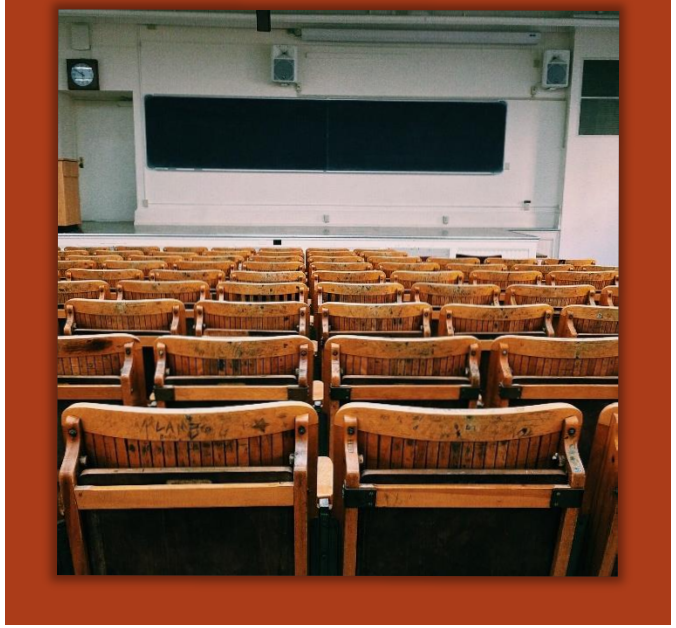
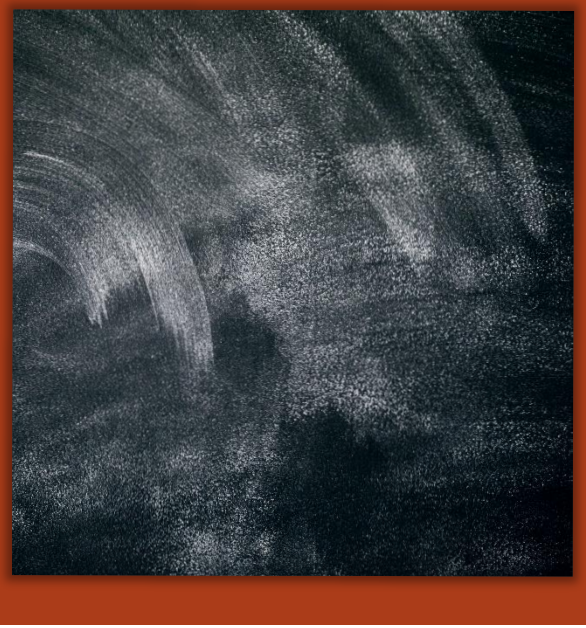
Start of the year





الكيمياء الغير عضوية
لطلاب المستوى الأول
شعبة عامة

المحاضرة الثانية

أستاذ المقرر

أ.د. إيناس مكاوى د. أحمد محمود

الكيمياء غير العضوية

Inorganic Chemistry

الجدول الدوري الحديث

بناء الجدول

- ديميتري إيفانوفيتش مندليف عالم كيميائي روسي

في عام 1869 قام بترتيب العناصر بالاعتماد على السلوك (الدوري) للخصائص الكيميائية للعناصر.

- في البداية جعل لكل عنصر بطاقة دون عليها درجة الانصهار والكثافة واللون والوزن الذري لذرة كل عنصر والقوة الترابطية له.
- مندليف قد حاول تصنيف العناصر من خلال ملاحظاته ان بعض العناصر لها خاصية كيميائية وفيزيائية متشابهة.

قائمة العناصر الدورية

اعتمد مندلييف على صفتين في ترتيب العناصر:

1. ترتيب العناصر في السطر الواحد حسب الوزن الذرى ترتيبا تصاعديا من الاصغر الى الاكبر.
2. ترتيب العناصر في العامود الواحد حسب صفات كيماوية فيزيائية مشتركة. (صفات العائلة الواحده).

- المشاكل في قائمة مندلييف الاولى:

1) في زمن مندلييف كان عدد العناصر المكتشفة اقل بكثير من اليوم لذلك خلف 3 فراغات بجدوله وقال مندليف أن هذه الفراغات ستملآ بعناصر لم تكتشف بعد. وبعد 16 سنة من نشر جدول مندليف استطاع الكيميائيون اكتشاف العناصر الثلاثة المفقودة من الجدول وهي اسكانيديوم scandium وجاليوم gallium وجرمانيوم germanium

- 2) الوزن الذري للتيلور اعلى من الوزن الذري لليود.

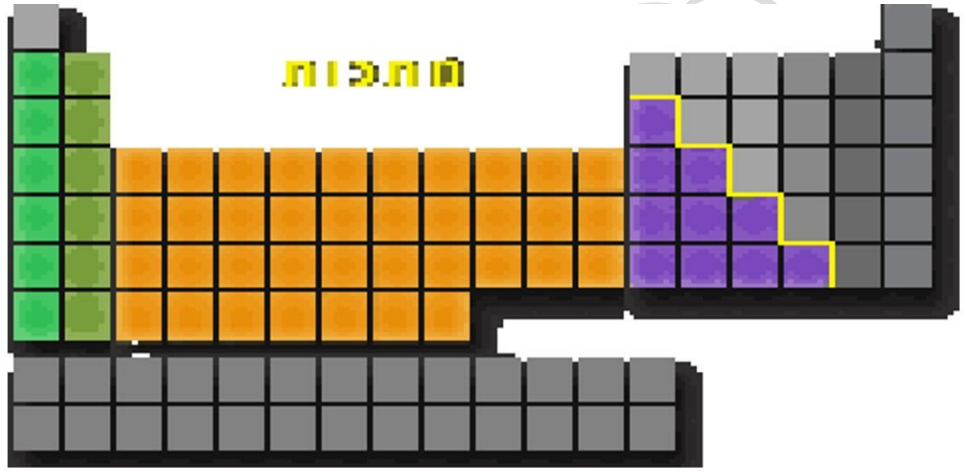
العنصر	Te تيلور	I يود
الوزن الذري	128.3	126.8

القائمة الدورية الحديثة

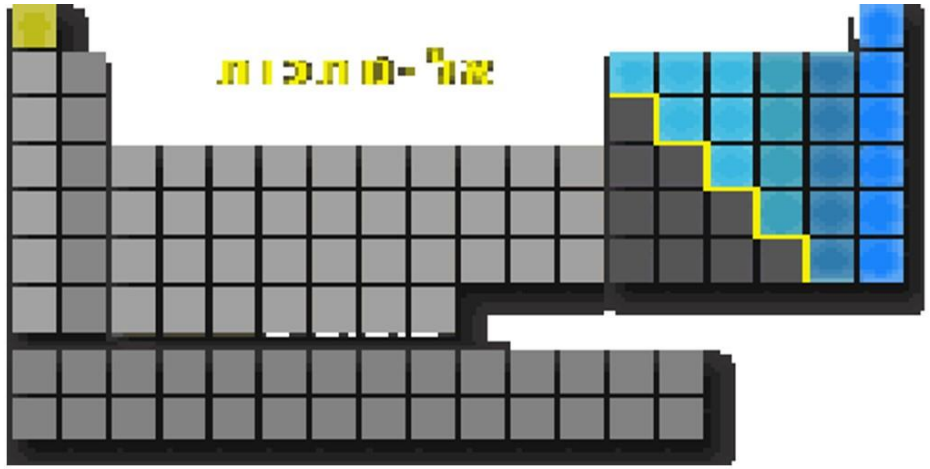
- في عام 1911 قام هنري موزلي بإعادة ترتيب العناصر بحسب العدد الذري.
- ومع مرور الوقت تم تعديل مخطط الجدول مرات عديدة، حيث أضيفت عناصر جديدة مكتشفة، كما أضيفت نماذج نظرية طورت لتفسير سلوك العناصر الكيميائية.
- تعتمد القائمة الدورية الحديثة على صفتين لترتيب العناصر:

1. الصفات المتشابهة في العناصر المتواجدة في العامود الواحد (صفات العائلة).
2. العناصر في الدور او السطر الواحد ترتب حسب العدد الذري وليس حسب الوزن الذري، من الصغر الى الاكبر.

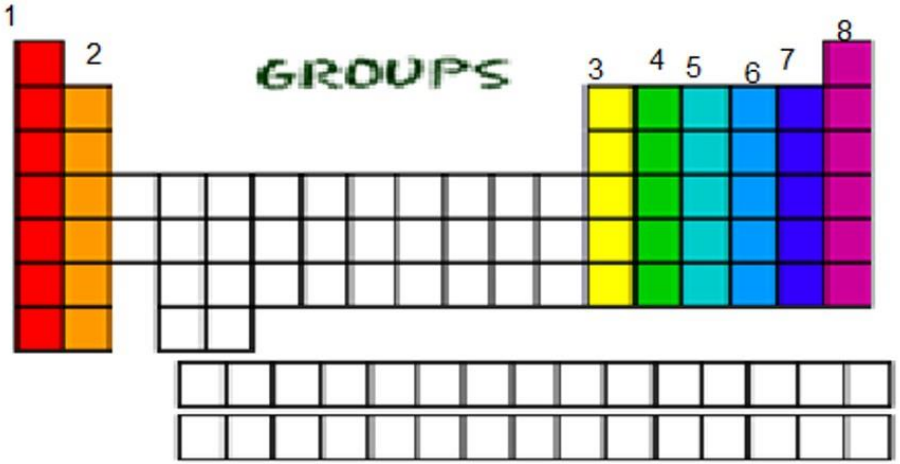
القائمة الدورية الحديثة



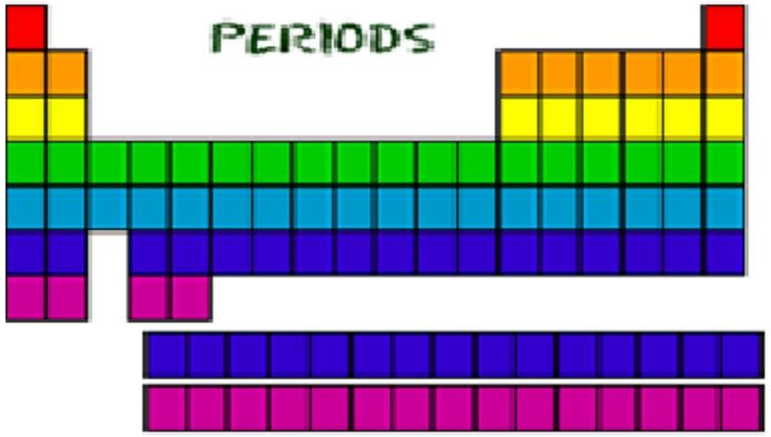
تقسم الى قسمين: القسم الاول هو العناصر الفلزية



القسم الثاني العناصر اللا فلزية



ثماني عائلات اساسيه



القائمة الدورية في شكلها المألوف تتكون من 7 دورات مختلفة الاطوال

حالة العنصر/المادة

- **الحالة الغازية:**

➢اذا كانت درجة انصهار المادة ودرجة غليان المادة اقل من 25 درجة م فإن الماده هي في الحالة الغازية في درجة حرارة الغرفة.

الحالة السائلة:

➢اذا كانت درجة انصهار المادة اقل من 25 درجة م ودرجة غليان المادة اكبرمن 25 درجة م فإن الماده هي في الحالة السائلة في درجة حرارة الغرفة.

الحالة الصلبة:

➢اذا كانت درجة انصهار المادة ودرجة غليان المادة اكبر من 25 درجة م فإن الماده هي في الحالة الصلبة في درجة حرارة الغرفة.

اسم الماده/ العنصر	درجة الانصهار (درجة م)	درجة الغليان (درجة م)	حالة الماده في درجة حرارة الغرفة
الاوكسجين	-218.79	-182.96	غاز
الزئبق	-38.83	356.73	سائل
الحديد	1538	2861	صلب
النحاس	1084.4	2567	صلب
الهيدروجين	-259.14	-252.87	غاز
الماء	0	100	سائل

استنتاج من ترتيب العناصر في القائمة الدورية

1. عدد مستويات الطاقة كعدد period:

مثال: الدور الاول له مستوى طاقة واحد

الدور الثاني مستويات الطاقة اثنان

الدور الثالث مستويات الطاقة ثلاثة

الدور الرابع مستويات الطاقة اربعة

2. عدد او رقمGroup يساوي ويحدد عدد الكترونات التكافؤ.

3. كل دور من Period يبدا بعنصر قلوي وينتهي بغاز خامل ما عدا الهيدروجين.

