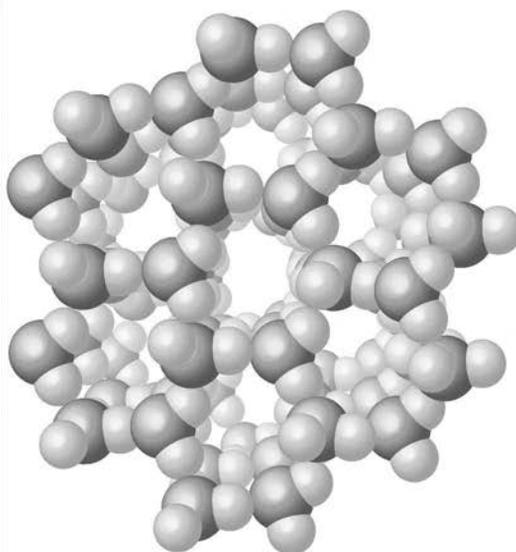


## الفصل

# 3

## نظرية الترابط البسيطة



سننتقل الآن من استخدام ميكانيكا الكم ووصفها للذرات إلى وصف أولي للجزيئات. وعلى الرغم من أن مناقشة الترابط في هذا الكتاب تستخدم طريقة المدارات الجزيئية للترابط الكيميائي، فإن طرقاً أبسط توفر صورة تقريبية للأشكال الكلية ولقطبية المركبات ستكون مفيدة أيضاً. ويوفر هذا الفصل لمحة عامة عن بناءات لويس النقطية، ونظرية التناظر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) والمواضيع ذات الصلة. وتوفر الأفكار في هذا الفصل نقطة بداية تطبيقية حديثة، في حين يعرض الفصل الخامس والفصول اللاحقة أوصاف المدارات الجزيئية لبعض المركبات. وتحتوي كتب الكيمياء العامة شروحات لهذه المواضيع؛ أما هذا الفصل فيعدّ مرجعاً لمن لم يستخدم شروحات كتب الكيمياء أخيراً.

وفي نهاية المطاف، يجب أن يكون أي وصف للترابط متوافقاً مع البيانات التجريبية لأطوال الروابط وزواياها وقوتها. حيث تحدد الزوايا والمسافات في معظم الأحيان باستخدام طرق الحيود (العلم البلوري لأشعة إكس، والحيود الإلكتروني، والحيود النيوتروني) أو الطرق الطيفية (الميكرويف، أو تحت الحمراء). وهناك اتفاق عام على الترابط في العديد من المركبات على الرغم من وجود طرق بديلة لوصفه. كما نجد أن هناك اختلافاً في الرأي حول أفضل طريقة لوصف الترابط في مركبات أخرى. وسنصف بعض الطرق المفيدة في هذا الفصل والفصل الخامس بما في ذلك بعض وجهات النظر المتعارضة.

تعدّ مخططات لويس الإلكترونية النقطية نقطة انطلاق جيدة لتحليل الترابط في الجزيئات، وذلك على الرغم من بساطتها الشديدة. ويعزى الفضل في بدايتها للكيميائي الأمريكي ج. ن. لويس<sup>1</sup> الذي ساهم بشكل كبير في الديناميكية الحرارية والترابط الكيميائي في السنوات الأولى من القرن العشرين.

ففي مخططات لويس، توجد الروابط بين ذرتين عندما يتشاركان زوجاً أو أكثر من الإلكترونات. إضافة إلى ذلك، فقد تحتوي بعض الجزيئات على أزواج إلكترونات غير رابطة في الذرة (تدعى أيضاً الأزواج الحرة).

### 1-3

#### مخططات لويس الإلكترونية النقطية

<sup>1</sup>G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 762; Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalogue Co., New York, 1923.

وتساهم هذه الإلكترونات في شكل وتفاعلية الجزيء، ولكنها لا تربط الذرات معاً بشكل مباشر. وتقوم معظم بناءات لويس على مبدأ أن **إلكترونات التكافؤ الثمانية** (والعائدة لإلكترونات s، و p خارج نطاق الغاز النبيل) تشكل ترتيباً مستقرًا بشكل خاص كما هو الحال في الغازات النبيلة ذات التوزيع  $s^2p^6$ . ويعدّ الهيدروجين استثناءً، حيث يكون مستقرًا بإلكتروني تكافؤ، وكذلك فإن بعض الجزيئات تتطلب أكثر من ثمانية إلكترونات حول الذرة المركزية. ويعرض الملحق (د) D مزيداً من التفاصيل حول طريقة المخططات الإلكترونية النقطية.

إن بعض الجزيئات البسيطة كالماء يتبع قاعدة الثمانية بحيث تحاط ذرة الأكسجين بثمانية إلكترونات، وتشارك ذرات الهيدروجين بإلكتروني كلاهما مع الأكسجين مكونة الصورة المألوفة برابطين وزوجين حرين:



وتعدّ الإلكترونات المشتركة التي تساهم في تلبية الاحتياجات الإلكترونية لكلا الذرتين المعنيتين. لذلك تعد أزواج الإلكترونات المتشاركة من قبل H، و O في جزيء الماء من ضمن متطلبات الإلكترونات الثمانية للأكسجين، والمتطلبات الخاصة بإلكتروني للهيدروجين. وتكون بعض هذه الروابط مزدوجة لاحتوائها على أربعة إلكترونات، أو ثلاثية؛ لأنها تحتوي على ستة إلكترونات.

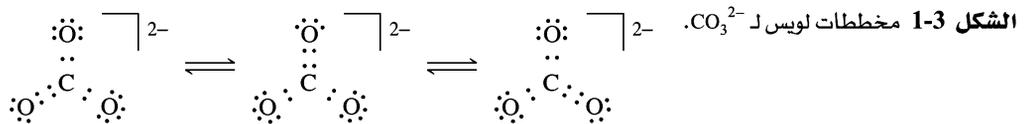


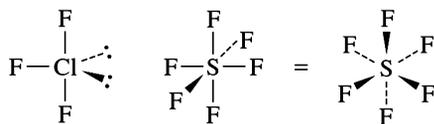
### 3-1-1 الطنين

إن اختيار الذرة التي ترتبط بروابط مضاعفة يكون عشوائياً في العديد من المركبات. وعند وجود أكثر من خيار، يجب أن يتم رسمها كلها. فمثلاً يبين الشكل 3-1 حاجتنا إلى وجود ثلاثة رسومات (بناءات طنين) لـ  $\text{CO}_3^{2-}$  لإظهار الرابطة المتعددة في كل من المواقع الثلاث المحتملة في  $\text{C}-\text{O}$ . وفي حقيقة الأمر، فقد أظهرت الأدلة التجريبية أن روابط  $\text{C}-\text{O}$  جميعها متماثلة، وذات طول رابطة يساوي 129 pm وهذه القيمة ما بين 116 pm (طول الرابطة المتعددة) و 143 pm (طول الرابطة الفردية). إذن فليس من بين هذه الرسومات ما يكفي وحده لوصف التركيب الجزيئي الذي هو مزيج من الثلاثة معاً، وليس اتزاناً بينهم. وهذا ما يدعى بالطنين، للدلالة على أن هناك أكثر من طريقة ممكنة لوضع إلكترونات التكافؤ في بناء لويس. ويلاحظ أنه في بناءات الطنين، كما في الشكل 3-1، فإن الإلكترونات ترسم في أماكن مختلفة، في حين تبقى الأنوية الذرية ثابتة في أماكنها.

إن مجموعات  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{NO}_3^-$  إضافة إلى  $\text{SO}_3$  هي متساوية إلكترونياً (أي أن لها البناء الإلكتروني نفسه)، بحيث تكون بناءات لويس متطابقة، باستثناء ما يتعلق بهوية الذرة المركزية.

وتقل طاقة المركب الإلكترونية عندما يكون له عدة بناءات طنين، مما يجعله أكثر استقراراً - كما تقل مستويات الطاقة لجسيمة في صندوق عندما يكون الصندوق أكبر حجماً - وتحتل الإلكترونات حيزاً أكبر.



الشكل 2-3 بناءات  $ClF_3$  و  $SF_6$ 

### 2-1-3 الأغلفة الممتدة

عندما لا يكون ممكناً رسم بناء يتفق مع قاعدة الثمانية، فإنه من الضروري زيادة عدد الإلكترونات حول الذرة المركزية. وهذا الخيار متاح لعناصر الدورة الثالثة والدورات الأعلى بحيث يتم استخدام مدارات d لهذا التمدد. وعلى الرغم من أن الأبحاث النظرية الحديثة تشير إلى أن التمدد خارج نطاق مدارات s و p لا يكون ضرورياً لمعظم جزيئات المجموعة الرئيسية<sup>2</sup>.

وفي معظم الحالات، يكون الترابط كاملاً بإضافة إلكترونين، أو أربعة، أو أكثر من ذلك إذا دعت الحاجة. فيلزم وجود عشرة إلكترونات حول ذرة الكلور في  $ClF_3$ ، و 12 إلكترونات حول الكبريت في  $SF_6$  (الشكل 2-3). وتدعى زيادة عدد الإلكترونات الأغلفة الممتدة، أو عدد الإلكترونات المتمددة. وهناك أمثلة لوجود إلكترونات أكثر حول الذرة المركزية مثل  $IF_7$  (14 إلكترونات) و  $[TaF_8]^{3-}$  (16 إلكترونات) و  $[XeF_8]^{2-}$  (18 إلكترونات). ولكن نادراً ما يكون هناك أكثر من 18 إلكترونات (2 مدارات s، 6 مدارات p، و 10 مدارات d) حول ذرة واحدة في النصف الأعلى من الجدول الدوري. كذلك فإن ازدحام الذرات الخارجية عادة ما يحافظ على عدد أقل من هذا، حتى لذرات أثقل ذات مدارات f المتاحة من ناحية الطاقة.

### 3-1-3 الشحنة المتعارفة

من الممكن استخدام الشحنات المتعارفة للمساعدة في تقييم بناءات الطنين والتضاريس الجزيئية. ويرد هنا استخدام الشحنات المتعارفة كوسيلة مبسطة لوصف الذرات، تماماً كما كانت ذرة بور وسيلة لوصف التوزيع الإلكتروني في الذرات. وعلى الرغم من عدم اكتمال هاتين الوسيلتين، ووجود طرق جديدة أكثر دقة، إلا أنهما مفيدتان طالما أخذت تحديدهما بعين الاعتبار. إضافة إلى ذلك، قد تساعد الشحنات المتعارفة في تحديد الترابط عند وجود خيارات مضاعفة عن طريق حذف الشكل الأقل احتمالاً إذا أخذت بناءات الطنين بعين الاعتبار. وفي بعض الحالات، تشير إلى وجود روابط مضاعفة تتجاوز تلك المطلوبة من قاعدة الثمانية. ومع ذلك، فمن الضروري أن نتذكر أن الشحنة المتعارفة هي وسيلة لتقييم بناء لويس فقط، وليست مقياساً لأي شحنة فعلية على الذرات.

تعرف الشحنة المتعارفة بأنها الشحنة الإلكترونية الظاهرية لكل ذرة في الجزيء استناداً إلى البناء الإلكتروني النقطي. وتساوي عدد إلكترونات التكافؤ المتاحة لذرة العنصر المنفردة ناقص مجموع ما تملكه الذرة في الجزيء (يحدد بحساب الأزواج الحرة كإلكترونين والأزواج الرابطة كإلكترون واحد لكل ذرة):

$$\text{الشحنة المتعارفة} = \left( \text{عدد إلكترونات التكافؤ لذرة العنصر المنفردة} \right) - \left( \text{عدد الإلكترونات غير المشاركة على الذرة} \right) - \left( \text{عدد الروابط على الذرة} \right)$$

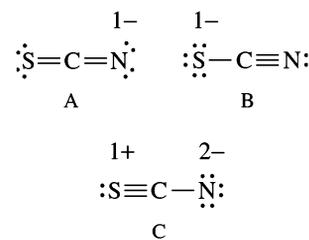
إضافة إلى ذلك، فإن شحنة الجزيء أو الأيون تساوي مجموع الشحنات المتعارفة جميعها. ويتم تفضيل البناءات ذات الشحنات المتعارفة الأقل، بحيث توضع شحنة متعارفة سالبة على العناصر الأكثر كهروسالبية (في الجزء العلوي إلى اليمين في الجدول الدوري)، وكذلك يكون هناك فصل أقل في الشحنات.

<sup>2</sup>L. Suidan, J.K. Badenhop, E.D. Glendening, and F. Weinhold, J.Chem. Educ., 1995, 72, 583; J. Cioslowski; and S.T. Mixon, Inorg. Inorg. Chem., 1993, 32, 3209; E. Magnusson, J.Am. Chem. Soc., 1990, 112, 7940.

