

نظرية تنافر الأزواج الإلكترونية في طبقة التكافؤ
 Valence shell Electron Pair Repulsion theory (VSEPR)

تفسر هذه النظرية التآثر الكاهلي في الجزيئات بالأعتماد على التآثر الكاهلي بين الأزواج الإلكترونية في طبقة التكافؤ للأزواج الإلكترونية والذرة المركزية والأزواج الإلكترونية مع الذرات الأخرى في الذرة المركزية. وهذا التآثر بين الأزواج الإلكترونية يوزع بشكلًا معينًا للجزيئات في الفضاء.

عدد الأزواج الإلكترونية	الشكل الهندسي	الجزيء	زاوية الأبره	مثال للشكل الفعالي
2	linear	BeCl ₂	180°	Cl-Be-Cl
3	Trigonal	BH ₃	120°	
4	Tetrahedral	CH ₄	109.5°	
5	Trigonal bi-pyramidal	PCl ₅	120, 90°	
6	octahedral	SF ₆	90°	
7	pentagonal bi-pyramidal	IF ₇	72, 90°	
8	Sqvar anti-Prism	TaF ₈ ³⁻	70.5, 99.6, 109.5°	

$Ta^{+5} [Xe]_{54} 4f^{14} 5d^0 6s^0 6p^0$

 $d^4 s^3 p^1$

تتطابق نظرية VSEPR بصورة صحيحة وحيدة على جزيئات العناصر
 الممكنة ما خلا ل تناظر مزدوجا - الأتروني في طبقه التكافؤ،
 وتنقسم المزدوجا الأتروني في طبقه التكافؤ الى نوعين ① المزدوج
 الأتروني الرابطة بين المزدوجين المتكافئين للأرد ② المزدوج الأتروني الحر
 والذي يغير bond angle غير رابطة ولكنه يشارك في الشكل الفضائي
 للجزيئة .

تتأخر نظرية VSEPR بالقواعد الآتية :-

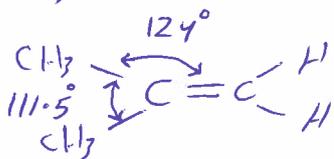
القاعدة الأولى : الترتيب المفضل بين المزدوجا الأتروني الرابطة او الحر
 هو ذلك الترتيب الذي يعاى بين هذه المزدوجا التي أكبر صافيه
 ونتيجة هذا التباين والتناظر يتكون الشكل الهندسي للجزيئة

القاعدة الثانية : يشغل المزدوج الأتروني المنزوح حيناً في الفراغ أكبر من الجزيئ
 الذي يشغله المزدوج الأتروني الرابطة ويؤثر ذلك على الزاوية بين
 الأواصر ويمكن ملاحظه ذلك عند المقارنة بين زوايا الأواصر لكل من
 الجزيئات CH_4 , NH_3 و H_2O حيث وجد ان زوايا الأواصر تكون 109.5°
 106° و 104° على التوالي . كلما تزداد المزدوجا المنزوحه اكبر تقل زاوية
 الأواصر .

القاعدة الثالثة : يقل حجم الجزيئ الفراغي الذي يشغله المزدوج الأتروني الرابطة
 فزيادة السالبه الكهربائيه للمركز المتحدح الذره المترتبة

الزاوية	الجزيئة
$X-P-X$	
98°	PF_3
100°	PCl_3
101°	PBr_3
102°	PI_3

القاعدة الرابعة : يشغل المزدوجين الأتروني في امره مزدوجا او ثلاثة
 حيناً أكبر من ذلك الجزيئ الذي يشغله المزدوج الأتروني في امره احادية



(85)

* عند استخراج نوع التهجين في جزيئات العناصر الممثلة يكون اعطاء
الاسترونا بالشكل الاتي: حيث تقطي الذرة المترزية كد الاسترونا
بوقم زسرتها اما الذرات المدتطة تقطي الكرونا واحد
وزلت اكمال باليه كما السخنا الساليه الليه على الايون تقطي
بمقدار عدد السخنا. اديطرح الاسترونا بعد السخنا
المفقوده وما تجدر الاشارة اليه هو انه اذا كانت
الذرات المدتطة بالذرة المترزية S, O, N يكون
اعطائها من الاسترونا

