كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة : كيمياء عامة١

المحاضرة : السادسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

15

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل السادس

الروابط الكيميائية

مقدمة

درسنا في الفصول السابقة العناصر الكيميائية وبنيتها الالكترونية وهذا يساعدنا في فهم الطرق التي ترتبط بواسطتها ذرات العناصر لتشكيل مركبات كيميائية ، وكان لالكترونات مستويات الطاقة الخارجية دورا مهما في فهم نشوء قوى تجاذب تربط بين الذرات بعضها مع بعض لتشكيل الروابط الكيميائية ، وتختلف المركبات في خواصها بدرجة كبيرة على أنواع الروابط التي تربط ذراتها .

ويمكن النظر إلى التفاعلات الكيميائية المختلفة على أنها تحطيم للروابط التي تجمع بين ذرات المواد المتفاعلة وتشكل روابط جديدة في جزيئات نواتج التفاعل .

غير أن فهم ألية هذه العمليات يحتاج إلى كثير من الفهم النظري لبنية الذرات ، وقد وجدت نظريات مختلفة لشرح هذه الألية ، وظهرت نظريات متعددة عن الرابطة الكيميائية قبل معرفة البنية الالكترونية للذرة . فكانت نظرية القوة الجاذبة (بيركمان وبيرتولبيه) والنظرية الكهرو كيميائية (برزيليوس) اعتمدت النظرية الأولى على أن ميل الجسيمات للاتحاد بجسيمات أخرى ناتج عن القوة الجاذبة بينهما ، أي أن

$$F = \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

ولكن نظرية القوة الجاذبة لم تصمد طويلاً فقد وجد أن مقارنة أكسيد الزئبق Hg O مع الماء H_2O لا يتفق مع هذه النظرية ، فالماء أثبت بكثير من جزيئ أكسيد الزئبق على الرغم من أن كتلة أكسيد الزئبق أكبر بكثير من كتلة الماء .

كما أن قوى التجاذب تعمل على أية مسافة ، بينما تعمل القوى الكيميائية على مسافة صغيرة . وتكون مؤثرة فقط في المجال ($0.5 - 3\ A^0$) وبالتالي يمكن الاستنتاج أن هذه النظرية غير صالحة .

كما أن النظرية الكهربائية لم تستطيع تفسير جزيئات مثل : H_2 ، N_2 ، Cl_2 وهي جزيئات ثابتة والرابطة قوية بين ذراتها وهي متماثلة ، ولا يمكن تفسير هذه الرابطة على أساس التجاذب بين الشحن المختلفة كما تفترض النظرية الكهربائية .

وفي منتصف القرن التاسع عشر ظهرت نظرية التكافؤ على يد فرانكلاند . وعرف تكافؤ عنصر ما ، بأنه عدد ذرات الهيدروجين التي تستطيع الاتحاد مع ذرة واحدة من هذا العنصر أو تحل محله .

ووفقاً لهذه النظرية تتحد ذرات العناصر المختلفة مع بعضها بحيث يكون عدد الذرات المتحدة متوافقاً مع تكافؤاتها .

وتم تطوير هذه النظرية من قبل العالم بوتليروف ، وسميت نظرية البنية الكيميائية وتتلخص بالمبادىء التالية:

الهيدروجين الجزيئي من ذراته ينطلق 435 كيلو جول . كما يعني أيضاً أنه يجب صرف نفس الكمية من الطاقة عند تحطيم جزيء غرامي من الهيدروجين إلى ذرات منفصلة (طاقة تذرير الجزيئة). وتحدد الطاقة الوسطية للرابطة في المركبات الحاوية على روابط متماثلة (مثلاً : CH_4 : NH_3 : . . . إلخ)

بتقسيم طاقة تشكل هذه المركبات من ذراتها المنفصلة على عدد الروابط الموجودة فيها مثلاً :

$$C + 4H \rightarrow CH_4 + 1647 \ KJ / mol$$

الطاقة الوسطى للرابطة C - H تساوي $\frac{16476}{4}$ = 412 كيلو جول

للحصول على طاقة الرابطة في الجزيئة الحقيقية يتم تقسيم الطاقة الوسطية على عدد أفوكادرو باعتبار أن كل الروابط متساوية طا قياً . لكن عند نزع الذرات من الجزيئة على التتابع يمكن أن تختلف الطاقة الحقيقية للرابطة اختلافاً جوهرياً عن قيمتها الوسطية . مثلاً يتطلب نزع ذرة الهيدروجين الأولى من جزيئة الماء صرف طاقة مقدارها 493 كيلو جول بينما يتطلب نزع ذرة الهيدروجين الثانية صرف طاقة مقدارها 430 كيلو جول .

من الجدير بالذكر أن نفرق بين طاقة التشكل من الذرات الحرة وطاقة التشكل من المواد البسيطة حيث تدعى الأخيرة أيضا بحرارة التشكل للمركب وهي عبارة عن الطاقة التي تنتشر أثناء تشكل مول واحد من المركب بدءا من المواد البسيطة ، وذلك لأن المواد البسيطة نفسها يمكن أن تكون عبارة عن مركبات ، مثال ذلك O_2، N_2 ، Cl_2 ... الخ .

لذلك فان حرارة التفاعل تساوي الفرق بين طاقة الرابطة في المواد النهائية والبدائية . نأخذ على سبيل المثال الطاقة من أجل كلور الهيدروجين نجد أنها تساوي في الحالتين :

$$H + Cl \rightarrow HCl + 102 \quad Kcal / mol$$

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow HCl + 22 \quad Kcal / mol$$

من هذه القيم نجد أن طاقة التشكل من المواد البسيطة أقل من طاقة التشكل من الذرات الحوة وذلك لأن الطاقة في الحالة الأولى تصرف على فصم الرابطة في جزيئات المواد البسيطة (H_2، Cl_2) .

كذلك يمكن أن تظهر بين الذرات المتشابهة روابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية كما في الايتان $CH_3 - CH_3$ والايتيلين $CH_2 - CH_2$ والإستيلين $CH - CH$ حيث تبلغ قيم طاقات الروابط السابقة على الترتيب 83 ، 146 ، 20 كيلة كالوري / مول .

ويتضح من هذه القيم أن ازدياد تضاعف الرابطة بين الذرات المتشابهة يزيد من طاقة الرابطة . وبشكل عام يمكن القول أن تضاعف الرابطة يؤدي الى قصرها والى ازدياد طاقتها .

- ترتبط الذرات في الجزيء بترتيب محدد ، ويؤدي هذا الترتيب إلى تشكل مادة جديدة .
- يتم ارتباط الذرات مع بعضها وفقاً لتكافؤاتها .
- تعتمد خواص المواد على تركيبها وعلى بنيتها الكيميائية . وهذا يشمل ترتيب ارتباط الذرات مع بعضها في الجزيء وطبيعة تأثيرها المتبادل .

بعد اكتشاف البنية الالكترونية لذرات كافة العناصر ، وترتيبها في الجدول الدوري أصبح بالامكان تفسير خواص أي عنصر وفقاً لتركيبه الالكتروني . وهذا بدوره أدى إلى وضع نظريات جديدة حول طبيعة الرابطة الكيميائية.

وكان من أهمها نظرية التركيب الالكتروني الثماني (ns^2np^6) ، التي اعتمدت على فكرة أن العناصر عندما تتحد مع بعضها تميل دوماً إلى إكمال طبقتها الالكترونية الخارجية وبلوغ التركيب الالكتروني الثابت المميز لأقرب غاز خامل . ولكي يحصل ذلك ، تقوم العناصر الكهرجابية بفقد الكتروناتها الخارجية لتصبح الطبقات الادنى منها مكتملة بثماني الكترونات وتصبح شوارد موجبة .

وتقوم العناصر الكهرسلبية باكتساب الكترونات لتكميل إلى ثمانية وتتحول إلى شوارد سالبة ، كما ويحدث مشاركة بين الزمرتين السابقتين للحصول على بنية الثمانية .

6 -1 خواص الروابط الكيميائية

سوف ندرس الرابطة الكيميائية من وجهتي نظر ، الأولى : نظرية رابطة التكافؤ التي تقوم على اعتبار أن الرابطة الكيميائية تتشكل إما باشتراك الالكترونات غير المتزاوجة في الذرات . وإما بارتباط المدرات الشاغرة (الفارغة) من ذرة ما مع الزوج الالكتروني من ذرة أخرى . والثانية : نظرية المدارات الجزيئية ، وتقوم على افتراض أن جميع الكترونات الذرات تشترك في تشكيت المدارات للجزيء المتشكل وسنتعرض إلى ذلك بالتفصيل لا حقاً .

وعند دراسة الرابطة الكيميائية لا بدا من إظهار خواص الرابطة المتمثلة بالتالي .

1 – طاقة الرابطة (قوة الرابطة)

2_ طول الرابطة 3- الزوايا بين الروابط .

6 -1-1 طاقة الرابطة

تحدد طاقة الرابطة بالعمل اللازم لتحطيمها أو بكمية الطاقة المتحررة عند تشكل المادة من ذراتها المنفصلة ، وطاقة الرابطة تعبر عن قوتها . فكلما كانت طاقة الرابطة كبيرة كانت قوتها كبير كذلك .

وعند استعراض طاقات الروابط نجد أن طاقة الرابطةH-H في جزيئة الهيدروجين تساوي 435 كيلو جول/مول . ومعنى ذلك أنه عند تشكيل مول واحد من

يبين الجدول (1.6) القيم المتوسطة لطاقات الروابط الكيميائية وكذلك أطوال هذه الروابط بين بعض الذرات .

القيم المتوسطة لطاقة وأطوال الروابط الكيميائية

الرابطة	طاقة الرابطة K . cal / mol	طول الرابطة A^o	الرابطة	طاقة الرابطة K . cal / mol	طول الرابطة A^o
H - H	104	0.74	C - O	34	1.21
H - Cl	102.1	1.28	C = O	127	1.16
H - Br	86. 7	1.41	C ≡ O	256	1.13
H - I	70.6	1.60	C - C	83	1.54
Cl - Cl	58	1.99	C = C	146	1.34
Br - Br	46.0	2.28	C ≡C	200	1.20
I - I	36	2.67	N - N	38	1.45
			N = N	109	1.25
F - F	37	1.42	N ≡ N	226	1.09

الجدول 1.6

6 -1 -2 طول الرابطة

طول الرابطة هو المسافة الواقعة بين نويتي الذرتين المرتبطتين بعضهما ، وتتغير أطوال الروابط في المركبات المختلفة من أجزاء الانغستروم الى بضعة أنغستروومات . تتحدد أطوال الروابط تجريبيا بواسطة المعطيات الطيفية وطرق الانعراج . و تعد الطرق الحسابية التي تقوم على استخدام الأقطار الذرية والشاردية طرقا تقريبية . ويعود ذلك لعدة أسباب أهمها هو اعتبار الرابطة في المركبات الكيميائية طابع وسطي بين الروابط الشاردية والمشتركة والمعدنية . لذلك فان تقدير طول الرابطة على أساس الأقطار المشتركة (الشاردية ، المعدنية) فقط لايعطي النتائج المرجوة . كذلك فان القطر السابق يتعلق بمفهوم : نصف القطر الفعال الذي بدوره يتغير تبعا للشريك الذي ترتبط معه هذه الذرة .

مع هذا – وكما يدل الجدول (2.6) فان طول الرابطة يعتمد بشكل كامل تقريبيا على طبيعة الذرتين المشكلتين لها ، ولا يتغير طولها عمليا بالانتقال من مركب لآخر .
و كما هو واضح من الجدول فان طول الرابطة C- H هو حوالي $1.1A^0$ في كل المركبات الواردة في الجدول ،
كما أن طول الرابطة C - Cl هو حوالي $1.77\ A^0$
وطول الرابطة C - F متقارب في المركبات المدروسة .

أطوال بعض الروابط في مركبات مختلفة

المركب	طول الرابطة C – H	طول الرابطة C – F	طول الرابطة C – Cl	طول الرابطة C – O
$CCl_2 F_2$	-	1.34	1.78	-
$CHCl_3$	-	-	1.76	-
CHFO	1.093	1.345	-	1.19
$CH_3 I$	1.096	-	-	-
$CH_3 Br$	1.096	-	-	-
$CH_3 Cl$	1.096	-	1.78	-
$CH_3 F$	1.10	1.385	-	-
CH_4	1.093	-	-	-
$CH_3 (OH)$	1.095	-	-	1.428
$CH_2 O$	-	-	-	1.21
CH_2- O- CH_2	-	-	-	1.435

الجدول 2.6

من المعلوم أن أطوال الروابط الأحادية والثنائية والثلاثية في الأزوت تساوي على الترتيب , 1.45 , 1.25 , 1.09 أنغستروم يؤدي تضاعف الرابطة في الجزيئة الى تناقص أطوالها وهذا ما يمكن ملاحظته أيضا بالنسبة لطول الرابطة C – O في الجدول السابق حيث نرى قيمتين لها ، الأولى وتساوي $1.2A^o$ حيث تكون ذرة الأكسجين مرتبطة بذرة واحدة (رابطة ثنائية C = O) كما في جزيئة CH_2O ، والثانية وتساوي $1.43A^o$ (C – O أحادية) كما في جزيئة CH_3OH حيث تكون ذرة الأكسجين مرتبطة بذرتين عبر رابطة أحادية .

