

### المذكرة الدراسية للمحاضرة الرابعة عشرة

يُقرأ لهذه المحاضرة: الفصل 3.8 (3.9 في الإصدار الثالث)؛ فيود نظرية "لويس"، الفصل 3.9 (3.10 في الإصدار الثالث)؛ المدارات الجزيئية، الفصل 3.10 (3.11 في الإصدار الثالث)؛ التشكيل الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرة، الفصل 3.11 (3.12 في الإصدار الثالث)؛ الارتباط في الجزيئات ثنائية الذرة مختلفة النوى.

يُقرأ للمحاضرة الخامسة عشرة: الفصول 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 (3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 في الإصدار الثالث)؛ نظرية رابطة التكافؤ.

#### المواضيع: نظرية المدار الجزيئي:

I. المدارات الرابطة والمدارات المعاكسة للارتباط.

II. الجزيئات ثنائية الذرة متماثلة النوى:

(A) الجزيئات ذات المدارات الرابطة الناشئة من المدارات s.

(B) الجزيئات ذات المدارات الرابطة الناشئة من المدارات s و p.

III. الجزيئات ثنائية الذرة مختلفة النوى.

#### نظرية المدار الجزيئي (MO):

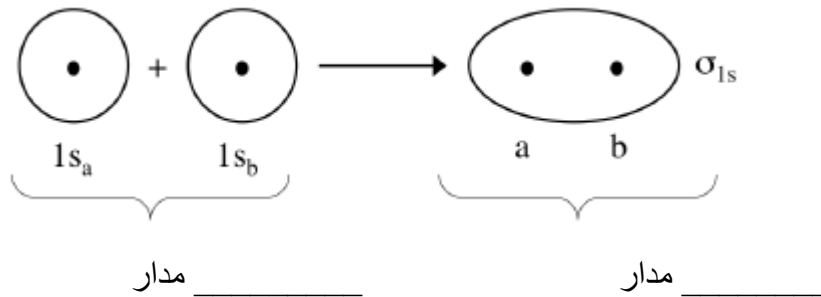
في نظرية المدار الجزيئي تكون إلكترونات التكافؤ على كامل الجزيء، وليست مقيدة برابطة أو ذرة بذاتها كما في بنى "لويس" ورابطة التكافؤ.

#### I. المدارات الرابطة والمدارات المعاكسة للارتباط:

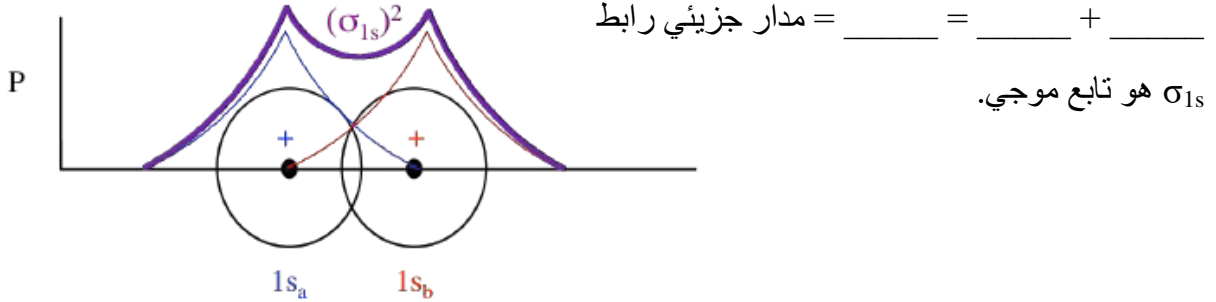
تنشأ المدارات الجزيئية ( ) للجزيئات ثنائية الذرة من جمع (تراكب) مدارات ذرية:

إن الترابط الخطي للمدارات الذرية لإنشاء مدار جزيئي.

#### المدارات الرابطة:



$\sigma$ : تشير إلى مدار جزيئي متناظر أسطوانياً حول محور الرابطة (من دون وجود مستوى عقدي على امتداد محور الرابطة).



كما في التوابع الموجية الذرية، تُعدّ الكمية الفيزيائية للتوابع الموجية الجزيئية احتمالية الكثافة (P).

