الجامعة السورية الخاصة
كلية هندسة البترول

الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY

الكيمياء العامة واللاعضوية

الدكتور: جليل ضمد غليم

العام الدراسي 2017-2018

المحاضرة (5)

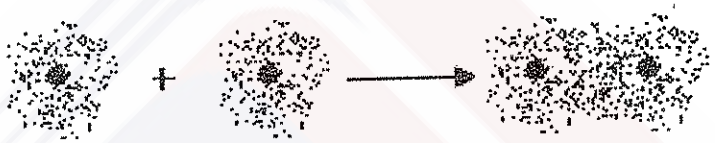
2019-2018

الفصل الرابع

الروابط وبنية الجزيئات

4-1- مقدمة Introduction:

تسعى العناصر في الطبيعة إلى أن تكون في أقل طاقة ممكنة وبالتالي يكون التجاذب أكبر بين الذرات، وكذلك نجد أن الهيدروجين في الطبيعة لا يوجد إلا على شكل جزيئات لأنه في هذه الحالة يكون أكثر استقراراً وأقل طاقة منها في حالة الذرات. ولتشكيل جزيء تتحد ذرتان من العنصر نفسه أو من عنصرين مختلفين، يوضح الشكل (4-1) تشكيل جزيء الهيدروجين:



H H H_2

الشكل (4-1) تشكيل جزيء الهيدروجين

4-2- أنواع الروابط Types of Bonds:

والرابطة هي عبارة عن القوة التي تربط بين الذرات أو الجزيئات أو بينهما معاً بحيث ينتج عنها وحدة مترابطة. وتختلف أنواع الروابط:

1- من حيث مشاركة الإلكترونات في تشكيلها من عدمه وهي نوعان:

- روابط كيميائية: وتشارك في تكوينها الكترونات.
- روابط فيزيائية: تنتج بدون مشاركة الإلكترونات في تشكيلها مباشرة وإنما نتيجة لقوى تجاذب كهربائية.

2- من حيث نوع القوة التي تربط بين الذرات برابطة كيميائية، وتنقسم إلى:

- روابط شاردية - روابط تساهمية (مشتركة)

أما في حالة الرابطة الفيزيائية فهناك: - روابط هيدروجينية - روابط ڤاندرفالس

4-2-1- الرابطة الشاردية The Ionic bond:

وهي عبارة عن قوة تجاذب كهربائي ساكن بين شوارد مختلفة الشحنة، وهي تتشكل بين المعادن واللامعادن حيث تفقد ذرة المعدن الكترونات التكافؤ وتكون شاردة موجبة، وتكتسب ذرة اللامعدن الإلكترونات التي تفقدها ذرة المعدن لتكوّن شاردة سالبة،

وبالتالي يصبح المدار الخارجي لكل شاردة مشابهاً لبنية غاز خامل، بعدها يحدث تجاذب كهربائي بين الشوارد المختلفة ليتشكل المركب. يتحدد تكافؤ العنصر بعدد الإلكترونات التي يفقدها أو يكتسبها في أثناء التفاعل.

أمثلة: - فلوريد الليثيوم LiF:

$Li\ 1S^2 2S^1 \rightarrow Li^+ + e^-$

$F\ 1S^2 2S^2 2P^5 + e^- \rightarrow F^-$

يحصل تجاذب كهربائي ساكن بين الشاردتين Li^+ و F^- ليتشكل المركب LiF.

- أكسيد الكالسيوم CaO:

$Ca\ [Ar]\ 4S^2 \rightarrow Ca^{+2} + 2e^-$

$O\ 1S^2 2S^2 2P^4 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$

أيضاً، يحصل تجاذب كهربائي ساكن بين الشاردتين Ca^{+2} و O^{-2} ليتشكل CaO.

$Ca^{+2} + O^{-2} \rightarrow CaO$

- أكسيد المغنزيوم MgO :

$2Mg \rightarrow 2Mg^{+2} + 4e^-$

$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$

$2Mg + O_2 \rightarrow 2Mg^{+2} + 2O^{-2}$

- نتريد المغنزيوم Mg_3N_2:

$X3\ Mg\ [Ne]3s^2 \rightarrow 3Mg^{+2} + 6e^-$

$X2\ N\ 1S^2 2S^2 2P^3 + 6e^- \rightarrow 2N^{-3}$

وبالطريقة نفسها يحصل تجاذب بين الشوارد كما يأتي:

$3Mg^{+2} + 2N^{-3} \rightarrow Mg_3N_2$

- أكسيد الألمنيوم Al_2O_3:

$X2\quad Al\ [10]3S^2 3P^1 \rightarrow 2Al^{+3} + 6e^-$

$X3\quad O + 6e^- \rightarrow 3O^{-2}$

وبالمثل تتجاذب الشوارد فيما بينها لتشكيل المركب:

$2Al^{+3} + 3O^{-2} \rightarrow Al_2O_3$

ويمكن شرح كيفية تشكل المركب الشاردي مثل NaCl بعدد من الخطوات والتفاعل الكلي هو حاصل جمع الخطوات وطاقته هي حاصل جمع طاقات الخطوات كلها:

1- $Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)}$ $\Delta H_{sub.} = +109KJ/moL$

2- $\frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}$ $\Delta H_{dis.} = +122KJ/moL$

3- $Na_{(g)} \rightarrow Na^{+}_{(g)}$ $\Delta H_{ion.} = +496KJ/moL$

4- $Cl_{(g)} + e^{-} \rightarrow Cl^{-}_{(g)}$ $-\Delta H_A = -349KJ/moL$

5- $Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$ $U_L = ?$

6- $Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow NaCl_{(s)}$ $\Delta H_f = -411.7KJ/moL$

تُعرف الخطوات السابقة بدورة بورن-هابر ولحساب الطاقة الشبكية يستخدم قانون هيس Hess Law الذي ينص على أن كمية الحرارة التي تنطلق أو تستهلك خلال أية عملية كيميائية تبقى ثابتة سواء تمت العملية في مرحلة واحدة أو عبر عدة مراحل، والمجموع الجبري لقيم ΔH لكل الخطوات يمثل حرارة تشكيل مول واحد من الملح:

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub.} + \Delta H_{dis} + \Delta H_{ion} + \Delta H_A + U_L$$

بتعويض كل طاقة بقيمتها نحصل على قيمة الطاقة الشبكية U_L:

$$U_L = -789.7\ KJ/moL$$

4-2-2- خصائص المركبات الشاردية Properties of ionic compounds:

- ناقليتها الحرارية والكهربائية في حالة المحلول أو حالتها المنصهرة.
- درجات انصهارها وغليانها المرتفعة، وذلك بسبب قيم الطاقة الشبكية العالية لهذه المركبات. تذوب في المذيبات القطبية بشكل كبير. وتتفاعل بشكل سريع وتام.

يبين الجدول (4-1) درجات الغليان والانصهار والطاقات الشبكية لبعض الأملاح:

الجدول (4-1) درجات الغليان والانصهار والطاقات الشبكية لبعض الأملاح

المركب	درجة الانصهار°C	درجة الغليان °C	الطاقة الشبكية KJ/moL
MgO	2642	2800	-3931
NaCl	800	1441	-790
NaBr	747	1393	-737
NaI	662	1300	-687
KCL	770	1417	-705
KBr	742	1381	-674

تذوب المركبات الشاردية في الماء عندما يتم التغلب على الطاقة الشبكية اللازمة لتشكيل مول واحد من مركب أيوني صلب، نعرّف أنتالبية الذوبان بأنها تغير الأنتالبية الحاصل عند ذوبان مول من المادة في مذيب معين لتشكل محلولاً ممدداً جداً. فمثلاً عند ذوبان ملح الطعام تتحرر طاقة تدعى طاقة إماهة الشوارد Na^+ و Cl^- والبالغة 774.45 KJ/moL- وهي تعادل تقريباً الطاقة الشبكية-البالغة 766KJ/moL-. ويعادل الفرق بين الطاقتين أنتالبية ذوبان NaCl ΔH_{SOL} =8.55KJ/moL. وعندما تكون $\Delta H_{SOl} < 0$ يكون الذوبان ناشراً للطاقة وينقص مع ارتفاع درجة الحرارة، $\Delta H_{SOl} > 0$ الذوبان يكون ماصاً للحرارة ويزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، وعندما يكون $\Delta H_{SOl} = 0$ لا يتأثر الذوبان بدرجة الحرارة. وتختلف الأملاح في درجة ذوبانها حيث إن بعض الشوارد ترتبط مع بعضها الآخر لتشكل راسباً غير ذواب.ويذيب الماء الجزيئات العضوية غير القطبية مثل البنزين وغيره بشكل ضئيل على أساس الأنتروبية، أي أن كميات ضئيلة منها تتبعثر في الماء. أيضاً، يمكن تفسير تبخر الماء في الطبيعة في درجات حرارة أقل من 100°C.

- الهيدروفيلية و الهيدروفوبية Hydrophobic and Hydrophilic:

تصادف الهيدروفيلية التي تعني الحب للماء (التبلل الجيد بالماء) عند المواد ذات الشبكات البلورية الأيونية (أكاسيد، هيدروكسيدات، كبريتات، فوسفات وغيرها) وعند المواد الحاوية على مجموعات قطبية مثل OH- و COOH- و NO_2- وغيرها.

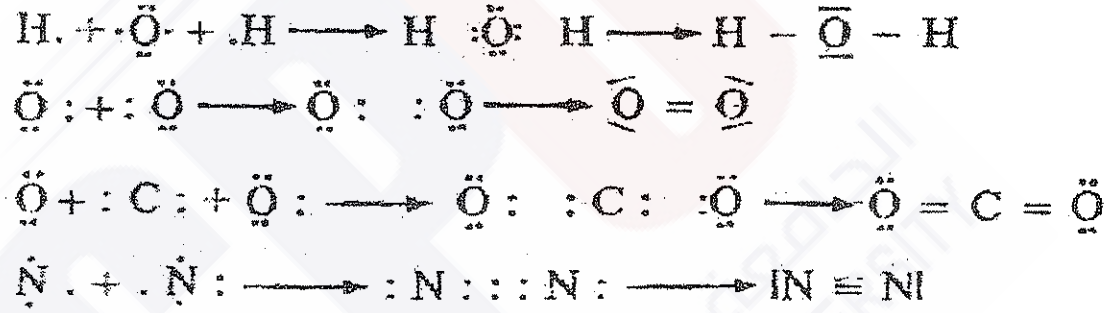
أما الهيدروفوبية أو الكارهة للماء (التبلل السيئ بالماء)، فهي خاصة تتمتع بها معظم

المواد العضوية الحاوية على شقوق (جذور) هيدروكربونية، والفلزات جميعها تقريباً، وأنصاف النواقل وغيرها.

ولا يعتبر هذان المفهومان من الصفات الخاصة بسطوح الأجسام فحسب، وإنما يسريان على الجزيئات ومجموعاتها وعلى الذرات والأيونات أيضاً، وهما تعبران عن مدى شدة التفاعل الجزيئي بين سطح الأجسام والماء.