يوضح الملحق (د) D أمثلة لحسابات الشحنة المتعارفة لمن يحتاج إلى مزيد من المراجعة. وتوضح الأمثلة الثلاثة التالية استخدام الشحنة المتعارفة في وصف البناء الإلكتروني لكل من  $SCN^-$ ، و  $CNO^-$ ، و  $OCN^-$ .

#### أمثلة:

$SCN^-$  تتفق بناءات الطنين الثلاثة لأيون الثيوسيانات  $SCN^-$  مع طريقة الإلكترون النقطية كما هو مبين في الشكل 3-3.



للبناء A شحنة متعارفة سالبة واحدة على ذرة النيتروجين وهي الذرة الأكثر كهروسالبية في الأيون، وبالتالي توافق القواعد المذكورة جيداً. في حين أن البناء B له شحنة متعارفة سالبة واحدة على ذرة S وهي أقل كهروسالبية من N. وكذلك فإن بناء C يحتوي على شحنات -2 على N و +1 على S، مما يتفق مع الكهروسالبية النسبية للذرات، ولكن بشحنة أكبر وفصل أكثر من الحالة الأولى. من ثم فهذا يؤدي إلى أن بناء A هو الأكثر أهمية، ويليه بناء B، ومن ثم تكون مساهمة بناء C هي الأقل. وتتفق أطوال الروابط في جدول 1-3 مع هذا الاستنتاج بحيث تكون أطوال الروابط بين كل من البناءين A و B. كما يتوافق المركب الناتج HNCS عن برتنة (Protonation) الأيون مع الشحنة السالبة على N في  $SCN^-$ . وتتوافق أطوال الروابط في HNCS، وهي روابط مضاعفة، مع البناء  $H-N=C=S$ .

الشكل 3-3 بناءات الطنين للثيوسيانات  $SCN^-$

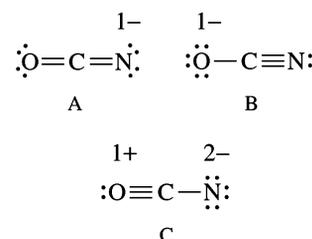
الجدول 1-3 جدول لأطوال الروابط C—N و S—C (pm)

C—N	S—C	
117	165	$SCN^-$
122	156	HNCS
147	181	رابطة أحادية
128 تقريباً	155	رابطة ثنائية
116		رابطة ثلاثية

المصدر:

A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* 5th ed., Oxford university Press, New York, 1984, pp. 807, 926, 934 – 936.

$OCN^-$  لأيون السيانات  $OCN^-$  المتكافئ إلكترونياً (الشكل 4-3) الاحتمالات نفسها، ولكن الكهروسالبية الأكبر ل O تجعل البناء B أكثر أهمية عنه في الثيوسيانات. ويحتوي الشكل المبرتن على HNCO 97% و HOCN 3% وهو ما يتفق مع بناء A وبمساهمة قليلة من B. وتتوافق أطوال الروابط في  $OCN^-$ ، و HNCO في جدول 2-3 مع هذه الصورة، ولكن ليس بشكل كلي.



الشكل 4-3 بناءات الطنين للسيانات  $OCN^-$

الجدول 2-3 جدول لأطوال الروابط C—N و O—C (pm)

C—N	O—C	
121	113	$OCN^-$
120	118	HNCO
147	143	رابطة أحادية
128 تقريباً	119	رابطة ثنائية
116	113	رابطة ثلاثية

المصدر:

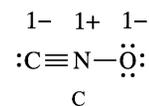
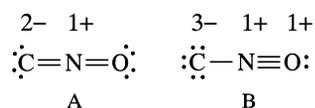
A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp 807, 926, 933 – 934; R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, p.117.

$\text{CNO}^-$  يمكن رسم ثلاثة بناءات مشابهة لأيون الفولينات المتشكل  $\text{CNO}^-$  (الشكل 3-5)، ولكن الشحنات المتعارفة الناتجة غير محتملة. فليس أي من هذه البناءات معقولاً؛ وذلك لأن ترتيب الكهروسالبية هو  $\text{C} < \text{N} < \text{O}$  من ثم يتوقع أن يكون الأيون غير مستقر.

إن الأملاح المعروفة الحرة للفولينات هي أملاح الزئبق والفضة، وكلاهما قابل للانفجار. ويتفق حمض الفولينييك  $\text{HCNO}$ ، وهو خطي ويكون في الحالة الغازية، مع بناء C. وتعرف المعقدات التناسقية لـ  $\text{CNO}^-$  مع العديد من الفلزات الانتقالية ببناءات  $\text{MCNO}^3$ .

تمرين 1-3

استخدم المخططات الإلكترونية النقطية والشحنات المتعارفة لإيجاد رتبة الرابطة في كل من  $\text{POF}_3$ ، و  $\text{SOF}_4$ ، و  $\text{SO}_3\text{F}^-$ .



الشكل 3-5 بناءات الطنين للفولينات  $\text{CNO}^-$

قد يكون لبعض الجزيئات بناءات إلكترونية نقطية مرضية، ولكن تركيبها يكون أفضل بوجود الأغلفة الممتدة، وأخذ الشحنات المتعارفة بعين الاعتبار. ففي كل من الحالات الموجودة في جدول 3-6، نجد أن البناءات الملاحظة تتوافق مع الأغلفة الممتدة على الذرة المركزية، وكذلك مع بناء الطنين الذي يحتوي روابط مضاعفة لتقليل الشحنات المتعارفة. وقد تؤثر الروابط المتعددة في أشكال الجزيئات أيضاً.

التوسع			حالة الثبات				
الموسع	الشحنة الرئيسية	الذرة	الشحنة الرئيسية	الذرة	الذرة	الجزيء	
12	0	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$	2+	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{N}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$	$\text{SNF}_3$
12	0	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$	2+	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$
14	0	Xe	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}=\text{Xe}=\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	3+	Xe	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{Xe}-\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\text{XeO}_3$
12	0, 1-	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\    \\ \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	2+	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\text{SO}_4^{2-}$
10	0, 1-	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	1+	S	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\text{SO}_3^{2-}$

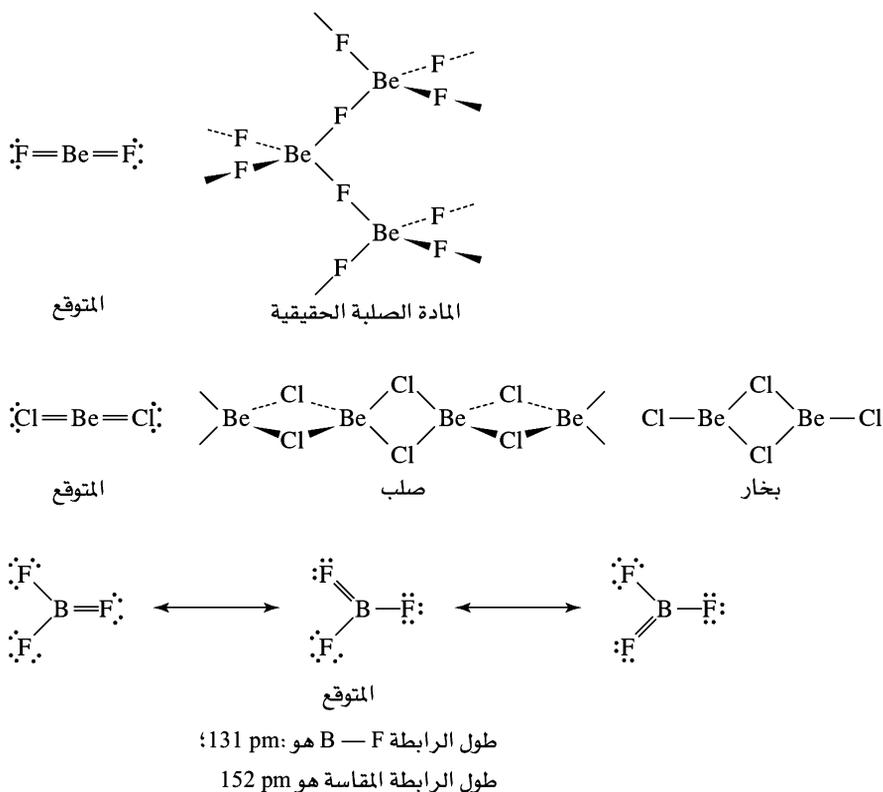
الشكل 3-6 الشحنات المتعارفة والأغلفة الممتدة.

<sup>3</sup> A.G. Sharpe, "Cyanides and Fulminates," in Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson, R.D. Gillard, and J.S. McCleverty, eds., Pergamon Press, New York, 1987, Vol. 2, pp. 12-14.

### 3-1-4 الروابط المتعددة في مركبات Be و B

يبدو أن عدة جزيئات مثل  $\text{BeF}_2$ ،  $\text{BeCl}_2$ ، و  $\text{BF}_3$  تتطلب روابط مضاعفة للوفاء بشروط قاعدة الثمانية في Be و B على الرغم من أننا لا نتوقع عادة وجود روابط مضاعفة للفلور والكلور. فتحتوي البناءات اللازمة لتقليل الشحنات المتعارفة لهذه المركبات على أربعة إلكترونات فقط في غلاف التكافؤ لذرة Be، وستة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذرة B. أي أنها أقل من الثمانية المعتادة في كلا الحالتين.

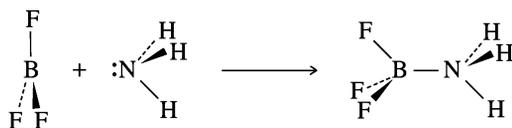
ويتنبأ البديل عن ذلك، والذي يتطلب وجود ثمانية إلكترونات حول الذرة المركزية، بوجود روابط مضاعفة، بحيث يكون  $\text{BeF}_2$  مماثلاً لـ  $\text{CO}_2$ ، و  $\text{BF}_3$  مماثلاً لـ  $\text{SO}_3$  (الشكل 3-7). ومع ذلك تتجم عن هذه البناءات شحنات متعارفة لا تتلاءم مع القواعد المعتادة (-2 على Be و +1 على F في  $\text{BeF}_2$  و -1 على B و +1 على F ذات الرابطة المتعددة في  $\text{BF}_3$ ).



ولم يحدد تجريبياً ما إذا كانت أطوال الروابط في  $\text{BeF}_2$  و  $\text{BeCl}_2$  هي لروابط مضاعفة لتعذر إيجاد روابط مضاعفة بشكل مؤكد وواضح للمقارنة. وتتكون شبكة معقدة في الحالة الصلبة برقم تناسقي 4 لذرة Be (الشكل 3-7). ويميل مركب  $\text{BeCl}_2$  إلى الاتحاد بشكل ثنائي مكوناً بناءً ذا رقم تناسقي 3 في الحالة الغازية. ولكن يوجد المركب الأحادي الخطي أيضاً عند درجات حرارة عالية، حيث لا يتمتع هذا المركب الأحادي بالاستقرار؛ لأن ذرات الهالوجين في المركب الثنائي أو البوليمر تشارك أزواجاً حرة مع ذرة Be، وتجعلها أقرب للبناء الثماني. ولا يزال المركب الأحادي يرسم في كثير من الأحيان كبناء ذي روابط فردية بأربعة إلكترونات حول البيريليوم، مع القابلية لقبول المزيد من الأزواج الحرة لمركبات أخرى (سلوك حمض لويس، الذي سيناقش في الفصل السادس).

وتكون أطوال الروابط في مركبات ثلاثي هاليد البورون جميعها أقصر من تلك المتوقعة للروابط الفردية. ولذا تبدو خاصية الرابطة المتعددة الجزيئية المنتبأ بها معقولة على الرغم من الشحنات المتعارفة. وتدعم حسابات

المدارات الجزيئية لهذه المركبات خاصة الرابطة المتعددة بشكل كبير. ومن جهة أخرى، ترتبط هذه المركبات بسهولة مع مركبات أخرى تساهم بزواج حر من الإلكترونات (قواعد لويس) مشكلة بناءً رباعي الأوجه، بشكل تقريبي، ذا أربع روابط:



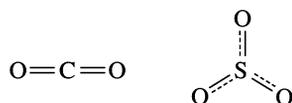
وترسم في كثير من الأحيان بستة إلكترونات فقط حول البورون بسبب هذا الميل. ومن مركبات البورون الأخرى التي لا توائم البناءات الإلكترونية البسيطة الهيدريدات مثل  $B_2H_6$ . وعدد كبير من مركبات أكثر تعقيداً، والتي ستناقش في الفصلين الثامن والخامس عشر.

توفر نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (VSEPR) طريقة للتنبؤ بأشكال المركبات بناءً على

التنافر الكهروستاتيكي بين أزواج الإلكترونات.

