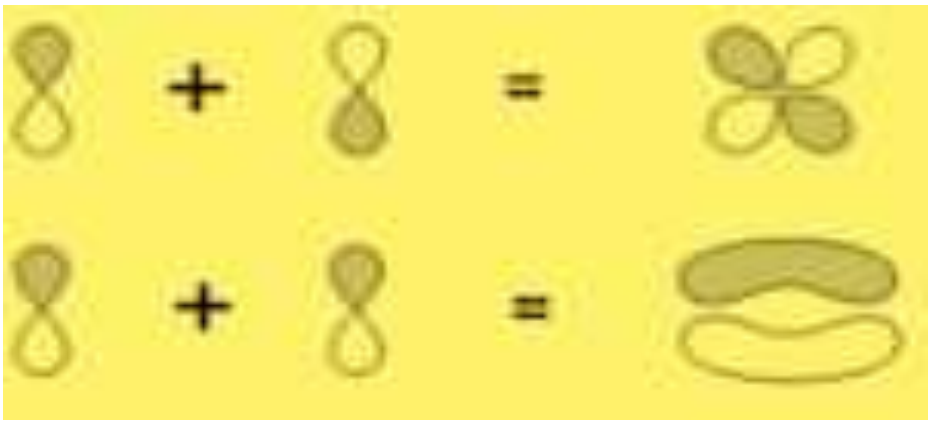
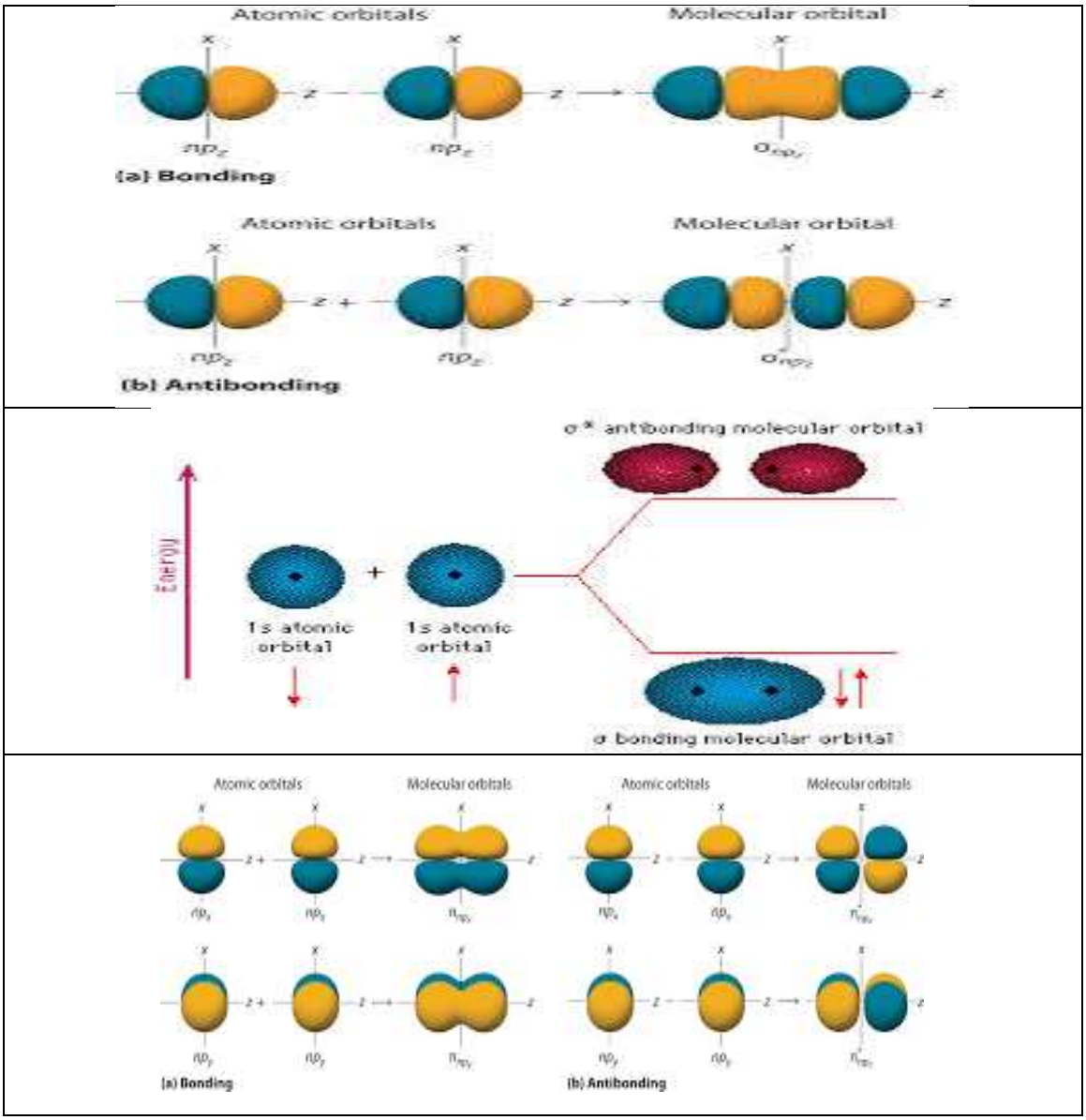
التماثل في الأوربيتالات الجزيئية:-

تنقسم الأوربيتالات الجزيئية من حيث تماثلها إلى:-

(1) الأوربيتال سيكما (Sigma σ) :-

وهو أوربيتال جزيئي ذو تماثل إسطواني حول محور الجزيئة بين النواتين. وعندما يتكون هذا الأوربيتال الجزيئي من إتحاد أوربيتالين ذريين من نوع (S) يرمز له بالرمز (σ_s) إذا كان يمثل أوربيتال ترابطي أو يرمز له (σ^*_s) إذا كان يمثل أوربيتال مانع للأرتباط. أما إذا تكوّن هذا الأوربيتال من إتحاد أوربيتالين ذريين من نوع (P) فيرمز له بالرمز (σ_p) أو (σ^*_p) ويتكون هذين الأوربيتالين من إتحاد الأأوربيتالين الذريين (Px) إذا كان المحور بين النواتين هو المحور (X) ويوضح الشكل التالي هذه الأنواع من الأوربيتالات:-



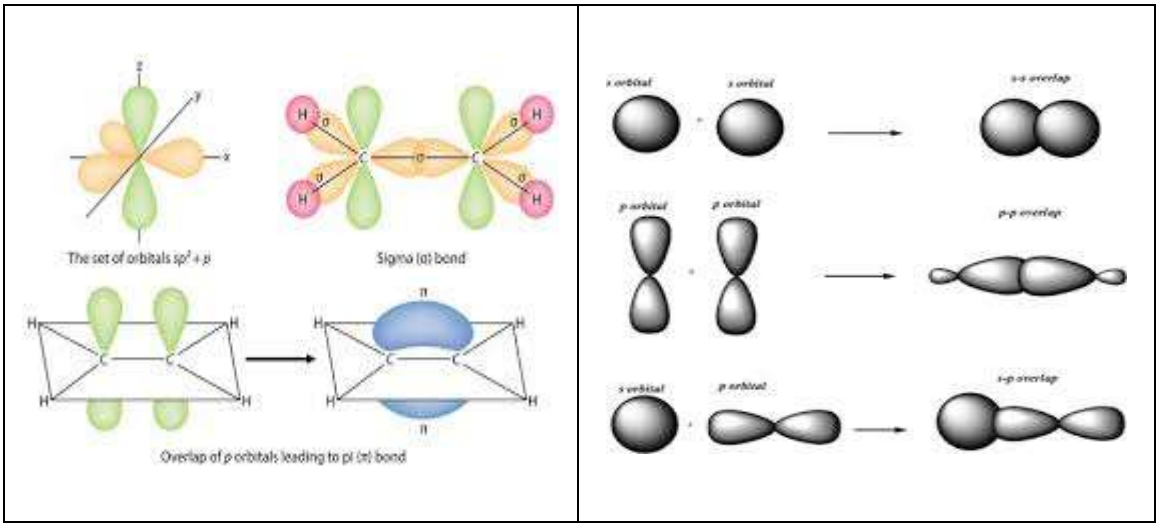


(2) الأوربيتال باي (Pi π) :-

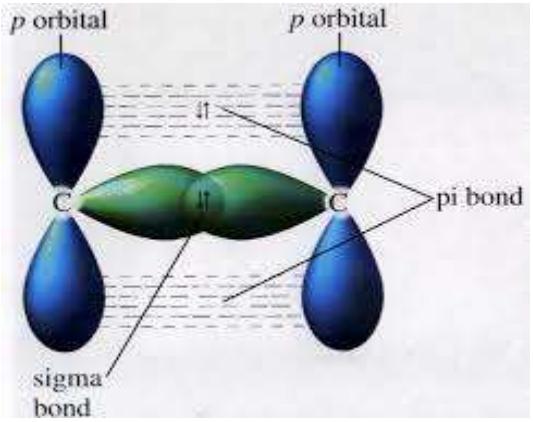
وهو أوربيتال جزيئي يكون فيه المحور الجزيئي بين النواتين واقع ضمن مستوى العقدة (Nodal Plane) أي إن إشارة الفص الواقع أعلى محور النواتين تخالف إشارة الفص الواقع أسفل محور النواتين. فاذا كان المحور بين النواتين هو المحور (X) في هذه الحالة سوف يتكوّن الأوربتال الجزيئي (π) من إتحاد أوربيتال ذري (Py) مع أوربيتال ذري نوع (Py) وعملية التداخل بين الاوربيتالين يكون

