

الفصل الثاني

الربط

BONDING

فهم ما يُمسك الذرات مع بعضها بعضاً أمر ليس سهلاً. ومع ذلك، فما هو واضح أن كل الربط يكون نتيجة للتداخلات الكهربائية الساكنة بين الأنوية موجبة الشحنة والإلكترونات سالبة الشحنة. نوع الربط الذي يُمسك الذرات معاً في الفلز، مثل الحديد، ويمثل ذلك الربط الفلزي *metallic bonding*. تتكون مركبات مثل الملح (كلوريد الصوديوم) من أنظمة تشابكية من الأنيونات والكاتيونات متماسكة معاً من خلال القوى الكهربائية الساكنة. ويمثل ذلك الربط الأيوني *ionic bonding*. مركبات مثل الأكسجين والنيتروجين في الهواء الذي نتنفسه مسموكة معاً بروابط مشتركة الإلكترون. ويمثل ذلك الربط التساهمي *covalent bonding*. معظم المركبات موصوفة جيداً، وكأنها بين التساهمية النقية والأيونية النقية في طبيعتها. ♥

هناك طرق بسيطة وأقل من البسيطة لوصف الربط. أي محاولة لوصف الربط تسمى نموذجاً، بل أن معظم النماذج المعقدة لها مشاكلها. يُنسب نموذج لويس (النقطة والتقاطع) إلى ج. ن. لويس G. N. Lewis الذي عمل في هذه المنطقة مع بداية القرن العشرين. كانت مساهماته في الكيمياء هائلة، وخاصة عندما تحقق

♥ الأنواع الثلاثة من الروابط: الربط الفلزي والربط الأيوني والربط التساهمي.

واقعيًا أنه لا يوجد أي شيء معروف عن الشكل البنائي الذري في ذلك الوقت. لاحظ لويس أن بعض الذرات ناحية الجهة اليمنى من الجدول تُكوّن أيونات باكتسابها إلكترونات بطريقة ما بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ المحاط بتلك الذرة ثمانية (الترتيب الثماني). ويتم ذلك إما بمنح إلكترون لهذه الذرة (ربط أيوني)، وإما بمشاركة الإلكترون (ربط تساهمي) مع واحدة أو أكثر من الذرات المجاورة. لقد أدركنا أنه من الواضح أن الرقم ثمانية "رقم سحري" لأنه يُقابل عدد الإلكترونات اللازمة لملء جميع مستويات الطاقة المتوفرة في غلاف التكافؤ، على الأقل للعناصر الأخف حتى النيون.

وكما سنرى، لنموذج لويس Lewis مشاكله، ولكن أهم ما يميزه البساطة. عندما يفشل نموذج لويس للربط بطريقة ما، ربما يفني نموذج التهجين *hybridization model* بالغرض. وإذا فشل ذلك، ربما يكون هناك نموذج آخر ملائم يتضمن المدارات الجزيئية *molecular orbitals*.

بعض الذرات غير ممسوكة معاً بأي ذرات، ومن الأمثلة على ذلك المجموعة الثامنة عشر للغازات الخاملة. جميع غازات المجموعة الثامنة عشرة تتجمد لتكوين نظام تشابكي منتظم للذرات عند التبريد. وحيث إن المواد الصلبة متوافرة، ينبغي أن يكون هناك بعض التداخل بين الذرات في تلك المواد الصلبة. تمدنا تلك التداخلات بقوى تجاذب ضعيفة تُعرف بقوى فان در فال^{*}.

^{*} قوى فان در فال: تقلبات عابرة في الكثافة الإلكترونية على الجزيء ليصبح ثنائي القطب. يحدث ذلك التقلب في الكثافة الإلكترونية (وبالتالي ثنائي القطب) على الجزيء المجاور. والنتيجة تجاذب بين الجزيئات ثنائية القطب الناتجة لحظياً.

(٢, ١) الأشكال البنائية الفلزية

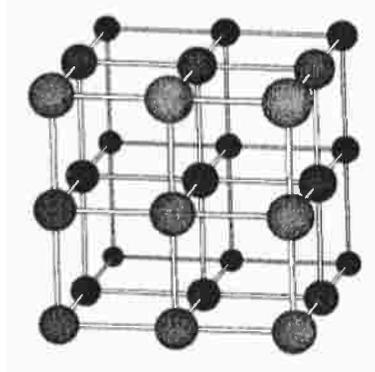
Metallic Structures

مهما كانت طبيعة الربط بين الفلز واللافلز، هناك تداخلات بين ذرات الفلز المتجاورة. الفلزات من المواد الشيقة. للفلزات نقاط انصهار عالية، وبالتالي يتحتم وجود ربط قوي واضح، ومع ذلك يتغير شكلها بسهولة، مقترحين أنه يمكن أن تتحرك الذرات في الفلز الضخم أسهل نسبياً. هناك أكثر من طريقة للتعامل مع الربط في الفلزات. ومن أبسط الطرق أن نتخيل الفلز كعدد كبير من الكاتيونات في نظام تشابكي منتظم *regular lattice array*، كل منها يتكون من ذرة فلز أقل من إلكترونات التكافؤ. تُنتزع إلكترونات التكافؤ تلك من أي كاتيون منفرد وتُملأ الفراغات بين الكاتيونات "ببحر" من الإلكترونات. هذا البحر من الإلكترونات متحرك، هو السبب في التوصيل الكهربائي العالي للفلزات. وعلى المستوى الأكثر تطوراً، يمكننا وصف سلوك الإلكترونات في "البحر" باستخدام نموذج مستوى الحزمة *band level*، ولكن ذلك بعيد عن مجال النص*.

إذا أخذنا في الاعتبار الأشكال البنائية للحالة الصلبة للفلزات فمن الملائم أن ننظر إلى جوف تلك الفلزات ككرات صلبة صغيرة. ولوصف طبيعة ملء الفلز، فمن الضروري أن نتخيل ترتيب الذرات أو الكرات في الفراغ. الذرات في الفلزات الصلبة ليست مرتبة في صفوف عشوائية. وبدلاً من ذلك، فإن الذرات مرتبة في نظام تشابكي بلوري مكرر بانتظام. هناك طرق عديدة مختلفة لترتيب جوف الذرات الفلزية في نظام تشابكي منتظم.