تم وصف هذه النظرية من قبل سدجويك، وباويل<sup>4</sup> في عام 1940 ومن ثم طوّرت لاحقاً من قبل جيلسبي، ونايهولم<sup>5</sup> عام 1957. وعلى الرغم من سهولة نهج هذه الطريقة القائم على بناءات لويس الإلكترونية النقطية، فإن طريقة VSEPR تتنبأ بأشكال يمكن مقارنتها بشكل تقضيي مع تلك المحددة تجريبياً. ومع ذلك فهذا النهج يوفّر في أحسن حالاته أشكالاً تقريبية للجزيئات، وليس صورة كاملة للترابط. ويعدّ الحيويد باستخدام أشعة إكس الطريقة الأكثر شيوعاً لتحديد البناءات الفعلية، إضافة إلى الحيويد الإلكتروني، والحيويد النيوتروني، والعديد من أنواع التحليل الطيفي<sup>6</sup>. وسنقدم في الفصل الخامس بعض النقاش الخاص بالمدارات الجزيئية لبعض المركبات البسيطة.

تتنافر الإلكترونات مع بعضها بسبب شحنتها السالبة، وتجبرها قوانين ميكانيكا الكم على البقاء قريبة من بعضها في الأزواج الرابطة، أو الأزواج الحرة، ولكن كل زوج يتنافر مع الأزواج الأخرى. لذلك وطبقاً لنظرية VSEPR، فإن الجزيئات تتخذ أشكالاً بحيث تبتعد أزواج إلكترونات مدار التكافؤ عن بعضها بأكثر قدر مستطاع. ويمكن وصف الجزيء بالصيغة العامة  $AX_mE_n$ ، حيث A هي الذرة المركزية، وB تمثل زوجاً حرّاً من الإلكترونات، ويمثل الرقم الحجمي (  $SN = m + n$  ) عدد المواقع التي تحتلها ذرات أو أزواج حرة حول الذرة المركزية، فتساوى تقريباً الروابط والأزواج الحرة في تأثيرها على الشكل الجزيئي.



تركيب ثاني أكسيد الكربون مثال لموقعي ترابط (  $SN = 2$  ) على الذرة المركزية، وبروابط مضاعفة على كل جهة. ويجب أن تكون الإلكترونات في كل رابطة مضاعفة بين C و O، بحيث يجبر التنافر بين إلكترونات الروابط المتعددة على تكوين بناء خطي للمركب. ولمركب ثلاثي أكسيد الكبريت ثلاثة مواقع للترابط (  $SN = 3$  ) وبصفة الرابطة المتعددة الجزيئية في كل منها. وتكون المواقع المفضلة للأكسجين في هذا المركب زوايا مثلث متساوي الأضلاع،

<sup>4</sup>N.V. Sidgwick and H.M. Powell, *Proc. R. Soc.*, 1940, A176, 153.

<sup>5</sup>R.J.Gillespie and R.S. Nyholm, *Q.Rev.Chem.Soc.*, 1957, XI, 339m.

ويوجد وصف كامل وواضح للمبادئ والعديد من الأمثلة غير المذكورة هنا في المرجع:

R.J.Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 18.

<sup>6</sup>G.M.Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, pp. 567-699; R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders college Publishing, Philadelphia, 1977, pp.689-711.

## 2-3

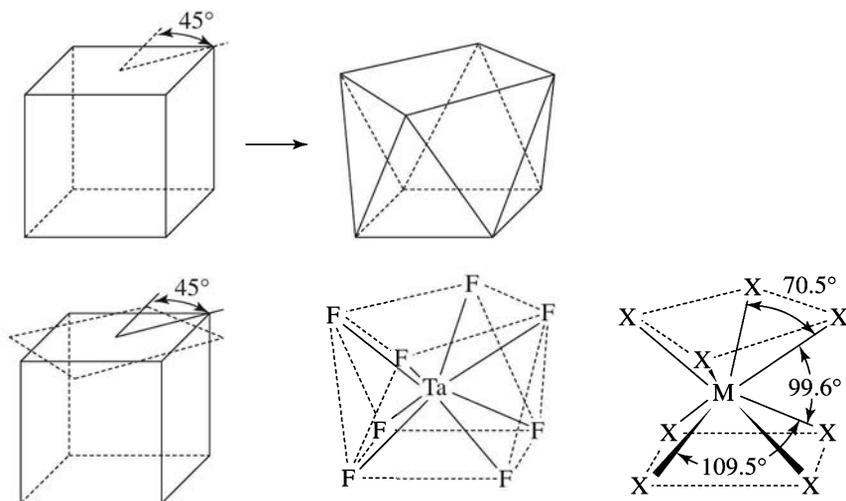
### نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات مدار التكافؤ

بحيث تساوي الزاوية  $120^\circ$  O—S—O. ولا تؤثر الروابط المتعددة في الشكل؛ لأنها مشتركة بالتساوي في الروابط الثلاثة. ويتم استخدام النمط نفسه بإيجاد بناء لويس، ومن ثم مطابقتها للشكل الذي يقلل طاقة التنافر للإلكترونات الرابطة في حالات الرقم الحجمي 4، و5، و6، و7، و8، كما يبين الشكل 3-8.

عدد التشعبات	الشكل الهندسي	أمثلة	زوايا الروابط المقاسة
2	خطي	CO <sub>2</sub>	180°
3	مثلث في سطح مستو	SO <sub>3</sub>	120°
4	رباعي الأوجه	CH <sub>4</sub>	109.5°
5	ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه	PCl <sub>5</sub>	120°, 90°
6	ثمانى الأوجه	SF <sub>6</sub>	90°
7	ثنائي الهرم خماسي الأوجه	IF <sub>7</sub>	72°, 90°
8	منشور رباعي القاعدي	TaF <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	70.5°, 99.6°, 109.5°

الشكل 3-8 توقعات VSEPR

وتكون البناءات المحتوية على اثنين، أو ثلاثة، أو أربعة، أو ستة، من أزواج الإلكترونات نظامية بالكامل بحيث تكون الزوايا والأبعاد متساوية. ولكن البناءات ذات الأرقام التناسقية 5 و7 لا تكون ذات أبعاد وزوايا متناسقة لعدم وجود متعدد أوجه نظامي بهذه الأعداد من الرؤوس. وتتخذ مركبات الرقم التناسقي 5 بناءً ثنائي الهرم الثلاثي بمستوى مثلثي مركزي من ثلاثة مواقع، إضافة إلى موقعين آخرين أعلى المستوى وأسفله. ويكون لمركبات الرقم التناسقي 7 بناءً ثنائي الهرم الخماسي، بمستوى خماسي من خمسة مواقع، وموقعين أعلى مركز المستوى وأسفله. ويكون بناء معكوس المنشور الرباعي (SN = 8) مشابهًا لمكعب تم تدوير وجهه العلوي والسفلي بزاوية  $45^\circ$  ليتكون تركيب معكوس المنشور كما في الشكل 3-9. ويحتوي على ثلاث زوايا مختلفة لذرات الفلور المتجاورة.

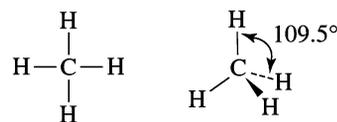


الشكل 3-9 تحويل مكعب إلى معكوس منشور رباعي.

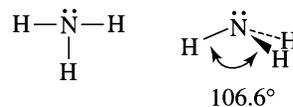
إن تماثل مجموعة  $[\text{TaF}_8]^{3-}$  هو منشور عكسي رباعي، ولكن بصورة مشوهة عن الشكل المثالي في الحالة الصلبة<sup>7</sup>. ( يحتوي المكعب البسيط على زوايا  $109.5^\circ$  و  $70.5^\circ$  بين ركنين ومركز المكعب؛ لأن كل الحواف متساوية، ومن الممكن أن تأخذ الوجه العلوي أو السفلي كوجه مربع).

### 1-2-3 تنافر الأزواج الحرة.

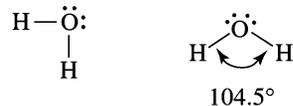
يجب أن نتذكر دائماً أننا نحاول بشكل دائم مطابقة تفسيراتنا مع البيانات التجريبية. ويكون التفسير المفضل حالياً هو الذي يوائم البيانات، ولكن يتم اقتراح نظريات جديدة وتجربتها بشكل مستمر. ومن غير المحتمل أن تتجح طريقة بسيطة مع كل البناءات الذرية والجزيئية بسبب تنوعها الكبير. وعلى الرغم من أن الأفكار الأساسية للبناءات الذرية والجزيئية تكون بسيطة نسبياً، إلا أن تطبيقها على مركبات معقدة لا يكون بالبساطة نفسها. ومن المفيد أيضاً أن نضع نصب أعيننا أنه في حالات كثيرة لا يلزم عادة التنبؤ بقيم الزوايا بشكل دقيق. وفي تقريب أولي، فإنه من الممكن التعامل مع الأزواج الحرة، والروابط الأحادية والمتعددة، والثلاثية، بشكل يماثل توقع الأشكال الجزيئية. ومع ذلك، يمكن الحصول على توقعات أفضل للأشكال الكلية إذا أخذنا بعين الاعتبار بعض الاختلافات المهمة بين الأزواج الحرة والأزواج الرابطة. وتكون هذه الطرق كافية لإظهار التوجهات، وتفسير الترابط، كما في تفسير سبب كون الزاوية في  $\text{H} - \text{N} - \text{H}$  أصغر من زاوية رباعي الأوجه في الميثان، وأكبر من زاوية  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  في الماء.



الرقم الحجمي = 4



توضح المركبات المتساوية إلكترونياً  $\text{CH}_4$ ، و  $\text{NH}_3$ ، و  $\text{H}_2\text{O}$  الشكل (10-3) تأثير الأزواج الحرة في الشكل الجزيئي. فالميثان يحتوي على أربع روابط متطابقة بين الكربون وكل من ذرات الهيدروجين. وعندما تترتب أربعة أزواج من الإلكترونات بعيداً عن بعضها قدر الإمكان، تكون النتيجة شكلاً رباعي الأوجه المعروف، بزوايا  $\text{H} - \text{C} - \text{H}$  مساوية لـ  $109.5^\circ$  وأربع روابط متطابقة.



الشكل 10-3 أشكال الميثان والأمونيا والماء.

إن ثلاثة من أزواج الإلكترونات الأربعة حول الذرة المركزية في الأمونيا هي أزواج رابطة بين N، و H، ولكن الزوج الرابع هو زوج حر على ذرة النيتروجين. وتشكل الأنوية هراً ثلاثياً بثلاثة أزواج رابطة. ومع وجود الزوج الحر، يكون الشكل أقرب إلى رباعي الأوجه. وتكون هذه الأزواج الرابطة محصورة في المناطق بين ذرات H، و N؛ بسبب انجذاب كل من هذه الأزواج الثلاثة لنواتين موجبتين (H و N). ومن جهة أخرى، يتركز الزوج الحر على ذرة النيتروجين دون وجود نواة أخرى لتحصره في حيز ضيق في الفراغ. وبالتالي، فإن هذا الزوج الحر يميل للانتشار ليحتل حيزاً أكبر في الفراغ حول النيتروجين وبشكل أكبر من الأزواج الرابطة. وكنتيجة لذلك، تكون الزاوية  $H - N - H$   $106.6^\circ$ ، أقل بـ  $3^\circ$  تقريباً من الزوايا في الميثان. وتنطبق المبادئ نفسها على جزيء الماء؛ بحيث يوجد زوجان رابطان وزوجان حران يتنافران مع بعضهما. وتتخذ أزواج الإلكترونات أيضاً تركيباً قريباً من رباعي الأوجه، بحيث تترتب الذرات على شكل حرف V. ولا يمكن قياس زاوية أكبر تتافر بين الزوجين الحرين بشكل مباشر. ومع ذلك، يكون التنافر بين زوج حر وزوج رابط ( $lp-bp$ ) أكبر من التنافر بين زوجين رابطتين ( $bp-bp$ ). وبالنتيجة تكون الزاوية  $H - O - H$   $104.5^\circ$  فقط، وهي أقل بـ  $2.1^\circ$  من زوايا الأمونيا. وكنتيجة نهائية يمكننا توقع أشكال جزيئية تقريبية بتخصيص حيز أكبر لأزواج الإلكترونات الحرة؛ لأنها تنجذب نحو نواة واحدة بدلاً من نواتين، فتكون قادرة على الانتشار، واحتلال حيز أكبر.

