الفصل الأول

بُنية الذرة Atom Structure

مقدمة Introduction

توصل العلماء أن كل ذرة تحتوي نواة مركزية موجبة الشحنة تتركز فيها معظم كتلة الذرة، تشغل حيزاً صغيراً من الحجم الكلي للذرة. تحتوي النواة على نوعين من الجسيمات هما البروتونات والنيوترونات (باستثناء ذرة H) والبروتونات هي جسيمات موجبة الشحنة أما النيوترونات فهي جسيمات متعادلة ولذلك فأن شحنة النواة عبارة عن عدد البروتونات التي تحتويها. ولكن الذرة متعادلة كهربائياً لذلك فأنها تضم عدد من الإلكترونات ذات الشحنة السالبة بقدر عدد البروتونات موجبة الشحنة.

الإلكترونات جسيمات سالبة الشحنة تدور حول النواة بمسارات تدعى المدارات التي يكون لكل منها نصف قطر محدد وطاقة خاصة به. أن تجربة العالم ثومسن على أشعة القطب السالب عام 1897 خير دليل على أن الأشعة المتولدة في أنبوب التفريغ الكهربائي هي سيل من الإلكترونات.

وبعد اكتشاف تركيب الذرة من الإلكترونات السالبة الشحنة (تجربة العالم ثومسن) والبروتونات الموجبة الشحنة (تجربة العالم رذرفورد) ومن قياسات العالم ثومسن لنسبة شحنة هذه الدقائق إلى كتلتها e/m والتي تساوي 2×10^{8} كولومب/غم اصبح واضحاً بأن معظم كتلة الذرة تتمركز في نواتها والجزء المتبقي الخفيف من الكتلة تمثله الإلكترونات سالبة الشحنة.

وقد وجد أن كتلة النواة لا تساوي كتلة ما تحتويه من بروتونات وبذلك تم اكتشاف جسيمات أخرى في النواة هي النيوترونات وقد أثبت أنها جسيمات متعادلة (لا تمتلك شحنة كهربائية) وأن كتلة النيوترون الواحد أكبر من مجموع كتلة البروتون الواحد والإلكترون الواحد.

وقد أثبت أن لكل عنصر عدد يدعى العدد الذري يميزه عن العناصر الأخرى وهذا العدد (z) يمثل عدد البروتونات الموجودة داخل نواة الذرة (عدد الشحنات الموجبة)

كما يمثل عدد الإلكترونات التي تدور خارج النواة (عدد الشحنات السالبة) في حالة تعادل الذرة. (مثلاً للنتروجين Z=7 وللزئبق Z=80)

إن الصفات الكيميائية لذرة عنصر تعتمد على طريقة ترتيب الإلكترونات في المدارات حول النواة ولهذا فأن الهدف من الفصل الأول هو التوصل إلى الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر. لذلك وجد من الضروري التطرق إلى النتائج العملية للقياسات الطيفية المتمثلة بأطياف الانبعاث وأطياف الامتصاص لذرات العناصر. ومن الضروري دراسة الصفات الجسيمية والموجية للإلكترون، حيث اتضح قصور النظرية الموجية للضوء في تفسير بعض النتائج العملية وعلى رأسها ظاهرة إشعاع الجسم الأسود Black body Radiation ومن ثم ظهرت الحاجة إلى نظرية بديلة يمكن بواسطتها تفسير ما عجزت عنه النظرية الموجية إلا وهي نظرية الكم لذا وجد من الضروري استعراض منشأ هذه النظرية.

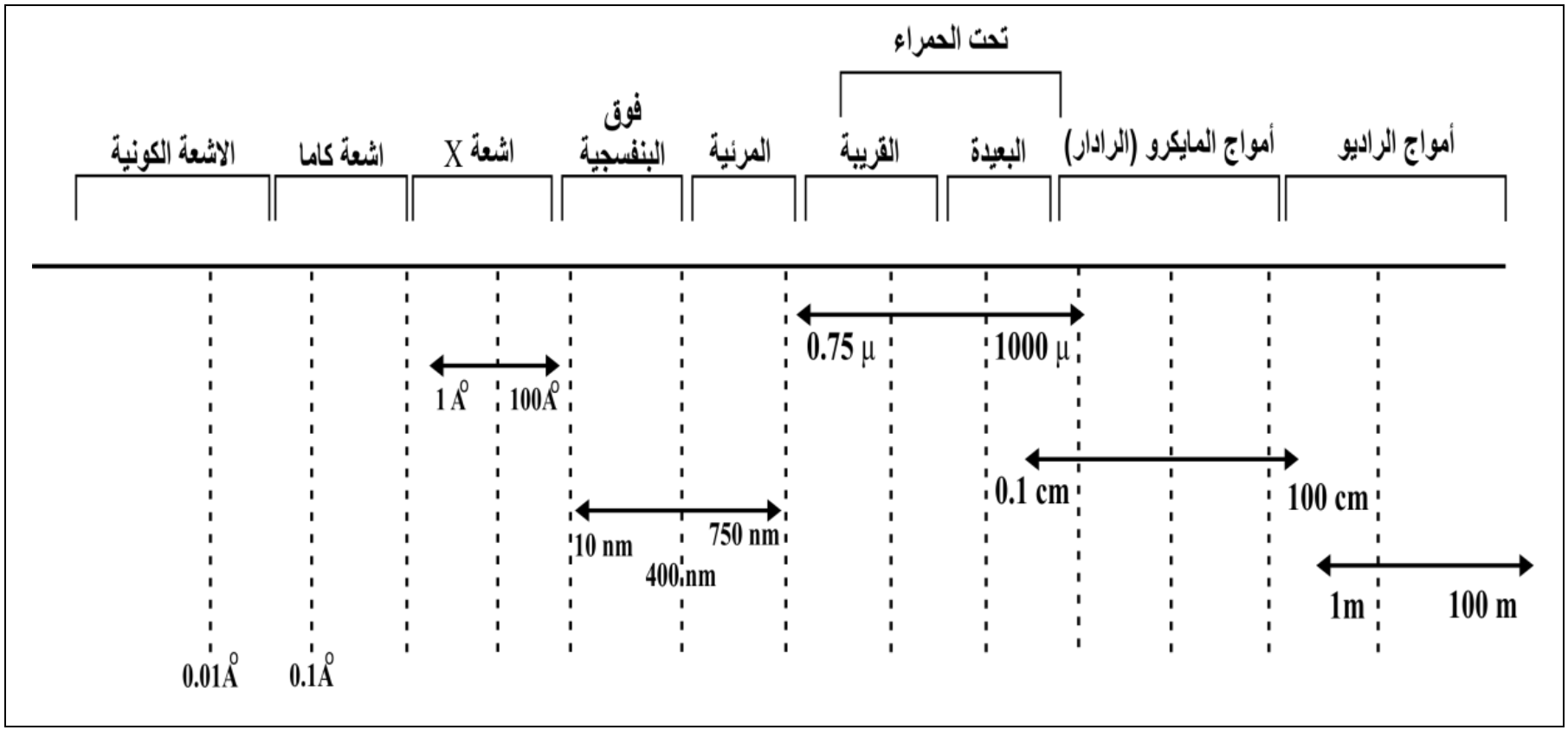
الشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation

هو أحد صور الطاقة له طبيعة موجية وينتقل في الفراغ بسرعة هائلة ولا يحتاج إلى وسط لانتقاله وتعتمد الحركة الموجية على تردد الشعاع (υ) وطوله الموجي (λ) وسرعة انتشار الموجة (V_i). يشمل هذا الشعاع على مدى واسع من أطوال الأمواج $(10^5 - 10^{-9})$ سم.

$$V_i = \upsilon\lambda$$

ولما كانت سرعة انتشار الأمواج الضوئية (سرعة الضوء C) تساوي $3 \times 10^{10} cm/sec$ لذلك تكون سرعة انتشار أي موجة ضوئية في الفراغ حسب القانون رقم (1) والشكل (1-1) يمثل مناطق الطيف الكهرومغناطيسي.

$$C = \upsilon\lambda \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1)$$



الشكل (1-1): مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

وحدات قياس الطول الموجي (λ) Units of wave length

يقاس الطول الموجي بوحدات:

متر m	$1\mu m = 10^{-4}cm$	$1m = 100cm$
سنتيمتر cm	$1nm = 10^{-7}cm$	$1\mu m = 10^{-6}m$
مايكرومتر μm	$1A^{\circ} = 10^{-8}cm$	$1nm = 10^{-9}m$
نانومتر nm		$1A^{\circ} = 10^{-10}m$
انكستروم A°		

وحدات قياس الطاقة Energy Units

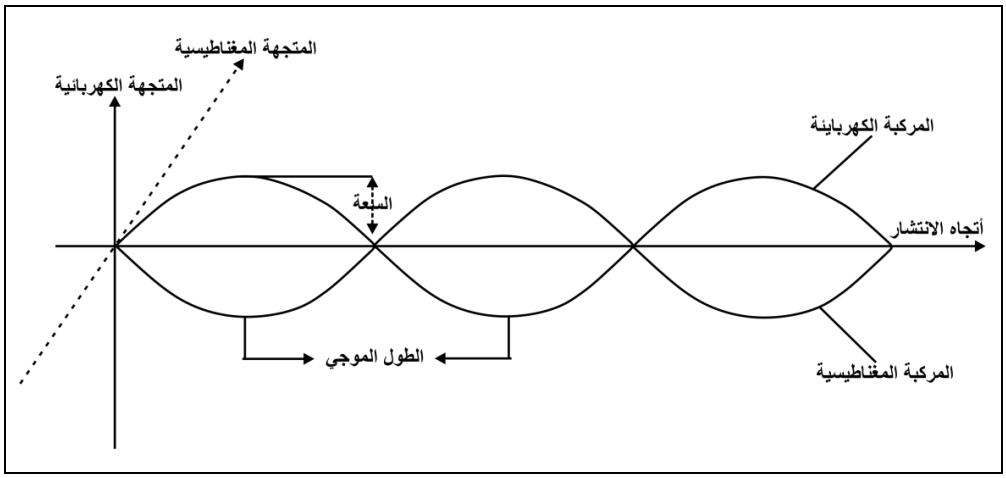
تقاس الطاقة بوحدة

جول J	$1J = 10^{7}erg$
إرك erg	$1cm^{-1} = 1.9864 \times 10^{-23}J$
إلكترون فولت ev	$1erg = 6.24 \times 10^{11}ev$
سم$^{-1}$ cm^{-1}	

إن الأشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل في الفراغ بسرعة فائقة. ومن خلال دراسة العديد من خواص الإشعاع اتضح أن له خصائص موجية وأخرى دقائقية (جسيمية).

الخصائص الموجية Wave Properties

افترض كل من هايجين Huyghens وماكسويل Maxwell أن الإشعاع ينتشر على هيأة موجات مركزها مصدر الشعاع وإنها تسير بسرعة $3 \times 10^{10}cm/sec$ خلال الفراغ وأن لموجة الشعاع مركّبة كهربائية وأخرى مغناطيسية، تتذبذب في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الشعاع. وان المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة كما في الشكل (1-2).



الشكل (1-2): موجة الشعاع

الطول الموجي (λ) Wave length

هو المسافة بين قمتين متتاليتين ويعبر عنه بوحدات $(A^{\circ}), (nm), (\mu m)$.

التردد: (υ) frequency

هو عدد الموجات التي تمر بنقطة ثابتة في ثانية واحدة ويمثل عدد الدورات في الثانية الواحدة، والتي تدعى هيرتز Hertz يرمز له Hz

سرعة انتشار الموجة (C) Wave diffusion velocity

تمثل حاصل ضرب التردد × الطول الموجي وتعتمد على الوسط الذي تنتقل فيه الموجة وكما مرَّ آنفاً فأن (V_i) تمثل سرعة الضوء (C).

$$C = 3 \times 10^{8}\ m/sec = 3 \times 10^{10}\ cm/sec$$

العدد الموجي $(\grave{\upsilon})$ Wave Number

هو عدد الموجات في سنتيمتر واحد. يقاس بوحدة cm^{-1}.

$$\grave{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\therefore \lambda = \frac{1}{\grave{\upsilon}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

نعوض معادلة (2) في معادلة (1) نحصل على معادلة (3):

$$\therefore C = \upsilon \times \frac{1}{\grave{\upsilon}}$$

$$\therefore C = \frac{\upsilon}{\grave{\upsilon}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

مثال (1) احسب التردد (H_z) والعدد الموجي لشعاع كهرومغناطيسي طول موجته 500 µm.

الحل:

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda}$$

$$\upsilon = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/sec}}{500 \times 10^{-6} \text{m}} = 6 \times 10^{11} \text{ } H_z$$

$$\grave{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\grave{\upsilon} = \frac{1}{500 \times 10^{-4} \text{cm}} = 20 \text{ cm}^{-1}$$

مثال (2) شعاع كهرومغناطيسي ترددهُ $3 \times 10^{18} H_z$

إحسب طوله الموجي بوحدة A°.

$$\lambda = \frac{C}{\upsilon}$$

$$\lambda = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{3 \times 10^{18} \text{Hz}} = 1 \times 10^{-8} \text{cm}$$

$$\lambda = 1 \times 10^{-8} \text{cm} \times 10^8 \text{ A}^\circ/\text{cm} = 1\text{A}^\circ$$

الخاصية الدقائقية Particle Properties

تعني تفاعل المادة مع الإشعاع على شكل جسيمات أو حزم تدعى فوتونات Photons أو كمات Quanta التي لها طاقة محددة. إن هذا التصور هو ما اعتمده انيشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect

ظاهرة انبعاث الإلكترونات من سطوح بعض المعادن (الفلزات) الحساسة عند ملامسة إشعاع لسطح فلز يمتلك الطاقة الكافية لتحريرها. إن طاقة الإلكترونات المنبعثة (E) ترتبط بتردد الشعاع الساقط.

$$E = h\upsilon . w_o$$

حيث w_o تمثل دالة الشغل وهي الشغل اللازم (الطاقة) لتحرير الإلكترون من المعدن إلى الفراغ.

فعند سقوط الأشعة فوق البنفسجية على سطح الفلز (المعدن) نلاحظ انبعاث الإلكترونات على وفق الشروط الآتية:

1. لا تنبعث الإلكترونات إلا إذا كان تردد الشعاع الساقط يزيد على قيمة معينة تدعى التردد الحرج الذي يعتمد على نوع الفلز.
2. تعتمد الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة من الفلز على تردد الأشعة الساقطة وليس على شدتها.
3. تتناسب عدد الإلكترونات المنبعثة من الفلز طردياً مع شدة الضوء الساقط.

أما النظرية الكلاسيكية فقد توقعت الآتي:

1. طاقة الإلكترونات المنبعثة من سطح الفلز بتأثير الأشعة الساقطة عليه تزداد بزيادة شدة الضوء الساقط.
2. تنبعث الإلكترونات إذا سقطت أشعة على سطح الفلز لمدة زمنية كافية بغض النظر عن ترددها.