يُعد النظام التشابكي المكعب أحد أبسط الأنظمة التشابكية البلورية (الشكل رقم ٢, ١). ربما يظهر هذا الشكل فقط بواسطة فلز البولونيوم المنفرد.

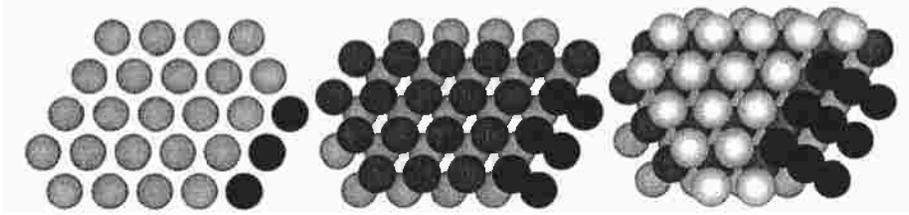
* كما يتضمن الربط الفلزي فقد الإلكترونات في البحر الذي تتبناه العناصر التي لها طاقة تأين منخفضة. تتضمن العناصر المناسبة القطاعات s و d و f و قليلاً من عناصر القطاع-p (انظر الفصل الخامس).



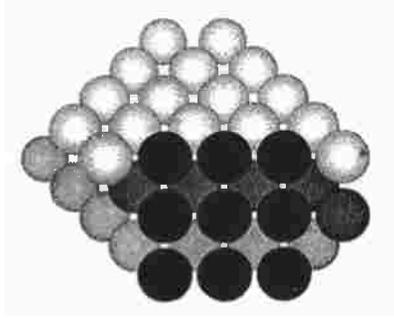
الشكل رقم (٢، ١). ترتيب الذرات في البولونيوم العنصري.

غالباً، ولكن ليس في جميع الحالات، فإن الكمية الكلية للربط بالنسبة لذرة الفلز تكون أقصى ما يمكن بوضعها كذرات فلزية عديدة حولها كلما أمكن؛ ولهذا تتطلب المشكلة تحليلاً للطرق التي تُعبأ بها الكرات من أجل الوصول إلى أقصى عدد كلي من الكرات تحيط بأي كرة منها.

أحد الطرق لمعالجة تلك المشكلة هو ترتيب عدد من الكرات في صينية بحيث يكون بينها أقل فراغ ممكن. والنتيجة ترتيبها في القسم الأيسر من الشكل رقم (٢، ٢). لاحظ الترتيب السداسي الشكل. ولاحظ أيضاً أن كل كرة داخلية محاطة بست كرات أخرى. من الواضح أن الكرات غير متلامسة تماماً؛ ولهذا فإن المخططات من المحتمل أن تكون أقل وضوحاً. الخطوة التالية ترتيب طبقة ثابتة من الكرات فوق الأولى. عملياً، سوف تسقط الطبقة التالية من الكرات طبيعياً داخل المكان وينتج عن ذلك نظام تشابكي سداسي آخر مماثل في مظهره للأول ولكنه معزول (الشكل رقم ٢، ٢، في الوسط). وللتمييز بين هاتين الطبقتين، تسمى إحداهما a والأخرى b.



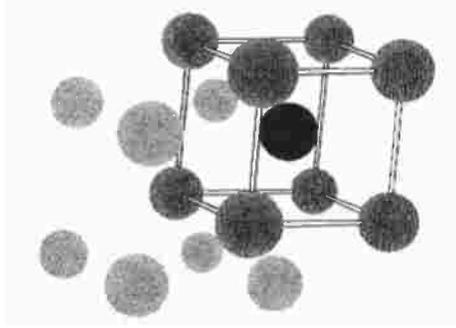
الشكل رقم (٢,٣). الشكل البنائي المكعب المرصوص بإحكام abcabcabc.



الشكل رقم (٢,٤). الشكل البنائي abc من الشكل رقم (٢,٣) بعد دورانه ليظهر منشأ المصطلح المكعبي.

ومع تمسكنا بمعلومات الأبعاد بين الأنوية في أي فلز مرصوص بإحكام فمن الممكن أن نُعرِّف نصف القطر الفلزي لهذا الفلز على أنه نصف المسافة بين الأنوية. وحيث إن عدد التناسق ١٢ في الأشكال البنائية المرصوصة بإحكام، فإنه يُشار أحياناً بـ r_{12} لهذا الفلز.

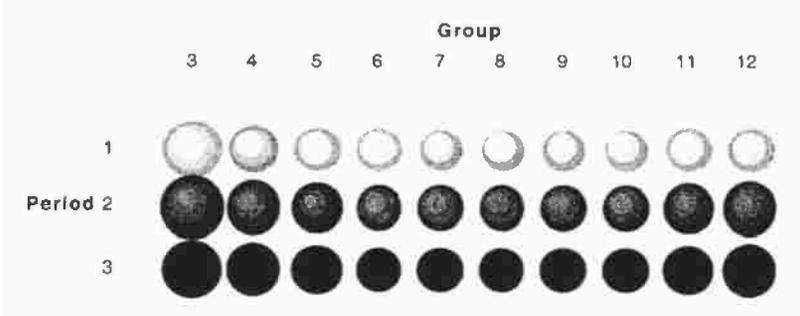
الشكلان البنائيان abcabc و ababab هما الأكثر فعالية بمصطلحات النسبة المثوية للفراغ الذي يشغله لكل وحدة حجم، ولكن لا تُظهر جميع الفلزات أحد هذين الشكلين البنائيين في شكلها العادي. هناك شكل أقل فعالية للتعبة يُعرف بالمكعب مركزي الجسم (الشكل رقم ٢,٥) الذي تُظهره عناصر المجموعات الأولى والخامسة والسادسة معاً مع واحد أو اثنين من الفلزات الأخرى.



الشكل رقم (٢,٥). تعبئة المكعب مركزي الجسم.