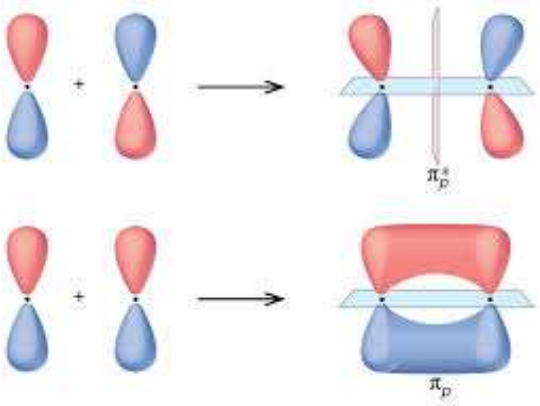
المحاضرة الثانية عشرة

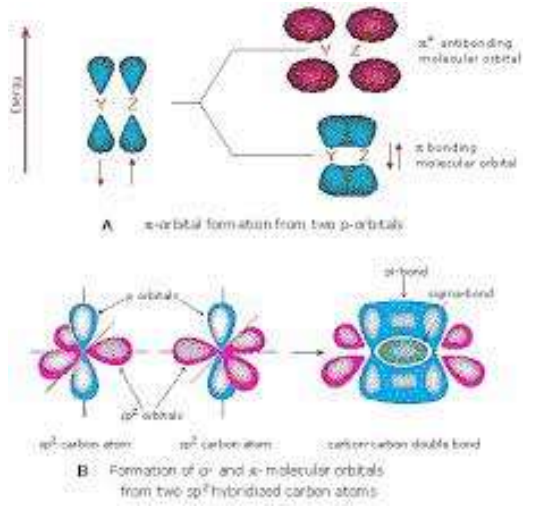
على المحور (Y) أي يكون فوق وتحت مستوى الآصرة أو فوق وتحت المحور (X) ويكون التداخل جانبي وليس رأسي ويطلق على الأوربيتال الجزيئي الناتج أسم الأوربيتال الجزيئي الترابطي (π_p) كما ويطلق على الأوربيتال الجزيئي مانع الارتباط (π^*_p) . كما يتكوّن هذا النوع من الاوربيتالات الجزيئية أيضاً من اتحاد أوربيتال ذري نوع (Pz) مع أوربيتال ذري نوع (Pz) لينتج أوربيتالين جزيئيين هما (π_p) و (π^*_p) أيضاً والتداخل أيضاً يكون فوق المحور (X) على المحور (Z). والشكل التالي يبيّن هذه الأوربيتالات الجزيئية ويكون الأوربيتال الجزيئي (π_p) من ناحية التماثل من نوع (Ungerade) نسبة إلى الانقلاب حول مركز الجزيئة بينما يكون الأوربيتال (π^*_p) من نوع (Gerade) نسبة الى الانقلاب حول مركز الجزيئة.

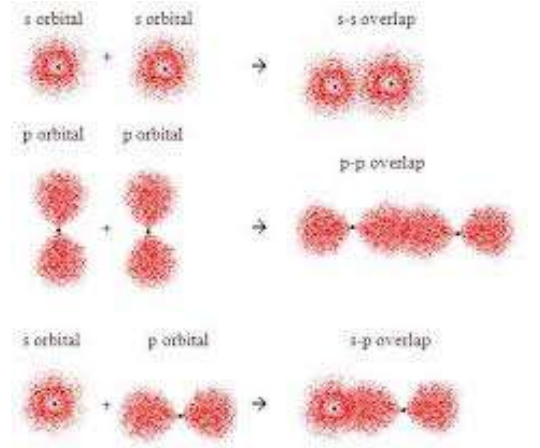


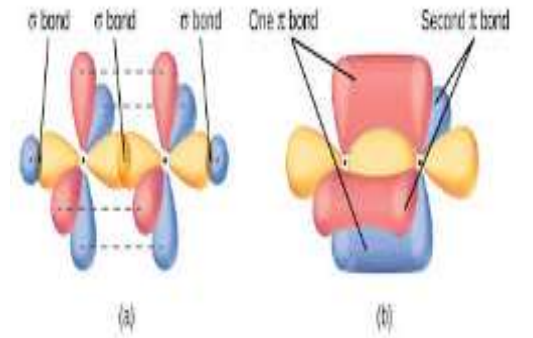
المحاضرة الثانية عشرة

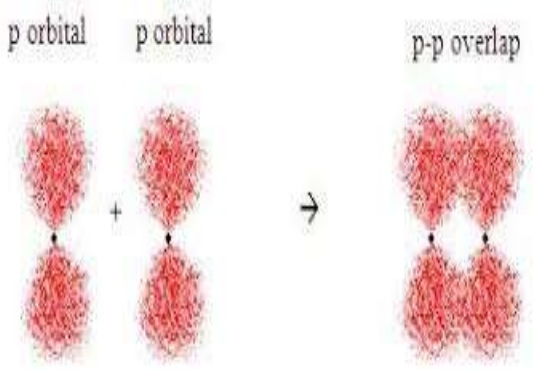












الأوربيتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة التي تحتوي على ذرتين متشابهتين:-

إن أبسط الجزيئات التي يمكننا دراستها هي تلك الجزيئات المتكونة من ذرتين من نفس العنصر مثل (H_2, N_2, O_2, Cl_2,.....) . ومن الضروري توفر شرطين أساسيين لتكوّن أوربيتال جزيئي يكون أكثر إستقراراً من الأوربيتالين الذريين اللذين نتج من تداخلهما وهذين الشرطين هما:-

(1) يجب أن يكون التداخل بين الأوربيتالين تداخل منتج أي يكون مقداراً موجباً (+).

(2) يجب أن تكون طاقة الأوربيتالين الذريين المتداخلين متساوية تقريباً.

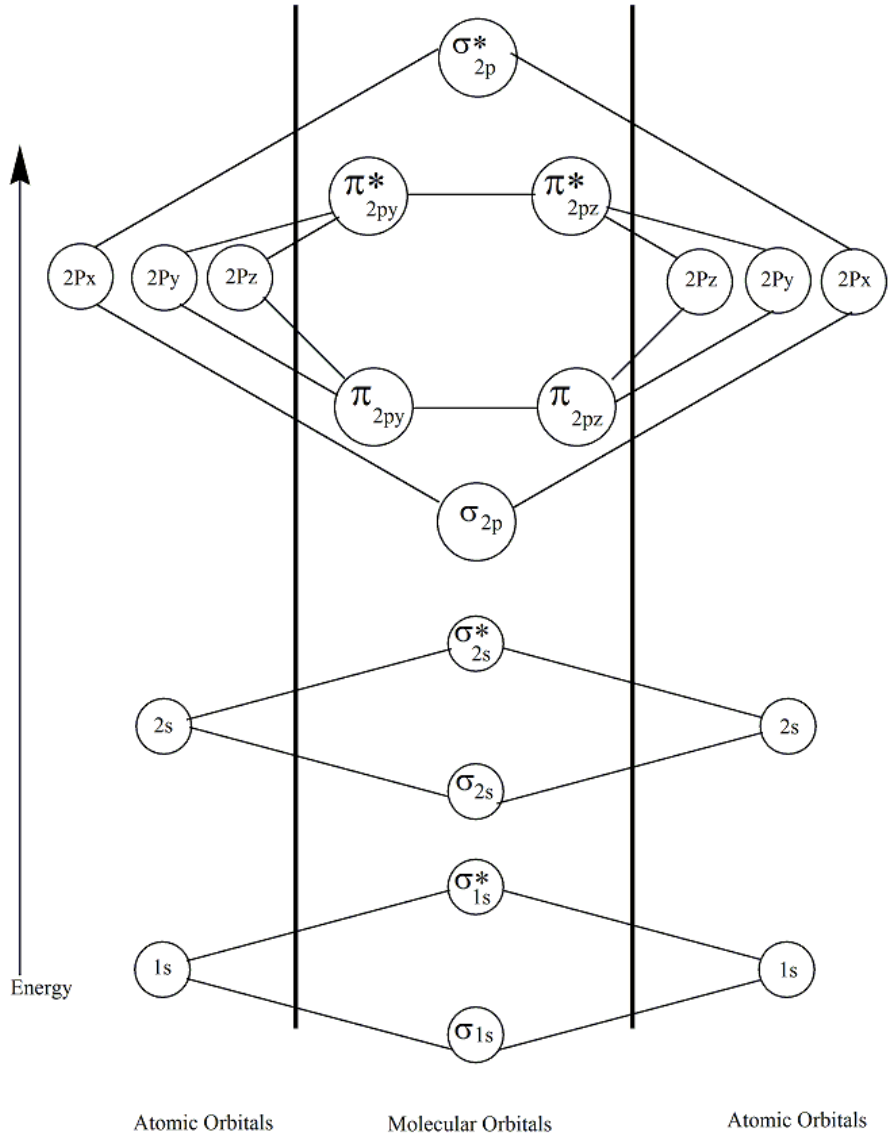
وفي حالة الجزيئات المتجانسة ثنائية الذرة التي تتألف من ذرتين متشابهتين فأن الأوربيتالات الذرية المتشابهة سوف تتداخل مع بعضها البعض لتنتج أوربيتالات جزيئية كلٌ حسب نوع الأوربيتال الناتج منه أي (1s) مع (1s) و (2s) مع (2s) و (2p) مع (2p) .... وهكذا. فلذلك يمكن كتابة الأوربيتالات الجزيئية المتكونة من أوربيتالات الذرة (A) مع الذرة (B) وهي كالتالي:-

$$\sigma_{1s} = 1s_A + 1s_B$$
$$\sigma^*_{1s} = 1s_A - 1s_B$$
$$\sigma_{2s} = 2s_A + 2s_B$$
$$\sigma^*_{2s} = 2s_A - 2s_B$$
$$\sigma_{2p} = 2p_{XA} + 2p_{XB}$$
$$\sigma^*_{2p} = 2p_{XA} - 2p_{XB}$$
$$\pi_{2py} = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$
$$\pi_{2pz} = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$
$$\pi^*_{2py} = 2p_{yA} - 2p_{yB}$$
$$\pi^*_{2pz} = 2p_{ZA} - 2p_{ZB}$$