4-2-3- الرابطة المشتركة (التساهمية) The Covalent bond:

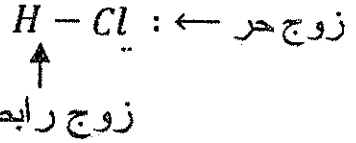
وهي الرابطة التي تشترك فيها الذرات بعدد متساو من الإلكترونات لتكوينها وهناك عدة أنواع من الروابط المشتركة من حيث عدد الإلكترونات المشتركة من كل ذرة، فإذا شاركت كل ذرة بإلكترون فتنشأ رابطة مشتركة أحادية، وبإلكترونين فتتكون رابطة ثنائية، وبثلاثة إلكترونات فتنشأ رابطة ثلاثية، كما توضحه الأمثلة الآتية:



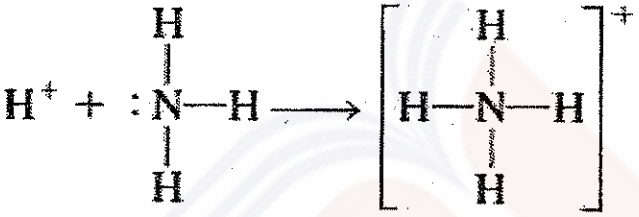
أهم الملحوظات على الروابط المشتركة:

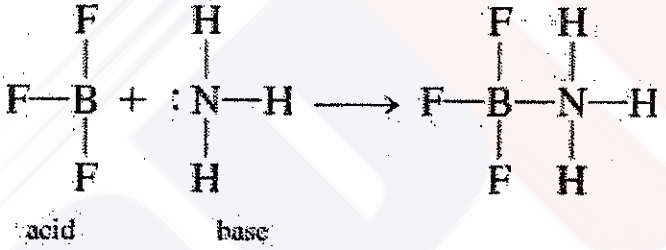
- أن الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة الثنائية وهذه أقوى من الرابطة الأحادية.
- غالباً ما يكون عدد الإلكترونات حول الجزيء ذي الرابطة المشتركة عدداً زوجياً.
- يمكن التنبؤ بعدد الروابط المشتركة غالباً بمعرفة عدد الإلكترونات اللازم للحصول على بنية غاز خامل، فمثلاً: الأكسجين لديه ستة إلكترونات فيحتاج لإلكترونين للحصول على بنية غاز خامل لذلك يشكل رابطتين مشتركتين.
- الرابطة المشتركة تكون مشتركة صرفة إذا كانت الذرتان من العنصر نفسه كما هي الحال في جزيء H_2، أو Cl_2 وإذا اختلفت الذرتان في الكهرسلبية مثل HF فعندها تكون الرابطة مشتركة قطبية.
- الإلكترونات تكون حول الذرة إما:

* زوجاً رابطاً وهو الذي يكون مشتركاً بين الذرتين.
* زوجاً حراً وهو الذي لا يكون مشتركاً بين الذرتين كما في المثال الآتي:



وهناك نوع من الروابط وثيق الصلة بالرابطة المشتركة، تدعى **الرابطة التساندية** (أوالتناسقية) والتي تُعرّف بأنها الرابطة التي تتشكل بمساهمة ذرة بإلكترون أو أكثر (ذرة مانحة) والذرة الأخرى تساهم بمدار فارغ (ذرة مستقبلة). كما في الأمثلة الآتية:

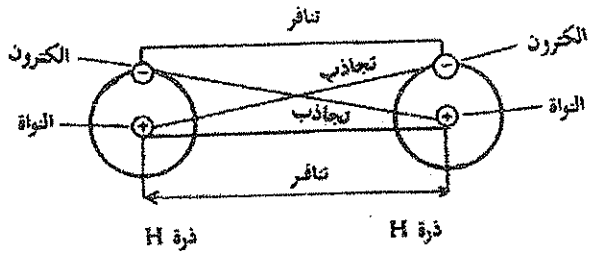




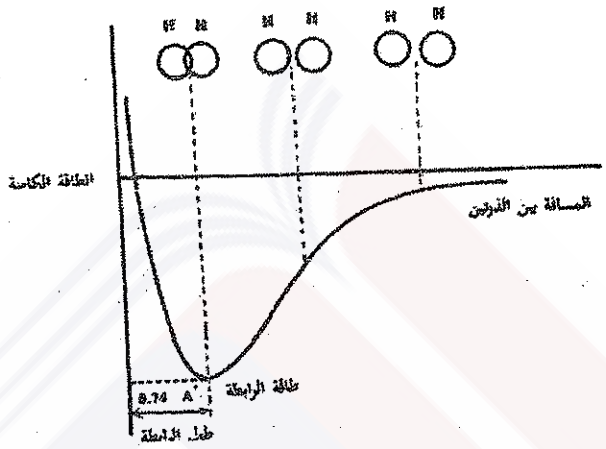
لتفسير تشكيل الروابط المشتركة هناك عدة نظريات أهمها:

4-2-3-1- صيغ لويس – قاعدة الثمانية The octet rule–Lewis formulas:

تُعرف الصيغ السابقة بصيغ لويس نسبة إلى العالم لويس الذي اقترح عام 1916 م بأن الزوج الإلكتروني المشترك بين الذرات يربطها بعضها ببعض. مثال: جزيء الهيدروجين H_2: كل ذرة تساهم بإلكترون، ويحصل التجاذب بين هذين الإلكترونين ونواتي الذرتين اللتين تحويان الشحنة الموجبة (البروتون) دون انتقال للالكترونات، كما يوضحه الشكل الآتي:



$$H - H \longrightarrow H_2$$



نتيجة التجاذب بين الكتروني الذرتين ونواتيهما يحصل تقارب بين الذرتين مما يؤدي إلى خفض طاقة الذرات، وتستمر عملية التجاذب لأقرب مسافة ممكنة بين نواتي الذرتين بحيث يتعذر بعدها أن تقل المسافة بين النواتين بفعل قوى التنافر بين الشحنات المتماثلة في الذرتين وتُعرف المسافة عندها بطول الرابطة، وهي أكثر الأوضاع ثباتاً عندها.

ويُلاحظ أيضاً في الأمثلة السابقة أن كل ذرة عدا الهيدروجين تحقق تبعاً لقاعدة لويس Lewis قاعدة الثمانية إلكترونات (بنية غاز نادر) وهي بنية مستقرة. وللحصول على صيغ لويس يُؤخذ بعين الاعتبار فقط الكترونات التكافؤ كما في N_2 فإن الكترونات التكافؤ في 2P هي التي تساهم في تشكيل الرابطة المشتركة. ولا تتحقق قاعدة الثمانية الكترونات إلا إذا تشكلت روابط مزدوجة كما في CO_2 وغيرها. ولكتابة صيغة لويس لا بد من اتباع الخطوات الآتية كما يأتي:

مثال(1-4): النشادر NH_3:

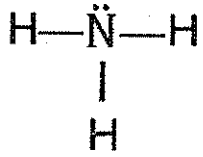
1- نحدد الذرة المركزية (ذرة الآزوت N).

2- نحدد عدد إلكترونات التكافؤ وهي $8e^-$ في مثالنا.

3- تحديد الروابط الأحادية بين الذرة المركزية و الذرات الجانبية.

4- إكمال التركيب الثماني للذرات الأخرى بوساطة الإلكترونات (ماعدا الهيدروجين).

5- التأكد أن حول كل ذرة ثمانية الكترونات.



مثال(2-4): ثاني أكسيد الكربون CO_2

بالخطوات نفسها في المثال السابق، ذرة الكربون هي الذرة المركزية حولها $4e^-$ ذرات الأكسجين لديها $12e^-$ و بالتالي عدد الكترونات التكافؤ $16e^-$.

نشكل رابطة أحادية بين الذرات : O-C-O

نكمل التركيب الثماني للذرات في الصيغة: $:\ddot{O}-\ddot{C}-\ddot{O}:$

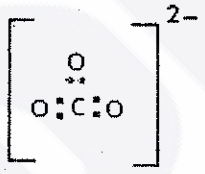
حتى يحصل التركيب الثماني لجميع الذرات يمكن أن نضع رابطة ثنائية أو ثلاثية:

$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$

مثال(3-4): ما صيغة لويس لشاردة الكربونات CO_3^{2-}؟

نكتب التوزيع الإلكتروني لكل ذرة في الشاردة:

نلاحظ أن عدد الكترونات التكافؤ لذرة الكربون $4e^-$، وعدد الكترونات التكافؤ لذرة الأكسجين $6e^-$ ، ثم نختار ذرة الكربون لتكون الذرة المركزية:



نوجد مجموعة الكترونات التكافؤ للذرات في الأيون:

ذرة كربون واحدة تساهم بعدد: $1 \times 4e^- \Leftarrow 4e^-$

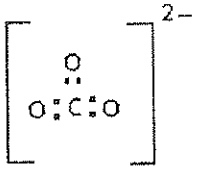
ثلاث ذرات أكسجين تساهم بعدد: $3 \times 6e^- \Leftarrow 18e^-$

المجموع : $22e^-$

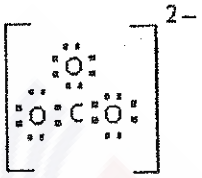
وبما أنه لدينا شحنة الشاردة -2 فنضيف إلكترونين للمجموع فيصبح:

$22e^- + 2e^- = 24e^-$

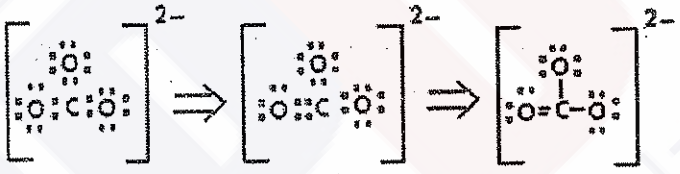
∴ يجب أن يكون عدد الإلكترونات حول الذرات في الشاردة 24 إلكترون. نضع زوجاً من الإلكترونات لكل رابطة فنحصل على:

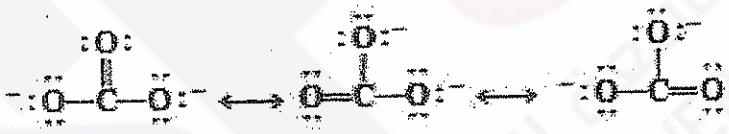


وحسب قاعدة الثمانية نضيف الكترونات حول ذرات الأكسجين لتصبح ثمانية الكترونات حول كل ذرة:



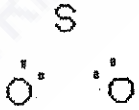
نلاحظ بأن جميع الإلكترونات الـ $24e^-$ قد استهلكت وذرة الكربون ليس لها ثمانية، و بالتالي يجب تحريك أحد الأزواج الإلكترونية غير المشتركة من إحدى ذرات الأكسجين إلى إحدى الروابط كما يأتي:



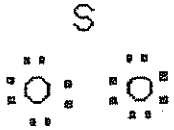


مثال(4-4): ماهي صيغة لويس لثاني أكسيد الكبريت SO_2 علماً بأن الجزيء ليس خطياً؟

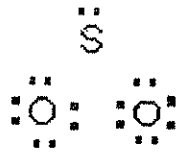
باتباع الخطوات نفسها في المثال السابق نجد أن مجموع الكترونات التكافؤ للذرات في الجزيء: $18e^-$، نختار ترتيباً غير خطي للجزيء وذرة الكبريت ذرة مركزية مع تشكيل رابطة أحادية بين ذرة الكبريت و ذرتي الأكسجين:



ثم نكمل الإلكترونات حول ذرات الأكسجين المرتبطةِ بذرة الكبريت المركزية لتصبح ثمانية فنحصل على:



نضيف الزوج الإلكتروني المتبقي لذرة الكبريت المركزية فنحصل على:



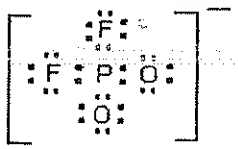
نلاحظ أن جميع الإلكترونات قد استهلكت و لكن ذرة الكبريت ليس لها ثمانية، وبالتالي يجب تحريك أحد الأزواج الإلكترونية الحرة من إحدى ذرات الأكسجين إلى إحدى الروابط كما يأتي:

مثال(5-4): ماهي صيغة لويس للأيون $PO_2F_2^-$؟

بالخطوات نفسها المتبعة في الأمثلة السابقة، نجد أن مجموع الكترونات التكافؤ $31e^-$ وبعد اختيار ذرة الفوسفور كذرة مركزية وترتيب الذرات الأخرى حولها:

بما أن شحن الأيون1- نضيف إلكتروناً واحداً للمجموع فيصبح $32e^-$ أي يجب أن يكون عدد الإلكترونات حول جميع الذرات في الأيون $32e^-$ ، نضع زوجاً من الإلكترونات في كل رابطة:

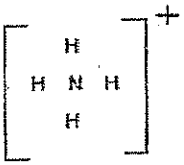
ثم نكمل عدد الإلكترونات إلى ثمانية حول الذرات المرتبطة بالذرة المركزية أي:



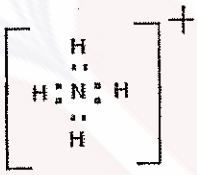
وهي صيغة لويس المطلوبة.