يتأثر طول الرابطة بقوى التجاذب بين الذرات ، حيث يتناقص طول الرابطة كلما ازدادت قوى التجاذب بين ذراتها ، وبالتالي تعتمد متانة الرابطة على عدد الطبقات الالكترونية التي تحيط بكل من ذرتي الرابطة .

فطول الرابطة H – X (حيث X أحد الهالوجينات) يزداد بالانتقال من الفلور الى اليود($HCl = 1.27\ A^o$, $HBr = 1.41\ A^o$, $HI = 1.61A^o$) وهذا عائد الى أن الالكترونات التكافؤية في الذرات ذات الطبقات الالكترونية المتعددة تكون بعيدة عن النواة مما يضعف ارتباطها بها ويجعل المسافة بين النواتين في الجزيء التي تتوازن عندها قوى التجاذب والتدافع أطول .

يمكن في الجزيئات الثنائية المتناظرة اعتبار نصف المسافة بين النواتين كنصف قطر لكل من الذرتين . فعلى سبيل المثال يعادل طول الرابطة بين ذرتي الهيدروجين في جزيء H_2 $0.74\ A^o$ ، وبالتالي يكون نصف القطر التكافؤي لذرة الهيدروجين مساويا $0.37\ A^o$.

بهذه الطريقة يمكن حساب نصف القطر التكافؤي للكربون أيضا ، فأقصر مسافة بين ذرتي الكربون في بلورات الألماس تساوي $1.54\ A^o$ وفي الغرانيت حوالي $1.42\ A^o$ ، وبالتالي يمكن اعتبار نصف القطر التكافؤي للكربون محصورا بين $0.77\ A^o$, $0.71\ A^o$ ، فاذا اعتبرناه مساويا $0.74\ A^o$ نستطيع حساب طول الرابطة C – H وذلك بجمع نصف قطر ذرة الكربون ونصف قطر ذرة الهيدروجين = $1.11\ A^o$ 0.74 + 0.37 لقد حدد طول الرابطة C – H تجريبيا وتبين أنه يساوي بالمتوسط 1.1 A^o . ان تطابق طول الرابطة C – H المحسوب والمقاس يدل على أن هذه الطريقة في الحساب مقبولة .

6 -1 -3 الزوايا بين الروابط وتوجه الرابطة

يمكن للزوايا بين الروابط أن تأخذ قيما مختلفة من 60^0 الى 80^o ، لكن غالبا ما نصادف القيم التالية :

90^o , 109^o , 120^o , 180^0 وهذا ليس صدفة فهذه القيم تساوي الزوايا بين أضلاع أشكال هندسية معروفة، مما يدل على أن الجزيئات تتخذ لنفسها أشكالاً تناظرية محددة . يبين الجدول (3.6) بعض البنى الجزيئية الأكثر انتشاراً والزوايا بين روابطهما

يمكن تحديد الزوايا بين الروابط بدراسة طيوف دوران الجزيئات حول نفسها في المجالات الطيفية المختلفة ، حيث تحدد عزوم العطالة للجزيئات ومنها تحسب أطوال الروابط والزوايا بينها . كما تحديد ذلك عن طريق انعراج الأشعة السينية أو الالكترونات والنترونات وغيرها من الطرق .

الجدير بالذكر بالنسبة للزوايا بين الروابط ، أن هذه الزوايا تحددها بشكل كامل تقريباً طبيعة الذرة المركزية ، ولا تتغير هذه الزوايا إلا قليلاً بتغير طبيعة الذرات المرتبطة بالذرة المركزية (ما دام عدد المرتبطات ثابتاً) . فالغالبية العظمى من الزوايا بين الروابط التي تصنعها ذرة الفحم مثلاً تساوي تقريباً 109^0 إذا كان عدد المرتبطات 4 ، كما في المركبات التالية :

CH_4 , CCl_4 , $CH\,Cl_3$, $CH_3\,F$, $CH\,(OH)$ .... الخ ، وتساوي تقريباً 120^0 إذا كان عدد المرتبطات 3 ، كما في المركبات التالية :

$CHFO$, $CHO\,(OH)$, CHO . . . الخ .

و بشكل مماثل يلاحظ ثبات الزوايا بين الروابط حول ذرات العناصر الأخرى ، فالأكسجين المرتبط يصنع زوايا قريبة من 105^0كما في H_2O ، F_2O والأزوت المرتبط بثلاث مرتبطات يصنع زوايا يصنع زوايا قريبة من107^0 ، كما في NH_3 ، والكبريت المرتبط بمرتبيطتين يصنع زوايا قريبة من 95^0 ، كما في $H_2\,S$ ، $Cl_2\,S$ ،وذلك مهما كانت طبيعة المرتبطات .

الجدول (3. 6) البنية الجزيئية والزوايا بين الروابط لبعض المركبات

عدد المرتبطات بالذرة المركزية	6	4	4	3	2	2
البنية	باتجاه رؤوس ثماني وجوه منتظم	باتجاه رؤوس مربع	باتجاه رؤوس رباعي وجوه منتظم	مثلثية مستوية	معوجة	مستقيمة
الزوايا بين الروابط	60^o	90^o	109^o	120^o	من 60^o حتى180^o	180^o
أمثلة	SF_6	XeF_4	CH_4	BF_4	SO_2	$HgCl_2$

الجدول 3.6

تجدر الاشارة إلى أنه ، باختلاف قيم الزوايا بين الروابط تختلف الأشكال الهندسية للجزيئات ككل ، ويبين الشكل (1.6) بعضاً من هذه الأشكال الهندسية وقيم الزوايا بين الموافقة لها .

بعد التعرف على خواص الروابط الكيميائية وعلى نظريات تفسر تشكل الروابط ، استمر التطور في دراسة خواص العناصر وبنيتها الالكترونية وأثر ذلك في التفاعلات الكيميائية وكذلك تشكل الروابط . لذلك كان من الضروري التعرف على أنواع العناصر الموجودة بالجدول الدوري وعلى الخواص المرتبطة بالبنية الالكترونية لها. لكي نتعرف على نوعية الروابط التي تشكلها هذه العناصر .

2-6 أنواع العناصر

يوضح الجدول الدوري ثلاث فصائل من العناصر مختلفة في الخواص الفيزيائية والكيميائية ، وهي الفلزات واللافلزات وأشباه الفلزات . وكما نعرف أن للفلزات خواص مميزة مثل البريق المعدني ولها قابلية للسحب والطرق وتنقل الحرارة والتيار الكهربائي . أما عناصر اللافلزات فهي لا تظهر هذه الخواص وهناك عناصر تسمى أشباه معادن تقع في الحدود الفاصلة بين المجموعتين السابقتين . ومن أمثلة الفلزات Al , Ca , Na ومن أمثلة اللافلزات S , Br , Cl ومن أمثلة أشباه المعادن As , Ga وعند دراسة الجدول الدوري وضحنا الاختلاف بين هذه العناصر وسوف ندرس الآن البنية الالكترونية المختلفة لهذه العناصر وعلاقة ذلك بالتفاعلات .

تسمى الالكترونات في مستويات الطاقة الخارجية بالكترونات التكافؤ ، وهي هامة في تحديد السلوك الكيميائي للذرات وعندما تتحد الذرات مع بعضها البعض ، يحدث تغير في توزيع الالكترونات في مستويات الطاقة الخارجية . فكيف يحدث ذلك ؟

لابد من الاشارة الى أن الجدول الدوري يحوي مجموعة من العناصر تسمى الغازات النبيلة أو النادرة ، وتحوي هذه العناصر في طبقتها الخارجية ثمانية الكترونات ماعدا الهليوم الذي يحوي الكترونان في الطبقة الثانية والأخيرة والتي تمتلئ بهما . والمعروف أن هذه العناصر تتميز بنشاط كيميائي ضعيف، لذلك تم الاعتقاد بسعي الذرات لكي تمتلك في سويتها الخارجية ثمانية الكترونات مما يجعلها مستقرة فما هي الآلية لتحقيق ذلك ؟

نستطيع أن نقول أن ذلك يتم بطريقتين :

- انتقال من المستوى الخارجي لذرات عنصر الى ذرات عنصر آخر .
- مشاركة الالكترونات بين ذرتين أو أكثر .

الحالة الأولى (انتقال الالكترونات)

قدمت دراسة الجدول الدوري معلومات مهمة حول العناصر ، فوجدنا أن المعادن التي تقع في أعلى ويسار الجدول الدوري لها طاقات تشرد منخفضة وصفات كهرجابية عالية. مما يجعلها تستطيع التخلي عن بعض الكتروناتها في الطبقة السطحية وتتحول الى شوارد موجبة مثل الصوديوم والبوتاسيوم و المغنزيوم وغيرها .

أما العناصر الواقعة في أسفل ويمين الجدول الدوري والتي تسمى اللافلزات فطاقات التشرد لها مرتفعة وتجذب الالكترونات بقوة بسبب ارتفاع الكهرسلبية فيها مثل الفلور والكلور والأوكسجين وغيرها . لذلك يمكن شرح ما يحدث أثناء تفاعل فلز الصوديوم بطريقة انتقال الالكترون من ذرة الصوديوم الى ذرة الكلور . وعند تخلي الصوديوم عن الكترون يتحول الى شاردة موجبة Na^+ (أيون موجب) ، بينما تتحول ذرة الكلور الى شاردة سالبة (أيون سالب) عندما تكتسب الكترون Cl^- . وهكذا يتم تجاذب كهرسالب بين الشوارد الموجبة والسالبة لتشكيل مركب الصوديوم وفق مايلي :

$$Na + Cl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

تمثل هذه النقاط حول الذرة الالكترونات الموجودة في الطبيعة الخارجية لكل ذرة أوشاردة ، وتسمى(بنية لويس)

وهنا يمكن ملاحظة أن ذرة الصوديوم تحوي الكترونا واحدا في الطبقة السطحية . وذرة الكلور تحوي سبعة الكترونات في الطبقة السطحية . ونجد أنه بعد تشكيل الشوارد أصبح هناك تغير في توزيع الالكترونات السطحية في كلا الذرتين . وعندما تتحد ذرات عنصر بين بعضها نتيجة انتقال الالكترونات فإن المادة المتكونة تختلف عن المادتين الأصليتين ولا تتكون من ذرات بل من شوارد بعضها موجب والبعض الآخر سالب ، تنجذب بشدة الى بعضها بقوة كهرساكنة بسبب شحنتها المضادة .

وقد سمي التجاذب الذي يربط الشوارد ذات الشحنة المضادة (بالرابطة الشاردية) وسميت المركبات التي بها جسيمات ترتبط ببعضها بعضا بواسطة روابط شاردية (المركبات الشاردية)

6 - 4 مشاركة الالكترونات

تتمتع اللافلزات بطاقات تشرد عالية وكهرسلبية كبيرة كما ذكرنا ، لذلك لا تستطيع التخلي عن الكتروناتها فتسعى الى التشارك ويمكن أ ن تتحد ذرتا لافلز ببعضها بمشاركة زوج أو أكثر من الالكترونات .

