

الفصل الثالث

التكافؤ والروابط الكيميائية

Valency and Chemical Bonding

obeikandi.com

مقدمة الفصل :

كلمة تكافؤ تعنى القوة، وفى معناها العام تصف القوة التى تمتلكها العناصر لارتباطها مع عناصر أخرى، وضعت نظرية التكافؤ بواسطة العالم "برزيليوس" وقد اقترح برزيليوس أن الترابط الكيميائى يحدث بين الذرات التى تحمل شحنات مختلفة.

فعلى سبيل المثال يتكون جزئ كلوريد الصوديوم من أيون ذرة الصوديوم الذى يحمل شحنة موجبة مع أيون الكلور الذى يحمل شحنة سالبة. ويدعم نظرية برزيليوس اقتراح العالم فرانكلاند عام 1852، وذلك بأن ذرة العنصر تمتلك القوة على الاتحاد مع العناصر الأخرى، وتبعاً لذلك فقد وضع فرانكلاند تصوراً لتكافؤ العنصر بأنه :

" عدد ذرات الهيدروجين التى يتحد بها ذرة واحدة من العنصر "

فعنصر النيتروجين يكون ثلاثى التكافؤ حيث أنه يتحد مع ثلاث ذرات من الهيدروجين لتكوين جزئ النوشادر NH_3 . كما أن جزئ الماء H_2O ينتج عن اتحاد ذرة واحدة من الأكسوجين مع ذرتان من الهيدروجين.

وهذه النظرية فشلت فى تفسير بعض الحقائق، فعلى سبيل المثال: يكون عنصر الكربون عدداً من المركبات مع ذرة الهيدروجين وهى: (C_2H_2) غاز الاستيلين، (C_2H_4) غاز الايثلين، (CH_4) غاز الميثان، (C_2H_6) ، غاز الأيثان وفيها يكون التكافؤ الظاهرى لذرة الكربون هو على الترتيب 1, 2, 4, 3. ولكن عنصر الكربون وكما هو معروف رباعى التكافؤ. ودفع فشل هذه النظرية كثير من العلماء للبحث عن المزيد من المعلومات فى هذا المجال.

النظرية الإلكترونية للتكافؤ: Electronic Theory of Valency

اقترح كل من طومسون ودورد فى عام 1904، أن روابط التكافؤ أو ما يسمى بالروابط بين الذرات يمكن أن تتكون بآلية يدخل فيها الإلكترونات. فاتحاد الذرات لتكوين الجزيئات يؤكد ما يسمى بقوى التكافؤ. وقد قدم أيبج فى عام 1904 أيضاً نوعان من التكافؤات وهما التكافؤ الموجب

والتكافؤ السالب لكل عنصر. التكافؤ الموجب يعتمد على رقم المجموعة للعنصر المدروس، ومجموع تكافؤين يساوي ثمانية وقد سميت هذه الظاهرة بقاعدة الثمانيات.

فالاستقرار الخاص الذى تتميز به الغازات النادرة (الخاملة) وذلك من خواصها الخاملة أعطت إجابة لطبيعة قوى التكافؤ، فالترتيب الإلكتروني لذرات العناصر فى المجموعة الصفرية فى الجدول الدورى يمكن توضيحه فى الجدول التالى :

Element	At. No.	Electronic configuration
Helium	2	2
Neon	10	2, 8
Argon	18	2, 8, 8
Krypton	36	2, 8, 18, 8
Xenon	54	2, 8, 18, 18, 8
Radon	86	2, 8, 18, 32, 18, 8

فالترتيب السابق يوضح أنه بغض النظر عن ذرة الهيليوم، فإن كل ذرة تحتوى فى مدارها الأخير على ثمان إلكترونات بصرف النظر عن كون المدارات الداخلية امتلأت بالإلكترونات أم لا. فاستقرار هذه الغازات الخاملة مرجعة إلى ذلك التركيب الثمانى فى ذرات تلك العناصر.

ولقد تقدم كل من كوسيل ولويس فى عام 1916 (كل منهما على حده) بالنظرية الإلكترونية للتكافؤ آخذين فى الاعتبار أن الذرة تتحد مع ذرة أخرى بطريقة ما، بحيث تصل كلا الذرتين إلى تركيب الغاز الخامل القريب منه، وذلك وصولاً إلى حالة الاستقرار فلقد توصل لانجمير عام (1919) إلى ما يسمى بالرابطة التساهمية، وقد اعتبرت هذه الفكرة امتداداً لما توصل إليه لويس. وقد أعطى بركينز عام (1921) فكرة التناسق (الروابط التناسقية) مفسراً هذا النوع من الرباط على أن زوج الإلكترونات الإلكترونية المستخدم فى تكوين هذا الرباط يكون مأخوذاً من ذرة واحدة من ذرتي الرباط.

وقد فسر ذلك كلا من سليتر، وبولينج وذلك بالاستعانة بما يسمى بنظرية الاوربتال الجزيئى (نظرية M.O).

بالإضافة إلى النظريات التى وضعت لتفسير التكافؤ فإن نظرية " المجال اللايجاندى " (Ligand Field Theory) ونظرية " المجال البلورى " (Crystal Field) من النظريات الهامة التى وضعت لتفسير السلوك الطيفى والمغناطيسى للمترابكات المحتوية على عناصر. ونظرية المجال اللايجاندى وصفها كلاً من " أرجل " و " فان فليك " فى عام (1950).

وهناك ثلاث أنواع من الروابط:

(1) الرابطة الكهربائية أو ما يسمى بالرابطة الأيونية،

(2) الرابطة التساهمية.

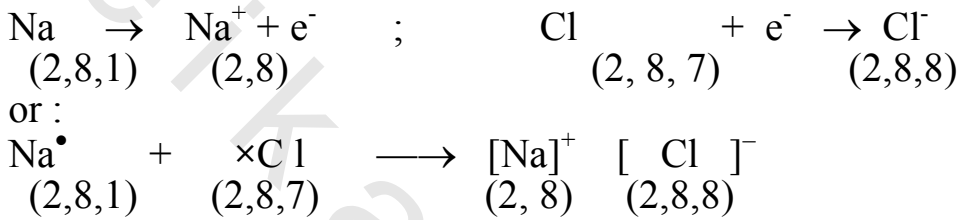
(3) الرابطة التناسقية - التساهمية أو ما يسمى " رابطة دتيف " .

الرابطة الكهربائية أو الرابطة الأيونية : Electro-valent or Ionic bond

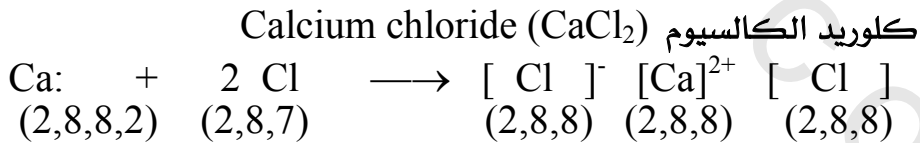
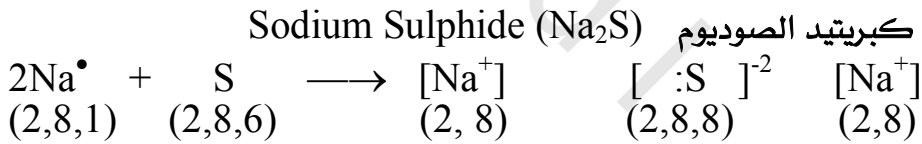
شرح كوسيل فى عام (1916) كيفية تكوين الرابطة الكهربائية، وذلك من المفهوم الالكترونى: حيث إن الذرتان المتحدتان تصلان إلى التركيب الالكترونى لأقرب غاز خامل وذلك بفقد أو اكتساب عدداً من الإلكترونات. ومن الخصائص المميزة لتفسير كوسيل أنه يعتمد على الصفات القطبية لكل منهما (لذرتين مختلفتين) فى خصائصها القطبية، فعملية الاتحاد تفقد فيها إحدى الذرات إلكترونات بينما تكتسب الأخرى هذه الإلكترونات.

فالعنصر الذى يسبق الغاز الخامل فى الجدول الدورى يمكن أن يأخذ التركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل له، وذلك باكتساب إلكترونات ويعتبر سالباً كهربياً. فالهالوجينات، مثل: الكلور والفلور والبروم واليود والتى تسبق الغاز الخامل وتحتاج لإلكترون واحد لاكتمال تركيبها الثمانى. فالكلور تركيبه الإلكتروني هو (2, 8, 7)، وعندما يكتسب إلكترون واحد يتحول إلى أيون الكلوريد السالب الشحنة Cl^- ، ويكون تركيبه الإلكتروني هو (2, 8, 8).

وبالمثل فالعنصر الذى يلى الغاز الخامل يصل إلى التركيب الإلكتروني للغاز الخامل القريب منه بأن يفقد إلكترونات ويتحول بذلك إلى أيوناً موجباً. فعنصر الصوديوم ذو التركيب الإلكتروني (2, 8, 1) يكون أيونات الصوديوم الموجبة (Na⁺)، وذلك بأن يفقد إلكترونات ويصل إلى التركيب الإلكتروني للغاز الخامل وهو (2, 8). وتتحد حينئذ الأيونات المختلفة الشحنة بالتجاذب الإلكترونياتى ونحصل على التركيب الإلكتروني المستقر كما هو موضح فى المعادلة التالية :



وتبعاً لعدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة تتحدد عدد الشحنات الموجودة على الأيونات الناتجة. وتوجد أمثلة أخرى على المركبات ذات التكافؤ الإلكتروني كما اقترحه كوسيل، ومنها :



تأثير الزوج الخامل :

أظهر شادويك فى عام (1933) أن الإلكترونات فى المستوى ns فى العناصر التى تقع فى تحت المجموعة IIB إلى VIB فى الجدول الدورى تكون مستقرة لدرجة كبيرة، لذا نجد أن هذه الأصناف تدخل فى رباط بصعوبة

بالغة. وهذا التأثير يسمى تأثير الزوج الخامل، وهذه العناصر تكون مركبات مستقرة بدرجة عالية حيث تأخذ تكافؤاً أقل بوحدتين. فعلى سبيل المثال: يكون عنصر الثاليوم أيونات أحادية Tl^+ وأخرى ثلاثية Tl^{+++} ، وتكون الأيونات الأحادية أكثر استقراراً عن الأيونات الثلاثية.

ويظهر مدى هذا التأثير في العناصر الثقيلة، فإذا أخذنا عنصرى الرصاص والقصدير في الاعتبار في هذين العنصرين يكون الرصاص Pb أثقل من القصدير Sn وعليه يكون Sn^{2+} أقل استقراراً عن Sn^{4+} . فخاصية الاختزال لكل من كلوريد القصديروز $SnCl_2$ وأكسيد القصديروز SnO ، وكذلك الخاصية التأكسدية لكل من أكسيد البلاستيك ورابع كلوريد الرصاص، تعتبر أمثلة لذلك التأثير.