وطاقة هذه الأوربيتالات الجزيئية يمكن وضعها بالترتيب التالي حسب تسلسلها الطاقي:-

$$\sigma_{1s} \langle \sigma^*_{1s} \langle \sigma_{2s} \langle \sigma^*_{2s} \langle \sigma_{2px} \langle \left(\pi_{2py} = \pi_{2py}\right) \langle \left(\pi^*_{2py} = \pi^*_{2pz}\right) \langle \sigma^*_{2px}$$

من الترتيب الطاقي للأروبيتالات الجزيئية أعلاه يتضح لنا وجود أوربيتالين من نوع (π) متكافئين بالطاقة هما (π_{2py}) و (π_{2pz}) و ووجود أوربيتال من نوع (π^*) متكافئين بالطاقة هما (π^*_{2py}) و (π^*_{2pz}) ولذا سوف نقتصر على تسميتهما بالتسمية الموحدة (π_{2p}) و (π^*_{2p}) على التوالي. والشكل التالي يوضح تسلسل المستويات الطاقية لهذه الأوربيتالات الجزيئية:-



المحاضرة الثانية عشرة

إستناداً إلى مستويات الطاقة للأوربيتالات الجزيئية الموضحة بالشكل أعلاه يمكننا الآن أن نكتب الترتيب الألكترون لبعض الجزيئات الثنائية الذرة المتجانسة التي تتكون من ذرتين متشابهتين للعناصر العشرة الأولى من الهيدروجين إلى النيون بالأضافة الى ذلك فسوف نجد رتبة الآصرة واثبات ما إذا كانت الجزيئة مستقرة أم غير مستقرة بالطريقة المبينة أدناه بالأمثلة.

1- جزيئة الهيدروجين (H_2) :-

العدد الكلي للألكترونات = 2

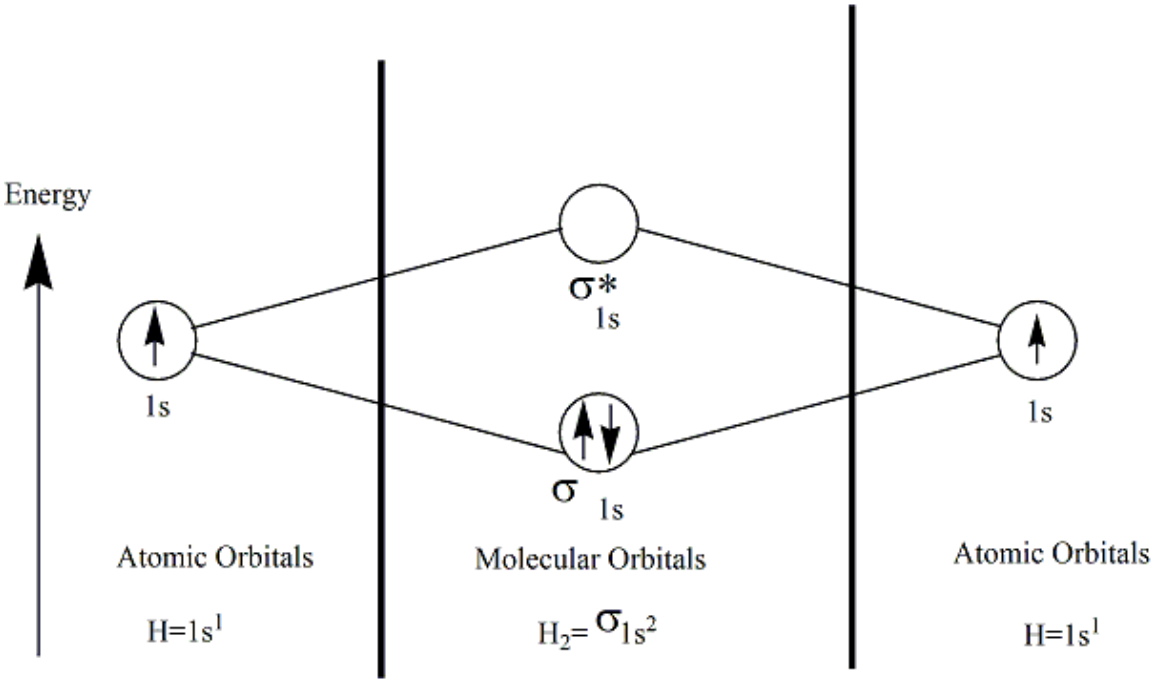
الترتيب الألكتروني:- σ_{1s}^{2}

رتبة الآصرة (Bond Order) = (عدد الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية الترابطية-عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية مانعة الارتباط)/2

$$Bond \quad Order \quad (B.O) = \frac{2-0}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

لذلك فأن:-

جزيئة الهيدروجين (H_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي الهيدروجين تكون منفردة ومن نوع سيكما (σ)



2- جزيئة (He_2) :-

العدد الكلي للألكترونات = 4

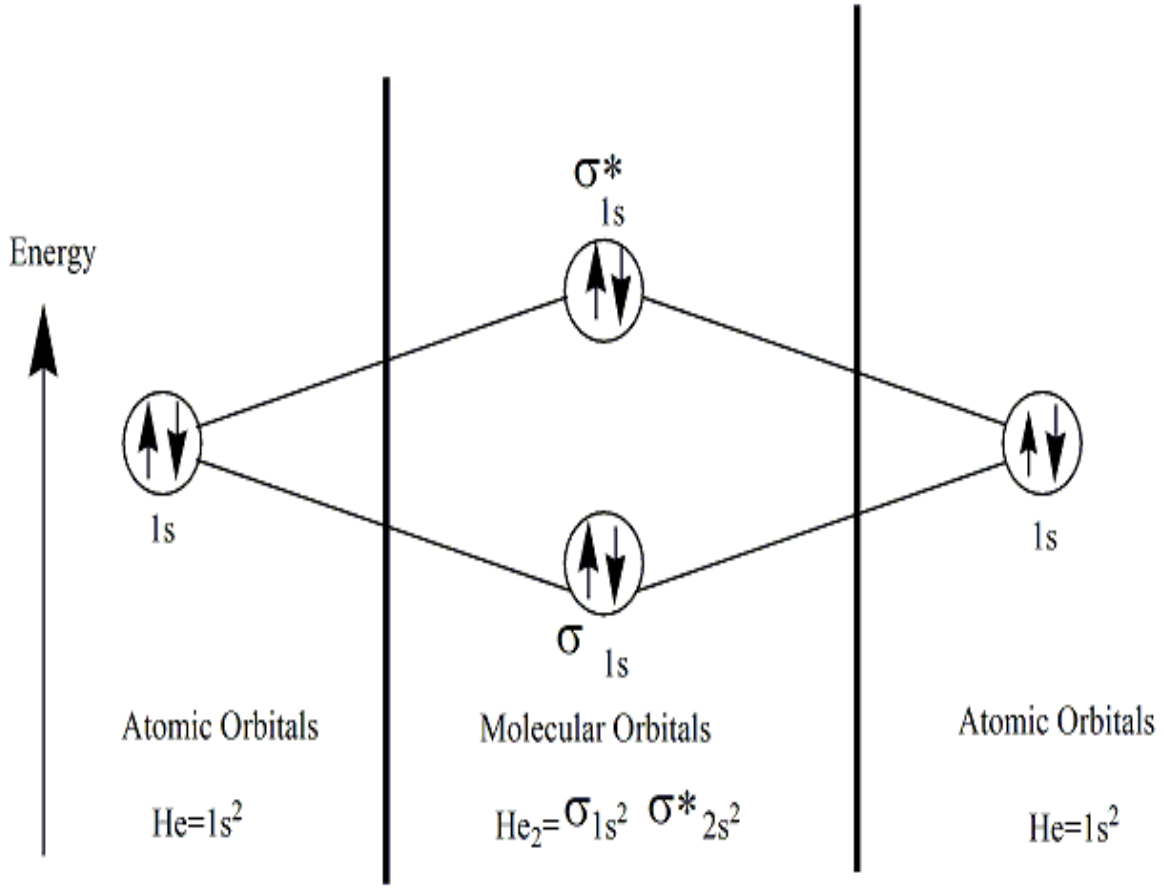
الترتيب الألكتروني:- $\sigma_{1s}^{2} \quad \sigma_{1s}^{*2}$

