

الكيمياء اللاعضوية

ماجستير / الفصل الدراسي الاول

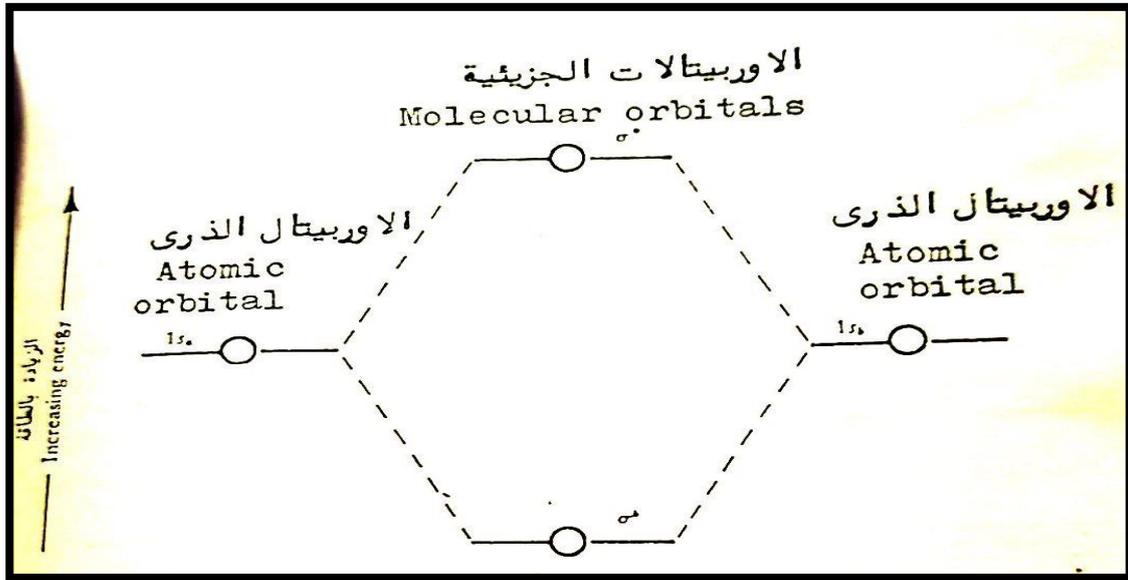
د. محمد حامد سعيد

٢٠٢٠ / ٢٠١٩

المحاضرة الثامنة

التاصر النهائي Net Bonding

عرفنا اننا نستطيع تكوين اوربيتالين جزيئيين من الاوربيتالين الذريين $1s$ الذان يمتلكان نفس الطاقة ويكون موقع الاوربيتالات الجزيئية المتكونة عند البعد المتوازن بين النواتين ، من المفيد ان نبين ذلك من خلال الرسم التخطيطي للطاقات النسبية للاوربيتالات التالي



شكل يوضح الاتحاد الخطي لاوربيتالين ذريين من نوع $1s$ والذي يؤدي الى تكوين ذريين هما σ^b و σ^* اوربيتالين

ان اوربيتالات التكافؤ للذرتين المتحدتين متمثلة بالاعمدة الخارجية وهي مرتبة بدلالة طاقة هذه الاوربيتالات ، حيث توضح اكثر اوربيتالات التكافؤ استقرارا في الموقع الاسفل في الشكل ، وبما ان الاوربيتالين $1s_a$ و $1s_b$ يمتلكان طاقة متساوية فانهما يوصفان مباشرة في موقعين متعاكسين وعلى امتداد واحد كما ويشار الى طاقات الاوربيتالات الجزيئية بالعمود الاوسط .

من خلال الشكل اعلاه نلاحظ اختلاف استقرارية الاوربيتالين σ^b و σ^* عن بعضهما من جهة واختلاف استقراريتهما عن اوربيتالي التكافؤ $1s_a$ و $1s_b$ من جهة اخرى .

تتضح فائدة طريقة الاتحاد الخطي من خلال امكانية تطبيق المخطط في الشكل اعلاه على الجزيئات البسيطة المكونة من ذرتين لكل منهما اوربيتالات تكافؤية من نوع $1s$ مثل He_2 , He_2^+ , H_2 , H_2^+

التاصر في ايون جزيئة الهيدروجين H_2^+ :-

يمتلك ايون جزيئة الهيدروجين التركيب الالكتروني $(\sigma^b)^1$ بمعنى اخر ان الالكترون الذي يمتلكه هذا الايون يشغل اوربيتال تاصري في حالة استقرار وبذلك فانه يقضي معظم وقته الى جانب الذرتين ان عدد الاواصر او رتبة الاصرة (bond order) التي تربط بين الذرتين في الجزيئة يمكن حسابة كما يلي

رتبة الاصرة = $\frac{\text{عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئة التاصرية} - \text{عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئة نقيضة التاصر}}{2}$

2

وبذلك يكون لايون جزيئة الهيدروجين نصف اصرة σ بسبب وجود الكترون واحد في الاوربيتال الجزيئي التاصري σ^b

