

الروابط الكيميائية والكيمياء التناسقية

- الفصل الأول: الخواص العامة للعناصر الانتقالية
- الفصل الثاني: الروابط الكيميائية
- الفصل الثالث: المعقدات في العناصر الانتقالية

obeikandi.com

الفصل الأول

الخواص العامة

للعناصر الانتقالية

(١, ١) تعريف العناصر الانتقالية وأقسامها^(١)

يمكن تعريف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تكون فيها مدارات d أو f مملوءة جزئياً في أية حالة من حالات أكسديتها. هذا يعني أن عناصر المجموعة IB وهي Au, Ag, Cu والتي لذراتها التركيب الإلكتروني $(n-1)d^{10}ns^1$ من العناصر الانتقالية مع أن مدارات d في ذراتها المعتدلة مملوءة تماماً، انظر الجدول رقم (١, ١). يعود السبب في ذلك إلى أن هذه المدارات لا تكون كاملة الامتلاء في بعض حالات أكسديتها؛ فمثلاً لأيون النحاس Cu^{2+} البنية الإلكترونية $3d^9$.

↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑
----	----	----	----	---

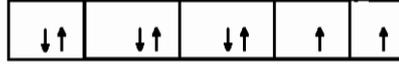
الجدول رقم (١, ١).

نوع المدار	IIIB	IVB		VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIB
3d							Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4d							Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5d	La*						Os		Pt	Au	Hg
	Ac*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

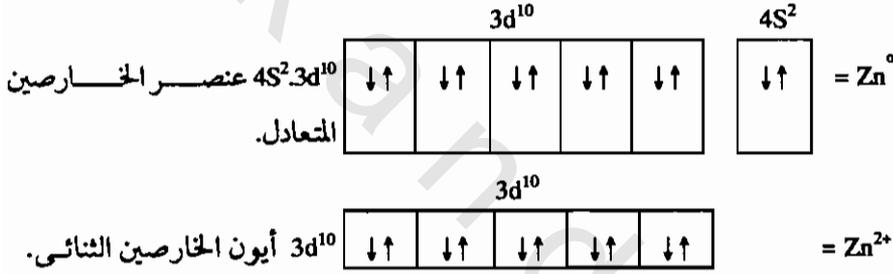
* = عناصر اللانثانيدات وعددها ١٥ بما فيها اللانثانيم La.

+ = عناصر الأكتينيدات وعددها ١٥ بما فيها الأكتينيوم Ac.

ولأيون الفضة Ag^{2+} البنية الإلكترونية $4d^9$ نفسها وللذهب الثلاثي البنية $5d^8$.



ومن وجهة نظر كيميائية بحثة من المناسب جدا اعتبار هذه العناصر انتقالية، وذلك لأن سلوكها الكيميائي بشكل عام مشابه لسلوك العناصر الانتقالية. وبالمقابل فإن عناصر المجموعة IIB- وهي Hg, Cd, Zn التي لذراتها التركيب الإلكتروني $(n-1)d^{10}nS^2$ ، ليست من العناصر الانتقالية، وذلك لأنه لا تعرف لها أية حالة أكسدة تكون فيها مدارات d مملوءة جزئيا، وبمعنى آخر فمدارات d فيها تبقى مملوءة كلية سواء في حالتها الذرية أو في أي مركب من مركباتها. وبالفعل فإن هذه العناصر لا تتصف بأغلب الصفات المميزة للعناصر الانتقالية، وهذا هو سبب دراستها مع العناصر غير الانتقالية.



مع الأخذ بالتعريف العام السابق يلاحظ وجود ٥٦ عنصرا انتقاليا إذا اعتبرنا عدد العناصر كلها ١٠٤ عنصرا.

يقسم هذا العدد الكبير من العناصر الانتقالية إلى ثلاثة أقسام:

- ١ - عناصر المنطقة d من الجدول الدوري أو العناصر الانتقالية الرئيسية (أ).
- ٢ - عناصر اللانثانيدات (ب).
- ٣ - عناصر الأكتينيدات (ج).

تشتمل مجموعات العناصر الانتقالية الرئيسية الواقعة في المنطقة d من الجدول الدوري على العناصر التي تكون فيها مدارات d مملوءة جزئيا في حالة أو أكثر من حالات أكسدها (الجدول ١، ١).

وهكذا تبدأ العناصر الانتقالية بالسكانديوم وتركيبه الإلكتروني $4s^2 3d^1$ ، ثم تتبعه ثمانية عناصر انتقالية حتى النحاس (Cu). وهذه العناصر التسعة تؤلف ما يعرف بالسلسلة الانتقالية الأولى وفي جميعها تكون المدارات 3d ممتلئة جزئياً سواء في الحالة الحرة (عدا النحاس) أو في أي أيون من أيوناتها المهمة (عدا السكانديوم).

تبدأ السلسلة الانتقالية الثانية بعنصر الليثيوم (Y)، وتنتهي بعنصر الفضة (Ag). وفيها تكون المدارات 4d مملوءة جزئياً سواء في الحالة الذرية (عدا الفضة Ag)، أو حالات أكسدها المهمة عدا (الليثيوم Y).

تبدأ السلسلة الانتقالية الثالثة بعنصر اللانثانيم (La)، وتركيبه الإلكتروني $6s^2 5d^1$ ، بعد اللانثانيم لا يستمر امتلاء مدارات 5d، وبالتالي فإن الإلكترونات في العناصر الأربعة عشر التالية تدخل في مدارات 4f ابتداءً من عنصر السيريوم (Ce) وانتهاءً بعنصر اللوتسيوم (Lu) في تركيبه الإلكتروني $6s^2 5d^1 4f^{14}$. وبما أن مدارات d تكون مملوءة جزئياً في عنصري اللانثانيم La واللوتسيوم Lu (وليس فيهما مدارات أخرى مملوءة) فيمكن اعتبارها من عناصر المنطقة d. ولكن لأسباب كيميائية ليس من الحكمة تصنيفها كذلك، وذلك لأن لجميع العناصر الخمسة عشر من La (عدده الذري = 57) حتى Lu (وعده الذري = 71) خواص كيميائية وفيزيائية متشابهة. ومن ثم تؤلف ما يعرف بعناصر اللانثانيدات. وبما أن خواص الليثيوم Y والسكانديوم Sc مشابهة لخواص اللانثانيدات ومختلفة عن خواص بقية العناصر الانتقالية الرئيسة فقد جرت العادة على بحثها مع عناصر اللانثانيدات.

وهكذا ولأسباب عملية، تبدأ السلسلة الانتقالية الثالثة بعنصرها الهافنيوم (Hf) وتركيبه الإلكتروني $6s^2 5d^2$ وتنتهي بالذهب. وفي جميعها تكون مدارات 5d ممتلئة جزئياً سواء في الحالة الذرية (عدا الذهب Au) أو في حالة أو أكثر من حالات أكسدها.

تبدأ زمرة الأكتينيدات بعنصر الأكتينيوم (Ac) وتركيبه الإلكتروني $7s^2 6d^1$ ، وهنا من المتوقع بالمشابهة مع زمرة اللانثانيدات أن الإلكترونات في العناصر التالية الأربعة عشر تملأ المدارات 5f، ولكن الأمور في الواقع أكثر تعقيداً، وذلك لعدم وجود فرق

كبير في الطاقة بين مدارات 5f و 6d إلا بعد أربعة أو خمسة عناصر. ولهذا ففي العناصر التي تلي السكندريوم Sc مباشرة أو في أيوناتها قد تكون الإلكترونات في مدارات 5f أو 6d أو كليهما. بعد المرور على أربعة أو خمسة عناصر بعد الأكتينيوم تصبح مدارات 5f أثبت بكل تأكيد من مدارات 6d. وبما أن العناصر اعتبارا من الأمريسيوم (Am) فما بعد تبدي فيما بينها تشابها كيميائيا مقبولا فقد جرت العادة على تسمية مجموعة هذه العناصر الخمسة عشر ابتداء من الأكتينيوم بزمرة الأكتينيدات ودراستها معا.

هناك فرق مهم، ناتج عن البنى الإلكترونية، بين أقسام العناصر الانتقالية الثلاثة. ففي العناصر الانتقالية الرئيسية، أي عناصر المنطقة d، تكون المدارات المملوءة جزئيا هي 3d، 4d، 5d. تكون مدارات d هذه قريبة من السطح الخارجي للذرات أو لأيوناتها. وبالتالي فإن الإلكترونات التي تشغلها تتأثر بقوة بما يحيط بالأيون، كما وتؤثر بدورها بشكل واضح فيها. وهكذا فإن العديد من خواص أيون، فيه مدارات d مملوءة جزئيا تكون حساسة تماما لعدد إلكترونات المدار d الموجودة وطريقة ترتيبها. وعلى نقيض ذلك تكون مدارات 4f في اللانثانيدات مدفونة على عمق كبير في ذراتها أو أيوناتها، والإلكترونات التي تشغلها تكون محجوبة إلى حد كبير عما يحيط بها بواسطة الطبقات الإلكترونية المملوءة (وهي 5s, 5p) التي تعلوها.

ونتيجة لذلك فإن التأثيرات المتبادلة بين إلكترونات 4f وما جاور هذه الذرة أو الأيون ذات أهمية كيميائية قليلة نسبيا، وهذا هو سبب التشابه الكبير بين عناصر اللانثانيدات بينما تصادف تغيرات كبيرة وغير نظامية في الخواص الكيميائية عند عبور سلسلة عناصر انتقالية من نوع d. يعتبر سلوك الأكتينيدات وسطا بين النموذجين السابقين وذلك لأن مدارات 5f غير محجوبة جيدا بقدر مدارات 4f، ولكنها على أية حال لا تقترب من السطح اقتراب المدارات d.

(١, ٢) الخواص المميزة للعناصر الانتقالية

يمكننا أن نجمل هذه الخواص في عدة نقاط:

١ - جميعها معادن وهي عمليا قاسية ، متينة ، ذوات درجات انصهار ودرجات غليان مرتفعة. ناقلة جيدة للحرارة والكهرباء ، فهي معادن نموذجية من النوع الذي نصادفه في الحياة العملية.

٢ - العديد منها ذو كهربائية موجبة للحد الذي يكفي لتفاعلها مع الأحماض اللاعضوية. هناك بعض المعادن الانتقالية خاملة نوعا ما ، أي أن مكوناتها القطبية منخفضة إلى حد يمنعها من التأثير بهذه الأحماض. تتناقض الكهربائية الموجبة بصورة عامة وبشكل غير منتظم في السلسلة الانتقالية الواحدة من اليسار إلى اليمين (من السكندنيوم إلى النحاس).

٣ - تشكل العناصر الانتقالية عددا كبيرا من الأيونات الملونة والبارامغناطيسية ، وذلك لوجود إلكترونات حرة (فردية) فيها.

٤ - تتصف أغلب عناصر السلاسل الانتقالية d بميل كبير لتشكيل أيونات معقدة ثابتة. وهذه الصفة لا تعزى فقط إلى ارتفاع شحنة أغلب الأيونات ، وإنما تعود أيضا (وهو الأمر الأهم) لوجود مدارات d فارغة تسمح بدخول الأزواج الإلكترونية العائدة للمرتبطات.

٥ - بما أن الفرق في الطاقة الكلية بين إلكترونات d (n-1) وإلكترونات ns صغير ، فإن إلكترونات كل من هذين النوعين من المدارات تستعمل في التفاعلات الكيميائية. ومن ثم تتصف أغلب العناصر الانتقالية بحالات أكسدة متعددة ومتغيرة. والواقع أن تعدد حالات الأكسدة يصادف في جميع العناصر الانتقالية باستثناء عناصر مجموعة السكندنيوم Sc.

(٣، ١) ملاحظات عامة على العناصر الانتقالية

١ - يمكننا معرفة البنية الإلكترونية لعناصر السلسلة الانتقالية d الأولى إذا أخذنا بعين الاعتبار الثبات الخاص للتركيبات التي تكون فيها المدارات مملوءة تماما أو نصف مملوءة. وفيما يلي التركيبات الإلكترونية الخارجية لهذه العناصر وهي في مستوياتها الطبيعية للطاقة.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4S	٢	٢	٢	١	٢	٢	٢	٢	١	٢
3d	١	٢	٣	٥	٥	٦	٧	٨	١٠	١٠

يلاحظ ازدياد عدد إلكترونات d بانتظام عدا الكروم ($3d^5, 4s^1$) والنحاس ($3d^{10}, 4s^1$) ويصعب في السلسلة الثانية التنبؤ بالتركيبات الإلكترونية كما يظهر الترتيب التالي:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5S	٢	٢	١	١	١	١	١	صفر	١	٢
4d	١	٢	٤	٥	٦	٧	٨	١٠	١٠	١٠

تصادف مثل هذه التغيرات أيضا في عناصر السلسلة الانتقالية الثالثة. ولمعرفة البنية الإلكترونية لأي عنصر في الجدول الدوري يمكن الرجوع إلى الجدول المرفق بآخر هذا الكتاب.

الجدير بالذكر في هذا الشأن هو أن المدارات d في أغلب عناصر السلاسل الانتقالية الثلاث أقل في الطاقة من مدارات s، وهي تتأين عادة بفقد إلكترونات s أولا. فمثلا لذرة الحديد Fe البنية الإلكترونية: $3d^6 4s^2$ ، وللأيون $3d^6 Fe^{2+}$ ، وللأيون $3d^5 Fe^{3+}$.

٢ - من أول المجموعات الست الأولى (من مجموعة السكندنيوم Sc حتى مجموعة الحديد Fe) تقابل حالة الأكسدة العليا للعنصر مجموع إلكترونات s الخارجية و d الداخلية.

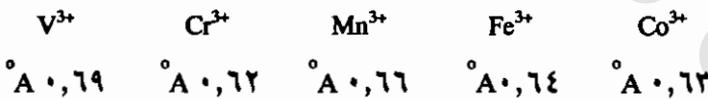
وفيما وراء عناصر مجموعة الحديد، وهي (Fe, Ru, Os) لا يظهر وجود علاقة بين البنية الإلكترونية وحالة الأكسدة العظمى. يمكن بلوغ حالة الأكسدة العظمى ٨، وهي أعلى حالة أكسدة يبلغها أي عنصر، في مجموعة الحديد. والواقع أن عنصرين فقط من هذه المجموعة وهما Os, Ru يشكلان مركبات تصادف فيها حالة الأكسدة هذه مثل OsO_4, RuO_4 . ومما ينبغي الإشارة إليه هنا هو أن أعلى حالة أكسدة للعنصر ليست

دائما الحالة المميزة له ؛ يضاف إلى ذلك أن أكثر حالات الأكسدة ثباتا في مركبات العنصر البسيط قد لا تطابق أكثر حالاته ثباتا في معقداته.

وبصورة عامة ، ففي مجموعة تتصف عناصرها بحالات أكسدة متعددة ، فإن أعلى حالة أكسدة تزداد ثباتا نحو أسفل المجموعة ، ويقل ثبات حالات الأكسدة المنخفضة. وهكذا فإن أيونات ثاني كرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) وفوق المنغنات (MnO_4^-) في وسط حمضي عوامل مؤكسدة أقوى بكثير من مثيلاتها المقابلة وهي التنجستات (WO_4^-) والفوق رينات (ReO_4^-) وفي أية سلسلة من المركبات (مثل الهاليدات والأكاسيد) التي يشكلها عنصر انتقالي تتناقص الصفة الأيونية (أو الصفة القاعدية) بازدياد حالة أكسدة العنصر. يمكن إيضاح ذلك بملاحظة بعض خواص أكاسيد الكروم الشائعة.

حالة أكسدة الكروم	الأكسيد	الصفة	الأيونات المشكلة
+٢	CrO	قاعدى	Cr^{2+}
+٣	Cr ₂ O ₃	متعدد	Cr^{3+}
+٣			CrO_2^- , $[Cr(OH)_6]^{3-}$
+٦	CrO ₃	حمضى	CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$

٣ - تشابه العناصر الانتقالية فيما بينها أفقيا (في الدورة الواحدة) وعموديا (في المجموعة الواحدة). يلاحظ التشابه الأفقي بوضوح في العناصر المتجاورة عندما يكون لها أعداد الأكسدة نفسها. يعزى هذا التشابه إلى التغيرات الصغيرة جدا في أنصاف الأقطار عبر أي سلسلة من الأيونات المتماثلة الشحنة:



وأكثر ما تكون هذه التشابهات الأفقية وضوحا بين عناصر المجموعة VIII B والمعروفة بالثلاثيات الانتقالية. وهكذا فإن عناصر الحديد والكوبلت والنيكل تتصف بخواص فيزيائية متشابهة ، وتتفق في حالات أكسدها المهمة وهي ٢-٣-٤ ، وذلك

باستثناء الحديد الذي يوجد أيضا بحالة الأكسدة $+6$ عناصر الثلاثين الثانية والثالثة (Os, Ir, Pt و Ru, Rh, Pd) متشابهة في خواصها الكيميائية أفقيا وعموديا إلى حد كبير مما دعى إلى تصنيفها تحت (المعادن البلاتينية) وتدرس عادة كوحدة. يعود التشابه العمودي بين أزواج المعادن البلاتينية إلى الظاهرة المعروفة (بالتقلص اللانثاندي Lanthanid contraction) التي سنبحثها في الملاحظة التالية، والتي لها الأثر الكبير في التشابه بين عنصري المجموعة الواحدة في السلسلتين الانتقالتين الثانية والثالثة، وذلك بالإضافة إلى أهميتها عند دراسة عناصر اللانثانيدات.

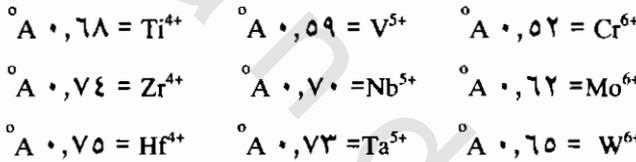
(١,٤) التقلص اللانثاندي Lanthanide Contraction

يقصد بالتقلص اللانثاندي التناقص الثابت والمهم في حجم الذرات أو الأيونات بازدياد العدد الذري في اللانثانيدات ($Z = 57 - 71$). وذلك من اللانثانيوم (La) حتى اللوتسيوم (Lu). وهكذا يتناقص نصف القطر الأيوني من $1,60$ أنجستروم للأيون La^{3+} إلى $0,818$ أنجستروم للأيون Lu^{3+} أي يبلغ مجموع التقلص اللانثاندي في السلسلة كلها $0,21$ أنجستروم. لإيضاح أهمية التقلص اللانثاندي نأخذ المجموعتين III B (Sc, Y, La) و IV B (Ti, Zr, Hf) (انظر الجدول رقم ١,١). إن نصف قطر أيون La^{3+} أكبر بـ $0,18$ Å من نصف قطر الأيون Y^{3+} ، فلولا وجود عناصر اللانثانيدات بعد اللانثانيوم La وقبل بلوغ الهافنيوم Hf، أي لولا وجود التقلص اللانثاندي لكان من المتوقع أن يكون نصف الأيون Hf^{4+} أكبر بحوالي $0,2$ Å من نصف قطر Zr^{4+} . ولكن بما أن مجموع التقلص اللانثاندي يبلغ حوالي هذه القيمة فإنه يلغى تماما هذه الزيادة المتوقعة ويكون للأيونين Hf^{4+} و Zr^{4+} نصفي قطرين متساويين تقريبا.

يلاحظ مثل هذا التقلص أيضا في كل سلسلة من سلاسل العناصر الانتقالية d ولو أنه أقل أهمية من التقلص اللانثاندي. يعود السبب في هذين النوعين من التقلص إلى الحجب غير الكامل الذي يجلب به إلكترون إلكترونا آخر في المدار نفسه. فعند

الانتقال من أول اللانثانيدات إلى آخرها يزداد كل من الشحنة النووية وعدد إلكترونات 4f بمقدار ١ في كل عنصر، إن حجب إلكترون لآخر في مدارات 4f غير جيد وذلك بسبب أشكال هذه المدارات (وهو أقل بكثير من إلكترونات d). وهكذا ففي كل انتقال من عنصر إلى آخر تزداد الشحنة النووية الفعالة التي يتأثر بها كل إلكترون من إلكترونات 4f مما يسبب نقصا في حجم كل طبقة 4f. ومجموع التقلصات المتتالية تؤلف التقلص اللانثاندي الكلي. ونتيجة للتقلص اللانثاندي يكون نصف القطر الذري أو الأيوني لكل عنصر في السلسلة الانتقالية الثالثة مساويا تقريبا لنصف قطر الذرة أو الأيون المقابل في العنصر الذي يعلوه مباشرة والواقع في السلسلة الانتقالية الثانية.

وبمعنى آخر ففي إحدى المجموعات يزداد حجم الذرة أو الأيون عند الانتقال من العنصر الأول إلى الثاني، ثم يبقى دون تغير تقريبا عند الانتقال إلى العنصر الثالث، كما يظهر من أيونات المجموعات التالية:



ونتيجة لذلك فإن التشابه الكيميائي بين العنصر الثاني والثالث في كل مجموعة أوضح بكثير من التشابه بين العنصر الأول وهذين العنصرين. ولإيضاح ذلك نذكر أن الزركونيوم (Zr) والهافنيوم (Hf) متشابهان كيميائيا إلى حد يصعب فصلهما عن بعض، كما أن عنصري كل من الزوجين: نيوبيوم (Nb)، تنطاليوم (Ta) والموليبدن (Mo)، التنجستين (W) متشابهان فيما بينهما أكثر من الفناديوم والكروم على الترتيب، ولذا تعالج بعض المراجع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وحدها، ثم تعالج بعد ذلك العنصر الثاني والثالث معا من كل مجموعة، وهذا ما سنعمد إلى فصله عند معالجة العناصر الانتقالية في الباب الثاني من هذا الكتاب.

ينتج عن التقلص اللانثاندي أيضا أن آخر عنصر في كل مجموعة انتقالية (حيث يلي عناصر اللانثانيدات) هو الأقل كهربائية موجبة في هذه المجموعة مع بعض الاستثناءات مثل الهافنيوم (Hf) بالنسبة للتيتانيوم (Ti) والزركونيوم (Zr). هذا التأثير أوضح ما يكون في عناصر المجموعة VIII B (أي الثلاثيات) وفي مجموعة النحاس. فالازدياد الكبير في الشحنة النووية عند الانتقال من العنصر الثاني إلى الثالث في المجموعة لا يرافقه ازدياد في حجم الذرة، وبالتالي فإن الإلكترونات التكافئية ترتبط بقوة أكبر إلى النواة.

(١,٥) ملاحظات على عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

سنورد بعض الملاحظات عن هذه السلسلة، ثم نعمم هذه الملاحظات على السلسلتين الباقيتين، وإن كانت هناك بعض الاختلافات فسوف نشير إليها في حينها عند دراسة عناصر السلاسل الثلاث بشكل مفصل في الباب الثاني من هذا الكتاب.

يضم الجدول (١,٢) عناصر السلسلة الأولى مع بنيتها الإلكترونية وطاقتات تأينها. طاقتات المدارات $4s, 3d$ في الذرات المعتدلة متشابهة وبنيتها الإلكترونية هي $3d^1 4s^2$ باستثناء الكروم ($3d^5 4s^1$) والنحاس ($3d^{10} 4s^1$)، وذلك بسبب ثبات المدارات نصف المملوءة أو المملوءة تماما.

وبما أن مدارات d يرداد ثباتها بالنسبة لمدارات s عندما تكون الذرات مشحونة، فإن حالات الأكسدة الغالبة في المركبات الأيونية والمعقدات التي لا ترتبط مرتبطاتها بروابط π هي ٢ أو أكثر. وتبعاً لتركيب النحاس الإلكتروني فإن طاقة التآين الثاني أعلى من بقية العناصر، وبالفعل فإن حالة الأكسدة ١ مهمة في النحاس. يظهر أيضا من ارتفاع قيمة طاقة التآين الثالث لكل من النحاس والنيكل، لماذا يصعب الحصول على حالة أكسدة لهما أكبر من ٢.

جدول رقم (١،٢). طاقة تأين عناصر السلسلة الانتقالية الأولى (إلكترون فولت).

العنصر	البنية الإلكترونية	التأين الأول	الثاني	الثالث	الرابع	الخامس	السادس	السابع	الثامن
Sc	$3d^14s^2$	٦,٥٤	١٢,٨٠	٢٤,٧٥	٧٣,٩	٩٢	١١١	١٣٨	١٥٩
Ti	$3d^24s^2$	٦,٨٣	١٣,٥٧	٢٧,٤٧	٤٣,٢	٩٩,٨	١٢٠	١٤١	١٧١
V	$3d^34s^2$	٦,٧٤	١٤,٦٥	٢٩,٣١	٤٨	٦٥,٢	١٢٨,٩	١٥١	١٧٤
Cr	$3d^54s^1$	٦,٧٦	١٦,٤٩	٣٠,٩٥	٤٩,٦٠	٧٣,٢	٩٠,٦	١٦١	١٨٥
Mn	$3d^54s^2$	٧,٤٣	١٥,٦٤	٣٣,٦٩	٥٢	٧٦	٩٨	١١٩	١٩٦
Fe	$3d^64s^2$	٧,٩٠	١٦,١٨	٣٠,٦٤	٥٧,١	٧٨	١٠٢	١٢٨	١٥١
Co	$3d^74s^2$	٧,٨٦	١٧,٠٥	٣٣,٤٩	٥٣	٨٣,٥	١٠٦	١٣٢	١٦١
Ni	$3d^84s^2$	٧,٦٣	١٨,١٥	٣٥,١٦	٥٦	٧٨	١١٠	١٣٦	١٦٦
Cu	$4s^13d^{10}$	٧,٧٢	٢٠,٢٩	٣٦,٨٣	٥٨,٩	٨٢	١٠٦	١٤٠	١٦٩
Zn	$4s^23d^{10}$	٩,٣٩	١٧,٩٦	٣٩,٧	٦٢	٨٦	١١٢	١٤٢	١٧٧

من المفيد قبل دراسة عناصر السلسلة الانتقالية الأولى الإشارة إلى الملاحظات

التالية:

١ - من Ti إلى Mn تقابل حالة الأكسدة العليا للعنصر، التي تصادف فقط في المركبات الأكسجينية أو الفلوريدات أو الكلوريدات، مجموع إلكترونات S الخارجية و d الداخلية. يتناقص ثبات أعلى حالة أكسدة من Ti^{IV} إلى Mn^{VII} . بعد المنجنيز أي في Co, Fe و Ni يصعب الحصول على حالات الأكسدة المرتفعة.

٢ - في الأيونات السالبة الأكسجينية المميزة لحالات الأكسدة من IV حتى VII تحاط الذرة المركزية بذرات الأكسجين في نظام رباعي الوجوه، بينما في الأكاسيد ذات حالات الأكسدة حتى IV تتساند عادة الذرات في نظام ثماني الوجوه.

٣ - تزداد الصفة الحمضية للأكاسيد بازدياد حالة الأكسدة وتزداد الصفة التساهمية في الهاليدات وتصبح أكثر قابلية للتميؤ بالماء.

٤ - في حالتها الأكسدة الثنائية والثلاثية تكون المعقدات في محلول مائي أو في البلورات إما رباعية أو سداسية التساند، وتكون عادة عبر هذه السلسلة متشابهة من حيث تناسبها الكيميائي وخواصها الكيميائية.

٥ - تصادف حالات الأكسدة الأقل من II، باستثناء Cu^+ فقط مع مرتببات تمتلك مدارات π فارغة (مثل PCl_3 , NO , CO) بحيث تؤدي دور مرتببات π حمضية (بمفهوم لويس). في هذه الحالة تقدم كل مرتبطة زوجا إلكترونيا إلى أحد مدارات d الفارغة في الذرة المركزية وتشكل رابطة تساهمية نصف قطبية σ وتقبل زوجا من الذرة المعدنية لدخول مدار π فارغ فيها وتشكيل رابطة تساهمية نصف قطبية π .

٦ - تشكل جميع العناصر من Ti حتى Cu مركبات ثنائية العنصر في حالة الأكسدة الثنائية، مثل الأكاسيد والهاليدات، وهي أيونية في الغالب. باستثناء Ti تشكل جميعها أيونات مماهة $[M(H_2O)_6]^{2+}$. يضم الجدول رقم (١،٣) الطاقات الطبيعية المتعلقة بحالة الأكسدة الثنائية.

جدول رقم (١، ٣). الطاقات الطبيعية (محلول حمضي) لحالة الأكسدة +٢ و +٣ بالفولت.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$M^{2+} + 2e \rightarrow M$	١,٦-	١,١٨-	٠,٩١-	١,١٨-	٠,٤٤-	٠,٢٨-	٠,٢٤-	٠,٣٤+
$M^{3+} + e \rightarrow M^{2+}$	٠,٣٧-	٠,٢٥-	٠,٤١-	١,٥٤+	٠,٧٧+	١,٨٤+	-	-

بالإضافة إلى ما سبق تشكل جميع هذه العناصر عددا كبيرا من المعقدات التي قد تكون ذات شحنة موجبة أو شحنة سالبة تبعا لطبيعة المرتببات.

الروابط الكيميائية

(٢,١) مقدمة عامة عن الروابط

تعطي البنية الإلكترونية للذرات المشتركة في مركب ما فكرة عن آلية اتحاد الذرات بعضها مع بعض، وتفرض الشكل النهائي للجزيء. كما تحدد الخواص الفيزيائية والكيميائية وفق طبيعة الذرات المكونة للمركب، وميكانيكية الرابطة، وشكل الجزيء.

(٢,١,١) طبيعة الروابط الكيميائية وأشكالها وتصنيفها⁽⁸⁾

يمكننا أن نتوقع وجود مركبات ثابتة بعد حل المعادلة الموجية لنموذج ما يتكون من عدة أنوية ذات كتل ذرية (M_1, M_2, \dots) وكتل إلكترونية m . إن بعض حلول معادلة الموجة يجعلنا نتوقع ثبات نموذج ما من عدمه. فثبات النموذج - كما نعلم - يتناسب ومقدار الطاقة الدنيا التي يصل إليها النموذج المشكل من الذرات المنفصلة الطبيعية. فكلما كانت هذه الطاقة أقل كان النموذج أكثر ثباتا واستقرارا والعكس صحيح. من المستحيل التوصل إلى حل معادلة الموجة. ومن حسن الحظ فليس لهذا الحل من أهمية، لأن نسبة كتل الأنوية الذرية (تكون عموما < 10000) إلى كتلة الإلكترونات مما يتيح لنا دراسة توزيع الإلكترونات بشكل منفصل عن الحركة النسبية البطيئة للأنوية المشكلة للنموذج.

نفرض أن الأنوية المشكلة للمركب تتحرك داخل سحابة إلكترونية محددة بتابع موجة يتعلق بأماكن وجود أنوية النموذج في لحظة ما. يعتبر هذا الفرض الوسيلة الوحيدة المتاحة التي نستطيع بواسطتها تفسير الرابطة المشكلة تفسيرا إلكترونيا، لكن

العالمين فينمان وهليمان (عام ١٩٣٩م) فرضا مبدأ نظريا جديدا يعزى القوة الأساسية التي تجعل الأنوية الموجبة في جزيء ما أو بلورة تجتمع بعضها إلى بعض رغم تنافرها إلى الشحنة السالبة الإلكترونية ذات الكثافة $P,P(Z,Y,X)$ التي تعتمد على احتمال وجود إلكترون ما في مكان ما في الفراغ إحداثياته (Z,Y,X) .

يعتبر هذا المبدأ النظري الجديد هو المبدأ الذي سنعتمد عليه لفهم الطبيعة الفيزيائية للروابط ، فبواسطته يمكننا معرفة آلية الرابطة وتصنيفها. وباختصار يمكننا أن نفسر جميع الروابط الكيميائية بالاعتماد على قوى كهربائية ساكنة ناتجة عن السحابة الإلكترونية المشحونة التي تحدها الميكانيكا الموجية. لقد اعتمد العالمان لدعم مبدأ السحابة الإلكترونية هذه على اعتبارات تجريبية معملية ونظرية حسابية في آن واحد.

وكما نعلم فإن أنوية الذرات تتعد بعضها عن بعض مسافات مختلفة ، فإذا كانت هذه المسافات أكبر من مقدار المسافة بين الجزئيات ، فإن لكل نواة بنية إلكترونية خاصة بها تتمركز حولها. أما إذا أصبحت هذه المسافة بقدر المسافة العادية بين الجزئيات فإن الإلكترونات الداخلية للذرة تبقى على حالها حول نواتها. أما الإلكترونات الخارجية فتخضع لعدة تغيرات تبدأ هذه التغيرات بتشوّهات في السحابة الإلكترونية والمدارات ، وتنتهي بانتقال الإلكترون من ذرة إلى أخرى.

(٢, ١, ٢) النظرية الإلكترونية للرابطة

ليكن الجزيء البسيط المكون من أيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) الذي يتألف من نواتين وإلكترون واحد. فإذا استطعنا إيجاد المدارات التي تصف حالة الإلكترون بالنسبة للنواتين (ثنائية المركز) في حقل ما ، فإننا نكون قد أوجدنا نظرية يعتد بها لبناء جزئيات ثنائية الذرة (ثنائية المركز) أو جزئيات متعددة الذرات (متعددة المراكز). تدعى المدارات ذات الإلكترون الواحد والتي تغطي كلا النواتين المدارات الجزيئية (M.O). وفي حالة بلورة ما فإنها تدعى مدارات البلورة أو مدارات بلوك. تملأ المدارات الجزيئية وفق مبدأ تزايد الطاقة ، ووفق تزايد الكثافة الإلكترونية المعروفة لكل طبقة ولكل مدار على أن نأخذ بعين الاعتبار عند انتقاء المدار الموافق ما يلي :

- ١- شحنات مختلف الأنوية المشكلة للجزيء.
- ٢- الحجب الإلكتروني للإلكترونات المدارات الداخلية.
- ٣- التوزيع الوسطي للإلكترونات في المدارات الجزيئية الأخرى.

(٣، ١، ٢) أشكال المدارات الجزيئية (M.O)

لقد حدد العالم بيرو عام ١٩٢٧م المدار الجزيئي ذا الطاقة الدنيا للنموذج H_2^+ ، وأوجد المسافة بين الجزيئات ($A 1,60^\circ$ أنجستروم) التي تكون عندها الطاقة في أدنى مستوى لها. كما أوجد قيمة هذه الطاقة، وكانت أقل من ٢,٧٧ إلكترون فولت المكافئة لطاقة ذرة هيدروجين H بالحالة الطبيعية + بروتون واحد (ليس له تأثير على تلك الذرة).

يتوافق طول الرابطة في أيون جزيء الهيدروجين (H_2^+)، وكذلك طاقة تفككه النظرية مع القيم المقاسة طيفياً (سبكتروسكوبي)، كما تتفق الكثافة الإلكترونية المحسوبة من قبل العالم بيرو مع الشكل رقم (٢، ١).



الشكل رقم (٢، ١). خطوط مستوى الكثافة الإلكترونية لأيون جزيء H_2^+ إذ ترى زيادة الكثافة الإلكترونية بين النواتين.

وهذا يدعم مبدأ فينمان وهيلمان عندما أكدوا وجود زيادة مهمة للشحنة الإلكترونية في منطقة الرابطة. تشكل النتائج التي توصل إليها بيرو نقطة الانطلاق الحقيقية لنظرية البنية الجزيئية، لكن هذه النتائج أهملت بعد أن قام العالمان هيتلر ولوندين بدراسة جزيء الهيدروجين H_2 ووضعوا أسس نظرية عامة لروابط ذات إلكترونين تشبه تقريبا الأفكار التي طورها العالم لويس عام ١٩١٦م.

(٢, ١, ٤) الجمع الخطي للمدارات الجزيئية

بما أن الحسابات الدقيقة لتحديد المدارات الجزيئية مستحيلة، فلا بد من إيجاد وسيلة سهلة لتحديد هذه المدارات (M.O) ومعرفة مقدار طاقتها النسبية وأفضل وسيلة عملية سهلة للوصول إلى ذلك هي بناء هذه المدارات بدءاً من المدارات الذرية بالاعتماد على مبدأ الجمع الخطي للمدارات الذرية:

$$(٢, ١) \quad \Psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + \dots$$

يدعى جمع المدارات الذرية المناسبة $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ مع عواملها $C_1, C_2, C_3 \dots$ الجمع الخطي التقريبي للمدارات الذرية، ويرمز له بـ (LCAO، Linear Combination of Atomic Orbital). وإذا أخذنا أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ مثلاً فإن المدار الجزيئي التقريبي (M.O) يساوي:

$$(٢, ٢) \quad M.O. = \psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$$

تعتبر φ_a, φ_b عن مدارات 1S حول الذرات a و b.

تتناقص المدارات الذرية [Atomic Orbitals (A.O)] رأسياً كلما اقتربنا من النواة وعليه فإن التابع ψ عند النقطة a القريبة من النواة يساوي $C_a\varphi_a$ ، يعتبر هذا الجداء حلاً لمعادلة موجة إلكترون ذرة a والشيء نفسه بالنسبة لـ ψ عندما يقترب الإلكترون من ذرة b إذ يكون ψ مساوياً لـ $C_b\varphi_b$. ولتحديد قيمة C_a و C_b نتبع طرقاً حسابية كلاسيكية فنحصل على قيم تلك العوامل ومقدار الطاقة للحالة الدنيا وللمدارات الجزيئية (M.O) الناتجة عن المدارات الذرية.

(٢, ١, ٥) المدارات الجزيئية الرابطة والمدارات المعاكسة للارتباط

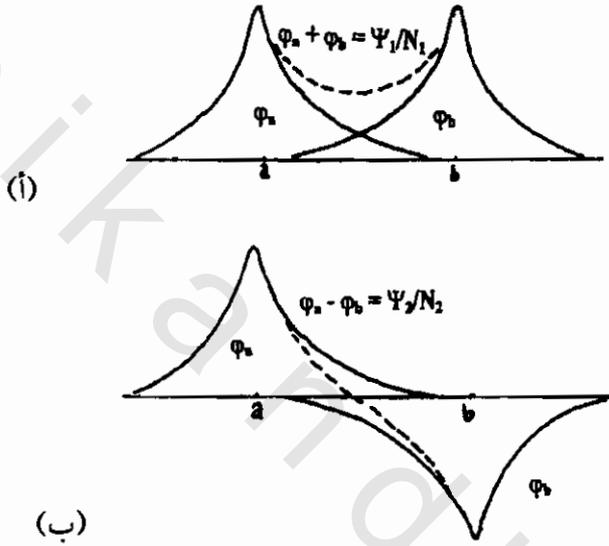
نرى في حالة أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ أن مركزي الذرتين متشابهان، وكثافة الشحنة P تساوي $1\Psi^2$ ، وهي متناظرة، وهذا يعني $C_b = C_a$. ونتيجة لذلك يكون لدينا حلان لمعادلة الموجة هما:

$$\Psi_1 = N_1(\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\Psi_2 = N_2(\varphi_a - \varphi_b)$$

(٢,٣)

على أن نختار الثابتين N_2, N_1 بصورة يكون فيها التابعان Ψ_1 و Ψ_2 نظاميين. يمكننا تمثيل قيم التابعين ψ_1 و ψ_2 التي نحصل عليهما وفق طريقة LCAO. وكذلك المحور المار بين النواتين a, b كما هو موضح في شكل (٢,٢).

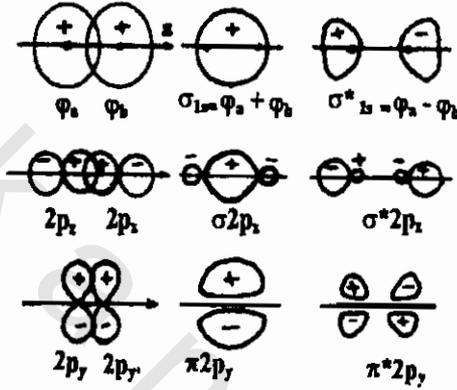


الشكل رقم (٢,٢). التداخل الحثي للمدارات 1s.

ففي الشكل (أ) نرى الكثافة الإلكترونية العظمى تتمركز بين النواتين وهي تتناسب مع مربع التابع الأول $1\Psi_1^2$. أما في الشكل (ب) فنرى الكثافة الإلكترونية تكاد تكون معدومة بمنتصف المسافة بين الذرتين a و b، وهي تتناسب مع مربع التابع الثاني $1\Psi_2^2$.

تكون المدارات الجزيئية كما يتضح في الشكل (٢,٣) متماثلة، ويكون هو Ψ_1 الحل التقريبي للحالة الأساسية المستقرة التي حصل عليها بيرو. أما Ψ_2 فتمثل الحالة المحرصة أي أن Ψ_1 هي الحالة الثابتة للجزيء و Ψ_2 هي الحالة المحرصة المرافقة لحالة

تدافع بين النواتين (مهما كانت المسافة بين النواتين) والتي تؤدي لتفكك الجزيء ذاتيا. يُدعى أحد المدارين الجزيئيين M.O المدار الرابط والثاني المدار المعاكس للارتباط ويرمز لهما على التوالي σ_{1s} و σ_{1s}^* وهما كما أسلفنا ناتجان عن المدارات الذرية 1S-AO. ويشير الرمز σ لتناظر المدار حول المحور الجزيئي كما تشير النجمة الموضوعه فوق الرمز σ^* للمدار الجزيئي المعاكس للارتباط.



الشكل رقم (٢،٣). المدارات الجزيئية الناتجة عن الجمع الخطي للمدارات الذرية.

توجد حلول لانهاية لمعادلة الموجة بالنسبة للمدارات الذرية A.O، إذ نجد مجموعة لا حصر لها من الحلول بالنسبة لجزيء ذي مركزين. فالمداران الجزيئيان σ_{1s} و σ_{1s}^* هما الحلان الوحيدان اللذان لهما أقل طاقة، ولكن هناك بعض الحلول التي تعطينا مدارات جزيئية لها أكثر من عقدة تقع على طول الرابطة وحلول أخرى ذات مستويات عقدية مارة بالنواتين. لجميع المدارات الجزيئية (M.O) التي ترى في الشكل (٢،٣) صفات أساسية ناتجة عن الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO).

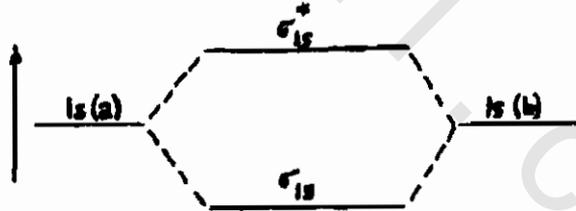
يتعلق تناظر المدار الجزيئي M.O بعدد المستويات العقدية التي تحوي محور الجزيء فالمدارات الجزيئية التي لها صفر، ١، ٢ مستوى عقدي يرمز لها على الترتيب بـ:

δ, π, σ مقارنة بالرموز s.p.d التي تميز المدارات الذرية. كما أن عدد هذه المستويات يتناسب مع القيم الكمية لـ $\lambda \left(\frac{h}{2\pi}\right)$. حيث $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ حيث تؤخذ هذه القيم من العزم الزاوي (العزم بالنسبة لمحور الجزيء). توجد المدارات الجزيئية (عدا مدارات σ) على نوعين وفق دوران الإلكترون في اتجاهين مختلفين (لف ذاتي SPIN).

للمدارات الجزيئية (M.O) ك: π_{2p_x} و π_{2p_y} الناتجة عن تداخل المدارات الذرية ذات القيم المتساوية والتوابع التي لها عزم زاوي $\lambda = \pm 1$ ، شبه كبير في كثير من النواحي من المدارات الذرية (A.O) $2p_x$ و $2p_y$ الموافقة للوضع $2p+1$ و $2p-1$ عدا أنها تحوي أكثر من نواة لوجود أكثر من نواة في الجزيء المتشكل. تطبق طريقة LCAO-MO على جميع الجزيئات ذات الذرات المتعددة أو على بلورة من مركب ما.

(٢, ١, ٦) رابطة ذات إلكترونين

تُرى هذه الرابطة في جزيء الهيدروجين H_2 إذ يكون لهذا الجزيء مداران جزيئان (M.O) لهما طاقة دنيا هما σ_{1s} و σ_{1s}^* ، يتشكلان على حساب المدارين الذريين التابعين لذرتي الهيدروجين H_a و H_b كما يتضح من الشكل (٢, ٤).



الشكل رقم (٢, ٤). طاقة المدارات الجزيئية M.O بالنسبة للمدارات الذرية A.O المكونة لها.

يرينا الشكل رقم (٢, ٤) الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية (M.O) والمدارات الذرية (A.O) المكونة لجزيء H_2 . يكون لمداري ذرتي الهيدروجين H_a و H_b مقدار

الجذب الكولومبي (الكهربائي) نفسه، إذ يتوضعان بشكل متقابل الأول تجاه الآخر، وعندما يتداخلان لإعطاء المدارات الجزيئية يتشكل مداران جزيئيان (M.O) الأول σ_{1s} وهو مدار رابط يملك أقل طاقة فيكون بذلك أكثر ثباتا، والآخر σ_{1s}^* وهو مدار معاكس للارتباط يملك أعلى طاقة فيكون بذلك أقل ثباتا. يرمز للشكل الإلكتروني لجزيء الهيدروجين الطبيعي (H_2) بالرمز $H[\sigma_{1s}^2]$ ، وتكون السحابة الإلكترونية المشحونة مشابهة تماما للسحابة الإلكترونية لأيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) لكنها ضعفها، مما يؤثر تأثيرا كبيرا في نواتي الذرتين ويشكل رابطة بينهما. تكون هذه الرابطة قوية وقصيرة، لكن كثرة الإلكترونات الإضافية في الجزيء تؤدي لضعف شديد في هذه الرابطة، فلو أخذنا الجزيء He_2 نجد أن بنيته الإلكترونية $He[\sigma_{1s}^2 \cdot \sigma_{1s}^* 2]$ وهذه البنية تجعل تأثير الربط للإلكترونات في المدار σ_{1s} معدوما تقريبا.

يعود ذلك إلى التأثير المعاكس للارتباط للإلكترونات في المدار σ_{1s}^* وبملاحظة توضع السحب المشحونة على بعضها نرى عدم وجود تزايد في الشحنة في منطقة الرابطة وأن الحجم الكلي للكثافة الإلكترونية لذرتي الهليوم لم يضطرب (يتشوه). وبالعكس يلاحظ تدافع بسيط بين ذرتي الهليوم. يزداد هذا التدافع بسرعة كبيرة عندما تقترب الطبقات الخارجية المكملة بالإلكترونات لكلا ذرتي الهليوم من بعضهما بعضا. وبناء على ما سبق نقول إن عدد تكافؤ ذرة ما يساوي عدد المدارات المشغولة بالإلكترون واحد، فإذا كان هناك ذرة تملك مدارات مشغولة بالإلكترونين تكون هذه الذرة خاملة لا تستطيع إقامة أي رابطة.

(٢، ١، ٧) الحالة العامة للجزيئات (مبدأ التغطية العظمى)

تكون جميع الروابط الكيميائية القوية ذات إلكترونين. يشغل هذان الإلكترونان المدار الجزيئي (M.O) الرابط. أما المدار الجزيئي المعاكس للارتباط فيبقى فارغا. يبقى هذا المبدأ صحيحا في جميع حالات الروابط ذات الإلكترونين لكنها تختلف في طبيعتها وقوتها كثيرا، فهي تتبع توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية. فالكثافة الإلكترونية للمدار

الجزئي الرابط تنتج من مجموع المساهمات الإلكترونية للذرات المكونة للرابطة وفق العلاقة التالية :

$$1\Psi^2 = C_a^2 \phi_a^2 + C_b^2 \phi_b^2 + 2C_a C_b \phi_a \phi_b \quad (٢, ٤)$$

يعبر الحدان الأول والثاني من العلاقة السابقة عن السحب الإلكترونية المشحونة للمدارات الذرية مضروباً في قيم العوامل C_a^2, C_b^2 . أما الحد الثالث فيعبر عن كثافة التغطية للمدارات، ولا تكون ذات أهمية إلا في منطقة التغطية الإلكترونية بين الذرات حيث تكون قيمة ϕ_a, ϕ_b مهمة. فإذا كان مقدار C_b, C_a متقارباً (تكون هذه المقادير متساوية في نماذج الذرات المتشابهة)، فإن السحابة الإلكترونية المشحونة تمتد فوق الذرتين ويكون هذا الامتداد متناظراً قليلاً أو كثيراً. وبناء على ذلك ترتبط الذرتان بعضهما مع بعض نتيجة التجاذب الذي تحمله نواتا الذرتين والناجم عن كثافة التغطية الإلكترونية المطبقة عليهما. تعتمد هذه الكثافة على :

١ - نسبة الشحنة التي تعتمد على تابع التغطية $\phi_a \phi_b$

٢ - قيمة الحد $2C_a C_b$

تكون نسبة الشحنة كبيرة كلما كانت تغطية المدارات الذرية (A.O) لبعضها كبيرا. أما بالنسبة لقيمة الحد $2C_a C_b$ فيمكن تحديدها بطريقة يكون فيها التابع Ψ نظامياً. وهذا العامل لا يتأثر كثيراً بمقدار تغطية المدارات الذرية (A.O). ونتيجة لذلك نجد في حالة توزيع الأنوية المتجانسة (حيث $C_b = C_a$) أن قوة الرابطة الناتجة عن مدارين ذريين يحددها مقدار التغطية الحاصلة للمدارين الذريين، فكلما كانت التغطية كبيرة قويت الرابطة والعكس صحيح. يدعى هذا المبدأ مبدأ التغطية العظمى، وقد أكده كثير من العلماء. أما إذا كانت الذرات المرتبطة بعضها مع بعض ذات قابلية إلكترونية (ميل إلكتروني) متباينة حيث تختلف قيمة C_a عن قيمة C_b فإن احتمال وجود الإلكترون أقرب لإحدى النواتين أكبر من وجوده بين النواتين.

يتدرج هذا النموذج من الرابطة حتى يصل لحالته القصوى حيث $C_2 \rightarrow 1$ وفي $C_6 \rightarrow 0$ ففي هذه الحالة يتحول المدار الجزيئي (M.O) الرابط إلى مدار ذري $A.O\phi_n$ وتلتقط الذرة A إلكترون الرابطة وحدها. وفي هذه الحالة تختفي كثافة التغطية الإلكترونية للرابطة التساهمية، ويظهر بدلا عنها أيونان عليهما سحابتان مشحونتان بشحنات متضادة. يتضح مما سبق أن هناك تدرجا واضحا بين نوعي الرابطتين التساهمية والأيونية. يمكننا معرفة النسبة المثوية للصفة الأيونية للرابطة:

١ - من اختلاف ثوابت المدارات الجزيئية M.O.

٢ - من مدار الرابطة غير المتناظر.

والخلاصة أنه توجد الروابط ذات الإلكترونين عندما تُشغَل المدارات الذرية A.O للذرات المختلفة بالإلكترون واحد، مما يؤدي إلى تغطية إلكترونية بالإلكترونين. تكون هذه الروابط قوية كلما كانت التغطية كبيرة إذ لا أهمية من تداخل مدارات ذرية A.O مشغولة بالإلكترونين أو مدارات ذرية لا يحصل فيها تغطية كافية. نشاهد في الحالة القصوى حيث $C_2 \rightarrow 1$ و $C_6 \rightarrow 0$ أن المدارات الجزيئية الرابطة تنقلص وتنزاح نحو الذرة الأكثر كهربائية سالبة، وتأخذ شكل المدار الذري لهذه الذرة، ينطبق هذا المبدأ (كما سنرى لاحقا) مع بعض التعديلات البسيطة على الجزيئات المتعددة الذرات وفي البلورات. كما سنعود لتوضيح ما ذكرناه في هذه العجالة عندما سنبحث الروابط بأنواعها بشكل مفصل. وهكذا نرى وجود أنواع مختلفة من الروابط وهي على الترتيب:

١ - الرابطة الأيونية.

٢ - الرابطة التساهمية.

٣ - الرابطة المعدنية.

٤ - روابط فاندر فالس ورابطة الجسور الهيدروجينية.

(٢، ٢) الرابطة الأيونية

تشمل دراسة الرابطة الأيونية الموضوعات التالية:

- النموذج الأول للرابطة الأيونية (فرضية كوسل).
- النموذج الشائع للرابطة الأيونية.
- الحسابات النظرية لطاقة شبكة كلوريد الصوديوم NaCl وتعميمها.
- القيمة التجريبية لطاقة شبكة بلورة ما (دورة بورن - هابر).
- أنصاف أقطار الأيونات.

(١، ٢، ٢) النموذج الأول للرابطة الأيونية (فرضية كوسل)^(٦)

كان كوسل عام ١٩١٦م أول من أشار إلى سعي الذرات لتكون بنيتها كبنية الغاز النادر الذي يسبقها أو يليها عن طريق فقد بعض الإلكترونات أو اكتسابها. فذرة الكلور مثلا يتقصها إلكترون واحد لتكون بنيتها كبنية الغاز النادر (الأرجون Ar)، إذ تستطيع أن تأخذ هذا الإلكترون من ذرة الصوديوم Na التي لا تحوي إلا إلكترونًا واحدًا في مدارها الخارجي، فتصبح بذلك بنية الكلور كبنية الأرجون Ar وبنية صوديوم كبنية النيون كما يوضحه شكل (٢، ٥).



الشكل رقم (٢، ٥). بنية كلوريد الصوديوم.

كلا الأيونين المتشكلين يجذبان بعضهما إلى بعض كهربائياً. وهذا التجاذب بين الشحنات المتخالفة يشكل الرابطة الأيونية. أدت فرضية كوسل إلى تصنيف العناصر إلى عناصر ذات كهربائية سالبة (لا فلزات)، وهي عناصر تسعى لاكتساب الإلكترونات وعناصر ذات كهربائية موجبة (فلزات)، وهي عناصر تسعى لفقد الإلكترونات. كما فسرت نظرية كوسل مفهوم التكافؤ بأنه العدد من الإلكترونات الذي تفقده ذرة ذات

كهربائية موجبة أو العدد من الإلكترونات الذي تكتسبه ذرة ذات كهربائية سالبة. لقد استطاعت هذه النظرية أن تفسر لنا عمليا خاصية التوصيل الكهربائي للعديد من المركبات كملح كلوريد الصوديوم (NaCl) عند انصهاره أو ذوبانه في المحلول. لكن البرهان في ذلك الوقت لم يكن كافيا ليؤكد وجود الأيونات Na^+ و Cl^- في بلورة كلوريد الصوديوم. أما الآن فإن دراسة العديد من بلورات المركبات ك: NaF و $NaCl$ و CsF بأشعة x أظهرت بما لا يدع مجالا للشك وجود مثل هذه الأيونات وهو ما يؤكد نظرية كوسل ويدعمها. مع ذلك لا يمكننا تعميم هذه النظرية بشكل مطلق فالعناصر البعيدة عن الغاز النادر كالحص ٢ دير (Sn) والرصاص (Pb) والبيزموت (Bi) والانتيمون (Sb) إلخ والتي تعتبر من المعادن ستفقد العديد من الإلكترونات كي تصل لبنية الغاز النادر. فالبنية الإلكترونية للرصاص مثلا $Pb=[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ تتطلب فقد العديد من الإلكترونات لتصل لبنية الغاز النادر. في حين تكون درجة أكسدة الرصاص في أغلب مركباته ٢ + كما في PbS ، $PbCl_2$. تمثل درجة الأكسدة هذه خسارة إلكترونين P فيتشكل بذلك الأيون Pb^{2+} الذي له البنية التالية:

$$Pb^{2+}=[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$$

وهو أيون ثابت يشبه ثبات الغاز النادر.

يتضح مما سبق أن بنية الغاز النادر ليست بالضرورة الحالة المثالية التي تسعى إليها الأيونات دائما، وهذا ما تؤكد مركبات العناصر الانتقالية، إذ تظهر هذه المركبات خطأ نظرية كوسل التي تربط استقرار الأيونات وثباتها بالوصول لبنية الغاز النادر. ومع ذلك فإن نظرية كوسل قدمت لنا نموذجا فسرت من خلاله ثبات المركبات الأيونية.

(٢،٢،٢) نموذج الرابطة الأيونية الشائع

يجب علينا عند دراسة هذا النوع من الروابط (الرابطة الأيونية) إيجاد النموذج المثالي الذي يفسر لنا مكونات المركبات الأيونية المكونة من مجموعة من الأيونات وثباتها. كما يفترض أن يفسر هذا النموذج -كبقية النماذج العلمية- جميع المعطيات

العلمية التي حصلنا عليها باعتماد هذا النوع من الروابط. وكبداية لهذه الدراسة نفرض أن الذرات المكونة للمركبات الأيونية متآينة وأن طاقة الرابطة الأيونية ناتجة عن التأثير الكهربائي الساكن المتبادل بين الأيونات، وأن مقدار الطاقة التي يمكن حسابها نظريا يجب أن تتوافق مع ما نحصل عليه عمليا.

نحن نعلم أن الطاقة الكامنة أو الطاقة الكهربائية U_{coul} لشحنة q تبعد مسافة r عن شحنة أخرى q يساوي:

$$(٢,٥) \quad U_{\text{coul}} = k \frac{q^+ \cdot q^-}{r}$$

نفرض وجود أيونين لهما شحنتان $+e$, $-e$. يبعدان بعضهما عن بعض كثيرا (في اللانهاية)، في هذه الحالة تكون بينهما طاقة كهربائية معدومة (طاقة كولومبية):

$$(٢,٦) \quad U_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{r} \text{ (C.G.S)}$$

حيث C.G.S: سم / جم / ث

تبين المعادلة تناقص الطاقة الكهربائية للأيونين عند اقترابهما بعضهما من بعض وتزايدها بالقيمة المطلقة، لأن الطاقة الكهربائية تكون معدومة في البداية، وعند اقتراب الأيونين بعضهما من بعض تصبح سالبة. يشكل تناقص الطاقة مبدأ الرابطة بين الأيونات، نعبر عن هذا النوع من الروابط (الرابطة الأيونية) والذي يصاحب بانخفاض في الطاقة عند تشكل الرابطة بالعلاقة التالية: $U_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{r} \text{ (C.G.S)}$.

تبين هذه العلاقة أن طاقة الرابطة الأيونية تكون كبيرة كلما اقتربت الأيونات بعضها من بعض، وكانت شحنتها الكهربائية مرتفعة. لكن اقتراب الأيونات بعضها من بعض يقف عند حد معين لا يتجاوزه بسبب تنافر السحب الإلكترونية التابعة للأيونات بشدة أثناء هذا الاقتراب. وتكون لها شحنة كلية ذات إشارة سالبة وطاقة تنافر U_{rep} تزداد بشدة عندما تتناقص المسافة (r) الفاصلة بين الأيونات ووفق علاقة بورن تتناسب طاقة التنافر تناسباً عكسياً مع r مرفوعة لقوة مقدارها n أي:

(٢,٧)

$$U_{rep.} = \frac{B}{r^n}$$

تعبر $U_{coul.}$ عن قوة التجاذب الكهربائي الساكن (القوة الكولومبية).

$U_{rep.}$ عن طاقة التنافر بين الأيونات.

B عن طبيعة الأيونات ويدعى ثابت التنافر.

r عن المسافة الفاصلة بين الأيونات.

n عن طبيعة الأيونات ويدعى أس بورن.

نستنتج مما سبق أن اقتراب أيونين بعضهما من بعض لهما شحنتان مختلفتان

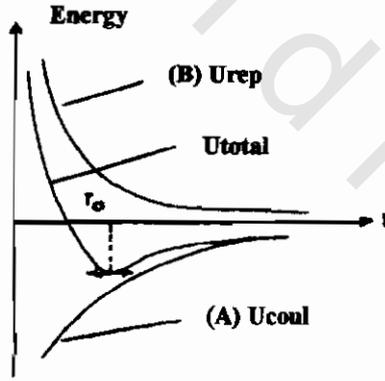
يخضعان لنوعين من القوى :

١ - قوة تجاذب كهربائي ساكن (قوة كولومبية)

٢ - قوة تنافر بورن

يوضح شكل (٢,٦) تغيرات طاقة التجاذب الكهربائي U_{coul} (المنحنى A) وطاقة

تنافر بورن $U_{rep.}$ (المنحنى B) عند تغير المسافة (r) الفاصلة بين الأيونين.



الشكل رقم (٢,٦). مقدار تزايد الطاقة أو تناقصها وفق المسافة بين الأيونين.

تكون لطاقة التجاذب الكهربائي لأيونين مختلفي الشحنة قيمة سالبة في حين

تكون طاقة تنافر بورن موجبة مهما كانت شحنة الأيونين، لأنها تعبر عن تنافر السحب

الإلكترونية التي تعطي عملا خارجيا، مما يؤدي لزيادة طاقة الأيونين، وتكون الطاقة الكلية U_T للأيونين مساوية لمجموع طاقة التجاذب الكهربائي وطاقة تنافر بورن بالشكل:

$$(٢,٨) \quad U_T = U_{\text{coul}} + U_{\text{rep}}$$

وبجمع قيم الطاقة تلك لكل قيمة من قيم r نحصل على منحني الطاقة الكلية U_T للأيونين بدلالة المسافة الفاصلة بين الأيونين r ، كما يتضح من الشكل (٢,٦) أن الطاقة الكلية تكون لها قيمة دنيا عندما تكون المسافة الفاصلة بين الأيونين r_0 وبالتالي يكون ثبات الرابطة التي تجمع بين الأيونين أعظمية، ندعو هذه المسافة r_0 الفاصلة بين الأيونين مسافة التوازن (نعبر عن طاقة الرابطة الأيونية التي تجمع أيونين ما) بالعلاقة التالية:

$$(٢,٩) \quad U_T = -\frac{e^2}{r_0} + \left(\frac{B}{r^n}\right)r=r_0$$

تعبّر U_T عن طاقة الرابطة الأيونية بين الأيونين.

e عن شحنة الإلكترون.

r_0 عن المسافة الفاصلة بين الأيونين عند التوازن.

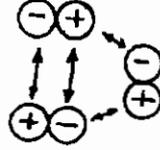
B عن ثابت التنافر الذي يتعلق بطبيعة الأيونات.

n عن أس بورن ويتعلق بطبيعة الأيونات.

يمكن حساب طاقة الرابطة بين الأيونين بالاعتماد على العلاقة السابقة إذا علمنا قيمة الحدين B و n . لا يمكننا مقارنة القيمة النظرية بالقيمة العملية إلا بعد أن نأخذ بعين الاعتبار عوامل أخرى قد تؤثر بشكل أو بآخر في الرابطة الأيونية. لقد قلنا حتى الآن إن وجود الرابطة الأيونية يرتبط مباشرة بالقيمة الدنيا للطاقة الكلية U_T التي نتوصل إليها، فهل تكفي معرفة القيمة الدنيا للطاقة الكلية U_T لأيونين لهما شحنتان مختلفتان يبعدان بعضهما عن بعض مسافة r_0 ؟

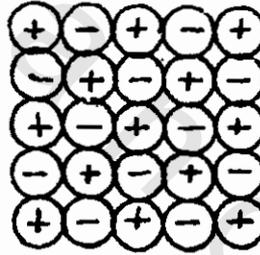
ليكن لدينا مركب كيميائي أيوني أتمدت فيه الأيونات ثنائيا لتكون جزيئات أيونية مستقلة بعضها عن بعض، فإذا أردنا حساب طاقة الرابطة في هذه الجزيئات نعد

لتطبيق العلاقة (٢,٩)، ولكننا لا نستطيع أن نمنع تلك الجزيئات الأيونية المتكونة من التجاذب أو التنافر فيما بينها عندما تقترب بعضها من بعض (شكل رقم ٢,٧).



الشكل رقم (٢, ٧). قوى التجاذب بين الأيونات.

توحي لنا الملاحظة السابقة (الشكل ٢,٧) ضرورة أن تترتب الأيونات السالبة والموجبة للمركب الأيوني في مستوى على شكل متناوب وفق الترتيب الذي يوضحه شكل (٢,٨).



