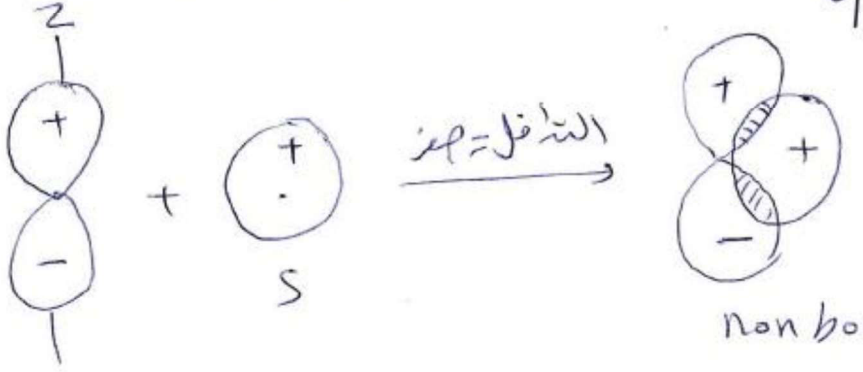
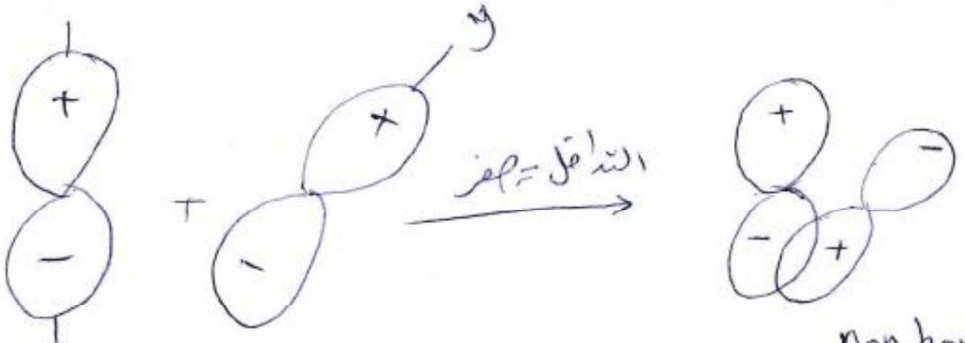
يمكن أن يؤدي التداخل بين الاوربيتالات الذرية لتكوين اوربيتال جزيئي لاترابطي Non bonding يرمز له ψ_n



P_z



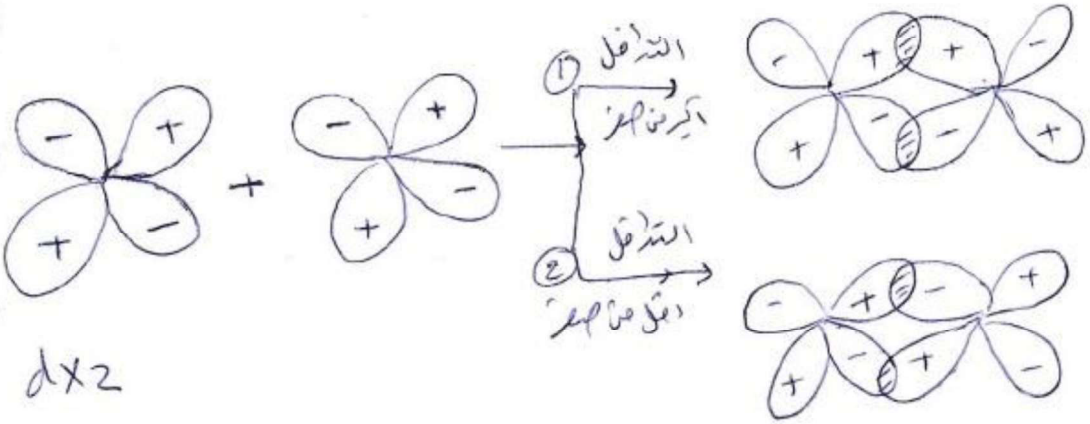
P_z P_y

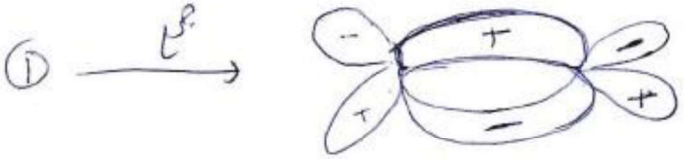
* يجب أن نعلم أنه عندما يتكون σ فإن الاصره المتكونه تسمى σ أما الاوربيتال σ^* فإنه مضاد للترابط.

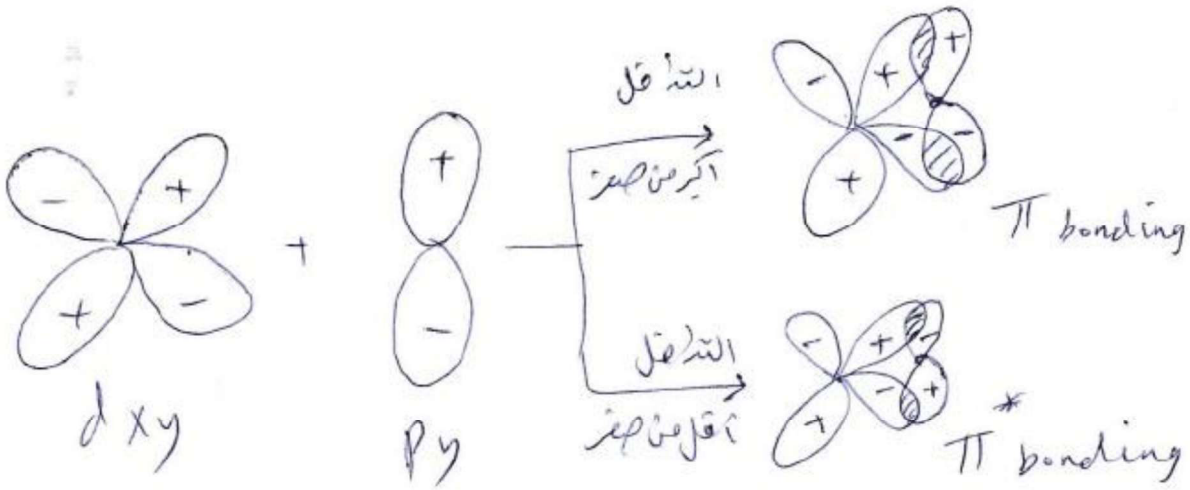
كذلك عندما يتكون σp فإن الاصره المتكونه تسمى σp أما الاوربيتال σp^* فإنه مضاد للترابط.

وعندما يتكون الاوربيتال πp فإنه الاصره المتكونه تسمى πp أما πp^* فإنه مضاد للترابط.

اما تداخل اوربيتالات نوع d فتكون حسب الشكل الاتي:







التداخل الجانبي يحدث بين اوربيتالين ذريين متوازيين وتكون الاصرة المتكونة هو Π.

$d_{x^2-y^2}$ + d_{xz}
" + d_{yz}
" + d_{z^2}
} التداخل = ضعيف ⟹ non bonding M.O ψ_n

d_{xy} + S
d_{yz} + S
} التداخل = ضعيف ⟹ non bonding M.O ψ_n

* الاوربيتالات الجزيئية في الجزيئات الثنائية التي تتكون ذرتين متشابهتين:

تتداخل الاوربيتالات الذرية المتشابهة مع بعضها مولدة اوربيتالات جزيئية آي (1S مع 1S) او (2S مع 2S) او (2P مع 2P) وهكذا. وعليه فان الاوربيتالات الجزيئية المتكونة من تداخل الاوربيتالات الذرية للذرتين A و B هي:

① $1S_A + 1S_B \longrightarrow \sigma_{1S}$
" − " $\longrightarrow \sigma^*_{1S}$

② $2S_A + 2S_B \longrightarrow \sigma_{2S}$
" − " $\longrightarrow \sigma^*_{2S}$

③ $2P_{xA} + 2P_{xB} \longrightarrow \sigma_{2P_x}$
" − " $\longrightarrow \sigma^*_{2P_x}$

④ $2p_{yA} + 2p_{yB} \longrightarrow \pi_{2p_y}$

$2p_{zA} + 2p_{zB} \longrightarrow \pi_{2p}$

طاقتهما متساوية لذلك عندما يتكون الأوربيتالين يجب أن نتبع قاعدة هوند

$2p_{yA} - 2p_{yB} \longrightarrow \pi^*_{2p_y}$

$2p_{zA} - 2p_{zB} \longrightarrow \pi^*_{2p_z}$

الملاحظة نفسها

σ_{2p_x} تختلف في طاقتها عن كل من π_{2p_y} و π_{2p_z}.

* يجب أن نعلم أن طاقة الأوربيتالات الجزيئية وهي σ ، σ^* ، π ، π^* تتبع التسلسل الآتي:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p_x} < (\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z}) < (\pi^*_{2p_y} = \pi^*_{2p_z}) < \sigma^*_{2p_x}$$

يتضح من هذا التسلسل وجود أوربيتالين نوع π متكافئين بالطاقة هما π_{2p_y} ، π_{2p_z} أي أن

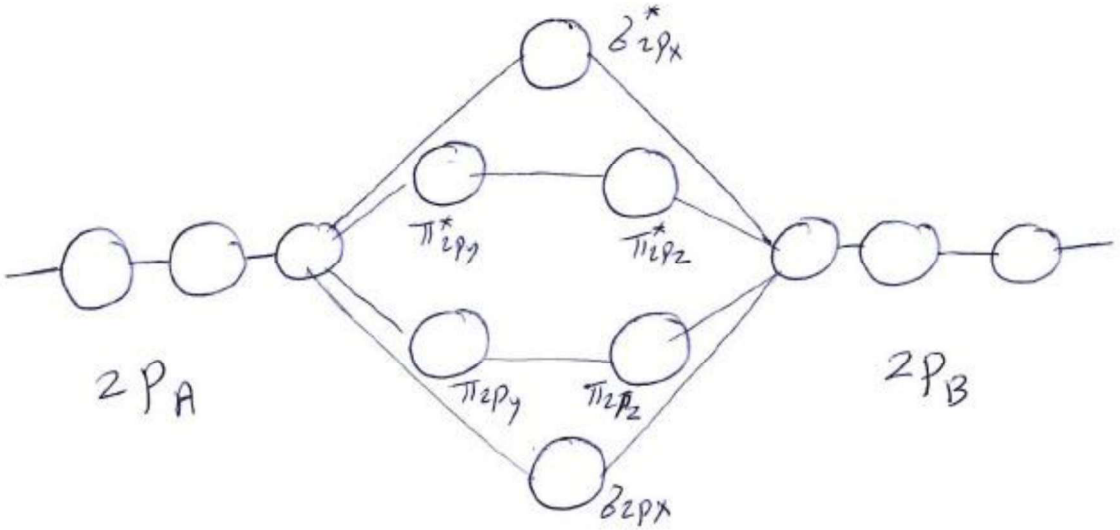
$\pi_{2p_z} = \pi_{2p_y}$

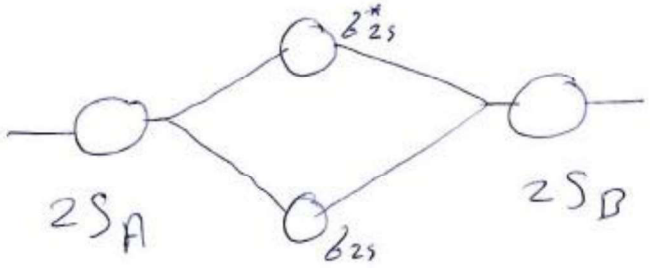
كذلك π^* أي أن

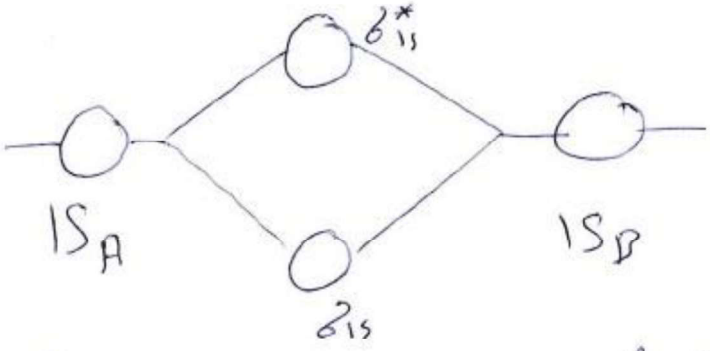
$\pi^*_{2p_z} = \pi^*_{2p_y}$

ولذلك يرمز لكل منها بـ π_{2p} ، π^*_{2p}

والشكل الآتي يوضح مستويات طاقة الأوربيتالات الجزيئية:



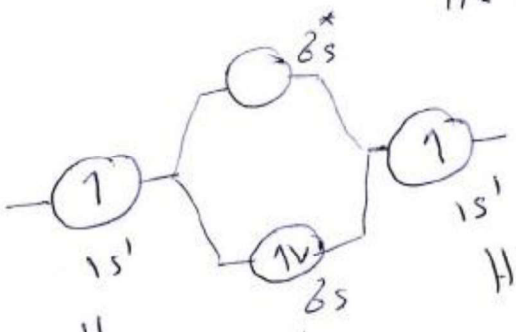




A-O of A M.O of AB A-O of B

شكل يمثل مستويات الطاقة للاوربيتالات الجزيئية الناتجة من تداخل S و P.

أمثلة: ① جزيئة H_2



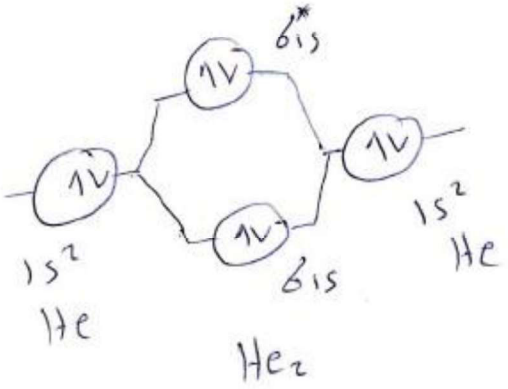
دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة في الاوربيتالات الجزيئية σ_s و σ^*_s

$$B.O = \frac{\sigma_s - \sigma^*_s}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

$$H_2 = \sigma^2_{1s}$$

لذلك توجد جزيئة H_2 وتكون مستقرة.