استنتاج من ترتيب العناصر في القائمة الدورية

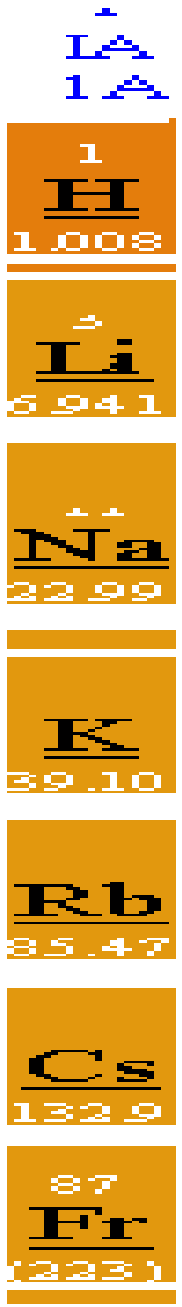
العائلة / الدور	العائلة الاولى 1 I	العائلة الثانية 2 II	العائلة الثالثة 3 III	العائلة الرابعة 4 IV	العائلة الخامسة 5 V	العائلة السادسة 6 VI	العائلة السابعة 7 VII	العائلة الثامنة 8 VIII
الدور الاول 1	H 1 1							He 2 2
الدور الثاني 2	LI 3 2,1	Be 4 2,2	B 5 2,3	C 6 2,4	N 7 2,5			
الدور الثالث 3	Na 11 2,8,1	Mg 12 2,8,2	Al 13 2,8,3	Si 14 2,8,4	P 15 2,8,5			
الدور الرابع 4	K 19 2,8,8,1	Ca 20 2,8,8,2	Ga 31 3	Ge 32 4	As 33 5			

العائلة / مستويات الطاقة	العائلة الاولى 1 I	العائلة الثانية 2 II	العائلة الثالثة 3 III	العائلة الرابعة 4 IV	العائلة الخامسة 5 V	العائلة السادسة 6 VI	العائلة السابعة 7 VII	العائلة الثامنة 8 VIII
المستوى الاول 1	H 1 *1312* 1							He 2 *2372* 2
المستوى الثاني 2	LI 3 *520* 2,1	Be 4 *900* 2,2	B 5 *801* 2,3	C 6 *1086* 2,4	N 7 *1402* 2,5	O 8 *1314* 2,6	F 9 *1681* 2,7	Ne 10 *2081* 2,8
المستوى الثالث 3	Na 11 *496* 2,8,1	Mg 12 *738* 2,8,2	Al 13 *578* 2,8,3	Si 14 *789* 2,8,4	P 15 *1012* 2,8,5	S 16 *1000* 2,8,6	Cl 17 *1251* 2,8,7	Ar 18 *1521* 2,8,8
المستوى الرابع 4	K 19 *419* 2,8,8,1	Ca 20 *590* 2,8,8,2	Ga 31 3	Ge 32 4	As 33 5	Se 34 6	Br 35 7	Kr 36 8

الجدول الدوري الحديث

- تم ترتيب العناصر في الجدول الدوري حسب القانون الدورى والذى ينص على:
- اذا تم ترتيب العناصر ترتيبا تصاعديا حسب العدد الذري فإنه يلاحظ تدرج في الخواص الكيميائية والفيزيائية.
- يتكون الجدول الدوري من 18 عمودا رأسي تسمى بالمجموعات.
- وسبع صفوف افقية تسمى بالدورات.

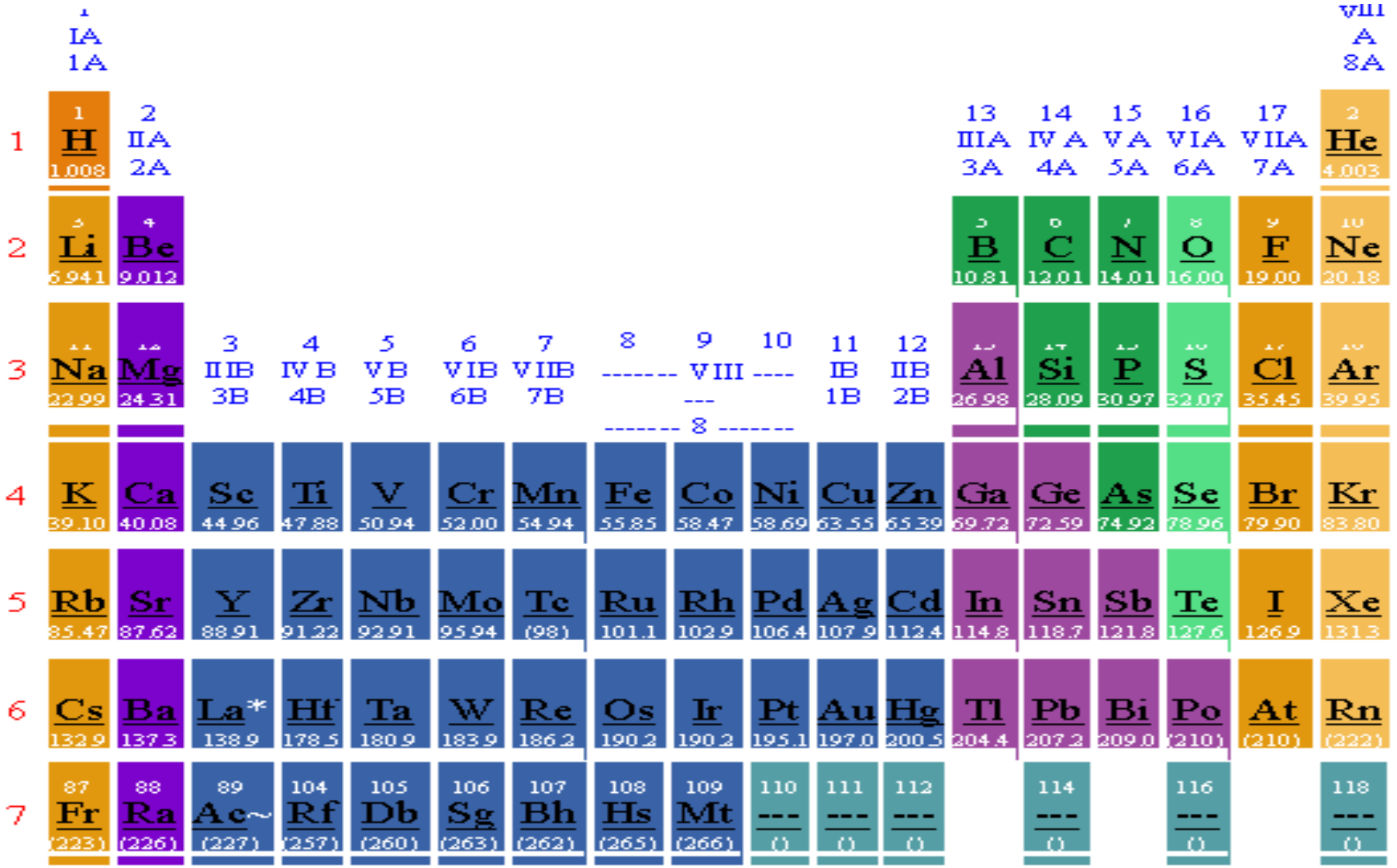
المجموعات



- المجموعات هي الصفوف العمودية في الجدول.
- تتفق عناصر المجموعة الواحدة في عدد الكترونات التكافؤ.
- الكترونات التكافؤ: هي الالكترونات الموجودة في المستوى الرئيسى الخارجي.
- توجد في الجدول الدوري نوعان من المجوعات هما مجموعات A ومجموعات B.

المجموعات الرئيسية

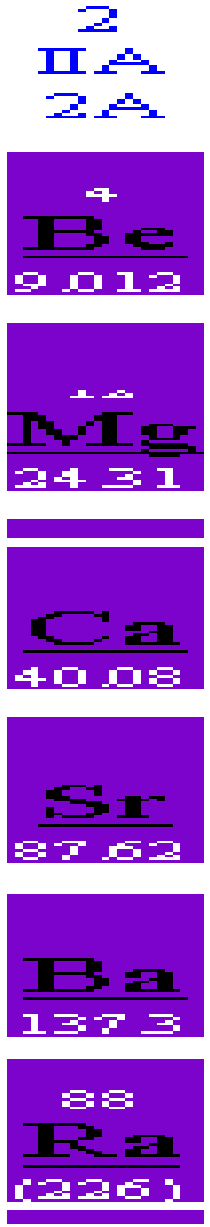
- توجد هناك 8 مجموعات رئيسية وتسمى بمجموعات A.



المجموعة الرئيسية الاولى

- تسمى بالعناصر القلوية او الاقلاء
- هي عناصر نشطة يزداد نشاطها كلما انتقلنا الى اسفل.
- تبدا بعنصر الهيدروجين ويكون لها الكترون تكافؤ واحد فقط مثلا:
  - $_{1}H: 1s^{1}$
  - $_{3}Li: 1s^{2}\ 2s^{1}$
  - $_{11}Na: 1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{6}\ 3s^{1}$

المجموعة الرئيسية الثانية



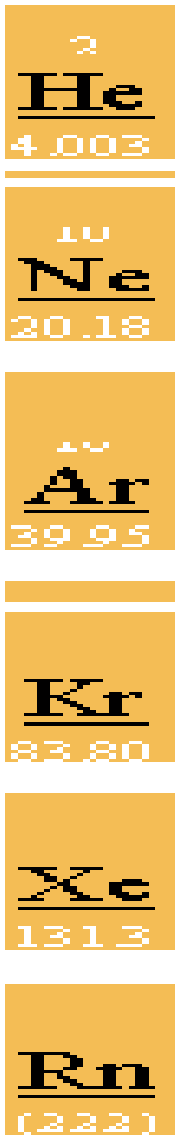
- تسمى بمجموعة القلويات الترابية.
- يوجد لها الكترونان تكافؤ مثلا:

- $_{4}Be : 1s^2\ 2s^2$
- $_{12}Mg : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

المجموعة الرئيسية السابعة

- تسمى عناصر هذه المجموعة بالهالوجينات.
- وهي عناصر نشطه واشهرها عنصر الكلور.
- تحتوي على سبع الكترونات تكافوء مثلا:
- $_{9}F: 1s^2\ 2s^2\ 2p^5.$
- $_{17}Cl: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^5.$

المجموعة الرئيسية الثامنة



- تسمى عناصر هذه المجموعة بالغازات الخاملة او النبيلة.

تملك هذه الغازات 8 الكترونات تكافؤ إذاً هي عناصر مستقرة.

ماعدا عنصر الهليوم الذي يحتوي على الكترونان تكافوء.

$_{2}He : 1s^{2.}$

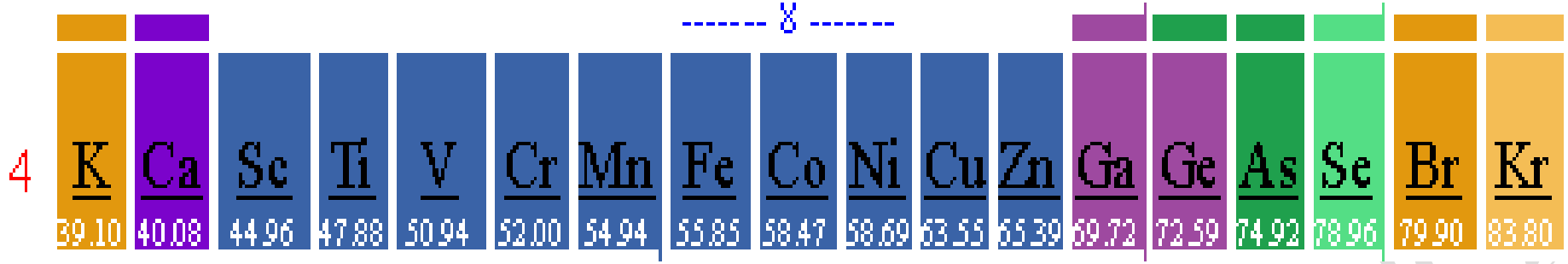
$_{10}Ne: 1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{6.}$

$_{18}Ar: 1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{6}\ 3s^{2}\ 3p^{6.}$

الدورات

- الدورات هي الصفوف الافقية في الجدول.
- يوجد في الجدول 7دورات.
- تتفق عناصر كل دوره في رقم المستوى الرئيسي ويعبر عن رقم الدورة مثلا.

- $_{19}K : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- $_{20}Ca: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$



تصنيف العناصر حسب التوزيع الالكتروني

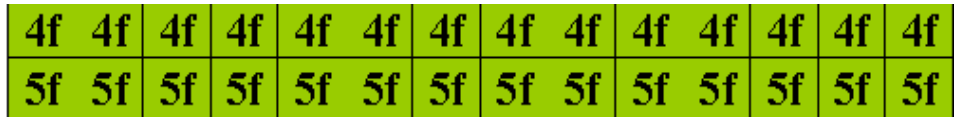
1- عناصر الفئة S:

- المجموعة الاولى والثانية

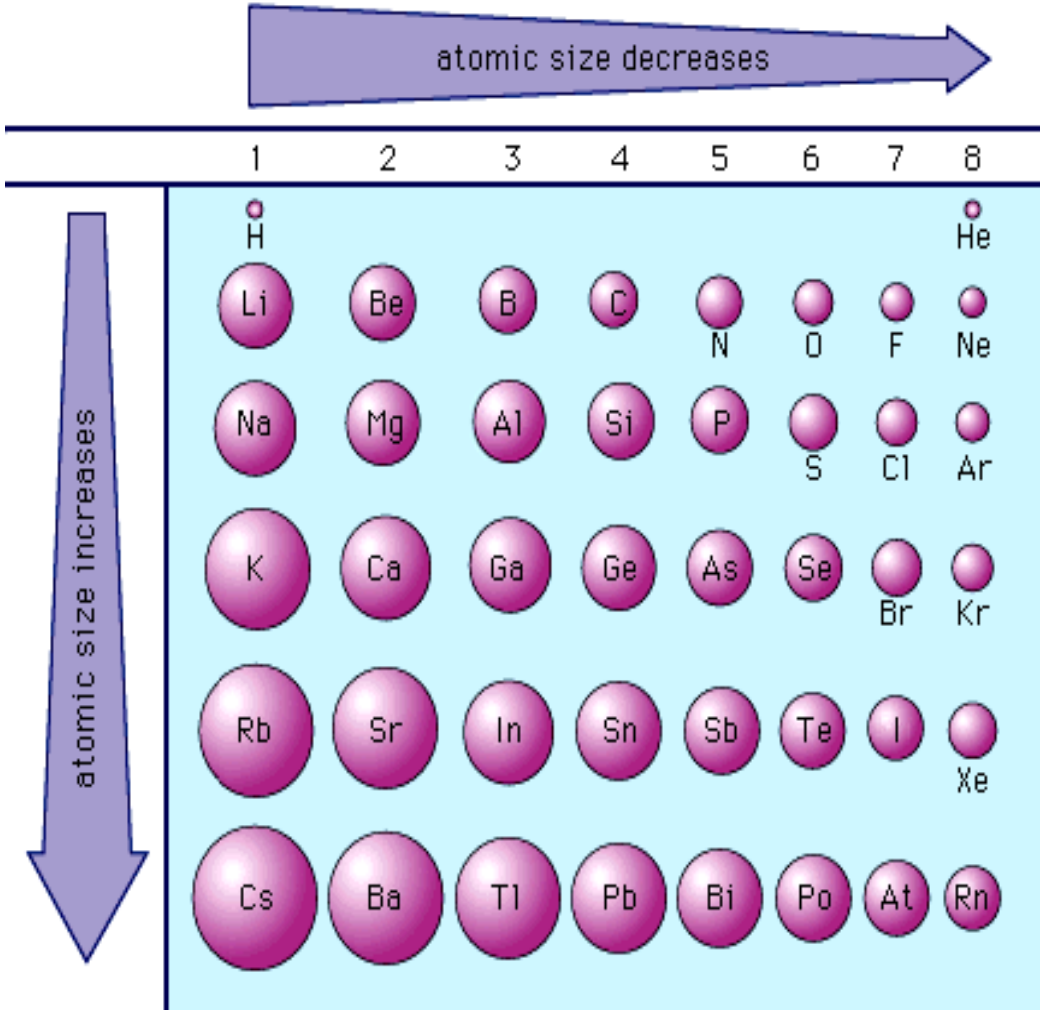
2- عناصر الفئة P:

المجموعات : الثالثة والرابعة والخامسة والسادسة والسابعة والثامنة ماعدا عنصر **He**

- **عناصر الفئة d:**
- جميع العناصر الانتقالية **B**
- **عناصر الفئة F:**
- اللانثانيدات والاكتنيدات



نصف القطر



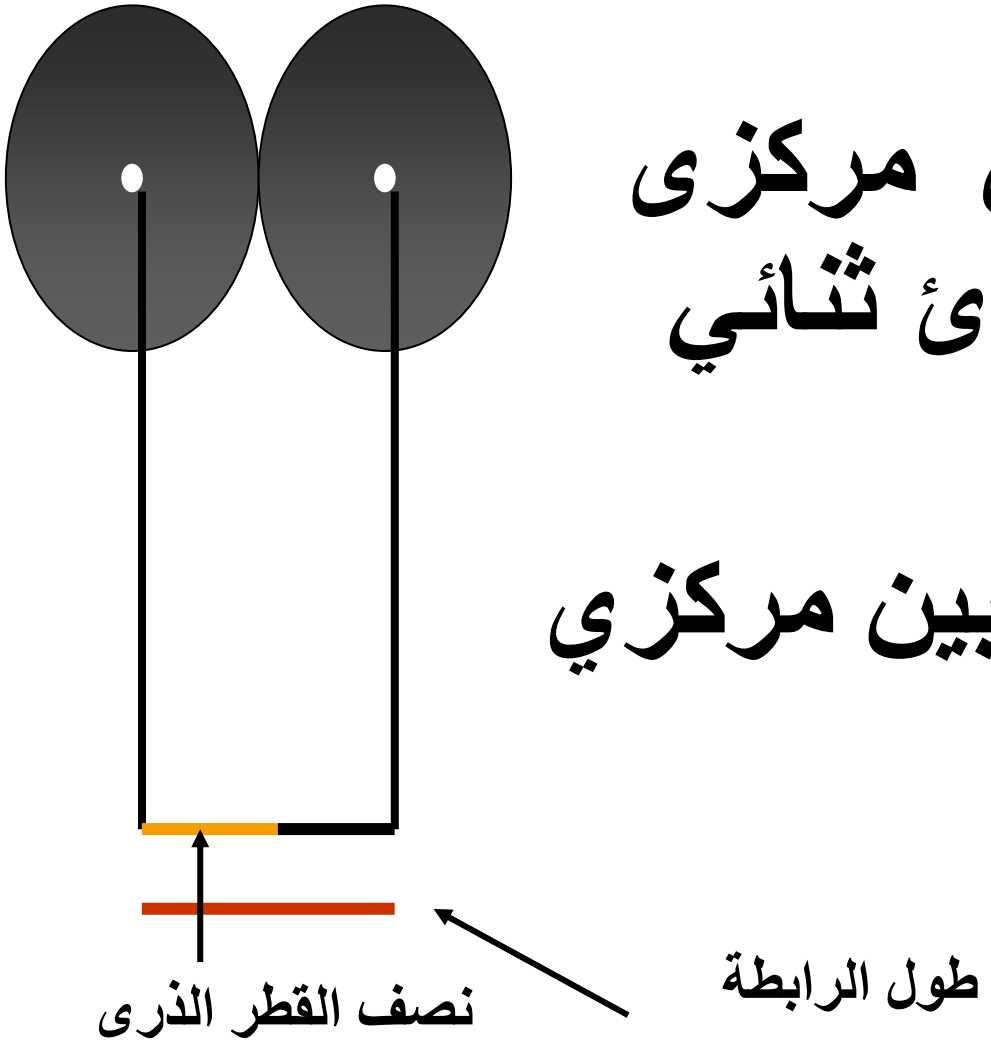
- **نصف القطر** هو وسيلة لقياس حجم الذرة (وهو يساوي نصف البعد بين مركزي ذرتين متجاورتين من نفس العنصر).
- نصف القطر يتأثر بعاملين وهما:

1. جذب النواة للالكترونات.
2. وقوة التنافر بين هذه الالكترونات.

الوحدة لقياس نصف القطر هي:

انجستروم A

$1\ \text{Å} = 10^{-10}$ متر

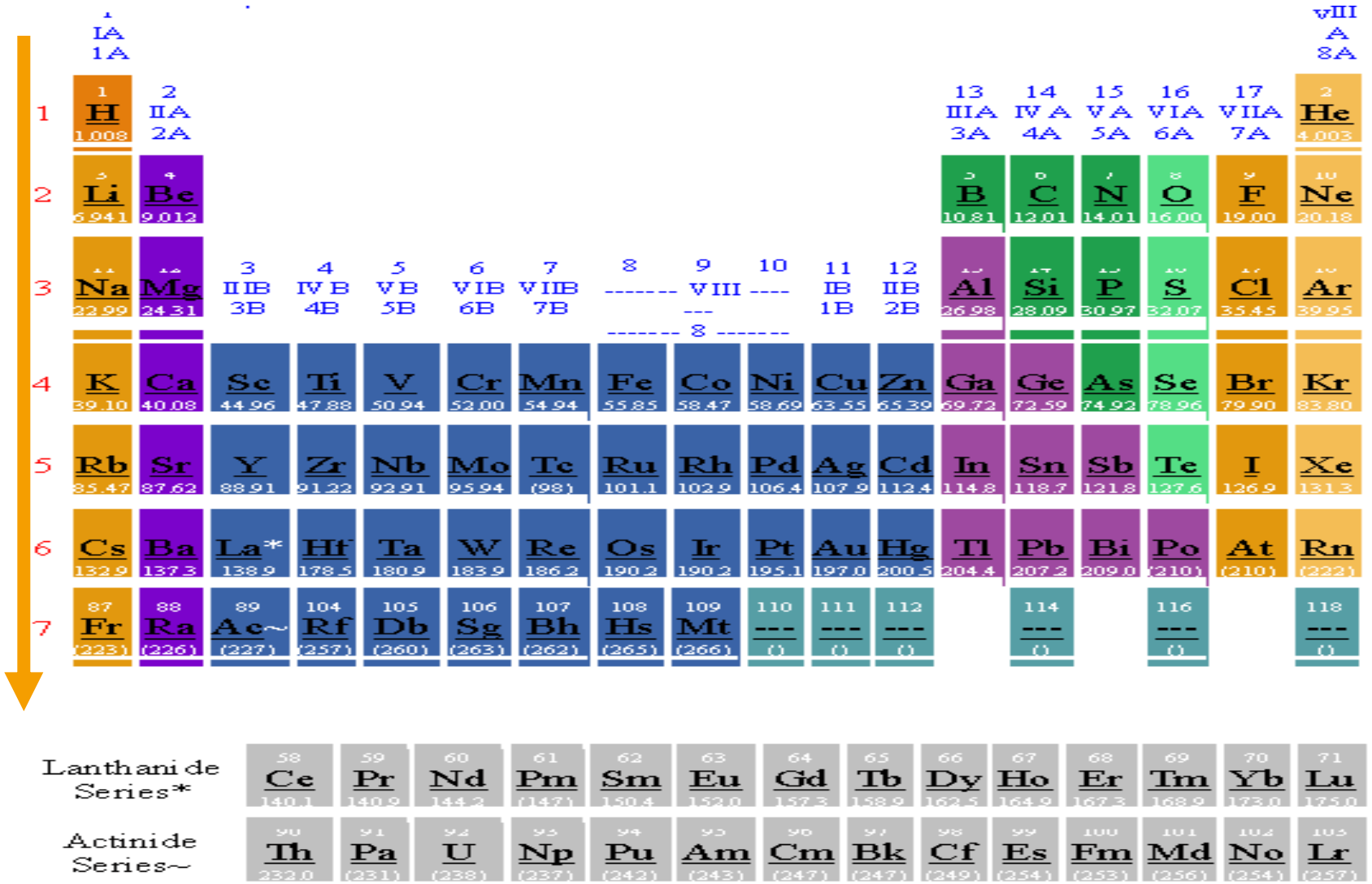


- **نصف القطر الذري:**
- وهو نصف المسافة بين مركزى ذرتين متماثلتان في جزئ ثنائي الذرة.
- **طول الرابطة:** المسافة بين مركزي الذرتين.

تدرج نصف القطر الذري

يزداد نصف القطر

يقل نصف القطر



نصف القطر الايوني

1- نصف القطر للأيون السالب:

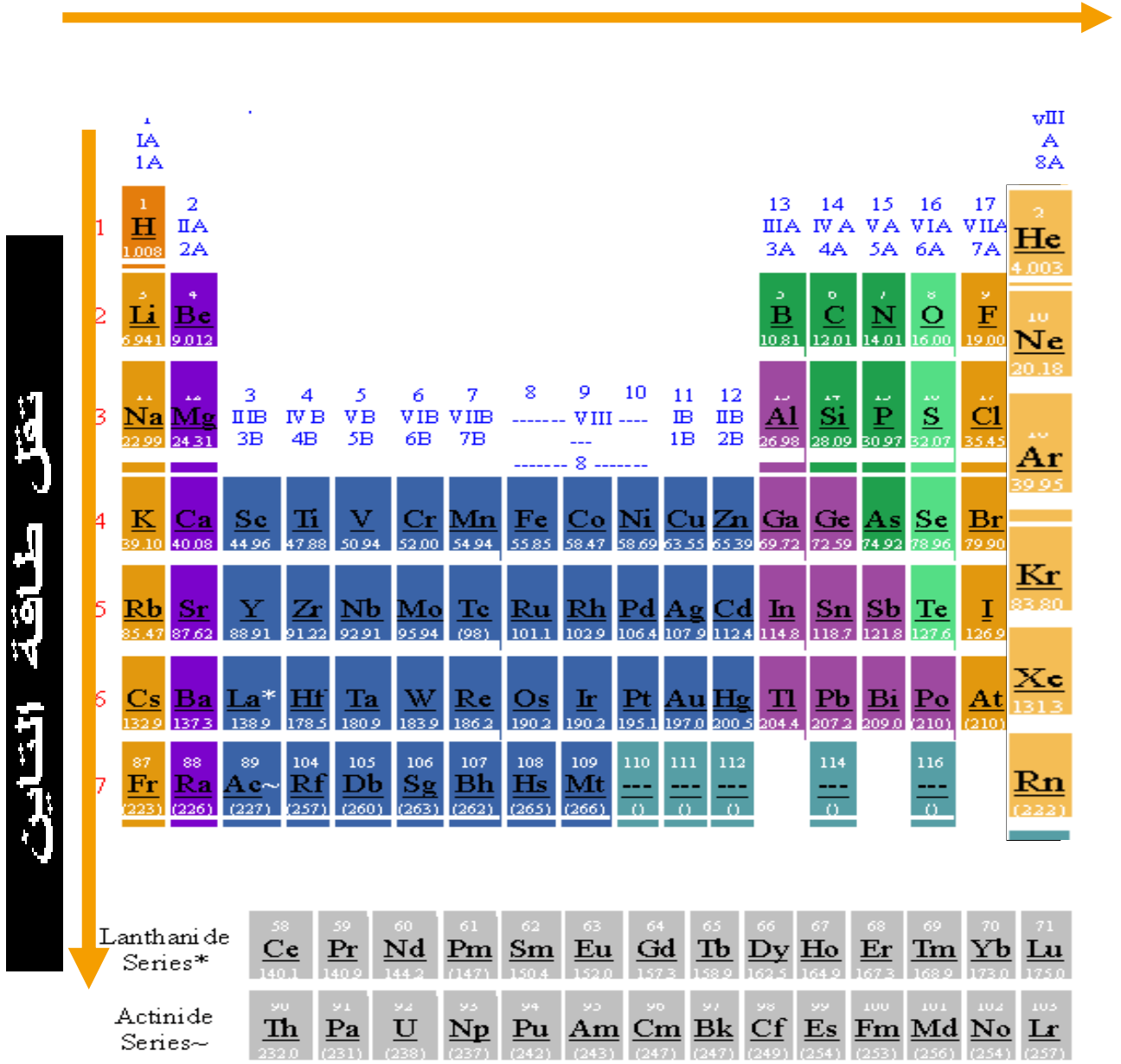
حلل نصف قطر الأيون السالب اكبر من نصف قطر ذرته!!!

2- نصف قطر الايون الموجب:

حلل نصف قطر الأيون الموجب اصغر من نصف قطر ذرته!!!

طاقة التأين

- هي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من الذرة المفردة في الحالة الغازية.
- تتدرج طاقة التأين في الجدول حسب الاتي:
- فسر العناصر الخاملة لها اكبر طاقة تأين!!!