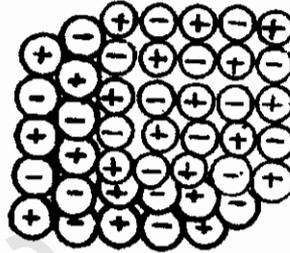
الشكل رقم (٢, ٨). ترتيب الأيونات الموجبة والسالبة.

إذ يحاط كل أيون موجب بأربعة أيونات سالبة مما يزيد من قوة تجاذبه مع الأيونات السالبة، لكن هذا الأيون الموجب محاط أيضا بأربعة أيونات موجبة أخرى قريبة منه مما يشكل قوى تنافر جديدة. كما يمكننا التنبؤ بقوى تجاذب وتنافر أخرى بعيدة وهلم جرا.

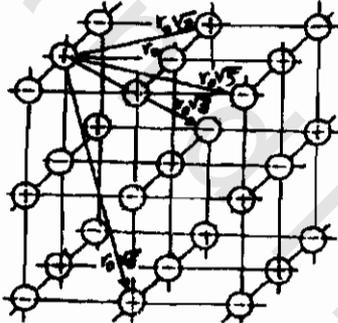
أما إذا كان ترتيب الأيونات السالبة والموجبة تضديبا ذا ثلاثة أبعاد، فإن الأيونات ستترتب بطريقة تؤمن التوازن الكهربائي فيما بينها، وتكون قيمة

طاقة الرابطة متناسبة مع نظام التنضد الذي ستبعه الأيونات بعد الأخذ بعين الاعتبار التجاذب والتنافر الكهربائي وكذلك تنافر بورن.

يبين الشكل (٢, ٩) تنضد الأيونات ذات الأبعاد الثلاثة، يدعى هذا النظام الشبكة البلورية أو بالأحرى البلورة الأيونية، كما تدعى الطاقة الرابطة بين الأيونات في هذه الشبكة طاقة شبكة البلورة. وسنورد طريقة لحساب طاقة شبكة بلورة ملح الطعام NaCl كمثال عليها.



الشكل رقم (٢, ٩). الشبكة البلورية في الثلاثة أبعاد.



الشكل رقم (٢, ١٠). شبكة بلورة ملح الطعام NaCl.

(٢, ٢, ٣) الحساب النظري لطاقة شبكة بلورة كلوريد الصوديوم NaCl وتعميمها
لحساب طاقة شبكة بلورة كلوريد الصوديوم يجب علينا حساب مقدار الحدين
التاليين:

١ - حد التأثير الكهربائي بين الأيونات.

٢ - حد تنافر بورن.

(٢,٢,٣,١) حساب مقدار حد التأثير الكهربائي بين الأيونات

لقد كان حساب مقدار التأثير الكهربائي بسيطاً في حالة أيونين متجاورين فقط. إلا أن حالة البلورة كبلورة ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) تحوي العديد من الأيونات فإن كل أيون تحيطه عدة أيونات. فإذا فرضنا أن المسافة الفاصلة (r) بين أيوني كلوريد (Cl⁻) وصوديوم (Na⁺) هي r₀ في بلورة كلوريد الصوديوم وبعد الأخذ بعين الاعتبار الأشكال الهندسية التي تأخذها هذه البلورة نجد أن أيون الصوديوم Na⁺ محاط بـ:

- ١ - ٦ أيونات كلوريد Cl⁻ متمركزة على بعد r₀
- ٢ - ١٢ أيون صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد r₀√2
- ٣ - ٨ أيونات كلوريد Cl⁻ متمركزة على بعد r₀√3
- ٤ - ٢٤ أيون كلوريد Cl⁻ متمركزة على بعد r₀√5
- ٥ - ٢٤ أيون صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد r₀√6
- ٦ - ٦ أيونات صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد 2r₀
- ٧ - ١٢ أيون صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد 2r₀√6
- ٨ - ٨ أيونات صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد 2r₀√3

فتكون طاقة التجاذب الكهربائي مساوية لـ:

$$(٢,١٠) \quad U_{\text{coul}} = -\frac{6e^2}{r_0} + \frac{12e^2}{r_0\sqrt{2}} - \frac{8e^2}{r_0\sqrt{3}} + \frac{24e^2}{r_0\sqrt{5}} - \frac{24e^2}{r_0\sqrt{6}} + \dots + \frac{6e^2}{2r_0} - \frac{12e^2}{2r_0\sqrt{2}} + \frac{8e^2}{2r_0\sqrt{3}} + \dots$$

أو

$$(٢,١١) \quad U_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots - \frac{6}{2} + \frac{12}{2\sqrt{2}} - \frac{8}{2\sqrt{3}} + \dots \right)$$

وبإجراء عملية حساب بسيطة للحدود الموجودة بين القوسين نحصل على القيمة ١,٧٤٧٥٥٨ تدعى هذه القيمة ثابت مادولينج، ويرمز له بالحرف M. ويتعويض الثابت M في العلاقة السابقة نحصل على العلاقة التالية:

(٢, ١٢)

$$U_{\text{coul}} = \frac{Me^2}{r_0} \text{ (C.G.S)}$$

يتضح من المعادلة السابقة أن قيمة ثابت مادولينج لبلورة كلوريد الصوديوم NaCl يتعلق بالشكل الهندسي للبلورة NaCl، وأن قيمة هذا الثابت تختلف باختلاف الأشكال الهندسية للبلورات، وإليك بعض قيم ثابت مادولينج لمختلف الأشكال الهندسية للبلورات المعروفة (جدول رقم ١, ٢).

الجدول رقم (١, ٢). بعض قيم ثابت مادولينج لمختلف الأشكال الهندسية للبلورات المعروفة.

البنية البلورية	ثابت مادولينج $M^{(e)}$	علاقة الطاقة الكهربائية U_{coul}
(NaCl) كلوريد الصوديوم	١,٧٤٥٥٨	$-Me^2/r_0$
(CsCl) كلوريد السيزيوم	١,٧٦٢٦٧٠	$-Me^2/r_0$
(ZnS) البلند	١,٦٣٨٠٦	$-M(2e)^2/r_0$
(ZnS) الوارتزيت	١,٦٤١	$-M(2e)^2/r_0$
(CaF ₂) فلوريد الكالسيوم	٥,٠٣٨٧٨	$-Me^2/r_0$
(TiO ₂) الروتيل	٤,٨١٦	$-M(2e)^2/r_0$
β (SiO ₂) الكوارتز	٤,٤٣٩٤	$-M(2e)^2/r_0$
α (Al ₂ O ₃) الكورندوم	٢٥,٠٣١٢	$-Me^2/r_0$

لم نشر في الجدول إلى مقدار (+e أو -e) التي تحملها الأيونات مع العلم أن ثابت مادولينج يتعلق بمقدار شحنة الأيونات المكونة للمركب الأيوني. يشير العمود الأول في الجدول إلى أن قيم M الموضحة أعلاه اعتمدت الشحنة الأعلى عاملاً مشتركاً أكبر بين الأيونين فمثلاً في الكورندوم Al₂O₃ (الأيون Al³⁺ والأيون O²⁻) نجد أن شحنات الأيونات المكونة له هي ٣+ للألومنيوم و ٢- للأكسجين. وعليه يكون العامل المشترك الأكبر بين الشحنتين هو الواحد.

(٢, ٢, ٣, ٢) حساب مقدار حد تنافر بورن

لقد مرت بنا علاقة طاقة تنافر بورن وهي:

$$(٢, ١٣) \quad U_{rep} = \left(\frac{B}{r^n} \right) r = r_0$$

ولتحديد قيمة المعامل B و n نقول إن الطاقة الكلية U_T تمر بقيمة دنيا من أجل $r = r_0$ أي أن المشتق ينعدم في تلك النقطة. وكما مر سابقا فإن الطاقة الكلية تساوي:

$$(٢, ١٤) \quad U_T = -\frac{Me^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

وباشتقاق هذه العلاقة نحصل على:

$$(٢, ١٥) \quad \frac{dU_T}{dr} = Me^2 r^{-2} - nBr^{-(n+1)}$$

وعندما تكون المسافة الفاصلة بين الأيونين $r = r_0$ ينعدم المشتق السابق

وتصبح العلاقة السابقة كما يلي:

$$(٢, ١٦) \quad \begin{aligned} Me^2 r_0^{-2} &= nBr_0^{-(n+1)} \\ B &= \frac{Me^2}{n} r_0^{n-1} \end{aligned} \quad \text{وتكون B مساوية لـ:}$$

وبتعويض قيمة B التي حصلنا عليها في العلاقة رقم (٢,٧) التي مرت بنا سابقا نحصل على:

$$(٢, ١٧) \quad U_{rep} = \frac{Me^2}{nr_0}$$

تعبر U_{rep} عن تنافر الأيونات.

M عن ثابت مادولينج.

e عن شحنة الإلكترون.

n عن أس بورن.

r_0 عن مسافة التوازن بين الأيونات.

ولتحديد قيمة n يجب العودة إلى قياسات قابلية الانضغاط للبلورات الأيونية، عندها يتضح لنا بسهولة أن طاقة التنافر بين الأيونات لا يظهر إلا عندما تقترب سحب الأيونات بعضها من بعض وهو السبب الرئيسي تقريبا لعدم الانضغاط الكلي للبلورات

الأيونية فالعلاقة (٢، ١٧) تبين لنا طاقة التنافر وعليه فإن عدم قابلية الانضغاط للبلورات الأيونية يتعلق بـ n وسنورد بعضاً من قيم n التجريبية (أس بورن).

- أيونات لها بنية الهيليوم تكون فيها قيمة $5 = n$
- أيونات لها بنية النيون تكون فيها قيمة $7 = n$
- أيونات لها بنية الأرجون تكون فيها قيمة $9 = n$
- أيونات لها بنية الكريبتون تكون فيها قيمة $10 = n$
- أيونات لها بنية الزينون تكون فيها قيمة $12 = n$

تتفق هذه القيم وحالات NaF ، KCl التي تتكون من أيونين لهما بنية الغاز النادر نفسه، أما بالنسبة لبلورات KF ، NaCl فإن أيوناتها ليس لها بنية الغاز النادر. وبناء على ذلك فإن n تأخذ قيماً أخرى خاصة بكل حالة. بناء على ما سبق فإن العلاقة النهائية لطاقة الشبكة البلورية بعد جمع حد التأثير الكهربائي إلى حد تنافر بورن تصيح بالشكل:

$$U = -\frac{Me^2}{r_0} + \frac{Me^2}{nr_0} \quad (\text{C.G.S}) \quad (2, 18)$$

أو

$$U = -\frac{Me^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (\text{C.G.S}) \quad (2, 19)$$

نشير هنا إلى أن طاقة الشبكة البلورية U تعبر عن الطاقة المتحررة عند تشكل البلورة لدى اقتراب الأيونات من اللانهاية حتى المسافة $r = r_0$. وهذه النتيجة هي في الواقع نتيجة نظرية وعلينا مقارنتها بقيمة طاقة تشكل البلورات التجريبية.

مثال

احسب طاقة الشبكة البلورية لبلورة ملح كلوريد الصوديوم NaCl إذا كانت:

$$M = 1,75 \quad \text{و} \quad r_0 = 2,81 \text{ \AA} \quad (\text{أنجستروم}) \quad \text{و} \quad n = 9$$

$$\text{و} \quad e = 10 \times 4,8 \times 10^{-10} \text{ esu} \quad (\text{CGS})$$

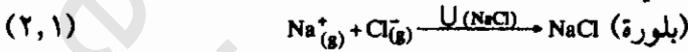
$$U = \frac{\left(\frac{1}{9} - 1\right)^2 (10 \times 4,8)^2}{10 \times 2,81} = U$$

$$U = 1,28 \times 10^{-11} \text{ ارج/رابطة.}$$

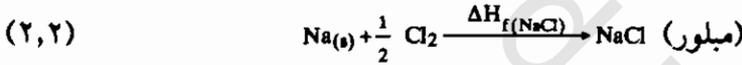
$$U = 183,3 \text{ كيلو سعر/جزيء جرامي من الروابط.}$$

(٢، ٢، ٤) القيمة التجريبية لطاقة شبكة البلورة (دورة بورن - هابر)

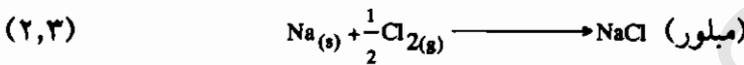
من المفيد معرفة طاقة الشبكة البلورية التجريبية أي معرفة الطاقة المتحررة عند تشكل بلورة ما بدءاً من أيوناتها المكونة لها. فبلورة كلوريد الصوديوم مثلاً لها طاقة شبكة $U_{(NaCl)}$ وهي طاقة متحررة من التفاعل:



ومن المستحيل تقريباً حساب طاقة الشبكة البلورية لهذا التفاعل على هذا النحو، لأن هذا الحساب يتطلب حصولنا على أيونات صوديوم Na^+ وأيونات كلوريد Cl^- بالحالة الحرة. فمركب كلوريد الصوديوم $NaCl$ المبلور يحضر عادة من معدن الصوديوم الصلب $Na_{(s)}$ وغاز الكلور الثنائي الذرة $Cl_{2(g)}$ والطاقة المتحررة أثناء تحضير $NaCl$ أي التغير في المحتوى الحراري (انتالية) لتشكل $NaCl$ المبلور نشير لها بـ $\Delta H_{f(NaCl)}$ كما هو مبين بالمعادلة التالية:



من السهل علينا قياس قيمة $\Delta H_{f(NaCl)}$ عن قياس قيمة $U_{(NaCl)}$ ، ولمعرفة قيم $U_{(NaCl)}$ فقد فرض بورن - هابر أن التفاعل:



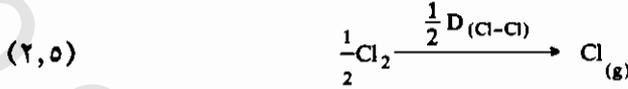
يتم على مراحل:

١ - تسامي معدن الصوديوم Na^0



حيث $\Delta H_{\text{sub}(\text{Na})}$ تعبر عن التغير في المحتوى الحراري (انتالبية) لتسامي معدن الصوديوم الصلب (أي الطاقة اللازمة لتسامي معدن الصوديوم) وتساوي ٢٦ كيلو سعر/ جزيء جرامي.

٢ - فك رابطة Cl - Cl



حيث $D_{(\text{Cl}-\text{Cl})}$ تعبر عن طاقة فك الرابطة Cl-Cl أي الطاقة اللازمة لتفكيك الجزيء Cl_2 وهي تساوي ٢٨ كيلو سعر/ نصف جزيء جرامي.

٣ - تأين معدن الصوديوم الغازي:



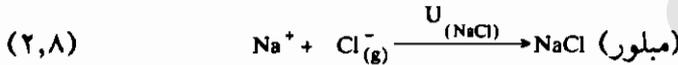
حيث $\ell_{(\text{Na})}$ تعبر عن طاقة تأين معدن الصوديوم الغازي وهي تساوي ١١٨,٥ كيلو سعر/ جزيء جرامي.

٤ - تشكل أيون الكلوريد Cl^{-}



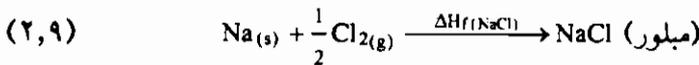
حيث $A_{(\text{Cl})}$ تعبر عن القابلية الإلكترونية (الميل الإلكتروني) لذرة الكلور وتساوي ٨٥,٨- كيلو سعر/ جزيء جرامي.

٥ - تشكل بلورة كلوريد الصوديوم NaCl:



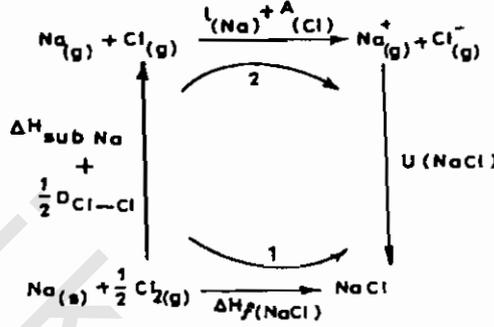
حيث $U_{(\text{NaCl})}$ تعبر عن طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم NaCl.

وبجمع المراحل الخمس السابقة نحصل على التفاعل الكلي التالي:



حيث $\Delta H_{f(\text{NaCl})}$ تعبر عن التغير في المحتوى الحراري (أنتالبية) لتشكيل NaCl البلورية، وتساوي -٩٨,٢ كيلو سعر/جزيء جرامي.

يمكننا توضيح مراحل التحولات السابقة في الشكل رقم (٢, ١١).

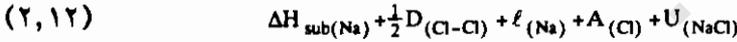


الشكل رقم (٢, ١١). مراحل دائرة بورن - هابر.

تدعى هذه الدورة دورة بورن- هابر، ونلاحظ فيها وجود طريقين محتملين للوصول من الحالة الأولية:



إلى الحالة النهائية (بلور) NaCl فحرارة التفاعل اللازمة لاجتياز الطريق الأول هي $\Delta H_{f(\text{NaCl})}$ ومجموع الطاقات اللازمة لاجتياز الطريق الثاني هي:



وبتعويض كل حد بما يساويه من الطاقة نحصل على:

$$.٩٨,٢ - = ٢٦,٠ + ٢٩,٠ + ١١٨,٥ + ٨٥,٨ - U(\text{NaCl})$$

$$.١٨٥,٩ - = U(\text{NaCl}) \text{ كيلو سعر/جزيء جرامي.}$$

ومن النتيجة نرى أن القيمة النظرية لطاقة الشبكة البلورية لمركب كلوريد الصوديوم (NaCl) المساوية لـ - ١٨٣,٣ كيلو سعر/جزيء جرامي تدعم القيمة التجريبية التي تساوي ١٨٥,٩ كيلو سعر/جزيء جرامي وتؤكددها.

فلو عالجنا العديد من المركبات الأيونية بالطريقة السابقة نفسها لوجدنا أن مجموعة النتائج التجريبية تتفق مع النتائج النظرية، وبرهاننا على ذلك الجدول (٢،٢).

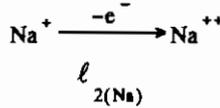
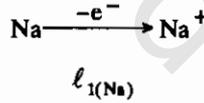
الجدول رقم (٢،٢). القيم المحسوبة والنظرية لطاقة الشبكة البلورية لبعض المركبات الأيونية.

المركب الأيوني	طاقة الشبكة البلورية كيلو سعر/جزء جرامي	
	القيمة النظرية	القيمة المحسوبة وفق دورة بورن - هابر
LiF	٢٤٨ -	٢٤٨ -
LiCl	٢٠٠ -	٢٠٥ -
LiBr	١٩٠ -	١٩٥ -
LiI	١٧٦ -	١٨١ -
NaF	٢١٥ -	٢١٩ -
NaCl	١٨٣ -	١٨٦ -
NaBr	١٧٥ -	١٧٩ -
NaI	١٦٤ -	١٦٧ -
KF	١٩٣ -	١٩٥ -
KCl	١٦٤ -	١٧٠ -
KBr	١٥٨ -	١٦٤ -
KI	١٥٠ -	١٥٤ -
RbF	١٨٥ -	١٨٥ -
RbCl	١٥٤ -	١٢٦ -
RbBr	١٤٩ -	١٥٧ -
RbI	١٤٢ -	١٤٨ -

والخلاصة فإننا نقبل النموذج المقترح للمركبات الأيونية لكوسل.

إن سبب ثبات مركب كلوريد الصوديوم هو تحرر كميات متتابة من الطاقة عند تشكل شبكته البلورية بدءاً من الأيونات Na^+ و Cl^- ، وليس بسبب بنيات الأيونات الإلكترونية لـ: Na^+ و Cl^- (القليلة الثبات) التي تشكل تلقائياً، وفي الحقيقة فإن تشكل الأيونات Na^+ و Cl^- من ذراتها Na و Cl غير ممكن، لأنه يتطلب طاقة كبيرة مقدارها: $118,5 - 85,8 = 32,7$ كيلو سعر/جزء جرامي. فإذا كانت الشبكة البلورية لمركب كلوريد الصوديوم ($NaCl$) من حيث الطاقة أكثر استقراراً من الخليط الغازي $Na(g) + Cl(g)$ فإن الطاقة اللازمة لتشكيل الأيونات Na^+ و Cl^- تكون أكبر من الطاقة المتحررة أثناء تشكل البلورة (الناتج التجاذب الكهربائي الموجود بين الأيونات). فالذي يساعد إذن على تشكل الرابطة الأيونية هو أن تكون الطاقة اللازمة لتشكيل الأيونات المكونة للمركب الأيوني أقل مما يمكن. فالمركب الأيوني ذو الصيغة $NaCl_2$ غير ثابت لأن تشكل أيون الصوديوم الثنائي (Na^{2+}) يتطلب تقديم كمية كبيرة من الطاقة تساوي مجموع طاقة تأين مرحلتين:

(٢، ١٤)



أي $1208,5 = 1090 + 118,5 = \ell_{2(Na)} + \ell_{1(Na)}$ كيلو سعر/جزء جرامي.

وهذه الكمية الكبيرة من الطاقة تؤكد عدم حدوث مثل هذا التأين لأن طاقة الشبكة البلورية المتحررة أثناء تشكل البلورة أقل بكثير من الطاقة اللازمة لتشكيل

الأيون Na^{+} . وبالمقابل لو قارنا بين المركبين $CaCl$ و $CaCl_2$ نجد أن $CaCl_2$ أكثر ثباتا من المركب الآخر فطاقة مرحلتي التأين للكالسيوم متقاربة نسبيا:

$$l_{2(Ca)} + l_{1(Ca)} = 141 + 273,5 = 414,5 \text{ كيلو سعر/جزيء جرامي}$$

ومن ناحية أخرى نستطيع أن نستعيد ضعف طاقة القابلية الإلكترونية (الميل

الإلكتروني) العائدة لذرتي الكلور في المركب $CaCl_2$ التي تساوي: $2 \times 85,8 =$

$171,6$ كيلو سعر/جزيء جرامي وتكون كمية الحرارة المستعادة عند تشكل $CaCl_2$

$414,5 - 171,6 = 242,9$ كيلو سعر/جزيء جرامي. أما كمية الحرارة المستعادة

عند تشكل $CaCl$ فتساوي: $141 - 85,8 = 55,2$ كيلو سعر/جزيء جرامي ويكون

الفرق الكائن في كميات الحرارة المستعادة عند تشكل المركبين: $242,9 - 55,2 =$

$187,7$ كيلو سعر/جزيء جرامي عند تشكل المركب $CaCl_2$ عنه أثناء تشكل المركب

$CaCl$ وهذا يعني أن احتمال تشكل الأيونات Ca^{+} أكبر من تشكل الأيونات Ca^{+} .

(٥, ٢, ٢) أنصاف الأقطار الأيونية

(١, ٥, ٢, ٢) فرضية أنصاف الأقطار الأيونية

في العلاقة النظرية لطاقة الشبكة البلورية التي مرت بنا سابقا:

$$U = -\frac{Me^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2, 19)$$

كنا قد حددنا قيم العوامل M و n ولم يبق علينا إلا تحديد مقدار المسافة الكائنة بين

الأيونات r_0 وهي المسافة الفاصلة بين مراكز الأيونات (المسافة بين قوى الجذب

الكهربائي وقوى تنافر بورن عند التوازن). وقد أمكننا تحديد هذه المسافة بالاعتماد

على دراسة انحراف إشعاعات X للحالة الصلبة وفي جدول باولنج (٢, ٣) نجد قيم

أنصاف الأقطار لبعض العناصر بالاعتماد على دراسة انحراف أشعة X لدى مرورها

عبر الشبكة البلورية. ومن المفيد معرفة الطريقة التي نحصل بواسطتها على أطوال

الروابط في المركبات الأيونية بالاعتماد على نموذج الرابطة الأيونية.

(٢, ٢, ٥, ٢) قيم أنصاف الأقطار الأيونية حسب باولينج مفاصة بالأنجستروم $^{\circ}A$ (٨)
 رأينا سابقاً أن البلورة الأيونية لا يمكن ضغطها بسبب قوى التنافر بين الأيونات
 الناتج عن عدم تداخل السحب الإلكترونية ونية للأيونات المكونة للبلورة. وهذا يقودنا
 للفرضية التي تقول إن أيونات البلورة تصطف بعضها إلى بعض وكأنها كرات متماسة
 تماماً. ونتيجة لذلك فإن أبعاد البلورة تعتمد على هذا الترتيب داخل البلورة وعلى
 المسافة الفاصلة بين الأيونات عند التوازن الكهربائي بين الأيونات (r_0). فإذا قبلنا
 بتماس الأيونات فإن r_0 تساوي : $r_0 = r_+ + r_-$.
 تعبر r_+ و r_- عن أنصاف أقطار الأيونات الموجبة والسالبة بالشكل (٢, ١٢).



الشكل رقم (٢, ١٢). المسافة الفاصلة بين الأيونات.

ما يؤكد هذه الفرضية تجريبياً هو تحديد قيمة ثابتة لنصف قطر أيون ما يشترك في
 تكوين بلورات مختلفة. فإذا كان الأيون كرة ثابتة تماماً فيجب ألا يختلف نصف قطر كرة
 الأيون كثيراً إذا تعرض هذا الأيون لتأثير أيونات أخرى مختلفة الشحنة الكهربائية.
 والمثال التالي يبين لنا النتائج التجريبية بعد مقارنة أنصاف أقطار ما بين الأيونات
 لمختلف البلورات التي تحوي أيونا مشتركا:

$$^{\circ}A \ 2,81 = r_{(Cl^-)} + r_{(Na^+)} = r_0(NaCl) \quad (\text{أنجستروم})$$

$$^{\circ}A \ 3,14 = r_{(Cl^-)} + r_{(K^+)} = r_0(KCl)$$

$$^{\circ}A \ 3,33 = r_{(Na^+)} - r_{(K^+)} = r_0(NaCl) - r_0(KCl)$$

ونجد أيضاً:

$$^{\circ}A \ 0,50 = r_{(F^-)} - r_{(Cl^-)} = r_0(NaF) - r_0(NaCl) \quad (\text{جدول ٢, ٣})$$

تُظهر النتائج التجريبية السابقة أن اختلاف أنصاف الأقطار الأيونية لأيونين لا يتعلق بالبلورات التي يدخلان في تركيبها، وهذا يمثل برهاناً واضحاً على صحة الفرضية القائلة بثبات نصف قطر الأيون المشكل للبلورة.

(٣، ٢، ٥) تحديد أنصاف أقطار الأيونات

تمثل المسافة بين الأيونات (r_0) مجموع أنصاف أقطار الأيونات الموجبة والسالبة أي: $r_0 = r_+ + r_-$.

فإذا علمنا قيمة r_0 تجريبياً فيكفي معرفة نصف قطر أحد الأيونات حتى نحصل على قيمة نصف قطر الأيون الثاني بشرط أن يكون كلا الأيونين متماسين تماماً. وقد فرض باولينج طريقة لتقدير أنصاف أقطار الأيونات بالقول "إن نصف قطر أيون ما يتناسب عكساً مع مقدار شحنته". تبدو هذه الفرضية سهلة ومقبولة لأنه كلما زادت شحنة الأيون الموجبة كان أقل عدداً بالإلكترونات وكان نصف قطره أقل. يمكننا حساب شحنة الأيون الفعلية بطرح شحنة النواة من شحنة الإلكترونات التي يحملها الأيون ثم ضرب الناتج في عامل الحجب الإلكتروني (للمزيد من المعلومات يمكن الرجوع للمرجع: (The Nature of The Chemical Bond, Linus Pauling).⁽¹⁴⁾ مثال:

تساوي الشحنة النووية الفعلية لأيون الصوديوم Na^+ $6.48e$ ، ولأيون الفلور F^- $4.48e$ فتكون نسبة أنصاف الأقطار بعضها إلى بعض:

$$\frac{4.48e \cdot r_{(Na^+)}}{6.48e \cdot r_{(F^-)}}$$

وبما أن المسافة (r_0) بين الأيونين Na^+ و F^- تساوي 2.31 \AA (أنجستروم)، فإننا نكتب:

$$2.31 \text{ \AA} = r_{(F^-)} + r_{(Na^+)} = r_0$$

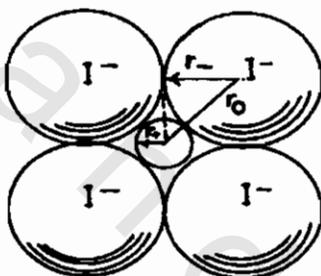
وبفرض $r_{(Na^+)} = s$ يكون $r_{(F^-)} = 2.31 - s$ وبالتعويض في العلاقة السابقة:

$$\frac{4.48e}{6.48e} = \frac{\text{س}}{\text{س}-2.31}$$

$$r_{(\text{Na}^+)} = 0.95 \text{ \AA}$$

$$0.95 - 2.31 = r_{(\text{F}^-)} = 1.36 \text{ \AA}$$

وقد أوردنا في جدول ٢-٣ بعض قيم أنصاف أقطار الأيونات حسب طريقة باولنج. هناك طريقة أخرى لحساب قيم أنصاف أقطار بعض الأيونات في البلورات التي تتكون من أيونين لهما أنصاف أقطار مختلفة جدا، فهذه الطريقة يحدد الأيون ذو الحجم الأكبر المسافة بين الأيونات r_0 . ولناخذ حالة مركب يوديد الليثيوم (LiI) حيث يكون أيون اليوديد هو الأكبر. وكما هو معروف فإن بنية LiI تشبه بنية NaCl إذ توضع أيونات اليوديد I^- وأيونات الليثيوم (Li^+) في مستوى وفق الشكل (١٣، ٢).



الشكل رقم (١٣، ٢). ترتيب أيونات اليود حول أيون الليثيوم.

ففي هذه الحالة تكون المسافة بين الأيونات لا تساوي $r_0 + r_-$ لأن الأيونين ليسا متماسين تماما. وتكون هذه المسافة r_0 مساوية:

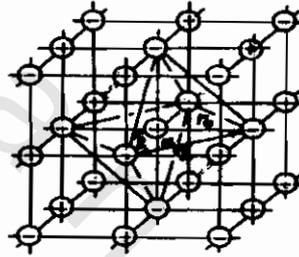
$$r_- \sqrt{2} = r_0 \quad \text{أي أن} \quad r_- = \frac{1}{\sqrt{2}} r_0$$

وهكذا يمكننا أن نحصل على r_0 من قياس أنصاف أقطار الأيونات I^- بواسطة أشعة X، لأن أيونات I^- متماسة تماما وتحصر بينها أيونات الليثيوم (Li^+) الصغيرة الحجم. تبلغ المسافة بين أيونات I^- 4.24 \AA وعليه يكون $r_{(\text{I}^-)} = 2.12 \text{ \AA}$.

تعتبر هذه الطريقة طريقة سهلة لتحديد المسافة بين الأيونات بشرط أن تكون الأيونات المكونة للبلورة متفاوتة في الحجم كثيراً.

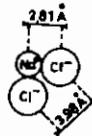
(٤, ٥, ٢, ٢) نتائج أبعاد الأيونات

يتأثر ترتيب الأيونات المشكلة للبلورة بحجم هذه الأيونات، ففي مركب كلوريد الصوديوم (NaCl) يحاط كل أيون من أيونات الصوديوم (Na^+) بستة أيونات كلوريد (Cl^-) مكوناً بذلك ثماني وجوه منتظماً نقول عندها إن للصوديوم في بلورة كلوريد الصوديوم تساندا سداسياً وكذلك للكلور، والشكل (٢, ١٤) يبين ذلك.



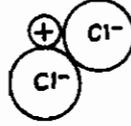
الشكل رقم (٢, ١٤). ترتيب ستة أيونات سالبة حول كل أيون موجب.

بما أن المسافة بين الأيونات (r_0) في بلورة NaCl تساوي 2.81 \AA تكون المسافة الفاصلة بين كل أيوني كلوريد (Cl^-) مساوية $r_0 \sqrt{2}$ أي 3.98 \AA . وبما أن نصف قطر أيون الكلوريد (Cl^-) يساوي 1.81 \AA تكون أيونات الكلوريد في مركب كلوريد الصوديوم متباعدة بعضها عن بعض وغير متماسة والشكل (٢, ١٥) يبين ذلك.



الشكل رقم (٢, ١٥). تباعد أيونات الكلوريد عن بعضها في كلوريد الصوديوم.

فإذا كان لدينا بلورة ما تتكون من أيونات كلوريد Cl^- إلى جانبها أيونات أصغر من أيونات الصوديوم Na^+ فإن أيونات الكلوريد ستقترب بعضها من بعض أكثر وتصبح شبكتها البلورية أكثر تراصاً عند تماس أيونات الكلوريد أي عندما $2\sqrt{2}r_- = r_+$ أو $2\sqrt{2}(r_- + r_+) = r_-$ أي أن نسبة $\frac{r_+}{r_-} = 1 - \sqrt{2} = 0.414$ والشكل رقم (٢، ١٦) يبين ذلك.



الشكل رقم (٢، ١٦). تماس أيونات الكلوريد في حالة وجود أيون موجب صغير.

فإذا تضاءلت النسبة $\frac{r_+}{r_-}$ أي إذا تضاءل حجم الأيون الموجب مع بقاء حجم الأيون السالب على حاله فإن أيونات الكلوريد Cl^- لا تستطيع الاقتراب أكثر من الأيون الموجب إلا إذا تغير شكل الشبكة البلورية. فإذا أردنا أن تقترب الأيونات السالبة من الأيونات الموجبة أكثر فإنه يجب تقليل طاقة البلورة. وهذا لا يتم إلا إذا أحيط الأيون الموجب بأربعة أيونات سالبة عوضاً عن ستة في شبكة كلوريد الصوديوم. تعتبر هذه الملاحظة عامة وصحيحة وهي تؤيد القول بأن الأيونات تنتظم داخل الشبكة البلورية دون تزاخم أو حشر.

نستنتج مما قلناه عن الرابطة الأيونية إن العوامل التي تساعد على نشوء هذه الرابطة هي:

- ١ - ضعف طاقة تأين الذرة التي ستحمل الشحنة الموجبة.
- ٢ - قوة الميل الإلكتروني (القابلية الإلكترونية) بالقيمة المطلقة للذرة التي تحمل الشحنة السالبة.

٣ - الشحنة العالية للأيون الموجب والسالب.

فإذا كان العاملان الأوليان هما المسيطران فسوف تتحرر طاقة كبيرة عندما تترتب الأيونات لتبني شبكة البلورة.

يمكن للأيونات الموجبة والسالبة التي تشترك لتشكيل البلورة الأيونية أن تتكون من مجموعة من الذرات كالأيونات NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ . ونشير هنا إلى أن نموذج الرابطة الأيونية الذي جئنا على ذكره لا يمثل إلا جزءا يسيرا من كم المركبات التي تعتبر من المركبات الأيونية وأن نموذج الرابطة الأيونية اعتمد التوازن الكهربائي أساسا ومبدأ، وهذا لا يصح في حالة الجزئيات المتماثلة ك: Cl_2 , N_2 , H_2 , O_2 .

كما يوجد العديد من المركبات كأكاسيد: النتروجين، والكبريت، والكلور، والكربون التي تتكون من ذرات ذات طاقة تأين عالية ومتقاربة تكون فيها الرابطة الأيونية بين الذرات مستحيلة. إن هذه الاعتبارات والملاحظات قادتنا للبحث عن نموذج آخر من الروابط الكيميائية التي تستطيع أن تفسر ما يتم في هذه المركبات لكي تجتمع ذراتها بعضها إلى بعض.

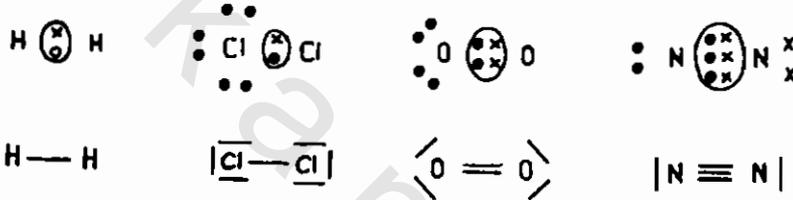
(٣، ٢) الرابطة التساهمية

تشمل دراسة الرابطة التساهمية الموضوعات التالية:

- ١ - النموذج الأول للرابطة التساهمية وفرضية لويس ولانجماير.
- ٢ - الصفات العامة للرابطة التساهمية.
- ٣ - أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ .
- ٤ - جزيء الهيدروجين H_2 .
- ٥ - الطريقة التقريبية لبناء المدارات الجزيئية بالجمع الخطي للمدارات الذرية (MO-LCAO).
- ٦ - بنية بعض الجزئيات البسيطة.
- ٧ - نظرية تهجين المدارات الذرية.
- ٨ - مقارنة نتائج النظريات السابقة مع النتائج التجريبية.
- ٩ - ظاهرة الطنين.
- ١٠ - الصفات الأيونية الجزيئية لبعض الروابط التساهمية.

(١، ٣، ٢) النموذج الأول للرابطة التساهمية وفرضية لويس ولانجمير

اقترح كوسل في عام ١٩١٦م أول فرضية للرابطة الأيونية وفي الوقت نفسه وضع لويس ولانجمير فرضية أخرى لرابطة خاصة تتعلق بالجزيئات المتماثلة ك: Cl_2, N_2, H_2, O_2 . وفق فرضية لويس ولانجمير فإن الرابطة بين الذرات المتماثلة تنتج عن وضع إلكترون أو أكثر أو أزواج من الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرات تقدمها كل ذرة من الذرات المكونة لهذه الرابطة وهذا هو الأساس الذي تقوم عليه الرابطة التساهمية. فالزوج الإلكتروني أو الأزواج الإلكترونية التي وضعت بشكل مشترك تخص كلا الذرتين على حد سواء. ونورد بعض الأمثلة على هذا النوع من الروابط، والتي نشير فيها فقط للإلكترونات الموجودة في المدارات الخارجية لكل ذرة.

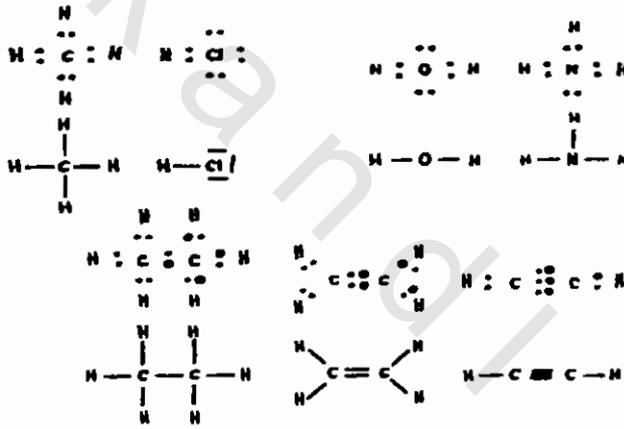


○ تفر أزواج الإلكترونات المشاركة

الشكل رقم (١٧، ٢). نماذج للروابط التساهمية.

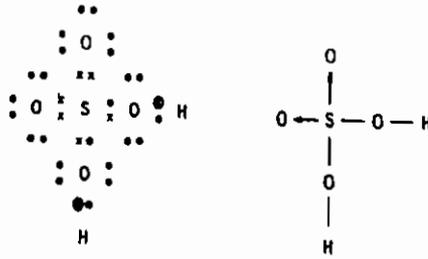
فالرابطة التساهمية الأحادية تضع زوجا إلكترونيا واحدا مشتركا بين الذرتين والرابطة التساهمية الثنائية تضع زوجين من الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرتين والرابطة التساهمية الثلاثية تضع ثلاثة أزواج من الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرتين. نلاحظ من هذه الأمثلة أن كل ذرة تضع بشكل مشترك مع الذرة المجاورة لها إلكترونا أو عدة إلكترونات من إلكتروناتها الخارجية ليصبح عدد الإلكترونات الخارجية لكل ذرة ثمانية، فنأخذ بذلك الذرات شكلا إلكترونيا مستقرا مشابهة لبنية الغاز النادر (العناصر الخاملة). أي أن الذرات تكمل مدارها الخارجي ليصبح شكله مشابهة لشكل المدار الخارجي للغاز النادر الذي يأتي في الدورة نفسها.

إذن فنموذج الرابطة التساهمية يعتمد على وضع الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرتين المشكلتين للرابطة التساهمية بعكس نموذج الرابطة الأيونية الذي يعتمد على انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى. بناءً على الفرضية التساهمية السابقة يمكن بناء العديد من الجزئيات إذ تسعى كل ذرة وفق هذه الفرضية لأن تحيط نفسها بثمانية إلكترونات خارجية لتصبح بنية طبقتها الخارجية مشابهة لبنية الطبقة الخارجية للغاز الخامل الذي يأتي في نفس الدورة في جدول التصنيف الدوري (تدعى هذه القاعدة قاعدة المئمن الإلكتروني أو قاعدة الثمانية) ويبين الشكل (٢، ١٨) بعض الجزئيات المعروفة التي يعتمد بناؤها على قاعدة المئمن الإلكتروني.



الشكل رقم (٢، ١٨). أمثلة لجزئيات تتبع قاعدة الثمانية.

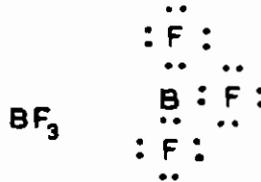
يتبادر لنا بعض الأسئلة في هذا المجال منها: هل لهذه الفرضية ما يؤكدها ويدعمها تجريبياً؟ وهل هناك اختلاف حقيقي بين الرابطة الأحادية C-C والثنائية C=C والثلاثية C≡C؟ وهل الرابطة التي تم بناؤها على زوج إلكتروني واحد أقوى أم الرابطة ذات زوجين إلكترونيين أو ثلاثة أزواج إلكترونية؟ والجواب عن هذه التساؤلات يأتي



يشير السهم ← إلى الرابطة التساهمية الأيونية (التناسقية)

الشكل رقم (٢,٢٠). بنية جزيء حمض الكبريتيك.

وبهذا صار لدينا نموذج آخر للرابطة التساهمية الذي يساعد على توضيح بنية العديد من الجزيئات ويلقي الضوء على وجود حمض الكبريتيك ذي الصيغة H_2SO_4 وعدم وجود حمض الكبريتيك ذي الصيغة H_2SO_5 . إلا أن هناك العديد من الجوانب الغامضة الصعبة التفسير في فرضية الرابطة التساهمية منها وجود العديد من المركبات المعروفة الثابتة التي لا تخضع لقاعدة الثمّن الإلكتروني وهذا ما نراه في مركب فلوريد البورون BF_3 ، ومركبات الزينون XeF_6, XeF_2 التي لا تخضع لقاعدة الثمانية، بسبب وجود ثمانية إلكترونات في الطبقة الخارجية لذرة الزينون قبل اتحادها مع ذرة الفلور كما يتضح من شكل (٢,٢١). تفرض علينا هذه الاستثناءات معرفة بنية هذه المركبات بصورة أفضل والتعمق في الدراسة النظرية لنموذج الرابطة التساهمية.



الشكل رقم (٢,٢١). بنية ثلاث فلوريد البورون. ذرة البورون محاطة بستة إلكترونات فقط.

(٢, ٣, ٢) الصفات العامة للرابطة التساهمية

يعتمد مبدأ الرابطة التساهمية على مبدأ الرابطة الأيونية نفسه، وهو أن انخفاض طاقة نموذج الرابطة يزيد من ثبات النموذج فنشوء رابطة تساهمية بين ذرتين يصاحبه انخفاض في الطاقة الكلية للذرتين. والقيمة المطلقة لانخفاض الطاقة يعبر عن مقدار ثبات الرابطة. وبناءً على ذلك يجب إيجاد طريقة (كما رأينا في نموذج الرابطة الأيونية) نظرية لقياس مقدار انخفاض الطاقة على أن يتوافق مقدار الانخفاض مع المقدار المقاس تجريبياً.

كما مر لم يشر نموذج الرابطة الأيونية للمفهوم الموجي للإلكترونات، بل اعتبر الأيونات كرات إلكترونية غير قابلة للانضغاط وذات نصف قطر محدد بدقه وليس هناك أي مجال للاحتمال في هذا النموذج. لكن نموذج الرابطة التساهمية يعتمد مبدأ الاحتمال والتقريب. ودراسة نموذج الرابطة التساهمية يفرض علينا الأخذ بمفهوم موجية الإلكترونات واحتمال وجودها أي الأخذ بمبدأ الاحتمالية الناتج عن النظرية الموجية للإلكترون. وهذا الاختلاف الواضح بين المبدأ الذي يعتمد عليه نموذج الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية يمثل التفاوت الشاسع بين كلتا النظريتين.

تم الرابطة التساهمية بين ذرتين نتيجة توزع الكثافة الإلكترونية بطريقة تؤدي لانخفاض أعظمي في طاقة الذرتين المكونتين للرابطة. إن احتمال تمركز الكثافة لأي ذرة $1\psi^2$ (حيث تشير $1\psi^2$ للكثافة الإلكترونية) نحصل عليه من تكامل دقيق لعلاقة شرودنجر على الذرة كذرة الهيدروجين H أو بشكل تقريبي على الذرات الأكثر تعقيداً. فعلاقة شرودنجر هي العلاقة الأساسية الوحيدة التي توضح السلوك الموجي وتفسره للجسيمات المتناهية في الصغر التي يمكن تطبيقها على الإلكترونات التي تنتمي لنموذج يحوي أكثر من ذرة، إذ يكفي إدخال العوامل التي تصف النموذج المعتبر في علاقة شرودنجر لنحصل من هذه العلاقة على توزع الكثافة الإلكترونية ويتم هذا بالحل الرياضي لعلاقة شرودنجر المطبقة على النموذج المعتبر. فمن الحل الرياضي يمكننا أن نستنتج ما يلي :

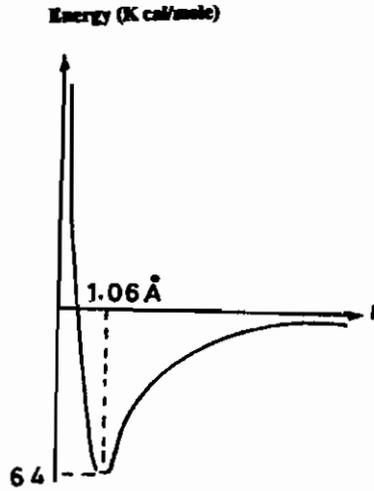
١ - مقادير الطاقة الكلية للإلكترون أو الإلكترونات المقبولة (المسموح بها) أي قيم مستويات الطاقة.

٢ - التوابع الموجية ψ العائدة لقيم الطاقة تلك أي التوزيع الإلكتروني لكل مستوى طاقة. فمن معرفة قيم الطاقة للإلكترون أو الإلكترونات للنموذج المكون من ذرتين أو عدة ذرات يمكننا أن نقرر ما إذا كان التوزيع الإلكتروني الجديد يصاحب بانخفاض طاقة أم لا، وهل سيكون هناك رابطة ثابتة. إضافة إلى مقارنة قيم الطاقة الناتجة من حل معادلة شرودنجر مع القيم التجريبية التي هي الاختبار الحقيقي لصحة النظرية الموجية للإلكترونات.

تحول المدارات الذرية التابعة للذرات قبل تشكل الرابطة إلى مدارات جزيئية بعد تشكل الرابطة. ونطلق كلمة جزيئات على كل اتحاد يضم ذرتين أو أكثر، فالمدار الجزيئي ما هو إلا سطح يكون فيه احتمال كبير لوجود إلكترون تابع للجزيء. نستنتج مما سبق أن حل معادلة شرودنجر المطبقة على جزيء تقدم لنا معلومات قيمة عن أشكال المدارات الجزيئية ومقدار طاقاتها بشكل دقيق.

(٢، ٣، ٣) أيون جزيء الهيدروجين H_2^+

تشكل الرابطة التساهمية بين بروتوني أيون جزيء الهيدروجين بواسطة الإلكترون الوحيد الذي يحويه الأيون H_2^+ . تدعى هذه الرابطة رابطة الإلكترون الواحد. كما أن طاقة هذه الرابطة التجريبية تبلغ - ٦٤ كيلو سعر/جزيء جرامي، كما يبلغ طولها $1,06 \text{ \AA}$ أنجستروم. إن طاقة هذه الرابطة كبيرة بالقيمة المطلقة وهي أعلى من ١٠ كيلو سعر/جزيء جرامي. ويبين الشكل رقم (٢، ٢٢) تغيرات طاقة الرابطة في الأيون H_2^+ عند تغير المسافة الفاصلة بين النواتين r . كما تظهر النتائج التجريبية هذه أن تشكل الأيون H_2^+ يتم عند اقتراب ذرة هيدروجين من بروتون كما في الشكل (٢، ٢٣).



الشكل رقم (٢٢، ٢). منحى طاقة الرابطة في الأيون H_2^+ كدالة في المسافة بين النواتين.



الشكل رقم (٢٣، ٢). اتحاد ذرة هيدروجين مع بروتون.

يشير A لبروتون ذرة الهيدروجين H ، و B يشير للبروتون المقرب من ذرة A و r_A و r_B يشير لبعده إلكترون ذرة A عن البروتون A والبروتون B و r_{AB} يشير لبعده البروتونين بعضهما عن بعض. يبين الشكل (٢، ٢٣) كيفية ارتباط البروتون H^+ بذرة الهيدروجين H برابطة ذات طاقة عالية نسبياً إذ ترى قوى التجاذب الكهربائي بين الإلكترون والنواتين وكذلك قوى التنافر بين النواتين. فالإلكترون يخضع لقوى جذب من قبل النواتين تجعله يتمركز بينهما وهو يمارس بدوره قوى جذب على النواتين بالاتجاه المعاكس مساوية لقوى جذب النواتين له. لذلك يبقى الإلكترون بين النواتين مشكلاً رابطة تجمع النواتين بعضهما إلى بعض. إن التفسير الذي أوضحناه ما هو إلا تفسير وصفي يؤكد ثبات أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ ولكي يكون هذا التفسير

أكثر إقناعاً يجب أن تتوافق نتائج الحسابات النظرية لطول الرابطة وطاقاتها مع المعطيات التجريبية الفعلية، فالطاقة الكامنة لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ الموافقة للبعد r_A و r_B و r_{AB} تساوي:

$$(٢, ١٦) \quad U = -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}}$$

ملاحظة

تعتبر طاقة الرابطة عن الطاقة المتحررة عند تشكيل الرابطة، وهي ذات إشارة سالبة دائماً. أما طول الرابطة فهو البعد الكائن بين النواتين. والسؤال الذي يتبادر هو عن قيمة r_A و r_B عندما تكون المسافة الفاصلة بين النواتين r_{AB} ؟ ومقدار الطاقة الحركية للإلكترون عند هذه المسافة؟

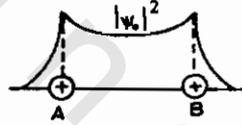
للإجابة عن ذلك نفرض أن النواتين ثابتان عند قيمة من قيم r_{AB} وأن الإلكترون يخضع لجذب النواتين وأنه يسلك سلوك إلكترون يخضع لنواة واحدة، أي أن الإلكترون يسلك سلوكاً موجياً لا يخضع في حركته لقوانين الميكانيكا الكلاسيكية. وبناء على ما سبق فإن أفضل علاقة تنطبق على حالته الحركية هي علاقة شرودنجر (وهو المبدأ الأساسي للميكانيكا الموجية) أي:

$$(٢, ١٧) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0$$

تعتبر (ψ) عن تابع موجة الإلكترون، كما تعبر الحدود $\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2}$ عن المشتقات الجزئية من الدرجة الثانية لـ ψ بالنسبة لإحداثيات الفراغ الثلاثة Z, Y, X ولتطبيق علاقة شرودنجر على أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ يكفي تعويض U بقيمتها، فنحصل على العلاقة التالية:

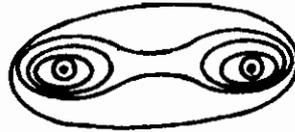
$$(٢, ١٨) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[W - \left(-\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right) \right] \psi = 0$$

ويتكامل هذه العلاقة التفاضلية وإنشاء المنحنى النظري للطاقة الكلية (W) للنموذج بالنسبة للمسافة r_{AB} الفاصلة بين النواتين نجد أن المنحنى المنشأ نظريا يتطابق كليا مع المنحنى المنشأ تجريبيا. كما أن طاقة نقطة النهاية الدنيا للمنحنى المنشأ نظريا تتطابق مع القيمة الدنيا المحسوبة تجريبيا لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ ، وتساوي ٦٤- كيلو سعر/جزيء جرامي. كما نجد مسافة التوازن لأقل طاقة r_{AB} تساوي ١,٠٦ Å. إن تطابق النتائج النظرية مع النتائج التجريبية يؤكد أن الإلكترون هو الذي يشكل الرابطة بين النواتين ، وأن الإلكترون يسلك سلوكا رياضيا وفق علاقة شرودنجر كما لو كان يخضع لتأثير نواة واحدة. تعطينا علاقة شرودنجر بالإضافة لطول الرابطة كيفية توزع الكثافة الإلكترونية المحتملة للإلكترون في الفراغ المحيط بالنواتين الذي نعبر عنه بـ $1\psi_01^2$. ويظهر الشكل (٢, ٢٤) تغيرات $1\psi_01^2$ (الكثافة الإلكترونية المحتملة) عندما يكون H_2^+ بأقل طاقة له أي بحالته المستقرة الأساسية (Ground State).



الشكل رقم (٢, ٢٤). تغيرات $1\psi_01^2$ على امتداد المحور الذي يصل النواتين.

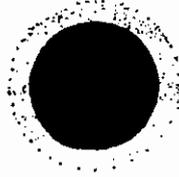
واضح أن الإلكترون يقضي جل وقته بين النواتين ، وهذا ما تؤكدته فرضيتنا السابقة. من المفيد أن نرسم المنحنيات التي تصل النقاط التي تكون فيها الكثافة الإلكترونية المحتملة $1\psi_01^2$ ذات قيمة ثابتة (شكل رقم ٢, ٢٥).



الشكل رقم (٢, ٢٥). تغيرات $1\psi_01^2$ الثابتة القيمة لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ في حالته المستقرة الثابتة.

في حالة الذرات تدعى منحنيات الكثافة الإلكترونية هذه المدارات الذرية. كما تدعى المنحنيات التي تصل نقاط الكثافة الإلكترونية في الجزيء التي لها القيمة نفسها المدارات الجزيئية.

تجدر الإشارة إلى أننا برسم منحنيات الكثافة الإلكترونية المحتملة السابقة التي تتناسب مع مربع تابع الموجة $1\psi_01^2$ (أي تابع موجة الإلكترون) لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ في حالته الأساسية المستقرة. كما يمكننا مقارنة المدارات المرسومة في الشكل (٢,٢٥) ومدارات 1S لذرة الهيدروجين H في حالتها المستقرة. وكما رأينا في حالة ذرة الهيدروجين، فإن علاقة شرودنجر المطبقة على الأيون H_2^+ أعطتنا عدة توابع موجية ψ_n كحللول لها، ولكل تابع طاقة معينة W_n . لا تأخذ الطاقة أي قيمة ممكنة لأن طاقة الإلكترون الموجود في الأيون H_2^+ ذات مقدار كمي محدد فالإلكترون الأيون H_2^+ قد يشغل عدة مستويات طاقة: مستوى طاقة دنيا W_0 يعود للحالة الثابتة المستقرة، ومستوى طاقة عظمي ويعود للحالة المحرضة (المثارة). نشير هنا إلى أن المدارات الجزيئية للحالة المستقرة الأساسية لأيون H_2^+ الممثلة في الشكل (٢,٢٥) تبين أن المحور الذي يصل بين النواتين هو محور تناظر لأيون H_2^+ كما يمكننا رؤية تدرج الكثافة الإلكترونية لأيون H_2^+ وهو في حالته الأساسية المستقرة، وذلك بعد دوران الشكل (٢,٢٥) ٩٠° حول محور عمودي على الخط الذي يصل بين النواتين لينتج الشكل (٢,٢٦).



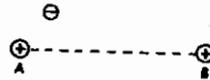
الشكل رقم (٢,٢٦). السحابة الإلكترونية لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ .

إذا كان المدار الجزيئي الذي يصل بين نواتي الأيون H_2^+ محورا لتناظر الأيون H_2^+ ، فإننا نرمز له بالحرف σ (سيجما)، وتسمى الرابطة برابطة سيجما. إن التفسير

الواضح الذي توصلنا إليه عند تطبيق الطريقة السابقة (علاقة شرودنجر) على الأيون H_2^+ لا يمكن استخدامها في حالة الجزئيات الأكثر تعقيدا حتى ولا في حالة جزيء الهيدروجين H_2 الذي يحوي إلكترونين وكذلك الهيليوم He ، وسبب ذلك استحالة حل معادلة شرودنجر لتلك الجزئيات. لذلك علينا أن نبحث عن طريقة أخرى تقريبية تدعى طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (التداخل الخطي للمدارات الذرية) التي نستطيع بواسطتها التغلب على صعوبة حل معادلة شرودنجر.

(١, ٣, ٣, ٢) الطريقة التقريبية للجمع الخطي للمدارات الذرية المطبقة على الأيون H_2^+

لا نستخدم الطريقة التقريبية هذه في حالة أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ لأن علاقة شرودنجر أعطتنا نتائج دقيقة لهذه الحالة لكننا نستخدم الأيون H_2^+ في هذه الدراسة لأنه يمثل أبسط حالة، والنتائج التقريبية التي سنحصل عليها بتطبيق الطريقة التقريبية سوف نعممها على نماذج أكثر تعقيدا و نعتاد على مثل هذه الطريقة من الحساب. إذا كانت نواتا أيون الهيدروجين H_2^+ بعيدتين جدا تكون ذرة الهيدروجين في جهة والبروتون في جهة أخرى، وقد يكون الإلكترون قريبا من إحدى النواتين، ولتكن النواة A كما في شكل (٢, ٢٧).



الشكل رقم (٢, ٢٧). حالة الفراغ الإلكتروني من إحدى النواتين.

توصف حركة هذا الإلكترون بتابع موجة φ_A ، وهو حل لمعادلة شرودنجر المطبقة على ذرة الهيدروجين H التي نواتها A. وعندما تقترب النواتان A وB بعضهما من بعض يمكن لتابع الموجة φ_A الذي يصف حالة الإلكترون الذي يخص النواة A أن يصبح تابع موجة تقريبا يصف حالة الإلكترون في الأيون H_2^+ . وعندما تقترب النواتان A وB

أكثر فأكثر بعضهما من بعض يمكن اعتبار الإلكترون خاصا بالنواة B، وفي هذه الحالة فإن تابع الموجة φ_B الذي هو حل لمعادلة شرودنجر المطبقة على ذرة الهيدروجين التي أشرنا لنواتها بالحرف B يمكنه أن يأخذ معنى تابع الموجة نفسه φ_A والذي اعتبرناه حلا تقريبا. وبناء على ما تقدم هناك إذن حلان تقريبيان هما φ_B و φ_A يصفان بشكل تقريبي حركة الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ وهذان الحلان التقريبيان يصفان المدارات الذرية قبل تشكل الرابطة.

تبرهن طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية على أن الجمع الخطي للحلول التقريبية التي تصف المدارات الذرية ما هو إلا حل تقريبي عام أكثر شمولاً يعبر عنه بالعلاقة:

$$(٢, ١٩) \quad \Psi = C_1 \varphi_A + C_2 \varphi_B$$

تعبّر (ψ) عن تابع الموجة العام للجزيء.

و C_1, C_2 ثابتان

وتعبّر φ_A عن حل لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين التي نواتها A.

وتعبّر φ_B عن حل لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين التي نواتها B.

يجب أن نبحث في المعادلة السابقة عن قيم الثابتين C_1 و C_2 بحيث نحصل منها على قيمة للتابع ψ يتناسب ومقدار طاقة قريبة من مقدار الطاقة التجريبية، وهذا يفرض علينا البحث عن تابع موجة يقلل من مقدار الطاقة. نستنتج من الحسابات الرياضية الدقيقة وجود حلين تقريبيين لتابعي الموجة بعد اختزال العوامل:

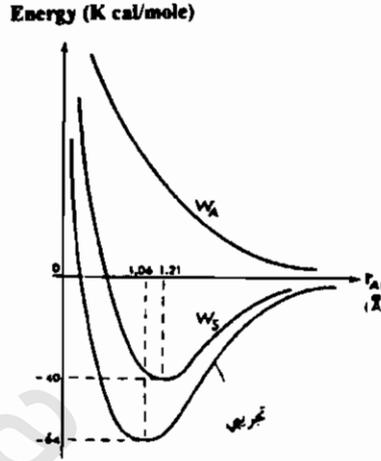
$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A + \varphi_B)$$

$$(٢, ٢٠) \quad \Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A - \varphi_B)$$

القيمة $\frac{1}{\sqrt{2}}$ هي قيمة تقريبية للثابت النظامي الذي يحقق العلاقة: $\int_0^{2\pi} 1\Psi^2 dv = 1$

حيث تتناسب الكثافة الإلكترونية مع مربع التابع $1\Psi^2$

إذا لم يغير تابع الموجة ψ_s من إشارته عند إبدال A بـ B نقول عنه إنه تابع متناظر، أما إذا غير تابع الموجة ψ_A من إشارته عند إبدال A بـ B نقول إنه تابع غير متناظر، كما في الشكل رقم (٢٨-٢).

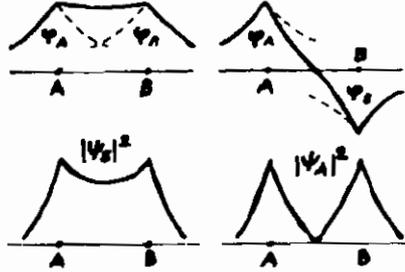


الشكل رقم (٢٨، ٢). التغير في طاقة الأيون تبعاً لتغير المسافة بين النواتين.

يبين المنحنى البياني (٢، ٢٨) تغيرات طاقة الأيون H_2^+ وفق المسافة الكائنة بين النواتين r_{AB} فالمنحنى W_S يخص تابع الموجة المتناظر ψ_s والمنحنى W_A يخص تابع الموجة غير المتناظر ψ_A ومن الواضح أن تابع الموجة المتناظر ψ_s يشكل رابطة ذات طاقة مقدارها -٤٠ كيلو سعر/ جزيء جرامي عندما يكون البعد بين النواتين r_{AB} مساوياً لـ ١,٠٦ Å. أما في حالة تابع الموجة ψ_A فلا نرى أثراً لتشكيل رابطة. إذ أن الجزيء H_2^+ ذو الإلكترون الوحيد الموصوف بالتابع ψ_A لا يكون ثابتاً، بل يتفكك ليعطي ذرة هيدروجين H وبروتون H^+ أي $(H^+ + H)$.

يمكننا تمثيل الكثافة الإلكترونية المحتملة للتابعين $1\psi_s^2$ و $1\psi_A^2$ التي تعود لحالتي طاقة الإلكترون بشكل (٢، ٢٩).

$$\psi_B = K(\psi_A + \psi_B) \quad \psi_A = K(\psi_A - \psi_B)$$



الشكل رقم (٢,٢٩). الكثافة الإلكترونية لحالتي طاقة الإلكترون.

أما منحنيات المدارات الجزيئية التي تعود للكثافة الإلكترونية المحتملة $1\psi_s1^2$ و $1\psi_A1^2$ فتظهر كما في شكل (٢,٣٠).



الشكل رقم (٢,٣٠). منحنيات المدارات الجزيئية في الحالتين.