### الرقم الحجمي = 5

يوجد موقعان ممكنان للأزواج الحرة في شكل ثنائي الهرم الثلاثي وهما: المحوري والاستوائي. فعند وجود زوج حر واحد (في  $SF_4$  على سبيل المثال)، يحتل الزوج الحر موقعاً استوائياً، مما يوفر للزوج الحر مزيداً من الفراغ، ويقلل التأثيرات بينه وبين الأزواج الرابطة. أما إذا كان الزوج الحر محورياً، فسيكون هناك ثلاثة تأثيرات بزوايا  $90^\circ$  مع الأزواج الرابطة، في حين سيكون له تأثيران فقط عندما يكون استوائياً، كما هو مبين في الشكل 3-11. ويكون البناء الفعلي مشوهاً؛ نتيجة انتشار الزوج الحر في الفراغ وضغطه لبقية الجزيء بشكل فعال.

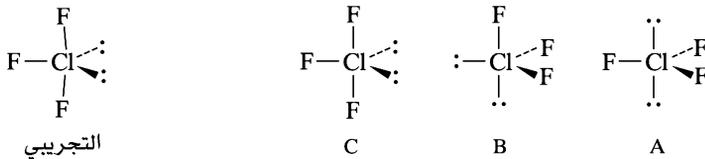


يقدم  $ClF_3$  مثالاً ثانياً لتوضيح تأثير الأزواج الحرة في المركبات ذات الرقم الحجمي 5. يوجد ثلاثة بناءات ممكنة لـ  $ClF_3$  كما هو مبين في الشكل 3-12. تمت الإشارة للأزواج الحرة في الشكل برمز  $lp$  وللأزواج الرابطة برمز  $bp$ .



وتكون التأثيرات بين الأزواج الحرة هي العامل الأهم في تحديد بناءات الجزيئات، تليها في الأهمية التأثيرات بين الأزواج الحرة مع الأزواج الرابطة. إضافة إلى ذلك، تكون التأثيرات ذات الزوايا  $90^\circ$ ، أو أقل هي الأكثر أهمية، في حين تؤثر الزوايا الأكبر بصورة أقل. ففي مركب  $ClF_3$ ، يمكن حذف البناء B سريعاً بسبب تأثر  $lp-lp$  ذي الزاوية  $90^\circ$ . وتكون زوايا  $lp-lp$  أكبر في A، و C. لذا يجب أن يبنى الاختيار على زوايا  $lp-bp$ ، و  $bp-bp$ . بسبب الأهمية

الشكل 3-11 بناء  $SF_4$



التجريبي	المحسوب			
	C	B	A	
لا يمكن حسابه (تحديده)	$120^\circ$	$90^\circ$	$180^\circ$	$lp-lp$
لا يمكن حسابه (تحديده)	4 عند $90^\circ$	3 عند $90^\circ$	6 عند $90^\circ$	$lp-bp$
2 عند $87.5^\circ$	2 عند $120^\circ$	2 عند $120^\circ$		
محوري Cl—F 169.8 pm	2 عند $90^\circ$	2 عند $90^\circ$	3 عند $120^\circ$	$bp-bp$
استوائي Cl—F 159.8 pm		1 عند $120^\circ$		

الشكل 3-12 البناءات الممكنة لـ  $ClF_3$

الكبرى لزوايا  $lb-bp$ . يتم تفضيل بناء C (الذي يحتوي فقط على أربعة تأثيرات  $lp-bp$  ذات زوايا  $90^\circ$ ) على بناء A (الذي يحتوي على ستة تأثيرات). وقد أثبتت التجارب أن البناء يستند إلى C، بتشويهاً طفيفة سببها الأزواج الحرة. ويسبب التنافر بين الزوج الحر والزوج الرابط في زيادة زوايا  $lb-bp$  إلى زوايا أكبر من  $90^\circ$ ، وتقل زوايا  $bp-bp$  إلى أقل من  $90^\circ$  (تحديداً). كذلك تظهر أبعاد الرابطة Cl—F التأثيرات التنافرية بحيث تكون ذرة الفلور المحورية ( $90^\circ$  تقريباً لزوايا  $lp-bp$ ) مساوية لـ  $169.8 \text{ pm}$ ، وذرة الفلور الاستوائية (في المستوى نفسه مع زوجين حرين) بطول  $159.8 \text{ pm}$ <sup>8</sup>. ولا يمكن تحديد الزوايا المحتوية على أزواج حرة بشكل تجريبي. فتم حساب الزوايا في الشكل 12-3 بافتراض أقصى تماثل يتفق مع الشكل التجريبي.

يبين الشكل 13-3 أمثلة إضافية لبناءات محتوية على أزواج حرة. لاحظ أنه في البناءات المستندة إلى ترتيب ثنائي الهرم الثلاثي لأزواج إلكترونات الذرة المركزية، فإن الأزواج الحرة دائماً توضع في المستوى الاستوائي كما في  $\text{SF}_4$ ، و  $\text{BrF}_3$ ، و  $\text{XeF}_2$ . وهي الأشكال التي تقلل التنافر بين الأزواج الحرة، وكذلك بين الأزواج الحرة والأزواج الرابطة. وتدعى هذه الأشكال بشكل السيسو ( $\text{SF}_4$ ) وشكل T المشوه ( $\text{BrF}_3$ ) وشكل خطي ( $\text{XeF}_2$ )

عدد أزواج الإلكترونات المفردة في الذرة			لا يوجد	عدد التشعبات
3	2	1		
			$:\ddot{\text{Cl}}=\text{Be}=\ddot{\text{Cl}}:$	2
				3
				4
				5
				6

الشكل 13-3 بناءات محتوية على أزواج حرة.

## أمثلة

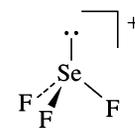
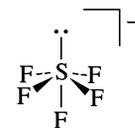
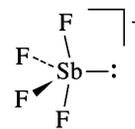
$\text{SbF}_4^-$  وله زوج حر واحد حول  $\text{Sb}$ ، ويشابه بناؤه بناء  $\text{SF}_4$ ، بحيث يحتل الزوج الحر الموقع الاستوائي. ويسبب هذا الزوج الحر تشويهاً كبيراً بحيث تكون زاوية  $\text{F—Sb—F}$  (الموقع المحوري) مساوية لـ  $155^\circ$  وزاوية  $\text{F—Sb—F}$  (الاستوائي) مساوية لـ  $90^\circ$ .

$\text{SF}_5^-$  وله زوج حر، ويستند بناؤه إلى شكل ثماني الأوجه، بحيث يكون الأيون مشوهاً بسبب الزوج الحر كما في  $\text{IF}_5$ .

$\text{SeF}_3^+$  وله زوج حر واحد. ويقلل الزوج الحر زاوية الرابطة  $\text{F—Se—F}$  بشكل كبير إلى  $94^\circ$ .

## تمرين 2-3

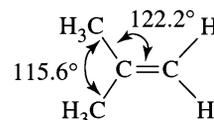
توقع بناءات الأيونات التالية. أضف وصفاً للتشوهات عن الزوايا المثالية (مثلاً تكون الزاوية أقل من  $109.5^\circ$  بسبب .....



## 2-2-3 الروابط المتعددة

يعدّ نموذج VSEPR الروابط المتعددة والثلاثية بأنها تحتوي على تأثيرات تنافرية أكثر بقليل من الروابط الأحادية؛ بسبب التأثير التنافري للإلكترونات  $\pi$ . فعلى سبيل المثال، تكون الزاوية  $\text{H}_3\text{C—C—CH}_3$  في  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  أصغر، والزاوية  $\text{H}_3\text{C—C}=\text{CH}_2$  أكبر من الزاوية الثلاثية  $120^\circ$  (شكل 3-14) <sup>9</sup>.

يبين الشكل 3-15 أمثلة إضافية على تأثير الروابط المتعددة على الشكل الجزيئي. حيث تبني مقارنة الشكلين 3-14، و3-15 أن الروابط المتعددة تميل إلى احتلال الأماكن نفسها التي يحتلها زوج الإلكترونات غير المشترك فعلى سبيل المثال تكون الروابط المتعددة في ذرة الأكسجين في المركبات  $\text{SOF}_4$ ، و  $\text{ClO}_2\text{F}_3$ ، و  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  جميعها استوائية. كما هو الحال مع أزواج الإلكترونات المفردة في المركبات المشابهة ذات أعداد روابط في  $\text{SF}_4$ ،  $\text{BrF}_3$ ،  $\text{XeF}_2$  · كذلك تميل الروابط المتعددة، كما هي حال الأزواج الحرة، في احتلال حيز أكبر من الروابط الأحادية. وبالتالي تسبب تشوهات وتضغط باقي الجزيء مع بعضه. وفي المركبات التي تحتوي على كل من الأزواج الحرة والروابط المتعددة، يتنافس كلاهما على مزيد من الحيز لإشغاله. كما في الأمثلة المبينة في الشكل 3-16.



الشكل 3-14 زوايا الروابط في  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$

## أمثلة

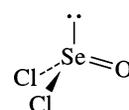
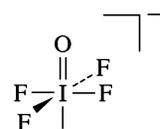
**HCP** وهو خطي مثل  $\text{HCN}$ ، برابطة ثلاثية  $\text{H—C}\equiv\text{P}$

$\text{IOF}_4^-$  له زوج حر على الجهة المعاكسة للأكسجين، حيث يكون للزوج الحر تأثير تنافري أكثر بقليل من الرابطة المتعددة على الأكسجين. ويكون معدل الزاوية  $\text{O—I—F}$  مساوياً لـ  $89^\circ$  (لأن الأكسجين أقل كهروسالبية من الفلور، فتضعه الصفة التنافرية الإضافية لرابطة  $\text{I=O}$  مقابلاً للزوج الحر).

$\text{SeOCl}_2$  له زوج حر ورابطة مضاعفة على ذرة الأكسجين. حيث يكون للزوج الحر تأثير أكبر من تأثير الرابطة المتعددة على الأكسجين. وبالتالي تقل الزوايا  $\text{Cl—Se—Cl}$  إلى  $97^\circ$  وإلى  $\text{Cl—Se—O}$  إلى  $106^\circ$ .

## تمرين 3-3

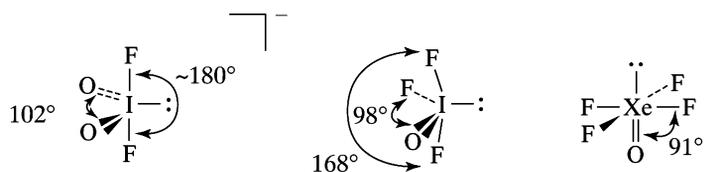
توقع بناءات المركبات التالية. بين اتجاه التشويه عن البناءات النظامية:



عدد الروابط العديدة الروابط المفردة				عدد التشعبات
4	3	2	1	
		O=C=O		2
				3
				4
				5
				6

\* لم يتم تحديد الزوايا في هذه المركبات بشكل دقيق. ومع ذلك فإن القياسات التحليلية الطيفية تتوافق مع البناءات المبينة.

الشكل 3-15 بناءات تحتوي على روابط مضاعفة



الشكل 3-16 بناءات تحتوي على كل من الأزواج الحرة والروابط المتعددة.

### 3-2-3 الكهروسالبية وتأثيرات الحجم الذري

تم ذكر الكهروسالبية سابقاً باستعمالها كدليل في نقاشات الشحنة المتعارفة. وقد تلعب دوراً مهماً في تحديد ترتيب الذرات الخارجية حول الذرة المركزية وفي التأثير على الزوايا. ويكون تأثير كل من الكهروسالبية والحجم الذري موازياً بعضه لبعض في كثير من الأحيان. إلا أنه قد يكون متعاكساً في بعض الحالات؛ بحيث تبدو الكهروسالبية على أنها العامل السائد. ويحتوي جدول 3-3 بيانات ممكن استخدامها في هذا النقاش.

الجدول 3-3  
الكهروسالبية (مقياس باولنج)

18	17	16	15	14	13	12	2	1
He 4.160								H 2.300
Ne 4.787	F 4.193	O 3.610	N 3.066	C 2.544	B 2.051		Be 1.576	Li 0.912
Ar 3.242	Cl 2.869	S 2.589	P 2.253	Si 1.916	Al 1.613		Mg 1.293	Na 0.869
Kr 2.966	Br 2.685	Se 2.424	As 2.211	Ge 1.994	Ga 1.756	Zn 1.588	Ca 1.034	K 0.734
Xe 2.582	I 2.359	Te 2.158	Sb 1.984	Sn 1.824	In 1.656	Cd 1.521	Sr 0.963	Rb 0.706
Rn (2.60)	At (2.39)	Po (2.19)	Bi (2.01)	Pb 1.854	Tl 1.789	Hg 1.765	Ba 0.881	Cs 0.659

المصدر: J.B.Mann, T.L.Meek, and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2780, Table2

## مقاييس الكهروسالبية

تم تقديم فكرة الكهروسالبية من قبل لينوس باولنج في ثلاثينيات القرن العشرين كوسيلة لوصف طاقة الرابطة. وتكون طاقة الرابطة للروابط القطبية ( المتكونة من ذرات مختلفة الكهروسالبية ) أكبر من معدل طاقات الرابطة لنوعين في كل منهما ذرتان متماثلتان. فمثلاً طاقة الرابطة في HCl هي 428 kJ/mol مع القيمة المحسوبة وهي 336 kJ/mol من معدل طاقة الرابطة لـ H<sub>2</sub> (432 kJ/mol) و Cl<sub>2</sub> (240 kJ/mol). وقد حسب باولنج قيم الكهروسالبية من بيانات شبيهة بهذه البيانات، بحيث يمكن استخدامها لتوقع طاقات روابط أخرى.