رتبة الآصرة (Bond Order) = (عدد الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية الترابطية-عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية مانعة الارتباط)/2

$$Bond\ \ Order\ \ (B.O) = \frac{2-2}{2} = \frac{0}{2} = 0$$

لذلك فأن:-

جزيئة الهيدروجين (He_2) تكون غير مستقرة



3- جزيئة (Li_2) :-

العدد الكلي للألكترونات = 6

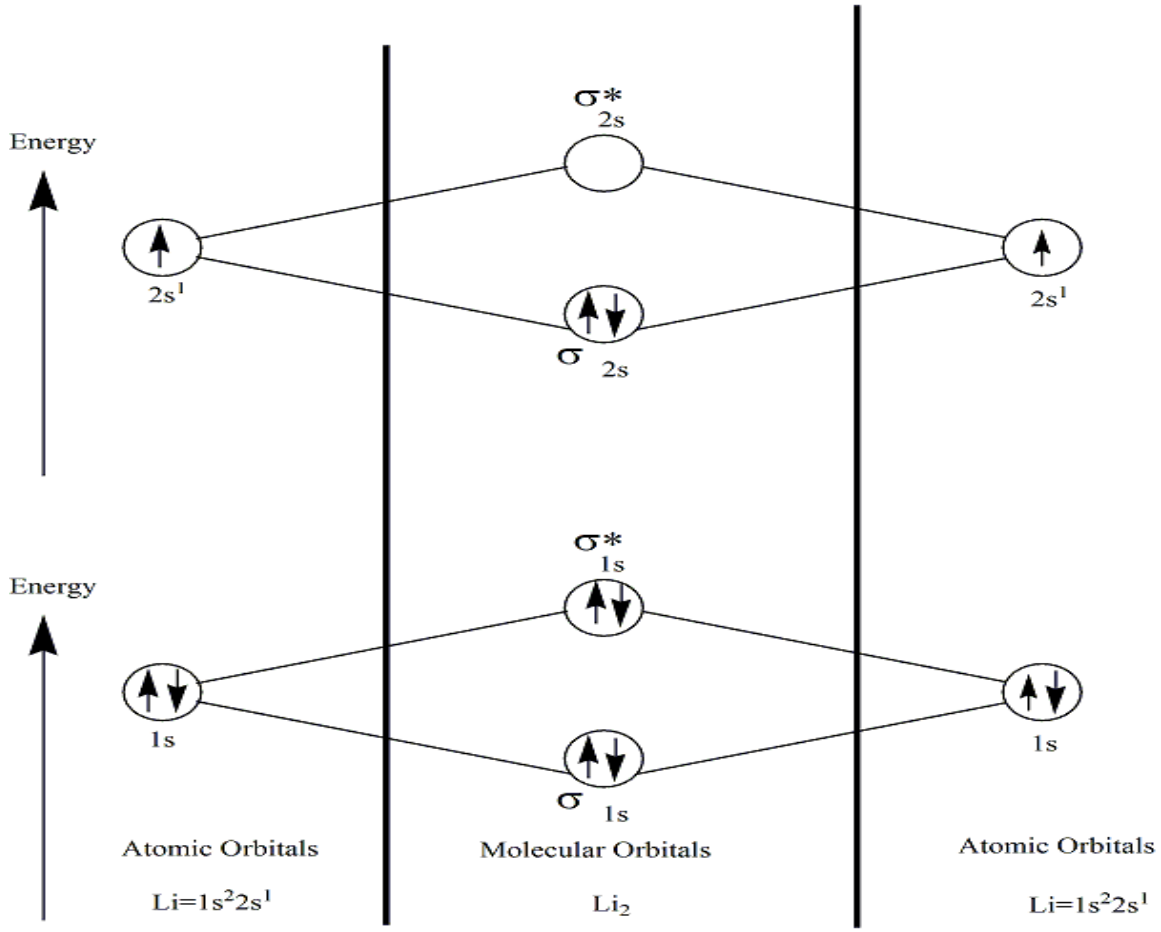
الترتيب الألكتروني:- $\sigma_{1s}^{2}\ \ \sigma_{1s}^{*2}\ \ \sigma_{2s}^{2}$

رتبة الآصرة (Bond Order) = (عدد الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية الترابطية-عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية مانعة الارتباط)/2

$$Bond\ \ Order\ \ (B.O) = \frac{4-2}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

لذلك فأن:-

جزيئة (He_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي الليثيوم تكون منفردة ومن نوع سيكما (σ)



على الرغم من إن رتبة الآصرة في جزيئة الليثيوم تساوي رتبة الآصرة في جزيئة الهيدروجين إلا إن الآصرة في جزيئة الليثيوم أطول من الآصرة في جزيئة الهيدروجين كما إن قوة الآصرة في جزيئة الهيدروجين تكون أعلى من قوة الآصرة في جزيئة الليثيوم والسبب يعود الى:-

(1) الأوربيتالات الذرية (2s) و (2p) في الليثيوم أكبر حجماً وأكثر إنتشاراً من الأوربيتال الذري (1s) في الهيدروجين لذلك فأن التداخل بين أوربيتالي (2s) وكذلك بين أوربيتالي (2p) في الليثيوم أقل من التداخل بين أوربيتالي (1s) في الهيدروجين.

(2) الألكترونات الموجودة في الأوربيتال (1s) في جزيئة الليثيوم (Li_2) تسبب تنافر بين ذرتي الليثيوم وابتعادهما عن بعضهما البعض وبالتالي تضعف الآصرة المتكونة بينهما ويزداد طول هذه الآصرة.

(4) جزيئة (Be_2) :-

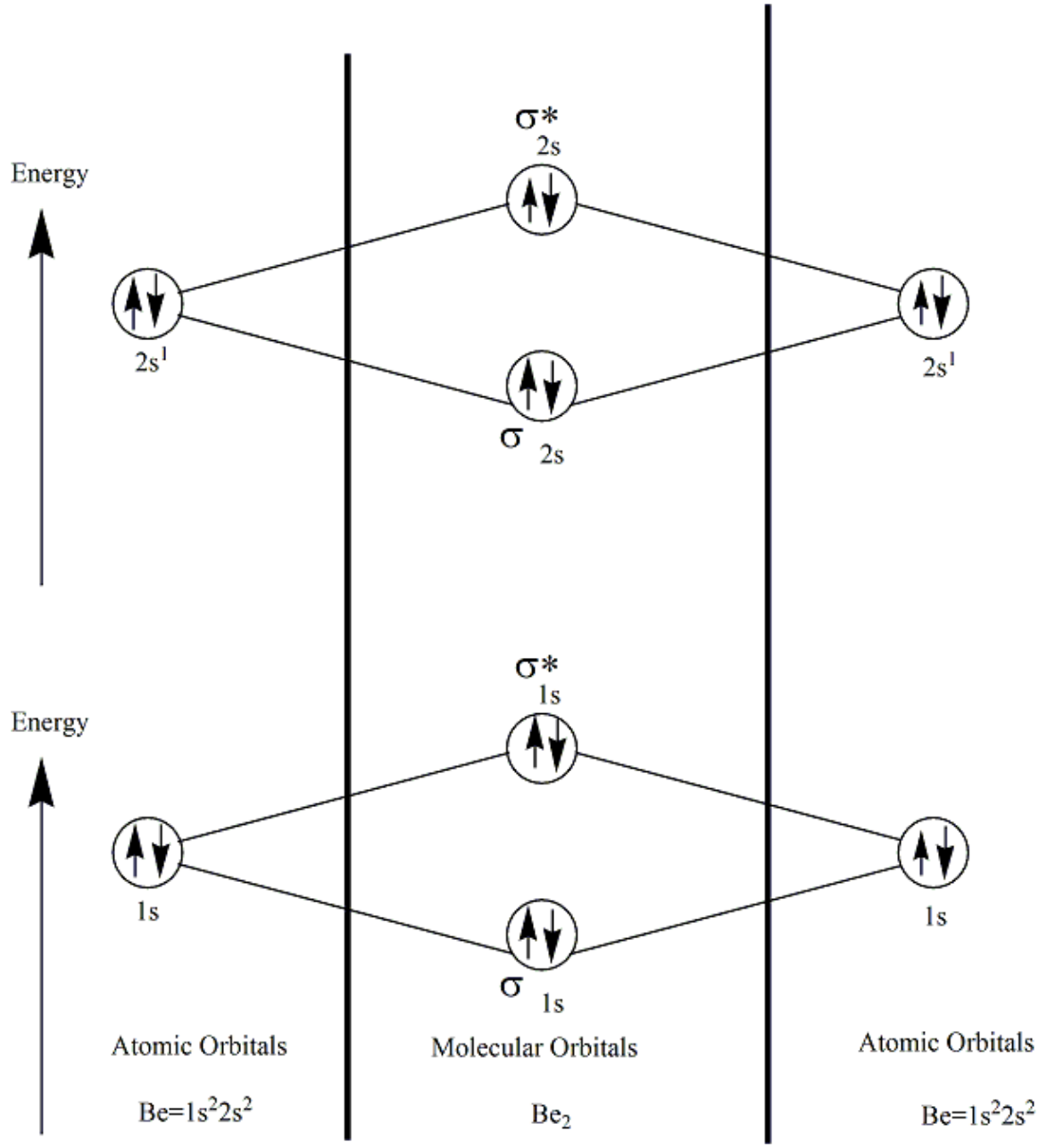
العدد الكلي للألكترونات = 8

الترتيب الألكتروني:- $\sigma_{1s}^{2} \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^{2} \quad \sigma_{2s}^{*2}$

رتبة الآصرة (Bond Order) = (عدد الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية الترابطية-عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية مانعة الارتباط)/2

$$Bond \quad Order \quad (B.O) = \frac{4-4}{2} = \frac{0}{2} = 0$$

لذلك فأن جزيئة (Be_2) تكون غير مستقرة



Energy
σ*
2s
2s1
2s1
σ
2s
Energy
σ*
1s
1s
1s
σ
1s
Atomic Orbitals
Molecular Orbitals
Atomic Orbitals
Be=1s22s2
Be2
Be=1s22s2

