

الباب الحادي عشر

الوصف الكيفي للرباط الكيميائي

Quantitative discription of chemical bonding

مقدمة :

سوف نتناول في هذا الباب ما هي الرابطة وما هي كيفية تكوين الرابطة بطريقة منظور الكم فمن المعلوم بأن جزيئات المواد الكيميائية تتكون من ذرتين أو أكثر مرتبطة بعضها البعض بقوي مؤثرة بينهما هذه القوي الناتجة ناتجة عن حدوث تفاعل بين مختلف الذرات لتؤدي في النهاية إلي شكل جزيئات ثابتة والتي تعرف بالرباط الكيميائي. وهذا الثبات في الجزيئات ناتج عن تغلب أو تساوي بين قوي التجاذب بين الانوية والالكترونات علي قوي التنافر بين الانوية وكذلك الالكترونات بقربها بعضها البعض .

إذا يعرف الرباط الكيميائي بالقوي التي تكون جزئاً أو أكثر ليتماسكا مع بعضهما البعض لتؤدي في النهاية إلي جزئ ثابت .
وأيا كان الوصول إلي رباط إلا أن الذرات مكونة من جسيمات مشحونة (موجبة أو سالبة) وبالتالي وجود تأثير متبادل يأخذ الشكل الكهروستاتيكي. وهذا الشكل يعتمد علي الشحنة الذرية والتركييب الالكتروني للذرة. وعموما إذا قلنا بان الرباط يتكون من ذرتي ليكونان في النهاية لجزئ ثابت فبالثالي هذا التكامل يظهر في المدارات الخارجية غير المكتملة مما يؤدي إلي اقتراب الکترونات احدي الذرتين من نواه الذرة الاخري لتؤدي إلي ثبات جزئ .

لتأخذ التأثير المتبادل بين ذرتي هيدروجين فباقتراب ذرتي الهيدروجين من بعضهما البعض وبالتالي تزداد احتمالية وجود كلا الالكترونين ويكون شكل الالكترونين قرب النواة للذرتين. وعموما هذا الاقتراب كما هو ملاحظ الغزل بينهما مختلفان وهذا لا يتعارض مع قاعدة باولي

الاستثنائية. ولكن في حالة الذرات الثمانية لا يؤدي إلى اقتراب بين الذرات ولا يوجد ثبات .

ومن سياق المناقشة تبادر إلينا وجود أكثر من رباط كيميائي :

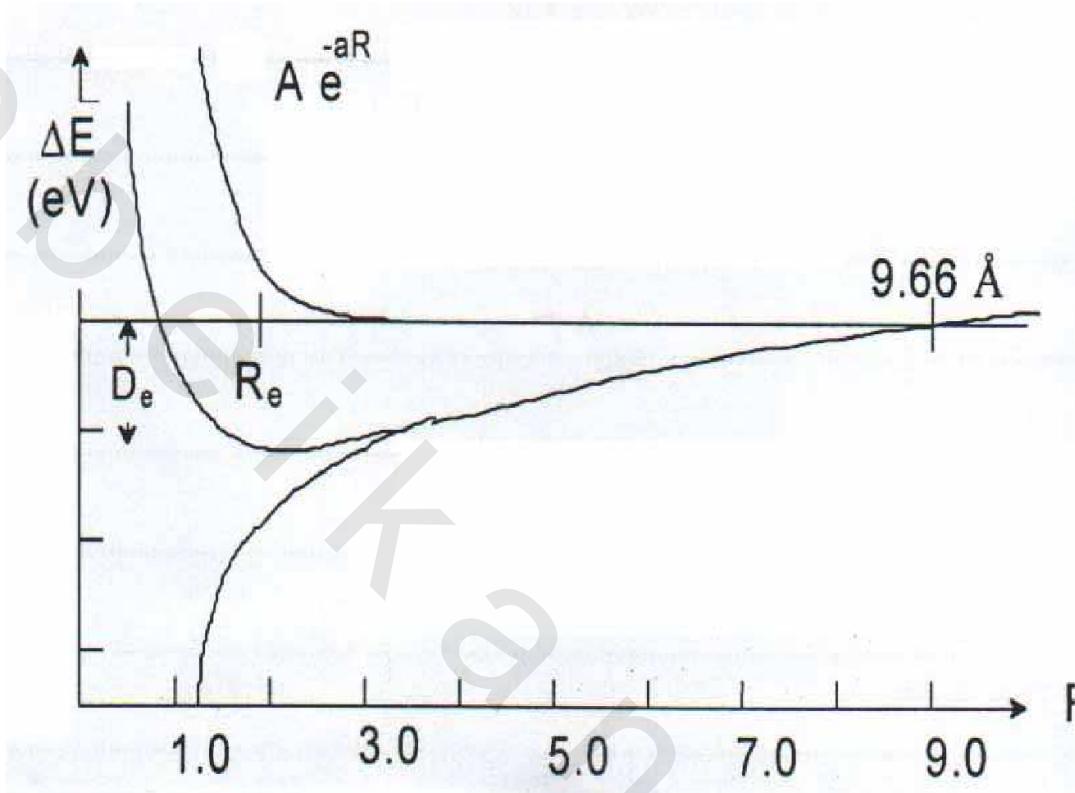
- ١- رباط ايوني - رباط تكافؤ كهربي .
- ٢- رباط تساهمي .
- ٣- رباط تناسقي .
- ٤- رباط لغلاف مكتمل .