ومثال على ذلك اتحاد ذرة من البروم مع ذرة من الفلور ، حيث أن لكل منهما سبعة الكترونات في الطبقة السطحية لإعطاء جزيء فلوريد البروم BrF بمشاركة اثنين من الالكترونات ، الكترون من كل ذرة . وباستخدام رموز النقط للالكترونات يمكن كتابة التفاعل التالي :

$$Br^{\cdot} + F^{\cdot} \rightarrow Br\text{-}F$$

وبنتيجة اشتراك زوج الإلكترونات يصبح لكل ذرة ثمانية الكترونات في الطبقة الأخيرة لأن زوج الالكترونات ينتمي الى كلا من الذرتين . وهذا ما يجعل بنية كلا منهما مشابهة لبنية الغاز الخامل . ويمكن القول أنه عندما يتحد عنصر لا فلزي بعنصر آخر لا فلزي فإن الالكترونات لا تفقد ولا تكسب من قبل الذرات ، ولكنها تشترك في كليهما . إن قوة الربط بين ذرتي بروم Br_2 وذرتي فلور F_2 هي قوة تجاذب كل منهما للالكترونات المتصلة بينهما ، يسمى زوج الالكترونات المشارك بالرابطة التساهمية أو المشتركة . وتسمى المركبات التي تربط ذراتها بروابط تساهمية المركبات التساهمية أو المشتركة . ويمكن أن نوضح ذلك في ملاحظتين :

الملاحظة الأولى :

تعتبر فكرة تكون الشوارد عند اكتساب الذرات أو فقدها للالكترونات بهدف الوصول الى بنية الغاز النبيل هي قاعدة ذات قيمة كبيرة ، ولكنها ليست الوحيدة ، فمثلا بنية أيونات (شوارد) العناصر F^- , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ تنطبق بشكل كامل مع قاعدة الثمانية ولكن نجد أن ذرة الجاليوم مختلفة . ذلك أنها عندما تفقد ثلاث الكترونات لإعطاء الأيون Ga^{3+} فإن الصيغة الالكترونية للذرة هي :

$$Ga : 1S^2 , 2S^2, 2P^6 , 3S^2 , 3P^6 , 4S^2 , 3d^{10} , 4P^1$$

أما الأيون فتكون صيغته مشابهة بدون $4S^2 , 4P^1$ أي بالشكل التالي :

$$Ca^{3+} : 1S^2 , 2S^2 , 2P^6 , 3S^2 , 3P^6 , 3d^{10}$$

وهنا نجد أن الذرة فقدت الكترونات من مستوى الطاقة الخارجي لإعطاء الكاتيونات (الشوارد الموجبة) على الرغم من أن هذه الالكترونات ربما لا تكون الأخيرة المضافة عند تطبيق مبدأ أوف باو . فعندما تتكون أيونات Ca^{3+} يتم فقد الكترون بالمدار $4P^1$ و $4S^2$ وتبقى عشر الكترونات بالمدار 3d قد أضيفت بعد الالكترونات 4S في بنية الذرة . وكذلك نجد أن ذرة الحديد لها بنية الكترونية في الذرة هي :

$$Fe : 1S^2 , 2S^2 , 2P^6 , 3S^2 , 3P^6 , 4S^2 , 3d^6$$

وفي الأيون

$$Fe^{3+} : 1S^2 , 2S^2 , 2P^6 , 3S^2 , 3P^6 , 3d^5$$

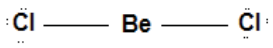
ويدلنا ذلك على أن فقد الالكترونات لإعطاء الأيونات لا يحدث بصورة معاكسة لبناء الذرة معتمدا على وضعه في الجدول الدوري . ويمكن فهم ذلك لأنه في مخطط أوف باو يتم اضافة بروتون والكترون لكل ذرة جديدة ولكن في تكون الايونات نفقد الالكترونات فقط وتبقى الشحنة الموجبة على النواة .

ولكن عندما ندرس الأيونات المختلفة سوف نقتصر على تلك الأيونات التي ينطبق عليها قاعدة الثمانية في المستويات الالكترونية الرئيسية .

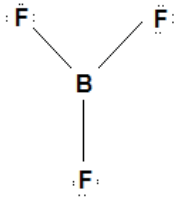
الملاحظة الثانية :

نطبق قاعدة الثمانية في حالة تكون المركبات التساهمية للعناصر الأربعة بالدورة الثامنة فقط ، وهي الكربون والنتروجين والأوكسجين والفلور، وتكمن فائدة هذه القاعدة في أن واحد او أكثر من هذه العناصر الثلاثة الأولى يكون موجودا في القسم الغالب من المركبات التساهمية المعروفة .

وسوف نعطي مثالين عن الجزيئيات التي لا تنطبق عليها قاعدة الثمانية في الرابطة التساهمية ، وهما كلوريد البيريليوم $BeCl_2$ وثالث فلوريد البور Bf_3 . ومن عدد الكترونات التكافؤ في ذرات البيريليوم (اثنين) والبور (ثلاثة) نرى أن لكل من البيريليوم والبور في هذه المركبات على التوالي أربعة الكترونات وستة الكترونات في مستوى التكافؤ

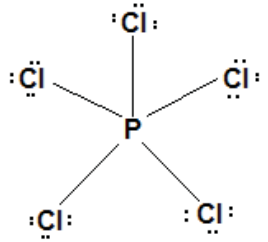


كلوريد البيريليوم
4 الكترونات في مستوي تكافؤ Be

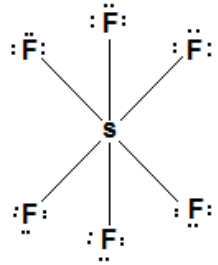


ثالث فلوريد البور
6 الكترونات تكافؤ في مستوي تكافؤ B

وهناك جزيئات تكون للذرات فيها أكثر من ثمانية الكترونات في مستويات طاقتها الخارجية ونذكر مثالين خامس كلوريد الفوسفور وسادس فلوريد الكبريت . وهما على الشكل :



خامس كلوريد الفوسفور
عشر الكترونات في مستوي تكافؤ P



سادس فلوريد الكبريت
اثنا عشر الكترونا في مستوي تكافؤ S

ويعزى ذلك الى أنه عنصري الفوسفور والكبريت يوجد مدارات غير S و P على عكس ذرات الدور الثاني يمكن استخدامها في الربط . وبما أن كلا من الفوسفور والكبريت أعضاء في الدورة الثالثة لذلك فان مدارات 3S و 3P لهذه المدارات يمكن أن تشترك في روابطها التساهمية مع ذرات أخرى ويمكن التمييز بين ثلاث أنواع للرابطة التشاركية أو التساهمية . وسوف نتطرق لأنواع الروابط المختلفة في الفقرة التالية .

6 - 5 أنواع الروابط الكيميائية

تتنوع طبيعة الرابطة الكيميائية تبعاً لطبيعة الذرتين المتحدتين المشكلتين للرابطة ، وكذلك لطبيعة التأثير المتبادل بين هاتين الذرتين . وبناء على ذلك نميز أنواع الروابط الكيميائية التالية:

الرابطة الشاردية (الأيونية) : ونصادفها لدى اتحاد عنصر شديد الكهرسلبية مع عنصر أخر شديد الكهرجابية مثال الرابطة بين الكلور والصوديوم في مركب كلوريد الصوديوم.

الرابطة المشتركة : وتنشأ بين عنصرين متماثلين أو مختلفين الى حد ما ونميز منها :

أ – **رابطة مشتركة صرفة** :عندما يكون العنصران متماثلان تمام كما في

$$Br - Br \ , \ H - H \ , \ F - F$$

ب- **رابطة مشتركة قطبية:** وتتشكل عندما يكون ثمة اختلاف في كهرسلبية العنصرين المتحدين كما في H_2O و HCl .

ج – **رابطة مشتركة تساندية** :وتتشكل عندما تقدم احدى الذرتين الزوج الالكتروني المكون للرابطة في حين تؤمن الذرة الثانية مدارا فارغا .

3 – **الرابطة المعدنية** : وتتشكل بين ذرتين كهرجابيتين أو أكثر كما في المعادن الصلبة كالحديد والنحاس .

4 – **الرابطة الهدروجينية** :وتنشأ عندما يكون الهيدروجن مرتبطا بذرة شديدة الكهرسلبية كالفلور والأكسجين والأزوت كما في $HF \ , \ NH_3 \ , \ H_2O$.

5 – **رابطة فاندرفالس** : وهي أضعف من الرابطة الكيميائية وهي عبارة عن قوى تجاذبية تربط بين جزيئات المادة أو ذراتها .

في هذا الفصل وفي الفصول القادمة سوف نأتي على دراسة هذه الروابط بالتفصيل مع التوقف عند دراسة البنية الهندسية للجزيء وذلك لما له أهمية في فهم الروابط بشكل عام وخواص الجزيئات بشكل خاص .

6- 5-1 الرابطة الشاردية

تنشأ الرابطة الشاردية نتيجة للتجاذب الكهروساكن بين الشوارد المختلفة بالإشارة. هذا ويمكن أن تكون الشوارد بسيطة

(أي مؤلفة من ذرة واحدة مثل Na^+ , K^+ , Cl^- , F^-)

أو تكون مركبة

(أي مؤلفة من أكثر من ذرة مثل $OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+$) .

تتكون الشوارد البسيطة ذات الشحنة الموجبة (الكاتيونات) بسهولة من ذرات العناصر ذات كمون التشرد المنخفض (مثل عناصر المجموعتين الرئيسيتين I , II ، أي المعادن القلوية والقلوية الترابية) .

أما الشوارد البسيطة ذات الشحنة السالبة (الأنيونات) فتتكون من اللامعادن ذات الالفة الالكترونية العالية (كالهالوجينات والأكسجين والكبريت) . لذلك تعد هالوجينات المعادن القلويةNaCl , C_5F وغيرها من المركبات الشاردية النموذجية .

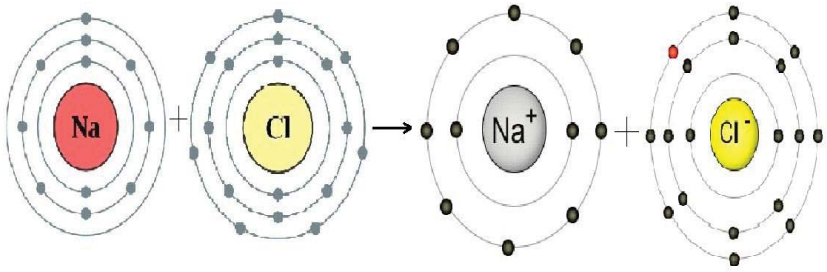
ففي كلور الصوديوم NaCl مثلا تفقد ذرة الصوديوم الكترونها الخارجي بسهولة بوجود ذرة الكلور وتتحول الى شاردة موجبة لها التركيب الالكتروني للغاز الخامل الذي قبلها وهو النيون $Na^+ = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6$ بينما تأخذ ذرة الكلور الالكترون من ذرة

الصوديوم وتتحول الى شاردة سالبة Cl^- لها التركيب الالكتروني للغاز الخامل بعدها وهو الأرغون $Ar = Cl^- = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6$ ،

وينشأ عن ذلك تجاذب كهربائي بين هذه الشوارد المختلفة الشحنة ، التي تقوم بترتيب نفسها في الفراغ وفق نظام معين معطية بلورة كلور الصوديوم .

لقد دلت دراسة بلورة كلور الصوديوم بواسطة الأشعة السينية على أن الصوديوم يحوي حوله 10 الكترونات وأن الكلور يحوي حوله 18 الكترونا وهذا ما يدعم التصور السابق ويؤكد على ان المركب الناتج هو مركب شاردي ، وبالتالي فانبلوغ التركيب الالكتروني للغاز الخامل يحقق أكبر انخفاض ممكن في الطاقة ويؤدي الى تشكل رابطة شاردية متينة وثابتة .

والشكل (2.6) يبين كيفية انتقال الالكترونات من الصوديوم الى الكلور .



الشكل 2.6
انتقال الالكترونات من الصوديوم الى الكلور

تبين الأبحاث العلمية القائمة على أسا التجربة أنه بالإضافة الى قوى التجاذب السائدة بين الشوارد المختلفة بالشحنة هناك قوى تنافر ،وهذا طبيعي ، فالشاردة ليست كرة صلبة ذات شحنة نقطية ، بل جملة مؤلفة من نواة موجبة وعدد من الالكترونات

الدائرة حولها . فمن الطبيعي أن تتنافر الالكترونات عند اقتراب الشوارد من بعضها ، مما يؤدي الى تنافر الشوارد . وهكذا تتميز الشوارد المختلة بالإشارة بنشوء قوى تجاذب وقوى تنافى بينها (توافقها طاقة تجاذب وطاقة تنافر) .

يعبر عن التأثير المتبادل (طاقة التجاذب) بين شاردتين كرويتين قانون كولون :

$$U_i = - K \frac{q_1 \cdot q_2}{d}$$

حيث U_i : الطاقة الكامنة للتأثير المتبادل ، q - شحنة الشاردة ، d - المسافة بين مركزي الشاردتين ،

K - ثابت ويساوي الواحد في الجملة السغثية ويساوي 9.10^9 في الجملة الدولية .

أما طاقة التنافر بين الشوارد الناجمة عن تداخل الالكترونات فتعطي بالعلاقة :

$$Ur = \frac{B}{d^n}$$

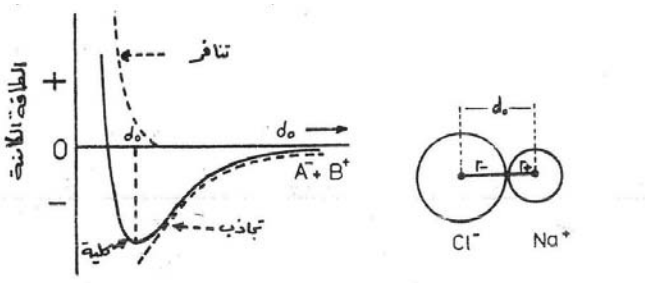
(بالنسبة للشوارد المتماثلة بالإشارة تضاف هذه الطاقة لطاقة التنافر الكولونية)

حيث B– كمية ثابتة ، أما n – فهي كمية محصورة بين 9- 12 (من أجل الشوارد وحيدة الذرة غالبا ما تكون n = 12).