5- جزيئة (B_2) :-

العدد الكلي للألكترونات = 10

الترتيب الألكتروني:- $\sigma_{1s}^2 \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^2 \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \pi_{2p}^2$

رتبة الآصرة (Bond Order) = (عدد الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية الترابطية-عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية مانعة الارتباط)/2

$$Bond \quad Order \quad (B.O) = \frac{6-4}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

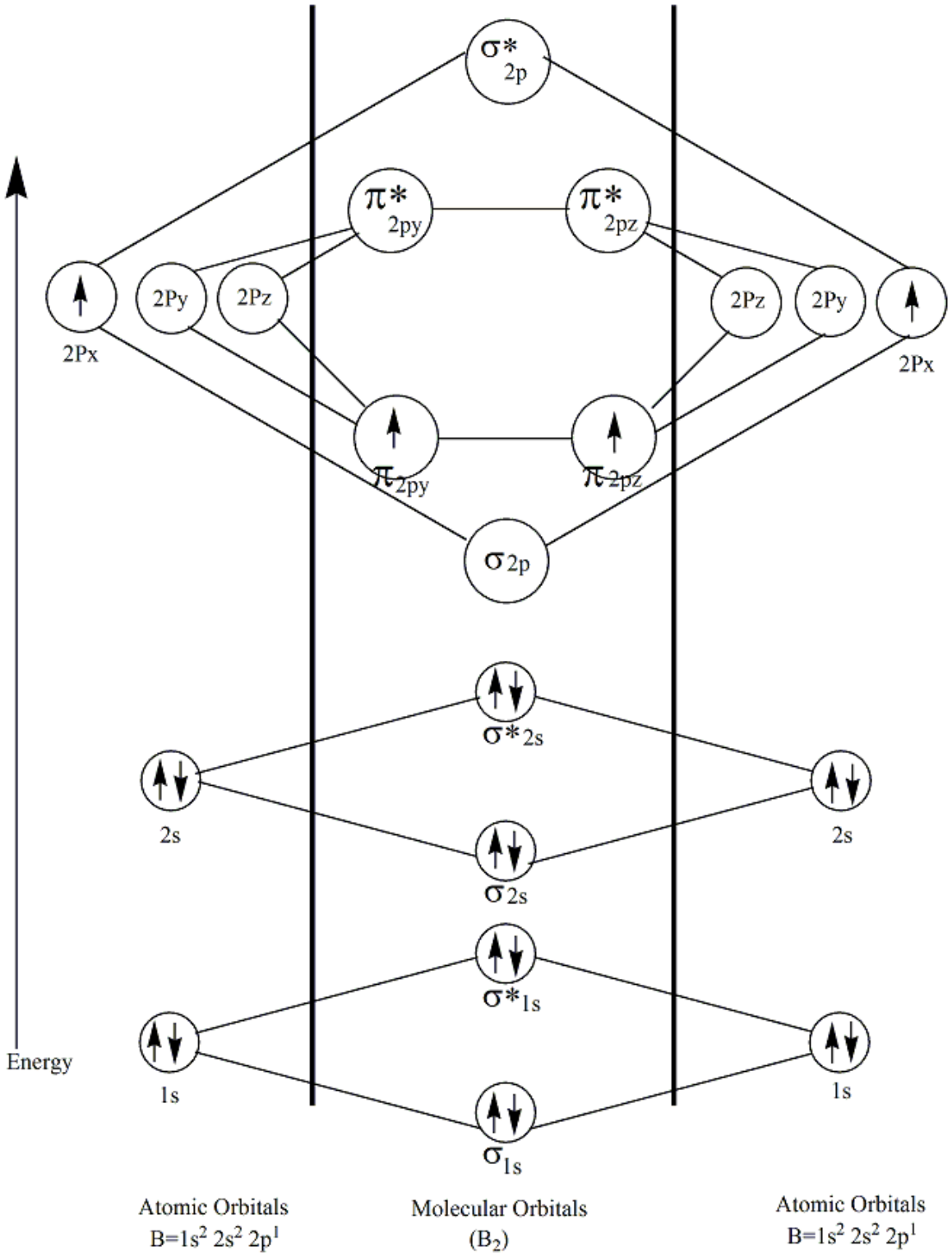
لذلك فأن:-

جزيئة (B_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي البورون تكون منفردة ومن نوع سيكما (σ)

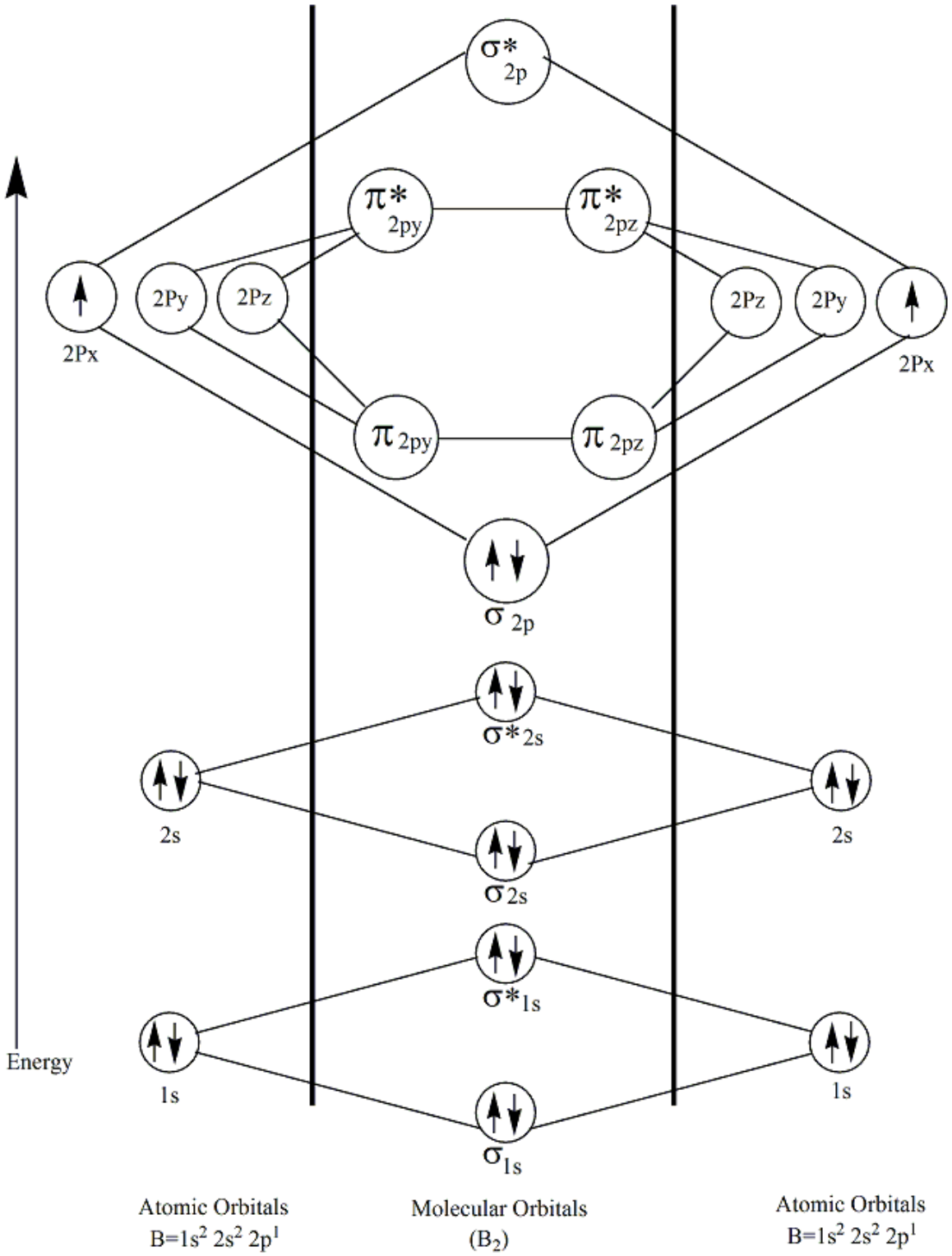
نلاحظ أن الترتيب الألكتروني هو ليس ما نتوقعه أي ليس:-

$$\sigma_{1s}^2 \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^2 \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \sigma_{2p}^2$$

والسبب يعود إلى إن الترتيب الألكتروني الثاني يجعل الألكترونين الموجودين في σ_{2p} مزدوجين مما يجعل الصفات المغناطيسية دايا مغناطيسية بينما الترتيب الأول يجعل الألكترونين في π_{2p} غير مزدوجين (أي بصورة منفردة) والصفات المغناطيسية يجب أن تكون بارامغناطيسية وهذا يتفق مع الصفات الجزيئة العملية حيث أن جزيئة (B_2) تكون صفاتها بارامغناطيسية. والأشكال التالية توضح عملية توزيع الألكترونات في الترتيب الأول الذي ينتج عنه جزيئة ذات صفات بارامغناطيسية (الشكل الاول) والترتيب الثاني الذي ينتج عنه جزيئة ذات صفات دايامغناطيسية (الشكل الثاني):-


σ* 2p
π* 2py
π* 2pz
2Py
2Pz
2Pz
2Py
2Px
2Px
π 2py
π 2pz
σ 2p
σ*2s
2s
2s
σ 2s
σ*1s
Energy
1s
1s
σ 1s
Atomic Orbitals
B=1s2 2s2 2p1
Molecular Orbitals
(B2)
Atomic Orbitals
B=1s2 2s2 2p1