إشعاع الجسم الأسود Black Body Radiation

عند تسخين جسم ينبعث منه إشعاع حراري تتوقف طبيعته على درجة حرارة الجسم. ويتكون الإشعاع الحراري المنبعث من إشعاع كهرومغناطيسي أطول موجة (أقل طاقة) من الضوء المرئي. لاحظ العالم فين Vien أن الطاقة المنبعثة من جسم حار تتكون من طيف مستمر continuous spectrum تتغير أطواله الموجية بتغير درجة حرارة الجسم، فعند درجات حرارة منخفضة يتكون الطيف من أشعة طويلة الموجة (طاقة منخفضة) في منطقة تحت الحمراء من الطيف وتزداد طاقة الشعاع (يزداد تردده) بارتفاع درجة الحرارة أي أنه بزيادة درجة الحرارة تزاح ترددات الأشعة المنبعثة إلى قيم أعلى ولذا سمي هذا القانون بقانون فين للإزاحة vien's law of displacement. ويتضح ذلك من تغير لون قطعة حديد عند رفع درجة حرارتها باستمرار من الأحمر إلى البرتقالي إلى الأصفر ثم تصبح بيضاء اللون.

ولما كانت الأجسام السوداء لا تعكس أي أشعة ساقطة عليها لذا يعرف الإشعاع عادة بأنه إشعاع الجسم الأسود إذا كان مكوناً من فوتونات ناتجة عن التهيج الحراري للذرات فقط وليس نتيجة لانعكاس أشعة ساقطة على الجسم من الوسط المحيط. وفي عام 1879 توصل العالم ستيفان Stefan إلى العلاقة الآتية:

تمثل: E معدل انبعاث الطاقة من وحدة السطوح. $E = e\sigma T^4$

e قابلية السطح لإشعاع الطاقة

σ ثابت ستيفان

T درجة الحرارة المطلقة (كلفن)

يدل قانون ستيفان على أن معدل انبعاث الطاقة من جسم حار يتناسب طردياً مع الأس الرابع لدرجة حرارته المطلقة.

العالمان رايلي Rayleigh وجين Jean قاما بدمج قانون فين وقانون ستيفان بقانون واحد سمي بأسميهما ينص على أن: (تتناسب شدة الإشعاع الحراري من جسم ساخن طردياً مع كل من الأس الرابع لدرجة حرارته المطلقة وكذلك مع مربع تردد الأشعة المنبعثة). وقد وجد أن شدة الإشعاع لا تزداد كلما ازداد التردد (قل طول الموجة) بل تصل إلى نهاية عظمى ثم تقل تدريجياً بزيادة التردد بما يتعارض مع قانون رايلي وجين لذلك فشلت هذه المعادلة في تفسير النتائج العملية لظاهرة إشعاع الأسود.

نظرية الكم Quantum Theory

جاء بها العالم ماكس بلانك Max Planck سنة 1900 بعد فشل النتائج العملية في تفسير ظاهرة إشعاع الجسم الأسود وتعارضها مع قانون رايلي وجين فقد تقدم العالم ماكس بلانك بالاقتراح الآتي: أن الطاقة لا تُشع أو تُمتص باستمرار (كما يُفهم من النظريات الكلاسيكية) وإنما الأجسام تشع الطاقة أو تمتصها بكمات محددة quanta ولذلك سميت نظرية بلانك بنظرية الكم Quantum Theory. ولقد افترض العالم بلانك أن طاقة الضوء المنبعث أو الممتص تتناسب طردياً مع تردده أي أن:

$$E = h\upsilon \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4)$$

تمثل: E طاقة الاشعاع

h ثابت بلانك

υ التردد (تلفظ نيو)

$h = 6.626 \times 10^{-27}$ erg. sec أو 6.626×10^{-34} J. sec

وحسب نظرية الكم للعالم بلانك فأن أي نظام قادر على إشعاع الطاقة لابد أن يكون له عدد من حالات الطاقة المحددة. ويفقد هذا النظام الطاقة أو يكتسبها إذا تغيرت طاقته من احدى هذه الحالات المحددة إلى أخرى محددة أيضاً. وبحسب نظرية الكم تكون ذرات الجسم المسخن عند درجة حرارة معينة عند مستويات مختلفة من الطاقة وحسب قانون التوزيع للعالم بولتزمان، تتوزع الذرات على هذه المستويات على نمط منحني التوزيع الطبيعي بحيث تشغل معظم الذرات مستويات الطاقة متوسطة القيمة ويتضاءل عددها تدريجياً في مستويات طاقة مرتفعة أو منخفضة القيمة، وينبعث الإشعاع نتيجة لتغير طاقة الذرات من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أقل وكلما إزداد عدد الذرات في مستوى معين زادت شدة الإشعاع ثم تنخفض شدته بسبب انخفاض عدد الذرات في المستويات ذات الطاقة العالية.

مثال (3) **اثبت أن** $\mathbf{E = hc\upsilon'}$

الحل:

$c = \upsilon\lambda$

$\therefore\ \upsilon = \frac{c}{\lambda}$ ... ... (I)

$E = h\upsilon$ ... ... (II)

نعوض معادلة (I) في معادلة (II) نحصل على معادلة (III):

$E = h\frac{c}{\lambda}$

$\therefore E = hc\frac{1}{\lambda}$ ... ... (III)

$\grave{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$ ... ... (IV)

نعوض معادلة (IV) في معادلة (III) نحصل على: $E = hc\upsilon'$

- لذلك تكون القوانين الخاصة بالإشعاع بالشكل الآتي:

$C = \upsilon\lambda$ ... ... (1)

$\grave{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$ ... ... (2)

$C = \frac{\upsilon}{\grave{\upsilon}}$ ... ... (3)

$E = h\upsilon$ ... ... (4)

$E = hc\grave{\upsilon}$ ... ... (5)

$E = \frac{hc}{\lambda}$ ... ... (6)

مثال (4) احسب طاقة الشعاع المنبعث للأشعة السينية طوله الموجي 10^{-6}cm وقارنه مع الطاقة المنبعثة من مصدر ضوئي للأشعة تحت الحمراء بطول موجي 7×10^{-4}cm.

الحل:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626\times10^{-27}\ \text{erg.sec}\ \times3\times10^{10}\ \text{cm.sec}^{-1}}{10^{-6}\text{cm}}$$

$E = 19.878 \times 10^{-11}$erg للأشعة السينية

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-27}\ \text{erg.sec}\ \times 3 \times 10^{10}\ \text{cm.sec}^{-1}}{7 \times 10^{-4}\text{cm}}$$

$E = 2.84 \times 10^{-13}$ erg للأشعة تحت الحمراء

من مقارنة قيمتي E نلاحظ أن قيمة الطاقة المنبعثة من الأشعة السينية أكبر مما هي للأشعة تحت الحمراء.

مثال (5) احسب التردد والعدد الموجي للشعاع الكهرومغناطيسي للأطوال الموجية

1. 1.0 A°
2. 4.4 nm

الحل:

1 $$\upsilon = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{8}\ \text{m.sec}^{-1}}{1.0 \times 10^{-10}\ \text{m}}$$

$$\upsilon = 3 \times 10^{18}\ \text{Hz}$$

$$\dot{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.0\times10^{-8}\ \text{cm}} = 1 \times 10^{8}\ \text{cm}^{-1}$$

2 $$\upsilon = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{8}\ \text{m.sec}^{-1}}{4.4 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 0.68 \times 10^{17}\text{Hz}$$

$$\dot{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4.4 \times 10^{-7}\text{cm}} = 0.227 \times 10^{7}\text{cm}^{-1}$$

أطياف الامتصاص والانبعاث للذرات

Absorption and Emission Spectra of Atoms

عند تسخين الذرات أو الجزيئات إلى درجات حرارة عالية فأنها تبعث ضوء ذات ترددات عالية. فعند إحداث تفريغ كهربائي في أنبوب يحتوي ذرات غاز الهيدروجين سوف يحصل تهيج وينبعث ضوء من خلال موشور موجود في الجهاز الطيفي ونحصل على مجموعة من الخطوط على شكل مجموعات ذات أطول موجية مختلفة تظهر على لوح فوتوغرافي. لقد سميت هذه المجموعات من الخطوط الطيفية فيما بعد بالمتسلسلات Series. وأول من أكتشف خطوط الانبعاث لذرة H في المنطقة المرئية هو العالم بالمر Balmer بعد ذلك توالت اكتشاف المتسلسلات من قبل علماء آخرين في أطول موجية أخرى وهم العلماء: ليمان Lyman، باشنPaschen ، براكيت Bracket ، فوند Fund .

إن كل مجموعة من خطوط الانبعاث تمثل انتقالات الإلكترون من مستوى طاقة عالٍ إلى مستوى طاقة واطئ. ولقد تم حساب قيمة الطاقة المنبعثة من خلال معادلة رياضية تدعى معادلة رايدبرغ Rydberg Equation وهي:

لذرة H

$$\upsilon'_H = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

H للذرات الشبيهة بـ

$$\bar{\upsilon} = R_H Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

يمثل: υ'_H أو $\bar{\upsilon}$ العدد الموجي بوحدة cm^{-1}

Z العدد الذري للذرة

R_H ثابت رايدبرغ = $109679\ cm^{-1}$

n_1 , n_2 أرقام المدارات أو مستويات الطاقة للذرات (حسب كل متسلسله).

n_1 المدار ذو الطاقة الواطئة

n_2 المدار ذو الطاقة العالية

n_2 اكبر من n_1 دائماً

ويمكن حساب $\upsilon, \bar{\upsilon}$ لاي متسلسلة طيفية حسب اسم المتسلسلة وكالآتي:

1. متسلسلة ليمان Lyman series

تقع خطوطها الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية Ultra violet

$n_1 = 1, \quad n_2 = 2,3,4, \ldots$

2. متسلسلة بالمر Balmer series

تقع خطوطها الطيفية في المنطقة المرئية Visible

$n_1 = 2, \quad n_2 = 3,4,5, \ldots$

3. متسلسلة باشن Paschen series

تقع خطوطها الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Infra-Red (I.R)

$n_1 = 3, \quad n_2 = 4,5,6, \ldots$

4. متسلسلة براكيت Bracket series

تقع خطوطها الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Infra-Red (I.R.)

$n_1 = 4, \quad n_2 = 5,6,7, \ldots$

5. متسلسلة فوند Fund series

تقع خطوطها الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Infra-Red (I.R.)

$n_1 = 5, \quad n_2 = 6,7,8, \ldots$

مثال (6) في متسلسلة ليمان، احسب العدد الموجي والطول الموجي والتردد للخطوط $n_2 = 4, 6, 8$ لذرة H.

الحل: متسلسلة ليمان $n_1 = 1$ عندما $n_2 = 4$

$$\dot{\upsilon}_H = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$= 109679 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right)$$

$$= 109679 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{16} \right)$$

$$= 109679 \times \frac{15}{16} = 102824.062 \ \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\dot{\upsilon}} = \frac{1}{102824.062} = 0.00000973$$

$$\lambda = 973 \times 10^{-8} = 9.73 \times 10^{-6} \ \text{cm}$$

$$C = \lambda \upsilon$$

$$\upsilon = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \ \text{cm}}{9.73 \times 10^{-6} \ \text{cm}}$$

$$v = 0.3 \times 10^{16} \ \text{H}_Z$$

وبالطريقة نفسها يكون الحل عندما $n_1 = 1, n_2 = 6$

$n_1 = 1, n_2 = 8$

نظرية رذرفورد Rutherford Theory

قام العالم رذرفورد بعدة تجارب على سلوك أشعة ألفا α عند سقوطها على رقائق من الذهب بسمك 10^{-4}cm فقد اقترح ما يأتي استناداً إلى النتائج التي توصل إليها:

1. تتكون الذرة من نواة متناهية في الصغر أو الدقة نصف القطر (نق) لها بحدود 10^{-12} cm.
2. تحتوي هذه النواة على الشحنة الموجبة كلها للذرة وتحتوي معظم كتلة الذرة.
3. نصف قطر الذرة بحدود 10^{-8} cm تدور الإلكترونات بسرعة فائقة حول النواة.
4. شبَّهَ رذرفورد دوران الإلكترونات حول النواة بحركة الأفلاك (الكواكب) حول الشمس.
5. استقرار هذا التركيب (النظام) حسب المبدأ الذي ينص على أن: (القوة الطاردة المركزية الناتجة عن الحركة الدائرية للإلكترونات تساوي في المقدار وتعاكس في الاتجاه قوة الجذب الكهروستاتيكي بين النواة الموجبة والإلكترونات السالبة).

لكن بتطبيق القوانين الكلاسيكية للكهرومغناطيسية يتبين أن حركة الإلكترونات السالبة الشحنة حول النواة الموجبة الشحنة بتعجيل معين يؤدي إلى انبعاث طاقة وهذا سيؤدي إلى انخفاض طاقة الإلكترونات وانخفاض سرعتها وبذلك تضطر هذه الإلكترونات إلى الانتقال إلى مستويات طاقة أوطأ مما كانت عليه وباستمرار حركتها سوف تفقد الإلكترونات جزء من طاقتها وتقترب من النواة وبذلك تصبح حركة الإلكترونات ليست مقتصرة على مدار ثابت وإنما يصبح المدار حلزوني Spiral إلى أن تسقط الإلكترونات في النواة عند النهاية. ولهذا السبب فشل رذرفورد في تفسير البناء الذري أو تركيب الذرة.

نظرية بور Bohr Theory

أفترض بور الفرضيات الآتية لتركيب الذرة:

1. تدور الإلكترونات بمدارات دائرية حول النواة.
2. لكل مدار من هذه المدارات نصف قطر محدد.
3. لكل مدار من هذه المدارات طاقة محددة تختلف عن المدارات الأخرى.
4. يدور الإلكترون حول النواة في مدارات تتميز بأن الزخم الزاوي للإلكترون يساوي مضاعف صحيح للمقدار $\frac{h}{2\pi}$ أي أن:

$$mvr = n\ \frac{h}{2\pi} \qquad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

الزخم الزاوي = mvr

n رقم المدار ويسمى عدد الكم الرئيس وهو عدد صحيح

h ثابت بلانك

r نصف قطر المدار

π النسبة الثابتة .

m كتلة الإلكترون

v سرعة الإلكترون.