يوافق تابع الموجة المتناظر $1\psi_s1^2$ الكثافة الإلكترونية المرتفعة بين النواتين بسبب وجود الإلكترون بينهما، مما يؤدي لتشكيل رابطة بسبب الجذب الكهربائي الذي يمارسه الإلكترون على النواتين. يسمى المدار الجزيئي الذي يعود للتابع ψ_s المدار الرابط (شكل ٢,٣٠) فإذا شغل الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ هذا المدار فإنه يشكل الرابطة التي تجمع ذرة الهيدروجين (H) والبروتون H^+ والذي يصاحبه انخفاض في طاقة النموذج H_2^+ . أما المدار الجزيئي الآخر الذي يعود للتابع الموجي ψ_A فإنه يظهر منطقة بين النواتين تكون فيها الكثافة الإلكترونية المحتملة معدومة، إذ يكون الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ قريباً من إحدى النواتين وغالباً خارجها ولا يشكل أي رابطة بين

النواتين لتتافرها، وهذا هو سبب كون المدار الجزيئي العائد للتابع الموجي ψ_8 مدارا معاكسا للارتباط (شكل ٢,٣٠ ب). فإذا شغل الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ هذا المدار فسوف تتنافر النواتان، ولإبقائهما قريبتين بعضهما من بعض يجب تقديم طاقة للنموذج (للأيون H_2^+) ومنحنى W_8 في الشكل (٢,٢٨) يعبر عن هذا. فالمداران الرابط والمعاكس للارتباط متناظران ويشبهان شكل الأسطوانة حول المحور الذي يصل بين النواتين، نشير للمدار الرابط بالحرف (σ) وهي حالة النموذج المستقرة، وللمدار المعاكس للارتباط بالحرف (σ^*) (سيجما ذات النجمة) وهي حالة النموذج المحرصة (غير المستقرة).

ملاحظة

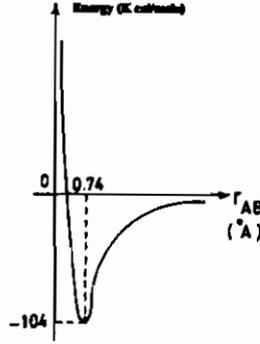
إن النتائج التي توصلنا إليها باعتماد طريقة الجمع الخطي التقريبي على أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ غير مرضية ولا تشبه النتائج الدقيقة التي حصلنا عليها عند اعتمادنا طريقة حل معادلة شرودنجر رياضيا.

والخلاصة فإن تشكل مدار جزيئي نتيجة توزيع الكثافة الإلكترونية يجب أن تصاحبه تغيرات في الطاقة. فلا يعني تشكل مدار جزيئي نشوء رابطة ما لم يصاحب هذا النشوء انخفاض في طاقة النموذج المعتبر، إذن فتشكل رابطة يعني انخفاضاً في الطاقة. أما المدار الجزيئي المعاكس للارتباط فإنه يصاحبه ارتفاع بالطاقة، وهذا يعني عدم تشكل رابطة مع أنه مدار جزيئي.

(٢,٣,٤) جزيء الهيدروجين

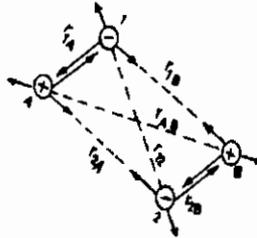
سوف نعالج حالة جزيء الهيدروجين بالطريقة نفسها التي عالجنا فيها أيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) فالرابطة في جزيء الهيدروجين تنشأ من إلكترونين موجودين في الجزيء. وجزيء الهيدروجين جزيء ثابت وهو أكثر ثباتاً من الأيون H_2^+ إذ تبلغ طاقة الرابطة في جزيء الهيدروجين - ١٠٤ كيلوسعر/جزيء جرامي عندما تكون

المسافة بين نواتي الجزيء H_2 تساوي 0.74 \AA كما نرى على المنحنى التجريبي ٣١-٢ الذي يبين تغيرات الطاقة وفقا للبعد الفاصل بين نواتي الجزيء H_2 r_{AB} .



الشكل رقم (٣١، ٢). الصير في طاقة الجزيء تبعاً لصير المسافة بين النواتين.

ينتج ثبات جزيء الهيدروجين (H_2) من تركز الكثافة الإلكترونية بين النواتين، مما يؤدي لاقتراب النواتين بعضهما من بعض لمسافة تساوي مسافة التوازن المساوية لـ 0.74 \AA . إن حالة جزيء الهيدروجين أكثر تعقيداً من حالة الأيون H_2^+ بسبب تدافع الإلكترونين في الجزيء H_2 مما يجعل من الصعوبة وجود الإلكترونين معا بين النواتين. كما تظهر التجربة أن قوى التجاذب المتبادل بين النواتين والإلكترونين هي التي تقرب نواتي جزيء الهيدروجين حتى المسافة 0.74 \AA وهو ما نلاحظه بسهولة على الشكل (٣٢، ٢).



الشكل رقم (٣٢، ٢). قوى التجاذب بين النواتين والإلكترونين.

عند المسافة $r_{AB} = 0.74 \text{ \AA}$ يتم التوازن بين قوى التجاذب مع قوى التنافر فيحصل بذلك جزيء الهيدروجين (H_2) لأقصى درجة من الثبات. لكن السؤال الذي يتبادر لنا هو عن كيفية توزع الكثافة الإلكترونية التي تؤدي لتوازن ثابت يتميز بطاقة رابطة مقدارها -10.4 كيلو سعر/جزيء جرامي وبعد بين النواتين مقدارها (0.74 \AA) . من المتوقع أن يخضع سلوك إلكتروني جزيء الهيدروجين H_2 لعلاقة شرودنجر، ولتطبيق هذه العلاقة على الجزيء H_2 يجب تعويض الطاقة الكامنة U بقيمتها التي تساوي في هذه الحالة:

$$U = \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2, 21)$$

تعتبر U عن الطاقة الكامنة للنموذج H_2

و e = شحنة الإلكترون.

و r_{1A} = بعد الإلكترون (١) عن النواة A.

و r_{1B} = بعد الإلكترون (١) عن النواة B.

و r_{2A} = بعد الإلكترون (٢) عن النواة A.

و r_{2B} = بعد الإلكترون (٢) عن النواة B.

و r_{AB} = بعد النواتين بعضهما عن بعض.

و r_{12} = بعد الإلكترونين (١) و (٢) بعضهما عن بعض.

من جهة أخرى فإن تابع الموجة Ψ الذي يصف توزع الكثافة الإلكترونية يتعلق بالإحداثيات الفراغية لإلكتروني الجزيء H_2 أي:

$$\Psi = (X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) \quad (2, 22)$$

بهذه الشروط نجد صعوبة كبيرة في حل معادلة شرودنجر بالدقة التي رأيناها

نفسها في حالة الأيون H_2^+ ، لذا نلجأ إلى الحسابات التقريبية التي تتم على النحو التالي:

١ - بما أننا لا نستطيع إيجاد تابع الموجة الحقيقي Ψ لذلك نختار تابع موجة محتملا

ومعقولا يصف الكثافة الإلكترونية المحتملة، وهذا هو التقريب الأول.

٢ - نعوض تابع الموجة المختار في معادلة شرودنجر ونحسب منها مقدار الطاقة. يحوي تابع الموجة المختار حدين يمكن تعديلهما بإجراء عدة حسابات محتملة بصورة نصل فيها إلى قيم متوافقة مع النتيجة النهائية.

هناك عدة نظريات لاختيار تابع الموجة لا مجال لذكرها لعدم جدواها هنا. ولكن تجدر الإشارة إلي أن العالمين هتلر ولندن قد أوجدا طريقة حساب استطاعا بواسطتها معالجة حالة جزيء الهيدروجين H_2 وذلك في عام ١٩٢٧م قبل معرفة طريقة الحساب التي استخدمت لمعالجة حالة أيون الهيدروجين H_2^+ فقد اعتبر هتلر ولندن أن الحل التقريبي الذي يصف حالة إلكترونين الجزيء H_2 هو التابع:

$$\Psi_1 = \Phi_{A(1)} \times \Phi_{B(2)} \quad (٢, ٢٣)$$

وبالاعتماد على مبدأ الشك لا يمكننا تمييز الإلكترونين بعضهما عن بعض فالإلكترون (٢) يمكن أن يوجد بالقرب من النواة A والإلكترون (١) يمكن أن يوجد بالقرب من النواة (B) ومن المنطقي أن نعتبر الحل التقريبي هو التابع الموجي التالي:

$$\Psi_2 = \Phi_{A(2)} \times \Phi_{B(1)} \quad (٢, ٢٤)$$

وبالجمع الخطي لهذين الحلين Ψ_1 و Ψ_2 نحصل على الحل التقريبي العام التالي:

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 \quad (٢, ٢٥)$$

وباللجوء لطريقة تغير الثوابت نحصل على قيم العوامل C_1 و C_2 التي تقلل من طاقة النموذج فنحصل على النتائج التالية:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{11}$$

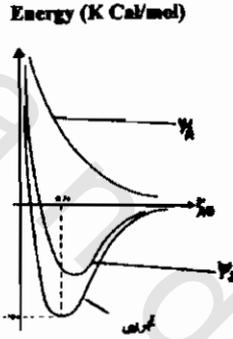
$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{11} \quad (٢, ٢٦)$$

وبتعمير قيم Ψ_1 و Ψ_2 بالعلاقات السابقة نحصل على:

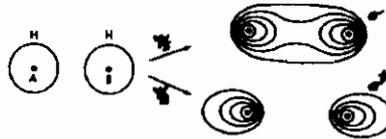
$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Phi_{A(1)} \times \Phi_{B(2)} + \Phi_{A(2)} \times \Phi_{B(1)} \right] \quad (٢, ٢٧)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Phi_{A(1)} \times \Phi_{B(2)} - \Phi_{A(2)} \times \Phi_{B(1)} \right] \quad (٢, ٢٨)$$

فإذا سُمح للإلكتروني جزئيء الهيدروجين (H_2) أن يتبادلا أماكنهما فإن تابع الموجة ψ_s لن يغير من إشارته ويكون متناظراً. أما تابع الموجة ψ_A فإنه يغير من إشارته ويكون غير متناظر. إن النتائج التي توصلنا إليها في حالة الجزيء H_2 تشبه لحد كبير ما رأيناه في حالة الأيون H_2^+ إذ أن الحلول التقريبية لمعادلة شرودنجر بالنسبة للجزيء H_2 أعطتنا تابعين موجيين الأول متناظر ψ_s والآخر غير متناظر ψ_A وكما نرى في الشكل رقم (٢,٣٣) فإن التابع الموجي المتناظر ψ_s يصف المدار الجزيئي الذي يرافق تشكله انخفاض في الطاقة وهو المدار الرابط سيجما σ وهو يشبه تماماً المدار الجزيئي الرابط سيجما σ الخاص بالأيون H_2^+ .



الشكل رقم (٢, ٣٣). التغير في طاقة المدار الجزيئي الرابط والمعاكس للارتباط تبعاً لتغير المسافة بين النواتين. أما تابع الموجة غير المتناظر ψ_A فإنه يصف المدار الجزيئي الذي يرافق تشكله زيادة في الطاقة وهو المدار المعاكس للارتباط سيجما σ^* وهو يشبه تماماً المدار المعاكس للارتباط σ^* الذي يخص الأيون H_2^+ . يمكننا أن نعبر عما سبق بالشكل رقم (٢,٣٤).



الشكل رقم (٢,٣٤). منحنيات المدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط.

تشكل الرابطة في حالة المدار الرابط σ بتمركز الكثافة الإلكترونية بين النواتين، وهذا لا نراه في حالة المدار المعاكس للارتباط σ^* ، فالمدار الرابط يمثل أقل طاقة في حين يمثل المدار المعاكس للارتباط الحالة المحرصة (المهيجة). إذا شغل إلكتروننا جزيء الهيدروجين H_2 المدار الرابط σ عليهما أن يتخالفا في اللف الذاتي (SPIN) وألا يكونا متوازنين وفق مبدأ باولي، كما يمكن تحديد مدار ما سواء كان هذا المدار ذرياً أم جزيئياً بثلاثة أعداد كمية ولا يتسع أي مدار إلا للإلكترونين لهما لف ذاتي متخالف (غير متوازنين في اللف الذاتي)، وإذا توسعنا في تفسير مفهوم اللف الذاتي وشرحه. فلا بد أن نشير إلى نتيجة تقول إذا شغل إلكتروننا الجزيء H_2 المدار المعاكس للارتباط بعد إخضاع جزيء H_2 لظروف تحريضية تامة فإن الإلكترونين سيكون لهما لف ذاتي متخالف لكن هناك مقولة أخرى تقول إنه لو تشكل مدار معاكس للارتباط ذو تابع موجي ψ_A فإن الإلكترونين اللذين قد يشغلان هذا المدار سيكون لهما لفان ذاتيان متوازنان، على الأقل في أغلب الحالات. وللبرهان على هذا يجب التوسع في شرح مفهوم اللف الذاتي لباولي ولا نجد متسعاً كافياً في هذا المقام.

وبخلاصة القول إن تشكل الرابطة التساهمية يتم بوضع إلكترونين بصورة مشتركة لهما لف ذاتي متخالف. ولكي نختم دراستنا هذه عن أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ وجزيء الهيدروجين H_2 علينا أن نأخذ ببعض الملاحظات المهمة التالية:

١ - إن تشكل الرابطة لا يوجب بالضرورة استعمال إلكترونين ففي الأيون H_2^+ يقوم إلكترون واحد في إنشاء الرابطة.

٢ - يتم تشكل المدار الجزيئي بتوزيع الكثافة الإلكترونية، فإذا صاحب هذا التوزيع انخفاض في طاقة النموذج فهذا يعني تشكل رابطة. أما إذا صاحب هذا التوزيع زيادة في طاقة النموذج فلا تشكل رابطة.

٣ - يمكننا تفسير سبب ثبات الأيون H_2^+ والجزيء H_2 على النحو التالي: يمكن للنواتين المشكلتين للأيون H_2^+ والجزيء H_2 أن تبدل أماكن إلكتروناتها أو إلكتروناتها

بشكل مستمر أي يكون الإلكترون الأول بجانب النواة الأولى أو الثانية والإلكترون الثاني بجانب النواة الأولى أو الثانية والطاقة الناتجة عن هذا التبديل تمثل غالباً طاقة الرابطة في النموذج. كما أن إمكانية تبديل الإلكترون أو الإلكترونات لأماكنها يعود لسلوك الإلكترون الموجي فاحتمال وجود الإلكترون في مكان ما بالفراغ ممكن وإن كانت نسبة هذا الاحتمال قليلة، كما أن احتمال وجود الإلكترون في لحظة ما بالقرب من النواة الأولى أو الثانية أيضاً ممكن، وإن كانت نسبة هذا الاحتمال قليلة، ولكنها غير معدومة وهذا هو مضمون علاقة شرودنجر إذ تعطي معادلة شرودنجر الحق للإلكترون في هذا السلوك. فكما أن معادلة شرودنجر تبين بوضوح تأثير الطاقة الكامنة الناتجة عن القوة الكهربائية المتمركزة بين النواتين التي تشكل الرابطة التساهمية، فإنها لا تمنع الإلكترون من أن يسلك سلوكاً موجياً.

٤ - لا يعتمد تشكل الرابطة التساهمية على تحالف اللف الذاتي للإلكترونات المشكلة للرابطة، وبالعكس فإن الإلكترونين المتخالفين في لفهما الذاتي لا يشكلان إلا المدار المتناظر، في حين لا يشكل الإلكترونان المتماثلان باللف الذاتي إلا المدار غير المتناظر، كما نعتبر انخفاض الطاقة الناتج عن اللف الذاتي مهماً أمام مقدار انخفاض الطاقة الناتج عن توزيع الكثافة الإلكترونية في النموذج.

٥ - يجب ألا ننسى أن التابعين الموجيين ψ_s و ψ_p ليسا إلا توابع تقريبية، فالتابع الموجي الحقيقي هو تابع معقد جداً لا نصل إليه باستخدام طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية، إضافة إلى أن التابع الموجي الحقيقي يحوي حدوداً تتعلق باللف الذاتي.

(٥، ٣، ٢) الطريقة التقريبية لبناء المدارات الجزيئية باستخدام طريقة التداخل الخطي

للمدارات الذرية MO-LCAO

إذا تأملنا المدارات الجزيئية لجزيء الهيدروجين وصفيًا وجدنا أنه باستطاعتنا وبسهولة مقارنتها عملياً بالمدارات الجزيئية التي نحصل عليها عند اقتراب ذرتي هيدروجين بعضهما من بعض وهما بالحالة المستقرة (الحالة الأساسية

(Ground State) إذ تنصهر المدارات الذرية لكلتا الذرتين ، فنحصل على المدارات الجزيئية كما يرينا الشكل رقم (٢,٣٥) :



الشكل رقم (٢,٣٥). الاتحاد الخطي للمدارات الذرية.

ولتوضيح ما يجري نقترح كحل تقريبي لتابع موجة النموذج H_2 تداخل خطي للمدارات الذرية لذرتي الهيدروجين جمعاً للمدار الرابط وطرحاً للمدار المعاكس للارتباط بالشكل :

$$(٢,٢٩) \quad \psi_s = K_1 (\varphi_{A(1s)} + \varphi_{B(1s)})$$

$$(٢,٣٠) \quad \psi_A = K_2 (\varphi_{A(1s)} - \varphi_{B(1s)})$$

تدعى هذه الطريقة طريقة تشكيل المدارات الجزيئية بالتداخل الخطي للمدارات الذرية ، وبملاحظة سلوك المدار الرابط نجد أنه يتشكل نتيجة تداخل السحب الإلكترونية للذرات المكونة للرابطة ، وهذا ما ندعوه تغطية المدارات الذرية. وبالعكس نجد في حالة المدار المعاكس للارتباط أن هناك تباعداً للسحب الإلكترونية نحو خارج الذرتين ، فلا تحدث تغطية للمدارات الذرية كما هو الحال في المدار الرابط ولا نرى

تشكل أي رابطة. لذا نقول بأن تشكل الرابطة يتم بتغطية المدارات الذرية بعضها بعضاً. يمكننا تعميم طريقة تشكل المدارات الجزيئية بالتداخل الخطي للمدارات الذرية على المدارات الذرية المشغولة بالإلكترونات، وذلك بتحريض الذرة (أو تهيجها). وسوف نعرض لبعض حالات التداخل الخطي للمدارات $2S, 3S, 3P$.

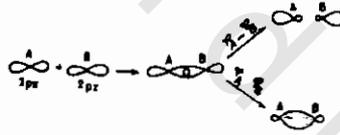
١- تداخل مدارين ذريين $2S$

نحصل بتداخل هذين المدارين على مدار رابط σ ومدار معاكس للارتباط σ^* يشبه تماماً ما رأيناه في حالة المدارات $1S$.

٢ - تداخل مدارين ذريين $2P$

نجد لهذه الحالة طريقتين للتداخل:

(أ) عندما تكون تغطية المدارين تغطية رأسية، يوضح هذه الحالة الشكل رقم (٢،٣٦).

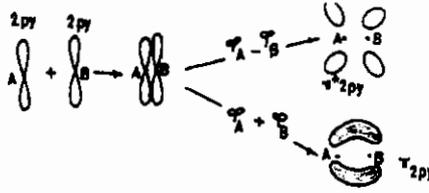


الشكل رقم (٢،٣٦). التداخل الرأسي لمدارين ذريين.

نحصل على مدارين متناظرين أسطوانيين حول المحور الذي يصل النواتين، وينتج عن ذلك رابطتان الأولى رابطة من نوع σ تصاحب بانخفاض في طاقة النموذج والأخرى معاكسة للارتباط σ^* تصاحب بزيادة في طاقة النموذج (أي يحصل تنافر بين النواتين).

(ب) عندما تكون تغطية المدارين تغطية جانبية يبين الشكل رقم (٢،٣٧) هذه

الحالة.



الشكل رقم (٢, ٣٧). التداخل الجانبي للمدارين ٢p.

نحصل على مدارين حول المحور الذي يصل النواتين وهما غير متناظرين ، ويكون المستوى XZ مستوى عقديا بالنسبة لهما. وتكون قيم تابعي الموجة ψ_A و ψ_B معدومة في جميع نقاط هذا المستوى. نشير لهذين المدارين بالحرف π ويكون المدار الرابط π ذا تابع موجة متناظرا ψ_S والمدار المعاكس للارتباط π^* ذا تابع موجة غير متناظر ψ_A ويكون المستوى العقدي YZ بالنسبة للمدارين الجزئيين $\pi(2P_x)$ و $\pi^*(2P_x)$ مستوى عقديا في جميع نقاطه.

ملاحظات مهمة

- ١ - تحدد مختلف المدارات الجزيئية بالأعداد الكمية تماما كما هو الحال في المدارات الذرية، وعلى وجه الخصوص شكل المدارات الجزيئية فهي تحدد بالأعداد الكمية كالمدارات الذرية.
- ٢ - إن تغطية مدارين من مدارات P في الشكل رقم (٢, ٣٨) لا يؤدي لتشكيل رابطة.



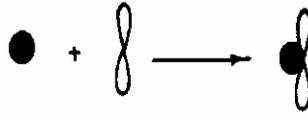
الشكل رقم (٢, ٣٨). لتداخل غير فعال بين مداري 2P.

- ٣ - إن تغطية مدار S لمدار P رأسيا يعطي مدارا جزيئيا رابطا من نوع σ ذا تناظر رأسي، كما يوضحه الشكل رقم (٢, ٣٩).



الشكل رقم (٢, ٣٩). تداخل مدار S مع مدار P.

٤- إن تغطية مدار S لمدار P جانبياً لا يؤدي لتشكيل رابطة والشكل رقم (٢, ٤٠) يبين ذلك.



الشكل رقم (٢, ٤٠). تداخل غير فعال بين مداري 1S و 2P.

٥- تكون الرابطة أكثر ثباتاً كلما كان مقدار التغطية أو تداخل المدارات الذرية أكبر. فالتغطية الرأسية لمداري P يعطي رابطة أكثر قوة وثباتاً من الرابطة الناتجة عن تغطية مداري S.

تكون المدارات الذرية للذرات التي تحوي عدة إلكترونات أشكال المدارات الذرية نفسها لذرة الهيدروجين وبالطريقة نفسها نقول إن الجزيئات الأكثر تعقيداً من جزيء الهيدروجين تستطيع إلكتروناتها تشكيل مدارات جزيئية مشابهة للمدارات الجزيئية التي مرت بنا.

(٢, ٣, ٦) بنية بعض الجزيئات البسيطة^(٦)

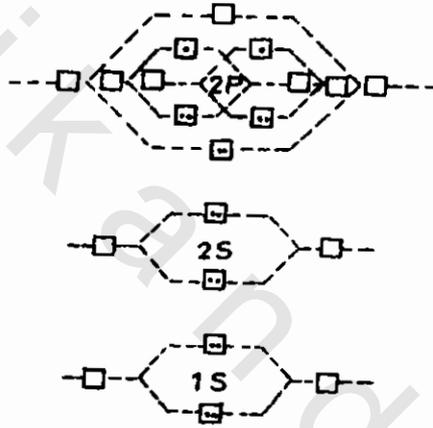
(٢, ٣, ٦, ١) تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على بعض الجزيئات الثنائية الذرة

المتجانسة النواة

يمكننا تطبيق نظرية المدارات الجزيئية لبناء العديد من الجزيئات وفق ما يلي :

(أ) تحتل أنوية الذرات المشكلة للجزيء أماكن محددة ثابتة.

(ب) تملأ الإلكترونات المدارات الجزيئية المشكلة نتيجة تداخل المدارات الذرية وفق نظام تزايد الطاقة المبين في الشكل رقم (٢، ٤١).
 ملاحظة (١): أشرنا لمستويات الطاقة المتزايدة للمدارات بالمربع.
 ملاحظة (٢): هناك العديد من الحالات التي تشذ عن هذه القاعدة (عد مرجع الأطياف الجزيئية).



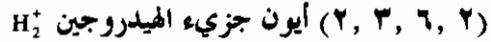
الشكل رقم (٢، ٤١). الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية الناتجة من اتحاد المدارات الذرية 1s و 2s و 2p.

يمكننا توضيح تزايد طاقة المدارات الجزيئية لعدة حالات على النحو التالي :

$$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p_x) < \pi(2p_z) =$$

$$\pi(2p_y) < \pi^*(2p_z) = \pi^*(2p_y) < \sigma^*(2p_x)$$

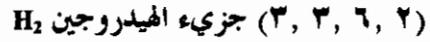
يلغى تأثير المدار المعاكس للارتباط تأثير المدار الرابط (المشكل للرابطة) ، وهكذا يمكننا معرفة ثبات عدد كبير من الجزيئات أو حتى عدم وجود أخرى. فإذا تطابقت توقعاتنا هذه مع النتائج التجريبية فإن نظرية المدارات الجزيئية تكون مقبولة.



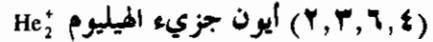
يحتوي أيون جزيء الهيدروجين رابطة ذات إلكترون واحد، نعبّر عنها بالشكل الإلكتروني التالي:



يدل الرمز (σ_{1s}) على تشكل مدار جزيئي σ رابط نتيجة تداخل مدارين ذريين $1s$ أما الأس فوق القوس فيدل على أن المدار الجزيئي يحتوي إلكترون واحد.



يشكل جزيء الهيدروجين أبسط حالة من حالات الرابطة ذات الإلكترونين التي نعبّر عنها إلكترونياً بالشكل:



يوجد هذا الأيون الذي يحتوي رابطة ذات ثلاثة إلكترونات، اثنان منها رابطة والثالث معاكس للارتباط نعبّر عنها بالشكل الإلكتروني التالي:



تبلغ طاقة رابطة أيون جزيء الهيليوم He_2^+ - ٥٨ كيلو سعر/جزيء جرمي في حين تبلغ طاقة رابطة أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ - ٦٤ كيلو سعر/جزيء جرمي ولجزيء الهيدروجين H_2 - ١٠٤ كيلو سعر/جزيء جرمي. نستنتج مما سبق أن تأثير الإلكترون المعاكس للارتباط يلغي تأثير إلكترون من إلكترون الرابطة.



يحتوي جزيء الهيليوم He_2 إلكترونين رابطتين وإلكترونين معاكسين للارتباط نعبّر عن ذلك بالشكل الإلكتروني



إن تأثير الإلكترونين المعاكسين للارتباط يلغي تأثير الإلكترونين الرابطين، لذلك يكون جزيء الهيليوم غير ثابت كليا.

بالاعتماد على ما سبق نقول إن جزيء الليثيوم Li_2 جزيء ثابت، وجزيء البريليوم Be_2 جزيء غير ثابت:

$$\text{Li}_2 = (\sigma 1S)^2 (\sigma^* 1S)^2 (\sigma 2S)^2$$

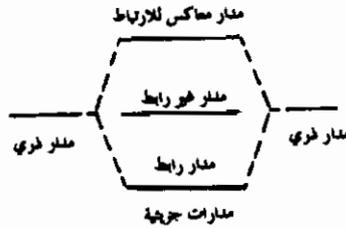
(٢, ٤٢)

$$\text{Be}_2 = (\sigma 1S)^2 (\sigma^* 1S)^2 (\sigma 2S)^2 (\sigma^* 2S)^2$$

وبناء على ما تقدم يكون أيون جزيء الليثيوم Li_2^+ أقل ثباتا من جزيء الليثيوم (Li_2) إذ لا يحوي أيون جزيء الليثيوم (Li_2^+) إلا إلكتروننا رابطا وحيدا في حين يكون أيون جزيء البريليوم (Be_2) أكثر ثباتا من جزيء البريليوم (Be_2) غير الثابت. تتوافق النتائج التجريبية مع التوقعات التي جئنا على ذكرها.

ملاحظة

لقد ثبت بالبرهان أن إلكترونات الأغلفة الداخلية للذرات لا تتأثر بأي تغيرات عند تشكل الجزيئات. فإلكترونات الأغلفة الداخلية للذرات تسلك سلوك الإلكترونات غير الرابطة (Non bonding) من حيث الطاقة، ومن حيث توزيعها الإلكتروني النسبي إذ لا يسبب تشكل الجزيئات أي انخفاض أو زيادة في الطاقة النسبية للإلكترونات تلك التي تشغل المدارات الذرية وهذا ما نراه في الشكل (٢, ٤٢).

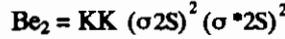


الشكل رقم (٢, ٤٢). طاقة المدار غير الرابط تساوي طاقة المدار الذري.

وبالاعتماد على الملاحظة السابقة يفضل كتابة الشكل الإلكتروني لجزيء الليثيوم Li_2 وجزيء البريليوم Be_2 على النحو التالي:



(٢,٣٥)

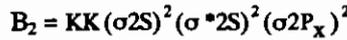


تدل الأحرف K على طبقات K المكتملة بإلكترونات الذرتين المكونتين للجزيء.

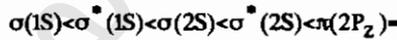
ملاحظة

في حالة جزيء B_2 يمكننا كتابة البنية الإلكترونية على النحو التالي:

(٢,٣٦)



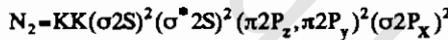
نستنتج من هذه البنية أن الترتيب الذري الذي اتبعناه فيما سبق لتزايد الطاقة قد يتغير أحيانا فيصبح كالتالي:



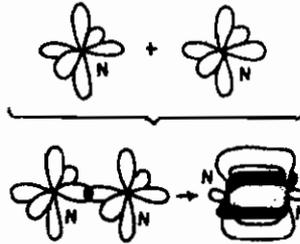
جزيء النيتروجين N_2

جزيء النيتروجين N_2 البنية الإلكترونية التالية:

(٢,٣٧)



بما أن تأثير الرابطة المعاكسة للارتباط يلغي تأثير الرابطة، فإن ذرتي النيتروجين تتحدان بثلاث روابط، رابطة من نوع σ رأسية واثنتان من نوع π جانبيتان، وبذلك تكون الروابط غير متشابهة، ويبين ذلك الشكل (٢,٤٣).



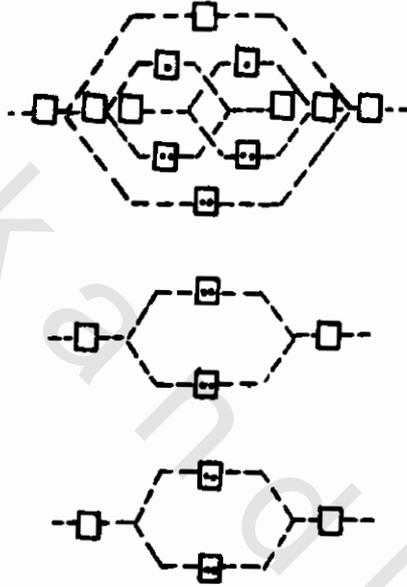
الشكل رقم (٢, ٤٣). اتحاد ذرتي نيتروجين لتكوين جزيء نيتروجين.

جزء الأكسجين (٢, ٣, ٦, ٦)

لجزء الأكسجين البنية الإلكترونية التالية :

$$O_2 = KK(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2S)^2(\sigma 2P_x)^2(\pi 2P_z, \pi 2P_y)^4(\pi^* 2P_z, \pi^* 2P_y)^2$$

وهي حالة خاصة ومهمة درست بشكل مفصل ، إذ لجزء الأكسجين O_2 البنية الإلكترونية الموضحة في شكل (٢, ٤٤).



الشكل رقم (٢, ٤٤). الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية في جزء الأكسجين.

نرى في هذا الشكل ثلاثة مدارات رابطة $(\sigma 2P_x)(\pi 2P_z)(\pi 2P_y)$ يحوي كل منها إلكترونين كما في حالة النيتروجين ويحوي أيضا إلكترونين إضافيين يحتلان مدارين معاكسين للارتباط $(\pi^* 2P_z)(\pi^* 2P_y)$ لهما طاقة متساوية. وفق مبدأ هوند. وهذان الإلكترونان نفسهما غير المتزاوجين يشغلان المدارين $(\pi^* 2P_z)(\pi^* 2P_y)$ ويسببان الخواص المغناطيسية الموافقة للحقل (بارامغناطيسي) التي يمتاز بها جزء الأكسجين O_2 . كما أن ذرتي الأكسجين ترتبطان ببعضهما ببعض برابطة مضاعفة بعد الأخذ بعين

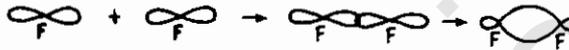
الاعتبار أن تأثير الإلكترونات المعاكسة للارتباط يلغى تأثير الإلكترونات المكونة للرابطة. وهناك من الباحثين من يقول إن ذرتي الأكسجين ترتبطان ببعضهما ببعض برابطة ذات إلكترونين يشغلان المدار الرابط ($\sigma 2P_x$) وربطتين أخريين ذات ثلاثة إلكترونات إلكترونان في المدار الرابط وإلكترون في المدار المعاكس للارتباط تدعى هذه الرابطة رابطة ذات ثلاثة إلكترونات كنا قد أشرنا إليها في حالة أيون جزيء الهيليوم He_2^+ وهذا هو السبب الذي يجعل بعض المراجع تشير لجزيء الأكسجين بالشكل $\overset{\cdot\cdot}{O}-\overset{\cdot\cdot}{O}$.

(٢, ٣, ٦, ٧) جزيء الفلور F_2

نجد في جزيء الفلور أن المدارين المعاكسين للارتباط $(\pi^* 2P_y)^2 (\pi^* 2P_z)^2$ ممتلئين بالإلكترونات ونرى البنية الإلكترونية لجزيء الفلور على النحو التالي:



تتحد ذرتا الفلور وفق هذه البنية برابطة واحدة بسيطة يشكلها المدار الرابط $\sigma 2P_x$ وفق الشكل (٢, ٤٥). مهملين روابط π المتعادلة حيث يلغى تأثير المدارات المعاكسة للارتباط π^* تأثير المدارات المشكلة للرابطة π .



الشكل رقم (٢, ٤٥). اتحاد مدارات ذرتي فلور لتكوين جزيء الفلور.

(٢, ٣, ٦, ٨) جزيء النيون Ne_2

نجد في جزيء النيون اكتمال المدار $\sigma^* 2P_x$ فتكون البنية الإلكترونية للجزيء Ne_2 بالشكل:

$$\text{Ne}_2 = KK(\sigma 2S)^2 (\sigma^* 2S)^2 (\sigma 2P_x)^2 (\pi 2P_z \text{ و } \pi 2P_y)^4$$

$$(2, 39) \quad (\pi^* 2P_z \text{ و } \pi^* 2P_y)^4 (\sigma^* 2P_x)^2$$

من الواضح أن هذا الجزيء غير ثابت.

لقد توصلنا وفق نظرية بناء الجزيئات حسب تزايد طاقة مستويات المدارات الجزيئية إلى كثير من الفوائد من أهمها توقعنا لثبات مختلف الأيونات أو الجزيئات. من هنا جاءت قوة نظرية المدارات الجزيئية على ألا ننسى دائماً أن تأثير الروابط المعاكسة للارتباط يلغي تأثير المدارات الرابطة. كما نشير هنا إلى وجود مفهوم مهم هو مفهوم رتبة الرابطة فإذا فرضنا أن عدد الإلكترونات الرابطة n_1 وعدد الإلكترونات المعاكسة للارتباط فتكون رتبة الرابطة مساوية لـ:

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{n_1 - n_2}{2}$$

(٢، ٣، ٦، ٩) تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على الجزيئات غير المتجانسة النواة

(أ) حمض هيدروفلوريك HF

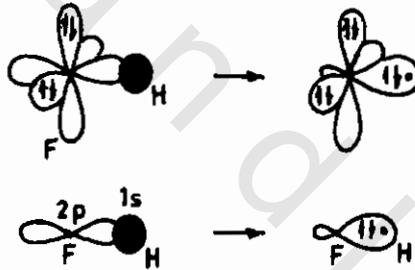
عندما نحاول تطبيق نظرية امتلاء المدارات الجزيئية على الجزيئات غير المتجانسة النواة، فإننا سنصطدم بحالة معقدة للغاية. فلو أخذنا جزيء HF حالة من هذه الحالات لوجدنا أن المستوى الداخلي K للفلور يبقى على حاله، ويبقى لدينا سبعة إلكترونات من ذرة الفلور وإلكترون من ذرة الهيدروجين هي التي ستملأ المدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط فتكون رتبة الرابطة كما يلي:

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{6-2}{2} = 2. \text{ وكما نعلم فإن جزيء HF لا يحوي سوى رابطة واحدة}$$

تصل ذرة الهيدروجين H بذرة الفلور F، وهي تنشأ من إلكترون حر في ذرة الهيدروجين مع إلكترون حر في ذرة الفلور. إن هذا الالتباس يفرض علينا التعمق في نظرية المدارات الجزيئية أكثر. (ارجع إلى المؤلفات التي تبحث في نظرية الكم التطبيقية التي لا مجال للخوض فيها هنا)، والذي نقوله في توضيح الالتباس الحاصل بين رتبة

الرابطة والرابطة الوحيدة الفعلية الموجودة في الجزيء HF أن تشكل المدار الجزيئي يتم بتوزيع الكثافة الإلكترونية تحت تأثير شحنات الأنوية المكونة للجزيء فالكثافة الإلكترونية العالية بين النواتين هي التي تشكل الرابطة وتدعمها.

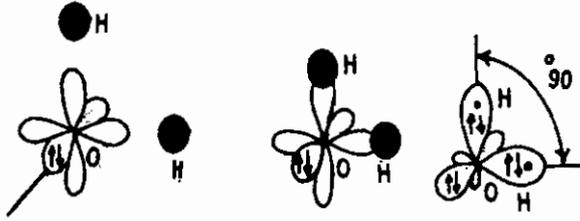
وفي حالة الجزيء غير المتناظر ك: HF فإننا نتوقع عدم قدرة نواة الهيدروجين التي تحوي بروتونا واحداً على أن تؤثر في توزيع الكثافة الإلكترونية كتأثير نواة الفلور التي تحوي (٩) بروتونات. لذلك فإن المدارات الذرية لذرة الفلور لا تتأثر إلا قليلاً بذرة الهيدروجين التي بجانبها (أو بمعنى أصح تبقى مدارات ذرة الفلور الذرية على حالها) أي أن الرابطة بين H و F تتم ببساطة بتغطية المدارات الذرية غير المكتملة لذرة الفلور وذرة الهيدروجين. إن هذا الشكل البسيط المختصر الذي اعتمده لتوضيح الرابطة الوحيدة في جزيء حمض هيدروفلوريك HF هو الشكل المعتمد والصحيح، ويمكننا توضيح ما قلنا في الشكل (٢، ٤٦).



الشكل رقم (٢، ٤٦). تداخل المدارات الذرية غير المكتملة لذرتي الفلور والهيدروجين.

(ب) جزيء الماء H_2O

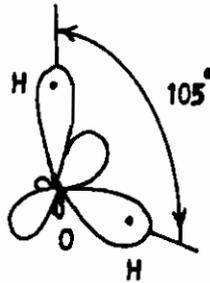
يمكننا تعميم فرضية حالة جزيء HF على جزيء الماء H_2O فنقول إن تغطية المدارين 2P نصف الممتلئين لذرة الأكسجين يتم بمدار 1S لكل ذرة من ذرات الهيدروجين، فنحصل بذلك على رابطتين O-H تعمل فيما بينهما زاوية 90° لأن المدارين الذريين 2P بينهما زاوية 90° درجة كما يتضح من الشكل رقم (٢، ٤٧).



الشكل رقم (٤٧، ٢). تداخل مداري الأكسجين نصف المملوءين مع ذرتي هيدروجين.

ملاحظة مهمة

تفرض علينا حالة جزيء الماء أن نوضح المفهوم الزاوي بين الروابط ، فكما نعلم أن الرابطة تتشكل نتيجة تكديس الكثافة الإلكترونية بين الأنوية التي تتحد أو لا تتحد ، وذلك بالتغطية للمدارات الذرية ، فإذا كانت المدارات الذرية تتجه بالفراغ باتجاهات مختلفة فإن الروابط التي ستكونها سوف تتجه في الاتجاهات نفسها. فإذا تشكلت رابطة بالكترون وحيد ، فإن هذا الإلكترون سيتجه باتجاه تابع الموجه لهذا الإلكترون عندما يكون التابع بقيمته العظمى. وبالعودة لجزيء الماء H_2O نجد أن الزاوية $\angle HOH$ تبلغ 105° درجة عمليا ، وليست 90° درجة كما أشرنا سابقا. يحصل هذا الاختلاف نتيجة لتباعد الرابطتين الثنائيتين $H-O$ بسبب تنافر نواتي الهيدروجين القريبتين بعضهما من بعض كما نرى في شكل (٤٨، ٢).

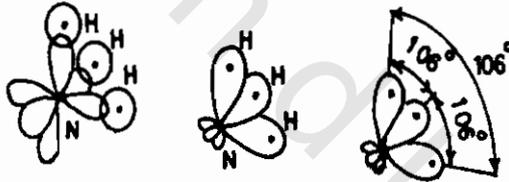


الشكل رقم (٤٨، ٢). تنافر نواتي الهيدروجين وانفراج زاوية الرابطة.

إن ما أشرنا إليه آنفاً ينطبق على جزيئات أخرى تشبه جزيء الماء. فالجزيء H_2S و H_2Se مثلاً يشبه جزيء الماء، ولكننا نرى مقدار الزاوية $H\hat{S}H$ و $H\hat{S}e-H = 90^\circ - 92^\circ$ درجة، وهذا يعود لضخامة الذرة المركزية S أو Se فالرابطتان المشكلتان من البروتونين بعيدتان بعضهما عن بعض، وتنافر نواتا الهيدروجين أضعف بكثير مما رأيناه في حالة جزيء الماء. وهذا ما تؤكدُه قيمة الزوايا بين الروابط في المركبين PH_3 و AsH_3 التي تساوي على الترتيب 94° درجة و $91,3^\circ$ درجة.

(ج) جزيء النشادر NH_3

بالاعتماد على ما رأيناه في بناء جزيء الماء H_2O يمكننا بناء جزيء النشادر (NH_3) فعند تشكل رابطتي HNH بزاوية 90° درجة يحصل تنافر بينهما بسبب قرب نواتي الهيدروجين مع النواة الثالثة مما يؤدي لانفراج الزاوية فتبلغ 106° درجات كما نرى في شكل (٢، ٤٩).



الشكل رقم (٢، ٤٩). تباعد ذرات الهيدروجين عن بعضها وانفراج الزوايا بين الروابط.

(٧، ٣، ٢) نظرية تمجيد المدارات الذرية

إن طريقة تشكل المدارات الجزيئية نتيجة التداخل الخطي للمدارات الذرية أعطتنا نموذجاً جيداً يتوافق مع النتائج التجريبية على الأقل من أجل الجزيئات التي مرت بنا حتى الآن. وقد لاحظنا أن كل ما جرى في هذه الطريقة هو أن الإلكترونات المتزاوجة للذرات لم تشارك أبداً في إنشاء الرابطة، وإنما الذي اشترك فيها بشكل رئيسي

هي الإلكترونات الحرة فقط. ولكننا نتساءل كيف يمكننا توضيح وجود جزيئات ثابتة كجزيء كلوريد البريليوم BeCl_2 إذ لا تحوي ذرة البريليوم Be أي إلكترون حر، وكذلك جزيء فلوريد البورون BF_3 الذي بدوره لا تحوي ذرة البورون إلا على إلكترون واحد حر وجزيء الميثان أيضا CH_4 .

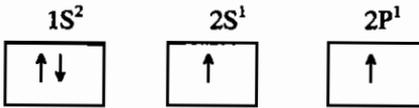
لفهم سبب وجود مثل هذه الجزيئات اقترح باولينج وسلاتر نظرية عرفت بنظرية تهجين المدارات الذرية. وفي الحقيقة فإن هذه النظرية ليست إلا تعميما لنظرية الرابطة التساهمية.

(١، ٢، ٣، ٧) حالة كلوريد البريليوم BeCl_2 (تهجين sp^1)

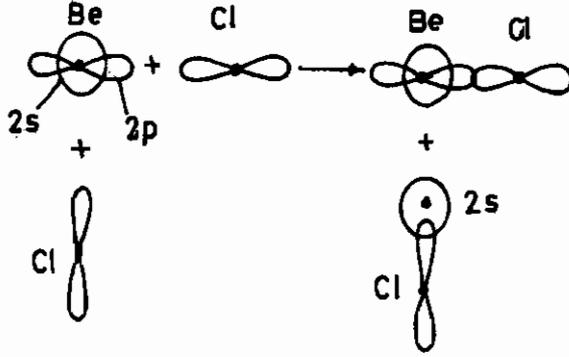
إن ذرة البريليوم بحالتها المستقرة الأساسية ذات بنية إلكترونية بالشكل:



فذرة البريليوم وفق النظريات السابقة لا يمكنها تشكيل رابطة لعدم وجود إلكترونات حرة فيها، فلو استطعنا بطريقة ما أن نقدم لذرة البريليوم كمية من الطاقة فإن أحد إلكترونات الغلاف $2s$ سوف يقفز للمدار $2p$ فتصبح بذلك ذرة البريليوم ذرة محرصة وذات بنية إلكترونية بالشكل:

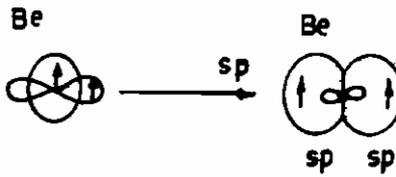


وبذلك يصبح لذرة البريليوم إلكترونان غير متزاوجين يمكنهما تشكيل روابط مع ذرات الكلور. ولو أمعنا النظر فيما يجري لوجدنا أنفسنا أمام النظريات التي مرت بنا نفسها، أي أن روابط البريليوم مع الكلور تمت نتيجة تداخل مدارات ذرية نصف ممتلئة لـ Be و Cl ، كما في الشكل (٥٠، ٢).



الشكل رقم (٥٠، ٢). تداخل مدارات البريليوم مع مداري ذريتي كلور.

لكن التجربة تظهر أن جزيء كلور البريليوم BeCl_2 هو جزيء خطي وذو رابطتين Be-Cl متكافئتين، وهذه النتائج متعارضة مع ما يوحي به الشكل السابق إذ لا يعقل أن تتكافأ الرابطة 2S-3P مع الرابطة 2P-3P، إضافة إلى أن الرابطة 2S-3P لا تكون متمركزة باتجاه محدد لأن تابع الموجة $\psi_{(2s)}$ متناظر كروي. لذلك فليست الروابط على استقامة واحدة، وتصبح بذلك فرضية تحريض البريليوم فرضية غير مقنعة ولا تقدم الدليل القاطع على تشكل رابطتين متماثلتين على استقامة واحدة وهذا ما يدعونا لفرضية ثانية تدعى فرضية تهجين المدارات الذرية 2S و 2P للبريليوم للعالم باولينج، فحسب هذه الفرضية فإن المدارين 2S و 2P لذرة البريليوم يندجان أو يتهجنان بعضهما مع بعض ليعطيا مدارين ذريين جديدين متكافئين وعلى استقامة واحدة. نرسم لهذين المدارين الهجينين والمتكافئين بـ sp للدلالة على أنهما تشكلا من مداري S و P الذريين كما في الشكل (٥١، ٢).

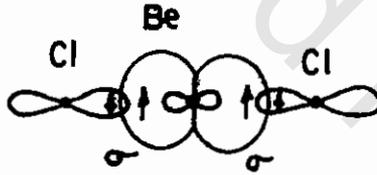


الشكل رقم (٥١، ٢). تهجين المدارات 2S و 2P في ذرة البريليوم.

نحصل رياضياً على التابع الموجي الذي يصف المدارات الهجينة من التداخل الخطي للمدارين الذريين المشكلين للمدار الهجين sp . وهذه الطريقة تشبه الطريقة التي اتبعناها عند البحث عن تابع الموجة الذي يصف المدار الجزيئي والفارق الوحيد في حالة التهجين هو أن المدارات $2s$ و $2p$ تخص الذرة نفسها، ولهذا نجد أن النتيجة التي حصلنا عليها بالتهجين تختلف قليلاً عن النتيجة التي حصلنا عليها عند دراستنا حالة تداخل مدارات S و P التي تخص ذرتين مختلفتين (نظرية المدارات الجزيئية).

يقودنا تشكل المدارات الهجينة لحالة ذات طاقة أعلى من طاقة الحالة المحرصة، كما تشبه حالة التهجين حالة تشكل الرابطة بين مدارات ذرية محضة والاختلاف يكمن في مدارات البدء التي تخص الذرة نفسها إضافة لزيادة الطاقة المصاحبة لعملية التهجين التي تشبه طاقة تشكل المدار المعاكس للارتباط. كما أن عملية التهجين تتم بين المدارات الذرية المتقاربة الطاقة فقط، وهذا يشبه إلى حد كبير تشكل المدارات الجزيئية بدءاً من مدارات ذرية إذ ينتج عن ذلك طاقة مقاربة لطاقة عملية التهجين.

يتشكل جزيء كلوريد البريليوم $BeCl_2$ إذن من تداخل كل مدار هجين للبريليوم sp مع مدار P لذرة الكلور كما في الشكل (٥٢، ٢).



الشكل رقم (٥٢، ٢). تداخل المدارات الهجينة مع مداري فرتي كلور.

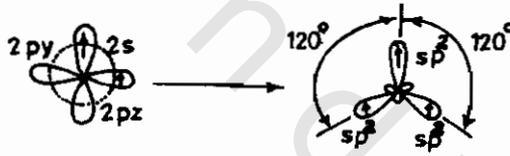
فالرابطتان اللتان تتشكلان بين مداري sp للبريليوم مع مداري P لذرتي الكلور هما من النوع σ سيجما لأن لهما تناظراً أسطوانياً حول المحور الذي يصل بين نواتيهما ومن البديهي أن يُعوض انخفاض الطاقة أثناء تشكل الروابط في جزيء كلوريد البريليوم الطاقة اللازمة لتحريض وتهجين ذرة البريليوم.

(٢, ٣, ٧, ٢) حالة جزيء فلوريد البورون BF_3 تهجين (sp^2)

نعلم تجريبياً أن جزيء فلوريد البورون BF_3 جزيء مستو وذو ثلاث روابط B-F متكافئة تشكل فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة. إن حالة ذرة البورون المستقرة الأساسية ذات بنية إلكترونية معروفة وهي: $1s^2 2s^2 2p^1$ وهذه البنية لا يمكنها تفسير تكافؤ الروابط الثلاث للجزيء BF_3 ، لذلك نلجأ للفرضية السابقة (فرضية التهجين) لتفسير حالة جزيء فلوريد البورون وتوضيحها فنقول إن ذرة البورون تخضع لمرحتين متاليتين:

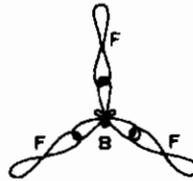
١- المرحلة الأولى هي تحريض ذرة البورون: $B = 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ ذرة البورون المحرصة.

٢- المرحلة الثانية هي تداخل المدار $2s^1$ مع المدارين $2p_x^1$ و $2p_y^1$ فتشكل ثلاثة مدارات جديدة هجينة متكافئة يرمز لها بـ sp^2 تتوضع في مستوى وتشكل فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة كما في الشكل (٢, ٥٣).



الشكل رقم (٢, ٥٣). ثلاثة مدارات هجينة على ذرة البورون.

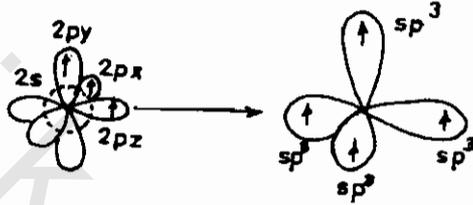
يشير الرمز sp^2 إلى اشتراك المدار S والمداران P لتشكيل ثلاثة مدارات هجينة جديدة sp^2 تتداخل مع مدارات P لذرات الفلور لتعطي مركب فلوريد البورون BF_3 ذا الشكل الذي يماثل النتائج التي حصلنا عليها تجريبياً.



الشكل رقم (٢, ٥٤). تداخل المدارات الهجينة مع مدارات ذرات الفلور.

(٢, ٣, ٧, ٣) حالة جزيء الميثان CH_4 تهجين sp^3

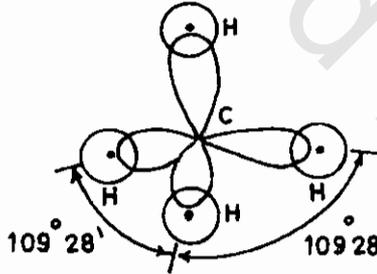
تتفق الحالة الأساسية المستقرة لذرة الكربون مع البنية الإلكترونية $1S^2 2S^2 2P_x^1$ وثلثه $2P_y^1$ تصبح هذه البنية بعد التحريض $2S^1 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^1$ فالمدار $2S^1$ وثلثه مدارات $2P$ تتداخل بعد تحريضها لتشكل أربعة مدارات هجينة متكافئة sp^3 تشكل فيما بينها زاوية $109,28^\circ$ تتوزع في الفراغ نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم كما في الشكل (٢,٥٥).



الشكل رقم (٢, ٥٥). أربعة مدارات هجينة على ذرة الكربون.

وعند اتحاد الكربون بالهيدروجين نحصل على مركب الميثان CH_4 كما في الشكل

رقم (٢,٥٦).



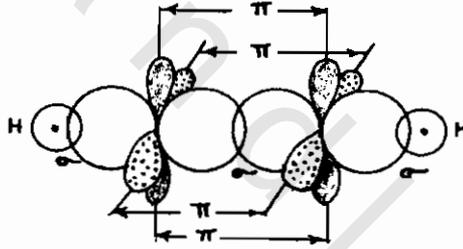
الشكل رقم (٢, ٥٦). جزيء الميثان.

يفسر هذا الشكل الهندسي حالة جزيء الميثان التجريبي.

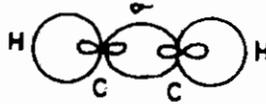
ملاحظة: نشير هنا إلى أن نظرية التهجين هي جزء من نظرية رابطة التكافؤ.

(٢, ٣, ٨) تطبيقات نماذج التهجين الثلاثة على بعض الجزيئات المعروفة
(٢, ٣, ٨, ١) حالة التهجين SP^1

تنطبق هذه الحالة على الجزيئات الخطية كجزيء كلوريد المغنسيوم ($MgCl_2$) وكلوريد الزئبق ($HgCl_2$)، لهذه الجزيئات بنية تشبه جزيء كلوريد البريليوم ($BeCl_2$) وبدراسة جزيء الأستيلين C_2H_2 الخطي ذي البنية الفراغية $H-C \equiv C-H$ نجد أن ذرتي الكربون تنهجنان وفق النموذج SP^1 وتحتفظ كل ذرة كربون بمدارين P ذريين يقومان بالتغطية الجانبية لذرتي الكربون مشكلين رابطتين π بين ذرتي الكربون إضافة لتشكيل رابطة σ بين ذرتي الكربون نتيجة تغطية المدارين SP^1 بعضهما مع بعض في ذرتي الكربون. وأخيراً فإن مدارات s لذرتي الهيدروجين تشكل رابطتين مع المدارين الهجينين SP^1 في ذرتي الكربون غير المستخدمين، وبذلك يتشكل جزيء الأستيلين $H-C \equiv C-H$ كما في الشكلين (٢, ٥٧)، (٢, ٥٨).

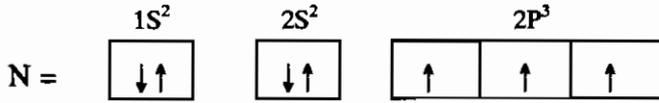


الشكل رقم (٢, ٥٧). تشكل مدارات σ و π في جزيء C_2H_2 .



الشكل رقم (٢, ٥٨). جزيء خطي لـ C_2H_2 حيث أهملت مدارات π في الشكل.

تبين دراسة جزيء النيتروجين N_2 إثارة ذريته يتبعها تهجين مدارات هاتين الذرتين بالنموذج SP^1 فجزيء النيتروجين N_2 الذي يحوي ثلاث روابط تربط بين الذرتين تتشكل من ثلاثة إلكترونات حرة في الذرتين.

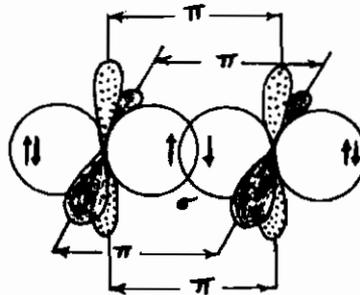


فالمدار $2S$ وأحد مدارات $2P$ يتهجنان وفق النموذج SP^1 ويعطيان مدارين هجينين SP يحوي أحدهما إلكترونين والآخر إلكترون واحد كما في الشكل رقم (٢, ٥٩).



الشكل رقم (٢, ٥٩). مداران هجينان على ذرة النيتروجين.

يبقى المداران الآخران P دون تغيير وكما في حالة جزيء الأستيلين C_2H_2 فإنهما يشكلان رابطتين π جانبيتين بين ذرتي النيتروجين. كما أن المدارين SP غير المشبعين يشكلان بالتغطية الرأسية رابطة σ . لا تعني البنية الجديدة المقترحة لجزيء النيتروجين إلا تباعد ذريته بعضهما عن بعض نتيجة تنافر زوجي الإلكترونات $2S^2$ والشكل رقم (٢, ٦٠) يبين روابط جزيء N_2 .

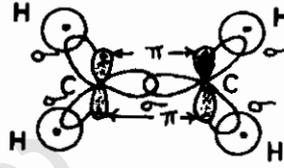


الشكل رقم (٢, ٦٠). جزيء النيتروجين ويحتوي على ثلاث روابط.

(٢, ٣, ٨, ٢) حالة التهجين SP^2

نرى هذه الحالة في الجزيئات المستوية حيث تكون اتجاهات الروابط مختلفة تشكل فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة وسنورد بعض الأمثلة على هذه الحالة.
(أ) الإيثيلين

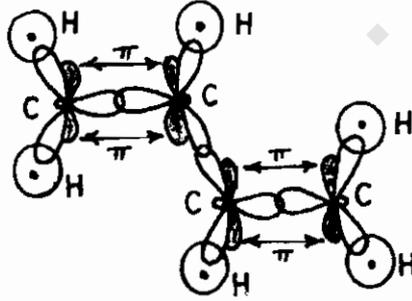
تهجن ذرتا الكربون بالنموذج SP^2 ، وتحتفظ كل ذرة بمدار P ذري وتشكل بين ذرتي الكربون رابطة سيجما σ نتيجة التغطية الرأسية لمدارين هجينين SP^2 ورابطة π تشكل من التغطية الجانبية لمداري P الذريين. أما المدارات المهجنة sp^2 غير المشبعة فإنها تتحد مع أربع ذرات هيدروجين فيتشكل جزيء الإيثيلين كما في الشكل (٢, ٦١).



الشكل رقم (٢, ٦١). تداخل المدارات المهجنة وتكوين جزيء الإيثيلين.

(ب) حالة البيوتاديين C_4H_6

جزيء البيوتاديين جزيء مستوي، تعمل فيه الروابط زاوية 120° درجة فيما بينها، تهجن فيه جميع ذرات الكربون بالنموذج SP^2 وتشكل الرابطة المضاعفة فيه بالطريقة نفسها التي رأيناها في جزيء الإيثيلين كما في الشكل (٢, ٦٢).

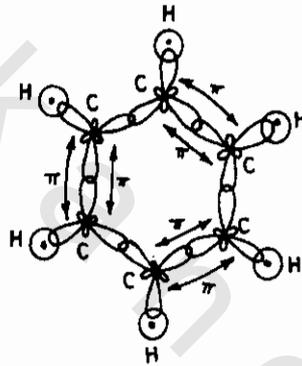


الشكل رقم (٢, ٦٢). جزيء البيوتاديين.

ونود أن نشير هنا إلى قصور نظرية رابطة التكافؤ عن وصف حالة شائعة في بعض المركبات وخصوصاً العضوية. هذه الحالة هي تفسير الروابط بها. لذا فقد لجأنا إلى اعتماد مبدأ الطنين الذي بواسطته استطعنا تفسير ماهية الروابط بها.

(جـ) جزيء البنزين C_6H_6 (٦, ٨)

جزيء البنزين جزيء مستو تشكل روابطه فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة وتتهجن فيه ذرات الكربون بالنموذج SP^2 والمدار P الذري الباقي يشكل رابطة π فيكون جزيء البنزين كما في الشكل (٢, ٦٣).



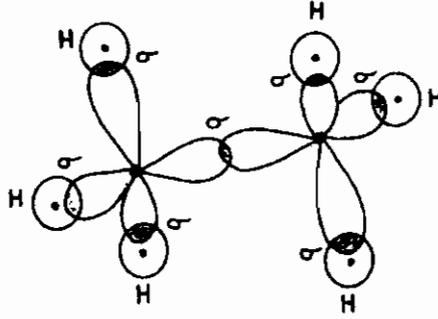
الشكل رقم (٢, ٦٣). جزيء البنزين.

SP^3 حالة التهجين (٢, ٣, ٨, ٣)

نرى هذه الحالة في البنيات الرباعية الوجوه المنتظمة، أي عندما تتجه الروابط المتولدة عن الذرة بعد التهجين نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم تحتل مركزه الذرة المعنية.

(أ) جزيء الإيثان C_2H_6

وفيه تهجن ذرتا الكربون بالنموذج SP^3 ولا يبقى في الذرة أي أثر لمدارات π ، فلا يكون هناك أي احتمال لوجود رابطة مضاعفة. تتوافق هذه الحالة مع الحالة التجريبية، لهذا يكون جزيء الإيثان كما في الشكل رقم (٢, ٦٤).



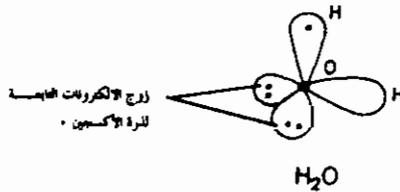
الشكل رقم (٦٤، ٢). جزيء الإيثان.

(ب) جزيء الماء H_2O وجزيء النشادر NH_3 وجزيء حمض هيدروفلوريك HF يمكننا تطبيق نظرية التهجين على جزيئات الماء والنشادر وحمض هيدروفلوريك التي لم نتعرض عند دراسة روابطها لمفهوم التهجين.

١- جزيء الماء H_2O

نرى في جزيء الماء أن الزاوية بين الرابطتين O-H تساوي 105° درجات تجريبياً وهي قريبة جداً من 109° درجات أكثر من قريبا من 90° درجة. وبالاعتماد على مفهوم التهجين فإن سبب انفرج الزاوية عن 90° درجة هو السبب نفسه الذي أشرنا إليه سابقاً (اعتماداً على مفهوم المدارات الجزيئية). ويتطبيق مفهوم التهجين على ذرة الأكسجين نجد أن مدارين مهجينين يحمل كل منهما زوجاً من الإلكترونات ويتوضعان على قمتي رباعي الوجوه المنتظم. أما القمتان الباقيتان فتحتلها ذرتا الهيدروجين. أما

مركز رباعي الوجوه فتحتله نوأة ذرة الأكسجين كما في الشكل (٦٥، ٢).

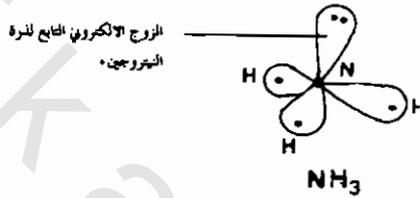


الشكل رقم (٦٥، ٢). جزيء الماء H_2O .

فجزيء الماء ذو شكل رباعي الوجوه منتظم ، مما يؤكد تهجن مدارات ذرة الأكسجين بالنموذج SP^3 .

٢ - جزيء النشادر NH_3

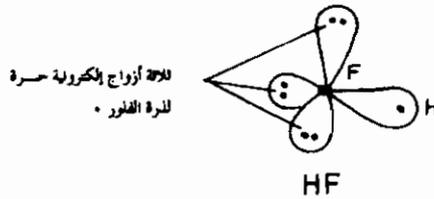
نجد الشيء نفسه بالنسبة لجزيء النشادر ، حيث تكون زاوية الرابطة 106° درجات. تتوضع ذرات الهيدروجين في هذا الجزيء على ثلاثة رؤوس رباعي الوجوه المنتظم. أما الرأس الرابع فيحتله مدار مهجن SP^3 حاملا زوجا من الإلكترونات. أما مركز رباعي الوجوه فتحته نواة ذرة النيتروجين كما في الشكل رقم (٢, ٦٦).



الشكل رقم (٢, ٦٦). جزيء النشادر NH_3 .

٣ - جزيء حمض هيدروفلوريك HF

تهجن ذرة الفلور بالنموذج SP^3 فنرى ثلاثة أزواج إلكترونات حرة تتوضع على ثلاثة رؤوس رباعي الوجوه منتظم. أما ذرة الهيدروجين فتتوضع على الرأس الرابع. أما مركز رباعي الوجوه فتحته نواة ذرة الفلور كما في الشكل رقم (٢, ٦٧).



الشكل رقم (٢, ٦٧). جزيء HF.

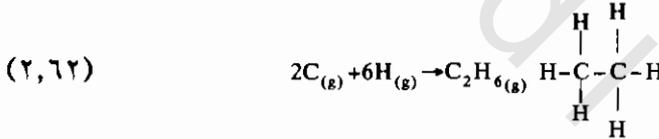
(٩، ٣، ٢) مقارنة النظريات السابقة مع النتائج التجريبية^(٩)

حسب نظرية MO-LCAO التقريبية نجد أن الرابطة لا تعني إلا الذرتين المتحدتين وأنها ذات طول و طاقة معينة تتعلق بالذرتين المتحدتين. فإذا كانت النظرية التقريبية تعبر تعبيراً صادقاً عن الحقيقة بالنسبة لرابطة ما فيجب أن يكون طول الرابطة وطاقته ثابتين مهما كان المركب الذي توجد فيه، فإذا تطابقت النتائج التجريبية مع طول الرابطة وطاقته المحسوبة وفق النظرية MO-LACO فهذا يعني أهمية طريقة MO-LACO. نستخلص مما سبق نتيجتين عمليتين مهمتين هما:

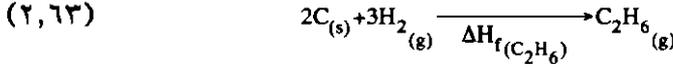
(أ) إن طاقة الرابطة مستقلة ولا علاقة لها بالمركب الذي تشكلت فيه. ويمكننا معرفة مقدار انخفاض الطاقة المصاحب لتشكيل الجزيء بدءاً من كل ذرة من ذراته المعزولة المشكلة له، وذلك من معرفة المجموع الجبري لطاقات كل الروابط الموجودة داخل الجزيء. فالنتائج التي نحصل عليها تتفق بصورة عامة مع طاقة تشكيل الجزيء والمقاسة تجريبياً ونستطيع التأكد من ذلك بمثال يشبه ما مر معنا في دورة بورن هابر.

مثال:

نريد معرفة الطاقة المتحررة عند تشكيل جزيء الإيثان C_2H_6 بدءاً من ذراته المعزولة أي وفق التفاعل التالي:



نرى من التفاعل السابق أن هناك ستة مقادير من طاقة الرابطة C-H مضافاً إليها طاقة الرابطة C-C. إن الوصول للتفاعل السابق لا يتم مباشرة، لذلك نفرض وجود دورة تشبه دورة بورن هابر (في البلورات الأيونية) فجزيء الإيثان C_2H_6 يحضر بدءاً من ذرات كربون صلبة إضافة لذرات هيدروجين على شكل جزيئات هيدروجين ثنائية الذرة H_2 . تسمى الطاقة المتحررة عند تحضير جزيء $C_2H_6(g)$ بالتغير في المحتوى الحراري (انتالبية تشكيل الجزيء $C_2H_6(g)$) نشير لها بـ $\Delta H_f (C_2H_6)$ كما تشير العلاقة التالية:



نستطيع قياس $\Delta H_f(C_2H_6)$ بسهولة، وهي تساوي -٢٠,٢ كيلو سعر/جزئ جرامي. وللوصول للتفاعل (٢, ٦٣) نمر بالمراحل التالية:

١ - تحويل ذرات الكربون الصلبة إلى غاز:



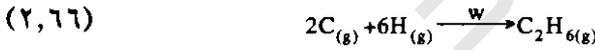
تعبّر $\Delta H_{sub(C)}$ عن التغير في المحتوى الحراري للكربون، أي الطاقة التي يجب تقديمها لتبخير الكربون الصلب وتساوي +١٧١ كيلو سعر/جزئ جرامي.

٢ - تفكك جزيء الهيدروجين إلى ذرات:

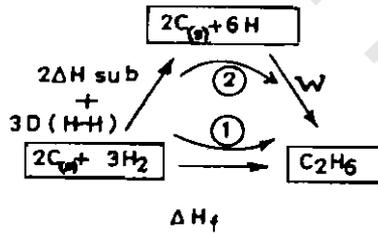


تعبّر $D_{(H-H)}$ عن الطاقة اللازمة لتفكيك الرابطة H-H وتساوي + ١٠٤ كيلو سعر/جزئ جرامي.

٣ - تشكل جزيء الإيثان $C_2H_{6(g)}$ بدءاً من ذراته المعزولة:



نلخص المراحل السابقة في الشكل (٢, ٦٨).



الشكل رقم (٢, ٦٨). خطوات تكوين جزيء الإيثان بدءاً من ذراته.

يبين الشكل رقم (٢, ٦٨) وجود طريقين محتملين للوصول من الحالة الأولية $2C_{(g)} + 3H_{2(g)}$ إلى الحالة النهائية $C_2H_{6(g)}$ فحرارة التفاعل اللازمة لاجتياز الطريق (١) هي

$2\Delta H_{\text{sub}(C)} + 3D_{(H-H)} + W$ هي (٢) $\Delta H_f(C_2H_6)$ ومجموع الطاقات اللازمة لاجتياز الطريق (٢) ويتطبيق المبدأ التجريبي الذي ينص على أن تحول ما إذا مر من حالة أولية إلى حالة نهائية عبر طرق مختلفة فإن مجموع حرارة التفاعل هي ذاتها أياً كان الطريق المختار وهكذا نكتب:

$$(٢, ٦٧) \quad \Delta H_f(C_2H_6) = 2\Delta H_{\text{sub}(C)} + 3D_{(H-H)} + W$$

فتكون W مساوية لـ $(٢٠, ٢-) - (١٧١+) - ٣ - (١٠٤+) = -٦٧٤, ٢$ كيلوسعر/ جزيء جرامي. وإذا حسبنا مقدار الحرارة المتحررة عند تشكل ست روابط C-H بالإضافة للحرارة المتحررة عند تشكل الرابطة C-C لوجدنا:

$$٦٧٤ - = (٨٣-) + (٩٨, ٥-) \times ٦ = W_{(C-C)} + W_{(C-H)} \times ٦$$

وبمقارنة هذه النتيجة مع النتيجة السابقة نجد أنها نتيجة واحدة. وهذا يجعلنا نقبل القول إن طاقة الرابطة مستقلة ولا علاقة لها بالمركب الذي تشكلت فيه، إنما تتعلق فقط بالذرتين المشكلتين لها وإن نظرية المدارات الجزيئية بالتداخل الخطي للمدارات الذرية للذرتين صحيحة تماماً.

(ب) إن طول الرابطة تشبه طاقة الرابطة، فهي مستقلة ولا علاقة لها بالمركب الذي تشكلت فيه، فمن المنطقي أن تتحد كل ذرة بنصف قطر خاص بها يميزها عن غيرها يدعى نصف قطر التساهم. وليس لنصف القطر هذا أي اتجاه إلا اتجاه الرابطة المعتبرة بعكس اتجاه الرابطة الأيونية. فالرابطة التساهمية ذات اتجاه محدد، والذرات المتحددة برابطة تساهمية لا تكون لها أشكال كروية كما رأينا في أيونات الشبكة البلورية. وكما رأينا في المركبات الأيونية فإن المسافة بين نواتي الذرتين المتحدتين برابطة تساهمية تساوي مجموع أنصاف أقطار الروابط التساهمية لهاتين الذرتين. يمكننا أن نحصل على بعض قيم أنصاف أقطار الرابطة التساهمية من قياس بعض أطوال الروابط.

مثال:

يلعب طول الرابطة C-C $1,04 \text{ \AA}$ أنجستروم وطول الرابطة C-Cl $1,98 \text{ \AA}$ أنجستروم. احسب طول الرابطة التساهمية C-Cl:

$$\text{يلعب طول الرابطة التساهمية C-Cl: } 1,76 \text{ \AA} = (1,98 + 1,04) / 2 \text{ أنجستروم.}$$

إن هذه القيمة تتطابق تقريباً مع القيمة التجريبية المساوية لـ $1,77 \text{ eV}$ وهي نتيجة مرضية للغاية. ومن الواضح أن نصف قطر الرابطة التساهمية لذرة ما يختلف ونوع الرابطة التي تشكلها، أحادية، ثنائية، ثلاثية ويظهر الجدول رقم (٢,٧) أطوال بعض الروابط وطاقتها.

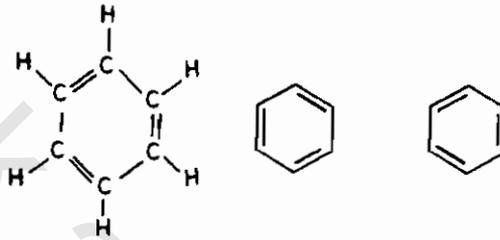
الجدول رقم (٢, ٧). أطوال بعض الروابط وطاقاتها.

نوع الرابطة	طاقة الرابطة بالكيلو سعر/ جزيء جرامي	طول الرابطة \AA الأنجستروم
H-H	١٠٤,٢-	٠,٧٥
F-F	٣٧-	١,٤٢
Cl-Cl	٥٧,٩-	١,٩٨
Br-Br	٤٦,٣-	٢,٢٩
I-I	٣٦,٥-	٢,٦٦
H-F	١٣٥-	٠,٩٢
H-Cl	١٠٣,١-	١,٢٧
H-Br	٨٧,٤-	١,٤٢
H-I	٧١,٤-	١,٦١
C-C	٨٣,١-	١,٥٤
C=C	١٤٦,٤-	١,٣٤
C≡C	١٩٤-	١,٢١
N-N	٣٨,٤-	١,٤٨
N=N	١٠٠-	١,٢٤
N≡N	٢٢٦-	١,١٠
O-O	٣٣,٢-	١,٤٦
O=O	١١٨-	١,٢١
C-H	٩٨,٥-	١,٠٩
C-F	١٠٥,٤-	١,٣٧
C-Cl	١٧٨,٥-	١,٧٧
C-Br	٦٥,٩-	١,٩٣

يظهر جدول (٢,٧) أن الرابطة الثلاثية أقصر من الرابطة الثنائية وأكبر طاقة منها وكذلك الرابطة الثنائية أقصر من الرابطة الأحادية وأكبر طاقة منها.

(٢, ٣, ١٠) ظاهرة الطنين

تظهر بعض الحالات أن الطاقة المحسوبة للروابط في بعض المركبات أعلى من المتوقع تجريبياً، ففي حالة البنزين ذي الصيغة الموضحة في الشكل رقم (٢,٦٩).

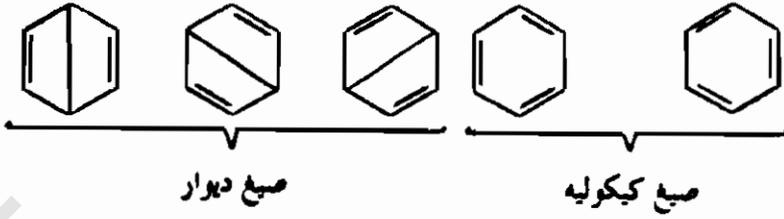


الشكل رقم (٢, ٦٩). صيغ كيكولية.

نجد أن الطاقة المحسوبة للجزيء وفق الصيغة السابقة تساوي:

$$W = 6 W_{(C-H)} + 3W_{(C-C)} + 3W_{(C=C)}$$

$W = 6(-98,5) + 3(-83) + 3(-146,4) = -1279,12$ كيلو سعر/جزيء جرامي. لكن طاقة جزيء البنزين C_6H_6 تبلغ تجريبياً $-1318,3$ كيلو سعر/جزيء جرامي فيكون الفرق بين التيجتين مساوياً لـ 39 كيلو سعر/جزيء جرامي أي أن جزيء البنزين أكثر ثباتاً من القيمة المحسوبة وفق الصيغة المقترحة السابقة. كما أن استخدام أشعة X في دراسة طول روابط جزيء البنزين تبين أن المسافة الفاصلة بين ذرات الكربون تساوي $1,40 \text{ \AA}$ أنجستروم وهذا الطول لا يتوافق وطول الرابطة الثنائية $C=C$ الذي يساوي $1,34 \text{ \AA}$ ولا لطول الرابطة الأحادية $C-C$ الذي يساوي $1,54 \text{ \AA}$. يقودنا هذا الاختلاف إلى أن صيغة كيكولية لا تعبر تعبيراً صادقاً عن جزيء البنزين C_6H_6 لذلك اقترح ديوار ثلاث صيغ أخرى لجزيء البنزين، وهكذا يكون مجموع الصيغ المقترحة للبنزين خمسا وهي الميئة في الشكل رقم (٢,٧٠).

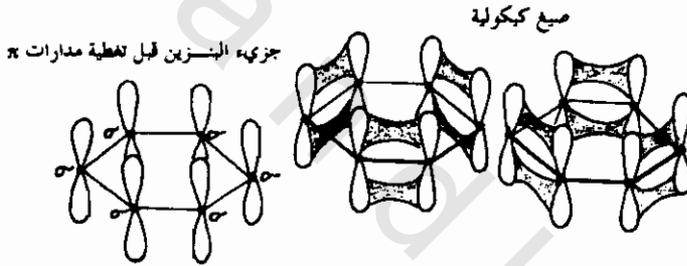


الشكل رقم (٧٠، ٢). صيغ كيكوليه وصيغ ديوار.

وعند حساب طاقة جزيء البنزين وفق الصيغ المقترحة لكلا العالمين وجد أن القيمة المحسوبة تتطابق مع القيمة التجريبية. ولتفسير زيادة ثبات جزيء البنزين وتساوي طول روابطه تلك (بين ذرات الكربون) غير المتوقعة في الجزيء C_6H_6 افترض العلماء وجود ظاهرة طنين بين الصيغ الخمس السابقة. فجزيء البنزين يتغير وفق الصيغ الخمس إذ يكون أحيانا وفق صيغ كيكوليه وأحيانا أخرى وفق صيغ ديوار. أي يمكننا أن نصف جزيء البنزين بأنه جزيء هجين للصيغ الطنينية الخمس. تدعى صيغ كيكوليه وصيغ ديوار الصيغ الحدية لجزيء البنزين.

لظاهرة الطنين تأثير واضح على ثبات الجزيئات التي تسود فيها، وذلك عن طريق خفض طاقتها. ندعو طاقة الطنين لجزيء ما نسبة لطاقة إحدى الصيغ الحدية المقترحة لهذا الجزيء وتساوي الفرق الحاصل بين طاقة الجزيء الحقيقية وطاقة إحدى الصيغ الحدية المقترحة لهذا الجزيء ففي جزيء البنزين السابق يكون مقدار الطاقة الطنينية له بالنسبة لصيغ كيكوليه الحدية - ٣٩ كيلو سعر/جزيء جرامي. تبقى فرضية الطنين فرضية ليس لها أي حقيقة فيزيائية وحقيقة الأمر أن الإلكترونات الموجودة في الجزيء تتوزع بطريقة تنخفض معها طاقة الجزيء المتوقعة حسب صيغة كيكوليه أو ديوار، وتوزع الإلكترونات هذا لا يشبه تماما التوزيع المقترح لصيغ كيكوليه أو ديوار، وجزيء البنزين جزيء متناظر تماما. فطاقة الروابط C-C وأطوالها متساوية تماما. وصيغة الجزيء C_6H_6 صيغة وسطية بين الصيغ الخمس المقترحة وليست الصيغة التي تتغير بين

الصيغ الخمس السالفة الذكر. لتفسير تناظر جزيء البنزين وثباته لا يكفي وجود نوعين من الروابط σ و π فقط في الجزيء لذلك اقترح العلماء وجود نموذج ثالث للرابطة التساهمية تسمى رابطة π غير المتمركزة (Delocalised) فحسب هذه الرابطة لا تكون تغطية مدارات P للكربون كما في رابطة σ ، (أي بين كل ذرتين وذرتين) وإنما تكون التغطية كلية شاملة لمنطقتين محددين نتيجة دوران إلكترونات π . هاتان المنطقتان هما منطقة عليا ومنطقة سفلى بالنسبة لمستوى يحوي ذرات الكربون الست فعدم تمركز إلكترونات π هو السبب في الثبات الزائد لجزيء البنزين وبناءً على ما تقدم نقول: إذا وجد في جزيء ما إلكترونات تتحرك بحرية أكبر فإن ذلك يؤدي إلى خفض طاقة هذا الجزيء أي يزيد في ثباته أكثر. ويبين الشكل رقم (٢,٧١) عدم تمركز إلكترونات π الجزيء البنزين.



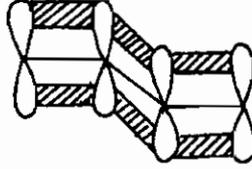
الشكل رقم (٢, ٧١). جزيء البنزين وفيه رابطة π غير المتمركزة التي تشكل منطقة عليا ومنطقة سفلى بالنسبة للمستوى الذي يحوي ذرات الكربون الست.

أما تفسير الميكانيكا الموجية لهذه الظاهرة فيمكن في اقتراح تابع موجي يصف حالة جزيء البنزين وهذا التابع يتشكل من التوابع الموجية الخمسة $\psi_1, \psi_{11}, \psi_{111}, \psi_{1V}, \psi_V$ التي تخص صيغ كيكولي وديوار والتي هي حلول تقريبية لهذه الصيغ ومن التداخل الخطي للتوابع الموجية الخمسة السابقة الذكر يمكن استخلاص تابع موجي وسطي يصف حالة جزيء البنزين بالشكل:

(٢, ٦٨)

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_{11} + C_3\psi_{111} + C_4\psi_{1V} + C_5\psi_V$$

نتقي العوامل C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 بطريقة نحصل منها على تابع موجي ψ يتناسب والطاقة الدنيا التي تكون أقرب للحقيقة فنكون بذلك قد حصلنا على تابع موجي يصف بشكل أفضل حالة جزيء البنزين التي تكون أقل من طاقة أي صيغة حدية مقترحة. قد نشاهد ظاهرة الطنين في العديد من الجزئيات كجزيء البيوتاديين مثلا:



الشكل رقم (٧٢، ٢). جزيء البيوتاديين يحتوي على رابطة باي غير متركزة.

(١١، ٣، ٢) الصفة الأيونية الجزئية لبعض الروابط التساهمية

لقد بينا حتى الآن وجود نموذجين من الروابط، الرابطة الأيونية، والرابطة التساهمية، وقد أشرنا إلى أن كلا النموذجين لا نجدهما بالحالة المطلقة إلا في عدد قليل من المركبات وغالبا ما تكون الرابطة ناتجا هجينيا لعدة نماذج من الروابط، ويحق لنا أن نساءل عن العوامل التي تتحكم في تشكيل الرابطة الأيونية أو الرابطة التساهمية؟ نحن نعلم أنه إذا كان الفلز ذا طاقة تأين أقل واللافلز ذا قابلية إلكترونية أكبر (الميل الإلكتروني) فإن الرابطة الأيونية هي التي تسود. ولكن ما قيمة طاقة التأين هذه وما مقدار القابلية الإلكترونية تلك لكي نعتبر هذه القيم حدودا فاصلة بين تشكل الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية؟

في الحقيقة لا يوجد مثل هذا الحد فليست هناك رابطة أيونية محضة ولا رابطة تساهمية محضة، إنما توجد نسبة مشاركة مختلفة بين نموذجي الرابطة فزيادة الفرق في القابلية الإلكترونية السالبة بين الذرتين المكونتين للرابطة يزيد من نسبة تشكل الرابطة الأيونية، وبعبارة أخرى نقول، إذا كانت لدينا رابطة ذات صفة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في القابلية الإلكترونية (الميل الإلكتروني) فإن الذرة ذات القابلية الإلكترونية الأكبر تستطيع أن تجر لطرفها زوج الرابطة الإلكتروني وبذلك يتلاشى التناظر

الإلكتروني بين الذرتين وتصبح الرابطة ذات طابع أيوني. وباختصار فإن موقع الرابطة الحقيقي هو موقع نسبي بين الرابطة التساهمية والرابطة الأيونية وهو أقرب إلى إحدى الحالتين. ويعتمد هذا على ما تتصف به كلتا الذرتين المكونتين للرابطة، وللتعبير رياضياً عن التوزيع النسبي لكلا النوعين من الرابطة نستعين بمفهوم عزم ثنائي القطب للرابطة، فإذا كان لدينا شحنتان كهربائيتان مختلفتان q^+ و q^- على بعد ℓ من بعضهما فيكون لهما عزم ثنائي قطب يساوي:

$$\mu = q \times \ell \quad (2, 69)$$

فإذا كانت الرابطة أيونية كلياً كما في مركب كلوريد الصوديوم Na^+Cl^- فإن الشحنة $+e$ المتمركزة في نواة أيون الصوديوم والشحنة $-e$ المتمركزة في نواة الكلور تكونان على بعد r_0 من بعضهما ويكون عزم ثنائي القطب لـ $NaCl$ مساوياً لـ:

$$\mu = e \times r_0 \quad (2, 70)$$

فإذا كانت الرابطة أيونية كلياً في جزيء حمض هيدروكلوريك HCl يكون عزم ثنائي القطب لـ HCl مساوياً لـ:

$$\mu = e \times \ell_0 \quad (2, 71)$$

تعبّر ℓ_0 عن البعد الكائن بين نواتي ذرة الهيدروجين والكلور ويساوي $1,28 \text{ \AA}$ ، أي أن عزم ثنائي القطب لـ HCl :

$\mu = 4,8 \times 10^{-18} \times 1,28 \times 10^{-8} = 6,07 \times 10^{-26} \text{ esu-cm}$. وللتعبير عن عزم ثنائي القطب نتخذ الديباي كوحدة وهي تساوي 10^{-18} من $\text{esu.cm} \times \text{Cm}$ أي أن $\mu = 6,07$ ديباي إلا أننا نجد تجريبياً أن قيمة عزم ثنائي القطب لجزيء HCl مساوياً لـ $1,03$ ديباي فتكون النسبة المثوية للرابطة الأيونية في جزيء $HCl = \frac{1,03}{6,07} = 17\%$. أي أن نسبة الرابطة الأيونية 17% وهذا يعني أن لجزيء HCl صفة أيونية جزئية تساوي 17% . فالصفة الأيونية الجزئية لرابطة ما هي النسبة بين قيمة عزم ثنائي القطب التجريبي وقيمة عزم ثنائي القطب الذي تملكه الرابطة باعتبارها أيونية كلية.

(٤, ٢) الرابطة الفلزية وروابط فاندر فالس

(١, ٤, ٢) الرابطة الفلزية

لشرح خواص الفلزات لابد من الاستعانة بنموذج آخر للرابطة يدعى نموذج

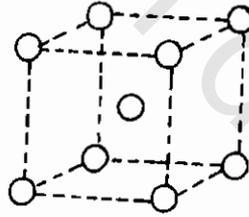
الرابطة الفلزية فالفلزات عموما تتصف بثلاث خواص :

١ - التوصيل الكهربائي والحراري.

٢ - اللبونة والتصفیح والاستطالة.

٣ - البريق واللمعان الفلزي.

فإذا استطاعت الرابطة الفلزية توضیح هذه الخواص مجتمعة فإنها تعتبر أحد نماذج الرابطة المهمة. إن الوسط الفلزي كما نعلم يتكون من تنضد وتراص لذرات الفلز بأشكال معينة مكونا بذلك شبكات بلورية ذات هندسة تشبه الشبكات الأيونية فالصوديوم المبلور ذو شبكة بلورية تشبه شبكة كلوريد السيزيوم (CsCl) إذ تحاط كل ذرة صوديوم بثماني ذرات مجاورة لها مباشرة من ذرات الصوديوم الأخرى كما في الشكل رقم (٢,٧٣):



الشكل رقم (٢, ٧٣). بلورة الصوديوم.

إن نظرية الرابطة الأيونية التي اعتمدنا عليها لتوضیح وجود الشبكات الأيونية وشرحها وحساب طاقة هذه الشبكات لا يمكن قبولها هنا (في حالة الفلزات). فتمائل الذرات في الفلز لا يؤمن التوازن الكهربائي الذي رأيناه في حالة الرابطة الأيونية، ويصبح من المقبول وجود روابط تساهمية بشكل ما بداخل الشبكة الفلزية. ولكن كيف

سنفسر وجود ذرة صوديوم لا تملك إلا إلكترونًا واحدًا بطبققتها الخارجية تستطيع أن تتبادل روابط تساهمية متمركزة (Localised) مع ثماني ذرات صوديوم مجاورة؟

(٢, ٤, ٢) نظرية عدم تمركز الروابط المطبقة على الحالة الفلزية

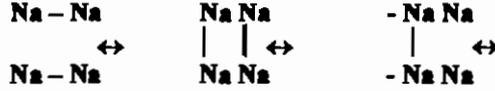
لقد اعتمدنا نظرية عدم تمركز الروابط (عند شرح الحالة الفلزية)، لما تتمتع به هذه النظرية من إمكانات كبيرة في توضيح الخواص الفلزية التي مرت بنا وشرحها. فذرة الصوديوم مثلًا Na لا تملك سوى إلكترون واحد تتقاسمه مع ثماني ذرات صوديوم مجاورة لها كل بدورها.

إن هذه الحالة تجعلنا نقبل وجود ظاهرة طنين تقوم به ذرة الصوديوم مع ثماني ذرات صوديوم مجاورة لها، وقد رأينا سابقًا في حالة جزيء البنزين وجزيء البيوتاديين ظاهرة طنين مشابهة كان قد صاحبها انخفاض في طاقة جزيء البنزين أو البيوتاديين دون أن يكون لها أي تفسير. وأشرنا في حينها إلى أن ثبات جزيء البنزين أو البيوتاديين الناتج عن ظاهرة الطنين يزداد بازدياد الصيغ الحديدية الممكنة للجزيء.

والخلاصة أننا نجد في بلورة معدن الصوديوم حالة مشابهة لظاهرة الطنين في جزيء البنزين والبيوتاديين إذ يحدث الطنين بالطريقة نفسها التي رأيناها في الجزيء C_6H_6 أي بين جميع ذرات الصوديوم وهكذا نرى أن عدد الصيغ الحديدية كبير لا حصر له، وذلك لوجود أعداد هائلة من ذرات الصوديوم. مما يؤدي لانخفاض طاقة النموذج الفلزي الناتج عن طنين عدد كبير من الصيغ الحديدية. وهذا الانخفاض سيؤمن التحام ذرات الفلز ببعضها بقوة أكبر.

يجب علينا إذن ونحن نطالع نموذجًا جديدًا من الرابطة (يدعى بالرابطة الفلزية) أن نستبدل مفهوم الطنين بين الصيغ الحديدية الذي استخدمناه في حالة جزيء البنزين بمفهوم عدم تمركز الإلكترونات الذي يشير إلى توزيع الإلكترونات بين المراكز الموجبة بطريقة يؤمن بها أقل طاقة ممكنة. فإذا تم توزيع الإلكترونات بين مركزين موجبين فقط يقال إن الرابطة متمركزة، وإذا تم توزيع الإلكترونات بين عدة مراكز موجبة يقال إن

الرابط غير متمركزة. ولقد اقترح باولينج لأول مرة نظرية الرابطة الفلزية على مجموع البلورة الفلزية حيث لا تسود في الوسط الفلزّي الرابطة سيجما σ . وقد بين باولينج بالحسابات الرياضية أنه إذا وجدت $2n$ ذرة معدنية فإنه يوجد لها 3.14^n شكلا يمكننا وإليك بعض الأمثلة في الشكل رقم (٢,٧٤).



الشكل رقم (٢, ٧٤). الروابط المعدنية بين ذرات الصوديوم.

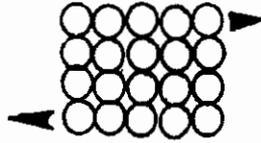
يمكننا تشبيه بناء الوسط الفلزّي بوسط يتكون من أيونات موجبة متمركزة في عقد الشبكة البلورية تسبح في بحر من الإلكترونات الحرة التي تؤمن الربط بين هذه الأيونات الموجبة فهل يمكن لهذه النظرية أن توضح لنا جميع الخواص الفلزّية التي أشرنا إليها؟

(١, ٢, ٤, ٢) التوصيل الكهربائي والحراري

يسهل علينا الآن بعد شرح نظرية الرابطة الفلزّية أن نفهم خواص توصيل الفلزّات للكهرباء والحرارة، وذلك لأنها خاصية تنتج عن حرية حركة الإلكترونات داخل الفلز حيث تكون أعداد الصيغ الحدية للإلكترونات كبيرة جدا وغير محددة. وكما نعلم فإن اجتياز تيار كهربائي لموصل ما يعني انتقالا للإلكترونات داخل هذا الموصل، بعد تطبيق فرق في الجهد على هذا الموصل. وكما نعلم فإنه تزداد سهولة انتقال الإلكترونات كلما كانت الإلكترونات أكثر حرية في حركتها داخل هذا الموصل لذلك فإن المركبات الأيونية غير موصلة لأن إلكتروناتها متمركزة لا تتحرك داخل شبكاتها بحرية، وإذا تحركت تحت أي ظرف فسوف ينهار ثبات شبكة البلورة الأيونية.

(٢, ٢, ٤, ٢) الخواص الميكانيكية للمعادن (ليونة - تصفيح - سحب) (6)

يمكننا تفسير صفات السحب والتصفيح بالاعتماد على الإلكترونات الحرة. فإذا استطعنا تحويل معدن ما إلى أوراق أو أسلاك دون أن تنقطع فهذا يعني أن مستويات الذرات المتراسة المكونة للفلز تستطيع الانزلاق بعضها على بعض دون أن ينهار تلاحم ذراتها مع بعضها ويوضح ذلك الشكل رقم (٢,٧٥).



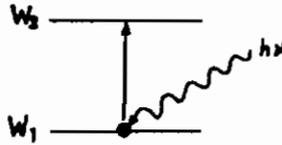
الشكل (٢, ٧٥). تراص مستويات ذرات الفلز (الشبكة البلورية الفلزية).

يتضح لنا من الشكل أن هناك إمكانية لانزلاق طبقات ذرات الفلز المتراسة في البلورات الفلزية حيث تكون الروابط بين الذرات غير متمركزة، وتكون الأيونات الموجبة ملتحمة ببعضها بواسطة إلكترونات حرة الحركة. لذلك تتحرك الذرات دون الخوف من انهيار الروابط فيما بينها. أما في البلورات الأيونية فلا يحدث مثل هذا الانزلاق، لأن الالتحام فيها يتم بشكل متناوب، أيونات موجبة وأيونات سالبة وأي انزلاق فيها يعني فك الروابط فيما بينها وتحطم شبكة البلورة.

(٢, ٤, ٢, ٣) البريق واللمعان الفلزي

تبدو خاصة البريق الفلزي أكثر تعقيدا مما سبق، وتحتاج لكثير من الشرح والتوضيح ولكننا سنلجأ لنظرية بسيطة مختصرة لتوضيح هذه الخاصية. فكما هو معروف فإن للمعادن بريقا يختلف من معدن لآخر، فبعض الفلزات ذات بريق بني قليلا أو كثيرا، والبعض الآخر له بريق أبيض أو أصفر. تعود هذه الألوان خاصة امتصاص الفلز لجميع الأطوال الموجية في المجال المرئي وانبعائها.

نحن نعلم من دراسة البنية الذرية أن امتصاص الإلكترون لدفعة من الطاقة (كوانتوم) مقدارها $h\nu$ قد يجعله يقفز ليشغل مستوى الطاقة W_2 الذي هو أعلى من مستوى الطاقة الذي كان يشغله قبل الامتصاص W_1 كما في الشكل رقم (٢,٧٦).

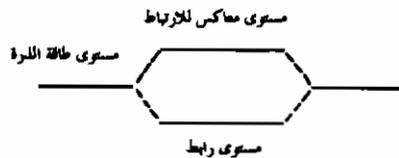


الشكل رقم (٢, ٧٦). الانتقال الإلكتروني المصاحب لامتصاص كوانتم $h\nu$.

ولكي يتم التحول السابق يجب أن يكون مقدار الطاقة $h\nu$ المقدم للإلكترون مساويا تماما للفرق $(W_2 - W_1)$. وبصورة أخرى نقول: لا يمكن للإلكترون ما أن يمتص أي تردد ضوئي ν . أما إذا كان الإلكترون يمتص أي تردد فهذا يعني وجود عدد كبير من مستويات الطاقة المتقاربة التي يستطيع الإلكترون أن يشغلها وهذا هو الذي يحصل في الوسط الفلزي. ولتفسير وجود العديد من مستويات الطاقة المتقاربة في الوسط الفلزي نعلم على نظرية حزم الطاقة (عصابات الطاقة).

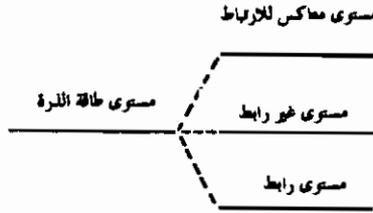
(٤, ٤, ٢, ٤) نظرية حزم الطاقة

لقد رأينا سابقا عند تشكل الرابطة التساهمية بين ذرتين متماثلتين عن طريق وضع إلكترون واحد من كل ذرة بشكل مشترك فيما بينهما أن كل مستوى طاقة للإلكترون الذرتين سيشكل مستويين طاقيين الأول رابط والآخر معاكس للارتباط كما في الشكل رقم (٢,٧٧).



الشكل رقم (٢, ٧٧). الطاقات النسبية للمستوى الرابط والمعاكس للارتباط.

وإذا تشكلت رابطة تساهمية من ثلاث ذرات فإن كل مستوى طاقة للإلكترونات كل ذرة من هذه الذرات سيشكل ثلاثة مستويات طاقة الأول رابط والثاني غير رابط والثالث معاكس للارتباط وتكون الرابطة ذات ثلاثة مراكز كما في الشكل رقم (٢,٧٨).



الشكل رقم (٢, ٧٨). الطاقات النسبية للمستوى الرابط وغير الرابط والمعاكس للارتباط.

ونجد في حالة الفلز أن الإلكترونات التي تشكل الروابط بين الذرات لا تكون متمركزة بين كل ذرتين وإنما تشكل الإلكترونات أعدادا كبيرة من المدارات الجزيئية التي تشمل جميع ذرات بلورة الفلز وإذا عممنا النظريات السابقة على بلورة معدنية تحوي n ذرة فإن كل مستوى إلكتروني لذرة معزولة سيتضاعف إلى $(2n)$ مستوى متقارب. هذه المستويات المتقاربة تسمى حزم الطاقة وفي هذه الحزم من المستويات يوجد n مستوى متقارب شاغر لا يحوي إلكترونات، لذلك تستطيع الإلكترونات أن تفرز إلى تلك المستويات المتقاربة في الطاقة والشاغرة بسهولة عند امتصاصها لأي كمية من الطاقة $h\nu$ ، أي أن الفلز يمتص كل الإشعاعات وفق نظرية الرابطة الفلزية غير المتمركزة على جميع ذرات الفلز.

عندما يعود الإلكترون إلى مستواه الذي كان فيه فإنه يشع تلك الطاقة الممتصة على شكل أطوال موجية في المجال المرئي فنرى لمعان الفلز وبريقه. ولكي نختتم تلك العجالة من البحث لابد أن نصف توصيل العناصر في ثلاثة أصناف:

١ - فلزات جيدة التوصيل الكهربائي والحراري. ينخفض فيها هذا التوصيل عند ارتفاع درجة الحرارة.

٢ - نصف فلزات (أشباه فلزات) وتشكل حالة وسطا بين الفلزات واللافلزات.

يزداد توصيلها بزيادة درجة الحرارة.

٣- لا فلزات وهي عازلة في درجة الحرارة العادية يزداد توصيلها عند ارتفاع درجة الحرارة.

يبلغ مقدار توصيل الفلزات 10^1 إلى $10^7 \Omega^{-1} \times m^{-1}$ في حين يتراوح توصيل العناصر نصف الفلزية (أشباه الفلزات) كالسيليكون بين $2,5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \times m^{-1}$ بدرجة الحرارة صفر و $5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \times m^{-1}$ بدرجة 100° مئوية.

(٣, ٤, ٢) روابط فاندرفالس

تكلمنا عن نماذج من الروابط القوية: الرابطة الأيونية، والرابطة التساهمية، والرابطة الفلزية. وهذه الأنواع من الروابط فسرت لنا كيفية تشكل أغلب المركبات والعديد من خواصها. وعندما تكلمنا عن الرابطة التساهمية تطرقنا لجزئيات المركبات وتناولنا كل جزئيء على حده. وإذا كانت الرابطة الأيونية والرابطة الفلزية قد أوضحنا بجلاء التحام البلورات الأيونية وتماسك الذرات الفلزية، فإن الرابطة التساهمية لم تفسر لنا كيفية ترابط جزئيات بعض المركبات كالماء H_2O والنشادر NH_3 وثاني أكسيد الكربون CO_2 مع بعضها سواء بالحالة السائلة أو الصلبة.

إن أول من فسّر هذه الظاهرة (ظاهرة ترابط الجزئيات مع بعضها) هو العالم فاندرفالس في عام ١٨٧٣م. فقد لاحظ هذا العالم أن قانون الغازات لروبرت بويل لا ينطبق على الغازات ذات الضغط المرتفع، ولقد عزى حيود هذه الغازات عن قانون الغازات إلى وجود تأثير متبادل بين الجزئيات عندما تكون مجتمعة بعضها مع بعض. لكن هذا التأثير من الضعف بحيث لا يمكن تصنيفه مع نماذج الروابط الثلاث السابقة. يتجلى التأثير المتبادل بين الجزئيات في ثلاثة أشكال هي:

١ - تأثير كيزوم

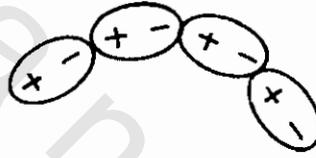
٢ - تأثير ديبي

٣ - تأثير لوندن

وسنوضح باختصار طاقة مختلف الأشكال المكونة لما يعرف بروابط ما بين الجزيئات (روابط فاندر فالس).

(١, ٣, ٤, ٢) تأثير كيزوم

لقد رأينا سابقا أن العديد من الجزيئات القطبية لها عزم ثنائي قطب قوي أو ضعيف يتبع نسبة الصفة الأيونية في الرابطة. فإذا تشكلت ثنائيات قطب في جزيئين قطبيين قريبين بعضهما من بعض، فسوف يتوجه كل جزيء بطريقة ما ليؤمن فيها تجاذبا أفضل مع الجزيء الآخر، وهذا التأثير يشكل رابطة ضعيفة تدعى رابطة فاندر فالس، كما في الشكل رقم (٢, ٧٩).



الشكل رقم (٢, ٧٩). رابطة فاندر فالس بين الجزيئات.

تحسب طاقة هذه الرابطة المتشكلة نتيجة هذا التأثير وفق علاقة كيزوم الرياضية حيث تتناسب فيها طاقة الرابطة عكسيا مع القوة السادسة للمسافة r الفاصلة بين الجزيئين بالعلاقة:

$$(٢, ٧٢) \quad W_k = \frac{2\mu^4}{3KT} \times \frac{1}{r^6}$$

W_k تعبر عن طاقة تأثير كيزوم.

μ تعبر عن عزم ثنائي القطب للجزيئين.

K تعبر عن ثابت بولتزمان.

T تعبر عن درجة الحرارة المطلقة (درجة كلفن).

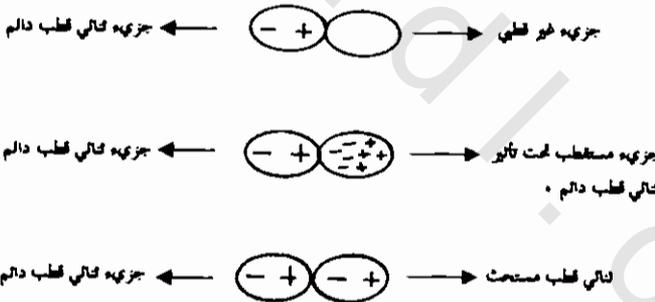
٢. تعبر عن المسافة الفاصلة بين الجزئين.

من المنطقي أن تتعلق طاقة هذا التأثير بدرجة الحرارة لأن درجة الحرارة تتعلق بحركة الجزئيات. فاحتمال وجود الجزئيات باتجاهات مناسبة يتوقف على حركة الجزئيات فارتفاع درجة الحرارة يقلل من احتمال هذا الوجود (لكثرة حركة الجزئيات)، مما يقوض تشكل رابطة فاندر فالس الضعيفة بين الجزئيات.

إن النتائج النظرية التي حصلنا عليها عند تطبيق العلاقة السابقة أظهرت مقدار الحد $\frac{1}{r^6}$ الذي يتفق تماما مع النتائج التجريبية. لكن مقدار طاقة هذه الرابطة أقل من طاقتها التجريبية كما أن الجزئيات لا تملك جميعها عزمًا قطبيًا لذلك علينا أن نبحث عن عوامل أخرى تفسر لنا التأثير المتبادل بين الجزئيات بشكل أفضل.

(٢, ٤, ٣, ٢) تأثير ديباي

درس ديباي الحالة التي توجد فيها روابط فاندر فالس بين جزئيات قطبية وأخرى غير قطبية وقال إن بإمكانية جزيء ثنائي قطب دائم أن يستحث جزئيات غير قطبية فتصبح ثنائية قطب كما في الشكل رقم (٢, ٨٠).



الشكل رقم (٢, ٨٠). التأثير المتبادل بين جزيء قطبي وجزيء غير قطبي.

يقودنا التأثير المتبادل بين ثنائيات القطب هذه إلى طاقة رابطة تتناسب عكسياً مع القوة السادسة للبعد r الفاصل بين الجزئين كما رأينا سابقاً لكن هذه الطاقة ضعيفة وأضعف من طاقة كيزوم، وهي تساوي وفق علاقة ديباي:

(٢,٧٣)

$$W_D = \frac{2 \times \mu^2}{r^6}$$

W_D تعبر عن طاقة تأثير ديبي.

α تعبر عن استقطابية الجزيء الذي لا يملك عزم ثنائي قطب دائم.

μ تعبر عن عزم ثنائي القطب الدائم للجزيء الآخر.

r تعبر عن المسافة بين الجزيئين.

تعني استقطابية ذرة أو جزيء قابلية هذه الذرة أو الجزيء للاستقطاب. وتزداد الاستقطابية بازدياد سهولة تشوه السحابة الإلكترونية للذرة أو الجزيء. نرى في الذرات أو الجزيئات ذات الحجوم الكبيرة إلكترونات عديدة ومتباعدة نسبياً عن النواة مما يجعل النواة أقل تأثيراً على هذه الإلكترونات. ونتيجة لذلك نتوقع أن تكون الاستقطابية تابعة تقريباً لتزايد عدد إلكترونات الذرة أو الجزيء، وبين الجدول رقم (٢,٨) لنا ذلك.

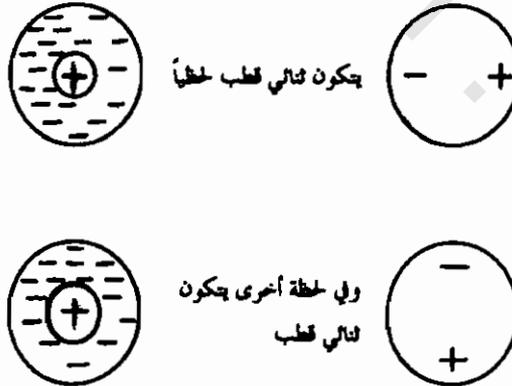
الجدول رقم (٢, ٨). قابلية الاستقطاب لبعض الذرات والجزيئات.

الذرة أو الجزيء	الاستقطابية $\times 10^{-10}$ سم ^٣ كوحدة
He	٠,٢٠
Ar	١,٦٤
H ₂	٠,٨٠
N ₂	١,٧٣
Cl ₂	٤,٢٥
HCl	٢,٦٣
HBr	٣,٥٨
HI	٥,٤٠
CO	١,٩٩
NH ₃	٢,٢١
H ₂ O	١,٤٨
C ₂ H ₅ OH	٣,٣٧

يضاف تأثير ديبى لتأثير كيزوم لأن عزم ثنائي القطب الدائم يضاف دائما إلى عزم ثنائي القطب المستحث. ويجمع هذين التأثيرين (ديبى + كيزوم) نحصل أيضا على قيمة نظرية لطاقة الرابطة أقل من القيمة التجريبية. لذلك يجب أن نبحت مرة أخرى عن عامل آخر لتفسير ظاهرة التأثير المتبادل بين الجزئيات بصورة أفضل ، ويجعل قيمة طاقة الرابطة النظري متوافقا مع القيمة التجريبية لهذه الرابطة.

(٣, ٣, ٤, ٢) تأثير لندن

علينا أن نبحت عن السبب الذي يجعل القيمة النظرية لطاقة رابطة ما بين الجزئيات تختلف عن القيمة التجريبية لهذه الرابطة بعد جمع تأثيري ديبى وكيزوم. كما نعلم فإن جميع أنواع الروابط السابقة لا تفسر التأثير المتبادل بين ذرات الغازات النادرة، فلا يملك أي من هذه الذرات عزما قطبيا دائما، ولو أمعنا النظر في الحركات المستمرة للإلكترونات حول نواة ذرات الغازات النادرة نجد أن هناك احتمالا بلحظة ما (حتى في الذرات المتناظرة الكروية كذرات الغازات النادرة) عدم تطابق مركز الشحنات الموجبة على مركز الشحنات السالبة في الذرات أو الجزئيات مما يشكل في الجسيمات المتناظرة ثنائيات قطب لحظية (للحظة). ومن البديهي بعد زمن طويل أن يكون مجموع عزوم ثنائيات القطب اللحظية هذه معدومة، ويبين الشكل رقم (٢,٨١) ذلك.



الشكل رقم (٢, ٨١). تشكل ثنائيات قطبية لحظية.

تشكل ثنائية القطب اللحظية تلك ثنائيات قطب مستحثة في الجسيمات المجاورة لها وهكذا... إذن فالحركة الإلكترونية في جزيء ما تؤثر في الحركة الإلكترونية في جزيء مجاور، فينتج عن هذه الحركة المتبادلة تجاذب يؤدي لانخفاض مهم في طاقة النموذج المعبر. وقد وضع لندن علاقة رياضية لحساب هذه الطاقة المتبادلة بين الجزيئات وفق العلاقة التالية:

(٢,٧٤)

$$W_L = \frac{3}{4} LX^2 \frac{1}{r^6}$$

W_L تعبر عن طاقة تأثير لندن.

L عن طاقة تأين الجسيم.

X عن استقطابية الجزيء.

r عن المسافة الفاصلة بين الجزيئات.

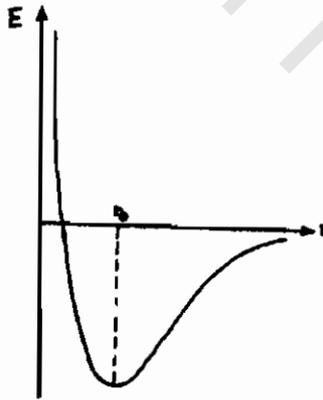
تشكل الروابط ما بين الجزيئات المسماة روابط فاندرفالس من ثلاثة أنواع من المؤثرات: تأثير كيزوم وتأثير ديبى وتأثير لندن كما في الجدول رقم (٢,٩).

جدول رقم (٢, ٩). مؤثرات تشكل الروابط بين الجزيئات.

جزيء أو ذرة	عزم ثنائي قطب μ ديباي	الاستقطابية 10^{-24} سم ³ كوحدة	طاقة تأين L إلكترون فولت	نسبة توزع المؤثرات الثلاثة 10^{-10} - 10^{-1} ارج/سم ³		
				كيزوم $\frac{2\mu^4}{3kT}$	ديبى $2\mu^2 X$	لندن $\frac{3}{4} LX^2$
H ₂ O	١,٨٤	١,٤٨	١٨	١٩٠	١٠	٤٧
NH ₃	١,٤٨	٢,٢١	١٦	٨٤	١٠	٩٣
HCl	١,٠٣	٢,٦٣	١٣,٧	١٨,٦	٥,٤	١٠٥
HBr	٠,٧٨	٣,٥٨	١٣,٣	٦,٢	٤,١	١٧٦
HI	٠,٣٨	٥,٤٠	١٢	٠,٣٥	١,٦٨	٣,٨٢
CO	٠,١٢	١,٩٩	١٤,٣	٠,٠٠٣	٠,٠٦	٦٧,٥
Ar	صفر	١,٦٤	١٥,٧	صفر	صفر	٥٢
He	صفر	٠,٢٠	٢٤,٥	صفر	صفر	١,٢

تبين النتائج النظرية بعد جمع المؤثرات الثلاثة تطابقاً تاماً مع النتائج التجريبية، وتتراوح قيمة طاقة الروابط تلك بين ٢ و ١٠ كيلو سعر/جزيء جرامي. إن روابط فاندرفالس لا تشكل مركبات كيميائية لكن لهذه الروابط تأثيراً فعالاً في خواص المواد والمركبات الفيزيائية كالتطير، نقطة الانصهار، ونقطة الغليان، الذوبانية، الامتزاج، اللزوجة، التوتر السطحي. باستثناء الرابطة الأيونية والرابطة الفلزية فإن روابط فاندرفالس هي التي تسبب ترابط الأجسام الصلبة والسوائل وهي مسؤولة عن الخواص غير المثالية للغازات.

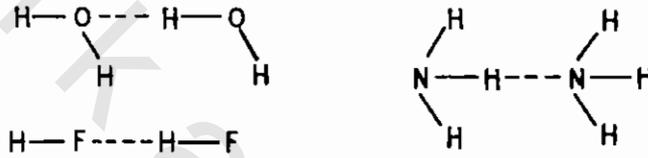
ونود الإشارة إلى أن روابط فاندرفالس يمكنها أن تلعب دوراً جزئياً في الروابط الأيونية داخل شبكة البلورات، وإن كان هذا الدور أقل وضوحاً لكنه يؤثر في بعض الأحيان على شبكة تبلور المركبات الأيونية. وأود أن أشير أخيراً إلى عدم اقتراب الجزيئات الخاضعة لروابط فاندرفالس بعضها من بعض كثيراً، إذ يؤدي ذلك إلى تنافر السحب الإلكترونية في الجزيئات الذي رأيناه في الروابط الأيونية والتساهمية. فعندما تتشكل الروابط بين الجزيئات تكون المسافة فيما بين الجزيئات ثابتة، وتساوي r_0 . تدعى هذه المسافة "مسافة التوازن"، وهي مسافة تكون عندها قوى التجاذب مساوية تماماً لقوى التنافر ويبين الشكل رقم (٢، ٨٢) ذلك.



الشكل رقم (٢، ٨٢). استقرار الروابط بين الجزيئات عند مسافة التوازن r_0 .

(٢, ٤, ٤) رابطة الجسر الهيدروجيني

تظهر روابط فاندرفالس بوضوح في المركبات كالماء H_2O وحمض هيدروفلوريك HF والنشادر NH_3 وغيرها. وهي المركبات التي تحوي في جزيئاتها ذرة أو عدة ذرات هيدروجين. ففي هذه المركبات نرى صغر ذرة الهيدروجين وكثافة شحنتها الموجبة التي عليها، مما يجعل الجزيئات تقترب من بعضها أكثر فأكثر وتشكل رابطة تدعى رابطة الجسر الهيدروجيني. إن لهذه الرابطة طبيعة روابط فاندرفالس نفسها إذ تتجمع الجزيئات مع بعضها نتيجة هذه الرابطة كما يبين الشكل رقم (٢,٨٣).



الشكل رقم (٢, ٨٣). روابط هيدروجينية بين بعض الجزيئات.

تكون رابطة الجسر الهيدروجيني على شكلين:

(أ) رابطة جسر هيدروجينية بين الجزيئات.

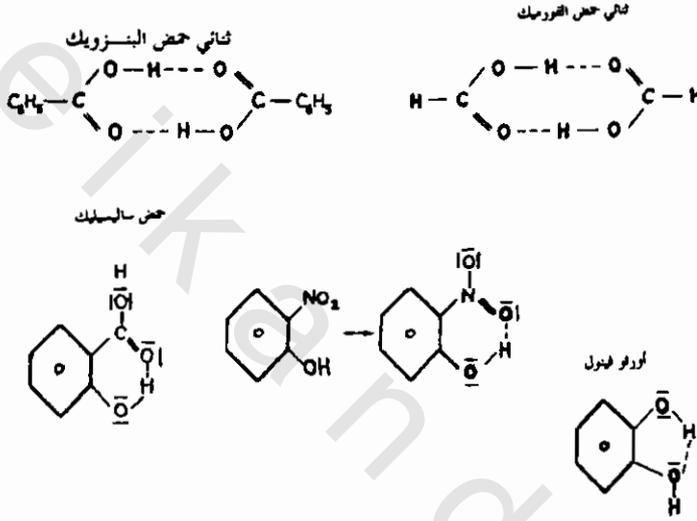
(ب) رابطة جسر هيدروجينية داخل الجزيء نفسه.

(١, ٤, ٤, ٢) رابطة الجسور الهيدروجينية بين الجزيئات

لقد رأينا في الشكل رقم (٢,٨٣) مثل هذه الحالة، وقد تؤدي هذه الجسور في بعض الحالات إلى تشكيل حلقات مغلقة. تشاهد رابطة الجسور الهيدروجينية عند تشكل بلورات الجليد فهي تربط بين جزيئات الماء المكون للجليد، وكذلك في البروتينات ومنتجات الببتيدات وتؤدي هذه الجسور دورا مهما في الكيمياء البيولوجية فإضعاف هذه الرابطة لا يتطلب درجات عالية من الحرارة لفكها.

(٢, ٤, ٤, ٢) رابطة الجسور الهيدروجينية داخل الجزيء نفسه

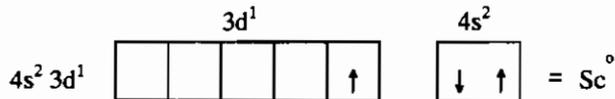
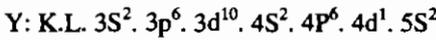
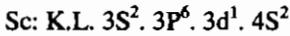
يمكن لجزيئات مناسبة أن تشكل جسرا هيدروجينيا مكونة بذلك مركبات تدعى شيلات وغالبا ما يحدث ذلك في حلقة بنزين تحوي مجموعة -OH في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة مثل NO₂ أو -CHO ، -COOH أو مجموعة -OH أخرى كما نرى في الشكل (٢, ٨٤).

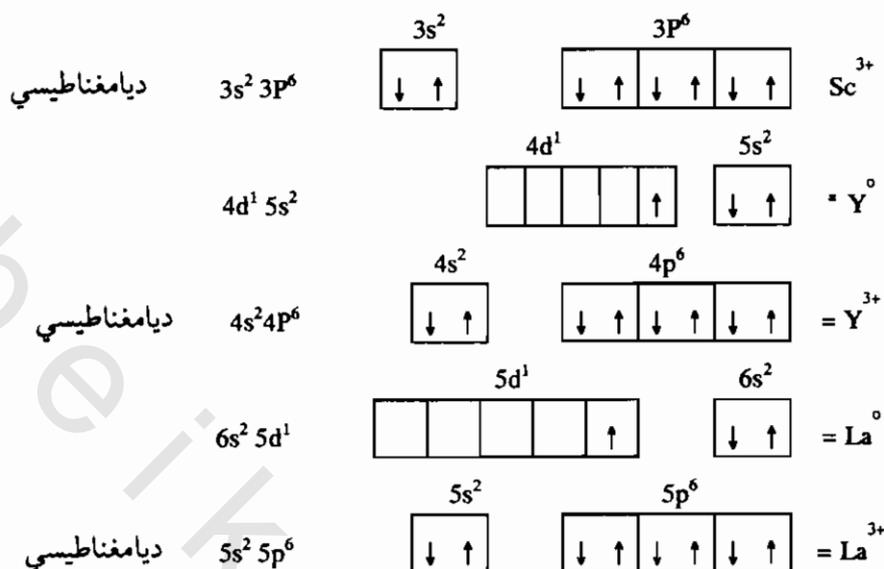


الشكل رقم (٢, ٨٤). روابط هيدروجينية داخل الجزيئات.

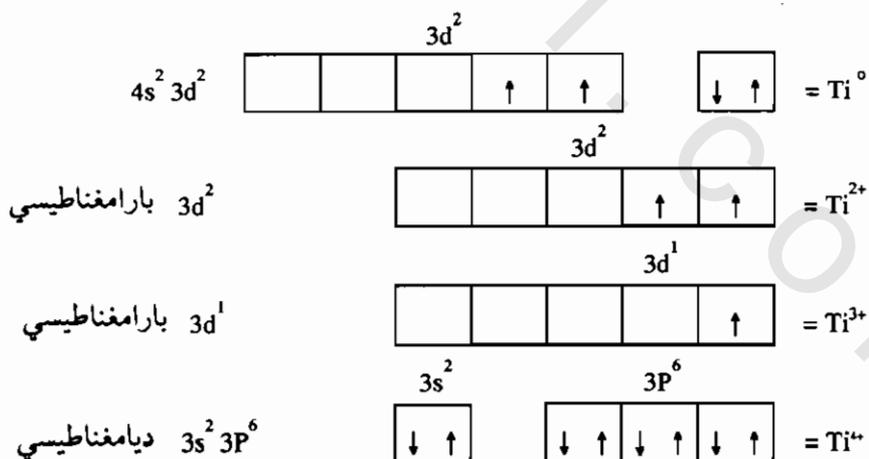
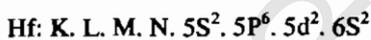
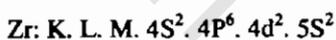
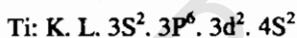
(٢, ٥) التركيب الإلكتروني للعناصر الانتقالية وحالات الأكسدة لأيوناتها^(١٤)

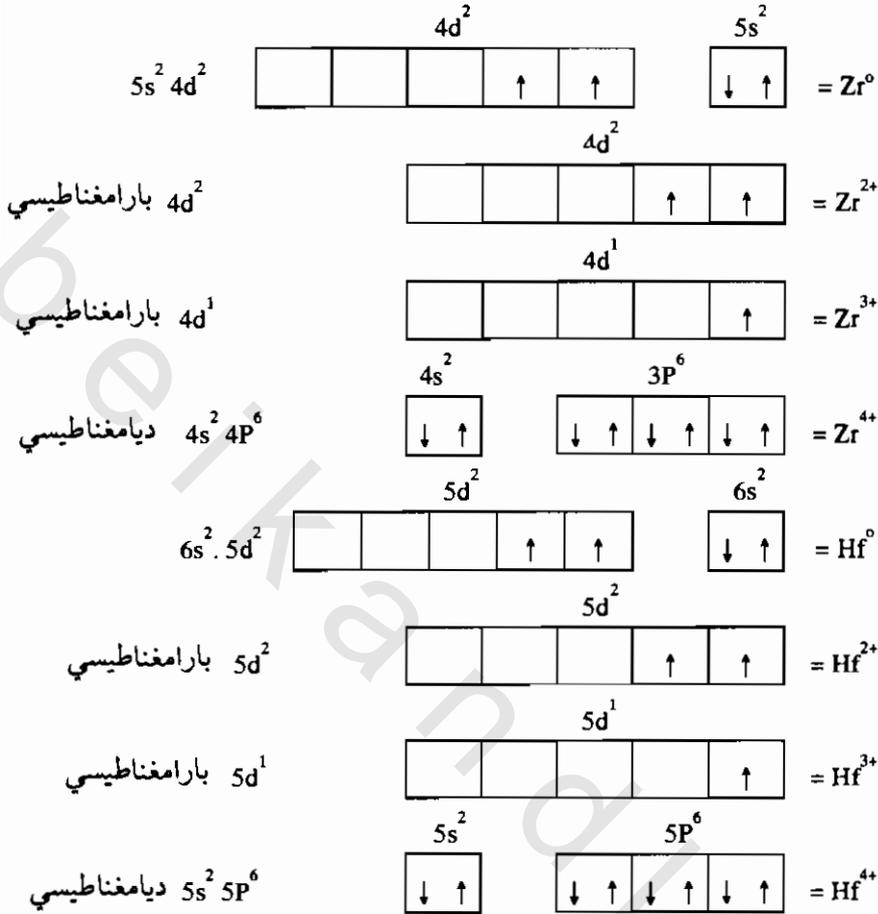
(٢, ٥, ١) المجموعة الأولى



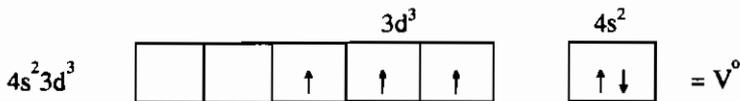
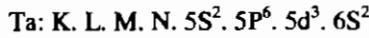
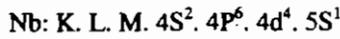
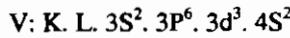


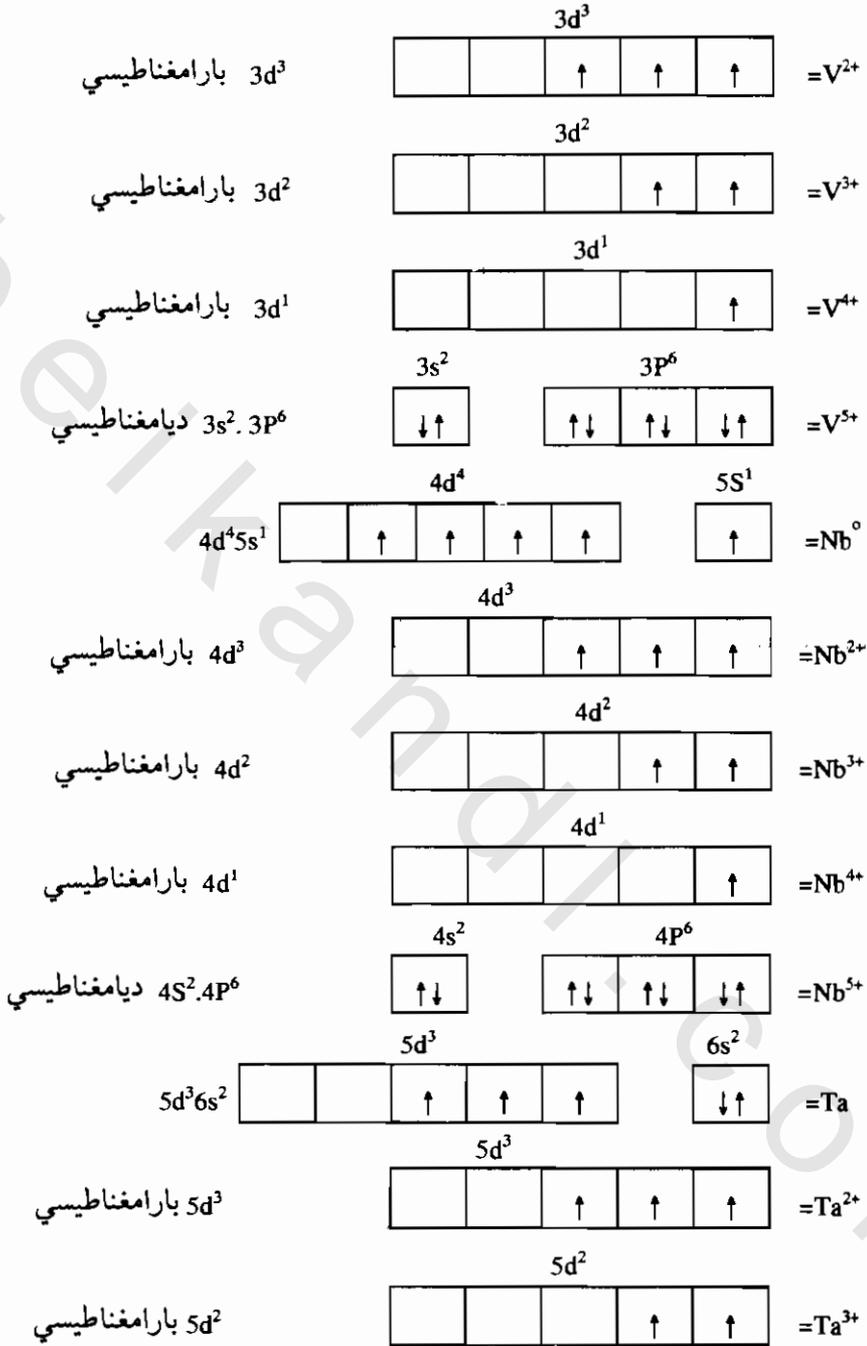
المجموعة الثانية (٢, ٥, ٢)

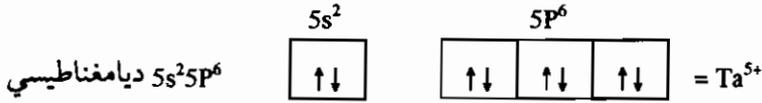
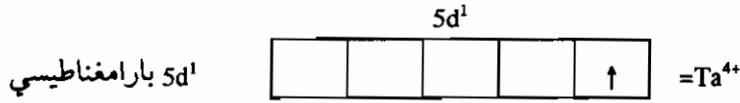




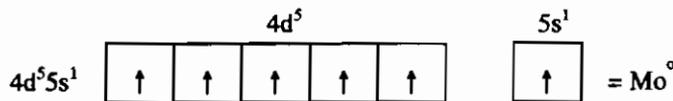
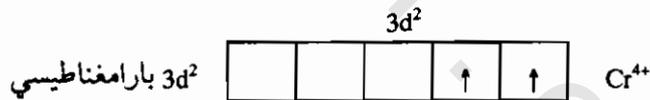
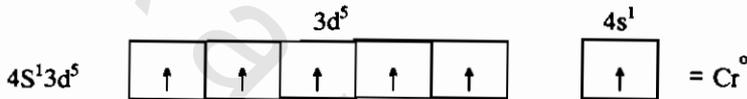
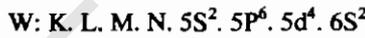
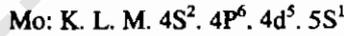
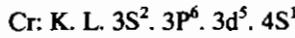
المجموعة الثالثة (٢, ٥, ٣)

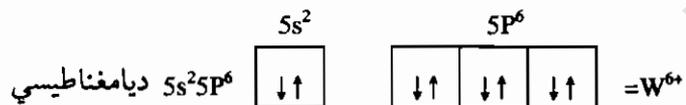
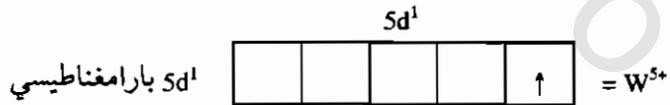
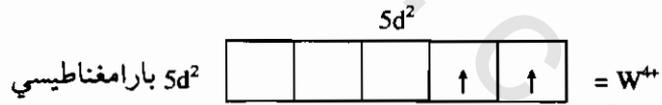
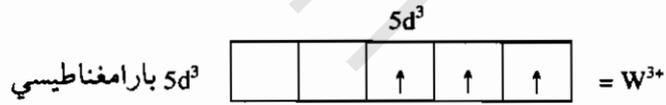
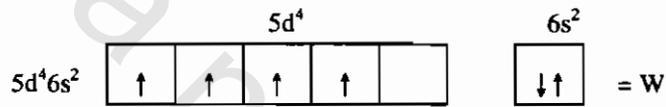
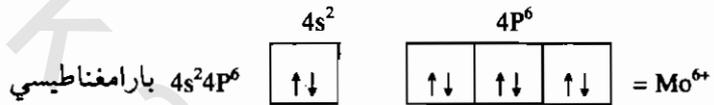
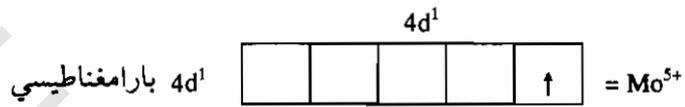
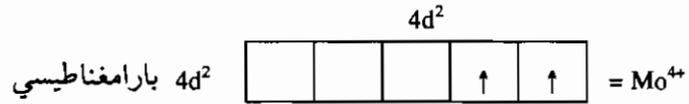
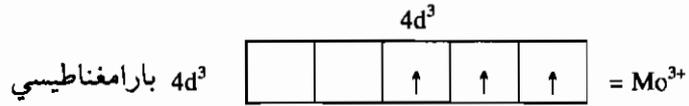
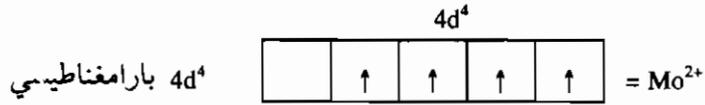




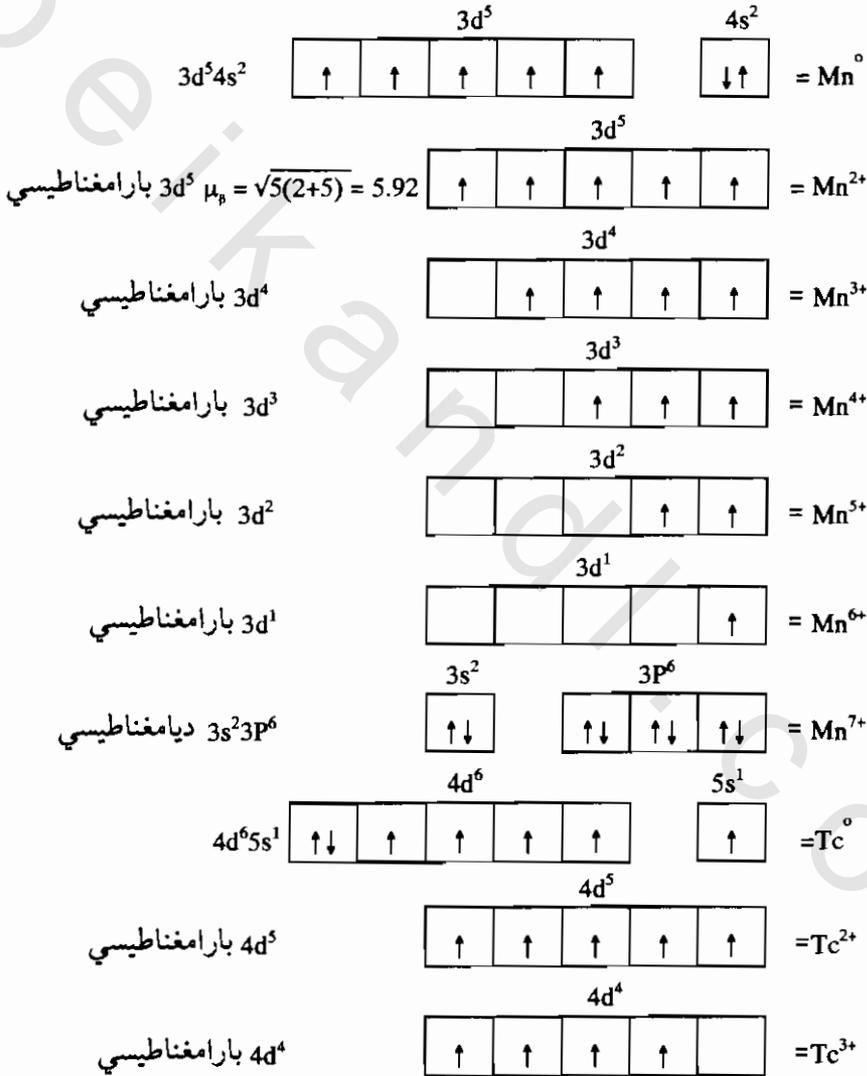
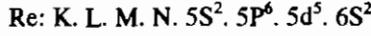
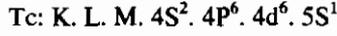
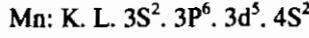


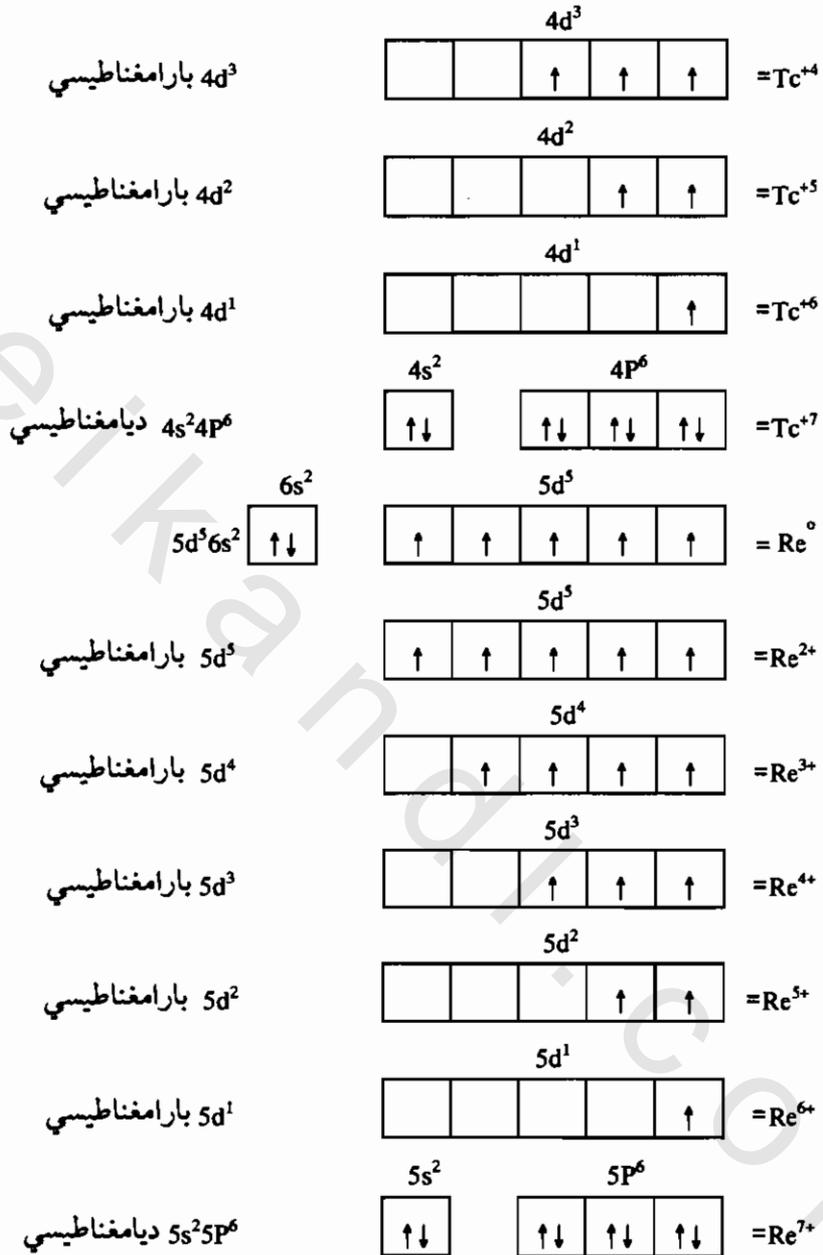
المجموعة الرابعة (٢, ٥, ٤)



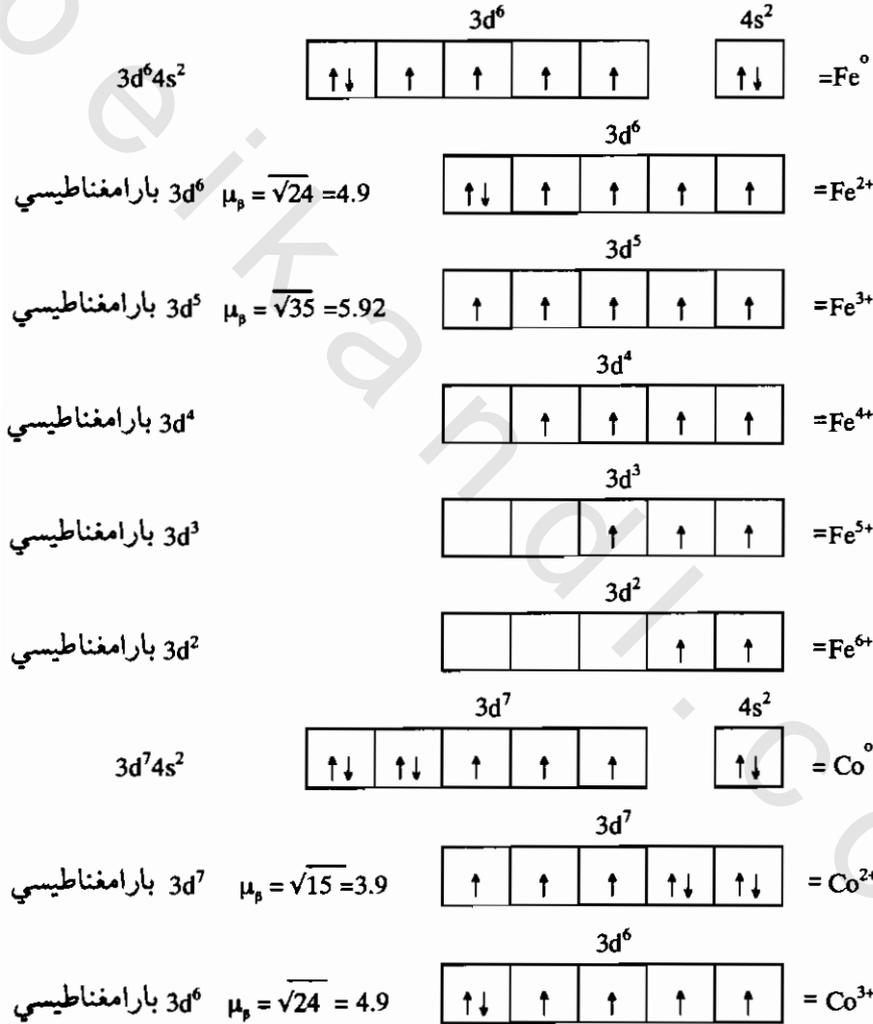
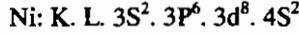
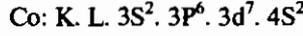
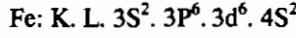


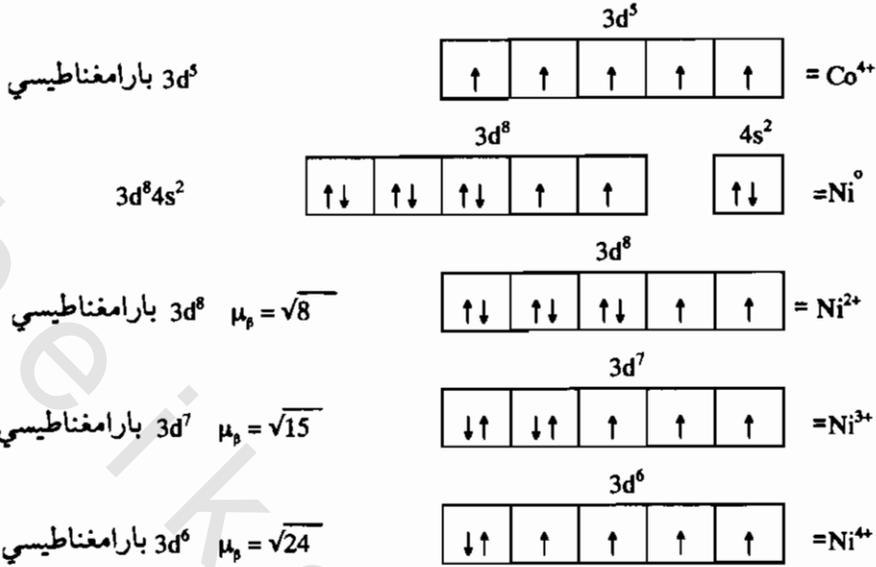
المجموعة الخامسة (٢, ٥, ٥)



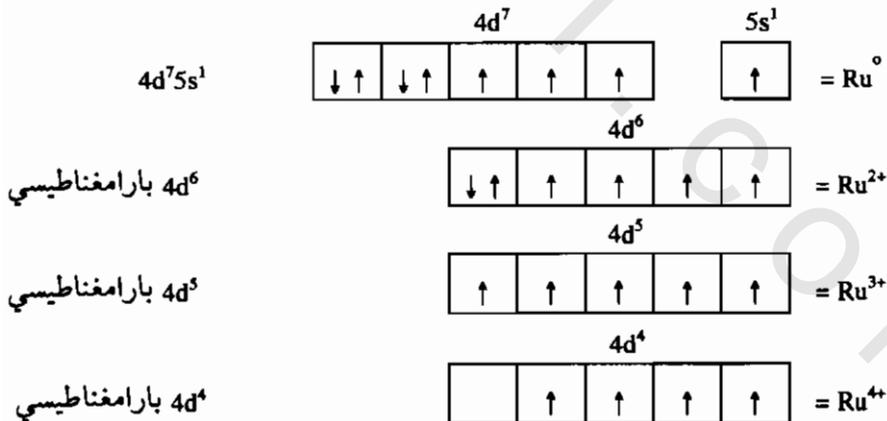
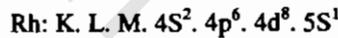


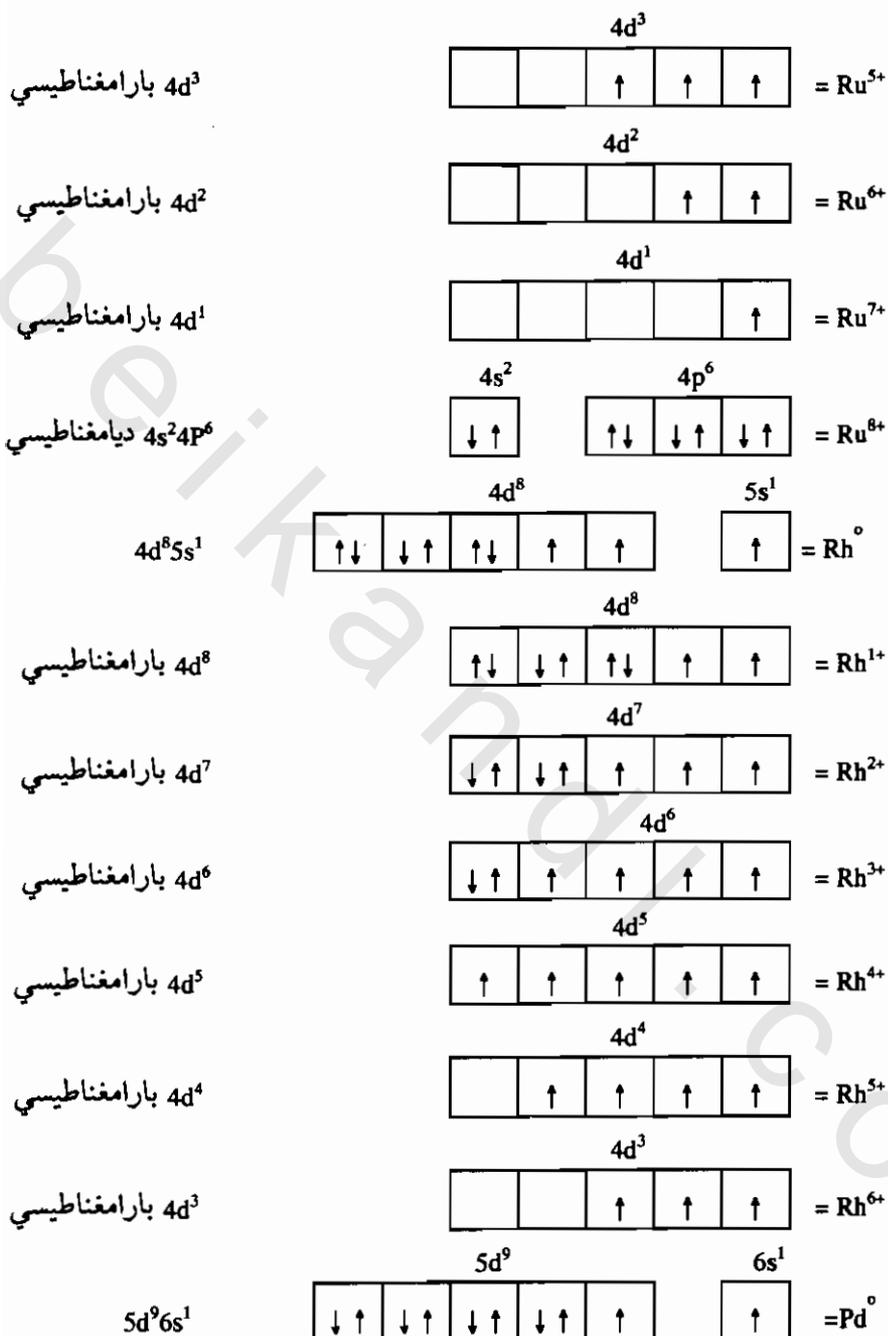
(٢, ٥, ٦) المجموعة السادسة

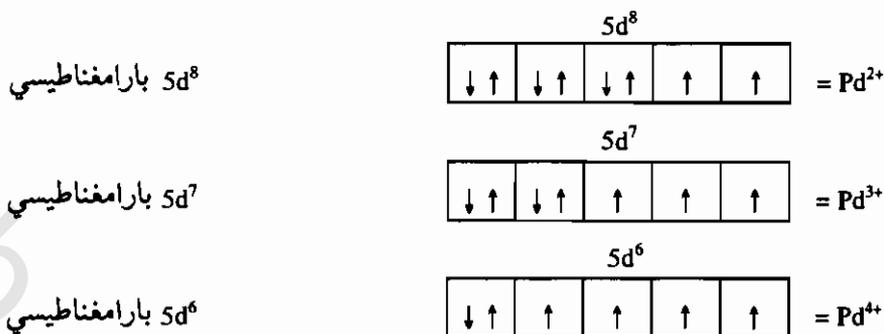




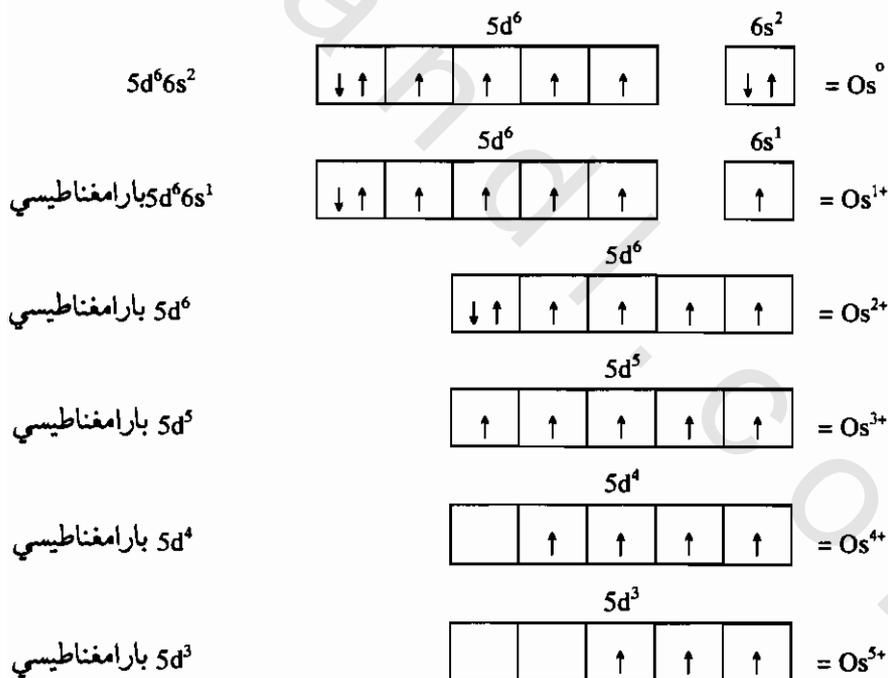
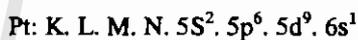
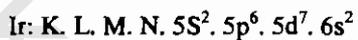
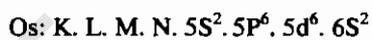
المجموعة السابعة (٢, ٥, ٧)

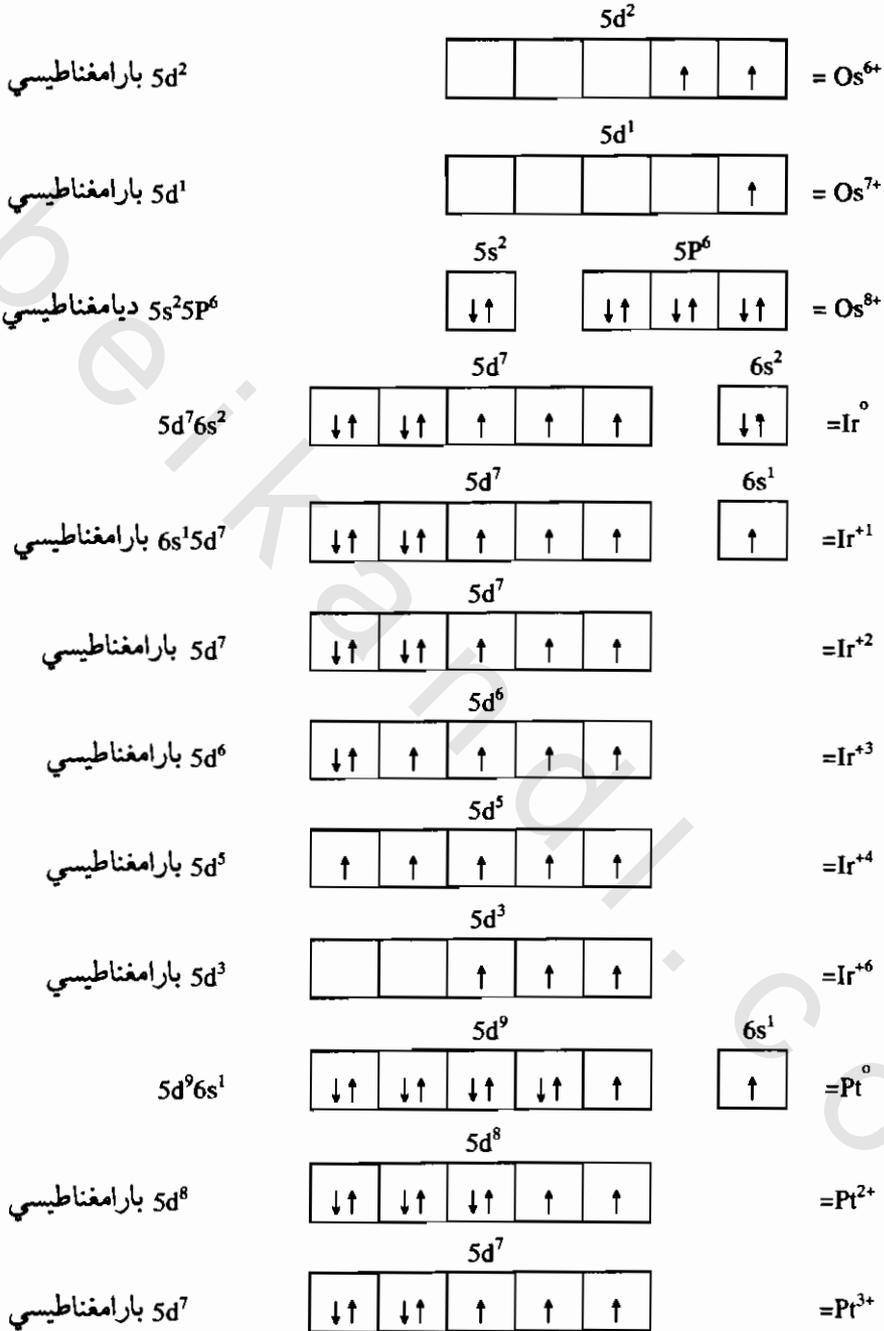


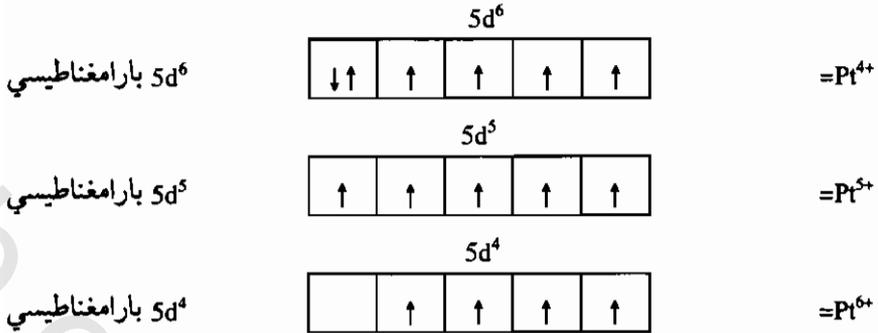




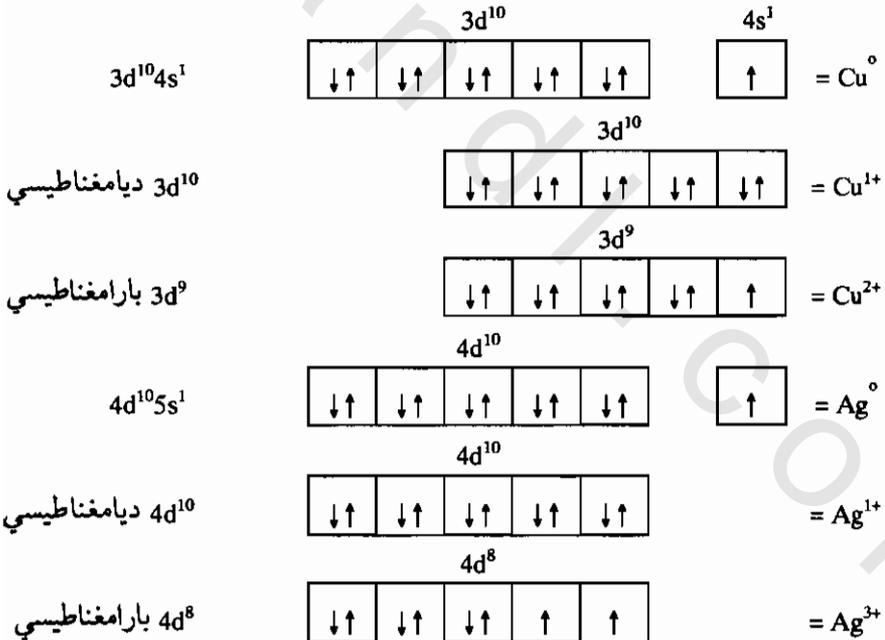
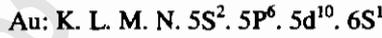
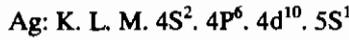
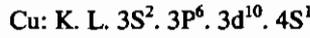
المجموعة الثامنة (٢, ٥, ٨)

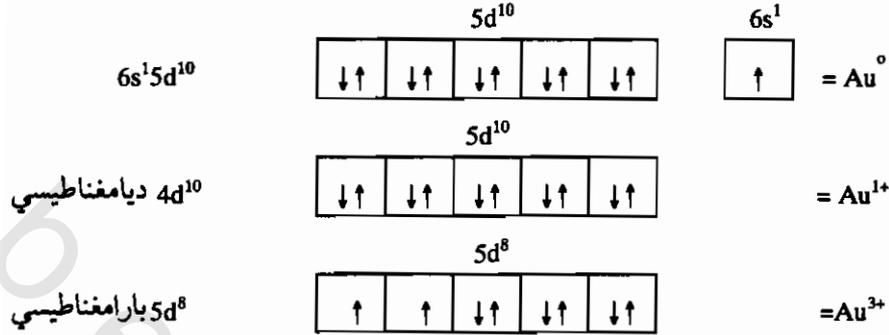




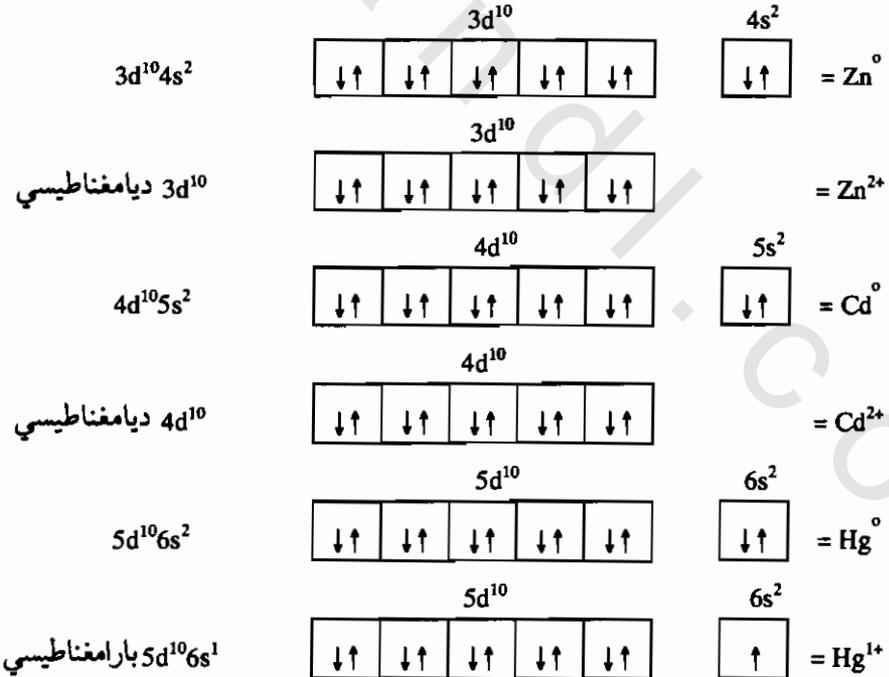
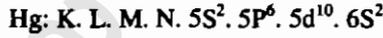
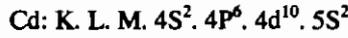
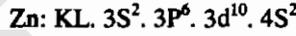


المجموعة التاسعة (٢, ٥, ٩)





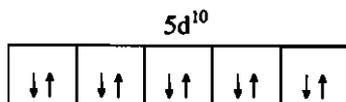
الجموعه العاشرة (٢, ٥, ١٠)



١٣٣

الروابط الكيميائية

ديامغناطيسي $5d^{10}$



$=Hg^{2+}$

obeyikandi.com

obeikandi.com

المعقدات

(١, ٣) مقدمة وتعريف المعقدات

تشكل بعض المواد فيما بينها تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ وهذه التجمعات قد لا تتبدل في العديد من التحولات الكيميائية أي أنها تبدو وكأن لها كياناً له خواصه الفيزيائية والكيميائية المميزة وتفاعلاته النوعية التي قد تختلف تماماً عن تفاعلات العناصر المكونة له. وتدعى هذه التجمعات المعقدات. مثال ذلك المركبات: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ، $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ و $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ففي حالة $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تتكون مجموعة الأمونيوم NH_4^+ التي لها تفاعلاتها العديدة وأملاحها المختلفة والتي تنشأ من تفاعل النشادر مع الماء لتكوين كاتيون معقد من NH_4^+ ترتبط فيها ذرة النيتروجين ذات التكافؤ الثلاثي بأربع ذرات هيدروجين أحادية التكافؤ. أما في المركب $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ فلا يمكن الكشف في المحلول المائي عن أيونات Pt^{4+} أو أيونات Cl^- بينما يمكن الكشف عن أيونات K^+ مما يدعو إلى كتابة هذا المركب بالشكل $[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 2\text{K}^+$ ، حيث ترتبط أيونات الكلور بأيون البلاتين فتشكل أيوناً معقداً من Pt^{4+} وستة من أيونات Cl^- . وفي المحاليل المائية للمركب الثالث $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ لا تظهر صفات النشادر إذ لا رائحة للمحلول.

كذلك يكون أيون الكوبلت Co^{3+} أكثر ثباتاً في المحاليل المائية للملح CoCl_3 فكأنما ترتبط جزيئات النشادر مع أيون الكوبلت ويجب كتابة صيغة المركب كما يلي:

أو النشادر والأحماض والقواعد أو مع بعضها البعض. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ وبصورة عامة تنشأ معقدات متنوعة من اتحاد الأملاح الفلزنية مع الماء

إن للعناصر الانتقالية القدرة على تكوين معقدات أكثر من العناصر غير الانتقالية. ففي حالة العناصر الانتقالية التي تملك ذراتها حالة أكسدة عالية مما يعطيها قوة جذب إلكتروستاتيكي عالية (Electrostatic Attraction) مع العديد من المرتبطات السالبة الشحنة أو القطبية. أما العناصر الانتقالية التي تملك أعداد أكسدة أقل فإن الارتباط يأتي من الإلكترونات الموجودة في المدارات d حيث تقوم بتشكيل الرابطة وتسمح بتكوين المعقدات التي لا يمكن أن تتكون في حالة الفلزات القلوية. لذلك نجد معظم كتب كيمياء العناصر الانتقالية لا تخلو من تناول المعقدات أو المرتبطات الكيميائية.

(١, ٣) الروابط الكيميائية

يستخدم مصطلح الروابط الكيميائية لأي مركب يحتوي على جزيئات أو أيونات تكون فيها الذرة المركزية عبارة عن فلز محاط بذرات أو مجموعات أخرى مثال ذلك:



حيث يمثلان مركبات معقدة. أما إذا كان لدينا فلز Metal مرتبط مع جزيئات أو أيونات ففي الغالب يدعى معقد. وفي حالة المركبات الأيونية يدعى معقد أيوني.

يستخدم مصطلح الرابطة الأيونية في الحالات التي تكون الذرة المركزية لا فلزاً مثل PF_6^- و BCl_4^- إلا أنه في الحالات المتعادلة التي تكون فيها الذرة المركزية لا فلزاً مثل $SF_6, SiBr_4$ يدعى المركب مركباً جزيئياً.

(٢, ١, ٣) الأشكال الهندسية للمرتبطات

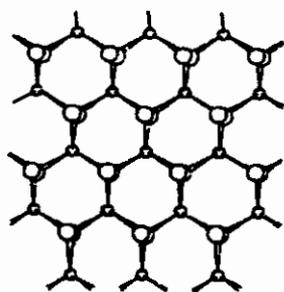
في الجزء التالي سوف نناقش الأشكال الهندسية المعروفة التي تتخذها الذرات المرتبطة المانحة (donor atoms) في المعقد. ولتوضيح ذلك سوف نميز هذه الترتيبات بالاعتماد على عدد المرتبطات بذرة الفلز المركزية التي تستقبل الإلكترونات من الذرة المانحة.

Coordination number 2 (٣, ١, ٢, ١) العدد التناسقي ٢

الأمثلة على المرتبطات ذات الرقم التناسقي ٢ متعددة وتوجد على شكل معقدات خطية (linear) لأيونات Hg^+ , Au^+ , Ag^+ , Cu^+ والتي يكون فيها الترتيب الإلكتروني في المدار d عبارة عن d^{10} بإضافة الأمونيا إلى محلول مائي من Ag^+ يعطي المركب $[H_3N-Ag-NH_3]^+$ حيث تكون الزاوية بين المرتبطة والفلز والمرتبطة الأخرى مساوية لـ 180° وتنتج الرابطة من تداخل (Overlapping) المدار س جما σ للمرتبطة مع المدارات الهجينة sp لذرة الفلز المركزية. وقد يشترك مدار d في الفلز في عملية الربط. ولتوضيح ذلك نفترض أن الروابط تقع في الاتجاه Z لذرة الفلز وأن جزءاً من الكثافة الإلكترونية لمدار dz^2 قد انزاح إلى المدار S للمعدن. ففي هذه الحالة لا تكون مدارات الفلز المستخدمة في الارتباط الهجين sp_z بل تشترك بنسبة ٥٠٪ من p_z وبنسبة قليلة من dz^2 والباقي يأتي من المدار S.

Coordination Number 3 (٣, ١, ٢, ٢) العدد التناسقي ٣

هذا النوع من العدد التناسقي يكون نادراً بين معقدات الفلزات، ومعظم المركبات البلورية ذات الصيغة MX_3 حيث يكون فيها عدد الروابط في الفلز M أكبر من ٣. فدراسة المركب كلوريد الكروم $CrCl_3$ بينت وجود هذا المركب على هيئة شبكة لانهاية ترتبط فيها كل ذرة Cr بـ ٦ ذرات Cl، انظر الشكل رقم (٣، ١).

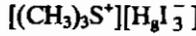


الشكل رقم (٣، ١). التركيب الفراغي لكلوريد الكروم $CrCl_3$.

أما في حالة المركب كلوريد النحاس $CuCl_3$ فإن كلا من ذرات Cu ترتبط بأربع ذرات من Cl مكونة سلاسل أيونية لا نهائية بالشكل $-Cl-CuCl_2-Cl-CuCl_2-$.

كما أن كلوريد الذهب $AuCl_3$ يوجد على شكل مسطح مستو وهو الجزيء نفسه Au_2Cl_6 ترتبط فيه كل ذرة من Au بجسرين مع ذرتي كلور.

هذا النوع من التناسق يرى في معقد يحوي مرتبطات كبيرة الحجم. أما في حالة معقدات الفلزات ذات التركيب الإلكتروني d^{10} فإنها ترتبط مع مرتبطات صغيرة الحجم. وإليك بعض الأمثلة:

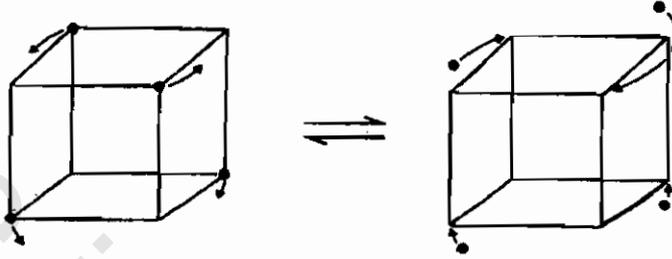


وكذلك $Pt(PPh_3)_3$. في هذه الأمثلة تكون ذرة الفلز المركزية مع المرتبطات الثلاثة بشكل مستو Coplanar.

(٣, ٢, ١, ٣) العدد التناسقي ٤

يلاحظ هذا النوع من التناسق على نطاق واسع حيث تكون لها أشكال مختلفة منها رباعي الوجوه (tetrahedral) Td أو المربع المستوي (Square Planar) حيث يكون توزيع الكثافة الإلكترونية على الذرة المركزية متماثلا كرويا (Spherically Symmetrical) حيث تكون المرتبطات مع ذرة الفلز رباعي وجوه منتظما. يلاحظ هذا النموذج في المعقد الأيوني BF_4^- كما يلاحظ في معقدات العناصر الانتقالية ذات الترتيب الإلكتروني d^5, d^{10} مثل $[Cu(Py)_4]^+$, $[Ni(CO)_4]$ وكذلك $[MnO_4]$ ، حيث يكون الأيون المركزي (ذو التركيب d^{10}) مع المرتبطات على شكل مربع مستو (Square Planar)، كما في معقدات البلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي. إلا أن الاختلاف في الطاقة بين رباعي الوجوه والمربع المستوي يكون في الغالب قليل ومعظم هذه الأشكال معروفة بكثرة خاصة في معقدات الـ Ni^{II} و في معقدات الـ Cu^{II} من النوع M_2CuX_4 . كما

أن أنواعا مختلفة من M^I و X تُعطي معقدات أيونية عديدة على شكل مربع مستو مثل $(NH_4)_2CuCl_4$ ورباعي وجوه (Tetrahedral) مثل Cs_2CuBr_4 ، الشكل رقم (٣, ٢).

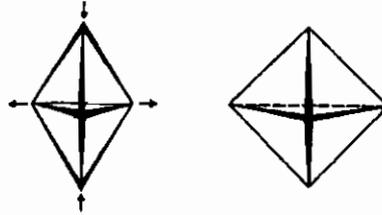


الشكل رقم (٣, ٢). شكل تخطيطي للتحويل من الشكل المربع المستوي إلى الشكل رباعي الأوجه.

يتطلب تغيير الشكل من مربع مستو إلى الشكل رباعي الوجوه لمركب ما دوران الزوج L-L بمقدار 90° والزوج LML بمقدار $109\frac{1}{2}^\circ$ درجة.

٥ العدد التناسقي (٣, ١, ٢, ٤)

تكون الأشكال الفراغية للمعقدات ذات العدد التناسقي الخماسي محدودة. وتأخذ إما شكل هرم ثنائي مثلثي (Trigonal bipyramidal)، أو هرم مربع (Squar Pyramidal)، ولا يمكن التفريق بينهما بسهولة كما في الشكل رقم (٣, ٣)، إذ أن تحول أحد هذين الشكلين إلى الآخر يحتاج إلى قليل من التعديل الفراغي، ففي الشكل رقم (٣, ٤) سبعة أشكال مختلفة للمعقدات ذات العدد التناسقي ٥.

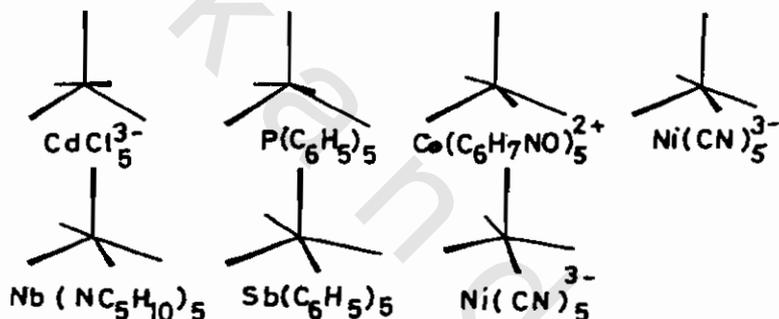


الشكل رقم (٣, ٣). يوضح تشوه شكل الهرم الثنائي المثلثي إلى الشكل الرباعي.

يوضح الشكل رقم (٤، ٣) التحول التدريجي من مركب خامس كلوريد الكادميوم $CdCl_5^{2-}$ (والذي يكون في الغالب الشكل المثالي للهرم الثلاثي المثلي) إلى $Ni(CN)_5^{3-}$ ذي الشكل المثالي للهرم الرباعي.

تعتبر الأشكال الوسطى انحرافات في الهرم الثلاثي المثلي أو تشوها في الهرم الرباعي. بينت الدراسات أن إمكانية تحول هذين الشكلين إلى بعضهما يتطلب نفس الطاقة، فعلى سبيل المثال:

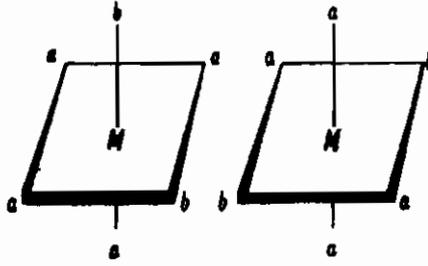
$[Ni(CN)_5] \cdot 5H_2O$ $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]$ والذي يحتوي على نوعين من أيونات $[Ni(CN)_5]^{3-}$. فالمعقد الأول يملك الشكل الهندسي للهرم الرباعي العادي، والآخر يملك شكلاً هندسياً بين الهرم الثلاثي المثلي والهرم الرباعي المستوي.



الشكل رقم (٤، ٣). الشكل الفراغي للمرتبطات الخماسية وجد في سبعة أشكال وهي تندرج من الهرم الثلاثي المثلي إلى شكل الهرم الرباعي.

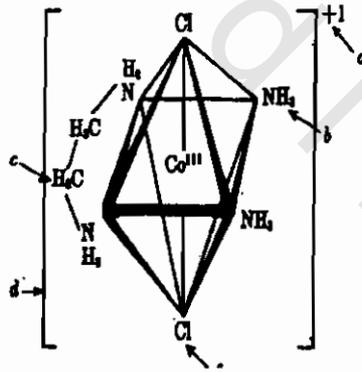
(٥، ٢، ١، ٣) العدد التناسقي ٦

أشار فيرنر إلى وجود أيسومرات ضوئية سيس وترانس في المعقدات السداسية التناسق وهكذا تم الكشف عن الترتيب الثماني الوجوه في هذه المركبات ويوضح الشكل رقم (٥، ٣) الأيسومرات الهندسية لمعقد يمتلك الصيغة العامة $[Ma_4b_2]^{n+}$.



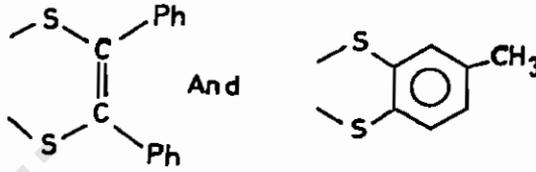
الشكل رقم (٥، ٣). الأيسومرات سيس وترانس في معقدات ثنائي السطوح ذات الصيغة $[M_2a_2b_2]^{2+}$.

اعتمد فيرنر في ترتيبه لثمانية الوجوه على وجود الأيسومرات الضوئية للمعقدات ذات الصيغة العامة سيس $[M(AA)_2ab]^{2+}$ (قد تكون a مشابهة لـ b). وكذلك $M(AA)_3$ والموضحة في الشكل رقم (٨، ٣) الأيسومرات الضوئية لهذا المعقد. يمتلك شكل ترانس للمعقد الأول مستوى تماثلاً لذلك لا يعطي في المرآة صورة متطابقة. أما أيسومر ترانس للمعقد الثاني فيكون مستطيلاً من ناحية العينة. أما التناسق السداسي المستوي والمنشور المثلثي فإنهما مستبعدان في التحليل الضوئي في مثل هذه المعقدات، (الشكل رقم ٦، ٣) وذلك لانعدام الثبات غير التماثل لحالة المعقد المبين أعلاه حيث تشابه a مع b .

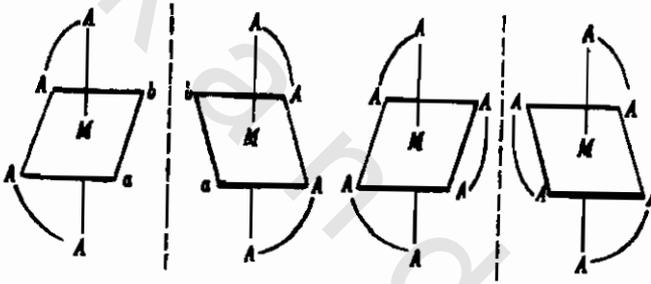


الشكل رقم (٦، ٣). مثال للمعقد من نوع $[M(AA)_2b_2]^{2+}$: a شحنة المعقد الكلية. b : مرتبطة متعادلة أحادية السن في موقع سيس بالنسبة لجزئته الأمونيا الأخرى وسيس لكلتا مرتبتي الكلور Cl . c : مرتبطة متعادلة ثنائية السن. d : أفواس مربعة تضم الأيون الفلزي والغلاف التناسقي الأول. e : مرتبطة سالبة أحادية السن في الموقع ترانس لمجموعات الكلور الأخرى وموقع سيس بالنسبة لذرات المرتبطات الأخرى.

وقد تم حديثاً تحضير معقدات لها تناسق المنشور المثلثي، وغالباً ما تحوي هذه المعقدات مرتبطات ثنائية السن للكبريت، ويبين الشكل رقم (٣،٧) ذلك. كما للعناصر الانتقالية مثل الفناديوم والموليبدينوم والتنجستن والروثينيوم والكروم. وهناك أمثلة إضافية لهذا النموذج تكون على شكل ثماني السطوح (شكل ٣،٨).

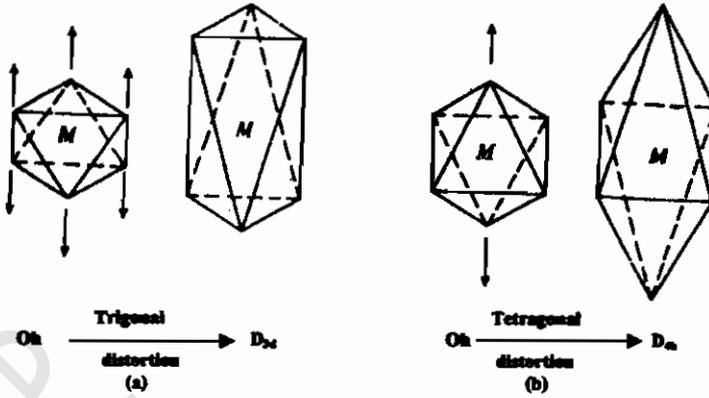


الشكل رقم (٣، ٧). مرتبطات ثنائية السن للكبريت.



الشكل رقم (٣، ٨). الأيسومرات الضوئية للمعقدات من نوع $[M(AA)_3]^{3+}$, $[M(AA)_2(ab)]^{3+}$.

وغالباً ما تنحرف كثيراً معقدات التناسق السداسي التي نشير إليها بثمانية السطوح على هذا التماثل العالي في الصنف Oh. فمثلاً نجد في الانحراف المثلثي امتداد ثماني السطوح أو انكماشه على طول أحد المحاور ليعطي تناسقاً عكسياً للمنشور المثلثي (trigonal antiprism) من صنف التماثل D_{3d} كما هو مبين في الشكل رقم (٣،٩) إلا أنه في الغالب ما ينتج رباعي الجوانب (tetragonal distortion) عن انحراف ثماني الأوجه حيث يستطيل "كما هو مبين في الشكل رقم (٣،٩)"، أو ينكمش على طول محور الرباعي فيعطي انحرافاً رباعي الجوانب.



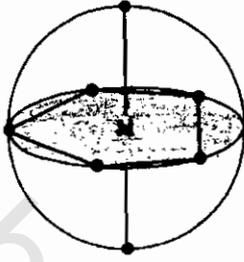
الشكل رقم (٩, ٣). يوضح الانحراف الرباعي والانحراف المثاني لثماني السطوح.

وقد تم بنجاح تحليل معقدات سداسية التناسق لأكثر من ستة عشر فلزاً بعضها متعدد في حالات الأكسدة ووجد ما كنا أشرنا إليه أعلاه.

(٦, ٢, ١, ٣) العدد التناسقي ٧

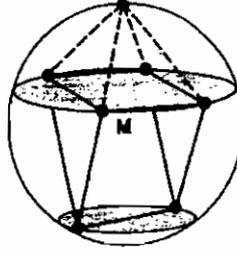
تكون أعداد التناسق الأعلى من ٦ مميزة وشائعة لعناصر السلسلة الثانية والثالثة من العناصر الانتقالية وكذلك لعناصر اللانثانيدات والأكتينيدات. ولكن عدد التناسق رقم (٧) بالمقارنة مع الأعداد التناسقية الأخرى غير شائع ومركباته تتخذ أشكالاً هندسية محدودة تنحصر في ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع وثمانى الوجوه المغلق والمنشور الثلاثى الزوايا المغلق، الشكل رقم (١٠, ٣).

وكمثال على ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع المعقدات $[ReF_7]$ و $[V(CN)_7]^{4-}$ و $[Mo(CN)_7]^{5-}$ و $[UO_2F_5]^{3-}$ وعلى الشكل الثماني الوجوه للمعقدات $[Mo(CO)_5(PEt_3)_2]Cl_2$ و $[W(CO)_4Br_3]^-$ وعلى المنشور الثلاثى الزوايا المغلق للمعقدات $[NbF_7]^{2-}$ و $[Mo(CNR)_7]^{2-}$.



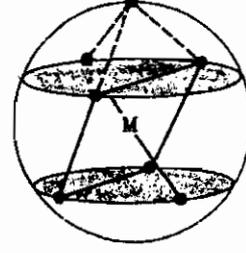
Pentagonal
bipyramidal

ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع



Capped trigonal
prismatic

المنشور الثلاثي الزوايا المغلق



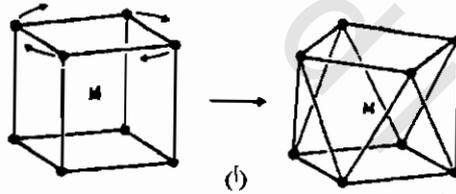
Capped
octahedral

ثماني الأوجه المغلق

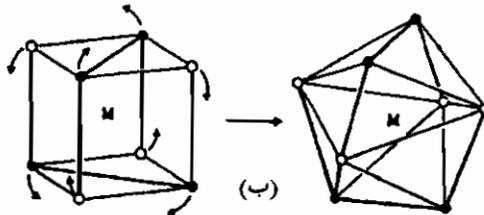
الشكل رقم (١٠، ٣). الأشكال الفراغية الثلاثة لعدد التناسق ٧.

(٧، ٢، ١، ٣) العدد التناسقي ٨

لا يوجد الارتباط المكعبى غالباً في المعقدات. ولكن عدد التناسق ٨ يأخذ شكلاً هندسياً على هيئة منشور مربع متعاكس ويمكن الحصول عليه من دوران وجه واحد من المكعب بمقدار 45° بالنسبة للوجه المقابل، الشكل رقم (١١، ٣). وكذلك الشكل ذو الاثني عشر وجهاً (dodecahedron).



(أ)

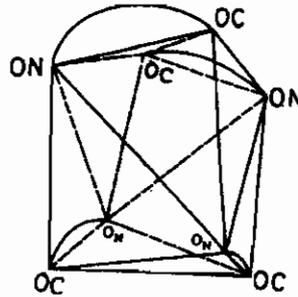


(ب)

الشكل رقم (١١، ٣). (أ) تحول المكعب إلى ضد المنشور المربع القاعدة بتلوير واحد من الأوجه بمقدار 45° .

(ب) تحول المكعب إلى ذي الاثنا عشر وجهاً.

لهذين الشكلين الكمية نفسها من الطاقة. وفي حالة معقدات ثماني السيانيد مثل $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ و $\text{W}(\text{CN})_8^{3-}$ فإنه يمكنها أن تأخذ أيًا من الشكلين باختيار الأيون الموجب المناسب. فعلى سبيل المثال الـ $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ يكون ضد المنشور المربع. والمركب $\text{Mo}(\text{CN})_8[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_3$ يأخذ الشكل ذا الاثنى عشر وجهها.



الشكل رقم (١٢، ٣). الارتباط رقم ٨ لسفرت الأكسجين في المركب هيدروكسامات الثوريوم $\text{Th}[\text{I-prN}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{t-Bu}]_6$ تكون موضوعة تقريباً في أركان المكعب.

(٣، ١، ٣) أنواع المرتبطات

صُنفت المرتبطات بناء على عدد الذرات المانحة التي تحتويها المرتبطة إذ تسمى أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو خماسية أو سداسية المخلب Uni-، bi-، ter-، quatre، quinque، sex-dentate وفق الأعداد ١ و ٢ و ٣ و ٤ و ٥ و ٦ وهكذا.

(٣، ١، ٣، ١) مرتبطات أحادية المخلب

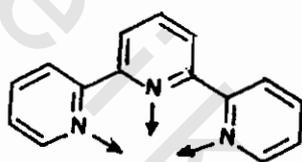
وهي التي تحتوي على ذرة أيونية واحدة مانحة للإلكترونات مثل الأيونات الهالوجينية أو أيون متعدد الذرات أو جزيء يحتوي على ذرة مانحة من المجموعة V، VI أو حتى IV على سبيل المثال CN^- .

(٣، ١، ٣، ٢) مرتبطات ثنائية المخلب

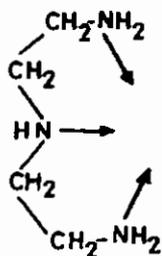
تعمل كمخليات (Chelating) مع أيون الفلز لتعطي مخلية على شكل حلقة وذلك في معظم المرتبطات الثنائية والخماسية والسداسية المخلب.

(٣, ١, ٣, ٣) المرتبطات ثلاثية المخلب

تعطي نظام حلقتين عندما ترتبط إلى أيون واحد من الفلز وهذا يتسبب في إعطاء شكل محدد للمعقد. مثال، على ذلك ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين (diethylenetriamine) (dien) الشكل رقم (٣, ١٣) الذي يكون مرناً ويعطي شكلاً غير محدد. بينما في حالة ثلاثي البيريدين (terpyridine) (terpy) فإنه يرتبط فقط بواسطة ذرات النيتروجين المانحة للإلكترونات والواقعة على الاتجاه نفسه مع أيون الفلز، الشكل رقم (٣, ١٣).



(ب) ثلاثي البيريدين

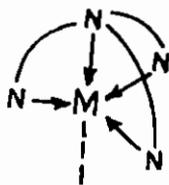


(أ) ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين

الشكل رقم (٣, ١٣). تكوين حلقات مغلقة مع مرتبطات ثلاثية المخلب.

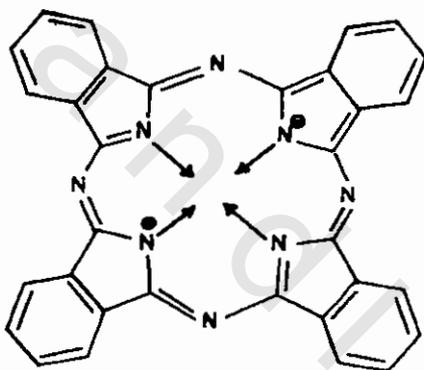
(٣, ١, ٣, ٤) المرتبطات رباعية المخلب

تعطي هذه المرتبطات عند ارتباطها بأيون الفلز ثلاث أو أربع حلقات وهذا يعتمد على طبيعة المرتبطة. ففي حالة المرتبطة ثلاثي الإيثيلين رباعي الأمين (triethylenetetramine) الذي يعتبر مرناً ولا يتطلب شكلاً معيناً للارتباط مع أيون الفلز بينما المرتبطة ثلاثي (٢-أمينو إيثيل) أمين [tris (2-aminoethyl) amine] لا يمكنها أن ترتبط على شكل مربع مسطح، لكنها تميل للارتباط على شكل هرم ثلاثي الزوايا، الشكل رقم (٣, ١٤).



الشكل رقم (١٤, ٣). مركب ثلاثي (٢-أمينو إيثيل) أمين كمرتبطة رباعية المخلب.

إن المركب فيثالوسيانين (phthalocyanine)، الشكل رقم (٣, ١٥) يعتبر مثالا جيدا للمرتبطات الحلقية. وكذلك المرتبطة المعروفة ثنائي ساليسيل ألدهيد إيثيلين ثنائي الأمين [bis (Salicylaldehyde) ethylenediamine salen].

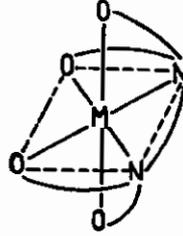


الشكل رقم (١٥, ٣). مركب فيثالوسيانين كمرتبطة رباعية المخلب.

(٣, ١, ٣, ٥) المرتبطات خماسية وسداسية المخلب

تكون أكثر شيوعا ومن أهم الأمثلة عليها الأيونات المشتقة من إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل [Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA₄)]. والذي يستخدم بكثرة في التحليل الحجمي للكشف عن أيونات الفلزات. ويكون في معقداته إما متأينا كلياً على شكل EDTA⁴⁻ حيث يكون لديه أربعة أيونات أكسجين وذرتا

نيتروجين، وبذلك يرتب نفسه حول أيون الفلز ليعطي المعقد على شكل ثماني وجوه منتظم ذي خمس حلقات كما في الشكل رقم (٣، ١٦). في المرتبطة $EDTA^{4-}$ غير المتأين كلياً حيث إن واحدة من ذرات الأكسجين لا تستطيع الارتباط بأيون الفلز وعدد الأيونات السالبة هنا ثلاثة وبالتالي يكون مرتبطة خماسية.



الشكل رقم (٣، ١٦). يوضح المرتبطة إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الحل معطياً الشكل الثماني الوجوه المنتظم ذي الخمس الحلقات.

(٣، ١، ٣، ٦) مرتبطات عديدة المخلب

هي المرتبطات التي تحوي أكثر من ذرة مانحة (رابطة) ويمكن لها الارتباط من خلال ذرة واحدة أو أكثر، وهذا بدوره يؤدي إلى احتمالية إعطاء أشكال فراغية ارتباطية. ومن أهم الأمثلة على هذين الأيونين NO_2^- SCN^- فكل من هاتين المرتبطتين يمكن أن ترتبط من خلال الذرتين المانحتين وفي الوقت نفسه تعمل جسراً بين ذرتي فلز.

(٣، ١، ٤) نظرية الفريد فيرنر

كان العالم فيرنر أول من اهتم بدراسة التكافؤات في المركبات غير العضوية. وفي سنة ١٨٩٣م تم إدراج ملخص لهذه الدراسات في بحث مهم والذي علي أساسه وضعت نظرية لتركيب المعقدات وخواصها، حيث فتحت آفاق جديدة للدراسات والاختبارات في هذا المجال، على هذه الدراسة وانتهت بمحصله على جائزة نوبل سنة ١٩١٣م. ويمكن تلخيص هذه النظرية كما يلي:

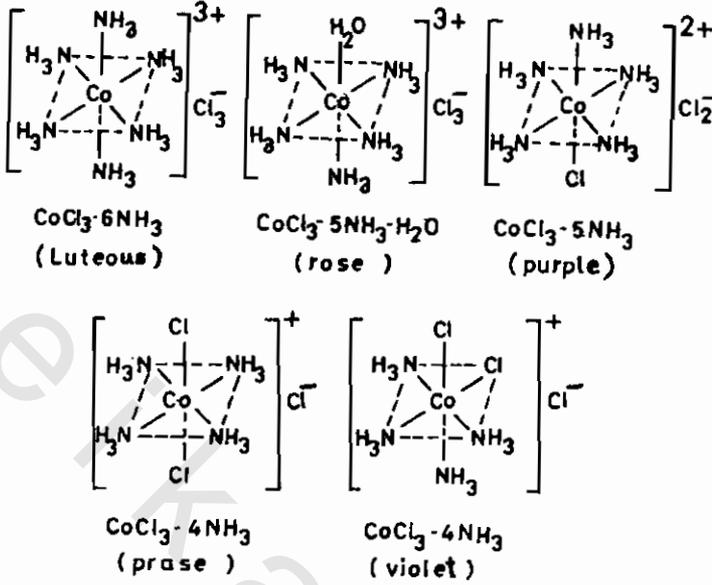
١ - يمكن لذرات المعادن أن تملك حالتين من التكافؤ. تكافؤ أولى أساسي وتكافؤ فرعي ثانوي.

٢ - تملك كل ذرة لفلز ما عدداً ثابتاً معيناً من التكافؤات الثانوية ويعرف بعدد التناسق (Coordination numbers) فمثلاً أيونات الكوبلت الثلاثية (Co^{III}) والبلاتين الرباعية (Pt^{IV}) لها رقم تناسق يساوي ٦.

٣ - يمكن تشبيح التكافؤ الأساسي (الأولي) بواسطة أيونات سالبة. أما التكافؤات الفرعية (الثانوية) فيمكن تشبيحها بواسطة أيونات سالبة أو جزيئات متعادلة. وفي بعض الحالات يمكن للأيونات السالبة أن تشبع كلا من التكافؤ الأساسي والتكافؤ الفرعي، ولكن لا بد من معرفة عدد التناسق الكيميائي.

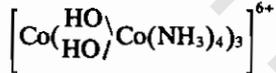
٤ - تتجه التكافؤات الفرعية في مواقع حول ذرة الفلز المركزية مكونه شكلاً هندسياً يعتمد أساساً على التناسق. فمثلاً في حالة رقم التناسق ٦ تتجه الأيونات (أو الجزيئات) المرتبطة بذرة المعدن المركزية لتكون شكل هرم ثماني الأوجه (Octahedron). أما في حالة عدد التناسق (٤) فإنها إما أن تأخذ شكل مربع مستو (Square Planar) أو شكل هرم رباعي الأوجه (tetrahedral)، وقد افترض هذا بناء على موقع ذرة المعدن المركزية. وبسبب هذا الافتراض فُسر وجود عدد من الأشكال الفراغية الهندسية ومن بينها التشكل البصري (الضوئي). ولقد ثبت بالتجارب أن هذه الافتراضات واضحة في عدد من مركبات الكوبلت الثلاثية مع الأمونيا، الشكل رقم (١٧، ٣).

وبالتعديل البسيط في فروض نظرية فيرنر تم توضيح أمثلة لبعض المعقدات للبلاتين الرباعي (Pt^{IV}) التي لها عدد تناسق يساوي ٦، وذلك من ناحية العدد الصحيح لأيونات الكلوريد وذلك موضع لكل معقد في الشكل رقم (١٨، ٣) حيث إنه في المركبات الثلاثة الأخيرة يكون الكلور مرتبطاً بالذرة المركزية بواسطة التكافؤ الفرعي (الثانوي) وبذلك يفترض أنها غير أيونية.

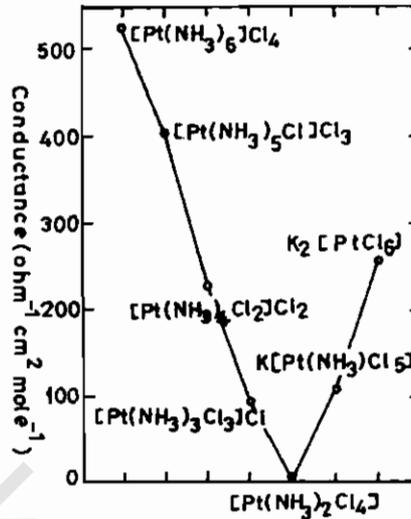


الشكل رقم (١٧، ٣). معقدات الكوبلت مع الأمونيا.

وفي سنة ١٩١٤م أثبت كيميائيا الشكل الهندسي الثماني الأوجه لمركب الكوبلت الثلاثي (Co^{III}) وكذا للتشكل الضوئي للأيون.



المعلومات الواردة في الجدول (٣، ١) لعدد من مركبات البلاتين الرباعي (Pt^{IV}) توضح المرتبطات الست بعد دخول أيون سالب إلى شكل المرتبطة على حالة التأكسد للفلز نفسه، وكذلك تغير عدد الأيونات نتيجة لهذا الدخول. يكون المركب غير موصل للتيار الكهربائي (nonelectrolyte) عندما تتزن الشحنة الموجبة للفلز المركزي مع الشحنة السالبة للمرتبطة أو المرتبطات الداخلة في تكوين المعقد، حيث يساوي عدد الأيونات صفراً. ويتضح ذلك في المعلومات الواردة في الجدول (٣، ١).



الشكل رقم (١٨، ٣). معلومات عن التوصيل المولاري لبعض معقدات البلاتين (IV).

الجدول رقم (١، ٣). بعض الخواص التركيبية لمعقدات البلاتين الرباعي (Pt^{IV}).

الصيغة التركيبية	التوصيل المولاري (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	عدد الأيونات الملاحظ	التركيب النهائي
PtCl ₄ .6NH ₃	523	5	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄
PtCl ₄ .5NH ₃	404	4	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃
PtCl ₄ .4NH ₃	228.9	3	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
PtCl ₄ .3NH ₃	96.75	2	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ .2NH ₃	0	0	[[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
PtCl ₄ .NH ₃ .KCl	108.5	2	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
PtCl ₄ .2KCl	256.8	3	K ₂ [PtCl ₆]

(١، ٤، ١، ٣) التطور الحديث لنظرية فيرنر

بعد فترة قصيرة من معرفة أهمية الإلكترون في تكوين الرابطة الكيميائية اقترح كل من شادويك ولوري أهمية التكافؤات الأساسية (الأولية) التي اقترحها فيرنر عندما

يحدث انتقال إلكتروني وكذلك التكافؤات الفرعية (الثانوية) عندما يتم الاشتراك بزواج من الإلكترونات المنفردة (Lone Pairs) أو غير المرتبطة.

وقد لوحظ ذلك في كثير من المجموعات التي ترتبط بأيون المعدن التي تحتوي في تركيبها الجزيئي، على زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات غير المرتبطة. ولقد اقترح أن الغرض من التكافؤات الفرعية يتطلب منح زوج من الإلكترونات من المادة المرتبطة إلى أيون المعدن مع تكوين رابطة تناسقية أو شبه قطبية (تساهمية أيونية).

هذه الروابط بين المجموعة المانحة والذرة المركزية المستقبلية توضح عادة بأسهم في اتجاه أيون المعدن. وعلى سبيل المثال: $(\leftarrow \text{NH}_3)_6[\text{Pt}]\text{Cl}_4$.

وبذلك تكون افتراضات كل من شادويك ولوري لها مكانتها في ترتيب المعلومات الخاصة بالروابط الكيميائية وتجميعها. حيث لاحظ شادويك أن تكوين معظم المعقدات الثابتة لأيون المعدن يتم عن طريق إعطائه إلكترونات بما فيه الكفاية من أيون أو مجموعة مانحة للإلكترونات حيث يصبح التركيب الإلكتروني للفلز مشابه للذرة التي تليها من الغازات الخاملة. وبعض الأمثلة والشواذ التي درسها شادويك أوردت في جدول (٢، ٣).

وتعد الفكرة للعطاء المباشر لزواج من الإلكترونات من المرتبطات إلى أيون الذرة المركزية قد ساعدت أكثر من أي فكرة أخرى في ترتيب المعلومات القيمة التي جُمعت حول المعقدات والتي أمكن مناقشتها في عدة مواقع كما يلي:

احتمالية صعوبة تجمع الشحنة السالبة في أيون المعدن فمثلا في أيون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ يتم منح بسيط من الإلكترونات يجعل Co^{III} أكثر سالبية ويجعل ذرة النيتروجين في جزيء الأمونيا أكثر إيجابية، وذلك لأن النيتروجين أكثر سالبية كهربائية من ذرة الكوبلت وزيادة على ذلك أن زوجا من الإلكترونات غير المرتبطة في جزيء الأمونيا يُكون رابطة تساهمية تركيبها الإلكتروني عادة s^2 وهذا لا يملك رابطة مميزة. كذلك فإن هناك احتمالاً آخر وهو الإشارة لإعطاء إلكترونات غير متزاوجة، وهذه الطريقة تحتاج إلى طاقة كبيرة مما يجعل هذا الاحتمال غير ممكن.

الجدول رقم (٢، ٣). بعض الأمثلة على كيفية إشباع التركيب الإلكتروني لأيونات بعض المعادن في معقداتها.

العدد الذري التراكمي لأيون المعدن في المعقد	عدد الإلكترونات المضاف عن طريق التناسق	عدد الإلكترونات في المعقد	عدد الارتباط لأيون الفلز	العدد الذري للفلز	أيون الفلز
36 (Kr)	12	2	6	26	Fe ²⁺
36 (Kr)	12	3	6	27	Co ³⁺
36 (Kr)	8	1	4	29	Cu ⁺
54 (Xe)	12	4	6	46	Pd ⁴⁺
86 (Rn)	12	3	6	77	Ir ³⁺
86 (Rn)	12	4	6	78	Pt ⁴⁺
33	12	3	6	24	Cr ³⁺
35	12	3	6	26	Fe ³⁺
38	12	2	6	28	Ni ²⁺
34	8	2	4	28	Ni ²⁺
52	8	2	4	46	Pd ²⁺
85	12	4	6	77	Ir ⁴⁺
84	8	2	4	78	Pt ²⁺

وهناك مشكلة إضافية واضحة في الثبات الجلي للمعقد والمحتوى على أيونات معينة من المعدن مع المتربطين مثل الأمونيا والجزئيات الأروماتية أو الهيدروكربونية، وكذا الموانح الإلكترونية والقابلات الإلكترونية مثل تداخل (اتحاد) الأحماض والقواعد حسب نظرية لويس (Lewis) كما هو الحال في المركبات غير المعدنية الغنية أو الفقيرة بالإلكترونات. من ذلك يتضح أن طبيعة الروابط في المعقد الذي يحتوي على أيون فلز مركزي تتطلب دراسة تفصيلية أكثر.

(٥، ١، ٣) طرق تسمية المعقدات

لكي نصل إلى تسميه معينة للمرتبطين لابد أن نأخذ في الاعتبار عدداً من المفاهيم المعروفة والمستخدمه في هذا المجال:

١ - الذرات أو المجموعات التي ترتبط مع الذرة المركزية بأكثر من ذرة تدعى مرتبطين عديدة المخلب، أي مجموعة تحتوي على أكثر من ذرة قابلة للارتباط مع

الذرة المركزية وهذا العدد يشار إليه بالمصطلحات التالية أحادي (uni)، ثنائي (bi)، ثلاثي (ter)، رباعي (quadri)، خماسي (quaque)، سداسي (Sexi)، سباعي (Septe)، ثماني (Octa)، وهكذا.

٢ - مرتبطات محلية وهي عبارة عن المركبات التي ترتبط مع المعدن من خلال ذرتي ارتباط أو أكثر.

٣ - المرتبطات الجسرية أو المجموعة وهي مرتبطات يمكنها أن ترتبط بأكثر من ذرة معدن في الوقت نفسه.

٤ - معقد عديد الأنوية وهو عبارة عن مركب يحتوي على أكثر من ذرة معدن مركزية (ويسمى المعقد المتجمع Cluster).

(١، ٥، ١، ٣) طريقة فيرنر لتسمية المعقدات

يعتبر النظام الذي وضعه العالم فيرنر جديراً بالاهتمام لأنه قد أسهم كأساس للطريقة الحديثة للتسمية. فبالرجوع إلى طريقة فيرنر يتم تسميه الأيون الموجب ثم يليه الأيون السالب على الترتيب، كما في المركبات البسيطة. بينما يتم تسمية المجموعات المرتبطة أولاً قبل تسمية الفلز والترتيب كما يلي:

١ - المجموعة السالبة (اللاحقة): وتضاف إلى أساس الاسم للمجموعة على سبيل المثال: Cl^- كلورو، NO_2^- نيتريتو، $C_2O_4^{2-}$ أوكسالاتو، CO_3^{2-} كربوناتو، CN^- سيانو، O^{2-} أوكسو، O_2^{2-} فوق أكسو، OH^- هيدروكسو وهكذا.

٢ - الماء يسمى أكيو (مائي).

٣ - مشتقات الأمونيا يستخدم أمين.

٤ - كذلك الأمونيا نفسها تسمى أمين.

ويسبق تسمية المرتبطة في كل الحالات الرقم الدال على الارتباط (توضع في البداية) فمثلاً ثنائي di، ثلاثي tri، رباعي tetra، وهكذا. ثم المعدن يوضح باسمه الأساسي مضافاً إلى ذلك الملحق المناسب. إذ إن المعدن في حالة الأكسدة الموجبة

+1, +2, +3, +4, تعين كما يلي a-, o-, i-, e- على التوالي. أما إذا كان المعدن في حالة الأكسدة السالبة فالحروف السابقة تتبع بـ at وإذا كان المعقد الناتج غير موصل للتيار الكهربائي فإن اسم الفلز يستخدم بدون إلحاق أي من الحروف السابقة. أما اسم المجاميع العاملة للجسور في المركب عديد الأنوية فتسبق بالإشارة (μ).

(٢، ٥، ١، ٣) الأنظمة الحديثة في تسمية المعقدات

Modified Systems of Nomenclature

لكي يطبق نظام فيرنر على شكل أوسع فإن الاتحاد العالمي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) افترض تطورات تختلف فقط في التوصية حول تسمية المعدن حيث توضح حالة الأكسدة للمعدن وذلك بوضع حالة الأكسدة بالعدد الروماني بين قوسين بعد اسم المعدن مباشرة، وذلك للمعقد الموجب والمتعادل. ولقد أبدى بعد ذلك عدد من العلماء توصياتهم حول هذا الموضوع وهي تتلخص فيما يلي:

١ - الأيون الموجب يسمى أولاً ثم يتبعه الأيون السالب، ولكن في جميع الحالات تأتي تسمية الذرة المركزية بعد تسمية المرتبطة.

٢ - قبل الاسم الكامل للمرتبطة نبدأ ببداية يونانية تبين عدد المرتبطات مثل ثنائي di، ثلاثي tri، رباعي tetra، وهكذا مع المرتبطات البسيطة، أما في حالة المرتبطات المعقدة فتستخدم البداية اليونانية التالية bis، tris، tetrakis، وهكذا.

٣ - تنتهي الأسماء لكل المرتبطات السالبة بالحرف "و" [o] وهذه القاعدة وضعت لكي تحمل محل النهاية إي - في النهايات ate، ite، -ide مع o- ومن الأمثلة على ذلك: فلورو F⁻، وكلورو Cl⁻، وبرومو Br⁻، وإيودو I⁻، وأكسو O²⁻، وهيدركسو OH⁻، وبيروكسو O₂²⁻، وثيو S²⁻، و HS⁻ ميركبتو، وكذلك سيانو (CN⁻).

أما المرتبطات الموجبة والمتعادلة فتسمى كما يتوقع فمثلاً: أكسو (H₂O)، أمين (NH₃)، كربونيل (CO)، نيتروزيل (NO).

٤ - تسمى المجموعات السالبة والموجبة والمتعادلة في العادة مرتبطات مع الشحنة، وترتب حسب الحروف الهجائية بغض النظر عن الرقم وعدد كل واحد منها.
٥ - حالة الأكسدة للذرة المعدنية المركزية في المعقد ككل توضح بواسطة الرقم الروماني أو العربي موضوعا بين قوسين مباشرة بعد اسم المعدن (لحالة الأكسدة الموجبة) أو يتبع نهايته "آت" (ate) لحالة الأكسدة السالبة.

٦ - إعطاء معلومات عن تركيب المعقد الكيميائي بوضع بدايات مثل cis-, .trans-, face-

٧ - توضيح حالة ارتباط المرتبطة بأكثر من نوع من الذرات المانحة، وكذلك لتوضيح بعض المركبات المتشابهة. فمثلا أيزوثيوسياناتو تكتب بالشكل (-NCS) بينما ثيوسياناتو تكتب بالشكل (-SCN) وكذلك النيترو تكتب بالشكل (-NO₂) بينما نيترينو تكتب بالشكل (-ONO).

٨ - المرتبطات الجسرية توضح بواسطة إدخال الحرف اليوناني μ في الحال قبل تسميته وفصل الاسم من المرتبطات الأخرى بواسطة أقواس. في حالة أكثر من مجموعة جسرية من النوع نفسه توضح كالتالي: μ - di، μ - bis أو μ - tris وهكذا.

٩ - الفلز يختصر في العموم بالحرف M والمرتبطات تختصر بالحرف L. كذلك يفضل أن تكون المرتبطات مختصرة جدا وفي أبسط صيغة. فمثلا en مختصر للمركب ثنائي أمينو إيثيلين (ethylenediamine) و bpy مختصر لمركب ثنائي البيريدن (bipyridine).

ولقد وضحت أمثلة على استخدام قواعد IUPAC في الجدول (٣،٣) وبالأخص لعدد من أيونات المعقدات. ونود أن نشير هنا إلى قواعد إضافية للتسمية وذلك بأن استخدام البداية بالحروف اليونانية أو الحروف اللاتينية كلها وارد ولكن المفروض أن تستخدم البداية اليونانية مثل (poly, octa, hepta, hexa, penta, tetra, tri, di, mono) إلى آخره) مع الكلمات اليونانية. وتستخدم البداية بالأحرف اللاتينية مثل: multi, Octa، Sexi, quatri, ster, Sbi, Uni إلى آخره، مع الكلمات اللاتينية مثل dentate ولكن هذا لا

يطبق في الحقيقة بدقة ، ويوضح الجدول رقم (٣,٣) تسمية بعض المركبات حسب نظام IUPAC.

الجدول رقم (٣, ٣). تسمية بعض المركبات باستخدام نظام IUPAC.

البنية الجزيئية	تسميه ليرنر	تسميه IUPAC
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	سداسي أمينو كوبلتو كلوريد	سداسي أمينو كوبلت (III) كلوريد
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	سداسي كلورو بلاتينيت أيون	سداسي كلورو بلاتينيت (IV)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3+}$	ثلاثي الإيثيلين ثلاثي أمين أيون الكروميوم	ثلاثي (ثلاثي الإيثيلين ثلاثي أمين) أيون الكروميوم (III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	ثنائي كلورو ثنائي أمينو بلاتين	ثنائي أمينو ثنائي كلورو بلاتين (II)

(٣, ٢) القابلات للإلكترونات Electron Acceptors

القابلات (المستقبلات) الإلكترونية عبارة عن أيونات فلزات أو لا فلزات ، كما يمكن أن تكون في بعض الأحيان عبارة عن جزيئات قابلة للإلكترونات (جزيئات ناقصة إلكترونيا). ومن أمثلة هذه المواد: أيون سداسي فلوروفوسفات (V) وله التركيب $[\text{PF}_6]^-$ ، وأيون رباعي فلوروبرومات وله التركيب $[\text{BrF}_4]^-$ والأيون رباعي كلورو أيودات $(\text{ICl}_4)^-$. من بين أيونات المعادن التي تكون معقدات عديدة وأمكن تصنيفها ومعرفة تركيبها عناصر المجموعات الموجودة في وسط الجدول الدوري كما في الجدول رقم (٣, ٤).

■ نوع B: وهي تلك الأيونات التي تعطي معدّات ثابتة مع المرتبطات التالية I^- , Br^- , Cl^- من الهالوجينات. وهذا التفصيل للأيونات الموجبة القابلة من هذا النوع لحالات الأكسدة المعروفة في الجدول الدوري موضحة في الجدول رقم (٥، ٣). والذي يعطي كذلك معلومات أكثر تفصيلا متعلقة بالمرتبطات اللينة والمرتبطات الصلبة.

IA										IIA										IIIA										IVA										VA										VIA										VIIA										O or VIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457

١ - نوع A: وهذا النوع من المرتبطات يحتوي على ذرات مانحة تملك زوجين أو أكثر من الإلكترونات غير الرابطة وتصنف كالتالي:

(أ) المرتبطات التي لا تملك مدارات فارغة لتستقبل إلكترونات من ذرة الفلز أو أيون الفلز مثل: CH_3^- , H^- , F^- , NH_3 , H_2O .

(ب) المرتبطات (الليكاندات) التي تمتلك مدارات بها فراغ والتي يمكن لها أن تستقبل إلكترونات π من أيون المعدن أو ذرته، وعلى سبيل المثال: NO_2^- , CN^- , Γ , PR_3 .

(ج) الليكاندات التي لديها إلكترونات π إضافية يمكن إعطاؤها إلى المدارات الفارغة لذرة المعدن أو أيونه مثل: Γ , F^- , NH_2^- , OH^- .

٢ - نوع B: هذا النوع لا يحتوي على زوج إلكترونات غير رابطة. ولكنها تملك ذرات لديها إلكترونات رابطة من نوع π ويمكنها أن تشمل مانحة للإلكترونات على سبيل المثال C_6H_6 , C_2H_4 , C_5H_5 أيون البنتادين الحلقي. أي أنه في الغالب أي أيون أو جزيء ترتيبه يحتوي على زوج إلكترونات π أو أكثر على الذرات المانحة فإنه يرتبط مع أيون المعدن برابطة π .

تؤثر طبيعة موقع الذرات المانحة وكذلك الذرات الأخرى على الثبات الكيميائي للمركب الناتج. ويبين النوع A من الليكاند الميول العام في الرغبة في الارتباط وذلك واضح في الجدول رقم (٦، ٣) ويمكن وضعها بالترتيب التالي:

كما $\text{R}_2\text{S} > \text{RSH} > \text{HSH}$ وكذلك $\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{R} > \text{NHR}_2 > \text{NR}_3$ $\text{HOH} > \text{ROH} > \text{R}_2\text{O}$ أنه في حالة الأيونات السالبة فإن $\text{OH}^- > \text{NCS}^- > \text{CN}^-$. كذلك وجد أنه في نوع A من القابلات يتناقص الثبات الكيميائي في العموم كلما قلت قاعدتها. بينما في نوع B من الموانح يرتبط فقط إلى نوع B من القابلات حيث رابطة π ضرورية والأيون الموجب فقط هو الذي لديه الأولوية باعتباره لديه مدار d الذي يحتوي على إلكترونات. وعلى العموم فإن الليكاند الأقوى يستطيع أن يحمل محل الليكاند الضعيف في المعقد الكيميائي.

الجدول رقم (٦, ٣). الميول الارتباطي للذرة المائحة.

الميل الارتباطي للذرة المائحة	نوع أيون الفلز	وضع الذرة المائحة في الجدول الدوري
$N \gg P > As > Sb > Bi$	A	مجموعة VA
$N \ll P > As > Sb > Bi$	B	
$O \gg S > Se > Te$	A	مجموعة VIA
ليس هناك ترتيب	B	
$F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$	A	مجموعة VIIA
$I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$	B	
$N > O > F$	A	مجموعة II
$N \gg O \gg F$	B	
$P > S > Cl$	B أو A	مجموعة III
$Se > As > Br$	A	مجموعة IV
$As > Se > Br$	B	
$Te > Sb > I$	B أو A	مجموعة V

(٣, ٣) نظرية رابطة التكافؤ⁽¹³⁾ Valence Bond Theory

يفترض العالم لينوس باولنج أن تكوين المعقد يحدث نتيجة تكوّن رابطة تناسقية بين أيون الفلز (حامض لويس) وبين المرتبطة (قاعدة لويس). وتعامل هذه النظرية مع الترتيب الإلكتروني في ذرة (أو أيون) العنصر الانتقالي وتفترض أن ترتيب المرتبطات حول الذرة المركزية يعتمد على مدارات ذرة الفلز التي يحدث فيها "عملية تهجين" تنتج عنها مدارات ترابطية مهجنة هي التي تحدد الشكل الهندسي لجزء المعقد. وتشتمل هذه النظرية التي قدمها باولنج على الفرضيات التالية:

١ - يُشترط أن توجد على ذرة الفلز أعداد من المدارات الفارغة تساوي العدد التناسقي لتستقبل أزواج الإلكترونات القادمة من المرتبطات.

٢ - تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s، p، d، ثم تتشابه هذه المدارات المهجنة مع مدارات المرتبطات لتكوين روابط تساهمية تناسقية فيما بينها، الجدول رقم (٣،٧).

الجدول رقم (٣، ٧). المدارات المهجنة واتجاهاتها طبقاً لنظرية رابطة التكافؤ.

عدد التناسق	نوع التهجين	الشكل الفراغي	مثال
2	sp	خطي	$[Ag X_2]^-$
4	sp^3	رباعي السطوح	$Ni(CO)_4$
4	dsp^2	مربع مسطح	$[Ni L_4]^{2+}$
5	$dz^2 sp^3$	هرم مزدوج	$Fe(CO)_5$
5	$d(x^2-y^2) sp^3$	هرم رباعي القاعدة	$Ni(CN)_5^{3-}$
6	$d^2 sp^3$	ثمانى السطوح	$Cr(CO)_6$

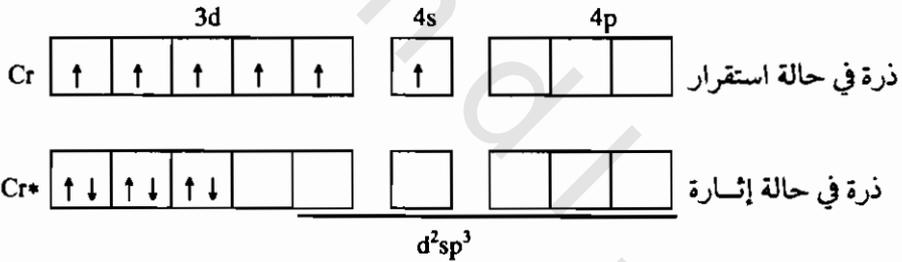
٣ - بالإضافة إلى روابط سيجما σ هناك إمكانية لتكوين روابط من نوع π إذا ما كانت مدارات الفلز d_{xy} ، d_{yz} ، d_{xz} (الموجهة بين المحاور) مملوءة وحدث منح إلكتروني مرتد (back donation) إلى مدارات d الفارغة على ذرة المرتبطة. ويؤدي هذا المنح المرتد $M \xrightarrow{\pi} L$ إلى خفض الكثافة الإلكترونية المكثفة على ذرة الفلز ويترتب على ذلك تقوية الرابطة σ بين الفلز والمرتبطة. أما إذا كان الترابط من نوع π ($L \rightarrow M$) فإنه يعمل على إضعاف الرابطة σ لكنه من جهة أخرى يزيد من قوة الترابط الكلي.

٤ - بتطبيق قاعدة هوند على إلكترونات المدارات الفلزية غير المرتبطة يمكن التنبؤ بالخواص المغناطيسية للمعقد، بمعنى أن المعقد يكون بارامغناطيسياً إذا ما

احتوت تلك المدارات الفلزية على إلكترونات منفردة ويكون دايا مغناطيسياً إذا ما كانت كل الإلكترونات مزدوجة.

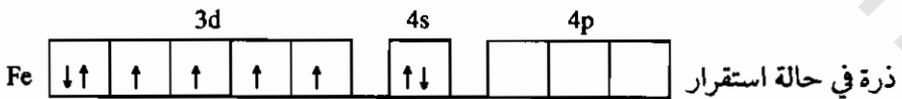
ويعد تهجين رباعي السطوح sp^3 والمربع المسطح dsp^2 وثمانى السطوح d^2sp^3 من أهم أنواع التهجين التي تحدث في مدارات معقدات العناصر الانتقالية. فمثلاً في معقدات الأيونات Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Ag^+ لا توجد مدارات يمكن تهجينها عدا s , p . فإذا كان عدد التناسق 2 كان التهجين sp وإذا كان 4 كان التهجين sp^3 . أما في الأيونات ذات الترتيب d^8 مثل Ni^{2+} فيحدث تهجين dsp^2 وتنتج أربعة مدارات مهجنة قادرة على التشابك مع مدارات أربع مرتبطات لتكوين معقد مربع مستو. ومن المعتاد تمثيل المدارات بمربعات صغيرة لتوضيح توزيع الإلكترونات في ذرة الفلز والإلكترونات الممنوحة له من المرتبطات، كما في الأمثلة التالية:

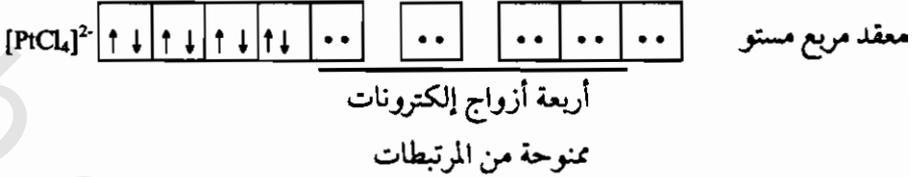
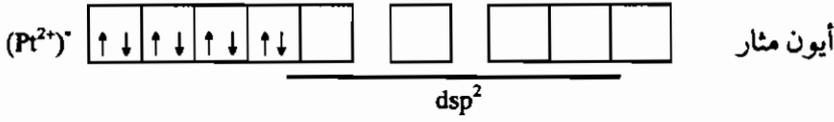
مثال: سادس كربونيل الكروم



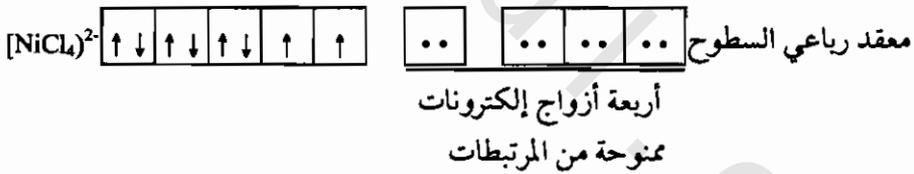
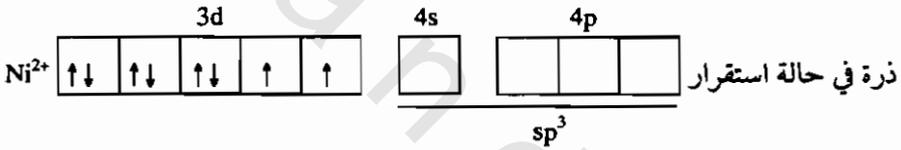
سنة أزواج إلكترونات ممنوحة من المرتبطات

مثال: خامس كربونيل الحديد

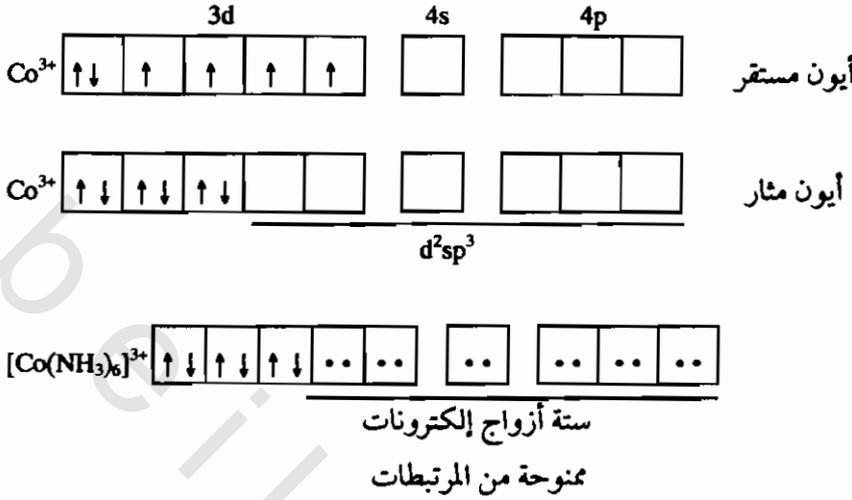




لقد عرفت معقدات أيون النيكل Ni^{2+} الرباعي التناسق بكونها بارامغناطيسية مما يدل على وجود إلكترونات منفردة في غلاف تكافؤ الأيون Ni^{2+} . ولتطبيق نظرية رابطة التكافؤ على هذه المعقدات افترض العالم باولنج تهجين sp^3 في هذه الحالة كما يلي:



ومن الجدير بالذكر أن الأيونات Co^{3+} و Fe^{2+} المحتوية على الترتيب الإلكتروني d^6 يكون لها عدد تناسقي يساوي 6. كما أن لمعقداتها خصائص دايامغناطيسية وشكلاً ثماني السطوح، وقد نجحت نظرية رابطة التكافؤ في وصف هذه المعقدات الوصف الذي يتفق مع خصائصها وأنها لا تحتوى على إلكترونات منفردة مثل المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ الذي يحدث فيه تهجين d^2sp^3 كما يلي:



لقد تم بعد ذلك اكتشاف إمكانية تكون معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبالت الثلاثي Co^{3+} ذي الترتيب الإلكتروني d^6 خصوصا مع المرتبطات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ البارامغناطيسي الذي يحتوي على أربعة إلكترونات منفردة. وقد دل ذلك على حاجة نظرية رابطة التكافؤ إلى بعض التعديل. ولذلك قدم باولنج اقتراحا لتفسير هذا التعارض وهو إمكانية ارتباط أيونات الفلوريد بمدارات الكوبالت $4d$ الخارجية بدلا من المدارات $3d$ الداخلية. وبذلك يكون التهجين في هذه الحالة sp^3d^2 بدلا من d^2sp^3 ، بمعنى أن الأيون Co^{3+} يعطي نوعين من المعقدات وهي:

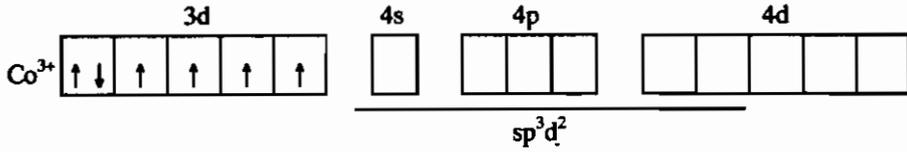
(أ) معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي (outer orbital complexes)

عندما تكون المرتبطات ضعيفة مثل الأيون F^- .

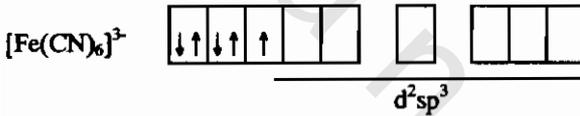
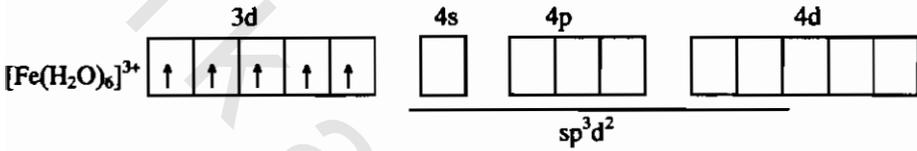
(ب) معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes)

عندما تكون المرتبطات قوية مثل NH_3 .

وهكذا يمكن تمثيل التهجين المقترح sp^3d^2 في معقد ثماني السطوح $[CoF_6]^{3-}$ البارامغناطيسي كما يلي:



لقد وجد أن الأيون Fe^{3+} يعطي نوعين من المعقدات البارامغناطيسية، بعضها معقدات ذات لف إلكتروني عال (high spin complexes) مثل المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ وبعضها ذات لف إلكتروني منخفض (low spin complexes) مثل المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، فالنوع الأول يحتوي على خمسة إلكترونات منفردة، بينما يحتوي النوع الثاني على إلكترون واحد منفرد. ويمكن تطبيق نظرية رابطة التكافؤ على النوعين لمعرفة نوع التهجين في كل منهما:



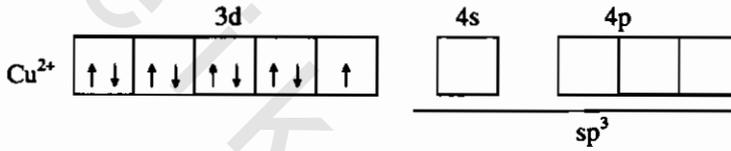
ويفضل وصف المعقد بالاصطلاحات التجريبية بدلا من الاصطلاحات النظرية التي تصف نوع المدارات d المشتركة في التهجين سواء كانت مدارات داخلية $3d$ أو خارجية $4d$. فمثلا توصف معقدات الحديد Fe^{3+} بالاصطلاحين "لف عال" أو "لف منخفض" لأنها جميعا بارامغناطيسية أما المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ فهو يوصف بأنه دايا مغناطيسي بينما يوصف المعقد $[CoF_6]^{3-}$ بأنه بارامغناطيسي بغض النظر عن الاصطلاحات النظرية المستعملة.

(١، ٣، ٣) عيوب نظرية رابطة التكافؤ

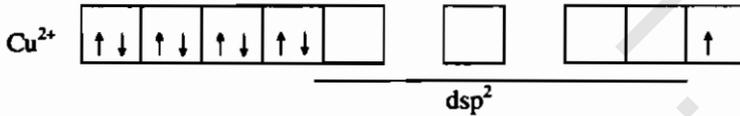
لقد ساهمت نظرية رابطة التكافؤ في الماضي في تفسير الكثير في مجال كيمياء التناسق. ويرجع ذلك بالطبع إلى بساطتها في معاملة الخواص المغناطيسية للمعقدات

وأشكالها الجزيئية. فهي تشير إلى اللف الإلكتروني المنخفض في المعقدات ذات الشكل المربع المستوى، وإلى اللف العالي في معقدات رباعي السطوح وكذلك تميز بين معقدات ثماني السطوح ذات اللف المنخفض والعالي. وعلى الرغم من كل هذا يوجد في هذه النظرية بعض القصور ونقاط الضعف التي يمكن تلخيصها فيما يلي:

١ - لا تستطيع النظرية التنبؤ بالنسبة للمعقد رباعي التناسق ما إذا كان رباعي السطوح أو مربعاً مستويًا. ففي المعقد الأيوني $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المحتوي على الترتيب d^9 قد يحدث فيه تهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح كما يلي:



وهذا ما تتنبأ به النظرية لكن الدراسات التجريبية أكدت أن جزيئات النشادر الأربعة مرتبة في أركان مربع مستو حول أيون النحاس. وقد أمكن إيجاد تفسير لهذه الملاحظة بافتراض ارتقاء إلكترون من $3d$ إلى $4p$. يلي ذلك حدوث تهجين dsp^2 الملائم لتكوين معقد مربع مستو.



ويؤيد هذا الافتراض أن ارتباط المرتبطات NH_3 مع المدارات dsp^2 يكون أفضل من ارتباطها مع المدارات sp^3 ، لأن المدار $3d$ أقل طاقة من المدار $4p$ ذي العدد الكمي الأعلى.

٢ - إذا ما كان هذا الافتراض السابق صحيحاً فلماذا لا يحدث التهجين dsp^2 في معقدات Ni^{2+} ويحدث بدلاً منه التهجين sp^3 ويتبع معقد بارامغناطيسي رباعي السطوح. لم تتمكن النظرية من إيجاد حل أو تفسير لذلك.

٣ - إذا كان الافتراض صحيحاً بأن إلكتروناتاً يرتقي من المدار 3d إلى 4p في الأيون Cu^{2+} فإن هذا الإلكترون كان المفروض أن تسهل إزالته من المعقد، وبذلك يكون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ عاملاً مختزلاً وهذا يخالف الواقع وهو أن المعقد عامل مؤكسد قوى.

٤ - أكدت دراسات أطيف طين اللف الإلكتروني ESR لمعقدات الأيون Cu^{2+} أن الإلكترون المنفرد المذكور سابقاً لا يشغل المدار 4p.

٥ - لم تتنبأ نظرية رابطة التكافؤ بأشكال المعقدات المشوهة (غير منتظمة الشكل) ولم تفسر سبب ظهور الأشكال وسبب عدم استقرار ثماني السطوح المنتظم في $[Cu L_6]^{2+}$.

٦ - لقد أهملت النظرية حالات إثارة الذرة أو أيون العنصر الانتقالي، فمثلاً اللون الأزرق القائم للمعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ يعزى إلى امتصاص الضوء المرئي وإلى انتقال إلكترون إلى مستوى أعلى، ولكن النظرية لم تحاول تفسير كيف يحدث ذلك!!

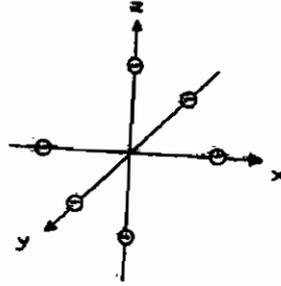
٧ - لم تتمكن النظرية من تفسير تغير الخواص البارامغناطيسية للمعقدات بتغير درجة الحرارة.

(٤, ٣) نظرية المجال البلوري⁽¹³⁾ Crystal Field Theory

إن نظرية المجال البلوري تعتبر طريقة مبسطة لمعرفة وتعيين تأثير المرتبطات على مدارات d الخمسة في أيون الفلز الموجب، وينظر إلى الرابطة التناسقية على أنها عبارة عن تجاذب كهروستاتيكي بين الأيون الموجب لعنصر انتقالي وبين مرتبطة تحمل شحنة سالبة أو زوجاً حراً من الإلكترونات مثل H_2O , NH_3 . تعد نظرية المجال البلوري نموذجاً بسيطاً وليس حالاً واقعياً لما يحدث في مدارات ذرات العناصر الانتقالية، إلا أن هذه النظرية قد لقيت اهتماماً كبيراً في مجال كيمياء التناسق، وذلك لبساطتها وسهولة تطبيقها على معقدات العناصر الانتقالية.

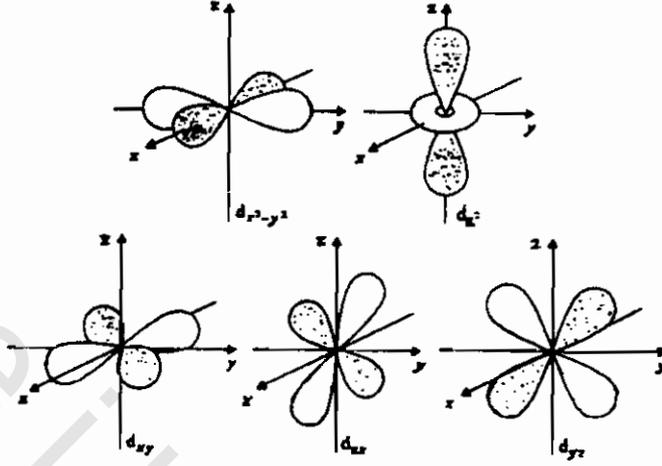
والآن دعنا نفترض وجود أيون (أو ذرة) عنصر انتقالي "M" في مركز شكل ثماني الوجوه يوجد في أركانه الستة عدد ست شحنات سالبة كما في الشكل رقم

(٣، ١٩). ودعنا نفترض أن هذا الأيون M يحتوي على إلكترون واحد في المدار d مثل أيون التيتانيوم الثلاثي Ti^{3+} أو أيون الفناديوم الرباعي V^{4+} .



الشكل رقم (٣، ١٩). معقد ثماني السطوح المنتظم وقد احتلت المرتبطات الست رؤوس محاوره الثلاثة المتعامدة.

قبل توزيع الشحنات الست حول أيون الفلز " M " يكون الأيون حراً (free metal ion) وتكون المدارات d الخمسة كلها متساوية في الطاقة (degenerate d orbitals)، بمعنى أن الإلكترون الوحيد يمكنه أن يوجد في أي مدار منها لأنها متكافئة (equivalent)، والآن وبعد توزيع الشحنات السالبة الست في ترتيب ثماني السطوح، الشكل رقم (٣، ١٩) فإن المدارات الخمسة d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} لم تعد متكافئة في الطاقة. ويعزى هذا إلى أن الكثافة الإلكترونية لبعض المدارات تكون متمركزة في منطقة من الفراغ أقرب إلى الشحنات السالبة من الكثافة الإلكترونية للمدارات الأخرى. وبناء على ذلك فإن الإلكترون سوف يفضل البقاء في المدار d الذي يكون فيه بعيداً بقدر الإمكان عن تنافر الشحنات السالبة الست. ولكي يستطيع القاريء فهم ما يحدث في مدارات العنصر الانتقالي يجب معرفة أشكال المدارات d واتجاهاتها في الفراغ بالنسبة للمحاور x ، y ، z المتعامدة.



الشكل رقم (٢٠، ٣). أشكال المدارات d الخمسة واتجاهاتها في الفراغ وتوزيع الشحنات السالبة على المحاور.

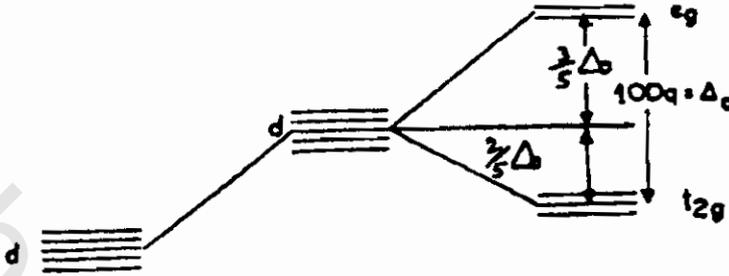
والآن إذا قارنا أشكال هذه المدارات، ومن حولها ستة أيونات في ترتيب شكل ثماني السطوح، فإنه يمكننا ملاحظة أن المدارين d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ لهما فصوص متركزة في اتجاه قريب من الأيونات السالبة الستة، بينما المدارات الأخرى d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} تظل متكافئة في الطاقة حيث إن فصوصها تتمركز في مناطق بين المحاور وتكون بعيدة عن الشحنات السالبة.

إن توزيع ستة أيونات سالبة على شكل ثماني السطوح سوف يقسم مدارات d إلى صنفين هما:

(أ) ثلاثة مدارات متكافئة في الطاقة ويرمز لها بالرمز t_{2g} .

(ب) مداران متكافئان في الطاقة ويرمز لهما بالرمز e_g .

ويمكن استنتاج أن المدارات e_g لها طاقة أعلى من المدارات t_{2g} ، لأن الإلكترون الذي يشغل أحد مدارات e_g سوف يتنافر مع الأيونات السالبة أكثر من الإلكترون الذي يشغل أحد مدارات t_{2g} . ويمكن تمثيل هذه النتائج التي تم التوصل إليها في شكل مستويات طاقة كما في الشكل رقم (٢١، ٣).



الشكل رقم (٢١، ٣). انقسام المدارات d لأيون الفلز بسبب تأثير مجال المرتبطات.

ففي حالة المعقدات ذات الشكل ثماني السطوح يرمز للفارق في الطاقة بين المدارات e_g والمدارات t_{2g} بالرمز Δ_o . ويجب ملاحظة أن المدارات e_g تقع في الشكل فوق المدارات d غير المنفصمة (unsplit d orbitals) بمقدار $\frac{3}{5}\Delta_o$ وأن مجموعة المدارات t_{2g} تقع تحت المدارات غير المنفصمة بمقدار $\frac{2}{5}\Delta_o$. ويمكن استنباط ذلك بسهولة إذا كان أيون عنصر انتقالي يحتوي على مدارات d فيها عشرة إلكترونات وأن هذا الأيون تحيط به ستة أيونات سالبة على شكل ثماني السطوح، حينئذ تصبح الإلكترونات الأربعة التي تشغل المدارات e_g أعلى طاقة من الإلكترونات الستة التي في المدارات t_{2g} . وإذا كان مقدار الارتفاع في طاقة إلكترون واحد هو "X" ومقدار الانخفاض في طاقة إلكترون واحد هو "Y" فإن:

$$(3, 4) \quad X+Y=\Delta_o$$

وحيث إن الارتفاع الكلي في طاقة أربعة إلكترونات يساوي الانخفاض الكلي في طاقة ستة إلكترونات فإنه يمكن التعبير عن ذلك كما يلي:

$$(3, 5) \quad 6Y=4X$$

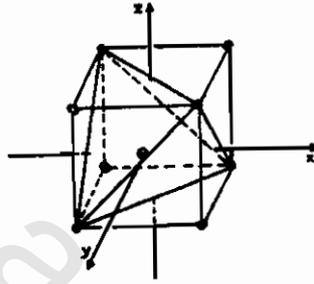
ومن المعادلتين (٣، ٤) و(٣، ٥) يمكن إيجاد قيمة X, Y بدلالة فرق الطاقة " Δ_o " وهي:

(٣, ٦)

$$X = \frac{3}{5} \Delta_0$$

$$Y = \frac{2}{5} \Delta_0$$

وبالطريقة السابقة نفسها يمكن دراسة تأثير مجال كهروستاتيكي لأربعة أيونات سالبة تحيط بأيون العنصر الانتقالي "M" في أركان شكل رباعي السطوح الذي يمكن تخيله من الشكل رقم (٣, ٢٢).

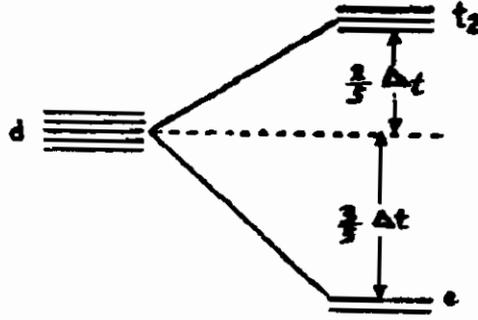


الشكل رقم (٣, ٢٢). شكل معقد رباعي سطوح منتظم.

إن وجود هذا المجال الكهروستاتيكي البلوري (electrostatic crystal field) للأيونات الأربعة السالبة سوف يؤدي إلى انقسام المدارات d إلى مجموعتين هما:

أ) مجموعة المدارات d_{zx} , d_{yz} , d_{xy} التي يحدث فيها تنافر كبير مع الأيونات السالبة بسبب وضع فصوصها بالنسبة للمحاور، وبناء على ذلك تزداد طاقة هذه المجموعة من المدارات التي يرمز لها بالرمز " t_2 ".

ب) مجموعة المدارات d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ والتي تكون بعيدة قليلاً، عن تنافر الشحنات السالبة في رباعي السطوح فتتخفف طاقتها ويرمز لهذه المجموعة من المدارات بالرمز " e " ويمكن تمثيل هذه النتائج في شكل مستويات طاقة كما في الشكل رقم (٣, ٢٣).



الشكل رقم (٢٣، ٣). انقسام المدارات d بتأثير مجال رباعي السطوح.

فإذا قارنا معقدا ثماني السطوح بمعقد رباعي السطوح، وكاذا يحتويان على الأيون الفلزّي نفسه والمرتبطات نفسها، وكانت المسافة بين الفلز والمرتبط في كل منهما متساوية فإنه يمكننا القول بأن:

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o \quad (٣, ٧)$$

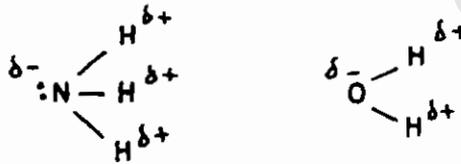
وتشير هذه العلاقة إلى أن انقسام المدارات d في معقد رباعي السطوح يساوي تقريبا نصف مقدار الانقسام الذي يحدث في حالة معقد ثماني السطوح.

ولحساب الفارق في الطاقة Δ_o والذي يسمى "طاقة استقرار المجال البلوري" (Crystal field stabilization energy) في أحد معقدات ثماني السطوح وليكن $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ الذي يحوي في المدارات d إلكترونات وحيدة يشغل مستوى الطاقة الأدنى ويرمز له بـ $(t_{2g})^1$ في حالته المستقرة (ground state) وعندما يمتص هذا المعقد فوتونا $h\nu$ فإن الإلكترون الوحيد يرتقي إلى مستوى طاقة أعلى فنرمز له بـ $(e_g)^1$ في حالة الإثارة (excited state) ويمكن القول بأن هذا الإلكترون قد امتص طاقة ضوئية تساوي Δ_o وحيث إن ذروة طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ تقع عند 490 nm فإن طاقة استقرار المجال البلوري CFSE لجزيئات الماء كمرتبطات يمكن حسابه كما يلي:

$$\begin{aligned}
 \text{Energy} &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\
 &= (6.624 \times 10^{-34} \text{ J.s molecule}^{-1}) (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) / (490 \times 10^{-9} \text{ m}) \\
 &= (4.073 \times 10^{-19} \text{ J molecule}^{-1}) (\text{Avogadro No.}) \\
 &= 244.4 \text{ KJ mole}^{-1} = 58 \text{ Kcal mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

وبالطريقة نفسها يمكن حساب Δ_o لأيونات الفلوريد في المعقد $[\text{Re F}_6]$ الذي يبدي طيف امتصاصه الإلكتروني ذروة (maximum) عند 307.7 nm وتكون طاقة استقرار مجاله البلوري "CFSE" مساوية لـ $385.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ (أي $92.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$). إلا أن قيمة Δ_o لا يمكن حسابها بهذه البساطة في كل المعقدات من أطراف امتصاصها بسبب تأثير عوامل أخرى مثل (أ) التنافر بين الإلكترونات و(ب) ظهور أكثر من حزمة امتصاص إلكتروني للمعقد نفسه و(ج) تداخل حزم الامتصاص الإلكتروني.

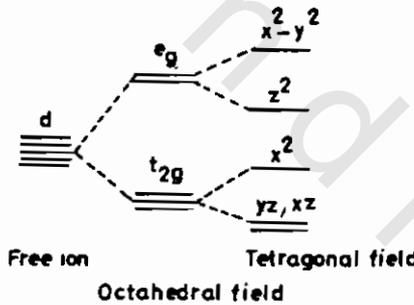
إن نتائج نظرية المجال البلوري التي سبق شرحها قد تم الحصول عليها باعتبار أن المرتبطات أيونات سالبة الشحنة مثل CN^- ، Cl^- ، F^- . أما إذا كانت المرتبطات متعادلة ذات قطبية، فإنها تقترب من الأيون الموجب من ناحية أقطابها السالبة، وبذلك تزداد قطبيتها أكثر فتؤثر على انقسام المدارات d كما تفعل الشحنات السالبة في نموذج النظرية. وتظل النظرية صالحة للاستخدام حتى في حالة المرتبطات المتعادلة ذات القطبية كما يوضحه الشكل رقم (٣، ٢٤).



الشكل رقم (٣، ٢٤). أمثلة لمرتبطات متعادلة ذات قطبية.

(١, ٤, ٣) التشوه الرباعي لثمانى السطوح Tetragonal Distortion in Octahedron

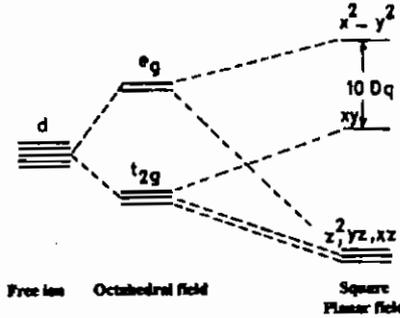
إذا بدأنا بمعقد ثماني السطوح المنتظم فعلينا أن نتخيل مرتبطين في وضع ترانس (two trans ligands) يقعان على جانبي أيون الفلز على محور Z ثم يتم سحبهما ببطء بعيدا عن أيون الفلز، وبذلك تزداد المسافة بينهما وينشأ انفصام جديد للمدارات d المنقسمة مرة أخرى. ويعود ذلك إلى أن فصوص المدار d_{z^2} تتركز على المحور Z فيقل التنافر مع المرتبطين ترانس ويصبح المدار d_{z^2} أقل طاقة من المدار $d_{x^2-y^2}$ الذي كان مكافئا له من قبل، وكذلك فإن المدارين d_{xz} ، d_{yz} يتأثران ويصبحان أكثر استقرارا وتنخفض طاقتهما بسبب ابتعاد المرتبطين ترانس عن أيون الفلز لأن اتجاهات فصوصهما في الفراغ تجعلهما أكثر حساسية وتأثرا بحركة المرتبطين ترانس على عكس المدار d_{xy} الذي تقع فصوصه كلها في المستوى xy والذي تزداد طاقته بسبب اقتراب المرتبطات الأربع المتبقية إليه.



الشكل رقم (٣, ٢٥). مستويات الطاقة لى ثماني السطوح المنتظم والمشوه.

إن هذا الانفصام الجديد للمدارات e_g ، t_{2g} ، الشكل رقم (٣, ٢٥) ينشأ عن تشوه شكل ثماني السطوح بابتعاد المرتبطين ترانس الواقعتين على محور Z. وكلما زاد الابتعاد والتشوه زاد الانفصام. فإذا استمر هذا الابتعاد إلى ما لانهاية فإننا سوف نحصل على معقد مربع مستو (square planar) وفيه تنخفض طاقة المدار d_{z^2} حتى تقارب طاقة

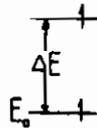
المدارين d_{yz} ، d_{zx} المتكافئين، ويمكن ملاحظة ذلك في الشكل رقم (٣، ٢٦) الذي يمثل مستويات الطاقة في المربع المستوي.



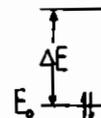
الشكل رقم (٣، ٢٦). مستويات الطاقة في معقد ثنائي السطوح ومعقد المربع المستوي الناتج من نزع مرتبطين ترانس على محور Z .

(٢، ٤، ٣) الخواص المغناطيسية للمعقدات في ضوء انفصام المدارات

إن استنتاج الخواص المغناطيسية لمعقدات العناصر الانتقالية يعتبر من أهم تطبيقات نظرية المجال البلوري، ذلك أن الخواص المغناطيسية تساعد على توصيف مثل هذه المركبات التناسقية ومعرفة المزيد عن تركيبها الجزيئي. وطبقاً لقاعدة هوند فإن مجموعة من الإلكترونات عددها n يتم توزيعها في مدارات متساوية في الطاقة وعددها n بحيث تكون الإلكترونات مفردة ولها عدد الكم المغزلي نفسه. ويرجع السبب في ذلك إلى صعوبة ازدواج إلكترونين في مدار واحد لأنه يحتاج إلى طاقة تسمى طاقة الازدواج "P" (pairing energy). فإذا كان هناك مداران فرق الطاقة بينهما ΔE فإن توزيع إلكترونين فيهما يمكن أن يتم بطريقتين كما يلي:



(ب)



(i)

(أ) إذا احتل الإلكترونان المدار المنخفض في الطاقة فإن الطاقة الكلية لهما

$$2E_0 + P \text{ تساوي}$$

(ب) إذا احتل كل إلكترون مدارا مستقلا فإن الطاقة الكلية لهما تساوي

$$2E_0 + \Delta E. \text{ وبطبيعة الحال فإن التوزيع الإلكتروني سوف يعتمد على الفارق في الطاقة}$$

Δ بالنسبة لمقدار طاقة الازدواج "P"، فإذا كان $\Delta E > P$ فإن التوزيع الإلكتروني يتم كما في الحالة (أ). أما إذا كان $\Delta E < P$ فلا يحدث ازدواج ويكون الإلكترونان منفردين كما في الحالة (ب).

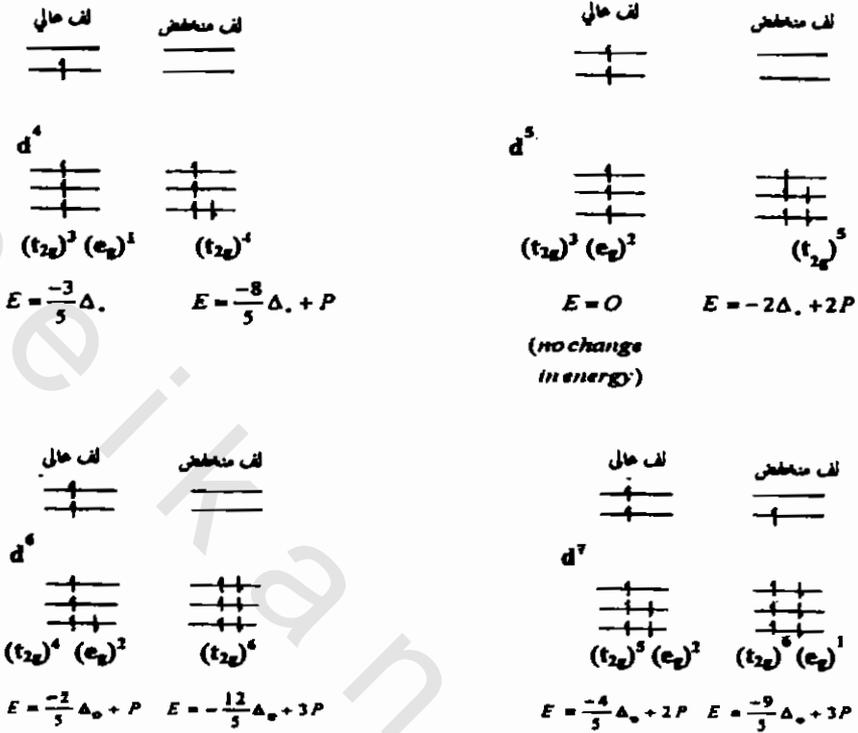
(٣، ٤، ٣) الخواص المغناطيسية لمعقد ثماني السطوح

في معقدات ثماني السطوح المحتوية على عنصر انتقالي يمتلك أحد الترتيبات الإلكترونية الآتية: $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$ يتم توزيع الإلكترونات في المدارات المنفصلة t_{2g} ، e_g بطريقة واحدة فقط بغض النظر عن قيمة الفارق في الطاقة Δ_0 بينهما سواء كان هذا الفارق كبيرا أو صغيرا كما يلي:

$$(t_{2g})^1 - (t_{2g})^2 - (t_{2g})^3 - (t_{2g})^6 (e_g)^2 - (t_{2g})^6 (e_g)^3 - (t_{2g})^6 (e_g)^4$$

ففي هذه الحالات الست لا يوجد بديل آخر للتوزيع الإلكتروني مادامت ذرة الفلز في حالة الاستقرار (ground state).