التاصر في جزيئة الهيدروجين H_2 :-

تمتلك ذرتي الهيدروجين الكترونيين يمكن وضعهما في الاوربيتال الجزيئي التاصري σ^b شرط ان يخضع الالكترونين لقاعدة باولي من حيث امتلاكهم اعداد برم كمية (m_s) مختلفة . وعلية فان حالة استقرار الجزيئة (Ground state) يمكن تمثيلها بالشكل

$$H_2 = (\sigma^b)^2$$

ويمكن حساب عدد الاواصر باستخدام المعادلة السابقة حيث نجد ان اصرة واحدة (σ^b) تربط ذرتي الهيدروجين مع بعضهما ، ان هذه الاصرة في جزيئة الهيدروجين المتضمنة لالكترونين كلاهما في الاوربيتال σ^b لكن برمهما متعاكس وهي مماثلة لا اصرة المزدوج الالكتروني المقترحة من قبل لويس لجزيئة الهيدروجين ولما كانت الجزيئة لا تمتلك الا هذين الالكترونين المتعاكسي البرم لذا نتوقع امتلاكها صفات دايا مغناطيسية (لا تنجذب نحو المجال المغناطيسي) .

التاصر في جزيئة الهيليوم He_2 :-

ان جزيئة الهيليوم He_2 غير معروفة لان عدد الالكترونات في الاوربيتال الجزيئي التاصري مساوي الى عدد الالكترونات في الاوربيتال الجزيئي غير التاصري واهذا تكون حصيلة رتبة الاصرة صفرا وذلك يعني انه كلما اقتربت ذرتا الهيليوم من بعضهما تتباعدان بسبب التنافر الحاصل بين الالكترونات التاصرية والالكترونات نقيضة التاصر ، حيث لا توجد طاقة رابطة تتغلب على طاقة التنافر .

التاصر في ايون الهيليوم He_2^+ :-

تحتوي هذه الجزيئة الايونية والتي تم اكتشافها من خلال التفريغ الكهربائي لغاز الهيليوم على ثلاث الكترونات اثنان منهما يشغلان اوربيتال جزيئي تاصري في حين يشغل الالكترون الثالث الاوربيتال الجزيئي غير التاصري وبذلك فان حالة الاستقرار الجزيئية يمكن ان تمثل بالشكل

$$He_2^+ = (\sigma^b)^2 (\sigma^*)^1$$

وبذلك نستنتج ان رتبة الاصرة (عدد الاواصر) يساوي 1/2 اصرة سيكما

تنتج الظواهر المغناطيسية في المواد الكيميائية من الإلكترونات والنواة ، لكن التأثيرات المغناطيسية التي تعود الى الإلكترونات تكون بحدود (10^3) مرة اكبر من التأثيرات التي تعود الى النواة ولهذا تعد الظواهر المغناطيسية الناتجة من الإلكترونات وحدها مهمة بالنسبة للكيميائي

ولما كان الإلكترون يصور بانه كرة صلبة سالبة الشحنة تيرم حول محورها وتدور في طريق مغلق حول النواة ، لذلك فمن الممكن ان يعد الإلكترون المنفرد مغناطيسيا خاما اذ تعطي الحركة الاولى العزم اليرمي Spin moment وتعطي الثانية العزم الاوربتالي Orbital moment ويعطي العزم المغناطيسي للإلكترون الحر μ_s اي عزم اليرم فقط بواسطة الميكانيك الموجي بشكل

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S + 1)}$$

تمثل S القيمة المطلقة لعدد كم اليرم ($S = \sum m_s$) ويعبر عن العزم المغناطيسي بوحدات بورمكناتون (BM) وبما ان الحد $\sqrt{S(S + 1)}$ يمثل قيمة العزم الزاوي للإلكترون ، لهذا فان نسبة العزم المغناطيسي الى العزم الزاوي تساوي (2) للإلكترون الحر .

عند استخدام مجال مغناطيسي خارجي تتولد عزوم مغناطيسية في الذرات او الجزيئات عن طريق الحث بالإضافة الى العزم المغناطيسي الدائمي . ومثل هذه العزوم المحنتة تعاكس اتجاه المجال ولهذا يحصل التنافر ومقدار هذا التنافر يتخذ مقياسا للصفات المغناطيسية للذرة او الجزيئة .

هناك عدة انواع من السلوك المغناطيسي ومن الانواع ذات الاهمية الكبيرة هما البارامغناطيسية والدايامغناطيسية

تظهر جميع الجزيئات الحاوية على الكترون غير مزدوج واحد او اكثر انجذابا نحو المجال المغناطيسي لذلك فهي بارامغناطيسية كما في جزيئة ClO_2 والايون I^+ ، والكترونات p في جزيئة الاوكسجين والنتروزيل ، كذلك الكترونات ، d في السلاسل الانتقالية الاولى والثانية والثالثة وغيرها .

اما الذرات او الجزيئات التي لا تحتوي على الكترونات منفردة فهي لا تمتلك صفات بارامغناطيسية تعزى الى اليرم الالكتروني ، لذلك فهي دايامغناطيسية وتنفر بواسطة المجال المغناطيسي .