5. تفقد الذرة أو تكتسب الطاقة بكمات محدّدة عندما ينتقل الإلكترون من مستوى طاقة محدد إلى مستوى طاقة محدد آخر أي من مدار إلى آخر. فعندما يمتص الإلكترون طاقة وهو موجود في المدار $n = 1$ يستطيع أن ينتقل إلى مسار دائري (مدار) آخر ذو طاقة أعلى أو بالعكس، والفرق بين طاقة المدارين تمثل طاقة امتصاص أو طاقة انبعاث أي أن:

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

لقد توصل العالم بور إلى لحساب نصف قطر المدار الذي يدور فيه الإلكترون وطاقة الإلكترون لذرة H والذرات الشبيهة بالهيدروجين وكذلك حساب ثابت رايدبرغ R وذلك من القوانين الآتية:

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mze^2} \qquad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

حيث:

n رقم المدار

h ثابت بلانك

π النسبة الثابتة

m كتلة الإلكترون = 9.1×10^{-31} kg

e شحنة الإلكترون = 1.6×10^{-19}

z العدد الذري

r نصف قطر المدار

يمكن كتابة قانون رقم (10) بالشكل الآتي:

لذرة H فأن z =1

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m \times 1 \times e^2}$$

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \ A^\circ$$

قانون نصف قطر لذرة H

$$r = n^2 a_0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

$$\because n = 1$$

$$\therefore r = 1 \times 0.529$$

نصف قطر ذرة H

$$r = 0.529 \ A^\circ$$

يرمز لـ نصف قطر ذرة الهيدروجين بالرمز $0.529 \ A^\circ = a_0$

∴ قانون نصف القطر r هو كالآتي:

لذرة H

$$r = n^2 a_0$$

للذرات الشبيهة لذرة H

$$r = \frac{n^2 a_0}{z} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

أما حساب طاقة الإلكترون في مدار معين فتكون كما يأتي:

$$E_p = \frac{-ze^2}{r}$$

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

تمثل: E_k الطاقة الحركية

E_p الطاقة الكامنة.

z العدد الذري

r نصف قطر المدار

e شحنة الإلكترون

m كتلة الإلكترون

v سرعة الإلكترون

ويمكن حساب الطاقة الكلية للإلكترون في مدار معين يرمز لها E_T أو E_n بالشكل الآتي:

$$E_n = E_p + E_k$$

$$E_n = \frac{-ze^2}{r} + \frac{mv^2}{2}$$

$$E_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{ze^2}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$ او ان

لأجل أن يكون المدار مستقر يجب أن تكون القوة الطاردة المركزية F_1 الناتجة عن الحركة الدائرية للإلكترون تساوي في المقدار وتعاكس في الاتجاه قوة جذب النواة للإلكترون F_2

$$F_1 = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_2 = \frac{-ze^2}{r^2}$$

أن شرط المدار المستقر هو

$$F_1 + F_2 = 0$$

$$\therefore \frac{mv^2}{r} + \left(\frac{-ze^2}{r^2}\right) = 0$$

$$\therefore \frac{mv^2}{r} - \frac{ze^2}{r^2} = 0$$

$$mv^2 = \frac{ze^2}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

تعويض معادلة (14) في معادلة (13) نحصل على:

$$E_n = \frac{ze^2}{2r} - \frac{ze^2}{r}$$

$$E_n = \frac{ze^2 - 2ze^2}{2r}$$

$$E_n = \frac{-ze^2}{2r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

فرضية (3) لنظرية بور هي $$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

$$\therefore V = \frac{nh}{2\pi mr} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

تعويض معادلة (16) في معادلة رقم (14) نحصل على:

$$m\left(\frac{nh}{2\pi mr}\right)^2 = \frac{ze^2}{r}$$

$$m \times \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2} = \frac{ze^2}{r}$$

$$\frac{n^2h^2}{4\pi^2mr} = ze^2$$

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mze^2} \quad \ldots\ldots\ldots (17)$$

تعويض معادلة (17) في معادلة (15) نحصل على :

$$E_T = \frac{-ze^2}{2\left(\frac{n^2h^2}{4\pi^2mze^2}\right)} = \frac{-ze^2}{1} \times \frac{2\pi^2mze^2}{n^2h^2}$$

$$E_T = \frac{-2\pi^2mz^2e^4}{n^2h^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

E_T أو E_n تمثل طاقة الإلكترون الكلية في مدار معين (n).

لذرة H فأن E_n تنتج من تعويض معادلة (11) في معادلة (15) وكالآتي:

$$E_n = \frac{-ze^2}{2n^2a_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

لذرة H فأن $z = 1$, $n = 1$

$$En_1 = \frac{-1(4.8032 \times 10^{-10}\ esu)^2}{2(1)^2(0.529 \times 10^{-8}\ cm)} = -2.18 \times 10^{-11}\ erg$$

ولما كان الإرك الواحد $(1\ erg) = 6.2419 \times 10^{11}$ إلكترون فولت (ev)

$$\therefore En_1 = -2.18 \times 10^{-11} erg \times 6.2419 \times 10^{11}\ ev/erg$$

$En_1 = -13.6\ ev$ ..... (20) لذرة H عندما $n = 1$

للذرات الشبيهة بـ H فأن E_n تنتج من تعويض معادلة (12) في معادلة (15) وكالآتي:

$$E_n = \frac{-ze^2}{2\left(\frac{n^2 a_0}{z}\right)} = \frac{-ze^2}{1} \times \frac{z}{2n^2 a_0}$$

$$E_n = \frac{-e^2}{2a_0^2} \times \frac{z^2}{n^2}$$

$$\because \frac{-e^2}{2a_0^2} = -13.6$$

$$\therefore E_n = -13.6 \times \frac{z^2}{n^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

معادلة (21) تمثل E_n بوحدة (ev) لأي ذرة شبيهة بـ H.

مثال (7) احسب $\dot{\upsilon}_H$ للخط الأول والثاني لمتسلسلة ليمان.

الحل: لمتسلسلة ليمان فأن $n_1 = 1$ ، للخط الأول فأن $n_2 = 2$

$$\dot{\upsilon}_H = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 109679 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$= 109679 \left(1 - \frac{1}{4}\right)$$

$$= 109679 \times \frac{3}{4}$$

$$= 82259.25 \text{ cm}^{-1}$$

الخط الثاني فأن $n_2 = 3$

$$\dot{\upsilon}_H = 109679 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$$= 109679 \times \frac{8}{9}$$

$$= 97492.44 \text{ cm}^{-1}$$

مثال (8) إحسب

1. نصف قطر مدار بور الأول لذرة H العدد الذري z له =1

2. سرعة الإلكترون في المدار الأول.

الحل:

$$r_1 = \frac{n^2 a_0}{z}$$

$$r_1 = \frac{1^2 \times 0.529}{1} = 0.529\ A^o$$

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$v = \frac{1 \times 6.626 \times 10^{-27}}{2 \times 3.14 \times 9.1 \times 10^{-28} \times 0.529 \times 10^{-8}}$$

$$v = 2.19 \times 10^8 cm.\sec^{-1}$$

مثال (9) احسب نصف قطر مدار بور الثاني لذرة $z, H = 1$ ثم احسب سرعته الإلكترون فيه؟

الحل: $n = 2$

$$r_2 = \frac{n^2 a_0}{z}$$

$$r_2 = \frac{2^2 \times 0.529}{1} = 4 \times 0.529$$

$$= 2.116\ A^o$$

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$= \frac{2 \times 6.626 \times 10^{-27}}{2 \times 3.14 \times 9.1 \times 10^{-28} \times 2.116 \times 10^{-8}}$$

$$= 1.096 \times 10^8\ cm.\sec^{-1}$$

مثال (10) احسب نصف القطر مدار بور الأول والثاني لذرة He علماً أن $z = 2$.

الحل: المدار الأول فأن $n = 1$ $\quad r_1 = \frac{n^2 a_o}{z}$

$$r_1 = \frac{1^2 \times 0.529}{2} = \frac{0.529}{2} = 0.2645\ A^\circ$$

المدار الثاني فأن $n = 2$ $\quad r_2 = \frac{2^2 \times 0.529\ a_o}{2}$

$$= 2 \times 0.529 = 1.058\ A^\circ$$

تفسر نظرية بور أطياف الانبعاث والامتصاص لذرة H بالشكل الآتي:

الإلكترون في المدار الأول $n = 1$ أوطأ طاقة وأكثر استقرار وتسمى الحالة الهادئة (المستقرة) Ground State وعندما يمتص الإلكترون طاقة فأنه ينتقل إلى مستوى طاقة أعلى وهذه تسمى الحالة المتهيجة (المثارة) Excited State وعند عودته إلى الحالة المستقرة فأنه يبعث فوتونات وتظهر السلاسل الخمسة السابقة.

إن طاقة الانتقال (المنبعثة) E تمثل الفرق في الطاقة بين E_2 و E_1 وبالشكل الآتي وهذا يمثل أيضاً اشتقاق لمعادلة رايدبيرغ.

$$E = E_2 - E_1$$

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4 z^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (22)$$

$$\because E = h\upsilon$$

$$\therefore h\upsilon = \frac{2\pi^2 me^4 z^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\upsilon = \frac{2\pi^2 me^4 z^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (23)$$

$$\because \upsilon = \grave{\upsilon} c$$

$$\therefore \grave{\upsilon} c = \frac{2\pi^2 me^4 z^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\grave{\upsilon} = \frac{2\pi^2 me^4 z^2}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (24)$$

$$\grave{\upsilon} = R_H\, z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots (8)$$ لأي ذرة شبيهة بـH فأن

ولذرة H فأن $z = 1$ لذلك يكون. $\therefore \grave{\upsilon}_H = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ ..... (7)

مثال (11) احسب

1. **طاقة المدار الأول لذرة H (بوحدة erg)**
2. **طاقة المدار الثاني لذرة H.**

الحل:

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

1. $n = 1$

$$\therefore E_1 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1 \times 10^{-28}(1.6 \times 10^{-19})^4 \times 1^2}{1^2 \times (6.626 \times 10^{-27})^2}$$

$$E_1 = \frac{-1176 \times 10^{-104}}{43.90 \times 10^{-54}} = -26.788 \times 10^{-50} \text{ erg}$$

2. $n = 2$

$$\therefore E_2 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1 \times 10^{-28} \times (1.6 \times 10^{-19})^{-4} \times 1^2}{2^2 \times (6.626 \times 10^{-27})^2}$$

$$E_2 = 6.70 \times 10^{-50} \text{ erg}$$

مثال (12) احسب طاقة المدار الأول لذرة He (بوحدة erg) $z = 2$

الحل: المدار الأول $n = 1$ $$E_1 = \frac{-2\pi^2 me^4 z^2}{n^2 h^2}$$

$$E_1 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1 \times 10^{-28}(1.6 \times 10^{-19})^4 \times 2^2}{1^2 \times (6.626 \times 10^{-27})^2}$$

$$= \frac{-2 \times 9.8596 \times 9.1 \times 10^{-28} \times 6.5536 \times 10^{-76} \times 4}{1 \times 43.90 \times 10^{-59}}$$

$$= \frac{-4704.03567 \times 10^{-104}}{43.90 \times 10^{-54}}$$

$$= 107.153 \times 10^{-50} erg$$

تمرين (1) احسب طاقة المدار الثاني لذرة He (بوحدة erg). $z = 2$

مثال (13) احسب العدد الموجي $\dot{\upsilon}$ للفوتون اللازم لأثارة الإلكترون إلى المدار الخامس $n = 5$ لذرة H في متسلسلة باشن ثم احسب كمية الطاقة الممتصة.

الحل: ذرة H , $z = 1$ ، متسلسلة باشن $n_1 = 3$ بما ان الاثارة إلى المدار الخامس لذلك فأن $n_2 = 5$

$$\dot{\upsilon} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 109679 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}\right)$$

$$= 109679 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{25}\right)$$

$$= 109679 \left(\frac{25 - 9}{225}\right)$$

$$= 109679 \left(\frac{16}{225}\right)$$

$$E = 7799.395 cm^{-1}$$

$$E = hc\dot{\upsilon}$$

$$E = 6.626 \times 10^{-27} erg \,.\, sec \times 3 \times 10^{10} cm \,.\, sec^{-1} \times 7799.395 cm^{-1}$$

$$E = 155036.374 \times 10^{-17} erg$$

مثال (14) احسب العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ للفوتون اللازم لإثارة الإلكترون من الغلاف الأول إلى الغلاف الرابع لذرة H.

الحل:

$$\bar{\upsilon}_H = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 109679\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

$$= 109679\left(1 - \frac{1}{16}\right)$$

$$= 109679\left(\frac{15}{16}\right) = 102824.062\ cm^{-1}$$

مثال (15) احسب العدد الموجي والتردد للانتقال الأول لمتسلسلة ليمان لذرة H.

الحل: متسلسلة ليمان $n_1 = 1$ دائماً

الانتقال الأول $n_2 = 2$

$$\bar{\upsilon}_H = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 109679\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$= 109679 \times \frac{4-1}{4}$$

$$= 109679 \times \frac{3}{4} = 82259.25\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\upsilon}} = \frac{1}{82259.25} = 1.216 \times 10^{-5}\text{cm}$$

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}\text{cm.sec}^{-1}}{1.2 \times 10^{-5}} = 2.467 \times 10^{15}\text{H}_Z$$

مثال (16) احسب طاقة الإلكترون في المدار الثاني $n = 2$ لذرة H.

الحل: $z = 1\ ,\quad n_2 = 2$

$$E_{n_2} = \frac{-ze^2}{2a_o n_2^2} = -13.6 \times \frac{1}{n_2^2}$$

$$= -13.6 \times \frac{1}{2^2} = \frac{-13.6}{4}$$

$$= -3.4\ \text{ev.}$$

مثال (17) احسب سرعة الإلكترون في مدار بور الأول لذرة H.

الحل: n=1 $r = a_o = 0.529 \times 10^{-8}\ \text{cm}$

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$= \frac{1 \times 6.626 \times 10^{-27}\ \text{erg.sec}}{2 \times 3.14 \times 9.1 \times 10^{-28} g \times 0.529 \times 10^{-8}\text{cm}}$$

$$= 2.19 \times 10^{8}\ \text{cm.sec}^{-1}$$

علاقة دي برولي De Broglie Relation

بيَّن العالم دي برولي الآتي:

(أن كل جسيم ترتبط حركته بحركة موجية) أو بمعنى آخر: أن هناك موجات مصاحبة لحركة الدقائق أو الأجسام وأن هذه الموجات هي ليست موجات كهرومغناطيسية لذلك سميت موجات الدقائق أو موجات مادية وأن طول موجة الدقائق المتحركة تتناسب عكسياً مع الزخم ρ (يدعى رو) .