في هذا الشكل من التعبئة، بدلاً من أن تتكون الطبقة الأولى من ذرات محاطة بست ذرات أخرى في ترتيب مسدس، فإنه يتكون من ذرات محاطة بأربعة *four* ذرات في ترتيب مربع. تُوضع الطبقة الثانية لتماماً لتجاويف ومن الضروري أيضاً في ترتيب مربع. الطبقة الثالثة تتوافق بشكل طبيعي تماماً أعلى الطبقة الأولى مكونة طبقة لها الشكل البنائي ababab إجمالاً. يوضح الشكل رقم (٢,٥) قسماً من ١٦ ذرة من هذا الشكل البنائي، ويوضح منشأ المصطلح مكعب مركزي الجسم. الكرات الثمانية الرمادية الغامقة من طبقة مجاورة للطبقة *a* ومكونة مكعباً مكتملاً. الكرات الثمانية الأخرى من الطبقة *b* الكرة الغامقة جداً للمجموعة الثانية من الذرات موضوعة عند المركز المضغوط للمكعب المعرف بواسطة الذرات *a* الثماني. لاحظ أنه في هذا الشكل البنائي (الحواف متوقفة)، كل ذرة في هذا الشكل البنائي في مركز ترتيب المكعب للذرات الثماني.

حيث إن رقم التناسق ٨ لمثل هذه الفلزات، فليس من الصحيح تماماً أن نقارن مباشرة نصف القطر المعرف كنصف المسافة بين الأنوية في الأشكال البنائية المكعبة مركزية الجسم بالقيم r_{12} للفلزات المرصوفة بإحكام، حيث إن الشبيه لا يُقارن مع الشبيه. وبدلاً من ذلك، تتحول قيم أنصاف الأقطار المتحصل عليها من الأشكال البنائية المكعبة مركزية الجسم لتعكس القيم التي ينبغي أن تكون إذا أظهرت التناسق ١٢ (الشكل رقم ٢,٦).



الشكل رقم (٢, ٦). نصف القطر الفلزي (التناسق ١٢) لعناصر القطاع-d.

لاحظ أن نصف القطر المركزي يميل إلى النقصان ناحية مركز القطاع-d. عناصر الدورة الأولى للقطاع-d أصغر من الثانية والثالثة، والتي لها نفس الحجم تقريباً.

(٢, ٢) الأشكال البنائية الأيونية

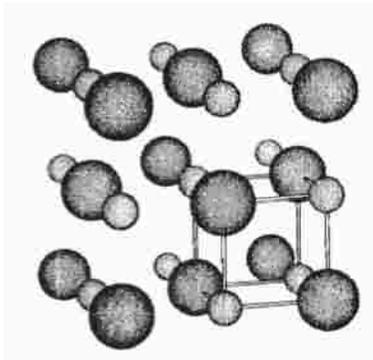
Ionic Structures

تذكيراً بما لاحظته لويس بأن بعض الذرات تجاه الناحية اليمنى من الجدول الدوري تكوّن أيونات باكتسابها إلكترونات بطريقة ما بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ مساوياً للغاز الخامل التالي. ذرات العناصر على يسار الجدول الدوري تكوّن كاتيونات بفقد إلكترونات بطريقة ما بحيث يكون عدد إلكترونات التكافؤ مساوياً للغاز الخامل السابق. لذا؛ في الملح الشائع، NaCl، يحصل الكلور على إلكترون من الصوديوم لتكوين الكلوريد وبالتالي يصل إلى الثمانية، بينما يفقد الصوديوم إلكترونه التكافؤ ليصبح Na^+ (الشكل البنائي الثماني أيضاً).

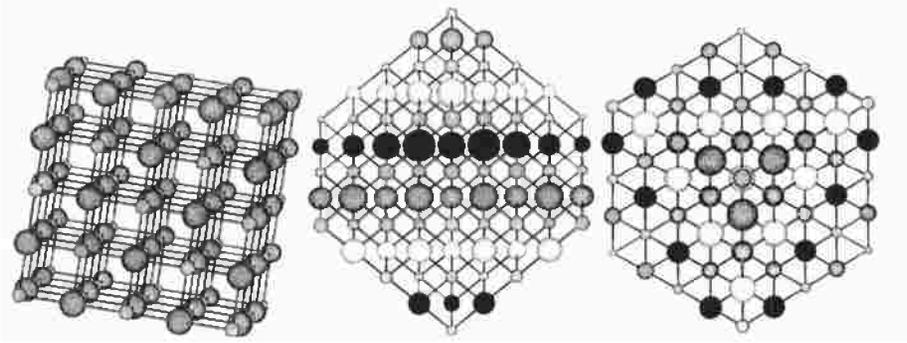


وبمعنى واحد، ترتبط الأشكال البنائية الأيونية بالأشكال البنائية الفلزية. تتكون المركبات الأيونية، مثل الملح، من صفوف مرتبة من الذرات، في هذه الحالة كاتيونات أو أنيونات، في نظام تشابكي بلوري منتظم.

الأيونات عموماً أكبر من الكاتيونات. ولهذا، يستطيع المرء أن يتخيل النظام التشابكي البلوري كأنيونات كروية مرصوفة. توجد الكاتيونات خلال الفراغات المتبقية، أو التجايف. اعتبر الشكل البنائي للملح الشائع، يظهر عموماً في الشكل رقم (٢،٧). بدلاً من رسم المخطط مع الأنيونات بحيث يتلامس كل أنيون مع الآخر، فإن الكرات تتدرج بحيث تساعد على الفهم. هذا النظام التشابكي موضح بشكل ممتد قليلاً في الشكل رقم (٢،٨). كل مكون من مكونات الشكل رقم (٢،٨) له نفس الجزء من النظام التشابكي. ولكن يظهر من زوايا مختلفة. أيونات الكلور مظلمة في الصورتين الثانية والثالثة لتُظهر أن النظام التشابكي مكون من $abcabcabc$ كصفوف مرصوفة من الأيونات، وتعبير آخر مكعب مرصوص بإحكام $cubic\ close-packed$. أيونات الصوديوم أصغر (116 pm) من أيونات الكلوريد (167 pm) وتشغل الفراغ المتوفر الذي تُرك بعد رص أيونات الكلوريد.



