المذكرة الدراسية 02

الروابط الكيميائية

مصادر إضافية للمطالعة:

1. Pauling, L., General Chemistry, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1970, Chapter 6.
الكيمياء العامة

2. Gray, H.B., Chemical Bonds, Benjamin, 1973.
الروابط الكيميائية

3. West, A.R., Solid State Chemistry, J. Wiley, 1984.
كيمياء الحالة الصلبة

4. Borg, R.J. and G.J. Dienes, Physical Chemistry of Solids, Academic Press, 1992.4
الكيمياء الفيزيائية للمواد الصلبة

5. Parker, S.B., Editor, Physical Chemistry Source Book, McGraw-Hill, 1987. 5
كتاب المصدر للكيمياء الفيزيائية

ملاحظة هامة:

يرجى مراجعة الملف "القراءة التحضيرية للمحاضرة" من أجل تحديد الأقسام المطلوب قراءتها قبل كل محاضرة.

الفهرس

القسم 01: طبيعة الروابط الكيميائية.....03

القسم 02: رابطة التكافؤ الإلكتروني (الأيوني).....04

القسم 03: الرابطة التساهمية 12

القسم 04: الروابط الثانوية 24

مقدمة:

إنّ التكوينات الإلكترونية للعنصر، كما ذُكِرَ في المذكرة الدراسية السابقة، تنطبق من حيث المبدأ فقط على الذرّات المعزولة -ذرّات مفصولة بمسافات لا يمكن فيها أن تحدث أي تفاعلات مشتركة بين المدارات الإلكترونية الخاصة بها (مسافة لانهائية). لا يتحقق هذا الشرط أبداً في الأطوار المتكثّفة (أي السوائل والمواد الصلبة). يمكن أن يتحقّق هذا الشرط فقط في الفراغات حيث تتحرك الذرّات عبر مسافات طويلة دون تفاعل مشترك. في ظل ظروف طبيعية، ولا سيما في الأطوار المتكثفة المذكورة، يتم فصل الذرّات عبر المسافات يُتَحكَّم بها، في الأساس، من خلال أبعاد مداراتها الأبعد عن النواة والمملؤة بالإلكترونات. حيثما التقت الأغلفة الخارجية لاثنين أو أكثر من الذرّات ببعضها (مهما كان مدى التداخل)، فإن إمكانية التفاعل موجودة. التفاعلات التلقائية (المتكونة من إعادة ترتيب المدارات الإلكترونية و/أو الانتقال الفعلي للإلكترونات من ذرّة إلى أخرى) تحدث كلّما نتج عن مثل هذه الإعادة للترتيب تكوين طاقي أقل. وهذا يعني أن القوة الدافعة للتفاعل المتبادل وإعادة ترتيب التكوينات الإلكترونية هي في معظم الحالات (ولكن ليس دائماً) تتجلّى من خلال إطلاق حرارة (شكل من أشكال الطاقة) للبيئة المحيطة

[حالة نموذجية: $Mg + 1/2\ O_2$ ⟵ناتج التفاعل(MgO)) +(ضوء + حرارة) أي طاقة.]

حيث أنّه يجب توفير نفس الكمية من الطاقة إلى النظام إذا أردنا إعادة الأمر إلى حالته الأصلية– أي التباعد بين الذرّات –، فإن شركاء التفاعل (الذرّات) هم "مرتبطين معاً" بطاقة مقاربة للطاقة المذكورة أعلاه. من البديهي أن "قوة" الروابط يمكن أن تختلف من نظام إلى آخر حسب طبيعة إعادة الترتيب الإلكتروني.

حتّى الغازات الخاملة، ولا سيما الأثقل منها مثل الزينون، قادرة على تشكيل مجموعات مع الذرّات الأخرى. في بعض الأحيان نجد أن اثنين من الذرّات يحتلّان مستوى أكثر استقراراً عن طريق تشاركهما بالإلكترونات. وفي أحيان أخرى، يمكن نقل الإلكترونات لذرّة إلى ذرّة أخرى من أجل تحقيق استقرار أكثر. وفي حالات أخرى، قد تكون إعادة الترتيب مجرّد تشويه مداري أو إعادة توزيع داخلي للشحنة. وفي كلا الحالتين فإنّ المنفعة المشتركة التي تحدث هي تشكيل ما يسمّى عادة بالرابطة الكيميائية. ومن خلال هذه الروابط فإنّ الذرات تتحد مع بعضها البعض لتشكيل أنواع مختلفة جداً من الجسيمات يشار إلى على أنها جزيئات وأيونات.

1- طبيعة الروابط الكيميائية

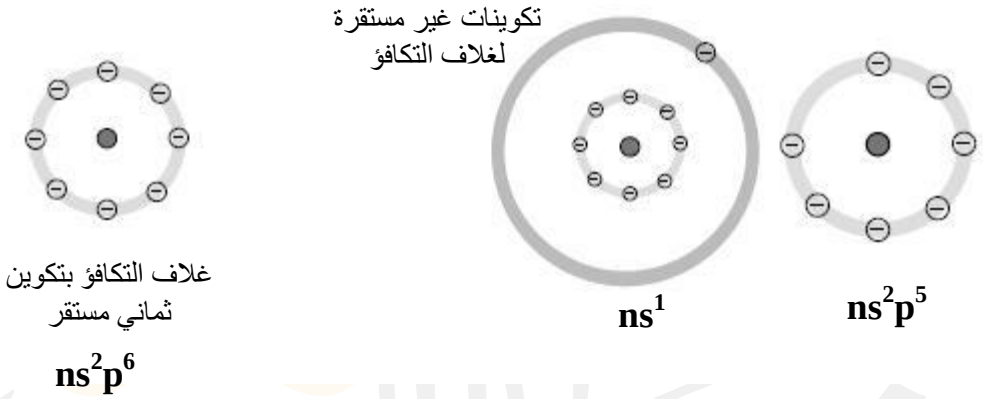
من أجل أن تتشكل رابطة كيميائية بين ذرّتين، يجب أن يكون هناك انخفاض إجمالي في طاقة النظام (الذرّتين): الأيونات أو الجزيئات الناتجة من إعادة الترتيبات الإلكترونية يجب أن تكون في مستوى طاقة أقل مما كانت عليه الذرّات قبل التفاعل، وذلك قبل تشكيل الروابط.

بما أنّ ذرّات العناصر يكون لديها بُنى إلكترونية مُختلفة، فتعدد الروابط الكيميائية المختلفة (التي تختلف عن بعضها البعض بشكل طفيف على الأقل) كبير ويزيد بشكل أكبر بفعل تأثير الذرات المجاورة على الرابطة قيد النظر. يمكن تصنيف نماذج تشكيل الروابط إلى نوعين أساسيين، يمثل كل نوع منهما نوع من الربط. نوعَي الروابط هما: رابطة التكافؤ الإلكتروني (أو الأيوني) والرابطة التساهمية. تنشأ رابطة التكافؤ الإلكتروني من النقل الكامل لواحد أو أكثر من الإلكترونات من ذرّة إلى أخرى، تنشأ الرابطة التساهمية من مشاركة اثنين أو أكثر من الإلكترونات بين الذرّات. وبما أن هذه النماذج تمثّل حالات محدودة، يمكننا أن نتوقّع أن معظم الروابط الحقيقية سوف تقع بين هاتين الحالتين. (نوعان إضافيّان من الترابط، الترابط الفلزّي وترابط فان در فالس، سيتم مناقشتهما لاحقاً.)

قبل مناقشة هذه النماذج (الروابط) بالتفصيل فإنّه من المناسب النظر في العلاقات بين البنية الإلكترونية للذرّات وقابليتها للتفاعل الكيميائي. الغازات الخاملة (المجموعة VIII) هي العناصر الأكثر استقراراً فيما يتعلق بتشكيل الروابط، أي نحو إعادة الترتيب الإلكتروني. ولذلك فإنّه من المفيد دراسة أسباب استقرارها. الغازات الخاملة تمتلك جميعها بنية إلكترونية تتكون من مدارات فرعية تم شغلها. الغلاف الخارجي (أو التكافؤ) للغازات الخاملة كلّها، فيما عدا الهيليوم، يحتوي على ثمانية إلكترونات، مع كون المستويات الفرعية (ns^2p^6) s و p ممتلئة. التركيب الإلكتروني للهيليوم هو $1s^2$، وهو مكافئ لتركيب الغازات الخاملة الأخرى، حيث أنّه لا وجود للمستوى الفرعي 1p. تمتلك الغازات الخاملة طاقات تأيّن عالية لأن كل إلكترون في المستوى الفرعي ذو الطاقة الأعلى يتم حجبه عن النواة بشكل سيء عن طريق إلكترونات أخرى في نفس المستوى الفرعي له. كل إلكترون "يرى" شحنة موجبة عالية نسبياً على النواة، و يتطلب الأمر كميّة كبيرة من الطاقة لإزالته من الذرّة. الغازات الخاملة لديها ألفة إلكترونية منخفضة جداً لأنّ أي إلكترون مُضاف يجب أن يدخل مستوى طاقة أعلى بكثير. ولذلك، فإننا نجد، أنّ البنى الإلكترونية للغازات الخاملة مقاومة خصوصاً للتغيرات إمّا عن طريق خسارة أو كسب إلكترونات، وعلاوة على ذلك، فإنّ ذرات العناصر الأخرى، ذات عدد إلكترونات أقل أو أكثر من تركيب الغاز الخامل، تميل إلى كسب أو فقدان الإلكترونات، على الترتيب، وذلك لتحقيق بنية الغاز الخامل هذا.

2. رابطة التكافؤ الإلكتروني (الأيوني)

تتشكّل رابطة التكافؤ الإلكتروني عن طريق نقل واحد أو أكثر من الإلكترونات من ذرّة إلى أخرى. انظر أولاً إلى الذرّات التي تمتلك بنى إلكترونية مختلفة عن تلك التي يمتلكها الغاز الخامل بعدد قليل، (1، 2 أو 3) من الإلكترونات. تشمل هذه العناصر الممثلة للمجموعات I، II، و III في الجدول الدوري، والتي لها على التوالي 1، 2 و 3 إلكترونات أكثر من غاز خامل مجاور، والعناصر الممثلة للمجموعات V، VI، و VII، والتي تمتلك على التوالي 3، 2، و1 إلكترون أقل من غاز خامل مجاور (الشكل 1).