رياضياً فأن: $\rho = mv$ ..... (25)

الطول الموجي $\propto \frac{1}{\text{الزخم}}$

$$\lambda \propto \frac{1}{\rho}$$

$$\therefore \lambda \propto \frac{1}{mv}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{..... (26)}$$

نعوض معادلة (25) في معادلة (26) نحصل على علاقة دي برولي:

$$\lambda = \frac{h}{\rho} \quad \text{..... (27)}$$

يمكن إثبات ذلك كالآتي:

$$E = h\upsilon \quad \text{..... (4)}$$

$$E = mc^2 \quad \text{..... (28)}$$

نعوض معادلة (4) في معادلة (28) نحصل على

$$h\upsilon = mc^2 \quad \text{..... (29)}$$

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

نعوض معادلة (1) في معادلة (29) نحصل على:

$$h\frac{c}{\lambda} = mc^2$$

$$\frac{h}{\lambda} = mc$$ C هي نفسها v

$$\therefore \frac{h}{\lambda} = \rho$$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{\rho} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (27)$$

حيث:

λ طول موجة الجسيم المتحرك

m كتلة الجسيم

C سرعة الجسيم

h ثابت بلانك

وقد وجد ان λ للإلكترون = 10^{-7}cm

علاقة دي برولي هي معادلة (26) أو معادلة (27) التي تعني أنه كلما ازدادت كتلة الجسم m كلما قل الطول الموجي λ المصاحب لحركته بحيث تصل إلى موجة من الصعب قياسها. ولكون الإلكترون ذو كتلة صغيرة جداً فأنه يمكن قياس الموجة المصاحبة لحركته وهذا يعني:

بدلاً من أن يكون مسار الإلكترون دائرياً فأنه يدور حول النواة على شكل سلسلة من الموجات تتحرك ضمن مسار، أي أن المسار الدائري عبارة عن مجموعة من الموجات، ولكي يكون المسار دائري مستقر يجب أن تقوي الموجات بعضها البعض الآخر بحيث تكون موجات واقفة ضمن دائرة لها نصف قطر وأن محيط الدائرة الذي حدده بور هو عبارة عن عدد الموجات المكونة له كما في الشكل (1-3).

أي أن:

محيط المدار = مضاعفاً صحيحاً لطول الموجة

$$\lambda n = 2\pi r \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (30)$$

$$\because \lambda = \frac{h}{mv} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (26)$$ حسب دي برولي

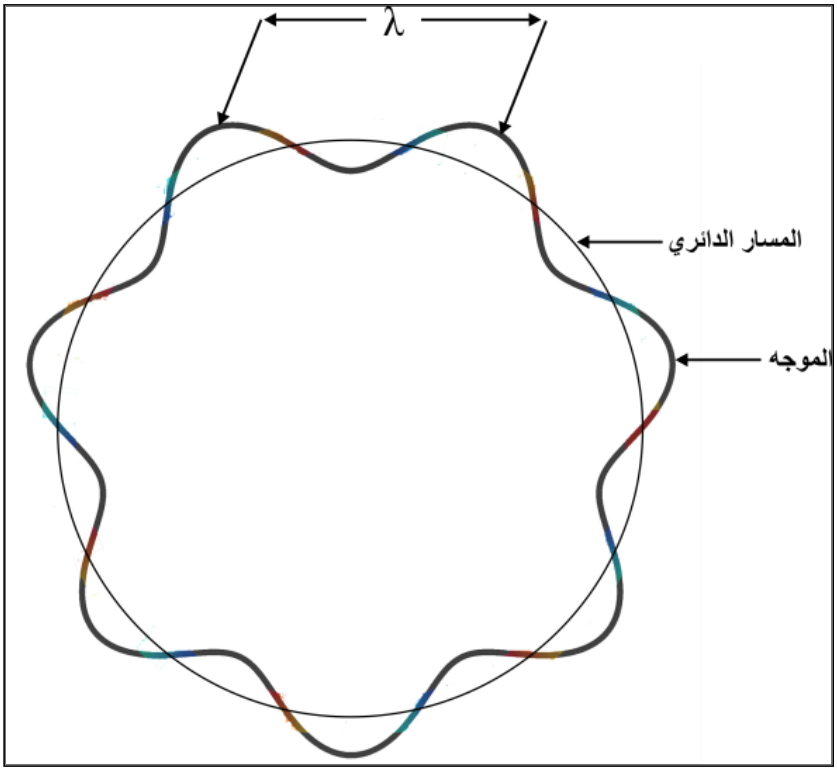
نعوض معادلة (26) في معادلة (30) نحصل على:

$$\frac{h}{mv} n = 2\pi r$$

$$\therefore mvr = \frac{nh}{2\pi} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (31)$$

المعادلة الأخيرة تتفق مع الفرضية الرابعة لنظرية بور التي تنبثق من الطبيعة الموجية للإلكترون وبذلك تنتفى جميع التراكيب الذرية المرتكزة على إيجاد وجه شبه بين التركيب الذري والنظام الشمسي.

الاشتقاق الأخير يدعى تحوير نظرية بور (فرضية 4) حسب علاقة دي برولي وهذا القانون قد حدد سرعة الإلكترون v وزخمه الزاوي mv وموقعه في مدار بور n في آن واحد.



شكل (1-3): الحركة الموجية للإلكترون

قاعدة هايزنبرك في اللادقة Heisnberg's Uncertainty Rule

وضع العالم هايزنبرك قاعدته هذه سنة 1927 التي تنص على آن:

(لا يمكن تحديد موقع وزخم جسم بدقة فكلما أمكن قياس أحدهما بدقة كلما زاد الشك في دقة قياس الآخر أي لا يمكن تحديد الموقع والزخم بدقة في الوقت نفسه).

$$\Delta X.\Delta mv \geq \frac{h}{2\pi} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (32)$$ قاعدة هايزنبرك في اللادقة

يمثل: ΔX اللادقة في الموقع Uncertainty in Position

Δmv اللادقة في الزخم Uncertainty in momentum

حيث أن $\Delta mv = \Delta \rho$

مثال (18) يتحرك إلكترون حول النواة بسرعة مقدارها $10^8 cm.sec^{-1}$ فإذا كان نصف قطر بور يساوي $0.529 \times 10^8 cm.$ وأن الخطأ في قياس الموقع يساوي $\times 001.$) $10^{-8} cm$). فاحسب الخطأ (اللادقة) في حساب الزخم للإلكترون علماً أن:

$$h = 6.626 \times 10^{-27}\ erg.sec, \quad m = 9.1 \times 10^{-28} g$$

الحل:

$$\rho = mv = 9.1 \times 10^{-28}\ g \times 10^8 cm.sec^{-1}$$

$$= 9.1 \times 10^{-20}\ g.cm.sec^{-1}$$

$$\Delta X.\Delta mv \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta mv \geq \frac{h}{2\pi.\Delta x}$$

$$\Delta mv \geq \frac{6.626 \times 10^{-27}}{2 \times 3.14 \times 0.001 \times 10^{-8}}$$

$$\Delta mv \geq 1.055 \times 10^{-16}\ g.cm.sec^{-1}$$

$$\frac{\Delta mv}{mv} = \frac{1.055 \times 10^{-16}}{9.1 \times 10^{-20}} = 0.116 \times 10^4 = 1160$$

أي ان مقدار اللادقة في الزخم (Δmv) يساوي 1160 مرة بقدر الزخم نفسه (mv).

نظرية بور المطورة Bohr's Developed Theory

رغم النجاح الذي حققته نظرية بور في حساب تردد الخطوط في طيف ذرة H والذرات الشبيهة بها إلا أن النظرية لاقت صعوبات في تفسير الخطوط (التراكيب) الدقيقة في الطيف الخطي لذرة H. إن خطوط الطيف الذري لذرة H التي فسرتها نظرية بور ليست خطوطاً مفردة بل يتكون خط الطيف الواحد من مجموعة من خطوط دقيقة متقاربة وهذا يعني:

أن الخط الرئيس الذي يمثل عدد الكم الرئيس n وهو المدار الرئيس لدروان الإلكترون هو عبارة عن مستويات ثانوية من الطاقة وهذا يدل على أن الإلكترون ينتقل ما بين هذه الخطوط المتقاربة بالطاقة. كما لوحظ عند وضع الذرات في مجال مغناطيسي حدوث انفصال هذه الخطوط بعضها عن البعض الآخر أي تنفصل خطوط طيف الانبعاث الدقيقة الواحد عن الآخر وتؤلف مجموعات أخرى وهذا يعرف بتأثير زيمان Zeeman effect.

ان هذه النتائج تتناقض ونظرية بور التي حددت الانتقالات الإلكترونية وجعلتها مسموحة بين الأغلفة الرئيسة $n_1, n_2, n_3, ..$ وبالنتيجة حددت زخم الإلكترون. لذلك فأن نظرية بور المطورة تشمل دراسة الظواهر الآتية:

1. نظرية زومرفلد **Sommerfeld Theory**

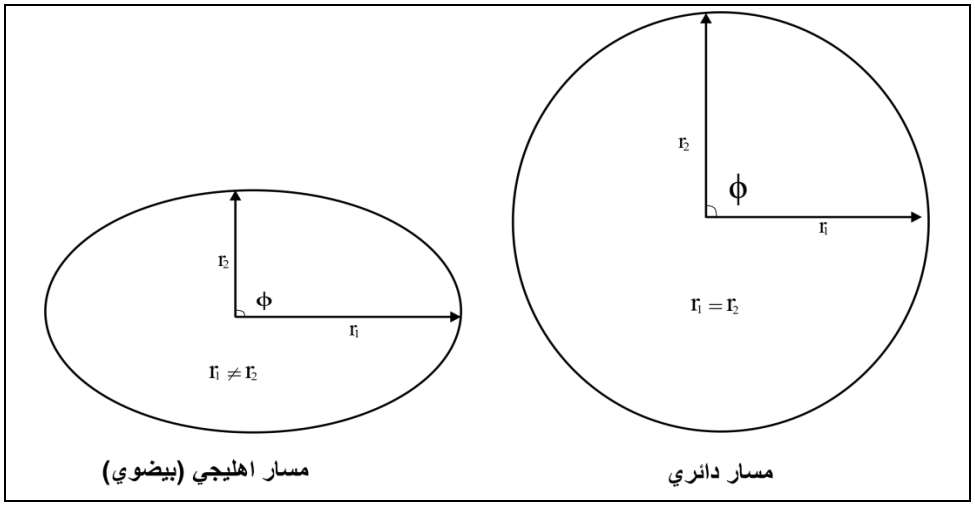
2. تأثير زيمان **Zeeman effect**

3. تأثير برم الإلكترون **Electron Spin effect**

وسنتناول دراسة هذه الظواهر بالتفصيل وكالآتي:

1. نظرية زومرفلد

فسر زومرفلد التراكيب الدقيقة في طيف الانبعاث لذرة H على أن الإلكترون لا يدور في مدارات دائرية فقط بل يدور في مدارات أهليجية (بيضوية) elliptical أيضاً. كما أن الفرق بين دوران الإلكترون في مدار دائري عن دورانه في مدار إهليجي هو أنه في الحالة الأولى (الدائري) تتغير زاوية الدوران ϕ (فاي) فقط ولا يتغير r بينما في الحالة الثانية (إهليجي) تتغير ϕ و r كما في الشكل (1-4).



الشكل (1-4): أنواع مدارات الإلكترون

وبذلك تتحدد طاقة الإلكترون أو يتحدد زخمة الزاوي بعددي كم هما:

عدد الكم الرئيس(n) Principle quantum No.

عدد الكم السمتي (k) Azimuthal quantum No.

وقد اثبت زومرفلد أن لكل قيمة واحدة من n فأن قيم k هي من 1 إلى قيمة n أي أن:

$n = 3$

$k = 1 \dots n$

$\therefore k = 1 \dots 3$

$\therefore k = 1, 2, 3$

أي أن k تأخذ الأعداد الصحيحة من (1) إلى قيمة n

فعندما $n = 3$ يكون:

مدار دائري $n = 3\,, \quad k = 3$

مدار بيضوي $n = 3\,, \quad k = 1$

مدار بيضوي $n = 3\,, \quad k = 2$

أي فقط عندما $n = k = 3$ يكون المدار دائري (يكون المدار دائرياً فقط عندما n = k) .

لا يمكن أن يأخذ k القيمة صفر $(k \neq 0)$ أي لو كان $k = 0$ فان $r = 0$ وهذا يعني حركة الإلكترون تكون بخط مستقيم يمر بالنواة وهذا مستحيل.

ولذلك يمكننا تصور مستوى الطاقة الرئيس في نظرية بور وقد إنقسم إلى مستويات ثانوية sublevels متقاربة جداً في طاقتها وهذا يفسر ظهور الخطوط الدقيقة في طيف ذرة H والذرات الشبيهة مثل He^+. لكن نظرية بور فشلت في تفسير خطوط طيف الانبعاث للذرات الحاوية على عدد من الإلكترونات لأكثر من 1. لذلك أستعيض عن عدد الكم السمتي k بعدد كم آخر هو عدد الكم الثانوي l.

$l = o \dots \dots (n-1) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (33)$

$\therefore l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

2. تأثير زيمان

الصعوبة الثانية التي واجهتها نظرية بور هي ثمة انقسام آخر لخطوط الطيف الذري لغاز H_2 عند وضعه في مجال مغناطيسي. فعند تسليط مجال مغناطيسي على خطوط الطيف سوف تنفصل

الخطوط بعضها عن البعض الآخر وهذا يعني أن المستويات (الأغلفة) الثانوية تنفصل إلى مستويات أكثر دقة. ولذلك أدخل العالم زيمان عدد كم ثالث هو عدد الكم المغناطيسي m_l أو magnetic quan. No. m وهو العدد الذي يحدد مستوى المدار الذي يدور فيه الإلكترون نسبة إلى المجال المغناطيسي الخارجي.

وقد وجد أن قيمة m تعتمد على قيمة عدد الكم الثانوي l.