الشكل رقم (٢،٧). ترتيب الذرات في النظام التشابكي NaCl.



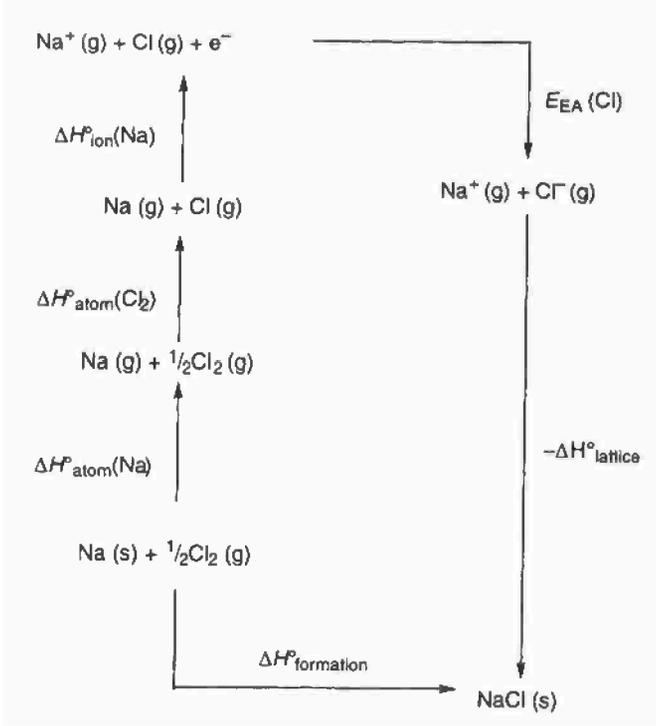
الشكل رقم (٢,٨). الشكل الشائع للملح، NaCl، الصورة التي على اليسار هي التمثيل الشائع، بينما الصورة التي على اليمين هي نفس الصورة بعد تدويرها وتظليلها بحيث تظهر طبقات المكعب المرصوص بإحكام abcabc للكلوريد.

تعيين حجم الأيون أمر ليس سهلاً. بينما للأنواع التي تتكون من عنصر واحد، مثل الفلز، يبدو من الملائم تماماً أن نعرّف نصف القطر على أنه نصف المسافة الداخلية بين الذرات، هذا الاختيار غير متوفر لأي أنواع تحتوي على أكثر من عنصر. في أي تداخل معطى، من أين يبدأ الأول وينتهي الآخر؟ ومع ذلك، إذا كان حجم أحد الأيونات معروفاً يكون من السهل حساب الثاني. الطريقة المعروفة أن تحدد *define* حجم أنيون واحد (O^{2-} سداسي التناسق يكون 126 pm) واستخدام هذه القيمة لتعيين أحجام الأيونات الأخرى بناء على القيمة المنفردة.

نُوقش أعلاه الشكل البنائي لهاليد المجموعة الأولى NaCl. ومع ذلك، لا تُظهر جميع الهاليدات نفس الشكل البنائي. إذا كان حجم الكاتيون أكبر قليلاً من كاتيون الصوديوم، لا توجد غرف كافية للكاتيون لتناسب الفجوات في الترتيب المكعب المرصوص للأنيونات. هذه هي الحالة بالنسبة للسيزيوم (181 pm). ولهذا يأخذ كلوريد السيزيوم أشكالاً بنائية مختلفة للتكيف مع الكاتيون الأكبر.

يُعطى مقياس الربط الكلي في أي نظام تشابكي بلوري بواسطة طاقة الشبكية. إنها التغيير في المحتوى الحراري (الإنثالبي)، والذي يجلب معه، في حالة الملح، مولاً واحداً من كاتيونات $\text{Na}^+(\text{g})$ ومولاً واحداً من أنيونات $\text{Cl}^-(\text{g})$ لتكوين الملح. هذه الكمية لا تُقاس مباشرة، ولهذا تُشتق بطريقة غير مباشرة خلال استخدام تغيرات المحتوى الحراري الأخرى المعروفة. ويمكن تناول تكوين الملح من العناصر المختارة حول دورة "بورن-هابر" Born-Haber بطريقتين (الشكل رقم ٢,٩). تكوين الملح من العناصر المكونة له في حالتها القياسية هو المحتوى الحراري (انثالبي) التكوين، وهي كمية يمكن قياسها مباشرة. وبالتالي، يمكن تفسير التكوين إلى عمليات مركبة، التذرية، التآين، الألفة الإلكترونية وطاقة الشبكية. بواسطة قانون هس Hess، فإن مجموع تلك التغيرات في المحتوى الحراري لتلك العمليات المركبة ينبغي أن يُضاف إلى تغير المحتوى الحراري للتكوين. ولهذا، إذا علمنا المحتوى الحراري للتآين، والمحتوى الحراري للتذرية والألفة الإلكترونية، يمكن حساب طاقة الشبكية.

يمكن حساب طاقات الشبكية في حالات كثيرة. في الحالات التي تفشل فيها طاقات الشبكية المشتق عملياً في الاتفاق مع القيم المحسوبة بناء على كون المركب أيونياً نقياً فإن الفرق يُعزى غالباً إلى أن المركب ليس بالشكل البنائي الأيوني النقي، وبتعبير آخر، هناك مساهمة تساهمية في الشكل البنائي. التساهمية تشويه للسحب الإلكترونية تحت تأثير الكاتيونات المجاورة. ويوجد مكوّن تساهمي للربط في معظم البلورات الأيونية، ولكن من المحتمل أن يكون صغيراً.



الشكل رقم (٢, ٩). دورة بورن-هابر لكلوريد الصوديوم.

