

٧٢٥
٢٠

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل

٥٤٦
٧٢٥
٢٠
١٤١٨

الكيمياء اللاعضوية

تأليف

الدكتور عصام جبريل سلوي

كلية التربية - جامعة الموصل



١٤١٨

مقدمة :

منذ ان بدأت التدريس وضعت نصب عيني أن أقدم لطلبتنا الاعزاء وسيلة تقرب اليهم ماصعب من مادة الكيمياء اللاعضوية، مما حدا بي أن أقدم على تأليف هذا الكتاب الذي حاولت فيه ان اتناول بالبحث والدراسة أغلب مفردات منهج الكيمياء اللاعضوية المقرر على طلبتنا ليكون لهم عوناً ومرجعاً يفزعون اليه للافادة والاستيعاب.

فكان هذا الكتاب على قسمين رئيسين : في القسم الاول منه شرح واف للبنية الذرية والانواع من الاواصر في المركبات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها. وقد استعمل أيضاً شرحاً للخواصل الدورية والحوامض والقواعد والمذيبات اللامائية. وفيه ايضاح مفصل للنظريات والفرضيات الاساسية التي تفسر هذه المواضيع المختلفة.

وفي القسم الثاني شرح مفصل لكيمياء العناصر غير الانتقالية وخواصها الكيميائية والفيزيائية وطرق تحضيرها وانواع المركبات التي تكونها.

إن هذا الكتاب جهد متواضع اقدمه بين ايدي الدارسين راجياً أن يكون إسهامة في التعريب والتقريب ، منتظراً أن ينال قبولاً وتقويماً مما له علاقة درساً أو تدریساً.

وفي الختام ، اقدم جزيل الشكر والتقدير لكل من أسهم في اظهار هذا العمل وبخاصة للدكتور وسام ابراهيم والسيد سعيد جاسم الزبيدي للجهد الذي بذلاه في تدقيق وتنقيح هذا الكتاب.

ومن الله التوفيق

د . عصام جرجيس سلومي

محتويات الكتاب

القسم الاول - البنية والفعالية .

الفصل الاول - بنية الذرة .

الفصل الثاني - التأصر الايوني

الفصل الثالث - التأصر التساهمي

الفصل الرابع - القوى الكيميائية

الفصل الخامس - كيمياء الحوامض والقواعد

الفصل السادس - الكيمياء في المحاليل المائية وغير المائية

القسم الثاني - كيمياء العناصر غير الانتقالية

الفصل السابع - العناصر غير الانتقالية

الفصل الثامن - الهيدروجين

الفصل التاسع - الفلزات القلوية

الفصل العاشر - فلزات الاتربة القلوية

الفصل الحادي عشر - عناصر مجموعة البورون

الفصل الثاني عشر - عناصر مجموعة الكاربون

الفصل الثالث عشر - عناصر مجموعة النتروجين

الفصل الرابع عشر - عناصر مجموعة الاوكسجين

الفصل الخامس عشر - عناصر مجموعة الهالوجينات

الفصل السادس عشر - الغازات النبيلة

المصادر

الفهرس

، القسم الاول
- البنية والفعالية -

الفصل الاول

(Structure of the atom)

بنية الذرة

في نهاية القرن الاخير كان بإمكان الكيميائيين اعطاء تفسيرات كافية لظواهر عديدة بفوانين الغازات والتكافؤ وبعض العلاقات الاولية المشابهة لكن دون اعطاء أية معلومات عن البنية الحقيقية للذرة. لقد كان رذرفورد (Rutherford) في سنة 1911 اول من حاول (نتيجة للتجارب التي قام بها مساعده Geiger و Marsden) اعطاء تفسير للبنية الذرية بافترضه الذرة النووية (nuclear atom) التي تتركز كتلتها كلياً (تقريباً) في حجم صغير نسبياً. في تلك الحقبة كانت الفيزياء في حالة اضطراب ، فالميكانيك الكلاسيكي الذي افترضه نيوتن (Newton) على شكل نظرية الجسيمة (Corpuscular theory) ، التي قدمت الى الجمعية الملكية سنة ١٦٧٥ ولقيت قبولاً جيداً انذاك لوصفها بصورة جيدة الحركات المختلفة مثل حركة الكواكب وغيرها كان عاجزاً عن حل المسائل الحديثة بدقة كافية ولحل مثل هذه المسائل في الفيزياء ، عمل بعض العلماء مثل بلانك (plank) وانشتاين (Einstein) وبور (Bohr) على فتح الطريق لاكمال وفهم بنية الذرة والتآصر الكيميائي (Chemical bonding)

1-1- الاشعة الكهرومغناطيسية (Electromagnetic radiation)

1- اشعاع الجسم الاسود (Black body radiation) :

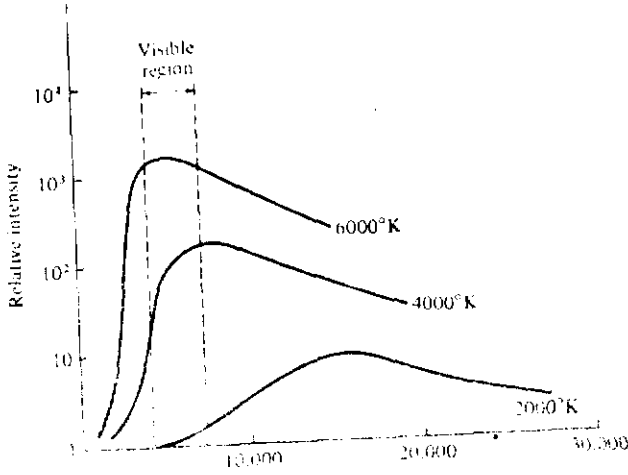
من المعروف جيداً انه عند تسخين جسم ما ، مثل قضيب من الحديد او فتيل من التنغستون ، تنبعث منه اشعة مرئية اذ يتوهج اولاً ويصبح لونه أحمر ثم برتقالياً وأصفر واخيراً يصبح ابيض اللون وحتى عند درجة حرارة الغرفة تنبعث من الاجسام اشعاعات حرارية (اشعة تحت الحمراء Infrared radiation) . ينطبق الاصطلاح اشعاع الجسم الاسود اذ تكون الاشعاع من فوتونات فقط تنبعث نتيجة للتهيج الحراري (thermal excitation) للذرات وليس نتيجة لانعكاس الاشعة عن الوسط المحيط (الجسم لايعكس اي ضوء ولهذا فهو اسود تماماً) . من الصعب عملياً الحصول على اشعاع الجسم الاسود بصورة كاملة من الاجسام مثل فتيل المصباح او قضيب الحديد

لكن الفرن الذي تبعث منه الاشعة خلال فتحة صغيرة (اذ يعمل بشكل جسم اسود لان الضوء الذي يدخل الفرن يمتص في الداخل ولا ينبعث) يخدم هذا الغرض بصورة جيدة .

يتوقع . من الناحية « الكلاسيكية » ، ان يخضع اشعاع الجسم الاسود لمعادلة رايلي - جينس (Rayleigh - Jeans) التي تفترض وجوب زيادة شدة الاشعاع مع مربع التردد (frequency) . من الواضح ان ذلك غير صحيح والا لفرق الكون بالاشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) والاشعاعات الاخرى عالية التردد . بين الشكل (-) النتائج الحقيقية لدراسات اشعاع الجسم الاسود اذ تتبع الاشعة ذات الطول الموجي الواسع النموذج « الكلاسيكي » بصورة جيدة ، لكن الشدة تنخفض حين حدوث النقطة القصوى عند اطوال موجية اقصر (ترددات اعلى) .

لقد كان حل بلانك لهذه المسألة اول نجاح لنظرية الكم (quantum theory) اذ افترض أن الطاقة لا يمكن أن تبعث أو تمتص بصورة مستمرة . كما هو معروف كلاسيكياً لكن الذرات تشع أو تمتص الطاقة بشكل وحدات محددة أو كمات (quanta) . والأبعد من ذلك . افترض أن طاقة كل كم تتناسب مع تردد الفوتون (photon) .
 $E = h \nu$. اذ يعرف h بأنه ثابت بلانك ($h = 6.62 \times 10^{-27}$ ارك ثانية) . ودمج هذه الفرضيات مع قانون التوزيع السنتاتيكي لبولتزمان (Boltzmann) استطاع بلانك أن يفسر المنحنيات المبينة في الشكل (1-1) . ينتج الانخفاض في المنحنيات عند التردد العالي من الاختفاء الكبير للذرات ذات الطاقة العالية التي ينبعث منها الاشعاع ذو التردد العالي (لذلك طاقة عالية) كما موضح في معادلة بولتزمان . وعند زيادة درجة الحرارة . تصبح حالات الطاقة العالية مشغلة أكثر نوعاً ما وتزاح النقطة القصوى (maximum) الى ترددات اعلى ..

يمكن التعبير عن تردد الضوء بعدة طرق . يعود تردد الضوء . . الى طول موجته . . عكسياً خلال سرعة الضوء ($c = 10^{10} \text{ سم} / \text{ثانية}$) $\nu = c \lambda$ تكون وحدة التردد دورات لكل ثانية (cps) او الهرتز (Hertz) ويعبر عن الطول الموجي بالسنتيمترات او الانكسروم (A) ($1 \text{ سم} = 10^8 \text{ سم}$) أو النانومتر 11 نانومتر = مليمكرون = 10^{-7} سم) .



شكل 1-1 - الكثافة النسبية لاشعاع الجسم الاسود كدالة طول الموجة عند درجات حرارة مختلفة

2- تشابه الكم (quantum analogy) :

من السهل غالباً وبخاصة عند التعرف على فرضية غريبة لأول مرة. النظر اليها بدلالة التشابه مع ما هو مالوف عادة وهنا يجب التحفظ بصورة خاصة في عدم قبول التشابه كلياً لأنها بعد كل ذلك تشابهات فقط وتمثل فرضيات نظرية الكم بما يأتي :

(1) يمكن للطاقة ان تنتقل فقط بشكل عدد صحيح من الحزم او الكمات المحددة.

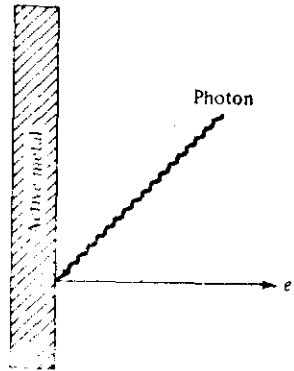
(2) قد تكون هذه الكمات ذات حجوم متغيرة .كبيرة او صغيرة.يمكن فهم هذه الوضعية بدلالات التشابه الآتي : هناك نوع من المكائن يمكن الحصول منها .باستعمال قطع نقدية معدنية،على بعض المأكولات والمشروبات وغير ذلك . فاذا توفرت القطع النقدية المعدنية الكافية امكن شراء كوب واحد من الشاي مثلا بقطعة واحدة او كوبين بقطعتين او عدد n بعدد n من القطع النقدية . فاذا لم تتوفر القطع النقدية الكافية ووجد بدلاً من ذلك قطعة معدنية من فئة اقل فانه من غير الممكن الحصول على نصف كوب من الشاي وتعمل الماكينة على اهمال هذه القطعة النقدية . على اية حال يمكن بهذه القطعة النقدية الصغيرة الحصول على شيء اخر اقل سعراً من الشاي . كذلك لا يمكن

شراء عشر كوب من الشاي بقطعة نقدية اقل من ذلك . بصورة مشابهة لا يمكن لكم من الطاقة ان يؤدي قفزة كمية معينة لكنه قد يكون كافياً لقفزة أصفران نظام الكم لا يمكن ان يقبل كما غير كاف من الطاقة ومن ثم ينتظر كمية اضافية من الطاقة لحدوث التحول .

3- التأثير الكهروضوئي (Photoelectric effect):

يعد تطبيق انشتاين لنظرية الكم على التأثير الكهروضوئي في سنة 1905 احدى النجاحات الاولى للنظرية ، اي انبعاث الالكترونات من الفلز تحت تأثير الضوء الساقط عليه .

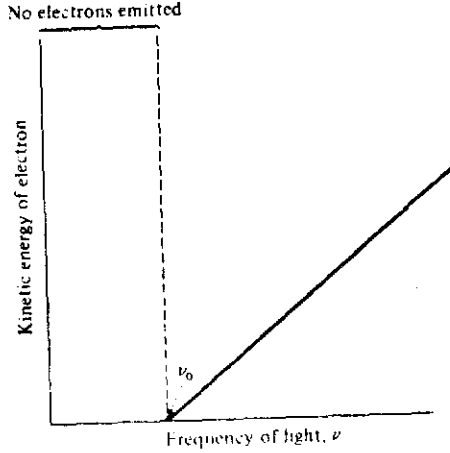
- 1- تجربة : عند قصف (bombardment) فلز مثل السيزيوم أو البوتاسيوم أو الصوديوم بطاقة على شكل فوتونات تنبعث الالكترونات من سطح الفلز (شكل 1-2) .
يمكن ايجاد طاقة الالكترونات المنبعثة ، لوحظت النتائج الاتية :



شكل 1-2- رسم تخطيطي للتأثير الكهروضوئي .

- أ- لا تعتمد طاقة الالكترونات على شدة الضوء الساقط ، اذ يتعارض ذلك كلياً مع الفرضيات الكلاسيكية التي تنص بان طاقة الالكترونات المنبعثة تتناسب مع شدة الضوء الساقط .
ب- يتناسب عدد الالكترونات تناسباً طردياً مع شدة الضوء الساقط .

- ج- تتناسب طاقة الالكترونات مع تردد الضوء الساقط .
 د- حين يكون تردد الضوء اقل من قيمة معينة لا تنبعث الالكترونات من سطح الفلز
 (انظر الشكل (1-3))



شكل 1-3- الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة كدالة لتردد الضوء الساقط .

- 2- توضيح انشتاين : اقترح انشتاين ان فرضيات بلانك التي استعملها في توضيح اشعاع الجسم الاسود هي كالآتي :
 أ- يعد كل فوتون جسيمة لها كم من الطاقة يتم ايجادها بتردد الضوء الساقط ،
 $E = h \nu$ ، فعند اصطدام الفوتون بالفلز ينتقل هذا الكم من الطاقة الى أحد الالكترونات .
 ب- يمتلك الالكترون المنبعث طاقة حركية تتمثل بالمعادلة الآتية

$$E = \frac{1}{2} m v^2$$

- ج- لتحرير الالكترون من سطح الفلز يجب ان تتوفر طاقة تسمى دالة الشغل (function)
 W_0 * لانجاز ذلك

• تعود هذه الكمية من الطاقة الى طاقة التأين (ionization energy) لكنها لا تشابه معها .

نتيجة لما تقدم يتضح ان الفلزات الأكثر نشاطاً مثل السيزيوم تنبعث منها الإلكترونات عند ترددات اوطأ كثيراً من الفلزات الأقل نشاطاً . يتمثل التردد الحرج (critical frequency) الذي يطابق الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترون من سطح الفلز ، لكن بدون تجهيزه بالطاقة الحركية ، بالمعادلة الآتية :

$$W_0 = h \nu^0$$

وهكذا ، يمكن مساواة طاقة الفوتون مع الطاقة الكلية للإلكترون :

$$E_{\text{photon}} = h \nu = W_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - W_0$$

اذ تصف المعادلة الاخيرة الخط المستقيم المبين في الشكل (1-3) . ويمثل التقاطع طاقة دالة الشغل المطابقة مع ν^0 . ويمثل الانحدار (slope) ثابت بلانك h . وهكذا . مع ان التجربة لم تكن متوافقة كلياً بدلالة النظرية الكلاسيكية . استطاع انشتاين ان يبين امكانية معاملة هذه الظاهرة مباشرة بواسطة نظرية الكم .

4- التحليل الطيفي . (Spectroscopy) :

عند تحليل الضوء ذي الترددات الثابتة المنبعث من ذرات الهيدروجين المهيجة وجد انه يتكون من مجموعة من الخطوط الطيفية سميت باسم مكتشفها (جدول 1-1) . (سلسلة ليمان (Lyman) في المنطقة فوق البنفسجية) وسلسلة بالمر (Balmer) في المنطقة المرئية (visible) وسلاسل كل من باشن (Paschen) وبراكيت (Brackett)

وفند (Pfund) في المنطقة تحت الحمراء (infrared) . في سنة 1885 ربط بالمر ترددات السلسلة التي تحمل اسمه بدلالة متغير صحيح واحد ومن ثم بين رايدبرك (Rydberg) ان معادلة بار تمثل حالة خاصة من المعادلة الاكثر عموماً التي تنطبق على جميع الخطوط في طيف الهيدروجين :

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_2 \text{ اكبر من } n_1$$

مثال :

اذا كان $n_1 = 3$ و $n_2 = 2$. فإن

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 15,240 \text{ Cm}^{-1}$$

او اذا كان $n_1 = 4$ و $n_2 = 2$. فإن

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 20,570 \text{ cm}^{-1}$$

جدول 1-1 - طيف الهيدروجين.

n_2	n_1	التردد (cm^{-1})	طول الموجة (A°)	السلسلة
1	6	106, 600	938	ليمان
1	5	105, 300	950	
1	4	102, 800	973	
1	3	97,480	1,026	
1	2	82, 260	1,216	
2	7	25, 190	3,970	بالمر
2	6	24, 380	4,102	
2	5	23, 040	4, 340	
2	4	20, 570	4, 861	
2	3	15, 240	4, 861	
2	3	15, 240	6,563	
3	8	10, 470	9, 546	باشن
3	7	9,950	10, 050	
3	6	9, 142	10,938	
3	5	7, 801	12,818	
3	4	5, 333	18, 751	
4	6	3, 800	26,300	براكيت
4	5	2, 470	40,500	
5	6	1, 350	74,000	فند

يتضح أن سلسلة ليمان تتكون من ترددات ناتجة عن $n_2 = 1$ و $n_1 = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$ وبصورة مشابهة لسلاسل كل من بالمر، $n_2 = 2$ ، وباشن، $n_2 = 3$ ، وبراكيت، $n_2 = 4$ ، وفند، $n_2 = 5$. تمثل الترددات المحسوبة في المثال السابق خطوط لسلسلة بالمر وقد أرخضت لخطوط فرانهورفر (Fraunhofer) لطيف ضوء الشمس المرئي إذ تنتج على شكل ذرات في الطبقة الخارجية الباردة من الجو نتيجة لامتصاص فوتونات

تطابق هذه الانتقالات الالكترونية.

1-2- ذرة بور (The Bohr atom) :

حاول نيلس بور (Niels Bohr) في سنة 1913 تفسير سلوك الذرات بدلالة النموذج الديناميكي البسيط للذرة وبمساعدة فرضيات نظرية الكم التي كانت حديثة في تلك الفترة . لقد اتضح أن بور استعمل بعض الفرضيات من نظرية الكم الجديدة والبعض الآخر من الفرضيات الكلاسيكية للفيزياء ، نتيجة لذلك حصل بور على نموذج هجين كان من الناحية الفلسفية . غير مقنع . من ناحية اخرى . استطاع هذا النموذج أن يحقق

نجاحاً ملحوظاً في تفسير طيف ذرة الهيدروجين . وباجراء بعض التطويرات عليه . أستعمل لتفسير اطياف عناصر اخرى . ولقد اشتملت نظرية بور على الفرضيات الآتية :

1- وجود الحالات الثابتة (Stationary states) : حسب النظرية الكلاسيكية . ينتج عن دوران الالكترون حول النواة اتباعه طريقاً حلزونياً ومن ثم سقوطه في النواة نتيجة لاستمرار انبعاث طاقته بصورة ثابتة ليعطي اشعة مستمرة . ونظراً لعدم حدوث ذلك . افترض بور وجود حالات ثابتة تكون فيها طاقة الالكترون ثابتة .

2- شرط التردد (frequency condition) : افترض بور ان انبعاث الطاقة أو امتصاصها يحدث فقط حين يقفز الالكترون من حالة ثابتة واحدة الى اخرى . ويتمثل مثل هذا الانتقال بالعلاقة $E_2 - E_1 = h \nu$. بهذه الطريقة امكن تحديد طاقة الذرة وسمح فقط بحالات طاقة محددة .

وهكذا يمكن وصف ذرة بور كالآتي :

1- يتحرك الالكترون حول النواة في مدارات دائرية (لقد الغي سمر فيلد فيما بعد هذا التحديد وسمح بالمدارات الاهليجية التي تمثل الدائرة حالة خاصة منها).

2- افترض ان التجاذب الكولومبي (Coulombic attraction) بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة في المدار يعمل على بقاء الذرة بصورة متماسكة .

3- لا يشع الالكترون بصورة مستمرة مع تناقص مستمر في الطاقة . لافتراض وجوده في حالة ثابتة

4- تعد المدارات التي يمتلك فيها الالكترون عزماً زاوياً (angular momentum)

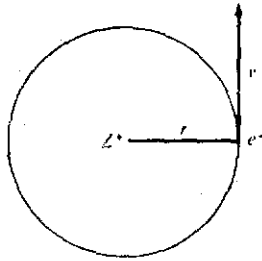
هي المسموحة فقط . بمعنى آخر ان العزم الزاوي محدد بوحدات

5- تكتسب الذرة ، وتفقد الطاقة بشكل كمات حين يتحرك الالكترتون من احد مستويات الطاقة الى آخر .

6- بغير هذه الفرضيات فان النظام يتبع قوانين الفيزياء الكلاسيكية .

1- مستويات الطاقة ونصف قطر ذرة بور :

لأخذ بنظر الاعتبار ذرة الهيدروجين المبينة في الشكل (1-4) اذ تمثل Z عدد البروتونات في النواة $Z = 1$ للهيدروجين لكنها اكبر من ذلك للذرات الاخرى ، و



شكل 1-4- رسم تخطيطي لذرة بور .

الشحنة الالكترونية (القدرة المطلقة نفسها على كل من البروتون والالكترتون) . يمتلك الالكترتون الدائر الكتلة m ويتحرك بسرعة v ، تمثل r نصف قطر المدار . والآن يجذب الالكترتون الى النواة حسب التجاذب الكولومبي ولهذا فانه يمتلك الطاقة الكامنة الآتية :

$$V = - \frac{Z e^2}{r} \quad (1)$$

لتوضيح اشارات الطاقة الكامنة والحركية ، تؤخذ الطاقة صفر شرطاً لامتلاك النواة والالكترتون طاقة مساوية صفرأ حين تفصلهما مسافة لانهاية . (اية طاقة حركية ترفع الطاقة اعلى من صفر) (لذلك تكون موجبة) . اما الطاقة الكامنة فانها تعمل على جلب

من المفضل استعمال الكتلة المصححة (reduced mass) التي تعطي نتائج اكد دقة . وتعطى كالآتي :

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

اذ ان $m =$ كتلة الالكترتون و M كتلة النواة . اذ تعطي هذه الكتلة قيماً مختلفة قليلاً لثابت رايدبرك للنوى ذات الكتل المختلفة .

الجسيمات المشحونة سوية مما يسبب خفض طاقاتها (لهذا فانها سالبة) .
 تتمثل الطاقة الكلية للالكترون بمجموع الطاقة الكامنة V : والطاقة الحركية T :

$$E = V + T = - \frac{Z e^2}{r + \frac{1}{2} m v^2} \quad (2)$$

اذا كان الالكترون في مدار ثابت فإن القوة المركزية الطاردة (Centrifugal force)
 توازن تماماً قوة التجاذب الكولومبي :

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{Z e^2}{r^2} \quad (3)$$

وباعادة الترتيب .

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{Z e^2}{r} \quad (4)$$

وبتعويض حد الجهة اليمنى في معادلة (2) . نحصل على :

$$E = - \frac{Z e^2}{r} + \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} = - \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} = - \frac{1}{2} m v^2 \quad (5)$$

وبادخال فرضية كون العزم الزاوي محددًا :

$$m v r = \frac{n h}{2 \pi} \quad (6)$$

أو

$$v = \frac{n h}{2 \pi m r} \quad (7)$$

وبتعويض هذه العلاقة في المعادلة (5) نحصل على :

$$E_n = - \frac{2 \pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2} \quad (8)$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m e^2 Z} \quad (9)$$

مع أن معادلتني (8) و (9) تظهران غير صحيحتان نوعاً ما اذا جمعت العوامل الثابتة
 وحددت في ثابت واحد فانهما تصبحان اكثر وضوحاً اذا وضعنا بالشكلين الآتيين :

$$E_n = - \left(\frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2} \right) \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) = - R \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) \quad (10)$$

$$r = \left(\frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} \right) \left(\frac{n^2}{Z} \right) = a_0 \left(\frac{n^2}{Z} \right) \quad \dots(11)$$

تعود معادلة (10) الى معادلة رايدبرك التي يمكن أن تتحول اليها بسهولة ، اذ تمثل R ثابت رايدبرك ، 109, 677,581 سم وهو أحد الثوابت الفيزيائية المعروفة الاكثر دقة. يمثل الثابت a_0 القيمة 0.529 \AA وهو نصف قطر بور لذرة الهيدروجين في حالة طاقتها الواطئة أو في حالة الاستقرار (ground state)

2- الخواص الموجية للمادة وقاعدة اللا تحديد :

(Wave properties of matter and the uncertainty principle)

في سنة 1924 افترض لويس دي برولي (Louis de Broglie) امكانية ازالة بعض الصفات الاصطناعية في ذرة بور اذا أخذ الالكتران على أنه موجة وليس جسيمة. في الحقيقة : يعد ذلك مربكاً لأنه ينبغي عد الالكتران موجة وجسيمة كالفوتون الذي يظهر الخواص الموجية والجسيمية اعتماداً على التجربة التي يتم اجراؤها . وللفوتون يمكن مساواة الطاقة بدلالة التردد مع طاقة الكتلته المكافئة للحصول على طول موجته :

$$E = h \nu = mc^2 \quad (12)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h}{mc} \quad (13)$$

افترض دي برولي ان الجسيمات تظهر خواصاً موجية مع $\lambda = h / mv$ لبقاء الالكتران في الحالة الثابتة . يجب ان يكون موجة واقفة (standing wave) اي ان محيط المدار يجب ان يكون عدداً صحيحاً من اطوال الموجات :

$$n \lambda = 2 \pi r \quad (14)$$

وتعويض علاقة طول الموجة من معادلة (13) :

$$\frac{n h}{m v} = 2 \pi r \quad (15)$$

$$mvr = \frac{n h}{2 \pi} \quad (16)$$

يتضح هنا ان فرضية بور للعزم الزاوي المحدد هي نتيجة مباشرة للطبيعة الموجية للالكتران.

والآن نتضح امكانية اهمال جميع النواحي الكلاسيكية في معالجة البنية الذرية ولا يمكن بعد ذلك مقارنة الذرة بالنظام الشمسي لانه بالنسبة للكواكب يمكن قياس موقعها بدقة لكن ذلك ليس سهلاً بالنسبة للالكترون الذي يمتلك الطبيعة الموجية . حتى اذا اهملنا هذه الناحية لوجود الالكترون وعددها ككرة صغيرة جداً فان المسألة تبقى بدون حل . واذا نظرنا الى الالكترون تحت تأثير الفوتون المخترق فانه يغير من موقعه وعزمه ، ويعمل خفض طاقة الفوتون (زيادة طول الموجة) على قلة فعالية التحليل وزيادة اللا تحديد في موقع الالكترون ، ويؤدي نقصان طول الموجة لتحسين التحليل (زيادة التردد والطاقة) على زيادة اللا تحديد في العزم . تتوافق هذه الملاحظات مع قاعدة هايزنبرك (Heisenberg) في اللا تحديد التي تنص على انه من غير الممكن معرفة موقع وعزم الجسيمة بدقة وانه كلما كان ايجاد احدها دقيقاً وجب ان يكون الآخر غير محدد بدرجة اكبر . يمكن مقارنة ناتج اللا تحديدات بالقدرة مع ثابت بلانك

$$\Delta_{mv} \cdot \Delta_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (17)$$

3-1 - المعادلة الموجية (The Wave equation) :

افترض شرودنكر (Schrodinger) في سنة 1926 المعادلة الموجية التي تحمل اسمه . لقد كان غرض هذه المعادلة لوصف سلوك الجسيمات التي تكون الذرة بالطريقة نفسها التي يصف بها الميكانيك الكلاسيكي للجسيمات . تتمثل المعادلة الموجية في الابعاد الثلاثة كالآتي :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (18)$$

اذ يمثل كل من

ψ = الدالة الموجية (Wave function)

X, Y, Z = الاحداثيات في الفراغ .

m = الكتلة .

h = ثابت بلانك .

E = الطاقة الكلية .

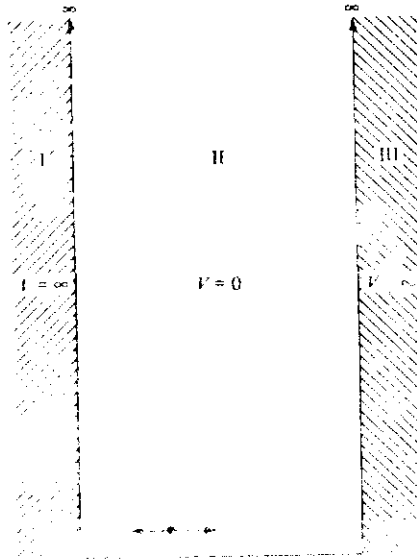
V = الطاقة الكامنة .

تعد الدالة الموجية ψ حلاً للمعادلة الموجية . وللموجات الحقيقية تتطابق ψ مع سعة الموجة الموجة ولهذا ليس لها وجود فيزيائي في التطبيق الحالي . وهكذا ، كما ان شدة الموجة الضوئية مثلاً ، تعطى بمربع القدرة ، كذلك فان احتمال وجود الجسيمة يتناسب مع مربع دالته الموجية .

1- الجسيمة في الصندوق (Particle in a box) :

بصورة عامة ، قد يكون حل المعادلة الموجية للذرة صعباً جداً او غير ممكن ، لكنه يمكن توضيح مثل هذا الحل بمعالجة مسألة مشابهة ، وهي للجسيمة في صندوق احادي البعد ، فالجسيمة المحصورة في مثل هذا الصندوق تشابه بطريقة ما الالكترون الموجود في الذرة ثلاثية البعد . ويمكن اجراء تشبيه اقرب بالنسبة للجزيئة الخطية المتقارنة (molecule linear conjugate) حيث يكون الالكترون حر الحركة خلال الطول الكلي للجزيئة .

لنأخذ بنظر الاهتمام الجسيمة في الصندوق كما هو مبين في الشكل (1-5) . تؤخذ



شكل 1-5- حالة الجزيئة في صندوق احادي البعد . تكون الجسيمة حرة الحركة في المنطقة II (من صفر الى a) لكن ليس في المنطقتين I و III .

الطاقة الكامنة في المنطقتين I, III (خارج الصندوق) بأنها مالا نهائية (لا يمكن للجسيمة الهروب من الصندوق) في حين تؤخذ داخل الصندوق مساوية صفراً. تحت هذه الظروف يفترض ميكانيك نيوتن ان للجسيمة احتمالية متساوية لوجودها في اي جزء من الصندوق ويسمح لطاقة الجسيمة الحركية ان تأخذ اية قيمة. بعكس ذلك، كما سلاحظ لاحقاً، يؤدي الميكانيك الموجي الى نتائج مختلفة تماماً.

سنستعمل المعادلة الموجية احادية البعد وندخل القيم المناسبة للطاقة الكامنة، V :

$$I, III ; V = \infty \quad \frac{d^2 \psi}{dX^2} + \frac{8 \pi m}{h^2} (E - \infty) \psi = 0 \quad (19)$$

$$II ; V = 0 \quad \frac{d^2 \psi}{dX^2} + \frac{8 \pi m}{h^2} (E = 0) \psi = 0 \quad (20)$$

سندخل التحديدات الآتية على الدالة الموجية ψ :

1- يجب ان يكون للدالة ψ قيمة منفردة : ينتج ذلك من حقيقة ان احتمال ايجاد

الجسيمة يتناسب مع ψ^2 ، واذا لم تكن منفردة القيمة وجب وجود احتمالين او اكثر لايجاد الجسيمة عند النقطة نفسها من الفراغ ، وهذا بالطبع مستحيل.

2- يجب ان تكون ψ محدودة : ينبغي ان تكون قيمة ψ^2 محدودة لانها تمثل احتمالية.

3- يجب ان تكون ψ مستمرة : جميع الموجات الحقيقية مستمرة وسنجعل ذلك شرطاً للنظام المستعمل هنا.

تعد قيمة $\psi = 0$ صفراً هي القيمة الوحيدة للدالة ψ التي تحقق المعادلة (19) في المنطقتين I و III لان أية قيمة محدودة للدالة ψ ، الجهة اليسرى من معادلة (19) تساوي مالا نهائية ، لاتكون صفراً.

بالنسبة للمنطقة II هناك مسألة ايجاد حل يحقق المعادلة (20) وفي الوقت نفسه

يعطي قيمة $\psi = 0$ صفراً عند $X = a$ و $X = 0$ صفراً ، الجهة اليسرى من معادلة (19) نفترض الحل التجريبي الآتي :

$$\psi = A \cos \beta X + B \sin \beta X \quad (21)$$

اذ أن

$$\beta = (2 mE)^{1/2} \frac{2 \pi}{h} \quad \dots (22)$$

و

$$\beta^2 = 8 \pi^2 \frac{mE}{h^2} \quad \dots (23)$$

يمكن الآن اعتبار هذا الحل التجريبي باجراء التفاضل مرتين بالنسبة الى X ونبين أنه يحقق المعادلة (20):

$$\frac{d\psi}{dx} = -A\beta \sin \beta x + B\beta \cos \beta x \quad \dots (24)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -A\beta^2 \cos \beta x - B\beta^2 \sin \beta x \quad \dots (25)$$

وبإعادة الترتيب نحصل على :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\beta^2 (A \cos \beta x + B \sin \beta x) \quad \dots (26)$$

ويضرب المعادلة (21) بالحد β^2 نحصل على :

$$\beta^2 \psi = \beta^2 (A \cos \beta x + B \sin \beta x) \quad \dots (27)$$

وبجمع المعادلتين (26) (27) :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2 \psi = 0 \quad \dots (28)$$

يبين البحث في الحل المفترض ان ψ هي في الحقيقة منفردة القيمة ومحدودة .
ولأجل ان تكون مستمرة ، $\psi =$ صفراً عند $x = 0$ و $x = a$ ،
إذا كانت $x = 0$ صفراً ،

$$\psi_0 = A \cos \beta_0 + B \sin \beta_0 \quad \dots (29)$$

$$\cos 0 = 1 \quad \dots (30)$$

لهذا ،

$$A = 0 \quad \psi = B \sin \beta x \quad \dots (31)$$

وعند $x = a$

$$B \sin \beta a = 0 \quad \dots (32)$$

والآن لا يمكن ان تكون B مساوية صفراً لانه اذا ساوت ذلك ، $\psi = 0$ صفراً لجميع قيم x ، $\psi^2 = 0$ صفراً ، ويكون احتمال ايجاد الجسيمة في أي مكان مساوياً صفراً وهذه بالطبع وضعية غير ممكنة . لذلك $\sin \beta a = 0$ صفراً و $a = n\pi$ صفراً ، π ، 2π ، 3π ، الخ ، أو

(33) $\beta a = n\pi$ ، اذ تمثل n عدداً صحيحاً ، لهذا يكون الحل للدالة الموجية كالآتي :

$$\psi = \frac{B \sin n\pi x}{a} \quad \dots (34)$$

نحتاج للحصول على طاقة الجسيمة الى مساواة قيمة β التي تم الحصول عليها من المعادلة (33) مع القيمة المعطاة اصلاً في المعادلتين (22) (23) :

$$\beta^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \quad \dots (35)$$

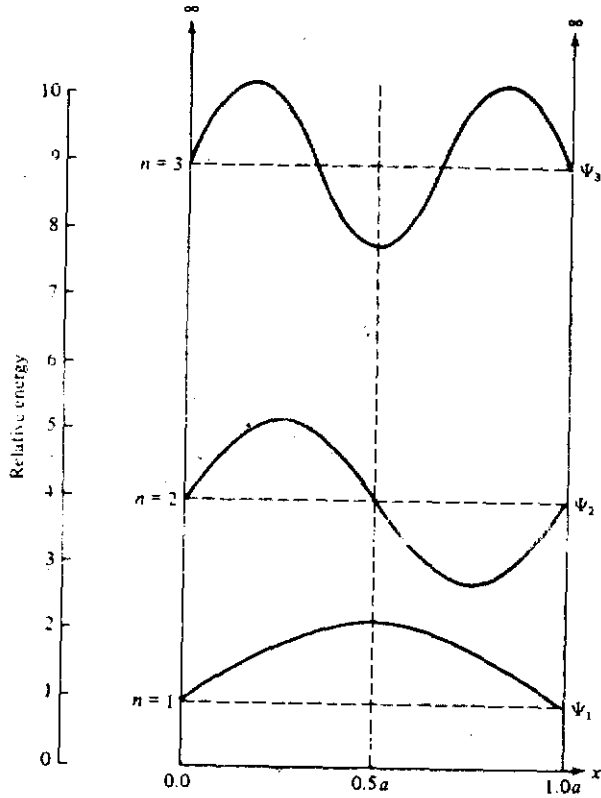
$$E = \frac{n^2 h^2}{8m a^2} \quad \dots (36)$$

للحالة الاكثر عموما التي تتمثل بالصندوق ثلاثي الابعاد ، تعطى الطاقة بالمعادلة الآتية :

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad \dots (37)$$

تعد نتائج حسابات الجسيمة في الصندوق ذات اهمية خاصة بالنسبة للنقطتين الآتيتين :

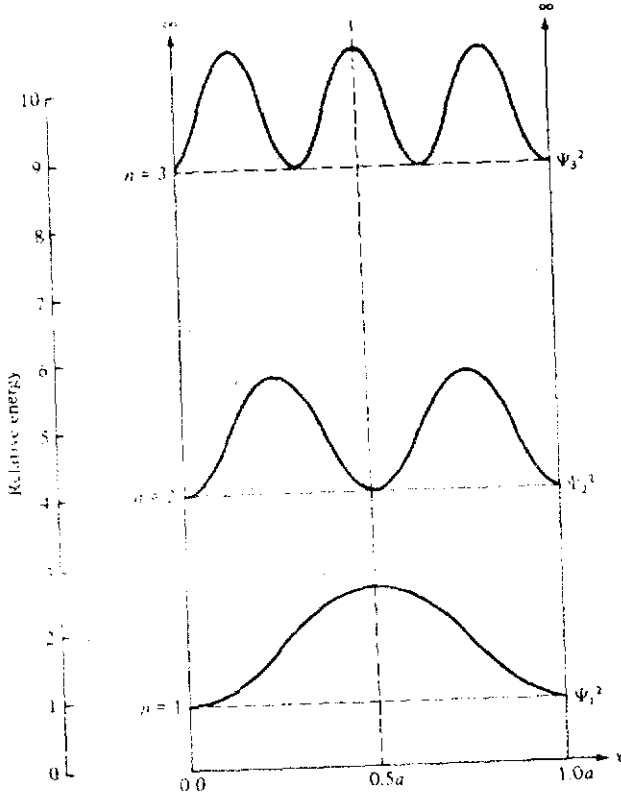
1- بعكس الفرضية الكلاسيكية ، يعد احتمال ايجاد الجسيمة غير ثابت لكنه دالة X والأبعد من ذلك تعتمد احتمالية ايجاد الجسيمة في جزء معين من الصندوق على طاقة الجسيمة (انظر الشكلين 1-6 ، 1-7) .



شكل 1-6 - الدوال الموجية للجسيمية في الصندوق. لاحظ ان الطاقة لا تعتمد على x وتعطى بالخط المنقطع لكل قيمة من n

2- من الاختلافات الاخرى عن الفرضيات الكلاسيكية هي حقيقة ان طاقات معينة فقط ، تعود الى عدد الكم n (للمندوق احادي البعد) ، تكون مسموحاً بها . كذلك لا تكون طاقة الصفر مسموحاً بها [$n \neq 0$ صفرأ لان ذلك يسبب $\psi = 0$ صفرأ ويكون الحل غير دقيق - تكون احتمالية ايجاد الجسيمه صفرأ ($\psi^2 = 0$ صفرأ) ولذلك فانها لا توجد] وتزداد الطاقة مع n^2

من النقاط ذات الاهمية الاخرى هي حقيقة (انظر المعادلتين 36 و 37) الحاجة الى عدد كم لكل درجة من الحرية (لكل بعد) مسموح به للجسيمه. لذلك نتوقع للذرة ثلاثية البعد ثلاثة اعداد كم تعود الى الموقع الفراغي للالكترون.



شكل 1-7 - دوال احتمالية الجسيمة في الصندوق .

2- التعديل (Normalization) :

تبقى عملية اخرى يجب اجراؤها ليكون حل المعادلة الموجية كاملاً. نحتاج هنا ان تمثل ψ^2 دالة الاحتمالية، ولغرض استعمالها بهذا الشكل من الضروري جعلها معدلة، اي تعديلها بحيث يكون مجموع الاحتمالات لايجاد الجسيمة خلال جميع الفراغ يساوي واحداً. وهذا يكفيء القول في ان احتمال ايجاد الجسيمة هو مؤكد (اذا بحثنا في كل مكان). للصندوق احادي البعد:

$$\psi = \frac{B \sin n\pi x}{a} \quad \dots (38)$$

$$\int_0^a \psi^2 dx = B^2 \int_0^a \frac{\sin^2 n\pi x}{a} dx = 1 \quad \dots (39)$$

$$\frac{1}{B^2} = \int_0^a \frac{\sin^2 n\pi x}{a} dx \quad \dots (40)$$

إذا تم حل هذه المعادلة بالنسبة إلى B نحصل على معامل التعديل :

$$B = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \quad \dots (41)$$

1-4 ذرة الهيدروجين :

مع ان حل معادلة شرودنكر لذرة الهيدروجين غير صعب جداً ، الا انه لن نعمل على حلها هنا لان اهتمامنا يتركز على النتائج اكثر من اهتمامنا بالطريقة . ومن الجدير بالذكر ان الطريقة لا تختلف عما تم استخدامه سابقاً للجسيمة في الصندوق . في حالة ذرة الهيدروجين يتمثل الصندوق بكرة ذات جدران منحدره بدلاً من جدران عمودية ، وكما في حالة الجسيمة في الصندوق تتطابق شروط الحجز مما يجعل حل المعادلة الموجية ممكناً ، وهذه الشروط هي :

- أ- يجب ان تكون الدالة الموجية منفردة القيمة .
- ب- يجب ان تكون الدالة الموجية مستمرة .
- ج- يجب ان تصبح الدالة الموجية صفراً عند اللانهاية . يعد هذا الشرط ضرورياً لتكون الذرة محدودة .
- د- يجب ان تكون احتمالية ايجاد الالكترون في جميع مناطق الفراغ مساوية واحداً ، اي انه ، يجب ان تكون الدالة الموجية قياسية .

لقد وجد ان الحل لذرة الهيدروجين يتضمن ثلاثة اعداد كم (كما هو متوقع للنظام ثلاثي البعد) ، m_l, l, n ، وستشرح القيم المسموحة لاعداد الكم هذه فيما بعد . يسمى كل حل معروف لمجموعة من اعداد الكم m_l, l, n بدالة ايجن (eigenfunction) اذ يمثل اوربتالاً في ذرة الهيدروجين .

لرسم الدوال الموجية الكاملة ، من الضروري ، بصورة عامة ، وجود مخطط رباعي الابعاد مع احداثيات لكل من الابعاد الفراغية الثلاثة (x, y, z او r, θ, ϕ) وقيمة رابعة للدالة الموجية .

لحل هذه المسألة وجعلها أكثر سهولة لفهم توزيع الإلكترونات الحقيقي خلال الذرة . من الشائع عادة تقسيم الدالة الموجية ψ . الى ثلاثة اقسام : كل منها دالة بمتغير واحد من المناسب جداً استخدام الاحداثيات القطبية (Polar Coordinates) وهكذا . نحصل على :

$$\psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)} \quad \dots (42)$$

اذ تعطي $R_{(r)}$ اعتماد ψ على المسافة من النواة ويعطي كل من Θ و Φ الاعتماد الزاوي .

1- الدالة الموجية نصف القطرية R :

(The radial wave function)

تمثل الدوال نصف القطرية للاوربتالات الثلاثة الاولى في ذرة الهيدروجين كالتالي :-

$$n = 1, l = 0, m_l = 0, R = \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \text{ , 1s اوربتال}$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0, R = \left(\frac{1}{2} \sqrt{2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \text{ , 2s اوربتال}$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0, R = \left(\frac{1}{2} \sqrt{6} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \text{ , 2p اوربتال}$$

تعطي المصادر الآتية الصيغ العامة لدوال ايجن نصف القطرية بدلالة اعداد الكم n و l :

L. Pauling " The nature of the chemical bond " Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.

D.J. Royer "Bonding theory" . New York . 3968 .

وتعطي الدوال الموجية الكاملة بضمنها الاجزاء نصف القطرية والزاوية خلال الغلاف في التسلسل n من قبل بولنسك

$(6 = n)$ و $(3 = n)$ و

F. A. Cotton and G. Wilkinson, " Advanced Inorganic Chemistry " . New York, 1966 $(n = 3)$.

اذ تمثل Z الشحنة النووية و e اساس اللوغارتم الاعتيادي و $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0.529$ انكستروم . في حالة ذرة الهيدروجين $Z = 1$. لكنه يمكن بناء اوربتالات مشابهة تكون فيها Z اكبر من واحد لعناصر اخرى . في حالة الذرات متعددة الالكترونات من المستحيل الحصول على حلول دقيقة للمعادلة الموجية . وتستخدم غالباً الاوربتالات المشابهة للهيدروجين .

بالرغم من ظهور الدوال نصف القطرية جسيمة الا انه قد يمكن اظهار النواحي المهمة منها بتجميع الثوابت . للذرة المعينة : تكون Z ثابتة ويمكن جمعها مع ثوابت اخرى لينتج عنها دوال ابسط : كالآتي :-

$$n = 1, l = 0, m_l = 0, R = K_{1s} e^{-Zr/a_0}, \quad 1s \text{ اوربتال}$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0, R = K_{2s} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}, \quad 2s \text{ اوربتال}$$

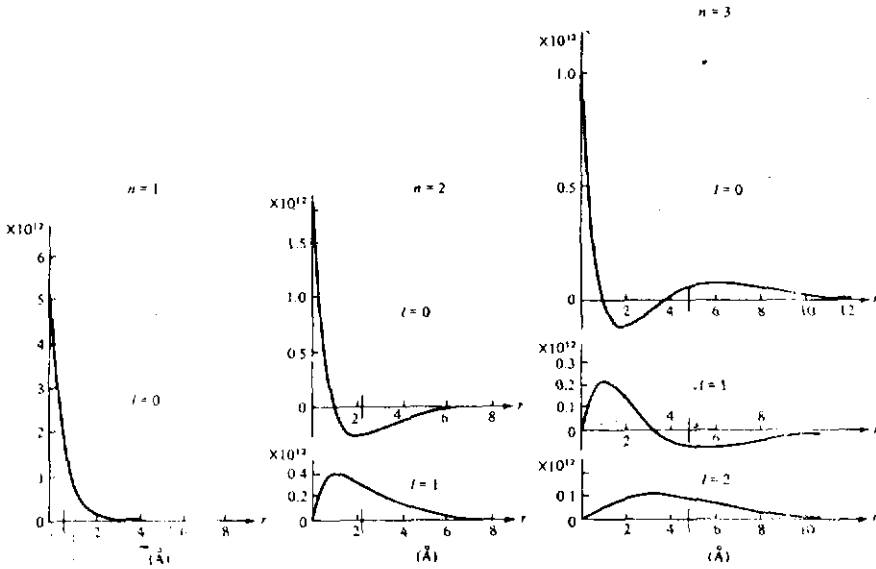
$$n = 2, l = 1, m_l = 0, R = K_{2p} r e^{-Zr/2a_0}, \quad 2p \text{ اوربتال}$$

من اكثر المظاهر وضوحاً للدوال الموجية نصف القطرية هو ان جميعها تمثل انحلالاً اسياً (exponential decay) (حسابياً يشابه بالشكل انحلال النظائر النشطة اشعاعياً) . كما ان الانحلال يكون ابطاً في حالة $n = 2$ مما هو عليه في الحالة $n = 1$. ويمكن جعل ذلك عاماً للدوال نصف القطرية :

اي انها تنحل بشكل e^{-Zr/na_0} . لهذا السبب يزداد نصف قطر الاوربتالات المختلفة (في الحقيقة . نصف القطر الاكتر احتمالاً) مع زيادة n . والمظهر الثاني هو وجود عقدة (node) في الدالة نصف القطرية $2s$. عند $r = 2a_0/Z, R = 0$ وتتغير قيمة الدالة

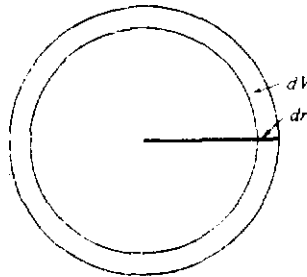
نصف القطرية من موجبة الى سالبة . مرة ثانية . يمكن جعل ذلك عاماً : تمتلك اوربتالات s عدد n من العقد واوربتالات p العدد $n - 1$. الخ . يبين الشكل (1 - 8) . الدوال نصف القطرية لاوربتالات $1s$ و $2s$ و $2p$ لذرة الهيدروجين .

نظراً لان اهتمامنا يتركز على احتمالية ايجاد الالكترونات عند نقاط مختلفة في الفراغ . فسنتهم بمربع الدوال نصف القطرية اكثر من اهتمامنا بالدوال نفسها . من الطرق



شكل 8-4 - الجزء نصف القطري لدوال ايجن للهيدروجين في حالة $n = 1, 2, 3$.

المفيدة للنظر الى المسألة هو ان نأخذ بنظر الاهتمام تكون الذرة من طبقات بشكل يشابه كثيراً للبصلة ومن ثم اختبار احتمال ايجاد الالكترون في الطبقة التي تمتد من r الى $r + dr$. كما هو مبين في الشكل (1-9)، ويمكن ان يؤخذ حجم الغلاف الرقيق بأنه dV . والآن يكون حجم الكرة كالتالي:



شكل 9-1 حجم الغلاف ذي السمك dr .

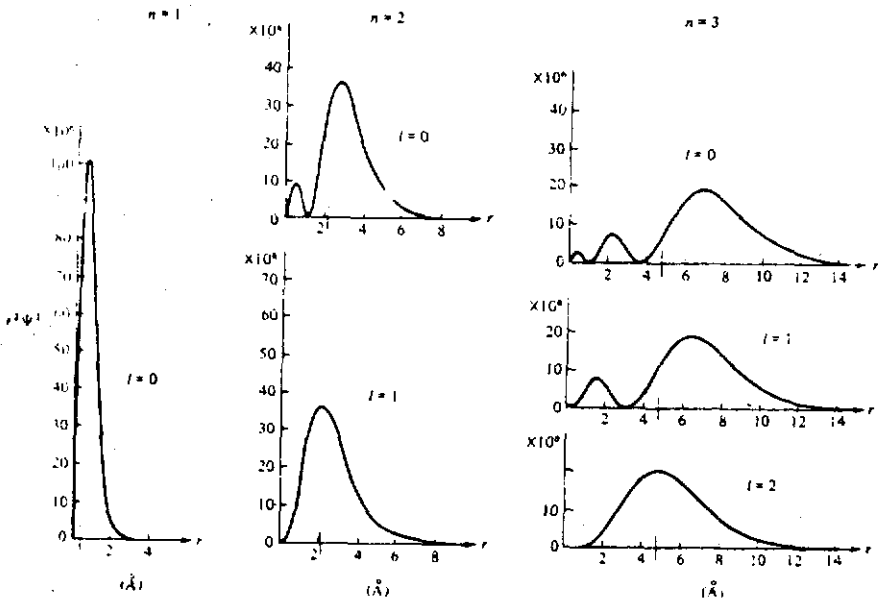
$$V = \frac{4 \pi r^3}{3} \quad \dots (43)$$

$$dV = 4 \pi r^2 dr \quad \dots (44)$$

$$R^2 dV = 4 \pi r^2 R^2 dr \quad \dots (45)$$

لنأخذ بنظر الاهتمام الجزء نصف القطري من الدالة الموجية لاورنتال $1s$ كما هو مرسوم في الشكل (1-8) ، فعند تربيعه وضربه بالحد $4\pi r^2$ نحصل على دالة الاحتمالية المبينة في الشكل (1-10) . يمكن الحصول على المظاهر الرئيسة لهذه الدالة ، وصفاً ، كالآتي :

1- عند $r = 0$ ، $O = 4\pi r^2 R^2$ ، لذلك ينبغي ان تكون القيمة عند النواة صفراً .



شكل 1 10 دوال الاحتمالية نصف القطرية في حالة $n = 2, 1, 3$ لذرة الهيدروجين . تعطي الدالة احتمال ايجاد الالكترون في الغلاف الكروي ذي السمك dr عند مسافة r عن النواة .

2- للقيم الكبيرة من r تقترب R من الصفر ولهذا يجب ان يقترب الحد $4\pi r^2 R^2$ من الصفر.

3- فيما بين r و R اللتين تكون قيمهما محدودة توجد قيمة عليا في الرسم المبين في شكل الاحتمالية $(4\pi r^2 R^2)$ كدالة للحد r . من المفيد ملاحظة حدوث هذه القيمة العليا عند $a_0 = r$ ، قيمة نصف قطر بور. تختلف صورة الميكانيك الموجي للذرة عن صورة بور في ذكرها ان الالكترون قد يوجد بصورة اكثر عند المسافة 0.529 انكستروم حين $n = 1$ في ذرة الهيدروجين.

كذلك يبين الشكل (1-10) دوال احتمالية مشابهة لاوربتالات $2s$ و $2p$ و $3s$ و $3p$ و $3d$. لاحظ أيضاً أنه بالرغم من أن الدالة نصف القطرية لاوربتال $2s$ موجبة $(r < 2a_0/z)$ وسالبة $(r > 2a_0/z)$ ، تكون دالة الاحتمالية موجبة في كل مكان (كما يجب أن تكون لتأخذ معنى فيزيائياً) نتيجة لعملية التربيع.

يشير وجود العقدة في الدالة الموجية الى نقطة في الفراغ يصبح عندها احتمال ايجاد الالكترون صفراً. وهنا يظهر تساؤل مفيد عن كيفية انتقال الالكترون من احدى جهات العقدة الى الجهة الاخرى اذا لم يوجد تماماً عند العقدة؟ وبعد هذا التساؤل غير صحيح لانه يفترض كون الالكترون جسيمة. اما اذا اخذنا الالكترون بانه موجة واقفة، فلا تظهر أية مشكلة لانه يمكن ان يوجد آنياً على جهتي العقدة.

لقد هيا ديراك (Dirac) معالجة حقيقية تختلف عن النظرية الاعتيادية بعدد من الطرق:

1- لا يوجد عقد نصف قطرية اوزاوية في ذرة ديراك، بل مناطق تصبح فيها الكثافة الالكترونية قليلة جداً.

2- يتضح ان البرم الالكتروني (electron spin) هو نتيجة طبيعية لحركة الالكترون خلال الذرة.

3- لا تكون الالكترونات ذات قيمة واحدة من امتحلة (degenerate) تماماً، بل مختلفة قليلاً بالطاقة.

4- يتبين ان المعالجة الاعتيادية لتداخلات البرم الاوربتالي (spin-orbit interaction) هي معالجة اصطناعية.

بسبب وجود عقدة واحدة او اكثر قيمة عليا صغيرة في الكثافة الالكترونية بين النواة واكبر قيمة عليا. ويذكر غالباً انه ليس لهذه العقد والقيمة العليا تأثير كيميائي. لكن ذلك يؤدي الى الارباك. فهناك طريقتان يمكن ان تؤثر فيها هذه العقد والقيمة العليا على الناصر:

1- في حالة الاصرة التساهمية. كما سنلاحظ فيما بعد. سنهتم جداً بالتداخل (overlap) الكلي للاوربتالات الذرية التي تتحد لتكوّن الاصرة. لاتعد المناطق من الفراغ التي تكون فيها الكثافة الالكترونية واطئة. وخاصة في الاماكن التي تتغير فيها اشارة الدالة الموجية. مناطق جيدة للتداخل. وهكذا. يمكن ان نتصور انه اذا وقعت عقدة الدالة الموجية الاورتالية في المكان المناسب فانها تضعف الاصرة التساهمية كثيراً. وقد اقترحت * مثل هذه العقدة نصف القطرية في اوربتالات 4d قبل تحضير ايون البيروبروميت (perbromate ion) كسبب واضح لعدم وجود هذا الايون. وبعد تحضير هذا الايون (BrO₄⁻) اتضح عدم ضرورة مثل هذا التفسير وقد أجريت حسابات دقيقة وجد بعدها ان العقد تقع قريبة جداً من النواة بحيث لا تؤثر على الناصر.

2- تعد حقيقة قضاء الالكترونات في اوربتالات s جزءاً قليلاً من وقتها قريبة من النواة مهمة جداً في ايجاد طاقة الاورتالات. فطاقات تأين الكترونات تكون اعلى عادة من طاقات تأين الكترونات (يستمر هذا الانحدار بالنسبة لالكترونات 2, d) لان لالكترونات p قابلية اختراق اكبر. اي انها ذات كثافة الكترونية اكبر في منطقة النواة. وهذا هو السبب الاساس المسؤول عن ترتيب مستويات الطاقة بالشكل 1s, 2s, 2p, 3s, 3p ... الخ.

2- الدوال الموجية الزاوية (Angular wave functions)

يعمل الجزء الزاوي من الدالة الموجية على ايجاد الترتيب الفراغي للسحابة الالكترونية وتغير اعتماده على نوع الاوربتال الذي تتضمنه. أي اوربتالات s, p, d أو f. وعلى اتجاهه في الفراغ. على أية حال. للنوع المعين من الاورتالات مثل s أو p لا تعتمد

* D. S. Fitch, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 771 (1963).
* F. H. Appelman, J. Am. Chem. Soc., 90, 1900, (1968).

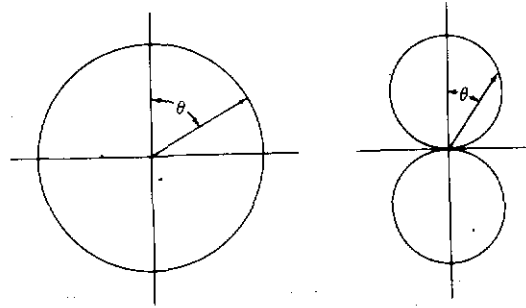
الدالة الموجية الزاوية على عدد الكم الاساس (Principal quantum number) اومستوى الطاقة . وتتمثل بعض الدوال الموجية الزاوية بما يأتي :

$$l = 0, m_l = 0, \Theta \Phi = \left(\frac{1}{4} \pi \right)^{1/2}, \quad \text{اوربتال } s$$

$$l = 1, m_l = 0, \Theta \Phi = \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{1/2} C \cos \theta, \quad \text{اوربتال } p_z$$

$$l = 2, m_l = 0, \Theta \Phi = \left(\frac{5}{16} \pi \right)^{1/2} (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad \text{اوربتال } d_z$$

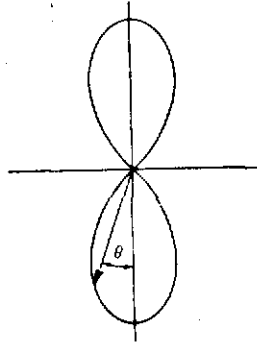
يوضح الشكل (1-11) الدوال الزاوية لاوربتالي s و p_z . لاوربتال s لا تعتمد $\Theta \Phi$ على الزاوية وتكون ذات قيمة ثابتة . لذلك يكون الرسم دائرياً . او بمعنى آخر كروياً في ثلاثة أبعاد . ونحصل لاوربتال p_z على كرتين متلامستين . بتشابه مع ذلك اوربتالاً p_x و p_y



شكل 1-11 الجزء ايزواي من الدالة الزاوية لاوربتالات الشبهه بالهيدروجين (جهة اليسار) واوربتالات p (جهة اليمين) . يبين الشكل بعدين من الدالة ثلثية الابعاد .

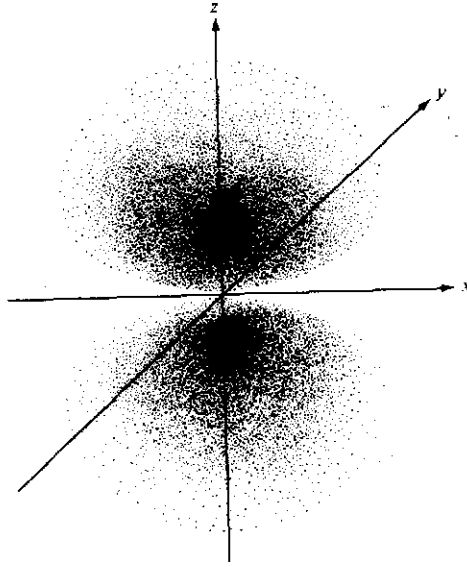
p_y بالشكل لكنهما يكونان باتجاه المحورين x و y . على التوالي . اما بالنسبة لاوربتالات d فان الدالة الزاوية الاساس تتكون من اربعة فصوص (الشكل 1-18) .

بما أن اهتمامنا يتركز في احتمالية ايجاد الالكترون لذلك سنعمل على اختبار الدالة Φ^2 لأنها تتطابق مع الجزء الزاوي للدالة ψ^2 . عند تربيع الدوال الزاوية ، تتغير اوربتالات مختلفة بطرق مختلفة . ولا يسبب التربيع لاوربتال s أي تغير في الشكل لان الدالة هي نفسها في كل مكان ، وهكذا ، يتم الحصول على كرة اخرى ، لكن في حالة اوربتالات p و يصبح الشكل أكثر استطالة (الشكل 1-12) .



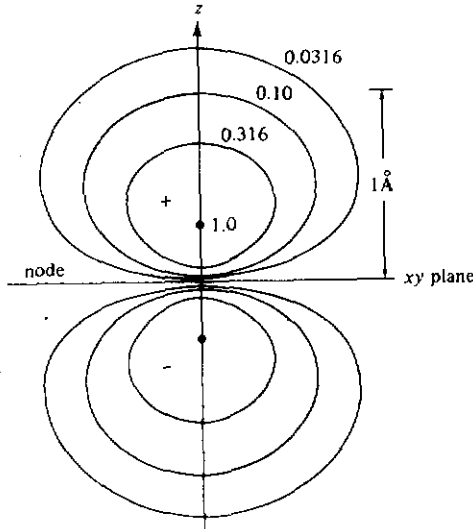
شكل 1-12 - دالة الاحتمالية الزاوية لاوربتالات p سببهه هيدروجين . بين الشكل بعدين فقط من الدالة ثلاثية الأبعاد .

من السهل اعطاء تفسير خاطيء للشكلين (1-11) (1-12) ، وليس لأي منهما معنى فيزيائي مباشر إذ ان كليهما عبارة عن رسوم لدوال رياضية ، تماماً كما في حالة الشكلين (1-8) و (1-10) وقد يستعملان للحصول على معلومات عن توزيع الالكترونات المحتمل ، لكنه لا يمكن عد أي منهما صورة للاوربتال ، ومن الحقائق المؤسفة ان رسوم الشكلين (1-11) (1-12) تعد في الغالب ممثلة للاوربتالات . والآن ، يمكن تعريف الاوربتال بأية طريقة نرغبها ، بالتوافق مع R^2, R, ψ^2 ، Φ أو Θ ، لكنه ينبغي معرفة ان الاشكال (1-10) ، (1-11) ، (1-12) و (1-8) هي دوال رياضية ورسومها بهذه الصورة لا يمثل الذرة . يميل الكيميائيون الى التفكير بدلالة السحابة الالكترونية (electron cloud) ولهذا فمن المحتمل ان تعطي ψ^2 افضل صورة للاوربتال . بين الشكلان (1-13) و (1-15) الطرق التي تبين الاحتمال الكلي لاجداد الالكترون ويشتملان على كل من الاحتمالات نصف القطرية والزاوية . مع ان الحثافة الالكترونية قد توضح بالتظليل (الشكل 1-13) أو



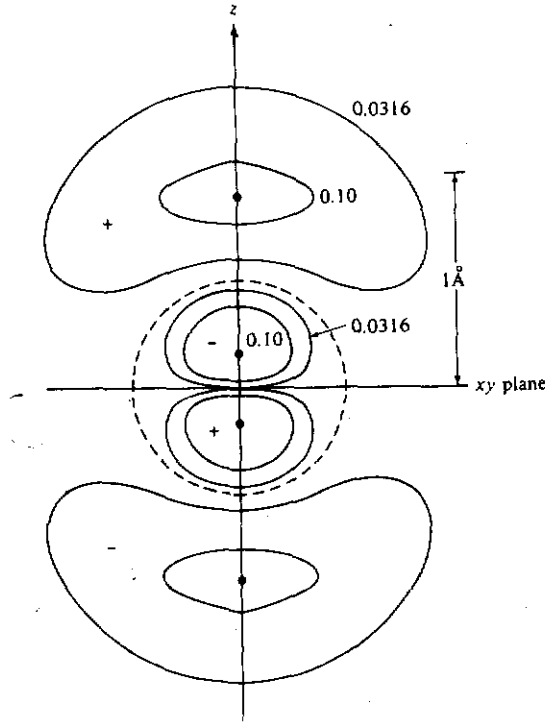
شكل 1-13 - تمثيل بصوري للكثافة الالكترونية لاوربital $2p$ شبيه الهيدروجين .

بخطوط دائرية متساوية الكثافة الالكترونية (الشكلان 1 - 14 و 1 - 15) الا أن الطريقة الاخيرة تعد دقيقة كميًا .



شكل 1 - 14 - خطوط الكثافة الالكترونية لاوربital $2p_z$ شبيه الهيدروجين في الكاربون . تتناسب قيم الخطوط الدائرية مع اعلى كثافة الكترونية . يمثل المستوي xy سطحاً عقدياً . تشير الاشارات (+ و -) الى الدالة الموجية الاصلية ψ_0

نظراً لأنه يعبر عن الدالة ψ^2 بدالة الاحتمالية الزاوية . فإن السؤال الذي قد يتبادر الى الذهن هو ماهية المعنى الحقيقي لها . فاذا لم تكن صورة للتوزيع الالكتروني انها تشابه أي رسم بياني آخر . فهي تمثل ببساطة رسوماً لقيمة الدالة (ψ^2) ضد المتغير θ أو ϕ . فاذا تم اختيار الزاوية θ فان احتمالية وجود الالكترون في ذلك الاتجاه (مجموع المسافات جميعها) تتناسب مع قدرة الموجة الذي يصل المنشأ برسم الدالة عند الزاوية .

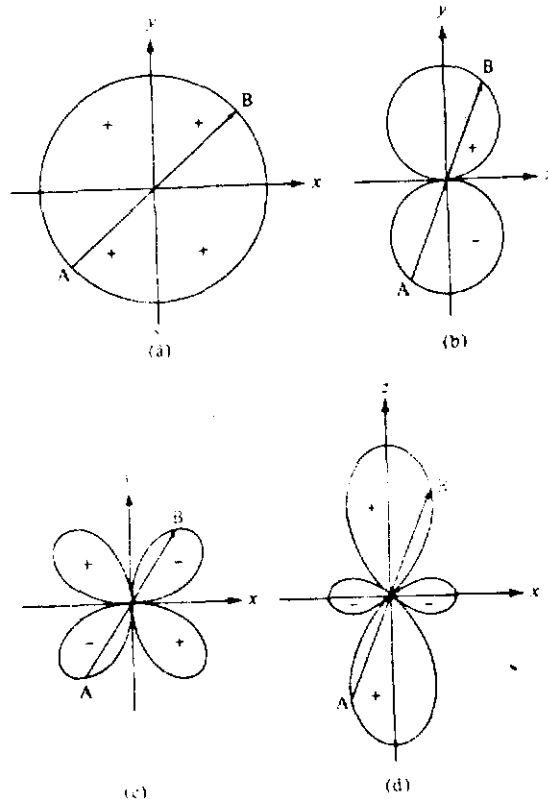


شكل (1 - 15)

عطرت الكثافة الالكترونية لاورينال $3p_z$ شبيه الهيدروجين في الكلور . تتناسب قيم الخطوط الدائرية مع اعلى كثافة الكترونية . يمثل المستوي xy والكرة ذات نصف القطر 0.52 تكسروم (الخط المقطع) سطوحاً عقدية . تشير الاشارات (+ و -) الى منشأ الدالة الموجية .

3- تماثل الاوربتالات (Symmetry of orbitals) :

يبين الشكل (1-16) مخططاً للجزء الزاوي من الدوال الموجية لاوربتالات $p \cdot s$ و d . تمثل اشارات الفصوص اشارة الدالة الموجية في هذه الاتجاهات. فمثلاً في اوربتال P_z حين $\theta = 90^\circ$. $\cos \theta = 0$ صفراً وفي حالة θ اكبر من 90° درجة واقل من



شكل 1-16 - الدوال الموجية الزاوية لاوربتالات $p \cdot s$ و d التي توضح التماثل الزوجي والفردية : (a) اوربتال s زوجي : (b) اوربتال P . فردي . اوربتال d_{xy} واوربتال dz^2 وكلاهما زوجي .

270 درجة يكون $\cos \theta$ سالباً . تعد اشارات الدوال الموجية مهمة جداً عند أخذ الناصر بين اوربتالين ناصرين بنظر الاهتمام . من المعتاد التكلم بدلالة تماثل الاوربتالات بشكل زوجي (gerade) وفردية (ungerade) اشارة الى العملية الميمنة فسي

المخططات - انقلاب (inversion) حول المركز. حين لا تتغير إشارة الدالة الموجية عند التحرك من أية نقطة A الى نقطة مكافئة B في الجهة المقابلة من المركز يقال للاوربتال بأنه زوجي او جبراد. يكون اوربتال s متكافئاً اذ أن إشارة الدالة الموجية الزاوية هي نفسها في كل مكان. وتعد اوربتالات d زوجية ايضاً (بين الشكل اثنين منها فقط). اما اوربتالات P فانها غير متماثلة بالنسبة للانقلاب وتتغير الإشارة في الانجاء من A الى B لذلك يكون التماثل فردياً (ungerade). وبالطريقة نفسها. تكون اوربتالات f فردية التماثل. ويشار الى هذه الرموز بصورة مختصرة بالحرفين g و u.

اضافة الى التماثل بالنسبة للانقلاب حول المركز. فان للاوربتالات خواصاً تماثلية اخرى بالنسبة للدوران حول المحاور الاخذائية المختلفة. وهنا يجب الانتباه الى نقطة مريكة نوعاً ما يستعملها الكيميائيون بصورة شائعة. ففي الشكلين (1-14) و (1-15) يلاحظ ظهور اشارات موجبة وسالبة صغيرة. فمع ان الشكل يشير الى احتمالية وجود الالكترون. ولهذا يجب ان يكون موجبا في اي مكان. إلا ان الاشارات الموجبة والسالبة تشير الى إشارة الدالة الموجية الاصلية. ψ . في هذه المناطق من الفراغ. فمثلاً. في الشكل (1-15) اضافة الى الانقلاب الناتج عن اوربتال p الفردي هناك عقدة ثانية (في الحقيقة سطح عقدي كروي) على مسافة $6a_0/z$ ناتجة عن الدالة الموجية نصف القطرية. مع ان ذلك قد يبدو مريباً. غير ذو فائدة وعليه فقد أصبح مقبولاً. بعد رسم ψ^2 مفيداً في محاولة لاعطاء صورة فيزيائية للذرة. لكن إشارة الدالة ψ مهمة بالنسبة للتأثير. لقد وجد ان مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين تستنتج كلياً بعدد الكم الاساس n وعلاقتها هي نفسها كما هو مبين للذرة به.

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \dots (46)$$

وفد ادخل تحديد الطاقة والعزم الزاوي كما افترضها بور. لكنها تتبع طبيعياً من المعالجة الموجية. قد يأخذ عدد الكم الاساس n اية قيمة صحيحة موجبة من واحد الى ما لانهاية:
 $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$.

بعد ذلك صحيحاً فقط في المعالجة غير النسبية. اما اذا اشتمل ذلك على التأثيرات النسبية فيلاحظ ان هناك اعتماد قليل على l ايضاً. يجب الا يكون ذلك مريباً بالنسبة للاختلافات الاكبر كثيراً بطاقات الاوربتالات الناتجة عن التداخلات الالكترونية في الذرات متعددة الالكترونات.

تمثل اوطاً (اكثر سالية) طاقة اقل قيمة من $n(1-n)$ وتزداد الطاقة (تصبح اقل الية) مع الزيادة في n الى ان تصبح $n = \infty$ في هذه الحالة لا يبقى الالكترون مرتبطاً بالذرة ولهذا لا يبقى محدداً وانما يأخذ أية كمية من الطاقة الحركية.

سراوح القيم المسموحة من l من صفر الى $n - 1$:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

$$0 - (l - n) =$$

يمثل عدد الكم l قياس العزم الزاوي الاوربتالي للالكترون ويتم به ايجاد شكل الاوربتال. يشار الى انواع الاوربتالات بالحروف g, f, d, p, s التي تطابق القيم من $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ فيما تقدم لاحظنا الدوال الموجية الزاوية والتوزيع الالكتروني الناتج. تستنتج طبيعة الدالة الموجية الزاوية من قيمة عدد الكم l .

للاوربتالات التي تكون فيها l اكبر من صفر. يوجد عدد $(2l + 1)$ من الطرق المتكافئة التي قد تترتب فيها الاوربتالات في الفراغ وتكون هذه الترتيبات منحلة (degenerate) في انعدام المجال الكهربائي او المغناطيسي. اي انها متساوية في الطاقة. لناخذ - مثلاً - اوربتال p . من الممكن وجود اوربتال p حيث تقع اعلى كثافة الكترونية على المحور z ويمثل المستوي xy مستويًا عقدياً. وهناك ترتيبات متكافئة لها اعلى كثافة الكترونية على طول المحور x أو y . يعمل تأثير المجال المغناطيسي على انفصام (splitting) هذا الانحلال الى مجموعة من ثلاثة اوربتالات من نوع p يعود عدد الكم المغناطيسي m_l الى مكون العزم الزاوي على طول المحور الذي تم اختياره مثل المحور z . ويعمل على ايجاد ترتيب الاوربتال في الفراغ. تتراوح قيم m_l من $-l$ الى $+l$:

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$$

وهكذا. حين $l = 1$. $m_l = -1, 0, +1$. لذلك توجد ثلاثة اوربتالات من نوع p ممكنة . p_x, p_y و p_z . بصورة متشابهة حين $l = 2$ (اوربتال d) . يأخذ m_l القيم $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$. وحين $l = 3$ (اوربتال f) فان $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

من الحقائق المفيدة هي كما ان اوربتال s الوحيد يكون كروي التماثل . فان جمع

المجموعة من اوربتالات p الثلاثة او اوربتالات d الخمسة او اوربتالات السبعة ينتج عنه تماثل كروي ايضاً . وهكذا . ففي حالة بعض الذرات مثل النيون التي تكون فيها اوربتالات s و p مملوءة تكون احتمالية التوزيع الكلي كروية تماماً .

من القواعد المبينة في اعلاه يمكن الحصول على القيم المسموح بها لاعداد الكم . m_l . l . n لقد لاحظنا سابقاً ان المجموعة من اعداد الكم هذه تعمل على ايجاد دالة ايجن او اوربتال ذرة الهيدروجين . لذلك فان الاوربتالات الممكنة هي :

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \quad \text{اوربتال } 1s$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0 \quad \text{اوربتال } 2s$$

$$n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, +1 \quad \text{اوربتالات } 2p(x, y, z)$$

$$n = 3, l = 0, m_l = 0 \quad \text{اوربتال } 3s$$

$$n = 3, l = 1, m_l = -1, 0, +1 \quad \text{اوربتالات } 3p(x, y, z)$$

$$n = 3, l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2 \quad 3d(z^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz)$$

$$n = 4, l = 0, m_l = 0 \quad 4s$$

يمكن الان تلخيص العلاقة بين اعداد الكم m_l . l . n . والصور الفيزيائية للتوزيع الالكتروني في الاوربتالات حسب بعض القواعد البسيطة . ومما ينبغي التأكيد عليه ان هذه القواعد لا تمثل تعويضاً عن الشرح السابق . لكنها تعمل ببساطة دليلاً لبعض العلاقات

- 1 - في الذرة المعينة . يكون الاوربتال اكثر استقراراً كلما كانت قيمة n اوطأ . اي كلما كانت طاقة الاوربتال اوطأ .
- 2 - يوجد عدد n من انواع الاوربتالات لمستوى الطاقة في التسلسل n (اي ان مستوى الطاقة الثالث يمتلك الاوربتالات s و p و d) .
- 3 - يوجد العدد $2l + 1$ من الاوربتالات لكل نوع (اي واحد من نوع s وثلاثة من p وخمسة من d وسبعة من f) . اذ ان ذلك يساوي عدد القيم التي يفترضها عدد الكم

m_l للقيمة المعينة من عدد الكم l

4- يوجد العدد $l = 1 - n$ من العقد في دوال التوزيع نصف القطري لجميع الاوربتالات (مثال ذلك . لاوربتال $3s$ عقدتان ولكل من اوربتالات $4d$ عقدة واحدة).

5- يوجد العدد l من السطوح العقدية في دالة التوزيع الزاوي لجميع الاوربتالات مثال لا تحتوي اوربتالات d على اي منها وتمتلك اوربتالات p اثنين من هذه السطوح).

الذرة متعددة الالكترونات

لقد تعاملنا لحد الآن في شرحنا السابق مع ذرة الهيدروجين وهي الذرة الوحيدة التي امكن حل معادلة شرودنكر لها بصورة كاملة. يمكن توسيع حل هذه المعادلة بالنسبة لايونات احادية الالكترون الشبيهة بالهيدروجين - مثل He^+ . Li^{2+} . Be^{3+} وغيرها . باستخدام القيمة المناسبة للشحنة النووية Z . تعد ذرة الهليوم الذرة البسيطة بعد الهيدروجين اذ تتكون من نواة والكترونين . وهكذا . يوجد ثلاث تداخلات . تجاذب الالكترون الاول مع النواة وتجاذب الالكترون الثاني مع النواة والتنافر بين الالكترون الاول والثاني . يمثل ذلك مثلاً كلاسيكياً لمسألة الجسم الثلاثي في الفيزياء التي لايمكن حلها تماماً . لكنه يمكن . على اية حال . تقرب الحل الى درجة عالية من الدقة باستخدام التقريبات المتعاقبة . ولايعد ذلك للذرات البسيطة صعباً جداً مثل ذرة الهليوم . لكنه بالنسبة للذرات الثقيلة يصبح عدد التداخلات التي يجب اخذها بنظر الاهتمام كبيراً مما يجعل عملية الحسابات صعبة جداً او مستحيلة. هناك عدد من طرق التقريب التي استعملت لهذا الغرض لكننا لن نشرحها جميعاً هنا وانما سنوضح الطريقة التي تعطي أكثر النتائج دقة . يشار لهذه الطريقة بطريقة هارترى- فوك (Hartree - fock) نسبة للاشخاص الذين استحدثوها . او طريقة المجال الذاتي الثابت (self consistent field و SCF) . وهي تتكون من :

1- افتراض دالة موجية مناسبة لكل من الالكترونات في الذرة باستثناء واحد.

2- حساب التأثير الذي يبذله مجال النواة والالكترونات الباقية على الالكترون

المعين .

3- حساب الدالة الموجية للالكترون الاخير . بضمئها تأثيرات المجال على

الالكترونات الاخرى .

من ثم يتم اختيار الكترون مختلف وستعمل المجال الناتج عن الالكترونات الاخرى (بضمنه اسهام الدالة الموجية المحسنة للالكترون الاولى) . وبذلك تحسب الدالة الموجية المحسنة للالكترون الثاني . تستمر هذه العملية حتى يتم تحسين الدوال الموجية لجميع الالكترونات ومن ثم تعاد العملية من جديد لاجراء تحسينات اُبعد على الدالة الموجية للالكترون الاول بدلالة المجال الناتج عن الدوال الموجية المحسنة للالكترونات الاخرى . تعاد العملية عدة مرات . حسب الضرورة . حتى نحصل على دوال موجية محسنة لا تختلف كثيراً عن سابقتها . عند هذه النقطة يمكن القول ان الدوال الموجية ثابتة ذاتياً وذات دقة معقولة لوصف الذرة

تشير الحسابات مثل تلك المبينة في اعلاه الى ان الاوربتالات في الذرات غير ذرة الهيدروجين لا تختلف بأي شيء جذري عن اوربتالات الهيدروجين التي شرحناها سابقاً . لكن الاختلاف الاساسي ينحصر في تأثير زيادة الشحنة النووية - تكون جميع الاوربتالات

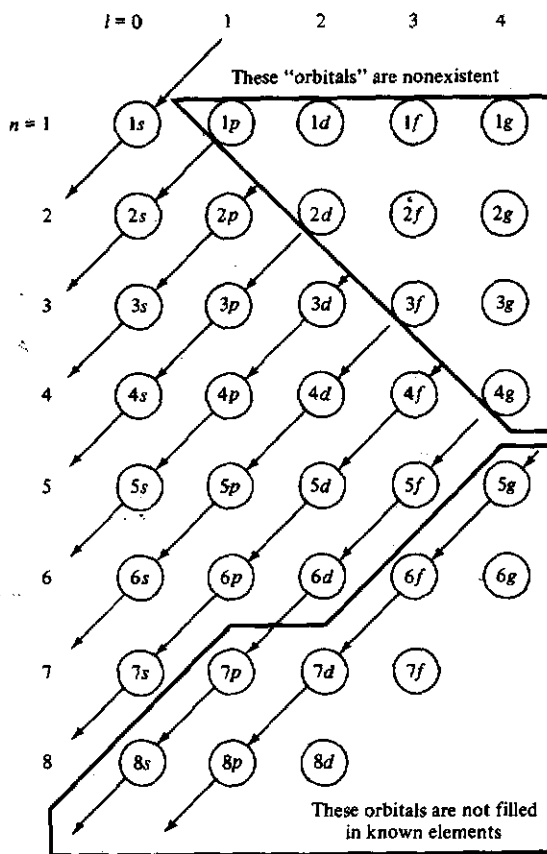
متقلصة نوعاً ما من المعتاد تسمية مثل هذه الاوربتالات التي صححت حسب الشحنة النووية المناسبة بالاوربتالات شبيهة الهيدروجين (hydrogen-like orbitals) لقد وجد خلال مستوى الطاقة الرئيس المعين ان طاقة هذه الاوربتالات تزداد حسب الترتيب $s < p < d < f$. وتصبح هذه الاختلافات لمستويات الطاقة العالية واضحة بحيث قد يحدث ارباك في الاوربتالات . فمثلاً : $6s < 5d \approx 4f < 6p$. تعتمد طاقة الاوربتال المعين على الشحنة النووية (العدد الذري) وتتأثر الانواع المختلفة من الاوربتالات بدرجات مختلفة . وهكذا . لا يوجد ترتيب منفرد لطاقات الاوربتالات يصح عموماً لجميع العناصر . ومع ذلك وجد الترتيب الآتي مفيد جداً :

$$1s < 2s \leq 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5p < 4d < 5p < 6s$$

$$< 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d < 5f.$$

لا بعد هذا التسلسل الكامل صحيحاً لجميع العناصر . الا أنه دقيق جداً بالنسبة لوضع الالكترونات التكافؤية (Valence electrons) في الاغلفة الخارجية للعناصر . فمثلاً قد يوجد الالكترون التكافوي في البوتاسيوم بين اوربتالات $4s, 3d$. وكما

افترض حسب هذا التسلسل يوجد عادة في اوربتال $4s$ ينبغي ان يعد هذا الترتيب دليلاً تقريبياً لدخول الالكترونات في مستويات الطاقة المختلفة. ففي حالات عديدة تكون الاوربتالات متشابهة جداً بالطاقة وتعمل التغيرات البسيطة في البنية الذرية على قلب اثنين من المستويات وتغير من ترتيب دخول الالكترونات فيها. بالرغم من ذلك تعد السلسلة في اعلاه دليلاً مفيداً جداً في بناء التركيب الالكتروني اذا علمنا امكانية حدوث بعض الاستثناءات. لقد افترض ميلر (Moeller) * مخططاً مفيداً (الشكل 1-17) لتوزيع الالكترونات في الاوربتالات المختلفة ولتذكر ترتيب دخول الالكترونات تتبع الاسهم من اوربتال الى آخر.



شكل 1-17 - مخطط يبين ايجاد ترتيب دخول الالكترونات في الاوربتالات.

* T. Moeller "Inorganic chemistry", Wiley, New York p. 97, (1952).

1- البرم الالكتروني وقاعدة باولي :

(Electron spin and the pauli principle)

كما هو متوقع من خبرتنا عن الجسيمة في الصندوق ، من الضروري وجود ثلاثة اعداد كم لوصف التوزيع الالكتروني الفراغي في الذرات . ولإعطاء الوصف الكامل للالكترون في الذرة . من الضروري وجود عدد كم رابع ، M_s ، يسمى عددكم البرم (Spin quantum number) . وهذا يسبب اصطحاب كل الكترون لعزم مغناطيسي محدد في أحد الاتجاهين الممكنين : مواز لاتجاه المجال المغناطيسي المستعمل أو معاكساً له . تعطى قدرة العزم المغناطيسي بالعلاقة الآتية :

$$\mu = 2.00 \sqrt{s(s+1)} \dots (47)$$

اذ يعبر عن العزم μ بدلالة مغناطون بور (Bohr magneton . $eh / 4\pi mc$) و $|m_s| = s$ ، والقيم المسموحة لعددكم البرم هي $\pm \frac{1}{2}$. فالذرة التي تمتلك الكترين يكون البرم موازياً ($s = 1$) أو معاكساً ($s = 0$) . وهكذا يلغى . ويشار للوضعية الاخيرة بازدواج الالكترونات . تتنافر الذرات التي تحتوي على الكترونات مزدوجة فقط ($s = 0$) (diamagnetic) . اما الذرات التي تحتوي على واحد أو أكثر من الالكترونات غير المزدوجة (unpaired electrons) ($s \neq 0$) فانها تنجذب بقوة نحو المجال المغناطيسي ويشار اليها عادة بالبارا مغناطيسية (Paramagnetic) .

تتنافر الالكترونات التي تمتلك البرم نفسه بقوة وتحاول اشغال مناطق مختلفة من الفراغ . وهذه نتيجة اساسية لقانون الطبيعة المعروف بقاعدة باولي للاستثناء (Pauli exclusion principle) التي تنص على وجوب تغيير الدوال الموجية الكلية (بضمها البرم) اشاراتها عند تبادل اي زوج من الالكترونات في النظام . باختصار . يعني ذلك انه اذا امتلك الكترونان برماً واحداً وجب أن يكون لهما دوال موجية فراغية مختلفة (أي اوربتالات مختلفة) واذا شغلا الاوربتال نفسه وجب أن يكون برمهما مزدوجاً (Paired spins)

لقاعدة باولي وكذلك لما يسمى بقوى تنافر باولي (Pauli repulsive forces) *
نتائج مهمة جداً في الكيمياء . ولكن في شرحنا الحالي . يمكن أن تعرف كالاتي : في

الذرة الواحدة لا يمكن لالكترونين أن يمتلكا جميع اعداد الكم الاربعة نفسها . هذا
يعني أن الاوربتال المعين المحدد بأعداد الكم m_l, l, n قد يأخذ الكترونان كأعلى عدد
ممكناً $(\frac{1}{2} - = m_s, \frac{1}{2} + = m_s)$

2- قاعدة البناء (The aufbau principle) :

يمكن ايجاد التوزيع الالكتروني (electronic configuration) للالكترونات
في الاوربتالات بتطبيق قاعدة باولي وتسلسل مستويات الطاقة المبين في اعلاه . ولايجاد
التوزيع الالكتروني المناسب ذي اوطأ طاقة (حالة الاستقرار) تستخدم قاعدة auf.
أبناء الذرة على شكل خطوة واحدة عند كل فترة . تضاف البروتونات الى النواة وتضاف
الالكترونات الى الاوربتالات لبناء الذرة المطلوبة . ينبغي التأكيد على أن ذلك يمثل فقط
صورة للوصول الى التوزيع الالكتروني المرغوب ، لكنه يعد مفيداً جداً .

تصف اعداد الكم m_l, l, n الاوربتالات الممكنة في الذرة التي يمكن ترتيبها حسب
طاقاتها . تتمثل حالة استقرار ذرة الهيدروجين الحالة التي يوجد فيها الالكترون في اوطأ
اوربتال ، اوربتال 1s ، ويكون البرم الالكتروني في أي من الاتجاهين لكن كليهما غير
مفضل . وهكذا ، نتوقع توزيعاً عشوائياً للبرم ، وفي الحقيقة ، اذا أدخل تيار من ذرات
الهيدروجين في مجال مغناطيسي ، فان نصفها يأخذ اتجاهاً واحداً ويأخذ النصف الآخر
الاتجاه المعاكس ، وبذلك تكون اعداد الكم الاربعة لذرة الهيدروجين كالاتي :
 $1 = n, 0 = m_l, 0 = m_s, \pm \frac{1}{2}$. في حالة ذرة الهليوم ، يمكن البدء بذرة
هيدروجين ومن ثم يضاف بروتون الى النواة والكترون ثان الى الاوربتال ، يأخذ هذا
الالكترون الثاني اعداد الكم الثلاثة الاولى على غرار اعداد الكم الثلاثة الاولى للالكترون
في ذرة الهيدروجين (أي أن الالكترون يدخل ايضاً في اوطأ مستوى طاقة ممكن ، اوربتال

• لانتطابق قوى باولي لأي تداخل كلاسيكي لكنها تنتج عن طبيعة ميكانيك الكم . مع انه شائع في الكيمياء التكلم
بدلالة التنافرات وطاقات الاستقرار الناتجة عن قاعدة باولي ، لكنها لا تنتج مباشرة من طاقات تداخل برم- برم ولكن من
الطاقات الالكتروستاتيكية الناتجة عن التوزيع الفراغي للالكترونات نتيجة لمطلبات قاعدة باولي للاستثناء .
(انظر كتاب كيمياء الكم .

W. J. Kauzman, "Quantum Chemistry" New York pp. 339 - 320, (1957),

(لكن البرم يجب أن يكون معاكساً لبرم الالكترون الاول . وهكذا . تكون اعداد الكم الاربعة للالكترونين في ذرة الهليوم كالاتي $n = 1, l = 0, m_l = 0, s = \frac{1}{2}$. بذلك يكون للالكترون الاول $n = 1, l = 0, m_l = 0, s = \frac{1}{2}$ وللالكترون الثاني . بذلك يكون اوربتال قد امتلأ تماماً وتعمل اضافة الالكترون الثالث على تكوين ذرة الليثيوم التي تحتاج الى استعمال اوربتال $2s$. الذي يمثل اوطاً مستوى طاقة بعد اوربتال $1s$. يتمثل التوزيع الالكتروني للعناصر الخمسة الاولى مع اعدادكم الالكترون الأخير كالاتي :

$${}_1\text{H} = 1s^1 \quad 1, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$$

$${}_2\text{He} = 1s^2 \quad 1, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$$

$${}_3\text{Li} = 1s^2 2s^1 \quad 2, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$$

$${}_4\text{Be} = 1s^2 2s^2 \quad 2, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$$

$${}_5\text{B} = 1s^2 2s^2 2p^1 \quad 2, 1, 1, \pm \frac{1}{2}$$

يمكن ان تستمر هذه الطريقة حتى نحصل على التوزيع الالكتروني لجميع العناصر . يعطي الجدول (1 - 2) قائمة كاملة للتوزيعات الالكترونية للعناصر اذ يلاحظ ان هناك اختلافات قليلة بين هذه التوزيعات التي تم الحصول عليها تجريبياً ويمكن بناء جدول مشابه اعتماداً على قاعدة البناء . وفي حالة حصول استثناء عن هذه القاعدة تكون مستويات الطاقة المشتركة متقاربة جداً وتعمل عوامل لم تنطرق اليها سابقاً على قلب مستويات الطاقة ، فمثلاً ، تميل مستويات $d (n - 1)$ و ns للوقوع متقاربة جداً حين امتلائها ، مع كون الأخير اوطاً قليلاً بالطاقة . واذا حدث استقرار من نوع خاص مثل الاوربتال المملوء او نصف المملوء ، فان اكثر الترتيبات استقراراً قد لا يكون $d^x (n - 1) n^2$. ففي حالة الكروم والنحاس يتضح ان الاستقرار الاضافي المصاحب للاوربتال نصف المملوء والمملوء كلياً كافياً لجعل توزيع حالة الاستقرار للذرات المنعزلة $3d^5 4s^1$ و $3d^{10} 4s^1$ بدلا من $3d^4 4s^2$ و $3d^9 4s^2$ ، على التوالي . ولا ينبغي ان تؤخذ اهمية كبيرة لهذا النوع

من الانحراف لان تأثيره على كيمياء هذين العنصرين قليل . فمن الصحيح ان للنحاس حالة اكسدة احادية مرجحة مستقرة بدرجة معقولة (تطابق التوزيع $3d^{10} 4s^0$) لكن حالة الاكسدة الثنائية الموجبة اكثر استقراراً . أما للكروم فان اكثر الايونات استقراراً في المحلول المائي هو الايون الثلاثي الموجب . مع كون الايون الثنائي الموجب وحالة الاكسدة الرباعية الموجبة (CrO_4^{2-}) ذوي استقرار معقول . في حين ان حالة الاكسدة الاحادية الموجبة غير معروفة . وتأثر كل من ايوني النحاس الثنائي والكروم الثلاثي (كما للعديد من ايونات الفلزات الانتقالية الاخرى) في معقداتهما تأثيراً كبيراً بالمجال الليكاندي اذ انه كاف ليعمل على فقدان الكترونات d بسهولة .

في حالة عناصر اللانثانات (العناصر من 58 الى 71) والعناصر التي تليها مباشرة . تكون مستويات 5d و 4f متقاربة جداً . ففي اللانثانوم يدخل الالكترون الاخير في اوربتال 5d بدلاً من 4f بعد ذلك تبدأ الالكترونات بالدخول في اوربتالات 4f ويبدو ان بعض عناصر اللانثانات لا تحتوي على اي الكترون من نوع 5d . مرة اخرى . لا يعبر الكيميائيون اهتماماً كبيراً لتفصيلات التوزيع الالكتروني لهذه العناصر لان ذلك قد يؤدي الى ارباك كبير احياناً . وتؤخذ عناصر اللانثانات عادة بان جميعها تسلك كما لو انها تمتلك التوزيع الالكتروني $6s^2 5d^1 4f^n$. اي ان اكثر حالات الاكسدة استقراراً هي التي تتطابق مع فقدان ثلاثة الكترونات (الكترونات 6s و 5d) .

هناك انواع شاذة اخرى في التوزيعات الالكترونية لعناصر مختلفة لكن اهميتها قليلة من الناحية الكيميائية . مرة اخرى . ينبغي التأكيد على ان الطريقة المبينة في اعلاه لايجاد التوزيع الالكتروني تعد شكلية وقد تؤدي احياناً الى اخطاء جسيمة اذا ازدادت شموليتها لدرجة كبيرة . فمثلاً في ذرات عناصر البوتاسيوم والكالسيوم والسكانديوم يكون مستوى 4s اوطأ طاقة من مستوى 3d . لكن ذلك غير صحيح للعناصر الثقيلة او الايونات المشحونة اذ ان طاقات الاوربتالات المختلفة حساسة للتغير في الشحنة النووية والى اشغال الاوربتالات الاخرى بالالكترونات (انظر موضوع الحجب في فقرة قادمة) وهذا يمنع من اعطاء تسلسل ثابت لطاقات الاوربتالات . من ناحية اخرى . يعد الترتيب المبين في الشكل (1) دقيقاً بدرجة كافية عند التعامل مع الاوربتالات المطابقة للغلاف التكافؤي في الذرة . اي ان الطاقات $4s > 3d > 4d > 5p$ صحيحة لعناصر البوتاسيوم واليتريوم . مثلاً . لكن ليس من الضروري ان تصح لعناصر اخرى .

جدول 1-2 التوزيع الالكتروني للعناصر.

التوزيع الالكتروني	العدد الذري (z)	الرمز	اسم العنصر
$1s^1$	1	H	الهيدروجين
$1s^2$	2	He	الهيليوم
$[He] 2s^1$	3	Li	الليثيوم
$[He] 2s^2$	4	Be	البريليوم
$[He] 2s^2 2p^1$	5	B	البورون
$[He] 2s^2 2p^2$	6	C	الكاربون
$[He] 2s^2 2p^3$	7	N	النيتروجين
$[He] 2s^2 2p^4$	8	O	الاوكتسجين
$[He] 2s^2 2p^5$	9	F	الفلور
$[He] 2s^2 2p^6$	10	Ne	النيون
$[Ne] 3s^1$	11	Na	الصوديوم
$[Ne] 3s^2$	12	Mg	المغنيسيوم
$[Ne] 3s^2 3p^1$	13	Al	الالمنيوم
$[Ne] 3s^2 3p^2$	14	Si	السليكون
$[Ne] 3s^2 3p^3$	15	P	الفسفور
$[Ne] 3s^2 3p^4$	16	S	الكبريت
$[Ne] 3s^2 3p^5$	17	Cl	الكلور
$[Ne] 3s^2 3p^6$	18	Ar	الاركون
$[Ar] 4s^1$	19	K	البوتاسيوم
$[Ar] 4s^2$	20	Ca	الكالسيوم
$[Ar] 3d^1 4s^2$	21	Sc	السكانديوم
$[Ar] 3d^2 4s^2$	22	Ti	التيتانيوم
$[Ar] 3d^3 4s^2$	23	V	الفناديوم
$[Ar] 3d^5 4s^1$	24	Cr	الكروم
$[Ar] 3d^5 4s^2$	25	Mn	المغنيز
$[Ar] 3d^6 4s^2$	26	Fe	الحديد

التوزيع الإلكتروني	العدد الذري (z)	الرمز	اسم العنصر
[Ar] 3d ⁷ 4s ²	27	Co	الكوبلت
[Ar] 3d ⁸ 4s ²	28	Ni	النيكل
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	29	Cu	النحاس
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	30	Zn	الزنك
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	31	Ga	الجالسيوم
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	32	Ge	الجرمانيوم
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	33	As	الزرنيخ
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	34	Se	السيلينيوم
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	35	Br	البروم
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	36	Kr	الكريبتون
[Kr] 5s ¹	37	Rb	الربديوم
[Kr] 5s ²	38	Sr	السترونشيوم
[Kr] 4d ¹ 5s ²	39	Y	اليتريوم
[Kr] 4d ² 5s ²	40	Zr	الزركونيوم
[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	41	Nb	النيوبيوم
[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	42	Mo	الموليبدنيوم
[Kr] 4d ⁵ 5s ²	43	Tc	التكنيشيوم
[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	44	Ru	الروثينيوم
[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	45	Rh	الروديوم
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰	46	Pd	البلاديوم
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	47	Ag	الفضة
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	48	Cd	الكاديوم
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	49	In	الإنديوم
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	50	Sn	القصدير
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	51	Sb	الانتيموني
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	52	Te	التلوريوم

[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	53	I	اليود
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	54	Xe	الزينون
[Xe] 6s ¹	55	Cs	السيوم
[Xe] 6s ²	56	Ba	الباريوم
[Xe] 5d ¹ 6s ²	57	La	اللانثانوم
[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	58	Ce	السيوم
[Xe] 4f ³ 6s ²	59	Pr	البرازيديميوم
[Xe] 4f ⁴ 6s ²	60	Nd	النيوديميوم
[Xe] 4f ⁵ 6s ²	61	Pm	البروميتيوم
[Xe] 4f ⁶ 6s ²	62	Sm	السماريوم
[Xe] 4f ⁷ 6s ²	63	Eu	اليوروبيوم
[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	64	Gd	الكادولونيوم
[Xe] 4f ⁹ 6s ²	65	Tb	التربيوم
[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	66	Dy	الديزبروزيوم
[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	67	Ho	الهولميوم
[Xe] 4f ¹² 6s ²	68	Er	الاربيوم
[Xe] 4f ¹³ 6s ²	69	Tm	التولميوم
[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	70	Yb	اليتربيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	71	Lu	اللوتيتيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	72	Hf	الهافنيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	73	Ta	التانتالوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	74	W	التنجستون
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	75	Re	الرينيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	76	Os	الاوزميوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	77	Ir	الارينيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	78	Pt	البلاتينيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	79	Au	الذهب
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	80	Hg	الزئبق
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	81	Tl	الثاليوم

التوزيع الالكتروني	العدد الذري (z)	الرمز	اسم العنصر
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	82	Pb	الرصاص
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	83	Bi	البيزموث
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	84	Po	البولونيوم
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	85	At	الاستاتين
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	86	Rn	الرادون
[Rn] 7s ¹	87	Fr	الفرانسيوم
[Rn] 7s ²	88	Ra	الراديوم
[Rn] 6d ¹ 7s ²	89	Ac	الأكتنيوم
[Rn] 6d ² 7s ²	90	Th	الثوريوم
[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	91	Pa	البروتكتينيوم
[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	92	U	اليورانيوم
[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	93	Np	النتونيوم
[Rn] 5f ⁵ 7s ²	94	Pu	البلوتونيوم
[Rn] 5f ⁷ 7s ²	95	Am	الأميريسيوم
[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	96	Cm	الكوريوم
[Rn] 5f ⁹ 7s ²	97	Bk	البيركليوم
[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	98	Cf	الكاليفورنيوم
[Rn] 5f ¹¹ 7s ²	99	Es	الايشتانيوم
[Rn] 5f ¹² 7s ²	100	Fm	الفيرميوم
[Rn] 5f ¹³ 7s ²	101	Md	المنديفيوم
[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	102	No	النوبليوم
[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	103	Lr	اللورينسيوم

3- الحالات الذرية ورموز الحد :

(Atomic states and term symbols)

من المناسب جدا تحديد الطاقة والعزم الزاوي ومضاعف البرم (spin multiplicity)

للذرة بتمثيل رمزي . فمثلا . يمكن تحديد الحالات D ، P ، S و F * اعتماداً على موقع الالكترون فيما اذا كان يشغل اوربتال f أو d ، p ، s . تمثل الحالة IS حالة استقرار ذرة الهيدروجين . Is'

بعد العزم الزاوي الكلي للالكترون ناتجا عن موجه العزم الزاوي الاوربتالي (orbital angular momentum Vector) وموجه العزم الزاوي البرمي الالكتروني (electron spin angular momentum vector) ، اذ ان كليهما محددان ويمكن ان يعطيا عددكم جديد .

$$j = l + s, \dots, |l - s| \quad \dots (48)$$

تكتب قيمة j كرقم سفلي يصاحب الرمز الذي يمثل حالة الذرة (رمز الحد) ، فمثلا يشار لحالة استقرار ذرة الهيدروجين بالرمز $IS_{1/2}$ ، وللحالة P ، تأخذ j قيمتين $l + s$ و $l - s$ لينتج $2P_{1/2}$ و $2P_{3/2}$ ، تختلف هذه الحالات قليلاً من حيث الطاقة وذلك لظهور حزمة مزدوجة في الطيف المطابق . فمثلا : لكل من $P_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$ و $P_{1/2} \rightarrow S_{1/2}$. ولييان كون حالة P مزدوجة يسبق رمز الحالة برقم علوي ، 2P وهكذا . يكون رمز الحد 2P لحالة P ويكتب للحالات المنفردة بشكل ${}^3P_{1/2}$ و ${}^2P_{3/2}$ للذرة متعددة الالكترونات ، يمكن تعريف عددكم ذري ، L :

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2| \quad \dots (49)$$

يمكن ايضاً تعريف مكون العزم الزاوي الكلي على طول المحور المعين :

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L \quad \dots (50)$$

يعطى عدد قيم ML الممكنة بالعلاقة $2L + 1$. كذلك يعطى M_L كالاتي :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_n} \quad \dots (51)$$

وبالطريقة نفسها ، يمكن تعريف عددكم البرم الذري الذي يمثل البرم الكلي كما يأتي :

تمثل هذه الرموز المميزات الطيفية اذ انها مشتقة من حاد (sharp, S) واولي (Primary, P) ومشوش (diffuse, D) واساسي (fundamental, F) . واستعملت فيما بعد رموز d ، p ، s و f لتمثل الاوربتالات .

$$S = \sum_i s_i \quad \dots (52)$$

وللقيمة المعينة من S يوجد $2S + 1$ من حالات البرم التي تتميز بالرمز M_s :

$$M_s = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad \dots (53)$$

او

$$M_s = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_n} \quad \dots (54)$$

يمكن الان دمج ناتج العزم الزاوي الاوربتالي (L) مع ناتج العزم الزاوي البرمي (S) لينتج عددكم جديد J :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad \dots (55)$$

لذرة الهليوم $O = J, O = S, O = L$ ويعطى رمز الحد لحالة الاستقرار بشكل 1S_0 ، ولليثيوم ، يمكن الاستفادة من حقيقة ان جميع الاغلفة والاغلفة الثانوية المتقاربة (مثل حالة الهليوم) لاتسهم برمز الحد. لذلك ينتج عن الكترون $L 2s^1 =$ صفراً ، ويكون $\frac{1}{2} = J, \frac{1}{2} = S$ هو رمز الحد ، ويمكن ان يتحقق القاري من ان $^1S_0 = Be$ و $^2P_{1/2} = B$ و $^2P_{3/2}$ في حالة الكاربون يوجد الكترونان من نوع P ، لذلك قد يكون البرم مزدوجاً او غير مزدوج ، ولهذا $0, 1, 2, 3 = J, 0$ ، $1, 2 = L$ نحتاج لاجاد الحالات المناسبة لهذا النظام الى طريقة منسقة تتبع الخطوات الاتية :

-1 ايجاد القيم الممكنة من M_L : في حالة الكاربون ذي الترتيب الالكتروني $1s^2 2s^2 2p^2$ ، تأخذ L أعلى قيمة ، 2 ، ويمكن ان تأخذ M_s القيم $-2, -1, 0, +1, +2$

-2 ايجاد القيم الممكنة من M_s : في الكاربون ، يمثل $1s, 2s$ اغلفة ثانوية مملوءة لذلك يعين البرم بالكترونات $2P$. وهكذا ، يأخذ M_s القيم $+1, 0, -1$ بانتطابق مع الكترونات $2p$ المزدوجة ($O = S$) وغير المزدوجة

-3 وضع جدول بالحالات الدقيقة (microstates) : يسمى كل مجموع لقيمة مع القيمة المطابقة من m_s بالحالة الدقيقة فمثلا ، يمكن لالكتروني $2p$ ان

يزدوجا $\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} = m_s\right)$ مع قيمة $m_l = +1$. ويرمز لهذه الحالة الدقيقة بشكل $1^+, 1^+$ ولها قيم $M_L = 2 = M_S, O = 0$. على التوالي. ومن ثم يتم ادخال الحالة الدقيقة $1^+, 1^-$ في الجدول عند $M_L = 2 = M_S, O = 0$. يعطي الجدول الاتي جميع الاتحادات الممكنة من m_l, m_s .

M_L	M_S		
	1	0	-1
-2	 	$(-1^+, -1^+)$	
-1	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)$ $(0^+, 1^+)$	$(0^+, -1^-)$
0	 $(1^+, -1^+)$	$(0^+, 0^-)$ $(1^+, -1^-)$ $(-1^+, 1^-)$	 $(1^+, -1^-)$
+1	$(0^+, 1^+)$	$(0^+, 1^-)$ $(0^+, 1^+)$	$(0^+, 1^-)$
2	 	$(1^+, 1^+)$	

من بين الحالات الدقيقة الاحدى والعشرين توجد ستة حالات ممنوعة حسب قاعدة باولي. ولهذا فقد شطب. فمثلاً $(-1^-, -1^-)$ تطابق اورتال p واحد (يمتلك

$$-1 = m_l) \text{ يحتوي على الكترونين كلاهما يأخذ البرم } m_s = \frac{1}{2}$$

4- تحليل جدول الحالات الدقيقة الى الحالات الذرية المناسبة: تكون الحالة

الذرية ترتيبياً من الحالات الدقيقة يتكون من $2S+1$ من الاعمدة و $2L+1$ من الصفوف.

فمثلاً، تحتاج حالة $3p$ الى ترتيب 3×3 من الحالات الدقيقة، ويشير البحث في

الجدول امكانية تحليلها الى $1D$ (العمود المركزي ذو الصفوف الخمسة) و $3p$ (ترتيب

3×3 ذو الحالات الدقيقة التسع) و $1S$ (تأخذ الحالة الدقيقة الباقية $O=M_L$ و $O=M_S$).

ليس من الضروري ان تعزى الحالات الدقيقة الى الحالات الذرية، ولكن من الضروري

ان تعود الى هذه الحالات.

وهكذا، يتم تعيين الحالات الناتجة لترتيب p^2 ، وهي $1S, 3P, 1D$. وبين الجدول

(3-1) حالات توزيع الكترونية اخرى.

في الامكان اختيار استقرار (ground state) ، الذرة بتطبيق قواعد هوند
 (Hund's rules) . تتمثل القاعدة الاولى لوند بأعلى مضاعف (maximum
 multiplicity) .

وتنص على ان حالة الاستقرار هي التي تمتلك اكبر قيمة من S ، وهي $3p$ بالنسبة
 للكربون . يكون استقرار مثل هذا النظام الذي يمتلك اعلى عدد من الالكترونات التي
 تبرم بصورة متوازبة بتبادل الطاقة الناتجة عن ترتيبها الفراغي الاكثر تفضيلاً مقارنة مع
 ترتيب الالكترونات المزدوجة .

تنص القاعدة الثانية على انه اذا كان لحالتين المضاعفات نفسها ، تقع الحالة ذات
 القيمة الاعلى من L اوطاً طاقة . وهكذا ، تقع حالة $1D$ اوطاً طاقة من حالة $3S$.
 تأخذ الحالات اكبر استقرار حين تزدوج الالكترونات لتعطي اعلى عزم زاوي وكذلك
 تعود الى التوزيع الفراغي وحركة الالكترونات .

اما القاعدة الثالثة فتتضمن على ان الاغلفة الثانوية التي تكون اقل من نصف ممتلئة ،
 والحالات التي تكون فيها قيمة J واطئة تعد واطئة الطاقة ، وللاغلفة الثانوية التي تكون
 اكثر من نصف مملوءة تصبح الحالات ذات قيم J العالية اكثر استقراراً . تفترض هذه
 القاعدة عند تطبيقها على الكربون ان حالة الاستقرار هي $3P_2$.

مع ان طريقة ايجاد الحدود المناسبة تزداد تعقيداً مع زيادة عدد الالكترونات وقيم
 L ، الا ان الطريقة المبينة في اعلاه (تسمى ازدواج روسل - ساندرز ، Russell
 Saunders coupling) قد تنطبق على الذرات التي تحتوي على الكترونات اكثر من
 الكترونات ذرة الكربون المبينة في الشرح السابق . يعد ازدواج روسل - ساندرز (تسمى
 ايضاً ازدواج LS) لانه يفترض ازدواج القيم الفردية من l و s لتعطي l و s ، على

التوالي) صحيحاً اعتيادياً للذرات الخفيفة ، اما للذرات الثقيلة ذات الشحنات النووية
 الاعلى ، فان الازدواج يحدث بين برم ودوران كل الكترون ($j = s + l$) ولذلك
 يسمى الازدواج الناتج بازدواج jj Coupling) jj . بصورة عامة يفترض

تتبع قواعد هوند عند افتراض حالة الاستقرار الصحيحة للذرة ، الا ان هناك بعض الاستثناءات عند استخدام
 القواعد لافتراض تسلسل حالات الهيج (excited states) .

اعتيادياً ازدواج LS ومن ثم تفسر الانحرافات بدلالة تأثيرات التداخلات البرميسية المدارية.

جدول (1-3)

الالكترونات المتكافئة	
s^2, p^6, d^{10}	1S
p, p^5	$^2p, ^2P$
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d, d^9	2D,
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S,$ 1S
الالكترونات المتكافئة	
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$
الالكترونات غير المتكافئة	
ss	$^1S, ^3S$
sp	$^1P, ^3P$
sd	$^1D, ^3D$
pp	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
pd	$^3F, ^2F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$
dd	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
sss	$^4S, ^1S, ^2S$
ssp	$^4P, ^2P, ^2P$
spp	$^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S$
spd	$...^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P$

1-6- دورية العناصر (Periodicity of elements) :

من النتائج الطبيعية لقاعدة البناء (aufbau principle) وعلاقتها بأعداد الكم m_l, l, n ، هو التصنيف الدوري للعناصر . في الحقيقة ، يمكن ان يعد الشكل الطويل الشائع للجدول الدوري (شكل 1 - 18) الصورة التخطيطية لقواعد البنية الذرية التي شرحناها في الفقرات السابقة . قد تصنف المجاميع العمودية من الجدول الآتي :

- 1- مجموعتا IA و IIA ، الفلزات القلوية و فلزات الاتربة القلوية . تتميز هذه العناصر بالتوزيع الالكتروني ns^1 أو ns^2 .
- 2- عناصر مجموعة B-الفلزات الانتقالية . * . تتميز هذه العناصر في حالات استقرارها بامتلاكها لاوربتالات d غير المملوءة بالالكترونات . حيث تبدأ السلسلة الانتقالية الاولى من السكندنيوم ($4s^2 3d^1$ ، Sc) الى الزنك ($4s^2 3d^{10}$ ، Z_n) .
- 3- فلزات اللانثانات والكتينات . تتميز هذه العناصر بدخول الالكترونات فسي اوربتالات f . تبدأ كل سلسلة بالعنصر $(4f^1)$ Ce و $(5f^1)$ Th وتنتهي بالعنصرين $(4f^{14})$ Lu و $(5f^{14})$ Lr .
- 4- اما بالنسبة للفلزات التي تأتي بعد الفلزات الانتقالية واللافلزات ، المجاميع III A الى VIIIA فان التصنيف يعد غير دقيق اساساً لكون التمييز بين الفلزات واللافلزات يحدث اختيارياً نوعاً ما ، لكنه يصاحب عادة بخط متدرج ينحدر من البورون الى الاستاتين . وتشارك جميع هذه العناصر (باستثناء الهليوم) بدخول الالكترونات في اوربتالات P ، تمثل الغازات النبيلة مجموعة تكون فيها اوربتالات P مملوءة كلياً .

من الممكن اقتفاء قاعدة البناء ، ببساطة ، باتباع الجدول الدوري . لنأخذ العناصر من السيزيوم ($55 = Z, Cs$) الى الرادون ($86 = Z, Rn$) ، تدخل الالكترونات في العنصرين السيزيوم والباريوم المستوى 6s (يمتليء) . يدخل الالكترون التالي فسي المستوى 5d وقد يعد اللانثونوم ($57 = Z, La$) عنصراً انتقالياً . تدخل الالكترونات

* . يعد التمثيل A أو B اختيارياً ، وفي الحقيقة ، هناك كتب عديدة تستخدم نظاماً يختلف عما هو مبين هنا مع ان النظام المبين يستعمل حالياً في معظم الجداول . والقاعدة من النظام الحالي هو تجميع العناصر الانتقالية جميعها على شكل مجاميع B .

Substituents being completed

Principal quantum number n	1		2		(n-1)d																		np									
	H		He		Transition metals																		Nonmetals									
1	Light metals																				VIII A Noble gases											
	IA		IIA																				VIII A Noble gases									
2	Li		Be																													
	3		4																													
3	Na		Mg																													
	11		12																													
4	K		Ca																													
	19		20																													
5	Rb		Sr																													
	37		38																													
6	Cs		Ba																													
	55		56																													
7	Fr		Ra																													
	87		88																													

Transition metals										Nonmetals									
III B	IV B	V B	VIB	VIII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A	2					
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35					
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Posttransition metals														
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

شكل 18-1 الجدول الدوري للعناصر

للعناصر من السيريوم الى اللوتيتيوم في اوربتالات 4f . وتمثل هذه العناصر اللانثانات او العناصر الانتقالية الداخلية . وبعد امتلاء اوربتالات 4f عند اللوتيتيوم . تستمر الالكترونات التالية في الدخول في اوربتالات 5d (العناصر الانتقالية من الهافنيوم الى الرنق) . واخيراً . تمتليء اوربتالات 6p في العناصر من الثاليوم الى الرادون . حسب الجدول (1 2) . وهكذا . قد يستعمل الجدول الدوري لتعيين التوزيع الالكتروني للعنصر بسهولة كما هو مستعمل للقواعد المبينة في اعلاه . من الواضح ان الجدول الدوري لا يمكن أن يعطي اكثر من المعلومات التي اعتمدت في تكوينه . فهو ليس مصدراً للمعلومات بحد ذاته . الا أنه مفيد في تمثيل وربط المعلومات التي تم الحصول عليها بالنسبة للتوزيعات الالكترونية والخواص الذرية الاخرى .

1 . الحجب (Shielding) :

كما هو مبين في المعادلة الآتية :

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

فان طاقة الالكترون في الذرة هي دالة للحد $n^2 Z^2$. ونظراً لزيادة الشحنة النووية (العدد الذري) بدرجة اسرع من عدد الكم الاساس . يؤدي ذلك الى التوقع بان الطاقة الضرورية لراحة الالكترون عن الذرة تزداد باستمرار مع زيادة العدد الذري . غير أن هذا التوقع غير صحيح . فمثلاً عند مقارنة الهيدروجين ($Z = 1$) مع الليثيوم ($Z = 3$) تكون طاقات التأيين على التوالي . 13.6 الكترون فولت و 5.4 الكترون فولت . يتضح من هذه القيم ان الطاقة لليثيوم تتوافق مع شحنة تتراوح بين وحدة واحدة ووحدين . وهذا بدوره يتطابق مع الشحنة النووية التي يشعرها الالكترون حقيقة . لقد شرحنا سابقاً دوال الاحتمالية نصف القطرية للاوربتالات شبيهة الهيدروجين (الشكل 1 10) . ولاحظنا ان الكثافة الالكترونية لاوربتال 1s تحصر بين النواة والكثافة الالكترونية لاوربتال 2s . تنص القوانين الالكتروستاتيكية أنه حين تكون الشحنة خارج قفص من الشحنات كالذي يبث بالكترونات 1s . فان الجهد هو نفسه تماماً كما لو كانت الشحنة في المركز (النواة) . في هذه الحالة يشعر الالكترون بجهد يكافيء محصلة الشحنة النووية . واحد ($Z^* = 1$) . تكون الشحنة التي تخترق القفص غير محجوبة وتشعر بجهد يكافيء الشحنة النووية الكلية . $Z^* = 3$. لا يتضمن معنى ذلك ان طاقة الالكترون 2s تتغير عند اختراقه اوربتال 1s . لكن الطاقة تعين بشحنة نووية

مؤثرة (effective nuclear charge) Z^* . اقل بعض الشيء عن الشحنة النووية الحقيقية . $Z^* = Z - S$: Z .

اذ يمثل S ثابت الحجب (shielding constant) .

نتيجة لوجود قيمة عليا واحدة او اكثر قرب النواة . تكون اوربتالات قوية الاختراق ومحجوبة بدرجة اقل بعض الشيء بالكترونات الغلاف الداخلي مما للاوربتالات ذات القيم العالية من l . لكن . من ناحية اخرى . يكون حجبا افضل نوعاً ما من بقية الاوربتالات . فالاوربتالات مثل d و f قليلة الاختراق واقل حجبا .

وبالطريقة نفسها . يمكن مقارنة التوزيعات نصف القطرية لاوربتالات $3d$. $3p$. $3s$ (الشكل 1 - 10) . بالرغم من ان اوربتالات d اصغر . من ناحية تناقص نصف القطر حسب الترتيب $3s > 3p > 3d$ بسبب وجود عقدة واحدة في اوربتال $3p$ وعقدتين في اوربتال $3s$ الى تأثرهما بدرجة اكبر بالنواة . لذلك تتسلسل طاقات هذه الاوربتالات بشكل $3d > 3p > 3s$. كما لاحظنا في امتلاء مستويات الطاقة المختلفة بالالكترونات سابقاً .

لتعيين سعة الحجب . افترض سلاتر (Slater) مجموعة من القواعد الاولية . ومما ينبغي معرفته ان هذه القواعد تمثل تعميماً مبسطاً يعتمد على معدل سلوك الالكترونات المختلفة . مع ان الطاقات الالكترونية التي تعينها قواعد سلاتر لا تكون دقيقة جداً . في الغالب . لكنها تسمح لعمل تعيينات بسيطة وسنجدها مفيدة في المواضيع ذات العلاقة مثل الحجم الذري والسالبية الكهربية (electronegativity) .

تتبع القواعد الآتية لحساب ثابت الحجب للالكترون في اوربتال np او ns

1 يكتب التوزيع الالكتروني للعنصر حسب الترتيب الآتي :

$$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4f) (5s, 5p) (5d) \dots$$

2 لانسهم الالكترونات لأية مجموعة التي تقع على يمين المجموعة (ns و np) في قيمة ثابت الحجب

3- تحجب جميع الإلكترونات في المجموعة (np و ns) الإلكترون التكافوي بمقدار 0.35 لكل منها .

4- تحجب جميع إلكترونات الغلاف $n - 1$ بمقدار 0.85 لكل منها .

5- تحجب جميع إلكترونات الغلاف $n - 2$ أو الأغلفة الأوطأ حجبا كاملاً . أي ان اسهامها هو واحد لكل منها .

حين يكون الإلكترون من نوع d أو f . تتبع القواعد السابقة نفسها باستثناء تغيير القاعدتين الرابعة والخامسة لتصبحا كالآتي :

تحجب جميع الإلكترونات التي تقع الى جهة اليسار من اوربتالات nd أو nf حجبا كاملاً . أي بمقدار واحد لكل منها .
امثلة :

1 . لتأخذ بنظر الاعتبار الإلكترون التكافوي في ذرة الاوكسجين

$$1s^2 2s^2 2p^4 \quad (Z = 8)$$

يعطي تجميع الاوربتالات :

$$(1s)^2 (2s, 2p)^6$$

$$3.45 = (0.85 \times 2) + (0.35 \times 5) = S$$

$$4.55 = 3.45 - 8 = S - Z = Z^*$$

2 . لتأخذ الإلكترون التكافوي (4s) في ذرة الحديد ($Z = 26$) . يكون التوزيع الإلكتروني المجمع كالآتي :

$$1s^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^1 (4s)^2$$

$$(1 \times 10) + (0.85 \times 14) + (0.35 \times 1) = S$$

$$22.25 = S$$

$$3.75 = 22.25 - 26 = Z^*$$

3 . لتأخذ إلكترون 3d في ذرة الكالسيوم ($Z = 31$) . يتمثل التوزيع الإلكتروني المجمع كالآتي :

باستثناء اوربتال 1s الذي يتضح ان حجه بمقدار 0.3 يكون أفضل

$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s, 4p)^3$$

$$21.15 = (1 \times 18) + (0.35 \times 9) = S$$

$$9.85 = 21.15 - 31 = Z^*$$

يتضح ان هذه القواعد تمثل محاولة لتعميم والتحقق من النواحي التي تم شرحها بالنسبة للتوزيعات نصف القطرية . فمثلاً . تحجب الكترونات d و f بدرجة اكتر

تأثيراً ($S = 1$) من الكترونات s و p ($S = 0.85$) بالالكترونات التي تقع تحتها مباشرة . من ناحية اخرى . تفترض قواعد سلتران جميع الكترونات d, p, s و f تحجب الالكترونات التي تقع فوقها بدرجة متساوية (في حساب الحجب تهمل طبيعة الالكترن الحجاب) . الا ان ذلك لا يعد صحيحاً تماماً كما لاحظنا في اعلاه ويؤدي الى بعض الاخطاء . فمثلاً . تتضمن القواعد في حالة الكاليوم ان الكترون يحجب بالكترونات $4p$ بالدرجة نفسها التي تحجبه بها الكترونات $3s$ و $3p$. وهذا عكس ما يظهره الشكل (1 - 10) .

لقد وضع سلتر هذه القواعد لافتراض مجموعة من الاوربتالات لاستخدامها في حسابات ميكانيك الكم . وتعد اوربتالات سلتر اساساً شبيهة بالهيدروجين لكنها تختلف في ناحيتين مهمتين :

1 حين لاتحتوي على عقد . يعمل ذلك على تبسيطها بدرجة كبيرة لكنه يجعلها اقل دقة .

2 حين تستعمل Z^* بدلا من Z . وفي الذرات الثقيلة n^* بدلا من n . اذ انه حين $n = 4, 3, 2, 1$. $n^* = 4, 3.7, 3.5, 3$. و $n = 6, 4, 2$. و يشار الى الاختلاف بين n^* بخطأ الكم (quantum defect)

لازالة الصعوبات وعدم الدقة من معالجة سلتر المبسطة للحجب . حصل كليستي (Clementi) ورايموندي (Raimondi) على شحنات نووية مؤثرة من الدوال الموجية للمجال الثابت الذاتي للذرات من الهيدروجين الى الكريبتون وعملا على تعميم ذلك في مجموعة من القواعد لحساب حجب اي الكترون . يعطي الحجب الذي يقوم به الالكترن في مستوى الطاقة في التسلسل n والاوربتال في التسلسل (S_{n+1}) كالآتي :

$$\begin{aligned}
S_{1s} &= 0.3 (N_{1s} - 1) + 0.0072 (N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158 (N_{3s,p,d} + N_{4s,p}), \\
S_{2s} &= 1.7208 + 0.3601 (N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0.2062 (N_{3s,p,d} + N_{4s,p}), \\
S_{2p} &= 2.5787 + 0.3326 (N_{2p} - 1) - 0.0773 N_{3s} - 0.0161 (N_{3p} + N_{4s}) - \\
&\quad 0.0048 N_{3d} + 0.0085 N_{4p}, \\
S_{3s} &= 8.4927 + 0.2501 (N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0.0778 N_{4s} + 0.3382 N_{3d} + \\
&\quad 0.1978 N_{4p}, \\
S_{3p} &= 9.3345 + 0.3803 (N_{3p} - 1) + 0.0526 N_{4s} + 0.3289 N_{3d} + \\
&\quad 0.1558 N_{4p}, \\
S_{4s} &= 15.505 + 0.0971 (N_{4s} - 1) + 0.833 N_{3d} + 0.0687 N_{4p}, \\
S_{3d} &= 13.5894 + 0.2693 (N_{3d} - 1) - 0.1065 N_{4p}, \\
S_{4p} &= 24.7782 + 0.2905 (N_{4p} - 1).
\end{aligned}$$

اذ تمثل N_{nl} عدد الالكترونات في اوربتال nl . تتمثل الشحنات النووية الفعالة التي تم الحصول عليها لمثال الكالسيوم المبين في اعلاه حسب هذه القواعد، كالآتي:

$$15.093 = Z^*_{Ga_{3d}}$$

تأخذ قواعد كليمنتي ورايموندي بنظر الاهتمام اختراق الكترونات الاوربتال الخارجي، وهكذا، فهي اكثر دقة وصحة من قواعد سلاتر. يبين الجدول 1-4 القيم التي حصل عليها كليمنتي ورايموندي للعناصر من الهيدروجين الى الكريبتون.

جدول 1-4- الاعداد الذرية المؤثرة للعناصر من H الى Kr

العنصر	1s	2s	2	3s	3p	4s	3d	4
H	1.000							
He	1.688							
Li	2.691	1.279						
Be	3.685	1.912						
B	4.680	2.576	2.421					
C	5.673	3.217	3.136					
N	6.665	3.847	3.834					
O	7.658	4.492	4.453					

					5-100	5-128	8-650	F
					5-758	5-758	9-642	Ne
				2-507	6-802	6-571	10-626	Na
				3-308	7-826	7-392	11-691	Mg
			4-006	4-117	8-963	8-214	12-591	Al
			4-285	4-903	9-945	9-020	13-575	Si
			4-886	5-642	10-961	9-825	14-558	P
			5-482	6-367	11-977	10-629	15-541	S
			6-116	7-068	12-993	11-430	16-524	Cl
			6-764	7-757	14-008	12-230	17-508	Ar
		3-495	7-726	8-680	15-027	13-006	18-490	K
		4-398	8-658	9-602	16-041	13-776	19-473	Ca
7-120	4-632	9-406	10-340	17-055	14-547	20-457	20-457	Sc
8-141	4-817	10-104	11-033	18-065	15-377	21-441	21-441	Ti
8-983	4-981	10-785	11-709	19-073	16-181	22-426	22-426	V
9-757	5-131	11-466	12-368	20-075	16-984	23-414	23-414	Cr
10-528	5-283	12-109	13-018	21-084	17-794	24-396	24-396	Mn
11-180	5-434	12-778	13-676	22-089	18-599	25-381	25-381	Fe
11-855	5-576	13-435	14-322	23-092	19-405	26-367	26-367	Co
12-530	5-711	14-085	14-961	24-095	20-213	27-353	27-353	Ni
							r_s	
	13-201	5-858	14-731	15-594	25-097	21-020	28-339	Cu
	13-878	5-965	15-369	16-219	26-098	21-828	29-325	Zn
6-222	15-093	7-067	16-204	16-996	27-091	22-599	3-309	Ga
6-780	16-251	8-044	17-014	17-760	28-082	23-365	31-294	Ge
7-449	17-378	8-944	17-850	18-596	29-074	24-127	32-278	As
18-287	18-477	9-758	18-705	19-403	30-065	24-888	33-262	Se
9-028	19-559	10-553	19-571	20-218	31-056	25-643	34-247	Br
9-769	20-626	11-316	20-434	21-033	32-047	26-398	35-232	Kr

2- الحجم الذري (atomic size) :

بعد الحجم الذري كمية افتراضية وذلك لأن الذرات لا تمتلك حدوداً ثابتة واضحة مشابهة للكرة . وللإجابة على السؤال . ماهو حجم الذرة ؟ يجب أولاً الإجابة عن التساؤلات . كيف يتم قياس الحجم الذري وما هي الدقة في ذلك ؟ من الصعب جداً قياس الحجم الذري بدقة . ولهذا السبب يستحيل وضع مجموعة واحدة من القيم تسمى

انصاف الاقطار الذرية (atomic radii) يمكن استعمالها تحت كل الظروف .
من الضروري تحديد الظروف التي توجد الذرة او الايون تحت تأثيرها وكذلك
طريقة القياس . وسيتم شرح ذلك فيما بعد . في الفصل الرابع . مع ذلك ، من المفيد
الآن شرح الاتجاهات المختلفة في الحجم الذرية بدون اعطاء شرح دقيق في الوقت
لحاضر عن الحجم الذرية الحقيقية .

كما لاحظنا من الدوال التوزيعية نصف القطرية (radial distribution t functions)
يميل نصف القطر الاكثر احتمالاً الى الزيادة مع زيادة قيمة عدد الكم الاساس n .
يعود سبب هذا الاتجاه الى تأثير الزيادة في الشحنة النووية المؤثرة التي تؤدي الى تقلص
الاوربتالات ، ونحصل من هذه القوى المتعاكسة على النتائج الآتية :
1- تميل الذرات الى الزيادة في الحجم من دورة (period) واحدة (تمثل الدورة
بالخط الافقي في الجدول الدوري) الى الدورة التي تليها . وبسبب الحجب . تزداد
الشحنة النووية المؤثرة Z^* . يبط شديد من دورة واحدة الى الدورة الاخرى التي تليها .
فمثلاً . باستخدام قواعد سلاترن نحصل على القيم الآتية للشحنة النووية المؤثرة

$$2.2 = K , 2.2 = Na , 1.3 = Li , 1.0 = H \quad 2.2 = Cs , 2.2 = Rb$$

تمثل نتيجة الاتجاهات المتعاكسة لكل من عدد الكم الاساس n والشحنة
النووية المؤثرة Z^* زيادة الحجم الذري عند النزول من الاعلى الى الاسفل في المجموعة
الاولى ، اذ يعد ذلك خاصية عامة للجدول الدوري مع وجود بعض الاستثناءات القليلة
التي سنتطرق لها فيما بعد .

2- في السلسلة المعنية . لا يتغير عدد الكم الاساس (حتى في السلسلة الطويلة التي
يكون فيها دخول الالكترونات حسب الترتيب $ns , (n-1)d , np$. فان الالكترونات
الخارجية تكون دائماً في مستوى التسلسل n) . تزداد الشحنة النووية المؤثرة بثبات وذلك
لان الالكترونات المضافة الى الغلاف التكافؤي تحجب بعضها بعضاً بصورة غير فعالة
للسلسلة الثانية :

$$3.25 = C , 2.60 = B , 1.95 = Be , 1.3 = Li \\ 5.85 = Ne , 5.20 = F , 4.55 = O , 3.90 = N$$

نتيجة لذلك ، يلاحظ تقلص ثابت عند الاتجاه من اليسار الى اليمين . تعد محصلة
التأثيرات على تغيرات الاتجاهات في الحجم الذرية من الاعلى الى الاسفل (في المجموعة)
ومن اليسار الى اليمين (في الدورة) غير مستمرة ، اذ يوجد تقلص ثابت مع الزيادة في
العدد الذري حتى يحدث زيادة في عدد الكم الاساس ، ويؤدي ذلك الى زيادة غير
منتظمة في الحجم تتبع بتناقض آخر .

3- طاقة التأين (ionization energy) :

تمثل طاقة تأين الذرة الطاقة اللازمة لازاحة الالكترون من الذرة (تسمى في الغالب بجهد التأين . Ionization potential) . وهي الاختلاف بالطاقة بين اعلى مستوى طاقة مشغول ومستوى الطاقة المطابق لعدد الكم الاساس $n = \infty$. أي ازاحة كاملة للالكترون عن الذرة ومن الممكن ازالة اكثر من الكترون واحد . وتسمى الطاقات المتعاقبة بطاقات التأين الثانية والثالثة والرابعة . وهكذا . تكون طاقات التأين ماصة للحرارة (endothermic) دائماً ولهذا فهي تأخذ دائماً قيمة موجبة بحسب اصطلاحات التيرموديناميكا . وتعود طاقات التأين المختلفة بعضها الى البعض الآخر حسب معادلة متعددة الحدود ستشرح بالتفصيل لاحقاً في هذا الفصل (انظر الجدول (2) 15) .

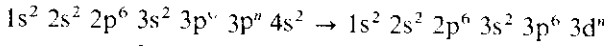
يوجد للعناصر غير الانتقالية (الفلزات القلوية و فلزات التربة القلوية والفلزات) اتجاهات بسيطة نوعاً ما بالنسبة لطاقة التأين والموقع في الجدول الدوري . في العائلة الواحدة . تعمل زيادة عدد الكم الاساس n . على تناقص طاقة التأين بسبب التأثيرات المتعددة للحجم والحجب . لكن العناصر الانتقالية والعناصر ما بعد الانتقالية تظهر بعض الشذوذ من هذه الناحية وسيشرح ذلك فيما بعد . اما في السلسلة الواحدة (الدورة) عام لزيادة طاقة التأين مع الزيادة في العدد الذري . اذ يعد ذلك نتيجة لقابلية زيادة الشحنة النووية المؤثرة Z^* . عند الاتجاه من اليسار الى اليمين . هناك عاملان آخران يمنعان هذه الزيادة من البقاء على وتيرة واحدة . اولهما . تغير نوع الاوربتال الذي يحدث عند التحول من المجموعة IIA (اوربتال s) الى المجموعة IIA (اوربتال p) . والثاني . طاقة التبادل بين الالكترونات ذات البرم المشابه . يعمل ذلك على استقرار النظام ذوالبرم الالكتروني المتوازي لان الالكترونات ذات البرم المشابه تميل الى تجنب بعضها بعضاً نتيجة لقاعدة الاستثناء لباوي . وهكذا . يختزل التناظر الالكترونيستاتيكي بين الالكترونات . لقد لاحظنا سابقاً ان ذلك يعمل على زيادة الالكترونات غير المزدوجة الى اعلى ما يمكن (قاعدة هوند لأعلى مضاعفات) ويفسر أيضاً السلوك الشاذ

يحدث دائماً ارتباك بالنسبة لجهد التأين الثاني فيما اذا كان يعود الى ازالة الالكترون الثاني فقط او كلا الالكترونين الاول والثاني . في الحقيقة . يعود جهد التأين الثاني الى ازالة كلا الالكترونين وذلك لان الجهد اللازم لازالة الالكترون الثاني يكون قادراً على ازالة الالكترون الاول أيضاً . على أية حال . في معظم الحالات نهتم بطاقة التأين الكلية وهي بالطبع تعمل على ازالة الالكترونين الاول والثاني .

للنحاس والكروم . ويؤدي كذلك الى جعل ازالة الالكترين من ذرة التروجين اكثر صعوبة مما لو كانت الحالة غير ذلك . نتيجة لهذا الاستقرار . تكون طاقة تأين التروجين اكبر مما هي عليه للاوكسجين (انظر الشكل 19) .

التأين (Ionization) :

نظرا لان الالكترينات تفقد من الذرة في عملية التأين هي تلك التي تقع في مستويات الطاقة العالية . لذلك فانها تحتاج الى أقل طاقة لتزاح . لذلك ، فمن المتوقع أن تكون عملية فقد الالكترينات في عملية التأين بترتيب معاكس لدخولها في الاوربتالات . من المحتمل ان يكون ذلك صحيحاً . لكن هناك بعض الاستثناءات المهمة . وخاصة في العناصر الانتقالية . التي تعد مسؤولة عن الكيمياء المميزة لهذه العناصر . بصورة عامة . تتفاعل العناصر الانتقالية كالتالي :



ان ذلك صحيح ليس فقط للسلسلة الانتقالية الاولى . ولكن للغزات الثقيلة ايضاً . اذ تفقد الكترينات ns^2 قبل الكترينات $(n-1)d$ او $(n-2)f$. ويعطي هذا فقدان حالة الاكسدة الثنائية الموجبة الشائعة او حالة اكسدة اوطأ للغزات الانتقالية .

تعد هذه الظاهرة محيرة لانها تظهر متعارضة مع قوانين الطاقة البسيطة : لما كان اوربتال اوطأ طاقة ويمتلئ اولاً . يجب ان تكون الكترينات اكثر استقراراً وتأين بعد الكترينات $3d$. قد نتساءل فيما اذا يوجد انعكاس في مستويات الطاقة خلال السلسلة الانتقالية . يمكن الجواب على هذا التساؤل اذا تم اختبار الطاقات النسبية لاوربتالات $3d$ و $4d$. اذ يتضح ان هذه الاوربتالات تقع متقاربة جداً من بعضها كما تتناقص طاقة مستوى $3d$ مع زيادة العدد الذري . يعطي ذلك . غالباً . توضيحاً للتوزيع الالكتروني في حالة النحاس . فاذا انخفض مستوى $3d$ تحت المستوى $4s$ عند العدد الذري 29 . وجب ان تكون حالة الاستقرار : $3d^{10} 4s^1$ مع ذلك . ليس هناك اي تأثير على الظاهرة التي ندرسها لاننا نبحث عن الاختلاف بين حالة استقرار الذرة المتعادلة والحالة الايونية للذرة نفسها . لما كانت جميع العناصر الانتقالية في السلسلة الاولى (باستثناء الكروم والنحاس) تمتلك التوزيع الالكتروني $3d^n 4s^2$ لحالة استقرار الذرة المتعادلة والتوزيع الالكتروني المستقر $3d^n 4s^0$ للأيون الثنائي الموجب . لذلك يجب النظر الى

المسألة من خلال الاختلاف بين الذرة والايون ، وليس في الانحدار على طول السلسلة. على اية حال ، يمكن ان يعطي الانحدار في اوربتالات 3d عبر السلسلة الحل لما يحدث ، اذ يتضح انه مع زيادة العدد الذري ، وعليه تزداد الشحنة النووية المؤثرة Z^* ، تقترب مستويات الطاقة بعضها من بعض بدرجة اكبر مما في حالة ذرة الهيدروجين ، على وجه التعمين ، جميع المستويات التي تمتلك عدد الكم الاساس الواحد تكون منحلة وواقعة تحت المستويات ذات عدد الكم الاساس الذي يليه. والآن ، في حالة الايون ، تزداد الشحنة النووية المؤثرة بدرجة ملحوظة بسبب محصلة الشحنة الايونية والتناقص في الحجب. يتضح مما تقدم ، انه من المعقول افتراض ان تكوين الايون الثنائي الموجب يحدث نتيجة للانعكاس في مستويات الطاقة 3d و 4s خلال عملية التأين ، لعناصر السلسلة الانتقالية.

جدول 1 - 5 - أ - طاقات التأين (الكترون فولت)

الجزئية	طاقة التأين (I)
CH ₃	9.84
C ₂ H ₅	8.4
CH ₃ O	12.3
CN	17.5
CO	14.01
CF ₃	10.10
N ₂	15.58
NH ₂	11.4
NO	9.27
NO ₂	9.78
O ₂	12.06
OH	13.17
F ₂	15.7

4- الألفة الالكترونية (electron affinity) :

تعرف الألفة الالكترونية بأنها الطاقة المنحررة عند اضافة الالكترون الى الغلاف التكافؤي في الذرة . لكن ذلك يتعارض مع قوانين التيرموديناميكا العامة في كون انثالبي (enthalpy) التفاعلات الطاردة للحرارة (exothermic) تصبح سالبة الاشارة ، وهكذا . يتضح انه من الصعب استعمال تعريف الألفة الالكترونية بدون ارتباط مع التيرموديناميكا . لذلك يمكن الأخذ باحدى وجهتي النظر الآتيتين للتقليل من الارتباك : الاولى . قبول كون الألفة الالكترونية موجبة للعناصر اللافلزية الاكثر نشاطاً ، لكنها تتطابق . في حسابات التيرموديناميكا ، مع انثالبي سالبة :

$$F + \bar{e} = \bar{F} \quad .EA = + 3.50 \text{ ev}$$

$$\Delta H = - 350 \text{ ev} = - 80.6$$

اذ ان $EA =$ الالات ΔH كثرونية و $\Delta H =$ الانثالبي .

ووجهة النظر الثانية ، تأخذ بنظر الاهتمام كون الألفة الالكترونية للذرة هي نفسها مثل طاقة التأين للايون السالب (anion) . والآن ، تتطابق الألفة الالكترونية الموجبة مع التفاعل الماص للحرارة (endothermic) الآتي :

$$F^- = F + \bar{e} \quad IE = + 3.50 \text{ ev}$$

$$\Delta H = + 350 \text{ ev} = + 80.6 \text{ كيلوسعرة لكل مول}$$

اذ ان $IE =$ طاقة التأين .

بعد هذا التقريب الثاني مفيداً في التنبيه الى العلاقة الوثيقة جداً بين الألفة الالكترونية وجهد التأين . في الحقيقة ، لقد وجد انه عند رسم طاقة التأين والألفة الالكترونية للذرات ينتج منحني متناسق وتوصف الدالة بدقة كافية بالمعادلة الآتية :

$$E = \alpha q + \beta q^2$$

اذ تمثل q الشحنة الايونية او حالة الاكسدة .

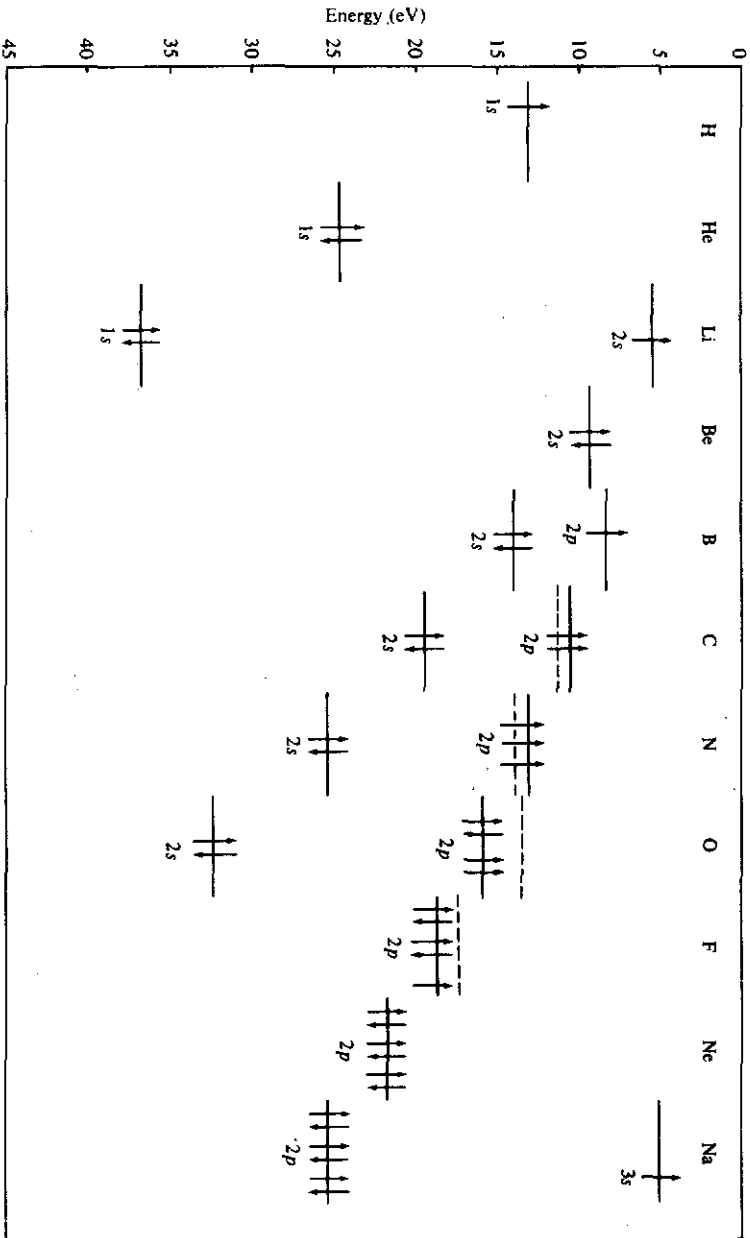
قد يتضح بسهولة انه حين يكون اكتساب اللافلزات النشطة للالكترونات طارداً للحرارة في البداية ، تصبح الذرات مشبعة بسرعة ، وتصل الطاقة الى اقل قيمة لها ، وتكون الاضافة الأبعد للالكترونات ماصة للحرارة . في الحقيقة ، تكون الألفة الالكترونية الكلية للايونات الثنائية السالبة ، مثل O^{-2} و S^{-2} ، سالبة ؛ اي ان انثالبي التكوين موجبة . لايمكن ان توجد مثل هذه الايونات باستثناء امكانية استقرارها بالوسط المحيط ، في الشبكة البلورية او بالتمذوب (solvation) في المحلول .

648.659																				
761.802	1962.613																			
442.07	2085.983	2304.080																		
476.06	523.50	2437.676	2673.108																	
479.57	560.41	611.85	2816.943	3069.762																
504.78	564.65	651.63	707.14	3223.836	3494.099															
529.26	591.97	656.69	749.74	809.39	3658.425	3946.193														
595	618.24	686.09	755.73	854.75	918	4120.778	4426.114													
564.13	629.09	714.02	787.13	861.77	968	1034	4610.955	4933.931												
591.25	656.39	726.03	816.61	895.12	974	1087	1157	5129.045	5469.738											
249.832	685.89	755.47	829.79	926.00																
265.23	291.497	787.33	861.33	940.36																
255.04	308.25	336.267	895.58	974.02																
270.8	298.0	355	384.30	1010.64																
286.0	314.4	343.6	404	435.3	1136.2															
290.4	330.8	361.0	392.2	457	489.5	1266.1														
305	336	379	411	444	512	546.8	1403.0													
321.2	352	384	430	464	499	571	607.2	1547												
366	368.8	401	435	484	520	557	633	671	1698											
374	310.8	419.7	454	490	542	579	619	698	738	1856										

24.1
06 374.0

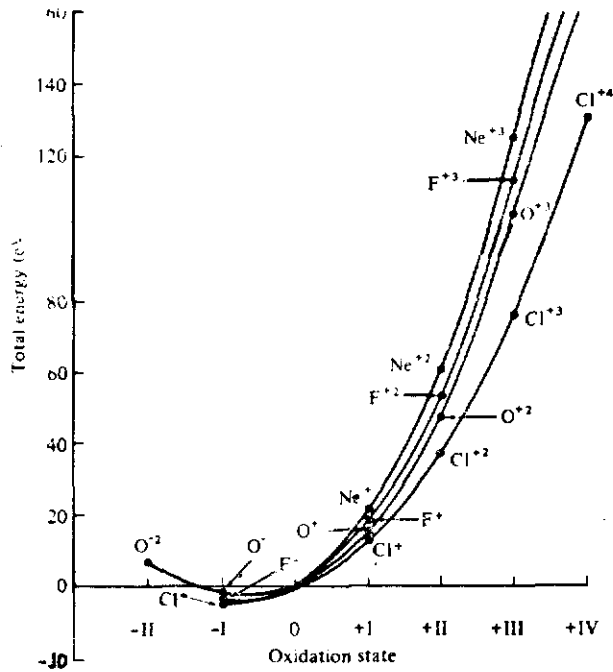
Z	Element	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	H	13.598									
2	He	24.587	54.416								
3	Li	5.392	75.638	122.451							
4	Be	9.322	18.211	153.893	217.713						
5	B	8.298	25.154	37.930	259.368	340.217					
6	C	11.260	24.383	47.887	64.492	392.077	489.981				
7	N	14.534	29.601	47.448	77.472	97.888	552.057	667.029			
8	O	13.618	35.116	54.934	77.412	113.896	138.116	739.315	871.387		
9	F	17.422	34.970	62.707	87.138	114.240	157.161	185.182	953.886	1103.089	
10	Ne	21.564	40.962	63.45	97.11	126.21	157.93	207.27	239.09	1195.797	1362.164
11	Na	5.139	47.286	71.64	98.91	138.39	172.15	208.47	264.18	299.87	1465.091
12	Mg	7.646	15.035	80.143	109.24	141.26	186.50	224.94	265.90	327.95	367.53
13	Al	5.986	18.828	28.447	119.99	153.71	190.47	241.43	284.59	330.21	398.57
14	Si	8.151	16.345	33.492	45.141	166.77	205.05	246.52	303.17	351.10	401.43
15	P	10.486	19.725	30.18	51.37	65.023	220.43	263.22	309.41	371.73	424.50
16	S	10.360	23.33	34.83	47.30	72.68	88.049	280.93	328.23	379.10	447.09
17	Cl	12.967	23.81	39.61	53.46	67.8	97.03	114.193	348.28	400.05	455.62
18	Ar	15.759	27.629	40.74	59.81	75.02	91.007	124.319	143.456	422.44	478.68
19	K	4.341	31.625	45.72	60.91	82.66	100.0	117.56	154.86	175.814	503.44
20	Ca	6.113	11.871	50.908	67.10	84.41	108.78	127.7	147.24	188.54	211.270
21	Sc	6.54	12.80	24.76	73.47	91.66	111.1	138.0	158.7	180.02	225.32
22	Ti	6.82	13.58	27.491	43.266	99.22	119.36	140.8	168.5	193.2	215.91
23	V	6.74	14.65	29.310	46.707	65.23	128.12	150.17	173.7	205.8	230.5
24	Cr	6.766	15.50	30.96	49.1	69.3	90.56	161.1	184.7	209.3	244.4
25	Mn	7.435	15.640	33.667	51.2	72.4	95	119.27	196.46	221.8	248.3
26	Fe	7.870	16.18	30.651	54.8	75.0	99	125	151.06	235.04	262.1
27	Co	7.86	17.06	33.50	51.3	79.5	102	129	157	186.13	276
28	Ni	7.635	18.168	35.17	54.9	75.5	108	133	162	193	224.5
29	Cu	7.726	20.292	36.83	55.2	79.9	103	139	166	199	232
30	Zn	9.394	17.964	39.722	59.4	82.6	108	134	174	203	238
31	Ga	5.999	20.51	30.71	64						
32	Ge	7.899	15.934	34.22	45.71	93.5					
33	As	9.81	18.633	28.351	50.13	62.63	127.6				
34	Se	9.752	21.19	30.820	42.944	68.3	81.70	155.4			
35	Br	11.814	21.8	36	47.3	59.7	88.6	103.0	192.8		
36	Kr	13.999	24.359	36.95	52.5	64.7	78.5	111.0	126	230.9	
37	Rb	4.177	27.28	40	52.6	71.0	84.4	99.2	136	150	277.1
38	Sr	5.695	11.030	43.6	57	71.6	90.8	106	122.3	162	177
39	Y	6.38	12.24	20.52	61.8	77.0	93.0	116	129	146.2	191
40	Zr	6.84	13.13	22.99	34.34	81.5					
41	Nb	6.88	14.32	25.04	38.3	50.55	102.6	125			
42	Mo	7.099	16.15	27.16	46.4	61.2	68	126.8	153		
43	Tc	7.28	15.26	29.54							
44	Ru	7.37	16.76	28.47							
45	Rh	7.46	18.08	31.06							
46	Pd	8.34	19.43	32.93							
47	Ag	7.576	21.49	34.83							
48	Cd	8.993	16.908	37.48							
49	In	5.786	18.869	28.03	54						
50	Sn	7.344	14.632	30.502	40.734	72.28					
51	Sb	8.641	16.53	25.3	44.2	56	108				
52	Te	9.009	18.6	27.96	37.41	58.75	70.7	137			
53	I	10.451	19.131	33							

Z	Element	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
54	Xe	12.130	21.21	32.1							
55	Cs	3.894	23.1								
56	Ba	5.212	10.004								
57	La	5.577	11.06	19.175							
58	Ce	5.47	10.85	20.20	36.72						
59	Pr	5.42	10.55	21.62	38.95	57.45					
60	Nd	5.49	10.72								
61	Pm	5.55	10.90								
62	Sm	5.63	11.07								
63	Eu	5.67	11.25								
64	Gd	6.13	12.1								
65	Tb	5.85	11.52								
66	Dy	5.93	11.67								
67	Ho	6.02	11.80								
69	Tm	6.18	12.05	23.71							
70	Yb	6.254	12.17	25.2							
71	Lu	5.426	13.9								
72	Hf	7.0	14.9	23.3	33.3						
73	Ta	7.89									
74	W	7.98									
75	Re	7.88									
76	Os	8.7									
77	Ir	9.1									
78	Pt	9.0	18.563								
79	Au	9.225	20.5								
80	Hg	10.437	18.756	34.2							
81	Tl	6.108	20.428	29.83							
82	Pb	7.416	15.032	31.937	42.32	68.8					
83	Bi	7.289	16.69	25.56	45.3	56.0	88.3				
84	Po	8.42									
85	At										
86	Rn	10.748									
87	Fr										
88	Ra	5.279	10.147								
89	Ac	6.9	12.1								
90	Th		11.5	20.0	28.8						
91	Pa										
92	U										
93	Np										
94	Pu	5.8									
95	Am	6.0									



في 1 10 طاقات الأوربتالات النسبية من الهندسة إلى الشكل بوم تمثل الخطوط الكاملة طاقة الأوربتالات
 حادي الألكترون وتمثل الخطوط المقطعة طاقات التاني الحرة التي تختلف نتيجة للتداخلات بين الألكترونات.

وكما قد يفترض . يكون اتجاه الالفة الالكترونية في الجدول الدوري موازياً لطاقة التأين (الجدول 1-6)، تميل العناصر ذات طاقات التأين العالية ان تأخذ ألفتا الكترونية عالية ايضاً . على اية حال . يلاحظ وجود استثناءات قليلة . فمثلاً . يمتلك الفلور ألفة الكترونية او طامماً للكلور . اذ يلاحظ حدوث هذا الشذوذ خلال السلسلة من الليثيوم الى الفلور والسلسلة من الصوديوم الى الكلور . وهو ناتج عن الحجم الصغير للعناصر من الليثيوم الى الفلور . مع ان لهذه العناصر . مبدئياً ميلاً كبيراً لقبول الالكترونات . (لاحظ انحدارات الخطوط عند مرورها خلال المركز او الذرة المتعادلة) . الا انها تصبح مشبعة بسرعة نتيجة لحجمها الصغير وزيادة التداخل بين الالكترونات



شكل 1-20- منحنيات طاقة التأين والالفة الالكترونية للاوكسجين والفلور والليثيوم والكلور

جدول 1-6 - الالفة الالكترونية (الكترون فولت) .

القيمة التجريبية	القيمة النظرية	العدد الذري	العنصر
0.756	0.75415	1	H
اقل من صفر	—	2	He
0.6	0.62	3	Li
اقل من صفر	- 0.19	4	Be
—	0.3	5	B
1.25	1.17	6	C
—	- 0.6	7	$N^{-1} \leftarrow N$
—	- 8.3		$N^{-2} \leftarrow N^{-1}$
—	- 13.4		$N^{-3} \leftarrow N^{-2}$
1.47	1.25	8	$O^{-1} \leftarrow O$
- 8.1	—		$O^{-2} \leftarrow O^{-1}$
3.45 - 3.40	3.37 - 3.23	9	F
اقل من صفر	اقل من صفر	10	Ne
—	0.54	11	Na
اقل من صفر	- 0.56	12	Mg
—	0.5	13	Al
—	1.39	14	Si
—	0.78	15	P
2.07	2.12	16	$S^{-1} \leftarrow S$
- 6.1	—		$S^{-2} \leftarrow S^{-1}$
3.61	3.56	17	Cl
اقل من صفر	—	18	Ar
0.75 - 0.35	0.47	19	K
اقل من صفر	—	20	Ca
—	0.391	22	Ti
—	0.937	23	V
			Cr

	0.980	24	Fe
	0.582	26	Co
	0.936	27	Ni
	1.276	28	Cu
	1.801	29	Zn
	-0.90	30	

	0.50 - 0.18	31	Ga
	1.37 - 1.2	32	Ge
	0.74 - 0.6	33	As
	2.2 - 2.11	34	Se ⁻ ← Se
- 4.4	-		Se ⁻² ← Se ⁻
3.363	-	35	Br
اقبل من صفر	-	36	Kr
			0.4 - 0.2 ²
0.4 - 0.2	-	37	Rb
1.0	-	42	Mo
-	- 0.6	48	Cd
-	0.72 - 0.2	49	In
-	1.47	50	Sn
-	0.61	51	Sb
-	2.3	52	Te
3.07	-	53	I
اقبل من صفر	-	54	Xe
0.4 - 0.2	-	55	Cs
0.5	-	74	W
0.15	-	75	Re
-	1.21	81	Tl
-	1.79	82	Pb
-	- 0.34	83	Bi
-	1.97	84	Po

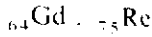
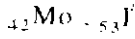
	1.8	—	C ₃
	2.2	—	C ₆ H ₅
	0.9	—	C ₆ H ₅ CH ₂
	3.82	—	CN
	3.5 3.1	—	N ₃
	1.443	—	NH ₂
	0.9	—	NO
	4.0 1.6	—	NO ₂
	3.9	—	NO ₃
	0.44 0.15	—	O ₂
1.83	1.91	—	OH
≡ 3	—	—	O ₂ H
—	1.46	—	SiH
—	0.93	—	PH
2.30	2.25	—	SH
2.16	—	—	ScN
3.66	—	—	SF ₅
1.49	—	—	SF ₆

- B. E dlen, J. Chem. Phys. 33, 98 (1960).
 E.C. Baughan, Trans. Faraday Soc., 57, 1863 (1961).
 A.P. Ginsberg and J.M. Miller, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 351 (1958).
 P. Politzer, Trans. Faraday Soc., 64, 2241 (1968).
 R.S. Berry, Chem. Rev., 69, 533 (1969).

تمارين

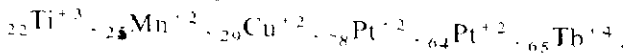
- 1-1- كما يبين الشكل (1 - 1) تزاوح القيم العليا في منحنيات اشعاع الجسم الاسود الى اطوال موجات اقصر مع زيادة درجة الحرارة . يعطى طول الموجة عند أعلى شدة λ_{max} . بالعلاقة $hc/5hT$. اذ يمثل كل من T درجة الحرارة المطلقة و h ثابت بلانك و k ثابت بولتزمان . باستعمال هذه العلاقة احسب λ_{max} لتقريب من الحديد مسخن الى درجة 2000^o كلفن و 4000 كلفن و 6000 كلفن .
- 1-2- حول معادلة بور لحساب طاقة الالكترون في ذرة الهيدروجين الى معادلة رايدبرك لحساب تردد الخطوط في طيف ذرة الهيدروجين . كم يكون تردد الاشعة

المبينة حين ينتقل الالكترتون من $n = 3$ الى $n = 1$ ومن $n = 6$ الى $n = 2$ ؟
 اكتب التوزيع الالكتروني للعناصر الآتية :



1-4- جد الحالات الممكنة للعناصر المبينة في التمرين السابق . وجد رموز الحد وعين حالة استقرار كل منها .

1-5- اكتب التوزيع الالكتروني للايونات الآتية :



1-6- جد رموز الحد المناسبة لحالات استقرار الايونات المبينة في التمرين السابق .

1-7- ميز بوضوح بين النواحي البنائية الآتية للذرة :

أ- الدالة الموجية نصف القطرية .

ب- دالة الاحتمالية نصف القطرية .

ج- الدالة الموجية الزاوية .

د- دالة الاحتمالية الزاوية .

هـ- حرارة الكثافة الالكترونية .

1-8 باستخدام قواعد سلوتر . احسب الشحنة النووية المؤثرة . Z^* .

للالكترونات الآتية :

أ- الالكترتون التكافوي في ذرة الكالسيوم .

ب- الالكترتون التكافوي في ذرة المغنيز .

ج- الكترون 3d في المغنيز .

د- الالكترتون التكافوي في ذرة البروم .

9- تعمل قاعدة باولي للاستثناء على منع بعض الاتحادات المعينة لكل من m_l . m_s .

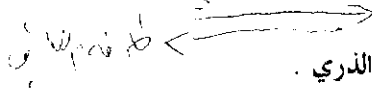
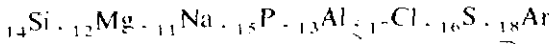
عند ايجاد رموز الحد لحالات ذرة الكربون . خذ بنظر الاهتمام ذرة الكربون المهيجة

ذات التوزيع الالكتروني $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$. ما هي الحالات الممكنة الآن ؟

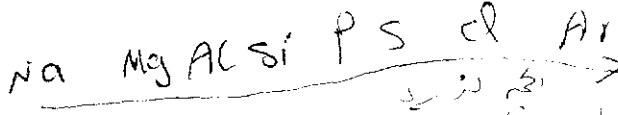
10-1 - بين كيف يتغير كل من الحجم الذري وطاقة التأين خلال عناصر الجدول الدوري . في الدورة الواحدة وفي المجموعة الواحدة .

11 1 - بين كيف يتغير كل من الحجم الذري والألفة الالكترونية خلال عناصر الجدول الدوري . في الدورة الواحدة وفي المجموعة الواحدة .

12 1 - رتب العناصر الآتية التي تقع في دورة واحدة :



- أ - حسب الزيادة في الحجم الذري .
- ب - حسب تناقص اللفة الالكترونية .
- ج - حسب الزيادة في طاقة التأين .



2

الفصل الثاني

التآصر الايوني (Ionic bonding)

بالرغم من انعدام وجود حاجز يفصل بين التآصر الايوني والتآصر التساهمي ، غير أنه من المناسب أن يؤخذ كل منهما بصورة منفصلة قبل محاولة شرح الجزئيات التي يكون فيها كلا النوعين من التآصر مهماً . يمكن معالجة الآصرة الايونية النقيسة بالنموذج الالكتروستاتيكي البسيط ، وعليه ، من المفيد شرح ذلك اولاً قبل الدخول في مسألة ميكانيك الكم للتآصر التساهمي والأواصر الحاوية على كل من الخاصية الايونية والتساهمية

2-1 - خواص المواد الايونية :

هناك العديد من الخواص التي تميز المركبات الايونية عن المركبات التساهمية . تعود هذه الخواص الى بنية المركبات الايونية ، وخاصة ، الشبكة المتكونة من الايونات الموجبة والسالبة بحيث تصبح قوى التجاذب بين الايونات ذات الشحنات المتعاكسة اعلى ما يمكن وتصبح قوى التنافر بين الايونات ذات الشحنات المتشابهة اقل ما يمكن . وستشرح فيما بعد الترتيبات الهندسية الممكنة للشبكات المختلفة . ولكن ، سنستعمل الان بنية كلوريد الصوديوم (الشكل a 1-2) لتوضيح هذه الفرضيات الوصفية .

1- تميل المركبات الايونية لان تكون ذات توصيل كهربائي واطيء جداً في الحالات الصلبة ، لكنها توصل الكهربائية بصورة جيدة في الحالة المنصهرة . يعزى التوصيل في حالة الانصهار الى وجود الايونات ، ذرات ذات شحنات موجبة او سالبة ، التي تكون حرة الحركة تحت تأثير المجال الكهربائي . وترتبط الايونات في الحالة الصلبة بقوة في الشبكة ولا تكون حرة الحركة لتنقل التيار الكهربائي ، وما ينبغي ملاحظته انه لا يوجد أي اثبات معين لوجود الايونات في كلوريد الصوديوم الصلب ، مثلاً ، ولا تعد حقيقة وجود الايونات عند انصهار كلوريد الصوديوم او اذابته في الماء اثباتاً لوجودها في البلورة . على اية حال ، يفترض وجودها في الحالة الصلبة لامكانية تفسير خواص هذه المواد بدلالة التجاذب الالكتروستاتيكي .

هناك مركبات ايونية قليلة جداً ، مثل $(NH_4, Rb, K = M)Mg_4I_5$ ، تمتلك في الحالات الصلبة عند درجة حرارة الاعتيادية توصيل كهربائي مشابه للتوصيل في محاليل املاحها المائية

2- تميل المركبات الايونية لامتلاك درجات انصهار وغلجان عالية . اذ ان الاواصر الايونية تكون قوية عادة وتشمل جميع الاتجاهات . وتعد هذه الملاحظة مهمة جداً لأن اهمالها يؤدي الى الاستنتاج بان التآصر الايوني اقوى كثيراً من التآصر التساهمي وهذا بالطبع ليس صحيحاً . وسنلاحظ ان المواد التي تحتوي اواصر تساهمية قوية متعددة الابعاد . مثل الماس . تمتلك ايضاً درجات انصهار عالية . تنتج درجة الانصهار العالية لكلوريد الصوديوم . مثلاً . من التجاذب الالكتروستاتيكي القوي بين ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلور السالبة . والبنية الشبكية التي ينتج عنها جذب كل ايون صوديوم لستة ايونات من الكلور التي بدورها تجذب ستة ايونات من الصوديوم . وهكذا .

3- خلال البلورة . وسيشرح التآصر والبنية والخواص الفيزيائية بتفصيل اكثر في الفصل الرابع تكون المركبات الايونية . عادة . شديدة الصلابة لكنها مواد هشة . تنتج الصلابة الشديدة في المركبات الايونية عن الترتيب المبين في اعلاه بسبب التجاذب القوي بين

الايونات ذات الشحنات المتعاكسة . اما كونها هشة فذلك ناتج عن طبيعة التآصر الايوني فاذا امكن استخدام القوة لازاحة الايونات قليلاً عن مواضعها [نصف طول وحدة الخلية (unit cell) في كلوريد الصوديوم . مثلاً] . تصبح قوى التجاذب قوى تنافرية عند حدوث التلامس بين ايون سالب - ايون سالب وايون موجب - ايون موجب

4 تكون المركبات الايونية . في الغالب . قابلة للذوبان في المذيبات المستقطبة (Polar solvents) ذات ثوابت العزل (dielectric constants) العالية تعطى طاقة التداخل بين جسيمتين مشحونتين بالمعادلة الآتية :

$$E = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r} \quad (1)$$

اذ يمثل كل من q_1 و q_2 الشحنات و r المسافة الفاصلة ϵ ثابت العزل الذي يساوي واحداً في الفراغ ويأخذ القيمة نفسها في الهواء . ويأخذ ثابت العزل للمذيبات المستقطبة الشائعة قيماً أعلى بدرجة ملحوظة . فمثلاً . يأخذ القيمة 78 للماء و 33 للاستونتريل (acetonitrile) . 25 لسائل الامونيا . تكون التجاذب بين الايونات في سائل الامونيا 4% فقط اعلى مما في انعدام المذيب . ويظهر التأثير اكثر وضوحاً في المذيبات ذات ثوابت العزل الاعلى . ومن الطرق الاخرى للنظر الى هذه الظاهرة هي بأخذ التداخل بين عزوم المزدوج القطبي (dipole moments) للايونات والمذيب المستقطب بنظر الاهتمام . يهييء مثل هذا التمدوب (solvation) طاقة كافية لتقابل الطاقات غير المفصلة التي تعمل على كسر الشبكية البلورية (انظر الفصل الخامس)

2-2- وجود التآصر الايوني :

تتكون المركبات الايونية ، بصورة عامة ، بين العناصر الفلزية النشطة جداً والعناصر اللافلزية النشطة جداً ايضاً . هناك مطلبان مهمان هما : طاقة التأين التي تكون الايون الموجب والالفة الالكترونية التي تكون الايون السالب ، اذ يجب ان يكونا متقاربين جداً ولا يحتاج الى طاقة عالية .

ومن اهم متطلبات التآصر الايوني :

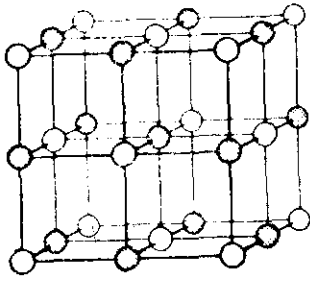
- 1- يجب ان يكون احد العناصر قادراً على فقدان الكترون واحد او الكترونين (نادراً ما تكون ثلاثة الكترونات) بدون اعطاء طاقة خارجية.
- 2- يجب ان يكون أحد العناصر قادراً على اكتساب الكترون واحد او الكترونين.

وتحدد هاتان النقطتان التآصر الايوني الى المركبات التي تتكون بين الفلزات الاكثر نشاطاً ، المجاميع IA , IIA ، وجزء من IIIA وبعض الفلزات الانتقالية في حالات اكسدتها الواطئة ، واللافلزات الاكثر نشاطاً ، مثل مجاميع VIA , VIIA والتتروجين . تكون جميع طاقات التأين ماصة للحرارة ، لكنها لا تكون كذلك تماماً للفلزات المبينة ، اما الالفة الالكترونية فانها طاردة للحرارة للهالوجينات فقط ولكنها ليست ماصة للحرارة بالنسبة للجالكوجينات (chalcogens) والتتروجين .

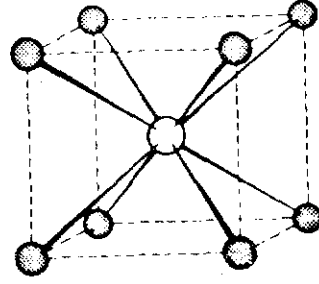
2-3- بنية الشبكات البلورية (Structure of crystal lattices) :

من المفيد قبل شرح طاقات تكوين الشبكة اختبار بعض الترتيبات الاكثر شيوعاً للايونات في البلورات . وبالرغم من اننا سنشرح عدداً قليلاً فقط من الترتيبات العديدة الممكنة ، الا انها ستشير الى الامكانيات الواسعة المفتوحة لتكوين الشبكات .

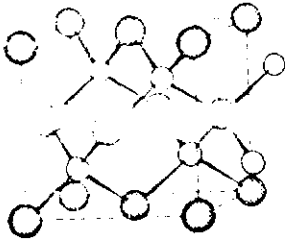
بنية كلوريد الصوديوم : يتبلور كلوريد الصوديوم ليعطي بنية المكعب مركزي الوجه (face - centered cubic) . المبينة في الشكل (1-2) . ولتصور الترتيب مركزي الوجه ، نأخذ بنظر الاهتمام ايونات الصوديوم او ايونات الكلور فقط (يحتاج ذلك الى توسيع رسم الشبكة) ، تكون ثماني ايونات من الصوديوم زوايا المكعب وتمركز ستة ايونات اضافية على وجوه المكعب . وترتب ايونات الكلور بصورة متشابهة ، وهكذا ، تحتوي شبكة كلوريد الصوديوم على شبكتين متداخلتين من ترتيب المكعب مركزي الوجه



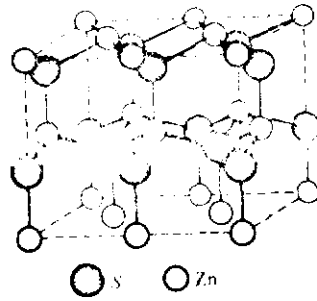
(a)



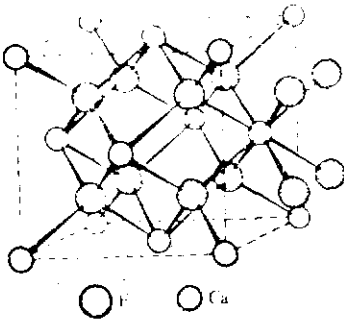
(b)



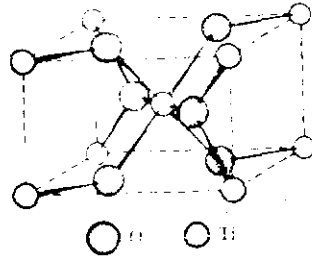
(c)



(d)



(e)



(f)

شكل 2 1 بعض البنى البلورية الشائعة (a) كلوريد الصوديوم

(b) كلوريد الزنك (Zincblende)

(c) كلوريد الزنك (Zincblende)

(d) الفلوريت (Wurtzite)

(e) الروتيل

(f) الفلوريت

يكون العدد التناسقي (coordination number) في بنية كلوريد الصوديوم ستة . أي ان . ستة ايونات من الكلور تحيط بكل ايون صوديوم . وستة ايونات من الصوديوم تحيط بكل ايون كلور .

بنية كلوريد السيزيوم : يتبلور كلوريد السيزيوم ليعطي الترتيب المكعبي المبين في الشكل (2-1- a) . اذ تشغل ايونات السيزيوم (او الكلور) زوايا المكعب الثماني ويشغل الايون المعاكس مركز المكعب . مرة اخرى . يجب ان نأخذ بنظر الاهتمام شبكة تتكون من ايونات السيزيوم او ايونات الكلور . وكلتاها تمتلك التماثل المكعبي البسيط . ويكون العدد التناسقي لبنية كلوريد السيزيوم ثمانية (ثمانى ايونات سالبة حول كل ايون موجب وثمانى ايونات موجبة حول كل ايون سالب) .

بنيات الزنكلند (zinc blende) والفورترزيت (wurtzite) :

يتبلور كبريتيد الزنك ليعطي شبكتين متميزتين . الزنكلند (الشكل 2-1- c) والفورترزيت (الشكل 2-1- d) يكون العدد التناسقي في كلتا الشبكتين رباعياً .

بنية الفلوريت (fluorite structure) : يتبلور فلوريد الكالسيوم ليعطي بنية الفلوريت المبينة في الشكل 2-1- c . يكون العدد التناسقي ثمانية (تحيط ثمانية ايونات فلور بكل ايون كالسيوم) للايون الموجب واربعة للايون السالب . فاذا عكست مواقع الايونات الموجبة والسالبة يتم الحصول على بنية عكس الفلوريت (antifluorite) التي تأخذها بعض المركبات مثل Na_2O . Li_2O وغيرها .
بنية الروتيل (rutile structure) : يتبلور ثنائي اوكسيد التيتانيوم ليعطي شكلين بلوريين . احدهما هو الروتيل المبين في الشكل (2-1- f) . يكون العدد التناسقي ستة للايون الموجب وثلاثة للايون السالب

2 4 طاقة الشبكة (Lattice energy) :

يمكن ان تعالج طاقة الشبكة البلورية في المركبات الايونية بصورة دقيقة بالنموذج الالكتروستاتيكي البسيط . بالرغم من اننا سندخل الطاقات غير الالكتروستاتيكية . مثل تنافر الاغلفة المتقاربة . والمعالجات الاكثر تطوراً التي تشمل بعض العوامل . مثل قوى التشتت (dispersion forces) وطاقة نقطة الصفر (Zero point energy)

بشار ان بنية كلوريد السيزيوم حيناً بالمكعب مركزي الجسم لكن ذلك غير صحيح تمتلك شبكة المكعب مركزي الجسم اشبهات نفسها في الزوايا والمركز (في الفلزات القلوية مثلاً) .

لكن النموذج الالكتروستاتيكي البسيط يفسر 90٪ تقريباً من طاقات التآصر . لقد بدأ بورن (Born) ولاندي (Lande) المعالجة النظرية لطاقة الشبكة البلورية الايونية وتحمل المعادلة البسيطة لحساب طاقات الشبكة اسميهما، يتم اشتقاق المعادلة كالآتي :

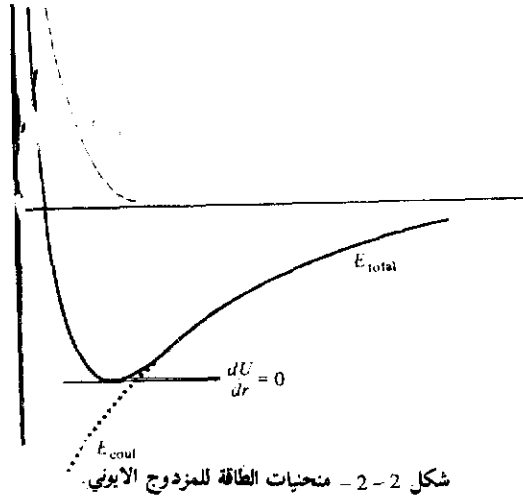
نأخذ بنظر الاهتمام طاقة المزدوج الايوني (ion pair) ، M^{+a}, Z^{-b} . المنفصل بالمسافة . تعطى طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي كالآتي :

$$E = \frac{Z^+ Z^-}{r} \quad (2)$$

اذ أن $+a = z^+$ ، $-b = z^-$. ولنما كانت احدى الشحنات سالبة . فان الطاقة سالبة أيضاً (نسبة الى الطاقة عند مسافة فاصلة لانهائية) وترداد ساليبتها مع تناقص المسافة ما بين الايونات . وبين الشكل (2-2) طاقة التجاذب الكولومبي (Coulombic attraction) للمزدوج الايوني (الخط المنقط) . ولما كان من الشائع التعبير عن z^+, z^- بشكل مضاعفات الشحنة الالكترونية $e = 4.8 \times 10^{-10}$. فمن الممكن ان نكتب :

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{r} \quad (3)$$

تنطبق هذه الوحدات مع وحدات cgs القياسية، ولهذا يعطى الجواب بالاركات (ergs)



. لاحظ أن هذه الرموز هي شحنات ايونية وليست الشحنات النووية التي يستخدم لها الرمز Z أيضاً .

والآن . يوجد في الشبكة البلورية تداخلات أكبر من التداخلات البسيطة الموجودة في المزدوج الأيوني . فمثلا ، يوجد في بنية كلوريد الصوديوم تجاذب إلى المجاورات الأقرب (nearest neighbors) وتنافرات مع المجاورات الأقرب الاثنتي عشرة التالية ذات الشحنات المتشابهة وهكذا . يسمى مجموع كل هذه التداخلات الهندسية (geometrical interactions) بثابت ماد لونك (Madelung constant) A . وهكذا ، تكون طاقة زوج من الأيونات في البلورة كالآتي :

$$E = \frac{AZ^+Z^-e^2}{r} \quad (4)$$

بعد حساب ثابت ماد لونك للشبكة المعينة ، في الأساس ، عملية مباشرة ، لكن الصعوبة تكمن في استعمال الحاسبة الالكترونية لذلك . لناخذ بنظر الاهتمام أيون الكلور في

مركز المكعب ، المين في الشكل (2 - 1) ، تكون مجاوراته الأقرب هي أيونات الصوديوم المركزية الوجه ، كل منها على مسافة مميزة يتم ايجادها حسب حجوم الأيونات المشتركة ، وتتركز المجاورات الأقرب التالية ، التي تمثل بأيونات الكلور الاثنتي عشرة ، على الحافات . ويمكن ان تحسب مسافة هذه الأيونات المتنافرة نسبة إلى المسافة الأولى بالفاهيم الهندسية البسيطة ، وبالطريقة نفسها تحسب مسافة أيونات الصوديوم الثمانية في الغلاف التالي (الأيونات التي تقع على زوايا المكعب) . فإذا أتبعنا هذه العملية حتى يتم شمول كل أيون في البلورة ، امكن الحصول على ثابت ماد لونك من جمع كل التداخلات . كذلك ، يمكن الحصول على ثابت ماد لونك رياضياً بمتسلسلة متقاربة (converging series) علما بان الحسابات تكون مملدة في الغالب . يبين الجدول (2 - 1) ثوابت ماد لونك لبعض الشبكات البلورية الشائعة . يتم ايجاد قيمة ثابت ماد لونك من التناسق الهندسي للشبكة فقط ولا يعتمد على نصف القطر الأيوني والشحنة . وقد عمل بعض

الباحثين على ادخال الشحنة الأيونية في القيمة المستعملة لثابت ماد لونك ، اذ يتضح ان هذه العملية تنتج عن الرغبة في أخذ طاقة الجزئية بنظر الاهتمام ، مثل MX_2 بشكل :

$$E = \frac{AZ_+^2e^2}{r} \quad (5)$$

جدول 2-1 - ثوابت ماد لونك لبعض الشبكات البلورية الشائعة.

البنية	العدد التناسقي	العامل الهندسي A	العامل التقليدي A
كلوريد الصوديوم	6 :	1.74756	1.74756
كلوريد السيزيوم	8 : 8	1.76267	1.76267
زنكلند	4 : 4	1.63806	1.63806
فورترزيت	4 : 4	1.64132	1.64132
الفلوريت	4 : 8	2.51939	5.03878
الروتيل	3 : 6	2.408	4.816

اذ أن $2A = A$ وتمثل Z_+ اعلى عامل مشترك من Z_+ ، Z_- تساوي 1 لكل من كلوريد الصوديوم وفلوريد الكالسيوم واوكسيد الالنيوم و لكل من اوكسيد المغنسيوم واوكسيد التيتانيوم واوكسيد الرينيوم . وغيرها . ويمكن اهمال هذا العامل المربك واستعمال ثابت ماد لونك الهندسي . A . فقط . يتضح من القيم المبينة في الجدول (2 - 1) ان استعمال أي من المعادلتين (4) او (5) يعطي نتائج متشابهة .

عند الرجوع الى المعادلة (4) يلاحظ أنه مالم تكن هناك طاقة تنافر توازن طاقة التجاذب الكولومبي لا تكن الشبكة البلورية الناتجة مستقرة . تصبح طاقة التجاذب لا نهائية حين تكون المسافات الفاصلة صغيرة جداً . وبالطبع لا تكون الايونات نقاطا مشحونة وانما تتكون من سحبات الكترونية تتناثر مع بعضها عند مسافات متقاربة جدا . ويتضح هذا التنافر بالخط المتقطع المبين في الشكل (2 - 2) اذ يهمل عند المسافات الكبيرة لكنه يزداد بسرعة عند اقتراب الايونات من بعضها .

افترض بورن امكانية التعبير عن طاقة التنافر هذه بالعلاقة الآتية :

$$F_R = \frac{B}{r^n} \quad (6)$$

اذ يمثل B عدداً ثابتاً . ويمكن الحصول . تجريبياً على معلومات عن أسس بورن n من قيم الانضغاط Compressibility values وذلك لاننا نقيس المقاومة التي تظهرها الايونات حين اجبارها على الاقتراب بعضها من بعض بدرجة كبيرة جداً . وتمثل الطاقة الكلية لمول واحد (mole) من شبكة بلورية تحتوي على عدد افوكادرو (Avogadro's number) من الوحدات كالاتي :

$$U = E_c \quad F_R = \frac{ANZ^+ Z^- e^2}{r} + \frac{NB}{r^n} \quad (7)$$

وبين الشكل (2) طاقة الشبكة الكلية المتمثلة بالخط الكامل . وتتطابق القيمة الصغرى في المنحني مع وضعية الاتزان (equilibrium) ويمكن ايجادها بسهولة حسب المعادلة الآتية :

$$\frac{dU}{dr} = 0 = - \frac{ANZ^+ Z^- e^2}{r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} \quad (8)$$

بتطابق ذلك . فيزيائياً . بمساواة قوة التجاذب الالكتروستاتيكي مع قوى التنافس بين الأيونات . يمكن . الآن . تعيين الثابت B وازالته من المعادلة (7) . ونظراً لاننا ثبتنا الطاقة عند اقل قيمة . فنستعمل r_0 . U_0 لتمثل هذه الطاقة ومسافة الاتزان . على التوالي . اذن نحصل من المعادلة (8) على :

$$B = - \frac{ANZ^+ Z^- e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (9)$$

$$U_n = \frac{ANZ^+ Z^- Ne^2}{r_0} = \frac{ANZ^+ Z^- e^2}{r_0 n} \quad (10)$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+ Z^- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (11)$$

تمثل هذه المعادلة الاخيرة معادلة بورن - لاندي لحساب طاقة الشبكة في المركبات الايونية . كما سلاحظ . تعد هذه المعادلة ناجحة جداً في اعطاء قيم دقيقة . مع انها تهمل بعض عوامل الطاقة المعينة التي ستشرح لاحقاً . فهي تحتاج فقط الى المعلومات عن البنية البلورية (لغرض اختيار القيمة الصحيحة من A) والمسافة ما بين الايونات

اذ يمكن الحصول على كلا المطلبين من دراسة حيود الاشعة السينية (X-ray diffraction).
يعتمد أسس بورن على نوع الايون المشترك . فالايونات الكبيرة

تمتلك كثافات الكترونية عالية نسبياً . ولهذا تكون قيم n عالية أيضاً . يبين الجدول (2-2)
القيم التي افترضها بولنك (Pauling) وهي عامة لمعظم الحسابات وذات دقة كافية
للايونات ذات التوزيعات الالكترونية المبينة .

جدول 2-2- قيم أس بورن n.

n	التوزيع الايوني
5	He
7	Ne
9	Ar , Cu ⁺
10	Kr , Ag ⁺
12	Xe , Au ⁺

وللمحصل على نتائج اكثر دقة ، افترضت دوال عديدة اخرى لتحل محل الدوال
المعطاة في اعلاه لطاقة التنافر . اضافة الى ذلك ، هناك ثلاثة حدود للطاقة تؤثر ببضعة
كيلو سعرات (Kilocalories) لكل مول على النتيجة ، وهي : قوى فاندر فالز
(Vander waals) او قوى لندن وطاقة نقطة الصفر وتصحيح السعة الحرارية
(heat capacity) تتجاذب جميع الذرات والايونات والجزئيات بعضها مع بعض
بقوى ضعيفة جدا تنتج عن الحركات المتبادلة لالكتروناتها ، وسنشرح قوى فاندر فالز في

الفصل الرابع . ينتج حد الطاقة الثاني لانه حتى عند درجة الصفر المطلق تتذبذب الايونات
في الشبكة - اذ انها لايمكن ان تكون عديمة الحركة . واخيراً ، يتم عادة تطبيق النتائج
على الحسابات عند درجات حرارة اعلى من درجة الصفر المطلق ، ففي هذه الحالة يجب
اضافة الحد الآتي :

$$\Delta E = \int_0^T (C_{V(MX)} - C_{V(M^+)} - C_{V(X^-)}) dT$$

اذ تمثل حدود C_v السعات الحرارية للنوعيات المشتركة .

2-5 - دورة بورن - هابر (Born - Haber Cycle) :

ينص قانون هيس (Hess'law) على ان انتالبي التفاعل لا يتغير فيما اذا حدث التفاعل على خطوة واحدة او عدة خطوات. وهو ناتج ضروري لقانون الترموديناميك الاول الذي يهتم بتحول الطاقة. فاذا لم يكن صحيحا. اصبح بالامكان توليد الطاقة بعملية دائرية مناسبة. لقد طبق بورن وهابر قانون هيس على انتالبي تكوين المواد الصلبة الايونية. يمكن ان تصور دورة بورن- هابر. لتكوين بلورة ايونية من العناصر. بشكل مبسط كما هو مبين في ادناه:

ومن الضروري ان يكون

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H + \Delta H_{EA} + U \quad (12)$$

يمثل الحدين ΔH_{AX} . ΔH_{AM} انتالبي الذرية (enthalpy of atomization) للفلز واللافلز. على التوالي. وتمثل ΔH_d انتالبي التفكك (enthalpy of dissociation) للفلزات ثنائية الذرة في الحالة الغازية (طاقة الآصرة زائد RT) للجزيئات ثنائية الذرة. وللفلزات التي تتبخرنعطي غازات احادية الذرة. تتطابق ΔH_s مع انتالبي التسامي (enthalpy of sublimation) فاذا تسامت جزيئة ثنائية الذرة. M_2 . وجب ضم انتالبي التفكك للتفاعل الآتي:



وقد شرحنا في الفصل الاول طاقة التأين . IE . والالفة الالكترونية . EA استعمال حسابات بورن - هابر. يمكن حساب انتالبي التكوين للمركب الايوني . بدقة كافية. بمعادلة بورن (11) ودورة بورن - هابر. لناخذ كلوريد الصوديوم. مثلا. الذي يمتلك القيم التجريبية الآتية:

المسافة ما بين النواتين = 2.814 انكستروم.

ثابت ماد لونيك = 1.748.

يمكن أخذ أس بورن . n . بشكل معدل قيم بولنك لأيون الصوديوم (7) . وإيون الكلور (9) . يعطي ادخال هذه القيم في المعادلة (11) طاقة الشبكة النظرية. U_0 . التي تساوي 180.5 - كيلوسعرة لكل مول. ونظرا لان التصحيح بالنسبة للسعة الحرارية يساوي 0.5 -

كيلوسعرة لكل مول لذلك فان $U_{O^{298}} = 181.0$ - كيلوسعرة لكل مول. وهكذا . يكون مجموع القيم لدورة بورن - هابر كالاتي :

$$\begin{aligned} & - 181.0 = U_{O^{298}} \text{ كيلوسعرة لكل مول.} \\ & + 118.4 = \Delta H_{IE} \text{ كيلوسعرة لكل مول.} \\ & - 83.3 = \Delta H_{EA} \text{ كيلوسعرة لكل مول.} \\ & + 28.9 = \Delta H_{ACT} \text{ كيلوسعرة لكل مول.} \\ & + 25.9 = \Delta H_{ANa} \text{ كيلوسعرة لكل مول.} \end{aligned}$$

$\Sigma = 91.1$ - كيلوسعرة لكل مول.
اذ يمكن ان تقارن هذه القيمة مع القيمة التجريبية لانتالبي التكوين كيلوسعرة لكل مول.

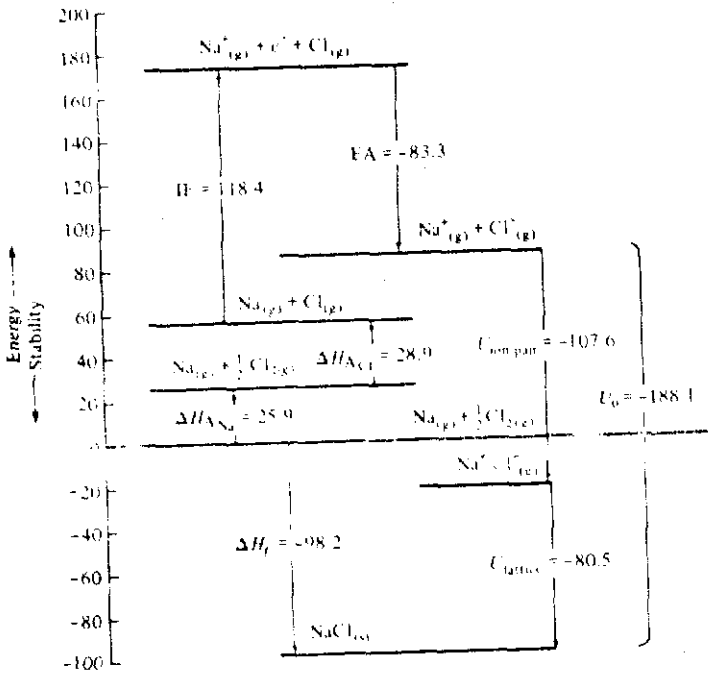
اذ يمكن ان تقارن هذه القيمة مع القيمة التجريبية لانتالبي التكوين $\Delta h_f^{298} = 98.2$ - كيلوسعرة لكل مول.

تعطي حدود الطاقة المنفصلة في دورة بورن - هابر بعض الادراك للاهمية النسبية لهذه الحدود في التآصر الكيميائي ، فمثلاً : تكون الحدود ΔH_A موجبة دائماً لكنها صغيرة الحجم نسبياً مقارنة مع الحدود الاخرى ولا تتغير بدرجة كبيرة من مركب الى آخر . تكون طاقات التأين دائماً وبدرجة متزايدة ماصة للحرارة ، في حين تكون الالفة الالكترونية للهالوجينات طاردة للحرارة ولكنها ماصة للحرارة في حالة الجالكوجينات وذلك بسبب اجبار الالكترون الثاني على الدخول في الايون سالب الشحنة : Y^- . في كلتا الحالتين ، يكون مجموع طاقة التأين والالفة الالكترونية ماصاً للحرارة دائماً وهو يتضمن فقط طرد الحرارة الناتج عن تجاذب الايونات بعضها مع بعض فيجعل المركبات الايونية مستقرة بالنسبة للتفكك الى عناصرها ، وتظهر هذه الطاقة عند درجة حرارة الغرفة بشكل طاقة الشبكة . ولا ينبغي ان نفترض انه عند درجات حرارة اعلى من درجة غليان

بعد ذلك صحيحاً تماماً بالنسبة للمركبات الحاوية على الهالوجينات فقط ، غير ان طاقات التفكك للاوكسجين والتروجين اكبر كثيراً .

المركب (1413) لكلوريد الصوديوم، فمثلاً لا يحدث تفاعل بين الفلز والالافلز النشطين.

وحتى في الحالة الغازية يوجد استقرار الكترولستاتيكي للأيونات من خلال تكوينها المزدوجات الأيونية M^+X^- إذ يجب أن تضاف هذه النوعية إلى دورة بورن - هابر، وليبيان علاقة الطاقة، يستحسن رسم شكل أكثر وضوحاً، كما هو مبين في الشكل (2-3)؛¹ إذ يمكن في مثل هذا المخطط تصوير الانتالبي المنفردة وربطها بالانتالبي الأصلية للمواد الأولية.



شكل 2-3 - مخطط بورن - هابر الذي يبين السعة النسبية للحدود المختلفة.

يمكن تعيين الانتالبي المصاحبة للخطوات في الدورة بدقة كبيرة أو قليلة، بالطرق التجريبية. على أية حال، يتم الحصول على طاقة الشبكة، دائماً، بالطرق النظرية التي تفضل على القياسات التجريبية، وقد يفترض إمكانية قياس انتالبي التآين للشبكة بالطريقة نفسها مثل ΔH_f للفلز والالافلز، أي، بتسخين البلورة وإيجاد كمية الطاقة اللازمة لتفككها إلى الأيونات، لكن ذلك غير ممكن تجريبياً. وعندما تتسامى البلورة (ΔH_S)

لا تتولد ايونات غازية منعزلة بل ينتج مزدوجات ايونية وتجمعات اخرى . ولهذا السبب من الضروري استخدام معادلة (11) اوبعض الاشكال الاكثر دقة منها. يمكن بعد ذلك استعمال دورة بورن- هابر للتأكد من دقة الفرضيات اذا امكن الحصول على قيم صحيحة في كل خطوة من الدورة. يبين الجدول (2-3) القيم المحسوبة من دورة بورن- هابر مقارنة مع القيم المفترضة من المعادلة (11) وتحويراتها المختلفة.

لاحظ كابوستنسكي (Kapustinskii) ان ثابت مادلونك والمسافة بين النوى والصغ الاولية للمركب الايوني تكون مرتبطة جميعها. فقد افترض انه عند انعكاس المعلومات عن البنية البلورية (ولهذا عن ثابت مادلونك المناسب) يمكن الحصول على تعيين معقول لطاقة الشبكة من المعادلة الآتية:

$$U = \frac{287.2 \nu Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0} \right) \quad (14)$$

اذ يمثل ν عدد الايونات لكل جزيئة في المركب وبحسب r_0 بشكل مجموع انصاف الاقطار الايونية $r_- + r_+$. بالطبع. لا يمكن لهذه المعادلة ان تعطي نتائج دقيقة يمكن مقارنتها مع النتائج التي يتم الحصول عليها من المعادلة (7). اذ توفرت قيم كافية لاستعمال المعادلة الاخيرة.

جدول 2 3 طاقات الشبكة المحسوبة والتجريبية للهاليدات القلوية (كيلوسعة لكل مول).

المنح القيم التجريبية (دورة بورن- هابر) النموذج البسيط افضل القيم تقرب كابوستنسكي (معادلة 14) (معادلة 11)

227.7	246.8	240.8	247.2	LiF
192.1	202.0	193.9	200.8	LiCl
189.5	190.7	183.1	186.7	LiBr
170.4	176.8	169.8	171.7	LiI
211.5	218.7	215.6	2.8.5	NaF

حسب هذه القيم باستخدام معادلة بورن المطورة مع التصحيحات بالنسبة لتأثيرات الاستقطاب . والتأثيرين المجاورين الاقرب والمجاورين الاقرب التالية . وطاقة نقطة لصف.

179.9	185.9	180.5	184.1	NaCl
170.5	176.7	171.8	174.1	NaBr
161.1	165.4	158.5	162.7	NaI
188.5	194.4	190.6	194.1	KF
162.7	169.4	164.3	167.6	KCl
161.3	162.4	157.7	160.4	KBr
146.7	153.0	148.9	151.1	KI
181.7	185.9	181.9	186.5	RbF
158.2	164.0	158.1	163.1	RbCl
149.7	157.5	152.1	156.3	BbBr
141.0	148.7	144.0	177.4	RbI
170.4	178.7	172.8	177.8	CsF
149.4	155.9	148.8	150.5	CsCl
143.9	151.1	143.3	146.4	CsBr
134.7	143.7	135.8	139.7	CsI

عند اقتناعنا بصحة القيم النظرية لطاقة الشبكة u يمكننا استخدام الدورة للمساعدة في الحصول على المعلومات عن اية خطوة اخرى في الدورة يصعب قياسها تجريبياً. وتعد هذه الطريقة مناسبة جداً للحصول على الالفة الالكترونية وذلك لصعوبة الحصول على قيمها الدقيقة بالطرق التجريبية المباشرة.

واخيراً، من الممكن افتراض حرارة التكوين للمركبات المعروفة والجديدة. اذ تتوفر الآن قيم ذات دقة جيدة لانتالبي التذرية وطاقات التاين والالفة الالكترونية. لمعظم العناصر

بعد ذلك. يصبح من الضروري عمل بعض الاختبارات الجيدة للبنية الشبكية الاكثر احتمالاً. ويشمل ذلك المسافات بين النواتين والتناسق الهندسي. يمكن تعيين المسافة بين النواتين بمساعدة جداول انصاف الاقطار الايونية. واحياناً. يمكن ايضا افتراض التناسق الهندسي (لمعرفة ثابت ماد لونك الصحيح) من معرفة انصاف الاقطار هذه (انظر الفقرة التالية). يصبح بالامكان. في مثل هذه الحالة. افتراض طاقة الشبكة وانتالبي التكوين (تكون القيمة الاخيرة دقيقة غالباً كما عند قياسها اذا توفر المركب). نبين في ادناه امثلة للحسابات بالنسبة للمركبات الافتراضية. وسنبين فيما بعد مثلاً أخيراً استفاد من الطرق العديدة المصاحبة للمركبات الايونية.

وساعد اخذ بعض الحدود في دورة بورن- هابر بنظر الاهتمام الى معرفة امكانية تحضير بعض المركبات المعينة وعدم امكان تحضير مركبات اخرى. فمثلاً، لناخذ ثنائي كلوريد الصوديوم الافتراضي ، 2Cl^- ، Na^{+2} ، فبسبب الشحنة الثنائية الموجبة على ايون الصوديوم: نتوقع ان تكون طاقة الشبكة اكبر كثيراً مما هي عليه لكلوريد الصوديوم، يزداد استقرار المركب.

ولكن اذا تم حساب جميع الحدود: يلاحظ بان الطاقة المتزايدة الضرورية لتأين عنصر الصوديوم الى الايون الثنائي الموجب هي اكثر من الطاقة الناتجة عن الزيادة في طاقة الشبكة. يمكن عمل حساب تقريبي بافتراض كون المسافة بين النواتين في ثنائي كلوريد الصوديوم هي نفسها كما في كلوريد الصوديوم وانه يتبلور ليعطى بنية الفلوريت التي يكون فيها ثابت ماد لونك (A) ، لذلك فان طاقة الشبكة $U_0 = -515$ كيلوسعة لكل مول. ويكون مجموع حدود بورن- هابر كالاتي :

$$U_0 = - 515$$

$$\Delta H_{ANa} = + 26$$

$$IE_1 = + 118$$

$$IE_2 = + 1090$$

$$2 E A = - 167$$

$$\Delta H_{Act} = + 59$$

$$\Delta H_f = + 611 \text{ كيلوسعة لكل مول}$$

وبالرغم من ان تعيين U_0 بطريقة التقريب قد يكون غير دقيق بنسبة 10-20% ، فان الخطأ لا يمكن ان يكون اكثر من 100% او 600 كيلوسعة لكل مول. ولهذا، يمكن معرفة السبب في انعدام وجود ثنائي كلوريد الصوديوم: لا يكون الاستقرار الاضافسي للشبكة كافياً ليعوض عن طاقة التأين الثانية العالية جداً للصوديوم.

تظهر مسألة مختلفة قليلا عند اخذ حالات الاكسدة الاوطأ للفلزات بنظر الاهتمام. فمن المعروف ان ثنائي فلوريد الكالسيوم مستقر، فلماذا لا يكون CaF مستقراً ايضاً؟ لنفترض ان CaF يتبلور بالشكل الهندسي نفسه مثل فلوريد البوتاسيوم وان المسافة بين النواتين هي نفسها، وهكذا، تحسب طاقة الشبكة في CaF ، $u = -190$ كيلوسعة لكل مول. تأخذ الحدود في دورة بورن - هابر القيم الآتية:

$$U_0 = - 190$$

$$\Delta H_{ACa} = + 48$$

$$IE = + 141$$

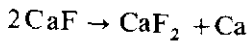
$$IE = + 141$$

$$EA = - 80$$

$$\Delta H_{AF} = 19$$

$$\Delta H_f = - 62 \text{ كيلوسعة لكل مول}$$

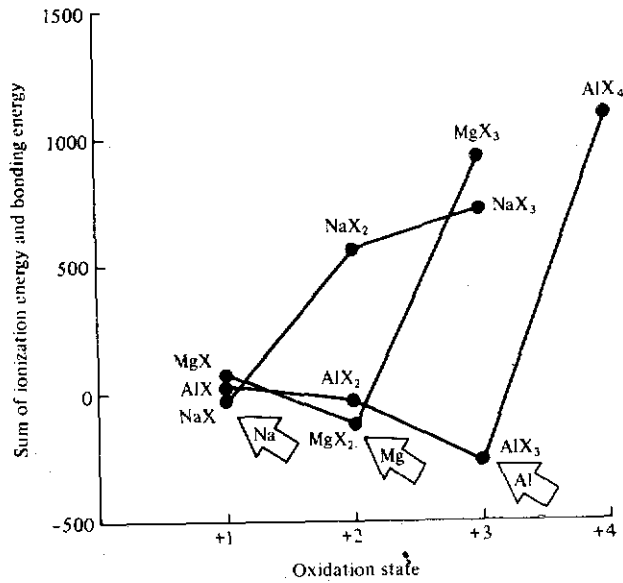
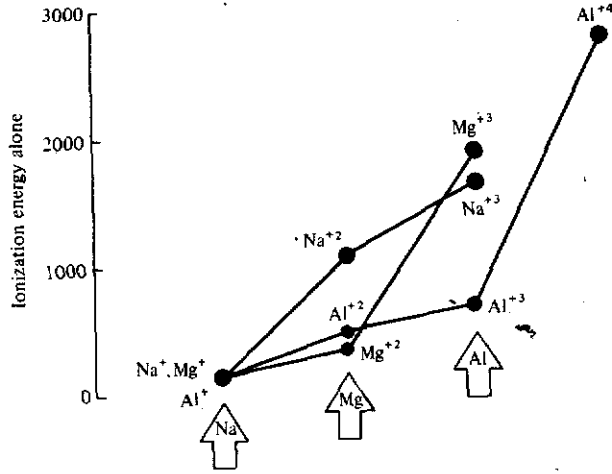
تعد انتالبي التكوين -62 كيلوسعة لكل مول غير كبيرة لكنها مقبولة تماماً لأنها تساوي تقريباً الطاقة نفسها كما ليوديد الليثيوم. ولكن لماذا لا يوجد CaF؟ يعود ذلك الى تفككه الذاتي ليعطي CaF_2 والكالسيوم بصورة طاردة للحرارة:



$$2 \Delta H_f = - 124 \quad \Delta H_f = - 297 \quad \Delta H_f = 0 \quad \Delta H_r = - 173 \quad (15)$$

يبين اختبار المركبات الايونية لعناصر المجموعة الرئيسية (main group elements) ان لجميع الايونات الموجودة التوزيعات الالكترونية المشابهة لتوزيعات الغازات النبيلة، ولهذا فهي تأخذ الاستقرار المفترض لتوزيعات الغازات النبيلة. لكن ماهو نوع الاستقرار؟ من الصحيح ان الهالوجينات تكون بين 70 الى 80 كيلوسعة لكل مول اوطاً طاقة حين تصبح ايونات مما للذرات الحرة، لكن تكوين الايونات S^{-2} , O^{-2} , Ca^+ , Mg^{+2} , Na^+ , Li^+ , N^{-3} ماص للحرارة بمقدار 100 الى 550 كيلوسعة لكل مول؛ وبالرغم من امتلاك هذه الايونات لتوزيعات الغازات النبيلة فانها تمثل حالات طاقة اعلى مما للذرات الحرة. يعد استقرار توزيعات الغازات النبيلة عديم المعنى

ما لم يؤخذ بنظر الاهتمام استقرار الشبكة الايونية. يعمل ترتيب الغاز النبيل لعناصر المجموعة الرئيسية على زيادة اكتساب الطاقة من الشحنات العالية (وطاقات شبكية عالية) ويقلل من استهلاكها (بدلالة طاقات جهد التأين - اللفة الالكترونية) قدر الامكان، ويتضح ذلك تخطيطياً كما هو مبين في الشكل (2 - 4). مع أن طاقة التأين الثانية للفلز تكون دائماً اعلى من الاولى والثالثة اعلى من الثانية؛ الا أن هذه الزيادة معتدلة باستثناء حالة



شكل 2-4 طاقة الايونات الموجبة الحرة والمركبات الايونية كدالة حالة الاكسدة (الرسم الاعلى) تمثل الخطوط طاقة التآين اللازمة لتكوين الايونات الموجبة الاحادية والثنائية والثلاثية والرابعة للصوديوم والمغنسيوم والانيوم لاحظ الزيادة العادية في طاقة التآين حين ينكسر التوزيع الالكتروني للغاز النبيل (الرسم الاسفل) تمثل الخطوط مجموع طاقة التآين وطاقة التأصير الايوني للحيزونات الافتراضية MX_4 ، MX_3 ، MX_2 ، MX حيث اخبرت انساقه بين الايونات AlX_3 مساوية 2.5 انكسوره. لاحظ ان اكثر المركبات استقرارا هي NaX ، MgX_2 و AlX_3

كسر توزيع الغاز النبيل . فعند ذلك تزداد طاقة التأين بدرجة ملحوظة بسبب ازالة الالكترون من الغلاف $n - 1$. تحت هذا الحد تزداد طاقة الشبكة بسرعة مع زيادة حالة الاكسدة وتكون اكثر من الزيادة في طاقة التأين . ولهذا . فان اكثر حالات الاكسدة استقراراً هي التي تكون شحنتها اعلى مايمكن بدون كسر ترتيب الغاز النبيل . وهذا هو سبب وجود الالمنيوم دائماً بشكل الايون الثلاثي الموجب في البلورات بالرغم من الحقيقة في أنه يستهلك 1230 كيلو سعة لكل مول لازالة ثلاثة الكترونات من الذرة .

اما بالنسبة للفلزات الانتقالية . فان جميع الالكترونات التي تفقد في عملية التأين هي الكترونات ns او الكترونات $(n - 1)d$ التي تكون . كما لاحظنا ، متشابهة جداً بالطاقة ، لهذا لا يوجد زيادة غير منتظمة في طاقة التأين وبذلك يمكن ان توجد عسدة حالات اكسدة مستمرة .

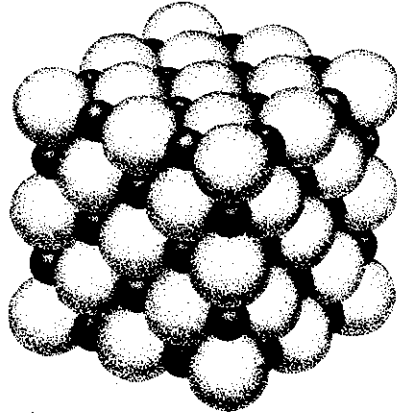
والخلاصة . تهيء دورة بورن - هاير ادراكاً مفيداً لعوامل الطاقة التي تعمل فسي المركبات الايونية . والأبعد من ذلك . تعد مثلاً جيداً لتطبيق طرق الترموديناميكا على الكيمياء اللاعضوية وتخدم بشكل نموذج لحسابات مشابهة اخرى .

2-6 - تأثيرات الحجم (Size effects) .

1- انصاف الاقطار الايونية (ionic radii) :

نتيجة لنجاح النموذج الالكتروستاتيكي في تفسير طاقة المركبات الايونية . يمكن الآن الشعور بالاطمئنان عند افتراض وجود الايونات ومحاولة ايجاد حجمها . في الحقيقة . يصبح اكثر وضوحاً لو كان بالامكان ايجاد طريقة ما لأخذ صورة للشبكة الايونية وايجاد شيء يشابه الرسم المبين في الشكل (2 - 5) ، لكن ذلك غير ممكن . اما الشيء الذي

يمكن ايجاده بسهولة في معظم البلورات البسيطة فهو المسافة الفاصلة بين مراكز الايونات ، r_0 ، ولا يمكن حالياً تعيين الموقع الدقيق للسحابات الالكترونية بالرغم من اجراء التحسينات بصورة ثابتة في هذا الاتجاه . بمعنى آخر ، بالرغم من امكانية قياس المسافة ، r_0 ، بدقة كبيرة ، فانه يمكن ان نعرف فقط (بالتجربة) ان $r_+ + r_- = r_0$ ولا نستطيع ان نبين أين ينتهي كل من الايون الموجب والايون السالب . في الحقيقة ، مادام هناك بعض التأصر التساهمي وتداخل السحابات الالكترونية في البلورة ، فلا يكون من المناسب



شكل 2 5 شبكة كلوريد الصوديوم التي تبين رص الكرات الصلبة التي تمثل الايونات المحددة.

حتى التساؤل اين تتوقف احدى الذرات واين تبدأ الاخرى . مع ذلك . من المناسب الاعتقاد في ان البلورة تشبه بالصورة الشكل (2-5) . وهكذا . حاول العديد من الكيميائيين الحصول على قيم معقولة لانصاف الاقطار الايونية . وينبغي التذكر دائماً ان صحة طرقهم تعتمد على نجاح النتائج في شرحها للمركبات الايونية - لا يوجد في الوقت الحاضر قياسات تجريبية مباشرة يمكن اجراؤها لاجاد انصاف الاقطار الايونية.