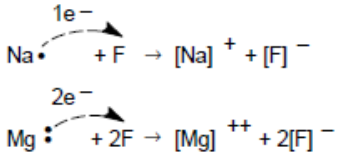


الشكل 1- تكوينات تكافؤ الغلاف المستقرّة والغير مستقرّة.

يمكن لعناصر المجموعات I، II و III أن تشكّل بنية إلكترونية لغاز خامل عن طريق فقد 1، 2 و 3 من إلكتروناتها (التكافئية). (الذرات الناتجة هي أيونات موجبة الشحنة.)

من جهة أخرى، من خلال الانتقال الإلكتروني، والذي ينطوي على اكتساب الإلكترونات إلى مستويات التكافؤ الخارجية، فإنّ عناصر من المجموعات V، VI و VII تُشكِّل بنية إلكترونية لغاز خامل (عن طريق تكوين أيونات سالبة الشحنة).

إنّهُ من خلال نقل الإلكترونات بين عنصر فاقد للإلكترونات وعنصر مكتسب للإلكترونات يتم تشكيل *المركّبات* والذي ينطوي على جذب الكتروستاتيكي (روابط تكافؤ إلكتروني) لأنواع مشحونة عكسيّاً تسمّى الأيونات.

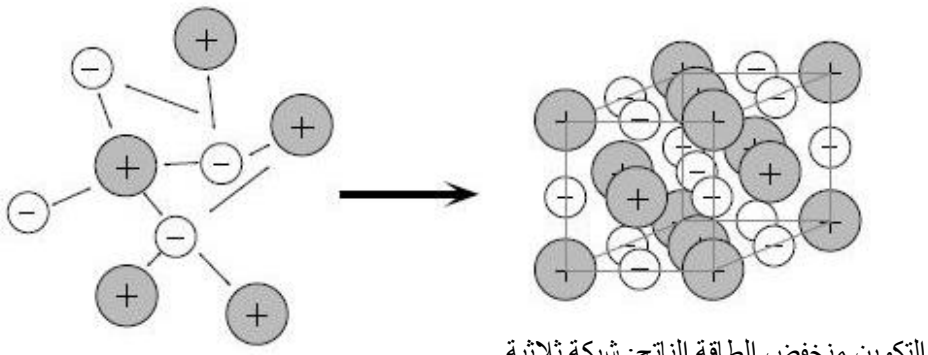


في الاصطلاح [Na●]، النقطة تشير إلى الإلكترون الأبعد والذي يكون زائداً عن تكوين الغاز الخامل. ويتم الإشارة إليه باسم إلكترون التكافؤ.)

العناصر التي تلي الغازات الخاملة مباشرة (في الأعمدة الأفقية في الجدول الدوري) تفقد الإلكترونات، وتلك التي تسبق الغازات الخاملة مباشرة تكسب الإلكترونات عند التفاعل. ويطلق على المركبات الناتجة متكافئة كهربائياً، وعدد التكافؤ (الشحنة على الأيون) لعنصر معيّن عند تشكيله لمركّب متكافئ إلكترونياً يُعطى عن طريق عدد الإلكترونات المفقودة أو المُكتسبة عند التغيّر من الحالة الذريّة إلى الحالة الأيونية.

إنّ الصيغة المتكافئة stoichiometric formuls لمُركّب متكافئ إلكترونياً يعكس نسبة (عادة بسيطة جداً) الأيونات الموجبة إلى السالبة التي تعطي حاصل متعادل (حيادي). بالتالي، فإن أيونات Na^+ و F^- تشكّل مُركَّب تكون صيغته NaF لأن هذه الأيونات مشحونة فردياً وموجودة في المُركَّب بنسبة واحد إلى واحد. نيتريد المغنيسيوم، ويتألف من Mg^{2+} و N^{3-}، يمتلك الصيغة Mg_3N_2 حيث أنّ هذا التركيب يمثّل التعادل (الحياد) الكهربائي.

رابطة التكافؤ الإلكتروني هي ناتج الجذب الإلكتروستاتيكي بين الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة. قوة الجذب هذه تفسِّر استقرار هذه المركبات، المتجسّدة في NaF، LiCl، CaO، و KCl. تمتلك الأيونات بشكل فردي البنى الإلكترونية للغازات الخاملة المجاورة. تنشأ شحنتها من عدم التوازن بين عدد الإلكترونات والبروتونات في بناها. الأيونات المعزولة والأزواج المعزولة البسيطة من الأيونات، كما في الصيغة NaCL، تتواجد في الحالة الغازية فقط. القوى الكهروستاتيكية الخاصّة بهم تكون نشيطة في جميع الاتجاهات؛ تجذب تلك الأيونات أيونات (أنواعاً) مشحونة عكسياً مما يمكّنها من تشكيل مصفوفات دائمة، مما يؤدي إلى بنى متشابكة، أي الحالة الصلبة (الشكل 2). حتى في الحالة السائلة وفي المحاليل (حيث تصل القوات الحرارية التمزيقية إلى قِيَم قريبة من تلك الخاصة بقوى الترابط الإلكتروستاتيكيّة الجاذبة) يبقى التجاذب فعّالاً بين تلك الأيونات والأيونات (الأنواع) الأخرى.



التفاعلات الأيونية تكون متعددة الاتجاهات وغير مشبّعة

التكوين منخفض الطاقة الناتج: شبكة ثلاثية الأبعاد منتظمة، مادة صلبة "بلّورية".

الشكل 2- تشكيل جسم بلّوري، جسم منظّم (صلب)، كنتيجة مباشرة للتفاعل الأيوني بالتزامن مع تخفيض الطاقة..

طاقات الروابط الأيونية

الربط الأيوني هو أبسط نوع من أنواع الربط الكيميائي لتصورّه، لأنه إلكتروستاتيكي تماماً (أو تقريباً تماماً) في طبيعته. إنّ مبادئ تشكيل طاقات الروابط الأيونية تتم ملاحظتها عند اعتبار تشكيل NaCl (ملح الطعام) من مكوّناته Na (فلز) و Cl_2 (غاز الكلور). بشكل منهجي، فإنّ هذا التفاعل يكون كالتالي:

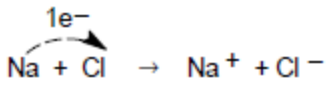
$$Na\ (s) + 1/2\ Cl_2\ (غاز) \rightarrow NaCl\ (صلب)$$

$$\Delta H = -414\ kJ/mol$$

المعادلة كما هي مكتوبة تشير إلى أن 1 مول من الصوديوم يتفاعل مع 1/2 مول من الكلور (Cl_2) لتشكيل 1 مول (مرتبط أيونياً) من كلوريد الصوديوم. يرافق هذا التفاعل إطلاق (-) 414 kJ من الطاقة (ΔH)، ويشار إليها على أنّها حرارة التفاعل. مما ذكر سابقاً فإنّه من الواضح أنّ إعادة الترتيب الإلكتروني (التفاعل أو *تشكيل الروابط*) يحدث لأن المنتج الصلب الناتج (NaCl) يكون في مستوى طاقة أقل من مجموع طاقات العناصر الأصلية.

يمكن تحديد الطاقات المرتبطة مع تشكيل الرابطة الأيونية كميّا من خلال النظر في تغييرات الطاقة المرتبطة بالخطوات الفردية المؤدية من المواد الأولية إلى المنتج النهائي (دورة بورن هابر Haber-Born cycle).

يمكن تقديم تشكيل الروابط في NaCl بشكل منهجي كتفاعل نقل-إلكترونات:



التفاعلات المشاركة في هذه العملية التي تؤدي إلى تشكيل 1 مول من الملح الصلب هي:

(1) تأيّن Na:

$$Na\ (غاز) \rightarrow Na^+ + 1e \qquad (E.I. = +497\ kJ/mole)$$

التغير في الطاقة المصاحب لهذه الخطوة، طاقة التأين (EI)، هو +497 كيلو جول/مول.

(2) اكتساب إلكترون واحد بواسطة Cl:

$$Cl\ (غاز) + 1e \rightarrow Cl^- \qquad (E.A = -364\ kJ/mole)$$

تغيّر الطاقة المصاحب لهذه الخطوة، الألفة الإلكترونية (E.A.)، يكون -364 كيلو جول/مول. علامة السالب تعكس إطلاق الطاقة وتخفيض مستوى الطاقة المرتبط بتكوين غاز نادر مستقر بواسطة الكلور.

حتى الآن، يبدو أن توازن الطاقة موجب ($\Delta E = +133$ kJ)، وهذا يعني أنّ التفاعل غير مفضّل حيث أن المنتجات النهائية في مستوى طاقة أعلى من منتجات البدء. لكن، هناك خطوات إضافية موجودة حيث:

(3) تبخّر Na:

$$Na\ (\text{معدن}) \rightarrow Na\ (\text{غاز}) \qquad (\Delta H_V = +109\ \text{kJ/mole})$$

الطاقة اللازمة لتحويل Na (معدن) إلى Na (غاز)، حرارة التبخّر الكامنة (ΔH_V)، هو 109 كيلو جول/مول (والآن يبدو التفاعل غير مفضّل بشكل أكبر).

(4) تفكك الكلور Cl_2:

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl \qquad (E.D = +242\ \text{kJ})$$

إنّ الطاقة المصاحبة لتكسير جزيء كلور (مستقر) إلى ذرتيّ كلور متفاعلتين، طاقة التفكيك (E.D.)، هي +242 كيلو جول/مول. (بما أنّ تشكيل مول واحد من NaCl يتطلّب 1 مول فقط من Cl، وبما أنّ 2 مول من Cl يتم تشكيلها من مول واحد من Cl_2، فالطاقة المطلوبة في هذه الخطوة تكون 1/2 E.D.، أو 121 kJ)

التغيير الإجمالي للطاقة المصاحب للتفاعلات من (1) حتّى (4)، $\Delta H_T = +364$ كيلو جول وهذا يدل على أن واحد أو أكثر من التفاعلات الأساسية التي تؤدي إلى خفض عام في الطاقة لا تزال غير معتبرة.