عدد قيم m $= 2l + 1$ ... ... (34)

ويمكن معرفة قيم m لاوربيتالات الغلاف الثانوي من العلاقة الأتية:

$m = +l \ldots 0 \ldots - l$ ... ... (35)

- عندما $n = 1$

$l = 0 \ldots (n - 1)$

$l = 0 \ldots (1 - 1)$

$l = 0 \ldots (0 - 0)$

$l = 0$

عدد قيم m $= 2l + 1 = 2(0 + 1) = 1$ قيمة واحدة لـ m

$m = +l \ldots 0 \ldots - l$

$\therefore m = +0 \ldots 0 \ldots - 0$

$m = 0 \ (s)$ قيمة واحدة لـ m

- عندما $n = 2$

$l = 0 \ldots (2 - 1)$

$= 0 \ldots 1$

$= 0,1$ قيمتان لـ m

$\therefore$ عندما $l = 0$

عدد قيم m $= 2(0) + 1 = 1$ (s) الاوربيتال

$\therefore m = +0 \ldots 0 \ldots - 0 = 0$

$l = 1$ (p) الاوربيتال

عدد قيم m $= 2(1) + 1 = 3$

$\mathrm{m} = +l \ldots 0 \ldots -l$

$\therefore \mathrm{m} = +1, 0, 1$

عندما $\mathrm{n} = 3$

$\therefore l = 0 \ldots (3-1)$

$= 0 \ldots 2 = 0, 1, 2$

$l = 0(\mathrm{s})$ عدد قيم $\mathrm{m} = 1 \quad \therefore \mathrm{m} = 0$

$l = 1(\mathrm{p})$ عدد قيم $\mathrm{m} = 3 \quad \therefore \mathrm{m} = +1, 0, -1$

$l = 2(\mathrm{d})$ عدد قيم $\mathrm{m} = 5 \quad \therefore \mathrm{m} = +2, +1, 0, -1, -2$

بصورة عامة فأن:

- $l = 0(s)$

عدد قيم $\mathrm{m} = 2l + 1 = 2(0) + 1 = 1$ قيمة واحدة لـ m

$\because \mathrm{m} = +l, 0, -l$

$\mathrm{m} = +0, 0, -0 = 0$

- $l = 1(\mathrm{p})$

عدد قيم $\mathrm{m} = 2(1) + 1 = 3$ ثلاث قيم لـ m

$\therefore \mathrm{m} = +l, 0, -l$

$\mathrm{m} = +1, 0, -1$

- $l = 2(\mathrm{d})$

عدد قيم $\mathrm{m} = 2(2) + 1 = 5$ 5 قيم لـ m

$\because \mathrm{m} = +l, 0, -l$

$\mathrm{m} = +2, +1, 0, -1, -2$

وقد حُدّدت قيم l بتسميات على أساس تأريخي استخدمت لوصف خطوط الطيف لذلك سميت بالحروف الطيفية لارتباطها بطيف الانبعاث الخطي وهي تمثل مستويات الطاقة وهي كالآتي:

$l = 0$	s	Sharp	حاد
$l = 1$	p	Primary	ابتدائي

$l = 2$	d	diffuse	انتشاري
$l = 3$	f	Fundamental	اساسي

3. تأثير برم الإلكترون

فسر العالمان كود شميدت code schmidt وإهلينك Ehlinic سنة (1925) الخطوط المزدوجة double line في طيف الانبعاث لذرات العناصر القلوية بأن الإلكترون يبرم حول محوره (حركة برمية) فضلاً عن حركته المدارية حول النواة لذلك ينتج من هاتين الحركتين (المدارية والبرمية) مجال مغناطيسي الذي يتطلب وجود عدد كم رابع أطلق عليه عدد الكم البرمي m_s أو s وعلى هذا الأساس يكون لحركة برم الإلكترون حول محوره زخم زاوي يمثله المقدار $\frac{h}{2\pi}$ m_s وأن قيمة

$+\frac{1}{2} = m_s$ عندما يكون الإلكترون 1 أو $-\frac{1}{2}$ عندما يكون الإلكترون ا

∴ قيمة الزخم الزاوي $= \pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$

معادلة شرودنكر Schrodinger Equation

هي معادلة رياضية توصل إليها العالم شرودنكر التي تمثل موجة واقفة تصف الحركة الموجية للإلكترون في الذرة. اعتمد فيها العالم شرودنكر على قاعدة دي برولي التي تصف حركة الإلكترونات على شكل موجات لتكوين المسار الدائري للإلكترون كما اعتمد على قاعدة هايزنبرك في اللادقة التي تنص على أنه: (لا يمكن تحديد موقع الإلكترون وزخمه في الوقت نفسه وهذه ترتبط بطاقة الإلكترون). كما اعتمد شرودنكر الطبيعة الجسيمية للإلكترون أي ان الإلكترون له طاقة كامنة وطاقة حركية.

المعادلة التي اختارها شرودنكر هي:

$$\nabla^2\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

تمثل:

ψ (بساي): دالة الموجة للإلكترون في اتجاهات ثلاثة وتكمن أهميتها في أن ψ^2 تمثل احتمالية تحديد موقع الإلكترون في فضاء الذرة. كما تكمن أهميتها لمعرفة طاقة الإلكترون كذلك لتحديد

الاختلاف في مستويات الطاقة التي يدور فيها الإلكترون حول نواة الذرة، وهذا يعني وجود قيم مختلفة لـ بساي (ψ).

يمثل

λ الطول الموجي.

∇ (دلتا)

$$\nabla = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

وباستخدام فرضية دي برولي $\lambda = \frac{h}{mv}$ تصبح معادلة (36) بالشكل الآتي:

$$\nabla^2\psi + \left(\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\right)\psi = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (37)$$

واستناداً إلى الطبيعة الجسيمية للإلكترون فأن له طاقة كامنة وطاقة حركية.

$$E = V + \frac{1}{2}mv^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (38)$$

تمثل: E طاقة الإلكترون

V طاقته الكامنة.

$\frac{1}{2}mv^2$ طاقته الحركية.

من معادلة (38) تحصل على:

$$v^2 = \frac{2(E - V)}{m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (39)$$

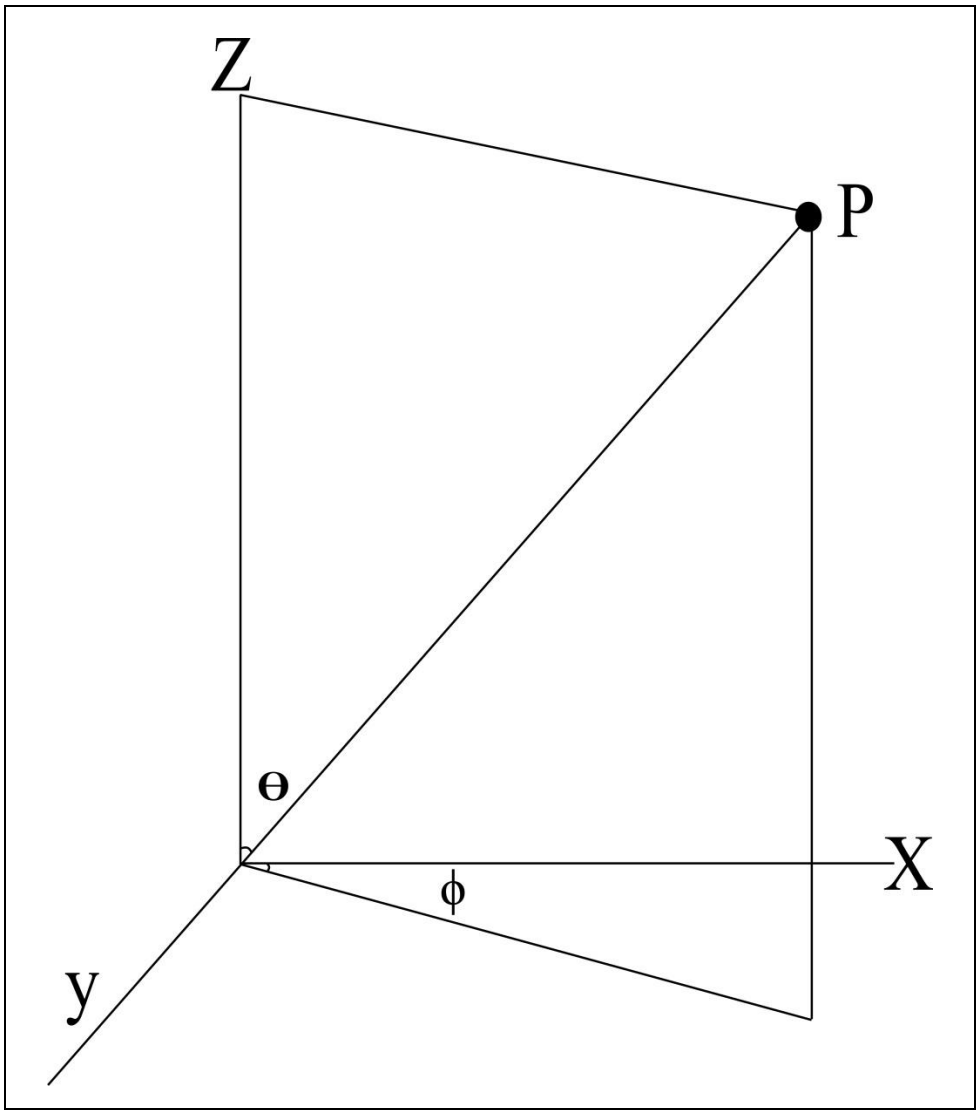
تعويض معادلة (39) في معادلة (37) نحصل على:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (40)$$

معادلة (40) هي التي تمثل معادلة شرودنكر.

فقد بين شرودنكر أنه ليس للإلكترون (في ذرة H) مسار دائري حاد بل يتواجد الإلكترون في حالة الاستقرار بشكل سحابة كروية مركزها يبتعد عن النواة بمقدار نصف قطر (r) المدار الأول لذرة H $(0.529 \times 10^{-8}\text{cm})$ ولكن تواجد السحابة الإلكترونية وامتدادها إلى أبعد من هذه النقطة التي تمثل احتمالية تواجد الإلكترون سميت بالكثافة الإلكترونية. لذلك يستبدل اسم المسار الدائري

بكلمة اوربيتال orbital الذي يعني الحيز الذي يتواجد فيه الإلكترون أي يمثل السحابة الإلكترونية electron cloud ويمثل أيضاً حالة الطاقة كما يمثل مستوى الطاقة الذي يعتمد على الدالة القطرية R والزاويتين θ (ثيتا) و ϕ (فاي)، كما في الشكل (1-5).



الشكل (1-5): الدالة القطرية لدوران الإلكترون.

وبالرغم من أن أوطأ مستوى للطاقة في ذرة H تكون الكثافة الإلكترونية كروية فهذا لا يعني أن جميع السحابات الإلكترونية كروية (أي جميع الاوربيتالات) بل قد تأخذ أشكالاً مختلفة حسب قيم الدالة القطرية R والزاويتين θ و ϕ.

أعداد الكم The Quantum Numbers

يتكون الحل لدالة موجة الإلكترون (ψ) من دالتين هما:

1. دالة الموجة القطرية (ψ_r) radial wave function

هذه تعتمد على بعد الإلكترون عن النواة ممثلاً بـ r .

2. دالة الموجة الزاوية $\left(\psi_{\phi\theta}\right)$ Angular Wave Function

هذه تعتمد على الموقع الفراغي للإلكترون ممثلاً بـ θ و ϕ .

أي ان $\psi = \psi_r . \psi_{\phi\theta}$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r).(\theta)_{ml}(\theta).\phi_m(\phi)$$

حيث أن:

$R_{nl}(r)$ دالة تعتمد على r فقط ولها حلول مقبولة محددة بقيم n و l فقط.

$(\theta)_{ml}(\theta)$ دالة تعتمد على θ فقط ولها حلول مقبولة محددة بقيم l و m فقط.

$\phi_m(\phi)$ دالة تعتمد على ϕ فقط ولها حلول مقبولة محددة بقيم m فقط.

وحيث ان m, l, n أعداد كم تحدد موقع الإلكترون تأخذ القيم التي أشير إليها سابقاً.

وفضلاً عن هذه الأعداد الثلاثة (m, l, n) يوجد عدد كم رابع يطلق عليه عدد الكم البرمي spin quantum number يدل على الحركة البرمية للإلكترون يرمز له s.

لذلك توجد (4) أعداد كم تحدد موقع الإلكترون هي:

n عدد الكم الرئيس

l عدد الكم الثانوي

m_l أو m عدد الكم المغناطيسي

m_s أو s عدد الكم البرمي.

أولاً: عدد الكم الرئيس n Principal Quan. No.

يعين العدد n الطاقة الكلية للغلاف (المدار) الرئيس كما ويحدد بعد الإلكترون عن النواة. يأخذ n أعداد صحيحة.

$n = 1, 2, 3, 4, \ldots \infty$

وتسمى هذه بالأغلفة الرئيسة وحسب الحروف الآتية:

أسم الغلاف	رمز الغلاف	n
الغلاف الرئيس الأول	K	1

الغلاف الرئيس الثاني	L	2
الغلاف الرئيس الثالث	M	3
الغلاف الرئيس الرابع	N	4
الغلاف الرئيس الخامس	O	5
الغلاف الرئيس السادس	P	6
الغلاف الرئيس السابع	Q	7

كلما ازداد قيمة n كلما ازدادت طاقة المدار أي ازدادت طاقة الإلكترون (تقل قيمة الطاقة السالبة) حتى تصل إلى الصفر في النهاية وعندها يتحرر الإلكترون من قوة جذب النواة.

أعداد الكم The Quantum Numbers

يتكون الحل لدالة موجة الإلكترون (ψ) من دالتين هما:

3. دالة الموجة القطرية (ψ_r) radial wave function

هذه تعتمد على بعد الإلكترون عن النواة ممثلاً بـ r .

4. دالة الموجة الزاوية $\left(\psi_{\phi\theta}\right)$ Angular Wave Function

هذه تعتمد على الموقع الفراغي للإلكترون ممثلاً بـ θ و ϕ .

أي ان $\psi = \psi_r . \psi_{\phi\theta}$

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r).(\theta)_{ml}(\theta).\phi_m(\phi)$$

حيث أن:

$R_{nl}(r)$ دالة تعتمد على r فقط ولها حلول مقبولة محددة بقيم n و l فقط.

$(\theta)_{ml}(\theta)$ دالة تعتمد على θ فقط ولها حلول مقبولة محددة بقيم l و m فقط.

$\phi_m(\phi)$ دالة تعتمد على ϕ فقط ولها حلول مقبولة محددة بقيم m فقط.

وحيث ان m, l, n أعداد كم تحدد موقع الإلكترون تأخذ القيم التي أشير إليها سابقاً.

وفضلاً عن هذه الأعداد الثلاثة (m, l, n) يوجد عدد كم رابع يطلق عليه عدد الكم البرمي spin quantum number يدل على الحركة البرمية للإلكترون يرمز له s.

لذلك توجد (4) أعداد كم تحدد موقع الإلكترون هي:

n عدد الكم الرئيس

l عدد الكم الثانوي

m_l أو m عدد الكم المغناطيسي

m_s أو s عدد الكم البرمي.

أولاً: عدد الكم الرئيس n **Principal Quan. No.**

يعين العدد n الطاقة الكلية للغلاف (المدار) الرئيس كما ويحدد بعد الإلكترون عن النواة. يأخذ n أعداد صحيحة.

$n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$

وتسمى هذه بالأغلفة الرئيسة وحسب الحروف الآتية:

أسم الغلاف	رمز الغلاف	n
الغلاف الرئيس الأول	K	1
الغلاف الرئيس الثاني	L	2
الغلاف الرئيس الثالث	M	3
الغلاف الرئيس الرابع	N	4
الغلاف الرئيس الخامس	O	5
الغلاف الرئيس السادس	P	6
الغلاف الرئيس السابع	Q	7

كلما ازداد قيمة n كلما ازدادت طاقة المدار أي ازدادت طاقة الإلكترون (تقل قيمة الطاقة السالبة) حتى تصل إلى الصفر في النهاية وعندها يتحرر الإلكترون من قوة جذب النواة.

عدد الإلكترونات التي يتشبع بها الغلاف الرئيس $= 2(n)^2$ ... ... (41)

عدد الإلكترونات التي يتشبع بها المدار:

K (الاول) $= 2(1)^2 = 2$

L (الثاني) $= 2(2)^2 = 8$

M(الثالث) $= 2(3)^2 = 18$

N (الرابع) $= 2(4)^2 = 32$

O(الخامس) $= 2(5)^2 = 50$

P(السادس) $= 2(6)^2 = 72$

Q(السابع) $= 2(7)^2 = 98$

عدد الاوربيتالات في الغلاف الرئيس $= n^2$ ... . (42)

∴ عدد الاوربيتالات في الغلاف الرئيس:

$1 = 1^2 =$ (الأول) K

$4 = 2^2 =$ (الثاني) L

$9 = 3^2 =$ (الثالث) M

وهكذا بالنسبة للأغلفة الرئيسة 4 , 5 , ...