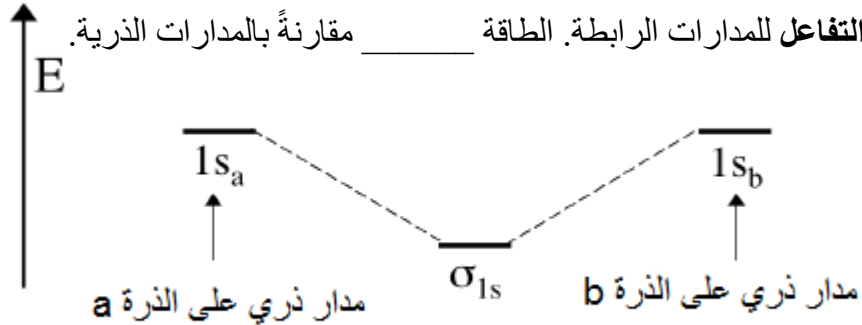
$$P \propto ( \text{_____} )^2 = ( \text{_____} + \text{_____} )^2 = (1s_a)^2 + (1s_b)^2 + \boxed{2(1s_a)(1s_b)}$$

حد التداخل

يمثل حد التقاطع \_\_\_\_\_ التداخل بين تابعين موجيين.

النتيجة مدار \_\_\_\_\_: احتمالية كثافة أعلى بين النواتين.

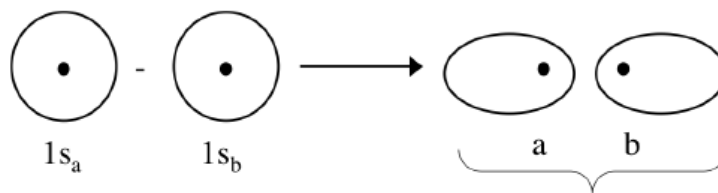
طاقة التفاعل للمدارات الرابطة. الطاقة \_\_\_\_\_ مقارنةً بالمدارات الذرية.



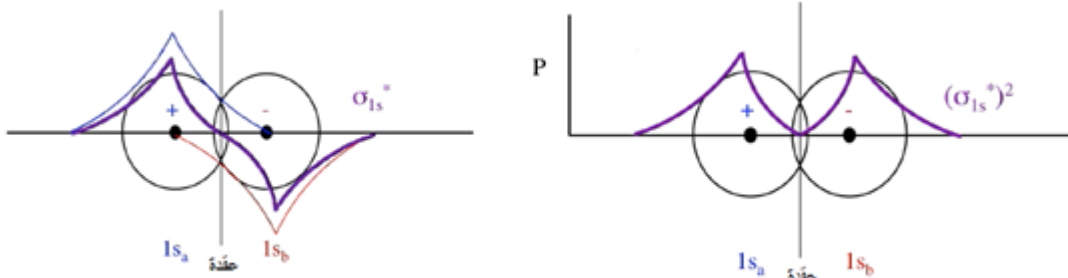
الجزء أكثر ثباتاً من الذرات المفردة.

المدارات المعاكسة للارتباط:

بما أن الإلكترونات موجات، فبإمكانها أن تتداخل تداخلاً هداماً.



مدار جزيئي معاكس للارتباط = \_\_\_\_\_ = \_\_\_\_\_ - \_\_\_\_\_



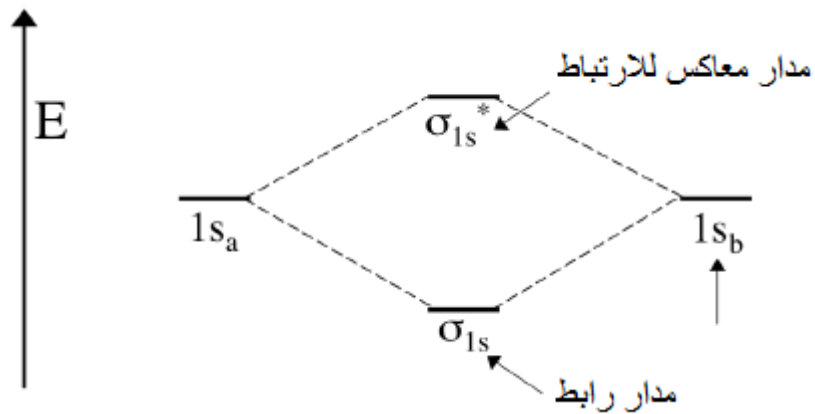
(احتمالية الكثافة)  $P \propto (_____)^2 = (_____ - _____)^2 = (1s_a)^2 + (1s_b)^2 - \boxed{2(1s_a)(1s_b)}$

حد التداخل

يمثل حد التقاطع \_\_\_\_\_ التداخل بين تابعين موجيين.