طاقة الشبكة البلورية The lattice energy

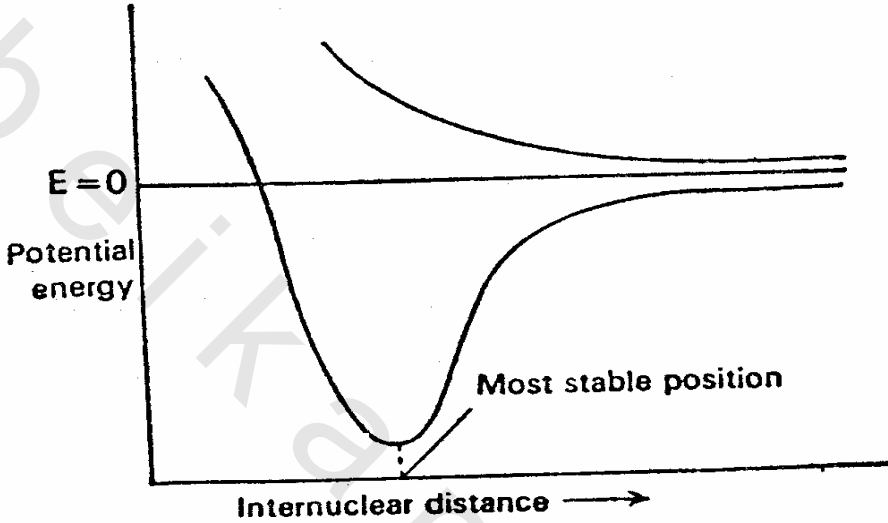
في حالة البلورات الأيونية تكون طاقة الشبكة البلورية هي الطاقة المنطلقة عندما يتحد أيونات غازية موجبة وسالبة مفصولين عن بعضهما بمسافة كبيرة، تتحدان لتكوينان شبكة بلورية متميزة بمسافات بين ذرية وهذه الطاقة يمكن كتابتها على النحو التالي :

$$u = \frac{Z^2 e^2 NA}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (80)$$

حيث (u) هي طاقة الشبكة البلورية، (e) هي وحدة الشحنة الكهربائية، (Z) هي المعامل العام الأقصى لرقم التأكسد للأيونين (N) عدد أفوجادرو (r) هي المسافة بين النواتين (n) ثابت يسمى أس بورن، (A) " ثابت ماديلنج " ويميز قيمة " ثابت ماديلنج " (A) الشكل الهندسى للبلورة.

فصغر قيمة جهد التأين للعنصر الأول، وارتفاع قيمة الميل الإلكتروني للعنصر الآخر، وارتفاع طاقة الشبكة البلورية للمركب كل ذلك يناسب تكوين مركب أيونى ولحساب طاقة تكوين كلوريد الصوديوم فلنعتبر

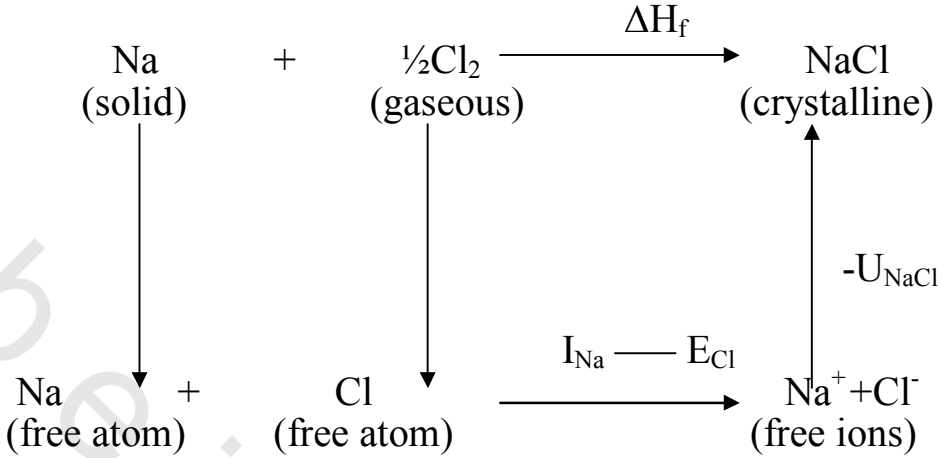
الأيونات كأنها كرات صلبة، وحيث إن المدارات الإلكترونية للأيونين تتداخل فيما بينها يأخذ التغير في الطاقة شكل المنحنى الموضح في الرسم (شكل 22).



شكل (22): التغير في الطاقة المصاحب لاقتراب الأيونين من بعضهما.

لحساب طاقة تكوين جزئ كلوريد الصوديوم؛ فلا بد أن نأخذ في الاعتبار العوامل التالية :

- طاقة تأين الصوديوم I_{Na} .
 - الميل الإلكتروني للكلور E_{Cl} .
 - طاقة التفكك لغاز الكلور D_{Cl} .
 - الطاقة اللازمة لتفكك الصوديوم الصلب إلى ذرات حرة S_{Na} .
 - الطاقة البلورية لكلوريد الصوديوم U_{NaCl} .
- كل هذه العوامل يمكن أن ترتبط مع بعضها في دورة بورن - هابر، والتي يمكن تمثيلها كالتالي :



حيث الاشارتين +ve ، -ve تمثلان امتصاص وانطلاق الحرارة على الترتيب، ΔH_f هي حرارة تكوين كلوريد الصوديوم. ومن الدورة السابقة وبالاستعانة بقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت نحصل على :

$$\Delta H_f = S_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}} + I_{\text{Na}} - E_{\text{Cl}} - u_{\text{NaCl}} \quad (81)$$

وإذا حسبنا ΔH_f من دورة بورن هابر، فإنها تكون ذات اشارة سالبة، وعليه يكون التفاعل السابق طارد للحرارة. نجد أن المعادلة (80) تعطى القيمة النظرية لطاقة الشبكة البلورية بينما المعادلة (81) فتعطى القيمة العملية (من التجربة) لطاقة الشبكة البلورية من هاتين القيمتين يمكن مقارنة طاقة الشبكة البلورية للبلورات المدروسة.

التغيرات فى الطاقة المصاحب لتكوين رابطة كهربية أو أيونية :

لتكوين رابطة أيونية من الضرورى أن تكون العناصر فى الصورة الأيونية. ويتساوى عدد الشحنات الموجبة (+ve) مع عدد الشحنات السالبة (-ve) لتكوين المركب المدروس. ويصاحب تكوين الرابطة الأيونية تغيراً فى الطاقة، والمعادلة (81) تعتبر من العلاقات المهمة فى حالة المواد البلورية وتعطى طريقة لحساب كل من الميل الالكترونى، جهد التأين، وكذلك طاقة الشبكة البلورية إذا عرفت القيم الأخرى.

مثال (1)

احسب الميل الإلكتروني لذرة الكلور من المعلومات التالية :

حرارة التكوين القياسية لكلوريد البوتاسيوم

$$\Delta H_f^\circ = -105 \text{ kcal mol}^{-1}$$

حرارة التسامي للبوتاسيوم S_k

$$S_k = +21.7 \text{ kcal g. atom}^{-1}$$

حرارة التفكك للكلور D_{Cl}

$$D_{Cl} = \frac{57.8}{2} \text{ Kcal mol}^{-1} = 18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

جهد التأين للبوتاسيوم I_k

$$I_k = 99.6 \text{ Kcal gm atom}^{-1}$$

طاقة الشبكة البلورية لكلوريد البوتاسيوم u_{KCl} (نظرياً)

$$u_{KCl} = -163.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

الحل :

وبالتعويض عن القيم السابقة في العلاقة :

$$\Delta H_f = S_k + D_{Cl} + I_k - E_{Cl} - u_{KCl}$$
$$-105.1 = 21.7 + 18.9 + 99.8 - E_{Cl} - 163.2$$

$$E_{Cl} = 255.2 - 163.2 = 92.0$$

∴ الميل الإلكتروني لذرة الكلور تكون قيمته هي $92.0 \text{ kcal gm atom}^{-1}$

مثال (2)

احسب الميل الإلكتروني لذرة البروم باستخدام القراءات التالية :

حرارة التكوين القياسية لـ $NaBr$

$$\Delta H_f = -86.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

حرارة التسامي لذرة الصوديوم Na

$$S_{Na} = 26.0 \text{ kcal g. atom}^{-1}$$

حرارة التفكك للبروم Br

$$D_{Br} = 120.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

جهد التأين لذرة الصوديوم

$$I_{Na} = 23.0 \text{ kcal g. atom}^{-1}$$

طاقة الشبكة البلورية ل NaBr

$$u_{\text{NaBr}} = -17.5 \text{ kcal g. mol}^{-1}$$

الحل: لجزئ بروميد الصوديوم NaBr تبعا لدورة بورن هابر يمكن تطبيق

المعادلة التالية :

$$\Delta H_f = S_{\text{Na}} + D_{\text{Br}} + I_{\text{Na}} - E_{\text{Br}} - u_{\text{NaBr}}$$

$$-86.0 = 26 + 23 + 120 - E_{\text{Br}} - 175$$

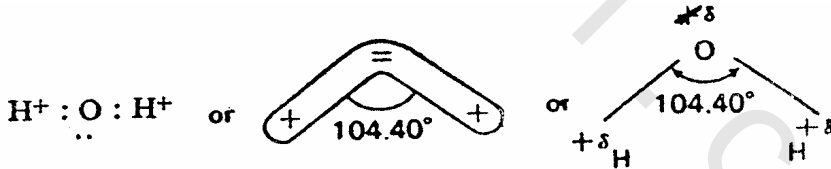
$$E_{\text{Br}} = 169 + 86 - 175$$

$$= 80.00$$

الميل الإلكتروني للبروم يكون $80 \text{ kcal g. atom}^{-1}$

التجاذب الالكتروستاتيكي المتنوع :

يوجد عدد من القوى الالكتروستاتيكية التي تعتبر أضعف من تلك الموجودة فى المركبات الأيونية ويتضمن ذلك مركبات ثنائية القطب، ويرجع هذا إلى الاختلاف فى توزيع الشحنات بين ذرات الجزئ الواحد. وعلى سبيل المثال: إذا أخذنا الماء فى الاعتبار، نجد أن الأكسوجين يحمل شحنة سالبة بينما الشحنة الموجبة تتركز على الهيدروجين ونتيجة لهذا الاختلاف فى التوزيع للشحنات نحصل على مركبات ثنائية القطب كما هو واضح فى الشكل (23). وهذه الطبيعة ثنائية القطب لجزئ الماء ينتج عنها تجاذب بين جزيئات الماء المتعادلة والجزيئات الأخرى.



شكل (23): جزئ الماء كجزئ ثنائى القطب

وتتجمع هذه الجزيئات بدون أى مساهمة أو انتقال إلكترونى ومن هذه التجاذبات نحصل على النماذج التالية :

(1) تجاذبات بين جزيئات ثنائية القطب وأخرى ثنائية القطب :

ويحدث التجاذب بين جزيئين ثنائى القطب برابطة هيدروجينية وفيها تتجذب النهاية الموجبة لآحد الجزيئات مع النهاية السالبة لجزئ آخر. ويحدث

هذا إما بين جزيئات من نفس النوع أو بين جزيئات لمركبات مختلفة، والتجاذبات في هذه الأنواع ليست كبيرة بدرجة كافية لكي تؤثر في الضغط البخاري ونقطة الغليان للمركب المدروس.

(2) تجاذب بين أيون وجزيئ ثنائي القطب :

يمكن للجزيئات ثنائية القطب القوية (مثل: الماء أو الأمونيا) أن تتجذب إلى الأيونات الموجبة أو السالبة، فالهيدراتات أو الأمونيات تمثل هذا النوع من التجاذب. وفي ذلك، تتصل الأمونيا أو الماء مع أيونات العنصر مذاوية الأيونات والظواهر المشابهة لذوبان المواد الأيونية في المذيب القطبي تعتمد على هذه الخاصية.

(3) التجاذب بين الأيون وثنائي القطب المستحث :

في بعض الجزيئات ذات التركيب الإلكتروني القابل للتشوه يلاحظ أنه إذا اقترب منها أيونات موجبة الشحنة أو سالبة الشحنة تحدث بها بعض القطبية، وينشأ بذلك تجاذباً بين الأيون وثنائي القطب المستحث ويتكون ثلاثي اليوديد (I_3^-) بهذه الطريقة.

(4) التجاذب بين ثنائي القطب وبين ثنائي القطب المستحث :

يمكن لجزيئات ثنائية القطب القوية أن تستحث جزيئات ثنائية القطب وذلك في المواد التي يصل فيها الترتيب الإلكتروني للتشوه كما يحدث في الأيونات. وفي هذه الحالة تنشأ قوى تجاذب أقل من تلك الحادثة بين أصناف الأيون المستحث هيدراتات الغازات الخاملة وديوتيراتاتها تعتبر أمثلة على ذلك.

(5) التجاذب بين الثنائي القطب المستحث وثنائي القطب :

هذا النوع من التجاذبات سببه عدم الانتظام في ثنائيات القطب الناتجة من استمرار التغير في قوة تركيز الشحنات في الأجواء الإلكترونية. وتكون الطاقة في هذه الحالة صغيرة.