وهكذا فالطاقة الكلية للتأثير المتبادل بين شاردتين مختلفتين بالإشارة يجب ان تضم الطاقة الكولونية للتجاذب وطاقة التنافر الناشئة عن تداخل الالكترونات أي :

$$U = U_R + U_I = \frac{B}{d^{12}} - K \frac{q_1 \cdot q_2}{d}$$

كما هو واضح من هذه المعادلة تتناقص طاقة التنافر بسرعة كبيرة عند زيادة d ، بينما تتناقص بذلك طاقة التجاذب ببطء نسبياً (التناقص بالقيمة المطلقة) لذلك عندما تكون المسافة بين الشاردتين كبيرة يغلب التجاذب وعندما تغد قصيرة يغلب التنافر . يبين الشكل (3.6) العلاقة بين الطاقة الكامنة لجزيء NaCl (مأخوذاً في الحالة الغازية) والمسافة بين نويتيه . حيث حسبت الطاقة الكامنة من العلاقة السابقة .



الشكل 3.6 علاقة الطاقة الكامنة لجزيء NaCl والمسافة بين نويتيه

كما هو واضح من الشكل تأخذ الطاقة الكامنة الكلية قيمتها الدنيا عندما تكون المسافة بين النويتين مساوية d_0 .هذه المسافة هي المسافة المتوازنة بين شاردتي الكلور والصوديوم (حالة التوازن هي الحالة الموافقة للحد الادنى للطاقة في حال غياب الطاقة الحركية) .

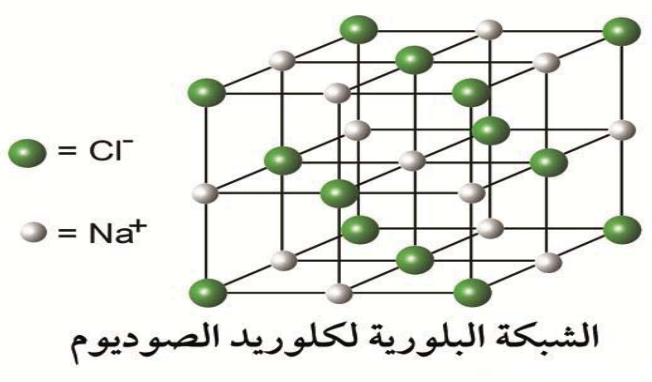
هذا وكل زيادة في الطاقة الكامنة سواء بزيادة المسافة d أو نقصانها يؤدي إلى الإخلال بتوازن الجملة ، فتعمل قوى التجاذب في الحالة الأولى وقوى التنافر في الحالة الثانية لإعادتها إلى حالة التوازن المتميزة بالمسافة d_0 . الجدير بالذكر هنا أنه في حال إرغام الشاردتين على الابتعاد عن بعضهما (بزيادة الطاقة الحركية مثلاً) فهما لا ينفصلان عن بعضهما إلا بعد انتقال إلكترون من شاردة الكلور إلى شاردة الصوديوم وتحولهما إلى ذرتين معتدلتين . وهذا ما يحصل في الدرجات العالية من الحرارة.

لا تمتاز الرابطة الشاردية بالتوجه ، وسبب ذلك يعود الى أن الحقل الكهربائي للشاردة يكون ذا تناظر كروي أي أن قيمته تعتمد فقط على المسافة عن الشاردة ولا علاقة لها بالجهة المأخوذة . لذلك يتم التأثير المتبادل بين الشوارد بشكل متماثل بغض النظر عن الاتجاه ، بالإضافة الى ذلك فانه عند ارتباط شاردتين مختلفتين بالإشارة ببعضهما يتكون ثنائي قطب ، ولهذا لا ينعدم الحقل الكهربائي حوله ، بل يبقى قادرا على التأثير المتبادل مع الشوارد الأخرى . كما أن الرابطة الشاردية لا تتميز بالإشباع .

يؤدي غياب التوجه والإشباع عند الروابط الشاردية إلى ميل الجزيئات الشاردية للتجمع على بعضها، ففي الدراجات العالية من الحرارة تكون الطاقة الحركية للجزيئات أكبر من طاقة التجاذب فيما بينها ، لذلك تبقى الجزيئات منفصلة عن بعضها . أما في الدرجات المنخفضة من الحرارة فتتجمع هذه الجزيئات لتكون سوائل ثم بلورات صلبة .

يغيب الطابع الجزيئي في المركبات الشاردية ، إذ تنتظم الشوارد على بنى بلورية شاردية تكون فيها كل شاردة مخاطة بعدة شوارد ذات اشارة معاكسة .

في هذه الحالة تكون روابط الشاردية المعدنية بجيرانها جميعا متكافئة ، بحيث يمكن اعتبار البلورة ككل جزيئا ضخما كما في الشكل (4.6)



الشكل 4.6

لابد في معرض الكلام عن الرابطة الشاردية من التأكيد على أنه لا توجد روابط شاردية 100 % ، بمعنى أن الإلكترون لا ينتقل بشكل كامل من ذرة لأخرى حتى في أكثر المركبات شاردية . ففي بلورات كلوريد الصوديوم مثلا تكون الشحنة السالبة الفعالة لذرة الكلور مساوية 0,94 من شحنة الإلكترون ، ونفس الشيء يقال بالنسبة للشحنة الموجبة الفعالة لذرة الصوديوم . يفسر عدم الانفصال الكامل للشحنات في المركبات الشاردية بما يسمى (الاستقطاب المتبادل للشوارد) ، أي تأثير الشوارد على بعضها بحيث يتحول شكل غمامتها الإلكترونية . إن المسبب للاستقطاب هو الحقل الكهربائي ، لأنه يحرف الإلكترونات والنواة باتجاهين متعاكسين . أي أن كل شاردة من الشوارد تحمل شحنة كهربائية ، لذلك تولد حقلا كهربائيا يؤدي إلى استقطاب الشوارد المجاورة .

وجد تجريبيا أن قابلية الاستقطاب للشوارد المختلفة غير متماثلة ، والسبب يعود إلى اختلاف انجذاب إلكترونات الطبقة التكافؤية إلى النواة في الشاردة المختلفة ، فكلما كان هذا الارتباط ضعيفا استقطبت الشاردة بسهولة أكبر وبالتالي كان تشوهها أقوى في الحقل الكهربائي . أما بالنسبة للشوارد متساوية الشحنة ، التي تتماثل فيها بنية الطبقة

الإلكترونية التكافؤية فنجد أن قابلية الاستقطاب تزداد بازدياد قياسات الشاردة ، وهذا عائد إلى ابتعاد الإلكترونات التكافؤية أكثر فأكثر عن النواة وانحجابها عنها بطبقات إلكترونية أكثر مما يجعلها أقل انجذابا إليها .

بناء عليه نجد أن قابلية الاستقطاب عند شوارد المعادن القلوية تزداد وفق التسلسل التالي :

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

وبشكل مماثل تتغير قابلية الاستقطاب عند شوارد الهالوجينات وفقا لما يلي :

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

يؤدي تحول الذرة إلى شاردة موجبة إلى تناقص قياساتها ، بينما تكون دوما قياسات الشوارد السالبة أكبر من قياسات ذراتها المعتدلة ، حيث أن الشحنة السالبة الزائدة هذه تتنافر مع الإلكترونات الأصلية وتؤدي بالتالي إلى ضعف ارتباطها بالنواة . يؤدي ذلك عادة إلى جعل قابلية استقطاب الشوارد السالبة أكبر بكثير من قابلية استقطاب الشوارد الموجبة .

من هذا كله نستنتج أنه يمكننا اعتبار الرابطة الشاردية رابطة قطبية بلغت قطبيتها حدها النهائي وان الرابطة الشاردية المثالية شأنها بذلك شأن الغاز المثالي . والمحلول المثالي مثال نموذجي على القوانين الحديثة المستخدمة في الكيمياء بشكل عام والكيمياء الفيزيائية بشكل خاص.

2-5-6 الرابطة المشتركة

كما سبق ورأينا أن الصيغة المميزة للرابطة الشاردية هي عدم التناظر الكهربائي وأن انتقال الإلكترونات من ذرات كمون تشردها منخفض إلى ذرات الفتها الإلكترونية مرتفعة يؤدي إلى تشكل شوارد متعاكسة الشحنة تتجاذب فيما بينها وتعطي بلورات ثابتة . لكن هذه الصورة المبسطة لا تستطيع أن تفسر لنا قوة الروابط في الجزيئات متماثلة الذرات الثنائية مثل H_2 , Br_2 , Cl_2 , O_2 ... الخ ففي هذه الأمثلة نجد أن لكلتا الذرتين المرتبطتين كمون التشرد نفسه وكذلك الإ لفة الإلكترونية وبالتالي لا يمكن تفسير الرابطة بين هذه الذرات على أساس انتقال الإلكترونات من ذرة لأخرى . لذا كان لابد من البحث عن طريقة لفهم طبيعة الرابطة بين هذه الذرات المتماثلة .

مفاهيم حول الرابطة المشتركة :

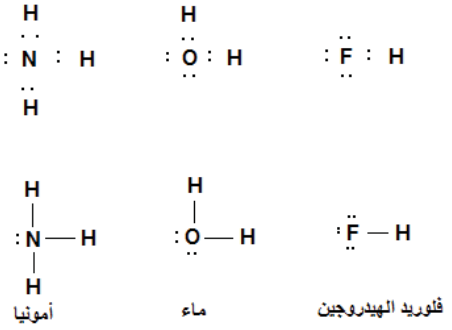
تعتبر قاعدة الثمانية الأساس الذي انطلقت منه محاولات تفسير الرابطة المشتركة . لقد ساد الاعتقاد منذ البدء أن الإلكترونات الخارجية هي التي تدخل في عملية الربط ، ولذا سميت هذه الإلكترونات بإلكترونات التكافؤ . لقد رأى كاسل أن الذرات تميل للوصول إلى تركيب الغاز الخامل في تفاعلاتها الكيميائية ، وقد أصبح هذا الاقتراح يدعى قاعدة الثمانية ، لأن الحصول على تركيب الغاز الخامل يعني وجود ثمانية إلكترونات في اطار التكافؤ . لقد طبقت هذه النظرية على الرابطة الشاردية بنجاح وكان أول من طورها لتفسير الرابطة المشتركة هو لويس عام 1923 وذلك قبل أن يظهر المفهوم الحديث للرابطة المشتركة وسنلقي ضوءا على هذين المفهومين .

أ – نظرية لويس في التكافؤ

اقترح لويس أن قاعدة الثمانية لا تتطلب الإ نتقا ل الكامل للإلكترونات من ذرة إلى أخرى وذكر لويس : أنه يمكن أن تتماشى ذرتان مع قاعدة الثمانية ، ليس فقط بواسطة انتقال الإلكترونات من ذرة لأخرى ، لكن كذلك بواسطة مشاركة زوج أو زوجين من الإلكترونات تنتمي للمدارين الخارجيين لكلا الذرتين . فمثلا تتشكل جزيئة الهيدروجين على حساب الإلكترونين غير المتزاوجين الموجودين عند ذرتي الهيدروجين المتفاعلتين

$$H + H \rightarrow H : H$$

على الرغم من أن نظرية لويس ، التي اعتمدت على نموذج بور للذرة ، أبطلت بواسطة نظرية ميكانيك الكم ، إلا أن تركيبات لويس للجزيئات لاتزال تستخدم بشكل واسع حتى يومن هذا . فمن خلال هذه النظرية ظهر مفهوم الأزواج الإلكترونية غيّر الرابطة كما أمكن فهم عدد الروابط في الجزيء الواحد كما هو الحال في المركبات NH_3 , H_2O , HF في الشكل (5.6) .



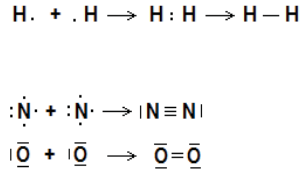
الشكل 5.6

تراكيب لويس للأمونيا والماء وفلوريد الهيدروجين

ذرة النتروجين في الأمونيا تحتوي على خمسة الكترونات حول تركيبها الداخلي لذا فهي تحتاج إلى ثلاثة إلكترونات فقط لتكمل إطار التكافؤ . على هذا الأساس تتشارك ثلاث الكترونات من ذرة الآزوت مع ثلاث ذرات هيدروجين فتشكل ثلاثة أزواج من الإلكترونات ويبقى على مدار ذرة الآزوت زوج منفرد لا يشترك في الترابط ويشار إليه عادة بعبارة زوج غير رابط . وهكذا يحتوي الأكسجين في جزئية الماء على زوجين غير رابطين ، بينما تظهر ذرة الفلور في HF بثلاثة أزواج غير رابطة . طبقا لذلك فإن العنصر الأخير في الدور الثاني الذي هو النيون يحتوي على ثمانية إلكترونات تكافؤية وبالتالي فلا يميل إلى الترابط مع العناصر الأخرى (غاز خامل) .