امثلة اوجد نوع التهجين والشكل الهندسي لمثل من الجزيئات الآتية:-
--- $SO_3, IO_3^-, NH_4^+, NO_3^-, H_2O, BeCl_2$

① $BeCl_2$ $Be = 2e$
 $2Cl = 2e$
 $\frac{4e}{2} \Rightarrow 2 \text{ pair} \Rightarrow sp \Rightarrow \text{linear}$

② H_2O $O = 6e$
 $2H = 2e$
 $\frac{8e}{2} \Rightarrow 4 \text{ pair} \Rightarrow sp^3 \Rightarrow \text{V-shape}$

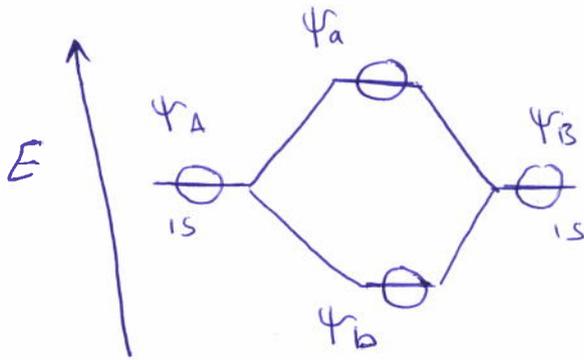
③ NO_3^- $N = 5e^-$
 $3O = 6e$
 $(-) = 1e$
 $\frac{6e}{2} = 3 \text{ pair} \Rightarrow sp^2 \Rightarrow \text{Trigonal}$

④ NH_4^+ $N = 5e^-$
 $4H = 4e^-$
 $(+) = -e$
 $\frac{8e}{2} = 4 \text{ pair} \Rightarrow sp^3 \Rightarrow \text{Tetrahedral}$

⑤ IO_3^- $I = 7e^-$
 $3O = 6e$
 $(-) = 1e$
 $\frac{8e}{2} = 4 \text{ pair} \Rightarrow sp^3 \Rightarrow \text{Trigonal Pyramide}$

نظريه المدارات الجزيئية Molecular Orbital Theory (M.O.T)

تفسر هذه النظرية التآثر الحاصل بين الجزيئات بالاعتماد على الجمع
 الالكترونيات للذرات المتعددة لتكونه للجزيئية وتتمدد على أسلوب الجمع
 الخطي للادريئات الى الذريته المحول على ادريئاته جزيئية يسمى هذا
 الجمع بـ linear combination of atomic orbital (LCAO)
 ومن خلال هذا الجمع الخطي يتولد ادريئاته جزيئية احدها ذرطاقة
 اقل يسمى الادريئات الجزيئية الرابطة bonding molecular orbital والاخر
 ذو طاقته اعلى يسمى الادريئات الجزيئية المضادة للتآثر antibonding M.O
 ويمكن تمثيل مستويات الطاقة للادريئات الجزيئية في جزيئة ثنائية اقتران AB :-



التداخل وعدم التداخل بين الادريئات

يحدث للتداخل الكامل بين الادريئات الجزيئية من (S) ويمكن حسابه رياضياً من
 المعادلة

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

فإذا كان مقدار التداخل (S) قيمه موجبه (+) يعني ذلك تقوية الاكثريته
 بين النواتين وبالتالي تتكون له صمد .

اما اذا كان مقدار التداخل (S) قيمه سالبه (-) يعني ذلك تقوية في السكان
 الاكثريته بين النواتين وبالتالي يمنع من ان تتكون الا صمد .