(٢, ٣) الربط التساهمي

Covalent Bonding

في الملح الشائع، NaCl، يكتسب الكلور إلكترونًا من الصوديوم ليكون الكلوريد ويصل إلى الثمانية. يتشابه الموقف بالنسبة للكلور في جزيئات مثل الكلور، Cl₂، باستثناء أن هناك ميكانيكية مختلفة استخدمها الكلور من أجل الوصول إلى الشكل البنائي الثماني. لذرة الكلور سبعة إلكترونات تكافؤ، وتحتاج إلى إلكترون واحد فقط للوصول إلى الشكل البنائي الإلكتروني للنيون. بدلاً من اكتساب إلكترون من عنصر مثل الصوديوم، فإنها تفعل ذلك بالمشاركة *sharing* بالإلكترون مع ذرة كلور أخرى. وتطبيقاً لذلك، فإن الإلكترونات المشاركة (سالبة الشحنة) تُمسك الأنوية

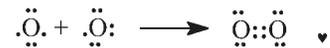
المشحونة معاً من خلال تجاذب كهربى ساكن (إلكتروستاتيكي) ♦. ومن الملائم أن الإلكترونين المتصلين بذرات الكلور يُعبَّر عنهما طبيعياً بخط. وبالتالي يكون الكلورين Cl-Cl. للكلورين ستة أزواج من الإلكترونات غير مشاركة مع الذرات الأخرى. تلك الأزواج من الإلكترونات تسمى الأزواج المنفردة [▲] lone pairs.

للأكسجين ستة إلكترونات تكافؤ؛ وبالتالي يحتاج إلى إلكترونين للوصول إلى الشكل البنائي للنيون، الغاز الخامل. بدلاً من اكتساب إلكترونين بانتقالهما من ذرة مثل المغنيسيوم، فإن الأكسجين يستطيع أن يفعل ذلك بمشاركة إلكترونين مع ذرة أكسجين مجاورة، ويضع ذلك زوجين من الإلكترونات المشاركة بين نواتي الأكسجين. ويدخلنا ذلك إلى مفهوم درجة (رتبة) الرابطة *bond order*. يُعرَّف الإلكترونان الموجودان بين ذرتين بأنهما يكونان رابطة أحادية *single bond*. ويكون الزوجان من الإلكترونات بين الذرتين رابطتين، وهذه هي الرابطة الثنائية (المضاعفة) *double bond*. رتبة الرابطة في الأكسجين الثنائي ٢، ويكتب الأكسجين الثنائي O=O. كل ذرة أكسجين لها زوج من الإلكترونات المنفردة ♥.

الجزيئات ثنائية الذرة متماثلة الأنوية مثل Cl₂ و O₂ و N₂ متماثلة؛ وبالتالي ليس هناك خلل في توازن الشحنة بين الذرتين. الجزيئات ثنائية الذرة مثل HCl غير متماثلة *asymmetric*، ولا يوجد سبب للخلل في الشحنة بين الذرتين. قدرة الذرات خلال الجزيء على جذب الإلكترونات لنفسها تسمى السالبية الكهربائية. ويمثل تدرج السالبية الكهربائية *electronegativity scale* (الفصلان الأول والخامس) مجموعة من الأعداد التي

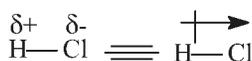


▲ الزوج المنفرد: زوج من إلكترونات التكافؤ لا يشارك مع الذرة الأخرى.



ترتب مقدرة أي ذرة معطاة في جزيء لجذب الإلكترونات من الذرات الأخرى. العناصر التي تجذب الإلكترونات بقوة يُقال إنها أقوى سالبة كهربية. العناصر التي لا تفعل ذلك يُقال إنها أقل سالبة كهربية أو كهربية موجبة.

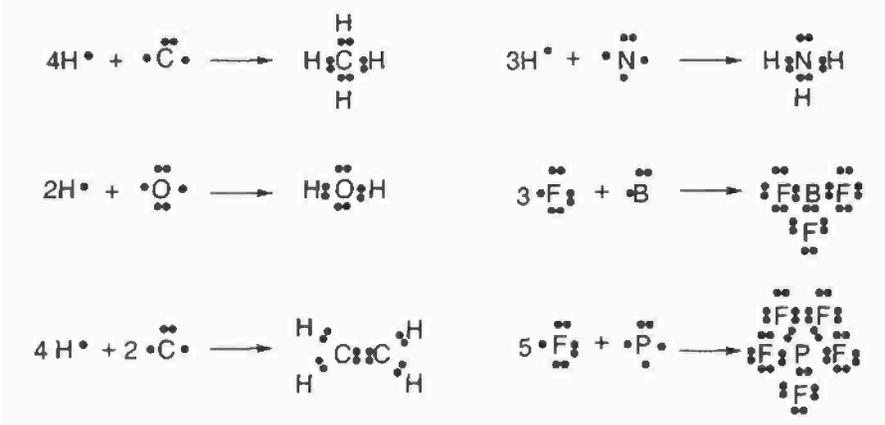
في جزيء ثنائي الذرة مثل H-Cl، الكلور أكثر سالبة كهربية، ويجذب الكثافة الإلكترونية بعيداً عن الهيدروجين؛ ونتيجة لذلك توجد كثافة إلكترونية أكثر عند طرف الكلور من الجزيء أكثر من طرف الهيدروجين. هذه الرابطة قطبية *polar*.



طريقتان للدلالة على أن الرابطة H-Cl قطبية.

عدم توازن الشحنة (الخلل) عبارة عن مساهمة أيونية *ionic contribution* للرابطة التساهمية H-Cl. معظم الروابط مع الذرات المختلفة عند كل طرف من الرابطة تُظهر عدم توازن في الشحنة، وبالتالي درجة من الطبيعة الأيونية.

تبدأ طريقة كتابة شكل لويس البنائي لجزيء عديد الذرات بحساب العدد الكلي لإلكترونات التكافؤ لجميع الذرات في الجزيء، متضمنة أي تعويض لازم للشحنة إذا كان الجزيء أيونياً، ثم تُرتب الإلكترونات حول الذرات المكونة (مرتبطة بالربط الصحيح) بحيث تخضع، كلما أمكن، لقاعدة الثمانيات أو زوج من الإلكترونات بالنسبة للهيدروجين) لكل منها (الشكل رقم ١٠، ٢). لاحظ أنه تمثيل لويس للإثنين بحسب بنجاح للرابطة المضاعفة. ليس من الضروري أن تشارك الذرات في الجزيئات بجميع إلكتروناتها. يحتفظ النيتروجين في النشادر، NH_3 ، بزوج من الإلكترونات لنفسه. لاحظ أنه ما زال النيتروجين ثمانية إلكترونات خارجية.