② جزيئة He_2

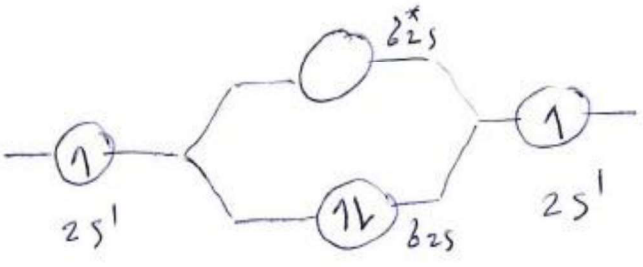


$$He_2 = \sigma^2_{1s}\,\sigma^{*2}_{1s}$$

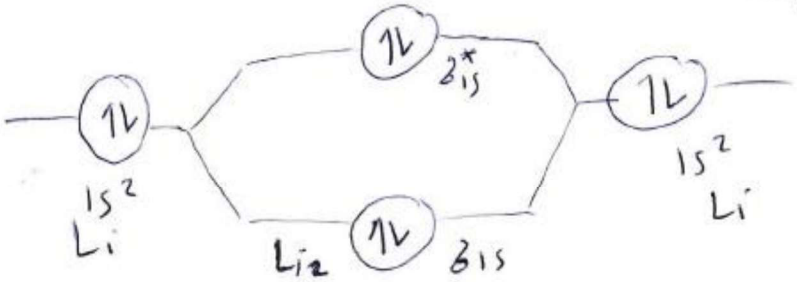
$$B.O = \frac{\sigma_s - \sigma^*_s}{2} = \frac{2-2}{2} = 0$$

لذلك لاتوجد جزيئة He_2 أي أنها غير مستقرة.

③ جزيئة Li_2



الصفة دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفرده في الاوربيتالات الجزيئية



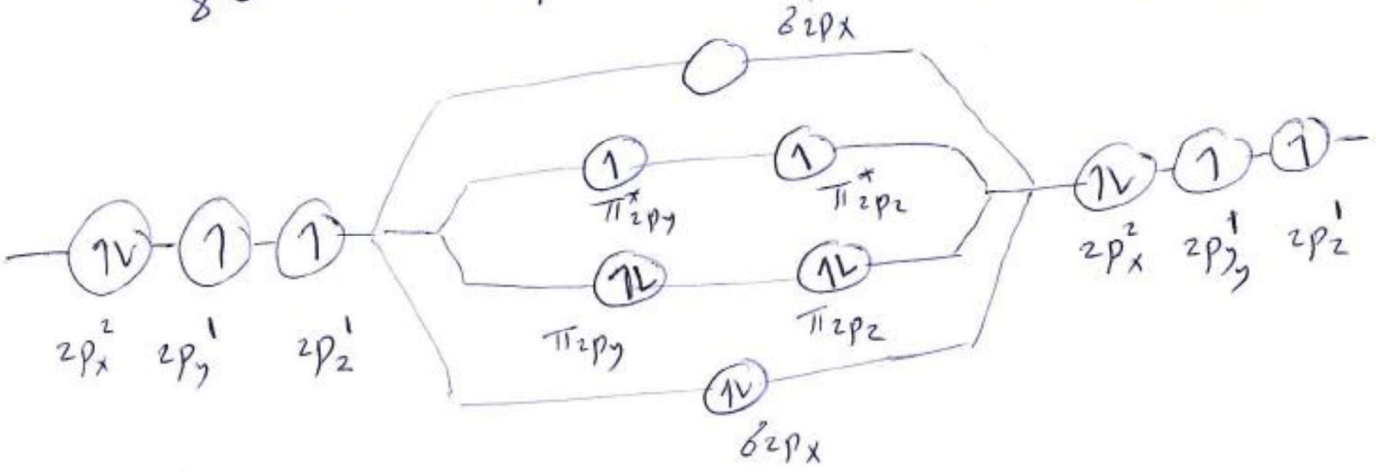
$Li_2 = \sigma_{1s}^2 \; \sigma_{1s}^{*2} \; \sigma_{2s}^2$

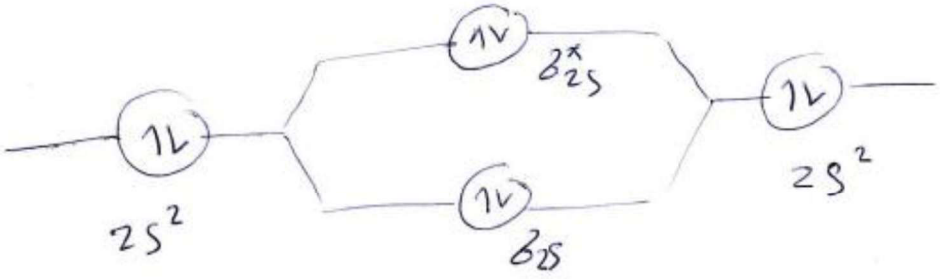
$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s}) - \sigma_{1s}^*}{2} = \frac{(2+2)-2}{2}$$

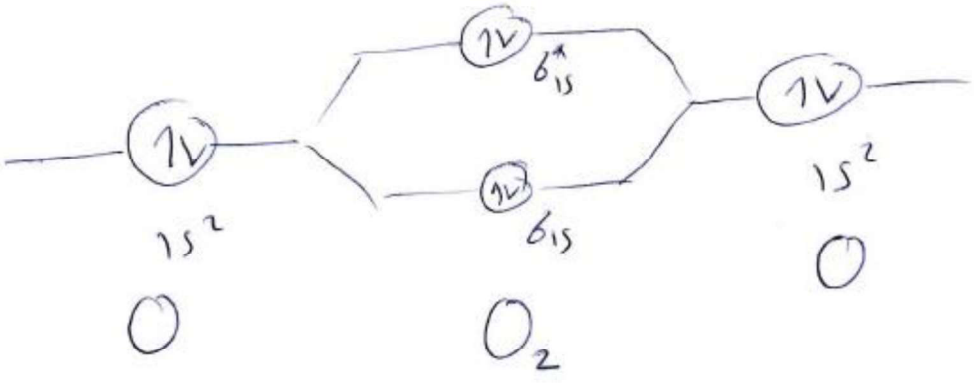
$$= \frac{4-2}{2} = 1$$

∴ جزيئة Li_2 أكيد مستقرة -

$_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ O_2 جزيئة (4)







$$O_2 = \sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p_y}^2\ \pi_{2p_z}^2\ \pi_{2p_y}^{*1}\ \pi_{2p_z}^{*1}$$

or $\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p}^4\ \pi_{2p}^{*2}$

$$B.O = \frac{(6s + \sigma_{2s} + \sigma_{2p_x} + \pi_{2p}) - (\sigma_{1s}^* + \sigma_{2s}^* + \pi_{2p}^*)}{}$$

$$= \frac{(2+2+2+4) - (2+2+2)}{}$$

$$= \frac{10-6}{2} = 2$$

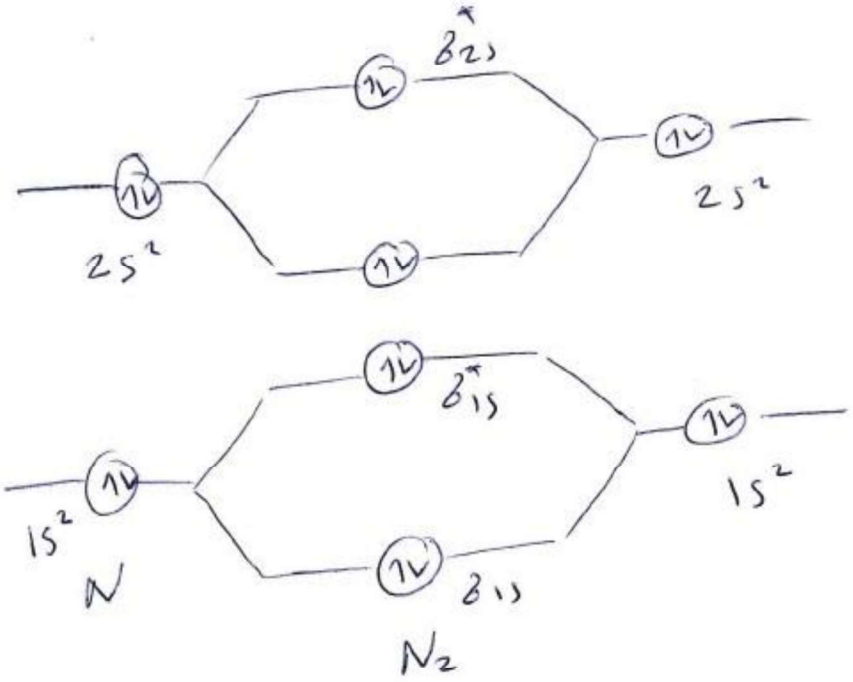
∴ جزيئة O_2 موجودة ومستقرة

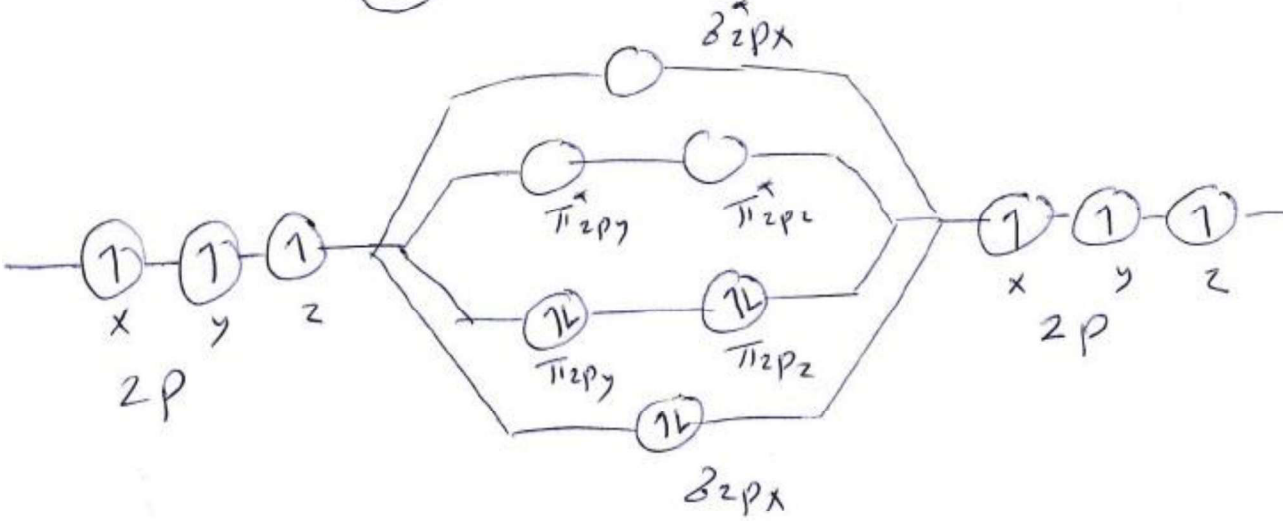
$:\dot{O}=\dot{O}:$

الصفة بالمغناطيسية Paramag. لوجود إلكترونين منفردين

جزيئة N_2 (5)

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





$$N_2 = \sigma_{1s}^2\ \sigma^{*2}_{1s}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma^{*2}_{2s}\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p_y}^2\ \pi_{2p_z}^2$$

or $\sigma_{1s}^2\ \sigma^{*2}_{1s}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma^{*}_{2s}\ \sigma_{2px}^2\ \pi_{2p}^4$

$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2p}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+4) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{10-4}{2} = 3$$

الصفة ديا مغناطيسية dia mag.

جزيئة N_2 موجودة، مستقرة

$:N \equiv N:$

س: هل الكترونات F_2 ، Ne_2 موجودة

لا يمكن موجودة لأن عدد رتبة الأوامر والصفة المغناطيسية.

الاوربيتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة التي تحتوي ذرتين مختلفتين :-

لا تختلف طريقة تكوين الاوربيتالات الجزيئية في هذا النوع من الجزيئات إختلافاً جوهرياً عن طريقة تكوينها في الجزيئات الثنائية الذرة التي تحتوي ذرتين متشابهتين مثل H_2 ، O_2 وغيرها. يعتمد تكوين الاوربيتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة التي تحتوي ذرتين مختلفتين على شرطين هما:

أ - أن يكون تماثل الاوربيتالين الذريين ψ_A و ψ_B متشابهاً.

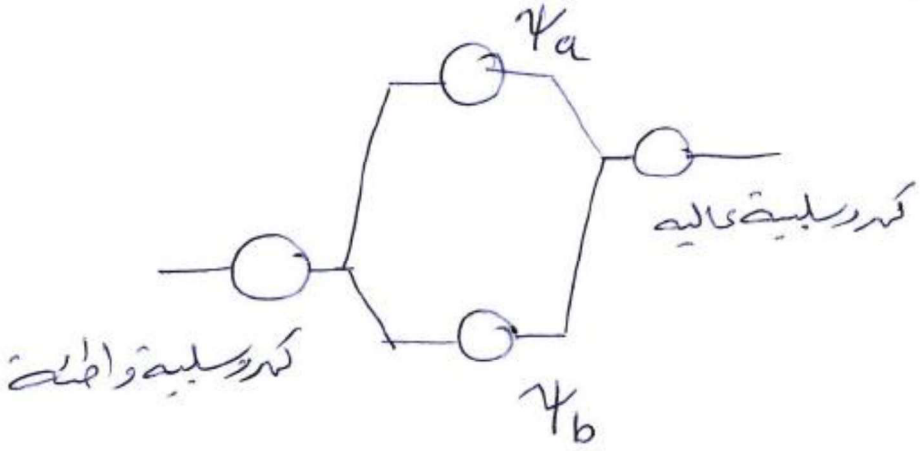
ب - طاقتهما متقاربة.

نستطيع توضيح ذلك بالملاحظات الآتية:

١- الآصرة المتكونة بين ذرتي العنصرين المختلفين يعني انهما مختلفان في الكهروسلبية وهذا يؤدي الى تغير مستوى طاقة احدهما إلى الآخر، فالعنصر ذو الكهروسلبية العالية يكون له مستوى الطاقة الواطئة أوطأ من مستوى الطاقة للعنصر ذو الكهروسلبية الواطئة أي أن طاقة الاوربيتال الذري للعنصر ذو الكهروسلبية العالية أوطأ من مستوى طاقة الاوربيتال الذري للعنصر ذو الكهروسلبية الواطئة.

٢- يكون مقدار مساهمة العنصر الاكثر كهروسلبية في تكوين الاوربيتالات الجزيئية الرابطة اكثر من مساهمة العنصر الاقل كهروسلبية وهذا يعني ان مستوى طاقة الاوربيتال الجزيئي الرابطي (التآصري) اقرب إلى مستوى طاقة العنصر الاكثر كهروسلبية.