وهذه القوى مسؤولة عن إسالة الغازات الخاملة. وقد تبين وجود هذا النوع من التجاذب بين كل الذرات والجزيئات بغض النظر عن وجود أي أنواع أخرى من الروابط.

خصائص المركبات الكهربية أو الأيونية :

على الرغم من قلة وجود الروابط الأيونية، يوجد هناك عدد كبير من المركبات الأيونية. ويمكن تلخيص بعض الخصائص التي تمتاز بها هذه المركبات على النحو التالي :

- 1- المركبات الأيونية تكون شديدة الصلابة وتكون درجات انصهارها وجليانها عالية. وتزداد الصلابة بانتظام كلما قلت المسافة بين الأيونات.
- 2- المركبات الأيونية تنتج بللورات تكون رديئة التوصيل للكهربية فى الحالة الصلبة، فى حين أن هذه المركبات تكون جيدة التوصيل الكهبرى فى الحالة المنصهرة أو فى المحاليل.
- 3- حيث إن المتشابهات تذيب بعضها بعضاً، فإن المركبات الأيونية تذوب فى المذيبات القطبية مثل الماء ولكنها لاتذوب فى المذيبات العضوية غير القطبية
- 4- عند فحص المركبات الأيونية بأشعة إكس، فقد وجد أن هذه المركبات تتواجد فى الصورة الأيونية حتى فى الحالة الصلبة وليست فى الصورة الجزيئية.
- 5- تفاعلات المركبات الأيونية تكون سريعة جدا حيث أنه يكفى التفاعل حدوث التصادمات بين المتفاعلات، ونتيجة للسرعة الفائقة لتلك التفاعلات فإنه يصعب قياس سرعة هذه التفاعلات ودراستها.
- 6- المركبات الكيميائية الأيونية التى تتشابه فى تركيبها الإلكتروني يتضح فيها الظاهرة التشاكية أو التشابه البلورى. فعل سبيل المثال: تتشابه بلورياً مركبات كل من فلوريد الصوديوم (NaF) (2,8) وأكسيد الماغنسيوم (MgO) (2, 8, 8) وكبريتيد البوتاسيوم (2,8,8) (K₂S).

قواعد فاجان Fajan's Rules

اقترح فاجانز قواعد للتحكم فى سهولة تكوين الأيونات وترتبط هذه القواعد بما يسمى الحجم الذرى حيث أنها تعتبر مقياساً تقريبياً لحجم ذرة العنصر.

عندما تقترب الأيونات A^+ ، B^- من بعضهما على طول المسافة المتزنة فإن الرابطة التي تحدث بينهما تعتمد على تأثير الأيون الأول على الأيون الآخر. يجذب الأيون الموجب الشحنة الإلكترونية الموجودة على الأيون السالب الشحنة ويتنافر مع النواة، وهذا يؤدي إلى حدوث استقطاب على الأيون السالب فإذا كان الاستقطاب صغيراً أدى ذلك إلى تكوين رابطة أيونية.

أما إذا كان الاستقطاب كبيراً، فإنه ينتج عن ذلك رابطة تساهمية وعموماً تزداد قوة الاستقطاب كلما قل حجم الأيون، بينما تزداد الشحنة، وعليه فإن الظروف التي تتناسب تكوين رابطة تساهمية هي :

(i) الكاتيون يكون صغيراً.

(ii) الأنيون يكون كبيراً.

(iii) تكون الشحنة على كلا الأيونين كبيرة.

(iv) الكاتيونات التي ليس لها تركيب الغاز الخامل تكون أنسب من الكاتيونات ذات التركيب الثماني.

فالانتقال من الرابطة الأيونية إلى الرابطة التساهمية يكون مصحوباً بنقصان في التوصيل الكهربى للمركب.

كما أنه يكون مصحوباً أيضاً بانخفاض في نقطة الانصهار ونقطة الغليان للمركب المدروس.

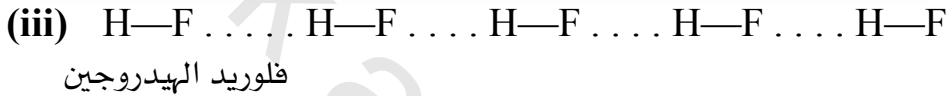
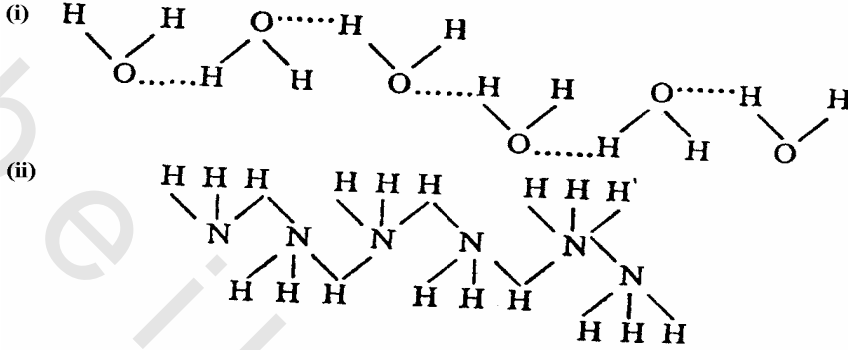
ويعتبر تغيير اللون للمركب الصلب عن لون مكوناته دليلاً على تكوين رابطة تساهمية.

يعتبر التغير في اللون والناتج عن أنيونات ذات قطبية عالية ويمكن مقارنتها بتلك الناتجة عن إلكترونات غير متزاوجة في أيونات العناصر الانتقالية والانتقالية الداخلية.

الرابطة الهيدروجينية Hydrogen - Bonding

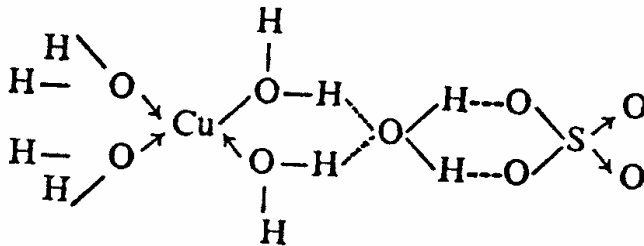
وجد أن الهيدروجين في بعض الجزيئات، مثل: الماء والأمونيا لديه القدرة على تكوين رابطة ضعيفة حيث توجد قوى تجاذب الكتروستاتيكي بينها

وبين معظم العناصر الكهروسالبية خصوصاً النيتروجين، والأكسجين، والفلور. وهذا النوع من الرباط يسمى " الرباط الهيدروجيني " ويمكن تمثيله كما يلي فى جزيئات الماء، والنوشادر وفلوريد الهيدروجين.



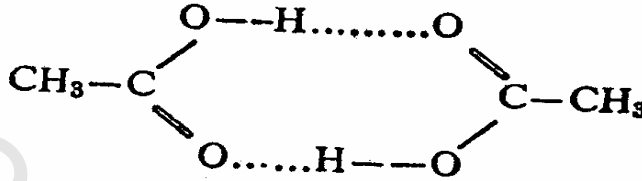
شكل (24): أمثلة على الرباط الهيدروجيني (i) H_2O , (ii) NH_3 , (iii) HF

ونتيجة لهذه الروابط الهيدروجينية تتواجد كلا من الماء، الأمونيا وفلوريد الهيدروجين كجزيئات متجمعة، ونتيجة لذلك تكون هذه المواد أقل تبخيرا عن الجزيئات التى توجد منفردة. وتوضح صحة الآلية الإلكترونية لتكوين الرباط الهيدروجيني من الحقيقة القائلة بان $\text{A}-\text{H} \dots \text{B}$ يتكون بسهولة اكبر إذا كان كلا من A ، B لها سالبية كهربية عالية. تتواجد الروابط الهيدروجينية أيضا مع بعض الكبريتات المهددة (حيث ترتبط أيونات الكبريتات بأيونات العنصر المماهة كما هو الحال فى كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. ويمكن توضيح ذلك فى الشكل المرافق شكل (25).



شكل (25): الرابطة الهيدروجينية فى كبريتات النحاس المائية.

وتوجد كبريتات أخرى لبعض العناصر تشبه كبريتات النحاس المائية. بعض المركبات العضوية، مثل: حمض الخليك، يوجد على هيئة دايمر (جزيئان متحدتان مع بعضهما في صورة دايمر) وهذه أيضا دليلا على تواجد الروابط الهيدروجينية شكل (26).



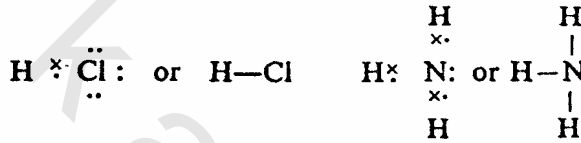
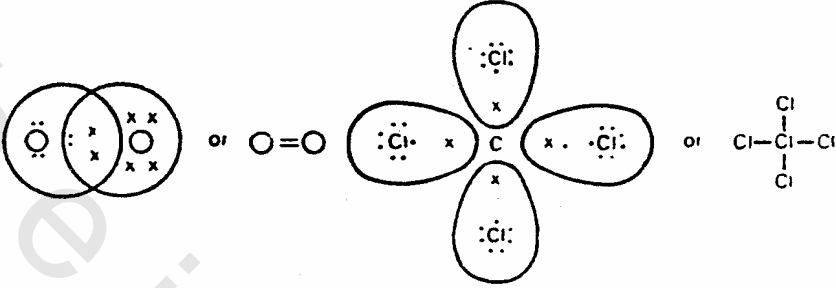
شكل (26): جزيئين من حمض الخليك في البنزين (دايمر) وهذا يرجع إلى وجود الرابطة الهيدروجينية.

وتلعب ظاهرة الروابط الهيدروجينية دوراً بارزاً في طريقة تذويب السكريات وكذلك المركبات الهيدروكسيلية في الماء. وفي هذه الحالة يتكون هناك رباط هيدروجيني بين مجموعة ال-OH في المركبات العضوية وبين الماء H_2O حيث أن الماء لها خاصية الروابط الهيدروجينية وقيمة ثابت العزل لها عالية كما أنها تستخدم كمذيب عام.

الروابط التساهمية Covalent bond

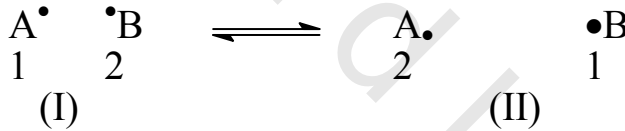
تكوين العديد من المركبات لا يمكن تفسيره بمساعدة الرباط الأيوني. وهذه المركبات هي مركبات لا إلكترونتية، ولنأخذ مثلاً على ذلك: هو رابع كلوريد الكربون CCl_4 وفيه الذرات المرتبطة تكون كلها متشابهة وليس من بينها ما يتوقع أن يفقد أو يكتسب إلكترونات. كل زوج من الإلكترونات المشارك يكون رباطاً واحداً. أما إذا ساهم زوجان من الإلكترونات فإنها تعطى رابطة مزدوجة. وإذا كانت المشاركة أو المساهمة في تكوين الرباط بين ثلاث أزواج من الإلكترونات فإن ذلك ينتج رباط ثلاثي. ولتوضيح كيفية تكوين هذه المركبات فلقد تقدم لويس عام (1912) بفكرة أن الذرات تحصل على تركيب الغاز الخامل القريب منها ليس بفقد أو اكتساب إلكترونات ولكن بالمساهمة أو المشاركة بالإلكترونات فجزيئات

رابع كلوريد الكربون (CCl_4)، الأكسوجين (O_2)، حمض الهيدروكلوريك (HCl)، الأمونيا (NH_3) كلها مبنية على هذه الفكرة وهي موضحة في الشكل (27).

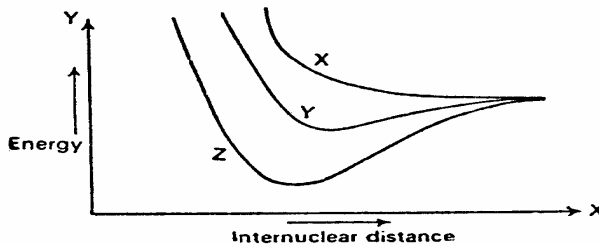


شكل (27): أمثلة على الروابط التساهمية

إذا أخذنا في الاعتبار جزئ ثنائي الذرة AB حيث ترتبط الذرتان برابطة تساهمية فيما بينهما، يكون للجزئ تركيبان مترددان (I)، (II).



