

نظرية اصرة التكافؤ Valence Bond Theory

اعتمدت هذه النظرية (V.B.T.) على فرضيات الازدواج الالكتروني التي وصفها لويس وغيره من العلماء حيث اقترح كل من هيتلر (W. Heitler) ولندن (F.London) معالجة ميكانيكية كمية لجزيئة الهيدروجين كما ذكرنا سابقا وقد عرفت طريقتهما بانها تقرب لا صرة التكافؤ. ولتوضيح طبيعة تكوين الاصرة التساهمية بشكل اكبر يجب ان نتعرف على مقترحات كل من بولنك I.Paulig و سليتر Slater على نظرية اصرة التكافؤ والتي توضح التغيير في الطاقة الناتج عن السماح لذرتين من الهيدروجين تفصلهما مسافة كبيرة (ما لانهاية) ليقتربا من بعضهما البعض .

ان تركيب ذرة الهيدروجين في الحالة الاعتيادية يتكون من بروتون واحد والكترون واحد لفهم التغييرات الحاصلة في الطاقة عند اقتراب ذرتي هيدروجين من بعضهما سوف نفترض ما يلي

١- طاقة النظام تساوي صفر عندما تكون ذرتا الهيدروجين معزولتين حراريا بدرجة كافية بحيث الكترون كل ذرة لا يشعر الا بوجود نواة واحدة بمعنى اخر لا يوجد تفاعل بين الذرتين وتكون دالة الموجة التي تصف هذا النظام كالتالي

$$\Psi = \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) \dots\dots\dots(1)$$

حيث تصف (Ψ_A و Ψ_B) دالتا الموجة لاوربิทัลات 1S في كل من الذرتين H_A و H_B على التوالي ويمثل الرقمان (1 و 2) الالكترونين

اما عند اقتراب الذرتين من بعضهما تقلص المسافة (من المالانهاية) لتكوين جزيئة الهيدروجين فإننا يجب ان نأخذ بنظر الاعتبار قوى التجاذب والتنافر الاضافية الناتجة عن اقتراب ذرات الهيدروجين احدهما قوى تجاذب الكترون الذرة الاولى مع نواة الذرة الثانية . والكترون الذرة الثانية مع نواة الذرة الاولى وثانيهما قوى التنافر الالكترونين والبروتونين مع بعضهما لذرتي الهيدروجين وبذلك سوف تكون هناك اربع قوى كهروستاتيكية جديدة اثنان منهما تنافريه واثنان منهما تجاذبيه وتتغلب عادة قوى التجاذب بين الالكترونين والبروتونين ، وتتداخل دالتي الموجة للإلكترونين اللذان اما ان يكونا متوازيين او متعاكسي البرم ، ففي حالة كونهما متوازي البرم فان طاقة المنظومة تستمر في التزايد كلما اقتربت الذرتان من بعضهما البعض مما يشير الى عدم تكون اصرة بينهما ، اما اذا كان الالكترونين متعاكسي البرم فان طاقة المنظومة تتخفض باقتراب الذرتين من بعضهما ويستمر هذا الانخفاض الى ان تصبح ذرتا الهيدروجين من القرب بحيث يكون التنافر بين البروتونين اثرهما في زيادة طاقة النظام مجددا . حيث تبلغ قيمة الطاقة حسب المعادلة (1) (0.25ev) والمسافة بين الذرتين (0.9A).

٢- بما انه لا يحق لنا ان نميز بين الالكترونين من حيث ارتباطهما بنواة معينة فليس هناك ضمان بان يكون الالكترون (١) دائما على الذرة A والالكترون (٢) على الذرة B لذلك يجب ان نعدل المعادلة (١) بحيث نستطيع ادخال حد ثان لهما . بأخذ تبادل اماكن الالكترونات بنظر الاعتبار وعدم تمركزها عند ذرة معينة فقد اقترح كل من هيتلر ولندن تحسينهما لهذه المعادلة بحيث تصبح كا لاتي

$$H_A^{(1)} \cdot H_B^{(2)} \quad ; \quad \Psi_1 = \Psi_A(1) \Psi_B(2)$$

$$H_A^{(2)} \cdot H_B^{(1)} \quad ; \quad \Psi_2 = \Psi_A(2) \Psi_B(1)$$

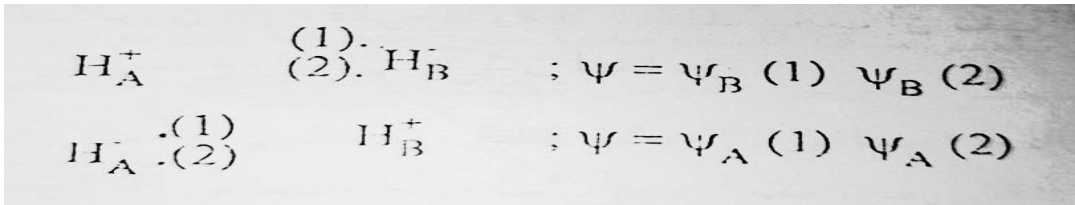
وبذلك يكون

$$\Psi = \Psi_A(1) \Psi_B(2) + \Psi_A(2) \Psi_B(1) \dots\dots\dots(2)$$

وعند حل المعادلة (2) نحصل على تحسن في مقدار الطاقة المحسوبة (3.14ev) وتحسن قليل بالمسافة (0.86A)

