الذرات المتعددة الالكترونات وقاعدة الاستثناء لباولي :-

(polyelectronic Atoms and the pauli principle)

By

Dr. lekaa K. Abdul Karem

بالنسبة للبنيات الالكترونية للذرات المتعددة الالكترونات سوف يكون اعداد الكم ($n , \ell , m\ell , ms$)لكل الكترون

- **وحسب قاعدة باولي للاستبعاد :- لايوجد هنالك الكترونات في ذرة واحدة لهما نفس مجموعة اعداد الكم الاربعة ونتيجة لهذه القاعدة نجد انه لا يمكن لاكثر من الكترونين ان يشغلا اوربتالاً واحداً .** ($n , \ell , m\ell , ms$)

- **وبذلك يجب ان يحمل الكترونا ذرة الهيليوم (Z= 2) في الحالة الهادئة (ground state) اعداد الكم الآتية :-**

He = $1s^2$ ↿⇂

- $n = 1 , \ell = 0 , m\ell = 0 , ms = +\frac{1}{2}$

- $n = 1 , \ell = 0 , m\ell = 0 , ms = -\frac{1}{2}$

- وبتعبير اخر يوضع الكترونا ذرة الهيليوم في اوربيتال (1s) بحالتي برم مختلفتين ليكونا ضمن ما تطلبه قاعدة باولي :-
- وفيها 1 يعني $ms = +\frac{1}{2}$ او يرمز له α
- و ا يعني $ms = -\frac{1}{2}$ او يرمز له β
- واذا ما أردنا مناقشة الذرات متعددة – الكترونات مثل He فمن المستحسن التطرق الى مفهوم الشحنة المؤثرة للنواة (Zeff) (nuclear charge effective)
- فالشحنة الفعلية للنواة الهيليوم (+2) ، الا أن القوة الكلية لهذه الشحنتين تبعثر جزئياً بالتنافر المتبادل بين الالكترونين وبالتالي فأن Zeff تكون أقل من (+2) .
- وذلك بسبب الحجب shielding الذي يوفره الالكترون الثاني .

- ان احدى خواص الذرة التي تعكس ان zeff اقل من 2+ هي طاقة التأين IE للهيليوم التي هي 24.59ev (الكترون فولت) فاذا لم يكن هناك تنافر الكترون – الكترون سوف يحسب عند ذلك كل الكترون بكامل الشحنة (2+) .
- وعندها تكون IE مساوية لذلك القيمة للذرات المشابهة للهيدروجين (Z= +2) اي

- الكترون فولت $IE = 13.6 \times 2^2 = 54.4\ ev$

- وبالتالي اختزال تنافر الكترونين بصورة كبيرة من طاقة تأين الهيليوم وبذلك ادخلنا استخدام مفهوم Zeff .

- ولتمثيل ذلك نأخذ اوربتالات 2p ,2s في ذرة الليثيوم Li حيث ان كلا الاوربتالين محجوبان عن شحنة النواة 3+ بالكترونا 1s ولكن بسبب كثافة الاحتمالية العليا بالقرب من النواة .

- لايكون اوربتال 2p محجوباً بقوة مثل اوربتال 2s .
- اوربتال 2s ينفذ الغلاف الالكتروني (1s) أكثر من اوربتال (2p) تسلسل الطاقة يصبح $2s < 2p$

- حيث يحتل الالكترون الثالث لليثيوم اوربتال 2s في الحالة الهادئة .

- $Li = 1s^2 \ \ 2s^1$

- **لنأخذ الآن الليثوم $Li \rightarrow Z = +3$**
- ان اوربتال ممتلىء بالكترونين ولا مجال لاشغال ثالث
- ∴ الاوربتالات يجب ان يذهب الالكترون الثالث الى احد ذات
- n=2 [2s ,2p] لهما نفس الطاقة في الذرات المتشابهة للهيدروجين ذهاب الالكترون الثالث الى 2s او 2p ليس مهم لانه 2s, 2p لهما نفس الطاقة . اما في الذرة المتعددة الالكترونات فالحجب يعتمد على شحنة النواة وعلى عدد الكم الثانوي للالكترون المعني .

- من مثال ذرة الليثيوم الذي يسمح لنا بتعريف مصطلح الكترونات اللب (core) والالكترونات التكافؤية (Valence)
- **الكترون اللب :-** هي تلك الالكترونات التي تعود للتوزيع الالكتروني للعنصر النبيل في الجدول الدوري الذي يسبق العنصر المعني في المسألة.
- **العناصر النبيلة :-** (He ,Ne ,Ar, Kr , Xe , Rn)
- لليثيوم يكون العنصر النبيل الذي يسبق هو He والذي له التوزيع الالكتروني $1s^2$
- $Li = [He]_2\ 2s^1$
- **الكترونات التكافؤ :-** وتعرف بأنها جميع الالكترونات التي لاتعود الى الالكترونات اللب اي ان لذرة اليثيوم الكترون واحد تكافؤي في $2s^1$.
-

- ذرة **Be** **Z=4**
- 1s 2s
- يكون اوربتال 2s مملؤة بالالكترونات
- $Be_4 = 1s^2\ 2s^2$ ↿⇂ ↿⇂
-