إذا طبقنا علم ميكانيكا الكم للحصول على دوال الموجة والطاقات لكلا من هذين المركبين. على اعتبار كل واحد منهم على حدة أو للمركبين مرة واحدة تكون النتائج التي نحصل عليها كما هو مبين بالرسم في شكل (28).



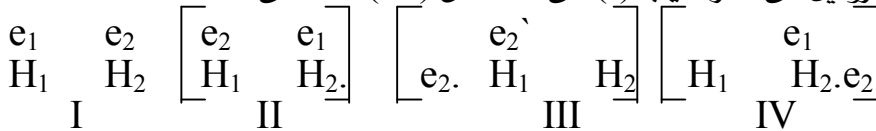
شكل (28)

الخط " y " يبين التغير فى الطاقة مع التغير فى المسافة بين الجزيئين وهى نفسها للتركيب I ، II وإذا أتيح للمركبان (I) ، (II) أن نأخذهما فى الاعتبار معاً، بمعنى أن النظام يسمح له بالرنين وعليه نحصل على الخطين (X) ، (Z) للحالتين على الترتيب: (i) إلكترونان يكون لهما غزل متوازي (فى اتجاه واحد). (ii) الإلكترونان لهما غزل متعاكس وواضح أن الخط Z يعطى للحالة الأكثر استقراراً (أكثر احتمالاً) للجزئ. وعلى العموم يمكن القول بأن طاقة الرابطة التساهمية مرجعها الأساسى إلى التركيبات الرنانة وأن التركيب المستقر هو ذلك التركيب الذى يمتلك إلكترونات مزدوجة.

طريقة الرابطة التساهمية :

تبعاً لنظرية الرابطة التساهمية، يوصف الرباط التساهمى فى الجزيئات والأيونات المترابطة بطريقة كمية، وعليه فقد تقرر أن هناك تداخلات للأوربتالات الذرية عند تكوين الرابطة. وتبعاً لهذه النظرية، فإن كل ذرة تستخدم إلكترونات فى واحد أو أكثر من أوربتالاتها الموجودة فى مدار التكافؤ لتكوين الرابطة التساهمية. وتبعاً لهذه الطريقة فإن موضع الإلكترون فى الجزئ يمكن وصفه بالأوربتالات الذرية. وهذه الطريقة يمكن تقريرها إذا أخذنا فى الاعتبار مثال: جزئ الهيدروجين، حيث يحتوى جزئ الهيدروجين على بروتونين H_1^+ ، H_2^+ وإلكترونان e_1^- ، e_2^- .

ولكى نصف هذا الجزئ يمكن القول بأن e_1^- تحتل الأوربتال 1s لذرة الهيدروجين (1) بينما e_2^- تحتل أوربتال 1s فى ذرة الهيدروجين رقم (2)، نعطى للأوربتال 1s لذرة الهيدروجين رقم (1) الرمز S_1 أما أوربتال (1s) لذرة الهيدروجين التالية رقم (2) الرمز S_2 ، وتصف الدالة ψ_1 مواضع هذين الإلكترونين فى التركيب (I) فى الشكل (29) كالتى :



شكل (29): الأربعة تركيبات الممكنة لجزئ الهيدروجين $\psi_1 = S_1(1) S_2(2)$

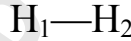
حيث إن الرمز $S_1(1)$ يرمز إلى الحقيقة القائلة بأن e_1 يكون في الأوربتال ψ_1 ، S_1 ، ترمز إلى أوربتالات كلا الإلكترونان. وتتكون دالة الإلكترونان كنتيجة لدالة الإلكترون الواحد. والإمكانية الأخرى للمركب هو II حيث يحدث تبادل للإلكترونان ومواضع الإلكترونات يكون.

$$\psi_2 = s_1(2) s_2(1)$$

وهاتين الحالتين تكونان متساويتان في الاحتمال، ويمكن الحصول على نموذج أكثر وضوحاً وذلك بالأخذ في الاعتبار التركيبين I، II. والدالة ψ التي تصنف مواضع الإلكترونان تتكون نتيجة للدمج الخطى لكل من ψ_1 ، ψ_2 .

$$\begin{aligned} \psi &= a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \\ &= a_1[S_1(1) S_2(2)] + a_2[S_1(2) S_2(1)] \end{aligned}$$

وهكذا فإن دالة الموجة تصف الإلكترونان في التركيب التساهمي :



ويمكن الحصول على نموذج آخر أكثر وضوحاً، وذلك بالأخذ في الاعتبار المركبين III، IV بمعنى أن :

$$\begin{aligned} \psi_3 &= s_1(1) s_1(2) \\ \psi_4 &= s_2(1) s_2(2) \end{aligned}$$

والدالة الجديدة لجزئ الهيدروجين يمكن وصفها على أنها دمج خطى للدوال الأربعة ψ_1 ، ψ_2 ، ψ_3 ، ψ_4 .

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3 + a_4\psi_4$$

ولحل معادلة شرودنجر لهذه القيمة من دالة الموجة فإن طاقة الرابطة لجزئ الهيدروجين تصير -92 kcal/mol وهذه القيمة تتفق جيداً مع القيمة الناتجة بالتجربة وهي -109.5 kcal/mole .

التغيرات في الطاقة المصاحبة لتكوين الرابطة التساهمية :

طاقة الرابطة للجزئ ثنائى الذرة تعنى حرارة تكون الجزئ من مكوناته الذرية. فعلى سبيل المثال: إذا كانت Q هى طاقة الرابطة لجزئ HCl، فإنه يمكن أن تكتب فى الصورة التالية :

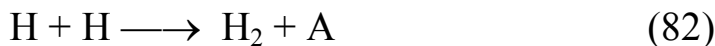


وعادة فإن Q لا يمكن قياسها مباشرة، وللحصول عليها يمكن إجراء طريقة غير مباشرة.

وفى هذه الحالة يمكن دراسة وقياس حرارة تحويل كل من الهيدروجين والكلور إلى ذرات مثل :



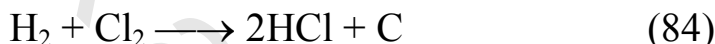
أو :



أو :



ويمكن قياس حرارة التفاعل التالى :



باستخدام المعادلات (81)، (82)، (83) نحصل على المعادلة التالية :



أو :



بمقارنة المعادلتين (84)، (85) نحصل على :

$$Q = \frac{1}{2}(A + B + C)$$

وحيث إنه يمكن قياس قيم كل من A ، B ، C بسهولة، فإن Q يمكن حسابها بسهولة أيضاً.

الحد الأقصى للإسهام Covalency Maximum

أشار شادويك فى عام (1933) من الوجهة الكيميائية البحتة إلى أن أقصى عدد من الروابط التساهمية والتي يمكن للعنصر أن يساهم بها تعتمد على العدد الذرى للعنصر.

والجدول (1) يعطى الحد الأقصى للإسهام الذى وضعه شادويك للعناصر.

جدول (1): قائمة شادويك للحد الأقصى للإسهام

Element	Atomic number	Maximum covalency
Hydrogen	1	1
First short period (Li-F)	3-9	4
Second short period (Na-Cl) and First long period (K-Br)	11-35	6
Second long period (Rb-I) and Third long period (Cs-At)	37-85	8

وفى الحقيقة، فإنه لا يمكن الوصول إلى الحد الأقصى للإسهام للعنصر الواحد، فعنصر الهيدروجين يكون محددًا بالإسهام (1) حيث أنه يحتوى على أوربتال واحد مستقر وغير مكتمل وهو الأوربتال (1S)، ولاستكمال هذا الأوربتال يتطلب الأمر إلكترون واحد.

والعناصر من الليثيوم إلى الفلور تحتوى على أربعة أوربتالات (واحد 2S، ثلاثة 2P) حيث أنها تأخذ حد أقصى للإسهام (4). وهكذا بالمثل يمكن معرفة العناصر الأخرى فعنصر الفوسفور يمتلك التركيب الإلكتروني التالى :

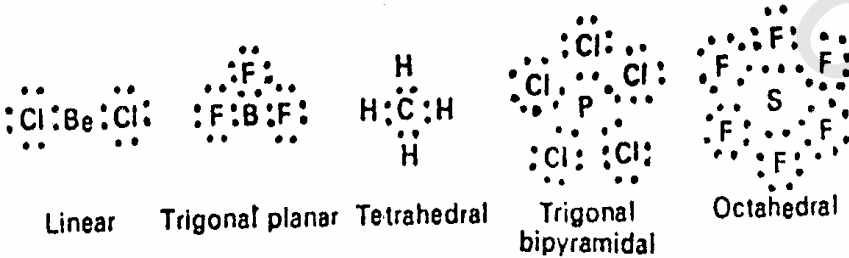


إذا حدث أن أثير إلكترون من 3S إلى واحد من الأوربتالات الفارغة وهكذا يكون لهذا العنصر خمسة إلكترونات غير متزاوجة بينما النيتروجين من جهة أخرى لا يمكن أن تكون لها أكثر من ثلاثة إلكترونات منفردة وهذا يكون لأنه فى حالة الفوسفور لا يحدث تغير فى رقم الكم الأساسى وهذا لا يتطلب كمية كبيرة من الطاقة بينما فى النيتروجين إذا أريد إثارة أحد الإلكترونات 2S فإن هذا معناه تغير فى رقم الكم الأساسى وهذا يتطلب كمية كبيرة من الطاقة وهكذا يعتمد الحد الأقصى لعدد الإسهامات لذرة العنصر على عدد الإلكترونات المزدوجة الموجودة كما أنه يعتمد على عدد الأوربتالات الفارغة والمتاحة فى مدار التكافؤ.

الكيمياء الفراغية للجزيئات :

تم التعرف على أشكال الجزيئات عن طريق علماء الكيمياء العضوية فى منتصف القرن التاسع عشر وقد تم التأكد من هذه النتائج عن طريق بعض التقنيات الحديثة، مثل: طيف الامتصاص للجزيئات، وأشعة أكس، وانتشار النيوترونات والإلكترونات وكذلك الميكروسكوب الإلكتروني. وقد أتاحت هذه الدراسات التعرف على المزيد من المعلومات عن أشكال الجزيئات وبتقدم المعرفة فى هذا المجال وهو مجال أشكال الجزيئات، أمكن التحقق من أن أشكال الجزيئات تأتي من التحوير فى الروابط التساهمية فى مختلف الاتجاهات فى الفراغ.

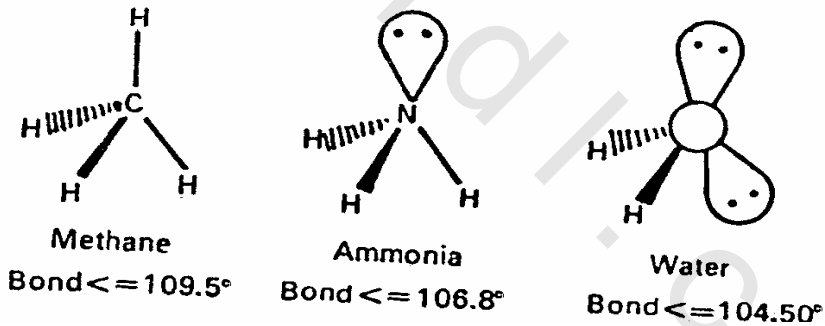
والعامل المتحكم فى شكل الجزيء هو الذرة المركزية والمرتبطة بإثنان أو أكثر من الذرات، ويتحدد شكل الجزيء من فرضية التناظر بين الإلكترونات فى مدار التكافؤ والمسمى فرض VSEPR وأيضا من التطبيقات على نظرية رابطة التكافؤ والتي يرمز لها بالرمز (VSEPR). وتقرر نظرية (VSEPR) أن أزواج الإلكترونات فى مدار التكافؤ للذرة المركزية يأخذ أوضاع متباعدة عن بعضها بقدر الإمكان، ويمكن القول بأن ذلك يأتى نتيجة للتناظر بين أزواج الإلكترونات، أو أنها نتيجة لتطبيق مبدأ باولى للاستبعاد واتخاذ مواضع مختلفة وبعيدة عن بعضها البعض بقدر الإمكان يؤدي إلى بعض الترتيبات المتماثلة لأزواج الإلكترونات، وفى الصورة التالية ترسم أشكال الجزيئات من نظرية (VSEPR) هناك خمس أشكال مختلفة ويعتمد الشكل الناتج على عدد أزواج الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية.