٢- يكون مقدار طاقة الفترة الاقل كهروسلبية في تكوين الاوربيتالات الجزيئية المضاده للترابط اكبر من طاقة الفترة الاكثر كهروسلبية وهذا يعني ان مستوى طاقة الاوربيتالات الجزيئية المضاده للترابط تكون قريبة من مستوى طاقة الفترة الاقل كهروسلبية



٤- تظهر الالكترونات اللاتآصرية (اللاترابطية) nonbonding electrons اذا كانت الفترتين من دورتين مختلفتين مثل H و Cl. وتبقى هذه الالكترونات على نفس مستوياتها بنفس مستوى طاقة الاوربيتالات الذرية المكونة لها وهذا ناتج من أن هذه الاوربيتالات لا يوجد ما يشابهها في الفترة الاخر فلا تساهم في عملية التآصر.

٥- كلما ازداد الفرق في الكهروسلبية بين الذرتين تقل الصفة التساهمية وتزداد قطبية الآصرة وتظهر تدريجيا الصفة الايونية

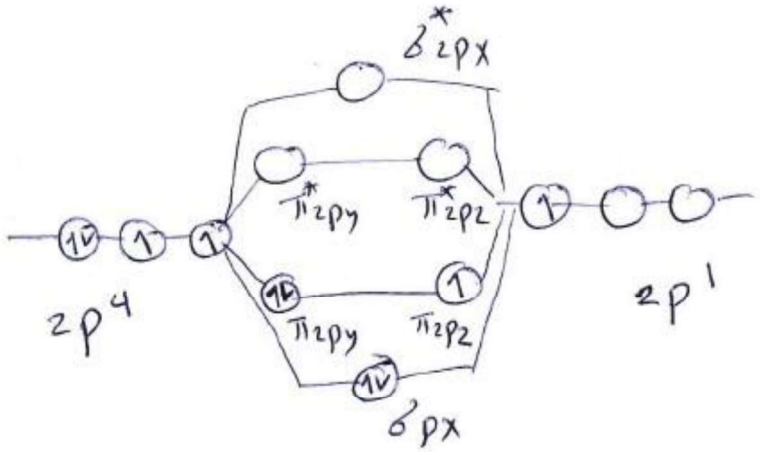
٦- عند اتحاد ذرتين مختلفتين يجب تحقيق شرطا التماثل الاوربيتالي المتقاربين بين الذرتين وكذلك تقارب مستويات طاقة الاوربيتالات الذرية.

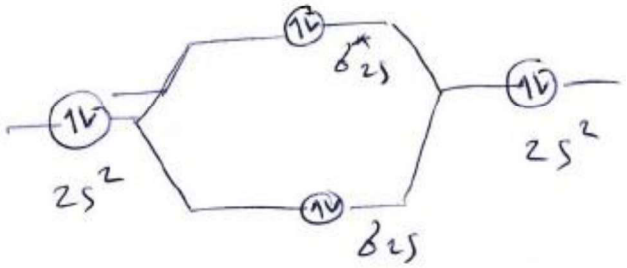
ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي لجزيئة BO الاعداد الذرية
أوكسيد البورون

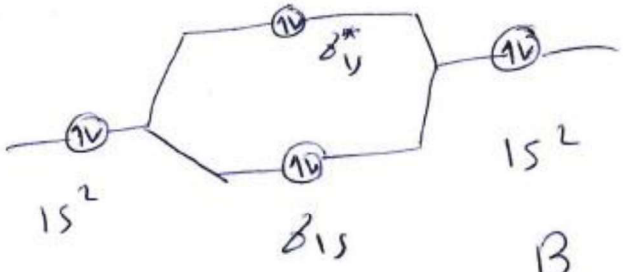
$B = 5$ و $O = 8$ من

$_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

$_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$







O
A-O

BO جزيئة
M.O

B
A-O

$$B\text{-}O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2py} + \pi_{2pz}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+1) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{9-4}{2} = \frac{5}{2} = 2.5$$

العقة Para mag. لوجود الكترون منفرد في π_{2p_z}

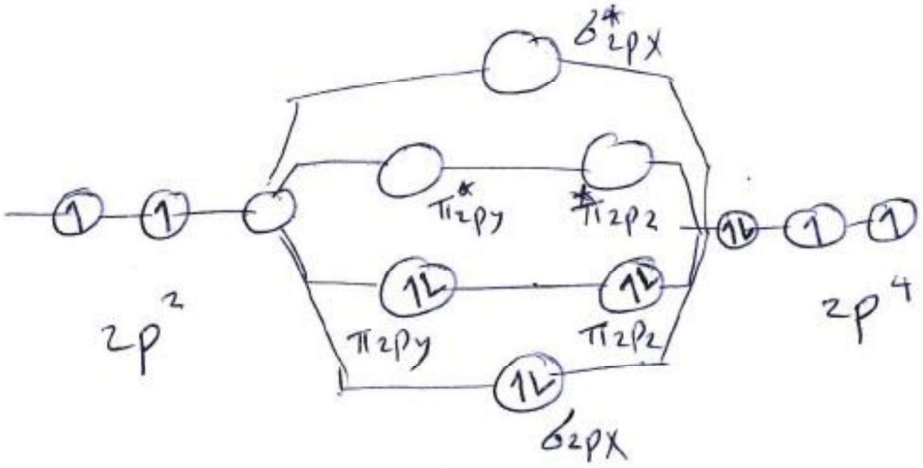
حيقة اكترونية في

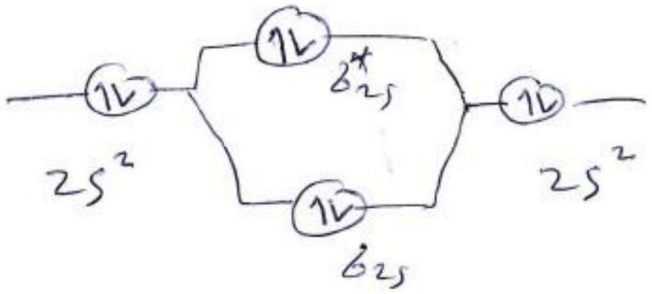
$$B \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} O$$

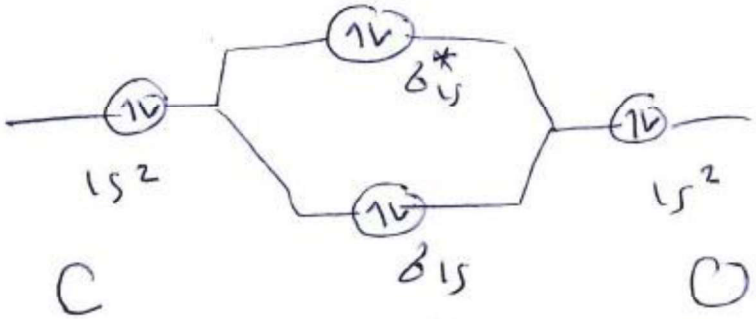
$$BO = \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^1$$

مثال: جزيئة CO الاعداد الذرية $C=6$ $O=8$

$${}_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2 \qquad {}_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$







C

A-O

CO جزيئة

M-O

O

A-O

$$B.O. = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2py} + \pi_{2pz}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+2) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{10-4}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

الصفة dia mag.

$$CO = \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2$$

صيغة جزيئة CO هي

$$C \equiv O$$

س١: ارسم مخطط الاوربيتالات الجزيئي لـ HF

الاعداد الذرية H=1 ، F=9

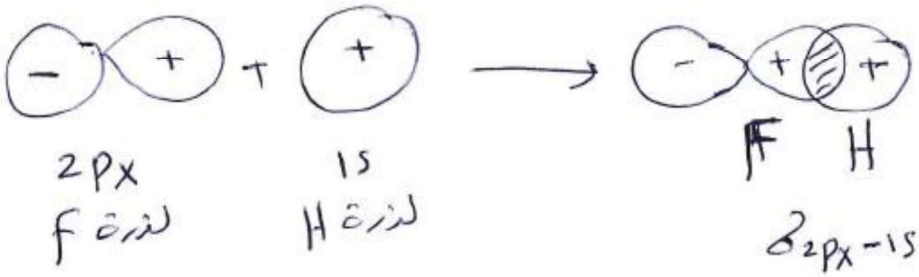
الحل:

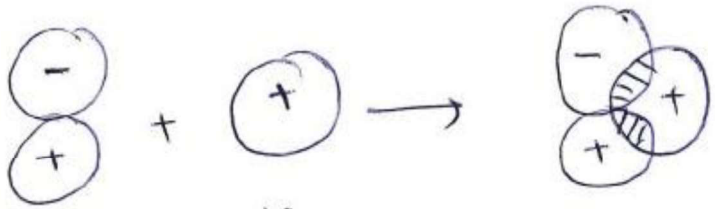
$H = 1s^1$ ، $F = 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

F كهرسلبية عالية و H كهرسلبية واطئة لذلك يكون مستوى طاقة 1s لذرة H أعلى من طاقة جميع الاوربيتالات الذرية لذرة F . لذلك لايستطيع 1s لذرة H أن يرتبط (يتداخل) مع الاوربيتالات الذرية 1s ، 2s لذرة F ، 2py ، 2pz بسبب إرتفاع طاقة 1s لذرة H لذلك تبقى الكترونات الاوربيتالات 1s ، 2s ، 2py ، 2pz لذرة F لاترابطية ψ_n .

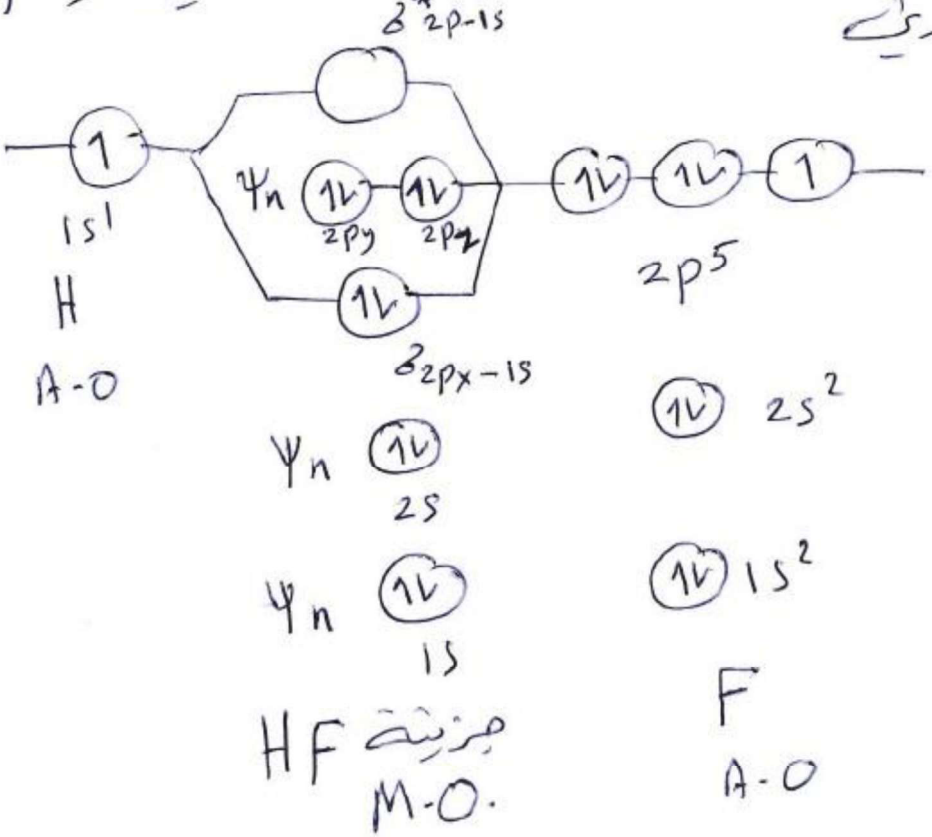
أما الاوربيتال 2px فهو الاقرب إلى 1s لذرة H

ليعطي اكبر تداخل لذلك يكون اوربيتال جزيئي ترابطي عادي
الرسم الاتية





كذلك تداخل 1s لذرة H مع 2py لذرة F يكون ψ_n.
لذلك يكون مخطط الاوربيتال الجزيئي لـ HF كالاتي



مثال / ارسم مخطط MOT لجزيئة HCl علماً أن الاعداد الذرية هي H = 1 Cl = 17

الحل:

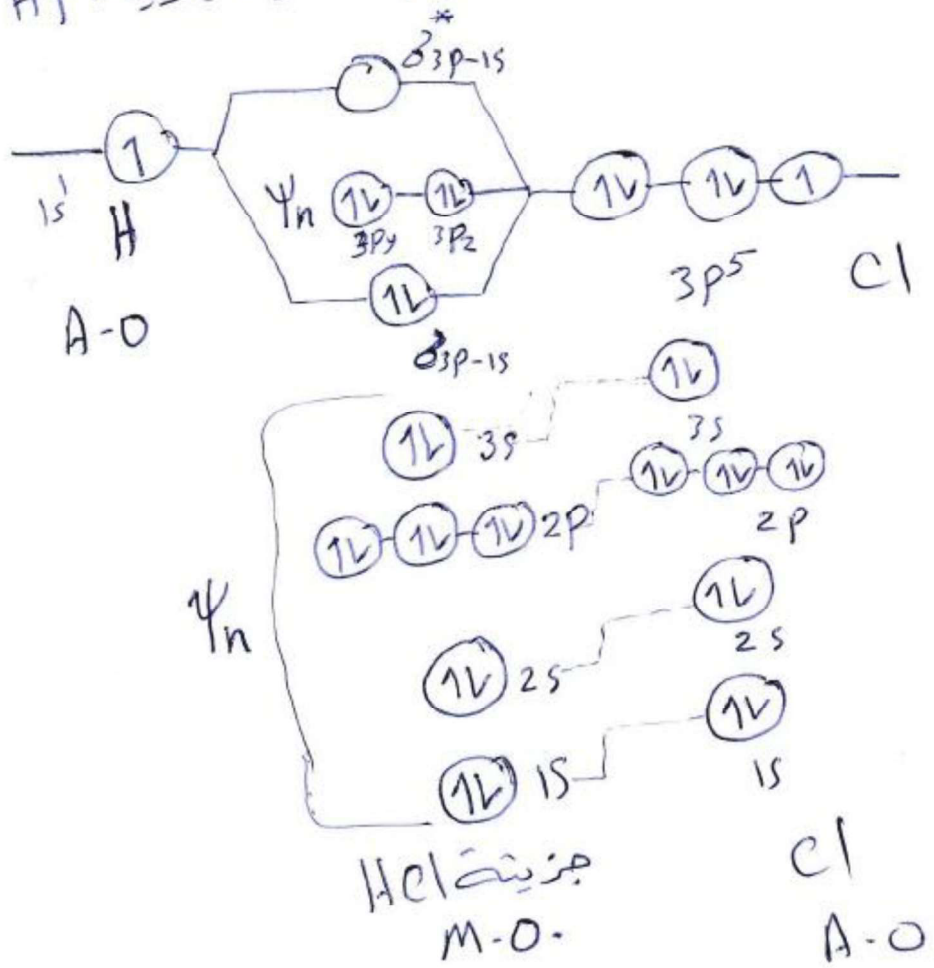
$_1H = 1s^1$ $\quad _{17}Cl = 1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^5$

H كهروسلبية واطئة

Cl ؛ عالية

∴ اوربيتال 1S لذرة H أعلى من مستوى طاقة جميع الاوربيتالات الذرية لذرة Cl

التداخل بين 1S لذرة H مع الاوربيتالات الذرية لذرة Cl لتكوين جزيئة HCl يشابه التداخل بين 1S لذرة H والاوربيتالات الذرية لذرة F لتكوين جزيئة HF.



$$B.O. = \frac{\sigma_{3p-1s} - \sigma^*_{3p-1s}}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

∴ جزيئة HCl توجد بالشكل $H-\ddot{Cl}:$

والصفة diamag.