النتيجة احتمالية كثافة أقل بين النوى، مدار معاكس للارتباط.

طاقة التفاعل للمدارات المعاكسة للارتباط. الطاقة \_\_\_\_\_ مقارنة بالمدارات الذرية.



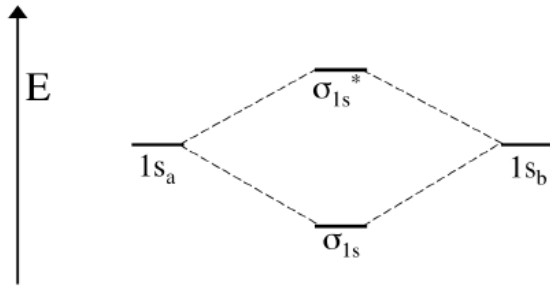
$\sigma_{1s}^*$  هو مدار \_\_\_\_\_ .

- تتراكم كثافة إلكترونية بقلة بين النوى، ومن ثم تتعرض النوى لتنافر أكبر.
- تخلق تأثيراً معاكساً تماماً للرابطة. معاكس الارتباط \_\_\_\_\_ غير رابط.
- تزداد طاقة المدار المعاكس للارتباط بما يعادل تقريباً الكمية نفسها التي يتم بها إنقاص طاقة المدار الرابط.

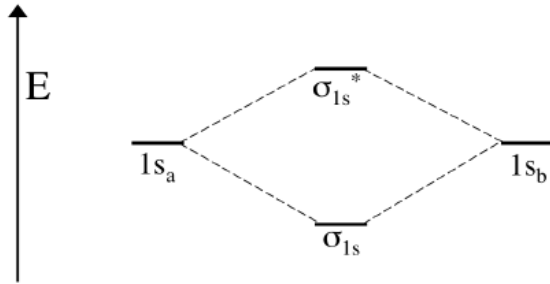
## II. الجزيئات ثنائية الذرة متماثلة النوى:

(A) الجزيئات ذات المدارات الرابطة الناشئة من المدارات s:

رسم تخطيطي للمدار الجزيئي لـ  $H_2$ : في حالة  $H_2$  الإلكترونان كلاهما في المدار  $\sigma_{1s}$ .



التشكيل الإلكتروني لـ  $H_2$ :



رسم تخطيطي للمدار الجزيئي لـ  $He_2$ :

التشكيل الإلكتروني لـ  $He_2$ :

إسهام إلكترونين في المدار الرابط وإسهام إلكترونين في المدار المعاكس للارتباط، لا زيادة و لا انخفاض في الطاقة.

تنتبأ نظرية المدار الجزيئي بوجود  $He_2$  \_\_\_\_\_ بسبب عدم وجود زيادة صافية في الطاقة.

رتبة الرابطة =  $\frac{1}{2}$  (عدد الإلكترونات الرابطة – عدد الإلكترونات المعاكسة للارتباط)

$He_2: (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$

رتبة الرابطة = \_\_\_\_\_ رابطة

$H_2: (\sigma_{1s})^2$

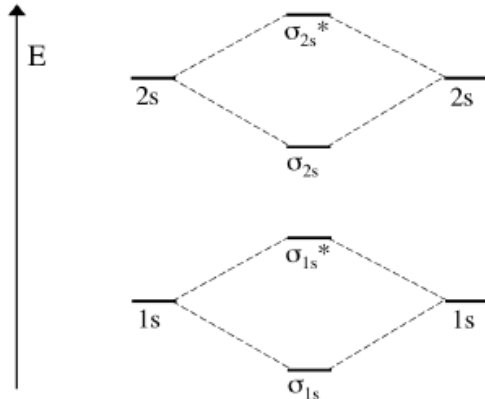
رتبة الرابطة = \_\_\_\_\_ رابطة

في الواقع:  $He_2$  له وجود حقيقةً. "اكتُشف" عام 1993. أضعف رابطة كيميائية معروفة.

$$\Delta E_d = 0.01 \text{ كيلوجول/مول من أجل He}_2$$

$$\Delta E_d = 432 \text{ كيلوجول/مول من أجل H}_2$$

المدارات الجزيئية المتشكلة بواسطة الترابط الخطي للمدارات الذرية لمدارات 2s مشابهة لتلك المتشكلة بواسطة 1s.