شكل (30)

وللتعرف على أشكال الجزيئات أمثال BeCl_2 ، BF_3 ، CH_4 ، PCl_5 ، SF_6 ، نكتب التركيب الإلكتروني لهذه المركبات بالنقط. نعد عدد أزواج الإلكترونات في مدار التكافؤ للذرة المركزية ونتخيل أن هذه الأزواج تحورت في الفراغ في وضع متماثل. فمثلاً نجد أن جزيئ كلوريد البيريليوم BeCl_2 يتواجد كجزيئ خطي، وذلك لأن الزوجان من إلكترونات التكافؤ على ذرة البيريليوم تعملان زاوية 180° مع بعضها البعض، وترتبط ذرتا الكلور تبعاً لهذا الوضع، وبالمثل نجد أن المركبات التالية BF_3 ، CH_4 ، PCl_5 ، SF_6 ، تأخذ الأشكال التالية على التوالي II ثلاثي التماثل، III رباعي السطوح أو رباعي الأوجه، IV ثلاثي التماثل ثنائي الهرم، V ثماني السطوح. كما هو موضح في الشكل رقم (30).

وتستخدم طريقة (VSEPR) لتحديد أشكال الجزيئات والتي يوجد بها زوج أو أكثر من الإلكترونات في مدار التكافؤ للذرة المركزية غير مرتبط بالذرات الأخرى ويمكن الأخذ في الاعتبار جزيئ الماء والأمونيا كمثال على ذلك :



شكل (31): الثلاث جزيئات بأزواج الإلكترونات المتوحدرة توضح الترتيب رباعي الأوجه لأزواج الإلكترونات.

فالذرة المركزية في كل من الأمونيا والماء تحتوي على أربعة أزواج، وهذه الأزواج الأربعة تترتب بطريقة رباعية الأوجه حول الذرة المركزية. ومن التجربة وجد أن شكل جزيئ الأمونيا يكون هرمياً. أما جزيئ الماء فهو محنى أو ملوى. زوايا الرابطة لكل من الأمونيا والماء ليست رباعية كما هو الحال في جزيئ

الميثان. ويمكن تفسير ذلك بأنه فى جزئى الميثان ترتبط الأربعة أزواج من الإلكترونات بذرات الهيدروجين الأربعة؛ أى إنه فى الميثان تتساوى الأربعة أزواج من الإلكترونات وتكون متكافئة تماماً.

أما فى جزئى النوشادر فتكون الثلاثة أزواج من الإلكترونات متكافئة، أما الزوج الرابع فهو زوج متوحد من الإلكترونات المتكافئة، فالزوج المتوحد ليس لديه نواة موجبة على الجانب الآخر له، ولذلك تحتل مساحة أكبر على ذرة النيتروجين أكثر من الزوج المرتبط، ونتيجة للتناظر الإلكترونياتى فتدفع قوة التناظر الزوج المرتبط بحيث تقترب من بعضها البعض. ولذلك تقل زوايا الرباط H--N--H عن زوايا الشكل رباعى الأوجه كما هو الحال فى جزئى الميثان. ويمكن القول بصفة عامة: بأن التناظر بين الأزواج المتوحد والأزواج المرتبطة يكون أكبر من قوة التناظر بين الأزواج المرتبطة والأزواج المرتبطة، وعليه فإنه للتناظر على المكان فى الذرة المركزية فتناظر الأزواج المتوحد مع الأزواج المرتبطة تتسبب فى إزاحتها قليلاً. ففى جزئى الماء حيث يوجد زوجان من الإلكترونات المتوحد يكون التناظر أكثر حدة فكل زوج من الإلكترونات المتوحد يتوقع لها أن تأخذ مساحة أكبر من الزوج المرتبط، حيث أن الشحنات السالبة للأزواج المرتبطة تتعادل جزئياً بأنوية ذرات الهيدروجين.

وهكذا يودى ذلك الترتيب إلى جعلهم قريبين من بعضهم البعض وذلك كما هو موضح فى شكل (31).

وهكذا، وتبعاً لفرضية (VSEPR) يوجد أربعة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية وتحتل مواضع الشكل رباعى الأوجه، ولكن الترتيب المتماثل يمكن توجيهه وبذلك يكون التناظر بين أزواج الرابطة بعضهم مع بعض أقل من التناظر الحادث بين أزواج الرابطة والأزواج المتوحد من الإلكترونات المتكافئة وبالتالي تقل عن قوى التناظر بين الأزواج المتوحد بعضها البعض أى أن قوى التناظر تتبع الترتيب التالى :

$$(bp - bp < bp - lp < lp - lp)$$

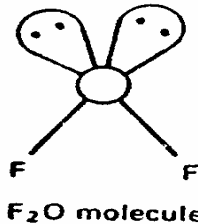
والخطوط الإرشادية التالية يمكن أن تفيد في التعرف على أشكال الجزيئات البسيطة :

- (1) تكتب التركيب الإلكتروني المعبر عنه بالنقط للجزيء أو الأيون.
- (2) يحدد العدد الكلي لأزواج الإلكترونات المتوحددة وكذلك أزواج الإلكترونات المستخدمة في رابطة (σ) سيجما حول الذرة المركزية وذلك من التركيب الإلكتروني المعبر عنه بالنقط في (1).
العدد الكلي للأزواج = أزواج الرابطة σ + أزواج الإلكترونات المتوحددة حول الذرة المركزية.
- (3) نستخدم الأزواج من الإلكترونات وذلك للتعرف على عملية التهجين وعلى الشكل العام للجزيء على اعتبار أن هذه الأزواج سوف تتكيف في الفراغ بشكل متماثل كلما أمكن ذلك.
- (4) لوصف أشكال الجزيئات فلا بد من ربط الأوضاع الفضائية للذرات مع الشكل الهندسي للجزيء.

مثال : اكتب شكل الجزيء F_2O ؟

الحل :

- (i) التركيب الإلكتروني معبرا عنه بالنقط $F : O : F$
- (ii) العدد الكلي للأزواج $4 = 2 + 2 =$
(حول الذرة المركزية)
- (iii) الشكل الرباعي الأوجه SP^3
- (iv) الشكل يكون كالتالي وهو الشكل الزاوي (**angular**).



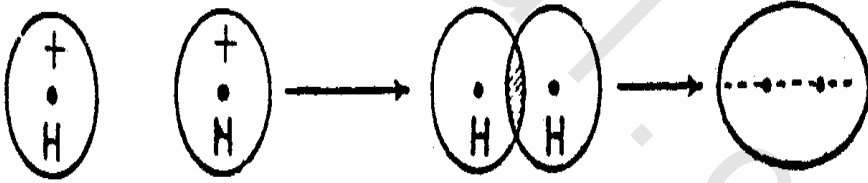
جزيء F_2O

تداخل الأوربتالات الذرية أو عملية التهجين :

عند خلط أوربتالين أو أكثر مختلفين اختلافاً بسيطاً عن بعضهم فى الطاقة فإنه ينتج عن ذلك أوربتالات جديدة تسمى الأوربتالات المهجنة ويكون عدد الأوربتالات المهجنة مساويا لعدد الأوربتالات الداخلة فى عملية التهجين. ففى الأوربتالات المهجنة فإن السحابة الإلكترونية (الموجات الإلكترونية) لكل أوربتال تتناظر مع الموجات الإلكترونية للأوربتالات الأخرى، وعليه فإن الأوربتالات المهجنة تكون متباعدة عن بعضها البعض وهناك بعض نماذج لذلك التداخل والتي يمكن أن نشير إليها كما يلى :

(i) التهجين من النوع S—S :

يكون الأوربتال (S) كروى الشكل تتداخل هذه الأوربتالات بنفس المقدار فى جميع الإتجاهات وهذا النوع من التداخل ينتج عنه رابطة سيجما (σ) حيث الأوربتال الناتج يكون متماثلا حول الخط الذى يربط النواتين تكوين جزئى الهيدروجين ينتج من التداخل من النوع (S--S) أوربتال كما هو موضح فى الشكل التالى :



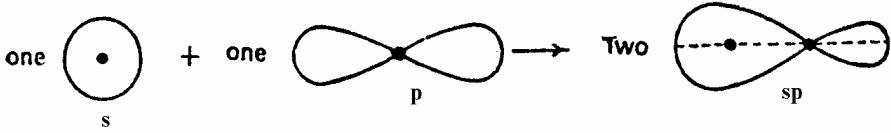
Two s orbitals

s.s overlap

شكل (32): تداخل S—S للأوربتالات إثنان من أوربتال الذرية.

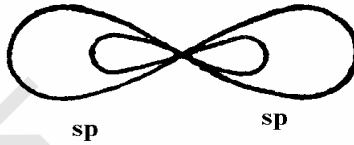
(ii) تهجين من النوع Sp :

يتم فى هذا النوع خلط واحد أوربتال من النوع S مع أوربتال واحد من النوع P ليعطى بذلك إثنان من أوربتالات مهجنة من النوع Sp.



شكل (33): نموذج للتداخل S-p

وكما سبق أن ذكرنا يحدث تناظر بين الأوربتالات المهجنة فإن هذين الأوربتالين الناتجين من النوع (Sp) تكونان بينهما زاوية قدرها 180 كما فى شكل (33).

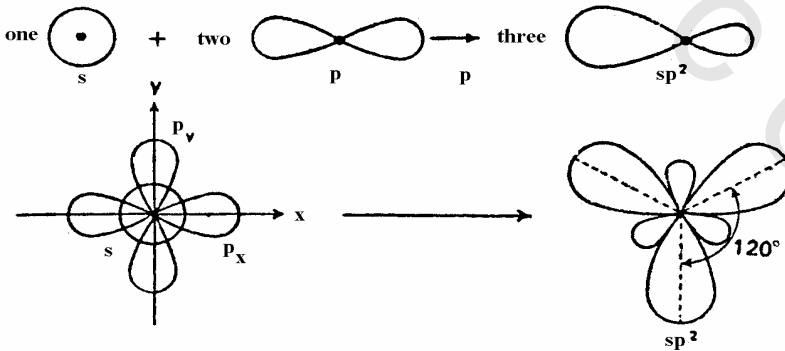


شكل (34): أوربتالات مهجنة من النوع Sp.

وينتج عن هذا التداخل تكوين روابط من النوع سيجما σ .

(iii) تهجين من النوع Sp^2 :

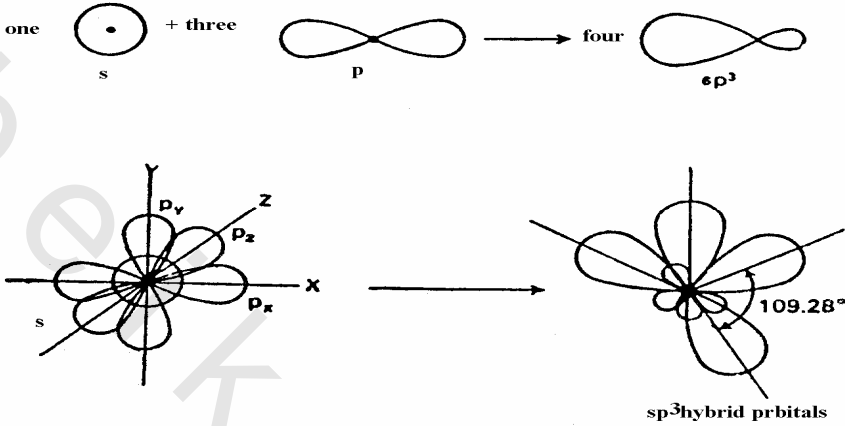
وفى هذا النوع يحدث خلط بين أوربتال واحد من النوع S مع أوربتالين من النوع P ويعطى بذلك ثلاثة أوربتالات من النوع Sp^2 والتي توجد بينهم زاوية قدرها 120° حيث يكونان متباعدين عن بعضهم البعض.