فالكترونات التكافؤ في المدار الخارجي هي المسئولة عن الاشتراك في الرباط الكيميائي كما في الأمثلة الآتية عنصر الكلور وعنصر الصوديوم فالتركيب الالكتروني للأول 7, 8, 2 بينما في الثاني 8, 2, 1 . فالأول يحتوي الغلاف الأخير علي (7) والثاني يحتوي علي واحد فقط وعند الاقتراب من بعضها فإنها يؤثران علي بعضها البعض بتأثير قوي متبادل ذو شكل لويس. ويحدث التجاذب الكهروستاتيكي بين + والانيون - الناتج عند انتقال إلكترون لتكوين رباط كهروستاتيكي أو رباط ايوني وكمية الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من الصوديوم ليكون (Na^+) مساوية 5.14 eV ولكن مع الكلور ليصبح Cl^- لتكون الطاقة للتحويل من Cl إلى Cl^- هي 3.65 eV وتكون طاقة الرباط بينهما (Cl^- , Cl) إلى $NaCl$ هي $\Delta E_{\infty} = 149 \text{ eV}$ وهذه القيمة تكافئ تقريباً 34.4 Kcal/ mole وعليه فان الطاقة الكلية للتأثير المتبادل يمكن التعبير عنها بالصورة التالية:

$$\Delta E(R) = \frac{-e^2}{R} + \Delta E_{\infty} \quad (1-1)$$

الجزء الأول من المعادلة من يمين طرفها يعبر عن التجاذب الكولومبي بين الشحنة الموجبة والشحنة السالبة، R - كما هو معلوم المسافة بين الذرتين من الأنوية فعند R - كبيرة جدا فان المقدار للجزء الأول بصفر

وتصبح قيمة $E(R)$ مقدار ثابت وموجب بالمقدار 1.49 eV ولكن مع اقتراب الذرتين مع بعضهما فيصبح المقدار $-e^2/R$ ذات معني والقيمة $\Delta E(R)$ سالبة عند مسافة لقيمة (R) اقل من انظر الشكل (1)



شكل (1) طاقة التأثير المتبادل بين الزوج الأيوني لايوني الصوديوم والكلور كدالة مع المسافة R

