الباب الخامس

النظرية الالكترونيه للتكافؤ

The Electronic Theory of Valency

قبل اكتشاف التركيب الكهربائى للذرة كانت طبيعة القوى التى تربط الذرات فى جزيأت المركبات الكيميائية والبلورات مجهولة وغامضة. ويعتقد الآن أن لهذه القوى طبيعة كهربية وأن التفاعلات الكيميائية بين الذرات تتضمن تغييرا فى صورتها الالكترونية .

التكافؤ Valency

عرف التكافؤ بأنه عدد ذرات الايدروجين (أو أى عنصر أحادى التكافؤ) التى تتحد مع أو تحل محل ذره واحدة من العنصر فذرة الكلور أحادية التكافؤ ، وذرة الأكسجين ثنائية التكافؤ . وذرة النتروجين ثلاثية التكافؤ . أما ذرة الكربون فرباعية التكافؤ .

وترتبط الذرات الداخلة فى تكوين مركب كيميائى بروابط (أووصلات كيميائية وتتحلل هذه الروابط بمجرد أن تنفصل ذرات المركب عن بعضها ويمكن التعبير عن الوصلة الكيميائية بخط قصير يربط بين زوج من الذرات كما هو مبين فيما يلى :

يد يد

ا ا

يد ـ كل ، يد ـ ا ، يد ـ ن ، يد ـ ك ـ يد

ا ا ا

يد يد يد

وعدد الوصلات الكيميائية لعناصر الكلور والاكسجين ، والنتروجين هى على التوالى ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ وتمثل تكافؤ هذه العناصر .

وقد ترتبط ذرات المركب بأكثر من نوع من الروابط الكيميائية . ومنها الرابطة الثنائية Double bond وتمثل بخطين قصيرين ، والرابطة الثلاثية Triple bond وتمثل بثلاثة خطوط قصيرة ويتضح ذلك من الأمثلة التالية :

يد يد يد
| | |
يد ـ ك ـ يد ، ك = ك ، ا = ك = ا ، ن ≡ ن ، يد ـ ك ≡ ك ـ يد
| | |
يد يد يد

وعدد الوصلات الكيميائية للعنصر فى جزىء من المركب تساوى تكافؤه .

الغازات الخاملة The Inert Gases

تتميز الغازات الخاملة بأن جزيئاتها تحتوى على ذره واحدة فى جميع درجات الحرارة ، كما أنها لا تدخل فى أى تفاعل كيميائى ؛ يدل ذلك على أن ذرات الغازات الخاملة لا تتفاعل مع بعضها أو مع ذرات العناصر الأخرى وبذلك يصبح تكافؤ الغازات الخاملة يساوى صفرا .

ويلاحظ أن المدار الخارجى لذرة الهليوم يحتوى على اليكترونين وأن المدار الخارجى لبقيه الغازات الخاملة يحتوى على ثمانية اليكترونات . ولقد حدى ذلك إلى أن يستنتج كل من لويس وكوسل أن وجود اليكترونين أو ثمانية اليكترونات فى المدار الخارجى لذرات الغازات الخاملة يعطيها تركيبا ثابتا غير عادى .

الصور الاليكترونية للغازات الخاملة

العنصر	العدد الذرى	الغـــلاف					
		ك	ل	م	ن	و	ب
		K	L	M	N	O	P
الهيليوم	٢	٢					
النيون	١٠	٢	٨				
الآرجون	١٨	٢	٨	٨			
الكريبتون	٣٦	٢	٨	١٨	٨		
الزينون	٥٤	٢	٨	١٨	١٨	٨	
الرادن	٨٦	٢	٨	١٨	٣٢	١٨	٨

وحيث أن ذرات العناصر لا يمكن أن تتداخل . فان التفاعل بينها لابد وأن يكون محصورا بين للمدارات الاليكترونية الخارجية . والاليكترونات التى تقع فى المدار الخارجى هى أقل الاليكترونات ارتباطا بالنواة . لذلك فانها هى التى تدخل فى التفاعلات الكيميائية . وتعرف عادة باليكترونات التكافؤ . ويتبع ذلك أن الالكترونات الخـــارجية تحاول أن تعيد تنظيم نفسها بين الذرات المتفاعلة لتحصل كل ذرة على تركيب اليكترونى ثابت يماثل التركيب الخارجى الخاص بأقرب ذرات للعناصر الخـــاملة . ويتم ذلك إما بانتقال الاليكترونات ، أو باشتراك بعض الاليكترونات بين الذرات للتفاعلة .

الرابطه الايونيه Ionic bonds

يعرف جهـد التأين الأول First Ionisation Pentential لعنصر ما بانه الطاقة الكافية التى تؤدى إلى إزالة أقل الالكترونات ارتبـاطا من ذرة غازية منفردة للعنصر . لذلك يعتبر جهد التأين مقياسا للقوة التى بها ترتبط احدى اليكترونات التكافؤ بالذرة ويعبر عدديا عن جهـــد التأين بالاليكترون فولت electron volt .

ويتغير جهد التأين تغيرا دوريا بازدياد الوزن الذرى للعناصر . وتحصل الغازات الخاملة على القيم القصوى من جهود التأين. ولذلك فهي تمتلك أكثر التركيبات الاليكترونية Electronic Configuration ثباتا . وتحصل اللافلزات على قيم مرتفعة من جهود التأين ولذلك فانها لا تظهر إلا ميلا ضئيلا لتكوين أيونات موجبة . أما العناصر الفلزية مثل الاقلاء والاقلاء الارضية فلها جهود تأين صغيرة و لذلك فان لها ميل شديد لتكوين أيونات موجبة بفقدان اليكترون واحد أو أكثر من اليكترونات التكافؤ Valency Electrons ومن أمثلة ذلك .