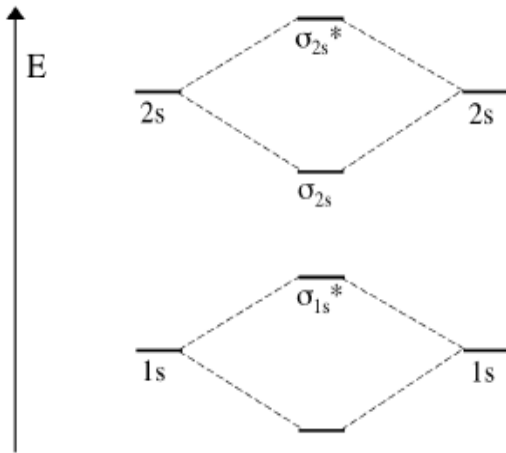
Li<sub>2</sub>

التشكيل الإلكتروني:  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$

$$= \left( \frac{1}{2} \right) \text{ رتبة الرابطة:}$$

$$\Delta E_d = \text{كيلوجول/مول}$$

ملاحظة: يمكن حساب رتبة الرابطة إذا أخذنا بالحسبان جميع الإلكترونات أو فقط إلكترونات التكافؤ.



Be<sub>2</sub>

التشكيل الإلكتروني:  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$

رتبة الرابطة (إذا حسبنا جميع الإلكترونات):

$$= \left( \frac{1}{2} \right)$$

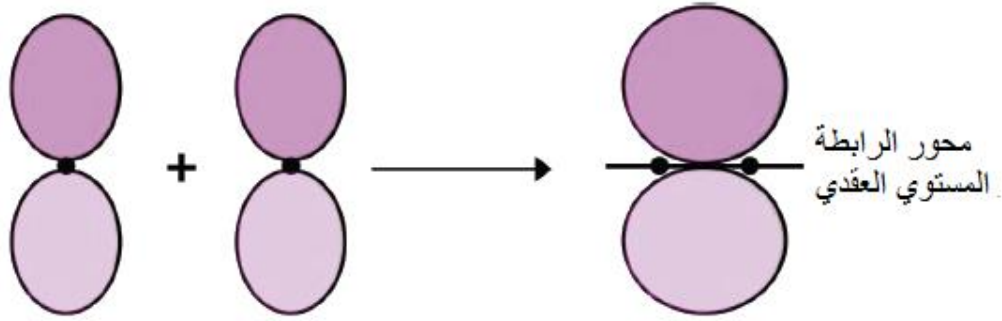
رتبة الرابطة (إذا حسبنا إلكترونات التكافؤ فقط):

$$= \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$\Delta E_d = \text{كيلوجول/مول} - \text{ضعيفة جداً}$$

(B) الجزيئات ذات المدارات الرابطة الناشئة من المدارات s و p:

المدارات الجزيئية الرابطة المتشكلة بواسطة الترابط الخطي للمدارات الذرية من أجل  $2p_x$  و  $2p_y$



$$2p_{xa} + 2p_{xb} = \pi 2p_x$$

أو

$$2p_{ya} + 2p_{yb} = \underline{\hspace{2cm}}$$

المدار  $\pi$ -: التابع الموجي الجزيئي (المدار الجزيئي) مع مستوى عقدي عبر المحور .

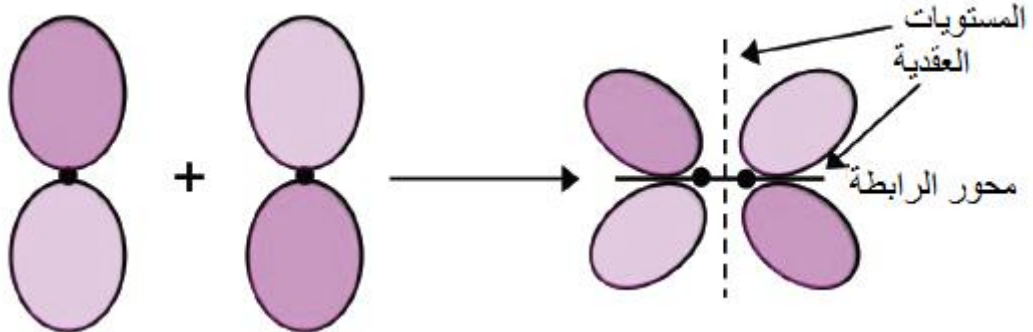
$$P \propto (\underline{\hspace{1cm}})^2 = (\underline{\hspace{1cm}} + \underline{\hspace{1cm}})^2 = (2p_{xa})^2 + (2p_{xb})^2 + \boxed{2(2p_{xa})(2p_{xb})}$$