ملاحظة: الكترونات ψ_n لا تدخل في حساب رتبة الآصرة.

قاعدة: إذا كان لجزيئتين التركيب نفسه ~~وكلتاهما~~ وكلتاهما مختلفات في الشحنة فإن الجزيئة الموجبة أكثر استقراراً من الجزيئة المتعادلة وهذه أكثر استقراراً من الجزيئة السالبة. لذلك تعتبر جزيئة NO^+ أكثر استقراراً من جزيئة NO لأن NO^+ تمتلك شحنة موجبة مؤشرة عالية إضافة إلى أن فقدان الالكترون من الاوربيتال المضاد للتآصر يؤدي إلى زيادة رتبة الآصرة من 2.5 لـ NO إلى 3 لـ NO^+

وكما هو واضح من رسم مخطط MOT لكل من NO و NO^+ وكالآتي:

تابع ص ٩ -170-

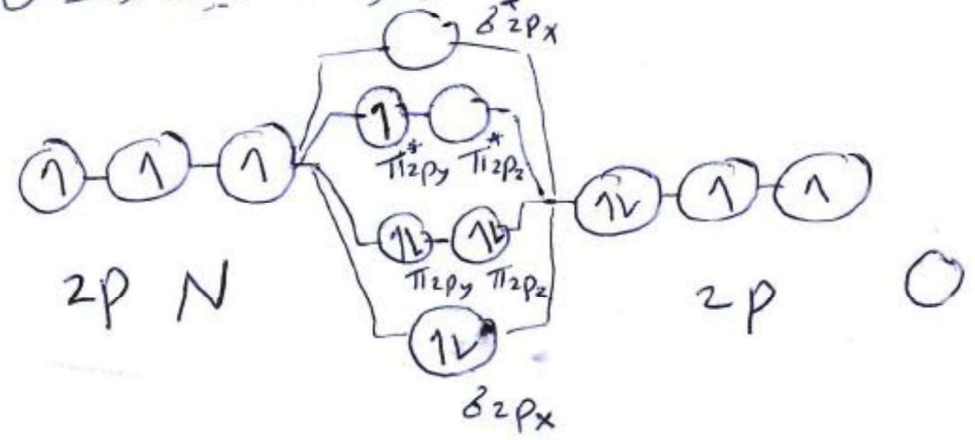
NO ⇐ MOT مخطط

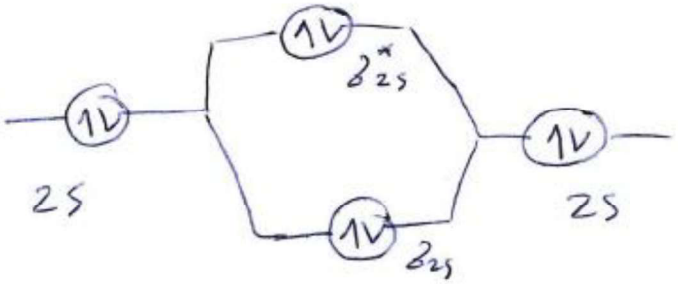
$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ $_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

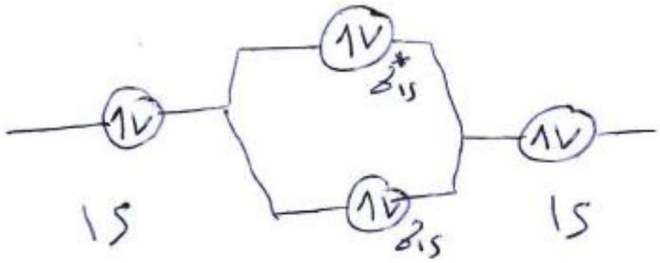
N أقل كهروسلبية

O أعلى كهروسلبية

اوربيتالات N أعلى طاقة قليلاً من اوربيتالات O .







N NO جزيئة O

M-O

A-O A-O

$NO = \delta^2_{1s}\ \delta^{*2}_{1s}\ \delta^2_{2s}\ \delta^{*2}_{2s}\ \delta^2_{2p_x}\ \pi^2_{2p_y}\ \pi^2_{2p_z}\ \pi^{*1}_{2p_y}$

$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2p_x} + \pi_{2p_y} + \pi_{2p_z}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s} + \pi^*_{2p_y})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+2) - (2+2+1)}{2}$$

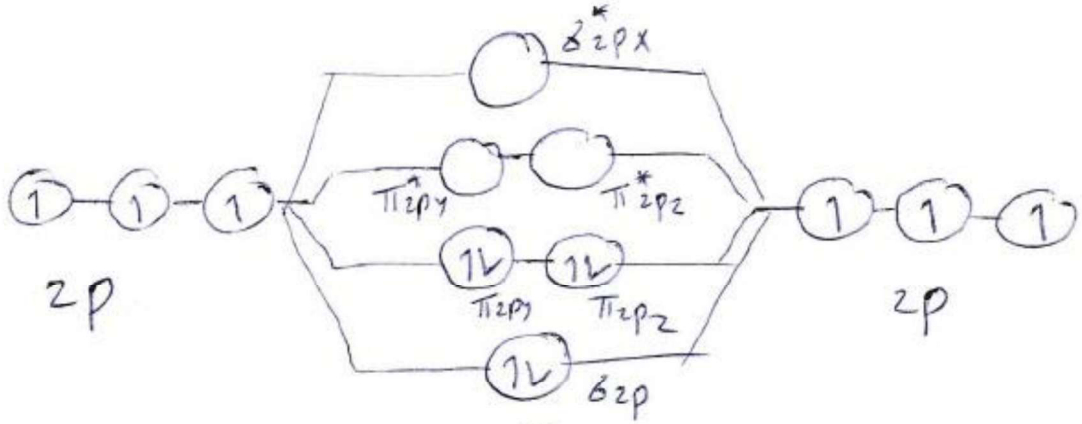
$$= \frac{10-5}{2} = \frac{5}{2} = 2.5$$

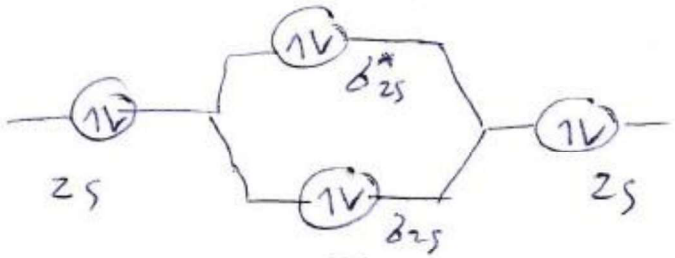
جزيئة NO توجد بالشكل :$\dot{N}=O:$

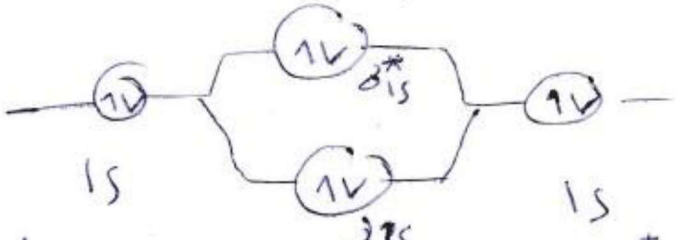
الصفة Para mag. لوجود الكترون منفرد في $\pi^*_{2p_y}$

NO^+ ← MOT حسب

$_7N = 1s^2\,2s^2\,2p^3$ $\quad$ $_8O^+ = 1s^2\,2s^2\,2p^3$







N
A-O

M-O
NO^+

O^+
A-O

$$B.O. = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2py} + \pi_{2pz}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+2) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{10-4}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

∴ جزيئة NO^+ توجد بالشكل $:N \equiv O:^+$

$$NO^+ = \sigma_{1s}^2 \, \sigma_{1s}^{*2} \, \sigma_{2s}^2 \, \sigma_{2s}^{*2} \, \sigma_{2px}^2 \, \pi_{2py}^2 \, \pi_{2pz}^2$$

معلومات مفيدة:

١- تزداد طاقة الاصرة وثبتها وتقصر طولها كلما ازداد عدد الكترونات الاوربيتالات التآصرية على حساب عدد الكترونات الاوربيتالات المضادة للتآصر لذلك تزداد استقرارية الجزيئة

٢- تزداد طاقة الاصرة ويقل طولها كلما قلت انصاف اقطار الذرات المكونة للجزيئة فذلك تزداد استقرارية الجزيئة.

٣- تزداد استقرارية الجزيئة كلما ازدادت السحنة الالكترونية اي الجزيئة الموجبة اكثر استقراراً من الجزيئة المتعادلة وهذه اكثر استقراراً من السالبة.

Homework: ارسم مخطط MOT لكل من:

$(O_2 ، O_2^- ، O_2^=)$ وقارن بين الاستقرارية، $(CN^- ، CO^+ ، BO)$ وقارن بين الاستقرارية

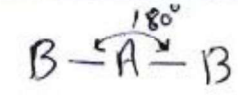
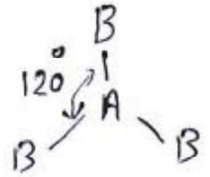
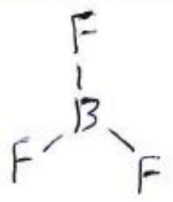
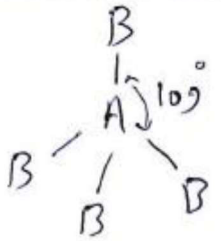
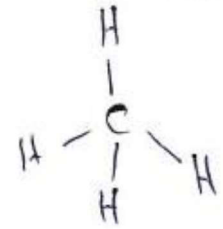
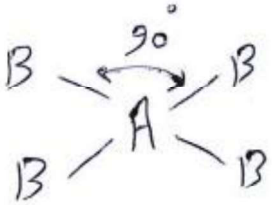
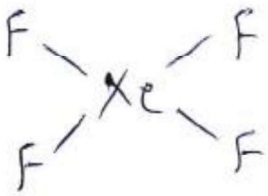
أشكال جزيئات المركبات المتماثلة
(هندسة الجزيئات)

أ. ويدعى التركيب الكيميائي الفراغي للجزيئات
Steriochemical Structure of polyatomic Molecules

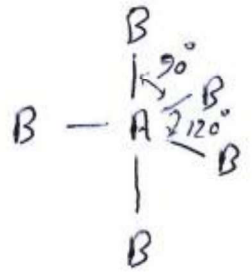
عندما تكون الجزيئة المتكونة التي تتكون من ذرتين متشابهتين او مختلفتين تتكون نتيجة الاتحاد الخطي حسب نظرية MOT.
اما الجزيئات التي تتكون من ثلاث ذرات فأكثر فتظهر لها اشكال مختلفة وتكون الذرات المرتبطة (يرمز لها B) بالذرة المركزية (يرمز لها A) متباعدة عن بعضها قدر الامكان بحيث لا يحصل تنافر بين المزدوجات الالكترونية التآصرية (اواصر) واذا وجد مزدوجات الكترونية لاتآصرية ψ_n فان هذه المزدوجات اللاتآصرية (يرمز لها E) تحتاج الى الى حيز اكبر في الفراغ من الحيز الذي تشغله المزدوجات التآصرية والسبب في ذلك يعود الى انه في المزدوجات التآصرية تكون الكثافة الالكترونية محددة ومحصورة بين نواتي الذرتين A−B بينما المزدوجات اللاتآصرية تكون مرتبطة بذرة واحدة (A) ولذلك لا يوجد أي قيد على انتشارها في الفضاء بشكل اوسع ولذلك يحصل تنافر كبير بينها وبين التآصرية.

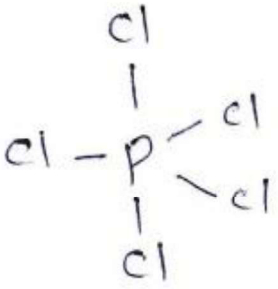
طريقة VSEPR : Valence Shell Electron pair Repulsion

- يكون التنافر بين المزدوجات اللاآصرية أقل من التنافر بين مزدوج آصري وآخر لاآصري.
- أعلى تنافر يحصل بين مزدوج لاآصري وآخر لاآصري
- يجب أن نعلم أن الجزيئات التي تكون فيها ذرة مركزية A وذرات مرتبطة بها هي B فأن شكل الجزيئة يحدد بمقدار أكبر تباعد بين المزدوجات الآصرية للتقليل من شدة التنافر ويمكن تلخيص أشكال الجزيئات الهندسية بالجدول الآتي:

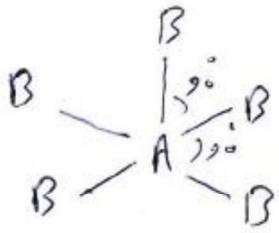
	Molecule	No. of σ bonds	Geometry shape	example
1-	AB_2	2	 linear	Cl – Be – Cl
2-	AB_3	3	 Trigonal planar	
3-	AB_4	4	 Tetrahedral (Td)	
			 Square planar (Sp)	

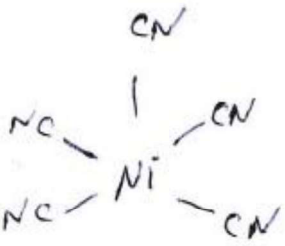
5- AB_5 5





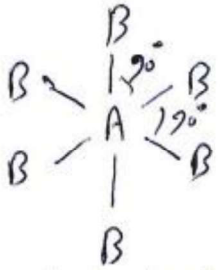
Trigonal bipyramid (Tbp)

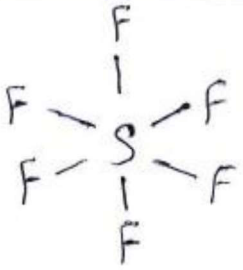




Square pyramid (Spy)

6- AB_6 6

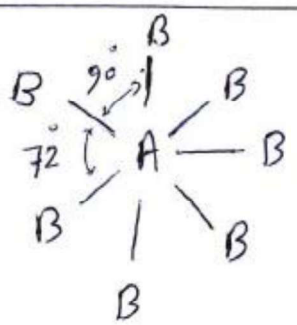


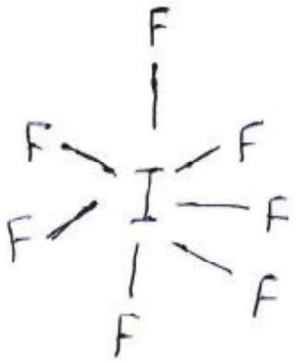


Octahedral (Oh)

---

7 AB_7 7





Pentagonal bipyramid
(Pbp)

١. إذا احتوت الجزيئة أكثر من باند π إضافة إلى الأكثر سيكما فإن الأكثر π تقع بموازاة مع باند π لا تؤثر كثيراً في شكل الجزيئة ولكنها تشغل حيزاً أكبر من الحيز الذي تشغله مع لوحدها.