يبين الجدول (2-4) قيم r_0 للهاليدات القلوية . اذ تبلور جميع هذه المركبات لتعطي بنية كلوريد الصوديوم (الشكلان 2 - 1 و 2 - 5) باستثناء بروميد وكلوريد ويوريد السيزيوم التي تأخذ بنية كلوريد السيزيوم . يعطي الجدول ايضاً بين قيم الاختلافات في r_0 بالمرور من مركب الى المركب الذي يليه . فمثلاً $0.56 = 2.01 - 1.45$ انكستروم . والآن باستخدام قليل من القواعد الجبرية يمكن بيان ان الكمية 0.56 هي الاختلاف بين انصاف الاقطار الايونية لأبوني الكلور والفلور في هذه المركبات :

$$r_{Li} + r_{Cl} = 2.57 \quad (16)$$

$$- [r_{Li} + r_{F} = 2.01] \quad (17)$$

$$r_{Cl} - r_{F} = 0.56 \quad (18)$$

وعند مقارنة جميع الفروقات التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة يتضح انه بالرغم من انها غير ثابتة . فان الاختلاف غير كبير ومن الصح ان نكتب :

$$\text{Na}^+ = \text{Li}^+ + 0.25 \pm 0.03$$

$$\text{K}^+ = \text{Na}^+ + 0.32 \pm 0.02$$

$$\text{Rb}^+ = \text{K}^+ + 0.14 \pm 0.01$$

$$\text{Cl}^- = \text{F}^- + 0.50 \pm 0.04$$

$$\text{Br}^- = \text{Cl}^- + 0.16 \pm 0.01$$

$$\text{I}^- = \text{Br}^- + 0.25 \pm 0.01$$

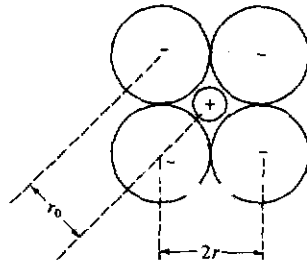
تشير هذه النتائج الى امتلاك انصاف الاقطار الايونية ثباتاً معيناً وانه اذا امكن الحصول على نصف قطر ايون واحد . يصبح الحل ممكناً بالنسبة لجميع الايونات الباقية .

جدول 2-4 - المسافة بين ايونات الهاليدات الفلزية .

I^-		Br^-		Cl^-		F^-	
3.02	(0.27)	2.75	(0.18)	2.57	(0.56)	2.01	Li^*
(0.21)		(0.23)		(0.24)		(0.30)	
3.23	(0.25)	2.98	(0.17)	2.81	(0.50)	2.31	Na^*
(0.30)		(0.33)		(0.33)		(0.35)	
3.53	(0.23)	3.29	(0.15)	3.14	(0.48)	2.66	K^*
(0.14)		(0.14)		(0.14)		(0.17)	
3.66	(0.23)	3.43	(0.15)	3.28	(0.47)	2.82	Rh^*
(0.29)		(0.28)		(0.28)		(0.18)	
3.95	(0.24)	3.71	(0.15)	3.56	(0.55)	3.00	Cs^*

M^* تمثل الارقام بين الاقواس الامحالات في r_0 بين المركبات المتجاورة . يفصل الخط المنقطع المركبات التي تأخذ بنية كلوريد السيزيوم على تلك التي تأخذ بنية كلوريد الصوديوم .

لقد قام لاندي في سنة 1920 في اول محاولة للحصول على نصف قطر ايون واحد ، اذ افترض ان ايون الليثيوم الاحادي الموجب هو اصغر الايونات الموجودة في البلورات وعند اتحاده مع اكبر الهاليدات (ايون اليود) فان حجمه الصغير لا يتمكن من منع ايونات الهاليد من ملامسة بعضها بعضاً . يبين الشكل (2-6) كيفية تلامس ايونات اليود في يوديد الليثيوم ، اذا كانت ايونات اليود اكبر بدرجة كافية من ايون الليثيوم . فاذا كانت ايونات اليود في تلامس ، سمح لنا التناسق الهندسي البسيط ايجاد مسافة $I-I$. وأخذ نصفها للحصول على القيمة 2.13 انكستروم لتمثل نصف قطر ايون اليود . ومن ثم تأخذ ايونات الهاليدات الاخرى القيم : $1.88 = Br^-$ ، $1.72 = Cl^-$ ، $1.32 = F^-$ وباستخدام هذه القيم للايون X^- وطرحها من قيمة r_0 في الجدول (2-4) يمكننا تعيين القيم لكل من $Na^+ = 0.99$ ، $K^+ = 1.42$ ، $Rb^+ = 1.55$. ولما كان فلوريد السيزيوم يمتلك البنية البلورية نفسها مثل فلوريد الرديوم وأخذ قيمة r_0 اكبر بمقدار 0.18 انكستروم ، لذلك يمكن أن نفترض أن $Cs^+ = 1.73$ انكستروم . مع أن جميع هذه القيم تعتمد على صحة فرضية لاندي الاصلية (اذا كانت ايونات اليود في يوديد الليثيوم لا تتلامس فليس لهذه القيم أي معنى) وانتظام انصاف الاقطار الايونية من بلورة الى اخرى فان النتائج تختلف قليلاً (بمئات قليلة من الانكسترومات) عن القيم المقبولة الشائعة في الوقت الحاضر



شكل 2-6 - الحجم النسبية للايونات الموجبة والسالبة كما افترضها لاندي.

لقد وصف بولنك طريقة نظرية لتجزئة قيمة r_0 بين الايون الموجب والايون السالب . اذ افترض ان حجم الايون ينبغي ان يتناسب عكسياً مع الشحنة النووية المؤثرة . مع وجوب بقاء العوامل الاخرى متساوية . لاحظ ان ذلك يمثل علاقة مشابهة لما اعطاه بور في المعادلة (9) والشرح الوصفي المبين في الفقرة (1-2.6) . ولجعل المقارنة على قدر ممكن من الدقة . اختار بولنك المزدوجات الايونية المتشابهة الكترونياً . $RbBr$. KCl . NaF .

CsI وحسب ثوابت الحجب والانكسار المولاري (molar refraction) وقيم الاشعة السينية . وليس هناك حاجة للاهتمام بالتفاصيل هنا ولكننا سنستعمل طريقة سلاتر (الفقرة 1 - 2.6) بدلاً من ذلك .

لنأخذ المزوج الايوني المتشابه الكترونياً . Na^+F^- . فمن معرفة قيمة r_0 لفلوريد الصوديوم . 2.31 انكسروم . وباستعمال قواعد سلاتر يتم حساب الشحنة النووية المؤثرة للأيونات :

$$(19) \dots\dots 6.50 = (0.35 \times 8) - (0.85 \times 2) - 11 = Z^*_{Na^+}$$

$$(20) \dots\dots 4.50 = (0.35 \times 8) - (0.85 \times 2) - 9 = Z^*_{F^-}$$

قد يتساءل القاريء . لماذا تحسب جميع الالكترونات الثمانية في الغلاف التكافؤ في الحجب بدلاً من أخذ سبعة الكترونات فقط تحجب الالكترون التكافؤي . يعد الجواب لذلك جواباً فلسفياً : فاذا حسبنا جميع الالكترونات . فان الشحنات النووية المؤثرة الناتجة . 4.50, 6.50 . تشابه قيم بولنك (4.48, 6.48) بدرجة كبيرة في الحقيقة . اذا حسب الحجب بالطريقة الاخرى فانه يعطي $Z^* = 6.85$ و 4.85 . وتتغير قيم r_+ , r_- بدرجة غير مقنعة .

ونظراً لافتراضنا ان حجم كل ايون يتناسب عكسياً مع الشحنة النووية المؤثرة . لذلك يمكن ان نكتب :

$$r_0 = r_+ + r_- = 2.31 \dots (21)$$

يمكن بسهولة حل هاتين المعادلتين بالتعويض لينتج $r_+ = 0.95$, $r_- = 1.36$. تعطي الحسابات المشابهة

$$* (2.16 = I^- , 1.69 = Cs^+)$$

نتيجة للعلاقة المعكوسة المفترضة بين r_+ , Z^* . ينبغي ان يكون ناتجهما ثابتاً .

وللايونات المتشابهة الكترونياً مع النيون (ايونات O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3}) تكون قيمة الثابت 6.14 . لذلك يتم لجميع هذه الايونات الحصول على انصاف الاقطار حسب الصيغ الآتية :

« لغرض التعويض عن الاختلاف في البنية الشبكية ليوديد السيزيوم . طرح بولنك 3/ تقريباً من المسافة الملاحظة بين الايونين .

$$r_{\pm} = \frac{6 \cdot 4}{Z^*} \quad \text{... (22) انكستروم}$$

وهكذا . يمكن تعيين انصاف الاقطار لكل من Mg^{+2} و O^{-2} كالآتي :

$$r_{Mg^{+2}} = \frac{6 \cdot 14}{7 \cdot 50} = 0 \cdot 82 \quad \text{... (23)}$$

$$r_{O^{-2}} = \frac{6 \cdot 14}{3 \cdot 50} = 1 \cdot 76 \quad \text{... (24)}$$

اذا جمعنا هذه القيم لايون المغنيسيوم والاكسيد نحصل على المسافة $Mg - O$ التي تساوي 2.58 انكستروم . غير ان المسافة الملاحظة في اوكسيد المغنيسيوم هي 2.10 انكستروم فقط . ولما كان اوكسيد المغنيسيوم يتبلور يعطي شبكة كلوريد الصوديوم . لذلك لا يمكن ان تكون البنية البلورية مسؤولة عن نسبة الخطأ 23 / . في الفترض مسافة اوكسيد المغنيسيوم . تعد القيم في اعلاه غير صحيحة لانها صححت فقط باحدى الطريقتين حيث

يختلف Mg^{+2}, O^{-2} عن Na^+, F^- . يشار الى القيم التي نتجت عن المعادلتين (23) و(24) بانصاف الاقطار الاحادية (univalent radii) . كما سماها بولتك . وهي كبيرة بسبب عدم تصحيحها بالنسبة للانضغاط الاضافي الذي يحدث للايونات في الشبكة 2 : 2 (اربع مرات تقريباً اكبر من الانضغاط في الشبكة 1 : 1) . فاذا كان لانصاف الاقطار الاحادية اي معنى فيزيائي . فانها تمثل حجم الايونات الثنائية حين تنضغط بطاقة الشبكة لشبكة من نوع 1 : 1 . وعلى سبيل المثال . غمر ايون Mg^{+2} في شبكة فلوريد الصوديوم .

لفرض التعويض على تأثير الانضغاط . الفترض بولتك وجوب كون عامل التصحيح دالة لاس بورن . n . لان هذا الحد يعمل على قياس الانضغاطية (Compressibility) . لقد كان اشتقاق بولتك مشابهاً لما يأتي :

يمكن اعادة ترتيب المعادلة (8) للحصول على نصف قطر الاتزان :

$$r_o = \left(\frac{-nB}{AZ^+ Z^- e^2} \right)^{1/n-1} \quad \text{... (25)}$$

$$r_o = \left(\frac{nB}{Ae^2} \right)^{1/n-1} \cdot \left(\frac{-1}{Z^+ Z^-} \right)^{1/n-1} \quad \text{... (26)}$$

يتم الحصول على نسبة نصف القطر المتزن في البلورة ذات $Z^- + i = Z^+$ إلى $-j = Z^-$ البلورة ذات الشبكة 1:1 بتعويض القيم المناسبة لكل من Z^- ، Z^+ :

$$r_{ij} = r_{11} = \left(\frac{1}{(i+j)} \right)^{1/n-1} \dots (27)$$

والآن توجد العلاقة الآتية لكل من O^{-2} ، Mg^{+2}

$$r_{crystal} = r_{unitalent} \left(\frac{1}{4} \right)^{1/6} \dots (28)$$

وهكذا . تكون القيم الناتجة لانصاف اقطار البلورة كالاتي :
 $0.65 = Mg^{+2} = 1.40 = O^{-2}$ انكستروم . اذ ان مجموعها يقارب جداً من القيمة التجريبية 2.10 انكستروم . فقد اختزل الخطأ الى 2 /

وبهذه الطريقة استطاع بولنك :

الحصول على قيم انصاف اقطار ايونات الفلزات القلوية الموجبة وايونات الهاليدات السالبة

توسيع هذا النوع من الحسابات للحصول على انصاف الاقطار الاحادية للعناصر التي تقع في مجاميع دورية اخرى .
استعمال المعادلة (27) للحصول على انصاف الاقطار البلورية لجميع عناصر المجموعة الرئيسة . ومن هذه النتائج يمكن الحصول على انصاف الاقطار البلورية للفلزات الانتقالية .

يبين الجدول (2-5) هذه النتائج . التي تمثل البلورات الحاوية ايونات لها العدد التناسقي نفسه (السداسي) كما في البلورات المرجع NaF و KCl وغيرها . يتغير نصف قطر الايون بعض الشيء في الاوساط المحيطة المختلفة . فمثلاً . يأخذ Al^{-3} نصف القطر انكستروم حين يكون بشكل ثماني السطوح (octahedral) . ويكون اصغر بعض الشيء في محيط رباعي السطوح (tetrahedral) . العدد التناسقي = 4) انكستروم تقريباً . لقد اعطى بولنك معاملات للتحويل من عدد تناسقي واحد الى آخر . لكننا لانحتاج الى تفاصيل الحصول على هذه المعاملات هنا . وانما سنستعمل القيم المجدولة مباشرة .

جدول 2-6 - انصاف الاقطار الايونية الفعالة للعناصر

نصف القطر (انكستروم)	العدد التناسقي	الايون
0.67	2	Ag ⁺
1.02	4 (مربع مستوي)	
1.12	5	
1.15	6	
1.24	7	
1.30	8	
0.65	4 (مربع مستوي)	Ag ⁺³
0.39	4	Al ⁺³
0.48	5	
0.53	6	
1.00	6	Am ⁺³
0.95	8	Am ⁺⁴
0.35	4	As ⁺⁵
0.50	6 (مربع مستوي)	
0.7	4	Au ⁺³
0.02	3	B ⁺³
0.12	4	
1.36	6	Ba ⁺²
1.39	7	
1.42	8	
1.47	9	
1.52	10	
1.60	12	
0.17	3	Be ⁺²
0.27	4	
0.99	5	Bi ⁺³
1.02	6	
1.11	8	

0.96	6	Bk ⁺³
0.93	8	Bk ⁺⁴
0.26	4	Br ⁺⁷
-0.08	3	C ⁺⁴
1.00	7	Ca ⁺²
1.07	7	
1.12	8	
1.18	9	
1.28	10	
1.35	12	
0.80	4	Cd ⁺²
0.87	5	
0.95	6	
1.07	8	
1	12	
1.01	6	Ce ⁺³
1.14	8	
1.29	12	
0.97	8	
0.94	6	Gd ⁺³
1.04	7	
1.06	8	
0.40	4	Ge ⁺⁴
0.54	6	
-0.38	1	H ⁺¹
-0.18	2	
0.71	6	Hf ⁺⁴
0.83	8	
0.93	3	Hg ⁺¹
0.69	2	Hg ⁺²
	4	

0.96	6	
1.0	8	H o^{+3}
1.14		
	6	
0.90	8	I^{+5}
1.02		
	6	In^{+3}
0.95		
	6	
0.80	8	Ir^{+3}
0.92		
	6	Ce^{+4}
0.73		
	6	
0.80	8	Cf^{+3}
0.97		
	6	Cl^{+5}
0.93		
	3	Cl^{+7}
0.12		
	4	Cm^{+3}
0.20		
	6	Cm^{+4}
0.98		
	8	Co^{+2}
0.95		
	4	
0.57		
	6	Co^{+3}
0.74 , 0.65		
	6	Cr^{+2}
0.61 , 0.35		
	6	Cr^{+3}
0.82 , 0.73		
	6	C^{+4}
0.62		
	4	
0.44		
	6	Cr^{+5}
0.55		
	4	
0.37		
	8	Cr^{+6}
0.57		
	4	Cs^{+1}
0.30		
	6	
1.70		
	9	
1.78		
	10	
1.81		
	12	Cu^{+1}
1.88		
	2	Cu^{+2}
0.46		
	4	
0.62		
	5	
0.65		

0.73	6	
0.91	6	Dy ⁺³
1.03	8	
0.89	6	Er ⁺³
1.00	8	
1.17	6	Eu ⁺²
1.25	8	
0.95	6	Eu ⁺³
1.03	7	
1.07	8	
1.29	2	F ⁻
1.30	3	
1.31	4	
1.33	6	
0.63	4	Fe ⁺²
0.78, 0.61	6	
0.49	4	Fe ⁺³
0.65, 0.55	6	
0.47	4	Ga ⁺³
0.55	5	
0.62	6	
0.63	6	Ir ⁺⁴
1.38	6	K ⁺¹
1.46	7	
1.51	8	
1.55	9	
1.59	10	
1.60	12	
1.05	6	La ⁺³
1.10	7	
1.18	8	
1.20	9	

1.28	10	
1.32	12	
0.59		Li ⁺¹
0.74	6	
0.85	6	Lu ⁺³
0.97	8	
0.58	4	Mg ⁺²
0.72	6	
0.82 . 0.67	6	Mn ⁺²
0.93	8	
0.65 . 0.58	6	Mn ⁺³
0.54	6	Mn ⁺⁴
0.72	4	Mn ⁺⁶
0.26	4	Mn ⁺⁷
0.67	6	Mo ⁺³
0.65	6	Mo ⁺⁴
0.63	6	Mo ⁺⁵
0.42	4	Mo ⁺⁶
0.50	5	
0.60	6	
0.71	7	
-0.12	3	N ⁺⁵
0.99	4	Na ⁺¹
1.00	5	
1.02	6	
1.13	7	
1.16	8	
1.16	8	
1.32	9	
0.71	6	Nb ⁺²
0.70	6	Nb ⁺³
0.69	6	Nb ⁺⁴
0.32	4	Nb ⁺⁵
0.64	6	
0.66	7	
0.70	6	Ni ⁺²

0.60, 0.56	6	Ni^{+3}
1.10	6	Np^{+2}
1.04	6	Np^{+3}
0.98	8	Np^{+4}
1.35	2	O^{-2}
1.36	3	
1.38	4	
1.40	6	
1.42	8	
0.63	6	Os^{+4}
0.7	4	P^{+4}
1.01	8	Pa^{+4}
0.95	9	Pa^{+5}
0.94	4	Pb^{+2}
1.18	6	
1.31	8	
1.33	9	
1.39	11	
1.49	12	
0.78	6	Pb^{+4}
0.94	8	
0.59	2	Pd^{+1}
0.64	4	Pd^{+2}
0.86	6	
0.76	6	Pd^{+3}
0.98	6	Pm^{+3}
1.10	8	Po^{+4}
1.01	6	Pr^{+3}
1.14	8	
0.78	6	Pr^{+4}
0.99	8	
0.60	4	Pt^{+2}
0.63	6	Pt^{+4}

1.20	6	Pu ⁺³
0.80	6	Pu ⁺⁴
0.96	8	
1.49	6	Rb ⁺¹
1.56	7	
1.60	8	
1.73	12	
0.63	6	Re ⁺⁴
0.52	6	Re ⁺⁵
0.52	6	Re ⁺⁶
0.40	4	Re ⁺⁷
0.57	6	
0.67	6	Rh ⁺³
0.62	6	Rh ⁺⁴
0.70	6	Ru ⁺³
0.62	6	Ru ⁺⁴
0.12	4	S ⁺⁶
0.77	4	Sb ⁺³
0.80	5	
0.61	6	Sb ⁺⁵
0.75	6	Sc ⁺³
0.78	8	
0.29	4	Se ⁺⁶
0.26	4	Si ⁺⁴
0.40	6	
0.96	6	Sm ⁺³
1.09	8	
	8	Sn ⁺²
0.64	6	Sn ⁺⁴
1.16	6	Sr ⁺²

1.21
1.25
1.32
1.44
0.67
0.66
0.64
0.64
0.92
1.04
0.76
0.88
0.64
0.64
0.52
1.00
1.06
1.09
0.86
0.67
0.53
0.61
1.50
1.60
1.76
0.88
1.00
0.87
0.99
1.06
0.98
1.00

7
8
10
12
6
6
6
8
6
8
6
8
6
6
3
6
8
9
6
6
5
6
6
8
12
6
8
6
8
6
7
8

Ta⁺³
Ta⁺⁴
Ta⁺⁵

Tb⁺³

Tb⁺⁴

Tc⁺⁴
Tc⁺⁴
Tc⁺⁴
Th⁺⁴

Ti⁺²
Ti⁺³
Ti⁺⁴

Tl⁺¹
Tl⁺³

Tm⁺³

U⁺³
U⁺⁴

U⁺⁵

U⁺⁶

1.05	9	V^{+2}
0.92	6	V^{+3}
0.96	7	V^{+4}
0.45	2	V^{+5}
0.48	4	
0.75	6	
0.88	7	W^{+4}
0.79	6	
0.64	6	
0.59	6	
0.36	4	
0.46	5	
0.54	6	
0.65	6	
0.41	4	W^{+6}
0.58	6	
0.89	6	Y^{+3}
1.02	8	
1.10	9	
0.86	6	Yb^{+3}
0.98	8	
0.60	4	Zn^{+2}
0.68	5	
0.75	6	
0.72	6	Zr^{+4}
0.78	7	
0.84	8	

جميع قيم انصاف الاقطار مأخوذة من :

R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. B26, 1076 (1970).

لقد راجع باحثون عديدون النتائج التي حصل عليها براك (Bragg) وكولد شميت (Goldschmidt) وبولنك . وتعد النتائج التي حصل عليها Shannon و Prewitt اوسع واحداث مجموعة من انصاف الاقطار . فقد حصلنا على قيمهما بايجاد المسافات ما بين النوى لاكثر من الف مسافة في الاكاسيد والفلوريدات الفلزية بافتراض القيم $r_{F-} = 1.33$ انكستروم $r_{O-2} = 1.40$ انكستروم . واجريت التعديلات بالنسبة للبرم العالي والبرم الواطيء (high and low spin) للايونات الفلزية والتغيرات في اعداد التناسق لكل من الايون الموجب والايون السالب . يبين الجدول (2-6) قيم انصاف الاقطار الايونية الفعالة التي حصل عليها Shannon و Prewitt . وهي تعطي أفضل تمثيل للحجوم الايونية .

من الصعب جداً او المستحيل تعيين انصاف اقطار الايونات غير الكروية . مع ذلك . تعد الايونات مثل NO_3^- و CO_3^{2-} و SO_4^{2-} ذات اهمية . ومن المفيد معرفة انصاف اقطارها

لقد بين Yatsimirskii امكانية ايجاد القيم الظاهرية لانصاف اقطار هذه الايونات بصورة غير مباشرة من طاقة الشبكة للمركبات الحاوية عليها . فمن حسابات بورن - هابر التي تستعمل التالي التكوين وحدود مناسبة اخرى يمكن ان تحسب طاقة الشبكة التجريبية . ومن ثم يصبح بالامكان ايجاد أية قيمة لنصف قطر الايون تتطابق مع هذه القيمة لطاقة الشبكة . تسمى هذه القيم انصاف الاقطار الكيموحرارية (thermochemical radii) . كما هو مبين في الجدول (2-7) .

في معظم الحالات . بسبب كون هذه الايونات غير كروية (مثل $CHCOO^-$. CNS . CO_3^{2-}) فانها لا تستعمل بدرجة واسعة باستثناء استخدامها في الحسابات الكيموحرارية .

اما في حالة الايونات رباعية السطوح فان التماثل عال بدرجة كافية مما يجعل بعض المقارنة . مثل BeF_4^{2-} اكبر من BF_4^- و $CrO_4^{2-} \sim MnO_4^-$ اكبر من ClO_4^- . مفيدة الى حد ما .

جدول 7-2 انصاف الاقطار الكيموحرارية

نصف القطر (انكستروم)	الايون
1.59	CH_3COO^- . الاسيتات
1.30	NH_2^- . الاميد
2.48	AsO_4^{3-} . الارسينات
2.60	SbO_4^{3-} . الانتيمونات
2.68	BiO_4^{3-} . البزمونات
1.91	BO_3^- . البورات
1.91	BrO_3^- . البرومات
1.85	CO_3^{2-} . الكاربونات
2.00	ClO_3^- . الكلورات
2.40	CrO_4^{2-} . الكرومات
1.59	CNO^- . السيانات
1.82	CN^- . السيانيد
2.45	BeF_4^{2-} . الفلوروبريلات
2.28	BF_4^- . الفلوروبرورات
1.58	HCOO^- . الفورمات
1.63	HCO_3^- . كاربونات الهيدروجين
1.95	HS^- . كبريتيد الهيدروجين
1.40	OH^- . الهيدروكسيد
1.82	IO_3^- . اليودات
2.54	MoO_4^{2-} . المولبدات
1.89	NO_3^- . النترات
1.55	NO_2^- . النتريت
2.36	ClO_4^- . البيركلورات
2.49	IO_4^- . البيريودات
2.40	MnO_4^- . البيرمنكنات

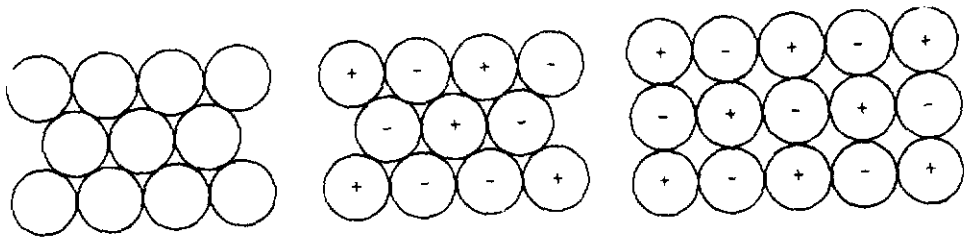
نصف القطر (انكستروم)	الايون
1.80	O_2^{2-} البيروكسيد .
2.38	PO_4^{3-} الفوسفات .
2.43	SeO_4^{2-} السليينات .
2.40	SiO_4^{4-} السليكات .
2.30	SO_4^{2-} الكبريتات .
2.54	TeO_4^{2-} التلورات .
1.95	CNS ⁻ الثايوسيانات .
2.23	$C_6H_2(NO_2)_3O$ ثلاثي نيترو فبنوكسيد .

* T. C. Waddington, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1, 180, H. J. Emeleus and A. G. Sharpe. Eds., Academic press, New York.

2 - الشبكات البلورية والرص المحكم :

(Closed - packing and crystal lattices)

إذا أخذنا بنظر الاعتبار الذرات والايونات بكونها كرات صلبة . نجد أن هناك بعض الترتيبات الهندسية المعينة لتجمعها (أورصها) بصورة أكثر فعالية من غيرها من الترتيبات . يمكن اثبات ذلك بسهولة للشبكات ثنائية الأبعاد باستعمال قطع نقدية معدنية مثلاً . إذا ارتبنا قطعاً نقدية متساوية الحجم (فئة ٥٠ فلساً مثلاً) نجد أن ستاً منها تقع تماماً حول قطعة أخرى (أي أنها تتلامس بعضها بعضاً ومع القطعة المركزية) لتعطي العسدد التناسقي السداسي . أما إذا استعملت قطع نقدية أكبر حجماً . فإن العدد الذي يحيط بالقطعة المركزية يقل عن ست مما يوضح أهمية الحجم في إيجاد عدد التناسق المناسب . كذلك يمكن توضيح تأثير الشحنة . فإذا كانت جميع الذرات متساوية بالحجم (الذرات نفسها) فإن أكثر الشبكات ثنائية البعد فعالية هي التي تأخذ ترتيب التناسق السداسي للرص المحكم . وإذا كان للذرات حجم واحد وشحنات متعاكسة . لا تكون بنية التناسق السداسي مستقرة بسبب وجود التنافرات العديدة للايونات متشابهة الشحنة . كذلك . يمكن بيان ذلك بسهولة باستعمال القطع النقدية (يستعمل الوجه والظهر لتمثيل الشحنات المتعاكسة) إذ يتضح أن أكثر الترتيبات استقراراً هي شبكة المربع ذات الشحنات المتعاقبة . كما هو مبين في الشكل (2-7) .



(أ)

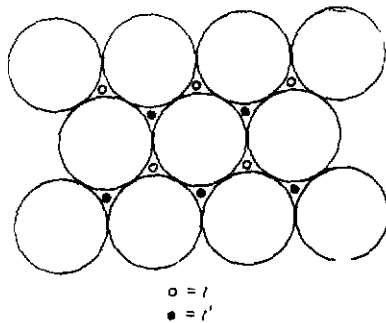
(ب)

(ج)

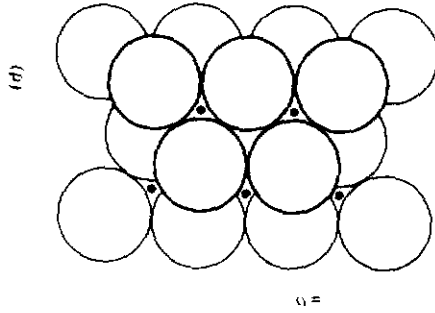
شكل 7 2 الشبكات ثنائية الأبعاد : (أ) ترتيب مستقر لشبكة الرص المحكم سداسي التناسق للذرات غير المشحونة .

(ب) ترتيب غير مستقر لشبكة سداسية التناسق من الأيونات المشحونة . (ج) ترتيب مستقر لشبكة رباعية التناسق من الأيونات المشحونة .

وتصح القواعد نفسها للشبكات ثلاثية الأبعاد . لنأخذ أولاً شبكة تتكون فقط من ذرات غير مشحونة . كما في الفلزات أو بلورات ذرات الغازات النبيلة . تتكون الطبقة الأولى من شبكة ثنائية الأبعاد . طبقة الرص المحكم (الشكل 2 7 أ) . وتكون الطبقة الثانية من النوع نفسه . لكنها تتركز فوق الفراغات التي تتكون في الطبقة الأولى عند تلامس ثلاث ذرات (الشكل 2 8) . تمتلك الطبقة التي تحتوي العدد n من الذرات على $2n$ من هذه الفتحات القادرة على تقبل الذرات (المشار إليها بالرمزين 1 و 1' في الشكل 2-8) . ولكن حالما نضع الذرة في أي من الجهتين المتكافئتين (1 و 1') يجب أن تستمر بقية الطبقات في الاستفادة من ذلك النوع من الفتحات (الشكل 2-9) . ولا تستعمل الفتحات الباقية من قبل الذرات المتراصة (ولا غرض الشرح المقبل سنشير إلى هذه الفتحات بالرمز) .

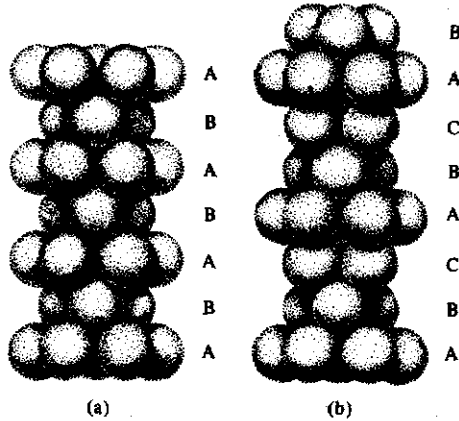


شكل 2-8- الفتحات الناتجة عن الطبقة الأولى والمستعدة لتقبل الذرات في الطبقة الثانية .



شكل 2 (أ) تغطية جميع فتحات A بالذرات في الطبقة الثانية وجعل فتحات A غير متوفرة للانفعال بذرات الرص المحكم.

مرة أخرى . يوجد للطبقة الثالثة اختيار n من الفتحات التي تصف بمقدار $2n$ مرة ثانية من النوع 1 و 1). يمكن وضع ذرات الطبقة الثالثة فوق ذرات الطبقة الأولى أو توضع على الفتحات O للطبقة الأولى (الشكل 2-10). ويكون ترتيب الطبقات في النوع الأول ABABAB وتسمى الشبكة بالرص المحكم المسدسي (hexagonal closed packed, hcp) ويعطي ترتيب الطبقات في النوع الثاني الرص المحكم المكعبي (cubic closed - packed, ccp) ABCABC* . ونهيهء كلنا الشبكتين العدد التناسقي 12 وتعدان متكافئتين لرص الذرات في حجم معين .



شكل 2 - 10 - ترتيب الطبقات في بنية الرص المحكم المسدسي (أ) وبنية الرص المحكم المكعبي (ب) تمثل هذه الأشكال مظهراً جانبياً مقارنة مع المظهر العلوي المبين في الأشكال السابقة.

إذا كانت جميع الذرات المترابطة غير متعادلة (نصفها ايونات موجبة والنصف الاخر ايونات سالبة) فان بنيت الرص المحكم لا تبقى اكثر البنيات استقراراً . كما هو بين في حالة الشبكة ثنائية الابعاد (في اعلاه) . على اية حال . قد تكون بنيات الرص المحكم ماتزال مفيدة حين تؤخذ حالات محدودة لبعض البلورات الايونية المعينة . لتأخذ يوديد الليثيوم الذي شرح سابقاً . وبافتراض ان ايونات اليود كبيرة بدرجة كافية لتلامس بعضها بعضاً يتضح بانها تهبط هيكل البلورة . في حين تدخل ايونات الليثيوم الصغيرة في الفراغات الصغيرة بين الايونات السالبة . فاذا وسعت الشبكة قليلاً لازالة تلامس الايونات السالبة . يختزل تنافر ايون سالب - ايون سالب وتستقر البلورة . لكن النموذج البسيط المعتمد على نظام الرص المحكم ما يزال يؤخذ بانه الحالة المحددة ويكونه التقريب المفيد لهذه الشبكة .

يتضح مما تقدم ان هناك نوعين من الفتحات في بنيات الرص المحكم يمثلان فتحات رباعي السطوح (1) وفتحات ثماني السطوح (2) التي تدخل فيها الايونات الصغيرة (انظر الشكلين 8-2 و 9-2) . تكون فتحات ثماني السطوح اكبر من فتحات رباعي السطوح ويمكن ان تشغلها ايونات موجبة كبيرة دون حدوث انحراف في البنية . في حالة يوديد الليثيوم تدخل ايونات الليثيوم في فتحات ثماني السطوح لشبكة الرص المحكم المكعب . لا يونات اليود . وتكون البنية هي نفسها كما في كلوريد الصوديوم . ركزية الوجه (لاحظ ان المكعب المركزي الوجه والرص المحكم المكعب يصفان الشبكة نفسها) .

لنأخذ بنظر الاهتمام شبكة الرص المحكم لايونات الكبريتيد في كبريتيد الزنك . تميل ايونات الزنك الى اشغال فتحات رباعي السطوح في مثل هذا الهيكل لانها صغيرة مقارنة مع ايونات الكبريتيد الاكبر . فاذا كونت ايونات الكبريتيد ترتيب الرص المحكم المكعب . تنتج بنية الزنكبلند . واما اذا اخذت ترتيب الرص المحكم المسدسي فان البنية الناتجة هي الفورترايت .

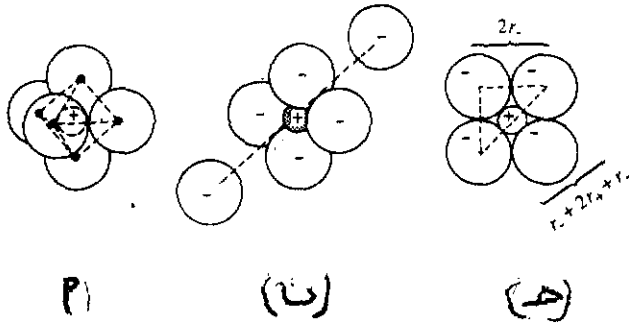
بالرغم من ان الحجم يمثل في هذا الشرح القياس الوحيد لاختيار فتحات ثماني السطوح او فتحات رباعي السطوح . الا ان وجود التآصر التساهمي و/أو استقرار المجال الليكاندي (ligand field stabilization) يمكن ان يؤثر على استقرار الايونات في الفتحات المعينة وبعد الحجم عامل القياس الوحيد حين تكون هذه الاعتبارات الاضافية صغيرة جداً . مثلاً . عندما نأخذ بنظر الاعتبار ايونات الفلزات القلوية و فلزات

الانترية القلوية كذلك تعد فرضية الرص المحكم للايونات ذات فائدة كبيرة عند دراسة الجزئيات الكبيرة ذات الاستقطاب التساهمي مثل السليكات وغيرها مثل الايونات السالبة المتعددة غير المتجانسة (hetropolyanions)

اذا كان للايونات الموجبة والايونات السالبة الحجم نفسه تقريباً. فان ايجاد الحالة المحددة للهيكل بأيون اكبر يكون غير مناسب وانما تعين الشبكة الاكثر فعالية للايونات المتساوية الحجم ذات الشحنة المتعاكسة تعد شبكة كلوريد السيزيوم مشابهة لذلك اذ ترفع من تداخل ايون موجب- ايون سالب (العدد التناسقي = 8) وتكون اكثر البنات استقرارا حين تتقارب حجوم الايون الموجب والايون السالب.

3 نسبة نصف القطر (radius ration) :

من غير الصعب حساب حجم فتحة ثماني السطوح في شبكة الرص المحكم للايونات السالبة. يوضح الشكل (2 11) الترتيب الهندسي الناتج عن تلامس ستة ايونات سالبة بعضها بعضاً ومع الايون الموجب في فتحة ثماني السطوح. يسمح لنا التناسق الهندسي البسيط بتثبيت جهة المربع بشكل $2r_- + 2r_+$ ويجب ان تكون الزاوية (angle) التي يكونها القطر مع الزاوية (Corner) 45 درجة. ولهذا يمكن القول :



شكل 2 11 (ا) ايون موجب صغير (الخط المنقطع) في فتحة ثماني السطوح المتكونة عن ستة ايونات سالبة (ب) تحليل ثماني السطوح لتوضيح العلاقة الهندسية المبينة في (ج)

$$\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} = \cos 45 = 0.707 \quad \dots(29)$$

$$r_- = 0.707r_- + 0.707r_+ \quad \dots(30)$$

$$0.293r_- = 0.707r_+ \quad \dots(31)$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.293}{0.707} = 0.414 \quad \dots(32)$$

تمثل هذه القيمة النسبة المحددة لكون الايون الموجب مستقراً في فتحة ثماني السطوح فقط اذا كان، في الاقل، كبيراً بدرجة كافية ليمنع الايونات السالبة من التلامس اي ان $\frac{r_+}{r_-}$ اكبر من 0.414 وتفضل الايونات الموجبة الصغيرة الدخول في فتحات رباعي السطوح للشبكة، اذ يمكن بحسابات هندسية مشابهة ايجاد الحد الاوطأ لتناسق رباعي السطوح وهو $\frac{r_+}{r_-} = 0.225$ ففي حالة نسب نصف القطر التي تتراوح بين 0.225 الى 0.414 تفضل فتحات رباعي السطوح، وتفضل فتحات ثماني السطوح اذا كانت النسبة اكبر من 0.414 وبحسابات مشابهة، يمكن ايجاد النسبة حين يتمكن ايون موجب واحد من اخذ ثمانية ايونات سالبة (0.732) او اثني عشر ايوناً سالباً (1.00) يعطي الجدول (2-8) مجموعة كاملة من قيم نسبة نصف القطر المحددة.

يمكن توضيح استخدام نسب نصف القطر لتحمين عدد التناسق، كالاتي : لناخذ كبريتيد الزنك الذي تكون فيه النسبة

$$0.40 = \frac{0.74}{1.84} = \frac{r_{Zn}^{+2}}{r_S^{-2}}$$

وهكذا، تفضل ايونات الزنك فتحات رباعي السطوح في شبكة الرص المحكم لأيونات الكبريتيد كما لاحظنا سابقاً بالطريقة نفسها، يمكن الافتراض ان ايونات الصوديوم تفضل

$$(0.52 = \frac{0.95}{1.81} = \frac{r_{Na}^+}{r_{Cl}^-})$$

لتعطي شبكة كلوريد الصوديوم المعروفة ذات العدد التناسقي السداسي (الشكل 2-1 a)

جدول 2-8 - نسبة نصف القطر والعدد التناسقي.

البيئات الشبكية الممكنة	نسبة نصف القطر المحددة	التناسق الهندسي	العدد التناسقي
**	0.155 8.70	خطي (linear)	2
** الفورترايت	0.225 4.45	مثلثي (trigonal)	3
الزركلند	0.424 2.24	رباعي السطوح (tetrahedral)	4
** NaCl، الروتيل	0.732 1.37	مربع مستوي (square planar) ثمانى السطوح (octahedral)	4 6
CsCl، الفلوريت	1.00	المكعب (Cubic)	8
***		اثنا عشر السطوح (dodecahedral)	12

في حالة الايونات الموجبة الكبيرة ، مثل ايون السيزيوم ، تزداد نسبة نصف القطر الى أبعد من الحد المقبول للعدد التناسقي السداسي ، اذ يزداد العدد التناسقي للايونات الموجبة الى وتنتج شبكة كلوريد السيزيوم (الشكل 2-2 b) وكما لاحظنا سابقا ، بالرغم من أنها تمثل بنية فعالة للايونات الموجبة والايونات السالبة المتساوية الحجم تقريبا ، لكنها لا تعود مباشرة الى بنية الرص المحكم للايونات السالبة.

تمثل القيمة الثانية معكوس القيمة الاولى ، فمن المناصب دائمة الحصول على كلتا القيمتين .
 . . . لا تكون هذه الاشكال الهندسية شائعة في البلورات ، ولفرضية نسبة نصف القطر بعض الاستعمال في المركبات التناسقية التي تمتلك هذه الترتيبات .
 . . . لا يوجد العدد التناسقي 12 في البلورات الايونية البسيطة ويوجد عادة في معقدات الاكاسيد الغلزية.

يشير الجدول (2-8) ان العدد التناسقي 12 يجب أن يكون ممكناً حين تأخذ نسبة نصف القطر القيمة 1.00. فمن الممكن هندسياً أن نجعل 12 ذرة حول الذرة المركزية، لكن من المستحيل الحصول على العدد التناسقي 12 بالتبادل للأيونات الموجبة والأيونات السالبة بسبب التحديدات الهندسية. يوجد العدد التناسقي 12 في البنيات البلورية المعقدة لأكاسيد الفلزات الممزوجة التي يعمل فيها أحد الفلزات بشكل أحد ذرات الرص المحكم وتدخل الفلزات الأخرى في فتحات ثماني السطوح، لكن الشرح الكامل لهذا الموضوع خارج عن نطاق هذا الكتاب.

في الاملاح المتكونة بنسبة 1:1 أو 2:2 (نسبة ايون موجب: ايون سالب) تكون نسبة نصف القطر المناسبة هي نسبة الايون الأصغر (الايون الموجب عادة) الى الايون الأكبر لايجاد عدد الايونات الكبيرة التي تحيط بالايون الصغير. اما في المركبات التي تحتوي اعداداً مختلفة من الايونات الموجبة والايونات السالبة (مثل Li_2O , TiO_2 , SrF_2 Rb_2S) فقد لا يكون واضحاً في الحال كيفية تطبيق قاعدة نسبة نصف القطر. في مثل هذه الحالات يفضل اجراء عمليتين من الحسابات، فمثلاً، لنأخذ المركب SrF_2 :

$$8 = \text{Sr}^{+2} \quad \text{أعلى عدد تناسق للايون الموجب} \quad 0.83 = \frac{1.13}{1.36} = \frac{r_{\text{Sr}^{+2}}}{r_{\text{F}^-}}$$

$$8 = \text{F}^- \quad \text{أعلى عدد تناسق للايون السالب} \quad 1.20 = \frac{1.36}{1.13} = \frac{r_{\text{F}^-}}{r_{\text{Sr}^{+2}}}$$

وهكذا، يجب أن يوجد عدد من ايونات الفلور ضعف عدد ايونات السترونشيوم، أي أن العدد التناسقي لايون السترونشيوم يجب أن يكون ضعف العدد التناسقي لايون الفلور، ولهذا فان الاعداد التناسقية 8 لايون السترونشيوم و 4 لايون الفلور تتوافق مع أعلى اعداد تناسق مسموحة ومع المكونات النسبية للبلورة، وعليه يتبلور فلوريد السترونشيوم ليعطي بنية الفلوريت (الشكل 2-5):

لنأخذ مثلاً ثانياً لأوكسيد الليثيوم، Li_2O :

$$6 = \text{Li}^+ \quad \text{أعلى عدد تناسق للايون الموجب} \quad 0.43 = \frac{0.60}{1.40} = \frac{r_{\text{Li}^+}}{r_{\text{O}^{2-}}}$$

$$8 = \text{O}^{2-} \quad \text{أعلى عدد تناسق للايون السالب} \quad 2.33 = \frac{1.60}{0.60} = \frac{r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Li}^+}}$$

ومن أخذ المكونات النسبية للملح، يتضح أن الترتيب الوحيد الممكن هو الذي يأخذ

الاعداد التناسقية 8 لأيون الاوكسجين و 4 لأيون الليثيوم ؛ ولهذا فان البنية هي عكس الفلوريت أو عكس الشكل (e1-2). لاحظ أن نسبة نصف القطر تسمح بوجود أيوني اوكسيد آخرين في كرة ايون الليثيوم لكن التكوين النسبي يمنع ذلك .

والمثال الأخير لاوكسيد الراديوم ، Rb_2O :

$$8 = Rb^+ \text{ اعلى عدد تناسق لأيون الموجب } = \frac{1.48}{1.40} = \frac{r_{Rb^+}}{r_{O^{2-}}}$$

$$8 = O^{2-} \text{ اعلى عدد تناسق لأيون السالب } = \frac{1.40}{1.48} = \frac{r_{O^{2-}}}{r_{Rb^+}}$$

وبأخذ المكونات النسبية للملح بنظر الاهتمام يجب أن تكون البنية عكس الفلوريت أيضاً مع الاعداد التناسقية لأيون الاوكسيد و لأيون الليثيوم.

في الغالب ، تعين نسبة نصف القطر العدد التناسقي الصحيح للأيونات في الشبكات البلورية ، الا انها يجب ان تستعمل بحذر عندما يكون للتآصر التساهمي اهمية في المركب . فمثلاً ، في كبريتيد الكادميوم ، CdS ، $0.53 = \frac{r_{+}}{r_{-}}$ تشير الى العدد التناسقي السداسي ، ومع ذلك يتبلور المركب ليعطي بنية الفلوريت اوبنية الزنكلند ذات العدد التناسقي الرباعي . ويفضل التآصر التساهمي تناسقا رباعي السطوح لكل من الكادميوم والكبريت بسبب تهجين sp^3 (hybridization) .

ينبغي التذكروا ان قواعد نسبة نصف القطر تنطبق فقط على رص الكرات الصلبة ذات الحجم المعروفة . لكن ذلك نادراً ما يمثل الحالة فالأيونات السالبة لانكون صلبة وانما تستقطب تحت تأثير الأيونات الموجبة ، وتظهر الاخطاء من تطبيق قواعد نسبة نصف القطر بغض النظر عن الدرجة او السعة التي يحدث فيها هذا الاستقطاب ، اذ توجه الأواصر التساهمية في الفراغ بعكس التجاذب الالكتروستاتيكي ؛ ولهذا تفضل ترتيبات معينة .

هناك بعض الاستثناءات الاخرى من الصعب ان نعزى الى الاواصر التساهمية الاتجاهية ؛ فمثلاً ، يتبلور كل من كلوريد وبروميدي ويودييد الليثيوم في بنية كلوريد الصوديوم بالرغم من امتلاك جميعها لنسب نصف القطر اقل من . ومع انه يمكن ان يعد يودييد الليثيوم تساهمياً أكثر من كونه أيونياً (انظر الفقرة القادمة) الا ان ذلك لا يمثل الحالة بالنسبة للاملاح الثلاثة جميعها . مما ينبغي معرفته احتمال انعدام وجود تآصر

أيوني نقى كلياً. فإذا كانت الأيونية أي شيء أقل من 100 / تصحح قياسات انصاف الاقطار الأيونية لبولتك صغيرة جداً بالنسبة للأيونات الموجبة وكبيرة جداً للأيونات السالبة. فمثلاً. في حسابات فلوريد الصوديوم. إذا غيرنا الأعداد الذرية الفعالة بمقدار 0.2 من الوحدة الإلكترونية (بافتراض كون الأصرة ليست أيونية نقية وان الإلكترون لا ينتقل كلياً من الصوديوم الى الفلور). تصحح انصاف الاقطار المحسوبة 0.99 و 1.32 انكستروم، إذ تمثل تغير بمقدار 0.04 انكستروم لكل أيون. لكنها تغير من نسبة نصف

القطر من 0.62 الى 0.75. والعامل الثاني المهم هو عندما ترتبط الفلزات القلوية بأصرة تساهمية فإنها تستخدم أوربتال الواقع الى الأعلى بمستوى كم واحد (ولهذا أبعد بعض الشيء عن النواة) عن بنية الغاز الخامل للأيون النقي. يعطي الجدول (2 - 9) هاليدات الليثيوم الثلاثة التي تشذ عن قاعدة نسبة نصف القطر والتغيرات الضرورية في انصاف اقطار بولتك لجعل هذه المركبات تتبع القاعدة. ويجب الا تؤخذ هذه الأعداد لتعطي أي معنى فيزيائي ولكن لتشير فقط الى تسلسل سعة التغيرات الضرورية لجعل هاليدات الليثيوم تتبع قاعدة نسبة نصف القطر.

جدول 2 - 9 - قاعدة نسبة نصف القطر لهاليدات الليثيوم.

المركب	نصف قطر بولتك	$r_+ - r_-$ ليونتك	تعديل قيم انصاف الاقطار الضرورية للحصول على $0.41 = \frac{r_+}{r_-}$
LiCl	1.81 / 0.60	0.33	$0.10 + = Li^+$ $0.41 = 1.71 / 0.70$
LiBr	1.95 / 0.60	0.31	$0.10 - = Cl^-$ $0.41 = 1.81 / 0.74$
LiI	2.16 / 0.60	0.28	$0.14 + = Li^+$ $0.41 = 1.96 / 0.80$
			$0.20 - = Br^-$ $0.20 - = I^-$

لأنظهر أنصاف الاقطار التجريبية المنقحة لشانون (Shannon) وبريوت (Prewitt) (الجدول 2-6) اية مشكلة بالنسبة لقاعدة نصف القطر كما تفعل قيم بولنك . نجد باستخدام هذه القيم ان كلوريد الليثيوم لايشذ عن القاعدة وان النسبة لبروميد ويوديد الليثيوم تقارب من قيمة النسبة الحرجة مما لو استخدمت قيم بولنك (الجدول 2-9) . تعد قيم شانون وبريوت اكبر لايونات الفلزات القلوية من قيم بولنك . وبصورة خاصة للعناصر الاخف التي يتوقع ان تشترك اكثر في التأصر التساهمي الميين في اعلاه .

الاختلاف	قيم شانون وبريوت	قيم بولنك	الايون
0.14	0.74	0.60	Li ⁺
0.07	1.02	0.95	Na ⁺
0.05	1.38	1.33	K ⁺
0.01	1.49	1.48	Rb ⁺
0.01	1.70	1.69	Cs ⁺

تمثل هذه القيم التجريبية الملاحظة نتائج لحقيقة ان هذه الاواصر ليست ايونية كلياً (وخاصة في املاح ايون الليثيوم الاحادي الموجب) وان التغير الذي يجرى على الفلز اقل من وحدة شحنة كاملة .

من المحتمل ان تكون انصاف اقطار شانون وبريوت مقارنة لتمثيل الحقيقة اكثر من قيم بولنك ولكن ينبغي التذكر ان خاصية صحتها تنحصر في كونها تعطي المسافات المناسبة بين الذرات بدلاً من تمثيلها لانصاف اقطار مطلقة . مع اننا ذكرنا في بداية فقرة انصاف الاقطار انه لا توجد طريقة دقيقة لقياس الحجم الايوني لكن هناك اثباتات كثيرة تؤكد ان الحجم الايوني يختلف بوضوح عن القيم المقبولة عموماً . ان الشرح المفصل لهذه المسألة خارج عن نطاق هذا الكتاب . لكن الجدول (2-10) يعطي بعض التوضيح للنتائج . ان الدراسة الدقيقة للبلورات بالاشعة السينية تسمح في ايجاد النقطة من الفراغ التي تكون فيها الكثافة الالكترونية اقل ما يمكن ومن ثم يمكن اخذ هذه النقطة تعريفاً فعلياً لحدود الايونات المشتركة وتكون انصاف الاقطار الايونية المعتمدة

على هذه الخاصية أكبر للأيونات الموجبة وأصغر للأيونات السالبة من أنصاف أقطار بولنك أو شانون وبريوت. كما هو متوقع إذا اشتملت على بعض الخواص التساهمية. فقد نتوقع امتلاك الأيون المعين لنصف قطر مختلف في كل بلورة مختلفة. يتضح بقدر ما تظهره القيم المتوفرة. أن هذه هي الحالة (مثل r_{Cl} في كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم و r_K في كلوريد البوتاسيوم وبرومييد البوتاسيوم).

جدول 2 - 10 - مقارنة لأنصاف الأقطار الأيونية.

البلورة	r_{M-X}	مسافة أقل كثافة الكثرونية عن النواة (انكستروم)	انصاف اقطار بولنك (انكستروم)	انصاف اقطار شانون وبريوت (انكستروم)
LiF	2.01	$0.92 = r_{Li}$ $1.09 = r_F$	$0.60 = r_{Li}$ $1.36 = r_F$	$0.74 = r_{Li}$ $1.33 = r_F$
NaCl	2.81	$1.17 = r_{Na}$ $1.64 = r_{Cl}$	$0.95 = r_{Na}$ $1.81 = r_{Cl}$	$1.02 = r_{Na}$ ---
KCl	3.14	$1.44 = r_K$ $1.70 = r_{Cl}$	$1.33 = r_K$ $1.81 = r_{Cl}$	$1.38 = r_K$ ---
KBr	3.30	$1.57 = r_K$ $1.73 = r_{Br}$	$1.33 = r_K$ $1.95 = r_{Br}$	$1.38 = r_K$ ---

2-7 - القوة الافتراضية للحسابات الكيموحرارية على المركبات الأيونية :

يوضح المثال الآتي الطريقة التي يمكن بها استعمال الحدود المشروحة سابقاً. مثل أنصاف الأقطار الأيونية وطاقات التأين. بصورة مفيدة للكشف عن امكانية وجود مركبات غير معروفة. لنأخذ. مثلاً. ثنائي الأوكسجين رباعي فلورو-بورات (dioxygenyltetrafluoroborate) $[O_2]^+ [BF_4]^-$ نتوقع في البداية

انعدام وجود هذا المركب لأن الأوكسجين يسيل الى اكتساب الإلكترونات بدلاً من فقدانها. على أية حال. لا تكون طاقة تأين الأوكسجين الجزئي عالية. ولهذا. يمكن اجراء الحسابات التجريبية الآتية:

تمثل القيم الأولى الضرورية بعض قياسات انصاف الاقطار الايونية لكل من O_2 و BF_4 . ويمكن أن نستخدم لايون البورات القيمة التي حصل عليها Yatsimirskii كيموحرارياً. 2.28 انكستروم. والآن يجب اجراء اختيار مناسب لقيمة ايون O_2 . لانه اذا حاولنا عمل ذلك لأول مرة (كما افترض في اعلاه) فليس هناك قيم تجريبية متوفرة لهذا الايون. يلاحظ أن كلاً الايونين O_2 و CN ايونات ثنائية الذرة يجب ان تتشابه بالحجم. انصاف اقطارها الكيموحرارية انكستروم.

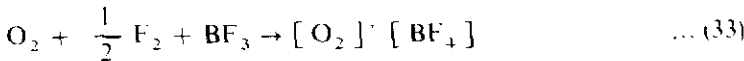
والأبعد من ذلك. تعطي القياسات المعتمدة على انصاف الاقطار التساهمية لفاندر فالز (Van der Waals) قيم متشابهة. ونظراً لفقدان O_2^+ الكترون واحد مما جعله موجب الشحنة. فمن المحتمل ان يكون اصغر حجماً بعض الشيء من هذه القيمة. وهكذا. يمكن اخذ القيمة 1.8 انكستروم بكونها القياس القديم لانه اذا كان الايون الموجب اصغر حجماً من ذلك فان المركب يكون اكثر استقراراً من افتراضنا ويكون احتمال وجوده اكبر. وجمع انصاف الاقطار نحصل على القيمة 4.1 انكستروم لتمثل المسافة بين الايونين. بعد ذلك يمكن حساب طاقة اشبكة. اذ نفترض احدي الطرق جهلنا لأي شيء عن البنية المحتملة وتستخدم معادلة Kapustinskii (المعادلة 14) و $r_0 = 4.1$ انكستروم. وقد حسبت طاقة الشبكة الناتجة بانها تساوي 128 - كيلوسعرة لكل مول.

من ناحية اخرى. يمكن اختبار نسبة نصف القطر للمركب $O_2^+BF_4^-$ والحصول على القيمة الأولية $0.8 = \frac{1.8}{2.3}$ لا تسمح لنا الدقة في هذه القيم الاختيار بين العدد التناسقي السداسي والثماني. ولكن نظراً لأن قيمة ثابت ماد لونك لا تختلف بدرجة ملموسة بين بنية كلوريد الصوديوم وبنية كلوريد السيزيوم. فقد تؤخذ القيمة 1.75 التي تناسب حساباتنا التقريبية الحالية ومن ثم. يمكن استعمال معادلة بورن -لاندي (المعادلة 11) التي تعطي القيمة 141 - كيلوسعرة لكل مول لطاقة التجاذب التي تتناقص بمقدار 10% (اذا كان $n = 10$) الى 20% (اذا كان $n = 5$) تقريباً وهكذا. تتفق طريقتنا الحساب في ان طاقة الشبكة تتراوح بين 115 - الى 125 -

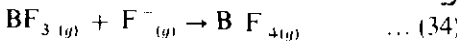
لا يمكن. في اية حالة. اعطاء قيمة دقيقة ثابت ماد لونك وذلك لوجود امكانية كبيرة لانحراف البنية.

كيلوسعرة لكل مول. اذ تمثل هذه القيمة شبكة مستقرة تماما وقد تكون كافية لاستقرار المركب.

بعد اجراء هذه الحسابات . يمكن اختبار الطرق الممكنة لتحضير المركب المطلوب نظرا لتوقع الاكسدة بالاوكسجين صعبة الاكتمال . لذلك قد نختار ظروف اكسدة شديدة مثل استعمال عنصر الفلور:



من الممكن حساب كل حد في دورة بورن - هابر اعتمادا على معادلة (33) . وقد نحسب الحدود الاعتيادية التي مرت سابقا في هذه الدورة بسهولة :
 طاقة تأين $O_2 = 12.06$ الكترون فولت = 278 كيلوسعرة لكل مول .
 طاقة تفكك $F_2 = \frac{1}{2} = 19$ كيلوسعرة لكل موم
 طاقة الالفة الالكترونية $F = 3.40$ الكترون فولت = 78 كيلوسعرة لكل مول .
 ايون رباعي فلوروبورات في الحالة الغازية :



لقد حسبت انتالبي هذا التفاعل ووجدت مساوية الى 92 - كيلوسعرة لكل مول . ومن قيمة طاقة الشبكة 120 ± 5 تنتج حرارة التفاعل (المعادلة 33) التي تساوي +7 كيلوسعرة لكل مول . وتبدو هذه القيمة غير مشجعة لانه اذا كانت المعادلة (33) تعبر عن امتصاص الحرارة . فمن غير المتوقع ان تستمر لتكوين ثنائي الاوكسجين رباعي فلوروبورات . ونظراً لكون الحسابات تقريبية فقد تكون القيمة +7 كيلوسعرة لكل مول في حدود خطأ الحسابات من هذا النوع . وعليه نتوقع ان يكون ثنائي الاوكسجين

رباعي فلوروبورات غير مفضل من ناحية الطاقة او انه ذو استقرار واطيء نسبياً . وهنا يأتي دور التجربة والمحاولة لتحضير المركب .

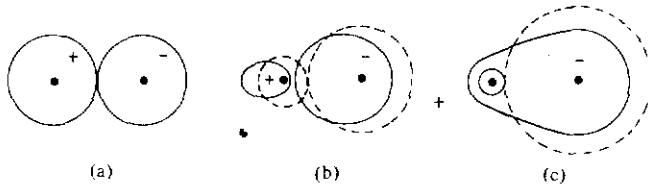
في الحقيقة . لقد حضر ثنائي الاوكسجين رباعي فلوروبورات بتفاعل مشابه للتفاعل في المعادلة (33) . على خطوتين : تكوين المركب الوسيط فلوريد الاوكسجين ومن ثم اتحاده مع ثلاثي فلوريد البورون . وهو مادة صلبة بيضاء متبلورة تتفكك ببطء عند درجة حرارة الغرفة . تعد حسابات الطاقة من هذا النوع مفيدة في توجيه البحث الى تحضير مركبات جديدة . وليس من الضروري . عادة . البدء بدون اية معلومات عن

المركب ، كما افترضنا في حالة المركب السابق ، وفي الغالب ، يمكن تعيين عامل واحد او اكثر من المركبات المشابهة . فمثلا ، تعد الدراسات التي لاحظها Barlett عند تحضير ثنائي الاوكسجين سداسي فلورد بلاتينيت [dioxxygenyl hexafluoroplatinate] (V) هي التي قادته الى اجراء تجاربه في محاولة تحضير مركبات الزينون .

2-8 - الخاصية التساهمية في الاواصر الايونية :

كما ذكرنا سابقاً ، من المحتمل ان تكون كل آصرة غير متجانسة يتعامل معها الكيميائي تحتوي على مزيج من المميزات التساهمية الايونية . يشمل ذلك المركب الايوني او المركب التساهمي مادامت الصفة التساهمية او الايونية هي السائدة في هذا المركب . وفي بعض الحالات من المناسب جداً شرح بعض الشيء عن الحالات الوسطية . بصورة عامة ، توجد طريقتان لمعالجة التآصر الايوني - التساهمي ، والطريقة التي ثبت اكثر نجاحاً هي ان تعد الاصرة تساهمية ومن ثم يؤخذ تأثير الزيادة في ازاحة الشحنة من احدى الذرات باتجاه الذرة الاخرى ، وستشرح هذه الطريقة في الفصل القادم . وحسب الطريقة الثانية : تعد الاصرة ايونية ومن ثم يسمح لكمية معينة من التآصر التساهمي وقد طور هذه الطريقة Kasimir Fajans في نظرية شبه الكمية ، الا ان هذه النظرية لم يتبناها الكيميائيون بدرجة واسعة بسبب الشك في دقة الحسابات الكمية التي تختلف عن النظريات المطورة الاخرى . مع ذلك ، تعطي قواعد Fajans تقريبات بسيطة لمسألة الخاصية التساهمية الجزئية في المركبات الايونية .

أخذ Fajans بنظر الاهتمام التأثير البسيط للايون الموجب الصغير عالي الشحنة على الايون السالب ، فاذا كان الايون السالب كبيراً بدرجة كافية وجب ان يكون الايون الموجب قادراً على استقطابه ، والحالة القصوى لهذه الوضعية هي اختراق الايون الموجب السحابة الالكترونية للايون السالب لتنتج آصرة تساهمية (الاشتراك بالالكترون) كما هو مبين في الشكل (2-12) . وقد افترض Fajans بعض القواعد لتعيين المدى الذي يسببه الايون الموجب في استقطاب الايون السالب وبذلك يدخل الخاصية التساهمية بزيادة الاستقطاب (Polarization) حسب النقاط الآتية :



شكل 2-12 - تأثيرات الاستقطاب : (أ) مزدوج أيوني مثالي بدون استقطاب (ب) مزدوج أيوني مستقطب ، (ج) استقطاب كاف لتكوين آصرة تساهمية تمثل الخطوط المنقطعة ايونات افتراضية غير مستقطبة.

1- الشحنة العالية والحجم الصغير للأيون الموجب : تبذل الأيونات الموجبة الصغيرة ذات الشحنة العالية تأثيراً أكبر على استقطاب الأيونات السالبة من الأيونات الموجبة كبيرة الحجم / أو ذات الشحنة الواحدة . يعبر عن ذلك ، عادة ، بالجهد الأيوني (potential ionic) للأيون الموجب : $\phi = \frac{Z^+}{r}$. ويكون الجهد الأيوني لبعض الأيونات البسيطة كالآتي :

$Li^+ = 1.67$	$Bt^2 = 6.45$	$B^{+3} = 15.0$
$Na^+ = 1.05$	$Mg^2 = 3.08$	$Al^3 = 6.00$
$K^+ = 0.75$	$Ca^2 = 2.02$	$Ga^3 = 4.84$

من الواضح انه لا يوجد أي سبب لاختيار الحد $\frac{Z}{r}$ بدلا من $\frac{Z}{r^2}$ أو دوال متعددة اخرى يمكن افتراضها . كما أن القيم المبينة في اعلاه هي قيم افتراضية . مع ذلك ، يتبع الاستقطاب علاقة الشحنة - إلى - الحجم . وان الأيونات الموجبة التي تمتلك جهوداً أيونية عالية هي تلك الأيونات التي لها الميل للاتحاد مع الأيونات المستقطبة وتعطي مركبات تساهمية . جزئياً . يمكن التعرف من الجهود الأيونية المبينة في اعلاه على بعض الملاحظات الأولية المفيدة المشار إليها بالاسهم : يميل العنصر الاول لأية عائلة معينة في الجدول الدوري

الى التشابه مع العنصر الثاني في العائلة التي على يمينه . وهكذا . هناك صفات عديدة مشتركة بين عنصري الليثيوم والمغنيسيوم (من افضل الامثلة المعروفة هي المركبات العضوية الفلزية لهذين العنصرين) . وتشابه كيمياء البريليوم والالنيوم بدرجة كبيرة بالرغم من الاختلاف في حالة الاكسدة . وتمتد هذه العلاقة خلال الجدول الدوري . مثال ذلك . تشابه الفسفور والكربون في السالبية الكهربائية (electronegativity)

مما يجدر ذكره هنا بالنسبة للأيونات ذوات الشحنات العالية غير الاعتيادية . مثل Si^{+4} و P^{+5} و Cl^{+7} . ومع انه كان من الشائع شرح السليكات والفوسفات والكلورات بانها تحتوي هذه الأيونات عالية الشحنة . لكنه ليس هناك . في الوقت الحاضر . من يعتقد بامتلاك مثل هذه الأيونات أي وجود فيزيائي . والمعنى الوحيد لها هو انه اذا امكن وجود ايون مثل P^{+5} أو Cl^{+4} فان شحنته العالية وحجمه الصغير يؤدي في الحال استقطاب بعض الأيونات السالبة المجاورة وتكوين الآصرة التساهمية .

2- الشحنة العالية والحجم الكبير للأيون السالب : تعود قابلية استقطاب الأيون السالب الى انعدام النظام في سحابه الالكترونية . ويعمل كل من الحجم الكبير والشحنة العالية الى التقليل من تأثير الشحنة النووية على هذه السحابة الالكترونية . في حين انها تتأثر بسهولة بشحنة الأيون الموجب . وهكذا . تميل الأيونات السالبة الكبيرة . مثل I^{-} و Se^{-2} و Te^{-2} والأيونات عالية الشحنة . مثل As^{-3} و P^{-3} . الى تكوين الأواصر ذوات الخاصية التساهمية

والسؤال الذي يطرح نفسه هو . ماذا عن استقطاب الأيونات الموجبة الكبيرة بسبب تأثير الأيونات السالبة الصغيرة ؟ مع أن ذلك يحدث . الا أن النتائج ليست واضحة تماما كما في حالة الوضعية المعاكسة . فمن غير المحتمل أن يكون للأيون الموجب سحابة الكترونية غير منتظمة لأن الشحنة الموجبة لهذا الأيون تعمل على جذب أو الامساك بالكترونه . بصورة متشابهة . يمكن أن تميل الأيونات السالبة الصغيرة الى استقطاب الأيونات الموجبة . أي التنافر مع الالكترونات الخارجية . وهكذا . تجعلها تشعر بالشحنة النووية بصورة افضل . لكن ذلك لا يؤدي الى تكوين آصرة تساهمية . وليس هناك امثلة مقنعة مفترضة للاستقطاب المعاكس .

3- التوزيع الالكتروني للأيون الموجب : بأخذ الشكل البسيط للجهد الأيوني بنظر الاهتمام محصلة الشحنة الأيونية للأيون بالنسبة الى حجمه . في الحقيقة . يشعر الأيون السالب او الجزئية المستقطبة بالجهد الأيوني الناتج عن الشحنة الموجبة الكلية ناقصا الحجب الذي تهيأه الالكترونات . ولاستعمال الشحنة الأيونية . نفترض ان بقية الالكترونات تحجب حجبا كاملا . اي 100% . الا ان المشاكل الأساسية تحدث في حالة ايونات الفلزات الانتقالية . بسبب هذه الفرضية . وذلك لامتلاكها الكترونا واحدا او اكثر من نوع d . اذ ان حجب هذه الالكترونات عن النواة ضعيف جدا . وهكذا . في حالة ايونين لهما شحنة والحجم نفسهما . يكون لاحدهما الذي يمتلك التوزيع الالكتروني d^{ns} (n) توزيعا الكترونيا نموذجيا للعناصر الانتقالية) قابلية اكبر على

استقطاب الايونات السالبة اكثر مما للايون الموجب ذي التوزيع الالكتروني المشابه لتوزيع الغاز النبيل ، (مثل الفلزات القلوية وقلزات الاتربة القلوية) . فمثلاً ، يمتلك ايون Hg^{+2} نصف قطر ايوني يساوي 1.02 انكستروم (العدد التناسقي = 6) ومع ذلك فهو اكثر قابلية للتأثير على الاستقطاب وتحتوي مركباته على الصفة التساهمية اكثر من مركبات ايون الكالسيوم الثنائي الموجب ذي الحجم (1.00 انكستروم) والشحنة المتشابهين .

2 - 9 - نتائج الاستقطاب :

يمكن ملاحظة احد الامثلة الاكثر شيوعاً للصفة التساهمية الناتجة عن الاستقطاب عند درجات الانصهار والغليان لمركبات الفلزات المختلفة . نأخذ بنظر الاعتبار مقارنة المركبات التي تحتوي على الايونات السالبة نفسها وايونات موجبة بحجوم مختلفة . فدرجات الانصهار : $CaCl_2 = 772^\circ$ ، $BeCl_2 = 405^\circ$ ، وللايونات الموجبة ذات الشحنات المختلفة :

$NaBr = 755^\circ$ ، $MgBr = 700^\circ$ ، $AlBr_3 = 275^\circ$. في حالة الايون الموجب نفسه مع ايونات سالبة مختلفة الحجموم :

$LiI = 446^\circ$ ، $LiBr = 547^\circ$ ، $LiCl = 613^\circ$ ، $LiF = 870^\circ$

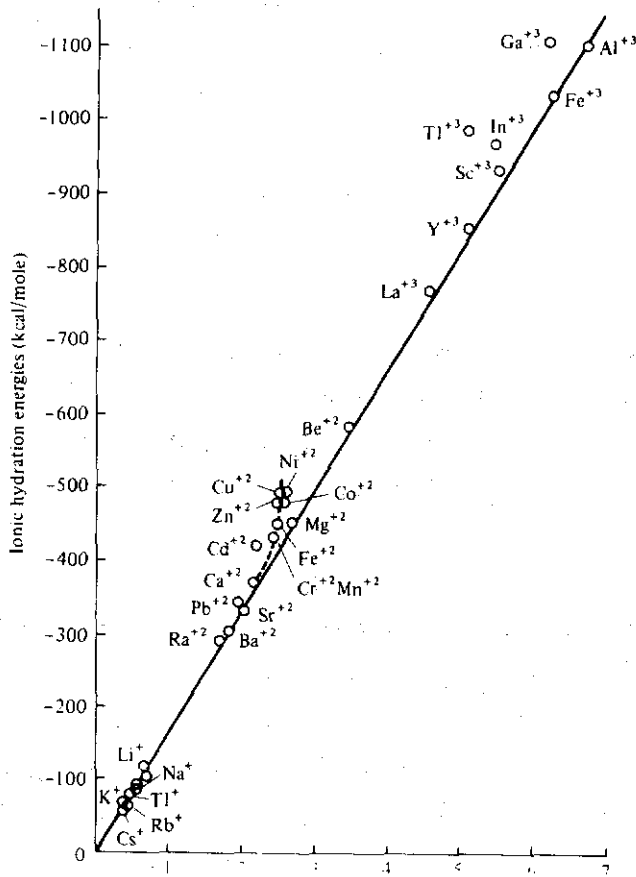
يلاحظ تأثير التوزيع الالكتروني للايونات ذوات الحجم والشحنة نفسيهما . كالاتي ، $CaCl_2 = 772^\circ$ ، $HgCl_2 = 276^\circ$ يجب الحذر هنا . اذ لا ينبغي ان يؤخذ تفسير درجات الانصهار والغليان بانها تشير كلياً الى درجة التأصر التساهمي - وهناك تأثيرات عديدة . اضافة الى الصفة التساهمية سنتطرق اليها في الفصل الرابع .

ومن الملاحظات الاخرى لتأثيرات الاستقطاب . هي قابلية ذوبان الاملاح في المذيبات المستقطبة مثل الماء فمثلاً لنأخذ هاليدات الفضة حيث يوجد ايون موجب استقطابي وايونات سالبة قابلة للاستقطاب . يذوب فلوريد الفضة . الذي يعد ايونياً تماماً في الماء . لكن كلوريد الفضة الأقل ايونية يذوب فقط في سائل الامونيا . اما بروميد الفضة ويوديد الفضة فانهما عديمي الذوبان حتى باضافة سائل الامونيا . وهكذا يتوقع زيادة الصفة التساهمية بالاتجاه من فلوريد الفضة الى يوديد الفضة مع تناقص قابلية الذوبان في الماء . وكما في حالة درجات الانصهار . تعد قابلية الذوبان في الماء عملية معقدة وهناك عوامل عديدة تؤثر عليها اضافة الى الصفة التساهمية .

ومن الخصائص ذات العلاقة بقابلية الذوبان . طاقات تميؤ (hydration energies)
 الأيونات . فقد وجد أنه يمكن ربط انثالبي تميؤ الأيونات الموجبة مع انصاف أقطارها
 الأيونية الفعالة بالعلاقة الاتية (انظر الشكل 2 - 13) :

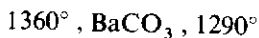
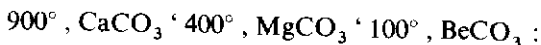
$$\Delta H = 166 (Z^2 / r_{eff}) \quad \dots (35)$$

في هذه الحالة . يظهر بوضوح سبب العلاقة الرابطة . فالحد r_{eff} يساوي نصف القطر
 الأيوني زائداً قيمة ثابتة تساوي 0.85 أنكستروم . تمثل نصف قطر ذرة الاوكسجين في
 الماء . ولهذا . يعد r_{eff} المسافة الفعالة بين الذرات للحالة المائية . وهكذا . يمكن
 تطبيق معادلة بورن - لاندي (المعادلة 11) .



وليس هناك اساس واضح جداً للارتباطات الاخرى بين الحجم والشحنة والخواص الكيميائية . تفسر التفاعلات الكيميائية ، في الغالب ، بدلالة قوة استقطاب بعض الايونات الموجبة المعينة ، فمثلاً ، لكاربونات فلزات الاتربة القلوية ميل نحو التفكك مع تصاعد ثنائي اوكسيد الكاربون :

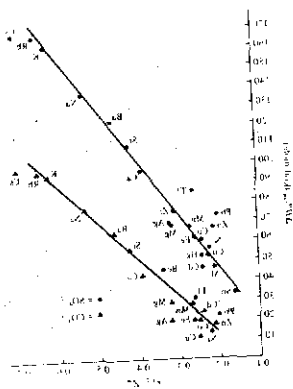
اذ تتناقص قابلية استمرار هذا التفاعل مع زيادة حجم الايون الموجب :



كذلك لالكربونات d تأثير واضح فمثلاً : يتفكك كل من PbCO_3 و CdCO_3 عند درجة 350° تقريباً بالرغم من حقيقة كون Pb^{+2} و Cd^{+2} لهما الحجم نفسه تقريباً مثل Ca^{+2} . يحدث تفكك هذه الكاربونات بسبب قابلية الايون الموجب على استقطاب ايون الكاربونات ، اذ يعمل على فصله الى ايون الاوكسيد O^{-2} . وثنائي اوكسيد الكاربون .



وقد وسع Sterns الدراسة الوصفية للتفكك . اذ بين أن انثالبي تفكك الكاربونات والكبريتات والنترات والفوسفات ترتبط بعلاقة خطية بدالة الشحنة الحجم في هذه الحالة $\frac{r^{1/2}}{Z^*}$ (انظر الشكل 2-14). مع أن الاساس النظري الدقيق لهذه العلاقة غير واضح . الا أنها تهيء مثلاً آخر مفيداً للقاعدة العامة في أن الحجم والشحنة عاملان مهمان يفسران قوة استقطاب الايونات . ونتيجة لذلك تؤثر على كثير من خواصها الكيميائية .



شكل 2 14 انثالبي التفكك للكبريتات والكاربونات دالة حجم وشحنة الايون الفلزي

تمارين

2-1- لناخذ المركب KCl الذي يمتلك $r_0 = 3.14$ انكستروم. احسب الشحنة النووية المؤثرة. بطريقة سالتر او كليمتي ورايموندي. استعمل هذه القيم من Z^* لتعيين انصاف الاقطار الايونية لكل من ايون البوتاسيوم الاحادي الموجب وايون الكلور الاحادي السالب. عين باستعمال القيم نفسها انصاف الاقطار البلورية لكل من ايون الكالسيوم الثنائي الموجب وايون الكبريت الثنائي السالب واحسب المسافة بين الايونين في كبريتيد الكالسيوم (CaS)

2-2- باستعمال النتائج التي حصلت عليها في التمرين الاول. عين انتالبي التكوين لكبريتيد الكالسيوم بواسطة دورة بورن - هابر.

2-3- باستخدام انصاف الاقطار المجدولة وقاعدة نسبة نصف القطر. عين طاقة الشبكة لثنائي اوكسيد البركلوم. BK_2O_2

2-4- تختلف البنية البلورية لثنائي فلوريد اللانثانوم (LaF_3) عن البنيات التي تم شرحها. لتفترض ان بنية هذا المركب مجهولة. عين باستعمال معادلة Kapustinskii طاقته الشبكية.

2-5- تتبلور جميع الهاليدات القلوية لتعطي بنية كلوريد الصوديوم. باستثناء كلوريد السيزيوم وبروميد السيزيوم ويوديد السيزيوم التي تتبلور لتعطي بنية كلوريد السيزيوم. باستخدام القيم المجدولة لانصاف الاقطار الايونية. احسب نسبة نصف القطر لكل من الهاليدات القلوية. أي من هذه المركبات يشذ عن قاعدة نسبة نصف القطر؟

2-6- ان الطاقة اللازمة لتأين عنصر المغنيسيوم الى ايون المغنيسيوم الثنائي الموجب (Mg^{2+}) هي ثلاثة اضعاف الطاقة اللازمة لتأين الى الايون الاحادي الموجب (Mg^+) وبعد تكون ايون O^{2-} ماصا للحرارة بدلا من طارد لها كما لايون O^- . ومع ذلك تكب صيغة اوكسيد المغنيسيوم بشكل MgO بدلا من Mg_2O (P) ماالسبب النظري الذي يمكن ان يعطي لكتابة الصيغة بشكل MgO ؟

(ب) ماهي التجربة البسيطة التي يمكن اجراؤها لاثبات ان اوكسيد المغنيسيوم يأخذ الصيغة $Mg^{+2} O^{-2}$ وليس $Mg^{-} O$

7 2 تتمثل بعض القيم التجريبية لأس بورن n^2 كالاتي :

$$9.1 = NaCl, 8.7 = LiBr, 8.0 = LiCl, 5.9 = LiF, 9.5 = NaBr.$$

ماهي نسبة الخطأ في حساب الطاقات الشبكية حسب المعادلة (11) عند استعمال تعميم بولتك ($He = 5 = Ne, 7 = \dots$) بدلا من القيمة التجريبية لأس بورن n^2 .

8 2 يأخذ كل من كلوريد السيزيوم وفلوريد الكالسيوم العدد التناسقي الثماني للايونات

الموجبة. ماهي العلاقة البنائية بين هاتين البنيتين؟

9 2 أي من الايونات الآتية تظهر قوة استقطاب اكبر؟

أ- K^{+} أو Ag^{+}

ب- K^{+} أو Li^{+}

ج- Li^{+} أو Be^{+2}

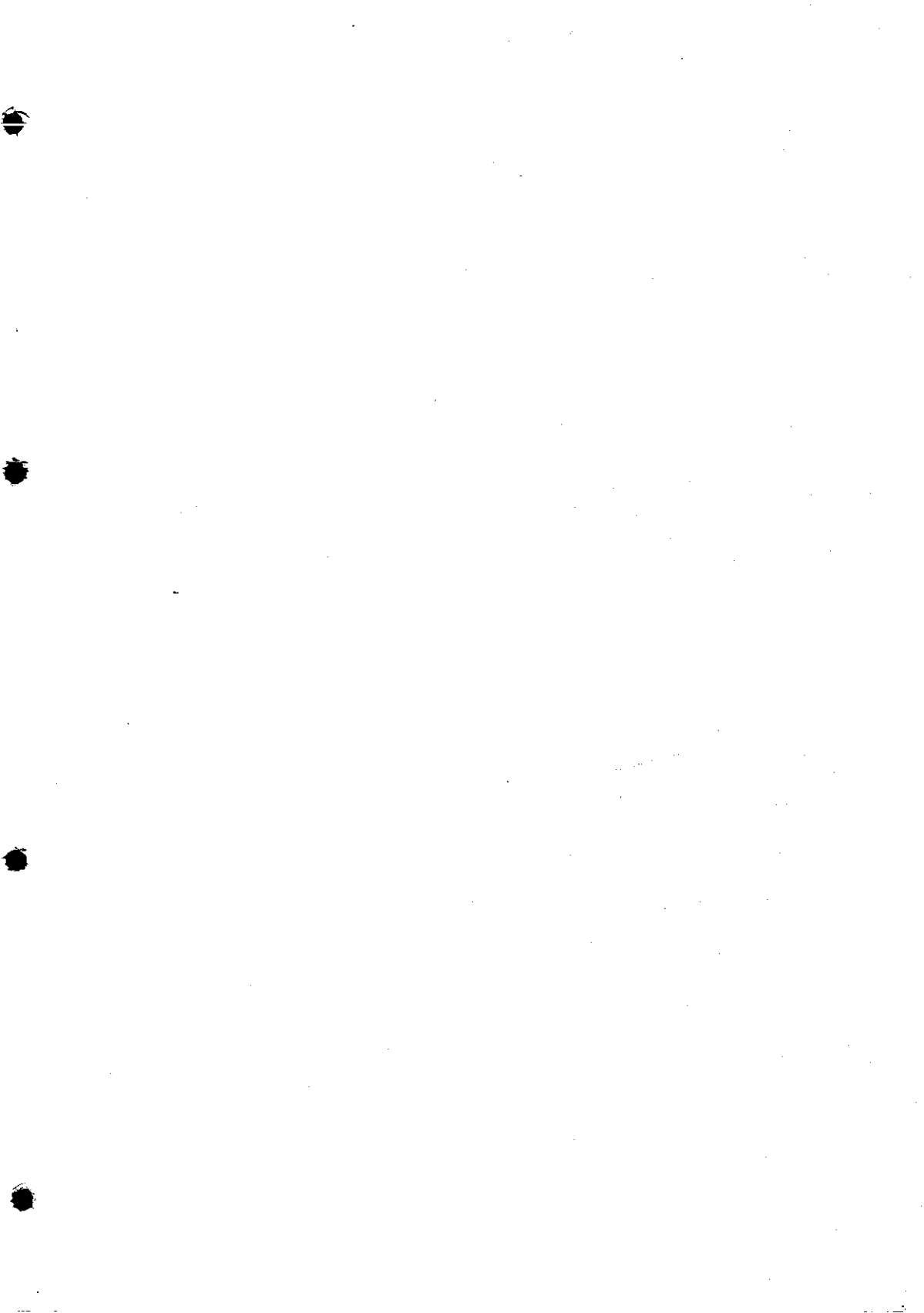
د- Cu^{+2} أو Ca^{+2}

هـ- Ti^{+2} أو Ti^{+4}

10-2 - من الواضح ان فرضية لاندي وقاعدة نسبة نصف القطر يتعارضان فيما بينهما ولهذا فان احدهما او كلاهما غير صحيح. لماذا لا يؤدي هذا التعارض الى اثبات عدم صحة احدي او كلتا هاتين الفرضيتين.

11-2 - ماهي أهم المميزات التي يتصف بها التأصر الايوني.

12-2 ماهي اهم توتيبات الرص المحكم للذرات في البلورة. هل هناك طرق اخرى للرص المحكم (غير مبنية في هذا الكتاب)؟ وضح ذلك باختصار.



الفصل الثالث

(Covalent bonding)

التآصر التساهمي

في الوقت الذي تطور فيه النموذج الالكتروستاتيكي لتوضيح الآصرة الايونية . تطورت نظرية اخرى للتآصر بدلالة الاشتراك الالكتروني . وأول من اسهم في تطوير هذه النظرية هما لويس (G.N. Lewis) ولانكمير (I. Langmuir) . وماتزال الصيغ التي وضعها لبعض القواعد الاولية البسيطة للتآصر . مثل قاعدة الثمانية (octet rule) وبنيات لويس تستعمل في الوقت الحاضر . لكن بعكس النظرية الايونية التي تعد كلاسيكية لقد كان من الضروري تطوير ميكانيك الكم لاعطاء فهم كامل للتآصر التساهمي .

3-1- القواعد البسيطة لتكوين الآصرة التساهمية :

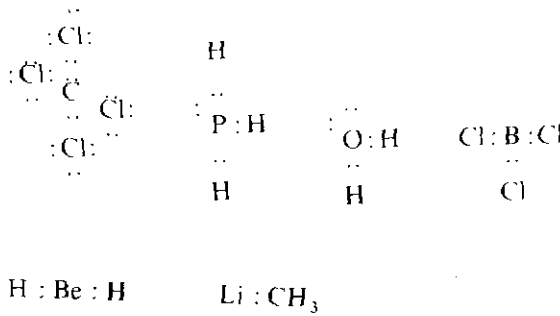
قبل شرح نظريات التآصر التساهمي . نعيد النظر في القواعد الاولية المساعدة على افتراض البنية الصحيحة التي تتبناها الجزيئة . وسيصبح اساس كل من هذه القواعد واضحاً بعد تطوير نظرية التآصر :

1- لحدوث التآصر التساهمي . يجب ان يكون التآصر الايوني مستحيلاً . ببساطة . يعني ذلك وجوب امكانية مقارنة طاقة الالكترون على الذرة A مع طاقة الالكترون على الذرة B اذا كان للذرتين ان تتحدا لتكوين آصرة مشتركة بالالكترون . اما اذا كان مستوى الطاقة على الذرة B اوطأ كثيراً من المستوى على الذرة A . فان الالكترون ينتقل من الذرة A الى الذرة B لنتج الآصرة الايونية A^+B^- .

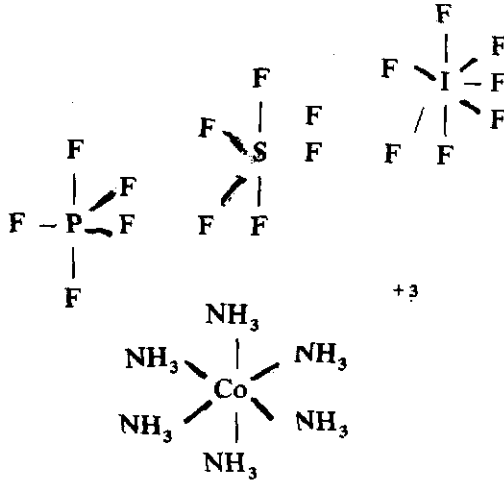
2- يستعمل عادة زوج من الكترونيين لتكوين كل آصرة . يمثل ذلك نتيجة لقاعدة باولي للاستثناء - يجب ان يكون برم الالكترونين مزدوجاً اذا شغل كلاهما المنطقة نفسها من الفراغ بين النواتين . يعد تعريف الآصرة بكونها زوجاً مشتركاً من الالكترونات محدوداً جداً . وسنلاحظ ان التأكيد على الازدواج الالكتروني في تكوين الآصرة غير ضروري وقد يؤدي الى الالتباس .

3 - يجب ان تتداخل الاوربتالات الذرية على الدورات المتآصرة . اي انها تشترك بالمنطقة نفسها من الفراغ لحدوث التأصر . وسلاحظ ان خاصية التداخل محددة اكثر من ذلك . كما ان تماثل الاوربتالات مهم :

4 - يجب ان يكون لمعظم الجزيئات ثمانية الكترونات . الحد الاقصى . في الغلاف التكافؤي (بنية الثمانية للويس) . يعد ذلك ضروريا للعناصر من الليثيوم الى الفلور بسبب امتلاكها اربع اوربتالات فقط في الغلاف التكافؤي . كما انه شائع تماما للعناصر الاخرى التي تستفيد من اوربتالات p.s فقط . تحت هذه الظروف يجب ان يكون مجموع المزدوجات المشتركة (الاواصر) والمزدوجات غير المشتركة (المزدوجات المفردة . pairs lone) مساويا لعدد الاوربتالات . وهو اربعة اوربتالات . ويمثل ذلك أقصى عدد والعناصر التي تمتلك اقل من اربعة الكترونات تكافؤية . لاتتبع عادة قاعدة الثمانية .
توضح المركبات الآتية هذه الامكانيات :



5 - يمكن للغلاف التكافؤي ان يتسع لكثر من ثمانية الكترونات بالنسبة للعناصر التي تمتلك اوربتالات متوفرة من نوع d . ولما كانت اوربتالات d تظهر اولاً في مستوى الطاقة الثالث . فان هذه العناصر تقع جميعها في الدورة الثالثة او الدورات التي تليها واللافلزات في مركباتها عالية التكافؤ وفلزات انتقالية في المركبات المعقدة . في حالة اللافلزات . يمثل عدد الالكترونات التكافؤية . عادة . العامل المحدد . وهكذا . يوجد أقصى حد للتساهمية من 5, 6, 7, 8 في المجاميع v, vi, vii, viii وتكون العوامل التي تعين العدد التناسقي في المعقدات من عدة أنواع . ومن امثلة الجزيئات او الايونات التي تحتوي على اكثر من ثمانية الكترونات في الغلاف التكافؤي كالاتي :



تقل التنافرات بين الالكترونات اذ تعمل الالكترونات الناصرية والالكترونات غير الناصرية على ترتيب نفسها لتجنب التنافرات فيما بينها قدر الامكان . وسيشرح ذلك بالتفصيل فيما بعد .

7 - لقد افترض في جميع هذه القواعد ان الجزئية تبحث عن اوطأ حالة للطاقة . يعني ذلك ، بصورة عامة ، تكون اعلى عدد من الاواصر ، أي تتكون اقوى اواصر ممكنة ، ويكون ترتيب الذرات في الجزئية بحيث يعمل على تقليل طاقات التنافر .

2-3 : نظرية آصرة التكافؤ (Valence bond theory) :

تطورت نظرية آصرة التكافؤ (VBT) نتيجة لفرضيات الازدواج الالكتروني التي وضعها لويس وغيره . في سنة 1927 اقترح كل من هايتلر (W. Heitler) ولندن (F. London) معالجة ميكانيك الكم لجزئية الهيدروجين ، اذ عرفت طريقتهما بانها تقرب آصرة التكافؤ وطورها باحثون آخرون مثل بولنك ويمثل الشرح الآتي مختصراً للبحوث التي قدمها بولنك وكولسون .

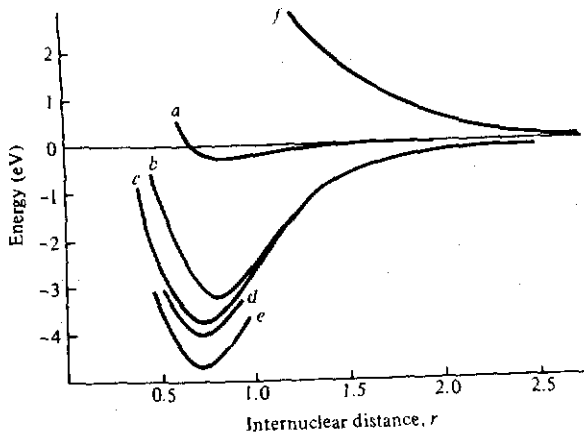
لنفترض وجود ذرتي هيدروجين منفصلتين يمكن وضعهما بالذاتين الموجبتين Ψ_A و Ψ_B ، كل منهما تأخذ الشكل المعطى سابقاً لاورتال I_s . فاذا كانت الذرتان منفصلتين بدرجة كافية بحيث لا يمكنها ان تتداخلا ، تكون الدالة الموجية للنظام المتكون من ذرتين كالآتي :

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} \dots (1)$$

اذ تشير الحروف A و B الى الذرتين وتمثل الاعداد 1 و 2 الالكترون رقم 1 والالكترون رقم 2 والان من المعروف أنه عند اقتراب الذرتين من بعضهما لتكوين الجزيئة تؤثر احدهما على الاخرى وتتغير الدوال الموجية المنفردة Ψ_A و Ψ_B . لكنه يمكن الافتراض أن المعادلة (1) هي بداية جيدة لدالة تجريبية لجزيئة الهيدروجين ومن ثم نحاول تحسينها وعند حل المعادلة بالنسبة للطاقة كدالة المسافة . نجد أن المنحني الطاقة للمعادلة (1) قيمة صغرى (المنحني a في الشكل 3-1) لطاقة مقدارها 0.25 الكترون فولت وعند مسافة تساوي 0.9 انكستروم تقريباً . لكن مسافة الاصرة الحقيقية الملاحظة هي 0.74 انكستروم . اذ لا تختلف كثيراً عن التقريب الاول . لكن طاقة الاصرة التجريبية لجزيئة الهيدروجين تساوي 4.72 الكترون فولت . اذ تعد عشرين مرة اكبر من تقريبننا الاول .

اذا تم فحص المعادلة (1) . يلاحظ أنها محددة للاستخدام في وصف جزيئة الهيدروجين . اذ أنه من غير الصحيح عنونة الالكترونات لان جميع الالكترونات لا تتميز بعضها عن البعض . والأبعد من ذلك . اذا امكن عنونة الالكترونات . فمن غير الممكن دائماً التأكد من وقوع الالكترون 1 على الذرة A والالكترون 2 على الذرة B . لذلك . يجب تغيير المعادلة (1) بحيث تزال التحديدات التي وضعت اولاً . ويمكن عمل ذلك باضافة حدان حيث تغير الالكترونات مواقعها :

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \quad \dots (2)$$



شكل 3-1 - منحنيات الطاقة النظرية (a, d) للجزيئة الهيدروجين . H₂ مقارنة مع المنحني التجريبي .

لقد افترض هايتلر ولندن هذا التطوير وإذا تم حل المعادلة نحصل على المنحني b (الشكل 13) . اذ يلاحظ تحسن الطاقة بدرجة واسعة (3.14 الكترون فولت) وتحسن المسافة بدرجة بسيطة أيضاً . ولما كان التحسن ناتجاً بسبب السماح لتبادل مواقع الالكترونات . لذلك يشار الى الزيادة في طاقة التأصير بطاقة التبادل - يجب ألا يؤخذ ذلك حرفياً في وصف هذا الجزء الكبير من طاقة التأصير بأنه يعود الى التبادل . لان نقص التبادل في المعادلة (1) كان ناتجاً عن التقرب غير الدقيق للدالة الموجية الجزئية الصحيحة وإذا اردنا اعطاء وصف فيزيائي لتفسير طاقة التبادل . فمن المحتمل ان يكون افضل وصف هو ان الانخفاض في طاقة الجزئية يعود الى حقيقة امتلاك الالكترونات الان حجماً اكبر لحركتها . ومن المعادلة :

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

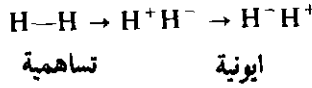
يتضح ان طاقة الجسيمة في الصندوق تتناسب عكسياً مع حجم الصندوق . اي تناقص طاقة الجسيمة مع زيادة حجم الصندوق . وبوجود نواتين على مسافة قصيرة من بعضهما . نكون بذلك قد وسعنا الصندوق الذي يوجد فيه الالكترونات .

يمكن اجراء تحسين اعد للدالة الموجية اذا أخذنا بنظر الاعتبار حجم الالكترونات بعضها بعضاً .

وان العدد الذري الفعال Z^* . أقل بعض الشيء عن Z . فاذا تم تعديل الدوال الموجية Ψ_1 و Ψ_2 بالنسبة للحجب عن الالكترون الثاني . نحصل على منحنى الطاقة الذي يمثل تحسين آخر للطاقة .

مرة اخرى . يجب تصحيح الدالة الموجية الجزئية بالنسبة للتحديد في عملية التبادل مع أنه سمح للالكترونات بالتبادل (حسب المعادلة 2) . لكن الشرط المطلوب لذلك هو حدوث التبادل آتياً . أي أن الكترونا واحداً يمكن أن يصاحب نواة معينة في فترة معينة . ومن الواضح أن ذلك محدوداً جداً . وبالرغم من امكانية افتراض ان الالكترونات تميل الى تجنب بعضها بعضاً بسبب التنافر فيما بينها ومحاولتها البقاء بشكل الكترون واحد على كل ذرة . لكن لا يمكن القول دائماً ان الالكترونات تأخذ مثل هذا الترتيب . ومن الشائع تسمية الترتيب المعطى في المعادلة (2) بالبنية التساهمية . ثم يؤخذ تأثير البنات

الايونية « على الدالة الموجية الكلية :



ومن ثم نكتب :

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} + \lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} \dots (3)$$

اذ يمثل الحدان الاولان البنية التساهمية ويمثل الحدان الاخيران البنيتا الايونية حيث يوجد الالكترونات على الذرة A أو B. ونظرا لميل الالكترونات الى التنافر بعضها مع بعض. فهناك احتمال قليل لوجود الالكترونين على الذرة نفسها مما على ذرات مختلفة. لذلك يكون وزن الحدين الاخيرين اقل بعض الشيء (λ اقل من واحد). يمكن التعبير عن المعادلة (3) بصورة اكثر وضوحاً كالاتي :

$$\Psi = \Psi_{\text{cov.}} + \lambda' \Psi_{\text{H}^+\text{H}^-} + \lambda \Psi_{\text{H}^-\text{H}^+} \dots (4)$$

وعند اختبار الطاقة في الدالة الموجية للمعادلة (3) نجد حدوث تحسين أبعده في الطاقة والمسافة (المنحني α في الشكل 3-1).

يمثل ذلك اول الامثلة لظاهرة الريزونانس (resonance) التي ستشرح بالتفصيل فيما بعد. ومما ينبغي الاشارة اليه الآن. ان جزيئة الهيدروجين تمتلك بنية واحدة تصفها دالة موجية واحدة. Ψ . وقد يكون ضروريا كتابة Ψ بشكل مجموع اثنين او اكثر من الدوال الموجية تصف كل منها جزيئة الهيدروجين بصورة جزيئة. وذلك بسبب التقريبات التي اجريت للحصول على كل دالة. يعطي الجدول (3-1) الطاقة ومسافة الاتزان للمراحل المختلفة في عملية التقريب. سوية مع القيم التجريبية. الجدول 3-1 الطاقات ومسافات الاتزان للدوال الموجية في أصرة التكافؤ.

نوع الدالة الموجية	الطاقة (الالكترون فولت)	المسافة (انكستروم)
$\Psi_H \Psi_A = \Psi$	0.25	0.9
غير مصححة	3.14	0.869
هايتلر - لندن	3.78	0.743
اضافة الحجب	4.02	0.749
اضافة الاسهامات الايونية	4.747	0.749
القيم الملاحظة		0.749

والآن . يتضح انه للحصول على الدالة الموجية التي تصف الوضعية الصحيحة لجزيئة الهيدروجين . ينبغي اجراء التعديلات المبينة في اعلاه التي تتضمن الاسهامات الثلاثة المهمة الآتية : لامركزية الالكترونات على نواتين او اكثر . الحجب المتبادل والخاصية الايونية الجزيئية .

هناك فرضية مهمة يتضمنها الشرح المبين في اعلاه وهي ان للالكترونين التآصيرين برماً متعاكساً . واذا كان الالكترونان متوازيي البرم . فلا يحدث التآصروانما ينتج التنافر (المنحني ٢ في الشكل 13) . اذ يمثل ذلك نتيجة لقاعدة باولي للاستثناء . وبسبب ضرورة الازدواج الالكتروني في كل أصرة متكونة . يشار غالباً الى نظرية أصرة التكافؤ بنظرية المزدوج الالكتروني . وهي تعطي توسعاً معقولاً في ميكانيك الكم لنظرية تكويس المزدوج الالكتروني للويس

- 3 - نظرية الاوربتال الجزيئي (Molecularorbitaltheory) :

يعرف التقريب الثاني للتآصر في الجزيئات بنظرية الاوربتال الجزيئي (MOT) . يفترض هنا ان النواتين تقعان على مسافة الاتزان وتدخل الالكترونات في اوربتالات جزيئية تشابه . من عدة اوجه . الاوربتالات الذرية التي شرحت في الفصل الاول . يوجد في الذرة الاوربتالات $1s, 2s, 2p, \dots$ التي تعين حسب مجموعات مختلفة من اعداد الكم . في حين تحتوي الجزيئة على الاوربتالات $\sigma, \pi, \delta, \dots$ التي تعين باعداد الكم ايضاً . ونتوقع هنا ايضاً ان تتبع قاعدة باولي للاستثناء وقاعدة هوند لأعلى مضاعفات في هذه الاوربتالات الجزيئية اضافة الى الاوربتالات الذرية .

عند محاولة حل معادلة شرودنكر للحصول على الاوربتالات الجزيئية المختلفة نقع في المشكلة نفسها التي وجدناها سابقاً للذرات الأثقل من الهيدروجين . ونظراً لعدم القدرة على حل هذه المعادلة بدقة . فاننا سنجري بعض التقريبات التي تهتم بشكل الدالة الموجية للاوربتالات الجزيئية .

من الطرق المختلفة العديدة لاعطاء الاوربتالات الجزيئية الصحيحة . سنشرح طريقة واحدة فقط . وهي طريقة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية (linear combination of atomic orbitals . LCAO) . يفترض في هذه الطريقة امكانية اعطاء الاوربتالات الجزيئية الصحيحة بدمج الاوربتالات الذرية للذرات المتحددة المكونة للجزيئة

والتعليل هنا هو ان الالكترونات تبقى معظم الوقت قرب احدى النواتين التي تسيطر عليها

وفي هذه الحالة يكون الاوربتال الجزيئي مشابهاً جداً للاوربتال الذري لتلك الذرة . لذلك عند دمج الاوربتالات الذرية Ψ_A و Ψ_B يتم الحصول على اوربتالين جزيئيين * :

$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad \dots(5)$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \quad \dots(6)$$

وهكذا . تتكون الاوربتالات الجزيئية احادية الالكترون الناتجة . من اوربتال جزيئي تآصري (bonding molecular orbital , Ψ_b) واوربتال جزيئي مضاد التآصر (anti bonding molecular orbital , Ψ_a) . اذا سمح لالكترون واحد لاشغال الاوربتال الجزيئي (كما في ايون H_2^+ . مثلاً) . تكون الدالة الموجية التقريبية للجزيئة كالاتي :

$$\Psi = \Psi_{b(1)} = \Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)} \quad \dots(7)$$

وللنظام ثنائي الالكترون . كما في حالة H_2 . تكون الدالة الموجية الكلية ناتجة عن الدوال الموجية لكل الكترون :

$$\Psi = \Psi_{b(1)} \Psi_{b(2)} = [\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}] [\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}] \quad \dots(8)$$

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \quad \dots(9)$$

تعد نتائج معالجة الاوربتال الجزيئي مشابهاً لما حصلنا عليه في معالجة نظرية اصرة التكافؤ .

فالمعادلة (9) هي نفسها (عند اعادة ترتيبها) مثل المعادله (3) باستثناء كون الحدود الايونية ($\Psi_{A(2)} \Psi_{A(1)}$ و $\Psi_{B(2)} \Psi_{B(1)}$) لها الوزن نفسه كما للحدود التساهمية ($\Psi_{B(2)} \Psi_{A(1)}$ و $\Psi_{B(1)} \Psi_{A(2)}$) . ولا يعد ذلك غريباً لاننا لم نأخذ بنظر الاهتمام التنافر بين الالكترونات عند الحصول على المعادلة (8) . لذلك يمكن القول . نتيجة عامة : ان الاوربتالات الجزيئية التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة من الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية (LCAO) تميل الى المبالغة في ايونية الجزيئات والمشكلة الرئيسة في تعديل هذه الطريقة البسيطة لجعل النتائج اكثر صراحة هي ان تؤخذ

* لا يمثل الاتحاد $\Psi_A - \Psi_B$ اوربتال جزيئي ثالث لكنه يعطي شكل اخر من Ψ_a .
 ** لاحظ انه ليس هناك علاقة بين الرموز السفلية a , b , A , B . يشير الاول الى الاوربتالات مضادة التآصر والتآصرة . في حين يشير الثاني الى الاوربتالات الذرية على الذرات المكونة للجزيئة.

العلاقة بين الالكترونات بنظر الاهتمام . كما في حالة نظرية آصرة التكافؤ . يمكن جعل الدالة الموجية مناسبة باضافة حدود التصحيح . ويبين الجدول (2-3) بعض النتائج النموذجية لذرة الهيدروجين .

يختلف الاوربتالان ψ_a و ψ_b عن بعضهما كالآتي :

في الاوربتال الجزئي التآصري تعمل الدوال الموجية للذرات المكونة على اجبار بعضها بعضاً في المنطقة بين النواتين (الشكل 2-3 b.a) . لكن في الاوربتال مضاد التآصر تربل احداها الاخرى مكونة عقدة بين النواتين (الشكل 2-3 d) . ونظراً لاهتمامنا بالتوزيع الالكتروني في جزيئة الهيدروجين . لذلك نهتم بمربع الدوال الموجية :

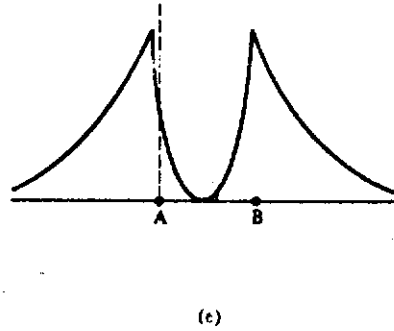
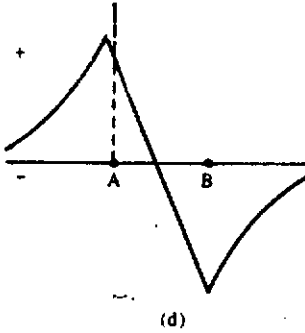
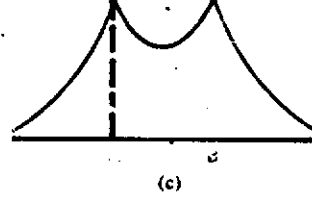
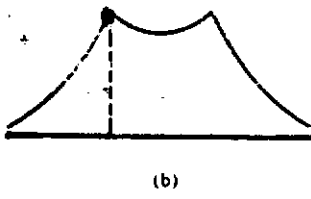
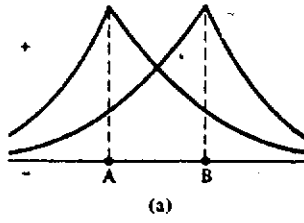
$$\psi_b^2 = \psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2 \quad \dots (10)$$

$$\psi_a^2 = \psi_a^2 - 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2 \quad \dots (11)$$

جدول 2-3 - الطاقات ومسافات الاتزان لدوال الاوربتال الجزئي الموجية.

نوع الدالة الموجية	الطاقة (الكترون فولت)	المسافة (انكستروم)
$\psi = \psi_A + \psi_B$	2.70	0.85
اضافة الحجب	3.49	0.73
اضافة التنافرين الالكترونات	4.11	0.71
القيم الملاحظة	4.747	0.741

يقع الاختلاف بين دالتي الاحتمالية في الحد الوسطي $2\psi_A\psi_B$. ويعرف التكامل $\int \psi_A \psi_B d\tau$ بتكامل التداخل (overlap integral) . S . وهو مهم جداً في نظرية التآصر . يكون التداخل في الاوربتال التآصري موجياً وتزداد الكثافة الالكترونية بين النواتين . في حين تقل الكثافة الالكترونية بين النواتين في حالة الاوربتال مضاد التآصر (انظر الشكل 2-3 e.c) . في الحالة الاولى . تحجب النواتان عن بعضهما ويزداد جذبهما للالكترونات . ويؤدي ذلك على خفض طاقة الجزيئة ولهذا تظهر وضعية



شكل 3-2 (a) $\psi_A, \psi_B, \psi_A + \psi_B$ للذرات الهيدروجين المنفردة. (b) $\psi_B + \psi_A = \psi_b$ دالة الاحتمالية للاوربتال التآصري. (c) $\psi_B - \psi_A = \psi_a$ دالة الاحتمالية للاوربتال مضاد التآصر. (d) $\psi_A - \psi_B = \psi_b$ دالة الاحتمالية للاوربتال مضاد التآصر. (e) ψ_a^2

التآصر. وفي الحالة الثانية. تكونان مغمورتين جزئياً باتجاه بعضهما وتميل الالكترونات الى التواجد في المناطق من الفراغ حيث يكون جذب النواتين قليلاً جداً. وهذه هي الوضعية التنافرية مضادة التآصر. يبين الشكل (3-3) خارطة الكثافة الالكترونية لايون جزيئة الهيدروجين H_2^+ . اذ يوضح الاختلافات في الكثافات الالكترونية بين ظروف التآصر مضادة التآصر.

والآن نبين كيفية جعل الاوربتالات الجزيئية معدلة.

بما ان $\int \psi^2 d\tau = 1$ الاحتمالية ايجاد الالكترون في مكان ما من الفراغ. تصبح المعادلة

(9) كالآتي :

$$N_b^2 \int \psi_b^2 d\tau = N_b^2 \left[\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2 \int \psi_A \psi_B d\tau \right] = 1 \dots (12)$$

اذ يمثل N ثابت القياس (Normalizing constant) . فاذا كان S تكامل التداخل . $\int \psi_A \psi_B d\tau$. نحصل على :

$$\int \psi_B^2 = \left[\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2s \right] \dots (13)$$

والان . نظرا لجعل الدوال الموجية الذرية ψ_B, ψ_A معدلة . فان كل من $\int \psi_A \psi_B d\tau$ يساوي واحدا . لذلك :

$$N_b^2 = \frac{1}{2 + 2s} \dots (14)$$

$$N_b = \sqrt{\frac{1}{2 + 2s}} \dots (15)$$

$$N_a = \sqrt{\frac{1}{2 - 2s}} \dots (16)$$

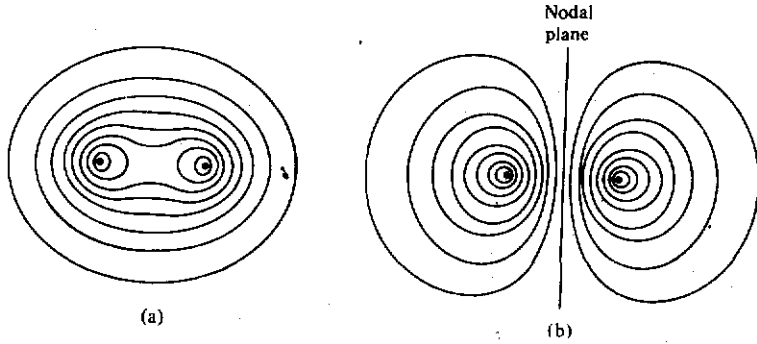
في معظم الحسابات البسيطة . يكون تكامل التداخل صغيرا جدا ويمكن اهماله بدون حدوث خطأ كبير . يعمل ذلك على تسهيل العملية الجبرية بدرجة كبيرة كما ان الدقة الناتجة كافة لمعظم الاغراض . ولدى اهمال التداخل بصورة كاملة . تصبح الدوال الموجية الجزئية كالآتي :

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B) \dots (17)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A - \psi_B) \dots (18)$$

قد تؤدي فكرة الاهمال الكلي للتداخل الى الاربك . الا ان هذا يعد تبسيطا شائعا

ويأتي غالباً في حسابات الاوربتال الجزيئي . مع ذلك . سنعطي في الفقرة القادمة اهمية كبيرة للتداخل وسنبين . بصورة عامة . ان قوة الاصرة تتناسب مع مقدار التداخل بين



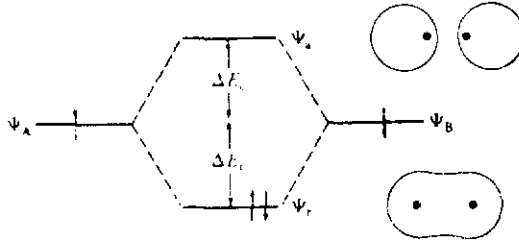
شكل 3 . 3 . خارطة الكثافة الالكترونية لايون جزيئة الهيدروجين . H_2^+ . (أ) اوربتال تآصري . (ب) اوربتال مضاد التآصر

الاوربتالات المكونة لها فاذا كان صفرا او مقدارا سالبا . لا تتكون الاصرة . يمكن تفسير هذا التناقض كالآتي :

تناسب طاقة الاصرة . ΔE_e . مع سعة تداخل الاوربتالات الذرية . لذلك . نحتاج في المحاولات الوصفية لتفسير الاواصر التساهمية الى اعطاء اهمية كبيرة لتمائل الاوربتالات وتداخلها . ويعني اهمال التداخل ، ببساطة ، اهمال القيمة العددية لتعامل التداخل S . في عملية التعديل . ولو أخذ التداخل بنظر الاهتمام في الحسابات . لكانت معاملات التعديل كالآتي :

$N_b = N_a = 1.11$ ، $N_b = 0.56$ ، $N_a = 0.71$. ويكون التداخل في جزيئات اخرى اقل مما في الهيدروجين . ولهذا يصبح التأثير اقل أيضاً .

يبين الشكل 3-4- الطاقات النسبية (بافتراض اهمال التداخل) لاوربتالين جزيئيين . يكون الاوربتال التآصري مستقراً بالنسبة لطاقة الذرات المنفصلة بمقدار يساوي ΔE . في حين يكون الاوربتال مضاد التآصر أقل استقراراً بكمية مكافئة من الطاقة . يشار الى الكمية ΔE بطاقة التبادل التي تتطابق مع طاقة التبادل التي لوحظت سابقاً في نظرية آصرة التكافؤ ينبغي الحذر هنا أيضا عند محاولة تفسيرها بالمعنى الحرفي بكونها ناتجة عن التبادل او الريزونانس .



شكل 3-4 - مستويات الطاقة لجزيئة الهيدروجين مع اهمال التداخل . تمثل الكمية ΔE_c الاختلاف بالطاقة بين مستويات طاقة الذرات المنفصلة والاوربتال الجزيئي التآصري .

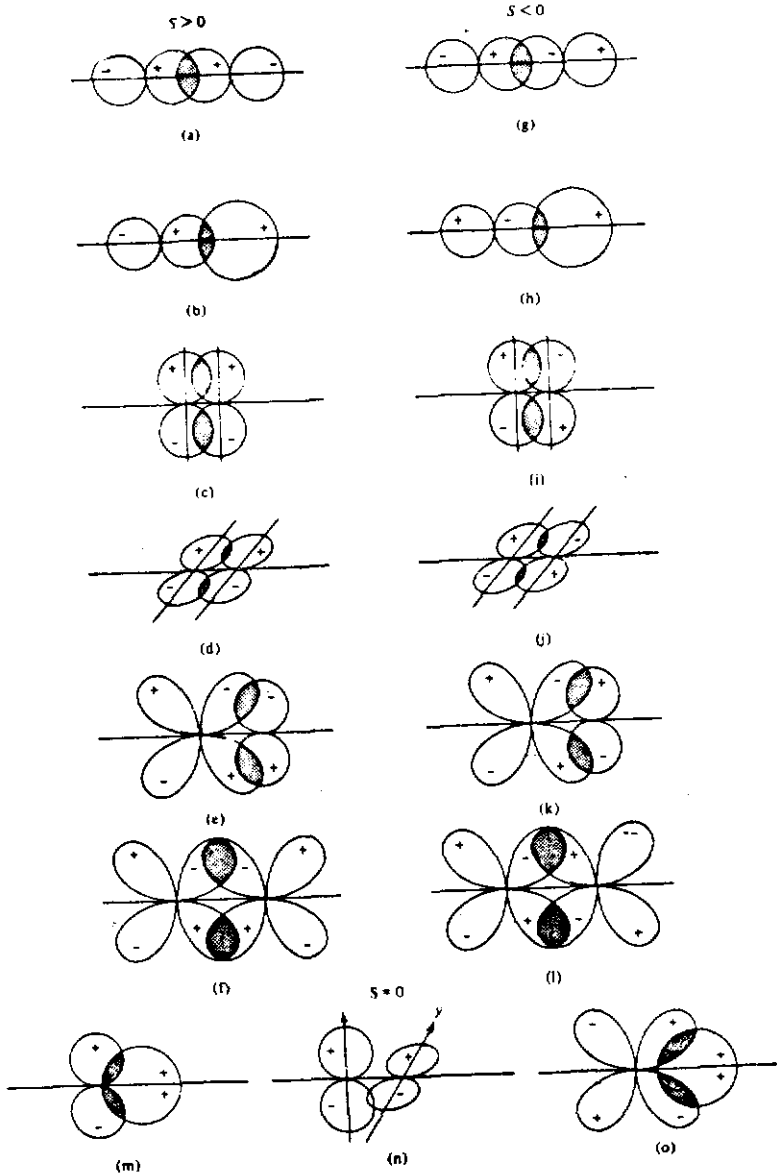
1- التداخل (Overlap) :

كما لاحظنا في المعادلتين (10) ، (11) . يكون الاختلاف الوحيد بين التوزيع الالكتروني في الاوربتالات الجزيئية . التآصرية ومضادة التآصر . والاوربتالات الذرية هو في المناطق من الفراغ حيث يكون لكل من ψ_B ، ψ_A قيم ملحوظة . ولذلك يمتلك ناتجهما $S = \int \psi_A \psi_B dt$ قيمة ملحوظة لاتساوي صفرا . والابعد من ذلك . تكون S اكبر من صفر لحالة التآصر و اقل من صفر للحالة مضادة التآصر . ويشار للحالة حين $O=S$ غير التآصرية (non bonding) اذ تطابق انعدام حدوث التداخل يبين الاوربتالات . يمكن القول . بصورة عامة . ان قوة الآصرة تتناسب مع سعة تداخل الاوربتالات الذرية . ويعرف ذلك بخاصية التداخل لقوة الآصرة التي تشير الى تكوّن اقوى الاواصر كلما كان التداخل اعلى .

تكون اشارة الدالة الموجية في اوربتالات s نفسها في أية مكان (باستثناء بعض المناطق الصغيرة ذات العقد الداخلية حين يكون n اكبر من 1) . ولهذا . ليس هناك مشكلة لتناظر اشارة الدوال الموجية للحصول على التداخل الموجب . اما في حالة اوربتالات d و p فهناك عدة طرق ممكنة لترتيب الاوربتالات . ينتج عن بعضها تداخل موجب وينتج عن بعضها الآخر تداخل سالب . ويكون التداخل في بعض منها مساوياً صفراً تماماً كما هو مبين في الشكل (3-5) . ويحدث التآصر فقط حين يكون التداخل موجياً .

قد يفكر القاريء بانّه يمكن دائماً جلب الاوربتالات سوية بصريهه تجعل التداخل موجياً . فمثلاً . في الشكل (3-5 h) . اذا حدث تداخل سالب فان الشيء الوحيد اللازم لجعله موجياً هو قلب احدى الذرات . يعد ذلك صحيحاً للجزيئات ثنائية الذرة وحتى الجزيئات الخطية متعددة الذرات . ولكن في حالة المركبات الحلقية . ليس هناك

حرية اختيار قلب الذرات للحصول على التداخل الموجب المناسب . ولتوضيح هذه الوضعية
 يمكن اعطاء المثال الاتي :



شكل 3-5 - ترتيب الاوربتالات الذرية التي تعطي تداخلا موجياً (a - f) وتداخلا سالبا (g - i) وتداخلا مساوياً صفراً (m - o)

هناك صنف كبير من المركبات الحاوية على حلقة الفوسفونتريليك

(pospho(nitrilic) او الفوسفازين (phosphazene) $(PNX_2)_n$) ويوضح

الشكل (6 3) الترايمر $P_3N_3X_6$. لاحظ التشابه مع البنزين في تعاقب الأصرة

الاحادية والثنائية . كما في حالة البنزين . يعد ترايمر فوسفونتريليك مركب اروماتي

(aromatic) . أي أن الكترونات باي (π electrons) يكون لاموضعية

على النظام الاقتراني (Conjugate system) ذي الاستقرار الريزونانسي .

وبعكس البنزين . يوجد عقدة في الاوربتال الجزيئي واطيء الطاقة تميل الى ارباك

الاروماتية وخفض طاقة الريزونانس للنظام . يتضح ذلك في الشكل (7 3) الذي

يمثل حلقة الفوسفونتريليك . منقسمة ومفتوحة ومرتبة خطيا . للتوضيح . نبدأ بذرة

التبروجين الاولى (N_1) ونفترض تعيينات اختيارية للفصوص الموجبة والسالبة من اوربتال

P تحدث او اصرباي للفسفور خلال اوربتالات d . وهكذا . نرسم لذرة الفسفور P_1

اوربتال d ذي التماثل المناسب بحيث يكون التداخل بين $P_1 \cdot N_1$ اكبر من صفر .

ونستمر بذلك مع الذرات $P_2 \cdot N_2 \cdot P_3 \cdot N_3$ ففي كل مرة نعمل مشابهة التماثلات

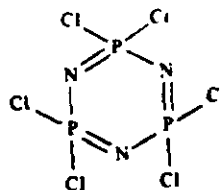
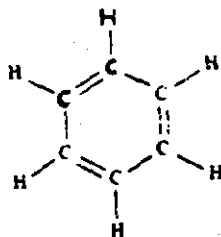
الاوربتالية للحصول على التداخل الموجب . على أية حال . عند حدوث التداخل بين P_3

و N_1 (لعلق الحلقة) نجد أنه من الضروري امتلاك N_1 اوربتالا ممتدا . كما هو مبين على

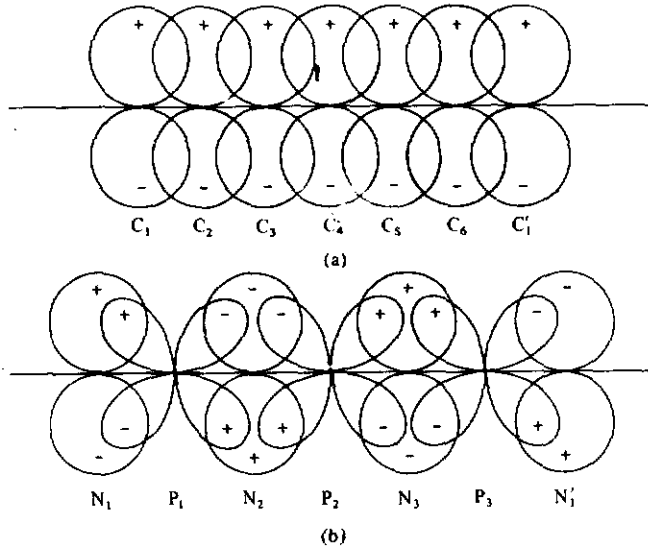
جهة اليمين . ولكننا عينا له في السابق الترتيب المبين على جهة اليسار . وهكذا . يتضح

أنه من المستحيل رسم الاوربتالات الستة بطريقة تتجنب فيها من انعدام التشابه او العقدة في

النظام



شكل 6-3 مقارنة التاصر في الانظمة الحلقية (أ) البنزين . (ب) phosphonitrilic chloride trimer



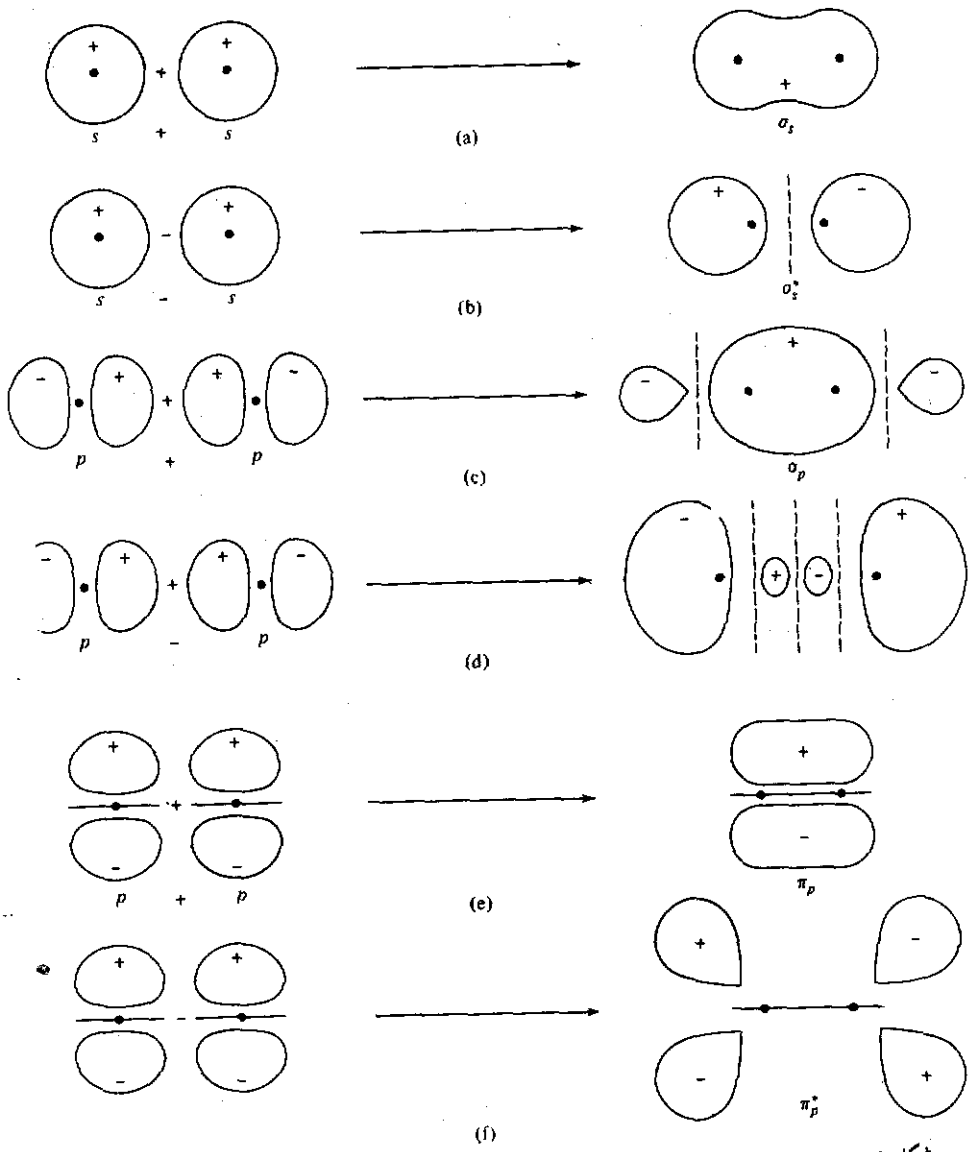
شكل 3-7. تداخل الاوربتالات من نوع p لنظام باي في البنزين (a) ونوع $d-p$ لنظام باي في حلقة الفوسفورينيلين (b). لاحظ عدم تشابه تماثل الاوربتالي في الاخير

2. تماثل الاوربتالات الجزيئية (symmetry of molecular orbitals)

يبين الشكل (3-8) الاتحادات الممكنة للاوربتالات الذرية تسمى الاوربتالات المتماثلة اسطوانياً حول المحور النووي الداخلي باوربتالات σ (سكما) - مشابهة لاوربتال s الاوربتال الذي يكون ذا اعلى تماثل. واذا وقع المحور النووي الداخلي في مستوي عقدي نتجت أصرة باي - وفي حالة اواصر دلتا (δ) يقع المحور النووي الداخلي في مستويين متعامدين. وتمتلك جميع الاوربتالات مضادة التآصر على مستوي عقدي اضافي عمودياً على المحور النووي الداخلي ويقع بين النواتين. بالاضافة الى وجود اوجيا ب واحد او اكثر من المستويات العقدية - سنهتم أيضاً بالتماثل نسبة للانقلاب حول المركز الجزيئية. ومن الاوربتالات الاخرى ذات الاهمية في هذا المجال - اوربتالات π_p الفردية ($ungerade$) واوربتالات π_p^* الزوجية ($gerade$).

3 الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة:

تعد الجزيئات الحاوية على ذرتين للتصنيف نفسه من اسط الجزيئات التي يمكن شرحها لقد لاحظنا سابقاً نتائج شرح جزيئية الهيدروجين (الشكل 3-4) والاتحاد الخطى



شكل 3-8 - تماثل الاوربتالات الجزيئية المكونة من الاوربتالات الذرية موضحه اوربتالات سكما (a - d) واوربتالات باي (e, f) والاوربتالات التأخرية (a, c, e) والاوربتالات مضادة التأخر (b, d, f)

لاوربتالات s و p (الشكل 3-5) . وسنعمل الان على دراسة واختبار الحالة العامة للاوربتالات الجزيئية المكونة من ذرتين لهما الاوربتالات الذرية 3s, 2p, 2s, 1s الخ .

هناك خاصيتان ينبغي التعرف عليهما في أثناء تكوين الاوربتالات الجزيئية التي تكون اكثر استقراراً من الاوربتالات الذرية المكونة لها . الاولى . يجب أن يكون التداخل بين الاوربتالات الذرية موجباً ، والثانية ، لحدوث تداخل فعال بين اوربتالات الذرات المختلفة يجب أن تكون طاقات الاوربتالين الذريين متساوية تقريباً . وسيشرح هذا الموضوع بالتفصيل فيما بعد ، اما الآن ، فيمكن الاستنتاج ان الاوربتالات الجزيئية تتكون من الاوربتالات المماثلة على الذرتين (أي $1s + 1s$ ، $2s + 2s$ ، ... الخ) ، فاذا حدث ذلك ، يتم الحصول على مستويات الطاقة المبينة في الشكل (3 - 9) . تكون الاتحادات

$$\sigma_{1s} = 1s_A + 1s_B$$

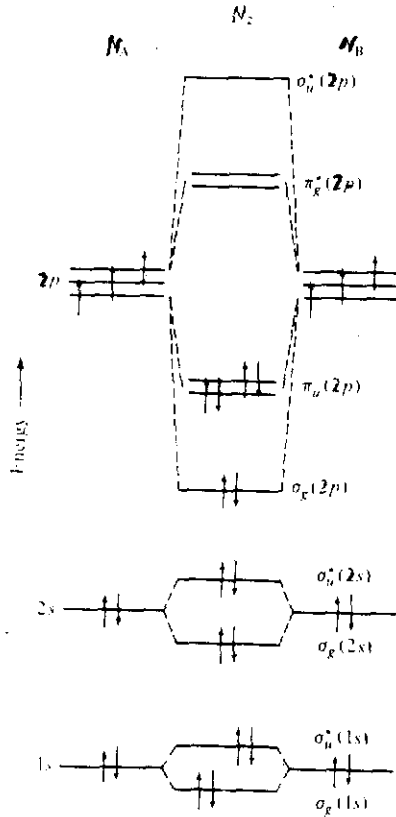
$$\sigma^*_{1s} = 1s_A - 1s_B$$

$$\sigma_{2s} = 2s_A + 2s_B$$

$$\sigma^*_{2s} = 2s_A - 2s_B$$

$$\sigma_{2p} = 2p_{xA} + 2p_{xB}$$

المناسبة كالآتي *



شكل 3-9- مستويات الطاقة المبسطة للاوربتال الجزيئي بافراض عدم امتزاج اوربتالات $2p$ ، $2s$ تمثل الرموز B, A للذرات وتمثل x, y, z اتجاه اوربتالات p وتمثل النجمة (*) الاوربتالات مضادة الارتباط .

$$\sigma_{2p}^* = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$

$$\pi_{2p_y} = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$

$$\pi_{2p_z} = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

$$\pi_{2p_y}^* = 2p_{yA} - 2p_{yB}$$

$$\pi_{2p_z}^* = 2p_{zA} - 2p_{zB}$$

تتطابق اوربتالات σ_{1s} و σ_{1s}^* مع الاوربتالات الجزيئية الملاحظة سابقاً لجزيئة الهيدروجين . وتكون اوربتالات $2s$ الذرية مجموعة مشابهة من اوربتالات σ و σ^*

ويمكن لاوربتالات p الذرية ان تكون اواصرسكما من التداخل المباشر لاوربتالات p_z (باتجاه الرأس) واصرتان من نوع باي تتجان عن التداخل المتوازي لاوربتالات p_x و p_y ونظراً لكون التداخل اكبر في الحالة الاولى . يجب ان نتوقع . بصورة عامة . طاقة تبادل اكبر ايضا واواصرسكما اقوى من اواصر باي . لذلك يصبح اوربتال σ_{2p} اكثر استقراراً (اوطأ طاقة) من اوربتالات π_{2p} . وبالعكس ترتفع طاقة الاوربتالات مضادة التأصر المطابقة .

باستخدام الشكل (3 - 9) . دليلاً . يمكن الاستمرار لبناء الجزيئات ثنائية الذرة تماماً بالطريقة نفسها كما استعملت قاعدة البناء (aufbau principle) في بناء الذرات .

أ - الجزيئات الحاوية على الكترون واحد الى اربعة الكترونات : لاحظنا سابقاً جزيئة الهيدروجين التي تحتوي على الكترونين في اوربتال σ_{1s} . تتكون . عادة . الأصرة الكيميائية من الكترونين تأصرين . الا ان نظرية الاوربتال الجزيئي لاتحدد نفسها بعدد زوجي من الالككترونات التأصرية . وهكذا . تعطى رتبة الأصرة (bond order) بشكل نصف عدد الالككترونات التأصرية ناقصاً عدد الالككترونات مضادة التأصر :

$$\text{bond order} = \frac{1}{2} (N_b - N_a) \quad \dots (19)$$

تعد جزيئة الهليوم (He_2) غير معروفة لان عدد الالككترونات مضادة التأصر (2) يساوي عدد الالككترونات التأصرية (2) . ولهذا تكون محصلة رتبة الأصرة صفراً . وهكذا . ففي انعدام طاقة أصرة للتغلب عليها . تعمل الانتروبي على ابعاد ذرتي الهليوم عن بعضهما ولا تسمح بتكون الجزيئة .

اما اذا تأين الهليوم . فمن الممكن تكوين ايونات جزيئة الهليوم ثنائية الذرة . He_2^+ وتحتوي مثل هذه الجزيئة على ثلاثة الكترونات . اثنان منها تأصريان والاخر مضاد التأصر . اذ تكون رتبة الآصرة مساوية نصفاً . مع أن مثل هذه النوعية تمتلك نصف طاقة آصرة جزيئة الهيدروجين . الا أنها تعد موجودة . وفي الحقيقة . لوحظ ايون جزيئة الهليوم طيفياً في الحالات عالية الطاقة الكافية لتأين الهليوم . أن عدم ملاحظة هذا الايون تحت الظروف الكيميائية الاعيادقة كما في الاملاح بشكل $He_2^+ X$ ليس ناتجاً عن أي ضعف غير اعتيادي في آصرة $He - He$. ولكن بسبب كون التلامس مع أية مادة يؤدي في الحال الى تجهيز هذا الايون بالالكترون الرابع المفقود ويحواله الى ذرات الهليوم .

يتوقع أيضاً وجود جزيئة هيدروجين - هليوم . HHe . المشابهة الكترونياً مع He_2^+ . ويتوقع أيضاً أن تمتلك محصلة رتبة آصرة مساوية نصفاً . ويعتقد انه يمكن وجود مثل هذه الجزيئة تحت ظروف منعزلة . بالرغم من أنها تتفكك عند التلامس مع جزيئات اخرى . بضمنها جزيئة من نوعها ايضاً :



ب- الليثيوم والبريليوم : تحتوي ذرتان من الليثيوم على ستة الكترونات . اربعة منها تملأ اوربتالات σ_{1s} و σ_{1s}^* بدون حدوث تأصر . ويدخل الالكترونات الاخيران في اوربتال σ_{2s} لتنتج محصلة رتبة آصرة مساوية واحداً في جزيئة الليثيوم . Li_2

تملاً ثماني الكترونات من ذرتي بريليوم اربع مستويات واطنة للطاقة . $\sigma_{1s} \cdot \sigma_{1s}^*$ $\sigma_{2s} \cdot \sigma_{2s}^*$. لينتج محصلة رتبة آصرة مساوية صفراً . كما في جزيئة الهليوم . وهكذا . كما في حالة الجزيئة الاخيرة . لايمكن أن تتكون جزيئة البريليوم (Be_2) في مثل هذا النسق التأصري .

ج- البورون والكاربون : لاتعد جزيئات B_2 و C_2 فصائل كيميائية ملاحظة بصورة شائعة . مع ذلك . فإن خواصهما مهمة لمعرفة صحة مخطط مستوى الطاقة وسوف نتطرق الى شرحهما فيما بعد .

د- النتروجين والاكسجين والفلور والنيون : تحتوي جزيئة النتروجين على اربعة عشر الكترونات . تقع اربعة منها في اوربتالات σ_{1s} و σ_{1s}^* التي تمحو بعضها بعضاً . ولهذا يمكن أن تهمل . وتشغل الاربعة الاخرى اوربتالات σ_{2s} و σ_{2s}^* اذ لاتسهم في محصلة التأصر . كما في حالة الاربعة الاولى . وتكون الالكترونات الستة الباقية آصرة سكما

وأصرتين من نوع باي . ولهذا يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني لجزيئة النتروجين كالآتي :

$$N_2 = K K \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p}^2, \pi_{2p}^4 \quad \dots (21)$$

وتساوي رتبة الأصرة ثلاثة (واحدة سكما واثنين من أواصر π) إذ تشق مع طاقة التفكك الكبيرة الملاحظة عملياً . 225 كيلو سعرة لكل مول .

تعد جزيئة الأوكسجين واحدة من أولى الجزيئات التي أجريت عليها تطبيقات نظرية الأوربتال الجزيئي وثبت نجاحها بدرجة أكبر من نظرية أصرة التكافؤ . تحتوي جزيئة الأوكسجين على إلكترونين أكثر من جزيئة النتروجين . ولهذا تأخذ التوزيع الإلكتروني الآتي :

$$O_2 = K K \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p}^2, \pi_{2p}^4, \pi_{2p}^{*2} \quad \dots (22)$$

على أية حال . يشير اختبار مخطط مستوى الطاقة في الشكل (3-9) إلى كون المستوى π_{2p}^{*2} ثنائياً منحللاً يتكون من أوربتالي باي المتكافئين $\pi_{2p_y}^{*2}$ و $\pi_{2p_z}^{*2}$. تفترض قاعدة هوند لاعلى مضاعفات ان الإلكترونين اللذين يدخلان في المستوى π^* يشغلان أوربتاليين مختلفين . ولهذا . يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني بدقة أكبر كالآتي :

$$O_2 = K K \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p}^2, \pi_{2p}^4, \pi_{2p}^{*1}, \pi_{2p}^{*1} \quad \dots (23)$$

وهذا لا يؤثر على رتبة الأصرة التي ما تزال تساوي . كما افترضته نظرية أصرة التكافؤ . وينحصر الاختلاف في بارا مغناطيسية الأوكسجين الجزيئي الناتجة عن وجود إلكترونين منفردين (تتشابه جزيئة الأوكسجين من هذه الناحية مع الكاربون الذري حيث يدخل الإلكترونان الإخيران بصورة منفردة في أوربتالات منحللة مختلفة) وتفترض نظرية أصرة التكافؤ البسيطة ازدواج جميع الإلكترونات في الأوكسجين . في الحقيقة . يتطلب تكون الأصرتين ازدواج اعلى عدد من الإلكترونات . يمثل ذلك حالة واحدة من بين الحالات العديدة التي سصادفها حيث تركز نظرية أصرة التكافؤ على ازدواج الإلكترونات التآصرية . لاحتاج نظرية الأوربتال الجزيئي مثل هذا الازدواج . وانما تحتاج لحساب عدد الإلكترونات التآصرية مقابل عدد الإلكترونات مضادة التآص . وتؤكد القياسات التجريبية لبارا مغناطيسية جزيئة الأوكسجين صحة نظرية الأوربتال الجزيئي .

تحتوي جزيئة الفلور على ثمانية عشر إلكترونات تتوزع كالآتي :

$$F_2 = K K \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^+ \pi_{2p}^{*+} \dots (24)$$

وتكون محصلة رتبة الآصرة مساوية واحداً . اذ تطابق آصرة سكما واحدة وبذلك تتفق مع نظرية آصرة التكافؤ.

ينتج عن اضافة الكترونين آخرين لتكوين جزيئة النيون . Ne_2 . امتلاء الاوربتال مضاد التآصر الاخير . اوربتال σ_{2p}^* . وهكذا . يحتزل ذلك رتبة الآصرة الى الصفر . ولهذا . مثل He_2 . لايمكن أن توجد جزيئة He_2 .

يعطي الجدول (3-3) ملخصاً لهذا الشرح عن الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة سوية مع القيم التجريبية المناسبة.

جدول 3-3 - بعض الجزيئات ثنائية الذرة.

القيم التجريبية		افتراضات الاوربتال الجزيئي			
الجزيئة عدد الالكترونات محصلة الأواصر الالكترونات طاقة الآصرة دايا - او غيرالمزدوجة (كيلوسعرة بارامغناطيسية لكل مول)					
D	103.25	0	1σ	2	H_2
-	0	0	0	4	He_2
D	25	0	1σ	6	Li_2
-	225.07	0	0	8	Be_2
D	117.97	0	$2\pi, 1\sigma$	14	N_2
P	37.0	2	$1\pi, 1\sigma$	16	O_2
D	37	0	1σ	18	F_2
	0	0	0	20	Ne_2

الجزيئات ثنائية الذرة . الطاقة وطول الآصرة :

يمكن الحصول على الاسناد الأبعد لفوائد وجهة نظر الاوربتال الجزيئي من دراسة اطوال الاواصر في بعض الجزيئات والايونات ثنائية الذرة . نأخذ بنظر الاهتمام جزيئة الاوكسجين . فكما لاحظنا سابقاً . تحتوي هذه الجزيئة على آصرة ثنائية ناتجة عن الكترونيين تأصيرين من نوع سكما واربعة الكترونات تأصيرية من نوع باي والكترونيين مضادي التأصر من نوع باي ايضاً . وساي طول الآصرة 1.21 انكستروم . ينتج عن اضافة الكترونيين الى جزيئة الاوكسجين ايون البيروكسيد O_2^{2-} . المعروف :



حسب الشكل (3 - 9) يدخل الالكترونان الاضافيان في اوربتالات π^* . اذ يعمل

على خفض رتبة الآصرة الى واحد . ونظراً لانخفاض قوى الانضغاط (طاقة الآصرة) وبقاء قوى التنافر (تنافرات الالكترونات مضادة التأصر) بدون تغيير . يزداد طول الآصرة الى 1.49 انكستروم . اما اذا اضيف الكترون واحد الى جزيئة الاوكسجين . ينتج الايون تحت الاوكسيد O_2^- . ولما كان هناك اوربتال واحد مضاد التأصر اقل مما في ايون البيروكسيد . فإن رتبة الآصرة تصبح $\frac{1}{2}$. وطول الآصرة يساوي 1.26 انكستروم .

والأبعد من ذلك . بسبب تأين الى الايون الموجب :



تناقص في طول الآصرة الى 1.12 انكستروم . ونظراً لأن الالكترون المتأين هو الكترون π^* مضاد التأصر . فان رتبة الآصرة تصبح $\frac{1}{2}$ في O_2^+ .

تمتلك جزيئة اوكسيد النترك . NO . آصرة طولها 1.15 انكستروم ورتبة آصرة مساوية $2\frac{1}{2}$ يعمل التأين الذي يعطي ايون التروزيوم NO^+ . على ازالة الكترون π^* مضاد التأصر لنتج رتبة آصرة مساوية ثلاثة (متشابهة الكترونياً مع جزيئة التروجين) واختزال في طول الآصرة الى 1.06 انكستروم . بعكس ذلك . تسب اضافة الكترون (الى اوربتال π^*) تناقص رتبة الآصرة وزيادة في طول الآصرة .

تجعل حقيقة تكون ايون التروزيوم من ازالة الكترون مضاد التأصر طاقة التأين (IE)

للتفاعل :

$$\text{NO} \rightarrow \text{NO}^- + e \quad 9.3 = \text{IE} \quad \dots (27)$$

أولاً مما لو كانت الحالة غير ذلك كما للذرات غير المرتبطة من التروجين $\text{IE} = 14.53$ (الالكترون فولت) والوكسجين ($\text{IE} = 13.61$ الكترون فولت). وهكذا. يكون ايون التروزيوم مستقراً ويوجد في مركبات عديدة مثل $\text{NO}^- \text{HSO}^-$ و $\text{NO}^+ \text{BF}_4^-$

توضح مقارنة طاقات تأين الاوكسجين الجزئي والتروجين الجزئي النقطة نفسها تعد طاقة تأين التروجين الجزئي التي تزيد بمقدار الالكترون فولت عن طاقة تأين التروجين الذري في توافق جيد مع الشكل (3-9) حيث ازيل الكترون تأصري (ولهذا اكثر استقراراً) بعكس ذلك. تكون طاقة تأين الاوكسجين الجزئي 12.21 الكترون فولت اقل من طاقة تأين الاوكسجين الذري. اذ يحتاج الالكترون المزال. في هذه الحالة. من الاوربتال مضاد التأصر طاقة أقل.

5- مستويات الطاقة للجزيئات ثنائية الذرة:

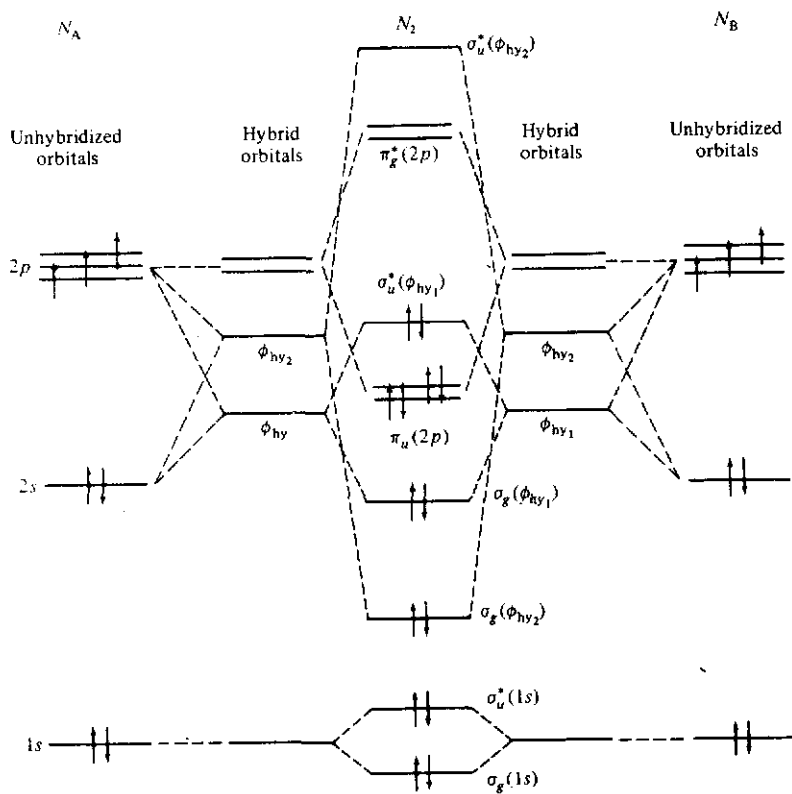
لقد استعملنا لحد الآن مخطط مستوى الطاقة المبين في الشكل (3-9) بنجاح جيد لتفسير الخواص المغناطيسية وطاقات الآصرة وطاقات التآين للجزيئات ثنائية الذرة المختلفة مع ذلك. تشير بعض الجزيئات الى ان تسلسل مستويات الطاقة المبينة في الشكل (3-9) غير صحيح تماماً.

لقد افترض . حسب الشكل (3-9) ان جزيئة B_2 تمتلك آصرة احادية من نوع سكاماً وتظهر الخواص الدايا مغناطيسية . ولكنه وجد بالتجربة ان لجزيئة B_2 الكترونين منفردين . كذلك يفترض الشكل ان جزيئة C_2 التوزيع الالكتروني $\sigma_{2s}^2 \pi_{2p}^4$. وتظهر الخواص البارامغناطيسية . في حين تشير الالبانات العملية الى كون حالة استقرار جزيئة C_2 دايا مغناطيسية .

تمثل المشكلة هنا أنه عند رسم الشكل (3-9) سمح للمزج فقط بين الاوربتالات على الذرتين A و B المتشابهتين بالطاقة . في الحقيقة ، يحدث الامتزاج بين جميع اوربتالات التماثل المناسب ويمنع فقط في حالة الاوربتالات التي لا تتشابه بدرجة كبيرة . اذ يختزل الامتزاج ، ولذلك يعد صحيحاً أبعاد الامتزاج بين اوربتالات $1s$ و $2s$. يكون الاختلاف بالطاقة بين اوربتالات $2s$ و $2p$ أقل ويتغير مع تغير العدد الذري الفعال للعنصر . وفي حالة الاعداد الذرية الفعالة الكبيرة ، كما في الفلور : يتضح هذا الاختلاف بين

اوربتالات s و p بصورة اكبر ويكون الامتزاج قليلاً جداً بحيث يمكن اهماله . في حالة العناصر الى جهة اليسار من السلسلة . تسمح الشحنة النووية الفعالة المنخفضة بتقارب اوربتالات 2s و 2p بدرجة كافية ليحدث بينها الامتزاج . اذ تعد هذه الظاهرة مكافئة لعملية التهجين في نظرية آصرة التكافؤ وستشرح في الفقرة القادمة .

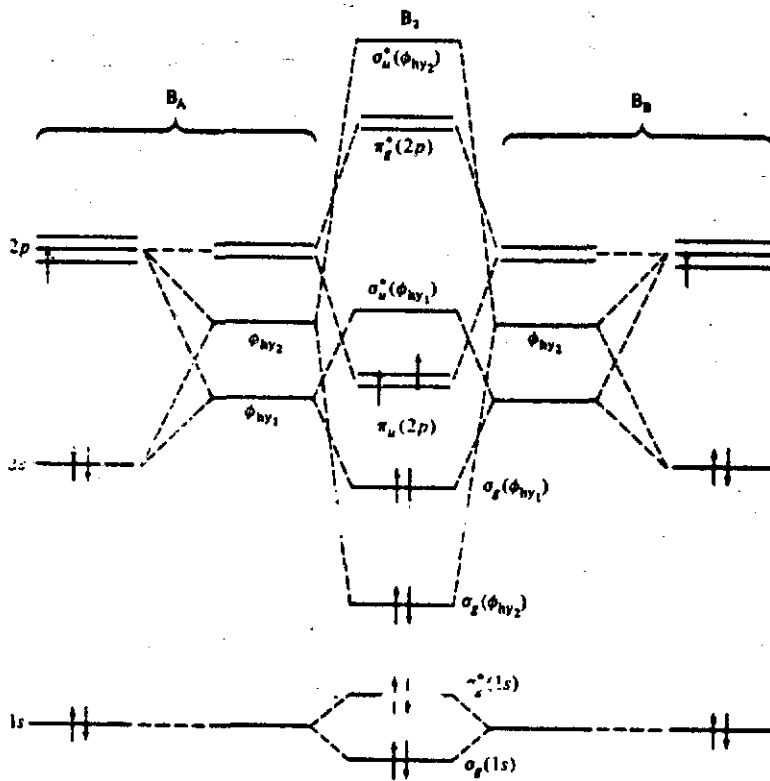
سوف لا نبين تفاصيل دراسة امتزاج اوربتالات s و p . وانما سنكتفي باعطاء النتائج فقط . لقد وجد . لاية كمية معقولة من امتزاج s - p . استقرار اوربتالات σ_{2s}^* و σ_{2s} وانعدام استقرار اوربتالات σ_{2p}^* و σ_{2p} . كما هو مبين في الشكل (3-10) . وتمثل القوة



شكل 3-10- مستويات طاقة الاوربتال الجزيئي الصحيحة يلاحظ حدوث بعض الامتزاج (التهجين) بين اوربتالات 2p, 2s

الداقعة لهذا الامتزاج في الاوربتالات بالتداخل الموسع والتناصر الاقوى للاوربتالات المهجنة اذ تكون محصلة ذلك انعكاس تسلسل الاوربتالات π_{2p} - σ_{2p}

بعد الاختلاف بين التوزيعات الالكترونية المبينة في الشرح السابق لمعظم الجزئيات . مثل جزئيات الليثيوم والتروجين والاكسجين والفلور . المعتمد على الشكلين (3 9) و (3 10) وصفيًا ولم يتحقق من صحته عملياً . في حالة جزئتي البورون (الشكل 3 11) والكاربون . يعتمد الترتيب على امتزاج الاوربتالات الذي يفسر الخواص المغناطيسية الملاحظة تجريبياً . كذلك هناك بعض الاثباتات التي تشير الى وجود الكترون فردي في اوربتال سكما لا يون N_2 . اذ يؤكد ذلك صحة المجموعة المتعاقبة من مستويات الطاقة .

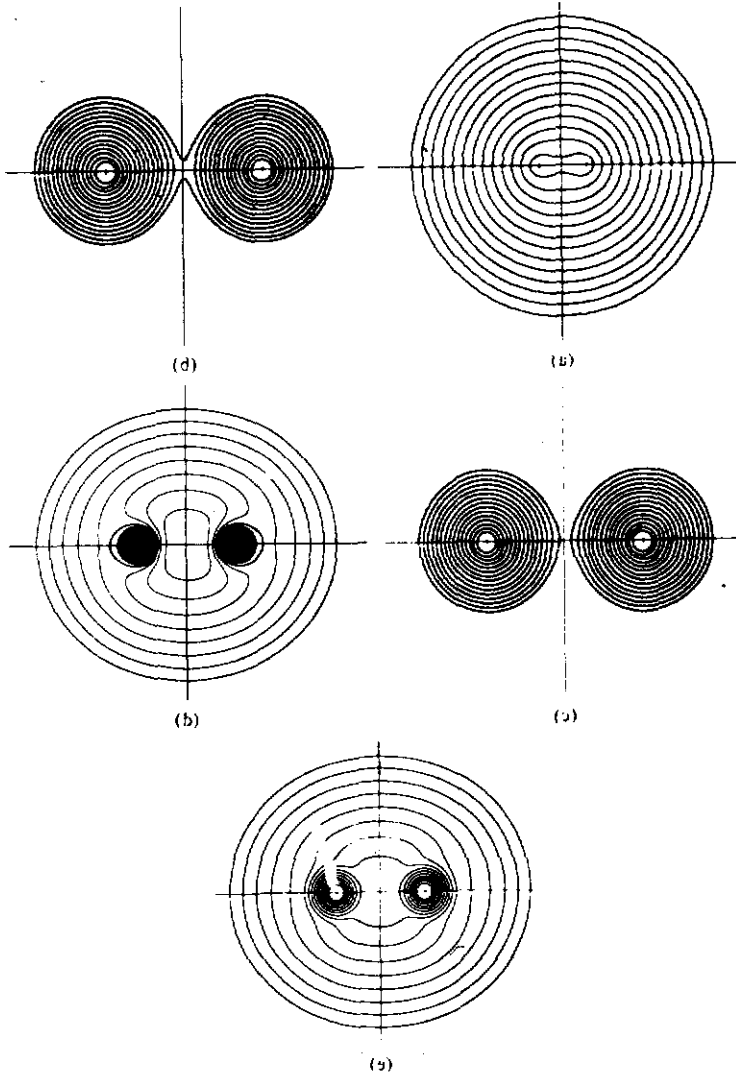


شكل 3 - 11 مستويات الطاقة في جزئية B_2 لاحظ اوربتالات π المنفردة

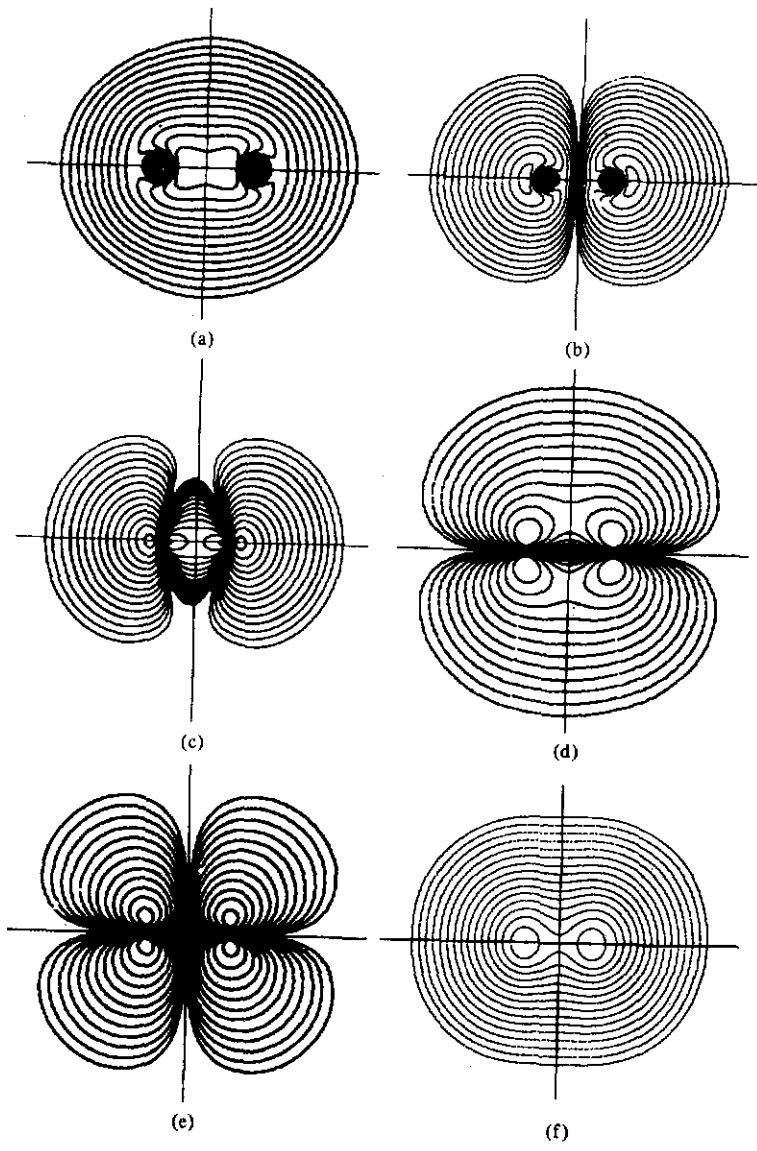
6- الكثافة الالكترونية في الجزئيات من Li_2 الى F_2 :

بيننا سابقاً . في الشكل (3 - 8) . الاشكال التقريبية للاوربتالات الجزئية التي تعطي فكرة عامة عن التوزيع الالكتروني للجزئيات ثنائية الذرة . أعطى Wahl حديثاً

مخططات الكثافة الالكترونية للاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة من H_2 الى N_2 . ويبين الشكلان (3-12) و (3-13) بعض أمثلة ذلك . وخاصة :



شكل 3-12 - مخططات الكثافة الالكترونية (a) H_2 , (b) Li_2 , (c) Li_2 , (d) Li_2 , (e) Li_2 كثافة الكترونية كلية



شكل 3. 13 مخططات الكثافة الإلكترونية للاوربتالات المختلفة في جزيئة الاوكسجين
 (a) σ_2 , (b) σ_2^* , (c) σ_{2p} , (d) π_{2p} , (e) π_{2p}^* , (f) كثافة الكترونية كلية.

- أ - تسبب الاوربتالات التأصيرية زيادة الكثافة الالكترونية بين النواتين .
 ب - تمتلك الاوربتالات مضادة التأصر بعض العقد ولهذا تختزل الكثافة الالكترونية بين النواتين .

ج - تنقلص الاغلفة الداخلية (اوربتال ١s في الليثيوم . مثلا) عن الشحنة النووية المؤثرة العالية بحيث تصبح كروية تقريبا مع انعدام التداخل تقريبا . ولهذا . تسهم قليلا بالتأصر الكلي .

وهكذا . يعد صحيحا انساب هذه الالكترونيات الداخلية عند ايجاد التوزيع الالكتروني الجزئي .

3 4 مقارنة بين نظرية أصرة التكافؤ ونظرية الاوربتال الجزئي :

يجب الحذر عند محاولة اختيار اي النشرين . أصرة التكافؤ او الاوربتال الجزئي . هي الصحيحة . تعد النظرية صحيحة مادامت ناجحة في تفسير الخواص الملاحظة تجريبيا . لذلك من المناسب التكلم عن النظرية في كونها ناجحة او غير ناجحة بدلا من القول بانها صحيحة او خاطئة . والأبعد من ذلك . لاتصح محاولة الاختيار بين نظرية الاوربتال الجزئي ونظرية أصرة التكافؤ . وبخاصة على المستوى المبين كما هنا . لان كليهما اثبت النجاح في تفسير خواص الجزيئات التي طبقت عليها . وتبين ايضا انهما تعطيان نتائج متشابهة . اما على المستوى الذي يصادف . عادة . في الكيمياء اللاعضوية . فيوجد بعض الاختلافات الوصفية . فمثلا . تعد فرضية أصرة التكافؤ أسهل . نوعا . للتصور عند التكلم عن الجزيئات متعددة الذرات لان الاوصار التي تشتملها متمركزة بين النوى . بصورة مشابهة لنماذج الكرات المثلثة للجزيئات . بعكس ذلك . تكون الاوربتالات الجزيئية في الغالب غير متمركزة ومن الصعب تصورها . من ناحية اخرى . عند معالجة الانظمة التي يكون فيها عدد المتمركزة ضروريا لتفسير الخواص الجزيئية بدقة . تظهر طريقة الاوربتال الجزئي . غالبا . عملية مباشرة اكثر . وسلاحظ ذلك عند شرح الجزيئات ثنائية الذرة البسيطة . إذ تعطي طريقة الاوربتال الجزئي نتائج وصفية افضل مما تعطيه نظرية أصرة التكافؤ ، لكن تعديل لينيت (Linnett double quartet theory) لنظرية أصرة التكافؤ يعطي نتائج وصفية مشابهة لما تعطيه نظرية الاوربتال الجزئي البسيطة . في الشرح القادم حيث ستطبق فرضيات كلتا النظريتين على المسائل المختلفة لتفسير الخواص الملاحظة في الجزيئات . ينصح القارئ . بمحاولة تعلم النقاط القوية لكل نظرية ليكون قادرا على استعمال الطريقة

1- التهجين (Hybridization)

لقد كان من الضروري عند شرح جزيئة الميثان CH_4 أخذ اوربتال $1s$ فقط على كل ذرة . اذ يلاحظ في الاوربتالات الجزيئية المبينة في الشكل (3-8) . ومما يجدر ذكره هنا ان هذه الوضعية ليست ضرورية لتكوين الآصرة . يسمح في كل من نظرية آصرة التكافؤ ونظرية الاوربتال الجزيئي بمزج الاوربتالات المتأصرة في اثناء تكوين الآصرة . وتدعى طريقة آصرة التكافؤ لهذه المسألة بالتهجين .

لأخذ بنظر الاهتمام جزيئة الميثان CH_4 . تتطابق حالة استقرار الكربون $1s^2 2s^2 2p^2$ مع التوزيع الالكتروني $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. اذ يكون الكربون في هذه الحالة ثنائي التكافؤ لوجود الكترونين منفردين للتأصر في الاوربتالين P_x و P_y . وبالرغم من ان حالة الكربون ثنائي التكافؤ معروفة للمركبات الوسطية مثل الميثالين (methylene) والكاربين (Carbene) في الكيمياء العضوية . الا ان المركبات المستقرة للكربون رباعية التكافؤ . لغرض تكون اربعة اواصر . ينبغي ان ينتقل الكربون الى حالة التكافؤ الرباعية . اذ يحتاج ذلك الى انتقال أحد الكترونات اوربتال $2s$ الى اوربتال فارغ أصلاً من نوع $2p$. وتمتلك حالة التهيج هذه $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. التوزيع الالكتروني $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (يستهلك هذا الانتقال طاقة مقدارها 97 كيلو سرعة لكل مول) . ونظراً لأن تعريف حالة التكافؤ يمثل بحالة الذرة في الجزيئة بدون اضافة الذرات المتأصرة . فمن الضروري تجهيز كمية اضافية من الطاقة لارباك ترتيبات برم حالة 5S . اي تجهيز كمية كافية من الطاقة للتغلب على القابلية الاعتيادية باتجاه البرم المتوازي . وبالرغم من كل الطاقة اللازمة للوصول الى حالة التكافؤ . فان تكوين آصرتين اضافيتين يجعل جزيئة الميثان اكثر استقراراً بمقدار 213.9 كيلو سرعة لكل مول من $2H + CH_2$.

قد يفترض انه عند اضافة اربع ذرات هيدروجين تتكون اربعة اواصر . ثلاثة منها من تداخل اوربتالات $2p$ لذرة الكربون مع اوربتال $1s$ للهيدروجين وتنتج الآصرة الرابعة عن اوربتال $2s$. ينبغي ان تكون اواصر $2p$ الثلاثة المتكافئة اتجاهية لان اعلى تداخل يتطلب وقوع الاواصر على طول محاور اوربتالات P الثلاثة المشتركة . اما الآصرة الرابعة فهي ليست اتجاهية بسبب التماثل الكروي لاوربتال $2s$ في الكربون . لكنه يفترض ان هذه الآصرة تميل الى الوقوع الى جانب ذرة الكربون مقابل اواصر P الثلاثة المتعامدة

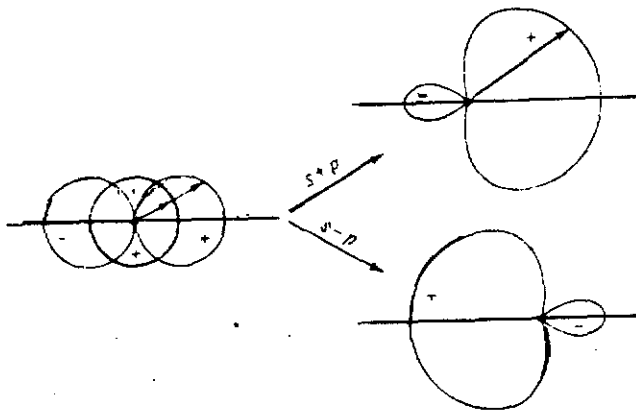
بالطبع . من الحقائق المعروفة جيداً أن جزيئة الميثان التي تتصف بهذا الشرح لم تلاحظ عملياً . على الإطلاق . فجميع الأواصر الأربعة فيها متشابهة وجميع زوايا الأصرة تساوي $109 \frac{1}{2}$ درجة وذلك بسبب تهجين الأوربتالات .

* يتكون التهجين من مزج الاتحاد الخطي لأوربتالات s و p النقية بطريقة ينتج عنها أوربتالات مهجنة جديدة . وهكذا . يمكن القول أن أوربتال 2s المنفرد زائداً أوربتالات 2p الثلاثة للكربون قد اتحدت لتكوين مجموعة من أربعة أوربتالات متكافئة لتهجين sp^3 . يتضح ذلك في الشكل (3 - 14) للحالة البسيطة من تهجين sp المتكون عن أوربتال s وأوربتال واحد من نوع p . بسبب اتحاد أوربتال s وأوربتال p تقوية المنطقة التي تأخذ فيها الدالة الموجية الإشارة نفسها وتمحي المنطقة ذات الإشارات المتعاكسة .

إذا افترضنا أن ψ_s و ψ_p تمثلان الدوال الموجية لأوربتالي s و p . فيمكن دمجهما لتكوين أوربتالين متكافئين كالآتي :

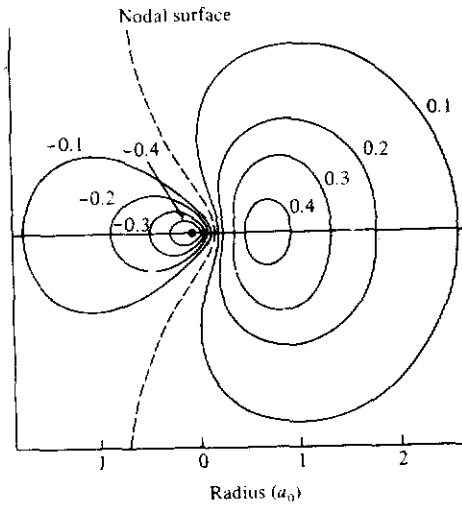
$$\psi_{sp_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_p) \quad \dots (28)$$

$$\psi_{sp_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_p) \quad \dots (29)$$



شكل 14 - تكوين أوربتالات مهجنة من نوع sp^3 بإضافة وطرح الدوال الموجية الزاوية

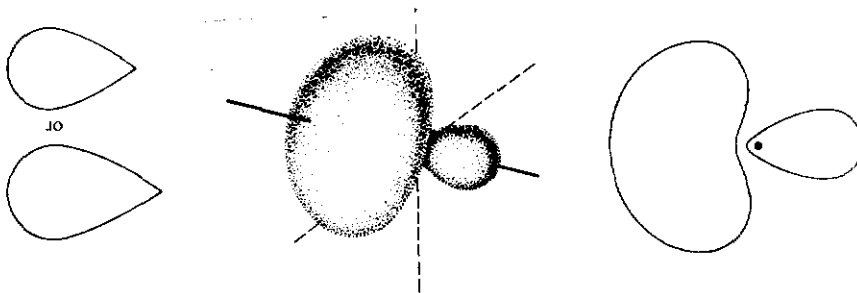
اذ يمثل ψ_{nl} معامل القياسية و $\psi_{nl,2}$ و $\psi_{nl,1}$ هما ثنائيا السطوح الجديدان (di) او اوربتالات sp^3 . اذا كانت هذه العملية تظهر بأنها تكرر لعملية تكوين الاوربتالات الجزئية. فان سبب ذلك يعود. في كلتا الحالتين. الى حدوث الاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية. ومما ينبغي تذكره. ان الاتحاد في هذه الحالة يحدث بين اوربتالين او اكثر على الذرة نفسها لتكوين مجموعة جديدة من الاوربتالات الذرية المهجنة. بعد تكوين sp^3 او اوربتالات رباعي السطوح للثمان اكثر تعقيدا من الوجة الرياضية لكنه لا يختلف اساسا فالنتيجة هي اربعة اوربتالات متكافئة مهجنة. يحتوي كل منها على جزء واحد من اوربتال s الى ثلاثة اجزاء من اوربتال p في كل دالة موجية. موجهة نحو روبايا رباعي السطوح. كما في حالة مهجنات sp^3 . ينتج عن تهجين اوربتالات s و p فص (lobe) اكبر كثيرا من بقية الفصوص (انظر الشكل 3-15). يمكن تصوير



شكل 3-15 - مخططات الكثافة الالكترونية لاوربتال sp^3 المهجن لاحظ ان السطح العقدي لا يمر خلال النواة

الاوربتالات المهجنة بعدة طرق: بعدة سطوح مستديرة (الشكل 3-15). بسطوح مستدير خارجي واحد (الشكل 3-16a). تصوير مظلل (الشكل 3-16b). اوبرسوم تخطيطية بسيطة تهمل الفص الصغير مضاد التأصر للاوربتال وتصور الفص التأصري الكبير

(الشكل 3 - 16 c). وتستخدم الطريقة الاخيرة بصورة شائعة لرسم الجزينات الحاوية على عدة اوربتالات هجينة.
(R)



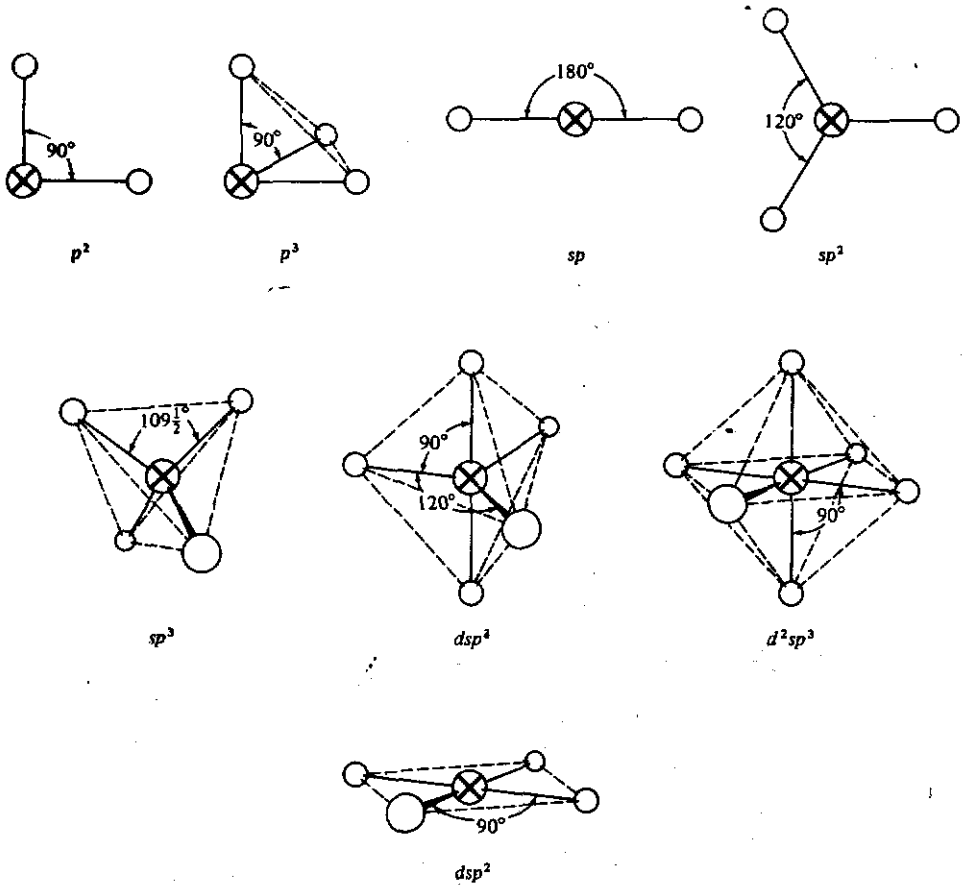
شكل 3 - 16 - طرق اخرى لتمثيل الاوربتالات الهجينية (ا) شكل الاوربتال موضح باستدارة واحدة (ب) تمثيل السحابة (التظليل) (ج) تمثيل مسط

يمكن تكوين نوع ثالث من تهجين $s p$ يحتوي على اوربتال s واحد واوربتالين من نوع p يسمى تهجين sp^2 او المثلثي (tr. trigonal). ويتكون من ثلاثة اوربتالات متشابهة لا يختلف كل منها بالصورة عن الشكل (3 - 15) وتنتجه نحوزوايا مثلث متساوي الاضلاع. وتأخذ الزوايا بين محاور اوربتالات هذا النوع من المهجنات القيمة 120 درجة.

جدول 3-4 - بعض الاوربتالات المهجنة الحاوية على اوربتالات d, p, s

زوايا الآصرة	الشكل الهندسي	نوع التهجين
180	خطي	(di) sp
120	مثلثي	(tr) sp^2
109 $\frac{1}{2}$	رباع السطوح	(te) sp^3
90	مربع مستوي	dsp^2
120 90	ثنائي الهرم المثلثي او	dsp^3
اقل من 90 واكبر من 90	هرم مربع (غير شائع)	
90	ثمانى السطوح	d^2sp^3

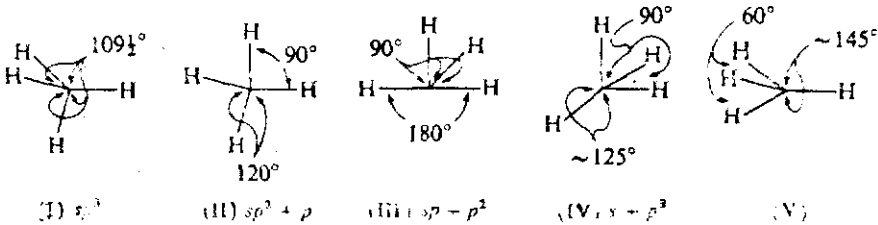
من غير الضروري ان يحدد التهجين بالنسبة للاوربتالات p, s. والخاصية الوحيدة لتكوين المهجنات هي ان تكون الاجزاء نصف القطرية من الدوال الموجية المهجنة متشابهة. والا فلا تكون الدالة الموجية نصف القطرية للمهجن مناسبة للتأصل لان الكثافة الالكترونية تنتشر بدرجة واسعة. يعني ذلك. عمليا. ان المهجنات تتكون خلال الاوربتالات الواقعة في مستوى الاساس نفسه او. احيانا. في مستويات الطاقة المتجاورة. وبين الجدول (3 - 4) والشكل (3 - 17) بعض الاوربتالات المهجنة الحاوية على اوربتالات d, p, s



شكل 3-17 - الاشكال الهندسية لبعض التهجينات الشائعة والتربيبات الناصرية غير نهجة تمثل الخطوط الكاملة الاواصر المتكونة عن اوربتالات الدرة المركزية وتمثل الخطوط المتقطعة خطوط هندسية مضافة للتوضيح

مع ان الانتقال والتهجين مرتبط بتكوين الميثان من الكربون والهيدروجين. الا انه ينبغي الحذر عند التمييز بينهما. يعمل الانتقال المتضمن اضافة الطاقة لرفع الالكترين الى مستوى طاقة اعلى مما قد يؤدي الى تكوين آصرتين اضافيتين. ومن الممكن تصوره. بعد الانتقال. ان لذرة الكربون القدرة على تكوين ثلاثة اواصر مع اوربتالات P الثلاثة والاصرة الرابعة مع اوربتال s. ولا يعد تكوين الكربون لاواصر رباعي السطوح بدلا من الاستقرار الكبير للوضعية الاخيرة نتيجة ضرورية للانتقال. وهكذا. مع ان الانتقال والتهجين يحدثان عادة سوية. الا انه يمكن حدوث أي منهما بدون الآخر.

نقطة اخرى ينبغي ذكرها بالنسبة للتهجين. هي مصدر القوة الدافعة التي ينتج عنها التهجين. يذكر غالبا ان الميثان رباعي السطوح لان للكربون تهجين sp^3 . غير ان ذلك سبب ضعيف لتفسير العامل الذي يؤدي الى حدوث التهجين. يكون الميثان رباعي السطوح لان الجزئية تأخذ اوطاً طاقة نذلك التوزيع. والسبب الرئيس هو زيادة طاقات الآصرة وتناقص طاقات التنافر. ولأخذ الميثان بنية رباعي السطوح. تتطلب نظرية آصرة التكافؤ حدوث تهجين sp^3 . وهكذا. فمن غير الصحيح ان يعزى شكل الجزئية الى التهجين - اذ يمنع الاخير بعض التوزيعات المعينة ويسمح لاخرى لكنه لا يشير الى التوزيع المفضل. فمثلاً. نأخذ بنظر الاهتمام الامكانيات الآتية لجزئية الميثان:



تشتمل الاشكال الهندسية الثلاثة الاولى مهجنات رباعية السطوح (tetrahedral) والمثلثية او ثلاثية السطوح (trigonal) وثنائية السطوح (digonal) التي تم شرحها في

اعلاه. ويشتمل الرابع استعمال اوربتالات p, s النقية كما شرحناها سابقا. تحتوي البنية الاخيرة على ثلاثة اواصر متكافئة بزوايا مشتركة تساوي 60 درجة. وتقع الآصرة الرابعة بزواية مقدارها 145 درجة تقريبا عن الاواصر الاخرى. مما يجدر ذكره انه من المستحيل

بناء اوربتالات مهجنة من نوع $s-p$ بزوايا اقل من 90 درجة . ولهذا تكون البنية (V) غير صحيحة وتهمل . من هذه الناحية . يمكن القول ان التهجين لايسمح للبنية (V) . لكنه لايمكن القول انه يختار واحدة من البنيات الأخرى . فالكاربون يتهجن ليعطي sp^3, sp^2, sp في مركبات مختلفة وينتج اختيار الميثان لتهجين sp^3 من حقيقة كون بنية رباعي السطوح أكثرها استقراراً .

لاتكون الاوربتالات الناتجة عن تهجين sp^3d متكافئة . ففي ترتيب ثنائي الهرم المثلثين (trigonal bipyramidal) تتوجه ثلاثة اوربتالات بصورة مثلثية مكونة مجموعة واحدة متكافئة من الاوربتالات (يمكن ان تعد مهجنات sp^2) وتتوجه اوربتالان خطياً (عمودياً على مستوي الاوربتالات الثلاثة الاولى) مكونين مجموعة من اوربتالين (تمثل بتهجين dp) . تعرف المجموعة الاولى بالاوربتالات الاستوائية (equatorial) والمجموعة الثانية بالاوربتالات العمودية . وبسبب طبيعة الاوربتالات الموجودة . تختلف المجموعتان كما لهما خواص تأصيرية مختلفة . حتى عند الارتباط مع ذرات متشابهة . فمثلاً . في الجزئيات . مثل PF_5 . تختلف اطوال الاواصر بين الاواصر العمودية والاستوائية .

حتى في حالة اوربتالات $s-p$. من غير الضروري أن تكون جميع الاوربتالات متكافئة . لنأخذ بنظر الاعتبار جزيئة الماء حيث تساوي زاوية $\frac{1}{2}HOH$ 104 درجة التي لا تتطابق مع أي من المهجنات المشروحة في اعلاه . لكنها تقع بين زاوية 109 درجة في sp^3 و 90 درجة لاوربتالات p النقية . من المحتمل ان يكون الاوربتالان 2 التأصيران في جزيئة الماء اوربتالات رباعية السطوح تقريباً لكنها تحتوي على خاصية اوربتالات p أكثر قليلاً مما يقلل من زاوية الاصرة . باتجاه 90 درجة لاوربتالات p النقية . يمكن حساب نسبة خاصية p في هذه الاوربتالات حسب العلاقة الآتية :

$$\cos \theta = \frac{S}{S-1} = \frac{P-1}{P} \quad \dots (30)$$

اذ تمثل θ الزاوية بين اوربتالين متكافئين . ويمثل كل من S و p النسبة المئوية لخاصية الاوربتالين S و p في هذه الاوربتالات . في الماء مثلاً . تأخذ زاوية الاصرة القيمة $\frac{1}{2}104$ درجة . ولهذا :

$$\cos \theta = -0.250 = \frac{P-1}{P} \quad \dots (31)$$

$$P = 0.80 = \% \text{ خاصية } p, 20\% \text{ خاصية } s \dots (32)$$

وهكذا . تكون خاصية p الكلية للاوربتالات الاربعة على ذرة الاوكسجين 3.00 ($p_x = p_y + p_z$) . ويجب أن تساوي خاصية s الكلية 1.00 . اذا كانت الاوربتالات التآصيرية تحتوي - نسبياً - على خاصية p بدرجة اكبر . وجب أن تحتوي الاوربتالات غير التآصيرية نسبياً . على درجة خاصية p بدرجة اقل . 70 [$0.70 + 0.70 + 0.80 + 0.80 = 3.00$ (p) $0.20 + 0.20 + 0.30 + 0.30 = 1.00$ (s)] . يمكن حساب الزاوية بين المحاور للمزدوجين الالكترين المنفردين بالطريقة نفسها كما استعملت . في اعلاه :

$$\cos \phi = \frac{p - 1}{p} = \frac{0.7 - 1.00}{0.70} = 0.429 \quad \dots (33)$$

$$\phi = 115 \frac{1}{2} \quad \dots (34)$$

مع أنه لا يوجد في الوقت الحاضر طريقة لقياس الزاوية بين المزدوجات الالكترونية المفردة (lone pairs of electrons) . فهناك سبب جيد للاعتقاد أن هذه المزدوجات تقع عند زوايا اكبر من زوايا رباعي السطوح . وبعد افتتاح بعض زوايا الآصرة وانغلاق اخرى . في جزيئات رباعي السطوح . ظاهرة شائعة . ويحدث الانحراف عادة بعدد قليل من الدرجات ولكنه يجب التذكر دائماً أن الاصطلاحات مثلثي ورباعي السطوح وغير ذلك ، هي اصطلاحات تقريبية فقط . وتعد التهجينات المثلية ورباعية السطوح نادرة نوعاً ما . وتتحصر بالجزيئات مثل CH_4 ، BCl_3 حيث تكون جميع الذرات او الايونات او الجذور حول الذرة المركزية متشابهة .

١- التهجين والتداخل :

لا نهيء كل من اوربتالات p,s النقية تداخلاً فعلاً نسبياً مقارنة مع تداخل الاوربتالات المهجنة . ويتناقص التداخل النسبي للاوربتالات المهجنة حسب التسلسل sp اكبر من sp^2 اكبر من sp^3 اكبر من p . اذ يمكن ملاحظة الاختلافات في التآصر الناتج عن تأثيرات التهجين على التداخل في الجدول (3 - 5) ، حيث يلاحظ أن آصرة كاربون - هيدروجين في الاستلين اقصر واقوى مما هي عليه في الهيدوركاربونات التي تمتلك خاصية اقل من نوع s في الاوربتال التآصري .

طاقة اصرة C - H (كيلوسعة لكل مول) (انكستروم)	طاقة اصرة C - H طول اصرة C - H	التهجين	الجزئـة
1.06	~ 121	sp	H - C ≡ C - H
1.07	~ 106	sp ²	H ₂ C = CH ₂
1.09	98	sp ³	CH ₄
1.12	~ 80	~ p	CH

ب - بنية الجزئيات :

يتضح مما تقدم عن العلاقة بين التهجين والبنية انه من المستحيل افتراض زاوية اصرة في الجزئـة بأية دقة كانت . ومع انه لايمكن افتراض زوايا الاواصر بدقة . الا انه يمكن اعطاء تعيينات جيدة وافتراض البنية الكلية لمعظم الجزئيات بدقة معقولة . سندرس في هذه الفقرة بعض القواعد البسيطة لتعيين البنية الجزئية . وينبغي التذكر دائما ان لكل جزئـة بنية فريدة ناتجة بسبب عوامل عديدة للطاقة . كما يجب ان تكون هذه القواعد محاولة اولية لمعدل القوى المختلفة .

1- من التوزيع الالكتروني للعناصر يتم ايجاد بنية معقولة من نوع بنية لويس ، فمثلا يوجد في جزئـة ثنائي اوكسيد الكربون ستة عشر الكترونا تكافؤيا تتوزع خلال ثلاث ذرات كالاتي :

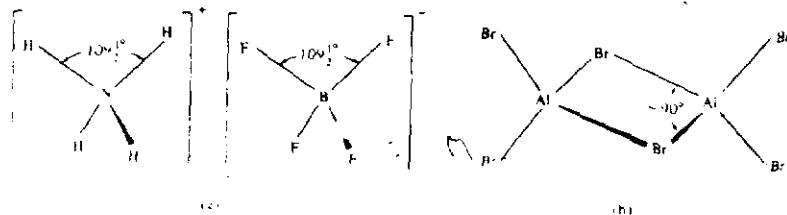
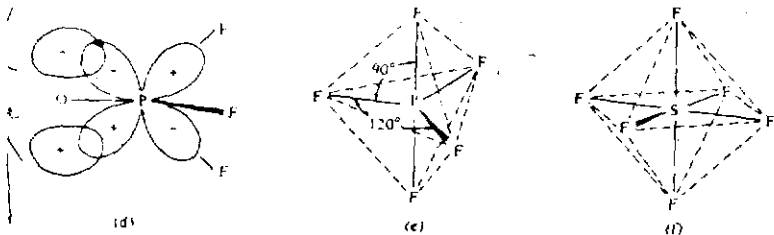
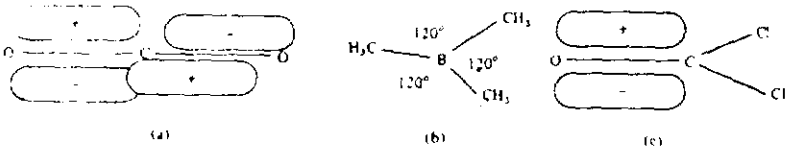


لاحظ ان بنية لويس لاتعطي شيئا عن زوايا الأصرة في الجزئـة لان لكل من البنيتين (أ) و (ب) خاصية بنية لويس الصحيح .

2- ينبغي الآن دراسة البنية التي تسمح لجميع الكترونات الغلاف التكافؤي بالابتعاد بعضها عن بعض قدر الامكان . يعني ذلك في معالجة $\sigma - \pi$ الاعتيادية اهمال

أواصر π مؤقتا لأنها تتبع أواصر سكما . يوجد في ثنائي اوكسيد الكربون آصرتان من نوع سكما وليس هناك الكترولونات غير تأصيرية على الكربون . ولذا يكون الاتجاه المفضل لتكون آصرتي سكما على جهتي ذرة الكربون المتقابلتين . اذ يحتاج ذلك الى تهجين اوربتالات $2s$ و $2p_z$ للكربون لتكون مهجن ثنائي السطوح . مع راوية آصرة تساوي 180 .

3 حالما يتم ايجاد بنية تأصر سكما للجزيئة . تضاف اواصر باي عند الضرورة لاكمال الجزيئة . في ثنائي اوكسيد الكربون لا تستعمل اوربتالات p_x, p_y على ذرة الكربون لتأصر سكما . ولذا . فهي جاهزة لتكون اواصر باي . يبين الشكل (3 a 18) البنية الكاملة لثنائي اوكسيد الكربون .



شكل 3 18 بعض البنيات الجزيئية البسيطة حيث تكون جميع الكترولونات الذرية المركزية مزدوجات تأصيرية

- ثنائي اوكسيد الكربون آصرتا سكما sp واصرتان من نوع باي.
- ثلاثي مثيل البوران . ثلاثة اواصر من نوع سكما (sp^2)
- الفوسجين (carbonyl chloride) ثلاثة اواصر من نوع سكما sp^2 واصرة واحدة من نوع باي $(C-O)$
- phosphorus oxyfluoride اربعة اواصر من نوع سكما sp^3 تقريبا زائدا اصرة باي واحدة $(P-O)$
- خماسي فلوريد الفستور . خمسة اواصر من نوع سكما (sp^3d) سداسي فلوريد الكبريت . ستة اواصر من نوع سكما (sp^3d^2)
- رباعي فلوروبورات الامونيوم يمتلك كل ايون اربعة اواصر من نوع سكما (sp^3)
- دايمر بروميد الامنيوم

توضح الجزئيات الاثنية تطبيق هذه القواعد لتعيين البنية. تنطبق هذه القواعد فقط على المركبات غير التناسقية. اذ يمكن استعمال العوامل نفسها على هذا الصنف من المركبات. لكنه ينبغي اضافة عامل آخر. وجود اوربتالات المملوءة جزئيا بالالكترونات.

ثلاثي مثيل البوران (Trimethyl borane) :

يفترض في هذا المركب ان مجاميع المثل تأخذ ترتيبها الاعتيادي المتبع في المركبات العضوية. تعمل بنية لويس في $(CH_3)_3B$ على وضع ست الكترونات في الغلاف التكافوي لذرة البورون لتكون هذه الالكترونات بعيدة بعضها عن بعض قدر الامكان. وينبغي ان توضع مجاميع المثل على زوايا مثلث متساوي الاضلاع. اذ ينتج عن ذلك تهجين sp^2 او التهجين الثلاثي. للبورون (الشكل 3 b18).

الفوسجين (phosgene) :

تمتلك بنية لويس للمركب $O = CCl_2$ ثمانية الكترونات حول ذرة الكربون. لكن زوج واحد يكون تآصرا باي للآصرة الثنائية. وهكذا. مرة ثانية. يكون التهجين الثلاثي (sp^2) اكثر استقرارا (الشكل 3 C 18).

phosphoryl flouride

يمكن رسمه بنيتين من نوع بنية لويس للجزئية OPF_3 :



وستشرح فيما بعد العلاقة بين البنيتين (أ) و(ب). اما الآن. فيتضح أن كلتا البنيتين تفترض امتلاك الفسفور للعدد التناسقي الرباعي. وتقريبا اوليا. ترتبط ذرات الفلور الثلاثة وذرة الاوكسجين المنفردة مع ذرة الفسفور بواسطة اوآصرة كما المتكونة من اوربتالات sp^3 رباعية السطوح ويمكن لأحد اوربتالات $3d$ الخمسة على ذرة الفسفور التداخل مع اوربتال $2p$ على ذرة الاوكسجين (الشكل 3 d 18) لتكون آصرة خامسة $P_5 - O$ لتعطي استقرارا اكثر للجزئية.

خماسي فلوريد الفسفور (phosphorus pentafluoride) : تحتاج بنية لويس لخماسي فلوريد الفسفور (PF_5) الى وجود عشرة الكترونات في الغلاف التكافوي لذرة الفسفور والى استخدام اوربتالات $3d$ $3p$ $3s$. وخمس اواصر من نوع سكما . لكن من المستحيل تكوين خمس اواصر متساوية المسافة بعضها عن بعض . غير أن ترتيبات ثنائي الهرم المثلي (trigonal bipyramidal) . كما هو مبين في الشكل 3 (18 e) والهرم المربع (squar Pyramidal) تعمل على تقليل التنافرات بين الالكترونات . لقد وجد أن لجميع الجزينات خماسية التناسق (باستثناء المركبات التناسقية) التي تمت دراستها ترتيب ثنائي الهرم المثلي . وبين الشكل (3 18 e) بنية المركب خماسي فلوريد الفسفور (تهجين sp^3d) اذ تكون الاواصر على نوعين : محورية (axial . نظام $F - P - F$ الخطي) واستوائية (equatorial) . وتتكون المستوي المثلي عن اواصر $P - F$ الثلاث .

سداسي فلوريد الكبريت (Sulfur hexafluoride) : تحتاج اواصر سكما الستة بين الفلور والكبريت الى وجود اثني عشر الكترونا في الغلاف التكافوي . ونظرا لاحتياج ست اواصر متكافئة الى بنية ثمانية السطوح . لذلك يأخذ الكبريت تهجين sp^3d^2 كما هو مبين في الشكل (3 18) .

رباعي فلوروبورات الامونيوم (Ammonium tetrafluoro borate) . يشابه الكترونيا كل من ايوني الامونيوم (NH_4^+) ورباعي فلوروبورات (BF_4^-) مع جزيئة الميثان (CH_4) . ولهذا فمن المعقول التوقع ان لهما بنيت متشابهة . في الحقيقة ان الاختلاف الوحيد بين BF_4^- . CH_4 . NH_4^+ (باهمال الاختلاف بين الهيدروجين والفلور) هو عدد البروتونات في نواة الذرة المركزية . وهكذا . تعد الطريقة الاعتيادية لتكوين هذه الايونات غير صحيحة لانها تشير الى تكون احدى الاواصر بطريقة مختلفة عن الاواصر الثلاث الاخرى . ففي الحقيقة . ان جميع الاواصر الاربع متكافئة . ونظرا لتجنب الالكترونات بعضها بعضا قدر الامكان . فان اكثر الترتيبات استقرارا هي بنية رباعي السطوح المبينة في الشكل (3 18) .

برومييد الالمنيوم (Aluminium bromide) :

نتوقع ان تاخذ جزيئة برومييد الالمنيوم ($AlBr_3$) بنية مشابهة لبنية جزيئة ثلاثي مثيل البران مع روايا اصرة مساوية الى 120° درجة . ولكنه وجد بالتجربة ان برومييد

الالمنيوم هو دايمر Al_2Br_6 (dimer) . يمكن توضيح ذلك بسهولة بأنه ناتج عن القابلية لتكوين عدد اكبر من الاواصر لاحتواء الدايمر على اربع اواصر لكل ذرة المنيوم . يكون ذلك ممكناً لقابلية الالمنيوم على اكتساب زوج اضافي من الالكترونات (حامض لويس . كما سيبين في الفصل الخامس) في اوربتال p غير المستعمل وبعاد التهجين من sp^2 ليصبح sp^3 ولهذا يتوقع ان تكون زوايا الاصرة حول ذرة الالمنيوم رباعية السطوح تقريباً . باستثناء حالة التوتر التي تشتمل عليها الحلقة الرباعية المتكونة من Al Br Al Br . ونظراً لوجوب كون معدل زوايا الاصرة خلال الحلقة 90 درجة . لذلك يتوقع ان كلاً من الالمنيوم والبروم يستعملان اوربتالات لتكوين الحلقة لها خاصية p النقية للتقليل من هذا التوتر . يبين الشكل (3 - h18) بنية الدايمر Al_2Br_6

ج- بنية الجزيئات الحاوية على مزدوجات الكترونية مفردة :

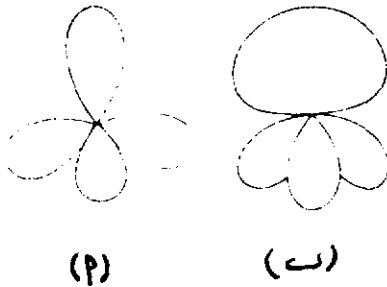
ينبغي عند دراسة الجزيئات الحاوية على مزدوجات الكترونية مفردة (lone pairs of electron . غير مشاركة) ان تؤخذ بنظر الاهتمام الاختلافات بين الالكترونات التآصيرية وغير التآصيرية . يجب اولاً قبل دراسة التهجين والطاقات التي تتضمنها قواعد التآصر . ان نأخذ بنظر الاهتمام وجهات النظر الممكنة الاسط . لناخذ جزيئة الماء التي

تمتلك فيها ذرة الاوكسجين الترتيب الالكتروني لحالة الاستقرار $1s^2 2s^2 2p^2 2p^4$. يمكن الان للالكترونات غير المزدوجة في الاوربتالين p_x و p_y ان تزودج مع الالكترونات على ذرتين من الهيدروجين لتعطي جزيئة الماء (H_2O) . ولما كان اوربتالا p_x و p_y يقعان بزواوية قائمة على بعضهما . لذلك يتم الحصول على اعلى تداخل مع زاوية آصرة H O H مساوية 90 درجة . لكن زاوية الاصرة الملاحظة عملياً في جزيئة الماء تساوي $104 \frac{1}{2}$ درجة . قريبة جداً من زاوية رباعي السطوح . اذ ان تنافر الشحنات الموجبة على ذرتي الهيدروجين المتجاورتين (ينتج من حقيقة كون الاوكسجين لا يشترك بالالكترونات بصورة متساوية مع ذرات الهيدروجين) قد يسبب بعض الانفتاح في زاوية الاصرة . لكنه لا يمكن ان يفسر الانحراف الكبير عن القيمة 90 درجة . لذلك لا ينبغي ان يؤخذ التنافر بين ذرتي الهيدروجين فقط وانما جميع التداخلات الاخرى في الجزيئة : جميع التنافرات وجميع التغيرات في طاقات الاصرة دالة للزاوية والتهجين . يتضح من ذلك انه من المستحيل معالجة هذه المسألة بدقة . بسبب اهمال سعة الطاقات

المختلفة التي يتضمنها تكون الجزئية. على اية حال. لقد تم تطوير بعض القواعد الاولية المعينة لهذا الغرض .

اولا. كما لاحظنا في الامثلة السابقة. تميل زوايا الاصرة في الجزئيات الى الانفتاح قدر الامكان. اذ قد يكون ذلك ناتجا عن كل من تنافرات فاندر فالـ (Van der Waals) للذرات غير المتآصرة (بالتشابه مع تنافرات بورن في البلورات الايونية المبينة في الفصل الثاني) او التنافرات بين الالكترونات التي تربط المجاميع المختلفة بالذرات المركزية. وكما سنلاحظ. يتضح ان التنافرات الاخيرة اكثر اهمية من الاولى. وثانيا. تؤثر التنافرات بين الالكترونات غير المشاركة على الذرة المركزية والالكترونات غير المشاركة الاخرى او الالكترونات التآصرة على التناقص الهندسي. في الحقيقة. لقد وجد ان التنافرات بين الكترونات المزدوج المنفرد اكبر كثيرا من التنافرات بين الالكترونات التآصرة. ويكون ترتيب تسلسل طاقات التنافر كالاتي: مزدوج منفرد اكبر من مزدوج

منفرد - مزدوج تآصري اكبر من مزدوج تآصري - مزدوج تآصري. يحدث ذلك لانعدام نواة ثانية عند نهاية مسافة المزدوج المنفرد لتعمل على تمركز السحابة الالكترونية في المنطقة بين النواتين. ونظرا لعدم امتلاك المزدوج المنفرد لهذه النواة الثانية. فانه يجذب فقط من قبل نواته ويميل الى اشغال حجم راوي اكبر. كما هو مبين في الشكل (3) (19).



الشكل 3 19 (ا) اربعة مزدوجات كترونية تآصرة متكافئة.
 (ب) ثلاثة مزدوجات كترونية تآصرة تتناغم مع مزدوج كتروني غير تآصري.

* R. J. Gillespie & R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc., 11, 339, (1957).

R. J. Gillespie, J. Am. Chem. Soc. 82, 5978 (1960).

R. J. Gillespie, J. Chem. Educ., 40, 295 (1963); 47, 18 (1970).

يمكن ملاحظة الاختلاف في المتطلبات الفراغية بين المزدوجات المنفردة والمزدوجات التأصيرية بصورة أكثر وضوحاً من خلال المثال الآتي : لناخذ ذرة أو أيونا يمتلك ترتيب الغاز النبيل مثل $F^{-} \cdot O^{-2} \cdot N^{-3} \cdot C^{-4}$ أو $(1s^2 2s^2 2p^6) Ne$. ولنفترض ان الالكترونات الثمانية في الغلاف الخارجي تشغل اربعة اوربتالات رباعية السطوح متكافئة .

ولنجعل الآن أحد البروتونات يتداخل مع أحد المزدوجات الالكترونية لتكوين أصرة $(NeH^+ \cdot HF \cdot OH^- \cdot HN^{-2} \cdot HC^{-3}) X - H$. يعمل البروتون على

استقطاب المزدوج الالكتروني الذي يرتبط اليه بالطريقة نفسها التي يستقطب بها البروتون او الايون الموجب الصغير للايون السالب (قواعد Fajans . الفصل الثاني) . اذ تزال الكثافة الالكترونية من المنطقة بالقرب من نواة الذرة الاولى وتنجذب تجاه نواة الهيدروجين وهكذا . قد تمتد المزدوجات غير التأصيرية الباقية على حساب المزدوج التأصيري . ينتج عن اضافة بروتون اخر استقطاب مزدوجين تأصيريين وامتداد مزدوجين منفرديين

مع NH_3 ويكون البروتون الثالث $(H_2 F^+ \cdot H_2 O \cdot H_2 N^- \cdot H_2 C^{-2})$.

مزدوج منفرد ممتدا واحداً . وينتج عن البروتون الرابع $NH_4 \cdot CH_4$ حيث تم استقطاب جميع المزدوجات الالكترونية الاربعة تجاه نواة الهيدروجين . وهي مرة اخرى متكافئة . ولهذا تأخذ اتجاه زوايا رباعي السطوح .

من وجهة النظر هذه . يمكن ان تعد جزيئة الماء . تقريباً اولياً بانها ذات تهجين رباعي السطوح . ولما كان المزدوجان المنفردان يشغلان حجماً راولياً أكبر مما يشغله المزدوجان التأصيران . لذلك تختزل الزاوية بين المزدوجين الاخيرين (من $109 \frac{1}{2}$ الى $104 \frac{1}{2}$)

لتسمح للزاوية بين المزدوجين المنفردين بالانفتاح قليلاً . توضح سلسلة الميثان CH_4 (لاتحتوي مزدوجات منفردة . زاوية الأصرة $= 109 \frac{1}{2}$ درجة) . الامونيا

NH_3 (تحتوي مزدوجاً منفرداً واحداً . زاوية الأصرة $= 107$ درجة) . والماء .

H_2O (يحتوي مزدوجين منفردين . زاوية الأصرة $= 104 \frac{1}{2}$ درجة)

السلسلة المتشابهة الكترونياً حيث تعمل زيادة الاحتياج الى المزدوجات غير التأصيرية

على اختزال زاوية الأصرة ((الشكل 3 20) .



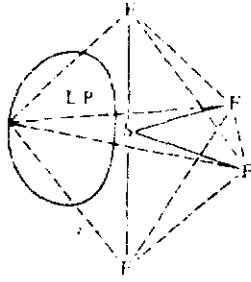
شكل 3 20 (ا) البنية الجزيئية للميثان (ب) البنية الجزيئية للامونيا (ج) البنية الجزيئية

للماء التي تبين الاختزال الأكبر لزاوية الأصرة بوجود مزدوجين منفردين .

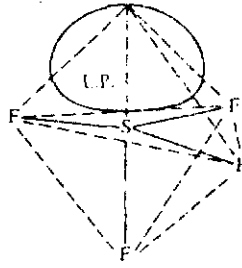
قاعدة عامة . يمكن القول أن المزدوج المنفرد يشغل دائماً حجماً زاوياً أكبر مما تشغله الالكترونات التآصرية . والأبعد من ذلك . اذا اعطي الخيار . يميل المزدوج المنفرد لأخذ الموقع حيث يمكنه التمدد بسهولة أكبر . لناخذ على سبيل المثال الجزينات الآتية . في كل حالة اذا اخذنا الالكترونات التآصرية فقط نحصل على افتراضات خاطئة بالنسبة لتناسق الجزينات الهندسي . فمثلاً . تكون جزيئة BrF_3 مثلثية و جزيئة ICl_4 رباعية السطوح ولجزيئة IF_5 بنية ثنائي الهرم المثلي وتأخذ جزيئة SF_6 بنية رباعي السطوح . في الحقيقة . لاتأخذ أية جزيئة من هذه الجزينات البنية المعينة لها . ولكن اذا أخذنا المزدوجات المنفردة بنظر الاهتمام . يصبح بالامكان افتراض الشكل الجزيئي التقريبي اضافة الى امكانية افتراض الانحرافات التي قد تحدث . تسمى هذه الطريقة نموذج تنافر الغلاف التكافؤي - المزدوج الالكتروني (VSEPR)
(valence shell electron pair repulsion)

رباعي فلوريد الكبريت (Sulfur tetrafluoride) :

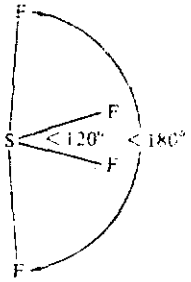
تحتوي الجزيئة SF_6 على عشرة الكترونات . في الغلاف التكافؤي لذرة الكبريت . ثمانية منها بشكل اربعة مزدوجات تآصرية واثان بشكل مزدوج واحد غير تآصري ولأجل ان يشغل كل مزدوج الكتروني محلاً واسعاً قدر الامكان . تأخذ الجزيئة بنية ثنائي الهرم المثلي كما في جزيئة PF_5 على اية حال . يمكن للمزدوج المنفرد ان يأخذ احد الترتيبين الممكنين . وهما : الترتيب الاستوائي المبين في الشكل (3 21) او الترتيب المحوري المبين في الشكل (3 21 ب) . وبين الشكل (3 21 ج) البنية المستنتجة تحريياً ياخذ المزدوج المنفرد الموقع الاستوائي ويحاول الى التنافر مع المزدوجات التآصرية مسبباً انحناءها الى الوراء بعيداً عن الموقع الذي تشغله في بنية ثنائي الهرم المثلي غير المنحرفة يمكن أن يعزى اشغال المزدوج المنفرد للموقع الاستوائي بالملاحظة ان في هذا الموقع يصادف فقط تداخلان بزواوية 90 درجة (مع المزدوجات التآصرية المحورية) بينما يصادف في حالة البنية الاخرى ثلاثة تداخلات بزواوية 90 درجة (مع المزدوجات التآصرية الاستوائية) . ويحتمل ان تكون التداخلات بزواوية 120 درجة غير مؤثرة ولا تلعب دوراً مهماً في ايجاد الترتيب الاكثر استقراراً اذ يتوافق ذلك مع حقيقة كون قوى التنافر مهمة فقط على مسافات صغيرة جداً . وفي بداية حالة . تأخذ المزدوجات المنفردة دائماً المواقع التي تقلل من التداخلات بزواوية 90 درجة



(أ)



(ب)

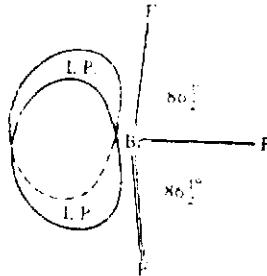


(ج)

شكل 3 21 رباعي فلوريد الكبريت (ا) بنية ثنائي الهرم المثلي مع المزدوج المنفرد في الموقع الأستوائي .
 (ب) بنية ثنائي الهرم المثلي مع المزدوج المنفرد في الموقع المحوري
 (ج) بنية رباعي فلوريد الكبريت المستنتجة عملياً .