$Na \rightarrow Na^{+} + e$ ص ← ص$^{+}$ + د

٨٠٢ ١٠٨٠٢

$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e$ مغ ← مغ$^{++}$ + ٢ د

(٨٠٢) (٢٠٨٠٢)

وتعرف الطاقة المنطلقة عند إضافة اليكترون إلى ذرة متعادلة غازية فى حالتها الاعتيادية بالتآلف الاليكترونى Electron Affinity وكلما زادت قيمة التآلف الاليكترونى كان ذلك دليلا على ميل شديد للعنصر نحو اكتساب اليكترون وتكوين أيونات سالبة . ومن أمثلة ذلك .

$F + e \rightarrow F^{-}$ فل + د ← فل$^{-}$

٧٠٢ ٨٠٢

$Cl + e \rightarrow Cl^{-}$ كل + د ← كل$^{-}$

(٧٠٨٠٢) (٨٠٨٠٢)

$S + 2e \rightarrow S^{--}$ كب + ٢د ← كب$^{--}$

(٦٠٨٠٢) (٨٠٨٠٢)

$O + 2e \rightarrow O^{--}$ ا + ٢د ← ا$^{--}$

(٦٠٢) (٨٠٢)

وبذلك تصبح اللافلزات كهروسالبة Electronegative بينما الفلزات كهروموجبة Electropositive .

ولقد أشار كوسل إلى أن العناصر اللافلزية التى تسبق الغازات الخاملة تمتاز بتآلف الكترونى كبير أى بميل شديد نحو تكوين أيونات سالبة الشحنة بينما تمتاز العناصر الفلزية التى تلى الغازات الخاملة بميل شديد نحو تكوين أيونات موجبة .

وتبعا لذلك فانه عندما يتفاعل الصوديوم والكلور تفقد ذرة الصوديوم الاليكترون الخارجى مكونة أيون الصوديوم الموجب الشحنة ، وتكتسب ذرة الكلور هذا الاليكترون مكونة لأيون الكلوريد ذى الشحنة السالبة وبانتقال الاليكترون من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور يصبح عدد الاليكترونات الخارجية فى كل أيون مساويا ٨ ويحصل الصوديوم على التركيب الاليكترونى لغاز النيون بينما يحصل أيون الكلور على التركيب الاليكترونى لغاز الأرجون كما هو موضح فى المعادلة التالية :

$$\underset{(١٠٨٠٢)}{ص} + \underset{(٧٠٨٠٢)}{كل} \leftarrow \underset{(٨٠٢)}{ص^{+}} + \underset{(٨٠٨٠٢)}{كل^{-}}$$

وبعد تكوين أيون الصوديوم الموجب وأيون الكلور السالب تنشأ قوة تجاذب اليكتروستاتيكية Electrostatic Attractive Force بينهما ويتكون جزىء كلوريد الصوديوم .

وبنفس الطريقة يتكون فلوريد الصوديوم عند اتحاد ذرتى الفلور والصوديوم .

$$\underset{(١٠٨٠٢)}{ص} + \underset{(٧٠٢)}{فل} \leftarrow \underset{(٨٠٢)}{ص^{+}} + \underset{(٨٠٢)}{كل^{-}}$$

ويتحد المغنسيوم مع الكلور لتكوين كلوريد المغنسيوم بطريقة الانتقال الاليكترونى .

مغ + ٢ كل ← مغ$^{++}$ + ٢ كل$^{-}$

(٢٠٨٠٢) (٧٠٨٠٢) (٨٠٢) (٣٠٨٠٢)

(٨٠٨٠٢) (٧٠٨٠٢)

كما يتحد المغنيسيوم مع الكبريت لتكوين كبريتيد المغنيسيوم ، ويتحد الكالسيوم مع الفلور لتكوين فلوريد الكالسيوم

مغ + كب ← مغ$^{++}$ + كب$^{--}$

(٢٠٨٠٢) (٦٠٨٠٢) (٨٠٢) (٨٠٨٠٢)

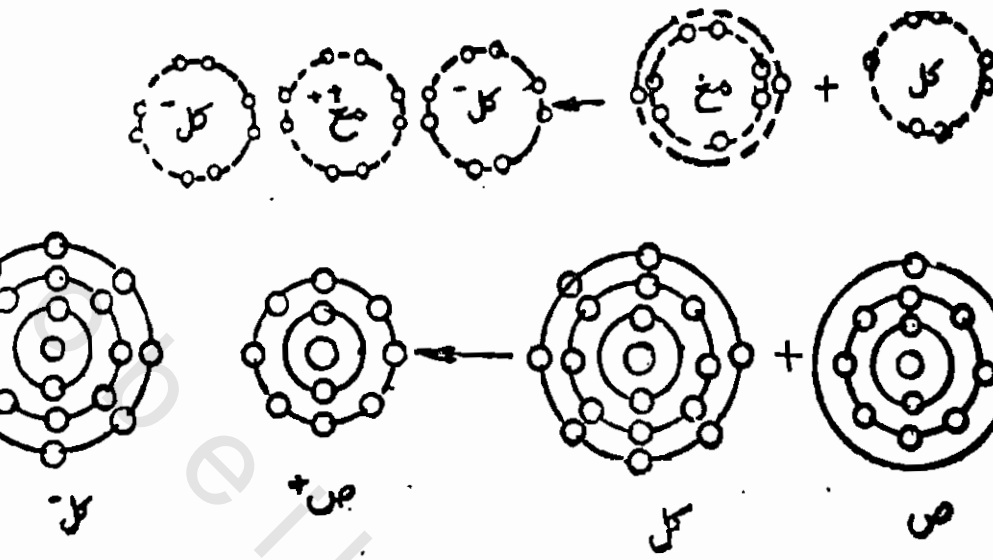
كا + ٢ فل ← كا$^{++}$ + ٢ فل$^{-}$

(٢٠٨٠٨٠٢) (٧٠٢) (٨٠٨٠٢) (٨٠٢)