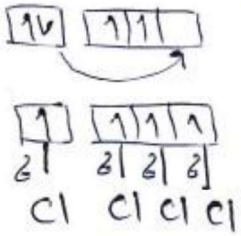
٢. عند وجود مزدوجات الكترونية لا تآصرية E فإن شكل الجزيئة يتغير أي أن الزوايا بين الأواصر تصبح أقل مما كانت عليه لأن E تشغل حيزاً أكبر من المزدوجات التآصرية B. لذلك في الجزيئة الكلية نوعين من المزدوجات B و E تكون الزوايا حسب الترتيب الآتي:

$$EAE > EAB > BAB$$

٣. يكون عدد أواصر مع المرتبطة بـ A مساوياً إلى عدد الالكترونات المنفردة في غلاف التكافؤ لـ A.

مثال CCl_4

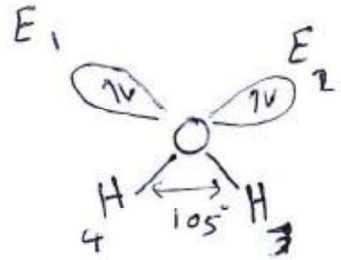
$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



توجد ٤ الكترونات منفردة لذرة C في غلافها الخارجي لذلك تتكون ٤ أواصر بين C وذرات الكلور

مثال تابع لنقطة رقم ٢ أعلاه:

جزيئة الماء H_2O

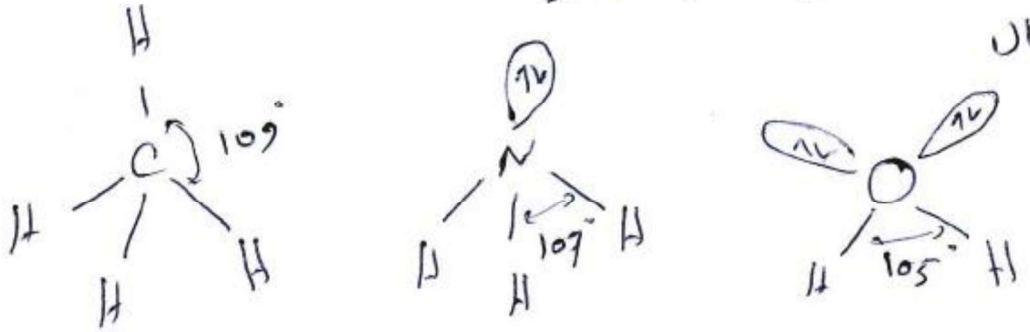


ترتيب الزوايا هو:

$E_1OH_4 = E_2OH_3$ أي أن $E_1OE_2 > E_1OH_4 > H_3OH_4$

٤- تقل الزاوية بين الاواصر كلما ازداد عدد المزدوجات اللارتآصرية E لان الكثافة الالكترونية للالكترونات التآصرية B تتركز حول محور الاصره بينما تنتشر الكثافة الالكترونية للالكترونات اللارتآصرية E في حيز اكبر وأن انتشارها وتنافرها مع الالكترونات التآصرية يؤدي إلى إقتراب الاواصر بعضها من بعض لاقصر ولذلك تقل الزاويه B A B في جزيئات مختلفة في الذرة المركزية A لكنها متشابهه في الذرات B.

مثال



109° 107° 105°

H C H H N H H O H

حيث أن قوة التنافر بين الازواج الالكترونية يكون حسب الترتيب الاتي

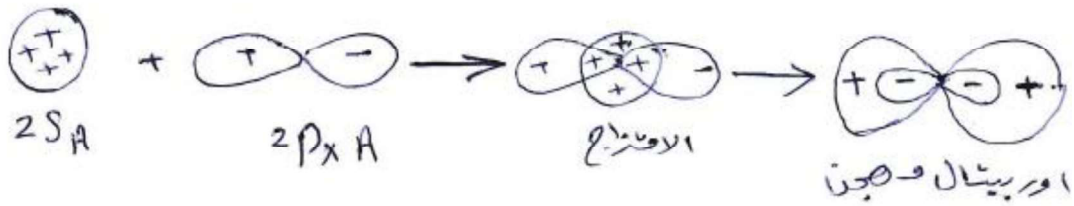
$$E\text{-}E > E\text{-}B > B\text{-}B$$

اكبرهم تنافر — اقلهم تنافر

Hybridization التهجين

يمكن وصف التهجين بأنه عملية مزج وإعادة تكوين الكثافة الالكترونية للاوربيتالات المشتركة.

مثال: مزج S مع P أي مزج 2S للذرة A مع 2Px للذرة A



نوع SP
Hybrid Sp orbital

إن الاقتدار الفراغي للاوربيتالات المهجنة أكثر مما هو عليه للاوربيتالات الذرية ولذلك تشغل الاوربيتالات المهجنة حيزاً أكبر في الفراغ حول الذرة المركزية A لذلك نتوقع أن يكون التداخل الناتج عن اوربيتالات مهجنة أكبر من ذلك الناتج عن كل من اوربيتالات ذرية s و p أو d عند التهجين وتكون الاواصر الناتجة أكثر قوة.

- هناك علاقة بين نوع التهجين والشكل الهندسي للجزيئة وكما يأتي

	التهجين	الشكل الهندسي
١-	SP	مستقيمة linear
٢-	Sp^2	مثلث مستوي Trigonal planar
٣-	Sp^3	رباعي السطوح Tetrahedral
٤-	dsp^2	مربع مستوي Square planar

٥- sp^3d هرم مربعي Square Pyramid

٦- dsp^3 ثنائي الهرم الثلاثي Trigonal bipyramid

٧- sp^3d^2 ثماني السطوح octahedral

٨- d^2sp^3 " " "

ملاحظة مهمة: في التهجين تدخل الاوربيتالات الاوربيتالات الذرية الاساسية E فقط ولا تدخل في التهجين الاوربيتال TT لانها موازية للاوربيتالات.

لذلك يمكن الاخذ بنظر الاعتبار الجدول الاتي

التهجين	عدد اوربيتالات E
SP	2
sp^2	3
sp^3	4
dsp^2	4
sp^3d	5
dsp^3	5
sp^3d^2	6
d^2sp^3	6

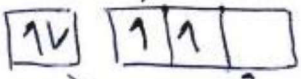
* عند تحفيز الالكترونات او اثارتها في الذرة المركزية A يجب ان يكون عدد الالكترونات المنفردة يقدر العدد التأكسدي لـ A (تكافؤ A)

مثال: H_2O الذرة المركزية O يجب ان تحتوي على الكترونين منفردين لان عدد تأكسد O هو 2- اي التكافؤ = 2 .

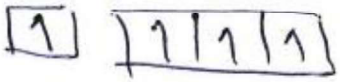
مثال آخر CH_4 الذرة المركزية C يجب أن تحتوي على
٤ إلكترونات منفردة لذا عدد تأكسد
$+4 = C$ أي تكافؤ $4 = C$

C^* تعني الذرة المثارة

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

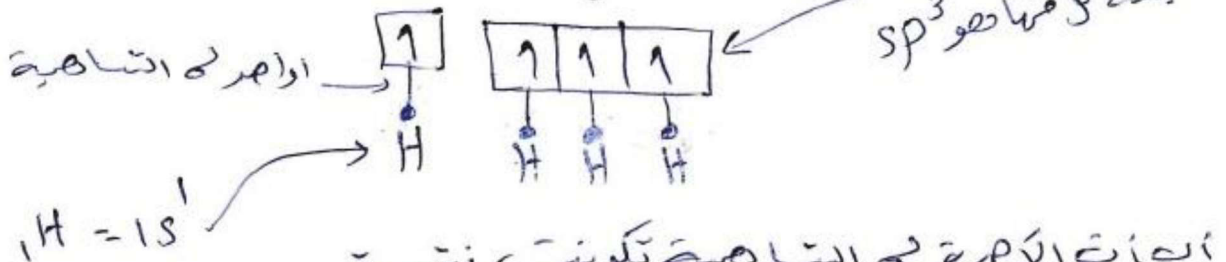


$C^*\ 1s^2\ 2s^1\ 2p^3$



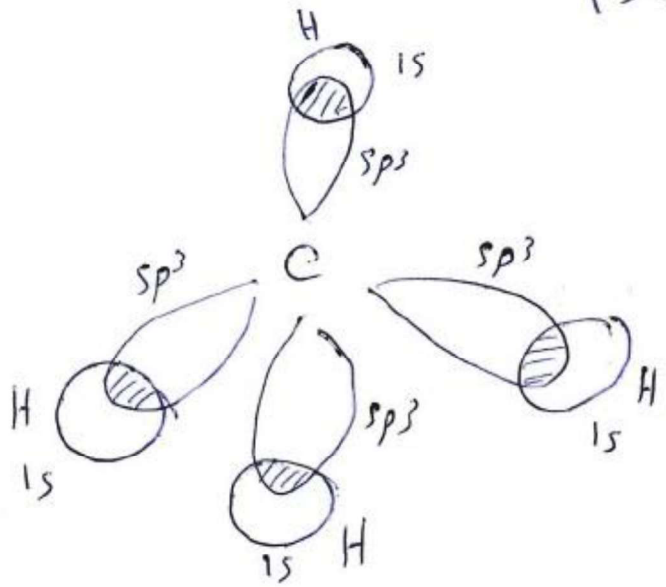
اقتران s و p

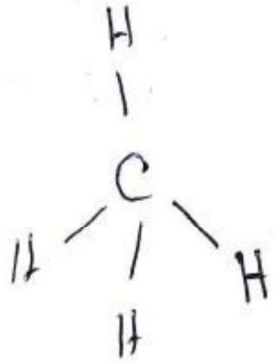
sp mixing



$_1H = 1s^1$

أي ذرات الكاربون في الثانية تكونت نتيجة تداخل اوربيتال $1s^1$ لذرة H مع اوربيتال مهجن نوع sp^3 يحتوي الكترون واحد





« ايجاد التهجين للذرة المركزية »

بمراجعة سريعة للمحاضرة السابقة يمكننا التوصل الى النتيجة الهامة الاتية :

ان العوامل التي تحدد شكل الجزيئة أي الداخلة في التهجين هي

١- عدد الاواصر ي أي عدد الازواج الالكترونية الرابطة تقع مع ويرمز لها B المرتبطة بالذرة المركزية A .

٢- عدد المزدوجات الالكترونية اللارابطة ويرمز لها E .

٣- اواصر باي π لا تشترك في التهجين .

٤- نوع التهجين يحدد الشكل الهندسي للجزيئة .

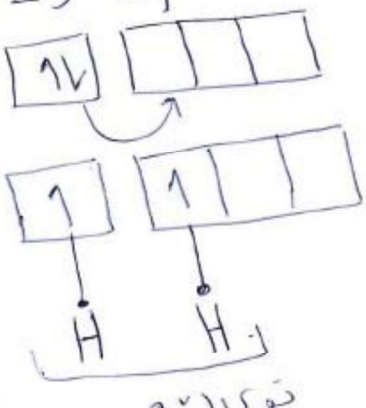
* نستطيع تقسيم الجزيئات التي لها B فقط او B و E مرتبطة بالذرة المركزية الى الاصناف الاتية :

١- AB_2 التهجين SP شكل الجزيئة مستقيم .

مثال: $Be^{+2}H_2^{-1}$

$H - Be - H$

$_4Be = 1S^2\ 2S^2\ 2P^0$



Be^*

$_1H = 1S^1$

نوع التهجين Sp

$H - Be - H$

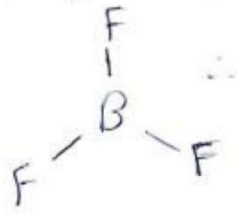
مستقيم

linear

AB_3 -ف- <

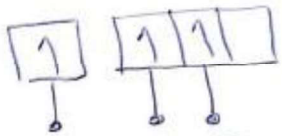
التهجين Sp^2 الشكل مثلث مستوي.

مثال: $\overset{+3}{B}\overset{-1}{F_3}$ تمثل ثلاث أواصر أي ثلاثة إلكترونات مفردة.

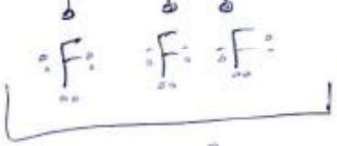


$_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

B^*



$_9F = 1s^2\ 2s^2 2p^5$



Sp^2

الشكل مثلث مستوي.

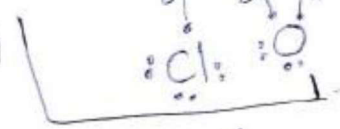
Trigonal planar

ب- AB_2E التهجين Sp^2 الشكل زاوي.