مثال(6-4): ما هي صيغة لويس للأيون NH_4^+؟

بالخطوات نفسها المتبعة في الأمثلة السابقة، نجد أن مجموع الكترونات التكافؤ $9e^-$ وبعد اختيار ذرة الآزوت كذرة مركزية وترتيب الذرات الأخرى حولها:



عدد إلكترونات التكافؤ للذرات يساوي $9e^-$ ، وبما أن شحنة الأيون 1+ نطرح إلكترون من المجموع فيصبح ثمانية الكترونات، ونضع زوجاً من الإلكترونات في كل رابطة:

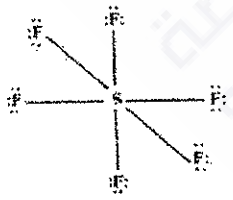


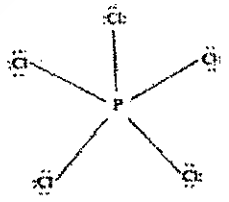
نلاحظ بأن الذرة المركزية محاطة بثمانية الكترونات وكل ذرة هيدروجين بإلكترونين و مجموعهما $8e^-$.

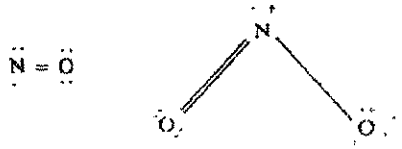
مثال(7-4): ماهي صيغة لويس لكل من H_2S و ClF_3؟ S=16,F=9,Cl=17,H=1

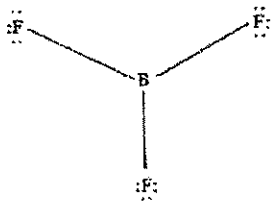
4-2-3-2- الشذوذ عن قاعدة الثمانية Exception to the octet rule:

يكون الشذوذ في العناصر الآتية: Be,B,P,S,Xe وفي الجزيئات مثل PCl_5 وSF_6 حيث أن ذرتي P و S تُحاطان بأكثر من ثمانية إلكترونات. أيضاً في المركبات NO وN_2O وBF_3، وعجزت نظرية لويس أيضاً عن تفسير كثير من خصائص الجزيئات مثل الشكل الهندسي للجزيء وقيم الزوايا بين الروابط في المركب، كما تبينها الأشكال الآتية:





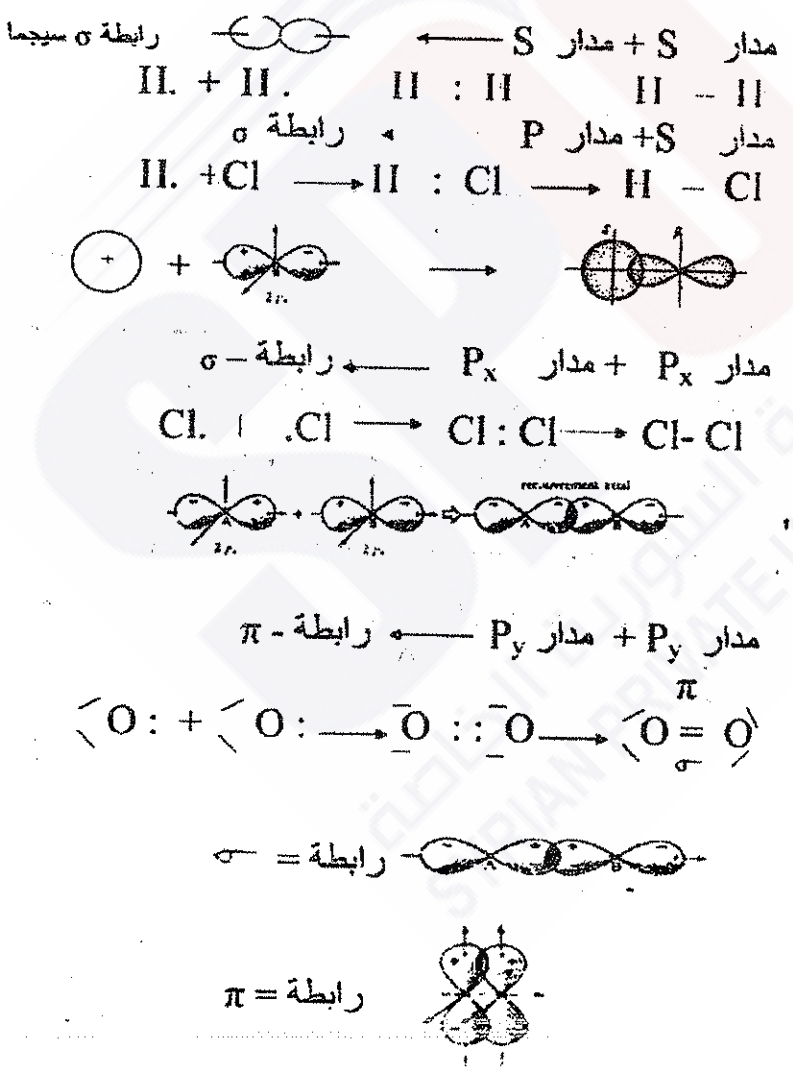




4-2-3-3- نظرية رابطة التكافؤ Valence bond theory:

اعتمدت النظرية على أن الإلكترون جسيم مادي له خصائص موجية (ميكانيك الكم) وعلى احتمال تواجده في مكان ما من الفراغ حول النواة.

وتنص النظرية على أنه: عندما يتداخل مدار ذري فردي من إحدى الذرتين وهي التي تحوي إلكتروناً واحداً مع مدار ذري فردي من ذرة أخرى يتشكل مدار جزيئي وبالتالي رابطة مشتركة في الجزيء، وتبعاً لنوع المدارات الذرية المتداخلة تتكون رابطة σ سيجما أو رابطة π بي، كما توضحه الأمثلة الآتية:



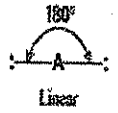
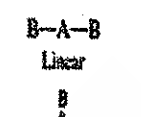
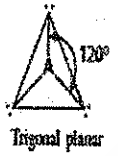
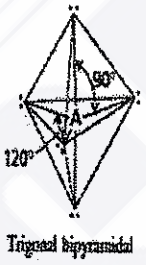
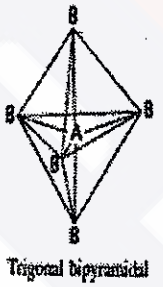
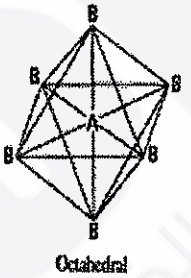
4-2-3-4- نظرية التنافر بين الكترونات التكافؤ (VSEPR):

The Valence- shell electron pair repulsion theory

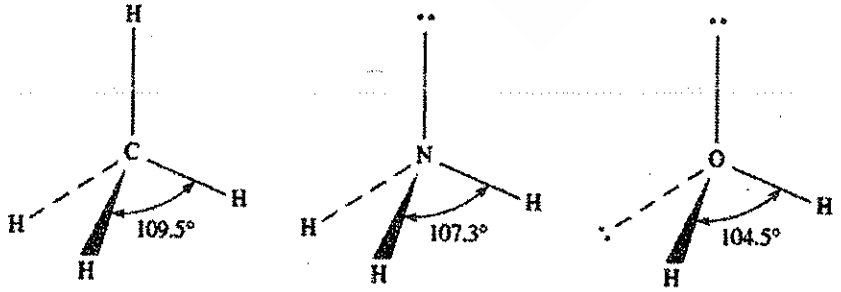
وهي ذات فائدة في تحديد الشكل الهندسي للجزيئات والشوارد. فعند وجود إلكترونين حرّين حول الذرة المركزية فإنهما يتباعدان ليصبحا على جانبي النواة وبزاوية 180° ويوصف الجزيء بأنه خطي كما في: $HgCl_2$, $BeCl_2$ CO_2.

أما عند وجود ثلاثة أزواج إلكترونية حرة كما في BCl_3 و SO_2 فتكون البنية ثلاثية مستوية. أو أربعة أزواج حول الذرة المركزية كما في CH_4 و NH_3 وH_2O فيأخذ الجزيء بنية رباعية وجوه. ولذلك فإن عدد الأزواج الإلكترونية (الرابطة وغير الرابطة) يحدد بشكل رئيسي شكل الجزيء والزوايا التكافؤية، لكن الفرق في الشكل والزوايا التكافؤية في كل من الميثان والماء والنشادر فلكل من هذه الجزيئات أربعة أزواج إلكترونية، ذلك لا يمكن تفسيره اعتماداً على مجموع الأزواج الإلكترونية فقط. لكن يمكن تفسير ذلك اعتماداً على نظرية تنافر الأزواج الإلكترونية، ووفقاً لهذه النظرية فإن الأزواج الإلكترونية غير الرابطة تتنافر مع الأزواج الأخرى بقوة أكبر من الأزواج الإلكترونية الرابطة، يوضح الجدول(4-2) بنية بعض الجزيئات و الزوايا التكافؤية مع عدد الأزواج الإلكترونية:

الجدول (4-2) بنية بعض الجزيئات والزوايا التكافؤية مع عدد الأزواج الإلكترونية

عدد الأزواج الإلكترونية	ترتيب الأزواج الإلكترونية	بنية الجزيء	الجزيء
2			خطية $BeCl_2$, $HgCl_2$
3			مثلثية مستوية BF_3
4			رباعية وجوه CH_4, NH_4^+
5			هرم مضاعف مثلثي PCl_5
6			ثماني وجوه SF_6

يبين الشكل الآتي جزيئات H_2O و NH_3 و CH_4 تبعاً لنموذج VSEPR:

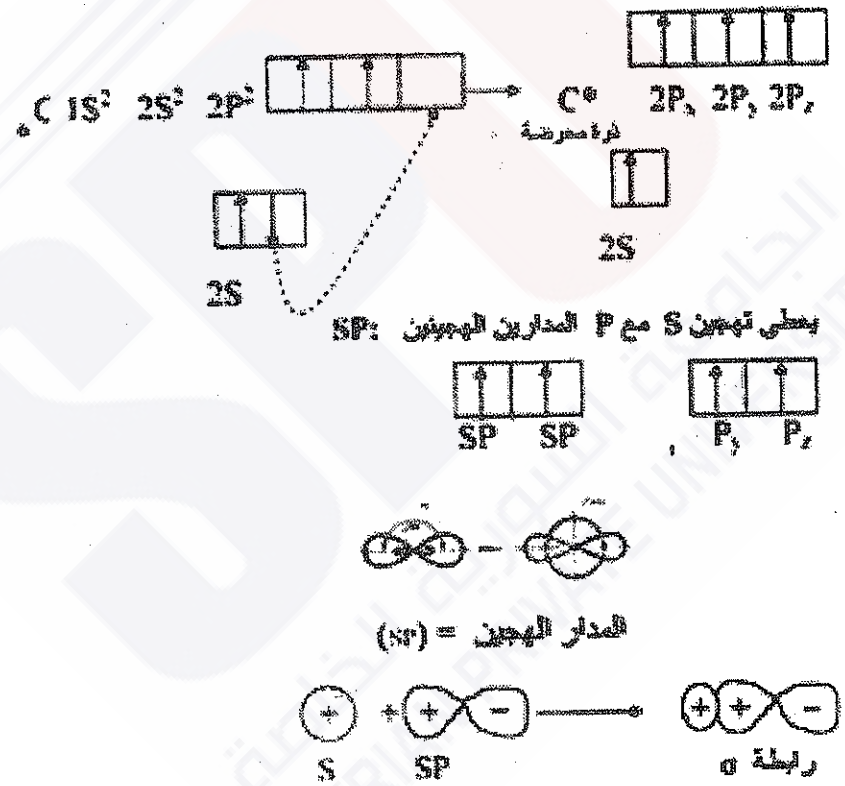


4-2-3-5- التهجين Hybridization:

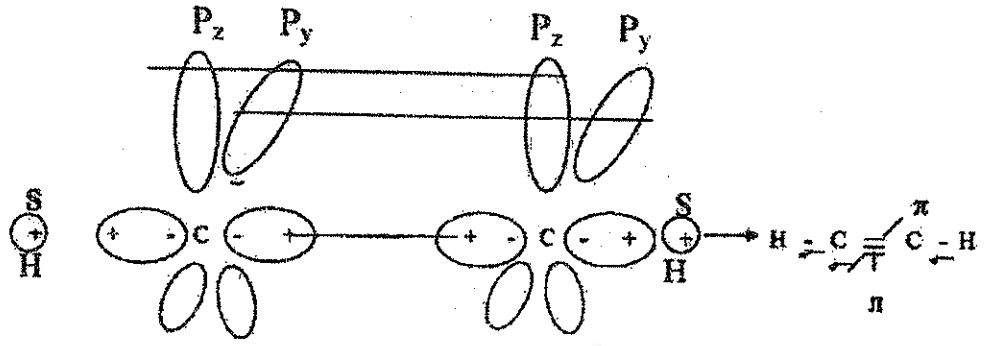
- التهجين: هو عملية ضم وإعادة تشكيل لمدارين ذريين على الأقل مثل: S,P في الذرة المركزية للمركب لتشكيل مدارات جديدة تدعى بالمدارات الهجينة (hybridized orbitals) التي تستخدم في تكوين الروابط المشتركة. هناك عدة أنواع من المدارات الهجينية كما توضحه الأمثلة الآتية:

1- التهجين من النوع SP : مثل C_2H_2:

عند تحريض ذرة الكربون ينتقل إلكترون من المدار $2S^2$ إلى المدار $2P_z$ ويحصل تهجين بين المدار S والمدار $2P_x$ و بالتالي نحصل على مدارين هجينيين SP، بحيث يكون عدد المدارات الهجينية يساوي عدد المدارات المشاركة في عملية التهجين:

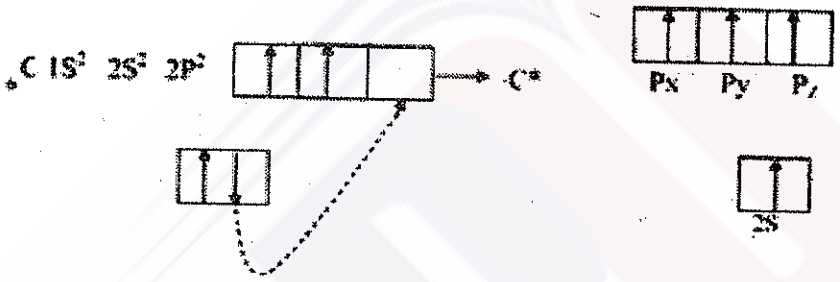


تملك كل ذرة كربون مدارين هجينيين SP يتداخلان مع مدارين ذرين من ذرتي هيدروجين لتشكيل رابطتين σ، أما المداران الآخران P_y و P_z من كل ذرة كربون فيتداخلان بعضهما مع بعض لتشكيل رابطتين π، كما في الشكل (4-2):

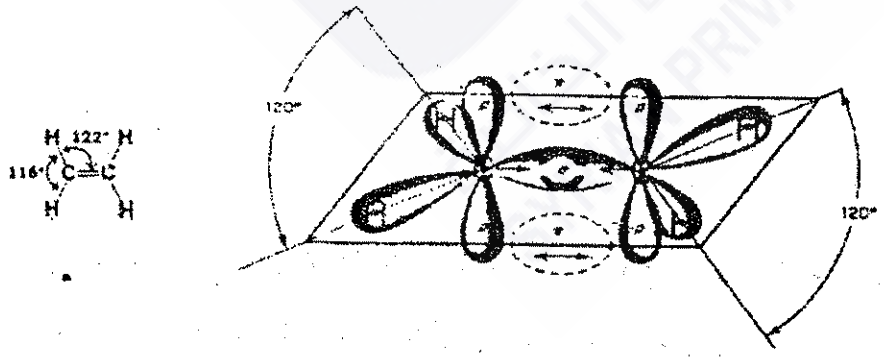


الشكل (4-2) تداخل المدارات الهجينة لتشكيل C_2H_2

2- التهجين من النوع SP^2: مثل C_2H_4:



بتهجين 2S و $2P_x$ و $2P_y$ ينتج ثلاثة مدارات هجينية (SP^2) لكل ذرة كربون، مدار هجين من ذرة أولى مع مدار هجين من ذرة أخرى تتشكل رابطة سيجما σ. أما المداران الهجينيان الآخران في كل ذرة فيتداخلان مع أربعة مدارات ذرية لذرتي هيدروجين لتشكيل رابطتي سيجما σ أيضاً، أما المدار P_z من كل ذرة فيتداخل مع الآخر لتشكيل رابطة π ومن ثم تشكيل المركب كما في الشكل(4-3):

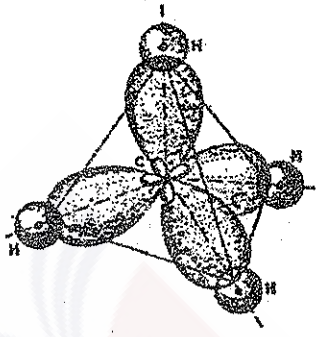


الشكل(4-3) تداخل المدارات الهجينة لتشكيل C_2H_4

3- التهجين من النوع SP^3: مثل: CH_4 و NH_3 و H_2O

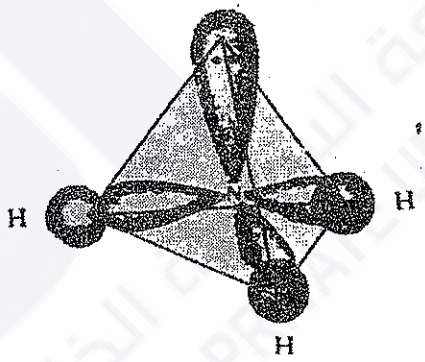
بالطريقة السابقة نفسها يتم تهجين المدار S مع ثلاثة مدارات P حتى نحصل على أربعة مدارات هجينية $(SP^3)_4$، تتداخل هذه المدارات الهجينية الأربعة مع المدارات

الذرية من ذرات الهيدروجين لتشكيل روابط سيجما σ و تكون البنية رباعية وجوه حيث تبلغ الزاوية H–C–H 109° في جزيء الميثان CH_4. كما يوضحه الشكل (4–4):



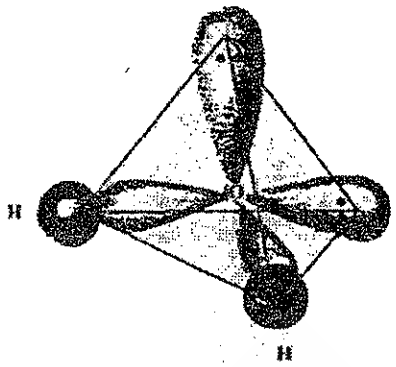
الشكل (4–4) بنية جزيء الميثان

بطريقة مماثلة لجزيء الميثان، تكون البنية في NH_3 بنية رباعية وجوه حيث تكون الزاوية H–N–H 107.3° وهي أقل من زاوية رباعي الوجوه المنتظم والسبب يعود إلى التنافر بين الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الآزوت والكترونات المدارات الرابطة، كما يوضحه الشكل (4–5):



الشكل (4–5) بنية جزيء النشادر

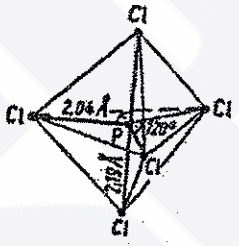
أيضاً، في جزيء الماء البنية رباعية وجوه مشابهة لكل من CH_4 و NH_3 والزاوية H–O–H تبلغ 104.5° و السبب يعود إلى التنافر القوي بين الأزواج الإلكترونية الحرة و الكترونات المدارات الرابطة تبعاً للشكل (4–6):



الشكل (4-6) بنية جزيء الماء

4- التهجين من النوع SP^3d : مثل: SF_4 و PCl_5

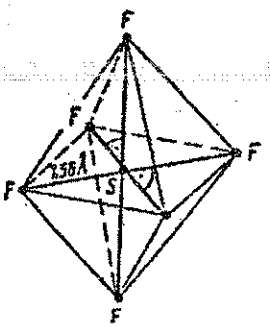
بالتحريض و التهجين بين المدار 3S و المدارات 3P و 3d ينتج خمسة مدارات هجينية SP^3d لكل ذرة فوسفور، تتداخل هذه المدارات الهجينية مع المدارات الذرية من ذرات الكلور الخمس لتشكيل خمس روابط تساهمية بين ذرتي الكلور و الفوسفور، حيث تنتج بنية هرم مثلثي مضاعف كما في الشكل (4-7):



الشكل (4-7) بنية جزيء PCl_5

5- التهجين من النوع SP^3d^2 : مثل : SF_6

بالتحريض و التهجين بين المدار 3S والمدارات 3P و3d لذرة الكبريت ينتج ستة مدارات هجينية SP^3d^2 لكل ذرة كبريت، تتداخل هذه المدارات الهجينية مع المدارات الذرية من ذرات الفلور الستة لتشكيل ست روابط تساهمية بين ذرتي الكبريت والفلور، حيث تكون البنية بنية ثماني وجوه كما يوضحه الشكل (4-8):