طاقة التأين

- هى الطاقة المطلوبة لنزع الالكترون من الذرة في الحالة الغازية.
- الطاقة اللازمة لنزع إلكترون واحد من ذرة العنصر ليصبح عنصرًا ذا شحنة موجبة.
- وقيمة هذه الطاقة تدلنا على صعوبة نزع الإلكترون من ذرة العنصر فكلما كانت كبيرة كان تأين هذا العنصر صعبًا والعكس صحيح.
- الطاقة المطلوبة لنزع مول الكترونات من مول ذرات في الحالة الغازية.
- نعبر عن طاقة التأين بواسطة المعادلة التالية:

$$X_{(g)} + E1 \longrightarrow X^{+}_{(g)} + e^-$$

X: هو رمز لعنصر بشكل عام

E1: طاقة التأين الاولى

(g): يرمز الى الحالة الغازية

e-: رمز الإلكترون

طاقة التأين

وحدات طاقة التأين هي:

- الكالوري أوالكيلوكالوري للمول (cal) (kcal)/mol
- كل كيلوكالوري واحد فيها 1000 كالوري
- الكالوري: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد ماء مقطر درجة م واحدة.
- الجول أوالكيلو جول للمول (J) (kJ) /mol
- كل كيلو جول واحد فيه 1000 جول
- العلاقة بين الكالوري والجول هي: 1 كالوري = 4.18 جول

بماذا تتعلق قيمة طاقة التأين؟

- قيمة طاقة التأين تتعلق بعاملين:

1. البعد عن النواة . **r**
2. الشحنة داخل النواة. **q2** وتساوي عدد البروتونات.

$$F = k\frac{|q_1 q_2|}{r^2}$$

q1 شحنة الالكترون المجذوب للنواة وتساوي 1-

K عدد ثابت

F قوة الجذب

الميل الإلكتروني

- الطاقة المنطلقة عند إضافة مول إلكترونات لمول ذرات في الحالة الغازية.
- نعبر عنه بواسطة المعادلة:

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) + E1$$

- له نفس الوحدات كيلو جول للمول

➢ قيمة الميل الالكتروني تتعلق بعاملين:

1. **البعد عن النواة:**

الى اي مدار يدخل الالكترون، كلما زاد عدد المدارات قل الميل الالكتروني.

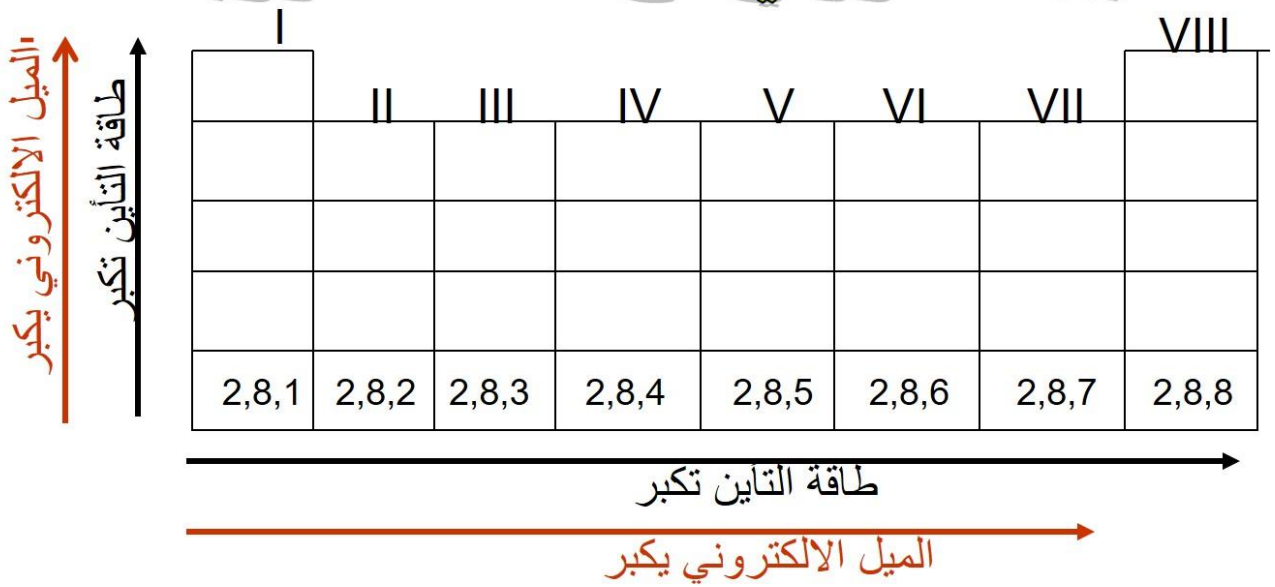
2. **الشحنة داخل النواة:**

كلما كبرت الشحنة داخل النواه زادت قيمة الميل الاكتروني.

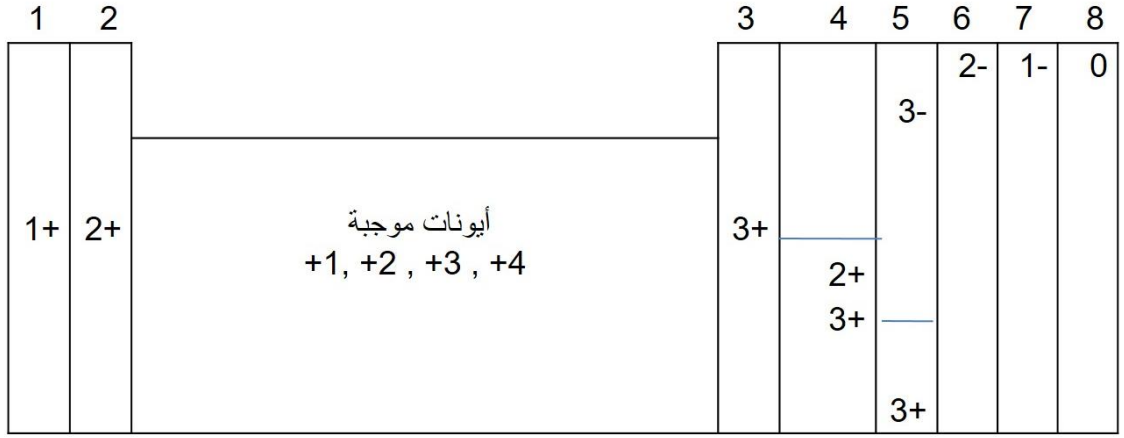
قيمة الميل الالكتروني عكسية لقيمة طاقة التأين

الميل الإلكتروني

الميل الاكتروني فى القائمة الدورية



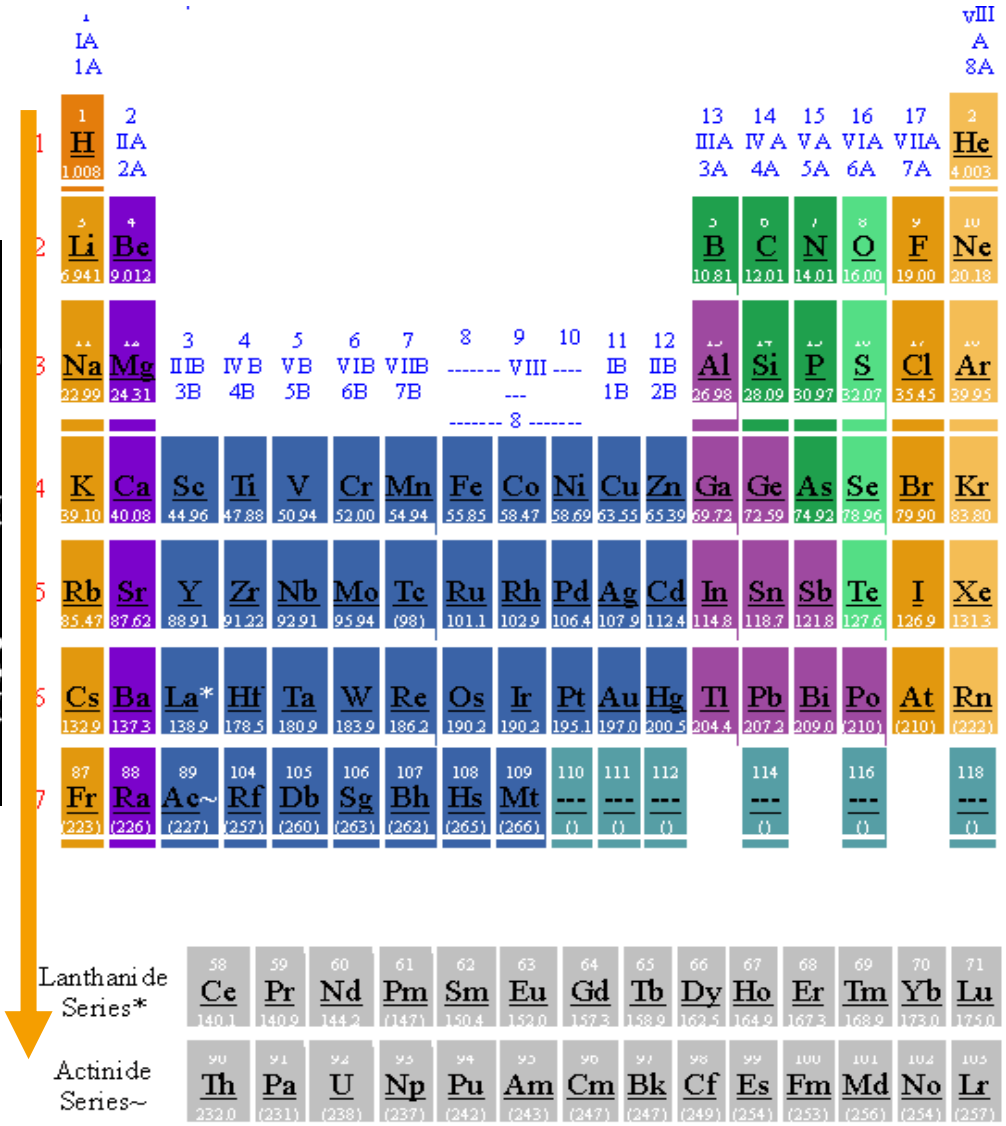
اغلب العناصر تحاول ان تشابه الغازات الخاملة بعدد الكترونات التكافؤ.



السالبية الكهربائية

تزداد السالبية الكهربية

تقل السالبية الكهربية

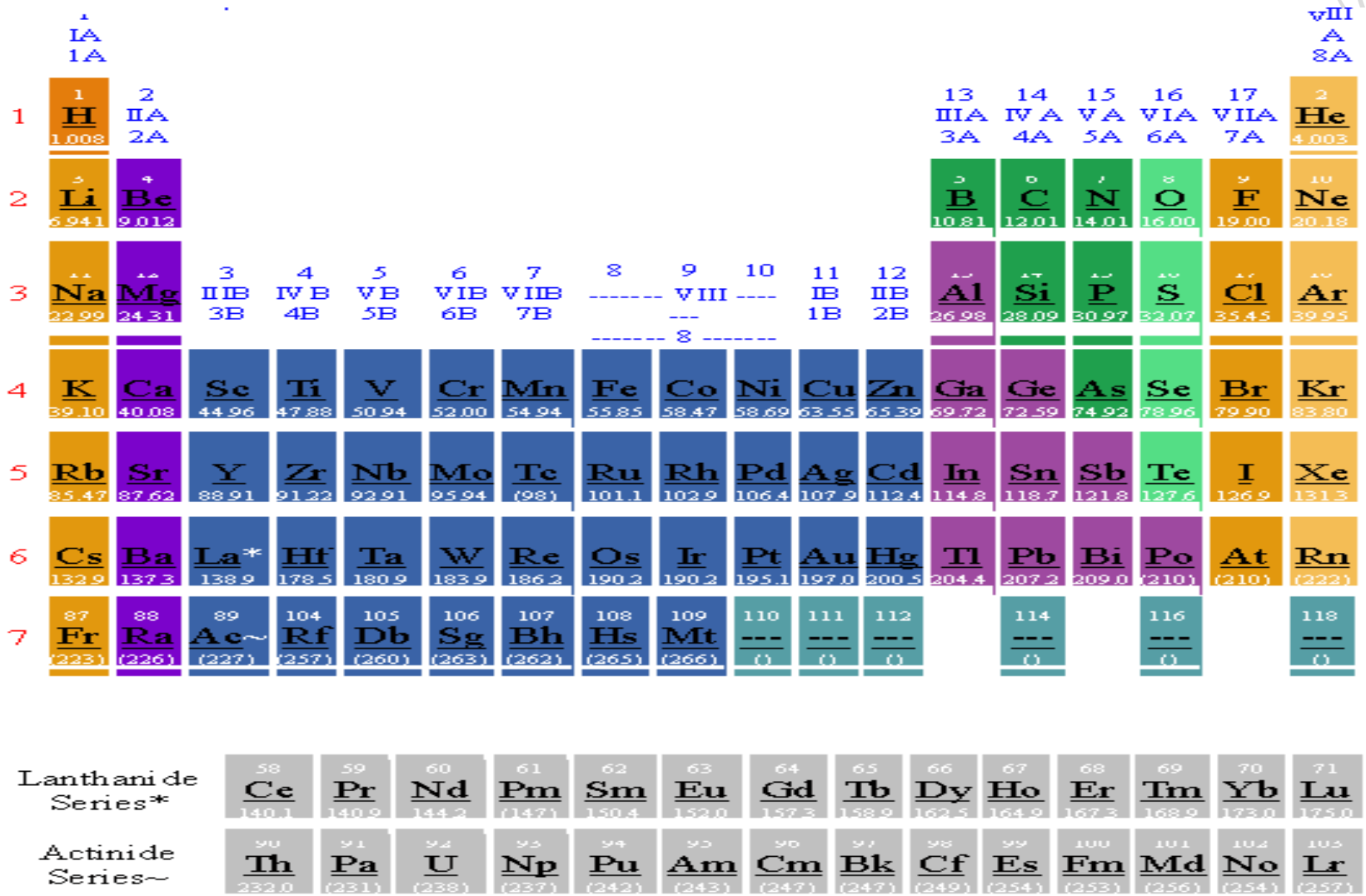


- هي قدرة ذرة العنصر على جذب الإلكترونات المشتركة نحوها عندما ترتبط مع ذرة عنصر اخر.
- تتدرج طاقة التأين في الجدول حسب الاتي:
- ملحوظة: يعتبر عنصر الفلور F هو اكبر سالبية كهربائية.