وبذلك يحصل الكالسيوم والفلور على التركيب الاليكترونى الثابت للارجون والنيون على التوالى

ويتضح من هذه المعادلات أن تكافؤ ذرة مايساوى عدد الاليكترونات المفقودة أو المكتسبة فى التفاعل الكيميائى ، وبذلك يكون تكافؤ الصوديوم والمغنسيوم والكالسيوم والفلور والكلور والكبريت والاكسجين (+ ١) (+ ٢) (+ ٢) (− ١) (− ١) (− ٢) (− ٢) على التوالى :

وفيما يلي نورد بعض الامثلة لطريقة الاتحاد بين الذرات بطريقة الانتقال الاليكترونى ويلاحظ فى جميع المعادلات أن الرمز المستخدم للتعبير عن العناصر المختلفة هو الرمز الاليكترونى المبسط حيث يرسم المحيط الاليكترونى الخارجى فقط حول رمز الذرة ويعبر عن الاليكترونات بنقط أو دوائر أو علامات مميزة .



(شكل ٢٤)

وبما أن القوة بين الايونات المرتبطة بطريقة الانتقال الاليكترونى عبارة عن قـــوة كهربائية استاتيكية نتيجة تجاذب الايونات المتضادة الشحنة ، فتسمى المركبات الناتجة حينئذ بالمركبات الايونية electrovalent or ionic Compounds وتسمى الرابطـــة بالرابطة الايونية ionic or electroval nt bond كما تسمى طريقة الاتحاد بالانتقال الاليكترونى electron transfer أو بالتكافؤ الاليكترونى أو الكهربائى electrovalency وأطلق لانجمير Langmuir الاسم الأخير على هذه المركبات لأنهـا جميعا اليكتروليتات Electrolytes .

ويتبين من ذلك أن الاليكتروليتات متأينة نظرا للطريقة التى تكونت بها عند اتحاد الذرات ببعضها . وتدل دراسة التركيب البلورى بواسطة أشعة اكس على أن للمركبات الايونية ما هى إلا أيونات تربطهـا قوة الجـــذب الالكتروستاتيكية، ويلاحظ أن الايونات تأخذ ترتيبا هندسيا منتظما وذلك فى المواد الصلبة البلورية التى تحتوى على روابط أيونية .

ومن النادر الحصول على مركبات أيونية تزيد فيها شحنة الكاتيون عن أثنين ، أما الكاتيونات التى تحمل أكثر من ثلاثة شحنات فليس لها وجود إلا فى حالة العناصر الثقيلة مثل الثوريوم Th^{+4} ، كما أنه من المستحيل إضافة أكثر من اليكترونين للحصول على أنيون بسيط «ماعدا فى حالة الازوت».

وفى بلورات كلوريد الصوديوم يلاحظ أن كل أيون من أيونات الصوديوم محاط بستة أيونات من الكلور وبالمثل يحيط بكل أيون من ايونات الكلور ستة ايونات من الصوديوم . وترتبط الايونات التى فى بلورة كلوريد الصوديوم بقوة التجاذب الإليكتروستاتيكية التى تنشأ نتيجة تجاذب الايونات للتضادة الشحنات .

ويعبر التكافؤ الأحادى لأيون الصوديوم والكلور عن عدد وحدات الشحنة التى يحملها الأيون «او على عدد الاليكترونات المنتقلة ،ولا يمكن اتخاذها كقياس لعدد الايونات المتضادة الشحنة المرتبطة به إذ انه يصعب تحديد ايون الكلور التابع لأيون من ايونات الصوديوم . وبذلك يرمز الرمز الكيميائى ص كل إلى الوزن الرمزى Formula weight لكلوريد الصوديوم فى بلورتها .

خواص المركبات التى تحتوى على رابطة ايونية :

تمتاز المركبات التى تحتوى على الرابطة الايونية بمجموعة من الخواص يمكن تلخيصها فيما يلى :

١ ـ ارتفاع درجة الانصهار melting point ودرجة الغليان boiling point لقد اتضح بدراسة حيود اشعة أكس عند مرورها فى بلورات كلوريد الصوديوم إن البلورة تتكون من ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلور السالبة ، وان كل ايون من ايونات الصوديوم مرتبط بقوة اليكتروستاتيكية بست ايونات من ايون الكلور . وعلى ذلك فلا بد من استهلاك كميات كبيرة

من الطاقة نسبيا للتغلب على قوة التجاذب الاليكتروستاتيكية بين الايونات، ولذلك تتميز المركبات الايونية بارتفاع درجة الانصهار وارتفاع درجة الغليان .

٢ — ويؤدى التجاذب الشديد بين الايونات المتضادة الشحنة فى البلورات إلى تقييد حركة الايونات . وبذلك تصبح البلورات الايونية رديئة التوصيل للتيار الكهربائى .

٩ — الذوبان فى المذيبات القطبية مثل الماء :

نظرا لارتفاع ثابت العزل (Dielectric Constant) فى المركبات القطبية فان هذه المركبات تتمكن من عزل أيونات المركب الأيونى عن بعضها ، كما أن جزيئات الماء المستقطبة تسبب تأدرت الأيونات وذلك بانجذاب الأيون الموجب الى القطب السالب (الأكسجين) والأيون السالب الى القطب الموجب (الأيدروجين) فى جزىء الماء .

اهمية وحدود قاعدة التركيب الثمانى الثابت

لا يوجد هناك شك فى أن الترتيب الخاص بالغاز النادر يمثل تركيبا الكترونيا على درجة كبيرة من الثبات . ولكن هناك صور أيونية كثيرة معروفة لا تحتوى على ثمانية الكترونات فى المحيط الخارجى ويرجع ذلك إلى ارتفاع جهد التأين وقلة التآلف الالكترونى لهذه العناصر ، وإلى بعد هذه العناصر عن المناطق التى تشغلها العناصر النادرة فى الجدول الدورى .

