



وليد محمد السعيري

وائل غالب الحاسي

## الترابط و خواص الجزيئات

### *Bonding And Molecular Properties*

منذ بلايين السنين والشمس تحمل للأرض يومياً كميات كبيرة من الطاقة التي تستعملها النباتات الخضراء في تحويل غاز ثاني أوكسيد الكربون إلى مواد بنائية وإلى سليلوز في عملية تعرف بعملية البناء الضوئي **photosynthesis** والتي ينتج عنها غاز الأكسجين وتجمع عدد لا حصر له من ذرات الكربون في النباتات حيث يتغذى عليها الحيوان فيصبح الكربون المصدر الحيوي لوجودها ، كذلك تستعمل الأكسجين في عملية التنفس لذا أطلق على الكربون اسم " عنصر الحضارة " لأنـه العنصر الأساسي للحياة على الأرض .

بناءً على ما تقدم أصبح للكربون مكانة خاصة في علم الكيمياء حيث تهتم الكيمياء العضوية بدراسة المركبات التي تحتوي على عنصر الكربون ، وتهتم الكيمياء الحيوية بدراسة المواد الكيميائية والعمليات الحيوية ( عمليات الحياة ) على الأرض والمعتمدة على عنصر الكربون .

تعتبر الكيمياء العضوية مادة الحياة على الأرض فهي المكون الأساسي للبروتينات والدهون والفيتامينات والكربوهيدرات والهرمونات والسليلوز والمضادات الحيوية والأنزيمات والفحم الحجري والنفط ومشتقاته ولقد ميز الكيميائي السويدي بيرج مان Torbern Bergman سنة 1770م بين المواد غير العضوية التي على هيئة صخور أو تربة وبين المركبات العضوية التي تكونت خلال نشأة الأرض والحيوانات ولقد تم التعرف على المركبات العضوية أول مرة في الخلية الحية سنة 1808م عن طريق الكيميائي السويدي برزيليوس J.J.Berzelius ، وسميت بالعضوية نسبة للمصدر القديم للمركبات العضوية وهو أنسجة

#### الكائنات الحية Organisms

عرفت الكيمياء العضوية حديثاً على أنها كيمياء مركبات الكربون وأن أهم ما تقدمه هو تحديد التركيب البنائي وكيفية اصطناع المركبات العضوية ودراسة ميكانيكية التفاعل .

**نظريـة القـوة الحـيـوـية Vital force theory :** ظهرت هذه النظرية بناءً على الاعتقاد السائد قديماً بأن المصدر الوحيد للمركبات العضوية هو الكائن الحي ولا يمكن تصنيعها في المعمل وتتصـنـعـ عـلـىـ انـهـاـكـ قـوـةـ حـيـوـيـةـ دـاخـلـ اـنـسـجـةـ الـكـائـنـاتـ الـحـيـةـ تـعـمـلـ عـلـىـ تـخـلـيـقـ الـمـرـكـبـاتـ الـعـضـوـيـةـ دـاخـلـهـاـ .

لقد تم هدم هذه النظرية والتخلّي عنها عندما تمكن العالم الألماني فوهлер Friedrich Wohler سنة 1828 م من تحضير مادة الـ Urea (ص<sup>254</sup>-) - وهي إحدى مكونات البول - بتسخين مادة غير عضوية هي سيلانات الأمونيوم Ammonium Cyanate



بعد تحضير الـ Urea تمكّن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية في المعمل حيث تمكّن العالم هيرمان كولي Herman Kolbe من تحضير حمض الخليك وكذلك استطاع العالم مارسلين بيرثيلو Marcellin Berthelot تحضير غازي الميثان والاستلين ثم أدرك الكيميائيون بعد ذلك إمكانية تحضير المواد العضوية في المعمل وبالتالي فقدت نظرية القوة الحيوية أهميتها .

**مقارنة المركبات العضوية بالمركبات غير العضوية :** يوضح الجدول التالي أهم الصفات التي ميزت المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية

| <u>المركبات غير العضوية</u>    | <u>المركبات العضوية</u>         |
|--------------------------------|---------------------------------|
| - مرتفعة لمعظمها .             | - منخفضة لمعظمها .              |
| - غير قابلة للاشتعال .         | - قابلة للاشتعال .              |
| - القليل منها له رائحة .       | - لمعظمها رائحة مميزة .         |
| - لا تتأين (روابط تساهمية) .   | - قابلة للتأين (روابط أيونية) . |
| - سريعة .                      | - بطيئة .                       |
| - ينتج خليط من النواتج غالباً. | - عادة يتكون ناتج واحد .        |
| - لها المقدرة على البلمرة .    | - غير قابلة للبلمرة .           |
| - لا توجد فيها هذه الخاصية .   | - تتميز بخاصية التشكّل .        |
| - جيدة التوصيل للكهرباء .      | - ضعيفة أو لا توصل .            |
|                                | - درجة الانصهار                 |
|                                | - الاشتعال                      |
|                                | - الرائحة                       |
|                                | - التأين                        |
|                                | - سرعة التفاعل                  |
|                                | - نواتج التفاعلات               |
|                                | - البلمرة (ص <sup>110</sup> -)  |
|                                | - التشكّل (ص <sup>47</sup> -)   |
|                                | - توصيل الكهرباء                |

**النظرية الذرية Atomic theory** : كان مفهوم الذرة قبل سنة 1800م أمر يعتمد على التخمين حتى سنة 1808م عندما قام العالم جون دالتون John Dalton بوضع تفسير مختلف عن القوانين الكيميائية المعروفة سميت بالنظرية الذرية يتلخص في ما يلي :-

1. يسمى أصغر جزء في العنصر المفرد **بالذرة Atom** وهي تحمل بعض خواص العنصر الكيميائية ويعرف العنصر **Element** على أنه الوحدة البنائية الأساسية لجميع المواد الحية وغير الحية .
2. اختلاف ذرات العناصر يؤدي إلى اختلاف خواصها .
3. عند اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات فإنها تتحدد بحسب وزنها بسيطة مثل 1:1 , 2:1 , 3:1 , 3:2 .
4. في التفاعلات الكيميائية التي تجتمع فيها الذرات لتكوين المركبات أو التي تتفكك فيها المركبات لا يحدث أي تغيير في طبيعة الذرات .

**التركيب الذري Atomic structure** : تحتوي الذرة على عدة دقائق أولية Particles تبلغ 30 تقريبا من الدقائق التي تم اكتشافها أو افتراض وجودها ومن أهم هذه الدقائق البروتونات Protons والنيوترونات Neutrons والإلكترونات Electrons

**النواة Nucleus** : تقع في مركز الذرة وتحتوي على البروتونات p (موجبة الشحنة) والنيوترونات n (متعدلة الشحنة) وتمثل النواة كل كتلة الذرة تقريبا في حين تمثل جزء بسيط من حجم الذرة ويدور حول النواة الإلكترونات e (سالبة الشحنة) في مستويات ثابتة بسبب تساوي قوة الطرد المركزي مع قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات .

**العدد الذري (Z)** (Atomic number) : هو عدد البروتونات في النواة ويساوي عدد الإلكترونات التي تدور حولها ويكتب أسفل رمز العنصر  $Z = p = e$

**الوزن الذري (A)** (Atomic weight) : هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة ويساوي تقريبا رقم الكتلة Mass number الذي يكتب أعلى رمز العنصر  $A = p + n$

1-1 ما هو عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في الذرات التالية :

ذرة الأكسجين : العدد الذري = عدد الإلكترونات = عدد البروتونات = 8

عدد النيوترونات = الوزن الذري - عدد البروتونات = 16 - 8 = 8 بروتون .

**ذرة الكربون :** عدد النيترونات =  $12 - 6 = 6$  نيترون .

**ذرة الفلور :** عدد النيترونات =  $19 - 9 = 10$  نيترون .

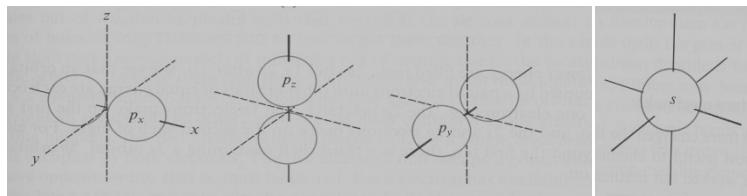
**ميكانيكا الكم** Quantum mechanics : ظهرت هذه النظرية سنة 1926م في مجال الذرات والجزيئات حيث عرفت باسم "الميكانيكا الموجية" Wave mechanics للعالم شرودنجر Schrodinger وعرفت أيضاً باسم "ميكانيكا الكم" للعالم هيزنبرج W. Heisenberg وهي عبارة عن علم رياضي بصورة رئيسية إلا أن كثير من نتائجها أساسية لفهم الروابط في الجزيئات وخاصة الارتباط التساهمي بين الذرات . تصف ميكانيكا الكم حركة الإلكترون باستخدام تعابير تدل على طبيعة الموجة اعتماداً على ما قدمه العالم ديبروجي Louis De Broglie سنة 1923م بأن للإلكترون طبيعة الدقائق والأمواج حيث وضع تعبيراً رياضياً للطاقة الكلية لذرة الهيدروجين فاستنتج معادلة موجية أدى حلها إلى عدة حلول سميت دوال موجية وتمثل كل قيمة للدالة الموجية حالة مختلفة للإلكترون وهي عبارة عن مستوى فرعي يمكن أن يحتله الإلكترون أو الإلكترونين ولقد أمكن من المعادلة الموجية حساب الطاقة الخاصة لكل حالة إلكترونية ومعرفة احتمال وجود الإلكترون في نطاق معين من مستوى فرعي .

**الأفلاك الذرية** Atomic orbital's : إن مربع الدالة الموجية يمكن أن يعطى معنى فيزيائي دقيق يعبر عن احتمال وجود الإلكترون في موقع معين من الفراغ بحيث كلما كانت قيمة مربع الدالة الموجية كبيرة في وحدة الحجم من الفراغ كان احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحجم كبيراً وتكون الكثافة الإلكترونية عالية وقد ساهمت الأفلاك الذرية في توضيح كيفية اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات .

**أشكال الأفلاك** Orbital's shapes : الفلك الذري هو منطقة من الفراغ حول النواة التي يكون فيها احتمال وجود الإلكترون أكبر مما يمكن وتسمي بالسحابة الإلكترونية Electron cloud تقسم الأغلفة الرئيسية إلى أفلاك فرعية تساوي رقم الغلاف الرئيسي ويعبر عنها بالرموز ( f , d , p , s ) وتدل هذه الأفلاك الفرعية لأغلفة الطاقة على أشكال المسارات التي تتبعها الإلكترونات أثناء دورانها حول النواة .

**طاقة الإلكترونات** Energy of electrons : للإلكترونات طاقة معينة يمكن الدلالة عليها بما يلي :-  
1. مستوى الطاقة الرئيسي [ رقم الكم ] وهو مستوى يتعلق بحجم المنطقة التي يشغلها الإلكترون .

2. مستوى الطاقة الفرعى يتعلق بشكل الفلك .
3. إن كل فلك له عدد من الأفلاك الفرعية orbital متساوية في الطاقة تقربياً وتحتلت في أوضاعها في الفراغ ماعدا الفلك s الكروي الشكل .
4. للإلكترونات حركة مغزالية نتيجة لدورانها حول نفسها والشكل التالي يوضح أشكال الفلكين s ، p حيث تكون أفلاك s كروية الشكل وأفلاك p على شكل كرتان توشكان على التلامس .

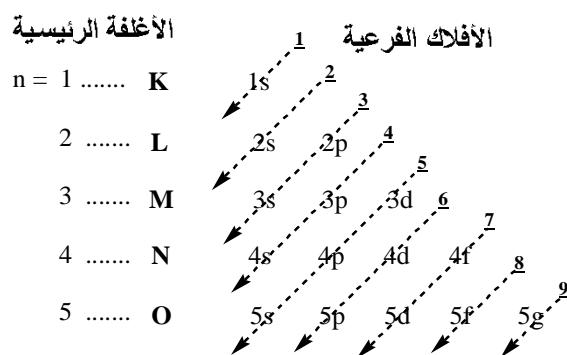


| <b>f</b> | <b>d</b> | <b>p</b> | <b>s</b> | <b>نوع الفلك الفرعى</b>     |
|----------|----------|----------|----------|-----------------------------|
| 14       | 10       | 6        | 2        | أقصى عدد للإلكترونات يحتويه |
| 7        | 5        | 3        | 1        | عدد الأفلاك الفرعية         |

5. في الفلك p لا توجد فرصة لوجود الإلكترون في منطقة النواة وتسمى هنا النواة " بمنطقة فراغ "
6. كلما أبتعد الإلكترون عن النواة كلما ازدادت طاقته .
7. لا يتسع الفلك s وكذلك كل فلك فرعى لأكثر من إلكترونين .

**التوزيع الإلكتروني** Electron configuration : إن التوزيع الإلكتروني للعناصر يعطينا انطباع على طبيعة العنصر وتكافوه ونوع الروابط التي يمكن أن يكونها ويتم توزيع الإلكترونات حول النواة في الأفلاك الفرعية وفقاً للمبادئ التالية :-

**مبدأ أوف باو Aufbau principle** : يعرف بمبدأ البناء التصاعدي Building up حيث يتم توزيع الإلكترونات في الأفلاك على حسب التسلسل في الطاقة أي الأقل فالأعلى وهكذا ويتم ذلك بتتابع الأسهم في الشكل التالي :-



مبدأ باولي للاستثناء Pauli exclusion principle : إن كل فلك يحتوي على إلكترونين يدوران حول النواة ويدوران حول نفسيهما في اتجاهين متضادين وذلك للتغلب على قوة التناافر بينهما ويمثل كل واحد منهم بسهم عكس الآخر ١٢

قاعدة هوند Hund's rule : يشترط التوزيع الفردي للإلكترونات في الأفلاك الفرعية أو لا ثم التوزيع المزدوج و تنص على إن التوزيع الإلكتروني الأكثر استقرارا في الأفلاك الفرعية هو ذلك التوزيع الذي تكون فيه الإلكترونات متواجدة بشكل مفرد أكبر ما يمكن .