٣- يمكن زيادة مقدار التحسن في قيم المسافة والطاقة اذا اخذنا بنظر الاعتبار حجب الالكترونات بعضها عن بعض حيث نحصل على حل جديد للمعادلة يعطي قيمة محسنة للطاقة مقدارها (3.78ev) والمسافة بين النواتين مقدارها (0.743A)

٤- يجب ان نصحح دالة الموجة الجزيئية على ما فرضناه عليهما من تحديد ،حيث يمكننا الحصول على دالة اكثر قربا من البداية الحقيقية اذا اخذنا في نظر الاعتبار وجود الكترونين (1 و 2) على ذرتي الهيدروجين

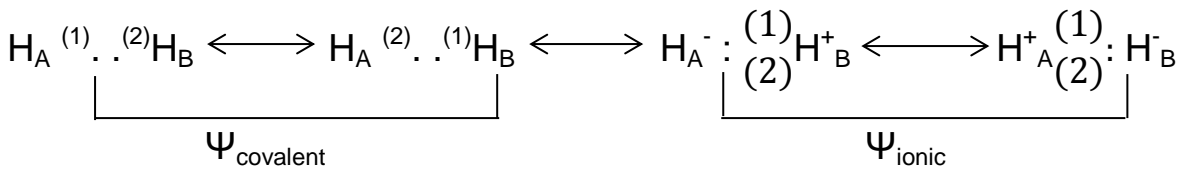


و بإدخال هذا التحسين فاننا نفترض وجود صيغ ايونية لجزيئة الهيدروجين حيث انه من الضروري ان نفترض ان الالكترونات تميل دائما لان تتجنب بعضها البعض نتيجة للتنافر المتبادل وبذلك فان دالة الموجة للصيغ الايونية لجزيئة الهيدروجين تصبح

$$\Psi_{ion} = \Psi_A(1) \Psi_A(2) + \Psi_B(1) \Psi_B(2) \dots\dots\dots(3)$$

من المعتاد تسمية الترتيب المبين في المعادلة (3) بالبناء الايوني والترتيب المبين في المعادلة (2) بالبناء التساهمي .

ان الصيغ الاربعة المقترحة لتمثيل جزيئة الهيدروجين والمبينة في الشكل ادناه تسمى بنيات اصرة التكافؤ وهي تمثل الدوال الفرضية التي تم دمجها لغرض ايجاد حل تقريبي جيد لمعادلة الموجة لنظام جزيئة الهيدروجين ويطلق على هذه الظاهرة اسم الرنين Resonance



وعلى ذلك فان طريقة اصرة التكافؤ تعطي تقريبا الدالة الموجية الحقيقية الخاصة بالجزيئة يساهم في تكوينها صورة تساهمية واخرى ايونية

$$\Psi = \Psi_{cov.} + \lambda \Psi_{ion.}$$

وهكذا يمكننا كتابة الدالة الموجية على الشكل التالي

$$\Psi = \Psi_A (1) \Psi_B (2) + \Psi_A (2) \Psi_B (1) + \lambda \Psi_A (1) \Psi_A (2) + \lambda \Psi_B (1) \Psi_B (2).....(4)$$

حيث ان λ دالة الاختلاط ويدل على مدى اختلاط الصفات الايونية والتساهمية ونظرا لميل الالكترونات على التنافر مع بعضها البعض فهناك احتمال قليل لوجود الالكترونين على الذرة نفسها مما على ذرات مختلفة لذا فان تأثير الحدين الاخيرين في المعادلة (4) اقل بعض الشيء (λ اقل من واحد)

تعطي المعادلة (4) بلا شك حلا افضل لدالة الموجة اي ان قيمتي طاقة الاصرة وطولها تكون اكثر قربا من القيم العملية . يتضح لنا انه للحصول على الدالة الموجية التي تصف الوضعية الصحيحة لجزيئة الهيدروجين يجب اجراء التعديلات اعلاه والتي تتضمن الاسهامات الثلاثة التالية وهي

١- لامركزية الالكترونات على نواتي الذرتين

٢- الحجب المتبادل

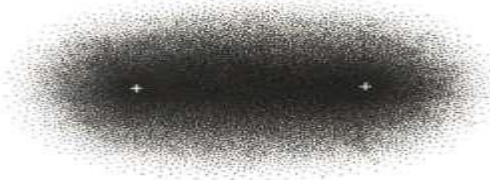
٣- الخاصة الايونية للجزيئة .