الشكل(4-8) بنية جزيء SF_6

4-2-3-6- نظرية المدارات الجزيئية Molecular Orbital Theory:

اعتبرت النماذج السابقة مثل: Lewis و VSEPR أن الجزيء مجرد ذرتين أو أكثر حدث التداخل بين بعض مداراتهما الذرية لتكوين الروابط المشتركة بين هذه الذرات (مشاركة إلكترونات التكافؤ فقط) وتبقى المدارات الذرية التي لم تشارك في تشكيل الروابط بحالتها كما في الذرة المفردة، أما نظرية المدارات الجزيئية(MO) فتعتبر الجزيء وحدةً واحدة يحدث فيها تداخل بين جميع المدارات الذرية لتكوين المدارات الجزيئية. يُرمز للمدارات الذرية بـ S,P,d... وللمدارات الجزيئية بـ ...σ، π وينتج عن تداخل المدارات الذرية مدارات جزيئية رابطة حيث تبلغ كثافة الشحنة الإلكترونية بين نوى الذرات المرتبطة قيمتها العظمى مما يقلل من التنافر بين نواتي الذرتين الموجبتين، والذي يؤدي إلى تجاذب الذرتين وتشكيل الجزيء، وهذا يؤدي إلى انخفاض الطاقة واستقرار الجزيء، ويُطلق على هذا التداخل بالتداخل البناء (لإتحاد). أما في المدارات جزيئية المضادة للربط فتتركز الكثافة الإلكترونية خارج المنطقة الواقعة بين النواتين حيث توجد عقدة بينهما، وبالتالي لا تحجب الكثافة الإلكترونية النواتين بعضهما عن بعض مما يزيد التنافر الكهربائي بين النواتين وهذا يجعل المدار المضاد للربط أعلى طاقياً من طاقة المدارات الذرية، وبالتالي عدم استقرار الجزيء، ويطلق على التداخل بين المدارات التداخل غير البنَاء بين نوى ذراته، يمكن التعبير عن ذلك كما يأتي:

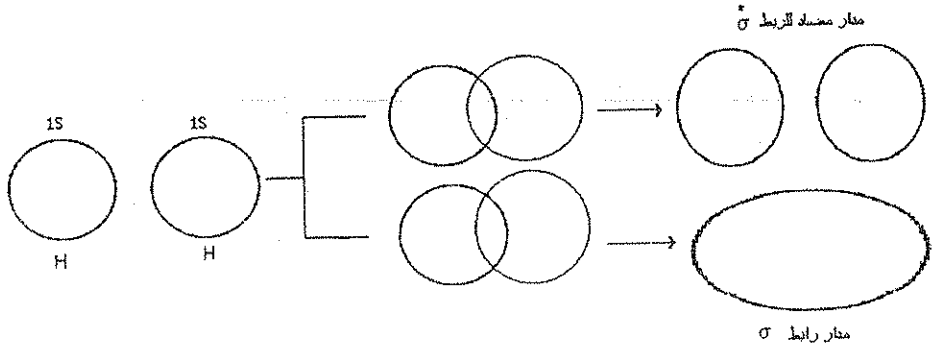
$$1AO + 1AO \rightarrow 1MO + 1MO^*$$

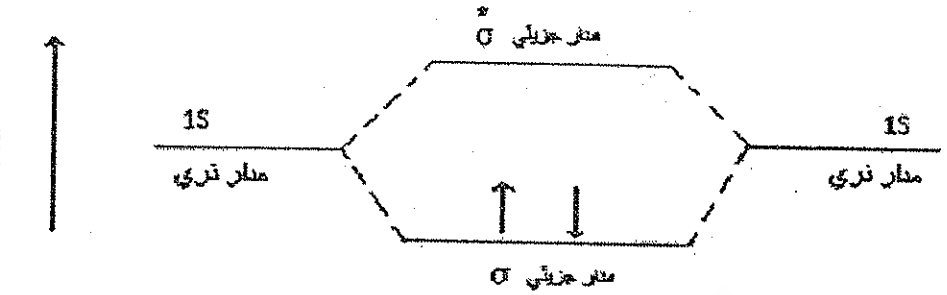
مدار جزيئي مضاد مدار جزيئي رابط مدار ذري مدار ذري

للربط σ^* أو π^* σ أو π

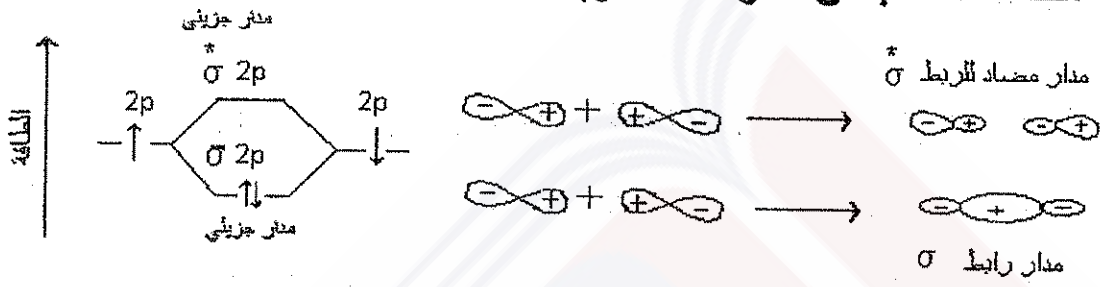
أمثلة:

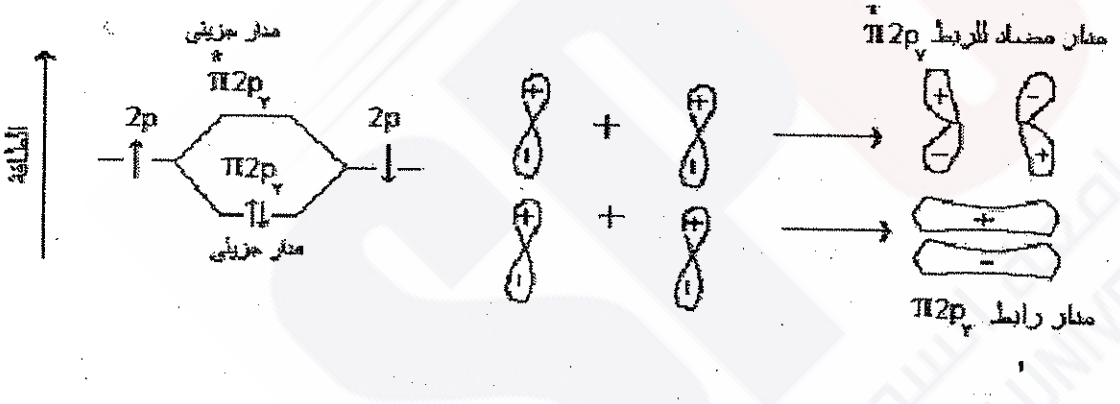
1- مخطط MO لجزيء الهيدروجين:



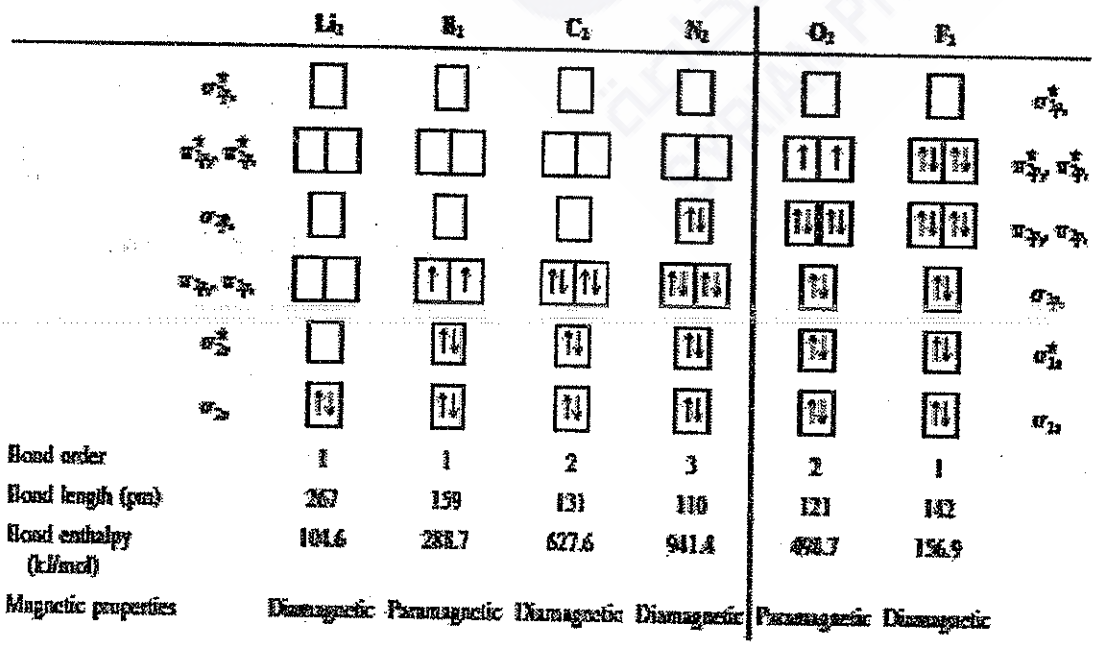


2- مخطط MO لبعض مدارات P الذرية:





3- مخطط MO لعناصر من الدور الثاني:



ينتج عن مخطط MO لجزيء الأكسجين ما يأتي:

– عدد مدارات MO في الجزيء يساوي عدد المدارات الذرية في ذرتي الأكسجين ويساوي عشرة.

– التداخل ضئيل بين مدارات 1S، لأنها مدارات داخلية، ولهذا يمكن إهمال فرق الطاقة بين σ_{1s} و σ^*_{1s}. إن فرق الطاقة بين 1S من جهة وبين 2S و2P من جهة أخرى كبير، ولهذا يأخذ مخطط MO الشكل السابق.

– يتضمن المدار الثاني الروابط الآتية:

أ– مدارات جزيئية رابطة: $\pi_y, \pi_x, \sigma_z, \sigma_{2x}$

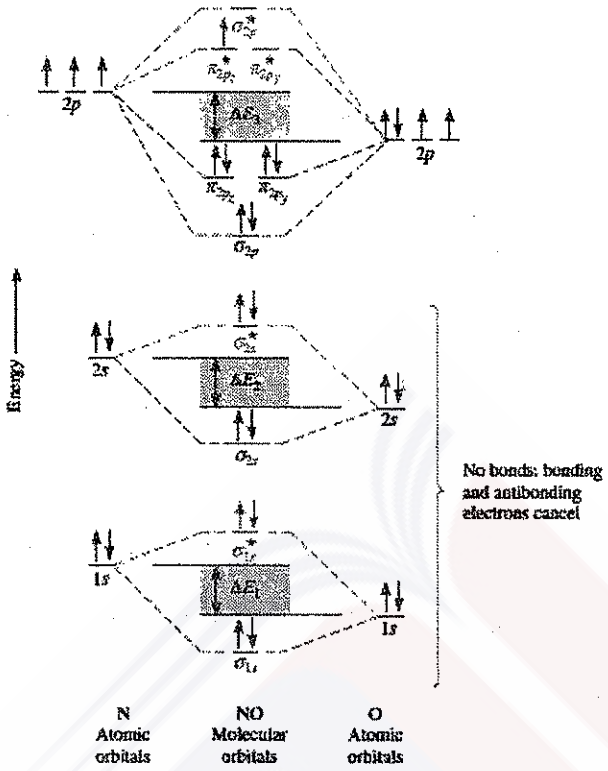
ب– مدارات جزيئية معاكسة للربط: σ^*_{2x} , π^*_x ,π^*_y

ج– يحتوي كل من π^*_y , π^*_x على إلكترون عازب وبالتالي يكون جزيء الأكسجين بارا مغناطيسياً.