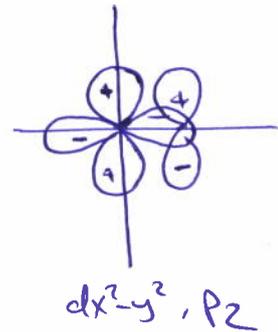
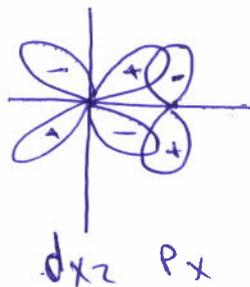
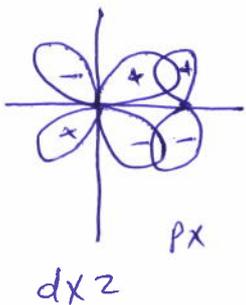
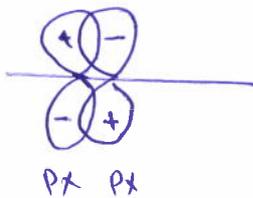
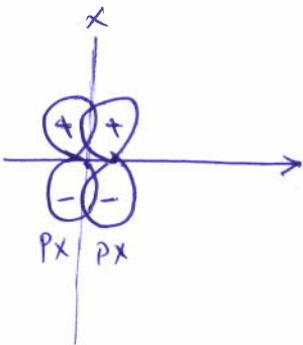
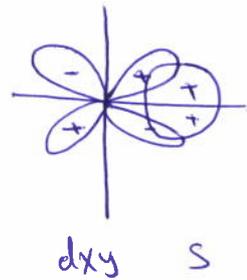
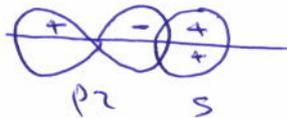
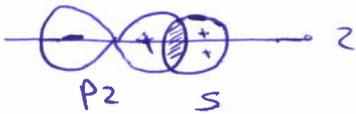
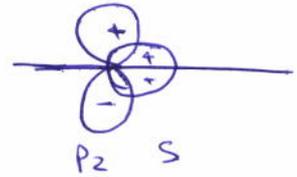
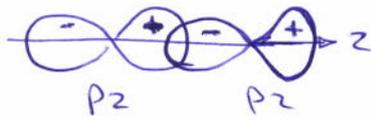
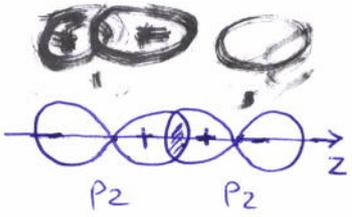
كما اذا كانت المقدار (S) قيمه (صفر) يعني عدم وجود اي قوه بين الذريتين
 (متجاورين او متنافرين) .

وَيَمَيَّن تَمَثِيلِ أَنْوَاعِ التَّوَاخُلَاتِ بَيْنَ الْأُورْبِيَّتَاتِ بِالْأَشْكَالِ الْآتِيَةِ:

S = (+)

S = (+)