الخواص الفلزية واللافلزية

تزداد الخاصية الفلزية

تقل الخاصية الفلزية



استنتاجات

في الصف الواحد:

- كلما زاد العدد الذري تزداد معه الشحنة داخل النواة.
- وعندما تزداد الشحنة داخل النواة قوة الجذب بين الإلكترونات والنواة تكبر لذلك الإلكترونات تقترب اكثر الى النواة فالحجم الكلي يقل اي ان نصف القطر ايضا يقل

في العامود الواحد

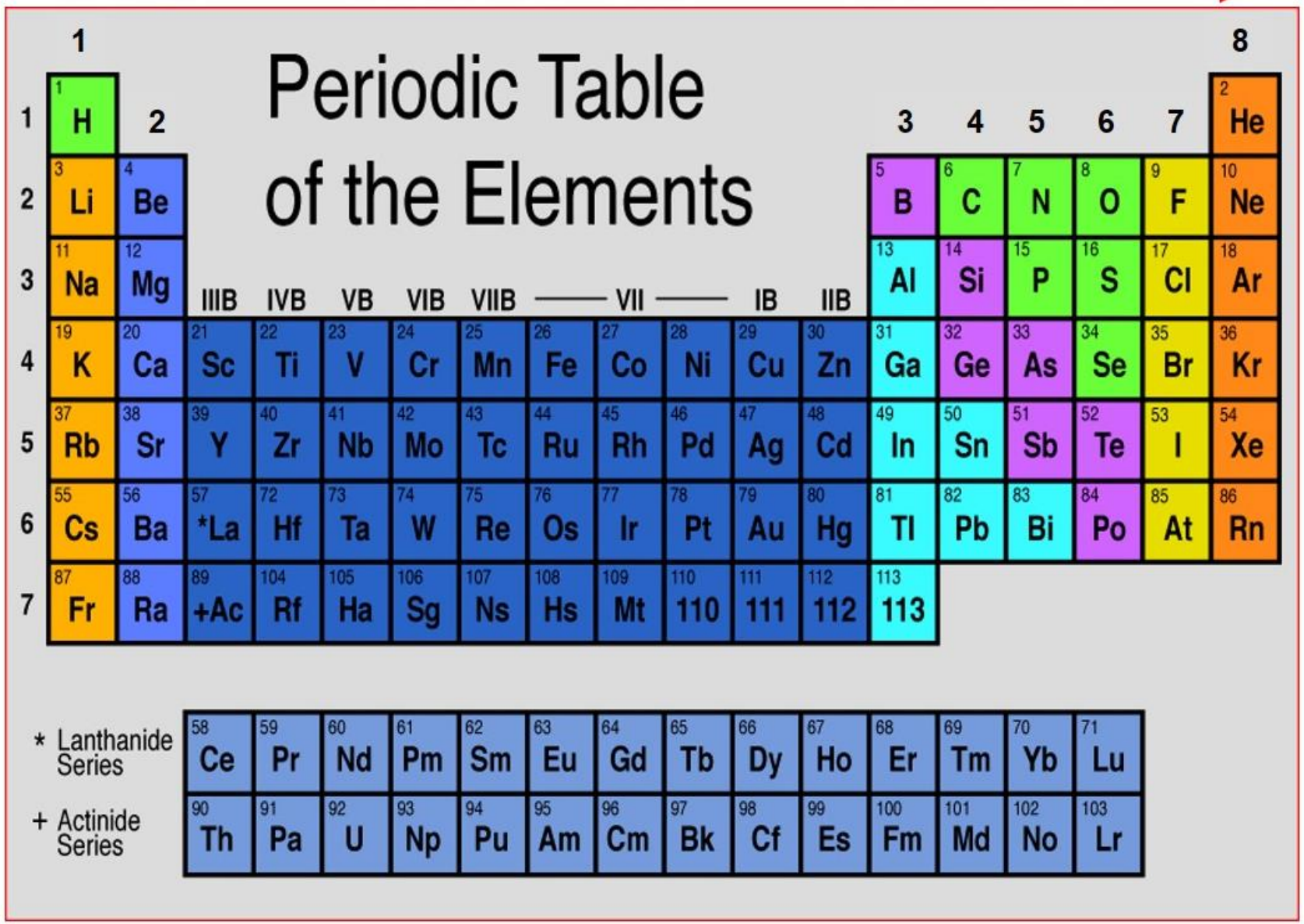
كلما زاد العدد الذري يزداد عدد المدارات أي ان الحجم يكبر ونصف القطر يكبر ايضا

طاقة التأين في القائمة الدورية

استنتاجات

الشحنة داخل النواة تكبر ، نصف القطر يصغر ، F يكبر ، طاقة التأين تزداد

نصف القطر يكبر
ولذلك F يصغر وطاقة
التاين تصغر

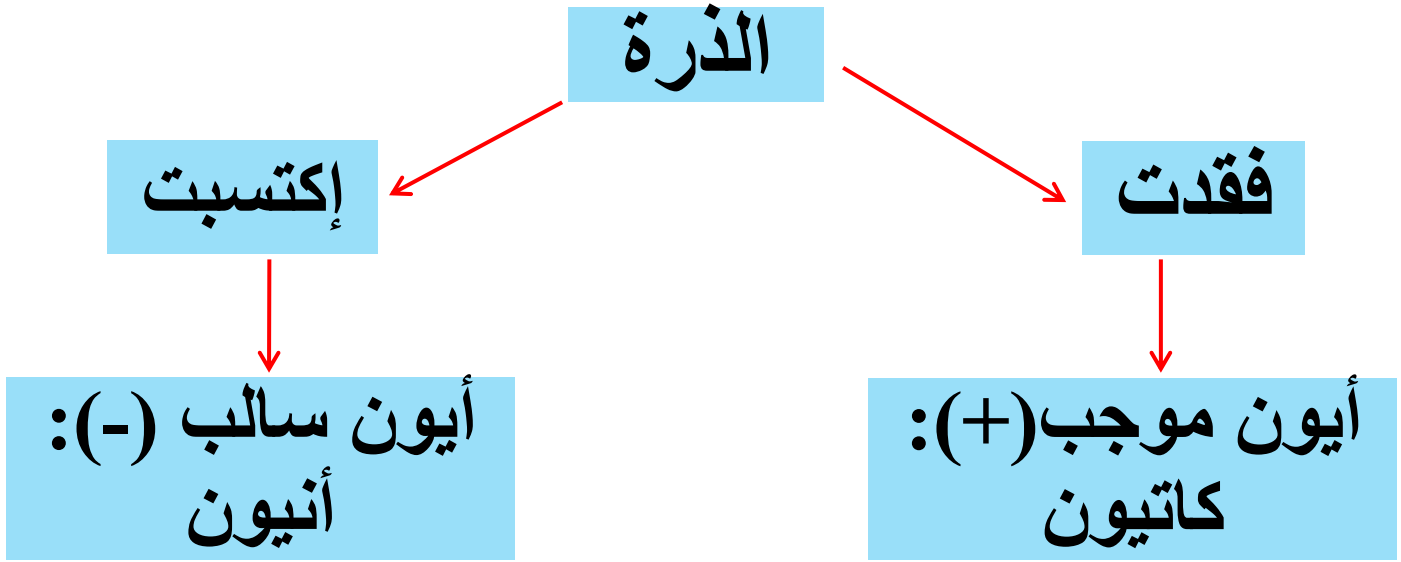


- يعرف التكافؤ بوجه عام على أنه مقياس لقدرة ذرة عنصر ما على الإتحاد كيميائيا بذرات أخرى.
- **التكافؤ وعلاقته بالإلكترونات:**
- يمكن تقسيم الإلكترونات المحيطة بالنواة إلى نوعين:

1) إلكترونات **تدخل فى التفاعلات الكيميائية.**
2) إلكترونات **لا تدخل فى التفاعلات الكيميائية.**

•الرابطة الأيونية:

•مفهوم الأيون:



صيغة الأيون

- أيون أحادي الذرة:
- مثال:

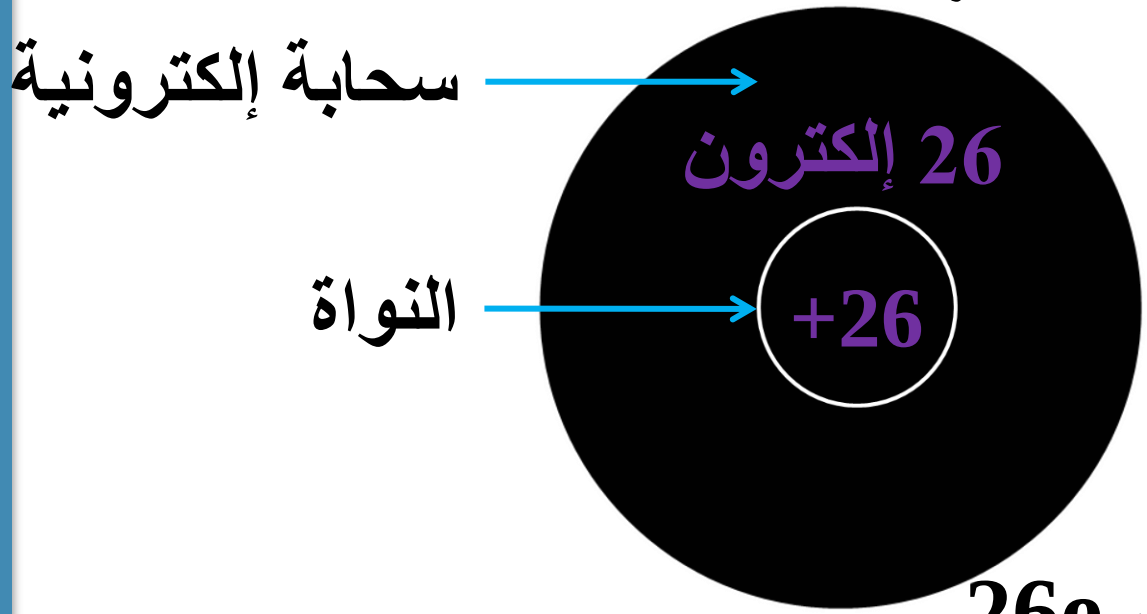
أيون النحاس صيغته	Cu^{2+}
أيون الكلور صيغته	Cl^{-}
أيون الصوديوم صيغته	Na^{+}

- أيون متعدد الذرة:
- مثال:

صيغة أيون الهيدروكسيد	OH^{-}
صيغة أيون الأمونيوم	NH_4^{+}

صيغة الأيون

- **ملحوظة:**
- عندما تفقد أو تكتسب الذرة إلكترونا لايطرأ أي تغير على النواة.
- شحنة الأيون هي الشحنة التي تحملها صيغته.
- **مثـــــال: ذرة الحديد**

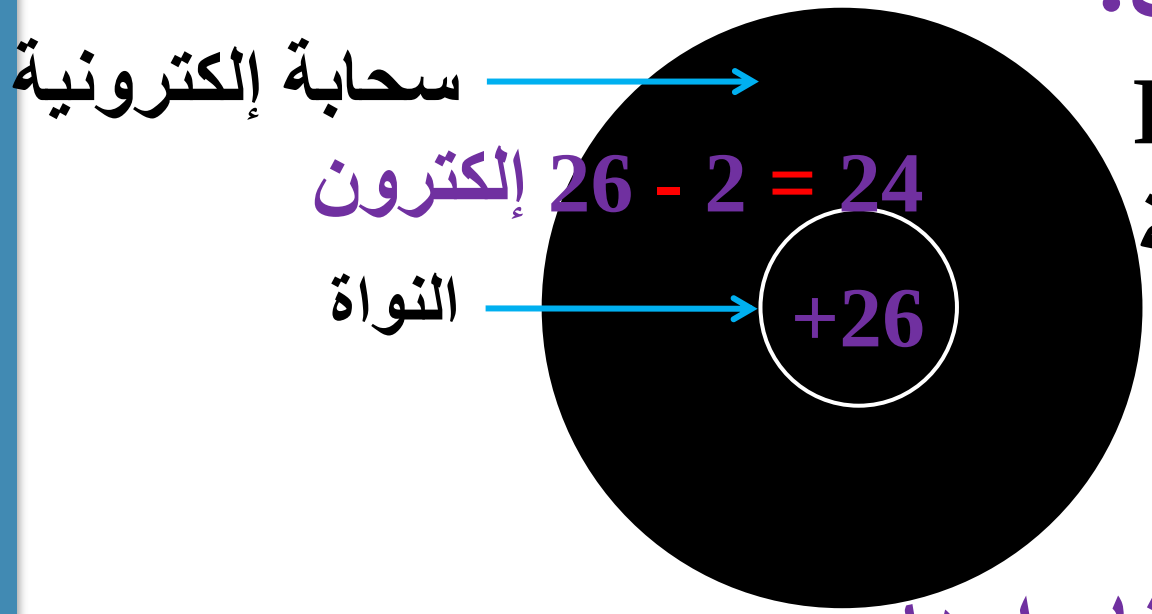


- ✓ رمز الذرة: Fe
- ✓ العدد الذري: 26
- شحنة النواة هي +26e
- شحنة السحابة الإلكترونية هي -26e
- الذرة متعادلة كهربائيا.
- الشحنة الإجمالية للذرة منعدمة.