والآن دعنا ندرس الحالات الأربع المتبقية وهي المعقدات المحتوية على عنصر انتقالي يمتلك أحد الترتيبات الإلكترونية التالية: d^4, d^5, d^6, d^7 . وفي أي من هذه الحالات الأربع يمكن توزيع الإلكترونات في المدارات المنفصلة t_{2g} ، e_g بطريقتين، وهذا يعتمد - كما سبق أن أشرنا - على مقدار طاقة الازدواج "P" بالنسبة لفارق الطاقة Δ_0 ، والتوزيع الإلكتروني الذي يحوي عددا أكبر من الإلكترونات المنفردة يسمى توزيع اللف العالي (high spin state)، بينما التوزيع الإلكتروني المحتوي على عدد قليل من الإلكترونات المنفردة يسمى "توزيع اللف المنخفض" (low spin state). ويمكن تمثيل حالات اللف العالي والمنخفض كما يلي:



ويلاحظ في المعقدات التي تحوي عنصرا انتقاليا له توزيع إلكتروني $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ أن الطاقة الكلية E تساوي صفرا، وهذا يعني أن التوزيع الإلكتروني لا يصاحبه تغير في الطاقة. أما إذا كانت الطاقة E موجبة دل ذلك على زيادة في طاقة ذرة العنصر الانتقالي M عند تكوين المعقدات. وإذا كانت الطاقة E سالبة دل هذا على مزيد من الاستقرار للذرة M عند تكوين المعقدات.

والآن دعنا نحاول الإجابة عن السؤال المطروح وهو: كيف يكون توزيع الإلكترونات؟ هل يكون توزيع لف عاليا أو توزيع لف منخفضا؟
والحقيقة أن التوزيع الإلكتروني هنا يعتمد على:

١- الفارق في الطاقة Δ_0 وهذا يعتمد على قوة المجال البلوري في معقد ثنائي السطوح الذي يعتمد بدوره على نوع المرتبطات المتصلة بذرة الفلز.
٢ - طاقة ازدواج الإلكترونات "P" والتي تختلف باختلاف أيون العنصر الانتقالي وكذلك باختلاف عدد التأكسد للعنصر نفسه.

فإذا كان المجال البلوري قويا فإن مقدار " Δ_0 " يكون أكبر من مقدار "P"، وفي هذه المعقدات تتكدس الإلكترونات في المدارات المنخفضة الطاقة " t_{2g} " وتضطر للازدواج ويكون المعقد في حالة توزيع لف منخفض. أما إذا ما كان المجال البلوري ضعيفا بحيث إن مقدار " Δ_0 " أصغر من "P" فإن الإلكترونات لا تزوج بل تتوزع في جميع المدارات t_{2g} و e_g ويكون للمعقد توزيع ذو لف عال. وينبغي على القارئ ملاحظة أن قوة المجال البلوري تؤثر على توزيع الإلكترونات فقط في الحالات d^7 ، d^4 ، d^5 ، d^6 أما الحالات الست الأخرى d^1 ، d^2 ، d^3 ، d^8 ، d^9 ، d^{10} فإن التوزيع الإلكتروني فيها لا يتأثر بقوة المجال البلوري. وعلى سبيل المثال ففي المعقدات المحتوية على مرتبطة CN^- أو NH_3 يكون المجال البلوري قويا جدا، وتكون ذات لف منخفض، بينما المعقدات المحتوية على مرتبطة F^- أو Cl^- يكون فيها المجال البلوري ضعيفا جدا وتكون ذات لف عال. فمعقدات أيون الحديد ثنائي التكافؤ Fe^{2+} والذي يحتوي على d^6 بالشكل $(eg)^2 (t_{2g})^4$ يضم أربعة إلكترونات منفردة إذا كان المجال البلوري المحيط به ضعيفا ويكون مقدار العزم المغناطيسي لهذه المعقدات كما يلي:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{24} = 4.9 \text{ BM} \quad (\text{Bohr Magneton}) \quad (3, 8)$$

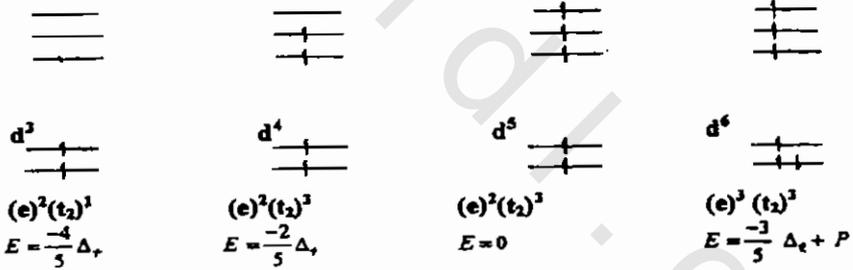
أما إذا كان المجال البلوري المحيط بالأيون Fe^{2+} نفسه مجالا قويا فإن التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^6$ لا يحتوي على إلكترون منفرد وبذلك يكون العزم المغناطيسي للمعقد صفرا أي أنه معقد دايامغناطيسي.

(٤, ٤, ٣) الخواص المغناطيسية لمعقد رباعي السطوح

يمكن تقسيم المعقدات ذات الشكل رباعي السطوح إلى نوعين طبقاً لعدد إلكترونات المدار d في أيون العنصر الانتقالي. فإذا كان للعنصر الانتقالي الترتيب الإلكتروني d^1 أو d^2 أو d^7 أو d^8 أو d^9 أو d^{10} فإنه يتم توزيع الإلكترونات في المدارات المنفصمة t_{2g} و e_g بطريقة واحدة كما يلي على الترتيب:

$$(3, 9) \quad (e)^1 - (e)^2 - (e)^4 (t_2)^3 - (e)^4 (t_2)^4 - (e)^4 (t_2)^5 - (e)^4 (t_2)^6$$

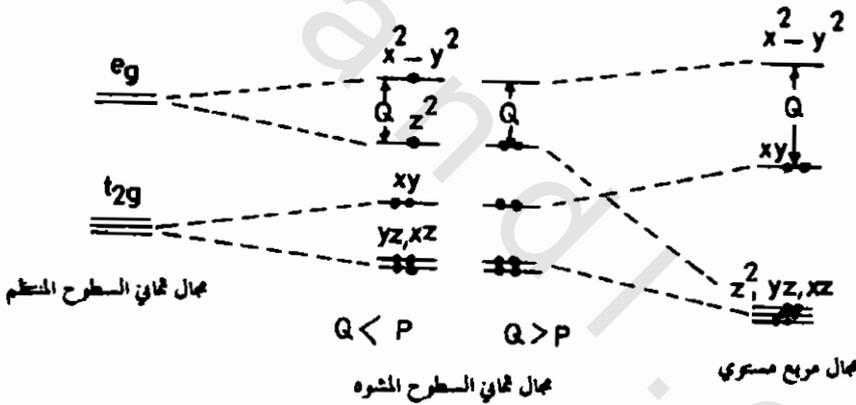
بما أنه لا يوجد بديل آخر للتوزيع الإلكتروني في هذه الحالات الست. أما المعقدات المحتوية على أيون عنصر انتقالي له الترتيب الإلكتروني d^3 أو d^4 أو d^5 أو d^6 فإنها إما أن تكون ذات لف عال أو لف منخفض وهذا يعني أن الإلكترونات تتوزع بطريقتين، غير أن حالة توزيع اللف المنخفض تتطلب أن تكون $P < \Delta$ ، ولكن Δ غالباً ما تكون صغيرة وتساوي تقريباً نصف قيمة Δ ، ولذلك تكون معقدات رباعي السطوح في أغلب الأحيان ذات اللف العالي ويمكن تمثيلها كما يلي:



ويمكن استبعاد وجود معقد رباعي السطوح ذي اللف المنخفض سواء كان المجال البلوري قوياً أو ضعيفاً ففي كلتا الحالتين تكون هذه المعقدات بارامغناطيسية ذات لف عال.

(٥، ٤، ٣) الخواص المغناطيسية لمعقد المربع المستوي

أشرنا سابقا إلى أن التشوه الرباعي لشكل ثماني السطوح يمكن أن ينتج عنه شكل مربع مستو، ولذلك فإن حالة ثماني السطوح المشوه وحالة المربع المستوي يمكن اعتبارهما حالة واحدة، ففي معقدات ثماني السطوح المحتوية على أيون Ni^{2+} أو Pd^{2+} أو Pt^{2+} نجد أن هذه الأيونات تحتوي على نظام d^8 ، فإذا تم إبعاد المرتبطتين في وضع ترانس (الواقعتين على محور Z) عن أيون الفلز فإن طاقة المدارات d_{z^2} و d_{xx} و d_{yz} تنخفض في حين ترتفع طاقة المدارين d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ بسبب اقتراب المرتبطات الأربع الواقعة في المستوى XY، فإذا استمر ابتعاد المرتبطتين في وضع ترانس إلى ما لانهاية تنشأ حالة المربع المستوي. وفي كلتا الحالتين يظل المداران d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ أقل استقرارا وتفصل بينهما طاقة مقدارها Q كما في الشكل رقم (٣، ٢٧).



الشكل رقم (٣، ٢٧). مستويات الطاقة والتوزيع الإلكتروني في معقدات ذات نظام d^8

إذن فالمعقد d^8 المشوه (غير المنتظم) قد يكون بارامغناطيسيا أو ديامغناطيسيا تبعا لقيمة Q (مقدار التشوه) وقيمة P (طاقة الازدواج). فالمعقد $[NiL_4]^{2+}$ يكون بارامغناطيسيا عندما يكون مقدار التشوه الحادث له صغيرا حيث $P > Q$. أما إذا كان التشوه

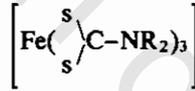
كبيرا (الحالة القصوى) وهي حالة المربع المستوي فإن الطاقة الفاصلة "Q" تكون كبيرة، وبذلك تكون معقدات المربع المستوي للأيونات Ni^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Rh^+ و Ir^+ و Au^{3+} دايا مغناطيسية، بينما يكون معقد المربع المستوي للأيون Co^{2+} (d^7) بارامغناطيسيا لأنه يحتوي على إلكترون منفرد.

(٦, ٤, ٣) معقدات ذات لف عال - لف منخفض High spin - low spin state

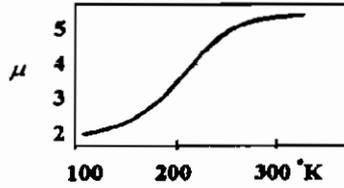
من الممكن أن تتساوى طاقة انفصام المدارات وطاقة ازدواج الإلكترونات في بعض الحالات الحرجة قليلة الحدوث، بمعنى أن:

$$\Delta_0 \approx P$$

فإذا حدثت هذه الحالة فإن لكل من حالتي اللف العالي واللف المنخفض الطاقة نفسها، وهناك براهين عدة على مثل هذه الحالات كمعقدات أيون الحديد الثلاثي مع ثنائي ثيوكارباميت (dtc) ذي التركيب الجزيئي التالي:



حيث يكون لهذا المعقد شكل ثماني سطوح منحرف وتكون ذرات الكبريت هي الذرات المانحة للإلكترونات (donor atoms). أما إلكترونات d الخمسة في أيون الحديد فتتوزع إما توزع لف عال $(e_g)^2 (t_{2g})^3$ أو توزع لف منخفض $(t_{2g})^5$. وقد لوحظ أن العزم المغناطيسي المقاس عمليا لهذا المعقد يأخذ قيمة صغيرة ($\mu = 2.1BM$) عند درجات الحرارة المنخفضة وهذه القيمة تناظر الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^5$. ولكن زيادة درجة حرارة المعقد ترفع معدل العزم المغناطيسي تدريجيا حتى نهاية المنحنى كما في الشكل رقم (٢٨، ٣).



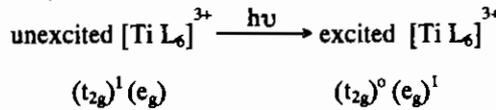
الشكل رقم (٢٨، ٣). تأثير درجة الحرارة على العزم المغناطيسي للمعقد $[Fe(dtc)_3]$.

وتعود الزيادة في العزم المغناطيسي عند ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة إثارة الجزيئات حرارياً فتتحول حالة اللف المنخفض $(t_{2g})^4$ إلى حالة اللف العالي $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ ، إلا أن أعلى قيمة مقاسة للعزم المغناطيسي أقل من القيمة المحسوبة من العلاقة $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ، وسبب ذلك هو عدم إمكانية إثارة جميع الجزيئات حرارياً إلى حالة اللف العالي فتظل بعض الجزيئات غير مثارة ولها عزم منخفض.

لا يعتمد سلوك اللف العالي في بعض الحالات على درجة الحرارة كما في أنظمة كمعقدات الحديد الثنائي $[Fe(phenanthroline)_2(SCN)_2]$ ومعقدات الكوبلت الثلاثي $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ، وظهور حالة اللف العالي هنا يدل على استقرار التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ أكثر من توزيع اللف المنخفض $(t_{2g})^6$ في هذه المعقدات.

(٣، ٤، ٧) أطياف الامتصاص الإلكتروني للمعقدات

إن معظم معقدات العناصر الانتقالية تتميز بأنها مركبات ملونة، وهذه الظاهرة تعزى إلى قدرتها على امتصاص فوتونات $h\nu$ في منطقة الطيف المرئي ويترتب على هذا انتقالات إلكترونية بين المدارات المنفصمة كما في معقد التيتانيوم الثلاثي كما يلي:



يؤدي الامتصاص الإلكتروني هذا إلى ظهور المعقدات بألوان مختلفة وهذه الألوان تعتمد على الطول الموجي للضوء الممتص λ (أو التردد ν)، وتظهر في طيف امتصاص المعقدات حزمة (أو حزم) امتصاص إلكتروني تتميز بثلاث خصائص هي:

أ) طول الموجة العظمى (أو التردد ν) للشعاع الضوئي الممتص. ويرمز له بالرمز λ_{max} .

ب) شدة (أو مقدار) الامتصاص لمحلول تركيزه 1mol/L ويسمى معامل الامتصاص الجزيئي ϵ_{max} (molar extinction coefficient).

ج) سعة حزمة الامتصاص (Band width) وتقاس عند منتصف ذروة الامتصاص.

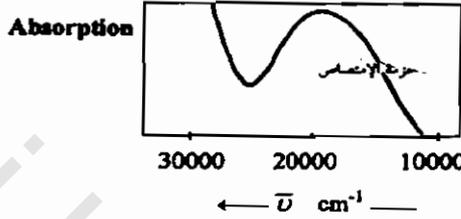
إن تردد الضوء الممتص ν يرتبط بالطاقة Δ الفاصلة بين المدارات طبقاً لمعادلة ماكس بلانك:

$$\Delta = h\nu \quad (3, 10)$$

وهذا يعني أن تردد الضوء الممتص يمكن أن يمثل طاقة الانفصام بين المدارات، وبالتالي يمثل "قوة المجال البلوري" في المعقدات، لذلك يمكن التنبؤ بقوة المجال البلوري، من خلال قياس تردد الضوء الذي تم امتصاصه في معقد ما ν . وأما مقدار الامتصاص الإلكتروني الذي يقاس بقيمة معامل الامتصاص ϵ_{max} فإنه يمثل احتمال حدوث الانتقال الإلكتروني بين المدارات (t_{2g}) ، (e_g) المنفصمة، لأن هذا الانتقال لا يحدث في جميع الجزئيات المعرضة للضوء $h\nu$ وإنما يحدث بنسبة محدودة يشار إليها بمعامل الامتصاص ϵ_{max} ، وحيث إن جميع انتقالات $d-d$ ممنوعة تماثلياً (طبقاً لقواعد ميكانيكا الكم) فإن شدة الامتصاص المقاس تكون ضعيفة خصوصاً في حالة المجال البلوري القوي في معقدات ثماني السطوح حيث يصعب انتقال الإلكترونات بسبب كبر قيمة Δ_0 بالنسبة لقيمة Δ_1 في معقدات رباعي السطوح حيث إن:

$$\Delta_1 = \frac{4}{9}\Delta_0 \quad (3, 11)$$

ولنأخذ طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ذي النظام d^1 ، فعند سقوط أشعة ضوئية ذات تردد $\left(\frac{\Delta_0}{h}\right)$ على هذا المعقد يتحول كم الأشعة الممتصة إلى طاقة تعمل على إثارة الإلكترون من e_g إلى e_g ، وتظهر حزمة امتصاص، الشكل رقم (٣، ٢٩) في منطقة الطيف المرئي تبدو أنها هي المسؤولة عن اللون البنفسجي لهذا المعقد.



الشكل رقم (٣، ٢٩). طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

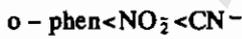
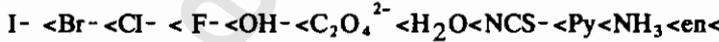
يمكننا بالاعتماد على نظرية المجال البلوري حساب الطاقة Δ_0 وذلك عن طريق قياس تردد حزمة الامتصاص الإلكتروني كما أسلفنا، والتي يمكن التعبير عنها بالتردد ν أو العدد الموجي $\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ أو بأبي وحدة من وحدات الطاقة مثل الجول أو السعر الحراري (Calorie).

إن الانتقال الإلكتروني d-d الذي يحدث في أيون العنصر الانتقالي في المعقدات لا يصحبه أي تغير في عدد الكم السمتي (حيث $l = 2$). وعلى ذلك فإن شدة حزمة الامتصاص لهذا الانتقال الإلكتروني ينبغي لها أن تكون صفراً. إلا أنها تظهر على هيئة حزمة امتصاص ضعيفة بسبب كون فرضية نظرية المجال البلوري غير صحيحة تماماً، حيث إن المدارات d في المعقدات ليست في طبيعتها مدارات d نقية مائة في المائة، ولذا فإن الانتقال الإلكتروني لا يعتبر انتقال d-d نقياً بسبب تداخل مدارات p للمرتبطات مع مدارات d الفلزية، ولكنه في حقيقة الأمر انتقال $d \rightarrow p$ أو $p \rightarrow d$ وسوف نعود لهذا عند شرح نظرية المدارات الجزيئية.

تعتمد طاقة الانفصام Δ في المعقدات على نوع المرتبطة ونوع العنصر الانتقالي والشكل الجزيئي للمعقد رباعي سطوح كان أو ثماني سطوح، بالإضافة إلى ذلك فإنها تعتمد على عدد تأكسد العنصر الانتقالي. فمثلاً في معقدات الأيون Fe^{2+} تكون قيمة Δ_0 أصغر منها في معقدات الأيون Fe^{3+} ، ذلك لأن زيادة التجاذب بين الأيون والمرتبطة يؤدي إلى مزيد من الانفصام Δ_0 بين المدارات.

(٨، ٤، ٣) السلسلة الكيميائية الطيفية Spectrochemical Series

إن الدراسات التي أجريت على أطياf امتصاص عدد كبير من المعقدات قد ساعدت على ترتيب المرتبطات المختلفة طبقاً لقدرتها على الحث على انفصام المدارات d، فكلما كانت المرتبطة قوية كان المجال البلوري قوياً أيضاً. وقد أمكن ترتيب المرتبطات في سلسلة تسمى "السلسلة الكيميائية الطيفية" التي تضم معظم المرتبطات المعروفة مثل:



نستطيع بواسطة هذه السلسلة من المرتبطات التنبؤ بقيمة طاقة الانفصام Δ_0 وكذلك قيم تردد حزم الامتصاص الإلكتروني لمعقدين متشابهين في أيون الفلز ومختلفين في المرتبطات المتصلة به، فيمكن التنبؤ على سبيل المثال بأن المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ يمتلك طاقة Δ_0 أكبر من الطاقة في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ ، لكننا لا نتوقع فارقاً كبيراً في طاقة الانفصام الناتج عن مرتبطين متجاورتين في السلسلة الكيميائية الطيفية، وبالتالي فإن تردد حزم الامتصاص يكون متقارباً في أطياf امتصاص معقدتين مثل $[FeBr_6]^-$ و $[FeCl_6]^-$ للعنصر الانتقالي نفسه.

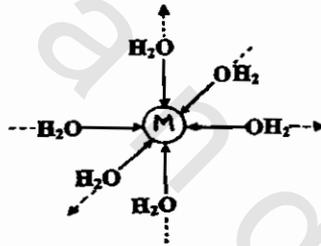
(٩، ٤، ٣) تأثير انفصام المدارات d على تركيب المعقدات

إن الخصائص الطيفية والمغناطيسية لمعقدات العناصر الانتقالية وارتباطها بطاقة الانفصام وحالات اللف العالي والمنخفض يعتبر دليلاً إيجابياً على صحة نظرية المجال

البلوري. وكما سبق وأشرنا فإن المجال الكهروستاتيكي للمرتبطات يجعل الإلكترونات d تفضل مناطق معينة في الفراغ (أي مدارات معينة) على غيرها لتبتعد عن تنافر المرتبطات السالبة، ويؤثر هذا التوزيع الإلكتروني في أيون الفلز على تركيب المعقدات وشكلها، فما هي عوامل تأثير توزيع إلكترونات d (في المدارات المنفصمة) على تركيب معقدات العناصر الانتقالية أو بنيتها؟

(١, ٩, ٤, ٣) أنصاف أقطار أيونات العناصر الانتقالية Ionic Radii

إذا أخذنا بعين الاعتبار الأيونات الثنائية الموجبة في السلسلة الانتقالية الأولى فإنها توجد في المحاليل المائية في صورة معقدات ثماني السطوح $[M(H_2O)_6]$ والتي يمكن تمثيلها في الشكل رقم (٣, ٣٠) بالنسبة للمحاور المتعامدة.

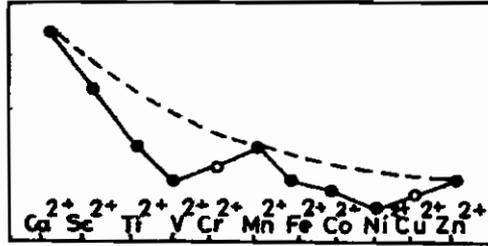


الشكل رقم (٣, ٣٠). الشكل الجزيئي للمعقد $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ثماني السطوح.

هنا يمكن اعتبار أن نصف قطر الأيون M^{2+} هو المسافة بينه وبين ذرة الأكسجين، فإذا فرضنا أن الكثافة الإلكترونية موزعة بشكل كروي متجانس حول الأيونات M^{2+} فإننا نتوقع تناقصاً تدريجياً في نصف القطر مع زيادة الشحنة النووية بسبب الحجب غير الكامل للإلكترونات d عن الشحنة النووية، وهو تناقص غير منتظم كما في الشكل (٣, ٣١).

في هذا الشكل يمكن ملاحظة وجود منحنى افتراضي منتظم يمر بثلاثة أيونات هي Ca^{2+} و Mn^{2+} و Zn^{2+} والتي لها التوزيعات الإلكترونية التالية: $(e_g)^0$ ، $(t_{2g})^3$ ، $(e_g)^2$ ، $(e_g)^4$ ، $(t_{2g})^6$ على الترتيب. وسبب ذلك هو التوزيع الكروي المتجانس للكثافة

الإلكترونية في هذه الأيونات الثلاثة، لأن المدارات t_{2g} ، e_g تكون فيها إما فارغة أو مملوءة بالتساوي، وبذلك يحدث تناقص منتظم في نصف القطر الأيوني.



الشكل رقم (٣١، ٣). أنصاف أقطار أيونات السلسلة الانتقالية الأولى ولخط المنقطع يمثل المنحنى الافتراضي.

ويلاحظ أن أنصاف أقطار باقي الأيونات تقع تحت المنحنى الافتراضي وسبب ذلك هو التوزيع غير المتجانس كروياً للكثافة الإلكترونية حول نواة العنصر الانتقالي، ويمكن توضيح هذا بطريقة مبسطة كما يلي: يمتلك الأيون Ti^{2+} الترتيب الإلكتروني التالي: $(t_{2g})^2$ وهذا يعني أن الكثافة الإلكترونية متمركزة في مناطق بين المحاور المتعامدة بعيداً عن الرابطة التناسقية $H_2O \rightarrow Ti^{2+}$. وبذلك يؤثر هذان الإلكترونان تأثيراً ضعيفاً على حجب المرتبطات عن الأيون الموجب مقارنة بالتأثير الذي يمكن حدوثه لو كانت الكثافة الإلكترونية موزعة بشكل كروي متجانس حول أيون الفلز.

وبناء على ذلك تنجذب المرتبطات أكثر إلى أيون الفلز ويصبح نصف قطر Ti^{2+} أصغر من الحالة الافتراضية. فإذا انتقلنا إلى الأيون V^{2+} الذي يمتلك الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^3$ نرى التأثير نفسه ولكنه بدرجة أكبر، وذلك بسبب زيادة الشحنة النووية وانجذاب المرتبطات أكثر إلى الأيون V^{2+} فيصبح نصف قطره أصغر كما في الشكل رقم (٣، ٣١).

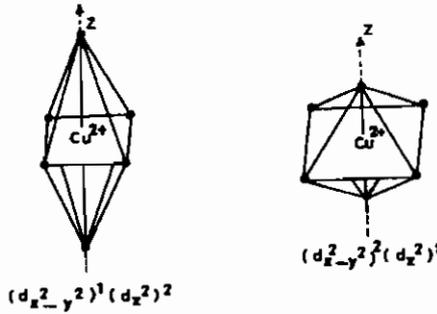
والآن لنأخذ بعين الاعتبار أيوني الكروم Cr^{2+} والمنجنيز Mn^{2+} اللذين لهما التوزيع الإلكتروني $(e_g)^1 (t_{2g})^3$ و $(e_g)^2 (t_{2g})^3$ على الترتيب، وهذا يعني أن الإلكترونين الرابع والخامس يشغلان المدارات e_g المتمركزة في المنطقة ما بين الأيون الموجب وبين

المرتبطة بـ H_2O التي تصبح محجوبة بدرجة أكبر مما لو كانت الكثافة الإلكترونية متجانسة حول الأيون، ولذلك يحدث تنافر وتبتعد المرتبطات وتزداد أنصاف الأقطار الأيونية في هذه الحالة.

إن التأثيرات التي حدثت في النصف الأول من أيونات هذه السلسلة الانتقالية تتكرر مرة أخرى في النصف الثاني، حيث تشغل الإلكترونات السادس والسابع والثامن t_{2g} فتكون قوة حجبتها للمرتبطات ضعيفة وأقل من الزيادة في الشحنة النووية، وبذلك تتناقص أنصاف الأقطار في الأيونات Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Fe^{2+} . أما في الأيونين Zn^{2+} و Cu^{2+} فتضاف الإلكترونات إلى المدارات e_g المتمركزة في مواجهة المرتبطات فيحدث تنافر مع المرتبطات التي تبتعد عن الأيون الموجب الذي يصبح له نصف قطر كبير يقترب من الحالة الافتراضية.

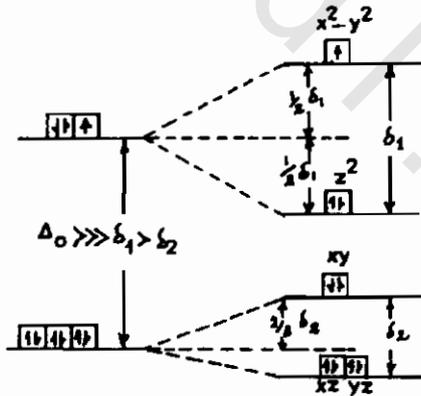
(٢، ٩، ٤، ٣) تأثيرات يان - تيلر Jahn-Teller effects

أثبتت العالمان يان وتيلر عام ١٩٣٧م نظرية ذات أهمية كبيرة في تفسير بنية المعقدات، مضمونها "هو اعتبار أي نظام جزيئي غير خطي غير مستقر، إذ يحدث فيه تشوه (distortion) يعمل على خفض تماثله وانقسام الحالة الإلكترونية". ولكي نفهم نظرية يان وتيلر نبدأ بأيون النحاس Cu^{2+} الواقع في مركز ثماني السطوح، وطبقاً لهذه النظرية لا تبقى بنية ثماني السطوح منتظمة وإنما يحدث لها انحراف كما يلي: في أيون النحاس d^9 يكون التوزيع الإلكتروني $(e_g)^3 (t_{2g})^6$ ، فإذا فرضنا أن المدار $d_{x^2-y^2}$ يحوي إلكترونين وأن المدار d_{z^2} يحتوي على إلكترون واحد، فإن هذا يعني تنافر المرتبطات الأربع الواقعة في المستوى XY أكثر من المرتبطتين الواقعتين على المحور Z. أما إذا كان التوزيع الإلكتروني في e_g هو $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ فإن المرتبطتين الواقعتين على محور Z تتنافران وتبتعدان عن أيون النحاس أكثر من المرتبطات الأربع الأخرى، وبذلك فإن بنية ثماني السطوح $[Cu L_6]^{2+}$ إما أن تستطيل أو تنكمش كما في الشكل رقم (٣، ٣٢).



الشكل رقم (٣، ٣٢). انكماش واستطالة بنية ثماني السطوح $[CuL_6]^{2+}$.

والآن لنسأل عن التغيرات في الطاقة التي تطرأ على المدارات e_g ، t_{2g} إذا ما حدثت استطالة في بنية ثماني السطوح، والواقع أن المدار $(d_{x^2-y^2})$ الذي يحوي إلكترونات واحداً تزداد طاقته. في حين أن المدار d_{z^2} الذي يحوي إلكترونين تنخفض طاقته. إلا أن الارتفاع في الطاقة لا يساوي الانخفاض فيها لأن المداران غير مملوءين بالتساوي، وهكذا تكون محصلة الانخفاض في الطاقة هي طاقة الاستقرار التي تؤدي إلى انحراف ثماني السطوح. ويبين الشكل رقم (٣، ٣٣) انقسام المدارات e_g ، t_{2g} بسبب تأثير انحراف.



الشكل رقم (٣، ٣٣). مستويات الطاقة في ثماني السطوح المنحرف بسبب تأثير انحراف.

ويلاحظ أن كلا الانقسامين δ_1, δ_2 أقل بكثير من طاقة استقرار المجال البلوري Δ_0 بالإضافة إلى أن δ_2 أصغر من δ_1 . أما التغير في محصلة طاقة الإلكترونات في e_g فإن الإلكترون الوحيد ترتفع طاقته بمقدار $\frac{\delta_1}{2}$ ، في حين تنخفض طاقة الإلكترونين اللذين يشغلان المدار d_{z^2} بمقدار $2 \times \frac{\delta_1}{2}$. وبذلك يكون مقدار الانخفاض في الطاقة أكبر من الارتفاع في الطاقة وتكون المحصلة هي استقرار ثماني السطوح المنحرف.

يحدث تشوه يان - تيلر فقط في معقدات بعض أيونات العناصر الانتقالية مثل :
(أ) الأيونات العالية اللف في المنجنيز Mn^{3+} وفي الكروم Cr^{2+} وهذه الأيونات لها الترتيب الإلكتروني $(e_g)^1 (t_{2g})^3$.
(ب) أيون الكوبلت Co^{2+} المنخفض اللف والذي له الترتيب الإلكتروني $(e_g)^1 (t_{2g})^6$.

(ج) أيون النحاس الثنائي Cu^{2+} والذي له الترتيب الإلكتروني $(e_g)^3 (t_{2g})^6$ ، والحقيقة أن التشوه الذي يحدث في معقد أيون النحاس يكون كبيراً جداً لدرجة يمكن معها اعتبار البنية ذات تناسق رباعي لمربع مستو مثل $[CuI_4]^{2-}$.

ومن الجدير بالذكر أن نظرية يان - تيلر يمكن تطبيقها على الحالات المثارة (excited states) لبعض معقدات العناصر الانتقالية، مثل المعقد $[Ti (H_2O)_6]^{3+}$ لأيون التيتانيوم المثار ذي الترتيب الإلكتروني $(e_g)^1$ وكذا المعقدات $[Fe (H_2O)_6]^{2+}$ ، $[CoF_6]^{3-}$ في حالة الإثارة ذات الترتيب الإلكتروني $(e_g)^3 (t_{2g})^3$. وهكذا تتعرض هذه المعقدات في حالة الإثارة إلى تأثير يان - تيلر.

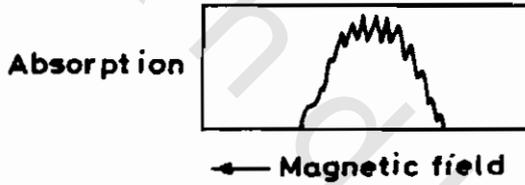
وقد ثبت تجريبياً أن تأثير يان - تيلر للمدارات t_{2g} المملوءة بصورة غير متساوية في حالات $(t_{2g})^1, (t_{2g})^2, (t_{2g})^4, (t_{2g})^5$ في معقدات ثماني السطوح، وطاقة الاستقرار في هذه الحالات ما هي إلا محصلة الانخفاض في طاقة الإلكترونات. إلا أن طاقة الاستقرار المسببة للانحراف في هذه الحالات تكون أصغر منها في حالات $(e_g)^1, (e_g)^3$. وبناء على ذلك يتشوه شكل ثماني السطوح تشوهاً قليلاً.

(١٠, ٤, ٣) نقد لنظرية المجال البلوري وتعديلها

إن الفرضية الأولية لنظرية المجال البلوري هي التأثير الكهروستاتيكي النقي على ذرة الفلز أو أيونه. وهناك براهين تجريبية عديدة على عدم صحة هذه الفرضية وعلى وجود تداخل بين مدارات الفلز ومدارات المرتبطة، إذ لا يمكن تفسير جميع الظواهر والقياسات الكيميائية والفيزيائية اعتماداً على النموذج الكهروستاتيكي مما يدل على حاجة النظرية إلى التعديل. وفي هذه العجالة نقدم بعض الإثباتات التجريبية على وجود عامل التداخل بين المدارات.

(١, ١٠, ٤, ٣) أطيف رنين اللف الإلكتروني Electron Spin Resonance Spectra

لقد وجدت حزم ثانوية غير متوقعة في طيف رنين اللف الإلكتروني لإلكترونات d في المعقدات $K_2 [IrCl_6]$ ، $[VO(acac)_2]$ ، $[Mo(CN)_6]^{3-}$ كما هو مبين في الشكل رقم (٣, ٣٤).



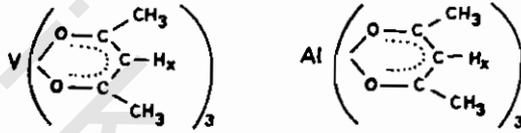
الشكل رقم (٣, ٣٤). طيف رنين اللف الإلكتروني للمعقد $K_2 [IrCl_6]$.

وتسمى حزم الامتصاص الثانوية هذه بالتركيب فوق الدقيق (hyperfine structure)، ويمكن تفسير ظهورها بافتراض حدوث تداخل مدارات أيون الإريديوم ومدارات الكلور المحيطة، فلا تكون الإلكترونات d متمركزة على أيون الفلز مائة في المائة وإنما ٧٠٪ فقط. وتكون متمركزة بنسبة ٥٪ على كل أيون من أيونات الكلوريد. ويؤكد هذا أن هناك تداخلات بين المدارات الفلزية ومدارات المرتبطات.

(٣, ٤, ١٠, ٢) أطيايف الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance Spectra

يتأثر الرنين النووي المغناطيسي (NMR) لذرات المرتبطات بوجود الإلكترونات المنفردة (غير المتزاوجة) في أيون العنصر الانتقالي، ويمكن تفسير ذلك بافتراض انتقال اللف الإلكتروني من المدارات d الفلزية إلى مدارات المرتبطات. فمثلاً يختلف التردد الرنيني للبروتون الحلقي H_x في المعقد ثلاثي (أستيل أسيتونيتو) فاناديوم III عنه في المعقد $[Al(acac)_3]$ والذي يمكن تخيله كما في الشكل رقم (٣, ٣٥).



الشكل رقم (٣, ٣٥). التركيب الجزيئي لمعقد أسيتيل أسيتونيتو مع V^{3+} و Al^{3+} .

يمكن الفارق الجوهرى بين هذين المعقدين في أن الأيون V^{3+} يحتوي على إلكترونين منفردين d^2 بينما لا يحتوي الأيون Al^{3+} على إلكترونات منفردة. ويمكن تفسير اختلاف التردد الرنيني للبروتون H_x في المعقدين بافتراض كثافة لف الإلكترونات d من مدارات الفاناديوم إلى مدارات المرتبطات. وحتى في معقدات الفلوريد $[MF_6]$ التي من المتوقع أن يكون فيها الترابط كهروستاتيكياً فقد أكدت أطيايف NMR لأيون الفلوريد عدم تمركز كثافة اللف للإلكترون d على أيون الفلز، وإنما يحدث انتقال إلى مدارات المرتبطات المحيطة به.

(٣, ٤, ١٠, ٣) الامتصاص الإلكتروني الناتج عن انتقال d-d transition

تكون جميع الانتقالات الإلكترونية d-d ممنوعة تماثلياً طبقاً لقواعد الكم كما سبق وأشرنا. حيث إن الانتقال لا يصحبه أي تغير في عدد الكم السمتي ($\ell=2$)، ويترتب على هذا زوال شدة حزمة الامتصاص للانتقال الإلكتروني d-d، إلا أنها تظهر في أطيايف الامتصاص الإلكتروني لكثير من معقدات العناصر الانتقالية. وهذا دليل

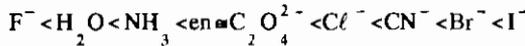
على كون النموذج الذي قدمته نظرية المجال البلوري غير مرضٍ تماماً لأنها لم تأخذ بعين الاعتبار إمكانية الترابط التساهمي وتداخل المدارات. كما لا يوجد تفسير مرضٍ لحدوث انتقال إلكتروني d-d إلا بفرض التداخل بين المدارات d الفلزية ومدارات المرتبطات، وبذلك يصبح الانتقال الإلكتروني d→P أو P→d وليس انتقال d-d نقياً كما أشارت نظرية المجال البلوري.

(٤, ١٠, ٤, ٣) تأثير تمدد السحابة الإلكترونية Nephelauxetic effect

بينت القياسات الدقيقة لأطياف المعقدات أن الطاقة الفاصلة بين حالات روسل- ساندر (Russel-Saunders States) في المعقد الأيوني أصغر مما هي عليه في الأيون الفلزّي الحر (Free ion). وهذا يعني أن التنافر بين الإلكترونات في الترتيب d يقل في المعقدات. ويمكن تفسير ذلك بفرض أن السحابة الإلكترونية في المدارات d تتمدد في المعقدات. ولاشك أن هذا التمدد لا يحدث إلا باتساع حجم المدارات d عندما تتداخل مع مدارات المرتبطات.

ويهيء هذا التداخل الطريق لهروب الإلكترونات d فتتباعد ويقل التنافر بينها. ويقاس تمدد السحابة الإلكترونية بما يسمى بمعامل التنافر الإلكتروني (Interelectronic Repulsion Parameter) ويرمز له بالرمز "B". وكلما تباعدت قيمة B في المعقد عن قيمتها في الأيون الحر زاد تمدد السحابة الإلكترونية d في أيون العنصر الانتقالي. ويمكن بذلك التنبؤ بدرجة الترابط بين الأيون الموجب وبين المرتبطات.

وقد أمكن وضع المرتبطات المعروفة في ترتيب معين حسب قدرتها على إحداث تمدد السحابة الإلكترونية. وهذا الترتيب بالطبع لا يعتمد على نوع الأيون الفلزّي ويمكن تمثيله كما يلي:



فالأيون F^- مثلا يحدث تمدا كبيرا للسحابة الإلكترونية d في المعقد يتناسب مع مقدار التداخل بين المدارات. في حين أن مدارات المرتبطات F^- , H_2O لا تتداخل إلا بقدر ضئيل مع المدارات d الفلزية عند تكوين المعقدات.

(٥, ١٠, ٤, ٣) خاصية مضاد الفرومغناطيسية Antiferromagnetism

وجد دليل آخر على تداخل مدارات d الفلزية مع مدارات المرتبطات. فقد لوحظ أن أكاسيد بعض العناصر الانتقالية مثل NiO , CoO , FeO , VO تتبع قانون كوري فيس (Curie- Wiess Law) عند درجات الحرارة العالية. إلا أن انخفاض درجة الحرارة إلى درجة معينة تسمى درجة نيل (Neel temperature) يحدث انخفاضا في العزم المغناطيسي المقاس بخفض درجة الحرارة وتسمى مثل هذه المواد، المواد المضادة للفرومغناطيسية (antiferromagnetic substances). وقد بينت الدراسات التجريبية أن نصف الأيونات لها عزوم مغناطيسية عكس اتجاه عزوم النصف الآخر. يمكن تفسير ذلك نتيجة انتقال جزئي للإلكترونين من أيون الأكسيد إلى مدارات d في أيونين مجاورين في النظام $M^{2+} - O^{2-} - M^{2+}$. وحيث إن الإلكترونين المنتقلين من O^{2-} لهما لف مغزلي متعاكس، فإن ذلك يجعل إلكترونات الأيونين المجاورين يتضادان في اللف المغزلي. ومما يؤكد هذا أن هذه الأكاسيد ليست أيونية مائة في المائة ولكن هناك تداخلا بين مدارات الأكسجين ومدارات العنصر الانتقالي.

(٦, ١٠, ٤, ٣) السلسلة الكيميائية الطيفية Spectrochemical series

وفق نظرية المجال البلوري ينبغي أن تحدث المرتبطات الأيونية (ذات الشحنة سالبة) مجالا بلوريا قويا. إلا أننا نلاحظ العكس في السلسلة الكيميائية الطيفية حيث تقع الأيونات F^- , Br^- , Cl^- في مؤخرة السلسلة كمرتبطات ضعيفة. ومن ناحية أخرى فإن المرتبطة OH^- أضعف من H_2O رغم أن الأخيرة أكبر حجما ولا تحمل شحنة سالبة، وبالإضافة إلى ذلك تقع المرتبطة CO في مقدمة السلسلة رغم صغر عزم قطبيتها.

مما سبق نستنتج عدم صحة النموذج الكهروستاتيكي البسيط الذي يفترض أن المرتبطات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي.

(٥, ٣) نظرية المدارات الجزيئية Molecular Orbital Theory

إن نظرية المدارات الجزيئية تعطى وصفاً أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية، وتنتج عن تطبيق هذه النظرية مجموعة من المدارات الجزيئية متعددة النوى حيث يتم بناؤها من دمج أو اتحاد المدارات الذرية (metal orbitals) لذرة أو أيون العنصر الانتقالي مع مدارات المرتبطات المرافقة (ligand orbitals) أو المرتبطة بذرة الفلز، حيث تلعب المدارات d في ذرة العنصر الانتقالي دوراً مهماً في عملية اتحاد المدارات الذرية.

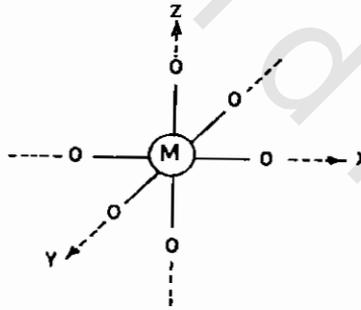
إن إلكترونات التكافؤ في جزيء ما يمكن اعتبارها تتحرك تحت تأثير جميع النوى الموجودة في الجزيء، وهنا تشير الميكانيكا الموجية (wave mechanics) إلى أن لكل إلكترون طاقة محددة ترتبط بتابع موجي جزيئي (molecular wave function) والذي يرمز له بالرمز ψ وإساي ψ وله معنى التابع الموجي الذري نفسه (atomic wave function). بمعنى أن المقدار $\psi^2 dv$ يتناسب مع احتمال وجود الإلكترون المعني في حجم dv في الفراغ. وهنا تنشأ المشكلة المعروفة في تحديد صورة التوابع الموجية الجزيئية التي هي حلول لمعادلة شرودنجر.

ومن المفيد في هذا الصدد تحديد هذه التوابع الموجية بافتراض أن الإلكترون عندما يتحرك بالقرب من إحدى نوى الجزيء يكون تحت تأثير هذه النواة. وبناء على ذلك فإن هذا الجزء من التابع الموجي الجزيئي سوف يشبه التابع الموجي الذري للذرة المنفردة. ويمكن اعتبار التابع الموجي الجزيئي اتحاداً خطياً (linear combination) للتوابع الموجية الذرية لجميع الذرات المكونة للجزيء. كما ينبغي أن يؤخذ بعين الاعتبار التوزيع الهندسي لنوى الذرات في الفراغ، وكذلك تماثل المدارات الذرية في الجزيء.

(١, ٥, ٣) المدارات الجزيئية في معقدات العناصر الانتقالية

إن مخططات مستويات طاقة المدارات الجزيئية في معقدات العناصر الانتقالية تكون أكثر تعقيدا مما سبق شرحه في الفصل الثاني من هذا الكتاب بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة، ولهذا سنحاول هنا توضيح تلك المخططات (Energy Level Diagram) بطريقة مبسطة مع بيان كيف يمكن الحصول عليها من دمج أو اتحاد مدارات ذرة أو أيون الفلز مع مدارات المرتبطات المتصلة بها.

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية (Metal complexes) هو تحديد أي المدارات التي يمكنها أن تتداخل وأي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل. وباستخدام طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية (Linear Combination of Atomic Orbitals) LCAO تنتج مدارات جزيئية تمثل مدارات المركب المعقد $[ML_n]$. ولناخذ مثلا معقد ثماني سطوح يحوى ذرة الفلز الانتقالي في مركزه وتحيط بها ست مرتبطات توضع في أركان ثماني السطوح وفق المحاور x, y, z المتعامدة كما في الشكل رقم (٣, ٣٦).



الشكل رقم (٣, ٣٦). ترتيب المرتبطات على محاور مدارات الفلز.

ويمكننا تلخيص عملية تداخل المدارات الذرية وتكوين المدارات الجزيئية في معقدات ثماني السطوح في الخطوات التالية:

١ - تحوي ذرة أو أيون العنصر الانتقالي في غلاف تكافئه تسعة مدارات ، ستة منها هي $nd_{x^2-y^2}$, nd_z^2 , $(n+1)s$, $(n+1)p_x$, $(n+1)p_y$, $(n+1)p_z$ ذات فصوص ممتدة على طول الرابطة $L-M$ ، وهي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما σ . بينما تكون المدارات الثلاثة الأخرى وهي d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} متجهة بين المحاور المتعامدة بشكل مناسب لتكوين روابط من نوع باي π .

٢ - تتحد مدارات المرتبطات الست في معقد ثماني السطوح فيما بينها لتعطي ستة مدارات تماثلية (symmetry orbitals) ، ذات أشكال مناسبة تسمح بالتداخل أو الاندماج الفعال مع مدار معين من المدارات الستة لذرة (أو أيون) الفلز لتكوين ست روابط من نوع سيجما.

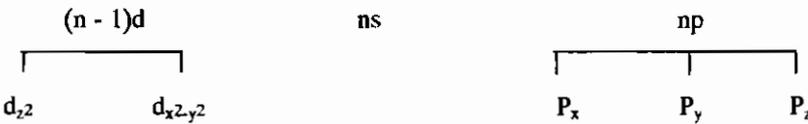
٣ - يتحد مدار الفلز الذري مع مدار المرتبطة المناظر له ، وينتج عن ذلك مداران جزيئيان أحدهما رابط (bonding molecular orbital) ذو طاقة منخفضة والآخر معاكس للارتباط (antibonding molecular orbital) ذو طاقة عالية.

٤ - إذا كانت للمرتبطة مدارات من نوع باي π فإنها تتحد فيما بينها لتكوين مدارات تماثلية مناسبة للتداخل بفعالية مع مدارات الفلز d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} وينتج عن ذلك مجموعتان من المدارات الجزيئية إحداهما رابطة والأخرى معاكسة للارتباط.

(٢ ، ٥ ، ٣) معقدات تحوي روابط سيجما فقط

يمكن كتابة مدارات ذرة الفلز الانتقالي المناسبة لتكوين روابط سيجما كما

يلي :



ويوضح الشكل رقم (٣,٣٧) أشكال المدارات الذرية لذرة الفلز الانتقالي وكذلك مدارات المرتبطة المناظرة لها والمناسبة للتداخل لتكوين مدارات جزيئية. ويعبر عن المدارات التماثلية جبريا بالاتحاد الخطي الموجود في الجهة اليمنى من الشكل رقم (٣,٣٧). وقد كتبت في الجهة اليسرى من الشكل رموز التماثل لمدارات الفلز وهي T_{1u} E_g , A_{1g} وهذه الرموز مأخوذة من نظرية المجموعة (Group Theory) التي تصف نوع التماثل الذي تنتمي إليه المدارات الذرية والمدارات الجزيئية الناتجة عن التداخل. ويمكن تلخيص المعنى المقصود لكل رمز من رموز التماثل في الجدول (٣,٨).

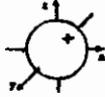
الجدول رقم (٣, ٨). معاني رموز التماثل المأخوذة من نظرية المجموعة.

Symbol	Symbolism	معاني الرموز
A	Single orbital	مدار منفرد تماثل الشكل
E	doubly degenerate orbitals	مداران متساويان في الطاقة
T	triply degenerate orbitals	ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة
g	gerade (even)	المدار له مركز تماثل
u	ungerade (odd)	المدار ليس له مركز تماثل
1	subscript one	تغيير إشارة التابع الموجي للمدار عند دورانه 90° حول محاور ديكارتيه
2	subscript two	لا تغيير إشارة التابع الموجي للمدار عند دورانه 180° حول محور جديد بين محورين ديكارتيين

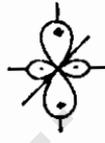
يستعمل الرمزان السفليان g, u لبيان ما إذا كان للمدار مركز تماثل أم لا، فالحرف g مأخوذ من الكلمة الألمانية gerade وهي تعني عددا زوجيا والحرف u مأخوذ من الكلمة الألمانية ungerade وهي تعني عددا فرديا. وكمثال فإن الرمز E_g يشير إلى زوج من المدارات المتساوية في الطاقة والذي يحتوي كل منهما على مركز تماثل. كما يشير الرمز T_{1u} إلى مجموعة من ثلاثة مدارات متكافئة في الطاقة مختلفة في الاتجاه ولا تحوى مركز تماثل وتقع جميع فصوصها على محاور ديكارتيه.

Metal Orbitals

مدارات ذرة الفلز



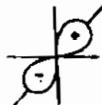
A_{1g}



E_g



T_{1g}



Symmetry Orbitals

مدارات التماثل في المرتبطة



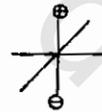
$$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$



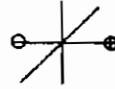
$$\Sigma_{s^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_x + 2\sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} - \sigma_z - \sigma_{-z})$$



$$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$



$$\Sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x})$$



$$\Sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y})$$



$$\Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z})$$

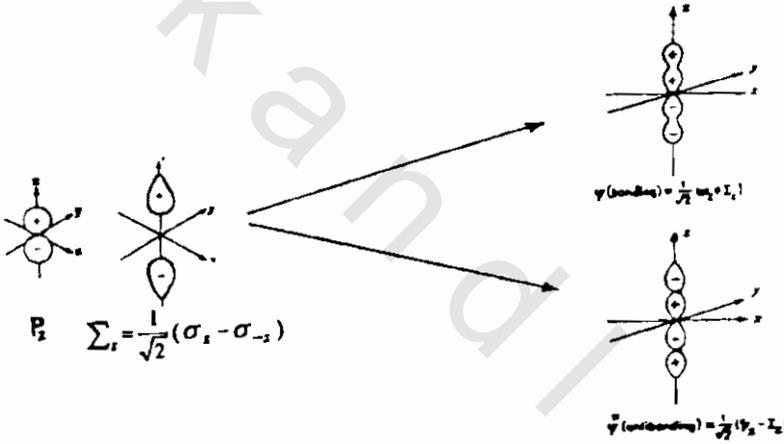
الشكل رقم (٣٧، ٣). مدارات ذرة الفلز والمدارات التماثلية المناظرة في المرتبطات.

تتمثل الخطوة الأخيرة في عملية تكوين المدارات الجزيئية في السماح لكل مدار فلزي بالتداخل أو الاتحاد الخطى مع المدار المناظر له في المرتبطات. تنتج عن ذلك مجموعتان من المدارات الجزيئية إحداهما رابطة (e_g, a_{1g}, t_{1u}) وتنتج من التداخل الموجب للمدارات الذرية، والأخرى معاكسة للارتباط ($e_g^*, a_{1g}^*, t_{1u}^*$) وتنتج من التداخل السالب للمدارات الذرية كما يلي:

التداخل الموجب للمدارات الذرية ← e_g, a_{1g}, t_{1u}

التداخل السالب للمدارات الذرية ← $e_g^*, a_{1g}^*, t_{1u}^*$

فتداخل المدار الفلزي p_z مع المدار المناظر له Σ_z للمرتبطة سوف يعطي مدارين جزيئيين ψ, ψ الأول رابطة والثاني معاكس للارتباط كما يرى في الشكل رقم (٣٨، ٣).

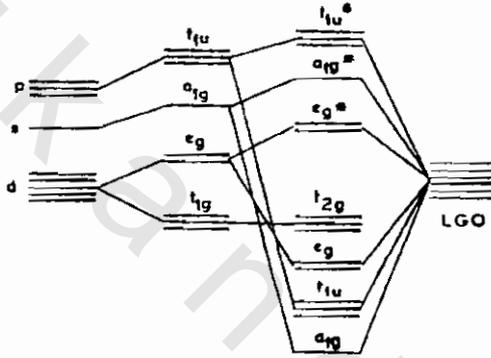


الشكل رقم (٣٨، ٣). المدارات الجزيئية الرابطة ψ والمضادة للربط ψ^* .

وبالطريقة نفسها تتداخل المدارات الأخرى وتندمج ستة مدارات تماثل في المرتبطات مع ستة مدارات فلزية لتعطي ستة مدارات جزيئية رابطة وستة مدارات جزيئية معاكسة للارتباط كما يحدث في معقدات ثماني السطوح التي تكون الروابط فيها من نوع سيجما فقط، بينما لا تتأثر المدارات الفلزية t_{2g} القادرة على تكوين روابط باي

π بين الفلز والمرتبطة. وتظل هذه المدارات كما هي في جزيء المعقد لا تتغير طاقتها، وتعتبر إلكتروناتها إلكترونات فلز حر غير مرتبط.

تفترض نظرية المدارات الجزيئية بصورة عامة أن للمدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط طاقة تختلف عن طاقة مدارات الفلز والمرتبطة. فللمدارات الجزيئية الرابطة طاقة أقل وللمدارات المعاكسة للارتباط طاقة أعلى، وينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المبين في الشكل رقم (٣، ٣٩) والذي يمكن استخدامه في تفسير طبيعة الترابط بين ذرة الفلز والمرتبطة في المعقدات.



الشكل رقم (٣، ٣٩). مخطط المدارات الجزيئية لمعقد ثنائي السطوح ذي الروابط سيجما.

ويلاحظ في الشكل رقم (٣، ٣٩) أن المدارات الجزيئية الرابطة t_{1u} ، a_{1g} ، e_g ذات طاقة قريبة من طاقة مدارات المرتبطات. وهذا يعني أنها تمتلك صفات أو خصائص مدارات المرتبطات أكثر من تشابهها للمدارات الفلزية، أي أن الإلكترونات التي تشغل هذه المدارات الجزيئية الرابطة سوف تبدو وكأنها إلكترونات المرتبطات، وأز الإلكترونات التي تشغل المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط t_{1u} ، a_{1g}^* ، e_g^* ذات صفات تشبه مدارات الفلز مع بعض صفات المرتبطات. تسهم المرتبطات الست في معقد ثنائي السطوح باثني عشر إلكترونًا توضع في المدارات الجزيئية الرابطة كما يلي:

$$(3, 12)$$

$$(t_{1u})^6 (a_{1g})^2 (e_g)^4$$

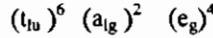
تتوزع إلكترونات d^n في المدارات الأعلى طاقة وهي $(t_{2g})(e_g^*)$. وهاتان المجموعتان من المدارات هما بالضبط المجموعتان الناتجتان عن انفصام المدارات d الفلزنية في نظرية المجال البلوري كما سبق وأشرنا إليها في الفصل السابق. ويتم توزيع إلكترونات d^n في نظرية المجال البلوري ونظرية المدارات الجزيئية بالاعتماد على المبادئ المتعلقة بالطاقة نفسها وخصائص توزيع الإلكترونات فنستنتج ما يلي :

١ - تنشأ الخصائص المغناطيسية عن وجود إلكترونات منفردة في (e_g^*) (t_{2g}) ويكون المعقد ذا لف منخفض إذا كانت Δ_0 أكبر من P (طاقة الأزواج)، كما يكون المعقد ذا لف عال إذا كانت P أكبر من Δ_0 .

٢ - أطراف الامتصاص الإلكتروني للمعقدات تنشأ عن انتقال إلكترونات من أحد المدارات غير الرابطة t_{2g} إلى أحد المدارات الجزيئية e_g^* المعاكس للارتباط. تستطيع نظرية المدارات الجزيئية استيعاب الملاحظات التي ذكرناها سابقا والتي تشير إلى الطبيعة التساهمية للرابطة $(M-L)$ بين ذرة الفلز والمرتبطة وضرورة التداخل بين المدارات وتأثر الكثافة الإلكترونية للمرتبطة بالإلكترونات d الفلزنية. فبالإضافة إلى تفسير حدوث الانتقالات $d-d$ الإلكترونية في معقدات ثماني السطوح فإن نظرية المدارات الجزيئية تستطيع تفسير إمكانية حدوث انتقال الشحنة (charge transfer) من مدارات المرتبطة إلى المدارات الفلزنية (مثل $t_{2g} e_g^*$)، وذلك عن طريق امتصاص إلكتروني في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ($\lambda=200-800$ nm)، ويمكن ملاحظته من حزم الامتصاص التي تظهر في أطراف امتصاص معقدات ثماني السطوح.

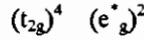
يمكننا تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على أحد معقدات العناصر الانتقالية، فإذا كان المعقد $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ له شكل ثماني سطوح وكانت روابطه جميعها من نوع سيجما، فإن مدارات أيون الحديد $3d_{z^2}$ ، $3d_{x^2-y^2}$ ، $4s$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ ، $4p_z$ سوف تتداخل مع ستة مدارات لست مرتبطات هي $6NH_3$ فتتكون المدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط الموضحة في الشكل رقم (٣،٣٩)، حيث تتوزع أزواج الإلكترونات الستة في المدارات الجزيئية الرابطة كما يلي :

(٣, ١٣)



ثم تتوزع الإلكترونات الستة في غلاف تكافؤ أيون الحديدوز d^6 على المدارات التالية:

(٣, ١٤)



وينتج عن ذلك معقد بارامغناطيسي له شكل ثماني سطوح يحتوي على ست روابط من نوع سيجما.

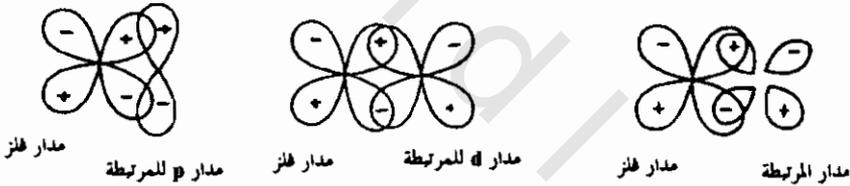
(٣, ٥, ٣) معقدات تحتوي على روابط باي π

إذا تكونت رابطة باي π بين ذرة الفلز والمرتبطة في معقد ما فإن التداخل سوف يكون بين مدارات الفلز T_{2g} الثلاثة (المتجهة بفصوصها بين المحاور أو بين المرتبطات) وبين أحد مدارات المرتبطات التالية والقادرة على تكوين روابط باي π كما في الشكل رقم (٣, ٤٠):

(أ) مدار p عمودي على محور الرابطة سيجما.

(ب) مدار d الواقع في مستوى يضم ذرة الفلز.

(ج) مدار π الواقع في مستوى يضم ذرة الفلز.



(أ)

(ب)

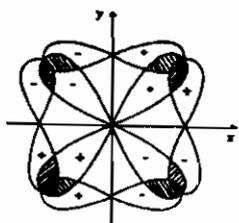
(ج)

الشكل رقم (٣, ٤٠). تداخل المدارات d الفلزية مع مدارات المرتبطات:

(أ) مدارات p (ب) مدارات d (ج) مدارات π

إن مجموعة مدارات التماثلية t_{2g} تتداخل مع المدارات الفلزية t_{2g} لتكوين روابط

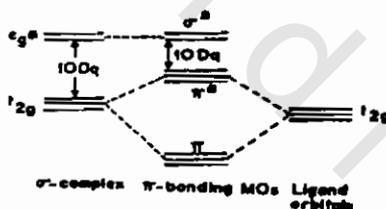
من نوع باي π كما هو مبين في الشكل رقم (٣, ٤١).



الشكل رقم (٤١، ٣). تداخل المدارات t_{2g} الفلزية مع مدارات e_g التماثلية للمرتبطات.

تفترض نظرية المدارات الجزيئية تناظر مدارات p للمرتبطات t_{1u} , t_{2u} , t_{1g} إلا أن الترابط باي π بين ذرة الفلز والمرتبطة يحتاج إلى المدارات t_{2g} المتماثلة مع المدارات الفلزية. أما المدارات المتناظرة الباقية فتبقى دون ارتباط (nonbonding orbitals). نلاحظ ثلاث حالات مختلفة عند تكوين رابطة من نوع π باي في مركبات المعقدات وهي كما يلي:

١ - إذا كان الميل الإلكتروني (السالبية الكهربية) لذرة المرتبطة أعلى منها لأيون الفلز (مثال ذلك المعقد $[Co F_6]^{3-}$) فإن المدارات الجزيئية الرابطة π الناتجة تكون طاقتها قريبة من طاقة مدارات المرتبطة عنها من مدارات الفلز بينما تكون طاقة المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط π أقرب إلى طاقة مدارات الفلز t_{2g} .

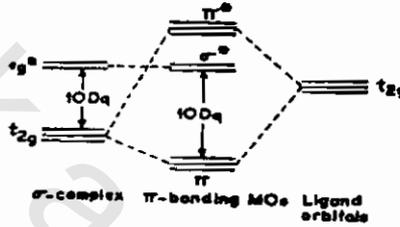


الشكل رقم (٤٢، ٣). تكوين روابط π الضعيفة بين مدارات t_{2g} للمرتبطات مع المدارات الفلزية عندما يكون لذرة المرتبطة ميل إلكتروني عالٍ.

ويلاحظ في الشكل رقم (٤٢، ٣) أن طاقة مدارات الفلز e_g لا تتأثر بالروابط π ، وبناء على ذلك ينخفض فرق الطاقة "10Dq" بين المدارات (عما يفسر كون F كمرتبطة ضعيفة في السلسلة الكيميائية الطيفية)، وبما أن الاستقرار الناشيء عن شغل المدارات

π يمكن أن يلغيه عدم الاستقرار الناشيء عن شغل المدارات π^* فإن محصلة الاستقرار أو ثبات الرابطة π تكون قليلة خصوصاً إذا كانت ذرة المرتبطة ذات ساليه كهربية عالية وكانت مداراتها t_{2g} مملوءة بالإلكترونات مثل أيون الفلوريد F^- . ويمكن حساب محصلة استقرار الرابطة π في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ كما يلي :

$$\begin{aligned} \pi \text{ Bond order} &= \frac{1}{2} [\text{Electrons in } \pi - \text{Electrons in } \pi^*] \\ &= \frac{1}{2} [6-6] = \text{Zero} \end{aligned}$$



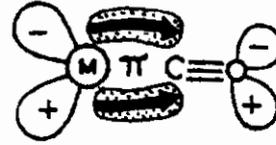
الشكل رقم (٤٣، ٣). تكوين روابط قوية بين المدارات t_{2g} للمرتبطات مع المدارات الفلزية عندما تكون لذرة المرتبطة سالية كهربية منخفضة.