ثلاثي فلوريد البروم (Bromine trifluoride) :

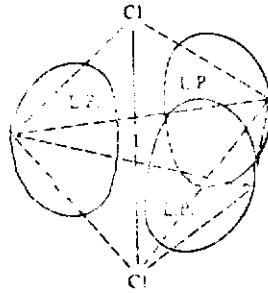
تحتوي جزيئة ثلاثي فلوريد البروم (BrF_3) على عشرة إلكترونات ايضاً في الغلاف التكافؤي للذرة المركزية . في هذه الحالة ثلاثة مزدوجات تأصربه ومزدوجان مفردان . مرة اخرى . تكون البنية التقريبية ثنائي الهرم المثلي تشغل فيها المزدوجات المنفردة المواقع الاستوائية . ويؤدي الانحراف بسبب تنافر المزدوج المنفرد الى انحناء ذرات الفلور المحورية بعيداً عن الترتيب الخطي بحيث تأخذ الجزيئة شكل منحن للحرف T مع زوايا آصرة مساوية $86\frac{1}{2}$ درجة . كما هو مبين في الشكل (3 22)



شكل 3 22 البنية الجزيئية لثلاثي فلوريد البروم

ايون ثنائي كلورويوديت السالب (dichloroiodate (I) anion) :

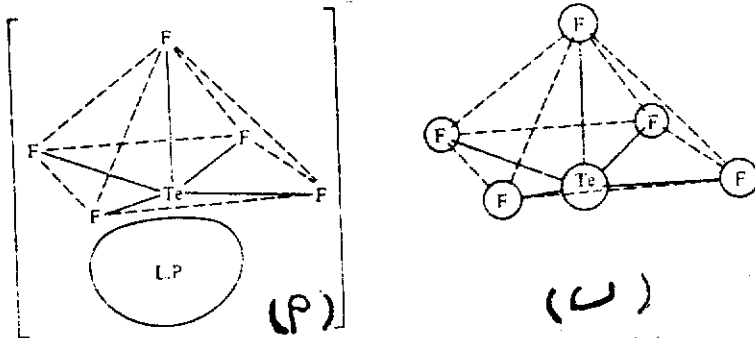
يملك ايون ICl_2^- بنية خطية . لكن مما ينبغي ملاحظته ان ثلاثة مزدوجات منفردة ماتزال نشطة فراغاً ولا تسبب اي انحراف بسبب اخذها المواقع الاستوائية الثلاثة ، كما هو مبين في الشكل (3 - 23)



شكل 3 - 23 - بنية الايون السالب ثنائي كلورويوديت (I)

ايون خماسي فلوروتلوريت السالب (pentafluorotellurur (IV) anion) :

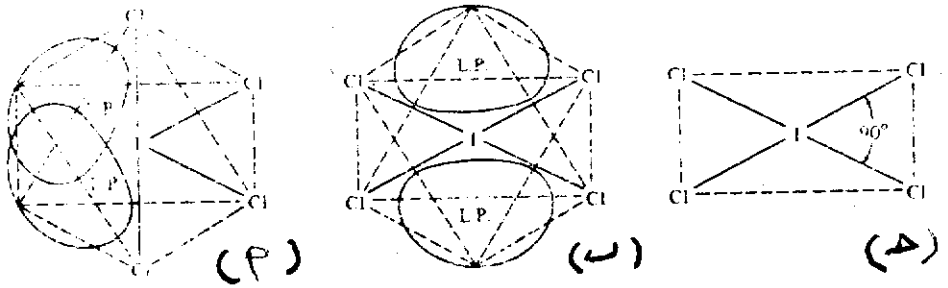
تمتلك ذرة التلوريوم في ايون TeF_5^- اثني عشر الكترونا في غلافها التكافؤي . خمسة مزدوجات تأصيرية ومزدوج واحد غير تأصيري . تكون بنية ثماني السطوح الترتيب الاكثر استقراراً لستة ازواج من الالكترونات ، وهي التي ينبغي توقعها تقريباً اولياً . ويؤدي التنافر مع المزدوج المنفرد الى حركة ذرات الفلور المتجاورة الى الاعلى بعض الشيء (الشكل 3 - 24 أ) وتأخذ البنية الناتجة شكل الهرم المربع تكون فيه ذرة التلوريوم تحت مستوي ذرات الفلور الاربعة (الشكل 3 - 24 ب) .



شكل 3 - 24 - (أ) ايون خماسي فلوروتلوريت (IV) السالب يأخذ ترتيب ثماني السطوح تقريباً للالكترونات التأصيرية وغير التأصيرية (ب) البنية المستنتجة عملياً تقع ذرة التلوريوم تحت مستوي ذرات الفلور الاربعة .

ايون رباعي كلورويوديت (tetrachloroiodate (III) anion) السالب :

يتشابه الايون السالب ICl_4^- الكترولنيا مع ايون $[TeF_5]^-$ من ناحية الذرة المركزية . يوجد في هذه الحالة اربعة مزدوجات تأصيرية ومزدوجان منفردان . وتكون هذه المزدوجات الستة جميعها متكافئة في بنية ثماني السطوح غير المنحرفة اذ يمكن للمزدوجين المنفردين اخذ مواقع متجاورة (ترتيب سز) . كما هو مبين في الشكل (3-25 أ) . او متقابلة (ترتيب ترانز) . كما هو مبين في الشكل (3-25 ب) . في ترتيب سز . تتزاحم المزدوجات المنفردة بعضها مع بعض على المحل الذي تمتد عليه . وهكذا الترتيب اقل تفضيلاً من ترتيب ترانز حيث يمكن لهذه المزدوجات الامتداد على حساب المزدوجات التأصيرية . ونظراً لانعدام ظهور المزدوجات المنفردة عند ايجاد البنية الاعتيادية فان ترتيب الذرات الناتج هو المربع المستوي المبين في الشكل (3-25 ج) .

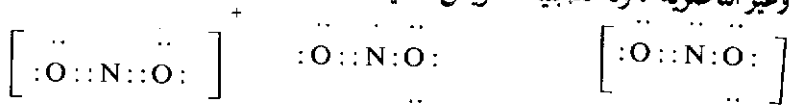


شكل 3-25 - ايون رباعي كلورويوديت (III) . (أ) ترتيب ثماني السطوح للالكترولنيات التأصيرية وغير التأصيرية مع ترتيب للمزدوجات المنفردة (ب) ترتيب ثماني السطوح للالكترولنيات التأصيرية وغير التأصيرية مع ترتيب ترانز للمزدوجات المنفردة (ج) البنية المستنتجة عملياً .

ثنائي اوكسيد النتروجين وايون النتريت وايون النترايل

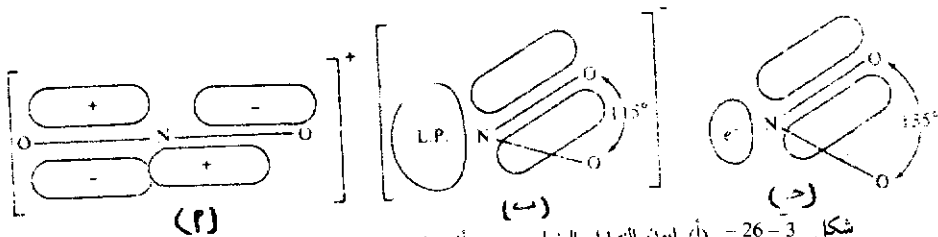
(nitrogen dioxide , nitrite ion, and nitryl ion) :

تظهر النوعيات الثلاثة ، NO_2^+ NO_2^- NO_2 ، تأثير التنافر الفراغي للالكترولنيات التأصيرية وغير التأصيرية ، وتأخذ بنيات لويس الآتية :



يتشابه ايون النترايل (NO_2^+) الكترولنياً مع ثنائي اوكسيد الكربون ، ولهذا يأخذ

البنية الخطية بوجود آصرتين ثنائيتين (الشكل 3 - 26 أ). ويمتلك ايون النتريت آصرة ثنائية واحدة وآصرتين من نوع سكما ومزدوجاً الكترونياً منفرداً واحداً . لهذا تكون البنية الناتجة المتوقعة هي البنية المثلية مع اوآصر من نوع sp^2 بزوايا 120 درجة ، تقريباً اولياً . ويتوقع أن يمتد المزدوج المنفرد على حساب المزدوجات التآصرية لكنه وجد عملياً أن الزوايا بين الاواصر تساوي 115° درجة (الشكل 3 - 26 ب).



شكل 3 - 26 - (أ) ايون النتريت الخطي (ب) تأثير المزدوج المنفرد في ايون النتريت (ج) تأثير الالكترن الفردي (نصف المزدوج المنفرد) في ثنائي اوكسيد النتروجين.

يتمثل ثنائي اوكسيد النتروجين بجذر حر (Free radical) ، اي انه يحتوي على الكترن فردي . ويمكن أن يعد بأنه ايون نتريت ازيل منه الكترن واحد (من الذرة ذات

السالبية الكهربائية الأقل) . لذلك ، يمتلك الكترونًا فردياً على ذرة النتروجين ، بدلاً من مزدوج الكتروني منفرد ، في نظام اوربتيالي مثلي تقريباً . ونظراً لأن تنافر الالكترن الفردي اقل من تنافر الكترنين ، لذلك يمكن للالكترونات التآصرية أن تتحرك بعض الشيء لتفتتح زاوية الآصرة ويقل التنافر فيما بينها ، كما هو مبين في الشكل (3 - 26 ج).

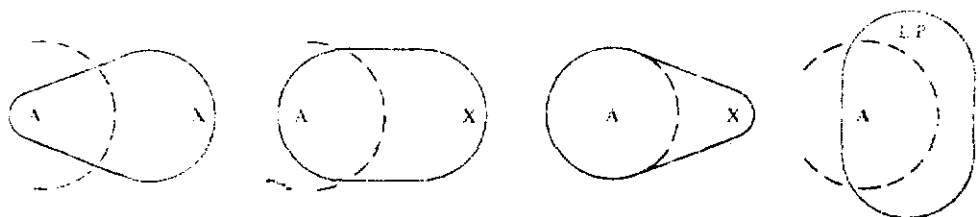
الهاليدات غير الفلزية (nonmetal halides) :

تظهر بوضوح اهمية التنافرات الالكترونية قرب نواة الذرة المركزية ، اذ تكون زوايا الآصرة في جزيئات ثلاثي هاليد الفسفور كالاتي :

$$102^\circ = \text{PI}_3 , 101.5^\circ = \text{PBr}_3 , 100.3^\circ = \text{PCl}_3 , 97.8^\circ = \text{PF}_3$$

وينبغي هنا أن لا يعد انفتاح زاوية الآصرة بسبب تنافرات فاندر فالز بين ذرات الهالوجين . وبالرغم من زيادة انصاف اقطار فاندر فالز حسب التسلسل

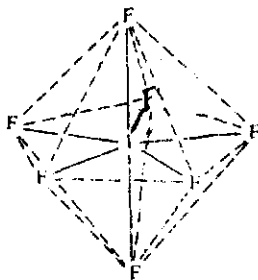
تزداد أيضاً انصاف الاقطار التساهمية وكذلك طول آصرة فسفور - هالوجين حسب التسلسل نفسه . اذ يعمل التأثيران على حذف احدهما الاخر . ويتضح ان العامل المهم هو الايونية في آصرة فسفور - هالوجين . تعمل ذرة الفلور الاكثر سالبية كهربائية على جذب المزدوجات التآصرية الالكترونية بعيداً عن نواة الفسفور وتسمح للمزدوج المنفرد بالامتداد بينما تقل زاوية $F - P - F$. وبعد تناقص زوايا الآصرة في الفلوريدات غير الفلزية شائعاً . وتتضح في حالة ذرات النتروجين والاكسجين الصغيرة اهمية تداخلات تناورات المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي (VSEPR) حيث تأخذ الفلوريدات زوايا آصرة أصغر من الهيدريدات ($OF_2, 107.3 = NH_3, 102.1 = NF_3$) . لقد وضع جيلسبي (Gillespie) تأثير استبدال السالبية الكهربائية و اشار الى امكانية اخذ امتداد المزدوجات المنفردة نسبة الى المزدوجات التآصرية مثلاً لاقصى تأثير حين لا يكون للمعوضات على المزدوج المنفرد سالبية كهربائية مطلقاً . كما هو مبين في الشكل (3 - 27)



شكل 3-27- تأثير تناقص السالبية الكهربائية للذرة X على حجم المزدوج التآصري من الالكترونات .
 (أ) السالبية الكهربائية X اكبر من A . (ب) السالبية الكهربائية $X = A$. (ج) السالبية الكهربائية X أقل من A .
 مزدوج منفرد من الالكترونات ، وتساوي السالبية الكهربائية الفعالة للذرة X فسفر .

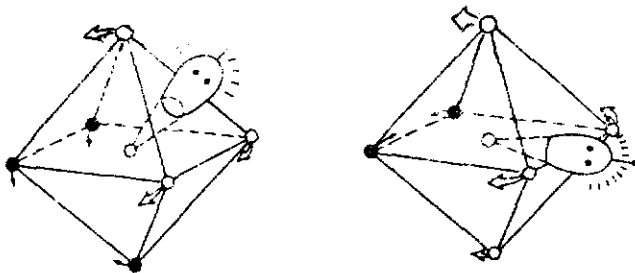
لا يمكن اكمال شرح نموذج VSEPR للبنية الجزيئية بدون اعطاء شرح مختصر لبعض المسائل الباقية . ومن اهم هذه المسائل المفيدة تتركز حول بنية سداسي فلوريد الزينون (XF_6) تفترض معالجة الاوربتال الجزيئي بان للجزيئة بنية ثماني السطوح المنتظم وبمعكس ذلك ياخذ نموذج VSEPR بنظر الاهتمام حقيقة وجود سبعة مزدوجات الكترونية في الغلاف التكافؤي (ستة مزدوجات تآصرية ومزدوج منفرد واحد) ويفترض بنية معتمدة على التناسق السباعي ، لكن المعلومات التي تدل على اختيار الترتيب المفضل قليلة . يعد كل من سباعي فلوريد اليود وسباعي فلوريد الرينيوم الجزيئات البسيطة الوحيدة المتوفرة للتناسق السباعي ، فقد كانت بنية IF_7 مسألة مطروحة للمناقشة لبعض الوقت ، لكنه أثبت حديثاً بأنها ثنائي الهرم الخمسي

(Pentagonal bipyramid) كما هو مبين في الشكل (3 - 28) : ويأخذ ReF_7 بنية مشابهة لذلك قبل ايجاد بنية هاتين الجزئيتين ، افترض جلسمي ثلاثة احتمالات لبنية سداسي فلوريد الزينون : ثماني الهرم الخمسي وثمانى السطوح المنحرف والموشور المتلثى المنحرف ، اذ يجب ان يشغل المزدوج المنفرد موقعا هندسياً ثابتاً ذا حجم مساو الى ما يشغله المزدوج التآصري او اكبر منه .



شكل 3-28 - البنية الجزئية لسباعي فلوريد اليود .

لم يتم ايجاد البنية الصحيحة لسداسي فلوريد الزينون الغازي ، لكن من المعروف ان له بنية ثماني السطوح المنحرف قليلاً . ويعكس الجزئيات التي شرحت سابقاً يظهر ان المزدوج المنفرد يشغل محلاً في الفراغ اصغر من المحل الذي تشغله المزدوجات التآصرية . ويتضح ان افضل النماذج للجزئية هو ثماني السطوح المنحرف حيث يمتد المزدوج المنفرد خلال الوجه (تماثل C_{3v}) او خلال الحافة (تماثل C_{2v}) كما هو مبين في الشكل (3 - 29)



شكل 3-29 - البنيتان الجزئيتان الممكنتان لسداسي فلوريد الزينون : (أ) يظهر المزدوج المنفرد خلال وجه ثماني السطوح . تماثل C_{3v} . (ب) يظهر المزدوج المنفرد خلال حافة ثماني السطوح ، تماثل C_{2v} . تشير الأسهم الى حركة ذرات الفلور لتزويل التوتر عن المزدوج المنفرد .

في الحالة الاخيرة تظهر الجزيئة بعض التشابه لبنية ثنائي الهرم الخمسي المنحرف، وفي كلتا الحالتين يتضح ان اواصر فلور- زينون قرب المزدوج المنفرد اطول بعض الشيء ومنحرفة بعيداً عن المزدوج المنفرد، لكن الانحراف اقل عما هو متوقع من نموذج VSEPR. اذا افترض النموذج الاخير وجود الانحراف، في حين تأخذ جزيئات اخرى بنية ثماني السطوح المنتظم (لجميع الجزيئات سداسية الفلور الاخرى مثل SF_6 و UF_6 بنية ثماني السطوح).

لكن المشكلة الاكثر تعقيداً تلاحظ في حالة بنيات الايونات السالبة المشابهة الكترونياً لبنية XeF_6 . تشير دراسة اطياف رامان (Raman spectra) للايون السالب IF_6^- ان له تماثلاً، بالتشابه مع سداسي فلوريد الزينون، اوطاً من تماثل ثماني السطوح، في حين وجد ان لايونات سالبة اخرى مثل SbX_6^{3-} TeX_6^{2-} (I, Br, Cl = X) بنيات ثماني السطوح المنتظم اعتماداً على دراسات الاشعة السينية ولكن الدراسات الحديثة لأطياف رامان والاشعة تحت الحمراء تشير الى ان هذه الجزيئات لا تأخذ بنية ثماني السطوح او ان هذه البنية منحرفة بدرجة كبيرة.

لقد وجد ان معقدات Pb^{+2} As^{+3} Sb^{+3} مع ليكاندات متعددة السن (ligands Polydentate)، تشغل ست جهات تناسقية، لها مزدوج منفرد شط فراغياً وتعود البنيات الناتجة الى بنية ثنائي الهرم الخمسي او ثماني السطوح المنحرف.

يتضح مما تقدم انه ليس هناك تفسير جيد بسيط للكيمياء الفراغية في حالة النوعيات

التي تحتوي على اربعة عشر الكتروناً تكافوياً. بدلاً من ذلك: ينبغي ان يلاحظ وجود عدد من البنيات لها استقرار متقارب وان القوى الصغيرة قد تغير من اوزان هذا الاستقرار لتفضيل احدي البنيات او الاخرى.

واخيراً، يجب ان يلاحظ ان لسداسي فلوريد الزينون قابلية ثابتة لاعطاء ايون فلور وتكوين الايون الموجب XeF_5^+ المتشابه الكترونياً وبنائياً مع IF_5 ، كما هو متوقع من نموذج تناظر المزدوجات الالكترونية للغلاف التكافؤي (VSEPR)

تظهر مشكلة اخرى بالنسبة لجزيئات هاليدات الاثرية القلوية MX_2 توجد هذه الجزيئات في الحالة الغازية فقط - تمتلك الشبكات الايونية في الحالة الصلبة كما هو

مبين في الشكل (2-5) لثنائي فلوريد الكالسيوم). تكون معظم جزيئات MX_2 خطة لكن بعضاً منها مثل BaF_2, SrF_2 منحنية. فإذا اعتمدت المناقشة التي تنص على ان التآصر في هذه الجزيئات ايونياً ولهذا لا يمكن ان يفسر بنموذج VSEPR ، فان المسألة تبقى بدون حل ، كذلك يفضل التنافر الالكتروستاتيكي بين الايونات السالبة زاوية آصرة تساوي 180° ولا يوجد في الوقت الحاضر تفسير بسيط لهذه الصعوبات.

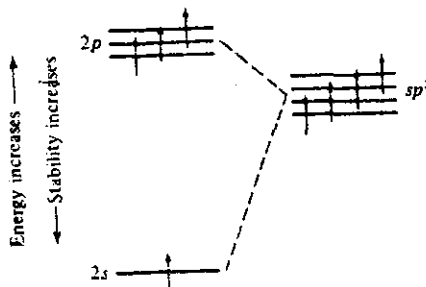
د- طاقات التهجين :

عند بناء مجموعة من الاوربتالات المهجنة بالاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية ، تتمثل طاقة المهجنات الناتجة بمعامل طاقات الاوربتالات الذرية المشاركة . فمثلاً ، تكون طاقات الاوربتالات $2s$ و $2p$ في الكربون $10.66, 19.46$ الكترون فولت ، على التوالي ، فاذا تكونت مهجنات sp^3 ، فان الطاقة :

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_p) = \frac{1}{4} [-19.46 + 3(-10.66)] = -12.86 \text{ ev} \quad \dots (35)$$

ويتضح ذلك تخطيطياً في الشكل (3-3) . في حالة الميثان لا يستهلك التهجين من $2s^1 2p^3$ الى $(2sp^3)^4$ او $2te^1 2te^1 2te^1$ ، يمثل الكتروناً واحداً في كل اوربتال te مهجن (اية طاقة لان لكلا التوزيعين الطاقة الكلية نفسها :

$$\Sigma E_{s+p^3} = [-19.46 + 3(-10.66)] = \Sigma E_{te} = [4(-12.86)] = -51.44 \text{ ev} \quad \dots (36)$$



شكل 30-تهجين ذرة الكربون

بمعكس ذلك ، يشتمل تهجين الفسفور على كمية من الطاقة لان ذرة الفسفور تحتوي على اوربتالات نصف مملوءة واوربتالات مملوءة كلياً ، ويمكن توضيح ذلك كالآتي :

تأخذ اوربتالات الفسفور الطاقات $E_s = -18.72$ إلكترون فولت و $E_p = -10.17$ إلكترون فولت ، لهذا تكون طاقة الاوربتال المهجن كالآتي :

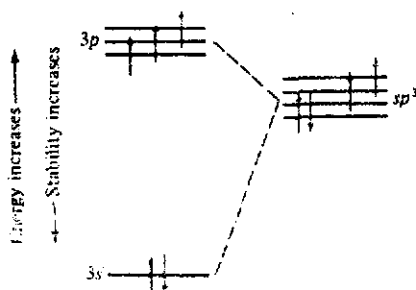
$$E_{sp^3} = \frac{1}{4} [-18.72 + 3(-10.17)] = -12.37 \text{ ev} \quad \dots (37)$$

ياخذ كل الكترون في الاوربتال المعين الطاقة المصاحبة لذلك الاوربتال ، ولهذا ، تكون طاقة ذرة الفسفور غير المهجنة كالآتي :

وتكون الطاقة لذرة الفسفور المهجنة بشكل رباعي السطوح ($2te^2 2te^1 2te^1 2te^1$) كالآتي :

$$\Sigma E_{te} = 5X (-12.31) = -61.55 \text{ ev} \quad \dots (39)$$

اذ استهلك التهجين في هذه الحالة 6.40 الكترون فولت من الطاقة التي تكافيء 150 كيلوسعة لكل مول او الطاقة اللازمة لتكون آصرتين ، يتبين ذلك تخطيطياً في الشكل (3-31) . يمثل الفرق بالطاقة بين الذرة المهجنة وغير المهجنة الزيادة في الطاقة للالكترونين في اوربتال 2s المملوء والنقصان في الطاقة للالكترونات اوربتالات 2p نصف المملوءة .



شكل 3-31 - تهجين ذرة الفسفور (sp^3) .

تكون طاقة التهجين هذه (شكل من اشكال الطاقة الحركية) مهمة احياناً في ايجاد بنية الجزئيات ، فمثلا ، لوحظ ان لهيدريدات عناصر المجموعتين VI A و V A زوايا آصرة تختزل بدرجة واضحة عند الانتقال من العنصر الاول في المجموعة الى

العناصر التي تليه ، كما هو مبين في الجدول (3 - 6)

جدول 3 - 6 - زوايا الاصرة لهيدريدات المجموعتين VA VIA

°	bH ₃	92·0° = AsH ₃	93·30° = PH ₃	106·47 = NH ₃
	I ₂ Te	91·0° = H ₂ Se	92·16° = H ₂ S	104·27 = H ₂ O

يمثل التهجين الذي شرحناه في اعلاه أحد عوامل الطاقة الذي يفضل اختزال زاوية الاصرة في هذه المركبات - اذ يستهلك 150 كيلو سعرة تقريباً لتهجين ذرة الفسفور المركزية . ومن وجهة نظر عامل الطاقة هذا لوحده ، يستفيد الترتيب الاكثر استقراراً من

اوربتالات P النقية في التآصرويتترك المزدوج المنفرد مغموراً في اوربتال S النقي ، وبعاكس هذا الميل تنافر الالكترونات التآصرية وغير التآصرية ، كما تم شرحه في الفقرة السابقة ، ويفضل ذلك ترتيب رباعي السطوح . ويكون تأثير الموانع الفراغية اكثر وضوحاً في حالة عنصري التروجين والاكسجين ، وذلك بسبب الحجم الصغير لهذه العناصر . اما في العناصر الاكبر مثل الفسفور والزرنيخ والانتيموني والكبريت والسليسيوم والتلوروم ، فان هذه التأثيرات تكون اقل بعض الشيء لتسمح لطاقة التهجين المختزلة ذات خاصية p في الاوربتالات التآصرية ان تؤدي دورها .

يعد تغير طاقة الاصرة عند التهجين من العوامل الاخرى التي تؤثر على الترتيب الاكثر استقراراً للذرة في الجزئية . فالقصوص الموجهة لاوربتالات s-p المهجنة تداخل بدرجة اكثر فعالية من تداخل اوربتالات s . او الفصان من اوربتالات p او اوربتالات p_z . غير الموجهة . اذ ينتج عن زيادة التداخل اواصر اقوى . تمثل جزئية PCl₅ احد الامثلة الجيدة لتأثير الاختلافات في قوة الاصرة المهجنة . فقد يمكن ان يعد

مهجن sp³d اتحاداً للمهجنات p_zd₂² و sp_xp_y . يكون المهجن الاول اوربتالين هجينين خطيين يمثلان الاواصر المحورية . ويكون المهجن الآخر شكل مثلثي (الاواصر الاستوائية) . واوربتالات sp² المهجنة القادرة على تكوين اواصر اقوى . وقد وجد بانها 0·15 انكستروم اقصر من الاواصر الاطول . وحين تختلف السالبة الكهربائية للمعوضات على الفسفور . كما في جالة الكلوروفلوريدات PCl_xF_{5-x} وفلوريدات الفسفور الالكيلية P_xPF_{5-x} . لوحظ عملياً ان المجموعة المعوضة الاكثر سالبة كهربائياً تشغل الموقع المحوري وتشغل المجموعة المعوضة الاقل سالبة كهربائياً الموقع الاستوائي . اذ يعد ذلك مثلاً لقاعدة

بينت (Bent's rule) التي تنص على ان المجاميع المعوضة الاكتر سالبية كهربائياً تفضل اوربتالات مهجنة لها اقل ما يمكن من خاصية s ، وان المجاميع المعوضة الاكتر موجبة كهربائياً (electropositive) تفضل اوربتالات مهجنة لها اكثر ما يمكن من خاصية s

تهيء الفلوروميثانات (fluoromethanes) مثلاً آخراً لقاعدة بينت . ففي

المركب CH_2F_2 تكون زاوية الآصرة $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ اقل من $109 \frac{1}{2}^\circ$ لتشير الى وجود اقل من 15% من خاصية s ، لكن زاوية الآصرة $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ اكبر ولا آصرة $\text{C}-\text{H}$ خاصة اكثر من اوربتال s . وتعطي زوايا الآصرة في الفلوروميثانات الاخرى نتائج مشابهة .

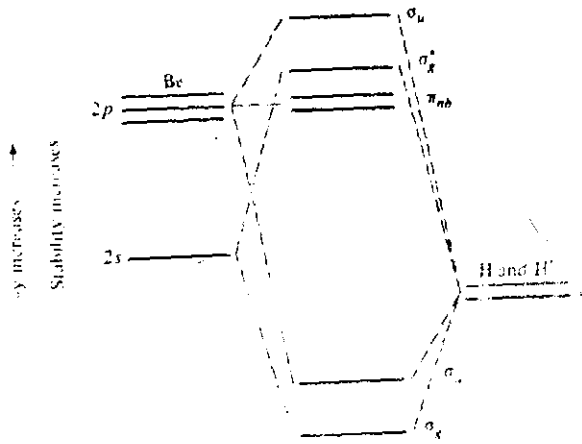
هـ - الاوربتال الجزيئي المكافيء للتهجين :

لا يدخل التهجين بوضوح في نظرية الاوربتال الجزيئي ولكن يحدث مزج الاوربتالات كما في نظرية آصرة التكافؤ . لناخذ مثلاً الجزيئة الخطية ثلاثية الذرة BeH_2 التي تبني اوربتالاتها الجزيئية من اوربتالات 1s على ذرات الهيدروجين (المؤشرة H و H') ومن اوربتالات 2s و 2p لذرة البريليوم . اما الالكترونات الباقيان في اوربتالات 2p لذرة البريليوم فلا يمكنها الدخول في عملية التآصر بسبب انعدام حدوث التداخل بينهما وبين اوربتالات الهيدروجين . تتكون الاوربتالات الجزيئية التآصرية من الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية لتعطي اعلى تداخل ممكن :

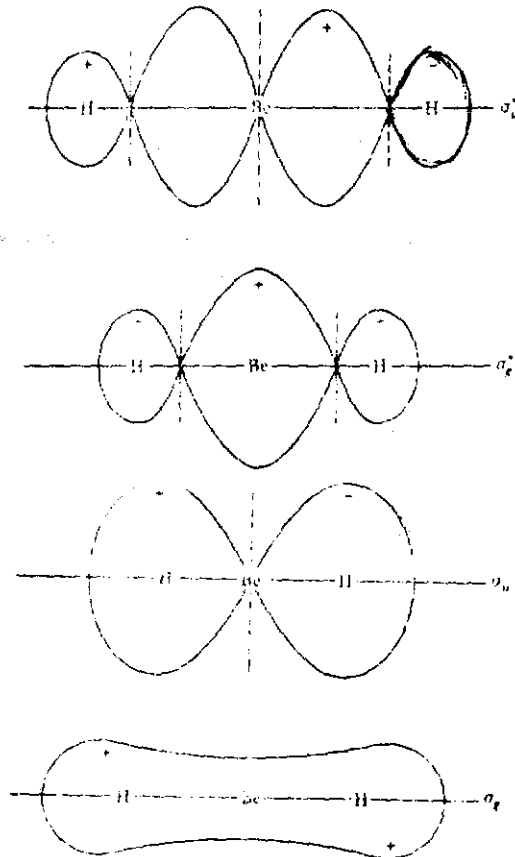
$$\psi_g = a \psi_{2s} + b (\psi_H + \psi_{H'}) \quad \dots (40)$$

$$\psi_u = c \psi_{2p} + d (\psi_H - \psi_{H'}) \quad \dots (41)$$

تشير الرموز السفلية g و u الى تماثل الاوربتالات الجزيئية g كلمة المانية ، gerade اي زوجي و u كلمة المانية : ungerade ، اي فردي) ولكنه يمكن ان تعد رموزاً مفيدة اما الحدود a , b , c , d فانها معاملات ضرورية تستخدم بسبب الاختلافات بالسالبية الكهربائية بين ذرتي الهيدروجين والبريليوم ، وستشرح في فقرة الاواصر المستقطبة غير المتجانسة بين الشكل (3-32) طاقات هذه الاوربتالات الجزيئية ويعطي الشكل (3-33) السطوح المحددة لكثافتها الالكترونية .



شكل 3-32 - مستويات الطاقة للاوربتال الجزيئي في جزيئة



شكل 3-33 - الأوربتالات الجزيئية مضادة التآصر (في الأعلى) والتآصرة (في الأسفل) لجزيئة BeH_2 .

يكون كلا الاوربتالين الجزئيين لامركزيين (delocalized) على جميع الذرات الثلاثة، اذ ان ذلك نتيجة عامة في معالجة الاوربتال الجزئي للجزيئات متعددة الذرات. من الممكن تحويل هذين الاوربتالين الجزئيين غير المتمركزين الى اوربتالات جزئية متمركزة (localized) تشابه الاوربتالات التي تم الحصول عليها في معالجة اصرة التكافؤ وفي جميع الحالات يحدث امتزاج الاوربتالات الذرية بشكل طبيعي في معالجة الاوربتال الجزئي وليس من الضروري حدوث تهجين الاوربتالات الذرية المسبق، لكن ذلك قد يكون مناسباً.

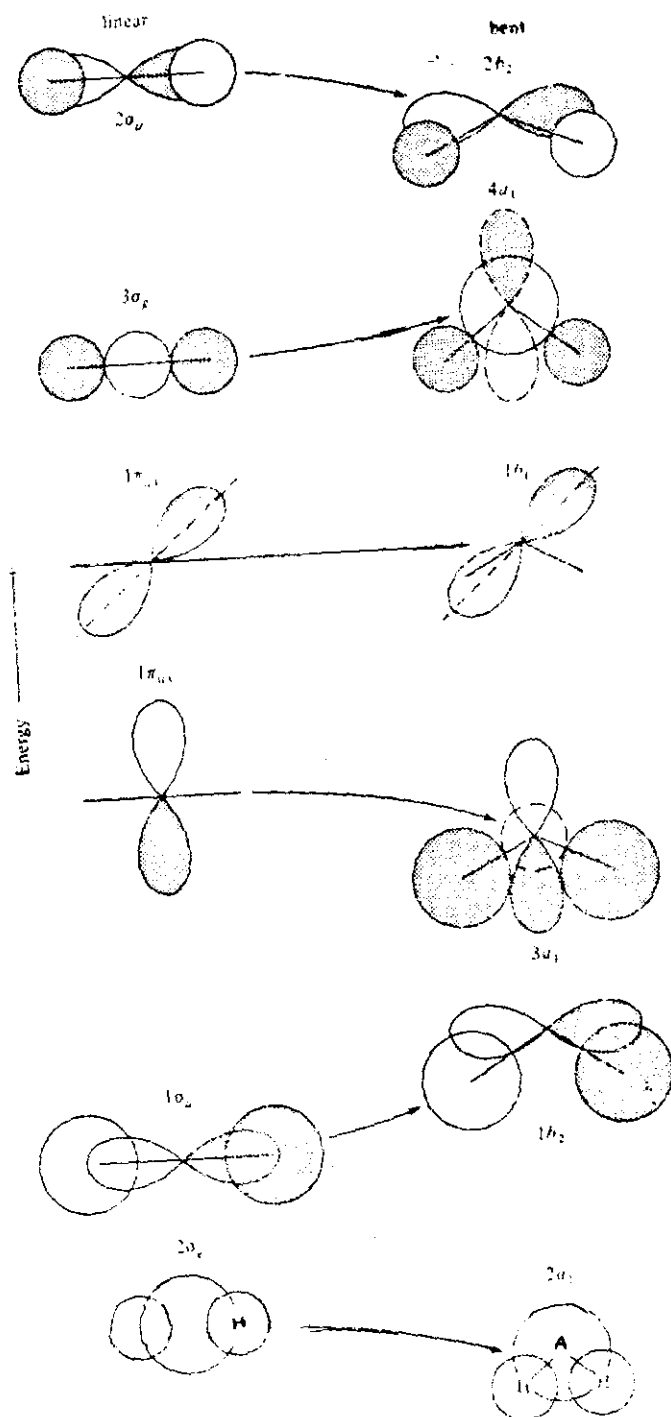
نظراً لان طرق اصرة التكافؤ تتعامل مع الاوربتالات المتمركزة التي يمكن ادراكها بسهولة، لذلك تلاحظ مناقشات الكيمياء الفراغية (مثل نموذج تناورات المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي VSEPR) في اصطلاحات اصرة التكافؤ وقد حاول عدد من الباحثين حديثاً تحسين طرق الاوربتال الجزئي البسيطة التي تتمثل بالاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية لتحسين قوتها المفترضة بالنسبة للتناسق الهندسي ولتحاشي بعض الاختلافات الظاهرة بين طرق الاوربتال الجزئي وطرق تناورات المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي. يعد الشرح المفصل لهذه المحاولات خارجاً عن نطاق هذا الكتاب لكنه قد يلاحظ ان عدداً من هذه التقريبات يعطي نتائج جيدة ويظهر علاقات مفيدة بالنسبة لنموذج تناورات المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي، ومع انه لم يظهر اي من هذه التقريبات بساطة نموذج تناورات المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي الا ان المثال المختصر الآتي سيوضح التقريب العام، لتأخذ بنظر الاهتمام جزيئة BeH_2 التي شرحت في اعلاه حيث تم التركيز على الاوربتالات التأصرية المملوءة

فقط بالرغم من ذكر الانواع الاخرى من الاوربتالات. يوضح الشكل (3-34) ما يحدث لطاقة جميع الاوربتالات في جزيئة BeH_2 : الاوربتالات التأصرية وغير التأصرية ومضادة التأصر، حين تكون الجزيئة منحنية. لتأخذ اولاً اوربتال σ_g التأصري الذي ينتج عن الدوال الموجية الذرية التي تكون موجبة في كل مكان، ولهذا يحدث عند الانحناء زيادة في التداخل لان الدالتين الموجبتين للهيدروجين تتداخلان بدرجة اكبر قليلاً (علماً أن الدالة الموجية للهيدروجين لاتصل الى الصفر بالرغم من التمثيل التخطيطي بشكل دائرة محددة). وتصبح طاقة الاوربتال σ_g (الذي يرمز له a_{1g}) اوطأ بعض

* R.S. Bartell, Inorg. Chem., 5, 1635 (1966); H.B. Thompson, Inorg. Chem., 7, 604 (1968);

R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4947 (1969).

B. M. Gimarc, J. Amer. Chem. Soc., 92, 266 (1970); 93, 593 (1971)



شكل 3-34- صوراً لأوربتال الجزيئي والطاقت الوصفية لجزيئات AH₂ الخطية والمنحنية. تمثل المناطق المفتوحة والمظلمة الإشارة + أو - للدوال الموجبة. تعمل التغييرات في الشكل التي ترفع من التداخل على خفض طاقة الأوربتال الجزيئي.

الشيء بعكس طاقة الاوربتال σ_u التي تزداد عند الانحناء ، اذ يحدث ذلك بسبب التغيرات في اشارة الدالة الموجية (كما هو مبين بالتظليل) ويكون تداخل الدالة الموجية النهائية (terminal) للهيدروجين سالبا). اضافة الى ذلك ، يجب أن يكون تداخل ذرات الهيدروجين مع اوربتال الخطي اضعف في الجزئية المنحنية ، ولهذا فان اوربتال σ_u (الذي يرمز له b_{2u}) يزداد بدرجة اسرع من التناقص في اوربتال a_{1g} . تمتلك جزئية BeH_2 التوزيع الالكتروني الآتي للاوربتال الجزئي:

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \quad a_{1g}^2 b_{2u}^2$$

ونظراً لأن اوربتال b_{2u} يفقد طاقة اكثر مما يكتسب اوربتال a_{1g} . تكون جزئية BeH_2 خطية وليست منحنية.

يمكن اتباع شرح مشابه بالنسبة للاوربتالات غير التآصرية والاوربتالات مضادة التآصر (انظر الشكل 3 - 34). ففي جزئية الماء H_2O ، التي تحتوي على ثماني الكترونات تكافؤية ، يكون التوزيع الالكتروني للاوربتال الجزئي كالتالي :

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_{ux}^2 \pi_{uy}^2$$

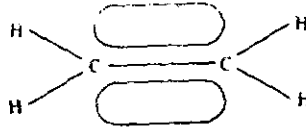
ونظراً للزيادة الكبيرة في استقرار الاوربتال غير التآصري $(a_{1g}) \pi_{ux}$ عند الانحناء ، تكون جزئية الماء منحنية بدلاً من كونها خطية .

لا يمكن لهذا الشرح الموجزان يوضح تقريب الاوربتال الجزئي بالنسبة للكيمياء الفراغية . فهو يبين التناقص في اهمية التنافات الالكترونية (التي تهمل عادة في التقريبات البسيطة) ويرفع من اهمية التداخل في هذه الطريقة . وبالرغم من ظهور تقريب تنافات المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي لآصرة التكافؤ وتقريب الاوربتال الجزئي للاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية بالنسبة للكيمياء الفراغية مختلفين بدرجة كبيرة . الا ان جميع نظريات التآصر (عند شرحها بصورة موسعة) تتفق في كون الجزئية الاكثر استقراراً هي التي تحقق الشرطان (1) ترفع الى اعلى ما يمكن من التجاذب بين النواة والالكترونات و (2) تعمل على تقليل التنافات بين الالكترونات الى اوطأ ما يمكن .

في الشرح الوصفي الاعتيادي . كما هو مبين هنا . تحتوي طريقة $\pi - \pi$ فرضيات لكل من نظريتي الاوربتال الجزئي وآصرة التكافؤ.

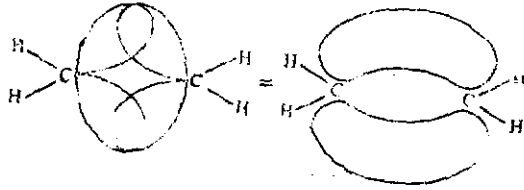
التآصر المضاعف (multiple bonding) :

توجد طريقتان لتفسير التآصر في المركبات ذات التآصر المضاعف . من المناسب هنا التمييز بين التآصر من نوع $\sigma - \pi$ والتآصر من نوع آصرة منحنية ، اذ طور النوع الاول من خلال نظرية الاوربتال الجزيئي وادخل بولنك النوع الثاني من خلال وصف آصرة التكافؤ ، لكن كليهما لا يتحدد لأي من نظرية الاوربتال الجزيئي او نظرية آصرة التكافؤ . يعد وصف $\sigma - \pi$ هو الذي يصادف عادة في شرح الالكينات (alkenes) والالكينات (alkynes) ، فمثلاً ، يمكن ان تؤخذ الآصرة المزدوجة في الاثلين بأنها آصرة سكما ناتجة عن التداخل الرأسي للمهجنات المتلية في كل ذرة كاربون وآصرة باي ناتجة عن التداخل الجانبي لاوربتال P المتبقي على كل ذرة كاربون (انظر الشكل 3-35) ، وتشابه هذه الاوربتالات مع الاوربتالات الجزيئية التي لوحظت سابقاً (المبينة في الشكل 3-8) . لا تكون الاصرتان (آصرة سكما وآصرة باي) متكافئتين لانهما تختلفان بالطاقة اضافة الى اختلافهما بالتماثل ، وبحسب قاعدة اعلى تداخل ، يجب توقع كون آصرة سكما أقوى لان التداخل أقوى مما في آصرة باي . فاذا افترضنا ان لآصرة سكما في الاثلين القوة نفسها كما في الاثنان الذي يمتلك طاقة آصرة مساوية 83 كيلو سرعة لكل مول تقريباً تشير القيمة التجريبية لطاقة تفكك الاثلين (كسر كلتا الاصرتين سكما وباي) التي تساوي 143 كيلو سرعة لكل مول الى امتلاك آصرة باي طاقة مقدارها 60 كيلو سرعة لكل مول تقريباً . اما الاختلاف بمقدار 20 كيلو سرعة لكل مول تقريباً بين اصرتي سكما وباي فانه يعزى الى التداخل الضعيف بالنسبة لآصرة باي

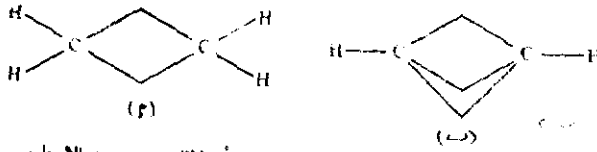


شكل 3-35 - تمثيل سكما - باي في الاثلين

لقد افترض بولنك طريقة اخرى لوصف الاواصر المضاعفة . اذ يعد الكاربون في هذه الطريقة بانه مهجن بشكل رباعي السطوح . تقريباً اولياً . في جميع المركبات المشبعة وغير المشبعة . وتعد الاواصر المضاعفة بانها متكونة من تداخل هذه الاوربتالات . كما هو مبين في الشكلين (3-36) (3-37) .



شكل 3-36 - تمثيل الآصرة المنحنية في الاثيلين.



شكل 3-37 - تمثيل مبسط للآواصر المنحنية في (أ) الاثيلين ، و (ب) الاستلين.

تسمى الاواصر الناتجة بالآواصر المنحنية ، وتكون الاصرتان متكافئتين ، لذلك يمكن الافتراض ان لكل آصرة منحنية طاقة مساوية 71.5 كيلو سرعة لكل مول (نصف طاقة الآصرة الكلية) وهي قيمة وسطية بين القيم التي افترضت في اعلاه لكل من آصرتي سكما وباي ، تماماً كما تعد الآصرة المنحنية وسطية في عملية التداخل . يكون التداخل اقل مما في حالة آصرة سكما لكنه اكثر من تداخل الاوربتالات المتوازية التي ينتج عنها آصرة باي

قد يعتقد القاريء ان زوايا آصرة HCH في نموذجي الاثيلين غير متساويتين . من هذه الناحية ، تفترض معالجة $\sigma - \pi$ تهجين sp^2 وزاوية آصرة مساوية 120° درجة ، وبمعكس ذلك تعطي اواصر sp^3 في تقرب الآصرة المنحنية زوايا HCH $109 \frac{1}{2}$ درجة . والان يمكن ان نتساءل ، هل يسمح لنا ذلك استخدام زاوية الآصرة

الناتجة بالتجربة لاختيار النموذج الافضل ؟ الجواب لا . ينتج الاختلاف الظاهر في اختيار زوايا الآصرة عن الفرضيات المبسطة جداً للمهجنات ، فليس هناك سبب واضح لوجوب امتلاك اوربتالات الكاربون التي ترتبط بالهيدروجين خاصية اوربتال s بمقدار 25% او 33.3%. يلاحظ عملياً عند دراسة سلسلة من مشتقات الاثيلين ان زوايا الآصرة تأخذ قيمة تتراوح بين 109° الى 120° درجة ، ويعطي الجدول (3-7) زوايا الآصرة المعينة عملياً لبعض مشتقات الاثيلين ، كما يبين تفسير هذه الزوايا بدلالة تقرب $\sigma - \pi$

وطريقة الاصرة المنحنية . يدل التغير الواسع لزاوية الاصرة في المركبات ذات الاواصر
المزدوجة على حقيقة اخذ الجزئية للتناسق الهندسي الاكثر تفضيلاً والمتوفر لها ومن ثم
يتبع التهجين . ولقد افترض ان التناسقات الهندسية الناتجة هي تلك التي تقلل من
التنافرات غير التآمرية (فاندر فالز) بين المجاميع المعوضة .

في الحقيقة ، بالرغم من ظهور كون طريقة $\sigma - \pi$ وطريقة الاصرة المنحنية
تعتيان صوراً مختلفة كثيراً للاواصر الثنائية والثلاثية ، الا ان الطريقتين متكافئتين تماماً
عند التعامل معهما بدقة حسب طرق ميكانيك الكم ، اذ تعود الاختلافات الظاهرة
الى عدم الدقة في عملية التبسيط لاعطاء الصورة الصحيحة للتآمر .
جدول 3-7 . زوايا الاصرة لمشتقات الاثلين مع تفسيرها بدلالة طريقة
 $\sigma - \pi$ ازاء طريقة الاصرة المنحنية .

التهجين		زاوية		الجزئية
طريقة الاصرة المنحنية	$\sigma - \pi$	طريقة		
اوربتالات اوربتال C-C XCX	اصرة باي C-C	اوربتالات XCX	XCX	
p%75.2 × 2 p%74.8 × 2 p%100	p%50.4 × 1 p%74.8 × 2		3° + 109.3°	F ₂ C = CH ₂
p%79 × 2 p%71 × 2 p%100	p%58 × 1 p%71 × 2		113.3°	Cl ₂ = CCl ₂
p%81.5 × 2 p%68.5 × 2 p%100	p%63 × 1 p%68.5 × 2		5° + 117.6°	H ₂ C = CH ₂
p%85 × 2 p%65 × 2 p%100	p%70 × 1 p%65 × 2		2° + 122°	H ₂ C = CCl ₂
p%93 × 2 p%57 × 2 p%100	p%86 × 1 p%57 × 2		2° + 137°	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

: (delocalization) اللامركزية

: (resonance) أ- الريزونانس

يلاحظ غالباً عند استخدام نظرية آصرة التكافؤ امكانية كتابة اكثر من بنية واحدة

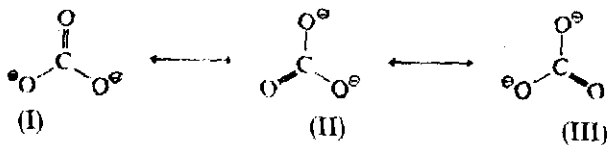
للجزئته ، أو بدقة أكبر ، امكانية كتابة اكثر من دالة موجية واحدة مقبولة للجزئته . لقد لاحظنا بالفعل في حالة جزئته الهيدروجين انه يمكن كتابة الصيغة بشكل $H - H$ أو $H^+ H^-$ اذ أن كلتا البنيتين مقبولة لكن الشكل الثاني (الايوني) ذو طاقة اعلى من البنية التساهمية (بسبب طاقة التأين العالية واللفة الالكترونية الواطئة للهيدروجين). على أية حالة ، قد تكتب الدالة الموجية للهيدروجين بشكل اتحاد خطي للدالتين الايونية والتساهمية :

$$\psi = (1 - \lambda) \psi_{cov} + \lambda \psi_{ion} \quad \dots (42)$$

اذ تشير λ الى مقدار اسهام كل دالة . عند اجراء ذلك يتضح أن الدالة الموجية الجديدة او طاً طاقة من أي البنيتين المساهمتين . يمثل ذلك حالة ريزونانس ايوني-تساهمي ، سيشرح بالتفصيل في فقرة السالبة الكهربائية.

ينتج نوع آخر من الريزونانس في حالة ايون الكاربون ، اذ تفترض بنية لويس البسيطة وجوب امتلاك الايون ثلاثة اواصر من نوع سكما وأصرة واحدة من نوع باي . على اية حال ، يتضح عند محاولة وضع آصرة باي انه لا توجد طريقة واحدة لرسم هذه الأصرة ، فليس هناك سبب لاختيار احدي ذرات الاوكسجين بدلاً من الاخرى لتسلمها ، كما نجد عملياً انه من المستحيل التمييز بين احدي ذرات الاوكسجين في كونها تختلف بأية طريقة عن الذرتين الأخرين .

يمكن رسم ثلاث بنيات متكافئة مساهمة لأيون الكاربونات :



قد توصف كل بنية من هذه البنيات بدالة موجية ، ψ_I ، ψ_{II} أو ψ_{III} . لكن أي من هذه الاشكال الثلاثة لا يمثل البنية الحقيقية لأيون الكاربونات ، بل مهجن الريزونانس المتكون عن الاتحاد الخطي للبنيات التشاكلية (Canonical structures) :

$$= a\psi_I + b\psi_{II} + c\psi_{III} \quad \dots (43)$$

ليس هناك بنية لويس بسيطة يمكن رسمها لاعطاء الصورة الحقيقية لمهجن الريزونانس ، لكن الصورة الآتية تعطي فكرة وصفية عن البنية الحقيقية :

لقد وجد أن صافة البنية (IV) او طاً من طاقة كل من البنيات (I) ، (II) ، (III) ، ، لذلك من الشائع التكلم عن الفرق بالطاقة بين (I) و (IV) بشكل طاقة الريزونانس لأيون

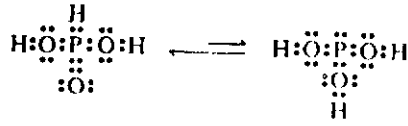
الكاربونات . ينبغي أن يلاحظ هنا أن طاقة الريزونانس تنتج فقط بسبب حقيقة كون الدوال الموجية ψ_I و ψ_{II} و ψ_{III} هي وصف ضعيف لبنية الايون الصحيحة ، من هذا يتضح أن طاقة الريزونانس ، ببساطة ، تمثل قياساً لمدى الخطأ في الدالة الموجية الحقيقية . والأدق من ذلك ، أن طاقة الريزونانس وظاهرة الريزونانس الكلية تنتج عن التقريب المحدد المتبنى في نظرية أصرة التكافؤ الذي يؤكد كون الأصرة مزدوجاً إلكترونياً متمركزاً بين نواتين ، ولكن عند مصادفة جزئية او ايون يحتوي على مزدوج الكتروني واحداواكثر لامركزي ، وجب في هذه الحالة ابدال الوضعية بادخال فكرة الريزونانس . مما تقدم ، ينبغي أن لا يستنتج ان نظرية أصرة التكافؤ خاطئة - في الحقيقة تؤدي الى الاربكالك احياناً عند وجود كثير من الالكترونات اللامتمركزة - بل على العكس ، ففي الجزئيات التي تكون الكتروناتها متمركزة ، تثبت نظرية أصرة التكافؤ بانها مفيدة بصورة خاصة ، كما في تعيين الناسق الهندسي الجزئي .

في ايون الكاربونات تكون طاقات البنات الثلاث المساهمة متساوية ، وهكذا ، تساهم البنات الثلاث بصورة متساوية ($c = b = a$) ويمثل المهجن حالة وسطية لها . في حالات اخرى تختلف طاقات البنات المساهمة (كما في حالة جزئته الهيدروجين) اذ نجد هنا ان اسهام البنية المتشكلة يتناسب عكسياً مع طاقتها ، اي طاقة عالية ، فالبنات غير المستقرة تسهم بطاقة قليلة جداً ، وليكون الريزونانس ملموساً ينبغي ان تكون الطاقات المساهمة متقاربة . وباستخدام طاقة البنات المساهمة اساساً ، يصبح بالامكان وضع مجموعة من القواعد العامة لايجاد قدرة اسهام البنية المتشكلة .

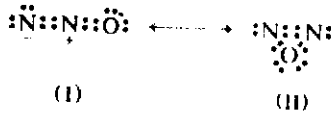
ينبغي ان تمتلك البنية المتشكلة المفترضة اعلى عدد من الاواصر ، وتتفق بالطبع مع القواعد الاخرى . فمثلاً . تأخذ جزئته ثنائي اوكسيد الكربون البنية الآتية :

اذ لا تؤدي هذه البنية اي دور ملموس بسبب طاقتها العالية جداً الناتجة عن فقد ان استقراراً - باي . بصورة عامة ، يعد تطبيق هذه القاعدة ، ببساطة ، مسألة استخدام التفكير الكيمياوي الجيد لافتراض البنات المساهمة .

يجب ان تتوافق البنات المتشكلة الافتراضية مع موقع الذرات في الجزئته الحقيقية (مهجن الريزونانس) . من اكثر النتائج وضوحاً لهذه القاعدة ، حذفها للتوتمية (tautomerism) كاحدى بنات الريزونانس الممكنة . وهكذا ، تمثل البنات الآتية لحمض الفوسفوروز حالة اتزان بين نوعيتين كيميائيتين متميزتين :



من النتائج الاقل وضوحاً لهذه الخاصية ان اختلاف البنيات المساهمة في زاوية الاصرة يعمل على اختزال الريزونانس. لناخذ بنظر الاهتمام مثلاً الريزونانس الاتي لأكسيد النتروز:



بالرغم من حقيقة كون البنية (II) متوترة ولهذا اقل استقراراً من البنية (I)، فهي لاتسهم بـريزونانس N_2O لان زاوية الاصرة تساوي 180° درجة في (I) 60° درجة في (II) في حالة اي مهجن وسطي، يكون اسهام البنية (I) او (II) غير مفضل بسبب استهلاك طاقة عالية عند انحناء البنية (I) او انفتاح البنية (II).

ينبغي هنا بيان الاختلاف بين الريزونانس والتذبذبات الجزيئية (molecular vibrations) بالرغم من حدوث التذبذب، هناك تأرجح حول موقع الاتزان يتم ايجاده ببنية مهجن الريزونانس ويجب ان لا يؤدي الى الاربك مع الريزونانس خلال الاشكال المساهمة. فالجزيئة لاتأرجح او تتذبذب من بنية متشكلة واحدة الى اخرى، لذلك، من هذه الناحية، لا يعد الاصطلاح ريزونانس مناسباً لانه قد سبب ارباكاً غير ضروري بادخاله صورة للتذبذب. لقد ظهر الاصطلاح ريزونانس عن التشابه الرياضي بين الجزيئة والظاهرة الكلاسيكية للريزونانس للبندول، او الانظمة الميكانيكية الاخرى.

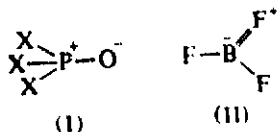
3- يجب أن يكون توزيع الشحنات في البنية المساهمة معقولاً.

يمكن أخذ هذه القاعدة على مرحلتين: اولاهما، الصور المتشكلة التي تظهر عليها شحنات متشابهة متجاورة تكون غير مستقرة بسبب التنافر الالكتروستاتيكي، لذلك، من غير المحتمل ان تؤدي البنية مثل $\text{A}^-\text{B}^+\text{C}^-\text{D}^-$ دوراً رئيساً في تكوين المهجن.

اما في حالة الشحنات المتجاورة غير المتشابهة الاشارة، فيجب استخدام بعض

التحديدات الكيميائية لتعيين اسهام البنية المعينة . ومن افضل الطرق لاجراء ذلك هي التي تصاحب بدراسة السالبة الكهربائية للذرات المشاركة . تكون البنية مستقرة اذا استقرت فيها الشحنة الموجبة على العنصر الموجب كهربائياً واستقرت الشحنة السالبة على العنصر

السالب كهربائياً ، لكن العكس يمثل بنية غير مستقرة . فمثلاً ، في الحالتين الاتيتين :

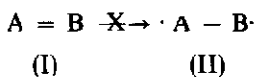


تسهم البنية الاولى بدرجة كبيرة في البنية الحقيقية لمركبات الفوسفورايل (phosphoryl)

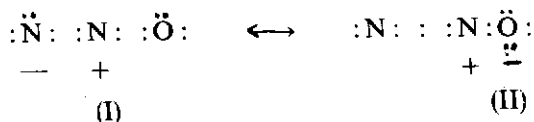
compounds) ، لكن البنية الثانية تسهم بدرجة اقل كثيراً في بنية BF_3 ، وفي الحقيقة ، ما يزال الاسهام الحقيقي للمركبات من هذا النوع مسألة مطروحة للمناقشة

والابعد من ذلك ، يكون وضع الشحنات ذات الاشارة المتعاكسة بشكل متجاور اكثر تفضيلاً من كونها منفصلة ، اذ تعمل الشحنات المتجاورة متعاكسة الاشارة على الاسهام بالطاقة الالكتروستاتيكية تجاه استقرار الجزيئة (بصورة مشابهة كما يلاحظ في المركبات الايونية) ، لكن ذلك يقل حين تكون الشحنات بعيدة بعضها عن بعض .

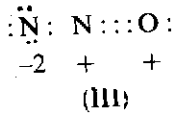
يجب ان تمتلك الاشكال المساهمة العدد نفسه من الالكترونات غير المزدوجة . في حالة الجزيئات التي شرحت سابقاً ، يجب ألا تؤخذ بنظر الاهتمام البنيات التي تمتلك الكترونات غير مزدوجة لانها تشتمل عادة على فقدان آصرة :



وطاقة عالية للبنية (II) . يمكن تطبيق هذه القواعد على اوكسيد النتروز ، N_2O . توجد بينان مهمتان :



تمتلك كل من هاتين البنيتين اربع اواصر كما تأخذ الشحنات مواضع مناسبة. اما البنية الثالثة الآتية :



فانها غير مفضلة بسبب وجود الشحنات ال جبة على ذرات متجاورة اضافة الى وجود احدى هذه الشحنات على ذرة الاوكسجين السالبة كهربائيا. هناك امكانيات اخرى، مثل



والبنية الحلقية التي تم شرحها عند شرح القاعدة الثانية التي تبين انها غير مفضلة. كذلك يجب ان تكون البنيتان (IV) و (V) منحنتين وغير مفضلتين من ناحية الطاقة حين جعلها خطية لتصبح في حالة ريزونانس مع البنيتين (I) و (II). اضافة الى ذلك، تمتلك كلتا هما ثلاث اواصر بدلا من اربع، ولهذا تكونان اقل استقرارا، والأبعد من ذلك، للبنية (V) شحنات منفصلة بدرجة كبيرة وهي تماما عكس ما هو متوقع عند اخذ السالبة الكهربائية بنظر الاهتمام. من الصعب دائما معرفة الحقيقة في ان مهجن الريزونانس هو البنية الوحيدة الملاحظة وان الصور المتشكلة تمثل بناء يساعد في الوصف الدقيق للجزئية الملاحظة عمليا.

ب- الشحنات الشكلية (formal charges) :

في اثناء شرح اوكسيد النتروز ادخلت الشحنات بدون اي توضيح. ان هذه الشحنات هي شحنات شكلية يمكن تعريفها بانها الشحنات التي قد تأخذها الذرات في الجزئية اذا كان لجميعها السالبة الكهربائية نفسها. وللحصول على الشحنات الشكلية (Q_F) للذرة، يفترض اشتراك جميع الالكترونات بصورة متساوية وان كل ذرة تمتلك نصف الالكترونات المشتركة بها مع الذرات المجاورة، ولهذا تكون الشحنة الشكلية كالآتي :

$$Q_F = N_A - N_M = N_A - N_{LP} - \frac{1}{2} N_{BP} \quad \dots (44)$$

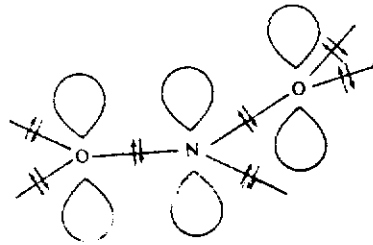
اذ يمثل N_A عدد الالكترونات في الغلاف التكافوي للذرة الحرة و N_M عدد الالكترونات التي تعود الى الذرة في الجزئية و N_{LP} و N_{BP} عدد الالكترونات في

المزدوجات المنفردة والمزدوجات التأصيرية ، على التوالي . ولا تستخدم الشحنات الشكلية في الوقت الحاضر بصورة واسعة وذلك لتطور السالبة الكهربائية التي تمثل طريقة افضل للمعالجة من استخدام هذه الشحنات ، لكنها تعد مفيدة للطرق الوصفية كما في امثلة الريزونانس المبينة في اعلاه .

ج- الاوربتال الجزيئي المكافئ للريزونانس :

يعد الريزونانس ضروريا في نظرية آصرة التكافؤ طالما وجدت الالكترونات اللامتركة ، اي الالكترونات التي تتوزع على ثلاثة او اكثر من النوات . اما في نظرية الاوربتال الجزيئي ، فليس ذلك ضروريا لانه من غير الضروري للالكترونات التأصيرية في الاوربتالات الجزيئية المتمركزين نواتين . وبمعنى آخر ، تؤكد نظرية آصرة التكافؤ كثيرا على تمركز آصرة المزدوج الالكتروني وتستخدم الريزونانس للتعويض عن حركة الالكترونات . في هذه الفقرة سنبحث طريقة الاوربتال الجزيئي معالجة اخرى للالكترونات اللامتركة .

لنأخذ ايون النتريت ، NO_2^- ، يتكون نظام سكما من آصرتي $O - N$ منفردتين واربعة مزدوجات منفردة على ذرتي الاوكسجين في اوربتالات sp^2 المهجنة* . يترك ذلك اوربتالات p المتوازية على ذرات النتروجين والاكسجين (انظر الشكل 3-38) ، اذ تتداخل هذه الاوربتالات لتكوين اتحادات اوربتالية تأصيرية ومضادة التأصير:



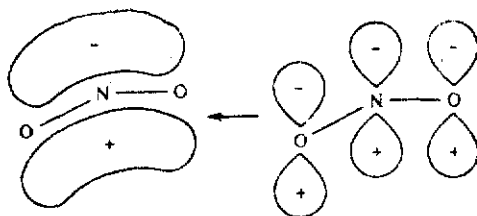
شكل 3-38 اواصر سكما والمزدوجات المنفردة في آيون النتريت .

$$\psi_b = P_{O_1} + P_{O_2} + P_N \quad (\pi) \quad \dots (45)$$

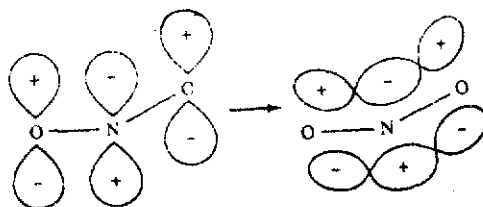
$$\psi_a = P_{O_1} + P_{O_2} - P_N \quad (\pi^*) \quad \dots (46)$$

ليس هناك ، بالطبع ، اية ضرورة للتهجين عند استخدام نظرية الاوربتال الجزيئي ، لكنه من المناسب هنا لاننا نهتم بالدرجة الاولى بنظام باي ، اذ لا تختلف نتائج معالجات آصرة التكافؤ والاوربتال الجزيئي لنظام سكما بدرجة واضحة

كما في الحالات التي لوحظت سابقاً، يمثل الاوربتال التأصري تركيز الكثافة الالكترونية بين الذرات (انظر الشكل 3 - 39) ويمتلك الاوربتال مضاد التأصر عقداً بين الذرات (انظر الشكل 3 - 40).



شكل 3-39- الاوربتالات الذرية (الى اليسار) والاوربتال الجزيئي التأصري الناتج (الى اليمين) لأصرة باي في أيون النترت.

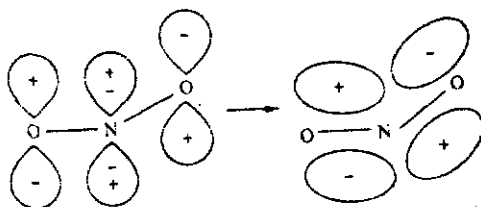


شكل 3-40- الاوربتالات الذرية (الى اليسار) والاوربتال الجزيئي مضاد التأصر (الى اليمين) لأصرة باي في أيون النترت.

يوجد أيضاً اتحاد ثالث ممكن ، كالآتي :

$$\psi_n = P_{O_1} - P_{O_2} + P_N \quad \dots (47)$$

اذ يمثل ذلك وضعية غير تأصرية لان التداخل الموجب بين P_{O_1} و P_N يحذف بالتداخل السالب بين P_{O_2} و P_N (الشكل 3 - 41) .



شكل 3-41- الاوربتالات غير التأصرية في أيون النترت.

تشابه النتيجة مع ما تم الحصول عليه حسب طريقة آصرة التكافؤ بالريزوانس . يوجد مزدوج تاصري من الالكترونات منتشر على ذرة النتروجين وذرتي الاوكسجين ، اما المزدوج الالكتروني الثاني فانه غير تاصري ومتمركز بدرجة فعالة على ذرتي الاوكسجين (تمر العقدة خلال ذرة النتروجين) ، لكن كما في طريقة آصرة التكافؤ ، ينتشر على كلتا ذرتي الاوكسجين بدلاً من اشغال اوربتالات ذرية محددة . اما نقاط ضعف طريقة الاوربتال الجزئي في كونها غير مباشرة بعض الشيء ووجوب بناء الاوربتالات الجزئية المناسبة بدلاً من اسهام بنيت الريزوانس ، لكن قوتها تظهر في كونها اقل تصنعاً في معالجة الالكترونات اللاتمركزة

2-5 - نظرية الرباعي المزدوج للينيت : (Linnett double quartet theory)

من الصعوبات الرئيسة لنظرية آصرة التكافؤ ، ضرورة ادخال الريزوانس دائماً لاعطاء الشرح المناسب للجزئيات ، مثل البنزين ، او الايونات ، مثل ايون الكاربونات ، ولا يعني ذلك ان النظرية خاطئة لكنه يجعلها صعبة الاستعمال احياناً . ومن الصعوبات الاخرى الملاحظة ، فرضيتها غير الصحيحة بالنسبة للخواص المغناطيسية للاوكسجين الجزئي . وفي الحقيقة . لا تعد نظرية آصرة التكافؤ صحيحة عند وجود الالكترونات غير المزدوجة لانها تركز على ازدواج الالكترونات لتكوين الآصرة . بحسب النظرية تظهر الجزئيات التي تمتلك الكترونات غير مزدوجة استثنائية نوعاً ما . وقد نساءل لماذا لاتتحول الى الدايمر (dimerize)

$$2 : \ddot{N} : : \ddot{O} : \rightarrow : \ddot{O} : : \ddot{N} : N : : \ddot{O} : \quad \dots \quad (48)$$

وفي محاولة للتغلب على هذه الصعوبات التي تلاقيها نظرية آصرة التكافؤ . افترض لينيت تحسناً او تطويراً لقاعدة الثمانية (octet rule) الاعتيادية للويس .

يتمثل الاساس في طريقة لينيت بأخذ العلاقة الالكترونية بنظر الاهتمام . اذ تتداخل الالكترونات بعضها مع بعض بطريقتين . اكثر هذه التداخلات شيوعاً . التناظر الالكتروستاتيكي بين الجسيمات ذات الشحنات المتشابهة . حيث تميل الالكترونات الى البقاء بعيداً عن بعضها قدر الامكان . على أن بقية العوامل ثابتة . يمثل البرم الالكتروني (electrons spin) النوع الثاني من العلاقة الالكترونية . فقد لاحظنا بعض الامثلة منها في تعريف قاعدة باولي . التي تنص على أنه اذا احتاج الكترونان لاشغال

الاوربیتال نفسه (أي لهما القيم نفسها من m, l, n) والمنطقة نفسها من الفراغ ، وجب عليهما ان يأخذا برماً متعاكساً او برماً مزدوجاً (Paired spin) علاوة على ذلك ، لقد لاحظنا أنه عند تكوين جزيئة الهيدروجين بطريقة أصرة الكافؤ ، تنتج وضعية الاستقرار اذا كان البرم مزدوجاً ، اما البرم المتوازي فينتج عنه وضعية غيرمفضلة من ناحية الطاقة . تدل كلتا الحالتين على امثلة محددة نوعاً ما للتداخلات البرمية بين الالكترونات ، فالتعريف الاكثر عموماً هو ان (بأخذ العلاقات البرمية وحدها) الالكترونات ذات البرم المتعاكس تميل الى جذب بعضها بعضاً لكن الالكترونات ذات البرم المتوازي او التي تمتلك نفس البرم تنفر بقوة بعضها بعضاً . للالكترونات التي تمتلك برماً متوازياً يقوي التأثيرين (البرم والشحنة) بعضهما ولهذا تنافر بقوة ، اما للالكترونات ذات البرم المتعاكس فان التأثيران يحذف احدهما الآخر ، وبالرغم من وجود التنافر الالكتروستاتيكي ، الا ان هذا التنافر اقل كثيراً مما بين الالكترونات متوازية البرم .

لنأخذ بنظر الاهتمام ذرات وايونات لها ترتيب الكتروني مشابه لترتيب غاز النيون ، وقد يمكن تمثيلها بان لها الترتيب الالكتروني الآتي :

$${}_{10}\text{Ne} = 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 .$$

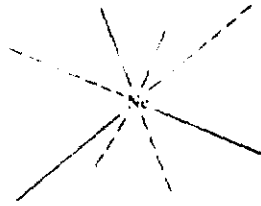
او ان لها الاوربیتال الذرية المهجنة الآتية :

$${}_{10}\text{Ne} = 1s^2 2te_1^2 2te_2^2 2te_3^2 2t_4^2$$

في كلتا الحالتين ، تكون الدوال الموجية للالكترونات المزدوجة متشابهة باستثناء البرم ، اذ ان احتمالية ايجاد الالكترونين في المنطقة نفسها من الفراغ عالية ، بمعنى آخر : لم يتم ادخال علاقة البرم والشحنة للالكترونات في المعادلة الموجية . لتوضيح ذلك ، افترض لينيت ان مجموعة واحدة من اربعة الكترونات على Ne لها برم متواز (البرم الى الاعلى

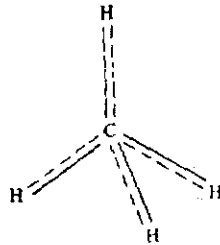
مثلاً) تمثل رباعي (quartet) وتمثل المجموعة الاخرى من الالكترونات (البرم الى الاسفل) الرباعي الثاني . في الرباعي الواحد : ترتبط الالكترونات بقوة فيما بينها . ويسبب البرم والشحنة المتشابهين تحاول ترتيب نفسها لتقلل التنافر الى اقل درجة . اي بأخذها ترتيب رباعي السطوح . كذلك يأخذ الرباعي الثاني ترتيب رباعي السطوح . لكنه ليس من الضروري تطابق المجموعتين .

في الحقيقة ، قد يفترض انه بسبب تأثيرات الشحنة : تتداخل المجموعتان من رباعي السطوح مع بعضها الآخر لتكوين المكعب (انظر الشكل 3-42) . بالطبع . قد تحدث



شكل 3-42 الترتيب الممكن للرباعيين ذي الترم المتعاكس في ذرة النيون.

قوة موضعية مربكة تغيير ذلك . فمثلاً ، في ايون الفلور العر المشابه الكترونياً مع النيون ، قد تميل الالكترونات ذات البرم المتعاكس التداخل فيما بينها لكن بطريقة تستقطب بها ايون الهيدروجين (لتكوين جزيئة HF^+) ليكون احد المزدوجات الالكترونية متمركزا بالقرب من الهيدروجين . وفي الجزيئة مثل الميثان (التي يمكن عدها $4H^+ + C^{4-}$) يكون الرباعيان متوافقين بالنسبة لتأثير التمركز للبروتونات الاربعة . وهكذا . لا يختلف الوصف الناتج للجزيئة عن صورة المزدوج الالكتروني المتمركز لنظرية آصرة التكافؤ . كما هو مبين في الشكل (3-43) .



شكل 3-43- ترتيب البرم للرباعيين .

اظهرت طريقة الاوربتالات الفراغية غير الازدواجية (nonpairing spatial orbitals) انها ذات فائدة مميزة في وصفها للجزيئات الحاوية على اواصر مضاعفة . وخاصة تلك التي تمتلك الكترونات غير مزدوجة . لناخذ بنظر الاهتمام الجزيئات ثنائية الذرة من N_2 الى F_2 . ولأجل ان تصبح الطريقة والمصطلحات مألوقة .

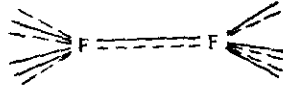
سننظر اولاً الى جزيتي النتروجين والفلور اللتين تمتلكان تقريبا NPSO مشابها لتقريب
 آصرة التكافؤ .

تكون بنية لويس لجزئته الفلور من ذرتي فلور محاطة كل منهما بمزدوج رباعي من
 الالكترونات ومجموعتين برميتين تحوي كل منهما اربعة مزدوجات :



ترتيب الثمانية للويس

في بنية NPSO يمثل الرمز $0, x$ الالكترونات التي تعود الى مجموعات برميية
 مختلفة : كما يتضح في البنية المبينة في الشكل (3 - 44) الذي يمثل اشارة مختصرة
 لهذا الترتيب . تتكون كل من المجموعتين البرميتين من سبعة الكترونات ترتب كل منهما
 بحيث تأخذ كل ذرة فلور رباعياً واحداً من كل مجموعة برميية ، لذلك تكون الجزئته
 دايا مغناطيسية نتيجة لتساوي البرم المتعكس ($7 | , 7 |$) ولها رتبة آصرة (order
 bond) تساوي واحداً (الكترونين بين النواتين) .



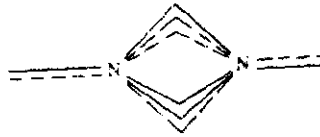
شكل 3-44 - ترتيب المجموعات البرميية في جزئته

يتضح عند مقارنة بنية لويس وبنية لينيت لجزئته النتروجين ان :



ترتيب الثمانية للويس

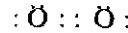
اذ تفترض كلتا البنيتين كون الجزئته دايا مغناطيسية ($5 | , 5 |$) مع رتبة آصرة تساوي
 ثلاثة (الشكل 3 - 45)



شكل 3-45- تمثيل NPS لجزيئة النتروجين . مجموعتان برميان تحوي كل منهما خمسة الكترونات . يعد هذا الترتيب داياً مغناطيسياً

تعد جزيئة الاوكسجين احدى الجزيئات التي سببت الصعوبة لنظرية آصرة التكافؤ لان بنية لويس البسيطة تؤدي الى بنية دايا مغناطيسية ذات تآصر مزدوج .

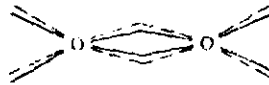
لقد افترض بولنك^١ الاصرة ثلاثية الالكترن للاوكسجين واوكسيد النتريك وجزيئات صعبة اخرى . يعد الاسم غير مناسب لانه يتضمن ثلاثة الكترونات تآصرية . في حين أن لها قوة آصرة احادية الالكترن . ففي اصطلاحات الاوربتال الجزيئي تتطابق الاصرة ثلاثية الالكترن مع الكتروني تآصريين والكترون واحد مضاد التآصر . ومع ان هذا البناء يسمح بتفسير سلوك هذه الانظمة ، لكن مثل هذه الفرضية تسبب ارباكاً اكثر .



ترتيب NPSO ($^1\Delta, ^1\Sigma$)

ترتيب الثمانية للويس

تمثل بنية NPSO الدايا مغناطيسية للاوكسجين الميئة في اعلاه حالتين للجزيئة . تمثل المحالة الاولى (الميئة في الشكل 3-46) العالية الطاقة انسجماً تاماً لمجموعتي البرم وشاراليها بحالة 1E_g للاوكسجين وتقع اعلى من حالة الاستقرار بمقدار 37 كيلوسعرة



شكل 3-46- تمثيل لحالة التهيج في جزيئة الاوكسجين : مجموعتان برميان تتكون كل منهما من ستة الكترونات غير متوافقة . يكون هذا الترتيب داياً مغناطيسياً .

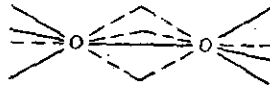
* L. Pauling . "The nature of the chemical bond" . 3rd.ed.. Cornell University Press. Ithaca. N.Y., 1960. chap. X.

لكل مول يمكن استقرار هذه الجزيئة بـ كيلوسعة لكل مول عن طريق ازالة الحاجة لكون المجموعتين البرميتين مترافقتين بصورة تامة ، اذ ينتج الترتيب المتعاقب (staggered) ${}^1\Delta_g$ عن ازالة التنافر الالكتروستاتيكي ، لكن الجزيئة ما تزال دايا مغناطيسية ($6\uparrow + 6\downarrow$) ، كما هو مبين في الشكل (3-47) .



شكل 3-47- تمثيل NPSO لحالة النهج ${}^1\Delta_g$ في جزيئة الاوكسجين : مجموعتان برميتان تتكون كل منهما من ستة الكترونات في توافق تام . يكون هذا الترتيب داياً مغناطيسياً .

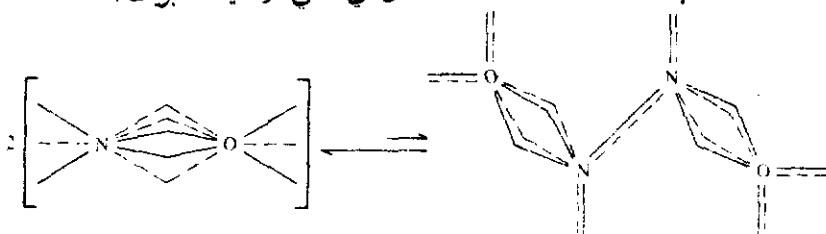
واذا تكونت البنية من مجموعة برمية واحدة تحتوي خمسة الكترونات ومجموعة اخرى تحتوي سبعة الكترونات ، تم الحصول على استقرار اضافي ، وبين الشكل (3-48) هذا الترتيب الذي يتمثل تخطيطاً كالاتي :



شكل 3-48- تمثيل NPSO لحالة الاستقرار ${}^3\Sigma_g^-$ في جزيئة الاوكسجين : مجموعتان برميتان تتكون كل منهما من خمسة الكترونات . واخرى من خمسة الكترونات . يكون هذا الترتيب باراً مغناطيسي .

تكون هذه الحالة (${}^3\Sigma_g^-$) 37 كيلوسعة لكل مول اكثر استقراراً من حالة ${}^1\Sigma_g^+$ و 22 كيلوسعة لكل مول اكثر استقراراً من حالة ${}^1\Delta_g$. يتضح هنا أنه قد تم تقليل التنافر ، لكن الناصر الكلي ما يزال اربعة الكترونات (آصرة مزدوجة) وتكون الجزيئة باراً مغناطيسية ($7\uparrow + 5\downarrow = 2$ من الالكترونات غير المزدوجة) في توافق مع التجربة . من المفيد ملاحظة كون القوة المحركة لاعطاء اوكسجين جزيئي باراً مغناطيسي هي نفسها في نظريتي NPSO والاوربتال الجزيئي - ميل الالكترونات لتجنب بعضها بعضاً .

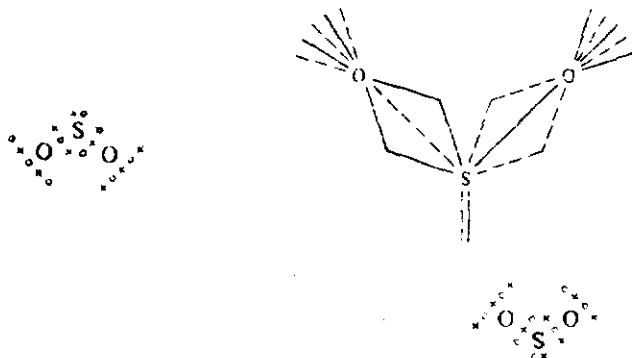
يعطي تمثيل NPSO لاوكسيد التريك رتبة أصرة تساوي $2\frac{1}{2}$ تتوافق مع نظرية الاوربتال الجزيئي والتجربة (الشكل 3-48)، ويوضح لماذا لا يتحول NO الى الدايمر. تحتوي الجزيئتان من NO على مجموع عشرة إلكترونات تأصيرية أو خمس أوامصر، كذلك يحتوي الدايمر المفترض $O=N-N=O$ على خمس أوامصر، وهكذا، لا يغير تكون الدايمر من محصلة التأصر. هناك عاملان آخران يعملان ضد تكون جزيئة $(NO)_2$ مستقرة، فكما يبين الشكل (3-49) يمتلك الدايمر كلتا المجموعتين البرميتين فسي توافقت تام ولهذا، يتوقع ان تعمل طاقة التنافر الالكترونية على عدم استقراره. واخيراً، تفضل الانتروبي (entropy) دائماً الجزيئات الصغيرة بدلا من الجزيئات الكبيرة. تتجنب نظرية الرباعي المزدوج احيانا ضرورة الريزونانس، بمعنى آخر، انه من الممكن رسم بنية واحدة (او كتابة دالة موجية واحدة) تصف التأصر بدقة أكثر من نظرية أصرة التكافؤ البسيطة. فمثلاً، نأخذ الريزونانس في ثنائي اوكسيد الكبريت:



شكل 3-49 - تمثيل NPSO لاوكسيد التريك. الى اليسار جزيئة NO - الاحادية والى اليمين الدايمر المفترض الذي يوضح زيادة التنافر الالكترونية.

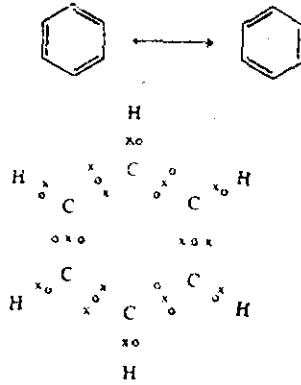


لقد افترض ان لمهجن الريزونانس أصرتي S-O متكافئتين لهما الرتبة 2. ويمكن ان يمثل ذلك ببنية واحدة من ترتيب NPSO (انظر الشكل 3-50):



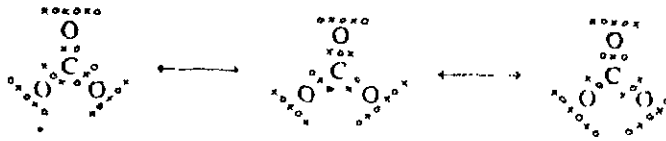
شكل 3-50 - تمثيل NPSO لثنائي اوكسيد الكبريت بين الريزونانس مع بنية واحدة. لاحظ وجوب كون جزيئة متحبة وان المزدوج المنفرد مزدوج حقيقي (أي أنه يشغل المنطقة نفسها من الفراغ).

تمثل جزيئة البنزين أحد الامثلة الاخرى التي يمكن اخذها بنظر الاهتمام، اذ تعطى عادة بشكل الرزونانس لبنية كيكولا Kekulé (انظر الشكل 3-51):



شكل 3-51- بنية NPSO للبنزين مبينة الرزونانس ببنية احادية.

ولاستغني نظرية NPSO كلياً عن الرزونانس ، وهي تعمل بصورة افضل عند التعامل مع بنيات تحتوي على عدد متساو من الاواصر الاحادية والثنائية ، كما هو مبين في اعلاه لثنائي اوكسيد الكبريت والبنزين . اما في حالات اخرى ، مثل ايون الكاربونات ، فلا تظهر النظرية تحسن يذكر :



يلاحظ انه بالرغم من امكانية رسم بنية NPSO حيث تتوزع اصرة باي على ذرتين او ثلاث ذرات من الاوكسجين ، لكن الرزونانس ما يزال ضرورياً لجعل اواصر C-O الثلاث متكافئة .

وخلاصة القول ، تعد نظرية الرباعي المزدوج ، بطرق عديدة ، متوسطة بين نظرية اصرة التكافؤ البسيطة ونظرية الاوربتال الجزيئي ، وهي مفيدة اكثر من النظرية الاولى لسهولة تصورها ، ومفيدة ايضاً ، مقارنة بنظرية الاوربتال الجزيئي حيث تقلل من تأكيد النظرية الاخيرة على ضرورة الازدواج الالكتروني لتكوين الاصرة . علاوة على ذلك .

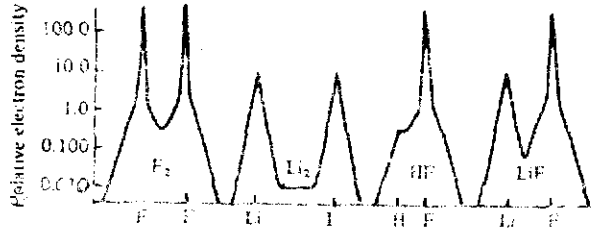
اثبتت الحسابات الكمية لنظرية NPSO انها افضل من كلتا النظريتين ، أصرة التكافؤ واورتال الجزيئي .

الواصر غير متجانسة النوى :

للانواع المختلفة من الذرات قوة جذب مختلفة للالكترونات ، فجهد تايين (ionization potential) الفلور اكبر كثيراً مما هو عليه لليثيوم ، كذلك تكون الالفة الالكترونية (electron affinity) للفلور طاردة للحرارة (exothermic) بدرجة كبيرة لكنها اقل كثيراً بالنسبة لليثيوم ولبعض الفلزات ألفة الكترونية ماصة للحرارة (endothermic) . نظراً لذلك ، تكون الأصرة بين الليثيوم والفلور ايونية كلياً تقريباً ، تتكون عن انتقال الكترون واحد من ذرة الليثيوم الى ذرة الفلور . بعد الهيدروجين متوسطاً ، في هذه الخواص بين الليثيوم والفلور ، فعندما يتآصر مع الليثيوم يكتسب الكثافة الالكترونية لكنه حين يتآصر مع الفلور يفقد الكثافة الالكترونية . تكون جميع هذه الاواصر ، LiF, HF, LiH ، مستقطبة في طبيعتها عكس الاواصر التي شرحت سابقاً وبين الشكل (3-52) توزيعات كثافة الشحنة في هذه الجزيئات حيث يمكن مقارنتها

مع الاواصر متجانسة النوى غير المستقطبة المبينة في الشكلين (3-12) و (3-13) .
ويبين الشكل (3-53) مخططات الكثافة الالكترونية للعديد من الجزيئات المتجانسة
وغير المتجانسة ، اذ يتضح انه بالرغم من ظهور LiF بشكل مزدوج ايوني ، يكون
بروتون الهيدروجين في HF مغموراً بعمق في السحابة الالكترونية لايون الفلور كما افترضته
قواعد فجان (Fajan's rules) .

تتركز معالجة الاواصر غير متجانسة النوى حول فرضية السالية الكهربائية
(electronegativity) التي تعد من اهم وأصعب المسائل في الكيمياء . باستثناء
بعض تفاعلات الجذور الحرة (free radicals) والتفاعلات الحلقية الالكترونية
(electrocyclic) ، تمثل الكيمياء بتداخل الجزيئات المستقطبة والايونات
بعضها ببعض . من المحتمل ان يكون ذلك مميزاً أكثر في الكيمياء اللاعضوية عما هو عليه
في الكيمياء العضوية ، فمثل هذه المواضيع - كتفاعلات الحوامض والقواعد وعزوم المزدوج
القطبي (dipole moments) والكيمياء التناسقية وكيمياء العناصر الالافزية - ترتبط
بانفصال الشحنة .



شكل 3-53- مخطط كثافة الشحنة للجزيئات البسيطة كدالة المسافة بين النوى .

نشرح في هذه الفقرة طرق مختلفة لتوضيح هذه المسألة . يتضح هنا ان وجود الطرق
المختلفة ووجهات النظر المختلفة حول السالية الكهربائية يشير الى انعدام دقتها جميعاً . يعد
ذلك صحيحاً ، لكنه من ناحية اخرى يعكس اهمية المسألة والى الرغبة في تحسين وتطوير
فهمنا للاستقطاب في الجزيئات .

1- طريقة الاوربتال الجزيئي :

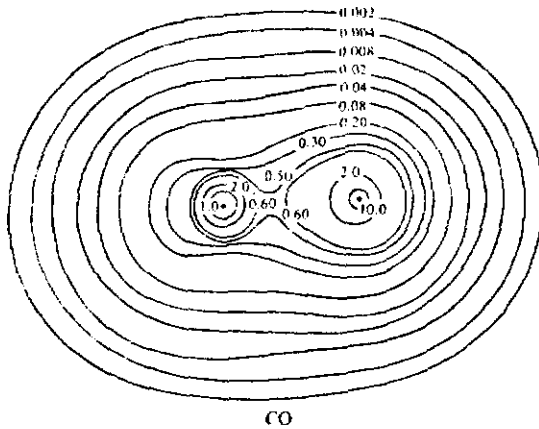
لقد افترض في الشرح السابق لنظرية الاوربتال الجزيئي ان للاوربتالات الذرية في

الذرات المتأصرة الطاقة نفسها، اذ يصبح ذلك فقط للاواصر متجانسة النوى. تتكون الاواصر غير المتجانسة بين الذرات ذات الاوربتالات مختلفة الطاقة، فعند حدوث ذلك تصبح الالكترونات التأصرية اكثر استقرارا بوجود نواة الذرة التي تمتلك قوة جذب كبيرة، أي الذرة ذات مستويات الطاقة الذرية الواطئة، ولهذا تبقى وقتنا اطول قرب تلك النواة. كذلك تنحرف السحابة الالكترونية باتجاه هذه النواة (انظر الشكل 3-60) ويتشابه الاوربتال الجزيئي التأصري ذلك الاوربتال الذري اكثر من تشابهه مع الاوربتال الذري للذرة ذات السالبية الكهربائية القليلة.

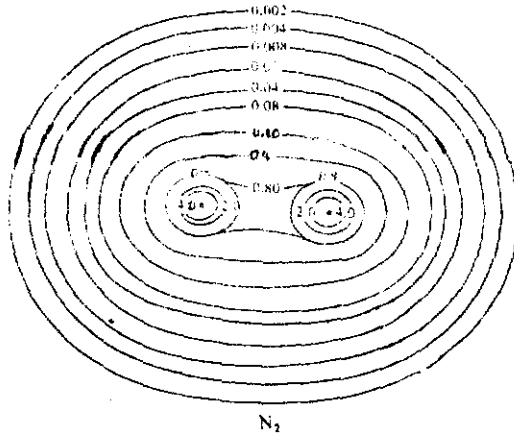
لنأخذ جزيئة اول اوكسيد الكربون، CO، المتشابهة الكترونيا مع جزيئة النتروجين، N₂. نظرا لكون الاوكسجين اكثر سالبية كهربائية من الكربون، تكون الالكترونات التأصرية اكثر استقرارا اذا استطاعت البقاء وقتنا اطول في المنطقة قرب نواة الاوكسجين، لهذا تكون الكثافة الالكترونية على ذرة الاوكسجين اكبر مما هي عليه على الكربون (الشكل 3-54) بعكس التوزيع المتماثل في جزيئة النتروجين (الشكل 3-55). لقد لاحظنا ان الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة، كالآتي:

$$\psi_b = \psi_A + \psi_B \quad \dots\dots\dots (49)$$

$$\psi_a = \psi_A - \psi_B \quad \dots\dots\dots (50)$$



شكل 3-54-محيطات كثافة الشحنة الكلية لجزيئة اول اوكسيد الكربون مقارنة مع جزيئة النتروجين المتشابهة الكترونياً.



شكل 33-55- محيطات كثافة الشحنة الكلية لجزيئة النتروجين.

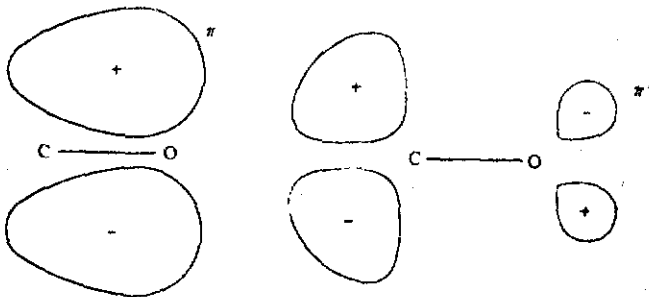
حيث يسهم كلا الاوربتالين بصورة متساوية. والآن، اذا كان أحد الاوربتالات الذرية اوطاً طاقة من الاوربتال الذري الآخر، فانه يسهم بدرجة اكبر في الاوربتال التآصري:

$$\psi_b = a\psi_A + b\psi_B \quad \dots\dots\dots (51)$$

اذ ان b اكبر من a اذا كانت الذرة B اكثر سالبية كهربائية من الذرة A. وبالعكس يسهم الاوربتال الاكثر استقرارا بدرجة أقل في الاوربتال مضاد التآصر:

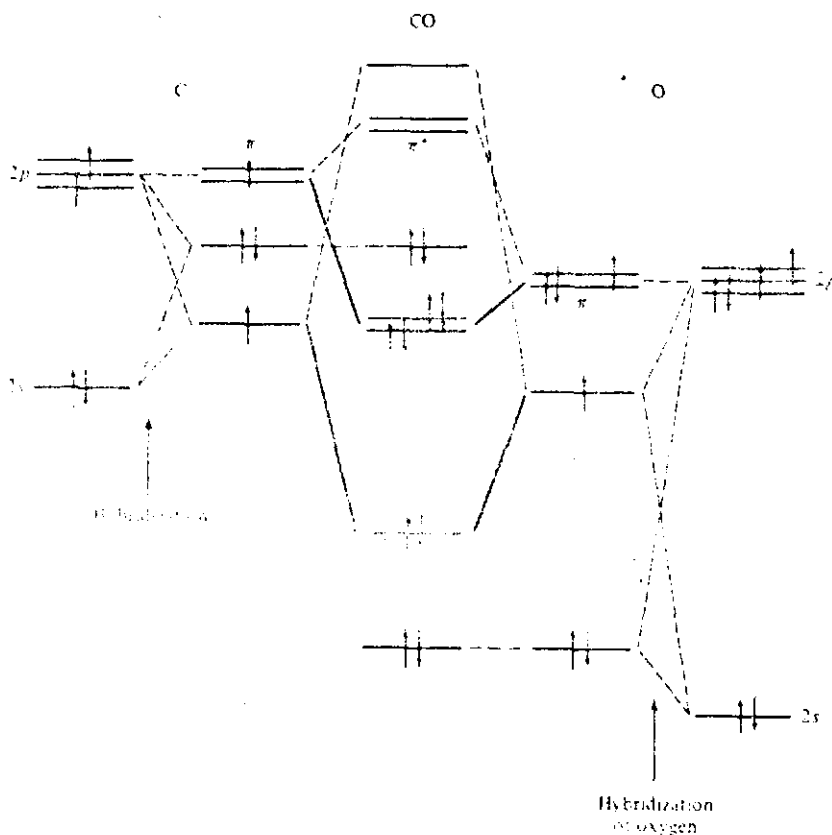
$$\psi_a = b\psi_A - a\psi_B \quad \dots\dots\dots (52)$$

في اول اوكسيد الكربون تكون الاوربتالات الجزيئية التآصرية متشابهة مع الاوربتالات الذرية على الاوكسجين اكثر من تشابهها مع الاوربتالات الذرية على الكربون، في حين تشابه الاوربتالات مضادة التآصر مع الاوربتالات الذرية للعنصر الأقل سالبية كهربائية، التي تتمثل باوربتالات الكربون في هذه الحالة (انظر الشكل 3-56).



شكل 3-56- هيكل تخطيطي للاوربتالات الجزيئية في اول اوكسيد الكربون: (أ) اوربتال تآصري واحد من نوع باي (ب) اوربتال مضاد التآصر واحد من نوع باي.

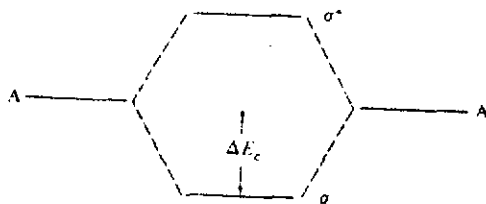
تشير هذه النتائج الى الاصطلاح المحافظة على الاوربتالات . فقد لاحظنا سابقا ان في تكوين المهجن تساوي العدد الكلي للاوربتالات المهجنة مع مجموع الاوربتالات غير المهجنة التي اتحدت ، وان مجموع خاصية s في جميع المهجنات تساوي العدد الكلي من اوربتالات s (واحد عادة) المشاركة في التهجين . بصورة متشابهة . يتساوى عدد الاوربتالات الجزئية الناتجة مع العدد الكلي للاوربتالات الذرية المتحددة . كما يجب استخدام كل اوربتال بالسعة نفسها . وهكذا . اذا اسهم اوربتال الكاربون الذري بدرجة اقل في الاوربتال الجزئي التآصري . فانه يجب ان يسهم بدرجة اكبر في الاوربتال الجزئي مضاد التآصر . بين الشكل (3-57) مخطط مستوى الطاقة لجزئية اول اوكسيد الكاربون .



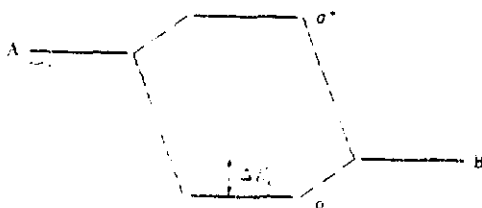
شكل 3-57 . مخطط مستوى الطاقة للاوربتال الجزئي في جزئية اول اوكسيد الكاربون

من الظواهر الاخرى التي ذكرت سابقاً للاوربتالات الجزيئية غير المتجانسة النوى تلاشي طاقة الآصرة التساهمية للاواصر المتكونة من اوربتالات ذرية مختلفة الطاقات .

بصورة خاصة : تخزل طاقة التبادل اذا كانت طاقات الاوربتالات الذرية غير متشابهة ، اذ يتضح ذلك وصفيّاً عند مقارنة الشكل (3 - 58) مع الشكل (3 - 59) ، ويظهر ذلك بصورة اكثر وضوحاً في الشكل (3 - 60) حيث يكون الاختلاف بالسالبية الكهربائية بين الذرتين A , B كبيراً مما يقلل كثيراً من أهمية التآصر التساهمي . في هذه الحالة ، لا يختلف الاوربتال الجزيئي التآصري بدرجة ملحوظة عن الاوربتال الذري للذرة B ، وهكذا ، لا يمكن تمييز انتقال الالكترينين التآصرين الى الاوربتال الجزيئي التآصري عن انصورة البسيطة للآصرة الايونية (انتقال الكتروني كامل من الذرة A الى الذرة B) .



شكل 3-58- جزيئة A_2 ثنائية الذرة متجانسة النوى حيث يكون التآصر التساهمي اعلى مايمكن.

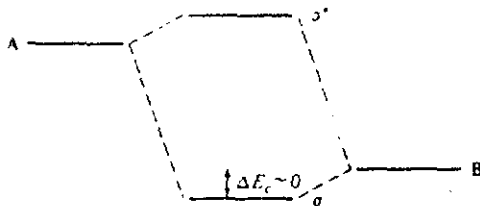


شكل 3-59- جزيئة AB غير متجانسة النوى حيث ان ان الاختلاف بالسالبية الكهربائية بين الذرتين A , B قليلاً يلاحظ هنا ان التآصر التساهمي قد تناقص بالنسبة لجزيئة A_2 لكنه مايزال اكثر اهمية من التآصر الايوني .

تمثل هذه الحالة حيث ان مستوى طاقة الذرة B اوطأ كثيراً من مستوى طاقة الذرة A كون الاخير لا يسهم بالتآصر ويمكن تصوره كالأتي : اذا كانت طاقة الاوربتال الذري اوطأ كثيراً من طاقة الاوربتال الذري A . فان الالكترين يبقى معظم الوقت قرب

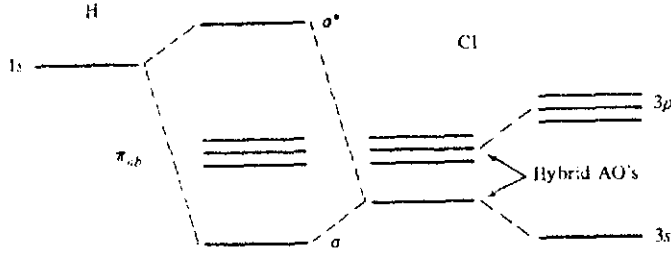
نواة الذرة B ، ومع أن ذلك يمثل وضعية مستقرة جداً لكنه من الصعب ان يكون آصرة تساهمية او اشتراك بالالكترونات . في هذه الحالة ، يتناقص تبادل الالكترونات بدرجة كبيرة جداً ، ولهذا تكون طاقة التبادل غير ملموسة ويمكن اهمالها .

لقد حدث بعض الارتباك في المصادر التي تعنى بقوة الاواصر مثل الوضعيات المبينة في الشكلين (3-59) ، (3-60) ونظراً لضرورة التشابه الجيد بالطاقة للحصول على طاقة تبادل كبير ، وتآصر تساهمي جيد ، استنتج بعض الباحثين أن الشكلين (3-59) ، (3-60) يمثلان تآصراً ضعيفاً . أن ذلك غير صحيح ، لانه يعرض عن تناقص التآصر التساهمي بالتآصر الايوني الذي يمكن أن يكون قوياً بدرجة كافية ، كما لاحظنا في الفصل الثاني . وفي الحقيقة ، يعمل مجموع التآصر الايوني والتساهمي على اعطاء آصرة قوية جداً في الوضعية الوسطية المبينة في الشكل (3-59) .



شكل 3-60 - جزيئة A^+B^- غير المتجانسة . حيث : حظ الاختلاف الكبير بالسلبية الكهربائية او اخفاء الصفه التساهمية تقريباً لعطي آصرة ايونية كلاً .

يمثل كلوريد الهيدروجين مثالا اخرآ للجزيئات ثنائية الذرة متعددة النوى . في هذه الجزيئة . يكون جذب نواة الكلور للالكترونات اكبر مما هو عليه لنواة الهيدروجين . اذ أن طاقة الاوربتالات 3s و 3p على الكلور اقل من طاقة الاوربتال 1s على الهيدروجين نتيجة الحجب غير الكامل للعدد الذري الاكبر في الكلور . يوضح الشكل (3-61) . لاوربتالات الجزيئية لجزيئة كلوريد الهيدروجين حيث توجد آصرة سكما واحدة تعمل على ربط الذرتين . اما الالكترونات الستة الباقية من الكلور . فانها تشغل اوربتالات غير تآصرية . هي في الحقيقة . اوربتالات ذرية غير متغيرة للكلور تتطابق الكترونات المزدوج المنفرد التي لاحظناها سابقاً في نظرية آصرة التكافؤ . وهي تمثل اوربتالي 1p على ذرة الكلور اللذين



شكل 3 - 61 - مخطط مستوى الطاقة لجزيئة كلوريد الهيدروجين

يقعان بصورة عمودية على محور الأصرة ولهذا فان محصلة تداخلهما مع اوربتال 1s على ذرة الهيدروجين تساوي صفراً (الشكل 3 - 5). وبذلك لا يمكنهما الامتزاج مع اوربتال الهيدروجين لتكوين اوربتالات تأصيرية واخرى مضادة التأصر.

افترضنا في الشرح المبين في اعلاه ابط صورة ممكنة للتأصر-استخدام الكلور اوربتال p البسيط لتكوين الأصرة. على أية حال . لقد لاحظنا من وجهة نظر أصرة التكافؤ امكانية حدوث التهجين وان ذرة الكلور قد تستعمل اوربتال p أو مهجنات sp^3 . sp^2 أو sp أو أي تهجين وسطي آخر. والعوامل التي تفضل التهجين هي زيادة التداخل وتناقص التنافرات اما العامل الذي يعاكس التهجين فهو زيادة الطاقة الانتقالية. تظهر المسألة نفسها في نظرية الاوربتال الجزيئي : يمكن أن يستعمل الكلور كل من اوربتالات p . s في التأصر مع الهيدروجين.

ان نظرية الاوربتال الجزيئي لاتأخذ التهجين بنظر الاهتمام بسبب امكانية امتزاج الاوربتالات الذرية في خطوة واحدة لبناء الاوربتالات الجزيئية. فمثلا . يمكن ان يعد تكون الاوربتال الجزيئي التأصري في كلوريد الهيدروجين كالآتي :

$$\psi_h = a\psi_{3s} + b\psi_{3p} + c\psi_{1s} \quad \dots(53)$$

اذ يمثل كل من ψ_{1s} ، ψ_{3p} ، ψ_{3s} الاوربتالات الذرية على ذرة الكلور (3s و 3p) وذرة الهيدروجين (1s). والان يمكن ان يتغير B , A بالنسبة لبعضهما حيث يمكن لاية كمية من خاصية p الاشتراك في الاوربتال الجزيئي . على سبيل المثال اذا كان $a = 0$ صفراً . امكن للكلور استخدام اوربتال p النقي : واذا كان $b = \frac{1}{3}$

اصبحت خاصية p تساوي $\frac{1}{2}$ (مهجن sp^3 في اصطلاح آصرة التكافؤ). يشير الوزن النسبي لكل من a و b ازاء c الى الاسهام النسبي للكlor ازاء الهيدروجين في الاوربتال الجزيئي التآصري .

2- السالية الكهربائية ونظرية الاوربتال الجزيئي :

كما لاحظنا ، يحدث الانحراف عند الانتقال من الشكل (3-58) الى الشكل (3-59) نتيجة للاختلاف في السالية الكهربائية بين الذرتين المتآصرتين . بصورة عامة ، لا تكلم نظرية الاوربتال الجزيئي عن الاختلاف بالسالية الكهربائية ، لكن عن قيمة طاقات الذرات المكونة التي تؤخذ بشكل طاقات تأين حالة التكافؤ (VSIE) ، اي الطاقة الضرورية لازالة الكترون من الذرة تحت الظروف التي توجد عندها في الجزئية . لذلك لا تكون طاقات تأين حالة التكافؤ (VSIE) متطابقة مع طاقة التأين الاعتيادية للذرة ، لكنها تعود اليها . يعد شرح الطرق المختلفة لحساب هذه الطاقات خارج عن نطاق هذا الكتاب ، لكننا نذكر ان طرق آصرة التكافؤ لتعيين السالية الكهربائية تعود الى هذه المسألة .

3- السالية الكهربائية لبولنك ونظرية آصرة التكافؤ:

لقد عرف بولنك ، لاو مرة ، السالية الكهربائية واقترح بعض الطرق لتعيينها ، حسب ذلك ، تعرف السالية الكهربائية بانها قوة الذرة في الجزئية لجذب الالكترونات نحوها . يتضح من هذا التعريف ان السالية الكهربائية ليست خاصية للذرة المنعزلة (مع انها قد تعود الى مثل هذه الخواص) لكنها خاصية الذرة في الجزئية ، في محيط تحت تأثير الذرات المحيطة .

يعتمد مقياس السالية الكهربائية لبولنك على القيم الكيموحرارية (chemical data thermo) ، فقد لوحظ ان الاواصر بين الذرات غير المتشابهة اقوى من الاواصر بين ذرات العنصر نفسه حين ترتبط في اواصر متجانسة النوى . على سبيل المثال ، لاحادي فلوريد الكلور طاقة آصرة مساوية كيلوسعة لكل مول تقريباً ، اذ ان هذه القيمة اكبر من طاقة آصرة جزئية الكلور (57.9 كيلوسعة لكل مول) او طاقة آصرة جزئية الفلور (36.6 كيلوسعة لكل مول) . افترض بولنك ان الجزينات المتكونة عن ذرات مختلفة السالية الكهربائية تستقر بطاقة الرزونانس الايوني الناتجة عن الرزونانس مع النوع

$$\psi_{AB} = a\psi_{A-B} + b\psi_{A^+B^-} + c\psi_{A^-B} \quad (54)$$

للجزئيات التي تتشابه فيها الذرتان $A, B, Ab = c \ll a, B, A$ (انظر الفقرة 3-2 لجزئيات الهيدروجين) ، ويكون اسهام البنيات الايونية قليلاً. اذا كانت الذرة B اكثر سالية كهربائية من الذرة A ، اقتربت طاقة البنية المساهمة A^+B^- بدرجة اكبر من طاقة البنية المساهمة النقية $A-B$ ويصبح الرزونانس اكثر اهمية. من ناحية اخرى ، تصبح طاقة A^+B^- عالية جداً بحيث قد تهمل هذه البنية من شرحها اكثر من ذلك . للاصرة

ذات الصفة المساهمة السائدة ، لكنها مستقطبة $c > b > a$. كلما كان اسهام البنية الايونية اكبر (اي كلما اقترب ليكون متكافئاً بالطاقة مع البنية المساهمة) كان الرزونانس بين البنيات المساهمة وطاقة الاستقرار الرزونانسي اكبر. لقد افترض بولنك امكانية تعيين السالية الكهربائية من الحسابات المشتمة على طاقة الرزونانس الايوني ، نشرح هذه الطريقة باختصار ، كالآتي :

يمكن الحصول على قيمة طاقة الرزونانس الايوني من طرح معدل طاقة الاصرة غير المستقطبة للذرتين B, A من القيمة الحقيقية لطاقة الاصرة الناتجة عملياً. يفترض ان طاقة التأصر غير المستقطب تنتج اذا امكن تكون آصرة تساهمية نقيه بين الذرتين B, A . وقد افترض بولنك اولاً ان المعدل الحسابي لطاقت الاصرة B^+B, AA يهيمء التعيين المناسب لهذه الكمية ، ولكن بسبب صعوبة هذه الطريقة ، افترض فيما بعد المعدل الهندسي لكونة اكثر قرباً من الحقيقة . لجزئية CIF التي ذكرناها في اعلى ، تعطي الطريقتين :

المعدل الحسابي	المعدل الهندسي	
57.3	57.3	طاقة آصرة Cl_2
37.0	37.0	طاقة آصرة F_2
$(E_{ClCl} + E_{FF})/2 = 47.2$	$(E_{ClCl} \times E_{FF})^{1/2} = 46.3$	معدل طاقة CIF
$E_{ClF} = 59.5$	$E_{ClF} = 59.5$	الطاقة التجريبية CIF
$\Delta = 59.5 - 47.2 = 12.3$	$\Delta' = 59.5 - 46.3 = 13.2$	طاقة الرزونانس الايوني

لا تختلف الطريقتان كثيراً ، لكن المعدلات الهندسية اصغر دائماً من المعدلات الحسابية ، وهكذا ، تكون الطاقة الايونية المحسوبة بواسطة طريقة المعدل الهندسي (Δ') اكبر قليلاً مما هي عليه عند استخدام المعدل الحسابي (Δ) . يعطي الجدول (3-8) قيم

طاقة الريزونانس الايوني المحسوبة بالطريقتين ، وتتوافق قيم Δ ، Δ' مع افتراضية السالبية الكهربائية : يتوقع للاواصر بين العناصر ذوات الاختلافات الكبيرة بالسالبية الكهربائية (مثل H-F) طاقات ريزونانس ايوني كبيرة ، لكن هذه الطاقات تكون قليلة للعناصر ذوات الاختلافات القليلة بالسالبية الكهربائية (H-C, S-C). وهكذا ، يمكن ترتيب العناصر حسب تسلسل ساليانها الكهربائية ، كما هو مبين في الجدول

جدول 3-8 - طاقة الريزونانس الايوني لبعض الاواصر الشائعة (كيلو سرعة لكل مول).

	H	C	S	Cl	F
	طريقة المعدل الحسابي ، Δ				
H	0	5.4	8.4	22.0	64.9
C	6.0	0	-3.3	8.2	56.2
S	12.3	8	0	5.4	22.5
Cl	25.4	9.4	5.4	0	12.3
F	73.2	60.7	23.3	13.5	0
	طريقة المعدل الهندسي ، Δ'				

على اية حال ، للحصول على حسابات كمية للسالبية الكهربائية ، من الضروري استبدال Δ (او Δ') بدالة جمعية (additive function) اخرى ، وقد استعمل لهذا الغرض الجذر التربيعي لطاقة الريزونانس الايوني لتعيين الاختلاف في السالبية الكهربائية بين العنصرين . لقد استعمل اولاً طريقة المعدل الحسابي لحساب طاقات الأصرة بوحدات الكترون فولت (1 الكترون فولت = 23.06 كيلو سرعة لكل مول) ، وهكذا ، يصبح الاختلاف في السالبية الكهربائية بين العنصرين A ، B ، كالآتي :

$$\Delta_x = \frac{\Delta_{AB} \text{ (Kcal)}}{23.06} \quad (55)$$

وعندما اصبحت طريقة المعدل الهندسي اكثر اهمية ، اقترح بولنك معامل التحويل الاختياري الذي يساوي 30 لجعل القيم الناتجة عن Δ منسجمة :

$$\Delta_x = \frac{\Delta'_{AB} \text{ (Kcal)}}{30} \quad (56)$$

يعطي الجدول (9-3) قيم الاختلافات في السالبية الكهربائية الناتجة عن استخدام كلتا الطريقتين .

جدول 9-3 الاختلافات في السالبية الكهربائية الناتجة عن طاقات الرزونانس الأيوني .

	H	C	S	Cl	F
	طريقة المعدل الحسابي				
H	0	0.48	0.60	0.98	1.68
C	0.44	0	0	0.60	1.56
S	0.64	0	0	0.48	0.99
Cl	0.92	0.56	0.42	0	0.73
F	1.56	1.43	0.88	0.67	0
	طريقة المعدل الهندسي				

تكون القيم قابلة للجمع تقريباً ، وخاصة ، في حالة الاختلافات غير الكبيرة في السالبية الكهربائية .

$$\Delta x_{HCl} + \Delta x_{CCL} = 0.44 + 0.56 = 1.00 \approx \Delta x_{HCl} = 0.92 \quad (57)$$

$$\Delta x_{HCl} + \Delta x_{ClF} = 0.92 + 0.67 = 1.59 \approx \Delta x_{HF} = 1.56 \quad (58)$$

$$\Delta x_{CCl} + \Delta x_{ClF} = 0.56 + 0.67 = 1.23 \approx \Delta x_{CF} = 1.43 \quad (59)$$

$$\Delta x_{SCl} + \Delta x_{ClF} = 0.42 + 0.67 = 1.09 \approx \Delta x_{SF} = 0.88 \quad (60)$$

لذلك من الصحيح وضع مقياس للسالية الكهربائية يعتمد على :

$$\Delta x_{HF} = \Delta x_{HC} + \Delta x_{CF} \quad (61)$$

بذلك يمكن وضع مقياس خطي قابل للجمع للسالية الكهربائية حيث يساوي الاختلاف فيها بين عنصرين لمجموع اختلافهما عن عنصر ثالث

لقد وضع بولنك هذا المقياس باختيار القيمة Δx_{HF} للهيدروجين ومن ثم ترتيب بقية العناصر بالنسبة اليه . ينبغي ان يكون واضحاً من الجدول (3 - 9) انه لا يوجد طريقة فريدة لايجاد الساليات الكهربائية للعناصر الاخرى لان القيم ليست قابلة للجمع بصورة تامة . ومع ذلك ، باجراء العديد من الحسابات من هذا النوع واخيار قيم السالية الكهربائية ذات الانحرافات القليلة ، يصبح بالامكان الحصول على جدول يعطي الساليات الكهربائية للاستعمال العام . يعطي الجدول (3 - 10) قيم بولنك مع بعض التصحيحات البسيطة الناتجة عن قيم الطاقة .

تعد طريقة بولنك للحصول على قيم السالية الكهربائية ذات اهمية تاريخية فقط لانه توجد الان العديد من الطرق المحسنة لتعيين هذه الخاصية . ماتزال فرضية الريزونانس الايوني - التساهمي مفيدة ، فكلما اشرنا في اعلاه ، تعد حقيقة كون الاصرة ذات الصفة الايونية الجزئية اقوى من الاصرة التساهمية التقية او الاصرة الايونية التقية طريقة اخرى لمعالجة السالية الكهربائية . اما الطاقات المصاحبة للاختلافات في السالية الكهربائية فيمكن ان تكون مفيدة لاعطاء طاقة التآص الكلي في الجزينات .

جدول 3-10 - السالية الكهربائية للعناصر

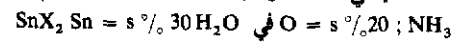
Mulliken - Jaffe							
b	a	مقياس بولنك	الاوربتال Allred-Rochow او المهجن*	بولنك ساندرسون (sander-son)	بولنك (Pauling)	العنصر	
فولت الكترول	فولت	فولت					
12.85	6.71	2.21	s	2.20	2.31	2.2	1. H
29.8	9.7	3.0	s	3.2			2. He
4.57	3.10	0.84	s	0.97	0.86	0.98	3. Li
7.59	4.78	1.40	sp	1.47	1.61	1.57	4. Be
8.90	5.99	1.81	sp ³	2.01	1.88	2.04	5. B
9.91	6.33	1.93	sp ²				
10.93	5.80	1.75	p	2.50	1.47	2.55	6. C

13.27	7.98	2.48	sp ³					
13.67	8.79	2.75	sp ²					
14.08	10.39	3.29	sp					
13.10	7.39	2.28	p	3.07	2.93	3.04	7. N	
14.64	11.21	3.56	s % 23					
14.78	11.54	3.68	sp ³					
15.46	12.87	4.13	sp ²					
16.46	15.68	5.07	sp					
15.27	9.65	3.04	p	3.50	3.46	3.44	8. O	
17.65	14.39	4.63	s % 20					
18.28	15.25	4.93	sp ³					
19.16	17.07	5.54	sp ²	sp ²				
17.36	12.18	3.90	p	4.10	3.92	3.98	9. F	
				5.1	4.38		10. Ne	
4.67	2.80	0.74	s	1.01	0.85	0.93	11. Na	
6.02	4.09	1.17	sp	1.23	1.42	1.31	12. Mg	
6.72	5.47	1.64	sp ²	1.47	1.54	1.61	13. Al	
9.04	7.30	2.25	sp ³	1.74	1.74	1.90	14. Si	
9.31	6.08	1.84	p	2.06	2.16	2.19	15. P	
11.33	8.90	2.79	sp ³					
10.01	7.39	2.28	p	2.44	2.66	2.58	16. S	
10.73	10.14	3.21	sp ³					
11.30	9.38	2.95	p	2.83	3.28	3.16	17. Cl	
				3.3	3.92		18. Ar	
2.88	2.90	0.77	s	0.91	0.74	0.82	19. K	
4.74	3.30	0.99	sp	1.04	1.06	1.00	20. Ca	
				1.20	1.09	1.36	21. Sc	
				1.32	1.13	1.54	22. Ti (II)	
				1.45	1.24	1.63	23. V (II)	
				1.56	1.35	1.66	24. Cr (II)	
				1.60	1.44	1.55	25. Mn (II)	
						1.83	26. Fe(II)	
				1.64	1.47	1.96	Fe(II)	
					1.70	1.88	27. Co(II)	
					1.75	1.91	28. Ni(II)	
						1.90	29. Cu(I)	
6.82	4.31	1.36	s	1.75	1.14	2.0	Cu(II)	
6.43	4.71	1.49	sp	1.66	1.86	1.65	Zn(II)	
						1.83	30. Zn(II)	
				1.64	1.47	1.96	26. Fe(II)	
					1.70	1.88	27. Co(II)	
					1.75	1.91	28. Ni(II)	
						1.90	29. Cu(I)	
6.82	4.31	1.36	s	1.75	1.14	2.0	Cu(II)	
6.43	4.71	1.49	sp	1.66	1.86	1.65	30. Zn(II)	

7.48	6.02	1.82	sp ²	1.82	2.10	1.81	31. Ga(III)
6.82	8.07	2.50	sp ³	2.02	2.31	2.01	32. Ge(IV)
8.03	5.34	1.59	sp	2.20	2.53	2.18	33. As(III)
8.99	8.30	2.58	sp ³				
9.16	7.10	2.18	p	2.48	2.76	2.55	34. Se
11.05	9.76	3.07	sp ³				
9.40	8.40	2.62	p	2.74	2.96	2.96	35. Br
				3.1	3.17	2.9	36. Kr
4.18	2.09	0.50	s	0.89	0.70	0.82	37. Rb
4.41	3.14	0.85	sp	0.99	0.96	0.95	38. Sr
				1.11	0.98	1.22	39. Y
				1.22	1.00	1.33	40. Zr(II)
				1.23	1.12	1.60	41. Nb
							42. Mo (II)
							Mo (III)
					1.30	1.24	Mo (IV)
							Mo (V)
							Mo (VI)
				1.36	1.33	1.9	43. Tc
				1.42	1.40	2.2	44. Ru
				1.45	1.47	2.28	45. Rh
				1.35	1.57	2.20	46. Pd
				1.42	1.72	1.93	47. Ag
				1.46	1.73	1.69	48. Cd
6.79	5.28	1.57	sp ²	1.49	1.88	1.78	49. In
5.06	8.55	2.67	s ² /c ³⁰	—	1.58	1.80	50. Sn (II)
5.01	7.90	2.44	sp ³	1.72	2.02	1.96	Sn (VV)
7.57	4.96	1.46	p	1.82	2.19	2.05	51. Sb
9.37	8.48	2.64	sp ³				
8.46	6.81	2.08	p	2.01	2.34	2.1	52. Te
10.91	9.66	3.04	sp ³				
9.15	8.10	2.52	p	2.21	2.50	2.66	53. I
				2.4	2.63	2.6	54. Xe
				0.86	0.69	0.79	55. Cs
				0.97	0.93	0.89	56. Ba
				1.08	0.92	1.10	57. La
				1.08	0.92	1.12	58. Ce
				1.07	0.92	1.13	59. Pr
				1.07	0.93	1.14	60. Nd
				1.07	0.94	—	61. Pm
				1.07	0.94	1.17	62. Sm
				1.01	0.94	—	63. Eu
				1.11	0.94	1.02	64. Gd

1.10	0.94	—	65. Tb
1.10	0.94	1.22	66. Dy
1.10	0.96	1.23	67. Ho
1.11	0.96	.24	68. Er
1.11	0.96	1.25	69. Tm
1.06	0.96	—	70. Yb
1.14	0.96	1.27	71. Lu
1.23	0.98	1.30	72. Hf
1.33	1.04	1.50	73. Ta
1.40	1.13	2.36	74. W
1.46	1.19	1.90	75. Re
1.52	1.26	2.20	76. Os
1.55	1.33	2.20	77. Ir
1.44	1.36	2.28	78. Pt
1.42	1.72	2.54	79. Au
1.44	1.92	2.00	80. Hg
	1.36	1.62	
1.44	1.96	2.04	Tl (III)
—	1.61	1.87	82. Pb (II)
1.55	2.01	2.33	Pb (IV)
1.67	2.06	2.02	83. Bi
1.76	—	2.0	84. Po
1.90	—	2.2	85. At
—	—	—	86. Rn
0.86	—	0.7	87. Fr
0.97	—	0.9	88. Ra
1.00	—	1.1	89. Ac
1.11	—	1.3	90. Th
1.14	—	1.5	91. Pa
1.22	—	1.7	92. U
1.22	—	1.3	93. Np
1.2	—	1.3	95. Am
1.2	—	1.3	96. Cm
1.2	—	1.3	97. Bk
1.2	—	1.3	98. Cf
1.2	—	1.3	99. Es
1.2	—	1.3	100. Fm
1.2	—	1.3	101. Md
1.2	—	1.3	102. No

يعطي هذا العمود نهجين الاوربتال. تمثل القيم العددية النهجين في بعض الحالات المعينة : $s\%23 = s$ في



- 1- A.L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961).
- 2- R. T. Sanderson, "Inorganic Chemistry" New York, 1967, pp. 72-76.
- 3- A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 264 (1958).
- 4- J. Hinze and H.H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962).
- 5- J. Hinze, M. A. Whitehead and H.H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 85, 148 (1963).

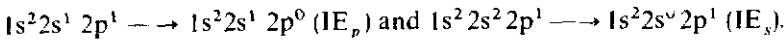
الطرق الاخرى لتعيين السالبية الكهربائية:

لقد اقترحت عدة طرق اخرى لايجاد قيم السالبية الكهربائية للعناصر . نشرح طريقتين عامتين منها : افترض مليكان (Mulliken) الطريقة الاولى بفترة وجيزة بعد افتراض طريقة بولنك . واقترح وجرب كون جذب الذرة للالكترون مساوياً لمعدل طاقة التأين والالفة الالكترونية للذرة . وبذلك تعين السالبية الكهربائية بالمعادلة الآتية

$$X_M' = 0.168 (IE_p + EA_p - 1.23) \dots\dots\dots (62)$$

حيث تؤخذ طاقة تأين حالة التكافؤ (IE) والالفة الالكترونية (EA) بالفولتات ولا تمنلان القيم الملاحظة عملياً بل القيم المحسوبة للذرة في حالة تكافؤها التي تأخذها في الجزئية . يمكن توضيح طبيعة هذه الكميات بالمثالين الآتيين :

في حالة اواصر البريليوم ثنائي التكافؤ المتكونة خلال مهجني sp المتكافئان لهذا . فان طاقة التأين المناسبة لاتتمثل بحالة استقرار البريليوم $1s^2 2s^2$ بل معدل معدل هذه الطاقة الضرورية لازالة الكترونات من حالة التكافؤ المنتقلة :



وهكذا يمكن حساب الطاقة الافتراضية (hypothetical) الضرورية لازالة الكترون من الاوربتال المهجن sp وسنشرح اهمية التهجين في ايجاد السالبية الكهربائية للذرة . فيما بعد .

يمكن افتراض استعمال ذرة الفلور لاوربتال p النقي مع اهمال التهجين لكن تأين حالة التكافؤ ماتزال غير متطابقة مع القيمة الملاحظة عملياً . يمكن ان يعد استعمال طاقات التأين والالفة الالكترونية انه يعود الى وجود الريزونانس الايوني - التساهمي . كما هو مبين سابقاً في المعادلة (59) من متطلبات حدوث الريزونانس امتلاك جميع الاشكال المساهمة العدد نفسه من الالكترونات غير المزدوجة . لذلك يجب ان تكون الدالة الموجية وطاقة اسهامات F^+ لحالة البرم صفرأ (جميع الجزئيات

البيسطة الحاوية على الفلور دايا مغناطيسية) تطابق طاقة تأين حالة الاستقرار العملية
 $F(2p) \rightarrow F^-(3p)$ لكن VSIE تمثل التأين الى الحالة الاحادية
 للفلور F^+ وهي معدل مناسب من $1D, 1S$ من غير الضروري الاهتمام بميكانيكية
 البريليوم والفلور لكن ينبغي التذكر انه من غير الممكن حساب الساليات الكهربائية بدقة
 من طاقات التأين والالقات الالكترونية لحالة الاستقرار .

تمثل الطريقة الثانية العامة باخذ السالية الكهربائية على انها دالة الحجم والشحنة ،
 اذ تختلف هذه الطرق بحد ذاتها في اختيار الدالة (الطاقة والقوة وغيرها) وفي تعيين
 الشحنة الفعالة . عرف Rochow , Allred السالية الكهربائية بأنها القوة الالكتروستاتيكية
 التي تبدلها النواة على الالكترونات التكافؤية . لقد استعملنا الشحنات النووية الفعالة التي
 يتم الحصول عليها بقواعد سلانتر وحصلنا على العلاقة الآتية :

$$X_{AR} = (0.359 Z^* / r^2) + 0.744 \quad \dots \dots \dots (63)$$

اذ تمثل r نصف القطر التساهمي المقاس بوحدات الأنكستروم ، لقد قبل مقياس
 Allred - Rochow لايجاد السالية الكهربائية بصورة واسعة بديلاً لطريقة بولنك
 المعتمدة على القيم الكيموحرارية ، ويعطي الجدول (3 - 10) القيم التي حصلنا عليها

التغيرات في السالية الكهربائية :

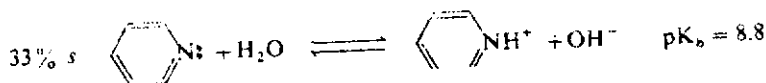
بالرغم من معاملة السالية الكهربائية ، في الغالب ، بأنها خاصية لا تتغير في الذرة .
 لكنها تعتمد على حالة تكافؤ الذرة في الجزئية . هناك عاملان يعينان جذب الذرات
 للالكترونات : شحنة وتهجين الذرة . فالذرة التي تظهر عليها الشحنة الموجبة (بشكل
 شحنة صحيحة كما في الايونات أو بشكل شحنة للذرة في الجزئية) تميل الى جذب
 الالكترونات اليها بسهولة أكثر من الذرة المتعادلة ، وكذلك يكون للذرة التي تحمل
 الشحنة السالبة (أيون سالب أو ذرة ذات شحنة سالبة جزئية في الجزئية) قابلية أقل
 لجذب الالكترونات من الذرة المتعادلة .

يؤثر التهجين على السالية الكهربائية بسبب الطاقة الواطئة وقوة جذب الألكترونات
 الكبيرة لا ورتالات s ، لذلك نتوقع تغيراً بسيطاً في السالية الكهربائية للذرة عند
 حدوث التهجين . وتكون للمهجنت التي تمتلك خاصية كبيرة من اوربتال s سالية

كهربائية اكبر. وقد أعطى بينت (Bent) بعض نتائج التغير في السالية الكهربائية. فمثلاً ، يعدّ الاختلاف في السالية الكهربائية بين الهيدروجين والذرة المرتبطة به احد العوامل المؤثرة في حامضية الهيدروجين* . ويكون الميثان : CH_4 ، ذو تهجين

sp^3 ، 25٪. خاصة s غير فعال ، اذ تكون السالية الكهربائية للكربون مقارنة جداً من قيمتها للهيدروجين . أما في الأثلين فإن الكربون يأخذ تهجين sp^2 ويكون الهيدروجين اكثر فعالية مما يعكس زيادة السالية الكهربائية للكربون من 33٪ من خاصة s . للاستلين ذرات هيدروجين تظهر الصفة الحامضية ، اذ تتكون الأملاح مثل $Ca^{+2}C \equiv C^{-2}$ بسهولة ، ومن الواضح في هذه الحالة ان لتهجين الكربون sp ، (50٪ خاصة s) سالية كهربائية مساوية للكهور تقريباً .

تعدّ القاعدية في الأمينات دالة لتهجين ذرة النتروجين . فكلما كانت ذرة النتروجين عالية السالية الكهربائية يصح من الصعب المشاركة بمزدوجها الإلكتروني المنفرد وفعاليتها بشكل قاعدة وتظهر هذه الخاصية سلسلة من الأمينات الالفاتية والبريدين والنتريالات :



لا يحدث تفاعل $50\% s R-C \equiv N + H_2O \rightleftharpoons$ تزداد السالية الكهربائية لذرة النتروجين مع زيادة خاصة s في المهجن . ولهذا تقل قاعدتها .

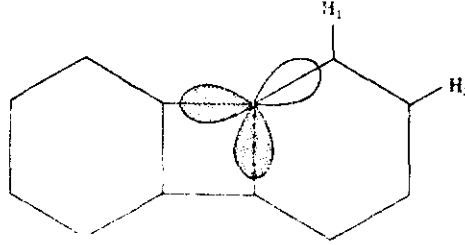
هناك حالة مفيدة اخرى وضحها Streitwieser ومساعدوه . فقد وجد أن الانظمة الحلقية المتوترة (strained) تكون اكثر فعالية في الموقع رقم 1 مما في الموقع رقم 2 في أثناء التفاعلات المشتملة على فقدان الهيدروجين الموجب . ينتج التوتر

* H. A. Bent . Chem . Rev. 61 . 275 (1961) .

تعتمد الحامضية والقاعدية على خواص اخرى : إضافة للسالية الكهربائية .

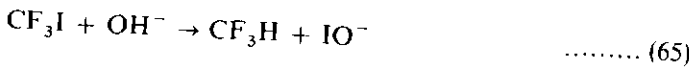
* A. Streitwieser, Jr., et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 1357 (1968)

في الحلقة الرباعية بسبب استعمال الذرة C_{10} لخاصية p بدرجة اكبر في هذه الاواصر (الاوربتالات المظلمة في الشكل 3-62) . اما زيادة خاصية s في الاصرة مع c_1 فانها تسبب سلبية كهربائية اكبر ، استحداث شحنة موجبة ، وفعالية اكثر للهيدروجين .



شكل 3-62-ثنائي الفينيلين (biphenylene) . زيادة خاصية p للاوربتالات المظلمة بسبب زيادة خاصية للاوربتال غير المظلل .

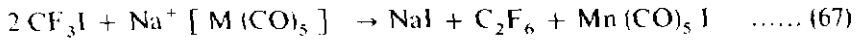
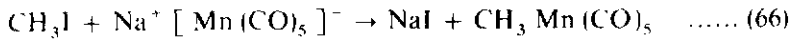
يمكن ان تتغير السلبية الكهربائية للذرات نتيجة لادخال الشحنة الجزئية بالذرات اوالمجاميع المعوضة . فمثلاً ، يتحلل يوديد المثيل (methyl iodide) مائياً كما هو متوقع للمهاليدات الالكيلية (alkyl halides) - لكن CF_3I (methyl iodide)



مع ان النواتج تختلف في هذين التفاعلين ، لكن يحتمل ان تكون ميكانيكيات التفاعل غير محتفة كثيراً . يهاجم ايون الهيدروكسيد السالب الذرة الموجبة اكثر في اليوديد العضوي التي تتمثل في يوديد المثيل بذرة الكاربون ($X_r > X_c$) حيث يزاح ايون اليود . اما في trifluoromethyl iodide فان ذرات الفلور تعمل على ادخال شحنة موجبة على الكاربون التي تزداد ساليبتها الكهربائية الى ان تصبح اكبر من السلبية الكهربائية لليود . وهكذا ، تستحدث شحنة موجبة على اليود . وبذلك يهاجم ايون الهيدروكسيد ذرة اليود ليكون حامض IOH (hypiodous acid) الذي يفقد H^+ في الوسط القاعدي ليعطي ايون IO^- .

قد يكون متناقضا ظاهريا فذرة الكربون على استحداث شحنة موجبة على ذرة اليود اكبر من الشحنة الموجبة التي تمتلكها . لكن الحسابات البسيطة المعتمدة على تساوي السالبة الكهربائية تشير الى ان الشحنات هي : $\delta_I = 0.21 + \delta_C = 0.15 +$. ومع أنه من غير المحتمل ان يكون للشحنات هذه القيم الدقيقة . لكنه يحتمل أن تكون صحيحة وصفيًا ، وبعد ذلك متالا مهماً لقدرة الذرة على منح او اكتساب الشحنة . فذرة اليود هي اكبر ذرة قابلة للاستقطاب في هذه الجزئية . اذ تسمح لها الطبيعة الاستقطابية السهلة قبول شحنة اكبر

ومن التفاعلات الاخرى المشابهة ذات الفائدة الاكبر بالنسبة للمهتمين بالكيمياء اللاعضوية التفاعل بين ايون الكربونيليت (Carbonolate anion) السالب وبوريدات الالكيل :



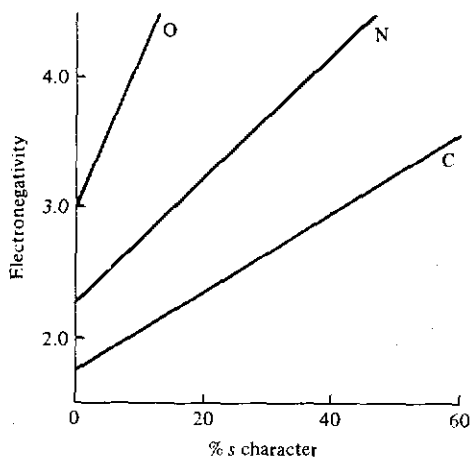
قد يظهر متناقضاً دون معظم الامثلة عن تغير السالبة الكهربائية تعود الى الكيمياء العضوية ، ومع ذلك يحتمل أن يكون التغير في السالبة الكهربائية اكثر اهمية بالنسبة للكيمياء اللاعضوية . على سبيل المثال . ينبغي أن يوجد فرق كبير في السالبة الكهربائية بين () $(ds^2 p^3)$ في الايون المعقد $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ $\text{sp}^3 \text{Cr}(\text{IV})$ في الايون $[\text{CrO}_4]^{2-}$. وبالرغم من كون الظاهره غير واضحة جدا في الكيمياء اللاعضوية ، سنشرح بعض الامثلة عن الاختلاف في القاعدية (مثل NF_3 ، NH_3) في الفصل الخامس .

6 - السالبيات الكهربائية للمليكان - يافي :

(Mulliken - Jaffe electronegativities)

لما كان الانيات التجريبي لأهمية التهجين والشحنة الجزئية على السالبة الكهربائية واضحاً . فقد حاول كثير من الباحثين تحسين نظرية السالبة الكهربائية لتشمل هذه العوامل تمكن مليكان من ادخال التهجين في طريقته معتمداً على طاقة التآين والالفة الالكترونية . ويشتمل ايجاد السالبة الكهربائية للتجهينات المختلفة على حساب طاقات التآين والالفة الالكترونية لحالة التكافؤ بتثبيت طاقة التحول من حالة الاستقرار (ground state)

ولما كانت الكثرونات ترتبط بقوة الى النواة اكثر من ارتباط الكثرونات p . لذلك تزداد السالية الكهربائية للذرة مع زيادة خاصية s (الشكل 3 - 63) . نتيجة لذلك . يصبح مقياس بولنك للسالية الكهربائية بالنسبة لذرتي الكاربون والنتروجين الميئين في اعلاه . كالآتي :



شكل 3-63- الساليات الكهربائية للكاربون والنتروجين والاكسجين دالة لخاصية اوربتال

	sp^3	sp^2	sp
C	2.48	2.75	3.29
N	3.68	3.94	4.67

يتضح هنا أن القيمة 2.5 المقبولة الشائعة للكاربون تعتمد على تهجين sp^3 وتتطابق القيمة 3 الاعتيادية للنتروجين مع التهجين بين sp^3 واوربتال p النقي . في حالة المهجن sp ذي الخاصية العالية من اوربتال s . يصبح النتروجين اكثر سالية كهربائية من الفلور (قيمة بولنك = 3.98) ويقترب الكاربون من الاوكسجين (قيمة بولنك = 3.44) .

لقد اعطى يافي (Jaffe) ومساعدوه - قيماً تسمح للتهجين والشحنة في حساب السالية الكهربائية . لقد لاحظنا سابقاً في الفصل الاول تمثيل منحني طاقة النأين - الالفة

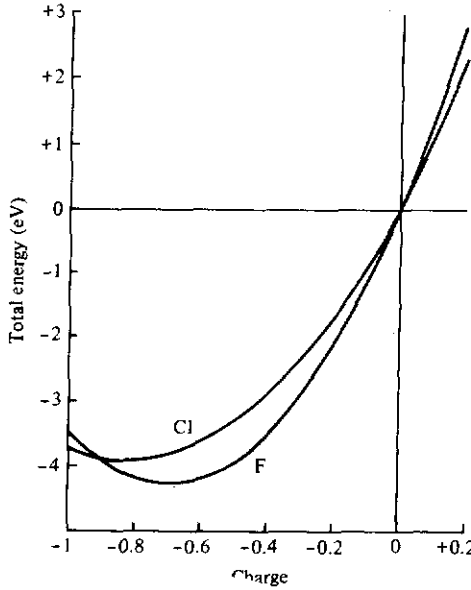
J. Hinze and H.H. Jaffe. J. Am. Chem. Soc. 84, 540 (1962);

J. Hinze, M. A. Whitehead and H.H. Jaffe. J. Am. Chem. Soc. 85, 148 (1963).

الالكترونية للعنصر بالمعادلة التربيعية (تقريباً) الآتية :

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad (68)$$

اذ تمثل E طاقة الذرة الكلية و q الشحنة الايونية (انظر الشكل 3 64) . وقد افترض ان ميل (slope) هذا المنحني . يعطي السالبة الكهربائية .



شكل 3-64- منحنيات طاقة التايتر - الالهة الالكترونية للفلور والكلور . تعطي السالبة الكهربائية من قياس ميل هذه المنحنيات .

ويتطابق ذلك تماماً ، للذرة المتعادلة ، مع تعريف ميليكان للسالبة الكهربائية مضافاً اليه فائدة التعبير عنها (السالبة الكهربائية X) كدالة الشحنة :

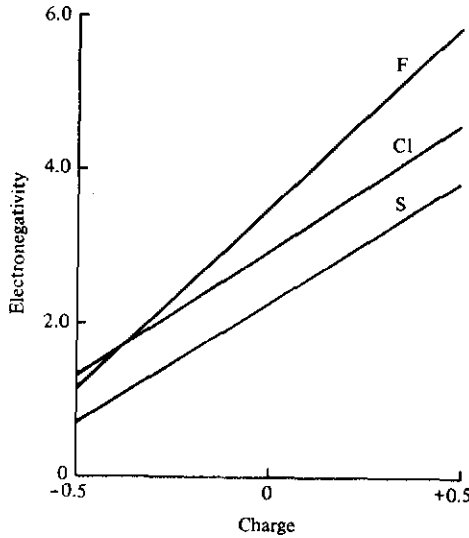
$$x = \frac{dE}{dq} = \alpha + 2\beta q \quad (69)$$

حيث يمكن التعبير عنها بدلالة الشحنة الجزئية (δ) بدلاً من الشحنة الايونية (q) وقد تغير الحدود الثابتة عند الضرورة ($2\beta = b ; \alpha = a$) :

$$x = \frac{dE}{d\delta} = a + b\delta \quad \dots \quad (70)$$

... (69)

وهكذا . يتضح ان السالبية الكهربائية دالة خطية لشحنة الذرة الجزئية . كما هو مبين في الشكل (3 65) .



شكلا 3-65 السالبية الكهربائية للكبريت والكلور والفلور كدالة الشحنة. $s = a + b\delta$

تنضح هنا اهمية الحدود $b \cdot a$. اذ تمثل a السالبية الكهربائية للذرة . التي تعود الى حالة التكافؤ المعينة . المحسوبة بطريقة مليكان وتطابق حسابات بولنك Allred و Rochow المشابهة . ايشار للحد b بمعامل الشحنة ويعطي قياس سرعة تغير السالبية الكهربائية مع الشحنة . وتأخذ الذرات الكبيرة قيم واطئة من b في حين تميل الذرات الصغيرة الى اخذ قيم اعلى . فالذرات ذات معامل الشحنة الكبيرة تتغير سالبيتها الكهربائية بسرعة اكبر من الذرة ذات القيمة الواطئة من b

تنحصر اهمية المعادلة (70) في توضيحها التأثير الكبير الذي يمكن ان تسببه الشحنة على السالبية الكهربائية للذرة . فمثلاً . لذرة اليود ذات الشحنة الجزئية $+ 0.4$ السالبية الكهربائية نفسها تقريباً لذرة الفلور المتعادلة .

7 - السالبية الكهربائية للمجموعة :

من المناسب دائماً ان يوجد قياس لقابلية حث المجموعة المعوضة . كما لاحظنا سابقاً .

من غير الممكن استعمال قيمة واحدة للكربون (2.5 تقريباً) لتمثيل السالبية الكهربائية لكل من CH_3 و CF_3 . فالسالبية الكهربائية لهذه المجموع هي نفسها للكربون اذا تم تعديلها بوجود ثلاث ذرات الهيدروجين او الذرات الثلاث من الفلور. وقد تم تعيين الساليات الكهربائية للمجموع بطرق مختلفة. فالهتيمون بالكيمناء العضوية استحدثوا عدداً من الثوابت المعوضة باستخدام القيم الحركية (Kinetic) وأثبت انها مفيدة في بعض الانظمة اللاعضوية ايضاً. وقد تم الحصول على قيم اخرى بالقياسات الفيزيائية ومباشرة من الساليات الكهربائية الذرية. يعطي الجدول (3 - 11) بعض قيم المجموع المختلفة.

جدول 3-11 - قيم الساليات الكهربائية لبعض المجموع الشائعة

الطرق الحسابية			الطرق التجريبية			
$b^{(5)}$	$a^{(5)}$	$x_G^{(3)}$	$x_C^{(3)}$	القيم الاخرى ⁽²⁾	المجموعة افضل القيم ⁽¹⁾	
4.64	7.45	2.3	2.28	2.63 , 2.34	2.3	CH_3
3.78	7.52	2.32	2.29			CH_2CH_3
5.32	10.50	3.32	3.55		3.35	CF_3
4.33	10.12	3.19	2.83	3.03 , 2.76	3.0	CCl_3
3.96	9.87	3.10	2.59	2.65		CBr_3
3.77	9.43	2.96	2.51			Cl_3
5.92	8.92	2.78	2.50	3.40 , 2.99 , 1.7		NH_2
6.77	11.89	3.78	3.62			NF_2
3.79	8.50	2.61	2.37			$N(CH_3)_2$
8.86	10.80	3.42	2.86	3.89 , 3.6 , 3.51 , 2.3		OH
6.47	11.83	3.76	4.17	3.27 , 3.22 , 3.17 , 3.11	3.3	CN
5.43	10.62	3.36		3.50 , 2.97 , 2.88 , 2.84	2.85	$COOH$
6.93	13.51	4.32		3.92 , 3.45 , 3.2	3.4	NO_2
7.68	10.05	3.5				$COOCH_3$
3.60	8.31	2.58	2.50	3.18 , 3.13 , 3.01	3.0	C_6H_5

1. P.R. Wells, Progr. Phys. Org. Chem., 6, 111 (1968)

طرق تجريبية مختلفة. خاصة اطياف الاشعة تحت الحمراء. تعطي معدلاً من القيم. انظر المصدر:

J.E. Huheey, J. Phys. Chem., 69, 3298 (1965); 70, 2086 (1966)

3. A.F. Clifford, J. Phys. Chem., 63, 1227 (1959)

4 قيمة مقياس بولنك محسوبة بطريقة تساوي السالبية الكهربائية.

5- قيم $b^{\cdot}a$ تطابق تقريباً $b \cdot a$ في نظام ملكان - يافي.

8 - اختيار نظام السالبة الكهربائية :

بالرغم من تعدد الأنظمة المتوفرة . إلا ان عملية اختيار افضلها لان تكون مباشرة دائماً . ويمكن تقسيم الطرق المختلفة الى مجموعتين :

تتكون الأولى من طريقة مليكان - يافي أو التحسينات التي طرأت عليها . ويشار إليها بالنظام النظري لأنها تعتمد فقط على الطاقات الأساسية للذرات المنعزلة . أما المجموعة الثانية . فإنها تمثل جميع الأنظمة الأخرى . وتسمى الأنظمة التجريبية . حيث تستفيد من القيم الناتجة عملياً مثل أثنالي التكوين (enthalpy of formation) . أنصاف الأقطار الأيونية وغيرها . لكلا النظامين عدة فوائد . بصورة عامة . يعد نظام مليكان - يافي أكثر أقباعاً لأنه أكثر جوهرية وأساساً . كما ان دقة القيم تعتمد على دقة قياس الطاقة . وتتحصر نقاط ضعف هذه الطريقة في خصوصيتها اذ أنه من الضروري معرفة الأختيار المناسب للتهجين . وفي الغالب يتم الحصول على ذلك من قياس زوايا الأصرة . أما في الحالات الأخرى . فلا يوجد طريقة واضحة لأختيار التهجين المناسب (على سبيل المثال . في الفلزات الأنتقالية يعطي كل من $sd^3 . sp^3$ مهجنات رياعي السطح لكنها تختلف كثيراً في السالبة الكهربائية . للطرق التجريبية فائدة تنتج مباشرة عن أسلوب اشتقاقها غير المباشر . بمعنى آخر . تظهر فيها دائماً المتغيرات . مثل التهجين وغيره . طالما بقت الذرة في وسط نموذجي لذلك . لكنه اذا كان للذرة تهجين غير أعتيادي فإن القيمة التجريبية تعتمد على معدل نموذجي للوسط . وقد تكون هذه القيمة

غير دقيقة . ولهذا يختزل اختيار القيمة المناسبة للسالبة الكهربائية الى الآتي : اذا أمكن تعيين التهجين بدقة . تكون قيم مليكان - يافي أكثر دقة وقوة في معظم الحالات . أما اذا كان عكس ذلك . فيجب استخدام أحد الأنظمة التجريبية . لكل من المجموعتين فوائد واضرارهم . كما أنهما لا يختلفان جداً في مضمونهما . واذا كانت الوضعية غير واضحة بدرجة كافية ليصبح من الضروري استخدام النظام التجريبي . فمن المحتمل ألا يكون الأختلاف مهما عند أختيار أي من المجموعتين . مما ينبغي ذكره هنا تجنب أخذ قيمة لعنصر ما من نظام بولنك وأخرى من نظام Allred . Rochow وثالثة من نظام ساندرسون ثم مقارنة هذه القيم الثلاث . اذ انه بمزج الأنظمة بهذا الشكل قد يؤدي الى إعطاء أنباتات متعددة ليس لها أساس من الصحة

9- القياس التجريبي للأيونية في المركبات المستقطبة :

من السهل . وصفاً . القول أنه عندما تكون الآصرة بين ذرتين . تحاول الألكترونات التآصرة الى الحركة تجاه الذرة الأكثر سالبية كهربائية وتصبح هذه الذرة سالبة أكثر في حين نزيد الشحنة الموجبة في الذرة الأخرى . يتضح من ذلك وجود

العلاقة الوصفية بين الأيونية أو الصفة الأيونية والسالبية الكهربائية . لكن المحاولات العديدة التي أجريت للحصول على علاقة كمية بينهما كانت أقل نجاحاً . اذ يعود السبب الأول الى انعدام وجود طريقة واضحة تجريبية للحصول على الكثافة الألكترونية في المواضيع المختلفة من الجزئية . مع أن وجود الخواص الكيميائية والفيزيائية الإضافية يعتمد على الكثافة الألكترونية . مثل عزوم المزدوج القطبي (moments) والانحرافات الكيميائية للريزونانس النووي المغناطيسي (chemical shifts) وnuclear magnetic resonance وثوابت الأزواج (coupling constants) وغيرها من القيم المختلفة . الا أنها تعتمد على عوامل أخرى إضافة الى السالبية الكهربائية . يؤدي ذلك الى استحالة ربط الفرضيات النظرية مع القيم التجريبية وإيجاد دقة هذه الفرضيات . ومع ذلك تهيب معلومات مفيدة نشرها بايجاز .

قد يلاحظ استثناء واحد هو تناسب الطردى لتشتت الأشعة السينية (x - ray scattering) مع الكثافة الألكترونية . والجدير بالذكر أن أجهزة الأشعة السينية

وبرامج الحاسبات الألكترونية قد وصلت الان الى مستوى أكثر تطوراً يمكنها من رسم خرائط الكثافة الألكترونية بدقة عالية . وقد تم الحصول على القيم في الجدول (3 - 10) بهذه الطريقة . ما تزال القيم المتوفرة في الوقت الحاضر محدودة وهناك بعض الشك في دقة قسم منها . وستطبع القاريء المهتم الاطلاع على بعض البحوث التي نشرها Coppers * والاستفادة من المصادر التي تتضمنها .

تمثل احدى العلاقات للخاصية الجزئية والسالبية الكهربائية بين عزم المزدوج القطبي للجزئية والفرق بالسالبية الكهربائية للذرات المكونة . اعتماداً على عزوم المزدوج القطبي افترضت علاقات عديدة مختلفة . ومن أبسط هذه العلاقات :

* P. Coppers, D. Pautler and J.F. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 93, 1051 (1971)

$$P = 16 (\Delta x) + 3.5 (\Delta x)^2 \quad (71)$$

اذ تمثل Δx الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرات المتأصرة وتمثل P نسبة الخاصية الايونية . المفترضة مساوية صفراً للأصرة التساهمية النقية و 100 / للأصرة الايونية النقية

يتضح ان العلاقة بين الخاصية الايونية وعزم المزدوج القطبي في الجزيئة . مثل HCl علاقة مباشرة اذا كان كل من طول الاصرة (1.27 انكستروم) وعزم المزدوج القطبي (1.03×10^{-18} انكستروم - esu = 1.03 ديبي) معروفاً :

$$H - \overset{\curvearrowright}{\text{Cl}} \quad \mu = q_i = 1.03 \times 10^{-18} \text{ A} - \text{esu} \quad (72)$$

$$q = \frac{1.03 \times 10^{-18} \text{ A} - \text{esu}}{1.27 \text{ A}} \times \frac{1 \text{ electron}}{4.8 \times 10^{-18} \text{ A}} = 0.17 \quad (73)$$

$$\delta_H = + 0.17, \delta_{Cl} = - 0.17 \quad (74)$$

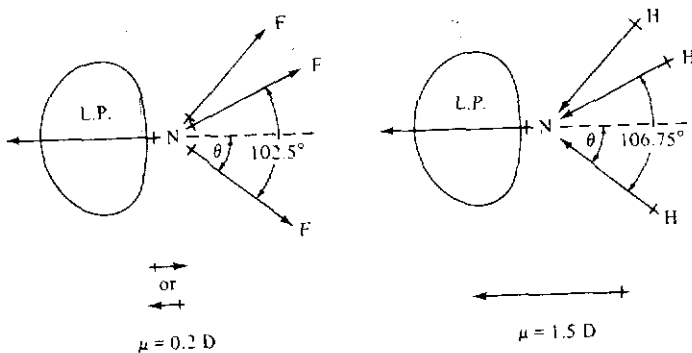
ان بساطة هذه المناقشة جعلتها شائعة التداول في الكتب في فترة تزيد على ربع قرن . لكن الوضعية أكثر تعقيداً من ذلك . يعد عزم الاصرة الايونية الموضح واحداً من الاسهامات العديدة في المزدوج الجزيئي الكلي . اذ أن هناك اسهامين مهمين : هما العزوم الناتجة عن الاختلاف في الحجم بين الذرات وتهجين المزدوجات المنفردة . وتعطي الحسابات مدى يتراوح من 1 ديبي تجاه الهيدروجين الى 2 ديبي تجاه الكلور . بغض النظر عن أي عزم اضافي ناتج عن الاصرة المستقطبة . تحت مثل هذه الظروف يصبح تعيين المزدوج الجزيئي بالنسبة للخاصية الايونية في الجزيئة امراً مشكوكاً فيه جداً .

يبين هنا مثلاً واحداً لتأثير التهجين والمزدوجات المنفردة . تمتلك كل من جزيئة NH_3 و NF_3 تناسق رباعي السطوح تقريباً (الشكل 3 - 66) مع زوايا أصرة 106.75° و 102.5° على التوالي . وباستخدام القيم المقبولة للساليات الكهربائية لكل من التروحين (3.0) والهيدروجين (2.2) والفلور (4.0) . تفترض المعادلة (71) خاصيات ايونية بنسبة 15 / (NH) ، 17 / (NF) . بدمج الخاصية الايونية المفترضة في اصرة

electrostatic unit = esu . وهي وحدة الشحنة التي تعرف بانها كمية الشحنة الكهربائية التي تكون

على مسافة سنتيمتر واحد عن وحدة شحنة مشابهة وتعطي قوة تنافر تساوي دينا (dyne) واحداً في الفراغ .

N - H مع طول الأصرة (1.01 انكستروم) ينتج المزدوج القطبي المفترض بمقدار 1.7 ديباي تقريباً . اذ يقارب بدرجة معقولة للقيمة التجريبية 1.5 ديباي .



شكل عزم الأصرة وعزم للمزدوج الجزيئي الكلي في جزيئة الامونيا وجزيئة ثلاثي فلوريد النتروجين

بعكس ذلك . يفترض النوع نفسه من الحسابات باستخدام شحنة مقدارها 0.17 - على الفلور وأصرة F - N الاطول (1.37 انكستروم) عزم مزدوج قطبي مساو 3.1 ديباي لجزيئة NF₃ مقارنة مع القيمة التجريبية لعزم المزدوج القطبي في جزيئة ثلاثي فلوريد النتروجين التي تساوي 0.2 ديباي . اذ ينتج هذا الاختلاف الملاحظ عن اهمال عزم المزدوج المنفرد . من المحتمل ان يكون الوصف الاكتر دقة القول ان عزم المزدوج المنفرد وعزم الأصرة بأخذ كل منها قيمة تتراوح بين 0.6 - 0.9 ديباي وانهيها في احدى الحالات يعملان على تقوية احدهما الاخر واعطاء القيمة 1.5 ديباي وفي الحالة الاخرى يمحوا احدهما الاخر تقريباً لتكون محصلة العزم 0.2 ديباي . يعود سبب ذلك الى اهمال اللذين قللا من اهمية

المعالجة الميئية في اعلاه لجزيئة HCl .

من الطرق الاخرى التي تعطي معلومات مفيدة عن الخاصية الايونية في الاواصر هي طريقة ثابت الازدواج رباعي القطب النووي (nuclear quadrupole coupling constant) . يفترض ان ثابت الازدواج رباعي القطب النووي للذرة المعينة هو قياس

لانعدام تماثل المجال الكهربائي عند النواة . نهيء الأصرة الايونية النقية مجالاً كهربائياً كروياً حول النواة . مثل نواة الكلور في ايون الكلور . مثلاً . اذ لا تظهر ذرة الكلور في مثل

هذا المحيط الأزدواج رباعي القطب . فعندما تكون الاصرث ايونية كلياً يقترب التوزيع الالكتروني من الوضعية الكروية يصبح الأزدواج واطياً . فكلما ازداد عدد الذرات المرتبطة بذرة الكلور وابتعدت الالكترونات عنها كلما ازداد انعدام تماثل المجال الكهربائي عند نواة الكلور . يظهر ذلك بوضوح في الجدول (3 - 12) . يمتلك كلوريد الليثيوم اقل قيمة مطلقة (6.14 -) من ثابت الأزدواج وتأخذ كلوريدات الالكيل قيماً وسطية في حين تمتلك جزئته الكلور نفسها (حيث يجب أن يكون لذرة الكلور فيها شحنة جزئية مساوية صفراً) أعلى قيمة . تعد قيمة ثابت الأزدواج لفلوريد الكلور اعلى هذه القيم بسبب استحداث الفلور شحنة موجبة على ذرة الكلور وبذلك يعمل على ارباك المجال الكهربائي بشدة .

اذا كانت الايونية الحد الوحيد الذي يؤثر على قيمة ثابت الأزدواج . فمن السهل تحويل القيم في الجدول (3 - 11) الى قياس كمي للايونية . ولكن هناك حداً آخر يؤثر على انعدام التماثل للمجال الكهربائي . وهذا الحد هو التهجين . يكون اوربتال s

متماثلاً كروياً ولا يسهم في المجال الكهربائي اذا كان مشغولاً كلياً أو جزئياً أو غير مشغول . من ناحية أخرى . ينتج عن اوربتالات p . بسبب طبيعتها غير الكروية . اذا كانت مملوءة جزئياً (أي أنه اذا كانت الأصرة غير ايونية كلياً) انحدار كبير في المجال الكهربائي عند النواة . وهكذا . من الضروري عند إجراء تعيين كمي لأيونية أصرة معينة $Cl - X$ معرفة تهجين الأوربتال الذي تستعمله ذرة الكلور . أي كمية خاصة المساهمة في التهجين لأنها تعمل على تقليل الأزدواج تماماً كما تفعل الأيونية ويجب معرفة أحداها لغرض ايجاد الأخرى . تتمثل المعادلة التي تربط هذين الحدين بثابت الأزدواج (eQq) كالآتي :

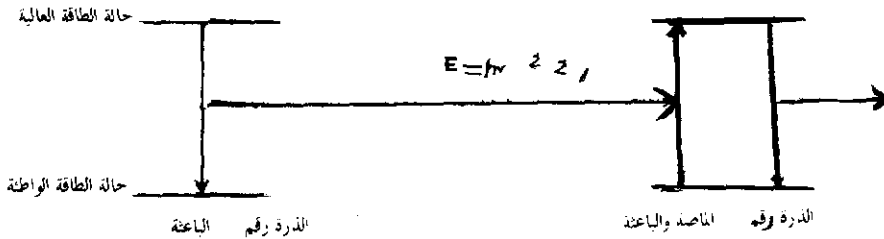
$$eQq_{x-cl} = (1 - S)(1 - i)(eQq_{cl_2})$$

اذ يمثل كل من S و i خاصية s والخاصية الأيونية . على التوالي . ولما كان الكلور احادي التكافؤ . لا يمكن إجراء تعيين خاصية s من زوايا الأصرة ومن المحتمل ألا تتغير هذه الخاصية كثيراً . وعليه تمثل القيم في الجدول (3 - 11) انحداراً وصفيّاً في الأيونية .

جدول 3-12 ثوابت الأزواج رباعي القطب النووي للكور - ^{35}Cl . في المركبات المختلفة .

ثابت الأزواج $(\text{MH}_2)^*$	المركب
القيمة النظرية = 0.00	أيون Cl^- الحر
- 6.14	LiCl
- 62.13	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
- 64.13	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$
- 65.78	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
68.06	CH_3Cl
- 71.98	CH_2Cl_2
- 76.70	CHCl_3
- 81.2	CCl_4
- 82.5	OCl
- 103.6	BrCl
- 108.95	Cl_2^{**}
146.0	ClF

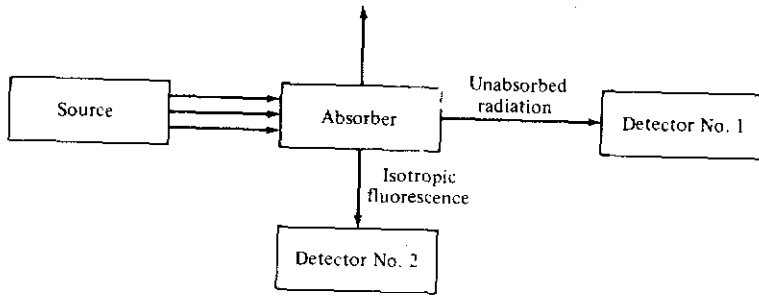
تهيء اطيف Mossbauer معلومات معينة عن المحيط الالكتروني عند نواة الذرة في هذه الاطيف يلاحظ التفلور (Fluorescence) الناتج عن امتصاص وانبعث اشعة كاما . وكما في الحالة الاعتيادية لامتناس وانبعث الفوتونات حيث يعود تردد الفوتون الى الفرق في الطاقة بين الحالتين قبل الانبعث (او الامتناس) وبعده :



يتم ايجاد الاشارة السالبة لثابت الأزواج من طبيعة نواة ^{35}Cl ويمكن اهمالها لأغراض الشرح المبين في هذه الفقرة . الحالة الصلبة عند درجة 20 كلفن . في حين تمثل جميع القيم الأخرى الحالة الغازية . هناك اختلاف بسيط (5 /) بين قيم الحالة الصلبة والحالة الغازية للحزينة نفسها .

ولما كانت اشعة كاما في النهاية العالية الطاقة من الطيف . فان كمية مهمة من طاقة الانتقال تشتت عند الرجوع (ولهذا لا تتوفر بشكل $h\nu$ مما يؤدي الى بقاء الطاقة واطنة جداً لتتمكن من تهيج النواة رقم 2) اذا كانت الذرة حرة الحركة . لذلك يجب اجراء اطياف Mossbauer على عينه صلبة عند درجات حرارة واطنة مع قوى بلورية تربط الذرة الباعثة بقوة في محلها لمنعها من الارتداد (recoil) . يعمل ذلك على تحديد المعلومات الناتجة عن Mossbauer . وبالرغم من الرغبة في الحصول على القيم من المركبات في الحالة الغازية او السائلة . الا ان ذلك غير ممكن تجريبياً .

تتوفر طريقتان للكشف عن ريزونانس Mossbauer (الشكل 3 67) . اذا وضع الكاشف (detector) عند الموقع رقم 1 . يلاحظ تناقص في الشدة نتيجة لامتصاص الاشعة عند ترددات الريزونانس . يمكن أيضاً قياس الاشعة ذات الخواص الموحدة (isotropic radiation) نتيجة لتهدج الماص (absorber) بفوتونات اشعة كاما ومن ثم اشعاع هذه الفوتونات مرة ثانية .



شكل 3-67 تمثيل تخطيطي لتجربة Mossbauer . عند حدوث الريزونانس تلاحظ الفوتونات عند رقم 2 وعدد قبل عند رقم 1 .

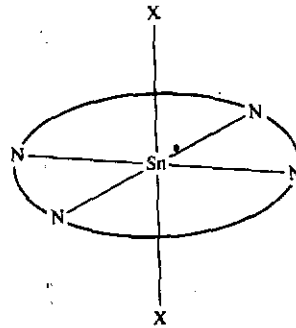
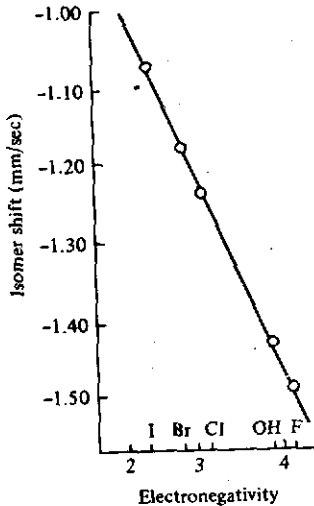
ترتبط مستويات الطاقة النووية . المسؤولة عن الانتقالات التي تعطي انبعاثات وامتصاصات اشعة كاما . الى درجة بسيطة بوجود الكثافة الالكترونية عند النواة . لهذا يعمل تأثير Mossbauer بشكل كاشف دقيق للمحيط الالكتروني حول نواة الذرة

في الجزئية . فاذا كان للذرة رقم 1 محيط مشابه لمحيط الذرة رقم 2 . حدث التفلور . والا فانه لا يحدث (مالم يعمل المحيطان . بالصدفة . على ارباك النواة بالطريقة نفسها

تماماً) . وللحصول على قياسات كمية للاختلاف بين المحيطين النوويين . يمكن احداث «
 التفلور في الحالات التي لا يمكن ان يحدث فيها الوجود ظاهرة دوبلر (Doppler effect
 اذ تعمل هذه الظاهرة على زيادة او نقصان تردد الموجة المارة بين الجسمين اللذان يتحركان
 تجاه بعضهما او بعيداً عنهما . اذا كان الباعث (emitter) او الماص يتحرك تجاه
 الاخر في اثناء اجراء القياس . تأخذ الفوتونات طاقة اعلى من الطاقة المطابقة للانتقال في
 الباعث ويمكنها تنشيط التفلور ذي الطاقة العالية في الماص (والعكس صحيح اذا تحرك
 الاثنان بعيداً) . تقاس هذه الحركة النسبية بالمليمترات وتسمى الازاحة الايسوميرية
 (isomer shift) التي تمثل قياس اختلاف المحيط الكيميائي للنواتين .

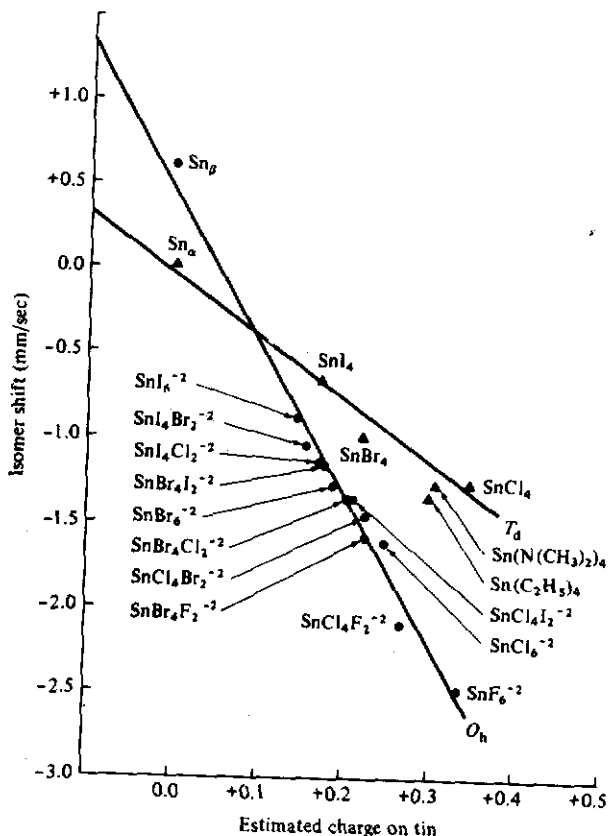
مرة اخرى . يشتمل ذلك على حدين ولهذا لا يمكن اعطاء اجوبة بسيطة . تمثل

خاصية s احد هذين الحدين لان الكثافة الألكترونية التي قد توجد يمكنها ارباك
 النواة . كما ان اوربتالات s هي الاوربتالات الوحيدة التي تمتلك كثافة الكترونية
 محددة عند النواة . ويمثل الحد الثاني بالشحنة التي ظهرت على الذرة المعنية حيث تعمل
 على تركيز او تشتيت الكثافة الألكترونية . وطالما تؤخذ التأثيرات الممكنة للتهجين بنظر
 الاهتمام وتبذل الجهود لتقليلها . يصبح بالامكان ربط بعض قيم Mossbauer
 بتأثيرات السالبة الكهربائية على سبيل المثال . في سلسلة من معقدات القصدير المتكونة
 من فثالوسيانين القصدير (tin phthalocyanine) وليكاندان (ligands)
 اضافيان X . يلاحظ ارتباط جيد بين الازاحة الايسوميرية والسالبة الكهربائية للذرة
 X (انظر الشكل (3 68) . علاوة على ذلك . باستخدام السالبات الكهربائية للميكان



شكل 3 68 الازاحات الايسوميرية لفثالوسيانين القصدير كدالة السالبة الكهربائية للمعوضات المحورية X

يأفي لحساب الشحنة الجزئية . يمكن ربط الازاحات، الايسومرية لسلسلتين من مركبات القصدير SnX_6^{-2} ، SnX_4 مع الشحنة الجزئية التي تستحدثها استبدالات الهالوجين على ذرة القصدير (انظر الشكل 3 69) . مع ذلك لا يمكن استخدام تأثير Mossbauer لحساب الشحنات المطلقة على الذرات، وخاصة لربطها بالشحنات النسبية.



شكل 3 69 الازاحة الايسومرية في مركبات SnX_6^{-2} و SnX_4 كدالة السالبة الكهربائية للهالوجين

لوحظ أن الرزونانس النووي المغناطيسي يعطي نتائج مشجعة لايجاد الشحنات النسبية على الذرات لكن هذا التوقع لم يتحقق . مع ان الازاحة الكيميائية للذرة (مثل البروتون) تعمل على قياس سعة انعدام حجب النواة بسبب الالكترونات المسحوبة بعيداً بالذرات السالبة كهربائية المرتبطة بها . الا ان المعلومات التي يمكن الحصول عليها عن

الفصل الرابع

(Chemical forces)

القوى الكيميائية

بيناً في الفصول السابقة أهمية القوى الموجودة بين الذرات والأيونات لايجاد الخواص الكيميائية . وفي هذا الفصل نعطي دراسة أكثر تفصيلاً لها مع مقارنة الأنواع المختلفة منها . تتمثل النواحي المهمة لكل نوع من هذه القوى بقوتها النسبية . وكيفية تناقصها بسرعة مع زيادة المسافة الفاصلة . وما إذا كانت اتجاهية أولاً . إذ تعدّ الخاصية الأخيرة مهمة جداً عند اخذ تأثيرات القوة في ايجاد البنيات الجزيئية والبلورية . ولما كانت المسافة عاملاً مهماً لجميع تداخلات الطاقة . لذلك يجب ان يتقدم الشرح التفصيلي للمسافات الفاصلة بين الذرات (distances interatomic) . لأي شرح آخر بالنسبة للطاقات والقوى .

4-1 - المسافات الفاصلة بين النوى وانصاف الاقطار الذرية : (Internuclear distances and atomic radii)

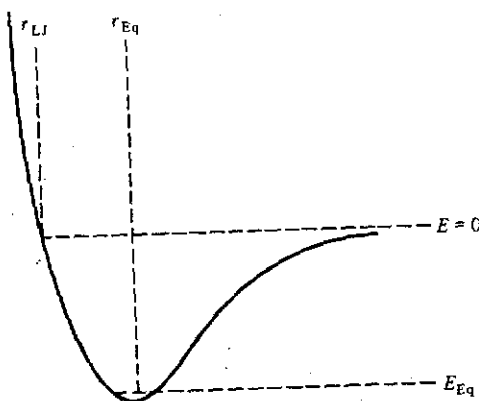
من المفيد جداً معرفة الطريقة المناسبة لافتراض المسافة الفاصلة بين النوى في الجزيئات وهكذا لقد اجريت بحوث واسعة في محاولة لوضع جداول بانصاف الاقطار الذرية بحيث يعطي مجموع اثنين منها المسافة بين النواتين في الجزيئة . لكن هذه الجداول تعددت وأخذت اتجاهات واسماء مختلفة . مثل جداول انصاف الأقطار : المتأصرة غير المتأصرة . الايونية ، التساهمية ، الفلزية وانصاف اقطار فاندرفالز إضافة الى الاصطلاح الغامض انصاف الاقطار الذرية (atomic radii) . تمثل هذه الانواع المختلفة من انصاف الاقطار انعكاساً لضرورة تشخيص ماتم قياسه بنصف القطر الذري مع ذلك يمكن تبسيط معالجة انصاف الاقطار الذرية بدون حدوث اخطاء غير مسموحة .

انصاف اقطار فاندرفالز :

إذا جلبت ذرتا غاز نبيل سوية بدون طاقة حركية تحاول ارباكهما فانهما تلتصقان مع بعضهما . تتمثل القوى التي تحافظ عليهما سوية بقوى تشتت لندن (London dispersion forces) الضعيفة التي ستشرح في فقرة لاحقة . وتأخذ المسافة الفاصلة بين النواتين قيمة بحيث تصبح قوى التجاذب الضعيفة في حالة اتزان تام مع قوى تنافر باولي (Pauli repulsive forces) . للأغلفة المغلقة (Closed shells) . فإذا كانت ذرتا الغاز النبيل متشابهتين وامكن تعيين

المسافة الفاصلة بين النواتين لكل ذرة كما لو كانت غير متاصرة او نصف قطر فاندر فالز
فمثلا يتكون الزينون ($Xenon: Xe$) الصلب من ذرات الزينون موزعة على مسافة
4.36 انكستروم لتعطي نصف قطر فاندر فالز مساوياً 2.18 انكستروم للزينون .

بالرغم من ان نصف قطر فاندر فالز قد يلاحظ في كونه كمية بسيطة لا تتغير . لكن
ذلك ليس صحيحاً . اذ يعتمد حجم الذرة على مقدار انضغاطها بالقوى الخارجية .
ففي البلورات المتكونة من ذرات الغاز النبيل تكون القوى ضعيفة نسبياً . ولكن التصادم
بين جزيئات الغاز يؤدي الى بذل قوى كبيرة . من المناسب عند التعامل مع الغازات
استعمال انصاف أقطار لينارد - جونس (Linnard - Jones radii) . اذ يمثل
نصف قطر لينارد - جونس نصف المسافة بين جزيئتين متجاورتين في الرص المحكم
(Closest packed) لا تمتلكان طاقة حركية غير تلك الطاقة التي تحصلان عليها
نتيجة لقوى التجاذب (فاندر فالز) بينهما . ويوضح الشكل (4 1) العلاقة بين انصاف
اقطار لينارد - جونس وانصاف الاقطار البلورية لفاندر فالز . تكون انصاف اقطار لينارد -
جونس دائماً أصغر للجزيئات الكروية . ولكن للحالات العامة في الكيمياء اللاعضوية
تعد انصاف الاقطار البلورية أكثر فائدة .



تمثيل العلاقة بين انصاف الاقطار البلورية وانصاف اقطار لينارد - جونس والطاقة المتطابقة فمسا .

حتى لوركرنا الأنتباه كلياً على أنصاف أقطار فاندرفالز المعينة بطرق إيجاد البنية البلورية فلا نجد لها ثابتة . فمثلاً . يتضح في رباعي فلوريد الزينون أن نصف قطر فاندرفالز لذرة الزينون يأخذ قيمة مقاربة من 1.7 أنكستروم أكثر من أخذه القيمة المقبولة 2.18 أنكستروم التي يتم الحصول عليها من الزينون الصلب . ينحصر تفسير ذلك في حقيقة أن الكثافة الالكترونية التي تسحبها ذرات الفلور . عالية السالبة الكهربائية . من الزينون تسبب اختزال حجم ذرة الزينون . إضافة الى أن الشحنات الجزئية (Xe^{+} / F^{-}) المستحدثة قد تؤدي الى تجاذب ذرات الفلور والزينون والتقارب بعضها من بعض بدرجة أكبر .

مع أنه ينبغي ، أن توقع تغير انصاف اقطار فاندرفالز اعتماداً على الذرات المحيطة . فقد امكن استخدامها لتعيين المسافات غير التأصلية بدرجة معقولة من النجاح . ويعطي الجدول (1 - 4) انصاف اقطار فاندرفالز لبعض الذرات .

قد توجد احياناً مجموعة مختلفة من القيم مثل $F = 1.35$ و $Cl = 1.80$. . . الخ حيث افترض باولي هذه القيم حين كانت القيم التجريبية المتوفرة قليلة اذ اعتمدت على تشابه القيمة بين انصاف اقطار فاندرفالز وانصاف الاقطار الايونية . ومع أنها دقيقة بدرجة معقولة . لكن تجمع القيم التجريبية لانصاف الاقطار البلورية بصورة سريعة ادى الى أهمال هذه القيم السابقة .

جدول 1 - 4 - انصاف الاقطار الذرية .

العنصر	انصاف اقطار فاندرفالز	انصاف اقطار الايونية	انصاف اقطار التساهمية	انصاف اقطار برارك سلاتر Bragg - Slater
1 . H	1.45 - 1.2	—	0.37	0.25
2 . He	1.8	—	0.5	—
3 . Li	1.8	(+ 1) 0.60	1.34	1.45
4 . Be	—	(+ 2) 0.31	1.25	1.05

0.85	0.90	(+ 3) 0.20	—	5.B
0.7	0.77	—	1.7 — 1.65	6.C
0.65	0.75	—	1.55	7.N
0.60	0.73	(- 2) 1.40	1.5	8.O
0.50	0.71	(- 1) 1.36	1.6 — 1.5	9.F
—	0.65	—	1.6	10.Ne
1.80	1.54	(+ 1) 0.95	2.3	11.Na
1.50	1.45	(+ 2) 0.65	1.7	12.Mg
1.25	1.30	(+ 3) 0.5	—	13.Al
1.10	1.18	—	2.1	14.Si
1.00	1.10	—	1.85	15.P
1.00	1.02	(- 2) 1.82	1.8	16.S
1.00	0.99	(- 1) 1.81	1.9 — 1.7	17.Cl
—	0.95	0.95	1.9	18.Ar
2.20	1.96	(+ 1) 1.33	2.8	19.K
1.80	—	(+ 2) 0.99	—	20.Ca
1.60	—	(+ 3) 0.81	—	21.Sc
1.40	—	(+ 4) 0.64	—	22.Ti
1.35	—	—	—	23.V
1.40	—	—	—	24.Cr
1.40	1.35	—	—	25.Mn
1.40	1.25	—	—	26.Fe
1.35	1.26	—	—	27.Co
1.35	1.21	—	1.6	28.Ni
—	1.16	—	—	—
1.35	—	(+ 1) 0.96	1.4	29.Cu
1.35	1.2	(+ 2) 0.74	1.4	30.Zn
1.30	1.2	(+ 3) 0.62	1.9	31.Ge
1.25	1.22	—	—	32.Ge
1.15	1.22	—	—	33.As
1.15	1.17	(- 2) 1.98	1.9	34.Se

1.15	1.14	(- 1) 1.95	2.0 - 1.8	35.Br
-	1.10	-	2.0	36.Kr
2.35	-	(+ 1) 1.48	-	37.Rb
2.00	-	(+ 2) 1.13	-	38 . Sr
1.80	-	(+ 3) 0.93	-	39 . Y
1.55	-	-	-	40 . Zr
1.45	-	-	-	41 . Nb
1.45	-	-	-	42.Mo
1.35	-	-	-	43 . Tc
1.30	-	-	-	44 . Ru
1.35	-	-	-	45 . Rh
1.40	-	-	-	46 . Pd
1.60	-	(+ 1) 1.26	1.6	47 . Ag
1.55	-	(+ 2) 0.97	1.7	48 . Cd
1.55	-	(+ 3) 0.81	1.6	49.. In
1.45	1.40	-	1.9	50 . Sn
1.45	1.43	-	2.2	51 . Sb
1.40	1.35	(- 2) 2.21	-	52 . Te
1.40	1.33	(- 1) 2.16	2.1	53 . I
-	1.30	-	2.12 - 1.95	54 . Xe
			2.2	
2.60	-	(+ 1) 1.69	-	55 . Cs
2.15	-	(+ 2) 1.35	-	56 . Ba
1.95	-	(+ 3) 1.18	-	57 . La
1.75	-	(+ 3) 0.97	-	71 . Lu
1.55	-	-	-	72 . Hf
1.45	-	-	-	73 . Ta
-	-	-	-	74 . W
1.35	-	-	-	75 . re
1.30	-	-	-	76 . Os
1.35	-	-	-	77 . Ir
1.35	-	-	1.8 - 1.7	78 . Pt
1.35	-	-	1.7	79 . Au

1.50		(+ 1) 1.37	1.5	80 . Hg
1.90	-	(+ 2) 1.10	2.0	81 . Tl
-	-	(+ 3) 0.95	2.0	82 . Pb
1.60			-	83 . Bi
1.90			-	84 . P Po
			-	58 . At
			-	86 . Rn
	1.45		1.9	92 . U
			2.0	CH ₃
			1.70	C ₆ H ₅

- 1 A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).
- 2 B. Fung, J. Phys. Chem., 69, 596 (1965)
- 3 B. Beagley, Chem. Commun., 388 (1966).
- 4 J.C. Slater, J. Chem. Phys., 41, 3199 (1964).
- 5 N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 90, 1199 (1968).
- 6 F. A. Cotton and D. C. Richardson, Inorg. Chem., 5, 1851 (1966)
- 7 B. T. Kilbourn and H. M. Powell, J. Chem. Soc., A, 1688 (1970)
- 8 L. Pauling " The Nature of Chemical bond " 3 rd ed., N.Y., (1960)

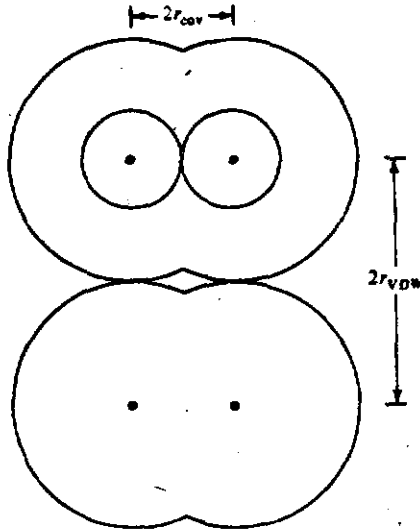
ب - انصاف الاقطار الايونية (ionic radii) :

لقد اعطينا في الفصل الثاني شرحاً وافياً لانصاف الاقطار الايونية . اما الشرح الحالي .
فانه ضروري فقط ليشير الى ان الفرق الأساس بين انصاف الاقطار الايونية وانصاف اقطار
فاندر فالز ينحصر في الاختلاف بين قوى التجاذب وليس بالاختلاف في قوى التنافر .
فمثلاً . تمثل المسافة بين الايونات في فلوريد الليثيوم المسافة التي يتوازن عندها التنافر بين
قلب (Li⁺) He وقلب (F⁻) Ne مع التجاذب الالكتروستاتيكي أو قوة مادلونك .
تكون طاقة التجاذب للمركب Li⁺ F⁻ اكثر من 100 كيلو سعرة لكل مول وتكون
طاقة لندن في He - Ne بحدود 1 كيلو سعرة لكل مول . ولهذا . فان القوى في بلورة
LiF اكبر كثيراً والمسافة بين الايونات (2.01 انكستروم) أقل مما هو متوقع عن اضافة
انصاف اقطار فاندر فالز لكل من He و Ne (4 3 انكستروم) .

(Covalent radii) :

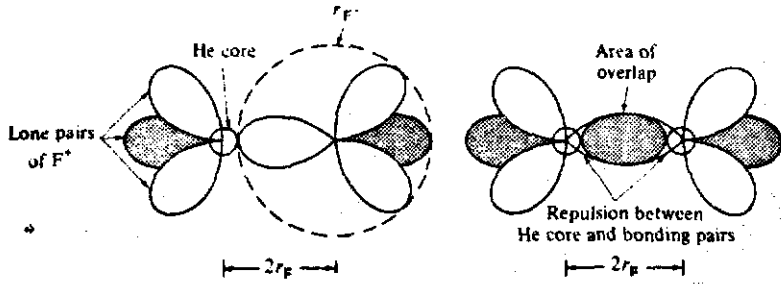
ج- انصاف الاقطار التساهمية

تساوي المسافة الفاصلة بين النواتين في جزيئة الفلور 1.42 انكستروم وهي اقصر من مجموع نصفي قطري فاندرفالز. من الواضح ان الاختلاف يعود الى حقيقة تداخل السحابات الالكترونية لذرات الفلورة بدرجة واسعة في اثناء تكوين آصرة فلور - فلور . على حين يحدث تداخل بسيط لانصاف اقطار فاندرفالز (الشكل 4 - 2) بسبب السرعة التي تزداد فيها الطاقات التنافرية مع تناقص المسافة .



شكل 4 - 2 - توضيح الاختلاف بين انصاف اقطار فاندرفالز وانصاف الاقطار التساهمية في جزيئة الفلور .

و لا يمكن الافتراض ان مسافة الاتزان في جزيئة الفلور هي المسافة التي يحدث عندها اعلى تداخل بين الاوربتالات التأصيرية . على اية حال . اذا كانت الوضعية بهذه الصورة . فان جزيئة الفلور تضعف الى ان تصبح النواتان متطابقتين مما يؤدي لان تأخذ الدوال الموجية الاوربتالية توزيعات فراغية متشابهة واعلى تداخل ممكن . من الواضح ان هذا لا يحدث بسبب التنافرات بين النواتين الموجبتين والتنافرات بين الالكترونات . اذا افترضنا ان جزيئة الفلور تصبح بشكل $F + F$. امكن تصويرها كما هو مبين في الشكل (4) (3) . يمكن تعيين نصف قطر قلب الهليوم من حسابات بولتك لأيون $F + 7$. ويمكن الافتراض ان



تكا 4 3 . (أ) جزيئة المزدوج الايوني الافتراضية $F^+ - F^-$ توضح التافيرين الالكترونيات الداخلية
(ب) تمثيل اكثر صحة للتناورات بين الالكترونيات الداخلية والالكترونيات الغلاف التكافوي

المسافة $F^+ - F^-$ تساوي $1.43 = 1.36 + 0.07$ انكستروم ، اذ انها في توافق جيد مع
القيمة التجريبية 1.42 انكستروم . وتمثل القيم المطابقة للمهاوجينات الاخرى كالاتي
2.07 ازاء (Cl) 1.99 ازاء (Br) 2.28 ازاء (I) 2.67 . ولا يعني
ذلك ان التآصر في جزيئات الهاالوجين ايوني . لكن العامل الرئيس في ايجاد انصاف
الاقطار التساهمية هو حجم السحابة الالكترونية لقلب الذرة التي تقع تحت الغلاف
التكافوي . ويشار اليه عادة بنصف قطر فاندر فالز لقلب الذرة .

يعطي الجدول (4 - 1) انصاف الاقطار التساهمية التي تم الحصول عليها بتقسيم
مسافات الآصرة المتجانسة النوى على اثنين . في معظم الحالات لا توجد قيمة لطول الآصرة

الاحادية المتجانسة النوى مما يؤدي الى تعيين نصف القطر التساهمي بطريقة غير مباشره
بطرح نصف القطر التساهمي للعنصر B في الجزيئة غير المتجانسة AB للحصول على
نصف قطر العنصر A

جدول 4-2 - مقارنة انصاف الأقطار التجريبية والنظرية (انكستروم) .

نصف القطر التجريبي (r_{exp})	$r_A + r_B$	الآصرة	الجزيئة
0.92	1.08	HF	HF
1.28	1.36	HCl	HCl
1.42	1.51	HBr	HBr

1.61	1.70	HI	HI
1.63	1.70	ClF	ClF
1.76	1.85	BrF	BrF
2.14	2.13	BrCl	BrCl
2.32	2.32	ICl	ICl
1.09	1.14	CH	CH ₄
1.36	1.48	CF	CF ₄
1.76	1.76	CCl	CCl ₄
1.94	1.91	CBr	CBr ₄
2.15	2.10	CI	CI ₄

يتضح ان القيم في الجدول (4-1) قيم مضاعفة . أي انه يمكن تعيين مسافة الآصرة التساهمية في الجزيئة AB_n بصورة معقولة من مجموع $r_A + r_B$ ويعطي الجدول (4-2) بعض القيم النموذجية لذلك ، حيث يلاحظ التوافق جيداً بدرجة كافية . في حالة الجزيئات التي تحتوي على ذرات معوضة كبيرة حول الذرة المركزية الصغيرة ، كما في CBr₄ و Cl₄ ، بسبب الازدحام بعض الاستطالة في الآصرة ، ويوجد عدد من الحالات يكون فيها ناتج جمع انصاف الأقطار غير مقنع ، على سبيل المثال . تعطي مسافات الآصرة المثال تعطي مسافات الآصرة H-H و الآصرة F-F القيم 0.74 ، 1.42 على التوالي . التي ينتج عنها انصاف الاقطار التساهمية 0.71 ، 0.37 انكستروم . على اية حال . لا يكون طول الآصرة في جزيئة HF مساوياً 1.08 انكستروم بل يساوي 0.92 انكستروم . فاذا افترضنا ثبوت حجم ذرة الفلور ، فان نصف قطر ذرة الهيدروجين في HF يساوي 0.21 انكستروم . ويمكن ان نفترض ايضاً ان الفلور اصغر بعض الشيء في جزيئة HF عما هو عليه في جزيئة F₂ وهذه الوضعية غير مرغوبة جداً . لذلك . نفترض ان ذرة الهيدروجين فريدة من نوعها فهي لا تمتلك الكترونات داخلية تنافرية لتعيين نصف القطر التساهمي لكن عند التأصر يعمل البروتون على الاختراق الجزيئي للسحابة الالكترونية في الذرة الاخرى ويتم تعيين طول الآصرة من التجاذب بين الالكترونات والنواة والتنافرين النواتين .

ينتج الانحراف الكبير عن قاعدة الجمع من تأثير الاختلافات في السالية الكهربائية بين الذرات المتأصرة . يلاحظ عادة ان طول الآصرة بين الذرة الموجبة كهربائياً والذرة السالبة كهربائياً اقصر بعض الشيء عما هو متوقع اعتماداً على انصاف اقطارهما التساهمية

المعينة ، وقد اقترح سكوماكر (Schomaker) وستيفنسن (Stevenson)
العلاقة الآتية :

$$r_{AB} = r_A + r_B < 0.09 \Delta x \quad \dots \dots \dots (1)$$

اذ تمثل Δx الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرتين B, A . وقد شرح ويلز (wells)* القصور في المعادلة (1) واقترح بولنك** بعض التطورات لتحسين دقتها . لن نشرح هذه التفاصيل هنا لكن قصر الأصره في هذه الجزينات واضح .

تكون الاواصر المستقطبة غير المتجانسة اقوى دائماً مما هو متوقع اعتماداً على الاواصر المستقطبة المتجانسة المطابقة (انظر الشرح عن طاقة الريبزونانس الأيونية الميئة في الفصل الثالث) لذلك ترتبط الذرات في الجزئية AB بقوة اكبر وتنضغط بعض الشيء نسبة الى وضعيتها في الجزيتين AA, BB اللتين تعدان الاساس لكل من انصاف الاقطار التساهمية r_A, r_B .

د - انصاف الاقطار الذرية لبراك - سلاتر :

(Bragg - Slater atomic radii)

لقد فقد الاصطلاح نصف قطر الذري الكثير من اهميته بسبب تطبيقه بشكل غير محدد بالنسبة لانصاف الاقطار التساهمية وانصاف اقطار فاندرفالتر . وبالمجموعة نفسها من القيم . لذلك ينبغي الحذر عند استخدام انصاف الاقطار الذرية مالم يحدد المؤلف او الباحث طريقة قياسها . واحدى مجموعات انصاف الاقطار الذرية المفيدة اقترحها براك ووسعها سلاتر . فقد لاحظ كل منهما انه بالرغم من الاختلافات في انواع التآصر (ايوني . تساهمي او وسطي بين الاثنين) . يمكن الحصول على تعيينات جيدة للمسافات الفاصلة بين النواتين بجمع انصاف اقطار ذرية ثابتة . تشابه انصاف الاقطار هذه بدرجة كبيرة مع انصاف الاقطار التساهمية لعناصر عديدة وتميل لتكون اكبر بمقدار 0.85 انكستروم من انصاف اقطار الايونات الموجبة واقل بمقدار 0.85 انكستروم من انصاف اقطار الايونات السالبة . وهكذا . فهي تمثل . بطريقة تقريبية . حجم القلب الداخلي من الالكترونات حيث تبين التقارب الذي يمكن ان تصله الذرتان من بعضهما . فاذا كانت الأصره ايونية . يتقلص قلب الايون الموجب قليلاً . لكن السحابة الالكترونية للايون

* A. F. Wells, J. Chem. Soc., 55 (1949).

**L. Pauling " The nature of Chemical bond " , N. Y. (1960), PP. 228 - 230.

السالب تصبح أكثر حرمة قليلاً بحيث يكون مجموع الاثنین مساوياً تقريباً لمجموع انصاف اقطار النوعيات غير المشحونة الاصلية . مع ان انصاف اقطار براك-سلاتراقل دقة من انصاف الاقطار المتخصصة (انصاف الاقطار الايونية في الشبكات البلورية وانصاف الاقطار التساهمية في الجزينات) فانها تبين الحاجة لايجاد ما اذا كان التأصر ايونياً كلياً او تساهمياً . كذلك تعمل لتذكركنا عن التصنع الموجود في اصطلاح التأصر الايوني والتساهمي .

4-2- انواع القوى الكيميائية

أ- التأصر التساهمي :

لقد شرحنا هذا الموضوع بصورة واسعة في الفصل الثالث . لهذا نبين هنا بعض النواحي المناسبة للمقارنة مع القوى الاخرى . بصورة عامة . تعد الاصرة التساهمية آصرة اتجاهية قوية نتيجة لخاصية التداخل التي تعطي اعلى قوة للاصرة . وقد لاحظنا سابقاً امكانية استعمال مضمون ذلك لايجاد البنية الجزيئية . تبين القيم النموذجية الاتية لبعض الاواصر التساهمية التقية قوة هذا النوع من التأصر . فمثلاً $P - P = 50$ كيلوسعرة لكل مول . $C - C = 83$ لكل كيلوسعرة مول $H - H = 103$ كيلوسعرة لكل مول . يلاحظ أن الذرات الصغيرة تتداخل بصورة افضل من الذرات الكبيرة ولهذا فهي تكون اواصر اقوى . ويمكن للاستقطاب ان يرفع من قوة الاصرة . وهكذا . نجد بعض الاواصر الاقوى مثل $Si - F$ (التي قد تحتوي بعض تأصر باي أيضاً) . 135 كيلوسعرة لكل مول . وتكون الاواصر المستقطبة المتجانسة بين الذرات الصغيرة التي تحتوي مزدوجات الكترونية منفردة تنافرية ضعيفة . نوعاً ما . فمثلاً $N - N = 39$ كيلوسعرة لكل مول $F - F = 37$ كيلو سرعة لكل مول . لكن القاعدة العامة التي يمكن اتباعها هي ان للاصرة التساهمية النموذجية قوة تتراوح بين $70 - 100$ كيلوسعرة لكل مول . وكما ستلاحظ . يمثل هذا هذا النوع من التأصر اقوى التداخلات باستثناء الاواصر الايونية .

بسبب التعقيد الذي تتضمنه القوى العاملة في الاصرة التساهمية لا يمكن كتابة دالة طاقة موجية بسيطة كما لقوى التجاذب الالكتروستاتيكي مثل تجاذب ايون - ايون ومزدوج قطبي - مزدوج قطبي . مع ذلك . يمكن وصف الطاقة التساهمية وصفاً قوة قصيرة المدى (اذا تحركت الذرات بعيداً بعضها عن بعض . تناقص التداخل) .

ب - التآصر الأيونية :

يمكن الحصول على قوة الاصرة الأيونية النقية بين أيونين بدرجة جيدة من الدقة بمعادلة بورن (الفصل الثاني) . وبإهمال القوى التنافرية وقوى فاندر فالز . . . الخ . يمكن تعيين طاقة المزدوج الأيوني . ببساطة . كالآتي :

$$E = -\frac{Z^+ Z^-}{r} \dots\dots\dots (2)$$

يمكن للإيونات الصغيرة جداً مثل F^- و Li^+ تعيين طاقة الاصرة التي تساوي 164 كيلوسعة لكل مول . ووجدت القيم التجريبية للتفكك إلى الأيونات بمقدار 180.5 كيلوسعة لكل مول و 137.5 كيلوسعة لكل مول للتفكك إلى الذرات . وتكون الطاقة المطابقة للإيونات الكبيرة مثل Cs^+ و I^- صغيرة أو ما يقارب نصف ماهي عليه في الحالة الأولى . من الثابت ان قوة الآواصر الأيونية تأخذ التسلسل نفسه من القيم كما للآواصر التساهمية . لكن الملاحظة الشائعة في كون الآواصر الأيونية أقوى من التساهمية يحتمل أن تكون نتيجة للخطأ في تفسير ظواهر درجات الانصهار والغليان التي ستشرح فيما بعد .

لا يعد الناصر الأيوني اتجاهياً إذا كان الكترولستاتيكي نقياً . ويكون جذب أيون لآخر مستقلاً تماماً عن الاتجاه . لكن الحجم واعداد الأيونات هي التي تعين البنية البلورية . مقارنة مع القوى الأخرى . يكون التآصر الأيوني غير حساس نسبياً للمسافة - من الثابت ان القوة بين أيونين تتناسب عكسياً مع مربع المسافة بينهما ولهذا تتناقص بسرعة مع زيادة المسافة ، لكن في القوى الأيونية تكون أقل كثيراً عما في معظم القوى الكيميائية الأخرى .

ج - قوى أيون - مزدوج قطبي (ion - dipole forces) :

شرحنا في الفصل السابق العوامل المختلفة التي تؤثر على قيمة عزم المزدوج القطبي في الجزئيات المستقطبة . نكتفي في الشرح الحالي بتصوير المزدوج القطبي الجزئي على أنه شحنتان متعاكستان ومتساويتان (q^\pm) منفصلتين بالمسافة r' ، لذلك يعطى عزم المزدوج القطبي ، μ ، بالعلاقة الآتية :

$$\mu = qr' \dots\dots\dots (3)$$

عند وضع الجزئية في مجال كهربائي تحاول المزدوجات القطبية ترتيب نفسها لتصبح

ايونية الاواصر من هذا القياس التجريبي قليلة . يعود سبب ذلك الى تعيين الازاحة الكيميائية . التي تقاس تجريبياً . بمجموع كل المجالات المغناطيسية حول النواة . ليس فقط تلك المجالات للالكترونات الناصرية القريبة وانما التأثيرات المتباينة الاتجاهات (anisotropic effects) للمجالات المغناطيسية الناتجة عن الذرات التي قد

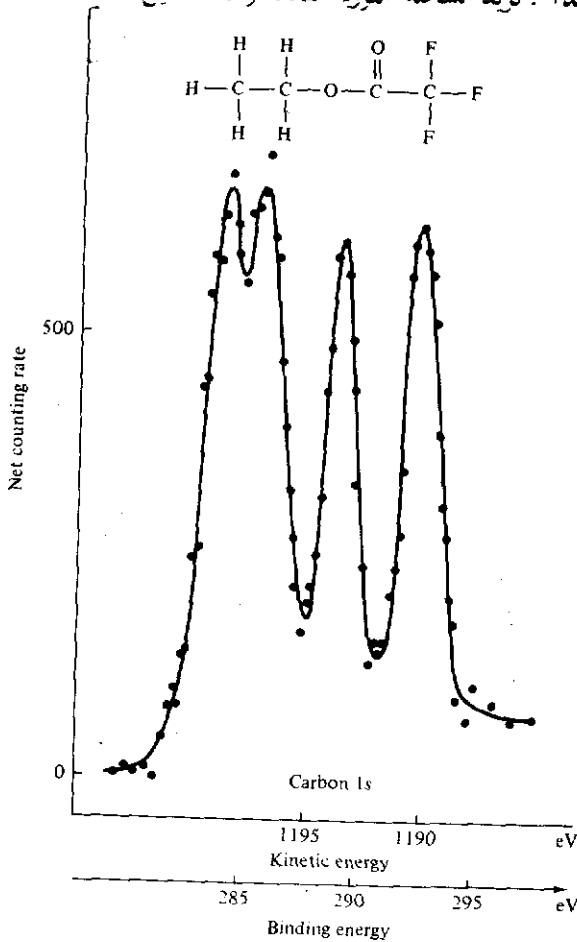
تكون بعيدة بعدة اواصر . هكذا . بالرغم من اعطاء الازاحة الكيميائية لمعلومات قيمة عن نوع البروتونات (او النوى الاخرى) الموجودة في الجزيئة . لكنها لاتنتهي اية معلومات كمية عن ايونية الاواصر .

بعد ثابت الأزواج البرمي (spin spin coupling constant) قياساً ثانياً مشتقاً من الرزونانس النووي المغناطيسي (NMR) . اذ يمثل قياس تداخل النواتين من خلال الالكترونات بينهما . وهكذا . فهو حساس للكثافة الالكترونية عند النواة وقد يكون كاشفاً مفيداً للتأثيرات الايونية . على أية حال . كما في حالة تأثير Mossbauer اضافة الى تأثيرات السالبة الكهربائية تؤدي خاصية s دوراً مهماً (الاوربتال الوحيد ذو الكثافة الالكترونية عند النواة) وليس هناك اتفاق معتدل للاهمية النسبية للتهجين وتأثيرات السالبة الكهربائية

يمثل التحليل الطيفي الفوتو الكتروني بالاشعة السينية (X PS X - ray photoelectron spectroscopy) الطريقة الفيزيائية الاخيرة التي يمكن استخدامها لايجاد الشحنات على الذرات في الجزيئات . تسمى هذه الطريقة احياناً التحليل الطيفي الالكتروني للتحليل الكيميائي (ESCA) Electron spectroscopy for chemical analysis . مع ان الاسس التي يشتمل عليها هذا النوع من التحليل الطيفي معروفة منذ فترة ليست قصيرة . فقد استعملت هذه الطريقة في السنوات القليلة الماضية لهذا النوع من الحسابات . تشتمل الطريقة على تأين الكترونات القلب (Core electrons) الداخلية في الذرة بالاشعة السينية . وتعرف طاقة الفوتونات المسببة للتأين من تردداتها ($E = h\nu$) . لذلك يصبح بالامكان قياس الطاقة الحركية للالكترونات المتأينة بالفوتونات . يمثل الفرق بين هاتين الكميتين كمية الطاقة (الطاقة الرابطة) التي يجب ان نهبأ للتغلب على جذب النواة للالكترون .

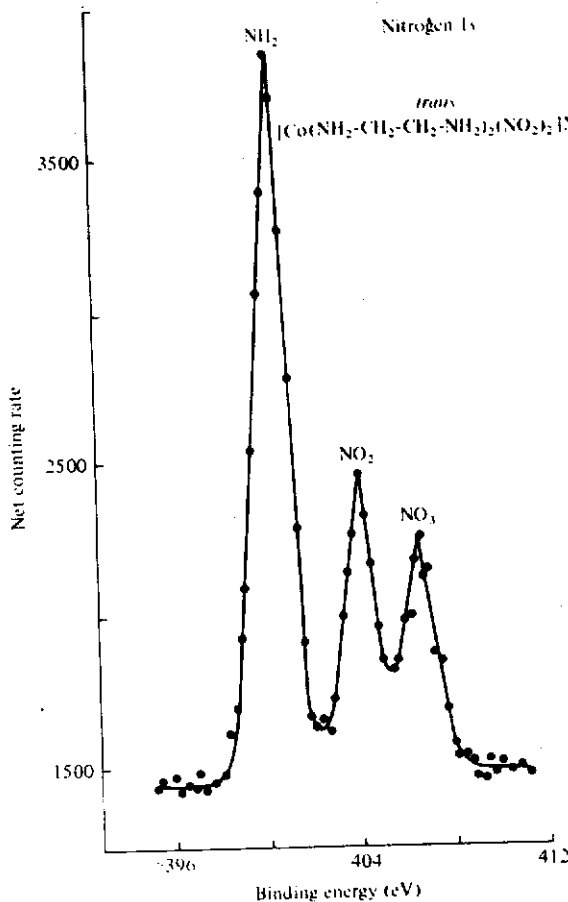
يفترض عادة أن لالالكترونات القلب تأثيراً ضئيلاً جداً على الخواص الناصرية في الذرة . ولهذا ليس لها أهمية كيميائية . ومع انه قد لا يكون لها تأثير مهم على الناصر .

لكن العكس صحيح . فقد لوحظ أن المحيط الكيميائي للذرة يعكس بدقة بالطاقة الرابطة .
 لتأخذ على سبيل المثال الشكل (3-70) الذي يوضح الطيف الفوتو الكتروني الناتج
 لالكترونات 1s للكربون في الاثيل ثلاثي فلورواستيت . اذ تلاحظ كل من ذرات
 الكربون الاربع بشكل قمة مميزة في الطيف . وللتأكد . يكون انفصام ذرات الكربون في
 المثيل والمثلين قليلاً . يمكن هنا ربط الطاقات الربطة النسبية مع المحيط حول ذرة الكربون
 وتمتلك الذرة التي تكون في محيط اقل موجياً كهربائياً (CH_3) او طاقة في حين تمتلك
 الذرة اعلى طاقة رابطة في المحيط الاكتر سالبية كهربائية (CF_3) . يجب أن يكون ذلك
 متوقعاً لان المعوضات السالبة كهربائياً تعمل على زيادة الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة
 الكربون . وهكذا . تزيد الشحنة النووية الفعالة وطاقة التأين .



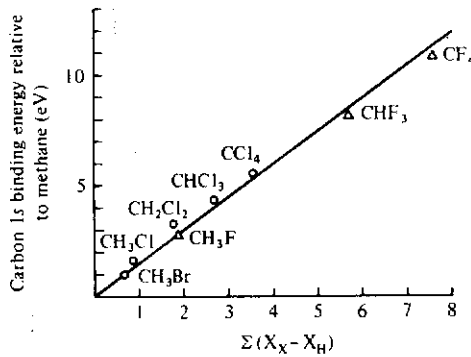
شكل 3 70 الطيف الفوتو الكتروني لاوربتال 1s للكربون في الاثيل ثلاثي فلورواستيت
 موضحة العلاقة بين الطاقة الرابطة والمحيط الكيميائي للذرة الكربونية .
 (ethyl trifluoroacetate)

يوضح الشكل (3-71) الطيف الفوتو الكتروني لاوربتال $1s$ في النتروجين لمعقد الكوبلت الثلاثي الموجب الحاوي على ثلاثة انواع مختلفة من ذرات النتروجين . مرة ثانية ، لكل نوعية قمة مميزة وتناسب مساحة الحزم مع عدد ذرات النتروجين من كل نوع . اذ أن ذلك متوقعا لأن عدد الالكترونات المتأينة يجب أن يتناسب مع عدد الذرات الموجودة لتقصف (bombarded) بالأشعة السينية .



شكل 3 71 الطيف الفوتو الكتروني لاوربتال $1s$ في النتروجين للمعقد *trans* - dinitrobis (ethylene diamine) cobalt (III) nitrate . لاحظ العلاقة بين الطاقة الرابطة وحالة الاكسدة للنتروجين .

تشجع هذه الطريقة التقنية التطبيق الواسع في الكيمياء لكن الشرح الحالي محدد بالنسبة لاستعمالها قياساً للشحنات الجزئية على الذرات في الجزيئات. وقد اجريت دراسات عديدة تبين العلاقات من هذا النوع. في احدى هذه الدراسات. تنضح العلاقة الجيدة للطاقة الرابطة لالكترونات Electron للكربون في هاليدات الميثان مع السالبية الكهربائية وعدد ذرات التروجين الموجودة كما هو مبين في الشكل (3-72). يعكس الطرق التي شرحت سابقاً في هذه الفقرة. يظهر التحليل الطيفي الفوتو الكتروني بالاشعة السينية أنه يرتبط مباشرة بالشحنة الجزئية بدون التعقيدات الناتجة عن وجود حد ثان مثل التهجين على اية حال. ينبغي الاشارة الى ان استعمال هذه الطريقة ماتزال جديدة نسبياً كما يوجد بعض الاختلاف بالنسبة لاستعمالها قياساً للشحنة مع ذلك من المحتمل ان يصح القول ان التحليل الطيفي الفوتو الكتروني بالاشعة السينية سيؤدي دوراً مهماً ومتزايداً في تجارب ايجاد توزيع الكثافة الالكترونية في الجزيئات.



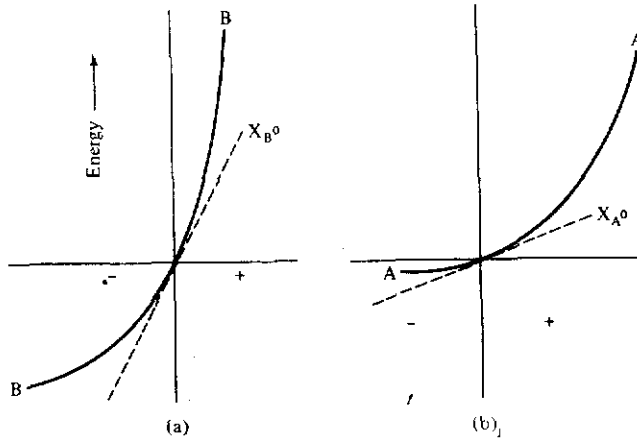
شكل 3-72 - الطاقات الرابطة لاوربتال 1s في الكربون (نسبة الى الميثان) لهاليدات الميثان ازاء مجموع الاختلافات في السالبية الكهربائية بين الهالوجينات والهيدروجين.

اذا كانت الفوتونات القاصفة ذات طول موجي (wavelength) طويل وطاقة واطئة. فإن طاقتها تطابق الطاقة الضرورية لتأين الالكترونات في الغلاف التكافوي بدلاً من الالكترونات القلب الواقعة تحتها. يعد هذا النوع من التحليل الطيفي الفوتو الكتروني مفيداً في ايجاد طاقة الاوربتالات الجزئية المشاركة في التآصر. بالتشابه مع التحليل الطيفي الفوتو الكتروني بالاشعة السينية. تعد هذه الطريقة جديدة نسبياً ولم تدرس بصورة واسعة بعد.

واخيراً . ينبغي التأكيد على ان كل من هذه الطرق التقنية التي شرحت هنا تمثل اداة جيدة لدراسة خواص الجزيئات غير الخواص الايونية وتوزيع الشحنة . يمكن ان تستعمل كل منها لتمييز الذرات في محيط كيميائي معين يختلف عن المحيط الذي تقع فيه الذرات الاخرى . ولهذه المعلومات وغيرها من المعلومات ذات العلاقة فائدة مباشرة اكثر من تلك المعلومات المحدودة التي تهيؤها عن توزيع الشحنة .

10- تساوي السالبية الكهربائية (electronegativity equalization) :

افترض ساندرسون (Sanderson) انه عند تكوّن الأصرة بين ذرتين توّاح الكثافة الإلكترونية من احدى الذرات الى الاخرى حتى تصبح السالبية الكهربائية للذرتين متساوية . يكون في البدء لذرة العنصر الاكثر سالبية كهربائية قوة اكبر لجذب الإلكترونات (الشكل 3-73) ولكن مع حركة الكثافة الإلكترونية تجاه تلك الذرة



شكل 3-73 معني العلاقة بين طاقة التأيّن واللفة الإلكترونية (الخط الكامل) والسالبية الكهربائية (الخط المنقطع) لذرة العنصر الاكثر سالبية (A) وذرة العنصر الاقل سالبية (B) .