مثال: اوجد المسافة البينية (R) التي يكون عندها قوي التجاذب وقوي التنافر

الحل

يعبر الحد الثاني عن طاقة التنافر علي النحو : $\Delta E_{\infty} = 149 \text{ eV}$
وبالنسبة للحد الأول في المعادلة وهو $-e^2/R$ لا بد وأن يتساوي مع الحد الأول عند تساوي قوي التجاذب والتنافر معا أي أن :

$$149 = -\frac{e^2}{R} = \frac{(48029810^{-10})^2}{R}$$

$$\therefore R = \frac{206861 \times 10^{-19}}{149 \times 16628 \times 10^{-12}} = 93143 \times 10^8 \text{ Cm}^{-1} = 93143 \text{ \AA}^{-1}$$

(1 eV)

حيث أن $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

ملاحظة من العلاقة (1) لا بد وان يعبر عن التأثير المتبادل التافر. ومن الملاحظ أن الأفلاك الذرية تتناسب مع المسافة من النواة ويمكن تمثيل هذا التافر بدالة أسية وتأخذ الصورة البسيطة Ae^{-aR} وبذلك تكتب طاقة التأثير المتبادل بين الأيونين بالصورة :

$$\Delta E(R) = Ae^{-aR} - \frac{e^2}{R} + \Delta E_{\infty} \quad (1-2)$$

a, A - ثوابت ويمكن تعيينها مباشرة من دالة الموجه أو عمليا بطريقة مناسبة خواص بلورة كلوريد الصوديوم (Lattic) عند ادني قيمة للمسافة (R). وعند تلك القيمة من R تعرف R_e أو التي يكون عندها قوي التجاذب مساوية لقوي التافر وتكون طاقة الوضع بصفر أي أن :

$$\Delta E = E_{Na} + E_{Cl} - E_{NaCl} = D_e \quad (1-3)$$

$$= D_e + IP - EA = D + 149 \quad (1-4)$$

ولوحظ أن $422 \text{ eV} = D_e$

وعموما العلاقة بين تردد المهتز وثابت قوة الرابطة K تعطي بالمعادلة :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k}{u}\right)} \quad (1-5)$$

U- الكتلة المختزلة، v- تردد المهتز فبالنسبة لكلوريد الصوديوم

$$u = 2303 \times 410^{23} \text{ g}, \quad v = 1093 \times 10^{13} \text{ S}^{-1} \quad \text{فإن :}$$

$$= 6.75 \text{ eV \AA}^{-1}$$

وبالتالي $R_0 = 23609 \text{ \AA}$ وهي معلومة ، D_e, K - معلومة وبالتالي يمكن استخدامها لتعيين الثوابت A, a فعند $R = R_0$ فان طاقة الوضع

$$\text{Zero} = \frac{dE}{dR} \text{ عليه}$$

وبالمعادلة :

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_0} = -aAe^{-aR_0} + \frac{e^2}{R_0^2} = \text{Zero} \quad (1-5)$$

وبحل هذه المعادلة بالنسبة للثابت A فإن :

$$A = \frac{e^2}{aR_0^2} e^{aR_0} \quad (1-6)$$

وبالتعويض بالمعادلة (6) في المعادلة (2) :

$$\Delta E_{(R)} = \frac{e^2}{(aR_0^2)} e^{-a(R-R_0)} \frac{e^2}{R} + \Delta E_\infty \quad (1-7)$$

وطاقة المهتز التوافقي $E = \frac{1}{2} Kx^2$ فان التفاضل الثاني للطاقة

بالنسبة للإزاحة هو $\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = k$ وبتفاضل المعادلة الأخيرة سنحصل عن

$8193 = aR_0$ وإذا علم أن 347 \AA ومن حساب R_0 وبالتعويض في

المعادلة 6 نستطيع حساب قيمة D_e والتي تساوي 3.87 eV .