ويمكن إجمال الصور الأيونية المتعددة فيما يأتى :

١ — صور منتظمة Regular Configuraton

ا) لا تحتوى على الكترونات : مثل أيونات الأيدروجين (بروتون)

والديتريوم والتريتيوم :

يد$^{+}$ ، د$^{+}$ ، ت$^{+}$

ب) تحتوى على الكترون (تركيب الهيليوم)

يد$^{-}$ ← هى ← لى$^{+١}$ ، بى$^{-٢}$

ايدروجين هيليوم ليثيوم بريليوم

حـ) تحتوى على ثمانية اليكترونات (تركيب الغاز النادر)

لو$^{+٣}$ ، مغ$^{+٢}$ ، ص$^{+١}$ ← نو ← فل$^{-١}$ ، ا$^{-٢}$ ، ن$^{-٣}$

الومنيوم مغنسيوم صوديوم نيون فلوريد أكسيد نيتريد

سكانديوم ، كالسيوم ، بوتاسيوم ← ارجون ← كلوريد ، كبرتيد

(زركيونيوم)$^{+٤}$ ، (يتريوم)$^{+٣}$ ، (باريوم)$^{+٢}$ ، (سيزيوم$^{+١}$) ← كربيتون

← بروميد$^{-١}$ ، سلينيد$^{-٢}$

(سيريوم)$^{+٤}$ ، (لانثانوم)$^{+٣}$ ، (باريوم)$^{+٢}$ ، (سيزيوم)$^{+١}$

← زينون ← يوديد$^{-١}$ ، تيلوريد$^{-٢}$

د) تحتوى على ١٨ اليكترون (التركيب المميز لمجموعة النيكل)

(جاليوم)$^{+٣}$ ، (خارصين$^{+٢}$ ، (نحاسوز)$^{+١}$ ← نيكل

(انديوم)$^{+٣}$ ، (كاديوم)$^{+٢}$ ، (فضة)$^{+١}$ ← بالاديوم

(تانتالوم)$^{+٣}$ ، (زئبقيك)$^{+٢}$ ، (ذهب)$^{+١}$ ← بلاتينيوم

هـ) تحتوى على (١٨ اليكترون + ٢) وهو التركيب المميز لمجموعة الخارصين .

(زرنيخ)$^{+٣}$ ، (جرمانيوم)$^{+٢}$ ، (جاليوم)$^{+١}$ ← خارصين

الرابطة التعاونيه أو التساهميه

The Covalent Bond

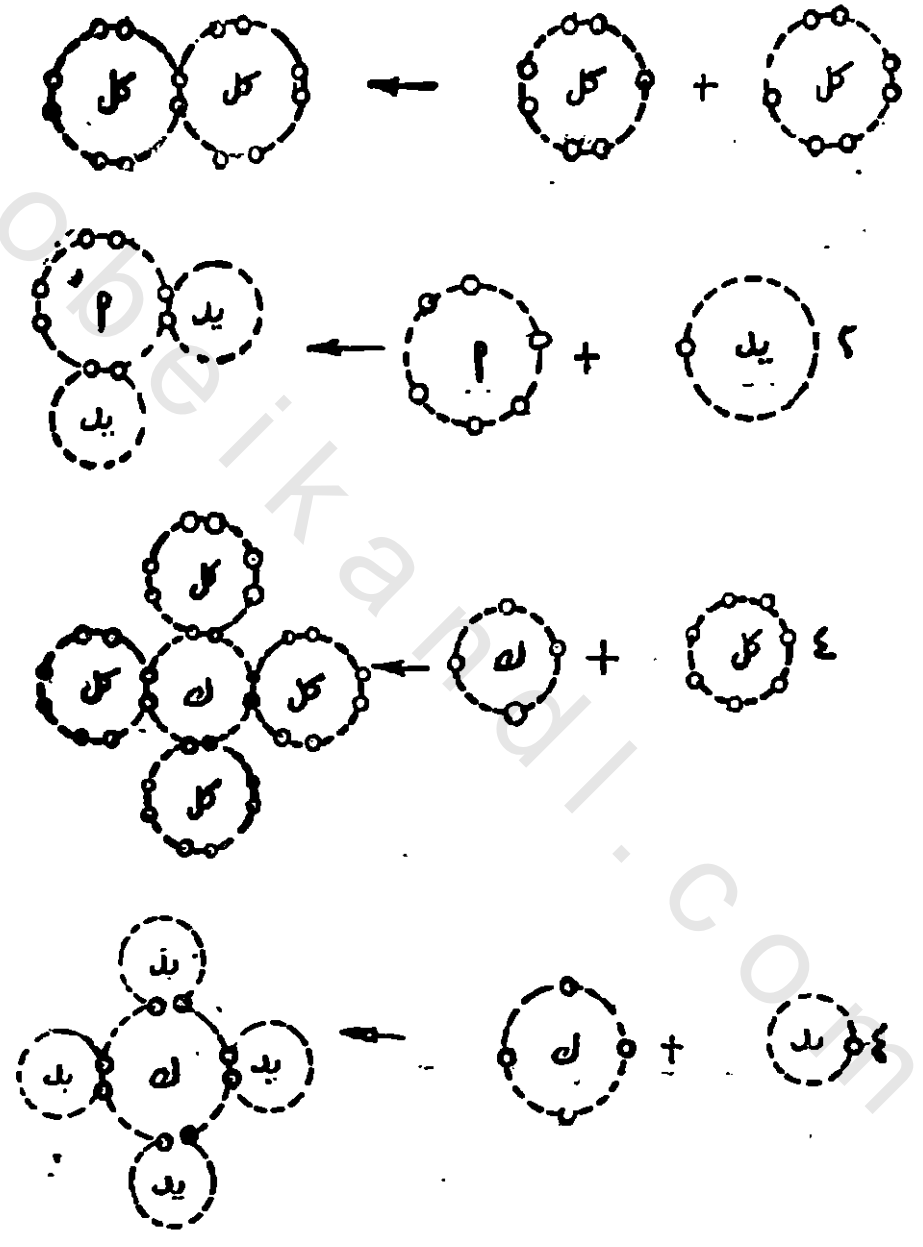
لقد نجحت نظرية كوسل Kossel فى تفسير الرابطة الايونية التى تنشأ بتفاعل ذرات العناصر التى تختلف اختلافا شاسعا فى خواصها الكهروكيميائية Electrochemical أى من اللافلزات الكهروسالبة لتى تسبق الغازات الخاملة والفلزات الكهروموجبة التى تلى الغازات الخاملة