ثانياً: عدد الكم الثانوي (l) **Secondary Q. No.**

يحدد مستوى الطاقة الثانوي (الغلاف الثانوي) الذي يتواجد فيه الإلكترون. وكذلك يدعى عدد الكم الشكلي لأنه يحدد شكل الغلاف الثانوي. تعتمد قيمة l لكل غلاف رئيسي على قيمة n حيث أن

قيمة l اقل من قيمة n دائماً $l = 0, \dots \dots (n-1)$

بصورة عامة قيم l ثابتة للأغلفة الثانوية وهي كالآتي:

$l =$ 0, 1, 2, 3, 4
s p d f g

- عندما $n = 1$ الغلاف K

$l = 0 \dots (n-1) = 0 \dots (1-1)$

$l = 0 \dots 0 =$ 0
s

∴ عندما $n = 1$ فأن $l = 0$

∴ يوجد الغلاف الثانوي s فقط وهو 1s

مثال (19) ما هي الأغلفة الثانوية التي يحتويها الغلاف الرئيس الثاني L.

الحل: الغلاف الرئيسي الثاني L

- $n = 2$

$l = 0 \dots (n-1)$
$\therefore l = 0 \dots (2-1)$
$l = 0 \dots 1 =$ 0 , 1
s p

∴ عندما $n = 2$ الغلاف L

يوجد الغلافين الثانويين s و p ولأن $n = 2$

∴ هما 2s و 2p

وقد وجد أن طاقة الأغلفة الثانوية g, f, d, p, s تزداد حسب زيادة قيمة l.

$\therefore g > f > d > p > s$

$4 > 3 > 2 > 1 > 0$ لأن قيم l

مثال (20) ما هي الأغلفة الثانوية التي يحتويها الغلاف الرئيس الثالث M

الحل: الغلاف الرئيس الثالث M

- $n = 3$

$l = 0 \ldots (n-1)$

$l = 0 \ldots (3-1) = 0 \ldots 2$

$\therefore l = 0,\ 1,\ 2$

s p d

∴ عندما n=3 الغلاف M

∴ توجد الأغلفة الثانوية d وp وs

∴ هي 3d و3p و3s

مثال (21) لماذا يوجد الغلاف 2p ؟

الحل:

- 2p

n=2

$\therefore l = 0 \ldots (n-1) = 0 \ldots (2-1)$

$l = 0 \ldots 1 = 0,\ 1$

s p

∴ يوجد 2s و 2p أي يوجد 2p.

مثال (22) لماذا يوجد 3d

الحل:

- 3d

$n = 3$

$l = 0 \ldots (n-1)$

$l = 0 \ldots (3-1) = 0 \ldots 2$

$l = 0,\ 1,\ 2$

s p d

∴ يوجد 3p و 3d و 3s أي يوجد 3d

مثال (23) لماذا لا يوجد 1p

الحل:

- 1p

$n = 1$

$l = 0 \ldots (\mathrm{n} - 1)$

$l = 0 \ldots (1 - 1) = 0 \ldots 0$

$l = 0\ (s)$

ولان $1 = \mathrm{n}$

∴يوجد 1s فقط لذلك لا يوجد 1p

مثال (24) لماذا لا يوجد 2d

الحل:

- 2d

$\mathrm{n} = 2$

$l = 0 \ldots (\mathrm{n} - 1)$

$l = 0 \ldots (2 - 1) = 0 \ldots 1$

$l = 0,\ 1$

s p

لان $2 = \mathrm{n}$

∴ يوجد 2p و 2s ولا يوجد 2d.

تمرين (2): لماذا يوجد 4f ولا يوجد 3f.

الفائدة من قيم عدد الكم الثانوي l Interest of (l) values

نستفيد من قيم $\boldsymbol{l}$ في تحديد ما يأتي:

1. حساب الزخم الزاوي الاوربيتالي orbitalic angular momentum

الزخم الزاوي قيمة متجهة وثابتة للأغلفة الثانوية f, d, p, s ويمكن إيجاد الزخم الزاوي للإلكترون في غلاف محدد بقيمة l من القانون الآتي:

$$\text{الزخم الزاوي} = \sqrt{l(l+1)}\ \ \frac{\mathrm{h}}{2\pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (43)$$

تمثل $\frac{\mathrm{h}}{2\pi}$ وحدة الزخم الزاوي.

عندما $l = 0(\mathrm{s})$

الزخم الزاوي $= \sqrt{0(0+1)}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

$= 0\frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

• عندما $l = 1(\mathrm{p})$

∴ الزخم الزاوي $= \sqrt{1(1+1)}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

$= \sqrt{2}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

• عندما $l = 2(d)$

∴ الزخم الزاوي $= \sqrt{2(2+1)}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

$= \sqrt{6}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

2. تحديد عدد الإلكترونات في كل مدار.

$\mathrm{n} = 1$	$\mathrm{n} = 2$	$\mathrm{n} = 3$
$l = 0$	$l = \ 0\ , 1$	$l = \ 0\ ,\ \ 1,\ \ 2$
1s	2s 2p	3s 3p 3d
2e	2e 6e	2e 6e 10e
	8e	18 e

وهكذا عندما $\mathrm{n} = 4, 5, \ldots$

3. يحدد عدد الاوربيتالات للغلاف الثانوي:

عدد الاوربيتالات $= 2l + 1$ ... ... (44)

$\mathrm{s}, l = 0$

∴ عدد الاوربتالات $= 2(0) + 1 = 1$ اوربيتال واحد

∴ الغلاف s يتكون من اوربيتال واحد فقط.

$\mathrm{p}\ , l = 1$

∴ عدد ألاوربيتالات $= 2(1) + 1 = 3$ ثلاثة أوربيتالات

∴ الغلاف p يتكون من 3 اوربيتالات.

$\mathrm{d}\ , l = 2$

∴ عدد الاوربيتالات $= 2(2) + 1 = 5$ خمسة اوربيتالات

∴.الغلاف d يتكون من 5 اوربيتالات.

تمرين (3) جد عدد اوربيتالات الغلاف f , g.

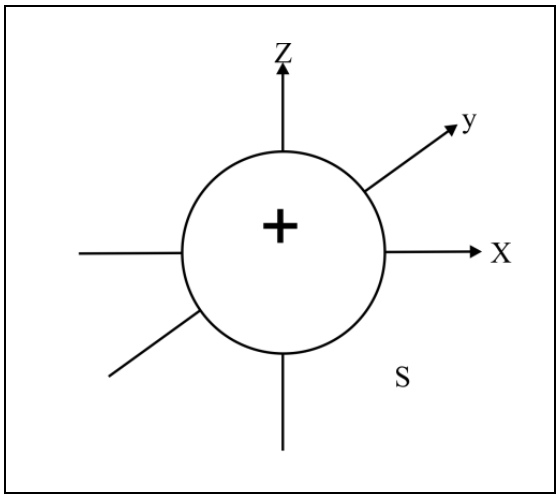
4. تحديد شكل الاوربيتال. Determine shape of orbital

الدالة القطرية r والدوال الزاوية ϕ, θ تمثل بعد الإلكترون عن مركز النواة والزوايا التي يكونها مع المحاور وهذا يتم من خلال تحديد عدد العقد.

عدد العقد $= l$ ..... (45)

أ. الغلاف الثانوي $l, s = 0$

∴ عدد العقد = 0 وهذا يعني أن احتمالية تواجد الإلكترون تعتمد فقط على البعد القطري r ولا توجد زوايا ϕ, θ أي شكل الاوربيتال s يكون كروي كما في الشكل (1-6).



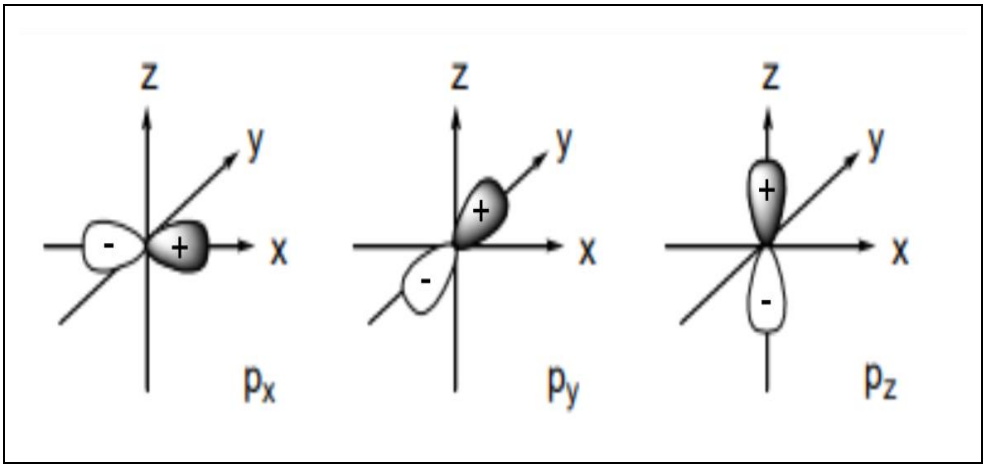
الشكل (1-6): شكل الاوربيتال *s*

ب. الغلاف الثانوي $l, \mathbf{p} = \mathbf{1}$

∴ عدد العقد = 1

عدد اوربيتالات المستوى الثانوي p = 3

أي أن دالة موجة الإلكترون ψ تعتمد على ϕ, θ, r أي ليس لأشكال اوربيتالات p تماثل كروي وإنما يتكون كل اوربيتال من فصين وكل اوربيتال يحتوي عقدة وهذه الاوربيتالات هي P_Z, P_y, P_x وانها متعامدة على بعضها البعض ومتساوية الطاقة كما في الشكل (1-7).



الشكل (1-7): اشكال اوربيتالات p

ج. الغلاف الثانوي $l, \mathbf{d} = \mathbf{2}$

∴ عدد العقد = 2 وأن عدد اوربيتالات المستوى الثانوي d = 5 اوربيتالات متساوية الطاقة وكل اوربيتال يحتوي على عقدتين متعامدتين. ولهذا فأن كل أوربيتال يتكون من 4 فصوص كما في الشكل (1-8) اوربيتالات d الخمسة هي:

dxy يتكون من 4 فصوص تقع بين y, x.

dxz يتكون من 4 فصوص تقع بين z, x.

dyz يتكون من 4 فصوص تقع بين z,y.

$dx^2 - y^2$ يتكون من فصين يخترقان المحور x وفصين.

يخترقان المحور y لذلك يقع على المحاور.

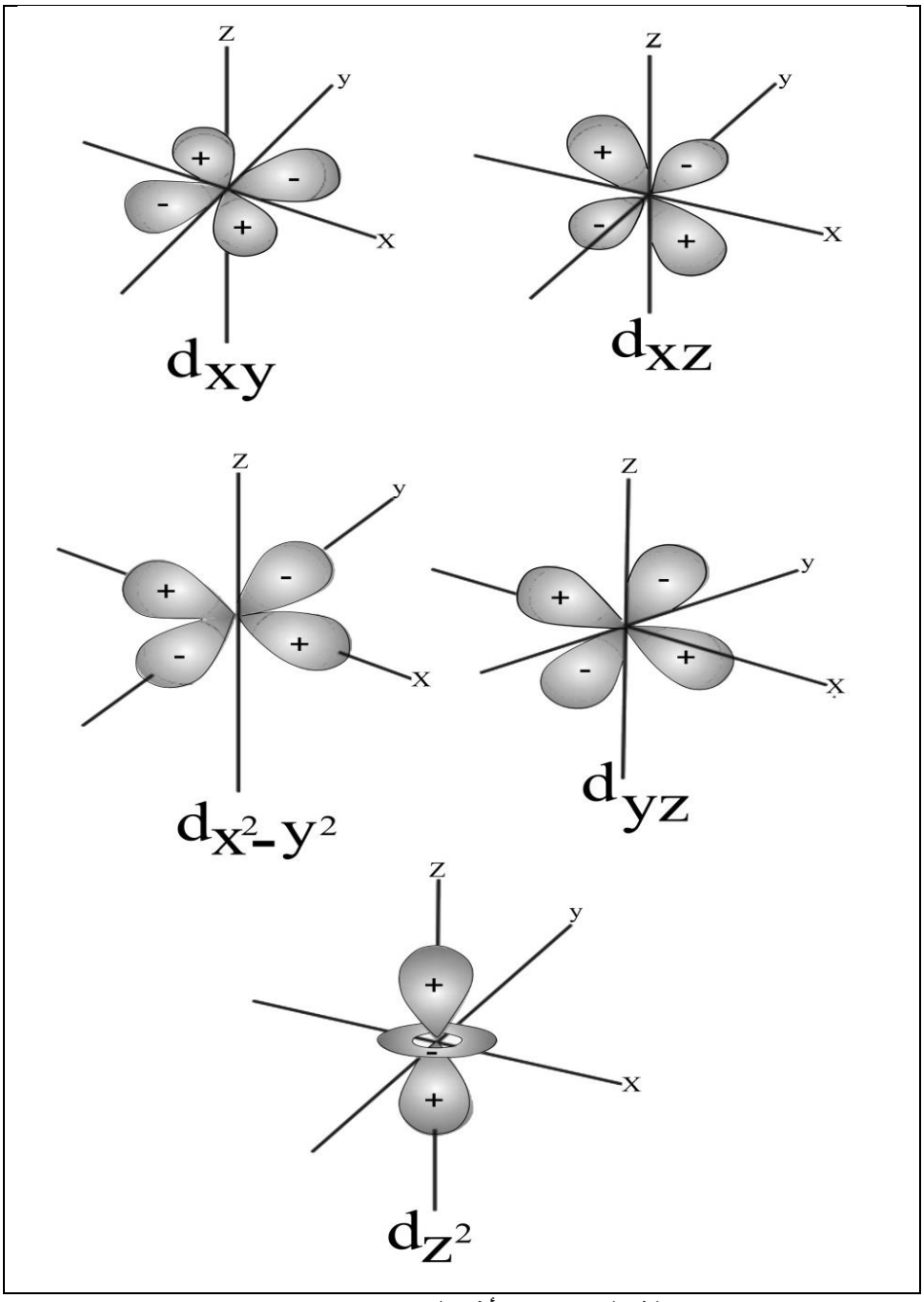
dz^2 وهو محصلة لاوربيتالين هما:

$dx^2 - z^2$ و $dy^2 - z^2$.

يتكون الاوربيتال dz^2 من فصين يخترقهم المحول z وحلقة في المستوى xy لذلك فأن الاوربيتال z^2 يقع على المحاور.

بصورة عامة فأن dyz , dxz , dxy تقع بين المحاور

الاوربيتالات dz^2 و $dx^2 - y^2$ تقع على المحاور.



الشكل (1-8): أشكال اوربيتالات d.

ثالثاً: عدد الكم المغناطيسي m او m_l Magnetic Q. No.

يحدد اتجاه الاوربيتالات في المستويات الثانوية f, d, p, s حسب قيم l لها حيث تعتمد قيم m وعددها على قيمة l (معادلة 34 ومعادلة 35) .

فعندما تتعرض الذرة لمجال مغناطيسي خارجي فأن قيمة الزخم الزاوي الاوربيتالي تكون ثابتة ضمن مستوى ثانوي معين (l). لذلك فأن عدد الكم m يحدد اتجاه ومقدار مكونة الزخم الزاوي نسبة إلى المجال المغناطيسي الخارجي. كما أن الزخم الزاوي يأخذ اتجاهات محددة بالنسبة إلى المجال المغناطيسي الخارجي ويتحدد عدد هذه الاتجاهات بقيم m.

$m = +l \dots 0 \dots - l$

- عندما $l = 0(s)$ $\therefore m = +0 \dots 0 \dots - 0$

$\therefore m = 0$ للاوربيتال s

- عندما $l = 1(p)$ $\therefore m = +1 \dots 0 \dots - 1$

قيم m لاوربيتالات p الثلاثة

$+1$	0	-1

- عندما $l = 2(d)$ $\therefore m = +2 \dots 0 \dots - 2$

$\therefore m = +2, +1, 0, -1, -2$

قيم m لاوربيتالات d الخمسة

$+2$	$+1$	0	-1	-2

يجب أن نعلم أن جميع أوربيتالات المستوى الثانوي الواحد متساوية في الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي ولكن عند تسليط المجال المغناطيسي الخارجي سوف تتغير طاقة هذه الاوربيتالات حسب استجابتها بنفس اتجاه المجال الخارجي المسلط أو بعكسه فتصبح قيمة الزخم الزاوي μ (ميو) بالشكل الآتي:

أ. قيمة μ للاوربيتال s بعد تسليط المجال المغناطيسي الخارجي هي:

$$l = 0(\mathrm{s}) \quad , \quad \mathrm{m} = 0 \qquad \therefore \mu = 0\frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي فأن μ تأخذ قيمة واحدة أيضا للاوربيتال s

$$\mu = \sqrt{l(l+1)} \quad \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

$$= \sqrt{0(0+1)} \quad \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

$$= 0 \ \frac{h}{2\pi}$$

ب. قيم μ لاوربيتالات p بعد تسليط المجال المغناطيسي الخارجي هو:

$$l = 1(\mathrm{p})$$

$$\because \mathrm{m} = +1,0,-1$$

$$\therefore \mu = +1 \ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}, \ 0 \ , \ -1 \ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

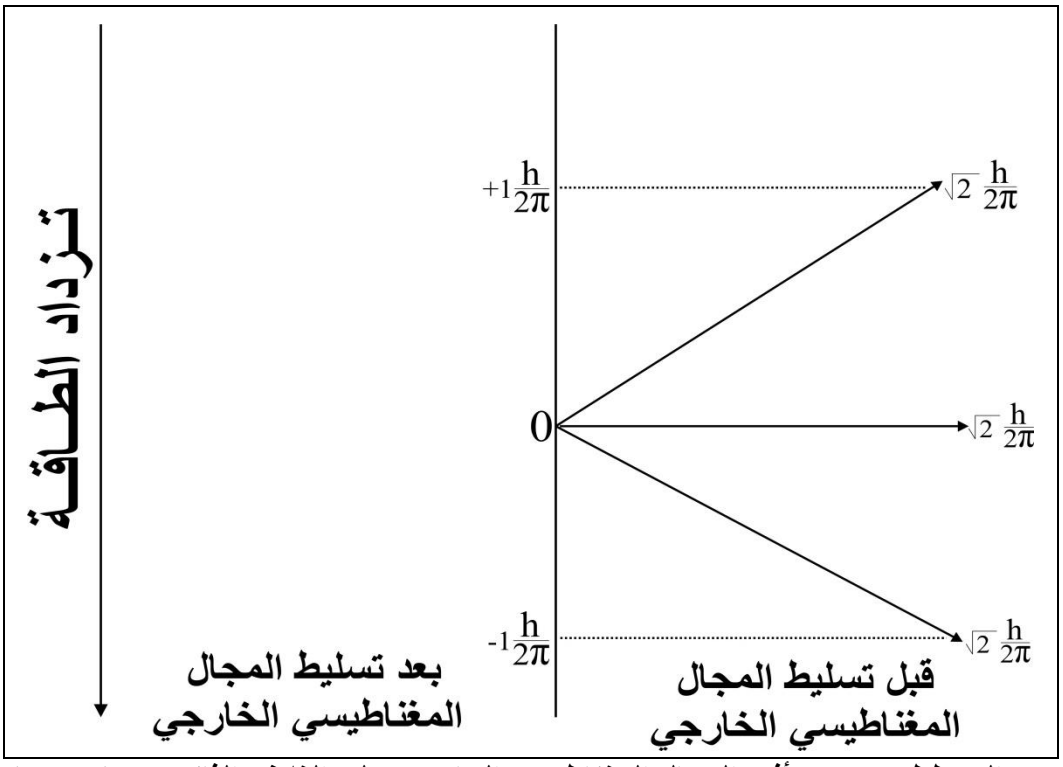
قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي فأن μ تأخذ قيمة واحدة لجميع اوربيتالات p الثلاثة:

$$\mu = \sqrt{l(l+1)} \quad \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

$$= \sqrt{1(1+1)} \quad \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

$$= \sqrt{2} \ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

يمكن تمثيل قيم الزخم الزاوي μ لاوربيتالات $(l = 1)\mathrm{p}$ قبل تسليط المجال المغناطيسي وبعده كما في المخطط (1-1).



المخطط (1-1): تأثير المجال المغناطيسي الخارجي على الغلاف الثانوي p$(l = 1)$

ج. قيم μ لاوربيتالات d بعد تسليط المجال المغناطيسي الخارجي هي:

$l = 2(\mathrm{d})$

$\because \mathrm{m} = +2, +1, 0, -1, -2$

$\therefore \mu = +2\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}, +1\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi},\ 0\ , -1\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}, -2\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$

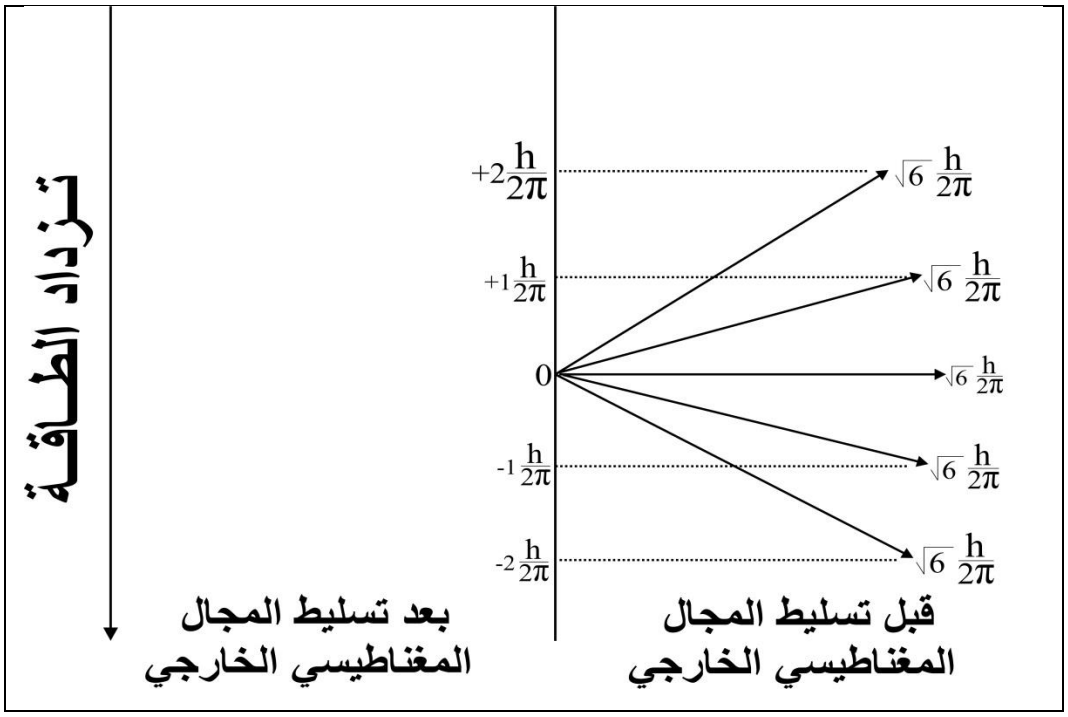
لكن قبل تسليط المجال فأن μ تأخذ قيمة واحدة لجميع اوربيتالات d الخمسة:

$$\mu = \sqrt{l(l+1)}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

$$\mu = \sqrt{2(2+1)}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

$$= \sqrt{6}\ \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

∴.يكونμ للأوربيتال d$(l = 2)$قبل وبعد المجال كما في المخطط (1-2).



المخطط (1-2): تأثير المجال المغناطيسي الخارجي على الغلاف الثانوي$\mathbf{d}(l = 2)$.

رابعاً: عدد الكم البرمي s أو m_s Spin Q. No.

ينتج عن الحركة البرمية للإلكترون (دورانه حول نفسه) زخم زاوي برمي وهو كمية اتجاهية قد تكون موازية للمجال المغناطيسي الخارجي أو غير موازية له وبذلك يأخذ الزخم الزاوي القيمتين $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ أو $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ وتحسب قيمة الزخم الزاوي البرمي μ_s من القانون الآتي:

$$\mu_s = \sqrt{s(s+1)}\ \ \frac{h}{2\pi} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (46)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\ \ \frac{h}{2\pi}$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4}}\frac{h}{2\pi}$$

أن هذه القيمة للزخم الزاوي البرمي وهي $\sqrt{\frac{3}{4}}\ \ \frac{h}{2\pi}$ ثابتة قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي أما عند تسليط المجال المغناطيسي الخارجي فأنه يؤثر على الحركة البرمية (المغزلية) للإلكترون فتصبح قيمة μ_s تساوي $+\frac{1}{2}\ \frac{h}{2\pi}$ (الحركة البرمية للإلكترون باتجاه المجال المغناطيسي

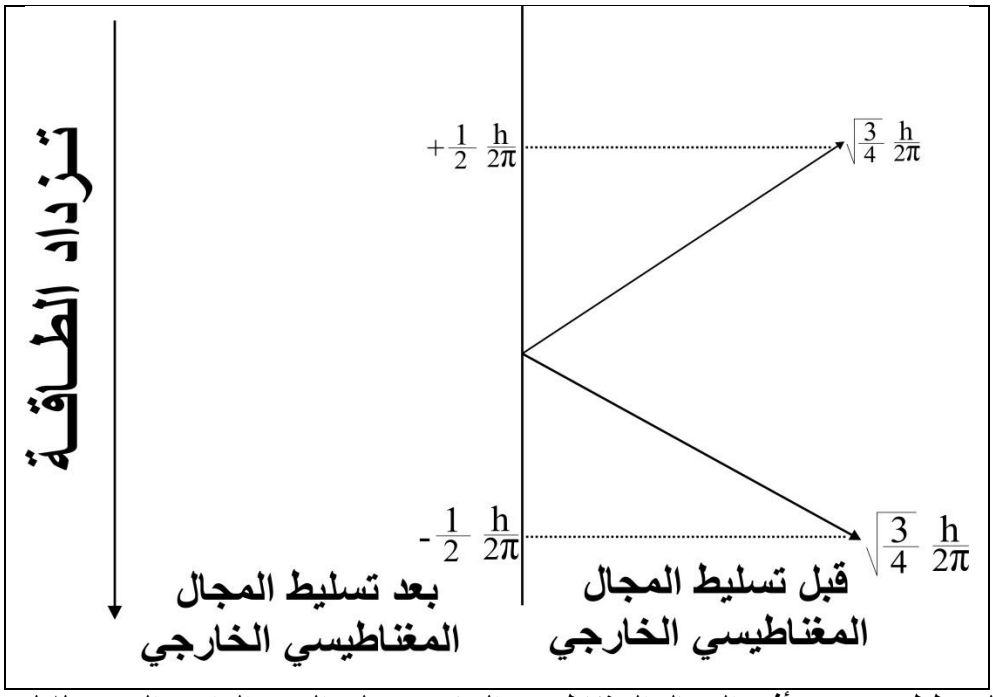
الخارجي) أو $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ (الحركة البرمية للإلكترون بعكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي) حيث تمثل القيمة (+) الطاقة الأوطأ والقيمة (−) الطاقة الأعلى كما في المخطط (1-3).

لذلك تكون

قيمة $s = +\frac{1}{2}$ للإلكترون الداخل الأول ↑ 1

قيمة $s = -\frac{1}{2}$ للإلكترون الداخل الثاني ↓ 1

الاوربيتال يمثل بمربع يمتلأ بإلكترونين ↑↓



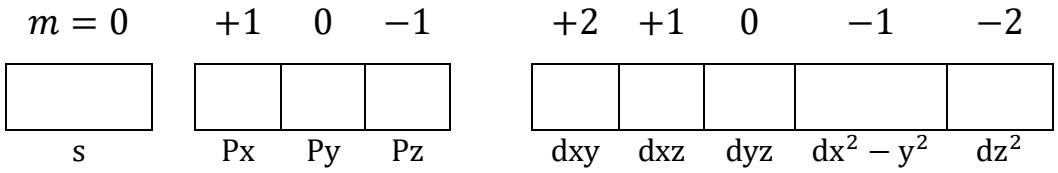
المخطط (1-3): تأثير المجال المغناطيسي الخارجي على الزخم الزاوي البرمي للإلكترون

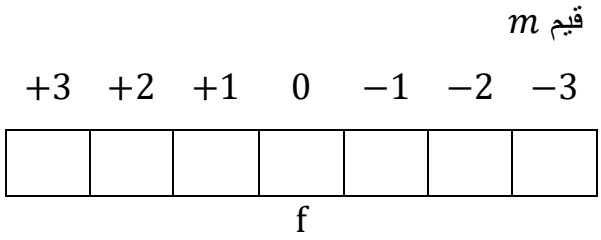
مما سبق يمكن تعريف الأوربيتال بالشكل الآتي:

هو حيز فراغي له شكل محدد بنصف قطر تكون احتمالية انتشار الكثافة الإلكترونية فيه عالية وتحدد بقيمة مربع الدالة ψ^2 نسبة إلى نصف القطر r ويعتمد تحديد موقع الإلكترون على قيم s, m, l, n .