وتنطبق نفس المقولة على بقية الغازات الخاملة مثل الأرغون ، والكريبتون ... غير أن ذلك وكما سنرى فيما بعد ليس دقيقا تماما ، حيث أن أغلب هذه الغازات يستطيع الدخول في رابطة كيميائية .

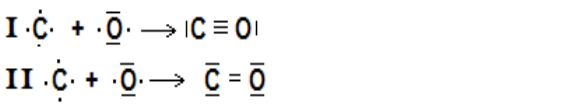
مع هذا فسوف نسوق بعض الأمثلة التي تقدم فيها نظرية لويس تفسيرا مقبولا للروابط الكيميائية المشتركة في الجزيئات ، وسننطلق دوما من أنه عند رسم تراكيب لويس يجب أن نرسم نماذج بور لكل ذرة مبينا عليها عدد الإلكترونات في مدار التكافؤ . وبعدها ترتب إلكترونات التكافؤ بحيث يحصل كل منها على تركيب الغاز الخامل، كما يمكن استبدال الزوج الإلكتروني بخط متصل بين الذرتين كما في :



$: O_2 , N_2$ -1

فذرة الأكسجين تحوي ست إلكترونات تكافؤية (في الطبقة الأخيرة) ، وعند اتحاد ذرتين يجب أن يكون مجموع الإلكترونات حول الذرتين 12 إلكترونا وبنفس الوقت يجب أن يكون حول كل ذرة ثمانية إلكترونات ، وهذان شرطان أساسيان عند رسم أي تركيب للويس . وفي N_2 تحوي كل ذرة خمس إلكترونات خارجية وعليه يجب أن يبقى العدد الكلي للإلكترونات الخارجية حول N_2 عشر إلكترونات وبنفس الوقت يجب أن يكون حول كل ذرة ثمانية إلكترونات .

2- جزيء CO:



وكما هو واضح تعبر الصيغ I , II عن إمكانية الترتيب الإلكتروني في الجزيء CO لكن الصيغة II تعبر عن فعالية الجزيء CO أكثر من الصيغة I .

إن نظرية لويس لم تصمد طويلا فقد وجد أن هناك مركبات مستقرة وثابتة تحوي أقل من ثمانية إلكترونات في مدارها الخارجي كما هو الحال في $BeCl_2$ حيث توجد أربعة إلكترونات فقط حول البيريليوم .

كما أن هناك ذرات تحوي عشرة إلكترونات كما في PCl_5 , BF_5 ، وهذا مخالف لقاعدة الثمانية وبالتالي لا تستطيع نظرية لويس أن تفسر وجود هذه الرابطة ، إلا أن الميكانيك الموجي الحديث قدم لنا تفسيرا واضحا لتشكل مثل هذه الروابط .

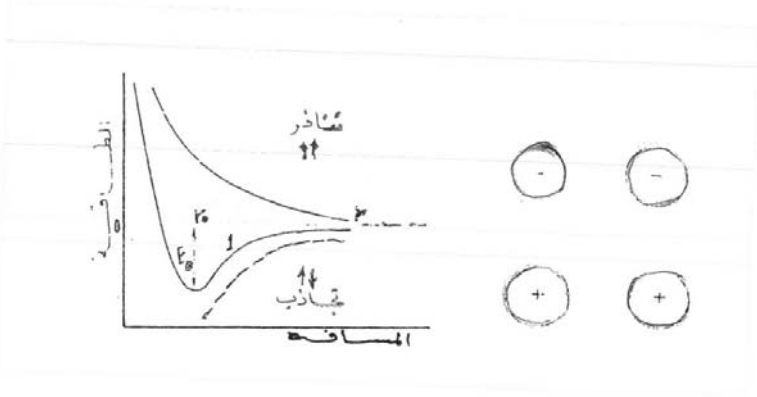
ب ـ النظرية الحديثة للرابطة المشتركة

تنطلق النظرية الحديثة من الإلكترونات التكافؤية وبالتحديد من الإلكترونات الفردية في الطبقة الأخيرة . فكل إلكترون فردي يمثل مدارا نصف ممتلئ حول الذرة . فعند اقتراب مدارين من هذا النوع يحوي كل منهما إلكترونا واحدا له لف ذاتي يختلف عن الآخر ، يحدث تداخل لهذين المدارين ويشكلان مدارا واحدا جديدا حول الجزيء المتشكل يحوي إلكترونين بلف ذاتي متعاكس .

هذا المدار الجزيئي الجديد هو ما نسميه بالرابطة الكيميائية ، وهي رابطة مشتركة تساهمية لأن كلا من الذرتين قد ساهم في صنع هذا المدار الجزيئي الرابط ، وذلك بغض النظر عن عدد الإلكترونات في الطبقة الخارجية لكل من الذرتين ، أي أن قاعدة الثمانية ليست شرطا لحدوث مثل هذا الترابط .

لشرح النظرية الحديثة نأخذ جزيء الهيدروجين H_2 تحتوي هذه الجزيئة وكما نعلم على بروتونين وإلكترونين تؤثر فيما بينها قوى تدافع وتجاذب مختلفة . لكن الحسابات التي أجراها العالمان هايتلر ولندن على جزيئة الهيدروجين بينت أن الحالة الأكثر ثباتا لهذه الجزيئة ، هي الحالة التي تصبح عندها قوى التنافر مساوية لقوى التجاذب ، وتوافق هذه الحالة قيمة دنيا للطاقة الكامنة ، وقيمة محددة للمسافة r_o بين النواتين .

الشكل (6.6) يمثل منحنيات الطاقة الكامنة أثناء التأثير المتبادل بين ذرتي الهيدروجين



الشكل 6.6

يمثل الشكل منحنيات الطاقة الكامنة أثناء التأثير المتبادل بين ذرتي الهيدروجين

يبين المنحى (1) في الشكل (6.6) كيفية تغير الطاقة للجملة المؤلفة من ذرتي هيدروجين عندما يكون اللف الذاتي لإلكترونيهما متعاكسا وذلك عندما تتغير المسافة الفاصلة r بين نوى الذرتين ، حيث تتناقص الطاقة الكامنة لتبلغ نهاية صغرى عندما تقترب الذرتان من بعضهما إلى المسافة r_o تعود بعدها للتزايد بصورة شديدة عندما يزداد اقتراب الذرتين من بعضهما.

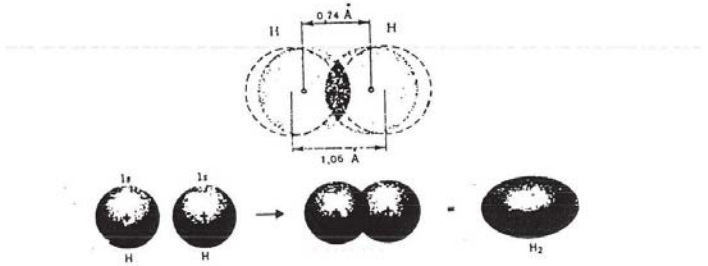
لقد أظهرت الحسابات أن طول الرابطة المشتركة في جزيء الهيدروجين ، الذي هو متوسط البعد بين النواتين ، يساوي $0.74\ A^o$ وأن الطاقة الكامنه عند هذه المسافة تساوي $104\ K\ .\ cal\ /\ mol$. تدعى هذه الطاقة بطاقة الرابطة

من الجدير بالذكر أنه بالإضافة إلى تغير الطاقة الذي يحدث عندما تقترب الذرتان من بعضهما البعض ، يحدث تغير في الكثافة الإلكترونية للغمامات . فلو أن ذرات الهيدروجن ، التي تكون فيها الكثافات الإلكترونية الأعظمية متمركزة على مسافة من

النواة تساوي $0.53\ A^0$ (الذي هو نصف قطر الذرة) متحدة مع بعضها دون تداخل غماماتها لكان طول الرابطة بين النواتين يساوي $1.06\ A^o$.

غير أنه في الواقع يساوي $0.74\ A^o$ ، وهذا أكبر دليل على أن تشكل الرابطة المشتركة يرافقه تداخل في الغمامات الإلكترونية الذرية حيث تتشكل غمامة إلكترونية جزيئية تتوضع بين مركزي النواتين وتتمتع بكثافة إلكترونية عالية بالمقارنة مع الكثافات الإلكترونية في الذرة .

انظر الشكل (7.6) الذي يوضح تشكل المدار الجزيئي في جزيئة الهيدروجين .



الشكل (7.6) يمثل كيفية تداخل الغمامات الإلكترونية وتشكل المدار الجزيئي في H_2

وهكذا يتبين أن طريقة الروابط التكافؤية بنيت على الافتراضين الأساسيين التاليين:

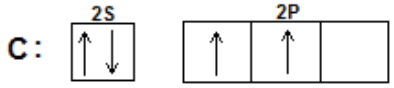
- تتشكل الرابطة الكيميائية المشتركة من إلكترونين متعاكستين في اللف الذاتي بحيث يتبع هذا الزوج الإلكتروني الذرتين معاً .

- يحدث تداخل بين الغمامات الإلكترونية ، وكلما كان التداخل أكبر كانت الرابطة الناشئة أقوى .

غير أنه يبقى سؤال لابد من الإجابة عليه وهو: ما دور الإلكترونات المتزاوجة الموجودة في الطبقة الأخيرة من الذرة . أي هل يمكنها أن تدخل في رابطة تكافؤية مشتركة أم لا ؟ . وعند أية شروط يمكن أن يحدث ذلك ؟.أن الاجابة على هذا السؤال يتحدد بالدرجة الأولى من خلال معرفة البنية الإلكترونية للذرة .

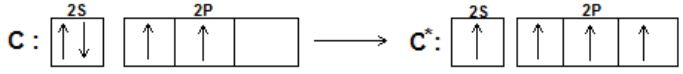
وإذا أردنا الدقة أكثر نقول : إن معرفة البنية الإ لكترونية للذرة أثناء الترابط _ أي وهي مثارة _ يقودنا إلى معرفة عدد المدارات الترابطية ، أي التي تحوي إلكترونات غير متزاوجة ، وبالتالي معرفة عدد الروابط المشتركة الممكنة في الجزيء .

لنأخذ مثلاً عنصر الكربون الذي يحوي طبقة إلكتروني خارجية توافق بنيتها في الحالة العادية غير المثارة المخطط التالي :



وعليه يمكن لذرة الكربون أن تساهم في تشكيل رابطتين تكافؤيتين فقط ، وذلك على إلكترونيها المفردين . إلا أن الكربون يمتاز بتشكيل مركبات تكون فيها كل ذرة من ذراته مرتبطة مع الذرات المجاورة بأربع روابط تكافؤية (كما في CO_2 , CH_4 وغيرهما) . ويعلل ذلك بأن ذرة الكربون بامتصاصها كمية صغيرة نسبيا من الطاقة يمكن أن تتحول إلى حالة متهيجة ينتقل فيها أحد الإلكترونين من السوية 25 إلى السوية الفرعية p2 ، مما يؤدي إلى ازدياد عدد االإلكترونات المفردة .

يمكن التعبير عن عملية الإثارة التي تترافق بإعادة توزع الإلكترونات بالمخطط التالي :



وهكذا يصبح عدد الإلكترونات المفردة في الطبقة الإلكترونية الخارجية لذرة الكربون مساويا أربعة وبالتالي تستطيع هذه الذرة أن تساهم في تشكيل أربع روابط تكافؤية .

تؤدي زيادة عدد الروابط المشتركة إلى زيادة كمية الطاقة المنشرة معطية بذلك كمية الطاقة اللازمة لإثارة الذرة .

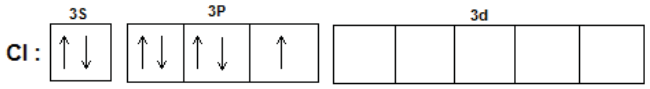
إذا كان تهيج الذرة الذي يقود إلى زيادة عدد الإلكترونات المفردة مقرونا باستهلاك كمية كبيرة من الطاقة ، بحيث لا تعوضها الزيادة في كمية الطاقة المنتشرة الناجمة عن زيادة الروابط المتشكلة فإن العملية ككل تكون مربحة طاقيا .

مثال ذلك ذرتا الأكسجين والفلور، إن كل من هاتين الذرتين لا يمتلك مدارات فارغة في الطبقة الإلكترونية التكافؤية .