فانها تصبح سالبة وتقل قوة جذبها للإلكترونات . وبالعكس ذلك تصبح الذرة الثانية التي فقدت الكثافة الإلكترونية موجبة نوعاً ما وتعمل على جذب الإلكترونات بصورة افضل عما كانت متعادلة . تستمر هذه العملية الى ان يصبح جذب الذرتين للإلكترونات متساوياً . حيث تساوى عند هذه النقطة السالبية الكهربائية ويتوقف انتقال الشحنة (الشكل 3-74) .

$$x_A = a_A + b_A \delta_A = x_B = a_B - b_B \delta_A \quad (77)$$

$$\delta_A = \frac{a_B - a_A}{b_A + b_B} \quad (78)$$

يمكن تعيين الشحنات الجزئية في جزيئة HCl بالمعادلة (78) باستخدام القيم المناسبة لكل من a, b المبينة في الجدول (10 - 3) $a_H = 7.17, b_H = 12.95$

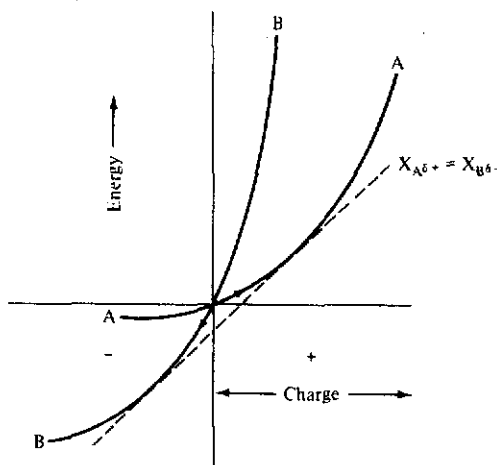
$$\delta_H = \frac{9.38 - 7.17}{11.30 + 12.85} = + 0.09 \quad (79)$$

قد يلاحظ ان الشحنة المحسوبة بهذه الطريقة اوطأ نوعاً ما من الشحنة المحسوبة باستخدام المعادلة (71) ، يعد ذلك نتيجة عامة حيث تعطي المعادلة (78) قيماً اوطأ دائماً من القيم التي تعطيها المعادلة (71) . اذا كانت طاقة التآين الكلية (بضمنها اللفة الالكترونية) الطاقة الوحيدة المشاركة في توزيع الشحنة فان المعادلة (78) تكون صحيحة بدرجة عالية من الدقة ، لكن في الجزيئات يوجد طاقتات أخرى ، مهمة ايضاً ، اذ تميل طاقة التبادل المصاحبة لتداخل الاوربتالات الى التناقص اذا كان انتقال الشحنة كبيراً .

وتميل طاقة مادلونك (Madlung energy) . التي تعطي هذا الاسم لانها تشابه الطاقة الملاحظة في البلورات الأيونية) الناتجة عن تجاذب A^+ مع B^- (خلال الجزيئة) الى زيادة الايونية . مع ان هذه العلاقات تمحو بعضها بعضاً لانها تعمل في اتجاهات متعاكسة ، تؤخذ المعادلة (78) بشكل تقريب وصفي مفيد . تشير الحسابات المدروسة بعناية الى ان الشحنات الناتجة عن المعادلة (78) واطئة نوعاً ما . لكنه يجب التاكيد على انه لا يوجد اتفاق عام عن الشحنات الحقيقية في الجزيئة .

يتضح مما تقدم في هذا الفصل ان التآصر التساهمي اكثر تعقيداً من التآصر الأيوني . وبالرغم من امكانية معالجة الاخير بالطرق الالكتروستاتيكية الكلاسيكية . تحتاج معالجة التآصر التساهمي الى تقريبات ميكانيك الكم . وبسبب استحالة وصف الجزيئات من خلال معادلة شرودنكر ، لجأ الكيميائيون الى التقريبات . تتراوح هذه التقريبات من كونها جيدة جداً لحالة الجزيئات ثنائية الذرة البسيطة . مثل جزيئة الهيدروجين . الى تقريبات فقط في حالة الجزيئات المعقدة . تعمل الطريقتان الرئيستان لاعطاء الحلول

التقريبية ، طريقة آصرة التكافؤ والاوربتال الجزئي ، بأشكال متعددة على اكمال بعضها البعض الآخر بدلاً من التزامم فيما بينهما . وتعد النظرية المتطورة حديثاً الاوربتالات الفراغية غير المزدوجة (nonpairing spatial orbitals, NPSO) بطرق متعددة وسطية بينهما - ينبغي أن يكون التلميذ متمرساً على الطرق الثلاث ومستعداً لتطبيق الطريقة الافضل في الحالة المعنة



شكل 3 - 74 - تطابق منحنيات طاقة التأين - الفة الكترونية للذرة الاكتر سالية كهربائية (B) والذرة اشقل سالية كهربائية (A) . يعطي الخط المنقطع نقطة التماس المشتركة حيث تساوى الساليات الكهربائية

اما مسألة استقطاب الاواصر غير المتجانسة انوى ، فانها تمثل احدى المسائل الصعبة وليس لها اجوبة مناسبة ، وقد افترضت تقريبات عديدة بسبب اهمية معالجة الاستقطاب الجزئي ، ولا تعد اي منها ناجحة كلياً . اذ انه من الضروري دائماً تطبيق التقريبات اعتماداً على الوضعية نفسها .

تمارين

3-1 - ما النقاط المهمة التي تميز تكوّن الأصرة التساهمية . وهل يمكن لاوربتالات

الاشترك في تكوين مثل هذه الاواصر ؟

3-2 - ارسم بنيات لويس للجزئيات الآتية واقترح التناسق الهندسي المناسب لكل منها :



3-3 - ما التحسينات التي ادخلها هيتلر ولندن على المعادلة الموجبة لجزئته الهيدروجين

حسب وصف نظرية آصرة التكافؤ . كيف كانت النتائج بعد ذلك التحسين ؟

3-4 - اذكر اهم التقريبات التي يتم اجراؤها لحل معادلة شرودنكر وتعيين الاوربتالات

الجزئية المختلفة بالنسبة للذرات متعددة الالكترونات .

3-5 - بين بالرسم الترتيبات التي تأخذها الاوربتالات الذرية لينتج عنها التداخل

الموجب والتداخل السالب . وبين ايضاً تماثل الاوربتالات الجزئية الناتجة عنها

موضحاً اوربتالات سكما واوربتالات باي .

3-6 - بين بالرسم مخططات مستوى طاقة الاوربتال الجزيئي في الجزئيات ثنائية الذرة

مفترضاً :

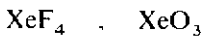
ا- عد م حدوث امتزاج بين اوربتالات p, s .

ب- حدوث بعض الامتزاج بين اوربتالات p و s .

3-7 - ما المقصود بالتهجين . وضح ذلك بالنسبة لذرة الكربون في جزئته الميثان واذكر

اهم المهجنات التي قد تأخذها الجزئيات المختلفة .

3-8 - ارسم بنيات لويس للجزئيات الآتية واقترح التناسق الهندسي الجزيئي لكل منها



متضمننا الانحرافات المتوقعة :

3-9 - وضح تأثير وجود المزدوجات الألكترونية المفردة على بنية الجزئيات التي

تحتويها .

3-10 - بين بالرسم تأثير تناقص السالية الكهربائية للذرة X في المركب AX على

حجم المزدوج الالكتروني التاصري .

3- 11 - تأخذ فلوريدات الميثان زوايا الأصرة الآتية:

F - C - F	H - C - H	
--	112 - 110	CH ₃ F
0.1 + 108.3	0.4 + 111.9	CH ₂ F ₂
0.75 + 108.8		CHF ₃

الجزئية

أ- أحسب حاصية د التي تستعملها ذرة الكاربون في الأوربتالات المتجهة الى ذرات الهيدروجين والفلور.

ب- اشرح النتائج بدلالة قاعدة الانحناء (Bent's rule)

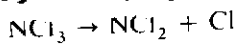
3- 12 - ارسم بنيات الأصرة المنحنية (bent bond) للجزئيات CO₂ و OCCl₂ و OsF₄ وقارنها مع بنيات σ - π للجزئيات نفسها . هل توجد أية اختلافات ملموسة؟

3- 13 - احسب السالبيه الكهربائيه للهيدروجين من طاقة التأين والألفة الالكترونيه.

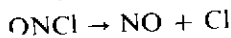
3- 14 - وضح الأنواع المختلفه من الرزونانس وبين اهمية هذه الظاهرة بالنسبة لنظرية آصرة التكافؤ . اشرح الظاهرة التي تكافئ الرزونانس في نظرية الاوربتال الجزئيه وقارنها معه

3- 15 - ماهي نظرية الرباعي المزدوج للينيت . وضح كيفية استعمال هذه النظرية للتغلب على الصعوبات التي تلاقها نظرية آصرة التكافؤ البسيطة .

3- 16 - لا تكون الطاقة اللازمه لكسر الأصرة ثابتة دائماً من جزئية الى اخرى . فمثلاً :



$$\Delta H = 90 \text{ KCal/mole}$$



$$\Delta H = 38 \text{ KCal / mole}$$

اقتراح سبباً للاختلاف بمقدار 50 كيلو سرعة لكل مول بين القيمتين من الانثالبي
3- 17 - وضح العوامل المختلفه التي تؤثر على تغير السالبيه الكهربائيه للذرة في الجزئيات المختلفه .

3- 18 - ما اهم طرق تعيين السالبيه الكهربائيه . قارن بين هذه الطرق مبيناً محاسن ومساوىء كل منها واختر افضلها موضحاً سبب هذا الاختيار .

11

12

13

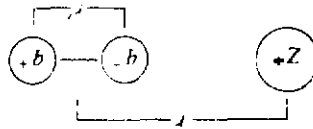
14

متراصة مع اتجاه المجال . فاذا كان المجال ناتجاً عن ايون . فانها تترتب بحيث تكون النهاية المتجاذبة (النهاية ذات الشحنة المعاكسة لشحنة ذلك الايون) موجهة تجاه الايون والنهاية التنافرية موجهة بعيداً .

من هذه الناحية . قد يعتقد ان قوى ايون - مزدوج قطبي قوى اتجاهية لانه ينتج عنها الترتيب المفضل للجزيئات بالرغم من كون القوى الالكتروستاتيكية غير اتجاهية .
تعطى الطاقة الكامنة لتداخل ايون - مزدوج قطبي بالعلاقة الآتية :

$$E = - \frac{|Z^+| \mu}{r^2} \quad (4)$$

اذ تمثل r الشحنة على الايون و r المسافة بين الايون والمزدوج القطبي للجزيئة :



تشابه تداخلات ايون - مزدوج قطبي مع تداخلات ايون - ايون باستثناء أنها اكثر حساسية بالنسبة للمسافة (بدلاً من r) وتميل لتكون اضعف بعض الشيء لان الشحنات المكونة للمزدوج القطبي (q^- . q^+) أقل كثيراً من الشحنة الالكترونية الكلية

تعد قوى ايون - مزدوج قطبي مهمة لمحاليل المركبات الأيونية في المذيبات المستقطبة حيث توجد النوعيات المتمذوبة (solvated) مثل $Na(OH_2)^+$ و $F(H_2O)^-$

(لمحلول NaF في الماء) . تكون هذه النوعيات المتمذوبة لبعض الايونات الفلزية ثابتة بدرجة كافية بحيث يمكن ان تعد نوعيات او ايونات مميزة مثل $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ويمكن ان يمثل هذا الايون بانه ناتج عن التداخلات الالكتروستاتيكية لايون - مزدوج قطبي . لكن هذا التبسيط اقل دقة من وجهات نظر اخرى .

د - تداخلات مزدوج قطبي - مزدوج قطبي

(dipole - di pole interactions) :

يمكن التعبير عن طاقة التداخل للمزدوجين القطبيين * بالعلاقة الآتية :

$$E = \frac{-2 \mu_1 \mu_2}{r^3} \quad (5)$$

اذ تتطابق هذه الطاقة مع ترتيب الرأس الى المؤخرة (head - to - tail) المين في الشكل (4 - 4 أ) . ويكون الترتيب الثاني الموضح في الشكل (4 - 4 ب) اكثر استقرارا اذا كانت الجزيئات ذات قطر صغير نسبياً . يمكن أن نبين تساوي طاقات الترتيبين اذا كان المحور الطويل 1.12 مرة اطول من المحور القصير . ويمكن ان يوجد كلا الترتيبين في الوضعيات حيث تكون طاقة التجاذب اكبر من الطاقات الحرارية (RT = 0.6 كيلو سرعة لكل مول عند درجة حرارة الغرفة) . ويصح ذلك بصورة عامة في حالة السوائل والمواد الصلبة . اما عند درجات الحرارة العالية وفي الحالة الغازية . فان الحركة الحرارية تؤدي الى ارباك ترتيب المزدوجات القطبية وتتناقص طاقة التداخل بدرجة ملحوظة .



شكل 4-4 - (أ) ترتيب الرأس الى المؤخرة للمزدوجات القطبية .
(ب) الترتيب المتعاكس للمزدوجات القطبية .

- تعد تداخلات مزدوج قطبي - مزدوج قطبي اضعف حتى من تداخلات ايون - مزدوج قطبي وتناقص بسرعة اكبر مع زيادة المسافة $\left(\frac{1}{r^3}\right)$. وتتشابه مع قوى ايون - مزدوج قطبي في كونها قوى اتجاهية من ناحية وجود بعض الترتيبات المفضلة وهي المسؤولة عن الارتباط والبنية في السوائل المستقطبة مثل الماء وفلوريد الهيدروجين .

ه - تداخلات المزدوج القطبي المستحدث :

اذا دخلت جسيمة مشحونة مثل الايون بجوار جزيئة غير مشحونة وغير مستقطبة (ذرة

عند ضرب المعادلات (2) ، (3) ، (6) و (7) بعدد افوكادرو تنتج الطاقة الصحيحة لتداخل مول واحد من كل نوعية . ولما كانت المعادلة تشمل على جزيئين للنوعية المستقطبة . يعطي ضربها بعدد افوكادرو طاقة مولين من المزدوجات القطبية .

لأحد الغازات النبيلة مثل الزينون) فإنها تعمل على انحراف السحابة الالكترونية للذرة أو الجزيئة بالطريقة نفسها تقريباً التي يعمل فيها الأيون الموجب على حرف السحابة الالكترونية للأيون السالب الكبير . غير القوي (قواعد فجان . الفصل الثاني) . يعتمد استقطاب الجسمية المتعادلة على قابلية استقطابها . α . وعلى المجال الاستقطابي الذي يهيء من قبل الأيون المشحون . Z^+ . تعطى طاقة مثل هذا التداخل بالعلاقة الآتية :

$$E = - \frac{1}{2} \frac{Z^2 \alpha}{r^4} \quad (6)$$

بطريقة مشابهة . يمكن للمزدوج القطبي استحداث مزدوج قطبي آخر في جسمية غير مشحونة وغير مستقطبة اخرى . وتعطى طاقة مثل هذا التداخل بالعلاقة الآتية :

$$E = \frac{-\mu^2 \alpha}{r^6}$$

اذ يمثل μ عزم المزدوج القطبي الاصيل (الذي يسبب استحداث مزدوج قطبي اخر)

يعد كل من هذين التداخلين ضعيفاً لأن استقطاب معظم النوعيات ليس كبيراً . وبسبب تغير الطاقات عكسياً مع القوة العالية للمسافة r . فان مثل هذه التداخلات تكون فعالة فقط على مسافات قصيرة جداً . تكون اهميتها في الكيمياء محددة بالنسبة للوضعيات مثل محاليل المركبات الايونية او المستقطبة في المذيبات غير المستقطبة .

و- تداخلات المزدوج القطبي الفوري مع المزدوج القطبي

المستحدث :

(Instantaneous dipole – induced dipole interactions)

حتى الذرات في الجزيئات التي لا تمتلك مزدوجاً قطبياً دائماً ، تظهر فيها المزدوجات القطبية الفورية نتيجة لانعدام التوازن الخاطف (الذي يحدث ويزول بسرعة) في التوزيع الالكتروني . لتأخذ . على سبيل المثال . ذرة الهليوم . فمن غير المحتمل جداً ان يكون الالكترونات في اوربتال $1s$ متعاكسين مع بعضهما طول الوقت . لذلك توجد مزدوجات قطبية فورية قادرة على استحداث مزدوجات قطبية في الذرات او الجزيئات المجاورة . والطريقة الاخرى لفهم هذه الظاهرة . يجعل حركة الالكترونات في \pm يتبين

تسمى احيانا قوى نشئت لندن او قوى فاندرفالز .

غير مستقطبتين او اكثر تحدث في وقت واحد (جزئياً . في الاقل) لتقليل التنافرات
 الالكترونية وزيادة تجاذب الالكترونات والنواة . يكون مثل هذا التجاذب قصير المدى
 وضعيفاً كما في حالة قوى مزدوج قطبي - مزدوج قطبي مستحدث . وتعطى طاقة مثل
 هذه التداخلات بالعلاقة الآتية :

$$E = -\frac{2\mu\alpha}{r^6} \quad (8)$$

اذ تمثل μ معدل المزدوج القطبي الفوري . ويمكن أن تعطى الطاقة بصورة أفضل .

$$E = -\frac{31\alpha^2}{4r^6} \quad \text{كالآتي :}$$

اذ تمثل α قابلية الاستقطاب و I طاقة تأين الجسيمة .
 تعمل قوى لندن على مدى قصير جداً (اعتماداً على $\frac{1}{r^6}$) وهي أضعف أنواع
 قوى التجاذب ذات الأهمية بالنسبة للكيميائي . نتيجة للحد α^2 . تزداد قوى لندن
 بسرعة مع الوزن الجزيئي . أو بتعبير أفضل . مع الحجم الجزيئي وعدد الالكترونات
 الممكن استقطابها .

ز - قوى التنافر :

تمثل جميع التداخلات التي شرحت لحد الآن تداخلات تجاذبية قد تصبح
 الانهائية حين $r = 0$. تعاكس قوى التجاذب هذه القوى التنافرية الناتجة عن
 التنافرين النوى (مهمة في حالة جزيئة H_2) والتنافرات بين الالكترونات الداخلية
 التي تعد أكثر أهمية . فعند المسافات القصيرة جداً بين الذرات تبدأ السحابات الألكترونية
 الداخلية للذرات بالتداخل ويصبح تنافر باولي كبيراً جداً . تعطى الطاقة التنافرية بالعلاقة
 الآتية :

$$E = \frac{+K}{r^n} \quad \dots\dots\dots 10$$

اذ تمثل قيمة ثابتة وقد تكون n قيمة مختلفة كبيرة نسبياً تتراوح للمركبات الأيونية بين
 5 الى 12 . وتستعمل في الغالب دالة لينارد - جونز لوصف سلوك الجزيئات - يشار
 لها أحياناً بالدالة 6-12 لأنها تستعمل r^6 لطاقات التجاذب و r^{12} لطاقات التنافر (أنظر
 المعادلة 9) . في أية حالة . تبدأطاقات التنافر بالعمل على مسافات قصيرة جداً .

خلاصه لما تقدم . يبين الجدول (4 - 3) القوى المختلفة التي تعمل خلال

النوعيات الكيميائية وهي مرتبة حسب التنافس بالقوة من القوى الأيونية والتساهمية الى قوى لندن الضعيفة جداً. يحتاج تطبيق هذه المعلومات من القوى لتفسير الظواهر الكيميائية الى نسبة معينة من الخبرة والبدية الكيميائية . بصورة عامة . تعود أهمية القوة المعينة في تأثيرها على الخواص الكيميائية والفيزيائية الى موقعها في الجدول (4 3) . فمثلاً .

تعيّن درجات غليان الغازات النبيلة بقوى لندن لانعدام القوى الأخرى التي تعمل بين ذرات هذه الغازات . أما في بلورات المركبات الأيونية . فمع ان قوى لندن ماتزال موجودة الا أنها طفيفة جداً بالمقارنة مع التداخلات الأيونية القوية جداً ويمكن اهمالها في معظم الحالات . كما فعلنا في الفصل الثاني .

جدول 4 - 3 خلاصة للقوى الكيميائية والتداخلات .

نوع التداخل	القوة	دالة الطاقة والمسافة
الأصرة التساهمية	قوية جداً	معقدة لكنها طويلة المدى نسبياً .
الأصرة الأيونية	قوية جداً	1 . طويلة المدى نسبياً .
أيون - مزدوج قطبي	قوية	1/2 . مدى قصير .
مزدوج قطبي - مزدوج قطبي	قوية بدرجة معتدلة	1/3 . مدى قصير .
أيون - مزدوج قطبي مستحدث	ضعيفة	1/4 . مدى قصير جداً .
مزدوج قطبي - مزدوج قطبي مستحدث	ضعيفة جداً	1 . مدى قصير جداً للغاية .
طاقة تشتت لندن	ضعيفة جداً	1/6 . مدى قصير جداً للغاية .

4 - 3 - التآصر الهيدروجينية (Hydrogen bonding) :

بالرغم من أنه قد يعتقد أن الأصرة الهيدروجينية ناتجة عن تداخلات مزدوج قطبي - مزدوج قطبي . لكنها تظهر مختلفة تماماً وتحتاج الى شرح واسع مستقل لبيان أهميتها . اضافة الى ذلك . لا يوجد اتفاق عام على أفضل وصف لطبيعة القوى في هذا النوع من التآصر .

يمكن تعريف الأصرة الهيدروجينية كالآتي : توجد الأصرة الهيدروجينية حين ترتبط ذرة الهيدروجين مع اثنتين أو أكثر من الذرات الأخرى. يتضمن هذا التعريف اختلاف الأصرة

الهيدروجينية عن الأصرة التساهمية الاعتيادية (لا يمكن ان تتشابه معها) وذلك لامتلاك ذرة الهيدروجين اوربتالاً واحداً 15 ذا طاقة واطنة بدرجة كافية ليشارك في التآصر التساهمي.

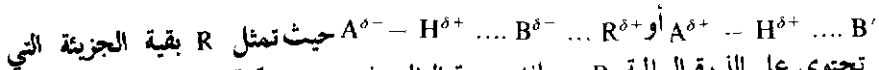
يلاحظ تأثير التآصر الهيدروجيني بصورة غير مباشرة من درجات الانصهار والغليان العالية لبعض المركبات مثل HF ، H_2O ، NH_3 وعلى المستوى الجزيئي . يمكن ملاحظة التآصر الهيدروجيني من التناقص الكبير للمسافات بين الذرات التي تنخفض الى درجة اوطأ مما هو متوقع لانصاف اقطار فاندر فالنر في الحقيقة . يمثل ذلك طريقة عملية للتمييز بين وضعية التآصر الحقيقي والحالة التي تكون فيها ذرة الهيدروجين قريبة من ذرتين اخريين . لكنها مرتبطة الى واحدة فقط . يعطي الجدول (4 - 4) بعض المسافات في الانظمة المتآصرة هيدروجينياً مقارنة مع مجموع انصاف اقطار فاندر فالنر للنوعيات المشاركة . وفي العديد من الاواصر الهيدروجينية ، $A - H \dots B$. تكون الذرتان A و B متقاربتين اكثر بحيث ان المسافة بينهما اقل من مجموع انصاف اقطار فاندر فالنر . والاكثر وضوحاً هو كون ذرة الهيدروجين قريبة بدرجة كبيرة من الذرة B اكثر مما هو مفترض من مجموع انصاف اقطار فاندر فالنر ، اذ يشير ذلك الى اختراق بروتون الهيدروجين للسحابة الالكترونية في الذرة B .

جدول 4-4 - مسافات فاندر فالنر والمسافات الملاحظة (بالانكستروم) لبعض الاواصر الهيدروجينية الشائعة.

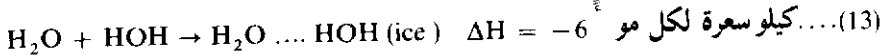
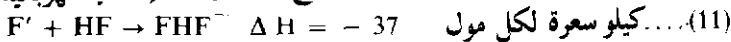
H ... B (الملاحظة)	H ... B (المحسوبة)	A ... B (الملاحظة)	A ... B (المحسوبة)	نوع الأصرة
1.2	2.6	2.4	2.7	F - H - F
1.7	2.6	2.7	2.8	O - H ... O
1.7	2.6	2.7	2.8	O - H ... F
1.9	2.7	2.8	2.9	O - H ... N
2.2	3.0	3.1	3.2	O - H ... Cl
2.0	2.6	2.9	2.9	N - H ... O
1.9	2.6	2.8	2.9	N - H ... F
2.4	3.0	3.3	3.3	N - H ... Cl
2.2	2.7	3.1	3.0	N - H ... N
2.4	3.1	3.4	3.4	N - H ... S
2.3	2.6	3.2	3.0	C - H ... O

في وضعية التآصر الهيدروجيني النموذجي . يرتبط الهيدروجين مع ذرتين عاليتي السالبة الكهربائية . اذ يكون النظام خطياً والهيدروجين اقرب الى احدى النواتين مما هو عليه من النواة الاخرى . وهكذا . في جميع الانظمة المبينة في الجدول (4-4) يفترض ارتباط الهيدروجين مع الذرة A بأصرة تساهمية اعتيادية قصيرة ويرتبط مع الذرة B بأصرة هيدروجينية طويلة ضعيفة . وتحصل هذه الوضعية حتى اذا كانت الذرتان A و B للعنصر نفسه . على أية حال . توجد بعض الاستثناءات المهمة كما في الاملاح من النوع $M^+ HA_2^-$. اذ قد تكون A ايون فلور أو الايون السالب لبعض الاحماض العضوية مثل حامض الخليك أو حامض البنزويك . ويعرف هذا النوع الأخير من التآصر الهيدروجيني بالتآصر المتماثل (symmetric) عكس التآصر الاكثريشيوياً المعروف بالتآصر غير المتماثل (unsymmetric) .

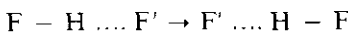
لما كان التآصر الهيدروجيني يحدث فقط حين يرتبط الهيدروجين مع ذرة عالية السالبة الكهربائية . فقد كان الاقتراح الاول الذي اهتم بطبيعة هذه الأصرة يفترض وجود تداخل مزدوج قطبي - ايون أو تداخل مزدوج قطبي - مزدوج قطبي من نوع



تحتوي على الذرة السالبة B . يساند وجهة النظر هذه حقيقة تكون الاواصر الهيدروجينية القوية في الانظمة حيث يرتبط الهيدروجين مع العناصر الاكثر سالبة كهربائية :



يعطي النموذج الالكترونيستاتيكي البسيط ، وصفيًا ، طاقات الأصرة النسبية والتناسق الهندسي (يعمل الترتيب الخطي على زيادة قوى التجاذب وتقليل القوى التنافرية) . مع ذلك . هناك اسباب للاعتقاد بان التآصر الهيدروجيني يشتمل على اكثر من تداخل مزدوج قطبي - ايون أو مزدوج قطبي - مزدوج قطبي : الاول . يشير قصر الاواصر الهيدروجينية الى التداخل الكبير لانصاف اقطار فاندرفالز مما يؤدي الى قوى تنافرية كبيرة مالم يعوض عن ذلك . والثاني . لا يمكن توقع الاواصر الهيدروجينية المتماثلة من النوع $F-H-F$ اذا كان الهيدروجين مرتبطاً تساهمياً مع احدى ذرتي الفلور لكنه يجذب بضعف بقوة ايون - مزدوج قطبي الى الذرة الاخرى . بالطبع . يمكن ادخال الريبزونانس في هذه الحالة لتفسير الخواص الملاحظة :



يتضمن ذلك لامركزية الأصرة التساهمية على كلتا جهتي الهيدروجين. وقد نتساءل فيما اذا وجدت المعالجة البسيطة للامركزية بنظرية الاوربتال العزوي. فهل هناك حل مباشر أكثر؟ الجواب نعم. نعطي هنا نتائج الدراسة الميكانيكية لذلك. وهي ان الاصرة التساهمية تنتشر على الذرات الثلاث. وتكون في حالة الاواصر الهيدروجينية المتماثلة متساوية على كلتا الجهتين. اما في الاواصر الهيدروجينية غير المتماثلة. فان الكثافة الالكترونية تتركز بدرجة اكثر على الرابطة القصيرة. وقد اجري كولسون (Coulson) حسابات تقريبية للاوربتال العزوي على الطاقات المشاركة في الأصرة الهيدروجينية للجلد مزدوج قطبي - مزدوج (الكتروستاتيكي) - 6 كيلو سرعة لكل مول
 اللامركزية Delocalization (الريزونانس) - 8 كيلو سرعة لكل مول
 تنافرية + 8 كيلو سرعة لكل مول
 تشتتية (لندن او فاندرفالز) - 3 كيلو سرعة لكل مول

الطاقة الكلية (القيمة النظرية) - 9 كيلو سرعة لكل مول
 الطاقة التجريبية 6 كيلو سرعة لكل مول

باستثناء حقيقة التوافق المناسب بين القيمة التجريبية والقيمة النظرية. يمكن الحصول على استنتاج مفيد من هذه الارقام مع ان كل من طاقة اللامركزية وطاقة التنافر اكبر من طاقة مزدوج قطبي - مزدوج قطبي. فان الطاقين الاوليتين تمحو احدهما الاخرى وهكذا تهملان لكن الطاقة الاخيرة تعطي الجواب الجيد المدهش. لذلك بعد النموذج الالكتروستاتيكي البسيط ناجحاً.

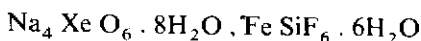
لايعد احتياح الاصرة الهيدروجينية للتناقص الخطي شيئاً ضرورياً كما قد يعتقد البعض. فمن هذه الناحية. لانكون الاصرة الهيدروجينية نفسها اتجاهية عند اخذها بنظر الاهتمام من وجهة نظر التجاذب الالكتروستاتيكي او من وجهة نظر تداخل اوربتال Is الكروي وعلى اية حال. يتناقص عادة التنافر مع الذرات الاخرى عندما تكون في الترتيب الخطي. ولكن اذا كانت هذه الاواصر حرة لاختيار الترتيب. فانها تأخذ التناقص

الهندسي الخطي. فاذا منع توتر الرص المحكم البلوري او عوامل هندسية اخرى اخذ الشكل الخطي. فان الأصرة يمكن ان تتكون على ان الا يكون الانحراف عن التناقص الخطي كبيراً، اذ يحدث في مثل هذه الحالات استطالة وضعف في الأصرة ناتجاً عن زيادة في التنافرات.

لقد استطاع بيرنال (Bernal) ان يحصل على استنتاج مفيد من حقيقة كون الأصرة الهيدروجينية أقوى من قوى تشتت لندن وأضعف من الأواصر الأيونية. ففي المواد الصلبة الرخوة المتكونة من جزيئات تساهمية تربطها قوى لندن الضعيفة، قد يعمل التآصر الهيدروجيني على تقوية البنية، ومن أمثلة ذلك المركبات العضوية الحاوية على مجاميع (مثل مجاميع الحوامض الكاربوكسيلية والأميدات) متأصرة هيدروجينياً بعكس ذلك. يعمل التآصر الهيدروجيني في الشبكات الأيونية على أضعاف البنية. مثال ذلك. الأملاح الأيونية التي تتما مع ضعف في التجاذبات الأيونية (لان الأيونات تصبح منفصلة بجزيئات الماء) واستبدالها بروابط التآصر الهيدروجيني الضعيف. إذ قد يعمل الأخير رابطاً ضعيفاً يحدث عنده تكسر البنية.

4 - 4 - المائيات والكلاثرات (Hydrates and Clathrates) :

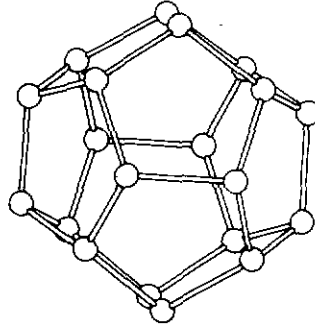
لقد ذكرنا سابقاً تميؤ (hydration) الأيونات في الماء وشرحنا أهمية ذلك بالنسبة للكيمياء. في المائيات المتبلورة الصلبة يصبح التآصر الهيدروجيني مهماً إضافة الى تجاذبات أيون- مزدوج قطبي. في الغالب تعمل جزيئات الماء على ملء الفراغات وربط البنية مع بعضها إذ قد تكون بدون ذلك غير مستقرة بسبب هجوم الأيون الموجب والأيون السالب غير المتناسبة على سبيل المثال. يكون كل من



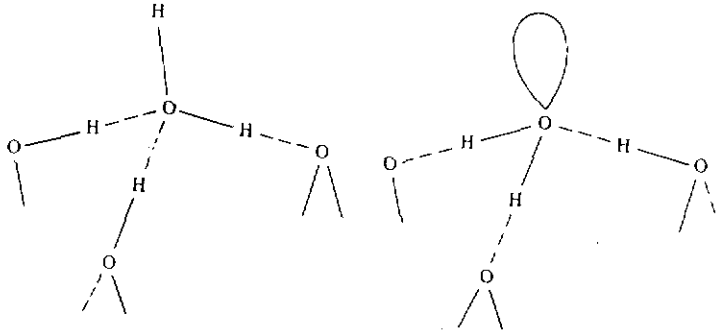
مادة متبلورة ثابتة محددة الشكل. لكن الشكل الجاف لهذه المواد غير معروف. يعتقد هنا ان الأيونات السالبة الكبيرة العالية الشحنة تتنافر بعضها مع بعض بدرجة كبيرة لا يمكن عندها استقرار الشبكة البلورية مالم توجد جزيئات الماء. بصورة عامة. توجد بعض جزيئات الماء مرتبطة مباشرة بالأيون الموجب. في حين تلاحظ جزيئات أخرى غير مرتبطة بهذا الشكل. تكون جميع جزيئات الماء متأصرة هيدروجينياً مع الأيون السالب او مع جزيئة ماء أخرى.

في بعض الحالات تتكون المائيات مع جزيئات متعادلة. ومن أمثلة هذا النوع، المركبات ذات الصيغ المحدودة $6X \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ إذ أن $\text{X} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Cl}_2, \text{CH}_4, \dots$ وغير ذلك.

يتمثل الشكل البنائي الأساس لهذا النوع من البنية بانثي عشر السطوح (dodecahedron) المتكون من 20 جزيئة ماء (الشكل 4 - 5) حيث ترتبط كل جزيئة ماء مع ثلاث جزيئات أخرى باواصر هيدروجينية. في هذا الترتيب يشغل الموقع التناسقي الرابع لنصف



(a)



(b)

(c)

شكل 4 5 (a) اثني عشر السطوح المخفي المتكون من 20 جزيئة ماء مرتبطة باواصر هيدروجينية . (b) قمة اثني عشر السطوح مع ذرة الهيدروجين الخارجية القادرة على اكتساب المزدوج المنفرد من متعدد السطوح المجاور لتكوين الأصرة الهيدروجينية . (c) قمة اثني عشر السطوح مع المزدوج المنفرد الخارجي القادر على التآصر الهيدروجيني مع ازيدوجين في متعدد السطوح المجاور .

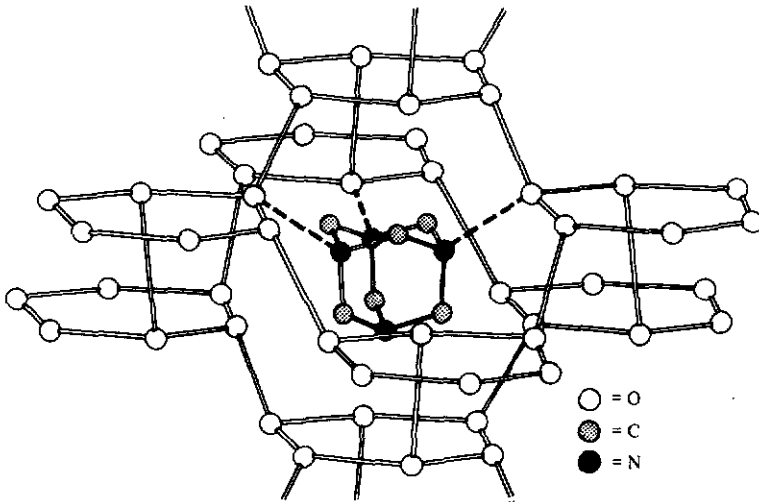
ذرات الأوكسجين بذرة هيدرجين يمكنها التآصر هيدروجينياً مع متعدد السطوح المجاور وللنصف الآخر من ذرات الأوكسجين مزدوج الكتروني منفرد في الموقع الرابع يمكنه اكتساب الأصرة الهيدروجينية من متعدد السطوح (Polyhedron) المجاور . عند تجمع هذه الاشكال من اثني عشر السطوح سوية لتكوين وحدات أكبر نسبياً . تتكون فراغات كبيرة في البنية تستقر فيها الجزيئات الضيف . X تسمى هذه المائيات الغازية التي لا ترتبط فيها الجزيئات الضيف (guest molecules) كيميائياً لكنها تبقى داخل بنية المضيف بالكالاترات (Clathrates) . ولما كان هناك امكانية لوجود البنية بدون ان يكتمل ملء الفراغات كلياً . لذلك يجب أن تعد الصيغ مثل $6X.46 H_2O$ صيغاً محدودة لانتلاظ دائماً في أثناء الدراسات العملية .

لأن عدد جميع الكلاثرات مائيات . فهناك العديد من الامثلة المعروفة ذات شبكات مضيقة تتكون من تجمعات متأصرة هيدروجينياً مثل الهيدروكينون (hydroquinone) والفينول (Phenol) وغيرها من المركبات العضوية المشابهة . كذلك تعرف نبات مضيقة غير متأصرة هيدروجينياً تتكون من شبكات في الابعاد الثلاثة تحتوي على بوليمرات متناسقة . تتكون نبات القفص (Cage) في هذه الحالات بليكاندات مثل SCN' و CN' حيث ترتبط مع الايونات الفلزية عند كلتا النهايتين . ولعل من افضل هذه الكلاثرات المعروفة المركب $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot M$ اذ تمثل M حلقة بنزين . ثايوفين (thiophene) . فوران (Furan) . بايرول (Pyrrole) . انلين (aniline) أو

فينول .

معد وصف جيفري (Jeffrey) وماك (Mak) حالات وسطية مهمة بين الكلاثرات الحقيقية والمائيات المتأصرة هيدروجينياً . ففي سداسي مثلين رباعي الامين سداسي الماء (hexamethylenetetramine hexahydrate) $(CH_2)_6 \cdot N_4 \cdot 6H_2O$.

تنحصر جزيئة سداسي مثلين رباعي الامين داخل القفص المتكون من جزيئات الماء . ويعكس الكلاثرات التي شرحت في اعلاه ترتبط ثلاث ذرات نتروجين في الجزيئة المحصورة بأواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء في القفص . كما هو مبين في الشكل (4-6)



شكل 4 6 مخطط البنية البلورية للمركب $(CH_2)_6 \cdot N_4 \cdot 6H_2O$ تمثل خطوط الكاملة اواصر $O \dots H - O$ في قفص الكلاثرات والخطوط المنقطعة اواصر $N \dots H - O$

كذلك تعرف كلاترات اخرى تشترك فيها الايونات في بناء شبكة القفص . واذا ماتم تعيين بنات اخرى . فمن المحتمل أن تلاحظ سلسلة انتقالية كاملة من الكلاترات الغازية النقية التي لايرتبط فيها المضيف والمضيف الى المائيات الايونية المتبلورة التي يكون فيها الارتباط واضحاً .

4-5 - تأثيرات القوى الكيميائية :

أ - درجات الانصهار والغليان :

ينتج الانصهار والتبخر عن اعطاء طاقة حرارية كافية للبلورات للتغلب على الطاقة الكامنة التي تعمل على تماسك البلورة . ومما ينبغي ملاحظته أن في معظم الحالات لاتحدث عملية التذرية (atomization . تحول الجزيئات الى ذرات) نتيجة لانصهار وتبخر البلورة . بمعنى آخر . انه لا يحدث انكسار كامل لجميع القوى الكيميائية . ولقهم العلاقة بين القوى الكيميائية والخواص الفيزيائية . مثل درجات الانصهار والغليان . من الضروري مقارنة الطاقات الرابطة للنوعية المعينة في الحالة البخارية مع الطاقات نفسها في البلورة . ولتبخير المادة الصلبة . يجب أن تجهز طاقة تمثل الفرق بين هاتين الطاقتين . نوكد في هذا الشرح على الاختلافات في الطاقة بالنسبة للتغير في درجات الانصهار والغليان . لكنه ينبغي أن يكون معلوماً أن لتأثيرات الانتروبي (entropy) اهمية كبيرة ايضاً .

تنصهر البلورات المسؤولة عن تماسكها قوى تشتت لندن عند درجات حرارة واطنة وتتبخر السوائل الناتجة بسهولة . ومن امثلة هذا النوع . الغازات النبيلة التي تغلي عند درجات حرارة تتراوح بين 269 - درجة مئوية للهليوم و 69 - درجة مئوية للرادون . ويقع العديد من الجزيئات العضوية واللاعضوية التي تساوي عزوم مزدوجاتها القطبية صفراً في هذا الصنف مثل CH_4 (درجة الغليان = 162 م) ، BF_3 (درجة الغليان = 101 م) . SF_6 (يتسامى عند درجة 64 م) : $Ni(CO)_4$ (درجة الغليان = 43 م) . ولما كانت قوى لندن تزداد كثيراً بزيادة الاستقطاب . فان الكثير من الجزيئات الكبيرة تكون سوائل أو جوامد عند درجة حرارة الغرفة بالرغم من احتوائها على هذا النوع فقط من التجاذب فيما بينها ، على سبيل المثال ، CCl_4 (درجة الغليان = 77 م) ، البورازين (Borazine) ، $B_3N_3H_6$ ، (درجة الغليان = 53 م) والترايمر فوسفو -تربليك كلوريد ($P_3N_3Cl_6$. trimeric phosphonitrilic chloride) ، (درجة الانصهار = 114 م) .

ينبغي أن يلاحظ أن هذه المركبات تمثل توضيحاً بسيطاً للقاعدة التي ذكرناها في بدء الشرح . فع أن جميع الجزئيات تحتوي على اواصر تساهمية قوية . غير انها لا تنكسر بالانصهار أو التبخر ولهذا لا تؤدي هذه الاواصر أي دور في إيجاد درجات الانصهار والغليان .

تماسك السوائل المستقطبة . مثل الماء وسائل الامونيا وحامض الكبريتيك والكلورفورم بتداخلات مزدوج قطبي - مزدوج قطبي اوبالتأصر الهيدروجيني . تكون هذه القوى بالنسبة للجزئيات ذات الحجم المتقاربة اقوى من قوى لندن التي تلاحظ من الانحدار المألوف لدرجات غليان الهيدريدات الالافزية اما في الجزئيات الاثقل . مثل HI, PH_3, H_2Se, H_2S وغيرها . فان تأثيرات المزدوج القطبي غير مهمة كثيراً (تشابه الساليات الكهربائية للفلزات مع السالية الكهربائية للهيدروجين) وتكون درجات الغليان واطئة تزداد بزيادة الوزن الجزيئي يكون العضو الاول في كل سلسلة (HF, NH_3, H_2O) تأصراً هيدروجينياً قوياً ولهذا فان درجة غليانه عالية . تتميز المركبات الايونية بقوى الكترولستاتيكية قوية جداً تعمل على تماسك الايونات بعضها مع بعض ينتج عن التبخر تكون المزدوجات الايونية وبعض التجمعات الصغيرة

الاخرى في الحالة البخارية . وبالرغم من كون طاقات استقرار هذه النوعيات كبيرة لكنها أقل بكثير من طاقات الاستقرار في البلورات . لنفترض نموذجاً كروياً صلباً تقريباً اولياً . ينحصر الاختلاف في الطاقات الالكترولستاتيكية للمزدوج الايوني في الحالة الغازية وفي الشبكة البلورية الصلبة بثوابت ماد لونك لكل من الحاتين . فلوريد الصوديوم مثلاً A (ثابت ماد لونك) = 1.00 للمزدوج الايوني و 1.75 للشبكة البلورية . وهكذا . يجب ان نتوقع انه اذا تبخر فلوريد الصوديوم المتبلور لتكوين مزدوجات ايونية

فان طاقة الأصرة تكون اكثر قليلاً $\left(0.57 = \frac{1.00}{1.75} \right)$ من نصف طاقة الشبكة

هناك عوامل عديدة تساعد استقرار النوعيات المختلفة في الحالة الغازية وتجعل تكونها اقل كلفة من ناحية الطاقة : فالاستقطاب يحدث بصورة اسهل في المزدوج الايوني الواحد من حدوده في الشبكة . اذ ينتج عن ذلك اسهام تساهمي اكثر بعض الشيء ومسافات اصرة اقصر في الحالة الغازية . والعامل الآخر اضافة الى المزدوجات الايونية . توجد تجمعات صغيرة من الأيونات لها عدد اكبر من التداخلات وطاقة تجاذب اكثر لهذا من غير المدهش الاستنتاج في ان التبخر يكلف ربع الطاقة الشبكية تقريباً . وليس نصفها دائماً (الجدول

4- 10 مع ذلك . نظراً لكون الطاقات الشبكية كبيرة فان الطاقة اللازمة لتبخر المركب هي المسؤولة عن درجات غليان المركبات الايونية العالية .

جدول 4-5 - طاقات تفكك الهاليدات القلوية للحاليتين الصلبة والغازية .

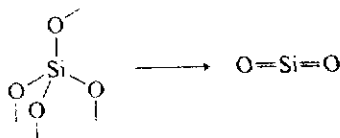
النسبة	*E	$MX_{(s)} \rightarrow M^+_{(g)} + X^-_{(g)}$	$M - X_{(g)} \rightarrow M^+_{(g)} + X^-_{(g)}$	المركب
0.26	64	247	183	LiF
0.25	50	202	152	LiCl
0.23	44	191	47	LiBr
0.23	40	177	137	LiI
0.30	65	219	154	NaF
0.28	53	186	133	NaCl
0.28	49	177	128	NaBr
0.27	44	165	121	NaI
0.29	55	194	139	KF
0.30	51	169	118	KCl
0.30	48	162	114	KBr
0.30	46	153	107	KI
0.27	51	186	135	RbF
0.27	45	164	119	RbCl
0.30	47	158	111	RbBr
0.30	44	149	105	RbI
0.27	48	179	131	CsF
0.29	47	156	111	CsCl
0.29	44	151	107	CsBr
0.31	45	144	99	CsI

تعمل زيادة الشحنات الايونية على زيادة الطاقة الشبكية في البلورة . لذلك يلاحظ أن في المركبات ذات الصفة الايونية السائدة . تؤدي زيادة الشحنات الايونية الى زيادة

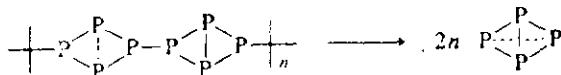
* E = طاقة التسامي (sublimation energy) .

درجات الانصهار والغليان . امثلة ذلك . درجة انصهار فلوريد الصوديوم = 997 م° ودرجة انصهار اوكسيد المغنيسيوم = 2800 م°.

لانكون الوضعية بهذه البساطة دائماً كما في حالة المقارنة بين فلوريد الصوديوم واوكسيد المغنيسيوم . بحسب قواعد فجان (Fajans' rules) ينتج عن زيادة الشحنة زيادة في الصفة التساهمية . خاصة للايونات الموجبة الصغيرة والايونات السالبة الكبيرة . ليس من الضروري أن تفضل الصفة التساهمية درجات الانصهار والغليان العالية أو الواطئة . فالمركبات التي يكون فيها التأصر التساهمي قوياً في الحالة الصلبة . لكنه ضعيف أو تحتوي على عدد قليل من الاواصر التساهمية في الحالة الغازية . تكون درجات انصهارها وغليانها عالية جداً . كما في الكاربون بشكله الماس والكرافيت (درجة التسامي 3700 م° تقريباً) وثنائي اوكسيد السليكون (ينصهر عند درجة 1710 م° ويغلي عند درجة اعلى 2200 م° فمثلاً . في المركب الاخير يشتمل الانتقال على تغير اربع اواصر من نوع سكما رباعية السطوح قوية في البوليمر الصلب الى اصرتين من نوع سكما واصرتين ضعيفتين نسبياً من نوع باي في جزيئات الغاز المنعزلة :



من ناحية اخرى . اذا كانت الاواصر التساهمية مستقرة وعديدة في الحالة الغازية كما هو الحال للجزيئات في الحالة الصلبة . حدث التبخر بسهولة . كما في تفاعلات تفكك البوليمر التي تحدث عند درجات حرارة لاتتعدى عدة مئات من الدرجة المتوية . فمثلاً :



جدول 4-6 درجات انصهار هاليدات البوتاسيوم والفضة

المركب	درجة الانصهار (م)
KF	880
KCl	776
KBr	730
AgF	435
AgCl	455
AgBr	434

وهكذا، يتضح، حسب فجان، أن زيادة التآصر التساهمي يمكن أن يؤدي إلى انخفاض درجات الحرارة الانتقالية، فمثلاً، يتبلور كل من هاليدات البوتاسيوم وهاليدات الفضة (باستثناء يوديد الفضة، AgI) في بنية كلوريد الصوديوم، ويتشابه

كثيراً كل من أيوني البوتاسيوم والفضة بالحجم ($K^+ = 1.33$ أنكستروم و $Ag = 1.26$ أنكستروم). ومع ذلك تختلف كثيراً درجات انصهار الهاليدات، كما هو مبين في الجدول (4 6). يمكن تفسير سبب ذلك كالآتي: تساعد الصفة التساهمية الكبيرة لآصرة هاليد الفضة مقارنة مع آصرة هاليد البوتاسيوم على استقرار جزئيات AgX المنفردة في السائل وهكذا تجعل درجة انصهار مركبات الفضة أوطأ من درجة انصهار مركبات البوتاسيوم. يمكن إجراء مقارنة مشابهة بين المركبات ذات الصفة الأيونية السائدة، BaF_2 و CsF . والمركبات التي تمتلك صفة تساهمية كبيرة في أواصرها (الجدول 4 7). ينتج عن تغير النسب من 1:1 إلى 2:1 في الفلوريدات عالية الصفة الأيونية زيادة متوقعة في الطاقة الشككية وزيادة مطابقة في درجات الحرارة الانتقالية، أما في حالة البروميديات ذات الصفة التساهمية الأكبر، فإن للمركب الجزئي $CaBr_2$ (في الحالة الغازية ويمكن أن تشمل الحالة السائلة أيضاً، بدرجة محدودة) استقراراً كافياً من خلال صفته التساهمية. وهكذا، يمتلك درجة انصهار أعلى قليلاً من درجة انصهار KBr ، في حين أن درجة الغليان أوطأ.

جدول 4 7 - درجات الانصهار والغليان لبعض هاليدات الفلزات القلوية وفلزات
الأتربة القلوية.

درجات الغليان (م)	درجات الانصهار (م)
812 = CaBr ₂ 1380 = KBr	765 = CaBr ₂ 730 = KBr
2137 = BaF ₂ 1250 = CsF	1280 = BaF ₂ 684 = CsF

في الحالة القسوى لتأثيرات فيجان . مثل BeI_2 وبروميديات ويوديدات الفلزات
الانفالية . يكون الاستقرار الناتج عن الصفة التساهمية كبيراً جداً . اذ يحدث انحراف
الشبكة ويصبح من الصعب اجراء المقارنة المباشرة مع الهاليدات الايونية . وكما هو متوقع .
تكون درجات غليان هذه المركبات واطنة (للهاليدات الفلزية) : $BeI_2 = 590$ م .
 $ZnI_2 = 624$ م . $FeCl_3 = 315$ م . تتمثل الحالة القسوى لهذا الانحدار بالزيادة
الكبيرة في القوى التساهمية بحيث يمكن تحديد الجزئيات المفردة حتى في الحالة الصلبة
(درجة انصهار $Al_2Br_6 = 97$ م ودرجة غليانه = 263 م) . عند هذه النقطة نكون قد
اكملنا حلقة كاملة ورجعنا الى وضعية كل من SF_6 و CCl_4 .

ب - قابلية الذوبان (Solubility) :

تعد قابلية الذوبان وسلوك المواد المذابة موضوعاً معقداً وسنكتفي هنا باعطاء شرح
مختصر فقط اذ ان الشرح الاوسع للمحاليل مبين في الفصل السادس . تمثل محاليل
المواد المذابة (Solutes) غير المستقطبة في المذيبات غير المستقطبة ابسط انواع المحاليل
اذ ان جميع القوى التي تشتمل عليها تداخلات - مذيب ومذيب - مذيب من نوع قوى
تشتت لندن الضعيفة نسبياً التي ينتج عن وجودها طور مكثف يمثل الاختلاف الوحيد
عن الغازات المثالية الممزوجة كما في الحالة الاخيرة . تكون الانتروبي القوة الوحيدة
المحركة (المشوشة) للامتزاج . ففي المحلول المثالي $(\Delta H_{mixing} = 0)$ عند درجة
حرارة ثابتة يكون التغير في الطاقة الحرة (free energy change) ناتج كلياً عن
الانتروبي :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

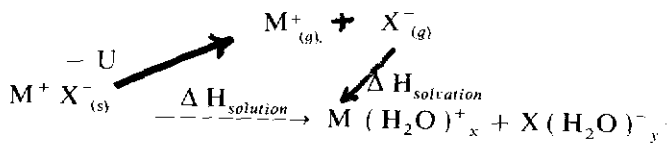
(16)

$$\Delta G = - T \Delta S (\Delta H = 0) \quad (17)$$

يكون التغيير في الانتروبي لتكوين محلول من هذا النوع كالتالي:
 اذ يمثل كل من X_B و A_A الاجزاء المولارية (mole fractions) من المذيب
 والمذاب وللمزيج المتساوي النسب المولارية (equimolar) من المذيب والمذاب. يكون
 التغيير في الطاقة الحرة عند تكون المحلول في درجة حرارة الغرفة صغير نسبياً -0.4
 كيلوسعة لكل مول.

توجد في النهاية القصى الاخرى من المحاليل المثالية للمواد غير المستقطبة محاليل
 المركبات الايونية في المذيبات المستقطبة جداً مثل الماء. لذويان المركب الايوني يجب
 التغلب على طاقة مادولونك او التجاذب الالكتروستاتيكي بين الايونات في الشبكة
 وتكون قوى التجاذب في المحلول الذي تعمل فيه جزيئات المذيب ذات ثابت العزل
 العالي ($\epsilon_{H_2O} = 81.7$) على عزل الايونات بعضها عن بعض اقل كثيراً مما هي
 عليه.

يمكن ان تؤخذ عملية تكون محلول المركب الايوني في الماء بدورة من نوع بورن
 هابر اذ تمثل اثنالبي (enthalpy) العملية الكلية بمجموع حدين: اثنالبي تفكك
 الايونات عن الشبكة (الطاقة الشبكية) والاثنالبي التي تعمل على ادخال الايونات في
 المذيب (طاقة التمدوب):



هناك عاملان يسهمان في قيمة اثنالبي التمدوب: الاول. قابلية المذيب للارتباط بقوة
 مع الايونات المشاركة، اذ ان للمذيبات المستقطبة القدرة على الارتباط بصورة جيدة
 من خلال تجاذب المزدوج القطبي للمذيب مع ايونات المذاب. ويمثل العامل الثاني
 بنوع الايون المشترك وخاصة حجم هذا الايون. اذ تعتمد القوة وعدد التداخلات بين
 جزيئات المذيب والايون على مقدار الكبر في حجم الايون. كذلك تعتمد الطاقة الشبكية
 للمذاب على الحجم الايوني. تكون القوى التي تربط بين الايونات في الشبكة اقوى
 (ايون-ايون) من تلك القوى التي تعمل على ربط المذيب مع الايون (ايون-مزدوج)

قطبي). لكن هناك كثيراً من التداخلات الاخيرة لكل ايون نتيجة لذلك. تكون انتالبي التمدوب مقارنة من انتالبي الشبكة، ولهذا يمكن ان تصبح الانتالبي الكلية للمحلول موجبة او سالبة اعتماداً على المركب المعين فحين تكون انتالبي المحلول سالبة. تصبح طاقته الحرة مفضلة لان كل من انتالبي وانتروبي المحلول تفوي الواحدة للاخري.

في معظم الحالات. ياخذ محلول المركبات الايونية في الماء انتالبي موجبة. اذ يلاحظ في هذه الحالات برودة المحلول عند ذوبان المذاب تعمل هنا قابلية المزج للانتروبي على جعل المحلول القيام بشغل لسحب الايونات بعيداً بعضها عن بعض ولما كان مثل هذا الشغل في العملية adiabatic (adiabatic process) يمكن حدوثه فقط على حساب الطاقة الداخلية لذلك يبرد المحلول. فاذا كانت انتالبي المحلول موجبة بدرجة كافية لا يكون عامل الانتروبي قادراً للتغلب عليها ويكون المحلول غير قابل للذوبان وهكذا. توجد بعض المركبات. مثل Al_2O_3 , CaF_2 , $BaSO_4$ غير قابلة للذوبان في الماء.

يظهر عن حقيقة اعتماد قابلية ذوبان الملح. بدرجة خاصة. على انتالبي المحلول تساؤل مفيد يهتم بقيمة هذه الكمية من الطاقة. من الواضح ان انتالبي التمدوب الكبيرة تسهم تجاه انتالبي المحلول المفضلة لكنه يلاحظ ان انتالبي التمدوب وحدها لا تهيء معلومات مفيدة كثيراً فالاملاح القابلة للذوبان في الماء معروفة قد تأخذ طاقات تميؤ كبيرة ($CaI_2 = 521$ - كيلوسعة لكل مول) وصغيرة ($KI = 146$ - كيلوسعة لكل مول). كذلك تعرف الاملاح غير القابلة للذوبان ذات طاقات التميؤ الكبيرة الكبيرة ($CaF_2 = 1621$ - كيلوسعة لكل مول) او الصغيرة ($LiF = 240$ - كيلوسعة لكل مول). يتضح هنا ايضاً انه لا يمكن بطاقات التميؤ وحدها ايجاد قابلية الذوبان في هذه الحالات تقابل طاقات التميؤ بالطاقة الشبكية. اذ تفضل كلتا الطاقتين الشحنة الكبيرة (Z) والحجم الصغير (r) وينحصر الاختلاف في طبيعة الاعتماد على المسافة يمكن كتابة معادلة بورن لاندي للطاقة الشبكية (المعادلة 11 الفصل الثاني) كدالة المسافة:

$$U = f_1 \left(\frac{1}{r_+ + r_-} \right) \quad (19)$$

ويمكن كتابة المعادلة البسيطة لانتالبي تميؤ الايون الموجب والايون السالب (المعادلة 33 الفصل الثاني) بالشكل الآتي:

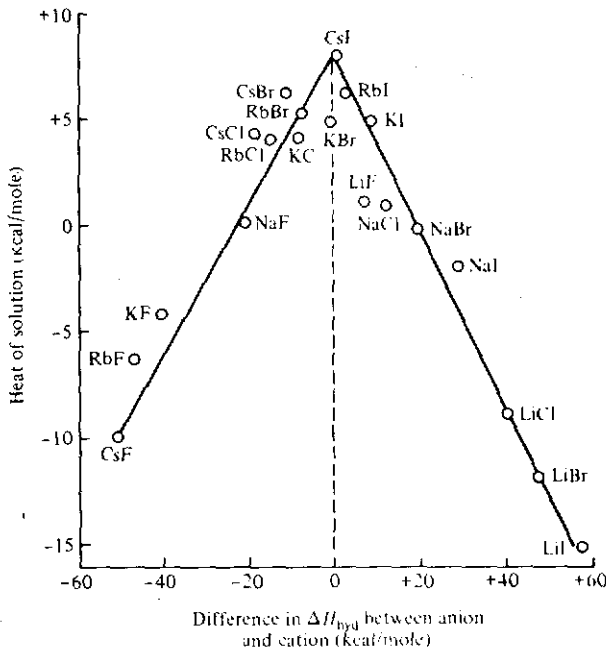
$$\Delta H_{hyd} = f_2 \left(\frac{1}{r^+} \right) + f_3 \left(\frac{1}{r^-} \right) \quad (20)$$

والآن . تتناسب الطاقة الشبكية عكسياً مع مجموع انصاف الاقطار في حين تمثل التالي التميؤ مجموع كميئين يتناسب عكسياً مع انصاف الاقطار المنفردة ، ومن الواضح ان الداليتين تعتمدان بصورة مختلفة على التغيرات في r_+ ، r_- بدون الدخول في الحسابات التفصيلية . يمكن ان نلاحظ كون المعادلة 19 مفضلة على المعادلة 20 . حين $r_- = r_+$ والعكس صحيح حين تكون r_- اقل كثيراً من r_+ او r_+ اكبر كثيراً من r_- . وللتعبير عن ذلك بدلالة الصورة الفيزيائية تفضل الطاقة الشبكية

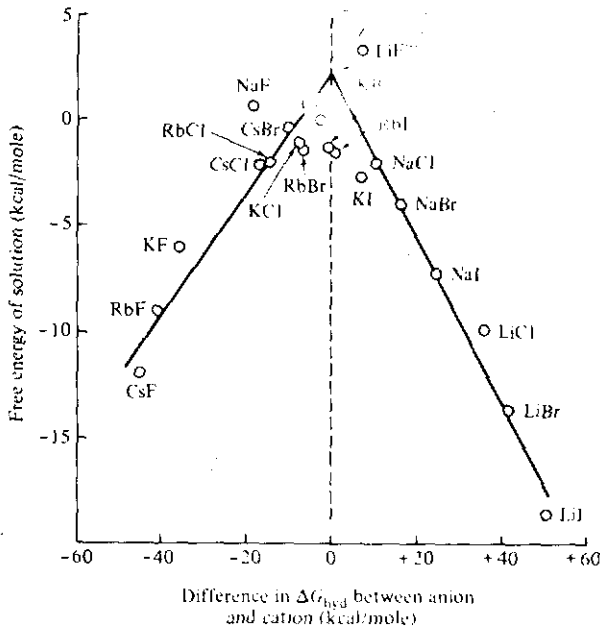
حين تتشابه الايونات بالحجم - يؤدي وجود الايون الموجب الكبير جداً او الايون السالب الكبير جداً الى اختزال هذه الطاقة عكس التالي الشبكة . تمثل التالي التميؤ مجموع الانتالبي لأيونين منفردين واذا كانت احدي القيمتين كبيرة جداً (ناتجة عن الايون الصغير) فان المجموع الكلي يبقى كبيراً حتى اذا كان الايون المعاكس غير مفضل (بسبب حجمه الكبير) . قد تلاحظ تأثيرات هذه القاعدة من قابلية ذوبان الهاليدات القلوية في الماء . اذ ان فلوريد الليثيوم اقل هاليدات الليثيوم ذوباناً واقل الفلوريدات القلوية ذوباناً . ايضاً ويمثل يوديد السيزيوم اقل هاليدات السيزيوم ذوباناً واقل اليوديدات القلوية ذوباناً . وتمثل اكثر الاملاح ذوباناً في السلسلة بتلك التي تختلف بدرجة كبيرة في حجم الايونين مثل فلوريد السيزيوم ويوديد الليثيوم .

لقد وضح موريس (Morris) بصورة كمية . نوعاً ما . انتالبي المحلول حيث اشار الى العلاقة بينها وبين الاختلاف في انتالبي التميؤ للايون الموجب والايون السالب . يأخذ هذا الاختلاف اعلى قيمة له حين يختلف الايون الموجب والايون السالب كثيراً في الحجم (الشكل 4-7) . ففي هذه الحالات تميل انتالبي المحلول لتكون كبيرة وسالبة وتفضل الذوبان . وحين تكون انتالبي التميؤ (والحجم) متشابهة تقريباً . يفضل بقاء البلورة بدون ذوبان . عند اضافة تأثيرات الانتروبي . تلاحظ علاقة جيدة بين قابلية الذوبان والطاقة الحرة للمحلول كما هو مبين في الشكل (4-8) .

توجد نتائج عملية جيدة عن علاقة قابلية الذوبان مع الحجم . فمن الممكن دائماً تحضير ايون معقد كبير من الفلز وليكاندات كثيرة مستقرة في المحلول لكن من الصعب فصله بدون تفكك . تسهل عملية فصل مثل هذه الايونات المعقدة الكبيرة بمحاولة



شكل 4 - 7 العلاقة بين حرارة المحلول للملح وحرارات التجمد المنفردة للمكونات الايونية



شكل 4 - 8 العلاقة بين الطاقة الحرة لمحلول الملح وطاقات التجمد المنفردة للايونات المكونة

فصلها كاملاح بايونات معاكسة الشحنة تساويها بالحجم تقريباً . اذ يفضل ذلك استقرار الحالة البلورية بالنسبة للمحلول ويجعل من السهل الحصول على بلورات المعقد المطلوب . فثلاً . من المعروف أن الايونات $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^-$ يوجد في المحلول لكن عند تبخير المحاليل . حتى في وجود كميات مشبعة من KCN . يتكون $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الذي يمكن فصله . علم اية حال . تسمح اضافة ايونات معقدة للكروم على فصل ايون النيكل المعقد بشكل $[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. حيث ان كليهما مستقران ، عند درجة حرارة الغرفة . $[\text{Cr}(\text{en})_3]$.

تعد عدم قابلية ذوبان المركبات الايونية في المذيبات غير المستقطبة ظاهرة متشابهة . تكون طاقات التمدوب محددة بالنسبة لقوى ايون - مزدوج قطبي مستحدث التي هي اضعف كثيراً من قوى ايون - مزدوج قطبي وغير كبيرة بدرجة كافية للتغلب على قوى ايون - ايون في الشبكة .

اما سبب انعدام قابلية ذوبان المواد المذابة غير المستقطبة في بعض المذيبات المستقطبة مثل الماء . فانه اقل وضوحاً . في هذه الحالة . تكون القوى التي تعمل على تماسك جزيئات المذيب بعضها مع بعض (القوة التي تحاول منع البلورة من الذوبان) من نوع قوى لندن الضعيفة جداً . كذلك يكون التداخل بين الماء والمذاب (مزدوج قطبي - مزدوج قطبي

مستحدث) ضعيف ايضاً . لكنه اقوى بعين الشيء من قوى لندن . قد يفترض أن طاقة التمدوب الصغيرة هذه زائداً انتروبي الامتزاج تكون كافية لذوبان المذاب غير المستقطب . لكنها . في الحقيقة . لاتعمل على ذلك لان اية انتروبي ناتجة عن ارباك البنية المتأصرة هيدروجينياً للماء المذيب تكون اكثر من التغير المفاجيء الناتج عن فقدان الطاقة بسبب كسراواصر الهيدروجين . لذلك يمكن القول بان المذاب يرغب في الذوبان لكن جزيئات الماء تكون مترابطة بعضها مع البعض الآخر بدرجة اكبر من ارتباطها مع المذاب ولهذا لا يحدث الذوبان .

يمكن تلخيص طاقات المحلول كالآتي : توجد دائماً قوة محركة من الانتروبي تفضل تكون المحلول . وفي الحالات التي تكون فيها الانتالبي سالبة أو صفراً أو موجبة بدرجة بسيطة جداً . تحدث الاذابة ويتكون المحلول . اما اذا كان التغير في الانتالبي المصاحب للمحلول موجباً بدرجة كبيرة . فان الاذابة لا تحدث ولا يتكون المحلول . في الحسابات الوصفية . يجب أن يؤخذ تأثير الانتالبي بنظر الاهتمام :

$$\Delta H_{\text{solution}} = \Delta H_{\text{solut}\&solvent} - \Delta H_{\text{solut}\&solute} - \Delta H_{\text{solvent}\&solvent} \dots \dots (21)$$

اذ تنتج الطاقات المختلفة عن تداخلات ايون- ايون وايون- مزدوج قطبي وايون- مزدوج قطبي مستحدث ومزدوج قطبي- مزدوج قطبي وقوى لندن.

تمارين

- 1 4- وضح اهمية المسافات بين النوى وتأثيرها على الخواص المختلفة للجزيئات .
- 2 4- وضح تأثيرات الوسط المحيط للذرة في الجزيئة على قوى فاندر فالز .
- 3-4 ما الفرق بين انصاف الاقطار الايونية وانصاف الاقطار التساهمية؟ قارن بين الاثنين من ناحية طريقة حسابهما .
- 4-4 وضح كيفية حدوث كل من القوى الآتية بين الجزيئات :

- أ- قوى ايون- مزدوج قطبي .
- ب- قوى مزدوج قطبي- مزدوج قطبي
- ج- قوى ايون- مزدوج قطبي مستحدث .

- هـ- قوى تشتت لندن .
- و- القوى التنافرية

5-4 - بين اهم القوى التي تؤدي دورها في ايجاد طاقة الآصرة الهيدروجينية موضحاً الطاقات التي حسبها كولسون .

4-6- عین المسافات بین النوى للجزيئات والشبكات الآتية باستخدام انصاف الاقطار المناسبة لفاندر فالزوالايونية والتساهمية بالنسبة للحالات التي تنطبق عليها اكثر من مجموعة واحدة من القيم . عين اي القيم تعطي نتائج مقارنة من القيم التجريبية :

النظام	المسافة	r (انكستروم)
جزيئة LiF	Li - F	1.55
شبكة LiF	Li - F	2.01
جزيئة CsI	Cs - I	3.32
شبكة CsI	Cs - I	3.95
جزيئة LiI	Li - I	2.39
شبكة LiI	Li - I	3.02
جزيئة XeF ₄	Xe - F	1.94
شبكة XeF ₄	F - F	3.13
جزيئة H ₂ O	H - O	0.96
جزيئة SnCl ₄	Sn - Cl	2.33

4-7- رتب الجزيئات الآتية حسب الزيادة في درجة الغليان :



4-8- ما الفرق بين المائيات والكلائرات . وهل أن جميع الكلائرات هي مائيات؟
وضح ذلك.

4-9- ما الاسباب المهمة التي تؤثر في درجات انصهار وغليان المواد المختلفة.

4-10- ما تأثيرات كل من الطاقات الآتية على قابلية الذوبان :

- أ- الطاقة الحرة للمحلول.
- ب- التغير في انثالبي المحلول.
- ج- التروبي الامتزاج.
- د- انثالبي التمثؤ للابونات المكونة للجزينة.

11

12

13

14



الفصل الخامس

كيمياء الحوامض والقواعد (Acids - bases chemistry)

5-1- فرضيات الحوامض والقواعد :

تمثل النقطة الاولى التي يجب بحثها بالنسبة للحوامض والقواعد بالنظريات التي توضح هذا الموضوع والتعاريف التي تبين ما هي الحوامض والقواعد . وهي ليست نظريات بالمعنى مثل نظرية الاوربتال الجزيئي ونظرية أصرة التكافؤ . من ناحية اخرى . يمكن جعل الحامض أي شيء او أية مادة . اذ أن فرضيات الحوامض والقواعد لا تهتم بما هو صحيح . لكنها تهتم بما هو مناسب للاستعمال في الوضعية المعينة . تتشابه جميع التعاريف المعروفة للحوامض والقواعد بعضها مع بعض . وفي الحقيقة . من احد اهداف التعاريف الكثيرة المختلفة المقدمة هنا التأكيد على تطابق اساسها وتوجيه التلميذ نحو التصرف الحرجاه الحوامض والقواعد ليكون في موقف جيد يمكنه من التعامل مع الحالات الكيميائية المختلفة . فما اذا كانت محاليل مائية للأيونات او تفاعلات عضوية او التسحيحات (titrations) غير المائية . وغير ذلك من الحالات .

أ - تعريف برونشند - لوري (Bronsted - Lowry definition) :

في سنة 1923 افترض برونشند ولوري بصورة مستقلة تعريف الحوامض بأنها المواد التي تمنح بروتون (proton donors) والقواعد بانها المواد التي تكتسب بروتون (proton acceptors) . في المحاليل المائية . لا يختلف تعريف برونشند - لوري كثيراً عن تعريف ارهينيوس (Arrhenius) لأيونات الهيدروجين (الحوامض) وايونات الهيدروكسيد (القواعد) :



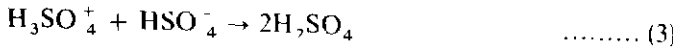
قاعدة حامض مذيب نقي

تنحصر فائدة تعريف برونشند - لوري في قدرته على التعامل مع أي مذيب بروتوني

مثل سائل الامونيا أو حامض الكبريتيك :

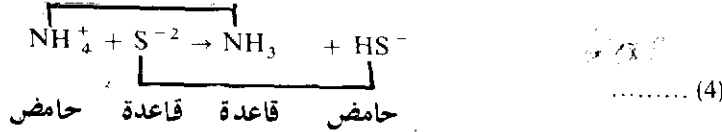


نتاج التعادل قاعدة حامض



نتاج التبادل قاعدة حامض

علاوة على ذلك ، يمكن بسهولة معالجة تفاعلات انتقال بروتوني اخرى لانسمى عادة تفاعلات تعادل لكنها تفاعلات حامض - قاعدة في خاصيتها . كالآتي :



تسمى الفصائل الكيميائية التي يختلف بعضها عن بعض في سعة الانتقال البروتوني فقط بالنوعيات المقارنة (conjugate) . المشار لها بالاقواس في المعادلة 4) . تحدث التفاعلات كالتفاعل المبين في اعلاه . في اتجاه تكوين نوعيات ضعيفة . اذ يتفاعل الحامض القوي والقاعدة القوية لكل زوج مقارن لتكوين الحوامض والقواعد الضعيفة . يمثل التأكيد الذي يضعه تعريف برونشند - لوري على التزاحم على اخذ البروتونات احد العوامل المساعدة في شرح الموضوع . لكنه في الوقت نفسه يحدد من مرونة الفرضية . على أية حال يعد تعريف برونشند - لوري مفيداً في الحالات التي يتم فيها التعامل مع نظام مذيب بروتوني . لقد صيغت تعاريف الحوامض والقواعد . المبينة في ادناه . لمحاولة توسيع فرضياتها لتشمل الانظمة التي لا تحتوي على بروتونات .

ب - تعريف لوكس - فلود (Lux - Flood definition) :

بعكس نظرية برونشند - لوري التي تؤكد على كون البروتون النوعية الاساس فسي تفاعلات الحوامض والقواعد . يصف التعريف الذي افترضه لوكس ووسعه فلود سلوك الحوامض والقواعد بدلالة ايون الاوكسيد . لقد استعملت هذه الفرضية لمعالجة الانظمة غير البروتونية التي لا يتمكن تعريف برونشند - لوري من معالجتها . على سبيل المثال . في درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات الانصهار اللاعضوية كالآتي :

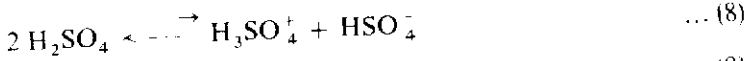
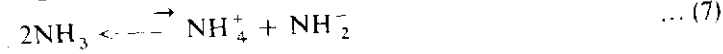


حامض قاعدة

اذ تتمثل القاعدة (CaO) بالاوكسيد المانح والحامض (SiO₂) بالاوكسيد المكتسب . ان فائدة تعريف لوكس - فلود محدودة بالنسبة للانظمة مثل الاكاسيد المنصهرة . مع ذلك . يعد ثميناً لانه يشير بوضوح الى تطور تعريف عام . في حين أن جميع التعاريف السابقة متشابهة .

ج - تعريف نظام المذيب

يتأين كثير من المذيبات ذاتياً لتكوين الأيونات الموجبة والسالبة . كما يفعل الماء :

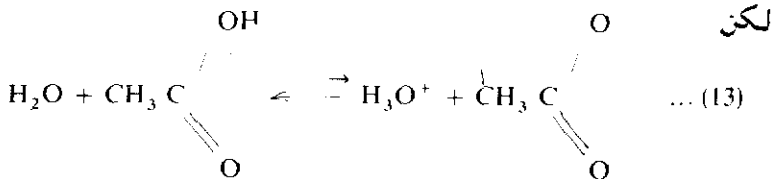
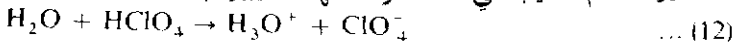


من المناسب دائماً في معالجة تفاعلات الحوامض والقواعد . وخاصة تفاعلات التعادل . تعريف الحامض بأنه النوعية التي تعمل على زيادة تركيز الأيون الموجب المميز للمذيب والقاعدة بأنها النوعية التي تعمل على زيادة تركيز الأيون السالب المميز للمذيب. تكون فائدة هذه الطريقة للحالات المناسبة أساساً . فمن الممكن معالجة المذيبات غير المائية بالتشابه مع الماء . فمثلاً :

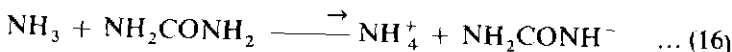
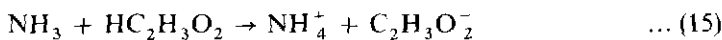
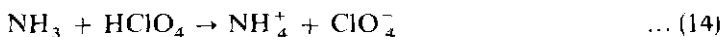
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \dots (10)$$

$$K_{AB} = [\text{A}^+][\text{B}^-] \quad \dots (11)$$

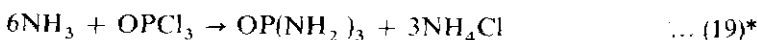
يمثل كل من $[\text{A}^+]$ و $[\text{B}^-]$ تركيز الأيون الموجب والأيون السالب المميزة للمذيب المعين . بصورة متشابهة . يمكن تعيين مقياس مشابه لمقياس دالة الحامضية (P^H) للماء تساوي فيه نقطة التعادل $\frac{1}{2} \log K_{AB}$. مع العلم ان هناك القليل من البحوث العملية التي اجريت في هذا المجال . يتبع تأثير التساوي بصورة طبيعية من وجهة النظر هذه اذ تكون جميع الحوامض والقواعد الاقوى من الأيون الموجب والأيون السالب المميزين للمذيب متساويين بالنسبة للمذيب . في حين تبقى جميع الحوامض والقواعد الاضعف من الأيونات المميزة لنظام المذيب في حالة اتزان معها . فمثلاً :



بصورة متشابهة

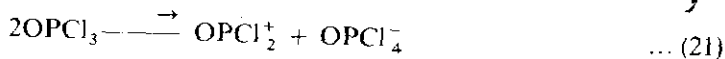
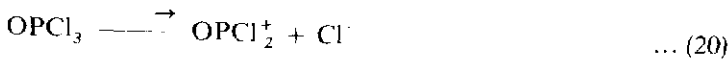


لقد استعملت فرضية نظام المذيب بصورة واسعة طريقة لتصنيف تفاعلات التمدوب اللامائي ، فمثلاً ، يمكن مقارنة التحلل المائي (hydrolysis) للهاليدات اللافلزية مع تمدوبها اللامائي (Solvolysis) بالمذيبات غير المائية :

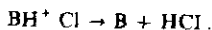


لقد استعمل هذا التشابه بصورة واسعة خاصة بالنسبة لمركبات التروجين وعلاقتها بمذيب سائل الامونيا .

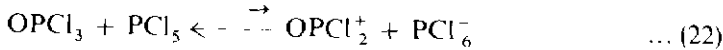
من انتقادات فرضية نظام المذيب تركيزها الكبير على التفاعلات الايونية في المحلول وعلى الخواص الكيميائية للمذيب واهماها للخواص الفيزيائية . فمثلاً . لقد صنفت التفاعلات في اوكسي كلوريد الفسفور (Phosphoryl chloride , Phosphorus oxychloride) بدلالة التاين الذاتي الافتراضي :



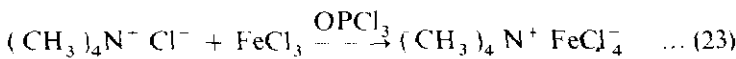
بالرغم من ظهور هذا التفاعل يختلف اساساً عن التفاعلات الاخرى في تساوي النسب والنواتج . الا ان الاختلاف ينحصر في القاعد بتباين نسبة كل من NH_3 , ROH , H_2O واستقرار حوامضها المقارنة تجاه الفحلل :



تعد المواد التي تعمل على زيادة تركيز ايون الكلور قواعد والمواد التي تبعد ايون الكلور عن المذيب مع تكوين ايون ثنائي كلوروفوسفورايل (dichlorophosphorylion)
حوامض :



لقد أجريت دراسات واسعة بين ايونات الكلور المانحة (قواعد) وايونات الكلور المكتسبة (حوامض) من قبل Gutmann الذي فسرها بدلالة الاتزان المبيسة في اعلاه . من امثلة ذلك . التفاعل بين رباعي مثيل امونيوم كلوريد (tetramethylammonium chloride) وثلاثي كلوريد الحديد :



حيث فسره Gutmann بدلالة الميكانيكية الآتية : مذاب في

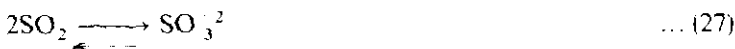
$$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{OPCl}_3} (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ + \text{Cl}^- \quad \dots (24)$$

$$\text{FeCl}_3 + \text{OPCl}_3 \xrightarrow{\text{OPCl}_3} \text{OPCl}_2^+ + \text{FeCl}_4^- \quad \dots (25)$$

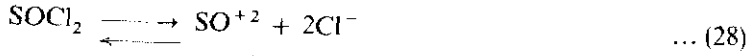
$$\text{OPCl}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{OPCl}_3 \quad \dots (26)$$

وبين ميك (Meek) ودراكو (Drago) حدوث التفاعل بين رباعي مثيل امونيوم كلوريد وثلاثي كلوريد الحديد بالسهولة نفسها في ثلاثي اثيل الفوسفات $(\text{OP}(\text{Et})_3)$ (triethyl phosphate) كما في اوكسي كلوريد الفسفور (OPCl_3) . لقد افترضنا كون التشابه في الخواص الفيزيائية بين المذيبين . اساساً في ثابت العزل الكهربائي . اكثر اهمية في هذا التفاعل من الاختلاف في الخواص الكيميائية . وخاصة . وجود او غياب التأين الذاتي لتكوين ايونات الكلور .

من اهم الصعوبات التي واجهت فرضية نظام المذيب انعدام القيم التي بدونها يمكن ان يعطى النظام وزناً اكثر من حقيقته . فمثلاً . قد يفترض حدوث التفاعل بين هاليدات الثايونيل (thionyl halides) والكبريتات (sulfites) في سائل ثنائي اوكسيد الكبريت (بافتراض حدوث التأين الذاتي) كالآتي :



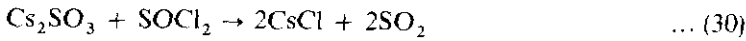
بحسب ذلك ، تعد املاح الكبريتيت قواعد لانها تعمل على زيادة تركيز ايون الكبريتيت .
لذلك قد يفترض سلوك هاليدات الثايونيل بشكل حوامض بسبب التفكك لتكوين ايون
الثايونيل وايون الهاليد :



يمكن ان يؤخذ الان التفاعل بين كبريتيت السيزيوم وكلوريد الثايونيل بانه تفاعل تعادل
تتحد فيه ايونات الثايونيل وايونات الكبريتيت لتكوين جزيئات المذيب :

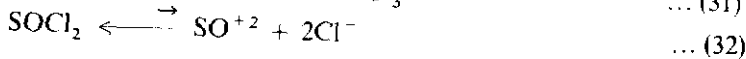
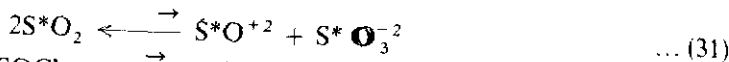


في الحقيقة ، تعطي المحاليل من كبريتيت السيزيوم وكلوريد الثايونيل في سائل ثنائي اوكسيد
الكبريت النواتج المتوقعة :



والأبعد من ذلك . يمكن بيان السلوك الامفوتيري (لأيون الالمنيوم في
ثنائي اوكسيد الكبريت بالسهولة نفسها كما ان تماماً كما ان غير قابل
للذوبان في الماء لكنه يذوب بسهولة في محلول الحامض القوية او القاعدة القوية لذلك
 $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ غير قابل للذوبان في سائل ثنائي اوكسيد الكبريت . وتؤدي اضافة
قاعدة (SO_3^{-2}) او حامض (SOCl_2) الى ذوبان كبريتيت الالمنيوم الذي يمكن اعادة
ترسيبه بالتعادل .

يساعد تطبيق فرضية نظام المذيب على كيمياء سائل ثنائي اوكسيد الكبريت من توضيح
التفاعلات مثل تفاعل كبريتيت الالمنيوم . لكن لا يوجد اثبات مباشر على الاطلاق يؤكد
نكون SO^{+2} في محاليل هاليدات الثايونيل . في الحقيقة . يوجد الاثبات عكس
ذلك . حين تحضر محاليل بروميد الثايونيل او كلوريد الثايونيل في ثنائي اوكسيد الكبريت
الحاوي على ^{35}S ، لا يحدث اي تبادل تقريباً ، اذ يساوي عمر النصف (half - life)
للتبادل حوالي سنتين او اكثر . فاذا حدث التأين :



قد يتوقع هنا حدوث امتزاج سريع للكبريت المعنون (labelled) والكبريت غير المعنون في المركبين ، لكن عدم الحصول على مثل هذا التبادل السريع يشير الى كون احدى المعادلتين (31) او (32) (او كليهما) غير صحيحة .

لكن حقيقة حدوث التبادل بين بروميد الثايونيل المعنون وكلوريد الثايونيل يشير أنه من المحتمل حدوث التآين في المعادلة (32) ، كالاتي :



في المذيبات ذات ثابت العزل الواطي ، يكون تكوين الايونات عالية الشحنة مثل SO^{+2} غير مفضل من ناحية الطاقة .

عندما تكون النوعية الايونية المتكونة في المحلول معروفة ، تصبح فرضية نظام المذيب مفيدة ، اذ أنه يمكن ان توسع بدرجة كبيرة في حالة المذيبات التي لا تساعد على تكوين الايونات ولا يعرف فيها الكثير عن طبيعة النوعية الايونية المتكونة .

د - تعريف لويس (Lewis definition) .

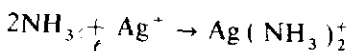
افترض لويس في سنة 1923 تعريفاً لسلوك الحوامض والقواعد بدلالة منح واكتساب المزدوج الالكتروني . من المحتمل ان يكون تعريف لويس اكثر التعاريف استعمالاً بسبب بساطته وتطبيقاته الواسعة . وخاصة في مجال التفاعلات العضوية . يعرف لويس القاعدة بانها مانحة للمزدوج الالكتروني (electron - Pair donor) والحمض بانه المكتسب للمزدوج الالكتروني () . اضافة الى

جميع التفاعلات التي ذكرناها في اعلاه ، يشتمل تعريف لويس على تفاعلات لا تتكون فيها الايونات ولا يحدث انتقال لايونات الهيدروجين او ايونات اخرى :

والحمض بانه المكتسب للمزدوج الالكتروني (electron-Pair acceptor) .

اضافة الى جميع التفاعلات التي ذكرناها في اعلاه ، يشتمل تعريف لويس على تفاعلات لا تتكون فيها الايونات ولا يحدث انتقال لايونات الهيدروجين او ايونات اخرى :





وهكذا . يـ حظ ان تعريف لويس يشتمل على جميع التفاعلات التي تستلزم أيون الهيدروجين او ايون الاوكسيد او تداخلات المذيب . علاوة على تكوين مركبات الاضافة (adducts) للحامض والقاعدة مثل R_3NBF_3 وجميع المركبات التناسقية .

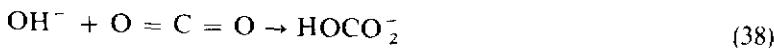
هـ - تعريف يوسانوفيش (Usanovich definition) :

لم يستعمل تعريف يوسانوفيش للحوامض والقواعد بصورة واسعة . وذلك للأسباب الآتية :

الصعوبة النسبية للتعريف الاصلى بالنسبة للكيميائيين الذين لا يتمكنون من قراءة اللغة الروسية .

2 - طريقة العرض غير الواضحة لتعريف يوسانوفيش الاصلى

يشتمل التعريف على جميع تفاعلات حوامض وقواعد لويس ويوسع هذه الفرضية بازاله التحديد في كون منح واكتساب الألكترونات يحدث بشكل مزدوجات مشاركة . والتعريف الكامل كالآتي : الحامض هو أية نوعية كيميائية تتفاعل مع القواعد وتعطي الأيونات الموجبة . أو يكتسب الأيونات السالبة أو الألكترونات . وبالعكس ذلك . تتمثل القاعدة بأية نوعية كيميائية تتفاعل مع الحوامض وتعطي الأيونات السالبة أو الألكترونات أو تتحد مع الأيونات الموجبة . بالرغم من كون التعريف معقداً بعض الشيء . الا أنه يشتمل على جميع تفاعلات حوامض وقواعد لويس زائدا تفاعلات الاكسدة والاختزال التي قد تتكون من انتقال كامل لاللكترون واحد او اكثر . كذلك اشتمل يوسانوفيش على بعض تفاعلات الانظمة المعينة غير المشبعة ، مثل :



في أغلب الأحيان يهمل تعريف يوسانوفيش للحوامض والقواعد مع القول بأنه يشتمل تقريباً على جميع الكيمياء . اذ لا يبقى الاصطلاح تفاعل حامض - قاعدة ضرورياً - يكون الاصطلاح تفاعلاً كافياً . فاذا سميت بعض التفاعلات بتفاعلات حامض - قاعدة . فإنه ببساطة لتمييزها عن التفاعلات الأخرى التي لا تشمل الحوامض والقواعد ، وفي الحقيقة . معظم الباحثين الذين يفضلون التوضيح بدلالة

وأحد أو أكثر من التعاريف يفعلون ذلك بسبب التنظيم الواسع الذي تعطيه هذه التعاريف . على سبيل المثال : لقد بين بيرسون (Pearson) ان شمول النوعيات العديدة (حتى المركبات العضوية التي لاتعد حامضية أو قاعدية) في قاعدته التي طورها للحوامض والقواعد القوية والضعيفة (hard and soft acids and bases) تساعد على فهم طبيعة التفاعلات الكيميائية . من الملاحظ دائماً أنه عند تطور فرضية جديدة تقابل عادة بالرفض من الأشخاص الذين لايفهمونها ، فمثلاً ، عندما افترض نظام المذيب لأول مرة رفض بعض الكيميائيين تسمية النوعيات التي يشتملها التفاعل بالحوامض والقواعد ، بدلاً من ذلك أطلقوا عليها « شبه الحامض » و « شبه القاعدة » . وحدث الشيء نفسه عندما أصبح تعريف لويس واسع الاستعمال وحين أصبحت فرضية يوسانوفيش شائعة . ولما كانت الفرضية الأخيرة تشتمل على تفاعلات الأكسدة والاختزال ،

كان الانتقاد شديداً بسبب شمولها على الكثير من التفاعلات . وقد يلاحظ أن الخط الفاصل بين منح واكتساب المزدوج الإلكتروني (تعريف لويس) وتفاعل الأكسدة والاختزال (تعريف يوسانوفيش) غير واضح جداً ، كما في المثال الآتي : يمكن أن يتكون المركب اوكسيد البيريدن (Pyridine oxide ، C_5H_5NO) عن أكسدة البيريدن ، لكن ذلك يمكن أن يعدّ مركب إضافة للويس ناتجاً عن البيريدن والأوكسجين الذري :

ومع ذلك لايمكن لأحد أن يرفض كون التفاعل أكسدة واختزالاً بالرغم من انعدام حدوث الانتقال الإلكتروني بين النوعيات الأيونية . في وجود مثل هذا العدد من التعاريف ، يمكن التساؤل عن أفضلها لقد استعملت كل فرضية بصورة مناسبة كما أن لكل منها بعض نقاط القوة والضعف في الحقيقة . تعد كل طريقة صحيحة بقدر ماتعطيه من توضيح ومعرفة الاسس والقواعد في كل منها ضرورياً .

و- الفرضية العامة للحوامض والقواعد :

ينبغي لشمول العدد الكبير من تعاريف الحوامض والقواعد ، بضمنها التعاريف ذات الاستعمال النادر في الوقت الحاضر ، توضيح التشابه الاساس فيما بينها . جميعها تعرف الحامض بدلالة منح النوعيات الموجبة (ايون الهيدروجين او الايون الموجب للمذيب او اكتساب النوعيات السالبة (مزدوج الكتروني او ايون اوكسيد وغير ذلك) . تعرف القاعدة

بانها مانحة للنوعيات السالبة (مزدوج الكتروني أو ايون اوكسيد أو الايون السالب للمذيب) او مكتسبة للنوعيات الموجبة (ايون الهيدروجين) . يمكن وضع جميع هذه التعاريف في اطار عام يعرف الحامضية بانها « الصفة الموجبة للنوعية الكيميائية التي تتناقص بالتفاعل مع قاعدة » . وبصورة متشابهة . تعرف القاعدة بانها « الصفة السالبة للنوعية الكيميائية التي تتناقص بالتفاعل مع حامض » . هناك فائدتان من هذا التعميم : (1) على جمع المعلومات التي تحتوي عليها التعاريف المختلفة للحوامض والقواعد : (2) يهيء خاصية مفيدة للربط بين قوة الحوامض والقواعد مع الكثافة الالكترونية والبنية الجزيئية . وقد تكون بعض الامثلة مفيدة لتوضيح هذه الطريقة . ومما ينبغي تذكره دائماً ان فرضيات الحوامض والقواعد لا توضح الخواص الملاحظة . اذ تنحصر هذه الخواص في أسس البنية والتآصر . وتساعد فرضيات الحوامض والقواعد على ربط الملاحظات التجريبية الآتية :

حامضية الحوامض الاوكسجينية : (acidity of oxyacids) :

تعتمد قوة الحامض الاوكسجيني على عدد ذرات الاوكسجين الموجودة . وهكذا . تزداد قوة الحامضية في حوامض الكلور الحاوية على الاوكسجين حسب الترتيب $\text{HOCl} (P^{K_a} = 7.2)$ اقل من $\text{HOClO} (P^{K_a} = 2.0)$ اقل من $\text{HOClO}_2 (P^{K_a} = 1)$ اقل من $\text{HOClO}_3 (P^{K_a} = -10)$. يمكن ربط ذلك مع السالبية الكهربائية للذرة المركزية الناتجة عن سحب الاوكسجين للالكترونات والزيادة الناتجة في تأثير الحث (inductive effect) على مجموعة الهيدوركسيل .

قاعدية الاكاسيد الفلزية : في المجموعة الدورية المعينة . تميل قاعدية الاكاسيد الى الزيادة عند التنازل الى الاسفل في الجدول الدوري . فمثلاً . في المجموعة IIA . يعد B_2O امفوتيرياً لكن الاكاسيد الانقل ($\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}$) تكون قاعدية . في هذه الحالة . تكون الشحنة على الايون الفلزي هي نفسها في كل نوعية . لكنها تكون متجمعة في الايون Be^{+2} في حجم اصغر كثيراً ، ولهذا فان تأثيرها اكثر قوة . نتيجة لذلك . يكون BeO اكثر حامضية أو اقل قاعدية من اكاسيد الفلزات الاكبر في المجموعة

اذ يتضح في هذه الحالة ان الايجابية (Positiveness) هي مسألة الحجم والشحنة للايون الموجب . يعود ذلك بدرجة كبيرة الى قابلية استقطاب فجان (Fajans polarizing ability) المبينة في الفصل الثاني . يلاحظ التأثير نفسه في اكاسيد المجموعة الثالثة : B_2O_3 حامضي . Al_2O_3 امفوتيري و Sc_2O_3 قاعدي تماماً .

جدول 5-1- ثوابت التحلل المائي ودالة الحجم والشحنة .

P^{A_n}	الفلزات الانتقالية الثقيلة	الفلزات الانتقالية الخفيفة	عناصر المجموعة الرئيسة واللانثانيدات	Z^{2+}
6.9 = Ag^+			14.48 = Na^+	0.87
			13.82 = Li^+	1.35
			13.82 = Ba^{+2}	2.94
4.30 = Sb^{+2}				3.28
7.78 = Pb^{+2}				3.39
-			13.18 = Sr^{+2}	3.45
3.70 = Hg^{+2}				3.92
			12.70 = Ca^{+2}	4.00
		11.70 = Cd^{+2}	11.70 = Cd^{+2}	4.21
		10.70 = Mn^{+2}	-	4.89
		10.1 = Fe^{+2}	-	5.19
		9.60 = Zn^{+2}	-	5.33
		9.60 = Co^{+2}	-	5.40
		7.53 = Cu^{+2}	-	5.48
			11.42 = Mg^{+2}	5.56
		9.40 = Ni^{+2}	-	5.71
			10.70 = La^{-3}	8.49
6.95 = Pu^{-3}			Lanthanides	8.82
1.58 = Bi^{+3}			-	10.23
1.15 = Tl^{+3}			6.6 = Lu^{+3}	10.59
			-	11.39
3.70 = In^{+3}		4.6 = Sc^{+3}	-	12.33
			6.50 = Be^{+2}	12.90
		2.19 = Fe^{+3}	-	13.85
		2.92 = V^{+3}	-	14.06
		4.01 = Cr^{+3}	-	
		3.40 = Ga^{+3}	-	14.52
			-	15.09
3.89 = Th^{+3}			-	16.00
1.50 = U^{+3}			5.14 = Al^{+3}	16.98
			-	20.00
1.6 = Pu^{-4}			-	22.22
0.22 = Zr^{+4}			-	22.54
0.12 = Hf^{+4}			-	

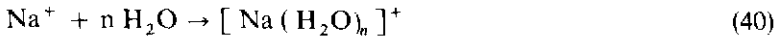
زيادة قابلية التحلل المائي بسبب دالة الحجم والشحنة

زيادة قابلية التحلل المائي بسبب البنية الالكترونية

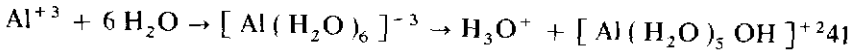
3- تفاعلات التميؤ والتحلل المائي

(hydration and hydrolysis reactions) :

لاحظنا في الفصل الرابع ان النسبة الكبيرة من الشحنة الى الحجم للايون الموجب ينتج عنها زيادة في طاقة التميؤ . يعد التحلل المائي (hydrolysis) مشابهاً جداً للتميؤ - في الحقيقة . لا يمكن ان يفصل عنه - باستثناء الدرجة في حدوث كل من الظاهرتين . بصورة عامة : يكون التكلم بدلالة التميؤ اذا لم يحدث تفاعل اكثر من ارتباط جزئيات الماء مع الايون الموجب .

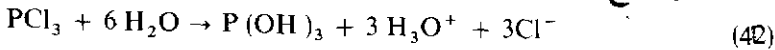


في حالة تفاعلات التحلل المائي تكون حامضية (نسبة الشحنة الى الكتلة) كبيرة الى درجة تسبب انكسار اواصر H - O مع تأين النوعية المائية الى ايونات الهيدرونيوم :



تمثل الايونات الموجبة القابلة للتأين بالايونات الصغيرة (مثل Be^{+2}) و / او الايونات عالية الشحنة (مثل Fe^{+3} و Sn^{+4}) . بين الجدول (5 - 1) قيم P^{K_h} (اللوغارتم السالب لثابت التحلل المائي) مقارنة مع نسبة (الشحنة)² / (الحجم) . يلاحظ ان العلاقة جيدة لمجموعة العناصر الرئيسة (main group elements) و La^{+3} ، لكنها اقل جودة للفلزات الانتقالية ، وخاصة الثقيلة منها . ان سبب الشذوذ الظاهري سلوك الايونات الفلزية مثل Hg^{+2} و Sn^{+2} و Pb^{+2} غير واضح كلياً . لكنه قد يعود الى ضعف هذه الايونات .

يمكن توسيع فرضية التحلل المائي لتصبح مرتبطة بدرجة قريبة من ظاهرة تفاعل هاليدات اللافلزات مع الماء :



في هذه الحالة يهاجم الماء ويحلل مائياً مركزاً صغيراً عالي الشحنة (ذرة الفسفور ثلاثية التكافؤ) ناتجاً عن تأثير الحث لذرات الكلور ، وليس ايوناً موجباً يوجد في المحلول المتفاعل .

4- قاعدية الامينات المعوضة (Basicity of substituted amines) :

تكون الامونيا في الماء قاعدة ضعيفة . لكن ثلاثي فلوريد النتروجين لا يظهر أية قاعدية على الاطلاق . في الامونيا . تأخذ ذرة النتروجين شحنة سالبة جزئية بسبب تأثيرات الحث لذرات الهيدروجين . لكن العكس صحيح في حالة جزئية ثلاثي فلوريد النتروجين . كذلك ينتج عن استبدال ذرة هيدروجين في الامونيا بمجموعة ساحبة للالكترونات مثل OH أو NH_2 تناقص في القاعدية . ولما كانت مجاميع الالكيل مانحة للالكترونات (اكثر من الهيدروجين) تجاه العناصر السالبة كهربائياً . نتوقع ان يعمل استبدال ذرة هيدروجين بمجموعة مثل على زيادة قاعدية النتروجين . كما هو مبين في الجدول (5 - 2) . فكما هو متوقع ، ينتج عن هذا الاستبدال زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة النتروجين مما يزيد من قاعديتها . ويؤدي استبدال هيدروجين آخر بمجموعة الكيل ثانية الى زيادة القاعدية . علماً ان هذه الزيادة اقل عما كان متوقفاً من تأثير الاستبدال الاول ، اذ لا يستمر

ثلاثي الكيل الامين في هذا الاتجاه ومن المدهش انه بضعف أو اضعف من احادي الكيل الامين . مع أن تفسير هذا الشواذ بسيط . فهو لا يعتمد على الكثافة الالكترونية ولهذا سيشرح في الفقرة القادمة .

5- الحوامض والقواعد المطلقة :

تؤدي الفكرة الشائعة فسي كون الحامضية والقاعدية تعودان الى الكثافة الالكترونية في الجهات المتفاعلة ونسبة الشحنة الى الحجم الى التساؤل عن امكانية وجود نوعية حامضية أو قاعدية واحدة اقوى الكل . يفترض أن للبروتون وحده اعلى نسبة شحنة موجبة الى

الحجم . بالطبع . لا يمكن أن يوجد البروتون بشكل غير مرتبط أو غير متمذوب في الانظمة الكيميائية على الاطلاق . لكنه يرتبط بأية نوعية كيميائية تحتوي على الكترونات . من الصعب جداً لأي حامض أن يكون مع قاعدة بدون التفاعل معها ، وحتى ذرة الغاز النيل التي لا تعد عادة قاعدة تتحد مع البروتون الحامضي . ولم يكن اختيار البروتون مميّزاً للنوعية المتبادلة في فرضية برونشند - لوري صدفة . وانما جاء نتيجة للملاحظات العملية .

جدول 5 - 2 تأثير استبدال الهيدروجين بمجاميع مانحة او مكتسبة للالكترونات :

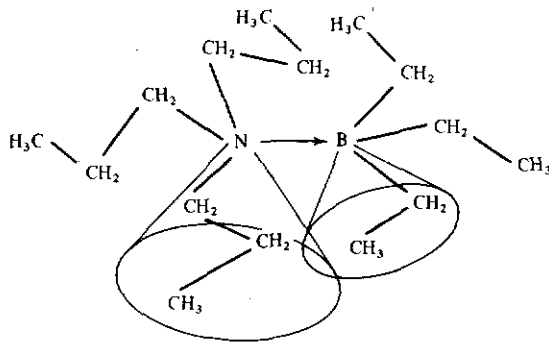
P ^{Kb}		
NH ₃ = 4.74		
الاستبدال بمجاميع مانحة للالكترونات		الاستبدال بمجاميع ساحبة للالكترونات
1.95 = i - Pr ₂ NH	3.36 = Me NH ₂	7.97 = NH ₂ OH
3.32 = i - Bu ₂ NH	3.25 = Et NH ₂	5.77 = NH ₂ NH ₂
4.28 = Me ₃ N	3.28 = i - Pr NH ₂	
3.25 = Et ₃ N	3.51 = i - BuNH ₂	
3.58 = i - Bu ₃ N	3.29 = Me ₂ NH	
	2.90 = Et ₂ NH	

يمكن ، بالنسبة للقاعدة المطلقة ، اختيار ايونات صغيرة عالية الشحنة مثل F⁻ ، H⁻ أو O⁻² . اذ ان جميعها ذات صفة قاعدية بدرجة كبيرة . على أية حال ، يتضح أن الالكترون مكمل للبروتون ، ولكن الاعتراض هو أن الالكترون صغير جداً ليؤخذ بشكل نوعية كيميائية مثل البروتون . لكن هناك محاليل معروفة تمثل فيها الالكترونات (متمذوية بالطبع) نوعيات ايونية سالبة الشحنة ، وفي الحقيقة لمثل هذه المحاليل صفة قاعدية عالية . وسيشرح هذا الموضوع بالتفصيل في الفصل القادم .

ز - التأثيرات الفراغية وتأثيرات التمذوب :

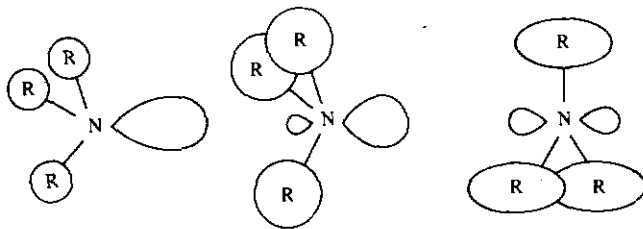
(Steric effects and solvation effects)

في التفاعلات بين حوامض وقواعد لويس مثل الامينات والبورانات (boranes) او هاليدات البورون ، يمكن ان تؤثر المجاميع المعوضة الكبيرة لاحدى النوعيات او كليهما على استقرار ناتج الاضافة للحمض والقاعدة . ولعل اكثر أنواع التأثيرات مباشرة هي الموانع الفراغية البسيطة بين المعوضات على ذرة النتروجين والمجاميع المعوضة الكبيرة المشابهة على ذرة البورون . يبين الشكل (5-1) رسماً تخطيطياً لناتج الاضافة بين ثلاثي بروبيسل الامين وثلاثي اثيل البوران . تعرف هذه الظاهرة بالمقدمة (front) او توتر F - Strain) التي يمكن تؤثر بدرجة مهمة على استقرار ناتج الاضافة لميل مجاميع الالكيل الكبيرة على اشغال حجوم واسعة عند دورانها بشكل عشوائي .



شكل 1-5 - ناتج الاضافة لثلاثي بروبيال الامين- ثلاثي اثيل البوران مينا الموانع الفراغية بين المعوضات الكبيرة على كل من النتروجين والبورون.

ويعرف التأثير الثاني المشابه بالتأثير الخلفي (back) أو توتر B-Strain) الذي ينتج عن الضرورة البنائية لذرة النتروجين في الامينات لتأخذ ترتيباً مقارباً لترتيب رابعي السطوح (sp^3) لتتأصل بدرجة فعالة من خلال مزدوجها المنفرد. فاذا كانت مجاميع الاكسيل على ذرة النتروجين كبيرة بدرجة كافية. فمن المحتمل أن تؤثر على فتح زوايا الاصرة في الامينات مسببة استعمال خاصية s بدرجة اكبر في هذه الاوصار وترك خاصية p بدرجة كبيرة في المزدوج المنفرد. وتكون النتيجة القسوى لذلك تكوين جزئية مسطحة مثلثية تحتوي على المزدوج المنفرد في اوربتال p النقي. اذ يمثل وضعية ذات قابلية ضعيفة على منحها للحامض. كما هو مبين في الشكل (2-5).



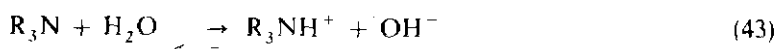
شكل 2-5 توتر B- في معوض الامينات (أ) معوضات صغيرة. لا يوجد توتر. قاعدة جيدة (ب) توتر متوسط ناتج عن معوضات متوسطة الحجم. بعض اعادة في التهجين (ج) معوضات كبيرة تجبر ذرة النتروجين لتأخذ التهجين المسطح $sp^2 + p$. قاعدة ضعيفة.

يمثل توتر I-Strain) I-Strain) نوعاً آخر يعود الى توتر B- لكنه اقل وضوحاً. اذ يتغير حجم الحلقة في الامينات والايثرات الحلقية مثل $(CH_2)_n O$. في

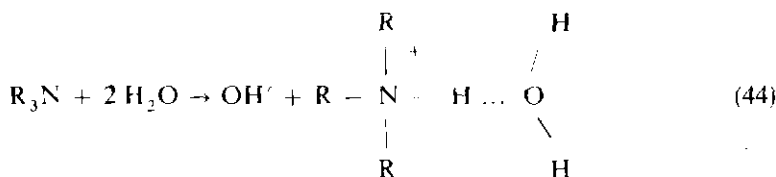
مثل هذه المركبات لا يبقى التهجين المركز الاساس الوحيد (O, N) وغير ذلك) وانما تتغير ايضاً ذرات الكاربون في الحلقة مع تغير حجم الحلقة ولانجد قواعد بسيطة لتعيين النتائج .

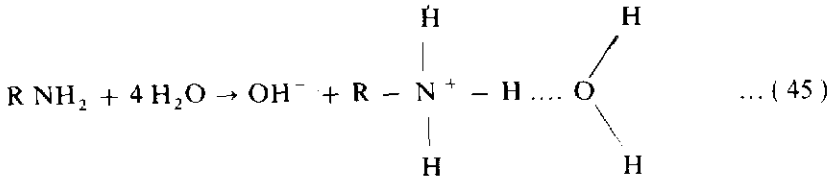
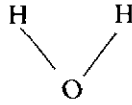
يمكن أن يكون كل من توتر-F وتوتر-B مسؤولاً عن السلوك غير الاعتيادي لتناقص القاعدية في ثلاثي الكيل الامينات (trialkylamines) . فقد يحدث دخول مجاميع الالكيل الثلاثة بعض المشاكل الفراغية لذرة النتروجين الصغيرة .

اما في حالة تناقص القاعدية للامينات الثلاثية (tertiary amines) (كما هو مبين في الجدول 5-2) . فلا يمكن ان يكون توتر-F مسؤلاً عنها نظراً لان قيم pK_b مقاسة في المحلول المائي وتمثل الاتزان الآتي



كما انه ليس للالكترولون المضاف الى القاعدة احتياجات فراغية بسبب صغر حجمه . ومع ذلك . يمكن ان يشترك توتر B لانه ناتج عن التوتر الجزئي الداخلي للجزئة المعينة . وفي الحقيقة . اعطي هذا التوضيح ليفسر تناقص القاعدية في الامينات الثلاثية . ومن المفيد في هذا المجال . انه اذا قيست قاعدية مثيل الامينات (methylamines) في الحالة الغازية فانها تزداد بانتظام حسب الترتيب NH_3 اقل من $MeNH_2$ اقل من Me_2NH اقل من Me_3N . لذلك يجب ان يعود الشذوذ في قاعدية ثلاثي مثيل الامين الى بعض تأثيرات المحلول . يعمل التمدوب من خلال التأصر الهيدروجيني على زيادة القوة الظاهرية لجميع الامينات وذلك لتمدوب ايونات الامونيوم الموجبة الشحنة بدرجة اوسع من تمدوب الامينات غير المشحونة . ولهذا تزداد قاعدية الامينات حسب تناسبها مع سعة تمدوب ايون الامونيوم المقارن وتكون طاقات التمدوب كالاتي : R_2NH اكبر من R_3N اكبر من R_3N .





O

يمثل ذلك ترتيباً معاكساً للزيادة في القاعدية الناتجة عن التأثيرات الالكترونية (تأثير الحث) ، نتيجة لما تقدم . ليس من الغريب ان تأخذ ثنائي الكيل الامينات اعلى قاعدية (كما تم قياسها في المحلول المائي) . وقد وجد انه يمكن حساب سعة التميؤ والحث (induction) . ولو حظ ارتباط النتائج بصورة جيدة مع القيم التجريبية للقاعدية .

والخلاصة . تعتمد قوة القاعدة على الكثافة الالكترونية للجهة الاساسية فسي الجزئية . لكنه ينبغي اخذ بعض التأثيرات بنظر الاهتمام . مثل الموانع الفراغية والتمذوب والظواهر الاخرى المشابهة .

5-2- قياسات قوة الحوامض والقواعد :

كما لاحظنا . لا يوجد طريقة عامة مقنعة لقياس قوى الحوامض والقواعد يمكن تطبيقها على جميع الأنظمة . ففي المذيبات البروتونية مثل الماء تعالج قوة الحامض والقاعدة بواسطة ثوابت التأيين . حسب ما جاءت به طريقة برونشند - لوري التي من فوائدها التأكيد على الطبيعة التنافسية لاتزان حامض - قاعدة في المذيبات البروتونية مع ارتباط القاعدة الاقوى بأيون الهيدروجين المتوفر . لكن كما أشرنا في أعلاه . يمكن أن تغير تأثيرات المذيب بدرجة كبيرة من الاستنتاجات المعتمدة على مثل هذه القيم . فإذا كان الأهتمام بطبيعة التفاعل أكثر من العوامل الأخرى . فان الاستعمال المناسب للدالة pK_a يساعد الى حد ما على افتراض النتائج .

تعطي المقارنة المباشرة لقيم PK_a للحوامض الضعيفة تقيماً وصفيماً لقوة الحامض النسبية ولانتهى مقارنة مع الحوامض القوية . وقد افترض حديثاً مقياساً كيمياً لقوة الحامض والقاعدة لانظمة المذيبات المختلفة . وأجريت المقارنة بين الحوامض والقواعد بمقارنة الاجزاء (fractions) α من تآين الألكتروليت . بجمعها لكل التراكيز المولارية من صفر الى واحد . يتبع ذلك بأخذ القيمة الصحيحة (S) في هذا المدى لقانون التخفيف لاستوالد (Ostwald dilution law) . اذ تساوي هذه الدالة وحدة واحدة للحامض أو القاعدة القوية (التي تتآين كلياً في المحلول) وتقرب من الصفر للحوامض والقواعد الضعيفة جداً . فمثلاً . يمكن اجراء المقارنة بين حامض الهيدروكلوريك وحامض الخليك (HOAC) كالاتي : في الماء $S_{HCl} = 1$ و $S_{HOAC} = 10^{-3} \times 8.4$. وهكذا $110 = \frac{S_{HCl}}{S_{HOAC}}$ اذ يتضح أن حامض الهيدروكلوريك أقوى مئة مرة من حامض الخليك . أما للحوامض الضعيفة فإن

$$\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \approx \frac{S_1}{S_2}$$

لقد أجريت بعض البحوث في محاولة لتعيين الألفة البروتونية (Proton affinity) على أنها كمية لا تتأثر بالتمذوب . وخاصة اثنائي النوع الآتي من تفاعل الحالة الغازية :



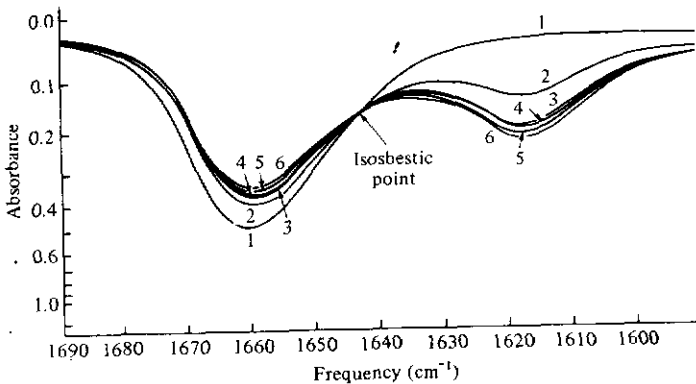
حيث يمثل B نوعية قاعديه . لكن العامل الذي يحدد من استعمال الطريقة قلة القيم المتوفرة ، بصورة عامة . تتوافق هذه القيم وصفيماً مع القيم المتوقعة المعتمدة على تأثيرات الحث والشحنة . مثال ذلك . NH_3 أكبر من H_2O أكبر من HF و O^{-2} أكبر من OH أكبر من H_2O

من اكثر الدراسات التي اجريت لمحاولة تعيين وربط قوى حوامض وقواعد لويسس تلك التي تم قياسها في الحالة الغازية وفي المذيبات اللابروتونية (aprotic solvents) غير المستقطبة . للاعتقاد بأن تأثيرات المذيب في مثل هذه المذيبات تصبح أقل ما يمكن . يتوفر العديد من الطرق لحساب قوى الحوامض والقواعد . ومن بين الطرق الشائعة . موازنة سعة تداخل الحامض والقاعدة مع اثنائي التفاعل . وقد تم في بعض الحالات قياس الانثالبي بصورة مباشرة بالمسعرية (calorimetry) . قياس كمية الحرارة : ΔH = للعملية الأديباتية (adibatic process) . العملية التي تحدث بدون فقدان للحرارة) عند ضغط ثابت .

يتم الحصول . في الغالب على انثالبي التفاعل بقياس ثابت اتزان تفاعل حامض - قاعدة (K) لمدى معين من درجات الحرارة .

فاذا رسم $\ln K$ ازاء $\frac{1}{T}$ فان الانحدار يساوي $-\frac{\Delta H}{R}$ وهكذا . افترضت طرق تجريبية مختلفة لقياس ثابت الاتزان بطرق قياس شدة الطيف الضوئي (spectroptometry) . يمثل الاختلاف بامتصاص الضوء بين أحد المواد المتفاعلة (الحامض او القاعدة) ونتاج تفاعل حامض - قاعدة مصدراً للمعلومات عن قيمة ثابت الاتزان لانه يعطي تركيز اثنين من النوعيات الثلاثة المشتركة في الاتزان بشكل مباشر ويعطي التركيز الثالث بصورة غير مباشرة من النسب المكونة (stoichiometry) للتفاعل . على سبيل المثال . لناخذ بنظر الاهتمام تفاعل مركبات الكاربونيل العضوية مع اليود الذي درس بدرجة واسعة جداً . اذ يلاحظ ان تردد الاشعة تحت الحمراء لطيف امتصاص مجموعة الكاربونيل يزدح في الناتج نسبة الى موقعه في طيف مركب الكاربونيل الحر . وهكذا . يظهر مزيج الاتزان حزمتي امتصاص في منطقة الكاربونيل من الطيف (الشكل 3-5) ويمكن الحصول على التراكيز النسبية لمركب الكاربونيل الحرة ونتاج التفاعل . بطريقة مشابهة . يمكن ملاحظة امتصاص جزئية اليود I_2 . في المنطقة 300 - 600 nm (نانوميتر) من الطيف المرئي (visible spectrum) . ومرة اخرى . يمتص

الناتج عند تردد يختلف عن تردد امتصاص جزئية اليود الحرة وتعطي القيمتان العليا من الامتصاص المعلومات عن التراكيز النسبية للنوعيات او المركبات الموجودة .



شكل 3-5 - اطيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لنظام ثنائي مثيل اسيت اميد- يود (iodine - dimethylacetamide) : 1 ثنائي مثيل اسيت اميد فقط . (2-6) زيادة تراكيز اليود تمثل الحزم عند 1662 سم ثنائي مثيل اسيت اميد الحرة والحزمة عند 1619 سم تعود الى ناتج تفاعل I_2 - DMA .

هناك نقطتان معقدتان يمكن ان تمنعان ايجاد تركيز كل نوعية من قياس الامتصاص عند التردد المختار . مع ان معظم تفاعلات حامض - قاعدة ينتج عنها مركبات تحتوي على المكونات بنسبة واحد - الى - واحد . ان ذلك لا يمكن افتراضه قبل حدوث التفاعل فمن الممكن وجود النواتج بنسب مكونة ثلاثة - الى - واحد واثنين - الى - واحد . لكن هذه النقطة من السهل حلها . اذ يمثل وجود نقطة امتصاص ثابتة (انظر الشكل 3-5) خاصية جيدة تؤكد وجود نوعيتين من الجزينات (الحامض او القاعدة الحرة والناج) متمصان الاشعة .

تعد المشكلة او النقطة الثانية اكثر تعقيداً . نوعاً ما . من الصعب جداً الفصل بين حزم الامتصاص العليا لكل من الحامض الحر (او القاعدة الحرة) ونواتج التفاعل بسبب التداخل الكبير من الحزم . فاذا كانت قابلية الامتصاص لكل نوعية عند كل تردد معروفة . فمن السهل ان يعزى جزء من الامتصاص الكلي عند كل تردد الى كل نوعيه . ومن السهل نسبياً قياس قابلية امتصاص الحامض او القاعدة لمدى واسع يشتمل جميع الترددات المستعملة . ونظراً لاستحالة الحصول على ناتج التفاعل بصورة نقية (في انعدام وجود تراكيز الاتزان للحامض الحر والقاعدة الحرة) . فلا يمكن قياس قابلية امتصاصه . ولكن اذا درس الاتزان عند تركيزين مختلفين من الحامض او القاعدة . امكن وضع معادلتين آتيتين تحلان بدلالة المجهولين K و *a .

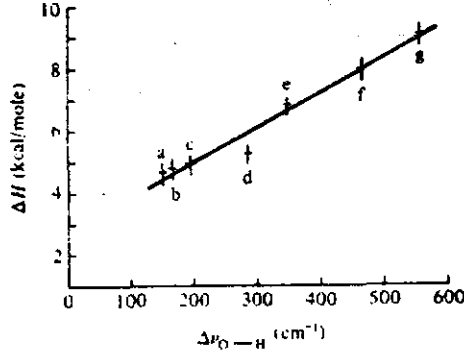
تشتمل الطريقة الاخرى لقياس اثناسبي تفاعلات حامض - قاعدة على قياس بعض الخواص الفيزيائية التي تعتمد على قوة التداخل . بصورة عامة . يجب ان تعابير (Calibrated) مثل هذه الطريقة ازاء احدى طرق القياس السابقة . وحالماً يتم ذلك يصبح بالامكان

استخدامها للتفاعلات التي ثبتت صعوبة قياسها بالطرق الاخرى . وتعد دراسة الفينول كأحد حوامض لويس مثلاً مناسباً لذلك . يكون الفينول او اصرهيدروجينية قوية مع قواعد لويس . وخاصة تلك التي تمتلك ذرة مانحة ذات شحنة سالبة كبيرة . يغير تكون الأصرة الهيدروجينية الكثافة الالكترونية في مجموعة $O - H$ للفينول وتردد امتداد (Stretching frequency) الهيدروجين في طيف الاشعة تحت الحمراء . وحالماً تستخدم ترددات سلسلة معروفة من نواتج تفاعل فينول - قاعدة للمعايرة (الشكل 4-5) . يصبح

* N.J. Rose and R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 81, 6138 (1959).

groups)

بالامكان تعيين انتالبي تكوين الناتج للقواعد ذات المجاميع الفعالة
(functional) بصورة مباشرة من اطيف الاشعة تحت الحمراء

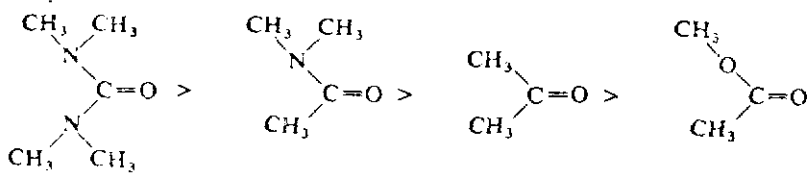


شكل 5-4 - العلاقة بين انتالبي التكوين لنواتج تفاعل فينول- قاعدة وترددات امتداد أصرة O-H في
الفينول القواعد المستخدمة (a) اسيونتريل (ethylacetate) (b) اثيل اسييت (c) (acetonitrile).
اسيتون (d) رباعي هيدروفوران (e) (tetrahydrofuran) ثنائي ميثيل اسييت اميد (f) بريدين
(g) ثلاثي اثيل امين.

تشتمل الطريقة الثانية على العلاقة بين خاصية s وثوابت ازدواج الريزونانس النووي
المغناطيسي . لقد بين دراكو (Drago) ومساعدوه ان هناك علاقة جيدة بين ثابت
ازدواج ¹¹⁹Sn - H في نواتج تفاعل Chlorotrimethylstannane مع القواعد
وقوة أصرة قاعدة - قصدير . وافترض ان القواعد القوية تجبر القصدير الى اعادة تهجنه
بدرجة اوسع (sp³ في Me₃SnCl و sp³d في حالة ناتج التفاعل مع القاعدة القوية)
مما تفعله القواعد الضعيفة حيث ينعكس التغير في خاصية لاواصر C - Sn على ثوابت
الازدواج (Coupling constants) .

وحتى فترة ليست بعيدة . لم تجر محاولات اكثر من مقارنة سلسلة من القواعد مع
حامض مرجع (refrence acid) واحد . فمثلاً . بالنسبة لجزيئة اليود . I₂ . التي
تمثل حامض لويس . تتناقض القاعدية حسب الترتيب الآتي .

* T.F. Belles and R.S. Drago. #Am. Chem. Soc., 88, 5730 (1966).



جدول 5 - 3 - أ - الحدود المميزة للحامض .

E_A	C_A	الحامض
1.00	1.00	اليود
5.10	0.83	(Iodinemonochloride) احادي كلوريد اليود
2.41	1.56	(Iodine monobromide) احادي بروميد اليود
0.98	0.20	(thiophenol) ثايوفينول
4.06	0.39	(P-tert-Butylphenole) بارا - ثلاثي - بيوتيل فينول
4.18	0.40	(P-methylphenol) بارا - مثيل فينول
4.33	0.44	(Phenol) الفينول
4.17	0.45	(P-fluorophenole) بارا - فلورو فينول
4.34	0.48	(P-chlorophenole) بارا - كلورو فينول
4.42	0.51	(m -fluorophenol) ميتا - فلورو فينول
4.48	0.53	(m-trifluoromethyphenol) ميتا - ثلاثي فلورومثيل فينول
2.04	0.30	(tert-butylacohol) ثلاثي - بيوتيل الكحول
4.00	0.43	(2,2,2 -trifluoroethanol) ثلاثي فلوروايثانول
5.56	0.51	hexafluoropropanole) سداسي فلورو بروبانول (3, 3, 3, 1, 1, 1, -
2.54	0.30	(Pyrrole) البايروول (1, 1, 1, 3, 3, 3, -

جدول 4-5 - أ - بقية

E_A	C_A	الحامض
7.96	3.08	(Borontrifluoride) ثلاثي فلوريد البورون
6.14	1.70	(trimethylborane) ثلاثي ميثيل البوران
16.9	1.43	(trimethylalane) ثلاثي ميثيل ألين
12.5	2.04	(triethylalane) ثلاثي إثيل ألين
13.3	0.88	(trimethyl gallanr) ثلاثي ميثيل كالين
12.6	0.59	(triethyl gallane) ثلاثي إثيل كالين
15.3	0.65	(trimethylindium) ثلاثي ميثيل الانديوم
5.76	0.03	(chlorotrimethylstannane) كلورو ثلاثي ميثيل ستانين
0.92	0.81	ثنائي اوكسيد الكبريت
3.39	1.40	بس (سداسي فلورو اسيتيل اسيتونيت) نحاس (II)
7.38	5.13	خماسي فلوريد الانتيموني
3.13	0.15	الكلوروفورم
133.1	21.0	ايون الهيدروجين

جدول 4 5 ب - الحدود المميزة للقاعدة

E_B	C_B	القاعدة
1.17	6.40	البريدين
1.36	3.46	الامونيا
1.30	5.88	(methylamine) ميثيل الامين
1.09	8.73	(dimethylamine) ثنائي ميثيل الامين
0.81	11.54	(trimethylamine) ثلاثي ميثيل الأمين
1.37	6.02	(ethylamine) إثيل الأمين
1.09	2.38	(Dioxane) الداياوكسين
0.98	4.27	(tetrahydrofuran) رباعي هيدروفوران
0.95	3.91	(tetrahydropyran) رباعي هيدروبايران

E_B	C_B	القاعدة
1.34	2.85	(dimethyl sulfoxide) ثنائي مثيل سلفوكسيد
1.38	3.16	(tetramethylene sulfoxide) رباعي مثيلين سلفوكسيد
0.34	7.46	(dimethyl sulfide) ثنائي مثيل الكبريتيد
0.87	8.83	(diethylamine) ثنائي أثيل الأمين
0.99	11.1	(triethylamine) ثلاثي أثيل الأمين
0.89	1.34	(acetonitrile) أستونتريل
0.94	0.53	(chloroacetonitrile) كلورواستونتريل
1.10	1.81	(dimethylcyanamide) ثنائي مثيل سياناميد
1.23	2.48	(dimethylformamide) ثنائي مثيل فورم اميد
1.32	2.58	(dimethylacetamide) ثنائي مثيل اسيت اميد
0.90	1.61	(methylacetate) مثيل اسيتيت
0.97	1.74	(ethylacetate) أثيل اسيتيت
0.99	2.33	(acetone) استون
0.96	3.25	(diethylether) ثنائي أثيل إيثر
1.11	3.19	(isopropylether) أيسوبروبيل إيثر
1.06	3.30	(n-butylether) n- بيوتيل إيثر
0.34	7.40	(diethylsulfide) ثنائي أثيل كبريتيد
0.35	6.84	(trimethylene sulfide) ثلاثي مثيلين كبريتيد
0.34	7.90	(tetramethylene sulfide) رباعي مثيلين كبريتيد
0.38	7.40	(Pentamethylene sulfide) خماسي مثيلين كبريتيد
1.34	4.52	(Pyridine-N- Oxide) بيريدين -N- اوكسيد
1.36	4.99	(4-methylpyridine-N-Oxide) - اوكسيد - مثيل بيريدين -
1.37	5.77	(4-methoxypyridine-N-Oxide) - اوكسيد - ميثوكسي بيريدين -
1.20	3.10	(tetramethylurea) رباعي مثيل اليوريا
0.84	6.55	(trimethylphosphine) ثلاثي مثيل الفوسفين
0.49	0.71	البنزين
0.42	1.78	(P-Xylene) بارا - زایلين

E_B	C_B	القاعدة
0.57	2.19	(mesitylene)
0.92	6.21	رباعي مثيل بيريدين - N - اوكسيل (2,2,6,6-tetramethylpyridine · N -Oxyl)

وقد افترض حديثاً نظام من حدين للتعبير عن قوة الحوامض والقواعد :

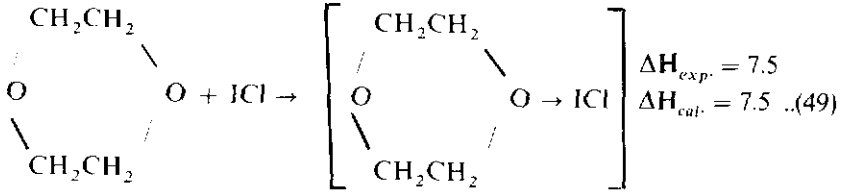
$$- \Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (47)$$

اذ تمثل ΔH انثالي تكوين ناتج تفاعل حامض - قاعدة . و E_A و C_A حدود مميزة للحامض و E_B و C_B حدود مميزة للقاعدة . تفسر حدود E بانها حساسية النوعية لحدوث التداخل الالكتروستاتيكي (التداخل) (Susceptibility)

الايوني او مزدوج قطبي - مزدوج قطبي) . وتفسر حدود C بانها الحساسية لتكوين الاواصر التساهمية . لذلك نتوقع ارتباط الحوامض الكتروستاتيكية (E_A كبيرة) بصورة جيدة لتكوين النواتج الاكثر استقراراً يحدث مع القواعد التي ترتبط الكتروستاتيكية ايضاً (لان الناتج $E_B E_A$ يكون كبيراً) . وبالعكس . تميل الحوامض التي ترتبط تساهمياً بصورة جيدة الى تكوين نواتج اكثر استقراراً مع القواعد التي ترتبط تساهمياً ايضاً . يعطي الجدول (5) (4) بعض قيم E_B و E_A لـ C_B و C_A لبعض الحوامض والقواعد الشائعة .

لحدود C و E اهميتان : اولاهما . تساعد على وضع الفرضيات بالنسبة لانتالي التفاعلات التي لم تدرس بعد . فمثلاً . تم الحصول على الحدود الموجودة في الجدول (4 - 5) من 250 تفاعل للحوامض والقواعد لكنها يمكن ان تستخدم لافتراض الانتالي لمعدل 1000 تفاعل تقريباً . على سبيل المثال . يمكن الحصول على قيم دقيقة لانتالي التفاعل في التفاعلات مثل :





اذ تم الحصول على قيم نموذجية محسوبة نظرياً بدمج حدود الحامض والقاعدة . كما هو مبين في الجدول (5 5) . يبين الجدول ايضاً القيم التجريبية لمقارنتها مع القيم النظرية . يلاحظ ان في حالات عديدة يمكن افتراض القيم لبعض الانظمة المعينة بدقة اكبر من امكانية قياسها (بسبب الصعوبات التجريبية).

جدول 5 . 5 امثلة على استعمال حدود الحامض والقاعدة .

الحمض	القاعدة	الانتالي المحسوبة (كيلوسعة لكل مول)	الانتالي التجريبية (كيلوسعة لكل مول)
اليود	البيريدن	7.6	7.8
	الامونيا	4.8	4.8
	مثيل الامين	7.2	7.1
	ثنائي مثيل الامين	9.8	9.8
	ثلاثي مثيل الامين	12.4	12.1
	ثلاثي مثيلين كبريتيد	7.2	7.1
	رباعي مثيلين كبريتيد	8.2	8.3
	خماسي مثيلين كبريتيد	7.8	7.8
	البنزين	1.2	1.3

الانثالي التجريبية (كيلو سعرة لكل مول)	الانثالي المحسوبة (مول)	القاعدة	الحامض
8.0	7.9	البيريدن	الفينول
7.8	7.4	الامونيا	
8.6	8.2	مثيل الامين	
8.6	8.6	ثنائي مثيل الامين	
8.8	8.6	ثلاثي مثيل الامين	
4.5	4.5	ثلاثي مثيل الكبريتيد	
4.9	4.9	رباعي مثيل الكبريتيد	
4.7	4.9	خماسي مثيل الكبريتيد	
-	2.4	البنزين	

اما العامل الثاني ذو الاهمية بالنسبة لهذا النظام فهو القدرة على الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة التأصر في الانظمة المختلفة . وهكذا . عند مقارنة حدود E_B و C لليود والفينول . نجد ان لليود ضعف القابلية للتأصر التساهمي من الفينول . لكن الاخير اكثر فعالية للتجاذب الالكتروستاتيكي بخمسة اضعاف فعالية اليود . اذ يتوقع

ذلك لان في الفينول C_6H_5OH . ترتبط الجزينات بأواصر هيدروجينية قوية . في حين لا يمتلك اليود عزم مزدوج قطبي لكنه يتفاعل مع قواعد لويس باكتسابه الالكترونات لتكوين الأصرة التساهمية

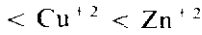
ويمكن ملاحظة تأثير مشابه في القواعد . يمتلك الاستونتريل قيمة E_B اكبر كثيراً مما للبارا - زابيلين $(CH_3)_2C_6H_4$. اذ يشير ذلك الى عزم المزدوج القطبي الكبير في الاستونتريل ($\mu = 0.4$ ديباي) مقارنة مع البارا - زابيلين ($\mu = 0.0$ ديباي) . من ناحية اخرى . تكون قيم C_B معكوسة لتشير الى القدرة المتزايدة للحلقة الاروماتية لتمنح الكثافة الالكترونية من نوع باي الى الحامض .

5 - 3 - الحوامض والقواعد القوية والضعيفة :

(Hard and soft acids and bases) :

لقد بقي المهتمون بالكيمياء التناسقية لفترة معينة قلقين بالنسبة لاتجاهات استقرار المعقدات الفلزية (metal complexes) . وكانت سلسلة ارفنك - وليامس

(Irving - Williams) للاستقرار اولى العلاقات التي اعطيت بهذا الصدد . يتبع استقرار المعقدات لليكاندات المعينة مع الايونات الفلزية الثنائية الموجبة التسلسل الآتي :



ينتج هذا الترتيب من التناقض بالحجم عبر السلسلة ومن تأثيرات المجال الليكاندي (ligand field effects) . يلاحظ ايضاً ان بعض الليكاندات المعينة تكوّن

معقداتها الاكثر استقراراً مع الايونات الفلزية مثل Pt^{+2} و Hg^{+2} و Ag^{+1} ، لكن ليكاندات

اخرى تفضل الايونات الفلزية مثل Al^{+3} ، Ti^{+4} و Co^{+3} . وقد صنفت الليكاندات

والايونات الفلزية بانها تعود الى نوع (a) او نوع (b) بحسب تأصرها المفضل . يشمل

الصف (a) على الايونات الفلزية للفلزات القلوية و فلزات الاتربة القلوية والفلزات

الانتقالية الخفيفة في حالات اكسدتها العالية . مثل Ti^{+4} ، Cr^{+3} ، Fe^{+3} ، Co^{+3} و ايون

الهيدروجين H^{+} . ويشمل الصف (b) على الايونات الفلزية للفلزات الانتقالية

الثقيلة والايونات الفلزية في حالة الاكسدة الواطئة ، مثل Cu^{+1} ، Ag^{+1} ، Hg^{+1} ، Hg^{+2} و Pd^{+2} ، Pt^{+2} . وهكذا . تصنف الليكاندات بانها تعود الى النوع (a) او (b) بحسب تفضيلها

للايونات الفلزية التي تعود الى الصف (a) او (b) ، على التوالي يمكن تلخيص استقرار هذه المعقدات كالآتي :

القابلية لتكوين معقدات مع الايونات الفلزية من الصف (a)	القابلية لتكوين معقدات مع الايونات الفلزية من الصف (b)
$\text{N} >> \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$	$\text{N} << \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$
$\text{O} >> \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$	$\text{O} << \text{S} < \text{Se} \sim \text{Te}$
$\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$	$\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

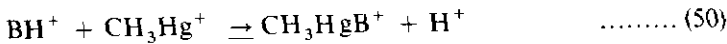
على سبيل المثال للفوسفينات (R_3P) والثايو ايثرات (R_2S) قابلية كبيرة للتناسق مع Hg^{+2} ،
 Pt^{+2} و Pd^{+2} ، لكن الامونيا والامينات (R_3N) والماء وايون الفلور تفضل Be^{+2} و Ti^{+4}
 و Co^{+3} . وقد اثبت مثل هذا التصنيف انه مفيد جداً لتفسير وافترض استقرار المركبات
 التناسقية (coordination compounds) .

وافترض بيرسون (Person) : حديثاً : الاصطلاح شديد (hard) ومعتدل (soft).
 لوصف اعضاء الصنفين (a) و (b)، وهكذا ، يمثل الحامض الشديد ايوناً
 فلزياً من نوع (a) وتمثل القاعدة الشديدة ليكاند مثل الامونيا او ايون الفلور ؛ وبالعكس ،
 يتمثل الحامض المعتدل بأيون فلزي من النوع (b) . ويمثل القاعدة المعتدلة ليكاند مثل

الفوسفين او ايون اليود . وسنشرح فيما بعد العوامل المختلفة التي تؤثر في التداخلات
 الشديدة والمعتدلة . لكنه قد يلاحظ الآن ان النوعية الشديدة : حوامض وقواعد ،
 تكون صغيرة الحجم وقليلة الاستقطاب . وتكون الحوامض والقواعد المعتدلة كبيرة
 الحجم واكثر استقطاباً . وقد اقترح بيرسون قاعدة بسيطة (تسمى احياناً قاعدة بيرسون)
 لتعيين استقرار المعقدات المتكونة بين الحوامض والقواعد : « تفضل الحوامض الشديدة
 الارتباط مع القواعد الشديدة وتفضل الحوامض المعتدلة الارتباط مع القواعد المعتدلة » .
 ومما ينبغي ملاحظته ان هذا التحديد ليس توضيحاً ونظرية ، لكنه قاعدة بسيطة
 تساعد الدارس على الافتراض الوصفي لاستقرار نواتج حامض - قاعدة .

أ - تصنيف الحوامض والقواعد على اساس الشدة والاعتدال :

اضافة الى النوعيات (a) و (b) . المبينة في اعلاه . التي تهىء النواة لمجموعة
 الحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة . يمكن تصنيف الحامض او القاعدة على انه شديد
 او معتدل من ملاحظة تفضيله الظاهر للتفاعل مع المواد الشديدة او المعتدلة ، فمثلاً ، قد
 تصنف القاعدة B بانها شديدة او معتدلة من ملاحظة سلوكه الاتزان الآتي :



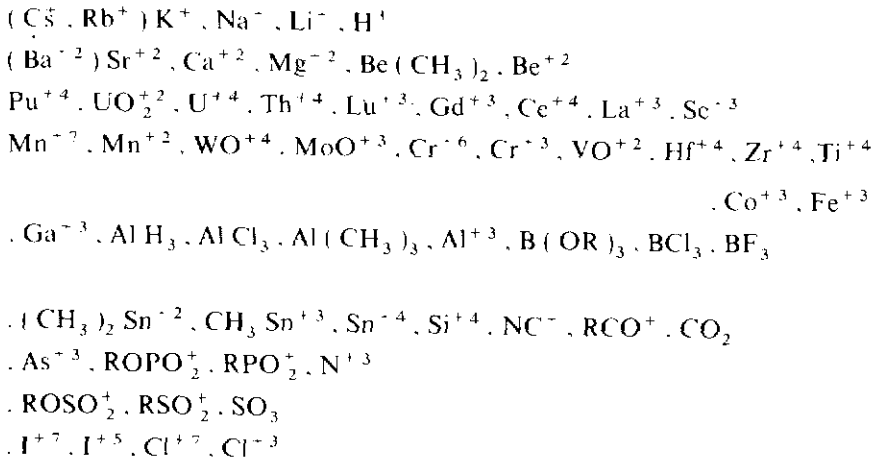
ففي هذا التزاحم بين الحامض الشديد (H^+) والحامض المعتدل (CH_3Hg^+)
 بسبب وجود القاعدة الشديدة الى حدوث التفاعل باتجاه اليسار. لكن القاعدة المعتدلة
 تؤدي الى حدوث التفاعل باتجاه اليمين . من المناسب استعمال الايون الموجب مثل الزئبق

لانه حامض معتدل نموذجي يشابه البروتون في كونه احادي التكافؤ . مما يسهل من معالجة الاتزانات . يعطي الجدول (5-6) والجدول (5-7) قوائم كاملة للحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة .

من النقاط المهمة التي ينبغي تذكرها عند اخذ هذه الجدول بنظر الاهتمام هو كون الاصطلاحين شديداً ومعتدلاً نسبياً وليس هناك حد فاصل بينهما . يوضح ذلك جزئياً بصنف ثالث واسع لكل من الحوامض والقواعد . ولكن حتى خلال المجموعة الواحدة الشديدة او المعتدلة فانها لا تمتلك جميعاً شدة او اعتدالاً متكافئاً . وهكذا . مع ان جميع ايونات الفلزات القلوية شديدة . الا ان ايون السيزيوم الكبير الاكثر استقطاباً يكون معتدلاً نوعاً ما اكثر من ايون الليثيوم . وبصورة مشابهة . مع ان النتروجين يكون معتدلاً عادة بسبب حجمه الصغير . الا ان وجود المعوضات المستقطبة تؤثر على سلوكه . فالبيريدين . مثلاً . معتدل بدرجة كافية اكثر من الامونيا بحيث يمكن ان يصنف مع الصنف الثالث .

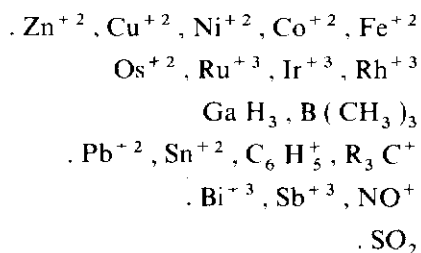
جدول 5-6 - تصنيف الحوامض الشديدة والمعتدلة .

الحوامض الشديدة

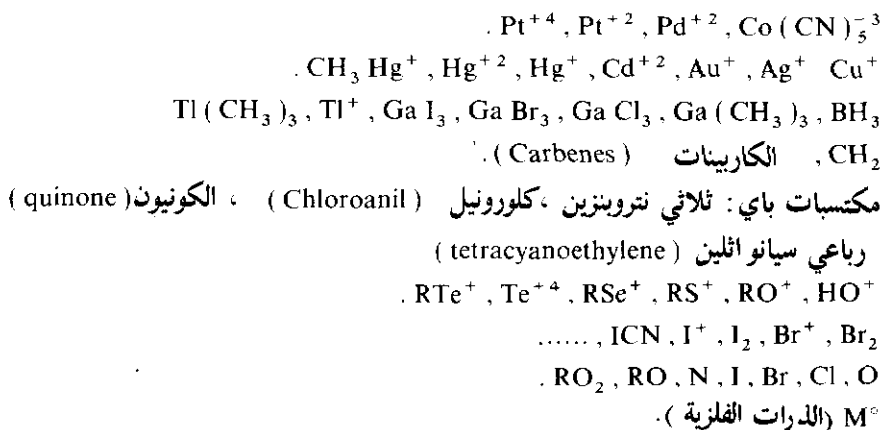


HX / الجزئيات المتآصرة هيدروجينياً).

حوامض الحد الفاصل (الصف الثالث)

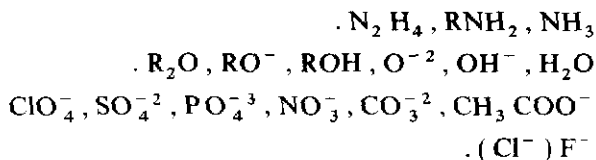


الحوامض المعتدلة

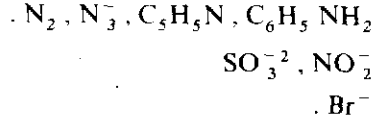


جدول 5-7 تصنيف القواعد الشديدة والمعتدلة.

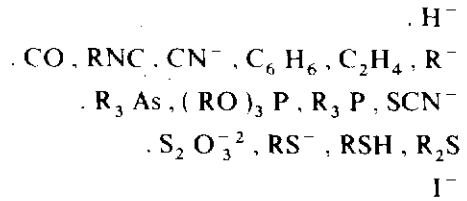
القواعد الشديدة



قواعد الحد الفاصل (الصف الثالث)



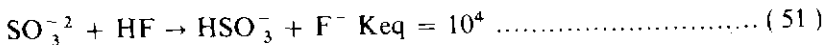
القواعد المعتدلة



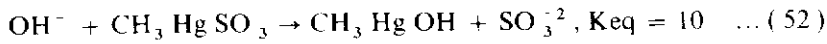
ب- قوة حامض - قاعدة والشدة والاعتدال :

(Acid -base strength and hardness and softness) :

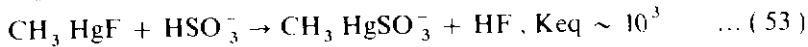
تشير الشدة والاعتدال الى استقرار خاص من نوع تداخلات شديدة- شديدة وتداخلات معتدلة -معتدلة ويجب تمييز ذلك بعناية عن القوة المصاحبة للحوامض والقواعد. فمثلاً. يعد كل من OH⁻ و F⁻ قاعدة شديدة. ومع ذلك تكون قاعدية ايون الهيدروكسيد 10¹³ مرة اكثر من قاعدية ايون الفلور. بصورة متشابهة. يمثل كل من SO₃⁻² و Et₃P قواعد معتدلة. لكن القاعدة الاخيرة اقوى بمقدار 10⁷ مرة من الاولى. يمكن للحامض او القاعدة القوية ازاحة الأضعف بالرغم من ظهور ذلك غير متناسب مع قاعدة الحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة. على سبيل المثال. يمكن للقاعدة المعتدلة القوية. ايون الكبريتيت. ازاحة القاعدة الشديدة الضعيفة. ايون الفلور. عن الحامض الشديد. بروتون الهيدروجين H⁺



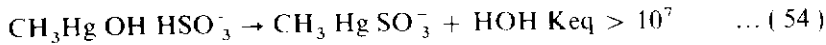
كذلك يمكن لايون الهيدروكسيد (قاعدة شديدة قوية جداً) ازاحة القاعدة المعتدلة الاضعف. ايون الكبريتيد. عن الحامض المعتدل. الايون الموجب لمثيل الزئبق:



في هذه الحالات. تكون قوة القواعد SO_3^{2-} اقوى من F (المعادلة 51):
 OH^- اقوى من SO_3^{2-} (المعادلة 52) كافية لجعل التفاعل يحدث باتجاه اليمين بالرغم من اخذ الشدة والاعتدال بنظر الاهتمام مع ذلك اذا حدثت وضعية تزاممية أخذ فيها بنظر الاعتبار كل من القوة والشدة والاعتدال فان قاعدة شدة-اعتدال هي التي تعمل:



شديد- شديد معتدل- معتدل معتدل- شديد شديد- معتدل



من الضروري في دراسة تداخلات حامض قاعدة اخذ كل من القوة والشدة والاعتدال بنظر الاهتمام) يعطي الجدول (5-8) قوى الحوامض المختلفة تجاه البروتون (H^+) والايون الموجب لمثيل الزئبق ($\text{CH}_3 \text{Hg}^+$) اذ يلاحظ ان القواعد مثل ايون الكبريتيد (S^{2-}) وثلاثي اثيل الفوسفين (Et_3P) قوية جداً اتجاه كل من ايون مثيل الزئبق والبروتون. لكنها مليون مرة احسن تجاه الاول. ولهذا تعد معتدلة. كذلك يمثل ايون الهيدروكسيد قاعدة قوية تجاه كلا الحامضين. لكنه يكون في هذه الحالة مليون مرة افضل تجاه البروتون. ولهذا يعد قاعدة شديدة اما ايون الفلور. F^- فانه لا يمثل قاعدة جيدة تجاه كلا الحامضين. لكنه افضل قليلاً تجاه البروتون كما هو متوقع من صفته الشديدة.

جدول 5-8 - القاعدية تجاه البروتون والايون الموجب لمثيل الزئبق.

القاعدة	الذرة الرابطة	$(\text{CH}_3 \text{Hg}^+) * \text{pKs}$	$(\text{H}^+) ** \text{pKh}$
F	F	1.50	2.85
Cl^-	Cl	5.25	7.0
Br^-	Br	6.62	9.0
I^-	I	8.60	9.5
OH^-	O	9.37	15.7
HPO_4^{2-}	O	5.03	6.79

14.2	21.2	S	S^{-2}
9.52	16.12	S	$HOC_2H_4S^{-}$
~ 4	6.05	S	SCN^{-}
6.79	8.11	S	SO_3^{-2}
	10.90	S	$S_2O_3^{-2}$
9.42	7.60	N	NH_3
3.06	2.60	N	$NH_2C_6H_4SO_3^{-}$ (P)

(H ⁺) **pKh	(CH ₃ Hg ⁺) *pK _s	الذرة الرابطة	القاعدة
~ 0	9.15	P	$\phi PC_6H_4SO_3^{-}$
8.1	14.6	P	$Et_2PC_2H_4OH$
8.8	15.0	P	Et_3P
9.14	14.1	C	CN^{-}

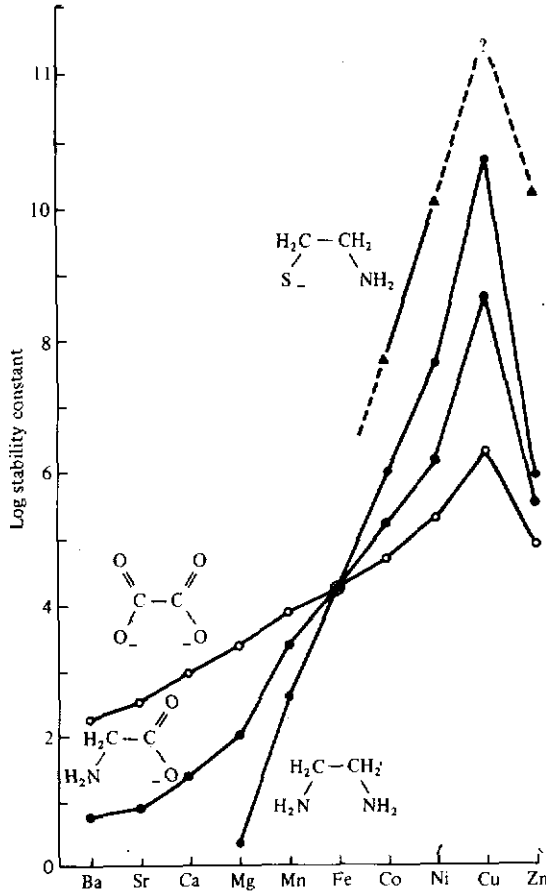
* $pK_s = \log [CH_3HgB] / [CH_3Hg^+][B]$.

** $pKh = \log [HB] / [H^+][B]$.

يبين الشكل (5-5) تأثير الحمضية وعامل الشدة والاعتدال لسلسلة ارفنك - وليامس وبعض كليات (Chelates) الاوكسجين والنروجين والكبريت . تعد سلسلة ارفنك - وليامس لزيادة الاستقرار من Ba^{+2} الى Cu^{+2} قياساً لزيادة الحمضية المصاحبة للفلز (يعود ذلك بدرجة كبيرة الى تناقص الحجم) . يتطابق مع ذلك عامل الشدة والاعتدال حيث تفضل النوعية المعتدلة التي تظهر في نهاية السلسلة (ذات العدد الاكبر من الكترولونات d) الليكاندات S اكثر من N اكثر من O. وتفضل ايونات فلزات الانترية القلوية وايونات الفلزات الانتقالية الاولى (التي تحتوي على عدد قليل من الكترولونات) الارتباط مع هذه الليكاندات حسب الترتيب الآتي :

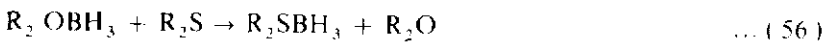
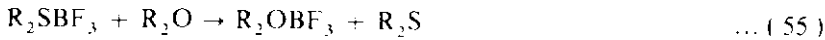
ج-التكافل (Symbiosis) :

كما لاحظنا في اعلاه ، لاتعد الشدة أو الاعتدال للجهة الحمضية او القاعدية خاصية ملازمة للذرة المعينة في تلك الجهة لكنها يمكن ان تتأثر بالذرات المعوضة .



شكل 5.5 تانيرافك - وليامس . زيادة الاستقرار في السلسلة Ba - Cu . يتناقص عند الزنك .

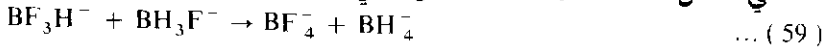
تؤدي اضافة المعوضات المستقطبة المعتدلة على اعتدال المركز الشديد ويعمل وجود المعوضات القابلة لسحب الالكترونات على اختزال اعتدال الجهة المعينة . تمثل ذرة البورون الحامضية (B^{+3}) الحد الفاصل بين الشدة والاعتدال . اذ تؤدي اضافة ثلاث ذرات فلور شديدة ذي السالبية الكهربائية العالية الى جعل البورون حامض لويس شديداً . وبالعكس . تؤدي اضافة ثلاث ذرات هيدروجين معتدلة . موجبة كهربائياً . الى جعل البورون حامض لويس معتدلاً . يكون الاختلاف في شدة حامضي البورون كالاتي :



بصورة متشابهة . تفضل جزيئة BF_3 الشديدة الارتباط مع ايون فلور آخر . لكل جزيئة BH_3 المعتدلة تفضل الارتباط مع ايون هيدريد معتدل :



لذلك . في تفاعل المنافسة . يحدث التفاعل الآتي باتجاه اليمين :



وتسلك الميثانات المتشابهة الكترونياً بالطريقة نفسها :

وقد اشار جورجنسن (Jorgensen) الى قابلية ايونات الفلور لتفضيل الارتباط بأيون فلور رابع (وكذلك بالنسبة للهيدريدات) بالتكافل (Symbiosis) . ومع ان هناك عوامل اخرى يمكن ان تعمل لتعكس قابلية التكافل . لكنها تعد تأثيراً واسع الانتشار في الكيمياء اللاعضوية وتساعد في توضيح قابلية المركبات لتكون معوضة بصورة متماثلة بدلاً من امتلاكها معوضات مختلفة.

د - الاساس النظري للشدة والاعتدال :

مع ان قاعدة شديد - معتدل تسمح أساساً لافتراض الخواص الكيميائية . لكن من المفيد اختبار الاساس النظري لهذا التأثير من هذه الناحية . لا يوجد اتفاق شامل بين الكيميائين بالنسبة للاهمية النسبية للعوامل المختلفة الممكنة التي قد تؤثر على قوة التداخلات من نوع شديد - شديد ومعتدل - معتدل . وفي الحقيقة يحتمل ان يكون للعوامل المختلفة اهمية مختلفة اعتماداً على الوضعية او الحالة المعينة . لذلك ينبغي ان يعد الشرح الآتي فرضيات اولية في مجال جديد نسبياً ويحتمل ان تؤدي البحوث الأبعد الى توضيح الموضوع بصورة اوسع .

يفترض التوضيح البسيط لتداخلات شديد - شديد انها تداخلات الكترولستاتيكية او ايونية . تتمثل الحوامض والقواعد الشديدة النموذجية بتلك التي يفترض انها تكون اواصر ايونية مثل Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , OH^- وغيرها ولما كانت الطاقة الالكترولستاتيكية او طاقة ماد لونك للمزدوج الايوني تتناسب عكسياً مع المسافة بين الذرتين ، فكلما كانت الايونات المشاركة صغيرة كان التجاذب اكبر بين القاعدة الشديدة والحامض الشديد . ونظراً لعدم قدرة التوضيح الالكترولستاتيكي على تفسير الاستقرار الظاهر لتداخلات معتدل معتدل (ينبغي ان تكون طاقة ماد لونك لزوج من الايونات الكبيرة . قليلة نسبياً) . فقد افترض ان العامل السائد في هذه الحالة هو التآصر التساهمي . يصح ذلك بصورة

جيدة للفلزات الانتقالية مثل Hg, Ag لانه يفترض عادة كون الصفة التساهمية في الاواصر مثل Ag - Cl اكبر مما هي عليه في اواصر الفلزات القلوية المشابهة، وتصبح في هذه الحالة قوة الاستقطاب واستقطاب الكترولونات d ذات اهمية كبيرة. وقد افترض ان جميع الحوامض المعتدلة هي الفلزات الانتقالية التي تحتوي على ستة الكترولونات او اكثر من نوع d وكذلك تلك التي تمتلك ترتيب d^{10} (Hg^{+2}, Ag^{+}). من هذه الناحية تتشابه تأثيرات الاستقطاب لتداخلات معتدل - معتدل بطريقة ما مع فرضيات فجان (المبينة في الفصل الثاني) بالرغم من وجود بعض الاختلافات الملحوظة

يتبع تفسير التداخلات الشديدة في كونها الكترولونات المتعددة في كونها تساهمية نظام Drago Wayland ذو الحديد (المبين في الفقرة 5 - 2). لتداخلات حامض - قاعدة لويس. اذ يؤدي مثل هذا التفسير الى تطور نظام مشابه للمركبات التناسقية:

$$P^k = -\log K = xX + BY + y \quad (61)$$

تمثل K ثابت الاتزان (equilibrium constant) لتفكك المعقد (ثابت عدم الاستقرار) X. Y حدود الايون الفلزي B. x حدود الليكاند ويمثل الحد y صفة مميزة لليكاند ويستعمل لتعديل قيم P^k بحيث ينطبق عليها جميعاً المقياس نفسه. يعد ربط القيم التجريبية بالمعادلة (61) ذا اهمية كبيرة لكنه يحتمل ان تكون هذه المعادلة ذات فائدة اكبر بسبب المضمون الذي تهبأ بالنسبة لطبيعة التآصر. يمثل الحد Y قياس الاعتدال وقد يحسب من الحدود الذرية بضمنها نصف قطر الايون. وهو يتماشى بصورة جيدة مع الفرضيات الوصفية للشدة والاعتدال: تمتلك الايونات الشديدة قيماً أقل من 2.8. وتمتلك الايونات المعتدلة قيماً أكبر من 3.27. ولنوعيات الحد الفاصل قيم تتراوح بين 2.8 و 3.2. كما هو مبين في الجدول (5 - 9). يبين حد الليكاند المشابه β الزيادة المتوقعة في القيمة من النوعية الشديدة الى النوعية المعتدلة:

$$= Cl : 1.08 = NH_3 : 0.40 = OH$$

$$12.4 = S_2O_3^{2-} : 7.17 = I : 5.58 = Br : 2.49$$

فسر الحدان X, x بانهما حدا الشدة. لكن ذلك ليس صحيحاً تماماً لأنهما يشتملان أيضاً على قوى حامض - قاعدة الملازمة لليكاند والأيون الفلزي. وهكذا يعود X بدرجة كبيرة الى السالبية الكهربائية للأيون (محسوبة من طاقات التأين الضرورية لتكوين M^{+}) ويعطي قياساً لقابلية الأيون الفلزي على اكتساب الألكترولونات من الليكاند. يتشابه تسلسل قيم X لايونات الفلزات الانتقالية الثنائية الموجبة مع سلسلة

أرفنك - وليامس للاستقرار .
جدول 9.5 قيم γ للأيونات الفلزية .

الأيونات الفلزية	معدل قيم γ	النوع
(0.92) K^+ , (0.93) Na^+ , (0.36) Li^+ (3.03) Mg^{+2} , (1.62) Ca^{+2} , (0.87) Mg^{+2} (2.37) Fe^{+3} , (2.24) In^{+3} , (0.70) Al^{+3} , (2.70) Cr^{+3} , (2.08) Sr^{+2} , (2.56) Co^{+3}	أقل من 2.8	حامض شديد (صنف a)
(2.82) Ni^{+2} , (2.96) Co^{+2} , (3.09) Fe^{+2} (3.17) Sn^{+2} , (3.58) Pb^{+2} , (2.34) Zn^{+2} (2.89) Cu^{+2}	2.8 ~ 3.2	الحد الفاصل
(5.95) Au^+ , (3.99) Ag^+ , (3.45) Cu^+ (4.82) Pt^{+2} , (4.25) Hg^{+2} , (3.78) Tl^+ (3.23) Tl^{+3} , (4.27) Pb^{+2} , (3.04) Cd^{+2} (2.73) Cs^+ , (3.90) Au^{+3}	أكبر من 3.2	الحامض المعتدل (صنف b)

M. Misono et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2685 (1967), p553

المصدر

مع ان بيرسون قد فرق بوضوح بين القوة الملازمة وعامل شدة - اعتدال في فرضيته الاصلية للحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة . الا ان هناك ميلاً لاعادة النظر في كون القوة الملازمة عاملاً مستقلاً عن الشدة والاعتدال . يعود سبب ذلك الى امكانية تفسير المعادلة ذات الحدود الاربعة (عاملان للحامض و عاملان للقاعدة) بطريقتين : (1) يمكن ان تعد قياساً للقوة الملازمة (S) عند تشويشها بعامل الاعتدال (σ) . لقد افترض بيرسون مثل هذه العلاقة وتمثل المعادلة (61) للنوع العام $S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$. (2) يمكن جمع الشدة والاعتدال سوية مع القوة كما فعل دراكو ومساعدوه . والآن تعطي الحدود قياساً للقوة كنوعية شديدة او قياس القوة كنوعية معتدلة . بصورة عامة . تشرح قاعدة الحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة بدلالة الطريقة الاولى . لكن ذلك (كما اشار دراكو) يؤدي الى الاهمال الكلي لفرضية قوة حامض - قاعدة .

وقد افترض تآصر باي اسهاماً ممكناً في تداخلات معتدل - معتدل . يحدث تآصر باي بصورة اسهل للايونات الفلزية فسي حالات اكسدتها الواطئة التي تمتلك عدداً كبيراً من الكترولونات d . اذ يحقق الصنف () من الايونات الفلزية (حوامض لويس المعتدلة) هذه الخاصية . والأبعد من ذلك . تمثل الليكاندات ذات تآصر باي المهم . اول وكسيد الكاربون والفوسفينات والفوسفينات (Phosphites) والهالوجينات الثقيلة . قواعد معتدلة يعمل فيها وجود اوربتالات d على الليكاند في كل حالة (باستثناء اول اوكسيد الكاربون) على زيادة هذا التآصر وهكذا . تستثنى عناصر الخط الثاني (الدورة الثانية في الجدول الدوري) F, O, N من الاشتراك في هذا النوع من التداخلات .

واخيراً . ينبغي الاشارة الى زيادة طاقات تشتت لندن مع زيادة الحجم والاستقطاب (انظر الفصل الرابع) وبذلك قد تعمل على استقرار الأصرة بين ذرتين كبيرتين مستقطبتين (معتدلتين).

هـ - السالبية الكهربائية والشدة والاعتدال :

بصورة عامة . تعد النوعيات التي تمتلك ساليات كهربائية عالية نسبياً شديدة وتلك التي تمتلك ساليات كهربائية واطئة معتدلة . في هذه الحالة . ينبغي التذكرانا نتعامل مع الايونات وانه بالرغم من امتلاك L_i . مثلاً . سالبية كهربائية واطئة . لكن

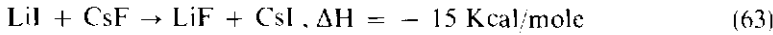
لأيون L_i^{+} سالبية كهربائية عالية نسبياً ناتجة عن كون جهد التأين الثاني لليثيوم عالياً جداً . بعكس ذلك . للفلزات الانتقالية في حالات اكسدتها الواطئة (Ag^{+} . Cu^{+} ... الخ) طاقات تأين وساليات كهربائية واطئة نسبياً . ينطبق الشرح نفسه أيضاً على القواعد الشديدة والمعتدلة . تساعد هذه العلاقة بين الشدة والسالبية الكهربائية على توضيح العلاقة في كون مجموعة ثلاثي فلوريد المثلث أشد كثيراً من مجموعة المثلث كما أن ثلاثي فلوريد البورون أشد من البوران .

لقد نبه بيرسون الى وجود شواذ مهم بين قاعدة الشدة والاعتدال للحوامض والقواعد وطريقة بولنك الاصلية لتعريف السالبية الكهربائية . بحسب بولنك . تتناسب طاقة الريزونانس الايونية مع مربع الاختلاف في الساليات الكهربائية للذرات المكونة . يتضمن ذلك حدوث أعلى استقرار عندما تتكون الاصرة بين عنصرين مختلفين كثيراً في السالبية

الكهربائية مثل السيزيوم والفلور لذلك قد يفترض حدوث التفاعل الآتي اعتماداً على فرضية الاستقرار السائد الناتج عن طاقة الريزونانس الايونية في فلوريد السيزيوم .



لكنه وجد تجريبياً ان العكس هو الصحيح . أي أن التفاعل يحدث كالاتي :

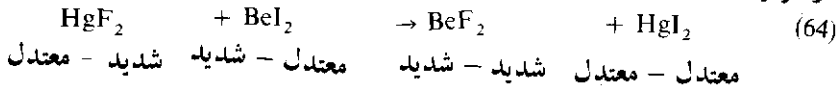


يلاحظ هنا عمل قاعدة شديد - معتدل حامض - قاعدة بصورة جيدة :
تفضل النوعيتان الشديدتان ($\text{Li}^+ \cdot \text{F}^-$) بعضهما بعضاً في حين تفضل النوعيتان المعتدلتان (Cs^+ , I^-) بعضهما بعضاً أيضاً .

يمكن التوصل الى تحليل هذا التناقض الظاهر على مستويين :

في الحالة الاولى البسيطة . نبحث عن حرارات التذرية (heats of atomization)

للمركبات الاربعة في المعادلة $80 = \text{CsI} : 83 + = \text{LiI} , 120 + = \text{CsF} , 137 + =$
(62) LiF (كيلوسعرة لكل مول) . بالرغم من اعطاء تداخل شديد - شديد (LiF) اقوى اصرة (يكون تداخل معتدل - معتدلاً اقل استقراراً) . يتضح أن القوة المحركة في المعادلة (63) هي تداخل شديد - شديد الذي يمثل سبب حدوث التفاعل باتجاه اليمين بدلاً من تداخل معتدل - معتدل الضعيف . وفي الحالة الثانية . يفترض ان المعادلة (63) تمثل نوعيات ايونية سائدة لا يمكن ان تحدث فيها تداخلات معتدل - معتدل التساهمية ويمكن الحصول على النتائج نفسها من أخذ التفاعلات المشتملة على مركبات نموذجية اكثر لنوعيات معتدل - معتدل :



- كيلوسعرة لكل مول .

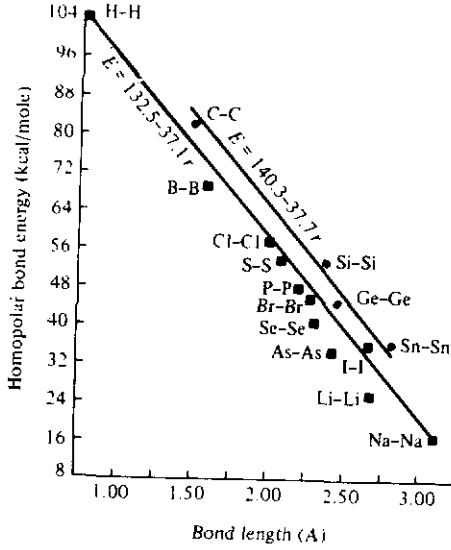
تشتمل حرارات التذرية للنوعيات المشاركة على : $+ 70 = \text{HgI}_2 ; + 138 = \text{BeI}_2 ;$
كيلوسعرة لكل مول . وتمثل القوة المحركة للتفاعل $+ 128 = \text{HgF}_2$
الموضح في المعادلة (64) بطاقات الآصرة العالية جداً في BeF_2 مما يؤدي الى الاعتقاد في الامثلة الميئة على الاقل - في احتمال كون الطاقة الالكتروستاتيكية لتداخل شديد - شديد القوة الرئيسة المحركة للتفاعل .

يشتمل الاختبار الدقيق للوضعية على محاولة تجزئة طاقة التأصّر للجزيئة الى الانواع المختلفة من الطاقات . مثل الطاقة التساهمية والايونية وغيرها . من الواضح ان هذه الطريقة غير طبيعية نوعاً ما . لكنه من المعتاد التفكير بدلالة هذه الطاقات . اذ قد تساعد هذه المعالجة على توضيح التناقض الظاهر لكل من طريقة بيرسون وبولنك .

كخطوة اولى . يمكن ان نأخذ بنظر الاهتمام كون الاواصر تساهمية كلياً (بمعنى عدم امتلاك الذرات شحنات جزئية) . يبين الشكل (5-9) طاقات الأصرة لبعض الاواصر الشائعة متجانسة الاقطاب مرسومة ازاء مسافات الأصرة . من المظاهر المهمة لهذه القيم العلاقة الملاحظة بين طاقة الأصرة ومسافة الأصرة . بصورة عامة . تكون الذرات الصغيرة اواصر تساهمية قوية وتكون الذرات الكبيرة اواصر تساهمية ضعيفة . يستثنى من هذا الاتجاه اواصر $F-F, N-N, O-O$. اذ تسبب المزدوجات المنفردة على الذرات الصغيرة المتجاورة في هذه العناصر تناورات قوية . فلو لم توجد هذه التناورات لكانت طاقات الأصرة لهذه الاواصر تتراوح بين 90 - 100 كيلوسعة لكل مول . وقد يلاحظ الاثبات في كون انعدام الاستقرار النسبي لهذه الاواصر ناتجاً عن تناورات المزدوج المنفرد وليس عن بعض الضعف الملازم لقدرة التأصّر في هذه الذرات من أصرة $N \equiv N$ (225 كيلوسعة لكل مول) والاقصر (1.098 انكستروم) من أصرة $C \equiv C$ (220 كيلوسعة لكل مول : 1.20 انكستروم) كما هو متوقع . وقد يلاحظ ايضاً ان الاواصر بين الذرات الاكبر الحاوية مزدوجات منفردة . مثل Br و SCl ... الخ . تكون اضعف بعض الشيء عما هي عليه بين الذرات المشابهة بالحجم التي لا تحتوي مزدوجات منفردة تنافرية (Sn, Ge, Si) علماً ان التناورات تقل نوعاً ما مع زيادة المسافة الفاصلة بين الذرات المتأصرة .

تشير القيم في الشكل (5 - 6) الى ان تفسير تداخلات شديد - شديد (الاواصر بين الذرات الصغيرة) في كونها الكترولستاتيكية نقية والتداخلات بين الذرات الاكبر (تداخلات معتدل - معتدل) بشكل اواصر تساهمية قوية غير صحيح تماماً . تكون الاواصر التساهمية الاقوى بين الذرات الصغيرة التي يمكن ان يحدث بينها تداخل جيد (تمثل $H-H$, 103 كيلوسعة لكل مول . اقوى الاواصر المتجانسة الاقطاب) .

عند اخذ الاسهامات في طاقة أصرة الجزيئة (او المزدوج الايوني) مثل . يجب ان نأخذ بنظر الاهتمام امكانية هاتين الذرتين لتكوين اقوى أصرة تساهمية اضافة الى امكانية تكوينهما تجاذباً قوياً من نوع ما دلونك (في المزدوج الايوني $Li^+ F^-$) .



شكل 6 5 العلاقة بين طول و طاقة الاصرة للاواصر المتجانسة الاقطاب. يمثل الخط العلوي عناصر المجموعة الرابعة A فقط والخط السفلي للمجموعة الكلية.

لا ينبغي ان يعد ما تقدم متضمنا امكانية تكوين فلوريد الليثيوم آصرة تساهمية اضافة الى الاصرة الايونية . لكنه عوضا عن ذلك يثبت الافضلية . من ناحية الطاقة . في امتلاك الاصرة للصفة الايونية والصفة التساهمية لجعل طاقتها اعلى ما يمكن . تعد المحاولات لحساب الاهمية النسبية لهاتين الطريقتين من التأصر تقريبية فقط لكنها تشير الى اسهام كل منها بكمية ملموسة في آصرة فلوريد الليثيوم . ينتج ربع الطاقة الكلية لآصرة فلوريد الليثيوم (137 كيلوسعرة لكل مول) عن التأصر التساهمي . ونصفها عن تجاذب ماد لوندك (الكترولستاتيكية) بين الشحنات الجزئية لذرتي الليثيوم والفلور (ثلثي الشحنة الالكترونية تقريبا) وربع الطاقة تقريبا بسبب انتقال الشحنة الجزئية من ذرة الليثيوم الموجبة كهربائيا الى ذرة الفلور الاكثر سالبة كهربائيا (تتطابق هذه الطاقة الاخيرة مع طاقة اليزوفانيس الايونية لبولنك) .

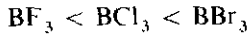
والخلاصة . يتضح ان تطبيقات عديدة لقاعدة الحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة تنتج عن قابلية الذرات الصغيرة للتأصر بعضها مع بعض لتكوين اقوى انواع الاواصر الاربع باستعمال تأصر ماد لوندك (الايوني) و/ او التأصر التساهمي . في هذه الحالة . لا تكون تداخلات معتدل - معتدل القوة المحركة على الاطلاق . لكنها في الاكثر نتيجة ضرورة للسماح للنوعيات الشديدة للارتباط بعضها مع بعض . وفي حالة الفلزات

الانتقالية او حوامض لويس التي تتمكن من توسيع مداراتها الثمانية . مثل اليود . قد يعمل تآصرباي على استقرار المعقدات بين نوعيتين معتدلتين . ومهما كان الاساس النظري . تنحصر اهمية فرضية شديد - معتدل للحوامض والقواعد في فائدتها لتنسيق وترتيب المعلومات الواسعة جدا وتساعد على وضع الفرضيات الدقيقة التي تهتم بالاستقرار النسبي .

تمارين

1-5 - اي من المركبات الآتية تتوقع ان يكون حامض لويس افضل BCl_3 او $B(CH_3)_3$ ؟ وضع السبب .

2-5 - يكون ترتيب الحامضية لهاليدات البورون كالاتي :



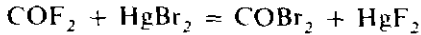
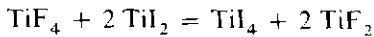
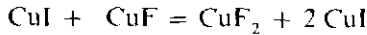
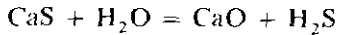
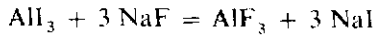
هل يوجد شيء غير متوقع في هذا الترتيب ؟ اقترح التفسيرات الممكنة .

3-5 - يحدث توتر - B في الامينات لخفض قاعدتها . هل يمنع توتر -

اوزيد من السلوك الحامضي للبورانات ؟

4-5 - افترض الطريقة التي قد تحدث فيها التفاعلات الآتية (تجاه اليمين

او اليسار) :



5-5 - بصورة عامة . تمثل القيم الناتجة عن اجراء التجارب في الحالة الغازية لتفاعلات

حامض - قاعدة افضل من النتائج التي يتم الحصول عليها عن اجراء التجارب في المحاليل

اشرح العوامل الموجودة في المحلول . خاصة محاليل المذيبات المستقطبة . التي تجعل من

القيم التجريبية غير صحيحة تماماً .

5-6 - ناقش التعاريف المختلفة للحوامض والقواعد واذكر افضل تعريف من بينها مبيناً سبب ذلك .

5-7- ما اهمية العوامل الفراغية في تفاعلات حامض - قاعدة .

5-8- وضح تأثير المعوضات المختلفة على قاعدية الامينات . وقارن ذلك مع تأثيرها على البورانات (boranes) .

5-9- وضح الطرق المهمة المتبعة لقياس قوة الحوامض والقواعد مشيراً الى اهمية تأثير الوسط او المذيب او الحالة على ذلك .

5-10- وضح الفرضيات المهمة التي تفسر الاساس النظري لفرضية الشدة والاعتدال للحوامض والقواعد .

الفصل السادس

الكيمياء في المحاليل المائية وغير المائية

(Chemistry in aqueous and nonaqueous solutions)

تحدث جميع التفاعلات تقريباً التي تجرى في المختبر في المحلول . ومع ان الماء يمثل افضل المذيبات المعروفة . لكنه لا يعد المذيب المهم الوحيد بالنسبة للكيميائي . يستخدم الكيميائي في الكيمياء العضوية . في الغالب . مذيبات غير مستقطبة مثل رباعي كلوريد الكاربون والبنزين لاذابة المركبات غير المستقطبة . وتكون هذه المذيبات ذات فائدة بالنسبة للكيميائي المهتم بالكيمياء اللاعضوية . بالاضافة الى المذيبات المستقطبة مثل سائل الامونيا وحامض الكبريتيك وحامض الخليك وثنائي اوكسيد الكبريت والهاليدات اللافلزية المختلفة التي درست بصورة واسعة . ترتبط دراسة كيمياء المحلول بنظرية حامض - قاعدة . فمثلاً . تفسر عادة المذيبات غير المائية بدلالة فرضية نظام المذيب . وكذلك يشتمل تكوين التمدذوبات على تداخلات حامض - قاعدة وحتى تفاعلات الاكسدة والاختزال يمكن ضمها خلال تعريف يوسانوفيش لتفاعلات حامض - قاعدة .

للعديد من الخواص الفيزيائية للمذيب اهمية كبيرة في ايجاد سلوكه من اهمها درجة الانصهار ودرجة الغليان اللتان تعملان على ايجاد المعدل الذي يوجد فيه بشكل سائل ولذلك معدل درجات الحرارة (اوقدرة المذيب) التي يمكن عندها حدوث العمليات الكيميائية . يمثل ثابت العزل الكهربائي عاملاً اخر ذا اهمية اساسية بالنسبة للمذيب . فتأثير ثابت العزل الكهربائي العالي ضروري اذا تكونت محاليل المواد الايونية بسهولة . وكذلك تتناسب قوى تجاذب كولب بين الايونات عكسياً مع ثابت العزل الكهربائي للوسط المذيب :

$$E = \frac{q^+ q^-}{\epsilon \epsilon} \quad (1)$$

اذ تمثل ϵ ثابت العزل الكهربائي . ففي الماء . مثلاً . يكون التجاذب بين الايونين اكبر قليلاً من 1 . لتجاذب الايونين نفسها في حالة انعدام المذيب :

$$\epsilon_{\text{vacuum}} = 1 \quad \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81.7$$

تميل المذيبات ذات ثوابت العزل الكهربائي العالية لتكون شبيهة بالماء في قابليتها لاذابة الاملاح .

6-1- الماء (water) :

نشرح في هذه الفقرة الماء بشكل مختصر جداً . يبين الجدول (6 أ) مقارنة مع المذيبات الالمانية التي ستشرح لاحقاً . يعد ثابت العزل الكهربائي العالي جداً من أهم مميزات الماء الملاحظة حيث يجعله مدياً جيداً للمركبات الايونية والمستقطبة . اذ يعمل هنا المزدوج القطبي للماء على التداخل مع الشحنات الايونية او المزدوجات القطبية مما يؤدي الى ذوبان هذه المواد . لقد شرحت الخواص التمددوية للماء وبعض تأثيراتها في الفصل الرابع . كما سنشرح التفاعلات الكهروكيميائية (electrochemical) في الماء لاحقاً .

جدول 1-6 الخواص الفيزيائية للماء .

100 م	درجة الغليان
0 م	درجة الانجماد
1 غم / مل (عند درجة 4 م)	الكثافة
81.7 (عند درجة 18 م)	ثابت العزل الكهربائي
4×10^{-8} (عند درجة 18 م)	التوصيل النوعي
1.01 cp (عند درجة 20 م)	اللزوجة

6-2- المذيبات غير المائية (nonaqueous solvents) :

بالرغم من دراسة العديد من أنظمة المذيبات غير المائية . فإن الشرح هنا محدوداً لعدد من هذه المذيبات : الأمونيا . مذيب قاعدي . حامض الكبريتيك ، مذيب حامضي . ثلاثي فلوريد البروم (BF_3) . مذيب لابروتوني (aprotic solvent) . إضافة لذلك . سنعطي شرحاً قصيراً للتفاعلات الكيميائية التي تحدث في محاليل الأملاح المنصهرة .

أ - الأمونيا (ammonia) :

يحتمل أن تكون الأمونيا قد درست بدرجة اوسع من أي مذيب غير مائي اخر . وتشابه خواص الأمونيا الفيزيائية مع الخواص الفيزيائية للماء باستثناء كون ثابت العزل

الكهربائي أصغر كثيراً . كما هو مبين في الجدول (6 - 2) . ينتج عن انخفاض ثابت العزل الكهربائي تناقص القدرة على إذابة المواد الأيونية . وخاصة تلك التي تحتوي على أيونات عالية الشحنة (مثل الكاربونات والكبريتات والفوسفات التي تكون غير قابلة للذوبان عملياً) . وفي بعض الحالات . تكون قابلية الذوبان أعلى مما هو متوقع اعتماداً على ثابت العزل الكهربائي وحده . إذ يحدث في هذه الحالات تداخل استقرارى بين المذاب والأمونيا . يحدث أحد أنواع هذه التداخلات بين أيونات فلزية

معينة . مثل Zn^{+2} و Cu^{+2} و Ni^{+2} . وجزئته الأمونيا التي تعمل بشكل ليكاند لتكوين معقد مستقر للأمين . ويحدث النوع الثاني بين جزئته الأمونيا القابلة للاستقطاب وايونات المذاب أو جزئياته القابلة للاستقطاب . وهكذا . قد تكون الأمونيا مذيباً أفضل من الماء تجاه الجزئيات غير المستقطبة . كما تكون المركبات الأيونية الحاوية على أيونات كبيرة قابلة للاستقطاب . مثل أيون اليود وأيون الثايوسيانات . قابلة للذوبان بصورة جيدة .

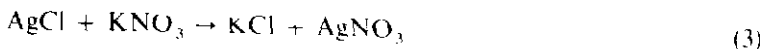
جدول 2 6 الخواص الفيزيائية للأمونيا .

33.4 - م	درجة الغليان
77.7 - م	درجة الأنجماد
0.68 غم / مل (عند درجة 33 - م)	الكثافة
22.7 (عند درجة 50 - م)	ثابت العزل الكهربائي
$10^{11} \times 1$	التوصيل النوعي
0.254 cp (عند درجة 33 - م)	اللزوجة

تحدث تفاعلات الترسيب في الأمونيا تماماً كما تحدث في الماء . لكن بسبب الاختلافات في قابلية الذوبان بين المذيبين . فإن النتائج تكون مختلفة بدرجة كبيرة . نأخذ على سبيل المثال ترسيب كلوريد الفضة في المحلول المائى :



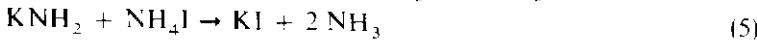
أما في محاليل الأمونيا فإن اتجاه التفاعل ينعكس ليصبح كالآتي :



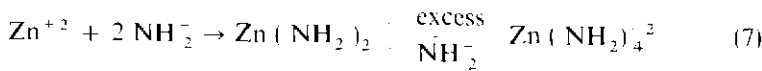
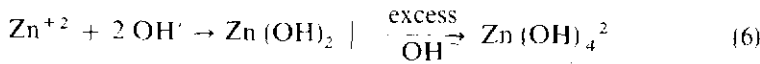
تتأين الأمونيا ذاتياً لتتكون أيونات الأمونيوم والأميد (amide) :

$$2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \quad (4)$$

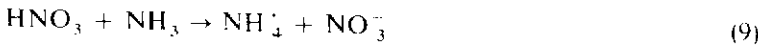
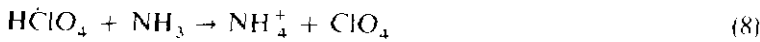
ويمكن أن تحدث تفاعلات التعادل (neutralization reactions) بصورة متشابهة مع تفاعلات التعادل التي تحدث في الماء :



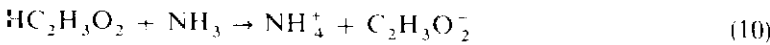
كذلك يتشابه السلوك الأمفوتيري الناتج عن تكوّن المعقد مع زيادة من الأميد لما هو عليه في الماء :



جميع الحوامض التي تكون قوية في الماء تتفاعل كلياً مع الأمونيا لتكوين أيونات الأمونيوم :



علاوة على ذلك . تتفاعل بعض الحوامض التي تسلك بشكل حوامض ضعيفة في الماء تفاعلاً كاملاً مع الأمونيا ولهذا فهي حوامض قوية في هذا المذيب :



والأبعد من ذلك . تسلك الجزئيات التي لا تظهر أية حامضية على الإطلاق في الماء سلوكاً حامضياً ضعيفاً في الأمونيا :

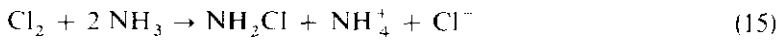
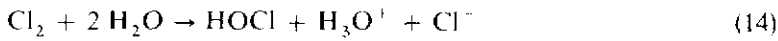


يعمل مذيب الأمونيا القاعدي على معادلة جميع النوعيات التي تظهر ميلاً حامضياً ملموساً ويرفع من حامضية النوعيات الحامضية الضعيفة جداً .

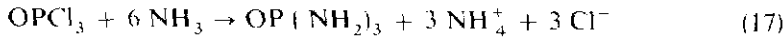
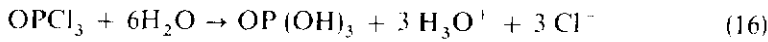
تكون جميع النوعيات التي تعد قواعد في الماء عديمة الذوبان أو تسلك بشكل قواعد ضعيفة في الأمونيا . أما القواعد القوية جداً فإنها تعادل بايون الأميد وتسللك سلوك قواعد قوية اعتيادية :



تعرف أيضاً . بصورة جيدة . تفاعلات التحلل في الامونيا وهي تتشابه مع التفاعلات من هذا النوع في الماء . فمثلا يوضح تحلل الهالوجينات كالاتي :



ويسلك كثير من الهاليدات اللافلزية بشكل هاليدات حامضية في تفاعلات التحلل :



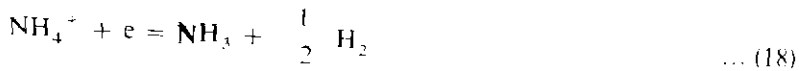
لقد قاد تشابه هذان التفاعلات والتشابه البنائي بين حامض الفوسفوريك $[\text{OP(OH)}_3]$ والفسفوراميد $[\text{OP(NH}_2)_3]$ (Phosphoramidate) الى استخدام بعضهم للاصطلاح حامض الامونو (ammono acid) لوصف المركب الاخير .

بطريقة متشابهة لما هو مستخدم في حالة الماء . يمكن وضع مقياس p^{H} (دالة الحامضية في الماء) للامونيا :

$$\text{p}^{\text{H}} = \text{O}(\text{IM NH}_4^+), \text{p}^{\text{H}} = 13.5 ([\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-] : \text{neutrality}).$$

$$\text{p}^{\text{H}} = 27 (\text{IM NH}_2).$$

كذلك يمكن الحصول على جهود الاكسدة والاختزال اعتماداً على قطب الهيدروجين .



والخلاصة لما تقدم . تتشابه الكيمياء في محاليل الامونيا بدرجة واضحة لما يحدث في المحاليل المائية . اما الاختلافات الاساسية فانها تنحصر في زيادة قاعدية الامونيا

وتناقص ثابت عزلها الكهربائي . اضافة لعمل الاخير على اختزال قابلية ذوبان المسود الايونية . يساعد على تكوين المزدوجات الايونية والتجمعات الايونية .

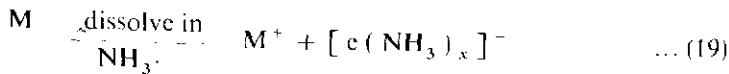
ب - محاليل الفلزات في الامونيا :

(Solutions of metals in ammonia) :

اذا وضعت قطعة صغيرة من فلز قلوي في دورق يحتوي على سائل الامونيا يتلون المحلول بلون ازرق غامق . واذا اذيب كمية اكبر من الفلز القلوي في الامونيا فان الوضعية تصل الى نقطة يفصل عندها طور برونزي اللون يطوف فوق المحلول الازرق . تؤدي الاضافة الأبعد من الفلز القلوي الى التحول التدريجي من المحلول الازرق الى المحلول البرونزي حتى يخفي اللون الازرق . ينتج عن تبخير الامونيا من المحلول البرونزي الحصول على الفلز القلوي بدون تغير . لقد قاد هذا السلوك غير الاعتيادي الى اهتمام الكيميائيين الكبير منذ اكتشافه في سنة 1864 . الا انه لم يتم الحصول على اتفاق شامل للتفسير النظري لهذه الملاحظات التجريبية لكن التفسير الآتي يشير الى الوضعية المقبولة اكثر .

يتميز المحلول الازرق بما يأتي : (1) لا يعتمد اللون على الفلز الموجود . (2) تتشابه كثافته مع كثافة الامونيا النقية . (3) يتراوح توصيله الكهربائي في المدى نفسه للالكتروليتات المذابة في الامونيا . (4) تشير البارامغناطيسية التي يمتلكها الى وجود الكترولونات غير مزدوجة ويتشابه الريزونانس البارامغناطيسي الالكتروني (electron paramagnetic resonance) . « عامل - g » (g - factor) مع ريونانس الالكترون الحر . وقد فسرد ذلك بانه يشير على أن في المحلول المخفف . تتفكك

الفلزات القلوية لتكوّن الايون الموجب للفلز والالكترولونات المتمدوية :



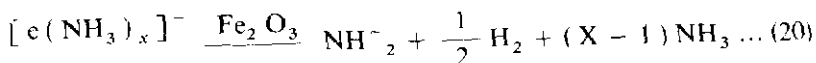
يستثنى السيزيوم من ذلك . فبالرغم عن تغير لون المحلول من الازرق الى البرونزي مع زيادة التركيز . الا أنه لا يتم الحصول على نظام متكون من طورين .

يجب العناية بدرجة كبيرة لابعاد الماء والمواد الاخرى التي قد تتفاعل مع الفلز القلوي وتمنع التحول العكسي للمحلول

** W. L. Jolly , Proger , Inorg . Chem., 11, 235 (1959) , F.A. Cotton, Ed. Wiley , New York.

يفسر التفكك الى الايون الموجب والايون السالب التوصيل الكهربائي للمحلول . يشير العدد الكبير جداً من الالكترونات غير المزدوجة (التي ينتج عنها البارامغناطيسية) وقيمة g الى الضعف النسبي للتداخل بين المذيب والالكترونات . ومن الشائع الاشارة الى وجود الالكترونات في فجوات بين جزيئات الامونيا كما أنها تكون متمذوبة بضعف بالجزيئات المحيطة . ينتج اللون الازرق عن امتصاص الالكترونات للفتونات التي تؤدي الى تهيجها الى مستوى طاقة اعلى حيث يستتج ذلك من حزمة الامتصاص التي تظهر اعلى قمة لها عند 15.000 انكستروم . لكنه ليس هناك اتفاق عن طبيعة حالة تهيج الالكترونات .

تكون المحاليل المخففة جداً للفلزات القلوية في الامونيا غير مستقرة . فعند تحفيزها بالعوامل المساعدة . يعادل الالكترونات الى ايون الاميد :



تمتلك المحاليل البرونزية المميزات الاتية : (1) لون برونزي مع بريق فلزي محدد . (2) كثافات واطنة جداً . (3) توصيل كهربائي يتراوح مع مدى التوصيل الكهربائي للفلزات . (4) حساسية مغناطيسية تتشابه مع الحساسية المغناطيسية للفلزات النقية . تتفق جميع هذه الخواص مع النموذج الذي يصف المحلول بانه فلز مخفف (dilute metal) أو « سبيكة » (alloy) حيث تسلك الالكترونات بصورة مشابهة لسلوكتها في الفلز . لكن الذرات الفلزية منفصلة بعضها عن بعض (مقارنة مع الفلز النقي) بجزيئات الامونيا .

لقد درست محاليل الفلزات القلوية في الامونيا بدرجة واسعة جداً . لكن فلزات ومذيبات اخرى تعطي نتائج متشابهة . تكون فلزات الاثرية القلوية (باستثناء البريليوم) محاليل مشابهة بسهولة . لكن عند التبخير يتكون الامونيت (ammonate) الصلب $M(NH_3)_x$. كذلك تكون عناصر اللانثانات ذات حالات الاكسدة الثنائية الموجبة المستقرة (اليوربيوم . Eu . واليتريوم . Yb) محاليل من هذا النوع . ويتج عن الاختزال الكاثودي لمحاليل يوديد الالنيوم وكلوريد البريليوم وهاليدات رباعي الكيل الامونيوم

(tetraalkyl ammonium halides) محاليل زرقاء يحتمل احتواؤها

على الايونات $e^- , R_4 N^+ , 2e^- , Be^{+2} , 3e^- , Al^{+3}$ على التوالي . لقد أختبرت مذيبات اخرى مثل الامينات والايثرات وسداسي مثيل الفسفوراميد (phosphoramidate) hexamethyl ووجد أن لها القابلية على تكوين محاليل من هذا النوع . ومع أن تكون هذه المحاليل لا يكون مثل سهولة تكونها مع الامونيا ، غير أنه ينتج عن استقرار

الايون الموجب بتكوين المعقد محاليل زرقاء نموذجية في الايثرات . ويعرف الالكترن المتذبذب حتى في المحلول المائي لكن له عمراً قصيراً جداً (10^{-3} ثانية) .

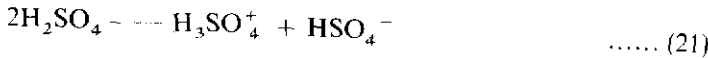
ج - حامض الكبريتيك (Sulfuric acid) :

يعطي الجدول (3-6) الخواص الفيزيائية لحامض الكبريتيك . اذ يلاحظ أن ثابت العزل الكهربائي اعلى عما هو عليه في الماء مما يجعله مذيباً جيداً للمواد الايونية مؤدياً الى تأين ذاتي واسع جداً . وتسبب اللزوجة العالية (25 مرة اعلى من لزوجة الماء) بعض الصعوبات التجريبية : تذوب وتبلور المذابات ببطء . ومن الصعب أيضاً إزالة المذيب المتصق عن المواد المتبلورة .

جدول 3-6 - الخواص الفيزيائية لحامض الكبريتيك :

300 م (مع التفكك)	درجة الغليان
10.371 م	درجة الانجماد
1.83 غم / مل (عند درجة 25 م)	الكثافة
110 ± 10 (عند درجة 20 م)	ثابت العزل الكهربائي
1.04×10^{-2} (عند درجة 25 م)	التوصيل النوعي
cp 24.54	اللزوجة

ينتج عن التأين الذاتي لحامض الكبريتيك تكون أيون كبريتات الهيدروجين والبروتون المتذبذب :

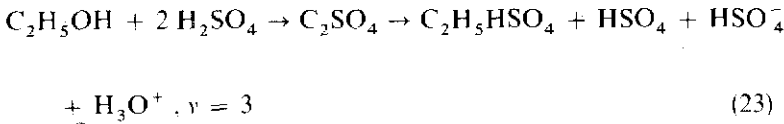


كما هو متوقع . يكون محلول كبريتات البوتاسيوم الهيدروجينية قاعدة قوية ويمكن تسحيحه مع المذاب لتكوين ايونات H_3SO_4^+ يمكن اتباع مثل هذا التسحيح بقياس التوصيل الكهربائي . اذ يكون التوصيل اقل ما يمكن عند نقطة التعادل . ويمكن ايجاد طبيعة وكمية نواتج المحلول بالتسحيح مع قاعدة او حامض قياسي (standard acid or base) بهذه الطريقة يمكن معرفة ما اذا كان المذاب قد ذاب لتكوين محاليل حامضية او قاعدية وعدد المكافئات المتكونة لكل مول .

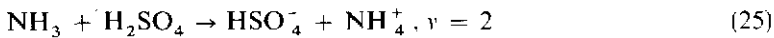
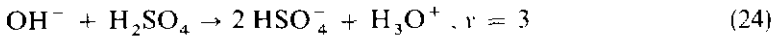
يمثل قياس الانخفاض في درجة الانجماد طريقة أخرى مفيدة جداً في الحصول على المعلومات عن طبيعة المذاب في محلول حامض الكبريتيك . يمتلك حامض الكبريتيك ثابت درجة انجماد (freezing point constant, k) مساوياً 6.12 كيلوغرام - درجة لكل مول . للمحاليل المثالية . يعطى الانخفاض في درجة الانجماد كالآتي :

$$\Delta T = K m \nu \quad (22)$$

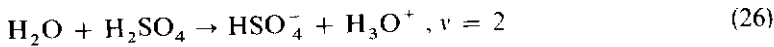
تمثل m مولاليتي المكونات النسبية (stoichiometric molality) و ν عدد الجسيمات المتكونة عند ذوبان مول واحد من المذاب في حامض الكبريتيك . على سبيل المثال . يتفاعل الايثانول مع حامض الكبريتيك كالآتي :



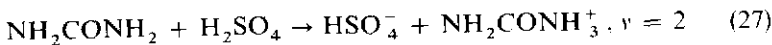
وقد وجد ان جميع النوعيات التي تكون قاعدية في الماء تكون قاعدية أيضاً في حامض الكبريتيك :



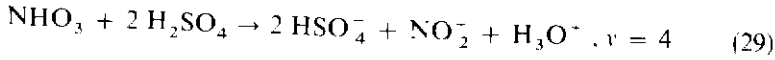
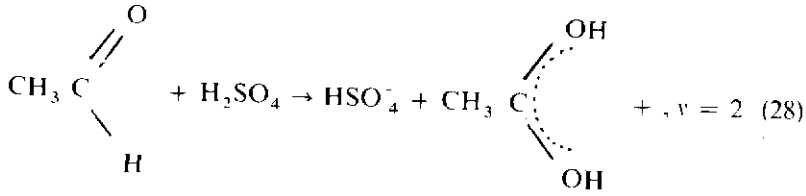
كذلك يسلك الماء بشكل قاعدة في حامض الكبريتيك :



تكتسب الاميدات مثل اليوريا التي لا تكون الكتروليتية في الماء وحامضية في الامونيا بروتوناً من حامض الكبريتيك :

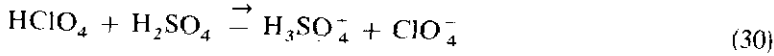


يعد حامض الخليك حامضاً ضعيفاً في المحلول المائي ويكون حامض التريك قوياً في المحلول نفسه . لكنهما يسلكان بشكل قواعد في حامض الكبريتيك :

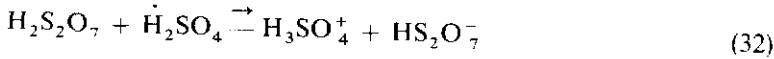
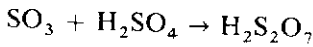


يمثل حامض الكبريتيك وسطاً حامضياً قوياً ولهذا فإن جميع النوعيات الكيميائية تتفاعل معه عند ذوبانها في محاليله مع تكوين أيونات كبريتات الهيدروجين، كما تسلك هذه المواد سلوكاً قاعدياً فيه. وبسبب قابلية جزيئة H_2SO_4 العالية لمنح البروتونات تعادل الجزيئات التي تظهر ميلاً قاعدياً إلى HSO_4^- .

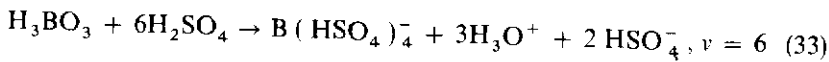
يُعرف حامض البيركلوريك (HClO_4) بأنه أحد أقوى الحوامض المعروفة لكنه يكون في حامض الكبريتيك غير الكتروليتي ويسلك بشكل حامض ضعيف جداً:



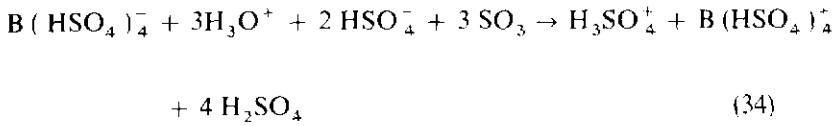
يمثل حامض ثنائي الكبريتيك (disulfuric or Pyrosulfuric acid) (أحد المواد القليلة التي وجد أنها تسلك بشكل حامضي في حامض الكبريتيك. وهو يتكون من ثلاثي أوكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك):



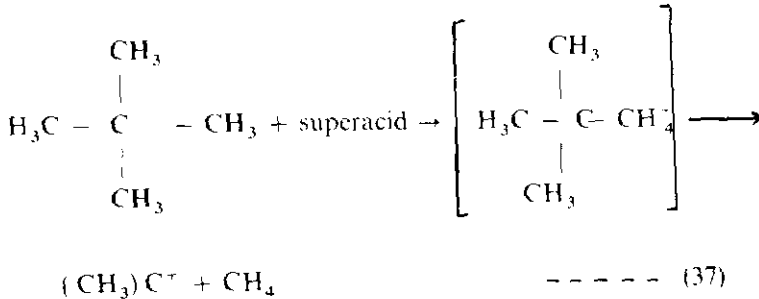
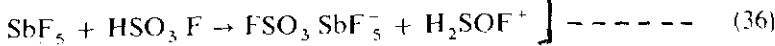
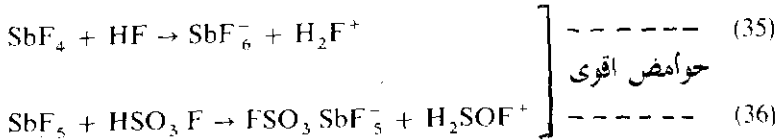
ويعد $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$ hydrogentetrakis (hydrogen sulfato) borate الحامض الحقيقي القوي في مذيب حامض الكبريتيك. ولم يتم تحضير وفصل هذا المركب بصورة نقية: لكن محاليل منه قد تحضر في حامض الكبريتيك:



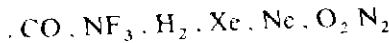
تعمل إضافة SO_3 على إزالة أيونات H_3O^+ و HSO_4^- :



تكون محاليل الحوامض القوية في المذيبات الحامضية القوية عوامل فعالة لادخال البروتون وشار إليها بالاصطلاح « الحوامض الاقوى » (superacids) . من بين التفاعلات المهمة للحوامض الاقوى المحضرة في انظمة من حامض الفلوروسلفونيك (Fluoroacid Sulfonic) وفلوريد الهيدروجين استعمالها عوامل لادخال البروتون في الالكانات (alkanes) :



وبالرغم من القابلية القوية جداً لهذه الانظمة على ادخال البروتون . هناك نوعيات قليلة ذات قاعدية ضعيفة جداً للتفاعل . مثل :



د - خلاصة عن المذيبات البروتونية :

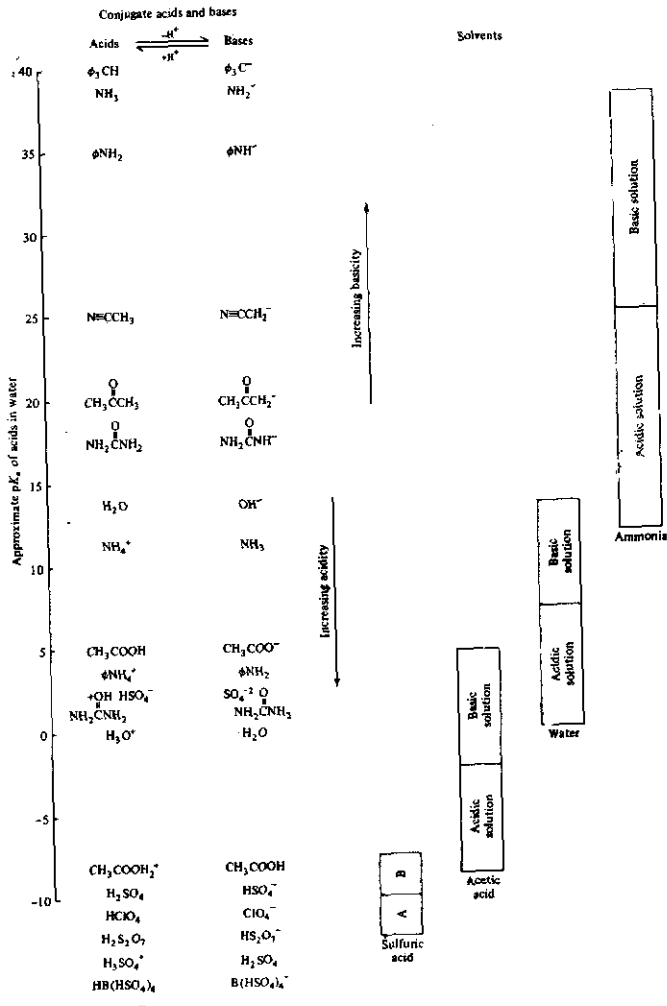
بالرغم من بعض الاختلافات المعينة . تشترك المذيبات البروتونية الثلاثة (الماء والامونيا وحامض الكبريتيك) في تشابه سلوكها الحامضي والقاعدي . تتأين جميعها ذاتياً حيث يحدث ذلك من خلال انتقال بروتون من جزيئة المذيب الى جزيئة اخرى مع تكوين البروتون المتمدوب (حامض برونشند وحامض نظام المذيب) والايون السالب (قاعدة

برونشتند ولويس وقاعدة نظام المذيب) . تختلف الحامضية والقاعدية الملازمة لهذه المذبات الثلاثة وكذلك قابلية كل منها على ادخال اونزج البروتون من المواد المذابة . ومن الممكن ترتيب المذبات حسب الحامضية او القاعدية الملازمة لكل منها . اذ يتضح ان الماء اقل حامضية من حامض الكبريتيك لكنه اكثر حامضية من الامونيا . ويقع حامض الخليك المركزيين الماء وحامض الكبريتيك . يوضح الشكل (6 - 1) تخطيطيا الحامضية والقاعدية النسبية للمذبات الاربعة سوية مع المزدوجات المقارنة (Conjugate pairs) لحامض - قاعدة المختلفة . وهي مرتبة حسب قيم P^H في الماء . ففي المحلول المائي الثاني تعطى دالة الحامضية (P^H) بمزيج متساوي النسب المولارية من المقارنات مع ويمكن استخدام مقياس حامضي مشابه في المذبات الاخرى . يكون اي حامض معين (من الحوامض المبينة في الشكل) اقوى من الحوامض الموجودة فوقه . وبالعكس . تكون اية قاعدة اقوى من القواعد الموجودة تحتها . تسلك جميع النوعيات التي تنحصر بين النهائيين القصويين للمذيب المعين بشكل الكتروليتات ضعيفة في ذلك المذيب وتكون محاليل حامضية ضعيفة او محاليل قاعدية ضعيفة . وجميع النوعيات التي لا تدخل ضمن هذا المعدل (تقع وراء النهاية القسوى) تعادل بالمذيب .

قد يعمل المثال الآتي على توضيح المعلومات التي يمكن الحصول عليها من الشكل (6 - 1) . لتأخذ بنظر الاهتمام حامض الخليك . مثلاً . يسلك حامض الخليك في الماء بشكل حامضي . اوبدقة اكثر . يمتلك المزيج المتساوي النسب من حامض الخليك وملح الاسيتيت $P^H = 4.7$. فاذا اضيف حامض الخليك الى حامض الكبريتيك فانه يسلك بشكل قاعدة ويعادل الى الايون $CH_3C(OH)_2^+$ وايون HSO_4^- (المعادلة 28) لاحظ ان نقطة الاتزان تقع عند 9 ، على المقياس في الشكل (6 - 1) .

واذا اذيب حامض الخليك في الامونيا فانه يسلك سلوك حامض قوي ويعادل الى NH_4^+ و CH_3COO^- (انظر المعادلة 10 . لاحظ وقوع الاتزان عند 4.7 على المقياس) . يعتمد السلوك المختلف لحامض الخليك بشكل حامض قوي (في الامونيا) او حامض ضعيف (في الماء) على قاعدية المذيب .

من الصعب اعطاء شرح كامل للحامضيات والقاعديات النسبية في هذه الفقرة (وذلك لسعة هذا الموضوع) . مع ذلك . يمكن تلخيص السلوك الحامضي والقاعدي بانهما يشتملان على : (1) الحامضية والقاعدية الملازمة للمذيب . (2) الحامضية والقاعدية الملازمة للمذاب . (3) التداخل بين المذيب والمذاب لحدوث الاتزان



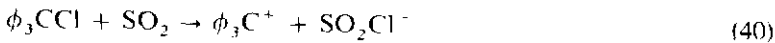
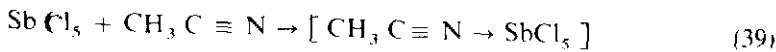
شكل 16 الحامضية والقاعدية النسبية للمذيبات. ترتبة المذيبات والمذابات من الاعلى الى الاسفل حسب تناقص القاعدية وزيادة الحامضية. مرتبة المذابات حسب تناقص قيم pK_a كما وجدت في الماء. وقد تم تعيين بعض قيم pK_a في المحاليل المائية المائية. تمتلك المربعات المتساوية النسب للحامض وقاعدته المقارنة دالة حامضية مساوية الى pK_a . تبين الجهة اليمنى مدى الحامضية والقاعدية للمذيب المعين تعادل جميع الحوامض الواقعة تحت وجميع القواعد الواقعة فوق المربعات المعلقة الى الايون الموجب والايون السالب المميز.

واخيراً . ينبغي التذكر ان المذيبات ذات ثوابت العزل الكهربائي العالي فقط يمكنها زيادة التوصيل الكهربائي في المحلول . وينتج عن المذيبات ذات ثوابت العزل الكهربائي الواطيء الكتروليتات ضعيفة بغض النظر عن الحامضية او القاعدية .