الحالة الأولى حيث الترتيب الألكتروني هو $\sigma_{1s}^2 \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^2 \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \pi_{2p}^2$


σ* 2p
π* 2py
π* 2pz
2Py
2Pz
2Pz
2Py
2Px
2Px
π 2py
π 2pz
σ 2p
σ*2s
2s
2s
σ2s
σ*1s
Energy
1s
1s
σ1s
Atomic Orbitals
B=1s² 2s² 2p¹
Molecular Orbitals
(B₂)
Atomic Orbitals
B=1s² 2s² 2p¹

الحالة الثانية حيث الترتيب الألكتروني هو $\sigma_{1s}^2 \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^2 \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \sigma_{2p}^2$

6- جزيئة (C_2) :-

العدد الكلي للألكترونات = 12

الترتيب الألكتروني يكون أحد الأحتمالين التاليين:-

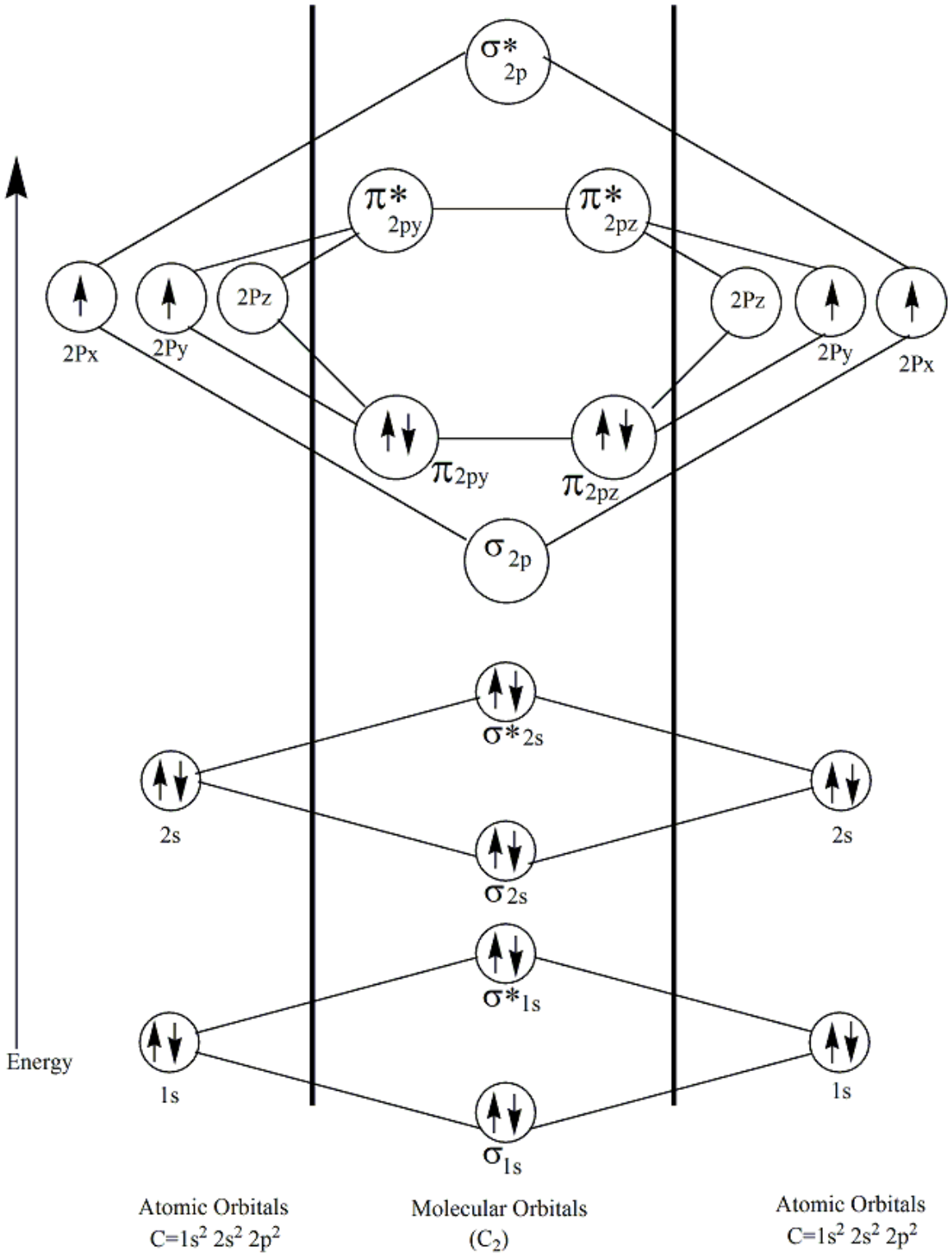
- الاحتمال الأول:- $\sigma_{1s}^2 \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^2 \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \pi_{2p}^4$
- الأحتمال الثاني:- $\sigma_{1s}^2 \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^2 \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \sigma_{2p}^2 \quad \pi_{2p}^2$

رتبة الآصرة (Bond Order) = (عدد الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية الترابطية–عدد الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية مانعة الارتباط)/2

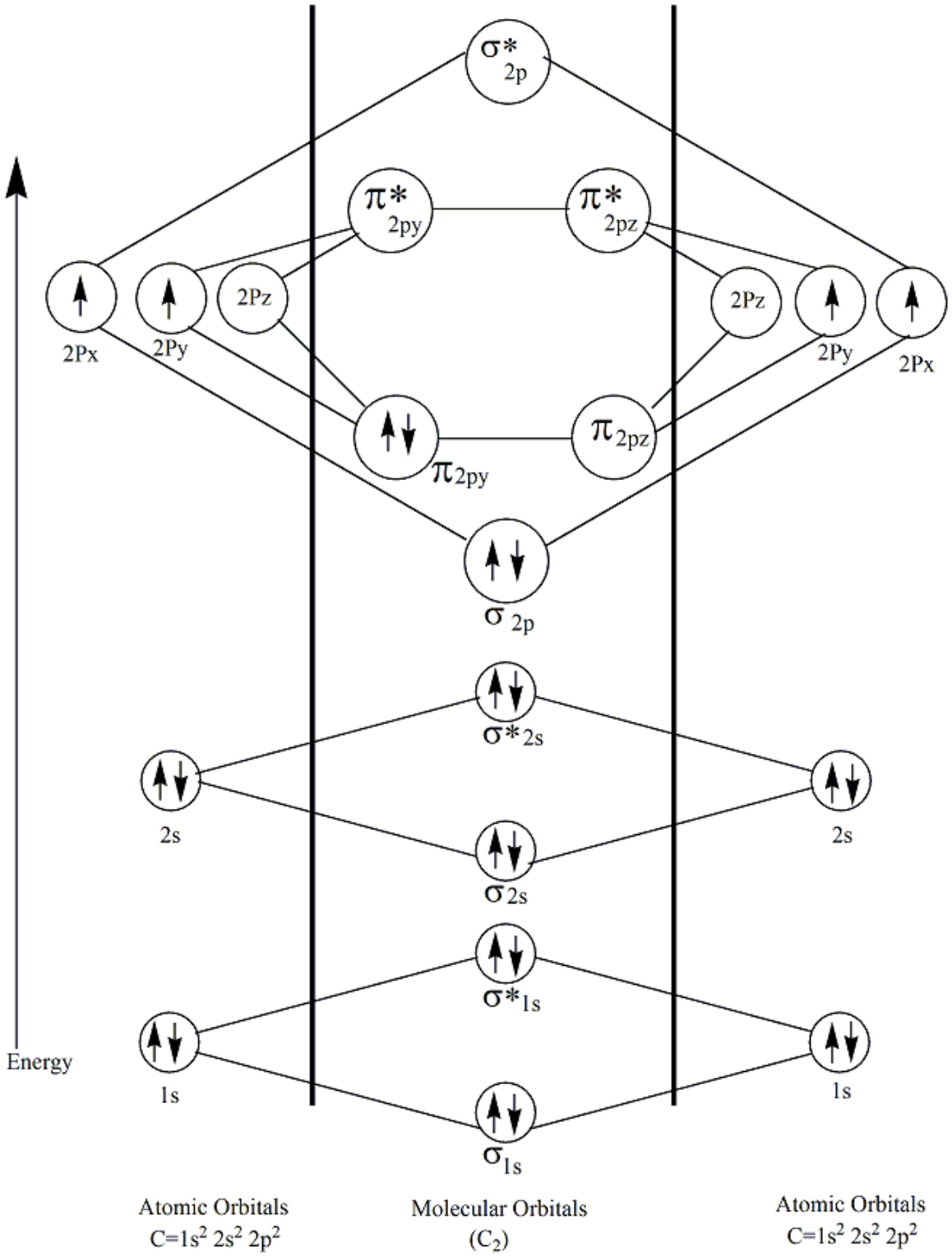
$$Bond \quad Order \quad (B.O) = \frac{8-4}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

جزيئة (C_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي الكاربون تكون مزدوجة واحدة من نوع سيكما (σ) والثانية من نوع (π) .

القياسات التجريبية تؤيد الاحتمال الأول رغم إن الاختلاف في الطاقة بين الاحتمالين لا يتجاوز (7.3) كيلوجول لكل مول وهو اختلاف طفيف جداً إذا ما قورن بقوة الآصرة بين ذرتي الكاربون التي تساوي (630) كيلوجول لكل مول.