حد التداخل

المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط المتشكلة بواسطة الترابط الخطي للمدارات الذرية من أجل  $2p_x$  و

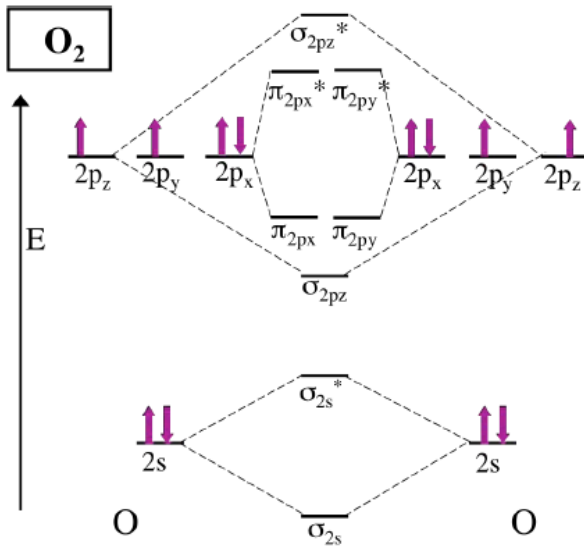
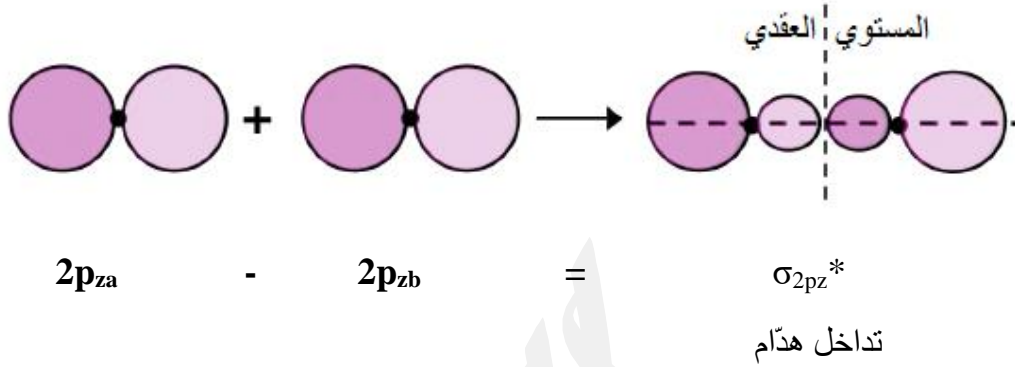
$2p_y$





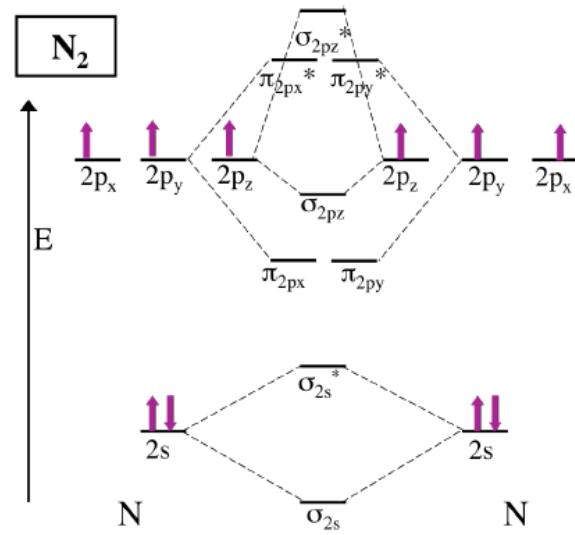
$\sigma$ : مدار جزيئي دون مستوي عقدي على طول محور الرابطة.

المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط المتشكلة بواسطة الترابط الخطي للمدارات الذرية من أجل  $2p_z$



$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$$

رتبة الرابطة =  $\Delta E_d = 494$  كيلوجول/مول



$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2$$

رتبة الرابطة =  $\Delta E_d = 941$  كيلوجول/مول

$O_2$  هو \_\_\_\_\_ ! إلكترونان اثنان غير متزاوجين.

ملاحظة: تعتمد الطاقات النسبية لمدار  $\sigma_{2p_z}$  مقارنة بمدارات  $\pi_{2p}$  على قيمة Z الخاصة بالذرة. إذا كان Z أكبر من 8 أو يساويه فإن طاقة المدار  $\sigma_{2p_z}$  ستكون أقل.