تجاذب فان ديرفالز Van der Weals attraction

تجاذب فان ديرفالز ناشئ عن نواتين بغلاف خارجي مكتمل الالكترونات الخارجية (لحالة الثمانية) كما في ذرة الهليوم فهي متعادلة مكتملة المدار الخارجي وفي مثل تلك الحالات نلاحظ عدم وجود بعض المؤثرات التأثير الكولومبي تأثير الشحنة عزم الحثي inductive effect ولكن الحد المعبر عن التنافر بالطبع موجود. وهذا الحد Ae^{-aR} وهو

الذي يوضح التداخل الحثي بين الذرتين آيا كان. إلا أنهما يؤديان إلي تنافر وحتى من تداخل السحابة الالكترونية سواء أكانت متعادلة أو مشحونة وعموما ظهر لغاز الهيليوم وجود قوي تجاذب بسيط. وتعرف بتجاذب فاندرفالز أو تجاذب لندن للتشيتيت. وإذا علم بان قوي التشيتيت تعتمد علي الاستقطابية للذرات فان نموذج الجسم المهتز يمكن إعادة استخدامه ولدراسة هذه الظاهرة نفترض أن ذرتين علي مسافة (R) -
 وسمح لهما بالاقتراب إلي مسافة يحدث لها بدءا في التنافر أو ما قبل تلك المسافة لعدم حدوث تنافر. وعموما فان جهد التأثير المتبادل بين الذرتين (جهد الكترولاستاتيكي).

$$V_{Z_1, Z_2} = e^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R+Z_2} - \frac{1}{R-Z_1} - \frac{1}{R-Z_2} \right] \quad (11-8)$$

ولنقدر الشكل (2) بين الذرتين Z_1, Z_2 لمسافة R علي النحو التالي:

$$\begin{array}{ccc} \leftarrow Z_1 \rightarrow & & \leftarrow Z_2 \rightarrow \\ & + \leftarrow R \rightarrow + & e_2 \end{array}$$

وبكتابة مؤثر الهاميلتونيان لهذا النظام ذو المحور الاحداثي الواحد علي الصورة :

$$\hat{H} = \frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} + \frac{1}{2} K Z_1^2 - \frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} + \frac{1}{2} K Z_2^2 + V(Z_1, -Z_2) \quad (11-9)$$

إذا كانت R كبيرة جدا بالنسبة للمتغيرين Z_1, Z_2 بعد تحليل V حول $Z_1 = Z_2 = 0$. وبعد إهمال بعض الحدود في R^1, R^2 وقربنا V إلي أول حد يساوي صفر. وحينئذ فإن مؤثر الهاميلتونيان (7) يصبح علي الصورة :

$$\hat{H} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} \right) + \frac{1}{2} K (Z_1^2 + Z_2^2) - \frac{2e^2}{R^3} Z_1 Z_2 \quad (11-10)$$

هذه المعادلة يمكن حلها إلى معادلتين وهذا يعني إنها المهتز توافقية في اتجاهين إلا أن مضروب $(Z_1 Z_2)$ في الحد الأخير من الطرف الأيمن لا يسمح بذلك لذا فإنه يجب البحث عن دالتين مقبولتين لمتغيرين جديدين :

$$\lambda_1 = Z_2 - Z_1 \quad , \quad \lambda_2 = Z_1 + Z_2$$

أو بالتعويض بهذين المتغيرين فإنه يمكن الفصل من المعادلة (9) وفي النهاية فإن طاقة المهتز في الحالة الأرضية (فقط البداية) أي أن:

$$E_0 = \frac{1}{2} h(v_1 + v_2) \quad (1-11)$$

وبالتعويض عن $(v_2 + v_1)$ فإن طاقة المهتز في الحالة الأرضية

$$E_0 = hv - \frac{1}{2} hv \frac{e^4}{k^2 R^6} + \dots \quad (1-12)$$

$-hv$ المهتز في الحالة الأرضية وفي وجود مؤثر خارجي علي النظام فإن طاقة المؤثر هي :

$$E_{\text{eff}} = \left[-\frac{1}{2} hv \frac{e^4}{k^2 R^6} \right] \quad \text{طاقة تجاذب} \quad (1-13)$$

وحيث أن $\alpha = \frac{e^2}{k}$ تمثل الاستقطابية في حالة الحركة التوافقية البسيطة وبالتعويض نحصل علي :

$$E_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} hv \frac{e^2}{R^6} \quad (1-14)$$