σ* 2p
π* 2py
π* 2pz
2Px
2Py
2Pz
2Pz
2Py
2Px
π2py
π2pz
σ 2p
σ*2s
2s
2s
σ2s
σ*1s
Energy
1s
1s
σ1s
Atomic Orbitals
C=1s2 2s2 2p2
Molecular Orbitals
(C2)
Atomic Orbitals
C=1s2 2s2 2p2

الاحتمال الأول حيث الترتيب الألكتروني هو $\sigma_{1s}^{2}\ \ \sigma_{1s}^{*2}\ \ \sigma_{2s}^{2}\ \ \sigma_{2s}^{*2}\ \ \pi_{2p}^{4}$


σ* 2p
π* 2py
π* 2pz
2Px
2Py
2Pz
2Pz
2Py
2Px
π2py
π2pz
σ 2p
σ*2s
2s
2s
σ2s
σ*1s
1s
1s
σ1s
Energy
Atomic Orbitals
C=1s² 2s² 2p²
Molecular Orbitals
(C2)
Atomic Orbitals
C=1s² 2s² 2p²

الاحتمال الثاني حيث الترتيب الألكتروني هو $\sigma_{1s}^{2}\ \ \sigma_{1s}^{*2}\ \ \sigma_{2s}^{2}\ \ \sigma_{2s}^{*2}\ \ \sigma_{2p}^{2}\ \ \pi_{2p}^{2}$

7- جزيئة (N_2) :-

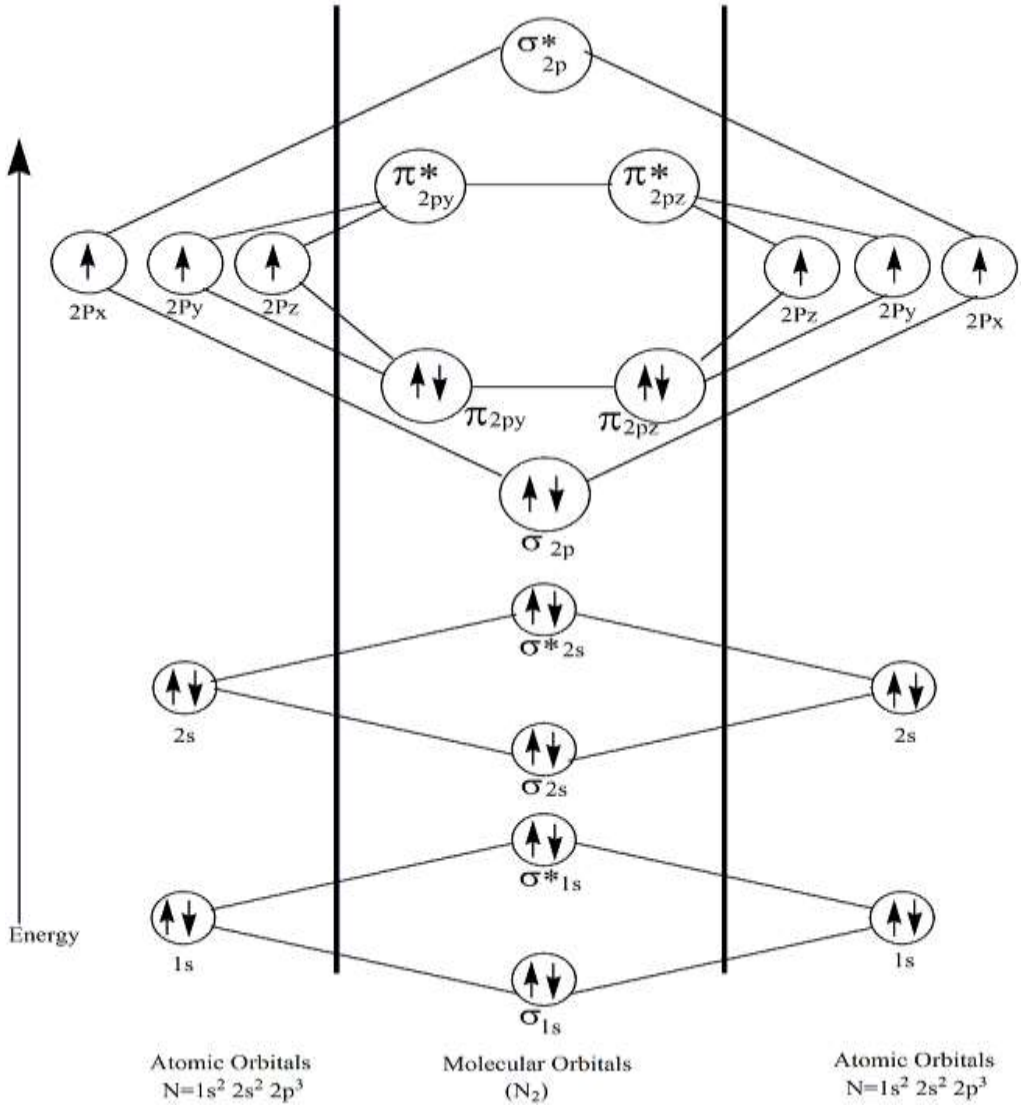
العدد الكلي للألكترونات = 14

الترتيب الألكتروني :- $\sigma_{1s}^{2}\ \ \sigma_{1s}^{*2}\ \ \sigma_{2s}^{2}\ \ \sigma_{2s}^{*2}\ \ \sigma_{2p}^{2}\ \ \pi_{2p}^{4}$

رتبة الآصرة (Bond Order) تساوي:- $Bond\ \ Order\ \ (B.O) = \frac{10-4}{2} = \frac{6}{2} = 3$

جزيئة (N_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي النتروجين تكون آصرة ثلاثية ، آصرة واحدة من نوع سيكما (σ) وآصرتين من نوع (π) .

8- جزيئة (O_2) :-

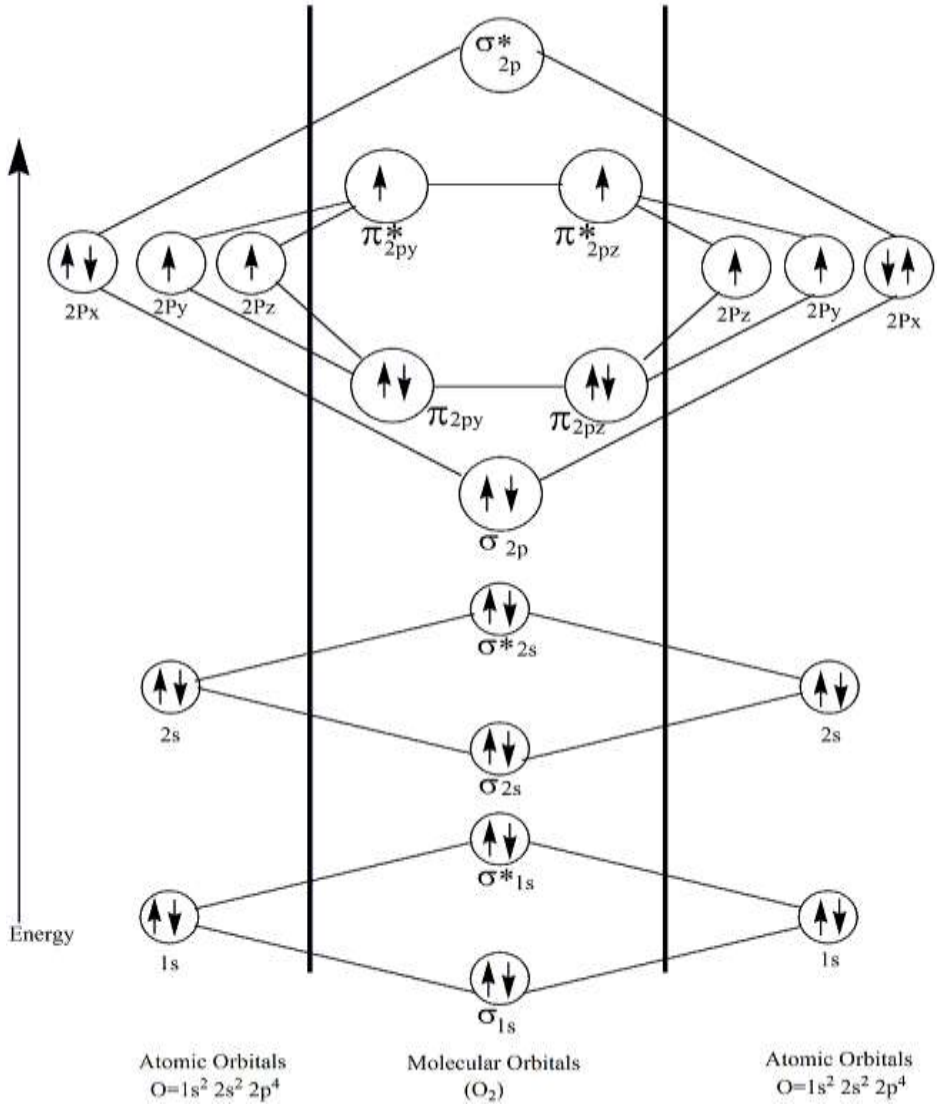


العدد الكلي للألكترونات = 16

الترتيب الألكتروني :- $\sigma_{1s}^{2}\ \ \sigma_{1s}^{*2}\ \ \sigma_{2s}^{2}\ \ \sigma_{2s}^{*2}\ \ \sigma_{2p}^{2}\ \ \pi_{2p}^{4}\ \ \pi_{2p}^{*2}$

رتبة الآصرة (Bond Order) تساوي:- $Bond\ \ Order\ \ (B.O) = \frac{10-6}{2} = \frac{4}{2} = 2$

جزيئة (O_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي الاوكسجين تكون آصرة مزدوجة ، آصرة واحدة من نوع سيكما (σ) وآصرة واحدة من نوع (π) .