S = 0

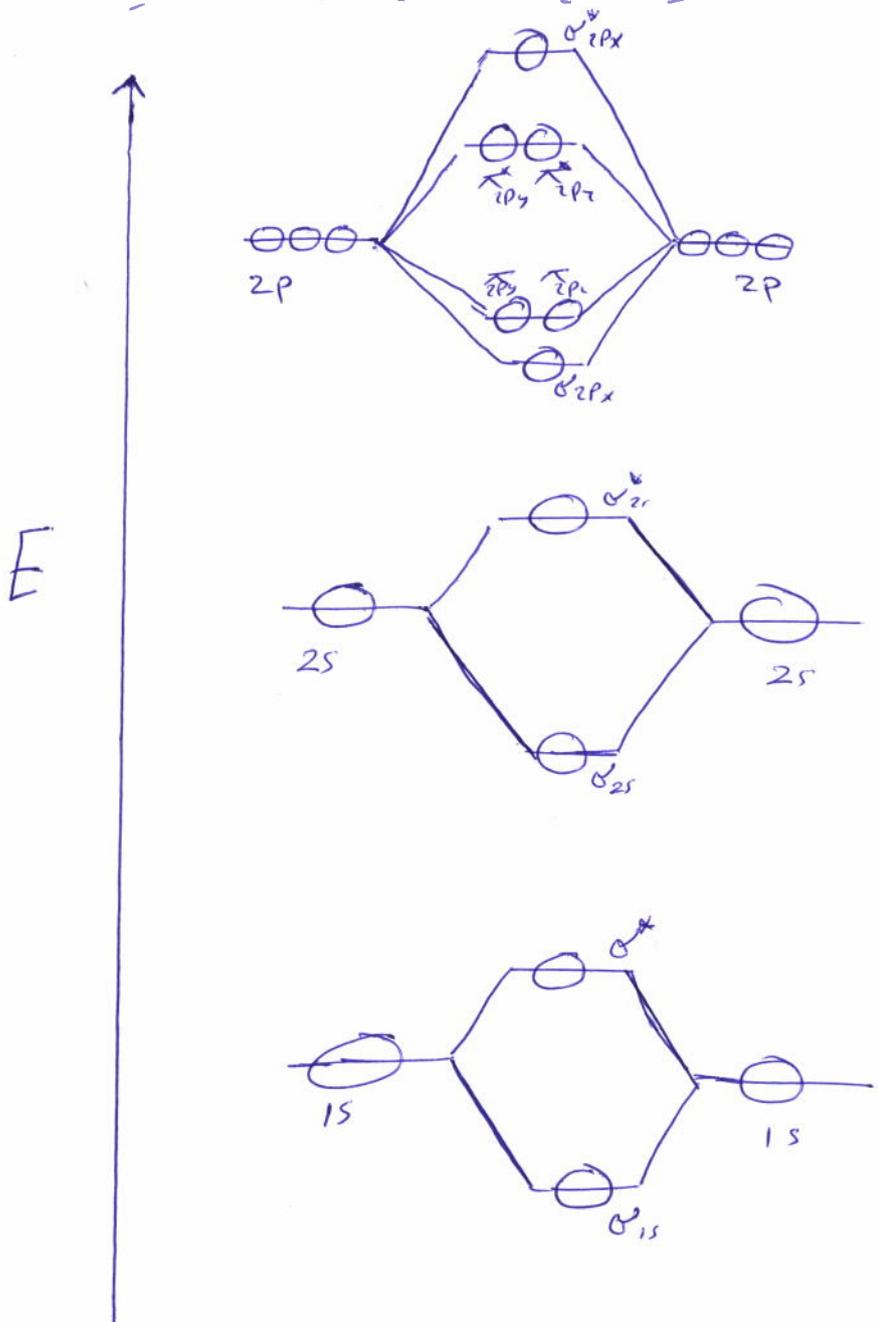


هذه الآشكال تصف عددًا من التداخلات والتي يصعب عددًا من تلك المسافات بين
 السويتين وذلك جميع الأوربيتالات المتداخلة فيما كانت أوربيتالات s كروية
 لذا فهو يتداخل مع جميع الأوربيتالات بنفس الدرجة وفي جميع الاتجاهات
 إلا أن أوربيتال p الذي يتكون منه فصيلتين مختلفتين فيما الإشارة
 ودالات الاتجاهات ذراعًا عليه محددًا وعليه فإن عود الآشكال تستخدم
 بالارتباط بالزوايا مع الأوربيتالات الأخرى.

الماديات الجزيئية من الجزيئات الشناطية الذرة

- ومن أمثلة هذه الجزيئات H_2 , O_2 , Cl_2 --- وعند تكوين المدارات الجزيئية المستقر يجب توفر شرطين أساسيين هما:
- 1- يجب أن يكون مقدار التداخل ذرياً موجبة (+)
 - 2- يجب أن تكون طاقات المدارات الذرية المتداخلة متساوية في الطاقة.