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi^*_{2p_y})^1(\pi^*_{2p_z})^1$$

د– مرتبة الرابطة الثنائية، والخصائص المغناطيسية.

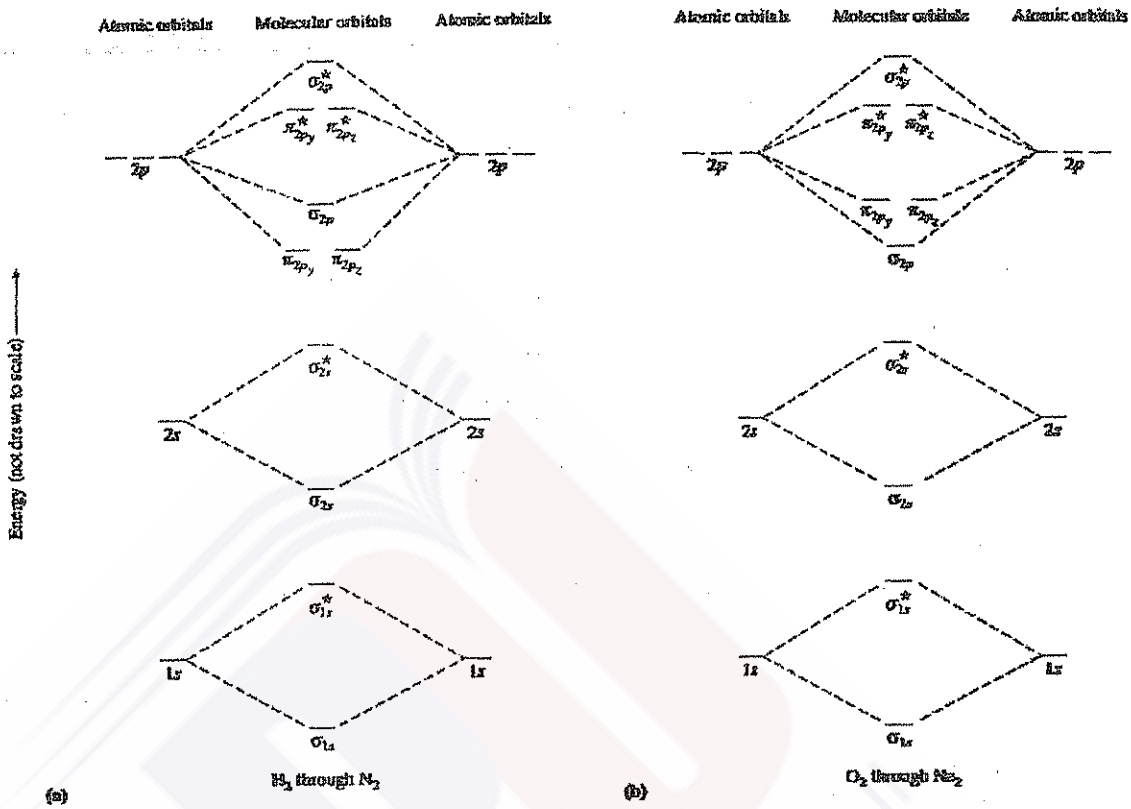
أما مخطط MO لجزيء الآزوت N_2: فيزداد فرق الطاقة بين 2S و2P ولذلك يأخذ مخطط N_2 الشكل السابق. للجزيء خصائص دايا مغناطيسية لأنه لا يحتوي على الكترونات فردية، ومرتبة الرابطة ثلاثية. ويمكن رسم مخطط MO للجزيئات والشوارد مثل NO، NO^+ ، CN، CN^- CO، CO^-، يوضح الشكل الآتي مخطط MO لـ NO:



رتبة الرابطة في NO تساوي: 3,5.

- يمكن إيجاد رتبة الرابطة بأخذ مجموع عدد الأزواج الإلكترونية الرابطة – مجموع عدد الأزواج الإلكترونية المعاكسة للربط ثم يقسم الناتج على 2.
- يمكن أن تأخذ رتبة الرابطة أعداداً كسرية.
- يتم توزيع الإلكترونات على المدارات الجزيئية حسب قواعد توزيع الإلكترونات على المدارات الذرية (باولي و هوند).

يلخص الشكل العام الآتي مخططات MO للجزيئات والشوارد من الدور الثاني:

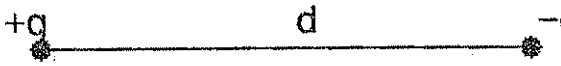


حيث أن: a المخطط للجزيئات من H_2، He_2، Li_2، Be_2، B_2، C_2، N_2 وشواردها، أما b مخطط الجزيئات O_2 و F_2 و Ne_2 وشواردها. حيث يتم توزيع الإلكترونات على المدارات كما في الأمثلة السابقة.

4-2-3-7- خصائص الرابطة المشتركة:

1- قطبية الرابطة المشتركة وعزم ثنائي القطب:

تكون الرابطة المشتركة قطبية عندما تقوم ذرة ذات كهرسلبية عالية بسحب الكترونات الرابطة باتجاهها في جزيء ما، كما في الجزيء $H^{+\delta}- Cl^{-\delta}$ حيث تقوم ذرة الكلور بجذب إلكترونات الرابطة باتجاهها، عندها تسمى رابطة مشتركة- قطبية. ويُعبر عن مدى انحراف الزوج الإلكتروني نحو ذرة أكثر من الأخرى بعزم ثنائي القطب (Dipole moment) كما في الشكل الآتي:



بفرض الشحنة q تساوي شحنة الإلكترون e^- والمسافة بين الشحنتين (d) $1A^\circ=10^{-10}m$ فيعطى عزم هذه الرابطة 4.8D بالعلاقة التالية:

$$\mu = 1.602\times10^{-19}\ As \times 10^{-10}m = 4.8\times10^{-10}\ esu \times10^{-10}\ m$$

$= 1.602x10^{-29}$ C.m = 4.8 D = $4.8 x10^{-20}$ esu.m

حيث إن وحدة الكهرباء الساكنة esu = $4.8x\ 10^{-10} g^{-½}\ cm^{3/2}\ s^{-1}$

أما واحدة عزم ثنائي القطب فهي ديباي (D): $1D=10^{-20}$ esu. m

تبعاً لما ذكر يبلغ العزم 4.8D حيث الشحنة e^- والمسافة بين الشحنتين 10^{-10} m.

وبالتالي تكون العلاقة بين 1D و وحدة Cm:

$1D = 1.602x10^{-29}/4.8 = 3.34x10^{-30}$ C.m

مثال(8-4): احسب النسبة المئوية للصفة الشاردية للرابطة H-F مع العلم أن طول الرابطة $d=92.10^{-12}$ m، وأن القيمة التجريبية لعزم ثنائي القطب تبلغ1,91D؟

$\mu = q.d = e^-.d$

$\mu = 1.602x10^{-19}$ As. $92x10^{-12}$m = $14.74 x10^{-30}$As. m = 4.4D

النسبة المئوية للرابطة الشاردية= $\frac{\text{العزم التجريبي}}{\text{العزم الحسابي}}$ .100 = $100 x \frac{1,91}{4,4}$ = %43,4

مثال(9-4):احسب عزم ثنائي القطب للجزيء HCl مع العلم أن طول الرابطة H-Cl يبلغ $1,27.10^{-8}$cm، ثم احسب النسبة المئوية للرابطة الشاردية إذا علمت أن العزم التجريبي يبلغ 1,03D ؟

$\mu = 1.602x10^{-19}$ As x $1.27x10^{-10}$ m = $2.03 x10^{-29}$C.m

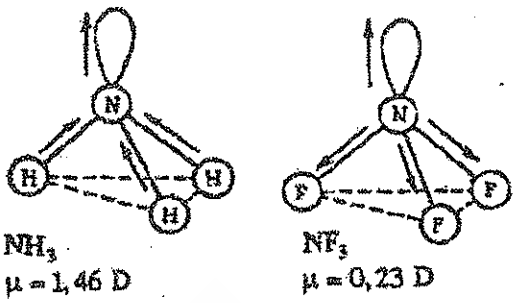
$\mu = 6.08D$

النسبة المئوية للرابطة الشاردية = $\frac{\text{العزم التجريبي}}{\text{العزم الحسابي}}$ .100 = $100 x \frac{1,03}{6,08}$ = %18

وتوجد علاقة بين قيمة عزم ثنائي القطب للجزيء وبنيته الهندسية:

فمثلاً: في الجزيء CO_2 قيمة العزم تساوي الصفر (بنية الجزيء خطية)، وفي جزيء الماء تبلغ القيمة 1.85D حيث بنيته غير خطية، بينما في الجزيء CH_4 فالعزم يأخذ قيمة صفر وبنية رباعي وجوه.

أيضاً، يشمل عزم ثنائي القطب للجزيء العزوم القطبية لروابطه بالإضافة إلى تأثير الأزواج الإلكترونية الحرة على مجمل عزم الروابط، كما في المركبات الآتية: NH_3 و NF_3



يوضح الجدول (4-3) العزوم القطبية لبعض المركبات:

الجدول (4-3) العزوم القطبية لبعض المركبات

المركب	عزم ثنائي القطب[D]	المركب	عزم ثنائي القطب[D]
HF	1.78	NF_3	0.23
HCl	1.07	BF_3	1.03
HBr	0.79	CO_2	0
H_2O	1.84	SO_2	1.62
H_2S	0.95	CH_3Cl	1.92
NH_3	1.47	CO	0.11
C_2H_5OH	1.70	CH_4	0

يتوقف تفسير بعض الخصائص الفيزيائية للمواد، مثل درجات الانصهار والغليان وغيرهما، على:

- قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب في حال عزم ثنائي قطب دائم.
- الروابط الهيدروجينية و كتلة الجزيء.