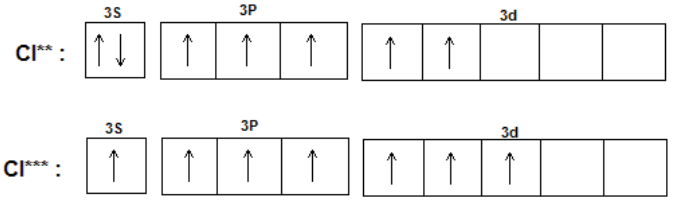
وبالتالي لا يمكن أن يزداد عدد الإلكترونات المفردة إلا بانتقال أحد الإلكترونات إلى السوية الطاقية التالية ، أي إلى السوية الفرعية 3S . إلا أن هذا الانتقال يحتاج إلى كمية كبيرة من الطاقة لا يمكن أن تغطيها الزيادة في الطاقة المنتشرة الناجمة عن زيادة عدد الروابط المتشكلة .

لذلك لا تستطيع ذرة الأكسجين أن تشكل أكثر من رابطتين تكافؤيتين على حساب إلكترونيها المفردين ، كما لا تستطيع ذرة الفلور أن تشكل أكثر من رابطة واحدة على حساب إلكترونها المفرد . وهذا ما يلاحظ في الواقع حيث تمتلك عناصر الدور الثالث وما يليه من أدوار سوية طاقية جديدة d ، يمكن أن تنتقل إليها عند تهيج الذرة الإلكترونات من S, P التابعة للطبقة نفسها ، مما يؤدي إلى ظهور إمكانية إضافية لزيادة عدد الإلكترونات المفردة .

فذرة الكلور التي تمتلك في حالتها الطبيعية إلكترونا مفردا وحيدا كما هو واضح من المخطط التالي :



يمكن لبعض من إلكتروناتها المتزاوجة في الطبقة 3P أن تنتقل بامتصاص كمية صغيرة نسبيا من الطاقة إلى حالة متهيجة منتمية إلى المدار 3d فتظهر حجرات إلكترونية جديدة تحتوي إلكترونات منفردة . مما يسمح لذرة الكلور أن تشارك بثلاثة أو خمسة أو سبعة إلكترونات مفردة كما هو واضح من المخططات الثلاثة التالية :



لذلك خلافا لذرة الفلور يمكن لذرة الكلور أن تساهم في تشكيل ثلاث أو خمس أو سبع روابط بالإضافة لقدرتها على تشكيل رابطة واحدة ، وهذا ما نلاحظه مثلا في الحموض الأكسيجينية للكلور

(H ClO_4 , H ClO_3 , H ClO_2)

بشكل مماثل يمكن لذرة الكبريت الحاوية على السوية الفرعية 3d أن تنتقل إلى حالة متهيجة متميزة بوجود أربعة أو ستة إلكترونات مفردة لتساهم بالتالي في تشكيل أربع أو ست روابط بالإضافة لقدرتها على تشكيل رابطتين كما في حال الأكسجين ، الذي لا تستطيع ذراته أن تشكل عددا أكبر من الروابط نظرا لافتقارها إلى المدارات d في طبقتها الإلكترونية الخارجية.

لذلك توجد مركبات يكون فيها الكبريت رباعي التكافؤ (SO_4 ، SCl_4) وسداسي التكافؤ (SF_6) ، بينما لا توجد مثل هذه المركبات عند الأكسجين .

على هذا الأساس فقد أصبح الخمول عند الغازات النادرة ليس مطلقاً ،ففي حين أن تكافؤات الهليوم والنيون تساوي الصفر . ذلك لأنها لا تملك طبقات فرعية فارغة من نوع d ، نرى من جهة أخرى أن العناصر المتشابهة لهما مثل الأرغون والكريبتون والكزينون والرادون تستطيع أن تشكل مركبات بسبب إمكانية حدوث التهيج في ذراتها وانتقال الإلكترونات إلى الطبقات الفرعية من نوع d وبالتالي يمكن لتكافؤاتها أن تصل إلى 2,4، 6، 8 .

3-5-6 الرابطة المشتركة غير القطبية أو (النقية)

تحدث هذه الرابطة بين الذرات المتماثلة مثل H-H , N-N , F-F , O-O وهنا نجد أن الذرتين متماثلتين تماما وبالتالي فإن الزوج الالكتروني يقضي وقتا متساويا بين كل من الذرتين وتكون شحنة كل منهما تساوي الصفر . وتكون قوة الجذب متمركزة في منطقة التساهم لذلك فان الالكترونات ليست حرة الحركة ولا توصل التيار الكهربائي أو الحرارة .

6 -5 -4 الرابطة المشتركة القطبية

تنشأ هذه الرابطة بين ذرتين مختلفتين في الكهرسلبية ومثال على ذلك

H-Br , H-Cl , H-O-H ويمكن أن نضع شحنة كهربائية جزئية سالبة δ^- على الذرة الأكثر كهرسلبية. وشحنة كهربائية جزئية موجبة δ^+ على الذرة الأخرى كما يلي

$H^{\delta+}$ - $Cl^{\delta-}$ وهذا يتميز عن الشحنة الكاملة التي توضع على الرابطة الأيونية Na^+ - Cl^- . وكذلك تختلف عن الرابطة في H_2 أو Cl_2 .

ويعود السبب إلى الفارق في جذب الالكترونات الذي تبديه كل من ذرة الهيدروجين وذرة الكلور . فالذي يحصل في هذه الحالة هو أن هذا يقضي قسماً من الوقت أكبر حول ذرة الكلور (الكثافة الإلكترونية حول الكلور تكون أكبر) مما يقضيه حول ذرة الهيدروجين . يؤدي ذلك إلى تشكل ما يسمى بالرابطة المشتركة القطبية أو اختصاراً الرابطة القطبية .

وفي حالة الجزيئات التي تتألف من ذرتين ، تكون الرابطة قطبية إذا كانت الذرتان مختلفتين وغير قطبية إذا كانت الذرتان متماثلتين .ففي جزيء الهدروجين يقع " مركز ثقل " توزع الشحنة السالبة في مركز الجزيء لأن احتمال وجود الزوج الإلكتروني حول نواة الذرة الأولى أو نواة الذرة الثانية متساو تماماً ، فالتشارك هنا يتم بالتساوي ، وذلك بعكس مما هو الحال عند HCl حيث تبدو ذرة الكلور بالنتيجة ،كأنها مشحونة بشنة سالبة وتبدو ذرة الهيدروجين وكأنها بشحنة موجبة ، علماً بأن الجزيء ككل لا يزال معتدلاً كهربائياً : $H^{\delta-}$ - $Cl^{\delta-}$ ويتوقف الطرف الذي يكتسب الشحنة السالبة على نوع الذرات المشاركة في الإرتباط ، وهكذا نجد بأن الكلور نفسه يمكن أن يصبح الطرف الموجب إذا كانت الذرة الأخرى أعلى كهرسلبية كما هو الحال في ClF .

يؤلف كل جزيء مثل HCl (أو بالاحرى كل رابطة من هذا النوع) ثنائي قطب، تتألف هذه الثنائيات من شحنة موجبة وشحنة سالبة تفصل بينها مسافة معينة . تدعى المسافة بين مركزي الشحنات الموجبة والسالبة في الجزيئة بطول ثنائي القطب .

ومن البديهي أنه كلما كان الاستقطاب كبيراً كان انزياح الغمامة الإلكترونية للرابطة أكبر وبالتالي طول ثنائي القطب أكبر . وبناءَ عليه نجد أن طول ثنائي القطب في الجزيئات ذات الذرات المتماثلة يساوي صفراً .

يتألف ثنائي القطب - كما ذكرنا سابقاً – من شحنتين متساويتين بالقيمة المطلقة δ ومختلفتين بالاشارة ويبعدان مسافة l عن بعضهما بعضاً تعرف المسافة l بطول ثنائي القطب . إن هذا الطول من أجل رابطة واحدة هو دوماً أصغر من طول الرابطة ذاتها وهو يتراوح بين الصفر (في حالة الجزيئات متجانسة الذرات من النمط A_2) 0.17 نانو متر (طول ثنائي القطب في جزيء فلور الليتيوم أشد الجزيئات قطبية) .

يعبر عن ثنائي القطب عبر عزمه الذي يساوي جداء شحنته وطوله : $\mu = l . \delta$. حيث تقاس الشحنة بالكولون والطول l بالمتر .

تتراوح قيمة عزم ثنائي القطب الكهربائي لجزيئات ثنائية الذرة وضعيفة القطبية بين الصفر و10^{-28} 1.32 كولون×متر . أما بالنسبة للجزيئات القطبية فتتراوح قيمة العزم فيها بين 10^{-28}×1.32 و10^{-28}×3.63 كولون × متر .

عندما تقاسδ بالوحدة الكهربائية الساكنة وl بالسنتيمتر فإن μ تأخذ واحدة تسمى ديباي D نسبة إلى العالم الهولندي ديباي . في هذه الحالة تتراوح قيم عزم ثنائي القطب في الجزيئات الكيميائية بين 0 - 10ديباي. فالقيمة $\mu = 0D$ تتطابق الجزيئات ذات الذرات المتماثلة l=1 أما في المركبات الشاردية فتقترب هذه القيمة من μ= 10D .

وقد وجد أن المركبات ذات الرابطة المشتركة القطبية لها عزم ثنائي قطب يتراوح بين 2 - 0.2 ديباي .

إذا نظرنا في نوع الرابطة التي تشكلها عناصر الدور الثاني مع عنصر ما مثل الفلور فإننا نلاحظ أن طبيعة الرابطة تتغير كلما انتقلنا من بداية الدور (حيث الرابطة الشاردية) نحو نهايته لتصبح الرابطة الكيميائية رابطة مشتركة حيث يتناقص عزم ثنائي القطب ليصبح مقاربا للصفر .

فمثلا نجد في سلسلة فلوريدات عناصر الدور الثاني LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 , NF_3 , OF_2 , F_2 أن الرابطة الشاردية التي يتميز بها فلوريد الليثيوم تضعف تدريجيا وتتحول إلى رابطة مشتركة صرفة في جزيئة الفلور .

يتضح مما سبق أن للرابطة الكيميائية طبيعة واحدة ، حيث لا يوجد اختلاف مبدئي في آلية نشوء الروابط المشتركة أو الشاردية ، واذا كان هناك من اختلاف فهو ينحصر في مقدار درجة استقطاب الغمامة الإلكترونية في الجزيئة وبالتالي في طول ثنائيات الأقطاب أو بالأحرى في قيم عزوم ثنائيات الأقطاب .

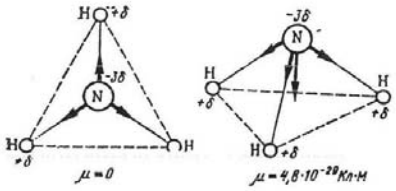
يمكن تمثيل الانتقال من الجزيئات اللا قطبية (رابطة مشتركة صرفة) إلى القطبية ثم الشاردية بالمخطط التالي :

تزايد القطبية									
جزيئات لاقطبية			جزيئات قطبية					جزيئات شاردية	
H_2	:	CH_4	CO	HI	NH_3	H_2O	A_5F_3	K Cl	NaI
μ	=	0	0.1	0.38	1.48	1.84	2.6	3.5	10 D

وهكذا يلاحظ أنه من الصعب وضع حدود دقيقة بين الجزيئات القطبية والشاردية . في حال الجزيئات كثيرة الذرات يجب التفريق بين مفهومي عزم ثنائي القطب الكهربائي للرابطة وللجزيئة ككل . فعند وجود عدة روابط في جزيئة واحدة تحسب عزومها الكهربائية وفقا لقاعدة متوازي الأضلاع .

وتبعا للشكل الفراغي للجزيئة المحدد لاتجاه روابطها فإن محصلة العزوم قد تساوي الصفر أو لا تساويه . وبالتالي تكون الجزيئة تبعا لذلك إما غير قطبية أو قطبية . فمثلا تعتبر جزيئة ثاني أكسيد الكربون الخطية غير القطبية($\mu = 0$) ، بينما رابطتاها بشكل منفصل قطبيان (عزم ثنائي القطب لكل واحد يساوي 0.13 ديباجي) ،و يفسر ذلك بأن شعاعي العزم للرابطتين متساويتين بالطول متعاكستين بلا اتجاه وبالتالي فإن محصلتهما تساوي الصفر .

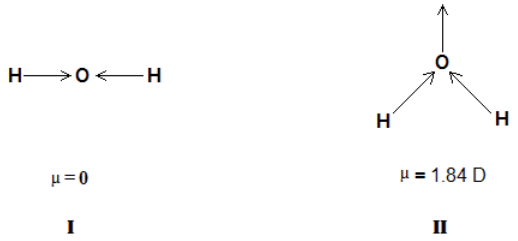
نظريا يمكن تمثيل النية الفراغية لجزيئة النشادر (من النمط AB_3) بطريقتين كما في الشكل التالي . في الأول تقع ذرة الآزوت في مركز مثلث متساوي الأضلاع ، وبينما تقع ذرات الهيدروجين في رؤوسه ،و في هذه الحالة فإن محصلة العزوم تساوي الصفر.