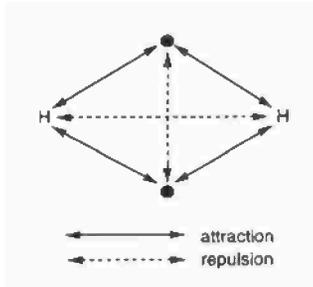


الشكل رقم (٢, ١٠). بعض الأمثلة لأشكال لويس الثنائية المستخدمة لتمثيل الجزيئات التساهمية.

هناك استثناءات قليلة جداً لقاعدة الثمانيات للدورة الثانية من العناصر. ومع ذلك، في BF_3 ، على الرغم من أن كل ذرات الفلور تحتفظ بالترتيب الثماني، إلا أن البورون له ستة فقط. السائد عن كيمياء الجزيئات من هذا النوع أنها تميل للتفاعل كمصدر للإلكترونات، وبالتالي تحتفظ بالترتيب الثماني. قاعدة الثمانيات متبعة كثيراً من عناصر المجموعة الرئيسية أسفل الدورة الثانية، ولكن يوجد بعض الاستثناءات. ولهذا، لعناصر الدورة الثالثة، هناك عدد من الحالات، مثل PF_5 ، حيث يمتد حساب الإلكترونات زيادة على الثمانية. يُعزى ذلك غالباً إلى المشاركة في الربط بواسطة المدارات d. هناك فراغ في غلاف التكافؤ لأكثر من ثمانية إلكترونات.

من الشائع أن نشير إلى الروابط بخط كما في F-F. يقابل الخط نقطتي إلكترون في الشكل رقم (٢, ١٠). وعموماً، فإنه مألوف أكثر من النقاط. نحتفظ بالنقطتين للزوج المنفرد، ولكن الزوج المنفرد يشير فقط، في الغالب، على الذرة الهامة في الجزيء (الشكل رقم ٢, ١٠)، وهو عموماً تمثيل أكثر أريحية عن النقاط. ولهذا، في PF_3 ، يُكتب عموماً الزوج المنفرد للفسفور ($:\text{PF}_3$) ويُحذف الزوج المنفرد للفلور من المخطط.

يستطيع المرء أن يتوسع في الربط التساهمي داخل الهيدروجين كما يلي: لذرة الهيدروجين إلكترون واحد (H). في الجزيء H_2 ، كل ذرة هيدروجين تحتفظ بالترتيب الإلكتروني للغاز الخامل التالي، في هذه الحالة الهليوم الثنائي، بالمشاركة بالإلكترونين. ويمكن تمثيل ذلك على شكل H:H، أو ببساطة أكثر H-H. هناك إلكترونان موضوعان بين نواتي هيدروجين، وهذان الإلكترونان يمساكان الرابطة بين النواتين معاً. هناك عدد من التداخلات (الشكل رقم ٢،١١) ينبغي أن تؤخذ في الاعتبار. تتغير القوة بين نقطتي شحنة مع مربع المسافة بينهما. البروتونين موجي الشحنة ويتنافران مع بعضهما بعضاً. الإلكترونان سالبيه الشحنة ويتنافران مع بعضهما بعضاً. ومع ذلك، هناك أكثر من معادلة لتجاذبات البروتون-الإلكترون الأربعة. وتمثل هذه الإلكترونات الستة الربط النهائي في النظام.



الشكل رقم (٢،١١). التداخلات بين نواتي الهيدروجين والإلكترونين في H_2 .

في وصف مدار الربط بين ذرتي الهيدروجين تتداخل مدارات الهيدروجين الذرية (1s) لتكون مداراً موزعاً على كلتا الذرتين المكونتين. يشغل الإلكترونان مداراً واحداً. تتكثل الكثافة الإلكترونية بين النواتين، وهذا موضح تخطيطياً في الشكل رقم (٢،١٢) في عدد من النماذج المختلفة، جميعها شائعة الاستخدام.

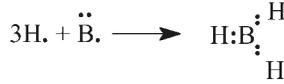


الشكل رقم (٢,١٢). يمثل المخطط (على اليسار) الكثافة الإلكترونية خلال H_2^+ . التمثيل التخطيطي للسحابة الإلكترونية في H_2^+ موضح في المركز. التمثيل الحدودي لمدار H_2^+ الجزيئي المحتوي على الإلكترون معاً مع المدارات الذرية المكونة، موضح ناحية اليمين.

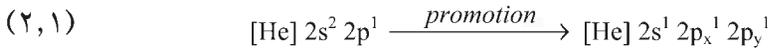
في هذا النموذج، تُعد الروابط بمثابة تداخلات موضعية تتضمن إلكترونين وذرتين. ويتضمن مفهوم الرابطة الموضعية أن مداراً واحداً على ذرة واحدة يتداخل مع مدار على الذرة الثانية لتكوين رابطة. المدارات على الذرات الأخرى لا تتضمنها. ويتضمن المفهوم الآخر (وصف المدار الجزيئي) عدم تمركز (تموضع) المدارات الجزيئية على الجزيء الإجمالي، ولكن هذا المفهوم خارج حدود النص.

طريقة واحدة لوصف تلك التداخلات المتمركزة باستخدام مفهوم المدار المهجن *hybrid orbital* الذي طوره باولينج Pauling. التهجين، أو خلط المدارات *mixing of orbitals* على الذرة، مفيد كوسيلة رياضية. إنها لا شيء سوى أن الذرات d_0 لا يحدث لها تهجين خلال التفاعلات الكيميائية، إنها طريقة رياضية شائعة تصف الربط بمصطلحات مركزين بسيطين وإلكتروني الرابطة. إنها تعطي طريقة لاستخدام المدارات الذرية المطورة لتداخل أكثر قوة مع المدارات الذرية على الذرات الأخرى وبالتالي تكوين مدارات ربط أكثر ثباتاً واستقراراً.