يبين الجدول (4-4) زيادة قيم الخصائص الفيزيائية للمواد عندما تكون قطبية أو تملك روابط هيدروجينية:

الجدول (4-4) قيم الخصائص الفيزيائية للمواد القطبية وذات الروابط الهيدروجينية

	عزم ثنائي القطب μ	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	الكتلة المولية g/moL	المادة
مواد غير قطبية	0	-249	-246	20	Ne
	0	-182	-162	16	CH_4
	0	-171.4	-93	30	C_2H_6
مواد قطبية	1.98	-83.1	+19.5	20	HF
	1.03	-114.8	-84.9	36.5	HCl
	1.84	0	+100	18	H_2O

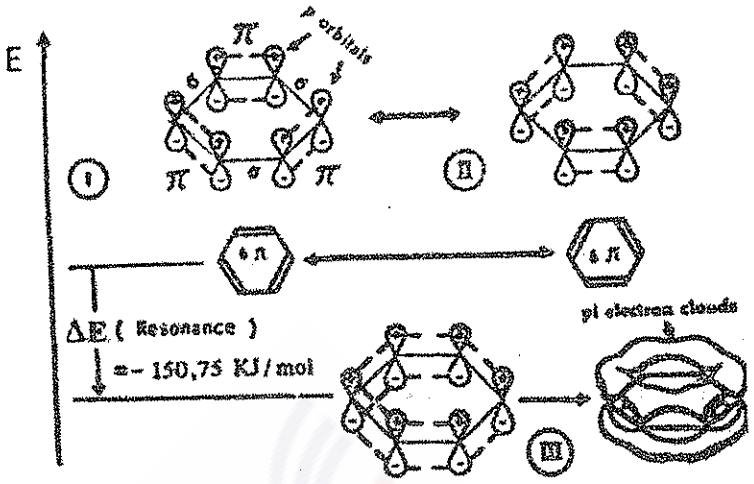
يُلاحظ من الجدول بأنه لا تأثير لكتلة الجزيء في الخصائص الفيزيائية للمواد إلا بالنسبة للمواد غير القطبية. وهنا لا بد من الإجابة عن سبب تجمد بعض المواد مثل البنزين أو الأرغون مع العلم أنها مواد غير قطبية ولا تحتوي على روابط هيدروجينية، السبب وجود قوى بين تلك الجزيئات والمشابهة لها أيضاً، تدعى قوى فاندرفالس.

2- الطنينْ Resonance:

وجد في كثير من المركبات أن المدارات الرابطة لا توجد في موقع محدد، أي تكون غير متمركزة، وينتج عن ذلك وجود عدة صيغ للمركب المحتوي على روابط مضاعفة وهذا ما يسمى بالطنين.

أمثلة:

- **البنزن C_6H_6:** هناك روابط π- غير متمركزة في مكان محدد، ينتج عن ذلك صيغتان طنينيتان لجزيء البنزن، كما هو موضح في الشكل (4-9):



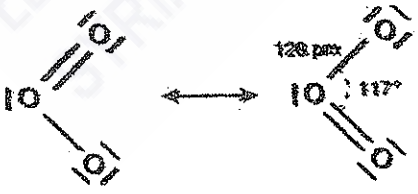
الشكل (4-9) الروابط في جزيء البنزن

يلاحظ في حلقة البنزن ستة الكترونات P_i تشكل ثلاثة روابط π، يمكن تصورها كغمامات الكترونية فوق وتحت ذرات الكربون. وإضافة إلى هذه الروابط يوجد بين ذرات الكربون و ذرات الكربون والهيدروجين روابط σ أيضاً. إن طاقة الصيغة الفعلية هي أقل من طاقة الصيغ الطنينية بمقدار محدد، ولهذا فهي أكثر استقراراً (تبلغ طاقة الطنين 150KJ/moL).

- **الأوزون O_3:** يمكن إيجاد صيغة الأوزون باستخدام نظرية لويس وهي الصيغة الحقيقية:

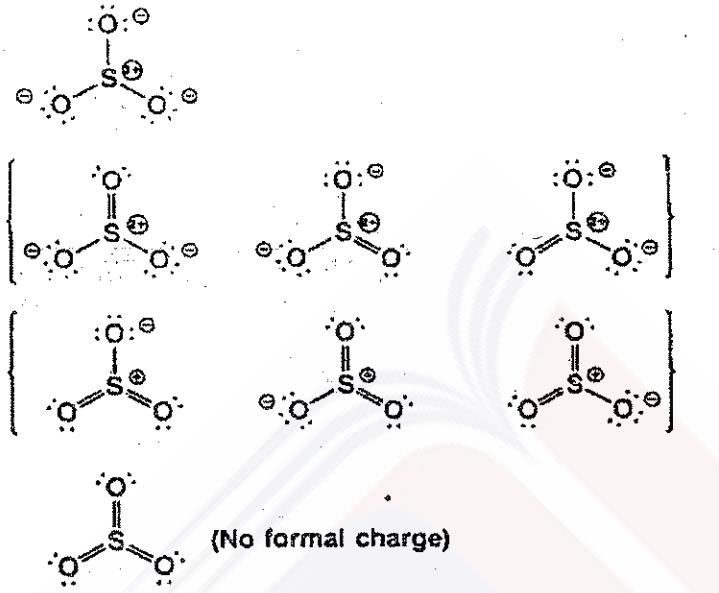
الصيغة I

ويمكن أن يكون هناك صيغتين طنينيتين تختلفان بعضهما عن بعض بمواقع الإلكترونات:

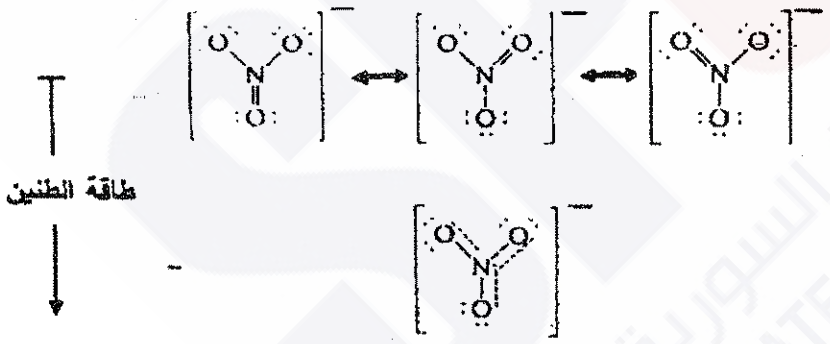


تؤكد القياسات أن طول الرابطة الفعلي O-O يبلغ 1.28A° وهو أطول من الرابطة المضاعفة (1.21A°) وأقل من الأحادية (1.49A°). مما يعني أن الصيغ الطنينية (صيغ لويس) لا تعبر عن الصيغة الفعلية للجزيء، وبالتالي فإن طاقة الصيغة الفعلية هي أقل وبالتالي تكون أكثر استقراراً (I).

- ثلاثي أكسيد الكبريت SO_3:

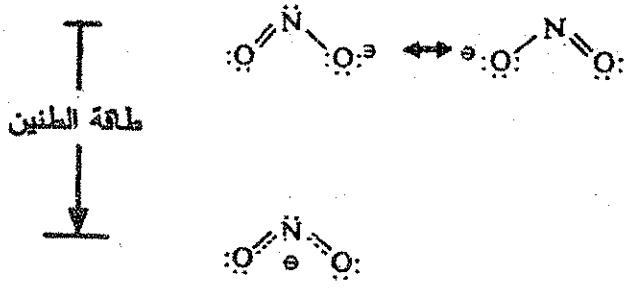


- شاردة النترات NO_3^-:



- BF_3:

- NO_2^-:

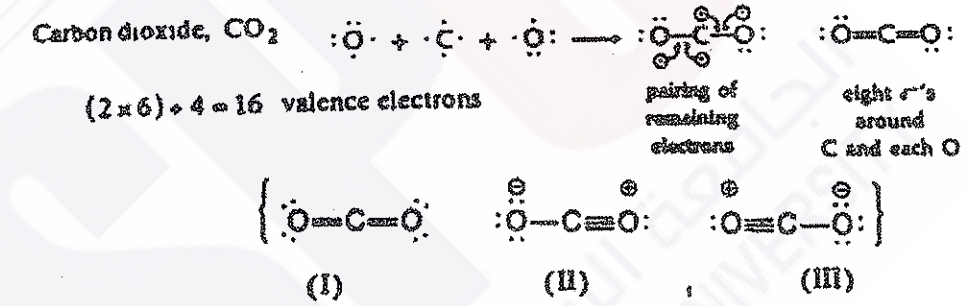


- الشحنة الظاهرية ورقم الأكسدة Formal charge and Oxidation Number :

تحقق كل ذرة في جميع تلك الصيغ قاعدة الثمانية الكترونات، في حالة الأوزون تكون الجزيئة متناظرة، أما في حالة الجزيئات غير المتناظرة مثل N_2O، يتم تحديد الصيغة الطنينية المثل من خلال تحديد الشحنة الظاهرية (Formal charge) لكل ذرة، والتي تعرف الشحنة الظاهرية لذرة بأنها عدد الإلكترونات التكافؤية – عدد الإلكترونات الحرة – عدد الروابط.

تعود الشحنات التي تحملها الذرات في جميع الصيغ السابقة إلى مفهوم الشحنة الظاهرية، وتنتج هذه الشحنة إذا افترض وجود روابط مشتركة بين الذرات وتم توزيع الإلكترونات على هذا الأساس بين الذرات. كما في الأمثلة الآتية:

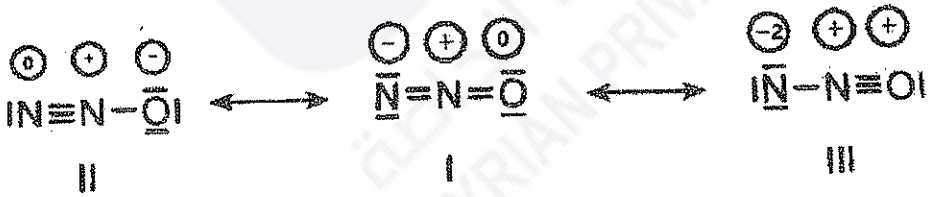
- ثاني أكسيد الكربون CO_2:



(I) (II) (III)

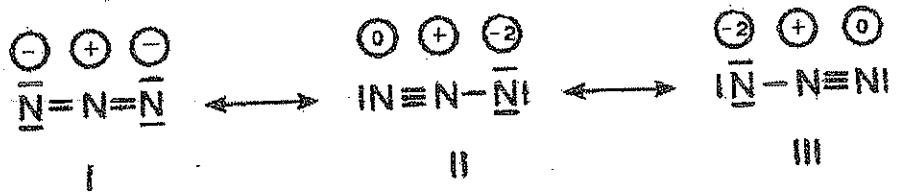
إن الصيغة I هي الصيغة الأكثر احتمالية.