الشكل 8.6 طريقتا تمثيل جزيئة النشادر(من النمط AB_3)

وبالتالي فإن جزيئة النشادر يجب أن تكون لاقطبية $\mu = 0$. في الطريقة الثانية عندما لا تقع الذرات الأربعة في مستوى واحد ، وبالتالي يتميز الجزيئ بوجود محصلة عزوم أي أن جزيئ NH_3 له صفة قطبية ، وقد وجد تجريبيا أن محصلة العزوم في جزيئة النشادر تساوي 1.48 ديباي الأمر الذي يتفق مع البنية الهرمية للجزيئة (انظر الشكل السابق) .

مثال آخر : يمكن لجزيئة الماء أن تأخذ أحد الشكلين الآتين :



وباعتبار أن جزيء الماء له ثنائي قطب فإن الشكل II هو الشكل الواقعي . وهكذا نرى أن معرفة عزم ثنائي القطب لمركب ما تعطي فكرة عن البنية الهندسية للجزيئ متعدد الذرات . حيث يتحتم علينا اختيار البنية الفراغية للجزيئة التي تعطي عزما كهربائيا يتطابق تقريبا مع عزمها المقاس تجريبيا ،

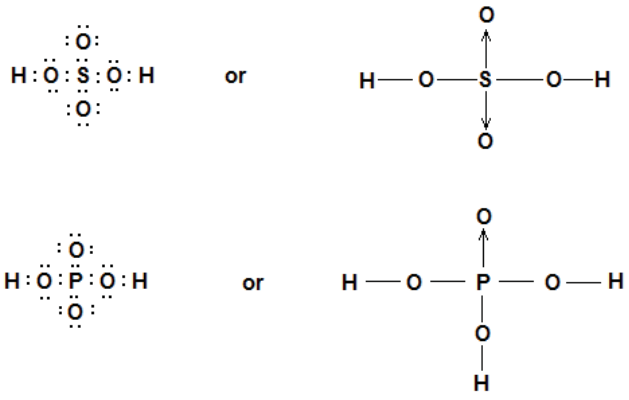
إن لعزم ثنائي القطب أهمية كبيرة في الكيمياء ، ويعرف عنه كقاعدة عامة أنه كلما كان عزم ثنائي القطب كبيراً ، كلما كانت قدرة الجزيئة على التفاعل أكبر . وتعتبر هذه الخاصة مميزة للتفاعلات التي تجري بين المواد العضوية وبين الماء والمواد الأخرى . انظر الجدول التالي حيث يظهر قيم عزوم ثنائيات الأقطاب لبعض الروابط .

الرابطة	μ،D	الرابطة	μ،D	الرابطة	μ،D	الرابطة	μ،D
O - H	1.58	C ≡ C	0	C - H	0.40	C - I	1.80
N - H	1.66	C = C	0	C – C l	2.50	C - S	1.12
C - O	2.70	C – C	0	C - Br	2.04	C – N	0.61

الجدول يمثل عزوم ثنائيات الأقطاب لبعض الروابط

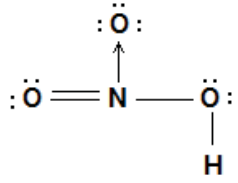
6- 5 - 5 الرابطة المشتركة التساندية

وجدنا سابقاً أن الرابطة المشتركة الأحادية تتكون من الكترونين تساهم الذرة الأولى بأحدهما والذرة الثانية بالأخر .وقد يحصل أحياناً أن تقدم إحدى الذرتين كلا الإلكترونين ، وعندئذ تسمى الرابطة في هذه الحالة رابطة مشتركة تساندية ، أو رابطة تساندية. وهي لا تختلف في خواصها عن الرابطة المشتركة . ومن الأمثلة على هذه الرابطة الحموض الأكسجنية مثل حمض الكبريت وحمض الفسفور وحمض الأزوت كما يظهر في الشكل (9.6)

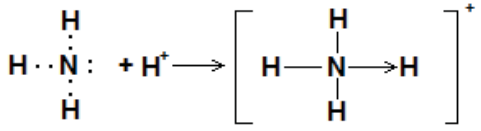


الشكل (9.6)

فنجد هنا أن ذرة الأزوت في حمض الأزوت التي تحتوي في المدار الخارجي على خمسة الكترونات تشترك بهم بثلاث ذرات اوكسجين .فهي تشترك مع ذرة أوكسجين بالكترونين اثنين (رابطة مشتركة قطبية) ومع ذرة ثانية للأوكسجين برابطة قطبية بالكترون واحد ، ويبقى لديها الكترونان اثنان غير مرتبطة ولدينا ذرة أوكسجين ثالثة يمكن ان يكون لديها مدار فارغ يتسع لإلكترونان فيحدث أن تمنح ذرة الأزوت الزوج الالكتروني الى ذرة الأوكسجين وتشكل رابطة مختلفة تسمى الرابطة المشتركة التساندية ، وهي من زوج الكتروني من الأزوت ومدار فارغ من الأوكسجين كما في الشكل :



ويمكن أن نضع سهم باتجاه ذرة الأوكسجين ليعبر عن هذه الرابطة .ان فكرة الرابطة التساهمية التساندية ذات فائدة في مساعدتنا في كتابة بنية المركبات ولكن الرابطة في حقيقتها لا تختلف عن أي رابطة اخرى بها زوج من الالكترونات . فمثلا جميع الروابط الأربع متشابهة في أيون NH^{+}_{4} وتنسب الشحنة الموجبة الى ذرات الهيدروجين الأربعة .



6 - 6 الرابطة المعدنية

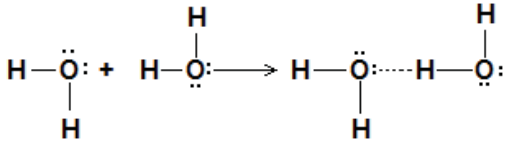
تصنف هذه الرابطة في بعض الدراسات بأنها رابطة تساهمية بدرجة ما ، على أساس أنها حالة خاصة من الرابطة المشتركة . وهي تشترك ببعض صفاتها بالرابطة الشاردية الأيونية مما يجعلها قريبة منها . ولطن يجب أن نعلم أن هذه الرابطة مختلفة عن كلا من الرابطتين الشاردية والمشتركة . فهي توجد بالمعادن فقط وبما أن للمعادن بنية صلبة في الحالة العنصرية في درجات الحرارة العادية ما عدا الزئبق . وهي روابط قوية تنشأ بين ذرات المعادن مع بعضها البعض . فما هي هذه الرابطة ؟

إن بنية المعادن (الفلزات) تظهر أن ذرات المعدن تتشكل بشكل شبكة بلورية مختلفة الأشكال توجد فيها نويات الذرات في رؤوس هذه الشبكات وفي المراكز وتسبح فيها الالكترونات مشكلة سحابة الكترونية محيطة بهذه النوى وتتبع لها ، ولكنها حرة الحركة ، مما يسمح لها بنقل الكهرباء والحرارة بشكل جيد، لذلك ممكن تصور الفلزات على أنها مركبات تحوي أيونات موجبة محاط بها سحابة من الالكترونات السالبة لتبقى معتدلة الشحنة .

يجب الاشارة الى ان دراسة الرابطة المعدنية تحتاج الى تفصيل أكبر نتيجة لما تمثله من أهمية في شرح صفات المعادن وخواصها ، ولكن نكتفي هنا بهذه الدراسة الموجزة .لابد من الاشارة الى أن هناك بعض الروابط بين الجزيئات لاترتبط بتغيرات كيميائية بل بتغيرات فيزيائية بالدرجة الأولى مما ذهب بالبعض الى تصنيفها بالروابط الفيزيائية ومع أنني لا أجد في ذلك كثير من الحكمة فنحن من نفصل الفيزياء عن الكيمياء من أجل سهولة الدراسة ولكن ظواهر الطبيعة مستقلة عن هذا الفصل ومع ذلك سوف نشير الى هذه الروابط على أنها روابط تتصف بمواصفات خاصة وهي روابط هيدروجينية وروابط فاندرفالس وتسمى أحيانا (روابط جزيئية أو بين جزيئية – أو روابط ثنائي قطب دائم أو ثنائي قطب مؤقت) .

6 - 7 الرابطة الهيدروجينية

تنشأ هذه الرابطة نتيجة التجاذب الكهربائي الضعيف بين جزيئات المركب المشترك القطبي المحتوى على ذرة هيدروجين والمرتبطة مباشرة بذرة أخرى ذات كهرسلبية عالية (الفلور ، الأوكسجين ، النتروجين) وتتشكل هذه الرابطة نتيجة للجذب القوي الكثافة الالكترونية من قبل الذرة الأكثر كهرسلبية ، وبالتالي تحصل هذه الذرة على شحنة سالبة فعالة . بينما تفقد نواة ذرة الهيدروجين (البروتون) المرتبطة بتلك الذرة الغمامة الالكترونية الواقعة على الجانب القريب من الذرة الكهرسلبية القوية ، ويكون الارتباط نوعا خاصا من الارتباط ثنائي القطب ، وكمثال الرابطة بين جزيئات الماء والممثلة بالشكل التالي :



عند دراسة البنية الالكترونية والهيدروجينية يمكن أن نجد أن البنية الالكترونية لكل منهما نسعى حسب قاعدة الثمانية أو الثنائية المدروسة سابقا لكي تستقر وهذا ما يحدث فعلا في جزيء الماء . فذرة الهيدروجين تحوي الكترونا واحدا في المدار $1S^1$ وهي تسعى للاستقرار بالكترون آخر، وذرة الأوكسجين تحوي في طبقتها الخارجية على ست الكترونات وهي تسعى لإكمالها الى ثمانية لذلك تشترك ذرتان من الهيدروجين مع ذرة من أوكسجين لتشكيل جزيء الماء ، لكن من المعروف أن ذرة الأوكسجين تمتلك كهرسلبية عالية مما يجعل زوج الالكترونات ينزاح في اتجاه ذرة الاوكسجين وهذا الانزياح يولد قطبية ثنائية وتتشكل الرابطة الهيدروجينة .

وكذلك يحدث نفس الشيء بين بروتون ذرة الهيدروجين وذرة الفلور في جزيئة HF تجاذب كهروستاتيكي (كهروساكن) نتيجة تولد قطبية ثنائية مما يؤدي الى تشكيل الرابطة الهيدروجينية .وبالرغم من أن الرابطة الهيدروجينية تعتبر أضعف من الرابطة الأيونية والمشتركة ولكنها أقوى من رابطة فاندرفالس . وسوف ندرس هذا الموضوع بتفصيل أكثر عند دراسة الحالة السائلة .

6 - 8 رابطة فاندرفالس

يطلق تسمية رابطة فاندرفالس عل ى الرابطة التي تتشكل بين نويات الذرات في جزيء معين مع الكترونات التكافؤ في جزيء مجاور ، وهي تحدث كما هو واضح بين الجزيئات المعتدلة كهربائيا والغير قطبية ، لذلك فهي روابط ضعيفة وتؤثر ضمن مسافات صغيرة بالمقارنة مع جميع الروابط الأخرى ، ويتلاشى تأثيرها عند الابتعاد عن الجزيء . تحدث هذه القوى في جميع السوائل والمواد الصلبة وهي المسؤولة عن سيولة وتصلب الجزيئات غير القطبية مثل Br_2 , O_2 , N_2 , Co_2 وكذلك المواد أحادية الذرة مثل الغازات النبيلة.

يمكن القول أن قوى فاندرفالس ناتجة عن جذب نواة احدى الذرات للسحابة الالكترونية لذرة أخرى من جزيء مجاور ، ونتيجة لهذا التجاذب يحدث استقطاب في الجزيء المجاور ينشأ عنه عزم كهربائي صغير جدا ، وهذا العزم يولد عزوما مشابهة له في الجزيئات المجاورة ولكن هذا لا يدوم كثيرا لان الالكترونات في حالة حركة دائمة .

وبعد دراسة الروابط الكيميائية لابد من أن ندرس بعض الصفات المرتبطة بهذه الروابط .

6 - 9 مقارنة بين المركبات الشاردية والمركبات المشتركة

6-9-1 الخواص العامة للمركبات الأيونية (الشاردية)

1- لها بنية بلورية صلبة تتكون من تجمع الأيونات الموجبة مع الأيونات السالبة في شبكة بلورية لها شكل محدد مثل ملح الطعام .

2- لها درجات انصهار وغليان مرتفعة نتيجة طاقة الشبكة البلورية وقوى الجذب الكبيرة بين الأيونات الموجبة والأيونات السالبة .

3- تذوب في المذيبات القطبية كالماء وتباعد الأيونات الموجبة عن السالبة .