٢ - إذا كانت ذرة المرتبطة ذات سالية كهربية ضعيفة وكانت مداراتها d خالية من الإلكترونات (مثل AsR_3 , R_2S , PH_3) أو كانت مداراتها π^* خالية من الإلكترونات (مثل CO , CN^-) فإن المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط π في المعقد الناتج يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات المرتبطات والمدارات e_g الفلزية كما هو موضح في الشكل رقم (٤٣، ٣).

يلاحظ أن فارق الطاقة "10Dq" بين المدارات يزداد وأن طاقة المدارات π^* ترتفع بشكل كبير وتبقى خالية من الإلكترونات ولذلك فإننا نتوقع تكوين رابطة π قوية في المعقد الناتج أي أن :

$$\pi \text{ Bond order} \neq \text{Zero}$$

تنزاح الكثافة الإلكترونية المتكدسة على أيون الفلز (ذي عدد الأكسدة الصغير مثل Fe^{2+}) والناجمة عن الرابطة سيجما σ نحو ذرة المرتبطة عند تشكل رابطة باي π ، وتسمى هذه الإزاحة بالإزاحة العكسية (back donation)، فإذا ما زادت الكثافة الإلكترونية على ذرة المرتبطة فإن قابلية أيون الفلز تزداد لسحب الإلكترونات من المرتبطة عن طريق الترابط سيجما كما في الشكل رقم (٣، ٤٤)، وبناء على ما تقدم فإن الرابطة σ والرابطة π تقوى كل منهما بالأخرى وتسمى هذه الظاهرة التأثير المتبادل (synergetic effect) مما يؤدي إلى استقرار المعقد الناتج.



منح إلكتروني من ذرة الكربون إلى أحد المدارات الفارغة في ذرة الفلز

منح إلكتروني عكسي من المدار dxz أو dyz الفلزي إلى مدار المرتبطة الفارغ π^* المعاكس للارتباط

الشكل رقم (٣، ٤٤). اتجاه إزاحة الكثافة الإلكترونية في الرابطة σ والرابطة π .

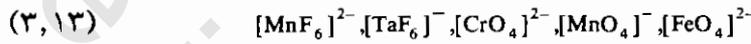
تعتبر المرتبطة التي تحوي ذرة فوسفور (مثل PR_3) مرتبطة قوية ذات مجال بلوري قوى بسبب قدرتها على تكوين روابط باي π ، وكذلك الحال في المرتبطات $C \equiv O$, CN^- , NO^- التي تصدر السلسلة الطيفية الكيميائية والتي تحوي مدارات π^* قادرة على استقبال كثافة إلكترونية أو اكتسابها من الفلز خلال تشكل الرابطة باي π . وتجدر الإشارة إلى أن المعقدات مثل $[Ni(CO)_4]$ ، $[Fe(CO)_5]$ تكون عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الإلكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية (visible region) إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet region) طبقاً لمعادلة بلانك:

(٣، ١٢)

$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda}$$

التي تشير إلى التناسب العكسي بين الطول الموجي λ للضوء الممتص وبين قوة المجال البلوري (أو انفصام المدارات) التي تقاس بمقدار الطاقة $10Dq$ كما سبق شرحه في نظرية المجال البلوري.

٣ - تستقبل أيونات العناصر الانتقالية ذات عدد الأكسدة المرتفع (في مداراتها d الخالية) إلكترونات من المدارات p (t_{2g}) للمرتبطة في حين لا يحدث مثل هذا الاستقبال في الأيونات ذات عدد الأكسدة القليل. ويمكن أن تتشكل الرابطة باي π في بعض المعقدات مثل:



إلا أن التناسق في مثل هذه الحالات يمكن أن يتغير مما يؤدي إلى حالات أكثر تعقيدا مما تم الإشارة إليه وخصوصا في المعقدات ذات الشكل رباعي السطوح.

(٣, ٥, ٤) طرق قياس طول الرابطة π

حظي تشكل الرابطة باي π في المركبات التناسقية باهتمام كبير ومناقشات واسعة بسبب أهميته في تفسير معظم السلسلة الكيميائية الطيفية، بالإضافة إلى أهميته في التأثير على تفاعلات الاستبدال، وفي الفقرة التالية سوف نناقش الطرق التجريبية المختلفة لقياس قوة الرابطة باي π . يقاس مقدار الرابطة باي في المعقدات من خلال:

(أ) قياس طول الروابط التي يمكن الحصول عليها من قياسات الأشعة السينية لبلورات المعقدات.

(ب) أطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء إذ يزداد تردد حزمة الامتصاص بزيادة قوة الرابطة ورتبتها.

(ج) من قياسات الرنين النووي المغناطيسي (NMR Spectroscopy) للمركبات التناسقية المحتوية على روابط باي.

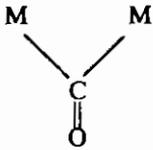
وقد قام العالمان كوتون وكرايهانزل (Cotton and Kraihanzel) بترتيب بعض المرتبطات حسب قابليتها لتشكيل رابطة باي وذلك باستخدام ثوابت القوة ($force$)

constants) للروابط والتي تعتبر مقياسا لقوة الرابطة بين المرتبطة وذرة الفلز. كما قام العالم جراهام (Graham) عام ١٩٦٨م بوضع قيم عديده تمثل قابلية بعض المرتبطات لتكوين روابط سيجمما وروابط باي والتي يمكن المقارنة بينهما كما في الجدول رقم (٣،٩).

الجدول رقم (٣، ٩). قابلية تكوين روابط سيجمما وباي طبقا لجراهام.

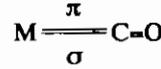
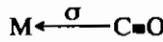
Ligand	Bonding tendency for	
	σ - bond	π - bond
PF ₃	- 0.09	+ 0.79
CO	- 0.06	+ 0.74
P(OCH ₃) ₃	- 0.36	+ 0.58

ويمكن استخدام أطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR absorption spectra) للتمييز بين مرتبطة الكربونيل C=O الجسرية ومرتبطة الكربونيل الطرفية في مركب تناسقي، وبما أن الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة الثنائية فإن المرتبطة C=O سوف تمتص الأشعة تحت الحمراء بتردد أعلى مما تمتصه المرتبطة C=O الجسرية كما يلي:



وعلى ذلك تمتص المرتبطة الجسرية C=O الأشعة تحت الحمراء بتردد أقل مما تمتصه المجموعة الطرفية. وبذلك يمكن التمييز بينهما من خلال قياس طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء ومقارنة تردد (تذبذب) المرتبطات.

إن نظرية المدارات الجزيئية قادرة على التنبؤ بقوة الرابطة π في المعقدات، فكلما كانت قوة الرابطة π في معقد الكربونيل CO — M قوية قلت قوة الرابطة π بين ذرتي الكربون والأكسجين، ويمكن التعبير عن التنافس بين ذرة الفلز وذرة الأكسجين كما يلي:

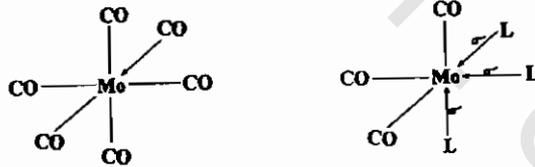


يمكننا التنبؤ بقوة الرابطة باي في معقد الكربونيل $M-CO$ من خلال قياس تردد طيف امتصاص المرتبطة CO فإذا كان هذا التردد صغيرا كانت الرابطة بين المرتبطة وذرة الفلز قوية. ويحدث هذا عندما تكون لذرة الفلز كثافة إلكترونية عالية مما يساعدها على إرجاع الإلكترونات (المنح العكسي) إلى مدارات المرتبطة أثناء تشكل الرابطة باي، ويوجد في الجدول رقم (٣، ١٠) قيم تردد الأشعة تحت الحمراء التي تمتصها بعض معقدات الكربونيل.

الجدول رقم (٣، ١٠). قيم تردد الأشعة تحت الحمراء التي تمتصها بعد معقدات الكربونيل.

المعقد	$\nu_{CO} (cm^{-1})$	الترابط π بين الفلز والمرتبطة
$[Ni(CO)_4]$	2060	لا يوجد ترابط باي
$[Co(CO)_4]$	1890	ترابط باي ضعيف
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	1790	ترابط باي قوى

ويطريقة مماثلة يمكن مناقشة التنافس الحاصل على إلكترونات باي في جزيئات ثماني السطوح في المعقدات $[Mo(CO)_6]$ ، $[Mo(CO)_5L]$ حيث L مرتبطة ترتبط بذرة الموليبدنيوم برابطة سيجما فقط على عكس المرتبطة CO (شكل ٣، ٤٥).



الشكل رقم (٣، ٤٥). اختلاف الرابطة باي في المعقدين $[Mo(CO)_5L]$ ، $[Mo(CO)_6]$.

ففي النظام $OC-Mo-CO$ تتنافس مجموعتا الكربونيل للحصول على كثافة إلكترونية من ذرة الفلز وبذلك يكون الترابط باي متساويا في الرابطين، وأما في النظام

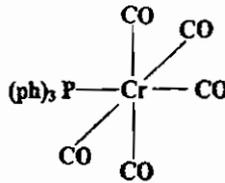
تتشكل رابطة σ ورابطة باي قوية ، ونتيجة لذلك تتجه الكثافة الإلكترونية من ذرة الفلز إلى الكربونيل وتتناقص قوة الرابطة باي بين ذرتي الكربون والأكسجين فتمتص مجموعة $C=O$ أشعة تحت حمراء بتردد منخفض ($\nu_{CO} \approx 1750 \text{cm}^{-1}$).

يمثل الوصف الكمي لقوة الرابطة باي في المعقدات مشكلة معقدة من الصعب حلها ، إلا أن طريقة كوتون - كرايهانزل لحساب ثوابت قوة الروابط تعتمد على فرضيات مبسطة لحل هذه المشكلة ، وقد أمكن ترتيب بعض المرتبطات المكونة لروابط π ترتيباً تصاعدياً كما يلي :



ويمثل CO, NO مرتبطات قوية بالنسبة لتكوين روابط π بينما يمثل الأثير والكحولات نهاية هذه السلسلة.

تعتبر دراسات علم التبلور (Crystallographic studies) لقياس أطوال الروابط من الطرق المؤيدة لحدوث الترابط باي ، فالرابطة باي بين ذرة الفلز وذرة الكربون تؤدي لتقريب المسافة $M-C$ بينهما مما يؤدي إلى زيادة طول الرابطة $C-O$ ، ففي معقدات الفوسفين والفوسفيت مع كربونيل الكروم وجد أن الرابطة $Cr-P^{231A^\circ}(phO)_3$ أقصر من الرابطة $Cr-P^{242A^\circ}(ph)_3$ مما يؤكد بأن الفوسفيت أقوى من مرتبطة الفوسفين في الحصول على الكثافة الإلكترونية لتكوين رابطة باي ، كما وجد أن الرابطة $OC-Cr$ المقابلة للرابطة $P-Cr$ أقصر مما لو كانت مقابلة لجزء آخر من أول أكسيد الكربون كما في الشكل رقم (٤٦ ، ٣).



الشكل رقم (٤٦ ، ٣). التنافس ترانس في المعقد $[Cr(CO)_5P(ph)_3]$.

ويسمى هذا التنافس تنافس ترانس (trans-competition) كما تؤدي المنافسة الضعيفة المرتبطة الفوسفور إلى قصر الرابطة $Cr - CO$ المقابلة لها والذي يمكن توقعه من سلسلة المرتبطات المكونة لروابط باي كما سبق وأشرنا.

(٣, ٥, ٥) الأطياف الإلكترونية للمعقدات

يتم امتصاص الضوء من قبل المعقدات عادة في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، كما يمكن تصنيف الأطياف الناتجة عن الامتصاص الإلكتروني كما يلي:

- ١ - طيف انتقال الشحنة. ينشأ هذا الطيف من الانتقالات بين مدارات أيون المعدن ومدارات المرتبطة.
- ٢ - طيف الأيون المرتبط بالأيون المعقد حيث يرتبط الأيون المعقد السالب أو الموجب بأيون آخر ليعادل شحنته ويجب معرفة طيف هذا الأيون ليتم تفسير الطيف الخاص بأيون المعقد.
- ٣ - طيف المرتبطة. فلكل مرتبطة طيف متميز وخاص بها ويبقى مع طيف المعقد وعادة ما يكون في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ولكن حزمه الامتصاص تنزاح من موقعها بعض الشيء.
- ٤ - طيف مجال المرتبطة. وينشأ عن الانتقالات بين المدار d في ذرة المعدن وتلك التي تنفصم في مجال المرتبطة والباقي يعرف بأطياف $d-d$.

(٣, ٥, ٥, ١) طيف المرتبطة

تملك معظم المرتبطات العضوية امتصاصات خاصة بها وعادة ما تكون في منطقة الطيف المرئي كما أن جميعها يمتص في المنطقة فوق البنفسجية. وهناك ثلاثة أنواع من امتصاصات المرتبطة وهي:

(أ) الانتقالات $n - \sigma$ كما هو حاصل في الأمينات والألدهيدات والألكيل. أي عندما تمتلك بعض ذرات الجزيئات زوجا من الإلكترونات لا تدخل في الارتباط

الداخلي ويكون انتقالها أقل طاقة من $\sigma - \sigma$ وتكون مدارات الارتباط σ ممتلئة وأقل طاقة من المستوي n الذي يحتوي على إلكترونات غير مرتبطة (non-bonding).

(ب) الانتقالات $n - \pi$ توجد هذه الانتقالات في الألكينات والكيونات المحتوية على مجموعة $C=O$ حيث أن هذه الانتقالات الإلكترونية تحدث في الجزيئات التي تحتوي على ذرات تشترك في الارتباط π . وتحتوي أيضا أزواجا لا ترابطية من الإلكترونات كذلك فإن الإلكترونات اللرابطة هي في مستوى طاقة أعلى من مستويات σ, π للارتباط. لكن وبما أن π أقل طاقة من المدار σ فإن أقل الانتقالات طاقة هو الانتقال $n - \pi$. ويحدث هذا في المنطقة فوق البنفسجية. والانتقال الذي يليه $\pi - \pi$. يحدث عادة فوق 50000 سم^{-1} أي في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة.

(ج) الانتقالات $\pi - \pi$ تحدث في الجزيئات التي بها روابط ثنائية أو ثلاثية دون وجود ذرات لها إلكترونات لا رابطة ويكون لها المدار الرابط π كأعلى مستوى مشغول والمدار π^* كأقل مستوى غير مشغول. لذلك فإن الانتقال الأقل طاقة هو $\pi - \pi$ كما هو حاصل في المركبات الأروماتية وفي الأوليفينات.

(٢, ٥, ٥, ٣) طيف الأيونات المرتبطة بالأيون المعقد

لبعض الأيونات الأكسجينية السالبة مثل NO_2, NO_3^- القدرة على امتصاص الضوء بشدة في المنطقة فوق البنفسجية كما أن هناك أيونات لها حزم امتصاص تقع نهاياتها في المنطقة المرئية مثل CrO_4^{2-} كما أن هناك الأيونات السالبة البسيطة التي لا تمتص الإشعاع في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية مثل ClO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^- .

(٣, ٥, ٥, ٣) أطيف انتقال الشحنة

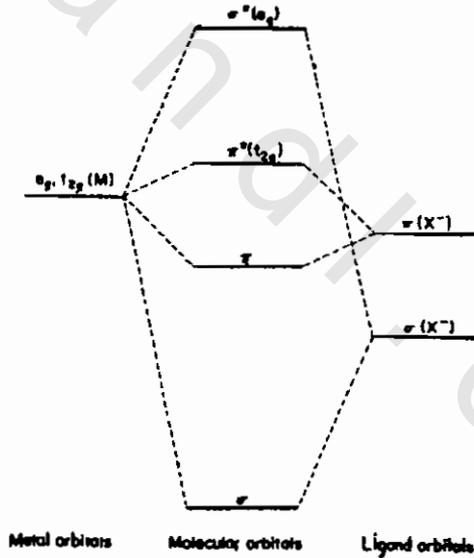
في بعض الأيونات يمتص الإشعاع بسبب انتقال الشحنة وتحدث هذه الانتقالات بين مدارين الأول مدار ذرة المعدن والثاني مدار المرتبطة. كما يحصل في أيون الكرومات والبرمنجنات سابق الذكر. وبالتالي فهذان يمثلان إما نقل الإلكترونات من المعدن إلى المرتبطة $L \leftarrow M$ (أكسدة المعدن) أو انتقال الإلكترونات من المرتبطة إلى المعدن $M \leftarrow L$

(اختزال المعدن). وتكون هذه الامتصاصات الإلكترونية شديدة وتقع في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وتلعب دورا مهما في العديد من معقدات d^0 مثل $TiCl_6^{2-}$ ، وكذلك مركبات d^{10} مثل HgI_2 الأحمر. وهناك العديد من أطيايف نقل الشحنة وهي:

١ - انتقال الشحنة من المرتبطة إلى المعدن

بما أنه يحصل في هذا النوع من الانتقال اختزال للمعدن فإنه كلما كان اختزال الفلز سهلا وتأكسد المرتبطة كذلك سهل كلما قلت طاقة انتقال الشحنة. ويعتبر اليوديد من المرتبطات سهلة التأكسد حيث إنه يكون مركبات لها امتصاص في المنطقة المرئية. والأيونات الموجبة القابلة للاختزال يتوقع أن تكون يوديدا ملونا مثال AgI الأصفر وكذلك TiI_4 البنفسجي و HgI_2 الأحمر.

ويبدو هذا النوع واضحا في أطيايف معقدات سداسي الهالوجين من النوع MX_6^{n-} ففي الشكل رقم (٣، ٤٧) تخطيط عام لمستويات طاقة المدارات الجزيئية لهذا النوع من المعقدات.



الشكل رقم (٣، ٤٧). مخطط مبسط لمستوى طاقة المدارات الجزيئية لمعقد ثماني الأوجه من النوع MX_6^{n-} (حيث X يعبر عن أيون الهالوجين).

تكون مستويات كلا من σ , π ممتلئة بالإلكترونات المرتبطة بينما تكون مستويات π^* , σ^* فارغة وهكذا يتوقع أن تحدث أربعة انتقالات وهي حسب الزيادة في الطاقة.

$$\pi \rightarrow \pi^* (t_2g)$$

$$\pi \rightarrow \sigma^* (e_g)$$

$$\sigma \rightarrow \pi^* (t_2g)$$

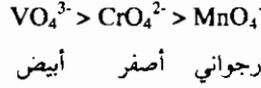
$$\sigma \rightarrow \sigma^* (e_g)$$

لقد وجد أن كلا من هذه الانتقالات يمثل انتقال الشحنة من مدار جزئي يغلب عليه صفات المرتبطة إلى مدار آخر له صفات المعدن. وفي الجدول رقم (١١، ٣) بعض أطيف معقدات المدارات d^0 , d^1 , d^2 MX_6^{2-} حيث إن طاقة الانتقال تقل حسب الترتيب: $VCl_6^{2-} > TiCl_6^{2-} > ZrCl_6^{2-}$ وهذا الترتيب يتفق مع سهولة اختزال أيون المعدن التي تزداد في الترتيب $V^{4+} < Ti^{4+} < Zr^{4+}$. ولقد لوحظ هذا التشابه في مركباتها مع البروميد فالانتقال الأول فقط يحدث عند 50000 سم^{-1} بالنسبة لـ $ZrBr_6^{2-}$ ويعد التيتانيوم (IV) عاملاً مؤكسداً أفضل من الزركونيوم (IV) ويستدل على ذلك من الإزاحة الناتجة لحزم الامتصاص نحو طاقة أقل من 50000 سم^{-1} . إن الأيون الموجب المؤكسد القوي يعطي معقدات لها حزم امتصاص تناظر انتقال الشحنة من المرتبطة إلى المعدن ($M \leftarrow L$) وهي قليلة الطاقة لدرجة أنها تصل إلى منطقة الأشعة المرئية. وبالتالي فإن بعض العناصر الانتقالية تكون معقدات ملونة مع المرتبطات التي تعمل مانحة جيدة للإلكترونات (تعتبر عاملاً مختزلاً) مثال ذلك تفاعل أيون الحديد الثلاثي مع الفينولات أو الهاليدات والثيوسيانات.

الجدول رقم (١١، ٣). أطيف أملاح سداسي الهالوجين (cm^{-1}).

المركب	$\pi \rightarrow \pi^* (t_2g)$	$\pi \rightarrow \sigma^* (e_g)$
$TiCl_6^{2-}$	٣١٨٥٠	٤٢٥٠٠
$TiBr_6^{2-}$	٢٥٢٠٠	٣٦٥٠٠
$ZrCl_6^{2-}$	٤٢٤٠٠	
$ZrBr_6^{2-}$	٣٨٩٠٠	

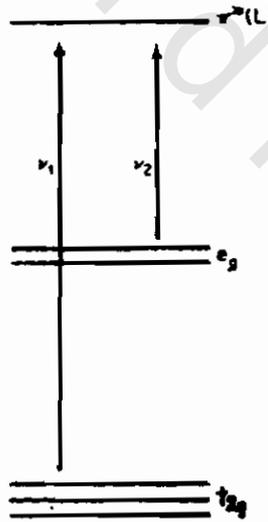
وهكذا فإن طاقة انتقال الشحنة (من الأكسجين إلى المعدن) تقل كلما زاد ميل المعدن للاختزال كما في السلسلة التالية :



٢ - انتقال الشحنة من المعدن إلى المرتبطة

في هذه الحالة لا بد أن تكون المرتبطة سهلة الاختزال والمعدن سهل التأكسد. وبالتالي فإن المرتبطات التي لها مدارات شاغرة قليلة الطاقة يسهل انتقال إلكترون من المعدن إليها. على سبيل المثال ٢ و٢-ثنائي البيريدين، و١٠ و١ فينانثرولين. حيث إن لهذه المرتبطات مدارات فارغة وبالتالي تعطي مع أيونات المعادن سهلة التأكسد مثل Ti^{3+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ معقدات قائمة اللون.

لكي يلاحظ هذا النوع من الطيف ($M \rightarrow L$) يجب أن تكون طاقة انتقال الشحنة أقل من طاقة الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ في المرتبطة. ويمكن تمثيل ذلك كما في الشكل رقم (٣، ٤٨) ويوجد انتقالان محتملان يمثلان ν_1 , ν_2 كما أن تفسير هذا النوع من الطيف هو حتى الآن تجريبي فقط.



الشكل رقم (٣، ٤٨). شكل تخطيطي لانتقالات الشحنة من الفلز إلى المرتبطة.

٣ - انتقال الشحنة من المعدن إلى المعدن

عندما يرتبط المركب اللاعضوي مع معدن في حالتي تأكسد فإنه يحدث انتقال للشحنة ضمن حالات التأكسد بحيث يعمل واحد من أيونات المعدن كمرتبطة. وتكون المركبات التي يحدث فيها هذا النوع من الانتقالات قائمة اللون. ومن الأمثلة المعروفة على ذلك المعقد أزرق بروسيا $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ والموليبدينيوم الأزرق الذي يحتوي Mo^{IV}, Mo^V في MoO_3 وكذلك مركب الذهب الأسود $Cs_2Au^I Au^{III} Cl_6$ ويحدث انتقال الإلكترون ضمن التكافؤ بين مجموعتي $[Au^{III} Cl_4]^-$, $[Au^I Cl_2]^-$.

(٤, ٥, ٥, ٣) أطراف مجال المرتبطة

سوف ناقش هنا أثر الإلكترونات التي يمكن أن تتداخل مع إلكترون مشار، وينتقل إلى مستوى طاقة أعلى. ففي حالة التركيب الإلكتروني d^1 كما في $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ، وبما أن هناك إلكترون واحد فقط في غلاف التكافؤ لذلك يحدث تأثير من الإلكترونات الأخرى. ولكن عندما يكون هناك أكثر من إلكترون واحد فإنه يؤخذ بعين الاعتبار الازدواج بين أعداد الكم بالنسبة للإلكترونات الفردية. إن الإلكترون الموجود في أيون ما يحدد مبدئياً مجموعة من أربعة أعداد كم. يرمز لها بالرموز التالية:

$$n = \text{عدد الكم الأساسي}$$

$$s = \text{عدد كم اللف المغزلي.}$$

$$l = \text{عدد كم العزم الزاوي المداري.}$$

$$m = \text{عدد الكم المغناطيسي.}$$

في النظام المحتوي على إلكترونين مثال ذلك الأيون d^2 تكون التداخلات التي يمكن أن تحدث ثلاثة أنواع وهي:

- ازدواج برم - برم (spin-spin coupling) حيث تزدوج عزوم السبرم الزاوي

للإلكترونين.

- ازدواج مداري - مداري (orbit-orbit coupling) إذ تزدوج العزوم الزاوية للمدارين.

- ازدواج برم - مداري (spin-orbit coupling) وفيه يؤخذ بعين الاعتبار ازدواج البرم الإلكتروني مع العزم المداري الزاوي الخاص بالإلكترون واحد، بينما يمكن إهمال ازدواج البرم لأحد الإلكترونين مع العزم المداري الزاوي للإلكترون الآخر لكونه قليلا جدا. وحسبما وضعه ساندرز يفترض الترتيب التالي:

- ازدواج برم - برم < ازدواج مداري - مداري < ازدواج مداري - برم.
وقد لوحظ أن هذه الحالة مطابقة بالنسبة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى وبصوره عامة العناصر حتى العدد الذري ٣٠.

(٥, ٥, ٣) أنواع الازدواجات

الازدواج برم - برم يرمز لمحصلة أعداد كم البرم لنظام من الإلكترونات بالحرف الكبير S ويحدث هذا من ازدواج أعداد كم البرم الإلكتروني منفصلة كما يلي:

$$S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, (s_1 - s_2)$$

ففي حالة إلكترونين فإن قيمة S تساوي واحدا أو صفرا وبالنسبة للحالة S=1 تستطيع تمثيل البرم بأنها تزودج علي التوازي أي ↑↑ بينما عندما تكون S=0 تزودج بصورة متعكسة أي ↓↑. وفي حالة وجود ثلاثة إلكترونات يكون لدينا S=3/2 (↑↑↑) و S=1/2 (↑↑↓) بينما الأربعة الإلكترونات تكون S=0 (↑↑↓↓) أو S=1 (↑↑↑↓) أو S=2 (↑↑↑↑).

أما بالنسبة للازدواج مداري - مداري. فعندما يكون لإلكترونين عزمان زاويان مداريان يمثلان بـ l_1, l_2 نحصل على عدد كم عزم زاوي مداري كلي يساوي L وذلك بإضافة l_2 أو l_1 جمع متجهات. وهكذا فإن $(l_1 - l_2), \dots, (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2), L$. وبالنسبة إلى إلكترونين اثنين في المدار p $l_1 = 1, l_2 = 1$ ولذلك تكون قيم L هي 0, 1, 2. وبالنسبة إلى إلكترونين في المدار d يكون $l_1 = l_2 = 2$ وقيم L هي 0, 1, 2, 3, 4 إلا أنه بالنسبة إلى إلكترون واحد منفرد تدلنا قيمة l علي نوع المدار. فمثلا إذا كانت $l = 0$ يعني لدينا المدار s وعندما $l = 1$ يعني المدار p. وهكذا. لذا فقيمة L تعني عدد الكم أو

حاله الطاقة لنظام معين من الإلكترونات وتستخدم الحروف الكبيرة لهذه الحالات كما يلي :

عدد كم العزم الزاوي المداري الكلي $L : 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$

حالة النظام المناظر State: S P D F G H I

الازدواج برم - مداري : يحصل على عدد كم العزم الزاوي الكلي J لنظام من الإلكترونات من ازدواج محصله زخمي البرم والمدار كما يلي :

$$J = (L+S), (L+S-1), \dots, (L - S)$$

إن المصطلحات لقيم L المختلفة لها طاقات مختلفة مقبولة. ومن القيم المعطاة S و L نحصل على مستويات متعددة متقاربة مع بعضها. ويدعي عدد هذه المستويات بالتعدد ويؤخذ هذا التعدد من العلاقة $(2S+1)$ ويمكن ملاحظة هذا بسهولة من الأمثلة التالية :

$$- \text{تعدد أحادي } S=0 \ J=L$$

$$- \text{تعدد ثنائي } S = 1/2 \ J = (L+1/2), (L-1/2)$$

$$- \text{تعدد ثلاثي } S = 1 \ J = (L+1), L, (L-1)$$

إن جميع المعلومات الواردة أعلاه يمكن جمعها برمز واحد يعرف بمصطلح الحد الطيفي

$$\text{Term Symbol} = (2S + 1)L_J \text{ : (term symbol)}$$

فإذا كانت $L = 2$ و $S = 1$ فيكون رمز المصطلح 3D والحالات الثلاث الثلاثية هي :

$$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$$

أ) مصطلحات الأنظمة الإلكترونية

حالة d_1 : يوجد إلكترون واحد وتكون $L = \ell = 2$ و $S = 1/2$ والمصطلح الوحيد

الذي يظهر هو 2D ويقرأ على أنه "حالة دي ثنائية" أو "مصطلح دي ثنائي".

حالة d_2 : تكون قيم L هي صفر، ١، ٢، ٣، ٤ معطية المصطلحات $S, P,$

D, F, G ويكون التعدد ١، ٣ وليست جميع هذه الحدود مسموحا بها لأن بعضها

يخالف قاعدة باولي. والمصطلحات المسموح بها هي $^1D, ^1S, ^3F, ^3P$ ويمكننا أن نحدد

الطاقة الأقل أو المصطلح الأساسي بتطبيق قاعدة هوند.

- ١ - إن المصطلح الأكثر استقرارا هو الذي يملك أقصى تعدد.
 ٢ - إن المصطلح الذي يملك أكبر قيمة لـ L ضمن مجموعة من المصطلحات لها قيمة التعدد نفسه يملك أقل طاقة.

يبين الجدول (٣، ١٢) لنا نظام ازدواج راسيل - ساندرز لأيون d^2 وفصل طاقة النظام في هذا المخطط لم يشر إليه حسب المقاس فالانفصال بين المستويات التي نحصل عليها من ازدواج برم - مداري والتي تقاس بدلالة ثابت ازدواج برم - مداري λ . والانفصال بين مستويات ذات قيم J و $(J+1)$ هو $\lambda(J+1)$. وهكذا بالنسبة للمصطلح 3F حيث تكون: $L = 3$ و $S = 1$. وعليه تكون $J = (3 - 1) = 2$ و 3 و $(3+1) = 4$ ، أي توجد ثلاثة حدود هي: $^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$ ويكون بينها انفصالات قيمتها 4λ بين 3F_3 و 3F_4 بينما قيمتها 3λ بين 3F_2 و 3F_3 .

الجدول رقم (٣، ١٢). جدول مصطلحات الاستقرار لأنظمة d^n .

الشكل	مثال	m_l					m_L	S	رمز الحد
		2	1	0	-1	-2			
d_1	Ti^{3+}	↑					2		2D
d_2	V^{3+}	↑	↑				3	1	3F
d_3	Cr^{3+}	↑	↑	↑			3	$3/2$	4F
d_4	Cr^{2+}	↑	↑	↑	↑		2	2	5D
d_5	Mn^{2+}	↑	↑	↑	↑	↑	Zero	$5/2$	6S
d_6	Fe^{2+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D
d_7	Co^{2+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	$3/2$	4F
								2	
d_8	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	3F
d_9	Cu^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2		2D

إضافة إلى هذه الازدواجات يحصل لدينا انفصام في مستويات الطاقة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي (تأثير زيمان). إذ تنقسم مستويات L بصورة متساوية إلى $(2J+1)$ وتناظر الأعداد التي يعبر عنها بعدد الكم المغناطيسي m وهذه القيم هي: $J+1$ و 0 و 0 و 0 و $J-1$ والانفصام بينها هو gBH حيث g معامل انفصام لاندي و B بوهر مغنتون و H شدة المجال المغناطيسي المستخدم وهناك معادلة لللاندي تربط العلاقة بين g مع L و S و J هي:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

يلاحظ من هذه العلاقة أن g تتغير بين 1 و 2 مع تغير J بين L ($S=0$) و S ($L=0$). يمكننا استنتاج المصطلح من أنظمة d^n على النوال نفسه حيث يطبق مبدأ اقتران راسل - ساندرز. وبما أن عدة رموز جديدة تظهر من الأنظمة d^3 ، d^4 ، d^5 ، d^6 ، d^7 فيمكن الرجوع فيها إلى المراجع بدلا عن حفظها بالذاكرة.

الجدول رقم (١٣، ٣). المصطلحات الناتجة من الأنظمة الإلكترونية d^n .

النظام	المصطلح
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

ملاحظة: الأعداد بين الأقواس تعود إلى عدد المرات الذي يظهر فيها المصطلح.

يمكن استنتاج مصطلح الاستقرار الناتج عن كل نظام من أنظمة d^n لأن مصطلح الاستقرار له أكبر قيمة ل S فنكتب التعداد بعد الأخذ بعين الاعتبار خمسة مدارات متكافئة بالطاقة من d في الأيون الحر فتعدد مصطلحات الاستقرار من d^1 إلى d^9 هي:

$$M_L = 2, 3, 4, 5, 6, 5, 4, 3, 2$$

$$M_L = (L, L-1, \dots, 0, \dots, -L)$$

التي تكافئ أقصى عدد للبرم الفردي الذي يخضع لقاعدة بولي للاستبعاد. يمكننا إجراء هذه العملية كما هو مبين في الجدول، وتعطي جميع الأنظمة الرمزين D ، F باستثناء d^5 وكذلك تعطي الحدود الناتجة عن النظام d^n . إذ تسهل لدرجة كبيرة التعامل مع المعلومات الطيفية المغناطيسية.

(ب) طاقات المستويات فوق مستوى الاستقرار

يمكن الفصل في الطاقة بين المستويات بالاعتماد على معاملي رাকা B و C فإذا عدنا إلكترونات d فقط فإن فروق الطاقة بين حالات لها تعدد برم مختلف تحسب من المجموع الكلي لتعدد B و C . وفروق الطاقة بين الحالات التي لها برم واحد تعود للمعامل B فقط مثال ذلك d^3 لأيون V^{2+} :

$$P - 4F = 15B = \text{فارق الطاقة بين الحالتين.}$$

$$G - 2F = 4B + 3C = \text{فارق الطاقة بين الحالتين.}$$

إن النسبة $\frac{C}{B}$ لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى هي ٤ وقيمة $B = 1000 \text{ سم}^{-1}$ تقريبا، ويمكن إيجاد هذه المعاملات عمليا من الطيف الإلكتروني.

(٦، ٥، ٣) قوانين الاختيار Selection Rules

إن شدة الامتصاص الإلكتروني لأيون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ العائد إلى الانتقال $d-d$ هو أقل بكثير من شدة امتصاص نقل الشحنة الواقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، والسبب هو أن الانتقال $d-d$ محظور نسبة إلى قوانين اختبار ميكانيكا الكم لامتصاص الضوء وتنص هذه القوانين على ما يأتي:

(١، ٦، ٥، ٣) الانتقالات المحظورة برما Spin forbidden

هي الانتقالات التي يحصل فيها تغير في عدد البرم للإلكترون المنفرد ولكي يعطي الانتقال امتصاصا ضوئيا يجب أن تكون $\Delta S = \text{الصففر وكل انتقال تكون فيه } \Delta S$ الصففر يعتبر محظورا برما.

(٢, ٣, ٥, ٦) الانتقالات المحظورة مداريا Orbitally forbidden (قاعدة لابورت)

جميع الانتقالات المتضمنة إعادة توزيع الإلكترونات في غلاف فرعي هي انتقالات محظورة. فالانتقال $d \rightarrow d$ محظور، وكذلك الانتقال $p \rightarrow p$ إلا أن الانتقال $s \rightarrow p$ و $p \rightarrow d$ غير محظور، ويجب أن تتضمن الانتقالات إلكترونات واحدا فقط. ولكي يكون الانتقال مسموحا به حسب قاعدة لابورت يجب أن يكون:

$$\Delta L = \pm 1$$

والانتقال من النوع $g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$ محظور أيضا.

فإذا طبقت قوانين الاختيار هذه بدقة فلن نلاحظ طيف المجال الليكاندي وألوان أيونات العنصر الانتقالي. ففي حالة d^5 مثل Mn^{2+} تكون شدة الامتصاص واللون ضعيفا جدا.

(٦, ٣) ثبات الأيونات المعقدة في المحلول المائي

(١, ٦, ٣) الأيونات المتميهة (المهدرته)

بوصف ذلك مبدأ أساسيا فإن أيونات الفلزات الذائبة في الماء تكون قد تعقدت (تراكبت) - يعني أنها كونت أيونات متميهة. إن عملية تكوين ما نسميه بالمعقدات هي في الحقيقة إزاحة مجموعة معينة من المرتبطات (وهذا ما يحدث باعتبارها جزيئات الماء) بمجموعة أخرى. لذلك فإنه من المنطق أن نبدأ الحديث عن تكوين الأيونات المعقدة وثباتها في المحلول المائي بالأيونات المتميهة ذاتها.

ومن حلقات (العمليات الحلقية) الديناميكا الحرارية فإن التغيير في الإنشالي (المحتوى الحراري) الناتج عن دفع الأيونات الغازية للفلز في الماء يمكن تقديرها والنتيجة وجدت في المدى $(2 \times 10^2 - 4 \times 10^3)$ كيلوجول/مول. ويوضح جدول (٣, ١٤) ذلك.

الجدول رقم (١٤، ٣). الصغر في إنشالي المهذرتة * لبعض الأيونات (كيلو جول/مول)

١٨٠٧-	Cd ²⁺	١٥٧٧-	Ca ²⁺	١٠٩١-	H ⁺
١٨٢٤-	Hg ²⁺	١٤٤٣-	Sr ²⁺	٥١٩-	Li ⁺
١٥٥٢-	Sn ²⁺	١٣٠٥-	Ba ²⁺	٤٠٦-	Na ⁺
١٤٨١-	Pb ²⁺	١٩٠٤-	Cr ²⁺	٣٢٢-	K ⁺
٤٦٦٥-	Al ³⁺	١٨٤١-	Mn ²⁺	٢٩٣-	Rb ⁺
٤٤٣٠-	Fe ³⁺	١٩٤٦-	Fe ²⁺	٢٦٤-	Cs ⁺
٥١٥-	F	١٩٩٦-	Co ²⁺	٤٧٣-	Ag ⁺
٣٨١-	Cl	٢١٠٥-	Ni ²⁺	٣٢٦-	Tl ⁺
٣٤٧-	Br	٢١٠٠-	Cu ²⁺	٢٤٩٤-	Be ²⁺
٣٠٥-	I	٢٠٤٦-	Zn ²⁺	١٩٢١-	Mg ²⁺

ومن الأهمية عند تفهم سلوك أيونات الفلزات في المحلول المائي أن نعرف كم عدد جزيئات الماء التي ترتبط بكل من هذه الأيونات بروابط مباشرة بين المعدن والأكسجين (M-O). ويمكن وضعها بطريقة أخرى إذا اعتبرنا أن الأيون على صورة معقد متميهة $[M(H_2O)_x]^{m+}$ ، والذي يكون حينئذ أكثر ذوباناً. لذلك فإننا نود أن نعرف رقم التناسق (x) وكذا الطريقة التي تترتب بها جزيئات الماء (x) حول أيون الفلز.

إن القياسات التقليدية المتعددة الأنواع مثل الحركة الانسيابية للأيونات وأنصاف الأقطار الظاهرية المهذرتة (التميهة) وأنتروبيا المهذرتة إلخ، قد فشلت في إعطاء تفاصيل تلك المعلومات، وذلك لأنها لم تتمكن من التمييز بين جزيئات الماء المرتبطة مباشرة بالفلز والعدد x من جزيئات الماء الموجودة في غلاف التناسق الداخلي وكذا الجزيئات الإضافية المرتبطة بواسطة روابط هيدروجينية أقل قوة بجزيئات الماء الموجودة في غلاف التناسق الداخلي.

وهناك طرق عديدة للإجابة عن هذا التساؤل وهي معتمدة أساساً على الفيزياء الحديثة والتقدم النظري في هذا المجال. وسنورد هنا عدداً قليلاً من الأمثلة التوضيحية.

بالنسبة لأيونات الفلزات الانتقالية فإن الخواص الطيفية وبدرجة أقل الخواص المغناطيسية تعتمد على التكوين والتماثل للمجموعات المحيطة بها.

ومن الأمثلة العرضية وليست الأساسية، أن أيون الكوبلت الثنائي Co^{II} يمكنه تكوين معقدات لها شكل هرم رباعي الأوجه، وكذا ثماني الأوجه. لذلك يمكننا افتراض أن الأيون المتميه إما أن يكون في الصورة $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ بتماثل هرمي ثماني الأوجه أو الصورة $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ بتماثل هرمي رباعي الأوجه.

ولقد وجد أن الطيف والمغناطيسية لأيون Co^{II} في المحاليل المائية (الوردية اللون) لأملاحه مع أنيونات غير تناسقية مثل فوق الكلورات (ClO_4^-) والنترات (NO_3^-) تشابه تماما الخواص المناظرة لأيون Co^{II} المتناسق على شكل هرم ثماني الأوجه عامة، والتي تتفق حقيقة مع مثيلاتها لأيون Co^{II} في الأملاح المتميهة مثل $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ أو $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ حيث تم من دراسات الأشعة السينية التعرف على وجود الأيونات $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذات الشكل الهرمي ثماني الأوجه.

واستكمالاً لذلك فإن من الحقائق المعروفة أن الخواص الطيفية والمغناطيسية لعديد من معقدات Co^{II} ذات الشكل الهرمي رباعي الأوجه مثل $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ و $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ و $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ و $[\text{Py}_2\text{CoCl}_2]$ والتي لها الألوان الأخضر الداكن أو الأزرق أو الأرجواني تختلف تماماً عن الخواص المناظرة لأيون Co^{II} في المحلول المائي. لذلك فإن المحاليل المائية - حتى لأيون Co^{II} غير المتناسق تحتوي أساساً على الأيونات $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذات الشكل الهرمي ثماني الأوجه والتي بالطبع تمهت مرة أخرى. ويمكن استنتاج خصائص مماثلة لعديد من الأيونات الأخرى للعناصر الانتقالية.

وبالنسبة لأيونات الموجبة الثنائية والثلاثية للسلسلة الأولى للعناصر الانتقالية فقد أصبح من المؤكد أن الأيونات المتميهة تكون في صورة $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+ \text{ or } 3+}$ ذات الشكل الهرمي ثماني الأوجه. هذا على الرغم من أن الأيونات المتميهة لـ Cu^{II} ، Mn^{III} و Cr^{III} يوجد بها تشوهات محددة للشكل الهرمي الثماني الأوجه بسبب تأثير يان - تيلر

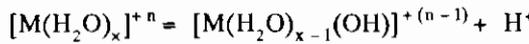
(Jahn-Teller effect). ونظراً لعدم تأكيد المعلومات عن الأيونات المتميئة للسلاسل الانتقالية الثانية والثالثة. فإن هناك احتمال أن العديد من هذه الأيونات تتناسق (ترتبط تناسقياً) على شكل هرمي ثماني الأوجه، ولكن يمكن أن يحدث ترابط بأعداد تناسقية أكبر من ٥.

وبالنسبة للأيونات التي لا تمتلىء جزئياً في طبقات المدار d، فإن هناك نقصاً في الأدلة لهذا النوع، حيث إن هذه الأيونات لا تملك خواص طيفية أو مغناطيسية مرتبطة بطريقة واضحة بطبيعة الأغلفة التناسقية بها. لذلك فإننا لسنا متأكدين من حالة التميئة لعدد كبير من هذه الأيونات، على الرغم من أن طريقة الرنين النووي المغناطيسي وطرق التحليل الأخرى قد أتت الآن ببعض هذه المعلومات.

ومن الملاحظ أنه حتى عند تأكيد وجود الأيون المتميئة المعروف تماماً فإن هناك فروقاً واضحة في متوسط طول الزمن الذي تستغرقه جزيئات الماء في غلاف التناسق (وهو ما يسمى بمتوسط زمن الإقامة). وبالنسبة لأيونات Cr^{III} و Rh^{III} فإن هذا الزمن طويل لدرجة أن محلول $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ في الماء العادي عند خلطه بالماء الغني بنظير الأكسجين (O^{18}) يتطلب ساعات عديدة لإتمام الاتزان بين الماء الغني بالتنظير وبين ماء التناسق. ومن قياسات عدد جزيئات الماء في محاليل Cr^{III} و Rh^{III} ثبت عدم تبادلها مع الماء الغني بنظير الأكسجين، حيث تبين أن أرقام التناسق لهذه الأيونات مع الماء هي ٦. وهذه الحالات تعتبر حالات خاصة، حيث إن معظم الأيونات المهذرتة (التمميئة) تعتبر معقدات قابلة للإحلال ويحدث اتزان مشابه أيضاً بسرعة يسمح بالنوع نفسه من القياس.

وللأيونات المهذرتة صفة حمضية بصورة أو بأخرى، وهذا يعني أنها تتفكك حسب

المعادلة:



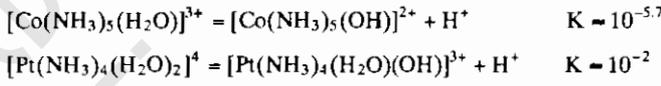
و ثابت التفكك:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^{+(n-1)}]}{[[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+n}]}$$

وهناك تفاوت (تباين) كبير في حمضيتها، كما يتضح من قيم K_a التالية:

M in $[M(H_2O)_6]^{n+}$	K_a
Al ^{III}	1.12×10^{-5}
Cr ^{III}	1.26×10^{-4}
Fe ^{III}	6.3×10^{-3}

وتفكك جزيئات الماء المتناسقة مع المعقدات الأخرى بالطريقة نفسها، وعلى سبيل المثال:



(٢، ٦، ٣) تكوين المعقدات خطوة - خطوة (التكوين المرحلي للمعقدات)

إن الاستقرار (الثبات) الديناميكي الحراري للقطع الجزيئية يعتبر مقياساً لدرجة تكونها من (أو تحولها إلى) قطع جزيئية أخرى تحت ظروف محددة عندما يصل النظام إلى حالة الاتزان. ويرجع الثبات الحركي للقطع الجزيئية إلى السرعة التي تتحول بها مؤدية إلى حدوث الاتزان. إذا تكونت معقدات أحادية الأنوية ذائبة في محلول يحتوي على أيونات الفلز M ومرتبطات أحادية L، فيمكن وصف النظام في حالة الاتزان بالمعادلات وثوابت الاتزان التالية:



وهكذا حتى نصل للمرحلة النهائية الآتية:



وسوف يكون لدينا عدد N من حالات الاتزان. حيث N تمثل أقصى قيمة لرقم التناسق لأيون الفلز M مع المرتبطة L . وفي الحقيقة فإن N تتغير من مرتبطة إلى أخرى. فمثلاً يكون Al^{3+} المعقدات $[AlCl_4]^-$ & $[AlF_6]^{3-}$ ويكون Co^{2+} المعقدات $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ و $[CoCl_4]^{2-}$ وتمثل أعلى المعقدات من المرتبطات الموضحة $N = 6$. وهناك طريقة أخرى للتعبير عن علاقات الاتزان كما يلي:

$$M + L = ML, \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + 2L = ML_2, \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M + 3L = ML_3, \quad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

وهكذا:

$$M + NL = ML_N, \quad \beta_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$$

وحيث إن هناك إمكانية فقط لعدد N من حالات الاتزان المستقلة في هذا النظام. لذلك يتضح أن قيم K_i وقيم β_i لا بد وأن توجد علاقة بينهما والعلاقة في الحقيقة تعتبر واضحة. فإذا اعتبرنا على سبيل المثال التعبير β_3 ، وبضرب كل من البسط والمقام بـ $[ML][ML_2]$ مع التعديل البسيط:

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]}$$

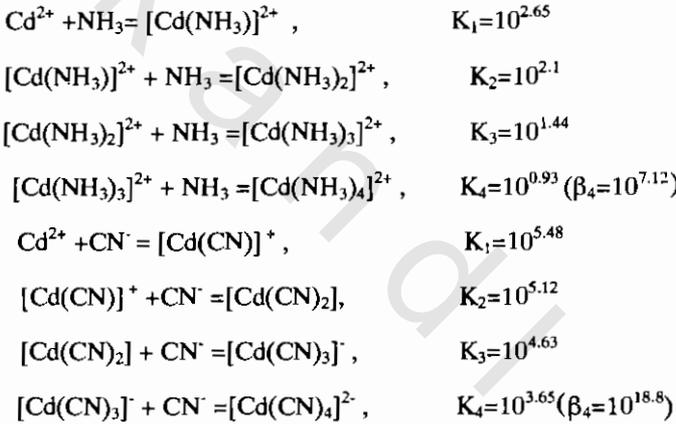
$$= \frac{[ML][ML_2][ML_3]}{[M][L][ML][L][ML_2][L]}$$

وليس من الصعب إدراك أن هذا النوع من العلاقات يعتبر عام، يعني:

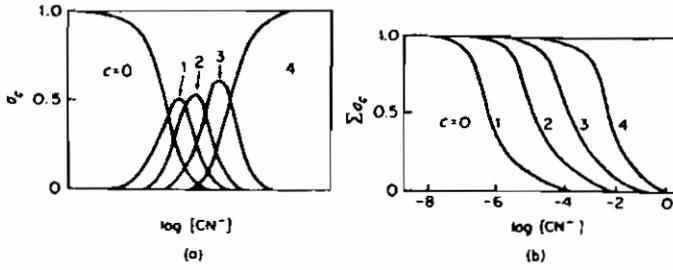
$$\beta_K = K_1 K_2 K_3 \dots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

وتسمى قيم k_i ثوابت التكوين المرحلي (أو ثوابت الاستقرار المرحلي) وقيم β_i تسمى ثوابت التكوين الكلية (أو ثوابت الاستقرار الكلية)، وكل نوع له بساطته الخاصة في حالات محددة.

وفي كل الاتزان السابقة كتبنا أيون الفلز بدون تحديد شحنته أو درجة الذوبان. ومن الواضح أن الاستبعاد الأول ليس له أهمية، حيث يمكن التعبير عن الاتزان كما سبق مهما كانت الشحنة، كما أن استبعاد جزيئات الماء تم للسهولة بدون ضرر. باستثناء حالات قليلة فإن هناك تناقصا بطيئاً في قيم k_i في أي نظام. ويمكن توضيح ذلك من نتائج نظام $Cd^{II} - NH_3$ حيث تكون المرتبطات غير مشحونة، ونظام $Cd^{II} - CN^-$ حيث تكون المرتبطات مشحونة:



وبوصف ذلك مبدأ، فإنه عند إضافة المرتبطة إلى محلول أيون الفلز يتكون أولاً ML بسرعة أكثر من أي معقد آخر في السلسلة. وباستمرار إضافة المرتبطة يزداد بسرعة درجة تركيز ML_2 بينما تنخفض درجة تركيز ML ، وحينئذ يصبح ML_3 هو السائد، حيث يصبح ML و ML_2 غير ذي أهمية، وهكذا حتى يتكون المعقد الأعلى ML_n مع قرب الاستبعاد التام لجميع المعقدات الأخرى عند درجات تركيز عالية جداً للمرتبطة. وتمثل هذه العلاقات كما هو مبين بالمخططات المبينة في الشكل رقم (٤٩، ٣).



الشكل (٤٩، ٣). العلاقة بين نسب المعقدات $[Cd(CN)_c]^{2-c}$ المختلفة وبين درجة تركيز المرتبطة.

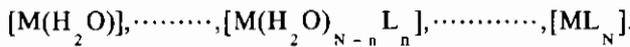
$$\alpha_c = [Cd(CN)_c] / \text{total Cd} \quad \sum \alpha_c = \sum_{c=0}^{c=4} [Cd(CN)_c]$$

إن التناقص المستمر لقيم K_i بزيادة في عدد المرتبطات هو المتوقع، نظراً لوجود تغيرات طفيفة في طاقات الرابطة بين الفلز والمرتبطة (الروابط M-L). وهذه هي الحالة العادية، فمثلاً في نظام $Ni^{2+}NH_3$ الذي نتحدث عنه، فإن قيم الاثنائي للتفاعلات المتتابعة $[Ni(NH_3)_{i-1}] + NH_3 = [Ni(NH_3)_i]$ تقع جميعها في المدى ١٦,٧-١٨ كيلو جول/مول.

وهناك أسباب عديدة للتناقص المستمر في قيم K_i بزيادة عدد المرتبطات:

- ١ - عوامل إحصائية.
- ٢ - زيادة الإعاقة الفراغية بزيادة عدد المرتبطات عندما تكون أكبر حجماً من جزيئات الماء المستبدلة.

٣ - عوامل كولومية (كهربية) وتظهر بشكل كبير في المعقدات المحتوية على مرتبطات مشحونة. ويمكن معالجة العوامل الإحصائية بالطريقة الآتية: نفترض (كما هو مؤكد في حالة Ni^{2+}) أن عدد التناسق يظل كما هو خلال السلسلة:



القطع الجزيئية $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ لها المواقع n التي يتم فقدان المرتبطة منها، بينما القطع الجزيئية $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$ لها المواقع (N-n+1) التي عندها يتم اكتساب المرتبطة. وبالتالي فإن الاحتمالية النسبية عند المرور من $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ إلى $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n+1}]$

يتناسب مع $(N-n)/(n+1)$. وبذلك فإنه اعتماداً على هذه الاعتبارات الإحصائية وجد أن:

$$K_{n+1}/K_n = \frac{(N-n)}{n+1} \cdot \frac{N-n+1}{n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)}$$

في النظام $Ni^{2+} - NH_3$ حيث تكون $(N=6)$ نجد المقارنة بين النسب العملية للثوابت المتتالية وبين النسب المحسوبة من العلاقات السابقة، كما هو مبين بالجدول رقم (٣، ١٥). النسب العملية أقل من النسب المتوقعة إحصائياً مما يدل على أن هناك عوامل أخرى لها أهمية

الجدول رقم (٣، ١٥). مقارنة بين القيم العملية والإحصائية لثوابت التكوين لمعقدات $Ni^{2+} - NH_3$.

إحصائية	عملية
K_2/K_1	0.28
K_3/K_2	0.31
K_4/K_3	0.29
K_5/K_4	0.36
K_6/K_5	0.2

وهناك حالات تكون فيها النسب العملية للثوابت غير ثابتة أو تتغير، بدلاً من

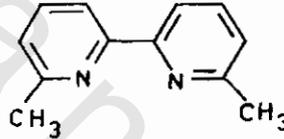
كبر إحدى هذه الثوابت أو صغرهما. وهناك أسباب عديدة لهذا:

- ١ - التغير المفاجئ في عدد التناسق والتهجين عند خطوة ما في تكوين المعقد.
- ٢ - تأثيرات فراغية خاصة والتي تعمل فقط عند خطوة محددة من التناسق.
- ٣ - تغير مفاجئ في التركيب الإلكتروني لأيون الفلز عند خطوة محددة من تكوين المعقد. كل من هذه العوامل سوف توضح الآن.

قيم k_3/k_2 تكون منخفضة في المعقدات الهالوجينية للزئبق (II)، القطع الجزيئية HgX_2 تكون خطية بينما القطع الجزيئية $[HgX_4]^{2-}$ تكون على شكل هرم رباعي الأوجه. ويفترض حدوث التغير من حالة التهجين sp إلى حالة التهجين sp_2 عند الانتقال من $[HgX_2]$ إلى $[HgX_3]$.

قيم K_3/K_2 تكون منخفضة في معقدات الإيثيلين ثنائي الأمين مع Zn^{II} ويعتقد أن هذا يرجع إلى التغير من حالة التهجين sp^3 إلى حالة التهجين sp^3d^2 إذا ما فرضنا أن $[Zn(en)_2]^{2+}$ هرمي رباعي الأوجه. بالنسبة لنظام Ag^+-NH_3 تكون $K_2 > K_1$ يثبت أنه خطي، وأن حالة التهجين sp يحتمل التوصل إليها مع $[Ag(NH_3)_2]^+$ بينما لا تحدث مع $[Ag(NH_3)(H_2O)_3]^+$.

بالنسبة للمركب ٦,٦ - ثنائي ميثيل - ٢,٢ - ثنائي البيريدين شكل رقم (٣,٥٠) نجد أن عددا كبيرا من أيونات الفلزات التي تُكوّن معقدات مع ثلاثة جزيئات من ٢,٢ - ثنائي البيريدين يمكنها فقط تكوين المعقدات الثنائية $[Mbipy_2]$ أو الأحادية، أو في بعض الأحوال لا تتكون معقدات على الإطلاق نظرا للإعاقة الفراغية بين مجموعات الميثيل والمرتبطات الأخرى المتصلة بالأيون.



شكل (٣,٥٠). التركيب الجزيئي لثنائي ميثيل ثنائي البيريدين.

في سلاسل المعقدات للحديد Fe^{II} مع ١٠,١ - فينانثرولين (وأیضا مع ٢,٢ - ثنائي البيريدين) تكون K_3 أكبر من K_2 . وهذا يعزى إلى أن المعقد الثلاثي يكون عديم المغناطيسية (يعني أن أيون الحديدوز له الحالة المغزلية المنخفضة t_{2g}^6)، بينما في المعقدات الأحادية أو الثنائية - كما هو الحال في الأيونات المهذرة - يكون هناك أربعة إلكترونات مفردة. وهذا التغير من $(e_g)^2(t_{2g})^4$ إلى $(t_{2g})^6$ يسبب تغيراً كبيراً في الاثنالبي عند إضافة المرتبطة الثالثة، نظرا لأن الإلكترونات e_g تكون مضادة للرابطة.

(٣, ٦, ٣) ثبات المعقدات الكيميائية

يتم قياس ثبات المعقدات الكيميائية من خلال مقارنتها مع بعض المركبات الثابتة. وبما أن معظم طرق التحليل الكيفي تُجرى في وسط مائي عند تكوين العقد،

فإن المرتبطة تحل محل الماء بارتباطها بأيون الفلز. وعلى وجه التبسيط نأخذ الحالة عندما يكون L أحادي المخلب، وتجاهلنا الشحنة. إذن العملية يمكن توضيحها بالتابع للمرحلة التي لها ثابت اتزان K كما يلي:

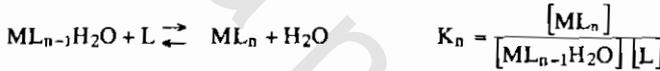


$$K_1 = \frac{[ML(H_2O)_{n-1}]}{[M(H_2O)_n][L]}$$

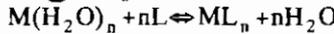


$$K_2 = \frac{[ML_2(H_2O)_{n-2}]}{[ML(H_2O)_{n-1}][L]}$$

وهكذا إلى أن نصل إلى المرحلة النهائية:



ويمكن جمع المعادلات السابقة إلى أن نصل إلى التفاعل الكلي لجميع المراحل:



$$B_n = \frac{[ML_n]}{[M(H_2O)_n][L]^n}$$

استبدال الماء يهمل بالإجماع إذ أن تركيزه يفترض أنه ثابت.

الثابت النهائي (أو ثابت الاتزان) B_n يمكن توضيحه على أنه ثابت الاتزان

الكلي لجميع المراحل:

$$B_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

هذه الثوابت عبارة عن ثوابت ثيرموديناميكية والتي تعبر عن النظام عندما يصل إلى حالة الاتزان. ولا بد أن يوضح الفرق بينه وبين الثوابت الحرارية الأخرى. عدد من

المعلومات جمعت ومن خلالها استنتج عدد من القوانين النهائية التي تهتم بالعوامل التي تحدد ثبات مثل هذه المعقدات كما يلي :

(١, ٣, ٦, ٣) أيون المعدن وشحنته

يكون المعقد أكثر ثباتا في حالة الأكسدة الثلاثية للمعدن أكثر من حالات الأكسدة الأخرى. وثبات معقدات الأيونات الثنائية لعناصر الدورة الانتقالية الأولى بغض النظر عن نوع المرتبطة كما في الترتيب التالي : $Zn^{II} > Cu^{II} < Ni^{II} < Co^{II} < Fe^{II} < Mn^{II}$ والتي تعتبر عكس أنصاف أقطار أيوناتها الموجبة. هذه الملاحظات تعطي فكرة بأن المعادن في حالة الأكسدة الثنائية والثلاثية تكون الرابطة الكيميائية على درجة عالية من الخصائص الإلكترونية. الإلكتروستاتيكية.

(٢, ٣, ٦, ٣) العلاقة بين المعدن والذرة المانحة

تصنف المعادن علي نوعين :

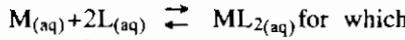
(أ) نوع a وهي عبارة عن أيونات المعادن المستقبلية للإلكترونات (أو الأحماض الصلبة hard acids) وتعطي معقدات ثابتة مع المرتبطات المحتوية على ذرات مانحة من النوع (N,O,F) وتحتوي عناصر المجموعة IA, IIA وعناصر اللانثانيدات والأكثينيدات وعناصر الدورة الأولى من العناصر الانتقالية (من VB←IIIB).

(ب) نوع b (أو الأحماض اللينة Soft acids) وتعطي معقدات ثابتة مع المرتبطات التي ذراتها المانحة ذرات أثقل من مجموعات N , O , F⁻ وتضم العناصر Ir , Pt, Au, Hg , Ag, Pd, Rh ، بينما تعتبر العناصر الانتقالية المتبقية خطأ فاصلا ، الجدول رقم (١٦، ٣).

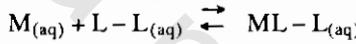
النوع b من المستقبلات أقل إيجابية وتملك مدارات d ممتلئة وتكون معظم معقداتها الثابتة مع المرتبطات التي لديها زوج من الإلكترونات والتي تملك كذلك مدارات π فارغة جاهزة لكي تقبل بعض إلكترونات المدارات d للمعدن، وبالتالي سوف يكون ثبات معقداتها عكس نوع المستقبلات من النوع a. إذن فإن ثبات معقداتها مع أيونات الهالوجينات تتناقص بهذا الترتيب $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

نوع المرتبطات

بمقارنة ثبات المعقدات المتكونة بروابط مختلفة. وإحدى المؤثرات المهمة هي المرتبطات المخليبية فإذا كانت المرتبطة L أحادية المخلب والمرتبطة L-L ثنائية المخلب ولتبسيط ذلك يمكن مقارنة الحالتين التاليتين كما يلي :

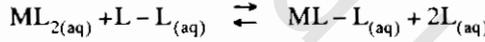


$$B_L = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$B_{L-L} = \frac{[ML-L]}{[M][L-L]}$$

ويتم جمعهما بالطريقة التالية :



$$K = \frac{[ML-L][L]^2}{[ML_2][L-L]} = \frac{B_{L-L}}{B_L}$$

وقد أوضحنا التجارب أنه إذا كانت الذرة المانحة في المرتبطة L هي الذرات المانحة نفسها في المرتبطة L-L، وأن المرتبطة L-L سوف ترتبط على شكل مرتبطة مخليبية فإن المرتبطة L-L سوف تزيح المرتبطة L والتفاعل يسير إلى الجهة اليمنى وهذا الثبات يعرف بالتأثير المخليبي (Chelate effect). وهذا الاستبدال من أهم الأنظمة في الكيمياء الحيوية وكذلك في الكيمياء التحليلية. هذا المؤثر يكون في الغالب بوضوح $B_L > B_{L-L}$ أو $K > 1$ ومن قياسات ثابت الاستقرار β عند درجات حرارة مختلفة يمكن حساب ΔG° بالتعويض في العلاقة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln B$$

كما يمكننا حساب كل من ΔH° و ΔS° بالتعويض عن قيمة ΔG° في العلاقة التالي:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$