صيغة الأيون

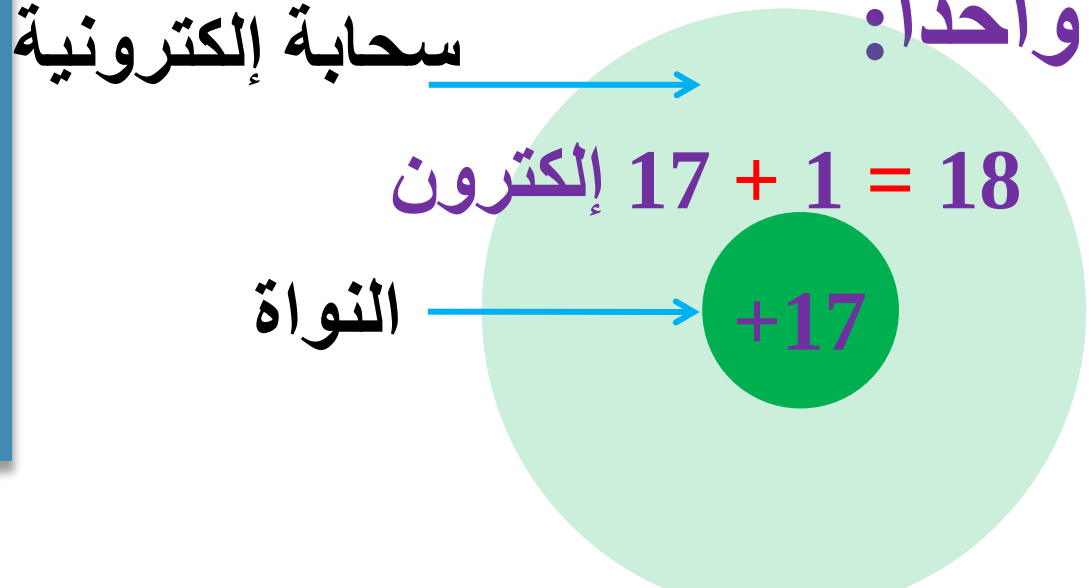
- فقدت ذرة الحديد إلكترونين:
  - صيغة أيون الحديد هي: Fe^{2+}
  - الشحنة الإجمالية غير منعدمة
  - الشحنة الإجمالية تساوي

$$(+26e) + (-24e) = +2e$$



- اكتسبت ذرة الكلور إلكترونا واحدا:
  - صيغة أيون الكلور هي: Cl^{-}
  - الشحنة الإجمالية غير منعدمة
  - الشحنة الإجمالية تساوي

$$(+17e) + (-18e) = -e$$



خواص المركبات الأيونية

- هذه المركبات تتفكك أو تنقسم إلى أيوناتها عند إذابتها فى الماء أو عند صهرها وبهذا تعمل على توصيل التيار الكهربائى وتوجد هذه المركبات تحت الظروف العادية فى الحالة الصلبة.
- الرابطة الأيونية المميزة لهذه المركبات قوية ولذلك فإن جميع هذه المركبات تمتاز بإرتفاع نقطة غليانها وكذلك نقطة إنصهارها.
- هذه المركبات تذوب فى المذيبات القطبية.

•خواص المركبات الإشتراكية:

- لا توصل التيار الكهربائى.
- معظم المركبات التساهمية إما أن تكون غازات أو سوائل لها درجة غليان منخفضة أو مركبات صلبة ذات درجات إنصهار وغليان منخفضتان.
- المركبات التساهمية مركبات غير قطبية.

الرابطة التناسقية (شبه الأيونية)

- هذا النوع من الإشتراك الإلكترونى هو عبارة عن رابطة تتكون من زوجان من الإلكترونات تقدمهما إحدى الذرات المتفاعلة بينما لا تقدم الذرات الأخرى شيئا، وتسمى طريقة الإتحاد هذه بالإشتراك الإلكترونى الشاذ ويعبر عن الرابطة في هذه الحالة بسهم يتجه من الذرة المقدمة للإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

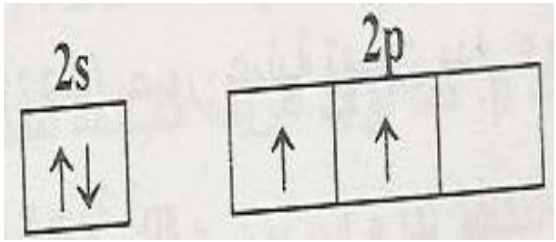
الرابطة الهيدروجينية

- فى حالة إرتباط ذرة الهيدروجين بذرة عنصر آخر له درجة **عالية من السالبية الكهربية**، مثل الأكسجين والنيتروجين والفلور نجد أن هذه المركبات لها ميل إلى التجمع أو الإتحاد مع بعضها ويحدث عن الإلتحام طريق ذرة الهيدروجين التى تعمل كقنطرة وتسمى هذه القنطرة بالرابطة الهيدروجينية. وهذه الرابطة قد توجد **بين جزيئات مركب واحد** وقد تتكون الرابطة الهيدروجينية **بين جزيئات مركب وجزيئات مركب آخر**.

- هناك نظريات تفسر الروابط في متراكبات العناصر الانتقالية ومنها:
- التهجين (Hybridization)
- نظرية الربط التكافؤى Valence Bond Theory (VBT)

مدارات مهجنة من النوع (sp^3)

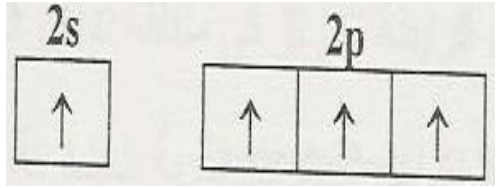
- **التهجين:**
- **أ-الترابط فى الميثان:**



- فمثلا الكربون له التوزيع الإلكتروني (حالة الخمول) هو:
- وعليه نتوقع انه عندما يتفاعل مع الهيدروجين سيعطي جزئ (CH_2) وان الزاوية ستكون (90°) غير أن جزئ (CH_2) غير مستقر وأن أبسط مركب بين الكربون والهيدروجين هو الميثان (CH_4)
- وللحصول على هذه الصيغة الجزيئية وبطريقة رابطة التكافؤ فإننا نحتاج إلى مخطط مداري للكربون يحتوي على أربعة إلكترونات مفردة حتى يؤدي تداخل المدارات إلى تكوين أربع روابط (C - H)

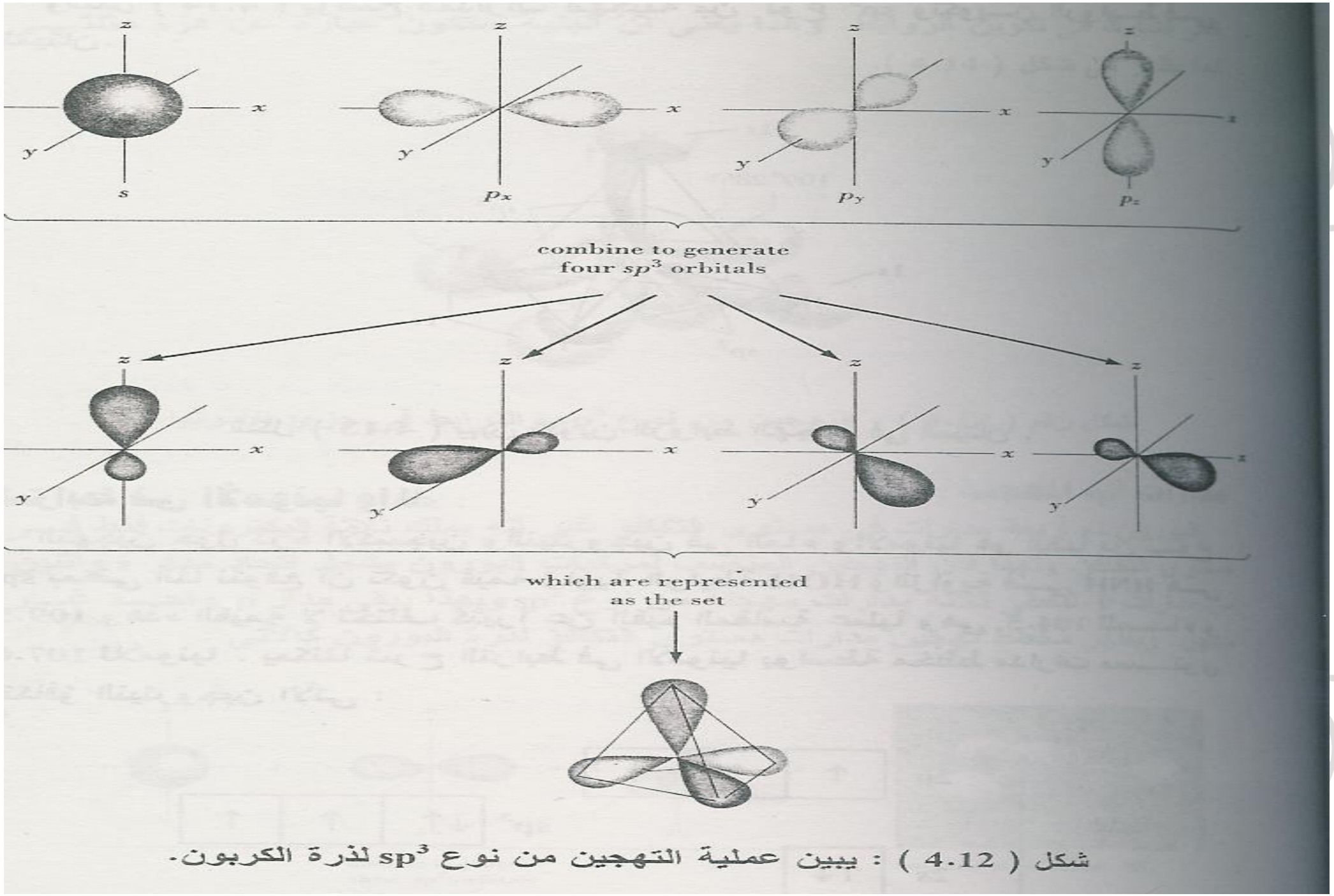
مدارات مهجنة من النوع (sp^3)

- على مثل هذا المخطط تخيل أن أحد الإليكترونات من مدار (2s) في الكربون امتص كمية من الطاقة وارتقى إلى مدار (2p) الفارغ.



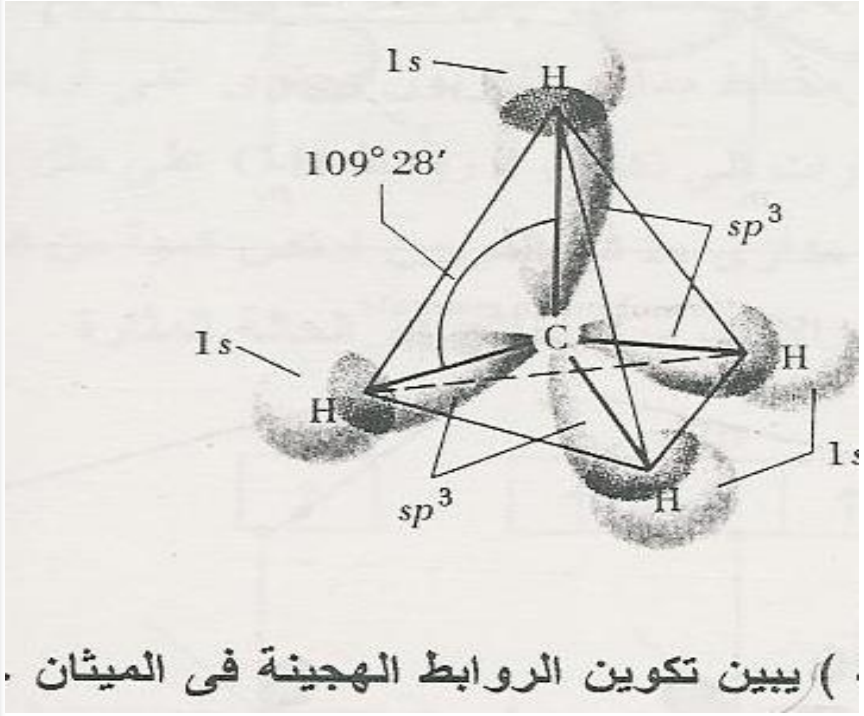
- **التوزيع الاليكتروني الناتج هو الحالة المثارة:**
- التوزيع الاليكتروني في الحالة المثارة لذرة الكربون يقترح أن له ثلاث روابط (C - H) متعامدة تبادليا أما الرابطة الرابعة تكون في أي اتجاه. هذا التصور يتناقض مع القيم المقاسة عمليا فقد وجد عمليا أن زوايا (C - H) الأربعة تساوي (109.28^{o}).
- وهذا يعني أنه حدث تهجين بين مدار (s) وثلاث مدارات من (p) مكونة أربع مدارات متطابقة والتي تتجه إلى زوايا هرم رباعي السطوح وطاقتها وسيطة بين طاقة المدار (s) والمدار (p).
- وهذه العملية الرياضية التي تحل فيها المدارات المستنبطة محل المدارات الذرية البحتة تسمى التهجين والمدارات الناتجة تسمى المدارات الهجينة والشكل يصور عملية تهجين مدار (s) ومدارات (p) لتعطي مجموعة من أربعة مدارات مهجنة من النوع (sp^3) لذرة الكربون.

مدارات مهجنة من النوع (sp^3)



شكل (4.12) : يبين عملية التهجين من نوع sp^3 لذرة الكربون.

مدارات مهجنة من النوع (sp^3)

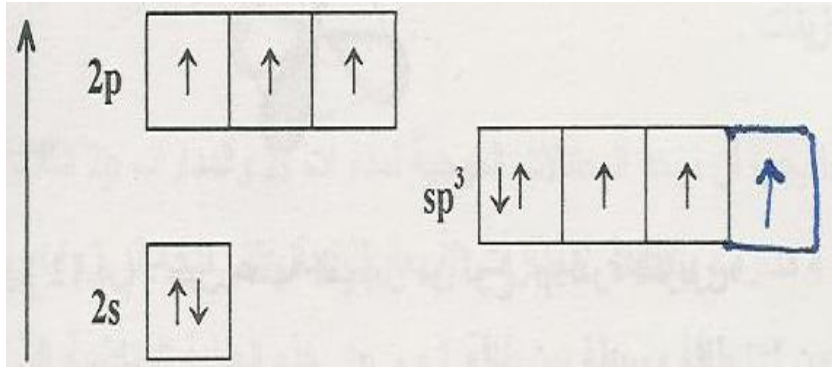


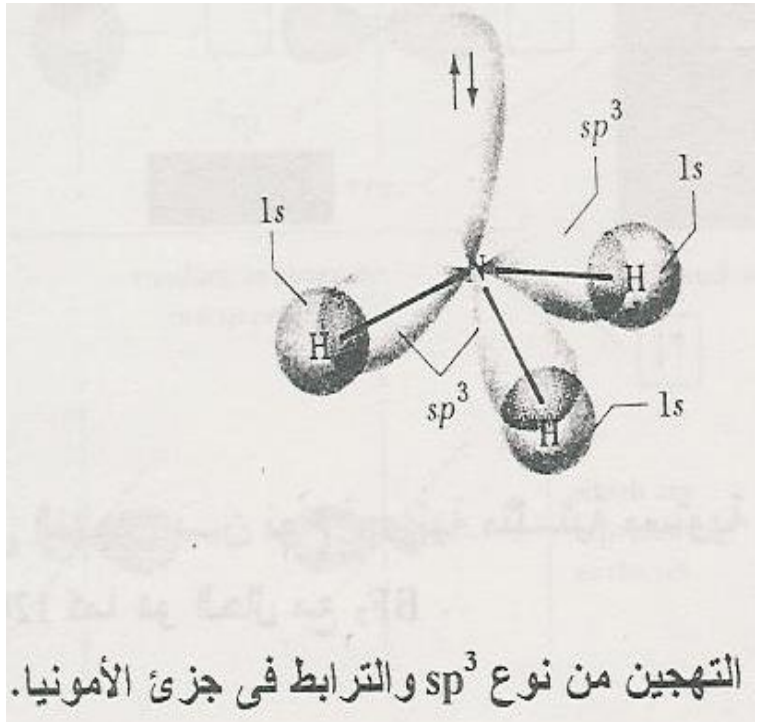
يبين تكوين الروابط الهجينة فى الميثان .