شكل (35): تهجين من النوع Sp^2 وهذا النوع من التهجين يسمى تهجين ثلاثى.

(iv) تهجين من النوع Sp^3 :

فى هذا النوع يتم خلط أوربتال واحد من النوع (S) مع ثلاث أوربتالات من النوع (P) ليعطى أربعة أوربتالات متشابهة من النوع (Sp^3).



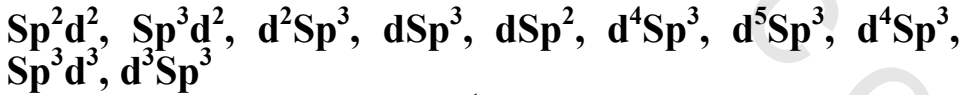
شكل (36): نموذج تهجين من النوع Sp^3

فى عملية التهجين من هذا النوع نحصل على أربعة أوربتالات متكافئة من النوع Sp^3 تتجه ناحية أركان شكل رباعى الأوجه وتوجد بينهم زاوية قدرها $109^\circ 28'$ كما هو موضح فى الشكل (36).

التهجين الذى يشتمل على أوربتالات d :

العناصر للدورة الثانية وما بعدها من دورات فى الجدول الدورى تحتوى على أوربتالات من النوع d وعندما تدخل هذه العناصر فى رباط تتحد أوربتالات S ،

P منتجة عددا من الأوربتالات المهجنة أمثال :

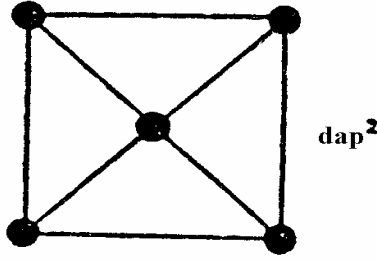


أشكال الأوربتالات d معقدة جداً. ولذلك يستحسن الإستشهاد ببعض

النماذج البسيطة.

(1) التهجين dSp^2 :

شكل المترابك يكون مربع سطحى والأمثلة على ذلك مركبات من النوع XeF_4 (pt Cl_4) ، $Cu(NH_3)_4^{2+}$ تأخذ الشكل الهجين المربع فى شكل (37).



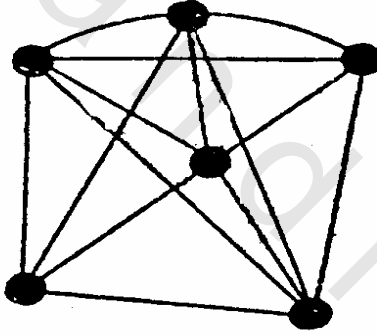
شكل (37): جزئ مربع السطوح (dsp²)

(2) التهجين dSp³ :

الأمثلة على هذا النوع هي مركبات:



شكل المتراكب هو هرمي ثلاثي كما هو موضح في الشكل (38).

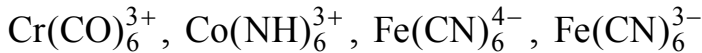


شكل (38): هرمي ثلاثي أو مثلثي

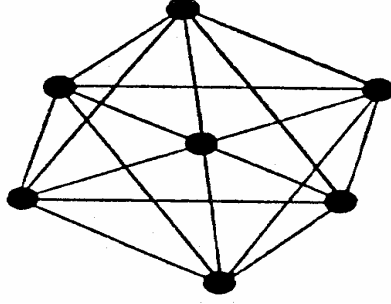
(3) التهجين d²Sp³ :

تأخذ المتراكبات الشكل الثماني السطوح وتدخل أيونات Fe³⁺, Co²⁺,

Cr³⁺ ضمن المتراكبات الثمانية السطوح ومن أمثلتها ما يلي :



وهي موضحة في الشكل (39)



شكل (39): تهجين من نوع d^2sp^3 ثمانى السطوح

تعتبر عملية التهجين من العمليات الهامة لتفسير أشكال الجزيئات. فعلى سبيل المثال: يمكننا تفسير تركيبات مركبات الكربون التي تأخذ حالات التهجين التالية sp ، sp^2 ، sp^3 ، فالمركبات التي لها حالة تهجين من النوع sp^3 يكون شكلها الهندسى رباعى الأوجه، بينما التهجين من النوع sp^2 يكون ثلاثى الشكل، والمركبات التي لها تهجين من النوع sp يكون تركيبها على هيئة خط مستقيم ويكون شكلها مثل جزئ الأستيلين C_2H_2 وكما رأينا فى حالة أوربتالات (d) يمكن الحصول على العديد من الأشكال الهندسية لعدد من المركبات.

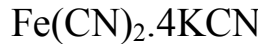
الصفات المميزة للمركبات التساهمية :

- 1- ينتج عن المشاركة بالإلكترونات بين الذرات مركبات تساهمية. وعليه تتواجد هذه المركبات فى صورة جزيئية وليست فى صورة أيونية. وبسبب هذه الخاصية فإنها تكون غير موصلة للتيار الكهربى سواء كانت فى الصورة الذائبة أو الصورة المنصهرة.
- 2- عند الظروف العادية من درجات الحرارة والضغط، تتواجد هذه المركبات فى الصورة الغازية أو على هيئة سوائل متطايرة أو مواد صلبة طرية، حيث إن هذه المركبات توجد بها قوى بين جزيئية ضعيفة (قوى فادرفال).
- 3- نتيجة للقوى البين جزيئية الضعيفة فإن هذه المركبات تكون درجات انصهارها وغلbianها منخفضة. وفى بعض الأحيان التى تمتلك فيها الروابط

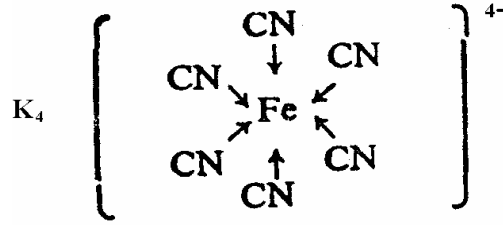
- التساهمية بعض الصفات الأيونية فى الجزئ الواحد فإن بلورات هذه المركبات تكون أكثر صلابة وتكون نقط انصهارها عالية.
- 4- هذه المركبات التساهمية تذوب فى المذيبات العضوية التى لها قيم منخفضة من ثابت العزل، مثل: البنزين، والاثير، ورابع كلوريد الكربون. ولكنها عادة لا تذوب فى المذيبات القطبية مثل الماء.
- 5- الرابطة التساهمية تكون قاسية ومتجهة، وهذه الخاصية تمكن المركبات التساهمية من تواجدها فى ترتيبات فراغية مختلفة وتعطيها خاصية التشاكل الفراغى.
- 6- التفاعلات بين المركبات التساهمية تتطلب كسر روابط وتكوين روابط وعليه تكون هذه التفاعلات بطيئة ويكون من السهل دراسة سرعة هذه التفاعلات.

الرابطة التناسقية Dative Bond

هناك بعض المركبات أمثال $K_4Fe(CN)_6$ والتى لا يمكن كتابة شكل الجزئ فيها بالاستعانة بالروابط التساهمية الكهربية أو التساهمية أو كليهما معاً. وفى البداية يمكن التعبير عن المركب على الصورة التالية :



ولكن فى المحلول لا توجد أيونات CN^- أو أيونات Fe^{++} وهذا أدى إلى فكرة أن هذا المركب يمتلك تركيباً نموذجياً وعندما يتكون المركب تكون الروابط المتكونة من النوع التناسقى وفيها يعطى الإلكترونات بذرة واحدة وليس كل إلكترون بواسطة ذرة، وهذه الرابطة يمكن التعبير عنها بالإشارة \rightarrow فعلى سبيل المثال: إذا كانت فى الصورة $M \rightarrow N$ لتعطى الذرة M الإلكترونات وتأخذ الذرة N الإلكترونات وتسمى M الذرة المعطية أما الذرة N فهى الذرة المكتسبة أو المستقبلية وعليه يمكن تمثيل هذا المركب $K_4Fe(CN)_6$ بالصورة التالية :

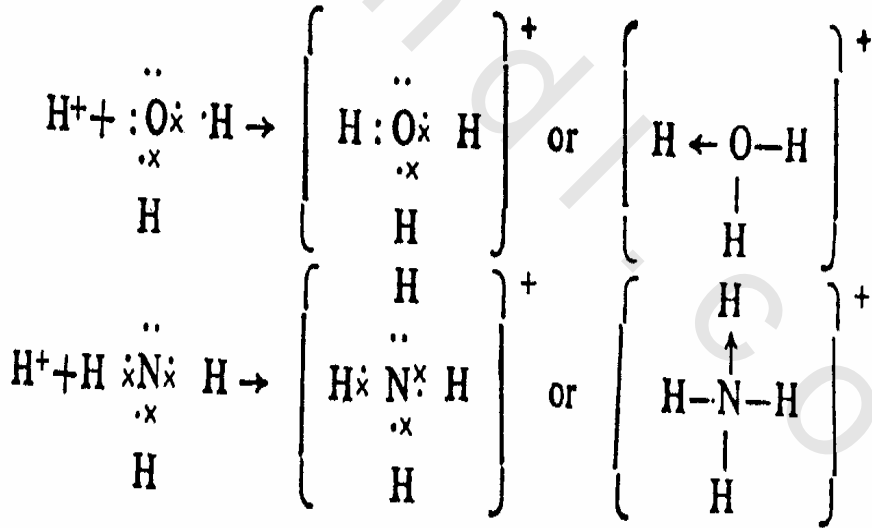


شكل (40): جزئ حديدوسيانيد البوتاسيوم

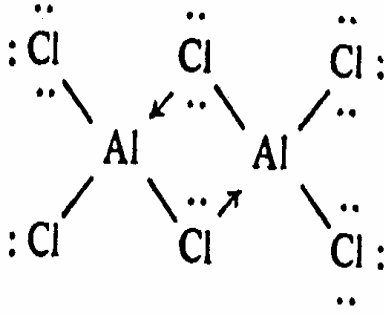
فى العادة فإن الذرة المعطية للإلكترونات هى التى تمتلك أزواج من الإلكترونات غير المشاركة وذلك فى مدار التكافؤ الخارجى للذرة وتكون الذرة المستقبلية هى التى فيها نقص فى الإلكترونات وتفتقر إلى إلكترونات تكافؤ للحصول على تركيب الغاز الخامل.

والمثال التالى لتكوين روابط تناسقية هى تفاعل البروتون مع الماء والبروتون مع الأمونيا.

يتكون بذلك أيون الهيدرونيوم وأيون الأمونيوم على التتابع.



كلوريد الألومنيوم اللامائى فى الحالة الغازية يتواجد على الصورة Al_2Cl_6 ويأخذ التركيب التالى (القنطرى).



شكل (41): جزئ كلوريد الألومنيوم (القنطري)

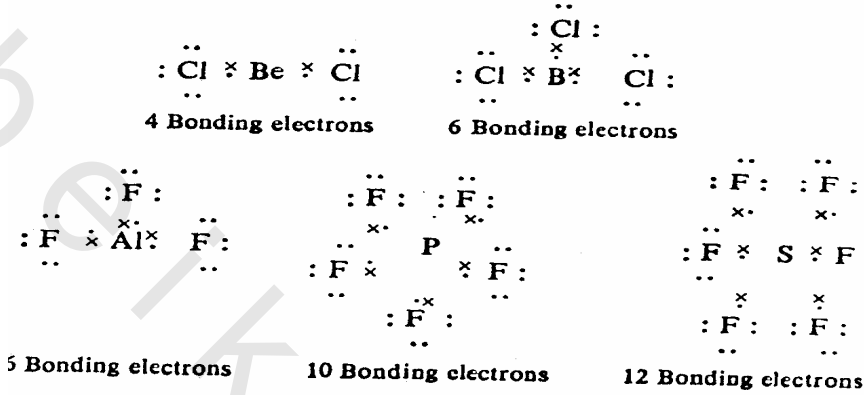
الرابطية التناسقية نادرة الوجود في المركبات العضوية، ومن أمثلة المركبات التي تحتوى هذه الروابط، هي مركبات النيترو، ومركبات أكاسيد الأمينات، مثل : $(CH_3)_3N \rightarrow O$. وتسمى أيضاً رابطية تناسقية ويرجع ذلك إلى تواجدها في المتراكبات والمركبات المحتوية على أيونات متراكبة (معقدة).