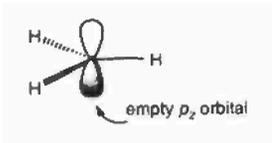
ثلاثي هيدروجين البورون، BF_3 ، مثلث متمائل مستوي. إلكترونات التكافؤ الثلاثية في ذرة البورون موجودة في مدار s كروي (إلكترونين) ومدار p (إلكترون واحد). لا يتضح على الفور أن ترتيب الإلكترونات يمكن أن ينتج عنه جزيء ثلاثي التماثل.



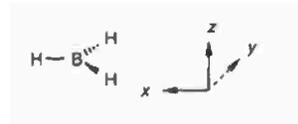
يتمثل أول مطلب خيالي في ترتيب الإلكترونات بحيث يكون هناك ثلاثة مدارات كل واحد يحتوي على إلكترون. يمكن أن تشارك تلك المدارات الثلاثة في روابط مشتركة الإلكترون مع ثلاثة مدارات هيدروجين $1s$. ويمكن الوصول إلى ذلك أولاً بتخيل أن أحد الإلكترونات في مدار البورون $2s$ يتحرك إلى مدار البورون p غير مشغول (المعادلة رقم ٢، ١). ويسمى ذلك غالباً ارتقاء، حيث إن مستوى الطاقة للمدار p أعلى منه للمدار s . للمدارات الثلاثة المحتوية على إلكترون واحد، اثنان منهما عند زاوية 90° بينهما والآخر غير محدد الاتجاه. وللأسف، لا يستخدم ذلك مباشرة لإنشاء ثلاث روابط مثلثية (زوايا الرابطة 120°).



يتعين شكل الجزيئات الثلاثة بثلاثة أزواج من الإلكترونات. الطريقة المألوفة لتكوين مدارات ثلاثية مقبولة على البورون بتهجين $hybridize$ مدار s مع مدارين p (المعادلة رقم ٢، ٢).

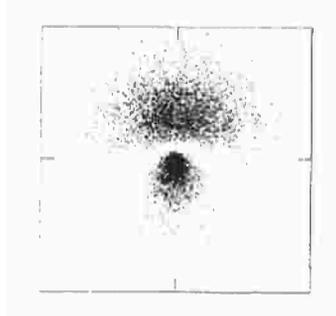


مدار p_z فارغ.



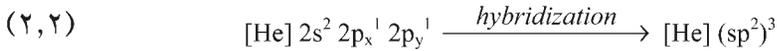
تعريف المحاور للمركب BH_3 .

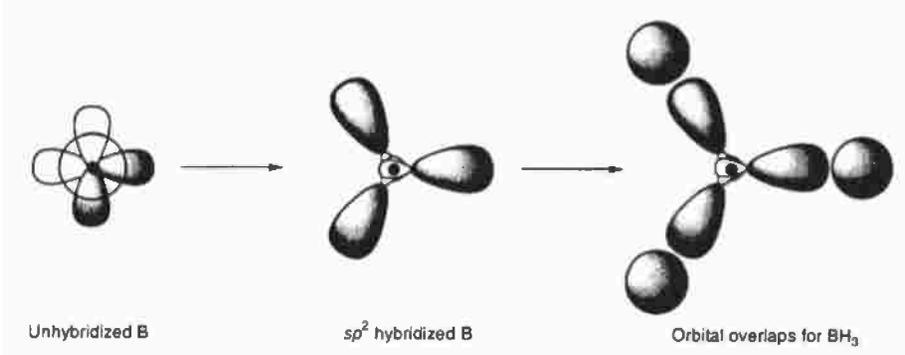
يُعاد توزيع المدارات بحيث يحتوي كل مدار على إلكترون. بالتعارف، يكون المحور z عمودياً على مستوى الجزيء. يُمزج المداران $2p_x$ و $2p_y$ لأن المدار $2p_z$ موجب خارج مستوى الروابط الثلاثة. تسمى تلك المدارات sp^2 مهجنة. المدارات الثلاثة الناتجة متكافئة، وكل مدار من المدارات المهجنة يحتوي على ثلث الخاصية s وثلثي الخاصية p . المدار المهجن sp^2 موضح في الشكل رقم (٢، ١٣).



الشكل رقم (٢، ١٣). تمثيل الكثافة للمدار المهجن sp^2 .

يحتوي كل من مدارات sp^2 المهجنة على إلكترون واحد. مدار $2p$ المتبقي ($2p_z$) فارغ وغير مرتبط. تنهياً الآن مدارات sp^2 المهجنة في الاتجاه الصحيح لتتداخل مع ذرات الهيدروجين الثلاث (الشكل رقم ٢، ١٤) وبالتالي يكون ثلاث روابط بإلكترون مشترك. كل من هذه الروابط التساهمية الناتجة تسمى رابطة سيجما σ . تقع الكثافة الإلكترونية مباشرة بين النواتين المتصلتين.

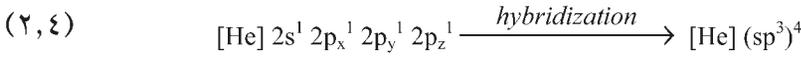
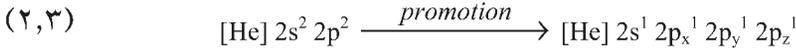




الشكل رقم (١٤, ٢). تداخل مدارات sp^2 المهجنة في البورون مع مدارات الهيدروجين $1s$ لتكوين BH_3 .

تتطلب الأنظمة المبنية على الشكل الهندسي رباعي السطوح (الفصل الخامس) مثل الميثان أو SiH_4 فإنه يتطلب التهجين أربعة مدارات، ويعني ذلك مزج المدار s ومدارات التكافؤ p الثلاثة إلى مدارات sp^3 مهجنة. المدارات الأربعة متكافئة، وتختلف فقط في الاتجاه. يحتوي كل مدار على ربع الخاصية s وثلاثة أرباع الخاصية p . عملياً، إنها مشابهة جداً في هيئتها من مدارات sp^2 المهجنة، وبالحسابات الرياضية نجد أن المدارات تدور تبادلياً عند زاوية $109,5^\circ$ ، حول محاور رباعي السطوح.