مثال $\overset{+3}{N}\overset{-2}{O}\overset{-1}{Cl}$ تمثل ثلاث أواصر +3

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

$_8O = 1s^2\ 2s^2 2p^4$

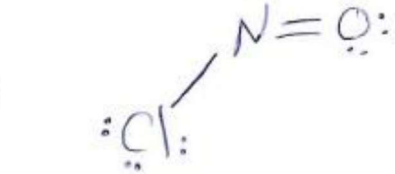


Sp^2

$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2 3p^5$

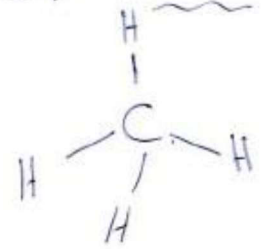
لأن π لا تدخل في التهجين

الشكل: زاوي



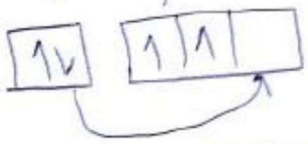
٢-٣-AB_4 التهجين sp^3 الشكل رباعي السطوح td

مثال: $\overset{+4}{C}\overset{-1}{H_4}$ +4 تمثل أربع أواصر.

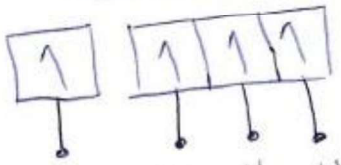


رباعي السطوح

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

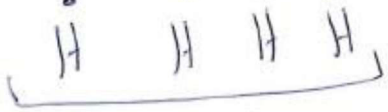


C^*



$_1H = 1s^1$

$\dot{H}$



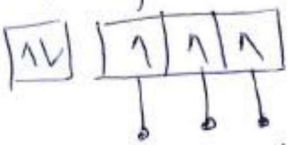
sp^3

رباعي السطوح td

٣-٣-AB_3E التهجين sp^3 الشكل هرم مثلثي

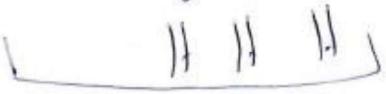
مثال: $\overset{+3}{N}\overset{-1}{H_3}$ +3 تمثل ثلاث أواصر

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$



$_1H = 1s^1$

$\dot{H}$



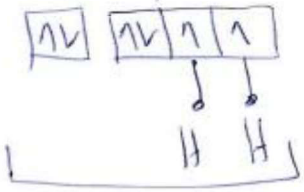
sp^3

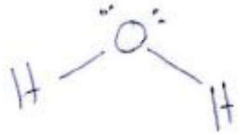
هرم مثلثي لوجود E واحد.

هـ- AB_2E_2 التهجين sp^3 الشكل زاوي

مثال H_2O $^{+1}\ ^{-2}$ شكل جزيئة ٢ هيدريت -2

$_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$





$_1H = 1s^1$

$\dot{H}$

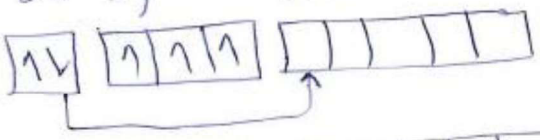
sp^3

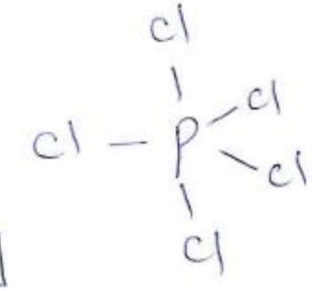
E_2 زاوي لوجود

٤-و- AB_5 التهجين sp^3d الشكل ثنائي الهرم المثلثي (tbp)

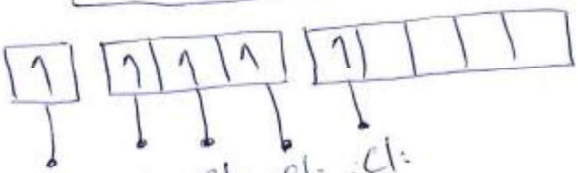
مثال: PCl_5 $^{+5}\ ^{-1}$ شكل هرمي أواصر +5

$_{15}P = [Ne]\ 3s^2\ 3p^3\ 3d^0$

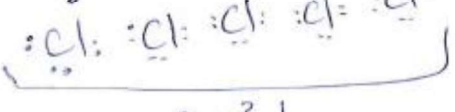




P^*



$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2 3p^5$ $:\ddot{Cl}:$



sp^3d

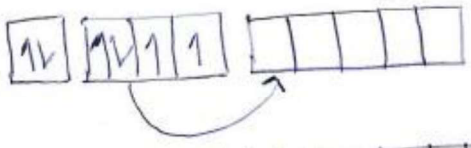
$:\ddot{Cl}:$

ثنائي الهرم المثلثي tbp

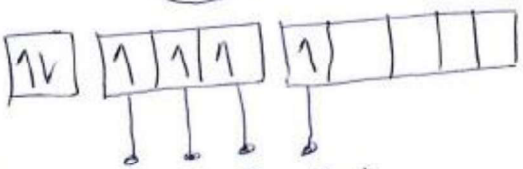
ب- AB_4E التهجين sp^3d الشكل: هرم مربعي -

مثال: SF_4 $^{+4}\ ^{-1}$ شكل أربع أواصر +4 -

$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4\ 3d^0$

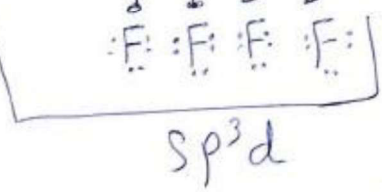


S^*

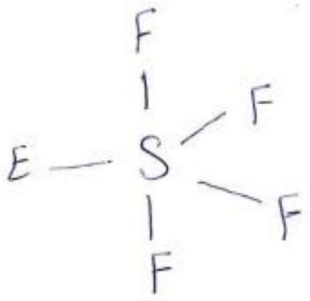


$_9F = 1s^2 2s^2 2p^5$

:F:

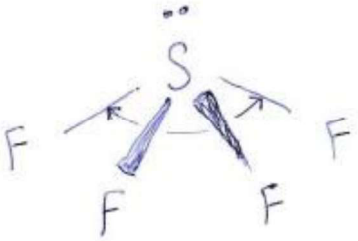


Sp^3d



شكل: هرم مربعي

ويكون شكل الجزيئة SF_4 مشوها أي كالشكل الآتي

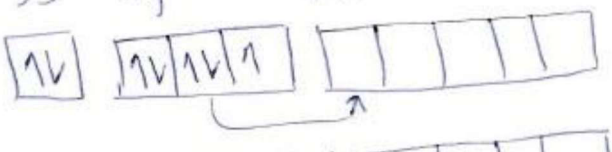


هرم مربعي

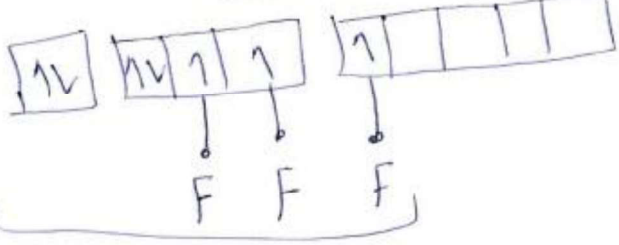
ب - AB_3F_2 التهجين Sp^3d شكل: هرم مثلثي

مثال: ClF_3 $^{+3}$ $^{-1}$ +3 ثلاث روابط

$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2\ 3p^5\ 3d^0$



Cl^*



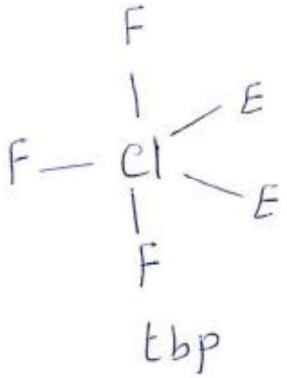
$_9F = 1s^2 2s^2 2p^5$

:F:

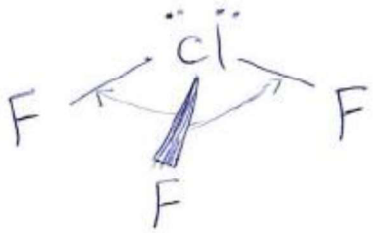
Sp^3d

شكل tbp

ويكون الشكل الفراغي للجزيئة ClF_3 مشوها كالشكل الآتي :-



هرم مثلثي

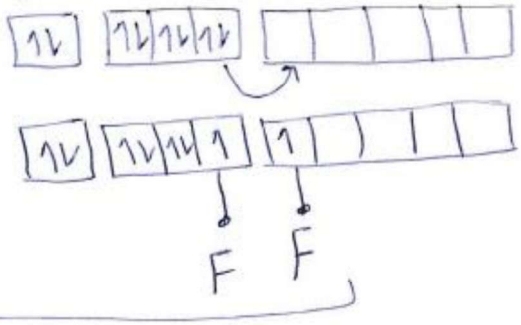


5- AB_2E_3 التهجين sp^3d الشكل هـ مستقيم

مثال: $Xe^{+2}F_2^{-1}$ تمثل +2 ثنائي ذرتين

$_{54}Xe = [Kr]\,5s^2\,4d^{10}\,5p^6$

$[Kr]\,4d^{10}\;5s^2\,5p^6\;\;5d^0$



Xe^*

$_9F = 1s^2\,2s^2\,2p^5$

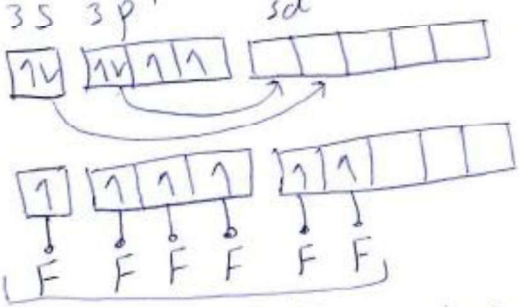
$:\ddot{F}:$

sp^3d

و- AB_6 التهجين sp^3d^2 الشكل ثماني السطوح

مثال: $S^{+6}F_6^{-1}$ تمثل +6 سداسي ذرات

$_{16}S = [Ne]\,3s^2\,3p^4\;\;3d^0$



S^*

$_9F = 1s^2\,2s^2\,2p^5$

$:\ddot{F}:$

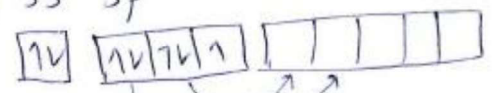
sp^3d^2 الشكل ثماني السطوح

$F - \ddot{Xe} - F$ مستقيمة linear

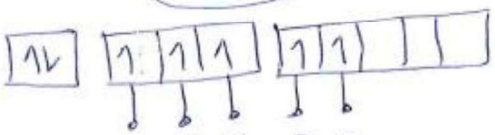
ج- AB_5E التهجين sp^3d^2 هرم مربعي.

مثال: $\overset{+5}{Cl}\overset{-1}{F_5}$ +5 تشكل خمس أواصر

$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2\ 3p^5\ \ 3d^0$



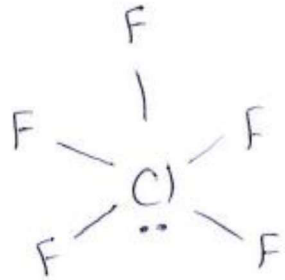
Cl^*



$_9F = 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

$:\ddot{F}:$

sp^3d^2 هرم مربعي

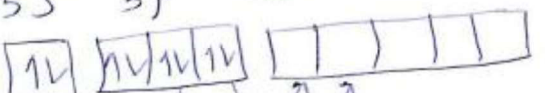


د- AB_4E_2 التهجين sp^3d^2 مربع مستوي

مثال: $\overset{+4}{Xe}\overset{-1}{F_4}$ +4 تشكل أربع أواصر

$_{54}Xe = [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$

$= 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ \ 5d^0$



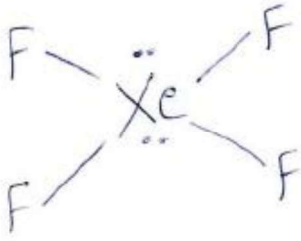
Xe^*

$_9F = 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

$:\ddot{F}:$

sp^3d^2

مربع مستوي.



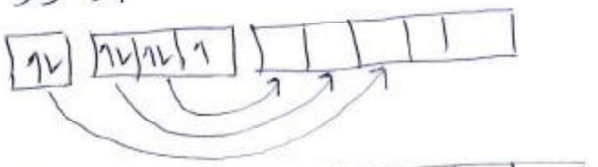
٦- AB_7 التهجين sp^3d^3 ، شكل ثنائي الهرم الخماسي.

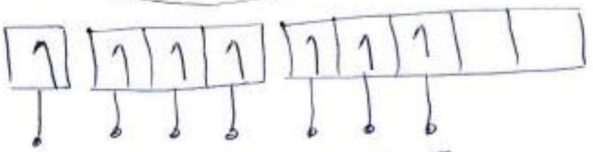
Pentagonal bipyramide (pbp)

مثال: $\overset{+7}{I}\overset{-1}{F_7}$ +7 شكل سبع وجوه

$_{53}I = [Kr]\ 5s^2 4d^{10} 5p^5$

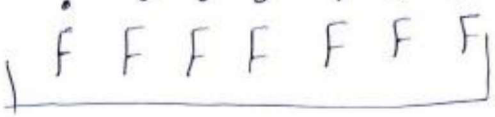
$= 4d^{10}\ 5s^2 5p^5 \quad 5d^0$



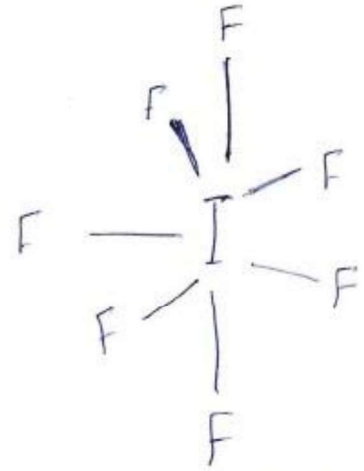


$_9F = 1s^2 2s^2 2p^5$

$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$



sp^3d^3 شكل pbp



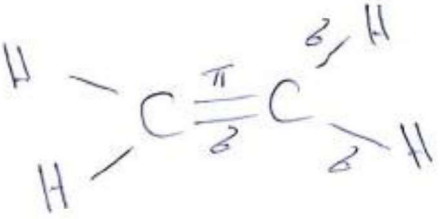
مثال آخر: BrF_7 .