خصائص المركبات التناسقية :

- (1) الجمع بين الروابط الأيونية والتساهمية ينتج عنه روابط تناسقية وعليه تقع درجات الانصهار والغليان للمركبات التناسقية بين درجات الانصهار والغليان للمركبات التساهمية والأيونية بمعنى أن درجات الانصهار والغليان للمركبات التناسقية أعلى قليلاً عن تلك الخاصة بالمركبات التساهمية وأقل من تلك الخاصة بالمركبات الأيونية.
- (2) الرابطية التناسقية هي أيضاً قاسية (صلبة) ومتجهة، وعليه تشبه المركبات التناسقية تلك المركبات التساهمية حيث أنها تتشكل في الفراغ.
- (3) تكون ذات طبيعة شبه قطبية.
- (4) تذوب جزئياً في الماء ولكنها تذوب بكثرة في المذيبات العضوية.
- (5) مثل الروابط التساهمية تكون الأيونية في المركبات التناسقية مرتبطة بقوة بالإلكترونات وبالتالي فإن هذه المركبات التناسقية لا تتحل عند ذوبانها في الماء أو عند انصهارها.

الحالات الشاذة لقاعدة الثمانيات :

تتطبق قاعدة الثمانيات على عدد كبير من الحالات، ورغم ذلك يوجد العديد من الحالات الشاذة عن هذه القاعدة والأمثلة على ذلك هي كالتالي:



شكل (42): بعض الحالات الشاذة لقاعدة الثمانيات.

تتطبق قاعدة الثمانيات مع بعض الحالات الشاذة في الدورتين الأولى والثانية وبعد هذه الدورات يستطيع مستوى الكم أن يقبل أكثر من ثمان إلكترونات في مدار التكافؤ الخارجى والذرة في هذه الحالة يقال أنها منبعدة.

طريقة الأوربتالات الجزيئية: (M.O. method)

تعتمد طريقة الأوربتالات الجزيئية (M.O.) على فرضية أن الإلكترونات في الجزيئات تكون موجودة في أوربتالات مرتبطة بعدد من الأنوية، وتبحث الذرات في الغالب على حالة أكثر أمناً وأكثر استقراراً، وحيث أنها تقترب من بعضها البعض تبدأ السحابة الإلكترونية المحتوية على الإلكترونات في التداخل فيما بينها وساعتها يشعر كل إلكترون بأنه سيجذب إلى النواة القريبة منه ويتزايد في هذه الحالة التداخل تندمج أوربتالات الذرتين مع بعضهما مكونة سحابة إلكترونية كبيرة تسمى الأوربتال الجزيئى (M.O.). تتساوى عدد الأوربتالات في الجزئ المتكون من ذرتين مع عدد الأوربتالات

الأصلية والموجودة فى مدارات التكافؤ للذرتين، وأيضا فإن عدد الإلكترونات الموزعة فى الأوربتالات الجزيئية تكون هى نفسها العدد الأسمى الموجود فى الذرتين تحت الدراسة ورغمما عن ذلك فإن التحديد الكامل للأوربتالات الجزيئية يتطلب حلا لمعادلة شرودنجر للنظام المكون من نواتين أو أكثر بجانب إلكتروناتهما.

وهذا يكون من الصعوبة رياضياً والطريقة التقريبية للحل الرياضى هى فرضية أن أوربتالات الجزيئات ما هى إلا تجميع خطى لأوربتالات الذرات وتسمى هذه الطريقة باسم (L.C.A.O.) نفرض أن ψ_A ، ψ_B هى دالة الموجة للأوربتالات الذرية المتداخلة للذرتين A ، B .

فالتجميع الخطى لكل من ψ_A ، ψ_B ينتج عنه أوربتالين جزيئيين أحدهما يتكون بالإضافة أو بجمع دالتى الموجة مع بعضها، والأخرى تنتج من طرح دالتى الموجة من بعضها. وهذه الأوربتالات الجزيئية ربما لا تكون نتيجة للمساهمات المتساوية من دالتى الموجة، ويمكن استخدام عوامل وزن مناسبة لكل دالة موجة ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلى :

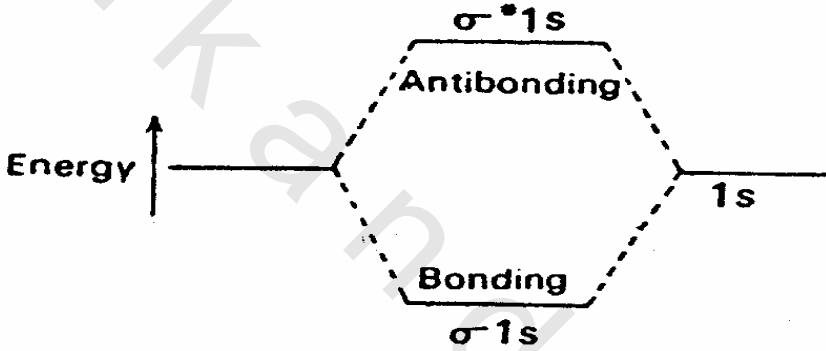
$$\psi_{M.O.(I)} = a \psi_A + b \psi_B$$

$$\psi_{M.O.(II)} = a \psi_A - b \psi_B$$

حيث إن كلا من a ، b هى عوامل وزنية وهذه تمثل كسور كل من ψ_A ، ψ_B التى لايمكن الاستغناء عنها لتعطى التمثيل الصحيح للأوربتالات الجزيئية، يعطى الأوربتال الجزيئى $\psi_{M.O.(I)}$ تركيزا عاليا لشحنة الإلكترون بين النواتين ويسمى الأوربتال الجزيئى المرتبط وعلى جانب آخر يعطى $\psi_{M.O.(II)}$ تركيز منخفض جدا من الشحنة بين النواتين، ويعرف بالأوربتال الجزيئى ضد الارتباط.

وفى هذه الحالة يوجد خط عقدى للكثافة الإلكترونية بين النواتين وكلا الأوربتالات المرتبطة ضد الارتباط يكون متماثلا حول خط تخيلى يسمى محور الترابط الذى يصل النواتين مع بعضهما. والأوربتالات بهذا التماثل تسمى أوربتالات σ وسيجما σ^* .

فلو أخذنا جزئ الهيدروجين في الاعتبار هناك مسافة بين نواتي الذرتين. تنشأ الأوربتالين الجزئيين بالخلط الخطي للأوربتالات $1S$. أحد هذه الأوربتالات الجزئية يمثل زيادة في احتمال تواجد الإلكترونات بين الأنوية. وينتج عن هذا تجاذب شديد، ويكون الأوربتال المتكون هو أوربتال جزئى للربط. أما الأوربتال الجزئى الثانى فينشأ من أوربتالين $1S$ ويتمثل احتمال الكثافة مستوى عقدي بين النواتين. وعليه يكون هناك احتمال بسيط جدا لتواجد الإلكترونات بين النواتين، وعليه فيكون هناك مجال كبير للتناظر بين الأنوية ويسمى هذا النوع من الأوربتالات الجزئية أوربتال ضد الربط ويشير الشكل (43) إلى مستويات الطاقة لجزئ الهيدروجين.



شكل (43): أوربتالات جزئية للربط بين ذرات الهيدروجين في جزئ الهيدروجين.

تقل طاقة الأوربتال الجزئى $\sigma 1S$ عن طاقة الأوربتال الذرى $1S$ تزداد طاقة الأوربتال $\sigma^* 1S$ عن طاقة الأوربتال الذرى للهيدروجين. فى جزئ الهيدروجين تدخل الإلكترونات (التى لها غزل متعاكس) تتدخل إلى الأوربتال $\sigma 1S$ وهو ما يسمى بأوربتال الربط. وحيث إن هذا الأوربتال يكون عند مستوى طاقة منخفض عن تلك الخاصة بالأوربتال $1S$ فى الذرات المنفصلة، فإن جزئ الهيدروجين يكون عند مستوى طاقة منخفض ويكون بذلك أكثر استقرارا عند مقارنته بالذرتين المنفصلتين.

يمكن استخدام نفس مجموعة الأوربتالات وشكل مستوى الطاقة لشرح التواجد المحتمل لجزيئ الهيليوم He_2 . وحيث أن كل ذرة هيليوم تمتلك أثنان من الإلكترون $1S$.

وعليه يسكن الأوربتالات الجزيئية أربعة إلكترونات:

إثنان يدخلان الأوربتال $\sigma 1S$

واثنان يدخلان الأوربتال $\sigma^* 1S$

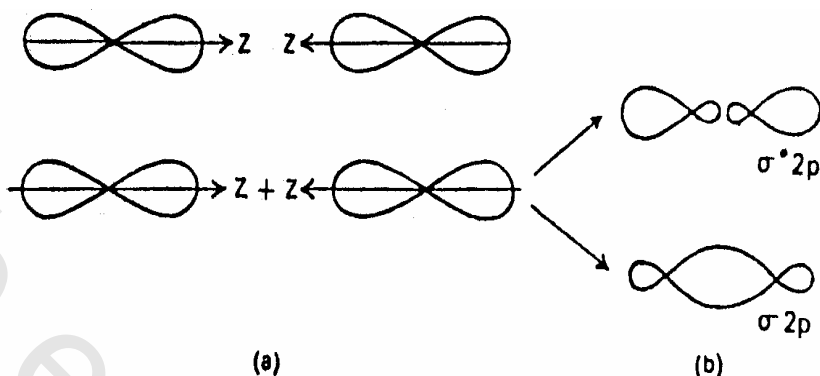
ويكون الأوربتال الأول هو أوربتال الترابط بينما الثانى يكون ضد الترابط بنفس الكمية التى بها يترابط الأول وحيث أن هناك تساوى فى شكل هذه الأوربتالات فعليه لا يكون هناك ترابط ويكون جزيئ الهيليوم He_2 غير مستقر بالنسبة لذرتى الهيليوم المنفصلتان.

يمكن تطبيق هذه الطريقة على ذرات تمتلك إلكترونات تكافؤ لها أعداد كم أساسية أعلى. ففى الجزيئات ثنائية الذرة متجانسة الأنوية (والتي لها ذرات متماثلة) ينتج عن الارتباط بين أثنان من الأوربتالات الذرية من النوع $2S$ ينتج أوربتال $\sigma 2S$ وآخر $\sigma^* 2S$.

وهذه الأوربتالات تشبه فى شكلها الأوربتال $\sigma 1S$ والأوربتال $\sigma^* 2S$ السابق شرحها.

أما اتحاد اثنان من الأوربتالات الذرية من النوع P لتكوين أوربتالات جزيئية فيتحقق بطريقتين كما هو موضح فى الشكل (44). فى هذا الرسم نجد أن نواتى الذرتين تقتربان من بعضهما على طول المحور التبادلى (Z) وعلى مسافة تقترب من طول الرابطة فإن الأوربتالان P تتحدان لتعطى أوربتالان جزيئيان أحدهما يمتلك أقصى احتمال للكثافة الإلكترونية بين النواتين ولذلك تكون طاقته منخفضة .