- **ذرة B Z= 5**
- يكون الالكترون الخامس في ذرة البورون يشغل اوربتال
- 1s 2s 2p
- $B_5 = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ 1↿ $1^{↿}$ ^{1}

- **ذرة الكاربون Z=6**
- لدينا اختيار لموقع الالكترون الاخير لان هنالك عدة احتمالات للتوزيع وكنا يلي :-
- 1- $2s^2$ $2p^2$ 1↿
- 2- $2s^2$ $2p^2$ 1 1
- 3- $2s^2$ $2p^2$ 1 ↿
- جميع هذه الاحتمالات تمتثل لقاعدة باولي لاستبعاد .
- وعند طرح السؤال التالي اي من هذه التراتيب السابقة هي اكثر استقراراً واقل طاقة لتعبر عن الحالة الهادئة لذرة الكاربون ؟
- **الجواب :-** ان هذه الاختيار ينتهي بأدخال شرط قاعدة هوند

- **قاعدة هوند :-**
- ان الالكترونات تتوزع بأسلوب منفرد في الاوربتالات المتساوية الطاقة ولا تتزدوج الا اذا اضطرت لذلك .
- ظهرت قاعدة نتيجة للنتافرات التي تحصل بين الالكترونات بسبب تشابه الشحنات .
- لذلك يكون التوزيع الالكتروني للحالة الهادئة في ذرة الكاربون هي رقم (2).
-

- **في الذرات المتعددة الالكترونات يكون التسلسل الطاقي هو كالاتي :-**
- $1s < 2s < 3s < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \simeq 4f < 6p < 7s < 5f$
- **ولغرض استخراج هذه التسلسل تستخدم المخطط التالي :-**

n=1 1s •

2 2s 2p •

3 3s 3p 3d •

4s 4p 4d 4f •

5s 5p 5d 5f 5g •

6s 6p 6d 6f 6g •

7s 7p 7d 7f •

8s 8p •

- وتكون البداية من نهاية السهم والنهاية عند رأسه .

- يطلق على قاعدة ايجاد الترتيب الالكتروني للعناصر تباعاً بالاضافة بروتون الى نواة العنصر والالكترون خارج النواة باسم البناء (Aulfbau principles)
-

- **الترتيب الالكتروني وتسلسل مستويات الطاقة للعناصر الانتقالية**
- في هذا الجزء يهمنا ان نبين ان تنافر الالكترونات فيما بينها يكون مهماً في تعيين اشغال الالكترون للاوربتالات 4s,3d لذرات العناصر الانتقالية .
- الجدول (١-٢) ص٧٤ يبين ان اوربتال 4s يملئ قبل اوربتال 3d الا ان للكروم Cr والنحاس وعناصر انتقالية اخرى غيرها توزيعاً الكترونياً مخالفاً للخطط اعلاه وكما يلي :-
- 1- Sc
- تسلسل طاقي
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^1$
-
- [Ar] الكترونات اللب

- ترتيب الكتروني اعتيادي
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$
- وعليه
- $Sc_{21} = [_{18}Ar]\ 3d^1\ 4s^2$
- الترتيب الالكتروني المختصر

-
- $2-\ {}_{22}Ti$
- تسلسل طاقي
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^2$
- ترتيب الكتروني
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$
- الترتيب الالكتروني المختصر
- $[Ar]_{18}\ 3d^2\ 4s^2$

-
- 3- $_{23}V$
- تسلسل طاقي
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^3$
- ترتيب الكتروني
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$
- الترتيب الالكتروني المختصر
$[Ar]_{18}\ 3d^3\ 4s^2$
-

4- $_{24}Cr$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 2d^5$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ •

•

• $[Ar]_{18}\ 3d^5\ 4s^1$

-

5- $_{25}Mn$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^5$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$ •

- $[Ar]_{18}\ 3d^5\ 4s^2$

6- $_{26}Fe$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^6$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$ •

• $[Ar]_{18}\ 3d^6\ 4s^2$

7- $_{27}Co$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^7$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$ •

- $[Ar]_{18}\ 3d^7\ 4s^2$

8- $_{28}Ni$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 2d^8$ •

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$ •

• $[Ar]_{18}\ 3d^8\ 4s^2$

- 9- $_{29}Cu$ =
- $[Ar]_{18}\ 3d^{10}\ 4s^{1}$
    - السبب في ذلك هو كون اوربتال d المشبع يكون اكثر استقراراً
    - كما يتوقع ازاحة الالكترونات بصورة عكسية لبناء الترتيب الالكتروني وهنالك العديد من الاستثناءات

- **مثال :-** ما أعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير في ذرة
- $_{21}Sc$ وماهي اعداد الكم للالكترون الاخير Sc^{2+} ؟
-
-
- $_{21}Sc = [Ar]_{18} \quad 4s^2 \quad 3d^1$
- n=3 , $\ell = 2$, $m\ell = +2$, $ms = +\frac{1}{2}$
- $_{21}Sc^{2+} \quad 3d^1 \quad 4s^0$ يفقد الالكترونين من 4s

- ∴ له نفس اعداد الكم السابقة للالكترون الاخير