4- تتميز المركبات الأيونية بتوصيلها للتيار الكهربائي ، ويحدث ذلك عن طريق حركة أيوناتها المختلفة الى الأقطاب المخالفة في حركة الأيونات الحرة في الحالة المصهورة أو عن طريق حركة الأيونات المميهة في حالة المحاليل المائية .

5- تتميز هذه المركبات ببنية بلورية وزنها النوعي متوسط ولها صلابة متوسطة .

6- 9 - 2 الخواص العامة للمركبات التساندية (المشتركة)

1- توجد في مركبات جزيئية صلبة أو سائلة أو غازية .

2- لها درجات انصهار منخفضة .

3- تذوب في المحلات العضوية ولا تذوب في الماء .

4- محاليلها لا تنقل التيار الكهربائي بسبب عدم وجود أيونات حرة .

ملاحظة هامة

في دراستنا السابقة صنفنا الروابط على أنها أيونية تماما أو تساهمية تماما ، ولكن في الحقيقة الأمر ليس بهذه السهولة اذ أن الروابط تقع دائما بين الأيونية والتساهمية ، فالرابطة التي تكون 100 % أيونية ، هي تلك التي تكون فيها قوة الجذب بين الأيونات ذات الشحنة المضادة تمثل بالانتقال الكامل للإ لكترون من ذرة الفلز الى ذرة اللافلز . ولا توجد مادة لها رابطة أيونية بقدر يبلغ 100 % .

كما أن الرابطة التي تكون 100 % تساهمية هي تلك التي يكون فيها زوج الالكترونات مشاركا بالتساوي بين ذرتي اللافلز ، ولا يحدث ذلك إلا بين ذرتين من العنصر نفسه كما هو الحال في الجزيئات الثنائية الذرية للعناصر كما ذكرنا سابقا مثل

. N - N , H – H

6- 10 نصف القطر التساهمي ونصف قطر فانديرفال

يصعب تحديد الحجم الذي تحتله وحدة منفردة من العنصر ، واحدى المشاكل التي نواجهها هي تحديد حجم النطاق الذي يمثله زوج من الالكترونات المشاركة أو غير المشاركة (المنعزلة) والمشكلة الأخرى هي ارتباط الذرة بجارتها بواسطة رابطة تساهمية كما هو الحال في جزيء Cl – Cl أو بمجرد المجاورة دون ارتباط القطر كما هو الحال في النيون الجامد .

ومع ذلك يمكننا حساب حجم ذرة افتراضية وكروية الشكل وذلك باستخدام النتائج الحديثة عن المسافات بين النوى . ويحدد نصف قطر الذرة بقياس المسافة بين نوى الذرات المرتبطة في عينة جامدة من العنصر ، وعليه يحسب حجم الذرة على أساس نصف قطرها التساهمي اذا كانت لا فلزا ونصف قطرها الفلزي اذا كانت فلزا .

6- 11 أطوال الروابط بين الذرات المختلفة

عندما ترتبط ذرتان برابطة تساهمية مفردة فانه يمكننا تحديد مسافة الربط بإضافة انصاف أقطارهما التساهمية . مثال ذلك طول الرابطة C – Cl المقدرة في المركب C – Cl_4 وهي تساوي مجموع أنصاف القطر التساهمية للكربون والكلور . وتساوي نصف قطر الكلور $0,99A^0$ + نصف قطر الكربون $0,77A^0 = 1,76A^0$ وقد وجد بالتجربة أن طول الرابطة C – Cl يبلغ $1,77A^0$ وهذا التطابق بين القيمة المحسوبة والقيمة التي عينت بالتجربة ليس دائما كالمثال السابق .

6-12 أنصاف أقطار الأيونات (الشوارد)

عندما تتفاعل ذرات الفلز مع ذرات اللافلز لإعطاء الأيونات فإننا نجد أن الكاتيونات تكون دائما أصغر من ذراتها بينما نجد أن الأيونات تكون دائما أكبر من ذراتها ، وتعتمد حجوم الأيونات بالنسبة لذراتها على قوى الجذب بين الالكترون والبروتون وعلى قوى الطرد بين الالكترون والالكترون . ويلاحظ أن الالكترونات الخارجية تنجذب نحو النواة الموجبة وتعاني في الوقت ذاته من التنافر مع الالكترونات في مستويات الطاقة المنخفضة وحتى في نفس مستوياتها . ويؤثر هذا التنافر في انقاص الشحنة النووية المؤثرة ويطلق عليه اسم أثر الحجاب ، وعندما تكسب ذرة الكترونا أو أكثر ويزداد عدد الالكترونات في مستوى الطاقة الأعلى ، ويؤدي ذلك الى ازدياد في حجب الالكترونات عن النواة .

كذلك يحدث التنافر بين هذه الالكترونات ،ونظرا الى النقص الذي يحدث لشحنة النواة المؤثرة تتدافع الالكترونات بعيدا عن بعضها مما يجعل حجم الأيونات السالبة أكبر من حجم ذراتها .أما الأيونات الموجبة فنجد أنها تتكون عندما تفقد الذرة الالكترونات في

مستوى الطاقة الأعلى ، ولذا فان الحجم الكبير الذي كانت تشغله الالكترونات يختفي ولذلك يكون حجم الأيون الموجب أقل من حجم ذرته .

6-13 التغير في حجوم الذرات والأيونات

- ينقص الحجم الذري وتزداد الكهرسلبية كلما اتجهنا من اليسار الى اليمين في دورة ما .
- يزداد الحجم الذري وتقل الكهرسلبية كلما اتجهنا من القمة نحو القاعدة في الفصائل A للجدول الدوري
- تحاول الذرات ذات الكهرسلبية المنخفضة (على يسار الجدول الدوري) فقد الكتروناتها لاعطاء أيونات صغيرة موجبة .
- كلما ازدادت الشحنة الموجبة كلما كان الأيون أصغر من داخل الدورة .
- تحاول الذرات ذات الكهرسلبية العالية (على يمين الجدول الدوري) اكتساب الالكترونات واعطاء أيونات سالبة كبيرة باستثناء الغازات النبيلة .
- كلما ازدادت الشحنة السالبة كلما كان الأيون أكبر حجما في داخل الدورة .

6 - 14 أنصاف القطر للفلزات

لابد من ملاحظة أن الذرات ترتبط مع بعضها في الفلزات العنصرية بطريقة حاصة ، فاذا اعتبرنا البلورة النقية لفلز بأنها جزيء كبير مكون من ملايين الذرات فسنجدها متحدة ببعضها بروابط تختلف كثيرا عن الروابط الأيونية أو التساهمية . ويحيط بكل ذرة بعيدة عن السطح ، داخل بنية الفلز اما ثمانية أو اثني عشرة ذرة ترتبط بها .

ويطلق على نصف المسافة بين نوى ذرتين داخل الفلز اسم **نصف القطر الفلزي** ، **ويوصف نصف القطر الذري** بأنه نصف القطر التساهمي لذرة اللافلز أو نصف القطر الفلزي لذرة الفلز .

أنصاف أقطار الايونات (الشوارد)

عندما تتفاعل ذرات الفلز مع ذرات اللافلز لإعطاء الأيونات فإننا نجد أن الكاتيونات تكون دائما أصغر من ذراتها بينما نجد أن الايونات تكون دائما أكبر من ذراتها . وذلك عندما تتفاعل ذرات الصوديوم مع ذرات الكلور لإعطاء كلوريد الصوديوم.

وتعتمد حجوم الايونات بالنسبة لذراتها على قوى الجذب بين الالكترون والبروتون وعلى قوى الطرد بين الالكترون و الالكترون . فيلاحظ أن الالكترونات الخارجية تنجذ ب نحو النواة الموجبة وتعاني في الوقت ذاته من التنافر مع الالكترونات في مستويات الطاقة المنخفضة وحتى في نفس مستوياتها .

ويؤثر هذا التنافر في انقاص الشحنة النووية المؤثرة ويطلق عليه اسم اثر الحجاب.

وعندما تكتسب ذرة الكترونا أو أكثر ويزداد عدد الالكترونات في مستوى الطاقة الأعلى ، يؤدي ذلك الى ازدياد في حجب الالكترونات عن النواة ، كذلك يحدث التنافر بين هذه الالكترونات .

ونظرا الى النقص الذي يحدث لشحنة النواة المؤثرة ، تتدافع الالكترونات بعيدا عن بعضها مما يجعل حجم الايونات السالبة أكبر من حجم ذراتها .

أما الايونات الموجبة فنجد أنها تتكون عندما تفقد الذرة الالكترونات في مستوى الطاقة الاعلى ، ولذا فان الحجم الكبير الذي كانت تشغله الالكترونات يختفي ولذلك يكون حجم الأيون الموجب أقل من حجم ذرته .

مثال:

يتفاوت حجم أيون البريليوم Be^{2+} بنصف قطر يبلغ $0.31A^0$ عن أيون الإنتموان السالب Sb^{3-} الذي يبلغ نصف قطره $2.45\ A^0$ وهو أكبر في حجمه من أيون البريليوم بحوالي ثمانية مرات .

وان الايونات متناهية الصغر والكبر ، وهي لا تتواجد منفصلة بل تميل للارتباط مع غيرها بروابط تساهمية قطبية وذلك عندما ترتبط بأيونات ذات شحنة مضادة .

اسئلة و تمارين الفصل السادس

1- اكتب الصيغ الالكترونية لكل من المركبات الاتية:

H_2S ; BF_3 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; HCN

2- أي المركبات الاتية قطبي :

C_6H_5OH ; CH_4 ; H_2S

و علل اجابتك؟

3- أي المركبات التالية اكثر قدرة على التشرد و ايها اكثر قدرة على المشاركة :

H_2O ; NaCl ; C_5F ; Cl_2

و لماذا؟

4- رتب الجزيئات التالية حسب الصفة القطبية : I_2 ; HI ; IBr

5- يوجد الكبريت في الطبيعة على شكل تجمعات يحوي كل منها ثماني ذرات S_8 المطلوب اكتب الصيغة الاليكترونية المفصلة لهذا الجزيء؟

6- ارسم الشكل الهندسي لجزيء الماء و جزيء النشادر و قارن بينهما ، و بين الشكل الهندسي لغاز الميتان . لماذا تختلف الزاوية بين الرابطتين في جزيء الماء عنها في النشادر و في الميتان؟ وضح ذلك .

7- لماذا يتوجب عدم استعمال كلمة (جزيء) اثناء الحديث عن المركبات الشاردية .

8- عندما يضاف الكبريت الى محلول يحتوي الشاردة S^{-2} تتكون شاردة ثنائي الكبريت S_2^{-2} ، اكتب الصيغة المفصلة لهذه الشاردة و بين أن الرابطة في هذه الشاردة هي مشتركة تساندية .

9- ايهما أكثر قطبية ، جزيء الماء H_2O أم جزيء غاز كبريت الهيدروجين H_2S .

10 - هل يكون عزم ثنائي القطب في جزيئة النشادر NH_3 اكبر أم اصغر أم يساوي عزم ثنائي القطب لجزيئة الفوسفين PH_3 ؟ علل ذلك .

11- وضح سبب تناقض عزم ثنائي القطب للمركبات التالية بالاعتماد على قيم الكهرسلبية :

H_2O ($\mu = 1.03$ D) ; HBr ($\mu = 0.79$ D) ; HI ($\mu = 0.38$ D)

و احسب نسبة الرابطة الشاردية في كل منها علما بأن اطوال الروابط هي على التوالي :

1.61 A^o , 1.41 A^o , 1.27 A^o

12- تتعلق خواص الرابطة (الطول ، الطاقة ، الزاوية) بطبيعة الذرات المرتبطة بشكل كبير ، وضح ذلك ؟

13- تكون الرابطة الشاردية غير موجهة بينما الرابطة المشتركة موجهة، وضح ذلك ؟

14- يكون تشكل المركبات الشاردية مرتبطا بانخفاض الطاقة أكثر من ارتباطه ببلوغ التركيب الثماني و خاصة في مركبات العناصر الانتقالية . اشرح السبب مع الأمثلة .

15 - ماهو نوع الرابطة الموجودة بين الذرات في كل مما يأتي : B_{12} ; H_2S ; Fe ; He ; HCl ; C_5F ;

16- اذا علمت أن طاقة تشكل يود البوتاسيوم تبلغ 327 kj /mol- و أن حرارة تصعد البوتاسيوم تساوي 90 kj/mol و كمون تشرده يساوي 415 kj/mol و أن $\Delta H = 213$ kj/mol $I_{2(S)} \rightarrow 2I_{(g)}$ أوجد قيمة الألفة الالكترونية لليود .

17- احسب طاقة ارتباط الشبكة البلورية ل LiF اذا علمت أن انتالبية تشكله هي 583.7 kj/mol- و أن انتالبية تصعيد الليثيوم هي 155.2 kj/mol و أن طاقة الرابطة في F_2 هي 185.2 kj/mol و أن الالفة الالكترونية لذرة الفلور هي 333 kj/mol- .