ان الافتراض الأساسي في نظرية اصرة التكافؤ (Valence Bond Theory) هو انه عندما تقترب ذرتان لتكوّنا اصرة تساهمية يتشابك اوربتال ذري لذرة مع اوربتال الذري للذرة الأخرى . ويُقصد بالتشابك (overlap) ان الاوربتالين يتقاسمان منطقة عامة في الفراغ . ويُقتسم زوج الالكترونات المُتضمّن في تكوين الاصرة التساهمية في منطقة التشابك هذه ، وتقاس قوة الاصرة بكمية الطاقة اللازمة لكسرها، وتناسب هذه الطاقة مع مدى تشابك الاوربتالات الذرية. وكنتيجة لذلك، تميل الذرات في الجزيء الى وضع أنفسها بشكل يصل فيه تشابك الاوربتالات الى حدّه الأقصى.

مرة اخرى نأخذ جزيئة الهيدروجين كمثال لتوضيح هذه الفكرة ، جزيئة الهيدروجين تتكون من ذرتين هيدروجين لكل منهما الكترون واحد في اوربتال 1S وطبقا لهذه النظرية يكون شكل الاصرة H-H وكانها ناتجة عن تشابك بين اوربتالين 1S كما في الشكل ادناه وتكون الكثافة الالكترونية التي يعطيها هذا الشكل الجزيئي هي التي تظهر في الشكل

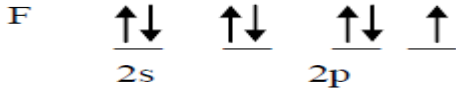


تكون جزيئة الهيدروجين من تشابك اوربتالات 1S

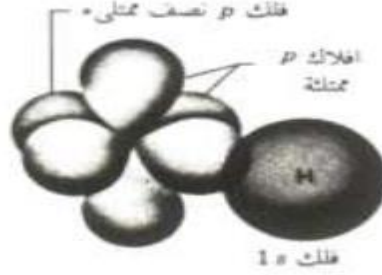


التوزيع الالكتروني في جزيئة الهيدروجين

ويختلف الوضع في جزيئة فلوريد الهيدروجين HF قليلا فيمتلك الفلور الترتيب الالكتروني التالي في غلاف التكافؤ

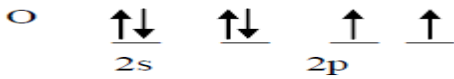


حيث نجد ان واحد من اوربتالات 2P مشغول بالكترون واحد ويتشابك هذا الاوربتال المملوء جزئيا مع اوربتال 1S الذرة الهيدروجين كما في الشكل ادناه وفي هذه الحالة يتم ازدواج الكترون الهيدروجين مع الكترون الفلور وينقسمان بين النواتين وتجدر الاشارة هنا الى ان اوربتال ذرة الهيدروجين 1S لا يتداخل (يتشابك) مع اوربتالات ذرة الفلور الممتلئة اساسا لانه سوف يكون هناك ثلاث الكترونات في الاصرة (اثنان من اوربتالات الفلور 2P واوربتال واحد من الهيدروجين 1S) وهذا وضع غير مسموح به حيث انه لايجوز المشاركة بالكترونين يختلف دورانهما المغزلي عن بعضهما في مجموعة واحدة من الاوربتالات المتداخلة

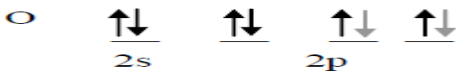


تكوين جزيئة HF من تداخل اوربتال واحد من الفلور 2P مع اوربتال واحد من الهيدروجين 1S

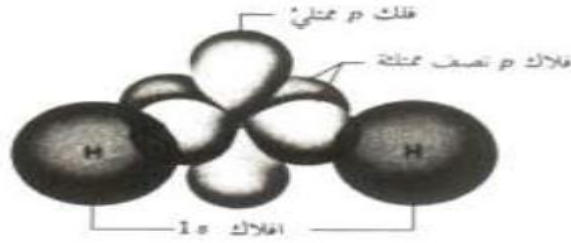
ناخذ مثال اخر وهو جزيئة الماء H₂O في هذه الجزيئة ترتبط ذرتا هيدروجين مع ذرة اوكسجين واحدة . الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لذرة الاوكسجين هو