2-1 ما هو التوزيع الإلكتروني للعناصر التالية في الأغلفة الرئيسية والفرعية موضحاً الإلكترونات في غلاف التكافؤ ؟  $F_9$  ،  $O_8$  ،  $N_7$  ،  $C_6$

| نردة العنصر | التوزيع الإلكتروني<br>في الأغلفة الفرعية | غلاف التكافؤ | أفلاك التكافؤ |
|-------------|--|--------------|---------------|
| $C_6$       | $1s^2 2s^2 2p^2$                         | $2s^2 2p^2$  | ↑↑    ◻◻◻     |
| $N_7$       | $1s^2 2s^2 2p^3$                         | $2s^2 2p^3$  | ↑↑    ◻◻◻     |
| $O_8$       | $1s^2 2s^2 2p^4$                         | $2s^2 2p^4$  | ↑↑    ◻◻◻     |
| $F_9$       | $1s^2 2s^2 2p^5$                         | $2s^2 2p^5$  | ↑↑    ◻◻◻     |

**ملاحظة**

- عند التوزيع الإلكتروني يتم توزيع العدد الذري وليس الوزن الذري .
- **الإلكترونات التكافؤ valence electrons** : هي الإلكترونات الموجودة في الغلاف الأخير **Outer-Shell** ( غلاف التكافؤ *the valence shell* ) حيث تساهم بها الذرات مع بعضها أو تنتقل من ذرة لأخرى لتكوين الجزيئات .

**الروابط الكيميائية Chemical bonds** : هي القوة التي تربط الذرات لتكوين جزيئات أقل طاقة وأكثر استقرارا .

**الرابطة الأيونية Ionic bond** : ينتج الترابط الأيوني بسبب الانتقال الكامل للإلكترون أو أكثر بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية بمقدار 2 فما فوق حيث يكون لإحدى الذرتين جذب قوي للإلكترونات والأخرى جذب ضعيف للإلكترونات .

**الكهروسالبية Electronegativity** : هي قدرة النواة على جذب الإلكترونات التكافؤ - الإلكترونات الرابطة - نحوها حيث تزداد في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين نتيجة لزيادة عدد الإلكترونات وثبات غلاف التكافؤ وتتناقص في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل بسبب كبر حجم الذرة .  
 تميل الفلزات - تحتوي على أقل من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ - إلى فقد الإلكترونات التكافؤ بسبب كهروسالبيتها المنخفضة بينما تميل اللالفلزات - تحتوي على أكثر من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ - لاكتساب الإلكترونات بسبب كهروسالبيتها العالية وبالتالي تنشأ الرابطة الأيونية بين فلز ولا فلز ليصل كل منهما للتركيب الإلكتروني لأقرب غاز الخامل ( نبيل )  $ns^2np^6$  وهو ما يعرف بقاعدة الثمانية .

تعرف الرابطة الأيونية على أنها عبارة عن تجاذب الكتروستاتيكي Electrostatic attraction بين أيون موجب الشحنة وأيون سالب الشحنة .

الجدول التالي يوضح قيم الكهروسالبية لبعض العناصر الشائعة في الكيمياء العضوية

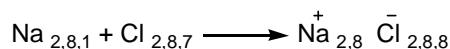
| <b>H</b>  |           |           |           |          |          |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 2.1       |           |           |           |          |          |           |
| <b>Li</b> | <b>Be</b> | <b>B</b>  | <b>C</b>  | <b>N</b> | <b>O</b> | <b>F</b>  |
| 1.0       | 1.6       | 2.0       | 2.5       | 3.0      | 3.5      | 4.0       |
| <b>Na</b> | <b>Mg</b> | <b>Al</b> | <b>Si</b> | <b>P</b> | <b>S</b> | <b>Cl</b> |
| 0.9       | 1.2       | 1.5       | 1.8       | 2.1      | 2.5      | 3.0       |
| <b>K</b>  | <b>Ca</b> |           |           |          |          | <b>Br</b> |
| 0.8       | 1.0       |           |           |          |          | 2.8       |
| <b>I</b>  |           |           |           |          |          |           |
| 2.5       |           |           |           |          |          |           |

3- وضح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزيء الناتج من اتحاد ذرات العناصر التالية ؟

### 1 - الصوديوم مع الكلور

نحدد نوع العنصر وتكافؤه من خلال التوزيع الإلكتروني

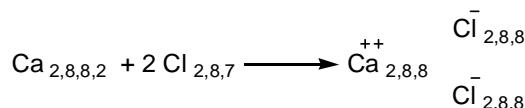
$_{11}Na$  : فلز / أحادي التكافؤ / يفقد إلكترون واحد ويصبح أيون موجب Cation  
 $_{17}Cl$  : لا فلز / أحادي التكافؤ / يكتسب إلكترون ويصبح أيون سالب Anion  
 الفارق في الكهروسالبية =  $3.0 - 2.1 = 0.9$  . ∴ الرابطة أيونية .



صيغة الجزيء هي  $NaCl$

### 2 - الكالسيوم مع الكلور

$_{20}Ca$  : فلز / ثانوي التكافؤ / يفقد إلكترونين ويصبح أيون موجب .  
 فارق الكهروسالبية =  $1.0 - 3.0 = 2.0$  . ∴ الرابطة أيونية .



صيغة الجزيء هي  $CaCl_2$

**ملاحظة**

- تكافؤ العنصر هو عبارة عن عدد الإلكترونات التي يفقدها أو يكتسبها العنصر ليصل إلى قاعدة الثمانية (Octet rule)  $(ns^2np^6)$
- عند إيجاد صيغة الجزيء في المركبات الأيونية نعكس تكافؤ العناصر فعلى سبيل المثال الكالسيوم ثانوي التكافؤ والكلور أحادي التكافؤ يكتب رقم 2 بجوار رمز الكلور ورقم 1 عند رمز الكالسيوم (رقم 1 لا يكتب).

**الرابطة التساهمية Covalent bond :** هي رابطة تنشأ عن طريق مشاركة الذرات بـ الإلكترونات التكافؤ للوصول إلى قاعدة الثمانية وتصنف على حسب ما يلي :-

أ - تصنيف يعتمد على رتبة الرابطة وينقسم إلى ثلاثة أنواع هي :

1. **الرابطة الأحادية Single bond :** فيها تساهم الذرات المشاركة في تكوينها بـ الإلكترون واحد من كل ذرة مما ينتج عنه زوج مشترك من الإلكترونات لكل ذرة وتسمى رابطة سيمجا Sigma ويرمز لها بالرمز  $\sigma$

2. **الرابطة الزوجية Double bond :** تساهم كل ذرة مشتركة في تكوينها بـ الإلكترونين مما ينتج عنه زوجين من الإلكترونات وتكون من رابطة  $\sigma$  ورابطة تسمى بـ آي Pi ويرمز لها بالرمز  $\pi$

3. **الرابطة الثلاثية Triple bond :** تساهم كل ذرة بـ ثلاثة إلكترونات فينتج ثلاثة أزواج من الإلكترونات وتكون من رابطة  $\sigma$  ورابطتين  $\pi$

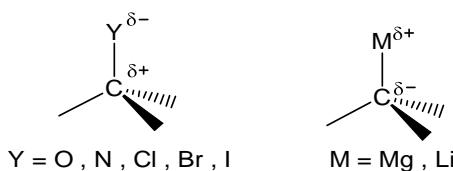
ب - تصنيف يعتمد على قطبية الرابطة وينقسم إلى نوعين هما :

1. **رابطة تساهمية نقية Pure covalent bond :** هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين متشابهتين أو متقاربتين جدا في قيم الكهروسائلبية ف تكون السحابة الإلكترونية موزعة بالتساوي بين الذرتين .

2. رابطة تساهمية قطبية Polar covalent bond : هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين مختلفتين في قيم الكهروسالبية بقدر أقل من 2 حيث تستقطب الذرة الأعلى كهروسالبية إلكترونات الرابطة نحوها فتحمل شحنة سالبة جزئيا - $\delta$  partial negative والذرة الأقل كهروسالبية تحمل شحنة موجبة جزئيا + $\delta$  partial positive

#### ملاحظة

- في الرابطة التساهمية يصبح زوج الإلكترونات المشتركة جزء من الغلاف الخارجي للذرتين .
- الرابطة التساهمية هي السائدة في المركبات العضوية نظراً لتقارب كهروسالبية الكربون مع الهيدروجين والهالوجينات والأكسجين والنitروجين .
- الصفة الأيونية Ionic character : تزداد الصفة الأيونية كلما ازدادت قطبية الرابطة وبناءً عليه تكون الرابطة الأيونية أكثر قطبية من الرابطة التساهمية القطبية الأخيرة أكثر قطبية من الرابطة التساهمية الندية .



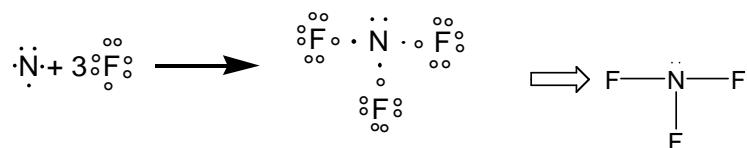
4-1 وضح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزيئ الناتج بين ذرات العناصر التالية ؟

#### 1 - النيتروجين والفلور

$_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$  .. لا فلز / ثلاثي التكافؤ .

$_9F: 1s^2 2s^2 2p^5$  .. لا فلز / أحادي التكافؤ .

الفارق في الكهروسالبية = 4 - 3 = 1 .. الرابطة تساهمية



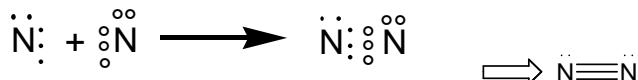
وصيغة الجزيئ هي  $NF_3$

2 - جزئ الأكسجين : الفارق في الكهروسالبية هو صفر . الرابطة تساهمية نقية .



وتكون صيغة الجزئ هي  $\text{O}_2$

3 - جزئ النيتروجين



وتكون صيغة الجزئ هي  $\text{N}_2$

**النظريّة التركيبية** Structural theory : لقد وضع هذه النظريّة كل من كيكول Kekule وكوبر وبنليروف Couper حيث اعتبرت أهم الأسس النظريّة لفهم الكيمياء العضويّة الحديثة واعتمدت على قاعدتين أساسيتين هما :-

1. إن ذرات العناصر تنشئ عدد محدد من الروابط التساهمية مساوٍ لتكافؤها .
  2. تكون ذرة الكربون روابط أحادية أو متعددة لترتبط مع ذرات كربون أو ذرات عناصر أخرى .
- الجدول التالي يوضح عدد الروابط التي تستخدمها بعض ذرات العناصر :

| F , Cl , Br , I | H | O , S | N | C | العنصر :                  |
|-----------------|---|-------|---|---|---------------------------|
| 1               | 1 | 2     | 3 | 4 | عدد الروابط التي يكونها : |

## الصيغ الكيميائية Chemical formulas

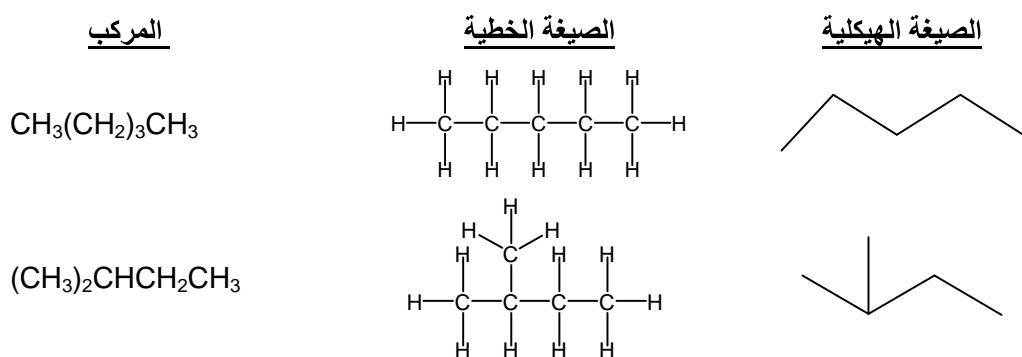
**الصيغ البنائية Structural formulas** : تعرف الصيغة البنائية على أنها صيغة تبين موضع ونوع الارتباط بين ذرات العناصر الداخلة في تركيب الجزيء ويعبر عنها بعده طرق :-

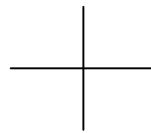
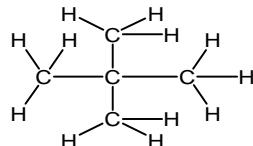
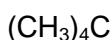
1 - **الصيغة الخطية Line formula** : تعرف بتراكيب كيكول Kekule structures ويعبر عنها بخطوط بين ذرات العناصر في الجزيء بحيث يمثل كل خط إلكترون مشاركين في تكوين الرابطة .

2 - **الصيغة المكثفة Condensed formula** : تعتبر هذه الصيغة أكثر الصيغ شيوعا حيث تجمع الذرات المتشابهة مع بعضها وتكتب متقاربة بدون خطوط ماعدا الروابط المتضاعفة .

3 - **الصيغة الهيكلية Skeletal formula** : تتميز هذه الطريقة بسرعتها حيث يعبر عنها بالهيكل الكربوني على صورة خطوط لا تظهر فيها ذرات الكربون والهيدروجين بينما تكتب الذرات الأخرى إن وجدت و عند وجود روابط متضاعفة تكتب خطوط توافي الخط الذي يمثل الهيكل الكربوني وتعتمد على نظام الزوايا لمعرفة عدد ذرات الكربون في الجزيء حيث تمثل كل نقطة التقائه خطين ذرة كربون وتستخدم بكثرة في تمثيل المركبات الحلقة .

5- المركبات التالية كتبت بالصيغة المكثفة أعد كتابتها بالصيغة الهيكلية والصيغة الخطية ؟

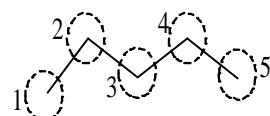




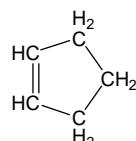
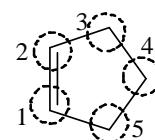
### 6- اكتب الصيغة المكثفة للمركبات التالية من الصيغة الهيكلية ؟

لتغيير صيغة المركبات من هيكلية إلى مكثفة يجب معرفة عدد ذرات الكربون المرتبطة والتي تمثل بداية ونهاية كل خط Line segment ويحسب عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكل ذرة كربون من خلال طرح عدد الروابط المتصلة بذرة الكربون في الصيغة الهيكلية من تكافؤ الكربون (4) وذلك كما يلي :-

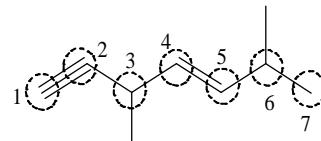
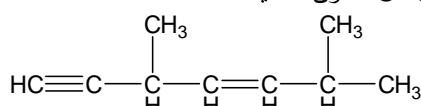
يحتوي هذا المركب على 5 ذرات كربون ولمعرفة عدد ذرات الهيدروجين المرتبط بالذرة رقم 5  $C_1 = 1 - 4 = 1$  وبالمثل الذرة رقم 1  $C_2 = 2 - 4 = 2$  وبالمثل الذرات 3 و 4  $C_3 = 3 - 4 = 0$  فتكون الصيغة المكثفة  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$



عدد ذرات H المرتبطة بـ  $C_1 = 1 - 4 = C_2$  وبالمثل  $C_3 = 2 - 4 = C_4$  و  $C_5 = 3 - 4 = C_6$  فتكون الصيغة المكثفة

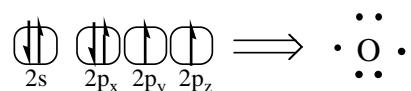
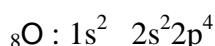
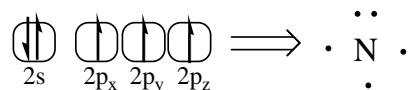
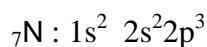


عدد H المرتبط بـ  $C_1 = 1 - 4 = C_2$  وبالمثل  $C_3 = 2 - 4 = C_4$  ، ويرتبط بـ  $C_5$  كربون  $C_6$  ، عدد H المرتبط بـ  $C_6 = 0 = 4 - 4$  فتكون الصيغة المكثفة

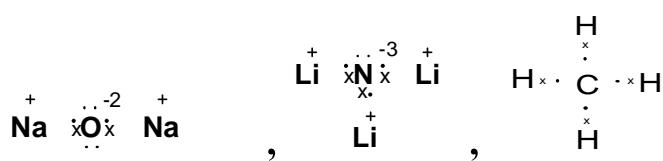


**4 - الصيغة النقاطية** Electron-dot formula : تعرف بتراكيب لويس Lewis structures نسبة للعالم حيث تظهر هذه الصيغة إلكترونات التكافؤ على شكل نقاط حول رمز العنصر . Gilbert N. Lewis

7-1 ارسم تراكيب لويس لذرات العناصر التالية :  ${}_{\text{O}}^8$  ،  ${}_{\text{N}}^7$  ؟



8-1 ارسم تراكيب لويس للمركبات التالية :  $\text{Na}_2\text{O}$  ،  $\text{Li}_3\text{N}$  ،  $\text{CH}_4$  ؟



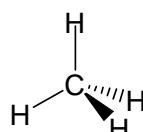
**5 - الصيغة الفراغية** Three dimension formula تميز هذه الصيغة باظهار الجزيء في الأبعاد الثلاثة

وتسخدم بكثرة في الكيمياء الحيوية فمثلا تركيب جزء الميثان الفراغي يكون كالتالي :-

تمثيل ذرة هي دروجين خطيرة

تمثيل ذرة هي دروجين الأهميـة

تمثيل الذرات التي في مستوى واحد



**الصيغة الأولية (الوضعية) Empirical formula :** هي صيغة تبين نوع العناصر الداخلة في تركيب الجزء من خلال إظهار أبسط نسبة لعدد ذرات العناصر فيه .

**الصيغة الجزيئية Molecular formula :** يطلق عليها القانون الحقيقي لأنها تدل على عدد ونوع ذرات العناصر الداخلة في تكوين الجزء الواحد ولكنها لا تعطي كيفية ارتباط وتوزيع الذرات بالنسبة لبعضها فكثير من الجزيئات تشتهر في الصيغة الأولية وتختلف في الصيغة الجزيئية مثل المركبات Ethylene و Cyclohexane و Cyclopentane وقد تتساوى الصيغة الأولية  $\text{CH}_2$  و الصيغة الأولية والجزئية في بعض المركبات خصوصاً في المركبات الأيونية مثل  $\text{MgCl}_2$  ,  $\text{KI}$  ,  $\text{AgCl}$

#### خطوات تعيين الصيغة الأولية :

1. تحليل نوعي Qualitative analysis ( معرفة أنواع العناصر المكونة لجزء ) .
2. تحليل كمي Quantitative analysis ( معرفة النسب الوزنية للعناصر المكونة لجزء ) .
3. عدد المولات = وزن العنصر / الوزن الذري .
4. نوجد أبسط نسبة عدديّة لعدد المولات بقسمة الأعداد على أصغر عدد .

#### خطوات تعيين الصيغة الجزيئية :

1. تحليل نوعي ثم تحليل كمي .
2. وزن العنصر = النسبة المئوية للعنصر  $\times$  الوزن الجزيئي .
3. عدد الذرات في الجزيء = وزن العنصر / الوزن الذري للعنصر .

#### طريقة أخرى :

1. نوجد الصيغة الأولية .
2. عدد مرات التضاعف = الوزن الجزيئي / مجموع أوزان ذرات الصيغة الأولية .
3. الصيغة الجزيئية = عدد مرات التضاعف  $\times$  الصيغة الأولية .

9-1 عند تحليل عينة من البنزين وجد أنه يحتوي على 92.26% من وزنه كربون والباقي هيدروجين أوجد الصيغة الأولية والجزئية له علماً بأن الوزن الجزيئي للبنزين هو 78 ؟

$$\text{وزن الهيدروجين} = 92.26 - 100 = 7.74$$

الكربون

الهيدروجين

$$\frac{92.26 \times 78}{100} = 71.91 \quad \frac{7.74 \times 78}{100} = 6.04$$

$$\frac{71.91}{12} = 5.99 \quad \frac{6.04}{1.008} = 5.99$$

∴ الصيغة الجزيئية هي  $C_6H_6$  وباختصار هذه الصيغة تنتج الصيغة الأولية وهي  $CH$

10-1 عند تحليل عينة من فيتامين C وجد أنها تحتوي على أكسجين وهيدروجين وكربون والنسبة المئوية لكتل العناصر هي 54.4 و 4.58 و 40.9 على الترتيب أوجد الصيغة الأولية للفيتامين ؟ وإذا علمت أن الوزن الجزيئي له هو 176 فما هي الصيغة الجزيئية ؟ ( C=12.01 , H=1.01 , O=16 )

$$\text{moles C} = 40.9 \cancel{g} \times \frac{1 \text{ mol}}{12.01 \cancel{g}} = 3.41 \text{ mol}$$

$$\text{moles H} = 4.58 \cancel{g} \times \frac{1 \text{ mol}}{1.01 \cancel{g}} = 4.53 \text{ mol}$$

$$\text{moles O} = 54.4 \cancel{g} \times \frac{1 \text{ mol}}{16.0 \cancel{g}} = 3.41 \text{ mol}$$

$$\frac{3.41}{3.41} = 1 \quad \frac{4.53}{3.41} = 1.33 \quad \frac{3.41}{3.41} = 1$$

وبالضرب في 3 نحصل على الصيغة الأولية :  $C_3H_4O_3$   
ولحساب الصيغة الجزيئية نقسم الوزن الجزيئي على مجموع أوزان ذرات الصيغة الأولية .

$$\frac{176}{88} = 2$$

وبضرب عدد ذرات الصيغة الأولية في 2 تكون الصيغة الجزيئية هي :  $C_6H_8O_6$

11-1 استخرج الصيغ الأولية من الصيغ الجزيئية التالية ؟



| <u>الصيغة الجزيئية</u> | <u>الصيغة الأولية</u> |
|------------------------|-----------------------|
| $(NH_4)_2S_2O_8$       | $NH_4SO_4$            |
| $C_{10}H_{20}$         | $CH_2$                |
| $N_2H_4$               | $NH_2$                |

**12-1 مركب غير عضوي يحتوى على 60% من وزنه أكسجين والباقي كبريت . أوجد الصيغة الأولية وكذلك الجزيئية للمركب ؟**

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| S                   | O                   |
| $\frac{40}{32}$     | $\frac{60}{16}$     |
| 1.25                | 3.75                |
| $\frac{1.25}{1.25}$ | $\frac{3.75}{1.25}$ |
| 1                   | 3                   |

إذا الصيغة الأولية هي  $\text{SO}_3$  وهي نفسها الصيغة الجزيئية .

### تصنيف المركبات العضوية Classification of organic compounds

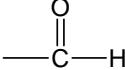
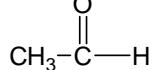
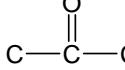
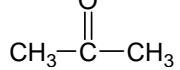
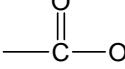
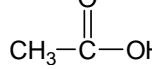
بعد اضمحلال نظرية القوة الحيوية أصبح بالإمكان تصنيع المركبات العضوية بكثرة مما اضطر إلى ضرورة تصنيفها لتسهل عملية دراستها حيث أعتمد هذا التصنيف على عدة أساس منها :-

1. تصنيف يعتمد على بناء الهيكل الكربوني للمركبات ( حيث صنفت إلى مركبات حلقة و مركبات غير حلقة ) .
2. تصنيف يعتمد على بعض الخواص الفيزيائية ( صنفت إلى مركبات عطرية و مركبات دهنية ) .
3. تصنيف يعتمد على بعض الخواص الكيميائية ( صنفت إلى مركبات مشبعة و غير مشبعة ) .
4. تصنيف يعتمد على نوع المجموعة الوظيفية في جزء المركب العضوي ( حيث أعتبر هذا التصنيف الأهم والأكثر فائدة وذلك لتشابه المركبات التي لها نفس المجموعة الوظيفية في الخواص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى سهولة تسميتها ) .

### المجموعة الوظيفية Functional group

تعرف على أنها الجزء النشط أو الفعال في جزء المركب العضوي الذي تتركز فيه معظم تفاعلاته .

الجدول التالي يظهر بعض المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية :-

| <u>Family name</u>     | <u>Function group</u>   | <u>Name ending</u> | <u>Simple example</u>   |
|------------------------|---|--------------------|---|
| <b>Alkane</b>          | C—C   | -ane               | CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>  |
| <b>Alkene</b>          | C=C   | -ene               | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>  |
| <b>Alkyne</b>          | C≡C   | -yne               | HC≡CH   |
| <b>Alcohol</b>         | C—OH  | -ol                | CH <sub>3</sub> —OH   |
| <b>Ether</b>           | C—O—C   | ether              | CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>3</sub>  |
| <b>Amine</b>           | C—NH <sub>2</sub>   | -amine             | CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>  |
| <b>Aldehyde</b>        |    | -al                |    |
| <b>Ketone</b>          |   | -one               |   |
| <b>Carboxylic acid</b> |  | -oic acid          |  |

## نظريّة تناُفِر الأَزْوَاج الإلكترونِيَّة VSEPR

### The Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory

هي عبارة عن قاعدة أساسية لفهم تصور زوايا الربط في الجزيئات العضوية ولقد أعطت إمكانية التتبُّع بترتيب الذرات أو المجموعات في الجزيئات وبالتالي وصف الشكل الهندسي لها .

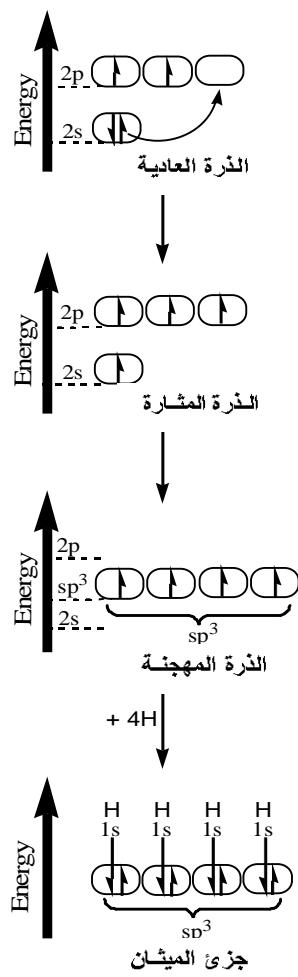
1. الذرة المركزية Central atom : هي تلك الذرة المرتبطة تساهلياً مع ذرتين أو أكثر .
  2. كل أزواج إلكترونات التكافؤ في الذرة المركزية التي تشارك في الرابطة التساهليّة تسمى بأزواج رابطة Bonding والتي لا تشارك في الرابطة تسمى أزواج غير رابطة nonbonding .
  3. تناُفِر الأَزْوَاج الإلكترونِيَّة في غلاف التكافؤ أقصى ما يمكن في ما بينها حتى تصل إلى الشكل الهندسي الأكثر استقرار ( أقل طاقة وأقل تناُفِر ) .
  4. التناُفِر الأَكْبَر يكون بين الأزواج الإلكترونِيَّة غير الرابطة lone pair لأنها تكون تحت تأثير نواة واحدة فقط فتأخذ حجم زاوي أكبر من حجم الأزواج الإلكترونِيَّة الرابطة bond pair .
- [ تناُفِر زوج غير رابط < تناُفِر زوج رابط < مع زوج رابط  
] مع زوج غير رابط
5. تتخذ الروابط الزوجية فراغاً أكبر من الروابط الأحادية .
  6. عند وصف الشكل العام لجزئ ما لابد من حساب كل الأزواج الرابطة وغير الرابطة .
  7. عند وصف الشكل الخاص لجزئ ما يتم الرجوع فقط لموضع الأنوية مع إهمال أزواج إلكترونات غير الرابطة .
  8. تعامل إلكترونات الروابط المتعددة وكأنها وحدة واحدة .

**التهجين Hybridization** : يعطى التهجين تفسيراً طبيعياً للأفلاك الذرية وكيفية اتحادها لتكوين الأفلاك الجزيئية و هو عبارة عن عملية تداخل بين أفلاك الذرة الواحدة المتقاربة في الطاقة ينتج عنها أفلاك جديدة متساوية في الشكل والطاقة .

**الفلك الجزيئي Molecular orbital** : يصف حيزاً من الفراغ تتحرك فيه الإلكترونات ويشمل نواتين أو أكثر ويتسق لإلكترونين مزدوجين كحد أقصى وتكون طاقة الإلكترون في فلك جزيئي رابط أقل منها في الفلك الذري المستقل و تتم عملية التهجين بعد إثارة الذرة - نتيجة لامتصاص طاقة - حيث ينتقل الإلكترون من فلك فرعى أقل في الطاقة إلى فلك فرعى أعلى في الطاقة .

### تهجين و بناء جزء Methane $\text{CH}_4$

خطوات التهجين :  ${}^1\text{H}: 1\text{s}^1$  ،  ${}^6\text{C}: 1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^2$



1 - من التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون نجد أنها تحتوي على مزدوج إلكتروني في الفلك الفرعى  $2\text{s}$  وإلكترونين مفردين في الفلك الفرعى  $2\text{p}$

2 - عند إثارة الذرة ينتقل الإلكترون من الفلك الفرعى  $2\text{s}$  إلى الفلك الفرعى  $2\text{p}$  فتمتلك بذلك ذرة الكربون 4 أفلاك نصف مماثلة ولكنها غير متماثلة في الشكل والطاقة .

3 - يحدث تهجين بين أفلاك  $2\text{s}$  وأفلاك  $2\text{p}$  في مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة الفلك  $2\text{s}$  وأقل من مستوى طاقة الفلك  $2\text{p}$  فتتكون 4 أفلاك متماثلة في الشكل والطاقة .

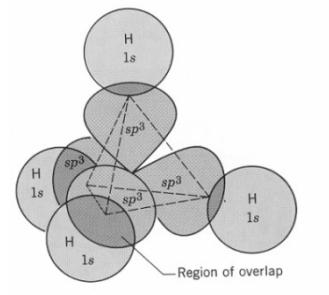
4 - تسمى هذه الأفلاك المهجنة بأفلاك  $\text{sp}^3$  لأنها نتجت من تهجين فلك  $\text{S}$  مع ثلاثة أفلاك  $\text{p}$

5 - تتفافر الأفلاك المهجنة في ما بينها حتى تصل زوايا الربط إلى  $109.5^\circ$  bond angles

6 - يتم التداخل بين الأفلاك المهجنة وفلك  $1\text{s}$  لأربع ذرات هيدروجين فتتكون 4 روابط تساهمية أحادية sigma وبذلك يتكون جزء الميثان . 22

تعرف الرابطة sigma على أنها رابطة تنشأ من التداخل الأفقي للأفلاك أي تكونت على خط واحد .

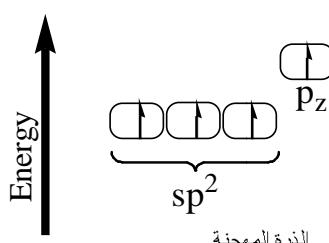
من خلال دراسة تهجين جزئي الميثان نستنتج أن الشكل الهندسي له هو هرم رباعي الأوجه tetrahedral



### ملاحظة

- لا ترتبط ذرات الهيدروجين مع ذرة الكربون المثارة لأن الأفلالك تكون متعامدة بزايا  $90^\circ$
- وكذلك وجود نوعين من الأفلالك المختلفة في الشكل والطاقة ( $p, s$ )

### تهجين وبناء جزئي Ethene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



يتم تهجين فلك  $2s$  مع فلكين من أفلالك  $2p$  في ذرة الكربون المثارة فتنتج 3 أفلالك متماالة في الشكل والطاقة ويبقى الفلك  $p_z$  في وضعه الأصلي قبل التهجين وتسمى الأفلالك المهجنة  $sp^2$  لأنها تكونت من تهجين فلك  $s$  وفلكين  $p$

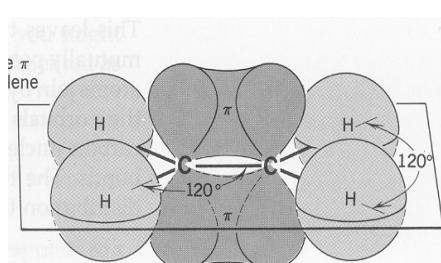
يحدث تناصر بين الأفلالك المهجنة حتى تصل الزوايا بينها إلى  $120^\circ$

### التداخل في جزئي الإيثين :

- أ- تداخل يؤدي إلى تكوين روابط  $\sigma$
- ✓ تداخل أفلالك  $sp^2$  من كل ذرة كربون مع أفلالك  $1s$  من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه رابطة  $\text{C}-\text{H}$

- ✓ تداخل بين أفلالك  $sp^2$  من كل ذرة كربون ينتج عنه رابطة  $\text{C}-\text{C}$

- ب- تداخل يؤدي إلى تكوين رابطة  $\pi$   
يحدث تداخل جانبي بين فلكي  $p_z$  لذرتين الكربون فت تكون رابطة  $\text{C}=\text{C}$  الزوجية



الشكل الهندسي لجزئي الإيثين هو مثلث مسطح Planar triangle

تعرف الرابطة  $\text{Pi}$  على أنها تلك الرابطة التي تنشأ من التداخل الجانبي للأفلاك الذرية غير المهجنة أي تكون متوازية .

#### ملاحظة

- أن درجة تداخل الأفلاك الإلكترونية في رابطة  $\sigma$  أعلى من درجة التداخل في الرابطة  $\pi$  لهذا فإن الرابطة  $\sigma$  أقوى من الرابطة  $\pi$

#### تهجين وبناء جزيء Ethyne $\text{HC}\equiv\text{CH}$

يتم تهجين فلك  $2s$  مع فلك  $2p$  في ذرة الكربون المثارة فينتتج فلكين متماثلين في الشكل والطاقة ويبقى فلكي  $p_y$  ،  $p_z$  في وضعهما الأصلي قبل التهجين .

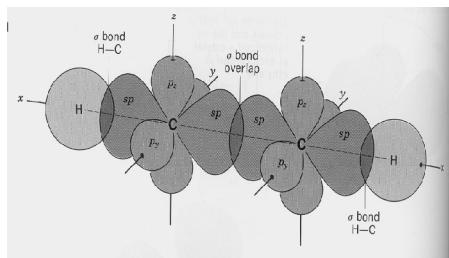
تسمى بالأفلاك المهجنة  $sp$  لأنها تكونت من تهجين فلك  $s$  وفلك  $p$

يحدث تناصر بين الأفلاك المهجنة فتصل الزوايا بينها إلى  $180^\circ$

التداخل في جزيء الإيثانين :-

أ- تداخل يؤدي إلى تكوين روابط  $\sigma$

- ✓ تداخل أفلاك  $sp$  من كل ذرة كربون مع أفلاك  $1s$  من كل ذرة هيدروجين يبتعد عنه رابطة  $\text{C}-\text{H}$
- ✓ تداخل أفلاك  $sp$  من كل ذرة كربون يبتعد عنه رابطة  $\text{C}-\text{C}$



الشكل الهندسي Geometry لجزيء الإيثانين هو خطى Linear

**ب - تداخل يؤدي إلى تكوين رابطة  $\pi$** 

يحدث تداخل جانبي بين فلكي  $p_z$ ,  $p_y$  من كل ذرة كربون فت تكون الرابطة  $C\equiv C$  الثلاثية .

مقارنة أطوال الروابط في جزيئات كل من الميثان والإيثان والإيثنين والإيثانين : إن طول الرابطة هو عبارة عن الحيز بين الذرات في الرابطة التساهمية ويعبر عنه في أغلب الأحيان بالأنجستروم angstroms ويساوي  $10^{-10}$  متر .

| <u>molecule</u> | <u>bond</u>         | <u>bond length (Å°)</u> |
|-----------------|---------------------|-------------------------|
| methane         | $C_{sp^3}-H_{1s}$   | 1.10                    |
| ethane          | $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ | 1.54                    |
|                 | $C_{sp^3}-H_{1s}$   | 1.10                    |
| ethene          | $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ | 1.33                    |
|                 | $C_{sp^2}-H_{1s}$   | 1.076                   |
| ethyne          | $C_{sp}-C_{sp}$     | 1.20                    |
|                 | $C_{sp}-H_{1s}$     | 1.06                    |

من القيم المدرجة في الجدول نجد أن :-

1. الرابطة  $C-C$  الأحادية أطول من الرابطة  $C=C$  الزوجية والرابطة الزوجية أطول من الرابطة  $C\equiv C$  الثلاثية بسبب الكثافة الإلكترونية بين نواتي الكربون والتي تزداد بزيادة رتبة الرابطة .

2. تتناقص الرابطة  $C-H$  في الطول مع زيادة رتبة الرابطة  $C-C$  وذلك بسبب ارتفاع نسبة طبيعة الفلك  $s$  في تهجين  $sp$  (50%) عن تهجين  $sp^2$  (33%) وعن تهجين  $sp^3$  (25%) حيث تميل الإلكترونات فلك  $s$  للقرب من النواة .

### مقارنة أطوال روابط C-C الأحادية وتأثرها بالتهجين

| <u>molecule</u>                                   | <u>hybrid orbital</u>     | <u>bond length (A°)</u> |
|---|---------------------------|-------------------------|
| $\text{CH}_3-\text{CH}_3$                         | $\text{sp}^3-\text{sp}^3$ | 1.54                    |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$               | $\text{sp}^2-\text{sp}^3$ | 1.50                    |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$     | $\text{sp}^2-\text{sp}^2$ | 1.47                    |
| $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$             | $\text{sp}-\text{sp}^3$   | 1.46                    |
| $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$   | $\text{sp}-\text{sp}^2$   | 1.43                    |
| $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{sp}-\text{sp}$     | 1.37                    |

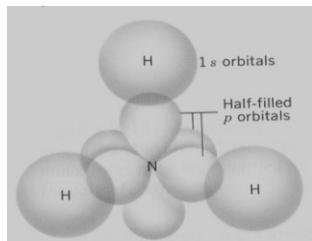
نلاحظ من الجدول التناقص المنتظم في طول الرابطة C-C الأحادية نتيجة ارتفاع نسبة طبيعة الفاك S

**الحمضية Acidity :** تعرف حموضية الجزيء على أنها مقداره على منح البروتون  $\text{H}^+$  وبمقارنة الجزيئات التالية :  $\text{HC}\equiv\text{CH} > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}_3$  نجد أن هيدروجين الإيثين هو الأكثر حموضية من الإيثين والإيثان لأن أفلاك sp تكون أكثر كهروسالبية من أفلاك  $\text{sp}^2, \text{sp}^3$  بسبب قرب إلكترونات sp من النواة فتكون ذرة الكربون المهجنة بأفلاك sp أكثر قدرة على استيعاب زوج الإلكترونات في الأنيون الناتج عن فقد البروتون  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$

تتأثر قيم الكهروسالبية لذرات العناصر بالتهجين بسبب انخفاض الطاقة الذي يؤدي إلى زيادة جذب إلكترونات S والقيم التالية توضح أثر تغير التهجين على قيمة الكهروسالبية لذرة الكربون بمقاييس Pauling

| $\text{C}_{\text{sp}^3}$ | $\text{C}_{\text{sp}^2}$ | $\text{C}_{\text{sp}}$ | نوع التهجين :       |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------|
| 2.48                     | 2.66                     | 2.99                   | قيمة الكهروسالبية : |

### تهجين وتركيب جزئ NH<sub>3</sub>

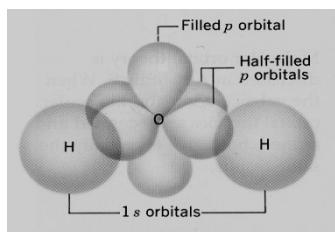


يحدث تهجين بين فاك 2s وأفلاك 2p لتكوين 4 أفلاك مهجنـه من نوع  $\text{sp}^3$  ثلاثة منها نصف ممتلأة ترتبط مع أفلاك 1s لثلاث ذرات هيدروجين ويبقى فاك ممتلـى غير رابط على ذرة النيتروجين وتكون الزوايا بين أفلاك الأمونيا المهجنة  $107^\circ$  تقريباً.

الشكل الهندسي لجزي الأمونيا هو هرم رباعي الأوجه حيث يشغل زوج الإلكترونات غير الرابط رأس الهرم الرباعي أي يكون له نفس شكل جزى الميثان .

لوصف الشكل الخاص لجزي الأمونيا يهمل زوج الإلكترونات غير الرابط فيكون شكل الجزى هو مثلي هرمي Trigonal pyramidal

### تهجين و تركيب جزى Water H<sub>2</sub>O



يحدث تهجين بين فلك 1s وأفلاك 2p فتنتج أربعة أفلاك مهجنة من نوع sp<sup>3</sup> ثم تناور فتصل الزوايا بينها إلى 105° تقريباً .

يتم التداخل بين فلكي sp<sup>3</sup> نصف الممتلئة مع فلك 1s لذرتى هيدروجين فيتكون جزى الماء و يبقى زوجي الإلكترونات في الأفلاك غير الرابطة على ذرة الأكسجين .

الشكل العام لجزي الماء هو هرم رباعي الأوجه حيث يشغل كل زوج إلكتروني غير رابط أحد رؤوس الهرم الرباعي .

لوصف الشكل الخاص لجزي الماء يهمل زوجي الإلكترونات غير الرابط على ذرة الأكسجين فيكون شكل الجزى هو الشكل الزاوي Angular ملاحظة

▪ يمكن إيجاد التهجين مباشرة من الجدول التالي الذي يوضح بعض أنواع التهجين السائدة في الكيمياء العضوية :-

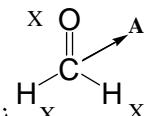
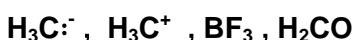
| نوع الجزيء        | المرتبطة بمركز الجزيء | المهجنة | الجهة     | الشكل العام     | نوع الأفلاك | الزوايا بين الأفلاك | عدد المجموعات أو الذرات |
|-------------------|-----------------------|---------|-----------|-----------------|-------------|---------------------|-------------------------|
| AX <sub>2</sub>   |                       |         | خطي       | sp              | 180         |                     | 2                       |
| AX <sub>3</sub>   |                       |         | مثلي مسطح | sp <sup>2</sup> | 120         |                     | 3                       |
| AX <sub>4</sub>   |                       |         |           | sp <sup>3</sup> | 109.5       |                     | 4                       |
| : AX <sub>3</sub> |                       |         |           | sp <sup>3</sup> | 107         |                     | 4                       |
| : AX <sub>2</sub> |                       |         |           | sp <sup>3</sup> | 105         |                     | 4                       |

### A مركز الجزيء (الذرة المركزية)

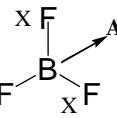
X عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة تساهمياً بالذرة المركزية (أو الذرة المراد إيجاد التهجين لها).

لاحظ أن عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة بالذرة المراد إيجاد التهجين لها يساوي عدد الأفلاك المهجنة.

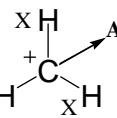
13-1 أوجد نوع التهجين للذرة المركزية وشكل الجزيئات التالية مستعيناً بالجدول السابق؟



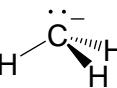
نوع الجزيء هو  $\text{AX}_3$  ومن الجدول يكون نوع التهجين  $\text{sp}^2$  وشكل الجزيء مثلث مسطح.



نوع الجزيء  $\text{AX}_3$  والتهجين  $\text{sp}^2$



نوع الجزيء  $\text{AX}_3$  والتهجين  $\text{sp}^2$



نوع الجزيء  $\text{AX}_3$  والتهجين  $\text{sp}^3$ .

### تفسير بناء بعض الجزيئات في ضوء نظرية VSEPR

يتسبب توزيع الروابط حول الذرة المركزية في الجزيئات البسيطة لظهور بنية هندسية منتظمة للجزيئات بحيث تكون أفلاك الربط بعيدة عن بعضها قدر الإمكان حتى يكون التناقض بين أزواج الإلكترونات أقل ما يمكن مما يجعل الجزيء أكثر ثباتاً.

1. **جزء الميثان** : تتساوى أفلاك الربط الأربع نتيجة لتساوي التناقض بين أزواج الإلكترونات في

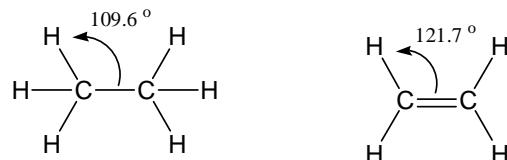
جميع أفلاك الربط لذلك نجد أن الزوايا هي زوايا الهرم رباعي الأوجه المنتظم ومقدار كل زاوية

هو  $109.5^\circ$  كما أن الشكل الهندسي هو نفسه الشكل الخاص.

2. جزئ الأمونيا : إن أحد أفلاك  $sp^3$  الأربعة يحتوي على زوج من الإلكترونات غير مشارك في الرابط في يؤدي إلى دفع روابط  $N-H$  نحو بعضها فتصبح زوايا الرابط هي  $107^\circ$  أقل من زوايا الرابط في جزئ الميثان التي تنتج من التناحر بين الأفلاك الرابطة .

3. جزئ الماء : يوجد زوجان من الإلكترونات في أفلاك الرابط وزوجان في الأفلاك غير المشاركة في الرابط فيؤدي التناحر بين الإلكترونات غير الرابطة والإلكترونات الرابطة إلى دفع أفلاك الرابط للاقتراب من بعضها فتصبح الزوايا  $105^\circ$  وبذلك نجد أن تأثير زوجي الإلكترونات في جزئ الماء أكبر من تأثير زوج الإلكترونات في جزئ الأمونيا .

4. يكون التناحر الناتج عن إلكترونات الرابطة الزوجية أكبر من التناحر الناتج عن إلكترونات الرابطة الأحادية وذلك لأن إلكترونات الرابطة الزوجية تحتاج إلى فراغ أكبر .



5. بمقارنة جزئ  $NF_3$  مع جزئ الأمونيا نجد أن الزاوية  $F-N-F$  هي  $102^\circ$  تقريباً وذلك لأن الكهروسالبية العالية لذرة الفلور تعمل على جذب إلكترونات الرابطة بقوة نحوها مما يجعل الفلك  $N-F$  يأخذ فراغ أقل من ذلك  $N-H$  وبالتالي تسمح لزوج الإلكترونات غير الرابط بالتمدد ولقد أوضحت قاعدة H.A Bent ذلك .

**قاعدة بنت Bent rule :** عند الاستبدال على ذرة ذات أفلاك مهجنة فإن المستبدلات الأعلى كهروسالبية تفضل جذب الأفلاك التي تحتوي على صفة  $p$  أعلى بينما تفضل المستبدلات الأقل كهروسالبية جذب الأفلاك التي تحتوي على صفة  $s$  أعلى .

ومثال على ذلك جزئي CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> تكون الزاوية F-C-F أقل من 109.5° تشير بذلك إلى أن صفة s أقل من 25% بينما تكون الزاوية H-C-H أكبر من 109.5° ونسبة صفة s أكبر من 25%

لفهم قاعدة بنت أكثر نقوم بدراسة التأثير الناتج عن استبدال ذرات الفلور على ذرة الكربون في جزئي الميثان

| <u>molecule</u>                | <u>C-F (A°)</u> | إن الشحنة الجزئية على ذرة متعددة التكافؤ Polyvalent (الفلور) تزداد مع كل استبدال يضاف فيه ذرة أو مجموعة عالية الكهروسالبية وكذلك الشحنة الجزئية على ذرة الكربون في جزئي CF <sub>4</sub> تكون أكبر بكثير منها في جزئي CH <sub>3</sub> F وجميع روابط C-F تتناقص مع كل استبدال . |
|--------------------------------|-----------------|---|
| CH <sub>3</sub> F              | 1.39            |   |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | 1.35            |   |
| CHF <sub>3</sub>               | 1.33            |   |
| CF <sub>4</sub>                | 1.32            |   |

بناءاً على ما تقدم يمكن صياغة قاعدة بنت على النحو التالي : في الأفلاك المهجنة كلما زادت صفة الفلك p كلما ضعفت قوة الرابطة التساهمية وزاد طولها وكلما زادت نسبة الفلك s زاد التداخل وزادت قوة الرابطة التساهمية ونقص طولها .

درجة التداخل في الأفلاك هي :-

الجدول التالي يوضح ذلك من خلال تغير نوع الهايوجين على الرابطة C-X

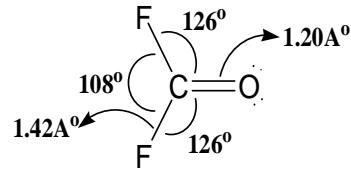
| بنسبة s<br>↑ تزداد صفة s<br>↓ تزداد صفة p | <u>molecule</u>     | <u>C-X ( A°)</u> | <u>electronegativity</u> | <u>Bond strength</u><br><u>KJmol<sup>-1</sup></u> | <u>* dipole moment</u> |
|---|---------------------|------------------|--------------------------|---|------------------------|
|   | H <sub>3</sub> C-F  | 1.39             | 4                        | 452   | 1.85                   |
|   | H <sub>3</sub> C-Cl | 1.78             | 3                        | 351   | 1.87                   |
|   | H <sub>3</sub> C-Br | 1.93             | 2.8                      | 293   | 1.81                   |
|   | H <sub>3</sub> C-I  | 2.14             | 2.5                      | 234   | 1.62                   |

\* <sup>34</sup>

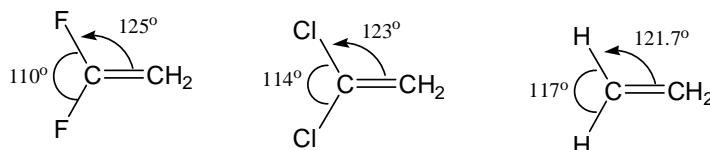
وبالمثل يتناصف طول الرابطة بين ذرات الكربون طردياً مع صفة p وعكسياً مع صفة s

14-1 في الجزيء  $\text{CO}_2$  كيف تفسر تصرف الأكسجين كمجموعة كبيرة ؟ وكذلك نقص الزاوية  $\text{F}-\text{C}-\text{F}$  عن زوايا المثلث المسطوح على الرغم من تهجين الكربون  $\text{sp}^2$  ؟

تفسير ذلك هو أن ذرة الأكسجين تحتاج إلى فراغ أكبر بكثير من ذرات الفلور وذلك بسبب زوجي الإلكترونات غير الراقب علىها وقصر الرابطة  $\text{C}=\text{O}$  عن الرابطة  $\text{C}-\text{F}$  بالإضافة إلى الإلكترونات الرابطة الزوجية التي تحتاج لفراغ أكبر وبالتالي يكون التناقض أكبر فتقل الزاوية  $\text{F}-\text{C}-\text{F}$  وتزداد الزاوية  $\text{F}-\text{C}-\text{O}$ .

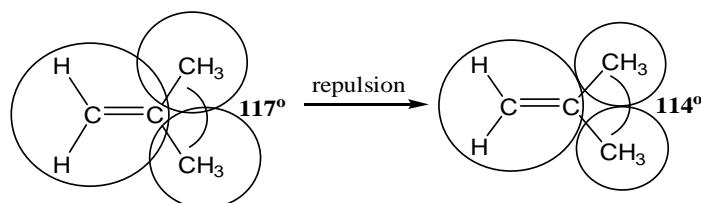


15-1 كيف تفسر تغير قيم زوايا الرابط في الجزيئات التالية ؟



تفسير ذلك هو أنه كلما زادت كهروستاتيكية الذرة كلما قصر طول الرابطة وبالتالي تقترب أكثر من ذرة الكربون فيزيد التناقض مع الإلكترونات الرابطة الزوجية .

16-1 في الجزيء  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  تكون قيمة الزاوية  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 = 114^\circ$  تقريباً كيف تفسر هذا النقص ؟ بسبب قصر الرابطة  $\text{C}=\text{C}$  يحدث تناقض بين زوج الإلكترونات الرابطة ومجموعتي المثيل  $\text{CH}_3$  ويقل هذا التناقض عندما تصل الزاوية إلى  $114^\circ$  حيث تكون جميع المتناقضات متساوية .



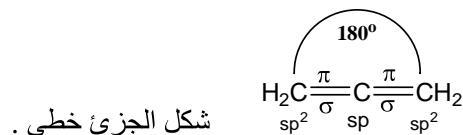
17-1 في جزئTrimethyl amine ( $\text{CH}_3)_3\text{N}$  تكون زوايا الرابط  $108^{\circ}$  أكبر من زوايا الرابط في الأمونيا . فسر ذلك ؟ وذلك بسبب حجم مجموعة الميثيل  $\text{CH}_3$  التي تسبب إعاقة محسامية فتكون زوايا الرابط أكبر منها في الأمونيا .

18-1 كيف تفسر أن زوايا الرابط في جزئ Hydrogen sulfide  $\text{H}_2\text{S}$  تقربيا  $92^{\circ}$  أقل من جزئ الماء؟ يؤدي كبر حجم ذرة الكبريت إلى إمكانية حدوث تهجين ذو طاقة منخفضة تساهي فيه صفة الفلك p بنسبة أكبر في الأفلاك الرابطة وبالتالي لا تخضع لنظرية VSEPR

### ملاحظة

- تكون زوايا الرابط في هيدرات عناصر المجموعتين VIA و VA صغيرة (ماعدا الأكسجين والنيتروجين) بسبب كبر الذرات مثل P , S فتكون الوضعية الأكثر استقرارا هي تلك الوضعية التي تستخدم فيها أفلاك p النقية لتكوين الروابط والسماح لزوج الإلكترونات غير الرابط بأن يبقى في فلك S النقي .

19-1 مستخدما التهجين ما هي قيمة الزاوية C-C-C وشكل الجزء  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  ؟



**الترابط الجزيئي Molecular bonding :** هو القوى التي تربط بين الجزيئات والتي تحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركبات مثل الحالة الفيزيائية ودرجة الغليان والانصهار وغيرها وتنقسم قوى الترابط بين الجزيئات إلى :-

1. قوى فاندر فال Van der Waals forces
2. القوى بين الجزيئات القطبية Dipole-dipole forces
3. الروابط الهيدروجينية Hydrogen bonds

**أولا / قوى فاندر فال ( قوى لندن )**

في لحظة ما قد يكون التوزيع الإلكتروني في الجزيئ غير منتظم نتيجة لحركة الإلكترونات وبالتالي تكون الشحنة الكهربائية غير منتظمة بحيث تكون الكثافة الإلكترونية في أحد أطراف الجزيئ أعلى قليلاً فتؤدي إلى استقطاب بسيط يتكون بصورة مؤقتة (استقطاب لحظي) .

يؤثر الجزيئ المُستقطب لحظياً على السحابة الإلكترونية لجزيء آخر مجاور فيكون في الطرف القريب منها شحنة مضادة وأثناء وجود هذه التغيرات القطبية تنشأ قوى تجاذب بين الجزيئات غير القطبية وتعتمد هذه القوى على استجابة الإلكترونات للتغيرات في المجال الكهربائي وهو ما يُعرف بالاستقطاب النسبي لإلكترونات الذرات .

يعتمد الاستقطاب النسبي للإلكترونات على قوة جذب النواة لها فعلى سبيل المثال نجد مجموعة الهالوجينات يزداد استقطابها من أعلى إلى أسفل  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$  وذلك لأن إلكترونات الفلور مشدودة بقوة كبيرة نحو النواة بينما إلكترونات اليود على العكس من ذلك .

**20-1** لماذا يكون استقطاب إلكترونات الهالوجينات أكثر من استقطاب مجموعات الأكيل المقاربة لها في الحجم؟ وذلك بسبب وجود إلكترونات غير رابطة في ذرات الهالوجينات فيكون استقطابها أسهل من استقطاب الإلكترونات الرابطة .

**ثانيا / القوى بين الجزيئات القطبية**

هي القوى الناشئة عند أقطاب الجزيئات المستقطبة استقطاب دائم والناتج عن التوزيع غير المنتظم لإلكترونات الروابط وهذا النوع من القوى يكون أقوى بكثير من قوى فاندر فال .

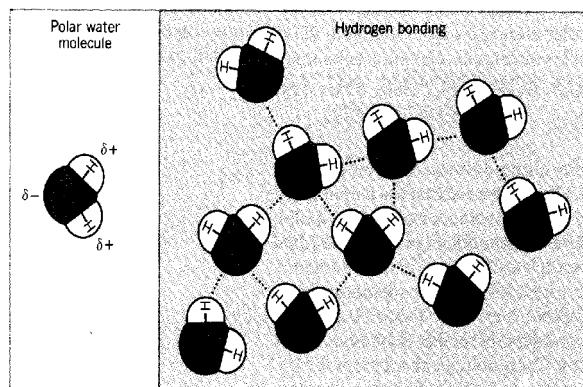
**21-1** أي مما يلي له درجة غليان أعلى ولماذا  $\text{CH}_4$  ،  $\text{H}_2$  ،  $\text{Xe}_{54}^{131}$  ،  $\text{Ne}_{10}^{20}$  ،  $\text{H}_2^4$  ؟

يمتلك غاز  $\text{Xe}$  ( Xenon ) أعلى درجة غليان لأن قوى فاندر فال بين ذراته أكبر بسبب كبر حجم الذرة الذي يؤدي إلى ابتعاد الإلكترونات عن النواة .

### ثالثاً / الروابط الهيدروجينية

هي رابطة تنشأ عندما تتوارد ذرة الهيدروجين بين ذرتين لهما كهروسالبية عالية وتحمل أزواج إلكترونية غير رابطة (N, O, F) بشرط أن تكون مرتبطة مع إحداها تساهمياً.

تنشأ قوى تجاذب قطبية بين ذرة الهيدروجين وأزواج الإلكترونات غير الرابطة التي تحملها الذرة الأخرى فمثلاً الروابط الهيدروجينية في جزئي الماء تتكون بعد تهجين الأفلاك في ذرة الأكسجين وتكون جزئي الماء حيث يبقى فلكان  $sp^3$  الممتلئان غير الرابطان على ذرة الأكسجين وهو المسئولان عن تكوين الرابطة الهيدروجينية.

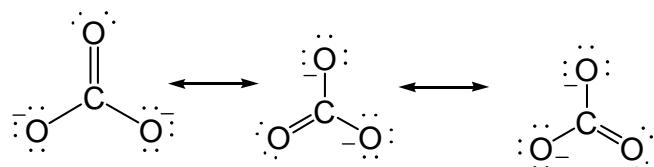


#### ملاحظة

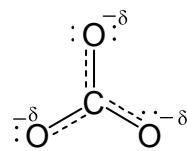
- تفسر الروابط الهيدروجينية ارتفاع درجة غليان الماء على الرغم من انخفاض وزنه الجزيئي كذلك تحافظ على المسافات البينية بين جزيئاته فتجعل الثلج أقل كثافة من الماء .
- إن حمض HF Hydrofluoric في الماء حمض ضعيف بسبب الروابط الهيدروجينية الضمنية (بين جزيئاته) بينما تتأين هاليدات الهيدروجين الأخرى تأين كامل في الماء .
- إن الروابط الهيدروجينية أضعف من الروابط التساهمية وأطول منها بمقابل الضعف تقريباً ولكنها أقوى من القوىقطبية مثل تلك التي في جزئي  $CH_3Cl$  وهذه الأخيرة أقوى من قوى فاندرفال .

**الرنين Resonance** : في كثير من الجزيئات أو الأيونات يمكن أن تكتب عدداً من صيغ لويس المتكافئة

فمثلاً جزء  $\text{CO}_3^{2-}$  Carbonate ion يمكن كتابته بالصيغة التالية :



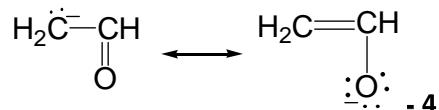
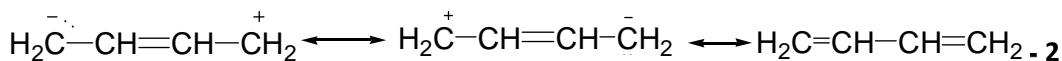
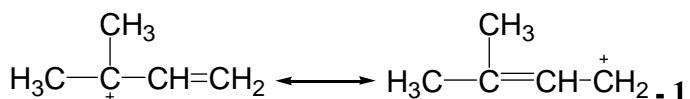
من هذه التراكيب الثلاثة نجد أن هناك روابط C-O أحادية وزوجية وكما درسنا سابقاً أن الروابط الأحادية أطول من الروابط الزوجية ولكن دلت الدراسات على أن جميع روابط هذا الأيون متساوية في الطول فهي أقصر من الروابط الأحادية وأطول من الروابط الزوجية وأن كل ذرة أكسجين تحمل شحنة سالبة جزئياً وببناء عليه يكون الأيون الحقيقي هو عبارة عن هجين Hybrid من الصيغ السابقة ويمثل كما يلي :-



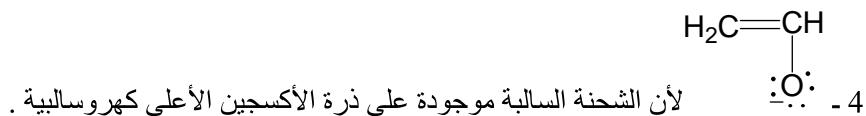
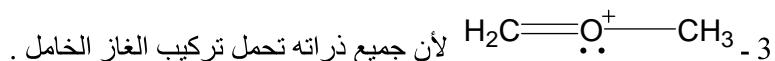
#### بعض قواعد الرنين

1. إن بناءات الرنين ليس لها وجود فعلى لكنها تساعد في وصف الجزء أو الأيون الذي لا يمثله بناء واحد للويس .
2. عند كتابة بناءات الرنين يجب تغيير موقع الإلكترونات فقط دون تغيير موقع الأنوية .
3. يجب أن يكون في كل بناء رئيسي نفس العدد من الإلكترونات المفردة .
4. كلما زاد عدد الروابط التساهمية في بناء الرنين كلما كان أكثر ثباتاً .
5. عندما تكون الشحنات على بناء الرنين منفصلة فإن الثبات يقل .
6. البناء الذي تكون فيه الشحنة السالبة على ذرة أعلى كهربرalisية يكون أكثر ثباتاً .
7. البناء الذي تكون فيه لكل ذرة تركيب الغاز الخامل يكون الأكثر ثباتاً .

22-1 حدد بناء الرنين الأكثر ثباتا في كل مجموعة مما يلي مع ذكر السبب ؟



2 -  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  لأنه يتفوق برابطة تساهمية عن البناءين الآخرين كما يوجد فصل للشحنات في البناءين الآخرين.



23-1 ارسم كل أبنية الرنين الممكنة لحمض Hydrazoic acid ؟

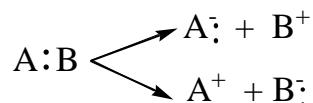


**انشطار الرابطة التساهمية :** تنشطر الروابط التساهمية في التفاعلات الكيميائية لتكوين روابط جديدة مكونه بذلك النواتج ويكون هذا الانشطار أما متجانس أو غير متجانس .

**الانشطار المتجانس Homolytic cleavage :** يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ كل جزء ناتج بالكترونات الرابطة ويسمي بالجذر الحر Free radical

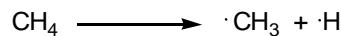


**الانشطار غير المتجانس Heterolytic cleavage :** يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحفظ أحد الجزيئين الناتجين بالكتروني الرابطة ويسمي كل جزء بالأيون Ion

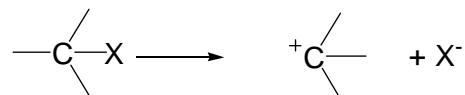


**الوسيطات النشطة Reactive intermediates :** في التفاعلات الكيميائية التي تتم على عدة خطوات تكون وسيطات نشطة نتيجة لانشطار الروابط التساهمية .

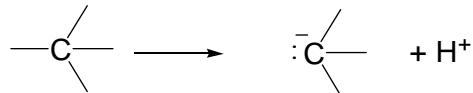
1. **الجذر الكربوني الحر** فقير للإلكترونات فهو يحتوي على سبعة إلكترونات في غلاف التكافؤ لهذا يتفاعل كإلكتروفيل Electrophile أي الباحث عن الإلكترونات .



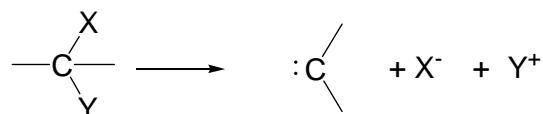
2. **الكاتيون الكربوني Carbocation ion** : هو الاسم الأحدث لأيون الكربونيوم ion Carbonium وهو أيضاً فقير للإلكترونات حيث يحتوي على ستة إلكترونات فقط في غلاف التكافؤ ويتفاعل كإلكتروفيل .



3. **الأنيون الكربوني Carbanion** : غني بالإلكترونات فهو قادر على منح زوج من الإلكترونات لذلك يتفاعل كنيوكلوفيل Nucleophile أي الباحث عن الشحنة الموجبة .



4. الكربين Carbene : ينشأ نتيجة الانشطار غير المتتجانس لرابطتين على نفس ذرة الكربون ويحتوي على ستة إلكترونات في غلاف التكافؤ .



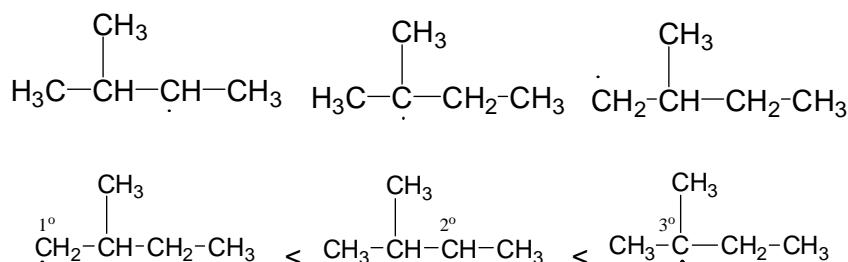
### ملاحظة

■ في الكاتيونات الكربونية كلما كانت الشحنة منتشرة أو غير متمرکزة *delocalized* تكون أكثر ثباتا وبما أن مجموعات الألكيل دافعة للإلكترونات *electron releasing* فهي تعمل على إزاحة الكثافة الإلكترونية نحو الشحنة الموجبة وبالتالي تقلل من تركيزها وتساهم بذلك في ثبیت الكاتيون الكربوني باكتسابها جزء من الشحنة الموجبة .



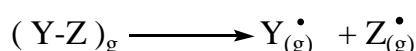
■ ثبات الجذر الحر يماثل تقريباً ثبات الكاتيون الكربوني .

24-1 رتب الجذور الحرة التالية على حسب درجة ثباتها ؟

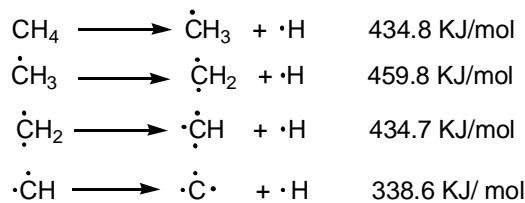


**طاقة الرابطة Bond energies** : هناك نوعان من طاقة الرابطة هما :-

1 - **طاقة التفكك Dissociation energy** : ويرمز لها بالرمز D وهذه الطاقة تتطلب كسر مفرد للرابطة في الجزيئ متعدد الذرات في الطور الغازي وينتج جذور حرة في نفس الطور .



**2 - طاقة الرابط Bond energy** : يرمز لها بالرمز E وتعتمد على الصيغة البنائية للجزء فمثلاً جزء الميثان  $\text{CH}_4$  يحتوي على أربع روابط C-H متكافئة وبالتالي تكون قيمة الطاقة اللازمة لكسر الرابطة الأولى ليست نفسها للثانية وهكذا .



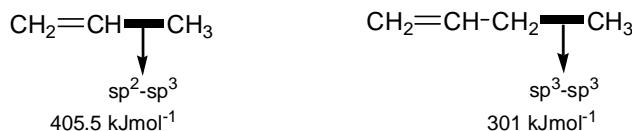
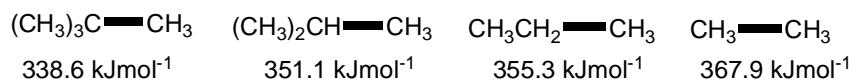
تعتمد طاقة الرابطة على طبيعة الجزيء حيث يؤخذ متوسط القيم المختلفة لهذه الطاقات والجدول التالي يوضح بعض قيم طاقات الروابط وأطوالها .

| <u>Bond / Å°</u>                     | <u>Energy KJ mol⁻¹</u> | <u>Bond / Å°</u>              | <u>Energy KJ mol⁻¹</u> |
|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$        | 434.8                  | $\text{C}-\text{O}$           | 334.7                  |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$   | 409.7                  | $\text{C}=\text{O}$           | 694.5                  |
| $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}-\text{H}$ | 397.1                  | $\text{C}-\text{N}$           | 284.5                  |
| $(\text{CH}_3)_3\text{-C}-\text{H}$  | 380.4                  | $\text{C}=\text{N}$           | 615.1                  |
| $\text{C}-\text{H}$ 1.10             | 414.2                  | $\text{C}\equiv\text{N}$ 1.16 | 866.1                  |
| $\text{C}-\text{C}$ 1.54             | 347.3                  | $\text{C}-\text{F}$ 1.39      | 452                    |
| $\text{C}=\text{C}$ 1.33             | 606.7                  | $\text{C}-\text{Cl}$ 1.78     | 351                    |
| $\text{C}\equiv\text{C}$ 1.20        | 803.3                  | $\text{C}-\text{Br}$ 1.93     | 293                    |
|                                      |                        | $\text{C}-\text{I}$ 2.14      | 234                    |

### ملاحظة

- تعبّر الطاقة اللازمة لكسر الرابطة التساهمية عن قوّة هذه الرابطة حيث كلما زادت طاقة الرابطة كلما كانت الرابطة أقوى .
- إن قيمة طاقتى التفكك والرابط للجزيئات ثنائية الذرة تكون هي نفسها .
- تؤثر قيم الكهروسالبية لذرات العناصر على قيم طاقات الرابط (ص ٢٤) .
- تتأثر قيم طاقات الرابط بطول الرابطة حيث كلما قصرت الرابطة كلما زادت طاقة الرابط .

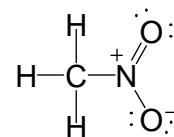
- كلما زادت كهروسالبية الذرة كلما زادت طاقة تفكك الرابطة ، وكلما زاد عدد المجموعات المستabilة على ذرة الكربون المكونة للرابطة كلما قلت طاقة تفككها ويكون تأثير المجموعات الساحبة للإلكترونات أعلى من تأثير المجموعات الدافعة والأمثلة التالية توضح ذلك :-



**الشحنة التقديرية** Formal charges : يتم حساب الشحنة التقديرية على الجزيء من العلاقة التالية :-

$$\text{الشحنة التقديرية} = \left[ \frac{\text{نصف عدد الإلكترونات}}{\text{الإلكترونات}} - \frac{\text{عدد الإلكترونات}}{\text{الرابطة}} \right] - \left[ \frac{\text{عد الإلكترونات}}{\text{في غلاف التكافؤ}} \right]$$

حساب الشحنة التقديرية على جزء Nitromethane  $\text{CH}_3\text{NO}_2$



تكون ذرة النيتروجين 4 روابط وليس 3 وبالتالي تحمل شحنة موجبة (+)

تكون أحدي ذرات الأكسجين رابطة أحادية وليس زوجية وتحمل شحنة سالبة (-)

يتم حساب الشحنة التقديرية على ذرة النيتروجين كما يلى :-

عدد إلكترونات التكافؤ = 5    عدد إلكترونات الرابطة = 8    عدد إلكترونات غير الرابطة = 0

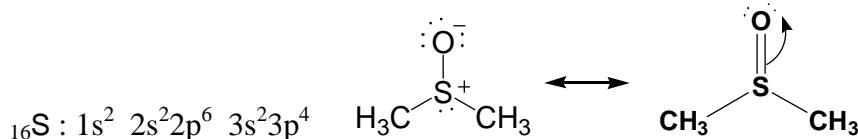
$$\text{formal charge} = 5 - \frac{8}{2} - 0 = +1$$

حساب الشحنة على ذرة الأكسجين :-

عدد إلكترونات التكافؤ = 6    عدد إلكترونات الرابطة = 2    عدد إلكترونات غير الرابطة = 6

$$\text{formal charge} = 6 - \frac{2}{2} - 6 = -1$$

25-1 ما هي قيمة الشحنة التقديرية على الكبريت والأكسجين في جزء **Dimethyl sulfoxide** ؟



عدد إلكترونات التكافؤ = 6    عدد إلكترونات الرابطة = 6    عدد إلكترونات غير الرابطة = 2

$$\text{formal charge} = 6 - \frac{6}{2} - 2 = +1$$

والشحنة التقديرية على ذرة الأكسجين هي (1)

**العزم القطبى Dipole moment** : هو الخاصية التي يمكن قياسها من توزيع الشحنة الكهربائية لجزء ما من خلال قياس مدى عدم انتظام مركز التوزيع الإلكتروني في الجزء على مركز توزيع الشحنة النووية الموجبة ويتم حساب قيمة العزم القطبى من العلاقة الآتية :-

العزم القطبى = الشحنة ( الوحدات الإلكتروستاتيكية )  $\times$  المسافة ( انجستروم )

$$\mu = q \times d (\text{A}^\circ)$$

يقدر العزم القطيبي بوحدة تسمى Debye نسبة للعالم Peter J.W. Debye ويرمز لها بالرمز D وتساوي  
 $1D = 3.33 \times 10^{-30}$  Coulomb meters ( C.m ) : SI  
 يوضح اتجاه استقطاب الرابطة باستخدام السهم التالي حيث يشير إلى الطرف الأكثر سالبية ←

26-1 إذا كانت شحنة الإلكترون  $Cm^{-19} 1.6 \times 10^{-19}$  والمسافة بين البروتون والإلكترون هي  $100Pm$  أحسب قيمة العزم القطيبي بوحدة ديباي ؟

$$\mu = q \times d = 1.6 \times 10^{-19} C \times 100 \times 10^{-12} m = 1.6 \times 10^{-29} Cm , \quad 1Pm = 10^{-12} m$$

$$\frac{1.6 \times 10^{-29} Cm \times 1D}{3.33 \times 10^{-30} Cm} = 4.8 D$$

عزم الرابطة هو العزم القطيبي لرابطة مفردة .

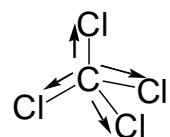
1. إذا كان الجزيء يتكون من ذرتين فإن عزم الرابطة = عزم ثانوي القطب .
2. إذا كان الجزيء يتكون من عدة ذرات فإن عزم الرابطة = محصلة متجهات عزم الروابط المختلفة حيث تعتمد قطبية الجزيئات على فارق الكهروسالبية لذرات العناصر وعلى الشكل الهندسي للجزيئ و كذلك وضع الأزواج الإلكترونية غير الرابطة .

العزم القطيبي للجزيئات غير القطبية Nonpolar molecules

| formula   | $CH_4$ | $CCl_4$ | $CO_2$ | $BF_3$ |
|-----------|--------|---------|--------|--------|
| $\mu (D)$ | 0      | 0       | 0      | 0      |

جزيئ  $CCl_4$  و  $CH_4$

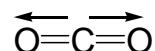
في هذان الجزيئان لا يوجد عزم قطيبي لأن لكل منهما شكل الهرم الرباعي فيكون مركز الشحنة الموجب متطابق مع مركز الشحنة السالبة أي أن محصلة الكميات المتجهة يساوي صفراء .



$$\mu = 0$$

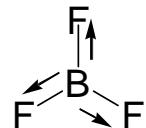
جزيئ  $CO_2$

قيمة العزم قطيبي لهذا الجزيئ تساوي صفراء لأن محصلة الكميات المتجهة تساوي صفراء بسبب شكل الجزيئ الخطى .



### جزيء $\text{BF}_3$

إن شكل الجزيء المثلث المسطوح يجعل عزم الروابط متعادم فيلغى بعضه.

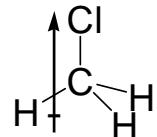


### العزم القطبى لجزيئات القطبية Polar molecules

| formula            | $\text{CH}_3\text{Cl}$ | $\text{SO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_3$ | $\text{NF}_3$ |
|--------------------|------------------------|---------------|----------------------|---------------|---------------|
| $\mu (\mathbf{D})$ | 1.87                   | 1.63          | 1.85                 | 1.47          | 0.24          |

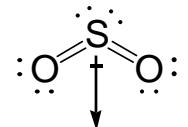
### جزيء $\text{CH}_3\text{Cl}$

يهم تأثير الرابطة C-H في العزم القطبى بسبب تقارب الذرتين في الكهروسالبية وتكون الرابطة C-Cl هي المسئولة عن قيمة العزم القطبى .



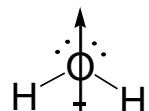
### جزيء $\text{SO}_2$

على الرغم من تشابه هذا الجزيء في الصيغة الجزيئية مع المركب  $\text{CO}_2$  إلا أنه يختلف عنه في قيمة العزم القطبى وهذا يعني أن الجزيء غير خطى وإنما منحنى bent بسبب وجود زوج إلكترونات غير الرابط على ذرة الكبريت .



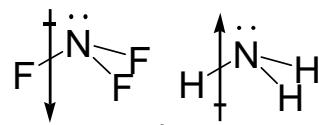
### جزيء الماء $\text{H}_2\text{O}$

بسبب شكل الجزيء الزاوي ( المنحنى ) للماء فلا يلغى عزم الرابطة بعضه .



### جزيء $\text{NH}_3$ و $\text{NF}_3$

لكل من الجزيئين شكل الهرم الرباعي ولكن يختلفان اختلافاً كبيراً في قيمة العزم القطبى وذلك بسبب إهمال زوج إلكترونات غير الرابط على ذرة النيتروجين في جزيء  $\text{NF}_3$

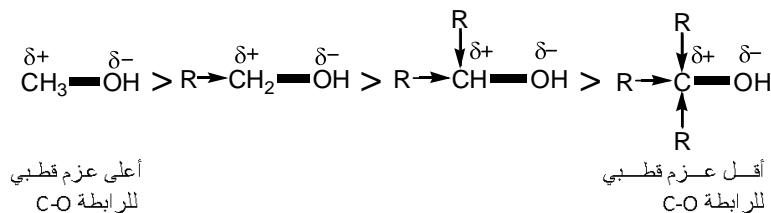


## ملاحظة

- تساهمن الأزواج الإلكترونية غير الرابطة بشكل كبير في العزم القطبى للماء والأمونيا وذلك لأنها لا تتصل بذرة أخرى لتعادل جزء من شحنتها السالبة وبالتالي تساهمن بعزم كبير بعيداً عن الذرة المركزية .
- تؤثر قيم الكهروسالبية لذرات العناصر تأثيراً واضح على العزم القطبى وكذلك على قيمة عزم الرابطة C-C الأحادية اعتماداً على التهجين والقيمة التالية قام باحتسابها العالم بيترو Petro سنة 1958م توضح ذلك .

| <u>molecule</u>  | <u>bond</u>   | <u>bond moment ( D )</u> |
|--|---|--------------------------|
| $\begin{array}{c} \longleftarrow \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$             | $\overset{\delta+}{\text{C}_{\text{sp}3}}-\overset{\delta-}{\text{C}_{\text{sp}2}}$ | 0.68                     |
| $\begin{array}{c} \longleftarrow \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$ | $\overset{\delta+}{\text{C}_{\text{sp}2}}-\overset{\delta-}{\text{C}_{\text{sp}}}$  | 1.15                     |
| $\begin{array}{c} \longleftarrow \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$           | $\overset{\delta+}{\text{C}_{\text{sp}3}}-\overset{\delta-}{\text{C}_{\text{sp}}}$  | 1.48                     |

- يتضح من هذه القيم أنه كلما زاد الفارق في الكهروسالبية زاد عزم الرابطة (ص<sup>24</sup>-).
- تعمل المجموعات الدافعة للإلكترونات على إنفاس العزم القطبى للرابطة حيث تصبح الشحنة منتشرة وغير متمركزة ، والعكس صحيح بالنسبة للمجموعات الساحبة للإلكترونات .