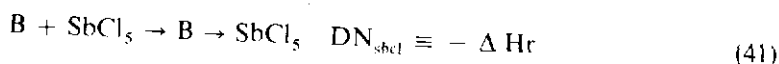
هـ - المذيبات اللابروتونية (Aprotic solvents) :

يتضح ان للمذيبات التي شرحناها في اعلاه مظهراً مشتركاً واحداً مع الماء . وهو وجود الهيدروجين القابل للانتقال وتكوين الايونات . سنين في هذه الفقرة باختصار المذيبات التي لاتتأين بهذه الطريقة حيث يمكن تصنيفها في ثلاثة مجاميع : تكون المجموعة الاولى من المذيبات مثل رباعي كلوريد الكربون والسايكلوهكسان (hexane Cyclo) التي ينبغي ان تكون غير مستقطبة وليس لها القابلية على تمذوب المذاب ولا يحدث لها التأين الذاتي . تعد هذه المذيبات مفيدة عند الحاجة لمذيب يؤدي دوراً ضئيلاً في التفاعل الذي تجرى فيه الدراسة كما هو الحال عند ايجاد حدود E و C المشروحة في الفصل السابق . مثلاً .

تتكون المجموعة الثانية من مذيبات عالية الاستقطاب . ومع ذلك لاتتأين بدرجة ملموسة . ومن امثلة المذيبات على هذا النوع : الاستونتريل $CH_3C \equiv N$. ثنائي مثيل اميد (DMA) $(CH_3)_2C=O$. ثنائي اوكسيد الكبريت . SO_2 . بالرغم من كون هذه المذيبات لاتتأين بدرجة ملموسة . الا انها مذيبات تناسقية جيدة بسبب استقطابها . ويتراوح الاستقطاب من قيمة واطئة (SO_2) الى استقطاب ذي قيمة عالية جداً $(DMSO)$ او معظم هذه المذيبات قاعدية وتميل لتتناسق بقوة مع الايونات الموجبة والمراكز الحامضية الاخرى : وهناك عدد قليل من الاكاسيد والهاليدات اللافلزية يمكن ان تسلك بشكل مذيبات مكتسبة في تفاعلها مع الايونات السالبة والمراكز القاعدية الاخرى :



تتراوح هذه المجموعة من المذيبات من الحالة المحدودة للمذيب غير المستقطب (المجموعة الاولى) الى المذيب المتأين ذاتياً (المجموعة الثالثة) . حين يتم الحصول في خلال هذا المعدل على فعاليات واسعة جداً . لقد عرّف Gutmann « عدد المنح » (Donor number, DN) بأنه قياس القاعدية او قدرة منح المذيب . ويعرّف بأنه الاتالي السالبة للتفاعل بين القاعدة وحامض لويس . خماسي كلوريد الانتيموني .



تهيء اعداد المنح هذه مقارنة مفيدة لقدرات المنح النسبية للمذيبات المختلفة (الجدول 6-4) التي تتراوح بين المذيب غير المستقطب 2.1 ثنائي كلوروايثان والمذيب ذي الاستقطاب العالي سداسي مثيل فسفوراميد $[CH_3]_2N_3PO$. لاحظ انه لا يوجد علاقة بين عدد المنح وثابت العزل الكهربائي . فبعض المذيبات ذات ثوابت العزل العالية مثل النتروميثان (nitromethane) والبرويان دايلول 2.1 كاربونات

(Propanediol - 1,2 - carbonate) ($\epsilon = 35.9, 69.0$) قد تكون مواد مانحة ضعيفة جداً ($DN = 2.7, 15.1$) بالعكس . لا يمتلك المانح الجيد دائماً ثابت عزل كهربائي عال :

البيريدين : $DN = 33.1, \epsilon = 12.3$.
ثلاثي بيوتيل الفوسفات : $DN = 23.7, \epsilon = 6.8$.

ينبغي ان نتذكر من ذلك ان قابلية الذوبان لا تمثل تداخل الكترولستاتيكي كلياً ولكن التمذوب يشتمل ايضاً القدرة على تكوين اواصرمانحة تساهمية . لاحظ هنا ان البيريدين وثلاثي بيوتيل الفوسفات يمكن عدما قواعدا معتدلة نسبياً . وقد انتقد دراكو فرضية عدد المنح لانها لا تفسر درجة كافية الاختلافات في الشدة والاعتدال (او الاختلافات الالكترولستاتيكية والتساهمية) . ويتحدد المعلومات التي تعطىها اعداد المنح بالنسبة للحامض الواحد ($SbCl_5$) . يتضح ان نظام عدد المنح لا يهيء اكثر من نصف المعلومات المتوفرة من معادلة الحدود الاربعة

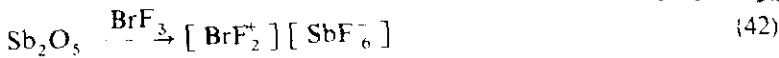
$$E_A E_B - C_A C_B$$

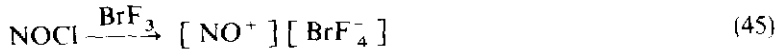
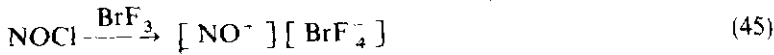
جدول 6-4 - اعداد المنح . DN_{SbCl_5} . وثوابت العزل الكهربائي ϵ لبعض المذيبات المعينة.

ϵ	DN_{SbCl_5}	المذيب
10.1	-	1. 2 - ثنائي كلوروايثان (1,2 - dichloroethane)
10.0	0.1	سلفوراييل كلوريد (Sulfuryl chloride)
9.2	0.4	ثانويوناييل كلوريد (thionyl chloride)
15.8	0.7	اسيتاييل كلوريد (acetyl chloride)
23.0	2.3	بنزوييل كلوريد (benzoyl chloride)
35.9	2.7	نتروميثان (nitromethane)
20.7	10.5	اسيتيك انهايديرأيد (acetic anhydride)
25.2	11.9	بنزونيتريل (benzonitrile)
46.0	12.2	اوكسي كلوريد السلينيوم (selenium oxychloride)
38.0	14.1	اسيتونيتريل (acetonitrile)
42.0	14.8	سلفولان (sulfolane)
69.0	15.1	برويان دايا - 1, 2 - كاربونات
18.4	15.1	بنزاييل سيانيد (benzyl cyanide)
41.0	15.3	كبريتيت الاثلين (ethylene sulfite)
20.4	15.4	ايسو- بيوترونتريل (iso-butyronitrile)
27.7	16.1	بروبيونتريل (Propionitrile)
89.1	16.4	اثلين كاربونات (ethylene carbonate)
27.9	16.4	فنيل فوسفونيك ثنائي فلوريد (Phenylphosphonic difluoride)
6.7	17.5	مثيل اسيتيت (methyl acetate)
20.3	16.6	بيوترونتريل (n - butyronitrile)
20.7	17.0	اسيتون (acetone)

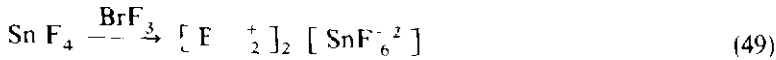
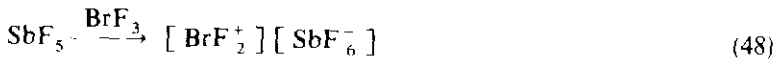
ϵ	DN_{subst}	المذيب
6.0	17.0	اثيل اسيتيت (ethyl acetate)
81.0	10.0	الماء
26.0	18.0	فنيل فوسفونيك ثنائي كلوريد
4.3	19.2	ثنائي اثيل الاثير
7.6	20.0	رباعي هيدرو فوران
—	22.4	ثنائي فنيل فوسفينيك كلوريد (diphenyl phosphinic chlorid)
20.6	23.0	(trimethylphosphate) ثلاثي ميثيل فوسفات
6.8	23.7	ثلاثي بيوتل فوسفات
34.8	4.4	(nitrobenzene) نترو بنزين
36.1	26.6	(dimethylformamide) ثنائي ميثيل فورماميد
38.9	27.8	(N.N- dimethylformamide) ثنائي ميثيل اسيت اميد
45.0	29.8	(dimethylsulfoxide) ثنائي ميثيل سلفوكسيد
—	30.9	N.N- diethylformamide) ثنائي اثيل فورماميد
—	32.2	(N.N diethylacetamide) ثنائي اثيل اسيت اميد
12.3	33.1	البيريدين
30.0	38.8	(hexamethylphosphoramide) سداسي ميثيل فسفور اميد

تتكون المجموعة الثالثة من مذيبات عالية الاستقطاب والتأين الذاتي . وهي بصورة شديدة الفعالية ومن الصعب المحافظة عليها بصورة نقية لانها تتفاعل مع الكميات القليلة من الرطوبة والشوائب الاخرى، ويتفاعل بعضها ببطء مع اواني السليكا التي تحتويها ذات اقطاب الذهب والبلاتين ويعطي ثلاثي فلوريد البورون مثالا لأحد هذه المذيبات ذاق الفعالية العالية جداً حيث يعمل على فلورة الاملاح التي لا تحتوي على الفلور مثل الكاربونات والنترات واليوديدات والهاليدات الاخرى :

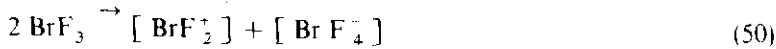




تذوب الاملاح التي تحتوي على الفلور دون تغيير باستثناء انتقال ايون الفلور ليعطي محاليل اموصلة للكهربائية:

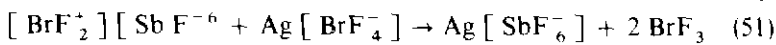


يمكن ان تعد هذه المحاليل حوامض او قواعد بالتطابق مع التاين الذاتي للمذيب BrF_3 :

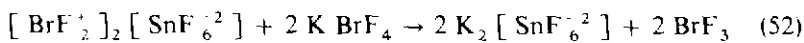


ينتج عن التفاعلات التي تتمثل بالمعادلات (42)، (43)، (44)، (48)، (49) محاليل حامضية (تتكون ايونات BrF_2^+) وينتج عن التفاعلات الممثلة بالمعادلات (45)، (46)، (47)

محاليل قاعدية تتكون ايونات BrF_4^- يمكن ان تسحح المحاليل الحامضية بسهولة مع القواعد:



يمكن دراسة مثل هذا التفاعل بقياس التوصيل الكهربائي للمحلول - تحدث القيمة الصغرى التي تمثل نقطة التعادل او نقطة الانتهاء (endpoint) حين تصبح النسبة 1 : 1 وتسلق محاليل SnF_4 بشكل حامض ثنائي القاعدة (dibasic acid):



مع قيمة صغرى للتوصيل الكهربائي (نقطة التعادل) حين تصل النسبة الى 2 : 1 مول. يمثل اوكسي كلوريد الفسفور (Phosphorus oxychloride) او (Phosphoryl chloride) مذيباً لابروتونيا مشابهاً. لكنه اقل فعالية وقد اجري

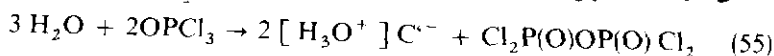
Gutmann ومساعدوه ببحثاً واسعاً في دراسة خواص هذا المذيب . وفسر النتائج التي حصل عليها بدلالة نظام المذيب المعتمد على التآين الذاتي المفترض :



او الاشكال المتمذوبة الاكثر عموماً :

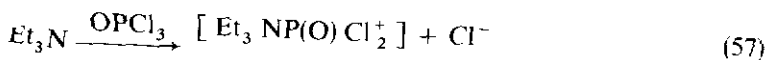


من الصعب جداً قياس هذا التآين الذاتي لان التلوث بكميات قليلة من الماء يعطي محاليل موصلة للكهربائية يمكن وصفها بصورة تقريبية كالآتي :

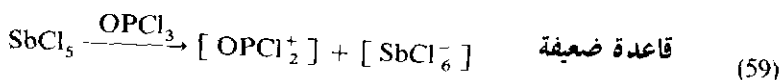
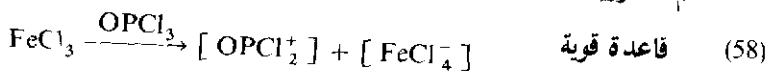


اذا حدث التآين الذاتي فان حاصل الضرب الايوني $(C_{Cl^-})(C_{\text{OPCl}_2^+})$ يكون مساوياً او اقل من 5×10^{-14} .

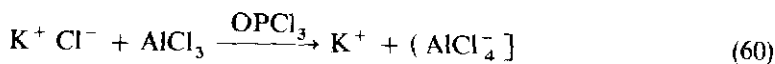
تعد الاملاح التي تذوب في اوكسي كلوريد الفسفور . لتعطي محاليل ذات تراكيز عالية من ايون الكلور . قواعد

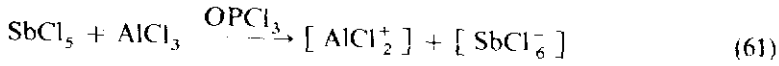


وتسلك معظم الكلوريدات الجزيئية بشكل حوامض :



وكما هو متوقع . يمكن تسحيح المحاليل القاعدية مع محاليل حامضية وتتبع نقطة التعادل بطرق عديدة . مثل قياس التوصيل الكهربائي او قياس الجهد الايوني او القياسات الضوئية وغيرها من الطرق المشابهة . تظهر بعض الفلزات والكلوريدات الالافلزية الخواص الامغوتيرية في هذا المذيب :



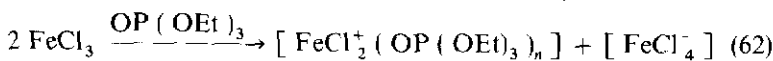


يمكن استحداث جدول بين القابلية النسبية على منح واكتساب ايون الكلور من تفاعلات الاتزان والازاحة (الجدول 6-5). وكما هو متوقع . يكون المانح الجيد مكتسباً ضعيفاً . والعكس صحيح . مع وجود بعض الاستثناءات القليلة (مثل HgCl_2) .
جدول 6-5 - القدرة النسبية على منح واكتساب ايون الكلور .

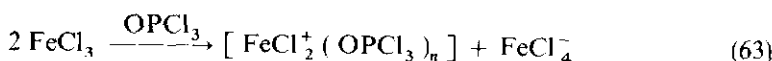
مانحات ايون الكلور	مكتسبات ايون الكلور
$[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$	
KCl	
AlCl_3	AlCl_3
TiCl_4	ZnCl_2
PCl_5	PCl_5
ZnCl_2	TiCl_4
	HgCl_2
BCl_3	BCl_3
	BF_3
	InCl_3
SnCl_4	SnCl_4
AlCl_2^+	
HgCl_2	SbCl_5
SbCl_3	FeCl_3

لقد حدث بعض التفاصيل في المراجع في التفسير المناسب لتفاعلات المذيبات مثل اوكسي كلوريد الفسفور فقد اقترح دراكو ومساعدوه النموذج التناسقي (Corrdination model) بديلاً لطريقة نظام المذيب . حيث تم التركيز على الاخطاء الناتجة بسبب استعمال فرضية نظام المذيب بدرجة واسعة بدون وجود الحقائق التي تساندها . اضافة الى ذلك اشار الى قابلية ذوبان ثلاثي كلوريد الحديد في ثلاثي اثيل الفوسفات مع تكوين الايون السالب رباعي كلوروفيريت (III) FeCl_4^- . تماماً كما

يفعل اوكسي كلوريد الفسفور ففي ثلاثي اثيل الفوسفات . لا يمكن للمذيب ان يسلك بشكل مانع لأيون الكلور ، ولهذا لا يمكن ان ينطبق التفاعل المبين في المعادلة (58) على ذلك . اذ يجب ان يحدث في هذه الحالة انتقال ايون الكلور من احدى جزيئات $OPCl_3$ الى جزيئة اخرى مع تكوّن الايون الموجب للحديد الثلاثي :

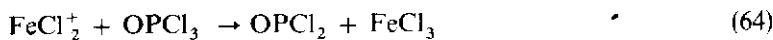


وبالتشابه ، افترض دراكو ومساعدوه انه بسبب التشابه في الخواص الكيميائية والفيزيائية بين اوكسي كلوريد الفسفور $OPCl_3$ وثلاثي اثيل الفوسفات $OP(OEt)_3$ فمن المحتمل ان يتكون $FeCl_4^-$ في اوكسي كلوريد الفسفور بتفاعل يشابه التفاعل المبين في المعادلة (62) :



لقد بين ان القدرة التناسقية المتشابهة لمذيبات الفوسفورايل ($-P=O$) (ودرجة أقل ثوابت عزلها الكهربائي) اكثر اهمية من اختلافاتها الكيميائية (على افتراض حدوث التأين الذاتي وانتقال ايون الكلور في اوكسي كلوريد الفسفور) .

وجد Gutmann أن الايون الموجب $[FeCl_2^+(\text{solvent})]$ لم يلاحظ في المحاليل المخففة من اوكسي كلوريد الفسفور . ولكن فقط في المحاليل المركزة او تلك التي يضاف اليها حامض قوي مثل $SbCl_5$. في مثل هذه الحالات تزداد قدرة المذيب على منح ايون الكلور وهكذا تسحب ايونات الكلور من ثلاثي كلوريد الحديد بك . لقد ثبت Huheey* هذه النقطة هذه النقطة قبل ذلك بملاحظته لكون التناقض ينحصر في التفسير . في الاقل . تتمثل الخاصية المميزة الوحيدة لايون المذيب الموجب (solvo-cation) وايون المذيب السالب (solvo-anion) في التأين الذاتي لنظام المذيب في كونها اقوى الحوامض والقواعد التي يمكن ان توجد في المذيب المعين دون ان تتعادل . ففي ثلاثي اثيل الفوسفات . يكون الايون الموجب $FeCl_2^+$ مستقراً تماماً اما في اوكسي كلوريد الفسفور . فهناك ميكانيكية للتعادل تتمثل كالآتي :



* J.E. Huheey , J. Inorg . NCl. Chem., 24, 1011 (1962) .

يتخذ هذا الاتزان جهة اليمين اذا كان الايون الموجب لثنائي كلوريد الحديدك . اقوى من الايون الموجب لاوكسي كلوريد الفسفور . $O\text{P}\text{Cl}_2^+$. والى جهة اليسار اذا انعكست قوة الحامض . والنقطة المهمة هنا . انه لايمكن لطريقة نظام المذيب والنموذج التناسقي الافتراض المسبق لطبيعة الاتزان في المعادلة (64). لوضع مثل هذه الفرضية . يجب العودة الى التعريف العام للحوامض والقواعد المبين في اعلاه مع بعض المعلومات عن الكثافات الالكترونية النسبية على الذرات المركزية في FeCl_2 و $O\text{P}\text{Cl}_2^+$. تنحصر اهمية حامضية ثلاثي كلوريد الحديدك في الايون الثلاثي الموجب ذي نصف القطر الصغير والشحنة العالية التي تتعادل جزئياً بالارتباط مع ثلاثة ايونات كلور وتبحث عن الكثافة الالكترونية للتقليل من خاصيتها الموجبة . وهكذا . فهو حامض بغض النظر عن المذيب المختار ويعمل على اكتساب اقوى القواعد المتوفرة له . اذا كانت قاعدية مجموعة الفوسفورايل كافية (كما يجب ان تكون في ثلاثي اثيل الفوسفات او اوكسي كلوريد الفسفور . اذا كان تركيز ايون الكلوراثنائياً جداً . فان ثلاثي كلوريد الحديدك يكون اقل حامضية من امكانية سحبه لأيون كلور (يمكن فقط في اوكسي كلوريد الفسفور) .

6-3- الاملاح المنصهرة (Molten salts) .

تعد كيمياء الاملاح المنصهرة انظمة لمذيبات غير مائية احد المواضيع الحديثة . وسنطعي هنا شرحاً موجزاً لهذا الموضوع . وللشرح المفصل . يمكن الاستعانة بالمصادر المناسبة . من اهم الاختلافات الواضحة لهذا النظام عن المحاليل المائية . الترابط القوي والطبيعة المستقرة للمذيب . والمقاومة العالية التي تمنع تحطيم المذيب بالتفاعلات الكيميائية الشديدة . والتراكيز العالية للنوعيات المختلفة . خاصة الايونات السالبة التناسقية . التي لايمكن الحصول عليها في محاليل الماء المشبعة .

أ - خواص المذيب :

على اساس بنية السائل ، يمكن تصنيف الاملاح المنصهرة بصورة مناسبة الى مجموعتين ، بالرغم من انعدام الحد الفاصل المميز بينهما . تتكون المجموعة الاولى

* 1- "Molten salt Chemistry" M. Blander, Wiely, New York, 1964

2- H. Bloom, "The Chemistry of molten salts", New York, 1967.

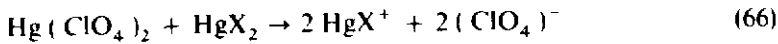
من مركبات مثل هاليدات الفلزات التي تتأصر بصورة رئيسة تأصراً أيونياً . ولا يحدث فيها تغير ملموس عند الانصهار باستثناء انخفاض تناسق الأيونات من التناسق السداسي في البلورة إلى التناسق الرباعي في السائل المنصهر . كما يتحطم أيضاً الترتيب الواسع للشبكة الفراغية الموجود في البلورات . لكن الترتيب المحلي (كل أيون موجب محاط بعدد من الأيونات السالبة) يبقى كما كان عليه في البلورة . جميع هذه الأملاح المنصهرة الكتروليتات جيدة بسبب وجود العدد الكبير من الأيونات . وتسلك بصورة اعتيادية بالنسبة لدرجات انجمادها التي تمثل وسيلة مناسبة للدراسة . يمكن إيجاد عدد الأيونات . v . في هذه الأنظمة بالطريقة نفسها تماماً المستعملة لنظام حامض الكبريتيك . فمثلاً إذا كان كلوريد الصوديوم مذيباً . $v_{KF} = 2$. $v_{BaF_2} = 3$ الخ .

ومن النقاط المفيدة بالنسبة لهذه الأنظمة السلوك الشاذ للملح ذي الأيون المشترك حيث لا يسلك هذا الأيون بشكل جسيمة غريبة ولهذا يكون v واطناً . في محاليل كلوريد الصوديوم يكون $v_{NaF} = 1$.

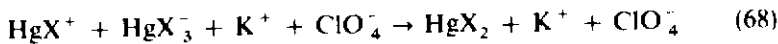
تتكون المجموعة الثانية من مركبات تزداد فيها أهمية التأصر التساهمي : إذ تنصهر هذه المركبات مع تكوين جزئيات منفردة علماً بوجود الامكانية لحدوث التأين الذاتي ، فمثلاً تتأين هاليدات الزئبق كالتالي :



تشابه هذه الوضعية مع مذيبات الهاليد غير البروتونية التي شرحناها في الفقرة السابقة يمكن تحضير المحاليل الحامضية بزيادة تركيز HgX^+ والمحاليل القاعدية بزيادة تركيز HgX_3^- :



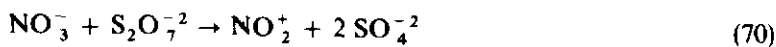
ويحدث التبادل بمزج الأيونين :



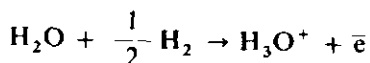
وقد افترض حدوث تأين ذاتي مشابه لأيون النترات عند درجات الحرارة العالية :



يعد ايون النتريل (nitryl) او النترونيوم (nitronium) NO_2^+ ، متشابهاً ، بطريقة ما ، مع ايون الهيدرونيوم في الماء ويمكن ان تتكون المحاليل الحامضية عند اضافة مكسبات الاوكسجين الى الملح المنصهر :



كما يستعمل قطب الهيدروجين لقياس نشاط ايونات الهيدرونيوم في الماء . ينبغي ان يكون القطب المصنوع من امرار غاز ثنائي اوكسيد النتروجين على سلك من البلاتين قادراً على قياس تركيز ايونات NO_2^+ :



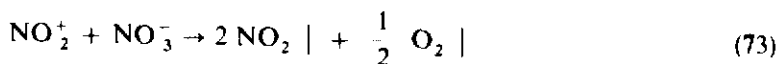
$$\varepsilon = - (RT / \mathcal{F}) \ln [H_3O^+] \quad (71)$$



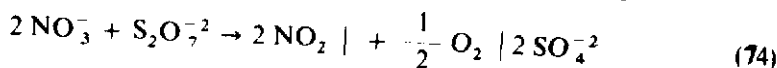
$$\varepsilon = - (RT / \mathcal{F}) \ln [NO_2^+]$$

يمثل كل من ε القوة الدافعة الكهربائية (force electromotive , emf) و \mathcal{F} ثابت فرادي (Faraday constant) .

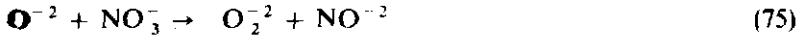
لكن اوضاع معقدة بسبب امكانية تفاعل ايون النتريل وايون النتريت مع بعضهما ببطء كالآتي :



وهكذا . تفكك المحاليل الحامضية في منصهر النتريت مع تضاعد ثنائي اوكسيد النتروجين والاوكسجين . ينبغي التذكور دائماً . كما في حالة نماذج انظمة المذيب . ان التفاعلات المفترضة في المعادلتين (69) ، (70) هي تلك التي تتفق مع سلوك النظام لكنه لم يتم اثبات وجودها . لقد افترض ان الحامض يتفاعل مباشرة مع ايون النتريت لتكوين ثنائي اوكسيد النتروجين والاوكسجين :



بدون المرور بأيون النتريل الذي يمثل الحالة الوسطية لكن الاتباتات الاخيرة تؤكد تكون ايون النتريل حيث تشير البحوث المختلفة الى امكانية وجود ايون الاوكسيد نفسه في منصهر النترات عند تراكيز واطئة جداً فقط لكن العامل الذي يحدد من هذه الفرضية تأكسد ايون الاوكسيد بالنترات ليعطي البيروكسيد (Peroxide) وفوق الاوكسيد (superoxide)



وهكذا يتضح أن عمليات التآين لمنصهر النترات أكثر تعقيداً مما تتضمن المعادلة (69).

ب - محاليل الفلزات :

تعد سهولة ذوبان الفلزات في الاملاح المنصهرة احدى النواحي المهمة لكيمياء هذه المحاليل . فمثلاً . تذيب هاليدات الفلزات القلوية كميات كبيرة من الفلز القلوي المطابق ويمتزج بعض من هذه الانظمة (مثل السيزيوم في هاليدات السيزيوم) كلياً عند جميع درجات الحرارة التي تزيد على درجة الانصهار . من ناحية اخرى . تذيب هاليدات فلزات الزنك والرصاص والقصدير كميات قليلة جداً من الفلز الحر المطابق بحيث يجب استحداث طرق تقنية تحليلية خاصة لتعيين تركيز الفلز الذائب بدقة

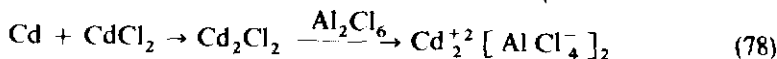
وقد كان الاعتقاد لفترة معينة ان محاليل الفلزات في املاحها المنصهرة تمثل محاليل غروية (Colloidal solutions) في طبيعتها . ولكن أثبت فيما بعد ان ذلك ليس صحيحاً . على اية حال . لم تتطور نظرية كاملة مقنعة تفسر جميع خواص

هذه المحاليل . تشتمل احدى الفرضيات على اختزال الايون الموجب للملح المنصهر الى حالة اكسدة اوطأ . فمثلاً . من المؤكد ان محلول الزئبق في كلوريد الزئبقيشتمل الاختزال الآتي :

* P. G. Zambonin and J. Jordan, J. Am. Chem. Soc., 91, 2225 (1969).



ويبقى كلوريد الزئبقوز عند ترك المنصهر ليتصلب . لمعظم الفلزات الانتقالية والفلزات التي تليها لا يوجد اثباتات قاطعة على تكون الهاليدات الثانوية . ويعتقد ان الأيون Cd_2^{+2} موجود في محاليل الكادميوم في منصهر كلوريد الكادميوم . لكنه يفصل فقط من خلال إضافة كلوريد الألمنيوم :



في معظم الحالات . يكون مستحيلاً فصل هذه النوعيات المختزلة فعند تصلب المنصهر يتفكك ليعطي الفلز الصلب وملح الفلز الصلب .

من الصعب حدوث اختزال الايون الموجب لمحاليل الفلزات القلوية في الهاليدات القلوية . على الأقل من ناحية تكوين نوعيات منفردة مثل M_2^+ . وبالرغم من عدم تطور نظرية مقبولة لتفسير ذلك . لكنه يحتمل حدوث التأين لهذه الاملاح في المحلول :



يعطي وجود الالكترونات الحرة بعض التشابه مع محاليل هذه الفلزات نفسها في سائل الامونيا . واذا افترض وقوع الالكترونات في فجوات الايونات السالبة في المنصهر . تصبح الوضعية مشابهة لمراكز (F - Centers) . من المؤكد أن الوضعية أكثر تعقيداً مع امكانية عدم تركز الالكترونات في مستويات طاقة أو حزم مميزة لعدة ذرات . أن الشرح التفصيلي لهذه المسألة واسع جداً وخارج عن نطاق هذا الكتاب .

ج- تكوين المعقدات (formation of complexes)

تهيء الاملاح المنصهرة وسطاً يكون فيه تركيز الليكاندات الايونية السالبة اكبر كثيراً مما هو ممكن في المحاليل المائية . فمثلاً . يكون تركيز ايون الكلور في المحلول المائي المركز لحامض الهيدروكلوريك 12 مولاري تقريباً . عكس ذلك . يكون تركيز ايون الكلور في منصهر كلوريد الليثيوم 35 مولاري تقريباً . والأبعد من ذلك . ليس هناك ليكاندات مزاحمة اخرى (مثل الماء) لتتداخل معها . نتيجة لذلك . يمكن تكوين ليس فقط الايونات المعقدة المعروفة جيداً في المحلول المائي :

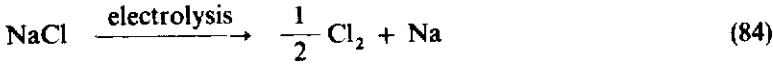
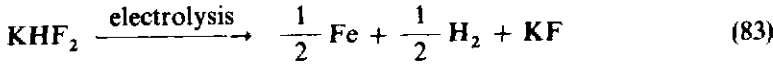


ولكن تتكون أيضاً المعقدات التي لا يمكن أن توجد في المحلول المائي بسبب حساسيتها للتحلل المائي :



د- انعدام فعالية الاملاح المنصهرة :

قد تحدث التفاعلات العديدة ، التي لا يمكن اجزاؤها في المحاليل المائية بسبب فعالية الماء ، بسهولة في الاملاح المنصهرة . يتفاعل كل من الكلور والفلور مع الماء (يتفاعل الفلور بعنف شديد) ولهذا يعطي استخدام هذه العوامل المؤكسدة في المحلول المائي هاليدات الهيدروجين ، اضافة الى نواتج الاكسدة المطلوبة . يوضح استعمال الهاليد المنصهر المناسب هذه الصعوبة . والاهم من ذلك ، استعمال هذه الهاليدات المنصهرة لتحضير الهالوجينات :



يعد التفاعل الاخير مهماً ايضاً في الانتاج التجاري للصدوديوم الذي يتشابه مع الهالوجينات في كونه فعالاً جداً ليكوّن مع الماء :

تمثل المعادلتان (83) و (84) تفاعلات نموذجية لكثير من العمليات الصناعية المهمة التي تشتمل على الاملاح المنصهرة في درجات الحرارة العالية . من الامثلة الاخرى ، انتاج المغنيسيوم والالمنيوم وازالة شوائب السليكا (في افران صهر المعادن ، مثلاً) بتفاعل

حامض - قاعدة عند درجات الحرارة العالية :



بالرغم من كون التفاعلات الصناعية عند درجات الحرارة العالية ذات أهمية كبيرة لم تتم دراستها وفهمها بصورة جيدة الا حديثاً .

6 - 4 - جهود القطب والقوى الدافعة الكهربائية : (electrode potentials and electromotive forces)

كما لاحظنا . ترتبط الحامضية والقاعدية انيا مع الانتقال الالكتروني . فعندما يشتمل هذا الانتقال على عدد صحيح من الالكترونات يشار الى العملية بتفاعل الاكسدة والاختزال . تمثل هذه التفاعلات عند حدوثها في المحلول الكيمياء الكهربائية (electrochemistry) التي تشرح بالتفصيل في معظم كتب الكيمياء الفيزيائية الجيدة . نين في هذه الفقرة دراسة لتطبيقات القوة الدافعة الكهربائية (emf) ذات الاهمية بالنسبة للكيمياء اللاعضوية . وسنعطي ايضاً شرحاً موجزاً للاصطلاحات والديناميكا الحرارية (thermodynamics) وجهود القطب (Potentials) (electrode) وتفاعلات النصف (halfreaction) .

- 1 - يعين قطب الهيدروجين القياسي (Standard hydrogen electrode)
 $(1.00 = f_{H_2}, 1.00 = a_{H^+})$ اختبارياً جهد القطب مساوياً الى 0.00 فولت .
- 2 - اذا تم بناء خلية تتكون من قطب الهيدروجين وقطب ثان فلز M (M / M^{+n}) مغموراً في محلول من M^{+n} ذي فعالية تساوي وحدة واحدة امكن قياس الجهد بين اقطاب الخلية . ولما كان قطب الهيدروجين يمتلك جهداً يساوي 0.00 فولت فان جهد القطب M / M^{+n} بحسب التعريف . يساوي جهد الخلية المقاس نفسه . واذا كان القطب الفلزي موجب الشحنة بالنسبة لقطب الهيدروجين (كما في (Cu / Cu^{+2})) ياخذ جهد قطب الفلز اشارة موجبة $(V_{Cu/Cu^{+2}} = 0.337 +$ فولت) . اما اذا كان للفلز ميل لفقدان الالكترونات بسهولة اكثر من الهيدروجين بحيث يصبح سالب الشحنة (مثل (Zn / Zn^{+2})) فان القطب ياخذ اشارة سالبة $(N_{Zn/Zn^{+2}} = -0.763$ فولت) . يطلق على هذا التعيين عادة بالاصطلاح الاوربي بسبب انتشاره الشائع في اوربا . في الحقيقة . يعود تفضيل النظام الاوربي على النظام الامريكى من قبل المهتمين بالكيمياء الكهربائية والكيمياء التحليلية الى كون هذا النظام مفضلاً عملياً ويكون مناسباً في الغالب لانه يمثل الجهد الالكتروستاتيكي الحقيقي الملاحظ عملياً بغض النظر عن الافتراضات التي تهتم باتجاه التفاعل .

بعد هذا النظام مناسباً لأنه يعطي قيمة واحدة لجهد القطب لا تتغير لكل قطب (يكون قطب الزنك دائماً الكترولستاتيكياً سالباً بغض النظر فيما إذا حدث التفاعل في خلية كلفانية galvanic Cell ، أو خلية الكتروليتية electrolytic Cell) .
 على أية حال ، يهتم أكثر الكيميائيين الفيزيائيين والمهتمين بالكيمياء اللاعضوية بالديناميكا الحرارية لتفاعلات النصف (half - reactions) بدلاً من الجهد الكترولستاتيكي الذي يتم الحصول عليه بالارتباط مع قطب الهيدروجين القياسي . يعرف الاصطلاح أو النظام الذي يعود إلى الديناميكا الحرارية (الذي شهده Latimer) بالنظام الأمريكي وقد يشار إليه أيضاً بصورة أكثر مناسبة باصطلاح الديناميكا الحرارية ، يعطي هذا النظام الإشارة للقوة الدافعة الكهربائية (ε) بحيث أن :

$$\Delta G = - n F \varepsilon \quad (86)$$

تمثل ΔG التغير في الطاقة الحرة كجس (Gibbs free energy) ، و n عدد المكافئات المتفاعلة . و F ثابت فرداي الذي يساوي 96500 كولومباً لكل مكافئ . من الضروري في هذه التفاعلات تعيين اتجاه التفاعل ، وهكذا ، إذا أخذنا التفاعل الآتي بنظر الاهتمام :



نجد أن ΔG أقل من صفر . ولهذا (لأن H⁺ / H₂ محدد بالقيمة 0.00 فولت) :



وللتفاعل غير الذاتي :



ΔG أكبر من صفر ، وهكذا للتفاعل :



بحسب ذلك ، تعتمد إشارة القوة الدافعة الكهربائية لتفاعل النصف (القطب) أو تفاعل الأكسدة والاختزال الكلي على الاتجاه الذي يكتب فيه التفاعل (كما يصح لأية كمية ديناميكية حرارية مثل الانتالبي والانتروبي أو الطاقة الحرة .

تكون إشارة اختزال القوة الدافعة الكهربائية دائماً هي الإشارة الجبرية نفسها كما في حالة الجهد الكترولستاتيكي الأوربي ، بالرغم من أنهما يشيران إلى فرضيات مختلفة . ونظراً لأننا نهتم بالديناميكا الحرارية أكثر من الجهود الكترولستاتيكية ، سنتعامل كلياً مع القوة الدافعة الكهربائية في هذا الفصل (انظر الجدول 6-6) .

جدول 6-6- جدول القوة الدافعة الكهربائية عند درجة 25 م.

Electrode	ϵ^0 (V)
Acid solutions	
$\text{HN}_3(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^-$	+3.40
$\text{HN}_3(\text{aq}) = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^-$	+3.09
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	+3.045
$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	+2.925
$\text{Rb} = \text{Rb}^+ + e^-$	+2.925
$\text{Cs} = \text{Cs}^+ + e^-$	+2.923
$\text{Ra} = \text{Ra}^{+2} + 2e^-$	+2.916
$\text{Ba} = \text{Ba}^{+2} + 2e^-$	+2.906
$\text{Sr} = \text{Sr}^{+2} + 2e^-$	+2.888
$\text{Ca} = \text{Ca}^{+2} + 2e^-$	+2.866
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	+2.714
$\text{Ac} = \text{Ac}^{+3} + 3e^-$	+2.6
$\text{La} = \text{La}^{+3} + 3e^-$	+2.522
$\text{Ce} = \text{Ce}^{+3} + 3e^-$	+2.483
$\text{Pr} = \text{Pr}^{+3} + 3e^-$	+2.462
$\text{Nd} = \text{Nd}^{+3} + 3e^-$	+2.431
$\text{Pm} = \text{Pm}^{+3} + 3e^-$	+2.423
$\text{Sm} = \text{Sm}^{+3} + 3e^-$	+2.414
$\text{Eu} = \text{Eu}^{+3} + 3e^-$	+2.407
$\text{Gd} = \text{Gd}^{+3} + 3e^-$	+2.397
$\text{Tb} = \text{Tb}^{+3} + 3e^-$	+2.391
$\text{Y} = \text{Y}^{+3} + 3e^-$	+2.372
$\text{Mg} = \text{Mg}^{+2} + 2e^-$	+2.363
$\text{Dy} = \text{Dy}^{+3} + 3e^-$	+2.353
$\text{Am} = \text{Am}^{+3} + 3e^-$	+2.320
$\text{Ho} = \text{Ho}^{+3} + 3e^-$	+2.319
$\text{Er} = \text{Er}^{+3} + 3e^-$	+2.296
$\text{Tm} = \text{Tm}^{+3} + 3e^-$	+2.278
$\text{Yb} = \text{Yb}^{+3} + 3e^-$	+2.267
$\text{Lu} = \text{Lu}^{+3} + 3e^-$	+2.255
$\text{H}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 + e^-$	+2.25
$\text{H}(\text{g}) = \text{H}^+ + e^-$	+2.1065
$\text{Sc} = \text{Sc}^{+3} + 3e^-$	+2.077
$\text{Al} + 6\text{F}^- = \text{AlF}_6 + 3e^-$	+2.069
$\text{Pu} = \text{Pu}^{+3} + 3e^-$	+2.031
$\text{Th} = \text{Th}^{+4} + 4e^-$	+1.899
$\text{Np} = \text{Np}^{+3} + 3e^-$	+1.856
$\text{Be} = \text{Be}^{+2} + 2e^-$	+1.847
$\text{U} = \text{U}^{+3} + 3e^-$	+1.789
$\text{Hf} = \text{Hf}^{+4} + 4e^-$	+1.70
$\text{Al} = \text{Al}^{+3} + 3e^-$	+1.662
$\text{Ti} = \text{Ti}^{+2} + 2e^-$	+1.628
$\text{Zr} = \text{Zr}^{+4} + 4e^-$	+1.529
$\text{Si} + 6\text{F}^- = \text{SiF}_6^{-2} + 4e^-$	+1.24
$\text{Yb}^{+2} = \text{Yb}^{+3} + e^-$	+1.21

Electrode	ϵ^0 (V)
Acid solutions	
Ti + 6F ⁻ = TiF ₆ ⁻² + 4e ⁻	+1.191
V = V ⁺² + 2e ⁻	+1.186
Mn = Mn ⁺² + 2e ⁻	+1.180
Sm ⁺² = Sm ⁺³ + e ⁻	+1.15
Nb = Nb ⁺³ + 3e ⁻	+1.099
Pa + 2H ₂ O = PaO ₂ ⁺ + 4H ⁺ + 5e ⁻	+1.0
H ₂ Po = Po + 2H ⁺ + 2e ⁻	< +1.00
Ti + H ₂ O = TiO ⁺² + 2H ⁺ + 4e ⁻	+0.882
B + 3H ₂ O = H ₃ BO ₃ (aq) + 3H ⁺ + 3e ⁻	+0.8698
B + 3H ₂ O = H ₃ BO ₃ (c) + 3H ⁺ + 3e ⁻	+0.869
Si + 2H ₂ O = SiO ₂ (quartz) + 4H ⁺ + 4e ⁻	+0.857
2Ta + 5H ₂ O = Ta ₂ O ₅ + 10H ⁺ + 10e ⁻	+0.812
Zn = Zn ⁺² + 2e ⁻	+0.7628
Zn(Hg) = Zn ⁺² + Hg + 2e ⁻	+0.7627
Tl + I ⁻ = TlI + e ⁻	+0.752
Cr = Cr ⁺³ + 3e ⁻	+0.744
H ₂ Te(aq) = Te + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.739
H ₂ Te(g) = Te + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.718
Tl + Br ⁻ = TlBr + e ⁻	+0.658
2Nb + 5H ₂ O = Nb ₂ O ₅ + 10H ⁺ + 10e ⁻	+0.644
U ⁺³ = U ⁺⁴ + e ⁻	+0.607
AsH ₃ (g) = As + 3H ⁺ + 3e ⁻	+0.607
Tl + Cl ⁻ = TlCl + e ⁻	+0.5568
Ga = Ga ⁺³ + 3e ⁻	+0.529
SbH ₃ (g) = Sb + 3H ⁺ + 3e ⁻	+0.510
P(white) + 2H ₂ O = H ₃ PO ₂ + H ⁺ + e ⁻	+0.508
H ₂ PO ₂ (aq) + H ₂ O = H ₃ PO ₃ (aq) + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.499
Fe = Fe ⁺² + 2e ⁻	+0.4402
Eu ⁺² = Eu ⁺³ + e ⁻	+0.429
Cr ⁺² = Cr ⁺³ + e ⁻	+0.408
Cd = Cd ⁺² + 2e ⁻	+0.4029
H ₂ Se(aq) = Se + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.399
Ti ⁺² = Ti ⁺³ + e ⁻	+0.369
Pb + 2I ⁻ = PbI ₂ + 2e ⁻	+0.365
Pb + SO ₄ ⁻² = PbSO ₄ + 2e ⁻	+0.3588
Cd(Hg) = Cd ⁺² + Hg + 2e ⁻	+0.3516
Pb(Hg) + SO ₄ ⁻² = PbSO ₄ + Hg + 2e ⁻	+0.3505
In = In ⁺³ + 3e ⁻	+0.343
Tl = Tl ⁺ + e ⁻	+0.3363
½C ₂ N ₂ + H ₂ O = HCNO + H ⁺ + e ⁻	+0.330
Pt + H ₂ S(aq) = PtS + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.327
Pt + H ₂ S(g) = PtS + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.297
Pb + 2Br ⁻ = PbBr ₂ + 2e ⁻	+0.284
Co = Co ⁺² + 2e ⁻	+0.277
H ₃ PO ₃ (aq) + H ₂ O = H ₃ PQ ₃ (aq) + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.276

Electrode	δ^0 (V)
Acid solutions	
$\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2e^-$	+0.268
$\text{V}^{+2} = \text{V}^{+3} + e^-$	+0.256
$\text{V} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_5^+ + 4\text{H}^+ + 5e^-$	+0.254
$\text{Sn} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{SnF}_6^{2-} + 4e^-$	+0.25
$\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2e^-$	+0.250
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e^-$	+0.23
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+0.22
$\text{Mo} = \text{Mo}^{+3} + 3e^-$	+0.20
$\text{HCOOH}(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0.199
$\text{Cu} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI} + e^-$	+0.1852
$\text{Ag} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} + e^-$	+0.1518
$\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+0.15
$\text{Sn}(\text{white}) = \text{Sn}^{+2} + 2e^-$	+0.136
$\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}^+ + e^-$	+0.13
$\text{Pb} = \text{Pb}^{+2} + 2e^-$	+0.126
$\text{W} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_3(\text{c}) + 6\text{H}^+ + 6e^-$	+0.090
$\text{HS}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + 2e^-$	+0.082
$\text{PH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}(\text{white}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	+0.063
$2\text{Hg} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^-$	+0.0405
$\text{Hg} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-} + 2e^-$	+0.038
$\text{D}_2 = 2\text{D}^+ + 2e^-$	+0.0034
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$ (SHE)	+0.0000
H_2 (sat'd, t.p. 1 atm) $\rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.0004
$\text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^-$	-0.017
$\text{Cu} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CuBr} + e^-$	-0.033
$\text{UO}_2^+ = \text{UO}_2^{+2} + e^-$	-0.05
$\text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.056
$\text{Ag} + \text{Br}^- = \text{AgBr} + e^-$	-0.0713
$\text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{+2} + 2\text{H}^+ + e^-$	-0.099
$\text{SiH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.102
$\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{graphite}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.1316
$\text{Cu} + \text{Cl}^- = \text{CuCl} + e^-$	-0.137
$2\text{Hg} + 2\text{Br}^- = \text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^-$	-0.1397
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{rhombic}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.142
$\text{Np}^{+2} = \text{Np}^{+3} + e^-$	-0.147
$\text{Sn}^{+2} = \text{Sn}^{+4} + 2e^-$	-0.15
$2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-0.152
$\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{+2} + e^-$	-0.153
$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- = \text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e^-$	-0.160
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.172
$2\text{At}^- \rightleftharpoons \text{At}_2 + 2e^-$	-0.2
$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e^-$	-0.2222
$\text{Hg} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_4^{2-} + 2e^-$	-0.223
$(\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.23
$\text{As} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-0.2476

Electrode	ϵ° (V)
Acid solutions	
$\text{Re} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.2513
$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^-$	-0.2676
$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} = \text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^-$	-0.320
$\text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.330
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + 2e^-$	-0.337
$\text{Ag} + \text{IO}_3^{-2} + \text{AgIO}_3 + e^-$	-0.354
$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 6e^-$	-0.3572
$\text{V}^{+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}^{+2} + 2\text{H}^+ + e^-$	-0.359
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^-$	-0.36
$\text{Re} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^-$	-0.362
$\text{HCN}(\text{aq}) = \frac{1}{2}\text{C}_2\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + e^-$	-0.373
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4e^-$	-0.387
$\text{Tc} = \text{Tc}^{+2} + 2e^-$	0.4
$\text{S}_2\text{O}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^-$	-0.400
$\text{Rh} + 6\text{Cl}^- = \text{RhCl}_6^{-3} + 3e^-$	-0.431
$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.450
$2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{-2} + \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^-$	-0.464
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{c}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{c}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.479
$2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{-2} = \text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2e^-$	-0.486
$\text{ReO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-0.510
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^-$	-0.51
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.52
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e^-$	-0.521
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.529
$2\text{I}^- = \text{I}_2(\text{c}) + 2e^-$	-0.5355
$3\text{I}^- = \text{I}_3^- + 2e^-$	-0.536
$\text{CuCl} = \text{Cu}^{+2} + \text{Cl}^- + e^-$	-0.538
$\text{Ag} + \text{BrO}_3^- = \text{AgBrO}_3 + e^-$	-0.546
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeODH}^+ + 3\text{H}^+ + 4e^-$	-0.559
$\text{HAsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.560
$\text{Ag} + \text{NO}_2^- = \text{AgNO}_2 + e^-$	-0.564
$\text{MnO}_4^{-2} = \text{MnO}_4^- + e^-$	-0.564
$2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.57
$\text{Pt} + 4\text{Br}^- = \text{PtBr}_4^{-2} + 2e^-$	-0.581
$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{c}) + 6\text{H}^+ + 4e^-$	-0.581
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.588
$\text{Tc}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.6
$\text{Pd} + 4\text{Br}^- = \text{PdBr}_4^{-2} + 2e^-$	-0.60
$\text{Ru} + 5\text{Cl}^- = \text{RuCl}_5^{-2} + 3e^-$	-0.601
$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{-2} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^-$	-0.6151
$\text{U}^{+6} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + e^-$	-0.62
$\text{Pd} + 4\text{Cl}^- = \text{PdCl}_4^{-2} + 2e^-$	-0.62
$\text{CuBr} = \text{Cu}^{+2} + \text{Br}^- + e^-$	-0.640
$\text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- = \text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + e^-$	-0.643
$\text{Po} = \text{Po}^{+2} + 2e^-$	-0.65

Electrode	e^0 (V)
Acid solutions	
$2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^-$	-0.654
$\text{Au} + 4\text{CNS}^- = \text{Au}(\text{CNS})_4^- + 3e^-$	-0.655
$\text{PtCl}_4^{2-} = 2\text{Cl}^- + \text{PtCl}_6^{2-} - 2e^-$	-0.68
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.6824
$3\text{NH}_4^+ = \text{HN}_3(\text{aq}) + 11\text{H}^+ + 8e^-$	-0.695
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.6994
$\text{At}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HAtO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.7
$\text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-0.7
$\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) - \text{H}^+ + e^-$	-0.71
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.712
$\text{Pt} + 4\text{Cl}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2e^-$	-0.73
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.731
$\text{Se}(\text{gray}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.740
$\text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + e^-$	-0.75
$2\text{CNS}^- = (\text{CNS})_2 + 2e^-$	-0.77
$\text{Ir} + 6\text{Cl}^- = \text{IrCl}_6^{3-} + 3e^-$	-0.77
$\text{Fe}^{+2} = \text{Fe}^{+3} + e^-$	-0.771
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{+2} + 2e^-$	-0.788
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$	-0.7991
$\text{Po}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{PoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.80
$\text{Rh} = \text{Rh}^{+3} + 3e^-$	-0.80
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.803
$\text{Os} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{OsO}_4(\text{c, yellow}) + 8\text{H}^+ + 8e^-$	-0.85
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0.86
$\text{CuI} = \text{Cu}^{+2} + \text{I}^- + e^-$	-0.86
$2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-0.87
$\text{Au} + 4\text{Br}^- = \text{AuBr}_4^- + 3e^-$	-0.87 (60°C)
$\text{Hg}_2^{+2} = 2\text{Hg}^+ + 2e^-$	-0.920
$\text{PuO}_3^+ = \text{PuO}_2^{+2} + e^-$	-0.93
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-0.94
$\text{Au} + 2\text{Br}^- = \text{AuBr}_2^- + e^-$	-0.956
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-0.96
$\text{Pu}^{+3} = \text{Pu}^{+4} + e^-$	-0.97
$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.98
$\text{Pd} = \text{Pd}^{+2} + 2e^-$	-0.987
$\text{IrBr}_6^{-4} = \text{IrBr}_6^{-3} + e^-$	-0.99
$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-1.00
$\text{Au} + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^- + 3e^-$	-1.00
$\text{VO}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^-$	-1.00
$\text{IrCl}_6^{3-} = \text{IrCl}_6^{2-} + e^-$	-1.017
$\text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{TeO}_6(\text{c}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.02
$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1.03
$\text{Pu}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.04
$2\text{Cl}^- + \text{I}_2 = \text{ICl}_2^- + e^-$	-1.056
$2\text{Br}^- = \text{Br}_2(\text{l}) + 2e^-$	-1.0652

Electrode	ϵ^0 (V)
Acid solutions	
$2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.07
$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^-$	-1.087
$\text{Pu}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	ca. -1.1
$\text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + e^-$	-1.15
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.15
$\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + e^-$	-1.15
$4\text{Cl}^- \rightarrow \text{C} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1.185
$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	-1.196
$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	ca. -1.2
$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-1.21
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1.229
$2\text{S} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^-$	-1.23
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.23
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.230
$\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	-1.25
$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^-$	-1.261
$2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-1.275
$\text{HClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-1.275
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_6^{2-} + 2e^-$	-1.288
$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1.29
$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^-$	-1.33
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.35
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$	-1.3595
$\text{HAiO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1.4
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^-$	-1.42
$\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3(\text{c}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1.45
$\frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO} + \text{H}^+ + e^-$	-1.45
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.455
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{HO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + e^-$	-1.495
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	-1.498
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$	-1.51
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$	-1.51
$\frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	-1.52
$\text{PoO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.52?
$2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.593
$\frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + e^-$	-1.595
$\text{Bk}^{3+} \rightarrow \text{Bk}^{4+} + e^-$	ca. -1.6
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$	-1.61
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + e^-$	-1.63
$\text{AmO}_2^+ \rightarrow \text{AmO}_2^{2+} + e^-$	-1.639
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^-$	-1.644
$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.645
$\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.678
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.682

Electrode	ϵ^0 (V)
Acid solutions	
Au $\text{Au}^+ + e^-$	-1.691
$\text{Am}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AmO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-1.694
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-1.695
$\text{Am}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1.721
$\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.763*
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.776
$\text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-1.8
$\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3} + e^-$	1.808
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^-$	1.96
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{+2} + e^-$	1.980
$2\text{SO}_4^{+2} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{+2} + 2e^-$	2.01
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2.07
$2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^-$	2.15
$\text{Am}^{+3} \rightarrow \text{Am}^{+4} + e^-$	2.18
$\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_4^{+2} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	2.20
$\text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2.3 ^b
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2.422
$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2.65
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+ + e^-$	2.85
$\text{Pr}^{+3} \rightarrow \text{Pr}^{+4} + e^-$	2.86
$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2(\text{g}) + 2e^-$	2.87
$\text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	3.0
$2\text{HF}(\text{aq}) \rightarrow \text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	3.06
Base solutions	
$\text{Ca} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2e^-$	-3.02
$\text{Ba} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + 2e^-$	-2.99
$\text{H(g)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e^-$	-2.9345
$\text{La} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{La(OH)}_3 + 3e^-$	-2.90
$\text{Sr} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Sr(OH)}_2 + 2e^-$	-2.88
$\text{Ce} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Ce(OH)}_3 + 3e^-$	-2.87
$\text{Pr} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Pr(OH)}_3 + 3e^-$	-2.85
$\text{Nd} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Nd(OH)}_3 + 3e^-$	-2.84
$\text{Pm} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Pm(OH)}_3 + 3e^-$	-2.84
$\text{Sm} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Sm(OH)}_3 + 3e^-$	-2.83
$\text{Eu} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Eu(OH)}_3 + 3e^-$	-2.83
$\text{Gd} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Gd(OH)}_3 + 3e^-$	-2.82
$\text{Ba} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + 2e^-$	-2.81
$\text{Y} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Y(OH)}_3 + 3e^-$	-2.81
$\text{Tb} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Tb(OH)}_3 + 3e^-$	-2.79
$\text{Dy} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Dy(OH)}_3 + 3e^-$	-2.78
$\text{Ho} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Ho(OH)}_3 + 3e^-$	-2.77
$\text{Er} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Er(OH)}_3 + 3e^-$	-2.75
$\text{Tm} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Tm(OH)}_3 + 3e^-$	-2.74
$\text{Yb} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Yb(OH)}_3 + 3e^-$	-2.73
$\text{Lu} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Lu(OH)}_3 + 3e^-$	-2.72
$\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2e^-$	-2.690

* G. K. Johnson *et al.*, *Inorg. Chem.*, **9**, 119 (1970).

^b J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry," Methuen, London, 1968, p. 143.

Electrode

 E^0 (V)

Base solutions

$2\text{Be} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+2.63
$\text{Be} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{BeO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+2.613
$\text{Sc} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_3 + 3e^-$	+2.61
$\text{Hf} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+2.50
$\text{Th} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Th}(\text{OH})_4 + 4e^-$	+2.48
$\text{Pu} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3 + 3e^-$	+2.42
$\text{U} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+2.39
$\text{Zr} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{ZrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+2.36
$\text{Al} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+2.33
$\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^-$	+2.30
$\text{U}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{U}(\text{OH})_4 + e^-$	+2.20
$\text{U} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{U}(\text{OH})_3 + 3e^-$	+2.17
$\text{P} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + e^-$	+2.05
$\text{B} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+1.79
$\text{Si} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+1.697
$\text{U}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Na}_2\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+1.618
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+1.565
$\text{Mn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^-$	+1.55
$\text{Mn} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnCO}_3(\text{c}) + 2e^-$	+1.50
$\text{Mn} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnCO}_3(\text{ppt}) + 2e^-$	+1.48
$\text{Cr} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{c}) + 3e^-$	+1.48
$\text{Zn} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}(\text{wurtzite}) + 2e^-$	+1.405
$\text{Cr} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{hydr}) + 3e^-$	+1.34
$\text{Cr} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+1.27
$\text{Zn} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^-$	+1.26
$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^-$	+1.245
$\text{Ga} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+1.219
$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+1.215
$\text{Cd} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS} + 2e^-$	+1.175
$6\text{V} + 33\text{OH}^- \rightarrow \text{HV}_6\text{O}_{19}^{3-} + 16\text{H}_2\text{O} + 30e^-$	+1.154
$\text{Te}^{2-} + \text{Te} \rightarrow 2e^-$	+1.143
$\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+1.12
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+1.12
$\text{Zn} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{ZnCO}_3 + 2e^-$	+1.06
$\text{W} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	+1.05
$\text{Mo} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	+1.05
$\text{Zn} + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^-$	+1.04
$\text{Ni} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{NiS}(\text{y}) + 2e^-$	+1.04
$\text{Ge} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+1.03
$\text{Cd} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^-$	+1.028
$\text{In} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 + 3e^-$	+1.00
$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.970
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4 + e^-$	+0.963
$\text{Fe} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}(\text{x}) + 2e^-$	+0.95
$\text{Pb} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} + 2e^-$	+0.93
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_3^- + 2e^-$	+0.93
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.93
$\text{Se}^{2-} + \text{Se} + 2e^-$	+0.92
$\text{Sn} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.909
$2\text{Ti} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ti}_2\text{S} + 2e^-$	+0.90
$2\text{Cu} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2e^-$	+0.89

Electrode	\mathcal{E}^0 (V)
Base solutions	
$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{P(white)} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+0.89
$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2e^-$	+0.877
$\text{Sn} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{SnS} + 2e^-$	+0.87
$\text{Ni} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{NiS(x)} + 2e^-$	+0.830
$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.82806
$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2e^-$	+0.809
$\text{Fe} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeCO}_3 + 2e^-$	+0.756
$\text{Cd} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CdCO}_3 + 2e^-$	-0.74
$\text{Co} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co(OH)}_2 + 2e^-$	+0.73
$\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2e^-$	+0.72
$2\text{FeS(x)} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^-$	-0.715
$\text{Hg} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS (black)} + 2e^-$	+0.69
$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.68
$\text{As} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+0.675
$2\text{Ag} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S(x)} + 2e^-$	-0.66
$\text{Sb} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	-0.66
$\text{Co} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CoCO}_3 + 2e^-$	+0.64
$\text{Cd} + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd(NH}_3)_4^{+2} + 2e^-$	+0.613
$\text{ReO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+0.594
$\text{Re} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^-$	+0.584
$\text{Pb} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO(r)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.580
$\text{Re} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.577
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0.571
$\text{Te} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.57
$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + e^-$	+0.56
$\text{O}_2 + \text{O}_2 + e^-$	+0.563
$\text{Pb} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.540
$\text{Pb} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PbCO}_3 + 2e^-$	-0.509
$\text{Po} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{PoO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.49
$\text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni(NH}_3)_6^{+2} + 2e^-$	-0.476
$2\text{Bi} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	-0.46
$\text{Ni} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NiCO}_3 + 2e^-$	-0.45
$\text{S}^{2-} + \text{S} + 2e^-$	+0.447
$\text{Cu} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Cu(CN)}_2^- + e^-$	-0.429
$\text{Hg} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Hg(CN)}_4^{2-} + 2e^-$	-0.37
$\text{Se} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.366
$2\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.358
$\text{Tl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Tl(OH)(c)} + e^-$	-0.343
$\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag(CN)}_2^- + e^-$	-0.31
$\text{Cu} + \text{CNS}^- \rightarrow \text{Cu(CNS)} + e^-$	-0.27
$\text{OH(g)} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	-0.262
$\text{OH(aq)} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	-0.245
$\text{Cr(OH)}_3(\text{hydr}) + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	+0.13
$\text{Cu} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu(NH}_3)_2^+ + e^-$	-0.12
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu(OH)}_2 + 2e^-$	+0.080
$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.076
$\text{TlOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Tl(OH)}_3 + 2e^-$	+0.05
$\text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.05
$\text{Ag} + \text{CN}^- \rightarrow \text{AgCN} + e^-$	+0.017
$\text{At}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AtO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0.0
$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.01

Base solutions		
Os - 9OH ⁻	HOsO ₅ ⁻ - 4H ₂ O + 8e ⁻	-0.015
2Rh - 6OH ⁻	Rh ₂ O ₃ + 3H ₂ O + 6e ⁻	-0.04
SeO ₃ ⁻² + 2OH ⁻	SeO ₄ ⁻² + H ₂ O + 2e ⁻	-0.05
Pd - 2OH ⁻	Pd(OH) ₂ + 2e ⁻	-0.07
2S ₂ O ₃ ⁻²	S ₄ O ₆ ⁻² + 2e ⁻	0.08
Hg - 2OH ⁻	HgO(tr) + H ₂ O + 2e ⁻	-0.098
2Ir - 6OH ⁻	Ir ₂ O ₃ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0.098
Co(NH ₃) ₆ ⁺²	Co(NH ₃) ₆ ⁺³ + e ⁻	-0.108
Pt(OH) ₂ + 4OH ⁻	Pt(OH) ₆ ⁻² + 2e ⁻	0.1 to 0.4
2NH ₂ OH + 2OH ⁻	N ₂ H ₄ + 4H ₂ O + 2e ⁻	0.11
Mn(OH) ₂ + OH ⁻	Mn(OH) ₃ + e ⁻	-0.15
Pt - 2OH ⁻	Pt(OH) ₂ + 2e ⁻	0.15
Co(OH) ₂ + OH ⁻	Co(OH) ₃ + e ⁻	0.17
PuO ₂ OH + OH ⁻	PuO ₂ (OH) ₂ + e ⁻	0.234
PbO(tr) + 2OH ⁻	PbO ₂ + H ₂ O + 2e ⁻	0.247
I - 6OH ⁻	IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0.26
Ag - 2SO ₃ ⁻²	Ag(SO ₃) ₂ ⁻³ + e ⁻	0.295
ClO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.33
2Ag - 2OH ⁻	Ag ₂ O + H ₂ O + 2e ⁻	0.345
ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻	ClO ₄ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.36
Ag - 2NH ₃	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ + e ⁻	0.373
TeO ₃ ⁻² + 2OH ⁻	TeO ₄ ⁻² + H ₂ O + 2e ⁻	ca. 0.4
4OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0.401
OH ⁻	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + e ⁻	0.413
2Ag - CO ₃ ⁻²	Ag ₂ CO ₃ + 2e ⁻	0.47
I - 2OH ⁻	IO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.485
Ni(OH) ₂ + 2OH ⁻	NiO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻	0.490
AtO ⁻ + 4OH ⁻	AtO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0.5
MnO ₂ (pyrolusite) + 4OH ⁻	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻	0.588
MnO ₂ + 4OH ⁻	MnO ₄ ⁻² + 2H ₂ O + 2e ⁻	0.60
RuO ₄ ⁻²	RuO ₄ ⁻ + e ⁻	0.6
Ag ₂ O + 2OH ⁻	2AgO + H ₂ O + 2e ⁻	0.607
Br - 6OH ⁻	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0.61
ClO ⁻ + 2OH ⁻	ClO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.66
IO ₃ ⁻ + 3OH ⁻	H ₃ IO ₆ ⁻³ + 2e ⁻	0.7
Fe(OH) ₃ + 5OH ⁻	FeO ₄ ⁻² + 4H ₂ O + 3e ⁻	0.72
N ₂ H ₄ + OH ⁻	2NH ₂ OH + 2e ⁻	0.73
2AgO + 2OH ⁻	Ag ₂ O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻	0.739
Br - 2OH ⁻	BrO + H ₂ O + 2e ⁻	0.761
3OH ⁻	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.878
Cl - 2OH ⁻	ClO + H ₂ O + 2e ⁻	0.89
Xe - 7OH ⁻	HXeO ₄ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0.9
HXeO ₄ ⁻ + 4OH ⁻	HXeO ₆ ⁻³ + 2H ₂ O + 2e ⁻	-0.9
Cu(CN) ₂	Cu ⁺² + 2CN ⁻ + e ⁻	1.103
ClO ₂	ClO ₂ (g) + e ⁻	1.16
O ₂ + 2OH ⁻	O ₂ (g) + H ₂ + 2e ⁻	1.24
OH ⁻	OH(g) + e ⁻	2.02

Source: Unless otherwise noted, all values are from A. J. de Berthune and N. A. S. Loud, "Standard Aqueous Potentials and Temperature Coefficients at 25 °C," C. A. Hampel, Skokie, Ill., 1964. Used with permission.

Under each element are listed, in order of decreasing *emf* (i.e., from the most active to the most noble), the *emf*'s associated with the oxidation-reduction reactions of each element. Those marked B will be found in the basic solutions section

Actinium	Bromine	Chromium	-0.529
+2.6	-0.61B	-1.48B	Germanium
Aluminum	-0.761B	-1.34B	+1.03B
-2.33B	-1.0652	-1.27B	+0.15
-2.30B	-1.087	-0.744	Gold
-2.069	-1.52	-0.408	-0.655
-1.662	-1.595	-0.13B	-0.87
Americium	-1.763	-1.33	-0.956
-2.320	Cadmium	Cobalt	-1.00
-1.261	-1.175B	-0.73B	-1.45
-1.639	-1.028B	-0.64B	-1.498
-1.694	-0.809B	-0.277	-1.691
-1.721	-0.74B	-0.108B	Hafnium
-2.18	-0.613B	-0.17B	+2.50B
Antimony	+0.4029	-1.808	+1.70
-0.66B	-0.3516	Copper	Holmium
+0.510	Calcium	-0.89B	-2.77B
-0.152	+3.02B	-0.429B	-2.319
-0.479	-2.866	+0.358B	Hydrogen
-0.581	Carbon	+0.27B	-2.9345B
Arsenic	+0.970B	+0.1852	+2.25
+0.68B	+0.330	+0.12B	+2.1065
+0.675B	+0.199	+0.080B	+0.82806B
+0.607	-0.056	-0.033	+0.0034
-0.2476	-0.1316	-0.137	0.0000
-0.560	-0.23	-0.153	-0.0004
Astatine	-0.373	-0.337	Indium
0.0B	-0.52	-0.521	+1.00B
-0.2	-0.588	-0.538	+0.343
-0.5B	-0.6994	-0.640	Iodine
0.7	-0.731	-0.86	-0.26B
-1.4	-0.77	-1.103B	-0.485B
Barium	-1.18	Dysprosium	-0.5355
2.99B	Cerium	+2.78B	-0.536
2.906	+2.87B	+2.353	-0.7B
2.81B	+2.483	Erbium	-1.056
Berkelium	-1.61	+2.75B	-1.195
-1.6	Cesium	+2.296	-1.45
Beryllium	+2.923	Europium	-1.644
+2.63B	Chlorine	+2.83B	Iridium
+2.613B	-0.33B	+2.407	-0.098B
+1.847	-0.36B	+0.429	-0.77
Bismuth	-0.66B	Fluorine	-0.99
+0.46B	-0.89B	-2.15	-1.017
-0.160	-1.16B	-2.87	Iron
-0.320	-1.21	-3.06	+0.95B
-1.593	-1.230	Gadolinium	+0.877B
Boron	-1.275	-2.82B	+0.756B
+1.79B	-1.3595	-2.397	+0.715B
+0.8698	-1.63	Gallium	+0.56B
+0.869	-1.645	-1.219B	+0.4402

-0.36	Molybdenum	-0.262B	-0.49B
-0.72B	-1.05B	+0.245B	-0.65
-0.771	-0.20	-0.13	-0.80
-2.20	Neodymium	-0.076B	-1.52
Lanthanum	-2.84B	-0.401B	Potassium
-2.90B	-2.431	-0.413B	+2.925
-2.522	Neptunium	-0.6824	Praseodymium
Lead	-1.856	-0.71	-2.85B
-0.93B	-0.147	-0.878B	-2.462
-0.580B	-0.75	-1.185	2.86
+0.540B	-1.15	-1.229	Promethium
-0.509B	Nickel	-1.24B	-2.84B
-0.365	-1.04B	-1.495	-2.423
-0.3588	-0.830B	-1.776	Protactinium
-0.3505	-0.72B	-2.02B	-1.0
-0.284	-0.476B	2.07	Radium
-0.268	-0.45B	-2.422	-2.916
-0.126	-0.250	2.85	Rhenium
-0.247B	-0.490B	Palladium	-0.594B
-1.455	1.678	-0.07B	-0.584B
1.682	Niobium	0.60	-0.577B
Lithium	-1.099	0.62	-0.2513
-3.045	+0.644	0.987	-0.362
Lutetium	Nitrogen	1.288	-0.510
-2.72B	-3.40	Phosphorus	Rhodium
+2.255	-3.09	-2.05B	0.04B
Magnesium	-0.970B	-1.565B	-0.431
+2.690B	-0.330	-1.12B	0.80
-2.363	-0.23	-0.89B	-0.87
Manganese	0.01B	+0.508	Rubidium
-1.55B	0.11B	-0.499	-2.925
-1.50B	0.373	-0.276	Ruthenium
+1.48B	0.387	-0.063	0.6B
-1.180	0.695	Platinum	0.601
+0.05B	-0.712	-0.327	Samarium
0.15B	0.73B	-0.297	-2.83B
-0.564	0.77	0.1B	-2.414
-0.588B	-0.803	0.15B	-1.15
-0.60B	0.86	0.581	Scandium
1.23	-0.94	0.68	-2.61B
-1.51	-0.96	0.73	-2.077
1.51	1.00	0.98	Selenium
1.695	1.03	1.1	-0.92B
Mercury	-1.07	1.2	-0.399
-0.69B	1.275	Plutonium	-0.366B
+0.37B	-1.29	-2.42B	-0.05B
+0.0405	1.35	-2.031	-0.740
+0.038	-1.42	-0.963B	-1.15
-0.098B	-1.96	0.234B	Silicon
-0.1397	2.65	0.93	-1.697B
-0.223	Osmium	0.97	+1.24
-0.2676	0.015B	1.04	+0.857
-0.6151	-0.85	1.15	-0.102
0.788	Oxygen	Polonium	Silver
0.920	-0.563B	-1.00	-0.66B

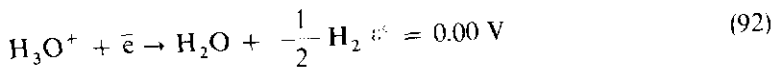
+0.31B	-0.142	+0.343B	-0.330
+0.1518	-0.172	-0.3363	-0.62
+0.017B	-0.23	+0.05B	Vanadium
-0.017	-0.3572	-1.25	+1.186
-0.0713	-0.400	Thorium	+1.154B
-0.2222	-0.450	+2.48B	-0.256
-0.295B	-0.51	-1.899	+0.254
-0.345B	-0.57	Thulium	-0.359
0.354	-0.77	+2.74B	-1.00
-0.373B	-1.23	+2.278	Xenon
-0.464	-2.01	Tin	-0.9B
-0.47B	Tantalum	-0.93B	-0.9B
-0.486	+0.812	+0.909B	-1.8
0.546	Technetium	-0.87B	-2.3
-0.564	-0.4	+0.25	-3.0
-0.607B	-0.6	-0.136	Ytterbium
0.643	0.7	-0.15	+2.73B
-0.654	Tellurium	Titanium	+2.267
-0.739B	-1.143B	+1.628	+1.21
0.7991	-0.739	+1.191	Yttrium
1.980	-0.718	+0.882	-2.81B
Sodium	+0.57B	+0.369	+2.372
+2.714	-0.4B	-0.099	Zinc
Strontium	-0.529	Tungsten	+1.405B
-2.888	0.559	-1.05B	+1.26B
-2.88B	1.02	+0.090	+1.245B
Sulfur	Terbium	Uranium	+1.215B
-1.12B	-2.79B	+2.39B	-1.06B
-0.93B	+2.391	+2.20B	+1.04B
-0.571B	Thallium	+2.17B	+0.7628
0.447B	+0.90B	+1.789	Zirconium
+0.22	+0.752	+1.618B	+2.36B
+0.082	+0.658	+0.607	+1.529
-0.08B	+0.5568	-0.05	

3- تنطبق معادلة نيرنست (Nernst equation) على القوة الدافعة الكهربائية لتفاعلات النصف وتفاعلات الأكسدة والاختزال الكلية :

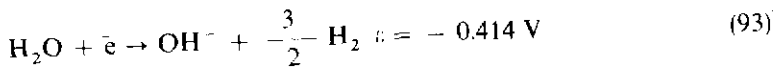
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n} \ln \frac{\Pi \text{ products}}{\Pi \text{ reactants}} \quad (91)$$

اذ تمثل E° القوة الدافعة الكهربائية حين يكون لجميع النوعيات نشاطاً مساوياً وحدة واحدة ويمثل Π حاصلات الضرب الاعتيادية للنشاطات مرفوعة للقوة المتطابقة مع النسب المكونة للتفاعل (كما في K_{sp} ، K_{eq} ، مثلاً) .

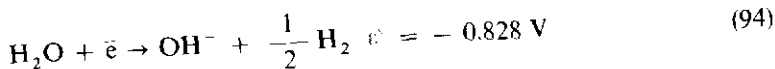
- 4- تكون التفاعلات تلقائية اذ انتج عنها تناقص في الطاقة الحرة (ΔG اقل من صفر) يمثل ذلك احد متطلبات قانون الديناميكا الحرارية الثاني . تكون دائماً تفاعلات الاكسدة والاختزال التي تصاحب بقوة دافعة كهربائية اكبر من صفر (اكبر من صفر) تلقائية .
- 5- في المحاليل يكون لتفاعلي النصف اهمية خاصة :
- (أ) اختزال الهيدروجين في الماء او في ايونات الهيدرونيوم :
حامض H_3O^+ مولاري واحد :



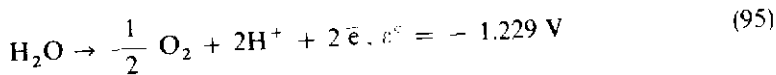
المحلل المتعادل :



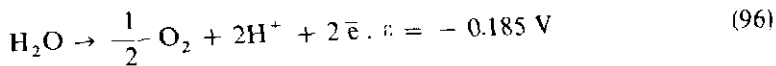
محلل قاعدي مولاري واحد :



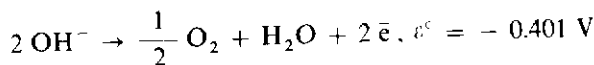
(ب) اكسدة الاوكسجين في الماء او في ايونات الهيدروكسيد :
محلل حامضي مولاري واحد :



المحلل المتعادل :



محلل قاعدي مولاري واحد :



تحدد هذه التفاعلات الاستقرار الديناميكي الحراري للنوعية في المحلول المائي .

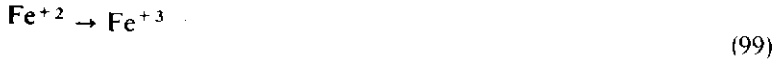
- 6- في حساب القوة الدافعة الكهربائية لخطوة القفز (skip-step) في هذه الحالة

تمثل التحول من حالة اكسدة واطئة الى حالة اكسدة عالية بدون المورفي حالة الاكسدة الوسطية (للنوعيات المتعددة التكافؤ . من الضروري ان يؤخذ بنظر الاهتمام التغير الكلي في الطاقة الحرة .

لنفترض ان القوة الدافعة الكهربائية لأكسدة Fe الى Fe²⁺ وأكسدة Fe²⁺ الى Fe³⁺ معروفة ونرغب في حساب القوة الدافعة الكهربائية لخطوة القفز من Fe الى Fe³⁺ :



$$E^{\circ} = 0.44, \Delta G = - 2 \times 0.44 \times F$$



$$E^{\circ} = - 0.77, \Delta G = - 1 \times - 0.77 \times F$$

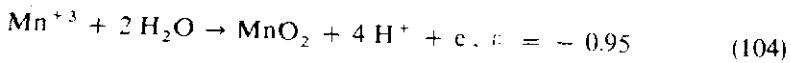
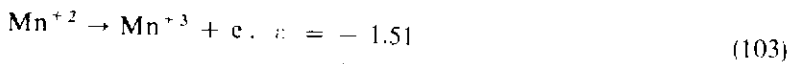
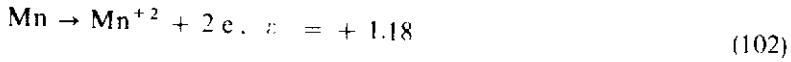


$$\Delta G = - 0.11 \cdot F$$

$$E = - \frac{\Delta G}{n \cdot F} = - \frac{0.11}{3} = 0.04 \text{ V} \quad (101)$$

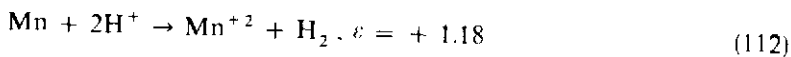
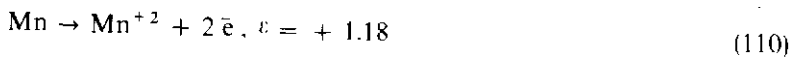
ومع أن القوة الدافعة الكهربائية لا يمكن جمعها . لكنه يمكن عمل ذلك بالنسبة للطاقت الحرة مما يسمح في حساب emf الكلية للتغير الإلكتروني الثلاثي .

7 . تعد مخططات القوة الدافعة الكهربائية مفيدة في تلخيص كميات كبيرة من المعلومات عن الديناميكا الحرارية حول حالات أكسدة العنصر بطريقة مناسبة . فمثلاً . يمكن أن تؤخذ تفاعلات النصف الآتية من الجدول (6 6) :



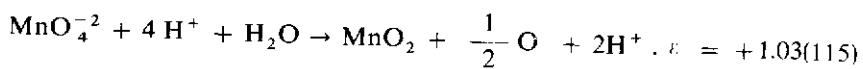
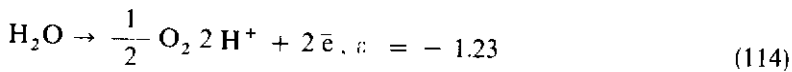
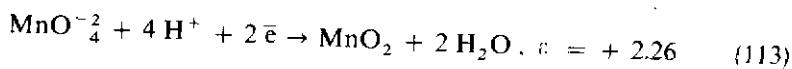
(94) . اذ تعطي اقل من القوة الدافعة الكهربائية المؤكسدة اللازمة للنوعية كي تعمل على اختزال الهيدروجين :

محلول حامضي مولاري واحد . ϵ اكبر من صفر . محلول متعادل . ϵ اكبر من 0.414 + . محلول قاعدي مولاري واحد . ϵ اكبر من 0.828 + . للمغنيز . تمثل حالة الاكسدة الوحيدة غير المستقرة بهذه الطريقة في الحالة Mn^0 :



تعطي المعادلات (95) و(96) و(97) القوة الدافعة الكهربائية لأكسدة الاوكسجين . اذ تمثل اقل قيمة من القوة الدافعة الكهربائية المختزلة اللازمة للنوعية كي تعمل على اكسدة الاوكسجين :

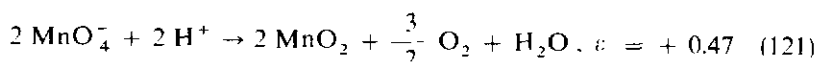
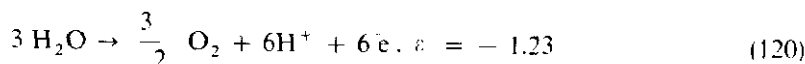
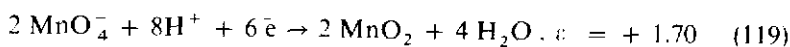
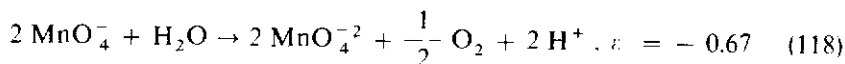
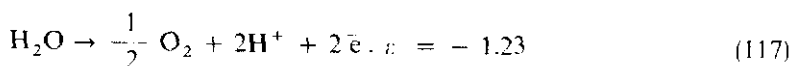
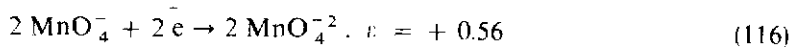
محلول حامضي مولاري واحد . ϵ اكبر من + 1.229 . محلول متعادل . ϵ اكبر من + 0.815 : محلول قاعدي مولاري واحد . ϵ اكبر من + 0.401 . هناك العديد من حالات الاكسدة للمغنيز التي تختزل بالماء . لكن ايون المغنات (ion manganese) مثالياً لذلك :



يمكن بسهولة تعيين النوعيات التي تختزل اوتؤكسد الماء في مخططات القوة الدافعة الكهربائية . كما هو مبين في مثال المغنيز . فمثلاً . في المحلول الحامضي . ينتج عن جميع القوى الدافعة الكهربائية الموجبة اختزال بالنوعيات الواقعة الى جهة اليسار من تلك القيمة للقوة الدافعة الكهربائية . وينتج عن جميع القيم التي تكون سالبة اكثر من - 1.229

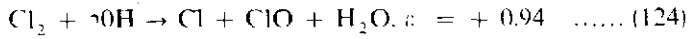
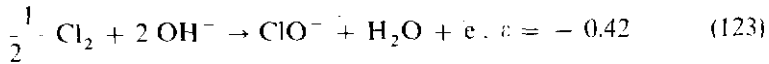
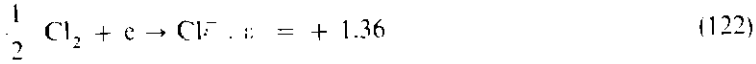
أكسدة بواسطة النوعيات الواقعة الى جهة اليمين من تلك القيمة . يظهر مخطط المنغيز للمحلول الحامضي انعدام استقرار النوعيات الآتية :

Mn^{0} (يتأكسد الى Mn^{+2}) . Mn^{+3} . Mn^{+2} يختزل الى (Mn^{+2}) . MnO_4^{-2} . MnO_2 (يختزل الى MnO_2) . كذلك ينبغي اختبار القوى الدافعة الكهربائية لخطوة قفز التفاعلات الممكنة التي تؤدي الى انعدام الاستقرار . وهكذا . مع ان الماء لا يختزل الى MnO_4^{-2} الى MnO_4^{-} لكن القوة الدافعة الكهربائية لخطوة قفز MnO_4^{-} الى $(+1.70) MnO_2$ كافية بدرجة كبيرة تسمح في حدوث التفاعل :

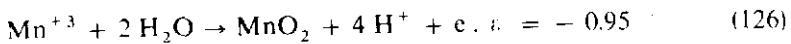
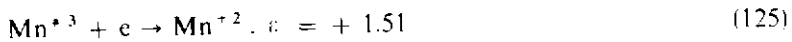


في هذا المثال . يمكن أن يعد ايون MnO_4^{-2} نوعية ذات طاقة حرة عالية تعمل كحاجز للاختزال الى MnO_4^{-} . ونظراً لكون الاختزال ثلاثي الالكترون يؤدي الى تناقص في الطاقة الحرة الكلية . فان MnO_4^{-2} يتبع طريقاً جانبياً .

يحدث التفكك التلقائي حين تكون النوعية عاملاً مختزلاً جيداً . وفي الوقت نفسه عاملاً مؤكسداً جيداً . فمثلاً . يتفكك Cl_2 في المحلول القاعدي تلقائياً الى الايونين Cl^- و ClO^- :



يمكن بسهولة تعيين النوعيات الحساسة للتفكك التلقائي في مخطط القوة الدافعة الكهربائية . كما هو مبين للمغنيز . يتمثل السلوك الاعتيادي للعنصر (حين لا تكون الوضعية معقدة بالتفكك التلقائي) بتناقص قيم القوة الدافعة الكهربائية بصورة ثابتة من اليسار الى اليمين . تقع العوامل المختزلة على جهة اليسار والعوامل المؤكسدة الجيدة على جهة اليمين . وتقع النوعيات المستقرة في الوسط . عندما يتشوش هذا التغير التدريجي من القيم الموجبة اكثر الى القيم السالبة اكثر . يحدث التفكك التلقائي . للمغنيز في المحلول الحامضي يحدث مثل هذا التشوش عند الايونين Mn^{+3} و MnO_4^{2-} . لذلك يلاحظ أن كلا الايونين غير مستقران لانهما يختزلان بالماء . ولكن حتى لو كانا مستقرين من هذه الناحية فانهما يكونان غير مستقرين نتيجة لتفاعلات التفكك التلقائي :

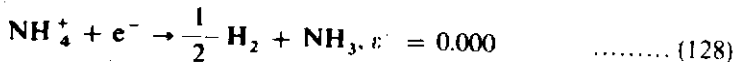


تشتمل التطبيقات الاخرى للقوى الدافعة الكهربائية على افتراض تفاعلات الاكسدة والاختزال الممكنة من ناحية الديناميكا الحرارية (مثل هل يؤكسد Sn^{+4} ايون Fe^{+2} الى ايون Fe^{+3}) واستقرار حالات الاكسدة من خلال تكوين المعقدات

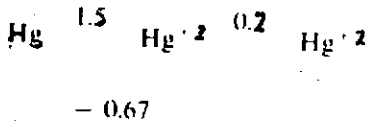
للشرح التفصيلي لهذا الموضوع يمكن للقارئ الاستعانة بكتاب الكيمياء التوافقية تأليف د . عصام جرجيس سلومي .

ب - الكيمياء الكهربائية في المحاليل الالامائية :

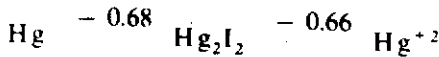
لقد شرحنا في اعلاه الكيمياء بدلالة المحاليل المائية . اما بالنسبة للمحاليل الالامائية فان القواعد نفسها تنطبق بصورة متساوية . نتيجة للاختلاف في طاقات التمدوب . قد تتغير قيم القوة الدافعة الكهربائية بدرجة كبيرة عن تلك القيم الملاحظة في المحلول المائي اضافة الى ذلك . تتغير صفة الاكسدة والاختزال للقوة الدافعة الكهربائية مع تغير السلوك الكيميائي للمذيب . نتيجة لهذين التأثيرين . يمكن في الغالب اجراء تلك التفاعلات في المذيب الالامائي التي يستحيل اجراؤها في الماء . على سبيل المثال . يعد كل من الصوديوم والبريليوم فعالين جداً بحيث لا يمكن طلاؤهما كهربائياً (electroplated) في المحلول المائي . لكنه يمكن طلاء البريليوم كهربائياً في محلول الامونيا ويطلى الصوديوم كهربائياً في محلول البيريدين . وليس هناك قيم ديناميكية حرارية لاعطاء جدول كامل من قيم القوة الدافعة الكهربائية لجميع المذيبات غير الماء . على أية حال . لقد جمع جولي (Jolly) مثل هذا الجدول لسائل الامونيا (الجدول 6 7) . استعمل قطب الهيدروجين نقطة مرجع لاستحداث المقياس . كما في حالة الماء :



يبين المثال الآتي توضيحاً كافياً لتطبيق قيم القوة الدافعة الكهربائية في سائل الامونيا . يتمثل مخطط القوة الدافعة الكهربائية للزئبق في المحلول الحامضي . كالآتي :



ويكون المخطط ليوديد الزئبقوز العديم الذوبان . كالآتي :



يتضح بسهولة ان ايون الزئبقوز (الايون الحراوفي Hg_2I_2) غير مستقر بالنسبة للتفكك الذاتي في الامونيا عكس ما هو عليه من استقرار في الماء .

جدول 6-7 - القوة الدافعة الكهربية المؤكسدة في سائل الامهنا عند درجة 25 م

Table 7.7 (Continued)

Half reaction	Acid solutions	E°
$\frac{1}{2}H_2 + NH_3$	$\longrightarrow NH_4^+ + e^-$	0.00
2Br	$\longrightarrow Br_2 + 2e^-$	1.73
2I	$\longrightarrow I_2 + 2e^-$	1.26
e^- (am)	$\longrightarrow e^-$	1.95
Half reaction	Base solutions	E°
$\frac{1}{2}H_2 + NH_2^-$	$\longrightarrow NH_3 + e^-$	1.59
Li + NH_2^-	$\longrightarrow LiNH_2 + e^-$	2.70
Na + NH_2^-	$\longrightarrow NaNH_2 + e^-$	2.02
K	$\longrightarrow K^+ + e^-$	2.04
Rb	$\longrightarrow Rb^+ + e^-$	2.06
Cs	$\longrightarrow Cs^+ + e^-$	2.08
Ca + $2NH_2^-$	$\longrightarrow Ca(NH_2)_2 + 2e^-$	2.83
Mn + $4NH_2^-$	$\longrightarrow Mn(NH_2)_4 + 2e^-$	~ 1.7
Ni + $4NH_2^-$	$\longrightarrow Ni(NH_2)_4 + 2e^-$	~ 1.3
Cu + $3NH_2^-$	$\longrightarrow Cu(NH_2)_3 + e^-$	~ 1.4
Cu + $3NH_2^- + NH_2^-$	$\longrightarrow Cu(NH_2)_4 + e^-$	~ 0.0
Ag + $2NH_2^-$	$\longrightarrow Ag(NH_2)_2 + e^-$	~ 1.0
Zn + $4NH_2^-$	$\longrightarrow Zn(NH_2)_4 + 2e^-$	~ 1.8
Cd + $4NH_2^-$	$\longrightarrow Cd(NH_2)_4 + 2e^-$	~ 1.4
3Hg + $6NH_2^-$	$\longrightarrow Hg_3N_2 + 4NH_3 + 6e^-$	~ 1.1
Tl + $2NH_2^-$	$\longrightarrow Tl(NH_2)_2 + e^-$	~ 1.3
Pb + $3NH_2^-$	$\longrightarrow Pb(NH_2)_3 + e^-$	~ 1.4
$2NH_2^-$	$\longrightarrow N_2H_4 + 2e^-$	~ 0.7
$3N_2H_4 + 12NH_2^-$	$\longrightarrow N_3^- + 12NH_3 + 10e^-$	~ 1.8
$9NH_3$	$\longrightarrow N_3^- + 6NH_3 + 8e^-$	~ 1.4
$2N_2$	$\longrightarrow 2N_2 + 2e^-$	~ 2.7
$6NH_3$	$\longrightarrow N_2 + 4NH_3 + 6e^-$	1.55
$N_2H_4 + 4NH_2^-$	$\longrightarrow N_2 + 4NH_3 + 4e^-$	~ 2.0
$N_2 + OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow N_2O + NH_3 + 2e^-$	0.95
$2N_3^- + 3OH^- + 3NH_2^-$	$\longrightarrow 3N_2O + 3NH_3 + 8e^-$	~ 0.0
$N_2O + OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow 2NO + NH_3 + 2e^-$	0.55
$NO + OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow NO_2^- + NH_3 + e^-$	~ 1.6
$N_2O_2^{-2} + 2OH^- + 2NH_2^-$	$\longrightarrow 2NO_2^{-2} + 2NH_3 + 4e^-$	~ 0.8
$N_2 + 4OH^- + 4NH_2^-$	$\longrightarrow 2NO_2^{-2} + 4NH_3 + 4e^-$	~ 0.8
NO_2^{-2}	$\longrightarrow NO_2^- + e^-$	~ 0.5
$2NO_2^-$	$\longrightarrow N_2O_4 + 2e^-$	~ 1.6
$N_2O_4 + OH^- + 2NH_2^-$	$\longrightarrow 2NO_3^- + 2NH_3 + 2e^-$	~ 2.0
$NO_2^- + OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow NO_3^- + NH_3 + 2e^-$	~ 0.2
$NO_2^{-2} + OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow NO_3^- + NH_3 + 3e^-$	~ 0.0
$N_2 + 6OH^- + 6NH_2^-$	$\longrightarrow 2NO_3^- + 6NH_3 + 10e^-$	~ 0.14
$OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + NH_3 + 2e^-$	+ 0.06
2F	$\longrightarrow F_2 + 2e^-$	3.50
2Cl	$\longrightarrow Cl_2 + 2e^-$	1.91
Cl ₂ + $2NH_2^-$	$\longrightarrow NH_4Cl + NH_3 + e^-$	~ 2.1
Cl ⁻ + $2NH_2^-$	$\longrightarrow NH_4Cl + NH_3 + 2e^-$	~ 0.1
NHCl ⁻ + $3OH^- + NH_2^-$	$\longrightarrow ClO_3^- + 2NH_3 + 4e^-$	~ 0.2
Cl ⁻ + $3OH^- + 3NH_2^-$	$\longrightarrow ClO_3^- + 3NH_3 + 6e^-$	~ 0.13
2Br	$\longrightarrow Br_2 + 2e^-$	1.26
2I	$\longrightarrow I_2 + 2e^-$	1.26
e^- (am)	$\longrightarrow e^-$	1.95

Source: All values from W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 33, 512 (1956). Used with permission.

Half-reaction $\text{H}_2 \cdot \text{NH}_3$	Acid solutions $\text{NH}_4^+ \cdot e^-$	E° 0.00
Li	$\text{Li}^+ \cdot e^-$	-2.34
Na	$\text{Na}^+ \cdot e^-$	-1.89
K	$\text{K}^+ \cdot e^-$	-2.04
Rb	$\text{Rb}^+ \cdot e^-$	-2.06
Cs	$\text{Cs}^+ \cdot e^-$	-2.08
Mg	$\text{Mg}^{+2} \cdot 2e^-$	-1.74
Ca	$\text{Ca}^{+2} \cdot 2e^-$	-2.17
Sr	$\text{Sr}^{+2} \cdot 2e^-$	-2.3
Ba	$\text{Ba}^{+2} \cdot 2e^-$	-2.2
Mn	$\text{Mn}^{+2} \cdot 2e^-$	-0.56
Fe	$\text{Fe}^{+2} \cdot 2e^-$	~0.0
Co	$\text{Co}^{+2} \cdot 2e^-$	~0.0
Co ⁺⁺	$\text{Co}^{+3} \cdot e^-$	~0.6
Ni	$\text{Ni}^{+2} \cdot 2e^-$	~0.1
Cu	$\text{Cu}^+ \cdot e^-$	0.36
Ag	$\text{Ag}^+ \cdot e^-$	0.44
Zn	$\text{Zn} \cdot 2e^-$	0.76
Cd	$\text{Cd}^{+2} \cdot 2e^-$	0.54
2Hg	$\text{Hg}_2^{+2} \cdot 2e^-$	~0.2
Hg ₂ ⁺⁺	$2\text{Hg}^{+2} \cdot 2e^-$	~1.5
Hg	$\text{Hg}^{+2} \cdot 2e^-$	~0.2
2Hg · 2I ⁻	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \cdot 2e^-$	0.67
Hg ₂ I ₂	$2\text{Hg}^{+2} \cdot 2\text{I}^- \cdot 2e^-$	0.68
Tl	$\text{Tl}^+ \cdot e^-$	0.66
Pb	$\text{Pb}^{+2} \cdot 2e^-$	0.25
2NH ₃	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}^+ \cdot 2e^-$	-0.28
3N ₂ H ₄	$2\text{N}_2 \cdot 12\text{H}^+ \cdot 10e^-$	~0.9
2N ₂ ⁻	$3\text{N}_2 \cdot 2e^-$	~0.1
2NH ₃	$\text{N}_2 \cdot 6\text{H}^+ \cdot 6e^-$	~2.7
3NH ₃	$\text{N}_2 \cdot 9\text{H}^+ \cdot 8e^-$	0.04
N ₂ H ₄	$\text{N}_2 \cdot 4\text{H}^+ \cdot 4e^-$	~0.4
N ₂ · OH ⁻	$\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot 2e^-$	~0.4
2N ₃ ⁻ · 3H ₂ O	$3\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}^+ \cdot 8e^-$	1.82
N ₂ O · OH ⁻	$2\text{NO} \cdot \text{H}^+ \cdot 2e^-$	~0.7
NO · OH ⁻	$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}^+ \cdot e^-$	1.64
NH ₃ · 2OH ⁻	$\text{NO}_2^- \cdot 5\text{H}^+ \cdot 6e^-$	~0.6
N ₂ O ₂ ⁻² · 2OH ⁻	$2\text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}^+ \cdot 2e^-$	~0.7
N ₂ · 4OH ⁻	$2\text{NO}_2^- \cdot 4\text{H}^+ \cdot 4e^-$	~1.1
NO ₂ ⁻²	$\text{NO}_2^- \cdot e^-$	~1.8
2NO ₂ ⁻	$\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2e^-$	~0.5
N ₂ O ₄ + 2OH ⁻	$2\text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}^+ \cdot 2e^-$	~1.6
NO ₂ ⁻ + OH ⁻	$\text{NO}_3^- \cdot \text{H}^+ \cdot 2e^-$	0.2
NO ₂ ⁻² + OH ⁻	$\text{NO}_3^- \cdot \text{H}^+ \cdot 3e^-$	~0.9
N ₂ + 6OH ⁻	$2\text{NO}_3^- \cdot 6\text{H}^+ \cdot 10e^-$	~0.8
2F ⁻	$\text{F}_2 \cdot 2e^-$	1.17
2Cl ⁻	$\text{Cl}_2 \cdot 2e^-$	3.50
Cl ₂ + 2NH ₃	$2\text{ClNH}_2 \cdot 2\text{H}^+ + 2e^-$	1.91
Cl ⁻ + NH ₃	$\text{ClNH}_2 \cdot \text{H}^+ + 2e^-$	~0.9
NH ₂ Cl + 3OH ⁻	$\text{CO}_3^{+2} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + 4e^-$	~1.4
H ₂ O	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 6e^-$	~1.5 ~1.88 ~1.77

تمارين

- 1-6 - وضح اهم العوامل المسؤولة عن قابلية ذوبان المواد الايونية والمواد المستقطبة في الماء .
- 2-6 - استعمل دورة من نوع بورن - هابرو طبقها على الطاقات المختلفة المساهمة في تكوين M^+ و $e(NH_3)_x$ في محاليل الامونيا . ووضح سبب تكون هذه المحاليل فقط مع الفلزات الاكثر فعالية .
- 3-6 - وضح مع ذكر الاسباب المختلفة وباستعمال المعادلات المناسبة سلوك المواد المختلفة في مذيب حامض الكبريتيك .
- 4-6 - ارسم مخطط القوة الدافعة الكهربائية للمغنيز في المحلول القاعدي (استعمل القيم المبينة في الجدول 6-6) . وعين حالات الاكسدة المستقرة ووضح مصدر انعدام الاستقرار لكل نوعية غير مستقرة .
- 5-6 - عين اقوى حامض واقوى قاعدة في الشكل (1-6) .
- 6-6 - ارسم مخطط القوة الدافعة الكهربائية للروثينيوم (Ru) في المحلول الحامضي وعين حالات الاكسدة المستقرة موضحاً مصدر انعدام الاستقرار لكل من الحالات غير المستقرة .

القسم الثاني

- كيمياء العناصر غير الانتقالية -

الفصل السابع

العناصر غير الانتقالية (nontransition elements)

تمثل العناصر غير الانتقالية (الميعة في الشكل 7 - 1) بالعناصر التي تمتلك ترتيباً

	s^1	s^2	$d^x (n = 1 \text{ to } 10; x = 0, 1 \text{ or } 2)$										$d^1 p^1$	$d^2 p^2$	$d^3 p^3$	$d^4 p^4$	$d^5 p^5$	$d^6 p^6$														
1s	1 H																	2 He														
2s 2p	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
3s 3p	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
4s 3d 4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
5s 4d 5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
6s 4f 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7s 5f 6d	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr															

	$f^x (p = 1 \text{ to } 4; x = 0 \text{ or } 1 \text{ (for Th)})$														
*Lanthanide series 4f	57 Ce	58 Pr	59 Nd	60 Pm	61 Sm	62 Eu	63 Gd	64 Tb	65 Dy	66 Ho	67 Er	68 Tm	69 Yb	70 Lu	
**Actinide series 5f	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

شكل 7-1 - تمثل العناصر غير الانتقالية بالمناطق غير المظلة من الجدول الدوري .

الكهرونيًا خارجياً من نوع nsnp ، حيث تكون مجموعة سهل توحيدها من وجهة النظر الكيميائية باستخدام عدد من الفرضيات البسيطة . نشرح في هذا الفصل هذه الفرضيات للعناصر غير الانتقالية باخذها على شكل مجموعة ، اما الدراسة التفصيلية لكيمياء هذه العناصر فستشرح في الفصول القادمة .

من اخذ المكونات النسبية بنظر الاهتمام لبعض المركبات النموذجية التي تكونها العناصر غير الانتقالية ، يتضح وجود كثير من المظاهر عند ترتيب المركبات بالطريقة المبينة في الجدول (7 - 1) . فمثلاً ، هناك حد واضح يفصل بين عناصر الدورة الثانية عن عناصر الدورات الأخرى العالية ، اعتماداً على المركبات التي تكونها . كذلك ، يزداد تكافؤ (عدد الاواصر المفردة التي تكونها) عناصر الدورة الثانية الى التكافؤ الرباعي الذي يمثل اعلى تكافؤ ممكن في هذه الدورة ، ومن ثم يتناقص . ويعكس ذلك هناك زيادة عامة في تكافؤ عناصر الدورات الأخرى . من العنصر الاول الى العنصر الأخير . في حين لا يزيد تكافؤ عناصر الدورة الثانية عن التكافؤ الرباعي . يلاحظ ان تكافؤ عناصر الدورات الأخرى العالية يزيد عن اعلى تكافؤ ممكن للعنصر الاول في العائلة ، على سبيل المثال . مقارنة المركبات التي يكونها كل من النتروجين والاكسجين والفلور مع المركبات التي تكونها الاعضاء الثقيلة في العائلة نفسها .

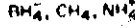
جدول 7 - 1 - المكونات النسبية لبعض مركبات العناصر غير الانتقالية .

Period	Group							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	LiCl	BeCl ₂ ^a	BF ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	
3	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃ ^a	SiF ₄	PH ₃ PF ₃	H ₂ S SCl ₂ SF ₆	HCl ClF ₃	
4	KCl	CaCl ₂	GaCl ₃ ^a	GeF ₂ GeF ₄	AsH ₃ AsF ₃	H ₂ Se SeF ₄ SeF ₆	HBr BrF ₃ BrF ₅	KrF ₂
5	RbCl	SrCl ₂	InCl ₃	SnCl ₂ SnCl ₄	SbH ₃ SbCl ₃	H ₂ Te TeCl ₂ TeF ₆	HI IF ₃ IF ₅	XeF ₂ XeF ₄ XeF ₆

تمثل المنطقة المظلة المركبات الأيونية .

1-7 عناصر الدورة الثانية :

باستثناء العناصر التي تكون مركبات أيونية . يبين الشكل (7 2) الترتيب الهندسي



شكل 7 2 تمثيل تصوري لاتحادات الاوربتالات المهجنة والاوربتالات الذرية في النوعيات المبينة . يمثل التظليل بالخطوط المنفردة كثافة الكترونية مكافئة لالكترون واحد . ويمثل التظليل بالخطوط المقاطعة الكثافة الالكترونية للالكترونات المزدوجة .

للذرات في الجزيئات الغازية لعناصر الدورة الثانية . اذ يتفق ذلك مع البنيات التي تفترضها نظرية تناظر المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي (VSEPR) . تاخذ كل من جزيئة BeCl_2 و HF البنية الخطية (linear structure) . وجزيئة BF_3 بنية المثلث المستوي (trigonal planar) . وجزيئة CH_4 بنية رباعي السطوح (tetrahedral) وجزيئة NH_3 البنية الهرمية (Pyramidal) وتكون جزيئة H_2O منحنية . كما هو مبين في القيم المعطاة في الجدول (7 2) .

يمكن لذرات عناصر الدورة الثانية المترابطة تساهميا (باستثناء الكاربون) ان تكونوا اواصر تساهمية اضافية . وتكون الذرات الواقعة على جهة اليسار من المجموعة الرابعة (BX_3 و BeX_2) غير مشبعة حسب قاعدة الثمانية للويس (Lewis octate rule) .

جدول 7-2 - قياسات البنية لبعض مركبات عناصر الدورة الثانية .

المركب	زاوية MXM (درجة)	مسافة $(M - X)$ انكستروم [$d(M - X)$]
BCl_2	180	1.77
BF_3	120	1.292
CH_4	109.5	1.091
NH_3	107.3	1.008
H_2O	104.52	0.9572
HF	-	0.9170

في حين تمتلك الذرات على جهة اليمين ($FX \cdot OX_2 \cdot NX_3$) اعلى عدد من الالكترونات التي قد يوجد بعض منها بشكل مزدوجات غير مشاركة . وهكذا . تكون المركبات BX_3 و BeX_2 حامضية . في حين تكون المركبات الاخرى قاعدية . يمكن لجميع عناصر الدورة الثانية (باستثناء الكربون) توسيع اعداد تناسقها من خلال تكوين الاواصر التناسقية - التساهمية (Coordinate - covalent bonds) . ويشير البحث في المركبات النموذجية لعناصر الدورة الثانية التي تحتوي على اواصر تناسقية - تساهمية (الجدول 3-7) الى ان العدد التناسقي لايزيد على اربعة مطلقا . وبحسب قاعدة الثمانية للويس . يمكن لعناصر الدورة الثانية ان تأخذ ترتيب الغاز النبيل بتكوين المركبات المتوقعة عن القواعد الاعتيادية للنسب المكونة وتتكون الاواصر التساهمية - التناسقية . في جميع الحالات لايزيد عدد الاواصر المنفردة التي يكونها اي عنصر في هذه الدورة عن اربعة . بغض النظر عن مصدر الالكترونات الناصرية .

كما في حالة المركبات الايونية . اذ يشير الاصطلاح العدد التناسقي للوعيات التساهمية الى عدد المجاورات الاقرب (nearest neighbors)

جدول 7-3 - بعض النوعيات التي تكونها عناصر الدورة الثانية .

المجموعة							نوع التآصر
VII	VI	V	IV	III	II	I	
HF (HF) _x	H ₂ O H ₃ O ⁺	NH ₃ NH ₄ ⁻ H ₃ NBF ₃	CH ₄	BF ₃ BF ₄ ⁻ BF ₃ (OH ₂) H ₃ NBF ₃	BeCl BeCl ₂ (OH ₂) ₂ BeCl ₄ ⁻²	LiCl* Li(NH ₃) ₄ ⁺	تساهمي تناسقي تساهمي

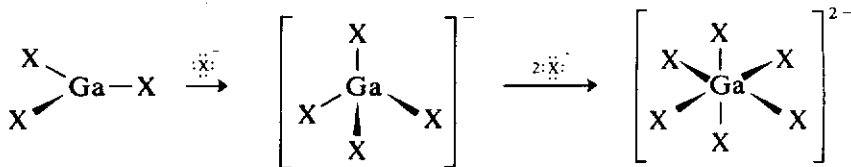
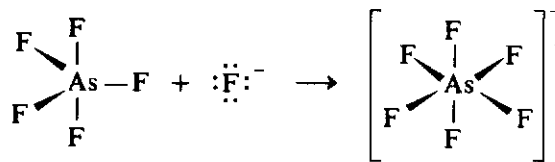
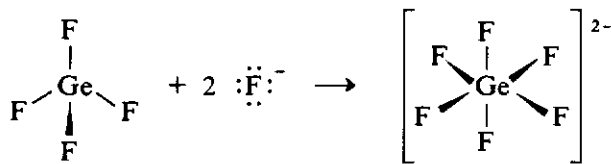
• المركب ايوني

7-2 - عناصر الدورات الاخرى :

بعكس عناصر الدورة الثانية ، يمكن لعناصر الدورات العالية تكوين عدد اكبر من الاواصر المنفردة ، ولهذا ، تأخذ عدداً تناسقياً اعلى . تشير المكونات النسبية لبعض المركبات النموذجية لهذه العناصر المبينة في الجدول (7-1) وفي بعض الحالات تستخدم جميع الالكترونات التكافؤية لتكوين الاواصر المنفردة . وهكذا ، يلاحظ ان لبعض العناصر في المجاميع الخامسة والسادسة والسابعة القدرة على تكوين خمس (AsCl₅ و PF₅) وست (SF₆ و TeF₆) وسبع (IF₇) اواصر منفردة ، على التوالي . ينبغي ان يقارن هذا السلوك مع سلوك المركبات المشابهة لعناصر الدورة الثانية حيث يتناقص التكافؤ الاعتيادي بصورة منتظمة بعد الكربون (NX₃ ، FX ، OX₂) .

تعمل مركبات عناصر الدورة الثالثة والدورات العالية التي تمتلك الترتيب الالكتروني الثماني بشكل قواعد وحوامض لويس تماماً كما في حالة مركبات عناصر الدورة الثانية ، ويبين الجدول (7-4) بعض الامثلة على ذلك ، اي تمثل العناصر في المجموعتين الثانية والثالثة حوامض لويس في حين تمثل عناصر المجاميع الخامسة والسادسة والسابعة قواعد لويس . يمكن لمركبات عناصر هذه الدورات التي قد اخذت اعلى عدد من تكافؤها الاعتيادي ان تكون نوعيات ذات اعداد تناسقية اعلى ، مثال ذلك ، مقارنة GeF₄ و

AsF_4 (الدورة الرابعة) مع GeF_4 و AsF_5 . على التوالي . ففي كلتا هاتين الحالتين يتوسع العدد التناسقي للذرة المركزية بتكوين أصرة تناسقية - تساهمية حيث عملت الذرة المركزية بشكل حامض لويس (انظر الشكل 7 3) . في كلتا الحالتين تحاط الذرة المركزية بستة مزدوجات الكترونية حيث يجب ان يؤدي ذلك الى ترتيب ثماني السطوح للمجاميع المتأصرة (حسب نظرية تناافر المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي) . يمكن لعناصر الدورات العالية ان توسع اعداد تناسقها والوصول الى حالات تكافؤ اعلى ، وبصورة عامة . يكون العدد السداسي اعلى عدد تناسقي تصله هذه العناصر ، علماً بأنه قد يحدث احياناً الحصول على اعداد اكبر ، كما في حالة II_7 . وبغض النظر عن كون الاواصر تساهمية اعتيادية او تساهمية - تناسقية ، يمكن تعيين الترتيب الهندسي لمركبات العناصر غير الانتقالية المتأصرة تساهمياً بحسب فرضيات نظرية تناافر المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي .



شكل 7 3 بالرغم من تكوين الجرمانيوم والارسين والكالسيوم العدد المتوقع من الاواصر المنفردة . يمكن ان تعمل ايضاً بشكل حوامض لويس تجاه قواعد لويس المناسبة وتوسع اعداد تناسقها .

قد يتضح ان قدرة العناصر الثقيلة على تكوين نوعيات ذات اعداد تناسقية عالية تعود الى حجمها الكبيرة ، لكن ذلك لا يمثل العامل الوحيد لوجود الانظمة المتأصرة تساهمياً

الحاوية على ذرة مركزية صغيرة تصاحبها مجاميع كبيرة نسبياً ، كما في حالة BI_4^- . يحدث تكون المركبات والنوعيات ذات اعداد التناسق العالية لعناصر الدورة الثالثة والدورات العالية الاخرى خلال العناصر التي تمتلك اوربتالات قريبة بالطاقة من اوربتالات s و p المستعملة للتأصّر في المركبات واطنة التناسق . يمكن بناء اعلى عدد للاوربتالات المهجنة من اوربتالات s و p ، لكن اضافة مجموعة اوربتالات d المفصلة من ناحية الطاقة يهيء الاساس النظري لتكوين خمسة (dsp^3) وستة (d^2sp^3) اوربتالات تأصّرية . جدول 7-4 - صيغ بعض النوعيات التي تكونها عناصر الدورة الرابعة .

Bonding type	Group						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Covalent	KCl	CaCl ₂	GaCl ₃ ⁺	GeF ₄	AsH ₃ AsF ₃	H ₂ Se Cl ₂ SeO SeF ₄ SeF ₆	HBr HrF ₂ HrF ₃
Coordinate-covalent		Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	H ₃ NCa(CH ₃) ₃		AsR ₄ ⁺		HrF ₄ ⁺ HrF ₄ ⁻
		Cu(OH) ₂ ²⁺	CaF ₆ ⁴⁻ GaF ₄ (NH ₃) ₂ Ga(OH ₂) ₆ ³⁺	GeF ₆ ²⁻ GeCl ₆ ²⁻	AsF ₆ ⁻		

يمكن وصف النوعيات التي تمتلك ترتيب رباعي السطوح (او تقريباً هذا الترتيب) للالكترونات التكافؤية المشاركة في التأصّر او غير المزدوجة بدلالة اوربتالات sp^3 المهجنة . وهكذا ، تعطي وجهة النظر هذه الوصف المتطابق للنوعيات NH_4^+ ، NH_3 ، CH_4 ، BH_4^- و H_2O . والبنيات المطابقة لمركبات عناصر الدورة الثالثة والدورات الاعلى . فاذا كان تهجين sp^3 يمثل الحالة التكافؤية للذرة المركزية في هذه البنيات ، يمكن للالكترونات التكافؤية المتوفرة ان تتوزع في الاوربتالات المهجنة وتشغل الالكترونات غير المزدوجة اوربتالاً له القدرة على التداخل مع اوربتال آخر في ذرة اخرى (كما هو مبين في الشكل 7-2) في حالة CH_4 ، تمتلك الذرة المركزية اربعة الكترونات تكافؤية في اربعة اوربتالات مهجنة ، وعليه يمكن ان تتكون اربع اواصر . واذا كان الترويجين يمثل الذرة المركزية ، كما في NH_3 ، يزدوج اثنان من الالكترونات التكافؤية الخمسة في اوربتال واحد ويسمى للاوربتالات الثلاثة الاخرى الاتحاد مع اوربتال 1s للهيدروجين لتكوين اواصر سكاماً ، وينبغي ان تكون الجزئية هرمية الشكل مع زاوية آصرة مقاربة جداً لزاوية الآصرة في رباعي

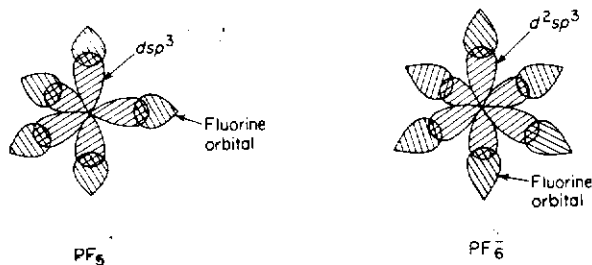
السطوح . ويفسر سبب كون الزاوية اصغر قليلاً في الامونيا (107.5 درجة بدلاً من القيمة 109.5 درجة المتوقعة نظرياً لتهجين sp^3 النقي) الى :

- 1- استعمال مهجن ذي خاصية قليلة من s .
- 2- ادخال تنافرات بروتون - بروتون .
- 3- اخذ تداخلات مزدوج متأصر - مزدوج غير متأصر بنظر الاهتمام .

لقد استعملت هذه الطرق الثلاث لتفسير التمايز بين زاوية الآصرة المتوقعة لتهجين sp^3 النقي وزاوية الآصرة الملاحظة تجريبياً . تتشابه بنية NH_4^+ مع بنية NH_3 باستثناء تداخل اوربتال 1s الفارغ للبروتون مع اوربتال مهجن مملوء على ذرة النتروجين . ويمكن وصف ايون BH_4^- المتشابه الكترونياً وبنائياً مع NH_4^+ و CH_4 بالطريقة نفسها تماماً ، باستثناء تعيين الترتيب الالكتروني كل الكترون تكافؤي واحد الى اوربتالات sp^3 المهجنة الثلاثة على ذرة البورون . اذ تكون هذه الاوربتالات جاهزة للاتحاد مع اوربتالات 1s نصف المملوءة للهيدروجين . ويتحد الاوربتال المهجن الرابع الخالي من الالكترونات على البورون مع اوربتال 1s المملوء للهيدروجين . في جميع طرق الوصف هذه ، ينبغي التذكرا ان

الاوربتالات الجزيئية قد تم بناؤها من الدوال الموجية المهجنة المتوفرة على الذرة المركزية وتوضع الالكترونات المتوفرة في الاوربتالات الجزيئية الاوطأ طاقة الناتجة عن الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية .

تحتاج المناقشة النظرية لتأصر الذرات التي نكوّن نوعيات ذات اعداد تناسقية اعلى من اربعة الى اوربتالات ذرية اكثر من اوربتالات p,s لتكوين العدد اللازم من الاواصر . يبين البحث في الشكل (7 - 4) ان فصوص الاوربتالات المهجنة d^2sp^3 تتجه نحو



شكل 7 - 4 - ذرات الفسفور الخماسية وسداسية التناسق التي تحتاج الى استعمال الاوربتالات المهجنة d^2sp^3 . على التوالي .

زوايا ثنائي الهرم المثلي (trigonal bipyramid) وزوايا ثماني السطوح (octahedral) ، على التوالي . بحسب ذلك ، يحتاج الوصف النظري لجزيئة PF_5 (او النوعيات خماسية التناسق المشابهة) الى تداخل الاوربتالات المهجنة نصف المملوءة مع

الاوربتالات نصف المملوءة لذرة الفلور ، وقد افترض ان الاوربتالات الاخيرة دوال ذرية من P_z لانعدام الاثبات العكسي لمواقع الالكترونات الفراغية الاخرى على ذرة الفلور. يمكن اعطاء وصف مشابه للنوعية PF_5 باستثناء كون الالكترونات التكافؤية الخمسة على ذرة الفسفور غير مزدوجة في خمسة من اوربتالات d^2sp^3 الستة المهجنة ، ويتحد الاوربتال السادس الفارغ مع الاوربتال الذري المملوء على ايون الفلور . وهكذا ، بوجود اوربتالات مهجنة قليلة ، يمكن تفسير بنيات جميع النوعيات المتأصرة تساهمياً التي تكونها العناصر غير الانتقالية .

والخلاصة ، يمكن فهم وتوضيح الكثير من كيمياء العناصر غير الانتقالية حسب النقاط الآتية :

- 1- النقص الالكتروني (electron deficiency) لعناصر المجموعتين الثانية والثالثة .
- 2- وجود المزدوجات الالكترونية غير المشاركة على ذرات العناصر في المجاميع الخامسة والسادسة والسابعة .
- 3- قدرة العناصر في الدورة الثالثة والدورات العالية الاخرى على استعمال جميع الكترونات التكافؤية لتكوين الاواصر .
النقص الالكتروني لهذه البنيات عالية التكافؤ .

يمكن النظر الى تكوين الاواصر التساهمية - التناسقية بانها محاولة الذرات لاشغال مواقع معينة في الجدول الدوري للتغلب على النقص الالكتروني والوصول الى بنية الغاز النبيل . وفي الحالات التي يكون فيها النقص الالكتروني اعلى مايمكن ، تتمكن جزيئات النوع الواحد التداخل بعضها مع بعض لتكوين نظام جزيئي مكثف (مثل Al_2Cl_6) .
وسنبين الدراسات المفصلة لهذه العمليات في الفصول القادمة .

تمارين

- 7 - 1 - بين الاوربتالات المهجنة النموذجية التي تستعملها النوعيات الآتية في التآصر:
 Sn Cl_2 , Te Cl_4 , Ga F_6^{-3} , IF_3 , ClO_3^- , As Cl_3 , $(\text{CF}_3)_2$
- 7 - 2 - ما أهم الاختلافات التي تظهرها عناصر الدورة الثانية عن الدورات الاخرى.
- 7 - 3 - بين مع ذكر الامثلة المناسبة عدد الاواصر المنفردة التي يمكن أن تكونها عناصر الدورة الثانية ووضح سبب ذلك.
- 7 - 4 - كم هو اعلى عدد الاواصر التي تكونها عناصر الدورة الثالثة والدورات العالية الاخرى. وكيف يمكنها أن تزيد من عدد الاواصر التساهمية الاعتيادية لتصل الى هذه الوضعية.
- 7 - 5 - ما النقاط المهمة والتفسيرات اللازمة التي يمكن الاعتماد عليها في وصف وفهم كيمياء العناصر غير الانتقالية.

154

الفصل الثامن

(Hydrogen)

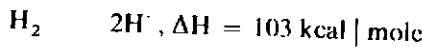
الهيدروجين

يظهر الهيدروجين خواصاً كيميائية وفيزيائية فريدة بسبب الترتيب الالكتروني لحالة استقراره ولأنه أخف واصغر العناصر. ولما كان ترتيب $1s^1$ يمثل ترتيب حالة استقرار الذرة، فإن الترتيبات الالكترونية المستقرة، بحسب تعريف لويس، تتمثل في الحصول على الكترون واحد بالاشتراك مع ذرة اخرى أو باكتساب هذا الالكترون؛ إضافة الى ذلك، يعد البروتون H^+ المشتق من ازالة الالكترون عن ذرة الهيدروجين نوعية كيميائية درست بصورة جيدة. وهكذا، تشير الاعتبارات التكافؤية الى وجوب تكوين ذرة الهيدروجين الى مركبات تحتوي أصرة تساهمية واحدة ومركبات تحتوي على الهيدروجين الايوني وسنلاحظ أن تأثير الاستقطاب لذرات الهيدروجين المتأصرة تساهمياً في بعض المركبات المعينة الحاوية على ذرة شديدة السالبة الكهربائية يؤدي الى ارتباط جزيئي قوي نسبياً. تمثل جزيئة الهيدروجين، H_2 ، أبسط المركبات أو الجزيئات ثنائية الذرة الحاوية على الهيدروجين، وقد شرحنا البنية الجزيئية لهذه الجزيئة في الفصل الثالث.

أن حقيقة امكانية الهيدروجين لفقدان الكترون وتكوين الايون الموجب، H^+ ، تجعله مشابهاً لذرات الفلزات القلوية؛ وتعد قابلية الهيدروجين على اكتساب الكترون لتكوين الايون السالب، H^- ، الذي يمتلك بنية مشابهة لذرة الغاز النبيل الذي يليه احد انواع التفاعلات المهمة المشابهة لتفاعل الهالوجينات. وهكذا، اعتماداً على التشابه الكيميائي، يوضع الهيدروجين في الغالب مع المجموعتين الاولى والسابعة.

8 - 1 - الهيدروجين الذري (Atomic hydrogen)

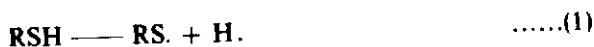
مع أن جزيئة الهيدروجين، H_2 ، تمثل أبسط الاشكال المستقرة للهيدروجين تحت الظروف الاعتيادية، يمكن أن يتكون الهيدروجين الذري من هذه الجزيئة اذا توفرت كمية كافية من الطاقة:



وعند الضغوط الواطئة يكون تفاعل إعادة الاتحاد في الحالة الغازية بطيئاً نسبياً، فثلاً، تمتلك ذرات الهيدروجين عمر نصف مساوياً واحدة عند ضغط 0.2 تورر (torr).

ويحدث الاتحاد بسرعة كبيرة في وجود غاز حامل عند الضغوط العالية أو في وجود بعض الفلزات . مثل البلاتين والبلاديوم والتنجستون ، بسبب امكانية ازالة الطاقة المتحررة عند

تكون جزيئة H_2 . يمكن ان تنفكك جزيئات الهيدروجين حرارياً (عند درجة مقارنة من 2000°) بالتفريغ الكهربائي (electrical discharge) او بالقصف (bombardment) بالالكترونات في مدى طاقة يتراوح بين 10 الى 20 الكترون فولت ويمكن الحصول على ذرات الهيدروجين في المحلول باستخدام طريقتين تقنيتين . فعند تعرض المذيبات الحاوية على الهيدروجين لاشعة تعمل على التأين ، تتكون سلسلة قصيرة العمر من النوعيات الوسطية . تشمل على الالكترونات والايونات والجزيئات المهيجة والجذور الحرة (free radicals) . وتظهر ذرات الهيدروجين في الغالب بين النواتج . كذلك تم الحصول على ذرات الهيدروجين بالتحليل الضوئي (photolysis) للثايولات (thiols)



كما هو متوقع ، يمتلك الهيدروجين الذري خواصاً اختزالية قوية ، اذ تختزل الاكاسيد العالية التكافؤ للفلزات الانتقالية الى المركبات الهيدروكسيدية وتختزل مركبات الفلزات النبيلة الى فلزاتها والايونات الاوكسجينية السالبة (مثل CrO_4^{2-} و MnO_4^-) الى ايونات واطئة التكافؤ (Mn^{+2} , Cr^{+3})

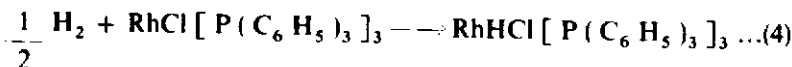
يمكن تنشيط الهيدروجين الجزئي بالاملاح ومعقدات العناصر الانتقالية ومركبات عناصر المجموعة IB والمجموعة IIB (مجموعة عناصر Hg , Cd , Zn) ومجموعة عناصر (Au , Ag , Cu) . وقد افترضت ثلاثة ميكانيكيات عامة لحدوث هذه العملية التي تحفز في الطبيعة : ففي وجود نوعيات اخرى يحدث لجزيئات الهيدروجين انقسام متجانس لتكوين معقدات الهيدريدو (hydrido complexes)



وفي العملية العامة الثانية يتفاعل الهيدروجين الجزئي مع نوعيات في المحلول حيث يشتمل التفاعل على انقسام غير متجانس يضاف الى هذه النوعية كل من ايون الهيدريد وايون الهيدروجين



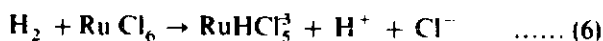
اذ يظهر ان العملية الكلية تكافئة تفاعل الادخال (insertion reaction) ويشتمل احد امثلة هذه العملية على معقد الروديوم $RhCl [P (C_6 H_5)_3]_3$



وتشتمل العملية العامة الثالثة التي ينشط بها الهيدروجين على الانقسام غير المتجانس مع تكوين ايون احادي الهيدريدو :



ومن الامثلة على حدوث هذا التفاعل . كالآتي :

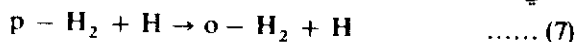


ويظهر كثير من الانظمة الحاوية على ايونات الفلزات الانتقالية نشاطاً محفزاً في تفاعل الهيدروجين مع المواد الاخرى . وهناك عدد من الالبيانات يؤكد ان مثل هذه النوعيات يشتمل على تكون ايونات معقدة فعالة تحتوي على الهيدروجين :

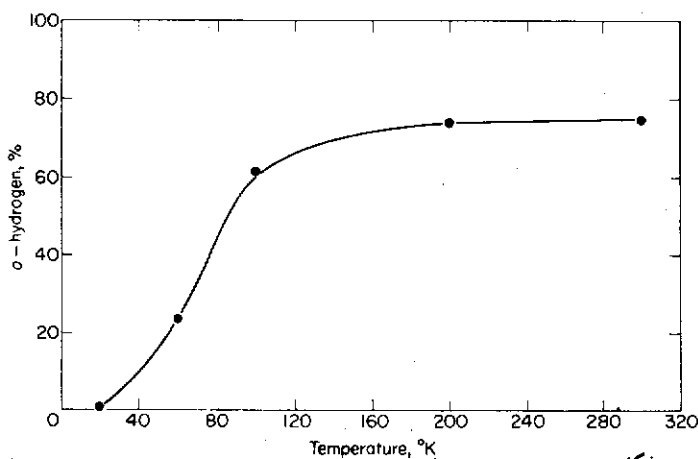
7 - 2 - الهيدروجين الجزيئي (Molecular hydrogen)

شرحنا في الفصل الثالث البنية الالكترونية لجزيئة الهيدروجين . تعطي جميع الجزيئات ثنائية الذرة التي تمتلك النوى المكونة لها على البرم ظاهرة ايسومرية البزم (spin isomerism) . اي ان البرم النووي (nuclear spin) يمكن ان يكون متوازياً (ايسومر اورتو ortho isomer) او متعاكساً (ايسومر بارا para isomer) . يمكن . باستخدام ميكانيك الكم . بيان كون ايسومر اورتو يشغل الحالات الدورانية (rotational states) الفردية فقط ($j = 1, 3, 5 \dots$) . في حين يتحدد ايسومر بارا باشغال الحالات الزوجية ($j = 0, 2, 4 \dots$) . وهكذا . عند اية درجة حرارة معينة . ينبغي ان يحدث الاتزان بين ايسومري اورتو وبارا . ولمعظم الجزيئات ثنائية الذرة التي يتوقع اظهارها لايسومرية البرم . تكون الطاقة الفاصلة بين الحالات الدورانية صغيرة مقارنة مع kT (k = ثابت بولتزمان و T = درجة الحرارة المطلقة) حتى عند درجات الحرارة الواطئة . لكن في حالة جزيئة الهيدروجين التي تمتلك اصغر عزم للقصور الذاتي (of inertia moment) . من بين الجزيئات ثنائية الذرة جميعاً . يكون الفرق في الطاقة بين الحالات كبيراً نسبياً وتشغل الحالات الواطئة فقط عند درجة حرارة الغرفة وتحت هذه الدرجة .

تمثل العينة من غاز الهيدروجين الاعتيادي مزيجاً متوازناً من أورثو وبارا هيدروجين (الشكل 8 - 1). يقترب الجزء من الهيدروجين أورثو اعلى قيمة (75%) عند درجة حرارة الغرفة ، اذ يتوقع ذلك اعتماداً على عدد الطرق التي يمكن بها لبرم الجزئية النووي الاتحاد مع عزمه الزاوي الكلي . ولا يمكن تحول احد الاشكال الى الشكل لآخر كلياً بالحرارة مالم يحدث تفكك كامل ويعاد الاتحاد . وهكذا . يمكن تحفيز التحول من شكل الى آخر بالهيدروجين الذري او مواد بارامغناطيسية اخرى . مثل $NO \cdot O_2$ ومركبات الفلزات الانتقالية . وكلما كانت البارامغناطيسية اكبر كان التحول اسرع . تتمثل طاقة التنشيط للتفاعل الآتي :



بالكمية 7.25 كيلوسعة لكل مول .



شكل 8 - 1 - تعتمد نسبة الميزج من أورثو وبارا هيدروجين على درجة الحرارة .

يمكن زيادة ايسومر بارا في العينة من الهيدروجين الاعتيادي الحاوية على ايسومرات أورثو وبارا بالتبريد في وجود الجاركول (Charcoal) الذي يمثل محفزاً جيداً تحت هذه الظروف . واذا انفصل الميزج عن المحفز وترك ليسخن فان اعادة الكميات النسبية من الايسومرات لا يمكن ان تحدث مالم تضاف مادة بارا مغناطيسية لان عمر النصف للتحول الطبيعي للهيدروجين بارا الى الهيدروجين أورثو يساوي

3 سنوات .

يملك ايسومرا الهيدروجين خواصاً مختلفة قليلاً (الجدول 8-1) مع العلم بانهما متكافئان كيميائياً .

جدول 8-1 - بعض الخواص الفيزيائية للهيدروجين اورثو وبارا .

ايسومرات الهيدروجين	درجة الانصهار (كلفن)	درجة الغليان (كلفن)	الحرارة النوعية الدورانية عند درجة كلفن لكل مول درجة	حرارة الاندماج عند درجة كلفن لكل سرعة مول .
هيدروجين اورثو	13.93	20.41	1.838	28.08
هيدروجين بارا	13.88	20.29	2.186	

8 - 3 - مركبات الهيدروجين :

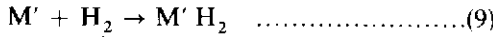
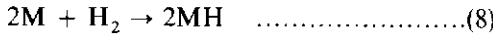
يتحد الهيدروجين مع مختلف العناصر ليكون مركبات مختلفة الخواص . بدرجة كبيرة . (الشكل 8-2) . تكون العناصر ذات السالبية الكهربائية الواطئة جداً . في حدود 1.0 أو أقل . مركبات يظهر فيها الهيدروجين بشكل ايون سالب H^- . ولهذه المركبات العديد من الخواص المشابهة للمواد الايونية وتسمى احياناً شبيهة الملح (salt - like) او هيدريدات سالين (Saline hydrides)

تكون العناصر ذات السالبية الكهربائية المساوية 2.0 او اكثر مع الهيدروجين مركبات تحتوي على اواصر تساهمية تكون هذه المواد طيارة (Volatile) بصورة عامة وتسمى بالهيدريدات التساهمية (Covalent hydrides) وتتكون الهيدريدات الشبيهة بالفلزات (metal - like hydrides) عن اتحاد الهيدروجين مع عناصر متوسطة

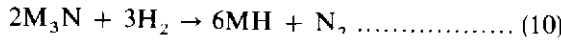
السالبة الكهربائية (تتراوح بين 1.0, 2.0) وتشتمل هذه الهيدريدات على انتشار ذرات الهيدروجين في الشبكة الفراغية للفلز، وتظهر أحياناً مكونات نسيية مشابهة للمركبات الحقيقية (كما في TiH_2 مثلاً) وفي حالات أخرى لا تظهر مثل هذه المركبات النسيية ($Pg_{7.7}, ZrH_{1.9}$ مثلاً). وكما في جميع حالات التصنيف، لا يعد تقسيم مركبات الهيدروجين إلى ثلاثة أصناف عامة صحيحاً ففي الحقيقة هناك مجموعة أخرى من الهيدريدات (borderline hydrides) تساهم في بعض من مميزات الأصناف الاعتيادية.

أ - الهيدريدات الأيونية (Ionic hydrides)

تتكون هيدريدات السالين مع الفلزات القلوية (MH) و فلزات التربة القلوية ($M'H_2$) وهي مواد صلبة متبلورة عديمة اللون تنصهر أو تنفكك فوق درجة 600 م. يمكن ان تتكون جميع الهيدريدات عن الاتحاد المباشر للعناصر في درجات الحرارة العالية:



حيث تمثل M فلزاً قلويًا و M' فلزاً قلويًا ترابياً وفي حالة الليثيوم والصوديوم، يمكن ان تحضر الهيدريدات بتسخين مركبات التبريدات في تيار من الهيدروجين :



تظهر جميع هيدريدات الفلزات القلوية بنية كلوريد الصوديوم حيث تزداد مسافة فلز-هيدروجين بانتظام مع زيادة حجم الفلز القلوي، كما هو متوقع. وقد ادت المحاولات للحصول على نصف قطر ايون الهيدريد السالب من المسافات الملاحظة في جزيئات M - H في هيدريدات الفلزات القلوية إلى الحصول على قيم مختلفة مبينة في الجدول (2 - 8) ونظراً لكون انصاف الاقطار المحسوبة لكل من CsH, RbH, KH

تبقى ثابتة عند 0.01 ± 1.53 انكستروم، يفترض ان انصاف الاقطار المحسوبة لكل من NaH, LiH تعكس التأصر التساهمي في هذه الانظمة ولكون كثافة

الشحنة على ايونات الفلزات القلوية تنظم بهذه الايونات يجب ان يمتلك ايون الليثيوم الموجب اكبر قدرة على الاستقطاب في هذه السلسلة وبحسب ذلك، يكون الانحراف في السحابة الالكترونية للايون السالب اكبر مايمكن في هيدريد الليثيوم. من الواضح

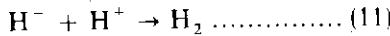
ان تأثير ذلك ينعكس على بنية هيدريد الصوديوم حيث تبقى مسافة فلز- هيدروجين اوطأ عما هي في فلزات السلسلة الاثقل.

جدول 8 - 2 - مسافة فلز- هيدروجين لهيدريدات الفلزات القلوية ونصف قطر ايون الهيدريد (انكستروم)

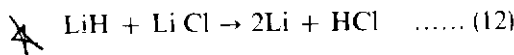
$r (H^-)$	$d (M - H)$	الهيدريد
1.36	2.04	LiH
1.46	2.44	NaH
1.52	2.85	KH
1.54	3.02	RbH
1.52	3.19	CsH

تشغل الذرات الفلزية في هيدريدات فلزات الاتربة القلوية بنية الرص المحكم المسدسي تقريباً حيث تترتب ذرات الهيدروجين في الفراغات الكبيرة الموجودة . تلاحظ بنيات هيدريدات فلزات الاتربة القلوية مسافتان مختلفتان لفلز - هيدروجين . كما تمتلك مركبات ثنائي الهيدريد (dihydrides) لليوربيوم (Eu) واليتريوم (Yb) بنيات مشابهة لبنيات هيدريدات هذه الفلزات .

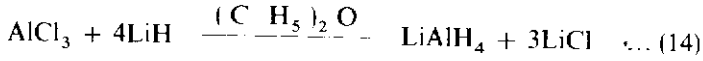
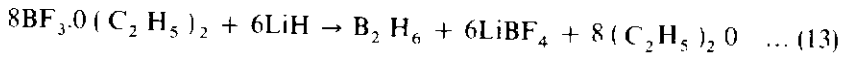
تتأثر تفاعلات هيدريدات السالين بحساسية ايون الهيدريد بالنسبة للنوعيات الحاوية على البروتونات :



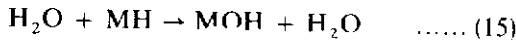
وكذلك بالالفة الكبيرة للهيدروجين مع كثير من اللا فلزات (مثل الاوكسجين والكلور) اذ تجعل هذه الخاصية هيدريدات السالين عوامل مختزلة جيدة . من ناحية امكانية تفاعلها . مثلاً . مع المركبات الحاوية على الاوكسجين او الفلور لتعطي العناصر الحرة :



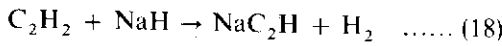
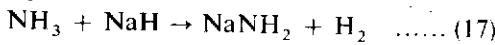
× او تتفاعل مع المركبات الحاوية على الهيدروجين :



ولما كان ايون الهيدريد قاعداً لويس قوية جداً . فان هيدريدات السالين تتفاعل بسهولة مع المواد الحاوية على بروتونات . حتى لو كانت ذات حامضية قليلة جداً . وهكذا . يتصاعد الهيدروجين عند ذوبان هيدريدات الفلزات القلوية في الماء او في الكحولات :



يتحرر الهيدروجين ايضاً عند امرار غاز الامونيا او الاستلين على الهيدريدات الساخنة :



وبصورة عامة . تزداد فعالية الهيدريدات القلوية مع زيادة العدد الذري للفلز .

توضح الخاصية القاعدية لأيون الهيدريد بتكوين مركبات من نوع $LiAlCl_4$ و $NaBF_4$ التي تتشابه مع المشتقات الهالوجينية $LiAlH_4$ و $NaBH_4$ حيث ينتج كلا النوعين من الهيدريدات والهاليدات المعقدة لعناصر المجموعة الثالثة عن اضافة ايون سالب (قاعدة لويس) الى المشتقة الثلاثية المطابقة للعنصر (حامض لويس) :



اذ تمثل M عنصراً للمجموعة الثالثة وتمثل X هاليداً او هيدريداً .

ب- الهيدريدات الشبيهة بالفلزات (metal - like hydrides) :

تمثل هذه المجموعة معظم الفلزات الانتقالية تقريباً التي تتفاعل مع الهيدروجين تحت ظروف مختلفة لتكوّن مواد ذات بنيات يشار اليها بلبنيتات الخلية

(interstitial) . وقد كان يعتقد ان الا مطلاع خلالي يتضمن كون ترتيب الذرات الفلزية مشابهاً لما هو عليه في الفلز النقي . مع دخول ذرات الهيدروجين في الفراغات الموجودة . ومع ان ذلك ليس صحيحاً . الا ان الاصطلاح ما يزال مستعملاً . بعكس هيدريدات السالين العديمة اللون التي تشغل حجماً اقل من الحجم الذي يشغله الفلز المتكونه منه (الجدول 8 - 3) . تشغل الهيدريدات الشبيهة بالفلزات حجماً أكبر من الحجم الذي يشغله الفلز الاصلي وتكون فلزية في مظهرها وتمتلك في الغالب مكونات نسبية متغيرة .

جدول 8 - 3 - التغيير في الكثافة بين بعض الفلزات وهيدريداتها.

التغير في الكثافة %	الهيدريد
+ 52.8	LiH
+ 44	NaH
+ 10	CaH ₂
+ 20	BaH ₂
- 12.8	LaH _{2.76}
- 17.5	Ce H _{2.69}
- 9.1	Ta H _{0.76}
- 6.7	VH _{0.56}

يمكن تحضير الهيدريدات الفلزية بالاتحاد المباشر للفلز مع الهيدروجين عند درجات الحرارة العالية . يمكن أيضاً ان يمتص الهيدروجين تحت ظروف معتدلة فمثلاً . تمتص الاقطاب الفلزية السالبة المستعملة للتحليل الكهربائي في المحاليل المائية وغير المائية كميات كبيرة من الهيدروجين . وفي بعض الحالات . تمتص الفلزات المترسبة بالتحليل الكهربائي (مثل الحديد) للهيدروجين .

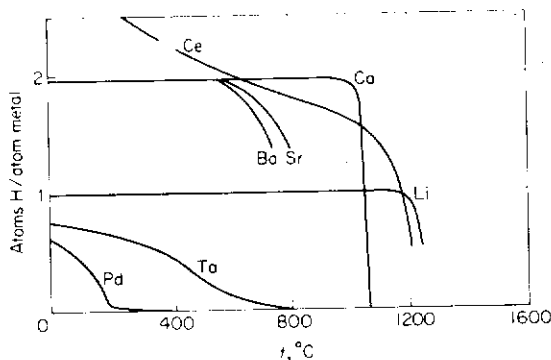
بالرغم من وجود الامثلة الكثيرة للهيدريدات الفلزية التي تمتلك مكونات نسبية مشابهة للمركبات الاعتيادية (الجدول 8 - 4) ، الا ان الاثباتات تشير الى كون هذه المواد ليست مركبات حقيقية بالمعنى الاعتيادي . اذ يظهر مخطط الطور (diagram

بنية الذرات الفلزية في		الهيدريد
الفلز النقي	الهيدريد	
مكعب مركزي الوجه (bcc) . الرص المحكم المسدسي (hep)	الفلوريت	TiH ₂
مكعب مركزي الوجه . الرص المحكم المسدسي . الرص المحكم المكعبى (ccp)	الزنكلند	ZrH . TiH
مكعب مركزي الوجه . الرص المحكم المسدسي	الزنكلند	Pd ₂ H
الرص المحكم المكعبى	الزنكلند	Zr ₄ H
الرص المحكم المسدسي	الفورتزايث	CuH
الرص المحكم المكعبى	الفلوريت	LaH ₂ . PrH ₂ . NdH ₂
الرص المحكم المكعبى . الرص المحكم المسدسي	الفلوريت	CeH ₂
الرص المحكم المكعبى	الفلوريت	ThH ₂
	المنحرف	
مكعب مركزي الوجه	الفورتزايث	CrH
مكعب مركزي الوجه	الفلوريت	CrH ₂

(Phase) لنظام هيدروجين - زركونيوم وجود زركونيوم - α (الرص المحكم المسدسي) الذي يذوب نسبة كبيرة جدا من الهيدروجين وزركونيوم - β (مكعب مركزي الجسم) الذي يكون مستقراً عند درجات الحرارة العالية ويذوب نسبة 50 ذرة من الهيدروجين . والمركب ZrH₂ الذي يوجد على شكلين : المكعب مركزي الوجه (fcc) ورباعي السطوح . ومن الامثلة الاخرى . ثنائي وثلاثي هيدريد الالانثوم ومواد ذات مكونات متغيرة تتراوح بين MH_{1.8} . MH₃ .

يتضح الاختلاف الاساس بين الهيدريدات الايونية والهيدريدات الفلزية بطريقة امتصاص الفلزات للهيدروجين (الشكل 8 - 3) . حيث تظهر الفلزات المكونة لهيدريدات السالين معدلا واسعا من درجات الحرارة لا يحدث عنده امتصاص الهيدروجين حتى يتم الوصول الى الظروف التي تفضل تكون الهيدريد . عند هذه

النقطة يحدث امتصاص الكميات النسبية المتوقعة من الهيدروجين . بعكس ذلك . تمتص بعض الفلزات المكونة للهيدريدات الفلزية للهيدروجين بكميات صحيحة من ناحية المكونات النسبية . لكن امتصاص الهيدروجين يزداد مع زيادة درجة الحرارة . ولا توجد اثباتات كثيرة عن تكوين المركبات في الهيدريدات الفلزية .



شكل 3 امتصاص الفلزات المختلفة للهيدروجين

ان طبيعة التآصر في هذه الهيدريدات الفلزية غير واضحة . ولكون بعض منها عوامل مختزلة جيدة . يفترض احتواؤها على الهيدروجين بشكله الذري . ويشير الاندماج السريع للهيدروجين في الفلزات مثل البلاديوم الى وجود ذرات الهيدروجين بصورة غير مرتبطة مع ذرات الفلز .

جـ - الهيدريدات التساهمية (Covalent hydrides) :

عند اتحاد الهيدروجين مع العناصر غير الانتقالية في المجموع الرابعة والخامسة والسادسة والسابعة تتكون جزيئات تساهمية ذات صيغة عامة MH_n (تمثل n رقم المجموعة التي يعود اليها العنصر في الجدول الدوري) . ويكون البورون ايضاً هيدريداً تساهمياً يمتلك الصيغة الاولى BH_3 . لكن B_2H_6 يمثل ابسط انواع هيدريدات البورون التي تم فصلها بشكل الدايمر . تظهر الهيدريدات التساهمية المكونات النسبية المتوقعة على اساس نظرية لويس البسيطة وستنتج تناسقها الهندسي من نظرية تناظر المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي . وسوضح في الفصل الحادي عشر طبيعة التآصر في B_2H_6 والمركبات المشابهة .

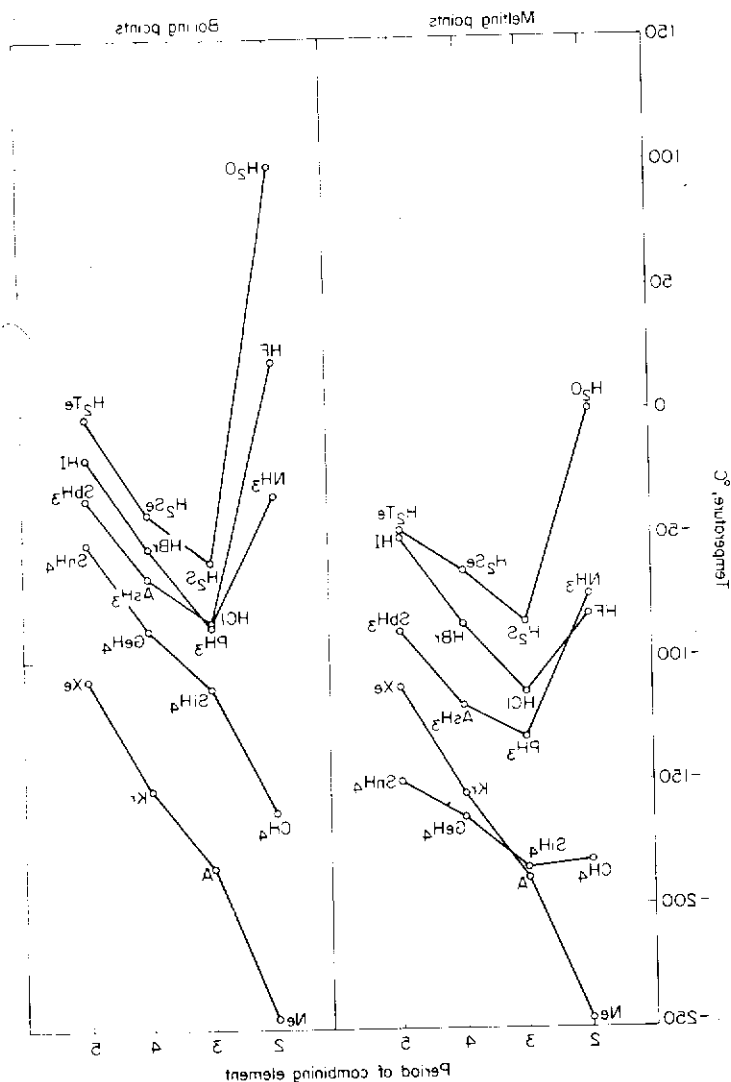
مع أنه يمكن تكوين مركبات مع العناصر التي تلي عناصر الدورة الثانية بتكافؤها الاعتيادي واعداد تناسقية أكبر مما هو مفترض بحسب نظرية لويس البسيطة . لكن السالبة الكهربائية للهيدروجين ليست كافية لعمل ذلك . على سبيل المثال . تمتلك جميع هيدريدات المجموعة الخامسة الصيغة العامة MH_3 بالرغم من امكانية بعض هذه العناصر تكوين أكثر من ثلاث اواصر احادية (كما في PF_5 و $AsCl_5$ و SbF_5) . يمكن لعناصر المجموع الرابعة والخامسة والسادسة تكوين نوعيات ترتبط فيها ذرات العنصر نفسه بعضها مع بعض بأصرة مزدوج الكتروني . حيث يقال لهذه الانظمة « متسلسلة » (Catenated) . لهذا . يلاحظ لعناصر هذه المجموع هيدريدات تساهمية أكثر تعقيدا مما يفترضه نظرية لويس البسيطة (الجدول 8 - 5) .

جدول 5 8 . بعض الهيدريدات التساهمية الأكثر شيوعا .

المجموعة السادسة	المجموعة الخامسة	المجموعة الرابعة
$H_2O . H_2O_2$ $H_2S . H_2Se . H_2S_3 . H_2H_5$	$NH_3 . N_2H_4$ $PH_3 . P_2H_4$ AsH_3 SbH_3 BiH_3	$CH_4 . C_2H_6 . C_3H_8 \dots$ $SiH_4 . Si_2H_6 . Si_3H_8 \dots$ $GeH_4 . GeH_6 . Ge_3H_8 \dots$ SnH_4 PbH_4

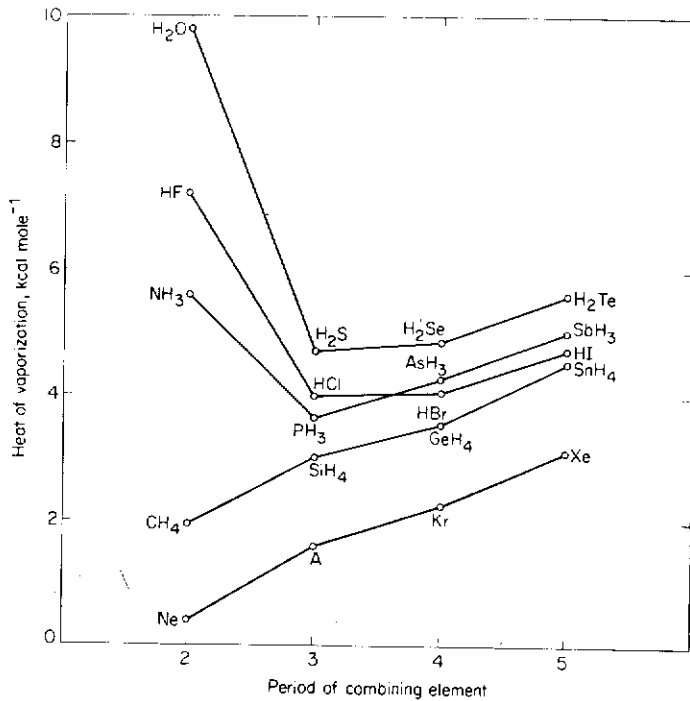
توجد الهيدريدات التساهمية البسيطة بشكل جزئيات في جميع حالاتها . وباستثناء $HF . H_2O . NH_3$. تمتلك هذه الهيدريدات قوة ضعيفة من نوع فاندرفالز بين جزئياتها . وتضع القوى الجزئية الكبيرة الموجودة في المركبات H_2O و NH_3 و HF عند مقارنة درجات الانصهار والغليان وحرارات التبخر . مثلاً . في مركبات عناصر هذه المجموع . كما هو مبين في الشكلين (8) . (14) . (8) . (5) .

يشتمل الشكلان على قيم هيدريدات عناصر المجموعة الرابعة الغازات النبيلة نقاطاً مرجعية . يلاحظ ان درجات الغليان وحرارات التبخر ودرجات الانصهار للمواد التي تمتلك البنية/المميزة نفسها (مثل الغازات النبيلة) تتناقص بانتظام مع تناقص الوزن



شكل 4. درجات الانصهار والجليان للهيدريدات انساهمية البسيطة والغازات النبيلة.

الجزئية. يلاحظ هذا الاتجاه لهيدريدات عناصر المجموع الخامسة والسادسة والسابعة الثقيلة. لكن خواص NH_3 و H_2O و HF تكون شاذة من هذه الناحية وهكذا. فان درجات الغليان وحرارات التبخر ودرجات الانصهار العالية. لهذه الهيدريدات. عما هو مفترض على اساس اوزانها الجزئية. تشير الى تغير كبير في طبيعة القوى الموجودة بين الجزئيات. نفترض دراسة درجات غليان بعض مشتقات هذه العناصر ان السلوك الشاذ لهذه الهيدريدات يرتبط بوجود آصرة من نوع X-H الذرة ذات السالية

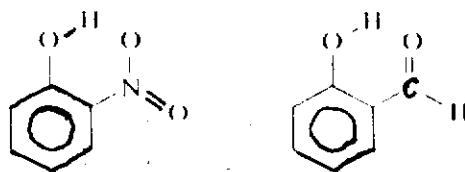


شكل ٨ - حرارت التبخر للهيدريدات التساهمية البسيطة والغازات النبيلة

الكهربائية العالية التي تحمل المزدوج الإلكتروني غير المشترك). كما هو مبين في الجدول (٨-٦). يكون التداخل خلال الجزئيات التي تمتلك وحدات من نوع N-H. F-H-O-H أكبر كثيراً من قوى فاندر فالز. وهناك اثباتات (نبيتها فيما بعد) تؤكد وجود الخاصية الاتجاهية في هذا النوع من الارتباط. ويشار لهذه الظاهرة بالتأصر الهيدروجيني. فمثلاً تمتلك مشتقات الميثيل للامونيا والماء وفلوريد الهيدروجين درجات غليان أعلى من درجات غليان المركبات ذات الأوزان الجزيئية المكافئة طالما وجدت اواصر N-H و O-H و F-H. وعند تعويض جميع اواصر X-H في المركبات الاصلية. تقترب درجات الغليان من قيمها الاعتيادية.

تظهر المشتقات الأكثر تعقيداً للماء والامونيا خواصاً ذات علاقة بالتأصر الهيدروجيني فمثلاً يمكن الحصول على اثبات عن وجود التأصر الجزيئي الداخلي (intermolecular) والخارجي (intramolecular) من درجات انصهار وغليان ايسومرات هيدروكسي بنزالدهايد (hydroxybenzaldehyde) والنيتروفينول (nitrophenol) كما هو مبين في الجدول (٨-٧). لبعض ايسومرات اورثو في الفينولات المعوضة درجات انصهار وغليان اوطأ مما هي عليه لمشتقات ميتا وبارا

المطابقة، اذ تتكون للايسومر الاخير اواصر هيدروجينية من نوع التآصر الجزيئي الخارجي .
من ناحية اخرى . لايسومرات اورثوتناسق هندسي يسمح لها على تفضيل التآصر
الهيدروجيني الجزيئي الداخلي الذي يقلل من قدرة القوى الجزيئية الخارجية .



جدول 6-8 - درجات الغليان والاوزان الجزيئية لبعض مشتقات الميثان والامونيا
والماء وقلويد الهيدروجين .

درجة الغليان (م)	الوزن الجزيئي	مشتقات الميثان
- 161.4	16	CH ₄
- 88	30	CH ₃ CH ₃
- 42	44	CH ₃ CH ₂ CH ₃
- 1	58	(CH ₃) ₃ CH
36	72	(CH ₃) ₄ C
درجة الغليان (م)	الوزن الجزيئي	مشتقات الامونيا
- 33	17	NH ₃
درجة الغليان (م)	الوزن الجزيئي	مشتقات الامونيا
- 6.7	31	CH ₃ NH ₂
7.4	45	(CH ₃) ₂ NH
3.2	59	(CH ₃) ₃ N

درجة الغليان (م)	الوزن الجزيئي	مشتقات الماء
100	18	H ₂ O
65	32	CH ₃ OH
- 24	46	CH ₃ OCH ₃
درجة الغليان (م)	الوزن الجزيئي	مشتقات فلوريد الهيدروجين
19	20	HF
- 78.2	34	CH ₃ F

مع ان معظم البحوث عن التآصر الهيدروجيني اشتملت على مشتقات التروجين والاكسجين والفلور التي تمثل اكثر العناصر سالبة كهربائية . الا ان هناك اثباتات تؤكد وجود التآصر الهيدروجيني في انظمة اخرى . على سبيل المثال . تظهر ايسومرات كلوروفينول (Chlorophenol) نموذجاً من درجات الانصهار والغليان (الجدول 7 8) يمكن تفسيرها فقط بدلالة التآصر الهيدروجيني .

جدول 7 8 درجات انصهار وغليان بعض مشتقات البنزين .

المشتقة	الايسومر	درجة الانصهار م	درجة الغليان م
نتروفينول (nitrophenol)	اورثو	45	214
	ميثا	96	195
	بارا	114	279
هيدروكسي بنزالدهايد (hydroxybenzaldehyde)	اورثو	7	197
	ميثا	106	240
	بارا	116	متسامي

بقية جدو (7-8)

176	-4.1	اورثو	كلوروفينول (chlorophenol)
214	29	ميثا	
217	42	بارا	

اضافة الى درجات الغليان والانصهار المستعملة لتعيين وجود التآصر الهيدروجيني . هناك العديد من الطرق الاخرى المطورة لهذا الغرض . من بين هذه الطرق . اطيف الاشعة تحت الحمراء (infrared spectra) واطيف رامان (spectra Raman)

والريزونانس النووي المغناطيسي (NMR) والاطيف الالكترونية (spectra electronic) . وقد استعمل حيود النيوترون (neutron diffraction) وريزونانس البروتون المغناطيسي (Proton magnetic resonance) لتعيين مواقع ذرات الهيدروجين في بعض المركبات التي تمتلك اواصر هيدروجينية . تبين القيم المتوفرة ان مسافات $X - H$ و $X - X'$ في الانظمة المتآصرة هيدروجينياً ($X - H \dots X'$) - تتغير على مدى واسع . وبين الجدولان (8 8) و (9 8) قيم هذه المسافات في بعض من المركبات المثلة .

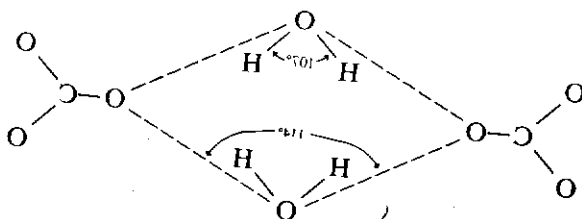
جدول 8 8 مسافات $O - H$ و $O \dots O'$ في بعض المركبات المتآصرة هيدروجينياً ($O - H \dots O'$) .

المركب	مسافة $O - H$ (انكستروم)	مسافة $O \dots O'$ (انكستروم)
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	0.955	2.85
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.98	2.70
$\alpha - HIO_3$	0.99	2.69
$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	1.01	2.77
H_3BO_3	1.02	2.73
HCO_2H	1.54	2.85

وهناك اثباتات كثيرة تبين وجود الانحراف عن الترتيب الخطي للاصرة $X - H \dots X$.
يوضح الشكل (8 - 6) مواقع ذرات الهيدروجين المرتبطة بجزيئات الماء في المركب
 $\cdot H - O - H$ حيث يلاحظ أن زاوية $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
تساوي 107° درجة . تختلف بدرجة ملحوظة عن زاوية $\text{O}_2\text{CO} \dots \text{O} \dots \text{OCO}_2$
 114 درجة) . زاوية رباعي السطوح (109.5° درجة) . او زاوية $H - O - H$
للماء في الحالة الغازية (105.5) . كذلك تشير نتائج تجارب الحيود على حامض
البوريك الى ان ترتيب $\text{OH} \dots \text{O}$ في هذا النظام ليس خطياً .

جدول 8-9 - مسافة $X - H \dots X'$ في بعض الانظمة المتاصرة هيدروجينياً

المسافة (d) انكسروم	المركب	الاصرة
2.86	$\text{CH}_3\text{CO NH}_2$	$\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$
3.00	$\text{CO} (\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	
3.38	NH_3	$\text{N} - \text{H} \dots \text{N}$
2.97	NH_4N_3	
2.62	$\text{N}_2\text{H}_6\text{I}_2$	$\text{N} - \text{H} \dots \text{H}$
2.63	NH_4F	
2.80	NH_4HF_2	
2.32	NH_4HF_2	$\text{F} - \text{H} \dots \text{F}$
2.26	KHF_2	
2.55	H_2F_2	



شكل 8 - 6 جزيئات الماء في المركب $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ المتاصرة هيدروجينياً بمجموعي كاربونات

يتضح من اخذ القيم البنائية المتوفرة لانظمة التآصر الهيدروجيني بنظر الاهتمام ان الرص المحكم للوحدات الجزئية يتأثر بهذا التآصر . بمعنى آخر . لاتكون البنات المأخوذة ذات رص محكم فعال كما يجب ان تكون . اضافة الى ذلك . يتغير طول الاواصر الهيدروجينية بين المجاميع الفعالة نفسها (الجدول 8 - 8 والجدول 8 - 9) بدرجة اكبر من المسافات بين الذرات في الجزينات او البلورات الايونية . وبالرغم من هذا التغير . يكون معدل مسافة $X \dots X'$ في المركبات الكيماوية المتشابهة اقل من التغير في مسافات فاندرفالز المطابقة . اذ يشير ذلك الى وجود التداخل القوي

مع ان الاواصر الهيدروجينية اقوى من قوى فاندرفالز . لكنها اضعف كثيراً من الاواصر الكيماوية الاعتيادية . وقد استعملت طرق مختلفة لقياس الاتالي المصاحبة للانظمة المتآصرة هيدروجينياً . اذ يعطي الجدول (8 - 11) بعض قيم الاتالي الممتلة للانظمة المختلفة .

جدول (8 - 10) . مقارنة مسافة $X \dots X'$ في انظمة عديدة متآصرة هيدروجينياً
 $-X-H \dots X'$ مع مجموع انصاف اقطار فاندرفالز المماثلة .

مسافة (d) ($X \dots X'$) . انكستروم		$X-H \dots X'$
فاندرفالز	التحريية	
2.80	2.55 ^a	O-H ... X
2.80	2.74 ^b	
2.80	2.73 ^c	O-H ... N
3.05	2.88 ^d	N-H ... O
3.30	3.10	N-H ... N
3.20	3.08	O-H ... Cl
3.00	2.78	N-H ... F
3.45	3.21	N-H ... Cl
2.70	2.44	F-H ... F

a - في الحوامض اللاعضوية . c - في الاملاح .
b - في الكحولات . d - في املاح الامونيوم .

لا يتوفر لحد الآن وصف نظري مقنع للتآصر الهيدروجيني . بحسب النموذج
الالكتروستاتيكي الذي افترضه بولنك . يمتلك الهيدروجين اوربتالاً واحداً واطيء الطاقة .
ولهذا لا يمكن ان يكون اكثر من آصرة تساهمية واحدة . وهكذا . لانسهم البنية
 $X - H - Y$ بالدالة الموجية الجزئية التي يجب ان تؤخذ بنظر الاهتمام على انها ناتجة
عن اسهام كل من البنيتين $X - H : Y$ و $X : H - Y^+$ وفي التعبيرات الحديثة للنموذج
الالكتروستاتيكي . يعد توزيع الشحنة للالكترونات غير المتآصرة مهماً فسي تفسر
التآصر الهيدروجيني . ويعطي أخذ التهجين الاوربتالي بنظر الاهتمام ، الذي يفسر
التوزيع الفراغي لالكترونات النوعية المكتسبة في الآصرة الهيدروجينية . تعيناً دقيقاً
لطاقة النظام ويفترض اتجاهات الاواصر الاخرى نسبة الى الآصرة الهيدروجينية . وقد
ظهر حديثاً محاولات عديدة لوصف التآصر الهيدروجيني باستعمال طرق الاوربتال الجزئي .

جدول 8-1 - الانتالبي المصاحبة للانظمة المتآصرة هيدروجينياً .

الاصرة	المركب	الانتالبي المصاحبة (كيلوسعرة لكل مول)
O - H ... O	H ₂ O	4.4 - 5.0
	CH ₃ OH	3.2 - 7.3
N - H ... N	HNH ₃	3.7 - 4.0
	CH ₃ NH ₂	3.4
F - H ... F	HF	6.7 - 7.0
	KHF ₂	27
C - H ... N	HCN	3.3

4 - 8 - نظائر الهيدروجين (Hydrogen isotopes) :

لما كان الهيدروجين أخف العناصر ($1=Z$) . فان تغير عدد النيوترونات في نواته
يؤدي الى تغير كبير في وزن النواة . اذ يكون ذلك اكبر مما هو عليه لأي من العناصر

*1 - J.G.C. M. VanDuijneveld - vandeRijdtand F.B.vanDuijneveld, J. Am. Chem. Soc.,
93. 5644. (1971)

2 - P. A. Collman and L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 92. 6101 (1970).

الآخري . ولهذا السبب يلاحظ اختلاف الخواص الكيماوية والفيزيائية لنظائر الهيدروجين بدرجة أكبر مما هو ملاحظ لنظائر العناصر الآخري التي تتغير خواصها الكيماوية والفيزيائية اعتماداً على التغير في الكتلة .

وكما هو متوقع . تنحصر خواص HD بين خواص H_2 , D_2 . وينعكس الاختلاف بين جزيئات الهيدروجين والديوتريوم على المركبات التي تحتوي على هذه النظائر . فمثلاً . هناك خواص مختلفة ومتميزة بين جزيئة H_2O وجزيئة D_2O (الجدول 8 - 13) . ولوحد الاختلاف بالخواص أيضاً في الهيدريدات المعقدة والهيدريدات المطابقة المستبدل فيها الهيدروجين بالديوتريوم deuterider . كما هو مبين في الجدول (8 - 14) .

جدول 8 - 12 - مقارنة بعض خواص HD , D_2 , H_2

HD	D_2	H_2	الخاصية
—	2.01472	.00813	الوزن الذري
16.60	18.65	13.95	درجة الانصهار (كلفن)
—	23.6	20.38	درجة الغليان (كلفن)
—	38.35	33.24	الدرجة الحرجة (كلفن)
—	16.432	12.807	الضغط الحرج (جو)
37	47	28.0	ΔH_f (سرعة لكل مول)
263	302.5	219.7	ΔH_v (سرعة لكل مول)
			عند ضغط 195 تور
5366	4395	6184	طاقة درجة الصفر (سرعة)

أ - خواص نظائر الهيدروجين :

يُعرف للهيدروجين ثلاثة نظائر، يحتوي أخفها (1.008123 وحدة كتلة ذرية ، على بروتون واحد في نواته ويمثل بالهيدروجين الاعتيادي (H) الأكثر وفرة (99.9844 %) . ويمثل الديوتريوم (deuterium , D) النظير الثاني الذي يلي بالوفرة (0.0156 %) : يحتوي على نيوترون واحد وبروتون واحد في نواته

(2.014708 وحدة كتلة ذرية) ويمثل التريتيوم (T) أثقل النظائر المعروفة (3.01707 وحدة كتلة ذرية) : تحتوي نواته على بروتون واحد ونيوترونين . يظهر هذا النظير النشاط الإشعاعي وينحل (decay) بعمر نصف (half-life) مساو 12.4 سنة يعطي نظير الهليوم وجسيمة بيتا .



يتبلور كل من H_2 و D_2 بشكل مواد صلبة تأخذ ترتيب الرص المحكم المسدسي .

بعد الاختلاف بالكتلة بين الديوتريوم والهيدروجين كبيراً بدرجة كافية يعطي اختلافاً مميزاً بالخواص الفيزيائية بين جزيئات H_2 ، D_2 ، كما هو مبين في الجدول

وللتقريب الاولي . تعد جميع نظائر العنصر متشابهة كيميائياً ، اي انها تدخل التفاعلات نفسها وتكون الانواع نفسها من المركبات لكن هناك تأثيرات غير مباشرة تعود الى كتلة الذرة المكونة للأصرة حيث تؤثر على سرع وطاقات مثل هذه التفاعلات ولا تلاحظ هذه التأثيرات لذرات العناصر الثقيلة حيث يكون التغير في الكتلة قليلاً خلال هذه النظائر . لكن التأثير النظيري (isotope effect) يظهر بوضوح خلال العناصر الخفيفة ومن السهل الكشف عنه ينتج الانخفاض في فعالية مركبات الديوتريوم مقارنة مع مركبات الهيدروجين المشابهة من حقيقة كون طاقة درجة الصفر* (zero - point energy) لاواصر $M - D$ اوطاً مما هي عليه لاواصر $M - H$. على سبيل المثال ان طاقة درجة الصفر لجزيئة D_2 اوطاً بمقدار كيلو سرعة لكل مول من طاقة درجة الصفر لجزيئة الهيدروجين (الجدول 8-12) اذ يعطي ذلك لجزيئة D_2 طاقة تفكك اكبر وتبين المناقشات المشابهة ان طاقة درجة الصفر لأصرة $C - D$ اوطاً بمقدار 1.1 كيلو سرعة لكل مول من طاقة الصفر لأصرة $C - H$. تنعكس مثل هذه الاختلافات لطاقات تنشيط تفاعلات مركبات $M - D$ ، $M - H$ على الاختلاف في السرع النسبية لتفاعلات هذه النوعيات

* تمثل طاقة درجة الصفر للجزيئة الطاقة الباقية عند درجة صفر كلفن . اي حين تكون الجزيئة في اوطاً حالاتها التذبذبية .

جدول 8-13 - الخواص الفيزيائية لجزيئة H_2O وجزيئة D_2O .

D_2O	H_2O	الخاصية
3.82	0	درجة الانصهار (م)
301.42	100	درجة الغليان (م)
18.092	18.016	الحجم الجزيئي عند درجة 20 م
80.7	81.5	ثابت العزل الكهربائي
12.6	10.09	اللزوجة p عند درجة 20 م
30.5	35.9	قابلية ذوبان NaCl . غم / 100 غم

يستعمل كل من الترييوم والديوتريوم بصورة واسعة على شكل مقتنيات (tracers) . ففي حالة الترييوم تدرس المركبات الحاوية على هذا التفسير باتباع الطرق القياسية الراديو كيميائية (radiochemical methods) . اما المركبات الحاوية على الديوتريوم . فان دراستها تحتاج الى تقنية للكشف عنه مثل استخدام

المطياف الكتلي (mass spectrophotometer) الذي يستفيد من الفرق بالكتلة بين الهيدروجين والديوتريوم . كذلك يستخدم الديوتريوم في المركبات التي يراد دراستها بالاشعة تحت الحمراء . فمثلا . يكون الفرق بالكتلة بين الهيدروجين والديوتريوم كبيراً بدرجة كافية بحيث يمكن تمييز الحزم المصاحبة لتذبذبات $M - D$. $M - H$ وهكذا . يمكن استعمال المركبات المعنونة بالديوتريوم لتساعد في تعيين حزم الامتصاص في الاطياف التذبذبية للمركبات الحاوية على الهيدروجين . اضافة لذلك . تعد المذبيات المستبدل فيها الهيدروجين بالديوتريوم مفيدة جداً لبعض النواحي المعنية في اطياف الرزونانس المغناطيسي البروتوني .

جدول 8-14 درجات الانصهار والغليان لبعض الهيدريدات . والهيدريدات المستبدل فيها الهيدروجين بالديوتريوم :

درجة الغليان (م)		درجة الانصهار (م)		المركب
X = D	X = H	X = D	X = H	
- 13.2	-	184.	- 182.8	CX ₄
101.42	- 33.5	- 73.7	- 78.0	NX ₃
	100	3.82	0	X ₂ O
- 81.6		- 86.2	- 85.7	X ₂ S
18.6	- 85.1	- 115.1	- 111.1	XCl
25.7	19.9	-	-	XF
	25.1	- 12.2	- 14.2	XCN

ب - تحضير نظائر الهيدروجين :

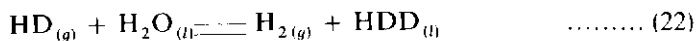
يحضر التريوم في المفاعل النووي من نظير الليثيوم الخفيف مع النيوترونات .



اذ يتم الحصول على التريوم من بين الغازات الناتجة بتحويله الى أحد المركبات مثل T₂O الذي يفصل بسهولة عن الهليوم .

ولما كان الديوتريوم يتوفر في الطبيعة بشكل ذرة واحدة من بين كل 6000 ذرة هيدروجين . فان الطريقة المناسبة للحصول عليه تتمثل بتركيزه اوزيادته في احد مركبات الهيدروجين التي يتم الحصول عليها بسهولة . يعد الماء المركب المناسب لهذا الغرض يمثل الاختلاف الديناميكي الحراري والحركي لفعالية مركبات الديوتريوم مقارنة مع مركبات الهيدروجين الاساس للطرق المستعملة في تركيز D₂O الموجودة في الماء الطبيعي . فمثلا . يحدث التفريغ الكهربائي للهيدروجين اسرع من الديوتريوم في اثناء التحليل الكهربائي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المائي باستعمال اقطاب من النيكل . اذ يودي ذلك الى جعل تركيز الديوتريوم في المحلول أكثر من تركيزه في الغاز المتصاعد .

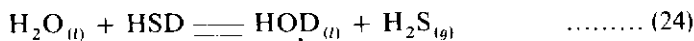
هناك سلسلة من اتزانات التبادل النظيري حيث تفصل ثوابت الاتزان زيادة الديوتريوم في أحد النوعيات المتكونة :



$K = 3.703$ عند درجة 25 م°



$K = 1.527$ عند درجة 25 م°

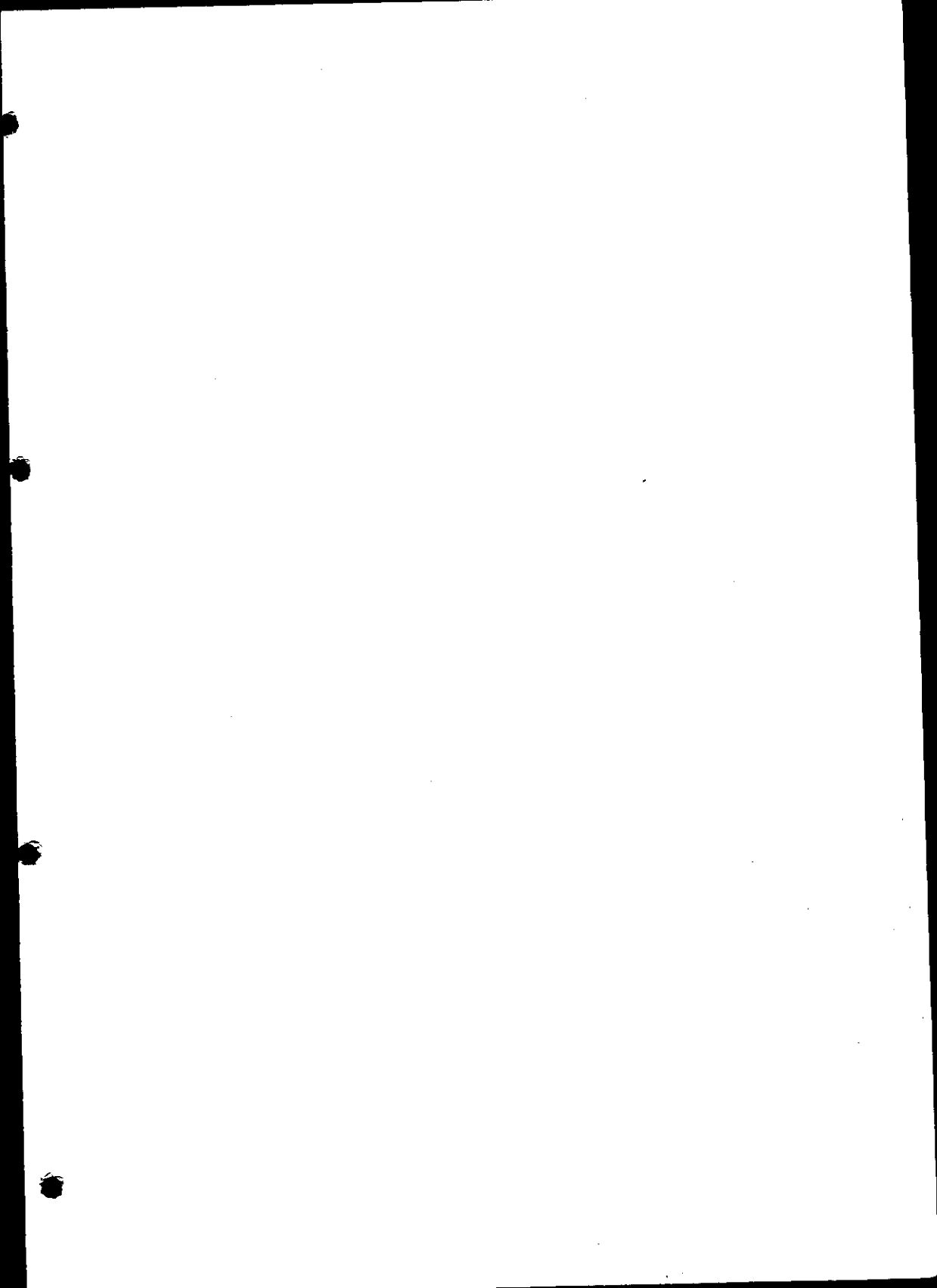


$K = 1.01$ عند درجة 25 م°

ومع ان ثوابت الاتزانات ليست كبيرة بدرجة تفضل تركيز الديوتريوم . لكنه يمكن اجراء الفصل عملياً ببعض الترتيبات الفيزيائية لهذه الاتزانات مما يسهل الحصول على الديوتريوم بشكله الجزيئي . D_2 . او حالة المركب D_2O .

تمارين

- 8-1- ما السبب في كون الهيدروجين الذري نادراً جداً في الطبيعة ؟
بعد الهيدروجين العنصر الاول في المجموعة السابعة في بعض التصنيفات الدورية
اشرح الاساس لهذا التصنيف .
- 8-3 بين الفرق بين هيدروجين - اورثو وهيدروجين - بارا ونسبهما في الهيدروجين
الطبيعي .
- 8-4 في ضوء الشرح في التمرين الثاني . لماذا تكون طاقة الآصرة للهيدروجين
(103 كيلو سعرة لكل مول) اكبر كثيراً من طاقة الآصرة في الهالوجينات (F_2)
= 37 ، Cl_2 = 58 ، Br_2 = 46 ، I_2 = 36 كيلو سعرة لكل مول .
- 8-5 اشرح تداخلات التآصر الهيدروجيني المتوقع في امونيوم هيدروجين ثنائي
فلوريد (ammonium hydrogen difluoride) الصلب .
- 8-6 اكتب معادلات تحضير المركبات الآتية من الماء الثقيل : (أ) DCl ، (ب) D_2O_2
(ج) $Ca(OD)_2$ ، (د) SiD_4 .
- 8-7 وضح اهم الاختلافات بين الهيدريدات الايونية والهيدريدات التساهميه
- 8-8 وضح نوع التآصر في الهيدريدات المشابهة للفلزات والسبب في عدم عد هذه
الهيدريدات مركبات حقيقية اعتيادية .
- 8-9 بين اهم الفرضيات النظرية التي تفسر التآصر الهيدروجيني .
- 8-10 وضح تأثير التآصر الهيدروجيني على خواص بعض المركبات التي تمتلك هذه
الواصر .



الفصل التاسع

الفلزات القلوية (Alkali - Metals)

تعطي التوزيعات الالكترونية لذرات الفلزات القلوية بعض المعلومات عن خواصها الكيميائية وكذلك الاتجاهات في خواص المركبات التي تكونها هذه العناصر. يتألف توزيع حالة الاستقرار للفلزات القلوية (الجدول 9 - 1) من ترتيب الغاز النبيل مع الكترون تكافؤي واحد في اوربتال s. وتكون طاقات التأين الاولى لهذه العناصر اوطأ مما هي عليه في جميع الذرات الاخرى ، وكما هو متوقع ، تكون طاقات التأين الثانية اعلى كثيراً من الاولى ، وهكذا ، يعد فقدان الالكترون الاول عملية بسيطة نسبياً . ولما كان الايون الناتج يمتلك بنية الغاز النبيل الاكثر استقراراً ، تسود على كيمياء الفلزات القلوية القابلية على فقدان الالكترونات وطبيعة الايونات المتكونة . ومع ان هناك بعض الانظمة المعروفة ترتبط فيها ذرات الفلزات القلوية باواصر تساهمية ، الا ان معظم مركبات هذه العناصر ايونية . وسبب امتلاك ذرات وايونات الفلزات القلوية ايسر التوزيعات الالكترونية ، فليس غريباً ان تظهر تأثيرات الحجم والكتلة على خواصها الكيميائية والفيزيائية بصورة واضحة . وبالرغم من كون الليثيوم فلزاً قلويّاً له خواص

عامة متوقعة للعنصر الاول في السلسلة ، لكن خواصه وخواص مركباته تختلف بدرجة كبيرة عما هو متوقع مقارنة بالفلزات القلوية الاخرى ، في حين اننا سنلاحظ احياناً سلوكاً متشابهاً للعضو الاول في المجاميع الاخرى من العناصر .
جدول 9-1- بعض خواص الفلزات القلوية .

يمثل الفرانسيوم (Fr) ، اثقل عناصر هذه المجموعة ، عنصراً نشطاً اشعاعياً ، له في الاقل عشرة نظائر معروفة . اطولها عمراً النظير الذي يمتلك عمراً نصف مساو 21 دقيقة . وقد طورت كيمياء الفرانسيوم ، بدرجة كبيرة ، من خلال استعمال الطرق الراديوكيميائية التقنية لدراسة سلوك هذا العنصر ومركباته . ولن نتطرق بصورة اوسع في كيمياء هذا العنصر باستثناء الاشارة الى كون سلوكه متوقعاً للفلز القلوي الثقيل .

9 - 1 - الخواص الفيزيائية

تظهر الفلزات القلوية جميعها بشكل فضي ايض وتكون مواد صلبة ذات درجات

جدول 9-1 - بعض خواص الفلزات القلوية .

ΔH_{hyd} (الكترن) (فولت) (انكستروم)	نصف القطر الايوني (فولت)	جهد القطب القياسي (فولت)	السالبية الكهربائية	جهود التأين		التوزيع الالكتروني	العنصر	العدد الذري
				II	I			
5.34	0.68	3.038	1.0	75.6	5.39	[He] 2s ¹	Li	3
4.21	0.97	2.71	0.9	47.3	5.14	[Ne] 3s ¹	Na	11
3.34	1.33	2.92	0.8	31.8	4.34	[Ar] 4s ¹	K	19
3.04	1.47	2.92	0.8	27.4	4.18	[Kr] 5s ¹	Rb	37
2.74	1.67	2.93	0.7	23.4	3.89	[Xe] 6s ¹	Cs	55
—	—	—	—	—	—	[Rn] 7s ¹	Fr	87

انصهار واطنة . لها البنية البلورية للمكعب مركزي الجسم (الجدول 9 2) . كما ذكرنا

جدول 9-2 - الخواص الفيزيائية للفلزات القلوية .

العنصر	درجة الانصهار (م)	درجة الغليان (م)	ΔH_{fus} كيلوسعرة - لكل غم ذرة	ΔH_{sub} (الكترن) (فولت)	الصلابة	الكثافة عند درجة صفر م
Li	179.5	1336	0.69	1.61	0.06	0.54
Na	97.8	883	0.63	1.13	0.07	0.972
K	63.5	762	0.57	0.93	0.04	0.859
Rb	38.7	700	0.53	0.89	—	1.525
Cs	39.8	670	0.50	0.82	0.02	1.903

تحسب الصلابة حسب مقياس Moh . ويمثل الماس اصلب مادة على هذا المقياس اذ تساوي صلابته 10 .

في اعلاه . . للليثيوم خواص فيزيائية استثنائية خلال هذه السلسلة من العناصر . تساهم الفلزات القلوية لتعطي ابخرة تسود فيها النوعيات احادية الذرة . ولكن 1/ من البخار يتكون من جزيئات ثنائية الذرة . M_2 . من هذه الناحية . تظهر هذه الفلزات دائماً سلوكاً مشابهاً لسلوك ذرات الهيدروجين . اذ يتوقع مثل هذا التشابه لان لكل من الفلزات القلوية والهيدروجين التوزيع الالكتروني ¹

تشير اثنائلي تكوين جزيئات M_2 من القيم المطابقة للذرات في الحالة الغازية (الجدول 9 - 3) الى ان جزيئات الفلزات القلوية مستقرة بدرجة معقولة . مع كون جزيئة Li_2 اكثر الجزيئات استقراراً في هذه المجموعة . وتكون المسافات الملاحظة في هذه الجزيئات اقصر من القيم المتوقعة للاواصر الاحادية في هذه الانظمة . ونظراً لان القصر من هذا النوع يعزى الى التآصر المضاعف . لايتوفر في الوقت الحاضر حل مقنع لهذا التمايز في حالة جزيئات M_2 لهذه الفلزات .

جدول 9 - 3 - بعض خواص جزيئات الفلزات القلوية ثنائية الذرة

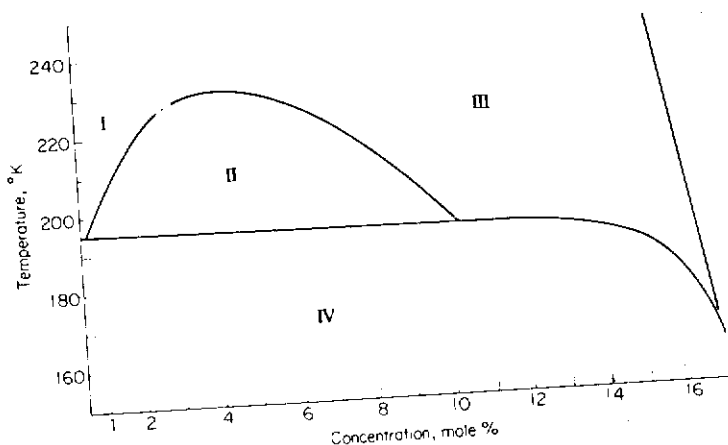
مسافة M - M انكستروم		ΔH_f (كيلوسعرة لكل مول)	الجزيئة
المحسوبة	التجريبية		
3.04	2.67	- 27.2	Li_2
3.94	3.08	- 18.4	Na_2
4.76	3.91	- 12.6	K_2
5.06	-	- 11.3	Rb_2
5.44	4.55	- 10.4	Cs_2

9 - 2 - قابلية الذوبان في سائل الامونيا :

لعل من اهم خواص الفلزات القلوية . قابلية ذوبانها في سائل الامونيا . تعطي اضافة كمية قليلة من الفلز القلوي الى الامونيا النقية عند درجة الغليان 33 - م) محلولاً ازرق يصبح غامقاً تدريجياً عند اضافة كميات اكثر من الفلز القلوي الى النظام وبعد

الوصول الى نسبة معينة من فلز- مذيب، تؤدي اضافة كميات أكثر من الفلز القلوي الى انفصال طور سائل برونزي اللون يطفو على سطح المحلول الازرق الغامق المتكون أولاً وكلما أضيفت كميات اخرى من الفلز القلوي يزداد حجم الطور البرنزي على حساب

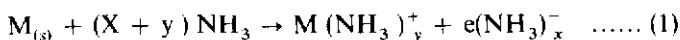
الطور الازرق حتى يصبح النظام حاوياً على الطور البرنزي وحده. وعند هذه النسبة المولارية من المكونات لا تذوب كميات اضافية من الفلز القلوي ويعطي الشكل (9-1) مخطط الطور (phase diagram) لنظام $\text{Na} - \text{NH}_3$ تمثل المنطقة I المحلول الازرق المخفف. وتمثل المنطقة II المكونات ودرجة حرارة الاتحاد التي ينتج عنها الطور البرنزي والطور الازرق. ويظهر الطور البرنزي وحده في المنطقة III. وتوجد الزيادة من الفلز القلوي لجميع الانظمة في المنطقة IV. ومع أن مخططات الطور التفصيلية لجميع انظمة محاليل فلز قلوي- امونيا غير متوفرة لكنه يعتقد انها تشابه مع المخطط المبين في الشكل (9-1) وفي حالة الليثيوم فقط يمكن فصل الفلز المتمذوب بشكل رباعي السطوح $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ الذي ترتب وحداته في بنية الرص المحكم.



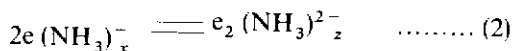
شكل 9-1 مخطط الطور لنظام صوديوم - امونيا.

يعمل كل من الطور البرونزي والطور الأزرق بشكل موصل كهربائي جيد عند درجة 33-م . ويكون التوصيل الكهربائي للمحلول المشبع (البرونزي) من الصوديوم في سائل الامونيا نصف التوصيل الكهربائي تقريباً للزئبق . تمتلك المحاليل أيضاً سلوكاً مغناطيسياً وضوئياً مهماً . ولكون المحاليل المخففة جداً بارمغناطيسية . يفترض وجود الالكترونات غير المزدوجة في النظام . ويشير التناقص في المغناطيسية مع زيادة التركيز الى حدوث الازدواج البرمي . اذ تمتلك المحاليل المخففة المتكونة لكل من الفلزات القلوية الطيف نفسه للتراكيز المتكافئة .

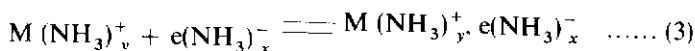
تفترض خواص هذه المحاليل تأين ذرات الفلز القلوي في سائل الامونيا لتكوين الايونات الموجبة المتمذوبة والالكترونات المتمذوبة . كالآتي :



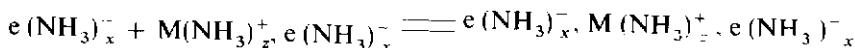
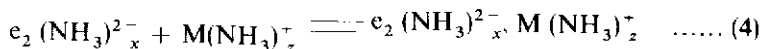
ولا يتوفر الوصف التفصيلي للنوعية المسماة بالالكترون المتمذوب $e(NH_3)_x^-$ لكن قيم التوصيل الكهربائي والقيم الضوئية والمغناطيسية لمحاليل فلز قلوي - امونيا تشير الى وجود مثل هذه النوعية . وهكذا ، يفسر التوصيل العالي لهذه المحاليل والحركة العالية للنوعية السالبة فيها وحقيقة امتلاك محاليل جميع الفلزات القلوية للسلوك الضوئي والمغناطيسي نفسه ، وجود الالكترون المتمذوب المستقر . ويشير تناقص البارامغناطيسية مع زيادة تركيز الفلز في المحلول الى ازدواج الالكترونات المتمذوبة .

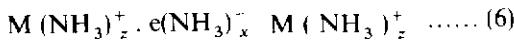


ومن اخذ ثابت العزل الكهربائي المعتدل بنظر الاهتمام لسائل الامونيا . يحتمل ان تكون الالكترونات المتمذوبة والايونات الفلزية المتمذوبة مرتبطة بدرجة ملموسة . كالآتي :

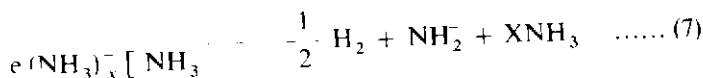


يتشابه ناتج المعادلة (3) مع أي مزدوج الكتروني غير موصل للكهربائية لكنه بارامغناطيسي ومن المحتمل ان يزداد ارتباط النوعيات المتعاكسة الشحنة مع زيادة تركيز المذاب في المحلول :



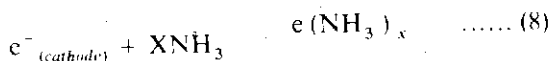


يكون بعض من هذه التجمعات العالية موصلاً للكهربائية ودايا مغناطيسياً . وبعضها منها موصلاً للكهربائية وبارا مغناطيسياً . وبعضها الآخر غير موصل للكهربائية وبارامغناطيسياً . لعل من افضل الاوصاف المتوفرة حالياً للالكترتون المتمدوب في الامونيا هو نموذج الفجوة (Cavity model) حيث ينحصر الالكترتون في فجوة محاطة بجزيئات الامونيا ومن المحتمل ان ترتب المزدوجات القطبية للمذيب مع ذرات الهيدروجين المتجهة الى الداخل تجاه مركز الفجوة . وفي انعدام الشوائب او السطوح الفلزية . تكون محاليل فلز-امونيا مستقرة لفترة طويلة . ولكنه يمكن حدوث التفاعل بين الالكترونات والمذيب عند استعمال عامل مساعد او محفز في النظام :



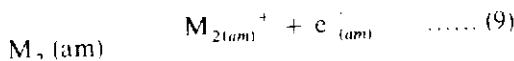
وتتشابه نواتج تفاعل الفلزات القلوية مع الامونيا مع النواتج المتكونة عند تفاعلها مع الماء . من المفيد امكان عكس التفاعل (7) بسهولة . أي يمكن تحويل محلول اميد الفلز القلوي الى محلول الفلز في الامونيا بضخ النظام بالهيدروجين . ويمتلك التفاعل المبين في المعادلة (7) ثابت اتزان مساوياً 5×10^4 عند درجة 25 م .

يمكن ايضاً تحضير محاليل الالكترونات المتمدوبة بالتحليل الكهربائي لمحاليل سائل الامونيا الحاوية على نوعيات غير قابلة للاختزال .



ولا يمكن تمييز المحاليل المتكونة بهذه الطريقة عن محلول فلز قلوي - امونيا المكافيء بالتركيز .

لقد لوحظت الالكترونات المتمدوبة في مذيبات اخرى . اذ تذوب الفلزات في بعض الامينات لتكوين محاليل اكثر تعقيداً من محاليل فلز-امونيا . من ناحية احتوائها جزيئات فلزية ثنائية الذرة ونوعيات اخرى مشتقة عنها اضافة الى الايونات الفلزية المتمدوبة والالكترونات المتمدوبة :



وتكون بعض الاثيرات مثل رباعي هيدروفران محاليل مستقرة . (لكنها مخففة كثيراً)

مع البوتاسيوم والسيزيوم والريديوم .
 ويعطي التحليل الاشعاعي للمحاليل المائية الكترولونات متميأة لكنها اقل استقراراً
 من الالكترولونات المتمذوبة المتكونة في الامينات والايثرات .

كما هو متوقع . تستعمل محاليل فلز - امونيا بصورة واسعة على شكل عوامل مختزله
 كيميائية في انظمة مختلفة . وقد اجريت دراسات حركية عديدة اشتملت على الاختزال
 بمحاليل فلز - امونيا في محاولة لتعيين الميكانيكيات التي تحدث عن طريقها عمليات
 الاختزال . على العموم . تؤدي اضافة الالكترولون على المركبات المشبعة الى انشطار الأصرة
 مع تكوين الجذور الحرة و / او النوعيات الايونية :



تعد الايونات المتكونة في مثل هذه التفاعلات قواعد مقارنة للحوامض الضعيفة جداً حيث
 تسحب البروتونات من المذيب او مانح البروتون الاقوى الموجود في النظام



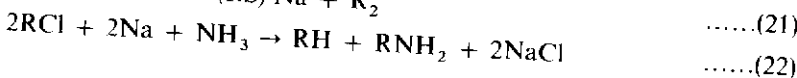
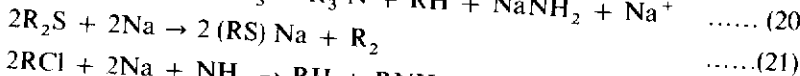
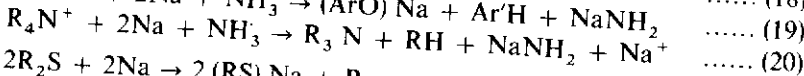
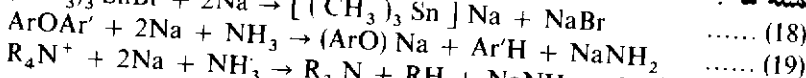
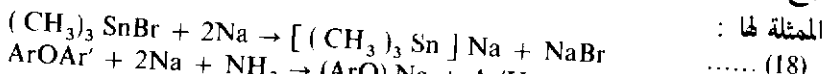
ويمكن للجذور الحرة المتكونة في العملية الاولى (المعادلة 10) ان تأخذ الكترولوناً آخر
 وتكون الايون السالب او تتحد مع جذور حرة اخرى وتكون الدايمر او تعمل على سحب
 جذور حرة من نوعيات جزئية :



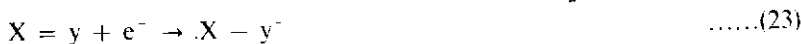
كذلك تتكون نوعية الدايمر من تفاعل ايون سالب مع نوعية جزئية :



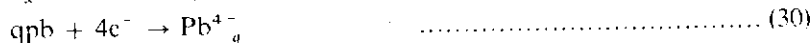
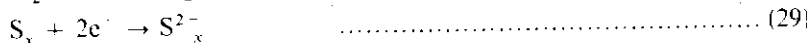
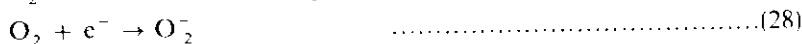
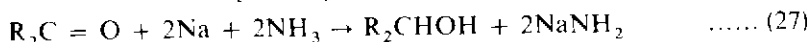
ومع ان هناك امثلة عديدة من هذه الطرق . نبين في المعادلات الآتية بعض التفاعلات



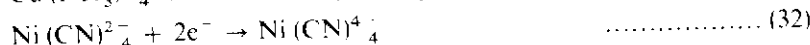
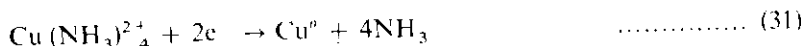
تتبع تفاعلات الالكترونات المتمددة مع الاواصر غير المشبعة طرق مشابهة . باستثناء عدم حدوث انشطار الاصرة . ويمكن اضافة الكترون واحد او الكترولين الى الاواصر غير المشبعة لتكوين ايون سالب - جذر حراوثنائي الايون السالب (dianion) . على التوالي . كما هو مبين في المعادلات الآتية :



يمكن لنواتج المعادلات (23 - 25) سحب البروتونات (كما في المعادلتين و) وتكوين الدايمر (المعادلة) . مرة اخرى . هناك العديد من الامثلة المتوفرة التي توضح هذه الطرق التفاعلية . نعطي في المعادلات الآتية بعضاً منها :



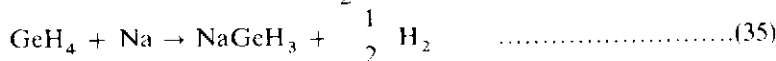
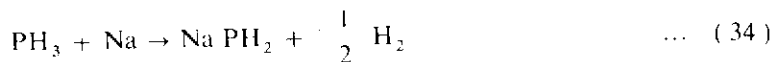
يمكن اختزال الفلزات الانتقالية في حالات اكسدتها العالية الى الفلز الحراو الى نوعية تحتوي على الفلز في حالة اكسدة واطنة . كما هو مبين في المعادلات الآتية :

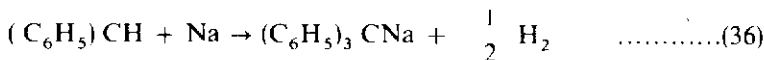


واخيراً . تتفاعل الالكترونات المتمددة بسهولة مع المواد الحامضية في سائل الامونيا لتكوين الهيدروجين ومركب قد يعد بانه ملح الفلز القلوي :



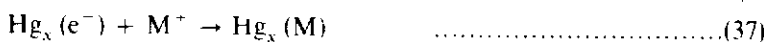
بعد هذا النوع من التفاعلات مفيداً جداً في تحضير مشتقات الفلزات القلوية للعديد من المركبات الحاوية على الهيدروجين :





9 - 3 - طرق تحضير الفلزات القلوية :

تتحكم في طرق تحضير الفلزات القلوية حقيقة كون هذه المواد من بين اقوى العوامل الكيميائية المختزلة المعروفة . لذلك تحتاج عملية تحضير هذه الفلزات من مركباتها الى استعمال عوامل مختزلة قوية جداً . تمثل عمليات التحليل الكهربائي من افضل الطرق المعروفة لتحضير الفلزات الحرة . اذ ينتج عن التحليل الكهربائي للمحاليل المائية لاملاح الفلزات القلوية الهيدروجين عند القطب السالب الصلب . لكن باستعمال قطب سالب من الزئبق يحدث اختزال ايونات الفلزات القلوية . يكون الفلز الحرسبيكة مع الزئبق (تعرف بالمغم) حيث تختزل فعاليته بدرجة كبيرة :



ولكن من الصعب . عادة . فصل الفلز القلوي عن الزئبق . ولهذا . يكون تطبيق هذه الطريقة محدوداً . يعطي الاختزال بالتحليل الكهربائي لاملاح الفلزات القلوية المنصهرة اولمحاليلها غير المائية (في البيريدن مثلاً) الفلزات الحرة النقية عند القطب السالب .

وتسمح قابلية التبخر العالية للفلزات القلوية وحرارات التكوين الواطئة لبعض من مركباتها تحضير هذه الفلزات بالاختزال الحراري . فمثلاً . عند درجات الحرارة العالية يمكن اختزال كلوريدات الفلزات القلوية مع الكالسيوم :



واختزال الكربونات مع الكربون :



ويتم تقطير الفلزات القلوية من مزيج التفاعل ثم تكتف لتعطي النواتج النقية . وتكون المواد المتفاعلة والنواتج الباقية مواد غير طيارة اوغازات تحت ظروف هذه التفاعلات . تعد مثل هذه الطرق الكيميائية الاختزالية مفيدة للكميات القليلة نسبياً من الفلزات القلوية . ولعل التفكك الحراري (عند درجات حرارة اعلى من درجة 300 م) لازيدات

الفلز (metal azides) . يمثل افضل الطرق للحصول على هذه الفلزات :



اذ انه يسهل تنقية المواد الاولية . كما انها ليست متفجرة . وتعد هذه الطريقة مثالية لتحضير الكميات المطلوبة من الفلزات القلوية . ولما كان الليثيوم يتفاعل بسهولة مع النتروجين فلا يمكن استعمال هذه الطريقة لتحضيره .

9 - 4 الخواص الكيميائية :

تمثل عائلة الفلزات القلوية اكثر الفلزات فعالية . ويشذ الليثيوم عن بقية فلزات العائلة من ناحية الفعالية والمواد التي يتفاعل معها .

تتفاعل الفلزات القلوية بدرجات متفاوتة مع الاوكسجين والهيدروجين والهالوجينات . ففي حالة الاوكسجين . تعتمد طبيعة الناتج على الفلز القلوي ، وهكذا : لا يتفاعل الليثيوم

عند درجة حرارة اقل من 100 م° . وعند درجة الحرارة 200 م° يتكون اوكسيد الليثيوم . ويعطي الصوديوم مزيجاً من الاوكسيد : Li_2O . والبيروكسيد ، Na_2O_2 . ويعطي البوتاسيوم KO_2 عند درجة 200 م° و K_2O_2 عند درجات الحرارة الاعلى . وتحت ظروف معينة : يعطي السيزيوم اي من الاكاسيد الثانوية في السلسلة : Cs_4O ، Cs_7O ، Os_3O ، Cs_7O_2 . ويتضح من مخطط طور Rb / Rb_2O ان الرديوم يكون Rb_3O الذي يمثل مادة ذات لون شبيه بالنحاس .

ويعطي تسخين الفلزات القلوية مع الهيدروجين والهالوجينات الهيدريدات والهاليدات ، على التوالي :



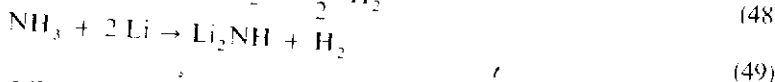
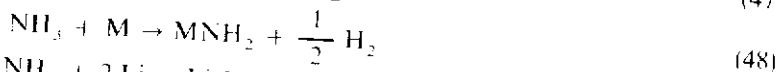
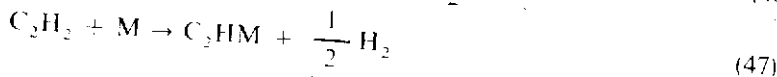
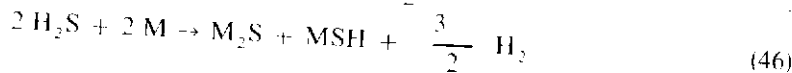
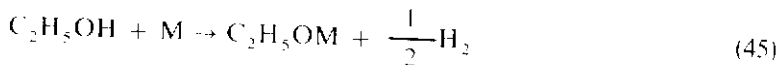
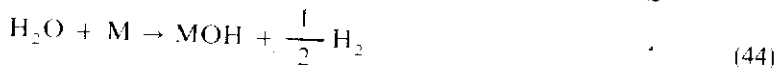
وبصورة عامة ، تحت ظروف معينة ، تزداد الفعالية مع زيادة العدد الذري للفلز القلوي ، فمثلاً ، يتفاعل الليثيوم اعتيادياً مع سائل البروم ، لكن البوتاسيوم يتفجر . ويعد الليثيوم

غير اعتيادي في كونه يتفاعل بسهولة مع غاز النتروجين وتكوين التريد :



في حين لا يحدث هذا التفاعل مع الفلزات القلوية الاخرى . وهكذا . تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الهواء . ويتفاعل الليثيوم مع النتروجين وتتفاعل بقية فلزات المجموعة مع الاوكسجين .

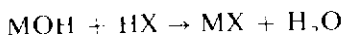
تتفاعل الفلزات القلوية مع الجزيئات البسيطة الحاوية على ذرات الهيدروجين الحامضية لتعطي المشتقات الفلزية المطابقة . ويتكون الهيدروجين عادة في هذه العملية :



يعطي تفاعل الليثيوم مع غاز الامونيا عند درجة 300 400 م ناتجان LiNH_2 والمعروف ايضا ان اميدات الفلزات القلوية يمكن ان تتكون ايضا بالتفكك المحفز لمحاليل الفلزات القلوية الزرقاء في الامونيا . وفي الحقيقة . تحدث جميع التفاعلات المبينة في المعادلات (44 - 49) بسهولة في محاليل الفلزات القلوية في الامونيا .

9 - 5 مركبات الفلزات القلوية :

تشير الساليات الكهربائية الواطئة الى تكوين الفلزات القلوية للمركبات الايونية . يمكن تحضير العديد من المركبات الثنائية (binary compounds) البسيطة بالاتحاد المباشر . كما هو مبين في المعادلتين (141) و (142) . ويمكن تحضير كل من المركبات الثنائية والمركبات الحاوية على ايونات سالبة معقدة عن طريق تفاعلات حامض - قاعدة المناسبة :



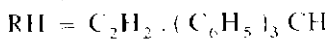
(50)

وكما هو متوقع للمركبات الأيونية. تكون أملاح الفلزات القلوية عادة قابلة للذوبان في الماء والمذيبات المستقطبة الأخرى. ما لم تكن القوى الشبكية أكبر كثيراً من طاقات تمذوب الأيونات التي تشتمل عليها العملية. ولا تنمياً أيونات الفلزات القلوية بدرجة كبيرة فسي المحلول المائي باستثناء الليثيوم المعروف عنه تكوين مائبات مستقرة (مثل $\text{LiH}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

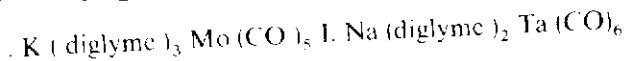
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). وفي الحقيقة تمتلك أملاح الليثيوم الحاوية على أيونات سالبة عالية الاستقطاب، مثل أيون اليود مميزات عديدة مشابهة لما تمتلكه النوعيات المتأصرة تساهمياً. ويملك أيون الليثيوم أيضاً. اصغر من جميع الأيونات باستثناء أعلى كثافة شحنة وينبغي أن يكون قادراً على تكوين مركبات ذات خاصية تساهمية ملموسة. ولهذا. فإن أملاح الليثيوم الحاوية على أيونات سالبة كبيرة (طاقات شبكية واطئة) أكثر قابلية للذوبان في المذيبات العضوية (مثل الأثيرات والكحولات والاسيتون) من الأملاح المماثلة للفلزات الأخرى في العائلة.

أ - المركبات العضوية الفلزية (Organometallic compounds)

يتوضح الاختلاف الملاحظ في طبيعة الأواصر التي يكونها الليثيوم والفلزات القلوية الأخرى من خواص المشتقات العضوية التي تكونها هذه الفلزات. ويوجد الكثير من الطرق المتوفرة لتحضير مثل هذه المركبات. نعطي في هذه الفقرة بعض الطرق الشائعة فقط. تتفاعل الهيدروكربونات التي تمتلك ذرات هيدروجين حامضية. مثل الاستلين وثلاثي فيل الميثان، مع الفلزات القلوية لتعطي المشتقات العضوية الفلزية:

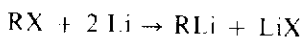


تحدث مثل هذه التفاعلات في محاليل سائل الأمونيا أو في الأثيرات. مثل رباعي هيدرو فوران وثنائي ميثوكسي إيثان (dimethoxy ethane . diglyme) . الحاوية على الفلز القلوي بشكل قطع صغيرة جداً. وفي بعض الحالات تحدث التفاعلات بسهولة في بعض الأثيرات وتتكون أثيرات متبلورة حاوية على أيونات الفلزات القلوية. مثل



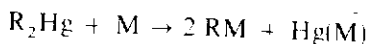
وقد حضرت أيضاً المشتقات العضوية الفلزية بتفاعلات الازاحة المشتملة على الهاليدات

العضوية :



(52)

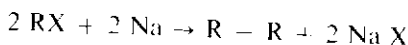
او مركبات عضوية فلزية اخرى :



(53)

بعد التفاعل () اكثر نجاحاً مع الليثيوم . في حين تعطي الفلزات القلوية الاخرى مركبات

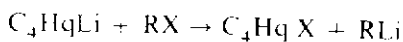
عضوية :



(54)

يستعمل بيوتيل الليثيوم بصورة واسعة على شكل مركب وسطي في تحضير مركبات الليثيوم

العضوية الاخرى بعملية تبادل هالوجين - فلز :



(55)

تفترض خواص المشتقات العضوية الفلزية للفلزات القلوية . كما في حالة المركبات

اللاعضوية . ان لمركبات الليثيوم العضوية بعض مميزات المركبات التساهمية . في حين تكون

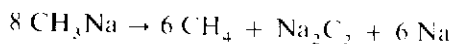
المشتقات العضوية للصدوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسيزيوم ايونية . وتكون جميع

الايكليات البسيطة ومشتقات الفينيل للصدوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسيزيوم فعالة جداً

عديمة اللون . غير طيارة وغير قابلة للذوبان في المذيبات العضوية التي لا تتفاعل معها . مثل

الهيدروكربونات والبنزين . وتعطي محاولة صهر هذه المواد نواتج تفكك معقدة . فمثلاً .