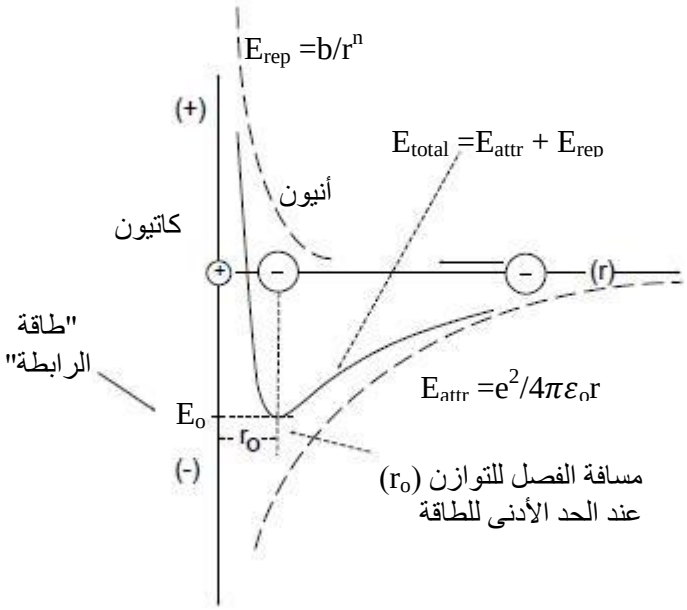
(5) مما هو غير موضوع في الاعتبار حتى الآن قوى الجذب الكولونية لمنتجات التفاعل ذات الشحنات المتعاكسة وأيضاً مصطلح طاقة مرتبط بتشكيل مُنتَج "الحالة الصلبة"، NaCl. النوعان الأيونيان، الكائنان في الأصل عند مستوى الطاقة صفر (مسافة فصل بينهما لا نهائية)، يجذبان بعضهما البعض بمصاحبة تغيّر في الطاقة (نقص).

يتم اعتبار الطاقات المصاحبة لاقتراب المواد المتفاعلة (الشكل 3) بأفضل شكل عن طريق اعتبار أن موقع أحدها، Na^+ على سبيل المثال، ثابت بينما الأخرى تقترب (Cl^-): بينما يقترب Cl^- من Na^+، تقل E وفقا لقانون كولوم بواسطة العلاقة $e^2/4\pi\varepsilon_o r$. ومع اقتراب الأيونان المشحونان بشحنة متعاكسة، فإنّ الأغلفة الإلكترونية الأبعد سوف تقوم بالتلامس وستصبح هناك قوة طاردة نشطة بينما تتداخل الأغلفة. إنّ

قوى الطرد (E_{rep}) تزيد بزيادة $+b/r^{12}$ وبالتالي فهي تنشط فقط في الجوار المباشر لأيون الصوديوم، ولكنها تزيد في تلك المرحلة بشكل سريع. الأيونان المتقاربان يكونا تحت تأثير قوى جاذبة وطاردة على حد سواء وسوف يتخذان مسافة فصل تتوازن فيها القوتان بعضهما البعض - مسافة يشار إليها على أنّها مسافة فصل التوازن (r_o) والتي تتعلق بالطاقة الدنيا لجزيئات الـ NaCl:

$$E_{coul} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_O r_o} + \frac{b}{r_o^{12}}$$

حيث e = الشحنة الإلكترونية، ε_0 = سماحية المسافة الفارغة (8.85×10^{-12} F/m) و b هو ثابت. (يمكن الحصول على r_O للجزيئات الغازية عبر قياسات فيزيائيّة.)



الشكل 3-طاقات الرابطة الأيونية.

إذا ما تم أخذ الطاقة الكولونية (الجاذبة) بعين الاعتبار كما في التفاعل (5)، فإنها ستقوم بخفض مجموع التغير الإيجابي للطاقة، ΔH_T. ولكنها، على أي حال، لا تجعلها تغيّر الإشارة من (+) إلى (-). فجزيئات NaCl في الحالة الغازية ليست الناتج النهائي للتفاعل. وكذلك فإنّ التفاعل لن يحدث في حال بقاء ΔH_T.

وبالأخذ بعين الاعتبار جزيء Na^+Cl^- الغازي، المرتبط أيونياً، فإنّه من الواضح أنّ القوى الإلكتروستاتيكية الخاصة به (+) و (-) غير مشبّعة – تبقى هذه القوى نشطة في جميع الاتجاهات. وهذا يعني أنّ Cl^- سيقوم بجذب أيونات Na^+ من الاتجاهات الأخرى كما ستقوم جزيئات Na^+ بجذب أيونات Cl^- إضافية. نتيجة قوى الجذب هذه في كل الاتجاهات هو تشكيل جسم أيوني "ضخم الحجم" – جسم "صلب" ذو أبعاد مجهرية. مما سبق فمن الملاحظ أن التركيب الإلكتروني الأدنى للطاقة يعطى في جسم

تكون فيه Na^+ و Cl^- مرتّبة في تواتر وترتيب منتظم جداً بما أنّ أي أيون يقع خارج "موضع التوازن" سيكون في "تكوين طاقي أعلى". يشار إلى مثل هذا الجسم المرتّب بالمادة الصلبة البلّورية، أو في كثير من الأحيان يسمى المادة الصلبة فقط (الشكل 2).

التغيّر الإجمالي في الطاقة المُصاحب بتشكيل مول واحد من المادة الصلبة الأيونية البلّورية من المكونات الأيونية يُعطى من خلال:

$$E_{cryst} = - \frac{M N_A e^2 (Q_1 Q_2)}{4\pi\varepsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

حيث M = 1.747 (ثابت "مادلونج Madelung" للـ NaCl، الذي يعكس العديد من التفاعلات من أجل الترتيب الهندسي المحدد لأيونات المادة الصلبة)،

N_A = ثابت أفوغادرو (Avogadro's number)،

Q = عدد الشحنات لكل أيون (1 لكل من Na^+ و Cl^-)،

r_o = مسافة الاتزان لفصل الأيونات

n = أسّ التنافر (n = 12 خاصّة NaCl).

[علاقة الطاقة البلّورية (ΔE_{cryst}) يتم الحصول عليها بسهولة بالأخذ بعين الاعتبار طاقة الاتزان:

$$E_{coul} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r} + \frac{b}{4\pi\varepsilon_o r^n}$$

عند مسافة التوازن فصل الأيونات (r_o)، (dE/dr) = 0 ولذلك:

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r_o} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2} - \frac{nb}{4\pi\varepsilon_o r_o^{n+1}} = 0$$

و

$$b = \frac{e^2 r_o^{n-1}}{n}$$

و

$$E_{o(Coul)} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o} + \frac{e^2}{n\ 4\pi\varepsilon_o r_o}$$

$$E_{o(Coul)} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

من أجل بلّورة "جزيئية غرامية" بشحنات أيونية Q_1 و Q_2، فإنّ $\Delta E_{o(coul)}$ الجزيئي الغرامي يُعطى بالعلاقة:

$$\Delta E_{cryst} = -\frac{MN_A Q_1 Q_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وهنا تمثّل M و N_A، كما هو مُبيَّن أعلاه، في الاصطلاح التقليدي، ثابت مادلونغ وعدد أفوغادرو.]

بالنسبة للنظام الحالي (NaCl):

$$\Delta E_{cryst} = -777 \text{ kJ/mole}$$

والآن وبالنظر إلى التفاعلات من (1) إلى (5):

$$\Delta H_{Total} = -414 \text{ kJ/mole}$$

الذي يعدّ متطابقاً مع القيمة المحددة تجريبياً، والمُعطاة للتفاعل:

$$Na \text{ (معدن)} + Cl_2 \text{ (غاز)} \rightarrow NaCl \text{ (صلب)}$$

$$\Delta H_{\text{تفاعل}} = -414 \text{ kJ/mole}$$

في دورة هابر-بورن، طاقة التفاعل (ΔH) المرتبط بتشكيل NaCl من $Na + Cl_2$ يمكن تلخيصها على النحو التالي:

$$\Delta H = E.I + E.A + \Delta H_V + 1/2\ E.D + \Delta H_{cryst}$$

يمكن، لذلك، الحصول على ΔH، حرارة التفاعل، من طاقات الخطوات المؤدية إلى المنتج النهائي. في معظم الحالات، مع ذلك، يتم تحديد طاقة التفاعل (ΔH) تجريبياً في مسعّر ويتم استخدام دورة هابر-بورن للحصول على قيمة ΔE_{cryst} أو E.A.، واللذان من الصعوبة الحصول عليهما.

الاستنتاجات: إنّ من محرّكات التفاعلات الذريّة المؤدية إلى "الترابط" هو الحصول على مثمّنات تكافؤ للغلاف والتي تُظهر درجة كبيرة من الاستقرار. إذا تفاعلت الذرّات على الجانب الأيسر والأيمن من الجدول الدوري، أي ذرّات بفروقات كبيرة في الألفة الإلكترونية (ΔE.A.)، فإنّ الاستقرار يتحقق من خلال تشكيل مثمّنات إلكترونية من خلال نقل الشحنات. منتجات التفاعل تُظهر شحنات متعاكسة (+ الكاتيونات، - الأنيونات) وتخضع لجذب كولوني - تتشكّل روابط أيونية. بما أنّ القوى الكهروستاتيكية

غير اتجاهية وغير مشبعة، فالتقليل من الطاقة سينتج عنه تشكّل أجسام مجهرية مرتّبة بشكل كبير في المقياس الذرّي، المواد الصلبة الأيونية البلّورية. المواد الصلبة الأيونية يكون لديها في الغالب خصائص أساسية، يمكن التنبؤ بها:

- الترتيبات الذرّية هي دالّة تتعلق بنسبة حجم الأيون، نسبة شحنة الأيونات، وبنيتها الإلكترونية.
- من المتوقع أن تكون التوصيلات الكهربائية والحراريّة منخفضة بسبب أن الاستقرار الكبير للمثمّنات تنتج إلكترونات المرتبطة والتي لا تساهم في التوصيل (هناك "فجوة طاقة" كبيرة لتجاوزها من أجل أن تنتقل الإلكترونات إلى مستوى طاقة أعلى).
- بصرياً، المواد الصلبة الأيونية هي في الأغلب شفّافة، أو شبه شفّافة، مما يعكس الاستقرار الثماني للإلكترونات والتبلور الكلي أو الجزئي.
- نقاط الانصهار عالية، وتزيد بزيادة الشحنات الإلكترونية على الكاتيونات والأنيونات.
- المواد الصلبة الأيونية عادة ما تكون قاسية وهشّة.

3. الرابطة التساهمية covalent bonding
مفاهيم واستنتاجات الميكانيكا الموجية

في عام 1924 قام ل. دي بروي بتطوير فرضيّة أنّ أي مادة متحرّكة تمتلك خواص موجيّة ويمكن أن يتم إعطائها الطول الموجي للجسيمات

$$\lambda_P = h/mv$$

حيث h هو ثابت بلانك، m هي كتلة المادّة و v هي سرعتها.

تأسست مصداقية هذه الفرضية بواسطة دافيسون وجيرمر (Davisson and Germer) في عام 1927 عندما أثبتا أن الإلكترونات (مثل الإشعاع الكهرومغناطيسي) تنعرج (تحيد) -diffract- بواسطة الشبكات البلّورية. النتيجة الهامة للطبيعة المزدوجة للمادة (حيث تُظهِر خصائص الجسيمات والموجات) هي مبدأ عدم اليقين (uncertainty principle) الذي تمّ تأسيسه في عام 1927 من قبل ف. هايزنبيرغ (W. Heisenberg). وينص على أنه من المستحيل أن نعرف على وجه اليقين في وقت واحد كلّا من زخم وموقع جسيم متحرِّك:

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \gtrsim h$$

ويمكننا إعادة صياغة مبدأ عدم اليقين على النحو التالي: إذا كانت طاقة جُسيم معلومة (مُقَاسة) بدقة عالية، فإنّ موقعه يصحَبه درجة عالية من عدم اليقين.

إذا احتلت الإلكترونات مدارات بسيطة (كما افترض بور-سمرفيلد)، فإنّ زخمها وموقعها يمكن أن يتم تحديده بالضبط في أي لحظة - في انتهاك لمبدأ عدم اليقين. وفقاً لهايزنبيرغ، إذا تم تحديد طاقة الإلكترون بدقة (حدة الخطوط الطيفية)، فإنّ موقعه لا يمكن تعيينه إلّا من حيث احتمالية العثور على هذا الإلكترون في موقع معين (عنصر الحجم). هذه الحجج تثير مفاهيم الكثافة الاحتمالية والسحابة الإلكترونية والتي هي متأصّلة في مفهوم الإلكترون الموجي الميكانيكي والمنبثق من حلول معادلة شرودنغر الموجيّة التي تربط طاقة إلكترون يدور بخصائصه الموجيّة. عند الحل المحدد لمعادلة شرودنغر الموجية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين، يتم الحصول على نتائج مكمّاة حسب أيّ إلكترونات يمكنها أن تشغل طاقات مُعيّنة والتي تتوافق كمّياً مع تلك المتحصّل عليها من نظرية بور.

في مقارنة بنظرية بور، لوحظت فروق مهمّة للتكميم المداري (العدد الكمّي المداري l) الذي يحدد شكل المدار. من أجل n = 1، $l = 0$ (مدار 1s)، تتوقع الميكانيكا الموجيّة توزيع كروي لكثافة الإلكترونات مع كثافة احتمالية قصوى (ψ^2) على مسافة 0.529 Å (a_o) من النواة.

لكن أجل $l = 1$ (المدارات p) وُجِدَ أنّ المدارات (ثلاثة) تشكّل فصوص متراصّة بإحداثيات مستطيلة (انظر الشكل 3 في المذكرة الدراسية 01). من أجل $l = 2$ (المدارات d) يتم الحصول على خمسة تكوينات مدارية معقّدة.

الاعتبارات السابقة تشير إلى أن جميع العناصر تحاول أن تتّخذ تكوين ثُماني مستقر بثمانية إلكترونات في غلاف التكافؤ. (من أجل الهيدروجين، ومع شَغل غلاف واحد فقط، فالتكوين المستقر يتكوّن من إلكترونين في الغلاف K - وهو الحد الأقصى لعدد الإلكترونات التي يمكن استيعابها.) يكون التشكيل الثماني المستقر متاحاً عن طريق نقل الإلكترونات (وتشكيل الرابطة الأيونية) عندما، على سبيل المثال، تتفاعل العناصر في الأعمدة IA، IIA و IIIA مع العناصر في الأعمدة VA، VIA و VIIA، على الترتيب. في هذه الحالات، فالمتفاعلات تُظهِر اختلافات واضحة إلى حد ما في الألفة (الانجذاب) الإلكترونية وبعد التفاعل يتّخذ أحدها تكوين ثُماني عن طريق فقد واحد أو أكثر من الإلكترونات في حين أن الآخر يتّخذ التكوين الثُماني من خلال اكتساب العدد الناقص من الإلكترونات.

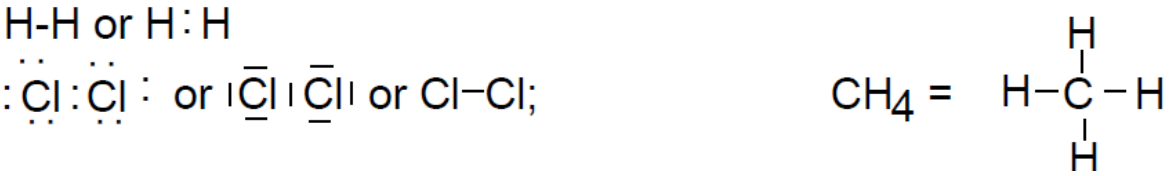
من الواضح أن هذه الآلية ليست ممكنة إذا تفاعَل H مع H لتشكيل جزيء H_2 حيث ترتبط ذرتان معاً. وتصمد نفس الحجّة بالنسبة لتشكيل جزيئات N_2، CL_2 و O_2. تكوين الغاز الخامل (التكوين الثماني) في مثل هذه العناصر يتحقق من خلال آلية تسمّى مشاركة المدارات وتسمّى الرابطة الناتجة بالتساهمية، أو رابطة الزوج الإلكتروني.

تعدّ الرابطة التساهمية إلى حد ما أكثر صعوبة في التصوّر من الرابطة الأيونية أو رابطة التكافؤ الإلكتروني لأنّها تنطوي على مشاركة زوج من الإلكترونات بين الذرّات. يمكن أن يُعزى استقرار هذه الرابطة إلى الجذب المشتَرَك المُعقّد لنواتين موجبتي الشحنة من قِبَلْ زوج الإلكترونات المُتشاركة. *من حيث المبدأ، يمكن فهم الرابطة إذا ما عُرِفَ أنّ كلا الإلكترونين في مدار الترابط يقضي المزيد من الوقت بين النوى الاثنين أكثر من حولهما ولذلك يجب أن يمارس قوى جذب والتي تُشكّل الرابطة.* إنّه من الواضح في هذا الترتيب أنّ كل إلكترون، بغض النظر عن مصدره، يمارس قوة جذب على كل من النويّات "المرتبطة". زوج الإلكترونات الموجود في رابطة تساهميّة فريد من نوعه حيث أن مبدأ استبعاد بولي يحول دون وجود إلكترونات إضافية في نفس المدار. علاوة على ذلك، فإن ظاهرة الاقتران (زوج من الإلكترونات) تُحَيّد اللف الإلكتروني المنفصل للإلكترونات المُفردة، والزوج الإلكتروني الناتج ذو زخم اللف (الدوراني حول الذات) المساوي للصفر يتفاعل بشكل أقل قوة مع محيطه من تفاعل الإلكترونات المستقلة.

[يتم الرمز إلى الروابط التساهمية بشكل ملائم من خلال التمثيل النُقطي، الذي طُرح لأول مرة بواسطة لويس (الشكل 4).]

ترميز لويس:

في ترميز لويس يُشار إلى الرابطة الجزيئية التساهمية كشريط أو نقطتين (كتمثيل للإلكترونات المقترنة)



يمكن تحقيق استقرار تكافؤ غلاف ثماني منهجي عن طريق مشاركة الإلكترونات، حيث يُشارك إلكترون واحد من كل شريك (زوج) في التفاعل -مقرون دورانياً- بمدار الترابط الجزيئي.

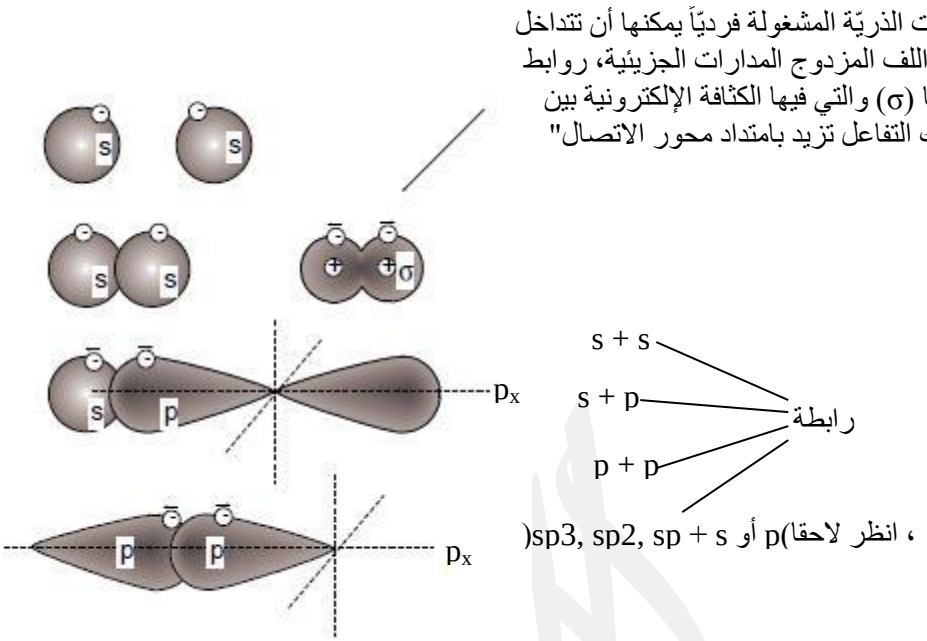
الشكل 4-ترميز لويس

تجعل ميكانيكا الكم من الممكن وصف هذه الروابط بدقة لحالات بسيطة جداً مثل جزيء الهيدروجين، الذي يتألف من اثنين من البروتونات واثنين من الإلكترونات. يمكن بالتالي أن يُبيَّن أنّ الطاقة الكامنة للنظام تصل إلى الحد الأدنى من أجل مسافة اتزان محددة بين النويّات، مع زيادة الكثافة الإلكترونية بين النويّات. على مسافات أقصر بين النويّات وجِدَ أنّ قوى التنافر تزيد بسرعة كبيرة.