* يمكن تمثيل مستويات الطاقة للماديات الجزيئية من الجزيئات المتجانسة للعناصر العنصر الأوكسجين في الجدول الجوهري من H_2 ← Ne_2 بالخط الأفقي



الترتيب الأستقرى :-

$$\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*, \sigma_{2p_x}, \pi_{2p_y, z}, \pi_{2p_y, z}^*, \sigma_{2p_x}^*$$

89

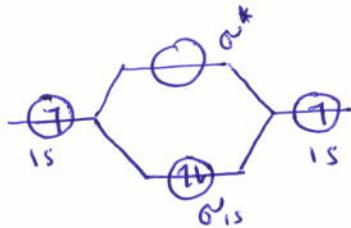
مفہم ایجنیٹا سے الصترہ الاوکی فی الجداول الدوری تتیح الترتیب الاستری
السیف ماعدا جزیه البورے وجزیه الکیون هیک ان خلاف
او اورینال سے $\pi_{2p_{y,z}}$ تفنات جیل اورینال σ_{2p_x} .

* ستفاد من نظریه $M.O.T$ فی تفسیر التآمر الکامل فی ایجنیٹا
تصح انواعها وصرفه حول التآمر او صدمه ما فلا
صواب، نتیجہ الآ مره (Bond order)

رتبہ الآ مره = عدد الایٹرونات التآمریه - عدد الایٹرونات المفادہ للتآمر
2

مسئله :- فیس کله من ایجنیٹا ال نتیجہ حسب نظریه $M.O.T$ موهمنا رتیج
المره والترتیب الاستری :- H_2, He_2, C_2, N_2, O_2

H 1s

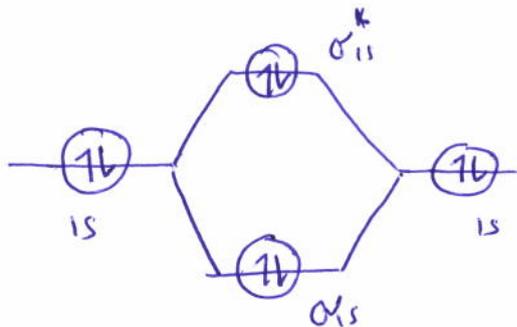


$B.O = \frac{2-0}{2} = 1$

H₂ (1)

Electronic configuration is $(\sigma_{1s})^2$

He 1s²

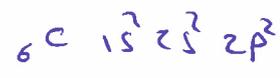


He₂ (2)

$\therefore B.O = \frac{2-2}{2} = 0$

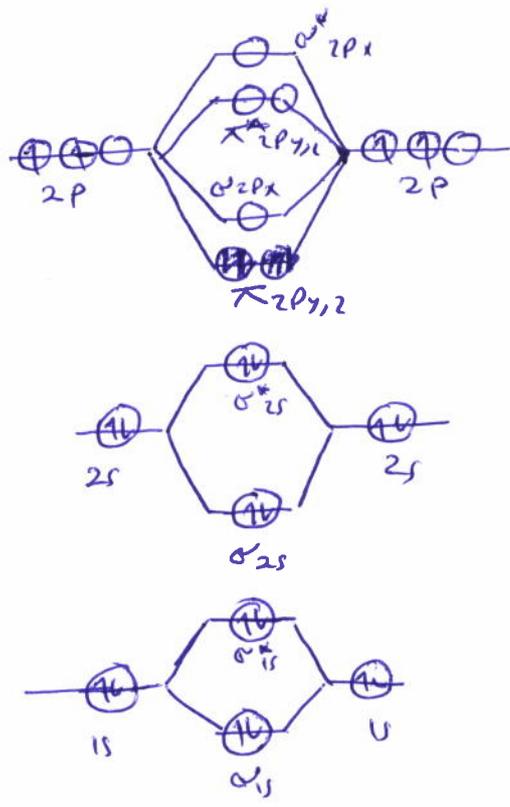
$E-C = (\sigma_{1s})^2 \cdot (\sigma_{1s}^*)^2$

90



C_2 (3)

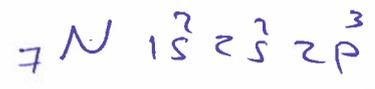
E



$\therefore B.O = \frac{8-4}{2} = 2$

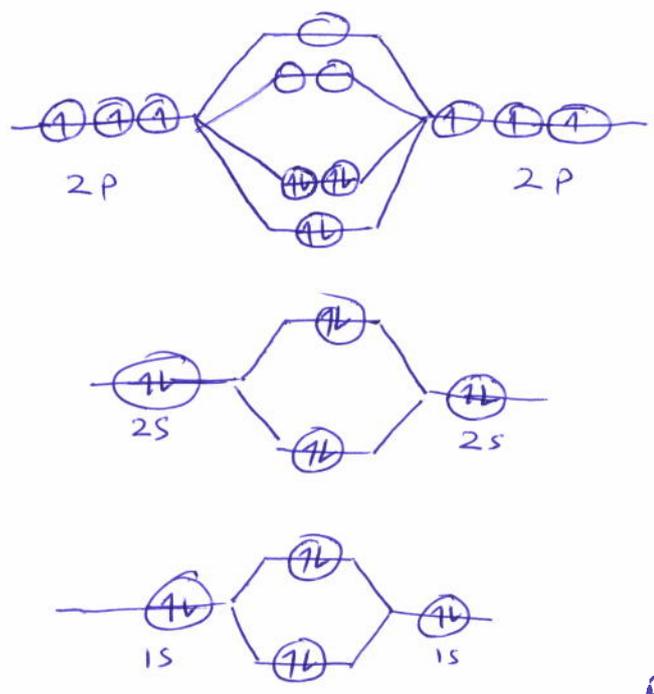
E.C is $(\sigma_{1s})^2, (\sigma^*_{1s})^2, (\sigma_{2s})^2, (\sigma^*_{2s})^2, (\pi_{2p,x,y})^2$

حفاظت از این ترتیب و این معنی میدهد



N_2 (4)

E



$B.O = \frac{6-0}{2} = 3$

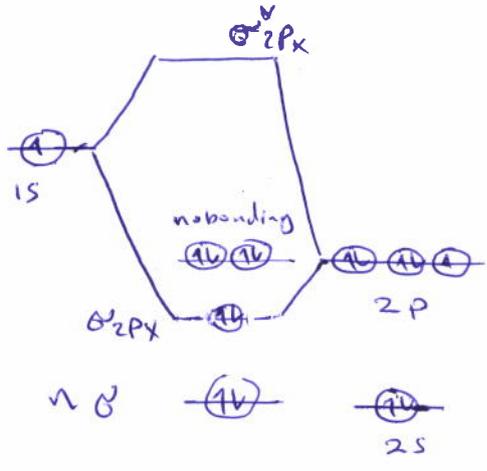
E.C is $(\sigma_{1s})^2, (\sigma^*_{1s})^2, (\sigma_{2s})^2, (\sigma^*_{2s})^2, (\sigma_{2p})^2, (\pi_{2p,x,y})^2$

تفسير نظرية MO-T للبريتات الغير متجانسة

لا تختلف طريقة تكوين الاوربتالات البريتية في البريتات الغير متجانسة عن طريقة تكوينها في البريتات المتجانسة الا ان هناك اختلاف واحد هو ان الاوربتالات البريتية في البريتات الغير متجانسة ليست في مستوى طاقت واحد (اي ان الاوربتالات الذرية المهيمنة تكونت منها ليست في مستوى لذريتين المكونتين للآزوت. حيث ان الذرات ذات السالبية الكهربية صغرت منها في الاوربتالات البريتية المتأخره اعلاه، وان الاوربتالات ذات السالبية الكهربية اعلاه قل تكونت منها صغرت في الاوربتالات المتأخره للاعلى.

امثلة: خسر الكبريتات HF, CO, NO هي نظرية MO-T

H 1s
F 1s² 2s² 2p⁵

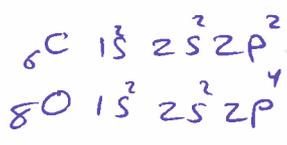
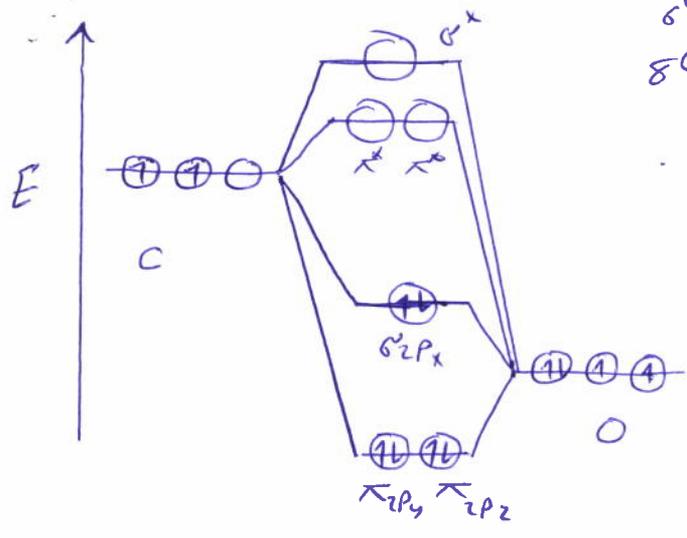


HF ①

في جزيئة HF يمتلك H الكترون واحد في 1s والذي يتداخل مع 2px من ذرة الفلور لذات (s=t) وهذا التداخل هو المسؤول عن تكوين الرابطة بين H-F اما صيغة التداخل (s=0) في حالة تداخل الاوربتالات 2py, 2pz لذات صيغ جزد الاوربتالات غير متأخره non bonding وهذا الاوربتالات لا تتداخل في صيغ الرابطة الاخره. وكذلك الحال بالنسبة للاوربتالات 2s من ذرة الفلور.

$$\therefore B.O = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

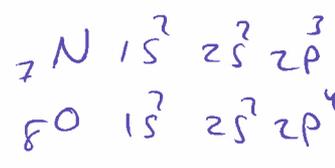
92



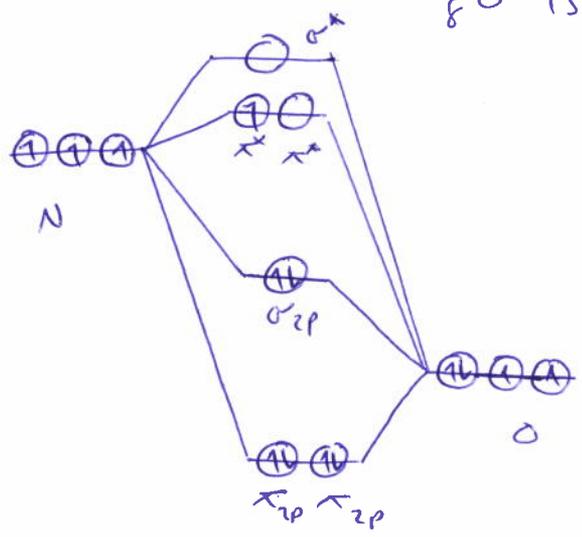
2) جزئیہ CO

$B.O = \frac{6 - 0}{2} = 3 \quad C \equiv O$

B-C is $(\pi_{2py, 2pz})^4, (\sigma_{2px})^2$



3) جزئیہ NO



$B.O = \frac{6 - 1}{2} = 2.5$

جزئیہ NO المتعادله غیر مستقره و نصل اکی حاله اکی مستقره

حاله فقدان الکترون ما الا وابتلاص π_{2p}^* و تحویل اکی ایون سوہیل NO^+ جزئیہ
 اکره ثلاثیہ و تکیون حی جزد اکی له صلابہ جزئیہ CO حی الصفات
 تقریباً