ويكون هو أوربتال الربط بينما يكون للثنان مستوى عقدى بين النواتين وتكون طاقته أعلى من تلك الخاصة بالأوربتال الذرى P_z . كلا الأوربتالان الجزيئيان متماثلين حول المحور بين النواتين ولذلك فهى من النوع σ ويرمز لها بالرمز σ ، σ^* على التوالى :

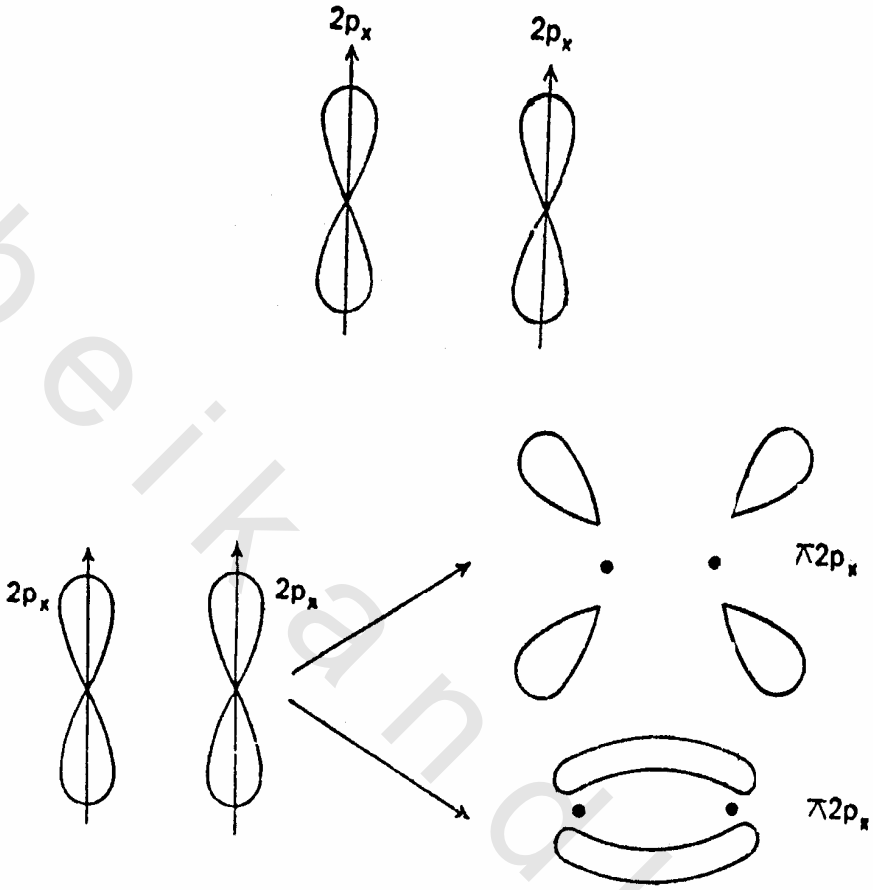


شكل (44): أوربتالان ذريان منفصلان من النوع P_z $\sigma_2 P(b)$ $\sigma_2^* P$ أوربتالات جزيئية تتكون بالراس عند قربهم بعضهم البعض.

والأوربتال الذرى P_x يكون متعامدا على الأوربتال الذرى P_z ولكن المسافة بين النواتين فى الجزئ تبقى لتكوين أوربتالان جزئيان أحدهما من النوع الربط والآخر ضد الربط وهناك إحتمالا أقصى لأوربتال جزئ الربط بين الأنوية على الرغم من الحقيقة القائلة بأن هذا الأوربتال يحتوى على مستوى عقدى، ويشتمل على خط يصل بين نواتى الأوربتال.

وعلى جانب آخر فإن أوربتال الجزئى ضد الربط يمتلك مستوى عقدى بين الأنوية مثل ذلك الذى يشتمل على محور بين الأنوية فالأوربتالات التى لها مستوى عقدى واحد وتشتمل على محور بين الأنوية تسمى π (Pi) أوربتال باى وبذلك يكون الأوربتالات الربط وضد الربط المتكونة من أوربتال $2P_x$ وتسمى هذه الأوربتالات باسم $\pi 2P_x$ ، $\pi^* 2P_x$ على التوالى الاتحاد بين أوربتالات ذرية من النوع $2P_y$ يعطى أوربتالات من النوع $\pi 2P_y$ ، $\pi^* 2P_y$ وهذه تتحرف بزاوية قدرها 90° حول المحور الذى يربط بين النواتين.

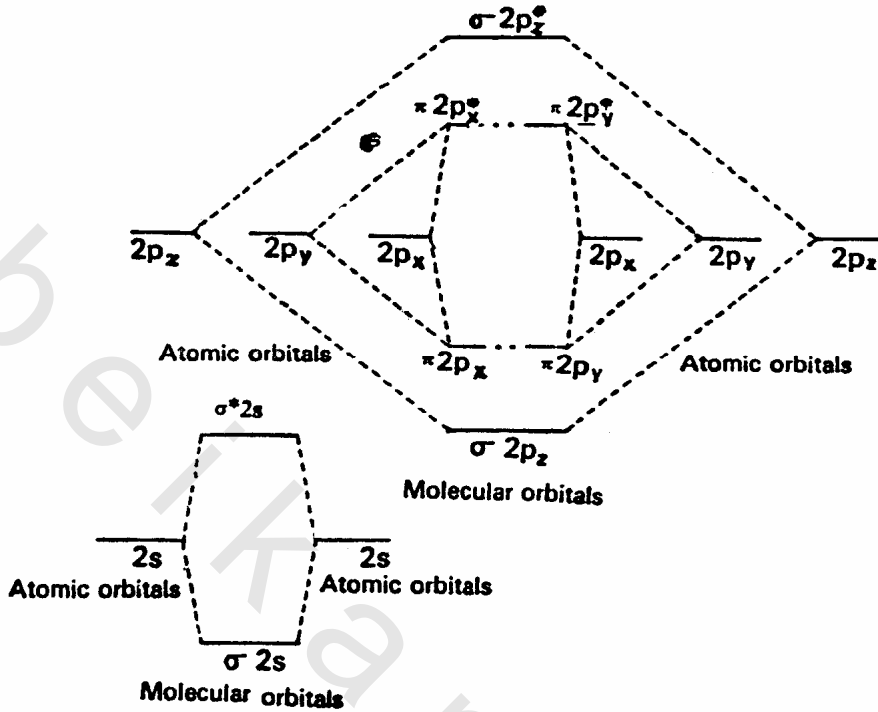
ويوضح الشكل (45) تكوين الأوربتالات الجزيئية من النوع $(\pi 2P_x)$ ، $(\pi^* 2P_x)$.



شكل (45): (a) أوربتالات ذريان منفصلان من نوع $2P_x$. (b) التوزيع الإلكتروني لكل من $\pi^* 2P_x$ ، $\pi 2P_x$ الأوربتالات الجزيئية.

تمثيل مستوى الطاقة للأوربتالات الجزيئية للجزيئات البسيطة للعناصر ممثلة في الشكل (46).

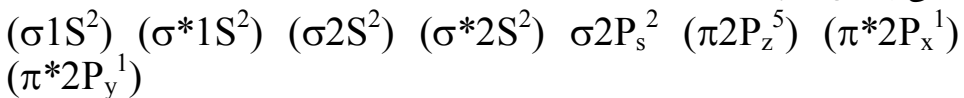
وفى هذه الحالة نلاحظ أن أوربتالات الترابط من النوع $\sigma 2P_z$ لها طاقة تقل عن أوربتالات كلا من $\pi 2P_y$ ، $\pi 2P_x$.



شكل (46): الجمع بين الأوربتالات الذرية لتكوين أوربتالات جزيئية من نوعي الربط وضد الربط وذلك للجزيئات ثنائية الذرة متجانسة الأنوية.

وعلى العكس نجد أن الأوربتال الجزيئي ضد الربط $\sigma^* 2P_z$ له طاقة أعلى من تلك الخاصة بالأوربتالات الجزيئية ضد الربط من النوعين $\pi^* 2P_x$ ، $\pi^* 2P_y$.

والمقياس المناسب لعملية الربط النهائية في نظرية الأوربتالات الجزيئية هي رتبة الربط ويتحدد رتبة الربط بأنه نصف الفرق بين عدد الإلكترونات في الأوربتالات الجزيئية للربط وعدد الإلكترونات في الأوربتالات الجزيئية ضد الربط وهناك توافق جيد بين رتبة الربط المحسوبة كما سبق وقوة الربط وعلى سبيل المثال فإنه في جزئ الأكسجين ذات الستة عشر إلكترونًا فإن ترتيب الملى يعطى التركيبات التالية O_2 :



وتكون رتبة الربط للأكسوجين هي 2 ويكون الجزئ بارامغناطيس كما تبين من التركيب الإلكتروني.

مثال:

احسب رتبة الربط للعناصر التالية Ne_2, O_2, N_2 :

الحل:

لغاز النيتروجين

$$3 = \frac{1}{2}(8-2) = \text{رتبة الربط للنيتروجين}$$

لغاز الأكسوجين

$$2 = \frac{1}{2}(8-4) = \text{رتبة الربط للأكسجين}$$

لغاز النيون

$$\frac{1}{2}(8-8) = 0 = \text{رتبة الربط للنيون}$$

حيث رتبة الربط للنيون قيمته صفر يدل ذلك على أن Ne_2 غير مستقرة.



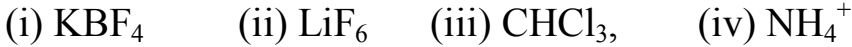
أسئلة على الفصل الثالث

- 1- اكتب مذكرة مختصرة عن النظرية الالكترونية للتكافؤ. مبيناً اجابتك بالأمثلة ؟
- 2- ما المقصود بالتكافؤ الالكترونى بين الآلية التى بها تتكون المركبات الأيونية (مركبات التكافؤ الكهربية) ؟
- 3- المسافة البين نووية فى مركب KBr هى 3.29 \AA ووجد أن جهد التأين للبتواسيوم k هى 99 KCal/g atom والميل الالكترونى (السالبية الكهربية) هى -80 KCal/g atom أحسب طاقة التكوين للزوج الأيونى $k^+ Br^-$ ؟
- 4- فسر لماذا تنصهر بللورات كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة عالية وبالتالي تذوب بسهولة فى الماء عند درجة حرارة الغرفة. هل يمكن لبللورات كلوريد الصوديوم أن تذوب فى البنزين ؟
- 5- ما المقصود بالمشاركة الالكترونية ؟ اذكر أهم خصائص هذه المركبات (التساهمية) ثم اشرح ما يلى :
(a) كلما زادت تداخل الأوربتالات المكونة فى الرباط كلما زادت قوة الرابطة الناتجة !!
(b) تزداد قوة الرابطة بانخفاض طاقة الوضع للنظام !!
- 6- وضح معنى نقط انصهار المجموعة التالية من المركبات اللامائية ؟

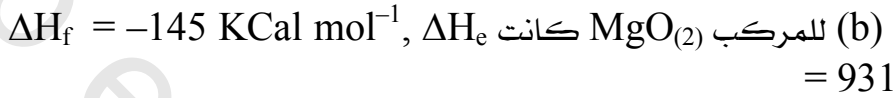
NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl	CaCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄
990	801	755	651	776	772	78	-49

- 7- اشرح باختصار الرابطة التكافؤية (V.B.) ونظرية الأوربتال الجزيئى (M.O.) للرابطة التساهمية ؟
- 8- على ضوء نظرية الأوربتال الجزيئى كيف يمكنك تفسير ما يلى: طاقة الرابطة لـ N_2^+ هى 6.35، تلك الخاصة بـ N_2 هى 7.38 eV بينما طاقة الرابطة لـ O_2^+ هى 6.48 ولـأكسوجين O_2 هى 5.08 eV ؟

9- ما الفرق بين التساهم والتاسق، اكتب التركيب الالكتروني للمركبات التالية:



10- (a) احسب بطريقة دورة بورن هاربر تعبيراً لطاقة الشبكة البلورية لبعض البلورات الصلبة مثل MX حيث M هي عنصر ثنائى التكافؤ بينما X هي الكبريت أو الأكسوجين ؟



11- أكتب مذكرات مختصرة عن :

(a) روابط سنجلت Singlet !!

(b) الرابطة الهيدروجينية !!

(c) نظرية فاجان للانحراف الأيونى !!

(d) التهجين !!

12- باستخدام طريقة VSEPR وضح شكل كلا مما يأتى :



13- أشرح طبيعة الرابطة فى كل مما يأتى. أذكر عدد روابط سيجمما،

الكيمياء الفراغية والتهجين المتوقع لكل حالة :