- أكسيد الآزوتي N_2O:



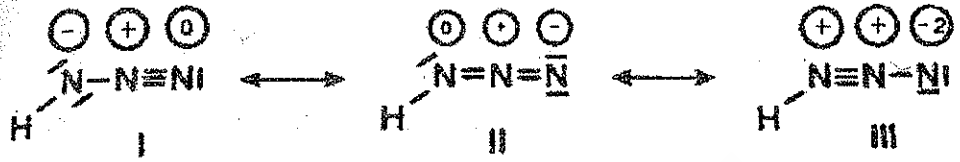
II I III

- أيون الأزيد N_3^-:

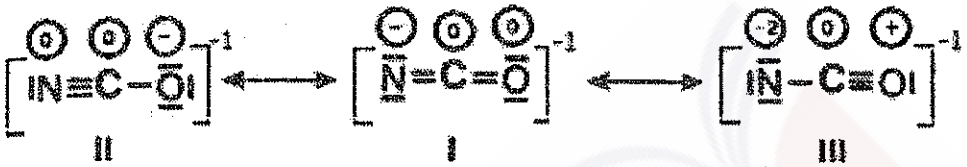


I II III

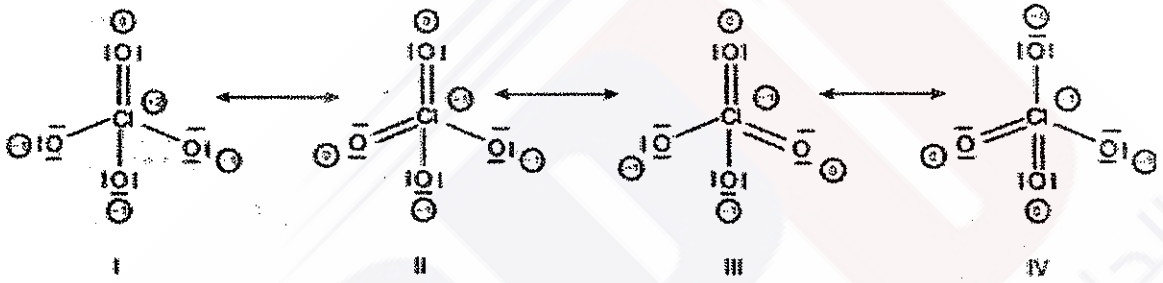
- الأزيد HN_3:



- الشاردة NCO^-:



- الشاردة ClO_4^-:

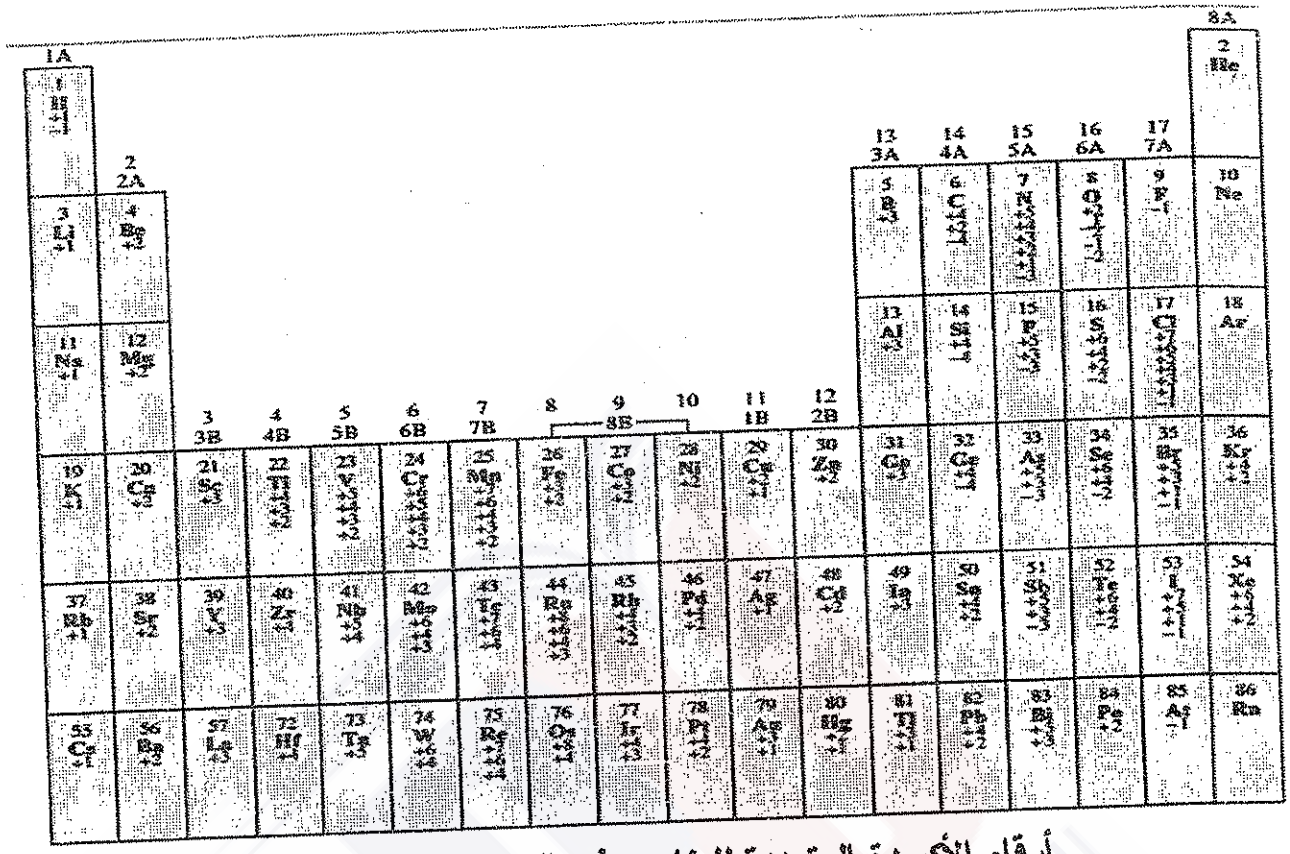


ويختلف رقم الأكسدة عن الشحنة الظاهرية لأنه يعبر عن عدد الإلكترونات التي يمكن أن تفقدها أو تكتسبها أو تساهم بها ذرة العنصر خلال التفاعل ويفترض في هذه الحالة أن الروابط شاردية. كما في الأمثلة الآتية:

$H_2S^{+6}O_4^{-2}$ ، $K^{+1}Mn^{+7}O_4$ ، $I^{+5}O_3^-$ ، $K_2Cr_2^{+6}O_7$ ، $N^{-3}H_3^-$ ، $S^{+4}O_2^{-2}$ ،

$P^{-3}H_3^-$ ، $H_2^{+1}O_2^{-1}$ ، $H_3P^{+5}O_4$ ، H_2S^{-2} ، $S_2^{+2}O_3^{-2}$

يبين الجدول الآتي أرقام الأكسدة المتعددة للعناصر في الجدول الدوري:



أرقام الأكسدة المتعددة للعناصر في الجدول الدوري

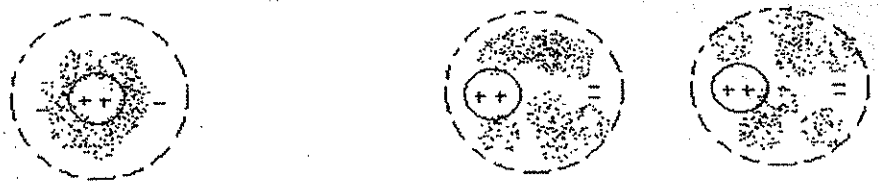
4-2-4- قوى ڤاندرڤالس Vander Waals' forces:

يمكن تفسير نشوء هذه القوى من وجهتي النظر الكلاسيكية و الكوانتية (الكمية):

1- من وجهة النظر الكلاسيكية: وهي قوى تنشأ بين الذرات (أو الجزيئات) بسبب خلل في توزيع شحنة الإلكترونات حول الذرة وبالتالي تصبح وكأنها ثنائي قطب، و كذلك يحدث الشيء نفسه في ذرة أخرى مما يؤدي إلى ثنائي قطب آخر ذي عزم محدد، تُعرف قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب المثارة بقوى فاندرفالس. وهذه القوى أضعف بكثير من قوى تجاذب ثنائي قطب دائم- ثنائي قطب دائم.

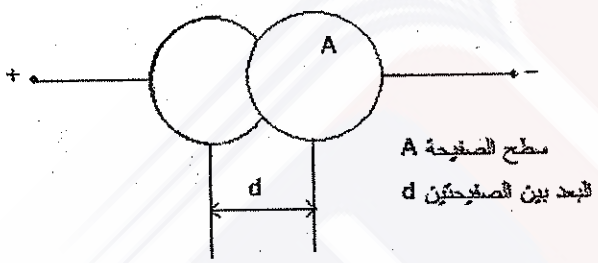
2- من وجهة النظر الكوانتية (الكمية): تم الاعتراض على التفسير الكلاسيكي من قبل العالم لندن والذي ينص على الآتي:

إذا كان للذرة أو الجزيء في لحظة ما عزم ثنائي قطب ناتج عن انحراف الإلكترونات بالنسبة إلى النواة، يجب أن تنعدم كل العزوم القطبية خلال فترة ما، ولا يمكن اعتبار العزوم القطبية المثارة المؤقتة تسلك سلوك ثنائي قطب دائم لأن التجاذب ينعدم مع الزمن بسبب تأثيره في كل الاتجاهات. وتبعاً للندن يؤثر ثنائي قطب مثار في ذرة أو جزيء آخر مما يؤدي إلى إثارة عزم ثنائي قطب جديد ثم بعدها تتجاذب هذه الثنائيات.كما يوضح الشكل الآتي قوى فاندرفالس بين ذرتي الهليوم:



استقطاب مؤقت لذرتي الهليوم البنية المتناظرة لذرة الهليوم

يُقاس عزم ثنائي القطب بوساطة قياس ثابت العازلية النسبي ε_r. وهو النسبة بين سعة مكثفة تحتوي بين صفيحتيها على مادة قطبية إلى سعتها في الفراغ. يوضح الشكل الآتي نموذجاً لمكثفة:



تعطى سعة المكثفة في الفراغ بالعلاقة:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \dots (1)$$

أما سعة المكثفة تحت تأثير المادة العازلة فبالعلاقة:

$$(C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \dots (2)$$

ويعرف ثابت العازلية النسبي بالعلاقة الآتية:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \dots (3)$$

بتعويض 3 في 2 تنتج العلاقة:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}$$

وتقاس سعة المكثفة بواحدة الفاراد F. يوضح الجدول (4-5) ثوابت العازلية النسبي لبعض المواد مع درجة الحرارة والطور الذي توجد فيه:

الجدول (4-5) ثوابت العازلية النسبي لبعض المواد مع درجة الحرارة وطورها

ثابت العازلية النسبي ε_r	درجة الحرارة °C	المادة مع طورها
6.8	18	كلوريد الألمنيوم (صلب)
16.5	18	الماس (صلب)
88	0	الماء (صلب)
81	18	الماء (سائل)
70.5	50	الماء (سائل)
22	-34	النشادر (سائل)
1.0005	0	الأكسجين (غاز)
1.0005	0	الهواء (غاز)

للماء ثابت عازلية عالٍ جداً (قيمته81) ولذلك يملك قطبية عالية تعطيه قدرة على إذابة المواد القطبية بشكل خاص حيث إنه يضعف قوى التجاذب بين الشوارد بمعدل 81 مرة مما هي عليه قوى التجاذب في الفراغ أو الهواء. أما المواد العازلة فهي المواد التي لا توصل التيار الكهربائي والتي لا تحتوي على شحنات كهربائية حرة ومنها القطبي مثل: HCl وH_2O واللا قطبي مثل CH_4 وH_2 والبنزن C_6H_6. وعند دخول مادة لا قطبية مثل البنزن، في الفراغ بين صفيحتي مكثفة، يمكن قياس ثابت العزل النسبي والذي يعود إلى انحراف إلكترونات المذيب نحو صفيحة القطب الموجب ونوى جزيئاته نحو صفيحة القطب السالب، ويظهر الاستقطاب الإلكتروني في كل الجزيئات، وينتج عن ذلك عزم مثار. أما عند دخول مادة قطبية مثل غاز HCl، في الفراغ بين صفيحتي مكثفة، فيطرأ على الجزيئات القطبية استقطاب موجه.

4-2-5- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bond:

وهي الرابطة التي تنشأ عن طريق ذرة هيدروجين بوساطة الزوج الإلكتروني لذرة شديدة الكهرسلبية مثل الفلور أو الأكسجين أو الآزوت، وتكون إما بين الجزيئات أو داخل الجزيء الواحد. وتتكون الرابطة الهيدروجينية في الجزيء الواحد أو بين الجزيئات المتعددة. توضح الأمثلة الآتية أنواعاً مختلفة من المركبات التي تحوي روابط هيدروجينية: