الفصل الثالث

الروابط و البنى الكيميائية

إن دراسة خواص الجزيئات والمواد المركبة تعتمد على معرفة خواص ووظيفة الذرات والجزيئات المكونة لها وذلك من خلال دراسة الترابط الكيميائي والفيزيائي بين هذه الذرات والجزيئات ودراسة الخواص الكيميائية والفيزيائية لهذه المكونات.

٣-١- البنية الذرية

أثارت ظاهرة الطيف الذري اهتمام العلماء و عكفوا على دراستها وكان من المنطقي أن يعتقدوا أن سبب اختلاف الأطياف الذرية للعناصر مرده إلى تركيب ذراتها وتوزيع إلكتروناتها حول النواة .

٣-١-١- الطيف الذري

هو ذلك الطيف المرئي الذي يصدر عند عودة إلكترونات ذرات عنصر متهيجة في الحالة الغازية من مستويات طاقة عالية إلى مستويات طاقة أدنى منها .

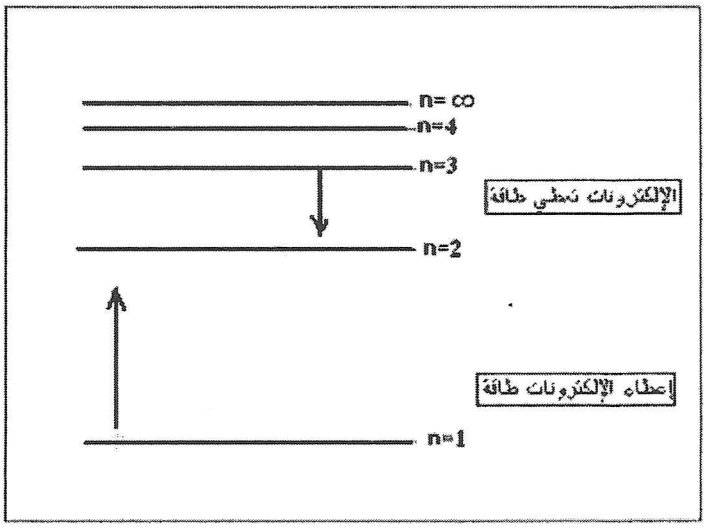
لقد كان الطيف الذري هو المفتاح الذي أمكن بواسطته حل لغز التركيب الإلكتروني للذرة ،وبعبارة أخرى توزع إلكترونات الذرة على مستويات الطاقة . فمن دراسة خطوط الطيف الذري للعنصر أمكن تحديد بنيته .

بدأ العلماء -كما هو متوقع- بدراسة الطيف الذري لعنصر الهيدروجين لأنها الذرة الأخف و الأبسط . وكان من المؤكد أن طيفها أبسط الأطياف وكذلك بنيتها . وتابع العلماء دراستهم للأطياف الذرية لمختلف العناصر بعد ذلك .

لقد تبين أنّ طاقة الإلكترون تتحدد ببعد المستوى الذي يحتله عن النواة ، و تكون الذرة مستقرة إذا كانت إلكتروناتها موزعة بالترتيب على المدارات ذات المستوى الأقل .

ففي ذرة الهيدروجين المكونة من بروتون واحد وإلكترون واحد ، يكون الإلكترون في حالة الاستقرار عندما يكون موجوداً في مستوى الطاقة الأول ، و لكن إذا امتصت هذه الذرة طاقة تزداد طاقة الإلكترون وينتقل إلى مستوى أعلى قد يكون الثاني أو الثالث أو الرابع... الخ. نسمي الذرة في هذه الحالة باسم الذرة المتهيجة .انظر الشكل (1-3) .

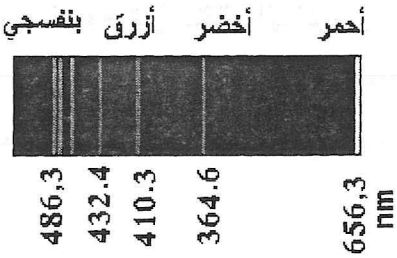
هذا ويجب أن نذكر أنّ الذرات قد تتهيج إجبارياً إذا سقط عليها ضوء، أو تأثرت بطاقة كهربائية أو غيرها من أشكال الطاقة ، كما قد يهيجها العلماء لأغراض الدراسات والأبحاث التي تقود للاكتشافات والاختراعات . ومن الأمثلة المعروفة في هذا المجال ظاهرة الفسفرة التي تنتج عن عنصر الفوسفور عندما يتعرض لضوء عادي.



الشكل (1-3)حركة الإلكترونات بين مستويات الطاقة.

٣-١-٢- تفسير الطيف الذري

عندما تتعرض ذرات العنصر وهو في الحالة الغازية إلى طاقة تؤدي إلى تهيجها ، فإن إلكتروناتها الخفيفة والسريعة تتأثر بهذه الطاقة وتنتقل إلى مستويات ذات طاقة أعلى، انظر الشكل السابق.إن وضع الذرة المتهيجة هووضع غير مستقر،وهو وضع محكوم عليه بعدم الاستمرار، لذلك تحاول الذرة أن تعود لوضعها الطبيعي أي أن الإلكترون (أو الإلكترونات) تعود إلى مستوياتها الأقل طاقة و بذلك تفقد مقادير مختلفة من الطاقة تظهر على شكل موجات ضوئية . إن المناطق المعتمة في الطيف الخطي للعنصر تمثل أطوال موجات لم يصدرها العنصر. الشكل(2-3).



الشكل (2-3) :الطيف الذري بشكلٍ عام.

لقد أثار الطيف الذري المتقطع للهيدروجين (و العناصر الأخرى التي درست أطيافها) تساؤلا متوقعاً هو: لماذا يكون الطيف متقطعاً ؟وقد جاء الجواب من العالم بلانك الذي قال بأن الضوء هو ذو طبيعة موجية ومادية في وقت واحد . إذن فالضوء ينبعث على شكل وحدات مادية تسمى الواحدة منها فوتون . ولكل فوتون كمية محددة من الطاقة تتناسب مع تردده .

وضع بلانك معادلة الطاقة للفوتون على الشكل التالي :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon \qquad (3\text{-}1)$$

حيث : h- ثابت بلانك. υ- تواتر الإشعاع الصادر أوالممتص.

وقد اكتشف بلانك الثابت تجريبياً و قيمته هي 6.63×10^{-34} جول . ث ، أما التردد فوحدته هرتز (موجة / ثانية) .

٣-١-٣- نظرية بور لذرة الهيدروجين

استطـــاع العالـــم بـــور تفسير طيـــف ذرة الهيـــدروجين وحســـاب طاقـــة الإلكترون فيها وذلك اعتماداً على أفكار بلانك و انشتاين . وهـــذا هـــو ملخص نظرية بور على شكل نقاط :

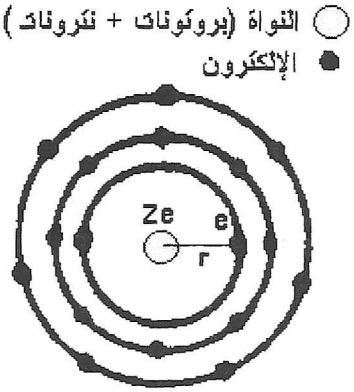
١-يدور إلكترون ذرة الهيدروجين حول النواة في مجموعة محددة من المدارات الدائرية (مستويات الطاقة) و يمكن التعبير عنها بالأرقام ١ ، ٢ ، ٣ ....الخ من الأقرب إلى الأبعد عن النواة .

٢-لا يشع الإلكترون ضوءاً (طاقة) ولا يمتصها ما دام يحتل نفس المدار ولا يغيره . (أي أن طاقة الإلكترون تبقى ثابتة إن لم يغير مداره).

٣-يؤدي امتصاص الذرة للطاقة إلى انتقال الإلكترون من مداره إلى مدار آخر ذي طاقة أكبر ،أما إذا عاد الإلكترون من مدار ذي طاقة أعلى E_2 إلى مدار ذي طاقة أخفض E_1 فإنَّه يصدر طيفاً (طاقة ، إشعاع) يتعين تواتره مـــن العلاقة:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon$$

إن مجمل الفرضيات السابقة يقـــود إلى وضع تصور بسيط لبنية الذرة الشكل (3-3).



الشكل (3-3): الشكل المبسط لذرة بور.

حقق نموذج بور نجاحات أهمها تفسير الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين والشوارد المماثلة وتعيين توترات خطوطها الطيفية .ورغم النجاحات التي حققها نموذج بور حول بنية الذرة إلا أن هذا النموذج واجهه بعض الانتقادات منها:
عجزه عـــن دراسة طيوف الذرات متعـــددة الإلكترونات حيث اقتصرت علـــى دراسة طيوف ذرة الهيدروجين وبعض الذرات الخفيفة .

٣-١-٤- طاقة الإلكترون على مداره

لقد استطاع بور وضع معادلة رياضية حسب بواسطتها طاقة الإلكترون في كل مستوى من هذه المستويات .وقال إن طاقة الإلكترون في سوية ما تعطى بالعلاقة التالية :

$$E = -\frac{2\Pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \qquad (3\text{-}2)$$

وبفرض أن:

$$A = \frac{2\Pi^2 m Z^2 e^4}{h^2}$$

نجد :

$$E = -\frac{A}{n^2}$$

حيث : n – عدد صحيح يدعى العدد الكوانتي الرئيسي ، وهو يمكن أن يكـــون ١ ، ٢ ، ٣ ، ... الخ ، ويمثل رقم المستوى (المدار) الذي يحتله الإلكترون ، أما A فثابت قيمته هي $A = 2{,}18 \times 10^{-18}$ جول .
و بناءً عليه يمكن إلى حد ما اعتبار العدد الكوانتي (n) مقياساً لطاقة الإلكترون فالإلكترون فـــي الطبقة الإلكترونية الأولى (n =1) يتميز بأعظم ثبات وعندما تزداد n تتزايد طاقة الإلكترون وصولاً للصفر مـــن أجل ($n = \infty$) . وبكلمة أخرى يمكن القول :

- إن طاقة المدار تزداد بزيادة العدد الكوانتي الرئيسي (n)،أي أن المدار (n=2) تكون له طاقة أعلى من المدار (n=1).

- تدل الإشارة السالبة علـــى أنه يجب بذل عمل لتحريك الإلكترون بعيداً عن البروتون .
- عندما يكون العدد الكوانتي الرئيسي(n =1) يعرف هذا المستوى بالحالة المستقرة أو الحـــالة العادية لذرة الهيدروجين أما بقية مستويات الطاقة فتعرف بالحالة المهيجة.

٣-١-٥- الأعداد الكوانتية

لقد وجد شرودنغر أن طاقة ذرة الهيدروجين تكون مكممة(أي تتألف من وحدات أو كميات منفصلة كل منها يدعى كوانتم أو كم و في حالة الضوء يدعى الكوانتم بالفوتون). و بيّن أن كل ما نعرفه عن الإلكترون هو احتمال وجوده في نقطة معينة فـــي لحظة معينة و هـــذا مخالف لنظرية بور التي تنص علـــى أن الإلكترون يتبع مساراً محدداً ومعيناً أثناء حركته حول النواة . وقال أن المعادلة التي تصف الحركة الموجية للإلكترون في الذرة هي من الشكل :

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

حيث:

ψ - تابع موجي يمثل حركة الإلكترون في الذرة .

$$\nabla^2 = \frac{\partial 2}{\partial x 2} + \frac{\partial 2}{\partial Y 2} + \frac{\partial 2}{\partial Z 2}$$

E ، U - الطاقة الكلية والكامنة للإلكترون في الذرة .

m- كتلة الإلكترون.

تتحدد مستويات الطاقة لأي ذرة بأربعة أعداد كوانتية وهـــي نتيجة لحل معادلة شرودنغر ، يرمز لهذه الأعداد بـــالأحرف التاليـــة : n , l , m , s تتعلق هذه الأعداد ببعضها كما سنرى لاحقاً.

n – يسمى العدد الكوانتي الرئيسي :

وهويعطي عدد المدارات الرئيسية وبالتالي يحدد حجم الذرة ،ويأخذ القيم الصحيحة الموجبة : $n = 1,2,3,..... \rangle 0$.

تُمثل سويات الطاقة الرئيسية بأحرف كما يلي:

n =1	n=2	n=3	n=4	.....
الطبقة K	L	M	N	.....

كذلك فإن n^2 يعبر عـن العدد الكلي للمدارات فـي كل طبقة إلكترونية فالطبقة الإلكترونية الأولى K تحـوي مداراً واحداً S والطبقة الثانية L تحوي أربعة مدارات (مدار S و ثلاثة مدارات P) والطبقة الثالثة M تحـوي تسعة مدارات (مدار واحد S وثلاثة مدارات P و خمسة مدارات d) .

l – العدد الكوانتي الثانوي:

يحدد العدد الكوانتي الثانوي l عدد وشكل الطبقات الثانوية (المدارت الثانوية) في كل طبقة رئيسية.ويأخذ أي قيمة صحيحة تبتدئ من الصفر وتنتهي عند $(l = n-1)$.أي: $l : o \to n-1$.

القيمة العددية للعدد الكوانتي الثانوي: $l = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4\ ,.....$

اسم المدار بالرموز: $s\ \ p\ \ d\ \ f\ \ g\ \ ,.....$

m –العدد الكوانتي المغناطيسي :

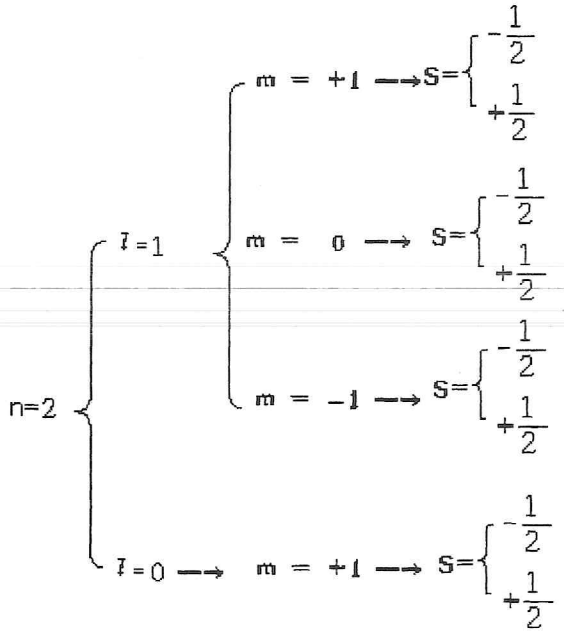
يحدد هذا العدد الاتجاهات التي يمكن أن يأخذها المدار عند وقوعه فـي حقـل مغناطيسي خارجي ، و يساعد علـى التمييز بين الإلكترونات التي تحتل المدارات المتماثلة الشكل ، ويأخذ العدد m القيم المحصورة بين($-l$ و $+l$) بما فيها الصفر أي يأخذ $(2l+1)$ قيمة . فمن أجل $(l=1)$ فإنه يمكن لـ m أن تأخـذ ثلاث قيم هي $m = -1,0,+1$ توافق ثلاثة مدارات هـي P_X, P_y, P_Z سنوضحها لاحقاً.

S- اللف الذاتي للإلكترون(سبين الإلكترون) :

وهـو يعني أن الإلكترون قادر علـى الدوران حول محوره إلى جانب دورانه حول النواة وهـو ما نسميه اللف الذاتي للإلكترون ، وكل قيمـة لـ m تقابل قيمتين للعدد الكوانتي السبيني $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ أي أن S لا يأخـذ سـوى قيمتين $\left(S=\pm\frac{1}{2}\right)$ و تتوافق هاتان القيمتان مع اتجاهين دورانيين متعاكسـين للإلكترون حول محوره.

مثال:

حدد مستويات الطاقة الممكنة لإلكترون له عدد كوانتي رئيسي n=2 .



ملاحظة: يرمز للمدارات عادة برموز ، تعطي هـذه الرموز قيم n و l حيث يشار إلى قيم l المختلفة بأحرف بدلاً من استخدام الأعداد .

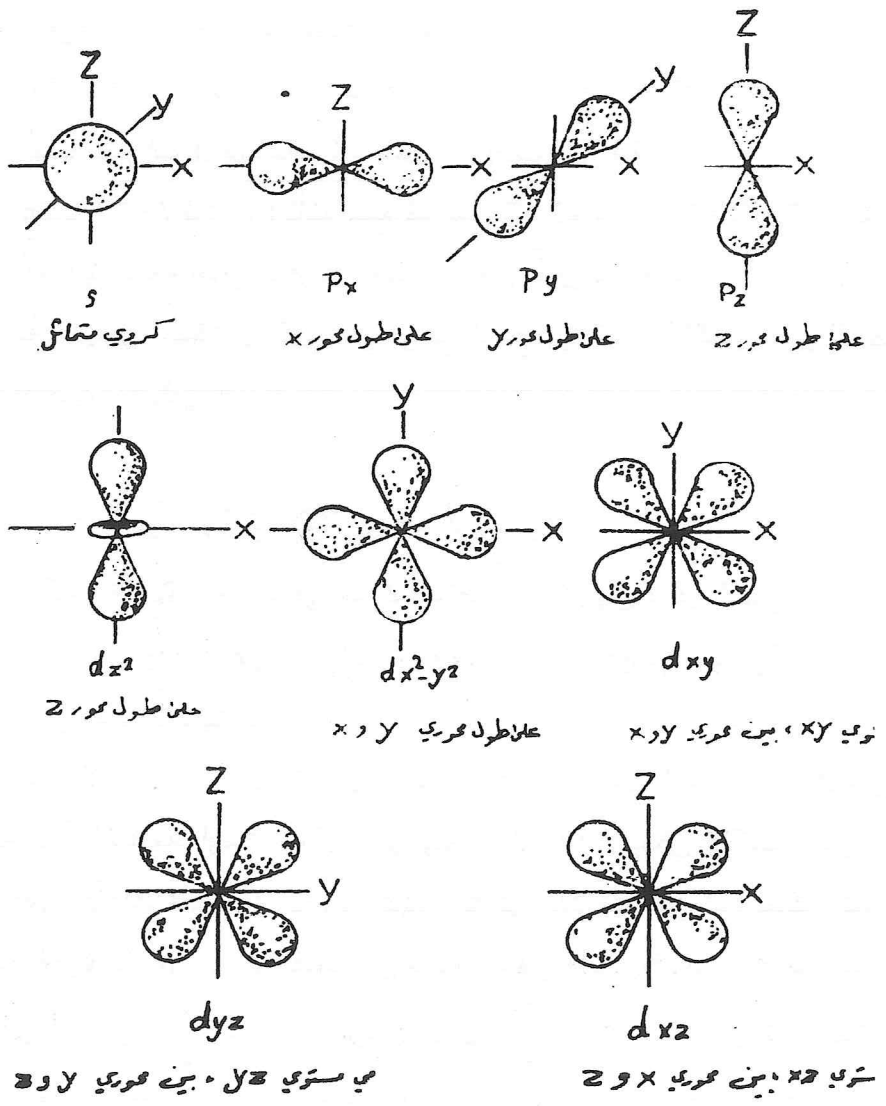
مثال :

3d يدل الرقم 3 أن العدد الكوانتي الرئيسي n=3 .

d يعني أن العدد الكوانتي الثانوي $l=2$ لأن العدد 2 يقابل الرمز d .

٣-١-٦-أشكال المدارات الذرية وعددها

إن أشكال المدارات الذرية هـــي تمثيل تصويري للحل الحسابي لمعادلة شرودينغر ، وهي لا تمثل الحقيقة ، ولكنها محاولة للفهم . انظر الشكل (3-4) .



الشكل (3-4) أشكال المدارات الذرية.

ذكرنا إن الذي يحدد شكل هـذه المدارات الثانوية هو العـدد الكـوانتي الثانوي l حيث يختلف شكل المدار حسب قيمة l .

-فعندما تكون $l=0 \Rightarrow m=0$ فإن المدار يسمى S وهو مدار كروي .

-وعندما $l=1$ فإن المدار يسمى p وبما أن m تأخذ القيم $+1, 0, -1$ فلدينا ثلاثة مدارات لكل منها شكل الساعة الرملية .

-وعندما $l=2$ فإن m تأخذ خمس قيم هي $+2,+1, 0, -1, -2$ و هذا يعني أنه لدينا خمسة مدارات d مختلفة ، لها شكل الوريقات الأربعة.

-أما عندما $l=3$ فأن m تأخذ سبع قيم هي $+3,+2,+1, 0, -1, -2, -3$ و هذا يعني أنه لدينا سبعة مدارات فرعية مختلفة وهي مدارات معقدة.

ملاحظة: الجدير بالذكر أن كل مدار فرعي أو حجيرة تتسع لإلكترونين فقط على أن يكونا مختلفي السبين .

٣-١-٧- كيفية توزع الإلكترونات في الذرات

تتوزع الإلكترونات في الذرات متعددة الإلكترون ، أي التي تحوي ثلاثة إلكترونات وأكثر على مدارات تشبه مدارات ذرة الهيدروجين وذلك وفقاً للقواعد والمبادئ التالية :

١- تبدأ الإلكترونات بملء أخفض سوية طاقة ، ثم تنتقل إلى السوية الأعلى محققة مبدأ الاستبعاد أومبدأ باولي الذي ينص على أنه لا يمكن لإلكترونين أن يملكا نفس الأعداد الكوانتية الأربعة فإذا وجد في مدارما إلكترونان يملكان نفس الأعداد الكوانتية n , l , m فيجب أن يختلفا باللف الذاتي S ويدوران بلف ذاتي متعاكس،أي يكون $S=+\frac{1}{2}$ للإلكترون الأول و $S=-\frac{1}{2}$ للإلكترون الثاني.فمثلاً عندما يكون n=1 يوجد مدار واحد 1S يمكن أن يتسع لإلكترونين متعاكسين في السبين ولكن عندما يكون n=2 يوجد مدار واحد 2S يتسع لإلكترونين وثلاثة مدارات 2Px , 2Py , 2Pz يتسع كل منهما لإلكترونين متعاكسين في اللف الذاتي وبذلك تتسع مجموعة المدارات من أجل n=2 لثمانية إلكترونات ...الخ.

٢- يحتوي مستوى الطاقة K أي $n=1$ على مدار فرعي واحد هو المدار $1S$ ، في حين يحتوي مستوى الطاقة L أي $n=2$ علـــى مدار فرعي $2S$ و ثلاثة مدارات فرعية $2P$ متساوية في الطاقة $E_{2P_X}=E_{2P_Y}=E_{2P_Z}$ ، بينما يحتوي مستوى الطاقة M أي $n=3$ على مدار فرعي $3S$ و ثلاثة مدارات فرعية $3P$ متساوية في الطاقة وخمسة مدارات فرعية $3d$ متساوية في الطاقة ...وهكذا.

٣- تحدد طاقة المدار فـــي حال غياب الحقـــل المغناطيسي الخارجي بواســـطة العددين الكوانتيين n و l فقط ولأجل ذلك فإن جميع المدارات الفرعية التي لها نفس الأعداد الكوانتية n و l سوف يكون لها نفس الطاقة .

فمثلاً المدار $2p$ يكون فيه n=2 و $l=1$ وسوف تكون طاقة المدارات الفرعية $2p_x, 2p\ 2p_z$ متساوية .

٤- يكـــون المدار أكثر ثباتاً واستقراراً (أي له مستوى طاقة أقل) عندما يكون مجموع قيم $(n+l)$ أقل ما يمكن . فمثلاً في المدار الفرعي $4S$ تكون قيمة $n=4$ وقيمة $l=0$ وبالتالي $(n+l=4+0=4)$ إن هذا المدار هو أكثر ثباتاً واستقراراً وأقل طاقة من المدار الفرعي $3d$ لأن هذا المدار فيه $n=3$ و $l=2$ وبالتالي $(n+l=3+2=5)$.

٥- عندما يكون لدينا مداران لهما قيمة $(n+l)$ نفسها فإن المـــدار الأكثر ثباتاً و استقراراً هو المدار الذي له أقل قيمة للعدد الكوانتي الرئيسي n . مثال :

إن المداران $3P$ و $4S$ فيهما $(n+l=4)$ ، فيكون المدار الأكثر ثباتاً واستقراراً هو المدار الذي له قيمة أقل لـــ n .

٦- قاعدة هوند:

تنص هذه القاعدة على أن الإلكترونات لا تتزاوج إلا إذا كانت مضطرة أي أنه عندما يوجد أكثر مـــن مدار في السوية الفرعية فإن الملء يتـــم بترتيب معين يتوضع وفقه إلكترون واحد في كل مدار ، ثم تعود هذه المدارات ليمتلـــئ كل منها بإلكترونين . يمكن ملاحظة هذا الشيء بالنسبة للمدارات f , d , p .

٧-إن كل سوية طاقة تصف العدد الكوانتي الرئيسي n وتملك n^2 مداراً فرعياً،

و الذي يمكنه أن يستوعب بشكل أعظمي إلكتروناً . فمثلاً تستوعب سوية الطاقة الثالثة $(n^2 = 3^2 = 9)$ مداراً فرعياً و $(2 \times 9 = 18)$ إلكتروناً.

٨- تكتب عادة البنية الإلكترونية بالشكل التالي : nl^x

حيث يرمز n إلى العدد الكوانتي الرئيسي الذي يبين سوية الطاقة الرئيسية التي يوجد عليها الإلكترون ، في حين يرمز l إلى العدد الكوانتي الثانوي الذي يبين سوية الطاقة الفرعية ،ويوضع عادة بدل الرقم الرمز f, d, p, s الذي يشير إلى السوية الفرعية المعطاة ، أما x فيدل على عدد الإلكترونات الموجودة على السوية الفرعية المدروسة.

وفيما يلي ترتيب السويات الطاقية (أو المدارات الإلكترونية مرتبة حسب تزايد طاقاتها) كما تعطيها معادلة شرودينغر:

1S , 2S , 2P, 3S, 3P ,4S , 3d , 4p ,5S , 4d , 5p , 6S , 4F , 5d , 6p, ...

يشغل إلكترون ذرة الهيدروجين في الحالة الطبيعة المدار 1S ونكتب $H:[1S^1]$ ، أما في الهيليوم والذي يحوي إلكترونين فيكتب بالشكل $He:[1S^2 .2S^1]$ ، وتوزع الإلكترونات الثلاث في الليتيوم بالشكل $Li:[1S^2, 2S^1]$ وذرة البريليوم $Be:[1S^2, 2S^2]$.

وتمتلئ المدارات 2P اعتباراً من البور ذي التركيب $B:[1S^2,2S^2,2P^1]$ وصولاً للنيون والذي يملك التركيب الإلكتروني $Ne:[1S^2, 2S^2 , 2P^6]$.

ونكتب الترتيب الإلكتروني لكل من الصوديوم والمغنيزيوم والألمنيوم وصولاً للأرغون بالشكل :

$Na:[Ne]3S^1$

$Mg:[Ne]3S^2$

$Al:[Ne]3S^2\,2P^1$

$Ar:[Ne]S^2\,3P^6$

و للبوتاسيوم والكالسيوم تركيب إلكتروني:

$K:[Ar]4S^1$

$Ca:[Ar]4S^2$

$Kr:[Ar]4S^2 3d^{10}4p^6$

بناءً على التوزيع الإلكتروني السابق يمكـــن ملاحظة التشابه الكيميائي بين العناصر المختلفة . فالمعادن القلوية مثلاً تحوي إلكتروناً فردياً واحداً فـــي المدار الخارجي وتحوي المعادن القلوية الترابية إلكترونين في المدار نفسه .كما نلاحظ بشكل خاص أن الغازات الخاملة تتميز بامتلاء كامل للمدارين S , P .

ويمكن بالمثل كتابة التوزيع الإلكتروني لكافة عناصر الجدول الدوري .

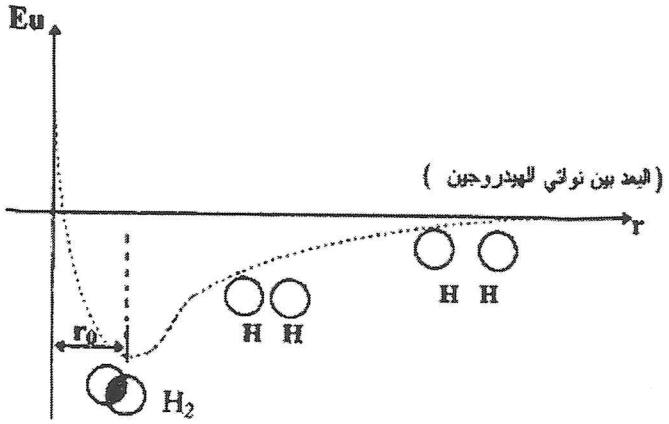
٣-٢- البنية الجزيئية

لقد لوحظ منذ القدم أنه من النادر أن نجد عنصراً مـــن العناصر بشكل حر وإنمـــا معظم العناصر ترتبط بعض ذراتها ببعضها الآخـــر مشكلة جزيئات متجانسة أو مع ذرات عناصر أخـــرى مشكلة جزيئات لمركبات غير متجانسة . و ترتبط ذرات العناصر مـــع بعضها لكي تستقر (أي تصل لتركيب أقرب غاز خامل لها).

يسمى هـــذا الارتباط الذي يحدث نتيجة حصول قوى تجاذب بين ذرتين من نوع معين و ينشأ عنه جزيء ما بالرابطة كيميائية .

لقـــد تبين أن الذرات تميل للاتحاد فيما بينها وذلك لتشكيل نظام جزيئي أكثر ثباتاً ، وبمعنى آخـــر تتحد ذرتان مـــن أجل تشكيل جزيء إذا كانت طاقة الجزيء الجديد أصغر من مجموع طاقتي الذرتين المفردتين .

ففي حالة جزيء الهيدروجين مثلاً : إذا مثلنا منحني الطاقة الكامنة عند اقتراب الذرتين مـــن بعضهما البعض فإننا نلاحظ أن الطاقة الكامنة تتناقص حتى قيمة صغرى توافق مسافة معينة بين الذرتين $r_o = 0,74$ أنغستروم وهي المسافة التي يتشكل عندها الجزيء ، و نلاحظ أنه إذا اقتربت الذرتان أكثر من بعضهما فإن الطاقة الكامنة تزداد بشكل كبير نتيجة التدافع الحاصل بين الغمامات الإلكترونية للذرتين و يبين الشكل (3-5) ذلك.



الشكل (3-5)

٣-٣- أنواع الروابط

- الروابط الكيميائية (الروابط الحاصلة بين الذرات)
- الروابط الفيزيائية (الروابط الحاصلة بين الجزيئات)

٣-٣-١-الروابط الكيميائية (الروابط الحاصلة بين الذرات)

٣-٣-١-١- الرابطة الشاردية :

إن الرابطة الشاردية تتشكل نتيجة التجاذب الكهربائي الحاصل بين الشوارد المختلفة المتشكلة ، وبالتالي لتشكل الشوارد لابد من أن تتخلى إحدى الذرات عن إلكترون أو أكثر و بذلك بإعطائها كمية من الطاقة تسمى طاقة التشرد ، فإذا ضمت الذرة الأخرى الإلكترونات فإنه سوف تتحرر كمية من الطاقة تسمى بالألفة الإلكترونية ، ولنبين ذلك نأخذ كمثال CsCl :

$$Cs \rightarrow Cs^{+} + e^{-} \qquad E = 89.4\ K\,cal/mole \qquad -١$$

إذاً يجب تقديم 89,4 كيلو حريرة للمول (للسيزيوم) وذلك للتخلي عن الإلكترون السطحي لديها .

٢- ينتقل هذا الإلكترون إلى المدار $3P_z$ لذرة الكلور ويتزاوج مع الإلكترون الموجود على هذا المدار مطلقاً كمية من الحرارة E (الألفة الإلكترونية):

$Cl^+ = e^- \rightarrow Cl^-$ $\qquad E = -86{,}5\ k\,cal/mole$

من هـذا يتبين أنه لتشكيل الشوارد الغازية من السيزيوم والكلور مـن الذرات الغازية يجب تقديم طاقة مساوية (2,9) كيلو حريرة للمول .

فكما نعلم أن السيزيوم من أكثر العناصر كهرجابية (أي إن طاقة تشرده أقل من الذرات الأخرى) وأيضاً الكلور يتمتع بألفة إلكترونية كبيرة فعلى الرغم من ذلك نلاحظ أن الألفة الإلكترونية لا تكفي أو لا تساوي الطاقة التـي يجـب تقديمها للسيزيوم ليتشرد و إنما يلزم (2,9) كيلو حريرة إضافية .

فكيف يمكن تأمين هذه الكمية الإضافية من الطاقة ؟

كما هو معلوم فإنه بعد تشكل الشوارد يحدث قوى تجاذب كهربائية بين الشوارد المتعاكسة ، و نتيجة ذلك تتحرر كمية من الطاقة كبيرة أكبر من الطاقة اللازمة لتشكل الشوارد .

تتصف المركبات الشاردية بأن لها بنية بلورية وذلك لأن التجاذب الناشئ بين الشوارد المتعاكسة يؤدي إلى انتظامها بشكل يحقق لها أكبر ثبات ممكن .

إن المثال الشائع لهذه البلورات هـو ملح الطعام ، حيث أن الشوارد تحتل زوايا الشبكة البلورية وتكون قوى التجاذب فيما بينها هي قـوى كهربائيـة سـاكنة.

تتحدد نوعية الشبكة الناتجة اعتماداً علـى حجم الشوارد وشحنتها النسبية، فكلما زادت هذه الشحنة كلما كانت الرابطة أقوى . وبالنظر لكون التجاذب الكهربائي الساكن مرتفع في هذه البلورات تكون طاقة الشبكة البلورية عالية ،وتكون المواد صلبة وعالية درجة الانصهار،ولكنها تكون هشة لأنه عند طرق البلورات تنزلق الشوارد علـى بعضها مما يولد تنافراً بين الشوارد المتشابهة فتنفصل و تتكسر البلورات . هذا و بالنظر لثبات الشوارد في مواقعها في الحالة الصلبة تكون هذه المواد غير موصلة للكهرباء ولكنها تصبح موصلة فيما لو تحررت الشوارد ويتم ذلك عندما تذوب مكونة محاليل أو عندما تنصهر.

٣-٣-١-٢- الرابطة المشتركة :

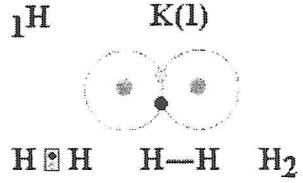
لا تستطيع المفاهيم السابقة في دراسة الرابطة الشاردية تفسير تشكل الكثير من الجزيئات H_2، O_2، N_2،... وذلك لوجود عنصر واحد في الجزيء .

وقد وجد أنه في هذه الحالة يحصل تشارك من قبل كل من ذرتي الجزيء بإلكترون و تشكيل زوج إلكتروني ، إذاً : تنتج الرابطة المشتركة عن اشتراك زوج من الإلكترونات بين ذرتين كل منهما تساهم بإلكترون واحد.

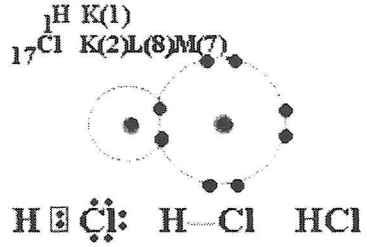
***-الرابطة المشتركة البسيطة :**

أمثلة:

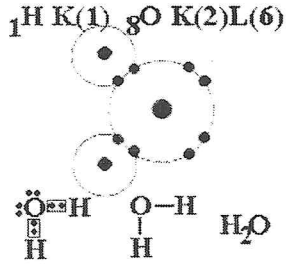
جزيئة الهيدروجين H_2



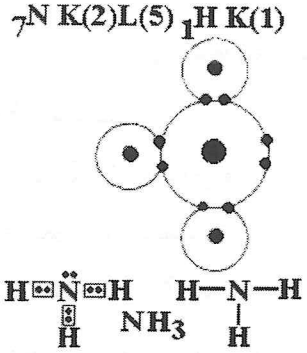
جزيئة HCl



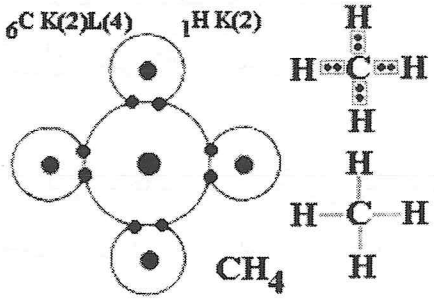
جزيئة الماء H_2O



جزيئة النشادر NH_3

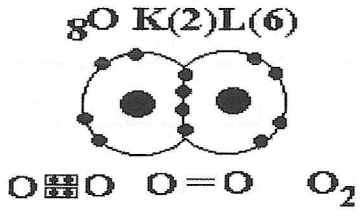


جزيئة الميتان CH_4

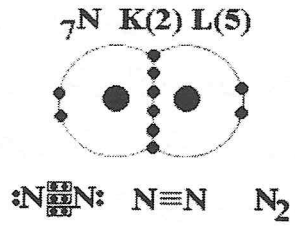


***-الرابطة المشتركة المضاعفة :**

جزيئة الأوكسجين O_2



جزيئة الآزوت N_2



٣-٣-١-٣-الرابطة المعدنية :

ما الذي يربط ذرات العناصر المعدنية مع بعضها كذرات الألومنيوم والحديد والنحاس في قطعة متماسكة ؟

ما طبيعة الروابط بين ذرات المعدن والتي تكسبه صفاته المميزة كالتوصيل الكهربائي واللمعان وقابلية الطرق والسحب ؟

من الطبيعي أن نفترض وجود الرابطة المعدنية بين ذرات المعدن .

تتميز العناصر المعدنية بوجود عدد قليل من إلكترونات في المستوى الخارجي ، وهذه الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالنواة ، مما يسهل انتقالها من ذرة إلى أخرى ، أي أن إلكترونات المستوى الخارجي تسبح في فضاء أنوية ذراتها .

ويمكن القول بأنَّ التجاذب بين مجموع إلكترونات المستوى الخارجي و أنوية ذراتها هو الذي يؤدي إلى تماسك ذرات المعدن ، وبالتالي نشوءالرابطة المعدنية.

تبين الدراسة التجريبية أن المعادن تمتلك بنية كثيفة بحيث تحاط كل ذرة بعدد من الذرات الأخرى (ثمانية ذرات في حالة الصوديوم) فطبعاً هذه النتائج تستثني إمكانية حصول رابطة شاردية وذلك لوجود عنصر كيميائي وحيد .

أيضاً تستبعد إمكانية حصول رابطة مشتركة ، ففي حالة الصوديوم مثلاً يوجد إلكترون تكافئي واحد أي تستطيع أن تشارك فيه وتشكل رابطة مشتركة وحيدة إلا أنه كما رأينا أن كل ذرة صوديوم محاطة بثمان ذرات أخرى فهذا يستبعد إمكانية حصول هذه الروابط على أساس رابطة مشتركة.

إن درجات الغليان العالية و الناقلية الكهربائية العالية أيضاً تستبعد إمكانية تشكل روابط على حساب قوى فاندر فالس .

ففي حالة الصوديوم على الإلكترون التكافئي الوحيد المشاركة بثمانية روابط هذا يعني أن الإلكترون هذا غير متمركز ويمكنه التحرك ، وكل ذرة تكون محاطة بالإلكترونات التي لا تتبع لها ، عندها يمكن وصف الشبكة أنها

مؤلفة من شوارد Na^+ محاطة بغمامة إلكترونية بحيث تحصل الرابطة من التجاذب بين الشوارد الموجبة والغمامة الإلكترونية .هذا النموذج يفسر الخواص مثل الطرق والسحب و الناقلية للمعدن .

إذاً تعرف الروابط من هذا النوع باسم الروابط المعدنية و تزداد قوتها بازدياد عدد إلكترونات التكافؤ كما أنه بسبب حرية حركة الإلكترونات تكون المعادن موصلة جيدة للحرارة والكهرباء،وكذلك نظراً لحركة الإلكترونات بحرية وفي كل الاتجاهات فإن المعادن قابلة للطرق والسحب. لأنه عند تعريض المعدن للطرق لتكوين صفيحة رقيقة فإن صفوف الشوارد الموجبة سوف تنزلق على بعضها ، لكنها تبقى في سيل الإلكترونات نفسه ، و تبقى قوة الجذب بين الإلكترونات السابحة و الشوارد الموجبة دون تغير .

٣-٣-٢- الروابط الفيزيائية (الروابط الحاصلة بين الجزيئات)

كما هو معلوم أنَّ الحصول على جزيء منفرد ما يزال أمراً مستحيلاً فجزيئات نفس النوع تتجمع مع بعضها،ولتقريب الأمر لك لنفرض أن لدينا كمية من بخار الماء وزنها 0,0001 gr ، إن هذه الكمية تتكون تقريباً من 3.3×10^{20} جزيء. لابد أن هنالك قوى تجمع بين جزيئات الماء وتجعلها قريبة من بعضها، يدعى هذا النوع من القوى باسم "الربط بين الجزيئات " .

إن قوى الربط بين الجزيئات هي التي تقرر حالة المادة ، فإذا كانت هذه القوى ضعيفة تكون المادة في الحالة الغازية ، وإذا كانت هذه القوى متوسطة تكون المادة في الحالة السائلة ، أما إذا كانت القوى كبيرة جداً فتكون المادة في الحالة الصلبة .

وخلاصة القول:إنَّ هنالك نوعين من القوى مسؤولة عن تكوين الجزيئات وتجمعها ،النوع الأول هو الذي يكون الجزيئات (جزيء الماء مثلاً) وهو رابطة كيميائية إما مشتركة أو شاردية،أما النوع الثاني فهو القوى التي تجمع الجزيئات الواحدة منها مع الأخرى وهي على عدة أنواع سندرسها بالتفصيل لاحقاً .

يوجد عدة أنواع من القوى تسهم في تجمع الجزيئات مع بعضها ، وهذه القوى تتعلق بشكل أو بآخر بالروابط الكيميائية المشتركة و الشاردية . وسندرس فيما يلي نوعين من هذه القوى .

٣-٣-٢-١ - الرابطة الهيدروجينية

هذه الرابطة كما هو واضح مـــن اسمها يدخل فيها عنصر الهيدروجين بشكل أساسي .أي أنها خاصة بمركباته، وهذا لا يقلل من أهميتها أبداً، فمركبات الهيدروجين كثيرة جداً و شائعة ، ويكفينا دليلاً على أهمية هذه الرابطة أنها هي التـــي تجمع بين شريطي الحموض النووية (DNA ، RNA) المسؤولة عـــن الوراثة وتنظيم كافة الأعمال الحيوية في الجسم .

عندما ترتبـــط ذرة كالفلور أو الأوكسجين أو الآزوت بالهيدروجين تنشأ رابطة قطبية أقوى من الرابطة القطبية العادية تسمى الرابطة الهيدروجينية لأن الهيدروجين طرفاً دائماً فيها .

إذاً الرابطة الهيدروجينية هي " جسر هيدروجيني يربط بطريقة الرابطة المشتركة بين الهيدروجين وذرة أخـــرى صغيرة الحجم وعالية الكهرسلبية ."

تتكـــون الروابط الهيدورجينية بيـــن جزيئات مختلفة مثـــلاً بين المـــاء والأمونيا ، وهذا يفسر ذوبان غاز NH_3 في الماء بكثرة .

كمـــا يفسر ذوبان الكحول الميتيلي والكحول الايتيلي فـــي الماء بجميع النسب بسبب تكوّن روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء .

تعود الرابطة الهيدروجينية إلـــى الطبيعة الكهربائية للمركبات القطبية ، تلك المركبات التي تكـــون فيها ذرة الهيدروجين مرتبطة بذرة شديدة الكهرسلبية حيث تنسحب الغمامة الإلكترونية باتجـــاه الـــذرة الأكثر كهرسلبية مشكلة مركز شحنة سالبة والهيدروجين مركز شحنة موجبة ، لهذا عندما توجد هذه الجزيئات بجانب بعضها البعض تتجاذب الأطـــراف المتعاكسة بالشحنة لجزيئات مختلفـــة وتشكل بذلك رابطة هيدروجينية .

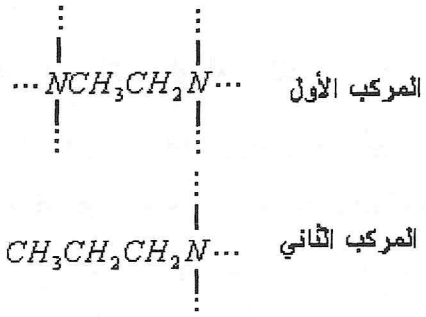
ويتوقف عدد الجزيئات المرتبطة علـــى عـــدة عوامل كدرجة الحرارة ، وعندما ينقلب الماء إلـــى جليد يزداد ويمتلك عندها بنية بلورية منتظمة وبالتالي الصيغة H_2O لا تمثل إلا تركيب الماء، ولا يتواجد بحالة جزيئات منفردة إلا في الحالة الغازية .

مثال-١:

إن المركبين $CH_3CH_2CH_2NH_2$ و $NH_2CH_2CH_2NH_2$ متساويان تقريباً في كتلتيهما المولية ، إلا أن درجة غليان المركب الأول أعلى من درجة غليان المركب الثاني ، فسر سبب هذا الاختلاف ؟

الحل:

يستطيع كل مركب من المركبين تكوين روابط هيدروجينية بسبب وجود ذرة الآزوت (صغيرة الحجـــم وعالية الكهرسلبية) ، ولكـــن المركـــب الأول $NH_2CH_2CH_2NH_2$ يحوي مجموعتين من (NH_2) في حين أن المركب الثاني $CH_3CH_2CH_2NH_2$ يحوي مجموعة واحدة من (NH_2)، لذلك فالمركب الأول يستطيع أن يكوّن مـــن الروابط الهيدروجينية مثلي ما يكونه المركـــب الثاني ، وبذلك تكون قوة الترابط بين جزيئات المركب الأول أكبر ، ولفصلها و إضعاف الروابط تحتاج لحرارة أكبر لذلك فإن درجة غليانه أعلى . و إليك شكلاً يوضح كيف تحدث الروابط الهيدروجينية وعددها في كلا المركبين :



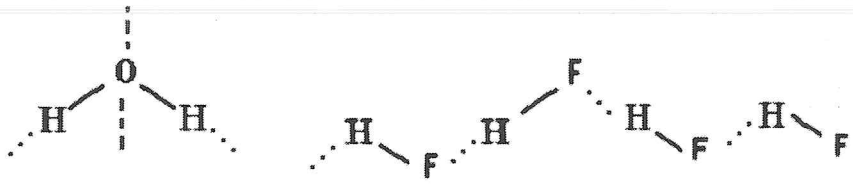
إن النقط تمثل الروابط الهيدروجينية،وبالطبع يرتبط الآزوت بهيدروجين جزيء آخر ،والهيدروجين بآزوت الجزيء الآخر فتنشأ شبكة معقدة من الروابط الهيدروجينية ترفع درجة الغليان ، ولكنها تكون أعقد في حالة المركب الأول ، لذلك فإن درجة غليانه أعلى.

مثال-٢:

ما تفسير كون درجة غليان الماء $(100\ ^{\circ}C)$ أعلى بكثير من درجة غليان HF $(19.5\ ^{\circ}C)$ ؟

الحل:

إن قوى الترابط بين جزيئات المادتين هي الرابطة الهيدروجينية ، ولكن عددها في الماء أكبر (رابطتان هيدروجينيتان في كل جزيء ماء) بينما يحتوي كل جزيءHF على رابطة هيدروجينية واحدة) . إن هذا الترابط الهيدروجيني القوي في الماء هو الذي يفسر ارتفاع درجة غليانه عن كثير من المواد الأخرى وحتى التي تربط بين جزيئاتها روابط هيدروجينية أيضاً.



٣-٣-٢-٢- قوى فان دير فالس أو قوى لندن

من المعروف أن جزيئات الهيدروجين ،الهيليوم ، وثاني أكسيد الكربون وغيرها غير قطبية ، ولكن قوى التجاذب بين جزيئاتها موجودة وعلى الرغم من ضعفها فإنه يمكن قياسها . لقد كان أول من فكر بوجودها وأشار إليها العالم فان دير فالس ، أما العالم لندن فكان أول من أعطى تفسيراً نظرياً لها سنة ١٩٢٨، فما هي هذه القوى وكيف تنشأ ؟

إن الجزيء I_2 الخطي هو جزيء عديم القطبية لأنه يتكون من ذرتين من نفس النوع ومع ذلك فاليود مادة صلبة وهذا يدل على قوى تجاذب عالية بين جزيئاتها .

لقد تبين أنه نتيجة لحركة الإلكترونات بين الذرات فقد تزيد الكثافة الإلكترونية في منطقة ما وبذلك تقل في منطقة أخرى فينشأ ثنائي قطب لحظي . وبالتالي من الطبيعي أن تعتمد قوى لندن على عدد الإلكترونات في الذرة أو الجزيء فتزيد بزيادتها ، لذلك ترتب الجزيئات : F_2 , Cl_2 , Br_2 حسب تزايد قوى لندن فيها كما يلي :

الأصغر $F_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2$ الأكبر

تعرف ثنائيات القطب اللحظية التي تنشأ بين الجزيئات عديمة القطبية باسم قوى فاندر فالس أو قوى لندن.

إن قوى فاندر فالس ذات طبيعة كهربائية ساكنة كالروابط بين الذرات ولكنها ضعيفة بالمقارنة مع الروابط الأخرى و تزداد هذه القوى بازدياد عدد الإلكترونات الموجودة في الجزيء .

تذكر أن وجود أي نوع من هذه الروابط لا ينفي وجود النوع الآخر ولكن حينما نقول أن الرابطة الهيدروجينية تربط بين جزيئات الماء فهذا يعني أنها هي المسيطرة والتي يظهر تأثيرها .

٣-٤-الكهرسلبية و قطبية الرابطة المشتركة

من الطبيعي أن تختلف ذرات العناصر المعروفة في قدرتها على جذب الإلكترونات عندما ترتبط الواحدة منها بالأخرى برابطة مشتركة . وسيظهر هذا الاختلاف في الكثير من الروابط التي تجمع بين ذرتين من نوعين مختلفين .

لنأخذ على سبيل المثال جزيء غاز HCl ، حيث الرابطة مشتركة بين الهيدروجين والكلور. إن دراسة خواص هذا المركب تبين لنا أن الكلور يحمل شحنة سالبة صغيرة ، و يحمل الهيدروجين شحنة موجبة صغيرة . تدل هذه

الخاصية علـــى أن إلكتروني الرابطة أقـــرب إلـــى ذرة الكلور منها إلـــى ذرة الهيدروجين ، وهذا يدل على أن رغبة وقدرة ذرة الكلور على جذب إلكتروني الرابطة المشتركة أكبر من تلك التي لذرة الهيدروجين .

لنأخذ مثالاً آخر هو غاز أول أكسيد الكربون ، $:C=\ddot{\ddot{O}}:$ ، هنا نجد أن إلكترونات الربط تميل نحو الأكسجين لأنه أقدر على جذبها من ذرة الكربون. ينطبق الكلام نفسه على الكثير من المركبات مثل PBr_3 , HI_2 , Cl_2O وغيرها .

تدعى قدرة الذرة علـــى جذب الإلكترونات في الرابطة المشتركة لنفسها باسم الكهرسلبية . تختلف الكهرسلبية مـــن عنصر لآخر فإذا كانت القدرة على جذب الإلكترونات كبيرة كانت الذرة عالية الكهرسلبية ، وإذا كانت هـــذه القدرة منخفضة كانت الذرة قليلة الكهرسلبية .

تدعى المركبات مثل HCl ، و CO ، و HI ومثيلاتها باسم المركبات القطبية ذلك لأن للواحد منها قطبين : قطباً سالباً (هو الكلور في حالـــة HCl) وقطباً موجباً (هو الهيدروجين في مثال HCl) .

بصورة عامة يمكن القول أن الرابطة بين الذرات غير المتجانسة تكون قطبية . وهي تختلف بصورة أكبر أو أقل من جزيئة لأخرى ، وسبب هذا هـــو الاختلاف في حجوم و كهرسلبية هذه الذرات المشكلة للمركبات.

فمثلاً HCl الغمامة الإلكترونية الرابطة بينهما تكون منزاحة باتجاه ذرة الكلور مما يؤدي إلى نشوء ثنائي قطب حيث تشحن ذرة الكلور سلباً بينما تشحن ذرة الهيدروجين إيجاباً ، و تكون الرابطة في هـــذه الجزيئة ذات طبيعة شاردية بنسبة ٢٠% فلو أخذنا المركبات في السلسلة:

$$LiF \leftarrow BeF_2 \leftarrow BF_3 \leftarrow CF_3 \leftarrow NF_3 \leftarrow OF_2 \leftarrow F_2$$

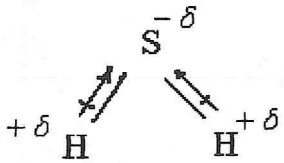
فنلاحظ أنه عند ازدياد الفرق بين كهرسلبية الفلور والعنصر المرافق يتم الانتقال من رابطة غير قطبية في F_2 إلى رابطة قطبية ومن ثم إلى شاردية في Li F . وبالتالي إذاً يمكن تقسيم الروابط حسب انزياح الغمامة الإلكترونية الرابطة إلـــى ثلاثة أشكال : غير قطبية ــ قطبية ــ شاردية .

٣-٥- قوى الربط القطبية

قد تكون الرابطة الكيميائية ، هي الأساس فـــي تكون الجزيئات ، وهي الأساس فـــي تجمعها أيضاً ، وهـــذا ما ينطبق على جزيء HCl وأمثاله مـــن الجزيئات القطبية (وهي كثيرة العدد جداً) .حيث يحتوي جزيء HCl قطباً سالباً يمثله الكلور بسبب كهرسلبيته الأعلى من كهرسلبية الهيدروجين الذي يمثل القطب الموجب .ومن الأمثلة الأخرى HBr و CO .

لنأخذ الآن جزيء H_2S الذي يتكون من أكثر من ذرتين ، و له شكل زاوي ، وأن كهرسلبية الكبريت أعلى من كهرسلبية الهيدروجين .

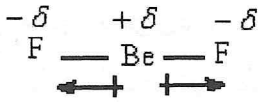
يمكن تمثيل جزيء H_2S برسم مبسط كما يلي :



وتشير $(-\delta)$ إلـــى شحنة سالبة جزئية ، $(+\delta)$ إلـــى شحنة موجبة جزئية ، وترتبط الجزيئات ببعضها عـــن طريق التجاذب بين قطب موجب من جزيء ما وآخر سالب جزيء مجاور .

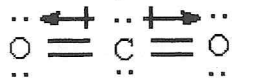
هنالك جزيئات مختلفة الذرات ومع ذلك فهي غير قطبية. فالميتان CH_4 وثاني أكسيد الكربون CO_2 و فلور البيريليوم BeF_2 كلها غير قطبية ، لماذا ؟

إن شكل جزيء BeF_2 خطي :



وبالتالي فإن الرابطتين القطبيتين لهما عزم قطبي متماثل ولكنه معاكس للآخـــر لذلك فالمحصلة صفر والجزيء غير قطبي .

أما شكل جزيء CO_2 فهو كما يلي :



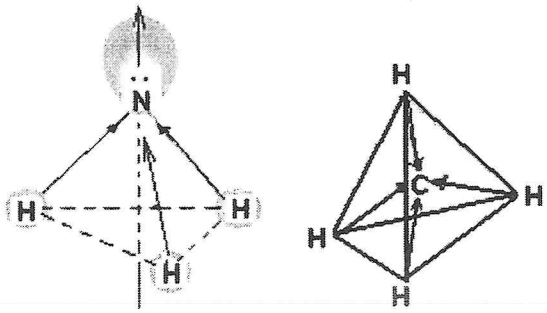
من الشكل يتضح أن عزم ثنائية القطب لإحدى الرابطتين يساوي و يعاكس عزم ثنائي القطب للرابطة الثانية لذلك فالمحصلة تساوي صفراً والجزيء غير قطبي.

يتضح من كل ما سبق أن قطبية الرابطة تعتمد على عاملين هما :

١) وجود اختلاف بين قطبية الذرتين المكونتين للرابطة .

٢) الشكل أو البناء الهندسي .

هنالك عامل ثالث يتدخل فـــي قطبية الرابطة (غير الكهرسلبية و شكل الجزيء) ، هذا العامل هو وجود الأزواج الإلكترونية الطليقة (إلكترونات غير رابطة) . انظر الشكل أدناه و لاحظ أن :



- الرابطة في جزيء النشادر قطبية ولكنها غير قطبية في جزيء الميتان .
- محصلة القطبية تساوي صفراً في جزيء الميتان .
- لا يحتوي جزيء الميتان على إلكترونات غير رابطة .
- الجزيء NH_3 قطبي ووجـــود أزواج إلكترونية غير رابطة متفقة مع اتجاه عزم ثنائي القطب يزيد من قطبية الجزيء .

يستخدم العلماء مقياساً كمياً لتحـــديد قطبية الجزيء ومقارنة القطبية بين جزيء و آخر ، ومن الطبيعي أن يعتمد هذا المقياس على أمرين (كما هو الحال في أي تجاذب كهربائي) وهما مقدار الشحنة والمسافة الفاصلة بين الشحنتين .

يقاس العزم القطبي بوحدة صغيرة جداً أطلق عليها اسم العالم الفيزيائي (ديباي) وهي تعادل 3.34×10^{-30} كولون . متر .

٣-٦- الطرائق الطيفية (السبكتروسكوبية)

تدرس السبكتروسكوبية الأفعـــال المتبادلة بين الإشعاع الكهرمغناطيسي والمواد المختلفة .هذا ويُمكّن تحليل الطيوف الذرية والجزيئية من تقديم معلومات مفصلة عن طبيعة و خواص الروابط . وكذلك عـــن العمليات الحادثة داخل الجزيئات وبين بعضها البعض .

٣-٦-١- المفاهيم الأساسية

يمكـــن فصل جميـــع فـــروع الدراسات الطيفية إلـــى نوعين : أطياف الامتصاص وأطياف الإصدار. والمعادلة الأساسية للامتصاص و للإصدار هي:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\,\nu$$

حيث : $E1$ و E_2 هي طاقات سويتين كوانتيتين يحدث بينهما الانتقال .

ونسمي الانتقالات الحادثة بفعـــل إشعاع خارجي ، بالمحرضة ، أي الامتصاص المحرض أو الإصدار المحرض .وإضافة لذلك يمكن للجزيئة المهيجة أن تخسر الطاقة بشكل إشعاع وبدون إشعاع تحريضي وتسمى هذه الحالة بالإشعاع الذاتي أو التلقائي .

يصف قانون بيير – لامبرت العلاقة بين الامتصاص وطبيعـــة المـــادة الماصة للإشعاع . فإذا اعتبرنا إشعاعا مونوكروماتياً (أحادي اللون) يمر خلال محلول متجانس بتركيز C (مول في الليتر) و كان I_o و I هـــي شدة الإشعاع الوارد والخارج من المحلول و I_X شدة الضوء على مسافة x من مدخل الضوء (تحدد شدة الضوء عدد الفوتونات التي ترد إلى سم٢ في الثانية الواحدة) ، فأن تناقص شدة الضوء لدى مروره خلال طبقة رقيقة ($-dI_X$) تتناسب مع $I_X dx$:

$$-dI_x \sim I_x\,dx = k\;I_x\,dx$$

حيث : k هو ثابت يتعلق بطبيعة المادة الماصة .

ونحصل من العلاقة السابقة بالتكامل على :

$$\frac{dI_x}{I_x} = -k\;dx$$

$$\ln I_x = -k\,x + C$$

حيث : C هو ثابت التكامل ويحدد من الشروط الأولية : فمن أجل $x = 0$ لدينا $I_x = I_o$ ومنه نجد أن $C = \ln I_o$ ، فإذا اعتبرنا أن الامتصاص يحدث على طول سماكة الوعاء الحاوي على المحلول أمكن استبدال I_x بـ I و x بـ b ومنه نجد :

$$\ln I = -k\,b + \ln I_o \Rightarrow \ln \frac{I_o}{I} = kb \quad \Rightarrow \lg \frac{I_o}{I} = k'.b$$

حيث: $k = 2{,}303k'$ ويمكن أن نكتب هذه العلاقة بشكل أبسط :

$$\lg \frac{I_o}{I} = \varepsilon\, b\, C$$

$$A = \varepsilon\, b\, C$$

حيث : ε هومعامل الامتصاص المولي (ليتر / مول.سم) .

تدعى العلاقتين السابقتين بقانون بيير– لامبرت .

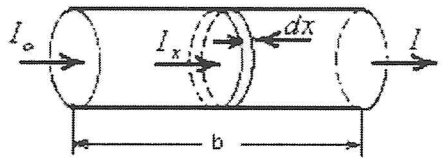
وتدعى النسبة $\lg \frac{I_o}{I}$ بالكثافة الضوئية A ، ويمكن نظرياً أن تتغير A من الصفر إلى اللانهاية. وعملياً تتغير A من الصفر وحتى اثنتين فقط. ويتحقق قانون بيير لجميع أنواع السبكتروسكوبية الامتصاصية من أجل التراكيز الممددة للمادة الماصة. وفي حالة التراكيز العالية $(\geq 0{,}5M)$ نلاحظ وجود انحرافات تدل على عدم خطية تابعية A للتركيز . هذا ونشير إلى ميزة هامة أخرى للسبكتروسكوبية وهي الإمرارية T التي تعرف بالعلاقة :

$$T = \frac{I}{I_o}$$

أي:

$$-\lg T = A = \varepsilon\, b\, C$$

وتحدد النسبة المئوية للإمرارية بالمقدار $100.\left(\frac{I}{I_o}\right)$.



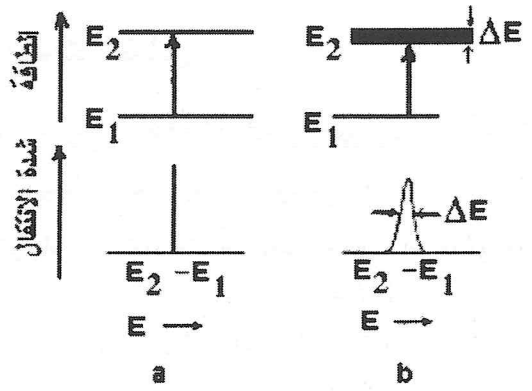
الشكل(6-3) امتصاص الضوء بالوسط المادي.

٣-٦-٢-عرض الخطوط والسماحية أو القدرة التفريقية

يتميَّز كل خط طيفي بعرض محدد لا يساوي الصفر ، وهو العرض الموافق لنصف ارتفاع الخط . فإذا عرفنا طاقة سويتين طاقيتين – يحدث بينهما انتقال – بدقة فإنه يمكن معرفة الفرق بينهما بدقة كافية . وفي هذه الحالة أمكن مشاهدة خط ذي شدة عظمى بدون عرض ، غير أن الذرات والجزيئات في الأوضاع المهيجة لا تكون مستقرة وتصدر الطاقة ذاتياً ،ولذلك فان عمر الذرات والجزيئات في الحالة المهيجة يكون أقل بكثير بالمقارنة مع الوضع الأساسي المستقر . ومن دراسة مبادئ الكوانتية ، يصاغ مبدأ عدم التعيين وفق العلاقة التالية :

$$\Delta E.\Delta t \cong \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta E \cong \frac{h}{2\pi.\Delta t}$$

حيث يصف ΔE و Δt عدم التعيين بقياس الطاقة وعمر الجملة فإذا كان عمر الجملة صغيراً كان Δt صغيراً و ΔE كبيرة . ويتحدد عرض خط الامتصاص بالمقدار ΔE . ويكون عمر الحالة الأساسية كبيراً عادة ،وتتحدد سويته الطاقية بدقة انظر الشكل (7-3). وإضافة إلى زيادة عرض الخط بسبب الزمن الصغير هذا ، فإن الخطوط الطيفية يمكن أن يزداد عرضها لأسباب أخرى أيضاً ، مثلاً كنتيجة للاصطدامات وللتفاعلات الكيماوية الحجمية وغيرها .

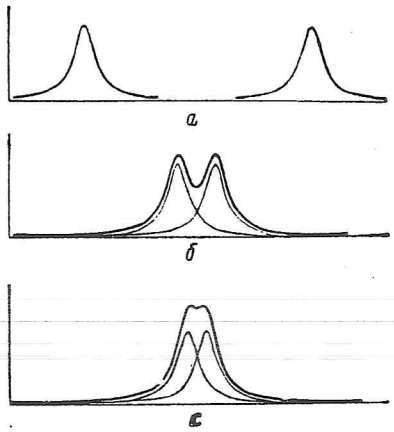


الشكل(7-3): a – خطوط الامتصاص الافتراضية، بدون عرض.

b– خطوط الامتصاص الحقيقية بعرض من أجل نصف الإشعاع .

ولذلك تتميز الطرق الطيفية نظراً لمحدودية عـرض الخطوط بما يسمى القدرة السماحية لها أو السماحية اختصاراً كما تسمى أحياناً بالقدرة التفريقية فهي تعكس درجة افتراق الخطوط الطيفية انظر الشكل(8-3) . وكقاعدة تكون القدرة التفريقية (السماحية) تابعة بالإضافة إلى طبيعي الجريئة وما حولها ، إلى أبعاد وخواص الأجهزة السبكتروسكوبية .

ونسمي بالقدرة التفريقية أو السماحية للسبكترومتر ، قدرته علـى تفريق الإشعاعات ذات أطوال الموجة λ و $\lambda+\Delta\lambda$ أي : $R=\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$



الشكل(8-3): a –خطان منفصلان بشكل جيد . b و c – خطان متداخلان .

٣-٦-٣- واحدات القياس

يوافق وضع الخطوط الفرق الكافي بين سويتين طـاقيتين ، يحـدث بينهما الانتقال . ويمكن قياس هـذا الوضع بواحدات مختلفة . فتقاس أطـوال الموجات بالأمتار أو السنتمترات أو الميكرونات أو النانومترات ....الخ.

$$1M=100Cm$$

ميكرون $\quad 1MKM=10^{-4}Cm=10^{4}\ A^{o}$

نانومتر $\quad 1NM=10^{-3}\ MKM=10A^{o}$

$$1A^{o}=10^{-8}\ Cm=0{,}1NM$$

وفي القياسات الطيفية ، يشيع استخدام النانومتر أو الأنغستروم ، ويقاس التواتر (ν) بمقلوب الثانية أو الهرتز ، بينما يصف العدد الموجي ($\bar{\nu}$)عدد الأمواج في السنتيمتر :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

ويعبر عادة عن تواتر الاهتزاز بواحدة (سم-١) وليس بالهرتز . ومع ذلك فإنه يتوجب دوماً معرفة العلاقات الأساسية مهما كانت الواحدات المستخدمة للقياس وعلى رأسها علاقة سرعة الضوء بتواتر الاهتزاز وطول الموجة :

$$c = \nu.\lambda$$

٣-٧- تصنيف المناطق الطيفية

في الشكل التالي (3-9) يمكن ملاحظة المناطق المختلفة للمطيافية التي تهم الكيميائي و البيوكيميائي .

٣-٧-١- مطيافية الطنين النووي المغناطيسي NMR

يمكن معالجة هذه المطابقة باختصار كالتالي: إن الخواص الأساسية للبروتون هي : ١- الكتلة ، ٢- الشحنة ، ٣- السبين الذي نرمز له بالحرف I ويختلف هذا عن سبين الإلكترون (S = ½)، فهو يمكنه أن يكون صفراً ،عدداً صحيحاً أو نصف صحيح ، وتتبع قيمة I إلى طبيعة نواة الذرة .

ولما كان وجود العزم السبيني مرتبطاً بنشوء الحقل المغناطيسي ، فإن النواة ، التي يختلف سبينها عن الصفر تملك أيضاً عزماً ديبولياً مغناطيسياً μ_i . فإذا وضعت مثل هذه النوى بين قطبي مغناطيس ، فإن طاقة التبادل في التأثير مع الحقل المغناطيسي تكتب على الشكل :

$$E = -\mu_1 H \cos\theta$$

حيث: H - قيمة الحقل المغناطيسي الخارجي

θ - هي الزاوية بين الأشعة μ_1 و H .

وتصف إشارة الناقص حالة وجود التجاذب.

الشكل(9-3):المناطق المختلفة للمطيافية

	اشعاع الراديو	الاشعاع الميكروي	IR	الضوء المرئي	UV	اشعة x	اشعة γ
طول الموجة Å	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{8}$	$3 \cdot 10^{6}$ 10 000	8 000	4 000	300	100×10^{-8}	0,3	0,003
التواتر	$1 \cdot 10^{4}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{21}$
العدد الموجي CM^{-1}	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$	3	33	$1 \cdot 10^{1}$	$1,3 \cdot 10^{4}$	$3 \cdot 10^{4}$	$3 \cdot 10^{5}$	$1 \cdot 10^{6}$	$3 \cdot 10^{8}$	$3 \cdot 10^{10}$
الطاقة KJ/m	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,4	125	170	330	$4 \cdot 10^{3}$	$1,2 \cdot 10^{4}$	$4 \cdot 10^{6}$	$4 \cdot 10^{8}$
الظواهر المشاهدة	NMR	دوران الجزيئات	اهتزاز الجزيئات	انتقالات الالكترونات لخارجية $\pi \to \pi^*, n \to \pi^*$		انتقالات الالكترونات الداخلية $\sigma \to \sigma^*$	الانتقالات النووية	

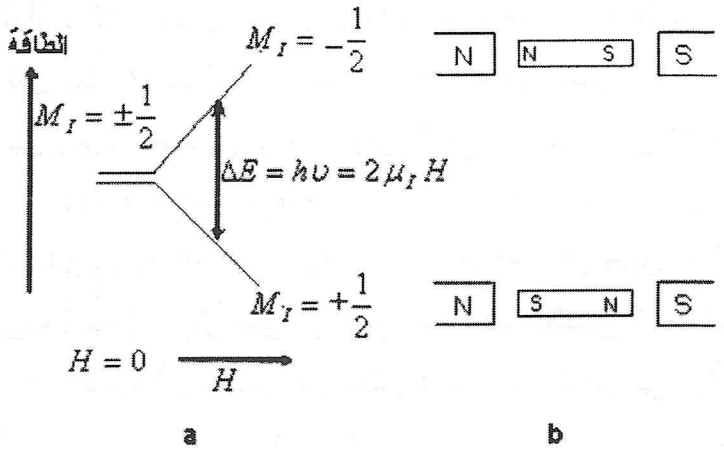
وتبعاً للقوانين الكوانتية ، يكون توجه μ_I في الحقل المغناطيسي ، بشكل محدد تماماً وهو غير مستمر . وإذا كان $I = ½$ أمكن حدوث توجهين اثنين فقط يتحدان بالعدد الكوانتي السبيني النووي $M_I = \pm\frac{1}{2}$ ، وتعطى طاقة التبادل مع الحقل بالعلاقة :

$$E = -\frac{\mu_I}{I} H.M_I$$

فلدى غياب الحقل المغناطيسي أي إذا كان $H = 0$ ، تكون الطاقة واحدة لهذين التوجهين .ولكن وجود الحقل المغناطيسي يحدث انفصال السويات الطاقية وفق الشكل (10-3) فإذا عرضت النواة الآن لإشعاع ذي تواتر مناسب كان :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\upsilon = 2\mu_I H$$

فأن ذلك يحرض انتقالاً من السوية الدنيا إلى السوية الطاقية العليا. إن هذه الانتقالات هي سبب الظاهرة المدعوة بالطنين النووي المغناطيسي NMR .



الشكل (10-3): شرط طنين السبين النووي لدى تطبيق الحقل المغناطيسي الخارجي.

بنية المطياف NMR :

يتألف مطياف NMR من الأقسام الرئيسية التالية :

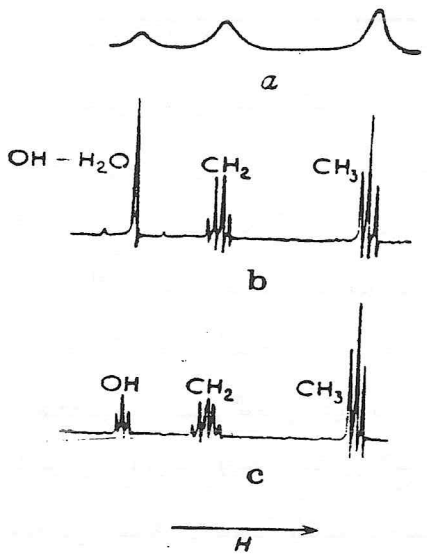
١. منبع الإشعاع.
٢. ملف الاستقبال (وشيعة) ، الذي يستخدم لكشف الإشعاع الممتص .
٣. مغناطيس كهربائي يخلق حقلاً مغناطيسياً مستمراً .
٤. مسجل ذاتي آلي أو راسم اهتزاز ، لتسجيل الإشارات .

هذا وتوضع أمبولة (حبابة زجاجية) حاوية على العينة المراد دراستها بواسطة NMR ، بين قطبي المغناطيس الذي يولد تواتراً للحقل المغناطيسي بحدود (١٤٠٠٠ غوص) ،(١ T تسلا =١٠٠٠٠غوص في الوحدات الدولية). ومن أجل البروتونات يوافق هذا الحقل المغناطيسي تواتراً يساوي 6.10^7 هرتز أو 60 ميغا هرتز ، وهو تواتر يقع في مجال التواترات الراديوية .

ولما كانت البروتونات توجد في تركيب العديد من المركبات ، فقد تمت دراسة $1H, NMR$ بشكل مفصل أو ما يسمى الطنين المغناطيسي البروتوني PMR . فمن أجل الايتانول نجد طيف PMR له في الشكل (11-3) ،ونتوقع وفقاً لما سبق وجود خط طيفي واحد ، وفي الواقع ، نحصل على ثلاثة خطوط . وتساوي نسبة شدة هذه النهايات العظمى : ١ : ٢ : ٣ ، وهذا يعني أنها توافق المجموعات البروتونية $-OH$ ، $-CH_2$ ، $-CH_3$. إن ظهور ثلاثة خطوط منفصلة في الطيف إنما يدل على أن تأثير الحقل المغناطيسي H الفاعل على بروتونات كل مجموعة ، يختلف عن الحقل المغناطيسي الخارجي H_o أي :

$$H = H_o(1-\sigma)$$

حيث: σ – قيمة بدون بعد وتدعى بثابت الحماية ، وكقاعدة فإن σ صغيرة وهي من رتبة 10^{-5} للبروتونات ، وهي تتعلق بالبنية الإلكترونية حول النواة المعنية .



الشكل(11-3): a- طيف NMR ذي التفريق المنخفض للايتانول .
b - طيف NMR ذي التفريق العالي للايتانول .
c- طيف NMR للايتانول الفائق النقاء .

يستخدم طيف NMR كثيراً لتحديد هوية المركبات الكيماوية . فبواسطة قياسات الانزياحات الكيماوية و ثابت التأثير المتبادل السبيني- السبيني ، يمكن تحديد نوع البروتونات في هذا المركب أو ذاك.وكذلك الأوضاع التبادلية للذرات في الجزيئة ، كما أن هذه الطريقة تمكن من دراسة سرعة العديد من التحولات الكيماوية مثل تبادل البروتونات ، و الدوران حول الرابطة البسيطة ...الخ .

إنَّ أكثر الطرق انتشاراً في دراسة NMR هو المطيافية البروتونية. غير أنَّه في الآونة الأخيرة يتزايد انتشار المطيافية ^{13}C NMR و خاصة لدى دراسة الجزيئات الأكثر أهمية من الناحية البيولوجية . ونظراً لأن النظير ^{13}C يوجد بشكل ضئيل في الطبيعة ، و العزم المغناطيسي للنواة صغير نسبياً ، فإن طيوف ^{13}C NMR كانت صعبة التسجيل في كثير من الحالات . و لكن التطور الهام لهذه الطرق مكن من الحصول على حساسية عالية للطريقة أخيراً.

٣-٧-٢- مطيافية الطنين البارامغناطيسي الإلكتروني EPR

تتشابه نظرية الطنين البارامغناطيسي الإلكتروني EPR مع NMR بخطوطها العامة. فالإلكترون مثله مثل النواة المغناطيسية يملك عزماً مغناطيسياً. ولما كان العزم المغناطيسي للإلكترون أكبر بحوالي (600) من العزم المغناطيسي للبروتون فإن ذلك ينعكس اختلافاً بيناً بين تقنية EPR و NMR .

وفقاً لمبدأ باولي، فإن الإلكترونات في الجزيئات، تشكل أزواجاً متعاكسة السبين و لذلك لا يمكن الحصول على الطنين البارامغناطيسي الإلكتروني لها. و توجد عدة جزيئات فقط مثل NO, NO_2, ClO_2 ...الخ ، تملك إلكتروناً أو عدة إلكترونات غير مزدوجة في الحالة الأساسية الثابتة ، ومن أجل هذه الجزيئات يمكن الحصول على طيف EPR. ويوضح الشكل (12-3) الشكل العام لطيف EPR.

الشكل (12-3): طيف EPR .

٣-٧-٣- المطيافية الميكروية

تتمّ دراسة الحركة الدورانية للجزيئات بشكل أساسي باستخدام المطيافية الميكروية. ولكي يمكن مشاهدة طيف الدوران النقي لجزيئة ، فإنه لابد أن يكون لها عزم ديبولي كهربائي ثابت . فبينما لا تمتص جزيئات متجانسة النوى ثنائية الذرة مثل N_2 , O_2 الإشعاع الميكروي فإن جزيئات مستقطبة

أخرى مثل HCl و CO والعديد من الجزئيات متعددة الذرات يمكن دراستها بطريقة المطيافية الميكروية .

إن دراسة الطيوف الميكروية تمكن من معرفة هندسة الجزيئات، ومن معرفة المسافة بين خطين طيفيين في طيف الدوران و بالتالي عزم العطالة و المسافة بين النوى في الجزئية المعنية .

٣-٧-٤- المطيافية تحت الحمراء

ترتبط المطيافية تحت الحمراء باهتزاز الجزيئات فإذا اعتبرنا جملة بسيطة عبارة عن جزيئة ثنائية الذرة نفترض أنها مهتز توافقي بسيط ، فأن هذا المهتز يتصف بكون القوة المؤثرة في كل لحظة، تتناسب مع الانزياح عن وضع التوازن .

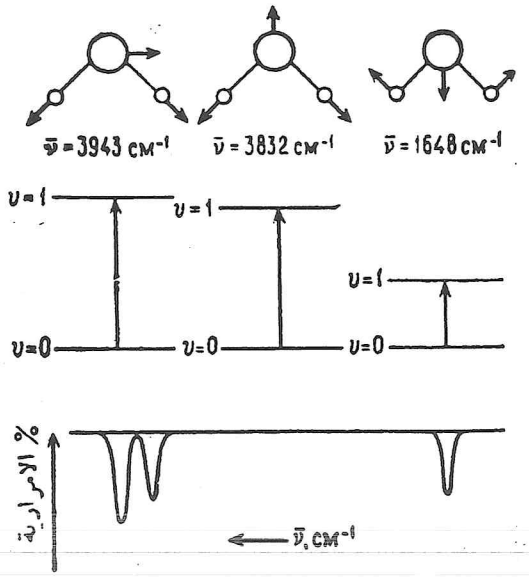
و لكي يكون ممكناً ظهور الاهتزاز في طيف IR ،أي لكي تؤدي هذه الحركة إلى ظهور خطوط الامتصاص ، لابد من تحقق الشرط التالي :

$$\frac{d\mu}{dC} \neq 0$$

ويعني ذلك تغير عزم الديبول لدى حدوث الاهتزاز. و يستثنى هذا التحديد جميع الجزيئات المتجانسة النوى – ثنائية الذرات .

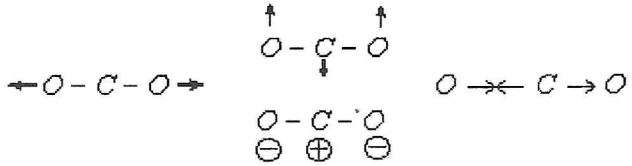
و تحوي الجزيئات ثنائية الذرة درجة حرية واحدة للاهتزاز أي تواتر اهتزاز أساسي واحد . بينما تملك الجزيئات متعددة الذرات ، غير الخطية مثل H_2O، SO_2 ، $(3\times 3-6=3)$ درجات حرية اهتزازية ، وبكلمة أخرى ،تملك ثلاثة نماذج للاهتزاز .

هذا و يمكن تحليل الحركة الاهتزازية – التي تبدو شديدة التعقيد للوهلة الأولى – بدراسة التواترات الأساسية الثلاث كما في الشكل (13-3) ووفقاً لهذه المخططات يمكن أن نتوقع وجود ثلاثة خطوط من أجل الانتقالات $\nu = 0 \rightarrow 1$ فقط .



الشكل (13-3) : الاهتزازات النموذجية الثلاث لجزيئة الماء .

وتملك الجزيئة CO_2 بنية خطية و لها أربع درجات حـــرية للاهتزاز الشكل (14-3) .



الشكل (14-3): النماذج الأساسية الأربعة لاهتزاز جزيئة CO_2 .

وتلعب دراسة المطيافية IR دوراً هاماً جـداً فـي التحليل الكيماوي . ونظراً لتعقيد الاهتزازات الجزيئية يمكن التأكد تماماً مـن اختلاف الطيوف IR لجزئيتين مختلفتين . و تعتمد الطرق العادية للتعرف على مركب مجهول ،على المقارنة بين الطيوفIR لمركب مجهول مع طيفIR لمركبات معروفة نظامية. و من أجل ذلك تم الحصول على ما يزيد عن (100000) طيف نظامي لمركبات مختلفة . و يعطي الشكل التفصيلي لطيف IR معلومات ثمينة كثيرة عـن بنية و خواص الروابط في الجزيئة المدروسة .

هذا و نشير إلى الأهمية الكبيرة لطريقة دراسة الطيوف IR ، و خاصة لـدى دراسة الروابط سواء داخل الجزيئات أو فيما بين الجزيئات ، كالروابـط الهيدروجينية .

٣-٧-٥- المطيافية الإلكترونية

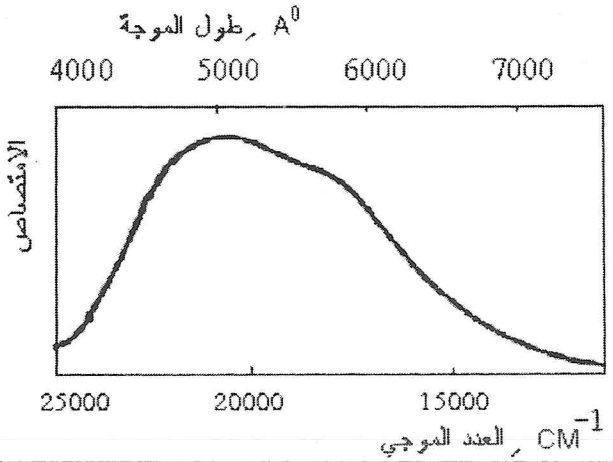
تحدث الانتقالات الإلكترونية في مجالات الطيف المرئي وفوق البنفسجي (UV).وبينما تمكن دراسة طيوفIR من دراسة وتحديد المجموعات الوظيفية، فإن الطيوف الإلكترونية تحتوي انتقالات لمجموعات من النوع :

$$-C_6H_5 \quad و \quad -NO_2 \quad ، \quad \begin{array}{c} | \\ C=O \\ | \end{array} \quad ، \quad \begin{array}{c} | \quad | \\ C=C \\ | \quad | \end{array}$$

والتي تدعى بالكروموفورات . و بالطبع فإن طول موجة الامتصاص الأعظمي يتعلق بطبيعة الجزيئة و بما حولها مـن شروط ، كالمادة المحلة و كدرجـة الحرارة...الخ.

ويمتد الطيف المرئي ما بين 4000 حتى 7500 أنغستروم ،ونحصل على الألوان المختلفة للأجسام في الطبيعة، لأن هذه الأجسام تمتص بعض الإشعاعات المحددة طول الموجة و تصدر (أو تعكس) الإشعاعات الأخرى . فمثلاً يمتص محلول كبريتات النحاس أطوال الموجة في المنطقة الصفراء من الطيف ،ويكون لذلك لون هذا المحلول هو اللون المكمل أي أنه يبدو لنا و كأنه ذو لون أزرق .

هذا و تملك معظم المعقدات المعدنية ألواناً محددة . فالمعقد $Ti(H_2O)_6^{2+}$ يملك طيف امتصاص يعبر عنه الشكل(15-3) ويمكن تحليل هذا الطيف بسهولة لأن هـــذه المجموعة تملك إلكتروناً وحيداً d أي أنه لدينا حالة انتقال واحد من النوع d-d و يتم هذا الانتقال بين سويتين من النوع d. و إذا حوت الجملة على عدة إلكترونات من هذا النوع d فإن تحليل الطيف يكون أكثر تعقيداً بكثير .



الشكل(15-3) : طيف امتصاص المعقد $Ti(H_2O)_6^{2+}$.