في جزيء الهيدروجين (H_2)، ترتبط ذرّتي الهيدروجين معاً بفعالية بواسطة مدار إلكتروني جزيئي، يطلق عليه المدار σ ، الذي يضم كلا الذرّتين ويحتوي على اثنين من الإلكترونات. (الشكل 5)

كلّ من هذين الإلكترونين يمكن اعتباره قد نشأ من أحد الذرّتين - لقد كانتا كلاهما في الأصل إلكترونات 1s/ بنفس قيمة اللف الذاتي (الدوران) (s = +1/2). في المدار الجزيئي الذي يضم كِلا الذرّتين، يجب على دورانات (لف ذاتي) كِلا الإلكترونين الاصطفاف بشكل غير متوازي (دوران معاكس).

ينتج عن عملية ارتباط-الدوران هذه إطلاق ملحوظ للطاقة، وبالتالي يساهم بشكل كبير في تحقيق استقرار (قوة) الرابطة التساهمية المُشكَّلة. من المثير للاهتمام أنه وفقا للميكانيكا النيوتونية لا يمكن أن ينتج أي تكوين مستقر من وضع اثنين من الإلكترونات في نفس المنطقة (المدار) -الميكانيكا الموجية (انظر أدناه)، مع ذلك، يتوقَّع زيادة في الاستقرار نتيجة لمثل هذه التكوينات. (يحدث ارتباط دوراني مشابه عند ملء المدارات الذرّية.) في الحالة الجزيئية، يكون نتيجة الارتباط-الدوراني أنّ كلّا من التوزيعات الاحتمالية (ψ^2) والتوزيع الفراغي للإلكترونات يكون بحيث يحدث تداخل المدارات الأقصى بين الذرّات المجتمعة.



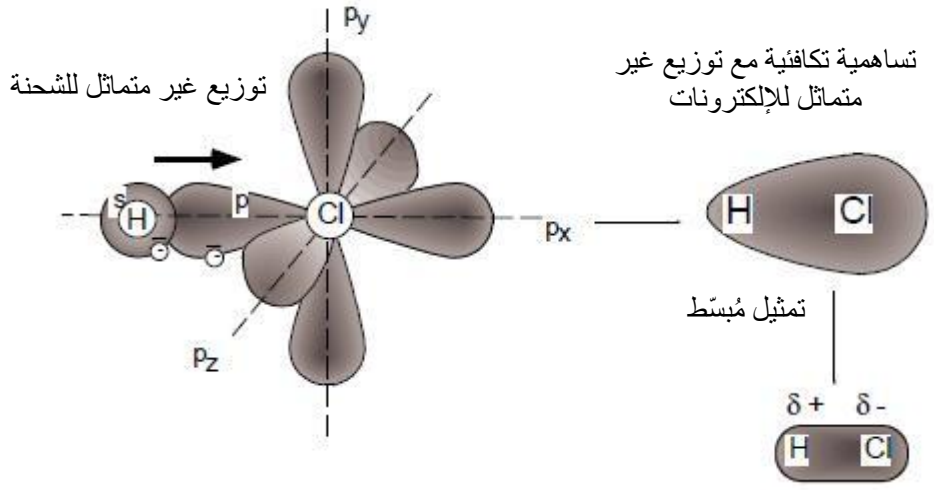
الشكل 5-تشكيل الرابطة التساهمية

الرابطة المتكوّنة في الهيدروجين هي رابطة مُفردة، تحتوي على اثنين من الإلكترونات بدورانات (اللف الذاتي) مقترنة (زوج). تتوقَّع هذه الصيغة أنّه سيكون هناك مسافة فصل ثابتة بين النوى والذي، بالنسبة لجزيء الهيدروجين، قيمته 0.74 Å [تتشكل الروابط σ ليس فقط بواسطة تداخل مدارات S، ولكن أيضاً بواسطة تداخل المدارات p-s و p-p فضلاً عن تداخل المدارات s أو p مع المدارات المُهجّنة. سيتم مناقشتها أدناه (انظر الشكل 5).]

إنّه من المهم أن ندرك أن التثبيت الثماني بواسطة مُشاركة المدار الإلكتروني ينتج عنه خصائص للرابطة تختلف جوهرياً عن الخصائص التي تعرفنا عليها في الرابطة الأيونية (التكافئية الإلكترونية): مع تشكيل رابطة تساهمية بين ذرّات الهيدروجين (تشكيل جزيء H_2) تكون قدرات تشكيل الروابط *لذرّتي الهيدروجين مُشبّعة*، والمنتج النهائي هو *جزيء منفصل* (H_2) عوضاً عن جسم صلب ضخم الحجم والذي يتم الحصول عليه كمنتج نهائي في تشكيل الرابطة الأيونية. الأجسام الصلبة التساهمية، مع ذلك، تكون موجودة أيضاً: وهي تتشكّل إذا كانت العناصر المشاركة لديها القدرة على تشكيل أكثر من رابطة واحدة. على سبيل المثال، سوف يقوم الكربون بتشكيل أربع روابط تساهمية في تكوين رباعي السطوح - والنتيجة هي الماس، شبكة مرتبطة تساهمياً، ثلاثيّة الأبعاد.

جزيئات ثنائية الذرة التي تتضمّن ذرّات غير متماثلة

لاحظ مركّب كلوريد الهيدروجين (في الحالة الغازية، السائلة أو الصلبة). هذا المركب غير أيوني (لأن مستوى الطاقة في حالة التأين الكامل سيكون أعلى). بدلاً من ذلك، يتم إتمام الربط بين ذرّات الهيدروجين والكلور عن طريق مشاركة الإلكترونات في المدار الجزيئي، مُشكِّلة بذلك رابطة تساهمية واحدة (الشكل 6).



الشكل 6

الإلكترونات المُشتَركة هي إلكترون 1s لذرّة الهيدروجين والإلكترون 3pz المفرد (الغير مقترن) لذرّة الكلور. بعد ارتباط-الدوران (اللف)، تنتج رابطة σ تقليديّة تحتفظ فيها كل ذرّة ببنية غاز نبيل: في حالة HCl فإنّ ذرّة الهيدروجين تكون "مُشارِكة" مع إلكترونين، كما هو الحال في الهليوم، وذرّة الكلور مع 18 إلكتروناً، كما هو الحال في الأرغون. الإلكترونات الأخرى (الداخلية) للكلور لا تُشارك في الربط. وتسمّى غير- رابِطة. (لا رابطية).

وفقاً لما سبق أعلاه، فإن ارتباط HCl يمكن اعتباره مشابهاً جداً لذلك في H_2. لكن، لا تفضّل الإلكترونات المُشاركة في تشكيل الرابطة σ في جزيء الهيدروجين أن تكون بقرب أيّ من نويّات الهيدروجين - بدلاً من ذلك، يتم مشاركتهما بالتساوي. بالمقارنة، تفضّل إلكترونات الرابطة σ في كلوريد الهيدروجين لنواة واحدة (الكلور). ذلك لأن الإلكترونات، لأسباب طاقية، تحبّذ بيئة الذرّة الأكثر سلبية كهربائياً. في حالة كلوريد الهيدروجين تكون تلك ذرّة الكلور وبالتالي، فإنّ إلكترونات الرابطة σ تقضي المزيد من الوقت في المنطقة المجاورة لذرّة الكلور. ينتج عن هذا الوضع كون طرف الكلور في الجزيء سالب الشحنة جزئيّاً (δ^-) وكون طرف الهيدروجين موجب الشحنة جزئيّاً (δ^+). نحن ندلل على مثل إعادة التوزيع

الداخلي هذه بالرمز $H^{\delta+}$ - $Cl^{\delta-}$، حيث يشير الرمز δ إلى شحنة إلكترونية جزئية؛ يشار إلى الرابطة على أنّها قطبية. (جزيء الهيدروجين بالبداهة لا يُظهر مثل هذا "التوزيع غير المتماثلة للشحنة" ومع ذلك، يمكنه الحصول على استقطاب مؤقّت.) الجزيئات ذات التوزيع الغير متماثل للشحنة الإلكترونية لديها *عزم ثنائي القطبية دائم* والذي تُعطى قيمته بناتج الشحنة الجزئية (يجب أن يكون δ^+ يساوي δ^-) مضروبة بمسافة فصل الشحنة (L). على الرغم من أنّ العزوم ثنائيّة القطبية يمكن قياسها، فإنّ قيمهم لا تسمح لنا بحساب قطبية الروابط بين الذرات مباشرة حيث أنّ التوزيع الداخلي المُفصّل للشحنة الداخلية غير معروف. اتجاه الانجراف الإلكتروني، وإلى حد ما، شدّة تأثيرها يمكن تقديره من قيمة الفرق في الألفة الإلكترونية بين شركاء التفاعل. بسبب قاعدة البيانات المحدودة عن الألفة الإلكترونية قدّم ل. باولينغ مصطلح ذو صلة، *الكهرسلبية النسبية* (انظر أدناه). من المذكور أعلاه ينبغي أن يكون واضحاً أنه لا يوجد خط فاصل واضح بين الرابطة الأيونية والتساهمية. يمكننا الأخذ بعين الاعتبار رابطة أيونيّة بالكامل ينتج عنها حالات يكون فيها انجراف إلكتروني حيث تصبح ذرّة واحدة (الكاتيون) ينقصها بالكامل واحد أو أكثر من الإلكترونات، وتصبح الذرّة الأخرى (الأنيون) في المقابل غنية بالإلكترونات، وأن تصبح إلكترونات الربط تماماً تحت تأثير هذا الأخير (الأنيون). ترتبط هاليدات الهيدروجين برابطة σ ويكون لها عزوم ثنائيّة القطبية. يشار إلى الروابط على كونها *قطبية تساهمية*. الجزيئات ثنائية الذرّة متماثلة النواة التي شكلتها الهالوجينات، أي، F_2، Cl_2، Br_2 و I_2، كلها أنظمة مرتبطة برابطة σ تتضمّن ارتباط-دوران مختَلف إلكترونات p_z ($2p_z$، $3p_z$، $4p_z$ و $5p_z$ على الترتيب). ليست لدى هذه الجزيئات عزوم ثنائيّة القطبية دائمة.

طاقات الربط التساهمي

تعامل باولينغ بشكل كبير مع *طاقات القطبية التساهمية*، الموجودة في جميع النظم غير متماثلة النواة (مثل H-CL) والتي لديها عزوم ثنائيّة القطبية دائمة ($H^{\delta+}$ - $Cl^{\delta-}$). يتصوّر نهجه تألُّف الربط من مكونين- وهما مكون تساهُمي خالص ومكون ربط أيوني له جذب ينتُج عن تفاعل الشحنات الجزئيّة في النويّات المعنية.

يحدد باولينغ المكون الأساسي للرابطة التساهمية، على سبيل المثال في تشكيل HCl، من طاقات الروابط التي تم الحصول عليها تجريبياً المتعلقة بالأنواع الجزيئية للمكونات، H_2 و Cl_2. لهذا الغرض قام بالافتراض الأساسي بأنّ عنصر الرابطة التساهمية بين ذرّات غير متشابهة يُعطى عن طريق المتوسط الهندسي لطاقات الرابطة التساهمية الخالصة المتعلقة لهذه الأنواع الجزيئيّة. ولذلك:

طاقة الربط التساهمية الخالصة لـ HCl:

$BE_{HCl} = \sqrt{BE_{H_2} \times BE_{Cl_2}}$

H_2: H – H ($BE_{H_2} = 430\ kJ/mole$ = طاقة الرابطة)

Cl_2: Cl – Cl ($BE_{cl} = 238\ kJ/mole$ = طاقة الرابطة)

$BE_{H_2} = \sqrt{430 \times 238}$ = 320 kJ/mole

ومن ثم يتم الحصول على المُساهمة الأيونية (Δ) من الفرق بين طاقة الرابطة المُحددة تجريبيّاً (كمثال لـ HCl)، والذي يجب أن يحتوي على نحو بيّن على كلا المُكوّنين، وطاقة الربط التساهمي الخالصة المحسوبة:

$$\Delta = [BE_{HCl}\ (\text{تجريبية})] - [BE_{HCl}\ (\text{تساهمية – نظرية})]$$

(BE_{HCl} المحددة تجريبيّاً = 426 kJ/mole)

$$\Delta = 426 - 320 = \boxed{106\ \text{kJ/mole}}$$

بما هو متصل بما تم مناقشته هنا، قام لينوس باولينغ بتأسيس *مقياس الكهرسلبية* المُستخدم حاليّاً، بل وأفضل من ذلك، *مقياس الكهرسلبية النسبية*. هذا المقياس المُدرج في الجدول الدوري للعناصر مفيد للغاية حيث أنّ قيم الألفة affinity الإلكترونية معلومة لعدد قليل جداً من العناصر حتى الآن.

يوفِّر مقياس الكهرسلبية (x) قائمة بالمَيْل *النسبي* للعناصر المتعادلة لجذب إلكترون إضافي. (يتم سرد قيم x تقليدياً بوحدة الإلكترون فولت.) تم الحصول على تلك القائJمة عن طريق تحديد اعتباطي لقيمة x_H = 2.2. حصل باولينغ على قيم العناصر الأخرى عن طريق ربط الاختلافات في الكهرسلبية لشركاء التفاعل بخاصيّة جزئية الأيونات (مكوِّن الربط الأيوني) للرابطة المُتشكّلة بينهما:

BE_{AB}التجريبية $= \sqrt{BE_{AA} \times BE_{BB}} + k(X_A - X_B)^2$

أو

$$\boxed{\Delta = 96.3\ (X_A - X_B)^2\ kJ}$$

وفقاً لباولنغ، خاصيّة الترابط بين عنصرين مختلفين يمكن تعريفها كالتالي:

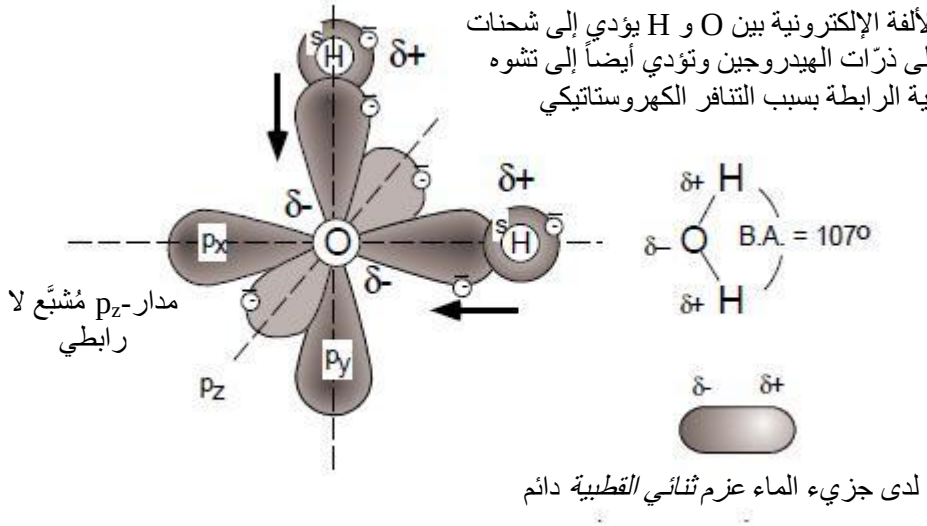
الربط الأيوني من أجل: $\Delta x > 1.7$، الربط التساهمي من أجل: $\Delta < 1.7$

يتم الحصول على الأيونية الجزئية للرابطة القطبية التساهمية كما هي مسرودة في الجدول الدوري بواسطة العلاقة:

$$\text{نسبة الربط الأيوني } (\%) = \left(1 - e^{-0.25(X_A - X_B)^2}\right) \times 100$$

الربط في الجزيئات متعددة الذرّات

عند تكوين روابط تساهمية بين الذرّات في الجزيئات متعددة الذرّات، فإن شروط تشوّه المدارات الذرّية بحيث يمكن تحقيق حد التداخل الأقصى عندما يحدث الربط، تُنتج المزيد من التغييرات الشديدة في هندسة المدارات أكثر مما هو عليه الحال مع الجزيئات ثنائية الذرّة. لنتذكر أنّ التغيرات التي تؤدي إلى تشكيل الرابطة σ في جزيئات ثنائية الذرّة هي تشويه المدارات s، أو الفصوص p بحيث يَنتُج أقوى تشكيل للرابطة من التداخل الأقصى بين النويّتين المُدمجتين. بالنسبة للجزيئات متعددة الذرّات فتحدث تعديلات واسعة النطاق في التنظيم الفراغي للمدارات الذريّة، وفي كثير من الأحيان تختفي تماماً الهندسة المدارية الفريدة للمدارات الذريّة الأصلية (الشكل 7). إنّه من المناسب في بعض الأحيان استعراض تلك التعديلات بصفتها حادثة في كل ذرّة قُبيل الربط من خلال عملية تتضمّن خلط، أو *تهجين*، المدارات الذرّية.



الشكل 7

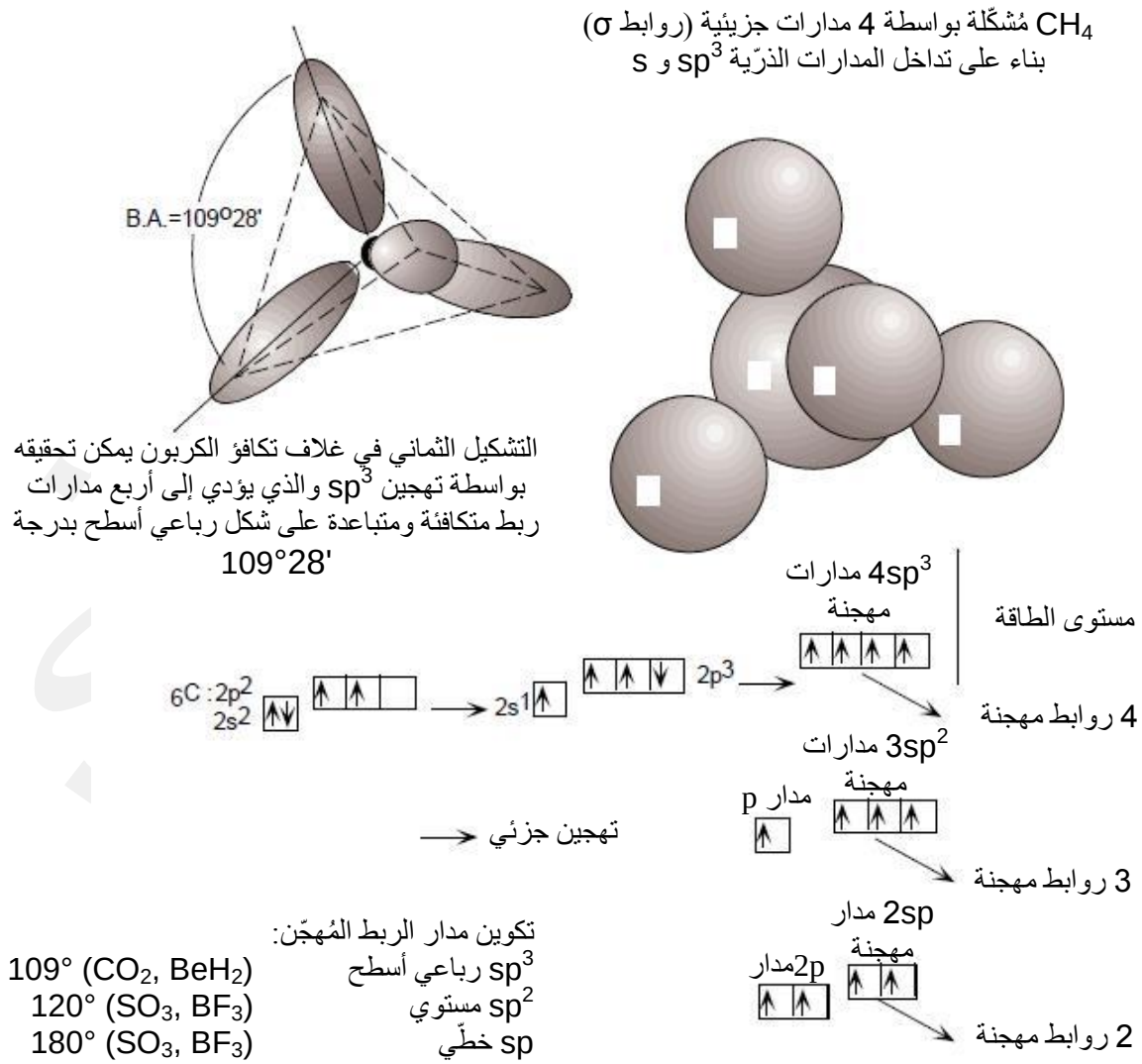
الربط المتضمّن للكربون

إنّ الإلكترونات الأربع الخارجية، أو المتكافئة في الميثان (CH_4)، يتم مشاركتها مع إلكترونات الهيدروجين. يكون هناك ازدواج-دوراني (ينتج عنه تشكّل روابط) بين كل إلكترون هيدروجين مفرد وأحد إلكترونات تكافؤ الكربون. لذلك يتم تحقيق بنية الغاز الخامل من قبل كل نواة: "ترى" نواة الكربون ثمان إلكترونات خارجية و"ترى" كل نواة H إلكترونين. لنأخذ بعين الاعتبار المدارات المُشاركة بتفصيل أكثر. كل هيدروجين لديه مدار تكافؤي كروي واحد (المدار 1s) يحتوي على إلكترون واحد، وتكوين الرابطة التساهمية تنتج من انحرافه، تداخله مع مدارات تكافؤ الكربون و ازدواج-الدوران.

وفقا لمبدأ ألفباو وقاعدة هوند، فالكربون في حالته الخامدة لديه إلكترونين في الغلاف المشغول K وأربع إلكترونات في الغلاف L: إلكتروني 2s وإلكتروني 2p في مدارات مشغولة فردياً والتي تكون قادرة على تشكيل روابط تساهمية. هذا التكوين يُقدِّم، في الأساس، مدارين إثنين فقط ($2p_x$, $2p_y$) من أجل تشكيل رابطة تساهمية. ومع ذلك، وبتكافئين لن يسفر الكربون عن التكوين الثماني المرغوب فيه. يمكن الحصول على مثل هذا التكوين إذا تم "ترقية" أحد إلكتروني 2s إلى المدار $2p_z$ الفارغ حيث أنّ هذه العملية تُنتِج أربعة مدارات مشغولة فردياً - يكون كل منها، كونه مشغول فردياً قادراً على تشكيل الروابط. يمكن للمدارات الغير متشابهة المشغولة فردياً أن تتّخذ (وبالتالي فإنّها ستتّخذ) عند تشكيل الرابطة تكوين طاقي أقل يتضمّن عملية تسمّى التهجين حيث *تتهجّن* المدارات الأربعة (من نوعين مختلفين) إلى أربعة مدارات متطابقة ذات تباعد أقصى متساوٍ من بعضها البعض (الشكل 8). وهكذا فإن المدارات المُهجّنة (sp^3 الهجينة) هي فصوص ناشئة من ذرّة الكربون إلى زوايا رباعي أسطح، مُشكّلة زوايا روابط '109°28. تهجين sp^3 هو سمة مُميّزة للكربون، ولكن هناك أنواع أخرى من التهجين، sp^2 و sp، في العناصر الأخرى كذلك. البورون، على سبيل المثال سوف يميل إلى ترقية واحد من إلكتروناته 2s الاثنين إلى مستوى 2p ومن خلال التهجين، يشكيل ثلاث مدارات sp^3 متكافئة والتي ستتخذ اتجاه مستو مع زوايا 120^o. يشكل البريليوم مدارات sp مهجّنة ذات توجّه خطّي (زاوية الرابطة تكون 180°). جميع المدارات المهجنة قادرة على تشكيل روابط σ.

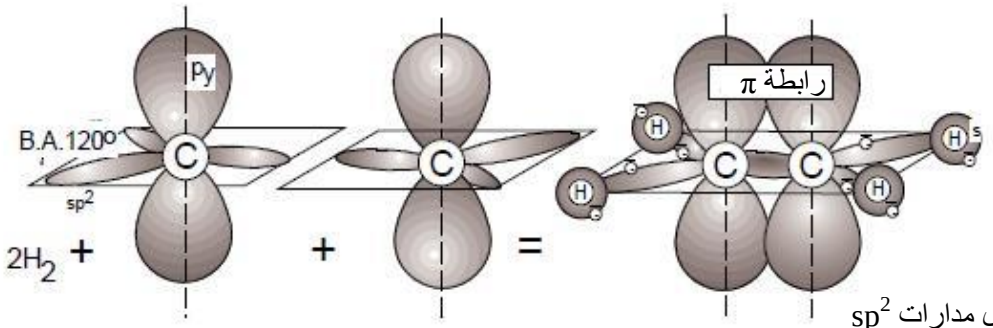
إنّ التنوع الكبير لمركّبات الكربون (فهي تشكّل مركّبات أكثر مما تشكله بقيّة العناصر في الجدول الدوري) يمكن أن يُعزى إلى مقدرة تهجين مدارات الكربون (sp^3، sp^2 و sp). كنتيجة، فالكربون لا يكتفي فقط بتشكيل روابط σ متماثلة المحور(عن طريق التداخل المداري المحوري)، ولكن أيضا روابط π (عن طريق التداخل المداري الجانبي). في مركّب الإيثان ($H_2C = CH_2$)، ذرّات الكربون المتفاعلة تتعرض لتهجين sp^2 لرابطة σ عن طريق تداخل المداري المهجّنين لـ sp^2 و تُشكِّل، بالإضافة إلى ذلك، رابطة π بواسطة التداخل الجانبي للمدارات p الغير-مهجّنة الباقية. (الرابطة الثنائية تتضمّن رابطة σ واحد ورابطة π واحدة.) في الأسيتيلين ($HC \equiv CH$)، نجد التهجين sp و، عن طريق تداخل محوري،

تشكيل رابطة σ، بالإضافة إلى تداخل جانبي لمدارات p_x و p_y الغير-مهجّنة الباقية والتي تشكّل رابطتي π (الشكل 9).



الشكل 8-تهجين المدار

التداخل الجانبي
لمدارات p يؤدي
إلى تشكيل رابطة π



تداخل مدارات sp^2
بين ذرّات C يشكّل
رابطة σ

لدى الإيثيلين (Ethylene) رابطة مزدوجة، ترتبط ذرّات C ببعضها بواسطة رابطة σ (تداخل sp^2-sp^2) وبرابطة π (تداخل جانبي لمدارات p)

لدى الأسيتيلين (Acetylene) رابطة ثلاثيّة: ترتبط ذرّات الكربون بواسطة تداخل مدارات-sp مُهجّنة (رابطة σ) وبواسطة تداخل جانبي لمجموعتين من مدارات-p (روابط-2π) مُهيكلة في زوايا قائمة مع بعضها البعض.

الشكل 9-الروابط الثنائية والروابط الثلاثية

3. الربط الفلزي

إنّ استقرار كلّاً من الرابطة التساهمية والفلزيّة يمكن اعتباره ناتجاً عن خفض الطاقة الكامنة الذي تتعرّض له إلكترونات التكافؤ تحت تأثير أكثر من نواة. في الفلزّات، حيث لا تكون إلكترونات التكافؤ مرتبطة بشدة لمراكزها الأيونية بنفس الدرجة، لا يمكننا توقُّع تشكيل روابط إلكترونية ثنائية قوية. إنّ طاقات الروابط في الجزيئات ثنائيّة النواة المعروفة للعناصر الفلزّية هي في الحقيقة أصغر من تلك المُتكوّنة من عناصر غير فلزّية: 104 kJ/mole بالنسبة لـ Hg_2. الجزيئات ثنائية الذرّات فقط في أشباه-الفلزّات يكون لها طاقات ربط عالية نسبيّاً (385 kJ/mole بالنسبة لـ As_2، 293 kJ/mole بالنسبة لـ Sb_2 و 163 kJ/mole بالنسبة لـ Bi_2). هذه القيم تعكس روابط مُتعددة. يمكن الحصول على استقرار أعلى بكثير في التجمّعات الأكبر للذرّات كما في الفلزّات الكبيرة.

إنّ الخواص المعروفة للفلزّات، مثل المُقاومة الكهربية القليلة والمرونة (اللدانة)، تدعم النظرة التصويرية بأنّ إلكترونات التكافؤ في الفلزّات لا تبقى بالقرب من أيّ ذرّة بعينها لفترة طويلة مطلقاً، ولكنّها تنحرف بطريقة عشوائية خلال شبكة مراكز الأيون.

يمكننا لذلك تصوّر الفلزّات على كونها شبكة من المراكز الأيونية تبقى على اتصال ببعضها بواسطة غاز من الإلكترونات الحرّة.