الشكل البنائي الإلكتروني للحالة الوضعية (المستقرة) يكون $[He] 2s^2 2p^2$. يمكن الوصول إلى أربعة إلكترونات غير مزدوجة بترقية أحد الإلكترونات إلى المدار p الفارغ المتبقي (المعادلة رقم ٢, ٣). لاحظ المدارات الأربعة الأصلية للكربون، ثلاثة منها تدور عند 90° والرابعة بلا اتجاه. بدون الاعتماد على تكوين مدار sp^3 مهجن (المعادلة رقم ٢, ٤) سيكون من الصعب أن نشيد أربع روابط متمركزة لرباعي السطوح. ولهذا، نجد في الصورة المهجنة للربط للميثان أربع روابط $C-H$ متكافئة بزاوية رابطة $109,5^\circ$.



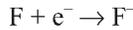
تتطلب الجزيئات مثل PF_3 و SF_6 ومعظم المعقدات الفلزية أكثر من أربع روابط، وبالتالي يتطلب التهجين مخططات تُنتج خمسة مدارات أو ستة أو أكثر قادرة على الربط بالذرات الخارجية، ويمكن الوصول إلى ذلك بتضمين المدارات d ♥.

(٢,٤) حالة الأكسدة

Oxidation State

قبل الخوض أكثر، من الضروري أن ندخل مفهوماً آخر: حالة الأكسدة *oxidation state*. تُعد حالة الأكسدة طريقة مفيدة للمحافظة على مسار الإلكترونات ويمكن أن تكون مساعدة عند تصنيف المركبات*.

اعتبر فلوريد الليثيوم، LiF . يتضمن تكوين الملح انتقال الإلكترونات من الليثيوم إلى الفلورين. يُقال إن الليثيوم تأكسد واختزل الفلورين، وحيث إنه أزيل إلكترون واحد من كل ذرة ليثيوم، فإن عدد الأكسدة (أو حالة الأكسدة) يكون $+1$. وحيث إنه أضيف إلكترون واحد لكل ذرة فلور، فإن عدد الأكسدة (أو حالة الأكسدة) يكون -1 . لاحظ أن حالة الأكسدة لها إشارة.



♥ مخططات تهجين أخرى: ثنائي هرمي ثلاثي - d^2sp^3 ، ثماني السطوح - d^2sp^3 ، مربع مستوي - dsp^2 .

* الأكسدة: فقد إلكترونات. الاختزال: اكتساب إلكترونات.

يمكن أيضاً تعيين أعداد الأكسدة بدون الأخذ في الاعتبار عمليات التكوين. معظم الصيغ، مثل LiF، يمكن تجزئتها في أذهاننا إلى أيونات، وبالتالي لتأكيد أن جميع الأيونات الناتجة تستحوذ على غلاف مغلق للإلكترونات. بالنسبة إلى فلوريد الليثيوم، لاحظ أن كلاً من الأيونين الناتجين Li^+ و F^- يمتلكان أشكال الأغلفة المغلقة؛ ومن ثم يُعرف عدد الأكسدة بالشحنة التي يستحوذ عليها كل أيون ($+1$ و -1 لفلوريد الليثيوم LiF). تُكتب أعداد الأكسدة عموماً بالأرقام الرومانية، وهكذا يُرمز إلى الليثيوم في LiF بالرمز Li(I) والفلورين F(-I). يتجزأ أكسيد الألمنيوم، Al_2O_3 إلى $2Al^{3+}$ و $3O^{2-}$ معطياً حالتها أكسدة $+3$ و -2 للألمنيوم والأكسجين.

في حالات مثل CIF حيث لا يمكن تجزئة الشكل البنائي بحيث يستحوذ كل أيون على شكل الغلاف المغلق، فإن الإلكترونات تتجه ناحية الذرات الأكثر سالبة كهربية أولاً؛ ولهذا فإن CIF يتجزأ إلى Cl^+ و F^- وعدد الأكسدة للكلورين $+1$ وعدد الأكسدة للفلورين -1 . وفي هذه الحالة بعد التجزئة، يستحوذ أيون الكلور على ستة إلكترونات تكافؤ، ومن المعتاد أكثر أن تكون حالة الأكسدة للكلور -1 وبذلك تصل إلى الثمانية.

الطريقة أعلاه شائعة لتحديد حالة الأكسدة وتعمل جيداً. ومع ذلك، يمكن أن تقود هذه الطريقة إلى اعتقاد خاطئ شائع، بأن حالة الأكسدة تقابل الشحنة الكهربائية على الذرات في أي مركب خاص. للأملاح مثل LiF، ربما يُنظر إلى الشكل البنائي كنظام تقاطعي لأيونات Li^+ و F^- غير معقول، ولكن اعتبر CF_4 . يُشار إلى حالات الأكسدة هنا $+4$ للكربون و -1 لكل فلور. ومع ذلك، فإن رباعي فلورو ميثان CF_4 تساهمي بينما يكون من الصحيح أن نشير إلى الكربون C(IV) والفلور F(-I)، CF_4 ليس نظاماً تقاطعياً من أيونات C^{4+} و F^- . سداسي فلوريد اليورانيوم، UF_6 ، لا يتكون

شكلياً من U(VI) و F(-I)، ولكن طبيعته ليست نظاماً تقاطعياً أيونياً من أيونات U^{6+} و F^- . بدلاً من ذلك، فإنها مادة تساهمية، نقطة غليانها ٥٦ م°، وتستخدم في الطور الغازي للتجزئة النظائرية لنظائر اليورانيوم.

ولهذا، فمن المهم جداً أن نتحقق بأن حالة الأكسدة ليست خاصية فيزيائية. لا توجد آلة من وظائفها مقياس لحالة الأكسدة. ومع ذلك، فإن حالة الأكسدة طريقة مفيدة للحفاظ على مسار الإلكترونات وتصنيف المركبات. إنها ما زالت شائعة الاستخدام، ربما تحل مخططات تصنيف عامة محل مفهوم عدد الأكسدة.