يتفكك مثيل الصدوديوم عند درجة 200 م حسب التفاعل الآتي :



(56)

بعكس خواص المشتقات العضوية للفلزات القلوية الاخرى . تكون مركبات الليثيوم

قابلة للذوبان في الاثيرات والهيدروكربونات الالفاتية والبنزين . وباستثناء C_2H_5Li . تكون

مشتقات الليثيوم العضوية مواد طيارة ذات درجات انصهار واطنة . فمثلاً . C_2H_5Li .

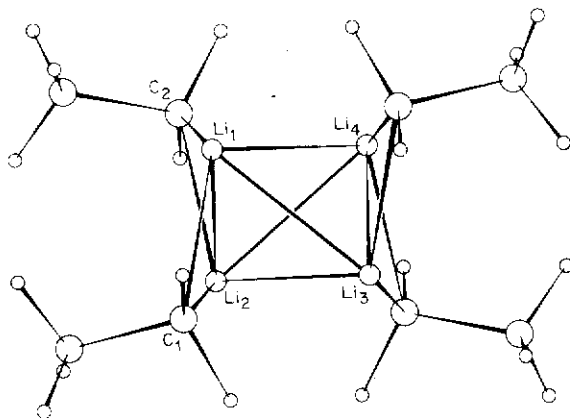
مادة صلبة عديمة اللون (درجة الانصهار = 95 م) و C_3H_7Li سائل لزج عديم اللون

يمكن تبخيره عند درجة 80 - 100 م في الفراغ . ولعل من اكثر الخواص اهمية لمركبات

الليثيوم العضوية قدرتها على الارتباط في محاليل البنزين او الاثير . وتشير اطياف الكتلة

(mass spectra) الى حدوث الارتباط لمركبات الكيالات الليثيوم في الحالة البخارية .

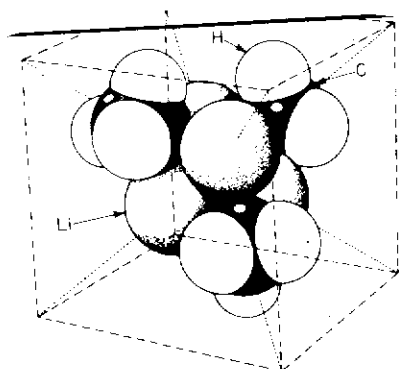
تشير قيم حيود الأشعة السينية في الحالة البلورية إلى امتلاك أيون الليثيوم وحدات
مكررة مكونة من أربعة جزيئات ، كما هو مبين في الشكل (9 2) . وقد لوحظت
بنية بوليمرية رباعية مشابهة لمثل الليثيوم (الشكل 9 3) .



$$\begin{aligned} \text{Li}_1 - \text{Li}_2 &= 2.24 \text{ \AA} \\ \text{Li}_1 - \text{Li}_4 &= 2.60 \text{ \AA} \\ \text{Li}_1 - \text{Li}_3 &= 2.63 \text{ \AA} \\ \text{Li}_1 - \text{C}_1 &= 2.19 \text{ \AA} \\ \text{Li}_2 - \text{C}_1 &= 2.52 \text{ \AA} \\ \text{Li}_3 - \text{C}_1 &= 2.47 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \angle \text{Li}_2\text{C}_2\text{Li}_1 &= 66.1^\circ \\ \angle \text{Li}_4\text{C}_2\text{Li}_1 &= 67.1^\circ \\ \angle \text{Li}_4\text{Li}_1\text{Li}_2 &= 63.1^\circ \end{aligned}$$

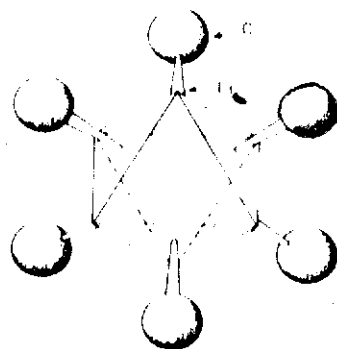
شكل 9 2 بنية $(\text{LiC}_2\text{H}_5)_2$ في الحالة البلورية



$$\begin{aligned} \text{Li} - \text{Li} &= 2.56 \text{ \AA} \\ \text{Li} - \text{C} &= 2.28 \text{ \AA} \\ \angle \text{LiC} \text{Li} &= 68.3^\circ \end{aligned}$$

شكل 9 3 بنية $(\text{LiCH}_3)_2$ في الحالة البلورية

وعلى اساس القيم الناتجة من اطيف الاشعة تحت الحمراء . افترضت البنية الميية في الشكل (9 - 4) لمركبات الكيلات الليثيوم البوليمرية السداسية (hexamer) المعينة في المحاليل . وقد فسر مضمون البنات الميية في الشكلين (9 - 3) . (9 - 4) بدلالة نظرية الاصرة التساهمية . فاذا اخذت اقصر مسافة بين ذرتين على انها طول الاصرة الكيميائية المتكونة . يلاحظ ان ذرات الكاربون الجسرية في الكيلات الليثيوم البوليمرية الرباعية tetramer تكون آصرتين . حتى لو كانت مجاميع الالكيل قد كونت ثلاث اواصر . فمن الناحية الكيميائية تكون مجاميع الالكيل ثنائية التكافؤ .



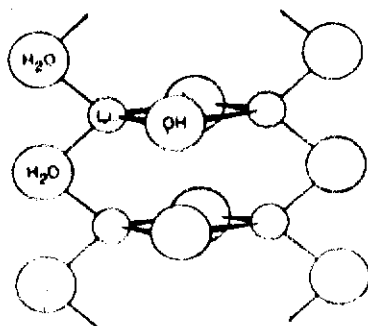
شكل 9 - 4 البنية المفترضة للكيلات الليثيوم البوليمرية السداسية $(LiR)_6$. تظهر الذرات الجسرية فقط .

ب - السلوك التناسقي (Coordination behavior)

من الناحية البلورية . تتحكم قواعد نسبة نصف القطر على الاعداد التناسقية للفلزات القلوية في مركباتها الايونية اذ تعطي الايونات الصغيرة $(Li^+ . Na^+ . K^+ . Rb^+)$ بنات ثمانية السطوح . على حين يأخذ الايون الكبير Cs^+ : عدداً تناسقياً ثمانية في بعض من مركباته . بصورة عامة . لا تكون ايونات الفلزات القلوية مركبات تناسقية مستقرة .

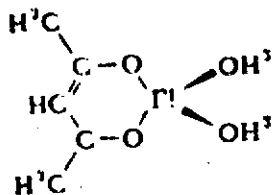
يأخذ الليثيوم . عادة . عدداً تناسقياً رباعياً . علماً بأنه احياناً تحت ظروف خاصة يلاحظ العدد التناسقي السداسي . فمثلاً . يتبين من البنية البلورية للمركب $3H_2O$ ان $LiClO_4$ ايونات الليثيوم ترتبط في سلسلة خطية بجزيئات الماء حيث يرتبط كل ايون ليثيوم بستة جزيئات ماء . وتنتشر ايونات البيركلورات بين السلاسل . ويحدث ترتيب مشابه لذرات الاوكسجين حول ذرة الليثيوم في $LiIO_3$ ويوجد الليثيوم

رباعي التناسق بصورة مستقرة في $\text{LiI} \cdot 4\text{NH}_3$ ، وتكون بنية الحالة الصلبة للمركب $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ متبلورة (الشكل 9 - 5) مع كل ذرة ليشيوم محاطة بأربع ذرات اوكسجين على شكل رباعي السطوح



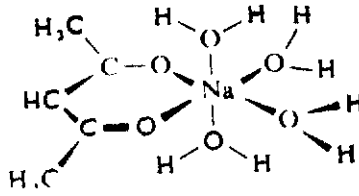
شكل 5 - 9 بنية $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ المتبلور على شكل سلسلة مزدوجة من ذرات الليثيوم مع جزئيات الماء المكونة للجسور بين ذرات الليثيوم في السلسلة ووحدات OH التي تربط السلاسل معاً .

يكون اسيتيل اسيتونيت الليثيوم [ملح شكل الاينول للاسيتيل اسيتون $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$] ثنائي الماء يأخذ فيه الليثيوم العدد التناسقي الرباعي . كما هو مبين في الشكل (9 - 6) .



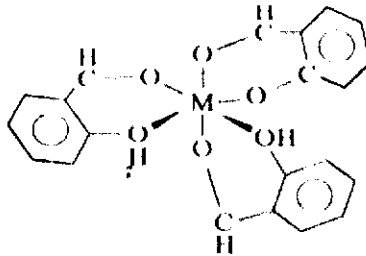
شكل 6 - 9 اسيتيل اسيتونيت الليثيوم المتبلور مع جزئتي ماء . يحاط الايون الفلز . بذرات الاوكسجين على شكل رباعي السطوح .

تظهر الفلزات القلوية الاكبر من الليثيوم اعداد تناسقية اعلى . فمثلاً يوديدات الصوديوم والبوتاسيوم والرديوم مركبات مستقرة مع الامونيا تحتوي على ست جزئيات منها $(\text{MI} \cdot 6\text{NH}_3)$. يكون اسيتيل اسيتونيت الصوديوم مركب رباعي الماء يحاط فيه ايون الصوديوم على شكل ثماني السطوح بذرات الاوكسجين ، كما هو مبين في الشكل (9 - 7) .

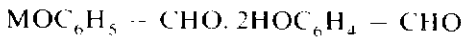


شكل 9 - 7 استيتل اسيتونيت الصوديوم الذي يكون رباعي الماء المحاطة فيه الذرة الفلزية على شكل ثماني السطوح بذرات الاوكسجين .

يكون ساليسيل الدهايد (Salicyldehyde) الحامضي مركبات مع البوتاسيوم والريديوم والسيزيوم حيث تأخذ فيها هذه الفلزات تناسق ثماني السطوح . كما هو مبين في الشكل (9 - 8) . يتضح ان هذه المركبات تأخذ الصيغة الآتية :



شكل 9 - 8 تكون الفلزات القلوية الثقيلة مركبات مع الساليسيل الدهايد تحاط فيها الذرة الفلزية بذرات الاوكسجين على شكل ثماني السطوح .



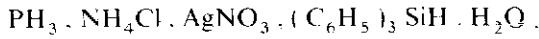
حيث تحولت احدى جزئيات ساليسيل الدهايد الى الايون السالب وتوجد اثنتان بشكلهما الجزيئي .

لاستثنى حقيقة تكوين الفلزات القلوية الثقيلة بنبات سداسية التناسق تكوينها لبنيات ذات اعداد تناسقية اوطأ . فمثلاً . يكون يوديد الصوديوم مع الامونيا مركبات رباعية التناسق تأخذ ترتيب رباعي السطوح لجزئيات الامونيا حول ايون الصوديوم . كذلك يكون ساليسيل الدهايد بنبات رباعية التناسق مع جميع ايونات الفلزات القلوية . اضافة الى ذلك تكون جميع هذه الفلزات مع الاستيتل اسيتونيت مائيات ثنائية تحتوي على الايونات الموجبة رباعية التناسق المشابهة للبنية المبنية في الشكل (9) . تظهر المركبات المائية

قابلية ذوبان مشابهة للمركبات التساهمية . فمثلاً . يذوب $(\text{acac})_2 \text{Na} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ في البنزين .

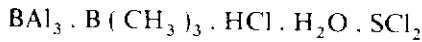
تمارين

- 1-9 . بين سبب كون طاقات التأين الثانية للفلزات القلوية عالية جداً مقارنة مع طاقات التأين الأولى . ماسبب تناقص هذه الطاقات (الجدول 9 - 1) مع زيادة العدد الذري للفلز .
2-9 . اشرح الخواص الفيزيائية والكيميائية المتوقعة للفرانسيوم .
3 9 . عين النواتج المتوقعة عن تفاعل كل من المواد الآتية مع محلول الفلز القلوي في سائل الامونيا :



4-9 . باستخدام مناقشات الطاقة الشبكية . بين ان الايون Na^{+2} لا يتوقع وجوده تحت الظروف الكيميائية الاعتيادية .

6-9 . اكتب الناتج المتوقع تكونه بتفاعل مثيل الليثيوم مع المركبات الآتية :



وضح السلوك التناسقي للفلزات القلوية وبين ما اذا كان هناك اختلاف بين المركبات والتأصر لهذه الفلزات .

7-9 . ماسبب الاختلاف بين الليثيوم وبقية الفلزات القلوية في تفاعلاتها مع المركبات العضوية لتكوين المشتقات العضوية الفلزية ؟

8-9 . اذكر اهم الطرق التي يمكن فيها الحصول على اوكسيد الليثيوم البسيط . وضح نواتج تفاعل الفلزات القلوية مع الاوكسجين عند درجات الحرارة العالية .

9-9 . اذكر الطرق المهمة . مع استعمال المعادلات المناسبة . لتحضير الفلزات القلوية من املاحها .

10 9 . لمحاليل الفلزات القلوية في سائل الامونيا خواص مختلفة مثل التوصيل الكهربائي والخواص المغناطيسية والضوئية . ما العامل المسؤول عن مثل هذه الخواص ؟

الفصل العاشر

فلزات الاتربة القلوية (Alkaline - earth metals)

تشابه فلزات الاتربة القلوية مع الفلزات القلوية في كثير من خواصها . وهناك . بالطبع بعض الاختلافات الناتجة عن الاختلاف في عدد الالكترونات التكافؤية للمجموعتين من العناصر . وعند اخذ ذلك بنظر الاهتمام . يلاحظ سلوك متشابه موحد للعائلتين . يتكون ترتيب حالة الاستقرار لفلزات الاتربة القلوية من ترتيب الغاز النبيل زائداً الكترونيين في اوربتال s التالي كما هو مبين في الجدول (10 - 1) . تفترض مقارنة طاقة التأين الاولى لفلزات الاتربة القلوية . المبينة في الجدول (10 - 1) مع طاقة التأين الاولى للفلزات القلوية . المبينة في الجدول (9 - 1) ان من اليسير حصول فلزات المجموعة الاولى على حالة الاكسدة + 1 ، على حين ان هذه الحالة غير مهمة كيميائياً لفلزات الاتربة القلوية فقد لوحظت ايونات بعض عناصر هذه المجموعة في حالة الاكسدة + 1 في ظروف غير اعتيادية فمثلاً . يعطي التحليل الكهربائي للمحاليل المائية الموصلة للكهربائية باستخدام اقطاب من البريليوم . او التحليل لمحاليل البيريدن باستعمال

اقطاب من المغنيسيوم . محاليل ذات قابلية اختزال عالية عند القطب الموجب اذ يعتقد انها تحتوي على $Mg^{+} . Be^{+}$ ، على التوالي . اضافة الى ذلك . تشير مخططات الطور للنظام $M - MX_2$ (I . Br . Cl = X . Ba Sr = M) الى وجود النوعيات M_2^{+} في النظام . وينتج الايون الموجب Mg_2^{+} عن التفاعل بين المغنيسيوم ومنصهر $*MgCl_2$

جدول 1-10 - بعض خواص فلزات الأتربة القلوية وأيوناتها.

-1-10

ΔH_{hyd} الكترولون فولت	جهود التأين الكترولون فولت				المصدر	العدد الذري			
	نصف القطر الايوني	جهد القطب القياسي	المسالبة الكهربائية	III II I					
-24.8	0.31	1.69	1.5	153.85	18.21	9.32	[He] $2s^2$	Be	4
-20.2	0.65	2.37	1.2	80.21	15.03	7.64	[Ne] $3s^2$	Mg	12
-16.6	0.94	2.87	1.0	51.21	11.87	6.11	[Ar] $4s^2$	Ca	20
-15.2	1.10	2.89	1.0	-	10.98	5.69	[Kr] $5s^2$	Sr	38
-13.7	1.29	2.90	0.9	-	9.95	5.21	[Xe] $6s^2$	Ba	56
	1.50	2.90	-	-	10.10	5.28	(Rn) $7s^2$	Ra	88

* M. Krumpelt, J. Fisher and I. Johnson, J. Phys. Chem., 72, 506 (1968).

ومع ان ازالة الكترونين عن الفلز الترابي القلوي يحتاج الى ضعف الطاقة اللازمة تقريباً لازالة الالكترن الاول. تتكون مركبات مستقرة تحتوي على الايونات في حالة الاكسدة الثنائية الموجبة تتشابه ايونات هذه العائلة الكترونياً مع الايونات الاحادية الموجبة للفلزات القلوية وتعطي الزيادة في الشحنة النووية بالانتقال من الفلز القلوي الى الفلز الترابي القلوي الذي يليه ايون اصغر، ولما كانت الشحنة على ايونات فلزات الاتربة القلوية اكبر ايضاً فان كثافات الشحنة تكون اكبر مما هي عليه لايونات الفلزات القلوية، كما هو مبين في الجدول (10 - 2). يظهر كثير من المركبات الثنائية لفلزات الاتربة القلوية الحاوية على ايونات ثنائية التكافؤ. بنية كلوريد الصوديوم الشائعة حيث تأخذ جدول 10 - 2 كثافة الشحنة لايونات الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية.

الايون	كثافة الشحنة
Li ⁺	1.22
Na ⁺	0.42
K ⁺	0.16
Rb ⁺	0.12
Cs ⁺	0.10
Be ⁺²	25.6
Mg ⁺²	2.78
Ca ⁻²	0.92
Sr ⁺²	0.57

الايونات الموجبة العدد التناسقي السداسي (الجدول 10 - 3). ونظراً لكون ايون البريليوم صغيراً تفضل بنية التناسق الرباعي للفلوريت (Wurtzite او الزنكلند (Zinc - blende)).

مع انه ليس سهلاً تأين وتبخير فلزات الاتربة القلوية (الجدول 10 - 4) مقارنة مع الفلزات القلوية. تؤدي الطاقات المصاحبة لايونات الاتربة القلوية الى جهود قطب قياسية متقاربة للمجموعتين من العناصر (انظر الجدول 10 - 1) من بين فلزات الاتربة القلوية. يعد الراديوم اقلها وفرة (10^{-10} / من قشرة الارض) وجميع نظائره نشطة اشعاعياً. ويمثل ²²⁶Ra الذي يمتلك عمر النصف 1600 سنة اكثرها استقراراً. تتفق الخواص الكيميائية المعروفة للراديوم مع ما هو متوقع

لقلزات الاتربة القلوية الثقيلة . نركز شرحنا في هذا الفصل على القلزات الاخرى في المجموعة مع وجوب ملاحظة اظهار البريليوم (الذي يشابه الليثيوم في مجموعة القلزات القلوية) لخواص تختلف بدرجة كبيرة عن بقية اعضاء العائلة الثقيلة .

جدول 10 - 3 البنات البلورية لبعض المركبات الثنائية البسيطة لعناصر الاتربة القلوية .

نوع المركب	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
MO	الفلوريت	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MS	الزركلند	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MSe	الزركلند	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MTe	الزركلند	الزركلند	NaCl	NaCl	NaCl
MF ₂		NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MCl ₂	متسلسل	CdCl ₂	الفلوريت	الفلوريت	الفلوريت

جدول 10 - 4 الخواص الفيزيائية لعناصر الاتربة القلوية .

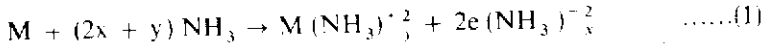
العنصر	درجة الانصهار م	درجة الغليان م	ΔH_f كيلوسعرة لكل غم - ذرة	ΔH_{sub} كيلوسعرة لكل غم - ذرة	الصلابة (مقياس Moh)	الكثافة غم لكل سم
Be	1280	2770	2.34	3.33		1.86
Mg	651	1107	2.2	1.56	2.0	1.75
Ca	851	1437	2.2	2.00	1.5	1.55
Sr	800	1366	2.2	1.70	1.8	2.6
Ba	850	1637	1.83	1.82		3.6
Ra	960	1140	2.3			5.0

10 - الخواص الفيزيائية :

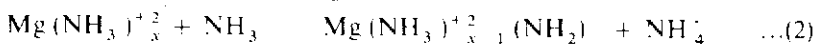
تتميز فلزات الاتربة القلوية جميعاً بكونها ذات مظهر فلزي (الجدول 10 - 4) .
 يتميز البريليوم باللون الرصاصي الداكن وللسترونتيوم لون برونزي اصفر . وتمتلك
 الاعضاء الاخرى في المجموعة المظهر النموذجي فضي - ابيض - لناع المميز للفلزات .
 يأخذ الاعضاء الاربعة الاولى في المجموعة بنيات الرص المحكم . للبريليوم والمغنيسيوم
 الرص المسدسي وللكالسيوم الرص المسدسي والوجه المركزي وللسترونتيوم الوجه المركزي
 تحت درجة 235 م° . بعكس ذلك . يتبلور الباريوم ليعطي بنية الجسم المركزي .
 وعكس الفلزات القلوية . تتبخر فلزات الاتربة القلوية لتعطي نوعيات احادية . اي انه
 لا يوجد اثبات عن تكون نوعيات ثنائية الذرة او بوليمرية .

10 - 2. قابلية الذوبان في سائل الامونيا :

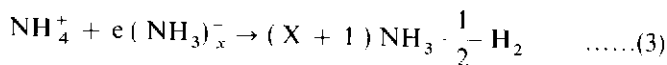
تذوب فلزات الاتربة القلوية في سائل الامونيا لتعطي محاليل زرقاء تحتوي على
 الالكترولونات المتمذوبة . تتشابه خواص هذه المحاليل مع المحاليل التي تكونها الفلزات
 القلوية في السائل نفسه حين تكون تراكيزها متساوية . فمثلاً . لا يمكن تمييز الاطيف
 المرئية (visible spectra) للمحاليل المخففة الحاوية على كميات متكافئة من
 الفلز القلوي والفلز الترابي القلوي . تؤكد هذه الملاحظات فرضية كون الحزمة عند 14500
 انكستروم ناتجة عن الانتقالات المصاحبة للالكترولونات المتمذوب وان ذرات فلزات
 الاتربة القلوية تذوب في سائل الامونيا وتفقد الكترونين فيه . كالآتي :



وفي حالة الكالسيوم . يعطي تبخير محاليل فلز - امونيا مادة ذات صيغتها $Ca(NH_3)_6$.
 ولم تشر محاولات اذابة المغنيسيوم في سائل الامونيا النقي الى تكوين محلول ازرق .
 ولكن يتصاعد الهيدروجين عند غليان المحلول لفترة طويلة . على اية حال . اذا
 اضيفت قاعدة قوية مثل $NaOCH_3$ او KNH_2 يتكون المحلول الازرق بسرعة . اذ يمكن
 فهم هذه الملاحظة من معرفة امتلاك ايون Mg^{+2} كثافة شحنة عالية نسبياً (الجدول 10 - 2) .
 وهكذا . اذا ذاب المغنيسيوم حسب المعادلة (1) . تكون Mg^{+2} الذي يتفاعل بقوة
 كافية مع المذيب تعمل على تحلل الامونيا . كالآتي :



تعد التفاعلات المشابهة للتفاعل في المعادلة (2) شائعة في الماء مع ايونات صغيرة عالية الشحنة . مثل Al^{+3} . ولهذا . تعطي اذابة المغنيسيوم الكترولونات متمذوبة (المعادلة 1) و NH_4^+ (المعادلة 2) التي تتفاعل لتعطي الهيدروجين :



في وجود قاعدة قوية يتغير اتزان المعادلة (2) حتى تصل الى درجة يصبح عندها تركيز NH_4^+ مهماً . تحت هذه الظروف لا يحدث التفاعل المبين في المعادلة (3) ويتحول المحلول الى اللون الازرق . وقد وجد ايضاً انه عند ظروف مناسبة يمكن اذابة البريليوم في

سائل الامونيا . وبالاعتماد على الملاحظات المبينة لاذابة المغنيسيوم . تصح المناقشة المشابهة على اذابة البريليوم نظراً اكون كثافة شحنة B^{+2} اكبر كثيراً من كثافة الشحنة لأيون Mg^{+2} (الجدول 10 - 2)

بصورة عامة . تتشابه التفاعلات الكيماوية لمحاليل فلزات الاتربة القلوية في سائل الامونيا مع تفاعلات محاليل الفلزات القلوية في السائل نفسه المبينة في الفصل التاسع . مع العلم ان هناك بعض الاتجاهات التي تفترض ان بعض عمليات الاختزال المعينة تعتمد على طبيعة الايون الموجب الموجود في المحلول . لكن المعروف عن الاختلاف في الميكانيكية قليل .

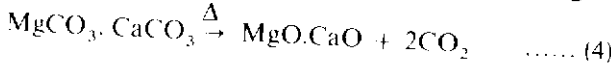
10 - 3 - طرق تحضير فلزات الاتربة القلوية :

بالتشابه مع الفلزات القلوية . تحضر فلزات الاتربة القلوية بتفاعل عامل مختزل قوي جداً مع المركبات الحاوية على هذه العناصر في حالات اكسدتها الثنائية الموجبة . وتعد عمليات الاختزال بالتحليل الكهربائي للاملاح المنصهرة المناسبة اكثر الطرق المعروفة نجاحاً لتحضير عناصر الاتربة القلوية . ونظراً لكون كلوريدات البريليوم

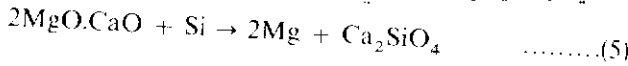
والمغنيسيوم ضعيفة التوصيل للكهربائية . يضاف كلوريد الصوديوم الى المنصهر الذي يعمل على زيادة التوصيل الكهربائي للنظام . ويعطي التحليل الكهربائي للمزيج من هذا النوع تحت ظروف معينة النوعية التي تختزل بسهولة عند القطب السالب . وفي كلتا الحالتين . يختزل ايون الفلز الترابي قبل ايون الصوديوم . ان التوصيل الكهربائي الواطيء لكلوريد البريليوم وكلوريد المغنيسيوم في الملح المنصهر ليس غريباً لان لكل من الايونين الفلزيين كثافات شحنة عالية . اعلى من بقية ايونات الاتربة القلوية . فمن

الواضح انه يمكن حتى لا يون الكلور الصغير غير المستقطب الانحراف الى درجة كافية بالشحنة العالية للأيونات الفلزية لتكوين البنيات التساهمية .

يمكن الحصول على فلزات الاتربة القلوية الاثقل بعمليات الاختزال الكيميائي تحت الظروف المناسبة . وهكذا . يتم الحصول على المغنيسيوم من خام الدولومايت (dolomite) . كالآتي :

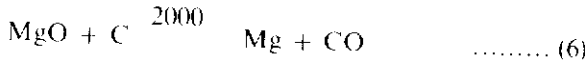


ومن ثم تختزل الاكاسيد بالسليكون . كالآتي :

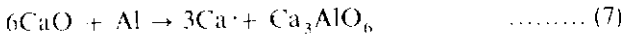


يمكن استعمال طريقة الاختزال هذه بنجاح للحصول على المغنيسيوم اذا بقي المزيج

التفاعل تحت ضغط واطيء واذا استخدم المزيج $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ بدلاً من استخدام MgO البقي وحده . وعند درجات حرارة اعلى (اعلى من 1100 التي يحدث عندها الاختزال السابق) يختزل MgO بالكاربون ليعطي فلز المغنيسيوم :



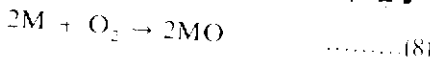
يمكن الحصول على الكالسيوم من اختزال بالالنيوم الفلزي . كالآتي :

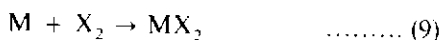


10 - 4 الخواص الكيميائية :

يختلف السلوك الكيميائي للبريليوم . الذي يمثل العضو الاول في عائلة فلزات الاتربة القلوية . بدرجة كبيرة عن بقية اعضاء هذه العائلة . علما بان كل منها يعطي . وصفاً . الانواع نفسها من التفاعلات . اذ ان هذا السلوك مشابه لما لاحظناه في مجموعة الفلزات القلوية (الفصل التاسع) .

تفاعل فلزات الاتربة القلوية بسهولة مع العناصر الغازية المؤكسدة لتكون المركبات الثنائية (binary compounds) **الفلزات الحاوية على الفلز في حالة الاكسدة الثنائية الموجبة** . كما هو مبين في المعادلات الكيميائية الآتية :

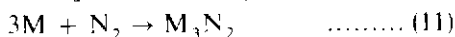




X = F, Cl, Br, I.



وعلى العموم . تحدث هذه التفاعلات بسهولة اكثر مع الاعضاء الثقيلة في العائلة وبوجود عوامل مؤكسدة قوية جداً . فمثلاً . لا يتفاعل البريليوم مع Cl_2 أو Br_2 أو I_2 في الحالة الباردة . لكن تفاعلاً قوياً يحدث عند تسخين هذه الانظمة . يتفاعل المغنيسيوم مع غازي F_2 و Cl_2 في درجة حرارة الغرفة . لكن تفاعل بخار اليود يحدث ببطء عند درجة 600 م . يتفاعل النتروجين مع جميع العناصر ليعطي النتريدات :



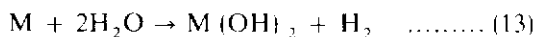
لكن التفاعل مع البريليوم يحتاج الى درجة حرارة عالية (1000م) اكثر مما تحتاجه العناصر الاخرى في المجموعة . ولتفاعل الهيدروجين مع جميع فلزات الاتربة القلوية . باستثناء البريليوم . ليعطي الهيدريدات :



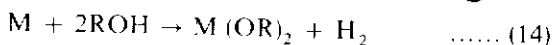
M = Mg, Ca, Sr, Ba.

تعد فلزات الاتربة القلوية . باستثناء البريليوم . قوية بدرجة كافية لتكون عوامل مختزلة تتفاعل مع العديد من المركبات الحاوية على الاوكسجين وتعطي الاكاسيد،وهكذا يتفاعل المغنيسيوم مع B_2O_3 ليعطي مزيجاً من Mg_3B_2 , MgO

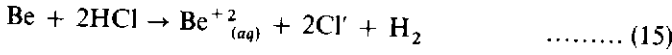
تتفاعل جميع فلزات الاتربة القلوية . باستثناء البريليوم . مع الماء لتعطي الهيدروجين وهيدروكسيد الفلز:



يحدث هذا التفاعل ببطء مع المغنيسيوم بسبب تكوين طبقة واقية من MgO تمنع من حدوث التفاعل بسرعة، لكن ملغمة (amalgamation) الفلز تمنع تكوين هذه الطبقة الواقية ويحدث التفاعل بشدة . تتفاعل الكحولات مع فلزات هذه المجموعة بطريقة مشابهة لتفاعلها مع الماء . كالآتي :



يحتاج تفاعل المغنيسيوم الى درجات حرارة عالية او التنشيط باليود ليحدث بسرعة . ومع ان الماء لا يتفاعل مع البريليوم لكن الحوامض المخففة او محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز يذيب الفلز . ليعطي الهيدروجين :



ولما كانت املاح البريليوم تحضر على شكل المائيات ذات الاستقرار العالي (الجدول 10 - 5)، لذلك يفضل ان تكتب صيغ هذه المركبات على شكل $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{X}_2$ اعتماداً على خواصها فمثلاً لا يفقد $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ الماء حتى تصل درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك الكامل. يذوب كلوريد البريليوم بسهولة في الماء مع تصاعد الحرارة، اذ يمكن فصل المركب $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ من المزيج، ولا يفقد هذا المركب الماء بعد تركه عدة اشهر معرضاً الى P_2O_5 في الفراغ.

وعلى العموم، لا تكون فلزات الاتربة القلوية الاثقل من البريليوم متمياً في المحلول بهذه الدرجة وهكذا، مثل بيركلورات البريليوم، يكون $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ المركب رباعي الماء $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ وفي الحقيقة، يمكن تحضير كثير من المائيات الاخرى لبيركلورات المغنيسيوم، لكن جميع هذه المركبات المائية تفقد الماء بسهولة عند درجة 250 م لتعطي الملح الجاف.

جدول 10 - 5 عدد جزئيات ماء التبلور المصاحبة لمركبات فلزات الاتربة القلوية.

نوع المركب عدد جزئيات الماء لكل جزئية من المركب

Ba	Sr	Ca	Mg	Be	
2	1.2.6	1.2.4.6	4.6.8.12	4	MCl_2
1.2	2.6	6	4.6.10	4	MBr_2
1.2.6	1.2.6	6.8	6.8.10	—	MI_2
0	0	1.6	1.3.5	4	MCO_3
0	4	2.3.4	2.6.9	4	$\text{M}(\text{NO}_3)_2$
0	0	$\frac{1}{2}, 2$	1.6.7.12	2.4	MSO_4
1.3	2.4	2	2.4.6	4	$\text{M}(\text{ClO}_4)_2$

يمكن ان يعزى الاختلاف الملاحظ في سلوك Be^{-2} عند مقارنته مع ايونات العناصر الاخرى في المجموعة الى الاختلاف الكبير في كثافة الشحنة لهذه الايونات. ومع انه لا يوجد اثباتات مباشرة عن طبيعة ايونات فلزات الاتربة القلوية في المحلول المائي لكن الانحدار في الحركة الايونية ($Sr. 59.8 = Ca. 55.5 = Mg. 30 = Be$) يشير الى ان البريليوم ثنائي التكافؤ اكثر هذه الايونات تمذوباً.

10 - 5 مركبات فلزات الاتربة القلوية :

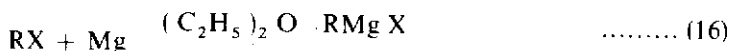
باستثناء البريليوم . يمكن وصف كثير من المركبات البسيطة لعناصر فلزات الاتربة القلوية بانها مركبات ايونية . فمثلا . تعد الخواص الفيزيائية والبنيات الشبكية لها ليدات وجالكوجينات (chalcogenides) المغنيسيوم والكالسيوم والسترونتيوم والباريوم مميزة للمركبات الايونية . وبصورة عامة . يمكن فهم البنيات بدلالة التداخلات الالكتروستاتيكية بين الايونات . من ناحية اخرى ، تظهر مركبات البريليوم البنيات والخواص المصاحبة للمواد التي تكوّن شبكات مستمرة تحتوي على المتأصّر التساهمي . كما هو ملاحظ في SiO_2 والماس . ولما كان ايون Be^{+2} اكثر الايونات الموجبة في المجموعة قدرة على احداث الاستقطاب ، فمن المؤكد ان البريليوم لا يمكن ان يكون مركبات تحتوي على ايون Be^{+2} بدلاً من ذلك . تتميز معظم المركبات التي تحتوي على البريليوم ثنائي التكافؤ بتشابهها مع الانظمة المتأصّرة تساهمياً . وهكذا ، اضافة الى كون المشتقات العضوية الفلزية للبريليوم تساهمية . يظهر كثير من المركبات الثنائية البسيطة التي تحتوي على ايونات سالبة يمكن استقطابها بأيون Be^{-2} ، مثل $BeCl_2$ ، الصفة التساهمية .

أ - المركبات العضوية الفلزية :

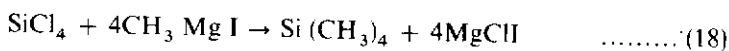
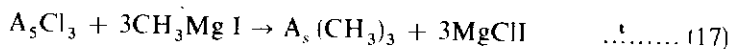
يفترض التشابه بالسالية الكهربائية للكالسيوم والسترونتيوم والباريوم مع الفلزات القلوية كون مشتقات الاكسيل (MR_2) البسيطة ايونية في خواصها . ومع انه لا يوجد بحوث واسعة في هذا المجال ، الا ان القيم المتوفرة تؤكد هذه الفرضية ، فمثلا . تتميز مشتقات ثنائي مثل الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم بانها مركبات بلورية بيضاء تتفكك في الفراغ عند درجة 400 وتحلل مائياً بسرعة وتحترق بسهولة عند تعرضها للهواء .

عكس ذلك . تفترض الساليات الكهربائية الكبيرة للبريليوم والمغنيسيوم وجوب كون
التاخر في المشتقات العضوية لهذين العنصرين تساهمياً أكثر . ترتبط هذه الفرضية مع
الخواص الملحوظة للمشتقات المثل في هذين العنصرين . فمثلاً : يتسامى المركبان $Mg(CH_3)_2$
 $Be(CH_3)_2$ قبل انصهارهما عند التسخين في الفراغ .

يمكن تحضير المشتقات العضوية الفلزية لفلزات التربة القلوية . بصورة عامة . بالطرق
نفسها المبينة في الفصل التاسع لتحضير المركبات العضوية الفلزية للفلزات القلوية . بعد
معامل كرينيارد (Grignard reagent) من اهم المشتقات العضوية الفلزية . اذ
يتكون المركب عند تفاعل فلز المغنيسيوم مع الهاليدات العضوية في محلول الاثير :

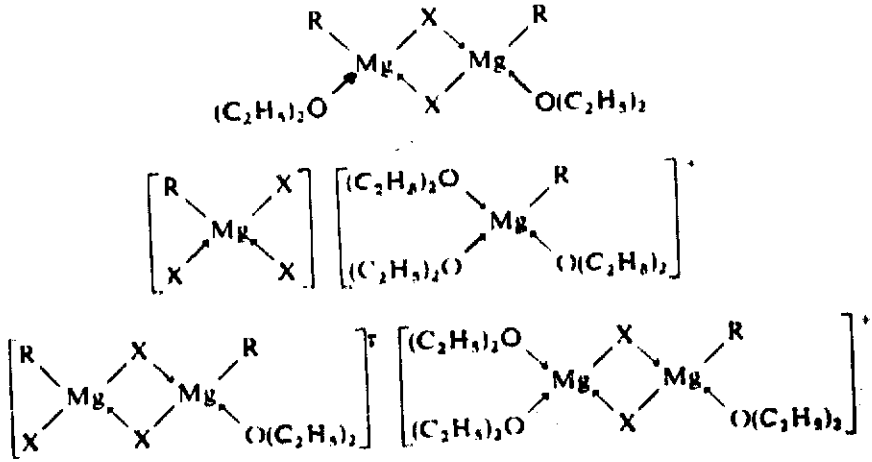


يشغل المغنيسيوم موقعاً فريداً بالنسبة لفعالية المركبات العضوية الفلزية التي يكونها
فالفلزات التي تكون اكثر سائلة كهربائية من المغنيسيوم تعطي مشتقات عضوية فعالة
اكثر . لكن من الصعب التعامل معها . بعد معامل كرينيارد مفيداً جداً في التحضيرات
العضوية . وتعود استعمالاته الواسعة الى سهولة تحضيره والتعامل معه . اضافة الى
التفاعلات التي تدخلها معاملات كرينيارد . تمثل مركبات وسطية مفيدة في تحضير
مختلف المركبات العضوية الفلزية عن طريق تفاعلات تبادل الهالوجين :



لقد درست طبيعة معامل كرينيارد في المحلول بدرجة واسعة ووجد ان محاليل
الاثير الحاوية عليه تصبح لزجة جداً اذا تبخر المذيب . ونظراً لاستحالة ازالة جميع
الاثير من هذه المحاليل . يفترض ان المذيب متحد كيمياوياً مع المركب ويحدث ارتباط
النوعيات الموجودة في المحلول عند ازالة المذيب . كما هو مبين في الشكل (10 - 1)

ومهما كانت النوعيات الموجودة في محاليل معامل كرينيارد فانها تتفاعل كما
لو كان الكربون يحمل شحنة سالبة بالنسبة للمغنيسيوم $(C^- - Mg^{+})$. وتكون
نواتج تفاعلات معامل كرينيارد نتيجة لتداخل الشحنة السالبة على الكربون مع القسم
الموجب من المركب الاخر المتفاعل .



شكل 10 - 1 محاليل معاملة كورنيارد حيث يلاحظ الترابط الموجود بين النوعيات . ويلاحظ هنا وجود المغنيسيوم في كل من النوعيات الايونية الموجبة والسالبة .

ب - السلوك التناسقي (Coordination behavior)

تتحكم قواعد نسبة نصف القطر في الاعداد التناسقية لفلزات الاتربة القلوية في المركبات الايونية . تمتلك المركبات الايونية الحاوية على ايون سالب ثنائي التكافؤ (MX) تناسق ثماني السطوح . وكذلك تظهر الايونات الفلزية في المركبات الحاوية على ايونات سالبة احادية التكافؤ (MX₂) تناسق ثماني السطوح ايضاً . لكن البنات البلورية معقدة اكثر من بنية كلوريد الصوديوم بسبب النسبة 1:2 من الايون الموجب الى الايون السالب . لذلك يلاحظ تبني معظم هذه المركبات لبنية الفلوريت .

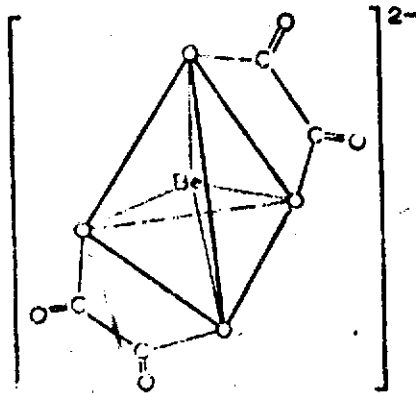
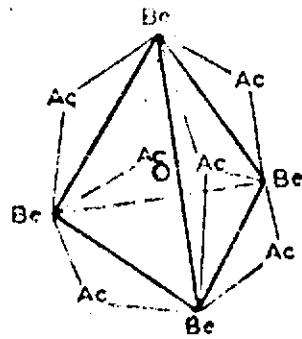
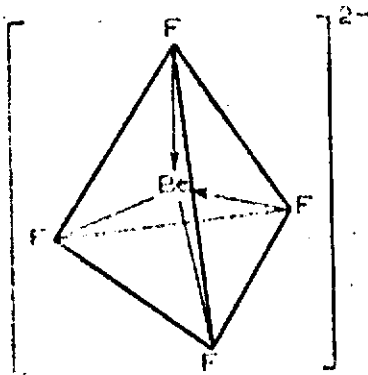
تظهر مركبات البريليوم التي ترتبط باواصر تساهمية على شكل جزئيات كبيرة جداً

التناسق الرباعي : اذ ان بنية BeF₂ (Cristobalite structure)

هي في الاساس بنية الزنكلند نفسها . وتظهر مركبات المغنيسيوم مثل MgCl₂ . MgF₂ التي تبلور لتعطي جزئيات عملاقة تناسق ثماني السطوح العالي المتوقع للايونات الفلزية الاكبر من البريليوم .

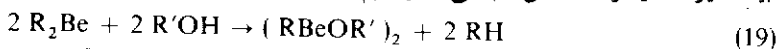
وفي المركبات التي يكون فيها التآصر تساهمياً بدرجة كبيرة لايزيد العدد التناسقي للبريليوم عن العدد الرباعي . وهكذا . يلاحظ ان لمائيات املاح البريليوم التناسق

الرابعي. كما تكوّن بعض قواعد لويس المتعادلة مركبات تكون فيها ذرة البريليوم رباعية التناسق. كذلك تكون الايونات السالبة التي يمكن ان تعمل على شكل قواعد لويس. مثل Cl^- , F^- , OC_2H_5^- , OH^- . مركبات ايونية سالبة تحتوي على البريليوم في التناسق الرابعي. تفترض البنات المعروفة للكثير من النوعيات | مثل $[\text{BeF}_4]^{2-}$ و $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ كون جميع مركبات البريليوم رباعية التناسق على شكل رباعي السطوح.

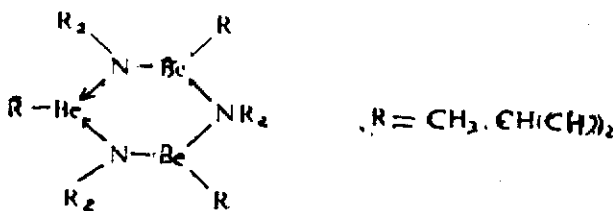
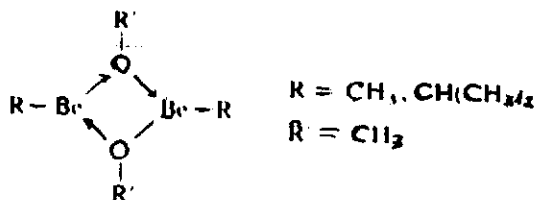
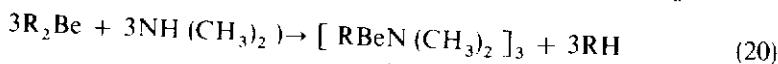


شكل 10 - بعض مركبات البريليوم في ترتيب رباعي السطوح.

بالرغم من انه لا تعرف للبريليوم مركبات باعداد تناسقية اعلى من اربعة . لكنه يكون مركبات ذات اعداد تناسقية اوطأ . فمثلاً تتفاعل مركبات ثنائي الكيل البريليوم مع ثلاثي امين لينتج مركبات من نوع $R_2Be.N(CH_3)_3$ ويكون المركب $(CH_3)_2Be.N(CH_3)_3$ احادياً (monomeric) في الحالة الغازية في حين يكون المركب $[(CH_3)_2CH]_2Be.N(CH_3)_3$ احادياً في محلول البنزين . اذ يتضح ان ذرة البريليوم في هذه النوعيات ثلاثية التناسق . وتتكون مركبات امينية مشابهة مع ايسوبروبوكسيد البريليوم (beryllium isopropoxide) $Be[OCH(CH_3)_2]_2.N(CH_3)_3$. ويعطي تفاعل ثنائي الكيل البريليوم مع الكحولات الهيدروكاربونات ومركبات ذات مكونات نسبية تشير الى وجود التناسق الثلاثي للبريليوم :



يكون المركب $RBeOR'$ على شكل الدايمر الذي يحتمل ان يمتلك جسراً من الالكوكسيد (alkoxide) المين في الشكل (10 3) . ويعطي التفاعل بين مركبات ثنائي الكيل البريليوم وثنائي امين الهيدروكاربون ومركب البريليوم ثلاثي التناسق ايضاً :



شكل 10 - 3 - امثلة عن الدايمر $(RBeOR')_2$ والترايمر $(RBeNR_2)_3$ لمشتقات البريليوم .

الذي يكون ترايمر (trimeric) ويحتمل ان يمتلك بنية حلقية كما هو مبين في الشكل (10 3) . في هذه البنية الحلقية ترتبط وحدات $RBeN(CH_3)_2$ بأواصر تساهمية - تناسقية ناتجة عن المزدوج الالكتروني المنفرد على ذرة النتروجين مما يجعل

هذه الذرة رباعية التناسق. كما هو حال في املاح الامونيوم.
يعد تناسق ثماني السطوح الترتيب الأكثر شيوعاً خلال الفلزات الثقيلة في هذه
العائلة التي تفضل اعداداً تناسقية اعلى من العدد التناسقي الرباعي. تظهر البنية البلورية
للمركب $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 3\text{THF}$ (THF = رباعي هيدرو فوران) وجود
التناسق الخماسي لذرة المغنيسيوم. ويعرف ايضاً التناسق السباعي للسترونتيوم في
 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{SrI}_2$ حيث يكون المركب الاخير احادي الماء $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
مما يعطي الفلز التناسق الثماني ويحاط الايون الموجب في البنية $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ بتسعة
ايونات من الأزيد (azide) تترتب على شكل موشور مثلثي (triangular prism).

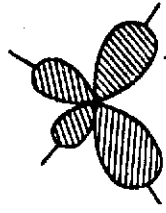
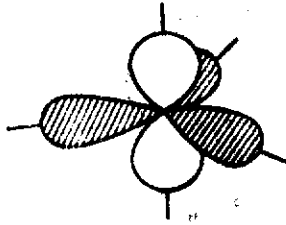
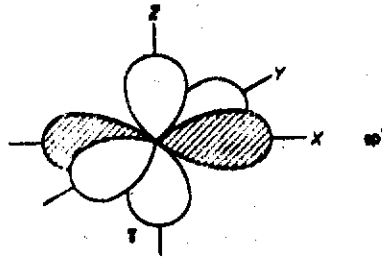
ج- التآصر التساهمي (Covalent bonding)

ينبغي ان يكون ممكناً. نظرياً لذرات البريليوم تكوين بنيات رباعي السطوح.
المثلث والمستوي والبنية الخطية باستعمال الاوربتالات المهجنة sp, sp^2, sp^3
على التوالي (الشكل 10 4) وهكذا ليس غريباً ان يتبع التناسق الهندسي لمركبات
البريليوم المتآصرة تساهمياً ما هو ملاحظ لمركبات الكربون لامتلاك هذه الذرات اوربتالات
تكافؤية لها المميزات نفسها. ولما كان للبريليوم الكترونين تكافؤيين فلا يمكن ان يلاحظ
الترتيب الذي تتميز به مركبات الكاربون.

ومع ان التناسق الثنائي والثلاثي معروف لمركبات البريليوم تحت ظروف خاصة
لكن في معظم الحالات يفضل البريليوم التناسق الرباعي. ولهذا تكون المركبات مثل
 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2, \text{BeF}_2, \text{BeCl}_2$ نوعيات بوليميرية تظهر دراسات حيود الاشعة

السينية للمركب BeCl_2 الصلب وجود سلسلة من ذرات البريليوم مع جسور من الكلور.
كـه هومين في الشكل (10 5). في الحالة المنصهرة. يكون ثنائي فلوريد البريليوم
(وكذلك ثنائي كلوريد البريليوم) موصلاً ضعيفاً للكهربائية. اذ يتبلور هذا المركب في
بنية β -كريستوباليت (β -Cristobalite). المشابهة للكوارتز (quartz).

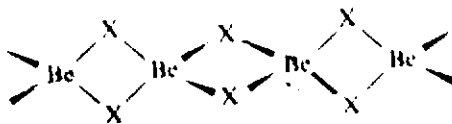
تشابه خواص ثنائي مثيل البريليوم مع خواص BeCl_2 الى درجة كبيرة. هو
مركب صلب متطاير. اذ تشير دراسات الاشعة السينية للمركب الصلب الى امتلاكه بنية
متسلسلة تشابه مع بنية BeCl_2 (الشكل 10 5). ولما ينبغي ملاحظته في هذه



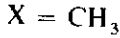
شكل 10 - 4 ينبغي ان يكون البريليوم قادراً على تكوين الاواصر باستعمال الاوربتالات المهجنة من نوع sp^3 ، sp^2 ، sp

المركبات ان مسافة Be - Be وكذلك المسافة بين ذرة البريليوم والذرة الجسرية اطول مما هو متوقع للأواصر التساهمية (الشكل (10 - 5) . وللكثير من الكيالات البريليوم مميزات بنائية مشابهة لخاصة ثنائي مثيل البريليوم . مع العلم ان المعلومات البنائية الواسعة لها غير

متوفرة . يكون المركب $Be[(CH_3)_3C]_2$ احاديا في كل من الحالة السائلة والحالة البخارية . تحتوي ابنية في الحالة البخارية على ترتيب خطي من $C - Be - C$ مع طول آصرة Be - C 1.70 انكستروم .



شكل 10 - 5 تكون مركبات البريليوم بوليمرية في الحالة الصلبة .

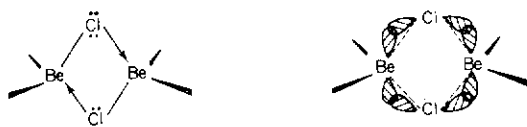
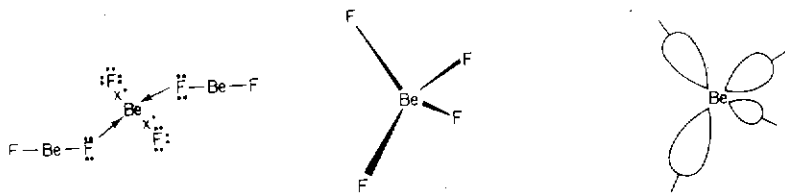


المحسوبة	التجريبية	المحسوبة	التجريبية	
1.66	1.93	1.88	2.02	مسافة (Be - X) A°
1.78	2.09	1.78	2.65	مسافة (Be - Be) A°
---	114	---	98°	زاوية X BeX
---	66°	---	82°	زاوية Be X Be

تمتلك ذرات البريليوم في البنية البوليمرية لكل من BeF_2 و $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ و BeCl_2 ، التناسق الرباعي. ففي حالة BeF_2 ، يكون المحيط رباعي السطوح الذي يمكن فهمه بسهولة من الوجهة النظرية بافتراض ان لكل ذرة بريليوم تهجين sp^3 حيث ترتبط ذرتا فلور باواصر المزدوج الالكترونى المشترك وترتبط الذرتان الاخرتان باواصر تناسقية - تساهمية (الشكل 10 - 6). تكون البنية المتسلسلة للتناسق الرباعي على شكل رباعي السطوح منحرف. لكن وجود المزدوجات الالكترونية غير المشاركة على ذرة الكلور يسمح بالبنية الجسرية المشتملة على تكوين أصرة تناسقية تساهمية (الشكل 10 - 6). ويمكن وضع الكثير من الفرضيات النظرية التي تفسر البنية البوليمرية للمركب BeCl_2 في احدى هذه الفرضيات. لا يكون تهجين البريليوم من نوع sp^3 مع وجود الكثافة الالكترونية للأصرة على المسافة الفاصلة بين النواتين. او تظهر ذرة البريليوم تهجين sp^3 الاعتيادي لكن الكثافة الالكترونية لاتقع على الخط الواصل بين المركزين (الشكل 10 - 6). في التفسير الاخير، لا يوجد للزوايا بين النوى المبينة في الشكل (10 - 6) علاقة مباشرة مع مخطط التهجين للذرات المتأصرة.

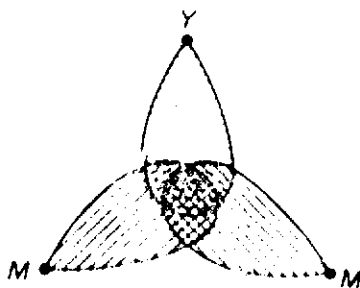
مع ان بنية المركب $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ تتفق مع كون البريليوم رباعي التناسق. لكن التفسير النظري اكثر صعوبة لان المجموعة الجسرية $(\text{CH}_3)_2$ مشبعة. اي انه حالما ترتبط مجموعة المثل الى ذرة اخرى لا يمكن لمناقشات التآصر الاعتيادية ان تفسر تكوين الأصرة الاضافية. بمعنى آخر، ان مجموعة المثل احادية التكافؤ. وفي محاولة للتغلب على صعوبة التفسير النظري للبنية التي يتضمنها الشكل (10 - 5). افترض نوع جديد من التآصر - الأصرة ثلاثية المركز (three-centered bond). تضمن شرحنا للأصرة التساهمية بوصف هذه الاواصر بدلالة التداخل بين اوربิทัลين

يشتملان على كثافة الكترونية كلية مكافئة لوجود الكترونين . تشمل الأصرة ثلاثية المركز على تداخل ثلاثة اوربتالات لتكوين اوربتال جزئي يحتوي على الكترونين أعلى



شكل 10 - 6 نبيات كل من $(BeF_2)_x$ ، $(BeCl_2)_x$

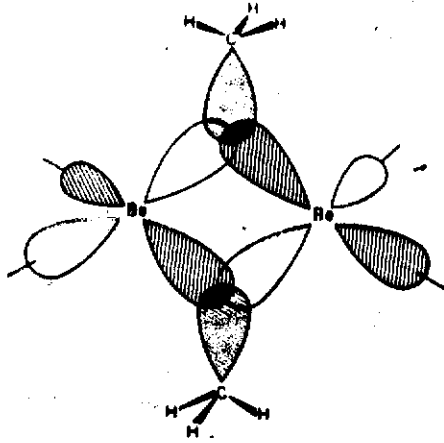
عدد (الشكل 10 7) . وهكذا . يشمل التفسير النظري للتأصرفي المركب المتبلر $Be(CH_3)_2$ على اواصر ثلاثة المركز تتكون عن تداخل اوربتالين من ذرتي بريليوم متجاورتين واوربتال واحد من ذرة الكاربون لمجموعة المثيل .



شكل 10 - 7 رسم تخطيطي للأصرة ثلاثية المركز

يحتمل ان تشتمل الاوربتالات من كل ذرة على مهجنات sp^3 كما ان ذرة الكاربون ماتزال تكون اواصر σ مع الهيدروجين باستعمال اوربتالات sp^3 الثلاثة وكما بينا في تفسير بنية $BeCl_2$. لاتكون الكثافة الالكترونية على طول المسافة الفاصلة بين النواتين . ولذلك . ليس من الضروري ان تعود زاوية الاصرة بصورة

مباشرة الى نسق التهجين الذي تشتمل عليه البنية . يمكن أيضاً استعمال فرضية الاصرة ثلاثية المركز لتفسير بنية $(BeCl_2)_x$. وقد تستعمل أيضاً الاواصر متعددة المركز لتفسير بنيات الكيلات الليثيوم البوليمرية التي شرحناها في الفصل التاسع .



شكل 10 - 8 مجاميع المثل الجسرية في $[Be(CH_3)_2]_x$ التي يعتقد ادنها تشترك في تكوين الاصرة ثلاثية المركز.

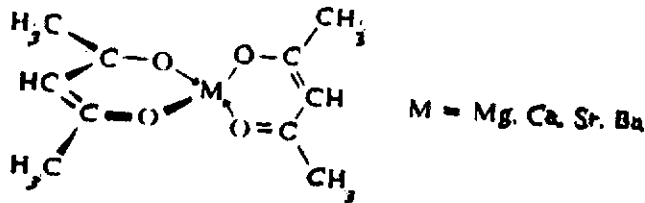
بعكس السلوك التناسقي للبريليوم . تكون فلزات الاتربة القلوية الاثقل مركبات سداسية التناسق اضافة الى المركبات رباعية التناسق . ويظهر المغنيسيوم فقط اثبات غير مباشر لتكوين المركبات ثلاثية التناسق في نوعيات مثل $(C_2H_5)_2O \cdot Mg(C_2H_5)_2$ و $[Li[Mg(C_6H_5)_3]]$. فاذا كانت ذرة المغنيسيوم في هذه النوعيات محاطة بذرات اخرى في ترتيب المثلث المستوي . فان التفسير النظري للتأصّر يشتمل على تهجين sp^2 لاوربتالات الذرة القلوية . وتعد النوعيات رباعية التناسق التي تحتوي على ايونات المغنيسيوم او الكالسيوم او السترونشيوم او الباريوم شائعة مثل المركبات رباعية التناسق الحاوية على البريليوم . وكما في بنيات البريليوم . يمكن ان ترتبط المركبات من نوع MX_2 مع جزئيتين للقواعد لويس المتعادلة . مثل الايثروالماء والامونيا | ادثلة ذلك



او القواعد الايونية $[[Mg(NH_3)_4]Cl_2 \cdot [Mg(H_2O)_4] (ClO_4)_2]$.

السالبة مثل ايون الهاليد (كما في K_2MgCl_4 و K_2MgF_4) . وتعطي الايونات السالبة التي يمكن ان تكون بنيات كيليتية (Chelate structures) . (مثل

الاستيبل استينويت) . نوعيات متعادلة رباعية التناسق . كما هو مبين في الشكل (9 - 10) . تظهر الكيالات المغنيسيوم الكثير من الخواص التي يظهرها $Be(CH_3)_2$.
 إذ يؤدي ذلك الى الاستنتاج ان مركبات المغنيسيوم بوليمرية ايضاً . ويمكن ان تفسر بنية المركبات رباعية التناسق ذات العدد التناسقي الرباعي لفلزات الاتربة القلوية الثقيلة بالطريقة نفسها التي تفسر بها بنيت مركبات البريليوم المشابهة . اي انه . يمكن استعمال الاوربتالات المهجنة من نوع sp^3 على الذرات الفلزية لتكوين الاواصر ثنائية او ثلاثية المركز .



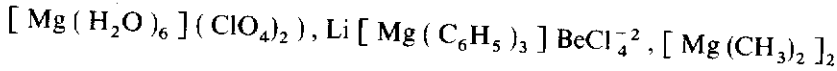
شكل 10 . 9 . استيبل استينويت فلزات الاتربة القلوية الحاوية على الذرات الفلزية رباعية التناسق .

تشتمل النوعيات سداسية التناسق على وجود ذرات فلزات الاتربة القلوية محاطة بذرات اخرى في ترتيب ثماني السطوح في هذه الحالة . تكون قواعد لويس جزيئات متعادلة H_2O او NH_3 ويكون الايون الفلزي المتناسق موجب الشحنة . فاذا اشتمل الناصر في هذه المركبات على اوربتالات فارغة للذرة الفلزية . وجب ان تكون هذه الاوربتالات من نوع مهجنات sp^3d^2 التي تمتلك تماثل ثماني السطوح . مما ينبغي ملاحظته ان النوعيات سداسية التناسق لا تتكون للبريليوم لانه لا يمتلك اوربتالات d ذات طاقة واطنة بدرجة كافية لتسهم في هذا النوع من التهجين .

تمارين

10-1- اشرح الطرق المهمة التي يمكن استعمالها للحصول على فلزات الاتربة القلوية من خامات او املاح هذه الفلزات .

عين اكثر البنيات الهندسية احتمالاً للنوعيات الآتية :

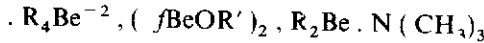


(10-2-) يعد كل من BeCl_2 المنصهر و MgCl_2 المنصهر ضعيفا التوصيل للكهربائية . لكن اضافة كمية من NaCl تعمل على زيادة التوصيل بدرجة كبيرة . اشرح البنيات الاكثر احتمالاً لجميع النوعيات الموجودة في المنصهرات .

10-3- عين النواتج التي يمكن ان تتكون عند تفاعل ثنائي مشيل المغنيسيوم مع المواد الآتية :

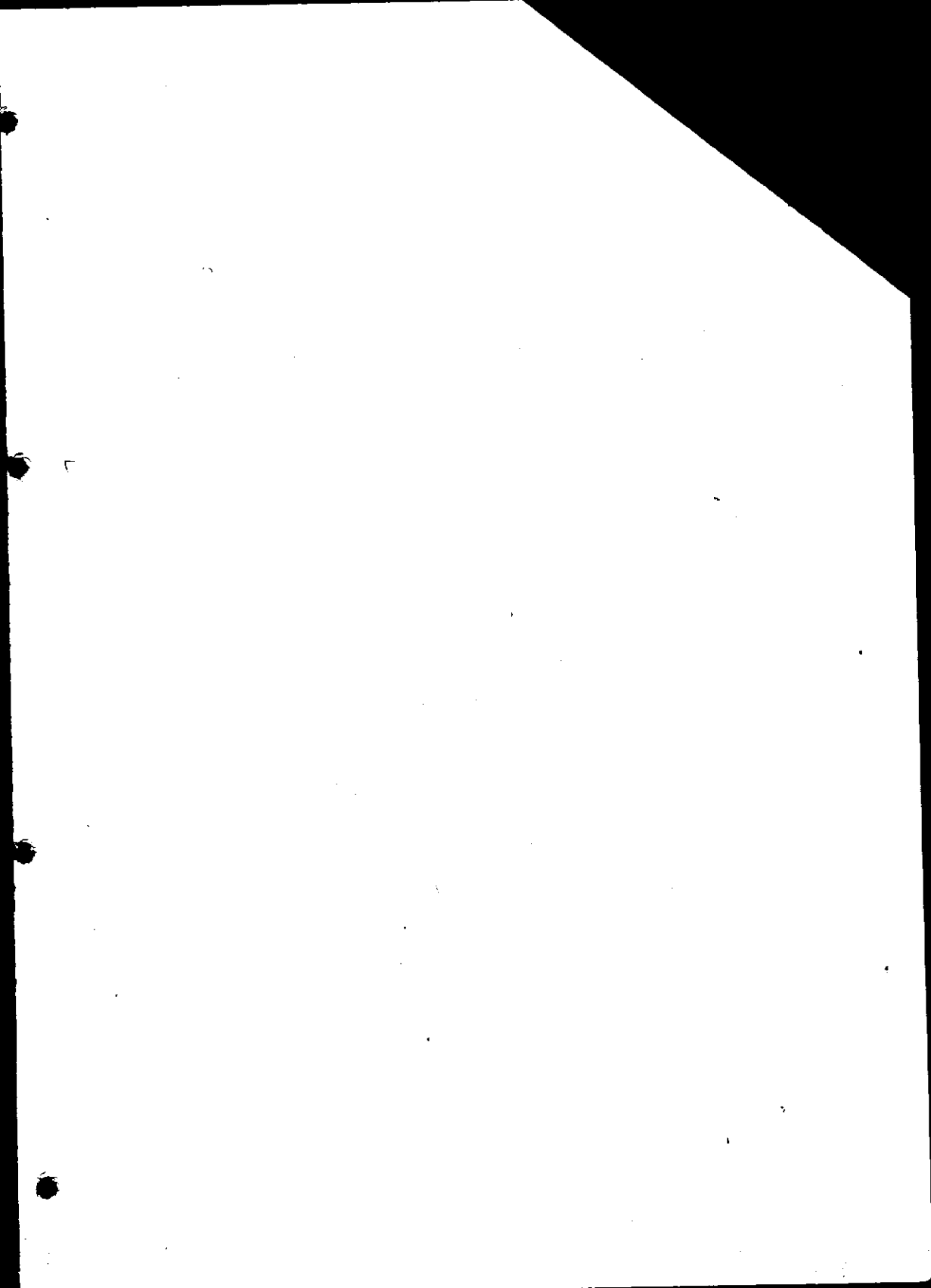


10-4- عين التهجين المثالي لذرة البريليوم في النوعيات الآتية :



10-5- رتب المركبات الاتية حسب الزيادة في الخاصية الايونية للاواصر المتكونة :





الفصل الحادي عشر

عناصر مجموعة البورون (Boron group elements)

تتميز انظمة حالة الاستقرار لعناصر هذه المجموعة بكونها جميعاً من نوع $ns^2 np^1$. وكما هو متوقع لهذا الترتيب الالكتروني . يمكن ازالة الكترون واحد بسهولة اكبر من ازالة الالكترونين الآخرين (الجدول 1-1). تنحصر قيم طاقات التأين للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم في مدى ضيق وتتميز بكونها أصغر من قيمة طاقة التأين للبورون . وعلى العموم . يظهر البورون السلوك المتوقع للعناصر الالفلزية . على حين تكون بقية عناصر هذه المجموعة اكثر فلزية في خواصها . وتحتوي معظم مركبات هذه العناصر على العنصر في حالة الاكسدة الثلاثية الموجبة التي تتطابق مع عدد الالكترونات التكافؤية الموجودة . وفي شرح بعض بنيات المركبات التي يفضل وصفها على شكل جزيئات عملاقة (giant molecules . مثل B_2O_3) . من المناسب افتراض ان مثل هذه البنيات تنتج عن شبكة من الايونات . لذلك تعين انصاف الاقطار الايونية للايونات الثلاثية الموجبة (الافتراضية . لان مثل هذه الايونات بالمعنى

الحقيقي توجد في عدد قليل فقط من المركبات) في هذه العائلة بحسب الطرق التي تم شرحها في الفصول السابقة ، واطافة الى ذلك . تم تعيين انصاف الاقطار التساهمية والفلزية (الجدول 1-1) لهذه العناصر ايضاً . تعرف ايضاً المركبات الايونية لهذه العناصر . لكن العنصر يوجد عادة على شكل ايون موجب معقد : كما في $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ او على شكل الايون السالب . كما في $NaBH_4$. اذ يكون التآصر في هذه النوعيات المعقدة تساهمياً بصورة رئيسة .

جدول 11-1 بعض الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة البورون (عناصر المجموعة الثالثة).

انصاف الاقطار (انكستروم)			جهد التأين (الكترون فولت			الترتيب الالكتروني	العنصر	العدد الذري
r_{met}	r_{cov}	$r_{M^{+3}}$	III	II	I			
0.98	0.82	0.20	37.92	25.15	8.30	[He] $2s^2 2p^1$	B	5
1.43	1.18	0.50	28.44	18.82	5.95	[Ne] $3s^2 3p^1$	Al	13
1.41	1.26	0.62	30.6	20.4	6.0	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	Ga	31
1.66	1.44	0.81	27.9	18.8	5.8	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	In	49
1.71	1.48	0.95	29.7	20.3	6.1	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	Tl	81

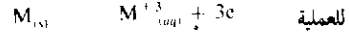
يكون كل من الالنيوم والكالسيوم والاندنيوم مركبات تظهر فيها هذه العناصر حالات اكسدة اقل من الحالة الثلاثية الموجبه. وفي معظم الحالات. تتكون هذه النوعيات تحت ظروف من الطاقة العالية (مثل AlO , $AlCl$) لكن هناك مركبات قليلة معروفة مثل GaI_2 , $BeCl_4$ ذات مكونات نسبية تفترض استقرار المركبات الجيوية على العنصر في حالة اكسدة اقل من الحالة الثلاثية الموجبة تحت الظروف الاعتيادية

11 - 1 الخواص الفيزيائية :

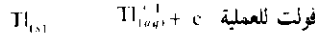
تختلف الخواص الفيزيائية للبورون عن خواص بقية اعضاء هذه العائلة (الجدول (11 - 2). يظهر البورون المتبلور على شكل مادة سوداء ذات بريق فلزي لكنه ضعيف التوصيل للكهربائية وينتج عادة على شكل مسحوق دقيق بني اللون. وتمتلك بقية عناصر هذه العائلة الخواص الفلزية النموذجية وباستثناء البورون. تكون عناصر المجموعة الثالثة هشاً نسبياً وفي الحقيقة ينصهر الكالسيوم عند درجة حرارة اعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة ولما كان الكالسيوم يظهر خاصية تحت المبرد (super cool) فانه يبقى على شكل سائل تحت درجة انصهاره لفترة طويلة من الزمن قبل حدوث التبلور.

جدول 2-11 - بعض الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثالثة .

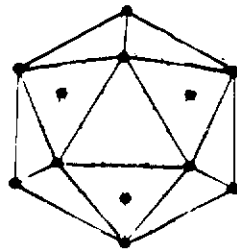
*E	الكثافة (غم لكل فولت سم ³)	الصلابة (مقياس Moh)	درجة الغليان (م)	درجة الانصهار (م)	العنصر
	2.4	9.3	2550	2300	B
1.66	2.7	2.9	2500	6060	Al
0.53	5.93	1.5	2070	29.8	Ga
0.34	7.29	1.2	2100	156	In
** - 0.72	11.85		1390	449	Tl



تكون حالة الاكسدة الاحادية الموجبة شائعة ايضا للتاليوم .

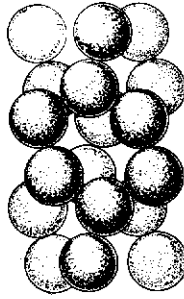


يوجد عنصر البورون في عدة تحورات بلورية (اشكال بلورية) . اكثرها شيوعا الشكل المعيني (rhombohedral) . وتبين دراسات الاشعة السينية ان الشكل المعيني يحتوي على تجمعات من ذرات البورون تقع على زوايا عشروني السطوح (icosahedron) منتظم تقريبا . كما هو مبين في الشكل (11 - 1) . اذ ترتب هذه التجمعات في بنية الرص المحكم المشوهة قليلا . وسيصبح تباعا ان هذه البنية الاساس من عشروني السطوح تبقى ثابتة في كثير من المركبات الحاوية على البورون . من ناحية اخرى . تكون بنيات الالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم من نوع الرص المحكم المميز للفلزات . علما ان بنية الانديوم تكوم منحرفة قليلا .



شكل 11 - 1 | تبلور البورون على شكل وحدات B₁₂ تشغل فيها الذرات زوايا عشروني السطوح .

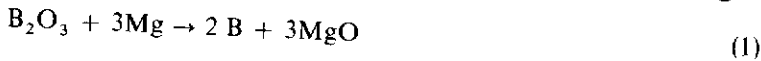
يظهر الكالسيوم الصلب بنية معقدة غير اعتيادية مبيئة في الشكل 11 - 2. اذ يلاحظ ان لكل ذرة كالسيوم مجاوراً اقرب (nearest neighbor) واحد على مسافة 2.43 انكستروم. ويمكن ان توجد ست ذرات كالسيوم اخرى على مسافات تتراوح بين 2.70 انكستروم الى 2.79 انكستروم. تختلف قيم حيود الاشعة السينية لسائل الكالسيوم عن القيم التي تعطيها بنية الرص المحكم البسيط لسائل من الزئبق. وقد افترض ان بنية الكالسيوم السائل مشابهة لبنية العنصر الصلب. ومع ان الكالسيوم يكون السائك بسهولة مع العديد من الفلزات، لكن قابلية ذوبانه في الزئبق تساوي 1.3 ٪ فقط عند درجة 25 °C.



شكل 11 - 2 بنية الكالسيوم كما تلاحظ على طول المحور لدمورة المعينة.

11 - 2 طرق تحضير عناصر مجموعة البورون :

يمكن الحصول على عناصر هذه المجموعة من المركبات المناسبة باستعمال طرق اختزال مختلفة. فمثلاً ، يتم الحصول على شكل غير نقي وغير متبلور من البورون باختزال B_2O_3 مع المغنيسيوم :



من ثم يغسل الناتج الخام مع قاعدة قوية و HF ، HCl ، على التوالي ، لازالة المواد الاولية غير المتفاعلة و MgO الناتج. يحتوي المسحوق البني غير المتبلور المتبقي على بلورات دقيقة من البورون والبوريدات الفلزية ، التي ستشرح في فقرة لاحقة من هذا الفصل. يمكن الحصول على شكل متبلور للبورون بالتفكك الحراري للمركب BI_3 عند درجة حرارة تتراوح بين 800-1000 م :

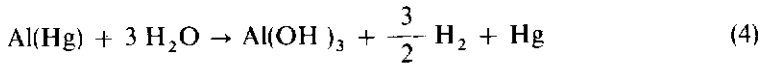
اوباختزال BBr_3 مع الهيدروجين عند درجة 1300



يحضر الالمنيوم تجارياً بالاختزال الكهربائي للبوكسائت (Bauxite) الذي يمثل مزيجاً من اكاسيد الالمنيوم المائية . ينقى البوكسائت بالعملية الآتية : يذاب في هيدروكسيد الصوديوم ، يرشح المحلول ويرسب الالمنيوم على شكل $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ مع CO_2 يسخن الاوكسيد المائي الناتج ليعطي Al_2O_3 الذي يذاب في الكرايوليت ($Na_3 AlF_6$, Cryolite) المنصهر عند درجة 800 تقريباً . وبالتحليل الكهربائي لهذا المنصهر ، يتكون الالمنيوم الفلزّي عند القطب السالب . يتم الحصول على الكاليوم والاندسيوم والثاليوم بصورة مباشرة بالتحليل الكهربائي لمحاليل املاح هذه العناصر المائية .

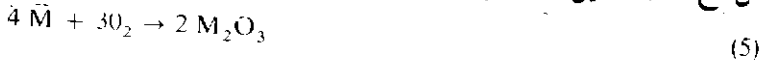
11 - 3 الخواص الكيميائية :

يعدّ الالمنيوم اكثر عناصر المجموعة الثالثة فعالية ، وتكون جميع اشكال العنصر مغطاة بطبقة رقيقة جداً من اوكسيد الالمنيوم الذي لايتأثر بمعظم العوامل الكيميائية . فمثلاً ، يظهر ان الالمنيوم الفلزّي يقاوم الحوامض المعدنية المخففة والمحاليل الحاوية على ايونات فلزية اقل كهربائية موجبة من الالمنيوم ، كما انه لايتأثر بالاوكسجين الجوي . تعمل ملغمة الالمنيوم على ازالة طبقة الاوكسيد وتحدث التفاعلات المتوقعة للفلزات الفعالة جداً ، بسهولة ، وهكذا ، يتفاعل ملغم الالمنيوم بسهولة مع الماء ليعطي الهيدروجين :



تغير الطبيعة الكيميائية الاساسية لعناصر هذه المجموعة مع زيادة العدد الذري من الطبيعة اللافلزية والامفوتيرية الى الطبيعة الفلزية ، اذ يتضح هذا التغير بتفاعل العناصر مع الحوامض والقواعد المائية . لايتفاعل البورون مع حامض الهيدروكلوريك ، لكن العناصر الاخرى تتفاعل لتعطي الهيدروجين ، من ناحية اخرى ، تتفاعل عناصر البورون والالمنيوم والكاليوم مع القواعد المائية لتعطي الهيدروجين ، لكن الاندسيوم والثاليوم لايتفاعلان ، كما هو متوقع للعناصر ذات الصفة الفلزية الكبيرة . عند درجة 800 تقريباً يتفاعل الالمنيوم مع الاوكسجين او الهواء بالرغم من وجود طبقة الاوكسيد الواقية ، وتتكون بالتفاعل مع الهواء مزيجاً من الاوكسيد والتريد .

اما بقية العنصر فانها لاتتفاعل مع مكونات الهواء تحت الظروف الاعتيادية لكنها تتفاعل مع الاوكسجين عند درجات الحرارة العالية لتتكون الاكاسيد المتوقعة :



تتأكسد عناصر هذه المجموعة بتفاعلها مع الهالوجينات وتتكون الهاليدات الثلاثية كما هو مبين في المعادلة الآتية :

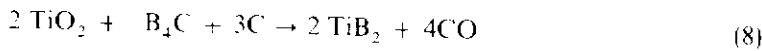


كما هو متوقع يتفاعل الفلور بسهولة اكثر من بقية العناصر. اي ان درجة الحرارة التي يتكون عندها ثلاثي هاليد البورون بحسب المعادلة (6) تزداد كالاتي : درجة حرارة الغرفة 410 م 700 م 1250 م لكل من الفلور والكلور والبروم واليود. على التوالي . وتتفاعل العناصر مع الكبريت عند درجات الحرارة العالية لتتكون الكبريتيدات :



ويمكن ان يتكون سيلينيد البورون B_2Se_3 بالطريقة نفسها.

يعد تكوين البوريدات الفلزية من الصفات المميزة للطبيعة الالافلزية للبورون (الجدول 11 - 13). تكون جميع العناصر الفلزية مركبات مع البورون لكن الزنك والزرنيق والثاليوم والقصدير والرصاص هي العناصر المستثناة التي لاتتكون بوريدات. يمكن تحضير البوريدات الفلزية بالاتحاد المباشر اذ تحدث التفاعلات عند درجة حرارة 2000 م تقريباً وقد استعمل ايضاً اختزال الاوكسيد الفلزي بمزيج من الكاربون وكاربيد البورون (B_4C) لتكوين البوريدات الفلزية :



ويمكن الحصول على البوريدات الفلزية بالتحليل الكهربائي لمنصهر البورات الفلزية (metal borates) ، ففي هذه الحالة يتحرر الفلز عند القطب السالب وتختزل ايونات البورات السالبة الى عنصر البورون الذي يتحد بعد ذلك مع زيادة من الفلز. وتتحضر البوريدات الفلزية ايضاً بتسخين كميات مناسبة من الاوكسيد الفلزي مع B_2O_3 في منصهر الصوديوم او البوتاسيوم عند درجة حرارة 1600 م

لقد لوحظت بوريدات فلزية عديدة ناتجة عن اتحاد مكونات نسبية واسعة الاختلاف
 اذ يبين الجدول (11-3) اكثر الانواع شيوعاً ولا يكون اي فلز معين بوريدات تظهر
 جميع الانواع البنائية المبينة في الجدول (11-4) اذ تظهر بوريدات التانتالوم خمس
 من ستة انواع: Ta_2B (ذرات بورون منعزلة) Ta_3B_2 (وحدات B_2) $TaB \cdot$
 (سلسلة بورون احادية) Ta_3B_4 (سلسلة بورون مزدوجة TaB_2) (طبقات من شبكات
 البورون).

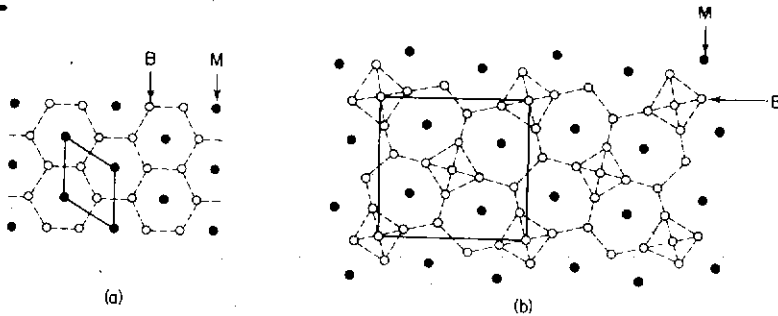
جدول 11-4- تصنيف البوريدات الفلزية:

تخطيط تمثيلي	مسافة B - B (انكستروم)	امثلة	النسبة الذرية	محيط ذرة البورون
	اكبر من 2.10	Mn_4B	M_4B	ذرات بورون منعزلة
	اكبر من 2.10	Co_3B	M_3B	
	3.30	Be_2B	M_2B	
	1.79	V_3B_2	M_3B_2	وحدات B_2
	1.77	FeB	MB	سلاسل بورون احادية
	سلسلة 1.85	Ta_3B_4	M_3B_4	سلاسل بورون مزدوجة
	زوج 1.54	Cr_3B_4		
	سلسلة 1.74			
	زوج 1.51			
انظر الشكل (11-3)	1.75	TiB_2	MB_2	طبقات من شبكات البورون
انظر الشكل (11-4)	1.7	UB_4	MB_4	شبكات من البورون
انظر الشكل (11-4)	1.74	CaB_6	MB_6	في الابعاد الثلاثة
	1.75	ZrB_{12}	MB_{12}	

تتكون البنيات التي تحتوي على ذرات بورون منفردة من صفائح ذات ترتيب
 رباعي السطوح للذرات الفلزية مع وجود ذرات البورون في الفراغات بين هذه الصفائح .
 حيث تحاط كل ذرة بورون بثمانية مجاورات اقرب . تكون المسافة بين ذرات البورون

اكبر كثيراً من المسافة المتوقعة (1.72 انكستروم) للأصرة الاحادية. لذلك من غير المحتمل وجود تداخلات بين ذرات البورون في هذه البنيات. على حين تفترض مسافات B - B في جميع البنيات الأخرى وجود اواصر B - B.

وتلاحظ ايضاً بوريدات ذات بنيات معقدة في الابعاد الثلاثة. فمثلاً. تمتلك النوعية MB_4 شبكة مفتوحة في الابعاد الثلاثة. كما هو مبين في الشكل (11 3).

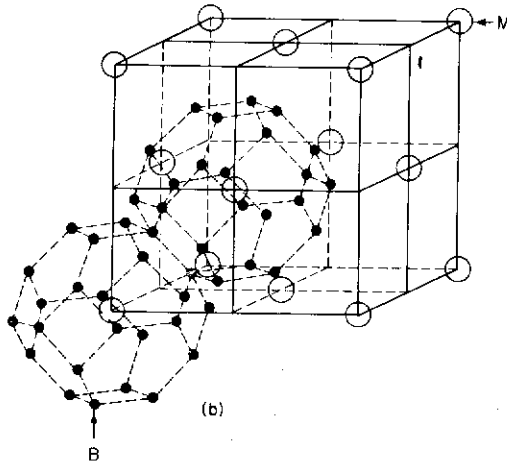
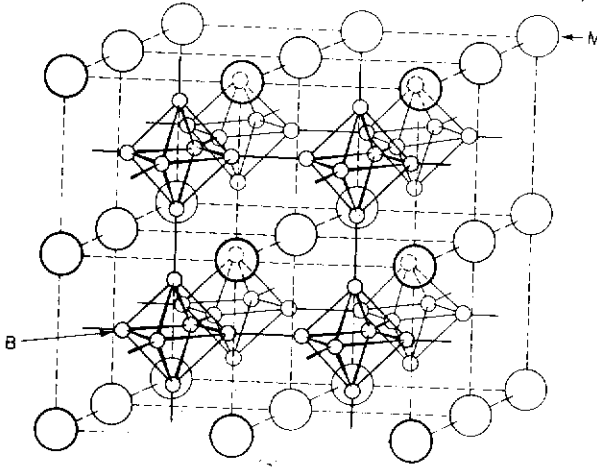


شكل 11 (أ) بوريدات تكون من MB تتبلور تعطي البنية السداسية البسيطة. ترتب ذرات البورون في صفائح ثماني السطوح من نوع MB_4 تتبلور تعطي نظام رباعي السطوح. ترتب ذرات البورون على شكل ثماني السطوح التي ترتبط معاً بذرات بورون أخرى.

ترتب وحدات B_6 في بوريدات الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية لتأخذ اشكال ثماني السطوح لذرات البورون بوجود اواصر B - B. وترتب اشكال ثماني السطوح من B_6 على شكل وحدات لها بنية الجسم المركزي في شبكة من نوع كلوريد السيزيوم. كما هو مبين في الشكل (11 4). يلاحظ في هذه البنيات ان الذرات الفلزية محاطة بأربع وعشرين ذرة من البورون التي ترتب لتأخذ بنية شبيهة بالقفص. وتمتلك المركبات ذات المكونات النسبية MB_{12} البنية نفسها المبينة في الشكل (11 4).

ان طبيعة التآصر في البوريدات الفلزية غير مفهومة تماماً في الوقت الحاضر. اذ يفترض. عموماً. ان الشحنة الكهربائية تمنح من البورون الى الفلز في المركبات الغنية بالفلز. مثل FeB و Fe_2B . ويكون العكس صحيحاً للمركبات الغنية بالبورون. وفي حالة الشبكة الطبقيّة من ذرات البورون (مثل MB_2). تفقد نظرية الاوربتال الجزيئي الى بنية شبيهة بالكرافيت لشبكة البورون اذا كان الفلز ثنائي التكافؤ (مثل المغنيز). تحت مثل هذه الظروف. يكون الفلز على شكل ايون ذي غلاف مغلق وتكون

شبكة B_2 السداسية متشابهة إلكترونياً مع الكرافيت. إذا كان للفولاذي بنية MB_2 ثلاثة إلكترونات تكافؤية. وجب وجود إلكترون إضافي واحد لكل ذرة وينبغي أن تكون شبكة Be^{-2} شبه موصلة كهربائية (Semiconductor).



شكل 11 - 4 - (a) البوريدات الفلزية ذات الصيغة العامة MB_6 التي تتبلور في بنية المكعب التي تحتوي على أشكال ثماني السطوح من B_6
 (b) البوريدات الفلزية ذات الصيغة العامة MB_{12} التي تتبلور في بنية المكعب. تحتوي البنية على قفص مكون من 24 ذرة بورن على زوايا مكعب - ثماني سطوح.

تبين التفسيرات المشابهة لنظرياً B_6 وربتال الجزئي ان وحدة B_6 ناقصة الإلكترونات إذ يحتاج ثماني السطوح من B_6 إلكترونات لكن ست ذرات من البورون تهيء

18 إلكترونًا فقط لذلك إذا ارتبطت وحدة B_6 مع فلز ثنائي التكافؤ كما في CaB_6 يمكن النظام غير موصل للكهربائية ولكن مع الفلزات التي يمكن ان تأخذ حالات أكسدة أعلى كما في LaB_6 ، ينبغي ان تكون شبكة البورون شبه موصلة للكهربائية. بصورة عامة تكون البوريدات قوية جداً ذات درجات انصهار عالية وتظهر بعض الخواص الكهربائية المفيدة يعطي الجدول (11-5) بعض الخواص الفيزيائية لعدد من البوريدات النموذجية. تكون بوريدات الفلزات الانتقالية عموماً مستقرة حرارياً ولا تتفاعل مع الهواء حتى عند درجة تصل الى 1200 م° وتعد هذه المركبات مستقرة جداً كيميائياً لكنها تتفاعل مع العوامل المؤكسدة القوية. مثل البيروكسيدات في المحيط القاعدي.

جدول 11-3 بعض الخواص الفيزيائية للبوريدات النموذجية.

البوريد	درجة الانصهار (م)	المقاومة * ($\mu \Omega - cm$)	الصلابة **
CaB_6	2230	$10^6 \times 0.1$	2750
LaB_6	2230	15	2770
ZrB_2	3040	10 - 7	2250
ZrB_{12}	2680	80 - 60	—
VB_2	2400	38 - 16	2100
W_2B_5	2200	56 - 21	2650

11-4 مركبات عناصر مجموعة البورون :

باستثناء النوعيات التي ذكرناها في الفقرة السابقة ترتبط معظم مركبات عناصر المجموعة الثالثة باواصر تساهمية. وحتى في الحالات التي تتحد فيها هذه العناصر مع عناصر عالية السالبية الكهربائية. مثل الاوكسجين والفلور. تأخذ المركبات المتكونة بنيات مستمرة. ولا يمكن الاجابة بسهولة عن التساؤل ماذا كان الوصف الافضل

تعيين الصلابة حسب مقياس Vickers Pyramid. للمقارنة يمتلك الماس صلابة مقدارها 8000 (microhardness) على هذا المقياس.

للمقارنة. يمتلك النحاس الحديد مقاومة مقدارها 7 او 10 $\mu \Omega - cm$. على التوالي.

مثل هذه الانظمة على اساس التآصر الايوني النقي (كما في Al_2O_3) او على شكل جزيئات عملاقة (كما في BN) اعتماداً على خواصها الفيزيائية . ويمكن بسهولة ربط السلوك الكيميائي لهذه المركبات وبنيتها مع حقيقة كون المركبات المتعادلة ذات التكافؤ الثلاثي المتوقع (كما في MX_3) غير مشبعة تناسقياً .

بصورة عامة . يتقسم شرح هذه العناصر الى قسمين : كيمياء البورون وكيمياء العناصر الباقية في هذه المجموعة . تكون جميع عناصر المجموعة الثالثة مركبات الهالوجين الثلاثية المتوقعة (الجدول 11 - 6) باستثناء التالوم . اذ يتشابه المركب ذو المكونات النسبية TlI_3 مع RbI_3 الذي يحتوي على الايون I_3^- . ويفترض اللون الداكن لهذا المركب وجوب كتابة صيغته على شكل $Tl^+ I_3^-$.

جدول 11 6 درجات انصهار هاليدات المجموعة الثالثة (م) .
6-11

الهاليد الثلاثي					الهالوجين
TlX_3	InX_3	GaX_3	AlX_3	BX_3	
550	1170	950	1290	- 130.7	الفلور
70 - 60	586	78	193	- 107	الكلور
	436	122	98	- 46	البروم
	210	212	180	43	اليود

1 - ثلاثي هاليدات البورون :

أ - الخواص الفيزيائية والبنية :

توجد جميع هاليدات البورون على شكل نوعيات جزيئية بسيطة تأخذ الصيغة

المتوقعة BX_3 . تشير نظرية تناظر المزدوج الإلكتروني للغلاف التكافؤي الى كون مثل هذه النوعيات الجزئية التي تحتوي على البورون ثلاثي التكافؤ مستوية (Planar) مع زوايا XBX تساوي 120 درجة . وتبين القيم البنائية لهاليدات البورون المعطاة في الجدول (7 - 11) صحة هذا التوقع العام . كما تفترض قيم طول الأصرة وجود درجة معينة من التآصر المضاعف بين ذرات الهالوجين وذرة البورون المركزية . اذ ان مسافات الأصرة التجريبية المعطاة في الجدول (7 - 11) اقصر مما هو متوقع عن مجموع انصاف الاقطار للأصرة الاحادية الاعتيادية .

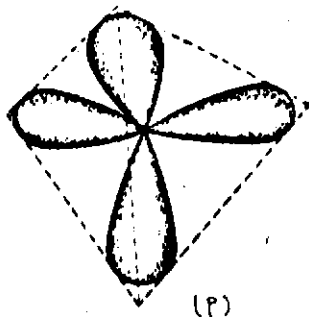
جدول 7 11 القياسات البنائية لهاليدات البورون .

المركب	زاوية BX_3 (درجة)	طول آصرة (B - X) انكسروم	التجريبية	المحسوبة
BF_3	120	1.30	1.52	
BCl_3	120	1.76	1.87	
BBr_3	6 ± 120	1.87	1.99	

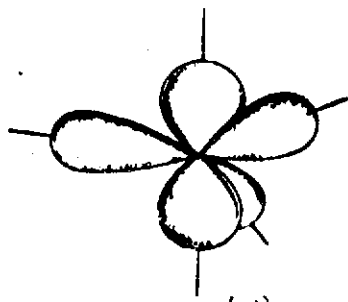
لايسمح الترتيب الإلكتروني لعناصر المجموعة الثالثة في حالة استقرارها ($ns^2 np^1$) تكوين المركبات ثلاثية التكافؤ ذات ترتيب مثلي للأواصر . لكن استعمال الاوربتالات المهجنة من نوع sp^2 مع انتقال أحد الكترونات المزدوجة يعطي المجموعة من الاوربتالات الميئة في الشكل (11 - 5) ذات الترتيب الهندسي المناسب . كذلك نتوقع اظهار عناصر هذه المجموعة بنيات رباعي السطوح نظرا لوجود العدد اللازم من الاوربتالات لتكوين الاوربتالات المهجنة من نوع sp^3 الميئة في الشكل (11 - 6) .

يفسر قصر الأصرة في هاليدات البورون الميئة في الجدول (7 - 11) بادخال التآصر المضاعف . اذ يتمثل مكون π في هذه الاواصر بأصرة تساهمية - تناسقية داخلية . حيث يمنح مزدوج الكتروني غير مشارك من ذرة الهالوجين الى ذرة البورون .

وبحسب نظرية آصرة التكافؤ . تعطي الصور المتشاكلية (canonical) المناسبة



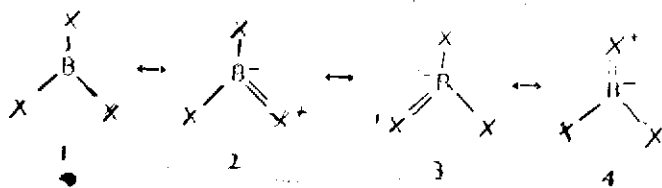
(P)



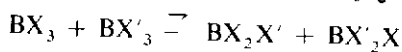
(D)

شكل 11 - 5 استعمال البورون (أ) مهجنات sp^2 و (ب) مهجنات sp^3 لتكوين الاواصر في مركباته .

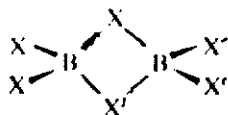
بالبيئات (1 - 4) . ويشتمل التناسق الهندسي الاوربتالي المفضل لذرات الهالوجين للحصول على اعلى تداخل في نظام π على اوربتال P غير المهجن العمودي على مستوى الاوربتالات المهجنة sp^2 . ويمتلك اوربتال P المملوء في ذرة الهالوجين على الترتيب المفضل لأعلى تداخل . وهكذا . يكون مكوّن π في مركب بورون - هالوجين آصرة تساهمية - تناسقية داخلية لان كل الكثافة في نظام π تنتج عن ذرة واحدة . وتظهر تطبيقات حسابات الاوربتال الجزيئي البسيطة على هاليدات البورون . باستعمال اوربتالات P النقية للهالوجينات . تناقص طاقة آصرة π بانتظام مع زيادة العدد الذري للهالوجين $BF_3 = 57$ كيلو سرعة لكل مول : $BCl_3 = 34$ كيلو سرعة لكل مول $BBr_3 = 28$ كيلو سرعة لكل مول : ولهذا يتماشى قصر الآصرة مع قيم الطاقة المحسوبة لمكوّن π . وعلى اساس وصفي . يمكن توقع قصر الآصرة لأي مركب من عناصر المجموعة الثالثة الذي يرتبط بذرة تحمل مزدوجات الكترونية غير مشاركة .



لم يتم فصل هاليدات البورون الحاوية على ذرتي هاليد مختلفتين . لكن مثل هذه المركبات توجد في حالة اتزان عند مزج اثنان من الهاليدات النقية :



وقد تم تعيين وجود هاليدات البورون الممزوجة مثل BCl_2Br و $BClBr_2$ في حالة اتزان باستعمال الطرق الطيفية والكتلية . ومع أن هناك القليل من المعلومات عن طبيعة العمليات المشتملة على هذه التفاعلات الاستبدالية . فقد افترض ان الحالة الانتقالية تشتمل على النوعية الجسرية (5) . وقد ادت المحاولات لفصل مريح من هاليدات البورون الى اعطاء المواد الاولية النقية .



ب - الخواص الكيميائية :

تعد هاليدات البورون من اقوى حوامض لويس المعروفة وتتفاعل مع قواعد لويس لتعطي نوعيات رباعية التناسق .

يمكن أن تتفاعل الجزيئات الحاوية على مراكز قاعدية مختلفة مع هاليدات البورون لتعطي مركبات الاضافة . كما يمكن ان تكون قاعدة لويس L .
نوعية جزيئية او ايونية . ويعطي الجدول (11 - 8) عددا من مركبات الاضافة التي تكونها هاليدات البورون . ومع أن معظم المركبات المبينة في الجدول تحتوي على BF_3 . الا أن هناك مركبات اخرى معروفة لهاليدات البورون الاخرى .

جدول 8 11 بعض مركبات الاضافة المتكونة عن هاليدات البورون

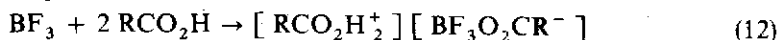
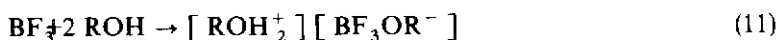
$M^+ [BF_4]^-$	$BF_3 \cdot R_2O$	$BF_3 \cdot H_2O$	$BF_3 \cdot NR_3$
$M^+ [BCl_4]^-$	$BF_3 \cdot RCO_2H$	$BF_3 \cdot (H_2O)_2$	$BF_3 \cdot PR_3$
$M^+ (BBr_4)^-$	$BF_3 \cdot (RCO_2H)_2$	$BF_3 \cdot ROH$	$BF_3 \cdot AsR_3$
$M^+ [BI_4]^-$	$BF_3 \cdot R_2CO$	$BF_3 \cdot (ROH)_2$	$BF_3 \cdot RCN$
$Na^+ [BF_3OH]^-$	$BF_3 \cdot RCHO$	$BF_3 \cdot H_2S$	
$M^+ [BF_3Cl]^-$	$BF_3 \cdot RCO_2R$	$BF_3 \cdot RSH$	
		$BF_3 \cdot R_2S$	

تمثل R مجموعة عضوية .

تبين بنيات المركبات المختلفة من نوع BX_3L ان زوايا الاصرة قريبة من قيمة زاوية رباعي السطوح . اذ يشير ذلك الى تحول تهجين المستوي للبورون الى تهجين المألوف الموضح في الشكل (11-5) . ويحتمل تكون الاصرة التناسقية عن تداخل اوربیتال فارغ من sp^3 في البورون مع اوربیتال مملوء في الليكاند .

ويصعب في بعض الحالات . حيث تحتوي القاعدة على عدة جهات للتناسق . تعيين موضع الاصرة التناسقية بدون الحصول على معلومات اضافية . يمكن لهاليدات البورون . احياناً . تكوين مركبات اضافة تحتوي على جزئيتين من القاعدة . فمثلاً . يكون ثلاثي فلوريد البورون نوعين من مركبات الاضافة مع الماء . ينصهر مركب الاضافة احادي الماء . $BF_3 \cdot H_2O$. عند درجة 10.18 ولايتأين في الحالة الصلبة . ولم يتم ايجاد بنية هذا المركب . لكنه يحتمل ان يظهر البنية (6) المتوقعة . وينصهر ثنائي الماء $H_3O^+ (BF_3OH^-)$ $BF_3 \cdot (H_2O)_2$ (6) عند درجة 6.36 م ويمتلك البنية (7) . ملح الهيدرونيوم لحمض هيدروكسي فلوروبوريك $H^+ (BF_3OH^-)$ (7)

وقد تأخذ مركبات الاضافة لثلاثي فلوريد البورون التي تحتوي على جزئيتين من القاعدة (الجدول 11-6) البنية (7) نفسها . حيث تمتلك قاعدة لويس في كل حالة بروتوناً يمكن ازاحته بهاليد البورون الذي يرتبط بجزئته اخرى من القاعدة لتكوين الملح :



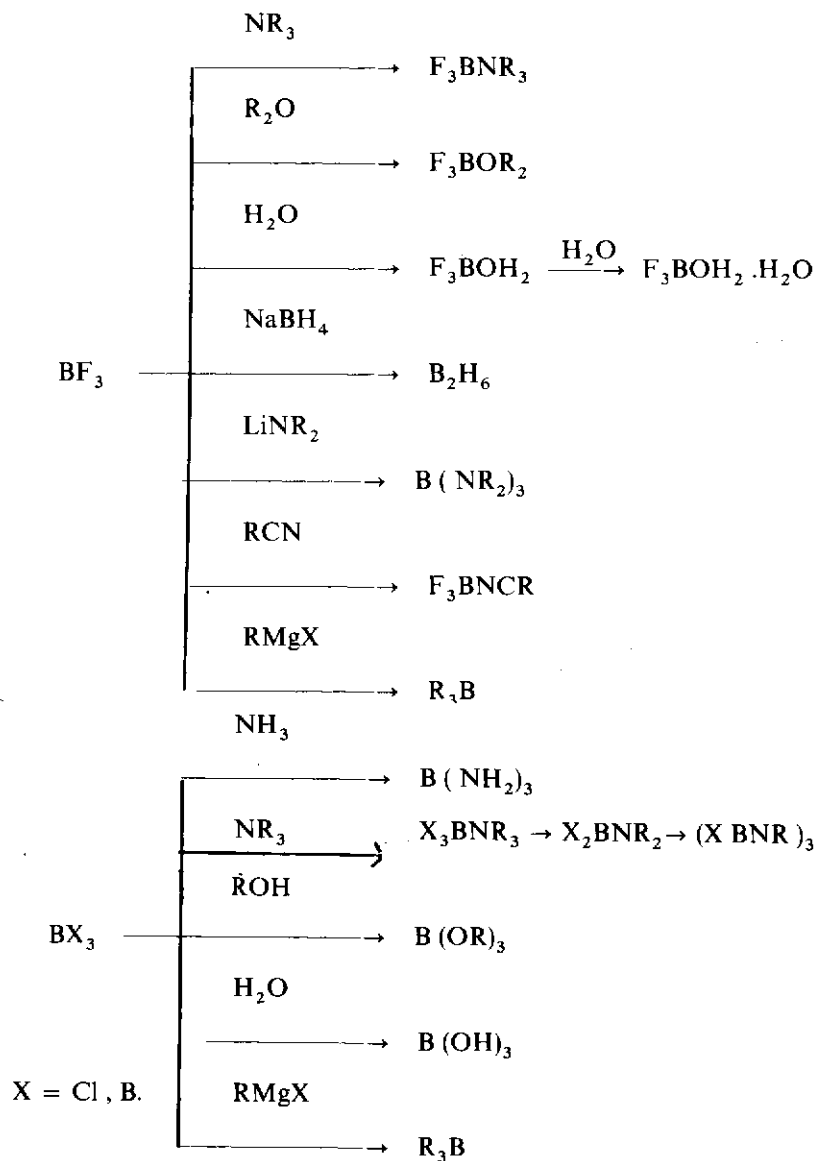
وهناك كثير من المركبات المعروفة التي تحتوي على هاليدات عناصر المجموعة الثالثة على شكل جزء من الايون السالب . اذ يمكن تخيل الايون السالب في هذه المركبات بأنه ناتج عن اضافة قاعدة لويس السالبة الى ثلاثي الهاليد المتعادل :



وفي بعض الحالات يتطابق التفاعل كلياً مع العملية الآتية :

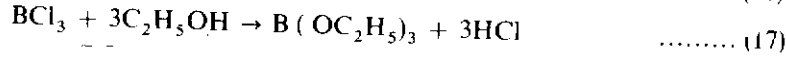
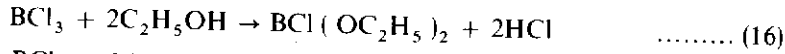
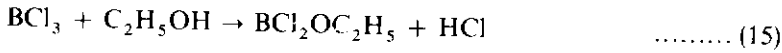


يعطي الشكل (6-11) بعض التفاعلات النموذجية لهاليدات البورون . يتكون في معظم هذه التفاعلات مركبات اضافة وسطية تنفك بصورة عكسية مع فقدان الجزئية الصغيرة . تعتمد سهولة فقدان هذه الجزئيات الصغيرة بدرجة كبيرة على المجموعات المعوضة في قاعدة لويس ، اذا احتوت قاعدة لويس على ذرات هيدروجين حامضية ،

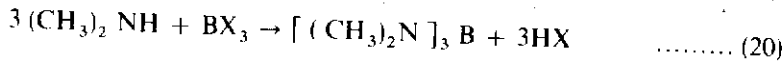
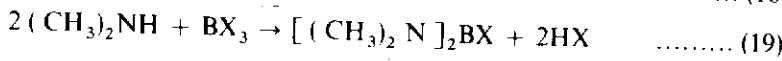


شكل 11 - 6 بعض تفاعلات هاليدات البورون .

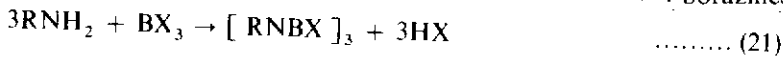
فمن الصعب فصل مركب الاضافة. لكنه يتم فقدان هاليد الهيدروجين بسهولة. يحدث هذا النوع من التفاعلات بسهولة اكثر مع هاليدات البورون الثقيلة. فمثلاً. تحدث الازاحة المتعاقبة لذرات الكلور عند درجة 80 - م عند مزج $C_2H_5OH \cdot BCl_3$ بكميات متناسبة



يشتمل المثال الآخر على ازاحة هاليد الهيدروجين عن مركبات الاضافة لهاليد البورون مع الامينات الاحادية والثنائية. ويمكن جعل الامينات الاحادية اعطاء نواتج احادية او ثنائية او ثلاثية التعويض :



تعطى الامينات الثنائية مركبات ثلاثية البلمرة (trimeric) التي تسمى البورازينات (borazines) :



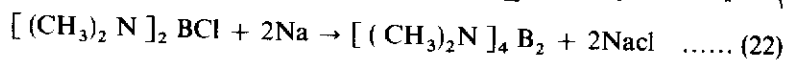
تعد مركبات بورون - نتروجين مهمة جداً وستؤخذ بنظر الاهتمام في فقرة لاحقة .

2 - هاليدات البورون الثانوية

أ - الخواص الفيزيائية والبنية :

هاليدات البورون الثانوية هي تلك المركبات التي تحتوي على اقل من ثلاث ذرات هالوجين لكل ذرة بورون . وهناك طريقتان اساسيتان لتحضير هذه المركبات : اولاهما . تشتمل على تفاعل استبدال الهالوجين بين ثلاثي هاليد البورون والمركبات الحاوية على روابط B - B وتشتمل الطريقة الثانية على امراز BCl_3 او BBr_3 خلال قوس كهربائي زئبقي مفرغ الشحنة (mercury arc discharge) . ليتكون رباعي الهاليد ثنائي البورون (B_2X_4) واحادي هاليد البورون (BX) . ويمكن تحويل BI_3 الى B_2I_4 بالتفريغ الكهربائي لتردد الراديو (radio frequency discharge) ولكن رباعي فلوريد ثنائي البورون لا يمكن ان يحضر مباشرة بتفاعلات التفريغ الكهربائي . يمكن تحضير رباعي كلوريد ثنائي البورون بامراز BCl_3 على احادي اوكسيد البورون الساخن .

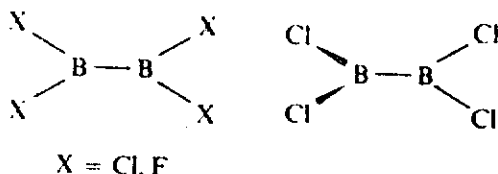
ويعد هذا التفاعل مفيداً لا مكان تحضير احادي اوكسيد البورون بكميات كبيرة . كذلك يعطي التفاعل بين $[(CH_3)_2N]_4B_2, BCl_3$ رباعي كلوريد ثنائي البورون . ويمكن الحصول على $[(CH_3)_2N]_4B_2$ من التفاعل بين $[(CH_3)_2N]_2BCl$ والصدويوم الذي يكون على شكل قطع صغيرة جداً .



يعد المركب B_2Cl_4 مهماً لانه المصدر لمركبات رباعي الهاليد ثنائي البورون ومشتقات ثنائي البورون الاخرى ، اذ يتفاعل مع SbF_3 او فلوريد الاليل (allyl fluoride) يعطي B_2F_4 ومع BBR_3 يعطي B_2Br_4 :

$$4BBR_3 + 3B_2Cl_4 \rightarrow 4BCl_3 + 3B_2Br_4 \dots\dots (23)$$

ان رباعي هاليد تندي البورون مركبات طيارة (الجدول 11-9) تفكك بسهولة ، واكثرها استقراراً ، B_2F_4 ، يتفكك عند درجة 200 م° ، على حين تكون الهاليدات الاخرى غير مستقرة عند درجة حرارة الغرفة . تشير تجارب حيود الاشعة السينية على المركبين B_2F_4, B_2Cl_4 في الحالة الصلبة الى وجود جزئيات مستوية مركزية التماثل ، كما هو مبين في الشكل (11-7) ، على حين تشير دراسات حيود الالكترول لبخار B_2Cl_4 الى وجود وحدات من BCl_2 بزوايا قائمة بعضها على بعض ، كما هو مبين في الشكل 11 - 7 ب) .



شكل 11 - 7 (أ) تمتلك مركبات B_2X_4 في الحالة الصلبة بنية مستوية (ب) لهذه المركبات بنية غير مستوية في الحالة الغازية .

جدول 11 - 9 الخواص الفيزيائية لرباعي الهاليد ثنائي البورون .

المركب	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	الملاحظات
B_2F_4	- 56.0	- 34	40 منه يتفكك عند درجة 200 م°

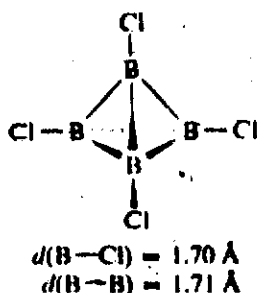
يتفكك عند درجة صفر مئوي	65.5	- 92.95	B ₂ Cl ₄
سائل غير مستقر حرارياً	-	1.5 - 0.5	B ₂ Br ₄
يتفكك عند درجة حرارة الغرفة	يتسامى عند	-	B ₂ I ₄

يعطي الجدول (10 - 11) القياسات الجزيئية لكل من B₂Cl₄, B₂F₄.
اذ تفترض زوايا الاصرة ان التآصر في هذه المركبات يشتمل اورتالات sp² المهجنة
على ذرة البورون. ويكون طول آصرة B - X مساوياً تقريباً لطول الآصرة في مركبات
ثلاثي هاليد البورون. ويعود قصر اواصر B - X الى وجود خاصية π الملاحظة في
اواصر ثلاثي هاليد البورون.

جدول 10 - 11 - القياسات الجزيئية لكل من B₂Cl₄, B₂F₄

طول آصرة B - X (انكستروم)		طول آصرة B - B (انكستروم)	زاوية XBX	المركب
المحسوبة	التجريبية			
1.52	0.04 ± 1.32	0.05 ± 1.67	120	B ₂ F ₄
1.87	0.02 ± 1.73	0.05 ± 1.75	120	B ₂ Cl ₄

يعطي الجدول (11 - 11) خواص العديد من هاليدات البورون الثانوية الاخرى.
اضافة الى هذه المركبات. توجد الهاليدات الثانوية من نوع B₂F₃ في نظام بورون -
فلور عندما تتكثف النوعية BF₂ (التي تتكون في تفاعل الاحتزال لثلاثي فلوريد
البورون بالبورون عند درجة حرارة عالية). يتضح ان بنية B₂Cl₄ المعطاة في الشكل
(8 - 11) تظهر ترتيب رباعي السطوح لذرات البورون. حيث ترتبط كل ذرة كلور
بذرة بورون



شكل 11 - 8 القياسات البنائية للمركب B₂Cl₄. تتواجد ذرات البورون في زوايا رباعي السطوح.

يمكن ان تلاحظ عدة نقاط مهمة في هذه الحالة : يكون طول أصرة B-B في هذا المركب اقصر قليلاً مما هي عليه في B_2Cl او في مركبات البورون متعددة السطوح الملاحظة في البوريدات الفلزية . واذا افترضنا أن ذرات الكلور مرتبطة مع ذرات البورون باواصر تساهمية اعتيادية من نوع سكما . فان الالكترونات المتوفرة غير كافية لاعطاء العدد اللازم من الاواصر ثنائية الالكترون الباقية بعد رباعي كلوريد رباعي البورون جزيئة ناقصة الالكترونات بالمعنى نفسه كما في $[Be(CH_3)_2]_2$ المين في الفصل العاشر .

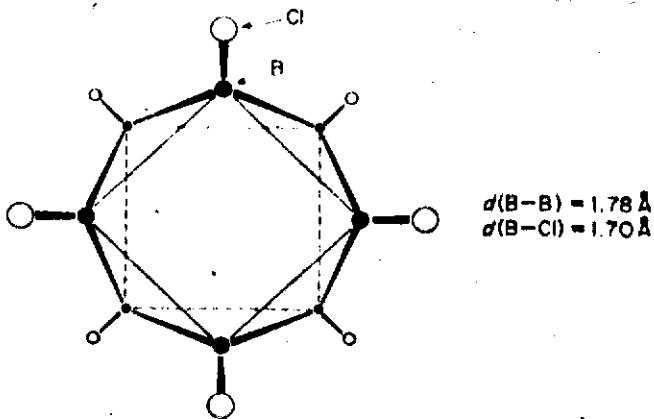
جدول 11 - 11 الخواص الفيزيائية لهاليدات البورون الثنائية

المركب	الخواص
B_4Cl_4	صلب اصفر شاحب متطاير مستقر الى درجة 70 م في الفراغ .
B_8Cl_8	صلب احمر اللون يذوب في المذيبات العضوية
B_6Cl_6	صلب اصفر - برتقالي .
B_4Cl_3Br	صلب متبلور اصفر اللون .
$(BBr)_n$	صلب احمر اللون لا يذوب في المذيبات العضوية .
B-Br-	صلب متبلور غامق اللون .
B_8H_8	صلب متبلور احمر اللون .

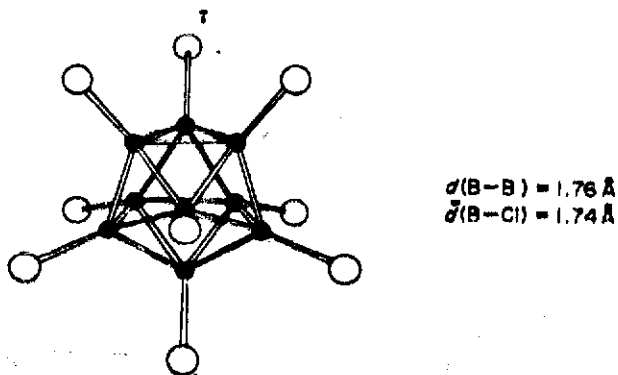
تظهر مسألة مشابهة للمركبات B_6Cl_6 , B_8Cl_8 التي تمتلك بنية القفص من ذرات البورون المبينة في الشكل (11 - 9) يظهر المركب الاول بنية منحرفة لمعكوس المشور المربعي (square antiprism) المتكونة عن ذرات البورون . حيث ترتبط كل ذرة بورون بذرة كلور . ويمتلك المركب B_6Cl_6 بنية القفص على شكل المشور المثلي ثلاثي الرأس (tri - capped trigonal prism) . وترتبط هنا أيضاً كل ذرة بورون بذرة كلور .

ب - الخواص الكيماوية :

يتضح ان بنيت مركبات رباعي الهاليد ثنائي البورون تتشابه مع بنيت مركبات ثلاثي هاليد البورون . ينتج عن وجود جهتين حامضيتين في جزيئة B_2X_4 تكوين مركبي اضافة مختلفين :



(a)

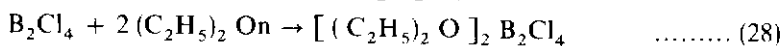
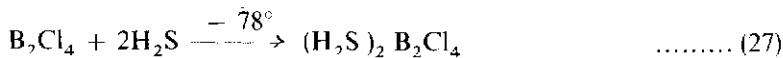
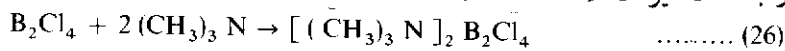


(b)

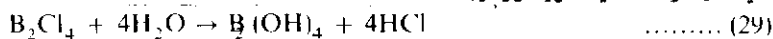
شكل 11 - 9 يحتوي كل من (a) B_8Cl_8 و (b) B_9Cl_9 على أقطاب من البورون متعددة السطوح حيث تحمل كل ذرة بورون ذرة كلور نهائية.



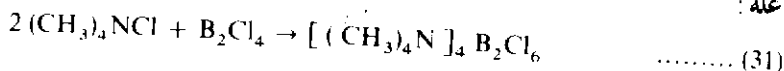
ونظراً لكون مركبات الاضافة الثنائية اكثر استقراراً من مركبات الاضافة الاحادية، فان المركبات الاخيرة لاتلاحظ عادة :



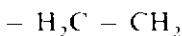
وكما في حالة مركبات الاضافة ثلاثي هاليد البورون . يؤدي وجود ذرات الهيدروجين الحامضية الى ازالة هاليد الهيدروجين :



وقد حضرت مركبات الاضافة من نوع $[B_2 Cl_4 X_2] [NR_4]_2$ (CN, Cl, OH = X) الحاوية على قواعد لويس ايونية سالبة بطرق غير مباشرة او بالاتحاد المباشر للمواد المتفاعلة :



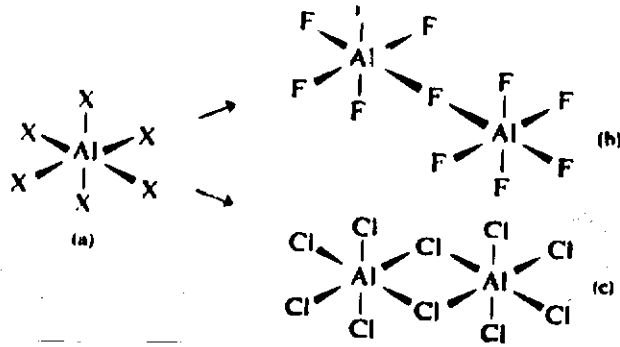
اضافي الى ذلك . تتفاعل مركبات رباعي هاليد ثنائي البورون مع الاوليفينات .
 فمثلاً . يتفاعل رباعي هاليد ثنائي البورون مع الاثيلين ليعطي ناتجاً انشطرت فيه آصرة B - B واطيفت الاجزاء الى آصرة كاربون - كاربون المزدوجة (8) :



3 - ثلاثي هاليدات الالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم والتاليوم أ - الخواص الفيزيائية والبنية .

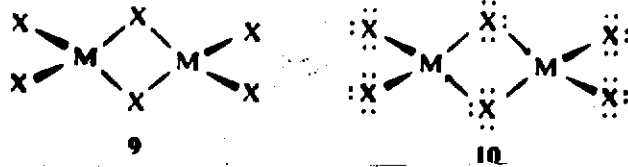
يتضح من درجات الانصهار العالية غير الاعتيادية لكل من GaF_3 , AlF_3 و InF_3 (الجدول 11 - 6) ان لهذه المركبات بنيات من نوع الجزيئات العملاقة المستمرة . ان البنيات البلورية لثلاثي فلوريد الكالسيوم وثلاثي فلوريد الالندسيوم مجهولة . لكن ثلاثي فلوريد الالمنيوم يظهر البنية الموضحة في الشكل (11 - 10) . حيث يحاط كل ايون Al^{3+} بستة ايونات من الفلور مرتبة على شكل ثماني السطوح . وتعمل كل ذرة فلور على شكل جسرين اشكال ثماني السطوح .

يمتلك الالمنيوم التناسق الاساس نفسه في ثلاثي كلوريد الالمنيوم الصلب لكل ذرتي كلور في كل ثماني سطوح تشتركان بين ذرتي المنيوم متجاورتين . وقد لوحظت بنيات مشابهة لكل من ثلاثي كلوريد الالمنيوم وثلاثي كلوريد التاليوم في الحالة الصلبة . وعلى العموم . تتبخر هاليدات الالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم لتعطي جزيئات دايمرية . M_2X_6 . تحتوي على جسور من الهالوجين (9) . تعد الجسور الهالوجينية مقبولة الكترونياً من الناحية التكافؤية لان ذرات الهالوجين احادية التكافؤ قواعد لويس لها مزدوجات الكترونية غير مشاركة (10) . وهكذا . يمكن تفسير بنية الدايمر MX_3



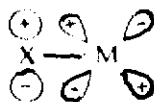
شكل 11 10 بنيت الحالة الصلبة لكل من AlF_3 ، $AlCl_3$ الناتجة عن محيط ثنائي السطح الأساس (a) : حيث تشترك ذرات الألمنيوم بالزوايا (b) او الحافات (c)

بالطريقة نفسها لتفسير بنية $(BeCl_2)_n$ الميينة في الفصل العاشر. ولما كان لذرة البريليوم في وحدة $BeCl_2$ موقعان تناسقيان فارغان ومجموعتان جسريتان. فان $(BeCl_2)_n$ يظهر بنية متسلسلة مستمرة. ولكن في حالة هاليدات عناصر المجموعة الثالثة هناك موقع تناسقي واحد فقط لثلاثة مجاميع جسرية ممكنة. فحين تنتهي السلسلة تتكون نوعية دايمرية.



يعطي الجدول (11 - 12) القياسات الهندسية لثلاثي الهاليد الدايمر. كما في حالة مركبات البريليوم. تفترض زوايا آصرة $X - M - X$ ان عناصر المجموعة الثالثة قد لا تظهر تهجين sp^3 في الدايمر او ان الكثافة الالكترونية المشتملة على ذرات الهالوجين تقع خارج الخط المار بالمراكز، وكذلك يمكن وصف الدايمر بدلالة الآصرة ثلاثية المركز الميينة في الفصل العاشر. تشير القيم المتوفرة للدايمرات الحاوية على الهالوجين الخفيف الى قصر الاواصر النهائية بين الهالوجين والفلز، اذ يفترض ذلك احتواء الآصرة على بعض من خاصية π التي يحتمل ان يعود مصدر الكترونها الى الكترونات P غير المستعملة على ذرات الهالوجين. تشارك اوربتالات الثلاثة لذرة عنصر المجموعة الثالثة على شكل مهجنات مكونة لاواصر سكما مع ذرات الهالوجين الاربعة المحيطة بها.

فاذا وجد مكون π في هذه النوعيات . وجب اشتراك اوربتالات d لعنصر المجموعة الثالثة (11 أو 12) : 3d للالنيوم و4d للكالسيوم و5d لللانديوم .



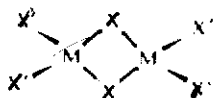
11



12

تكون هاليدات عناصر المجموعة الثالثة دايمرية ايضاً في المذيبات غير المستقطبة . مثل البنزين . يتكون بروميد الالنيوم المتبلور من طبقات الرص المحكم لذرات البروم مع ذرات الالنيوم التي تشغل فجوات رباعي السطوح المجاورة . ويتضح ان البنية في الحالة الصلبة تتكون من وحدات Al_2Br_6 المرتبة بانتظام .

جدول 11 - 12 بنية الحالة الغازية لبعض هاليدات المجموعة الثالثة .



المركب	زاوية $X'MX'$	زاوية MXM'	اطوال الأصرة $d(X' - M)$	انكستروم $d(M - X)$
Al_2Cl_6	6 ± 118	10 ± 79	2.06	2.24
Al_2Br_6	5 ± 115	6 ± 87	2.21	2.39
Al_2I_6	5 ± 112	5 ± 102	2.53	2.58
Ga_2Cl_6	--	--	2.09	2.25
G_2Br_6	--	--	2.25	2.40
GaI_3^*	120	--	2.44	2.59
In_2Cl_6	--	--	2.46	2.43
In_2Br_6	--	--	2.58	2.58
In_2I_6	--	--	2.76	2.77

على عكس هاليدات العناصر الأخرى لا يكون GaI_3 نوعية متبلورة تحت الظروف نفسها التي تكون عندها الهاليدات الأخرى على شكل دايمرات .

ويمكن ان تتفكك النوعية M_2X_6 الدايمرية حرارياً او بفعل قاعدة لويس . تأخذ
انثالبي التفكك لهاليد اللانيوم قيمة تتراوح بين 11 - 15 كيلوسعة لكل مول .

ب - الخواص الكيميائية :

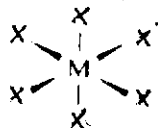
كما في حالة هاليدات البورون ، تعد الهاليدات الثلاثية للعناصر الاخرى في
هذه العائلة حوامض لويس قوية . تكون هذه الهاليدات مركبات معقدة رباعية التناسق
من نوع $L : X_3M$ ، إذ تمثل L : قاعدة لويس متعادلة . مثل الامينات او المركبات الحاوية
على الاوكسجين . وكذلك . يمكن ان تمثل L : ايونات سالبة مثل ايونات الهاليدات
وهكذا . تتكون مركبات مثل $M^+ [AlCl_4]^-$ ، Cl_3AlNR_3 ، Cl_3AlSH_2 .

ومع انه لم يتم ايجاد بنيات جميع النوعيات رباعية التناسق . لكن البنيات المعروفة
تظهر ترتيب رباعي السطوح للذرات حول الذرة المركزية . ومن المحتمل ان تشمل
النوعيات رباعية التناسق على استعمال اوربتالات sp^3 المهجنة في التأصر . وقد وجد
في حالة $Na^+ [AlCl_4]^-$ المتبلور ان طول آصرة Al - Cl تساوي 2.13 انكستروم
التي ماتزال اقل كثيراً من القيمة 2.24 انكستروم المتوقعة للآصرة الاحادية بين

هاتين الذرتين . لذلك . يعتقد ان التأصر المضاعف من النوع الموضح لاواصر المنيوم -
هالوجين النهائية في الدايمر Al_2X_6 مايزال موجوداً .

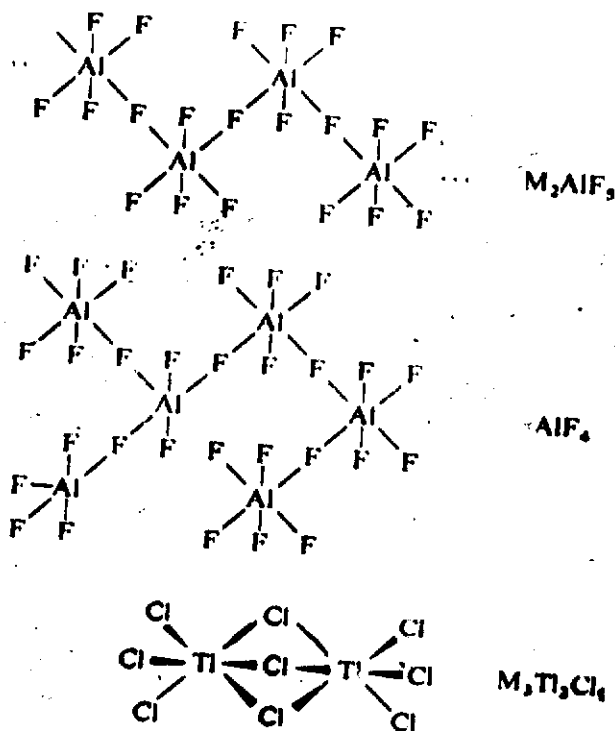
وكما هو متوقع لعناصر الدورة الثالثة والدورات الاعلى تكون الهاليدات الثلاثية
مركبات من النوع MX_3L_3 حيث تأخذ الذرة المركزية عدداً تناسقياً اعلى من العدد
التناسقي الرباعي (تمثل L قاعدة لويس متعادلة او ايون سالب) . وهناك كثير من
الاملاح المعروفة التي يحتوي فيها الايون السالب على عنصر المجموعة الثالثة في حالة
التناسق السداسي . من امثلة ذلك . M_3AlF_6 ، M_3GaF_6 ، M_3InCl_6 ، M_3InBr_6 .

وقد وجد في البنية المعينة لهذه المركبات أن الذرة المركزية
لعنصر المجموعة الثالثة محاطة بأيونات الهاليد المرتبة على شكل ثماني السطوح (13) .
اذ يفترض استعمال الذرة المركزية في هذه النوعيات لاوربتالات ds^2p^3 المهجنة
لتكوين الآصرة .



M Al, Ga, In, Tl
X halogen

وقد يظهر ان لمعقدات الفلور مثل Tl_2AlF_5 و NH_4AlF_4 عدداً تناسقياً اوطأ من ستة . لكن تحليل الاشعة السينية للمركبات المتبلورة يظهر ان اشكال ثماني السطوح في الايون السالب AlF_6^{3-} ما تزال موجودة في هذه المركبات . ففي حالة Tl_2AlF_5 ترتبط اشكال ثماني السطوح بذرة فلور جسرية واحدة . في حين تكون زوايا الاشكال مشتركة . تشترك زاويتان لاشكال ثماني السطوح (بذرتي فلور جسريتين) في المركب NH_4AlF_4 . كما هو مبين في الشكل (II - II) . ومن الامثلة المفيدة حيث توجد ثلاثة مجاميع جسرية . الايون $[Ti_2Cl_6]^{3-}$. حيث يشترك في هذا الايون السالب شكلي ثماني سطوح منحرفين بوجه واحد (الشكل II - II)



شكل II II بيئات بعض هاليدات المجموعة الثالثة المعتمدة على ترتيب ثماني السطوح .

تؤدي اذابة هاليدات المجموعة الثالثة في المذيبات القاعدية القوية الى تكوين نوعيات سداسية التناسق . فمثلا تعطي اذابة كلوريد الالمنيوم في الماء المركب $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ بعد التبخير . حيث تعمل جزئيات المذيب على ازاحة ايونات الهاليد

ليتج ايون موجب معقد يحتوي على عنصر المجموعة الثالثة بصورة متشابهة . هناك مركبات مثل $[Al(Os(CH_3)_2)Cl_3]$, $[Al(NH_3)_6]Cl_3$ معروفة ايضاً . وكذلك تعرف النوعيات سداسية التناسق الممزوجة مثل $(NH_4)_2[InCl_5(H_2O)]$ و $Cs_2[TiCl_5(H_2O)]$

4 - الهاليدات الثانوية للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم :

تمتاز كيمياء عناصر المجموعة الثالثة بحالة الاكسدة الثلاثية الموجبة التي تسود في مركبات هذه العناصر . مع العلم . أن هناك زيادة ملحوظة في قابلية الاعضاء الاثقل في المجموعة لتكوين مركبات تحتوي على العنصر في حالة الاكسدة الاحادية الموجبة أو الثنائية الموجبة . كما هو مبين في الجدول (11 - 13) . باستثناء النوعيات التي تكون مستقرة تحت ظروف من الطاقة العالية . لا تعرف حالة الاكسدة الاحادية الموجبة للبورون والالنيوم في الظروف الاعتيادية .

جدول 11 - 13 - هاليدات الالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم في حالة الاكسدة الاحادية الموجبة .

العنصر	المركب °
الالنيوم	AIX
الكالسيوم	Ga [GaX ₄]
الاندسيوم	In [InI ₄] InX
الثاليوم	TIX

* X = I, Br, Cl (= F في حالة الثاليوم) .

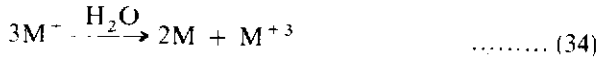
لقد شخصت الهاليدات الاحادية قصيرة العمر للبورون . (BF, BCl, BBr) والالنيوم $(AlCl, AlBr)$ وتوجد في حالة الالنيوم اثباتات اضافية لتكوين النوعيات في حالة اكسدة واطنة . فمثلاً . اذا تم امرار $AlBr_3$ او $AlCl_3$ في الحالة الغازية على الالنيوم الفلزي عند درجة 1000 م تحت ضغط مخلخل ، يتبخر الالنيوم بسرعة ويتكثف في الجزء البارد من الوعاء الذي يحتويه . تفترض هذه

الملاحظات حدوث حالة اتران تشتمل على هاليد الالنيوم في حالة التكافؤ الواطيء المتكون تحت هذه الظروف :



على عكس العنصرين الاولين من هذه المجموعة . تعد الايونات الحاوية على ايونات In^{+1}, Ga^{+1} اكثر استقراراً ، وفي الحقيقة . يمثل ثنائي هاليد الكاليوم الذي يأخذ الصيغة الاولى GaX_2 . ويجب ان يكون بارا مغناطيسياً اذا احتوى على ايون الكاليوم في حالة الاكسدة الثنائية الموجبة . ملح Ga^{+} الحاوي على الايون السالب GaX_4^{-} ($Ga^{+} GaX_4^{-}$) . تكون بلورات GaX_2 متشابهة مع بلورات $GaAlCl_4$. التي تمثل مركب ايوني يحتوي على ايونات Ga^{+} . وتشير دراسة اطيف رامان للملح المنصهر من GaX_2 الى وجود ايونات GaX_4^{-} في المنصهر

ايضاً . مع انه لايعرف الا القليل عن المركبات المماثلة InX_2 . تفترض دراسة الاشعة السينية لثنائي كلوريد الالنيوم الى وجوب اعطاء الصيغة $In^{+} InCl_4^{-}$ لهذا المركب . وقد تم تشخيص المركبات احادية التكافؤ للالنيوم مثل $InI, InBr, InCl$ يتبلور كل من $InI, InBr$ في بنية من نوع كلوريد السيزيوم . مع ان المركبات في حالة الاكسدة الاحادية للكالسيوم والالنيوم تتكون في الحالة الصلبة ، لكن هذه المركبات غير مستقرة في المحلول المائي وتفكك عند اذابتها في الماء لتعطي الايون ثلاثي التكافؤ والعنصر :



يكون العنصر الاخير في هذه العائلة حالة الاكسدة الاحادية الموجبة الاكثر استقراراً . فقد شخضت المركبات الايونية الحاوية على ايون Tl^{+} في الحالة الصلبة والمحلول المائي ايضاً . تتبلور هاليدات الالنيوم في بنيت مميزة لهاليدات الفلزات القلوية : يتبلور $TlCl$ ليعطي بنية مشوهة من نوع $NaCl$. في حين يتبلور كل من $TlI, TlBr$ في بنية كلوريد السيزيوم . يمتلك ايون الثالوس نصف قطر ايوني مساوياً 1.40

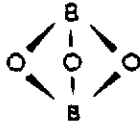
انكستروم اذ ينحصر بين نصف القطر الايوني لايون الريدوم (1.48 انكستروم) ونصف القطر الايوني لايون البوتاسيوم (1.33 انكستروم) . كما ان الحركة الايونية لايون Tl^{+} تقارب الحركة الايونية لكل من K^{+}, Rb^{+} . لذلك ، ليس غريباً ان يكون كثير من خواص مركبات الثالوس متشابهة لاملاح الفلزات القلوية المماثلة . على سبيل المثال . يذوب هيدروكسيد الثالوس في الماء فيعطي محلولاً ذا خواص قاعدية قوية .

ويمتص هذا المحلول ثنائي اوكسيد الكربون بسهولة ليعطي Ti_2CO_3 . ويتشابه الكثير من املاح التالسيوم. مثل (Ti_3PO_3, Ti_2SO_4) . مع املاح البوتاسيوم المماثلة. $TiH_2PO_4, TiClO_4, TiClO_3, TiH_2PO_4$.

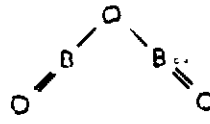
5- مركبات بورن - اوكسجين

أ- اوكاسيد البورون:

يعرف للبورون او كسيتين : الاوكسيد الاعتيادي B_2O_3 . الذي ينتج عندما يسخن البورون غير المتبلور في الهواء او عند تجفيف (dehydration) حامض البوريك H_3BO_3 . ويتم الحصول على ثلاثي اوكسيد البورون عند تجفيف حامض البوريك بعناية. وقد وصفت بنية B_2O_3 المتبلور بانها تتكون من وحدات BO_3 رباعية السطوح. كما اثبتت دراسات الاطيف الكتلية ان سائل ثلاثي اوكسيد البورون يتخزل على شكل جزئيات B_2O_3 . وافترضت بنيت كل من هذين الاوكسيدات كما هو مبين في (14) و (15). يذوب اوكسيد البوريك في الماء ليعطي حامض البوريك. و يذوب في المحاليل القاعدية ليكون البورات. وستشرح هذه المركبات في الفقرة القادمة



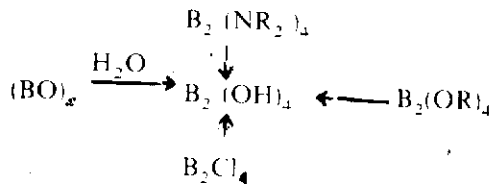
14



15

وهناك اوكاسيد واطئة للبورون تأخذ الصيغة العامة $(BO)_x$. ومع ان بنية هذه الاوكاسيد الصلبة غير معروفة. لكن دراسات الاطيف الكتلية لحالة البخار تشير الى وجود النوعية B_2O_2 . يمكن تحضير المركب من تسخين B_2O_3 مع البورون الى درجة 1050 م او بتجفيف $B_2(OH)_4$. ويحتمل ان يحتوي الاوكسيد الصلب (BO) والنوعية الجزئية B_2O_2 على اواصر $B-B$. لانها تنتج عن مركبات تحتوي على هذه الاواصر بحسب تفاعلات تحلل المذيب او تفاعلات التجفيف المبينة في الشكل

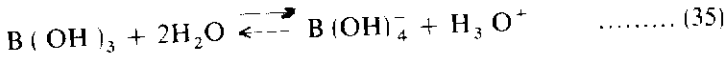
11 - 12



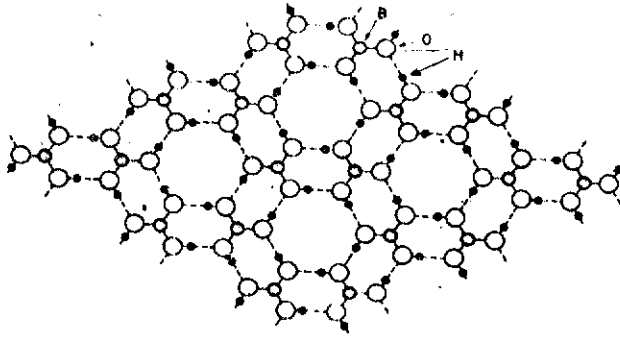
شكل 11 - 12 - العلاقة الكيميائية خلال بعض مركبات ثنائي البورون

ب- حامض البوريك

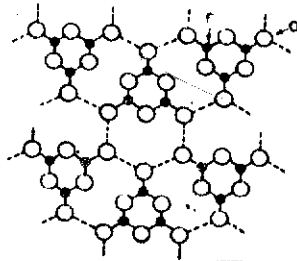
يتكون حامض البوريك H_3BO_3 . عند تفاعل اوكسيد البوريك مع الماء .
 او من التحلل المائي لعدد من مركبات البورون ثلاثي التكافؤ مثل الهاليدات والهيدريدات
 والايسترات . وغيرها . يذوب حامض البوريك في الماء ويتطاير قليلاً في البخار . ففي
 المحلول المائي يكون على شكل حامض احادي القاعدة ضعيف جداً ($PK = 9.00$)
 لذلك يفضل ان يوصف في هذه العملية بانه حامض لويس يكتسب ايونات OH^-
 من المذيب :



عند التسخين الى درجة 100 يجف حامض البوريك ليعطي حامض الميتابوريك
 HBO_2 . ويعطي التحفيف الأبعد الاوكسيد B_2O_3 . يظهر كل من حامض البوريك
 وحامض الميتابوريك البنية الطبقيّة المبينة في الشكل (11 - 13) التي تتكون من وحدات



(a)



(b)

شكل 11-13- (a) حامض البوريك (b) حامض الميتابوريك تتكون البلورات من البنية الطبقيّة المرتبطة
 بالواصر الهيدروجينية تشير الخطوط المنقطعة الى الاواصر الهيدروجينية.

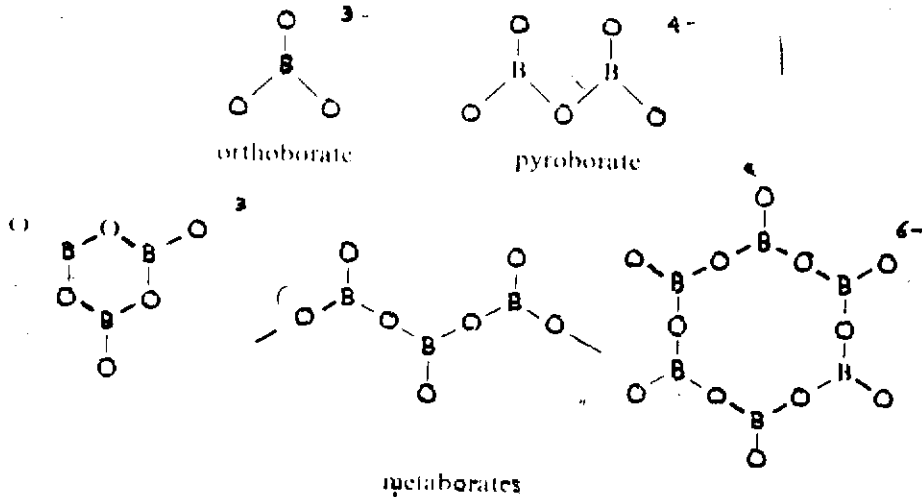
BO_3 المرتبطة باواصر الهيدروجين . حيث تكون كل مجموعة OH مرتبطة هيدروجينياً بذرة اوكسجين في وحدة BO_3 المجاورة . وهكذا . تكون بهذه الطريقة كل ذرة اوكسجين مرتبطة بذرتي هيدروجين . يوجد حامض الميتابوريك على ثلاثة اشكال بلورية : المكعب (اكثرها استقراراً) . احادي الميل (monoclinic) . قليل الاستقرار او شبه مستقر) . والشكل المعيني (شبه مستقر . orthorhombic) . ولا تعرف بنيات الاشكال شبه المستقرة . لكن شكل المكعب يتكون من وحدات HBO_2 الثلاثية HBO_2 التي ترتبط معاً في الطبقات بالواصر الهيدروجينية (الشكل 11 - 13) .

ح - املاح البورات (Borate salts)

يكون كل من حامض البوريك وحامض الميتابوريك املاح مختلفة مع ايونات فلزية عديدة . يمكن تحضير البورات الفلزية الجافة بصهر اوكسيد الفلز مع B_2O_3 :



ويمكن الحصول على الاملاح المائية ببلورة المركبات من المحاليل المائية . وتوجد كميات كبيرة من البورون في الطبيعة على شكل بورات الصوديوم المائية [$10H_2O$. borax] ($Na_2B_4O_7$) . او على شكل املاح الكالسيوم ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. Colemanite) تشير الدراسات البنائية أن البورات البسيطة تتكون من وحدات BO_3 المرتبطة بعدة طرق مختلفة . كما هو مبين في الشكل (11 - 14) .



شكل 11 - 14 - بعض بنيات ايونات البورات السالبة.

1- الاورثوبورات (orthoborates)

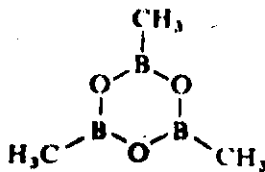
تعرف الاورثوبورات بايونات سالبة منفردة تحتوي على البورون والواو كسجين بنسبة 1 الى 3 . في مثل هذه المركبات (مثل $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ، InBO_3 يكون ايون الاورثوبورات مستوياً .

2 البايروبورات (Pyroborater)

تمثل البايروبورات بالمركبات مثل $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ الحاوية على الايون $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$. في هذه الايونات تشترك مجاميع BO_3 بذرة اوكسجين . لكن الايونات . بصورة عامة . لاتكون مستوية تماماً .

3 الميتابورات (Metaborates)

تمتلك الميتابورات بنيت تشترك فيها كل وحدة BO_3 بذرتي اوكسجين . ويمكن ان تاخذ هذه المركبات البنيت الحلقية والبنيت المتسلسلة المبنية في الشكل (11 - 14) . وينبغي ان نعرف كون البنية الحلقية الاساسية التي تظهرها بعض مركبات الميتابورات هي نفسها التي وجدت لحامض الميتابوريك (الشكل 11 - 13) . اضافة الى ذلك . يعطي حامض احادي مثيل البوريك $\text{CH}_3\text{B}(\text{OH})_2$. عند التجفيف الترايمر الحلقي $(\text{CH}_3\text{BO})_3$ الذي يمتلك ايضاً البنية الحلقية الاساسية نفسها من بورن - اوكسجين . كما هو مبين في الشكل (11 - 15) . تكون جميع الذرات باستثناء الهيدروجين على استقامة واحدة . كما ان طول آصرة B-O اقصر من المسافة المحسوبة المتوقعة من انصاف الاقطار للآصرة الاحادية (1.54 انكستروم) .



$$\angle \text{BOB} = 112^\circ$$

$$d(\text{B}-\text{O}) = 1.39 \text{ \AA}$$

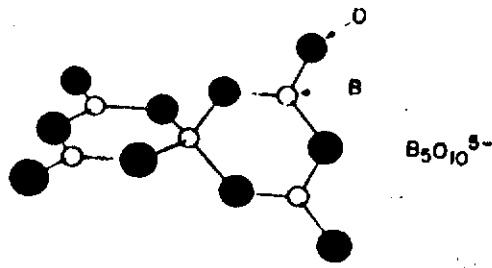
شكل 11 15 القياسات البنائية للمركب $(\text{CH}_3\text{BO})_3$

كذلك تعرف المركبات الحاوية على الايونات الاوكسجينية السالبة التي تظهر فيها ذرات البورون التناسق الرباعي كما هو متوقع من المناقشات السابقة تحيط ذرات الاوكسجين في هذه المركبات لذرة البورون في ترتيب رباعي السطوح ، اذ توجد مجاميع BO_4 رباعية السطوح المنفردة في المركبات مثل $BAsO_4, 3PO_4$. وتوجد مجاميع BO_3OH في المركبات مثل $CaB_3O_4(OH)_3, H_2O, CaBSiO_4(OH)$. وتوجد مجاميع $B(OH)_4$ رباعية السطوح في الزامات مثل $CaClB(OH)_4, Na_2ClB(OH)_4$

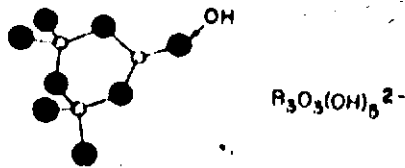
4 - البورات المعقدة (Complex Borates)

تحتوي جميع الايونات السالبة للاورثو والميتا والبايرو- بورات على ذرات البورون ثلاثية التناسق ولا تعرف الايونات الاوكسجينية السالبة الحاوية على ذرات البورون رباعية التناسق . لكنه تم تحضير سلسلة من الايونات الاوكسجينية الحاوية على ذرات البورون ثلاثية ورباعية التناسق على سبيل المثال يوجد الايون السالب $B_5O_{10}^{-5}$ في المركب $KH_4^+ B_5O_{10}^{5-} \cdot 2H_2O$ ويظهر البنية المبيئة في الشكل (11 - 16 a) حيث تشترك ذرة البورون المركزية رباعية التناسق بذرات الاوكسجين مع ذرات البورون ثلاثية التناسق ، وتكون مستويات حلقات $B - O$ السداسية متعامدة بعضها على بعض وتحتوي البنية الحلقية المبيئة في الشكل (11 - 16 b) ذرتي بورون رباعيتي التناسق وذرة واحدة ثلاثية التناسق توجد في الايون السالب $B_3O_3(OH)^{-2}$ الموجود في المركب $CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O$ وقد وجد ايون مشابه في البوركس يمتلك الصيغة الاولى $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. في الحقيقة ، يعود الايون السالب الموجود في هذا المركب الى الايون السالب $B_3O_3(OH)^{-2}$ الذي يتكون عن ارتباط مجموعة BO_3 المستوية الجسرية المشاركة بذرات الاوكسجين مع مجموعة BO_4 رباعية التناسق في الحلقة لتعطي البنية المبيئة في الشكل (11 - 16 c) وهكذا ينبغي ان تكون صيغة البوركس على الشكل الآتي الاكثر مناسبة : $Na_2 [B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$

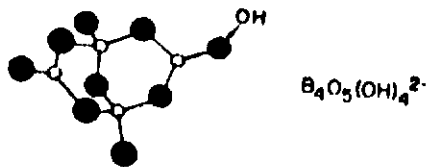
يقارب معدل طول آصرة $B - O$ في البورات المتبلورة الحاوية على مجموعة BO_3 المستوية من القيمة 1.36 انكستروم ، على عكس ذلك ، تزداد قيمة طول آصرة $B-O$ الى 1.48 انكستروم لذرات البورون رباعية السطوح ذات التناسق الرباعي . يفترض التغير في طول الآصرة الى حدوث تغير في رتبة الآصرة عند الانتقال من البنية المستوية ثلاثية التناسق الى البنية رباعية التناسق . تمتلك ذرات الاوكسجين في هذه البنيات مزدوجين الكترونيين منفردين يمكنها التداخل مع اوربتال P_z الفارغ على ذرة البورون



(a)



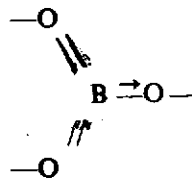
(b)



(c)

شكل 11 - 16 بنيات بعض ايونات البورات المعقدة لاتظهر ذرات الهيدروجين في (b). (c)

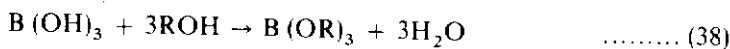
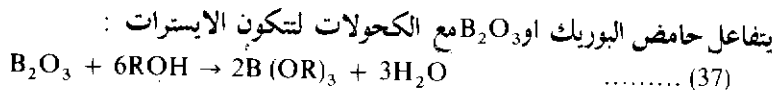
المستوية ذات تهجين sp^2 (16) بالطريقة نفسها كما يحدث التناقص في طول الأصرة
لمركبات البورون المستوية الحاوية على اواصر $B - Cl, B - F$



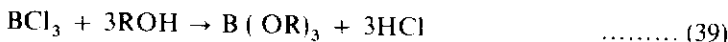
(16)

تعدّ الزيادة في طول الأصرة للوعيات رباعية السطوح الى حقيقة امتلاك ذرات البورون اربع اواصر تحتاج الى استعمال اوربتالات sp^3 المهجنة حيث لا تترك اوربتالاً واطيء الطاقة مهياً للتناسق العكس (back coordination)

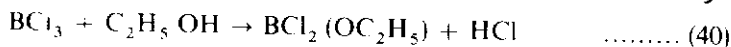
ايسترات البورون (Boron esters)



يمكن تحضير الايسترات ايضاً من تفاعل هاليدات البورون مع الكحولات .

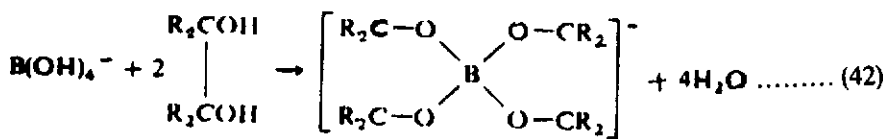
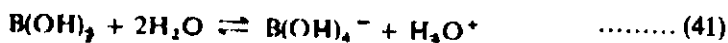


في بعض الحالات يمكن تحضير مركبات البورون الحاوية على ذرات الهالوجين ومجاميع الايستر .



تكون مركبات ثلاثي الكوكسي البورون الخفيفة سوائل طيارة تتحلل مائياً بسهولة لتعطي حامض البوريك والكحول . ومع انه لا تتوفر قيم بنائية واسعة عن هذه المركبات . فمن المحتمل امتلاكها للبنية المستوية مع زاوية $O-B-O$ القريبة جداً من القيمة 120° وطول آصرة $B-O$ الاقصر من طول الأصرة المحسوب عن انصاف الاقطار للأصرة على سبيل المثال . تشير تجارب الحيود على ثلاثي ميثوكسي البورون أن زاوية $O-B-O$ تساوي 120° وطول آصرة $B-O$ تساوي 1.38 انكستروم . تقترّب المسافة الاخيرة من القيمة الملاحظة في الايونات السالبة لفلز - بورات الحاوية على مجاميع BO_3 المستوية (1.36 انكستروم) . ومن المؤكد انها اقصر من مجموع انصاف اقطار الأصرة الاحادية لهذه الذرات (1.54 انكستروم) .

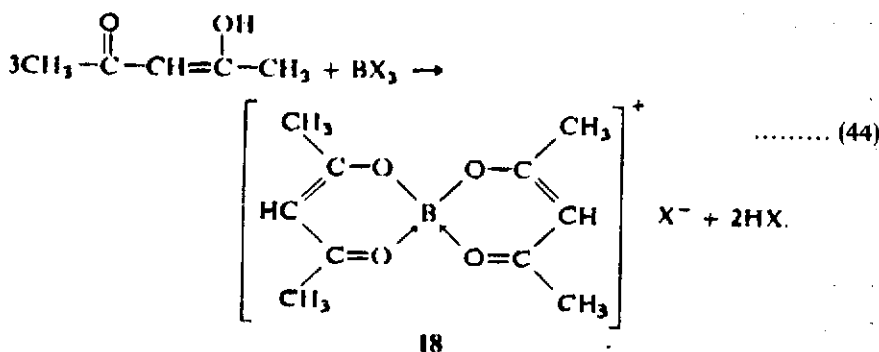
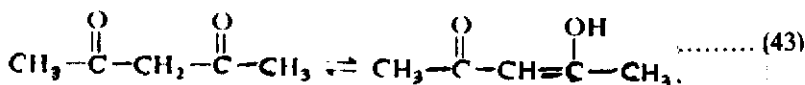
تزداد قوة حامض البوريك في المحلول المائي اذا احتوى المحلول على كحولات متعددة الهيدروكسيد . ومن الواضح أن الايونات السالبة المعقدة من نوع بس (ثنائي الكوكسي) بورون التي تحتوي على ذرات البورون رباعية التناسق تتكون تحت هذه الظروف :



17

أن استقرار الايون السالب رباعي التناسق (17) عالية بدرجة كافية تؤدي الى انحراف الاتزان الميّن في المعادلة (41) الى جهة اليمين مما يرفع من تركيز ايون الهيدروجين في المحلول ان ترتيب الدايلول (diol) مهم جدا في تكوين الايون (17) فاذا وجد دوران محدد حول أصرة كاربون-كاربون . تكون الدايلول ذات ترتيب سز فقط قادرة على رفع حامضية حامض البوريك .

عند تفاعل β - ثنائي الكيتون . مثل الاستيل استون . (على شكل الاينول) مع هاليدات البورون تتكون ايونات موجبة تحتوي على البورون رباعي التناسق (18) :



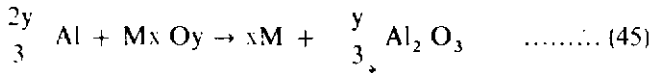
18

يتفاعل شكل الاينول للاستيل استون كما تتفاعل الكحولات وتعمل مجموعة الكاربونيل على شكل قاعدة لويس تجاه ذرة البورون .

6 - مشتقات الاوكسجين للالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم .

أ- الاكاسيد :

يمثل الاوكسيد الثلاثي M_2O_3 اكثر الاكاسيد شيوعا للعناصر الثقيلة في المجموعة الثالثة . وقد حضرت مركبات تحتوي على الاوكسجين في حالة اكسدة واطنة يحضر Al_2O بتسخين مزيج من Al_2O_3 وعنصر السليكون الى درجة 1800 م . ويمكن تحضير In_2O و Ga_2O باختزال الاكاسيد الثلاثة ، ويحضر Tl_2O من تسخين عنصر الثاليوم في تيار من الهواء . تتناقص انتالبي التكوين لهذه الاكاسيد (الجدول 11 - 14) مع زيادة العدد الذري . وعلى العكس . تختزل الاكاسيد بسهولة حسب هذا الترتيب . ومن فوائد حرارة التكوين العالية لأكسيد الالمنيوم . الاستفادة منها في عمليات اختزال الاكاسيد الفلزية بفلز الالمنيوم :



حيث تختزل الكثير من اكاسيد الفلزات الانتقالية (مثل Cr_2O_3 , MnO_2) بهذه الطريقة . جدول 11 - 14 انتالبي التكوين لأكاسيد عناصر المجموعة الثالثة

In_2O_3	Ga_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3
220.41	- 258.49	- 404.08	- 304.69

ΔH_f كيلوسعة لكل مول

يوجد اوكسيد الالمنيوم الاعتيادي في عدة اشكال بلورية تنحصر بين درجتى 200 م 1200 م اكثرها شيوعا $\alpha - Al_2O_3$ ، اما $\beta - Al_2O_3$ فانه لايمثل بنية الرص المحكم النقي وانما يتكون من $Na_2 \cdot 11Al_2O_3$ يمتلك شكل Al_2O_3 بنية الرص المحكم لذرات الاوكسجين مع ذرات الالمنيوم التي تشغل فجوات ثماني السطوح ويظهر Al_2O_3 البنية الحلزونية (spinel) الناقصة حيث تأخذ ذرات الاوكسجين في البنية الحلزونية التامة الرص المحكم المكعبى مع اشغال الايونات الموجبة 1 من فجوات رباعي السطوح $\frac{1}{2}$ من فجوات ثماني السطوح .

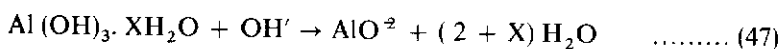
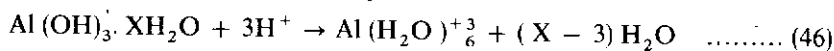
يعد شكل Al_2O_3 شبه مستقر ولا يوجد في الطبيعة لكنه يحضر عادة من تسخين $Al(OH)_3$ بعناية ويتميز بالحجم الصغير والمساحة السطحية العالية للدقائق التي يتكون منها

وبسبب هذه الخاصية الاخيرة يستعمل بصورة واسعة في عمليات الامتزاز (adsorption) ويتحول الى الشكل $\alpha - Al_2O_3$ بتسخينه لمدة طويلة.

يتشابه ثلاثي اوكسيد الكاليوم مع ثلاثي اوكسيد الالنيوم اذ يوجد الشكل المستقر عند درجة الحرارة العالية ($\alpha - Ga_2O_3$) والشكل شبه المستقر ($\gamma - Ga_2O_3$) عند درجات الحرارة الواطئة، واولاوكسيد الانديوم الاصفر (In_2O_3) واوكسيد الثاليوم الغامق (Tl_2O_3) شكل واحد فقط يفقد ثلاثي اوكسيد الثاليوم الاوكسجين بسهولة عند درجة 100 م ليعطي اوكسيد الثالوس (Al_2O)

ب- الهيدروكسيدات :

عند اضافة الامونيا الى المحلول المائي من املاح الالنيوم يتكون راسب جلاتيني من هيدروكسيد الالنيوم المائي. يعد هيدروكسيد الالنيوم امفوتيرياً حيث يذوب في الحوامض ليعطي الايونات الموجبة المائية ويزدوب في القواعد ليعطي ايونات الالومينيت السالبة (Aluminate anions)

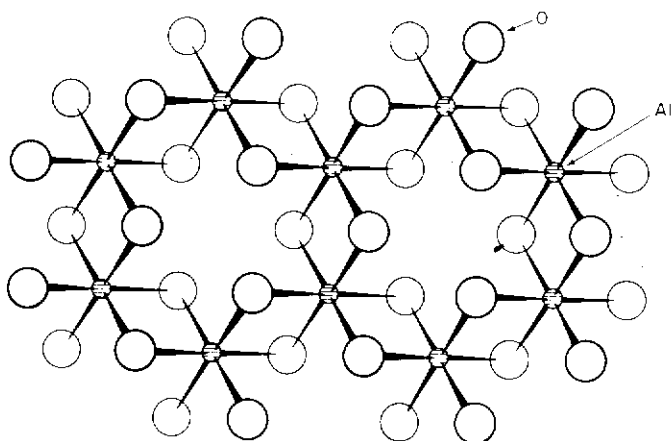


يتكون الشكل البلوري الالامائي من هيدروكسيد الالنيوم عند امرار ثنائي اوكسيد الكربون على محلول الالومينيت القاعدي يظهر $Al(OH)_3$ المتبلور البنية الطبقة الميمنة في الشكل (11-17) اذ تتكون كل طبقة من مجاميع OH المتراصة سداسياً مع ذرات الالنيوم في فجوات ثماني السطوح.

عند تسخين هيدروكسيد الالنيوم الى درجة 100 م يجف جزئياً ليعطي $\gamma - Al_2O_3$ الذي يتحول عند درجات حرارة اعلى (150 م) الى $\alpha - Al_2O_3$ ، ويعطي الحرق عند درجة حرارة اعلى من 800 م $\alpha - Al_2O_3$ وهناك شكل آخر من $\alpha - Al_2O_3$ الذي يعطي بالتسخين $\alpha - Al_2O_3$

يمثل كل من $In(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ مواد جلاتينية عديمة اللون تترسب من المحلول

عند اضافة قاعدة . لمحاليل املاح العناصر المائية . وكلتا المادتين امفوتيرية تذوب في الحوامض والقواعد . وتؤدي اضافة قاعدة الى المحلول المائي لاملاح التالسيوم الى تكون Tl_2O_3 بدلاً من الهيدروكسيد . يمكن تحضير هيدروكسيد التالوس شديد الذوبان من اذابة Tl_2O في الماء . وهو يمثل قاعدة قوية لكن محاليلها المائية تتأكسد بسهولة في الهواء لينتج الأوكسيد Tl_2O_3 القليل الذوبان نسبياً .

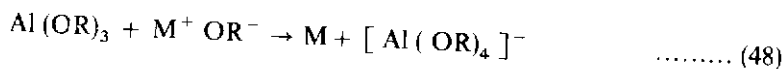


شكل 11 - 17 جزء من طبقة $Al(OH)_3$. تظهر ذرات الاوكسجين والهيدروجين فقط .

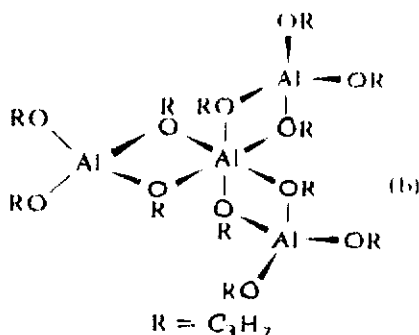
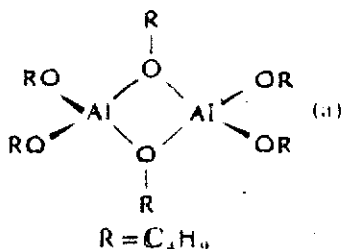
ح - الالكوكسيدات (Alkoxides)

تتكون الالكوكسيدات ذات النسب المتوقعة $M(OR)_3$ ، للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم . تكون المشتقات احادية التكافؤ اكثر شيوعاً للتالسيوم . ولاتذوب هذه المركبات في الكحولات وتتحلل مائياً في الماء ، لكن معظم هذه المركبات تتبلر في محاليل المذيبات الخاملة . يبين الشكل (11 - 18) الدايمر $[Al(OR)_2]_2$ (البيوتيل الثلاثي) ورباعي البلمرة $[Al(OR)_3]_4$ (ايسوبروبيل) .

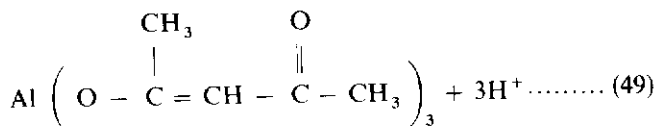
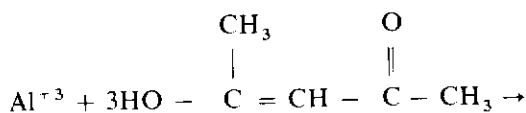
يمكن تحويل الكوكسيدات الالنيوم الى ايونات سالبة معقدة رباعية التناسق بالكوكسيدات الفلزات القلوية :



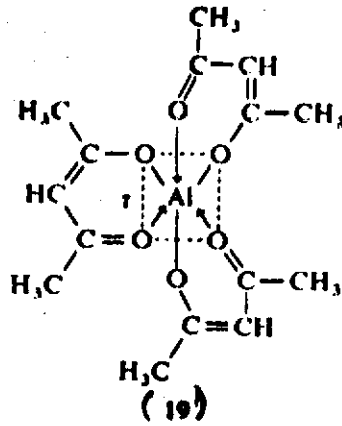
وتتكون نوعيات سداسية التناسق متعادلة تحتوي على الألمنيوم عند تفاعل ايون الألمنيوم مع شكل الاينول للاستيل استون :



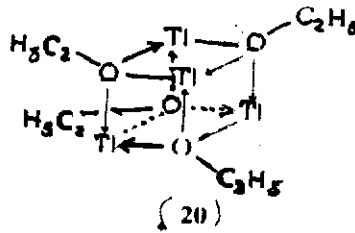
شكل 11-18 بيئات (a) بيونوكسيد الألمنيوم $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2$ و (b) ايسوبروكسيد الألمنيوم $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]_4$



تمتلك مجموعة الكاربونيل الموجودة في الايون السالب التناسق الهندسي الصحيح لتعمل على شكل قاعدة لويس تجاه الذرة المركزية (19). ينصهر استيل استون الألمنيوم عند درجة 192 ولا يذوب في الماء لكنه يذوب بسهولة في المذيبات العضوية . يمتلك استيل استون الكالسيوم (درجة الانصهار = 194) الخواص نفسها تقريباً .



يتمثل ايتوكسيد التالوس بسائل يتجمد عند درجة 30 ، ويكون رباعي البلمرة $(TiOC_2H_5)_5$. تشير خواص هذا المركب الى كونه نوعية مترابطة تساهمياً وبأخذ بنية المكعب الحاوية على جسور الاوكسجين (20) .



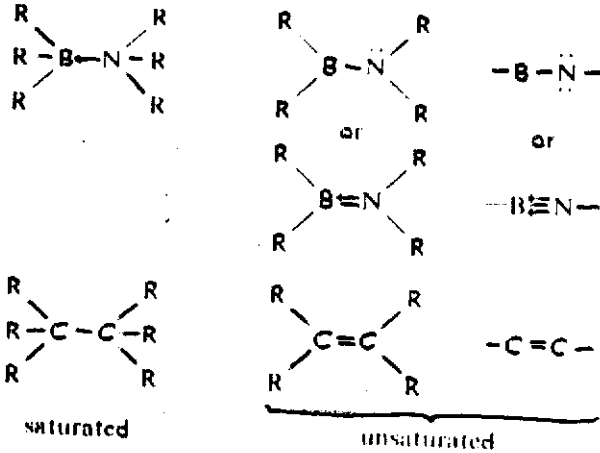
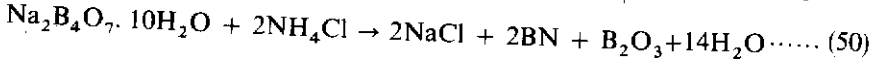
7- مشتقات البورون النتروجينية :

يتشابه المزدوج الذري B - N الكترونياً مع C_2 . لذلك يمكن ، نظرياً ، للمركبات الحاوية على البورون مرتبطة بالنتروجين أن تظهر بنيات من النوع الملاحظ في كيمياء الكاربون وهكذا تتشابه الكترونياً المركبات الحاوية على ذرات البورون رباعية وثلاثية وثنائية التناسق المرتبطة بذرة نتروجين لمجموعة الامين مع نظام C_2 المماثل (الشكل 11-19) .

أ- نتريد البورون (Boron nitride)

يمكن تحضير نتريد البورون $(BN)_x$ بفعل النتروجين أو الامونيا على عنصر البورون

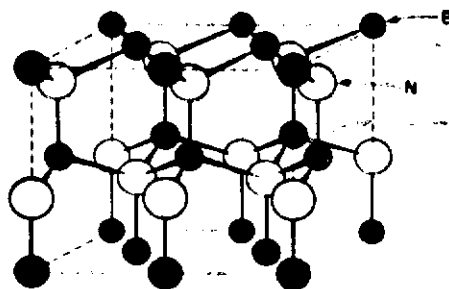
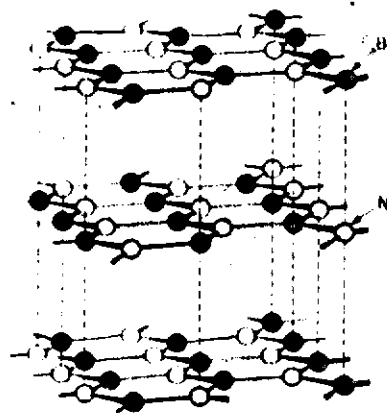
عند درجة حرارة 1000 م أو من تسخين البوركس مع كلوريد الامونيوم:



شكل 11 - 19 - مركبات بورون - نتروجين التي تكون بنيات متشابهة الكترونياً مع مركبات الكربون .

ينصهر المركب عند درجة 3000 وهو خامل بالنسبة لكثير من العوامل الكيميائية الشائعة ، لكنه يتفكك عند التسخين مع الحوامض او مع القواعد المنصهرة .
يوجد نتريد البورون على شكلين اساسين : الشكل الاعتيادي الذي يتم الحصول عليه بطرق التحضير الاعتيادي الذي يظهر البنية الطبقيّة المبيّنة في الشكل (11 - 20) حيث تتكون كل طبقة من ترتيب متعاقب لذرات البورون والنتروجين مشابه للترتيب المسدسي لذرات الكربون في بنية الكرافيت (الشكل 12 - 2) . لكن على عكس بنية الكرافيت ، تقع ذرات البورون في الطبقة من بنية BN فوق ذرات النتروجين في الطبقة التي تليها .

عند تسخين نتريد البورون المسدسي الى درجة 1400 - 1800 عند 85.000 جو يتحول الى الشكل الاكثر كثافة الذي يمتلك بنية الزنكلند المبيّنة في الشكل (11 - 20) . هذا الشكل borazon ويتشابه بنائياً والكرونيًا مع الماس ويظهر كثيراً من خواصه . يتفاعل البورون مع الفسفور والارسين وعناصر المجموعة الرابعة - ليعطي الفوسفيد (BP) والارسينيد (BAS) ومركبات ثنائية تمتلك بنية الزنكلند المبيّنة في الشكل (11 - 20)



شكل 11 - 20 - (أ) يتبلور نتريد البورون في بنية شبيهة بالكرافيت . (ب) وبنية الزنكلند . كذلك يتبلور كل من فوسفيد وارسينيد البورون في بنية الزنكلند .

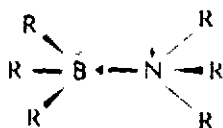
ب- مركبات الاضافة لبورون - نتروجين :

تكون كثير من مركبات البورون ثلاثي التكافؤ مركبات الاضافة مع الامينات ومشتقاتها :

$$R_3B + NR_3 \rightarrow R_3BNR_3 \quad (51) \dots\dots\dots$$

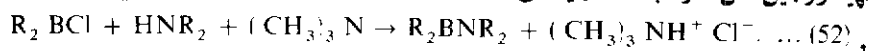
وكما ذكرنا سابقاً تعد هذه المركبات متشابهة الكترونياً وبنائياً مع مركبات الكربون المماثلة R_3CCR_3 . وقد حضرت مركبات الاضافة للبورون الحاروي على ذرات هالوجين ومجاميع عضوية وهيدروجين مع الامينات المختلفة . تكون الآصرة المتكونة بين البورون والنتروجين (الآصرة التناسقية - التساهمية) في هذه المركبات آصرة مستقطبة (21) . وتغير البنية المستوية لمركبات البورون ثلاثي التكافؤ من التناسق الثلاثي الى التناسق

الرابعي عند حدوث ارتباط (الجدول 11 - 15) . ونظراً لكون طول آصرة B-N في مركبات الاضافة اطول قليلاً من القيمة المحسوبة (1.54 انكستروم) عن انصاف اقطار الآصرة الاحادية لكل من ذرة البورون وذرة النتروجين . وهكذا ، تشتمل آصرة B - N في مركبات الاضافة على استعمال اوربتالات sp^3 المهجنة في ذرات البورون والنتروجين

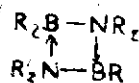


ح - امينو بوران (Aminoborane)

عند استبدال مجموعة مرتبطة مع ذرة البورون بذرة نتروجين ثلاثية التكافؤ ، يكون المركب الناتج R_2BNR_2 متشابهاً إلكترونياً مع الانظمة الحاوية على الآصرة الثنائية بين ذرتي كاربون (انظر الشكل 11 - 19) . يمكن تحضير الامينوبورانات بازالة هاليد الهيدروجين عن المركب الحاوي على آصرة بورون - هالوجين والامين الثنائي

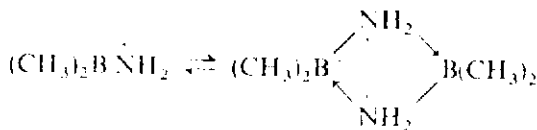


تستعمل في الغالب قاعدة مثل ثلاثي مثيل الامين لتساعد على ازالة هاليد الهيدروجين وبالرغم من انعدام الاثبات البنائي المباشر الذي يساند فرضية تكوين الآصرة الثنائية في هذه المركبات . لكن خواصها الفيزيائية والاطياف تحت الحمراء تفترض وجود اللامركزية (delocalization) الالكترونية في بعض المشتقات من هذا النوع . واعتماداً على طبيعة المجاميع المعوضة على ذرة النتروجين أو ذرة البورون . يمكن أن تصبح ذرة البورون في الامينوبوران مشبعة إلكترونياً بالتناسق الداخلي (22) أو بالتناسق الخارجي (23) :



وهكذا . عند احتواء البورون على معوضات عالية السالبة كهربائية مثل $(CH_3)_2$ و Cl_2 يتم اشباع ذرة البورون بتكوين الدايمر . اما اذا كانت المعوضات على ذرة البورون اقل سالبة كهربائية . مثل $(CH_3)_2 BN (CH_3)_2$ يتيح عن التناسق الداخلي النوعية الاحادية (monomer) . يمكن في كثير من الحالات الحصول على شكلين

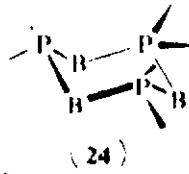
من الامينو بوران: اولهما فعال جداً واحادي، في حين يكون الثاني اقل فعالية وعلى شكل الدايمر. يتحول الشكل الفعال ببطء ليصبح اقل فعالية وتحدث العملية المعاكسة بالتسخين ومن الامثلة على هذا التحول كما في حالة المركب $(CH_3)_2BNH_2$ الذي يكون سائلاً يغلي عند درجة ٨٠م يعطي غازاً احادياً وعند ترك السائل تترسب بلورات عديمة اللون (درجة الانصهار = 9م) من الواضح امكان استحداث الاتزان الآتي في هذا النظام بسهولة:



جدول 11 - 15 القياسات البنائية لبعض مركبات الاضافة للبورون ثلاثي التكافؤ

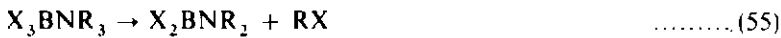
B - N مسافة (انكستروم)	R'NR' زاوية (درجة)	RBR زاوية (درجة)	R ₃ BNR' ₃
1.60	—	111	F ₃ BNH ₃
1.58	—	111	F ₃ BNH ₂ (CH ₃)
1.58	114	107	F ₃ BN(CH ₃) ₂
1.62	—	—	H ₃ BN(CH ₃) ₃
1.56	—	—	H ₃ NBH ₃

وكما هو متوقع للفسفور والارسين من موقعهما في الجدول الدوري، يمكنهما ان يكونا مركبات مشابهة للامينو- بورانات. وتعرف المركبات من النوع R₂BPR₂ على شكل بوليمرات اذ ان المركبات ثلاثية البلمرة ورباعية البلمرة مستقرة جداً وتعرف البوليمرات الخطية مثل n[(CH₃)₂PBH₂]_n = 80 تقريباً. وقد اظهرت قيم حيود الاشعة السينية كون المركب ثلاثي البلمرة [(CH₃)₂PBH₂]₃ حلقياً مع وجود نظام حلقة B₃P₃ في ترتيب الكرسي.

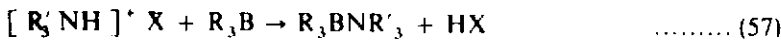


د- البورازين (Borazine)

يطلق على مركبات بورون - نتروجين التي تحتوي على مجموعة معوضة واحدة في كل ذرة (الشكل 11 - 19) وتوجد على شكل ثلاثي البلمرة $(XBNR)_3$ بالبورازينات . تشتمل افضل طرق تحضير هذه المركبات على تكثيف الامين مع مركبات البورون ثلاثي التكافؤ . يمكن تخيل تفاعلات التكثيف بانها تحدث عن طريق الازاحة المتعاقبة للجزيئات الصغيرة من مركب الاضافة لبورون - نتروجين . علماً ان ميكانيكية هذا التفاعل غير معروفة :



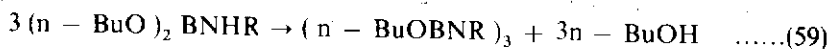
يعطي تفاعل التكثيف المبين في المعادلات (54) - (56) بورازين معوضاً بصورة متماثلة . ويمكن في بعض الحالات الحصول على مشتقات غير متماثلة . يتم الحصول على مركب الاضافة بالاتحاد المباشر (المعادلة 54) . اذاحة هاليد الهيدروجين عن ملح الامونيوم :



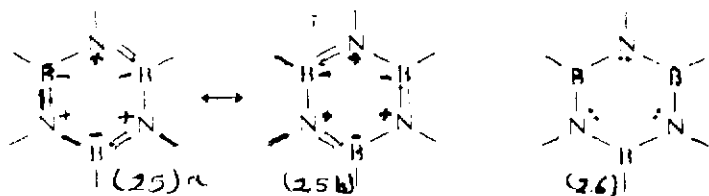
او بازالة ايون الهيدريد عن هيدريد البورون المتفاعل مع ملح الامونيوم :



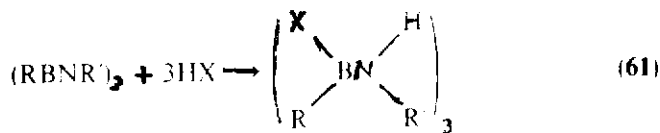
يحدث تحول مركب الاضافة الى البورازين (المعادلة 55 والمعادلة 56) بسهولة حين يكون RX هاليد الهيدروجين الذي يزال باستخدام قاعدة قوية مثل ثلاثي مثيل الامين او بطرق اخرى . وتحتاج العملية لظروف شديدة (درجة حرارة 450 م تقريباً) حين تمثل RX كحول او هيدروكربون :



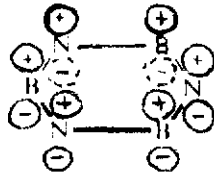
تفترض دراسات البنية الجزيئية ان حلقة البورازين تحتوي على أصرة B-N المضاعفة (25) بدلا من الأصرة الاحادية (26). تتضمن البنية ذات الأصرة الاحادية (26) أن البورازين يمثل حلقة ثلاثية الامين تظهر فيها ذرات الامين ترتيب رباعي السطوح للمزدوجات الالكترونية . تحت مثل هذه الظروف يجب ان تكون الحلقة مجمدة . تشابه البنيات التي تفترض وجود الناصر المضاعف بين البورون والتروجين (25) مع بنيات الريزونانس للبنزين . ومن المحتمل استعمال جميع الذرات الحلقية لاوربتالات sp^2 المهجنة لتكوين σ اواصر σ الثلاث الضرورية . وتكون اوربتالات P غير المهجنة التي تكون عمودية على مستوي الحلقة نظام π الحاوي على ثلاثة مزدوجات الكترونية المصاحبة اصلاً لذرات التروجين (27)



ومع ان حلقة البورازين تشابهات عديدة مع حلقة البنزين المتشابهة الكترونياً . لكن تفاعلات النظامين مختلفة بدرجة كبيرة . على سبيل المثال . تدخل نواة البورازين تفاعلات الاضافة بسهولة مع الجزيئات الحاوية على ذرات الهيدروجين الحامضية . مثل هاليدات الهيدروجين والماء والميثانول والحوامض الكاربوكسيلية لتعطي البورازان (borazane)

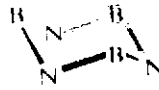


لكنه لا يحدث للبتزين ومشتقاته مثل هذه التفاعلات بسهولة .



(27)

لقد اثبتت دراسات حيود الاشعة السينية ان المركب $(\text{HBCH}_3)_3 (\text{HNCH}_3)_3$ يأخذ البنية الحلقية مع تعاقب ذرات البورون والنروجين في ترتيب الكرسي (28) (chair configuration)



(28)

يدخل البورازين في تفاعلات الاستبدال على جهات البورون . وبعد البورازين الحامل ذرة هيدروجين على ذرة البورون عاملا مختزلاً . وتكون مثل هذه الذرات (ذرات الهيدروجين) هيدريدية في طبيعتها. يتفاعل البورازين - B هيدريدو B - هالوجينو مع معاملات كريكنارد ليعطي مشتقات B - المعوضة . وقد استعملت مثل هذه التفاعلات للحصول على بورازينات B - المعوضة غير المتماثلة . من النادر جداً حدوث تفاعلات الاستبدال على جهات النروجين . كما ان البورازينات N - المعوضة غير المتماثلة نادرة ايضاً .

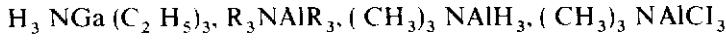
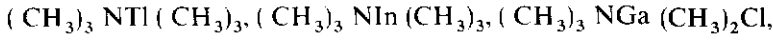
8 . مشتقات النروجين للالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم :

مع ان المزدوج الذري $(\text{Ti, In, Ga, Al} = \text{M}) \text{MN}$ متشابه الكترونياً مع C_2 . لكن التشابه الكبير في البنيات الملاحظ لمركبات بورون نروجين لا يحدث هنا . تظهر الترييدات AlN, GaN, InN ذات الصفة الايونية الملموسة

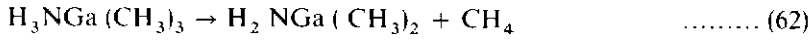
بنية الفورتزيت (Wurtzite) بدلا من بنية الزنكلند (الشكل 11 - 20) التي يظهرها نتريد البورون . لكن الفوسفيدات (Phosphides) والارسينيدات (arsenides) والانتيمونيدات (antimonides) للالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم (التي تكون ايونية) تتبلور في بنية الزنكلند .

أ- مركبات الامين المضافة :

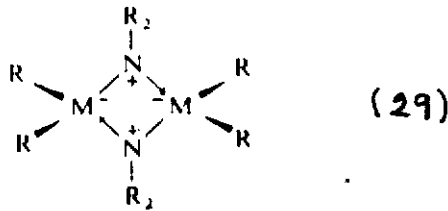
على عكس البورون ، لم تدرس بدرجة واسعة مشتقات التروجين للالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم ، وقد تجمعت اكثر المعلومات لمثل هذه الانظمة عن مركبات المنيوم-تروجين . تكون المركبات الثلاثية بسهولة مركبات الاضافة بنسبة 1 : 1 لها الصيغة العامة $(Ti, In, Ga, Al = M) R_3 NMR'_3$ مع الامينات . وهكذا فقد تم تحضير وتشخيص المركبات مثل



وقد حضرت مشتقات التروجين للالمنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم المتشابهة مع الامينوبورانات، لكن المركبات المتشابهة للبورازين لم تعرف بعد . وقد تم تحضير افضل المركبات المتشابهة للامينوبورانات من مركبات الاضافة للامونيا أو الامينات الثنائية لمشتقات هذه العناصر الالكيلية :



تكون هذه المركبات دايمرية واعطيت الصيغة على شكل مركبات الاضافة الحلقية (29)



9- مركبات البورون الهيدروجينية :

أ- الخواص الفيزيائية والبنية :

تمثل هيدريدات البورون اكثر هيدريدات عناصر المجموعة الثالثة التي درست

بصورة واسعة، فمن الموقع في الجدول الدوري يتوقع ان يكون البورون ابطه هيدريد يمتلك مكونات نسبية تتطابق مع BH_3 . وفي الحقيقة، يمتلك الهيدريد البسيط للبورون المكونات النسبية المتوقعة، لكن الوزن الجزيئي يتطابق مع الصيغة B_2H_6 . وقد تم فصل وتشخيص (الجدول 11 - 16) مركبات واسعة الاختلاف من بورون - هيدروجين، يطلق عليها البورانات (boranes) لها الصيغ الجزيئية التي تتطابق مع $B_n H_{n+4}$ أو $B_n H_{n+6}$. تتفاعل البورانات الخفيفة ($n=1-5$) تلقائياً مع الهواء، في حين تكون بقية المركبات مستقرة في الهواء.

جدول 11 - 16 - الخواص الفيزيائية للبورانات.

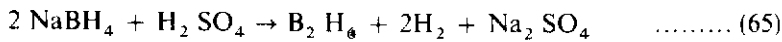
الصيغة	الاسم	درجة الانصهار	درجة الغليان
		م	م
B_2H_6	diborane	- 165.6	- 92.5
B_4H_{10}	tetraborane	- 120	18
B_5H_9 (مستقر)	pentaborane - 9	- 46.6	48
B_5H_{11} (غير مستقر)	pentaborane - 11	- 123	63
B_6H_{10}	hexaborane - 10	- 62.3	110
B_6H_{12}	hexaborane - 12	- 82.3	90 - 80
B_8H_{12}	octaborane - 12	- 20	—
B_8H_{14}	octaborane - 14	غير مستقر عند درجة حرارة الغرفة	—
B_9H_{15}	enneaborane	2.6	—
$B_{10}H_{14}$	decaborane	...99.7	213
$B_{20}H_{16}$	icosaborane - 20	199 - 196	—

تم تحضير البورانات أولاً من التحلل المائي لبوريد المغنيسيوم بحامض الهيدروكلوريك

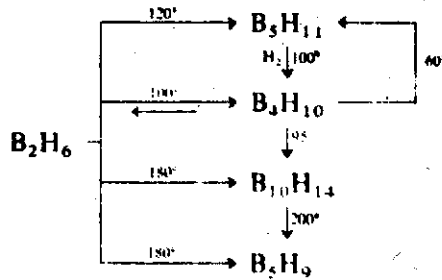
المخفف ويحضر ثنائي البوران (diborane) بسهولة من تفاعل المركب المعقد $(H_3)_2O$ مع $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ هيدريد الليثيوم ، كما هو مبين في المعادلة الآتية :



ويمكن ان يحضر ايضا بتفاعل حامض الكبريتيك مع صوديوم بوروهيدريد (Sodium borohydride)

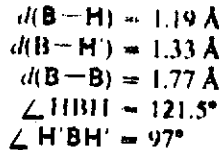
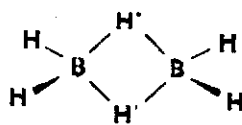


وتحضر البورانات العالية بتسخين ثنائي البوران وحده او مع الهيدروجين . كما هو مبين في الشكل (11 - 21)



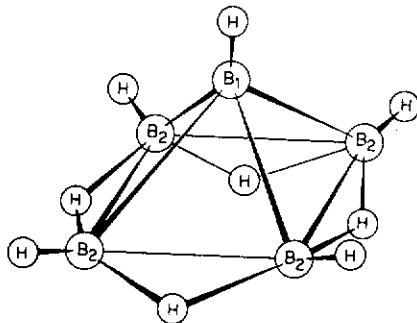
شكل 11 21 ظروف تكون هيدريدات البورون العالية من ثنائي البوران

يمكن وصف هيدريدات البورون العالية ومشتقاتها على انها تأخذ البنية القفصية . وتشير بنية ثنائي البوران المبينة في الشكل (11 - 22) الى وجود نوعين من ذرات



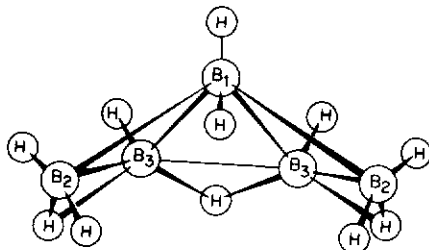
شكل 11 22 القياسات البنائية لثنائي البوران

الهيدروجين الجسرية مما للذرات النهائية . يعود ترتيب ذرات البورون في الهيدريدات الخفيفة (B_5H_{11} , B_5H_9 , B_4H_{10}) الميين في الشكلين (11 - 23), (11 - 24) الى ترتيب نمائي السطوح لأيون B^{-2}_6 في CaB_6 . اضافة الى ذلك . يتضح ان بنية هيدريدات البورون الثقيلة تعود الى بنية البورون المتبلور الميئة في الشكل (11 - 1)

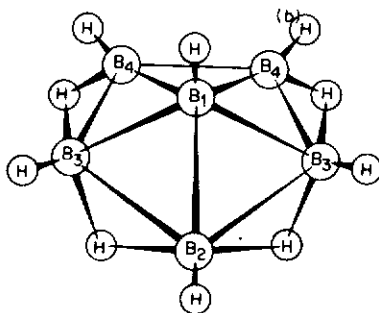


$$\begin{aligned} d(B_1-B_2) &= 1.69 \text{ \AA} \\ d(B_2-B_2) &= 1.80 \text{ \AA} \end{aligned}$$

(a)



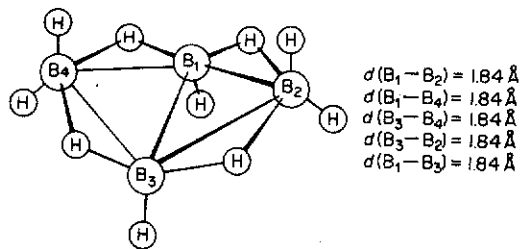
$$\begin{aligned} d(B_1-B_2) &= 1.87 \text{ \AA} \\ d(B_2-B_3) &= 1.76 \text{ \AA} \\ d(B_3-B_3) &= 1.77 \text{ \AA} \\ d(B_1-B_3) &= 1.71 \text{ \AA} \end{aligned}$$



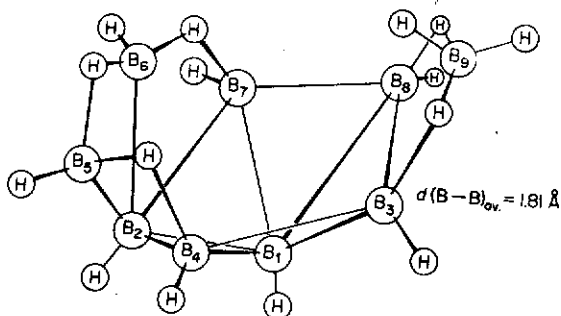
$$\begin{aligned} d(B_1-B_2) &= 1.74 \text{ \AA} \\ d(B_2-B_3) &= 1.79 \text{ \AA} \\ d(B_1-B_3) &= 1.75 \text{ \AA} \\ d(B_1-B_4) &= 1.80 \text{ \AA} \\ d(B_3-B_4) &= 1.74 \text{ \AA} \\ d(B_4-B_5) &= 1.60 \text{ \AA} \end{aligned}$$

(c)

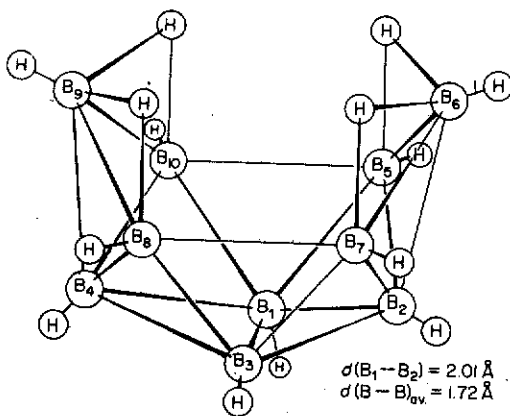
شكل 11 23 القياسات البنائية لكل من (a) B_5H_9 , (b) B_5H_{11} , (c) B_6H_{10}



(a)



(b)

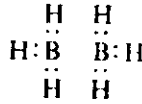


(c)

شكل 11 - 24 - القياسات البنائية لكل من (a) B_4H_{10} , (b) B_5H_9 , (c) $B_{10}H_{12}$

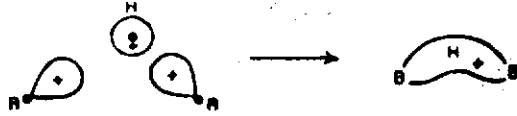
تعطي هيدريدات البورون امثلة جيدة للمركبات الناقصة الكترونياً (compounds electron - deficient) . فمثلاً ، يؤدي وضع الالكترونات المين في (30)

لثنائي البوران الى تكون الاواصر الكيميائية بالطريقة التقليدية التي تؤدي الى وضعية
لا تكون فيها الالكترونات المتوفرة كافية لربط الجزئيتين من BH_3 معا.

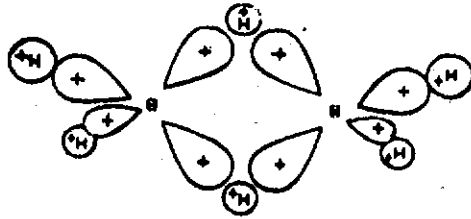


30

تشتمل اكثر التفسيرات النظرية الناجحة لبنية B_2H_6 على تكوين آصرة ثلاثية المركز.
اي الآصرة المتكونة عن تداخل ثلاثة اوربتالات . وبين الشكل (11 - 25) تمثيلاً
مصوراً لتكوين مثل هذه الآصرة . يكون الاوربتال ثلاثي المركز اوطاً طاقة من الاوربتالات
الاصلية . لذلك . تتكون عند انشغال مثل هذا الاوربتال آصرة مستقرة . وعلى هذا
الشكل . يمكن لمزدوج الكتروني واحد ان يربط ثلاث نوى . فهي حالة B_2H_6 (الشكل
11 - 26) تكون ذرتا بورون وذرتا هيدروجين جسرتان آصرتين ثلاثيتي المركز . في حين
تكون أواصر $B-H$ النهائية اواصر تقليدية ثنائية المركز .

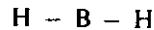


شكل 11 25 تكون الآصرة ثلاثية المركز عند تداخل ثلاثة اوربتالات ذرية متماثلة.



شكل 11 26 طريقة واحدة ممكنة لتكوين ثنائي البوران باستخدام الاواصر ثلاثية المركز لذرات الهيدروجين الجسرية.

من الواضح ان اوربتالات البورون المستعملة لتكوين الآصرة ثلاثية المركز من نوع
اوربتالات sp المهجنة . وقد تم تعيين سعة التهجين من زاوية الآصرة النهائية



ونظراً لكون زاوية الآصرة بين اوربتالات sp^2 المهجنة تساوي 120 درجة وزاوية الآصرة بين اوربتالات sp المهجنة تساوي 180 درجة . فان التهجين الوسطي (sp^2) ضروري للمركب B_2H_6 لأن زاوية الآصرة النهائية $H-B-H$ تساوي 121.5 درجة

يعد نسق التآصر في هيدريدات البورون العالية أكثر تعقيداً مما هو عليه في ثنائي البوران . فبالإضافة الى وجود ذرات الهيدروجين الجسرية والنهائية توجد اواصر $B-B$ والواصر ثلاثية المركز المشتملة على ذرات بورون . على سبيل المثال ، في حالة رباعي البوران (الشكل 11 - 24) توجد الاواصر ثنائية المركز الاعتيادية بين ذرات البورون اضافة الى وجودها بين ذرات الهيدروجين والبورون . كما توجد ايضاً الاواصر ثلاثية المركز المشتملة على ذرتي بورون وذرة هيدروجين .

جدول 11 - 17 التآصر في هيدريدات البورون .

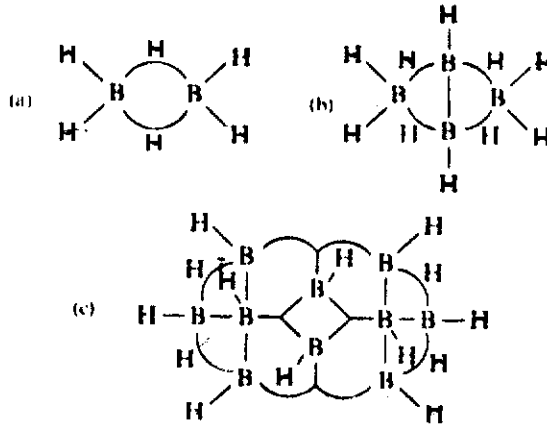
عدد الالكترونات	الرمز المعنى	
2	B هيدروجين نهائي ، آصرة ثنائية المركز	H
2	B هيدروجين جسري ، آصرة ثلاثية المركز	H
2	B - B بورون ، بورون ، آصرة ثنائية المركز	B
2	B جس من البورون آصرة ثلاثية المركز مفتوحة	B
2	B جس من البورون ، آصرة ثلاثية المركز مغلقة .	B

وفي محاولة لوضع صيغة عامة للتآصر في هيدريدات البورون تطورت المجموعة من الرموز المبينة في الجدول (11 - 17) المشابهة للرموز المستعملة في تمثيل التآصر التقليدي . وبدلالة الرموز المبينة في الجدول (11 - 27) ، يعطي الشكل (11 - 27)

البنية الالكترونية لكل من $B_{10}H_{14}$ ، B_4H_{10} ، B_2H_6

ب- الخواص الكيميائية :

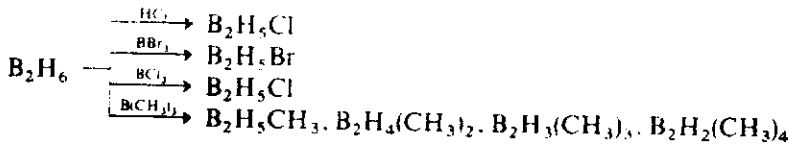
يعد B_2H_6 أكثر البورانات التي تمت دراستها بصورة واسعة فقد وجدت طاقة تفكك هذا المركب التي تم تعيينها بطرق مختلفة تتراوح بين 59.28 كيلو سرعة لكل مول ومع ان BH_3 ليس معروفاً ، لكنه يمثل النوعية الوسطية لكثير من التفاعلات .



شكل 11 - 27 - وصف البنيات (a) B_2H_6 , (b) $B_{10}H_{10}$, (c) $B_{10}H_{14}$ بدلالة اواصر $B-B$ و $B-H$

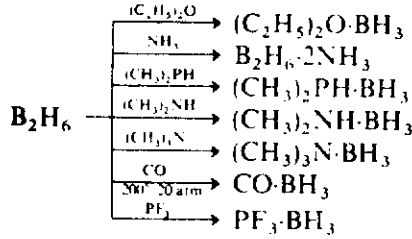
المباشرة والجزرية.

يتفاعل ثنائي البوران بطرق متعددة (الشكل 11 - 28) ففي احد انواع التفاعلات يبقى الترتيب الاساس BH_2B المتضمن على الاواصر ثلاثية المركز بدون تغير وهكذا في وجود $(CH_3)_3B$ او ثلاثي هاليد البورون او كلوريد الهيدروجين يعطى ثنائي البوران مشتقات ازيحت فيها ذرات الهيدروجين النهائية (الشكل 11 - 28) اذ تتوفر القيم البنائية التي تساند هذا الاستنتاج للكثير من المركبات ينشطر ثنائي البوران بصورة متماثلة الى وحدات BH_3 بقواعد لويس مختلفة لتكوين مركبات من نوع $L : BH_3$ (الشكل 11 - 29) اذا كانت قاعدة لويس متعادلة يتميز مركب الاضافة مع BH_3 بكونه مركباً تساهمياً يأخذ ترتيب رباعي السطوح للذرات حول ذرة البورون المركزية.



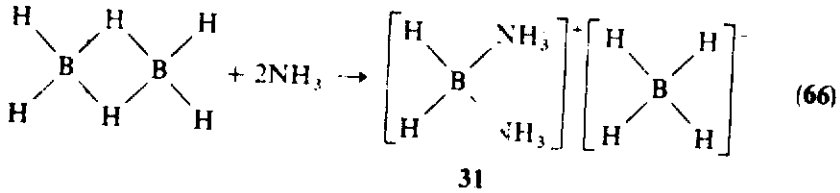
شكل 11 - 28 - بعض تفاعلات ثنائي البوران

تمثل اوربتالات sp^3 المهجنة على ذرة البورون المركزية افضل الطرق لوصف البنيات الالكترونية لهذه النوعيات فعند استعمال الامونيا قاعدة لويس يتكون $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ اذ يتضح ان هذا المركب يحتوي على البورو هيدريد للايون الموجب الحاوي على البورون

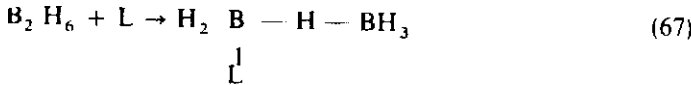


شكل 11 - 29 - بعض مركبات الاضافة التي يكونها ثنائي البوران .

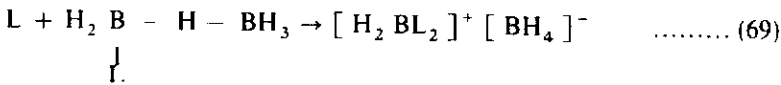
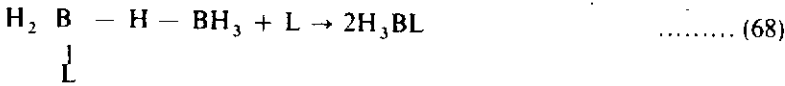
(31) الناتج عن الانشطار غير المتماثل لثنائي البوران :



تتضمن الخطوة الاولى . في جميع تفاعلات الانشطار على اذاحة احدي ذرات الهيدروجين الجسرية لتكوين نوعية ذات جنس هيدروجيني واحد :

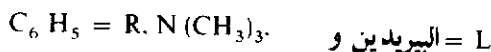
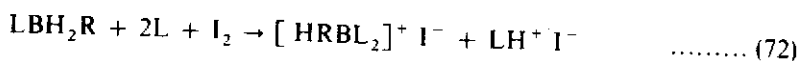
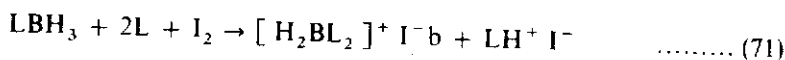
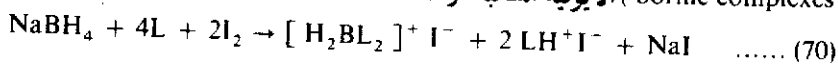


وتتضمن الخطوة الثانية على اذاحة النوعية احادية الجسر لتعطي ناتجين مختلفين :

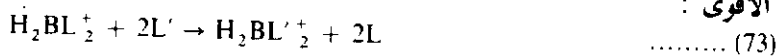


تمثل الحالة الاولى (المعادلة 68) بالانشطار المتماثل لجزئته B_2H_6 . في حين يؤدي التفاعل الثاني (المعادلة 69) الى نواتج انشطار غير متماثلة . هناك ثلاثة عوامل اساسية تتحكم في التفاعل الثاني : تأثير الحث (inductive effect) لليكاند L بعد ارتباطه في الخطوة الاولى وخاصة المنح لليكاند والتأثيرات الفراغية.

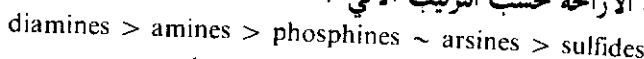
يعطي الانشطار غير المتماثل لثنائي البوران نوعيات تحتوي على ايونات البورونيوم (boronium-) وهناك طرق غير مباشرة لتحضير هذه النوعيات من معقدات البورين (borine complexes) الايونية السالبة أو المتعادلة .



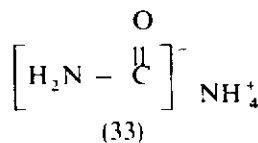
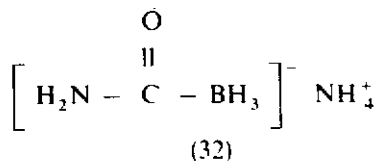
ويمكن ازاحة الليكاند قليل القاعدية عن ايون البورونيوم بالليكاند ذي الخاصية القاعدية الاقوى :



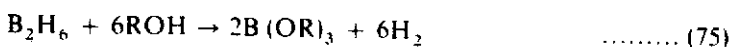
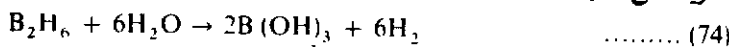
وتعطى قابلية الازاحة حسب الترتيب الآتي :



وبالاستفادة من فرضية كون BH_3 متشابه الكترونياً مع الاوكسجين تم تحضير مركبات اضافة عديدة مختلفة . فمثلا . قاد هذا التشابه الى فصل وتشخيص كاربونيل البوران (BH_3CO) ويمكن ان يستخدم لاعطاء صيغة مكب الاضافة لثنائي الامين . $\text{BH}_3\text{CO} \cdot 2\text{NH}_3$ (32) بدلالة التفاعل المتشابه لثنائي اوكسيد الكاربون والامونيا لتكوين المتشابه الكترونياً كاربامات الامونيوم (33)



تعد ذرات الهيدروجين في ثنائي البوران هيدريدية . وعليه فانها تتفاعل مع العوامل الحاوية على ذرات هيدروجين حامضية لاعطاء الهيدروجين الجزئي :



اذ تتكون نتيجة لهذه التفاعلات مشتقات البورون ثلاثي التكافؤ الاعتيادية .

ح- المركبات التي تعود الى البورانات :

تمثل ايونات هيدريد البورون السالبة صنف من المركبات التي تعود الى هيدريدات البورون (الجدول 11 - 18 . يمكن تخيل قسم من هذه الايونات السالبة بانها تنتج (ليس ضرورياً بالتفاعل الكيماوي) عن ارتباط ايون الهيدريد الذي يعمل على شكل قاعدة لويس مع هيدريد البورون المتعادل . ومن ابسط ايونات هيدريد البورون السالبة BH_4^- حيث ارتبط BH_3 تساهمياً مع ايون الهيدريد . ويمكن تحضير الايون السالب BH_4^- بالتفاعل المباشر للهيدريد الفلزي مع ثنائي البوران :



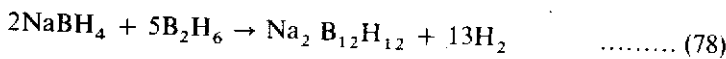
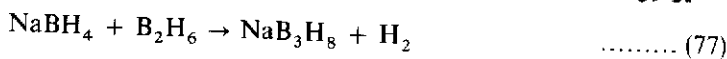
جدول 11 - 18 ايونات هيدريد البورون السالبة وبعض مركبات الاضافة المعروفة لها .

المركب التناسقي	الايون السالب
$BH_3 \cdot NH_3$	BH_4^-
$B_3H_7 \cdot NH_3$	$B_3H_8^-$
$B_{10}H_{12} \cdot 2(CH_3)_2S$	$B_{10}H_{14}^{-2}$
—	$B_{12}H_{12}^{-2}$
—	$B_{11}H_{14}^-$
$B_{20}H_{16} \cdot 2(CH_3)_2S$	$B_{20}H_{18}^{-2}$
—	$B_{20}H_{19}^{-3}$

وهناك عدد كبير من هيدريدات البورون الفلزية المعروفة بضمنها الايونات السالبة لهيدريد البورون المعوض ، مثل $BH(OCH_3)_3^-$ تكون هيدريدات البورون للفلزات

القلوية ، عموماً ، غير طيارة ومستقرة في الهواء الجاف . ويزوب صوديوم بوروهيدريد في الماء ، ورباعي هيدرو- فوران والاثلين والكلابكول ثنائي مثيل الايثر (diglyme) .
 يعطي محاليل تمثل عوامل مختزلة قوية .

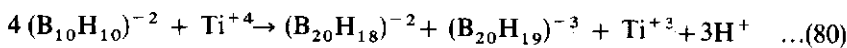
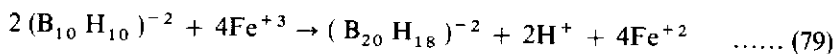
يمكن تحضير ايونات هيدريد البورون السالبة من البورانات او مشتقاتها :



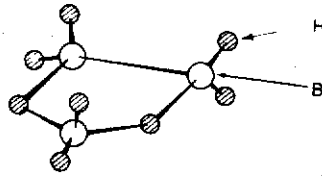
وكما في حالة البورانات = يبين الشكل (11 - 30) بنيت الايونات السالبة الثقيلة لهيدريد البورون المتضمنة على بنيت قفص البورون الحاوية على اواصر بورون - بورون . من ناحيه اخرى ، يحتوي الايون السالب $(\text{B}_3\text{H}_8)^-$ على الاواصر الجسرية BHB اضافة الى اواصر B - B .

يكون الايونات $(\text{B}_{10}\text{H}_{10})^{-2}$ ، $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{-2}$ مستقرين ، كما هو متوقع من بنيتهما ، وخاملين حركياً تجاه الحوامض والقواعد والعوامل المؤكسدة ، كما ان محاليلها المائية مستقرة حرارياً . يمكن استبدال ذرة الهيدروجين في كلا الايونين بالهالوجينات لنتج نوعيات ايونية من نوع $[\text{B}_{10}\text{H}_{(10-n)}\text{X}_n]^{-2}$ و $[\text{B}_{12}\text{H}_{(12-n)}\text{X}_n]^{-2}$ وقد حضرت الايونات السالبة المعوضة كلياً $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{-2}$ و $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{-2}$ لجمع الهالوجينات باستثناء الفلور .

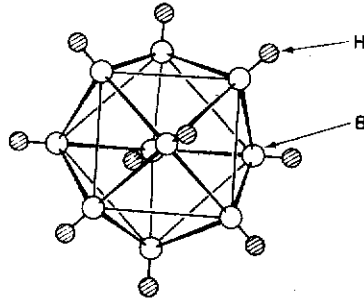
يمكن لأيون $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{-2}$ ان يدخل تفاعل الاكسدة الازدواجي (Oxidative Coupling reaction) في المحلول المائي ليعطي ايونين ساليين جديدين لهيدريد البورون :



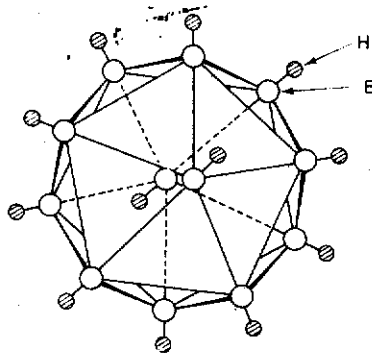
يتضح ان ايون $(\text{B}_{20}\text{H}_{18})^{-2}$ يحتوي على وحدتين من B_{10} مرتبطين بأصرتين من اواصر B - H - B ثلاثية المركز (34) ، في حين يشتمل الايون $(\text{B}_{20}\text{H}_{19})^{-3}$ اعلى اصرة واحدة من هذا النوع (35) .



(a)

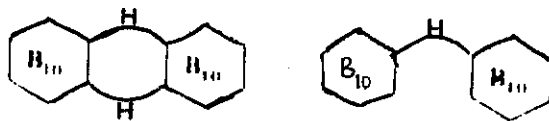


(b)

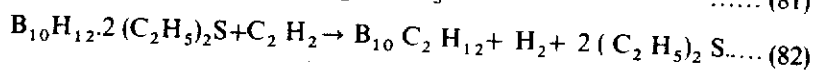
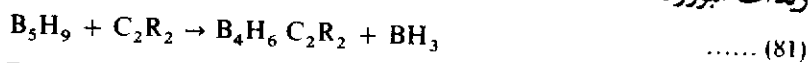


شكل 11 - 30 بنية بعض الايونات السالبة لهيدريد البورون (a) $B_3H_8^-$ (b) $B_{10}H_{10}^{2-}$ (c) $B_{12}H_{12}^{2-}$

يشتمل الايون $(B_{20}H_{19})^-$ على آصرة واحدة من هذا النوع (35).