(سيتم مناقشة الربط في الأنظمة الفلزّية بتعمُّق أكثر في المذكرة الدراسية 03)

4. الروابط الثانوية (فان در فالس van der WAALS)

إنّ الروابط الرئيسية (الأيونية، التساهمية والفلزّية) قوية وتتراوح طاقاتها بين 100 إلى 1000 kJ/mole. في المقابل، الروابط الثانوية ضعيفة، بطاقات تتراوح بين 0.1 و 10 kJ/mole. وبالرغم من كون هذه النوع من الروابط، التي يشار إليها أيضاً بالروابط "المتبقيّة"/"المتخلّفة"، ضعيفةً فإنّها تعد أساسية في عمل بيئتنا. لربما كان مشروب "الكوك" غازياً، وليست شراباً فوّاراً ومنعشاً، لولا الروابط الثانوية، ولما كانت المحوّلات الحفّازة catalyst لتعمل.

إنّ فرق الطاقة بين الحالة السائلة والبخارية لأي نظام يُعطى من خلال حرارة التبخّر. أي، الحرارة اللازمة لتحويل السائل إلى بخار (عادةً) عند درجة الغليان في ضغط جوّي 1 ضغط جوّي. فرق الطاقة هو نتيجة للتجاذب الداخل-جزيئيّ intermolecular بين الجزيئات في مسافة فصل قريبة. يمكن أخذ هذه الظاهرة من التجاذب من خلال الروابط الثانوية بعين الاعتبار بين زوج واحد من الجزيئات، ولكن بإدراك أنّ القوى لها مدى أطول.

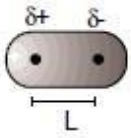
يمكن التعرّف على أربع من القوى الداخل-جزيئية.

1. تفاعل ثنائي القطب-ثنائي القطب (Dipole-Dipole Interaction): الجزيئات ذات ثنائيات الاستقطاب الدائمة (مثل الماء، الكحول والمركبّات العضوية الأخرى ذات المجموعات الوظيفية) تبذل قوة جذب إجمالية على بعضها البعض كنتيجة لدرجات متفاوتة من المحاذاة لأجزاء الجزيئات المشحونة عكسيّاً (الشكل 10). من أجل جزيئين قطبيين بعزم ثنائي استقطاب مقداره (μ) وتفصلهما مسافة (r)، يمكن قياس طاقة الجذب كمّيّاً كالتالي:

$$E_{\text{Dipole-Dipole}} = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{Dr^6} \times \frac{1}{kT}$$

حيث μ هو العزم ثنائي القطبية، r هي مسافة تقارب الأجزاء المتعاكسة الشحنة للجزيئة، k هو ثابت بولتزمان (انظر الجدول الدوري) و T هي الحرارة المطلقة بوحدة الكلفن (K).

تتراوح طاقات الجذب الجزيئية الغرامية المُصاحبة لتفاعل ثنائي القطب- ثنائي القطب من 0 إلى حوالي 10 kJ/mole. هذه القوى هي المسؤولة في المقام الأول عن الحالة السائلة (في درجة حرارة الغرفة) لمعظم الجزيئات العضوية. هي أحد العوامل المسببة لكون H_2O سائلاً في درجة حرارة الغرفة، وتكون مسؤولة عن كون الكحول سائلاً.

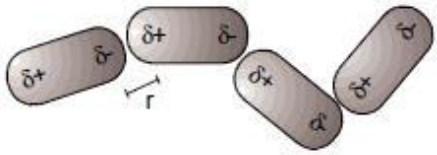


العرض التخطيطي لثنائي قطب، يُظهر عزم-ثنائي القطب (μ) والذي يُعطى عن طريق:

$$\mu = L.\partial q$$

حيث L هي مسافة فصل شحنات الإلكترونات الجزئية +q و -q (تكتب اختصارا +δ و -δ). يُعطى العزم ثنائي القطب في الجزيئات بواسطة مجموع الكميّات الاتجاهية (المتجهات vector) للروابط القطبيّة. لذلك، وبسبب الهندسة الجزيئيّة (التماثل)، فإنّ جزيئات مثل CCl_4 لا تُظهر عزم-ثنائي القطب.

تفاعل ثنائي القطب-ثنائي القطب:

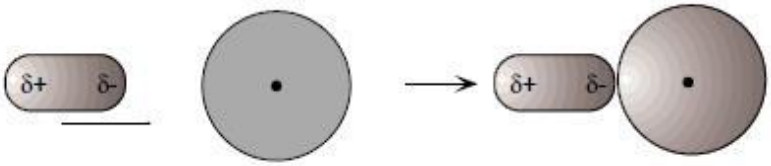


الشكل 10

2. <u>تفاعل ثنائي القطب- ثنائي القطب محفز (Dipole-induced Dipole Interaction)</u>: إنّ ثنائي القطب في جزيء واحد يمكن أن يتفاعل مع ويستقطِب إلكترونات الجزيء غير-القطبي المجاور، مُنتِجاً بذلك ثنائي قطب محفز سيواجه قوة جاذبة مع ثنائي القطب القطبي المستقطِب، (الشكل 11). لقد أظهر ب. ديباي أنّه من أجل جزيء بقيمة "قابلية استقطاب" تساوي (α) فإنّ جهد الجذب الناشئ من تفاعل ثنائي القطب المحفز بثنائي قطب يُعطى بالشكل:

$$E_{\text{Dipole-induceddipole}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{Dr^6}$$

تفاعل ثنائي القطب المحفز بثنائي القطب:



الشكل 11

ثنائي الاستقطاب المحفز مهم في المحاليل المائيّة وفعّال جدّاً خلال امتزاز (adsorption) الجزيئات الخاملة على المادة الصلبة الأرضية/القاعدية substrates الفعّالة.

3. قوى تشتت لندن (London Dispersion Forces): إنها لحقيقة معلومة أنّ جميع المواد، بما فيها الغازات النادرة والهيدروجين، تتخذ الحالة السائلة عند درجة حرارة محدودة، كما يعتبر دليلاً على وجود قوى جذب داخل-ذريّة وداخل-جزيئية، حتّى في غياب الأنظمة ثنائية قطب الدائمة. اقترح مصدر هذه القوة ف. لندن (F. London) في عام 1930. وبناء عليه، ستولِّد الإلكترونات الدائرة وفي أي لحظة، "ثنائي قطب مؤقّت"، والذي يتغير تكوينه بتحرُّك الإلكترونات. بما أنّ كل الذرّات في أي نظام تشهد بالمثل عزوم ثنائية قطب لحظيّة مؤقّتة، فإن تأثيرها يُتوقَّع أن يُلغى بسبب التوجّه العشوائي إحصائيّاً لثنائيات القطب. من المفروغ منه أنّ، إذا ما تزامنت ثنائيّات القطب في تجمُّع ذرّات معيّن، فإنّه سينتج طاقة جذب إجماليّة (الشكل 12). لكن بما أنّ مثل طاقة الجذب هذه تُشكِّل خفض لطاقة النظام، فإنّ التزامن يمكن أن يحدث وسيحدث لأنّ جميع الأنظمة ستحاول أن تتخذ تكوين طاقي أدنى. يمكن صياغة قوة تشتت لندن بالشكل التالي:

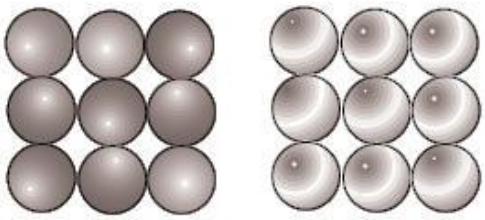
$$E_{London} = -K\,\frac{\alpha^2}{r^6}$$

إنّ قوى تجاذب لندن صغيرة، كما تُوضِّح ذلك درجات الغليان الصغيرة جدّاً للغازات النادرة الأصغر، للهيدروجين والنيتروجين.

تشتت لندن (تفاعل ثنائي القطب المتذبذب)

حركة الإلكترونات في الذرّات تولّد ثنائيات أقطاب متذبذبة/متقلّبة. وبما أنّ الاستقطاب عشوائي فالتجاذبات يتم إلغائها بواسطة التنافرات.

لندن:
عند تزامن حركة الإلكترونات سيتم تكوين تجاذب داخل-ذرّي في مجموعة من الذرّات.
بما أنّ هذا التجاذب يشكّل خفض لطاقة النظام – فسيحدث تجاذب بواسطة التزامن – حيث تحاول كل الأنظمة اتخاذ أقل تكوين طاقي



بجذب اجمالي　　بلا جذب اجمالي

الشكل 12

4. رابطة هيدروجينيّة: إنّ تفاعلات ثنائيات القطب قصيرة وطويلة المدى المحسوبة من عزوم ثنائي الأقطاب الجزيئيّة غير كافية في شرح العديد من الظواهر في بعض الأنظمة العضوية وأيضاً الغير عضويّة. ل. باولنغ قام بدراسة مثل هذه الظاهرة واستنتج وجود تفاعلات تجاذب محددة بين الهيدروجين والذي هو حمضي (يحمل شحنة جزئية موجبة) وبين العناصر O، F، N وإلى حد أقل، S في كلا الجزيئات العضوية والغير عضوية. هذا التفاعل، والذي لم يُتَمكّن من صياغته حتّى الآن، يتم الإشارة إليه *بالرابطة الهيدروجينيّة*. مقدار هذا الرابطة، الذي قد يصل إلى 40 kJ/mole، أكبر بكثير من مقدار أي نوع من الروابط الثانويّة الأخرى. تعتبر الروابط الهيدروجينية أساسية في التحكم بمعظم خصائص الماء، وهي عنصر رئيسي في بنية الحمض النووي ويُعتقد كونها مكوِّن أساسي لوظائف الذاكرة في العقل البشري.

المناهج التعليمية المفتوحة لمعهد ماساشوستس للتكنولوجيا

http://ocw.mit.edu

مقدمة إلى كيمياء الحالة الصلبة 3.091SC

الفصل الأول 2009

للمزيد من المعلومات حول مرجعية هذه المواد أو حول شروط الاستخدام، يرجى زيارة:

http://ocw.mit.edu/terms