نلاحظ وجود اثنان من الالكترونات المنفردة فردة في اوربتالات 2P لذرة الاوكسجين وهذا الوضع يسمح لذرتي الهيدروجين بالارتباط مع ذرة الاوكسجين من خلال الكترونهما المنفردين في اوربتال 1S لكليهما بواسطة تداخل اوربتالات 2P لذرة الاوكسجين مع اوربتال 1S لذرتي الهيدروجين كما في الشكل التالي

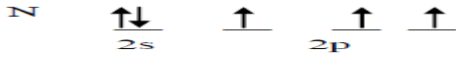


حيث تمثل الالكترونات ذات اللون الباهت الكترونات ذرتي الهيدروجين ولما كانت اوربتالات P موجهه بتجاه 90° مع بعضها البعض فنتوقع ان تكون الزاوية الرابطة في جزيئة الماء H-O-H ايضا 90° لكن الحقيقة هي ان الزاوية تساوي 104.5° واحد التفسيرات لهذا الاختلاف (يوجد تفسير اخر) يكمن في مفهوم قطبية الاصرة H-O العالية ، اذ ان ذرتي الهيدروجين تحملان شحنة موجبة كبيرة نسبيا ولذلك فهي تتنافر مع بعضها البعض وهذا يؤدي الى زيادة زاوية الاصرة في جزيئة الماء لكن وبما ان افضل تداخل بين اوربتال 1S لذرتي الهيدروجين واوربتالات 2P لذرة الاوكسجين يحدث عند زاوية 90° فان الزاوية في جزيئة H-O-H لايمكن ان تزداد كثيرا دون حدوث نقص في التداخل بين اوربتالات ذرتي الهيدروجين وذرة الاوكسجين لان ذلك يعني فقدان كبير في قوة الاصرة لذلك يبدو ان هناك عاملان يعملان ضد بعضهما البعض ، احدهما يميل الى زيادة قوة الاصرة والاخر يميل لتقليل قوتها ويبدو ان التوازن بين هاتين القوتين يصبح اكثر وضوحا عند درجة زاوية مقدارها 104.5°

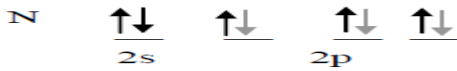


تكون الاواصر في جزيئة الماء

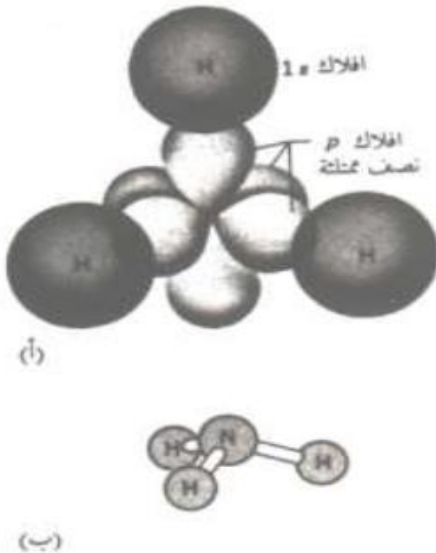
مثال اخر جزيئة الامونيا حيث استطاعت نظرية اصرة التكافؤ تفسيرها بشكل مقبول فذرة النتروجين تحتوي على ثلاث الكترونات منفردة في اوربتالات 2p في غلاف التكافؤ موزعة كما يلي



لذلك تستطيع ثلاث ذرات من الهيدروجين تكوين ثلاث اواصر تساهمية مع ذرة النتروجين من خلال التداخل بين اوربتالات 1s لذرات الهيدروجين الثلاثة مع اوربتالات 2p الثلاثة النصف ممتلئة في ذرة النتروجين كما في التوزيع التالي الذي يوضح كيف تكمل ذرة النتروجين ملئ غلاف التكافؤ لها بالالكترونات القادمة من ثلاث ذرات هيدروجين



حيث تمثل الاسهم باللون الفاتح الالكترونات الثلاثة القادمة من ذرات الهيدروجين ، وكما تم تفسيره في جزيئة الماء سابقا تكون الزاوي H-N-H اكبر من قيمة الزاوية المتوقعة (90°) وقيمتها في هذه الحالة تساوي 107° لذلك نحاول ايضا ايجاد تفسير مقبول للزيادة في قيمة الزاوية من خلال افتراض وجود تنافر بين ذرات الهيدروجين الثلاث في جزيئة الامونيا في كل الاحوال سوف نحصل على جزيئة امونيا هرمية الشكل تحتوي على ذرة نتروجين في قمة الهرم وثلاث ذرات هيدروجين في زوايا قاعدة الهرم .



شكل يمثل التاصر في جزيئة الامونيا والذي

يعطي الشكل الهرمي

أ- تداخل اوربتالات 2p من النتروجين

مع اوربتالات 1s في الهيدروجين

ب- الشكل الهرمي لجزيئة الامونيا