غير أن نظرية كوسل قد فشلت فى تفسير الرابطة الكيميائية الموجودة بين ذرات المركبات غير الايونية « التى لاتوصل التيار الكربائى ولا تتأين فى المحلول » .

مثل — كل٢ ، يدم ، ذ٢ ، يد كل ، يدم ا ، كب ام ، كب ا٢ ، ن يدم ومركبات الكربون .

ويلاحظ أن جزيئات هذه المركبات تتكون إما من ذرات متماثلة أو من ذرات لاتختلف اختلافا كبيرا فى خواصها الكهروكيميائية . ولتفسير هذه الرابطة افترض لويس Lewis أن الاتحاد يتم بين ذرات العناصر باشتراك زوج أو أزواج من الاليكترونات بين الذرتين المتفاعلتين حتى يصبح التركيب الالكيترونى لكل منهما ثابتا أى مماثلا لأقرب الغازات الخاملة، فمثلا يتكون جزىء الكلور من ذرتين تتركب كل منهما الكترونيا من (٢، ٨، ٧) وتحتاج كل ذرة للاءلكترون واحد للحصول على التركيب الالكترونى الثابت لغاز الأرجون ويحدث ذلك إذا اشتركت كل ذرة باحدى الكتروناتها الخارجية

وتوضح المعادلات التالية الاشتراك الالكترونى لتكوين ، الفلور ، الايدروجين، وكلوريد الايدروجين ، وثانى اكسيد الكربون، والنيتروجين



(شكل ٢٣)

وقد يحدث أن تشترك ذرتان وتقدم كل منهما زوجا من الالكترونات وتسمى هذه الرابطة بالرابطة الزوجية Double bond وإذا ما قدمت كل ذرة ثلاثة اليكترونات تتكون الرابطة الثلاثية Triple bond .

وبالمقارنة بين الرموز القديمة والرموز الاليكترونية يتضح أن الخط القصير الذى يربط بين ذرتين يعبر عن زوج اليكترونى واحد تشترك فيه الذرتان ، وأن خطين يعبران عن زوجين من الاليكترونات وأن ثلاثة خطوط تمثل ثلاثة أزواج من الاليكترونات المشتركة بين الذرتين .

وهناك طريقة أخرى لكتابة المعادلات الخاصة بالذرات التى تتحد بطريقة الاشتراك الاليكترونى حيث يعبر عن الزوج الالكترونى المشترك بخط قصير وبذلك يمكن التعبير عن تكوين جزيئات الكلور والماء ورابع كلوريد الكربون بالأشكال التوضيحية التالية :

$$\text{كل} - \text{كل} \quad ، \quad \text{ا} = \text{ك} = \text{ا}$$

$$\text{يد} - \text{كل} \quad ، \quad \text{يد} - \text{ا} - \text{يد}$$

وأطلق هيجنز Huggins على الأزواج الاليكترونية غير المشتركة فى عمل الرابطة اسم الأزواج الاليكترونيه المنفردة أو الوحيدة Lone-pair

وتعرف الرابطة الناتجة من الامثلة المذكورة وما يماثلها برابطة الزوج الاليكترونى electron pair bond . ولكى يمكن لذرة ما أن تدخل فى عملية اتحاد كيميائى يجب أن تحتوى تلك الذرة على اليكترون أو أكثر له القدرة على التزواج مع أحد الالكترونات التى لها القدرة على التزواج فى ذرة أخرى . وبذلك يعتبر تكافؤ أى عنصر مساويا لعدد الاليكترونات التى لها القدرة على التزواج أى تكوين رابطة الزوج الالكترونى فى عملية الاتحاد الكيميائى .

ويلاحظ أن عدد الروابط الاشتراكية الممكنة لعنصر ما فى عمليات الاتحاد الكيمائى يتوقف على الوضع الذى يشغله العنصر فى الجدول الدورى فذرة الايدروجين بمدارها الوحيد لها القدرة على تكوين رابطة اشتراكية واحدة . أما عناصر الصف الاولى من الجدول الدورى فهى محددة بأربعة روابط اشتراكية لأن الغلاف ل (L—shell) يحتوى على أربع مدارات ($2s$. $2p_x$. $2p_y$. $2p_z$) .

وتنطبق قاعدة التركيب الثمانى الثابت على عناصر الصف الثانى من الجدول الدورى لأنه بالرغم من احتواء الغلاف م M—shell على خمسة مدارات اضافية 5d فان هذه أقل ثباتا من المدارات الاربعة الاخرى ($3s$, $3p_x$. $3p_y$. $3p_z$) ... وهناك حالات قليلة تستخدم فيها المدارات(3d):

مثل (فو فل$_6$ ، مو فل$_6^{-}$ ، س فل$_6^{-2}$)

ولكن لا توجد أمثلة تكون فيها المدارات التسعة فى الغلاف (م) مكونة لروابط . ويلاحظ أن عناصر الصف الثالث تحتوى على أربعة روابط اشتراكية ولكن يزداد التكافؤ الاشتراكى نظرا لوجود مدارات أخرى .