تمثل الكاربورانات (Carboranes) بنيات البوران المستبدلة فيها وحدة BH_2 (أو BH^-) في ايون هيدريد البورون السالب بمجموعة CH المتشابهة إلكترونياً (الجدول 11 - 19). تحضر الكاربورانات بتفاعل الاستيلين أو مشتقاته مع هيدريدات البورون:

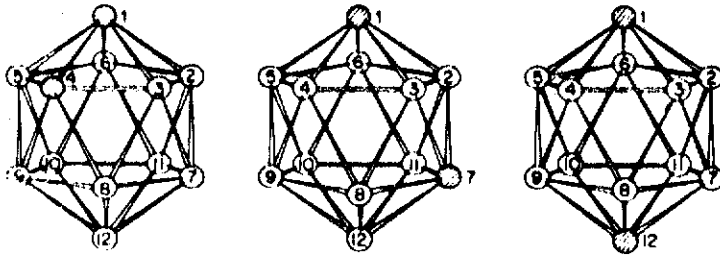


جدول 11 - 19 الكاربورانات وعلاقتها بهيدريدات البورون

الكاربوران	البوران الاصلي او ايون هيدريد البورون السالب
$B_3 C_2 H_5$	غير معروفة
$B_4 C_2 H_6$	غير معروفة
$B_4 C_2 H_8$	$B_6 H_{10} \xrightarrow[+ 2CH]{- 2BH_2}$
$B_5 C_2 H_5$	غير معروفة
$B_{10} C_2 H_{12}$	$[B_{12} H_{12}]^{-2} \xrightarrow[+ 2CH]{- 2BH^-}$

لعل $B_{10} C_2 H_{12}$ ومشتقاته يمثل اكثر الكاربورانات التي درست بصورة واسعة. يمتلك ناتج التفاعل (82)، المسمى ايسومر اورثو، البنية ذات القفص المتكون من اثني عشرة ذرة الميئة في الشكل (11 - 31). يعطي التسخين الطويل لايسومر ارثو في وسط خامل ايسومر ميتا حيث انفصلت ذرتا الكاربون بمجموعة BH، وقد تم تحضير ايسومر بارا أيضاً بكميات قليلة.

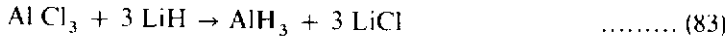
بالتشابه مع ايون هيدريد البورون السالب $(B_{12} H_{12})^{-2}$ ، يمثل $B_{10} C_2 H_{12}$ نوعية مستقرة جداً، اذ يبقى الترتيب الاساس للذرات بدون تغير بوجود الحوامض والقواعد والعوامل المؤكسدة القوية. ويعطي التفاعل مع الكلور نوعيات معوضة بالكلور، حيث يحدث التعويض على مجاميع H - B قبل مجاميع C - H.



شبكة 11 - 31 - الوحدة الاساس للكربوراتات مع مجموعة $B_{10}C_2$ التي تأخذ تأخذ ترتيب عشروني السطوح (أ) ايسومر اورثو (ب) ايسومر ميتا (ج) ايسومر بارا بالتشابه مع البنزين

10 - هيدريدات العناصر الاخرى :

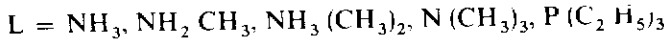
اضافة الى المعلومات الواسعة عن هيدريدات البورون ، تتوفر بعض المعلومات عن هيدريد الالمنيوم . يمتلك هذا المركب المكونات النسبية المتوقعة AlH_3 . لكنه يظهر على شكل مادة متبلمرة تأخذ الصيغة العامة $(AlH_3)_x$. توجد عدة طرق لتحضير هذا المركب . لكن ايسطها يشتمل على تفاعل $AlCl_3$ مع LiH في محلول الايثر لتكوين محلول من AlH_3



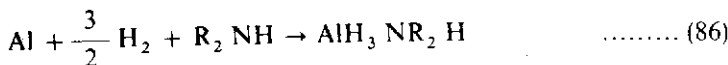
الذي يوجد بدون شك على شكل معقد . واذا ترك هذا المحلول يتكون مركب الايثر الصلب ذو المكونات المتغيرة $[(C_2H_5)_2O]_x (AlH_3)_x$ وعند استعمال كمية اضافية من LiH في اثناء التحضير يتكون مركب يحتوي على ايون هيدريد الالمنيوم السالب :



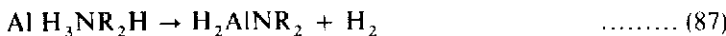
عند درجات الحرارة الواطئة يتفاعل AlH_3 مع قواعد لويس لتكوين مركبات الاضافة 1 : المتوقعة :



يمكن تحضير مركبات الاضافة للامين مع هيدريد الالمنيوم من التفاعل المباشر بين الالمنيوم والهيدروجين في وجود الامين :



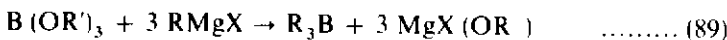
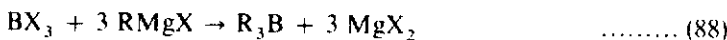
يكون مركب الاضافة للامين الثنائي غير مستقر ويفقد الهيدروجين عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة الغرفة لتكوين الامينوالبينات (aminoalanes)



من بين بقية عناصر هذه المجموعة . يكون الكاليوم فقط الهيدريد $\text{Ga}_2 \text{H}_6$ الذي يكون على شكل دايمر ويحتمل ان يمتلك بنية مشابهة لبنية ثنائي البوران . ان هيدريد الكاليوم اقل استقراراً من ثنائي البوران ويتفكك بسرعة عند درجة حرارة الغرفة الى العناصر المكونة له . وقد حضر ايضاً رباعي المثلث ثنائي الكالال (ethyldigallane $\text{Ga}_2 \text{H}_2 (\text{CH}_3)_4$ (tetram) . لكن المعلومات البنائية غير متوفرة . عن اي من هذين المركبين .

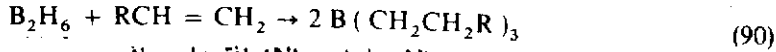
1- مشتقات البورون العضوية :

تتوفر كثير من الطرق المختلفة لتحضير المركبات الحاوية على آصرة $\text{B} - \text{C}$. اذ يمكن تقسيمها الى ثلاثة انواع عامة من التفاعلات . تشمل اكثر الطرق فائدة تحضير المركبات بكميات معينة في المختبر على تفاعل ثلاثي هاليد او ثلاثي الكوكسيد البوزون مع مركب فلزي عضوي نشط مثل معامل كريكارد :

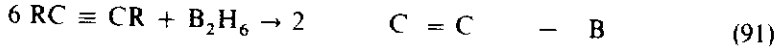


ولما كانت هذه التفاعلات تجرى في محلول الايثر . يوجد ثلاثي هاليد البورون على شكل مركب الاضافة $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{O} \cdot \text{BX}_3$. يعد ثلاثي فلوريد البورون المركب المفضل لان هاليدات البورون الاخرى تعمل على شطر الايثرات بسهولة . بالاضافة الى معامل كريكارد . تستعمل المشتقات العضوية للثيوم والزنك والزنق والالنيوم لتحضير مركبات البورون العضوية .

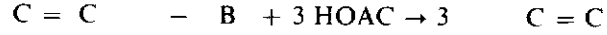
تشتمل الطريقة العامة الثانية لتحضير مركبات البورون العضوية على اضافة هيدريدات البورون الى الاولييفينات . وهكذا . يضاف ثنائي البوران الى الاولييفينات تحت ظروف معتدلة لتكوين مشتقات ثلاثي الالكيل :



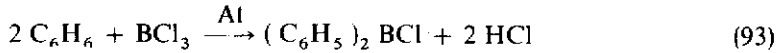
تفاعل هيدريدات البورون ايضا مع الاستيلينات بالاضافة على مواقع سز .



يمثل هذا التفاعل طريقة جيدة لتحضير اوليفينات سز وذلك لسهولة انشطار آصرة بورون - كاربون في هذه المركبات بحامض الخليك :



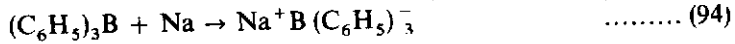
تشتمل الطريقة الثالثة العامة لتحضير مركبات البورون العضوية على التفاعل بين الهيدروكاربونات وهاليدات البورون ، لكن التفاعل محدوداً على الهيدروكاربونات غير المشبعة



ولم يستعمل هذا النوع من التفاعلات بصورة واسعة كما في حالة التفاعلات السابقة .

تمتلك مركبات البورون العضوية الترتيب المستوي المتوقع لأواصر C-B الثلاث

حول ذرة البورون المركزية . تعد هذه المركبات حوامض لويس وتكون مشتقات ايونية سالبة $[Li^+ B(CH_3)_4^-]$. ومتعادلة $[(CH_3)_3BNR_3]$ [الاضافة الى ذلك] تكون مركبات ثلاثي اريل البورون ، المستقرة اكثر من مركبات ثلاثي الكيل البورون ، مركبات الاضافة مع OH^- و CN^- التي يمكن فصلها على شكل مشتقات الفلزات القلوية $[OR^- , CN^-]$.
تمثل مشتقات الاريل للبورون حوامض لويس قوية
بدرجة كافية لتفاعل مع الفلزات القلوية وتعطي الجذور الحرة للأيونات السالبة :



عند اضافة ذرة صوديوم واحدة الى ثلاثي α - نفتيل بوران (naphthyborane)
 α - tri - يكون مركب اصفر - بني $Na^+ B^- (C_{10}H_7)_3$ يحتوي على الجذر الحر

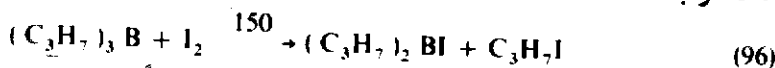
للايون السالب . وتعطي اضافة ذرة صوديوم ثانية مركباً بنفسجياً داكناً دايا مغناطيسياً
 $(C_{10}H_7)_3B Na_2$. يعود استقرار هذه المواد الى الشحنة اللامركزية في الحلقات
 الاروماتية .

تحاط ذرات البورون في هذه المركبات المضافة بأربع ذرات او مجاميع تأخذ
 ترتيب رباعي السطوح . وهكذا . فان مركبات البورون العضوية لثالية التناسق المشتملة
 على اوربتالات sp^2 المهجنة لتكوين الأصرة تتحول الى مركبات رباعية التناسق تستخدم
 مهجنات sp^3 .

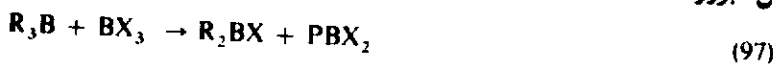
بصورة عامة . تقاوم مركبات ثلاثي الكيل البوران التحلل المائي تحت الظروف
 الاعتيادية . لكن هذه المركبات حساسة جداً للاوكسجين . تحترق الالكيلات
 الطيارة تلقائياً . وتعطي اكسدتها بعناية مشتقات الالكوكسيد :



وفي احدى الحالات تم فصل البيروكسيد غير المستقر $(CH_3)_2BOOCH_3$ كما ذكرنا
 سابقاً . تتفاعل مركبات الكيل البورون مع H_2O_2 القلوي لينتج انشطار او اصر $B - O$
 تعطي الهالوجينات وهاليدات الهيدروجين مركبات ناتجة عن انشطار اصرة $B - C$
 في حين تحترق الكيلات البورون الواطئة (الطيارة) في الكلور او البروم . يتفاعل البود
 بيضاء مع هذه المركبات :



وعند مزج مركب ثلاثي الكيل البورون مع ثلاثي هاليد البورون ينتج مزيجاً من هاليدات
 الكيل البورون :



من المحتمل ان يحدث هذا التفاعل عن طريق المركب الوسيط الجسري من النوع الذي
 افترض لتبادل ذرات الهالوجين بين مركبين مختلفين لثلاثي هاليد البورون (5) .

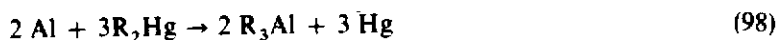
12 - المشتقات العضوية للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم :

أ- تحضيرها وتفاعلاتها :

تمثل المشتقات العضوية للالنيوم اكثر مركبات عناصر المجموعة الثالثة الباقية من هذا

النوع التي درست بدرجة واسعة . يعود الاهتمام الكبير بهذه المركبات الى امكانية استخدامها عوامل مساعدة في تحضير البوليمرات من الاولييفينات .

يمكن تحضير مركبات الالمنيوم العضوية بطرق عديدة . تشمل طرق التحضير المناسبة في المختبر على تفاعل فلز الالمنيوم مع مركبات الزئبق العضوية :



او تفاعل هاليدات الالمنيوم مع مركبات الليثيوم العضوية :



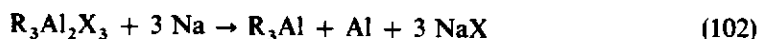
او مع معاملات كريكنارد :



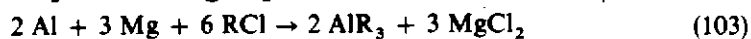
تشمل افضل طرق التحضير على تفاعل الالمنيوم مع هاليدات الالكيل التي تعطي مزيجاً من هاليدات الكيل الالمنيوم :



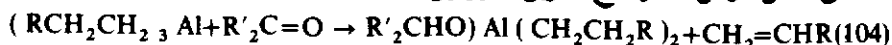
يمكن ان تتحول هذه المركبات الى مشتقات ثلاثي الكيل الالمنيوم بأية طريقة مناسبة من الطرق المتوفرة لاعطاء هذا التحول . يعطي التفاعل مع الفلزات القلوية مشتقات ثلاثي الكيل الالمنيوم :



يمكن استخدام المغنيسيوم عاملاً مختزلاً اذا وجد في مزيج التفاعل الاصلي :



تحترق الكيلات الالمنيوم تلقائياً ، لكنها على عكس مشتقات البورون المماثلة ، تتحلل مائياً بسرعة لتعطي هيدروكسيد الالمنيوم والالكانات . تعمل الكيلات الالمنيوم على شكل عوامل مختزلة مع تكوين الاوليفين :



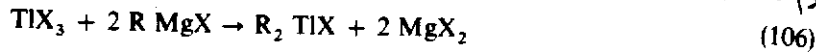
كما أنها عوامل مفيدة جداً لادخال مجاميع الالكيل .

يمكن تحضير الكيلات الكاليوم والاندريوم من تفاعل مركبات الزئبق العضوية والفلز (المعادلة 98) . لكن هذا التفاعل غير ناجح لتحضير مشتقات ثلاثي الكيل

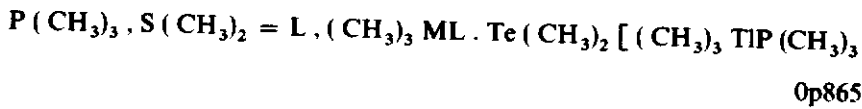
التاليوم المائلة . تحضر المركبات من النوع الاخير بتفاعل مشتقات الليثيوم العضوية مع ثلاثي هاليدات التاليوم :



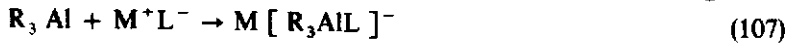
ويستج عن استخدام معاملات كريكارد ذات الفعالية القليلة هاليدات ثنائي الكيل التاليوم فقط :



تشابه تفاعلات الكيلات الكاليوم والاندوميوم والتاليوم مع تفاعلات مركبات الالنيوم المائلة . على عكس مركبات ثلاثي الكيل البورون ، تكون المشتقات العضوية لبقية عناصر هذه المجموعة مركبات اضافة مستقرة مع الاثيرات [As (CH₃)₃ ، In ، Ga = M ؛ [In ، Ga Al = M ، Se (CH₃)₂ ، S (CH₃)₂ ، P (CH₃)₃ = L ، (CH₃)₃ AlL]



اضافة الى ذلك ، هناك عدد من المشتقات المعروفة ناتجة عن تفاعل قواعد لويس الايونية السالبة مع الكيلات الالنيوم:

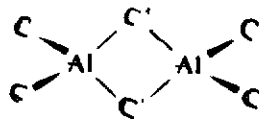


تشمل الامثلة على مثل هذه المركبات $\text{M}^+ \text{Al (C}_2\text{H}_5\text{)}_3 \text{F}^-$ ، $\text{Na}^+ \text{Al (C}_2\text{H}_5\text{)}_3^-$

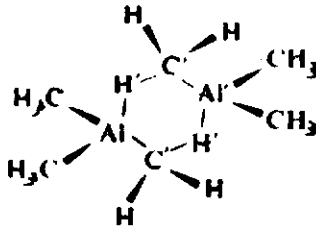
ب- البنيات :

تعطي بنيات الكيلات العناصر الثقيلة في هذه المجموعة مظاهر مفيدة بالنسبة لنظرية التآصر ، اذ تكون كثير من مركبات ثلاثي الكيل الالنيوم (Al₂R₆) وجمع هاليدات الكيل الالنيوم (R₄Al₂Cl₂ ، R₃Al₂X₃) دايمرية في المحاليل اوفي « حالة الغازية . تظهر دراسات اليزونانس البروتوني المغناطيسي ان النوعين من مجاميع المثل الموجودة في Al₂ (CH₃)₆ يتبادل في المذيبات الهيدروكاربونية بحسب ميكانيكية التفكك بدلاً من عملية التبادل الجزئي الداخلي . تكون مركبات ثلاثي الكيل الكاليوم احادية في الحالة الغازية لكنها تكون مترابطة في المحلول ، وكذلك (CH₃)₃ In يكون احادياً في الحالة الغازية لكنه مترابط (على شكل رباعي البلمرة) في المحلول ، في حين لا تظهر الكيلات الاندوميوم الاخرى وكذلك الكيلات التاليوم القابلة تجاه الارتباط .

تشير الدراسات البنائية للمركب $Al_2(CH_3)_6$ الى وجود البنية الجسرية (الشكل 11 - 32) المشابهة لبنية Al_2Cl_6 . على أية حال، تشير دراسة حيود الالكترون للمركب الاحادي $Al(CH_3)_3$ الى ترتيب $AlCl_3$ المستوي مع مجاميع الميثيل الحرة الدوران وتشابه مسافات آصرة $Al-C$ (1.96 انكستروم مع المسافات الملاحظة لمجاميع الميثيل النهائية في الدايمر. وتفترض دراسات اخرى أن وحدات من الدايمر ترتبط معاً بجسور من $Al-H-C$. كما هو مبين في الشكل (11 - 32). في كلتا الحالتين ينبغي ان يشمل الوصف النظري للكيكلات الالنيوم الدايمرية على آصرة ثلاثية المركز. كما هو مفترض سابقاً في هذا الفصل للمركب B_2H_6 . فاذا كانت ذرة الكاربون تمثل الذرة الجسرية (الشكل 11 - 32 a)، اشتملت الآصرة ثلاثية المركز على مهجنات sp من ذرتي الالنيوم وكذلك من ذرة الكاربون الجسرية. في حالة البنية الثانية؛ تشتمل الآصرة ثلاثية المركز على مهجنات sp على الكاربون والالنيوم واوربتال s من ذرة الهيدروجين الجسرية. وتشير حسابات الاوربتال الجزيئي الى اهمية اوربتالات $3d$ للالنيوم في استقرار بنية $Al_2(CH_3)_6$



$$\begin{aligned} d(Al-C) &= 1.99 \text{ \AA} \\ d(Al-C') &= 2.23 \text{ \AA} \\ \angle C'AlC &= 124^\circ \\ \angle C'AlC' &= 110^\circ \end{aligned}$$

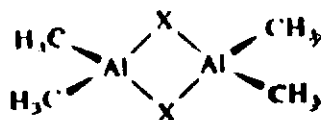


$$\begin{aligned} d(Al-H') &= 1.78 \text{ \AA} \\ d(C'-H') &= 1.08 \text{ \AA} \\ d(C-H) &= 1.15 \text{ \AA} \\ d(C'-Al') &= 2.143 \text{ \AA} \\ d(Al'-C) &= 1.985 \text{ \AA} \end{aligned}$$

شكل 11 - 32 - بنية $Al_2(CH_3)_6$ (أ) لاشير الى مواقع ذرات الهيدروجين (ب) تفترض وجود جسر $Al-H-C$

تشير الدراسات البنائية للمركب الدايمر $(CH_3)_4Al_2X_2$ ($H = X$ او هالوجين) الى عمل كل من الهيدروجين والهالوجين على شكل نوعيات جسرية. وبين الشكل (11 - 33) قيم القياسات البنائية لذلك. يشتمل التأصيرين الوحدتين في هذه الحالات على التأصر التناسقي - التساهمي الناتج عن تداخل الاوربتال المملوء المناسب على ذرة الهالوجين مع الاوربتال المهجن الفارغ على ذرة الالنيوم. وكما في حالة B_2H_6 تفترض

قيمة زاوية الاصرة النهائية في $Al_2(CH_3)_4 X_2 \cdot Al_2(CH_3)_6$ ضرورية وجود مهجن sp لاوربتالات الالنيوم .



شكل 11-33- القياسات البنائية لمركبات ثنائي حليل الالنيوم المعروضة

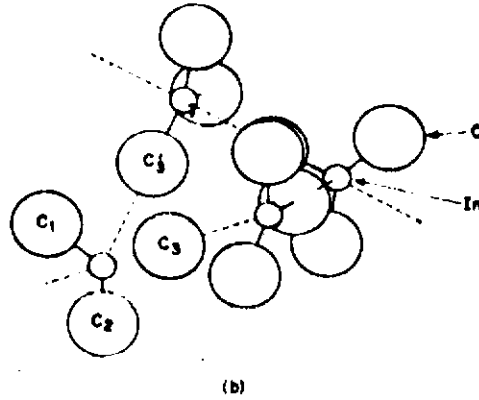
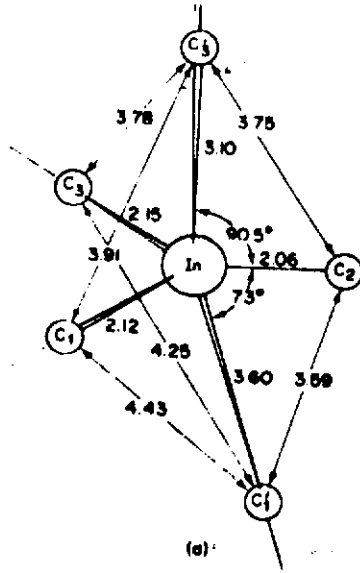
المسافة d (انكستروم)		الزوايا بالدرجات		X
X - Al	C - Al	CAIC	XAIX	
2.31	1.93	127.5	89	Cl
2.42	1.98	122.5	90	Br
1.67	1.95	119	77	H

يكون ثلاثي مثل الالنديوم احادياً ومستوياً في الحالة الغازية مع مسافة $In - C$ التي تساوي 2.16 انكستروم ، لكن الجزينات تظهر مرتبطة في الحالة الصلبة لتعطي وحدات ثلاثية البلمرة (الشكل 11 - 34) . تمتلك كل ذرة انديوم ثلاثة مجاورات اقرب مع مسافات $In - C$ قصيرة ومجاورين اقرب على مسافات أبعد . وترتب مجاميع الميثيل الجسرية بصورة غير متماثلة على طول المسافة بين النواتين ، $In - In$ ، وهكذا ، تحاط كل ذرة انديوم بخمسة مجاورات مرتبة على شكل ثنائي الهرم المثلي المنحرف .

11 - 5 - حامضية لويس لعناصر المجموعة الثالثة :

تظهر كيمياء عناصر المجموعة الثالثة ان مركبات العنصر ثلاثي التكافؤ غير مشبعة تناسقياً ، وبسبب ذلك يمكنها ان تعمل على شكل حوامض ، بحسب تعريف لويس . هناك ثلاثة عوامل تؤدي دورها في حامضية هذه المركبات ، R_3M :

(1) السالية الكهربائية للذرة المركزية ، (2) تأثير الحث لمجاميع R المعروضة ،



شكل 11 34 (a) القياسات البنائية لهيكل In-C في $[In(CH_3)_3]_2$.
 (b) رسم تخطيطي لترتيب وحدات $In(CH_3)_3$ في المركب رباعي البلورة.

(3) المتطلبات الفراغية للمجاميع المعوضة عند تكوين مركب الاضافة. ولتوضيح النقطة الاخيرة. ينبغي معرفة ان المجاميع المعوضة في مركبات R_3M المستوية تكون بعيدة بعضها عن بعض مقارنة مع مركبات R_3ML رباعية السطوح. ينبغي ان تكون المتطلبات الفراغية للمجموعة R كبيرة بدرجة كافية لمقاومة تكوين مركب الاضافة رباعي التناسق المستقر. من الواضح انه يمكن افتراض عوامل مشابهة لقاعدة لويس L التي تتفاعل معها مركبات R_3M . ولتسهيل هذا الشرح. نفترض ان طبيعة الاصرة المتكونة مع هذه المركبات ثابتة.

لقد استعملت طرق مختلفة لتعيين قوة أصرقL - M في المعقدات من النوع R_3ML . وقد درست درجة تفكك مثل هذه المعقدات في الحالة الغازية بالريزونانس النووي المغناطيسي .

ان الساليات الكهربائية لعناصر المجموعة الثالثة لا تتناقص بصورة ثابتة تنازلاً في المجموعة . كما هو متوقع : $B = 2.0$, $Al = 1.45$, $Ga = 1.8$, $In = 1.5$, $Tl = 1.45$ اذ يتضح ان للبورون والكالسيوم ساليات كهربائية اعلى من الساليات الكهربائية لبقية اعضاء المجموعة فاذا كانت جميع العوامل الاخرى متساوية . نتوقع أن تتبع الحامضية للنوع المعين من المركبات تجاه قاعدة لويس المعينة الترتيب الآتي :



كن دراسة استقرار المعقدات بين $(CH_3)_3M$. $(CH_3)_3N$ تعطي التسلسل الآتي

اضافة للعوامل التي ذكرناها . يعتمد التداخل بين حامض وقاعدة لويس على طبيعة الذرات المتفاعلة . وقد تم استحداث صنفين عامين من حوامض وقواعد لويس (كما هو مبين في الفصل الخامس في موضوع الحوامض والقواعد الشديدة والمعتدلة) بصورة عامة . تكون مركبات العناصر الخفيفة في المجموعة حوامض او قواعد شديدة . في حين تمثل مركبات بقية العناصر حوامض او قواعد معتدلة

تمارين

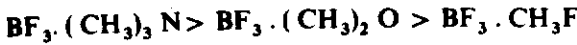
1-11- عين الاشكال الهندسية للنوعيات المتآصرة تساهمياً في كل من المواد الآتية :

2-11- بين نوع التهجين للذرات المركزية في كل من النوعيات المعطاة في التمرين الاول

3-11- اكتب معادلات تفاعل حامض البوريك مع الكحولات والكليسول والحوامض

اللامائية (acid anhydrides) .

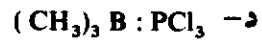
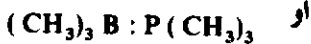
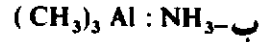
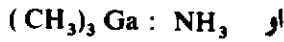
4-11- وضح سبب تناقص استقرار مركبات الاضافة الآتية حسب التسلسل المبين :



5-11- ارسم الصيغ البنائية لجميع ايسومرات ($CH_3)_2 B_2H_4$ المتوقعة .

6-11- بين أياً من كل من الأزواج الآتية للمركبات اكثر استقراراً :

أو



7-11- اشرح كيفية حدوث التآصرة في هيدريدات البورون التي تمثل مركبات ناقصة

الالكترونات .

8-11- وضح اهم أنواع اكاسيد الالمنيوم و اشرح استقرارها وتغيراتها مع درجة الحرارة .

الفصل الثاني عشر

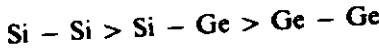
عناصر مجموعة الكاربون

يعطي الجدول (12-1) التوزيعات الالكترونية لعناصر مجموعة الكاربون (المجموعة الرابعة) ، اذ تفترض هذه التوزيعات ان هذه العناصر تكون بسهولة مشتقات رباعية التكافؤ . فاذا اشتركت جميع الالكترونات التكافؤية الاربعة في تكوين الاواصر ، فان مناقشات تناظر المزدوج الالكتروني تؤكد وجوب أخذ مركبات العناصر رباعية التكافؤية رباعي السطوح . على اية حال ، كما في حالة العناصر غير الانتقالية الاخرى ، تكون العناصر الثقيلة في العائلة مركبات مستقرة تأخذ فيها تكافؤات واطنة ، واطناً حالات الاكسدة الشائعة هي الحالة الثنائية الموجبة . يفضل وصف مركبات هذه العناصر بسيادة الصفة التساهمية عليها مكونة نوعيات جزئية منفردة او بنيات مستمرة تشمل على الاواصر التساهمية . تظهر عناصر هذه المجموعة المدى الكلي من الخواص المتوقعة للفلزات واللافلزات ، فمثلا لجميع هذه العناصر باستثناء الكاربون المظهر الفيزيائي للفلزات. يعد كل من السليكون والجرمانيوم من اشباه الموصلات (actors semicond) ، في حين تكون عناصر القصدير والرصاص وأحد اشكال الكاربون (الكرافيت) موصلات كهربائية جيدة .

وبصورة عامة ، تشير الخواص الكيماوية للقصدير والرصاص بانهما من الفلزات ، في حين يكون كل من الكاربون والسليكون من اللافلزات ، ويوصف الجرمانيوم على انه شبه فلزي بسبب اظهاره لخواص الفلزات واللافلزات .

جدول 12 - 1 - بعض خواص ذرات المجموعة الرابعة .

العدد الذري	العنصر	التوزيع الالكتروني	جهد التأين (الالكترون فولت)				r_{cov}	$r_{M^{+2}}$
			I	II	III	IV		
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	11.26	24.38	47.84	64.48	0.77	
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	8.15	16.34	33.46	45.13	1.17	
32	Ge	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	15.93	34.23	45.7	1.22	
50	Sn	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.33	14.63	30.6	39.6	1.40	
82	Pb	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	7.42	15.03	32.0	42.3	1.54	



من بين عناصر المجموعة الرابعة . يمتلك الكربون فقط كيمياء واسعة تشمل على المركبات التي ترتبط فيها ذرتي كربون او اكثر بعضها مع بعض . وتعود قابلية تكوين السلاسل (catenation) - تكوين الاواصر بين ذرات العنصر نفسه - الى قوة الاواصر التي تشمل عليها . يتضح من القيم المتوفرة لطاقت الاواصر المتكونة خلال عناصر هذه المجموعة . المبينة في الجدول (12 - 2) . ان آصرة كربون -كربون اقوى بدرجة كافية من اي من الاواصر المتكونة بين ذرات العنصر نفسه لبقية عناصر المجموعة . لكن قيم الاطراف الكتلية تبين ان انشطار اواصر $M - M$ في هذه العائلة يتبع الترتيب الذي يظهر عكس ترتيب طاقت الآصرة . يكون السليكون والجرمانيوم عائلة من الهيدريدات المشبعة (تأخذ الصيغة العامة (Mn H_{2n+2})) تحتوي على اواصر $\text{Ge} - \text{Ge}$. $\text{Si} - \text{Si}$. اضافة الى وجود المشتقات الهالوجينية الحاوية على اواصر $\text{Si} - \text{Si}$. ومع ان هاليدات وهيدريدات القصدير المتماثلة غير معروفة . لكنه توجد مشتقات القصدير العضوية المتبلورة من النوع $(\text{R}_2\text{Sn})_n$. ولا تعرف مركبات الرصاص المتسلسلة . لكنه يحتمل وجود النوعيات الحاوية على اواصر $\text{Pb} - \text{Pb}$ في محاليل العنصر في الامونيا . وقد تم الحصول على مركبات مثل Na_4Pb_4 . Na_4Pb_6 من هذه المحاليل . اذ يفترض وجود الايونات السالبة متعددة الذرات في هذه الانظمة .

جدول 12-2- معدل قيم بعض طاقت الآصرة (كيلوسعرة لكل مول).

O	Cl	H	Pb	Sn	Ge	Si	C	
84	78	99	35	53	71	77	83	C
111	86	70	-	-	-	42		Si
86	97	74	-	-	38			Ge
-	76	62	-	34				Sn

كما يتضح من القيم المبينة في الجدول (12 - 2) تناقص قوة الاواصر التساهمية

المتكونة بين عنصر المجموعة الرابعة وذرة او مجموعة لانتملك مزدوجات الكترونية منفردة (مثل الهيدروجين) مع زيادة العدد الذري . لكن الاواصر القوية تتكون بين العناصر والذرة التي تمتلك مزدوجات الكترونية منفردة (مثل الاوكسجين والكلور) . اذ ترتبط هذه الظاهرة . التي ستشرح فيما بعد . مع قدرة السليكون والعناصر الثقيلة الى تكوين اواصر $d\pi - P\pi$. ولا تعد القوى النسبية للاواصر بين عناصر هذه المجموعة العامل الاساس الذي يعين القدرة على تكوين المشتقات المتسلسلة . على سبيل المثال . تتفاعل السيلانات

(Silanes) والجرمانات (germanes) بسهولة مع الماء الحاوي على كميات قليلة جداً من القاعدة (على عكس الهيدروكاربونات) حيث تنشطر اواصر $Si - Si$ لتعطي الاكاسيد المطابقة . وينحصر الاختلاف بين الكاربون وبقية عناصر المجموعة في امتلاك العناصر الاخيرة اوربتالات d الواطئة غير المملوءة التي يمكن أن تعمل على شكل جهات فعالة لتكوين مركبات وسطية خماسية أو سداسية التناسق مع الماء أو مع قواعد لويس اخرى . فمثلاً . يتحلل $SiCl_4$ مائياً بسهولة تحت الظروف التي يكون عندها CCl_4 غير فعال . بالرغم من حقيقة كون طاقة اصرة $Si - Cl$ اكبر من طاقة اصرة $C - Cl$. كما هو مبين في الجدول (12-2) . وهكذا . يمثل الاختلاف في سلوك الكاربون بالنسبة لبقية عناصر هذه العائلة استمرار للظاهرة نفسها الملاحظة للعناصر في العوائل التي سبق شرحها .

12 - 1 - الخواص الفيزيائية

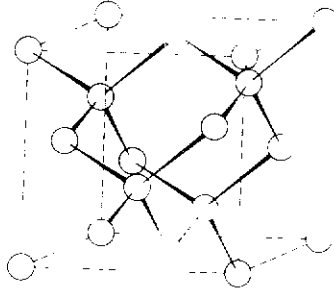
تميز عناصر هذه العائلة بعدد الصور المتأصلة (allotropic forms) التي تظهرها . اذ يبين الجدول (12-3) ملخصاً لخواص الصور المتأصلة المعروفة لهذه العناصر . يمثل الماس (diamond) والكرافيت (graphite) الصور الشائعة للكربون . وقد امكن باستعمال ضغوط عالية تحويل البلورات المنفردة من الكرافيت الى شكل المكعب . ومع أن الماس اكثر كثافة من الكرافيت لكن الاخير اكثر استقراراً بمقدار 0.69 كيلوسعة لكل مول عند درجة حرارة 300 كلفن وضغط جو واحد . ويمكن تحويل الكرافيت الى الماس عند درجة 3000 كلفن وضغط يزيد على 125 كيلوبار (kbar) . ومع أن هذا التحول بطيء نوعاً ما . لكنه يمكن تحضير كميات قليلة من الماس باستعمال الفلزات الانتقالية عوامل مساعدة . ولا تعرف ميكانيكية العامل المساعد في هذه العملية لكن قابلية الذوبان النسبية للكرافيت والماس في العامل المساعد المنصهر تعد عاملاً مهماً . وتتكون الاشكال المتعارف عليها بالكربون المتبلور (amorphous) . مثل مسحوق الفحم (Charcoal) . التي يتم الحصول عليها بطرق مختلفة من بلورات دقيقة جداً للكربون تأخذ بنية الكرافيت تمتلك هذه الاشكال من الكربون نسبة عالية جداً من مساحة السطح الى الكتلة (mass

(surface - to -) مما يجعلها مواد امتزاز جيدة جداً للغازات أو المواد المذابة في المحلول.

جدول 12 - 3 - الصور المتأصلة لعناصر المجموعة الرابعة.

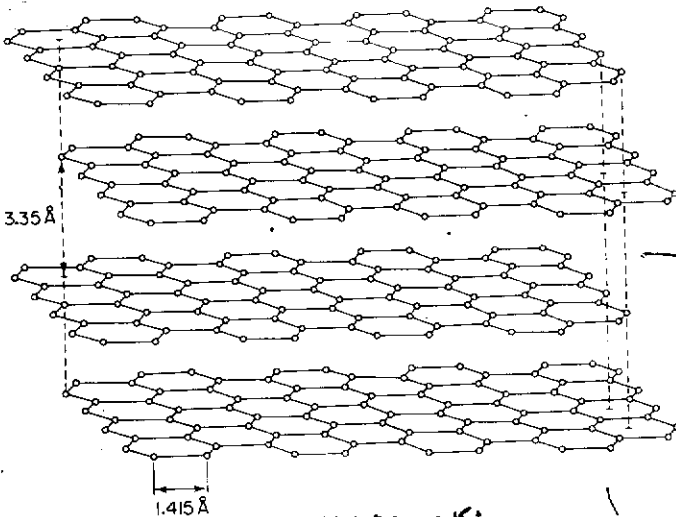
العنصر	الصورة	الخواص
C	الماس	الكثافة = 3.51 غم لكل سم ³ مسافة (C-C) = 1.54 أنكستروم.
	الكرافيت	الكثافة = 2.22 غم لكل سم ³ مسافة (C-C) = 1.415 أنكستروم
	كرافيت تحت ضغط عال	الكثافة = 2.8 غم لكل سم ³
Si	الماس	الكثافة 232 غم لكل سم ³ مسافة (Si - Si) = 2.34 أنكستروم
Ge	الماس	الكثافة = 5.38 غم لكل سم ³ مسافة (Ge - Ge) = 2.44 أنكستروم
Sn	قصدير- α (رمادي)، الماس	الكثافة = 5.75 غم لكل سم ³ مسافة (Sn - Sn) = 2.81 أنكستروم
	قصدير- β (أبيض)، ثمانى السطوح مشوه	الكثافة 7.31 غم لكل سم ³ مسافة (Sn - Sn) = 3.022 أنكستروم و 3.181 أنكستروم.
	قصدير- α ، الرص المحكم المنحرف	الكثافة = 6.55 غم لكل سم ³
Pb	الرص المحكم المكعب	الكثافة = 11.48 غم لكل سم ³ مسافة (Pb - Pb) = 3.50 أنكستروم.

تتكون بنية الماس المبيبة في الشكل (12 - 1) من ذرات الكربون التي تحيط بها ذرات كربون أخرى (على مسافة 1.54 أنكستروم) في ترتيب رباعي السطوح، ونظراً لانفعال جميع الإلكترونات التكافؤية لتكوين اواصر كربون-كربون في بنية الماس لذلك فإنه غير موصل للكهربائية. من ناحية أخرى، تتكون بنية الكرافيت



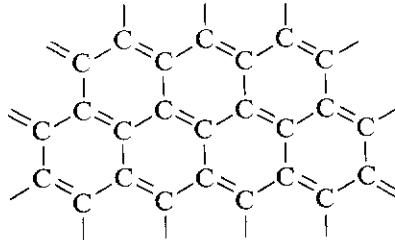
شكل 12 - 1 بنية الماس التي يظهرها الكاربن والسليكون والجرمانيوم والقصدير الرمادي .

المينة في الشكل (12 - 2) من ذرات الكاربن التي تأخذ الترتيب السداسي المستوي وتكون على مسافات متساوية في المستوي المعين (1.415 انكستروم لكن هذه المستويات تكون على مسافات أبعد ، 3.35 انكستروم. هناك شكلان متغيران في بنية الكرافيت، ففي البنية الأكثر شيوعاً تقع ذرات الكاربن في كل طبقة بعضها فوق بعض وفي البنية الأقل شيوعاً للكرافيت (الشكل المعيني) تنطبق الذرات بعضها على بعض لكل ثلاث طبقات ولما كان لكل ذرة كاربن في الطبقة ثلاثة مجاورات الرب فإن الوصف النظري المفضل للكرافيت يشتمل على تكوين شبكات ذات تأصر من نوع سكما وتمتلك ذرات الكاربن المتجاورة إلكترونات مفردة يمكنها الأزواج لتكوين نظام اواصر باي. بدلالة نظرية آصرة التكافؤ. تستنتج البنية الإلكترونية لمثل هذه الطبقات من العدد الكبير للمتساكلات (Canonical forms) المتكافئة من النوع المين في

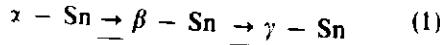


شكل 12 - 2 بنية الطبقة للكرافيت

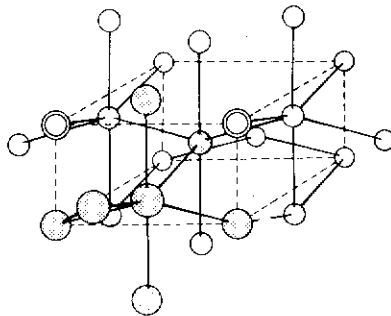
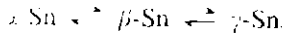
يعزى التوصيل الكهربائي العالي للكرافيت الى وجود نظام π ويمكن استعمال مسافة كاربون- كاربون في الكرافيت قياساً لرتبة الأصرة للذرات التي تقع في المستوي اذ يأخذ هذا القياس القيمة 1.3 التي يجب ان تقارن مع رتبة الأصرة 1.5 للبتزين ومما ينبغي ملاحظته ان بنية الكرافيت في هذه العائلة محدودة بالنسبة للكربون فقط وقد تم الحصول على الصورة البيضاء للكربون من تسامي الكرافيت باستخدام درجات الحرارة العالية 2500 كلفن تقريباً وضغط منخفض.



1



على عكس الكاربون والقصدير يظهر السليكون والجرمانيوم والرصاص صورة متآصلة واحدة فقط (الشكل 12 - 3). يتبلور كل من السليكون والجرمانيوم في بنية الماس الميئة في الشكل (12 - 1) في حين يظهر الرصاص الفلزي بنية الرص المحكم المكعبى يمتلك القصدير ثلاثة اشكال صغيرة متغيرة تحت درجة تحت درجة انصهاره (232 م وعند ضغط مساوٍ واحد:



شكل 12 3 كل ذرة في القصدير الابيض محاطة بست ذرات اخرى مونة في بنية لمانى الرطوح المنحرف.

ف عند درجة حرارة اقل من 13.2 يكون قصدير $\alpha -$ او القصدير الرمادي مستقراً وعند درجة حرارة اعلى من ذلك يتحول شكل $\alpha -$ الى قصدير $\beta -$ الذي يطلق عليه احياناً القصدير الابيض، ويكون قصدير $\alpha -$ مستقراً فوق درجة 161 م.

لقصدير α - الذي يمتلك اوطا كثافة بين هذه الصورية الماس لكن قصدير β يأخذ بنية ثماني السطوح المنحرف (الشكل 12 - 3) مع وجود اربعة مجاورات اقرب وقد افترض ان البنية الالكترونية للقصدير بشكليه α, β تختلف بصورة مميزة لان اذابة قصدير α - وقصدير β - في حامض الهيدروكلوريك المائي يعطي ناتجين مختلفين ، اذ ينتج كلوريد القصديروز ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) عند التفاعل مع قصدير β - في حين يعطي قصدير α - كلوريد القصديريك $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2-12 الخواص الكيميائية

أ- التفاعلات

باستثناء الكرافيت ، تصبغ عناصر هذه المجموعة اكثر فعالية مع زيادة العدد الذري يكون شكل الماس للكربون خاملاً بالنسبة لجميع العوامل الكيميائية تحت الظروف الاعيادية لكنه يحترق عند درجة 700 م° في كل من الاوكسجين والفلور ليعطي CF_4, CO_2 على التوالي .

تتفاعل جميع العناصر الباقية عند تسخينها في الاوكسجين او الهواء لتعطي الاكاسيد :

باستثناء الرصاص الذي يعطي الاوكسيد الاحادي :

تتفاعل العوامل المؤكسدة القوية مثل الهالوجينات بسهولة مع هذه العناصر- يحتاج التفاعل احياناً الى درجات حرارة عالية - لتعطي مركبات رباعي الهاليد اتساهمية في طبيعتها :

مرة اخرى ، يتأكسد الرصاص فقط الى الحالة ثنائية التكافؤ مع العوامل المؤكسدة التي تكون بقوة الكلور :

يتفاعل السليكون والجرمانيوم عند درجات الحرارة العالية مع HCl الغازي لتتكون الكلوروهيدريدات ، $(\text{Ge}, \text{Si} = \text{M})\text{MHCl}_3$ ، لكن للمحلول المائي البارد من HCl تأثير قليل على اي من عناصر هذه العائلة . وتعمل المحاليل المائية المركزة للحوامض المؤكسدة مثل $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ على اذابة الجرمانيوم والقصدير والرصاص ، ويذيب NaOH المائي السليكون ليعطي الهيدروجين ومحلول سليكات الصوديوم ، اذ يتوافق ذلك مع الطبيعة اللافلزية لهذا العنصر ، وعلى عكس ذلك ، لا يتفاعل الجرمانيوم والقصدير والرصاص مع المحاليل المائية للقواعد .

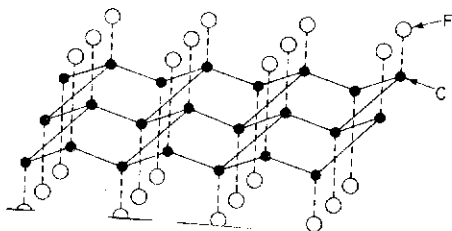
ب- مركبات الكرافيت التخيلية (graphite intercalation compounds)

على عكس الخمول العام للماس ، للكرافيت القدرة على تكوين سلسلة من المركبات مع العوامل الكيميائية . تفترض بنية الكرافيت المبينة في الشكل 12-2 إمكانية بقاء البنية الطبقيّة اذا تحطّم نظام تآصر π ، ولاتبقى ذرات الكاربون تحت مثل هذه الظروف في مستو واحد لأن مثل هذه العملية تحتاج الى تغيّر التهجين

من sp^3 الى sp^3 . هناك مركبان معروفان للكرافيت يمتلكان هذا الترتيب من ذرات الكاربون ، فعند معاملة الكرافيت مع عوامل مؤكسدة قوية ، مثل HNO_3 ، H_2SO_4 و $KClO_3$ ، لعدة ايام ينتج مركب يعرف باوكسيد الكرافيت . في هذا المركب ، تتغير نسبة اوكسجين : كاربون حسب ظروف التحضير ، لكنها لاتزيد عن 1 : 2 مطلقاً ، وهناك اثباتات تفترض وجود ذرات الاوكسجين على شكل الايثرات (C - O - C) والكتيونات (C = O) ومجاميع الهيدروكسيل (C - OH) . لاوكسيد الكرافيت خواص حامضية ، وتكون المسافة بين الطبقات في العينة الجافة تماماً أكبر بمقدار 2.5 - 3.0 انكستروم عما هي عليه في الكرافيت . ويزداد الفراغ بدرجة كبيرة عند امتصاص الماء او الكحولات . فمثلا ، عند امتصاص اوكسيد الكرافيت للماء يزداد الفراغ بين الطبقات الى 11.0 انكستروم . يشتمل الفصل لتفسير بنية اوكسيد الكرافيت على اكسدة الاواصر المزدوجة في بنية الكرافيت الاعلى ليؤدي الى ترتيب غير مستو (لكنه مستمر) من ذرات الكاربون . ويساند هذه الفرضية الانخفاض الكبير في التوصيل الكهربائي لاوكسيد الكرافيت مقارنة مع الكرافيت . وفي الحقيقة ، يمثل اوكسيد الكرافيت بمجموعة من الجزينات الحلقية الاليفانية الكبيرة جداً .

وينتج المثال الواضح لتثبيح الاواصر المزدوجة في الكرافيت عن التفاعل مع الفلور اذ يتكون ناتجاً ايضاً يأخذ الصيغة $(CF)_n$. وقد تم تحضير نواتج رمادية اللون . تحتوي على الفلور بكميات قليلة تتراوح المسافة بين الطبقات في $(CF)_n$ بين 6.9 و 8.2 انكستروم وطول آصرة C - C يساوي 1.54 انكستروم كما ان المقايمة النسبية لهذا المركب اقوى بمقدار 10^5 مرة من الكرافيت . تفترض هذه النتائج ان $(CF)_n$ يتكون من طبقات مستمرة لحلقات الكاربون ذات ترتيب الكرسي (Chair form) مع وجود ذرات الفلور في مواقع ترانز- بارا كما هو مبين في الشكل (12 - 4) . يتفاعل الكرافيت ايضاً مع مواد مختلفة لتكوين المركبات ذات التوصيل الكهربائي المشابه للمادة

الاصلية. تسمى مثل هذه المركبات بالمركبات التخيلية لانها تتكون بسبب دخول النوعية المتفاعلة بين طبقات بنية الكرافيت.



شكل 12-4 - طبقة واحدة من بنية $(CF)_n$. تأخذ حلقات الكاربون ترتيب الكريسي.

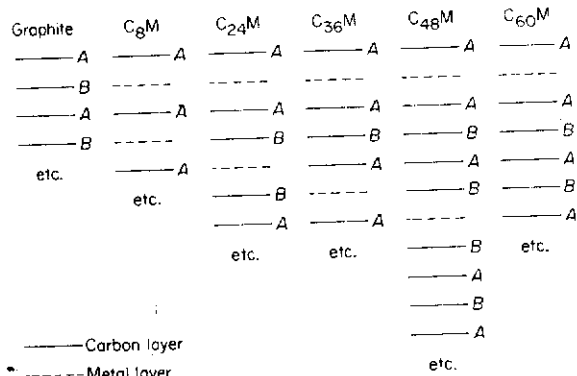
يمكن تفسير هذه التفاعلات بدلالة الانتقال الالكتروني ففي بعض الحالات يعمل الكرافيت على شكل مكتسب للالكترونات (كما في حالة التفاعل مع الفلزات القلوية) وفي حالات اخرى يكون مانحاً للالكترونات (كما في حالة التفاعل مع الهالوجينات) يعود هذا السلوك الثنائي للكرافيت الى وجود اوربتالات متقاربة من نوع π تحتوي على الكترونات ضعيفة الارتباط ويكون عدد الالكترونات المكتسبة او الممنوحة قليلاً مقارنة مع تركيز الكترونات π الكلي في كل مستو.

يتفاعل الكرافيت بسهولة مع منصهرات او ابخرة البوتاسيوم والربديوم والسيزيوم

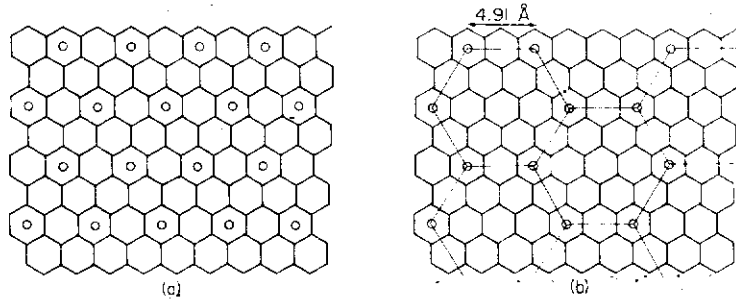
لتكوين سلسلة من المركبات غير الاعتيادية تأخذ الصيغ $C_{36}M$, $C_{24}M$, C_8M

$C_{60}M$, $C_{48}M$ وقد بينت الدراسات البنائية انه عندما تكون اي من هذه المركبات تزداد المسافة بين الطبقات وتحتاج ذرات الكاربون ترتيباً مختلفاً بالنسبة لبعضها بعض عما كانت عليه في بنية الكرافيت يعطي الشكل (12-5) ملخصاً تخطيطياً للبنية الطبقيه في هذه المركبات اذ تترتب الطبقات المتفصلة بالذرات الفلزية بحيث تكون ذرات الكاربون في الطبقة الواحدة مباشرة فوق ذرات الكاربون في الطبقات الاخرى وهكذا، يتغير ترتيب طبقات الكرافيت من $ABAB \dots$ الى $AAAA \dots$. تكون الذرات الفلزية في المركب C_8M شبكة مثلثية (الشكل 12-6) في حين تترتب الذرات الفلزية في جميع المركبات الاخرى لتعطي النموذج السداسي، كما هو مبين في الشكل (12-6)

مع ان المركبات التخيلية الحاوية على الليثيوم والصوديوم او فلزات الاتربة القلوية غير معروفة، يمكن الحصول على مركبات حاوية على الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية



شكل 12 مركبات فلرقلوي - كرافيت التخلية التي تمتلك بنية الكرافيت الموسعة .



شكل 12 6 ترتيب ذرات الفلزات الفلزات القلوية في بنية الكرافيت السداسي لمركبات الفلزات القلوية التخلية . تلاحظ ذرات الفلزات الشبكة الثلثية (أ) في مركبات C_8M . في حين تكون مركبات $C_{36}M$ ، $C_{24}M$ الشبكات السداسية (ب) .

والامونيا بالتحليل الكهربائي لمحاليل سائل الامونيا للاملاح المناسبة بوجود قطب سالب من الكرافيت . ويمكن تحضير هذه المركبات ايضاً بمعادلة الكرافيت مع محاليل الامونيا القلوية الزرقاء . اذ تظهر مكونات نسبية متغيرة . كما هو مبين في الجدول (12 - 4) . لكنه يتضح انها تكون صنفين عامين : تمتلك المجموعة الاولى نسبة واطنة من كاربون : فلز (10 - 13 : 1) مع مسافة فاصلة بين الطبقات تساوي 6.6 انكستروم . وتظهر المجموعة الثانية ($C : M = 26 - 29 : 1$) مسافة فاصلة بين الطبقات تساوي 9.9 انكستروم تقريباً .

يكون كل من البروم والكلور و ICl المركبات التخلية مع الكرافيت . وقد تم تعيين الصيغة C_8X لمركبات البروم والكلور . ولما كان التوصيل الكهربائي لهذه المركبات اكبر مما هو عليه للكرافيت . يفترض اسهام . الكرافيت بتجهيز الالكترونات الى ذرات الهالوجين المتخللة لتكوين ايونات الهاليد المطابقة .

جدول 12 4- المركبات التخيلية النشطة لفلز-امونيا.

المسافة بين الطبقات . d . (انكستروم)	التركيب
6.62	$C_{10.6} Li (NH_3)_{1.6}$
6.63	$C_{13.4} Na (NH_3)_2$
6.56	$C_{12.5} K (NH_3)_{2.1}$
6.58	$C_{11.9} Rb (NH_3)_2$
6.58	$C_{12.8} Cs (NH_3)_{2.2}$
6.62	$C_{12.1} Ca (NH_3)_{2.2}$
6.36	$C_{11.3} Sr (NH_3)_{2.4}$
6.36	$C_{10.9} Ba (NH_3)_{2.5}$
9.93	$C_{28.8} Li (NH_3)_{1.7}$
9.97	$C_{26.7} Na (NH_3)_{2.3}$
9.94	$C_{28.7} K (NH_3)_{2.8}$
9.87	$C_{29.5} Sr (NH_3)_{3.4}$
9.79	$C_{28.3} Ba (NH_3)_{3.9}$

اضافة الى الفلزات القلوية والهالوجينات . تكون الكلوريدات الفلزية الجافة المختلفة المركبات التخيلية مع الكرافيت . وتعرف فقط بنية المركب $C_6 FeCl_3$. اذ يسابق ذلك مع طبقات من جزيئات $FeCl_3$ بين الطبقات المتعاقبة للكرافيت . وتكون المسافة الفاصلة بين الطبقات (9.5 انكستروم) متساوية تقريباً في جميع هذه المركبات .

12 - 3 - مركبات عناصر المجموعة الرابعة :

أ - مركبات الكربون

تعد كيمياء الكربون واسعة جداً ومشملة على تفاعلات وخواص الهيدريات ومشتقاتها . في هذا الشرح . لن نتطرق الى كيمياء وخواص هيدريدات الكربون لانها

تمثل موضوعاً خاصاً بعدد ذاتها يسمى بالكيمياء العضوية . باستثناء الغازات النبيلة . تكون جميع العناصر الاخرى مركبات ترتبط فيها المجموعة العضوية مباشرة من خلال آصرة فلز - كاربون . وتكون المركبات ايونية عند التفاعل مع الفلزات الموجبة كهربائياً مثل الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية ($M^+ R^-$) . وتظهر قابلية ذوبان واطئة في الهيدروكاربونات وتفكك بالتسخين . ويكون لمركبات الليثيوم والبريليوم اللذين يمثلان اصغر العناصر (تقريباً) واكثرها تأثيراً على الاستقطاب الخواص المميزة للمركبات التساهمية . فكلما تناقص الاختلاف بالسالبية الكهربائية بين الكاربون والعنصر المرتبط به ، اصبحت المركبات تظهر الصفة التساهمية بدرجة اكبر ، كما هو موضح بالمشتقات العضوية لعناصر المجموعة الثالثة (انظر الفصل الحادي عشر) . والعناصر الانتقالية . وقد تم تمييز نوعين عامين من الاواصر في المشتقات العضوية الفلزية التساهمية للعناصر : اولاهما . آصرة $M - R$ التي تشتمل على الكرونيين في اوربتال سكما ، ويشتمل النوع الثاني مسن تداخلات فلز - كاربون على اوربتالات d للذرة الفلزية وكثافة π الالكترونية للهيدروكاربونات غير المشبعة . يلاحظ هذا النوع من التداخل في الفيروسين (Ferrocene) $[Cr(C_6H_6)_2]$ (dibenzene chromium) وثنائي بنزين الكروم $[Fe(C_5H_5)_2]$ ومركبات فلز - اوليفين .

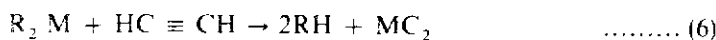
1- الكارييدات (Carbides)

هناك عدة اصناف معروفة من المركبات الثنائية الحاوية على الكاربون . بصورة عامة ، تعد الكارييدات مركبات تتكون من العناصر الموجبة كهربائياً ، لذلك لايشتمل شرح الكارييدات على مركبات الكاربون مع اللافلزات مثل الهالوجينات وبعض عناصر المجموعتين الخامسة والسادسة والهيدروجين .

تحضر المركبات الثنائية الحاوية على الكاربون بثلاثة طرق عامة : تشتمل اولاهما على حدوث التفاعل المباشر عند تسخين مزيج من الكاربون والعنصر الى درجة حرارة تزيد على 2200 م . وتشتمل الطريقة الثانية على اختزال الاكاسيد الفلزية او المركبات الاخرى بالكاربون عند درجات حرارة عالية . وتمثل الطريقة الثالثة بتسخين عينة من الفلز (يكون التسخين كهربائياً ، في الغالب) مع الهيدروكاربون مثل CH_4 عند ضغط واطيء .

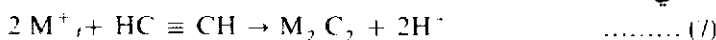
علاوة على هذه التفاعلات ، يمكن تحضير مركبات الكاربون الثنائية للنحاس

والفضة والذهب والمغنيسيوم والزنك والكاديوم بامرار الاستلين في المحاليل التي تحتوي على مركبات هذه العناصر . تتفاعل مشتقات الالكيل للزنك والكاديوم مع الاستلين في المذيبات العضوية . كما هو مبين في المعادلة الآتية :



M = Cd, Zn, Mg.

كذلك تتفاعل محاليل الامونيا للاملاح الفلزية الشائعة لبقية العناصر مع الاستلين . كالآتي :

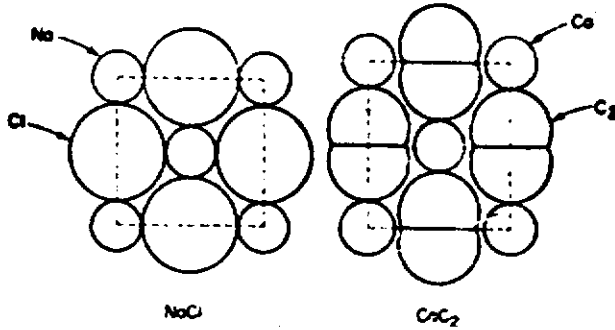
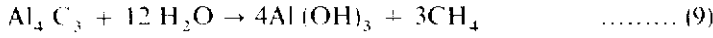
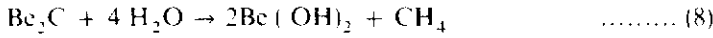


في كلتا الحالتين . تعكس التفاعلات الخاصة الحامضية للاستلين . يلاحظ ان المعادلة (7) لاتمثل بدقة النوعية المتفاعلة في المحلول . وذلك لوجود الفلز على شكل ايون معقد موجب كما ان تركيز البروتونات قليلاً جداً في الوسط القاعدي الذي تحدث فيه مثل هذه التفاعلات . تسمى المركبات الناتجة عن هذه التفاعلات . احياناً . بالاستليدات (actylides) وهي حساسة جداً للحرارة .

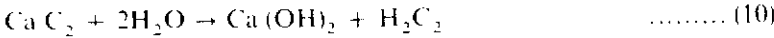
من الصعب استحداث قاعدة اساسية لتصنيف الكاربيدات . وكما سنلاحظ لانعكس القاعدة البنائية للتصنيف الخواص الكيماوية المتوافقة لهذه المركبات . بصورة عامة تقسم الكاربيدات الى الكاربيدات الشبيهة بالملح (او الايونية) والكاربيدات الخلالية (interstitial carbides) والكاربيدات التساهمية . اذ يعد هذا التصنيف شبيها لتصنيف الهيدريدات التي شرحناها في فصل سابق .

تتكون الكاربيدات الشبيهة بالملح (salt like carbides) مع العناصر الموجبة كهربائياً ولها خواص تشابه خواص المواد الايونية . أي أنها تكون بلورات شفافة عديمة اللون رديئة التوصيل للكهربائية . تحتوي هذه المركبات على ذرات كاربون منفردة . كما في $Al_4 C_3$, $Be_2 C$ أو ايونات C^{2-} . كما في $K_2 C_2$, $(Ba, Sr, Ca = M) MC_2$. تشير البنيات البلورية لكل من $Al_4 C_3$, $Be_2 C$ الى وجود ذرات الكاربون المنفردة . في حين يوجد ازواج من ذرات الكاربون في بلورات الكاربيدات الشبيهة بالملح الاخرى . فمثلاً يأخذ كاربيد الكالسيوم $Ca C_2$. انحراف رباعي السطوح لبنية كلوريد الصوديوم المبيبة في الشكل (12 7) . ينتج الانحراف بسبب وحدات C_2 الخطية المصطفة بصورة متوازية مع محور الخلية . تتحلل المركبات الحاوية

على ذرات الكربون المفردة مائياً لتعطي الميثان ناتجاً رئيساً :



تفترض هذه التفاعلات انه من المفضل اعطاء صيغ تحتوي على ايونات C^{4-} بصورة سائدة . من ناحية اخرى . يتكون الاستلين عن التحلل المائي لكاربيد الكالسيوم :



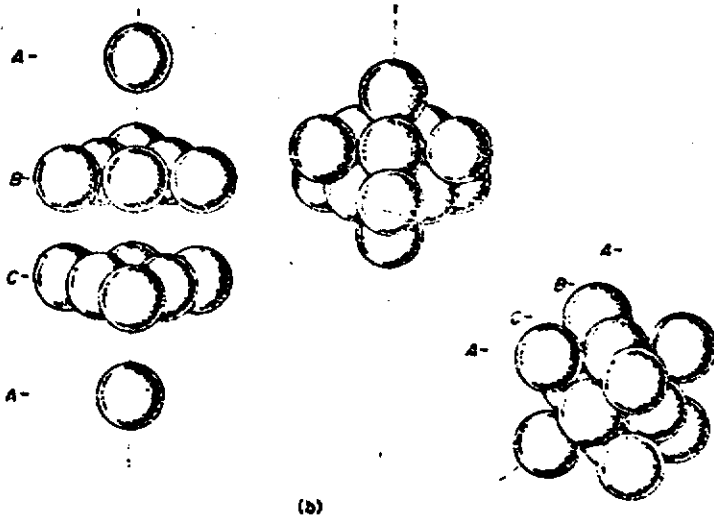
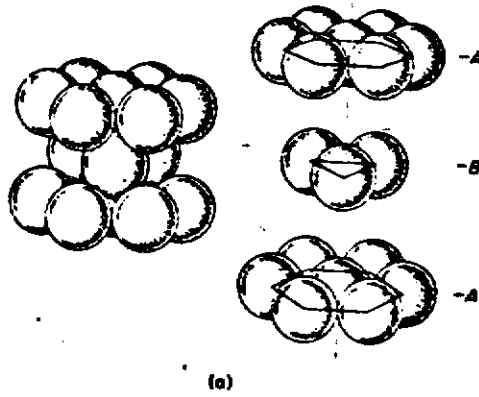
وليس هناك اثبات بنائي مباشر لوجود كاربيدات تحتوي على ايونات سالبة اكثر تعقيداً من C_2 . يعطي التحلل المائي للمركب Mg_2C_3 الذي ينتج عن MgC_2



الالين C_3H_4 (allene) . كنتاج اساس .

تكون عناصر اللانثانات ولاكتينيات كاربيدات تظهر بعض الخواص المصاحبة للكاريبيدات الشبيهة بالملح . وقد لوحظت ثلاثة انواع من النسب المكونة M_2C_3 , M_3C و MC_2 . تأخذ الكاريبيدات ذات الصيغة العامة M_3C بنية الرص المحكم المكعبى للذرات الفلزية الميئة في الشكل (8 12) حيث تشغل ذرات الكربون بصورة عشوائية ثلث فجوات ثماني السطوح . توجد ذرات الكربون في بنية M_2C_3

على شكل وحدات C_2 وتتراوح مسافات كربون - كربون بين 1.3 الى 1.34 انكستروم .



شكل 12 (a) بنيت الرص المحكم (b) الرص المحكم السداسي (c) الرص المحكم المكعب

وتحتوي مركبات MC_2 التي تتبلور بالطريقة نفسها مثل CeC_2 . على وحدات C_2 وتتراوح مسافات كاربون - كاربون بين 1.28 الى 1.34 انكستروم . لا يمكن تصنيف المركبات الحاوية على وحدات $(MC_2, M_2C_3)C_2$ مع الاستليدات . لعدة اسباب : (1) تكون مسافات الاصرة اطول مما هي عليه لاستليدات فلزات الاتربة القلوية والاسلئين . (2) بعد بعض من هذه الكاربيدات . مثل ThC_2, LaC_2 . موصلات جيدة شبيهة بالفلزات على عكس كاربيد الكالسيوم الذي يكون عازلاً . (3)



يعطي التحلل المائي لهذه المركبات مزيجاً من الهيدروكربونات
($CH_4, H_4 C_2$) إضافة الى عنصر الهيدروجين .

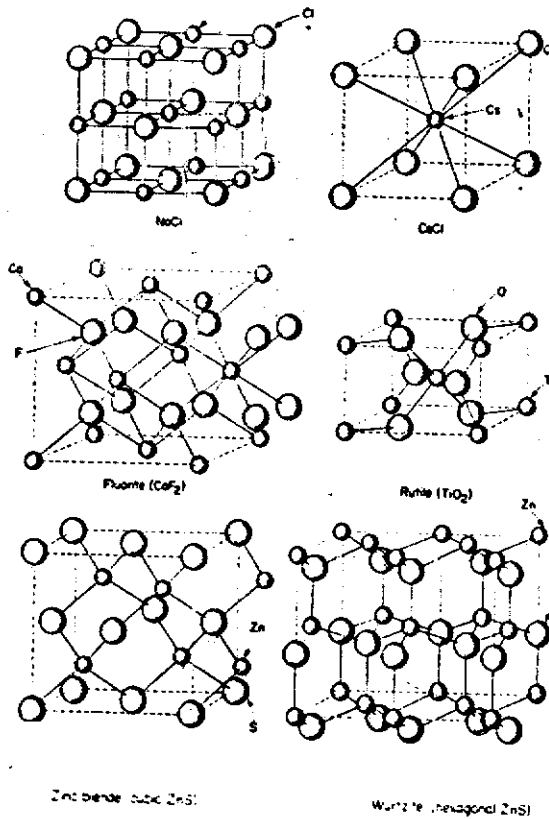
ومن المحتمل أن يكون افضل وصف لمركبات MC_2 على انها استليدات الفلزات
ثنائية التكافؤ ($M^{+2} C^{-2}$) حيث تفقد بعض الايونات الفلزية أو جميعها إلكترونات إضافياً
يدخل في الاوربتال الواطيء مضاد التآصر لنظام C^{-2} لتكوين $M^{+3} C^{-3}$. اذ يتوقع
تحت مثل هذه الظروف زيادة مسافة كاربون - كاربون للنوعية C^{-3} . علاوة على ذلك
ينبغي حدوث تداخلات لامركزية واسعة خلال الايونات في المركبات MC_2 وذلك
لأنها موصلات جيدة للكهربائية . ومن الواضح أن تحتوي المركبات M_2C_3 على
ايونات موجبة ثلاثية التكافؤ وتظهر تداخلات فلز - فلز .

تتكون الكاربيدات الخلالية عن العناصر الانتقالية وتتميز بدرجات انصهارها
العالية وصلابتها الشديدة . توجد اساساً مجموعتان من المركبات التي يشملها هذا
التصنيف : تتكون المركبات الخلالية الحقيقية عن الفلزات التي تمتلك انصاف اقطار
ذرية اكبر من 1.3 انكستروم . اذ يمكن للذرات بهذا الحجم ان تكون بنيات أرض
المحکم ذات المسافات الفاصلة الكبيرة بدرجة كافية لتقبل ذرات الكاربون . تكون
عناصر التيتانيوم (1.47 انكستروم) والزركونيوم (1.60 انكستروم) والهافيوم (1.59
انكستروم) والفناديوم (1.35 انكستروم) والنايبيوم (1.47 انكستروم) والتانتالوم
(1.47 انكستروم) والنوليدنيوم (1.40 انكستروم) والتنغستون (1.41 انكستروم)
كاربيدات تأخذ الصيغ العامة M_2C, MC وتمتلك البنيات الخلالية . من ناحية اخرى
يوجد مجموعة من الكاربيدات تكونها العناصر الانتقالية التي تمتلك انصاف اقطار
اقل من 1.3 انكستروم وقد صفت على انها خلالية لكنها لا تظهر بنية الرص المحکم
الاساسية للذرات الفلزية . تقع كاربيدات الكروم (1.29 انكستروم) والمنغنيز (1.37
انكستروم) والحديد (1.26 انكستروم) والكوبلت (1.25 انكستروم) والنيكل (1.25

انكستروم) في هذا الصنف . ولا يمكن تفسير صيغ هذه المركبات ($Cr_3 C_2, Cr_7 C_3$)
ببساطة بدلالة وجود الذرات في حالات ($Co_2 C, Fe_3 C, Mn_7 C_3, Mn_5 C_2, Mn_3 C, Mn_4$)
تكافؤاتها الاعتيادية . وفي الحقيقة . تفترض القيم البنائية المتوفرة حدوث تداخلات
كاربون - كاربون في هذه الانظمة . فمثلاً . تظهر بنية المركب $Cr_3 C_2$ سلسلة متعرجة
من ذرات الكاربون في البلورة مع مسافة كاربون - كاربون تساوي 1.66 انكستروم .

تكون الكاربيدات الخلالية الحقيقية حاملة كيميائياً . فمثلاً . يتفاعل مع الماء او HCl المائي حتى عند درجة حرارة تساوي 600 م ! في حين تظهر الكاربيدات الخلالية الوسطية فعالية اكثر . وهكذا . يعطي Mn_3C مزيجاً من الهيدروكاربونات (C_2H_6, CH_4) اضافة الى الهيدروجين عند التفاعل مع الماء .

تتكون الكاربيدات التساهمية عند ارتباط الكاربون بعناصر لها السالبية الكهربائية نفسها تقريباً . ومن اكثر الامثلة شيوعاً لهذا النوع من المركبات B_4C, SiC . يتبلور كاربيد السليكون (الذي يسمى كاربورندوم Carborundum) يعطي عدداً كبيراً من الاشكال التي تعد جميعها تحورات لبنية الزنكلند وبنية الفورترايت الميئة في الشكل (12) 9



شكل 9-12 - بعض البنيات الشائعة التي تلاحظ تحوراتها للكاربيدات التساهمية

تحتوي بنية B_4C على مجاميع B_{12} عشرونية السطوح (الشكل 11 - 1) التي ترتبط ببعضها من خلال اواصر B - B اضافة الى سلاسل C_3 . وتعد البنية

غير اعتيادية لان لذرة الكربون المركزية في السلاسل مجاورين اقرب فقط . يمتلك كارييد البورون . الذي يكون بلورات سوداء لماعة جيدة التوصيل للكهربائية . خواصاً مميزة للانظمة الفلزية . تعد الكارييدات المساهمية مواد شديدة الصلابة قليلة الفعالية الكيميائية .

2- مشتقات الاوكسجين والكبريت :

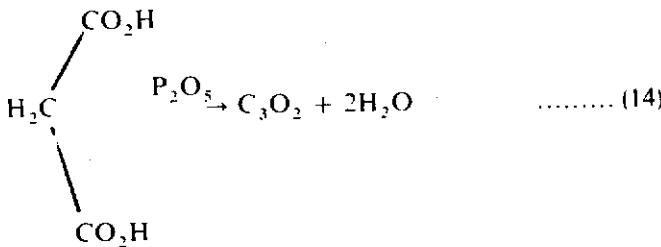
للكاربون اربعة مشتقات ثنائية مع الاوكسجين : يتكون اول اوكسيد الكاربون (CO) عند حرق عنصر الكاربون بوجود كمية قليلة من الاوكسجين (اقل من كمية الكاربون) :



وبوجود زيادة من الاوكسجين يتكون ثاني اوكسيد الكاربون (CO_2)



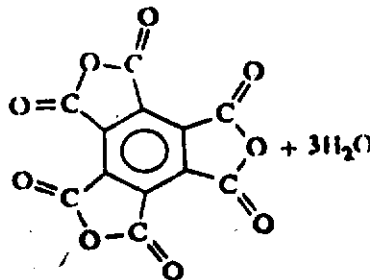
ويعطي تجفيف حامض المالمونيك (malonic acid) مع P_2O_5 اوكسيد الكاربون الثانوي (C_3O_2)



ويعطي تجفيف حامض بنزين سداسي كاربوكسيل (2)

الذي يسمى احيانا حامض ملينيك (mellitic acid) - اوكسيد الكاربون ($C_{12}O_6$) الذي يمثل حامضاً لامائياً (anhydride) يحتوي حلقة

بنزين (3)

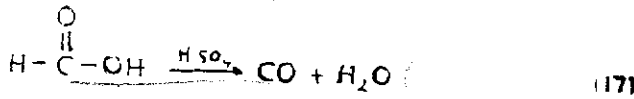




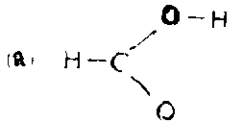
يمثل احادي اوكسيد الكربون غازاً عديم اللون والرائحة (درجة الانصهار 205.1 ودرجة الغليان 190) يحترق ليعطي ثنائي اوكسيد الكربون :



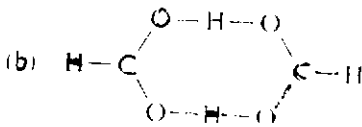
ومع ان احادي اوكسيد الكربون يمثل النوعية العاقلة لحامض الفورميك (mic acid for) لكنه قليل الذوبان جداً في الماء . على اية حال . يتفاعل مع المحاليل المائية القاعدية الساخنة ليعطي ايونات الفورميت (formate ions) . يجف حامض الفورميك بسهولة ليعطي احادي اوكسيد الكربون . اذ يعد ذلك طريقة مناسبة لتحضير كميات قليلة نسبياً من هذا المركب . كما هو مبين في المعادلة الآتية :



يكون ترتيب كاربون - اوكسجين في حامض الفورميك مستويا (الشكل 12 10) . مما يفترض استعمال ذرات الكربون لاوربتالات SP_2 المهجنة في التآصر . تشير قيم حيود الالكترن المبينة في الشكل (12 10) وجود اواصر هيدروجينية غير متماثلة تعمل على ربط جزئيات حامض الفورميك التي تكون 90% من جزئياته في الحالة وعند درجة حرارة الغرفة على شكل الدايمر.



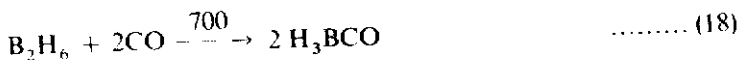
- d (O - H...O) = 2.73 Å
- d (C - O) = 1.36 Å
- d (C - O) = 1.24 Å
- d (C - O) = 1.36 Å



- d (O - H) = 0.96 Å
- d (C - H) = 1.08 Å
- d (C - O) = 1.23 Å

شكل 12 10 القياسات الجزيئية لحامض الفورميك الاحادي والدايمر

بعد احادي اوكسيد الكربون قاعدة لويس ضعيفة تجاه مكتسبات سكما
(σ acceptors) . ومن أحد الامثلة القليلة على هذا السلوك . تكوين H_3BCO :

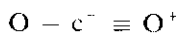


ويكون اول اوكسيد الكربون مركبات مستقرة مع ذرات الفلزات الانتقالية التي تمتلك اوربتالات d المملوءة وتعزى قوة آصرة كاربون- فلز في هذه الانظمة الى تكوين الاواصر المضاعفة التي يعمل فيها احادي اوكسيد الكربون على شكل مانح سكما (σ donor) ومكتسب باي (π acceptor) . تنتج الطبيعة السامة لاول اوكسيد الكربون عن تكوين مركب مستقراً جداً مع الهيموكلوبين (كاربوكسي هيموكلوبين الذي لا يمكن ان يعمل على نقل الاوكسجين . يتفاعل احادي اوكسيد الكربون مع محاليل الامونيا للفلزات القلوية ليعطي مركبات من نوع MCO تحتوي على الايونات السالبة $[C_2O_2]^{-2}$ يمكن ان يحضر مركب الكبريت المشابه CS باحداث تفريغ كهربائي خلال بخار CS_2 او خلال مزيج غازي الهيدروكربون والكبريت بعد CS من النوعيات الغازية غير المستقرة يتفكك بسرعة عند درجة حرارة الغرفة .

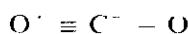
يمثل ثنائي اوكسيد الكربون مركباً غازياً ايضاً (يتسامى عند درجة 78- م وضغط جو واحد) . يقود تفسير نظرية تناظر المزدوج الالكتروني للغلاف التكافؤي الى الاستنتاج الصحيح في كون جزيئة CO_2 تأخذ البنية الخطية . لكن البنية (4) التي تفترضها نظرية آصرة التكافؤ لا يمكن أن تكون البنية الوحيدة المساهمة في الدالة الموجية للجزيئة لان طول آصرة $C-O$ (1.15 انكستروم) التجريبي اقصر من طول الآصرة المماثلة في الكيتونات (1.22 انكستروم) . لذلك تعد البنيات المتشاكله (5) و (6) مهمة ايضاً .



(4)



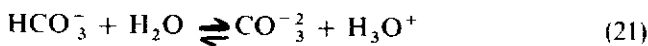
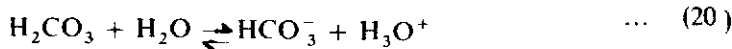
(5)



(6)

بعد ثنائي اوكسيد الكربون الاوكسيد الجاف لحامض الكاربونيك . H_2CO_3 . يحتوي المحلول المائي من CO_2 على ثلاثة اتزانات اساسية :

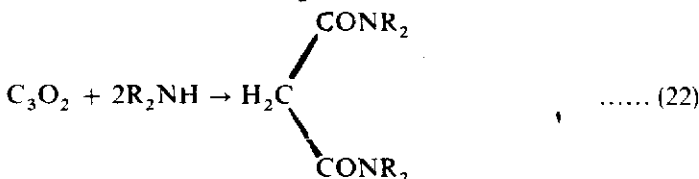




يكون معظم CO_2 الذائب على شكل نوعية مائية ضعيفة $[\text{CO}_2(aq)]$ تتميز بصورة واضحة عن النوعية المسماة حامض الكربونيك (H_2CO_3) . ولم يتم الحصول على حامض الكربونيك بهذا الشكل على الاطلاق ، لكنه امكن فصل بلورات يضاء من $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ (درجة الانصهار = -47م) تنتج عند تفاعل HCl مع Na_2CO_3 في ثنائي مثيل الايثر ، وتفكك هذه المادة عند درجة 5م تقريباً. كذلك لم يتم الحصول على حامض اورثو كاربونيك $[\text{C}(\text{OH})_4]$ ، لكن الايستر ، مثل $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (درجة الغليان = 158م) معروفة.

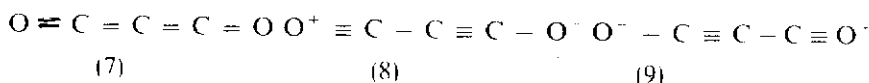
تعرف أيضاً مركبات الكبريت والسليسيوم المشابهة لثنائي اوكسيد الكربون ، وهي :
 عموماً ، طيارة بدرجة اقل (درجة انصهار $\text{CS}_2 = 109\text{م}$ ، درجة غليانه = 46.3م ؛
 درجة انصهار $\text{CSe}_2 = 42\text{م}$ ودرجة غليانه = 125م) وافس استقراراً واكثر فعالية من CO_2 .
 يمكن تحضير ثنائي كبريتيد الكربون (CS_2) بالتفاعل المباشر للعناصر ،
 ويحضر ثنائي سلينييد الكربون (CSe_2) ، بكميات جيدة ، من فعل السليسيوم المنصهر
 على CH_2Cl_2 . يذوب ثنائي كبريتيد الكربون ، بدرجة قليلة ، في الماء ، لكنه يذوب
 بسهولة في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز ليعطي مزجحا من Na_2CO_3 و
 Na_2CS_3 . ويمثل حامض الثايو كاربونيك (H_2CS_3) الحرزيتاً اصفر غير مستقر.

يعد اوكسيد الكربون الثانوي الاوكسيد الجاف لحامض المألونيك ، وكما في حالة
 اكاسيد الكربون الاخرى ، يتفاعل مع الامينات ليعطي الاميدات :



تظهر الدراسات البنائية ان الجزئية خطية حيث توجد ذرات الاوكسجين في نهايتي
 السلسلة ثلاثية الكربون وقد وجدت مسافة آصرة 0-C مساوية الى 1.20 انكستروم ،

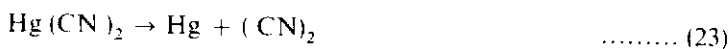
وهي اقصر قليلاً من طول آصرة $O \equiv C$ الاعتيادية في الكيتونات (1.22 انكستروم).
وتحتوي الجزئية على آصرة واحدة من كاربون - كاربون اقصر (1.30 انكستروم) مما هو
متوقع لاواصر كاربون - كاربون الثنائية الاعتيادية (1.33 انكستروم). . تفترض هذه
القيم ان بنية آصرة التكافؤ (7) وكذلك البنيات المتشاكله (8) و(9) تسهم في الدالة
الموجية للجزئية.



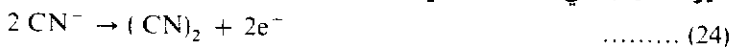
3- مشتقات النتروجين :

هناك نوعيات مختلفة تحتوي على اواصر كاربون- نتروجين يشملها نتروجين -
يشملها عادة شرح الكيمياء اللاعضوية للكربون يعود الكثير منها الى الصيغة العامة XCN
اذ تمثل X مجموعة CN او هالوجين او هيدروجين.

يمثل السيانوجين $[Cyanogen, (CN)_2]$ غازاً ساماً عديم اللون
درجة انصهاره 28 - م ودرجة غليانه 21 - م ذا رائحة غير طيبة (تشابه طعم اللوز
المر). يمكن تحضير السيانوجين من تسخين سيانيد الفضة او سيانيد الزئبق او سيانيد
الذهب :

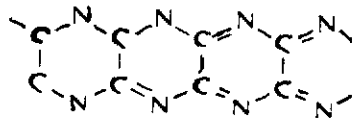


او بأكسدة ايون السيانيد في المحلول المائي :

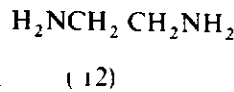
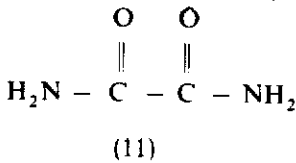


باستخدام عوامل مؤكسدة مثل F^{+3} او Fe^{+3} او بأكسدة HCN في الحالة الغازية
بالهواء Cl_2 او NO_2 . تحتاج الطريقة الاخيرة الى استخدام عوامل مساعدة
مثل الفضة او الكاربون او السليكا . لاحداث التحول التام .

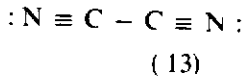
يمثل السيانوجين النقي مادة مستقرة بدرجة كبيرة . يتفكك الى CN والجذور
الحررة عند درجة 1000 م تقريباً وتكون الجذور نفسها مستقرة ايضاً يتبلمر السيانوجين
غير النقي الى $(CN)_x$ المسمى باراسيانوجين عند درجة 400 م لكن البوليمر الصلب
يتحول الى السيانوجين عند درجات الحرارة العالية . يفترض طيف الاشعة تحت الحمراء
لبارا- سيانوجين ان هذه المادة تمتلك البنية الحلقية غير المشبعة (10)



يمكن ان يتحلل السيانوجين مائياً في المحلول الحامضي ليعطي الاوكساميد
(11) (oxamide) ويختزل بالهيدروجين الى اثلين ثنائي الامين (12)



تشير هذه النواتج الى وجود اصرة كاربون-كاربون في المركب الاصلي . وتبين الدراسات البنائية المباشرة ان العزيمية خطية متماثلة تحتوي على اصرة كاربون-كاربون . يساوي طول اصرة كاربون-كاربون 1.36 انكستروم اذ انها اقصر قليلا مما هو متوقع للمسافة الفاصلة بين النوى لذرتي كاربون ترتبطان باصرة ثلاثية . وهكذا . يتطابق ترتيب لويس الاعتيادي (13) مع افضل البنات المتشاكلة لهذا المركب .



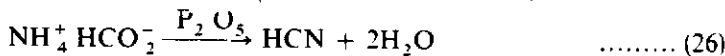
كما سنلاحظ . يتشابه الكثير من تفاعلات المركبات الحاوية على جذر CN مع تفاعلات الهالوجينات . فمثلا . يتفاعل السيانوجين مع القاعدة المائية ليعطي نواتج التفكك بالطريقة نفسها كما يفعل الكلور :



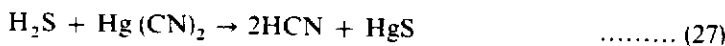
يمثل سيانيد الهيدروجين (HCN) سائلاً متطايراً عديم اللون (درجة الانصهار

13.4°م درجة الغليان 25.6 م) ذا ثابت عزل كهربائي عال (107 25

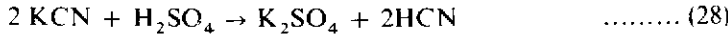
يمكن تحضير سيانيد الهيدروجين بتجفيف فورمات الالنيوم (ammonium formate)



او بتفاعل غاز كبريتيد الهيدروجين مع $\text{Hg}(\text{CN})_2$:



او بتفاعل حامض قوي مع السيانيد :



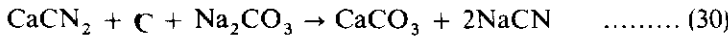
يدوب سيانيد الهيدروجين بسهولة في الماء ليعطي محاليل حامضية ضعيفة . وتتفاعل المحاليل المائية ببطء لتعطي فورمات الامونيوم (عكس معادلة 26) . تشير الحامضية الواطئة لسيانيد الهيدروجين الى ان املاحه الفلزية الايونية تتحلل مائياً بدرجة كبيرة في الانظمة المائية . ومع ان هناك امكانية لوجود سيانيد الهيدروجين على شكلين توتومرين (tautomeric forms)



لكنه لا تتوفر الالبيانات التي يمكنها ان تفترض وجود ايسو- سيانيد الهيدروجين .

يتشابه ايون السيانيد الكترونياً مع احادي اوكسيد الكربون . ولما كان ايوناً سالب الشحنة . فانه يمثل قاعدة لويس افضل لمنح الكترونات سكما من احادي اوكسيد الكربون . وهكذا . تكون كثير من ايونات الفلزات الانتقالية مركبات معقدة مع ايون CN^- . يكون ايون السيانيد : في الغالب : مركبات تتشابه بنائياً مع مركبات الهاليدات المماثلة .

يمكن تحضير سيانيد الصوديوم . الذي يعد مادة تجارية مهمة من اندماج سياناميد الكالسيوم مع الكربون وكاربونات الصوديوم :



ويحضر سياناميد الكالسيوم بدوره من تسخين كارييد الكالسيوم مع التتروجين عند درجة 1100 م تقريباً :



وهكذا . يحتاج التحضير التجاري لسيانيد الصوديوم الى حجر الكلس (limestone) والكربون والتتروجين .

تمثل هاليدات السيانوجين مركبات تحتوي على ذرة هالوجين مرتبطة بالجذر الحر

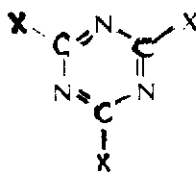
للسيانوجين - XCN - وهي مركبات تساهمية طيارة بدرجة معتدلة (يغلي FCN عند درجة 46 م° : ينصهر ClCN عند درجة 6.9 م° ويغلي عند 13 م° : وينصهر BrCN عند 51.3 م° ويغلي عند 61.3 م° : وينصهر ICN عند 146 م°) وقابلية ذوبان معتدلة في الماء . تحضر جميع هذه الهاليدات باستثناء FCN من تفاعل الهالوجين مع سيانيدات الفلزات القلوية :



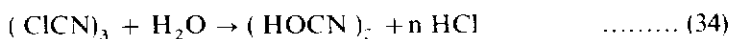
ويحضر فلوريد السيانوجين بتسخين فلوريد السيانيك (FCN)₃ الى درجة 1300 م° تقريباً :



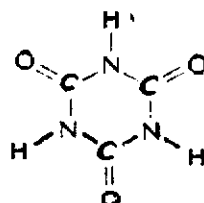
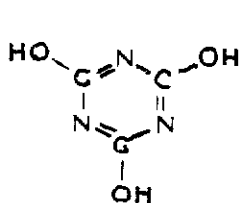
تشكل هاليدات السيانوجين جزئيات خطية تتبلر لتكون بنيات ثلاثية البلورة تحتوي على حلقات غير متجانسة (14) .



عند التحلل المائي لككلوريد السيانوجين ثلاثي البلورة (Cl = X, 14) يتكون حامض السيانوريك (Cyanuric acid) :



الذي يمكن ان يوجد على شكلين (15), (16) . يظهر تحليل الاشعة السينية لحامض السيانوريك انه يأخذ البنية (16) . لكن ايسترات كلا الشكلين معروفة .



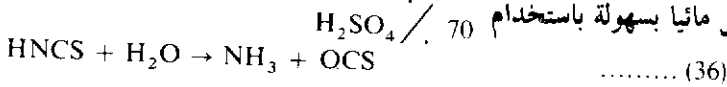
يتكون حامض الايسوسيانيك (isocyanic acid) ، درجة الانصهار 86.8 م° ودرجة الغليان = 23.5 م°) عند امرار حامض السيانوريك خلال انبوبة ساخنة ، يتحول الناتج تلقائياً الى حامض السيانوريك . تمثل المادة حامضاً ضعيفاً ، تتحلل محاليله المائية بسرعة لتعطي الامونيا وثنائي اوكسيد الكربون . نظرياً ، قد يوجد حامض الايسوسيانيك



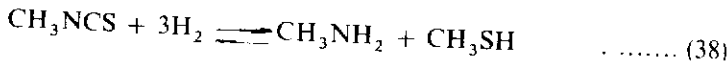
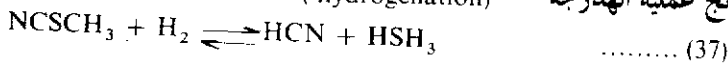
على تشكيلين توتمرين :
..... (35)

لكن الانبثات عن وجود NCOH او مشتقاته ضعيفة . ولا يمكن تمييز الايسوسيانات الفلزية (metallic isocyanates) عن السيانات (cyanate) لاحتواء كلا النوعين من المركبات على الايون CNO^- . يمكن تحضير السيانات الايونية من السيانيدات (cyanides) المماثلة بالاكسدة مع PbO_2 عند درجات حرارة عالية .

ويحضر حامض الايسوثايبوسيانيك (isothiocyanic acid) HNCS من فعل KHSO_4 على KSCN . تتبلر المادة التي تكون على شكل غاز عند درجة حرارة الغرفة في الحالة السائلة . يكون حامض الايسوثايبوسيانيك في المحلول المائي حامضاً قوياً لكنه يتحلل مائياً بسهولة باستخدام



على عكس حامض الايسوسييانيك . يمتلك حامض الايسوثايبوسيانيك مشتقات معروفة ترتبط من جهة ذرة الكبريت وذرة التروجين . مثل CH_3SCN (درجة الغليان = 132 م) و CH_3NCS (درجة الغليان = 188 م) . تشير الخواص الكيميائية والفيزيائية لمثل هذه الايسومرات الى اختلاف موقع ارتباط المجموعة المعوضة ، كما هو الحال لنواتج عملية الهدرجة (hydrogenation)

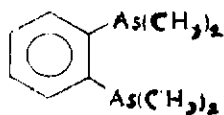


4- المشتقات الهالوجينية

بصورة عامة ، تشرح مشتقات الكربون الهالوجينية بالتفصيل في كتب الكيمياء العضوية . لكن هناك عدداً من النواحي لكيمياء مثل هذه المركبات تعود الى الشرح المبين في هذا الكتاب .

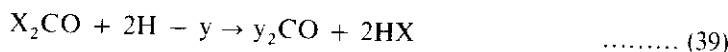
تمثل مركبات رباعي هاليدات الكربون مركبات تماهية لها الخواص النموذجية المتوقعة لمثل هذه المواد . يكون رباعي فلوريد الكربون (درجة الانصهار = 185- م ودرجة الغليان = 128- م) مستقراً بدرجة ملحوظة ، لكن رباعي بروميد الكربون (درجة الانصهار = 93 م ودرجة الغليان = 190 م) ورباعي يوديد الكربون (درجة الانصهار = 171) يتفككان بالتسخين ، ويكون رباعي كلوريد الكربون (درجة الانصهار = 23- م ودرجة الغليان = 76 م) مستقراً بدرجة متوسطة . يتفق النتائج

العام لاستقرار مركبات رباعي هاليدات الكربون باعي هاليدات الكربون بزيادة الوزن الجزيئي مع تناقص طاقة آصرة كاربون - هالوجين . يمكن استعمال رباعي كلوريد الكربون عاملاً لادخال الكلور (chlorinating agent) . كما لوحظ عند استعماله لتحويل الاكاسيد الفلزية الى الكلوريدات المماثلة . تدخل هاليدات الكربون في تفاعلات ازاحة غير اعتيادية مع بعض قواعد لويس ثنائية القاعدة . مثل اورثوفينيلين بس ثنائي مئيل ارسين [O - phenylene bisdimethylarsine, (17)] الذي يشار اليه احياناً بالاختصار diars . لتكون مركبات بلورية بيضاء لها المكونات النسبية $[C(diams)_2]X_4$, $[C(diams)H_3]X_2$. يفضل كتابة صيغ هذه المركبات على شكل مشتقات ايونية للكربون ازاحت فيها ايونات الهاليد بقاعدة متعادلة . تختزل هاليدات الميثان بأملح الكروم الثنائي الموجب في محاليل الاستون المائية لتكون مركبات مستقرة في الهواء تحتوي على ايونات موجبة من نوع $(Br, Cl = X)(CH_nX_{3-n})Cr^{+2}$



تمثل هاليدات الكربونيل (carbonyl halides, X_2CO) (I, Br, Cl, F = X) الهاليدات الحامضية لحامض الكربونيك . وتعرف ايضاً مشتقات الهالوجين الممزوجة مثل ClFCO . ان جميع هذه المركبات مستوية . يكون فيها طول آصرة C - O اقصر (1.13 - 1.17 انكستروم) مما هي عليه في الاستون (1.24 انكستروم) . وبذلك يفترض ان رتبة آصرة O - C في هذه المركبات اكبر من 2 .

كما في حالة معظم الكلوريدات الحامضية . تكون هاليدات الكربونيل غير مستقرة بالنسبة للماء وتتفاعل مع المواد الحاوية على بروتونات حامضية . مثل الكحولات والامينات :



ب- السليكون والجرمانيوم والقصدير والرصاص :

1- السليسيديات (Silicides) :

كما في حالة الكاربون . يكون السليكون عدداً كبيراً من المركبات الثنائية مع العناصر الفلزية . ومن الصعب غالباً فهم الصيغ الأولية لهذه المواد بدلالة اعتبارات التكافؤ لاعتيادية . تظهر بعض السليسيديات بنى السبائك النموذجية حيث توجد ذرات السليكون المنفردة . وفي السليسيديات الغنية بالفلز من هذا النوع . تأخذ ذرات السليكون المنفردة مواقع عالية التناقص . على سبيل المثال . تمتلك كل ذرة سليكون في المركب Mo_3Si اثنتي عشرة ذرة من الموليبدنيوم على شكل مجاورات اقرب تقع على بعد 2.73 انكستروم . اما في السليسيديات الغنية بالسليكون . مثل $TiSi_2$ تكون الذرة الفلزية محاطة بذرات السليكون .

هناك صنف عام ثان من السليسيديات تكون فيه مسافات $Si - Si$ قريبة من قيمتها في عنصر السليكون (2.35 انكستروم) مما يفترض اهمية تداخلات سليكون-سليكون في هذه المركبات . وفي الامثلة المعروفة من هذا النوع توجد مجاميع السليكون على شكل وحدات Si_2 (U_3Si_2) . سلاسل (USi) . شبكات سداسية مستوية ($\beta - USi_2$) . طبقات متجمعة ($CaSi_2$) وشبكات في الابعاد الثلاثة ($\alpha - USi_2$) .

2- مركبات الاوكسجين والكبريت :

تختلف اكاسيد هذه العناصر بصورة واضحة في مميزاتها وخواصها الكيميائية عن اكاسيد الكاربون التي توجد على شكل نوعيات جزئية منفردة . في حين تكون جميع اكاسيد السليكون والجرمانيوم والقصدير والرصاص جزئيات عملاقة تغلب على اواصرها الصفة التساهمية . او مركبات ايونية .

1- الاكاسيد الثنائية :

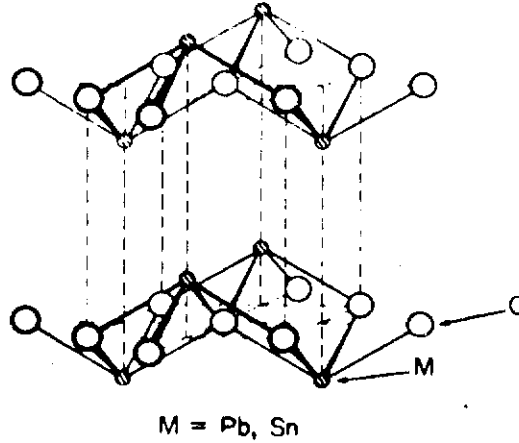
تعرف مركبات الاوكسجين الثنائية من النوع MO ($Pb, Sn, Ge, Si = M$) يمكن تحضير SiO و GeO باختزال ثنائي الاوكسيد مع العناصر عند درجات حرارة عالية :



..... (40)

M = Si (1450) , Ge (800)

يحضر اوكسيد القصدير الثنائي من تحفيف هيدروكسيد القصدير الثنائي وينتج اوكسيد الرصاص الثنائي عن تسخين الفلز في الهواء . يتواجد PbO على شكلين بلوريين : شكل - β الاصفر الذي يتحول الى شكل - α الاحمر عند درجة 500 تقريباً . يمتلك كل من $\alpha - \text{PbO} \cdot \text{SnO}$ البنية الطبقيّة غير الاعتيادية المبيّنة في الشكل (11 - 12) حيث ترتبط الذرة الفلزية بأربع ذرات اوكسجين لتكوّن الهرم رباعي الجوانب . وتكوّن هذه الاهرام شبكة داخلية مغلقة من خلال جسور الاوكسجين



شكل 11 12 بنية كل من $\alpha - \text{PbO} \cdot \text{SnO}$

تعد الاكاسيد الاحادية للعناصر الخفيفة في هذه العائلة عوامل مختزلة جيدة . فمثلاً . عند درجات الحرارة العالية يختزل SiO البخار (410 م) وثنائي اوكسيد الكربون (500 م) وثنائي اوكسيد الكبريت (800 م) وكاربونات المغنيسيوم (1350 م) وكذلك Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . وبصورة عامة . تتناقص قوة الاختزال في هذه المواد مع زيادة الوزن الجزيئي .

مع ان SiS ليس معروفاً . لكنه تم تحضير الكبريتيدات الثنائية للجرمانيوم والقصدير والرصاص (MS) . اذ يمكن ان تحضر هذه المواد بترسيب الايون الثنائي

الموجب من المحلول المائي باستخدام H_2S



M = Pb, Sn

او من تفاعل الكبريتيدات العالية :



او بتفاعل العناصر مباشرة :



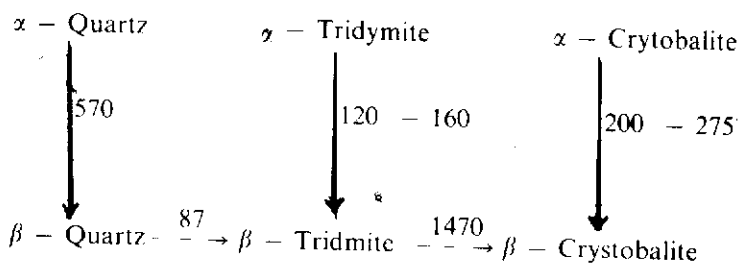
M = Sn, Pb

تكون الكبريتيدات الاحادية مواد صلبة ملونة تتبلور لتعطي بنية كلوريد الصوديوم المنتظمة او المنحرفة قليلاً .

ب - مشتقات الاوكسجين الرباعية :

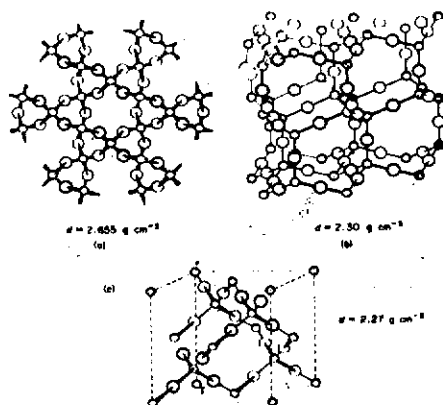
تتميز الاكاسيد الرباعية لهذه العناصر باختلاف خواصها الكيميائية والفيزيائية مقارنة مع ثنائي اوكسيد الكربون الذي يعد غازاً تحت الظروف الاعتيادية ويمثل الاوكسيد الجاف لحامض واحد فقط . على عكس ذلك . تكون العناصر الاخرى في هذه العائلة الاكاسيد الرباعية التي تظهر بنيات مستمرة في الابعاد الثلاثة . وتنتج في حالة السليكون سلسلة واسعة من المشتقات الحامضية . بتطبيق قواعد نسبة نصف القطر على هذه السلسلة من الاكاسيد . يتضح ان SiO_2 يجب ان يتبلور ليعطي بنية رباعية التناسق . في حين ينبغي ان يكون كل من PbO_2 . SnO_2 في بنيات سداسية التناسق (بنية الروتيل) . وتشير نسبة نصف القطر لثنائي اوكسيد الجرمانيوم القريبة من القيمة 0.41 انه يمكن لهذا الاوكسيد ان يأخذ البنية الرباعية او السداسية . ومع ان نسبة نصف القطر تفترض تكون البنية من نوعيات ايونية (O^{2-} . M^{+4}) لكن ذلك لا يعني ان التأصر في هذه الاكاسيد ايوني كلياً . وفي الحقيقة توصف الاواصر بدلالة التأصر التساهمي الاعتيادي الذي يمتلك كمية ملموسة من الخاصية الايونية .

عند الضغط الجوي الاعتيادي يوجد ثنائي اوكسيد السليكون (الذي يسمى سليكا) على ثلاثة اشكال بلورية تكون مستقرة في خلال معدلات حرارية متميزة . وبين الشكل (12 12) العلاقة بين هذه الاشكال .



شكل 12 12 درجات الحرارة التي تكون عندها الاشكال الستة للسليكا مستقرة .

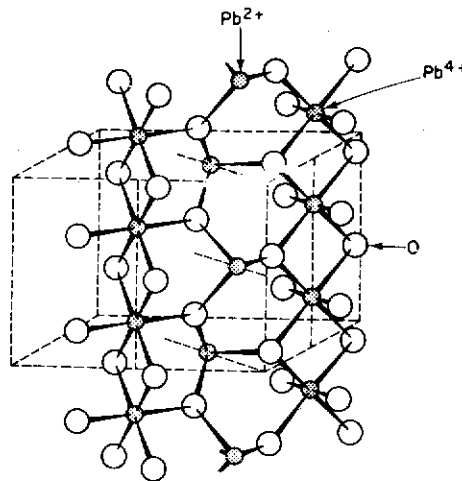
تتكون بنيات الكوارتز (Quartz) والتريديميت (tridymite) والكريستوباليت (Cristobalite) من وحدات SiO_4 رباعية السطوح التي تربطها جسور من ذرات الاوكسجين . لكن ترتيب اشكال رباعي السطوح تختلف في كل شكل . ففي شكل SiO_2 الموجود عند درجات الحرارة الواطئة (الكوارتز) تترب اشكال رباعي السطوح لتكون سلاسل حلزونية (helical chains) مستمرة خلال البلورة . كما هو مبين في الشكل (12 - 13 a) . تكون اشكال السليكا التي توجد عند درجات الحرارة العالية أقل كثافة من الكوارتز وذات بنيات مفتوحة بدرجة اكثر . كما هو مبين في الشكل (12 - 13 b , c) تكون بنية الكريستوباليت المكعبة من نوع الزنكلند . لكنه يعني التذكرا انه في بنية الزنكلند تأخذ ذرات الكبريت الرص المحكم المكعب مع اشغال ذرات الزنك لفتحات رباعي السطوح . اما في بنية



شكل 13 12 البنات البلورية النموذجية : (a) الكوارتز ، (b) تريديميت ، (c) كريستوباليت

الكريستوباليت التي لاتمثل بنية الرص المحكم . فان ذرات السليكون تشغل الجهات التي تتطابق مع مواقع الرص المحكم المكعبي وتقع ذرات الاوكسجين عند نقاط الارتباط مع فتحات رباعي السطوح . ويتشابه ترتيب الذرات في بنية التريديميت مع الترتيب في بنية الفورتزيت (wurtzite)

يوجد ثنائي اوكسيد الجرمانيوم على شكلين . يتبلور الشكل المستقر تحت درجة 1033 م (درجة الانصهار = 1086 م) يعطي بنية الروتيل . وفوق درجة 1033 م تكون البنية رباعية التناسق الشبيهة بالكوارتز مستقرة (درجة الانصهار = 1116 م) . ويتبلور كل من PbO_2 ، SnO_2 يعطيا بنية الروتيل . يكون الرصاص اوكسيد ذا عدد اكسدة وسطي . Pb_3O_4 (الرصاص الاحمر) لكن بنية وخواص هذا المركب الميئة في الشكل (12 - 14) تفترض الصيغة $PbO_2 \cdot 2PbO$. تبين البنية البلورية لهذا المركب سلاسل من اشكال PbO_4 ثمانية السطوح مشتركة بزوايا متعاكسة . وترتبط السلاسل المتوازية بذرات الرصاص محاطة بذرات الاوكسجين المرتبة هرمياً . وهكذا . يكون لذرات الرصاص سداسية التناسق محيطاً مشابهاً لمحيط PbO_2 في حين تشابه ذرات الرصاص ثلاثية التناسق محيط PbO الميئن في الشكل (11 - 12)



شكل 12 - 14 تبينة البلورية لأكسيد Pb_3O_4

هناك اثباتات قليلة عن وجود مركبات الهيدروكسيد ذات الصيغة $M(OH)_2$.

ومن المحتمل ان يكون الوصف الافضل لمعظم المواد المعروفة على انها هيدروكسيدات باعطائها صيغة الاكاسيد المائية ($MO_2 \cdot nH_2O$) . تتناقص حامضية مركبات ثنائي اوكسيد لعناصر هذه العائلة مع زيادة الوزن الجزيئي . وهكذا . يمتلك SiO_2 خواصاً حامضية ويكون المحلول المائي لثنائي اوكسيد الجرمانيوم حامضياً ضعيفاً جداً . في حين يظهر كل من PbO_2 . SnO_2 الخواص الامفوتيرية .

ج- الايونات السالبة الاوكسجينية (oxyanions) .

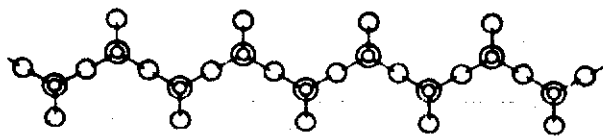
يمكن تصنيف السليكات (المشتقات الفلزية لحامض السيليك H_2SiO_4 . الافتراضي) الى مواد قابلة الذوبان في الماء او مواد غير قابلة الذوبان في الماء تمتلك السليكات القابلة للذوبان في الماء التركيب $aM_2O \cdot bSiO_2 \cdot cH_2O$. اذ تمثل M فلزاً قلويّاً . وتمثل السليكات غير القابلة للذوبان في الماء خامات موجودة طبيعياً . يحضر النوع الاول من السليكات بدمج نسب متغيرة من السليكا مع كاربونات الصوديوم عند درجة 1300 تقريباً . ومن بين المركبات البلورية التي تم تشخيصها

من هذا النوع : Ni_2SiO_3 (صوديوم ميتاسليكات) و $Na_2Si_2O_5$ (صوديوم ثنائي سليكات) و Na_4SiO_4 (صوديوم اورثو سليكات) و $Na_6Si_2O_7$ (صوديوم بايروسليكات) . اضافة الى $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 6, 8, 9$) . تتكون السليكات التي توجد في الطبيعة من مركبات ذات شبكات واسعة تحتوي على روابط مختلفة بين وحدات SiO_4 الموجودة . الاورثوسليكات (orthosilicates) :
توجد وحدات منفردة من SiO_4 في المركبات مثل $(M)M_2SiO_4$ ايوناً فلزياً ثنائي التكافؤ مثل المغنيسيوم والمنغنيز او الحديد) التي تمثل املاحاً لحامض الاورثو سيليك . تتجمع وحدات SiO_4 حول الايون الموجب لتعطي ترتيباً سداسي التناسق . كما في حالة Be_2SiO_4 . ونظراً لكون الايون الموجب صغيراً . يؤدي تجمع وحدات SiO_4 الى ترتيب رباعي التناسق للايون الموجب . ومن الاوصاف الاخرى لبنيات الاورثوسليكات . ترتيب بنية الرص المحكم المسدسي لذرات الاوكسجين مع اشغال ذرات السليكون لنصف فتحات رباعي السطوح (مكونة وحدات SiO_4) واشغال ايونات الفلز الثنائي الموجب (مثل المغنيسيوم او المنغنيز او الحديد) فتحات ثماني السطوح . اما اذا كان الايون الفلزي صغيراً بدرجة كافية (مثل Be^{2+}) فانه يشغل النصف الآخر من فتحات رباعي السطوح .

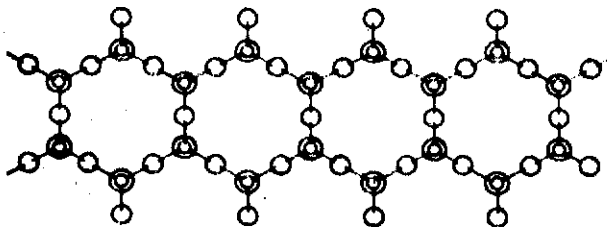
هناك كثير من الخامات التي تمتلك بنية الاورثوسيليكات الاساسية . فمثلا .
 للاوليفين (olivine) الذي يمتلك الصيغة العامة $9 Mg_3 SiO_4 \cdot Fe_2 SiO_4$ بنية $Mg_2 SiO_4$ لكن ذرة واحدة من بين كل عشر ذرات من الحديد تشغل فتحات ثماني السطوح . تمثل الكارنيتات (garnets) مجموعة من الاورثوسيليكات لها الصيغة العامة $(Ca^{+2} = M) M_3 Mh_2 (SiO_4)_3$ او $M \cdot Fe^{+2} Mg^{+2}$. تتجمع وحدات SiO_4 حول M لتعطي التناسق الثماني وحول M' لتعطي التناسق السداسي .
 $(Fe^{+3}, Cr^{+3}, Al^{+3} =$

1- السيليكات المتسلسلة (chain silicate) :

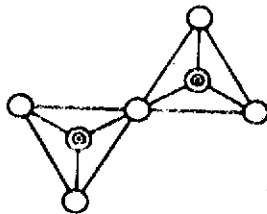
يبين الشكل (12 15) النوعين المعروفين لبنية السيليكات المتسلسلة . تتكون



(a)



(b)



(c)

شكل 15 12 ايونات السيليكات السالبة المتكونة من وحدات SiO_4 رباعية السطوح المشاركة (a) بزواية واحدة لتكوين السلسلة او (b) بزوايتين لتكوين سلسلتين ايون $(c) Si_2 O_7^{2-}$ ابط السيليكات المكثفة .

السلاسل البسيطة ذات التركيب $(\text{SiO}_3)^{2-}$ من وحدات SiO_4 رباعية السطوح المرتبطة لتعطي سلاسل لانتهائية . تمتلك الميتاسيليكات المحضرة (غير الطبيعية) مثل Li_2SiO_3 ، Na_2SiO_3 بنية متسلسلة لانتهائية للأيونات السالبة . كما للخامات المصنفة على انها بايروكسين (Pyroxene) MgSiO_3 : enstatite ، $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$: diopside ، $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$: spodumene ، $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$: jadeite .

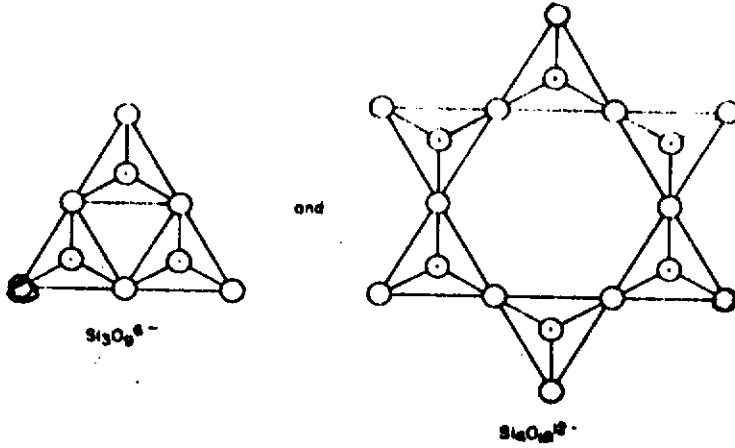
يرتبط السلاسل في هذه البنيات - بأيونات موجبة تقع فيما بينها بحيث تأخذ العدد التناسقي المناسب . فمثلا . ترتب السلاسل في MgSiO_3 لتعطي لأيون Mg^{+2} العدد التناسقي السداسي . لكن عند استبدال أيون Mg^{+2} بأيون أكبر مثل Ca^{+2} . كما في $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. ترتب السلاسل لتعطي أيون Ca^{+2} العدد التناسقي الثماني .

تشتمل البنية المتسلسلة اللانتهائية الأخرى الشائعة الميئة في الشكل (12 - 15) على سلسلة مزدوجة من وحدات SiO_4 المرتبطة عرضياً بحيث تشارك كل وحدة SiO_4 أخرى اثنتين من ذرات الأوكسجين الأربعة . تعرف هذه البنيات للصف من الخامات المسماة amphiboles الحاوية على أيونات سالبة لها التركيب $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$. تعمل الأيونات الموجبة الموجودة في مثل هذه الخامات على ربط السلاسل المزدوجة المتجاورة بعضها مع البعض الآخر بأخذها للعدد التناسقي المناسب باستخدام ذرات الأوكسجين غير الجسرية في السلاسل . تعد خامات الاستتوز المختلفة amphiboles .

هناك عدد قليل من السيليكات المعروفة تتكون من سلسلة واحدة قصيرة . فمثلاً . توجد في بنيات $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ والهيميمورفيت (hemimorphite) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. تتكون هذه الأيونات السالبة من وحدتي SiO_4 رباعيتي السطوح المشتركة بالزوايا (الشكل

2- السيليكات الحلقية (cyclic silicates) :

نظراً . يمكن ان يوجد عدد كبير جداً من السيليكات الحلقية بحيث تشارك وحدة SiO_4 الأولى في السلسلة بذرة أوكسجين مع الوحدة الأخيرة . لكن هناك اثنين فقط من الأيونات السالبة الحلقية مبيئة في الشكل (12 - 16) . يوجد $\text{Si}_3\text{O}_6^{4-}$ في $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (benitoite) ، $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Catapleite) ، $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (diopside) . وتوجد البنية الحلقية في $\text{B}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{18}$ (emerald) .



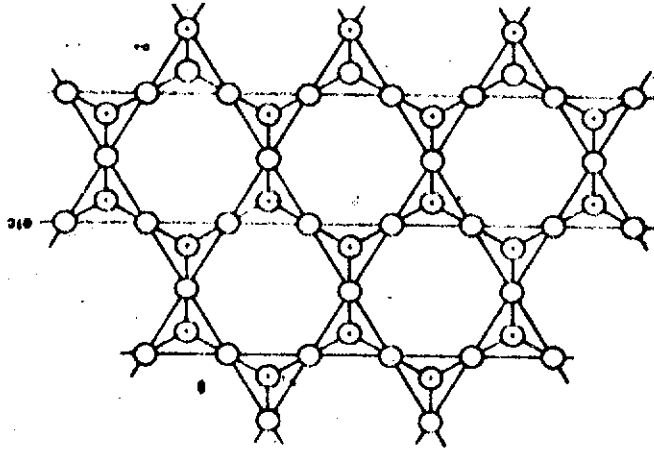
شكل 16 12 السليكات الحلقية المكونة من وحدات SiO_4 رباعية السطوح تشترك بذرتي اوكسجين (أ) يمثل $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{4-}$ اصفرحقات السليكات (ب) $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{4-}$ ايون السليكات الحلقي الشائع.

(her) . تترتب حلقة الايونات السالبة على شكل صفائح . تقع الذرات الفلزية بين الصفائح لتربط حلقات الصفائح المختلفة معاً . وعند وجود ايونات موجبة كبيرة فانها تكون سداسية التناسق في benitoite . وتكون الايونات الموجبة الصغيرة مثل ايون Be^{+2} رباعية التناسق .

3- السليكات الطباقية (Layer silicates) :

عندما تشترك كل وحدة SiO_4 رباعية السطوح بثلاث ذرات اوكسجين مع وحدة رباعي السطوح المجاورة تتكون بنية من صفائح لانهاية مبينة في الشكل (12 - 17) لها التركيب $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ يعد ترتيب الصفائح في المركبات الحاوية على وحدة $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ الاولية اكثر هذه البنيات شيوعاً علماً بأنه تم حديثاً فصل ايون منفرد يمتلك هذه النسب المكونة في المركب $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \text{Si}_2 \cdot 8.7 \text{H}_2\text{O}$. يمثل $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{4-}$ الايون السالب في هذه المادة الذي يظهر الترتيب المشوري لذرات السليكات . يمتلك كل واحد ثلاثة ذرات اوكسجين جسرية وواحدة نهائية .

يوجد ترتيبان ممكنان لذرات الاوكسجين المكونة لوحدة SiO_4 في الصفائح : يمكن لجميع ذرات الاوكسجين ان تأخذ اتجاه واحد في الصفحة . او يمكن لنصفها ان تأخذ أحد الاتجاهات وتأخذ النصف الاخر الاتجاه المعاكس . تظهر كثير من السليكات والمركبات الحاوية على سليكات الالمنيوم (aluminosilicates) .



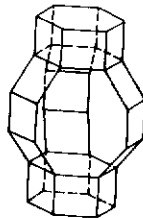
شكل 12-17- عند اشتراك الوحدات SiO_4 بثلاثة ذرات اوكسجين تتكون صفائح لانتهائية.

حيث استبدل السليكون بايون موجب مناسب . هذه البنية الطبقية . تعمل الايونات الموجبة التي تقع بين هذه الصفائح اللانتهائية على ربطها معاً بقوى الكترولستاتيكية ضعيفة نسبياً . من الخامات التي تأخذ هذه البنية الطبقية ، الكاولينات
 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ والباودر . $[\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2]$ والمايكات (micas) .

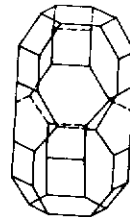
4- السليكات ثلاثية الابعاد (three - dimensional silicates) :

اذا شاركت كل وحدة SiO_2 رباعية السطوح بجميع زواياها . تكونت شبكات في الابعاد الثلاثة . يعطي استبدال السليكون بالالمنيوم ايونا سالبا لكون العدد الذري للالمنيوم اقل بواحد عن العدد الذري للسليكون . وتمثل $[\text{AlSi}_n\text{O}_{2(1+n)}]^{-1}$ الصيغة العامة لمثل هذه البنيات . من الامثلة على ذلك الصخور البركانية التي يمثل الفيلدسبار (feldspars) المكون الاساس لها وهو عبارة عن سليكات الالمنيوم ذات الابعاد الثلاثة . من انواع الفيلدسبار النموذجية : (orthoclase) KAlSi_3O_8 . (albite) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. (Celsian) $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. (anorthite) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

تعد الزيولايتات (Zeolites) من الاصناف الاكثر اهمية لسليكات الالمنيوم . على عكس الفيلدسبار . لهذه المواد بنيات مفتوحة اكثر تسمح لها بامتصاص السوائل والغازات بسهولة . بصورة عامة . تعرف ثلاث عوائل من الزيولايتات : في النوع الاول للزيولايت . ترتبط وحدات SiO_4 . AlO_4 رباعية السطوح في شبكات مفتوحة ثلاثية الابعاد حيث تكون الحلقات الرباعية والسداسية هي السائدة . كما هو مبين في الشكل (12-18) . ومن امثلة هذا الصنف Chabzite:



(a)



(b)

شكل 12 18- اعتماداً على التركيب . يمكن تحضير الزيولايت بفجوات ذات حجوم مختلفة (أ) gemelinite

($\text{Na}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) germelinite . ($\text{Na}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ..
 ($\text{CaMgNa}_2\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) erionite

. اما المجموعتان الثانية والثالثة من الزينات فان بنيتها غير مفهومة جيداً .
 علماً انه ينبغي ان تحتوي على ايونات موجبة ضعيفة الارتباط يمكنها التبادل بسهولة .

د- الايونات السالبة الاوكسجينية للجرمانيوم والقصدير والرصاص

تشير المعلومات المتوفرة ان الايونات الاوكسجينية السالبة لهذه العناصر لا تشمل على الانواع البنائية الواسعة التي تظهرها السليكات . وبالرغم من حقيقة تناقص حامضية ثنائي الاكاسيد من زيادة العدد الذري ، لكن الجرمانيت (germanates) والسانيت (stannates) والبلميت (Plumbates) معروفة ، وقد تم فصل وتشخيص بلورات الميتاجرمانيت (M_2GeO_4) والاورثوجرمانيت (M_2GeO_3) بصورة عامة تمتلك هذه المركبات بنيت مشابهة لمركبات السليكون المماثلة . فالايون الحلقي $\text{Ge}_3\text{O}_9^{6-}$ يوجد في المركب (SiGeO_3) (انظر الشكل (12 - 16))

يتضح من صيغ المركبات مثل $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ انها مشتقات الفلزات القلوية لحامض الميتاستانيك H_2SnO_3 لكن الدراسات البنائية تشير الى ان مثل هذه المركبات تحتوي على القصدير سداسي التناسق ومن المفضل كتابة الصيغة على شكل $\text{K}_2[\text{Si}(\text{OH})_6]$ اذ يتبين من هذه الصيغة انعدام ماء التبلور وهناك مركبات معروفة ايضاً للبلميت تاخذ صيغاً مشابهة ، مثل $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] \cdot \text{K}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

المشتمل

3- المشتقات الهالوجينية :

باستثناء $\text{PbF}_4, \text{PbBr}_4, \text{PbI}_4$ تم تشخيص جميع الهاليدات الرباعية لهذه العناصر (الجدول (5 - 12)) ، وبعض من الهاليدات الممزوجة للسليكون SiF_3I ، SiFCl_2Br ، SiCl_2Br_2 وعند توفر مثل هذه القيم ، تشير البنيت الى ترتيب رباعي السطوح المتوقع حول الذرة المركزية . اذ يفترض ذلك استعمال الذرة المركزية اوربتالات sp^3 المهجنة لتكوين اواصر كما . على اية

حال ، يشير قصر الآصرة في حالة مشتقات الفلور والكلور ، كما هو مبين بالقيم في الجدول (6 - 12) . الى وجوب وجود شكل مامن تاصر باي

فمن المحتمل ان يتداخل اوربتال P المملوء (او المهجن) للهالوجين مع اوربتال d الفارغ في ذرة عنصر المجموعة الرابعة لينتج مكون $p\pi - d\pi$ في هذه الاواصر ويتضح من مسافات الآصرة الملاحظة لمشتقات الهالوجين الاثقل انها تقارب القيمة المتوقعة للاواصر الاحادية.

جدول 5-12 درجات الانصهار والغليان للمركبات الهالوجينية لعناصر المجموعة الرابعة

العنصر	F	Cl	Br	I
Si	- 77	- 70	5	120.5
درجة الغليان	- 65	57.6	153	290
Ge	-	- 49.5	26.1	144
درجة الغليان	*	86.5	186.5	-
Sn	-	- 33	30	143.5
درجة الغليان	705	114.1	293	343
Pb	-	- 15	-	-
درجة الغليان	-	105**	-	-

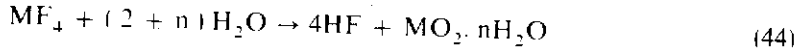
يتسامى • • • يتفجر

اضافة الى المشتقات رباعية الهالوجين البسيطة . يكون السليكون مركبات ثنائية المركز $(I, Br, Cl, F = X, Si_2X_6)$ ومشتقات الكلور التسلسلية Si_nCl_{4n} في حين تعطي الهالوجينات الثقيلة بنيات متفرعة . يتفاعل SiF_4 مع عنصر السليكون عند درجة 1150 م يعطي SiF_2 الذي يتكثف ليكون البوليمر $(SiF_2)_n$. وينتج عن تسخين المركب الاخير جميع مشتقات الفلور المشبعة التسلسلية الى $Si_{14}F_{30}$. من بين العناصر الاخرى في هذه العائلة ، يكون الجرمانيوم فقط هاليدات تحتوي على آصرة $(Ge_2Cl_6) Ge - Ge$.

جدول 12-6 - مقارنة اطوال الاصرة المحسوبة والتجريبية لبعض هاليدات عناصر المجموعة الرابعة .

Sn Cl ₄	GeCl ₄	SiCl ₄	GeF ₄	SiF ₄	
2.40	2.21	2.16	1.94	1.89	القيم المحسوبة
2.33	2.10	2.01	1.67	1.54	القيم التجريبية

تتحلل جميع المشتقات الهالوجينية مائياً بدرجات متفاوتة . وتكون سهولة التحلل المائي في هذه المركبات على عكس استقرار هاليدات الكربون المماثلة . ينتج ذلك بسبب غياب اوربتالات d واطئة الطاقة على الكربون التي تعمل في العناصر الثقيلة نقاط للتفاعل . تتفاعل رباعي فلوريدات السليكون والجرمانيوم مع الماء لتكوين مزيج من الاوكسيد المائي وحامض سداسي



اما بقية هاليدات السليكون الرباعية فانها تتحلل مائياً فقط (المعادلة 44) وذلك لان ايون الهاليد المتكون لا يكون قاعدة قوية بدرجة كافية ليعطي ايونات سداسي هالوسليكات (المعادلة 45) . ويتحلل كل من $GeBr_4$. $GeCl_4$ في المحلول المائي المخفف وبوجود حامض مركز (حوامض الهيدروهاليك) لتتكون نوعيات سداسية التناسق تحتوي على الهالوجين . مثل $[Ge(OH)_6 X_6]^{2-}$ (Br . Cl = X) . يدخل كل من $PbCl_4$. $SnCl_4$ تفاعلات مشابهة .

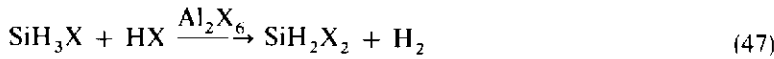
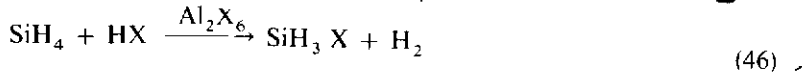
4- مشتقات الهيدروجين :

تصبح اواصر فلز - هيدروجين المشتملة على السليكون والجرمانيوم والقصد يروالرواص اقل استقراراً مع زيادة العدد الذري للفلز . اضافة الى تناقص القابلية على تكوين السلاسل حسب هذا الترتيب . وهكذا . فان مشتقات الهيدروجين لهذه العناصر تكون اكثر للسليكون . وقد حضر PbH_4 بكميات قليلة جداً فقط . تعرف هيدريدات السليكون والجرمانيوم ذات الصيغة العامة MnH_{2n-2} . المشابهة للالكانات . الى $n = 6$ للسليكون و $n = 9$ للجرمانيوم .

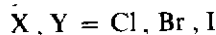
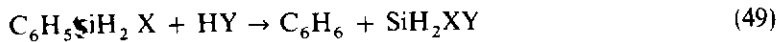
أ - السيلانات (Silanes) :

يمكن تحضير مزيج من السيلانات من تفاعل سليسد المغنسيوم (Mg_2Si) مع حامض الهيدروكلوريك او املاح الامونيوم في سائل الامونيا . ويتم الحصول على نواتج التحلل المائي عند معاملة Mg_2Si مع حامض الفسفوريك التي يمكن فصلها الى 21 مركباً باستخدام الكروماتوغرافي (chromatography) . تختزل مركبات السليكون الهالوجينية بسهولة باستخدام ليثيوم النيوم هيدريد . وهكذا . يعطي كل من Si_3Cl_8 . Si_2Cl_4 . $SiCl_4$ السيلانات المماثلة عند معاملتها مع هذا العامل . علاوة على ذلك . تختزل آصرة سليكون - هالوجين في هاليدات السليكون العضوية مثل $RSiCl_3$. R_2SiCl_2 . R_3SiCl الى الهيدريد المماثل . كذلك يعمل ليثيوم النيوم هيدريد على اختزال مركبات سليكون - اوكسجين ليعطي السيلانات . فمثلا . $Si(OC_2H_5)_4$ يعطي SiH_4 .

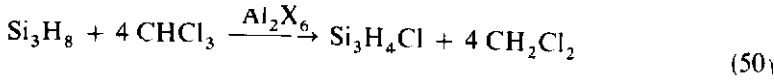
يوجد كثير من السيلانات الهالوجينية المعروفة . فقد تم تشخيص المشتقات الهالوجينية للسيلان الاحادي ذات الصيغة العامة $SiHX_3$. SiH_2X_2 . SiH_3X (I . Br . Cl . F = X) و $SiHCl_2F$. يمكن الحصول على السيلانات الهالوجينية من تفاعل هاليدات الهيدروجين مع السيلان بوجود هاليد الالنيوم عاملاً مساعداً :



تشتمل الطريقة المناسبة لتحضير السيلانات الهالوجينية على انشطار آصرة $Si - C$ باستخدام هاليد الهيدروجين ، وتستهمل ، في الغالب ، سيلانات الفثيل في هذا التفاعل الذي يحدث عند درجة حرارة الغرفة :



ويمكن الحصول على اسيلانات الهالوجينية العالية بتفاعل السيلان مع الكلوروفورم :



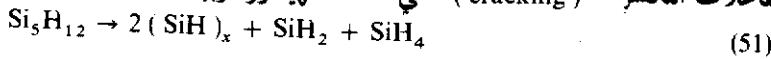
جدول 12-7 درجات الانصهار والغليان لبعض هيدريدات السليكون والجرمانيوم .

هيدريد السليكون		درجة الانصهار		درجة الغليان		هيدريد		الجرمانيوم	
م	م	م	م	م	م	م	م	م	م
- 90	- 165	GeH ₄	-111.9	... - 185	SiH ₄				
+ 29	- 109	Ge ₂ H ₆	-14.5	-132.5	Si ₂ H ₆				
+ 110	- 106	Ge ₃ H ₈	+ 52.9	- 117.4	Si ₃ H ₈				
			+ 107.4	- 84.3	Si ₄ H ₁₀				

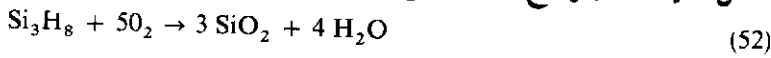
تمثل السيلانات بمركبات عديمة اللون طيارة (الجدول 12-7) ذات خواص

مميزة للمواد التساهمية . تشتمل هذه السيلانات على ذرات السليكون المرتبطة على شكل رباعي السطوح ومن المحتمل ان تحتوي السيلانات الثقيلة على سلاسل من السليكون ، يوجد كل من Si₅H₁₂ ، Si₄H₁₀ على شكلين ايسومرين . يحتمل ان

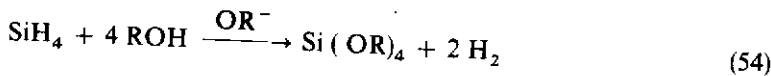
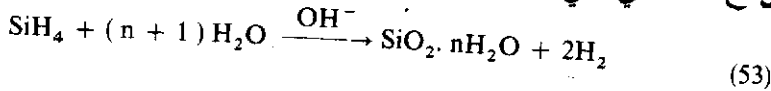
يكون احدهما سلسلة مستقيمة والآخر سلسلة متفرعة . يكون الاستقرار الحراري للسيلانات اقل مما هو عليه لمركبات الكربون المماثلة ، اذ تنفكك جميع السيلانات عند درجة حرارة اعلى من 500 م الى الهيدروجين والسليكون وتحت هذه الدرجة تتكون نواتج مشابهة لتفاعلات التكسر (cracking) في سلسلة الهيدروكربونات .



تدل هيدريدات السليكون غير الطيارة (SiH)_x مواد صلبة ذات لون بني فاتح متبلرة تتفاعل السيلانات بقوة مع الاوكسجين :



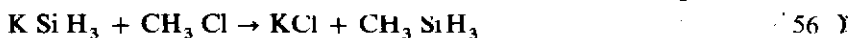
لكنها لا تتفاعل مع الماء النقي . في وجود قاعدة تمذوب او اصر Si - H بسرعة :



مع ان ذرات الهيدروجين في السيلانات تظهر خواص الهيدريد . فقد امكن الحصول على سيليل البوتاسيوم : KSiH_3



حيث يدخل في تفاعلات مميزة لأيون SiH_3



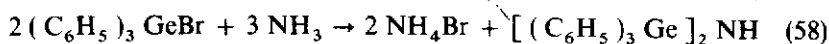
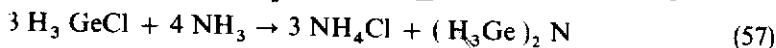
وقد حضرت املاح مشابهة للفلزات القلوية الاخرى . كما هو متوقع ، تعد السيلانات عوامل مختزلة قوية ، تختزل KMnO_4 الى MnO_2 ، Fe^{+3} ، Fe^{+2} ، Cu^{+2} ، Ag^+ الى عنصريهما و Hg^{+2} الى Hg^{+2} .

ب- الجرمانات (Germanes)

يمكن تحضير هيدريدات الجرمانيوم بطريقة مشابهة لتحضير السيلانات . يتفاعل جرمانيد المغنيسيوم ، Mg_2Ge ، مع الحامض او المحاليل الحامضية في سائل الامونيا لاعطاء مزيج من الجرمانات ومع ان الاعضاء الخفيفة في هذه السلسلة تم تشخيصها بصورة جيدة ، فان هناك اثباتات تشير الى الحصول على هيدريدات عالية مثل ثماني الجرمانات . يمكن تحضير احادي الجرمان (monogermane) عن اختزال GeCl_4 مع LiAlH_4 او $\text{Li}(\text{t-BuO})_3\text{AlH}$ في رباعي هيدروفوران ، وقد أستعمل NaBH_4 ايضاً عاملاً مختزلاً في المحاليل المائية . يعطي تدوير احادي الجرمان عند ضغط 0.5 جو خلال التفريغ الكهربائي الساكن (silent electrical discharge) مزيجاً من الجرمانات ، اذ يحتوي ناتج التفاعل النموذجي على : 20 % ثنائي الجرمان ، 30 % ثلاثي الجرمان ، 6 % رباعي الجرمان ، 0.4 % خماسي الجرمان 0.12 % ، سداسي الجرمان 0.1 % ، سباعي الجرمان و 0.04 % ثماني الجرمان وقد تم فصل وتشخيص ايسومرات كل من Ge_5H_{12} ، Ge_4H_{10} كذلك يمكن تحضير التحليل الكهربائي من اختزال GeO_2 عند القطب السالب في حامض H_2SO_4 المركز باستعمال اقطاب من الرصاص يحضر متعدد الجرمانات الحاوي على مجاميع المثل $[(\text{CH}_3)_{2n+2}\text{Ge}_n]$ يتفاعل $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ مع GeI_2 حيث تم تشخيص هذا النوع تصل الى $(\text{CH}_3)_{22}\text{Ge}_{10}$.

تعد الجرمانات الهالوجينية المعروفة قليلة نسبياً مقارنة بالسيلانات الهالوجينية ، وتعرف المشتقات الهالوجينية الاحادية $(\text{I}, \text{Cl}, \text{F} = \text{X}, \text{GeH}_3\text{X})$ والثنائية $(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl} = \text{X}, \text{GeH}_2\text{X}_2)$ والثلاثية (GeHCl_3) .

يمكن تحضير هذه المركبات من تفاعلات مشابهة لما هو مستعمل في تحضير السيلانات الهالوجينية. تتفاعل الجرمانات الهالوجينية مع الامونيا لتعطي الامينات المعوضة المطابقة:



كما تشير القيم في الجدول (7-12) تكون مركبات الجرمانات والجرمانات الهالوجينية طيارة اقل استقراراً من مشتقات السليكون المماثلة. وبالرغم من استقرارها الواطي فانها لاتأكسد بسهولة مقارنة مع السيلانات المماثلة، اضافة الى ذلك، تكون اصرة Ge-H اكثر استقراراً بالنسبة للتحلل المائي حتى بوجود قاعدة. يتفاعل الجرمان الاحادي مع محاليل فلز-امونيا لتكوين مركبات الجرمانيبل (germanyl) للفلزات القلوية (MGeH_3) التي تمتلك خواصاً كيميائية مشابهة للمركب K SiH_3 .

ح- الاستانان (Stannan) والبلمبان (Plumbane):

يعرف في الوقت الحاضر مركبان فقط من مركبات قصدير-هيدروجين الثنائية SnH_4 (درجة الانصهار = 52°C ودرجة الغليان = 150°C - والمركب غير المستقر Sn_2H_6). يُحضّر SnH_4 اولاً بكميات قليلة باذابة سبيكة Sn-Mg في الحوامض المخففة او بالتحليل الكهربائي لمحاليل H_2SO_4 الحاوية على القصدير باستخدام اقطاب من الرصاص. تشتمل الطريقة الافضل على اختزال SnCl_4 مع LiAlH_4 او SnCl_2 المائي مع NaBH_4 ويعطي التفاعل الاخير كميات قليلة من Sn_2H_6 . وقد حضر البلمبان بكميات قليلة جداً فقط بالتفاعلات التي تعطي هيدريدات العناصر الاخرى في هذه العائلة.

5- المشتقات العضوية الفلزية:

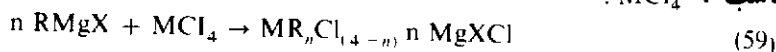
تكون جميع عناصر المجموعة الرابعة عدداً كبيراً من المشتقات العضوية R_4M ($\text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si} =$ التي تكون قسيرة نسبياً، وتعرف ايضاً المركبات الهالوجينية المعوضة ($\text{RMX}_3, \text{R}_2\text{MX}_2, \text{P}_3\text{MX}$) والمركبات الهيدروجينية المعوضة ($\text{R}_2\text{MH}_2, \text{R}_3\text{MH}$). RMH_3) يتناقص استقرارها واصر M-C و M-M مع زيادة الوزن الذري لعناصر المجموعة الرابعة، فمثلاً يتفاعل الكلور مع $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ و $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ليعطي نواتج تحتوي على مجاميع الكلور واثيل، وتبقى اواصر C-M بدون تغيير. من ناحية اخرى،

يعطي $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ النواتج $\text{ClGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ و $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ويتفاعل مركب القصدير المماثل بسرعة كبيرة ليعطي $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ ويتحول رباعي اثيل الرصاص كلياً وبسرعة الى المركب $\text{C}_2\text{H}_5\text{PbCl}_3$.

نشرح هنا ثلاثة انواع عامة من المشتقات العضوية الفلزية : مركبات رباعي الالكيل (R_4M) . الالكيلات الهالوجينية $(\text{RMX}_3, \text{R}_2\text{MX}_2, \text{R}_3\text{MX})$ وهيدريدات الالكيل $(\text{RMH}_3, \text{R}_2\text{MH}_2, \text{R}_3\text{MH})$:

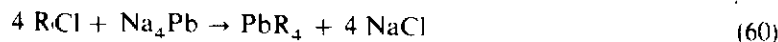
أ- رباعي الالكيل (etraalkyl) ورباعي الاريل (tetraaryl) :

يمكن تحضير مشتقات رباعي الالكيل ورباعي الاريل للسليكون والجرمانيوم والقصدير والرصاص من تفاعل معامل كربناترد او مركب الليثيوم العضوي الفلزي مع الهاليد المناسب . MCl_4 :



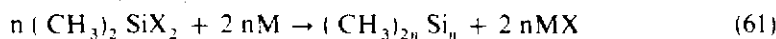
$\text{M} = \text{Si} . \text{Ge} . \text{Sn} . \text{Pb}$

ويمكن تحضير مشتقات رباعي اثيل الرصاص بتفاعل هاليد الالكيل مع سبيكة Na-Pb

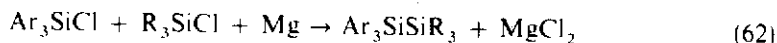


اذ تعد هذه الطريقة الاساس لانتاج رباعي اثيل الرصاص تجارياً .

تحضر المشتقات العضوية الفلزية المتسلسلة للسليكون من النوع $(\text{CH}_3)_{2n}\text{Si}_n$ ($n = 7, 6, 5$) بتفاعل $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ مع الفلزات القلوية :



ولا تمثل هذه المواد مركبات السليكون ثنائي التكافؤ لكنها تمتلك البنية الحلقية . وتعرف ايضاً المركبات ذات السلاسل المفتوحة مثل $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ ، $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$. ومن التفاعلات المهمة التي تحدث بين هاليدات ثلاثي اريل وثلاثي الكيل السليكون بوجود المشتقات . التفاعل الآتي :

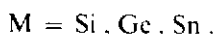
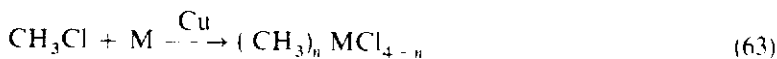


اذ تفترض القيم المتوفرة تكون مركب وسطي من نوع كربناترد يحتوي على آصرة Si-Mg في اثناء هذا التفاعل .

بصورة عامة . تكون مشتقات رباعي الالكيل مستقرة بالنسبة للاوكسجين والماء .
على عكس المشتقات المماثلة لعناصر المجموعة الثالثة . تشير القياسات البنائية المتوفرة
لمركبات رباعي الالكيل بانها تظهر جميعاً ترتيب رباعي السطوح من ذرات الكربون حول
الذرة المركزية .

ب- المشتقات احادية الهالوجين :

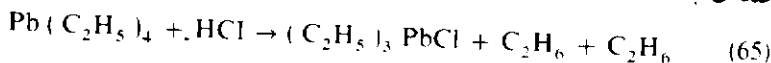
تتوفر عدة طرق لتحضير المشتقات العضوية الهالوجينية لعناصر المجموعة الرابعة .
اضافة الى طريقة استخدام معامل كريكارد (المعادلة 59) . يمكن تحضير مزيج من
مشتقات المثل احادية وثنائية الهالوجين من تفاعل كلوريد المثل مع الفلز بوجود النحاس
عند درجة حرارة عالية :



يحدث هذا التفاعل مع السليكون والجرمانيوم والقصدير . ويعتقد انه يحدث عن طريق
تكون مثل النحاس الانتقالي . وينتج مزيجاً من احادي وثنائي هاليدات القصدير عند
تفاعل هاليد الالكيل مع القصدير اوسبيكة قصدير - صوديوم . ومن افضل طرق
الحصول على مشتقات احادي الهاليدات . تفاعل الهالوجين مع مركب رباعي الالكيل .



وكما ذكرنا سابقاً . ليس من السهل انشطار أصرة C - Si بالهالوجين . لكنه يمكن
تحضير $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ و $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ بهذا التفاعل . وتكون أصرة C - Pb فعالة
جداً تحت الظروف الاعتيادية للتفاعل مع الهالوجين . لكن هاليدات الهيدروجين
تتفاعل باعتدال .



تدخل مركبات رباعي الكيلات ورباعي هاليدات القصدير في تفاعلات اعادة التوزيع
لتعطي مشتقات ممزوجة :



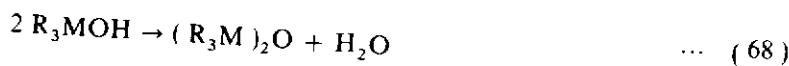
تكون الهاليدات الاحادية طيارة بدرجة أقل من المشتقات رباعية الالكيل . كما أنها

قابلة للذوبان في المذيبات العضوية . تشير القياسات البنائية المعروفة الى وجود اواصر سكاماً الناتجة عن اوربتالات sp^3 المهجنة على ذرة الفلز المركزية ويتضح من القيم المتوفرة عن اطوال اواصر $M-X$ الى تكون اواصر $d\pi - p\pi$ بين الهالوجينات الخفيفة وعناصر المجموعة الرابعة في حين تقع اواصر $M-C$ في المعدل المتوقع للاواصر الاحادية .

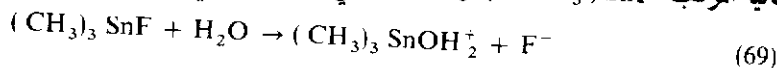
تتحلل المشتقات احادية الهالوجين مائياً في المحاليل المائية المتعادلة او القاعدية لتعطي مركبات الهيدروكسيل المطابقة :



التي يمكن تجفيفها بسهولة لتعطي الاكاسيد :

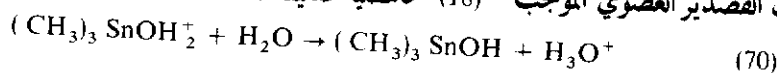


من بين الهاليدات الاحادية للجرمانيوم والسليكون . تكون الفلوريدات الاحادية اكثرها مقاومة للتحلل المائي ، وتمتلك مركبات القصدير والرصاص المشابهة خواص المركبات الايونية [مثل $(CH_3)_3 SnF$ ، $(CH_3)_3 PbF$] التي تفكك بدون أن تنصهر . ويتحلل مائياً المركب $(CH_3)_3 SnF$ بدرجة واسعة في المحلول المائي :

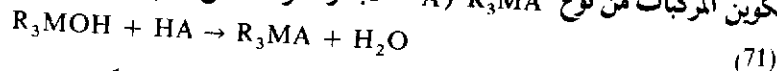


(18)

ويمثل ايون القصدير العضوي الموجب (18) حامضياً ضعيفاً :

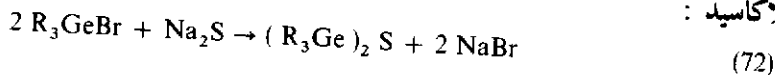


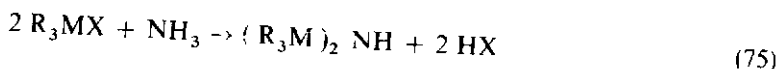
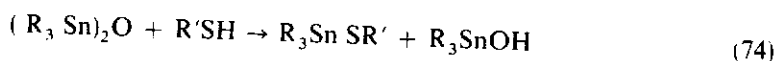
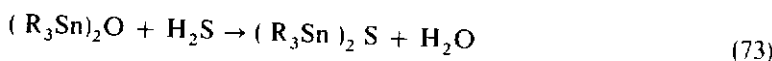
نعمل الهيدروكسيدات الفلزية ثلاثية الالكيل (او الاكاسيد المطابقة) على شكل مركبات وسطية لتكوين المركبات من نوع R_3MA (A = الجذر الحرحامض ضعيف) :



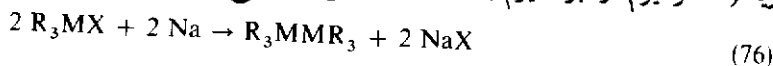
وتعرف الكبريتيدات التي تتشابه مع الاكاسيد للجرمانيوم والقصدير ، اذ يمكن تحضير مشتقات الكبريت من الهاليدات الاحادية او الاكاسيد :

تتفاعل الهاليدات الاحادية للسليكون والجرمانيوم مع سائل الامونيا لتعطي مركبات مشابهة للاكاسيد :

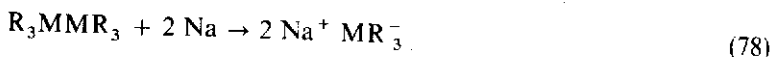




ويمكن تحضير المركبات الحاوية على اواصر فلز- فلز من الهاليدات الاحادية باستخدام الفلزات القلوية (الصوديوم او البوتاسيوم) لحدوث تفاعل الازدواج :



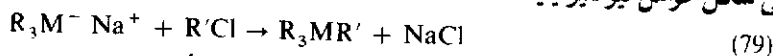
تكون هذه المركبات مستقرة عموماً وتتفاعل في الاكثر بانشاطا آصرة فلز- فلز :



(19)

يمكن تحضير املاح الفلزات القلوية (19) مع محاليل صوديوم - امونيا اوفي الاثرات ،

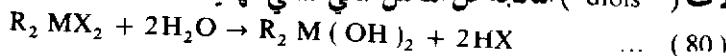
اذ تتفاعل على شكل عوامل نيوكليوفيلية :



ح- المشتقات متعددة الهالوجين :

تدخل مركبات ثنائي هالوجين ثنائي الكيل للسليكون والجرمانيوم والقصدير والروصاص اذ يعطي العامل الاضافي المتمثل بوجود جهتين للتفاعل انواعاً مهمة من المركبات . افثلاً ،

توجد الدايبولات (diols) الناتجة عن التحلل المائي لثنائي الهاليدات



على شكل مواد احادية لها الصيغ المتوقعة ، كما في المركب $(C_2H_5)_2Pb(OH)_2 \cdot 6H_2O$

او على شكل مواد متبلورة ، اذ تكون القابلية على تكوين البوليمرات بفقدان الماء اكثر تأثيراً

من تكوين الدايبولات . يعطي التحلل المائي لمركبات السليكون العضوية ثنائية الهالوجين

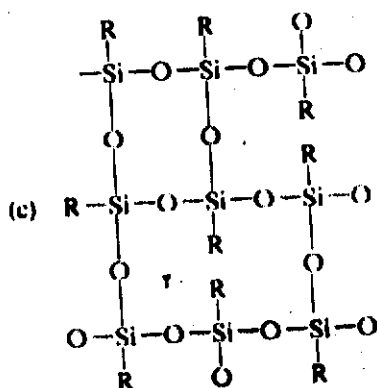
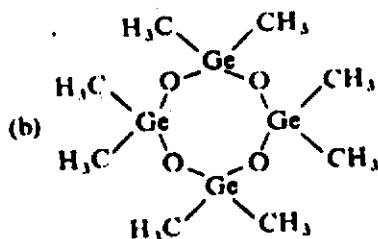
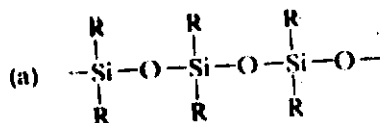
مركبات بوليمرية ذات بنية خطية ، كما هو مبين في الشكل (12 - 19) حيث حذفت

جزئته ماء عن جزئتي دايبول للسليكون ، تسمى مثل هذه ، لبوليمرات بالسليكونات

(Silicones) . تكون مركبات الجرمانيوم العضوية ثنائية الهاليد بوليمرات حلقيه

ذات وزن جزئي واطيء $[(n - C_3H_7)_2GeO]_3$ ، $[(CH_3)_2GeO]_4$ ، كما

هو مبين في الشكل (12 - 19) . اوبوليمرات متسلسلة مثل $[(C_2H_5)_2 Ge]_n$ وباستثناء مشتقات الاريل وثلاثي البيوتيل . تكون جميع ثنائي هيدروكسيدات ثنائي الكيل



شكل 12 19 . مركبات عناصر المجموعة الرابعة (a) خطية . (b) . حلقة . (c) . بوليمرات في الابعاد الثلاثة . تحتوي على جسور من الاوكسجين بين الذرات الفلزية .

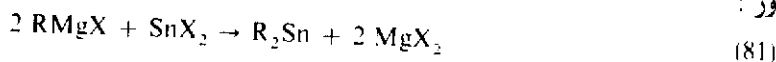
القصدير مواد بوليمرية . $(R_2SnO)_n$. ومن المحتمل أن يمنع وجود المجاميع الكبيرة عملية التكثيف (condensation) او فقدان جزيئة ماء لكل جزئتين من الهيدروكسيد) بحيث تبقى هذه المركبات على شكل الهيدروكسيد $R_2Sn(OH)_2$.

كذلك تدخل المركبات العضوية الفلزية ثلاثية الهاليد تفاعلات سريعة مع الماء تنبع بفقدان جزيئة ماء لتعطي بوليمرات في الابعاد الثلاثة لها البنية المبينة في الشكل (12 - 19) والصيغة العامة $(RMO)_n$. لقد وجد - بوليمرات التكثيف للسليكون الناتجة عن

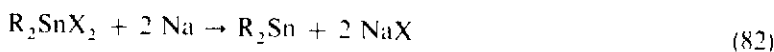
الدايولات (diols) والترايولات (triols) استعمالات واسعة بسبب كونها مواد زيتية او مواد صلبة مطاطية . وتكون هذه السليكونات قليلة التطاير وعازلة للكهرباء بصورة جيدة . كما أنها مستقرة حرارياً وتتفاعل مع الماء .

د- المشتقات العضوية للعناصر ثنائية التكافؤ:

تعرف المركبات العضوية الحاوية على ذرات فلزية ثنائية التكافؤ للقصدير والرصاص فقط . يمكن تحضير مركبات ثنائي اربيل القصدير من تفاعل عامل كريكارد مع هاليدات القصديروز :



ويمكن الحصول على المشتقات ثنائية الالكيل باختزال ثنائي الالكيل ثنائي الهاليدات مع الصوديوم :

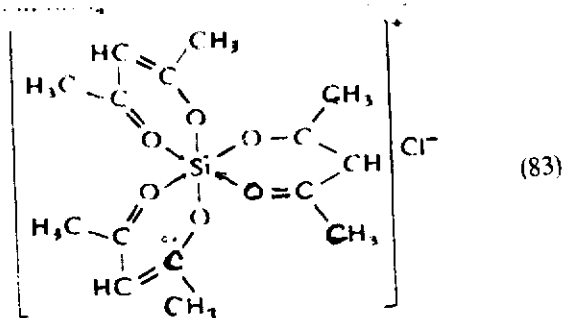


ان هذه المركبات فعالة جداً وحساسة تتأثر بسهولة في الهواء . ولانعرف بنيتها لكنها قد تكون متبلورة $(\text{R}_2\text{Sn})_n$. على سبيل المثال . يمكن أن يوجد ثنائي مثيل القصدير على شكل بوليمر خطي بسلسلة يتراوح طولها بين 12 - 20 وحدة . اضافة الى البنية الحلقية $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_6$. وقد حضرت البوليمرات الحلقية $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}]_4$ و $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}]_6$ و $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ و $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$ أيضاً .

4-12- السلوك التناسقي (coordination behavior):

على عكس البورون في المجموعة الثالثة . لايمكن للكربون ان يعمل على شكل حامض لويس عندما يأخذ اعلى عدد ممكن من الاواصر . فعندما يكون الكربون اربع اواصر . لايمكن زيادة الالكترونات في الغلاف التكافؤي لتصبح اكثر من ثمانية . وهكذا . يكون العدد التناسقي الرباعي اعلى مايمكن للكربون . وعلى هذا الاساس يفضل كتابة صيغ المركبات التي تحتوي على اكثر من اربعة مجاميع مرتبطة بالكربون مثل CH_2Cl_2 . diars على شكل النوعية الايونية $[\text{CH}_2 \text{diars}] \text{Cl}_2$ على اساس الخواص والسلوك الكيميائي . وهكذا . في مثل هذه المركبات مايزال الكربون رباعي التناسق .

على عكس هذا السلوك ، يمكن لمشتقات العناصر الاخرى في العائلة رباعية التناسق ان تعمل على شكل حوامض لويس تجاه قواعد لويس المناسبة مكونة مشتقات خماسية سداسية التناسق ، مع كون المشتقات الاولى اقل شيوعاً من المشتقات الاخيرة . تعرف الاملاح الحاوية على ايون SiF_5^- وتبين اطيف الاشعة تحت الحمراء للمزيج من SiCl_4 في التروميثان وجود ايونات SiCl_5^- وهناك الاثباتات عن وجود ايون GeF_5^- ايضاً . بوجود قاعدة لويس مثل الاستيل اسيتون تراح جميع ايونات الكلور عن SiCl_4 :



لتكوين مركب ايوني يمتلك تناسق ثماني السطوح لايون السليكون الموجب وتتكون ايضاً النوعيات سداسية التناسق مع قواعد لويس الايونية السالبة للسليكون ، مثل K_2SiF_6 ويكون كل من الجرمانيام والقصدير والرصاص معقدات سداسية التناسق ايونية مثل $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OR})_6$ ، K_2GeF_6 او متعادلة (SnCl_4L_2)

$$\begin{array}{ccc} \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ // & // & // \\ \text{R} - \text{C} - \text{OR} & \text{R} - \text{C} - \text{H} & \text{R} - \text{C} - \text{R} \end{array} ; \text{R}_2\text{O} , \text{ROH} = \text{L}$$
 وفي جميع الحالات التي تتوفر لها الاثباتات البنائية تظهر هذه المركبات المعقدة بنية ثماني السطوح . تعتمد حامضية لويس النسبية للمركبات رباعية التناسق على طبيعة المجاميع المرتبطة بذرة الفلز المركزية ، فمثلاً : يكون كل من RsnCl_3 ، SnCl_4

R_2SnCl_2 مركبات الاضافة ثنائية البيريدن $(\text{SnX}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$
 ويكون R_3SnCl مركب الاضافة احادي البيريدن $(\text{SnX}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ لكن R_4Sn لا يظهر اية حامضية تجاه البيريدن . من المحتمل ان تكون مركبات الاضافة ثنائية البيريدن معقدات تأخذ بنية ثماني السطوح ، في حين يفضل وصف

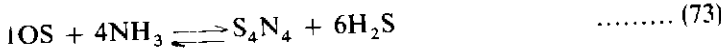
المركبات احادية البيريدن على انها مركبات ايونية تحتوي على ذرات القصدير رباعية التناسق $[R_3SnNC_5H_5]^+ Cl^-$ وهكذا ، يتضح ان قابلية المنح الالكتروني لمجاميع الالكيل كبيرة بدرجة كافية لتجعل من مركبات ثلاثي ورباعي الكيل القصدير أقل حامضية من مشتقات احادي وثنائي الالكيل المماثلة . وتعرف ايضاً المعقدات الايونية السالبة سداسية التناسق لمركبات الالكيل ، مثل $K_2 [R_2SnF_4]$ $K [RPbX_5]$, $K_2 [RSnCl_5]$ وقد لوحظت ايضاً معقدات الرصاص ثماني التناسق كما في $\gamma - Pb (N_3)_2$

كذلك تظهر مركبات العناصر ثنائية التكافؤ في هذه العائلة التناسق الرباعي والسداسي الذي تظهر المشتقات الرباعية . وبالرغم من انعدام توفر قيماً واسعة عن هذه الحالة التكافؤية ، فقد تم تحضير مركبات مثل $SnI_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2 Sn Cl_4$ إضافة الى المركبات ثلاثية التناسق الحاوية على لايون SnX_3^- $(I, Cl = X)$ ويحتمل ان يوجد الرصاص الثنائي سداسي التناسق في المركب $K_4 [PbF_6]$

التمارين

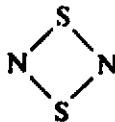
- 1- 12 ماالسبب في تناقص قوة التآصر التساهمي لذرات عناصر المجموعة الرابعة مع الزيادة في الاعداد الذرية .
- 2- 12 ماالاختلاف الاساس بين بنية الماس وبنية الكرافيت . وهل ان لذلك تأثيرا على الخ اص الكيماوية والفيزياوية للمادتين .
- 3- 12 أي من المركبات الآتية يحتوي على تآصر π المتضمن اوربتالات d :
- (CN)₂. Si (OR)₄. K₂SnO₃. 3H₂O (R₃ Sr)₂O. (R₃ Ge)₂ NH.
- 4- 12 اشرح كيمياء حامضية - قاعدية لويس المتوقعة للنوعيات الآتية :
- PbCl₂. KSiH₃. (R₃ Ge)₂ NH. (R₃ Sn)₂ O.
- 5- 12 اشرح وصف الاوربتال الجزيئي للتآصر في SiO
- 6- 12 اشرح اربعة من التفاعلات . مع استخدام المعادلات عند الضرورة . المتوقعة لاوكسيد الكربون الثانوي .
- 7- 12 باستخدام التفاعلات الكيماوية . اشرح امكانية التمييز بين الاصناف الثلاثة من الكاربيدات .
- 8- 12 اشرح تأثير مجاميع الانكيل على حامضية لويس للمركبات رباعية التناسق . وبين قدرة هذه المركبات على تكوين المركبات المعقدة .

المشتقات الاوكسجينية . فهناك في الاقل ثلاثة مركبات نأخذ الصيغة الاولى SN ، وبعد S_4N_4 اكثر هذه المركبات التي درست بصورة واسعة . يمثل رباعي الكبريت رباعي النتريد (S_4N_4 . tetrasulfur tetranitride) مادة صفراء - برتقالية متبلورة (درجة الانصهار = 178 م) ، يحضر من معاملة نترات الفضة مع محلول من الكبريت مذاب في سائل الامونيا .



حيث تعمل نترات الفضة على ازاحة هذا الاتزان تجاه الناتج بترسيب Ag_2S غير الذائب . ويمكن ان يحضر S_4N_4 بامرار غاز الامونيا الجاف في محلول S_2Cl_2 الذائب في البنزين .

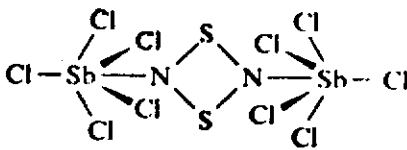
يعطي تسخين تيار من S_4N_4 الى درجة 300 م وتحت ضغط واطيء مركباً ابيض متطايراً ، S_2N_2 (disulfur dinitride) المبنية بنيته في الشكل (11-13) . يتفاعل ثنائي كبريت ثنائي النتريد مع سائل الامونيا ليعطي $S_2N_2 \cdot NH_3$ ، ويتبلر عند درجة حرارة الغرفة ليعطي $(SN)_x$ الذي يكون على شكل بلورات برونزية اللون . ويتحول S_2N_2 الى S_4N_4 في وجود كميات قليلة من قاعدة ، لكن في وجود الرطوبة ينتج كل من $(SN)_x$ ، S_4N_4 .



$$d(S-N) = 1.61 \text{ \AA}$$

$$\angle(NSN) = 85^\circ$$

$$\angle(SNS) = 95^\circ$$



$$d(S-N) = 1.616 \text{ \AA}$$

$$d(Sb-Cl) = 2.305 \text{ \AA}$$

$$d(Sb-N) = 2.283 \text{ \AA}$$

$$\angle(NSN) = 85^\circ$$

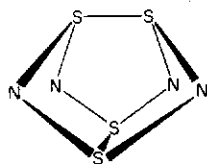
$$\angle(SNS) = 95^\circ$$

$$\angle(NSbCl) = 83^\circ$$

شكل 13 - 11 - القياسات البنائية لكل من $S_2N_2 \cdot 2SbCl_5$ ، S_2N_2

يعمل المركب S_2N_2 على شكل قاعدة لويس ثنائية مكوناً مركبات اضافة 1 : 1 ، مثل $S_2N_2 \cdot A$ ($SbCl_5$ ، BCl_3 = A) ومركبات اضافة 2 : 1 ، مثل $S_2N_2 \cdot 2A$ (مثل $S_2N_2 \cdot 2SbCl_5$) .

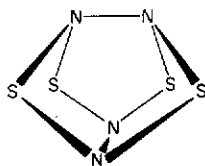
لقد افترضت البنيتان الميبتان في الشكل (13-12) للمركب اعتماداً على تجارب حيود الالكترن والاشعة السينية . يلاحظ أن لكلتا البنيتين ترتيباً رباعي السطوح للاحد النوعين من الذرات مع اربع ذرات من النوع الآخر على شكل جسور لتعطي البنية المتماثلة . حيث تمثل ذرات النتروجين في احدى البنيات الجسور الرابطة . في حين تكون هذه الجسور مكونة من ذرات الكبريت في البنية الاخرى .



(a)

$$d(S-S) = 2.69 \text{ \AA}$$

$$d(S-N) = 1.62 \text{ \AA}$$

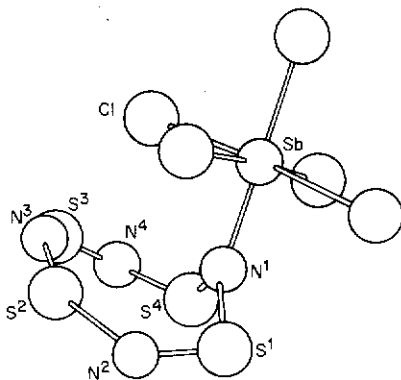


(b)

$$d(N-N) = 1.47 \text{ \AA}$$

$$d(N-S) = 1.74 \text{ \AA}$$

$$d(S-S) = 2.63 \text{ \AA}$$



(c)

$$d(N^1-S^4) = 1.74 \text{ \AA}$$

$$d(N^1-S^1) = 1.69 \text{ \AA}$$

$$d(N^2-S^1) = 1.57 \text{ \AA}$$

$$d(N^2-S^2) = 1.61 \text{ \AA}$$

$$d(N^3-S^2) = 1.61 \text{ \AA}$$

$$d(N^3-S^3) = 1.59 \text{ \AA}$$

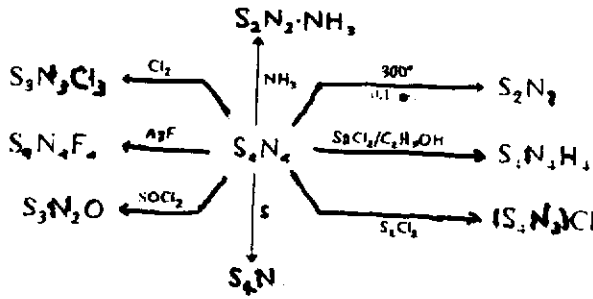
$$d(N^4-S^3) = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d(N^4-S^4) = 1.53 \text{ \AA}$$

شكل 13-12 - القياسات البنائية للبنيتين المفترضتين للمركب S_4N_4 (b.a). S_4N_4 , $SbCl_5$ (c).

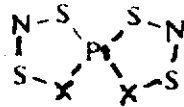
عند معاملة S_4N_4 مع بعض العوامل الكيميائية الميبتة في الشكل (13-13) . تتكون مركبات مختلفة ذات بنيات حلقيّة تحتوي على الكبريت . مع ان الاثباتات

البنائية المباشرة غير متوفرة لهذه النوعيات . لكن مثل هذه المعلومات معروفة لرباعي الكبريت رباعي الاميد ($S_4N_4H_4$) . $S_4N_4F_4$. حيث يحتوي كلا المركبين على الحلقة الثمانية الاساسية .



شكل 13-13 - بعض تفاعلات S_4N_4

يتفاعل رباعي كبريت رباعي التريدم مع عدد من المركبات الفلزية ليعطي مشتقات ذات صيغ تشابه مركبات الثايونتروزيل (NS, thionitrosyl) . وهكذا ، تتفاعل محاليل S_4N_4 في الامونيا او البريدين او المذيبات العضوية مع المركبات الفلزية لتعطي الثايونتروزيلات الفلزية من نوع MNS (Na, Hg_2^2+ , Ag, Cu = M) و $M(NS)_2$ (Cu, Ag, Pb = M) و $M(NS)_4$ (Pt, Pb, Ni, Co, Fe = M) . تكون هذه المركبات شديدة الالوان وبعض منها بارا مغناطيسية . تشيربئية المركب $Pt(NS)_4$ الى وجود المعقد (24) ، وانه من الافضل كتابة الصيغة على شكل $Pt(N_2S_2)_2$.



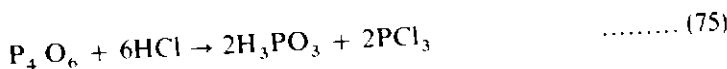
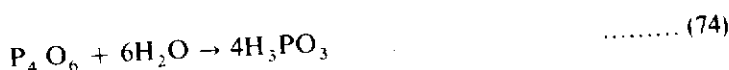
ه - مشتقات الجالكوجين للفسفور والزرنيخ والانتوموني والبزموت :

على عكس مركبات التروجين الاوكسجينية ، تكون المشتقات الاوكسجينية لبقية عناصر هذه العائلة اقل عدداً . وفي جميع الحالات تعرف الاكاسيد الثلاثية (M_2O_3)

والخماسية (M₂O₅) . كما توجد ايضاً المركبات التي تحتوي على نسب مختلفة من الاوكسجين .

1 - جالكوجينيات الفسفور (Phosphorus chalcogenides) :

يتكون اوكسيد الفسفوروز (P₂O₆, Phosphorous oxide) . درجة الانصهار 23.8 م° . ودرجة الغليان = 174 م°) عند حرق العنصر في كميات قليلة من الاوكسجين تدوب هذه المادة في الايثرو CS₂ . والكلوروفورم والبنزين . يتفاعل اوكسيد الفسفوروز مع الهواء ليعطي P₄O₁₀ واذا سخن قليلاً فانه يلتهب . ويتحلل مائياً ببطء في الماء ليعطي حامض الفسفوروز الذي يتكون ايضاً عند تفاعل P₄O₆ مع غاز كلوريد الهيدروجين :



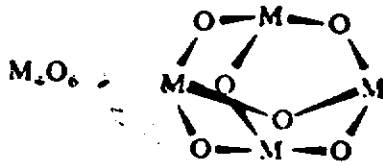
يبين الشكل (13-14) بنية الاوكسيد P₄O₆ . كما تم اتجاه بطرق حيود الالكترون . التي تعود الى بنية رباعي السطوح لجزيئة P₄ . الميئة في الشكل (13-2) حيث تبقى ذرات الفسفور في P₄O₆ محاطة على شكل رباعي السطوح لكنه يوجد ايضاً ستة جسور من الاوكسجين . يلاحظ من الشكل ان هناك كمية كبيرة من خاصية الاصرة المزدوجة في اواصر P-O لان مسافة الاصرة اقصر كثيراً مما هو متوقع للأصرة الاحادية 1.84 انكستروم)

يتفكك اوكسيد الفسفوروز عند درجة 440 م° تقريباً ليعطي الاوكسيد المجهول المكونات (PO₂)_n :

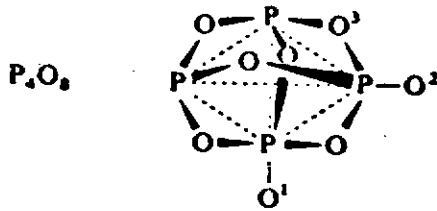


اذ تتطابق كثافة البخار لهذه المادة مع التكوين P₈O₁₆ . يدوب (PO₂)_n في الماء ليعطي مزيجاً متساوي النسب من H₃PO₄ . H₃PO₃

يتكون اوكسيد الفسفوريك (Phosphoric oxide) عند حرق الفسفور في وفر من الاوكسجين . توجد هذه المادة على اربعة اشكال متآصلة تحت درجة



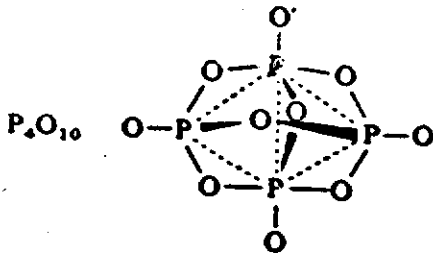
M	dM-O, Å	∠(MOM)	∠(OMO)
P	1.638	126.4°	99.8°
As	1.78	99°	128°
Sb	2.0	97°	130°



$$d(P-O^2) = 1.141 \text{ \AA}$$

$$d(P-O^2) = 1.556 \text{ \AA}$$

$$d(P-O) = 1.664 \text{ \AA}$$



$$d(P-O_1) = 1.39 \text{ \AA}$$

$$d(P-O) = 1.62 \text{ \AA}$$

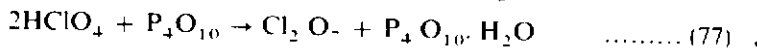
$$\angle(POP) = 123.5^\circ$$

$$\angle(OPO) = 101.6^\circ$$

$$\angle(O'PO) = 116.5^\circ$$

شكل 13 - 14 القياسات البنائية لأكاسيد الفسفور والزرنيخ والانتيموني

انصهارها 580 م. يعدد اوكسيد الفسفوريك عاملاً مجففاً جيداً اذ يمكن استعماله لتجفيف الحوامض . كما هو مبين في التفاعل الآتي :



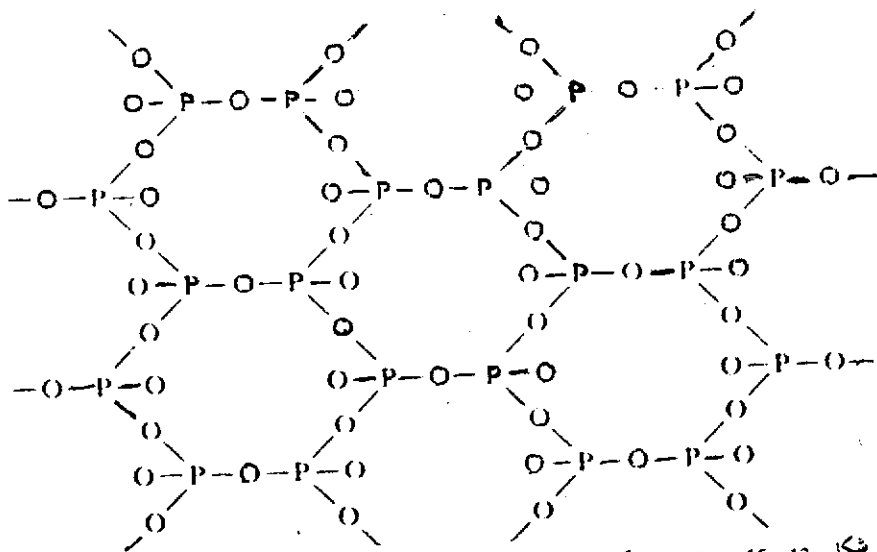
ان اوكسيد الفسفوريك مادة مستقرة جدا يمكن تساميها عند درجة 360 م وضغط جو واحد يظهر الوزن الجزيئي للبخارين درجة 670 م و 1100 م كون المادة على شكل الدايمر وتشير قيم حيود الالكترن للبخار (المبينة في الشكل 13 - 14) ان P_4 هي الوحدة الاساسية الملاحظة في بنية هذا المركب. اذ ترتبط كل ذرة فسفور في بنية P_4O_6 بذرة اوكسجين اضافية في بنية P_4O_{10} . كما هو مبين في الشكل (13 - 14) حيث تعطي الحلقات من ست وحدات PO_4 رباعية السطوح البنية الطبقيّة.

عند تعريض بخار P_4O_{10} والاكسجين لتفريغ كهربائي تتكون مادة صلبة بنفسجية داكنة تحتوي على $5/7$ P_2O_6 . تكون هذه المادة الصلبة عاملاً مؤكسداً قوياً يفقد لونه وقدرته على الاكسدة عند التسخين الى درجة 130 م. وقد افترض ان P_2O_6 يمثل مركباً بيروكسياً ذا مكونات عامة O_2POOPO_2 .
 هناك اوكسيد آخر متوسط بين P_4O_{10} و P_4O_6 يأخذ الصيغة P_4O_8 وتظهر بنيته في الشكل (13-14) حيث تحتوي على وحدة P_4O_6 الاساسية مع ذرتي اوكسجين نهائيتين فقط .

شكل 2 - مشتقات الكبريت :

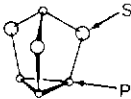
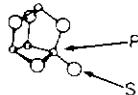
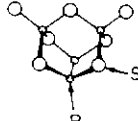
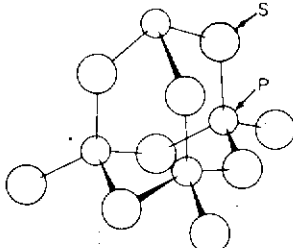
يكون الفسفور عدداً من مركبات الكبريت الثنائية التي تحتوي ايضاً على وحدة P_4 . يمكن تحضير كل من P_4S_3 (درجة الانصهار = 172 م ودرجة الغليان = 408 م) و P_4S_{10} (درجة الانصهار = 290 م ودرجة الغليان = 530 م) و P_4S_7 ، P_4S_5 ، P_4S_9 ، P_4S_8 من تسخين العناصر بالكميات المناسبة وحدها او في المحلول CS_2 او الزايلين). تتحلل هذه المركبات مائياً بسرعات متفاوتة

لتعطي مركبات ا ثور- اوكسجين ، H_2S .



شكل 13-15 بنية احد اشكال P_2O_5 حلقات من ست وحدات PO_4 رباعية السطوح مرتبة لتعطي البنية الطبقية

يعطي الشكل (13-16) القيم التي تم الحصول عليها من القياسات البنائية المباشرة، حيث يمكن ان تعد جميع كبريتيدات الفسفور مشتقات لبنية P_4 بالطريقة نفسها كما في حالة الاكاسيد (الشكل 13-14). توجد في حالة المركب P_4S_3 ثلاثة جسور من الكبريت فقط، وتحتوي بنية P_4S_5 على اربعة جسور وبنية P_4S_7 على خمسة جسور وبنية P_4S_8 على ستة جسور، وتكون ذرات الكبريت غير الجسرية في مواقع نهائية، وتكون بنية P_4S_{10} متشابهة تماماً مع بنية مركب الاوكسجين

		$d(P-P), \text{\AA}$	$d(P-S), \text{\AA}$
P_4S_3		2.235	2.090
P_4S_5		2.21	2.08 - 2.19 1.94
P_4S_7		2.35	2.08 1.95
P_4S_9			2.21 1.93

الشكل 13-16. القياسات البنائية لكبريتيدات الفسفور

المماثل. ومما يلاحظ ان اواصر $P-P$ في وحدة P_4 الاصلية تبقى نفسها في P_4S_7, P_4S_5 بالرغم من وجود عدد كاف من ذرات الكبريت لتكوين ستة جسور وتكون اواصر $P-P$ للمركبين P_4S_5, P_4S_3 (2.235 انكستروم) قصيرة كما في حالة وحدة P_4 (2.21 انكستروم، على التوالي) قصيرة كما في حالة وحدة P_4 (2.21 انكستروم)

للعنصر، اذ ان القيمة المتوقعة لآصرة P - P الاحادية تساوي 2.20 انكستروم

من ناحية اخرى، تكون مسافة P - P في P_4S_7 اطول 2.35 انكستروم بدرجة ملحوظة مما يشير الى رتبة آصرة اقل من واحد.

و- الحوامض الاوكسجينية للفسفور :

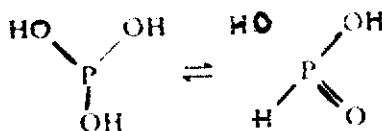
من الموقع في الجدول الدوري ، يتوقع ان يكون الفسفور حامضين :
 H_3PO_3 ، $[(HO)_3P]$ ، H_3PO_4 ، $[(HO)_3P] H_3PO_3$. تعدد كيمياء هذين الحامضين
 اكثر تعقيدا من كيمياء حوامض النتروجين المماثلة ، وفي الحقيقة ، يظهر سلوكاً عاماً
 يشابه السلوك في المجموعة الرابعة .

1 - حامض الفسفوروز :

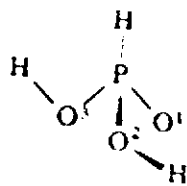
يحضر حامض الفسفوروز (H_3PO_3) ، درجة الانصهار = 73.6 م° من
 تفاعل الماء مع PCl_3 . يمثل حامض الفسفوروز عاملاً مختزلاً معتدلاً ، يرسب الفلزات
 الثقيلة من املاحها ، وعند تسخينه الى درجة 200 يعطي الفوسفين وحامض الفسفوريك



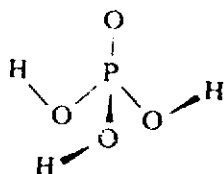
ولما كان حامض الفسفوريك ثنائي القاعدة ($K_1 = 0.026$ ، $K_2 = 1.5 \times 10^{-7}$)
 فانه يكون نوعين من الاملاح . يحتوي الملح الاعتيادي ($CaHPO_3$ او $Na_2 HPO_3$)
 على ذرة هيدروجين واحدة تبقى حامضية . وتفترض الخواص الاختزالية والسلوك
 الحامضي للمركب H_3PO_3 ان الصيغة الصحيحة تشتمل على الارتباط المباشر لذرة
 الهيدروجين مع ذرة الفسفور (25) ، اذ تعد البنية (25) التوتمر لبنية حامض
 الفسفوروز المتوقعة (26) .



يعطي الشكل (13 - 17) بنية H_3PO_4 المتبلور حيث يظهر ترتيب الذرات الهرمي مع



$$\begin{aligned}
 d(P-O^1) &= 1.485 \text{ \AA} \\
 d(P-O^2) &= 1.544 \text{ \AA} \\
 d(P-O^3) &= 1.552 \text{ \AA} \\
 \angle(O^1:PO^2) &= 116^\circ \\
 \angle(O^1:PO^3) &= 113^\circ \\
 \angle(O^2:PO^3) &= 102^\circ
 \end{aligned}$$



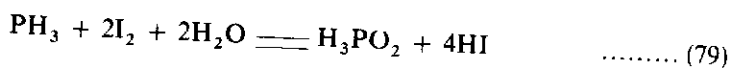
$$\begin{aligned}
 d(P-O) &= 1.52 \text{ \AA} \\
 d(P-O) &= 1.57 \text{ \AA} \\
 \angle(OPO) &= 109.8^\circ
 \end{aligned}$$

شكل 13-17 القياسات البنائية لحمضي الفسفوروز والفسفوريك .

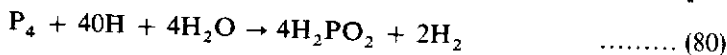
وجود ذرة الفسفور في القمة، وما يؤكد البنية (25) كون احدى اواصر P-O (1.47 انكستروم) اقصر من الآصرتين الاخرتين (1.54 انكستروم تقريبا) ، ومن المحتمل أن يشغل الموقع الرابع بذرة الهيدروجين التوتمية.

2 - حامض الهايوسفوروز :

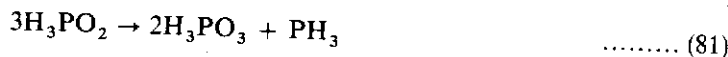
يتكون حامض الهايوسفوروز (H_3PO_2) من اكسدة الفوسفين مع مزيج من اليود والماء



يمكن تحضير املاح حامض الهايوسفوروز من غليان الفسفور الابيض مع هيدروكسيدات الفلزات القلوية المائية



أن حامض الهايوسفوروز مادة صلبة عديمة اللون (درجة الانصهار = 27 م) تنفك عند درجة 130 م.



وهو عامل مختزل جيد يمكن أن يختزل نفسه الى الفوسفين بتفاعله مع الزنك وحامض الكبريتيك . ومع أن الصيغة تشير الى وجود ثلاث ذرات هيدروجين ، لكن الحامض احادي القاعدة ($pK = 1.2$) يكون املاحاً مثل NaH_2PO_2

3 - حامض الاورثو فسفوريك :

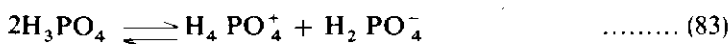
يعد حامض الاورثو فسفوريك (H_3PO_4) الاصل لجميع حوامض الفسفوريك .
يحضر من معاملة $P_4 O_{10}$ مع الماء او من معاملة الفسفور الاحمر مع حامض النتريك :



يحضر حامض الفسفوريك تجارياً بكميات كبيرة (85%) من تفاعل الصخور الفسفاتية مع حامض الكبريتيك . يذوب حامض الفسفوريك بدرجة كبيرة في الماء حيث يعمل على شكل حامض ثلاثي القاعدة

$$(10^{-12} \times 1 = K_3, 10^{-8} \times 6 = K_2, 10^3 \times 9 = K_1)$$

ولما كان للحامض توصيلاً كهربائياً ملموساً ، فانه يفترض حدوث التأين الذاتي الآتي :



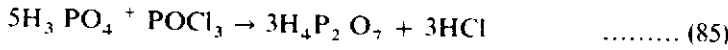
تكون املاح حامض الفسفوريك الاولية (MH_2PO_4) حامضية ، والاملاح الثنائية (M_2HPO_4) متعادلة ، والاملاح الثلاثية ($M_3 PO_4$) قاعدية في المحلول المائي . تحتوي بنية الحامض المبينة في الشكل (13-17) ذرة الفسفور محاطة بشكل رباعي السطوح مع وجود أصرتين مختلفتين من نوع P-O . تكون مسافات P-O أقصر مما هو متوقع لأصرة P-O الاحادية (1.84 انكستروم) مما يشير الى وجود كمية ملموسة من خاصية π في هذه الاواصر . وتلاحظ في الفوسفات وحدات PO_4 رباعية السطوح الحاوية على اواصر P-O المتكافئة (1.56 انكستروم) وكذلك في فوسفات الهيدروجين (1.54 انكستروم) والفوسفات ثنائية الهيدروجين (1.54 انكستروم) .

تتكون حوامض متعددة الفسفوريك عند تحفيف حامض الفسفوريك . بصورة

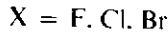
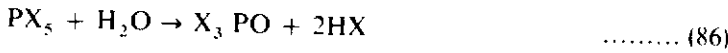
عامة ، تكون حوامض الفسفوريك الخطية غير المتفرعة متعددة القاعدة وتمتلك بنيت مكثفة تشترك فيها مجاميع PO_4 بذرات الأوكسجين . تأخذ هذه الحوامض الصيغة العامة $H_{n+4} P_{n+2} O_{3n+7}$ ، اذ يمثل n عدداً صحيحاً ابتداءً من الصفر لحامض ثنائي الفسفوريك ، $H_4 P_2 O_7$ (درجة الانصهار = 61 م°) الذي يمكن ان يحضر من تسخين حامض الفسفوريك عند درجة 220 م° :



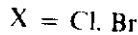
أو من تسخين مزيج لكلوريد الفسفوريل وحامض الفسفوريك :



يكون حامض الاورثو فسفوريك سلسلة من الحوامض الهالوجينية تأخذ الصيغة العامة X_3PO . اذ يمكن ان يمثل X هالوجيناً واحداً او مزيجاً من الهالوجينات يمكن تحضير هاليدات الفسفور الاوكسجينية بالتحلل المائي الجزئي لخماسي هاليد الفسفور . كالآتي :

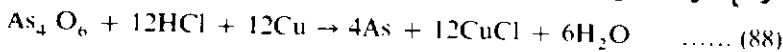


او بتسخين مزيج من خماسي الهاليد مع P_4O_{10}



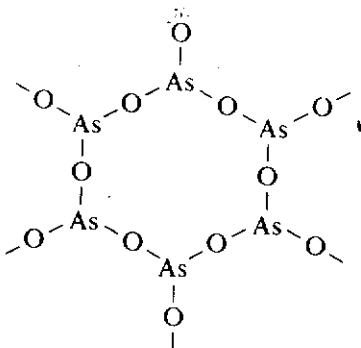
ز- اوكاسيد وحوامض الزرنيخ :

يوجد للزرنيخ ثلاثة اوكاسيد : $\text{As}_2\text{O}_3, \text{As}_4\text{O}_{10}, \text{As}_4\text{O}_6$. يتكون اوكسيد الزرنيخوز (As_2O_3) عند حرق الزرنيخ في الهواء . وهو يوجد على ثلاثة اشكال بلورية . يكون الشكل المكعبي متسامياً عند درجة 135 م (درجة الانصهار = 275 م ودرجة الغليان = 465 م شبه مستقر تحت الظروف المحيطة ويتحول ببطء الى الشكل احادي الميل (درجة الانصهار = 135 م) . يكون اوكسيد الزرنيخوز قليل الذوبان في الماء . عند درجة 25 م) مكوناً محاليل حامضية ضعيفة . وتتكون الزنيخات (AsO_3^-) في المحلول القاعدي . يتفاعل مع حامض الكبريتيك ليعطي الكبريتات (AsO_2SO_4) ومع ثلاثي اوكسيد الكبريت ليعطي $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$. يختزل الاوكسيد الى العنصر عند تسخينه مع الكربون او بمعاملته مع SnCl_2 في محلول HCl او مع فلز النحاس :



يمكن ان يكون عاملاً مختزلاً ويتأكسد الى الزرنيخات (AsO_4^{3-}) بالاوزون و H_2O_2 والهالوجينات و $FeCl_3$ وايون ثنائي الكرومات وحامض النتريك . يعد اوكسيد الزرنيخوز ساماً يحتاج التعامل معه الى العناية والحذر بسبب تطايره وقدانه للطعم والرائحة .

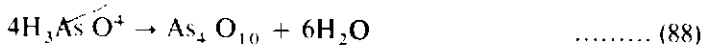
يمتلك اوكسيد الزرنيخوز في الحالة الغازية وزناً جزيئياً يتطابق مع الدايمر As_2O_6 عند درجة 800 م . وتشابه بنية الدايمر مع بنية P_4O_6 المبيئة في الشكل (13-14) ويحتوي الشكل المكعبي ايضاً على هذه الوحدات البنائية . يظهر الشكل احادي الميل بنية طبقية مجمدة تتكون من شبكة سداسية السطوح لذرات الزنيخ التي تربطها جسور من الاوكسجين . كما هو مبين في الشكل (13-18) .



$$\begin{aligned} \angle(OAsO) &= 100^\circ \\ \angle(AsOAs) &= 123^\circ \\ d(As-O) &= 1.80 \text{ \AA} \end{aligned}$$

شكل 13 18 القياسات البنائية للاوكسيد As_2O_6 .

يحضر اوكسيد الزرنيخيك (As_4O_{10}) الصلب الابيض اللون بسهولة من تسخين حامض الزرنيخيك المتبلور فوق درجة 200 م .



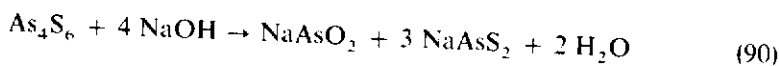
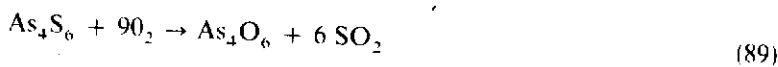
يتفكك هذا الاوكسيد الى اوكسيد الزرنيخوز والاكسجين عند درجات الحرارة العالية . وهو سلوك يتعاكس مع استقرار P_4O_{10} . وعلى عكس P_4O_{10} . يكون اوكسيد الزرنيخيك عاملاً مؤكسداً . على سبيل المثال . يعمل على تصاعد الكلور من HCl .

من بين حوامض الزرنيخ ، يعد حامض الزرنيخوز (H_3AsO_3) مجهولاً باستثناء وجوده في المحاليل المائية التي تكون ضعيفة الحمضية ($8 = Ki \times 10^{-10}$) . يمكن الحصول على املاح هذا الحامض من المحاليل القاعدية للاوكسيد .

يتكون حامض الزرنيخيك (H_3AsO_4) عند معاملة اوكسيد الزرنيخوز مع حامض النتريك المركز ، وتعطي بلورة الناتج الحامض المائي $\frac{1}{3} H_2O \cdot H_3AsO_4$. ومع أن هذا الحامض شديد الذوبان في الماء ، لكن مثل هذه المحاليل تكون غروية في طبيعتها . يعد حامض الزرنيخيك ثلاثي القاعدة في المحلول المائي ($K_1 = 5.6 \times 10^{-3}$ و $K_2 = 1.7 \times 10^{-7}$ و $K_3 = 3 \times 10^{-12}$) . وعند تسخين الحامض المائي الصلب ، يفقد الماء ليعطي $HAsO_3 \cdot H_4As_2O_7 \cdot H_3AsO_4$. حوامض متشابهة مع سلسلة الحوامض الملاحظة للفسفور .

١ - مشتقات الزرنيخ الكبريتية :

يكون الزرنيخ ثلاثة كبريتيدات مشخصة بصورة جيدة : $As_4S_{10} \cdot As_4S_4 \cdot As_4S_6$. يمثل كبريتيد الزرنيخوز (As_4S_6) مادة صلبة صفراء تتسامى بسهولة (درجة الانصهار = 230 م ودرجة الغليان = 707 م) . ويمكن أن يحضر من تسخين As_4O_6 مع الكبريت أو بامرار H_2S في محلول HCl لحامض الزرنيخوز . يحترق As_4S_6 في الهواء ولا يذوب في الماء أو محلول HCl المائي المخفف . لكنه يذوب في المحاليل القاعدية ليعطي مزيجاً من $NaAsS_2 \cdot NaAsO_2$:



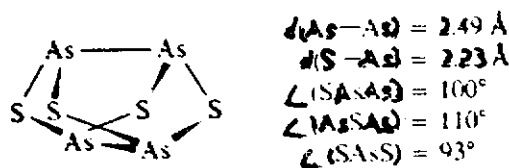
ويتكون $NaAsS_2$ فقط مع الكبريتيدات الفلزية .



يمتلك كبريتيد الزرنيخوزينية مشابهة لبنية As_4O_6 المبنية في الشكل (13 - 14) .
 مسافة S - As = 2.25 انكستروم وزاوية $SAsS = 114$ درجة في الحالة
 الغازية . ويمتلك الكبريتيد المتبلور بنية طبقية مشابهة لبنية الاوكسيد المائل احادي الميل
 المبنية في الشكل (13 - 18) .

يظهر الكبريتيد As_4S_4 (Realgar) على شكل مادة صلبة حمراء-
 برتقالية اللون (درجة الانصهار = 307 م° ودرجة الغليان = 565 م°) تتحول الى
 الشكل الاسود عند درجة 267 م° . وعند تعرضه للضوء في الهواء يتحول الى مزيج من
 As_4O_6 . As_4S_6

تشير دراسات حيود الالكترن للبخار ان بنية As_4S_4 تحتوي على ترتيب
 رباعي السطوح المنحرف لذرات الزرنيخ . كما هو مبين في الشكل (13 - 19) مع



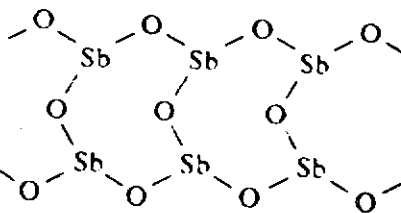
شكل 13 - 19 - القياسات البنائية للمركب As_4S_4

وجود اربعة جسور من الكبريت $[d(S-As) = 2.23$ انكستروم] وأصرتين
 من نوع $As-As$ $[d(As-As) = 2.49$ انكستروم] . وتتكون
 البنية في الحالة الصلبة من النوعيات نفسها As_4 مسافات كبريت-زرنيخ نفسها تقريباً
 انكستروم) . لكن مسافات زرنيخ-زرنيخ تكون أكبر قليلاً (2.54 انكستروم) .
 اذ تكون المسافة الاخيرة أطول مما هو ملاحظ في جزيئة As_4 (الشكل 13 - 2) .

يعد خماسي كبريتيد الزرنيخ (As_4S_{10}) مادة صلبة صفراء غير مستقرة
 تتفكك الى كبريتيد الزرنيخوز والكبريت فوق درجة 95 . يمكن ان يحضر من معاملة
 محلول قاعدي من Na_3AsO_4 مع H_2S

ط - المشتقات الاوكسجينية والكبريتية للانتيमوني :

هناك ثلاثة أكاسيد معروفة للانتيموني : Sb_2O_3 . Sb_2O_4 . Sb_4O_6 . يوجد
 اوكسيد الانتيمونوز (Sb_4O_6) على شكلين بلوريين . الشكل المكعبي الذي يكون
 مستقراً الى درجة 570 وشكل المعين المتعامد (orthorhombic) الذي يكون
 مستقراً الى درجة حرارة اعلى من ذلك . وينصهر عند 650 ويغلي عند درجة 1560 .
 وكما في حالة اكاسيد الفسفور والزرنيخ . تكون الجزئيات في الحالة البخارية شكل
 الدايمر وتفكك عند درجات حرارة عالية الى الشكل الاحادي (Sb_2O_3) .
 وتشير دراسات الاشعة السينية للشكل المكعبي الى وجود وحدات Sb_4O_6 التي تظهر
 البنية نفسها . كما في حالة P_4O_6 (الشكل 13 - 13) . تخضع هذه المظاهر في
 بنية الشكل من الاوكسيد المتواجد عند درجة حرارة واطنة . اذ تتكون في هذه الحالة
 من بنية ثنائية السلسلة لانتهائية مبنية في الشكل (13 - 20) .



$$d(Sb-O) = 2.00 \text{ \AA}$$

$$\angle(SbOSb) = 129^\circ$$

$$\angle(OSbO) = 115^\circ$$

شكل 13 20 القياسات البنائية للاوكسيد Sb_2O_3

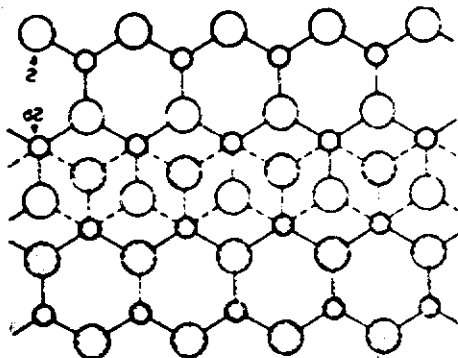
يحضر هذا الاوكسيد من امرار بخار على الانتيموني الساخن الى درجة الاحمرار او
 بالتحلل المائي لثلاثي كلوريد الانتيموني او بتسخين Sb_2S_3 في الهواء وعند
 تسخينه في الهواء فوق درجة 300 م يتفاعل Sb_2S_3 مع الاوكسجين ليعطي Sb_2O_3 .
 كما انه يتفاعل مع الكبريت ليعطي Sb_2S_3 ويمكن ان يختزل بسهولة الى العنصر
 بتسخينه مع الكربون او الهيدروجين . وهو اوكسيد امفوتيري ينتج عن ذوبانه في
 المحاليل الحامضية $SbCl_3$ و $Sb_2(SO_4)_3$ و $Sb(NO_3)_3$. في يتكون انتيمونت
 الصوديوم عند ذوبانه في محلول هيدروكسيد الصوديوم .

يمكن تحضير اوكسيد الانتيمونيك (Sb_2O_5) من تفاعل العنصر مع حامض النتريك المركز، ومن ثم يبخر المحلول ويحرق الناتج عند درجة حرارة تحت 400 م تقريباً. فوق هذه الدرجة يفقد اوكسيد الانتيمونيك الاوكسجين ليعطي Sb_2O_4 . بعد هذا الاوكسيد عاملاً مؤكسد، يختزل بالكاربون لينتج عنصر الانتيموني، ولا يذوب في الماء لكنه يعطي $SbCl_5$ عند معاملته مع حامض الهيدروكلوريك المركز البارد.

يمكن الحصول على ثنائي اوكسيد الانتيموني (Sb_2O_4) عند تسخين العنصر او اوكسيدته او كبريتيداته في الهواء عند درجة حرارة 300 - 900 م. وهو مادة غير طيارة لاندوب في الماء.

يكون الانتيموني نوعين من الكبريتيدات: Sb_2S_3 , Sb_2S_5 . يحضر كبريتيد الانتيمونوز (Sb_2S_3) المتبلور ذو اللون الرمادي المسود من تسخين Sb_2O_3 او عنصر الانتيموني مع الكبريت، وكذلك يمكن ترسيب المادة من امرار H_2S على محاليل $SbCl_3$ في كلوريد الهيدروجين المائي. يعطي تسخين Sb_2S_3 في الهواء الاوكسيد Sb_2O_3 . ويمكن ان يختزل الكبريتيد الى العنصر بالهيدروجين او الحديد الفلزي. ولا يذوب (كما في حالة As_2S_3) في الماء لكنه يذوب في المحاليل القاعدية ليعطي الانتيمونينات (antimonites) والثايوانتيمونينات. وعلى عكس As_2S_3 يذوب في حامض الهيدروكلوريك المركز الساخن.

يعطي الشكل (13-21) البنية غير الاعتيادية لهذا الكبريتيد. اذ تتكون من سلاسل داخلية مغلقة مع وجود نوعين من ذرات الانتيموني بالنسبة لعدد المجاورات ومسافاتهما النسبية

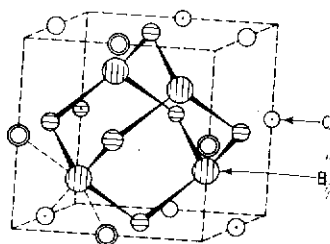


شكل 13 - 21 - بنية المركب Sb_2S_3

٦٥٠

ي - البزموت :

يعد البزموت ذا خاصية فلزية أكثر من بقية عناصر هذه المجموعة . وهو يكون نوعين من الأكاسيد أيضاً : Bi_2O_3 ، Bi_2O_5 حيث يسلك كلاهما على شكل أكاسيد فلزية . مع العلم أنه يمكن تحضير المشتقات الأيونية السالبة الحاوية على البزموت باستعمال طرق خاصة لذلك . يعطي الشكل (13-22) البنية المكعبية للأكسيد المتبلور Bi_2O_3 التي يمكن أن تتشابه مع بنية الفلوريت إذا أزيل ربع أيونات الفلور من البنية الأخيرة . يمكن تصور ذرات البزموت ذات ترتيب رباعي السطوح بانها تحتوي على جسور من الأوكسجين بصورة متشابهة تقريباً مع بنية P_4O_6 المنية في الشكل (13-13) . يذوب Bi_2O_3 بدرجة قليلة جداً في الماء وفي محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز . لكن المركب يذوب في المحاليل المائية للحوامض مكوناً أملاح البزموت . ويتكون راسب جلاتيني أبيض من هيدروكسيد البزموت المائي عند إضافة قاعدة إلى المحلول المائي للملح البزموت



شكل 13 22 بنية المركب Bi_2O_3

ك - المشتقات الهالوجينية لعناصر المجموعة الخامسة :

يكون النتروجين مركبات ثلاثية الهالوجين فقط . لكن بقية عناصر المجموعة تعطي مشتقات ثلاثية (MX_3) وخماسية الهالوجين (MX_5) . بصورة عامة . تكون مركبات النتروجين مستقرة بالنسبة للتحلل المائي وفعالة كيميائياً . في حين تظهر المشتقات الهالوجينية للعناصر الأخرى عكس هذا السلوك .

1 مركبات النتروجين :

لقد تم تحضير وتشخيص اثنين فقط من هاليدات النتروجين الثلاثية على شكل مواد

نقية . يمثل ثلاثي فلوريد النتروجين غاز عديم اللون (درجة الانصهار = 208.5 - م° ود رجة

الغليان = 119 - م°) يحضر بالتحليل الكهربائي لمنصهر $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. عنده درجة 125 م° يمكن أن يحضر NF_3 أيضاً بالفلورة المباشرة للنتروجين مع الفلور . وهو يمثل أكثر

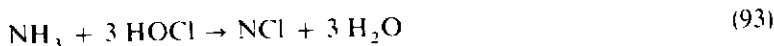
المشتقات الهالوجينية للنتروجين استقراراً . إذ لا يتفاعل مع الماء والامونيا والقواعد المائية أو حامض الكبريتيك . يتفاعل NF_3 مع البخار ليعطي فلوريد الهيدروجين واكاسيد النتروجين . ويتفجر المزيج من NF_3 والهيدروجين عند التسخين :



تتطابق بنية ثلاثي فلوريد النتروجين مع الترتيب الهرمي المتوقع للذرات مع مسافة $\text{N} - \text{F} = 1.37$ أنكستروم وتساوي زاوية الآصرة 102 درجة . ولأيظهر ثلاثي فلوريد النتروجين خواص المنح الالكتروني التي تلاحظ في الامونيا . إذ يتوافق ذلك مع عزم المزدوج القطبي الواطيء (0.20 ديباي) مقارنة مع الامونيا (1.50 ديباي) . في كلتا الجزيتين يشغل المزدوج الالكتروني المفرد موقع رباعي السطوح تقريباً من نوع اوربتال sp^3 الذي يساهم في العزم الجزئي بالاتجاه نفسه . لكن العزوم المفردة للآصرة $\text{N} - \text{H}$ و $\text{N} - \text{F}$ تكون متعاكسة بسبب السالييات الكهربائية السبية للهيدروجين والفلور مقارنة مع

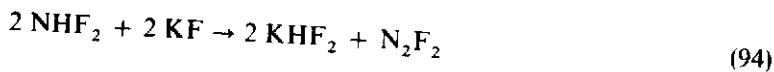
النتروجين . وهكذا . تكون عزوم الآصرة وعزم المزدوج الالكتروني في اتجاه واحد للامونيا . لكنها في اتجاهات متعاكسة للهاليد NF_3 .

يظهر ثلاثي كلوريد النتروجين سائلاً زيتياً اصفر شاحباً (درجة الغليان = 71 م°) عديم الاستقرار يحضر من تفاعل الكلور مع محلول حامضي لكلوريد الامونيوم أو بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الامونيوم المائي . اضافة الى ذلك . يتفاعل حامض الهايوكلوروز (HOCl) مع مواد تحتوي على النتروجين في حالة تكافؤ واطئة . مثل NH_2OH ، NaN_3 ، NH_3 ، N_2H_4 أو اليوريا ليعطي ثلاثي كلوريد النتروجين :

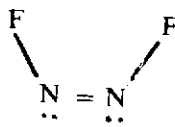
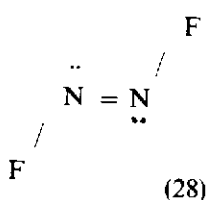


يكون اثنين فقط من المركبات الهالوجينية الحاوية على النتروجين مشتقات متسلسلة .

وكلاهما من مشتقات الفلور. N_2F_2 الذي يمثل غاز عديم اللون يحضر من تفكك نترات الفلور (FNO_3) أو من تفكك ثنائي فلوروأمين:



ويمثل الناتج مزيجاً من ايسومرات سز (27) وترايز (28) ويتكون N_2F_2 ايضاً عند



(27)

تعريض NF_3 وبخار الزئبق لتفريغ كهربائي او عند امرار NF_3 على فلزات ساخنة.

تشير القياسات البنائية التي تم الحصول عليها من تجارب حيود الالكترون الى كون اصرة $N - N$ (1.25 انكستروم) مقارنة من الاصرة الثنائية (1.20 انكستروم)، وتكون مسافة $N - F$ اعتيادية (1.44 انكستروم). ولما كانت الجزيئة مستوية مع زاوية $NNF = 115 \pm 5$ درجة، يفترض استعمال التروجين لاوربتالات sp^2 المهجنة في تكوين الاواصر.

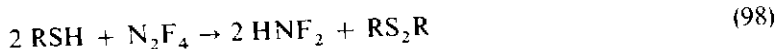
يحضر رباعي فلوريد الهيدرازين (N_2F_4) من تفاعل NF_3 مع النحاس الساخن، وهو غاز عديم اللون (درجة الغليان = $73 - M$) يتفكك بسرعة ليعطي الجذور الحرة.



تتوافق اطيف الاشعة تحت الحمراء واطيف رامان للمركب N_2F_4 مع وجود ايسومر ترايز لهذه الجزيئة الذي يمثل اكثر النوعيات استقراراً في الحالات الغازية والسائلة والصلبة. يمثل الجذر الحر ثنائي فلوريد الامين (NF_2) نوعية منحنية توجد في جميع العينات من N_2F_4 مما يشير الى فعالية المادة الاخيرة:



T



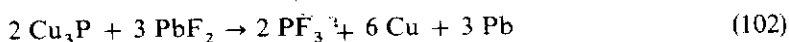
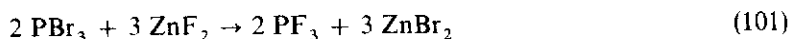
وتتفق مسافة N - N الطويلة (1.489 انكستروم) الملاحظة في N_2F_4 مع الفعالية العالية لهذه المادة .

2 - المشتقات الهالوجينية للفسفور والزرنيخ والانتيموني والبيزموت :

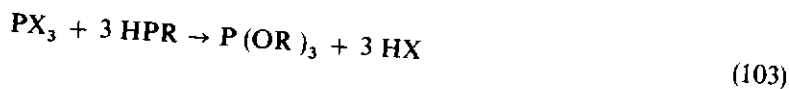
يكون الفسفور مركبات ثلاثية الهاليد مع جميع الهالوجينات . كما يكون مشتقات هالوجينية ممزوجة : مثل PF_2Cl (درجة الانصهار = 164.8°م ودرجة الغليان = 47.3°م) و PF_2Br (درجة الانصهار = 133.8°م ودرجة الغليان = 16.1°م) و PFCl_2 (درجة الانصهار = 144.1°م ودرجة الغليان = 13.85°م) و PFBr_2 (درجة الانصهار = 115°م ودرجة الغليان = 78.4°م) . تكون جميع الهاليدات الثلاثية للفسفور مواد ذات درجات انصهار وغليان واطئة . تحضر جميع هذه المركبات ثلاثية الهاليد باستثناء PF_3 من الاتحاد المباشر للعناصر .