* التهجين في المركبات التي تحتوي أواصر π

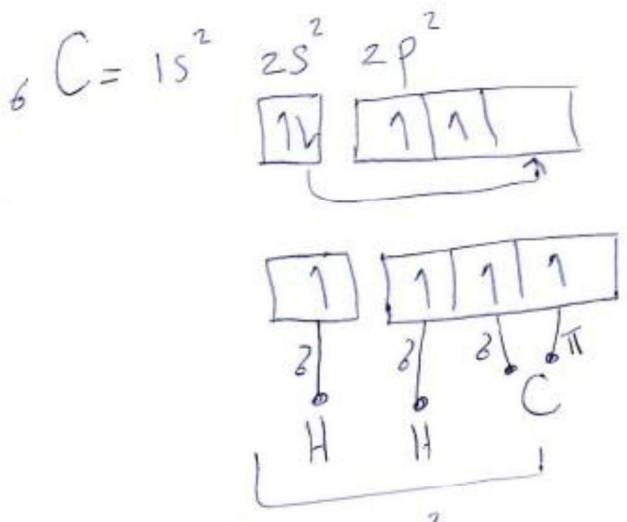
يجب أن نعلم أن الأواصر π لا تشترك في التهجين.
ولإعطاء مثال عن طريقة تكوين أواصر π بواسطة أوربيتالات مهجنة نأخذ جزيئة الإيثيلين كمثال C_2H_4.

جزيئة الإيثيلين C_2H_4

جميع الذرات الستة تقع في مستوٍ واحد.



كل ذرة C يتصل بها أربع أواصر أي يجب توفر أربعة إلكترونات مفردة.



sp^2 لذن π لا تدخل في التهجين

∴ كل من ذرتي C تكون ثلاثة أوربيتالات مهجنة نوع sp^2 تنتج من تداخل أوربيتال 2S مع اثنين من أوربيتالات p وهما $2P_x$ و $2P_y$

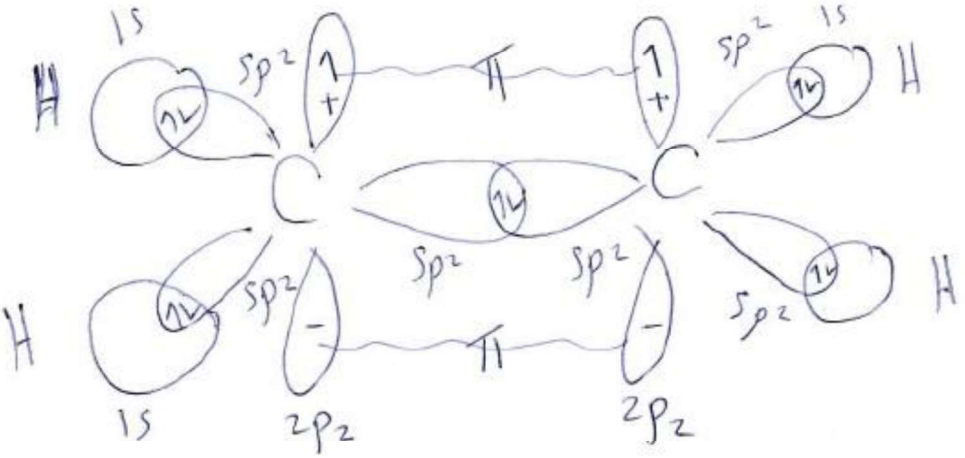
أما الأوربيتال $2P_y$ فيكون محوره عموديًا على مستوى الجزيئة أحد قصيه إلى الأعلى والآخر إلى الأسفل.

آلية تكوين جزيئة C_2H_4 من:

١- تداخل أربع أوربيتالات واحد ناتجة من تداخل أربع أوربيتالات مهجنة sp^2 من ذرتي C مع أوربيتالات 1S لذرتي ذرات H.

٢- آصرة σ واحدة بين ذرتي C ناتجة من تداخل أوربيتالين مهجنين sp^2 لذرتي C.

٣- آصرة π واحدة ناتجة من التداخل الجانبي لأوربيتالات $2p_z$ لذرتي C.



* π تتكون من تداخلين جانبيين ولها تداخل واحد رأسي.

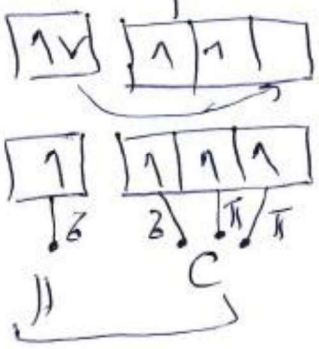
« التهجين لجزيئة الاسيتيلين »

C_2H_2

الصيغة التركيبية لها هي $H-C\equiv C-H$.

تعتبر أي ذرة C هي ذرة مركزية حيث يتصل بها أربع أواصر لذلك تحتاج الى أربعة الكترونات متفردة .

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



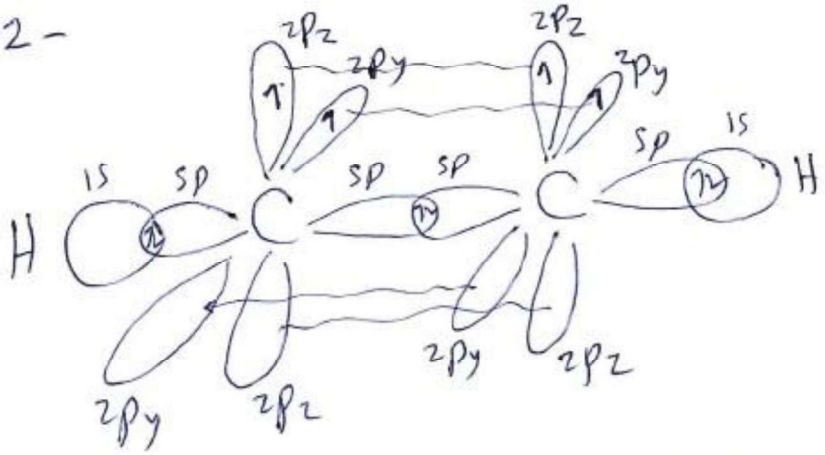
π لاتدخل في التهجين

أي أن تهجين كل ذرة C في جزيئة الاسيتيلين هو SP أي أن كل ذرة C لها أوربيتالان مهجنان وقع SP وأوربيتالان غير مهجنين (ذريين) هما $2p_y$ و $2p_z$ لذلك فأن الاواصر في جزيئة الاسيتيلين هي :

١- آصرتان وقع σ ناتجة من تداخل SP لكل ذرة C مع اوربيتال 1S لكل ذرة H لتكوين $C \overset{\sigma}{-} H$ و $H \overset{\sigma}{-} C$

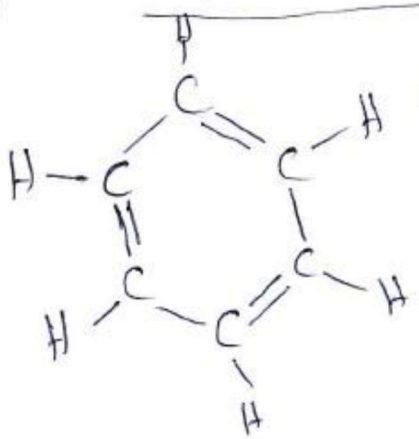
٢- آصرة وقع σ ناتجة من تداخل اوربيتالين مهجنين وقع SP لذرتي C لتكوين $C \overset{\sigma}{-} C$

٣- آصرتان وقع π ناتجة من تداخل $2p_y$ و $2p_z$ لكل من الذرتين C . لذلك تكون الكثافة الالكترونية الناتجة من آصرتي π على شكل تماثل اسطواني حول محور الجزيئة



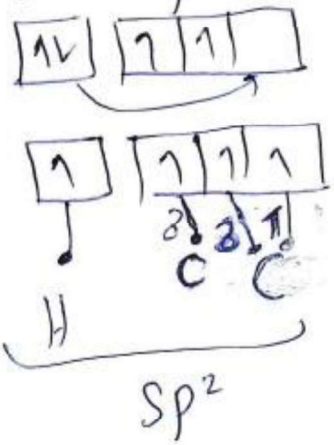
التهجين في جزيئة البنزين C_6H_6

الصيغة التركيبية هي



تعتبر أي ذرة C هي ذرة مركزية حيث يتصل بها أربع أواصر لذلك تتابع إلى أربعة إلكترونات منفردة.

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

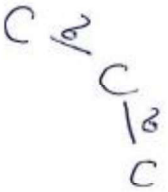


أي إن تهجين كل ذرة C في جزيئة البنزين هو Sp^2 أي كل ذرة C لها ثلاثة أوربيتالات مهجنة نوع Sp^2 وأوربيتال ذرة نوع $2p_z$ لذلك فالأواصر في جزيئة

البنزين هي :

١- كل ذرة C تكون ٣ صرتي تقع في ناتجة من تداخل الاوربيتالية المهجنة sp^2 مع ذرتي C ٣ ذرتي لتكوين

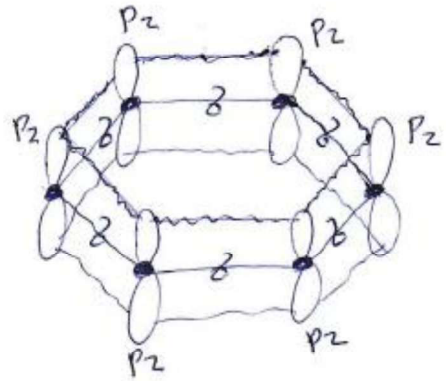
الاوربيتالين المهجنين



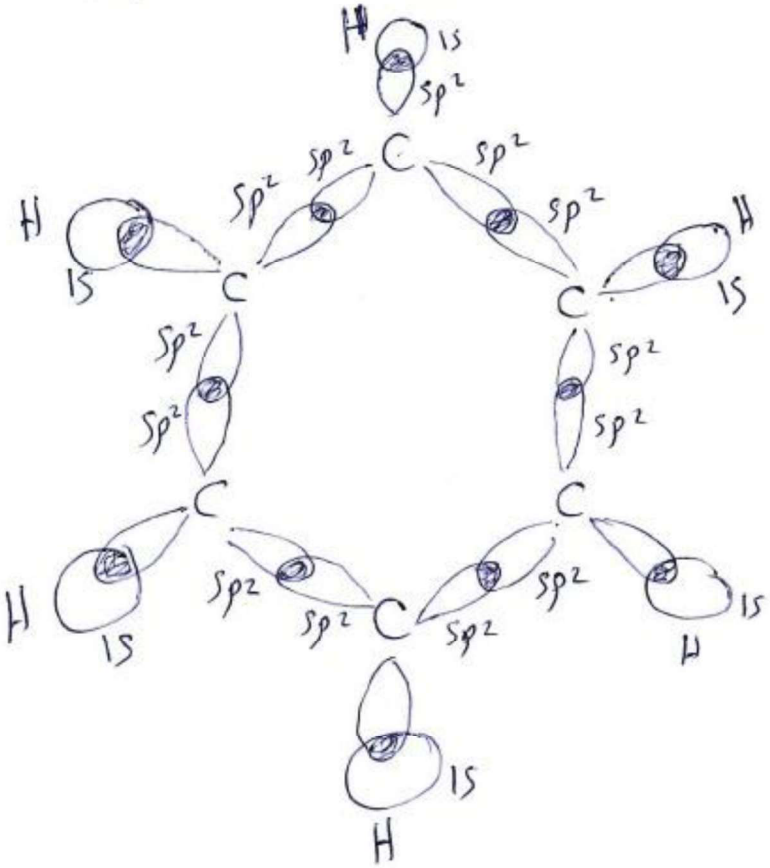
٢- كل ذرة C تكون ١ صرة تقع في ناتجة من تداخل الاوربيتال المهجن sp^2 مع اوربيتال 1s لذرة H لتكوين C–H .

٣- ١ صرة واحدة تقع π تنتج من تداخل اوربيتال $2p_z$ الذي لذرة C مع اوربيتال $2p_z$ الذي لذرة C الاخرى لذلك تكون لدينا ٦ اواصر تقع π .

لذلك فان ذرات C الستة تقع في مستوي واحد حيث الزوايا 120° وتكون أواصر π في جزيئة البنزين غير متمركزة لان الاوربيتالات $2p_z$ الستة التي تكونا اواصر π، تكونا عمودية على مستوي الجزيئة



اواصر σ بين ذرات C الستة في البنزين
اواصر π الثلاثة في جزيئة البنزين



اواصر ما بين ذرات C في البنزين
اواصر ما بين ذرات C و ذرات H .

Homework : حدد تهجين كل من الذرات الاتية :

IO_3^- ، IO_4^- ، H_3O^+ ، NH_2^- ، NH_4^+

SO_4^{-2} ، O_3 ، XeO_3 ، ClO_4^- .

قواعد اساسية لايجاد التهجين

١- معرفة عدد تأكسد الذرة المركزية .
٢- عدد الاواصر المرتبطة بالذرة المركزية تكون بقدر العدد التأكسدي لها .
٣- الاواصر σ تدخل في التهجين
٤- المزدوجات الالكترونية الحرة تدخل في التهجين
٥- اواصر π لا تدخل في التهجين .
٦- ارسم الصيغة التركيبية للجزيئة لتوضح عدد الاواصر σ و π وعدد المزدوجات .

يجب ان نعلم ان الترتيب الالكتروني يكون اساساً لايجاد التهجين

مثال SO_4^{-2}

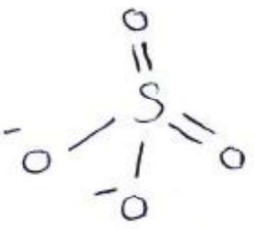
$$\left[\overset{+6}{S} \overset{-2}{O_4} \right]^{-2}$$

S^{+6} : الكبريت يرتبط بـ ٦ اواصر

∴ توجد ٤ ذرات اوكسجين

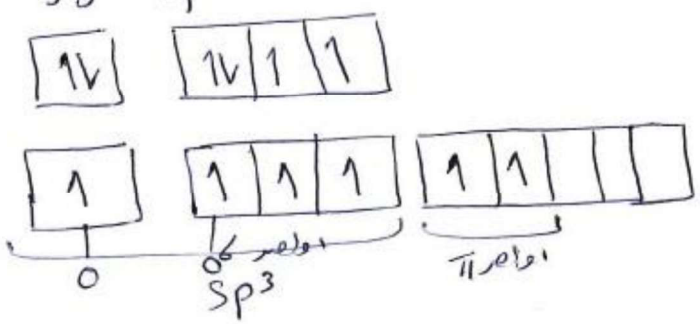
∴ ٤ اواصر تقع كما هو ٤ اصرة تقع باي π

لذلك تكون بالصورة

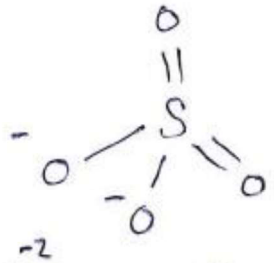


$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4$ — الغلاف الخارجي

$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4$ $\quad 3d$



∴ التهجين sp^3 ∴ شكل الجزيئة : رباعي السطوح .