9- جزيئة (F_2) :-

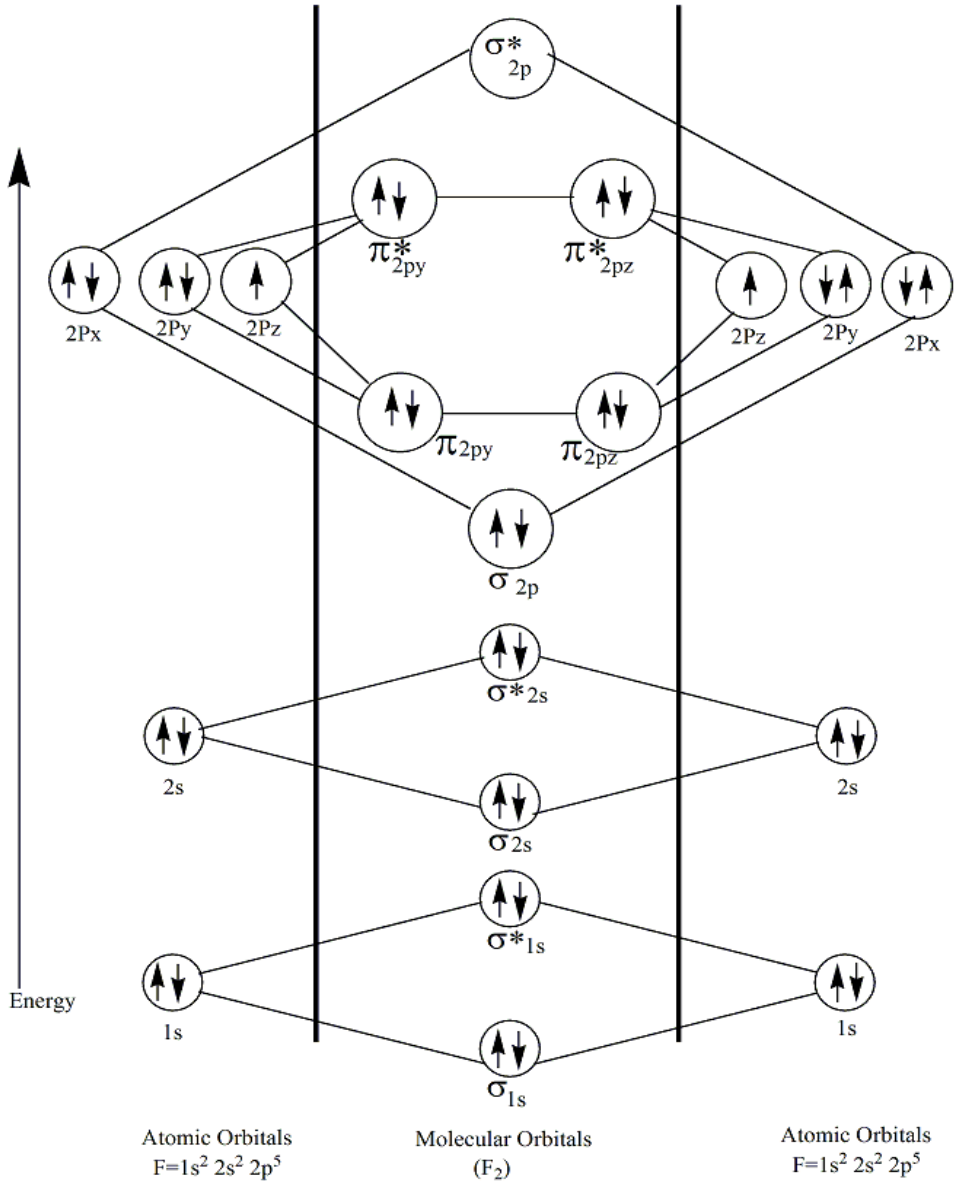
العدد الكلي للألكترونات = 18

الترتيب الألكتروني :- $\sigma_{1s}^{2} \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^{2} \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \sigma_{2p}^{2} \quad \pi_{2p}^{4} \quad \pi_{2p}^{*4}$

رتبة الآصرة (Bond Order) تساوي:-

$$Bond\ \ Order\ \ (B.O) = \frac{10-8}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

جزيئة (F_2) مستقرة والآصرة بين ذرتي الفلور تكون آصرة واحدة منفردة من نوع سيكما (σ) فقط.



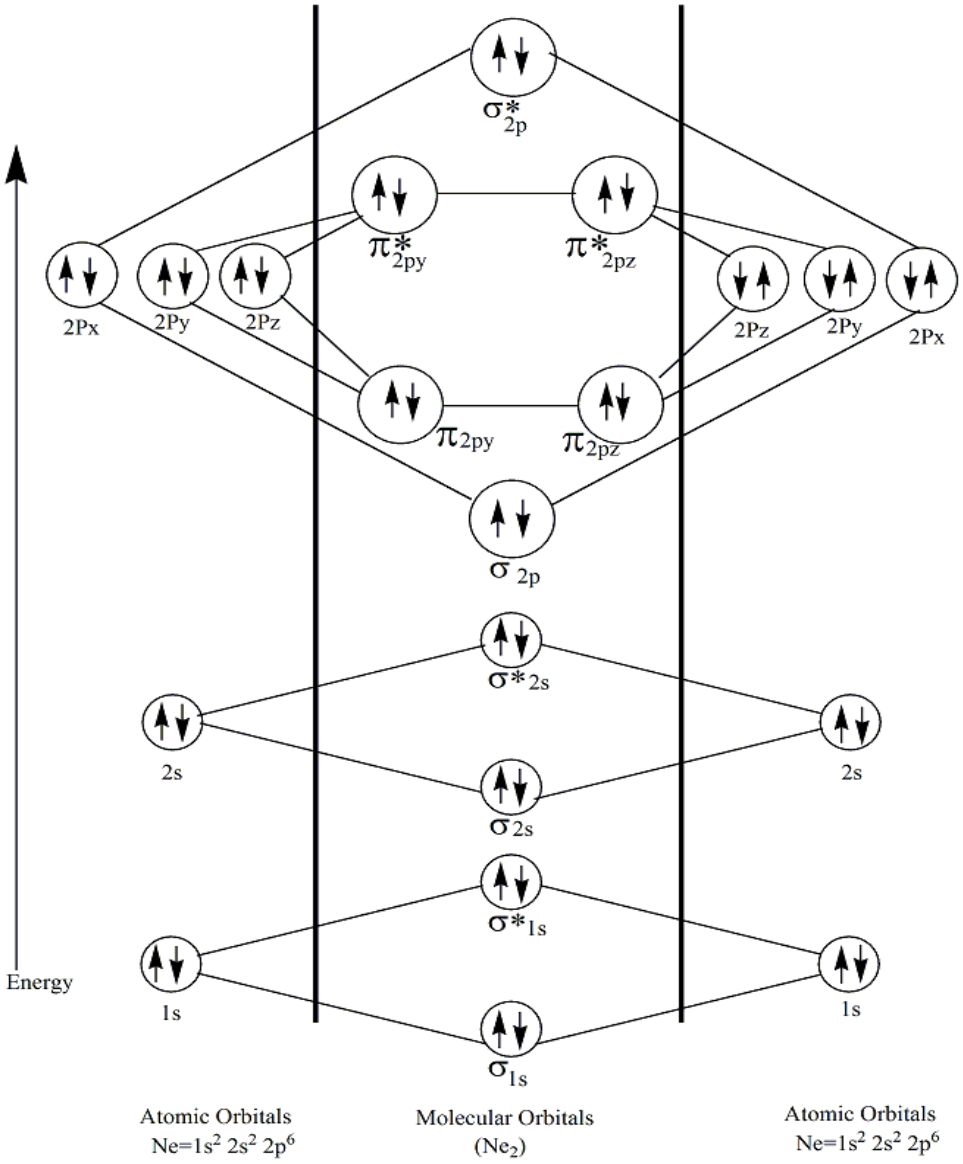
10- جزيئة (Ne_2) :-

العدد الكلي للألكترونات = 20

الترتيب الألكتروني :- $\sigma_{1s}^{2} \quad \sigma_{1s}^{*2} \quad \sigma_{2s}^{2} \quad \sigma_{2s}^{*2} \quad \sigma_{2p}^{2} \quad \pi_{2p}^{4} \quad \pi_{2p}^{*4} \quad \sigma_{2p}^{*2}$

رتبة الآصرة (Bond Order) تساوي:- $Bond \quad Order \quad (B.O) = \frac{10-10}{2} = \frac{0}{2} = 0$

إذاً جزيئة (Ne_2) تكون غير مستقرة .



الجدول التالي يلخص المعلومات السابقة:-

المحاضرة الثانية عشرة

الجزيئة	عدد الألكترونات	رتبة الآصرة	قوة الآصرة كيلوجول/مول	الخواص المغناطيسية
H_2	2	1	432	دايامغناطيية
He_2	4	صفر	صفر	---
Li_2	6	1	105	دايامغناطيية
Be_2	8	صفر	صفر	---
B_2	10	1	289	بارامغناطيسية
C_2	12	2	630	دايامغناطيية
N_2	14	3	946	دايامغناطيية
O_2	16	2	493	بارامغناطيسية
F_2	18	1	158	دايامغناطيية
Ne_2	20	صفر	صفر	---