تم إيجاد قيم أحدث من الخواص الجزيئية الأخرى، وكذلك من الخواص الذرية مثل طاقة التأين والألفة الإلكترونية. وبغض النظر عن طريقة الحساب، يتم مواءمة المقياس المستخدم ليعطي قيماً قريبة من قيم باولنج ليسمح بمقارنة أفضل. ويلخص جدول 3-4 الطرق التي استخدمت لتحديد مقاييس مختلفة.

الجدول 4-3  
مقاييس الكهروسالبية

المؤلف الرئيس	طرق الحساب أو الوصف
باولنج <sup>10</sup>	طاقة الرابطة.
ميليكان <sup>11</sup>	متوسط الألفة الإلكترونية وطاقة التأين
الرد وروتشو <sup>12</sup>	الجذب الكهروستاتيكي المناسب مع $Z^*/r^2$
ساندرسون <sup>13</sup>	الكثافة الإلكترونية للذرة.
بيرسون <sup>14</sup>	متوسط الألفة الإلكترونية وطاقة التأين.
ألين <sup>15</sup>	متوسط طاقة إلكترونات مدار التكافؤ وطاقة التوزيع
جاي <sup>16</sup>	كهروسالبية المدارات

<sup>10</sup>L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., 1960, Cornell University Press, Ithaca, NY; A.L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 17, 215.<sup>11</sup>R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 1934, 2, 782; 1935, 3, 573; W. Moffitt, Proc. R. Soc. (London), 1950, A202, 548; R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W.E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, 68, 3801-3807; R. G. Pearson, Inorg. Chem., 1988, 27, 734-740; S. G. Bratsch, J. Chem. Educ., 1988, 65, 34-41, 223-226.<sup>12</sup>A. L. Allred and E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 5, 264.<sup>13</sup>R. T. Sanderson, J. Chem. Educ., 1952, 29, 539; 1954, 31, 2, 238; *Inorganic Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1967.<sup>14</sup>R. G. Pearson, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 1.<sup>15</sup>L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 9003; J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2780; J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, and L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 5132.<sup>16</sup>J. Hinze and H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 540; J. Phys. Chem., 1963, 67, 1501; J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Harper & Row, New York, 1983, pp. 152-156.

يبين الملحق B-4 قيم الكهروسالبية لمجموعة أكبر من العناصر. ومن الممكن استخدام أي مجموعة لتوقع الزوايا والأشكال الجزيئية. ويكون استخدام مجموعات محددة أكثر إفادة لحساب الخواص التي أعدت لها. ويبين الشكل 1-8 تمثيلاً بيانياً للكهروسالبية.

تتطلب حسابات الكهروسالبية من طاقة الرابطة أخذ المتوسط لعدد من المركبات لإلغاء الشكوك التجريبية وتأثيرات فرعية أخرى. ومن الممكن حساب الطرق التي تستخدم طاقة التأين وخواص ذرية أخرى بشكل مباشر. نجد أن قيم الكهروسالبية المدرجة هنا وفي ملحق B-4 مناسبة لمعظم الاستخدامات، ولكن قد تختلف القيم الفعلية للذرات في الجزيئات عن هذا المتوسط بشكل يعتمد على بيئتها الإلكترونية.

يتفق العديد من المهتمين بالكهروسالبية من حيث اعتمادها على بناء الجزيء والذرة. واستعمل جاي في هذه الفكرة لتطوير نظرية الكهروسالبية للمدارات بدلاً من الذرات. وتقيد مثل هذه النظريات في الحسابات التفصيلية للخواص التي تتغير بتغيرات حادة في البناء، ولكن لن نناقش هذا الجانب أبعد من ذلك.

ويكون الفرق بين القيم على اختلاف المقاييس قليلاً نسبياً، ما عدا تلك الخاصة بالفلزات الانتقالية<sup>17</sup>. وتعطي جميعها النتائج نفسها في النقاشات النوعية، وهو الأسلوب الذي يستخدمه الكيميائيون لها.

تذكر أن قيم الكهروسالبية جميعها هي مقياس لمقدرة الذرة على جذب إلكترونات من الذرة المجاورة المرتبطة معها. إن دراسة نقدية لمقاييس الكهروسالبية جميعها، وخصوصاً مقياس بولنج تصف الشروط التي تتفق عليها المقاييس كلها، والعديد من عيوبها.<sup>18</sup>

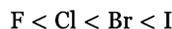
باستثناء الهيليوم والنيون، اللذين لهما كهروسالبية محسوبة عالية، ودون وجود أي مركبات مستقرة، فإن كهروسالبية الفلور هي الأعلى، وتقل الكهروسالبية في اتجاه الزاوية السفلى على اليسار من الجدول الدوري.

ويختلف الهيدروجين تماماً عن العناصر القلوية في الكهروسالبية وصفات أخرى كيميائية وفيزيائية عديدة، على الرغم من تصنيفه في المجموعة الأولى. إضافة إلى أن كيمياء الهيدروجين مميزة عن المجموعات جميعها.

ومن الممكن حساب كهروسالبية الغازات النبيلة بسهولة من طاقة التأين بدلاً من طاقة الرابطة. ولأن طاقة تأين الغازات النبيلة أعلى من طاقة الهالوجينات، فقد اقترحت الحسابات الأخرى أن قيم الكهروسالبية للغازات النبيلة قد تماثل نظيرتها للهالوجينات<sup>19</sup>، بل قد تفوقها (جدول 3-3). وتكون ذرات الغازات النبيلة أصغر إلى حد ما من ذرات الهالوجين المجاورة (على سبيل المثال، فإن Ne أصغر من F) كنتيجة للشحنة النووية الفعالة الأكبر. وعلى الأرجح، فإن هذه الشحنة، القادرة على جذب إلكترونات الغازات النبيلة بشدة نحو النواة. تمارس هذه الشحنة قوة جذب كبيرة لإلكترونات الذرات المجاورة. وبالتالي تكون قيم الكهروسالبية العالية المتوقعة للغازات النبيلة معقولة.

### الكهروسالبية وزوايا الروابط

تفسر العديد من زوايا الروابط بالكهروسالبية أو بالحجم، حيث إن الجزيئات التي يكون بها فرق كبير في قيم الكهروسالبية بين ذرتها المركزية والذرات الخارجية، تحتوي على زوايا صغيرة؛ وذلك لأن الذرة ذات الكهروسالبية الأكبر تسحب الإلكترونات في اتجاهها بعيداً عن الذرة المركزية، مقللة بذلك من التأثير التنافري لهذه الإلكترونات الرابطة. وتبين مركبات الهالوجينات في جدول 3-5 هذا التأثير، حيث إن زوايا المركبات التي تحتوي على فلور أقل من زوايا المركبات التي تحتوي على كلور. كما أن زوايا المركبات التي تحتوي على كلور أقل من زوايا المركبات التي تحتوي على بروم أو يود. ونتيجة لذلك يكون تأثير الزوج الحر أكبر نسبياً، ويؤدي إلى زوايا أصغر. ونحصل على النتيجة نفسها إذا تم أخذ الحجم بعين الاعتبار، حيث تزداد الزاوية بزيادة حجم الذرة الخارجية في هذه السلسلة



<sup>17</sup>J.B.Mann, T.L. Meek, E.T. knight, J.F. Capitani, and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc, 2000, 122, 5132.

<sup>18</sup>L.R.Murphy, T.L. Meek, A.L. Allred, and L.C.Allen, J. Am. Soc. 2000, 122, 5867.

<sup>19</sup>L.C.Allen and J.E.Huheey, J. Inorg. Nucl. Chem., 1980. 42, 1523.



الجدول 6-3  
بيانات الليجاندا المحكمة الرص

الجزء	عدد التعاون للذرة B	المسافة بين F — B (pm)	مقدار الزاوية FBF (°)	طول الرابطة F...F (pm)
BF <sub>3</sub>	3	130.7	120.0	226
BF <sub>2</sub> OH	3	132.3	118.0	227
BF <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3	132.5	117.9	227
BF <sub>2</sub> Cl	3	131.5	118.1	226
BF <sub>2</sub> H	3	131.1	118.3	225
BF <sub>2</sub> BF <sub>2</sub>	3	131.7	117.2	225
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	138.2	109.5	226
BF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	142.4	105.4	227
BF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	139.1	109.9	228
BF <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	4	137.2	112.1	228
BF <sub>3</sub> NMe <sub>3</sub>	4	137.2	111.5	229

المصدر: R.J.Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, Table 5.3, P. 119; R.J. Gillespie, *Coord. Chem.Rev.*, **2000**, 197,51.

120.0° - 105.4° ولكن تظل المسافة للرابطة F...F ثابتة عند 229 - 225 pm. ويبين جدول 3-6 بعض هذه الأمثلة. ووصف جيليسبي وبولبير أيضاً العديد من الطرق الأخرى للأشكال الجزيئية، إضافة لإيجابياتها وسلبياتها<sup>21</sup>.

### 3-3

#### الجزيئات القطبية

حينما تتحد الذرات المختلفة الكهروسالبية، يكون المركب الناتج قطبياً بحيث تتركز إلكترونات الرابطة على الذرة الأكثر كهروسالبية (ربما بشكل بسيط جداً). وكلما زاد الفرق في الكهروسالبية، تزداد قطبية الرابطة. نتيجة لذلك تكون الروابط الثنائية القطب بنهايات موجبة وسالبة. وتسبب هذه القطبية تأثيرات بين الجزيئات اعتماداً على التركيب العام للجزيء.

تقاس قطبية الجزيئات تجريبياً بشكل غير مباشر بقياس ثابت العازل، وهو نسبة سعة خلية مملوءة بالمادة المراد قياسها إلى سعة الخلية نفسها بوجود فراغ بين أقطابها الكهربائية. إن اتجاه الجزيئات القطبية في مجال كهربائي يلغي جزئياً تأثير المجال، ويؤدي إلى ثابت عازل أكبر. وتسمح القياسات عند درجات حرارة مختلفة بحساب العزم القطبي للجزيء. والذي يُعرف بأنه:

$$\mu = Qr$$

حيث Q هي شحنة كل من الذرتين اللتين تفصلهما مسافة مقدارها r.<sup>22</sup>

ويحسب العزم القطبي للجزيئات الثنائية الذرات بشكل مباشر، أما في المركبات الأكثر تعقيداً، فيعطى الجمع المتجهي للعزم القطبي لكل رابطة على حدة العزم القطبي الصافي للجزيء. ومع ذلك قد يكون من غير الممكن عادة حساب العزوم الجزيئية مباشرة من عزوم الروابط. جدول 3-7 عزوم قطبية تجريبية ومحسوبة للكلوروميثانات.

استخدمت النتائج المحسوبة من المتجهات قيم العزوم القطبية لكل من روابط C — H، و C — Cl المساوية لـ  $4.9 \times 10^{-30}$  C m، و 1.3، على التوالي، وكذلك زوايا روابط رباعي الأوجه. وينجم جزء عن الاختلافات

<sup>21</sup>R.J.Gillespie and P.L.A.Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 113-133.

<sup>22</sup>الوحدة الدولية للثنائية القطبية هي الكولومب متر (C m)، ولكن الوحدة الأكثر شيوعاً في الاستعمال هي وحدة الديبي (D)  $1 \text{ D} = 3.338 \times 10^{-30} \text{ C m}$

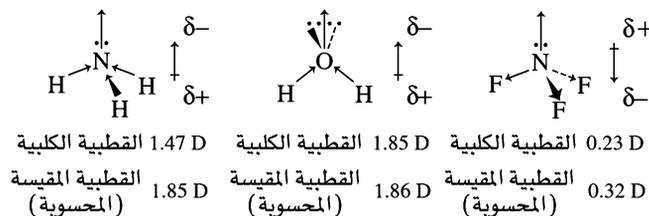
**الجدول 7-3**  
**العزوم القطبية للكلورميثانات.**

المحسوبه (D)	المحسوبه من طول المتجهة	التجريبي (D)	الجزئي
المقيسة بواسطة برنامج سبارتن على الحاسوب			
1.51	1.77	1.87	CH <sub>3</sub> Cl
1.50	2.08	1.60	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1.16	1.82	1.01	CHCl <sub>3</sub>

المصدر: Experimental data, Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., CRC Press, Cleveland, OH, 1985-86: p. E-58 (From NBS table NSRDS – NBS 10); Spartan see footnote 23.

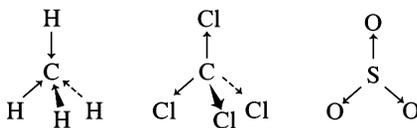
من زوايا الروابط التي تختلف عن رباعي الأوجه، ولكن عمود البيانات المأخوذ من <sup>23</sup>PC Spartan، وهو برنامج نمذجة جزيئية، صعوبة حساب العزوم. وهذا يبين بوضوح أن حساب العزوم القطبية أكثر تعقيداً من مجرد جمع متجهات العزوم الفردية للروابط، ولكننا لن نأخذ هذا بعين الاعتبار هنا، فتكفي الطرق النوعية لمعظم الأغراض.

تكشف العزوم القطبية لكل من NH<sub>3</sub>، وH<sub>2</sub>O، وNF<sub>3</sub> (الشكل 17-3) تأثير الأزواج الحرة، والتي قد تكون كبيرة جداً. ففي الأمونيا تتجه كل من عزوم الرابطة المتوسطة لرابطة N — H والزوج الحر في الاتجاه نفسه، مما يزيد من العزم القطبي. وللماء عزم قطبي أكبر من ذلك؛ بسبب قطبية روابط O — H ووجود زوجين حرين، مما يجعل القطبيات تعزز إحداها الأخرى. ومن جهة ثانية، فالعزم القطبي لـ NF<sub>3</sub> قليل جداً؛ بسبب تضاد قطبية روابط N — F مع قطبية الزوج الحر. فيكون مجموع عزوم روابط N — F الثلاثة أكبر من تأثير الزوج الحر، بحيث يكون الزوج الحر هو النهاية الموجبة للمركب. وفي الحالات المشابهة لـ NF<sub>3</sub>، وSO<sub>2</sub>، فليس من السهل توقع اتجاه ثنائي القطب؛ بسبب القطبيات المتضادة. لمركب SO<sub>2</sub> عزم كبير (D 1.63)، حيث تسود قطبية الزوج الحر على تلك لروابط S — O.


**الشكل 17-3** عزوم الروابط والعزوم الجزيئية.

تتأثر الجزيئات ذات العزوم القطبية بعضها ببعض، وكذلك مع جزيئات قطبية أخرى. وعندما تكون القطبية كبيرة بشكل كافٍ، فإن هذه الجزيئات توجه نفسها بحيث تكون النهاية الموجبة لجزيء ما في اتجاه النهاية السالبة لجزيء آخر بسبب قوة الجذب هذه، مما يزيد في درجات الانصهار والغليان. وتوجد تفاصيل للتأثير الأكثر أهمية في النقاش الخاص بالرابطة الهيدروجينية لاحقاً في هذا الفصل، والفصل السادس كذلك. ومن جهة أخرى، إذا كان للجزيء بناء متماثل، أو أن قطبيات الروابط المختلفة تلغي بعضها بعضاً فيعده الجزيء ككل غير قطبي، حتى لو كانت الروابط قطبية تماماً بشكل منفرد. فالجزيئات الرباعية الأوجه مثل CH<sub>4</sub>، و CCl<sub>4</sub> والجزيئات، والأيونات المثلية مثل SO<sub>3</sub>، و NO<sub>3</sub><sup>-</sup> و CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> جميعها غير قطبية. تعد رابطة C — H قليلة القطبية، ولكن الروابط في الجزيئات والأيونات الأخرى قطبية تماماً. ففي هذه الحالات جميعها، يكون مجموع الروابط القطبية كلها صفرًا بسبب تماثل الجزيئات، كما في الشكل 18-3.

<sup>23</sup>Spartan is obtainable from Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave, Suite 370, Irvine, CA 92612; see <http://www.wavefun.com>.



قيمة القطبية للثلاثة صفر

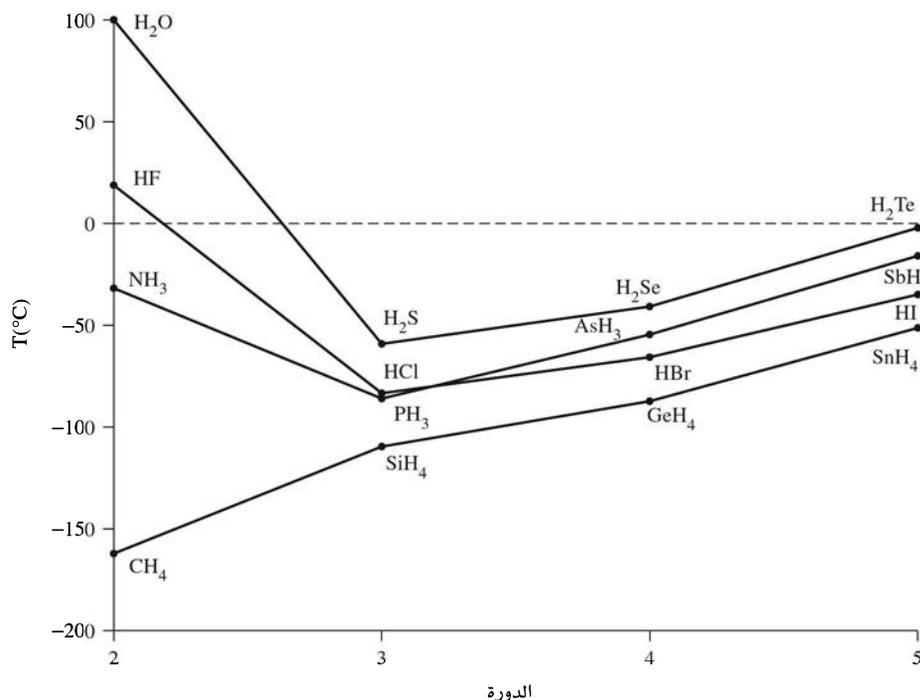
الشكل 3-18 إلغاء قطبية الروابط بسبب تماثل الجزيء.

ما يزال هناك بعض قوى الجذب بين الجزيئات غير القطبية (سواء احتوت على روابط قطبية أم لا)؛ وذلك لأن التقلبات الصغيرة في الكثافة الإلكترونية في هذه الجزيئات تكون ثنائي قطب مؤقتاً قصير للغاية. ويجذب ثنائي القطب المتكون هذا بدوره إلكترونات في الجزيئات المجاورة، أو يتنافر معها، مكوناً ثنائي قطب بها أيضاً. وتكون النتيجة جذباً عاماً بين هذه الجزيئات. وتدعى قوى الجذب هذه بقوى لندن أو قوى التشتت. وهذه القوى تجعل من إسالة الغازات النبيلة، والجزيئات غير القطبية مثل الهيدروجين، والنيتروجين، وثنائي أكسيد الكربون أمراً ممكناً. وكقاعدة عامة تكون قوى لندن مهمة بشكل أكبر كلما زادت الإلكترونات في الجزيء؛ وذلك بسبب حجب الإلكترونات الداخلية لقوة جذب النواة، مما يزيد من إمكانية استقطاب الغيمة الإلكترونية.

يبين شكل 3-19 أن درجات غليان الأمونيا، والماء، وفلوريد الهيدروجين أعلى بكثير من الجزيئات المشابهة. إن سبب درجات الغليان العالية للماء وفلوريد الهيدروجين هو الرابطة الهيدروجينية، بحيث تشكل ذرات الهيدروجين المرتبطة مع O، أو F روابط أضعف مع زوج حر من الإلكترونات على O، أو F أخرى. وتكون الروابط بين الهيدروجين وهذه الذرات ذات الكهروسالبية العالية قطبية بشكل كبير، وبشحنة جزئية موجبة على الهيدروجين. كما تجذب ذرة الهيدروجين هذه إلى ذرة O، أو F السالبة جزئياً في الجزيئات المجاورة. وقد اعتبرت قوى الجذب بين هذه الجزيئات سابقاً بأنها في الأساس كهروستاتيكية بشكل طبيعي. ولكن نهج المدارات الجزيئية يعطي تفسيراً بديلاً لقوى الجذب الكهروستاتيكية، وسيتم وصف هذا النهج بشكل مفصل في الفصلين الخامس والسادس. وبغض النظر عن التفسير المفصل للقوى المشتركة في الرابطة الهيدروجينية، فإن ذرة H الموجبة بشكل كبير، والزوج الحر السالب بشكل كبير، يميلان إلى الاصطفاف، مما يجعل الجزيئات متماسكة.

## 4-3

## الرابطة الهيدروجينية



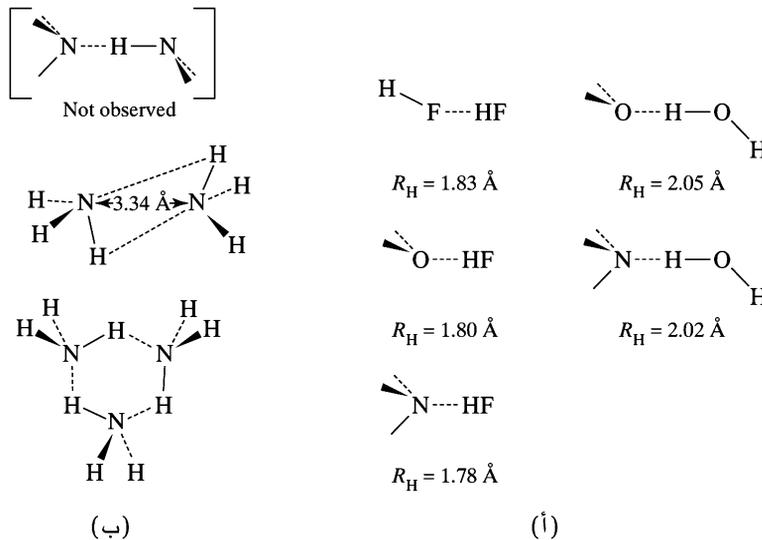
الشكل 3-19 درجات الغليان لمركبات الهيدروجين.

وكذلك فإن الذرات الأخرى ذات الكهروسالبية العالية مثل Cl قد تكون أيضاً روابط هيدروجينية في الجزيئات ذات القطبية العالية مثل الكلوروفورم  $\text{CHCl}_3$ .

وبشكل عام تزداد درجات الغليان بزيادة الوزن الجزيئي؛ وذلك لأن الكتلة الإضافية تتطلب درجات حرارة أعلى لحركة الجزيئات السريعة، وكذلك بسبب أن العدد الأكبر من الإلكترونات في الجزيئات الأثقل توفر قوى لندن أكبر. ويكون الفرق في درجة الحرارة بين درجة الغليان الفعلية للماء وامتداد الخط الذي يصل بين درجات غليان المركبات المماثلة الأثقل مساوياً لـ  $200^\circ\text{C}$  تقريباً. وبالنسبة للأمونيا وفلوريد الهيدروجين، فإن الفروقات من امتداد قيم عائلتيهما تكون مماثلة، ولكن بصورة أقل. في حين يكون للماء تأثير أكبر؛ لأن كل جزيء قد يكون له ما يصل إلى أربعة روابط هيدروجينية (اثنان من خلال الزوج الرابط، واثنان من خلال ذرات الهيدروجين). (أما فلوريد الهيدروجين فلا يزيد بالمعدل عن اثنتين؛ لأن ذرة H واحدة متاحة.

إن الرابطة الهيدروجينية في الأمونيا هي أقل بصورة مؤكدة. فقد أظهرت العديد من الدراسات التجريبية<sup>24</sup> في الحالة الغازية نموذجاً لمركب ثنائي كبناء حلقي على الرغم من كونه غير متماثل كما يبين ذلك الشكل (ب) 20-3. وتعتمد الدراسات النظرية على طريقة الحساب، وحجم مجموعة القاعدة المستخدمة (أي عدد الدالات المستخدمة في المواءمة) والافتراضات المستخدمة من الباحثين. وتستنتج هذه الدراسات أن يكون البناء خطياً أو حلقياً، ولكنه في أي حال، بعيد كل البعد عن الصلابة<sup>25</sup>. ويظهر أن كلاً من نمط المظلة الاهتزازي (قلب منسوب  $\text{NH}_3$  الثلاثي كمظلة في رياح شديدة) ونمط التبادل (بعيثة تتبادل الزوايا بين الجزيئات) له انتقالات تسمح بالتحويل السهل بين التقيضين للثنائي، بروابط هيدروجينية  $\text{N} - \text{H} - \text{N}$  قريبة من الخطية، والثنائي متماثل المركز بتماثل  $\text{C}_{2h}$ .

تكوين روابط  $\text{N} - \text{H} - \text{N}$  الخطية أكثر احتمالاً في العناقيد الأكبر، كما تثبت ذلك كل من الحسابات والتجارب. ومما لا شك فيه أن جزيء الأمونيا يستطيع قبول ذرة هيدروجين، وتكوين رابطة هيدروجينية من خلال الزوج الحر على ذرة النيتروجين مع،  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{HF}$  ومركبات قطبية أخرى. ولكنه ليس من السهولة أن يمنح ذرة هيدروجين لجزيء آخر. ومن جهة أخرى فإن منح الهيدروجين من النيتروجين إلى الأكسجين في الكاربونيل شائع في البروتينات. كما يوجد ترابط هيدروجيني بكلا الاتجاهين للنيتروجين في لولب DNA الثنائي.



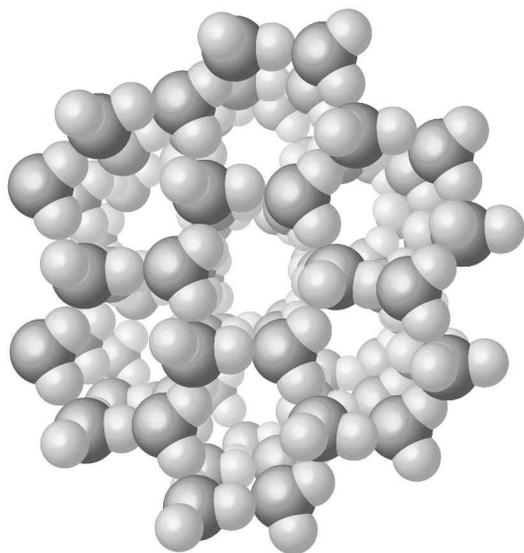
الشكل 20-3 البناءات الثنائية في الحالة الغازية.  
(أ) بناءات معروفة ذات ترابط هيدروجيني حيث  $R_H$  = طول الرابطة الهيدروجينية.  
(ب) بناءات مقترحة لثنائي وثلاثي  $\text{NH}_3$ .

<sup>24</sup>D.D.Nelson, Jr., G.T.Fraser, and W.Klemperer, Science, 1987, 238, 1670, 1670; M.Behrens, U.Buck, R.Frochtenicht, and M.Hartmann, J.Chem Phys., 1997, 107, 7179; F.Huisken and T.Pertsch, Chem.Phys., 1988, 126, 213,  
<sup>25</sup>J.S.Lee and S.Y.Park, J.Chem. Phys., 2001, 112, 230; A. van der Avoird, E.H.T. Olthof, and P.E.S.Wormer, Faraday Discuss., 1994, 97, 43, والمراجع المتضمنة لها.

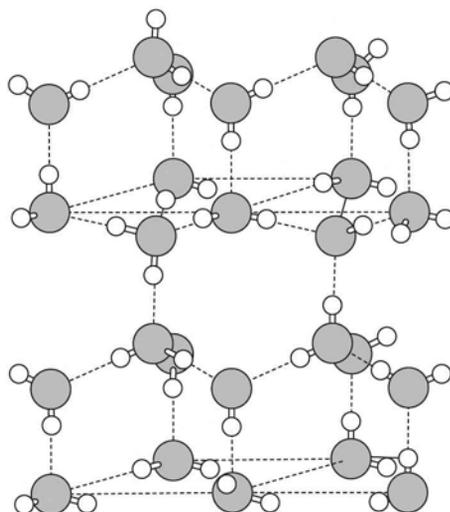
للماء صفات غير اعتيادية أخرى نتيجة الرابطة الهيدروجينية. فعلى سبيل المثال، فإن درجة تجمد الماء أعلى بكثير من الجزيئات المشابهة. وكذلك الميزة اللافتة للنظر وهي نقصان الكثافة عند تجمد الماء. ويتطلب البناء الرباعي الأوجه حول ذرة الأكسجين، برابطتين اعتياديتين مع الهيدروجين، ورابطتين هيدروجينيتين مع جزيئات أخرى، بناءً واسعاً للغاية بفراغات كبيرة بين جزيئات الجليد (الشكل 3-21). وهذا ما يجعل الماء الصلب أقل كثافة من الماء السائل الأكثر عشوائياً والمحيط به؛ ولهذا يطفو الجليد. الحياة على الأرض ستكون صعبة جداً إذا لم يكن هذا هو الحال. وسيكون صيد الأسماك في الجليد مستحيلاً. ومن الصعب تخيل النتائج، ولكنها حتماً ستطلب علم حياة، وعلم طبقات أرض مختلفين. وتسبب القوى نفسها لف جزيئات البروتين والحمض النووي؛ إن مزيجاً من الرابطة الهيدروجينية وقوى قطبية أخرى تفرض بناءً ثانوياً جديراً بالاعتبار على هذه الجزيئات الكبيرة.

يبين الشكل 3-22 (أ) أن الروابط الهيدروجينية بين ذرات أكسجين الكربونيل وذرات الهيدروجين المرتبطة مع النيتروجين تثبت الجزيء في بناء حلزوني. ويبين الشكل 3-22 (ب) روابط هيدروجينية مماثلة تثبت سلاسل الببتيدي المتوازية معاً، وينتج المظهر المطوي للصفحة المكونة من الببتيديات كنتيجة لزوايا الروابط في هذه السلاسل. وهذان اثنان من البناءات المختلفة العديدة التي يمكن أن تتكون من ببتيديات اعتماداً على مجموعات السلسلة الجانبية R والبيئة المحيطة.

نظرية التخدير بالجزيئات التي لا تحتوي على ترابط هيدروجيني، مثل البروبان الحلقي والكلوروفورم، وأكسيد النيتروز، والتي اقترحها باولنج<sup>26</sup> مثال آخر. إن حجم هذه الجزيئات وشكلها يسمح بمواءمتها في بناء الماء المرتبط هيدروجينياً، بمساحات مفتوحة أكثر حتى من الجليد العادي. وتدعى مثل هذه البناءات الكلاثرينات Clathrates، بحيث تكون الجزيئات محصورة في تجاويف بناءً صلب. واقترح باولنج أن بلورات دقيقة مشابهة مرتبطة هيدروجينياً تتكون بدرجة أكثر سهولة في النسيج العصبي، بسبب وجود مواد مذابة أخرى في النسيج.



(ب)



(أ)

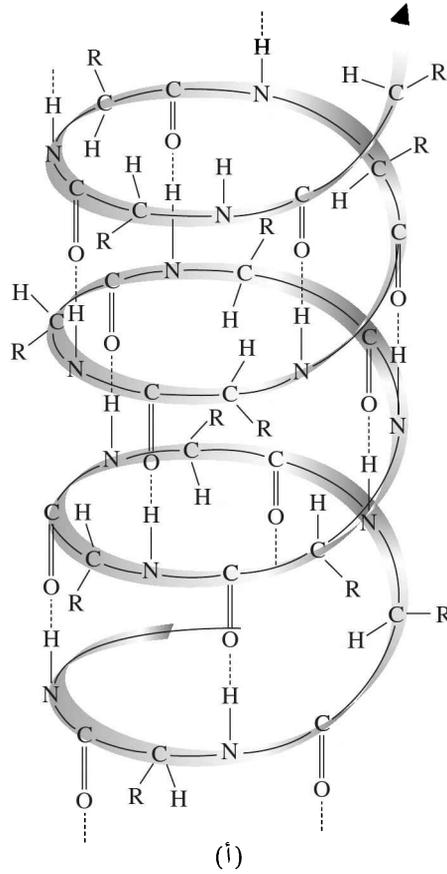
الشكل 3-21 رسمان للجليد.

(أ) المرجع: T.L.Brown and H.E.LeMay, Jr., Chemistry, The Central Science, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988, P. 628

وضعت الخطوط المستطيلة للمساعدة على تصور الشكل؛ في حين تكون الروابط جميعها بين ذرات الهيدروجين والأكسجين.

(ب) جميع الحقوق محفوظة لـ: W.G.Davies. and J.W. Moore, 1976

المرجع: J.W.Moore, W.G. Davies, and R.W.Collins, McGraw-Hill, New York, 1978.



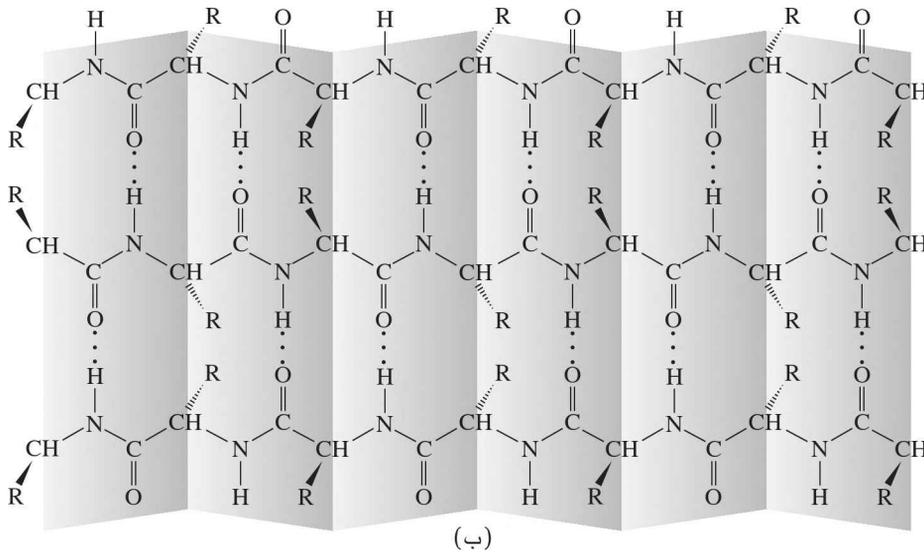
الشكل 22-3 بناء البروتين ذي الروابط الهيدروجينية.

(أ) بروتين  $\alpha$  حلزوني. ترتبط كربونيلات البيبتيد، وذرات الهيدروجين في  $N-H$  على الدورات المجاورة للولب بروابط هيدروجينية.

المرجع: T.L.Brown and H.E. LeMay, Jr., Chemistry, The Central Science, prentice Hall, Englewood, Cliffs, NJ, 1988, P. 946

(ب) ترتيب الصفحة المطوية. يرتبط كل كربونيل بيبتيد برابطة هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في  $N-H$  على سلسلة بيبتيد مجاورة.

المرجع: L.G.Wade, Jr., Organic Chemistry, chemistry Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988, pp. 1255-1256.



وقد تتدخل البلورات الدقيقة بنقل الحوافز العصبية. ويعتقد أن بناءات مشابهة للماء والميثان تحمل كميات كبيرة من الميثان في القمم الجليدية القطبية. وقد تكون كمية الميثان في هذه البلورات كبيرة للغاية لدرجة أنها تحترق إذا اشعلت<sup>27</sup>.

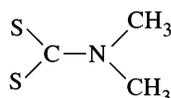
سيناقش المزيد من التأثيرات الأكثر تحديداً والتي تنطوي على مشاركة أزواج الإلكترونات بين الجزئيات في الفصل السادس كجزء من نظريات الأحماض والقواعد.

<sup>27</sup>L.A Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, Science, 1996, 273, 1765 (cover Picture). 1843.

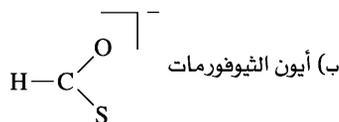
- مراجع مفيدة لأطوال الروابط والزوايا:  
Wells, Greenwood and Earnshaw, and Cotton and Wilkinson  
المذكورة في الفصل الأول.  
- يوفر الملحق D مراجعة للمخططات الإلكترونية النقطية، والشحنات المتعارفة بمستوى معظم كتب الكيمياء العامة.  
وتتوافر طرق بديلة لهذه المواضيع في معظم كتب الكيمياء العامة، وكذلك وصف لنظرية VSEPR. ويشكل المرجع التالي واحداً من أفضل مراجع VSEPR:  
R.J.Gillespie and R.S. Nyholm, Q.Rev. Chem. Soc., 1957, XI, 339-380.  
ومن المراجع الأحدث لهذه النظرية:  
- R.J.Gillespie and I.Hargittai, The VSEPR Model of Molecular Geometry, Allyn & Bacon, Boston, 1991.  
- R.J.Gillespie and P.L.A. Popelier, Chemical Bonding and Molecular Geometry; From Lewis to Electron Densities, Oxford University Press, New York, 2001.  
توفر المراجع التالية نقاشات المدارات الجزيئية لأشكال العديد من المركبات:  
- B.M.Gimarc, Molecular Structure and Bonding, Academic Press, New York, 1979.  
- J.K.Burdett, Molecular Shapes, John Wiley & Sons New York, 1980.

1-3 لأيون ثنائي ميثيل ثنائي ثيوكاربامات  $[S_2CN(CH_3)_2]^-$  البناء الهيكلي التالي:

المسائل



- (أ) اكتب بناءات الطنين المهمة لهذا الأيون، بما فيها أي شحنات متعارفة إذا دعت الحاجة. اختر بناء الطنين الذي يوفر أفضل وصف على الأرجح لهذا الأيون.  
(ب) أعد حل السؤال لأيون ثنائي ميثيل ثيوكاربامات  $[OSCN(CH_3)_2]^-$ .  
2-3 هناك العديد من بناءات الطنين الممكنة لكل من الأيونات التالية. ارسم هذه البناءات لكل أيون، وحدد الشحنات المتعارفة، ثم اختر بناء الطنين الأكثر احتمالاً لوصف الأيون بشكل أفضل.  
(أ) أيون السيلينيو سيانات  $SeCN^-$ .



- (ج) أيون ثنائي ثيوكربونات  $[S_2CO]^{2-}$  (الذرة المركزية C)  
3-3 ارسم بناءات الطنين للأيونات المتساوية إلكترونياً  $NSO^-$  و  $SNO^-$  وحدد الشحنات المتعارفة، أي منها يكون أكثر استقراراً على الأرجح؟  
4-3 تُعرف ثلاثة متشكلات ذات الصيغة  $N_2CO$  وهي  $ONCN$  (سيانيد النيتروسيل) و  $ONNC$  (ايزوسيانييد النيتروسيل)، و  $NOCN$  (سيانيد الايزونيتروسيل). ارسم بناءات الطنين الأكثر أهمية لهذه المتشكلات، وحدد الشحنات المتعارفة. أي من هذه المتشكلات تتوقع أن يكون الشكل الأكثر استقراراً (الأقل طاقة)؟  
المرجع: G.Maier, H.P. Reinsenuer, J.Eckwert, M.Naumann, and M. De Marco, Angew. Chem, Int. Ed., 1997,36,1707.

5-3 تبنياً وارسم مخططاً لبناء الأيون الافتراضي (حتى الآن):  $IF_3^{2-}$ .

6-3 اختر الجزيء أو الأيون من كل مجموعة الذي له أقل زاوية. وعلل اختيارك باختصار.

- (أ)  $NH_3$ ,  $PH_3$ , أو  $AsH_3$   
(ب)  $O_3^+$ ,  $O_3$ , أو  $O_3^-$   
(ج)  $\begin{array}{c} \text{O} - \text{S} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} - \text{S} - \text{F} \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$  (زاوية الهاوجين — S — الهاوجين)  
(د)  $NO_2^-$  أو  $O_3$   
(هـ)  $ClO_3^-$  أو  $BrO_3^-$

7-3 ارسم مخططاً للبناء الأكثر احتمالاً لـ  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$  وفسر استنتاجك.

8-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. $\text{SeCl}_4$	ب. $\text{I}_3^-$
ج. $\text{PSCl}_3$ (حيث P مركزية)	د. $\text{IF}_4^-$
هـ. $\text{PH}_2^-$	و. $\text{TeF}_4^{2-}$
ز. $\text{N}_3^-$	ح. $\text{SeOCl}_4$ (حيث Se مركزية)
ط. $\text{PH}_4^+$	ي. $\text{NO}^-$

9-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. $\text{ICl}_2^-$	ب. $\text{H}_3\text{PO}_3$ (حيث ترتبط ذرة H واحدة مع P)
ج. $\text{BH}_4^-$	د. $\text{POCl}_3$
هـ. $\text{IO}_4^-$	و. $\text{IO}(\text{OH})_5$
ز. $\text{SOCl}_2$	ح. $\text{ClOF}_4^-$
ط. $\text{XeO}_2\text{F}_2$	ي. $\text{ClOF}_2^+$

10-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. $\text{SOF}_6$ (حيث ترتبط ذرة واحدة من F مع O)	ب. $\text{POF}_3$
ج. $\text{ClO}_2$	د. $\text{NO}_2$
هـ. $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (متماثلة بالنسبة للرابطة S—S)	و. $\text{N}_2\text{H}_4$ (متماثلة بالنسبة للرابطة N—N)

11-3 أ) قارن بناءات كل من أيون الأزيد  $\text{N}_3^-$  وجزيء الأوزون  $\text{O}_3$ .

ب) كيف تتوقع أن يكون بناء أيون الأوزونيد  $\text{O}_3^-$  مختلفاً عن بناء الأوزون؟

12-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. $\text{VOCl}_3$	ب. $\text{PCl}_3$	ج. $\text{SOF}_4$
د. $\text{ClO}_2^-$	هـ. $\text{ClO}_3^-$	و. $\text{P}_4\text{O}_6$

بناء  $\text{P}_4\text{O}_6$  مغلق بترتيب كلي رباعي الأوجه حول ذرات الفسفور. وترتبط ذرة أكسجين بين كل زوج من ذرات الفسفور).

13-3 تكون الزوايا في السلسلة التالية  $\text{NH}_3$ ، و  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ، و  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ، و  $\text{N}(\text{GeH}_3)_3$  مساوية لـ  $106.6^\circ$ ، و  $110.9^\circ$ ، و  $120^\circ$ ، و  $120^\circ$ ، على التوالي. فسر هذا التوجه.

14-3 فسر التوجهات في الزوايا وأطوال الروابط للأيونات التالية:

	X—O (pm)	O—X—O الزاوية
$\text{ClO}_3^-$	149	$107^\circ$
$\text{BrO}_3^-$	165	$104^\circ$
$\text{IO}_3^-$	181	$100^\circ$

15-3 قارن بين رتب الروابط المتوقعة في أيونات  $\text{ClO}_3^-$  و  $\text{ClO}_4^-$

16-3 اكتب بناء لويس النقطي، وارسم مخططاً لشكل كل من الجزيئات والأيونات التالية:

أ. $\text{PH}_3$	ب. $\text{H}_2\text{Se}$	ج. $\text{SeF}_4$
د. $\text{PF}_5$	هـ. $\text{ICl}_4^-$	و. $\text{XeO}_3$
ز. $\text{NO}_3^-$	ح. $\text{SnCl}_2$	ط. $\text{PO}_4^{3-}$
ي. $\text{SF}_6$	ك. $\text{IF}_5$	ل. $\text{ICl}_3$
م. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ن. $\text{BF}_2\text{Cl}$	

17-3 أي من الجزيئات أو الأيونات المذكورة في سؤال 3-16 قطبي؟

18-3 تكون طاقة تفكك الرابطة لثاني أكسيد الكربون (1072 kJ/mol) أكبر من النيتروجين الجزيئي

(945 kJ/mol). اقترح تفسيراً.

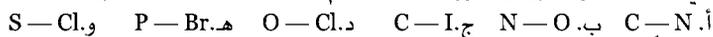
19-3 أ) أي من المركبات التالية له مسافة P—F محورية أكبر؟

$\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$  أو  $\text{PF}_2(\text{CF}_3)_3$ ؟ فسر باختصار.

ب) توجد ذرة الأكسجين في المركز في مركب  $\text{Al}_2\text{O}$ . تنبأ بقيمة الزاوية التقريبية في هذا المركب، وفسر جوابك.

ج) تنبأ ببناء  $\text{CAL}_4$ . (المرجع: X.Li, L-S.Wong, Al. Boldyrev, and J.Simons, J.Am. Chem. Soc., 1999, 121, 6033)

20-3 أي الذرات أكثر سالبية في الروابط التالية؟ ثم رتب السلسلة بحسب القطبية.



21-3 علل كلاً مما يلي:

(أ)  $\text{PCl}_5$  جزيء مستقر، أما  $\text{NCl}_5$  فليس كذلك.

(ب) مركبات  $\text{SF}_4$ ، و  $\text{SF}_6$  معروفة، أما  $\text{OF}_4$ ، و  $\text{OF}_6$  فغير معروفة.

22-3 أعط تفسيراً لكل مما يلي:

(أ) درجة غليان الميثانول  $\text{CH}_3\text{OH}$  أعلى بكثير من درجة غليان ميثيل مركبتان  $\text{CH}_3\text{SH}$ .

(ب) درجات انصهار ثاني أكسيد الكربون وغليانه أعلى يقليل من  $\text{N}_2$ .

(ج) درجة انصهار متشكل حمض هيدروكسي بنزويك  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})]$  أقل بكثير من المتشكلات (meta) و (para).

(د) تزداد درجات غليان الغازات النبيلة بزيادة الرقم الذري.

(هـ) ضغط بخار حمض الخل في الحالة الغازية أقل (يصل إلى نصف القيمة تقريباً) من المتوقع بحسب قانون الغاز المثالي.

(و) يظهر خليط من الأسيتون والكلوروفورم انحرافات سالبة كبيرة عن قانون راؤول (ضغط البخار لسائل متطاير يتناسب مع الكسر المولي). فمثلاً يكون ضغط البخار لمزيج ذي كميات متساوية من الأسيتون والكلوروفورم أقل من أي منها بشكل السائل النقي.

23-3 اقترح ل. س. أن طريقة حساب للشحنة المتعارفة ذات معنى أكبر. وذلك من خلال كهروساليات الذرات ذات الصلة. وتعطى صيغة ألن، والتي تدعى شحنة لويس - لانجمور (L-L)، لذرة ما (A) مرتبطة بذرة

أخرى (B) كما يلي:

$$\left( \begin{array}{c} \text{عدد الروابط} \\ \text{بين A و B} \end{array} \right) - 2 \sum \frac{X_A}{X_A + X_B} - \left( \begin{array}{c} \text{عدد الإلكترونات} \\ \text{غير المشاركة} \\ \text{على الذرة A} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{رقم المجموعة A} \\ \text{وفق النظام} \\ \text{الأمريكي} \end{array} \right) = \text{شحنة L-L}$$

حيث ترمز  $X_A$  و  $X_B$  للكهروساليات. احسب شحنة L-L باستخدام هذه المعادلة لكل من  $\text{CO}$  و  $\text{NO}^-$  و  $\text{HF}$ ، وقارن النتائج مع الشحنات المتعارفة المقابلة. هل تعتقد أن شحنات L-L تعدّ تمثيلاً أفضل للتوزيع

الإلكتروني؟ (المرجع: L.C.Allen, J.Am.Chem. Soc., 1989, 111, 9115)

24-3 تتبأ ببناء  $\text{I}(\text{CF}_3)\text{Cl}_2$ . هل تتوقع أن تكون مجموعة  $\text{CF}_3$  في الموقع المحوري أم في الموقع الاستوائي؟ لماذا؟

(المرجع: R.Minkwitz and M.Merkei, Inorg. Chem., 1999, 38, 5041)

25-3 إن الأيونات (معادلة) و  $\text{OCNCO}^+$  متساوية إلكترونياً مع تحت أكسيد الكربون  $\text{C}_3\text{O}_2$ . وبينما يكون  $\text{C}_3\text{O}_2$  خطياً، فإن كلاً من  $\text{NO}_5^+$  و  $\text{OCNCO}^+$  يكون منحنيًا عند ذرة النيتروجين المركزية. اقترح تفسيراً. تتبأ أيضاً أيّ منهما له أصغر زاوية ذرة خارجية —N— ذرة خارجية؟ فسّر استنتاجك.

(المرجع: I.Bernhardi, T.Drews, and K.Seppelt, Angew.Chem., Int.Ed., 1999, 38, 2232)

K.O. Christie, W.W.Wilson, J.A. Sheehy, and J.A.Boatz, Angew. Chem., Int.Ed.,

1999, 38, 2004)

26-3 تم الإعلان حديثاً عن أيون ثنائي كلوريد الثيازيل  $\text{NSCl}_2^-$ ، وهو متكافئ إلكترونياً مع أيون ثنائي الكلوروثيونيل  $\text{OSCl}_2$ .

(أ) أي من هذين الأيونين له زاوية  $\text{Cl—S—Cl}$  أصغر؟ فسّر باختصار.

(ب) أيهما تتوقع أن يحتوي على رابطة  $\text{S—Cl}$  أطول؟ لماذا؟

(المرجع: E.Kessenich, F.Kopp, P.Mayer and A.Schut2, Angew.

Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1904).

27-3 على الرغم من اختلاف أطوال  $\text{C—F}$ ، وزوايا  $\text{F—C—F}$  بشكل كبير في  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ،  $\text{F}_3\text{CO}^-$ ،  $\text{CF}_4$ ، و  $\text{F}_2\text{CO}$ ،

حيث إن أطوال  $\text{C—F}$  تتراوح بين 139.2 pm - 131.9 pm، وزوايا  $\text{F—C—F}$  تتراوح بين 101.3° إلى 109.5°،

إلا أن المسافة  $\text{F}\cdots\text{F}$  في البناءات جميعها متساوية تقريباً (218 - 215 pm). فسّر باستخدام نموذج LCP

لجيبسبي.

(المرجع: R. J.Gillespie, Coord. Chem. Rev., 2000, 197, 51)