وكذلك يوجد عدد من العناصر الثقيلة Heavy metals التى تمتاز بتكوين عدة روابط اشتراكية أى يحيط بها أكثر من ثمانية الكترونات «أى أربعة أزواج الكترونية» ومن أمثلتها خامس كلوريد الفوسفور وسادس فلوريد الكبريت وثالث كلوريد اليود وخامس فلوريد اليود وسابع فلوريد اليود . وهناك حالات أخرى مثل ثامن فلوريد الاوزميوم (OsF_8) وسادس كلوريد التنجستن (WCl_6) وكلوريد الالومنيوم ($AlCl_8$) وكلوريد البورين (BCl_8) وكلوريد البريليوم ($BeCl_2$) وغيرها ... الخ .

ويتضح مما سبق أن الرابطة الاشتراكية الواحدة تحتاج إلى زوج

الكترونى واحد electron pair ولكن هناك حالات تكون فيها الرابطة الاشتراكيه ممثلة بالكترون واحد one electron bond أو ثلاثة الكترونات three electron bond ويمثل أيون جزىء الايدروجين ($يد_٢^+$) hydrogen—molecule ion الرابطة الاشتراكية ذات الالكترون الواحد .

أما الرابطة الاشتراكية المكونة من ثلاثة الكترونات فتوجد بين ذرات متماثلة أو ذرات لا تختلف عن بعضها بأكثر من نصف وحدة على مقياس الكهروسالبية . وبذلك توجد أهم الروابط الثلاثية فى المركبات الآتية .

ن ا (: ن ⋮⋮ ا :)

$ن ا_٣$ (: ا ⋮⋮ ن — ا :)

ا فل (: ا — فل :)

$هى_٢^+$ (هى ... هى$^+$)

$كل ا_٢$ (: ا — كل — ا :)

$ا_٢^-$ (: ا — ا :)$^-$

$ا_٢$ (: ا ⋮⋮ ا :)

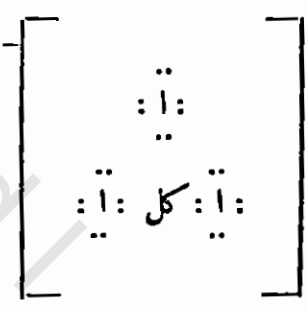
الروابط الاشتراكية ذات الصفات الايونية الجزئية

Covalent Bonds with Partial Ionic Characetr

تتحد ذرتان متماثلتان بطريقة الاشتراك الالكترونى العادى للحصول على تركيب مماثل لأقرب الغازات الخاملة . وفى هذه الحالة تكون قوة جذب أحد الذرتين للزوج الالكترونى تساوى قوة جذب الأخرى . وتبعا لذلك

يقع زوج الالكترونات المشترك فى منتصف المسافة بين نواتى الذرتين مما يجعل هذا الجزء متماثلا ومتعادلا كهربائيا . وتسمى هذه المركبات الاشتراكية غير القطبية Non polar .

وإذا اختلفت الذرتان فى تآلفهما نحو الاليكترونات فان زوج الاليكترونات سيجذب إلى إحدى الذرتين وتمضى وقتا اكبر من حركتها حول هذه الذرة عن الأخرى . وبذلك تصبح إحدى الذرتين أكثر سالبة عن الأخرى وفى هذه الحالة تعتبر الرابطة الاشتراكية ذات قطبين كهربائيين dipole أحدهما سالب والآخر موجب وتسمى هذه بالمركبات الاشتراكية القطبية :



فى كلوريد الايدروجين يكون الكلور أكثر كهروسالبة من الايدروجين ولذلك يأخذ الكلور رقم التأكسد Oxidation number (— ١) ويصبح رقم التأكسد الخاص بالايدروجين (+ ١) وبالمثل فى أيون الكلورات chlorate يكون الاكسجين أكثر كهروسالبية وبذلك يصبح رقم تأكسد الكلور (+ ٥) والاكسجين (— ٢) .

أما القواعد الخاصة المصطلح عليها والتى تسهل معرفة رقم تأكسد ذرات العناصر فهى :

١ — فى جميع مركبات الايدروجين (ما عدا ايدريدات المعادن الفعالة مثل الليثيوم والصوديوم والكالسيوم) يكون رقم تأكسد الايدروجين لكل ذرة واحدة مساويا (+ ١) .

٢ — فى جميع مركبات الاكسجين (ما عدا فوق أكسيد الايدروجين وما يماثلها) يكون رقم تأكسد ذرة الاكسجين الواحدة (— ٢) .

٣ — فى جميع الهاليدات (فلوريد ، كلوريد ، بروميد ، أيوديد) يكون رقم تأكسد الهالوجين مساويا (— ١)

٤ — فى جميع مركبات الصوديوم والبوتاسيوم يكون رقم التأكسد لكل منها « + ١ »

٥ — رقم تأكسد الايون يساوى شحنته .

٦ — رقم تأكسد الجزىء المتعادل يساوى صفر .

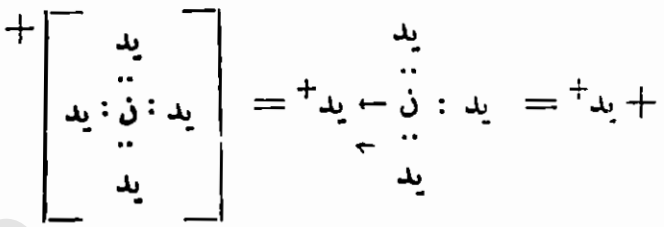
الرابطه الممولة من جانب واحد أو الرابطه شبه الايونيه

Semi-Ionic Bonds or Coordinate Bonds

يتضح مما سبق أن اتحاد الذرات بطريقة الاشتراك الالكترونى يحدث حينما تقدم كل ذرة نصف الالكترونات الداخلة فى تكوين الرابطة الكيميائية ويطلق على هذا النوع من الاشتراك الالكترونى العادى normal covalence. وهناك نوع من الاشتراك الالكترونى حيث تقدم إحدى الذرات زوجا الكترونيا « عند تكوين رابطة واحدة » دون أن تفقده ودون أن تساهم الذرة الأخرى فى هذه الشركة بنصيب ما ، وذلك حتى يتناسق الترتيب الالكترونى فى الذرتين المشتركتين . ويعبر عن موضع التكافؤ الممول عادة بسهم متجه من الذرة المعطيه الى الذرة المستقبلة . وتوضح الأمثلة التالية كيفية تكوين الروابط الممولة .