وهنا نلاحظ أن الطاقة تتناسب طرديا مع مربع الاستقطابية وعكسيا مع (R) من الرتبة (6) هذا القانون في اتجاه واحد ولكن إذا كان المؤثر في جميع الاتجاهات فبأخذ الشكل :

$$E_{\text{eff}} = -\frac{3}{4} hv \frac{\alpha^2}{R^6} \quad (1-15)$$

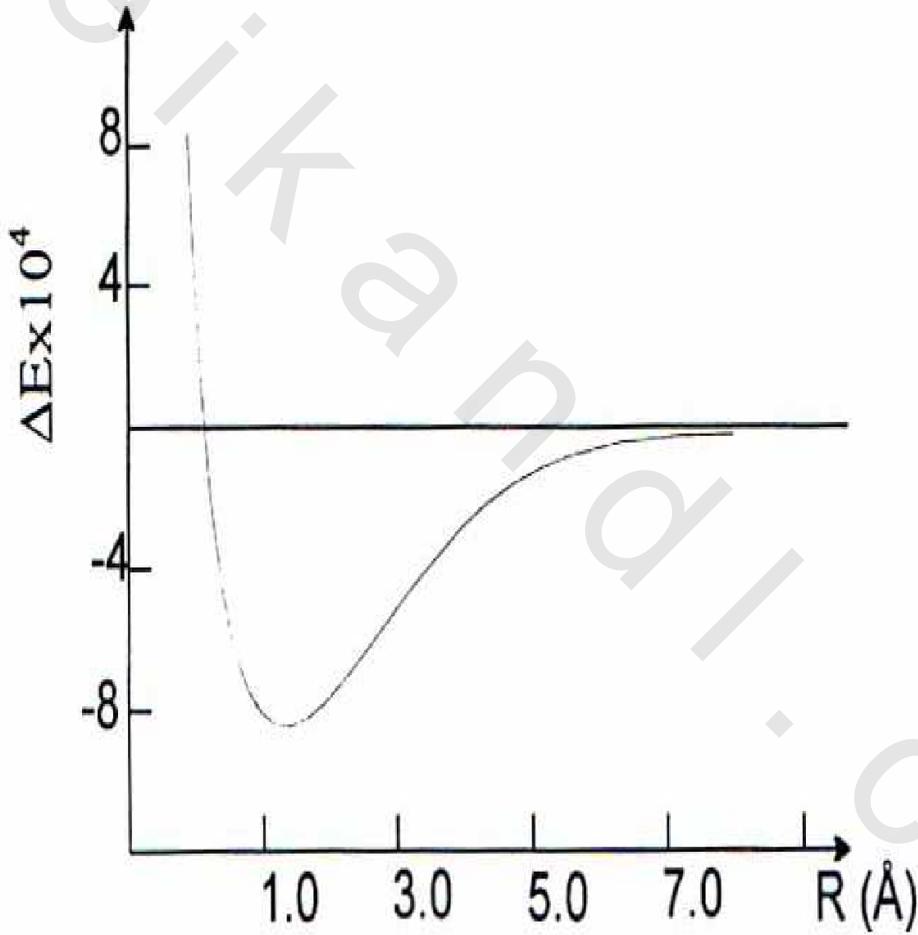
هذا بالنسبة لجسيم واحد أما بالنسبة لعدد من الذرات فإنه يمكن كتابة المعادلة والتي أدخلت بواسطة لندن (المعدلة) .

$$\Delta E_{\text{eff}} = -C_6 / F^6 \quad (16) - 11$$

$-C_6$ يعرف بمعامل فان ديرفالز وتم حساب أيضا a , A المعينة عمليا

$$A = 1657 \text{ eV}, \quad a = 504 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{علي النحو :}$$

وأن قيمة $C_6 = 0.78 \text{ eV \AA}^6$ انظر الشكل (2) :



شكل (2) يبين طاقة الوضع المتبادل بين نرتين لغلاف ممتلئ