27-1 إن قيمة العزم القطبى للمركب  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  هو  $0.8D$  أكبر بكثير من قيمة العزم القطبى للمركب  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  التي تبلغ  $0.3D$  فكيف تفسر هذا الاختلاف على الرغم من أنهما ناتجان بصورة رئيسية عن قطبية واحدة من روابط C-C الأحادية في الجزيئين ؟

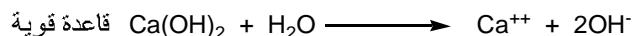
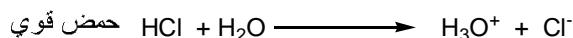
تفسير ذلك هو أن الرابطة في المركب الأول ناتجة من تهجين  $C_{sp}-C_{sp^3}$  فتكون أعلى كهروسالبية من الرابطة في المركب الثاني الناتجة من تهجين  $C_{sp^2}-C_{sp^3}$

28-1 العزم القطيبي للمركب  $CH_3Cl$  هو  $1.87D$  أكبر من العزم القطيبي للمركب  $CH_3F$ ,  $1.85D$  رغم أن كهروسالبية الفلور أعلى من كهروسالبية الكلور . فسر ذلك ؟  
السبب في ذلك هو صغر حجم ذرة الفلور الذي يؤدي إلى قربها من ذرة الكربون فيقل العزم القطيبي .

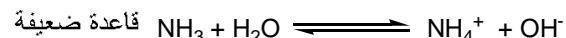
## الأحماض والقواعد Acids and Bases

### نظرية أر هيبيوس Arrhenius theory

استنتج العالم أر هيبيوس سنة 1887م نظرية تتعلق بال محلالي إلكتروليتية والتي تتضمن الأحماض والقواعد حيث عرف الحمض على أنه المادة التي عند ذوبانها في الماء تتآكل مكونه أيونات الهيدروجين الموجبة  $H^+$  ( البروتونات ) ، والقاعدة هي المادة التي تطلق أيونات الهيدروكسيد السالبة  $OH^-$  إن الأحماض والقواعد القوية تتآكل بالكامل في الماء وتكون محلاليها موصلة جيدة للكهرباء وتسماى إليكتروليتات قوية strong electrolyts

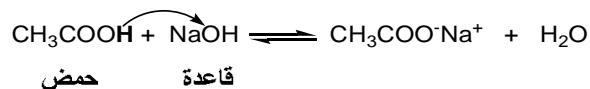


إن الأحماض والقواعد الضعيفة تتآكل جزئيا في الماء وتكون محلاليها ضعيفة التوصيل للكهرباء وتسماى إليكتروليتات ضعيفة weak electrolyts

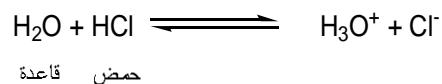
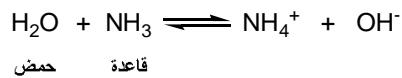


### نظرية برونستد - لوري Bronsted-Lowry theory

عرفت هذه النظرية الحمض على أنه المادة التي تعطي بروتونا في محلولها وأن القاعدة هي المادة التي تستقبل ذلك البروتون .



إن بعض المواد القدرة على فقد واكتساب بروتون في نفس الوقت مثل الماء وتسمى بالمواد الأمفوتييرية  
amphoteric



في حالة الأحماض والقواعد العضوية الضعيفة التي تتأين جزئياً في الماء يكون تركيز الأيونات المنطلقة قليلاً فهـي تسلك سلوك التفاعلات العكسية وبالتالي يمكن قياس مدى قوتها عن طريق ثابت تأينها  $K_a$

### **مثال / ثابت تأين الحمض :-**



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

### **مثال / ثابت تأین القاعدة :-**



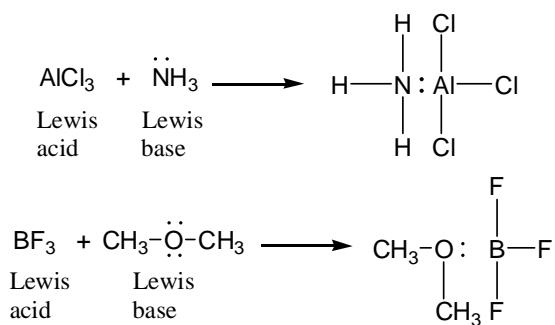
$$\text{ثابت تأين القاعدة} \quad K_b = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

عند مقارنة ثوابت التأين لمجموعة من الأحماض المختلفة التي تم قياسها عند نفس الظروف نجد أنه كلما كانت قيمة  $K_a$  عالية كلما زادت مقدرة الحمض على التأين ويقترب بذلك من سلوك الأحماض القوية ونفس الشيء بالنسبة لقواعد الضعيفة .

### نظرية لويس Lewis theory

عرفت هذه النظرية الحمض على أنه تلك المادة التي لها المقدرة على كسب زوج من الإلكترونات وتعتبر اليكتروفيلات وعرفت القاعدة على أنها المادة التي لها القدرة على منح زوج من الإلكترونات وتعتبر نيوكلوفيلات .



تسمى الرابطة التي تنشأ عن طريق مساهمة أحدى الذرات بزوج من الإلكترونات بالرابطة التساهمية  
التناسقية Coordinate covalent bond

## المذيبات في الكيمياء العضوية Solvents in organic chemistry

المذيب عبارة عن سائل يستخدم في إذابة المركبات وتعتبر المذيبات مهمة جدا في التجارب العملية حيث أنها تؤثر على حمضية وقاعدية المحاليل لذا يجب فهم الذوبانية دور المذيب وتأثيراته على معدلات التفاعل قبل اختياره ولفهم هذه التأثيرات يجب معرفة تصنيف المذيبات .

### تصنيف المذيبات العضوية classification of solvents

1. المذيبات البروتونية و غير البروتونية protic and aprotic
2. المذيبات القطبية و غير القطبية polar and apolar
3. المذيبات المانحة و غير المانحة donor and nondonor

1 . **المذيبات البروتونية protic** : تتتألف من الجزيئات التي تستطيع تكوين روابط هيدروجينية كونها تحتوي على ذرة هيدروجين حامضية مثل الماء ، أما **المذيبات غير البروتونية aprotic** فهي التي لا تستطيع جزيئاتها تكوين روابط هيدروجينية مثل الهكسان .

2 . **المذيبات القطبية polar** : هي مذيبات لها ثابت عزل كهربائي مرتفع ، أما **المذيبات غير القطبية apolar** فلها ثابت عزل كهربائي منخفض .

**ثابت العزل الكهربائي dielectric constant** : يعرف بقانون الكهرومتراتيكية وهو عبارة عن تأثير الطاقة الناتج عن أيونين مشحونين  $q_1$  ،  $q_2$  يبعدان عن بعضهما مسافة  $r$

$$E = k \frac{q_1 q_2}{\epsilon r}$$

حيث :  $k$  ← ثابت التناسب .

$\epsilon$  ← ثابت العزل الكهربائي للمذيب .

المذيبات القطبية تكون ذات فاعلية عالية في الفصل (حجب الأيونات عن بعضها) فتكون قوى التجاذب والتنافر بين الأيونات ضعيفة وتعتمد قطبية المذيبات على قيمة ثابت العزل الكهربائي فالمذيبات التي تمتلك

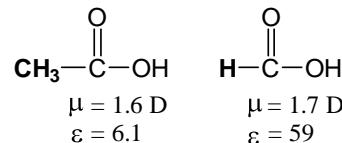
ثابت عزل كهربائي يساوي 15 أو أعلى تكون مذيبات قطبية والتي لها ثابت عزل كهربائي أقل من 15 تكون مذيبات غير قطبية .

#### ملاحظة

إن الكلمة قطبي polar استعمالين في الكيمياء العضوية فعندما نقول على جزء أنه قطبي فإننا نشير بذلك إلى العزم القطي للجزء  $\mu$  ، وعندما نقول مذيب قطبي فإننا نعني ثابت عزل كهربائي مرتفع أو بعبارة أخرى الجزيئات القطبية أو العزم القطي تكون خاصية مستقلة للجزئيات، والمذيب القطي وثابت العزل الكهربائي يكون خاصية عامة للجزئيات .

#### مثال : حمض الفورميك وحمض الخليك

إن هذان الجزيئان لهما نفس المجموعة الوظيفية ومتشابهان جداً في التركيب البنائي ولهمما عزم قطبي مقارب وكل من الجزيئان قطبي ولكنهما يختلفان اختلافاً كبيراً في قيمة ثابت العزل الكهربائي وبالتالي يختلفان في خواص المذيب فنجد أن حمض الفورميك مذيب عالٌ القطبية وحمض الخليك مذيب أقل قطبية بكثير .



3. المذيبات المانحة donor : هي مذيبات تتألف من جزيئات قادرة على منح أزواج من الإلكترونات غير المشاركة في الربط وتسمى هذه الجزيئات قواعد لويس مثل الميثانول ، أما المذيبات غير المانحة فهي ليست قواعد لويس مثل البنزان والبنزين . nondonor

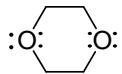
فيما يلي أمثلة لخواص بعض المذيبات العضوية الشائعة

i. من المذيبات غير القطبية مثل :

|                  |   |                |   |         |   |                          |   |                 |
|------------------|---|----------------|---|---------|---|--------------------------|---|-----------------|
| Hexane           | , | $\text{CCl}_4$ | , | Benzene | , | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | , | $\text{CHCl}_3$ |
| $\epsilon = 1.9$ |   | 2.2            |   | 2.3     |   | 8.9                      |   | 4.8             |

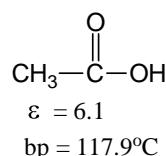
bp =  $68.7^\circ\text{C}$        $76.8^\circ\text{C}$        $80^\circ\text{C}$        $39.8^\circ\text{C}$        $61.2^\circ\text{C}$

.ii . بعض المذيبات غير القطبية تكون مانحة ( قواعد لويس ) مثل :

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
| 1,4-Dioxan  | , Diethyl ether [Et <sub>2</sub> O]                             | , Ethyl acetate [EtOAc]  | , Tetrahydrofuran [THF]   |
|  | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3-\overset{\cdot\ddot{\text{O}}\cdot}{\underset{\cdot\ddot{\text{O}}\cdot}{\text{C}}}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$ |  |
| $\epsilon = 2.2$  | 4.3   | 6.0  | 7.6   |
| bp = 101.3°C  | 34.6°C  | 77.1°C   | 66°C  |

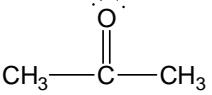
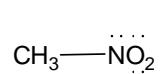
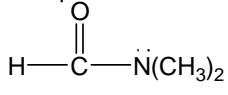
.iii . بعض المذيبات غير القطبية تكون بروتونية ومانحة مثل :

Acetic acid [HOAc]



.iv . بعض المذيبات القطبية تكون مانحة وغير بروتونية مثل :

Acetone[Me<sub>2</sub>CO , DMK] , Nitromethane[MeNO<sub>2</sub>] , N,N-Dimethyl formamide[DMF]

|   |   |   |
|---|---|---|
|  |  |  |
| $\epsilon = 21$   | 36  | 37  |
| bp = 56.3°C   | 101.2°C   | 153°C   |

.v . بعض المذيبات القطبية تكون مانحة وبروتونية مثل :

| Ethanol[EtOH]                                    | Methanol[MrOH]                        | Formic acid   | Water                  | Formamide   |
|--|---------------------------------------|---|------------------------|---|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}\text{H}$ | $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}\text{H}$ | $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ | $\text{H}_2\text{O}^-$ | $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ |
| $\epsilon = 25$                                  | 33                                    | 59  | 78                     | 111   |
| $\text{bp} = 78.3^\circ\text{C}$                 | $64.7^\circ\text{C}$                  | $100.6^\circ\text{C}$   | $100^\circ\text{C}$    | $211^\circ\text{C}$   |

### الذوبانية Solubility

**ذوبانية المركبات التساهمية** عند اختيار المذيب المناسب للمركبات العضوية تتبع قاعدة " الشبيه يذيب الشبيه like dissolves like " وهذه القاعدة تتطلب معرفة بعض مميزات المركبات العضوية من أجل إذابتها في المذيب المناسب فمثلاً المذيبات القطبية غير البروتونية تكون مناسبة لإذابة المواد القطبية غير البروتونية ، وتكون المذيبات البروتونية هامة جداً من حيث مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين الجزيئات لإذابة المواد البروتونية في التفاعلات الكيميائية .

**ذوبانية المركبات الأيونية** : من المهم للفيزيائي والتفاعل الأيوني والتفاعل الأيوني نوع الوسط الذي يجري فيه التفاعل فالمركبات الأيونية لها أهمية خاصة من حيث بقاءها منفصلة في محلول فتح تحرك الأيونات في البداية بشكل مستقل فيتخذ كل أيون اتجاه الأيون المضاد له في الشحنة ثم تحاط الأيونات المفصولة بجزئيات المذيب .

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.