أيون الامنيوم (ن يدء) $^{+}$

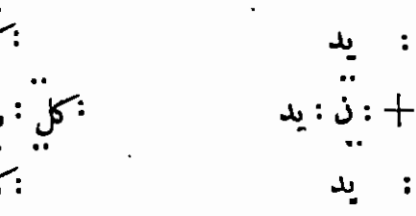
يتكون جزىء النشادر من ذرة أزوت متصلة بثلاث ذرات من الايدروجين بروابط اشتراكية عادية . ويتضح من التركيب الالكترونى للنوشادر أن الغلاف الخارجى لذرة الازوت يحتوى على زوج اليكترونى منفرد lone pair ويمكن أن تتبرع به لأيون الايدروجين الموجب حتى يتناسق الترتيب الالكترونى فى الذرتين المشتركتين .



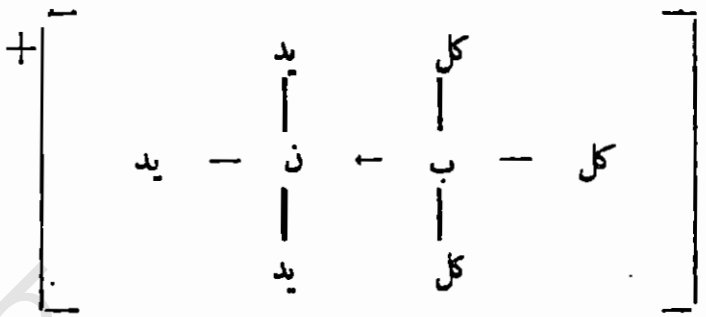
٢ — تكوين ثالث أكسيد الكبريت باتحاد ذرة أكسجين بجزيء من ثاني أكسيد الكبريت . كب٢ + م

٣ — تكوين أيون الهيدرونيوم hydronium ion :

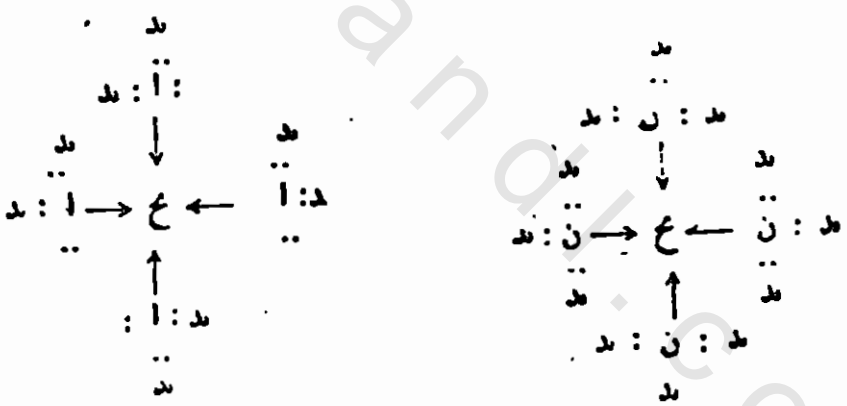
٤ — تفاعل ثالث كلوريد البورون والنشادر



obeikandl.com



ومثل هذا النوع من الارتباط يفسر لنا تكوين المركبات المتراكبة coordination compounds مثل هيدرات أملاح النحاس وكذلك أمينات النحاس .



شكل ٢٦

ويتضمن تكوين الرابطة المولة إعادة توزيع الشحنات الكهربائية إذ تفقد إحدى الذرتين المرتبطين « ا » سيطرتها على الاليكترونين بينما تكتسب الأخرى « ب » نصيبا فى هذين الاليكترونين وبذلك تصبح الذرة « ا » ذات شحنه موجبة وتصبح الذرة « ب » ذات شحنه سالبة، وبذلك يتكون جزىء هذه المركبات من قطبين كهربائيين أحدهما موجب التكهرب والآخر سالب التكهرب .

وتبعا لذلك تتميز المركبات التى تحتوى على الرابطة الممولة بأنها أقل تطايرا من المركبات التى تحتوى على الرابطة التساهمية ولكنها أكثر تطايرا من المركبات الايونية .

الرابطة الايدروجينية Hydrogen Bond

توجد أدلة كثيرة تشير إلى أن ذرة الايدروجين تستطيع أن تعمل كرابطة بين ذرتين لهما كهروسالبية عالية وخاصة ذرات الاكسيجين والازوت والفلور . وتعرف مثل هذه الروابط بالرابطة الايدروجينية .

