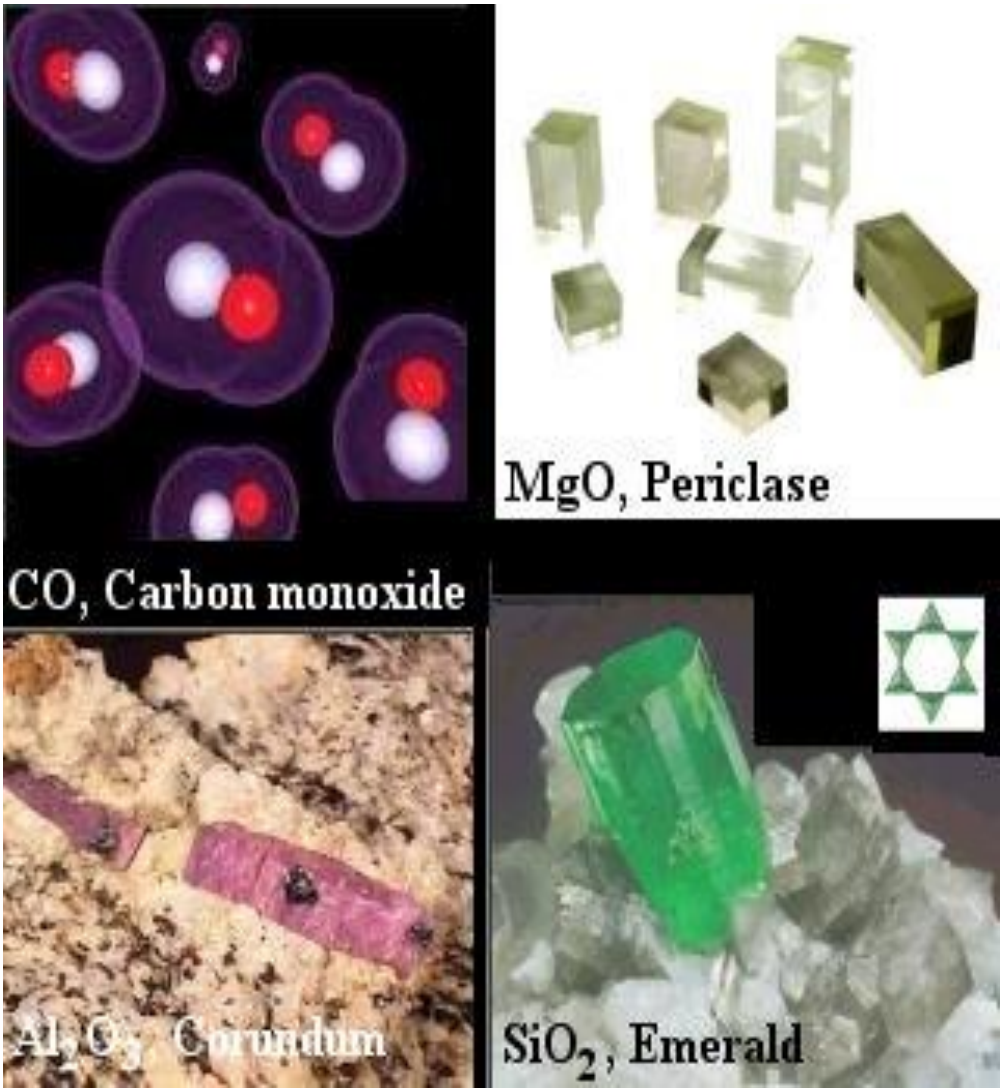
كيمياء غير عضويّة «I»

Inorganic Chemistry (I)

تأليف: د. عادل أحمد محمد سعيد



أولاً: مقدمة

الكيمياء اللّاعضويّة (غير العضويّة) (Inorganic Chemistry) تبحث في مواضيع متعدّدة مرتبطة بعناصر الجدول الدّوري وتضع نظريّات لها مثل: نظريّة تكوين الرّوابط الكيميائيّة وعمليّة انتقال الإلكترونات وتكوين الطّيف وتفسير رؤية بعض الموجات الضّوئيّة وعدم رؤية بعضها الآخر وكذا رؤية بعض المركّبات ملوّنة.

التطور التأريخي لمبدأ الكم Historical Development of Quantum Mechanics

كانت الظواهر العلمية وحتى نهاية القرن الثامن عشر الميلادي يمكن شرحها شرحا وافيا باستخدام قوانين نيوتن للحركة والقوانين الفيزيائية. هذه المجموعة من القوانين اتفق على تسميتها قوانين الميكانيكا الكلاسيكية classical mechanics. وقد نجحت هذه القوانين نجاحا تاما عند تطبيقها على الأجسام الكبيرة نسبيا (كرة - سيارة - طائرة .....الخ) macroscopic particles.

وبنهاية القرن الثامن عشر تكاملت أسس وقوانين الديناميكا الحرارية Thermodynamics وأمكن شرح الخواص العامة للمواد Bulk properties بصورة مرضية. وباكتشاف وجود الذرات والجزيئات ومكوناتها من بروتونات وإلكترونات وخلافه أصبح لزاما على العلماء دراسة ديناميكية الظواهر العلمية من مفهوم أخر جديد وهو مفهوم الجسيمات متناهية الصغر microscopic particles. وتم تطبيق قوانين الميكانيكا الكلاسيكية لشرح بعض الظواهر العلمية المرتبطة بحركة الذرات والجزيئات وللأسف الشديد تراكمت الدلالات العلمية التي أكدت عجز الميكانيكا الكلاسيكية عن تعليل وشرح سلوك الأجسام المتناهية في الصغر.

وقد استلزم استكمال وضع نظرية جديدة قادرة على تعليل ووصف سلوك الجسيمات المتناهية في الصغر أكثر من ربع قرن من العمل المتواصل من علماء نابهين ابتداء من ماكس بلانك Max Planck عام 1900م عندما قام دراسة الاشعاعات التي تنبعث من الأجسام حين يتم تسخينها لدرجات مختلفة ووجد أن الذرات والجزيئات تبعث الطاقة فقط عند قيم معينة سماها كمات الطاقة quantum بعكس الفكرة السائدة من أن الطاقة هي كمية متصلة بمعني أن انبعاث الطاقة من أي مادة يمكن أن يكون بأي قيمة. وهذا ما جعل نظرية بلانك للكم تقلب أسس الفيزياء رأسا على عقب وجعل نظرة العلماء وأبحاثهم اللاحقة في هذا المجال تغير المفاهيم القديمة للفيزياء التقليدية إلى الأبد.

أتمّ كل من هيزنبرج وشرودنجر كلا على حدة من وضع اللمسات الأخيرة لهذه النظرية التي سميت نظرية ميكانيكا الكم Quantum mechanics، ويجب أن نوضح هنا أنّ هذه النظرية أكثر أساسا وأوسع تطبيقا مما قد يتبادر إلى ذهن القارئ. فالسائد أن نظرية الكم تطبق فقط في حالة الأجسام متناهية الصغر مثل الذرات وما تحتها subatomic particles. ولكن هذا يجافي الصواب فإن نظرية ميكانيكا الكم هي الأساس الذي يمكن تطبيقه على الأجسام متناهية الصغر وأيضا على الأجسام الكبيرة macroscopic ، وما الميكانيكا الكلاسيكية إلا حالة خاصة من النظرية العامة "ميكانيكا الكم و "كيمياء الكم" هو ذلك الفرع من الكيمياء المهتم أساسا بتطبيق ميكانيكا الكم في شتى مجالات الكيمياء وأصبح اعتماد جميع فروع الكيمياء على ميكانيكا الكم أساسيا وضروريا لشرح وفهم نتائج التجارب العملية المختلفة وأيضا لاستشفاف ما إذا كان التغير الكيميائي ممكن حدوثه من عدمه. وباختصار أصبحت الكيمياء تتكلم لغة جديدة تماما تعتمد أساسا على مفردات هذه النظرية الجديدة ميكانيكا الكم.

نظرية الكم والتركيب الذريQuantum Theory & Atomic Structure:

تتيح نظرية الكم فهم وتوقع الدور المهم الذي تلعبه الإلكترونات في الكيمياء. حيث تطرح دراسة الذرات من الأسئلة:

1- كم عدد الإلكترونات الموجودة في كل ذرة؟

2- ماهي الطاقة التي يحملها كل إلكترون من الإلكترونات الموجودة في الذرة؟

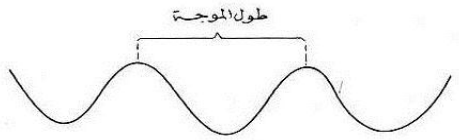
3- أين يوجد الإلكترون في الذرة؟

وتحمل الإجابة على كل هذه التساؤلات تفسيرات مباشرة لسلوك المواد المختلفة في تفاعلاتها الكيميائية.

خواص الموجات Properties of waves

لنفهم نظرية بلانك للكم علينا أولا أن نعرف الأشياء الأساسية المتعلقة بخواص الموجات waves. تُعرف الموجه بأنها اضطراب ينشأ في الوسط بما يسمح بانتقال الطاقة. ويمكن فهم الخواص الأساسية للموجات عن طريق مراقبة ما يحدث في الموجات المتولدة على سطح الماء. فالتغيرات المنتظمة في القمم والقيعان المكونة للموجات تمكننا من فهم كيفية سريانها.

تتميز الموجات بواسطة طولها وارتفاعها وكذلك بعدد الموجات التي تمر في نقطة واحدة لكل وحدة زمنية (ثانية). يُعرف الطول الموجي(λ) wavelength بأنه المسافة بين أي نقطتين متماثلتين في موجتين متعاقبتين فلو حددنا نقطة على قمة أي موجة فإن الطول الموجي هو المسافة بين هذه القمة وقمة الموجة التي تليها مباشرة. ويُعرف التردد (v) the frequency بأنه عدد الموجات التي تمر في نقطة ما في ثانية واحدة. أما سعة الموجه amplitude فإنه مقدار ارتفاع الموجة أو انخفاضها عن السطح المستوي الأساسي الموجود قبل حدوث الاضطراب.



وتعتبر السرعة أيضا من الخواص المهمة للموجات وهذه الخاصية تعتمد على نوع الموجة وعلى طبيعة الوسط الذي تمر به الموجة (أي إن كانت الموجة تسير في الهواء أو الماء أو الفراغ). وتحسب سرعة الموجة على أنها حاصل ضرب الطول الموجي في التردد $c = \nu \lambda$.

يمكن تمييز كل إشعاع كهرومغناطيسي بإحدى الخصائص التالية:

- طول الموجة (λ): ويمثل المسافة بين قمتين متتاليتين في الموجة.
- التردد (ν) : ويمثل عدد الموجات التي تمر خلال نقطة معينة في الثانية الواحدة.
- العدد الموجي ($\bar{\nu}$): ويمثل عدد أطوال الأمواج في السنتيمتر الواحد.

وترتبط هذه الخصائص فيما بينها بالعلاقة:

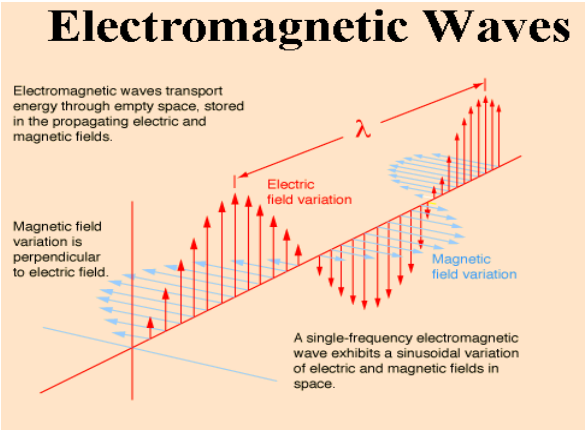
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu} \qquad (1)$$

حيث يمثل C سرعة الضوء في الفراغ.

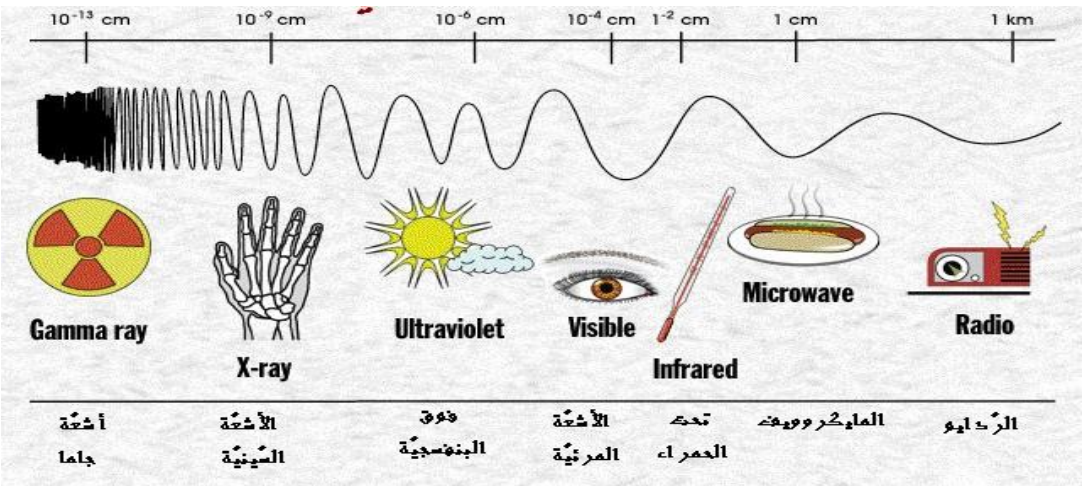
تعطى وحدات الطول الموجي باستخدام وحدات المتر أو أجزاءه (عادة السنتمتر cm والنانومتر nm). ويعبر عن التردد بوحدات الهيرتز Hertz التي تساوي مقلوب وحدة الزمن أي حسب نظام SI تساوي sec^{-1}.

الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation

هناك أنواع عديدة من الموجات مثل الموجات التي تتولد على سطح الماء أو الموجات الصوتية أو الموجات الضوئية. وقد اقترح العالم جيمس ماكسويل في العام 1873م أن الضوء المرئي يتكون من موجات كهرومغناطيسية Electromagnetic waves . وعلى حسب نظرية ماكسويل تتكون الموجة الكهرومغناطيسية من مجال كهربي ومجال مغناطيسي متعامدين على بعضهما بحيث أن لهما نفس الطول الموجي والتردد أي لهما نفس السرعة كما في الشكل التالي. وقد ظهرت أهمية نظرية ماكسويل في أنها أعطت تفسيرا رياضيا للسلوك العام للضوء. حيث أنها قدمت تفسيرا لكيفية اختراق الاشعاعات الضوئية للفضاء على هيئة مجالات كهربية ومغناطيسية متذبذبة. وبذلك فإن الاشعاع الكهرومغناطيسي هو انبعاث وانتقال الطاقة على هيئة موجات كهرومغناطيسية. تسير الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ بسرعة 3×10^{10} cm/sec (بعد التقريب).



وتختلف هذه السرعة باختلاف الأوساط التي يمر خلالها الضوء (ولكنه اختلاف لايؤثر على الحسابات بمستوى الدقة التي نحتاجها في هذه المرحلة التعليمية). وقد تم الاصطلاح على استخدام الرمز c للتعبير عن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية وهو الثابت الذي نسميه عادة بسرعة الضوء Speed of light. تعطى قيم الأطوال الموجية عادة بوحدات النانومتر nm أو السنتمتر cm كما يتضح من الشكل التالي حيث يمثل الاشعاع الذي يقع في الجزء المرئي الذي يسمى بالضوء المرئي Visible light جزءا صغيرا من الاشعاع الكهرومغناطيسي والذي يقسم إلى مناطق تختلف باختلاف أطوالها الموجية وتردداتها.

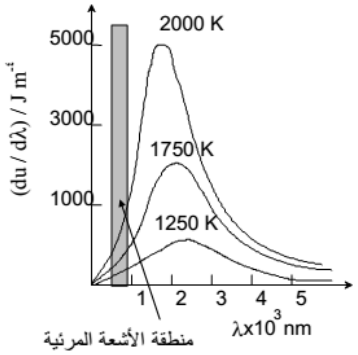


تستخدم محطات الارسال هوائيات طويلة حتى يمكنها أن تبعث موجات الراديو التي طولها الموجي كبير يصل إلى بضعة أمتار. أما الأشعة المرئية ذات الأطوال الموجية الأقصر فهي تنبعث من حركة الالكترونات في الذرات والجزيئات. أما أشعة جاما γ ذات الأطوال القصيرة جدا والطاقة العالية جدا فهي تنتج من حركة الجسيمات المكونة للنواة.

إشعاعات الجسم الأسود Black - Body Radiation

يمكن تعريف "الجسم الأسود" على أنه ذلك الجسم الذي يمتص ويبعث جميع الإشعاعات الساقطة عليه من جميع الأطوال الموجية. وظاهرة انبعاث الإشعاعات من الأجسام الصلبة هي ظاهرة متداولة ومعروفة من قديم الزمان . فعند تسخين قضيب من الحديد فإنه يشع ضوءا ربما لا نراه ولكن يمكن الإحساس به لو وضعت يدك بالقرب من هذا القضيب. هذه الإشعاعات غير المرئية تقع في منطقة الضوء تحت الحمراء Infra-red . ولو استمر تسخين قضيب الحديد أكثر فإنه يبدأ في التوهج باللون الأحمر. وباستمرار التسخين يتوهج باللون الأبيض وهكذا. أي أن الأجسام الصلبة عند إعطائها طاقة حرارية تحول هذه الطاقة إلى ضوء ينبعث من الجسم ذاته ويتغير تردد هذا الضوء بتغير درجة الحرارة. وقد أمكن دراسة هذه الظاهرة بإحداث فجوة صماء في " الجسم الأسود " المراد دراسته وفي مثل هذه الحالة فإن الأشعة الكهرومغناطيسية تكون في حالة اتزان داخل هذه الفجوة وبإحداث ثقب رفيع خلال الفجوة أمكن دراسة توزيع كثافة الأشعة المنبعثة مقابل الطول الموجي لهذه الأشعة.

ويوضح الشكل التالي هذه العلاقة عند درجات حرارة مختلفة.



العلاقة بين كثافة الطاقة والطول الموجي للضوء المنبعث من فجوة في الجسم الأسود عند درجات حرارة مختلفة.

توضح النتائج المبينة في هذا الشكل ظاهرتين أساسيتين أولاهما هي الإزاحة الصغيرة - ولكن المستمرة - في الطول الموجي للقمة بزيادة درجة الحرارة. وهذه الإزاحة في الأطوال الموجية الأقصر يصحبها انتشار أوسع ليغطي المنحنى منطقة الضوء المرئي بالكامل. ويعني هذا تناسبا عكسيا بين الطول الموجي للقمة λ_{max} ودرجة الحرارة المطلقة T

وقد وضع وين هذه العلاقة في صورة قانون للإزاحة يعرف باسمه Wien's displacement law

$$T\,\lambda_{max} = \text{قيمة ثابتة}$$

وقد تم تعيين قيمة هذا الثابت عمليا، ووجد أنه يساوي 2.9×10^{-3} m. K أي أن الطول الموجي للقمة λ_{max} عند درجة حرارة 1000 K يساوي تقريبا 2900 nm.

أما الظاهرة الثانية فهي متعلقة بالطاقة الكلية المنبعثة من جميع الأطوال الموجية عند درجة حرارة معينة. ومن الطبيعي فإن الطاقة الكلية للموجات المنبعثة يجب أن تتناسب طرديا مع درجة الحرارة. وعلى ذلك فإن الطاقة الكلية في وحدة المساحة (كثافة الطاقة density Energy) تتبع قانون استيفان Stefan's law كما الآتي:

$$F = a \,.\, T^4 \qquad (2)$$

حيث a هو ثابت تناسب لا يعتمد على نوع المادة المستخدمة. ويمكن وضع هذا القانون في صورة أخرى وهي:

$$M = \sigma \,.\, T^4 \qquad (3)$$

حيث M هي القوة المنبعثة و تتناسب بالطبع مع الطاقة المنبعثة F. و σ ثابت تناسب يعرف باسم ثابت ستيفان – بولتزمان Stefan-Boltzmann constant وأمكن تعيين قيمته العملية وهي $7 \times 10^{-8} Js^{-1}m^{-2}K^{-4}$ وهذا يعني أن كل $1cm^2$ من السطح المسخن لدرجة حرارة 1000 K تنبعث منه طاقه قدرها 5.7 w . ومن منظور كلاسيكي قام ريلي Reyleigh وجينز Jeans بدمج قانوني وين وستيفان بقانون واحد سمي باسميهما مفاده أن شدة الأشعة المنبعثة (كثافة الطاقة) تقل باستمرار بنقصان التردد (أو بزيادة الطول الموجي).

نجح القانون في تفسير ما يحدث عند الأطوال الموجية القصيرة لكن القانون لم يستطع تفسير ما يحدث عند الأطوال الموجية الطويلة وفشل عمليا في تفسير اشعاع الجسم الأسود، حيث وجد أن شدة الاشعاع لاتزداد بزيادة التردد بل تصل إلى نهاية عظمى ثم تقل تدريجيا. وقد قدم ماكس بلانك التفسير الحديث لطبيعة اشعاع الأجسام في نظريته للكم.

نظرية الكم للعالم بلانك Planck's Quantum Theory

افترضت الفيزياء الكلاسيكية أن الذرات والجزيئات يمكنها أن تمتص أو تبعث أي كمية من الطاقة. ولكن نظرية بلانك تفترض أن امتصاص أو انبعاث الطاقة يجب أن يتم بكميات محددة فقط qunta والتي تعني أصغر كمية من الطاقة يمكن أن تبعثها أو تمتصها المادة بصورة اشعاع كهرومغناطيسي. وقد وضع بلانك المعادلة الآتية التي تعطي طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي:

$$E = h\nu \qquad (4)$$

حيث: h ثابت بلانك ويساوي

6.626×10^{-34} j.s أو 6.626×10^{-27} erg.s

ومن العلاقة (1) تصبح معادلة بلانك على الصورة:

$$E = h\,c/\lambda \qquad (5)$$

وبحسب نظرية الكم فإن الطاقة يجب أن تبعث دائما على هيئة مضاعفات صحيحة للقيمة h.ν بمعنى أن المضاعفات المسموحة هي 2hν, 3hν, 4hν ...وهكذا.

ورغم نجاح هذا التفسير تجريبيا إلا أن بلانك لم يكن قادرا على اعطاء السبب الذي يجعل الطاقة تنبعث على الشكل المكمى هذا.

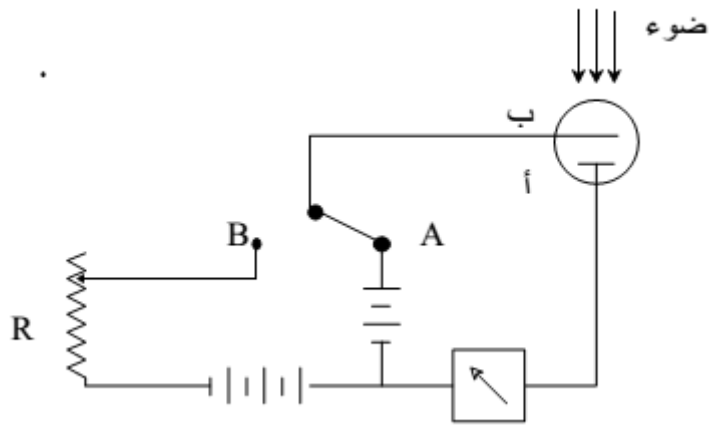
ونخلص من هذا بأن تجارب إشعاع "الجسم الأسود" لم يكن ممكنا تعليلها في ظل قوانين الميكانيكا الكلاسيكية وقد قدم بلانك مبدآ جديدا في حينه يتعارض مع القواعد الكلاسيكية وهو مبدأ الطاقة المكماة Principle of quantization of energy وينص على أن الطاقة تكتسب وتنبعث في صورة وحدات. كل وحدة قائمة بذاتها ومستقلة تماما عن الوحدات الأخرى. الوحدة من الطاقة تسمى Quantum.

التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect:

يوضح الشكل التالي الدائرة الكهربائية المستخدمة لدراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي. يحتوي الأنبوب المفرغ على قطبين أحدهما (أ) مطلي بمادة حساسة للضوء Photo sensitive وعند توصيل الدائرة من خلال المفتاح (A) فإن القطب (أ) يكون سالبا في حين أن القطب (ب) يكون موجبا. ويمر التيار في الدائرة فقط بعد سقوط الضوء على القطب (أ) حيث تنبعث منه إلكترونات تنجذب إلى القطب (ب) الموجب. وبمجرد وصولها إلى القطب (ب) تعتبر الدائرة مغلقة. ويمكن قراءة التيار في جهاز قياس التيار. كما يمكن تعيين طاقة الحركة للإلكترونات المنبعثة إذا تم توصيل الدائرة من خلال المفتاح (B) وفي هذه الحالة يكون القطب (ب) هو القطب السالب. وباستخدام المقاومة المتغيرة يمكن تغيير الجهد السالب حتى يمنع وصول الإلكترونات إلى القطب (ب). أي حتى تصبح قراءة الأمبير في هذه الحالة صفرا. وعندها تكافئ طاقة حركة الإلكترونات المنبعثة ($\frac{1}{2} mv^2$) طاقة التنافر، أي:

$$\tfrac{1}{2}mv^2 = e\,.V \qquad (6)$$

حيث الجهد V يسمى جهد الإيقافstopping voltage .



رسم تخطيطي للدائرة الكهربائية المستخدمة لدراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي

وقد تم ملاحظة الآتي عند إجراء هذه التجارب:

1- طاقة الإلكترونات المنبعثة لاتعتمد على شدة الضوء الساقط بل على تردده فإذا انخفض تردد الأشعة الساقطة عن قيمة معينة (تعرف بالتردد الفاصل Threshold frequency ν_0 وتعتمد على الفلز) فإنّ الالكترونات لا نبعث مهما طال تعرض سطح الفلز للأشعة.

2- يتناسب عدد الإلكترونات المنبعثة مع شدة الضوء الساقط تناسبا طرديا.

3- تتناسب طاقة الإلكترون المنبعثة طرديا مع تردد الضوء الساقط.

تفسير اينشتاين للتأثير الكهروضوئي:

اقترح اينشتاين (Albert Einstein) عام 1905م ما يلي:

1- الأشعة الكهرومغناطيسية تتكون من جسيمات متناهية في الصغر تدعى فوتونات photons لكل منها طاقة تساوي $h\nu$.

2- سرعة الفوتونات في الفضاء هي سرعة الضوء.

وبحسب المقترحين السابقين تمكن اينشتاين من تفسير التأثير الضوئي كما يلي:

1- الفوتون الواحد هو جسيم يحمل كمّا من الطاقة quanta يتحدد بتردد الشعاع الضوئي تبعا لعلاقة بلانك $E_{photon} = h\nu$ فعند اصطدام الفوتون بسطح الفلز تنتقل طاقة الفوتون إلى أحد الإلكترونات.

2- تحتاج عملية تحرير الإلكترون من ذرة الفلز إلى بذل شغل معين $_0\omega$ تعتمد قيمته على جهد تأين الفلز. عندما تكون $E_{photon} > {}_0\omega$ يتحرر الإلكترون من ذرة الفلز ويكتسب طاقة حركية تساوي $\frac{1}{2} mv^2$.

3- العلاقة بين طاقة الفوتون الساقط والطاقة الحركية للإلكترون المنبعث هي:

$$E_{photon} = h\nu = {}_0\omega + \tfrac{1}{2} mv^2 \qquad (7)$$

ومنها:

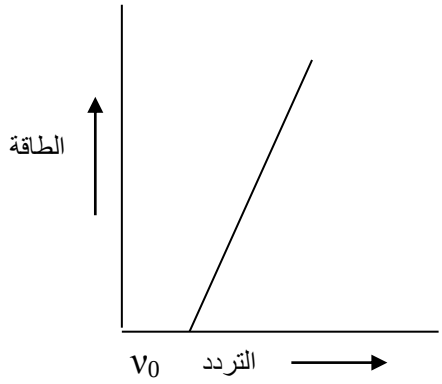
$$E_{electron} = \tfrac{1}{2} mv^2 = h\nu - {}_0\omega \qquad (8)$$

تفسر المعادلة 7 العلاقة الخطية بين الطاقة الحركية للإلكترون المنبعث وتردد الشعاع الساقط. ويتضح من هذه العلاقة أن الإلكترون تتحرر من العناصر الفعالة مثل السيزيوم Cs والتي تتميز بجهد تأين قليل عند سقوط أشعة أقل ترددا من تلك اللازمة لتحرير الإلكترونات من العناصر الأقل فعالية.

إذا تحرر (انبعث) الإلكترون دون إعطائه أي طاقة حركية ($\frac{1}{2} mv^2 = 0$) فأنّ:

$$0 = h\nu_0 - {}_0\omega \rightarrow {}_0\omega = h\nu_0$$

حيث ν_0 يعرف بالتردد الحرج (الفاصل) وهو التردد اللازم لتحرير الإلكترون دون إعطائه أي طاقة حركية.



فكلما كان الفلز نشط أو له قابلية كبيرة للتأين كلما قل التردد اللازم لإزاحة الإلكترونات.

تمرين(1): جد الترددات والأعداد الموجية للقيم التالية:

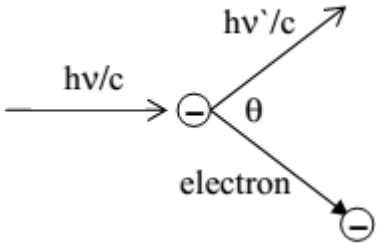
(1) 1.0 Å (2) 300 µm (3) 2.5 nm (4) 4.7 m.

تمرين (2):

إذا كانت دالة الشغل لفلز السيزيوم تساوي $3.43x10^{-19}$J. احسب طاقة الحركة لإلكترون منبعث بضوء له الطول الموجي 505 nm .ما هو جهد الإيقاف في هذه الحالة؟ ما هو العدد الكلي للإلكترونات المنبعثة إذا كانت الطاقة الكلية الممتصة عند الطول الموجي 505 nm هي 1.00×10^{-3} J ؟

تأثير كومتون Compton Effect

عندما يصطدم الضوء بالإلكترونات فإنه يتشتت ويحدث إزاحة لتردده، ومن الناحية الكلاسيكية فإنه من المتوقع حدوث هذه الإزاحة بقيم مختلفة وعلى ذلك يغطي الضوء المشتت مجالا واسعا من الترددات. ولكن الملاحظ عملياً أن تردد الضوء المشتت يزاح بمقدار ثابت واحد لكل الأشعة ويعتمد فقط على درجة ميل التشتت. وفوق ذلك فإن مقدار الإزاحة لا يعتمد على تردد الضوء الساقط. هذا السلوك يسمى "تأثير كومتون " Compton Effect كما في الشكل:



تشتت الضوء تبعا لظاهرة تأثير كومتون

ولقد أمكن تفسير هذا السلوك بنجاح تام بتطبيق مبدأ الكم لبلانك على الأشعة . واعتبار أن الفوتون وهو وحدة الطاقة هو الذي يصطدم بالإلكترون وقد تم الوصول إلى معادلة توضح العلاقة بين إزاحة الطول الموجي للضوء المشتت وزاوية التشتت وهذه العلاقة هي:

$$\Delta\lambda = h/mc\ (1-\cos\theta) \qquad (9)$$

حيث θ هي زاوية التشتت والمقدار h/mc سمي طول موجة كومتون للإلكترون Compton Wavelength of the Electron وبالتعويض عن قيم $c = 3 \times 10^{8}$ m/s ; $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg فإن الطول الموجي لإلكترون كومتون يكون 2.426×10^{-12} m وعلى ذلك فإن مقدار أكبر إزاحة للطول الموجي عند زاوية التشتت $\theta = 180°$ هو 4.852 pm فقط مهما كان الطول الموجي للضوء.

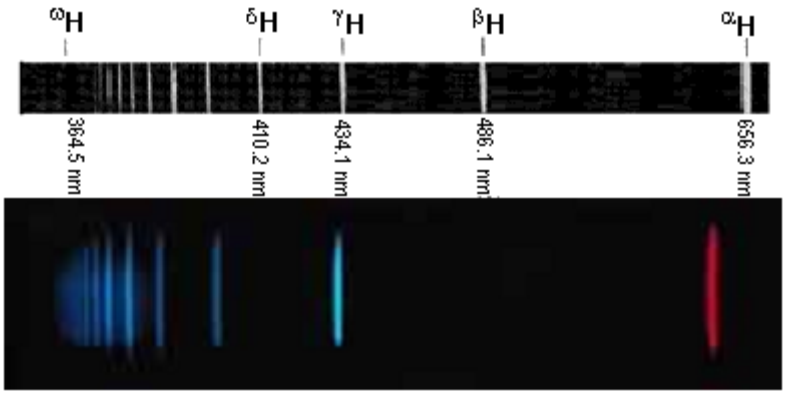
الأطياف الذرية Atomic Spectra:

بعد نجاح تفسير أينشتين للظاهرة الكهروضوئية انفتح الطريق أمام حل معضلة أخرى من أهم المعضلات التي واجهت الفيزيائين في القرن التاسع عشر وهي ظاهرة طيف الانبعاث الذري.

كان نيوتن هو أول من أوضح أن ضوء الشمس يتكون من عدة ألوان حين تتحد هذه الألوان مع بعضها ويتكون الضوء الأبيض. يتمثل الطيف الشمسي بجميع الأطوال الموجية بشكل متصل بدون انقطاع. لذا فأن أهم خواص هذا النوع من الانبعاث أنه مستمر continuous.

عند حدوث تسخين أو تفريغ كهربائي لذرات عنصر ما في الحالة الغازية وتحت ضغط مخلخل ينبعث ضوءا من ذرات الغاز المهيجة excited atoms وبتحليل هذا الضوء أو طيف الانبعاث الخاص بالذرات في حالتها الغازية وجد أنه ليس متصلا ولكنه يظهر على هيئة خطوط مضيئة في أجزاء مختلفة من المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. يمثل هذا الطيف الخطي line spectrum انبعاثا ضوئيا عند أطوال موجية وترددات محددة تميز كل خط على حدة ويعرف هذا الطيف بطيف الانبعاث emission spectrum. يمكن رؤية بعض الخطوط في المنطقة المرئية (بالعين المجردة) بينما يمكن تسجيل البعض الآخر على فلم فوتوغرافي photographic film عندما تقع في المنطقة تحت الحمراء أو فوق البنفسجية.

يتميز كل عنصر بطيف الانبعاث الخاص به والمميز له. والخطوط المميزة في الطيف الذري يمكن أن تستخدم كتحليل نوعي للتعرف على أي فلز مجهول بشكل يشبه استخدام بصمات الاصبع للتعرف على الاشخاص. وعندما تتفق الخطوط المكونة لطيف انبعاث عنصر مجهول مع تلك الخاصة بعنصر معلوم فإن هذا يعني أنهما نفس العنصر.



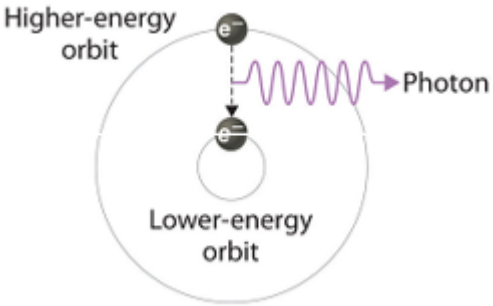
شكل يوضح الطيف الخطي للهيدروجين الذّري في المجال المرئي (سلسلة بالمر)

طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين The Atomic Spectrum of Hydrogen

في العام 1913 استطاع العالم الدنماركي نيلز بور Niels Bohr أن يقدم تفسيرا للخطوط الظاهرة في طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين. ورغم أهمية هذا التفسير والفرضيات والاستنتاجات التي قدمها فيما يتعلق بتركيب ذرة الهيدروجين في ذلك الوقت إلا أن النظرية اليوم تعتبر غير مقبولة في الكثير من جوانبها وتكمن أهميتها الحالية في التفسير الذي قدمه لطبيعة الخطوط الطيفية.

كانت النظرة إلى التركيب الذري في ذلك الوقت تتضمن وجود إلكترونات تدور بسرعة هائلة في مسارات دائرية حول النواة المحتوية على البروتونات بشكل يشبه حركة الكواكب السيارة حول الشمس. وفي هذا الطرح تعمل قوى الجذب الكهروستاتيكية على جذب الإلكترون نحو النواة المخالفة له في الشحنة بينما تعمل قوة الطرد المركزية الناتجة من دوران الإلكترون حول النواة على ابعاد الالكترون عن أن يسقط في النواة وأن هاتين القوتين متعادلتين بشكل يضمن حفظ الإلكترون مستقرا في مداره الدائري حول النواة.

وفي تصور بور للتركيب الذري افترض أن الإلكترون يجب أن يوجد في أماكن محددة من مساره الدائري. وذلك لأن كل مدار يحمل طاقة خاصة محددة له وأن هذه الطاقة يجب أن تكون محددة ومكماة (حسب نظرية بلانك). وبحسب نظرية بور يحدث الانبعاث الضوئي حين ينزل الإلكترون من مدار عالي الطاقة إلى مدار أقل طاقة ليبعث كمة من الطاقة quantum of energy أو فوتون ضوئي photon of light كما في الشكل التالي:



وباستخدام عدد من المعالجات الرياضية المبنية على أساس التفاعلات الكهروستاتيكية وقوانين نيوتن للحركة وضع المعادلة الرياضية الآتية لحساب طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad (10)$$

حيث R_H هو ثابت رايدبرج Rydberg constant الذي له القيمة 2.18×10^{-18} Joule، أما n فهو يمثل أعداد صحيحة تسمى عدد الكم الرئيس principle quantum number الذي يأخذ القيم من 1 ، 2 ، 3 ، ...

وتدل الاشارة السالبة في المعادلة (10)على أن طاقة الإلكترون في الذرة يجب أن تكون أقل من طاقة الإلكترون الحر البعيد بشكل لانهائي عن النواة. وقد اصطلح على إعطاء الإلكترون الحر طاقة بقيمة صفرية وهذه التي تقابل رياضيا عدد كم رئيس بقيمة لانهاية ∞ في المعادلة أي عندما $E_\infty = 0$

وكلما ازداد اقتراب الإلكترون من النواة وذلك بنقصان قيمة n كلما زادت القيمة المطلقة للقيمة E_n أي زادت قيمتها السالبة. وبذلك فإن أعلى قيمة سالبة هي عندما $n = 1$ وهي حالة الطاقة الإكثر استقرارا

وهي التي تسمى الحالة الأرضية ground state أو المستوى الأرضي ground level، وهي الحالة الأقل طاقة في النظام (الذي هو الذرة في هذه المناقشة). وتقل طاقة الإلكترونات كلما زدات قيمة n التي عندما تأخذ القيم 2، 3، ... تظهر الحالات التي يطلق عليها اسم الحالات المثارة excited states أو المستويات المثارة excited levels وهي التي طاقتها أكبر من طاقة الحالة أو المستوى الأرضي. وبحسب نظرية بور يعتمد نصف قطر كل مدار دائري على قيمة n^2 حيث أن القيمة المربعة تعني أن نصف القطر يزداد بشكل كبير، وكلما ازداد ابتعاد الالكترون عن النواة كلما قل ارتباطه بها.

تمكن بور في نظريته أن يعطي تفسيرا للخطوط الظاهرة في طيف الهيدروجين، حيث تتسبب الطاقة الاشعاعية الممتصة بواسطة الذرة في تحرك الإلكترون من مستوى طاقة اقل (قيمة n له صغيرة) إلى مستوى طاقة أعلى (قيمة n له كبيرة) وبعد ذلك يتم انبعاث الطاقة الاشعاعية (في صورة فوتونات) حين يعود الإلكترون مرة أخرى إلى المستوى الأرضي كما في الشكل السابق. تعتمد الطاقة اللازمة لتحريك الإلكترون بين المدارات في ذرة بور على الفرق في الطاقة بين الحالتين البدائية والنهائية.

ولتطبيق المعادلة (10) على عملية الانبعاث في ذرة الهيدروجين فإننا يجب أن نفترض أولا أن الإلكترون في الحالة المثارة n_i وعندما ينزل الإلكترون إلى المستوى الأقل طاقة n_f الذي يمكن أن يكون هو المستوى الأرضي أو مستوى مثار ولكنه أقل طاقة من المستوى n_i. والفرق في الطاقة بين هذين المستويين يعطى بالمعادلة

$$\Delta E = E_f - E_i \qquad (11)$$

ولأن هذا الانتقال ينتج عنه انبعاث للفوتونات التي لها التردد ν وبالتالي نستطيع أن نكتب

$$\Delta E = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (12)$$

وبصورة أخرى:

$$\nu = R_H c\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (13)$$

ويمكن تحوير المعادلة الأخيرة لإيجاد العدد الموجي υ باستخدام العلاقة:

$$\upsilon = \nu/c$$

حيث ν يرمز للتردد ، c إلى سرعة الضوء، ΔE فرق الطاقة، υ العدد الموجي بوحدات cm^{-1} ، R_H: ثابت رايدبرج ويساوي هنا $109677\ cm^{-1}$.

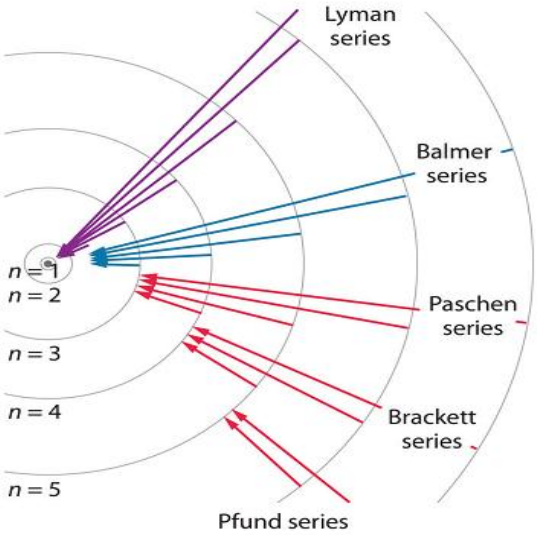
وعندما ينبعث الفوتون فإن $n_i > n_f$. وعليه فإنه عندما تكون القيمة داخل الأقواس سالبة فإن هذا سيؤدي إلى قيمة طاقة سالبة أي أن الطاقة تنطلق من النظام. أما عندما يتم امتصاص الطاقة أي أن $n_i < n_f$ يصبح الحد داخل الأقواس موجبا. يقابل كل خط طيفي في طيف الانبعاث انتقال مقابل في مستويات

الطاقة لذرة الهيدروجين. ويعتمد مدى وضوح الخطوط الطيفية على عدد الفوتونات التي تنبعث عند نفس الطول الموجي.

تنتظم الأطوال الموجية في أطياف الذرات بسلاسل محددة تدعى بسلاسل الأطياف spectral series وتتحدد الأطوال الموجية لكل سلسلة بعلاقة تجريبية بسيطة، في حين أن هناك تشابها يجلب الانتباه ما بين السلاسل المختلفة لطيف نفس الذرة.

كانت أول سلسلة طيف قد اكتشفت من قبل العالم بالمر Balmer في عام 1885، عند دراسته للطيف المرئي لذرة الهيدروجين . والشكل يوضح سلسلة بالمر Balmer series ويرمز للخط الأول ذي الطول الموجي (656.3nm) بـ H^{α}، وللخط التالي (486.1 nm) بـ H^{β} ، ... وقد وجد أن خطوط طيف انبعاث ذرة الهيدروجين ينقسم إلى عدة مجموعات أطياف ، وتعطي معادلة ريدبرج أطوال موجاتها . تنشأ تلك الخطوط الطيفية من انتقال الإلكترون في ذرة الهيدروجين بين مستويات طاقة مختلفة. وتستخدم مسلسلات أطياف بصفة خاصة في علم الفلك بغرض التعرف على أماكن وجود الهيدروجين في الكون، وكذلك في حساب الانزياح الأحمر الذي نرصده في الأجرام السماوية البعيدة عنا .كذلك اكتشفت عدة أطياف أخرى بتقدم تقنية المطيافية.

يتضمن طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين مجموعات من الخطوط تقع في مناطق مختلفة من الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح ما بين منطقة فوق البنفسجي (متسلسلة ليمان Lyman series) إلى المنطقة المرئية (متسلسلة بالمر Balmar series) والمنطقة تحت الحمراء (متسلسلة باشن Bachen وبراكيت Brakett وفوند Pfound). تمثل الأسماء ليمان وبالمر وبراكيت وباشن وفوند أسماء العلماء الذين قاموا بدراستها. وقد كان بالمر هو أول من قام بالدراسة حيث أن أربعة خطوط من السلسلة الخاصة به هي التي تقع في المنطقة المرئية مما جعل دراستها سهلا. يوضح الشكل التالي الخطوط الخاصة بكل متسلسلة في حالة عملية الانبعاث.



شكل: متسلسلات طيف الانبعاث الخمسة لذرة الهيدروجين

يمكن حساب العدد الموجي أو التردد من خلال تشخيص مواقع خطوط الانبعاث لذرة الهيدروجين حسب اسم المتسلسلة كما يلي:

1- متسلسلة لايمان (في المنطقة فوق البنفسجية): $n_i = 1, n_f = 2,3,4,\ldots$

2- متسلسلة بالمر (في المجال المرئي): $n_i = 2, n_f = 3,4,5,\ldots$

3- متسلسلة باشن (في المنطقة تحت الحمراء): $n_i = 3, n_f = 4,5,6,\ldots$

4- متسلسلة براكيت (في المنطقة تحت الحمراء بعد خطوط متسلسلة باشن): $n_i = 4, n_f = 5,6,7,\ldots$

5- متسلسلة فوند (في المنطقة تحت الحمراء بعد خطوط متسلسلة براكيت): $n_i = 5, n_f = 6,7,8,\ldots$

مسألة: لمتسلسة لايمان، جد العدد الموجي والطول الموجي والتردد للخطوط $n_f = 4,6,8$

الحل: من العلاقة التالية نوجد العدد الموجي

$$\bar{\upsilon} = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

وعندما $n_i = 1, n_f = 4$ فإن:

$$\bar{\upsilon} = 109677\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

$$= 102822.18\ cm^{-1}$$

لإيجاد الطول الموجي λ نستخدم العلاقة: $\lambda = 1/\upsilon$

$$\lambda = 1/102822.18\ cm^{-1} = 9.7 \times 10^{-6}\ cm$$

أما لإيجاد التردد ν:

$$\nu = c/\lambda = 3 \times 10^{10}\ cm.s^{-1} / 9.7 \times 10^{-6}\ cm$$

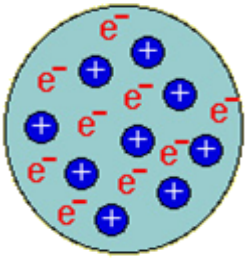
$$= 0.31 \times 10^{16} = 3.1 \times 10^{15}\ s^{-1}$$

وبنفس الطريقة يتم حل $n_1 = 1, n_f = 6$ وكذلك $n_1 = 1, n_f = 8$.

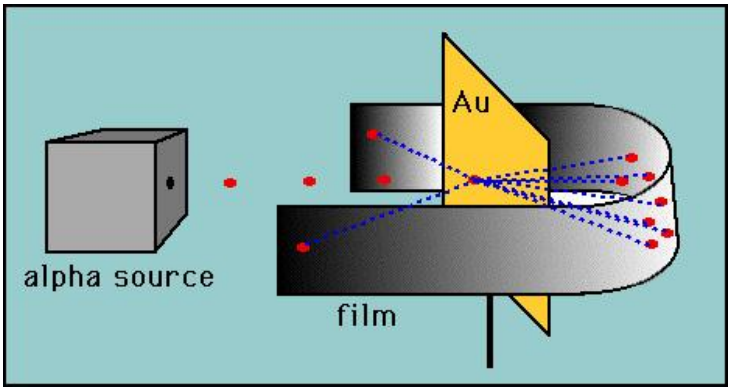
ثانياً:

نموذج رذرفورد (Rutherford) أو النموذج الكوكبي (Planetary Model)

بحلول العام 1911 كانت مكوّنات الذرات من بروتونات والكترونات قد أصبحت معروفة إلاّ أنّ تركيب الذرة كان لا زال مجهولاً. وقد اقترح تومسون (*Thomson*) النموذج التالي لتوزيع البروتونات والالكترونات في الذرة:



في محاولة منه للتأكد من صحة نموذج تومسون قام العالم رذرفورد بإجراء تجربة تتضمّن قذف صفيحة رقيقة من الذهب(بسمك 10^{-9}cm) بجسيمات ألفا α–particles. لاحظ رذرفورد أن معظم جزيئات ألفا الموجهة إلى صفيحة الذهب تخترقها دون أن يحدث لها أي تغيير في اتّجاهها باستثناء جزء بسيط من جسيمات ألفا يرتدّ إلى الخلف وبزوايا كبيرة نسبيّاً.



لم تكن هذه النتائج متفقةً مع نموذج تومسون والذي يقتضي توزيعاً متساوياً للكتلة في داخل الذرة. فجسيمات ألفا التي اخترقت الصفيحة لا شكّ بأنها اصطدمت بأجسام خفيفة جدّاً لم تؤثّر على مسارها (كأن تصطدم سيارة مسرعة بزجاجة ماء مثلاً)، أمّا العدد البسيط من الجسيمات والذي ارتد إلى الخلف فلا شكّ أنّه اصطدم بجسيمات ثقيلة كما أنّ زوايا الارتداد تشير إلى أنّها مشحونة شحنةً موجبة تشبه شحنة جسيمات ألفا.

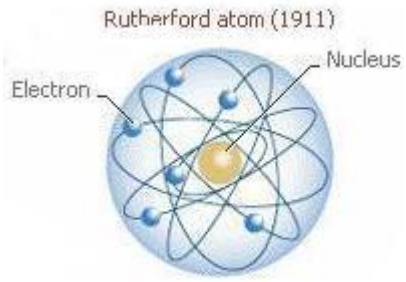
اقترح رذرفورد النتائج التالية:

1- تتكون الذرة من نواة متناهية في الصغر (نصف القطر بحدود 10^{-12} cm).

2- تحتوي النواة كل الشحنة الموجبة للذرة ومعظم كتلة الذرة.

3- نصف قطر الذرة بحدود 10^{-8} cm وتدور الإلكترونات حولها بسرعة فائقة.

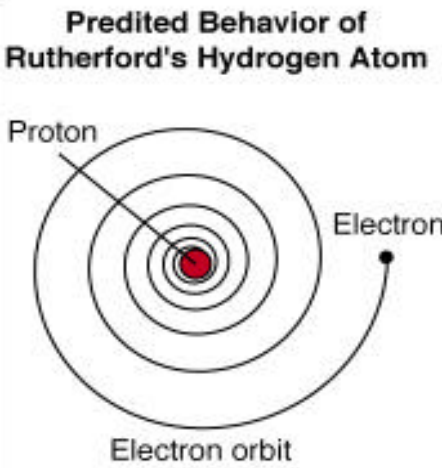
4- شبه رذرفورد دوران الالكترون حول النواة بحركة الأفلاك حول الشمس.



5- استقرار هذا التركيب (النظام) يستند إلى القوة الطاردة المركزية الناتجة عن الحركة الدائرية للإلكترونات حيث تساوي في المقدار وتضاد في الاتجاه قوة الجذب الكهروستاتيكي بين النواة الموجبة والإلكترونات السالبة.

قصور نظرية رذرفورد:

عندما تقوم الالكترونات بحركة دائرية فإنه يفترض فيها أن تصدر أشعة كهرومغناطيسية، ذلك أنّ الحركة الدائرية هي حركة اهتزازية مُعجَّلة أو متسارعة (*accelerated motion*) ومن المعروف عمليّاً أنّه عندما تقوم الشحنات بحركة معجلة فإنّها تبعث أشعة (هذا هو مبدأ عمل المرسل في جهاز الراديو والذي يقوم بإرسال أشعة راديو إلى الجو، وهذه الظاهرة هي التي استخدمها هرتز في تكوين موجات كهرومغناطيسية ومن ثَمّ رصدها). ولكن إذا كانت الالكترونات تبعث أشعّة كهرومغناطيسية –وهي شكل من أشكال الطاقة- فإنّ قانون حفظ الطاقة يحتّم أن تنخفض طاقة الالكترون تدريجياً ويتحرك بمدار لولبي spiralفيقترب بذلك أكثر فأكثر من البروتونات حتى يلتحم معها وتنهار بذلك الذرات وتختفي.



وقعت الفيزياء التقليدية مرّةً أخرى في مأزق حرج، فقوانينها تدلّ على عدم استقرار ذرة رذرفورد وبالتالي عدم إمكانية وجودها، في حين أنّ التجربة تؤكّد صحة النموذج. ما العمل؟ قدّم العالم بور (*Bohr*) نظرية تفسّر استقرار ذرة رذرفورد، ولكن مرّة أخرى، كانت نظريته خارج أطر الفيزياء التقليدية.

نموذج بور (Bohr's Model) للذرة

وضع بور نموذجاً للذرة يتوافق مع نتائج تجارب رذرفورد وتجارب الطيف الذري واعتمد في هذا النموذج على الافتراضات التالية:

1- يدور الإلكترون حول النواة بمدارات دائريّة، منجذباً نحو النواة بواسطة قوى التجاذب الكولوميّة التقليدية (قوى التجاذب الإلكتروستاتيكي Columbic forces).

2- هناك عدد محدّد من المدارات يسمح للإلكترون بالتواجد فيها، وعلى ذلك فهناك قيم محدّدة من الطاقة يسمح للإلكترون بامتلاكها حيث أنّ كلّ مدار له طاقة محدّدة.

3- عند انتقال الإلكترون من مدار إلى آخر فإنّ فرق الطاقة بين المدارين يتمّ امتصاصه أو انبعاثه على شكل موجات كهرومغناطيسية تردّدها هو مقدار فرق الطاقة بين المدارين مقسوماً على ثابت بلانك h.

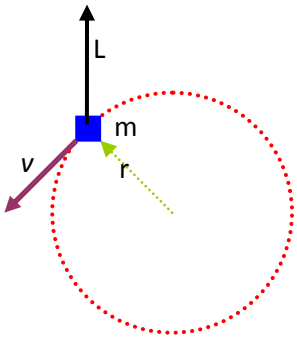
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{|E_f - E_i|}{h}$$

4- عزم دوران الإلكترون حول النواة (العزم الزاويّL) هو من مضاعفات $h/2\pi$.

$$L = mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

لتوضيح مفهوم العزم الزاويّ، انظر الرسم التالي حيث تدور الكتلة ***m*** في مدار دائري نصف قطره ***r*** وبسرعة ثابتة مقدارها **v**:



العزم الزاويّ وهو قيمة متّجهة متعامدة على متّجهي السرعة ونصف القطر وتنطبق عليها قاعدة اليد اليمنى.

شرع بور ببناء نموذجه منطلقاً من حقيقة أنّ الإلكترون الدائر حول النواة يجب أن يكون- من حيث بعده عن النواة- في حالة اتّزان ميكانيكي، إذ إنّه يظلّ في مداره فلا يقترب ولا يبتعد عن النواة، وهذا يعني أنّ القوة التي تجذبه إلى النواة يجب أن تكون مساويةً للقوّة التي تطرده بعيداً عنها:

قوّة الجذب الكولوميّة = القوّة الطاردة المركزيّة

توصل بور لحساب نصف قطر مسار (المدار) الإلكترون حول النواة وطاقة الإلكترون في ذرة H والذرات الشبيهة وكذلك حساب ثابت رايدربيرغ وفقا للقوانين الآتية:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2 Z}$$

n = رقم المدار، h = ثابت بلانك، π = النسبة الثابتة 3.14، m = كتلة الإلكترون = 9.1×10^{-31} kg ، e = شحنة الإلكترون = 1.6×10^{-19} C، Z = العدد الذري، r = نصف قطر المدار.

في حال ذرة الهيدروجين Z=1 $r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 me^2 1} = n^2 a_0$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0.529x10^{-8} cm = 0.529A^0$$

مقارنة بين ذرة الهيدروجين $r = n^2 a_0$

للذرات الاخرى المشابهة $r = \frac{n^2 a_0}{Z}$

ولحساب طاقة الألكترون في مدار معين:

$$E_p = \frac{-Ze^2}{r}, \quad E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

حيث: E_k الطاقة الحركية للإلكترون في مدار معين ، E_p الطاقة الكامنة للإلكترون في مدار معين.

وبحساب الطاقة الكلية للإلكترون:

$$E_T = \frac{-Ze^2}{r} + \frac{mv^2}{2}$$

بالتعويض عن سرعة الإلكترون v وكتلته m نحصل على علاقة جديدة:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

نستخلص من العلاقة الأخيرة العديد من الأمور المهمّة:

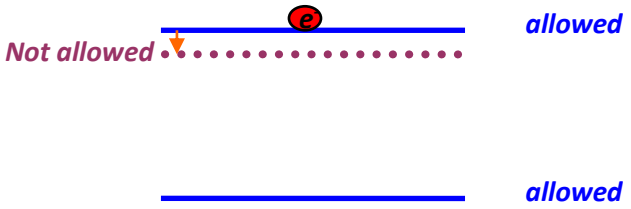
1. كون طاقة الإلكترون سالبةً تعني أنّ الإلكترون واقع تحت تأثير النواة منجذب إليها، ويتحرّر الإلكترون من تأثير النواة بانتقاله إلى المستوى $n=\infty$ حيث تصبح طاقته صفرا.

2. كلّما ازدادت شحنة النواة (أي ازداد عدد البروتونات Z) كانت الطاقة سالبةً أكثر ممّا يعني زيادة تأثير النواة على الالكترون وزيادة جذبها له. قارن بين طاقة إلكترون موجود في المستوى الأول ($n=1$) في ذرّة الهيدروجين وآخر كذلك في المستوى الأول ولكن في ذرّة الهيليوم. طاقة الالكترون الأوّل هي ($-E_T$) في حين أنّها في الحالة الثانية ($-4E_T$).

3. بزيادة n يزداد بعد الالكترون عن النواة كما تزداد طاقته. تذكّر أنّ -2 أكبر من -4، وعليه فانخفاض القيمة العددية للطاقة بزيادة n الموجودة في المقام في المعادلةالأخيرة يعني زيادة في الطاقة. هذه الزيادة في الطاقة هي التي تمكّن الإلكترون من الابتعاد أكثر عن النواة (جرّب أن ترمي جسماً إلى الأعلى؛ كلّما دفعته بقوّة أكبر، وكانت بذلك الطاقة الحركية المعطاة له أكبر، كلّما ابتعد أكثر نحو الأعلى).

4. كلّما ازدادت n زادت مستويات الطاقة قرباً من بعضها البعض.

كيف يفسّر الآن نموذج بور استقرار ذرّة رذرفورد؟ حيث أنّ الإلكترون لا يستطيع أن يمتلك أيّة قيمة شاء من قيم الطاقة فإنّه في دورانه حول النواة في أحد المدارات المسموح بها لا يبعث أشعة كهرومغناطيسية بالرغم من كون حركته معجّلة (متسارعة)، ذلك أنّ الإلكترون بفرض انبعاث أشعّة كهرومغناطيسية منه سيفقد شيئاً فشيئاً جزءاً يسيراً من طاقته ممّا يضع الإلكترون في مستويات طاقة غير مسموح بها.



كيف يفسّر نموذج بور كون الطيف الذرّيّ طيفاً خطّياً؟

لنفرض أنّ الإلكترون انتقل من مستوى طاقة عالٍ ($n_2=n_{high}$) إلى مستوى طاقة أخفض ($n_1=n_{low}$).يكون فرق الطاقة :

$$\Delta E = E_{n2} - E_{n1} = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right)$$

وحسب الافتراض الثالث (من افتراضات بور)، سينبعث على شكل موجة كهرومغناطيسية ترددها ν هو:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right)$$

ولايجاد العدد الموجي:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^3 C}\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right)$$

عند مقارنة المعادلة الأخيرة بمعادلة رايدبيرج نجد أنّهما متطابقتان وأنّ ثابت ريدبيرج ما هو إلاّ: $R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 C}$.

$$\bar{\nu} = RZ^2(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$$

إذن عمليات انبعاث خطوط الطيف في ذرة H في المتسلسلات هي عبارة عن خطوط الطيف في حالة الاستقرار ground state لذرة الهيدروجين حيث n=1 إذا سلط ضوء أبيض مثلا سينتقل الإلكترون إلى مستوى طاقة اعلى نتيجة امتصاص الطاقة.

مسألة: احسب انصاف أقطار بور الخمسة الأولى لذرة الهيدروجين.

الحل: نستخدم العلاقة $r = n^2 a_0$.

عندما n=1 فإن $r = 1^2 \times 0.529\ A^o$. يتم تطبيق العلاقة لحل بقية المسالة.

مسألة: احسب المستويات الطاقية الخمسة الأخفض لذرة الهيدروجين (بوحدات اريج).

الحل: نستخدم العلاقة $E_n = \frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2}$

عندما n=1 يكون طاقة المستوى الأول مساوية للقيمة -26.83×10^{-53} erg
وهكذا يتم حل بقية المطلوب.

تمرين1: احسب العدد الموجي للفوتون المنبعث من انتقال الإلكترون من n=1 إلى n =4 لذرة الهيدروجين.
تمرين 2: احسب العدد الموجي والتردد لانتقال لايمان الأول.
تمرين 3: احسب طاقة تأين أيون الهيليوم He^+ عندما $n_1=1, n_2=\infty$.
تمرين 4: ماهو نصف قطر مداربور الأول لأيون He^+ (Z=2).

حقّقت نظرية بور نجاحاً باهراً في تفسير طيف ذرّة الهيدروجين، ولكنّها في المقابل أخفقت إخفاقاً كبيراً عندما حاول بور أن يطبقها على أطياف العناصر الأخرى، وقد أمضى بور سنوات طويلةً بعد ذلك محاولاً تطويرها دونما نجاح. كما حاول علماء آخرون مثل زومرفلد (*Sommerfeld*) وهايزنبرج (*Heisenberg*) تطوير نظرية بور فقام الأول بجعل مدارات دوران الإلكترون إهليلجية (*elliptical*) وسمح الثاني لـ*n* بأن تأخذ أعداداً نصف صحيحة، وبالفعل أحدث هذا التطوير تحسيناً طفيفاً إلاّ أنّه لم يكن مرضياً البتّة.تبيّن فيما بعد أنّ نموذج بور لا يصلح إلاّ للذرّات التي تحتوي على إلكترون واحد وهي ذرّة الهيدروجين وشبيهات ذرّة الهيدروجين أمثال $He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}$...

وقد كان العالم هايسنبرج هو من حل مشكلة تحديد مكان الجسيم الذي يتحرك حركة موجية حين قدم صياغة لمبدأ عدم التأكد Uncertainty Principle والتي تنص على أنه "من المستحيل أن نحدد بدقة تامة عزم ومكان وجود الإلكترون في نفس الوقت". والصياغة الرياضية لها المبدأ

$$\Delta x \Delta p = (\Delta x) \times m(\Delta u) \geq \frac{h}{4\pi}$$

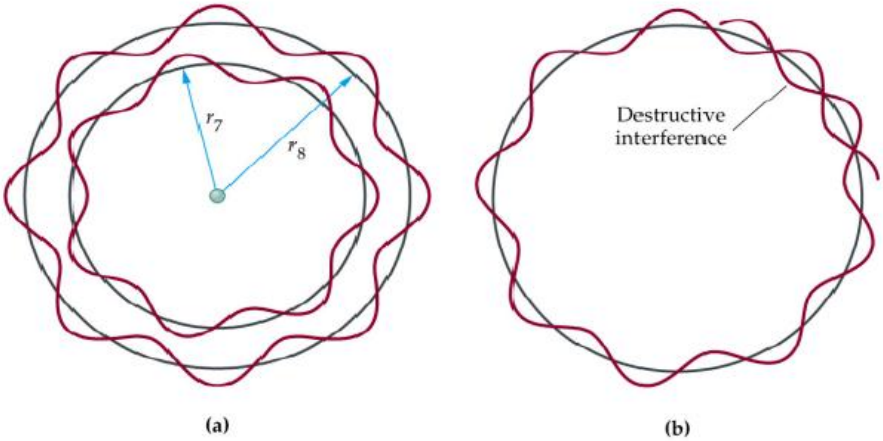
حيث أن $p= mu$، تمثل p العزم الذي هو حاصل ضرب كتلة الإلكترون m في سرعته u، Δp الخطأ في تحديد قيمة العزم. Δx الخطأ في تحديد موضع وجود الإلكترون

تعني المعادلة أنه إذا استطعنا قياس عزم الجسيم بدقة (أي أصبحت قيمة Δp صغيرة جدا) فإن معرفتنا بمكان وجود الإلكترون تصبح أقل دقة (أي يصبح Δx قيمة أكبر)، والعكس بالعكس.

في العام 1927 قام العالمان ديفيسون (*Davisson*) وجرمر (*Germer*) بإجراء تجارب حيود (*Diffraction*) لإلكترونات معجّلة باتجاه صفيحة من النيكل، وقد وجد العالمان أنّ هذه الإلكترونات عند اصطدامها بصفيحة النيكل يحدث لها حيود وينتج عنها أمواج تتداخل فيما بينها تداخلات هدّامة وبنّاءة تؤدّي إلى ظهور "نمط حيود" تماماً كالذي تنتجه أشعّة إكس. لقد استطاع العالمان تأكيد فرضية دو برولّي وإثبات أنّها ليست وهماً رياضيّاً بل حقيقة عمليّة. ومن الجدير بالذكر أنّ المايكروسكوب الإلكتروني يعتمد في مبدأ تشغيله على حقيقة أنّ الإلكترونات هي أمواج.

من الواجب ذكره في هذه المرحلة أنّ فرضيّة دو برولّي قدّمت تفسيراً علميّاً لبعض افتراضات نظرية بور. فبور لم يقدّم أيّ تفسير لماذا يجب أن يكون العزم الزاويّ من مضاعفات $h/2\pi$، ولماذا تكون الالكترونات في مدارات محدّدة، كما أنّه لم يقدّم تفسيراً حقيقيّاً لماذا لا تُصدر الإلكترونات أشعّةً كهرومغناطيسيّة عند دورانها حول النواة. وسنوجز فيما يلي نتائج فرضيّة دو برولّي فيما يخصّ نظرية بور:

1. يوضّح الرسم التالي أنّ محيط المدار الموجود فيه الإلكترون يجب أن يكون من مضاعفات الطول الموجي لذلك الإلكترون وإلاّ تداخلت موجة الإلكترون مع بعضها تداخلاً هدّاماً ممّا يؤدّي إلى فناء الالكترون (b). من هذا نستنتج أنّ هناك مدارات محدّدة يتواجد فيها الإلكترون.



2. رياضيّاً يكتب الشرط أعلاه على النحو التالي:

$$2\pi r = n\lambda$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$2\pi r = n\frac{h}{mv}$$

$$mvr = L = n\frac{h}{2\pi}$$

ومنه يتبيّن أنّ العزم الزاويّ من مضاعفات $h/2\pi$.

3. لا تصدر الإلكترونات خلال دورانها حول النواة موجات كهرومغناطيسيّة لأنّها تكون في طبيعتها الموجيّة، فهي موجة لا شحنة متحرّكة.

معادلة شرودنجر Schrodinger Equation

رغم أن فكرة الطاقة المكماة لحركة الإلكترون في الذرة كانت فكرة ناجحة إلا أن نظرية بور لم تكن قادرة على اعطاء وصف كاف لسلوك الإلكترون في الذرة. وفي العام 1926 م قدم العالم النمساوي ايرون شرودنجر معادلة تفاضلية لوصف حركة الإلكترون في الذرة بناءا على معالجة رياضية معقدة آخذا في الاعتبار قوانين نيوتن للحركة والمعادلات الموجية وفرضية دي بروجلي للطبيعة الموجية للإلكترون مع الاحتفاظ بحد الذي يعبر عن الطبيعة الجسيمية للإلكترون وهو قيمة كتلته m. عن الخاصية الموجية في معادلة شرودنجر بالدالة بساي ψ التي تعبر عن موضع الإلكترون في الذرة.
ليس للدالة ψ أي معنى فيزيائي مباشر ولكن مربعها ψ^2 يدل على احتمالية وجود الإلكترون في حيز معين من الفضاء المحيط بالنواة. وقد جاء هذا الفرض من النظرية الموجية التي تربط قيمة ψ^2 التي هي عبارة عن مربع سعة الموجة بتناسب طردي مع كثافة الضوء. حيث أن أكثر الأماكن احتمالية لوجود الفوتون هي حين تكون الكثافة الإلكترونية أكبر ما يمكن. وبالمثل تمثل قيمة ψ^2 احتمالية وجود الإلكترون في المنطقة المحيطة بالنواة.

إذا كان الإلكترون موجة ، فإنّنا ولا شكّ نستطيع أن نطبق عليه معادلة الموجات.المعادلة التي اقترحها العالم شرودينجر تضفي على الإلكترون الطبيعة الموجية الجسيمية معاً، فهي تحتوي على الكتلة (m) وطول الموجة المناسب لها تمشياً مع الحقائق العلمية. ومعادلة شرودينجر تعين التغير الذي يطرأ على الدالة الموجية (ψ) داخل مجال القوى الذي يتحرك فيه الإلكترون، وهي تربط أيضا الدالة الموجية (ψ) بالطاقة الكامنة للإلكترون (v) وطاقته الكلية (E) :

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

حيث :

E : الطاقة الكلية للإلكترون، V : الطاقة الكامنة (الجهدية) للإلكترون ، m : كتلة الإلكترون، ψ : الدالة الموجية (سعة موجة الإلكترون) ، h : ثابت بلانك ، z, y, x : إحداثيات النقطة أو موقع الإلكترون.

ومعادلة شرودينجر معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية ، وحلها يتطلب تقديم ثلاثة أعداد كمية (Quantum numbers)، وهي أعداد صحيحة تتعلق بـ (طاقة) و (موقع) الإلكترون المحتمل و(شكل سحابته)، ثم تم إدخال عدد كمي رابع سمي بـ (عدد الكم المغزلي)، ولكنه لا يعتمد على معادلة شرودينجر.

لقد كانت معادلة شرودنجر بداية لعصر جديد في الفيزياء والكيمياء وبدأ معه علم جديد يسمى علم ميكانيكا الكم أو الميكانيكا الموجية التي أساسها النظري هو نظرية الكم Quantum Theory.

تصف هذه المعادلة حالات النظم الكمومية المعتمدة على الزمن .وتحتل هذه المعادلة أهمية خاصة في ميكانيكا الكم حيث تعتبر بمثابة قانون التحريك الثاني لنيوتن الذي يعتبر أساسيا في الفيزياء الكلاسيكية

.بضهور معادلة شرودنجر(معادلة الموجة) فقد أمكن وضع نظرية شاملة لفهم بنية الذرات وحيدة الإلكترون وبعض الذرات متعددة الإلكترونات من خلال وضع الحلول المناسبة لهذا المعادلة وذلك اعتمادا على ما يسمى بأعداد الكم. حيث تعتبر هذه النظرية المقبولة حاليا والتي تعطي وصفا متكاملا للبناء الالكتروني في الذرة ومن أهم أفكار هذه النظرية أنها تعتبر أن الالكترونات تتواجد في مناطق حول النواة تسمى أفلاك وكل مستوى طاقه في الذرة يحتوي على فلك أو أكثر وفي الذرات عديدة الالكترونات ويتحدد توزيع الالكترونات حول النواة بعدد ونوع الأفلاك التي تشغلها الالكترونات ولبيان كيف تترتب هذه الالكترونات حول النواة يجب اختبار مستويات الطاقة في الذرة وذلك من خلال التعرف على أعداد الكم التي نتجت عن حل معادلة شرودنجر.

الأعداد الكمية Quantum Numbers

أعداد الكم: هي أعداد تحدد موقع وطاقة وشكل الفلك حول النواة كما أنها تحدد حركته المغزلية.

أولا - العدد الكمي الرئيس (n) Principal Quantum Number :

1- يشير إلى رقم مستوى الطاقة الرئيس ويطلق علية اصطلاح(الطبقة، الغلاف، المدار).

2- يأخذ قيم الأعداد الصحيحة الموجبة باستثناء الصفر أي من 1،2،3..... إلى (∞).

3- ترتفع طاقة المستوى الرئيسي بزيادة قيمة عدده الكمي، زيادة بعده عن النواه.

4- الخاصية الفيزيائية المرتبطة فيه:- تحديد مستوى الطاقة - تحديد البعد عن النواة وعدد الإلكترونات في المستوى - الحجم النسبي للفلك(حجم الحيز الذي يشغله الإلكترون).

5- تستعمل بعض الحروف للدلالة على مستويات الطاقة الرئيسية والممثلة في الجدول التالي

العدد الكمي الرئيسي(n)	$(n=1)$	$(n=2)$	$(n=3)$	$(n=4)$	$(n=5)$
الحرف المخصص لها	K	L	M	N	O

6- إن الميكانيكا الكمية تتوافق مع نموذج بور في أن مستوى الطاقة الرئيس يقرره العدد الكمي (n) الذي يقابل رقم المدار الذي مرّ ذكره في نموذج بور.

ثانيا - العدد الكمي الثانوي (الفرعي ، الجانبي، السمتي)(ℓ)Secondary Quantum Number:

1- لكل مستوى فرعي عدد كمي فرعي خاص (ℓ) .

2- يتألف كل مستوى رئيس من واحد أو أكثر من المستويات الفرعية(أغلفة فرعية) ويكون عددها في كل مستوى رئيس مساوي لقيمة (n) لذلك المستوى. فمثلا.

المستوى الرئيسي الأول (n_1) يوجد فيه مستوى فرعي واحد. رمزه (s)

المستوى الرئيسي الثاني (n_2) يوجد فيه مستويان فرعيان..(s,p)

المستوى الرئيسي الثالث (n_3) يوجد فيه ثلاث مستويات فرعية.. (s,p,d)

المستوى الرئيسي الرابع (n_4) يوجد فيه أربع مستويات فرعية.. (s,p,d,f)

3- الخاصية الفيزيائية المرتبطة فيه: يحدد العدد الكمي الفرعي (l) طاقة وشكل المستوى الفرعي. حيث ترتفع طاقة المستوى الفرعي بزيادة قيمة (l).

4- تقترن قيم الأعداد الكميه الفرعية بحروف للدلالة عليها كما في الجدول التالي.

العدد الكمي الفرعي	0	1	2	3	4	5
الحرف الدال عليها	s	p	d	f	g	....h

5- القيم التي يأخذها (l) في كل مستوى رئيسي (n) تبدأ من الصفر، 1،2،3 ...إلى..... (n-1) بحيث تبقى قيمة (l) دائما أقل من قيمة (n) ... ويلخص ما سبق في الجدول التالي.

قيمة (n) رقم المستوى الرئيسي	قيم (l) المقابلة من $[0.....(n\text{-}1)]$	ع. م. الفرعية = قيمة (n)	رمز المستوى الفرعي
الأول $(n=1)$	0	1	$(1s)$
الثاني $(n=2)$	0,1	2	$(2s)$ ، $(2p)$
الثالث $(n=3)$	0,1,2	3	$(3s)$ ، $(3p)$ ، $(3d)$
الرابع $(n=4)$	0.1,2,3	4	$(4s)$, $(4p)$, $(4d)$, $(4f)$

6- يحتوي المستوى الفرعي الواحد على واحد أو أكثر من الأفلاك.

والفلك:حيز في الفضاء حول النواة يتحرك فيه الكترون الذرة... وعملاً بالطبيعة المزدوجة للالكترون فإن الفلك هو الحيز الذي يحتمل تواجد جسيم الإلكترون فيه أو تتمركز كثافة الموجة الإلكترونية فيه.

أي أن الفلك: وهو عبارة عن فراغات منتشرة في مواقع مختلفة حول النواة تعطي الاحتمال الأكبر لوجود الالكترون ولكل فلك حجم وشكل واتجاه .

7- تتماثل جميع أفلاك المستوى الفرعي الواحد في طاقتها وحجمها وشكلها وسعتها للإلكترونات، ولكنها تختلف عن بعضها البعض في الاتجاه الفراغي فقط.

مسألة: في المستوى الرئيس $(n=5)$ أكتب جميع الأعداد الكمية الفرعية ورموز جميع المستويات الفرعية وما عدد هذه المستويات الفرعية. الحل:

$(n=5)$	الأعداد الفرعية $[(n-1).....0]$	عددها	رموزها
	$(0,1,2,3,4)$	5	$(5s,5p,5d,5f,5g)$

ثالثا - العدد الكمي المغناطيسي (m_ℓ) Magnetic Quantum Number:

1- يدل على عدد الأفلاك التي يتكون منها المستوى الفرعي مثل

أ- المستوى الفرعي (s) مكون من فلك واحد.

ب- المستوى الفرعي (p) مكون من ثلاثة أفلاك.

ج- المستوى الفرعي (d) مكون من خمسة أفلاك.

د- المستوى الفرعي (f) مكون من سبعة أفلاك.

2- تقابل كل قيمه من قيم (l) عدد من قيم (m_l) وهي الأعداد الصحيحة الموجبة والسالبة من $(^-L.....0.....^+L)$ وأكبر قيمة لها $= (2L+1)$

3- لكل عدد كمي فرعي (l) يوجد قيم $(2L+1)$ مختلفة للأعداد الكمية المغناطيسية (M_l).

وكل قيمة (m_l) تعني فلك واحد.

مثال عدد الأفلاك في المستوى الفرعي (p) حيث قيمة (l) له $= (1)$ هو $2x1+1 = 3$ ويرمز لها بالرمز (px, py, pz) وهذه الأفلاك الثلاثة متساوية في الطاقة والشكل والحجم ولكنها تختلف في الاتجاه....

والجدول التالي يوضح ذلك

المستوى الفرعي	قيمة (l)	قيم (m_l) المقابلة $(^-L.....0.....^+L)$	عدد الأفلاك $(2L+1)$	عدد (e^-) في م. الفرعي $2x(2L+1)$
s	0	0	1	2
p	1	1,0,-1	3	6
d	2	2,1,0,-1,-2	5	10
f	3	3,2,1,0,-1,-2,-3	7	14

5- الخاصية الفيزيائية المرتبطة فيه: يحدد الاتجاه الفراغي للفلك ويدل على عدد الأفلاك التي يتكون منها المستوى الفرعي. أو بمعنى آخر عدد قيم (m_l).

مثال: المستوى الرئيس الثاني يوجد فيه مستويين فرعيين وأربعة أفلاك وثمانية إلكترونات.

الرئيس $(n=2)$	الفرعي	قيمة (l)	عدد الأفلاك $(2L+1)$	رمزه	قيمة (M_l) $(^-L.....0.....^+L)$
	$(2s)$	$(l=0)$	1	$(2s)$	0
	$(2p)$	$(l=1)$	3	$(2p_x,2p_y,2p_z)$	$(^-1,0,^+1)$

أي أن العدد الكمي الرئيسي لا يؤثر على سعة الغلاف الفرعي من الإلكترونات.وإنما الذي يحدد ذلك عدد الأفلاك في كل غلاف.

مسألة: للمستوى $(5g)$ أكتب جميع القيم الممكنة لرقم الكم المغناطيسي.

$(l=4)$	قيم (m_l) $(^{-}L.....0.....^{+}L)$	عددها $(2L+1)$
	$(^{-}4,3,2,1,0,1,2,3,^{+}4)$	9

رابعا - العدد الكمي المغزلي/عدد اللف الكمي (m_s) Spin Quantum Number:

إن الإلكترون له طبيعة موجيّة وطبيعة جسيميه وبالإضافة إلى حركة الإلكترون حول النواة يتحرك حركية مغزلية حول محور نفسه وبما أنه مشحون فإنه يحدث مجالا مغناطيسيا معامدا لاتجاه حركته المغزلية، أي أن اتجاه المجال المغناطيسي الناتج يقرره اتجاه غزل الإلكترون حول نفسه، وبما أن اتجاه الغزل لا يكون إلا مع عقارب الساعة أو بعكسها فإن اتجاه المغناطيس الناتج يأخذ احتمالين إما إلى الأعلى أو إلى الأسفل وبسبب هذا الاختلاف في اتجاه المغناطيس أعطي الإلكترون عددا كميا جديد اسمه العدد الكمي المغزلي.

لذا فان العدد المغزلي:

1- يحدد اتجاه دوران الإلكترون حول نفسه

2- يوجد اتجاهان فقط لهذا الدوران المغزلي مع أو عكس اتجاه عقارب الساعة.

3- يأخذ العدد الكمي المغزلي قيمتان فقط $\left(\frac{+1}{2}\right)$ أو $\left(\frac{-1}{2}\right)$ معبرة عن اتجاه المغناطيس.

4- الخاصية الفيزيائية المرتبطة فيه: يحدد الاتجاه الدوراني المغزلي للإلكترون في الفلك.

5- عند وجود الكترونان في الفلك نفسه يكون اتجاه أحدهما معاكس للآخر وبذلك يولدان مجالين مغناطيسيين متعاكسين في الاتجاه فيتجاذبان مغناطيسيا مما يؤدي إلى إضعاف التنافر الكهربائي الناتج من وجودهما في نفس الفلك.

يتضح من كل ما تقدم أنه يمكن وصف حالة الإلكترون بمجموعه من أربعة أعداد كمية.

أ- عدد الكم الرئيسي: ويبين المستوى الذي يوجد به الإلكترون وبعده عن النواة. يأخذ قيم الأعداد الصحيحة الموجبة باستثناء الصفر أي من 1،2،3..... إلى (∞).

ب- عدد الكم الفرعي: يحدد عدد المستويات الفرعية وشكل الفلك الذي يوجد به الإلكترون،والعزم الزاوي للإلكترون و $(e^{-}\Im)$ في المستوى الفرعي، ويأخذ القيم التي تبدأ من الصفر، 1،2،3 ...إلى... $(n-1)$، ...القيم المختلفة (l) تعطي مستويات فرعية مختلفة (s, p, d, f).

ج- عدد الكم المغناطيسي: ويبين انحراف المستوى في المجال المغناطيسي(يحدد اتجاه الفلك). ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة الموجبة والسالبة من $(^{-}L.....0.....^{+}L)$ وأكبر قيمة لها = $(2L+1)$ويمكن من حساب عدد الأفلاك في المستوى الفرعي.

د- عدد الكم المغزلي: ويبين اتجاه لف الإلكترون حول محوره. ويأخذ العدد الكمي المغزلي قيمتان فقط $\left(\frac{+1}{2}\right)$ أو $\left(\frac{-1}{2}\right)$

فائدة:

1- عدد المستويات الفرعية في أي مستوى رئيس (n) يساوي قيمتة $\Leftarrow$ رقم ذلك المستوى.

2- عدد الأفلاك في أي مستوى رئيس يساوي $(n)^2$ ، أي مربع رقم ذلك المستوى.

3- عدد الالكترونات التي يستوعبها أي مستوى طاقه رئيس يساوي $[2x(n)^2] \Leftarrow$ (2 x مربع رقمه).

4- عدد الأفلاك في المستويات الفرعية يحسب من العلاقة $(2L+1)$ ويساوي عدد قيم (m_l) .

5- عدد الالكترونات التي يستوعبها أي مستوى طاقه فرعي يساوي $2x(2L+1) \Leftarrow$ (2 x عدد الأفلاك).

6- تختلف المستويات الفرعية ضمن نفس المستوى الرئيسي عن بعضها البعض في الطاقة مثلاً $(2s)$ لا تساوي $(2p)$ ، كذلك طاقة $(3s)$ لا تساوي$(3p)$.

7- أفلاك المستوى الفرعي الواحد متساوية في الطاقة فمثلا أفلاك (p) الثلاثة متساوية في الطاقة والشكل والحجم وتختلف عن بعضها في الاتجاه الفراغي.

8- لا يزيد عدد المستويات الفرعية في أي مستوى رئيسي عن أربعة عمليا.

والجدول التالي يلخص الأعداد الكمية وعلاقتها ببعضها البعض:

المستوى الرئيس		المستوى الفرعي			عدد الأفلاك	الأفلاك الكلية $(n)^2$		(e^-) الفرعي	(e^-) الرئيس
الغلاف	رقم الغلاف	عدد الفرعية	قيمة (l)	رمز الفرعي	قيمة (m_l) $(^-L.....0.....^+L)$	$(s=1)$ $(p=3)$ $(d=5)$ $(f=7)$		$(4l+2)$	$2(n)^2$
K	$(n=1)$	1	0	$1s$	0	1	1	2	2
L	$(n=2)$	2	0	$2s$	0	1	4	2	8
			1	$2p$	$(^+1,0,^-1)$	3		6	
M	$(n=3)$	3	0	$3s$	0	1	9	2	18
			1	$3p$	$(^+1,0,^-1)$	3		6	
			2	$3d$	$(2,1,0,^-1,^-2)$	5		10	
N	$(n=4)$	4	0	$4s$	0	1	16	2	32
			1	$4p$	$(^+1,0,^-1)$	3		6	
			2	$4d$	$(2,1,0,^-1,^-2)$	5		10	
			3	$4f$	$(3,2,1,0,^-1,^-2,^-3)$	7		14	

ثالثاً:

المعنى الفيزيائي للأعداد الكمية Physical Meaning of Quantum Numbers:

- العدد الكمي الأول n

اعتمد هذا العدد لتعيين طاقة الإلكترون المداري المفرد، أي أنه يدل على مستوى الطاقة الرئيسي (أي الأساسي) الذي يقع فيه الإلكترون، ويرمز له بالرمز (n).

- يأخذ هذا العدد نظريا أي قيمة صحيحة اكبر من الصفر (1 ، 2 ، 3 ، ..... ∞)، ولكنه عملياً لا يزيد عن (7). ويحدد هذا الرقم طاقة الإلكترون للحالة المعينة.
- أعلى عدد للالكترونات التي يمكن أن تشغل أي مستوى طاقة أساسي يكون مساوياً لـ ($2n^2$)، وذلك أن كل مستوى رئيسي يضم عددا من المدارات يساوي n^2 (no. of orbitals $=n^2$) ، وفي كل مدار إلكترونان. فمثلاً أقصى عدد للالكترونات التي يمكن أن تشغل مستوى الطاقة الرئيسي الثالث يساوي :

$$X = 2\,n^2$$
$$X = 2 \times 3^2$$
$$X = 18 \text{ electrons}$$

-عندما n=1 تكون الطاقة في أدنى قيمة لها أي تملك قيمة سالبة كبيرة. بزيادة قيمة n تزداد طاقة الإلكترون (تقل القيمة السالبة) حتى تصل إلى الصفر في اللانهاية وعندها يتحرر الإلكترون من قوة جذب النواة.

-العدد الكمي الثاني ℓ

ويطلق علية العدد الكمي المداري الزاوي أو العدد الكمي الفرعي ويحدد مستوى الطاقة الثانوي الذي يتواجد فيه الإلكترون ويتخذ هذا العدد القيم

$$\ell = 0,1,2,3\ldots..(n-1)$$

كلما ازدادت قيمة ℓ ازدادت طاقتها

$$\ell = 0, 1, 2, 3$$
$$s<p<d<f$$

ويحدد هذا الرقم شكل المدار الكلاسيكي.

يستفاد من قيم ℓ في:

1- حسابات الزخم الزاوي الاوربتالي Orbital angular momentum وهو قيمة متجهة وثابتة للغلاف (المستوى) الثانوي الواحد (s,p,d,f) ويمكن إيجاد الزخم الزاوي للإلكترون في اوربتال محدد بالقيمة ℓ من العلاقة التالية:

$$L_e = \sqrt{l(l+1)}\, h/2\pi$$

حيث $h/2\pi$ وحدة الزخم الزاوي. عندما ℓ =0 نحصل على زخم زاوي =0 وهذا لايعني أن الإلكترون في حالة سكون وإنما المحصلة للزخم تساوي 0 أي أن احتمالية تحركة في اتجاه معين يساوي احتمالية تحركة في الاتجاه المضاد.

تمرين: احسب L_e عندما ℓ =1، ℓ=2.

2- تحديد شكل الاوربتال (المدار).(انظر لاحقا)

تظل قيم ℓ لأي عدد كم رئيس متساوية في الطاقة مالم يتم تسليط مجال مغناطيسي عليها.

-العدد الكمي الثالث m_ℓ

كما أن العدد الكمي ℓ عبارة عن قيمة متجهة فأنة يجب تحديد اتجاهه بالنسبة لاتجاه معلوم في الفراغ ويمكن أن يحدد هذا الاتجاه المعلوم باستخدام مجال مغناطيس .

وبذلك تم التعرف على عدد كمي جديد يطلق علية العدد الكمي المداري المغناطيسي ويرمز له بالرمز m_ℓ ويتخذ هذا العدد القيم التالية:

$$m_\ell = -n \ldots -l, 0, +1, \ldots\ldots +n$$

وهذا العدد قيمة مسقط العدد الكمي الثاني في اتجاه المجال المغناطيسي.

- العدد الكمي الرابع m_s

ويطلق علية العدد الكمي المغزلي ويرمز له بالرمز $\underline{m_s}$ ولقد وجد تجريبيا أن الإلكترون يدور حول نفسه بالإضافة حول النواة وقيمه العزم الذاتي المتولدة عن هذا الدوران تتخذ قيما محددة بالنسبة لاتجاه المجال المغناطيسي وبذلك نجد أن العزم الذاتي الالكتروني يمكن ان يتخذ قيمتين فقط هما و ½- و ½ +

الأوربيتالات الذرية Atomic Orbitals

الأوربيتالات الذرية A.Os هي اللبنات الأساسية لبناء ذرات العناصر الكيميائية المختلفة، وبها تُبنى الجزيئات.

وببساطة، يعرّف الأوربيتال الذري بأنه الدالة الموجية التي تعبر عن السلوك الموجي لإلكترون واحد في نظام ذرة الهيدروجين. وهو حل لمعادلة شرودنجر العامة كأساس في علوم الكيمياء والفيزياء.

أشكال المدارات الذرية Shapes of Atomic Orbitals :

تكمن أهمية معادلة شرودنجر وحلولها المقبولة في أنها تعطي وصفا فيزيائيا للأوربتال على أنه (حيز فراغي له شكل هندسي تكون فيه احتمالية وجود الإلكترون فيه عالية وتتحدد هذه الاحتمالية بقيمة ψ^2 والتي تحددها الدوال r,Θ,ϕ وبالتالي تحديد العقد التي تكونها حركة الإلكترون والتي يعبر عنها رياضيا:

$$\text{No. of nodes} = \ell$$

ذكرنا أن عدد الكم الثانوي يعين شكل المدار الذري (orbital)، وهنا سنتعرف على أشكال هذه المدارات التي تعينها الحسابات الميكانيكية الكمية كما يلي :

المدارات s :

عندما $\ell=0$ فإن عدد العقد =0 وهذا يعني احتمالية وجود الإلكترون لاتعتمد على الاتجاه الزاوي (Θ,ϕ) بل تعتمد على البعد r فقط لذلك يكون شكل المدار (الاوربتال) كروي إي أن له دالة قطرية فقط . وبما أن محصلة الزخم الزاوي له =0 فإن المدار متماثل ومنتظم حول النواة ضمن الابعاد الثلاثة x,y,z ، ويتسع لزوج من الالكترونات (جدول 1وشكل 1).

أهم ما يميز الأوربيتالات المختلفة هو ما يُعرف بالطور phase، وهو موضح بالإشارات الموجبة والسالبة على أشكال الأوربيتالات كالمبينة بالشكل 1، أما احتمالية وجود الإلكترون على مسافات مختلفة من النواة على طول المحور x فيمثله الشكل 2.

وهذا يعني أن احتمالية تواجد الإلكترون في الغلاف الكروي (مدار s) تساوي صفرا عند النواة لأن r=0 ثم تزيد تدريجيا بزيادة r حتى تصل إلى نهاية عظمى عندما $r=r_0$ أو a_0 (أي نصف قطر المدار الأول حسب نظرية بور) ثم تقل الاحتمالية بعد ذلك لأن قيمة ψ^2 تقل تدريجيا كلما ابتعدنا عن النواة أي أن الشكل المنحني هو محصلة التغير لكل من ψ^2, r .

إن قضاء إلكترونات مدارات s جزءا صغيرا من وقتها قريبة من النواة مهم جدا في تحديد طاقة هذه المدارات. فنجد مثلا أن طاقة تأين مدارات ns دائما أعلى منها الإلكترونات np وهكذا بالنسبة لمدرات nd,nf. ونجد أيضا أن مدارات s أكبر اختراقا بسبب الكثافة الإلكترونية العالية في منطقة النواة وهذا هو السبب وراء ترتيب طاقة المدارات: 3p,3s,2p,2s,1s ...إلخ.

المدارات p :

عندما $\ell=1$ فإن عدد العقد =1 ومدارات المستوى الثانوي p الثلاثة pz , py , px تأخذ شكلا أهليجياً كالرقم 8 بوجود عقدة واحدة فقط (ليس لها شكل كروي متماثل وإنما كل منها يحتوي على فصين ، شكل 1) لأن دالة الموجة ψ تعتمد هنا على r,Θ,ϕ وكل منها يتسع لزوج من الالكترونات ، أي أنها جميعاً تتسع لستة الكترونات. تتناسب احتمالية وجود الإلكترون ضمن الغلاف المحدد مع ψ^2 وهو رقم موجب سواء كانت ψ موجبة كما في أحد الفصين أم سالبة كما في الفص المقابل (شكل 1).

أما احتمالية وجود الإلكترون على مسافات مختلفة من النواة في مدارات 1s,2s,2p يمثلها الشكل 3.

يتضح من الشكل 3 أن كلا مدارات 2s,2p تخترق مدار 1s. هذا يعني أن جزءا معتبرا من الكثافة الإلكترونية لكلا إلكترون 2s أو إلكترونات 2p تقع داخل الكثافة الإلكترونية لإلكتروني 1s وأن اختراق مدار2s يكون بدرجة أكبر من اختراق مدار 2p. وهكذا فالكثافة الإلكترونية لأحد إلكترونات 2s تكون أقل حماية إلى حد ما عن الشحنة النووية من الكثافة الإلكترونية لأحد إلكترونات 2p. لهذا السبب يظهر مدار 2s أكثر استقرارية من مدار 2p حين يكون 1s ممتلئا.

المدارات d :

عندما $\ell=2$ فإن عدد المدارات المستوى الثانوي تكون خمسة مدارات متساوية الطاقة degenerate وكل مدار يحوي عقدتين متعامدتين وتتوزع الكثافة إلكترونية بعضها على المحاور المتعامدة وبعضها يقع بين المحاور وبسبب التعامد فإن إشارة ψ تكون نفسها (متناظرة) لكل فصين متقابلين ولهذا فإن المدارات d تتكون من أربعة فصوص على محورين متعامدين والمدرات الخمسة لــ dهي :

$$dz^2 , dx^2- y^2 , dxz , dyz , dxy$$

المدار الخامس dz^2 يمكن تصوره كمحصلة لــ $dy^2- z^2$ و $dx^2- z^2$ ولكنه يتكون من فصين حول المحور z وحلقة (عقال) في المستوى xy. لذا فإن المدار dz^2 يقع على المحاور.

يتسع كل مدار لزوج من الالكترونات ، أي أنها جميعاً تتسع لعشرة الكترونات.

يتم ملئ المدارات حسب الترتيب 1s,2s,2p,3s,3p وبعد أن تكون الإلكترونات 18 الأولى قد أضيفت، تنخفض طاقات المدارات 4s,4p، لأن هذه المدارات تخترق ذلك اللب core بصورة تامة. أما مدارات 3d فتبقى طاقتها ثابتة تقريبا لآنها تخترق اللب قليلا جدا. والنتيجة أنه عند الوصول إلى الأرجون يصبح مدار 4s اكثر استقرارا من مدارات3d ولذلك يدخل الإلكترون التالي 4s قبل 3d .

إن مدارات 3d تخترق مدارات 4s، ولهذا السبب فعبر K ،Ca تنخفض طاقتها بشدة لكي تصبح مستقرة استقرارية 4s تقريبا وأكثر استقرارية من 4p. وهكذا تدخل الإلكترونات العشرة التالية مدارات 3d في السلسلة الانتقالية الأولى وبعد ذلك تملئ مدارات 4p من خلال العناصر Br, Se, As, Ge, Ga وصولا للغاز النبيل التالي وهو الكربتون.

المدارات f :

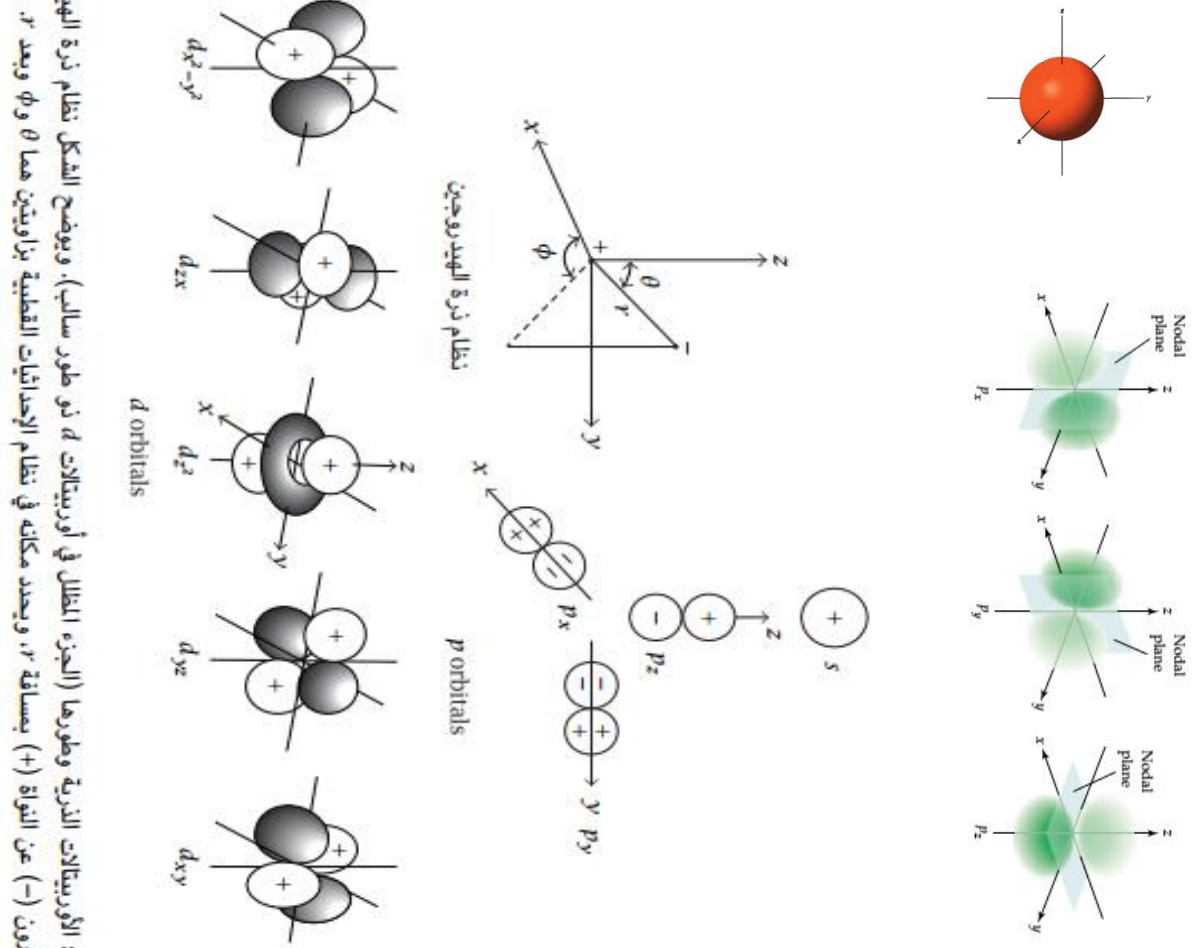
عندما $\ell=3$ فإن عدد المدارات المستوى الثانوي تكون سبعة مدارات متساوية الطاقة وكل منها يمتلك 3 عقد ، وهي أكثر تعقيداً من حيث الشكل والتسمية من سابقاتها ، وتتسع جميعها لأربعة عشر إلكترونا .

الاوربتالات المتماثلة وغير المتماثلة:

لو أخذنا أي نقطة على سطح المدار الكروي s نجد أن إشارة دالة الموجة موجبة (+) وإذا وصلنا بمستقيم بين هذه النقطة ونقطة أخرى على البعد نفسه من النواة مرورا بالنواة تظل الإشارة موجبة في الجانب الآخر.

يعرف المدار الذي له هذه الخاصية أي التشابه في الإشارة في نقطتين متقابلتين بالمدار المنتظم أو المتماثل ويدعى (gerade من الألمانية) ويرمز له بالرمز g. تشترك مدارات d مع مدارات s لكنها تختلف عنه في كونه يحتوي على الإشارة السالبة للفصين المتقابلين الآخرين (d يمتلك 4 فصوص).

أما مدارات p و f تكون إشارة دالة الموجة مختلفة لذلك تدعى مدارات غير متماثلة وتدعى بالألمانية ungerade ويرمز لها بالرمز u. (انظر شكل 1).

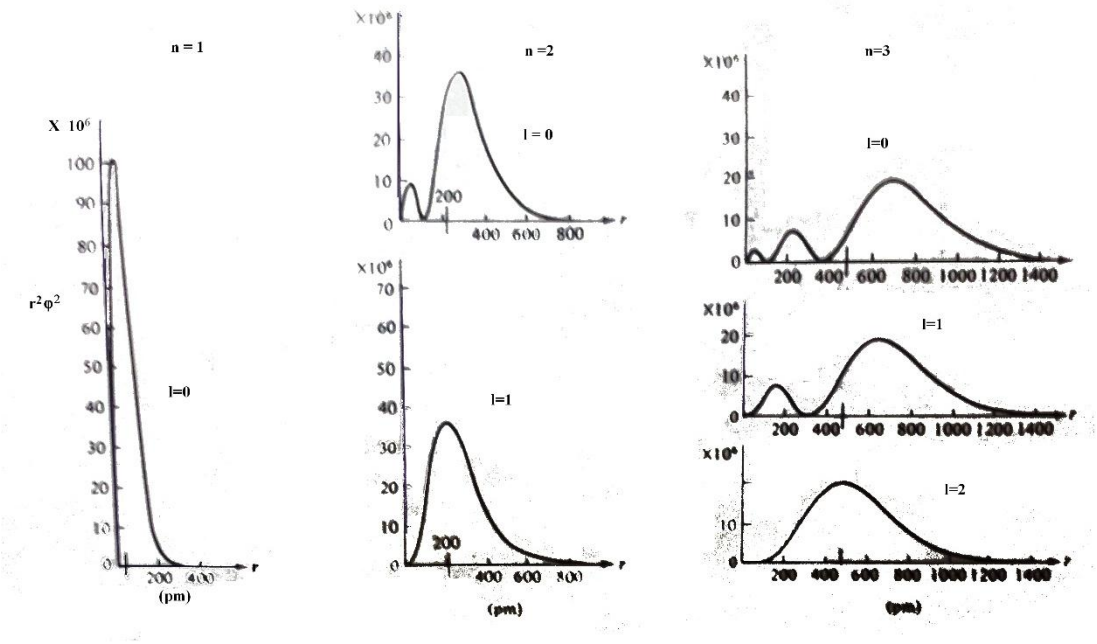


شكل ٣-١: الأوربيتالات الذرية وطورها (الجزء المظلل في أوربيتالات d ذو طور سالب). ويوضح الشكل نظام ذرة الهيدروجين؛ حيث يبعد الإلكترون (−) عن النواة (+) بمسافة r، ويحدد مكانه في نظام الإحداثيات القطبية بزاويتين هما θ وϕ وبعد r.

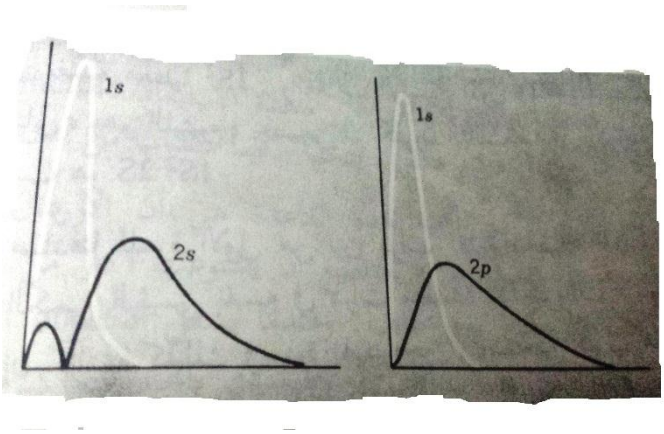
جدول 1 الجزء الزاوي للأوربيتالات.

مقدار ثابت		
$\cos\theta$	z	s
$\sin\theta\cos\varnothing$	x	p
$\sin\theta\sin\varnothing$	y	

	$2z^2 - x^2 - y^2$	z^2	$(3\cos^2\theta - 1)$
	xz		$\sin\theta\cos\theta\cos\varnothing$
d	yz		$\sin\theta\cos\theta\sin\varnothing$
	$x^2 - y^2$		$\sin^2\theta\cos 2\varnothing$
	xy		$\sin^2\theta\sin^2\varnothing$



شكل 2 دالات الاحتمال النصف قطرية لذرة الهيدروجين عندما n=1,2,3. تعطي الدالة احتمال وجود الإلكترون في قشرة كروية ذات سمك dr وعلى مسافة r من النواة.



شكل 3 دوال توزيع الكثافة الإلكترونية لإوربتالات ذرة الهيدروجين تبين كيفية اختراق اوربتالات 2s,2p لأوربتال 1s.

النظرية الذرية الحديثة Modern Atomic Theory

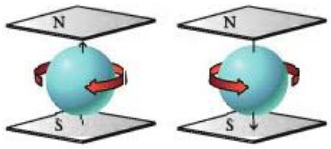
بعد الاستعراض لأهم مفاهيم ميكانيكا الكم والتي استندت عليها النظرية الذرية الحديثة ، يمكن تلخيص مخطط النظرية الذرية الحديثة في النقاط الرئيسية التالية :

1- إن الذرة قبل كل شيء خالية من المدارات الالكترونية المحددة بدقة ، أي لا يمكننا معرفة المدار الذي تسلكه الالكترونات الفردية في الذرة.

2- يمكننا أن نخطط منطقة في الفراغ حول نواة الذرة ، يكون موقع الإلكترون فيها أكثر احتمالاً ، وتسمى هذه المنطقة بالسحابة الالكترونية (المدار) ، وتختلف كثافة السحابة الالكترونية من مكان إلى آخر ، فهي كثيفة في مكان ورقيقة في مكان آخر ، وتدل زيادة كثافة السحابة في نقط ما على زيادة احتمال وجود الإلكترون فيها ، وتقل فرصة احتمال وجود الإلكترون في المنطقة الرقيقة.

3- تختلف أشكال واتجاهات وأحجام مدارات الذرة (السحب الالكترونية)، فالمدارات (s) كروية متماثلة حول النواة، وتتسع لزوج من الالكترونات ، والمدارات (p) تأخذ شكلاً أهليجياً كالرقم 8 ، وهي ثلاثة أنواع تتسع لستة الكترونات، والمدارات (d) أكثر تعقيداً من سابقاتها ، وهي خمسة أنواع تتسع لعشرة الكترونات ، والمدارات (f) أكثر تعقيداً من سابقاتها ، وهي سبعة أنواع تتسع لأربعة عشر إلكترون . والمدارات (f , p) لا تكون متماثلة حول النواة كما هو الحال بالنسبة لمدارات (d, s).

4- في الذرة لا يوجد ولا يمكن أن يوجد إلكترونان متساويان تماماً (القانون الأساسي لبناء الذرة) ، ولا يحتوي أي مدار على أكثر من إلكترونين اثنين، وإذا احتوى المدار على إلكترونين فإن كل منهما يلف أو يدور حول محوره في الاتجاه المعاكس للآخر.



تمارين :

1- ما هي القيم العددية الممكنة لإلكترون موجود في :
- مستوى الطاقة الفرعي 3d
- مستوى الطاقة الفرعي 4f

2- هل يمكن لإلكترون ما أن يمتلك أعداد الكم (القيم) التالية ، ولماذا :

$n = 2$

$\ell = 2$

$m = 2$

3- ما هو أقصى عدد من الالكترونات التي يمكن أن تمتلك القيمة (½ +) لعدد الكم المغزلي في المستوى الفرعي 3d ؟

4- ما هي القيم الممكنة لعدد الكم المغناطيسي (m) العائد لمستوى طاقة فرعي يساوي عدد الكم الثانوي له :

أ- $\ell = 3$

ب- $\ell = 2$

5- ما هو أقصى عدد من الالكترونات التي من الممكن أن تستوعبها ذرة في مستوى طاقة رئيسي يساوي عدد الكم الرئيسي له ($n = 4$) ؟

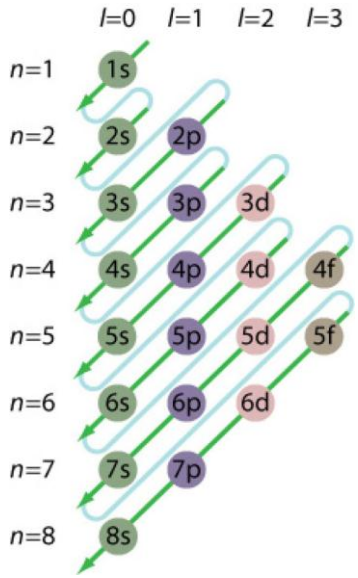
رابعاً:

التوزيع الالكتروني للذرات والتصنيف الدوري للعناصر Periodicity & Electronic Configuration

هناك عدد من القواعد والمبادئ للتوزيع الالكتروني للذرات ومن هذه القواعد :

مبدأ البناء التدريجي (مبدأ اوفباو Aufbau Principal) :

ينص مبدأ أوفباو (Aufbau: مصطلح مشتق من الألمانية ويعني building-up البناء أو الإنشاء) على : تملأ المستويات الفرعية الأقل طاقة أولاً بالالكترونات، ثم تليها مستويات الطاقة الأعلى، وترتب مستويات الطاقة الفرعية تصاعدياً كما يلي :

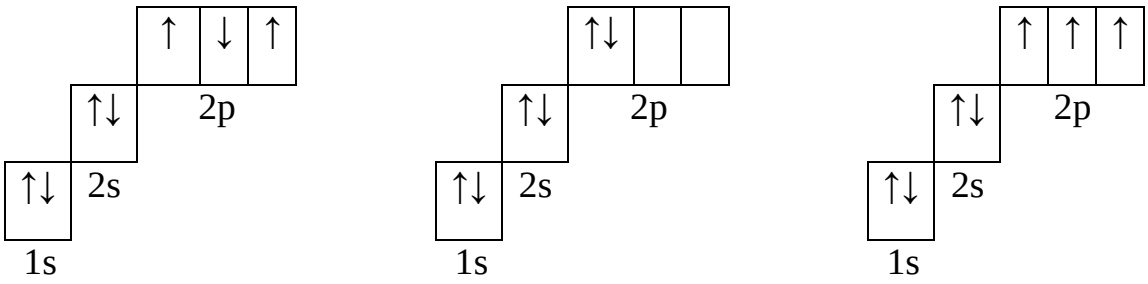


شكل (1) يوضح مبدأ البناء التدريجي

ومع أن هذا المبدأ لا ينطبق أحياناً إلا أنه مقبولاً .

قاعدة هوند (Hund's Rule) :

وتنص هذه القاعدة على : (عندما تدخل الالكترونات إلى مدارات تابعة لمستوى طاقي فرعي معين فإن الالكترونات تتوزع فرادى (أي إلكترون واحد في كل مدار) ثم تزدوج أولاً بأول ، لأن ذلك أفضل من ناحية الطاقة).



صحيح خطأ. لماذا ؟ خطأ. لماذا ؟

مبدأ باولي للاستبعاد Pauli Exclusion Principle :

تنص هذه القاعدة على : (لا يحتوي أي مدار على أكثر من إلكترونين ، وإذا احتوى المدار على إلكترونين فإن كل إلكترون يلف حول محوره في الاتجاه المعاكس للآخر) .

أو ينص على : (لا يوجد إلكترونان اثنان في الذرة لهما نفس أعداد الكم الأربعة، فالإلكترونان يجب أن يختلف كل منهما عن الآخر في أحد أعداد الكم الأربعة على الأقل).

وفي نص ثالث : (في الذرة لا يوجد إلكترونان اثنان متساويان تماماً). ويسمى ذلك أحياناً بالقانون الأساسي لبناء الذرة .

قواعد كليتشكوفسكي Klichkoviski's Rules:

القاعدة الأولى : تنص على : (تمتلئ المستويات الفرعية بالالكترونات حسب الازدياد المتتابع للمجموع ($n + \ell$).

القاعدة الثانية : وتنص على : (في حالة تساوي قيم المجموع ($n + \ell$) ، يتم الامتلاء حسب تزايد قيمة (n)، أي أن المستوى الفرعي ذو القيمة الأقل لـ (n) يمتلئ بالالكترونات أولاً).

فمثلاً يمتلئ المستوى (4s) بالالكترونات قبل المستوى الفرعي (3d)، وذلك لأن قيمة المجموع ($n + \ell$) لـ (4s) أقل منه لـ (3d) :

المستوى الفرعي (3d)	$n + \ell$	المستوى الفرعي (4s)	$n + \ell$
	$3 + 2 = 5$		$4 + 0 = 4$

وكمثال آخر : فإن مستوى الطاقة الفرعي (2p) يمتلئ بالالكترونات قبل (3s)، وذلك لأن قيمة (n) بالنسبة لـ (2p) اقل منها بالنسبة لـ (3s) في الوقت الذي تتساوى فيه قيمة المجموع ($n + \ell$) بالنسبة للمستويين :

المستوى الفرعي (3s)	$n + \ell$	المستوى الفرعي (2p)	$n + \ell$
	$3 + 0 = 3$		$2 + 1 = 3$

نلاحظ أنه تساوى كل من المستويين في المجموع ($n + \ell$) ، ولهذا يمكن في هذه الحالة اللجوء إلى القاعدة الثانية لكليتشكوفسكي ، فذو القيمة الأقل لـ (n) هو الذي يمتلئ بالالكترونات أولاً.

الجدول الدوري التوزيع الإلكتروني والصفات الدورية Periodic Table, Electron Configurations and Periodic Properties :

في عام 1817 م وجد العالم دوبرينر Döbereiner أنه في كثير من الحالات يمكن ترتيب العناصر المتشابهة في ثلاثيات حسب ازدياد الوزن الذري، وأن العنصر المتوسط في الثلاثية الواحدة يكون وزنه الذري مساوياً لنصف مجموع الوزنين الذريين للعنصرين الآخرين تقريباً، وكذلك خواصه الفيزيائية والكيميائية تمثل الوسط تقريباً بين خواص العنصرين الآخرين:

مجموعة الصوديوم		مجموعة السترانشيوم		مجموعة البروم		مجموعة السيلينيوم	
العنصر	الوزن الذري	العنصر	الوزن الذري	العنصر	الوزن الذري	العنصر	الوزن الذري
ليثيوم	7	كالسيوم	40	كلور	35	كبريت	32
صوديوم	23	سترانشيوم	88	بروم	80	سيلينيوم	79
بوتاسيوم	39	باريوم	137	يود	129	تيليريوم	128
المتوسط	23	المتوسط	89	المتوسط	82	المتوسط	80

جدول (1) ثلاثيات دوبرينر

وفي عام 1868 م قام العالم الكيميائي الانجليزي نيولاندز Newlands بإلقاء بحث أمام أعضاء الجمعية الكيميائية بلندن بعنوان (قانون الثمانيات وأسباب العلاقة العددية بين الأوزان الذرية). وقد أعد فيه جدولاً رتب فيه العناصر حسب ازدياد الأوزان الذرية، كما حاول أن يوضح ويبين أن كل عنصر ثامن في الدورة والمنتمي لنفس المجموعة يظهر تكراراً في الخواص المشابهة للعناصر الواقعة في نفس المجموعة.

Li^{7}	**Be^{9}**	**B^{11}**	**C^{12}**	**N^{14}**	**O^{16}**	**F^{19}**
Na^{23}	Mg^{24}	Al^{27}	Si^{28}	P^{31}	S^{32}	**Cl^{35}**
K^{39}	Ca^{40}					

جدول (2) ثمانيات نيولاندز

يلاحظ أن Na و K يتشابهان في خواصهما ، و Cl يشبه في خواصه F ، وهكذا .... . ولسوء حظ نيولاندز، كان في ذلك الوقت كثير من العناصر غير مكتشفة ، الأمر الذي أضفى على قانون الثمانيات هذا بعض الغموض.

في عام 1869م اكتشف كل من العالم الروسي ديمتري ايفانوفيتش مندلييف والعالم الألماني جوليوس لوثرماير كل منهما على حدة، أن العناصر الكيميائية (وكان عددها 63 عنصراً) يمكن ترتيبها على أساس أوزانها الذرية وعندما ترتب العناصر حسب الوزن الذري، تتكرر الخواص الفيزيائية والكيميائية بانتظام ، أي بطريقة دورية. وقد اقترح مندلييف حينها أن يكون القانون الدوري للعناصر على النحو التالي :

ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر ارتباطاً دورياً بأوزانها الذرية.

وتنبأ مندلييف اعتماداً على قانونه الدوري هذا بوجود 12 عنصراً جديداً غير مكتشف، بل وأوضح خواص ثلاثة عناصر منها هي : Sc, Ga, Ge قبل اكتشافها، ولكن ترتيب مندلييف هذا والقائم على أساس ازدياد الأوزان الذرية للعناصر واجه بعض الصعوبات بسبب وجود العناصر الانتقالية، مما أدى إلى عدم وضع بعض العناصر في أماكنها الحقيقية والصحيحة في الجدول الدوري، وهذا ما تم معالجته في الترتيب الدوري الحديث للعناصر الكيميائية والقائم على أساس ازدياد أعدادها الذرية.

التصنيف الدوري الحديث للعناصر :

اكتشف لاحقاً أن الدورية في تغير خواص العناصر تعزى إلى البناء الالكتروني للذرة ، والتي تتغير دورياً كلما ازداد عدد الالكترونات المساوي للشحنة الموجبة لنواة الذرة (أي مساوياً لعدد البروتونات فيها الذي يطلق عليه أيضاً العدد الذري). ومن هنا جاءت الصيغة الحديثة للقانون الدوري : (ترتبط خواص العناصر ومركباتها البسيطة والمعقدة ارتباطا دوريا بقيم شحنات أنويتها الذرية – أي أعدادها الذرية). ويمكن التعبير عن العدد الذري نفسه بأنه رقم الموضع الذي يشغله العنصر في جدول التصنيف الحديث للعناصر، ويلاحظ في هذا الجدول أن العناصر بترتيبها حسب أعدادها الذرية، تظهر على شكل سلاسل أفقية تسمى الدورات Periods، وعددها سبع دورات، وسلاسل عمودية تسمى المجموعات Groups ، وعددها ثمان مجموعات ، وتقسم كل مجموعة منها إلى فئتين رئيسية (A) وثانوية (B) تظهر بين عناصرهما تشابه كيميائي معين خاصة في درجات الأكسدة العليا. وتعرف الدورة بأنها مجموعة من العناصر تبدأ بفلز قلوي وتنتهي بغاز خامل (ما عدا الدورة الأولى التي تعتبر حالة خاصة)، ويلاحظ أن الدورة السابعة لم تكتمل بعد في الجدول الدوري.

كما يلاحظ أنّ الجدول الدوري الحديث مقسّم إلى أربع مناطق سميت (f, d, p, s)، وذلك وفقاً للتركيب الالكتروني لذرات العناصر.

ونلاحظ من خلال الجدول الدوري ما يلي :

- الأنواع المتشابهة للتشكيلات الالكترونية في ذرات العناصر تتكرر دورياً بازدياد العدد الذري (Z) . وهذه العبارة من حيث المبدأ هي صيغة أخرى للقانون الدوري ، وتصلح فقط لعملية توزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة الرئيسية والفرعية لذرات العناصر، وكون التشكيلات الالكترونية تتكرر دورياً بازدياد العدد الذري ، فإن ذلك يؤدي إلى أن خواص العناصر المتعلقة بالتشكيل الالكتروني لذراتها تتكرر دورياً.

- طبقا لتراكيب الذرات أو تشكيلاتها الالكترونية تقسم العناصر في الجدول الدوري إلى أربعة أقسام أو تكتلات هي :

1- تكتل (S) : وهي العناصر التي تمتلئ في ذراتها مدارات (s) بالالكترونات.

2- تكتل (P) : وهي العناصر التي تمتلئ في ذراتها مدارات (p) بالالكترونات.

3- تكتل (D) : وهي العناصر التي تمتلئ في ذراتها مدارات (d) بالالكترونات.

4- تكتل (F) : وهي العناصر التي تمتلئ في ذراتها مدارات (f) بالالكترونات.

وهناك تقسيم آخر لهذه العناصر في الجدول الدوري ، حيث تقسم بموجبه هذه العناصر إلى ثلاثة أقسام رئيسية هي :

1- **العناصر غير الانتقالية :** وهي العناصر التي تمتلئ فيها مدارات (s) ومدارات (p) ، ويكتمل البناء الالكتروني لهذين المستويين الفرعيين في الغازات الخاملة .

2- **العناصر الانتقالية :** وهي العناصر التي تمتلئ في ذراتها بالتدريج مدارات (d)، وتقسم بدورها إلى ثلاثة متسلسلات :

أ- **المتسلسلة الانتقالية الأولى :** وتمتلئ في ذراتها مدارات (3d)، وتبدأ بعنصر السكانديوم (Sc) وتنتهي بالخارصين (Zn).

ب- **المتسلسلة الانتقالية الثانية :** وتمتلئ في ذراتها مدارات (4d)، وتبدأ بعنصر اليتريوم (Y) وتنتهي بالكادميوم (Cd).

ج- **المتسلسلة الانتقالية الثالثة :** وتمتلئ في ذراتها مدارات (5d)، وتبدأ بعنصر اللانثانيوم (La) وتنتهي بالزئبق (Hg).

3- **العناصر الانتقالية الداخلية :** وهي العناصر التي تمتلئ في ذراتها بالتدريج مدارات (f)، ويوجد منها متسلسلتان هما :

أ- **المتسلسلة الأولى :** وتمتلئ في ذراتها مدارات (4f)، وتبدأ بعنصر السيريوم (Ce) وتنتهي باللوتيتيوم (Lu).

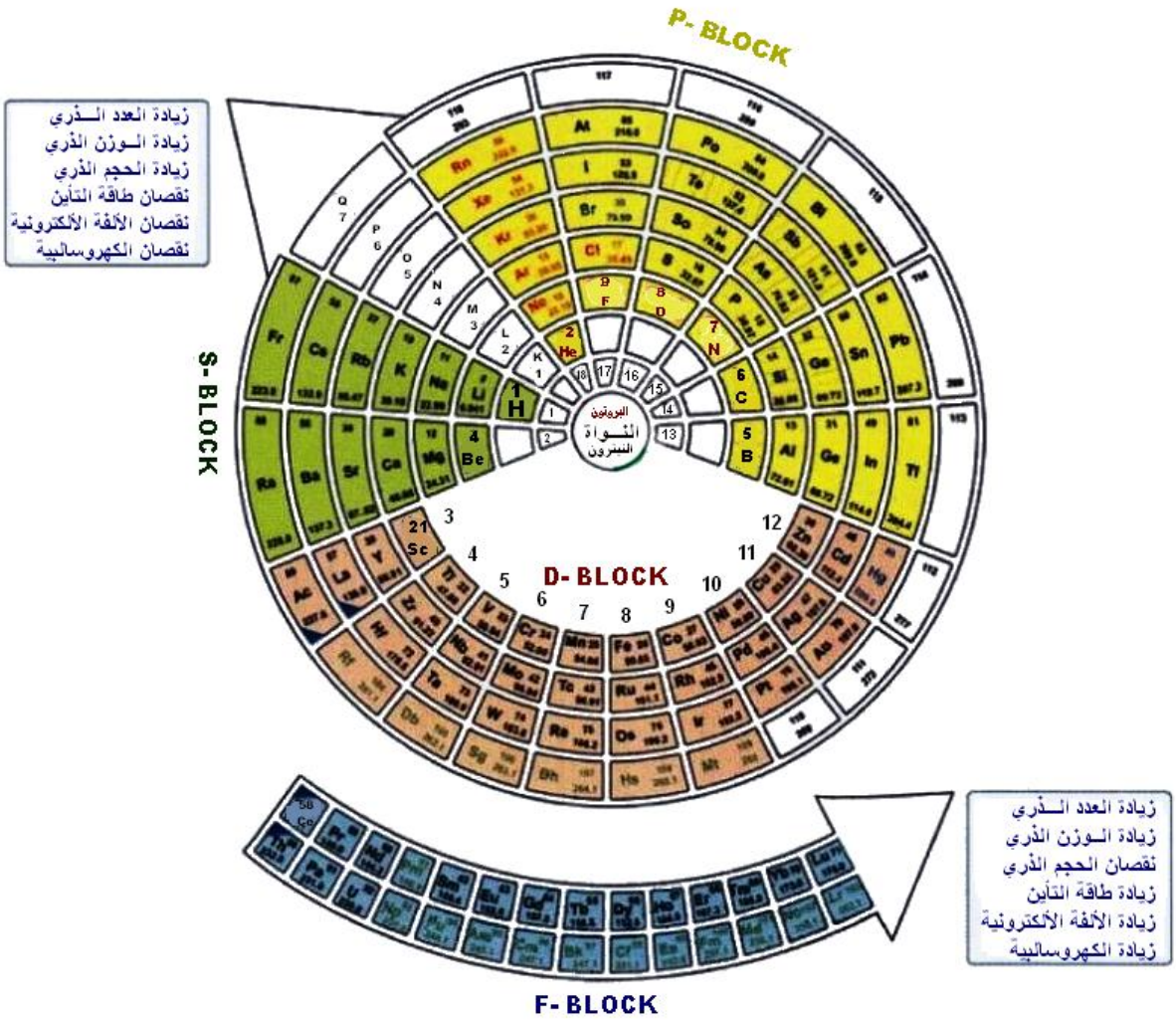
ب- **المتسلسلة الثانية :** وتمتلئ في ذراتها مدارات (5f)، وتبدأ بعنصر الثوريوم (Th) وتنتهي باللورينثيوم (Lr).

الخواص الدورية للعناصر الكيميائية Elements & Periodicity:

هناك بعض الخواص الدورية للعناصر الكيميائية والتي تتوافق وتظهر أهمية الترتيب الدوري للعناصر في الجدول الدوري ، والتي من خلالها يمكن فهم السلوك الفيزيائي والكيميائي للعناصر ، وفي ما يلي استعراض لأبرز هذه الخواص :

حجوم الذرات أو الايونات Atomic and Ionic Sizes :

تعتمد حجوم الذرات على أنصاف أقطارها ، وبما إننا لم نعد نأمل في تعيين الموقع الدقيق لإلكترون ما في أي ذرة، لذا سيكون من الخطأ التفكير في نصف قطر ذرة ما بأنه المسافة بين النواة وابعد إلكترون في الذرة، وبدلاً من ذلك يمكن تعريف نصف قطر ذرة ما بأنه المسافة بين ذرتين متماثلتين مرتبطتين برابطة كيميائية. وبالنظر إلى ترتيب العناصر في الجدول الدوري نلاحظ بشكل عام مع وجود بعض الاستثناءات ما يلي :



	Group 1	Group 2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
																	1 H	2 He
																	1s	
Period 2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	2s												2p					
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	3s		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3p					
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	*24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	*29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	4s		3d										4p					
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	*41 Nb	*42 Mo	43 Tc	*44 Ru	*45 Rh	*46 Pd	*47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	5s		4d										5p					
6	55 Cs	56 Ba	★ 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	*78 Pt	*79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	6s		5d										6p					
7	87 Fr	88 Ra	◆ 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 —	113 —	114 —	115 —	116 —		
	7s		6d															

6	★ *57 La	*58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	*64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
	4f													
7	◆ *89 Ac	*90 Th	*91 Pa	*92 U	*93 Np	94 Pu	95 Am	*96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
	5f													

جدول (5) الجدول الدوري الدائري/الحديث

- تناقص حجوم ذرات العناصر عبر الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين ، وذلك لأن الالكترونات الجديدة تضاف إلى نفس المستوى الرئيسي في الوقت الذي تزداد فيه شحنة النواة الموجبة (البروتونات)، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة قوة التجاذب بين النواة والالكترونات ، وبالتالي يؤدي إلى تناقص حجم الذرة .

- تتزايد حجوم الذرات عبر المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل ، وذلك بسبب عامل زيادة عدد المستويات الرئيسية (n) حول النواة من أعلى المجموعة إلى أسفلها بالتدريج ، وهو عامل يتغلب على عامل معاكس آخر هو عامل زيادة الشحنة النووية (Z) من أعلى إلى أسفل المجموعة ، الذي يعمل على إنقاص الحجم – يتغلب عليه – نتيجة عامل ثالث هو الستار الحاجب (أو الحجب الالكتروني) الناتج من وجود الكترونات المستويات الداخلية التي تمنع تأثير الشحنة النووية الموجبة على الكترونات المستوى الخارجي .

- يكون نصف قطر الايون السالب (X^-) أكبر من نصف قطر ذرته (X^0) ، ويعود السبب هنا إلى التنافر بين الإلكترون المضاف والكترونات الذرة ، وهو التنافر الذي يتسبب في ابتعاد الالكترونات عن بعضها، فتملأ حيزاً أكبر من الفضاء المحيط بالنواة ، وتكون الزيادة في نصف القطر أكبر كلما ازدادت شحنة الايون السالب . وبالمقابل يكون نصف قطر الايون الموجب (X^+) أقل من نصف قطر ذرته (X^0)، ويكون النقصان أكبر كلما ازدادت شحنة الايون الموجب (**وضح ذلك ؟**) .

طاقة التأين Ionization Energy :

تعرّف طاقة التأين بأنها : (كمية الطاقة اللازمة لفصل إلكترون ما من ذرة عادية (غير مثارة) وتحويلها إلى ايون موجب).

$$X^0 + I \rightarrow X^+ + e^-$$

وتسمى طاقة التأين أحياناً بـ (جهد التأين) ، ويسمى الجهد اللازم لفصل إلكترون واحد من الذرة بجهد التأين الأول (I_1)، وينتج عن ذلك ايون ذو شحنة موجبة واحدة (X^+) ، كما يسمى الجهد اللازم لفصل إلكترون ثاني من الايون الموجب (X^+) بجهد التأين الثاني (I_2) ، وهكذا ....، ويلاحظ أن جهد التأين الثاني يكون دائماً أكبر من جهد التأين الأول ، وذلك لأن شحنة النواة الموجبة تجذب الالكترونات المتبقية (بعد فصل الإلكترون الأول) بقوة أكبر ، وعلى هذا المنوال يكون جهد التأين الثالث أكبر من الثاني وهكذا، ... ، ويظهر هذا جلياً في مثال ذرة البريليوم والبورون والكربون :

	Be	B	C
I_1	9.3	8.3	11.3
I_2	18.2	25.2	24.4
I_3	148.4	37.9	47.9 $MJ.mol^{-1}$

وبالنظر إلى ترتيب العناصر في الجدول الدوري يلاحظ بشكل عام – مع وجود بعض الاستثناءات – ازدياد تدريجي لطاقة التأين من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، ويلاحظ أن هذه الزيادة التدريجية في الشحنة الموجبة للنواة والنقصان التدريجي في نصف قطر الذرة أو الايون من يسار إلى يمين الدورة في الجدول الدوري .

وإذا ما نظرنا إلى المحاور العمودية (المجموعات) في الجدول الدوري من الأعلى إلى الأسفل فسنجد بشكل عام نقصان تدريجي في طاقة التأين تترافق مع الزيادة التدريجية في الحجم الذري (نصف قطر الذرة) . **(وضح ذلك ؟)**

هذا وتقدر طاقة التأين عادة بوحدات (الكيلو جول / مول) أو (الكترون فولت/ ذرة) (ويكون الإلكترون فولت/ ذرة مكافئاً لـ 96.5 كيلوجول/ مول).

ملاحظة : هناك استثناءات تخل بتسلسل الترتيب في زيادة طاقة التأين ، وذلك لأن طاقة التأين تتعلق أيضاً بالتركيب الالكتروني للذرة ، ونذكر على وجه الخصوص أن المستويات الممتلئة أو نصف الممتلئة تتمتع بثبات كبير، فمن مقارنة التركيب الالكتروني لكل من ذرات (Be , B , C) المشار إليها سابقاً نلاحظ أن التركيب الالكتروني لذرة (Be) حيث يكون المستوى الفرعي (2s) مملوء تماماً هو التركيب الالكتروني الأكثر ثباتاً، ولهذا يحتاج تأينها إلى طاقة عالية مقارنة بذرة (B) التي تليها.

الألفة الالكترونية Electron Affinity :

تعرّف الألفة الالكترونية (الميل الالكتروني) بأنها الطاقة المنبعثة عند إضافة إلكترون إلى ذرة متعادلة معزولة لتكون ايوناً سالباً.

$$X^0 + e^- \rightarrow X^-$$

ويلاحظ في الجدول الدوري للعناصر مع وجود بعض الاستثناءات أن الألفة الالكترونية تزداد في الدورات من اليسار إلى اليمين، وذلك نتيجة للنقصان التدريجي في حجم الذرات، مما يسهل للنواة جذب الإلكترون ، كما تقل الألفة الالكترونية في المجموعات من الأعلى إلى الأسفل، نتيجة الزيادة التدريجية في حجم الذرات . ولسوء الحظ فإن قياس الألفة الالكترونية عملية صعبة ، وقد أجري حسابها فقط لعدد قليل من العناصر. وهناك خاصية مخالفة ولكنها مرتبطة بقابلية الذرات لجذب الالكترونات داخل الجزيء . وهذه الخاصية هي السالبية الكهربية.

السالبية الكهربية Electronegativity :

تعرّف السالبية الكهربية بأنها : (قدرة الذرة في جزيء ما على جذب الكترونات الرابطة نحوها). ويستعان بقيمة السالبية الكهربية النسبية لتقدير مدى إمكانية العنصر المعني على جذب الالكترونات المكونة للروابط، فعند تكون رابطة تساهمية بين ذرتين لعنصرين مختلفين فإن السحابة الالكترونية المشتركة تنزاح نحو الذرة الأكثر سالبية كهربية .

بصورة عامة تزداد السالبية الكهربية من اليسار إلى اليمين عبر الدورة في الجدول الدوري للعناصر، وتقل عبر المجموعة من الأعلى إلى الأسفل ، وذلك لنفس الأسباب التي ذكرت في الألفة الالكترونية .

سؤال : ما موقع الفلور في خاصية السالبية الكهربية بين عناصر الجدول الدوري ؟

الفلزية واللافلزية Metallic *vs*. Nonmetallic:

يلاحظ في الجدول الدوري أن الخواص الفلزية تقل عبر الدورات من اليسار إلى اليمين، حيث نجد تسلسلاً ثابتاً من فلزية عالية في يسار الجدول الدوري إلى لافلزية عالية في اليمين، وتزداد الخاصية الفلزية كلما تحركنا إلى الأسفل عبر المجموعة ، حيث تصبح العناصر أكثر فلزية (**علل ذلك؟**)

ونلاحظ الخط العريض المتعرج في الجدول الدوري والذي يفصل بين الفلزات واللافلزات. أما العناصر الفاصلة والواقعة على هذا الخط العريض المتعرج فإن خواصها تتوسط بين الفلزات واللافلزات ، فمثلاً يعمل هيدروكسيد الالومنيوم كحامض وكقاعدة :

$$Al(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

واستناداً للاتجاهات التي ذكرت أعلاه يكون السيزيوم (Cs) أكثر العناصر فلزية ، والفلور أكثر العناصر لافلزية (يحتمل أن يكون الفرانسيوم (Fr) أكثر فلزية من السيزيوم لكنه نادر إلى درجة أن خواصه لم تدرس بصورة كافية) .

التكافؤ Valence :

يعرّف التكافؤ بأنه : (قدرة ذرات العناصر على تشكيل روابط كيميائية مع ذرات عناصر أخرى) . وعلى ضوء بناء الذرة يعرف التكافؤ بأنه : (قدرة الذرات على منح أو اكتساب عدد معين من الإلكترونات). ففي المركبات الأيونية يتعين تكافؤ الذرات بعدد الالكترونات المكتسبة او الممنوحة ، وفي المركبات التساهمية يتعين هذا التكافؤ بعدد الروابط المشتركة.

أشار مندلييف إلى أن الرقم الدال على المجموعة في الجدول الدوري للعناصر يدل أيضاً على تكافؤ العناصر في تلك المجموعة ، والواقع أنه توجد علاقات بين التكافؤ وموقع العناصر في الجدول، كما يتضح من التالي :

رقم المجموعة	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
تكافؤ العناصر	1	2	3	4	5	6	7	---
تجاه الأكسجين	Na_2O	CaO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	---
تكافؤ العناصر	1	2	3	4	3	2	1	---
تجاه الهيدروجين	NaH	CaH_2	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2S	HCl	---
تكافؤ العناصر	1	2	3	4	---	---	---	---
تجاه الكلور	$NaCl$	$CaCl_2$	$AlCl_3$	CCl_4	---	---	---	---

من خلال الجدول السابق نلاحظ التالي :

- في حالة التكافؤ تجاه الأكسجين يلاحظ أن تكافؤ العناصر في أعلى اكاسيدها العادية يتفق مع رقم المجموعة.

- في حالة التكافؤ تجاه الهيدروجين يلاحظ أن تكافؤ العناصر يتفق مع رقم المجموعة حتى المجموعة الرابعة ثم يتناقص تدريجياً.

- في حالة التكافؤ تجاه الهالوجينات (الكلور) يلاحظ أن التكافؤ يتفق مع رقم المجموعة حتى المجموعة الرابعة ، أما المجموعات الأخرى فالعلاقة بين التكافؤ ورقم المجموعة غير منتظمة ، ويبدأ عدم الانتظام في آخر عناصر المجموعة الرابعة في الجدول الدوري وهو الرصاص (Pb)، إذ يكون في اغلب الأحوال ثنائي التكافؤ .

الخاصية الحمضية والقاعدية Acidic & Basic Properties:

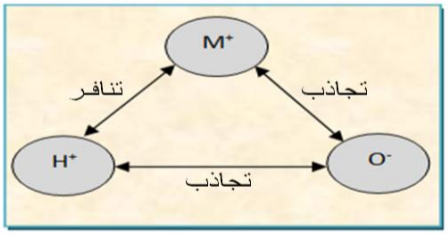
بدراسة المركبات الهيدروكسيدية للعناصر في الجدول الدوري يلاحظ أن القاعدية تقل عبر الدورة من اليسار إلى اليمين كما يتضح من الجدول الدوري :

I	II	III	IV	V	VI	VII
$NaOH$	$Ca(OH)_3$	$Al(OH)_3$	H_2CO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
قاعدة قوية	**مادة قاعدية**	**مادة مترددة**	**حمض ضعيف**	**حمض معتدل القوة**	**حمض قوي**	**حمض قوي جداً**

تزداد الصفة الحمضية وتقل الصفة الصفة القاعدية

ويمكن تفسير هذه الحقائق باعتبار أن هذه المركبات (سواء كانت حمضية او قاعدية) مركبات هيدروكسيدية صيغتها العامة (MOH) ، وقد يتأين هذا المركب كحمض مكوناً ايوني (MO^-) و (H^+) . وقد يتأين كقاعدة مكوناً ايوني (M^+) و (OH^-). كما أنه قد يتأين كحمض او قاعدة أي كمادة امفوتيرية Amphoteric (الامفوتيرية (المترددة) كلمة مشتقة من اليونانية (Amphotery) وتعني بالعربية الاثنان. وهو مصطلح يطلق على المركبات التي بإمكانها إظهار خواص حمضية او قاعدية تبعاً لشروط الوسط الموجودة فيه).

فإذا افترضنا أن الذرات الثلاث مرتبة كما في الشكل (2) الموضح أدناه ، فإنه توجد قوى جذب بين M^+ و O^- ، وكذلك بين O^- و H^+ ، كما توجد قوى تنافر بين M^+ و H^+ ، فإذا كانت قوى الجذب بين M^+ و O^- اكبر من قوى الجذب بين O^- و H^+ فإن المادة تتأين كحمض ، وإذا كان العكس فإن المادة تتأين كقاعدة ، أما إذا تساوت قوتا الجذب فان المادة تتأين كحمض او قاعدة (امفوتيرية) حسب وسط التفاعل ، ففي الوسط الحمضي تتأين كقاعدة ، وذلك لأن الوسط الحمضي يعرقل تأين المادة كحمض بفعل الايون المشترك. وكذلك يحدث العكس في الوسط القاعدي لنفس السبب.



شكل (2) يبين قوى التجاذب بين ذرات المركب

يتضح مما سبق أن تأين المادة كحمض او قاعدة يعتمد على قوى التجاذب بين الذرات او الايونات، وقوى التجاذب بدورها تعتمد على المسافات بين الذرات وكذلك على مقدار الشحنة الكهربائية للايونات، ففي حالة فلزات المجموعة الأولى في الجدول الدوري (فلزات الاقلاء) يلاحظ أن حجوم ذراتها كبيرة نسبياً ، ولا يوجد عليها إلا شحنة واحدة موجبة (M^{+1})، لذلك تضعف قوى الجذب بينها وبين الايون السالب (O^-) مقابل قوى الجذب بين (O^-) و (H^+) لذلك تتأين كقواعد ، أي تسلك سلوك قاعدي (مثل : NaOH)، وكلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين عبر الدورة في الجدول الدوري نلاحظ زيادة الشحنة الكهربائية على ذرات العناصر (M) بزيادة رقم المجموعة في نفس الوقت الذي يقل فيه الحجم الذري لذرات العناصر، وهذا يؤدي إلى زيادة قوى الجذب بين (M^+) و (O^-) ، وبالتالي تقل الخاصية القاعدية وتسلك المادة سلوكاً امفوتيري (مثل: $Al(OH)_3$) أو تتأين كحمض ، أي تسلك سلوكا حمضياً كلما تقدمنا باتجاه يمين الدورة في المجموعات المتقدمة.

أما على مستوى المجموعات في الجدول الدوري فكلما اتجهنا من أعلى المجموعة إلى أسفلها، نلاحظ أن زيادة حجم (M^+) مع بقاء الشحنة الكهربائية على الايون (M^+) ثابتة في المجموعة الواحدة، وهذا يعني أن الخاصية القاعدية تزداد من أعلى إلى أسفل، وتقل الخاصية الحمضية في نفس هذا الاتجاه ، فمثلاً تزداد القلوية في حالة فلزات المجموعة الثانية (فلزات الاقلاء الأرضية)، كما يلي:

$$Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$$

كذلك في المجموعة السادسة نلاحظ أن حمض الكبريتيك (H_2SO_4) أقوى من حمض السيلينيك (H_2SeO_4) ، وفي المجموعة الخامسة يلاحظ أن حمض الفسفوريك (H_3PO_4) أقوى من حمض الزرنيخيك (H_3AsO_4) . وفي المجموعة الرابعة يلاحظ أن حمض الكربونيك (H_2CO_3) أقوى من حمض السليكون (H_2SiO_3)، وهكذا .....

بالإضافة إلى المركبات الهيدروكسيدية التي تتأين كقواعد او أحماض اكسجينية ، يوجد مركبات هيدروجينية لا يدخل فيها الأكسجين ، ففي مثل هذه المركبات الثنائية المتطايرة يلاحظ أن الصفة الحمضية تزداد تدريجياً في كل دورة من اليسار إلى اليمين، مثل :

$$H_3P < H_2S < HCl$$

كما يلاحظ أيضاً أن الصفة الحمضية تزداد أيضاً من أعلى المجموعة إلى أسفلها ، ففي حالة الهالوجينات (المجموعة السابعة) مثلاً تزداد الحمضية من (HF) إلى (HI)، ويرجع السبب في ذلك إلى زيادة الحجم الذري من الفلور الى اليود ، وبالتالي تقل قوى الجذب بين الهيدروجين والهالوجين .

تمارين :

1- اكتب الصيغة الالكترونية ، وارسم مخطط امتلاء المدارات التكافؤية بالالكترونات لذرة السليكون (Si) وذلك عندما توجد الذرة في :
   أ- الحالة العادية.
   ب- في الحالة المثارة.
2- أي الذرتين اكبر حجم ذري ، ولماذا :
   أ- Ca او Br ب- Cl او I ج- Na أو Na^+ د- F او F^-

3- أي العناصر التالية له الفة الكترونية أكثر :

أ- F او Li ب- Br او Cl

4- لماذا لا تذكر السالبية الكهربية للغازات النبيلة ؟

5- ما هو التكافؤ الاعتيادي لكل من العناصر التالية :

Cl , S , P , Si , Al , Mg , Na

6- لم يحضر العنصر رقم 113 ، ولم يكتشف بعد ، باستخدام مبدأ الدورية تنبأ عن هذا العنصر فيما يخص التالي :

- الكثافة - درجة الانصهار - حالة التأكسد - صيغتي الأكسيد والكلوريد لهذا العنصر
- الفلزية واللافلزية - الحمضية والقاعدية .

خامساً:

الروابط الكيميائية وبناء الجزيئات Chemical Bonds & Molecules Structure

تمكن الكيميائيون من استنتاج أن الجزيئات لها بناء (أي شكل) محدد تكون خلاله الذرات المكونة للجزيء ومواقعها بالنسبة لبعضها البعض والمسافات بينها، متطابقة في جميع جزيئات المركب الواحد، فمثلاً في جزيء الامونيا (النشادرNH_3) تتصل ذرة النتروجين بثلاث ذرات هيدروجين، ويكون بناء أو شكل هذا الجزيء كالهرم كما سيأتي لاحقاً، حيث تقع ذرات الهيدروجين على زوايا القاعدة بينما تقع ذرة النتروجين على رأس الهرم، وقيمة كل زاوية لـ (H–N–H) تساوي 107.3° والمسافة بين ذرة النتروجين وأي ذرة هيدروجين تساوي 1.1 انجستروم .

من ناحية أخرى إذا استعرضنا جزيء الماء (H_2O) كمثال آخر فإننا نلاحظ أن ذرتين هيدروجين تتصلان او ترتبطان بذرة أكسجين واحدة، ويكون شكل هذا الجزيء منحني (زاوي) حيث تكون قيمة الزاوية لـ (H–O–H) تساوي 104.5° والمسافة بين ذرة الأكسجين وأي من ذرتي الهيدروجين تساوي 1.11 انجستروم .

إذاً ما الذي يجعل ذرات معينة كتلك التي ذكرت في المثالين السابقين تتخذ أشكال محددة ؟ لابد أن هناك قوة موجهة تعمل على ذرات الجزيء فتتسبب في أن ذرات الجزيء تأخذ تشكيلاً او بناء محددا، وينتج من هذه القوة ربط بين هذه الذرات . هذه القوة تسمى بالرابطة (الآصرة) الكيميائية .

الروابط الكيميائية Chemical Bonds :

عندما تتفاعل الذرات فيما بينها تظهر بينها رابطة كيميائية تؤدي إلى تشكل جملة ثابتة متعددة الذرات (جزيء او ايون جزيئي او بلورة) . وتنشأ الرابطة الكيميائية بفضل التأثير المتبادل بين المجالات الكهربائية التي تخلقها الكترونات وأنوية الذرات المشتركة في تكوين الجزيء او البلورة. وقد أمكن التعرف على طبيعة هذا التأثير المتبادل عن طريق المعلومات المتعلقة ببناء الذرة والخواص الموجية – الجسيمية للإلكترون.

حيث أن مسألة تفسير كيف تتكون الرابطة الكيميائية قد شغلت حيزاً واسعاً من اهتمام علماء الكيمياء خلال القرنين الماضيين، واقترحت العديد من النظريات لحل هذه المسالة، منها ما دعيت بنظريات التكافؤ التي ظهرت منذ القرن التاسع عشر، وتسلسلت مراحل تطورها، وكذلك نظرية المدارات الجزيئية (MO) التي تعالج عملية ارتباط الذرات مع بعضها من وجهة نظر جديدة قائمة على العلاقات الميكانيكية الكمية للذرة.

قاعدة الثمانية Octet Rule

فرضيات ابيج وكوسل ولويس :

ترجع فكرة قاعدة الثمانية إلى العالم ابيج (Abeg)، الذي اقترح في العام 1904م أن لكل عنصر كيميائي تكافؤ موجب وآخر سالب وأن حاصل جمعها يساوي ثمانية، وبما أن العدد ثمانية هو الحد الأعلى لتكافؤي العنصر، وقد اقترح ابيج أن هذا العدد الكلي للالكترونات التي يمكن احتوائها في الذرة عند ارتباطها مع الكترونات الذرة الأخرى .

في عام 1913م نجح موزلي في اكتشاف الأعداد الذرية للعناصر ونشر نيلز بور نظرية الكم للذرة، وقد كان لهذه النجاحات العلمية أثراً كبيراً في وضع الأسس الأولى لنظرية التكافؤ ، حيث قام بذلك كل من العالم الأمريكي (لويس) والعالم الألماني (كوسل) :

ففي عام 1916م قدم لويس اقتراحاً ينص على : (أن الرابطة الكيميائية تنشأ عن طريق تشكل زوج من الالكترونات ، ينتمي إلى ذرتين في آن واحد). وقد جاء اقتراح لويس هذا ليشكل منطلق أساسي لوضع النظرية الحديثة للرابطة التساهمية او المشتركة (covalent bond).

وفي العام ذاته (1916م) اقترح كوسيل أنه عندما تتفاعل ذرتان مع بعضهما البعض فإن إحدى الذرتين تعطي الكترونات والأخرى تأخذها، عندئذ تتحول الذرة المانحة إلى ايون موجب، بينما تتحول الذرة المستقبلة إلى ايون سالب ، ويؤدي التجاذب الكهربائي الاستاتيكي المتبادل بين الايونين المتكونين إلى تشكل مركب ثابت. ولقد طورت فكرة او فرضية كوسيل فيما بعد حيث انتهى الآمر إلى وضع المفاهيم الحديثة للرابطة الأيونية (Ionic bond).

والفكرة الأساسية لفرضيتي لويس وكوسيل هي (أن الذرات عندما تتحد ببعضها البعض فإنها تعدل نظامها الإلكتروني بحيث تحتوي طبقتها الرئيسية الخارجية على عدد من الإلكترونات مماثلا لعدد الالكترونات في الطبقة الإلكترونية الأخيرة للغاز الخامل الأقرب في الجدول الدوري للعنصر المعني، حيث أن هذه الطبقة (المستوى الرئيسي) تتميز بدرجة ملحوظة من الاستقرار).

مركبات تساهمية لا تخضع للنظام الثماني :

خلافاً لما تقوله نظرية لويس (قاعدة الثمانية) من أن الذرات يجب أن تصل إلى توزيع الكتروني مشابه للغاز الخامل القريب منها عند تفاعلها، وجد أن هناك ايونات وجزيئات كثيرة تمتلك عددا من الالكترونات اكبر من ثمانية كما في جزيئات (PCl_5 و SF_6) حيث يكون حول ذرة الفسفور (10 إلكترونات) وحول ذرة الكبريت (12 إلكتروناً) كما أن هناك جزيئات تمتلك عدداً اقل من ثمانية الكترونات كما في جزيء (BF_3) الذي يوجد حول ذرة البورون (6 إلكترونات). وهذا يعني أن مبدأ وجود ثمانية الكترونات حول الذرة بعد تفاعلها لا ينطبق في كثير من الأحيان وخاصة في عناصر الدورة الثالثة من الجدول الدوري والدورات التي تليها. أي أن قاعدة الثمانية ليست قاعدة حاسمة لكل الجزيئات او المركبات .

صيغ او نقاط لويس:

بناءً على اقتراح لويس، يتم تمثيل الروابط التساهمية عن طريق وضع نقطتين فوق بعضهما مقابل كل رابطة بين الذرتين المرتبطتين، فجزيء الهيدروجين يمكن تمثيله بالشكل (H:H) أي (H-H)، وجزيء الأكسجين يمثل بالشكل (O::O) أي (O=O)، والنتروجين (N:::N) أي (N=N)، وافترض لويس أن العناصر لابد أن تصل إلى حالة الكترونية مماثلة لحالة الغازات الخاملة القريبة منها.

مثال لاقتراح كوسل :

$$Na + Cl \xrightarrow{e^-} Na^+ \; Cl^-$$

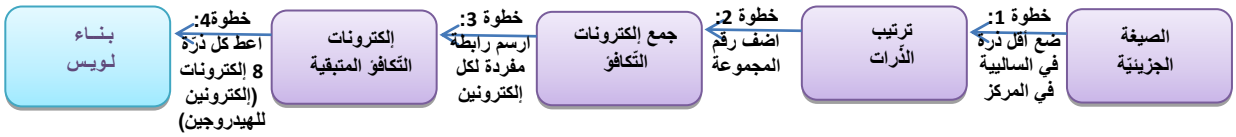
خلاصة قاعدة الثمانية :

تنص قاعدة الثمانية على : (كل ذرة من ذرات عناصر الجدول الدوري – ماعدا عناصر الدورة الأولى – تسعى لان يقع في مجالها أثناء التفاعلات الكيميائية ثمانية الكترونات اما متشاركة مع ذرات أخرى او غير متشاركة .

ومع أن قاعدة الثمانية ليست قاعدة حاسمة إلا أنها تستخدم غالبا لكل المركبات التي تحتوي (F, O, N,C)، ولكن هذه القاعدة تشذ بصفة عامة في حالات عناصر الدورة الثالثة والدورات التي تليها.

ومن هنا جاءت المحاولات اللاحقة لوضع نظريات أكثر دقة وأحكاماً في تفسير الروابط الكيميائية والأشكال البنائية للجزيئات المختلفة، وكان من أبرز هذه المحاولات نظرية الروابط التكافؤية (VB Theory) ونظرية المدارات الجزيئية(MO Theory).

➢ خطوات رسم تراكيب لويس للجزيئات أحاديّة الرابطة:



مسألة : كيف يتم رسم تراكيب لويس للجزيئات المحتوية على روابط مضاعفة مع تمثيل صيغ الريزونانس (الرّنين) لها؟

تمرين : ارسم صيغ لويس (قاعدة الثمانية) للجزيئات التالية مبيناً أياً منها لا تنطبق عليه هذه القاعدة:

Cl_2, H_2O, BCl_3, SF_6, C_2H_3F, SO_2

الرابطة الكيميائية ومقياس السالبية الكهربائية:

سبق وأن تطرقنا في سابقا لبعض النقاط المتعلقة بمفهوم السالبية الكهربائية وكيفية تدرجها في الجدول الدوري، ورغم أن مفهوم السالبية الكهربائية ليس دقيقاً، إلا أنه مفيد في نواحٍ كثيرة، وأحد هذه الفوائد أنه يمكن الاستفادة منها في التنبؤ أي الروابط تكون ايونية وأيها تكون تساهمية. حيث تميل الرابطة بين عنصرين إلى أن تكون أيونية أكثر، وذلك كلما زاد الفرق بين كهروسالبية العنصرين مثل الصوديوم والكلور، بينما تميل الرابطة إلى أن تكون تساهمية كلما قل الفرق بين كهروسالبية العنصرين المرتبطين. وفي مثل هذه الحالات يمكن الاستفادة من قيم السالبية الكهربية في التنبؤ بالقطبية، فكلما بعد العنصران عن بعضهما بالنسبة لقيم السالبية الكهربية كلما وجب أن تكون الرابطة أيونية او تساهمية عالية القطبية، وبذلك تكون الرابطة بين الهيدروجين سالبيته (2.1) والكلور سالبيته (3.0) أكثر قطبية من الرابطة بين الهيدروجين (2.1) واليود (2.5) . آما في حالة تشابه السالبية الكهربية للذرتين المرتبطتين فإن الرابطة بينهما توصف بأنها غير قطبية كما في جزيء (H–H) ، وتكون الرابطة تقريباً غير قطبية كما في حالة (H–I او C–H).

مقدار الفرق في الكهروسالبيّة Δ(EN)	نوع الرّابطة
لافرق (صفر)	لا قطبية تساهمية
أكثر من صفر وأقلّ من 1.8	قطبية تساهميّة
أكبر أوتساوي 1.8	أيونيّة

يعدّ مقياس أو طريقة بولينج (Pauling) أكثر تداولاً في الجداول الدورية، وقد اتخذ فيها كهروسالبية الفلور (4).

تمرين : احسب الفرق في الكهروسالبية (ΔEN) للذّرّات في الرّوابط (O–M و H–O) في المركبات الثلاثة $M(OH)_2$. حيث أن M هنا تمثل الذرات (Sr , Ca , Mg)، ثم بين أي الروابط (O – M أم H–O) تتصف في كل جزيء بدرجة أيونية اكبر ؟

➢ قوّة داخل الجزيء (ترابط قوي)Intermolecular Forces:

القوة داخل الجزيء هي أي قوة تعمل على جمع الذرات مع بعضها البعض لتكون جزيء أو مركب. تتألّف المادة بأشكالها الثلاث - عناصر و مركبات و مخاليط - من دقائق (ذرات أو جزيئات أو أيونات)، ترتبط هذه الدقائق ببعضها البعض بقوى متفاوتة في القوة ، فنجد هذه القوى كبيرة في المادة الصلبة، ومتوسطّة في السوائل، وضعيفة في حالة الغازات .

يمكن أن نطلق على هذه القوى التي تربط بين جسيمات المادة ، قوى الترابط البين جسيمية أو البين جزيئية. وعليه يمكننا أن نميّز الآن بين الروابط الكيميائية وبين الترابط البين جزيئي ، فالروابط الكيميائية ، روابط قوية تتّكون داخل الجزيء ، أمّا الترابط البين جزيئي فهو ترابط ضعيف يحدث خارج الجزيء.

هناك ثلاثة أنواع رئيسية من القوة داخل الجزيء، تميز أنواع الذرات المكونة وسلوك الإلكترونات:

1- الرابطة الأيونية The Ionic bond

تنشأ الرابطة الأيونية نتيجة لانتقال إلكترون واحد او أكثر من مستوى التكافؤ الخارجي لعنصر فلزي إلى المستوى الخارجي لعنصر لافلزي، أي أن هذه الرابطة تتكون عادة بين الفلزات واللافلزات (تنشأ الروابط الأيونية عن تجاذب الأيونات متعاكسة الشحنة)، ويكون المركب الناتج أيونياً يحتوي على شقين أحدهما موجب ويسمى (كاتيون Cation) وهو الجزء الذي فقد الكتروناته (الفلز) ويمتلك جهد تأين واطئ ، والشق الآخر سالب ويسمى (انيون Anion) وهو الجزء الذي اكتسب الالكترونات (لافلز) ويمتلك جهد تأين عالي وألفة إلكترونية عالية.

الرابطة	H – C	H – N	H – O	H – F	Li – F
ΔEN	0.9	0.9	1.4	1.9	3.0
النسبة المئوية للصفة الأيونية	منخفضة	27 %	33 %	41 %	87 %

وهذا يدعم التوقع بأن عناصر المجموعة الأولى (العناصر القلوية) وعناصر المجموعة الثانية (العناصر القلوية الأرضية) تشكل روابط أيونية مع عناصر المجموعتين السادسة والسابعة نتيجة للفارق الكبير بينهما في السالبية الكهربية. ويمكن القول أيضاً أنه كلما قلت نسبة شحنة الايون إلى نصف قطره يزداد ميل العنصر لتكوين رابطة أيونية، فالمركب Na_2O مثلاً مركب ايوني أكثر من MgO ، وذلك لأن نسبة شحنة الايون Na^+ إلى نصف قطره (1/ 0.95 = 1.05) اقل من نسبة شحنة الايون Mg^{+2} إلى نصف قطره (0.65/2 =3.08).

لقد اشرنا سابقاً إلى أن قاعدة الثمانية تنص على أن الترتيب الالكتروني للعنصر بعد تكوينه للرابطة الأيونية مع عنصر آخر إلى الوضع (ns^2 , np^6) وهو الوضع الذي توجد عليه الغازات الخاملة (ماعدا الهليوم) إلا أن بعض العناصر تتفاعل بطريقة لا تصل فيها إلى مثل هذا الوضع بالذات، فالزنك (Zn)

مثلاً يفقد إلكترونين اثنين عند تفاعله ويصل إلى الترتيب الالكتروني (Zn^{+2} :[Ne] ,$3s^2$,$3p^6$,$3d^{10}$) كما في تفاعله مع الكلور، أما العناصر الإنتقالية فإنها تستعمل الكترونات (d) في المستوى الرئيسي قبل الأخير لذراتها بالإضافة إلى الكترونات (s) في المستوى الرئيسي الأخير مكونة ايونات لا تشبه في تركيبها غالباً الايونات السابقة ، كما أن معظم هذه العناصر الانتقالية تشكل عدة أنواع من الكاتيونات مثل الحديد الذي يمكنه أن يشكل الكاتيون (Fe^{+2}) و الكاتيون (Fe^{+3}) .

تختلف الرابطة الأيونية عن الرابطة التساهمية في أنها لا تتمتع بتوجيه معين في الفراغ أي أنها موجهة ويعزى هذا الأمر إلى أن المجال الكهربائي للايون ذو تماثل كروي أي أنه يتماثل بصورة متماثلة في جميع الاتجاهات ، ولهذا فإن التأثير المتبادل بين الايونات يتم على نمط واحد بغض النظر عن الاتجاه، وهناك اختلاف آخر بين الرابطة الأيونية والتساهمية في أن الأيونية لا تتصف بالتشبع وعليه يمكن أن ينضم إلى الايون عدد مختلف من ايونات ذات شحنة معاكسة .

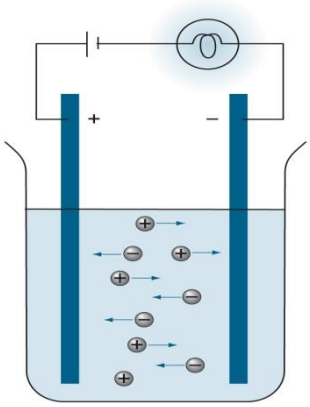
المركبات الأيونية Ionic Compounds:

يكون من نتيجة الرابطة الأيونية أن يتكون مركب ايوني يحتوي على شقين احدهما موجب والآخر سالب، وتتجاذب هذه الايونات المتعاكسة الشحنة مع بعضها من جميع الجهات الممكنة بحيث يكون للمركبات الأيونية أشكال بلورية محددة.

صفات المركبات الأيونية The Characteristics of Ionic Compounds

1) تمتلك المركبات الأيونية درجات إنصهار وغليان عاليتين نظراً لقوة الرابطة الأيونية والطاقة الكبيرة اللازمة لكسر مثل هذه الرابطة.

المركبات الأيونية الصلبة لاتعد من المواد الموصلة للكهربائية لكون الأيونات الموجبة والسالبة مرتبطة مع بعضها داخل الشبكية البلورية ولكنها تصبح موصلة جيدة في حالة-1- صهرها أو- 2-إذابتها في مذيبات تمتلك ثابت عزل عالي والتي تستطيع فصل الأيونات المختلفة الشحنة عن بعضها ،وبالتالي تمنح هذه الأيونات قابلية الحركة نحو الأقطاب المعاكسة لها بالشحنة ي الدائرة الكهربائية وكما موضح في الشكل الآتي:



شكل(1) :قابلية التوصيل الكهربائي لمحاليل المركبات الأيونية

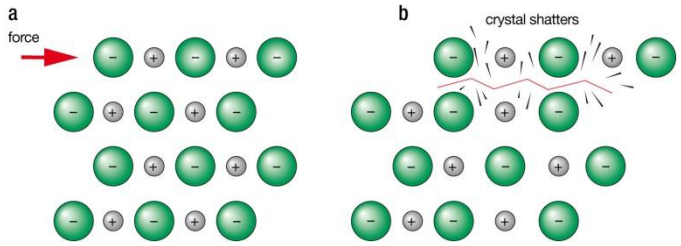
3) تمتاز المركبات الأيونية بكونها مركبات صلدة ، إذ أنّ درجة الصلادة تعتمد على مقدار التداخلات الألكتروستاتيكية بين الأيونات ذات الشحنات المختلفة والتي تعتمد بدورها على :

أ) نصف القطر الأيوني.
ب) شحنة الأيونات.

حيث تزداد التداخلات الأيونية مع نقصان المسافة بين الأيونات ذات الصيغ المتشابهة كما في مركبات BaO, SrO, CaO، فعند إجرائنا لمقارنة بين تلك المركبات نجد بإن المسافة بين الأيونات تزداد بدأً من CaO وإنتهاءاً بـ BaO باعتبارها أيونات موجبة لمجموعة (لزمرة) واحدة و بالتالي التداخلات الإلكتروستاتيكية سوف تقل ضمن هذا التدرج.

من جانبٍ آخر نجد إن الصلادة تزداد مع زيادة مقدار الشحنة على الأيونات الموجودة في البلورة عندما تكون المسافة بين الأيونات المختلفة الشحنة ثابتة.

4) المركبات الأيونية هي مركبات هشة ، يعود السبب في ذلك إلى أن أي قوة خارجية قوية كاستعمال المطرقة مثلا يؤدي إلى حركة طبقات الأيونات وحدوث تجاور نسبي بين الأيونات المتشابهة الشحنة مما يؤدي إلى تنافرها، وكما مبين في الشكل الآتي:



شكل(2) : سبب هشاشة المركبات الأيونية الصلبة

5) توجد المواد الصلبة الأيونية غالبا على شكل بلورات ، والبلورة هي جسم محدد بسطوح مستوية تتقاطع مكونة أشكالاً هندسية مختلفة.

قد يكون للمادة الواحدة أكثر من شكل بلوري كما في الكبريت (S) الذي يكون معينياً او منشورياً ، وتسمى ظاهرة تعدد الأشكال البلورية للمادة الواحدة بظاهرة التآصل (Allotropy).

6) لا تظهر في هذه المركبات صفة التشابه الجزيئي (الأيزوميريّة Isomerism)، وذلك يعود إلى أن الرابطة الأيونية هنا. وهي في الواقع قوة الجذب الكهربي الموجودة بين الايونين مختلفي الشحنة ، أي أنها رابطة غير موجهة، حيث لا توجد غير طريقة واحدة لترتيب الايونات في الفراغ ، ولذلك لا توجد بينها ظاهرة الأزمرة.

طاقة الشبكية البلورية Lattice Energy

يمكن تعريف طاقة الشبكية البلورية بأنها الطاقة المتحررة عندما يترتب مول واحد من الأيونات الموجبة الغازية مع مول واحد من الأيونات السالبة الغازية بشكل هندسي خاص يطلق عليه الشبكية البلورية Crystal Lattice ولبلورة من نوع MX يمكن تمثيلها بالمعادلة الآتية:

$$M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)} \longrightarrow M^{+}X^{-}_{(s)}$$

حيث تتمثل القوى الرئيسية في بلورة من هذا النوع بتجاذب الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة والتنافر بين الأيونات ذات الشحنات المتشابهة ، حيث يكون كل أيون كل أيون في الشبكية البلورية واقعاً تحت تأثير قوى تجاذب إلكتروستاتيكية من الأيونات المجاورة له والمعاكسة بالشحنة.

يمكن حسا ب طاقة الشبكية البلورية عن طريقين:

1) المعالجة النظرية لطاقة الشبكية البلورية بإستخدام معادلة بورن–لاندي Born–Landi
2) دورة بورن–هابر Born–Haber Cycle.

معادلة بورن – لاندي لحساب طاقة الشبكية البلورية Calculation Lattice Energy by Born –Haber Equation

بدأ بورن و لاندي معالجتهما النظرية لطاقة الشبكية البلورية* وأوجدا معادلتهما لحسابها ، إذ يمكن إشتقاق هذه المعادلة إعتماداً على قوى التجاذب والتنافر بين الأيونات المتباعدة وهي في حالتها الغازية إلى لحظة إقترابهما من بعضهما لتكوين شبكة بلورية صلبة ، وكما يلي:

$$U = E_{attr.} + E_{rep.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

* طاقة الشبكية البلورية هي نتاج كل من طاقتي التجاذب والتنافر حيث:

U : الطاقة الكلية (طاقة الشبكية البلورية)

$E_{attr.}$: طاقة التجاذب بين الأيونات المختلفة الشحنة.

$E_{rep.}$: طاقة التنافر بين الأيونات المتشابهة الشحنة.

يمكن حساب قوة التجاذب $E_{attr.}$ بين الأيونين المختلفي الشحنة من خلال :

$$E_{attr.} = \frac{(Z^{+}e)\,(Z^{-}e)}{4\pi\varepsilon r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Z^{+} , Z^{-} : شحنتي الأيونين السالب والموجب.

r : المسافة بين الأيونين.

ε : ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

e : شحنة الألكترون .

حيث يمكن أعادة كتابة المعادلة (2) على النحو الآتي بإدخال عدد المولات (x) وثابت مادلونج(A) والذي تعتمد قيمته على الشكل الهندسي للبلورة:

$$E_{attr.} = \frac{xAZ^{+}Z^{-}e^{2}}{4\pi\varepsilon r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

والمعادلة (3) يمكن أن تكتب بالصيغة الآتية:

$$E_{attr.} = \frac{AZ_{\mp}^{2}e^{2}}{4\pi\varepsilon r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

أما طاقة التنافر E_{rep}. فيمكن حسابها عن طريق المعادلة الآتية:

$$E_{rep.} = \frac{B}{r^{n}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

حيث B: يدعى معامل التنافر، n :قيمة ثابتة إقترحها بورن نظرياً من نتائج قابلية الإنضغاط كما حسبها باولنج للأيونات التي ينطبق تركيبها الإلكتروني مع تركيب الغاز النبيل وقيمها كما يأتي:

n	الترتيب الألكتروني
5	He
7	Ne
9	Ar, Cu^{+}
10	Kr , Ag^{+}
12	Xe , Au^{+}

لحساب طاقة الشبكة البلوريّة Lattice energy الكلية (U) بالنسبة لمول واحد من المادة المحتوية على عدد أفوجادرو فهي تخضع لمعادلة بورن -لاندي الآتية:

$$U = \frac{N_A A Z^{+} Z^{-} e^{2}}{4\pi\varepsilon(r^{+} + r^{-})}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

تمرين:احسب طاقة الشبكة البلّوريّة لـ NaCl باستخدام معادلة بورن-لاندي بناء على المعطيات التّالية: وثابت مادلونج (A): 1.748 ، $r^{+} + r^{-}$=2.82x 10^{-10}m ، ε = 8.85 x10^{-12} C^{2}/m.J ، e =1.6 x 10^{-19} C.

اقترح كابوستنسكي Kapustinskii أنّه إذا لم يكن البناء البلّوري معروفا (وبالتّالي لايعرف ثابت مادولنج المناسب) فإنّه يمكن الحصول على تقدير معقول لطاقة الشبكية البلورية من المعادلة الآتية:

$$U = \frac{125.200\nu Z^{+} Z^{-}}{r^{+} + r^{-}}\left(1 - \frac{34.5}{r^{+} + r^{-}}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

يمكن الأشارة إلى أن حساب طاقة الشبكية البلورية لمركب أيوني يمكن أن تحسب بدقة كبيرة بعد إدخال الأعتبارات غير الإلكتروستاتيكية في الحساب أيضاً وهي:

1- قوى فاندرفالز أو قوى لندن (Van deer Waal's or London Forces).
2- طاقة نقطة الصفر (Zero Point Energy).
3- السعة الحرارية (Heat Capacity).

غير أن هذه العوامل الثلاثة لاتساهم بمقدار يزيد عن 10% من الطاقة الكلية بينما تساهم طاقة التجاذب بما يزيد عن 90% من طاقة الشبكية الحقيقية.

دورة بورن–هابر لحساب طاقة الشبكية البلورية Calculation of Lattice Energy by Born-Haber Cycle

تعتمد دورة بورن–هابر على قانون هس (Hess's Law) الذي يعرف أيضا بقانون الكيمياء الحرارية والي ينص على :أن الحرارة المكتسبة أو المتحررة في تفاعل كيميائي هي كمية ثابتة لاتعتمد على عدد وطبيعة المراحل التي تستخدم لإحداث التفاعل. وبالنسبة لتكوين مركب أيوني كهاليد فلز قلوي مثلا MX من عناصره M , X_2 .

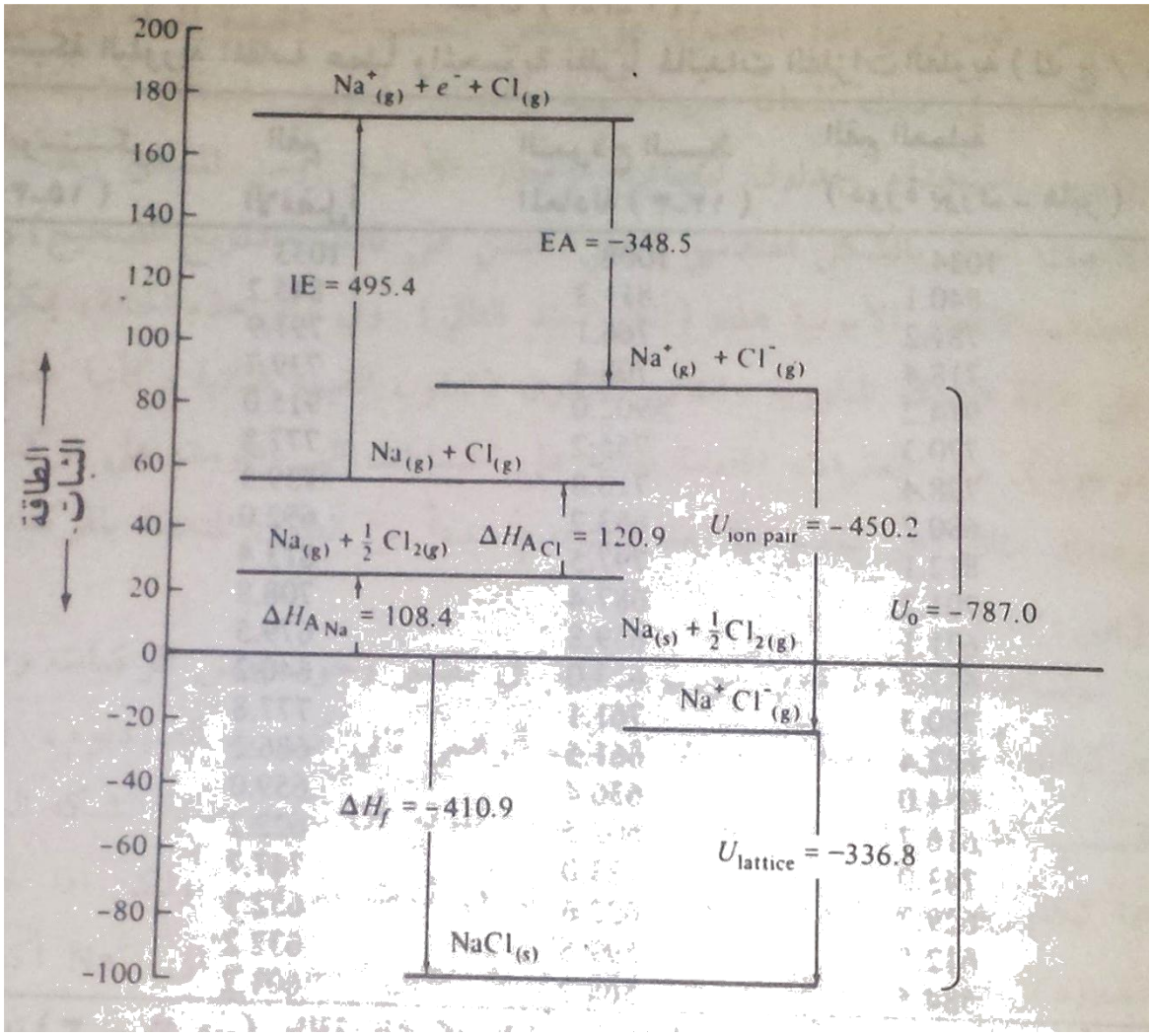
يمكن وصف دورة بورن- هابر بالخطوات الآتية :

1- أنثالبي (حرارة) التكوين ΔH_f الذي يمثل إتحاد $M_{(S)}$ مع $\frac{1}{2} X_{2(g)}$ لتكوين المركب $MX_{(S)}$ وهو مقدار سالب.
2- أنثالبي التفكك (التذرية) للفلز ΔH_{AM} والذي يمثل تحوّل $M_{(S)}$ من الحالة الصلبة ألى الحالة الغازية (أنثالبي التسامي) وهو مقدار موجب.
3- أنثالبي التفكك (التذرية) للافلز ΔH_{AX} الذي يمثل تحوّل $\frac{1}{2} X_{2(g)}$ إلى $X_{(g)}$ وهي تمثل إنثالبي التفكك الجزيئي وهو مقدار موجب أيضا.
4- طاقة التأين للفلز IE الذي يمثل تحوّل $M_{(g)}$ إلى الأيون $M^+_{(g)}$ وهو مقدار موجب.
5- طاقة الألفة الإلكترونية للافلز EA الذي يمثل تحوّل $X_{(g)}$ الى $X^-_{(g)}$ وهو مقدار سالب.
6- طاقة الشبكية البلورية $\Delta H_{lattice}$ أو اختصارا (U) الذي يمثل إتحاد $M^+_{(g)}$ مع $X^-_{(g)}$ لتكوّين $MX_{(S)}$ وهو مقدار سالب.

لذا فاستنادا على قانون هس نجد أنّ :

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AM} + IE - EA - \Delta H_{lattice}$$

والشكل الآتي يوضح مخططا عاما لدورة بورن–هابر لأحد المركبات الأيونية وهو ملح كلوريد الصوديوم NaCl :



2- الرّابطة التساهمية Covalent Bond

تنشأ الرابطة التساهمية من إلكترونين متعاكسي اللف الذاتي (الغزل) تشترك في ملكيتهما ذرتان ساهمت كل واحدة منهما بإلكترون واحد ، أي أنها تتكون من اختلاط أو تداخل المدارات الخارجية لذرة تحتوي على إلكترون غير مزدوج مع ذرة آخر تحتوي أيضاً على إلكترون غير مزدوج لتتكون رابطة الزوج الالكتروني. وترجع قوة هذه الرابطة إلى تجاذب الأنوية الموجبة للذرتين مع السحابة الالكترونية السالبة للرابطة التي تحتوي إلكترونين يدوران باتجاهين متعاكسين.

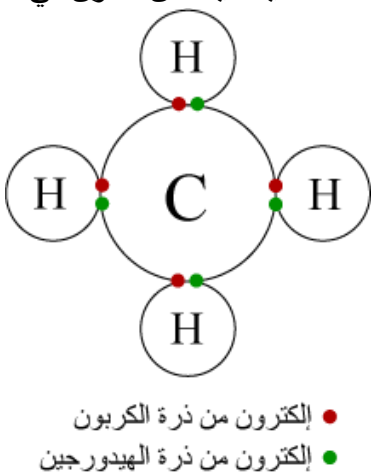
تسمى الرابطة التساهمية الناشئة بين ذرتي الهيدروجين رابطة فردية او أحادية وذلك لأنها ناتجة عن الاشتراك بإلكترونين من الذرتين المتفاعلتين، إلا أن بعض الذرات تقدم أكثر من إلكترون واحد عند ارتباطهما ببعضهما البعض ، فعند تفاعل ذرتين من الأكسجين تقدم كل ذرة إلكترونين فتنشأ بينهما رابطة تساهمية ثنائية ،أما ذرات النتروجين فتقدم كل منهما ثلاثة الكترونات عند ارتباطهما فتتكون رابطة تساهمية ثلاثية كما في الأمثلة التالية:

H – H O = O N ≡N

لا تحدث الرابطة التساهمية بين ذرتين متماثلتين فقط كما في الأمثلة السابقة ، وإنما يمكن أن تنشأ بين ذرتين مختلفتين أيضاً، وعندها تكون قدرة هاتين الذرتين على جذب الالكترونات غير متساوية ، مما يجعل الكثافة الالكترونية غير موزعة بانتظام بين الذرتين وإنما تكون منجذبة أكثر نحو الذرة الأقدر على جذبها (أي الأكثر سالبية كهربية). ففي جزيء (HCl)، مثلاً تكون الكثافة الإلكترونية (الزوج الإلكتروني المشترك) أكثر بالقرب من ذرة الكلور مما يجعل ذرة الكلور مشحونة جزئيا بشحنة سالبة (δ^-) بينما تكون ذرة الهيدروجين مشحونة جزئياً بشحنة موجبة (δ^+) تساوي في مقدارها شحنة الكلور، وتسمى الرابطة هنا رابطة تساهمية قطبية.

$$H^{\delta+}–Cl^{\delta-}$$

تميل الرابطة التساهمية لأن تكون أقوى من أنواع الروابط الأخرى، مثل الرابطة الأيونية. وبعكس الرابطة الأيونية، حيث ترتبط الأيونات بقوى كهروساكنة غير موجهة، فإن الرابطة التساهمية تكون عالية التوجيه. وكنتيجة، الجزيئات المرتبطة تساهميا تميل لأن تتكون في أشكال هندسية مميزة.



شكل(3):الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والكربون في جزيء الميثان.

الرابطة الأحادية يكون نوعها رابطة سيجما، والرابطة الثنائية تكون واحدة سيجما وواحدة باي، والرابطة الثلاثية تكون واحدة سيجما وإثنين باي.

الروابط الرباعية، رغم ندرتها، فإنها موجودة. فكل من الكربون والسيليكون يمكن أن يكونا مثل هذه الرابطة نظريا. ولكن الجزيء الناتج يكون غير مستقر تماما. وتلاحظ الروابط الرباعية الثابتة في الروابط فلزات انتقالية-فلزات انتقالية، وغالبا ما تكون بين ذرتين من الفلزات الانتقالية في المركبات العضوية الفلزية.

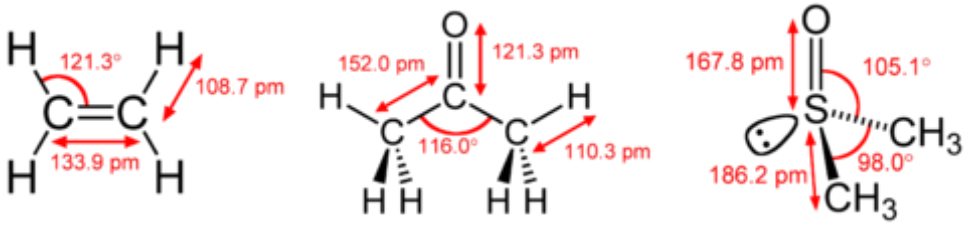
الرابطة الخماسية و تتضمن اشتراك عشرة إلكترونات لتشكيل الترابط الكميائي بين الذرتين.
الروابط السداسية تم ملاحظتها أيضا في الفلزات الانتقالية في الحالة الغازية ولكنها نادرة أكثر من الرباعية.

أحد طرق تمثيل الرابطة التساهمية في جزيء عن طريق النقط وعلامات إكس كما في صيغ لويس.

رابطة ثنائية:

الرابطة المضاعفة (أو الرابطة المزدوجة) في الكيمياء هي عبارة عن رابطة كيميائية بين عنصرين بحيث تتضمن وجود أربع إلكترونات رابطة بدلاً من إلكترونين اثنين، كما هو الحال في الرابطة الأحادية. يرمز للرابطة المضاعفة في الصيغة الهيكلية بخطين متوازيين يشبهان إشارة يساوي (=) توضع بين الرمز الكيميائي للذرتين المرتبطتين بهذه الرابطة.

إن أكثر أنواع الروابط المضاعفة انتشاراً بين ذرتين من نفس النوع هي الرابطة المضاعفة بين ذرتي كربون C=C، والتي تميز الألكينات، بالإضافة إلى الرابطة N=N في مركبات الآزو. هناك عدة أنواع أخرى من الروابط المضاعفة بين ذرتين مختلفتين، مثل الرابطة C=O في مجموعة الكربونيل، والرابطة C=N في الإيمينات، والرابطة S=O في السلفوكسيدات.



إيثيلين أسيتون ثنائي ميثيل سلفوكسيد

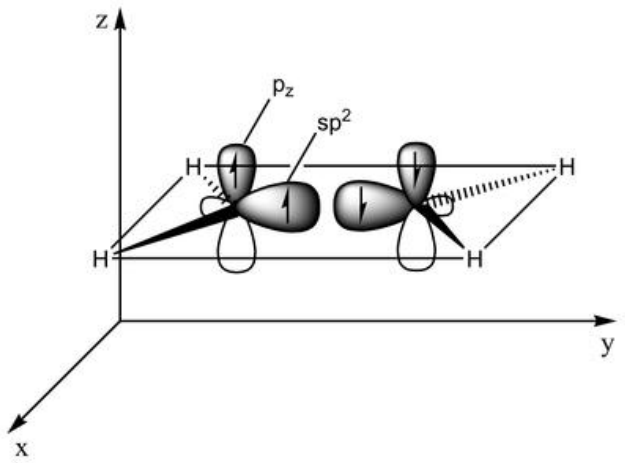
شكل(4): مركبات كيميائية حاوية على روابط مضاعفة

الخصائص

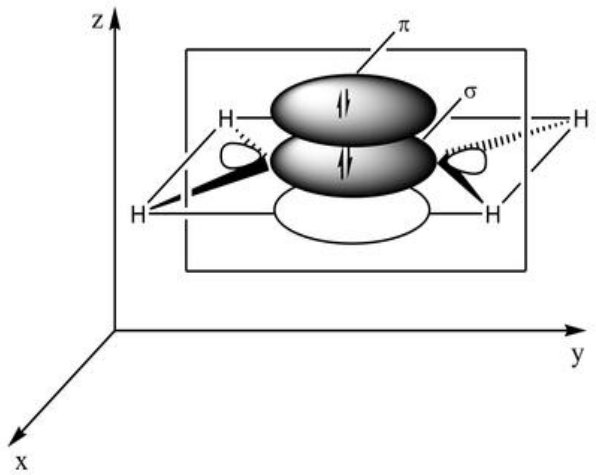
إنّ رتبة (درجة) الرابطة في الرابطة المضاعفة هي 2، وهي أقصر من الرابطة الأحادية وأكثر قوة. كما أنها أكثر غنى بالإلكترونات مقارنة مع الرابطة الأحادية، مما يجعلها أكثر تفاعلية.

يمكن شرح نوع الارتباط في الرابطة المضاعفة حسب نظرية التهجين المداري. ففي جزيء الإيثيلين يكون لكل ذرة كربون ثلاثة مدارات من النمط sp^2 ومدار واحد من النمط p. تكون المدارات sp^2 الثلاثة واقعة في مستوي والزاوية بينها مقدارها 120° درجة، في حين أن المدارات p عمودية على هذا المستوي. عندما تقترب ذرات الكربون من بعضها البعض، فإن مداران اثنان من المدارات sp^2 ينطبقان على بعضهما البعض، ويشكّلان رابطة سيجما، وفي نفس الوقت، يقترب المداران p من بعضهما ويشكّلان رابطة باي.

لحدوث تطابق أعظمي، فإن على المدارات p أن تبقى متوازية، ولذلك فإن الدوران حول الرابطة المركزية غير ممكن، وهذا يؤدّي إلى حدوث ظاهرة ما يسمّى أيزوميرية تقابل-تضاد cis-trans isomerism.



شكل(5): اقتراب مدارات sp^2 لتشكيل الرابطة سيجما sp^2-sp^2



شكل(6): تطابق مدارات p لتشكل الرابطة باي

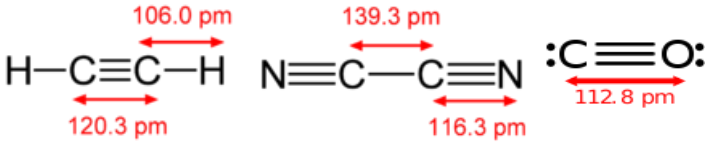
يعود قصر الرابطة في الرابطة المضاعفة مقارنة مع الرابطة الأحادية إلى دور المدارات p حيث من الضروري أن تقترب ليحدث تطابق أعظمي. مثلاً، يبلغ طول الرابطة C=C في الإيثيلين 133 بيكومتر، في حين أن الرابطة الأحادية C-C في الإيثان 154 بيكومتر. إن قوة الرابطة في المضاعفة أعلى منها في الأحادية.

رابطة ثلاثية

الرابطة الثلاثية في الكيمياء هي رابطة كيميائية بين ذرتين حيث يتضمن ذلك الترابط الكيميائي وجود ست إلكترونات بدل وجود اثنين كما هو في الرابطة التساهمية الأحادية. يرمز للرابطة الثلاثية في الصيغة الهيكلية للمركبات على شكل ثلاثة خطوط أفقية متوازية (≡) بين الذرتين.

من أشهر الأمثلة على الروابط الثلاثية مركبات الألكاين، والتي تتضمن وجود رابطة ثلاثية واحدة على الأقل بين ذرتي كربون. من الأمثلة الأخرى على الروابط الثلاثية في المجموعات الوظيفية كل من مركبات سيانيد وإيزوسيانيد.

تعد الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة الأحادية ومن الرابطة المضاعفة، كما أنها أقصر، ورتبتها 3.



أحادي أكسيد الكربون، C≡O سيانوجين، N≡C−C≡N أسيتيلين، H−C≡C−H

شكل(7): مركبات كيميائية ذات رابطة ثلاثية

الترابط

يمكن شرح تشكل الرابطة الثلاثية من خلال التهجين المداري بضرب مثال على مركب الأسيتيلين. في ذلك المركب يكون لكل ذرة كربون مدارين من النمط sp ومدارين من النمط p. يكون مدارا sp على شكل خطي ولهما زاوية مقدارها 180° ويشغلان المحور x، في حين أن المدارين p يكونان عموديان على المحور y والمحور z.

عند اقتراب ذرتي الكربون من بعضهما البعض فإن مدارات sp تتداخل لتشكل رابطة سيجما، وفي الوقت نفسه، فإن المدارات py تتقارب من بعضها لتشكل رابطة باي، وبالمثل تتقارب المدارات pz لتشكل رابطة باي أخرى. بالتالي فإن محصلة تقارب الذرتين وتداخل المدارات يعطي رابطة واحدة من النمط سيجما ورابطتين اثنتين من النمط باي.

يمكن أن تكون الرابطة الثلاثية على شكل رابطة منحنية، وذلك عند تداخل فصوص مدارات sp^3 دون الحاجة إلى تشكل رابطة باي.

الرابطة الرباعية هي نوع من أنواع الروابط الكيميائية بين ذرتين بحيث تتضمن وجود ثمانية إلكترونات، وهي تمثل توسعاً عن الروابط المألوفة مثل الرابطة المضاعفة والرابطة الثلاثية.تلاحظ الروابط الرباعية عند الفلزات الانتقالية الموجودة في منتصف المستوى الفرعي d مثل الرينيوم والتنغستن والموليبدنوم والكروم.

الرابطة الخماسية هي نوع غير عادي من الروابط الكيميائية بين الذرات، والتي تتضمن الرابطة الخماسية اشتراك عشرة إلكترونات لتشكيل الترابط الكميائي بين الذرتين.

طرحت فكرة الرابطة الخماسية لأول مرة سنة 2005 لتفسير الترابط بين ذرتي كروم في أحد المركبات الكيميائية. يؤدي وجود الربيطات إلى تسهيل الارتباط بين مركزي ذرتي الفلز، ويقلل من المسافة بين الذرية. أي أن وجود الربيطات العطرية على الترتيب $Ar–Cr_2–Ar$ سهل من الارتباط على هذا الشكل، وأعطى ثباتية للمركب بحيث أن المركب مستقر حتى لدرجات حرارة تصل إلى 200°م. جرى التأكد من الرابطة الخماسية باستخدام وسائل في الكيمياء النظرية الكمومية وحسب نظرية الكثافة الوظيفية. أظهرت الحسابات أيضاً دور ربيطات تيرفينيل في عدم إضعاف الرابطة.

الرابطة السداسية في الكيمياء هي نوع من أنواع الرابطة التساهمية، والتي تتضمن اشتراك اثني عشر إلكتروناً في تشكيل الرابطة، بحيث تكون رتبة الرابطة لها مقدار 6.

إن الجزيئات الوحيدة الحاوية على رابطة سداسية هو ثنائي الموليبدينوم Mo_2، وثنائي التنغستن W_2. هناك الكثير من الدلائل التي تشير إلى أنه لا يوجد أي عنصر في الجدول الدوري دون العدد الذري 100 قادر على تشكيل الرابطة السداسية غير العنصرين المذكورين.[على الرغم من وجود عناصر كيميائية لها قدرة على الارتباط الثنائي مثل الكروم Cr_2 واليورانيوم U_2، إلا أن الحسابات النظرية بينت أنّ رتبة (درجة) الرابطة أقل أو تساوي 5.

الرابطة التساهمية التناسقية او التساندية Dipolar Bond or Dative Covalent Bond:

الرابطة التساندية أو الرابطة التساهمية التناسقية هي نوع من أنواع الروابط التساهمية تتكون نتيجة مساهمة ذرة مع الأخرى بزوج من الإلكترونات غير المشتركة في روابط. تسمى الذرة التي تقدم زوجا من الإلكترونات بالذرة المانحة، والذرة الأخرى تسمى بالذرة المستقبلة والتي تقدم مدارا فارغا. وتنشأ هذه الرابطة بين الذرات لتكوين جزيئات، أو بين ذرة في جزيء وأيون، أو بين ذرة في جزيء وذرة في جزيء آخر ومثال عليها الرابطة في أيون الهيدرونيوم.

مصطلح الرابطة ثنائية القطبية يستخدم في الكيمياء العضوية للمركبات مثل أكاسيد الأمينات والتي يمكن وصفها من التركيب الإلكتروني بأنها قواعد أمينة واهبة إلكترونين لذرة الأكسجين.

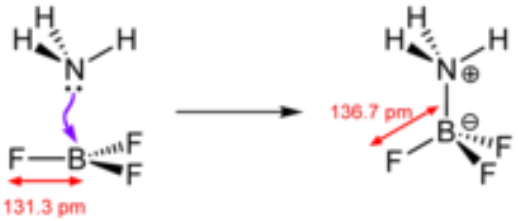
$$R_3N \rightarrow O$$

السهم ← يشير إلى أن الإلكترونين الرابطين نشأ من الأمين. في الرابطة التساهمية القياسية كل ذرة تساهم بالكترون واحد.

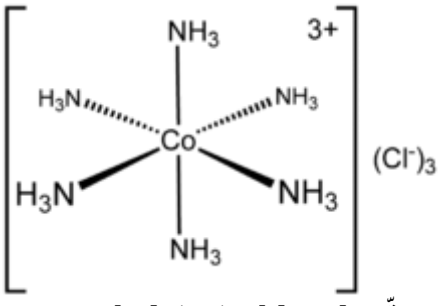
$$R_3N^+O^-$$

ومثال على ذلك أيضاً أيوم الأمونيوم NH_4^+ حيث توجد في ذرة النيتروجين في الأمونيا زوج حر من الإلكترونات ويوجد في أيون الهيدروجين الموجب (البروتون) أوربيتال (مدار) فارغ فينتقل زوج الإلكترونات للأوربيتال الفارغ. وتعتبر الرابطة التناسقية نوعًا خاصًا من الرابطة التساهمية ولكن يختلفان في مصدر زوج الإلكترونات المكون للرابطة.

ومثال آخر على هذه الرابطة في تفاعل النشادر مع كلوريد الهيدروجين لإنتاج ملح كلوريد الأمونيوم. فالرابطة التناسقية تتكون بين (ذرة مانحة) تتكون عليها شحنة موجبة و (ذرة مستقبلة) تتكون عليها شحنة سالبة ويشار إلى الرابطة التناسقية عادةً بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلة.



شكل(8): معقد إضافي من الأمونيا وثلاثي فلوريد البورون



شكل(9): معقّد Hexamminecobalt(III) chloride

وتنشأ هذه الرابطة بين الذرات لتكوين جزيئات أو بين ذرة في جزئ وأيون أو ذرة في جزئ وذرة في جزئ آخر ومثال عليها الرابطة في ايون الهيدرونيوم. وهناك أيضا نوعا من المركبات يطلق عليه المركبات التناسقية فلزّ-متّصلة (Metal-Ligand) وتتكون تلك المركبات من عناصر انتقالية (حيث يكون لها اوربتالات فارغة تقوم بتهجينها معا لاستقبال زوج الالكترونات القادم من الليجند (Ligand) و

هو عنصر (أو مجموعة) لديه زوج إلكترونات لتكوين الرّابطة. تدخل الإلكترونات إلي الاوربتالات المهجنة و تكون مركب يسمي مركب تناسقي.

3- الرابطة المعدنية Metallic Bond

الرابطة المعدنيّة (الفلزية) هي رابطة كيميائية تحصل بين عنصرين من الفلزات، وهي قوى التجاذب الكهربائي الناتجة بين الايونات الموجبة وإلكترونات غلاف التّكافؤ السالبة وغير المتموضعة(Delocalized valance electrons) بالرابطة الفلزية وهي التي تربط البلورة الفلزية (المعدنية) بالكامل.

تتشكل الرّابطة عموما داخل المعدن النقي أو معدن السبيكة وتحدث الإلكترونات المعدنية بشكل عام إعادة تمركز، والنتيجة هي عدد كبير من الإلكترونات الحرة حول الأنوية الموجبة، وتسمى أحيانا بحر الإلكترون.

عندما ترتبط الفلزات مع بعضها البعض فانها لا تكتسب التركيب الاكتروني للغازات النبيلة، فمن السهل أن تفقد ذرات الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم الكترونات تكافؤها لتصبح ايونات موجبة لأن سالبيتها الكهربائية منخفضة.

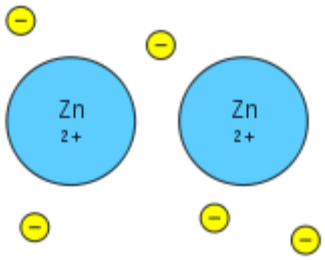
تتأثّر قوة الرابطة الفلزية بعدة عوامل هي:

(1) كثافة الشحنة تساوي شحنة الايون/حجم الايون، حيث أن شحنة الايون هي الشحنة التي يكتسبها الفلز بعد أن يخسر كل الالكترونات الموجده في المدار الأخير. (+1،+2،+3)

(2) حجم الايون: يتناسب حجم الايون تناسب طردي مع عدد المدارات.

كلما كانت كثافة الشحنة على الايون أعلى كلما زادت قوة الرابط الفلزي ونتيجة لذلك درجة الانصهار تكون أعلى.

الخصائص التي تمنحها الرابطة للفلز ترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الرابطة، فالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري للفلزات سببه هو حركة الالكترونات الحرة بين الذرات. حركة الالكترونات الحرة داخل المعدن تنتظم عند تمرير التيار الكهربائي من خلاله، وتتقدم الالكترونات من القطب السالب إلى الموجب.



شكل(10): الرابطة المعدنية في معدن الزنك

- قوة بين جزيئية (ترابط ضعيف) Intramolecular Forces:

قوى الترابط بين الجزيئات الخارجية هي قوى الجذب أو التنافر التي تعمل بين الجسيمات المجاورة (ذرات ، جزيئات أو أيونات). وهي قوى ضعيفة بسبب صغر والتباعد النّسبي للشحنات بالمقارنة مع قوة الترابط داخل الجزيء ، القوى التي تبقي الجزيئات معا بسبب امتلاكها شحنات أكبر واقرب من بعضها.

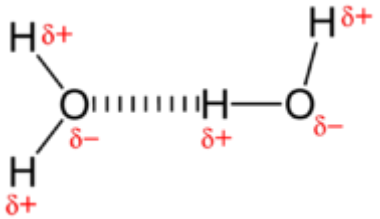
على سبيل المثال، الرابطة التساهمية الموجودة في جزيئات حمض الهيدروكلوريك هو أقوى بكثير من القوى الموجودة بين الجزيئات المجاورة، والتي تكون عندها الجزيئات قريبة بما فيه الكفاية لبعضها البعض.

أهمّ هذه القوى:

(1) قوى ترابط بين جزيء – وجزيء قطبي (أو تعرف بقوى ثنائي القطب- ثنائي القطب) Dipole-Dipole forces

ترتبط الجزيئات القطبية مع بعضها البعض عن طريق قوى «Dipole-Dipole» مثل ترابط جزيئات كبريتيد الهيدروجين H_2S مع كلوريد الميثيل CH_3Cl .

ويطلق عليها الترابط الهيدروجيني (Hydrogen bonding) وهي ترابطات قويّة نوعاً ما تربط بين ذرة الهيدروجين في جزيء قطبي مع ذرة ذات سالبية كهربية عالية في جزيء أخر . ومثال ذلك الترابط الهيدروجيني بين جزيئات الماء. ويرمز لها عادة بخط منقط(----).



وهذا النوع من القوى هو الذي يفسّر الارتفاع الكبير في درجة غليان الماء مقارنةً بدرجات غليان المركبات الهيدروجينية لعناصر المجموعة السادسة A .

(2) قوى ترابط بين أيون - جزيء قطبي(Ion-Dipole Forces)

قوى تربط بين الأيونات والجزيئات القطبية ، مثل ترابط أيونات الصوديوم مع جزيئات الماء في محلول كلوريد الصوديوم .

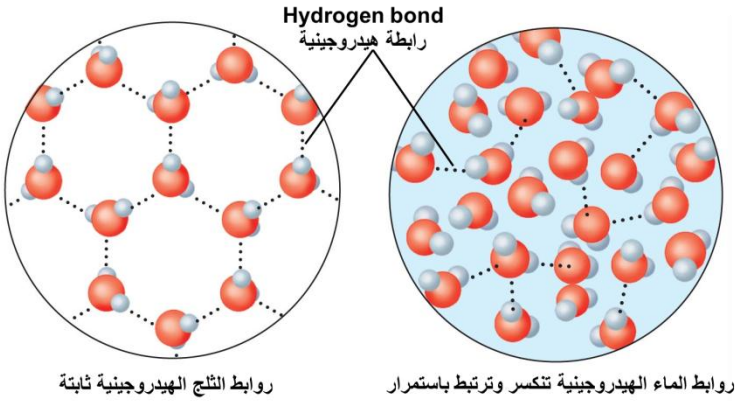
(3) قوى ترابط بين أيون – وجزيء ثنائي القطب مستحث (أوغير قطبي) (Ion - Induced Dipole)

قوى تربط بين الأيونات والجسيمات غير القطبية ، مثل ترابط أيونات الحديد (في الهيموجلوبين) مع جزيئات الأكسجين في الدم .

(4) قوى ترابط بين جزيء قطبي - وجزيء غير قطبي (Dipole-Induced Dipole)

قوى تربط بين الجزيئات القطبية والجسيمات غير القطبية ، مثل ترابط جزيئات الأكسجين الذائب في الماء مع جزيئات الماء .

يطلق على هذه القوى الأربعة (قوى الربط بين الجزيئات) بشكلٍ عام قوى فان درفالز Van der Waals forces .



شكل(11): روابط الماء الهيدروجينية في حالتي الثلج والماء السائل

قوى فان دير فالز Van der Waals Forces

عبارة عن ارتباط الجزيئات غير القطبية مع بعضها البعض ، مثل ترابط جزيء الميثان مع جزيء أخر ، وترابط جسيمات اليود (الهالوجينات) مع بعضها البعض.

وفي هذا النوع من الترابطات تتأثر قوّة الرابطة بحجم الجزيئات ، حيث تزداد القوّةً بنزولنا إلى أسفل في مجموعة الهالوجينات ومجموعة الغازات النادرة . كما يلعب شكل الجزيء في الفراغ دوراً مهمّاً هو في التّأثير على هذه القوّة ، فنجد على سبيل المثال أنّها أقوى في البنتان العادي منها في النيوبنتان .

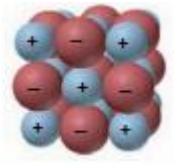
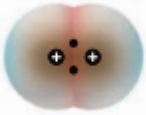
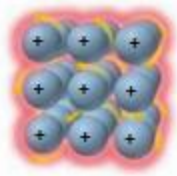
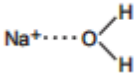
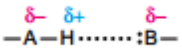
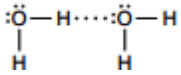
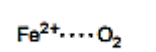
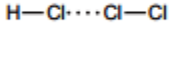
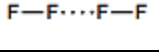
قوى لندن التشتتية LDF- London Dispersion Forces

وتسمى قوى تشتت لندن ،المعروف أيضا باسم قوى التشتت فاندرفالز عبارة عن ارتباط الجزيئات غير القطبية مع بعضها البعض، وهي جزء من قوة فان دير فالز . تم تسمية LDF من قبل الفيزيائي فريتز لندن.

وLDF عبارة عن قوة بين جزيئات ضعيفة ناشئة عن الكم الناجم عن الاستقطاب اللحظي متعدد الأقطاب بين الجزيئات. وبالتالي يمكن أن تعمل بين الجزيئات بصورة مؤقتة متعددة الأقطاب اللحظية. ويتم عرض قوى لندن من قبل الجزيئات غير القطبية بسبب الحركات المترابطة الإلكترونات في التفاعل الجزيئات. لأن الإلكترونات في الجزيئات المجاورة "التنافر" لأنها تتنافر، الكثافة الالكترونية في جزيء يصبح توزيعها في القرب من جزيء آخر. كثيرا ما وصف بأنه تكوين ثنائيات الاقطاب اللحظي التي تجذب كل منهما الآخر. قوى لندن موجودة بين كل المجموعات الكيميائية، وعادة ما تمثل الجزء الرئيسي من مجموع قوة التفاعل في المادة المكثفة، على الرغم من أنها عادة ما تكون أضعف من رابطة أيونية الرابطة الهيدروجينية مثل ترابط جزيء الميثان مع جزيء أخر ، وترابط جسيمات اليود (الهالوجينات) مع بعضها البعض . والملاحظ في هذا النوع من الترابط أنّ قوّة الرابطة تتأثر بحجم الجزيئات والشكل الفراغي للجزيء ، فنجد أنّ قوّة هذه الترابطات تزداد قوّةً كلما نزلنا إلى أسفل في مجموعة الهالوجينات (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) ونجد أن درجة غليان الكلور أعلى من درجة غليان الفلور لأن الكتلة الجزيئية للكلور أكبر من الفلور. كما أنّ شكل الجزيء في الفراغ يلعب دوراً مهمّاً هو الأخر في قوّتها ، فنجدها على سبيل المثال أقوى في البنتان العادي منها في النيوبنتان.

كما تتضمن هذه القوى قوى أخرى مثل :قوى ديباي Debye وقوى كيسوم Kessom.

❖ ملخّص قوى التّرابط:

نوع القوّة	نموذج	نوع التّجاذب	الطّاقة (kJ/mol)	مثال
أيونيّة		كاتيون-آنيون	400-4000	NaCl
تساهميّة		نواة- مشاركة زوج إلكتروني	150-1100	H-H
فلزيّة		كاتيونات- عدم تموضع الإلكترونات	75-1000	Fe
أيون- جزيئ قطبي		شحنة أيونية- شحنة قطبية	40-600	
رابطة هيدروجينية		رابطة قطبية لـH – شحنة ثنائية القطب(عالية السّلبية: N,O,F)	10-40	
ثنائي القطب-ثنائي القطب		شحنة ثنائية القطب	5-25	
أيون-جزيئ غير قطبي		شحنةأيونية-استقطاب السحابة الإلكترونية	3-15	
ثنائي القطب-غيرقطبي		شحنة ثنائية القطب-استقطاب السحابة الإلكترونية	2-10	
تشتت لندن		استقطاب السحابة الإلكترونية	0.05-40	

❖ **أنواع الروابط حسب التناظرSymmetry of Bonds**

<u>رابطة سيجما</u>

في الكيمياء، الرابطة سيجما هي الرابطة التي لها لا يوجد لها شكل مسطح عقدي يحتوى على الخط الفاصل بين الذرتين.

الرابطة سيجما تم تسميتها على الحرف الإغريقي "σ"، كما في المدار s، حيث أنه يشابه المدار للرابطة سيجما الموجود في المدار s (عند ملاحظتها من على محور الرابطة). الرابطة سيجما هي أقوى أنواع

الروابط التساهمية. وتنتج من تداخل رأس-رأس بين المدارين المكونين لها. وأحيانا ما تسمي الإلكترونات الموجودة في الرابطة سيجما بإلكترونات سيجما.

وأبسط أنواع الرابطة سيجما هي التي تتواجد بين مدارين في جزيء الهيدروجين. وتوجد بعض الأنواع الغريبة من الرابطة سيجما، وذلك عند حدوث تفاعل بين الفلزات والأولفينات، حيث تتكون الرابطة سيجما بين مدار d والرابطة باي الموجودة في الأولفين.

رابطة باي

في الكيمياء، الرابطة باي هي الرابطة التي لها شكل مسطح عقدي يحتوى على الخط الفاصل بين الذرتين. وتحدث الرابطة عند حدوث تداخل جانبي بين مدارين p.

الرابطة باي تم تسميتها على الحرف الإغريقي "π"، كما في المدار p، حيث أن تشابه المدار للرابطة باي هو نفسه الموجود في المدار p (عند ملاحظتها من أسفل محور الرابطة). وعادة ما تتداخل المدارات p في مثل هذا النوع من الترابط. وعموما، فإن الاوربيتلات d وحتى الرابطة سيجما يمكن أن تتداخل في الرابطة باي.

الروابط باي عادة ما تكون أضعف من الرابطة سيجما لأن مداراتها تذهب أبعد من الشحنة الموجبة الموجودة في النواة، فهي توصف بقوة ربط أقل. وأظهرت نظرية الكم أن ضعف الرابطة باي يرجع لقلة التداخل بين المدارات p ، نظرا لوضعهم الموازي لبعض. وبالرغم من أن الرابطة باي في حد ذاتها أضعف من الرابطة سيجما ، فإن الرابطة باي تتواجد في الروابط المتعددة مع وجود رابطة سيجما من ضمن هذه الروابط، وناتج تواجد النوعين معا هو روابط أقوى من الرابطة سيجما المفردة. الذرات التي ترتبط برابطة ثنائية أو رابطة ثلاثية يكون بها رابطة سيجما واحدة، وباقى الروابط تكون من النوع باي. الروابط باي تنتج من تداخل المدارات المتوازية: يتقابل المداران المرتبطان طوليا ويكونا رابطة متوزعة أكثر من الرابطة سيجما. وتسمي الإلكترونات الموجودة في الرابطة باي بإلكترونات باي.

رابطة دلتا

الرابطة دلتا في الكيمياء، هي رابطة كيميائية تساهمية تنشأ من تداخل أربعة فصوص من مدار ذري لذرة مع أربعة فصوص من مدار ذري لذرة أخرى. يؤدي هذا التداخل إلى تشكل مدار جزيئي رابط مع وجود مستويين عقديين، واللذان يتضمنان محور يمر من الذرتين المشتركتين في الرابطة.

شكل(12): تشكل رابطة دلتا من تداخل مدارات d

يشير الحرف الإغريقي δ إلى مدارات d الذرية، إذ أن التناظر المداري للرابطة دلتا يلاحظ أيضاً في تلك المدارات. إن هذا النوع من الروابط يلاحظ في الذرات التي لديها مدارات d المشغولة وذات الطاقة المنخفضة بشكل كاف لتشارك في تشكيل الرابطة التساهمية كالمعقدات التناسقية للفلزات الانتقالية مثل مركبات الرينيوم والموليبدنوم والكروم ذات الرابطة الرباعية، والتي تتألف من رابطة سيجما واحدة ومن

رابطتي باي ومن رابطة دلتا واحدة. يختلف التناظر المداري للرابطة دلتا عن مدارات رابطة باي المضادة للترابط، والذي لديه مستوي عقدي يحوي المحور بين الذري، ومستوي عقدي ثاني عمودي على ذلك المحور.

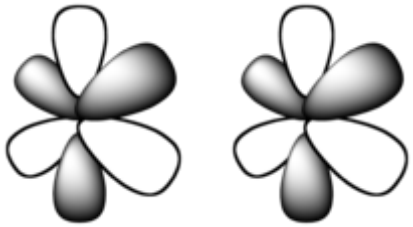
كان روبرت موليكن أول من قدم فكرة الرابطة دلتا وذلك سنة 1931، في حين أن اكتشاف أول مركب كيميائي يحوي تلك الرابطة كان ثماني كلورو ثنائي رينات البوتاسيوم $K_2Re_2Cl_8$. من الأمثلة الأخرى أيون $[Re_2Cl_8]^{-2}$، والذي شرح فيه فرانك ألبرت كوتن Frank Albert Cotton سنة 1965 وجود الرابطة دلتا.

رابطة فاي

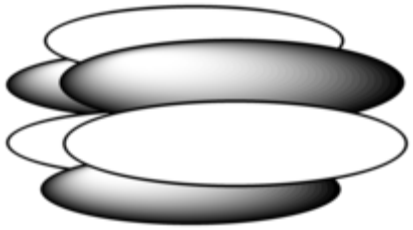
الرابطة فاي في الكيمياء (يرمز لها φ) هي رابطة كيميائية تساهمية تتضمن تداخل ست فصوص من المدارات الذرية مع ست مدارات ذرية من ذرة أخرى.

خمن الكيميائيون النظريون وجود روابط كيميائية ذات مراتب عليا، مثل الرابطة فاي، والتي تتوافق مع تداخل مدارات f الذرية، حيث يشير الحرف الإغريقي φ إليها. يؤدي هذا التداخل إلى تشكل مدار جزيئي رابط له ثلاث مستويات عقدية، والتي تكون متضمنة للمحور بين الذري المار بين الذرتين.

مثال على جزيء توجد فيه الرابطة دلتا هو ثنائي اليورانيوم U_2.



شكل(13): اصطفاف المدارات الذرية f بشكل مناسب لتشكل المدار الجزيئي للرابطة فاي



شكل(14): نموذج فراغي للرابطة فاي

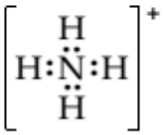
سادساً: النظريات

من المفاهيم المتّصلة بنموذج لويس للجزئيات مفهوم الشّحنة الصيغيّة، الرّنين ونظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ.

- لمعرفة الشحنة الصّيغية للذّرّات في الجزئ يتم استخدام العلاقة:

$$\text{FORMAL CHARGE} = \begin{pmatrix}\text{Number of}\\ \text{valence electrons}\\ \text{in free atom}\end{pmatrix} - \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\text{Number of}\\ \text{bonding}\\ \text{electrons}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Number of}\\ \text{nonbonding}\\ \text{electrons}\end{pmatrix}$$

- الشّحنة الصّيغية للذّرّة في الجزئ (FC) = (عدد إلكترونات التّكافؤ للذّرّة الحرة) - 1/2(عدد الإلكترونات الرابطة) – (عدد الإلكترونات غيرالرّابطة).
- مثال:

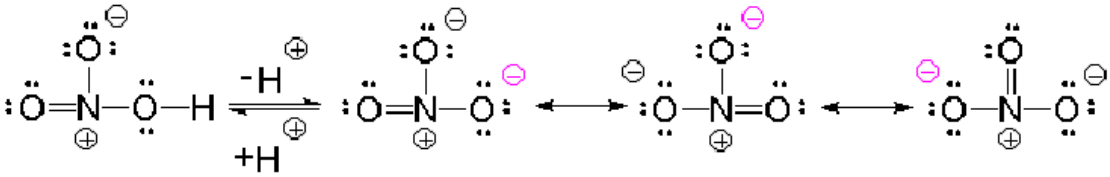


For hydrogen:	Isolated hydrogen valence electrons	1
	Bound hydrogen bonding electrons	2
	Bound hydrogen nonbonding electrons	0
	Formal charge $= 1 - \frac{1}{2}(2) - 0 = 0$	
For nitrogen:	Isolated nitrogen valence electrons	5
	Bound nitrogen bonding electrons	8
	Bound nitrogen nonbonding electrons	0
	Formal charge $= 5 - \frac{1}{2}(8) - 0 = +1$	

- الرنين Resonance: هو عبارة عن رسم أكثر من شكل رنيني من أشكال لويس للجزيء أو للأيون حيث كلما زادت عدد الأشكال الرنينية زاد ثبات المركب خاصة عندما تكون الأشكال الرنينية متشابهة.

يعدّ فهم خاصّيّة الرّنين الجزيئي مهمّا لتوضيح الاختلاف في النّشاط الكيميائي للمرّكبات وكذا معرفة خواصها الفيزيائية مثل امتصاص الجزيئ للضّوء.

يظهر أيون نترات حمض النّتريك خاصّيّة الرنين حيث تتوزّع الشّحنة السّالبة على ذرّات الأكسجين الثلاث وبالتّالي تقلّ وفرة الشّحنة السّالبة للتّفاعل العكسي ممّا يفسّر صفة قوّة الحمض (قوي إلى حدّ ما). تساوي رتبة (درجة) الرّابطة في أيون النّترات 1.33 لماذا؟



نظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ Valance Shell Electron Pairs (VSEPR) Repulsion:

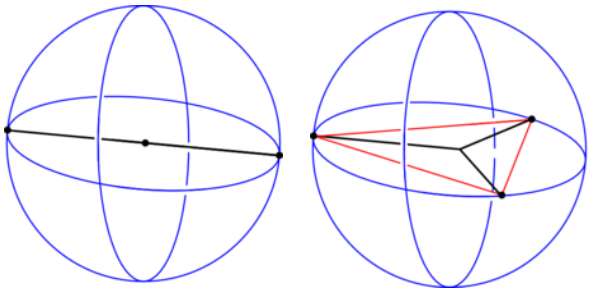
نظرية VSEPR(تنطق فيسبر **vesper** للسهولة) هي نموذج يستخدم في الكيمياء بغرض تعيين الشكل الهندسي الذي يتخذه جزيء على أساس عدد الإلكترونات المزدوجة التي تحيط بالذرة المركزية . تسمى هذه النظرية أيضا باسم مكتشفيها "نظرية جليبسي –نيهولم.

تستخدم هذه النّظرية لمعرفة بنية المركبات التّساهميّة للمجموعة الرّئيسة ولا تستخدم لمركبات الفلزات الإنتقالية.

في المركبات الكيميائية يوجد قوى تنافر بين أزواج الإلكترونات في مدارات التكافؤ بالإضافة إلى التنافر الناشئ فيما بين أزواج الإلكترونات الحرة غير الرّابطة (non-bonded electrons) مما يؤدى إلى زيادة الزاوية بينها ويترتب على ذلك حدوث اقتراب بين المجموعات المتصلة بالذّرّة المركزية في المركب أي تقل الزاوية بينها ، وعليه يتم مراعاة ذلك حين يتم رسم الشكل الهندسي للمركب الكيميائي.

تسمى هذه النظرية أيضا باسم مكتشفيها "نظرية جليبسي -نيهولم" ؛ حيث صاغها العالمان : "رولاند جليبسي " و " سير رولاند سيدني نيهولم."

يستند العالمان في نظريتهما إلى أن إلكترونات التكافؤ المزدوجة التي تحيط بذرة تتنافر عن بعضها البعض بسبب شحنتها السالبة ؛ وعلى هذا السبيل فإنهما سوف يتخذان دورانا في شكل هندسي يخفض من شدة تنافرهما ؛ بذلك يشكلان الشكل الهندسي للجزيء ككل. كما أكد "جليبسي" على أن التنافر بين إلكترونين الناشيء عن مبدأ استبعاد باولي يكون أقوى في تكوين شكل الجزيء من تاثير التنافر الإلكتروستاتيكي بينهما.



شكل: نموذجان من فيسبر لإثنين وثلاثة من أزواج الإلكترونات.

تستند نظرية فيسبر على مشاهدات كثافة الإلكترونات في الجزيئات أكثر من استنادها على حسابات الدوال الموجية النظرية ، وما يتعلق بها من أوربتالات ذرية هجينة.

يكون التنافر لأزواج الإلكترونات حسب التّرتيب التّالي:

LP-LP > LP-BP > BP-BP

التنافر بين زوج رابط وزوج رابط <التنافر بين زوج حرّ وزوج رابط <التنافر بين زوج حرّ وزوج حرّ

قواعد مستنبطة من النظرية

استنبطت من نموذج فيسبر القواعد التالية للنوع AX_n

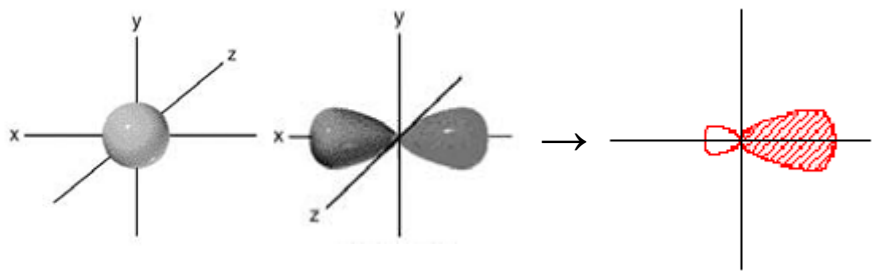
- زوج الإلكترونات الخاصة بالذرة المركزية A في الجزيء يتشكل بحيث تكون المسافة بينهما أكبر ما يمكن.
- أزواج الإلكترونات الحرة (ويرمز لها بالرمز E) في الجزيء من التصنيف AX_nE_m يشغلون حجما أكبر من الحجم الذي تشغله زوج الإلكترونات الرابطة ، وتؤدي إلى تضخيم الزاوية X-A-E وتصغير الزاوية X-A-X.
- الإلكترونات المنفردة الحرة في بقية أو بقايا تشغل احجاما أصغر مما يشغله أزواج الإلكترونات الحرة.
- وجود اختلاف كبير في الكهروسالبية بين A و X تقلل من حجم الرابطة الكيميائية.
- تحتاج الرابطة كثيرة العدد (رابطة ثنائية أو رابطة ثلاثية)إلى شغل حجم أكبر مما تحتاجة الرابطة الأحادية ، حيث يتصاعد الحجم اللازم للرابطة بتصاعد رتبة الرابطة.

وبغرض تعيين البنية التقديرية لجزيء تؤخذ روابط سيجما في الحسبان فقط ، أي أن الروابط المتعددة تعتبر في تلك الحالة روابط أحادية.
الذرة المركزية الصغيرة التي تكون مرتبطة متصلات كبيرة Ligand تؤثر على بنيتها الإلكترونية استقطاب (وتجعلها تحتاج إلى أحجام تزيد عن الحجم الذي يشغله زوج إلكترونات حرة).

من المهمّ هنا معرفة التّهجين للذّرّة المركزيّة. التّهجين هو حالة ترتيب إلكترونات أغلفة التّكافؤ للذّرّة المركزيّة المثارة لغرض تداخل هذه الأغلفة مع الذّرات المحيطة بالذّرة المركزيّة في الجزيئ.

مثال تهجين ذرّة الكربون في جزيئي الميثان والأمونيا:

يتّسم هذا التّهجين بحوالي 75% من سمات مدار p و25% من سمات مدار s ممّا يعطي المدار المهجّن شكل أقصر وأسمن من مدار p ويظهر الشّكل الجديد للمدار المهجن كما يلي:



بناءا على هذه النظرية ؛تعتمد أشكال الجزيئات على ترتيب الذّرات وليس ترتيب الأزواج الإلكترونية.

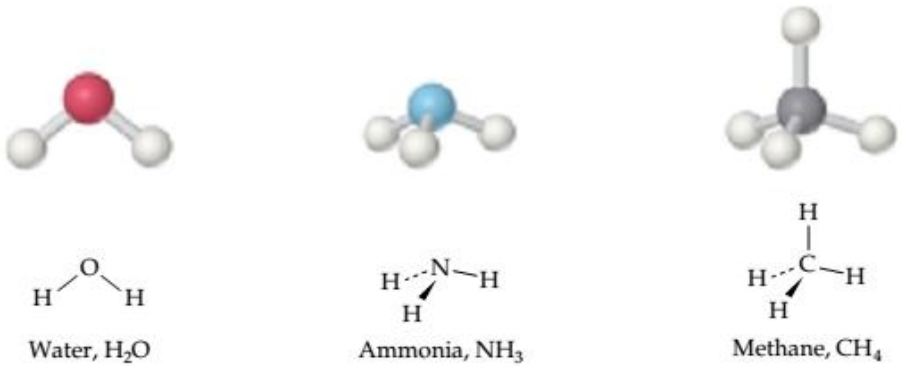


TABLE 7.4 Molecular Geometry Around Atoms with 2, 3, 4, 5, and 6 Charge Clouds

Number of Bonds	Number of Lone Pairs	Number of Charge Clouds	Molecular Geometry	Example
2	0	2	Linear	O=C=O
3	0	3	Trigonal planar	H,H-C=O
2	1		Bent	O,O-S:
4	0	4	Tetrahedral	H,H,H,H-C
3	1		Trigonal pyramidal	H,H,H-N:
2	2		Bent	H,H-O:

لدراسة الرابطة التساهمية وبناء الجزيئات من ناحية ميكانيكا الكم، تستخدم طريقتان أساسيتان هما: طريقة الرابطة التكافؤية وطريقة المدارات الجزيئية.

وتقوم نظرية أو طريقة الروابط التكافؤية في دراسة الروابط التساهمية على المبدأين التاليين :

- تتكون الرابطة التساهمية الكيميائية من الكترونين اثنين يختلفان في اتجاه لفهما الذاتي (المغزلي)، وينتميان إلى ذرتين مختلفتين، وقد ينشأ مثل هذا الزوج الالكتروني المشترك إما نتيجة ازدواج إلكترونين فرديين ينتميان إلى ذرتين مختلفتين (وهذه هي الآلية العادية لتشكل الرابطة التساهمية)، او ينشا على حساب زوج

الكتروني يعود إلى ذرة واحدة (الذرة المانحة)، ومدار شاغر (فارغ) في الذرة الأخرى (الذرة المكتسبة)، وهذا ما يدعى بالرابطة التساهمية التناسقية.

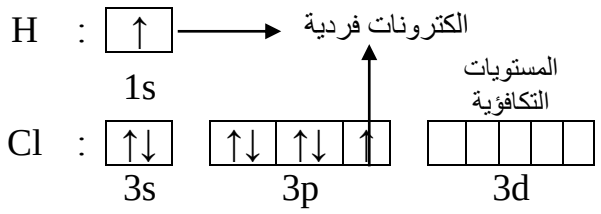
- تزداد متانة الرابطة التساهمية كلما ازدادت نسبة تداخل المدارات الالكترونية المتفاعلة ، ولهذا تتكون الرابطة التساهمية في الاتجاه الذي يصل فيه التداخل حده الأعظم.

يتم مقارنة نظرية فيسبر عادة مع نظرية رابطة التّكافؤ (لكنها ليست جزء منها) من خلال وصف الأخيرة للأشكال الهندسية للجزيئات المفضلة لطاقة الرّبط حيث تتميّز نظرية رابطة التّكافؤ بتركيزها على تكوين روابط سيجما وباي.بالمقابل تعد نظرية المدار الجزيئي نموذجا آخرا لفهم كيف يتمّ ترتيب الألكترونات والذّرات في الجزئيات والأيونات متعدّدة الذّرّات (المركّبة).

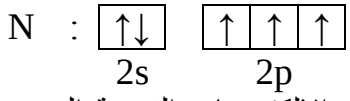
نظرية الرابطة التكافؤية Valance Bond Theory

كيفية تشكيل الروابط التساهمية حسب نظرية رابطة التكافؤ :

- ذكرنا سابقاً أن الزوج الالكتروني المشترك الذي تتكون منه الرابطة التساهمية قد يتكون هو الآخر على حساب الالكترونات الفردية الموجودة في الذرات المتفاعلة غير المتهيجة (غير المثارة)، وهذا ما يحدث عند تشكيل جزيئات مثل (H_2 , HCl, Cl_2)، فهنا تملك كل ذرة إلكتروناً فردياً واحداً، وعندما تتفاعل ذرتان من هذه الذرات يتكون زوج الكتروني (إلكترون من كل ذرة)، وتنشأ الرابطة التساهمية :

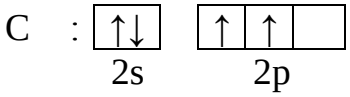


- توجد في ذرة النتروجين غير المثارة ثلاثة الكترونات مفردة في مستوى التكافؤ، ولذلك تستطيع ذرة النتروجين الاشتراك في تكوين ثلاث روابط تساهمية، وذلك على حساب إلكتروناتها الثلاثة الفردية، وهذا ما يحدث فعلاً في الجزيئات (NH_3 , N_2)، حيث يساوي تكافؤ النتروجين في هذه الحالات ثلاثي.



- بيد أن عدد الروابط التساهمية قد يفوق عدد الالكترونات الفردية الموجودة في الذرات غير المثارة ؟ ولتفسير ذلك نأخذ المثال التالي :

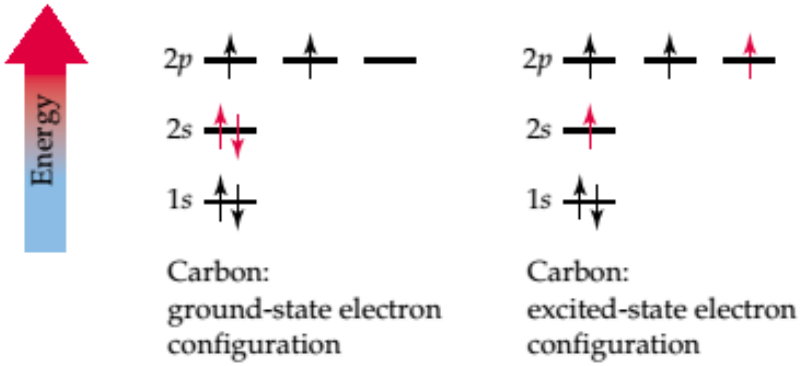
من المعروف أن المستوى الالكتروني التكافؤي في ذرة الكربون (C) يتمتع في الحالة الطبيعية بالتشكيل التالي :

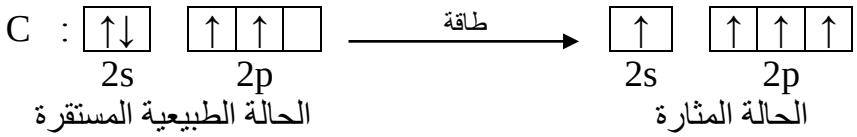


وهذا يعني أن ذرة الكربون تستطيع تكوين رابطتين تساهميتين، وذلك على حساب الإلكترونين الفرديين في مستواها الأخير، وفي هذه الحالة يكون تكافؤ الكربون ثنائي، كما في أول أكسيد الكربون.

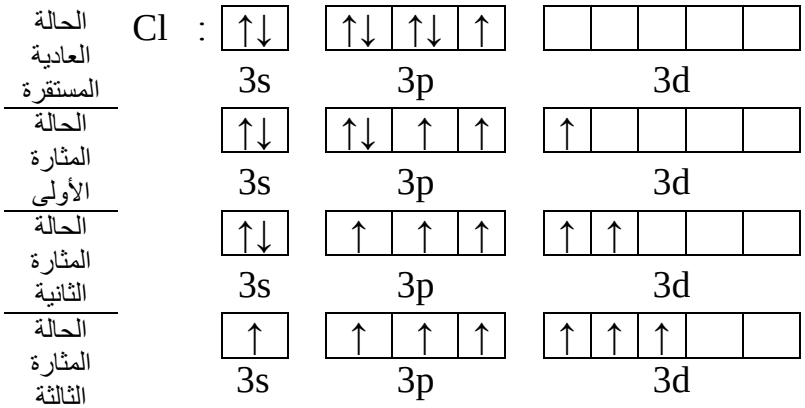
ولكن هناك مركبات للكربون ترتبط فيها كل ذرة من الكربون بأربع روابط تساهمية مع الذرات المجاورة كما في (CH_4 , CO_2)، ولقد تبين آن هذا الأمر ممكن نظراً لأنه عند صرف كمية معينة من الطاقة (E)

يمكن نقل إلكترون واحد من 2s إلى 2p ، وفي هذه الحالة تتحول الذرة من جراء امتصاص كمية معينة من الطاقة من حالة طبيعية هادئة إلى حالة مثارة، في حين يزداد عدد الالكترونات الفردية إلى أربعة ، وهذا يعني في هذه الحالة أن ذرة الكربون تستطيع تكوين أربع روابط تساهمية مع الذرات المجاورة، ويكون تكافؤها رباعي :





- وكذلك نفس الحالة تحدث في ذرة الكلور ، حيث يمكن إثارة ذرة الكلور (عدد الالكترونات الفردية فيها في الحالة الطبيعية إلكترون واحد) ، وبحسب كمية الطاقة المصروفة عدد الالكترونات الفردية ثلاثة او خمسة او سبعة ، وبالتالي تستطيع ذرة الكلور تكوين ثلاث او خمس او سبع روابط تساهمية ، ويكون تكافؤها أحادي كما في HCl ، او ثلاثي كما في $HClO_2$، او خماسي كما في $HClO_3$، او سباعي كما في $HClO_4$.



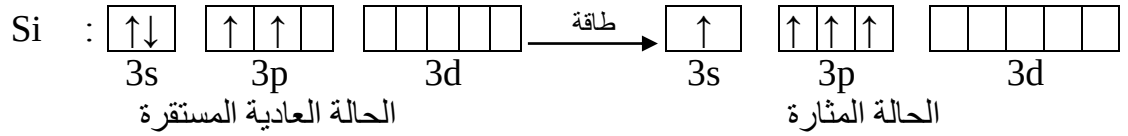
- يمكن أن تتكون الرابطة التساهمية على حساب الزوج الالكتروني العائد أصلاً إلى إحدى الذرتين (الذرة المانحة)، ومدار فارغ عائد إلى الذرة الأخرى (الذرة المتقبلة)، كما في المثال التالي :

لاحظنا أن ذرة النتروجين تستطيع الاشتراك في تكوين ثلاث روابط تساهمية ، وذلك على حساب الكتروناتها الثلاثة الفردية ، وهذا ما يحدث في جزيء الامونيا NH_3 ، ونلاحظ من التوزيع الالكتروني للنتروجين أن هناك زوج الكتروني حر في 2s لم يشترك في عملية الارتباط ، وهذا الزوج بإمكانه أن يكون رابطة تساهمية تناسقية مع ذرة أخرى في حال وجود مدار فارغ في المستوى التكافؤي الخارجي لهذه الذرة ، ففي ايون الهيدروجين H^+ مثلاً الخالي من الالكترونات يكون المدار 1s فارغاً من

الالكترونات، ولهذا تظهر عند تفاعل الجزيء NH_3 مع H^+ رابطة تساهمية بينهما ويصبح الزوج الالكتروني الحر الخاص بذرة النتروجين قبل الارتباط مشتركاً بين الذرتين مما يؤدي إلى تكوين ايون الامونيوم NH_4^+ . وتسمى هذه الرابطة بالرابطة التساهمية التناسقية ، وتكون ذرة النتروجين ذرة مانحة ، وذرة الهيدروجين مستقبلة.

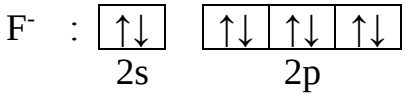
مثال: فسر آلية تشكيل الجزيء SiF_4 والايون SiF_6^{-2} ، وأيضاً الجزيء CF_4 ، وبين هل يمكن أن يتواجد ايون بالصيغة CF_6^{-2} ؟

الإجابة : عند ملاحظة التوزيع الالكتروني لذرة السليكون في الحالة الطبيعية والمثارة نلاحظ أن ذرة السليكون في الحالة الطبيعية لديها إلكترونين فرديين ، وفي الحالة المثارة يكون لديها أربعة الكترونات فردية كالتالي:



ولهذا تستطيع ذرة السليكون في الحالة المثارة تشكيل أربع روابط تساهمية عادية مع أربع ذرات فلور والتي تمتلك في مدارها الأخير إلكتروناً فردياً واحداً، ويتكون الجزيء SiF_4.

ولكي يتكون الايون SiF_6^{-2} يجب أن ينضم إلى الجزيء SiF_4 ايونان فلوريد (F^-+F^-) تشكيلة كل واحد منهما على النحو التالي :



حيث تكون جميع الالكترونات التكافؤية فيهما زوجية ، وتتشكل الرابطة هنا حسب آلية منح واستقبال الالكترونات (رابطة تساهمية تناسقية)، وذلك على حساب زوج الكتروني حر من كل ايون فلوريد ، ومدارين فارغين من مدارات 3d الفارغة التابعة لذرة السليكون .

أما ذرة الكربون تكون في الحالة المثارة لديها أربعة الكترونات فردية في مستوى التكافؤ ولهذا يمكنها تشكيل أربع روابط تساهمية مع أربع ذرات فلور ويتكون الجزيء CF_4 . لكن بعد ذلك نلاحظ أن ذرة الكربون قد استخدمت جميع الكتروناتها وكذلك جميع مدارتها التكافؤية في تكوين الجزيء CF_4، أي أنه لم يتبقى معها الكترونات فردية او مدارات فارغة في مستوى تكافؤها يمكن من خلالها تكوين روابط تناسقية، وبالتالي فإنه لا يمكن أن يتشكل الجزيء CF_6^{-2} .

البناء الهندسي للجزيئات ومفهوم تهجين المدارات الذرية :

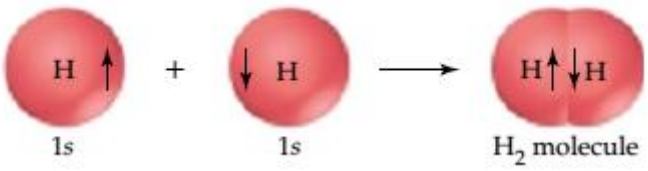
من الصعب تفسير الشكل أو البناء الهندسي للجزيء بناء على عدد الالكترونات الفردية – التي ناقشناها آنفاً – فقط، وإنما نحن بحاجة إلى إدخال مفهوم جديد مكمل يدعى بـ (تهجين المدارات التكافؤية للذرة المركزية).

ينص مفهوم التهجين على : (أن الروابط الكيميائية تتشكل بواسطة اختلاط المدارات التكافؤية للذرة المركزية في الجزيء والخروج بمدارات مهجنة جديدة مساوية في عددها للمدارات الذرية الأصلية التي هجنت، ولكنها تختلف عنها في شكلها، وتمتد هذه المدارات المهجنة الجديدة من الذرة المركزية باتجاه الذرة الأخرى المتفاعلة معها، فتتداخل مع الغمامات الالكترونية (أي المدارات) لهذه الذرة الأخرى،

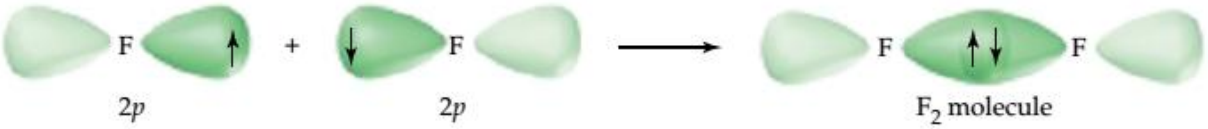
الأمر الذي يؤدي إلى تشكيل رابطة كيميائية أكثر متانة، وتتحدد أشكال أو البنية الهندسية للجزئيات الناتجة، بناء على نوع التهجين الحاصل وعدد الروابط المتكونة في الجزيء).

مثال: تداخل (Overlap) مدرات ذرّتي

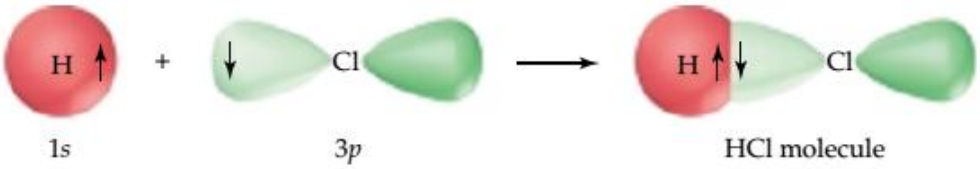
1- هيدروجين لتكوين جزئي الهيدروجين:



2- فلور لتكوين جزئي الفلور:



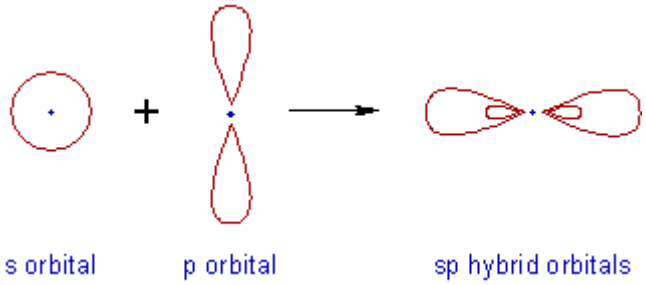
3- ذرّة هيدروجين وذرّة كلور لتكوين جزئي كلوريد الهيدروجين:



أنواع التهجين Hybridization Types :

تهجين sp :

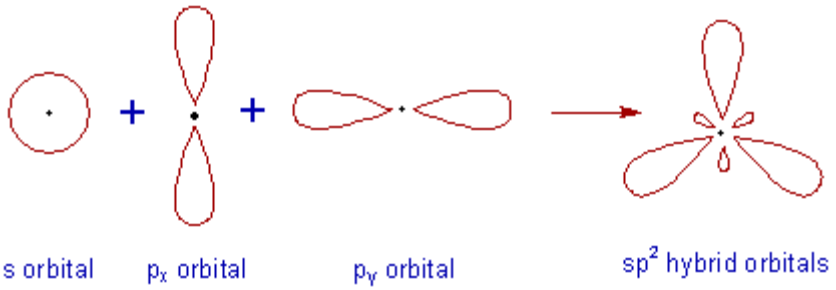
وهو عبارة عن عند اتحاد مدار واحد من نوع s مع مدار آخر من النوع p يتكون مداران اثنان هجينان من النوع SP وبينهما زاوية مقدارها (180°) لذا يكون شكل الجزيء الناتج عن تفاعلهما مع الذرات الأخرى خطياً.



تهجين sp^2 :

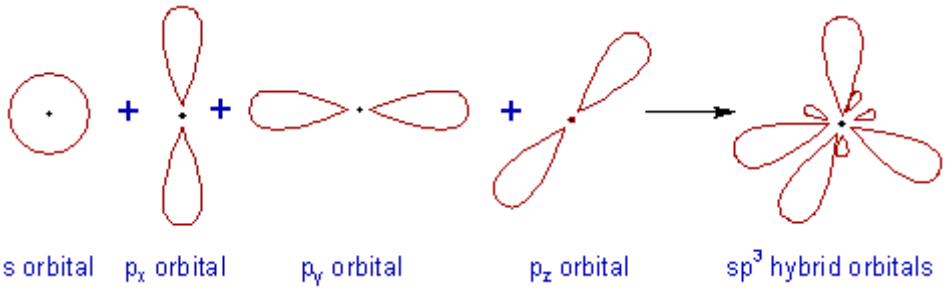
وهو عبارة عن عند اتحاد مدار واحد من النوع S مع مدرات اثنان من النوع P تتكون ثلاثة مدارات هجينة من النوع sp^2 تتوضع بحيث تفصل بين كل اثنين منها زاوية قدره (120°) (ملاحظة الرقم 2

الموجود على P يدل على عدد مدارات P التي اشتركت في عملية التهجين)، ويكون شكل الجزيء الناتج عن تفاعل مدارات sp^2 الهجينة الثلاثة مع الذرات الأخرى مستوي ويأخذ شكل المثلث.



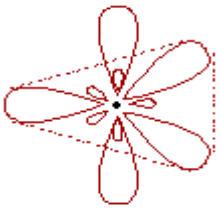
تهجين sp^3 :

وهو عبارة عن عند اتحاد مدار واحد من النوع S مع ثلاثة مدارات من النوع P، تتكون أربعة مدارات هجينة من النوع sp^3 تكون ممتدة باتجاه مجسم رباعي السطوح أي باتجاه الرؤوس الأربعة لرباعي سطوح، أي أن الزاوية بين كل اثنين منها يجب أن تساوي (109.28°).



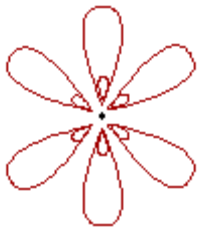
تهجين sp^3d :

وهو عبارة عن اتحاد مدار من النوع S مع ثلاثة مدارات من النوع P ومدار من النوع d يؤدي إلى ظهور خمسة مدارات هجينة من النوع sp^3d ، وتكون هذه المدارات الهجينة الخمسة متجهة فراغياً نحو رؤوس هرم مزدوج مثلثي.



تهجين sp^3d^2 :

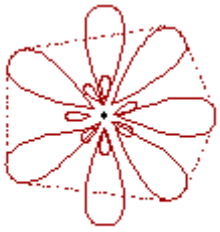
وهو عبارة عن اتحاد مدار من النوع S مع ثلاثة مدارات من النوع P ومدارين من النوع d، ويؤدي إلى ظهور ستة مدارات هجينة من النوع sp^3d^2، وتكون هذه المدارات الهجينة الستة فراغياً على شكل هرم رباعي مزدوج او ثماني السطوح .



sp^3d^2 hybrid orbitals

تهجين sp^3d^3 :

وهو عبارة عن اتحاد مدار من النوع S مع ثلاثة مدارات من النوع P وثلاثة مدارات من النوع d، ويؤدي إلى ظهور سبعة مدارات هجينة من النوع sp^3d^3 ، وتكون هذه المدارات الهجينة السبعة فراغياً على شكل هرم خماسي مزدوج .. الخ (انظر الجدول أدناه).



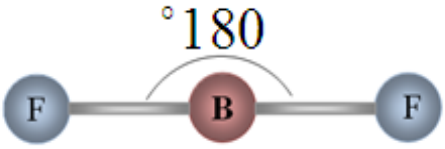
sp^3d^3 hybrid orbitals

أمثلة :

فيما يلي عدد من الأمثلة لأشكال مختلفة من عمليات التهجين، والجزئيات المختلفة الناتجة عنها، والمراحل التي مرت بها هذه الجزئيات عند تكوينها للروابط (رغم أنها ليست مراحل حقيقية بقدر ما هي نظرية تساعدنا في تفسير الحقيقة والواقع).

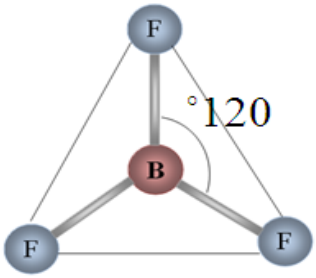
1- جزيء BeF_2 :

ويكون شكله خطياً (خط مستقيم) والزوايا بين روابطه تساوي (180°) ونوع التهجين فيه sp.



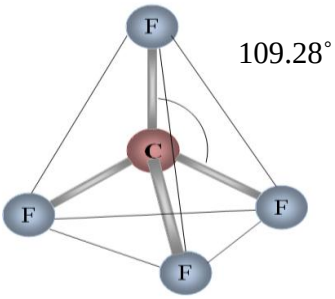
2- جزيء BF_3 :

ويكون شكله مثلث متساوي الأضلاع مستوي، والزوايا بين روابطه تساوي (120°) ، ونوع التهجين فيه sp^2



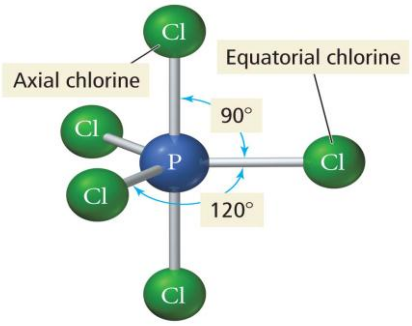
3- جزيء CF_4 :

ويكون شكله رباعي السطوح منتظم، والزوايا بين روابطه تساوي (109.28 ˚)، ونوع التهجين فيه sp^3



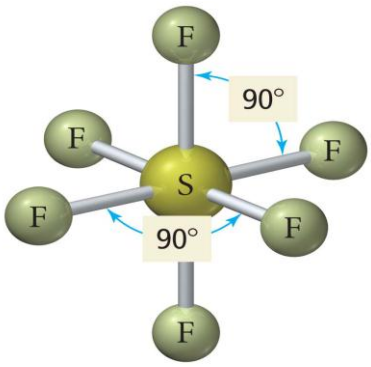
4- جزيء PCl_5 :

ويكون شكله هرمي ثلاثي مزدوج، وزوايا القاعدة تساوي (120˚) ونوع التهجين فيه sp^3d



5- جزيء SF_6 :

ويكون شكله مجسم ثماني الوجوه، والزوايا بين روابطه تساوي (90˚)، ونوع التهجين فيه sp^3d^2



تأثير الزوج الالكتروني (الحر) غير الرابط للذرة المركزية على أشكال الجزيئات:

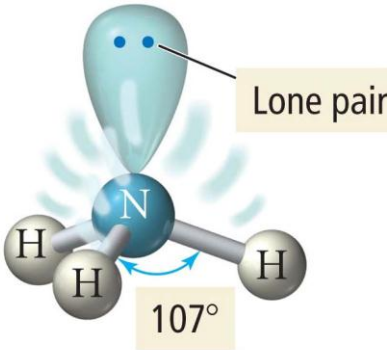
للزوج الالكتروني غير الرابط للذرة المركزية تأثير على الأشكال أو البناء الهندسي للجزئيات كما سوف يتضح من المثالين التاليين:

6- جزيء NH_3 :

ويكون شكله هرمي ثلاثي والزوايا بين روابطه تساوي (107.3˚) ونوع التهجين فيه sp^3. شكل جزيء NH_3 هرم ثلاثي تقع ذرة N في قمته وتوجد ذرات H في رؤوس قاعدته، لاحظ في هذا المثال أن نوع التهجين هو sp^3 كما في المثال رقم (3) ومع ذلك لم يكن بناء أو شكل الجزيء رباعي السطوح منتظم

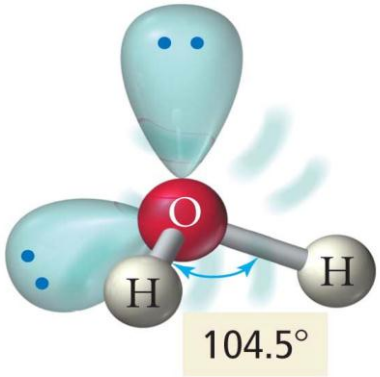
ولا زاوية الرابطة تساوي (109.28°) كما في المثال رقم (3). فلماذا هذا الاختلاف في بناء أو شكل الجزيء؟ لماذا شكل الجزيء NH_3 هرمي ثلاثي وليس رباعي السطوح منتظم ولماذا الزاوية بين روابطه انخفضت إلى (107.3°) بدلاً عن (109.28°)، مع أن نوع التهجين هو نفسه في المثالين (أي sp^3)؟

يعود هذا الاختلاف البسيط إلى ما يسمى بتأثير الزوج الالكتروني غير الرابط (أي الحر) للذرة المركزية على شكل (أو بناء) الجزيء، حيث نلاحظ في مثالنا هذا (NH_3) أن هناك زوج الكتروني اشترك في عملية التهجين للذرة المركزية (النيتروجين) ولكنه لم يشترك في عملية تكوين روابط مع ذرات أخرى، بينما هناك ثلاثة أزواج الكترونية أخرى اشتركت في تكوين ثلاث روابط بين ذرة النيتروجين وذرات الهيدروجين، ووجود هذا الزوج الالكتروني غير الرابط أدى إلى عدم التماثل في توزع الغمامات الالكترونية (المدارات) حول نواة ذرة النيتروجين الأمر الذي سبب هذا الاختلاف البسيط في شكل جزيء NH_3 مقارنة بشكل جزيء CF_4 (المثال 3) مع أن نوع التهجين في المثالين معاً هو sp^3.



7- جزيء H_2O:

ويكون شكله منحني (زاوي)، والزوايا بين روابط تساوي (104.5°) ونوع التهجين فيه sp^3 .
كما حدث في المثال السابق (6) يلاحظ هنا أيضا أن الزاوية بين الروابط في جزيء H_2O انخفضت أيضا إلى (104.5°) بدلاً من (109.28°)، كما تغير بناء الجزيء إلى منحني (أو زاوي) بدلاً من رباعي السطوح المنتظم الناتج عن التهجين sp^3، والسبب هو نفس ما ذكرنا في المثال السابق (6) مع فارق أن في جزيء H2O هناك زوجان الكترونيان أثنين اشتركا في عملية التهجين ولكنهما لم يشتركا في عملية تكوين روابط (زوجان الكترونيان غير رابطان).



أنواع التهجين الشائعة والأشكال الهندسية للجزئيات المحتوية فقط على أزواج الكترونية رابطة (غير حرة).

نوع الجزيء	عدد الذرات في الجزيء	عدد المدارات المهجنة	نوع التهجين	الشكل الهندسي	زاوية الرابطة	عدد الروابط	أمثلة
AB_2	3	2	sp	خطي	°180	2	CO_2, $BeCl_2$
AB_3	4	3	Sp^2	مثلث مستوي	°120	3	BCl_3, BF_3
AB_4	5	4	Sp^3	رباعي السطوح منتظم	°109.5	4	CH_4, CCl_4
AB_5	6	5	Sp^3d	هرم ثلاثي مزدوج	°90 و °120	5	PF_5
AB_6	7	6	Sp^3d^2	ثماني السطوح	°90	6	SF_6
AB_7	8	7	Sp^3d^3	هرم خماسي الأوجه مزدوج	°90 °70	7	IF_7

العزم ثنائي القطب: (dipole moment)

هو مقياس كمي لقطبية الجزيء، ويقاس عادة بوحدة الديباي (D) التي تساوي 3.33×10^{-30} كولوم . متر، ويمكن حسابه من العلاقة التالية:

العزم القطبي (μ) = الشحنة (q) × المسافة (ℓ)

يكون الجزيء أكثر قطبية كلما أنزاح الزوج الالكتروني المشترك بين الذّرّتين أكثر وأكثر نحو الذرة الأكثر سالبية كهربائية، وعليه تزداد قيمة عزم ثنائي القطب (μ) كلما ازداد الفارق في السالبية الكهربائية بين الذرات المكونة للجزيء، كما في الجدول التالي:

أطلق على وحدة قياس عزم ثنائي القطب اسم (ديباي) وذلك نسبة إلى العالم الفيزيائي الهولندي بيتر ديباي (Peter Debye) الذي كان أول من درس هذه الخاصية.

هيدريدات الهالوجينات	HI	HBr	HCl	HF
μ Debye	0.38	0.78	1.03	1.91

هذا بالنسبة للجزئيات التي تحتوي على ذرتين فقط بينهما رابطة واحدة، ولكن ماذا بالنسبة للجزئيات متعددة الذرات أي التي تحتوي على أكثر من ذرتين أو على أكثر من رابطة مثل (H_2O , CO_2 , BCl_3 وغيرها) كيف يمكن قياس عزوم ثنائيات الأقطاب (μ) لها؟

يمكن اعتبار عزم ثنائي القطب (μ) لجزئ متعدد الذرات على أنه حاصل جمع عزم ثنائيات الأقطاب للروابط الموجودة في هذا الجزء.

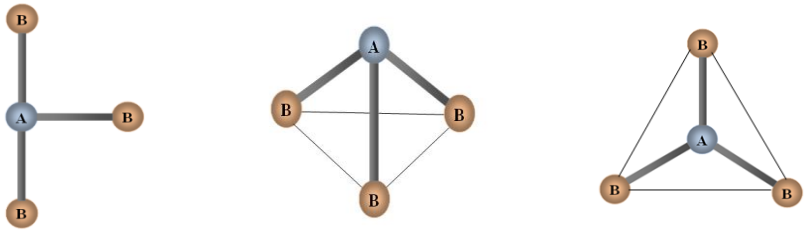
عزم ثنائي القطب النهائي للجزيء = حاصل جمع عزوم كل الروابط للجزيء

إذن فعزم ثنائي القطب للجزيء المتعدد الذرات أو الروابط لا يتعلق بقطبية الرابطة فقط، بل ويتعلق أيضا بترتيب هذه الروابط في الجزيء أي بالشكل أو البناء الهندسي للجزيء:

1- الجزيء AB_2 : مثل (CO_2 , H_2O) يمكن أن تكون بنيته الهندسية خطية (خط مستقيم، كما في الشكل (أ) أو تكون على شكل زاوية (أي زاوي أو منحني) كما في الشكل (ب).

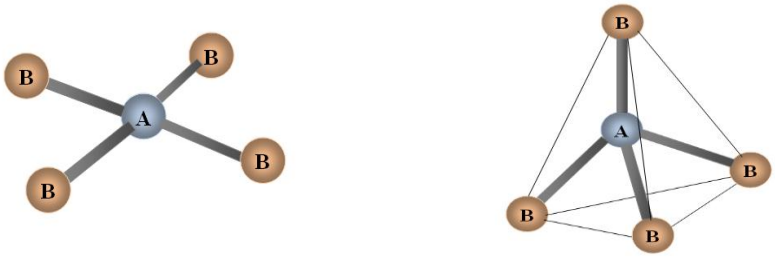
(أ) (ب)

2- والجزيء AB_3 : مثل (BrF_3, NH_3, BCl_3) يمكن أن يكون بناءه الهندسي على شكل مثلث متساوي الأضلاع كما في الشكل (ج)، أو يكون هرم ثلاثي كما في الشكل (د)، أو على شكل حرف T كما في الشكل (هـ).



(هـ) (د) (ج)

3- والجزيء AB_4 : مثل (CF_4, CH_4, CCl_4, XeF_4) يمكن أن يكون شكله أو بناءه الهندسي على شكل رباعي السطوح كما في الشكل (و) أو على شكل مربع مستوي كما في الشكل (ز).



(ز) (و)

فإذا ما تأملنا هذه الأشكال أو البناءات الهندسية التي توجد عليها الجزئيات (AB_4, AB_3, AB_2) ، فإننا سوف نلحظ ما يلي:

1- تعادل (أو تلغي) عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط (A – B) بعضها بعضاً في الجزئيات AB_2 الخطية (شكل أ) والجزئيات AB_3 المثلثة (شكل ج) والجزئيات AB_4 رباعية السطوح والمربعة (شكل و، ز) وبناءً على ذلك يكون مجموع عزوم ثنائيات الأقطاب في هذه الجزئيات يساوي الصفر، وتكون مثل هذه الجزئيات غير قطبية بالرغم من أن الروابط فيها قطبية كما في الجدول التالي.

2- أما عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط A – B في الجزئيات AB_2 الزاوية أو المنحنية (شكل ب) والجزئيات AB_3 ذات الشكل الهرمي والشكل T (شكل د، هـ)، فإن هذه العزم لا تعادل بعضها بعضاً، فهي إذن لا تساوي الصفر في مثل هذه الجزئيات القطبية، بل أن لها قيماً محددة. كما في الجدول التالي:

الجزيء	μ (D)	الجزيء	μ (D)
BCl_3	0	HF	1.91
O_2	0	$CHCl_3$	1.86
CH_4	0	H_2O	1.85
CCl_4	0	SO_2	1.61
CO_2	0	NH_3	1.49
H_2	0	HCl	1.03
N_2	0	HBr	0.78
Cl_2	0	HI	0.38

مثال: يساوي طول ثنائي القطب في الجزيء (HCl) ($\ell = 2.2 \times 10^{-11}$ m) أحسب عزم ثنائي القطب لهذا الجزيء، إذا كانت شحنة الإلكترون ($q = 1.6 \times 10^{-19}$ c)

الحل :

$$\mu = q \times \ell$$

$$= 1.6 \times 10^{-19}\ c \times 2.2 \times 10^{-11}\ m$$

$$= 3.52 \times 10^{-30}\ c\ .\ m$$

$$= 3.52 \times 10^{-30} \div 3.33 \times 10^{-30}$$

$$= 1.06\ D$$

بناء الجزيئات وقطبيتها المتوقعة

الجزيء	الشكل الفراغي	القطبية المتوقعة	أمـثلـة
A_2	شكل ∞	لا قطبي	N_2 , Cl_2, H_2
AB	شكل ∞	قطبي	HCl,
AB_2	خطي	لا قطبي	CO_2 , $BeCl_2$, CS_2
AB_2	زاوي (منحني)	قطبي	H_2O , SO_2 , NO_2
ABC	خطي	قطبي	COS , HCN
AB_3	مثلث مستوٍ	لا قطبي	$BeCl_3$, SO_3
AB_3	هرم مثلثي	قطبي	F_3N , PCl_3 ,
AB_3	شكل T	قطبي	ClF_3
AB_4	رباعي السطوح منتظم	لا قطبي	CH_4 , CCl_4
AB_4	مربع مستوٍ	لا قطبي	XeF_4
AB_4	رباعي السطوح غير منتظم	قطبي	$TeCl_4$
AB_5	هرم ثلاثي الأوجه مزدوج	لا قطبي	PCl_5 , PF_5
AB_5	هرم مربع	قطبي	IF_5
AB_6	ثماني الأوجه منتظم	لا قطبي	SF_6 , WF_6
AB_7	هرم خماسي الأوجه	لا قطبي	IF_7

تمارين:

1- علل وفقاً لنظرية آصرة التكافؤ والتشكيلات الالكترونية للذرات لماذا يكون التكافؤ الأقصى لذرات عناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري يساوي 4 ، بينما قد يصل التكافؤ الأقصى لعناصر الدورة الثالثة والدورات التي تليها في الجدول الدوري الى 9 .

2- كانت الصيغة البنائية لأكسيد النتروز N_2O تكتب بالصيغة (O = N = N). حدد وفقاً لهذه الصيغة عدد الالكترونات في المدارات التكافؤية لذرة النتروجين المركزية، وبين ما إذا كانت هذه النتيجة تتعارض مع البنية الالكترونية لذرة النتروجين، ثم اثبت وفقاً لنظرية آصرة التكافؤ أن الصيغة البنائية لأكسيد النتروز هي (O = N = N) ، وليست (O = N = N). وحدد تكافؤ ذرة النتروجين المركزية وتكافؤ ذرة النتروجين الجانبية للصيغة الصحيحة ؟

3- يساوي عزم ثنائي القطب (μ) في جزيء الأمونيا (NH_3) 1.48 ديباي، أحسب طول (ℓ) ثنائي القطب ووضّح هل يمكن الافتراض لهذا الجزيء شكل مثلث متساوي الأضلاع؟

سابعاً:

نظرية المدار الجزيئي Molecular Orbitals Theory

ذكرنا سابقاً أن هناك طريقتان أساسيتان لدراسة الرابطة التساهمية وبناء الجزيئات من ناحية ميكانيكا الكم، وهما:

1- طريقة الرّابطة التكافؤية (Valence Bond Approach)
2- طريقة المدار الجزيئي (Molecular Orbital Approach)

ولقد ناقشنا في المحاضرة السابقة طريقة الروابط التكافؤية، وسنناقش في هذه المحاضرة طريقة المدارات الجزيئية وأسلوب معالجتها وتفسيرها لمفهوم الروابط الكيميائية وبناء الجزيئات.

تعالج نظرية المدار الجزيئي (MOT) عملية ارتباط الذرات مع بعضها لتكوين الجزيئات، من وجهة نظر جديدة، تفترض التالي:

1- الكترونات الذرتين المتفاعلتين تتوزع في مدارات جديدة خاصة بالجزيء المتكون تسمى بالمدارات الجزيئية، وهذا يعني أن الذرات المتفاعلة تفقد استقلاليتها الكترونياً وتصبح جزء من الجزيء المتكون.
2- تتكون المدارات الجزيئية عن طريق تداخل أو اتحاد مدارات ذرية عائدة للذرات المتفاعلة والمكونة للجزيء، والمدارات الجزيئية المتكونة تحيط بكل نوى الذرات المرتبطة في الجزيء.
3- متى ما تداخل مدارين ذريين (واحد من كل ذرة من الذرتين المتفاعلتين) فإن ذلك يؤدي إلى تكوين مدارين جزيئيين اثنين ثنائي المركز تكون طاقة أحدهما أقل من طاقة المدارين الذريين الأصليين (أي المتداخلين) ويسمى بـ (المدار الجزيئي الرابط Molecular bonding orbital)، وتكون طاقة الآخر أكبر من طاقة المدارين الذريين الأصليين ويسمى بـ (المدار الجزيئي المضاد للارتباط Molecular antibonding orbital) (وهنا يجب التأكيد على أن عدد المدارات الجزيئية المتكونة يكون دائماً مساوياً لعدد المدارات الذرية المتداخلة أو المتحدة).
4- تسمى الالكترونات الموجودة في المدار الجزيئي الرابط بـ (الالكترونات الرابطة)، ويطلق على الالكترونات الموجودة في المدار الجزيئي المضاد للارتباط اسم (الالكترونات المضادة للارتباط).
5- يقضي الإلكترون الرابط في المدار الجزيئي الرابط أكثر وقته بين نواتي الذرتين (فتزداد الكثافة الالكترونية في هذا الموقع)، مما يؤدي إلى حدوث رابطة بين الذرتين، في حين أن الإلكترون الموجود في المدار الجزيئي المضاد للارتباط يقضي أكثر وقته خلف نواتي الذرتين المتفاعلتين مسبباً تباعد الذرتين وتدافعهما عن بعضهما البعض، فلا يحدث ارتباط بينهما (الكثافة الالكترونية بين نواتيهما تكون منخفضة).

مبدأ نظرية المدار الجزيئي

ينص على تعميم ميكانيكا الكم الخاص بالذرة على جملة اعقد هي الجزيء.

الجزيء حسب نظرية المدارالجزيئي:

ينظر إلى الجزيء حسب نظرية المدار الجزيئي على أنه جملة من النوى والالكترونات يتحرك فيها كل إلكترون في مجال من الالكترونات الأخرى والنوى جميعها.

6- تحمل المدارات الجزيئية أسماء ورموز غير أسماء ورموز المدارات الذرية، فإذا كانت المدارات الذرية تحمل أسماء أو رموز(s, p, d, f, ...) فإن المدارات الجزيئية تحمل أسماء أخرى تخصها وهي :

1) سيجما sigma ورمزه (σ)
2) باي pi ورمزه (π)
3) دلتا delta ورمزه (δ)

7- تتوزع الالكترونات في المدارات الجزيئية، بطريقة مشابهة لطريقة توزيع الالكترونات في المدارات الذرية التي ناقشناها في السابق، وذلك وفق القواعد والمبادئ التالية:

أ- ترتب المدارات الجزيئية في نظام باتجاه الزيادة في الطاقة.

ب- تملأ المدارات الجزيئية الأقل طاقة أولاً بالالكترونات، ومن ثم المدارات الجزيئية الأكثر طاقة (مبدأ أوفباو)

ج- كل مدار جزيئي لا يمكنه أن يستوعب أكثر من إلكترونين اثنين كحد أقصى، يدور كل منهما حول محوره بالاتجاه المضاد لاتجاه الآخر (مبدأ باولي)

د- متى ما كان هناك مداران جزيئيان متساويان في طاقتيهما، فإن الالكترونات تملآنهما فرادى أولاً (إلكترون في كل مدار) وذلك قبل أن تزدوج هذه الالكترونات (قاعدة هوند).

أوجه الاختلاف بين المدار الجزيئي والمدار الذري

المدار الجزيئي MO	المدار الذري AO
1- عبارة عن منطقة من الفراغ حول الجزيء بكامله، لها القدرة على استيعاب الالكترونات .	1- عبارة عن منطقة من الفراغ حول نواة الذرة، يحتمل أن يوجد بها الإلكترون الدوار.
2- يوجد حول كل أنوية الذرات المرتبطة في الجزيء، أي أنه متعدد المراكز واعقد شكلا من المدار الذري.	2- يوجد حول نواة الذرة المفردة، أي أنه وحيد المركز وابسط شكلا من المدار الجزيئي.
3- مثل الجزيء، فهو معقد أيضا.	3- مثل الذرة، فهو بسيط أيضا.
4- يتكون كنتيجة لاتحاد مدارات ذرية أثناء اقترابها من بعضها	4- وجوده صفة ملازمة ومتأصلة في الذرة.

الاتحاد الخطي للمدارات الذرية ((Line Combination Atomic Orbitals (LCAO):

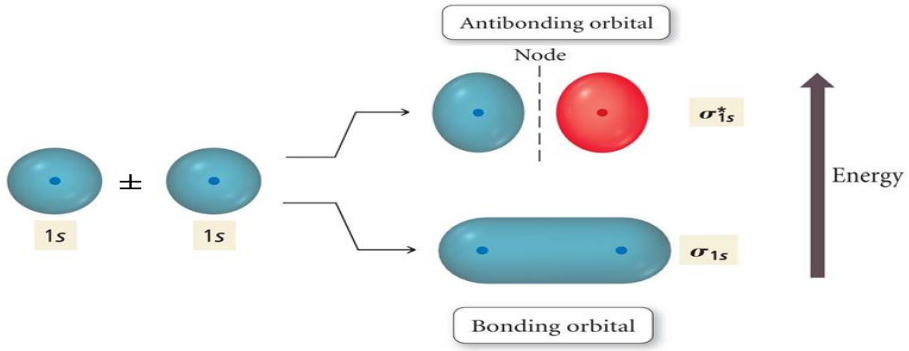
من بين الطرق المتعددة المستخدمة في تمثيل المدرات الجزيئية، سوف نناقش هنا طريقة واحدة فقط، وهذه الطريقة تسمى بـ (الاتحاد الخطي للمدارات الذرية) وتسمى اختصاراً بـ (طريقة LCAO)، ووفقاً لهذه الطريقة الشائعة، يمكن تمثيل المدارات الجزيئية كمحصلة لاتحاد خطي للمدرات الذرية للذرات التي تتحد لتكون الجزيء، وبتعبير آخر فإن تشكل المدارات الجزيئية يتم نتيجة جمع وطرح المدارات الذرية المتحدة. فمثلاً إذا رمزنا إلى مداري الذرتين A و B في الجزيء AB برمزي الدّوال الموجية ψ_A، ψ_B

، فإن اتحادهما الخطي (الجمع والطرح) يعطي نوعين من المدارات الجزيئية، فعند الجمع يتكون المدار الجزيئي الرّابط ، ويظهر المدار الجزيئي مضاد التّرابط بعد الطرح:

$\Psi_{+} = \Psi_A + \Psi_B$ مدار جزيئي رابط

$\Psi_{-} = \Psi_A - \Psi_B$ مدار جزيئي مضاد للارتباط

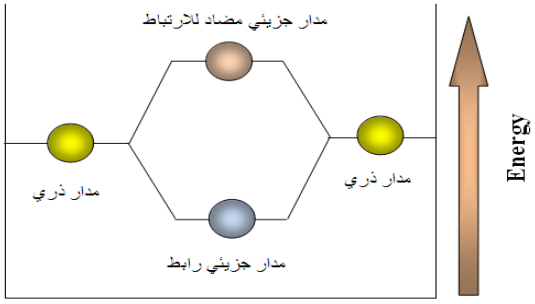
هذا ويبين الشكل التالي عملية جمع وطرح مدارين ذريين مع الافتراض بأن نواتي الذرتين تقعان على المحور X، ويلاحظ أن المسافة بين النواتين تجعل المداريين الذريين الأصليين يتداخلان:



أ) أذا كان الجزءان المتداخلان من المدارين يحملان نفس الإشارة للدالة الموجية، قيل أن هذا التداخل موجباً، أي أنه يوافق عملية جمع للمدارين الذريين، وتعني عملية الجمع أن المدار الجزيئي يتصف بكثافة الكترونية مرتفعة في المجال الواقع بين النواتين، وعليه فهذا المدار الجزيئي يسمى بـ (المدار الجزيئي الرابط) وتدل الإشارة الموجبة (+) المسجلة عليه (في الشكل أعلاه) على أن الدالة الموجية موجبة دوماً ولها إشارة واحدة، ولا توجد عقد على هذا المدار الجزئي.

ب) إذا كان الجزءان المتداخلان من المدارين يحملان إشارتين مختلفتين (أي متعاكسين في إشارة الدالة الموجية) قيل أن هذا التداخل سالباً، أي أنه يوافق عملية طرح للمدارين الذريين، وتعني عملية الطرح أن المدار الجزيئي المتكون يتصف بكثافة الكترونية متمركزة خلف النواتين ومعدومة بتاتاً في المجال الواقع بين النواتين، ويسمى هذا المدار بـ (المدار الجزئي المضاد للارتباط) (لاحظ الشكل أعلاه) .

هذا ويمثل الشكل التالي (أدناه) مخططاً توضيحياً للشكل الوارد أعلاه، حيث يمثل عملية تشكيل المدارات الجزيئية الرابطة والمضادة للارتباط:



تداخل المدارات الذرية وتكوين المدارات الجزيئية:

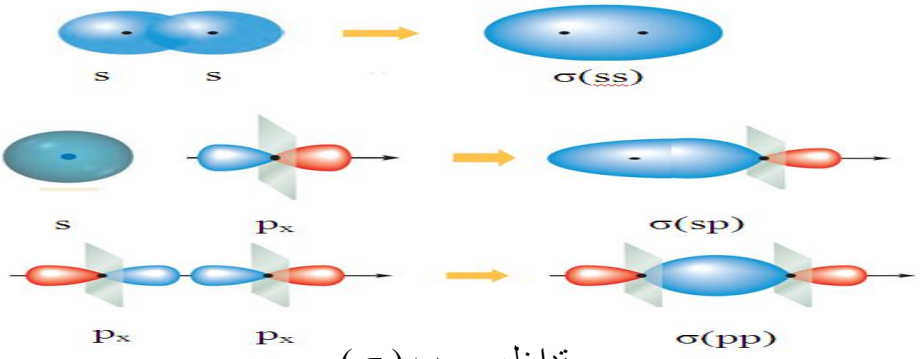
تكوين الرابطة المساهمية حسب نظرية المدارات الجزيئية:

1-التداخل الرأسي وتكوين المدارات الجزيئية سيجما (σ):

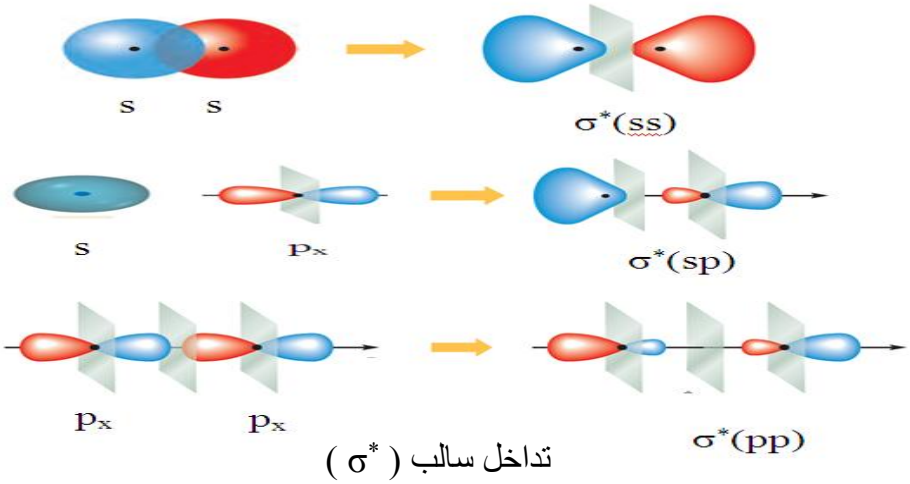
يعطي التداخل الرأسي (الرأس مع الرأس) للمدارات الذرية نوعين من المدارات الجزيئية، فعند الجمع يتكون المدار الجزيئي سيجما (σ)، وعند الطرح يتكون المدار الجزيئي سيجما ستار (σ^*)، الأول يعتبر مدار جزيئي رابط، والثاني يمثل مدار جزيئي مضاد للارتباط، الأول يؤدي إلى تكوين رابطة تسمى رابطة سيجما (σ)، ولا يحدث الارتباط في حالة الثاني، وهنا يجب أن ننوه أيضاً إلى أن التداخل الحاصل في حالة الجمع يسمى تداخلاً موجباً، وهو الذي أدى إلى تكوين المدار الجزيئي الرابط (σ)، بينما يسمى التداخل الحاصل في حالة الطرح بـ (التداخل السالب) وهو الذي أدى إلى تكوين المدار الجزيئي المضاد للارتباط (σ^*) .

هذا ويمثل القسم (أ) من الشكل التالي تكوين المدارات الجزيئية الرابطة (σ) بينما يمثل القسم (ب) تكوين المدارات الجزيئية المضادة للارتباط (σ^*) .

أ)



تداخل موجب (σ)

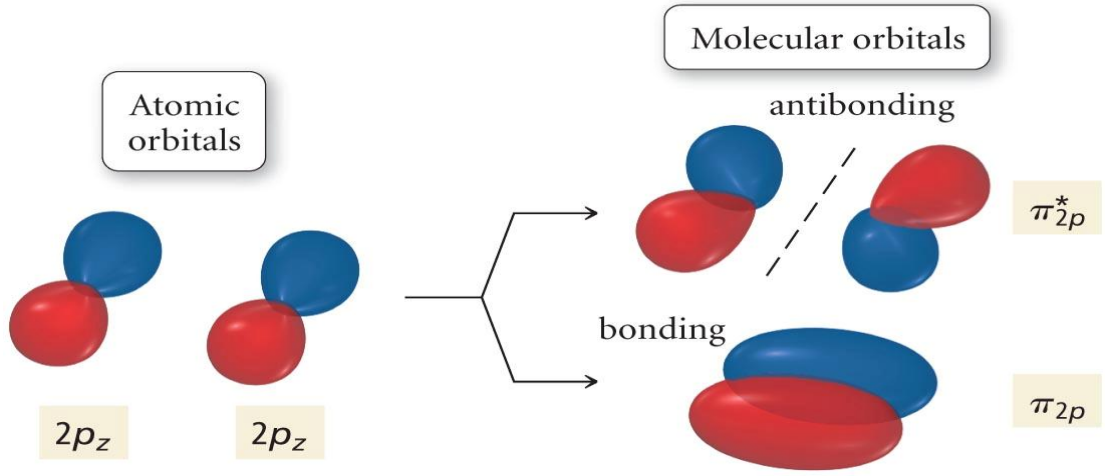


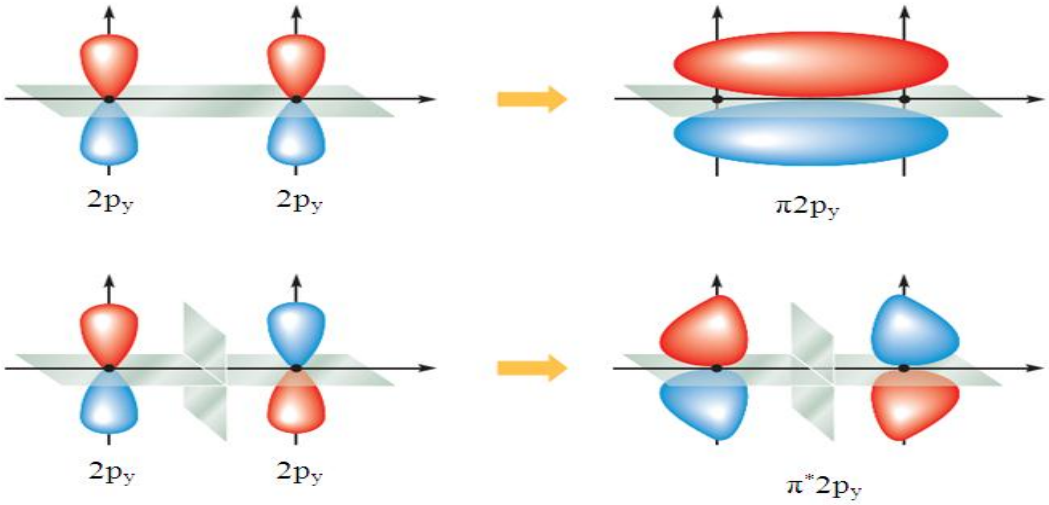
تداخل سالب (σ^*)

1- التداخل الجانبي وتكوين المدارات الجزيئية باي (π):

يعطي التداخل الجانبي (الجانب مع الجانب) لمدارات p الذرية نوعين من المدارات الجزيئية، فعند الجمع يتكون المدار الجزيئي باي (π) وهو مدار جزيئي رابط يؤدي إلى تكوين الرابطة باي (π) ، وعند الطرح يتكون المدار الجزيئي باي ستار (π^*)، وهو مدار جزيئي مضاد للارتباط لا يؤدي إلى تكوين رابطة، يسمى التداخل بين المدارين الذريين الحاصل في حالة الجمع ب (التداخل الموجب) وهو الذي

أدى إلى تكوين المدار الجزيئي الرابط (π) والرابطة الكيميائية (π)، بينما يسمى التداخل الحاصل في حالة الطرح بـ (التداخل السالب) وهو الذي أدى إلى تشكيل المدار الجزيئي المضاد للارتباط (π^*). وهنا يجب أن ننوه إلى أن التفاعل أو التداخل بين المدارين (p_z و p_z)، يؤدي أيضاً إلى نفس هذه النتيجة، لذا تم الاستغناء عن الإشارة إليهما في الشكل التالي:





الخط الوهمي الذي يصل نواتي الذرتين المرتبطتين عبارة عن محور الرابطة، ويكون طوله هو طول الرابطة.

أوجه الاختلاف بين روابط (σ) وروابط (π)

رابطة سيجما (σ)	رابطة باي (π)
1- تتكون نتيجة تشكل المدارات الجزيئية سيجما (σ) عن طريقة التداخل الرأسي بين المدارات الذرية.	1- تتكون كنتيجة لتشكل المدارات الجزيئية باي (π) عن طريق التداخل الجانبي للمدارات (d , p)
2- ذات تماثل اسطواني للكثافة الالكترونية حول محور الرابطة، أي	2- تكون الكثافة الالكترونية فيها أعلى ما يمكن في مستوى مقطع المدارات

أن الكثافة الالكترونية فيها تكون متماثلة على محور الرابطة (المحور الواصل بين نواتي الذرتين المرتبطتين بالجزيء).	(حيث يوجد المحور الواصل بين النواتين في السطح العقدي)
3- لها دوران حر حول محور الرابطة.	3- ليس لها دوران حر.
4- طاقتها قليلة .	4- طاقتها عالية.
5- رابطة قوية	5- رابطة ضعيفة نسبياً
6- لا توجد سوى رابطة واحدة منها فقط بين ذرتين	7- يمكن أن توجد رابطة واحدة أو رابطتان بين ذرتين

الروابط التساهمية الأحادية هي عبارة عن روابط (σ)، في حين أن الروابط الثنائية (مثل الموجودة في(الايثيلين $H_2C = CH_2$) عبارة عن رابطة (σ) واحدة مع رابطة (π) واحدة، أما الروابط الثلاثية (كما في غاز النيتروجين N = N ، أو في الاسيتلين HC = CH) فهي عبارة عن رابطة (σ) مع رابطتان (π) .

طاقة وطول ورتبة الرابطة:

يمكن تقدير طاقة الرابطة وطولها ورتبتها اعتماداً على طبيعة توزيع الالكترونات على المدارات الجزيئية:

1- من المعروف أن وجود الإلكترون على المدار الجزيئي الرابط يعني أن الكثافة الالكترونية تتمركز بين النواتين، وهذا الأمر يقلص يقلل المسافة (الطول) بين النواتين ويمتن الجزيء (تزداد طاقة قطع الرابطة)، وبالمقابل فإن وجود الإلكترون على المدار الجزيئي المضاد للارتباط يعني أن الكثافة الالكترونية تتركز حول النواتين وليس بينهما، ففي هذه الحالة تزداد المسافة (الطول) بين النواتين وتضعف الرابطة (تنخفض طاقة قطع الرابطة أي تنخفض طاقة الارتباط).

2- يتناقص طول الرابطة وتزداد طاقة قطعها، كلما ازداد تضاعف الرابطة (رابطة أحادية، رابطة ثنائية، رابطة ثلاثية).

3- تتحقق الرابطة الكيميائية بين الذرات عندما يفوق عدد الالكترونات الموجودة في المدارات الجزيئية الرابطة على عدد الالكترونات الموجودة في المدارات الجزيئية المضادة للارتباط ، وتتعين رتبة الرابطة (bond order) في نظرية المدارات الجزيئية (MO) بنصف الفرق بين عدد الالكترونات الرابطة وعدد الالكترونات المضادة للارتباط :

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{\text{عدد الالكترونات الرابطة} - \text{عدد الالكترونات المضادة}}{2}$$

- رتبة الرابطة هي عدد الروابط التساهمية الموجوده في الجزيء

ترتيب المدارات الجزيئية حسب تزايد طاقاتها:

1- فيما يلي التتابع أو الترتيب الكامل للمدارات الجزيئية المتكونة من تداخل المدارات الذرية لذرات عناصر الدورة الأولى (n = 1) والدورة الثانية (n = 2) من الجدول الدوري (الجزئيات الثنائية متماثلة الذرات) حتى جزيء النيتروجين (N_2)، والمدارات الجزيئية هنا مرتبة في اتجاه ازدياد الطاقة من اليسار إلى اليمين:

$(\sigma 1s), (\sigma^* 1s), (\sigma 2s), (\sigma^* 2s), (\pi 2p_y = \pi 2p_z), (\sigma 2p_x), (\pi^* 2py = \pi^* 2p_z), (\sigma^* 2p_x)$

لاحظ هنا أن المداران الجزيئيان ($\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$) طاقتيهما متساوية، وتتوزع الالكترونات فيهما حسب قاعدة هند، حيث يدخل إلكترون واحد في كل واحد منهما، ثم بعد ذلك تزدوج هذه الالكترونات، وكذلك الأمر بالنسبة إلى المدارين الجزيئيين ($\pi^* 2py$, $\pi^* 2p_z$).

2- يختلف ترتيب المدارات الجزيئية من حيث طاقاتها في الجزيئات التي تلي جزيء النيتروجين (N_2) مثل (O_2، F_2)، حيث تكون طاقة المدار الجزيئي ($\sigma 2p_x$) أقل من طاقة ($\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$) ، لذا فهو يعبأ بالالكترونات قبلهما على عكس ما هو وارد في الترتيب أعلاه، لذا فترتيب المدارات الجزيئية يصبح على النحو التالي:

$(\sigma 1s), (\sigma^* 1s), (\sigma 2s), (\sigma^* 2s), (\sigma 2p_x), (\pi 2p_y = \pi 2p_z), (\pi^* 2py = \pi^* 2p_z), (\sigma^* 2p_x)$

مسألة : بين لماذا يكون المداران ($\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$) أقل طاقة من المدار ($\sigma 2p_x$) في جزيء النتروجين والجزيئات التي قبله ، بينما يكون العكس في الجزيئات التي تلي جزيء النتروجين ؟

المدارات الجزيئية وتوزيع الالكترونات فيما للجزيئات ذات الذرتين المتماثلتين في الدورة الأولى للجدول الدوري:

1- جزيء الهيدروجين (H_2):

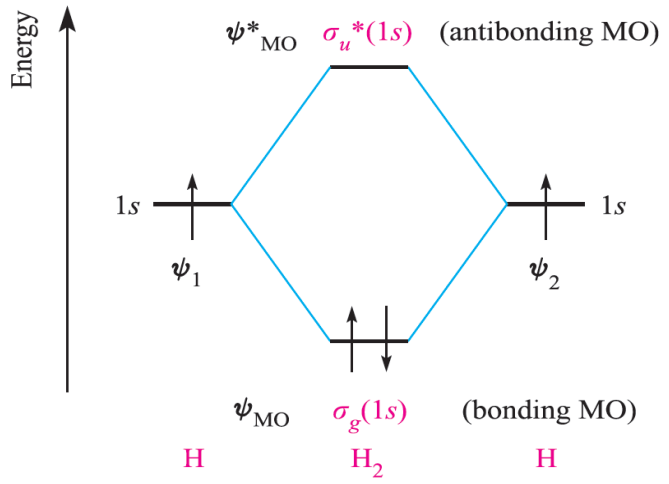
تنتج المدارات الجزيئية لجزيء الهيدروجين (وعددها مداران جزيئيان) من تداخل المدار 1s من الذرة الأولى وبه إلكترون واحد مع مدار 1s من الذرة الثانية وبه أيضاً إلكترون واحد، وينتج عن هذا التداخل – كما أوضحنا – مداران جزيئيان هما: $\sigma 1s$ و $\sigma^* 1s$ ،الأول مدار جزيئي رابط والثاني مدار جزيئي مضاد للارتباط، وتوزع الالكترونات وعددها اثنان على المدارين الجزيئيين على النحو التالي:

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^0$$

وكما نلاحظ فإن الإلكترونين الاثنين ذهبا إلى المدار الجزيئي ذو الطاقة الأقل حسب ترتيب المدارات الجزيئية، هذا ويوضح المخطط تشكل جزيء الهيدروجين وفقاً لهذه الطريقة، ويسمى بـ (مخطط تشكل جزيء الهيدروجين).

$$\text{رتبة الرابطة في جزيء } H_2 = \frac{0 - 2}{2} = 1$$

و هذه النتيجة تعني أن هناك رابطة تساهمية واحدة في جزيء H_2 ، وهي من نوع سيجما.



شكل:مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية في جزيء الهيدروجين

2- جزيء الهيليوم He_2 (غير ثابت):

من المسلم به أن الهيليوم لا يكون جزيئاً من ذرتين كما هو الحال في (F_2,N_2,O_2,H_2)، وللتحقق من هذه الحقيقة يمكننا الرجوع إلى الكيفية التي تتكون بموجبها المدارات الجزيئية في He_2 وكيفية ملئها بالالكترونات، فعدد الالكترونات في ذرة الهيليوم اثنان، أي أن هناك أربعة الكترونات في ذرتي الهيليوم المكونتين لجزيء He_2 المفترض، وهذه الالكترونات الأربعة تتوزع في جزيء He_2 المفترض على النحو التالي:

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^2$$

أي أن هناك إلكترونان يتوزعان في المدار الجزيئي الرابط ($\sigma 1s$)، وإلكترونان يتوزعان في المدار الجزيئي المضاد للارتباط ($\sigma^* 1s$)، وبذلك تكون رتبة الرابطة كالتالي:

$$\text{رتبة الرابطة في جزيء } He_2 = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

أي لا توجد أي رابطة يمكن أن تجمع ذرتي الهيليوم ليشكلان جزيء من نوع He_2، وهذا يعني أن جزيء He_2 غير موجود (غير ثابت)، أي لا يتكون في الواقع العملي.

- طبق نفس مخطط تشكل الهيدروجين على جزيء الهيليوم المفترض.

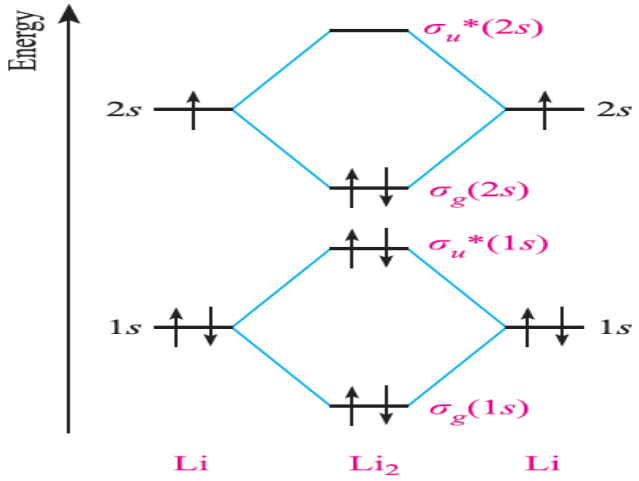
الجزيئات ذات الذرتين المتماثلتين في الدورة الثانية للجدول الدوري:

1- جزيء الليثيوم Li_2:

نلاحظ أن كل ذرة ليثيوم تحتوي على ثلاثة الكترونات ، وهذا يعني أن جزيء الليثيوم يحوي ستة الكترونات توزع على المدارات الجزيئية كالتالي:

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^2 , \sigma 2s^2 , \sigma^* 2s^0$$

$$\text{رتبة الرابطة في جزيء } Li_2 = \frac{2 - 4}{2} = 1$$



شكل:مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية في جزيء الليثيوم

ملاحظة هامة: يمكن الاستغناء عن الالكترونات الموجودة في المدارات الداخلية (والآتية في مثال Li_2 من المدارات الذرية 1s)، لأنها لا تؤثر على الارتباط داخل الجزيئي، وبالتالي يمكن اعتبارها الكترونات غير مرتبطة nonbonding (أي الكترونات لا تساهم في تكوين الرابطة)، فمثلاً في جزيء Li_2 إذا أهملنا إلكترونات $\sigma 1s^2$ و $\sigma^* 1s^2$ القادمة من المدارات الذرية 1s لذرتي الليثيوم (لان الكترونات كل مدار منهما تلغي عمل او تأثير المدار الآخر، يمكن أن نحصل أيضاً على نفس النتيجة السابقة لرتبة الرابطة :

$$\text{رتبة الرابطة في جزيء } Li_2 = \frac{0 - 2}{2} = 1$$

يجب عدم الخلط بين الالكترونات المضادة للارتباط antibonding والالكترونات غير المرتبطة nonbonding (أي التي لا تسهم في عملية تكوين الروابط)

مسألة : اثبت عن طريق نظرية المدارات الجزيئية أن جزيء البريليوم (Be_2) لا يتكون، وغير موجود عملياً ؟

2- جزيء النيتروجين N_2:

من المعروف أن كل ذرة نتروجين تحوي سبعة الكترونات، مما يعني أن جزيء النتروجين يحوي أربعة عشر إلكتروناً ، وهذه الالكترونات تتوزع في المدارات الجزيئية كالتالي :

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^2 , \sigma 2s^2 , \sigma^* 2s^2 , \pi 2p_y^2 = \pi 2p_z^2 , \sigma 2p_x^2$$

$$\text{رتبة الرابطة في جزيء } N_2 = \frac{0 - 6}{2} = 3$$

أي أن هناك ثلاث روابط تساهمية في جزيء N_2 (N≡N) ، أحدها رابطة سيجما (σ)، ورابطتين من نوع باي (π).

أ- تداخل رأسي بين p_x لأحدى الذرتين مع p_x للذرة الثانية أعطى رابطة سيجما (σ).

ب- تداخل جانبي بين p_z و p_z وتداخل جانبي آخر بين p_y وp_y أعطيا رابطتي باي (π).

مسألة:ارسم مخطط الطاقة لجزيء النتروجين ؟ وبين هل الجزيء بارامغناطيسي أم ديا مغناطيسي ؟

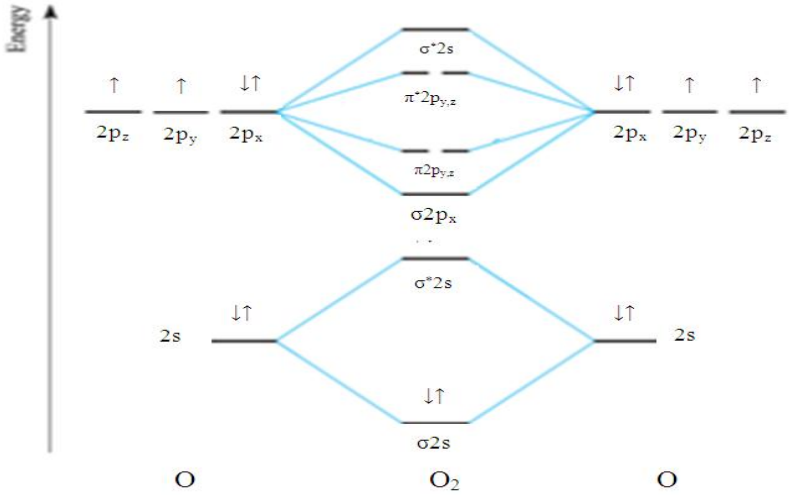
3- جزيء الأكسجين O_2:

من المعروف أن كل ذرة اكسجين تحوي ثمانية الكترونات، مما يعني أن جزيء الأكسجين يحوي ستة عشر إلكتروناً ، وهذه الالكترونات تتوزع في المدارات الجزيئية كالتالي :

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^2 , \sigma 2s^2 , \sigma^* 2s^2 , \sigma 2p_x^2, \ \pi 2p_y^2 = \pi 2p_z^2 , \pi^* 2p_y^1 = \pi^* 2p_z^1$$

رتبة الرابطة في جزيء O_2 = $\frac{2 - 6}{2}$ = 2

أي أن هناك رابطتان تساهميتان في جزيء الأكسجين O_2 (O = O) إحداهما رابطة سيجما (σ) والأخرى رابطة باي (π).



شكل: مخطط طاقة المدارات الجزيئية في جزيء الأكسجين

1- لاحظ هنا أن ترتيب المدارات الجزيئية وكذلك مخطط تشكل جزيء الأكسجين يختلف عن ترتيب المدارات الجزيئية ومخطط جزيئي النيتروجين.

2- لاحظ أيضاً أن المدارين الجزيئيين $\pi^* 2p_y$ و $\pi^* 2p_z$ متساويان من حيث الطاقة، ولذا تم توزيع الإلكترونين الأخيرين عليهما بحيث احتوى كل مدار منهما على إلكترون واحد وذلك حسب قاعدة هوند التي كما تسري على الذرات، تسري أيضاً على الجزيئات.

3- لأن جزيء الأكسجين يحتوي في تركيبه (التوزيع) الالكتروني على إلكترونين اثنين منفردين (أي غير مزدوجين) موجودان في المدارين، فإن ذلك يعني بأن لجزيء الأكسجين صفات بارا مغناطيسية أي أنه بارا مغناطيسياً.

يكون الجزيء بارا مغناطيسياً (paramagnetic) عندما توجد الكترونات فردية (غير مزدوجة) في مداراته الجزيئية. مثل : (O_2 , B_2, NO).

يكون الجزيء ديامغناطيسياً عندما تكون جميع الالكترونات في مداراته الجزيئية مزدوجة. مثل : (Li_2, C_2, H_2, N_2, F_2)

4- لقد استطاعت نظرية الروابط التكافؤية (VBT) التي استعرضناها في المحاضرات السابقة أن تفسر كون الرابطة في جزيء الأكسجين ثنائية (O=O)، ولكنها لم تستطع تفسير كون جزيء

الأكسجين بارامغناطيسياً، في حين أن نظرية المدارات الجزيئية (MOT) التي نستعرضها الآن في هذه المحاضرة، استطاعت تفسير كون جزيء O_2 ذو رابطة ثنائية، وكونه مادة بارامغناطيسية، وهذا يؤكد أهمية نظرية المدارات الجزيئية (MOT) وتفوقها في تفسير هذه الظاهرة (المغناطيسية)، وكثير من الظواهر غيرها كألوان المركبات (تلون المواد)، وهي ظواهر واقعية أثبتتها تجارب الواقع العملي.

مسألة : بين وفقاً لنظرية المدار الجزيئي أن الرابطة في جزيء الفلور (F_2) من نوع سيجما (σ) ؟ ثم بين هل الجزيء بارا مغناطيسي أم دايامغناطيسي ؟

الجزيئات ذات الذرات المختلفة:

بصورة مماثلة لتلك التي أوضحناها في الأمثلة السابقة، تعالج نظرية المدارات الجزيئية مسألة تشكل الجزيئات المؤلفة من ذرات مختلفة، وهنا يمكن ملاحظة أن المدارات الجزيئية الرابطة في الجزيئات المؤلفة من ذرتين مختلفتين تكون قريبة من حيث الطاقة من مدارات الذرة الأكثر سالبية كهربائية، أما المدارات الجزيئية المضادة للارتباط فتكون أقرب إلى مدارات الذرة الأقل سالبية كهربائية. ويعين الاختلاف في طاقة المدارات الذرية الأصلية قطبية الرابطة، وفيما يلي بعض الأمثلة:

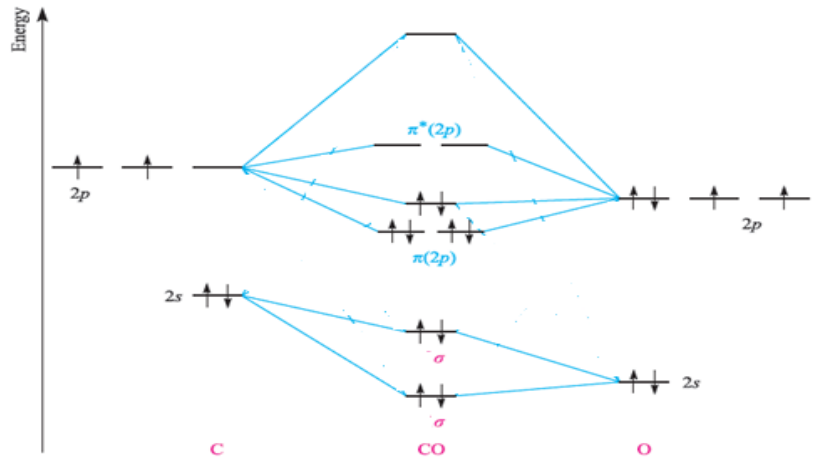
1- جزيء CO :

من المعروف أن ذرة الكربون تحوي ستة الكترونات، وذرة الأكسجين تحوي ثمانية الكترونات، مما يعني أن جزيء أول أكسيد الكربون يحوي أربعة عشر إلكتروناً تتوزع على المدارات الجزيئية كالتالي :

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^2 , \sigma 2s^2 , \sigma^* 2s^2 , \ \pi 2p_y^2 = \pi 2p_z^2 , \sigma 2p_x^2$$

رتبة الرابطة في جزيء CO = $\frac{0 - 6}{2} = 3$

إذن فالرابطة في جزيء CO ثلاثية (C ≡O) (رابطة واحدة من نوع σ ورابطتان من نوع π) كما هو الحال في جزيء N_2. وهذا الأمر يفسر التشابه الكبير في خواص النيتروجين الحر N_2 وأول أكسيد الكربون CO، كتقاربهما مثلاً في طاقة تفكك الجزيئات، ودرجتي الانصهار والغليان.. كما أن وجودهما في الحالة الصلبة يكون بشكل (مكعب ومسدس) وكلاهما ضعيف الذوبان في الماء، بالإضافة إلى وجود تشابه واضح في بنية أطيافهما.



شكل: مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية في أول أكسيد الكربون

2- جزيء أكسيد النيتريك NO:

من المعروف أن ذرة النتروجين تحوي سبعة الكترونات، وذرة الأكسجين تحوي ثمانية الكترونات، مما يعني أن جزيء أول أكسيد الكربون يحوي خمسة عشر إلكتروناً تتوزع على المدارات الجزيئية كالتالي :

$$\sigma 1s^2 , \sigma^* 1s^2 , \sigma 2s^2 , \sigma^* 2s^2 , \sigma 2p_x^2 , \pi 2p_y^2 = \pi 2p_z^2 , \pi^* 2p_y^1 = \pi^* 2p_z^0$$

$$\text{رتبة الرابطة في جزيء NO} = \frac{1 - 6}{2} = 2.5$$

إذن فرتبة الرابطة في جزيء NO تبلغ اثنان ونصف وهذا يتطابق مع الواقع العملي والتجريبي، حيث وجد أن قوة الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة النيتروجين في جزيء NO هي وسط بين الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية، كما أن طولها وسط أيضا بينهما.

لاحظ أيضاً أن جزيء NO يحتوي في تركيبه الالكتروني على إلكترون منفرد موجود في مدار $\pi^* 2p_y$ ، وهذا يعني أن جزيء NO بارا مغناطيسي في صفاته كما هو حال جزيء الأكسجين O_2.

تنويه: يعد جزيء NO واحداً من الجزيئات التي يستحيل رسم تركيب مناسب لها يتمشى مع طريقة لويس (قاعدة الثمانية)، حيث يحتوي هذا الجزيء على 15 إلكتروناً منها 11 إلكتروناً عبارة عن الكترونات تكافؤ. فإذا حاولنا أن نرسم شكل لهذا الجزيء بهذه الطريقة فسوف تحصل على التالي:

O::: N

وهذا يعني أنه سيبقى إلكترون منفرد بين ذرتي O و N في هذا الجزيء وهذا لا يشكل رابطة، فلا بد من وجود آخر يرتبط معه.

أما نظرية المدارات الجزيئية (MO) فقد عالجت مشكلة الارتباط في هذا الجزيء بسهولة ودقة كما أوضحنا في أعلى هذه الصفحة، وهذا يؤكد مرة أخرى أهمية هذه النظرية وتفوقها في تفسير مسائل الارتباط وبناء وخواص الجزيئات، ولقد أصبحت هذه النظرية مؤخراً تطبق على نطاق واسع، وأصبحت تشكل حجر الأساس في مفهوم الرابطة الكيميائية والكيمياء النظرية بوجهٍ عام.

مسألة:ارسم مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية في جزيء أكسيد النتروجين؟

أوجه التشابه وأوجه الاختلاف بين نظرية الرابطة التكافؤية ونظرية المدار الجزيئي (مقارنة)

في مستهل هذه المقارنة نود أن نلفت الانتباه إلى ضرورة الامتناع عن وصف أي من النظريتين بأنها (النظرية الصحيحة) أو (النظرية الخاطئة)، وليس من الحكمة أن نحاول الاختيار بين نظرية (VB) أو نظرية (MO) لأن كلاً منهما ناجحة فعلاً في تفسير صفات الجزيئات التي استخدمت لتفسيرها، بالإضافة لذلك نجد عند تطبيق هاتين النظريتين بدقة وبصورتيها النهائية المحسنة (أي المطورة)، أن كلا النظريتين تعطيان نفس النتائج، ولكن على المستوى الذي تطبق فيه هاتين النظريتين عادة في الكيمياء غير العضوية، نجد أن هناك بعض الفروق الكيفية بين النظريتين. وهنا بإمكاننا أن نتحدث عن (نجاح) أو (عدم نجاح) النظرية بدلاً من القول (صحيحة) أو (خاطئة)، وعموماً فإن هاتين النظريتين في الأساس تكملان بعضهما بدلاً من أن نعتقد بأنهما تتنافسان.

أوجه التشابه بين النظريتين:

1- كلا النظريتان تستخدمان لدراسة الرابطة التساهمية وبناء الجزئيات من ناحية ميكانيكا الكم.
2- عند تطبيق هاتين النظريتين بدقة وبصورتيهما النهائيتين المحسنتين (أي المطورتين)، فإن كلا النظريتين تعطيان نفس النتائج.
3- المبادئ والقواعد الأساسية لتوزيع الالكترونات على المدارات الذرية وبالمثل على المدرات الجزيئية هي نفسها في النظريتين (قواعد ومبادئ أوفياء، هند، باولي ...).
4- الرابطة التساهمية في نظر كلا النظريتين، تتكون كنتيجة لتداخل متماثل للمدارات الذرية للذرات المكونة للجزئي.
5- تركيز الكثافة الالكترونية يكون عالياً بين أنوية الذرات المرتبطة، وفقا لكلا النظريتين.
6- كلا النظريتين بعد تحسينها (تطويرهما) أصبحتا تأخذان بعين الاعتبار الصفة الأيونية الجزئية للرابطة التساهمية.
7- كلا النظريتين تثبتان عدم وجود جزيء الهيليوم He_2 في الواقع.

أوجه الاختلاف بين النظريتين:

نظرية الرابطة التكافؤية (VBT)	نظرية المدار الجزيئي (MOT)
1. الذرات، حتى عندما تكون مرتبطة كيميائيا، فإنها تحافظ على استقلاليتها، أي أن هذه النظرية تبدأ بذرات مستقلة ثم تدرس ماذا سيحدث عندما هذه الذرات تتفاعل أو تتجاذب مع بعضها.	2. الذرات تفقد استقلاليتها عند ارتباطها لتكوين الجزيء، أي أن هذه النظرية تتعامل مع أنوية ذرات غير مستقلة بذاتها.
2. الالكترونات تتمركز في الجزيء، كما لو كانت في ذرات منفصلة والكترونات الرابطة تكون متمركزة ومحددة بين الذرتين المرتبطتين في الجزيء، أي أن مدار الربط في الجزيء يكون مشغول	2. الالكترونات في الجزيء تتوافق مع كل أنوية الذرات المكونة للجزيء، حيث ينتج عن المدارات الندية للذرات المكونة للجزيء، مدارات جزيئية تمتد لتشمل الجزيء بكامله، وتنتشر الالكترونات حول

بزوج من الالكترونات خاص برابطة محددة، وأن كل زوج الكتروني رابط يعمل مستقلا عن الآخر (كلاً يكون رابط خاصة به) وتفترض هذه النظرية أن المدار الجزيء غير الرابط يكون فارغاً من الالكترونات (لا رابطة)	أنوية الذرات جميعها في الجزيء، وتفترض هذه النظرية أن كل زوج الكترونات يساهم في ربط الجزيء بكامله. أي أن الكترونات الربط غير محددة، فلا يقتصر وجود زوج الالكترونات بين ذرتين مرتبطتين فقط، بل يكون حرا في الحركة عبر الجزيء ويكون جزء من الربط الإجمالي (أي الروابط الإجمالية في الجزيء)
3. لم تستطيع هذه النظرية شرح أو تفسير الصفات البارا مغناطيسية لجزيء الأكسجين O_2	3. تمكنت هذه النظرية بنجاح ودقة من تفسير كون جزيء الأكسجين O_2 بارا مغناطيسيا في صفاته.
4. في هذه النظرية يلعب مفهوم الرنين (Resonance) دوراً مهماً	4. لا مكان لمفهوم الرنين في هذه النظرية.
5. سهلة التطبيق	5. معقدة التطبيق
6. ظهرت قبل نظرية (MO) (عام 1927) وقد ساهم كل من هايتلر، لندن، سلاتر، بولينج في تطويرها.	6. يعود الفضل في تطويرها للعلماء هند، مليكان، جونز، كولسن.

- هناك نظرية مطورة حديثاً في هذا المجال تدعى (نظرية المدارات الفضائية المفردة) .

ثامناً:

العناصر الممثلة: خواصها وتفاعلاتها

مجموعات العناصر الممثلة (أو المجموعات الرئيسية) تشمل 8 وهي المجموعتان الأولى والثانية (أو IA و IIA) بالإضافة إلى المجموعات 13 إلى 18 (أو IIIA إلى VIIIA)

المجموعتان الأولى والثانية:

- توجد عناصرها في الطبيعة متحدة مع عناصر.
- تعرف بالفلزات النشطة.
- كل عناصرها فلزات عدا الهيدروجين (تشبه خواصه خواص عناصر المجموعة 1 وخواص عناصر المجموعة 17)

المجموعات 13 إلى 18

عناصر هذه المجموعات متنوعة في:

الحالة الطبيعية (صلبة – سائلة -غازية)

فلزيتها (فلزات – لا فلزات – أشباه فلزات)

المجموعة الأولى	تسمى أيضا بالفلزات القلوية لامعة – صلبه – منخفضة الكثافة ودرجات الانصهار يزداد نشاطها كلما نزلنا للأسفل ..... علل؟ بسبب ازدياد حجمها مما يسبب بضعف قوة جذب النواة فيسهل فقدها للإلكترونات استخداماتها: الليثيوم : يستخدم في بطاريات الليثيوم المستخدمة في الهواتف النقالة والكاميرات الصوديوم : موجود في ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) الصوديوم والبوتاسيوم : ضروريان للأجسام وهما موجودان بكميات قليلة في البطاطس والموز.
المجموعة الثانية	تعرف بالفلزات القلوية الأرضية (الترابية) أكثر صلابة وكثافة وأعلى درجات انصهار من الفلزات القلوية - نشطة كيميائيا لكنها بدرجة أقل من الفلزات القلوية وجودها في الطبيعة: البريليوم في الزمرد والزبرجد الماغنيسيوم موجود في كلوروفيل النباتات

المجموعة الثالثة عشر	أو المجموعة الرئيسية الثالثة تسمى أيضا بعائلة البورون كلها فلزات عدا البورون فهو شبه فلز (أسود وهش) استخداماتها: البورون : أواني الطهي المصنوعة منه يمكن نقلها من الفرت لإلى الثلاجة دون أن تنكسر الألمونيوم: أوني الطهي – علب المشروبات الغازية – مضارب البيسبوب – هياكل الطائرات الجاليوم : (ذو درجة انصهار منخفضة جدا حيث ينصهر بوضعه في اليد) يستخدم في صناعة رقائق الحواسيب.
المجموعة الرابعة عشر	أو مجموعة الكربون عناصرها متنوعة (الكربون لا فلز – السيليكون والجرمانيوم أشباه فلزات – القصدير والرصاص فلزات) { أي أن الخاصية الفلزية ازدادت كلما نزلنا للأسفل .... علل؟} الكربون : يوجد في الطبيعة على ثلاثة صور هي (الجرافيت (المستخدم في أقلام الرصاص والبطاريات الجافة) – الألماس – الفحم) كما يوجد في أجسام الكائنات الحية على شكل مركبات عضوية. السليكون: شبه فلز متوفر في الرمال بكثرة (الرمل مكون مواد أهمها الكوارتز (المكون من سليكون وأكسجين) يدخل الرمل في صناعة الزجاج السليكون والجرمانيوم: يستخدمان في الأجهزة الإلكترونية بصفتهما من أشباه الموصلات. وأشباه الموصلات مواد توصل الكهرباء بدرجة أقل من الفلزات وأكبر من اللا فلزات . كما يدخل السليكون مع مواد أخرى في صناعة رقائق الحواسيب الرصاص والقصدير : أثقل عناصر المجموعة استخدامات الرصاص: الوقاية من أشعة أكس عند تصور الأسنان – بطاريات السيارات – السبائك منخفضة درجات الانصهار – جدار واقي من التسربات الإشعاعية في المفاعلات النووية والمسرعات النووية ومعدات أشعة أكس – الحاويات المستخدمة في حفظ ونقل المواد المشعة. القصدير فيستخدم : حشو الأسنان – طلاء علب الأطعمة الفولاذية من الداخل
المجموعة الخامسة عشر	تعرف أيضا بمجموعة النيتروجين عناصرها متنوعة (النيتروجين والفسفور لا فلزات – الزرنيخ والانتيمون أشباه فلزات – بينما بسموث فلز) النيتروجين والفسفور: عنصران ضروريان للكائنات الحية – يدخلان في تركيب المواد الحيوية التي تعمل على تخزين المعلومات الجينية والطاقة. {لا يمكن للأحياء استنشاق النيتروجين من الهواء بالرغم من كونه يمثل 80% إلا إذا تم تحويله إى أملاحه (تثبيته) بواسطة البكتيريا أو البرق ليمتصه النبات ثم نتناوله عبر أكل النباتات} النيتروجين : غاز الأمونيا (NH_3) يستخدم كمنظف ومطهر للجراثيم عند ذوبانه في الماء – تستخدم الأمونيا السائلة كسماد – تجميد الأطعمة وتجفيفها (كما في الفريزرات)- صناعة النايلونالمستخدم في المظلات الفسفور : يوجد نوعان منه (الأحمر والأبيض الأكثر نشاطا) – يستخدم الأحمر في صناعة رؤوس أعواد الثقاب .... علل؟ - مركباته هامة لصحة الأسنان والعظام – مركباته مكون أساسي في صناعة الأسمدة

المجموعة السادسة عشر	تعرف أيضا بعائلة الأكسجين عناصرها (الثلاثة الأولى الأكسجين والكبريت والسيلينيوم لا فلزات – أما العنصرين الآخرين وهما التيلوريوم والبولونيوم فأشباه فلزات) الأكسجين والكبريت هامان وضروريان للحياة الأكسجين الذي يمثل قرابة 20% من الهواء فهو هام للكائنات الحية حيث تحتاجه لإنتاج الطاقة من الغذاء. - يدخل في تركيب الصخور والمعادن – ضروري للاشتعال – الأوزون (شكل مكن الأكسجين أقل شيوعا) الذي يتكون بفعل الكهرباء الناتجة عن العواصف الرعدية في الطبقات العليا هام لحماية الأرض من الأشعة الضارة. الكبريت: أصفر اللون يستخدم في صناعة حمض الكبريتيك (H_2SO_4) الذي يعتبر أكثر الأحماض استخداما في العالم حيث يستخدم في: صناعة الطلاء – الأسمدة – المنظفات – الأنسجة الصناعية – المطاط. السيلينيوم: يستخدم في صناعة الخلايا الشمسية ... علل ؟ لأنه موصل للكهرباء عند تعرضه للضوء – يستخدم في آلات التصوير الضوئي ..... علل؟ بسبب حساسيته للضوء.
المجموعة السابعة عشر	وتعرف أيضا بالهالوجينات (ذات أصل لاتيني وتني صانعة الملح) كلها لا فلزات عدا الاستاتين فهو شبه فلز مشع تكون أملاحا عند اتحادها مع الفلزات القلوية والقلوية الأرضية يقل نشاطها كلما نزلنا في المجموعة للأسفل
المجموعة الثامنة عشر	تسمى الغازات النبيلة (الخاملة) لأنها خاملة كيميائيا لأن مستوى الطاقة الأخير ممتلئ بالإلكترونات (يحوي 8 إلكترونات) كلها غازات - كلها لا فلزات الهليوم: (أخذ اسمه من الشمس لاكتشافه في البدء في غلاف الشمس) يستخدم في ملء البالونات والمناطيد (لحمل كاميرات تصوير المباريات أو أجهزة قياس عناصر الطق) .... علل؟ لأنه أخف (أقل كثافة) من الهواء. علل الهيدروجين أخف من الهليوم لكنه لا يستخدم في المناطيد؟ لأنه سريع الاشتعال (غير آمن) بينما الهليوم فهو آمن لا يشتعل. النيون وباقي الغازات النبيلة: في اللوحات الإعلانية خيث تتوهج عند مرور التيار الكهربائي بألوان حسب الغاز { الهليوم يعطي اللون الأصفر – والنيون يعطي اللون البرتقالي المحمر – الأرجون يعطي اللون الأزرق البنفسجي. أكثر وفرة الأرجون الكربتون في مصابيح الإنارة العادية (لأنه يحفظ سلك التنجستن من الاحتراق) عند استخدام مزيج من { الكربتون والأرجون والزينون } تدوم المصابيح فترة أطول. مصابيح الكربتون تستخدم في إنارة أرضيات مدارج المطارات. الرادون: غاز مشع يتكون في الطبيعة من تحلل اليورانيومفي التربة والصخور ضار لأنه يستمر باطلاق إشعاعاته.

الفلزات القلوية Alkali Metals

اسم العنصر ورمزه	الدّورة والتّركيب الإلكتروني
اللّيثيوم ($_3Li$)	$[He]\ 2s^1$
الصوديوم ($_{11}Na$)	$[Ne]\ 3s^1$
البوتاسيوم ($_{19}K$)	$[Ar]\ 4s^1$
الروبيديوم ($_{37}Rb$)	$[Kr]5s^1$
السيزيوم ($_{55}Cs$)	$[Xe]\ 6s^1$
الفرانسيوم ($_{87}Fr$)	$[Rn]7s^1$

هي سلسلة كيميائية للعناصر الموجودة في المجموعة الأولى في الجدول الدوري، باستثناء الهيدروجين وهي : ليثيوم، صوديوم، بوتاسيوم، روبيديوم، سيزيوم، فرنسيوم. سميت هذه المجموعة بمجموعة الفلزات القلويّة لأنّها تتفاعل مع الماء لإنتاج محاليل قلويّة. وكل هذه العناصر نشطة كيميائيا ولذا فمن النادر وجود أي عنصر منها في حالته المفردة ، فغالباً ما تحفظ في الزيوت المعدنية أوالكيروسين (لا يحفظ الليثيوم في الكيروسين ،لأنّه يطفو فوق سطحه ويشتعل في الحال لذا بحفظ في زيت البرافين) كي لاتتفاعل مع الهواء.

الفلزات القلوية لها لون فضي وهي صلبة كما أنها ذات كثافة قليلة، وتتفاعل بشدة مع الهالوجينات لتكوين ملح أيونى، وتتفاعل مع الماء لتكوين هيدروكسيد قلوي (قاعدي)، ولكن لا يكون ذلك إلا بعد تفجرات عنيفة !. ويكون لكل عناصر هذه السلسة إلكترون في غلافها الخارجي، ولذا فإنها تصل إلى وضع الطاقة الأفضل لها بغلاف إلكتروني ممتلئ عن طريق فقد إلكترون لتكوين أيون له شحنة موجبة قيمتها 1.

عنصر الهيدروجين بإلكترونه الوحيد يوضع في أعلى المجموعة الأولى ولكنه ليس من الفلزات، بالإضافة إلى أنه يوجد في الطبيعة على هيئة غاز ثنائى الذرة. ولإزالة إلكترون الهيدروجين الخارجى يلزم كمية من الطاقة أكبر من الكمية اللازمة لتحريك الإلكترون الخارجي للفلزات. والهيدروجين يماثل الهالوجينات في أنه يحتاج إلى إلكترون لملئ غلاف الطاقة الخارجي له، وعلى هذا فيمكن اعتبار أن الهيدروجين يتصرف مثل الهالوجينات في بعض الظروف وينتج من ذلك شاردة (أيون) الهيدريد .وقد تم تحضير بعض المركبات من الهيدريدات وبعض الفلزات القلوية.

تحت ظروف الضغط العالية مثل التي توجد في داخل كوكب المشتري، يمكن للهيدروجين أن يكون في صورة معدنية ويتصرف مثل الفلزات القلوية.

الخواص العامّة للمجموعة:

الفلزات القاعدية القلوية تظهر نزعة في اختلاف الخصائص عند التحرك إلى أسفل المجموعة على سبيل المثال ، تناقص في الكهرسالبية ، زيادة النشاط الكيميائي وتناقص في نقطة الانصهار والغليان.وتتميز بانها لينة (أقل قساوة وتقطع بالسكين) عن الفلزات الاخرى وانها باهته اللون (لونها رمادي عدا السيزيوم فلونه أصفر) ولا تلمع و هي أيضا ذات كثافة منخفضة تزداد الكثافة عموما مع وجود استثناء ملحوظ بكون البوتاسيوم أقل كثافة من الصوديوم.

يزداد النّشاط الكيميائي للفازات القلويّة بزيادة الحجم الذّرّي (من أعلى المجموعة إلى أسفلها) وتتفاعل بشكل انفجاري مع الماء حيث تكون أعنفها مع السيزيوم و يتحرر غاز الهيدروجين.

$$2Na_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2NaOH_{(l)} + H_{2(g)}$$

الفلز القلوي	الوزن الذري القياسي (و.ك.ذ)	نقطة الانصهار (كلفن)	نقطة الغليان (كلفن)	الكثافة (ج/سم^3)	الكهرسلبية (مقياس باولينج)
ليثيوم	6.941	453.69	1615	0.534	0.98
صوديوم	22.990	370.87	1156	0.968	0.93
بوتاسيوم	39.098	336.53	1032	0.89	0.82
روبيديوم	85.468	312.46	961	1.532	0.82
سيزيوم	132.905	301.59	944	1.93	0.79
*فرانسيوم	(223)	؟ 295	؟ 950	؟1.87	0.7

*ملاحظة: بيانات الفرانسيوم تخمينية كون العنصر مصطنع مخبرياً.

الحجوم الذّرّيّة أو الأيونيّة تزداد من اللّيثيوم حتى الفرانسيوم ممّا يزيد من كثافتها نزولا في المجموعة وهي أقلّ كهروسالبية وجهود التّأيّن إذا ما قورنت بباقي المجموعات في الجدول الدّوري ويزداد جهد التّأيّن من الفرانسيوم حتّى اللّيثيوم (باتّجاه صغر الحجم).

يستخدم عنصرى السّيزيوم والرّوبيديوم فى الصّناعات التى تعتمد على ظاهرة الكهروضوئية نظرا لإشعاع تلك العناصر لإلكتروناتها عند سقوط الضوء عليها . و ذلك لأن حجم هذه العناصر كبير وجهد تأينها صغير جدا لذالك فتكفي طاقة الضوء لتحرير إلكترون مستوى الأخير منها.

عناصر المجموعة الأولى تكوّن مركّبات أبونية وبكون أفوى مركّب أبونى فى الطّبيعة بين عنصر الفلور مع عنصر السيزيوم CsF حيث أنّ الفلور هو أكثر العناصر فى الكهر وسالبية ومركّبات عنصر السّيزيوم هي أعلى المركبات في الكهرومغناطيسيّة.

الخواصّ الكيميائيّة للمجموعة:

عناصر المجموعة الأولى نشطة كيميائياً لذالك تحفظ عناصر هذه المجموعة تحت سطح من الكيروسين أو البارفين (النّفط) وذلك لمنع وصول الهواء أو بخار الماء إليها.

وعند تعرض شرائح معادنها للهواء الجوى فإنها تكوّن أكاسيد بينما يكون عنصر الليثيوم النيتريد (Li_3N) والذى يتفكك عند درجات الحرارة العالية إلى الفلز مرة أخرى بينما يتفاعل مع الماء كالتّالي:

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

$$Li_3N + H_2O \rightarrow LiOH + NH_3$$

عند حرق عناصر المجموعة الأولى فى جو من الأكسيجين فإنها تكون الأ كاسيد ويكون اللينيوم أكسيد أحادىLi_2O بينما يكون الصوديوم بيروكسيد الصوديوم Na_2O_2 (Peroxide) ونكون باقى عناصر

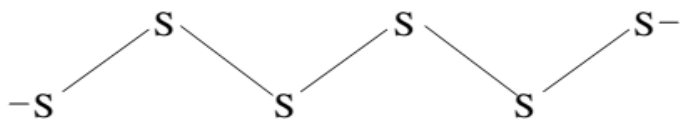
المجموعة أكاسيد أعلى من النوع (MO (super oxides مثل KO_2 ويكون الأكسيد الأحادى له التركيب الأيونى أى يفقد الفلز عدد من الإلكترونات يكبتها الأكسجين بينما التركيب الإلكترونى لفرق الأ كاسيد (Peroxides) يكون فيها ارتباط ذرتى الأكسجين برابطة تساهمية ونرتبط بالفلز بروابط أيونية $[-O -O-]^{2-}$. والتركيب الإلكترونى للأ كاسيد الأعلى يكون $[O=O]^{-}$ ويحتوى على إلكترون مفرد أي أنه بارا مغناطيسى.

$$Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$$
$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$$
$$KO_2 + 2H_2O \rightarrow KOH + H_2O_2 + 1/2O_2$$

أهمية سوبر أكسيد البوتاسيوم يستخدم في الأماكن المغلقة مثل الطائرات والغواصات و الأنفاق لأنه يتفاعل مع غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن التنفس و ينتج غاز الأكسيجين و كربونات البوتاسيوم و ذلك في وجود عامل حفاز

$$4KO2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

تتفاعل عناصر المجموعة الأولى كلها مع عنصر الكبريت مكونآ الكبريتيد (M_2S_n) ويكون لها الترتيب الفراغى الآتى حيث n = 2,3,4,5.6 .



تتفاعل عناصر المجموعة مع الهيدروجين مكونة مركبات أيونية متل الهيدريدات $M^{+}H^{-}$ وتتفاعل الهيدريدات مع الماء ويتصاعد الهيدروجين

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$
$$4LiH + AlCl_3 \rightarrow Li\,[AlH_4] + 3\,LiCl_3$$

ويستخدم هيدريد الليثيوم الألومينيومى ($Li\,[AlH_4]$) فى اختزال كثير من المركبات فهو يختزل المركبات العضوية المحتوية على مجموعات كربونيل (CO) إلى الكحولات المناظرة كما يستخدم في اختزال بعض المركبات غير العضوية مثل:

$$BCl_3 + Li[AlH_4] \rightarrow B_2H_6$$
$$PCl_3 + Li[AlH_4] \rightarrow PH_3$$
$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow SiH_4$$

الذّائبيّة والهيدرة Solubility & hydration

تذوب جميع أملاح المجموعأ الأولى فى الماء وتعتبر موصلثت جيدة للتار الكهرباثى وقد أشارت قباسات التوصيل الكهربى إلى الترتيب الآتى فى المحاليل الماثيه:

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

ويرجع السبب فى ذلك إلى هيدرة الأيونات فى المحاليل أى تحاط بجزيئات الماء. وعنصر الليثيوم نظراً لصغر حجم أيونه فهو أكثر العناصر هيدرة وأقل فى الحركة Mobility وعلى ذلك يمكن الأخذ فى الإعتبار أن سرعة الأيونات تقل فى الاتجاه من Cs إلى Li فى المحاليل المائية ويظهر هذا السلوك أيضاً فى الأملاح البللورية للفلزات المكونة للمجموعة الأولى. حجم الأيون المحاط بجزيئات الماء (هيدرايت) يكون مهم جداً فى معرفة سرعة مرور هذه الأيونات خلل~ جدران الخلثيا وأيضاً يوضح هذا السلوك كيف أن أيون الليثيوم هيدريد يستخرج أولا عند استخدام مبادل الأيونات الموجبة (Cation exchange columns).

تتوقف ذائبية العناصر (الأمك ح) على مقدار الفرق فى الطاقة بين طاقة تكوين البللورة (Lattice energy) وطاقة الهيدرة (Hydration energy) وقد وجد أن الأمك ح التى لا تذوب يكون طاقة تكوين بللوراتها أكبر من طاقة هيدرتها. ويوضح الجدول الآتى مقدار طاقة الهيدرة لعناصر المجموعة الأولى ومنها يمكن توقع أن ذوبان عناصر المجموعة الأولى فى الماء يقل تنازلياً عبر المجموعة. بينما تذوب الفلزات التلوية فى الأمونيا السائلة مكونة محلول أزرق له خواص مختزلة قوية وتعتبر محاليلها موصل جيد للتيار الكهربى أكثر من أى أملاح أخرى فى أى سائل مذيب. ويعتمد التوصيل للتيار الكهربى على وجود إلكترون محاط بجزيئات المذيب (Solvated electron).

العنصر	نصف القطر الأيونى A°	نصف القطر المحاط بالماء A°	ΔH Hydration KJ/Mol	الطاقة الكلية لهيدرة مركبات اليود KJ/Mol	MI	طاقة تكوين البلورة مع عنصر اليود KJ/Mol
Li^+	0.6	3.40	-519	LiI	-824	-763
Na^+	0.95	2.76	-406	NaI	-711	-703
K^+	1.33	2.32	-322	KI	-627	-647
Rb^+	1.48	2.28	-293	RbI	-598	-624
Cs^+	1.69	2.28	-264	CsI	-569	-601

<u>الهاليدات:</u>

عنصر الليثيوم نظراً لصغر حجم أيونه فهو يكون هيدريدات بسهولة عن باقى عناصر المجموعة وبالتالى تكون أملاحه من الهالوجينات أكثر عدداً فى جزيئات الماء فعلى سبيل LiCl, LiBr, LiI تكون على الصورة $LiX.3H_2O$ بينما باقى الفلزات القلوية تكون أملاح الهاليد بدون جزيئات ماء: MX (NaCl,KI,CsCl) ولها نفس التركيب البللورى لجزئ كلوريد الصوديوم. تتفاعل هاليدات الفلزات القلوية مع الهالوجينات وتكون متراكبات هالوجينية داخلية أيونية مثل:

$$KI + I_2 \rightarrow KI_3$$
$$KBr + ICl \rightarrow K[BrICl]$$
$$KF + BrF_3 \rightarrow K[BrF_4]$$

استخلاص معادن المجموعة الأولى:

تعتبر معادن المجموعة الأولى من أقوى العوامل المختزلة المعروفة وبالتالى فهى لا تستخلص عن طريق اخزال أكاسيدها. ومن أفضل طرق استخلاصها هو التحليل الكهربى لهالايداتها عند درجات الحراره العالية وقد يستخدم مصهور كلوريد الصوديوم مضافاً إليه بعض من كلوريد الكالسيوم لاستخراج عنصر الصوديوم النقى عند درجات حرارة أقل.
ولتحضير العنصر الحر لابد من طريقة ما لإرجاع الإلكترون المفقود إلى الأيون الموجب مثلا. $Na^+ + e \rightarrow Na$

ومن الصعب إحداث هذه العملية بالطرق الكيميائية العادية لذلك يستخدم التيار الكهربى فى تحضير هذه العناصر وقد حصل دافي (Davy) لأول مرة على فلزي الصوديوم والبوتاسيوم بعد اكتشاف التحليل الكهربى سنة 1807 وقد أمكن الحصول على فلزات الليثيوم والروبيديوم والسيزيوم بنفسر هذه الطريقة.
والطريقة المتبعة فى تحضير هذه الفلزات هى التحليل الكهربي لمصهور هاليداتها فى وجود بعض المواد الصهارة التى تخفض درجات انصهار هذه الهاليدات.

تحضير فلز الصوديوم بطريقة دونز:

يحضر فلز الصوديوم بالتحليل الكهربي لمصهور كلوريد الصوديوم فى وجود مادة صهارة مثل كلوريد الكالسيوم لتخفض درجة انصهار كلوريد الصوديوم من800 ^{0} م إلى 600^0 م ويحدث اختزال أيون الصوديوم باكتساب الكترون من المهبط وأيون الكلور يفقد الكترونا عند المصعد ويتحول إلى كلور ذرى ثم جزيئات كلور غازية عند المهبط

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

الكربيدات:

عند تسخين الليثيوم مع الكربون فهو يعطى كربيد الليثيوم Li_2C_2 وباقى عناصر المجموعة تكون الكربيد بتفاعلها مع الاستيلين.

$$Na + C_2H_2 \rightarrow NaHC_2 + Na_2C_2$$

وتحتوى هذه المركبات على أيون الكربيد $(H-C=C)^-$ أو $(C=C)^{2-}$ وتتحلل مع الماء معطية الأستيلين ولذلك سميت هذه المركبات باالاستيليدات:

$$Na_2C_2 + H_2O \rightarrow 2NaOH + C_2H_2$$

المركّبات العضوية:

تستبدل ذرّة الهيدروجين في المركبات العضوية بإحد الفلزّات القلويّة مكوّنا أملاح مثل خلات الصوديوم وبنزوات البوتاسيوم وغيرها.

$$RCI + Li \xrightarrow{Ether} LiR + LiCl$$
$$LiR + RI \longrightarrow R\text{-}R + LiI$$
$$LiR + H^+ \longrightarrow R\text{-}H$$
$$LiR + Cl_2 \longrightarrow R\text{-}Cl + LiCl$$
$$LiR + BCl_3 \longrightarrow BR_3$$

وتعتبر هذه المركبات M^+R^- مركبات أيونية وهى نشطة من الناحية الكيميائية وتعطي لهب عند تعرضها للهواء الجوّي.

أثر الحرارة على الأملاح الأكسجينية للأقلاء:

تمتاز الأملاح الأكسجينية للأقلاء بأنّها ثابتة حراريّا:

1- جميع كربونات الأقلاء لا تتحلل بالحرارة ما عدا كربونات اللّيثيوم الّتي تنحل عند 1000 ^{0}م.

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$$

2- تنحلّ نترات الأقلاء انحلالا جزئيا إلى نيتريت الفلزّ والأكسجين.

$$2NaNO_3 + heat \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

$$2KNO_3 + heat \rightarrow 2KNO_2 + O_2$$

وعند انحلال نترات البوتاسيوم يحدث انفجار شديد، لهذا تستخدم فى صناعة البارود. لا تصلح نترات الصوديوم فى صناعة البارود لأنها متميعة أى تمتص الرطوبة من الجو.

تكوين المعقدات:

تكون الفلزات القلوية مركبات تساهمية NaC_2H_5 أو $LiCH_3$ وتكون فلزات المجموعة الأولى متراكبات بسهولة منها المتراكبات الحلقية (Chelate complexes) ويظهر عنصر اللثوم تشابهآ مع عناصر المجموعة الثانة نظرأ للعلثقه القطرمة بنه وبن الفلزات القلويأ الأرضيأ منل عنصر الماغنسيوم.

الدّور الكيميائي الحيوي للصّوديوم:

أيونات الصوديوم من أكثر الأيونات وجوداً فى بلثزما الدم والمحاليل المحيطة بالخلثيا فى الجسم ولهذه الأيونات دور مهم فى العمليات الحيوية فهى تكون الوسط اللثن م لنقل المواد الفذائية كالجلوكوز والأحماض الأمينيأ وبعض الأيونات غير العضوية منل أيون البوتاسيوم إلى داخل الخلايا.

وأيون الصوديوم خارج الخلايا هو المسئول عن خروج ودخول الماء من وإلى الخلايا ويتم نقل هذه المواد بآلية خاصة تسمى فعل الضخ Pumping action حيث تضخ أيونات الصوديوم إلى خارج الخلثيا وفى نفس الوقت تضخ المواد الغذائية إلى داخلها.

وتوجد أيونات الصوديوم فى المحاليل المائية المحيطة بالخلثيا على هيئة بيكربونات الصوديوم والتى تعملز مع حمض الكربونيك الموجود - فى نفس الوسط كمحلول منظم حيث تحفظ الرقم الهيدروجينى لهذا السائل عند تركيزه حبث هذا التركيز لازم لتنشيط بعض العمليات الحيوية المطلوب إسراعها مع تثبيط بعض العمليات الأخرىء وتقوم بيكربونات الصوديوم بدور مهم فى نقل ثانى أكسيد الكربون من الخلايا إلى الدم الذى ينقله بدوره إلى الرئتين فيخرج مع هواء الزفير.

ويحتاج الجسم البشرى إلى كميات ثابتة من الصوديوم يتحصل عليها من ملح الطعام المضاف للغذاء أو الداخل أصلا فى تركيبه، وإذا نقص تركيز الصوديوم فى الجسم عن المستوى المطلوب وجب تعو-ر هذا النقص بإضافة كميات من كلوريد الصوديوم للطعام أو إعطائه للجسم على هيئة محلول. أما إذا زادت كمية الصوديوم فى الجسم عن المسق ى المطلوب فإن الكلية والجلد يقومان بإخراجه عن طريق البول أو العرق.

الدّور الكيميائي الحيوي للبوتاسيوم:

تلعب أيونات البوتاسيوم دوراً مهماً فى الخلية فهى أكثر العناصر وفرة في الخلية ويكون تركيزه ثابت تقريباً من 100-150 ملليمول ويلزم هذا التركيز العالى من أجل تخليق البروتينات التى تحكم التفاعل الكيميائى فى الخلية - ويدخل البوتاسيوم فى عملية أكسدة الجلوكوز فى الخلية لإنتاج الطاقة اللازمة لنشاطها. وتسبب أيونات البوتاسيوم انبساط القلب أثناء عملية النبض. كما أن التركيز المحدد للصوديوم والبوتاسيوم معآ حول جدران الخلايا العصبية والخلايا العضلية يمبب الإحساس فى العصب بالإثارة ونقك الإشارات العصبيّة.

استخدامات اللّيثيوم:

بسبب السعأ الحرارية العالياً للثيوم (الاعلى بين المواد الصلبة) فالليثيرم يستخدم في تطبيقات النقل الحراري ، كما انه يستخدم في الاقطاب السالبة للبطاريات بسبب جهده الكهروكيميائي العالي، ومن استخداماته الاخرى :

املاح الليثيوم ككربونات الليثيوم ، وغيرها من الامك ح تمتخدم كموازن للمزاج وعلا ج بعض الامراض العصبية- النفسية ، كما ان له تأثير مضاد للاكتئاب.

كلوريد الليثيوم وبروميد الليثيوم ، مركبان ماصان للماء ، ويستخدمان كمواد محافظة على الجفاف وماصة لرطوبة الهواء.

يستخدم الليثيوم في صناعة زجاج وخزف عاليي المقاومة للحرارة والاحماض ، كما أن فلوريد الليثيوم يتمتع بشفافية عالية تسمح بصنع مراصد ضوئية شديدة الشفافية من بلوراته الاحادية.

يستخدم الليثيوم في البطاريات ، فاحتياطي بطاريات الليثيوم تزيد من 5 الى 7مرات عن نظيراتها من الزنك ، كما انها تحتمك درجات حرار ٠ عالياً ، فهي لا تتفرغ حتى لو ارتفعت درجأ الحرارة الى 40 مئوية أو انخفضت الى - 20مئوية.

يدخل الليثيوم مع بعض المركبات العضوية في تركيب مواد التشحيم للآليات التي تعمل في درجات حرارة شديدة الانخفاض.

للنظير Li-6 قدرة عالية نسبيا على التقاط النيوترونات البطيئة ، الامر الذي جعله يستخدم كمنظم للتفاعلات النووية وفي الحواجز الواقية من الاشعاع.

الصّفات الشّاذّة لليثيوم

لا يعتبر الليثيوم فى كثير من الوجوه، نموذجآ لفلزات المجموعة ، ولكنه يشبه فى خواصه عناصر المجموعة الثانية وبالذات الماغنسيوم . إن هذا التشابه نتيجة لقوة الاستقطاب (Polarizing power) وهى تساوى الشحنة الأيونية مقسومة على مربع نصف قطر الأيون. قوة الاستقطاب هذه تتساوى فى حالة كل من أيونى Li^+ و Mg^{2+}.

الصفات التالية توضح الخواص الشاذة لليثيوم ومقارنته بخواص المجموعة IIA:

1- درجات الذوبان والغليان أعلى فى حالة الليثيوم مقارنة بالفلزات الأخرى.

2- الليثيوم أصلب عنصر فى المجموعة I ، كما أنه يتفاعل ببط ء مع الأكسجين مكونأ الأكسيد العادى. الأكاسيد العليا غير ثابتة.

3- الليثيوم أقل كهربية موجبة، وبالتالي فمركباته أقل ثباتآ: كربونات ، ونترات وهيدروكسيد الليثيوم تكون الأكسجين بمجرد التسخين كما أنه لا يكون بيكربونات.

4- عكس المجموعة I، ولكن مثل المجموعةII، فإن الليثيوم يكون النيتريد Li_3N.

5- مثل أملاح المغنسيوم فإن Li_2CO_3, Li_3PO_4 لا تذوب بينما LiOH شحيح الذوبان فى الماء.

6- نظرا للصفات التكافؤية فإن هاليدات وألكيلات الليثيوم والماغنميوم تذوب فى المذيبات العضوية.

7- أيون الليثيوم وأملاحه أكثر تميؤآ من بقية عناصر المجموعة.

8- عكس كبريتات العناصر الأخرى فى المجموعة، فإن كبريتات الليثيوم لا تكون Alums.

الجانب العملي

By: ADEL AHAMED MOHD. SAEED
Chem. Department
Aden Education College
Aden Univ.

۞ بعض قواعد العمل المختبري ۞

1- يجب المحافظة على المواعيد المحدّدة للدّروس العمليّة ، وأن تدخل المختبر بهدوء ونظام ، وأن تقف في المكان المحدّد لك .
2- يجب لبس المعطف الأبيض (*Lab. Coat*) لوقاية الملابس.
3- يجب عدم العبث بالتّجهيزات العلميّة ، خاصّة التي لا تنتمي لتجربتك.
4- يجب حفظ أماكن العمل – والمعدّات – نظيفة ومرّتبة وخالية من المواد غير الضّروريّة كالحقائب والدّفاتر..
5- يمنع التّدخين أو الأكل أو الشّرب ، كذا يمنع استخدام أوعية المختبر للشّرب أو الأكل.
6- يمنع التّنقّل في أرجاء المختبر بدون مبرّر ، كذا يمنع الجري بتاتاً عدا في حالة الطّوارئ ، لذلك تمتّع بحسّك العملي وكن ناضجاً متّزناً.
7- قبل مغادرة المختبر تأكّد من إغلاق أنابيب الغاز والماء.
8- عند التّخفيف ، أضف الحمض إلى الماء ، وليس العكس.
9- لا تستعمل معدّات وكواشف تخصّ طالباً آخراً حتّى تحصل على الإذن أوّلاً.
10- أعد أغطية جميع زجاجات الكواشف بعد الاستعمال مباشرة و لا تتركها معرّضة للهواء.
11- لا تُعِد الكواشف الزّائدة أو عند نهاية التّجربة إلى الزّجاجات الأصل مطلقاً، لذا خذ حاجتك منها فقط .
12- في حالة حدوث أيّ حادث في المختبر أخبر المشرف بذلك .
13- في حالة بلع أيّ شيء عبر الفمّ ، أبصقه حالاً دفعة واحدة إلى الحوض ، ثمّ اغسل فمك بالماء .
14- استخدم خزانة الغازات (*Gas Hood*) عند التّعامل مع مواد تتصاعد منها أبخرة سامّة أو مهيّجة .
15- ركّز انتباهك على التّجربة وخاصّة أثناء التّسخين ، أو إذا كان التّفاعل يسير بسرعة ؛ فلا يجوز ترك التّجربة والوقوف غير مبالٍ ومهتمٍّ بها .
16- تأكّد من أنّ الاسم الموضوع على القنينة هو نفسه للمادّة الكيميائيّة الموجودة بداخلها .
17- خذ انتباه خاصّ عند التّعامل مع الأوعية الزّجاجيّة مكسورة الأطراف .
18- لا ترمِ أيّ أوراق أو مواد زجاجيّة في البالوعة ، فقط ضعها في صندوق النّفايات .
19- في حالة كسر أيّة زجاجيّة في المختبر يلتزم الطّالب (وبتعاون زملائه معه) بدفع قيمتها.

==========
=======
===
=

عملي (1)

التّعرّف على بعض خواصّ عناصر المجموعة الأولى ((G(Al)) في الجدول الدّوري

H,Li,Na,K,Rb,Cs,Fr & Une

استخدم محلول من كربونات اللّيثيوم (1/2g) في أقلّ حجم من حمض الهيدروكلوريك (4M) ومحلول من كلوريد البوتاسيوم (1/2g) في الماء (5ml).

1- خذ 1 ml من محلول كلوريد اللّيثيوم المتكوّن وأضف إليه 1/2 ml هيدروكسيد الأمونيوم تركيز 4M ثمّ 1ml فلوريد الأمونيوم 4M.

2- اجرِ نفس التّفاعل مع محلول كلوريد البوتاسيوم (1ml) .قارن واشرح النّتائج.

3- أضف سائل الأمونيا المركّزة (5 قطرات) إلى محلول كلوريد اللّيثيوم (1ml) ثمّ محلول مركّز من كربونات الأمونيوم (1ml).

4- اجرِ نفس التّفاعل مع محلول كلوريد البوتاسيوم (1ml). اسمح للمحلولين بالبقاء فترة من الزّمن ثمّ قارن النّتائج واكتب ملاحظاتك واستنتاجاتك.

5- رجّ حوالي 0.1g من بركلورات البوتاسيوم مع: أ- إيثانول (1ml) ب- ماء (2ml).

6- اعد التّجربة مع بركلورات اللّيثيوم. سجّل وفسّر ملاحظاتك.

7- سخّن كربونات اللّيثيوم الصّلب (~1/2g) إلى درجة الاحمرار ولمدّة دقيقة واحدة. برّد الأنبوبة وعالج المادّة المتبقّية بحمض الهيدروكلوريك (4M)؛ اعد التّجربة مستخدماً كربونات البوتاسيوم واشرح الفروقات المُلاحظة.

8- أضف بحذر فلزّ اللّيثيوم (~0.1g) إلى ماء بارد في إناء (ثمّ أضف قطرات من دليل الفينولفتالين.

9- عامل فلزّي الصّوديوم والبوتاسيوم بنفس الطّريقة.

قارن واشرح النّتائج.

* تنبيه: اجرِ هذه التّجربة في حجرة شفّاط الهواء والبس نظّارات واقية وقفّازات إن أمكنك ذلك.

- فصل اللّيثيوم عن بقيّة الفلزّات القلويّة

الهدف: تبيان مقدرة كاتيون اللّيثيوم على الذّوبان في الإيثانول لفصله عن كاتيون البوتاسيوم غير الذّائب.

- رجّ معاً خليطاً من كلوريد اللّيثيوم (0.1g) وكلوريد البوتاسيوم (0.1g) مع الإيثانول (6ml) في أنبوبة مغلقة. افصل الصّلب المتبقّي بالتّرشيح واغسله 3 مرّات بالإيثانول (1ml/time) .
- اجمع الرّاشح الصّلب ومحلول الغسيل ثمّ بخّر هذا المحلول إلى الجفاف على حمّام مائي.
- أذب الصّلب المتبقّي في الماء (2ml) ثمّ اختبر (1ml) من المحلول عن وجود:
- أ- اللّيثيوم باستخدام فلوريد الأمونيوم (1ml) تركيز 4M ومحلول الأمونيا السّائلة والمركّزة (5 قطرات).

(ملحوظة: يمكن استخدام فوسفات الصّوديوم كبديل عن فلوريد الأمونيوم).

- ب- البوتاسيوم بوساطة حمض التّرتريك 1ml وبتركيز 4M.
- خذ الصّلب المتبقّي من الخطوة الأولى من عمليّات التّرشيح. اختبر مقادير منها عن وجود اللّيثيوم والبوتاسيوم بإذابتها في الماء (1ml).
- سجّل وفسّر ملاحظاتك.
- اكتب معادلات موزونة للتّفاعلات السّابقة.

- تكوين معقّد ساليسيلدهيد مع اللّيثيوم Salicylaldehyde complex of Lithium:

- أذب 1.5g من هيدروكسيد اللّيثيوم في الماء (10 ml) وأضف إليه الألدهيد (5 ml) . رجّ الخليط ثمّ اجمع النّاتج بالفلترة باستخدام قمع بوخنر.
- بلور النّاتج بأقلّ كمّيّة من الايثانول السّاخن واغسل المتبقّي في القمع باستخدام ايثانول بارد.
- اسمح للمعقّد بالجفاف في الهواء.
- شاهد بلوّرات المعقّد باستخدام المجهر.
- ارسم البلوّرات المشاهدة.
- ما هي الصّيغة البنائيّة المحتملة للمعقّد؟
- سجّل ملاحظاتك وإجاباتك في جدول البيانات المُعطى لك.

عملي (2) عناصر المجموعة الثّانية

التّعرّف على بعض خواصّ عناصر المجموعة الثّانية ((Group (All) في الجدول الدّوري:

◄*تحذير: قبل التّعامل مع المركّبات ينبغي الانتباه إلى أنّ المركّبات الكيميائيّة تملك تصنيف حسب درجة خطورتها وهنا تُعدّ مركّبات البريليوم شديدة السّمّيّة لذا اجرِ تجاربك في دولاب شفط الغازات. لا تسمح لمركّبات البريليوم بملامسة جلدك. وقم بغسل يديك جيّداً بعد الانتهاء من العمل.*

1- اختبر ذوبانيّة بودرة البريليوم 0.1g في:

أ – 4ml ماء مقطّر.

ب – 4ml حمض الكبريتيك 4M.

ج - 4ml هيدروكسيد الصّوديوم 4M.

قارن ذوبانيّة كُلاًّ من نشارة المغنيسيوم ونشارة الكالسيوم مع المحلولين السّابقين.

2- أذب كبريتات البريليوم 0.2g في 3 ml ماء ثمّ اختبر درجة حموضة المحلول بورق الـ pH واسع المدى (الدّليل العالمي) . حضّر واختبر محاليل مماثلة من كلوريد المغنيسيوم وكلوريد الكالسيوم. احتفظ بالمحاليل لاستخدامها في التمارين التالية:

3- أضف قطرة واحدة من هيدروكسيد الأمونيوم 4M إلى كلٍّ من المحاليل الثّلاثة المحضّرة في الخطوة السّابقة، ثمّ مرّر غاز كبريتيد الهيدروجين خلال كلّ محلول.

- اشرح النّتائج المشاهدة.

4- خذ محاليل من كبريتات البريليوم، كلوريد المغنيسيوم، كلوريد الكاليسيوم ثمّ أضف هيدروكسيد الصّوديوم 4M على شكل قطرات مع التّحريك المستمرّ إلى أن يتكوّن راسب. أضف زيادة من هيدروكسيد الصّوديوم إلى أنبوبة.

- اشرح الفروقات المرئيّة.

5- قارن ذوبانيّة كلوريد المغنيسيوم 0.3 g في 3 ml إيثانول نقي مع ذوبانيّة يوديد المغنيسيوم.

6- أضف هيدروكسيد الأمونيوم 4M إلى محلول كبريتات البريليوم 0.3g في 3 ml ماء مع الرّجّ إلى أن يكتمل التّرسيب. اجمع هيدروكسيد البريليوم بالتّرشيح ثمّ أذبه في 3 ml حمض الخلّيك. بخّر المحلول إلى قرب الجفاف ثمّ أضف قطرات قليلة من الماء وبخّر إلى درجة الجفاف.

-اختبر ذوبانيّة النّاتج في البترول الخفيف (light petroleum) والماء. ما هو تركيب النّاتج؟ - علّق على ذائبيّته.

- - اختبر ذوبانيّة الباريوم 0.1g في:
  - 4 ml الماء.
  - 5 ml حمض النّتريك (2M).
  - دوّن ملاحظاتك.
- تفاعلات أيونات المغنيسيوم والكالسيوم والباريوم:
  - حضّر محلول كلوريد المغنيسيوم سداسي الماء أو كبريتات المغنيسيوم سباعيّة ماء التّبلور وبتركيز (0.5M) .
  - حضّر محلول كلوريد الكالسيوم سداسي الماء (0.5M).
  - حضّر محلول كلوريد الباريوم ثنائي الماء أو محلول نترات الباريوم وبتركيز 0.25M.
  - اجرِ التّفاعلات التّالية في أنابيب اختبار منفصلة.

1- اختبر درجة حموضة محلول المغنيسيوم بورق الـ *pH* واسع المدى (الدّليل العالمي)

2- أضف 3 mlمن هيدروكسيد الأمونيوم 4M إلى 5 ml من محلول المغنيسيوم.

3- أضف 3ml كربونات الأمونيوم 4M إلى 5 ml من محلول المغنيسيوم.

4- أضف 3 ml أكسالات الأمونيوم 4M إلى 5 ml من محلول المغنيسيوم ثمّ أضف 3 ml من حمض الخلّيك المسّخن 4M.

5- أضف 3 ml من محلول كرومات البوتاسيوم 4M إلى 5 ml من محلول المغنيسيوم. أضف 3 ml من حمض الخلّيك 4M.

6- كرّر ما سبق مع محلولي العنصرين الآخرين (الكالسيوم والباريوم).

  - دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك واكتب معادلات موزونة للتّفاعلات السّابقة.

- تحضير معقّد اسيتات البريليوم القاعدي Basic Beryllium Acetate

المواد المطلوبة: كبريتات البريليوم، حمض الخلّيك الثّلجي، كلوروفورم، أمونيا سائلة، هيدروكسيد الصّوديوم، حمض الهيدروكلوريك.

- حضّر محلول كبريتات البريليوم 10g في 50 ml ماء مقطّر.
- أضف محلول الأمونيا 4M مع الرّجّ حتّى اكتمال البريليوم على هيئة هيدروكسيد.
- اجمع الرّاسب بالفلترة باستخدام قمع بوخنر.
- علّق الرّاسب باستخدام 20 ml حمض الخلّيك وسخّن على سخّان كهربائيّ hot-plate حتّى ذوبان المواد الصّلبة.
- في حالة بقاء مقادير بسيطة من المخلفّات غير ذائبة، تخلّص منها بترشيحها من السّائل الحارّ.
- دع المحلول المرشّح filtrate يبرد، واجمع النّاتج باستخدام الفلترة. بلور المادّة الخامّ crude بأقلّ كمّيّة ممكنة من الكلووفورم وجفّف البّلوّرات النّاتجة في المجفّف.
- ببطء اضف مع الرّج هيدروكسيد الصّوديوم 4M على 0.1g من الاسيتات الصّلب حتّى اكتمال التّفاعل. اكتب وفسّر ملاحظاتك.
- اجرِ تجربة مماثلة ولكن باستخدام: (أ) حمض الهيدروكلوريك 4M: (ب) حمض الهيدروكلوريك مركّز. اكتب وفسّر ملاحظاتك.

عملي (3)

التّعرّف على بعض خصائص عناصر المجموعة الثّالثة G(IIIA)

B,Al,Ga,In,Tl & Uut

تحضير المحاليل:

- محاليل البورون (B):

بورات الصّوديوم (البوراكس) $Na_2B_4O_7.10H_2O$: يُذاب 0.3 g في 12 ml ماء

- محاليل الألمنيوم (Al):

كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$: يُحضّر بتركيز 0.33 M أو يحضّر محلول كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3.16H_2O$ بتركيز 0.166M .

- محاليل الثّاليوم (Tl):

1- Tl^{+1} : محلول كبريتات الثّاليوم (I) $Tl_2(SO_4)$ بتركيز 0.025M أو نترات الثّاليوم (I) $TlNO_3$ بتركيز 0.05M

2- Tl^{+3}: محلول كلوريد الثّاليوم (III) $TlCl_3$ بتركيز 0.2M (يمكن تحضيره مختبريّاً من تفاعل $Tl(OH)_3$ مع HCl).

◄تحذير: تعتبر مركبات الثّاليوم **شديدة السّمّيّة** Highly Poisonous وينبغي توخّي الحذر عند التّعامل معها.

- اختبارات الذّوبانيّة للعناصر:

اختبر ذوبانيّة كلاًّ من عنصري الألمنيوم والثّاليوم (0.3 g ~) في التّالي:

- 3 ml ماء.
- 3 ml هيدروكسيد الصّوديوم 4M.
- 3 ml حمض الهيدروكلوريك 4M كذلك الاختبار مع 3ml حمض الكبريتيك المركّز.
- سجّل ملاحظاتك.

- تفاعلات محاليل العناصر:

- خذ 3mlمن كلّ من المحاليل المحضّرة أعلاه (أربعة أنابيب اختبار) ثمّ أضف محلول هيدروكسيد الصّوديوم 4M على شكل قطرات إلى كلٍّ منهم إلى أن يتوقّف التّفاعل. اشرح النّتائج بالاستعانة بالمعادلات الكيميائيّة المناسبة. ما هو العنصر الأكثر قاعديّة؟
- خذ 3ml أخرى من المحاليل الأصليّة ثمّ مرّر غاز H_2S. أضف بضع قطرات من محلول هيدروكسيد الصّوديوم. فسّر النّتائج المشاهدة.

◄تحذير: يعتبر غاز H_2S سامّاً بدرجة كبيرة، ويسبّب الصّداع والإسهال ويشلّ عمليّة التّنفّس؛ لذا يجب إجراء التّفاعل في حجرة شفط الغازات.

- أضف قطرات قليلة من محلول كرومات البوتاسيوم (0.1 g في 10 ml ماء) إلى 1 ml من محلول ثاليوم (I) و1 ml من محلول ثاليوم (III). لاحظ النّتائج.
- أضف قطرات قليلة من محلول يوديد البوتاسيوم (0.1 g في 10 ml ماء) إلى 1 ml من محلول ثاليوم (I) و 1 ml من محلول ثاليوم (III). لاحظ النّتائج.

- خذ 1mlمن محلول الألمنيوم (III) ثمّ اختبر تفاعله مع:

أ- 3 ml من محلول الأمونيا 4M.أضف 3 ml من حمض التّرتريك 4M. دوّن ملاحظاتك.

ب- 3 ml محلول هيدروكسيد الصّوديوم. أضف 3 ml من حمض التّرتريك 4M. دوّن ملاحظاتك.

ت- 5 ml من محلول اسيتات الصّوديوم 4M.

ث- 5 ml من محلول اسيتات الصّوديوم مع التّسخين حتّى الغليان.

- دوّن ملاحظاتك.

- اختبار اللّهب:

- في بوتقة خزفيّة صغيرة، اسحق 0.4g من البوراكس الصّلب وامزجه مع 1mlمن حمض الكبريتيك المرّكز ثمّ 3ml من الميثانول باستخدام عصا زجاجيّة.

◄تنبيه: 1- الميثانول كحول سامّ لذا تعامل معه بحذر .2- اجرِ الاختبار في شفّاط الغازات.

- لفّ قطعة قطن على طرف عصا زجاجيّة ثمّ بللّها بمزيج البوتقة السّابق.
- أشعل القطن المبلّل ولاحظ لون اللّهب.
- مستخدماً المعادلات الكيميائيّة، اشرح التّفاعلات الحاصلة.

- تحضير غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S (في حجرة شفط الغازات):

- طريقة1- تحضير غاز كبريتيد الهيدروجين بتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كبريتيد الحديدوز:

- ضع 20g من كبريتيد الحديدوز في المطحنة الخزفيّة واطحنها جيّداً ثمّ انقلها إلى الوعاء كما في الشّكل.
- أضف 40 ml من حمض الهيدروكلوريك المخفّف بنسبة (1 : 3 ماء)

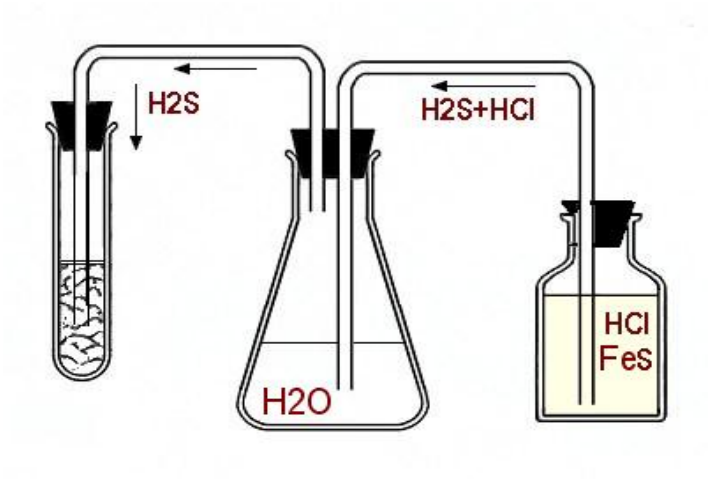
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S_{(g)}$$

- طريقة2- تحضير الغاز بتفاعل حمض الكبريتيك المركّز مع كبريتيد الصّوديوم أو الأمونيوم:

- ضع حوالي 8g من كبريتيد الصّوديوم أو:
- ضع حوالي 6g من كبريتيد الأمونيوم.
- أضف حوالي 10ml من حمض الكبريتيك المركّز.

$$Na_2S + H_2SO_{4\,(conc.)} = Na_2SO_4 + H_2S_{(g)}$$
$$(NH_4)_2\,S + H_2SO_{4\,(conc.)} = (NH_4)_2\,SO_4 + H_2S_{(g)}$$

شكل (1-3): تركيب جهاز تحضير غاز كبريتيد الهيدروجين



عملي (4)

تحضير كبريتات الأمونيوم ألمنيوم (شبّ الأمنيوم)

Ammounium Alum prepration $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$

- المواد المطلوبة:

- خراطة الألمنيوم، هيدروكسيد الصّوديوم 2M، حمض الكبريتيك 2M، محلول الأمونيا 2M.

- الخطوات:

- أضف 6 ml من الماء المقطّر السّاخن إلى كمّيّة موزونة بدقّة (0.5 g) من خراطة الألمنيوم في دورق مخروطي سعة 250 ml.
- أضف 15 ml من هيدروكسيد الصّوديوم إلى نفس محتوى الدّورق على شكل دفعات صغيرة (اعمل ذلك في دولاب شفط الغازات).
- اسمح للهيدروجين بالتّصاعد بعد كلّ إضافة من الهيدروكسيد.
- إذا دعت الضّرورة، قم بغلي المزيج لعدّة دقائق لإكمال انحلال الألمنيوم.
- تخلّص من المخلفّات السّوداء عبر التّرشيح بعد إضافة 40 ml ماء مقطّر إلى المحلول.
- عاير الفائض من هيدروكسيد الصّوديوم المُضافة بـحمض الكبريتيك 2M (أضف بمقادير بسيطة).
- خفّف محلول الألومينات المرّشح بإضافة 50 ml ماء مقطّر.
- سخّن مع تحريك المحلول المرشّح ثمّ أضف على شكل قطرات محلول حمض الكبريتيك المستخدم في المعايرة السّابقة.
- افصل الرّاسب المتكوّن من الألومينا المائيّة بالتّرشيح واغسله مرّتين بالماء السّاخن.
- في كأس سعة 250 ml، أضف الرّاسب الرّطب إلى 20 ml من حمض الكبريتيك سبق غليه (الغلي في الشّفّاط).
- اغسل ورقة التّرشيح بالحمض المغلى إلى نفس الكأس ثمّ اغلِ لإذابة الألومينا المائيّة.
- اترك المحلول لمدّة 7 دقائق ثمّ أضف ببطء مع الرّجّ 10 ml من هيدروكسيد الأمونيوم.
- في حالة ظهور راسب الألومينا المائيّة مرّة أخرى؛ أضف مقداراً مناسباً من حمض الكبريتيك لإذابته.
- على حمّام مائي، بخّر الماء من المحلول حتّى ظهور بلوّرات الرّاسب.
- اسمح للمحلول ليبرد، ثمّ قم بجمع الشّبّ النّاتج بالتّرشيح باستخدام قمع بوخنر والغسل بالماء المقطر: إيثانول (1:1).
- جفّف الرّاسب في الهواء.
- اكتب معادلات التّفاعل الحاصلة. احسب النّسبة المئويّة للنّاتج من الشّبّ.

عملي (5)

التّعرّف على بعض خصائص المجموعة الرّابعة G(IVA)

C,Si,Ge,Sn,Pb & Uuq

تحضير بعض محاليل لبعض عناصر المجموعة:

- محلول نترات الرّصاص (II) بتركيز 0.25M، محلول كلوريد القصدير (II) 0.25M، محلول سداسي كلورو قصديرات الأمونيوم (IV) 0.25M ومحلول سيليكات الصّوديوم (30%).

- اختبارات الذّوبانيّة للعناصر:

اختبر ذوبانيّة كلاًّ من عنصري الرّصاص والقصدير (0.3 g ~) في التّالي:

- 3 ml ماء.
- 3 ml هيدروكسيد الصّوديوم 4M.
- 3 ml حمض النّتريك 8M.
- سجّل ملاحظاتك.

- تفاعلات محاليل العناصر:

- أضف 0.5ml كلوريد الزّئبق (II) 1M إلى 5ml من محلول نترات الرّصاص.
- أضف 5ml زيادة من محلول كلوريد الزّئبق السّابق إلى محلول الرّصاص .
- دوّن ملاحظاتك.
- استبدل محلول كلوريد الزّئبق بمحلول هيدروكسيد الصّوديوم 1M ثمّ كرّر الخطوات السّابقة (استخدم أنبوبة اختبار أخرى للتّفاعل).
- في أنابيب اختبار نظيفة؛ كرّر الخطوات السّابقة مع محلولي القصدير المحضّرين مسبقاً ثمّ دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- في أنبوبة اختبار نظيفة؛ أضف 5mlمن محلول كلوريد الأمونيوم 1M إلى 5ml محلول السّيليكات.

- دوّن مشاهداتك.

- استبدل محلول كلوريد الأمونيوم بمحلول كلوريد الكالسيوم 1M. ماذا تلاحظ؟

- أضف 10 ml من HNO_3 3M إلى ناتج تفاعل السيليكات وكلوريد الكالسيوم.

- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- في كأس سعة 250ml ؛ ضع 20ml من محلول سيليكات الصّوديوم .
- أضف أليه 5-10ml من الإيثانول على شكل دفعات (ml2) مع التّحريك باستخدام عصا زجاجيّة لعدّة دقائق.
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

◄ تحذير: لا تلمس النّاتج بيديك أو تحكّ عينيك بيديك الملوّثتين بالمواد ويفضّل استخدام قفّازات ونظّارات واقية لعمل هذه الخطوات.

عملي (6)

التّعرّف على بعض خصائص المجموعة الخامسة G(VA)

N,P,As,Sb & Uup

تحضير بعض المحاليل لبعض عناصر المجموعة:

- محلول نتريت الصّوديوم 0.2M ، نترات الصّوديوم 0.2M ، فوسفيت الصّوديوم 0.1M ، أورثو فوسفات الصّوديوم 0.1M ، بايروفوسفات الصّوديوم 0.1M ،

- اختبارات الذّوبانيّة للعناصر:

اختبر ذوبانيّة عنصر البزموت (0.3 g ~) في التّالي:
- 3 ml حمض الهيدروكلوريك 8M.
- 3 ml حمض النّتريك 8M.
- سجّل ملاحظاتك.

◄تحذير: تعامل بحذر مع الأحماض.

- تفاعلات محاليل عناصر المجموعة:

- في أنابيب منفصلة؛ أضف 8 قطرات من حمض الخلّيك (2M) إلى 1 ml من المحاليل المذكورة مسبقاً ثمّ أضف 0.5ml من محلول يوديد البوتاسيوم 2M .
- كرّر السّابق مع استبدال يوديد البوتاسيوم بإضافة 4 قطرات من برمنجنات البوتاسيوم 2M إذا لم يتغيّر اللون سخّن المحلول.
- رتّب عناصر المجموعة المدروسة حسب زيادة قوّتها الاختزاليّة.

- في أنابيب اختبار منفصلة ضع 2ml من محاليل الفوسفات، الفوسفيت والبايروفوسفات المحضّرة مسبقاً.
- أضف إليها 0.5 ml من محلول نترات الفضّة 0.1M .
- سخّن بلطف.
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- في أنابيب اختبار منفصلة ضع 1ml من محاليل الفوسفات، الفوسفيت والبايروفوسفات المحضّرة مسبقاً.
- أضف إليها 0.5 ml من محلول كبريتات النحاس 0.1M .
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- إلى 0.2-0.1 g من ملح النّتريت؛ أضف 1ml حمض الهيدروكلوريك 0.1M .
- أضف 0.5 ml يوديد البوتاسيوم 2M و4 قطرات من محلول النّشأ.
- كرّر ما سبق مع مادّة النّترات.
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- إلى 0.2-0.1 g من ملح النّتريت؛ أضف 1ml حمض الخلّيك 0.1M .
- أضف 0.5ml من محلول كبريتات الحديد(II) (25%).
- كرّر ما سبق مع مادّة النّترات.
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

عملي (7)

التّعرّف على بعض خصائص المجموعتين السّادسة والسّابعة G(VIA & VIIA)

GVIA: O, S, Te, Se, Po & Uuh

G VIIA: F, Cl, Br, I, At & Uus

- تفاعلات محاليل عناصر المجموعة السّادسة:

- في أنبوبة اختبار، أضف 1ml $0.5M\ BaCl_2$ إلى 2ml من $0.1M\ K_2SO_4$.
- كرّر ما سبق مع مركّبات K_2SeO_4 وK_2TeO_4.
- اعد التّجربة السّابقة باستبدال مركّبات الكبريتات، السّيلينات والتّريلات بـ:
- Na_2SO_3 ، Na_2SeO_3 و Na_2TeO_3.
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.
- استبدل $BaCl_2$ بـ $0.1M\ KMnO_4$ المحمّض ثمّ كرّر كلّ ما سبق .
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- ضع كلاّ من محلولي كبريتات البوتاسيوم وكبريتيت البوتاسيوم 0.1M (3ml) في أنبوتي اختبار بشكل منفصل .
- أضف إليهما 4M HCl (8 قطرات) مع الرّج .
- اكشف عن الغاز المتصاعد بوضع ورقة مبلّلة بثنائي كرومات البوتاسيوم المحمّض على فوهة الأنبوبة.
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- تحضير حليب الكبريت Milk of Sulphur:
- خذ 1g من هيدروكسيد الكالسيوم وأضفه إلى 6 ml ماء.
- كمّل الحجم إلى 30ml .
- أضف 2.3 g من الكبريت.
- سخّن ولمدّة ساعة حتّى اكتمال الذّوبان.
- أضف 4M HCl 50 ml إلى النّاتج.
- ماذا تلاحظ؟

- تحضير بلاستيك الكبريت Gamma Sulphur:

- ضع حوالي 2g من عنصر الكبريت في بوتقة معدنيّة.
- سخّن البوتقة حتّى الغليان.
- أضف بحذر الكبريت المغلي إلى كأس مقاوم للحرارة يحوي ماء بارد (50 ml).
- دوّن ملاحظاتك واستنتاجاتك.

- <u>تفاعلات محاليل عناصر المجموعة السّابعة:</u>

- ضع حوالي 0.5g مادّة ملحيّة صلبة ومجهولة (KCl ,KBr وKI) في ثلاثة أنابيب اختبار (كلّ مادّة في أنبوبة).
- أذب المواد بالماء مقطّر (3ml) .
- أضف الهكسان بحجم مماثل للماء المضاف.
- رجّ جيّداً ثمّ أضف حوالي 20 قطرة من ماء البروم.
- ماذا تُلاحظ؟

◄<u>تحذير</u>: تعامل بحرص مع ماء البروم (استخدم شفّاط الهواء).

- كرّر ما سبق باستبدال ماء البروم بكبريتات النّحاس 0.1M.
- رتّب الهاليدات حسب قوّة تأكسدها.

- ضع حوالي 0.3g مادّة ملحيّة صلبة ($KClO_3$,$KBrO_3$,KIO_3) في ثلاثة أنابيب اختبار (كلّ مادّة في أنبوبة).
- أضف 4 ml 2M HCl إلى كلّ أنبوبة.
- ماذا تلاحظ؟

- ضع حوالي 0.3g مادّة ملحيّة صلبة ($KClO_3$,$KBrO_3$,KIO_3) في ثلاثة أنابيب اختبار (كلّ مادّة في أنبوبة).
- أضف 4 ml 0.1M $NaNO_2$ إلى كلّ أنبوبة.
- أضف 3 قطرات 0.1M $AgNO_3$ المحمّض بحمض النّتريك.
- ماذا تلاحظ؟

- في أربعة أنابيب اختبار؛ ضع 4 ml بشكل منفصل محاليل الأيونات التّاليّة: CO_3^{-2} , $C_2O_4^{-2}$, SO_4^{-2} وCrO_4^{-2} (تركيز 0.1M).
- أضف 0.5g من المادّة المجهولة المُعطاة لك من قبل المدرّس.
- رجّ الأنابيب جيّداً.
- ماذا تُلاحظ؟
- هل المادّة المجهولة هي NaI أم BaI_2؟ علّل إجابتك.