- في عملية التهجين عدد المدارات الهجينة تساوي العد الكلي للمدارات الذرية المتحدة والرموز تشير إلي عدد ونوع المدارات المشتملة. كما توجد طريقة مفيدة لتمثيل عملية التهجين من النوع لمدارات مستوى التكافؤ لذرة الكربون:
- الشكل يوضح المدارات المهجنة من النوع (sp^3) وتكوين الروابط في الميثان.

مدارات مهجنة من النوع (sp^3)

• الترابط في الأمونيا والماء:

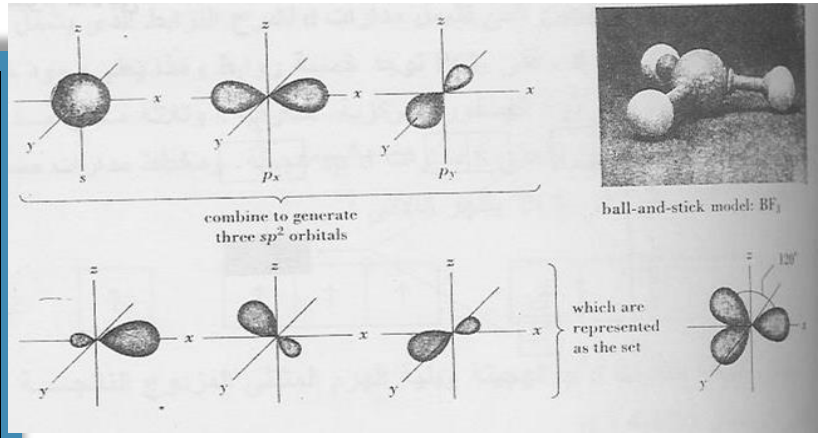


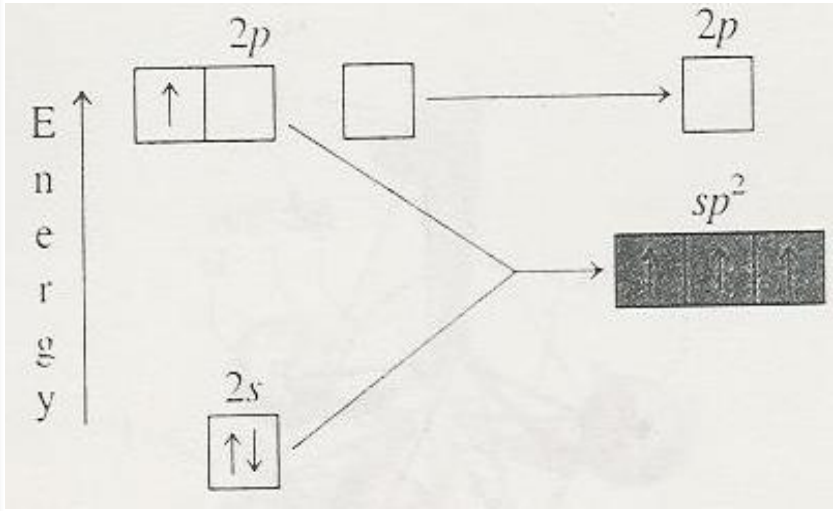


التهجين من نوع sp^3 والترابط فى جزئ الأمونيا.

- التهجين حول ذرة الأكسجين والنيتروجين في الماء والأمونيا هو أيضا من النوع (sp^3) بمعنى أننا نتوقع أن تكون قيمة زاوية الرابطة (HOH) والزاوية في (HNH) هي (109.5^o) وهذه القيمة لا تختلف كثير عن القيم المقاسة عمليا وهي (104.5^o) للماء و (107.0^o) للأمونيا.
- يمكننا شرح الترابط في الأمونيا بواسطة مخطط مدارات مستوى التكافؤ النيتروجين الآتي:
- نلاحظ أحد المدارات المهجنة (sp^3) يحتوي زوج الكتروني غير رابط والمدارات المهجنة الثلاثة الباقية والمحتوية على إليكترونات مفردة هي التي تشارك في تكوين الروابط وهذا يعني أن البنية ستكون عبارة عن هرم رباعي الأوجه كما في الشكل.

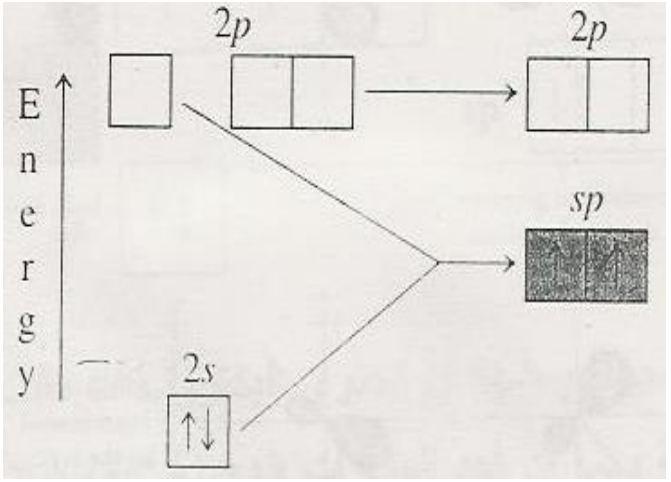
مدارات مهجنة من النوع (sp^2)

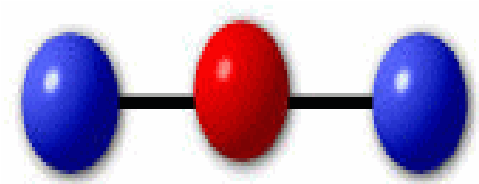


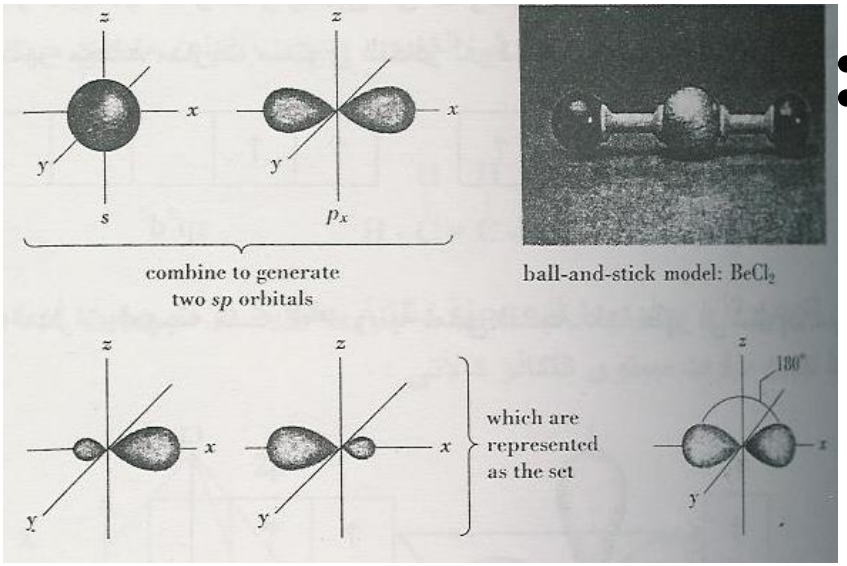


- **الترابط في البورون:**
- **له أربع مدارات في مستوى التكافؤ غير أنه يمتلك ثلاثة إليكترونات فقط في مستوى التكافؤ. ولهذا فإن التهجين المناسب لمركبات البورون يشمل إتحاد مدار (s) ومدارين من (p) ليعطي ثلاث مدارات مهجنة من النوع (sp^2) وبهذا يبقي مدار (p) واحد غير مهجن.**
- **ويظهر مخطط تهجين مدارات مستوى التكافؤ لذرة البورون كالآتي:**
- **ويمكن تمثيل التهجين من النوع (sp^2) لذرة البورون كالآتي:**
- **يعطي التهجين من النوع (sp^2) بنية ثلاثي المستوى بحيث تكن الزوايا بين الروابط (120^o) كما هو الحال في (BF_3).**

التهجين من النوع (sp)

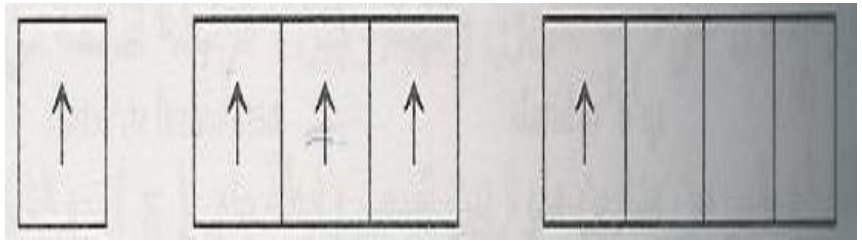


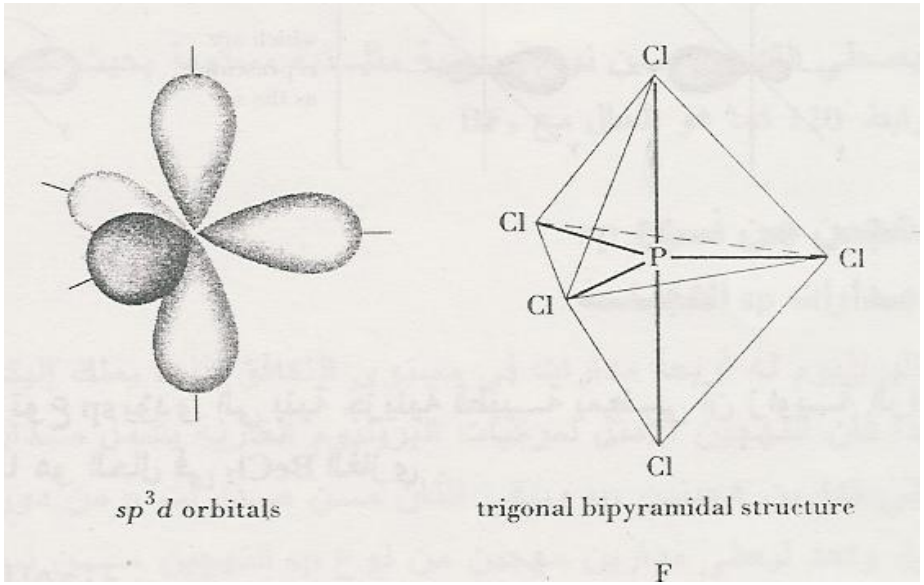




- مدارات (sp) المهجنة:
- البريليوم له أربعة مدارات في مستوى التكافؤ بينما يملك إليكترونين فقط، ولهذا فإن التهجين الأمثل لمركبات البريليوم الغازية يشمل مدار (s) ومدار (p) ليعطي مدارين مهجنة من النوع (sp) ويبقى اثنان من مدارات (p) دون تهجين ويمكن تمثيل ذلك كما في الشكل:
- التهجين من النوع يؤدي إلى بنية خطي بمعنى أن زاوية الرابطة تساوي (180°) كما هوالحال في ($BeCl_2$).

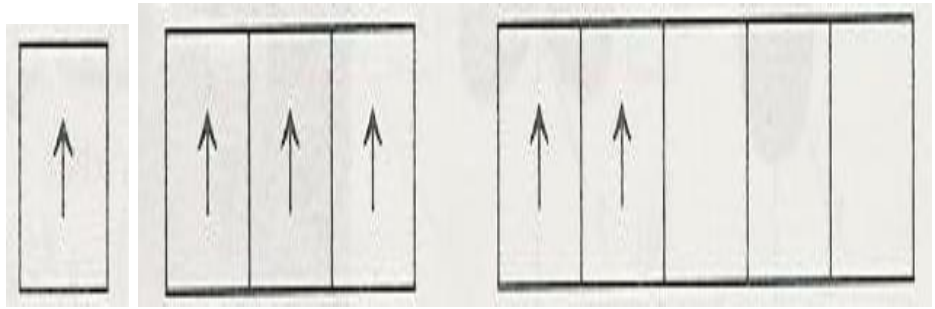
مدارات (d) المهجنة



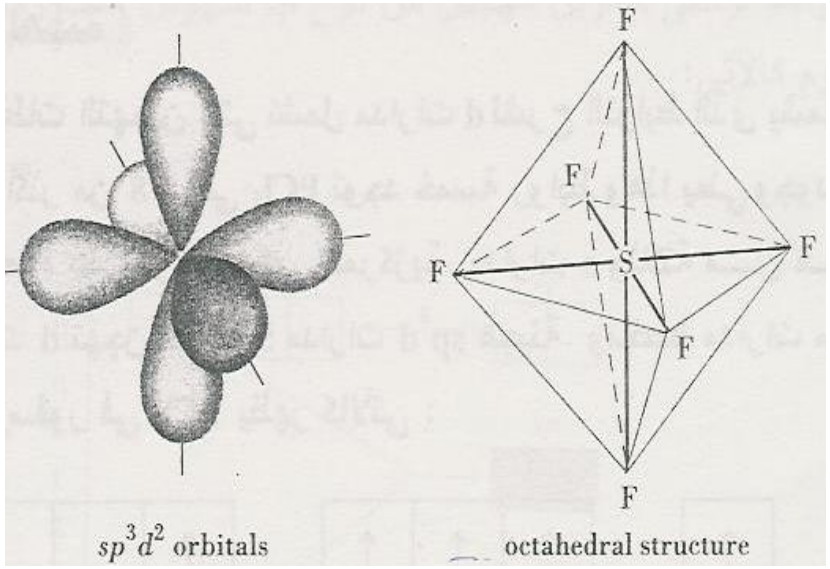


- تستعمل مخططات التهجين التي تشمل مدارات (d) لشرح الترابط الذي يشمل عددا من الإليكترونات أكثر من (8). ففي (PCl_5) توجد خمسة روابط وهذا يعني وجود خمسة مدارات نصف معبأة على ذرة الفوسفور المركزية.
- يتم التهجين مدار من (s) وثلاثة مدارات من (p) وواحد من مدارات (d) لتعطي خمسة مدارات مهجنة من النوع (sp^3d). ومخطط مدارات مستوى التكافؤ لذرة الفوسفور في (PCl_5) يظهر كالآتي:
- التهجين من النوع (sp^3d) له البنية ثنائي الهرم المثلثي أو الهرم المثلثي المزدوج كما في الصورة:

مدارات (d) المهجنة



- لشرح الترابط في (SF_6) تحتاج لستة مدارات نصف معبأة على ذرة الكبريت حيث يتم التهجين بين مدار (s) وثلاث مدارات (p) اثنين من مدار (d) يعطي ستة مدارات مهجنة من النوع (sp^3d^2) ويظهر مخطط مدارات مستوى التكافؤ لذرة الكبريت في (SF_6) كالآتي:

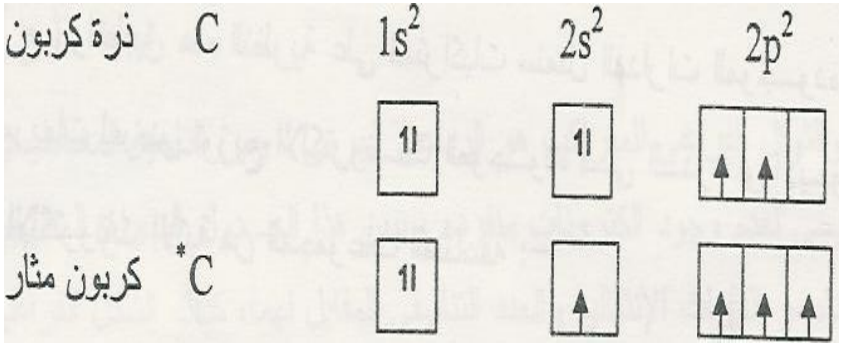


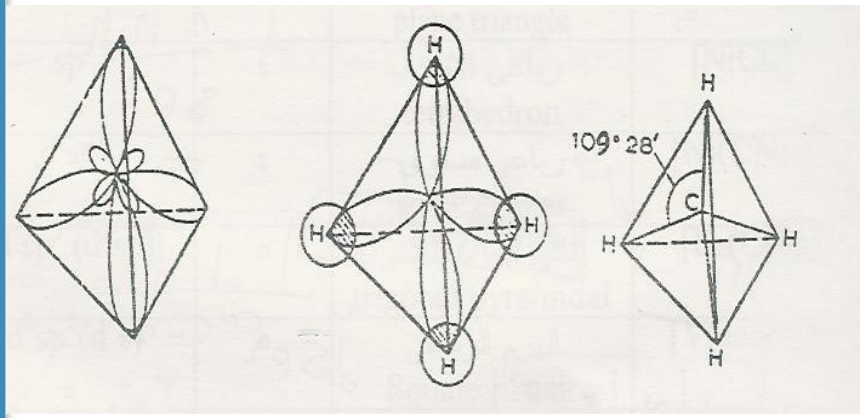
- كما أن المدارات المهجنة الستة من النوع (sp^3d^2) لها البنية ثماني الأوجه كما في الشكل:

- يبين هذا الجدول أنواع التهجين المختلفة في عناصر الفلزات الانتقالية والعدد التناسقي المقابل لهما، والشكل الفراغي للمتراكبات:

التهجين	عدد التناسق	الشكل الفراغى	مثال
sp	٢	خطى linear	$HgCl_2$
sp^2	٣	ثلاثى مستوى plane triangle	BCl_3
sp^3	٤	رباعى الاوجه tetrahedron	$[NiCl_4]^{2-}$
$d\,sp^2$	٤	رباعى مستوى squar planar	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
$d\,sp^3$ (d^3sp)	٥	ثنائى الهرم الثلاثى trigonal pyramidal	$[Fe(CO)_5]$
$d^2sp^2(d^4s)$	٥	الهرم الرباعى Square planar	$[V(acac)_5]_{3-}$
$d^2sp^3(sp^3d^2)$	٦	ثمانى الاوجه octahedron	$[Fe(Cn)_6]^{3-}$

نظرية الربط التكافؤي Valence Bond Theory (V B T)

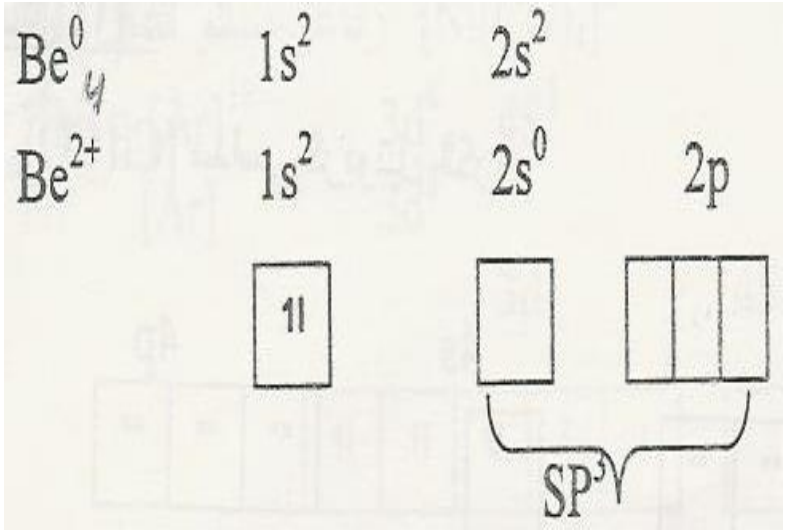




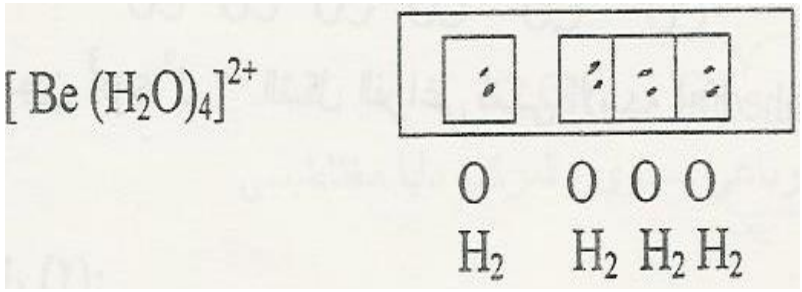
- فسوف نقوم بتطبيق هذه النظرية على المركبات البسيطة مثل جزئ الماء وجزئ الأمونيا والميثان وغيرها ، ففي (CH_4) مثلا تقوم ذرة الكربون بتكوين أربعة مدارات مهجنة من النوع (sp^3) كما يلي:
- الترتيب الإلكتروني للكربون:
- تتحد الثلاث مدارات لتحت الغلاف (2p) مع المدار (2s) وتتهجن لتعطي أربعة مدارات متساوية في الطاقة ومتماثلة في الشكل الهندسي كل منها يسمى (sp^3) تأخذ في الفراغ شكلا رباعيا هرميا.
- كل مدار من هذه المدارات الجديدة يحتوي على إلكترون واحد يمكنه الإتحاد مع إلكترون من المدار (1s) كذرة الهيدروجين لتكوين رابطة تساهمية.

نظرية الربط التكافؤي Valence Bond Theory (V B T)

- أي أن هذه النظرية تعتمد أساساً على تهجين المدارات الذرية للذرة أو الأيون المركزي لتطبيق هذه النظرية على متراكبات العناصر الانتقالية أفترض باولنج الفروض التالية:
- ذرة العنصر المركزي (العنصر الانتقالي أو أيونه عبارة عن حمض): يمكنه تكوين مدارات مهجنة فارغة من الالكترونات تستقبل فيه أزواج الالكترونات من المجموعات التناسقية بمعنى آخر يمكن القول أنه ستتكون روابط (σ) بالتداخل الاوربيتالي بين المدرات الفارغة المهجنة للذرة المركزية وبين مدارات المجموعات التناسقية والمحتوية على زوج من الإليكترونات بذلك تتكون روابط تناسقية.
- الذرة المعطية أو المجموعة المعطية عبارة عن قاعد: يجب أن تحتوي ذرة يوجد فيها على الأقل زوج من الإلكترونات.
- بالإضافة إلى تكوين روابط (σ) هناك إمكانية لتكوين روابط (π) على أن تتوفر مدارات ذرية تحتوي على الإلكترونات منفردة في الذرة المركزية تتداخل مع المدارات الخالية للذرة المعطية.



- في حالة المتراكب $[Be(H_2O)_4]^{2+}$
- أو يتم وضع المدارات المهجنة والتي ستستقبل الاليكترونات في مستطيل.



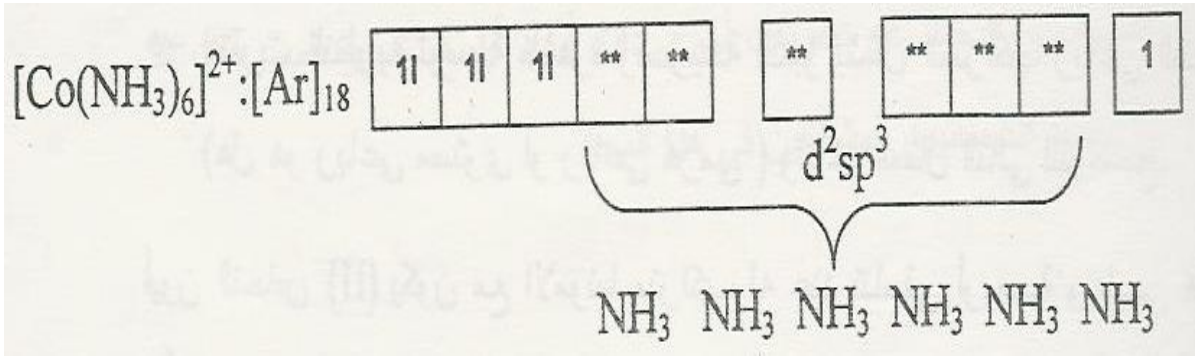
- التهجين (sp^3) والشكل الفراغي هو الهرم الرباعي ومن الناحية المغناطيسية هو دايامغناطيسي لعدم وجود اليكترونات منفردة.

- يبين هذا الجدول أنواع التهجين المختلفة في عناصر الفلزات الانتقالية والعدد التناسقي المقابل لهما ، كذلك الشكل الفراغي المتكون للمتراكبات:

مثال	الشكل الفراغي	عدد التناسق	التهجين
$HgCl_2$	خطي	2	sp
BCl_3	ثلاثي المستوى	3	sp^2
$[NiCl_2]^{2-}$	رباعي الأوجه	4	sp^3
$[Ni(CN)_2]^{2-}$	رباعي المستوى	4	$d\ sp^2$
$[Fe(CO)_5]$	ثنائي الهرم الثلاثي	5	$d\ sp^3$ (d^3sp^3)
$[V(acac)_5]^{3-}$	الهرم الرباعي	5	$d^2sp^2(d^4s)$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	ثماني الأوجه	6	$d^2sp^3(sp^3d^2)$

- تعطينا هذه النظرية في بعض الحالات تفسيرا جيدا لزيادة استقرار حالة تأكسد معينة لأيون فلزي عندما يكون في حالة متراكب، فمثلا أملاح الكوبلت (III) البسيطة غير مستقرة نظرا لكونها عوامل مؤكسدة قوية بينما تعتبر معقدات الكوبلت (III) ذات استقرار ملحوظ وعلى العكس نجد أن أملاح الكوبلت (π) البسيطة مستقرة جدا بينما معقداتها تتأكسد بسهولة إلى الكوبلت (III) ويمكن تفسير ذلك عند تطبيق النظرية على متراكب (Co^{2+}) مع الأمونيا:
- الأيون ذات صفة بارامغناطيسية لوجود إليكترون منفرد الشكل ثماني الأوجه نلاحظ في هذا الترتيب انتقال الإليكترون من تحت الغلاف (3d) إلى (5s) ذي الطاقة العالية وهذا يعني سهولة انتزاع هذا الإليكترون من المعقد وبالتالي أكسدة المتراكب من (Co^{2+}) إلى (Co^{3+}) وخصوصا في حالة المجموعات التناسقية القوية (CN).

$$[Co(CN)_6]^{4-} \xrightarrow{-e} [Co(CN)_6]^{3-}$$



• عيوب هذه النظرية في النقاط الآتية:

1) افترضت النظرية أن المدارات التي تحت الغلاف (3d) كلها لها الاختلاف الكبير في طاقتهما.

2) لم تعطي تفسيرنفس الطاقة في المتراكبات وهذا غير صحيح.

3) استخدمت النظرية المدارات (3d)، (4d) في تكوين الروابط على الرغم من ا للطيف الإليكتروني للمتراكبات.

4) لم تعطي تفسيرا واضحا ووافيا للقياسات المغناطيسية.

عيوب نظرية الربط التكافؤي

6- افتقرت النظرية لوسيلة ظاهرة وصريحة للتنبؤ بشكل المتراكب رباعي التناسق (هل هو هرم رباعي الأوجه أومربع مستوي) "ولماذا يحدث ازدواج أو لا يحدث ازدواج في المدار (d)".

7- فشلت النظرية في توضيح السبب في عدم تكوين شكل ثماني السطوح منتظم في حالة متراكبات النحاس (π).

8- لم تعالج النظرية الحالة المثارة للمركبات، وهى من أهم الظواهر التي تستحق المعالجة في مركبات العناصر الانتقالية كل ذلك جعل من الضروري البحث عن نظريات أخرى تستطيع تفسير ذلك.

المراجع

- مذكرة القسم.

THANKS FOR
YOUR
ATTENTION