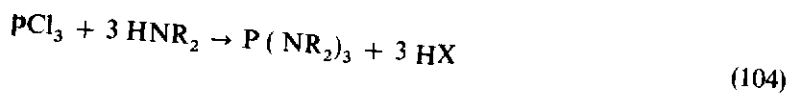
ويحضر PF_3 بصورة عامة من فلورة مركبات الفسفور :



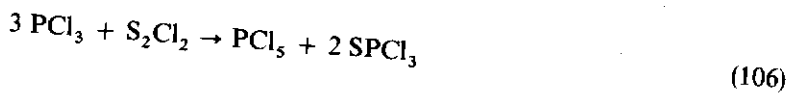
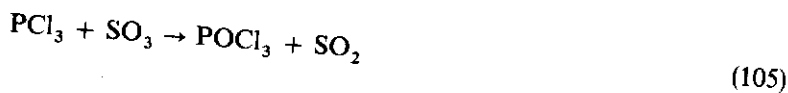
يعد PF_3 اقل هاليدات الفسفور الثلاثية فعالية . وتتفاعل جميعها مع المركبات الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل لتعطي حامض الفسفوروز او مشتقاته :



مجموعة الكيل أو $R = H$
وتتكون الاميدات من التفاعل مع الامونيا او مشتقاتها :



مجموعة الكيل أو $R = H$
يمكن ان يكون ثلاثي كلوريد الفسفور عاملاً مختزلاً ويتأكسد الى حالة التكافؤ الخماسي ، كما هو مبين في المعادلات الاتية :



يعطي الشكل (13 - 23) القيم البنائية المتوفرة التي تشير الى كون ثلاثي هاليدات

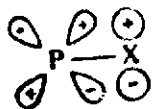


X	$(P-X) \text{ \AA}$	$\angle(XPX)$
F	1.57	184°
Cl	2.00	102°
Br	2.23	100°
I	2.47	98°

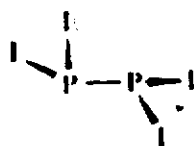
شكل 13 - 23 - القياسات البنائية لثلاثي هاليدات الفسفور

الفسفور جزيئات هرمية الشكل مع زوايا آصرة تتناقص بانتظام من القيمة المقاربة لزاوية رباعي السطوح في PF_3 الى 98 درجة في PI_3 . تفترض هذه القيم تكون آصرة سكما بين ذرة الفسفور وذرة الهالوجين من خلال استعمال الفسفور اوربتالات sp المهجنة وفي حالة PF_3 يكون التهجين من نوع sp^3 تقريباً لكن نسبة خاصة s في المهجن تتناقص تنازلاً في المجموعة. فلور. كلور بروم. يود. تتشابه مسافة آصرة فسفور-هالوجين (في حالة I. Br) مع ما هو متوقع للآصرة الاحادية. اما مسافة آصرة $P - F$ فانها اقصر بمقدار 15% وتكون آصرة $P - Cl$ اقصر قليلاً مما هو متوقع للآصرة الاحادية.

يعزى قصر آصرة فسفور هالوجين الى تكوين آصرة π الناتجة عن تداخل اوربتالات $3d$ الفارغة للفسفور مع اوربتالات p المملوءة لذرات الهالوجين ويصبح هذا النوع من التآصر اقل اهمية بالنسبة للهالوجينات الثقيلة بسبب تناقص التداخل بين اوربتالات $3d$ للفسفور واوربتالات np للهالوجين



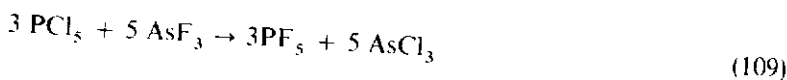
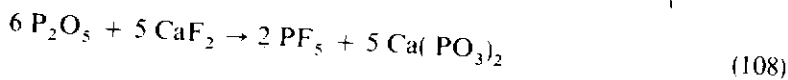
يعطي الشكل (13-24) بنية المركب P_2I_4 اذ يكون الفسفور عدداً من المركبات المتسلسلة التي تحتوي على آصرة $P - P$ يلاحظ هنا ان البنية تشابة بنية PI_3 حيث تشغل كل ذرة فسفور قمة الهرم. ولما كانت مسافة $P - P$ تطابق ضعف نصف قطر الآصرة الاحادية. يفترض أن المزدوج المنفرد على كل ذرة فسفور يبقى متمركزاً ولا يشترك في تآصر من نوع $d\pi - P\pi$. ومن المركبات الاخرى من هذا النوع، يمثل P_2Cl_4 سائلاً زيتياً عديم اللون (درجة الانصهار $-28^\circ C$ ودرجة الغليان $= 180^\circ C$) يحضر من امرار بخار PCl_3 على قوس كهربائي بين اقطاب الزنك او مزيج من PCl_3 والهيدروجين خلال تفريغ كهربائي ساكن.



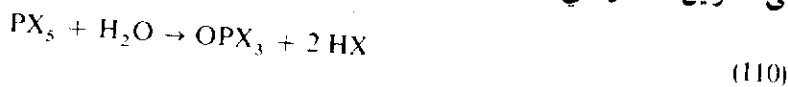
$$\begin{aligned} d(P-I) &= 247 \text{ \AA} \\ d(P-P) &= 221 \text{ \AA} \\ \angle (IPP) &= 94^\circ \\ \angle (IPI) &= 102^\circ \end{aligned}$$

شكل 13 - 24 - القياسات البنائية للمركب P_2I_4 .

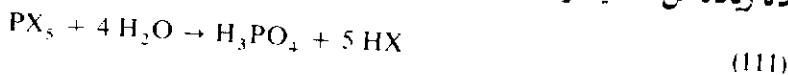
يكون الفسفور ايضاً مركبات من نوع PX_5 مع جميع الهالوجينات باستثناء اليود. وقد تم ايضاً تحضير مشتقات الهالوجين الممزوجة. مثل PF_3Cl_2 ، PF_3Br_2 ، PCl_4F ، PCl_3F_2 . يحضر خماسي فلوريد الفسفور (درجة الانصهار = -83 م ودرجة الغليان = -75 م بعدة طرق:



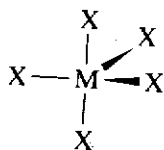
ويحضر كل من PCl_5 (درجة الانصهار = 160 م) و PBr_5 (درجة الانصهار = اكثر من 100 م) من تفاعل العناصر. تتفاعل مركبات خماسي هاليدات الفسفور مع الماء. على خطوتين: تتكون في الخطوة الاولى هاليدات الفسفوريل (phosphryl halides):



وبوجود زيادة من الماء يتكون حامض الفسفوريك:



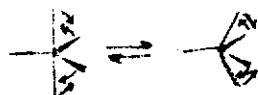
في الحالة البخارية. يوجد كل من PF_5 ، PCl_5 ، PF_3Cl_2 ، PF_3F على هيئة جزيئات لها بنية ثنائي الهرم المثلاثي. كما هو مبين في الشكل (13 - 25) اذ تتفق هذه البنية مع مناقشات نظرية تناظر المزدوج الالكتروني. وهناك بعض الانبثات التي تشير الى وجود حاجز بسيط يمنع التحول من الموقع المحوري (axial position) الى الموقع الاستوائي (equatorial position) في مركبات الفسفور خماسي التناسق. وتشتمل العملية المباشرة لمثل هذا التحول على تكون بنية الهرم الرباعي الوسطية.



M	X	d(M-X), Å
P	F	1.57
P	Cl	2.04
Sb	Cl	2.31
		2.43

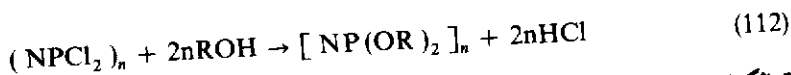
شكل 13 25 القياسات البنائية لبعض مركبات خماسي هاليدات عناصر المجموعة الخامسة.

تأخذ ذرات الكلور في المركب PF_3Cl_2 المواقع المحورية . وكما في حالة ثلاثي هاليدات الفسفور (الشكل 13 - 23) ، تكون مسافة فسفور - فلور اقصر مما هو متوقع للآصرة الاحادية . وهكذا ، يشتمل ترتيب تأصر σ لخماسي هاليدات الفسفور في الحالة البخارية على اوربتالات dsp^3 لذرة الفسفور . وتحتوي الفلوريدات على مكون $d\pi-p\pi$ ايضاً .

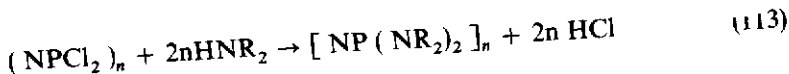


شكل 13 - 26 (أ) تحول المواقع المحورية والاسوائية لانظمة ثنائي الهرم المثلي خماسية التاسق (ب) ترتيب الهرم المربع للحالة الوسطية .

يعطي تفاعل PCl_5 وكلوريد الامونيوم في الحالة المنصهرة او في المذيبات العضوية الخاملة تسلسلة من المركبات ذات الصيغة العامة $(NPCl_2)_n$ (Phosphonitrilic compounds) . اذ يمكن فصل مركبات بوليمرية مختلفة من المزيج المتفاعل . تظهر المركبات ذات القيم الكبيرة من n نماذج للاشعة السينية مشابهة للالياف (fibers) مما يفترض احتوائها على سلاسل خطية . وقد تم الحصول على المواد البلورية المشخصة بصورة جيدة حين $n = 3$ أو 4 ، يتفاعل كلا المركبين مع الماء والامينات والكحولات لاعطاء مشتقات الفسفور المعوضة :



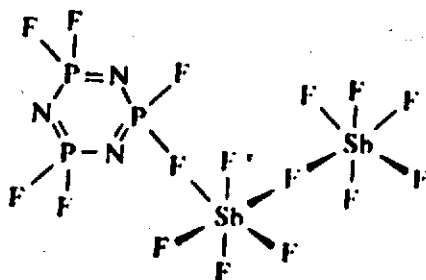
مجموعة الكيل او $n = 3, 4$ $R = H$



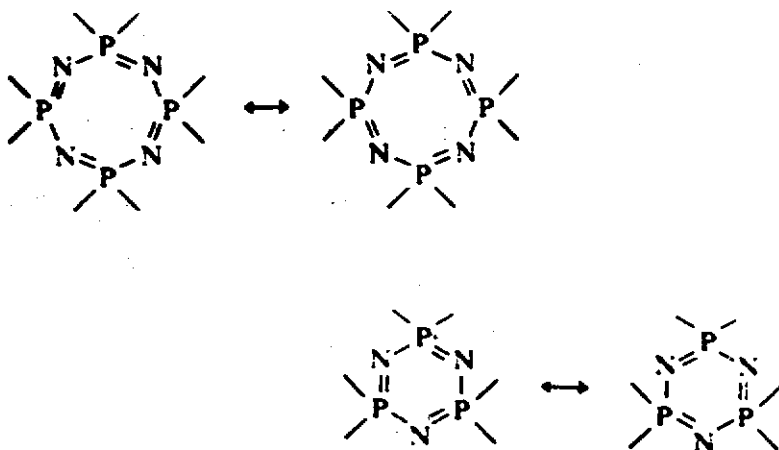
مجموعة الكيل او $n = 3, 4$, $R = H$

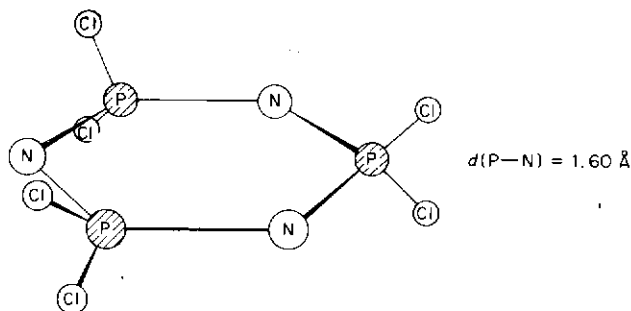
باستعمال العوامل الكيميائية المناسبة يمكن تحضير مختلف مشتقات الفسفونتريليك المعوضة $[NPX_2]_n$, $n = 3, 4$, $X = F, Br, SCN$ ، الكيل . تكون هاليدات الفسفونتريليك مركبات اضافة مع حوامض لويس ، مثل Al_2X_6 , SbF_5 . تتوافق اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات $AlBr_3$, $P_3N_3X_6$ ($Br, Cl = X$) و $2 AlBr_3 \cdot P_3N_3Br_6$ مع وجود آصرة

Al-N التساهمية-التناسقية. من ناحية اخرى تحتوي المعقدات مثل $(NPF_2)_n \cdot 2SbF_5$ على جسمن الفلور في البنية غير الايونية (30) ($6-3=n$)



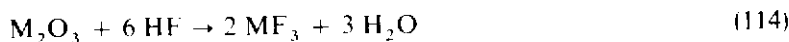
تشير قيم حيود الاشعة السينية للترايمرات (trimers) والتترامرات (tetramers) على انها جزيئات حلقية تحتوي على ذرات الفسفور والنروجين بصورة متعاقبة ، ويكون الترايمر جزيئة مستوية ، لكن التترايمر يأخذ شكل الحلقة المجددة . تكون مسافات P=N في هذه الجزيئات (الشكل 13 - 27) متوسطة بين الأصرة المفردة (1.84 انكستروم) والأصرة المزدوجة (1.57 انكستروم) . وفي الحقيقة ، تفترض مسافات المتساوية الحلقة المعنية مسألة مشابهة لبنيات كيكيولا (Kekule) في البنزين ، وهكذا ، تساهم الصيغ (31 - 34) بدرجة مهمة في الدوال الموجية لهذه الجزيئات . ولما كانت ذرات الفسفور ماتزال خماسية التكافؤ في هذه المركبات ، فان مكونات π تشمل على اوربتالات 3d للفسفور واوربتالات 2p للنروجين .





شكل 13 27 بنية $P_3N_3Cl_6$

توجد جميع ثلاثي هاليدات (الزرنيخ والانتيموني والبيزموت . باستثناء B_3F_3 . على شكل مركبات صلبة بيضاء تظهر الخواص المميزة للمواد التساهمية . أي ان مركباتها التي تكون سائلة او مواد صلبة . تنصهر عند درجات حرارة واطنة . قابلة للذوبان في المذيبات العضوية . تحضر ثلاثي الفلوريدات بمعاملة ثلاثي الاكاسيد مع حامض الهيدروفلوريك . كالآتي :



ومن ثم يبخر المحلول . ويمكن تحضير الهاليدات الثلاثية الاخرى بالتفاعل المباشر للعناصر :



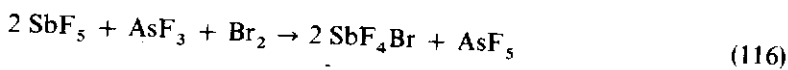
تكون هذه الهاليدات احادية في الحالة الغازية او في المذيبات العضوية . ويبين الجدول (13 - 16) بعض قيمها البنائية التي تشير الى كون الجزيئات هرمية الشكل مع زوايا آصرة اصغر مما هو ملاحظ لمركبات الفسفور (الشكل 13 - 23) . تفترض هذه القيم استعمال اوربتالات sp المهجنة لتكوين اواصر σ . وتكون نسبة خاصة s اقل كثيراً مما هي عليه في الاوربتالات المهجنة من نوع sp^3 .

جدول 6-13- القياسات البنائية لهاليدات عناصر المجموعة الخامسة .

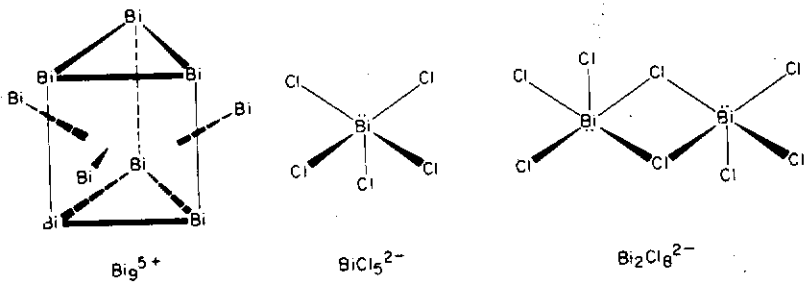
زاوية XMX (درجة)	مسافة M - X (انكستروم)	المركب *
102	1.712	AsF ₃
98.498.4	2.161	AsCl ₃
100.5	2.33	AsBr ₃
101.5	2.55	AsI ₃
88	2.03	SbF ₃
99.5	2.325	SbCl ₃
99	2.67	SbI ₃
100	2.48	BiCl ₃
100	2.63	BiBr ₃

تاخذ جميع هذه الجزئيات البنية الهرمية .

وعلى عكس الفسفور ، يكون الزرنيخ والانتيموني والبيزموث اربعة مركبات خماسية الهاليد فقط : AsF₅ , SbF₅ , BiF₅ . يمكن تحضير خماسي كلوريد الانتيموني بتفاعل زيادة من الكلور مع العنصر (اومع SbCl₃) ، وبعد التفاعل المباشر بين العناصر من الطرق الجيدة لتحضير كل من BiF₅ , SbF₅ . ويحضر AsF₅ من معاملة AsF₃ مع مزيج من SbF₅ والبروم :



ولا يوجد مركبات هالوجينية للزرنيخ والانتيموني تحتوي على اواصر فلز- فلز ، على اية حال ، عند اذابة البيزموث في منصهر BiCl₃ تتكون مادة صلبة سوداء اللون لها التركيب Bi₂₄Cl₂₈ . يظهر هذا التجمع الفلزي الميين في الشكل (13 - 28) على صورة الايون الموجب Bi⁺⁵ غير الاعتيادي والايونين السالين Bi₂Cl₈⁻³ , BiCl₅⁻² (يحتوي على الايون الاخير على جسور من الهالوجين) متحدة على شكل (BiCl₈) (BiCl₅)₄ (Bi₉)₂ لتعطي الصيغة الاولى Bi₂₄Cl₂₈ .



شكل 13 - 28 - بنات النوعيات الموجودة في المركب $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$

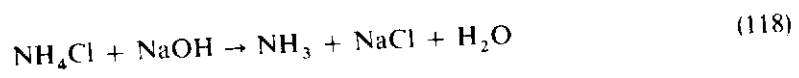
ل - مركبات الهيدروجين لعناصر المجموعة الخامسة :

تكوّن عناصر المجموعة الخامسة هيدريدات احادية تأخذ الصيغة العامة MH_3 . ومبين بعض من خواصها في الجدول (13 - 7) . يعد تناقص استقرار $\text{M} - \text{H}$ تنازلاً في المجموعة من الحقائق التي تنعكس على الخواص العامة لهذه المواد . وكما في حالة ثلاثي الهاليدات ، تكون الجزئيات جميعها هرمية الشكل مع زوايا آصرة تتناقص مع زيادة العدد الذري لعناصر المجموعة ، مما يفترض تناقص نسبة خاصية s في الاوربتالات المهجنة المستعملة لتكوين اواصر سكما . اما مسافات الاصرة فانها تتطابق بصورة جيدة مع مجموع انصاف الاقطار للاصرة الاحادية .

يمكن ان تحضر الامونيا فقط بالاتحاد المباشر للعناصر :



ويتم الحصول تجارياً على كميات كبيرة من الامونيا (عملية هابن) باستعمال التفاعل المبين في اعلاه الذي يجرى بوجود الحديد عاملاً مساعداً ودرجة حرارة 500 م تقريباً وضغط يتراوح بين 200 - 1000 جو . ويمكن تحضير كميات قليلة من الامونيا في المختبر من معاملة ملح الامونيوم مع قاعدة :



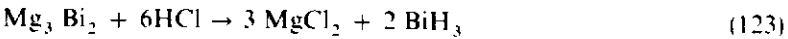
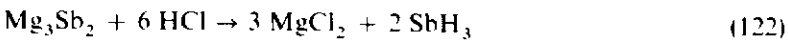
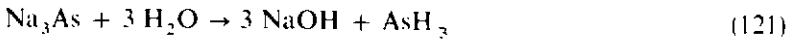
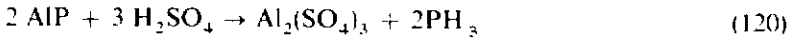
جدول 13 - 7 - بعض خواص هيدريدات عناصر المجموعة الخامسة.

طاقة M - H (كيلوسعرة لكل مول)	زاوية HMH (درجة)	مسافة M-H (انكستروم)	درجة الغليان م	درجة الانصهار م	المركب
93	107.3	1.008	- 33.4	- 77	NH ₃
78	93.5	1.4206	- 87.7	- 133	PH ₃
71	91.83	1.5192	- 62.4	- 116.3	AsH ₃
61	91.30	1.7073	- 18	- 88	SbH ₃

أومن اختزال مركبات النتروجين في حالة الاكسدة العالية . على سبيل المثال . يمكن
اختزال النترات كلياً باستعمال الفلزات النشطة مثل الزنك أو الألمنيوم :



ويمكن تحضير المشتقات الهيدروجينية لبقية عناصر المجموعة الخامسة بمعاملة
المركبات الثنائية مع الماء أو حامض :



اضافة الى ذلك . يمكن تحضير الفوسفين باختزال مركبات الفسفور خماسي التكافؤ
معاملة OPCl_3 مع غبار الزنك والماء) أو من تفاعلات الشكل الآتية :



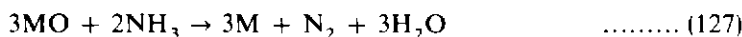


وتوجد امكانيات مشابهة لتحضير AsH_3 :

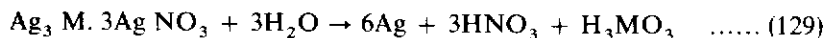


وتشتمل الطريقة المناسبة لتحضير الهيدريدات على معاملة هيدريد فلزي نشط مثل LiAlH_4 مع الهاليدات الثلاثية في مذيب عضوي .

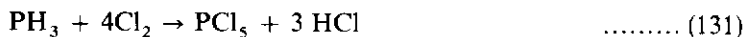
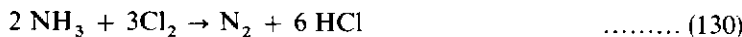
تعد جميع الهيدريدات عوامل مختزلة جيدة ، اذ يختزل غاز الامونيا العديد من الاكاسيد الفلزية عند تسخينها :



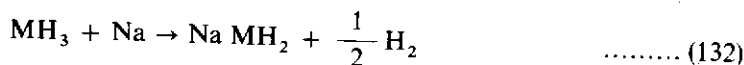
ويختزل كل من AsH_3 , PH_3 نترات الفضة الى فلز الفضة مع تكون المعقد الوسطي للمح الفضة :



وتتفاعل الهيدريدات مع مختلف العوامل المؤكسدة ، مثل الهالوجينات :



تكون الهيدريدات نوعان من المركبات : المشتقات الايونية السالبة الحاوية على النوعيات مثل MH_2^- التي تتكون عند ازالة بروتون من الهيدريد . يمكن للفلزات القلوية وقلزات الاتربة القلوية ان تكون اميدات (PH_2^-) وفوسفيدات (NH_2^-) وارسينيدات (AsH_2^-) عند السماح للهيدريد بالتفاعل مع محلول للفلز في سائل الامونيا ، اذ يحفز التفاعل بين الفلزات النشطة والامونيا بوجود فلزات مسحوقة بصورة جيدة :

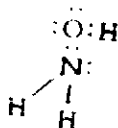
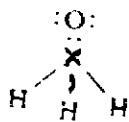
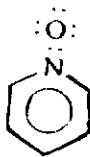


يشتمل النوع الآخر من المشتقات التي تكونها الهيدريدات على الدور الذي تقوم به قواعد لويس ، فالبروتون الذي يعد اسط حوامض لويس يتفاعل بشدة مع الامونيا والفوسفين (PH₃) لتكوين الايونات رباعية السطوح :

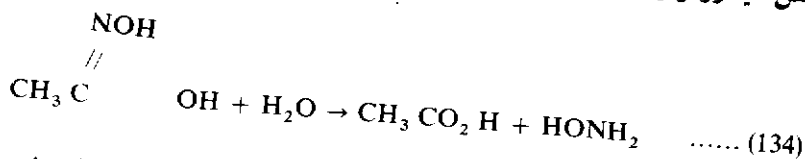


1 - الهيدروكسيل أمين (hydroxyl amine) :

على عكس مركبات الفسفور المائلة لتكون اكاسيد النتروجين مستقرة باستثناء حالات معينة يحدث فيها انعدام تمرکز الشحنة (charge delocalization) على سبيل المثال يكون البريدن - N - او اكسيد (35) مركب مستقر لكن اكاسيد الكيل الامين اقل استقراراً بدرجة كبيرة يوجد او اكسيد - N - للامونيا (36) على شكل الاينول (37) ويسمى الهيدروكسيل امين (درجة الانصهار = 33 م ودرجة الغليان = 55 - 58 م عند ضغط = 22 تور) .

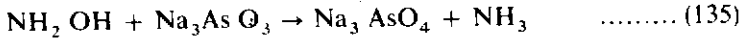
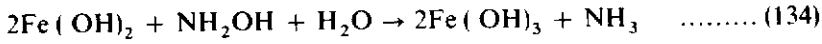


يحضر المركب في المختبر بالاختزال الكهربائي لحامض النتريك باستعمال اقطاب من الرصاص، او باختزال ايون التترات مع SO₂ . ويحضر تجارياً بالتحلل المائي لحامض هيدروكزاميك :

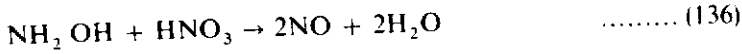


يكون السائل النقي عديم الاستقرار ، يحترق NH₃، N₂O، N₂ باستمرار يتفجر بالتسخين عند الضغط الاعتيادي ، يعد الهيدروكسيل امين حامضاً ضعيفاً يكون املاحاً مثل Ca(OH)(NH₂O) و Ca(NH₂O)₂ الذي يتحلل في المحلول المائي . يكون سلوكه الاعتيادي على شكل قاعدة ويكون املاحاً مثل X⁻ [NH₃OH]⁺ مع حوامض مختلفة.

ويمكن ان يعمل هيدروكسيل الامين على شكل عامل مؤكسد

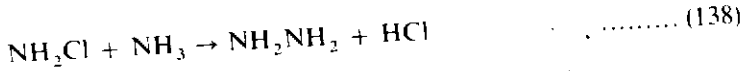
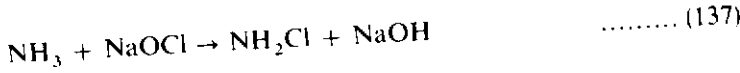


او على شكل عامل مختزل :

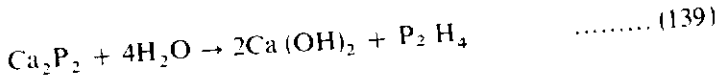


2 - الهيدريدات المتسلسلة (Catenated Hydrides)

يكون التروجين والفسفور هيدريدات تأخذ الصيغة العامة M_2H_4 تحتوي على اواصر بين ذرات العنصر نفسه . يمكن تحضير الهيدرازين (N_2H_4 . درجة الانصهار = 1.8 م ودرجة الغليان = 113.5 م) من اكسدة الامونيا باستعمال NaOCl كعامل مؤكسد :



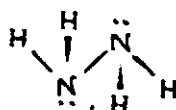
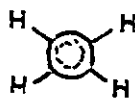
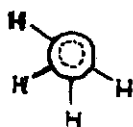
اذ تعد هذه التفاعلات الاساس لعملية Rasching لتحضير الهيدرازين تجارياً . ويمكن تحضير ثنائي الفوسفين (P_2H_4) بتفاعل الماء مع فوسفيد الكالسيوم الخام الذي يحتوي على Ca_2P_2 :



تشابه خواص الهيدرازين مع خواص الامونيا . لكنه يعد عاملاً مختزلاً افضل من الامونيا . اذ يحرق الذهب والفضة والزئبق والبلاتين من املاحها في المحلول المائي . اضافة الى اختزاله لليوديدات (iodates) واملاح الحديدوك وايون البرمنغنات و H^+ واليود . وكما في حالة الامونيا . يمثل الهيدرازين قاعدة . لكن سلسلتين من الاملاح تتكون عند التعادل : الاملاح احادية الحامضية . N_2H_5^+ التي تكون مستقرة في المحاليل المائية

والاملاح ثنائية الحامضية التي تتحلل مائياً.

يظهر سائل الهيدرازين على انه متأصر هيدروجينياً بدرجة كبيرة . وتكون المادة في الحالة البخارية غير مترابطة . اذ تفترض القيم البنائية المتوفرة منع الدوران الحرجول أصرة N - N بسبب تداخل مزدوج منفرد - مزدوج منفرد . ولا توجد ترتيبات ترائز المتوقعة (38)، (39) . بدلاً من ذلك . تمثل البنية بتدوير مجموعتي NH₂ الى الموقع 90 - 95 درجة من ترتيب سز (40) . تمتلك مجاميع NH₃ في N₂H²⁺ الترتيب المتعاقب (Staggered configuration) .

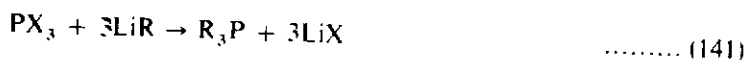
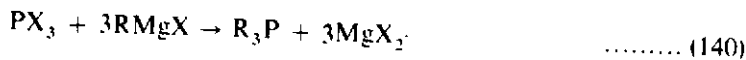


م - المشتقات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة :

لأنناخذ في شرحنا هذا مركبات الكاربون للتروجين لان هذه المركبات تشرح عادة بصورة كاملة في كتب الكيمياء العضوية . وفي الحقيقة . تعد الكيمياء العضوية للفسفور واسعة ايضاً . نشرح منها بعض النواحي المعينة التي تهتم بكيمياء وبنية هذه المركبات فقط .

1- الفسفور :

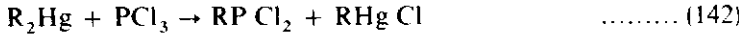
تمثل مركبات ثلاثي الكيل الفسفور (R₃P) احد الامثلة لمركبات الفسفور العضوية ثلاثية التناسق التي درست بصورة واسعة . تشتمل الطريقة المناسبة لتحضير هذه المشتقات العضوية على استعمال عامل كريكنارد او مركب عضوي فلزي فعال آخر :



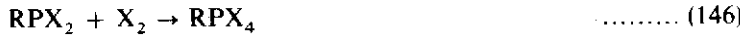
وتتفاعل فوسفيدات الفلزات القلوية مع يوديد الالكيل لتعطي ثلاثي الكيل الفوسفين



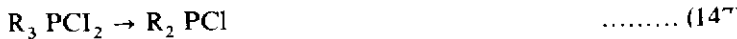
ويمكن تحضير مزيج من الالكيل والهاليد باستعمال مركبات الزئبق العضوية الاقل فعالية :



تكون مركبات الفسفور ثلاثي التناسق جميعها جزيئات هرمية مع زوايا أصرة تتراوح بين 93 - 102 درجة . تعد المشتقات ثلاثية الالكيل قواعد لويس تكوّن مركبات الفوسفونيوم $[(\text{CH}_3)_4\text{PI}]$ التي تشابه املاح الامونيوم . علاوة على ذلك ، تتفاعل مع العوامل المؤكسدة لتكون اوكاسيد الفوسفين (R_3PO) . تعطي اوكسدة الهالوفوسفين هاليدات الفوسفريل المماثلة $(\text{R}_2\text{POX} , \text{RPOX}_2)$. تتفاعل مركبات ثلاثي الكيل الفوسفين والهالوفوسفينات مع الهالوجينات لتكوين المركبات خماسية التناسق :

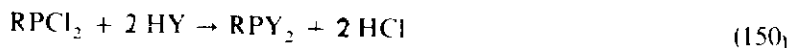


وعند تسخين هذه المركبات الحاوية على الفسفور خماسي التكافؤ ، تتكون مركبات الفسفور ثلاثي التكافؤ تحتوي على نسب اكبر من الهالوجين

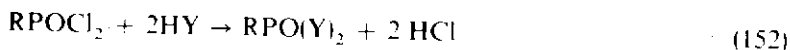


تعطي الاكسدة المعتدلة للفوسفينات الاولية (RPH_2) حوامض الفوسفونوز (acids Phosphonous) ، RP(OH)_2 ، في حين تعطي العوامل المؤكسدة القوية حوامض الفوسفونيك (Phosphonic acids) ، RPO(OH)_2 ، وفي حالة الفوسفينات الثنائية

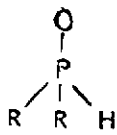
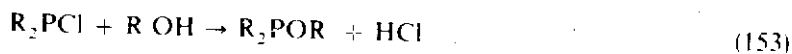
(R₂PH) يصبح من الصعب فصل حوامض الفوسفونوز . R₂P(OH) . وتعطي الاكسدة حامض الفوسفونيك R₂PO(OH) . ويعطي التحلل المائي او التفاعل مع مشتقات الامونيا او الكحولات لاحادي هالو- وثنائي هالو- الفوسفينات الحوامض المتوقعة او مشتقاتها :



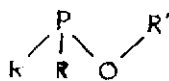
تتفاعل هاليدات الفوسفونيل مع هذه العوامل لتعطي حوامض الفوسفونيك او مشتقاتها :



تظهر حوامض الفسفور العضوية توتومرية كيتو- اينول نفسها التي تظهرها الحوامض الاصلية . وهكذا . لاتكون المركبات من النوع R₂P(OH) حامضية في المحلول المائي . والصيغة الصحيحة لها مبينة في (41) . ويمكن تحضير ايسترات هذا الحامض بطريقة غير مباشرة :



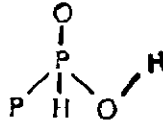
(42)



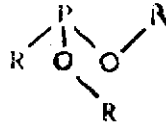
(41)

تمتلك هذه الايسترات البنية المبينة في (42) . بصورة مشابهة . تكون حوامض الفوسفونوز

RP(OH)₂ احادية القاعدة في المحلول القاعدي (43) ، لكنها تكون المشتقات ثنائية الايستر (44) .



(44)

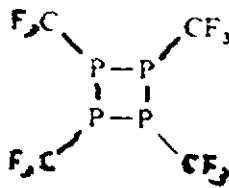


(43)

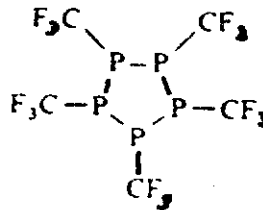
تكون المركبات العضوية للفسفور مشتقات متسلسلة تحتوي على اواصر P - P من ابسطها المركب R₂P - PR₂ . يمكن الحصول على هذه المركبات من تفاعل احادي هالو الفوسفين مع الفوسفين الثنائي :



وتتكون المركبات المتبلورة ذات الصيغة العامة (RP)_n عند معاملة CF₃PI₂ مع فلز الزئبق ، وقد تم فصل المركب رباعي البلورة (CF₃P)₅ . والمركب خماسي البلورة (CF₃P)₄ . نأخذ هذه المركبات البنيات الحلقية (45) ، (46) :



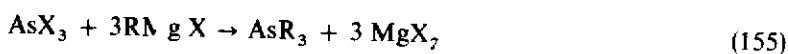
(45)



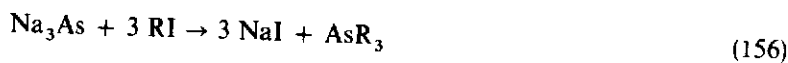
(46)

-2 الزرنيخ :

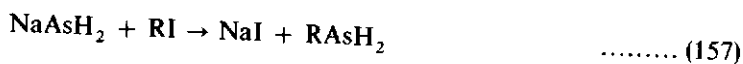
يمكن تحضير المركبات العضوية للزرنيخ ثلاثي التناسق من تفاعل معامل كريكارد مع هاليدات الزرنيخ :



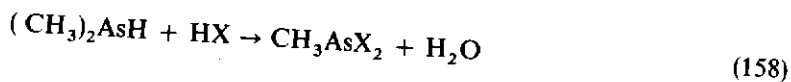
أو يتفاعل يودياد الالكيل مع ارسينيد الصوديوم :



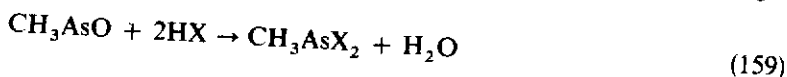
كذلك يمكن استعمال التفاعل الاخير لتحضير مشتقات الالكيل للزرنيخ :



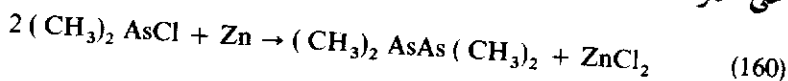
تعد المركبات مثل الزرنيخ (درجة الغليان = 2 م°) وثنائي مثل الزرنيخ (درجة الغليان = 36 م°) وثلاثي مثل الزرنيخ (درجة الغليان = 50 م°) سوائل قابلة الذوبان في الماء وتحترق في الهواء . تعطي اكسدة $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ ثلاثي مثل ارسين اوكسيد ، وتعطي اكسدة المشتقات الاخرى مع الاوكسجين الجاف CH_3AsO (درجة الانصهار = 95 م°) و $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}$. ويعطي تفاعل هاليدات الهيدروجين مع ثنائي مثل الزرنيخ



او مع مثل ارسين اوكسيد

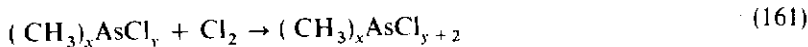


هاليد مثل الزرنيخ المطابقة . وعند معاملة $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ مع الزنك ، تتكون مادة تحتوي على آصرة As - As :



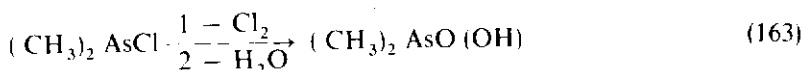
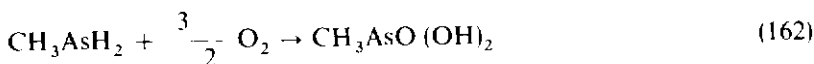
تظهر مركبات الزرنيخ العضوية او مشتقاتها البنية الهرمية للجزيئات مع زوايا آصرة تتراوح بصورة عامة بين 96 - 102 درجة .

تتكون المشتقات العضوية الفلزية للزرنيخ خماسي التناسق عند معاملة المركبات ثلاثية التناسق مع الهالوجينات ، فمثلاً ، تعطي معاملة ثلاثي مثل الزرنيخ و $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ المركبات خماسية التناسق المطابقة :



حين $1, 2, 3 = X$ و $2, 1, 0 = Y$

وإذا تمت أكسدة مثيل الزرنخ في وجود الماء . تكونت حوامض الزرنخيك المعوضة
بالمثل :



تسمى الحوامض ثنائية المجاميع العضوية حوامض الارسينيك والحوامض احادية المجاميع
العضوية حوامض الارسونيك .

3 - الانتيموني والبيزموث :

تحضر المركبات الحاوية على اواصر C - Bi و C - Sb من تفاعل المركبات
العضوية الفلزية النشطة مثل معامل كريكنارد او الليثيوم مع الهاليدات المطابقة (المعادلة
155) . وبعد تفاعل الانتيمونيد او البيزموثيد مع هاليد الكيل طريقة مفيدة للتحضير
ايضاً . وتنعكس درجة الاستقرار الواطنة لكل من BiH_3 , SbH_3 بين هيدريدات عناصر
المجموعة الخامسة على استقرار مشتقاتها العضوية ايضاً . يكون كل من ثلاثي الكيل
الانتيموني وثلاثي الكيل البيزموث مستقرين بالنسبة للتحلل المائي . لكنهما يتفاعلان
بسهولة مع الاوكسجين اذ يكون $(CH_3)_3 Sb$ الاوكسيد المستقر $(CH_3)_3 SbO$
لكن عند درجات حرارة واطئة يكون $(C_2H_5)_3 Bi$ البيروكسيد غير المستقر
 $(C_2H_5)_3 BiO_2$ الذي يتفكك بسرعة ليعطي نواتج اخرى . يتفاعل ثلاثي مثيل
الانتيموني ايضاً مع يوديد المثل ليعطي الملح $(CH_3)_4 SbI$.

يمكن الحصول على مركبات الكربون الحاوية على الانتيموني والزرموث في حالة التكافؤ الخماسي بالتفاعلات نفسها التي تعطي مركبات الزرنيخ المماثلة . فمثلاً . يضاف الكلور بسهولة على مركبات ثلاثي الالكيل . كالآتي :



وعلى مشتقات الالكيل الهالوجينية :



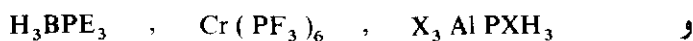
13 - 4 - السلوك التناسقي :

يمكن ان تعمل مركبات عناصر هذه المجموعة على شكل حوامض او قواعد لويس . وفي امثلة عديدة يلاحظ كلا الاحتمالين . تعمل مركبات التروجين ثلاثي التكافؤ . $R_3 N$ على شكل قواعد لويس فقط مكونة الايونات الرباعية ($quaternary\ ions\ R_4 N^+$) بالإضافة الى المركبات المتعادلة ($R_3 NBX_3$. $R_3 NAlX_3$) تمثل الامونيا والامينات قواعد لويس جيدة . لكن تعويضها بالذرات الهالوجينية يعطي مركبات تفتقد الخواص المانحة وهكذا . لا يمكن لثلاثي فلوريد التروجين ان يكون اواصر تساهمية تناسقية بسبب تأثير السحب الالكتروني لذرات الفلور . وعند استبدال الهيدروجين بمجاميع الالكيل المانحة للكثافة الالكترونية . يصبح الامين الناتج اكثر قاعدية ولا تمثل مركبات ثلاثي الكيل الامين معوضات الامينات الاكثر قاعدية بسبب التأثيرات الفراغية

التي تجعل من تكوين الأصرة التساهمية - التناسقية صعباً ويمكن ان تعمل ذرات التروجين التي تظهر حالات اكسدة اعلى من 3 - على شكل قواعد لويس ايضاً فمثلاً يكون NO^- المتشابه الكترونياً مع CO اواصر تساهمية - تناسقية مع الفلزات لاعطاء مركبات مثل $Co(CO)_3 NO$.

على عكس التروجين . تكون عناصر المجموعة الخامسة الباقية مركبات مختلفة تسلك فيها على شكل قواعد او حوامض لويس . يمكن ان يعمل العديد من المركبات ثلاثية التناسق على شكل قواعد لويس بغض النظر عن المجاميع المعوضة . فيما اذا كانت المعوضات الهالوجينية الساحبة للكثافة الالكترونية او مجاميع الالكيل المعوضة المانحة

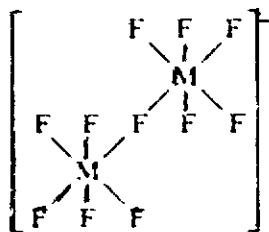
للكثافة الالكترونية، وتكون نوعيات ايونية او متعادلة رباعية التناسق. وهكذا، تحتوي
 النوعيات الايونية $(Sb, As, P = M) MCl_4^+$, $(Sb, As, P=M; CH_3=R) MR_4^+$
 والمركبات المتعادلة مثل $(S, P = Z; OH, OR, \text{الكيل}, \text{هالوجين} = X) ZPX_3$



و $Cl_2Pt[P(OR)_3]$ على توزيع رباعي السطوح للذرات حول ذرة عنصر
 المجموعة الخامسة المركزية. ويمكن أيضاً ان تعمل مشتقات هذه العناصر ثلاثية التكافؤ
 على شكل حوامض لويس مكونة مركبات من نوع $L.MR_3$ ، حيث تمثل L مركباً
 متعادلاً $(R_2O, SbBr_3, R_3N, BiCl_3)$ او نوعية ايونية سالبة
 $(M SbCl_4 \text{ و } Na Sb(OH)_4)$ ومع انه لا تتوفر اثباتات مباشرة
 بالنسبة لبنية هذه المركبات، تفترض نظرية تناظر المزدوج ترتيباً ثنائي الهرم المثلي
 للمزدوجات الالكترونية مع وجود مزدوج واحد غير مشارك ومن المحتمل ان تكون هذه
 النوعيات يحدث بسبب توفر اوربتالات d الواطئة الطاقة التي تسمح بتكون اوربتالات
 dsp^3 المهجنة.

لا يمكن للمركبات المتعادلة لعناصر المجموعة الخامسة خماسية التناسق التي تمتلك
 بنية ثنائي الهرم المثلي ان تعمل على شكل قواعد لويس، لكنه يمكنها ان تكتسب
 مزدوجات الكترونية من قواعد لويس المتعادلة $[H = R, R_2O, SbCl_5]$ او
 مجموعة الكيل $[RCN, SbCl_5]$ او الايونية السالبة $[SbCl_6^-, Sb(OH)_6^-, PF_6^-]$
 تمتلك هذه النوعيات ترتيباً ثنائي السطوح للذرات حول عنصر المجموعة الخامسة،
 حيث تستخدم الذرة المركزية اوربتالات $d^2 sp^3$ المهجنة لتكوين اواصر σ
 في هذه الجزئيات او الايونات.

تكون فلوريدات الزرنيخ والانتيموني حامضية بدرجة كافية بحيث يمكنها تكوين
 المعقدات مع النوعيات مثل $(Sb, As = M) MF_6^-$ ، وهكذا، تم
 فصل الايون $As_2F_{11}^-$ على شكل املاح رباعي الكيل الامونيوم وشخصت
 على انها تحتوي جسوراً من الفلور (47)



تمارين

13-1 - اكتب البنية الالكترونية لذرة التروجين وبين الطرق التي يمكن ان يكتمل

بها الترتيب الثماني.

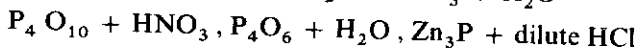
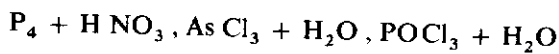
13-2 - ما العوامل الاساسية المسؤولة عن الاختلافات بين كيمياء التروجين وكيمياء

الفسفور

وضح الاختلافات في (أ) القاعدية و(ب) قابلية المنح الالكتروني تجاه

الفلزات الانتقالية لكل من PMe_3 , NMe_3

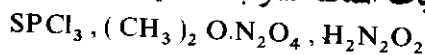
13-4 - اكتب المعادلات المتوازنة للتفاعلات الآتية :



13-5 - ارسم بنيات الايسومرات الثلاثة المعروفة للاوكسيد N_2O_4

13-6 - فسّر الفرق في زاوية الأصرة بين NH_3 (107 درجة) و NF_3 (102 درجة).

13-7 - اشرح البنيات الممكنة للمركبات الآتية :

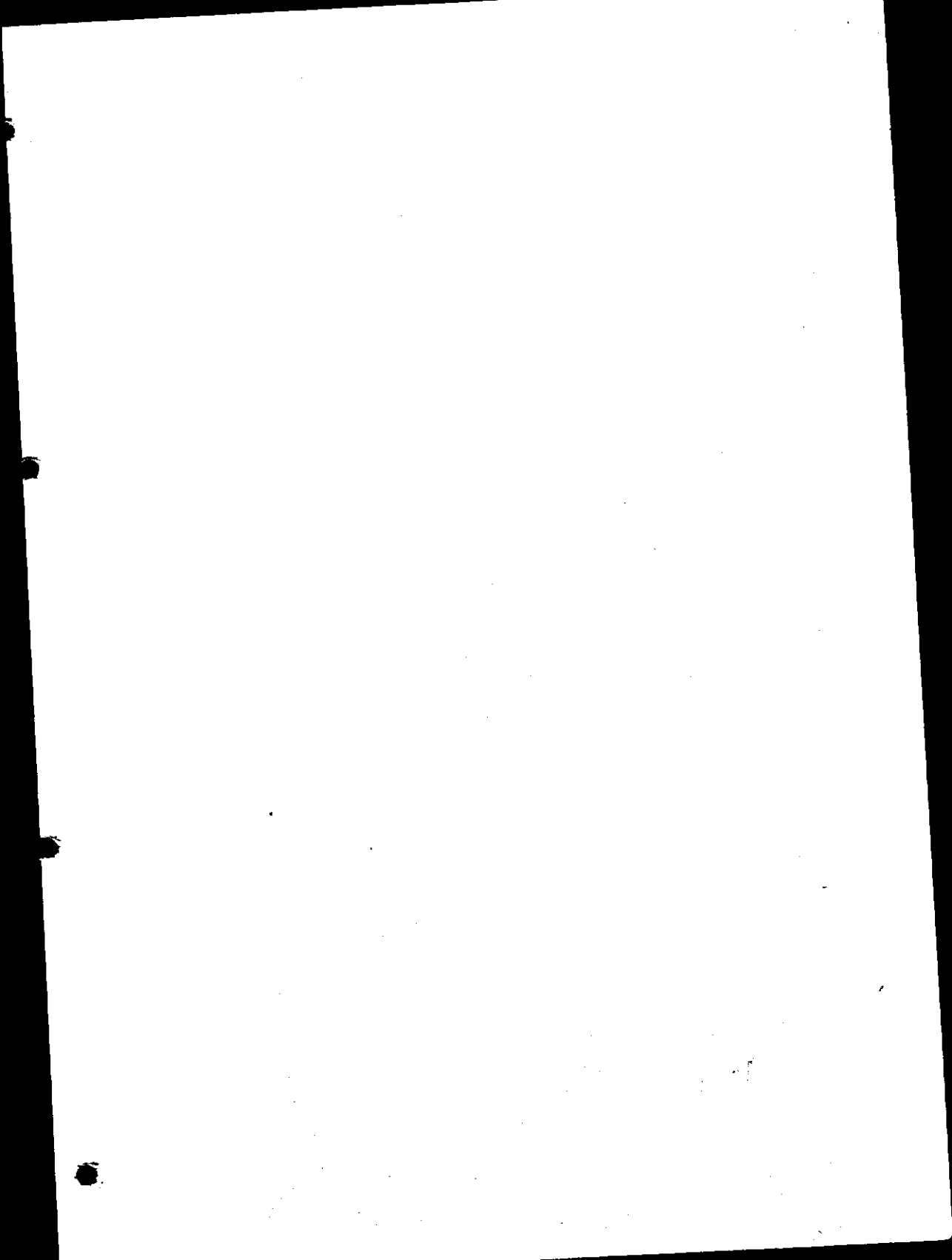


13-8 - اشرح البنية والتأصر للنوعيات PF_6^- , PF_5 , PF_3 وبين التشاكلات المحتملة

التي يمكن أن تسهم في الدالة الموجية الكلية لكل من هذه النوعيات.

13-9 - اشرح تأصر $d_{\pi} - p_{\pi}$ وتأثيراته واذكر بعض الامثلة لذلك.

13-10 - وضح باختصار الاختلافات بين الماسيد التروجين واكاسيد الفسفور.



الفصل الرابع عشر

عناصر مجموعة الاوكسجين (Oxygen group elements)

تميز عناصر مجموعة الاوكسجين (المجموعة السادسة) باظهارها الترتيب الالكتروني $ns^2 np^4$ لحالة الاستقرار (الجدول 1-14) حيث يزدوج اثنان من الكترونات اوربتال p . ويتم الحصول عادة على ترتيب الغاز النبيل التالي بتكوين آصرتي المزدوج الالكتروني لاعطاء مركبات تناسقية من نوع MR_2 . وكما في حالة عناصر المجموعة السابقة . يتبع الاوكسجين قاعدة الثمانية (octet rule) في مركباته . على حين يمكن تكون اكثر من آصرتين للعناصر الثقيلة في العائلة . يمثل كل من SeF_6 ، SCl_4 مركبات تحتوي على خمسة وستة مزدوجات الكترونية تحيط بالذرة المركزية . تكون ايضاً عناصر هذه المجموعة مركبات تحتوي على ايونات M^{-2} التي تمتلك ترتيب الغاز النبيل التالي .

يعكس التناقص في السلبية الكهربائية لهذه العناصر (الجدول 1-13) مع زيادة العدد الذري تناقصاً في الخاصية الايونية للاواصر التي تكونها . اضافة الى تناقص القدرة على تكوين الاواصر الهيدروجينية ($M \dots HX$) تلاحظ هنا ايضاً زيادة الخواص الفلزية مع زيادة العدد الذري اضافة الى زيادة القابلية على تكوين المعقدات الايونية السالبة . ويظهر العنصران الاخيران الثقيلان في هذه العائلة بعض خواص الايونات الموجبة على عكس العناصر الاخرى . وهكذا ، تتفاعل مركبات ثنائي الاوكسيد PoO_2 ، TeO_2 مع هاليدات الهيدروجين لاعطاء الهاليدات المطابقة (TeX_4 ، PoX_4) ، ويكون البولونيوم ايضاً املاحاً نموذجية مثل $Po(SO_4)_2$. تظاهر هذه الزيادة في القدرة على اعطاء خواص الايونات الموجبة ما تم شرحه بالنسبة لسلوك عناصر المجموعة الخامسة .

1-14 خواص عناصر المجموعة السادسة :

أ - الاوكسجين :

للاوكسجين ثلاثة نظائر ^{16}O (99.759 %) ، ^{17}O ، ^{18}O (0.0374 %) ، ^{18}O (0.2039 %) ويمكن الحصول على النظيرين ^{17}O ، ^{18}O بنسبة 4 ذرة % و 97 ذرة % . على التوالي . من التقطير الجزيئي للماء . يستعمل ^{18}O مقتضياً (tracer)

جدول 1-13 - بعض خواص عناصر المجموعة السادسة.

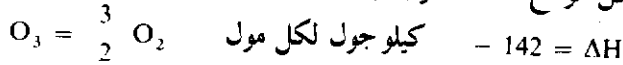
Po	Te	Se	S	O	الخاصية
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Ne] 3s ² 3p ⁴	[He] 2s ² 2p ⁴	الخاصية ترتيب حالة الاستقرار جهده التانين (كيلوسمرة) i ii السالية الكهروإتية انصاف الاقطار (انكستروم) الايونية (M ⁻²) الساهمية درجة الانصهار (م) درجة الغليان (م)
194	208	225	238.9	314.0	
—	429	495	540.0	810.6	
1.76	2.01	2.48	2.44	3.5	
2.30	2.22	2.02	1.90	1.45	
—	1.37	1.17	1.04	0.74	
254	450	217	119*	-218.4	
962	1390	584	444.6	-183	

* للكربت احادي ايل (monoclinic)

في دراسة ميكانيكيات التفاعل لمركبات الاوكسجين . يمتلك الاوكسجين صورتان متآصلتان . ثنائي الاوكسجين O_2 وثلاثي الاوكسجين او الاوزون O_3 يظهر O_2 الخاصية البارامغناطيسية في جميع الحالات وله طاقة تفكك عالية نسبياً (496 كيلوجول لكل مول) . وتفترض نظرية آصرة التكافؤ البنية الالكترونية $:\ddot{O} = \ddot{O} :$ التي تفسر الآصرة القوية لكنها فشلت في تفسير البارامغناطيسية . على اية حال . تفسر نظرية الاوربتال الجزيئي البسيطة حالة الاستقرار الثلاثية التي تمتلك الآصرة الثنائية . هناك حالات احادية عديدة واطنة الطاقة مهمة في عمليات الاكسدة الكيمو- ضوئية (Phytpchemical) وبالتشابه مع NO الذي يمتلك الكترون غير مزدوج

واحد في الاوربتال الجزيئي مضاد الارتباط (π^*) ترتبط جزيئات الاوكسجين بدرجة ضعيفة ولا يحدث الازدواج الالكتروني الحقيقي لتكوين نوعية O_4 المتماثلة . حتى في الحالة الصلبة . وللأوكسجين (O_2) السائل والصلب اللون الأزرق الشاحب .

يحضر الاوزون من تأثير التفريغ الكهربائي الساكن على O_2 اذ يمكن الحصول عليه بتركيز تصل الى 10 / اوزون . والاوزون غاز أزرق اللون دايا مغناطيسي يتم الحصول عليه بصورة نقية من الاسالة الجزيئية لمزيج من $O_2 - O_3$ ويعطي تأثير الاشعة فوق البنفسجية على الاوكسجين كميات قليلة من الاوزون في الطبقات العليا من الجو . حيث يكون اعلى تركيز له على ارتفاع 25 كم تقريباً . وله اهمية حيوية كبيرة في حماية سطح الكرة الارضية من التعرض الواسع للاشعة فوق البنفسجية . يعد الاوزون شديد الامتصاص للحرارة :



لكنه يتفكك ببطء عند درجة 250 م في غياب العوامل المحفزة والاشعة فوق البنفسجية .

تكون جزيئة O_3 متماثلة ومنحنية . زاوية $O - O - O = 117$ درجة ومسافة $O - O = 1.28$ انكستروم . ولما كانت مسافة $O - O = 1.49$ انكستروم فسي $HOOH$ (آصرة احادية) و 1.21 انكستروم في O_2 (آصرة مزدوجة تقريباً) . ينبغي ان تمتلك اواصر $O - O$ في الاوزون كمية كبيرة من خاصية الآصرة المزدوجة . وبدلالة وصف الريزونانس . يفسر ذلك كالآتي :



يعد الاوزون عاملاً مؤكسداً اقوى كثيراً من الاوكسجين . يتفاعل مع العديد من المواد

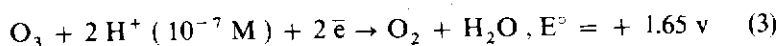
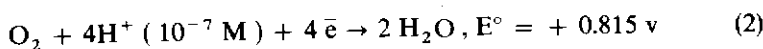
تحت ظروف لا يمكن للاوكسجين التفاعل معها . فمثلاً يكون التفاعل الآتي كيمياً ويمكن استعماله في التحليل الكيمياوي :



يستعمل الاوزون لاكسدة المركبات العضوية وفي تنقية المياه . ومن المحتمل ان تشتمل ميكانيكيات الاكسدة عمليات متسلسلة للجذر الحر . اضافة الى النوعيات الوسطية مع مجاميع $-\text{OOH}$. وفي المحاليل الحامضية . يأتي الاوزون بعد الكلور في قوة الاكسدة

وسبق ايون البيركينات (Perxenate ion) والاوكسجين الذري وجذر OH وبعض النوعيات الاخرى .

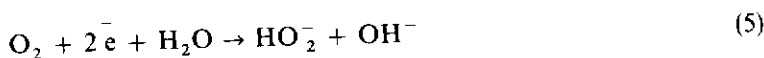
تشير الجهود الآتية الى قوة الاكسدة للاوزون والاوكسجين في المحلول المائي الاعتيادي :



تظهر الخطوة الاولى في اختزال O_2 في المذيبات اللابروتونية . مثل ثنائي مثيل سلفوكسيد والبيريدين بانها خطوة احادية الالكترن لتعطي ايون فوق الاوكسيد (superoxide) السالب :

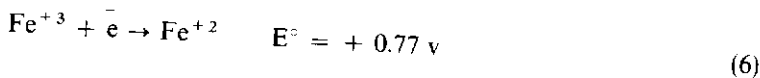


في حين تحدث في المحلول المائي خطوة ثنائية الالكترن لينتج HO_2^- :



يمكن ان يلاحظ ايضاً من فرق الجهد المبين في اعلاه ان الماء المتعادل المشبع بالاوكسجين يعمل على شكل عامل مؤكسد جيد . على سبيل المثال ، مع ان للأيون استقرار اعتيادي بالنسبة للاكسدة في الماء النقي . لكنه يتأكسد بسرعة في الماء المشبع بالهواء . وكذلك Fe^{+2} (يتأكسد ببطء في المحلول الحامضي وبسرعة في المحلول

القاعدي) يتأكسد بوجود الهواء الى Fe^{+3} . علما انه يكون مستقرًا في الماء الخالي من الهواء .



يدوب الاوكسجين بسهولة في المذيبات العضوية . اذ تتشبع به عند تعرضها للهواء . تشير قياسات الاطياف الالكترونية للكحولات والايثرات والبنزين وحتى الهيدروكاربونات المشبعة الى وجود تفاعل من نوع انتقال الشحنة مع جزيئة الاوكسجين على أية حال لا يحدث تكون معقد حقيقي لان حرارات التكوين صغيرة جداً (يمكن اهمالها) . كما ان التغيرات الطيفية تعود الى التلامس بين الجزيئات على مسافات فاندرفالزر . من الامثلة الكلاسيكية على ذلك N, N - ثنائي منيل انلين (N, N - dimethylaniline) الذي يصبح اصفر اللون في الهواء او الاوكسجين لكنه يرجع مرة ثانية عديم اللون عند ازالة الاوكسجين . يعمل بعض من معقدات انتقال الشحنة الضعيفة على زيادة شدة انتقالات الكترونية معينة في الجزيئات .

يمكن ان تتكون نواتج الاضافة للاوكسجين مع بعض معقدات الفلزات الانتقالية . وتكون احياناً متعاكسة . ومع ان نوعية O_2 تبقى نفسها ، توصف المعقدات احياناً بانها تمتلك ايون O_2^- او ايون O_2^{2-} مرتبط مع الذرة الفلزية على شكل حلقة ثلاثية او مجموعة جسرية . تعد جزيئة O_2 المتناسقة اكثر فعالية من جزيئة O_2 الحرة . اذ ان المواد التي لاتتأكسد مباشرة تحت الظروف المعتدلة تتأكسد بسهولة عند وجود المعقدات الفلزية .

2- الاحادية والاكسدة الكيموضوية

(Singlet O_2 and photo chemical oxidation)

يعطي الترتيب الالكتروني الواطيء الطاقة لجزيئة O_2 . الذي يحتوي على اوربتالي π^* . ثلاثة حالات . كما هو مبين في الجدول (1 - 14) . تتفاعل جزيئات الاوكسجين في حالات التهيج الاحادية (excited singlet states) . بخاصة حالة $^1\Delta_g$ التي تمتلك عمراً اطول كثيراً من حالة $^1\Sigma_g^+$. مع مواد عديدة عضوية غير مشبعة لتعطي اكسدة معينة ومحدودة . من التفاعل النموذجي لذلك . تفاعل

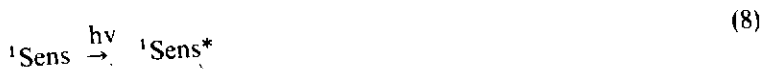
ديلز-الدر (Diels - Alder) لتفاعل الاضافة 4,1 (1,4 - addition)
 على مركبات 3,1 - داين (1,3 - d ene) .



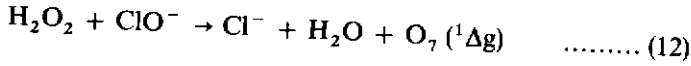
جدول 1-14 - الحالات الثلاث الواطنة الطاقة للاوكسجين .

الحالة	π_a^*	π_b^*	الطاقة
$^1\Sigma_g^+$	\uparrow	\downarrow	13000 سم ⁻¹
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	—	8000 سم ⁻¹
$^3\Sigma_g^-$	\uparrow	\uparrow	صفر (حالة الاستقرار)

تنتج جزيئات الاوكسجين الاحادية كيموضوئياً بالتشعيع بوجود مستثير الحفز
 [Sensitizer . مثل المثلين الازرق او بعض البورفيرينات (Porphyrins)
 او بعض الهيدروكاربونات الاروماتية متعددة الحلقات] . كما هو مبين في المعادلات
 الآتية :



يكون انتقال الطاقة من مستثير الحفر المهيج الثلاثي ($^3\text{Sens}^*$) الى $^3\text{O}_2$ ليعطي $^1\text{O}_2$ عملية مسموحة بزمياً (spin-allowed) . كذلك ينتج الاوكسجين الاحادي (في الغالب $^1\Delta_g$) كيميائياً ، بحسب التفاعل الآتي :

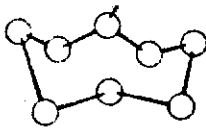


وباجراء هذا التفاعل في الكحول بوجود المادة المتفاعلة ، يتم الحصول على كميات جيدة من الناتج . وقد يشترك الاوكسجين الاحادي في العديد من الانظمة البيولوجية وغيرها من عمليات الاكسدة التي تستعمل O_2 ، خاصة تلك التي تحدث بوجود الضوء .

سيف

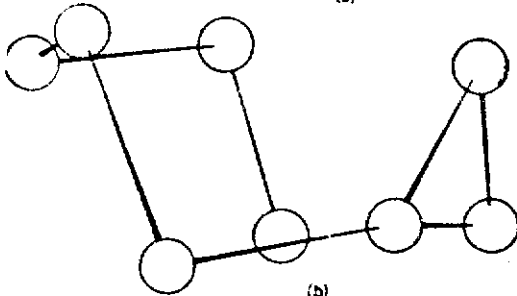
ب - الكبريت :

لعل العلاقات البنائية الموجودة في عنصر الكبريت من أعقد العلاقات الملاحظة خلال العناصر . للكبريت ثلاثة صور متآصلة [المعين المتعامد (orthorhombic) والموشور المعيني (rhombohedral) واحادي الميل (monoclinic)] يكون شكل المعين المتعامد اكثر استقراراً عند درجة حرارة الغرفة ، اذ يتكون من حلقات S_8 المجددة (الشكل 14 - 1) مع مسافات آصرة (2.04 انكستروم اقصر بنسبة 2% عما هو متوقع للآصرة الاحادية . وهكذا ، يتضح أن آصرة S-S في هذا النظام لا تحتوي على خاصية π تآصر التي قد تنتج نظرياً عن تداخلات $d\pi - p\pi$



$\sigma(\text{S}-\text{S}) = 2.037 \text{ \AA}$
 $\angle(\text{SSS}) = 107.6^\circ$

(a)



$\sigma(\text{Se}-\text{Se}) = 2.32 \text{ \AA}$

(b)

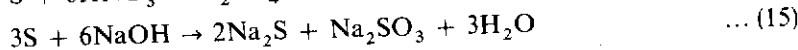
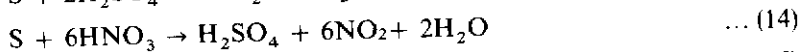
شكل 14 - (a) الكبريت ، (b) ايون Se^{+2} يحتوي كل منهما على الترتيب الحلقي الاساس للذرات .

يدوب الكبريت في العديد من المذيبات التي لا تتداخل مع جزيئات S_8 . كما أنه يوجد في الحالة السائلة على شكلين :

يكون تحت درجة 160 م اصفر اللون متحرك . اذ تشير القيم المتوفرة الى كون جزيئات S_8 هي السائدة عند هذه الدرجة . وفوق درجة 160 م يصبح السائل قائماً وأكثر لزوجة . اذ يتضح ان في هذه الدرجات الحرارية تنكسر حلقات S_8 وتتكون جزيئات متسلسلة وسطية الطول . يحتوي بخار الكبريت عند درجة الغليان على جزيئات S_8 التي تنفك الى وحدات

اصغر مثل S_6 و S_7 عند درجات حرارة عالية . وتصبح جزيئات S_2 سائدة فوق درجة 800 م . ويوجد الكبريت احادي الذرة فوق درجة 200 م تقريباً .

بعد الكبريت عنصراً فعالاً جداً . يتحد مباشرة مع جميع العناصر باستثناء الغازات النبيلة والنتروجين والتلوريوم واليود والذهب والبلاتين والاريديوم . يمكن أن تحدث التفاعلات عند درجات الحرارة الواطئة . كما في حالة التفاعل مع الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية والفضة والزئبق والرصاص والالمنيوم . في حين يحتاج التفاعل مع عناصر اخرى . مثل النيكل والكوبلت والكروم . الى درجات حرارة عالية . يكون العنصر خاملاً بالنسبة لحامض HCl المائي لكنه يتفاعل مع الحوامض المؤكسدة والقواعد المائية :



يدوب الكبريت في المحاليل الحاوية على ايون S^{-2} لتكوين متعدد الكبريتيدات (Polysulfides) :



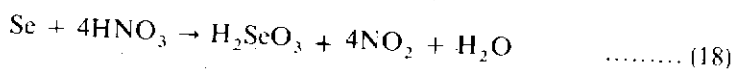
ويدوب في الكبريتات (sulfites) يعطي الثايوكبريتات (thiosulfates) :

ح - السلينيوم والتلوريوم (Selenium and Tellurium) :

يمتلك السلينيوم العديد من الصفات المميزة للكبريت . اذ يمكن أن ترتبط ذرات السلينيوم فيما بينها لتكون جزيئات Se_8 المعروفة في الحالة الصلبة وفي محلول CS_2 .

يعطي تبخير السلينيوم والتلوريوم جزيئات M_8 . اضافة الى النوعيات الحلقية البوليمرية مثل M_7 و M_5 . يكون السلينيوم عند درجات حرارة عالية نسبياً (900 م تقريباً) ثنائي الذرة (الاحمر والاسود) وثلاثة اشكال بلورية . يتشابه اثنان منهما بالنسبة لخواصهما ولونهما الاحمر كما أنهما يحتويان على حلقات ثمانية الذرة . لكنهما يختلفان بسرعة تحولهما الى الشكل الفلزي الرمادي اللون المستقر . وللشكل الفلزى للتلوريوم والسلينيوم البنية نفسها .

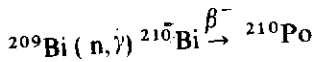
يظهر السلينيوم والتلوريوم خواصاً كيميائية مشابهة لخواص الكبريت . لكن هذه الخواص تتحول بسبب صعوبة اكسدتهما مقارنة مع الكبريت . و هكذا . عند اكسدة السلينيوم بحامض النتريك يتكون حامض السلينيوز (Selenous acid) :



على عكس تفاعل الكبريت (المعادلة 14) . يذوب كل من السلينيوم والتلوريوم في الحوامض اللامائية القوية مثل HSO_3F و H_2SO_4 لتنتج محاليل ملونة . وقد تم تشخيص الايون Se^{+2}_4 في محاليل السلينيوم الصفراء . في حين تحتوي المحاليل الخضراء على Se^{-2}_8 وتحتوي محاليل التلوريوم الخضراء على الايون Te^{+2}_8 يمتلك الايون الموجب Se^{+2}_4 بنية المربع المستوي . كما افترضته نظرية الاوربتال الجزيئي . لكن الايون الموجب Se^{+2}_8 يمتلك بنية الحلقة المجددة المشابهة لبنية S_8 (الشكل 14 - 1) تتكون السلينييدات (Selenides) والتلورييدات (tellurides) بالتفاعل مع الفلزات القلوية وتذيب المحاليل المائية لهذه المركبات العناصر لتكوين متعدد السلينييدات ومتعدد التلورييدات (المعادلة) . و يذوب السلينيوم والتلوريوم في المحاليل المائية للكبريتيدات ومتعدد الكبريتيدات لتكوين مزيج من الجالكونيدات (chalconides) الايونية من نوع SSe^{2-}_2 و TeS^{2-}_3 .

يوجد البولونيوم في خامات اليورانيوم والثوريوم على شكل ناتج انحلال النشاط الاشعاعي . يحضر النظير ^{210}P الاكثر وفرة . بكميات قليلة بتشجيع البزموت في المفاعلات النووية :

ويمكن فصل البولونيوم بالتسامي عند التسخين . وهو نشط اشعاعياً يحتاج الى طرق تقنية خاصة للتعامل معه . تتشابه كيمياء البولونيوم مع كيمياء التلوريوم . لكنه فلزياً اكثر من التلوريوم .



... (19)

مركبات عناصر المجموعة السادسة

14 - 2 - مركبات الاوكسجين

أ- الاكاسيد (oxides) :

تتكون الاكاسيد البسيطة التي يأخذ فيها الاوكسجين حالة الاكسدة الثنائية السالبة ، مباشرة او بصورة غير مباشرة ، مع جميع العناصر تقريباً . يمكن تقسيم هذه المركبات الى ثلاثة اصناف ، اعتماداً على البنية : (أ) الاكاسيد الجزئية ، (ب) الاكاسيد التي تكون

جزئيات كبيرة جداً ، (ج) الاكاسيد الايونية . ولاتكون الحدود الفاصلة بين هذه الاصناف واضحة ، غالباً ، فمثلاً ، من الصعب في بعض الحالات اعطاء الوصف الافضل للاوكسيد المتبلور فيما اذا كان يأخذ الترتيب المستمر للأيونات او على شكل جزئية تساهمية عملاقة تحتوي فيها الاواصر على بعض الخاصية الايونية . بصورة عامة ، تكون العناصر ذات السالبات الكهربائية الواطئة : مثل الفلزات النشطة ، بنات ايونية ، وتتكون الجزئيات التساهمية مع العناصر ذي السالبية الكهربائية المشابهة للاوكسجين ، وكالعادة تظهر المشاكل مع العناصر ذات السالبية الكهربائية الوسطية .

تتكون الاكاسيد الجزئية مع معظم العناصر اللافلزية ، مثال ذلك ، الكربون (CO CO₂) النتروجين (N₂O , NO , N₂O₃ , NO₂ , N₂O₅) ، الفلور (F₂O) ، الكبريت (SO₂ SO₃) والكلور (Cl₂O₇) اذ تكون هذه الاكاسيد طيارة وتتبلور لتعطي بنات تحتوي على جزئيات منفردة . ويكون احد العناصر الفلزية ، الاوزميوم او كسيد له خواص متشابهة (OsO₄ درجة الانصهار = 41 م) وتكون اللافلزات ذات الصفة الفلزية الاعلى اكاسيد تتبلور الى درجة ما

(Sb, As, P = M, M₂O₅, M₂O₆) ومع ذلك ماتزال الجزئيات المنفردة موجودة . وتصبح

بلمرة الاكاسيد اكثر سعة في حالة معظم العناصر الفلزية (BeO, B₂O₃, SiO₂)

يمكن اشتقاق بنات عدد كبير من الاكاسيد المتبلورة من ترتيب الرص المحكم للأيونات مع اشغال ايون العنصر فجوات ثماني اورياعي السطوح ، كما هو مبين في الجدول (14-2) حيث تكون الاعداد التناسقية 8,6,4 شائعة في هذه البنات .

جدول 14 - 2 - القياسات البنائية للاكاسيد الثنائية .

الصيغة	البنية	شبكة O^{2-} *	امثلة
MO	Na Cl	ccp	Ba, Sr, Ca, Mg = M
M_2 MO ₂	عكس الفلوريت الفلوريت	ccp مكعبي	Rb, K, Na, Li = M Po, Am, Pu, Np, Hf, Ce, Th = M
	الروتيل	—	Ti, Pb, Sn, Ge = M Mn, Te, Nb, V
MO	الزنكلند	ccp	Be = M
	الفلوريت	hcp	Zn = M
$M_2 O_3$ MO ₂	Corundum السليكا	hcp —	V, Ti, Cr, Fe, Al = M Ge, Si = M

ccp = الرص المحكم المكعبي و hcp = الرص المحكم السداسي .

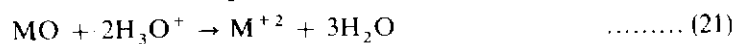
هناك سلسلة واسعة من المركبات المعروفة لها المكونات النسبية للاكاسيد الممزوجة مثل $CaO.TiO_2, MgO.SiO_2, CaO.CO_2, K_2O.SO_3$ يفضل عادة كتابة صيغ بعض هذه الاكاسيد على انها املاح الحوامض الاوكسجينية حيث تتجمع الايونات الاوكسجينية السالبة المنفردة والايونات الموجبة المنفردة بالطريقة الاكثر فعالة كما في حالة $(CaO.CO_2) CaCO_3, (K_2O.SO_3) K_2SO_4$ وفي بعض الحالات تكون الايونات السالبة بنية لانتهائية مع الايونات الموجبة المنتشرة خلالها كما في $[Mg_n (SiO_3)_n] MgO.SiO_2$ وهناك بنيت عديدة معروفة لانتوجد فيها الايونات السالبة المنفردة اذ توصف البنية في هذه الحالة على شكل ترتيب الرص المحكم لايونات الاوكسجين مع اشغال الايونين الموجبين المختلفين الفجوات ذات الحجم المناسبة ، كما هو الحال للمركب $CaTiO_3$ حيث لانتوجد ايونات التيتانيوم السالبة المنفردة في هذه البنية .

تصنف الاكاسيد بصورة مناسبة على انها حامضية او قاعدية او امفوتيرية بالنسبة لسلوكها الكيمياوي. ومع ان مثل هذا التصنيف يعتمد على السلوك في الانظمة المائية فقد لوحظ سلوكاً مشابهاً في غياب الماء عند درجات الحرارة العالية.

تمثل اكاسيد الفلزات بالقواعد الالامائية (اي تتكون القواعد في المحاليل المائية لهذه الاكاسيد). وبالرغم من وجود ايونات الاوكسيد المنفردة في الحالة الصلبة. لكن مثل هذه الايونات تتحلل مائياً بدرجة كاملة لتعطي العدد المكافيء من ايونات الهيدروكسيد التي تعد اقوى القواعد الممكن تواجدها في الانظمة المائية :

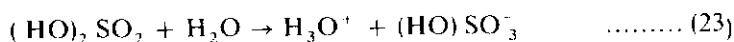


بعض من الاكاسيد الفلزية قليلة الذوبان في الماء لكنها تذوب في المحاليل الحامضية :

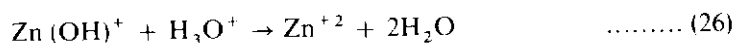
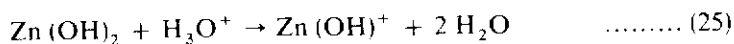


M = Cu, Mg, Zn, Cd, Hg.

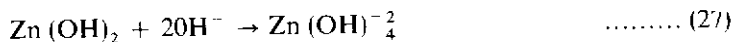
تمثل اكاسيد الالافلزات الحوامض الالامائية (اي ان محاليلها المائية تكون حامضية) التي تكون عند ذوبانها في الماء مركبات هيدروكسيلية تتأين لتعطي ايونات الهيدرونوم: تعطي الاكاسيد الامفوتيرية مركبات هيدروكسيلية في المحاليل المائية:



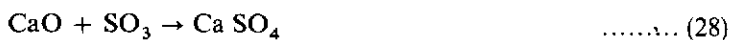
لتعمل على شكل قواعد:



او على شكل حوامض:



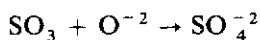
يؤدي التفاعل بين المحاليل المائية الحامضية والمحاليل القاعدية الى التعادل وهي العملية التي يتكون عنها الملح. يمكن تحضير المواد التي تكون على شكل املاح في نظام المذيب المائي بالتفاعل المباشر للاكاسيد الفلزية والالافلزية عند درجات الحرارة العالية وهكذا يتفاعل اوكسيد الكالسيوم مع ثلاثي اوكسيد الكبريت لتتكون كبريتات الكالسيوم



يسكن تحضير عدد كبير من الاكاسيد الممزوجة المختلفة التي تحتوي على ايونات اوكسجينية سالبة عن طريق هذه العملية وقد قاد سلوك حامض - قاعدة في الانظمة المنصهرة لوكس (Lux) الى الافتراض ان القاعدة تمثل اية نوعية تعطي ايونات الاوكسيد في حين يستهلك الحامض ايونات الاوكسيد يفسر التفاعل المبين في المعادلة (28) من وجهة النظر هذه على شكل القاعدة CaO :



وتتفاعل مع الحامض SO₃ :



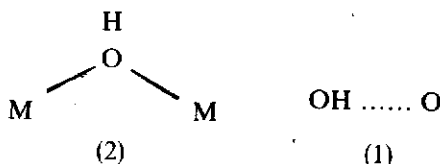
وهكذا، يكون الملح CaSO₄ الناتج غير المباشر لتفاعل حامض - قاعدة .

ب - الهيدروكسيدات (Hydroxides) :

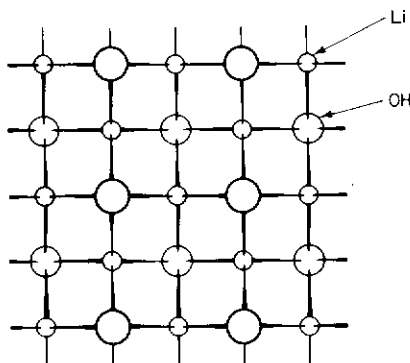
بالرغم من انه يمكن الحصول على عدد كبير من المركبات الفلزية التي تحتوي على ايونات الهيدروكسيد لكن هذا الايون يوجد في حالات قليلة فقط على شكل نوعيات منفردة تحتوي جميع هيدروكسيدات الفلزات القلوية MOH (باستثناء الليثيوم) على ايونات OH⁻ التي تظهر متمائلة كروياً مع نصف قطر فعال مساو 1.3 - 1.8 انكستروم يمكن تجفيف هيدروكسيد الليثيوم ليعطي الاوكسيد ، كالآتي :



على عكس هيدروكسيدات الفلزات القلوية الاخرى التي تتفكك عند تسخينها الى العناصر في جميع الهيدروكسيدات الفلزية الاخرى (غير الفلزات القلوية) تشترك مجموعة الهيدروكسيد في تداخلات التأخر الهيدروجيني (1) او على شكل مجموعة جسرية ترتبط من خلال ذرة الاوكسجين (2) .



وهكذا يتبلور هيدروكسيد الليثيوم ليعطي البنية الطبقيّة المبينة في الشكل (14 - 2) حيث يحاط كل ايون ليثيوم على شكل رباعي السطوح بأربعة ايونات هيدروكسيد جسرية. تلاحظ بنيات مشابهة لهيدروكسيد الفلزات ثنائية التكافؤ. ويلاحظ أيضاً
 $Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Ca, Mg = M, M(OH)_2$
 التآصر الهيدروجيني في بنيات المركبات التي تحتوي على وحدات $M(OH)_6, M(OH)_4$ حيث تشترك واحدة او اكثر من مجاميع الهيدروكسيد.



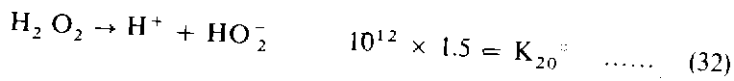
شكل 14 - 2 - البنية الطبقيّة فـيدروكسيد الليثيوم المتبلور. تحاط كل ذرة ليثيوم بأربعة مجاميع هيدروكسيد مرتبة على شكل رباعي السطوح. ترتبط الطبقات بالواصر الهيدروجينية

ح - بيروكسيد الهيدروجين (Hydrogen peroxide) :

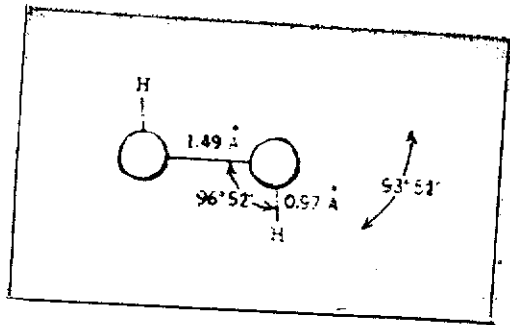
يكون بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) النقي على شكل سائل عديم اللون (درجة الانجماد = $0.41^\circ C$ ودرجة الغليان = $152.1^\circ C$) يتشابه مع الماء في العديد من خواصه الفيزيائية ويكون مترابطاً بدرجة اكبر من خلال التآصر الهيدروجيني مما يجعله $40 \times$ اكنف من الماء. يمتلك H_2O_2 ثابت عزل كهربائي عال. لكن الاستفادة منه كمذيب للتأين محدودة بسبب طبيعته المؤكسدة القوية وسهولة تفككه حتى في وجود كميات قليلة جداً من الايونات الفلزية الثقيلة. حسب المعادلة الآتية :



ويكون اكثر حامضياً من الماء في المحلول المائي المخفف :

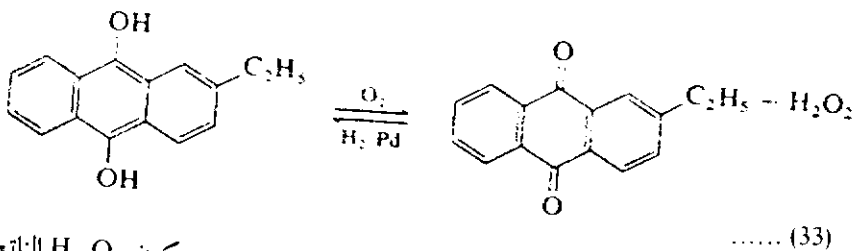


تمتلك جزيئة H_2O_2 البنية المبينة في الشكل (3 - 14)



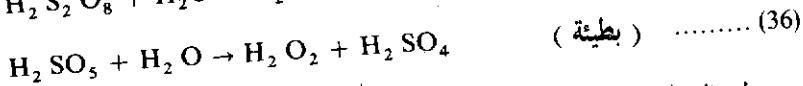
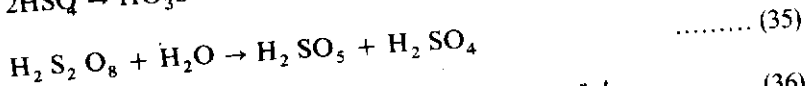
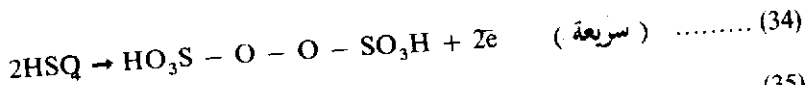
شكل 3 - 14 بنية بيروكسيد الهيدروجين

هناك طريقتان لتحضير بيروكسيد الهيدروجين بكميات كبيرة :
تتضمن الاولى اكسدة الانثراكوينول (anthraquinol) . مثل
2 - اثيل انثراكوينول :



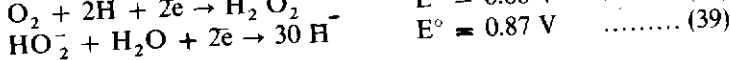
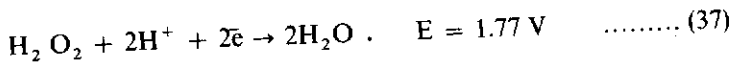
حيث يختزل الكوينون (quinone) الناتج بغاز الهيدروجين . ويكون H_2O_2 الناتج على شكل 20 % محلول مائي . تحتاج هذه العملية على H_2O . H_2 . O_2 كمواد اولية .

تتضمن الطريقة الثانية الاكثر كلفة الاكسدة الكهربائية لحامض الكبريتيك أو محاليل كبريتات الامونيوم - حامض الكبريتيك لتعطي حامض بيروكسوثنائي كبريتيك (peroxodisulfuric acid) الذي يحلل مائياً ليتكون بيروكسيد الهيدروجين .



ومن ثم يعطي التقطير الجزئي 90 - 98 % H_2O_2

تلخص كيمياء الاكسدة والاختزال ليروكسيد الهيدروجين في المحلول المائي بالمعادلات الآتية :



يتضح من هذه الجهود ان بيروكسيد الهيدروجين عامل مؤكسد قوي في المحلول الحامضي او القاعدي . ويعمل على شكل عامل مختزل فقط تجاه العوامل المؤكسدة القوية جداً مثل MnO_4^-

يستعمل بيروكسيد الهيدروجين المخفف او 30 % بصورة واسعة في عمليات الاكسدة تكون عمليات الاكسدة بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في المحلول الحامضي بطيئة ، في حين تكون سريعة في المحلول القاعدي . ويحدث التفكك الى O_2 ، H_2O ، الذي قد يعد اكسدة ذاتية ، بسهولة في المحلول القاعدي ، وهكذا ، يمكن التخلص من الزيادة من H_2O_2 بالتسخين في المحلول القاعدي .

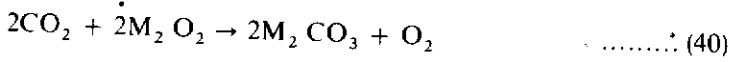
يشتمل العديد من تفاعلات H_2O_2 (O_2 أيضاً) في المحاليل على الجذور الحرة ، وتعمل الايونات الفلزية على تحفيز تفكك بيروكسيد الهيدروجين وتفاعلات اخرى تتكون فيها الجذور OH ، HO_2 . وقد تم تشخيص HO_2 في المحاليل المائية حيث يتفاعل H_2O_2 مع ايونات التيتانيوم الثلاثي والحديد الثنائي والسيروم الرباعي الموجبة .

د - البيروكسيدات وفوق الاكاسيد (Peroxides and superoxides) :

تمثل هذه المواد مركبات مشتقة اصلاً عن O_2^- ، O_2^{2-} ، على التوالي . تتكون البيروكسيدات الايونية مع الفلزات القلوية والكالسيوم والسترونسيوم والباريوم . يحضر

بيروكسيد الصوديوم تجارياً بالاكسدة الهوائية للصوديوم التي تعطي أولاً أكسيد الصوديوم (Na_2O) ومن ثم البيروكسيد (Na_2O_2) الذي يكون مسحوق اصفر اللون شديد التميع لكنه مستقر حرارياً الى درجة 500 م . وهو يحتوي ايضاً (حسب ريزونانس البرم الالكتروني) 10% تقريباً من فوق الاوكسيد .

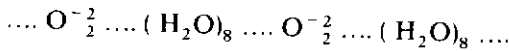
تعطي البيروكسيدات الايونية بيروكسيد الهيدروجين عند تفاعلها مع الماء او الحوامض المخففة . وهي جميعاً عوامل مؤكسدة قوية . تحول المواد العضوية الى الكربونات حتى عند درجات حرارة معتدلة . اضافة الى اكسدة بيروكسيد الصوديوم لبعض الفلزات بشدة . مثل تحول الحديد الى Fe O^{-2}_4 تتفاعل بيروكسيدات الفلزات القلوية ايضاً مع



ويمكن ان تعمل البيروكسيدات ايضاً على شكل عوامل مختزلة لبعض المواد ذات قوة الاكسدة العالية . مثل البرمنغنات .

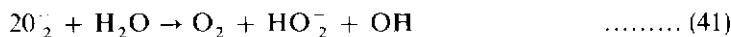
كذلك . تعطي الفلزات الموجبة كهربائياً . مثل المغنسيوم واللاتانينات وايون اليورانيل . البيروكسيدات . اذ تكون متوسطة في خاصيتها بين البيروكسيدات الايونية والتساهمية التي تكونها الفلزات . مثل الزنك والكاديوم والزنك .

يكون العديد من البيروكسيدات الايونية اشكال بلورية مائية . مثل $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{MO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. اذ تحتوي هذه المركبات على ايونات O^{-2}_2 المفردة التي يرتبط بها الماء عن طريق التاضر الهيدروجيني لتتكون سلاسل من النوع :

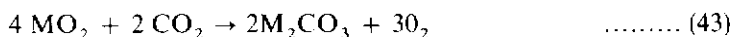


تتكون فوق الاكاسيد الايونية (MO_2) من تفاعل الاوكسجين مع البوتاسيوم او الرديوم او السيزيوم على شكل مواد صلبة متبلورة صفراء الى برتقالية اللون . يمكن الحصول على فوق اوكسيد الصوديوم (NaO_2) من تفاعل بيروكسيد الصوديوم مع الاوكسجين عند ضغط 300 جو ودرجة حرارة 500 م . ولا يمكن الحصول على فوق اوكسيد الليثيوم . وتوجد فوق اكاسيد فلزات التربة القلوية والمغنسيوم والزنك والكاديوم بتركيز قليلة على شكل محاليل صلبة في البيروكسيدات . في هذه المركبات يمتلك ايون

O_2^- الكترول غير مزدوج واحد . تعد فوق الاكاسيد عوامل مؤكسدة قوية جداً . فهي تتفاعل بشدة مع الماء . كالآتي :



يستعمل التفاعل مع ثنائي اوكسيد الكربون . الذي يشتمل على مركبات البيروكسوكاربونات الوسطية . لازالة CO_2 واعادة تكوين O_2 في الانظمة المغلقة (مثال ذلك استعماله في الغواصات) . ويكون التفاعل الكلي . كالآتي :



هـ- مركبات البيروكسو الاخرى :

هناك العديد من البيروكسيدات العضوية والهيدرو-بيروكسيدات (hydroperoxides) . يمكن الحصول على بيروكسو الحوامض الكاربوكسيلية (مثل حامض بيراسيتيك . $CH_3C(O)OOH$) من تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع

الحوامض اللامائية (acid anhydrides) . تعد حوامض بيروكسو عوامل مؤكسدة مفيدة ومصدراً للجذور الحرة بمعاملتها . مثلاً . مع ايون الحديد الثنائي الموجب المائي . يكون بيروكسيد البنزويل (Benzoyl peroxide) و Cumyl hydroperoxide معتدلاً للاستقرار ويستعملان بصورة واسعة حيث تتطلب الجذور الحرة البادئة للتفاعل . كما في حالة تفاعلات البلمرة .

كذلك يتم الحصول على مركبات بيروكسو العضوية بأكسدة الاثيرات والالكينات بتعرضها للهواء . تتمثل هذه الاكسدة بتفاعل الجذر الحر المتسلسل الذي يبدأ عن الجذور الحرة الناتجة من تفاعل الاوكسجين وكميات قليلة من الفلزات . مثل النحاس او الكوبلت او الحديد . يعطي التفاعل الذي يحدث على اواصر $C-H$ بواسطة الجذر الحر $R \cdot X \cdot$ ومن ثم الهيدروبيروكسيدات التي يمكنها التفاعل الى درجة أبعد :





ويمكن ان تحدث تفجرات عند تقطير المذيبات المؤكسدة . ولهذا ينبغي غسلها بمحلول $FeSO_4$ المحمض او . في حالة الاثيرات والهيدروكاربونات . ينبغي ان تمرر خلال عمود يحتوي على الالومينا (alumina) النشطة . ويستدل على عدم وجود البيروكسيدات عندما لا يعطي $SCN + Fe^{+2}$ لوناً احمر (اللون الذي يدل على تكون ايون $(Fe(SCN))^{+2}$)

يوجد ايضاً العديد من مركبات البيروكسو اللاعضوية حيث تستبدل مجاميع $-O-$ بمجاميع $-O-O-$. مثل حامض بيروكسو ثنائي كبريتيك $(HO)_2S(O)OOS(O)(OH)_2$. يستعمل كل من بيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم والامونيوم بصورة شائعة على شكل عوامل مؤكسدة قوية في المحلول الحامضي على سبيل المثال . لتحويل الكاربون الى ثنائي اوكسيد الكاربون وايون المنغنيز الثنائي الموجب الى ايون البرمنغنات وايون السيريوم الثلاثي الموجب الى الايون الرباعي الموجب . يكون التفاعلات الاخيران بطيئان ولا يكتملان عادة في غياب ايون الفضة الذي يحفز التفاعل .

ومن المهم التمييز بين مركبات البيروكسو التي تحتوي على مجاميع $-O-O-$ والمركبات التي تحتوي على بيروكسيد الهيدروجين الذي يتواجد على شكل مشابه لماء التبلور . كما في $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ او $Na_4P_2O_7 \cdot nH_2O_2$

و- ايون ثنائي اوكسجينيل الموجب (Dioxygenyl cation) :

يعطي التفاعل بين PtF_6 والاكسجين مادة صلبة برتقالية اللون . O_2PtF_6 تشابه مع $KPtF_6$ حيث تحتوي على ايون O_2^+ البارا مغناطيسي . يعد هذا التفاعل مهماً لانه قاد من الحصول على مركبات الغازات النبيلة (الفصل السادس عشر) وقد تم تحضير عدداً آخر من املاح الايون O_2^+

من المفيد مقارنة نوعيات $O_2^{\pm n}$ المختلفة لانها تهيء توضيحاً جيداً لتأثير تغيير

عدد الالكترونات مضادة التآصر على طول وتردد امتداد (Stretching frequency) الآصرة، كما هو موضح بالقيم المعطاة في الجدول (3-14)

جدول 3-14 قيم الآصرة للنوعيات الاوكسجينية.

تردد امتداد O-O-سم	عدد الكترونات π	مسافة O-O (انكستروم)	النوعية
1860	1	1.12	O_2^+
1556	2	1.21	O_2
1145	3	1.33	O_2^-
~ 770	4	1.49	O_2^{2-}

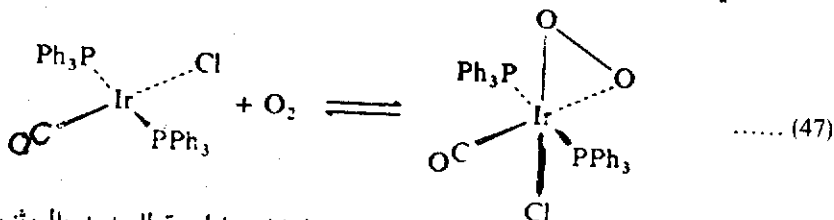
ز- معقدات ثنائي الاوكسجين (Complexes of dioxygen):

بالرغم من كون الاكسدة تمثل الطريقة الشائعة لتفاعل الاوكسجين الجزيئي مع معقدات الفلزات الانتقالية اي عملية استخلاص الالكترونات من الفلز (او احياناً من نظام الليكاند). لكن في الحالات المناسبة تصبح جزيئة الاوكسجين (او ثنائي الاوكسجين على شكل ليكاند. وسمى تفاعل ثنائي الاوكسجين مع المعقد. بحيث تبقى جزيئة الاوكسجين بدون تغير. بالاكسجة (oxygenation). على عكس عملية الاكسدة التي تفقد فيها جزيئة الاوكسجين نوعيتها.

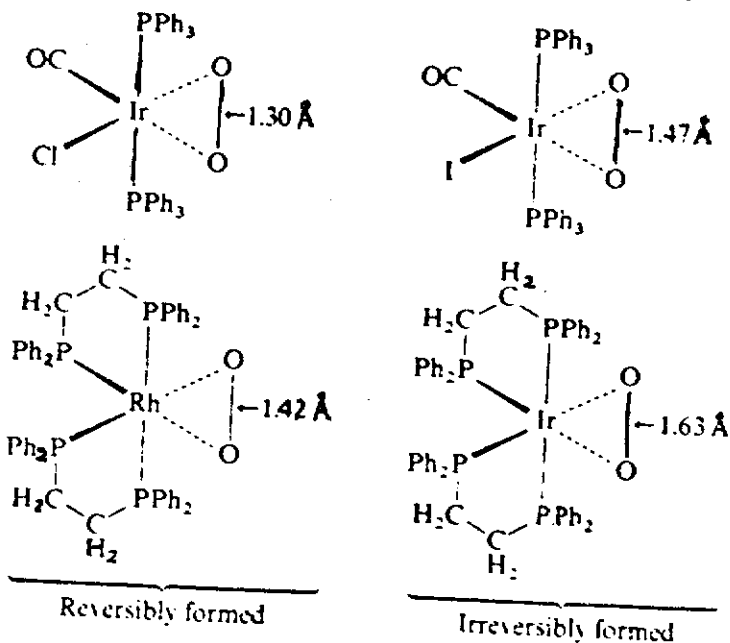
تكون تفاعلات الاكسجة عامة علما انها متعكسة. اي عند زيادة درجة الحرارة و/او اختزال الضغط الجزيئي للاوكسجين فان لكاند ثنائي الاوكسجين يفقد بالشك

او بالانتقال الى مكتسب آخر (حيث قد يصبح مؤكسداً) تلعب عملية الاكسجة المتعكسة دوراً ضرورياً في العمليات الحيوية. يشتمل افضل الامثلة المعروفة على جزيئات الهيموكلوبين والمايوكلوبين للاحياء العليا. وهناك العديد من معقدات الكوبلت المحضرة التي تحتوي على الاوكسجين ولكنة لاتعرف دائماً طريقة ارتباط الاوكسجين بذرة الكوبلت

Vaska نهتم هنا بصنف المركبات التي عرفت لأول مرة سنة 1963 عند اكتشاف
 للتفاعل الآتي. الذي يكون متعاكساً:



وتعرف في الوقت الحاضر معقدات ثنائي الاوكسجين الدايا مغناطيسية للحديد والروثنيوم والروديوم والاريديوم والنيكل والبلاديوم والبلاتين في جميع هذه المعقدات التي درست بطرق حيود. الاشعة السينية. تكون الذرة الفلزية وليكاند ثنائي الاوكسجين مثلث متساوي الساقين. ولكن مسافات O - O تتغير بدرجة كبيرة من 1.31 الى 1.63 انكستروم. كما هو موضح بالبيانات المبينة في الشكل (14 - 4) يعتمد هذا التغير على الكثافة الالكترونية عند الذرة الفلزية التي تعتمد بدورها على الليكاندات الاخرى الموجودة. اضافة الى ذلك. هناك ارتباط قوي بين طول آصرة O - O ودرجة انعكاسية التفاعل. اذ تتكون المركبات ذات اواصر O - O الطويلة بصورة متعاكسة.



شكل 14 - 4 - اربعة امثلة لمعقدات ثنائي الاوكسجين. حيث توضح العلاقة بين مسافات O - O وانعكاسية تفاعلات تكوينها.

ولا تعرف تماماً طبيعة التآصر بين الفلز وثنائي الاوكسجين . اذ تؤدي كل من اوربتالات σ واوربتالات π لذرات الاوكسجين دوراً معيناً في عملية التآصر . ففي حالة المعقدات المتكونة بصورة متعكسة اي التي تحتوي على اطول اواصر من نوع

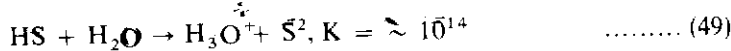
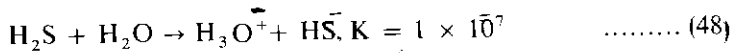
يمكن وصف البنية الالكترونية (بدقة جيدة) بواسطة مجموعة الاواصر الثلاثة المنفردة اثنتان من نوع $M - O$ وواحدة من نوع $O - O$

3-14 - مركبات الكبريت والسلينيوم والتلوريوم :

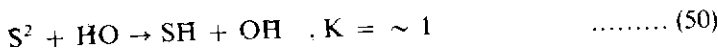
أ - الهيدريدات . MH_2 :

يتم الحصول على هذه المركبات من تفاعل الحوامض مع الكبريتيدات او السلينيديات او التلوريديات الفلزية وهي غازات سامة جداً كربيهة الروائح . اذ ان H_2S ساماً أكثر من HCN ان الاستقرار الحراري واطول الآصرة لهذه المركبات تتناقص تنازلاً في المجموعة . في حين تزداد حامضيتها في الماء .

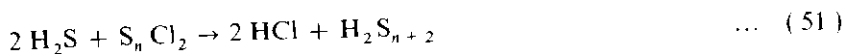
يذوب كبريتيد الهيدروجين في الماء ليعطي محلول تركيزه 0.1 مول عند ضغط جو واحد تمثل ثوابت تفككه كالاتي :



وبسبب ثابت التفكك الثاني الصغير . تتواجد في محلول الكبريتيدات الايونية ايونات SH^- فقط وتتواجد ايونات S^{2-} في المحاليل شديدة القاعدية (اكثر من 8 مول هيدروكسيد الصوديوم) :

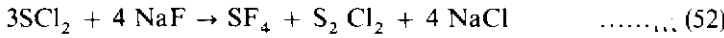


تعرف المركبات التي تأخذ الصيغ H_2S_2 الى H_2S_6 بالسلفانات (Sulfanes) اذ تحتوي على سلاسل $-S-S-S-S-S-S-$ الى $-S-S-S-S-S-S-$ ويمكن الحصول عليها بالتفاعلات مثل



ب - الهاليدات والهاليدات الاوكسجينية للكبريت :

تعطي الفلورة المباشرة لجزيئات SF₆ S₈ بدرجة رئيسة مع كميات قليلة من S₂ F₁₀ و SF₄ . يتصاعد رباعي الفلوريد SF₄ . (درجة الغليان -30 م) على شكل غاز عند اجراء التقطير الارجاعي (reflux) لمزيج من SCl₂ و NaF في الاسيتونتريل عند درجة 78 - 80 م :



ان رباعي فلوريد الكبريت فعال جداً ويتحلل مائياً في الحال عند تعرضه للماء ليعطي HF, SO₂ . يستعمل في عمليات الفلورة لتحويل مجاميع C = O و P = O الى PF₂ و CF₂ وتحويل مجاميع P(O) OH, COOH الى P(O) OH, COOH .

يكون سداسي فلوريد الكبريت مقاوماً جداً للتأثر بالعوامل الكيميائية . وبسبب خموله وقوة العزل الكهربائي العالي ووزنه الجزيئي . يستعمل على شكل عازل غازي فسي المولدات الكهربائية والاجهزة الكهربائية الاخرى عالية الفولتية . تعود الفعالية الواطنة الى مجموعة عوامل تشمل قوة اصرة S-F العالية وكون الكبريت مشبع تناسقياً . يعود هذا الخمول الى العوامل الحركية وليس الاستقرار الديناميكي الحراري . وذلك لامكانية حدوث التفاعل بين SF₆ و H₂O يعطي SO₃ و HF (Δ F = 460 كيلو جول لكل مول) .

يعطي تفاعل الكلور مع الكبريت المنصهر S₂ Cl₂ على شكل سائل برتقالي اللون ذورائحة كريهة . وباستخدام زيادة من الكلور وكميات قليلة من FeCl₃ او I₂ (على شكل عوامل مساعدة) عند درجة حرارة الغرفة . يتكون مزيج متزن يحتوي على 85 % من SCl₂ . يتفكك ثنائي كلوريد الكبريت في خلال ساعات قليلة :

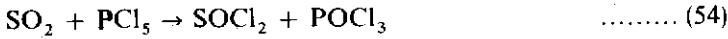


ويمكن الحصول عليه بصورة نقية على شكل سائل احمر داكن بالتقطير الجزئي في وجود قليلاً من PCl₅ الذي يعمل على استقرار SCl₂ .

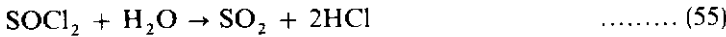
تعد كلوريدات الكبريت مذيبات للكبريت . تعطي ثنائي كلورو- سلفانات مختلفة الى S₁₀₀Cl₂ تقريباً حيث (dichlorosulfanes)

تستخدم في عمليات فلكنة (Vulcanization) المطاط (تستعمل هذه العملية لتقوية المطاط) كذلك تستعمل كعوامل معتدلة لأدخال الكلور في مركبات اخرى .

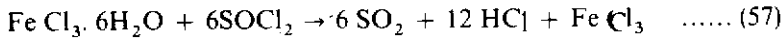
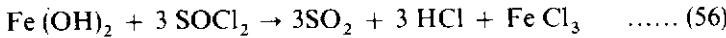
يحضر كلوريد الثايونيل (thionyl chloride, SOCl_2) حسب التفاعل الآتي :



وهو سائل عديم اللون (درجة الغليان = 80 م) يتحلل بسهولة في الماء :



وبسبب هذا التفاعل الذي يعطي نواتج تتطاير بسهولة . يستعمل SOCl_2 في الغالب . لتحضير الكلوريدات اللامائية كما هو مبين في الأمثلة الآتية :



يملك كلوريد الثايونيل البنية الهرمية مع استعمال ذرة الكبريت لمجموعة من اوربتالات sp^3 المهجنة . يحمل احدها المزدوج الالكتروني المفرد . وهكذا يمكن ان يعمل SOCl_2 على شكل قاعدة لويس ضعيفة .

يحضر كلوريد السلفوريك (sulfuryl chloride , $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$) حسب التفاعل الآتي

بوجود العوامل المساعدة مثل $\text{Fe} \text{Cl}_3$



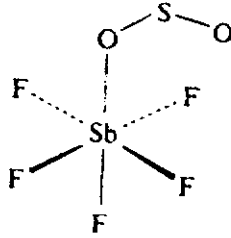
وهو سائل عديم اللون تتصاعد منه الابخرة عند تعرضه للهواء الرطب . ويستعمل لأدخال الكلور في المركبات العضوية . ويتحلل بسهولة في الماء .

ج - الاكاسيد والحوامض الاوكسجينية :

يتم الحصول على ثنائي الاكاسيد من حرق العناصر في الهواء . ينتج ثنائي اوكسيد الكبريت عند تسخين الكبريتيدات في الهواء . كذلك يتكون كل من ثنائي اوكسيد السليسيوم والتلوريوم بمعاملة الفلزات مع حامض النتريك الساخن لاعطاء $\text{H}_2 \text{Se O}_3$. على التوالي . ومن ثم تسخن هذه المركبات لازالة الماء او حامض النتريك . $2 \text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$

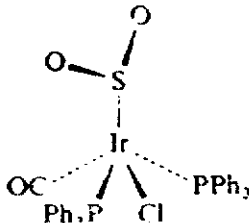
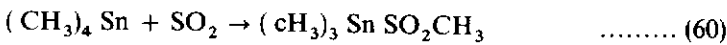
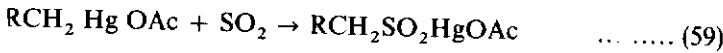
يمثل ثنائي اوكسيد الكبريت غاز ذورائحة موجعة للرأس يذوب SO₂ في العديد من المواد العضوية واللاعضوية ويستعمل على شكل مذيب في دراسات اليزونانس النووي المغناطيسي اضافة الى استعماله في التفاعلات التحضيرية ولا يتأين السائل ذاتياً كما يمثل توصيله الكهربائي انعكاساً لتقاوته.

يملك ثنائي اوكسيد الكبريت مزدوجات الكترونية منفردة، ولهذا يمكن ان يعمل على شكل قاعدة لويس على اية حال يمكن ان يعمل ايضاً على شكل حامض لويس ليعطي المعقدات على سبيل المثال، يعطي عند التفاعل مع الامينات مركبات مثل Me₃NSO₂ وكذلك مع معقدات الفلزات الانتقالية الغنية بالالكترونات وفي بعض المركبات المتبلورة Sb F₅ · SO₂ يرتبط SO₂ كما هو مبين في الشكل (5-14). ويختلف التأصر المبين في الشكل (6-14) في كون ذرة الكبريت ترتبط مباشرة بالفلز.



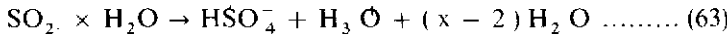
شكا 5-14 - احدى طرق ارتباط SO₂ في المركبات المعقدة.

يظهر تأصر فلز-كبريت على انه عاماً في معقدات الفلزات الانتقالية. كذلك يدخل ثنائي اوكسيد الكبريت في تفاعلات ينتج عنها تحلل جزيئة SO₂ بين الاواصر، كما هو الحال لاواصر كاربون - فلز التي يدخل بينها، امثلة ذلك :



شكل 6-14 - ارتباط SO₂ من خلال ذرة الكبريت مع الذرة الفلزية في معقدات الفلزات الانتقالية :

يذوب ثنائي اوكسيد الكبريت بدرجة جيدة في الماء : يشار الى هذه المحاليل التي تمتلك خواصاً حامضية بمحاليل حامض الكبريتوز . H_2SO_3 . لكن حامض الكبريتوز قد لا يوجد اوان وجوده يكون على شكل كميات قليلة جداً في مثل هذه المحاليل وما يسمى بالمركب المائي $H_2SO_3 \cdot 6H_2O$ هو في الحقيقة الغاز المائي $SO_2 \cdot 7H_2O$ ومن المفضل تمثيل الاتزان في المحلول المائية لثنائي اوكسيد الكبريت على الشكل الآتي :

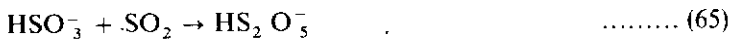
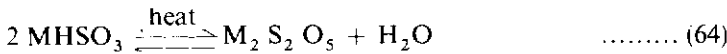


يعرف ثابت التفكك الحامضي الاول لحامض الكبريتوز بصورة مناسبة كالآتي :

$$K_1 = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[Total\ dissolved\ SO_2] - [HSO_3^-] - [SO_3^{2-}]} = 1.3 \times 10^2$$

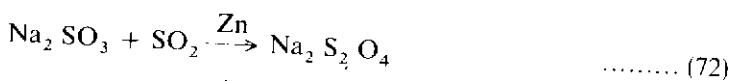
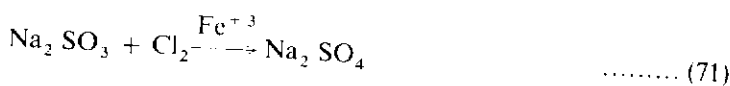
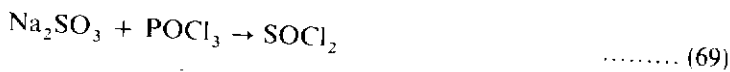
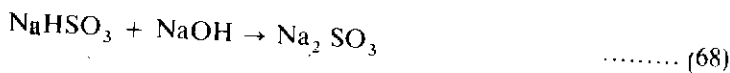
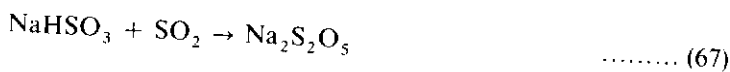
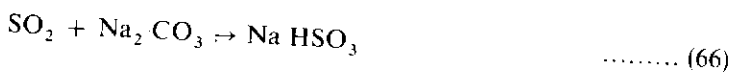
مع انه ليس هناك وجود لحامض الكبريتوز . تعرف بصورة جيدة سلسلتان من الاملاح . البيكبريتيت (bisulfites) التي تحتوي على HSO_3^- والكبريتيت (sulfites) التي تحتوي على ايون SO_3^{2-} ذو الشكل الهرمي في البلورات . وتلاحظ عادة وبصورة شائعة مركبات الكبريتيت والبيكبريتيت للفلزات القلوية التي تكون قابلة للذوبان في الماء .

بتسخين البيكبريتيت الصلب او بامرار SO_2 في محاليله المائية تتكون البيروكبريتيت (Pyrosulfites) :

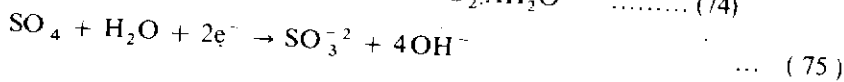
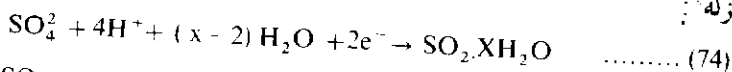


في حين تحتوي حوامض بيرو (Pyro acids) . مثل حامض بيروكبريتيك . $H_2S_2O_7$. على جسور من الاوكسجين . يمتلك ايون بيروكبريتيت بنية غير متماثلة

$O_2S - SO_3$. تعطي المعادلات الآتية بعض التفاعلات المهمة لمركبات الكبريتيت :



تمتلك محاليل SO_2 ومحاليل الكبريتيت خواصاً اختزالية وتستعمل في الغالب كعوامل مختزلة :



يحضر ثلاثي اوكسيد الكبريت SO_3 من تفاعل SO_2 مع الاوكسجين . وهو تفاعل مفضل من ناحية الديناميكا الحرارية لكنه بطيء جداً في انعدام وجود العوامل المحفزة مثل البلاطين او V_2O_5 او NO . يتفاعل ثلاثي اوكسيد الكبريت بشدة مع الماء لتكوين حامض الكبريتيك . صناعياً . يمتص SO_3 من قبل حامض الكبريتيك المركز ليعطي Oleum الذي يخفف بعد ذلك لاعطاء حامض الكبريتيك . وهكذا . يستعمل SO_3 لتحضير الزيوت السلفانية ومنظفات السلفان الالكيلية . وهو أيضاً يعمل على شكل عامل مؤكسد قوي جداً .

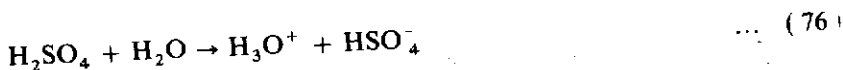
تعطي هذه المعادلات النواتج الرئيسة فقط .

تكون جزيئة SO₃ في الحالة الغازية مستوية وتمتلك البنية المثالية المشتملة على تداخلات Pπ - dπ و Pπ - dπ لآصرة S - O . اما في الحالة الصلبة فانه يكون البلمرات

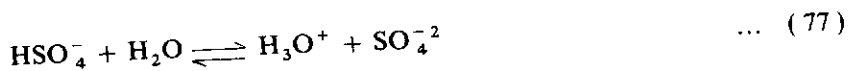
د - حامض الكبريتيك (Sulfuric acid) :

يتمثل حامض الكبريتيك بمادة زيتية عديمة اللون (درجة الانصهار = 10.36 م° ودرجة الغليان = 320 م°) يغلي مع حدوث التفكك . ويعطي مع الماء الحاوي على 98.33% H₂SO₄ مزيجاً ذو درجة غليان ثابتة (330 م°) . يحضر حامض الكبريتيك بكميات كبيرة (تجارياً) بأكسدة SO₂ بالاو كسجين الجوي ومن ثم اذابة SO₃ الناتج في حامض الكبريتيك المركز حيث يضاف الماء الى مزيج SO₃ - H₂SO₄ للمحافظة على التركيز عند 98% .

بعد حامض الكبريتيك حامضاً قوياً في المحاليل المائية . اذ يحدث التفكك الاو ل بصورة كاملة . كالآتي :



وتكون ازالة ايون الهيدروجين الثاني اصعب (pKa = 1.9) .



بحسب هذه التفاعلات يتكون نوعان من الاملاح لحامض الكبريتيك . الكبريتات (sulfate) والكبريتات الهيدروجينية او البيكبريتات (bisulfate) . يمثل حامض الكبريتيك عاملاً محققاً شديداً . وحين يكون سائناً يعمل على شكل عامل مؤكسد جيد .

يتبلور حامض الكبريتيك ليعطي البنية الطبقية الميئة في الشكل (14-7) حيث ترتبط مجاميع الكبريتات رباعية السطوح بواسطة الاواصر الهيدروجينية لتكون صفائح مستمرة .

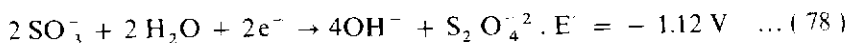
هـ - حوامض السلينيك والتلوريك :

يتشابه حامض السلينيك (Selenic acid) مع حامض الكبريتيك ، حيث

الحر غير مستقر عند درجات الحرارة الاعتيادية . تحضر ثايوكبريتات الفلزات القلوية للاستعمال في التصوير الفوتوغرافي حيث تستخدم لاذابة بروميد الفضة غير المتفاعل من المستحلب بتكوين المعقدات $[Ag(S_2O_3)]^-$ و $[Ag(S_2O_3)_2]^{-3}$. ويكون ايون الثايوكبريتات المعقدات المختلفة مع ايونات فلزية اخرى .

ز - ثنائي الثايونات (Dithionates) :

يعطي اختزال الكبريتات في المحاليل المائية الحاوية على SO_2 بواسطة غبار الزنك المركب ZnS_2O_4 . تستعمل املاح الزنك الثنائي الموجب وايون الصوديوم بصورة واسعة كعوامل مختزلة سريعة وفعالة في المحلول القاعدي :



وفي وجود 2- انثراكوينون سلفونات (2 - anthraquinonesulfonate) كعامل مساعد . يعمل $Na_2S_2O_4$ المائي على ازالة الاوكسجين من الغازات النبيلة يمتلك ايون ثنائي الثايونات البنية $O_2S - SO_2^-$ مع اصرة طويلة وضعيفة من نوع

ح - متعدد الثايونات (polythionates) :

تمتلك هذه الايونات السالبة الصيغة العامة $[O_3S_nSO_3]^{-2}$. اما الحامض المشتقة عنه فانه غير مستقر يتفكك بسرعة الى الكبريت وثنائي اوكسيد الكبريت . ويعطي احيانا SO_4^{2-} . تتمثل ايونات متعدد الثايونات السالبة المدروسة بصورة جيدة بالايونات التي تأخذ فيها n القيم 1 الى 4 . تشتق اسماء هذه الايونات حسب عدد ذرات الكبريت الموجودة . وهكذا . تأخذ الايونات $S_4O_6^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$ الاسماء ثلاثي الثايونات ورباعي الثايونات . على التوالي .

وهناك اثباتات تؤكد وجود ايونات سالبة من هذا النوعي تحتوي على عدد من ذرات الكبريت يصل الى 20 ذرة .

يتم الحصول على رباعي الثايونات من معاملة الثايوكبريتات مع اليود في التفاعل المستعمل في التعيين الحجمي لليود .



ط - بيروكسوثنائي كبريتات (Peroxodisulfates) :

تحضر املاح الامونيوم او الصوديوم بالتحليل الكهربائي للكبريتات عند درجات حرارة واطنة يمتلك ايون $S_2O_8^{2-}$ البنية $O_3S-O-O-SO_3$ مع زوايا رباعي السطوح تقريباً حول كل ذرة كبريت .
يمثل هذا الايون احد العوامل المؤكسدة القوية والمفيدة :

على اية حال، تعد هذه التفاعلات معقدة جداً، تكون الاكسدة بالايون $S_2O_8^{2-}$ بطيئة وتحفز عادة باضافة ايون Ag^+ الذي يتحول الى Ag^{+2} . حيث يمثل العامل المؤكسد الحقيقي .

هنا

- تمارين -

- 14-1 - اكتب التوزيع الالكتروني لذرة الاوكسجين . كيف يمكن للاوكسجين ان يكمل الترتيب الثماني .
- 14-2 - اشرح تداخلات الحوامض والقواعد والاكاسيد المتعادلة مع الماء . اذكر مثالان لكل حالة .
- 14-3 - وضح سبب كون جزيئة الاوكسجين بارا مغناطيسية .
- 14-4 - لماذا يعد الاوزون مهماً ، وكيف يحضر في المختبر .
- 14-5 - كيف يحضر بيروكسيد الهيدروجين وما اهم خواصه
- 14-6 - اكتب المعادلات المتوازنة للتفاعلات الآتية :
- 1 - $KMnO_4, H_2O_2$ في المحلول الحامضي
- 2 - $O_2, Fe(OH)_2$ في المحلول القاعدي .
- 3 - بيروكسيد الصوديوم و CO_2
- 4 - $Mn^{+2}, K_2S_2O_8$ في محلول HNO_3
- 14-7 -
- 14-8 - ماهما الشكلان الاساسيان لوجود الكبريت في الطبيعة اذكر اهم نقاط التشابه والاختلاف بين حوامض الكبريتيك والسلينيك والتلوريك .

الفصل الخامس عشر

عناصر مجموعة الهالوجينات

يمثل التوزيع $ns^2 np^5$ توزيع حالة الاستقرار للهالوجينات الذي يقل بالكترون واحد عن ترتيب الغاز النبيل التالي (الجدول 15-1). لذلك تحتاج هذه العناصر الى الكترون واحد لتكون مشتقات ايونية من نوع X^- . او أنها تكون الاواصر التساهمية البسيطة. تتوافق السالية الكهربائية واللفة الالكترونية العالية لهذه العناصر مع قابليتها على تكوين النوعيات الايونية X^- وتكون الاواصر التساهمية التي تتكون مع العناصر الخفيفة في هذه العائلة شديدة الاستقطاب. فاذا كانت الجزئية المتكونة مع الهالوجينات غير متماثلة. بعد المركب من بين اكثر المركبات المعروفة استقطاباً. اضافة لذلك. يمكن لعناصر هذه المجموعة الاثقل من الفلوران توسع اعدادها التناسقية بالطريقة نفسها التي تتبعها باقي العناصر المثلة في الدورات 3-7. وهكذا. يستخدم اليود جميع الكتروناته الخارجية السبعة لتكوين الاواصر التساهمية في المركب IF_7 . تماماً كما في حالة الكبريت القادر على استعمال جميع الكتروناته الخارجية في تكوين المركب SF_6 .

جدول 15-1 - بعض الخواص الفيزيائية للهالوجينات.

اليود	البروم	الكلور	الفلور	الخاصية
$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$[Ne]3s^23p^5$	$[He]2s^22p^5$	توزيع حالة الاستقرار
241	273	300	402	جهد التأين (كيلو سعة)
70.6	77.5	83.3	79.2	اللفة الالكترونية (كيلو سعة)
2.4	2.8	3.0	4.0	السالية الكهربائية انصاف الاقطار (انكستروم)
2.22	1.96	1.81	1.31	الايونية (x^-)
1.33	1.14	0.99	0.72	التساهمية

36.1	46.1	58.2	37.7	حرارة التفكك (x_2)
70	80	88	121	كيلو سرعة لكل مول حرارة التميؤ (كيلو سرعة لكل مول)
114	-7.3	-102	-223	درجة الانصهار (م)
183	58.78	-34.6	-187	درجة الغليان (م)
بنفسجي - ازرق	احمر بني	اخضر شاحب	اصفر	اللون

كما تبين القيم في الجدول (1-15) يظهر الهالوجين الاول خواصاً تختلف بدرجة كبيرة عن بقية اعضاء المجموعة. وهكذا، يمتلك كل من الكلور والبروم وليود خواصاً تتغير بانتظام. لكن خواص الفلور لا تتبع النسق نفسه. فمثلاً. تكون السالبة الكهربائية وجهد التأين وحرارة التفكك وحرارة التميؤ جميعها أعلى للفلور مما هو متوقع مقارنة مع الانحدار الملاحظ لباقي الهالوجينات. كذلك. تكون انصاف الاقطار

متوقع. يلاحظ ان الاختلافات بين الفلور والعناصر الثقيلة في العائلة أكثر وضوحاً من الاختلافات المماثلة لباقي العوائل.

يوجد للاستاتين (astatine, At) عشرون نظيراً معروفاً. لكن جميعها قصيرة العمر نسبياً. يمتلك أكثر النظائر استقراراً عمر نصف مساو 8.3 ساعة. بصورة عامة. يظهر الاستاتين سلوكاً مشابهاً للهالوجين الاثقل من اليود. ويحضر من التفاعل ^{211}At $^{209}\text{Bi} (\alpha, 2n)$

باستثناء الهليوم والنيون والاركون. تكون جميع العناصر الاخرى في الجدول الدوري الهاليدات. وتعد الهاليدات الايونية او التساهمية من بين اهم المركبات الشائعة. وهي في الغالب بسيطة التحضير وتستعمل بصورة واسعة على شكل مواد اولية لتحضير المركبات الاخرى.

1-15 وجود وطرق فصل وخواص الهالوجينات

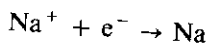
يوجد الفلور بصورة واسعة على شكل الفلوروسبار (fluor spar, CaF_2) والكريوليت ($\text{Cryolite, Na}_3\text{AlF}_6$) والفلورو أباتيت (Ca (F, Cl)_2 , fluor apatite) اول من استطاع فصل الفلور في سنة 1886 اذ يتم الحصول على الغاز الاصفر من التحليل الكهربائي للفلوريدات المنصهرة ويمثل KH. 2 - 3 HF الالكتروليت الشائع الذي يستعمل في هذه العملية وباستمرار عملية التحليل الكهربائي ترتفع درجة الانصهار لكنه يعاد تكوين الالكتروليت بضح فلوريد الهيدروجين (الى حد الاشباع) في الخلية. يتم بناء خلايا الفلور من الفولاذ او النحاس او سبيكة من النحاس والنيكل تصبح مغطاة بطبقة غير فعالة من الفلوريد وتكون الاقطاب السالبة من الفولاذ او النحاس والاقطاب الموجبة من الكربون. ومع ان التعامل مع F_2 يكون في اواني معدنية. الا انه يمكن استعمال الاواني الزجاجية على شرط ان تزال الكميات القليلة من HF (الذي يتفاعل مع الزجاج بسرعة) بامرار الغاز على NaF او KF الجاف حيث يكون HF معهما ثنائي الفلوريدات، MHF_2

يعد الفلور من اكثر العناصر فعالية كيميائية، يتحد مباشرة عند درجات الحرارة الاعتيادية والعالية مع جميع العناصر باستثناء الاوكسجين والهليوم والنيون والكربتون اضافة الى ذلك، يتفاعل مع المركبات الاخرى ويحولها الى الفلوريدات، كما ان المواد العضوية، في الغالب تحترق فيه.

تعزى فعالية الفلور العالية (جزئياً) الى طاقة تفكك آصرة F - F الواطئة وحقيقة كون تفاعلات الفلور الدردي طاردة للحرارة بدرجة عالية من المحتمل ان تعود طاقة آصرة F - F الواطئة الى التنافر بين الالكترونات غير التآصرة. يمكن ان يفسر التأثير المشابه طاقات الآصرة الواطئة لكل من $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}_2$.

يوجد الكلور على شكل $\text{Mg Cl}_2, \text{K Cl, Na Cl}$ وفي مياه البحار والبحيرات

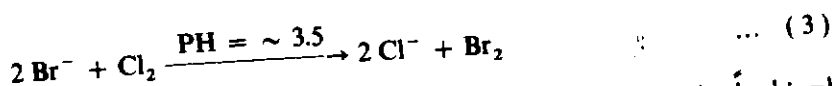
المالحة وعلى شكل ترسبات تعود الى التخرمما قبل التاريخ للبحيرات المالحة. يتم الحصول على الكلور بالتحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم باستخدام قطب موجب من الزئبق حيث يذوب الصوديوم :





ثم يفصل الصوديوم بغسل الملمع بالماء يعطي هيدروكسيد الصوديوم النقي . الكلور غاز اخضر ذو قابلية ذوبان معتدلة في الماء .

يوجد البروم على شكل البروميديات بكميات قليلة مع الكلوريدات ، ويتم الحصول عليه من الاملاح ، كالاتي :



ويزاح خارجاً بتيار من الهواء . والبروم سائل كثيف متحرك ذو لون احمر داكن عند درجة حرارة الغرفة ويذوب باعتدال في الماء ويمتزج بسهولة مع المذيبات غير المستقطبة مثل CS_2 ، CCl_4 .

يوجد اليود في محاليل الاملاح على شكل اليوديت (iodate) ، ويشتمل انتاجه على اكسدة I^- او اختزال اليوديت الى اليوديد (I^-) ثم يتبع بالاكسدة ، واستعمل MnO_2 في المحاليل الحامضية بصورة شائعة على شكل عامل مؤكسد لليوديد .

اليود مادة صلبة سوداء ذو مظهر فلزي يتسامى تحت الضغط الجوي الاعتيادي بدون أن ينصهر ويذوب بسهولة في المذيبات غير المستقطبة مثل CS_2 و CCl_4 ، اذ تكون هذه المحاليل بنفسجية اللون كما في الحالة البخارية لليود نفسه . وتكون في المذيبات المستقطبة والهيدروكاربونات غير المشبعة وسائل SO_2 محاليل ذي لون بني اولون وردي - بني ، وتشير هذه الالوان الى تكوين معقدات $\text{I}_2 \dots \text{S}$ الضعيفة المعروفة بمعقدات انتقال الشحنة ، وتنتج طاقة التآصر من الانتقال الجزئي للشحنة ، $\text{I}_2 \text{S}^+$. يمكن في بعض الحالات فصل معقدات I_2 و Br_2 و Cl_2 و ICl على شكل مواد صلبة بلورية عند درجات الحرارة الواطئة .

مركبات الهالوجينات :

15 - 2 - الهاليدات :

هناك العديد من الطرق لتصنيف الهاليدات . فالهاليدات البسيطة تكون جزئيات بسيطة او معقدة ذات ترتيب لانهاضي . تقسم الهاليدات الى ثلاثة انواع رئيسية : الهاليدات

الايونية التي توجد عادة على شكل تجمعات من ايونات سالبة منفردة ترتبط بالايونات الفلزية (مثل هاليدات الفلزات القلوية وفلزات الاتربة القلوية). والهاليدات المعقدة التي تمثل مزيجاً من اثنين من الهاليدات الثنائية ذات الصيغة العامة $aAX_n.bBX_m$ (مثل $3NH_4F.ZrF_4, 3NaF.AIF_3, CsI.AgI$ والهاليدات .
 انتساهمية التي تتميز بوجود آصرة تساهمية بين الهالوجين والعنصر اللافلزي، وتتكون من وحدات جزئية ترتبط معاً باواصر تساهمية قوية لكن الرابطة بين الجزئيات في الشبكة البلورية ضعيفة ، من نوع القوى الجزئية الخارجية.

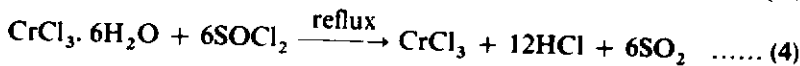
1- تحضير الهاليدات الالامائية :

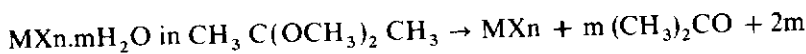
أ - التفاعل المباشر للعناصر مع الهالوجينات :

تستعمل الهالوجينات عادة لتحضير معظم هاليدات العناصر . كما قد يسعمل ايضاً HBr, HCl, HF لتحضير هاليدات الفلزات. تعطي الفلورة المباشرة الهاليدات في حالات الاكسدة العالية للعناصر . اذ تتفاعل معظم الفلزات والالفلزات بشدة مع الفلور . وقد يكون التفاعل متفجراً مع بعض الالفلزات مثل P_4 . وتتطلب العملية درجات حرارة عالية للتكوين السريع في التفاعلات الجافة لكلوريدات والبروميدات واليوديدات . وفي حالة الفلزات . يكون التفاعل مع Cl_2 و Br_2 اكثر سرعة عند استخدام رباعي هيدروفلوران او بعض الايثرات الاخرى كوسط للتفاعل . وينتج الهاليد على الشكل المتمذوب

ب - تجفيف الهاليدات المائية :

ان اذابة الفلزات او الاكاسيد او الكاربونات في محاليل الحوامض الهالوجينية المائية المتبعة بالتبخير او البلورة تعطي الهاليدات المائية التي يمكن تجفيفها احياناً بالتسخين في الفراغ . لكن ذلك يؤدي في الغالب الى نواتج غير نقية او تكون الاوكسو هاليدات (oxohalides) يمكن تجفيف الكلوريدات باستعمال كلوريد الثايونيل . وبصورة عامة . تعامل الهاليدات مع 2.2 - ثنائي ميثوكسي بروبان (dimethoxy propane) : (2.2 -

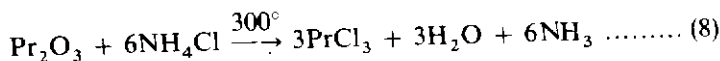
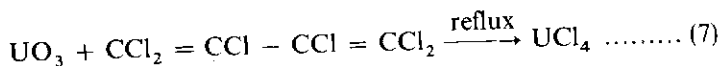




وقد يعطي الاستون او الميتانول هاليدات متمذوبة . لكن هذه المذيبات تزال بسهولة بالتسخين الهاديء .

ج- معاملة الاكاسيد مع مركبات الهالوجين :

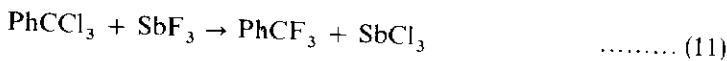
تستعمل المركبات مثل ClF_3 و BrF_3 و CCl_4 و $\text{CCl}_3\text{CClCCl}_2$ و NH_4Cl و SOCl_2 و SO_2Cl_2 عند درجات الحرارة العالية في التفاعلات مثل :



د - تبادل الهالوجين :

يتفاعل العديد من الهاليدات مع الهالوجينات او العوامض الهالوجينية او الهاليدات الذائبة او مع زيادة من هاليد آخر بحيث يزاح أحد الهالوجينات بهالوجين آخر . تحول الكلوريدات عادة الى البروميديات او اليوديدات باستعمال KBr او KI في الاستون الذي يكون فيه KCl قليل الذوبان .

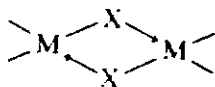
بعد تبادل الهالوجين مهماً في تحضير الفلوريدات من الكلوريدات باستخدام مختلف الفلوريدات الفلزية . مثل CoF_3 أو AsF_5 . وتستعمل هذا النوع من الاستبدال بدرجة واسعة لمركبات الفلور العضوية . وهناك عوامل فلورة اخرى لكل منها اهميته تحت الظروف المعينة . مثل AgF_2 و SbF_3 و $(\text{SbCl}_5 +)$ كعامل مساعد و HgF_2 و KHF_2 و ZnF_2 و AsF_3 . وغير ذلك :



2 - الهاليدات الجزيئية (Molecular halides) :

تكون معظم العناصر السالبة كهربائياً والفلزات في حالات الاكسدة العالية هاليدات جزيئية على شكل غازات أو سوائل أو مواد صلبة متطايرة ذات جزيئات ترتبط معاً بقوى فاندر فالز الضعيفة . وفي الحقيقة . هناك علاقة تقريبية بين زيادة الصفة التساهمية لآصرة فلز - هالوجين وزيادة القابلية على تكوين المركبات الجزيئية . وهكذا . تسمى الهاليدات الجزيئية أحياناً بالهاليدات التساهمية . لكنه يفضل الإشارة إليها بالجزيئية لأنها تمثل حقيقة تكون هذه المركبات من الجزيئات .

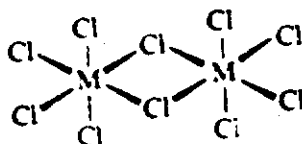
- من المظاهر المهمة لهذه المركبات تكوين جسور الهاليد بين اثنتين أو ثلاثة ذرات أحياناً . وتشتمل أكثر الوضعيات الشائعة وجود ذرتا هالوجين بين ذرتين فلزيتين وهناك أيضاً أمثلة معروفة لذرة جسرية واحدة وثلاث ذرات جسرية من الهاليدات . يفترض ان مثل هذه الجسور تشتمل على آصرة تساهمية مع احدى الذرات الفلزية ومنح مزدوج الكتروني الى الذرة الفلزية الاخرى . كما هو مبين في الشكل (1 - 15) لكن القيم البنائية تبين ان الآصرتين مع ذرة الهالوجين الجسرية متكافئتين . كما هو مبين في الشكل (2 - 15) . تهيم نظرية الاوربتال الجزيئي صيغة بسيطة مرنة حيث تعامل مجموعة $M - X - M$ على شكل مجموعة ثلاثية ورباعية المركز .



شكل 1 - 15 - تمثيل الجسر الهالوجيني للأواصر غير المتكافئة .

تكون جسور Cl^- و Br^- منحنية بصورة متميزة . في حين تكون جسور الفلوريد منحنية أو خطية . وهكذا . يوجد في المركب BeF_2 سلاسل لانتهائية من $\text{BeF}_2 \text{ BeF}_2 \dots$ مع جسور منحنية . تتشابه مع وضعية BeCl_2 . من ناحية اخرى . تهيم خماسي هاليدات الفلزات الانتقالية وضعية مختلفة تماماً . ففي حين تكون خماسي الكلوريدات

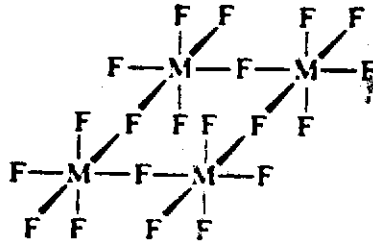
الدايمر مع جسور M-Cl-M المنحنية (الشكل 15-2) ، تكون خماسي الفلوريدات مركبات التترامر الحلقية مع جسور M-F-M الخيطية (الشكل 15-3) من المحتمل أن أخذ الفلوريدات لبنيات التترامر مع الجسور الخيطية يعود الى الحجم الصغير للذرة الفلور مقارنة مع ذرة الكلور ، اذ يؤدي هذا الصغر في الحجم الى تناظر فلز- فلز في البنية الجسرية المنحنية .



شكل 15-2 - الاواصر المتكافئة المنتجة من الدراسات البنائية لجسور الهالوجين

تكون الفلوريدات الجزيئية لكل من الفلزات واللافلزات على شكل غازات او سوائل متطايرة . تعود قابلية هذه المركبات على التطاير الى انعدام وجود تاثيرين الجزيئات غير قوى فاندر فالز ، وذلك لان استقطاب الفلور قليل جداً ولا توجد اوربتالات خارجية مناسبة لأنواع اخرى من التجاذب . وعندما تمتلك الذرة المركزية اوربتالات فارغة مناسبة . خاصة اذا كان استقطاب الاواصر المنفردة (M - F) يترك كمية من الشحنة على الذرة M (كما في SF₆) ، يصبح بالامكان حدوث التأصر المضاعف باستعمال اوربتالات P المملوءة للفلور التي تتداخل مع الاوربتالات الفارغة للذرة المركزية . اذ يمثل هذا التأصر المضاعف العامل الاساس لقصر وقوة العديد من اواصر الفلور . وبسبب السالية الكهربائية العالية للفلور تميل الاواصر في هذه المركبات لتكون ذات استقطاب عال جداً . وبسبب طاقة الشفك الواطئة لجزيئة F₂ والطاقة العالية نسبياً للعديد من الاواصر المتكونة مع الفلور (مثل . 490 = P - F , 272 = N - F ; 486 = C - F . كيلو جول لكل مول) . تتكون الفلوريدات الجزيئية . في الغالب . عن تفاعل شديد الطرد للحرارة .

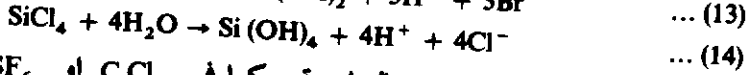
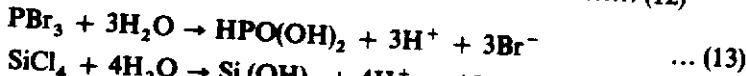
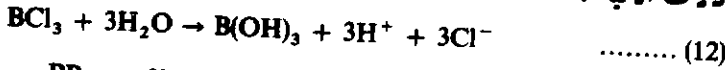
للسالية الكهربائية العالية للفلور تأثير كبير على خواص الجزيئات التي تحتوي على عدة ذرات من الفلور . ومن الاثباتات على ذلك بعض الحقائق مثل (أ) يمثل المركب CF₃COOH حامضاً قوياً (ب) لا يمتلك كل من (CF₃)₃N و NF₃ اية صفة قاعدية (ج) تكون مشتقات CF₃ بصورة عامة . أقل فعالية للتفاعل مع العوامل



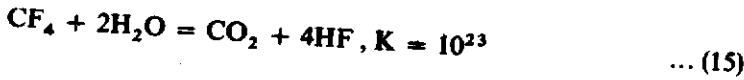
شكل 15-3 - جسر M-F-M الخطية في مركبات الفلور الحلقية المتلمرة .

الالكتروفيلية في الاستبدالات الايونية السالبة مقارنة مع مركبات CH_3 ويمكن ان تؤخذ مجموعة CF_3 على انها نوعية كبيرة الحجم مشابهة للهالوجينات وذات سالبية كهربائية تقارب من السالبية الكهربائية للكور.

من المميزات التي تتصف بها الهاليدات الجزئية ، سهولة تحللها المائي ، كما هو مبين في المعادلات الآتية :



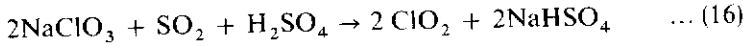
حين يتكون اعلى عدد من الاواصر التساهمية ، كما في CCl_4 او SF_6 ، تصبح الهاليدات خاملة تماماً تجاه الماء ، اذ يعود ذلك الى العوامل الحركية وليس عوامل الديناميكا الحرارية . وهكذا ، يكون ثابت الاتزان لتفاعل مع الماء ، كالاتي :



15-3-3 - الاكاسيد الهالوجينية :

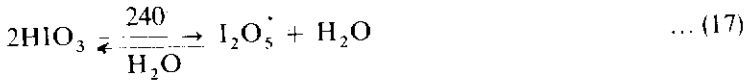
لقد درست فلوريدات الاوكسجين على انها عوامل مؤكسدة لوقود الصواريخ يتم الحصول على F_2O على شكل غاز اصفر شاحب من امرار غاز الفلور بسرعة فوق محلول $NaOH$ 2%. ويمثل O_2F_2 مادة صلبة غير مستقرة ذات لون اصفر-برتقالي تحضر بتأثير التفريغ الكهربائي على مزيج من الفلور والاكسجين ، وبعد O_2F_2 عاملاً جيداً للاكسدة والفلورة .

تميز أكاسيد الكلور بكونها فعالة وغير مستقرة وتميل للتفجر . يمثل ثنائي الأوكسيد (ClO_2) عاملاً مؤكسداً قوياً جداً يستعمل تجارياً بعد تخفيفه بالهواء . ويحضر مادة حسب التفاعل الآتي



او من اختزال KClO_3 مع حامض الأوزاليك المرطب بالماء عند درجة حرارة 90°م . وينتج عن هذا التفاعل غاز CO_2 الذي يعمل على تخفيف الأوكسيد .

يحضر خماسي أوكسيد اليود من تسخين حامض اليوديك . كما هو مبين في المعادلة الآتية :



يمثل خماسي أوكسيد اليود عاملاً مؤكسداً . ومن استعملاته في الكيمياء التحليلية لإيجاد كمية CO حيث يتم إيجاد اليود المتحرر بطريقة اليودومتري (iodometry) .



يمتلك I_2O_5 بنية ذات شبكة في الأبعاد الثلاثة مع وحدات O_2IOIO_2 التي ترتبط نتيجة للتداخلات الجزيئية الخارجية القوية من نوع $\text{I} \dots \text{O}$. الحوامض الأوكسجينية :

15 - 4 - الحوامض الأوكسجينية :

تعد كيمياء حوامض الهالوجينات الأوكسجينية معقدة نوعاً ما . يمكن الحصول على محاليل الحوامض والعديد من الأيونات السالبة بتفاعل الهالوجينات الحرة مع الماء أو القواعد المائية . في هذه الفقرة يشير الاصطلاح هالوجين إلى Cl أو Br أو I فقط . يكون الفلور المركب FOH كما سنبين لاحقاً .

1- تفاعل الهالوجينات مع الماء وايون الهيدروكسيد السالب :

يمكن اشتقاق جهود التفاعل وثوابت الاتزان الضرورية لفهم هذه الانظمة من القيم المبينة في الجدول (15 - 2) .

جدول 15 - 2 - الجهود القياسية (فولت) لتفاعلات الهالوجينات

I	Br	Cl	التفاعل
1.45	1.59	1.63	$H^+ + HOX + e^- = \frac{1}{2} X_2 (g, l, s) + H_2O$
—	—	1.64	$3H^+ + HXO_2 + 3e^- = \frac{1}{2} X_2 (g, l, s) + 2H_2O$
1.20	1.52	1.47	$6H^+ + XO_3^- + 5e^- = \frac{1}{2} X_2 (g, l, s) + 3H_2O$
1.34	1.59	1.42	$8H^+ + XO_4^- + 7e^- = \frac{1}{2} X_2 (g, l, s) + 4H_2O$
0.54*	1.07	1.36	$\frac{1}{2} X_2 (g, l, s) + e^- = X^-$

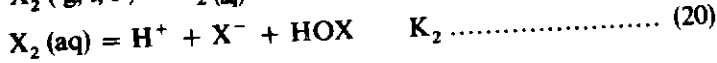
جدول 15 - 2 بقية

I	Br	Cl	التفاعل
0.49	0.76	0.89	$XO^- + H_2O + 2e^- = X^- + 2OH^-$
—	—	0.78	$XO_2^- + 2H_2O + 4e^- = X^- + 4OH^-$
0.26	0.61	0.63	$XO_3^- + 3H_2O + 6e^- = X^- + 6OH^-$
0.39	0.69	0.56	$XO_4^- + 4H_2O + 8e^- = X^- + 8OH^-$

يشير ذلك الى امكانية اكسدة X^- بالاكسجين في المحلول المائي.

تذوب الهالوجينات جميعها في الماء الى درجة معينة . وتوجد في هذه المحاليل

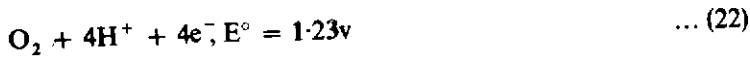
نوعيات غير جزئيات الهالوجين المتذبذبة ، وذلك لان تفاعلات الاكسدة والاختزال الذاتية تحدث بسرعة :



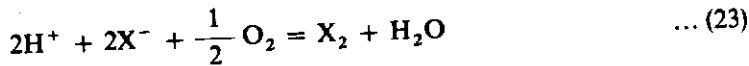
تكون قيم K_1 كالآتي : $0.062 = Cl_2$ ؛ $0.21 = Br_2$ ؛ و $0.0013 = I_2$ وقيم K_2 المحسوبة من الجهود المبينة في الجدول (15-2) كالآتي :

$10^{-13} \times 2 = I_2$ و $10^{-9} \times 72 = Br_2$ و $10^{-4} \times 4.2 = Cl_2$

ويمكن ايضاً ان نعين من التفاعل



ان الجهود للتفاعلات



تساوي 1.62- فولت للفلور و 0.13- فولت للكلور و 0.16 فولت للبروم و 0.69- فولت لليود .

وهكذا ، نحصل للمحاليل المشبعة من الهالوجينات في الماء عند درجة 25 م على النتائج المبينة في الجدول (15-3) . يلاحظ ان هناك تركيز ملموس من HOCl في المحلول المائي المشبع للكلور ، وتركيزاً اقل من HOBr في المحلول المشبع للبروم ، ولكن تركيز HOI في المحلول المشبع لليود قليل جداً ويمكن اهماله .

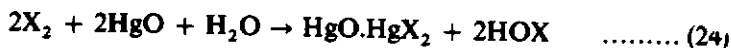
جدو 15-3- تراكيز الاتزان في المحاليل المائية من الهالوجينات عند درجة 25 م ، مول لكل لتر .

I_2	Br_2	Cl_2	
0.0013	0.21	0.091	قابلية الذوبان الكلي

0-0013	0-21	0-061	تركيز $X_{2(aq)}$ ، مول لكل لتر $[H^+] = [X^-] = [HOX]$
$10^6 \times 6-4$	$10^3 \times HS$	0-030	

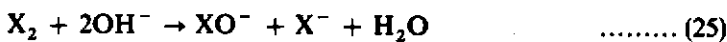
2- حوامض الهايوهالوز (Hypohalous acids) :

يحضر الغاز عديم اللون والاستقرار ، FOH ، من امرار على الجليد ، ويتفاعل FOH بسرعة مع الماء . وتكون مركبات XOH الاخرى غير مستقرة ايضاً ، تعرف فقط في المحاليل من تفاعل الهالوجين مع اوكسيد الزنبيق :



تعد حوامض الهايوهالوز حوامض ضعيفة جداً لكنها عوامل مؤكسدة جيدة ، وخاصة في المحلول الحامضي (الجدول 15-2) .

يمكن الحصول على ايونات الهايوهاليت (hypohalite) من اذابة الهالوجينات في قاعدة ، حسب التفاعل العام الآتي :



تكون ثوابت الاتزان لهذه التفاعلات السريعة جميعاً مفضلة : Cl_2 ، $10^{15} \times 7.5$ ، Br ، $10^{30} = I_2$ ، $10^{30} \times 2 =$ على اية حال ، تميل ايونات الهايوهاليت الى التشكك في المحلول القاعدي لاعطاء ايونات الهالات (halate ions) :



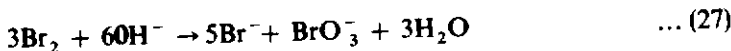
تكون ثوابت الاتزان لهذه التفاعلات مفضلة جداً : IO^- ، $10^{20} =$ ، BrO^- ، $10^{15} =$ ، ClO^- ، $10^{27} =$

تعتمد النواتج الحقيقية التي يتم الحصول عليها من اذابة الهالوجينات في قاعدة على

سرعة تفكك ايونات الهايبوهاليت التي تتكون أولاً ، وتتغير هذه السرعة مع درجات الحرارة

يكون تفكك ClO^- بطيئاً عند وتحت درجة حرارة الغرفة ، وهكذا ، عند تفاعل Cl_2 مع قاعدة في المحلول البارد ، يتم الحصول على محاليل بنية تحتوي على ايونات Cl^- و ClO^- . وفي المحاليل الساخنة (الى درجة 75 م تقريباً) تصبح سرعة التفكك كبيرة ويمكن الحصول على ناتج جيد من BrO^- .

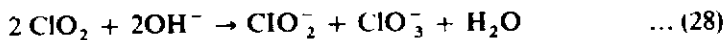
يتفكك BrO^- بسرعة معتدلة حتى عند درجة حرارة الغرفة . يمكن تحضير وحفظ محاليل BrO^- عند درجة حرارة تساوي صفر مئوي فقط . وعند درجات حرارة تتراوح بين 50 الى 80 م تتكون كميات جيدة من BrO_3^- :



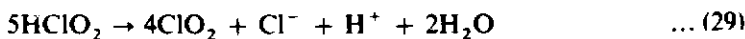
ولما كانت سرعة تفكك IO^- كبيرة جداً فإنه غير معروف في المحلول . لذلك فإن التفاعل بين IO_3^- والقاعدة يعطي Br_2 . بحسب معادلة مشابهة لحالة

3- حوامض الهالوز (Halous acids) :

يعد حامض الكلوروز (chlorous acid, HClO_2) الحامض الوحيد المعروف جيداً . اذ يتم الحصول عليه في المحلول المائي من معاملة محلول معلق من كلوريت الباريوم مع حامض الكبريتيك ومن ثم يرشح BaSO_4 المترسب . أن حامض الكلوروز حامض ضعيف نسبياً ($K_a = 10^{-2}$ تقريباً) ولا يمكن فصله عن المحلول . يتم الحصول على الكلورينات (MClO_2 , Chlorites) من تفاعل ClO_2 مع محاليل القواعد :



تستعمل الكلورينات كعوامل قاصرة . يكون ايون ClO_2^- مستقرأ في المحلول القاعدي حتى عند درجة الغليان . اما في المحاليل الحامضية . ان التفكك يكون سريعاً ويحفز عادة بأيون الكلور السالب :



4- حوامض الهاليك (Halic acids) :

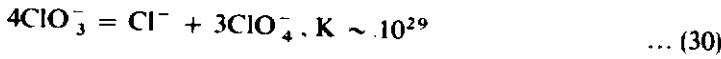
يمثل حامض اليوديك ، HIO_3 ، مادة صلبة بيضاء مستقرة تحضر من أكسدة اليود مع حامض النتريك المركز او بيروكسيد الهيدروجين او الأوزون . وغير ذلك من العوامل المؤكسدة القوية . ويتم الحصول على حوامض الكلوريك والبروميك في المحلول من معاملة هالات الباريوم مع حامض الكبريتيك .

بأخذ الايون XO_3^- البنية الهرمية . كما هو متوقع من وجود الالكترونات الثمانية (octet) مع أحد المزدوجات الالكترونية غير المشاركة في الغلاف التكافؤي للهاالوجين .

يمكن ترسيب اليودينات (iodates) للايونات الرباعية الموجبة . مثل Ce^{+4} و Zr^{+4} و Hf^{+4} و Th^{+4} . من محلول 6 مولاري حامض النتريك لاعطاء محيط مناسب لفصل هذه المركبات .

5- الهالات (halate) :

مع أن تفكك ClO_3^- مفضل من ناحية الديناميكا الحرارية لكن التفاعل يحدث ببطء شديد ولا يمثل طريقة مفيدة للتحضير. تحضر البيركلورات (perchlorates) بالأكسدة الالكتروليتية للكلورات .



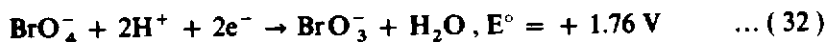
يتوفر حامض البيركلوريك (HClO_4) بتراكيز تتراوح بين 70 الى 72% وزناً . وتكون المادة النقية التي يتم الحصول عليها بالتقطير في الفراغ بوجود عامل مجفف $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. مستقرة عند درجة 25 م لعدة ايام فقط . اذ يتفكك الحامض ليعطي Cl_2O_7 . يعد ايون ClO_4^- ليكاند ضعيف جداً . ولهذا يستخدم حامض البيركلوريك وبيركلورات الفلزات القلوية لتحضير محاليل لا يحدث فيها تكون معقدات مع الايونات الموجبة . يكون ايون البيركلورات املاحاً مع جميع الايونات الفلزية تقريباً

باستثناء ايونات الفلزات القلوية الكبيرة . K^+ و Rb^+ و Cs^+ . وستعمل غالباً لترسيب املاح الايونات الاحادية الموجبة الكبيرة الاخرى . مثل $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

يكون تفكك BrO_3^- الى BrO_4^- , Br^- غير مفضل على الاطلاق ($10^{-33} = K$ تقريباً). يمكن الحصول على البيروومات من اكسدة BrO_3^- مع الفلور في المحلول القاعدي :

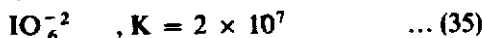
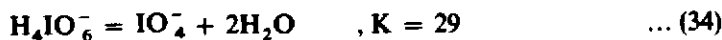


ويمثل البيروومات عامل مؤكسد قوياً جداً :



تكون محاليل HBrO_4 مستقر الى التركيز ، مولاري ، لكن الحامض يتفكك عند تراكيز اعلى من ذلك .

تشابه البيروونات مع التلورات في المكونات النسبية ، وتكون الاتزانات الرئيسة في المحلول الحامضي كالآتي :



يمثل ايون IO_4^- الايون الرئيس في المحاليل المائية عند درجة 25 م° ، حيث تستحدث الاتزانات المعتمدة على دالة الحامضية (PH) بسرعة . تفترض الدراسات الحركية لايون المائي طرق احادية او ثنائية الخطوة ، كما هو مبين في الشكل (15 - 4) ، وتكون الطريقة ثنائية الخطوة اكثر احتمالاً . يستعمل حامض البيروديك واملاحه في الكيمياء العضوية على شكل عوامل مؤكسدة ، حيث يتفاعل بصورة جيدة وسريعة . كما تستعمل ايضاً كمعامل مؤكسدة في الكيمياء التحليلية ، مثل اكسدة M^{+2} الى MnO_4^- .

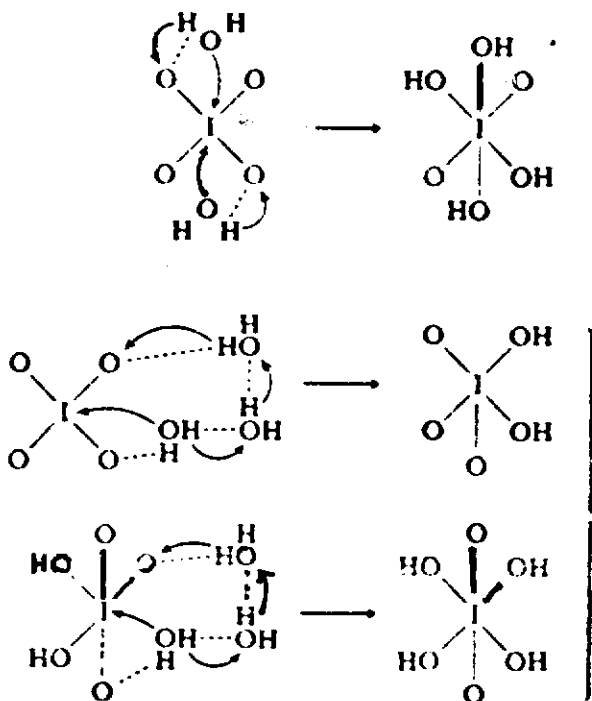
15 - 5 - المركبات بين الهالوجينات (Interhalogen compounds) :

تكوّن الهالوجينات العديد من المركبات فيما بينها في اتحادات ثنائية ، قد تكون متعادلة او ايونية ، مثل IF_3 و Br_3^+ و I_3^- . وتحدث الاتحادات الثلاثية في الايونات متعددة الهاليد فقط ، مثل IBrCl^- .

في المركبات بين الهالوجين من النوع XX'_n (حيث تمثل n عدداً فردياً) تمثل X دائماً الهالوجين الأخف عندما تكون n اكبر من واحد . وبسبب كون n فردية فان

المركبات تظهر الصفة الدايا مغناطيسية . اذ توجد الالكترونات التكافؤية على شكل مزدوجات تاصرية او مزدوجات غير مشاركة . وتتشابه الاسس التي يشتمل عليها التآصر في هذه المركبات مع فلوريدات الزينون . اذ تنطبق مناقشات نظرية تناظر المزدوج الالكتروني للغلاف التكافوي على هذا النوع من التآصر .

يكون ثلاثي فلوريد الكلور على شكل سائل يغلي عند درجة 11.8 م . ويحضر من الاتحاد المباشر عند درجة 200 الى 300 م . ويعطي تفاعل ClF_3 مع زيادة من الكلور احادي فلوريد الكلور الذي يكون على شكل غاز يغلي عند درجة 100 - م .



شكل تمثيل تخطيطي (أ) ميكانيكة احادية الخطوة (ب) ميكانيكة ثنائية الخطوة . لتميز $\text{IO}_2(\text{OH})_2$

يتمثل ثلاثي فلوريد البروم بسائل احمر يغلي عند درجة 126 م . ويحضر ايضاً من الاتحاد المباشر . تكون هذه المواد الثلاثة نموذجية لجميع فلوريدات الهالوجين وهي فعالة جداً . تتفاعل بشدة (مع تفجر) مع الماء والمركبات العضوية . وتمعد مواد

فعالة لفلورة المركبات اللاعضوية وتستخدم بعد تخفيفها بالتروجين لفلورة المواد العضوية .

توجد الايونات بين الهالوجينات على شكل ايونات موجبة (FCl_2^+) وايونات سالبة (IF_6^-) . تتفاعل فلوريدات الهالوجين مع مكسبات ايون الفلور ، مثل :

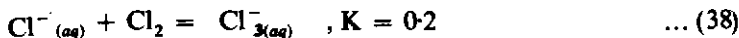


او مع مانحات ايون الفلور ، مثل :



وليس واضحاً دائماً ان مثل هذه النواتج تحتوي ايونات منفردة ، فمثلاً : في المركب $ClF_2^+ SbF_6^-$ لكل ذرة كلور مجاوران من الفلور (يعودان الى SbF_6^-) في بنية المربع المنحرف .

يتكون ايون ثلاثي اليوديد الاصفر من اذابة اليود في يوديد البوتاسيوم المائي ، وهناك الكثير من املاح I_3^- . اما بقية الايونات فانها غير مستقرة عادة في المحلول المائي ، علماً انه يمكن الحصول عليها في CH_3OH او CH_3CN وعلى شكل املاح متبلورة لأيونات موجبة كبيرة الحجم مثل Cs^+ او R_4N^+ . في حالة الكلور ، يتكون الايون فقط في المحلول المركز :



ويعزى التوصيل الكهربائي لليود المنصهر الى التأين الذاتي ، كما هو مبين في المعادلة الآتية :



15-6- المركبات العضوية للفلور :

مع ان الهالوجينات تدخل في العديد من المركبات العضوية ، لكن طرق تحضير مركبات الفلور العضوية وبعض من خواصها غير الاعتيادية ذي اهمية كبيرة من الناحية اللاعضوية . ولما كانت فلورة مركبات الهالوجينات الاخرى بمعاملتها مع الفلوريدات الفلزية غير اقتصادية ، فقد تطورت طرق اخرى رخيصة ومناسبة للعمليات الصناعية . نبين في هذه الفقرة اهم هذه الطرق المستعملة لفلورة المركبات العضوية .

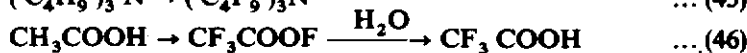
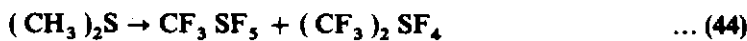
1- استبدال الكلور باستعمال فلوريد الهيدروجين

بعد HF الجاف رخيصاً ويمكن استعماله لاستبدال Cl في مركبات الكلورو ، اذ تحتاج العملية الى بعض العوامل المساعدة مثل $SbCl_5$ او CrF_4 ودرجات حرارة وضغط معتدلين . امثلة ذلك :



2- الاستبدال الالكتروليتي للهيدروجين بالفلور :

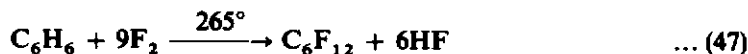
يمثل التحليل الكهربائي للمركبات العضوية في سائل HF (باستعمال فولتية 4.5 - 6 فولت) من اكثر الطرق المختبرية والصناعية اهمية لتحرير F_2 . تستعمل في هذه العملية خلايا فولاذية تحتوي على اقطاب موجبة من النيكل واقطاب سالبة من الفولاذ ، حيث تحدث الفلورة عند القطب الموجب . ومع ان معظم المركبات العضوية تعطي محاليل موصلة للكهربائية في سائل HF ، الا ان العملية تحتاج الى اضافة بعض المواد ذات التوصيل الجيد . من الامثلة على هذه الفلورة ، كالاتي :



3- الاستبدال لمباشر للهيدروجين بالفلور :

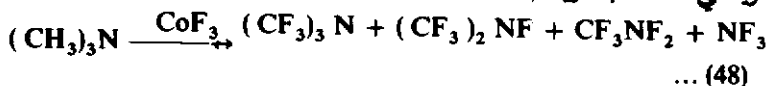
مع أن معظم المركبات العضوية ، اعتيادياً ، تحترق أو تتفجر في الفلور ، لكنه يمكن فلورة العديد من المركبات مباشرة باستعمال الفلور.

(أ) تحدث الفلورة المحفزة بتفاعل المركب مع الفلور المخفف بالتروجين ووجود فلوريد السيزيوم على شكل العامل المحفز . من الامثلة على ذلك ، كالاتي :



(ب) تتفاعل المادة العضوية في الحالة الصلبة مع الفلور المخفف بالهليوم لفترة طويلة (12-36 ساعة) عند درجة حرارة واطئة ، من المواد التي تتفاعل بهذه الطريقة ، مثل البولي ستايرين (polystyrene) والانتراسين وغير ذلك .

(ج) تستعمل الفلوريدات اللاعضوية مثل ثلاثي فلوريد الكوبلت لفلورة المركبات العضوية في الحالة البخارية ، مثال ذلك :



4 - الطرق الأخرى :

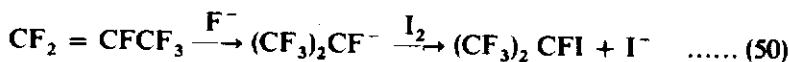
يمثل SF_6 عامل فلورة جيد للمركبات الأوكسجينية ، فمثلاً ، يمكن تحويل الكيتونات ، $\text{RR}'\text{CO}$ ، إلى $\text{RR}'\text{CF}_2$ ، ومجاميع الكربوكسيل ، COOH ، إلى CF_3 -

يعمل فلوريد السيزيوم على شكل محفز في تفاعلات الفلورة المختلفة . كما هو مبين في التفاعل الآتي :

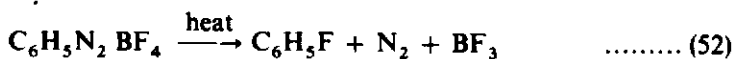


(يمثل R_f بيرفلورو الكيل)

بعد أيون F^- نيوكليوفيل جيد تجاه الفلورو كاربونات غير المشبعة ويضاف على المركز الموجب للأصرة المضاعفة المستقطبة . وقد يعمل أيون الكربون السالب (Carbanion) الناتج على انتقال الأصرة المزدوجة أو على شكل نيوكليوفيل مؤدياً إلى إزالة F^- أو أيون آخر بواسطة ميكانيكية SN^2 . من الأمثلة على ذلك :



يعطي الضحك الحراري لفلوروبرات دايوزنيوم الأروماتية (aromatic diazonium fluoro borates) مركبات فلورو الأروماتية . كالتالي :



15 - 7 - خواص مركبات الفلور العضوية .

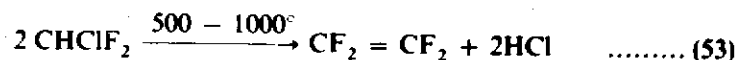
تعد طاقة آصرة C - F عالية جداً (486 كيلوجول لكل مول $C - Cl$, $332 = C - H$ 415 كيلوجول لكل مول). ولكن ليس من الضروري أن تكون الفلوريدات العضوية مستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية . تعزى الفعالية الواطئة لمشتقات الفلور الى استحالة توسع الترتيب الثماني للفلور وعدم قدرة . مثلاً ، الماء للارتباط مع الفلور أو الكاربون كخطوة اولي في عملية التحلل المائي . في حالة الكلور ، يمكن حدوث ذلك باستعمال اوربنتالات d الخارجية للكلور . بسبب الحجم الصغير لذرة الفلور . يمكن ازاحة

الهيدروجين بواسطة الفلور مع اقل ماممكن من التوتر أو الانحراف . مقارنة مع الاستبدال بذرات الهالوجينية اخرى . تعمل ذرات الفلور على حجب ذرات الكاربون بصورة فعالة يمكن أن يعد أكسدة الكاربون (في حين أن ارتباطها بالهيدروجين يمثل اختزالاً) . فانه لا توجد اية قابلية للتأكسد بالاكسجين . تتفاعل الفلور وكاربونات مع الفلزات الساخنة فقط فمثلاً يعمل منصهر الصوديوم عند تفاعله مع الفلور وكاربونات على شطر أو اصر $C - C$ بدلاً من أو اصر $C - F$.

يؤدي استبدال الهيدروجين بالفلور الى زيادة الكثافة . لكن اقل من بقية الهالوجينات تمتلك المشتقات المتفلورة كلياً (تسمى عادة بيرفلور) . C_nF_{2n+2} . درجات غليان واطئة جداً بالنسبة لاوزانها الجزيئية وتمتلك أيضاً قوى ضعيفة بين الجزيئات . يلاحظ أيضاً ضعف هذه القوى من معامل الاحتكاك الواطيء جداً لمتعدد رباعي فلورو اثلين $(CF_2 - CF_2)_n$

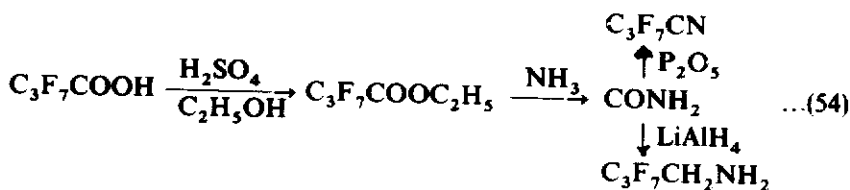
تستعمل مركبات كلوروفلورو كاربون على شكل مواد للتجميد (في التلاجات وغير ذلك من اجهزة التبريد) وعوامل لتقل الحرارة . وتستعمل الفلورو اوليفينات على انها مومترات لبدء تفاعلات البلمرة التي تستخدم الجذور الحرة لتعطي الزيوت والغازات والمواد المشابهة

يستعمل $CHClF_2$ لتحضير رباعي فلورو اثلين :

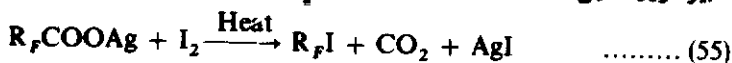


يمكن ان يتبلر رباعي فلورو اثلين (درجة الغليان = -76.6° م) حرارياً او في المستحلب المائي . ويستعمل البوليمر كغطاء في اواني الطبخ .

تعد الحوامض الكربوكسيلية المتفلورة حوامض قوية . فمثلاً للحامض $10^{-1} \times 5.9$ في حين ان للحامض CF_3COOH ، $\text{Ka} = 1.8 \times 10^{-5}$ في العديد من تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية تبقى مجموعة الفلوروكيل بدون تغير . كما هو مبين في المعادلة الآتية

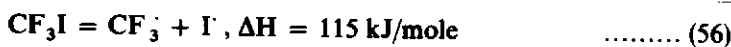


تحضر مركبات بيرفلوروكيل هاليد بحسب التفاعل الآتي :

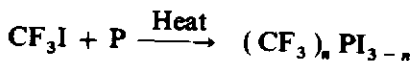


تعد هذه الهاليدات فعالة نسبياً حيث تدخل في تفاعلات الجذور الحرة عند تسخينها او تعريضها للاشعة . بسبب طبيعة الجذب الالكتروني لمجامع بيرفلوروكيل ، فانها لا تدخل في معظم التفاعلات النيوكليوفيلية لهاليدات الالكيل .

ينشطر ثلاثي فلورو مثيل يوديد بسهولة كالاتي :



تعطي تفاعلات جذور CF_3 مع الفلزات والالفلزات مشتقات CF_3 ، على سبيل المثال :



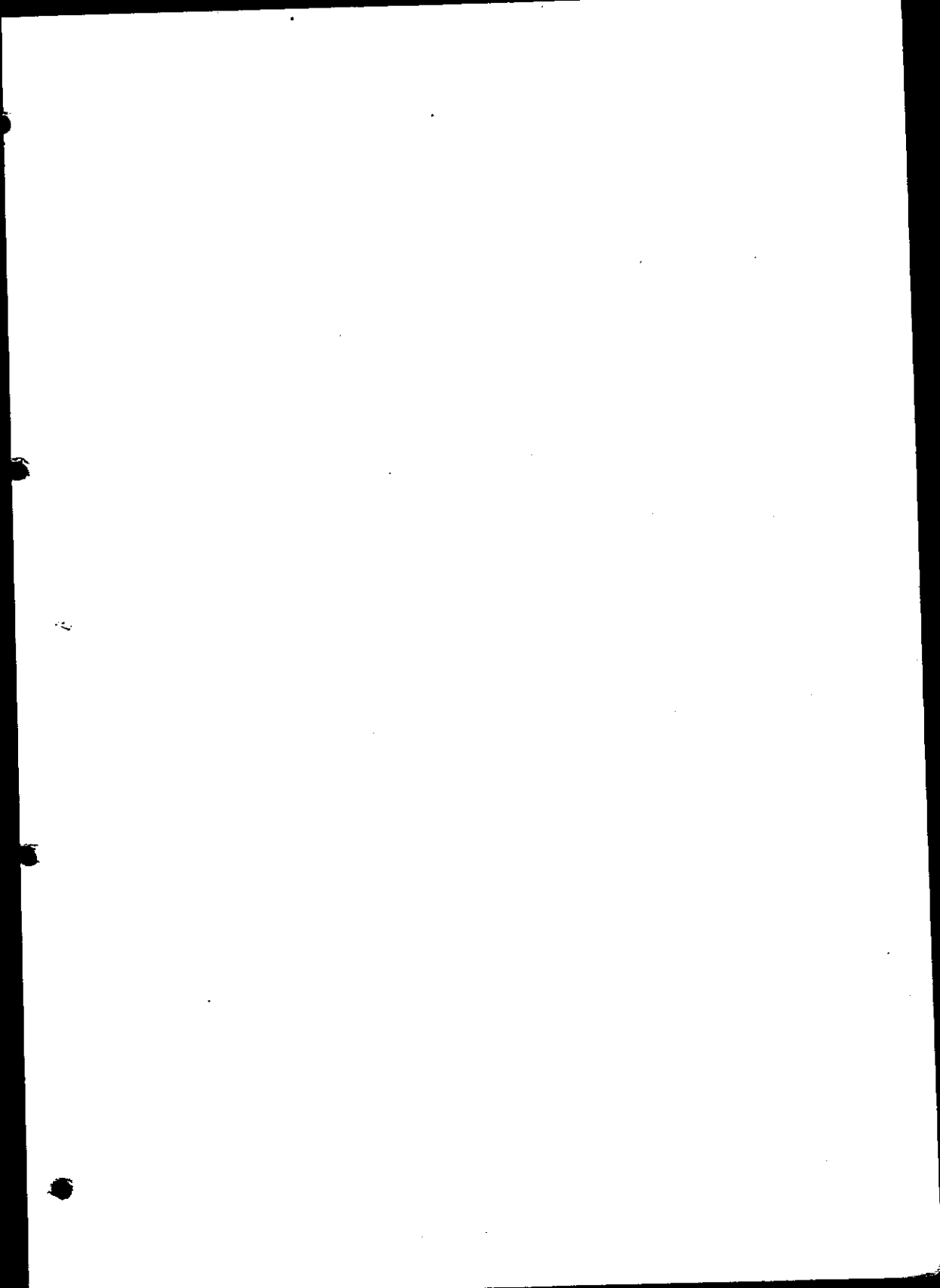
تمارين

- 1-15 ابن وعلى اي شكل كيميائي توجد الهالوجينات في الطبيعة .
2-15 كيف تحضر الهالوجينات الحرة من الهاليدات الايونية .
3-15 كيف تحضر المركبات الاوكسجينية الآتية :
 NaClO_3 , NaClO_2 , NaOCl , I_2O_5 , ClO_2

اكتب المعادلات المتوازنة لذلك .

- كيف يمكن تحضير CF_3NO من CF_3I .
6-15 للفلور ، F_2 ، طاقة أصرة واطئة كما ان لذرة الفلور ، F ، ألفة الكترونية واطئة . ناقش العلاقة الممكنة بين هاتين الحقيقتين .
5-15 لماذا يكون الفلور اكثر فعالية من بقية الهالوجينات .
7-15 اذكر بعض الاختلاف بين كيمياء الفلور وكيمياء الهالوجينات الاخرى .
8-15 اذكر في الاقل طريقتين لتحضير مركبات الفلور العضوية باستخدام مواد اولية مختلفة .

- 9-15 اذكر اسماء ايون موجب واحد ومركب متعادل وايون سالب واحد للمركبات بين الهالوجينات . في المركبات التي تتكون من ثلاث ذرات او اكثر ، ما القاعدة التي تفترض اي الذرات هي المركزية .
10-15 اذكر اهم طرق تحضير الكلور الجاف .



الفصل السادس عشر

الغازات النبيلة (The noble gases)

1-16 وجودها وطرق فصلها واستعمالاتها :

تعدّ الغازات النبيلة (الجدول 6-1) من المكونات الثانوية للهواء الجوي الذي فصلت منه غازات النيون (Xe) والاركون (Ar) والكريبتون (Kr) والزينون (X) لأول مرة وذلك من قبل سير وليام رامسي . وقد لاحظ ايضاً سير وليام رامسي ان للغاز الذي فصله هيلي براند (Hillebrand) من خامات اليورانيوم الطيف نفسه مثل العنصر الذي تم تشخيصه طيفياً من قبل لوكير (Lockyer) وفرانكلاند (Frankland) في سنة 1868 وسمي الهليوم بوجد الهليوم في الخامات النشطة اشعاعياً وبصورة خاصة في بعض الغازات الطبيعية ، اذ يعود اصله كلياً الى انحلال نظائر اليورانيوم او الثوريوم التي تنبعث عنها جسيمات الفا (α - particles) .

تحتاج نوى الهليوم هذه (جسيمات الفا) الى الالكترونات من العناصر المحيطة ، باكسدتها لهذه العناصر ، واذا كانت الصخور غير مسامية فان الهليوم يبقى محصوراً داخلها تكون جميع نظائر غاز الرادون (Rn) نشطة اشعاعياً وذات اعمار نصف (half -lives) قصيرة ، وقد تم تشخيص الرادون من سلسلة الانحلال الاشعاعي لليورانيوم والثوريوم .

جدول ، 1-16- بعض خواص الغازات النبيلة .

العنصر	التوزيع الالكتروني	جهد التأين (الكترن فولت)	درجة الغليان (كلفن)	النسبة الحجمية في الجو (X 10 ⁴)
He	1s ²	24.58	4.2	5.2
Ne	[Ne] 2s ² 2p ⁶	21.56	27.1	18.2
Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	15.76	87.3	9340.0
Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	14.00	120.3	11.4
Xe	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	12.13	166.1	0.08
Rn	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	10.75	208.2	

يتم الحصول على النيون والاركون والكريبتون والزينون من الاسالة الجزيئية للهواء. لقد كان يشار الى هذه الغازات اصلاً بأنها خاملة ، وبسبب ظهور فعاليتها الكيميائية الواطئة ، فانها هيأت الحل لمسألة التكافؤ وكذلك تفسير الجدول الدوري وفرضية توزيع الغلاف الالكتروني المغلق.

يستعمل الهليوم على شكل سائل في العمليات الكيميائية التي تحتاج الى درجات حرارة واطئة . وقد يستعمل الاركون ليهيئ جواً خاملاً في الاجهزة المختبرية وفي ملء المصابيح الكهربائية ، ويستعمل النيون لانايبب الاضاءة مفرغة الشحنة.

16 - 2 - كيمياء الزينون :

خلال دراسات الغاز الفعال جداً ، PtF_6 . وجد Bartlett تكون المادة البلورية $[PtF_6^-][O_2^+]$ مع الاوكسجين . فقد افترض امكانية حدوث تفاعل مشابه

مع الزينون مادامت انتالبي التآين للزينون (كيلو جول لكل مول) مشابهة تقريبا لانثالبي تآين الاوكسجين ففي سنة 1962 استطاع Bartlett الحصول على اول مركب للغاز النبيل على شكل مادة صلبة حمراء . افترض له الصيغة $Xe^+PF_6^-$. لكن المعروف الان ان صيغة هذا المركب اكثر تعقيداً من ذلك.

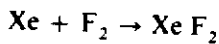
يوجد الان كيمياء واسعة للزينون مع الفلور والاكسجين . وهناك ايضا مركبا واحدا معروفا يحتوي على اصرة $Xe - N$ لكن المركبات التي يرتبط فيها الزينون مع عناصر اخرى غير مستقرة بدرجة عالية . كذلك توجد مركبات قليلة معروفة للكريبتون . لكنه في حين ينبغي وجود كيمياء واسعة للرادون . الا ان العمر القصير لنظائره يجعل دراسته مستحيلة . يتفاعل الزينون مباشرة مع الفلور فقط . ويتم الحصول على مركبات الاوكسجين من الفلوريدات . وبعض من هذه المركبات مستقرة جدا ويمكن تحضيرها بكميات كبيرة . يعطي الجدول (15 - 2) بعض المركبات المهمة للزينون مع خواصها الملاحظة.

جدول 15-2- بعض مركبات الزينون.

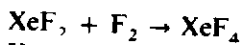
حالة الاكسدة	المركب	الشكل	درجة الانصهار (م)	البنية
II	XeF ₂	بلورات عديمة اللون	129	خطي
IV	XeF ₄	بلورات عديمة اللون	117	مربع
VI	XeF ₆	بلورات عديمة اللون	49.6	معقدة (انظر الشكل 1-15)
	Cs ₂ XeF ₈	صلب اصفر		antiprism
	XeOF ₄	سائل عديم اللون	-46	هرم مربع
	XeO ₃	بلورات عديمة اللون	---	هرمي
	XeO ₄	غاز عديم اللون	---	رباعي السطوح
VIII	XeO ₆ ⁴⁻	املاح عديمة اللون	---	ثماني السطوح

1- الفلوريدات :

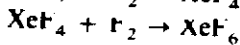
تبين دراسات الديناميكا الحرارية للتفاعلات



(1)



(2)

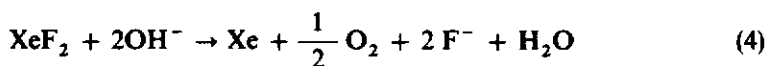


(3)

وجود هذه الفلوريدات الثلاثة فقط (XeF₆ . XeF₄ . XeF₂) . ونستحدث الاتزان بسرعة عند درجة 250 م فقط . ولهذا ينبغي ان يتم التحضير فوق هذه الدرجة لتمثل الفلوريدات الثلاثة بمواد متطايرة . تتسامى بسهولة عند درجة 25 م . ويمكن حفظها في اواني من النيكل . لكن XeF₄ و XeF₆ يتميان بسهولة وينبغي حفظهما حتى من الكميات القليلة جداً من الماء .

يحضر ثنائي فلوريد الزينون من تفاعل الزينون مع كميات ناقصة من الفلور عند ضغط عال . يذوب المركب في الماء ليعطي محاليل غير مقبولة الرائحة من XeF₂

يكون التحلل المائي بطيئاً في المحلول القاعدي ، لكنه سريعاً بوجود القواعد :

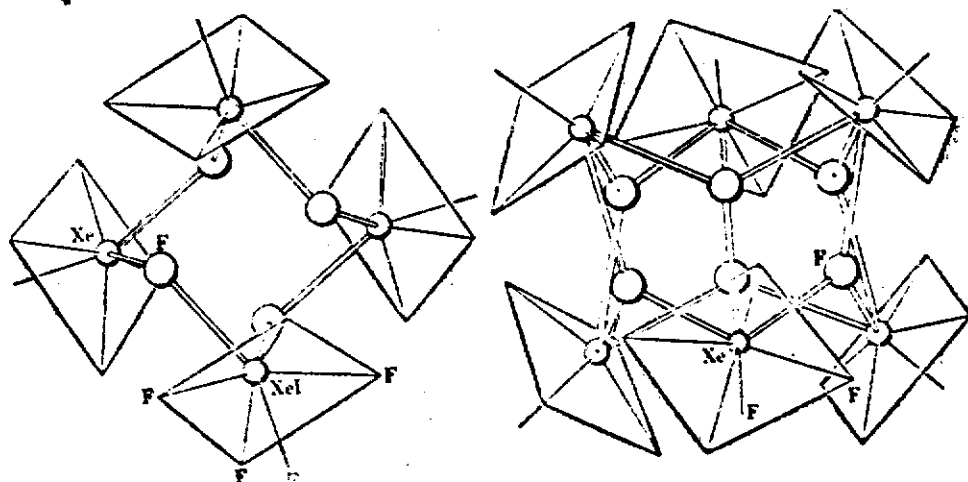


تعدّ هذه المحاليل عوامل مؤكسدة ، قوية تحوّل HCl الى Cl_2 ، Ce^{+4} الى Ce^{+3} ، ويمثل XeF_2 عامل فلورة معتدل للمركبات العضوية ، اذ يحوّل البنزين الى $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$. يحضّر رباعي فلوريد الزنون (الذي يكون تحضيره أبسط من بقية الفلوريدات) من تسخين مزيج 5 : 1 من الزنون والفلور عند درجة 400 م° وضغط 6 جو لعدة ساعات . يتشابه XeF_4 مع XeF_2 باستثناء ملوكة بالنسبة للتحلل المائي . يستعمل XeF_4 لفلورة الحلقات الاروماتية في المركبات مثل التولوين (toluene) .

يتم الحصول على سداسي فلوريد الزنون من تفاعل XeF_4 مع الفلور تحت ضغط عال او مباشرة من تفاعل الزنون مع الفلور عند درجات حرارة اعلى من 250 م° وضغط اكبر من 50 جو . يعدّ XeF_6 فعال جداً حتى مع الكوارتز :



تحتوي البلورات العديمة اللون على التترامرات والهكسامرات (tetramers and hexamers) يتكون كل منها من وحدات XeF_6 المرتبطة بصورة غير متماثلة بواسطة جسور من ايون F^- المنحنية ، كما هو مبين في الشكل (1-15) يظهر محلول XeF_6 في

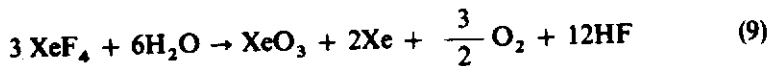


شكل 1-15 - وحدات $[\text{XeF}_6]^+ \text{F}^-$ التترامر والهكسامر التي تكون البنية البلورية للمركب XeF_6

درجة 400 م. اما ملح الصوديوم: فانه اقل استقرارا ويمكن ان يستعمل لتقوية XeF_6 وذلك لتفككه تحت درجة 100 م.

3- مركبات الزينون الاوكسجينية :

يتكون ثلاثي اوكسيد الزينون من التحلل المائي لكل من XeF_6 , XeF_4 :

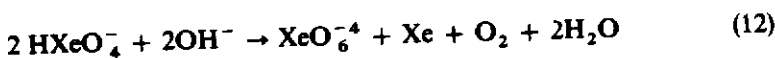


تظهر محاليل XeO_3 المائية المستقرة عديمة اللون والرائحة بانها تحتوي على جزيئات XeO_3 حيث يتم الحصول على XeO_3 بعد التبخير على شكل مادة صلبة بيضاء تتفجر بخطرورة.

يتكون ايون الزينات في المحلول القاعدي ، كالآتي :



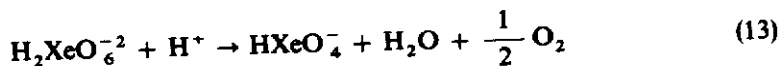
لكن الايون $HXeO_4^-$ يتفكك ببطء ليعطي الزينات التي تحتوي على الزينون في حالة الاكسدة الثمانية او ايون بيرزونات (Perxenate) :



تتكون البيرزونات ، ليس فقط من تفكك $HXeO_4^-$ ، لكنه من اكسدة هذا الايون بالاوزون ايضا تكون محاليل البيرزونات صفراء وعوامل مؤكسدة قوية وسريعة. وتكون الاملاح مثل $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ مستقرة وقليلة الذوبان جدا في الماء.

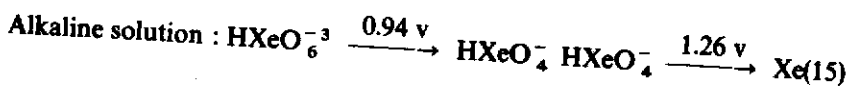
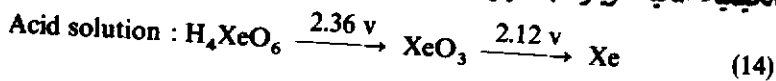
في المحلول القلوي يمثل $HXeO_6^{3-}$ الشكل الرئيس للايون، كما ان البيرزونات تختزل ببطء شديد بالماء.

على اية حال ، يحدث الاختزال آتياً في المحلول الحامضي :



حيث يشتمل التفاعل على جذر الهيدروكسيل الذي يمثل الحالة الوسطية. عند تسخين بيرزينات الباريوم مع حامض الكبريتيك المركز، يتكون رباعي اوكسيد الزينون على شكل غاز متفجر غير مستقر.

تلخص الكيمياء المائية للزينون بالجهود الآتية:



تمارين

- 1-16 ما اصل غاز الهليوم.
- 2-16 كيف يمكن تحضير XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 من الزينون.
- 3-16 كيف تحضر الزينات والبيرزينات.
- 4-16 اكتب معادلة اختزال XeO_3 بأيون I^- في المحاليل الحامضية لاعطاء الزينون.
- 5-16 اكتب المعادلات المتوازنة لتفاعل XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 مع الماء.
- 6-16 كيف يمكن ان يعطى افضل تفسير لتفاعل الزينون والمركب PtF_6 .

المصادر

- 1- M. C. Day and J. Selbin , "Theoretical Inorganic Chemistry" , Van Nostrand - Reinhold New York (1969) .
- 2- F. A. Cotton and G. Wilkinson , "Basic Inorganic Chemistry , Interscience , (1976) .
- 3- K. B. Harvey and G. B. Porter , " Introduction to Physical Inorganic Chemistry" , Addison - Wesley , (1967) .
- 4- T. Moeller , "Inorganic Chemistry" , Wiley , New York , (1952) .
- 5- J. J. Lagowski , "Modern Inorganic Chemistry" , Marcel Dekker , New York , (1973) .
- 6- E.S. Gould , "Inorganic Reactions and Structure" , Rinehart and Winston , New York , (1962) .
- 7- F.A. Cotton and G. Wilkinson , "Advanced Inorganic Chemistry" , Wiley interscience , New York , (1972) .
- 8- J.E. Huheey "Inorganic Chemistry , Principles of Structure and Reactivity" , Haper and Row , New York , (1972) .
- 9- F.A. Cotton , "Chemical Application of Group theory" , Wiley interscience , New York , (1971) .
- 10- H.B. Gray , "Electron and Chemical bonding" Benjamin , New York , (1964) .
- 11- D.A. Johnson , "Thermodynamic Aspect of Inorganic Chemistry" , Cambridge University Press , (1968) .
- 12- L. Pauling , "The Nature of Chemical bond" , Cornell University Press (1960) .
- 13- R.J. Brotherton and H. Steinberg . "Progress in Boron Chemistry" , Vol . (1964) through Vol . III (1970 , Pergamon , New York .
- 14- S.J. Lippard , "Progress in Inorganic Chemistry" , Vol . (1959) through Vol . XIV (1971) Wiley , New York .
- 15- M. Grayson and E.J. Griffith , "Topic in Phosphorus Chemistry" , Vol. I / (1964) through Vol. VI (1969) , Wiley , New York .
- 16- J.H. Simons , "Fluorine Chemistry" , Academic Press , New York , (1964)
- 17- P. B. Dorain , "Symmetry in Inorganic Chemistry" , Addison -Wesley , (1965) .
- 18- J.C. Bailar , H. J. Emeleus , R. Nyholm and AIFl Dickenson , "Comprehensive Inorganic Chemistry" , Vol. I - 5 , Perganom Press . New York (1975) .
- 19- P. Murray and P. R. Dawson , "Structural and Comparative Inorganic Chemistry" Heinemann , London , (1980) .
- 20- N.V. Sidgwick , " Chemical elements and Their compounds " , Oxford (1962) .
- 21- M.C. Sneed , J. L. Maynard and R.G. Brasted , Vol. I - VIII . Von Nostrand , New York , (1966) .

الفهرس

٩	الفصل الاول - بنية الذرة.....
٩	1-1- الاشعة الكهرومغناطيسية.....
٩	1- اشعاع الجسم الاسود.....
١١	2- تشابه الكم.....
١٢	3- التأثير الكهروضوئي.....
١٤	4- التحليل الطيفي.....
١٧	1-2- ذرة بور.....
١٨	1- مستويات الطاقة ونصف قطر ذرة بور.....
٢٠	2- الخواص الموجبة للمادة وقاعدة اللا تحديد.....
٢١	1-3- المعادلة الموجية.....
٢٢	1- الجسيمة في الصندوق.....
٢٧	2- التعديل.....
٢٨	1-4- ذرة الهيدروجين.....
٢٩	1- الدالة الموجية نصف القطرية.....
٣٤	2- الدوال الموجية الزاوية.....
٣٩	3- تماثل الاوربتالات.....
٤٣	1-5- الفرقة متعددة الالكترونات.....
٤٦	1- البرم الالكتروني وقاعدة باولي.....
٤٧	2- قاعدة البناء.....
٥٣	3- الحالات الذرية ورموز الحد.....
٥٩	1-6- دورية العناصر.....
٦١	1- الحجب.....
٦٦	2- الحجم الذري.....
٦٨	3- طاقة التأين.....
٧١	4- الالفة الكترونونية.....
٧٩	تمارين.....
٨٣	الفصل الثاني - التاصر الايوني.....

٨٣	...	1-2- خواص المواد الايونية.
٨٥	...	2-2- وجود التأصر الايوني.
٨٥	...	2-3- بنية الشبكات البلورية.
٨٧	...	2-4- طاقة الشبكة.
٩٣	...	2-5- دورة بورن - هابر.
١٠١	...	2-6- تأثيرات الحجم.
١٠١	...	1- انصاف الاقطار الايونية.
١٢٠	...	2- الشبكات البلورية والرص المحكم.
١٢٤	...	3- نسبة نصف القطر.
١٣١	...	2-7- القوة الافتراضية للحسابات الكيموحرارية على المركبات الايونية.
١٣٤	...	2-8- الخاصية المساهمية في الاواصر الايونية.
١٣٧	...	2-9- نتائج الاستقطاب.
١٤٠	...	تمارين.
١٤٣	...	الفصل الثالث - التأصر التساهمي
١٤٣	...	3-1- القواعد البسيطة لتكوين الاصرة التساهمية
١٤٥	...	3-2- نظرية اصرة التكافؤ
١٤٩	...	3-3- نظرية الاوربتال الجزيئي
١٥٥	...	1- التداخل
١٥٨	...	2- نماثل الاوربتالات الجزيئية
١٥٨	...	3- الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة
١٦٥	...	4- الجزيئات ثنائية الذرة . الطاقة وطول الاصرة
١٦٦	...	5- مستويات الطاقة للجزيئات ثنائية الذرة
١٧٨	...	6- الكثافة الالكترونية في الجزيئات من Li_2 الى F_2
١٧١	...	3-4- مقارنة بين نظرية اصرة التكافؤ ونظرية الاوربتال الجزيئي
١٧٢	...	1- التهجين
١٧٩	...	أ- التهجين والتداخل
١٨٠	...	ب- بنية الجزيئات
١٨٤	...	ج- بنية الجزيئات الحاوية على مزدوجات الكترونية منفردة
١٩٥	...	د- طاقات التهجين.
١٩٨	...	هـ- الاوربتال الجزيئي المكافئ للتهجين.

٢٠٣	٢ - التآصر المضاعف.
٢٠٥	٣ - اللامركزية.
٢٠٥	أ - الريزونانس.
٢١٠	ب - الشحنات الشكلية.
٢١١	ج - الاوربتال الجزئي المكافئ للريزونانس.
٢١٣	٣-5 - نظرية الرباعي المزدوج للينيت.
٢٢١	٣-6 - الاواصر غير متجانسة النوى.
٢٢٢	١ - طريقة الاوربتال الجزئي.
٢٢٩	٢ - السالية الكهربائية ونظرية الاوربتال الجزئي.
٢٢٩	٣ - السالية الكهربائية لبولك ونظرية آصرة التكافؤ.
٢٣٧	٤ - الطرق الاخرى لتحديد السالية الكهربائية.
٢٣٨	٥ - التغيرات في السالية الكهربائية.
٢٤١	٦ - الساليات الكهربائية للمكان - يافي.
٢٤٤	٧ - السالية الكهربائية للمجموعة.
٢٤٤	٨ - اختيار نظام السالية الكهربائية.
٢٤٦	٩ - القياس التجريبي للايونية في المركبات المستقطبة.
٢٤٧	١٠ - تساوي السالية الكهربائية.
٢٥٩	تمارين.
٢٦٢	الفصل الرابع - القوى الكيميائية
٢٦٥	٤-1 - المسافات الفاصلة تبين النوى وانصاف الاقطار الذرية.
٢٦٥	أ - انصاف اقطار فاندرفالز
٢٦٥	ب - انصاف الاقطار الايونية
٢٧٠	ج - انصاف الاقطار التساهمية
٢٧١	د - انصاف الاقطار الذرية لبراك - سلاتر
٢٧٤	٤-2 - انواع القوى الكيميائية
٢٧٥	أ - التآصر التساهمي
٢٧٥	ب - التآصر الايوني
٢٧٦	ج - قوى ايون - مزدوج قطبي
٢٧٦	د - تداخلات مزدوج قطبي - مزدوج قطبي
٢٧٨	هـ - تداخلات المزدوج القطبي المستعدت
٢٧٨	

٢٧٩	و- تداخلات المزدوج القطبي الفوري مع المزدوج القطبي المستحدث
٢٨٠	ز- قوى التنافر
٢٨١	4-3- التأصر الهيدروجيني
٢٨٥	4-4 المائيات والكلاثرات
٢٨٨	4-5 تأثيرات القوى الكيماوية
٢٨٨	أ- درجات الانصهار والغليان
٢٩٣	ب- قابلية الذوبان
٢٩٩	تمارين
٣٠٣	<u>الفصل الخامس - كيمياء الحوامض والقواعد</u>
٣٠٣	5-1- فرضيات الحوامض والقواعد
٣٠٣	أ- تعريف برونشند - لوري
٣٠٤	ب- تعريف لوكس - فلود
٣٠٥	ج- تعريف نظام المذيب
٣٠٩	د- تعريف لويس
٣١٠	هـ- تعريف يوسانو فيش
٣١١	و- الفرضية العامة للحوامض والقواعد
٣١٦	ز- التأثيرات الفراغية وتأثيرات التمذوب
٣١٩	5-2- قياسات قوة الحوامض والقواعد
٣٣٠	5-3- الحوامض والقواعد القوية والضعيفة
٣٣١	ا- تصنيف الحوامض والقواعد على اساس الشدة والاعتدال
٣٣٤	ب- قوة حامض - قاعدة والشدة والاعتدال
٣٣٦	ج- التكافل
٣٣٨	د- الاساس النظري للشدة والاعتدال
٣٤١	هـ- السالية الكهربائية والشدة والاعتدال
٣٤٥	تمارين
٣٤٧	<u>الفصل السادس - الكيمياء في المحاليل المائية وغير المائية.</u>
٣٤٨	6-1- الماء
٤٣٨	6-2- المذيبات غير المائية
٣٤٨	أ- الامونيا
٣٥٢	ب- محاليل الفلزات في الامونيا
٣٥٤	ج- حامض الكبريتيك

٣٥٧	د- خلاصة عن المذيات البروتونية
٣٦٠	هـ- المذيات اللابروتونية.
٣٦٨	3-6- الاملاح المنصهرة
٣٦٨	أ- خواص المذيب.
٣٧١	ب- محاليل الفلزات.
٣٧٢	✓	ج- تكوين المعقدات.
٣٧٣	د- انعدام فعالية الاملاح المنصهرة.
٣٧٤	4-6- جهود القطب والقوى الدافعة الكهربائية.
٣٩١	أ- استقرار حالات الاكسدة.
٣٩٥	ب- الكيمياء الكهربائية في المحاليل اللامائية.
٣٩٨	تمارين.
٤٠١	<u>الفصل السابع - العناصر غير الانتقالية.</u>
٤٠٣	1-7- عناصر الدورة الثانية.
٤٠٥	2-7- عناصر الدورات الاخرى.
٤١٠	تمارين
٤١١	<u>الفصل الثامن - الهيدروجين</u>
٤١١	1-8- الهيدروجين الذري.
٤١٣	2-8- الهيدروجين الجزيئي.
٤١٥	3-8- مركبات الهيدروجين.
٤١٧	أ- الهيدريدات الأيونية.
٤١٩	ب- الهيدريدات الشبيهة بالفلزات.
٤٢٢	ج- الهيدريدات التساهمية.
٤٣١	4-8- نظائر الهيدروجين.
٤٣٢	أ- خواص نظائر الهيدروجين.
٤٣٥	ب- تحضير نظائر الهيدروجين.
٤٣٧	تمارين.
٤٣٩	<u>الفصل التاسع - الفلزات القلوية</u>
٤٣٩	1-9- الخواص الفيزيائية.
٤٤١	2-9- قابلية الذوبان في سائل الامونيا.
٤٤٧	3-9- طرق تحضير الفلزات القلوية.

٤٤٨	٩-4 - الخواص الكيميائية
٤٤٩	٩-5 - مركبات الفلزات القلوية
٤٥٠	أ - المركبات العضوية الفلزية
٤٥٣	ب - السلوك التناسقي
٤٥٦	تمارين
٤٥٧	<u>الفصل العاشر - فلزات الاتربة القلوية</u>
٤٦١	10-1 - الخواص الفيزيائية
٤٦١	10-2 - قابلية الذوبان في سائل الامونيا
٤٦٢	10-3 - طرق تحضير فلزات الاتربة القلوية
٤٦٣	10-4 - الخواص الكيميائية
٤٦٦	10-5 - مركبات فلزات الاتربة القلوية
٤٦٦	أ - المركبات العضوية الفلزية
٤٦٨	ب - السلوك التناسقي
٤٧١	ج - التأصر التساهمي
٤٧٧	تمارين
٤٧٩	<u>الفصل الحادي عشر - عناصر مجموعة البورون</u>
٤٨٠	11-1 - الخواص الفيزيائية
٤٨٢	11-2 - طرق تحضير عناصر مجموعة البورون
٤٩٣	11-3 - الخواص الكيميائية
٤٨٩	11-4 - مركبات عناصر مجموعة البورون
٤٩٠	1 - ثلاثي هاليدات البورون
٤٩٠	أ - الخواص الفيزيائية والبنية
٤٩٣	ب - الخواص الكيميائية
٤٩٦	2 - هاليدات البورون الثانوية
٤٩٦	أ - الخواص الفيزيائية والبنية
٤٩٩	ب - الخواص الكيميائية
٥٠١	3 - ثلاثي هاليدات الالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم
٥٠١	أ - الخواص الفيزيائية والبنية
٥٠٤	ب - الخواص الكيميائية

- 4- الهاليدات الثانوية للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم ... ٥٠٦
- 5- مركبات بورون - اوكسجين ... ٥٠٨
- ٥٠٨ ... أكاسيد البورون طبر امير بكيت
- ٥٠٩ ... ب- حامض البوريك
- ٥١٠ ... ج- املاح البورات
- ٥١١ ... 1- الاورثوبورات
- ٥١١ ... 2- البايروبورات
- ٥١١ ... 3- الميتابورات
- ٥١٢ ... 4- البورات المقعدة
- ٥١٤ ... د- ايسترات البورون
- ٥١٦ ... 6- مشتقات الاوكسجين للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم
- ٥١٦ ... أ- الاكاسيد
- ٥١٧ ... ب- الهيدروكسيدات
- ٥١٨ ... ج- الالكوكسيدات
- ٥٢٠ ... 7- مشتقات البورون التروجينية
- ٥٢٠ ... أ- نتريد البورون
- ٥٢٢ ... ب- مركبات الاضافة لبورون - تروجين
- ٥٢٣ ... ج- امينو بوران
- ٥٢٥ ... د- البورازين
- ٥٢٧ ... 8- مشتقات التروجين للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم
- ٥٢٨ ... أ- مركبات الامين المضافة
- ٥٢٨ ... 9- مركبات البورون الهيدروجينية
- ٥٢٨ ... أ- الخواص الفيزيائية والبنية
- ٥٣٤ ... ب- الخواص الكيميائية
- ٥٣٨ ... ج- المركبات التي تعود الى البورانات
- ٥٤٢ ... 10- هيدريدات العناصر الاخرى
- ٥٤٣ ... 11- مشتقات البورون العضوية
- ٥٤٥ ... 12- المشتقات العضوية للالنيوم والكالسيوم والاندسيوم والثاليوم
- ٥٤٥ ... أ- تحضيرها وتفاعلاتها
- ٥٤٧ ... ب- البنيات

٥٤٩	11-5 - حامضية لويس لعناصر المجموعة الثالثة.
٥٥٢	تمارين.
٥٥٣	<u>الفصل الثاني عشر - عناصر مجموعة الكاربون</u>
٥٥٥	12-1 - الخواص الفيزيائية
٥٥٩	12-2 - الخواص الكيميائية
٥٥٩	أ- التفاعلات
٥٦٠	ب- مركبات الكرافيت التخيلية
٥٦٣	12-3 - مركبات عناصر المجموعة الرابعة
٥٦٤	أ- مركبات الكاربون
٥٦٤	1- الكاربيدات
٥٧٠	2- مشتقات الاوكسجين والكبريت
٥٧٤	3- مشتقات النتروجين
٥٧٨	4- المشتقات الهالوجينية
٥٨٠	ب- السليكون والجرمانيوم والقصدير والرصاص
٥٨٠	1- السليدات
٥٨٠	2- مركبات الاوكسجين والكبريت
٥٨٠	أ- الاكاسيد الثابتة
٥٨٢	ب- مشتقات الاوكسجين الرباعية
٥٨٥	ج- الايونات السالبة الاوكسجينية
٥٨٦	1- السليكات المتسلسلة
٥٨٧	2- السليكات الحلقية
٥٨٨	3- السليكات الطبقة
٥٩٠	4- السليكات ثلاثية الابعاد
٥٩١	د- الايونات السالبة الاوكسجينية للجرمانيوم والقصدير والرصاص
٥٩١	3- المشتقات الهالوجينية
٥٩٣	4- مشتقات الهيدروجين
٥٩٤	أ- السيلانات
٥٩٦	ب- الجرمانات
٥٩٧	ج- الاستانات والبلمبان

٥٩٧	5 - المشتقات العضوية الفلزية
٥٩٨	أ - رباعي الالكيل ورباعي الاريل
٥٩٩	ب - المشتقات احادية الهالوجين
٦٠١	ج - المشتقات متعددة الهالوجين
٦٠٤	12-4 - السلوك التناسقي
٦٠٦	تمارين
٦٠٧	<u>الفصل الثالث عشر - عناصر مجموعة التروجين. ٩</u>
٦٠٩	13-1 - الخواص الفيزيائية.
٦١٣	13-2 - الخواص الكيماوية.
٦١٥	13-3 - مركبات عناصر المجموعة الخامسة.
٦١٥	أ - المركبات الثنائية.
٦١٦	ب - المشتقات الاوكسجينية للتروجين.
٦١٧	1- اوكسيد التروزر.
٦١٩	2- اوكسيد التريك
٦٢٢	3- ثنائي اوكسيد التروجين.
٦٢٤	4- ثلاثي اوكسيد ثنائي التروجين.
٦٢٥	5- خماسي اوكسيد ثنائي التروجين.
٦٢٧	ج - الحوامض الاوكسجينية للتروجين.
٦٢٧	1- حامض الهايونتروز.
٦٢٨	2- حامض التروزر.
٦٣٠	3- حامض التريك.
٦٣٤	د - مشتقات التروجين الكبريتية
٦٣٧	هـ - مشتقات الجالكوجين للفسفور والزرنيخ والانيموني
٦٣٨	1- جالكوجينات الفسفور.
٦٤٠	2- مشتقات الكبريت
٦٤٢	و - الحوامض الاوكسجينية للفسفور
٦٤٢	1- حامض الفسفوروز
٦٤٣	2- حامض الهايوسفوروز
٦٤٤	3- حامض الاورثوسفوريك

٦٤٥	...	ز - اكاسيد وحوامض الزرنيخ
٦٤٧	...	1- مشتقات الزرنيخ الكبريتية
٦٤٩	...	ط - المشتقات الاوكسجينية والكبريتية للانيميوني
٦٥١	...	ي - البزموت
٦٥١	...	ك - المشتقات الهالوجينية لعناصر المجموعة الخامسة
٦٥١	...	1- مركبات التروجين
٦٥٤	...	2- المشتقات الهالوجينية للفسفور والزرنيخ والانتيموني والبزموت
٦٦٢	...	ل - مركبات الهيدروجين لعناصر المجموعة الخامسة
٦٦٥	...	1- الهيدروكسيل امين.
٦٦٦	...	2- الهيدريدات المتسلسلة.
٦٦٧	...	م - المشتقات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة.
٦٦٧	...	1- الفسفور
٦٧٠	...	2- الزرنيخ
٦٧٢	...	3- الانتيموني والبزموت
٦٧٣	...	13- 4- السلوك التناسقي.
٦٧٥	...	تمارين

الفصل الرابع عشر - عناصر مجموعة الاوكسجين

٦٧٧	...	14- 1- خواص عناصر المجموعة السادسة.
٦٧٧	...	أ - الاوكسجين
٦٨٣	...	ب - الكبريت
٦٨٤	...	ج - السليسيوم والتلوريوم
٦٨٦	...	14- 2- مركبات الاوكسجين
٦٨٦	...	أ - الاكاسيد
٦٨٩	...	ب - الهيدروكسيدات
٧٩٠	...	ج - بيروكسيد الهيدروجين
٧٩٢	...	د - البيروكسيدات وفوق الاكاسيد
٦٩٤	...	هـ - مركبات البيروكسو الاخرى
٦٩٥	...	و - ايون ثنائي اوكسجينيل الموجب
٦٩٦	...	ز - معقدات ثنائي الاوكسجين
٦٩٨	...	14- 3- مركبات الكبريت والسليسيوم والتلوريوم

٦٩٨	أ - الهيدريدات
٦٩٩	ب - الهاليدات والهاليدات الاوكسجينية للكبريت
٧٠٠	ج - الاكاسيد والحوامض الاوكسجينية
٧٠٤	د - حامض الكبريتيك
٧٠٤	هـ - حوامض السلييك والتلوريك
٧٠٥	و - الثايوكبريتات
٧٠٦	ز - ثنائي الثايونات
	2 - متعدد الثايونات
٧٠٧	ط - بيروكسو ثنائي كبريتات
٧٠٨	تمارين
٧٠٩	الفصل الخامس عشر - عناصر مجموعة الهالوجينات
٧١١	15-1 - وجود وطرق فصل وخواص الهالوجينات
٧١٢	مركبات الهالوجينات
٧١٢	15-2 - الهاليدات
٧١٣	1 - تحضير الهاليدات الالمانية
٧١٣	أ - التفاعل المباشر للعناصر مع الهالوجينات
٧١٣	ب - تجفيف الهاليدات المائية
٧١٤	ج - معاملة الاكاسيد مع مركبات الهالوجين
٧١٤	د - تبادل الهالوجين
٧١٥	2 - الهاليدات الجزئية
٧١٧	15-3 - الاكاسيد الهالوجينية
٧١٨	15-4 - الحوامض الاوكسجينية
٧١٨	1 - تفاعل الهالوجينات مع الماء وايون الهيدروكسيد السالب
٧٢١	2 - حوامض الهالوجين هالوز
٧٢٢	3 - حوامض الهالوز
٧٢٣	4 - حوامض الهاليك
٧٢٣	5 - الهالات
٧٢٤	15-5 - المركبات بين الهالوجينات
٧٢٦	15-6 - المركبات العضوية للفلور

٧٢٩	١٥-٧ - خواص مركبات الفلور العضوية
٧٣١	تمارين
٧٣٣	الفصل السادس عشر - الغازات النبيلة
	١٦-١ - وجودها وطرق فصلها واستعمالاتها
	١٦-٢ - كيمياء الزينون
٧٣٥	١- الفلوريدات
٧٣٧	٢- معقدات الزينون مع الفلور
٧٣٨	٣- مركبات الزينون الاوكسجينية
٧٤٠	تمارين

رقم الايداع في المكتبة الوطنية ببغداد (٢٨٠ لسنة ١٩٨٢