ولفترة ما أعتقد أن الرابطة الايدروجينية تنشأ عن تكوين رابطتين اشتراكيتين وأعطى أيون هيدريد الفلور (يدفل$_٢$)$^-$ الرمز التركيبى

$$\left[\text{: فل : يد : فل :} \right]^-$$

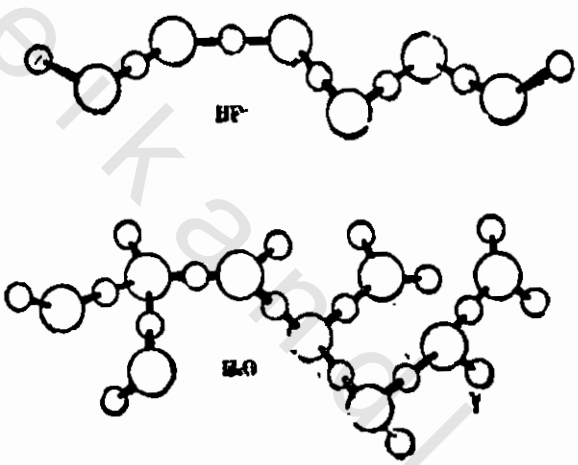
ولقد أوضح بولنج Pauling خطأ هذا التفسير ، إذ يمكن لذرة الايدروجين أن تدخل فى تكوين أكثر من رابطة اشتراكية لأنها تحتوى على مدار ثابت 1s لايحتمل أكثر من الكترونين .

وتعتبر الرابطة الايدروجينية ذات طبيعة الكتروستاتيكية إذ يبدو أنه عندما ما ترتبط ذرة الايدروجين بذرة عنصر ذو كهروسالبية عالية فان قوة الجذب التى تسببها ذرة هذا العنصر على الزوج الالكترونى (الموجود بينها وبين ذرة الايدروجين) تؤدى إلى وجود شحنة موجبة على ذرة الايدروجين ، وهذه الشحنة كافية لجذب أيون آخر سالب الشحنة Anion ونذكر على سبيل المثال أن جزىء فلوريد الايدروجين (يد فل) يحتوى على ذرة الفلور التى تمتاز بكهروسالبية عالية . ويتبع ذلك أن يكتسب الايدروجين شحنة موجبة وبذلك يصبح الرمز (يد$^+$ فل$^-$) ويمكن للشحنة الموجبة

لأيون الايدروجين أن تجذب أيونا سالب الشحنة مثل أيون الفلوريد مكونة الأيون (يدفل٢) الذى يعرف بأيون بيفلوريد الايدروجين

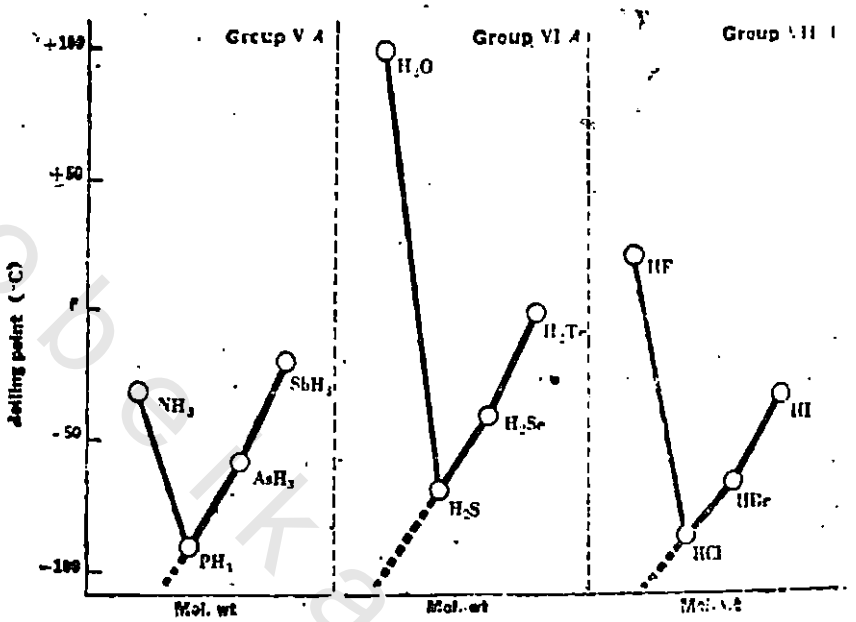
. hydrogen bifluoride ion

والروابط الايدروجينية ضعيفة نسبيا وتبلغ طاقتها حوالى ٥ كيلو كالورى بينما تبلغ طاقة الرابطة الأيونية والاشتراكية حوالى ١٥٠ كيلو كالورى .



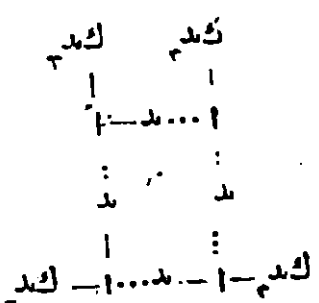
(شكل ٢٧)

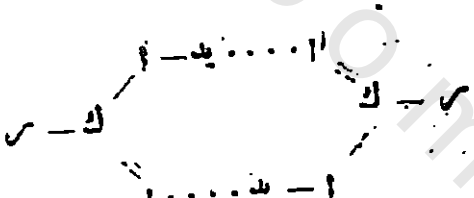
وتمتاز الايدريدات يد فل ، يدم ا ، ن يدم بارتفاع درجة انصهارها ودرجة غليانها وحرارة التبخير الجزيئية molar heat of vaporization (هى الحرارة اللازمة لتبخير الوزن الجزيئى من المادة) عن الايدريدات للشابهة لها (مثل يد كل ، يد بر ، يدى ؛ يدم تل ، يدم سل ، يدم كب ؛ فويدم ، نخ يدم ، نت يدم) ويعزى ذلك إلى تجمع الجزيئات فى كل من هذه الايدريدات بسبب الرابطة الايدروجينية . وبذلك تكون الطاقة اللازمة كبيرة لأنها تستنفذ فى التغلب على الروابط الايدروجينية أولا ثم التغلب على قوى الجذب بين الجزيئات ثانيا .



شكل (٢٨)

وهناك أمثلة كثيرة للرابطة الايدروجينية وخاصة فى المركبات العضوية مثل الكحولات (وهى مركبات عضوية تحتوى على مجموعة الايدروكسيل) والاحماض الكربوكسيلية (ورمزها العام ركـ ا ا يد) .





شكل (٢٩)