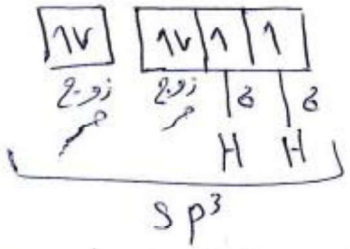
مثال آخر : H_2O الذرة المركزية هي O^{-2}

∴ العدد التأكسدي لـ O هو -2

∴ ترتبط O بأهربتين

$_8O = 1s^2\ \underbrace{2s^2\ 2p^4}_{\text{الغلاف الخارجي}}$

نحتاج الى الكترونين منفردين



التهجين هو sp^3 لكن شكل الجزيئة يكون زاوي

مثال : CO_2 الذرة المركزية C^{+4}

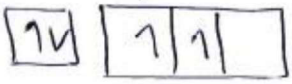
∴ العدد التأكسدي لـ C هو +4

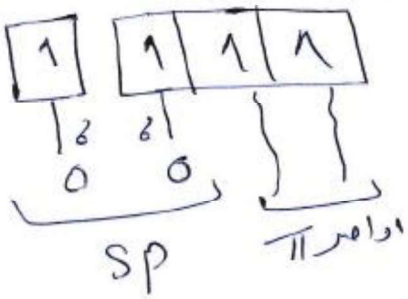
∴ ترتبط C بـ 4 أواصر

∴ ترتبط كل O بأهربتين بـ C بالشكل $O=C=O$

نحتاج الى 4 الكترونات مفردة

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$





:: التهجين نوع sp

∴ الشكل هيئة

$O \overset{\sigma}{=} \underset{\pi}{C} \overset{\sigma}{=} \underset{\pi}{O}$

مثال: SO_2 عدد تأكسد S هو +4

∴ ترتبط S بـ 4 أواصر

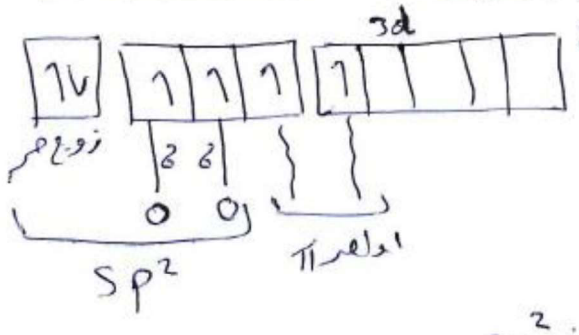
:: تقصد ذرتي O ∴ ترتبط كل O بإصرتين بـ S

$O = S = O$

$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4$

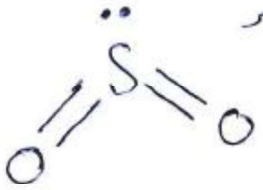
:: العدد التأكسدي لـ S هو 4

∴ تختاج إلى 4 إلكترونات مفردة



:: التهجين sp^2 مع وجود زوج إلكتروني حر

∴ شكل الجزيئة يكون زاوي.



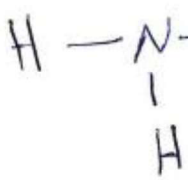
مثال: NH_3

عدد تأكسد N هو +3

∴ ترتبط N بـ 3 أواصر

∵ تقصد 3 ذرات H ∴ ترتبط كل ذرة H بإصرة

مفردة بـ N



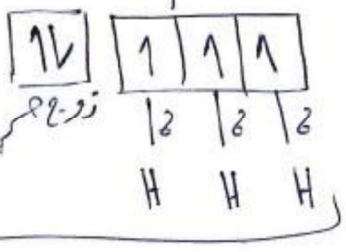
∴ تختاج الى 3 إلكترونات مفردة.

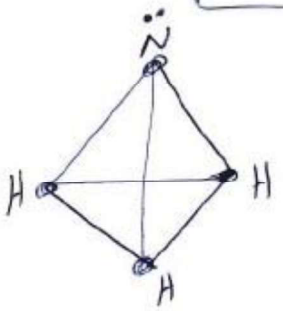
تهجين Sp^3

شكل الكزيبة هرمي (هرم مثلثي)

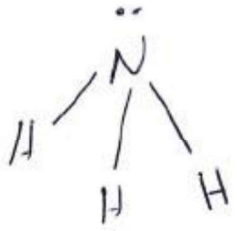
لوجود زوج الكترونات حر

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





أيضا بالصورة

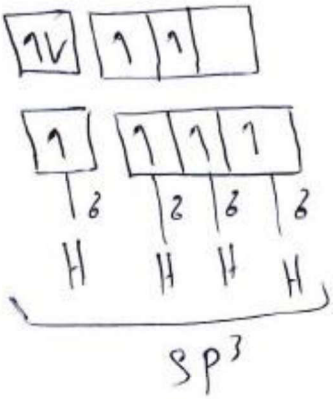


مثال: CH_4 عدد تأكسد C^{+4}

∴ عدد التأكسد 4 لـ C ∴ يرتبط C بـ 4 ذرات H

∵ توجد 4 ذرات H ∴ ترتبط كل ذرة H بإلكترون واحد (مفردة) بـ C

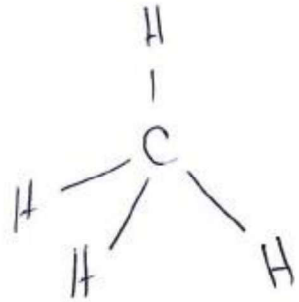
$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



عدد التأكسد لـ C = +4

∴ تتبع الـ 4 إلكترونات مفردة

التهجين Sp^3 ∴ الشكل هندسي رباعي السطوح لعدم وجود زوج حر

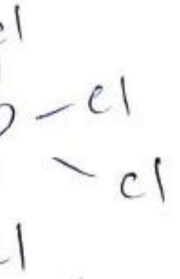


مثال PCl_5 عدد تأكسد P هو +5

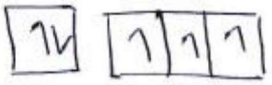
∵ عدد تأكسد P هو +5 ∴ ترتبط P بـ 5 أواصر

∵ توجد 5 ذرات Cl ∴ ترتبط كل ذرة Cl بآصرة مفردة

P بـ

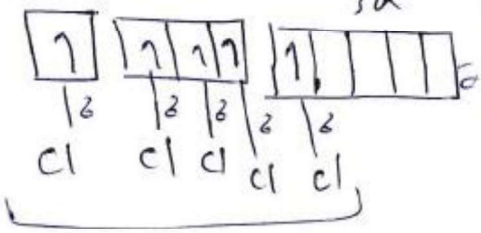


$_{15}P = [Ne]\ 3s^2\ 3p^3$



∵ عدد تأكسد P = +5

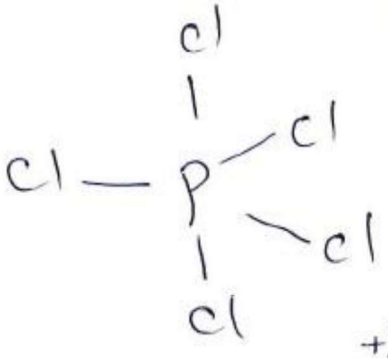
∴ توجد 5 الكترونات مفردة



التهجين sp^3d

شكل الجزيئة هو ثنائي الهرم المثلثي

sp^3d



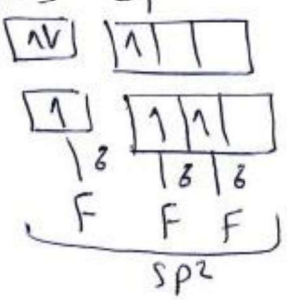
مثال: BF_3 عدد تأكسد B^{+3}

∵ عدد تأكسد B هو +3 ∴ ترتبط B بـ 3 أواصر

∵ توجد 3 ذرات F ∴ ترتبط كل ذرة F بآصرة مفردة.

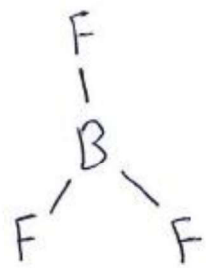
∵ عدد تأكسد B هو +3 ∴ توجد 3 الكترونات مفردة.

$_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$



التهجين sp^2

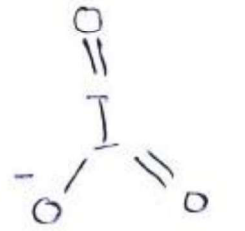
∴ الشكل مثلث



مثال: IO_3^- عدد تأكسد I^{+5}

∵ عدد تأكسد I هو +5 ∴ ترتبط I بـ 5 أواصر

∵ توجد 3 ذرات O ∴ ترتبط ذرتي من O بآصرتين لكل منها وترتبط O واحدة بآصرة مفردة.

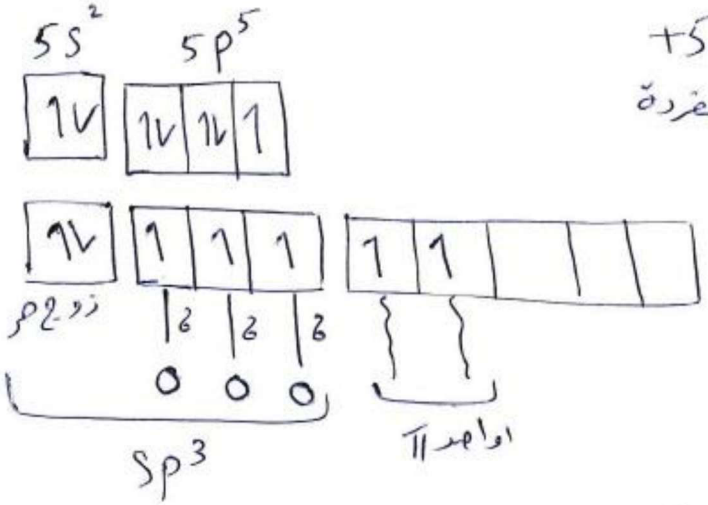


$_{53}I = [Kr]\,5s^2\,4d^{10}\,5p^5$

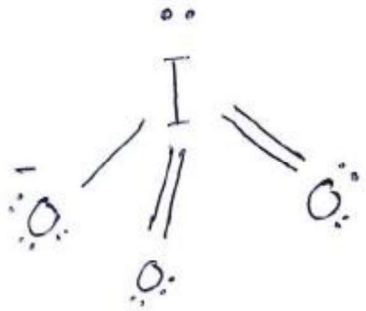
$[Kr]\,4d^{10}\,5s^2\,5p^5$

∵ عدد تأكسد I هو +5

∴ توجد 5 الكترونات مفردة



التهجين Sp^3 ∴ شكل الكزيئة هرمي لوجود زوج حر.

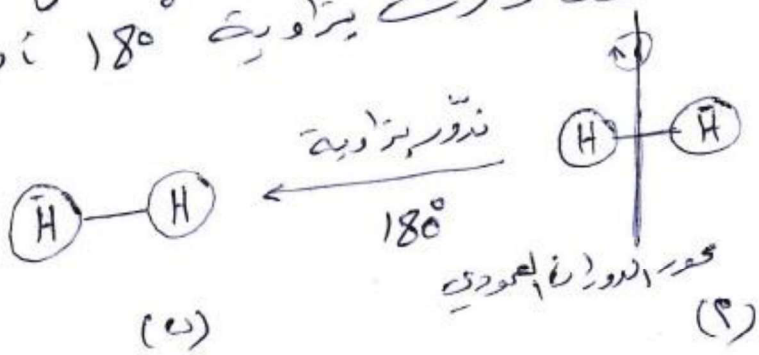


الفصل السادس

التماثل Symmetry

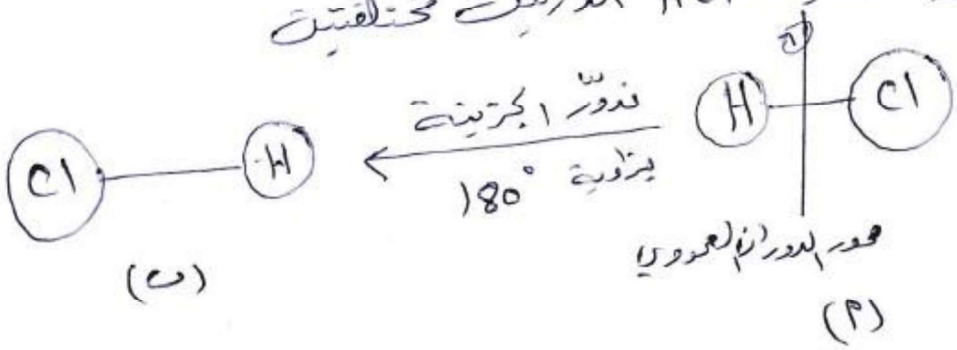
هو وصف وضعية الجزيئة في الفراغ بأكثر من اتجاه واحد. بحيث لا يمكن التمييز بين هذه الاوضاع وتنتج هذه الاوضاع عن دوران الجزيئة في الفراغ حول محور معين بأن تكون دارت بزاوية 180° أو 120° وغيرها.

مثال:



لا يمكن التمييز بين الشكل أ و ب إلا بوضع الإشارة - على احدى ذرتي H . والشكل ب مماثل للشكل أ لذلك نقول أن جزيئة H_2 متماثلة.

مثال جزيئة HCl الذرتين مختلفتين



يمكن تمييز ب عن أ ولذلك فإن جزيئة HCl أقل تماثل من جزيئة H_2.

عنصر التماثل : هو المحور الذي تتم حوله عملية الدوران Sym. Element
وينتج عن ذلك جزيئة لا يمكن تمييزها
عن الجزيئة الاصلية .

عملية التماثل : هي العملية الناتجة عن دوران الجزيئة حول محور الدوران Sym-Operation

لقد اصبح من المعتاد في الكيمياء الفراغية Stereochemistry وصف اشكال الجزيئات بما تحتويه من عناصر او عمليات تماثل وتم وضع هذه العناصر والعمليات التماثلية في مجموعات تسمى مجموعة النقطة او نقطة التماثل Point sym.

عناصر التماثل : توجد ثمة انواع من عناصر التماثل هي :

١- مركز التماثل او مركز الانقلاب i
Center of sym. or inversion center

٢- محور الدوران C
Rotation Axis

٣- مستوى المرآة او مستوى التماثل σ
mirror plane or plane of sym.

٤- محور الدوران الانعكاسي S
Rotation - Reflection Axis

٥- الهوية E
Identity .

والآن نتكلم عن كل منهم بالتفصيل :