وعلى أساس ما سبق يمكن تمثيل أوربيتالات الأغلفة الثانوية f, d, p, s بالرسوم الآتية:

قيم m





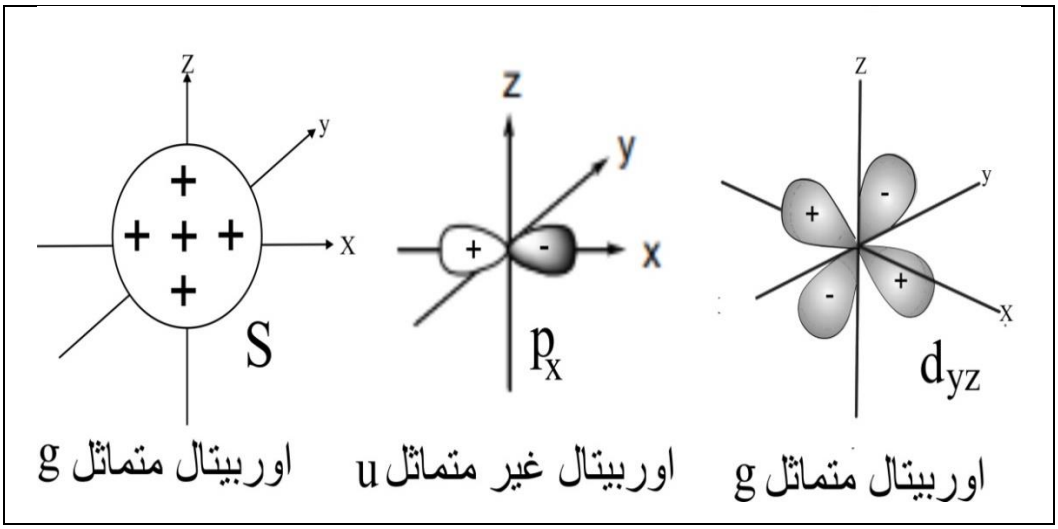
الاوربيتالات المتماثلة وغير المتماثلة

Gerade and ungerade orbitals

اذا كانت إشارة دالة الموجة نفسها لنقطتين (فصين) متقابلتين يصل بينهما مستقيم يمر بمركز الاوربيتال يدعى اوربيتال متماثل Gerade يرمز له بالحرف g ويلفظ (جيراد) وتعني زوجي أو متماثل وهي كلمة ألمانية. واذا كانت إشارة دالة الموجة مختلفة لنقطتين متقابلتين يصل بينهما مستقيم يمر بمركز الاوربيتال يدعى اوربيتال غير متماثل ungerade يرمز له بالحرف u ويلفظ (انجيراد) وتعني غير متماثل وهي أيضاً كلمة ألمانية.

الاوربيتال s كروي فتكون كل نقطتين متقابلتين على سطح الكرة (الأوربيتال) موجبة لذلك فهو أوربيتال متماثل g. كذلك الاوربيتال d كل فصين متقابلين فيه يحملان الإشارة نفسها فهو متماثل g.

أما الاوربيتال p فهو غير متماثل u لأن الإشارة مختلفة لكل فصين متقابلين كذلك فأن الاوربيتال f غير متماثل u. كما في الشكل (1-9).



الشكل (1-9): الاوربيتالات المتماثلة g والاوربيتالات غير المتماثلة u.

فائدة أعداد الكم Benefit of Quantum Numbers

أن أعداد الكم تحدد موقع الإلكترون حول نواة الذرة وبالنتيجة تحدد طاقة الإلكترون في الذرة سواء في ذرة H أم غيرها. لذلك فأن عدد الكم n مكون من مستويات ثانوية وهي g, f, d, p, s وتدعى أغلفة ثانوية subshell وأن كل من هذه الأغلفة الثانوية يتكون من عدة اوربيتالات باستثناء s يتكون من اوربيتال واحد. وهذا ما يثبته عدد الكم m .

وان أوربيتالات الغلاف الثانوي الواحد تكون متساوية في الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي ولكنها تصبح مختلفة الطاقة بعد تسليط المجال المغناطيسي وهذا ما أثبته العالم زيمان. وكما في المثال الآتي:

مثال (25) الغلاف الرئيس الرابع له $n = 4$ ما هي أغلفته الثانوية؟

الحل:

$n = 4$

$\therefore l = 0 \quad \ldots (n - 1)$

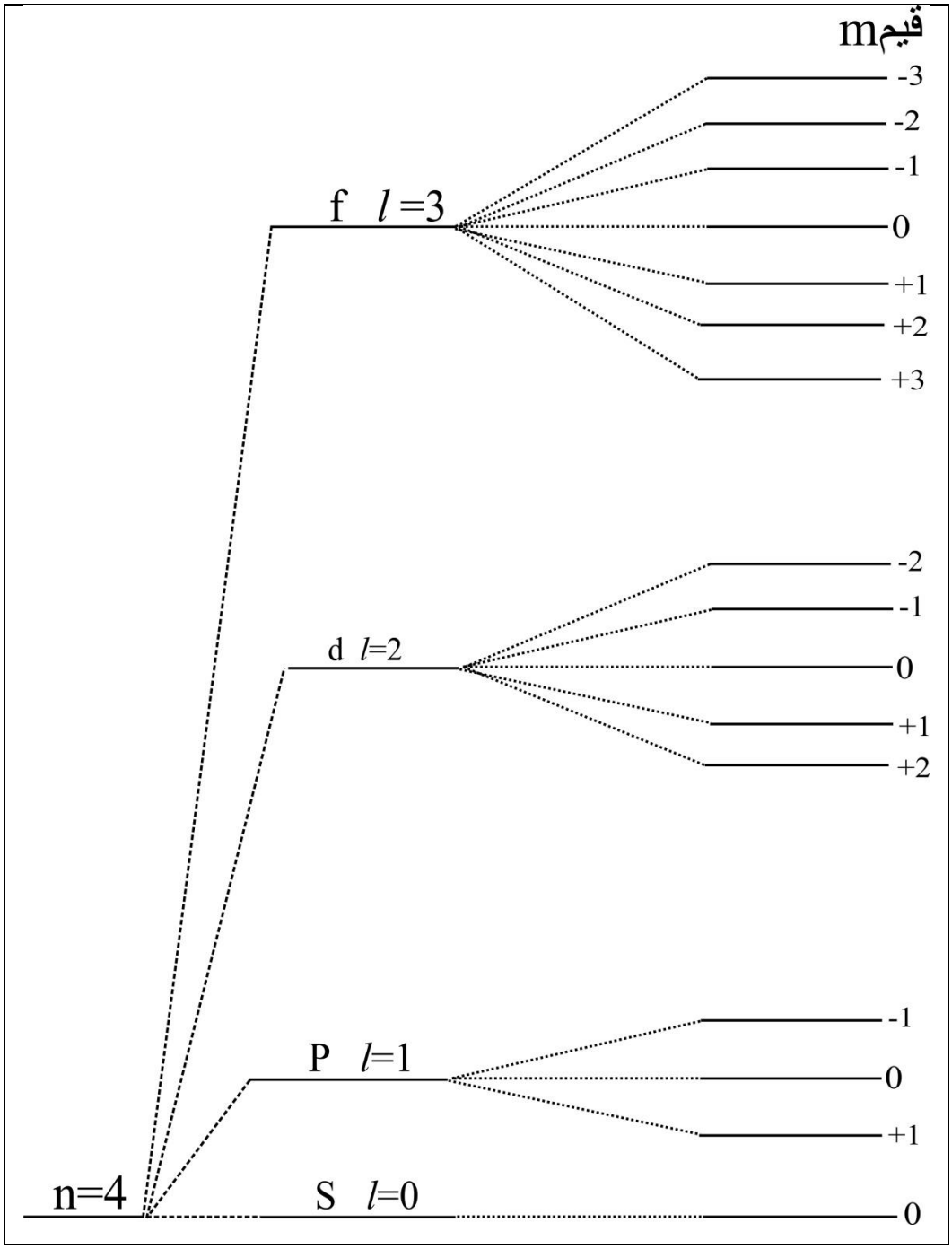
$l = 0 \ldots (4 - 1)$

$l = 0 \ldots 3$

$l = 0, 1, 2, 3$
s p d f

لأن $n = 4$ لذلك فهي 4s 4p 4d 4f

والمخطط (4-1) يمثل أعداد الكم الأربعة والأغلفة الثانوية للمدار الرئيس الرابع $n = 4$.



المخطط (1-4): أعداد الكم الأربعة لإلكترونات الغلاف الرئيس الرابع = 4

أمثلة لإيجاد أعداد الكم **Examples of Finding Q.No.**

مثال (26): جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير للذرات

$$_5\mathbf{B},\ _4\mathbf{Be},\ _3\mathbf{Li},\ _2\mathbf{He},\ _1\mathbf{H}$$

الحل:

$_1\mathrm{H} = 1s^1$ | 1 |

$n = 1,\ l = 0,\ m = 0,\ s = +\frac{1}{2}$

$_2\mathrm{He} = 1s^2$ | 1↓ |

$n = 1,\ l = 0,\ m = 0,\ s = -\frac{1}{2}$

$_3\mathrm{Li} = 1s^2\ 2s^1$ | 1 |

$n = 2,\ l = 0,\ m = 0,\ s = +\frac{1}{2}$

$_4\mathrm{Be} = 1s^2\ 2s^2$ | 1↓ |

$n = 2,\ l = 0,\ m = 0,\ s = -\frac{1}{2}$

$_5\mathrm{B} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

$+1$	0	-1
1		

$n = 2,\ l = 1,\ m = +1,\ s = +\frac{1}{2}$

مثال (27) جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير لكل من الذرات $_6\mathbf{C}$, $_7\mathbf{N}$, $\mathbf{O}$.

الحل:

$_6\mathrm{C} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

$+1$	0	-1
1	1	

$n = 2,\ l = 1,\ m = 0,\ s = +\frac{1}{2}$

$_7\mathrm{N} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

$+1$	0	-1
1	1	1

$n = 2,\ l = 1,\ \ m = -1,\ \ s = +\frac{1}{2}$

$_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

+1	0	−1
1↓	1	1

$n = 2,\ \ l = 1,\ \ m = +1,\ \ s = -\frac{1}{2}$

مثال (28) جد أعداد الأربعة للإلكترون الأخير لـ $_1Al$

الحل:

$_{13}Al = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

+1	0	−1
1		

$n = 3,\ \ l = 1,\ \ m = +1,\ \ s = +\frac{1}{2}$

مثال (29) جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير لـلأيون $_9F^-$

الحل: الإشارة السالبة تعني اكتساب الإلكترونات

$_9F = 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

$_9F^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

+1	0	−1
1↓	1↓	1↓

$n = 2,\ \ l = 1,\ \ \ m = -1,\ \ s = -\frac{1}{2}$

مثال (30) جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير لذرة $_2Co$

الحل:

$_{27}Co = [Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^7$

+2	+1	0	−1	−2
1↓	1↓	1	1	1

$n = 3,\ \ l = 2,\ \ \ m = +1,\ \ s = -\frac{1}{2}$

مثال (31): جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير لذرة $_2Cr$

الحل:

$_{24}Cr = [Ar]^{18}4s^1\ 3d^5$

+2	+1	0	−1	−2
1	1	1	1	1

$n = 3,\ \ l = 2,\ \ \ m = -2,\ \ \ s = +\frac{1}{2}$

مثال (32): جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير لـ $_{3}Br$

الحل:

$_{35}Br = [Ar]^{18}4s^2\ 3d^{10}4p^5$

$+1$	0	-1
$1\downarrow$	$1\downarrow$	1

$n = 4,\ \ l = 1,\ \ \ m = 0,\ \ s = -\frac{1}{2}$

مثال (33): جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير لذرة $_{7}Pt$

الحل:

$_{78}Pt = [Xe]^{54}6s^2 4f^{14}5d^8$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
$1\downarrow$	$1\downarrow$	$1\downarrow$	1	1

$n = 5,\ \ l = 2,\ \ \ m = 0,\ \ s = -\frac{1}{2}$

مثال (34) جد أعداد الكم للإلكترون الأخير لـ $_{1}K^{+}$

$_{19}K\ = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

الحل: الإشارة الموجبة تعني فقدان الإلكترونات

$K^{+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$

$+1$	0	-1
$1\downarrow$	$1\downarrow$	$1\downarrow$

$n = 3,\ \ l = 1,\ \ \ m = -1,\ \ s = -\frac{1}{2}$

مثال (35) **جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير للأيون $_{16}S^{-2}$.**

الحل:

$$_{16}S = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

$$S^{-2} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$+1$	0	-1
$1\downarrow$	$1\downarrow$	$1\downarrow$

$$n = 3, \quad l = 1, \quad m = -1, \quad s = -\frac{1}{2}$$

مثال (36) **جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير للأيون $_{26}Fe^{+2}$**

الحل: الحديد عنصر انتقالي يفقد إلكترونات من s ثم من d

$$_{26}Fe = [Ar]^{18} 4s^2 3d^6$$

$$Fe^{+2} = [Ar]^{18} 4s^0 3d^6$$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
$1\downarrow$	1	1	1	1

$$n = 3, \quad l = 2, \quad m = +2, \quad s = -\frac{1}{2}$$

مثال (37) **جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير لـ Mo**

الحل:

$$_{42}Mo = [Kr]^{36} 5s^1 4d^5$$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1	1	1	1	1

$$n = 4, \quad l = 2, \quad m = -2, \quad s = +\frac{1}{2}$$

مثال (38) **جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الرابع والعشرين Ni**

الحل:

$$_{28}Ni = [Ar]^{18} 4s^2 3d^8$$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
$1\downarrow$	$1\downarrow$	$1\downarrow$	1 ■	1

للإلكترون الرابع والعشرين (■)

$$n = 3, \quad l = 2, \quad m = -1, \quad s = +\frac{1}{2}$$

مثال (39) **جد أعداد الكم الأربعة لـ H^+**

الحل:

$$_1H = 1s^1$$

لا يوجد إلكترون $H^+ = 1s^0$

∴ لا توجد أعداد كم لأنه لا يوجد إلكترون في $n = 1$

تمرين (4) جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير لـ $_{17}Cl^-, _{47}Ag, _{62}Sm$

مثال (40) اذا كانت أعداد الكم للإلكترون الأخير لذرة عنصر هي

$n = 4,\ l = 1,\ m = -1,\ s = +\frac{1}{2}$ ، فأحسب العدد الذري لذرة العنصر.

الحل:

$n = 4$ ∴ الغلاف الرئيس الرابع

$l = 1$ ∴ الغلاف الثانوي p

∴ الغلاف هو 4p

$m = -1$ ∴ الإلكترون في الاوربيتال(-1)

∵ $s = +\frac{1}{2}$ ∴ هو الإلكترون الداخل الأول 1

∴ الغلاف الثانوي الأخير هو $4p^3$

+1	0	−1
1	1	1

$n = 4,\ l = 1,\ m = -1,\ s = +\frac{1}{2}$

لذلك نبدأ بالترتيب الإلكتروني من$1s^2$ حتى كتابة $4p^3$ وكالآتي:

$1s^2 2s^2\ 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

عدد الالكترونات $= 3 + 10 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 2 = 33$

∴ العدد الذري لذرة العنصر = 33 وهو As.

مثال (41) اذا كانت أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير لذرة عنصر هي$= n = 3,\ l$

$0,\ m = 0,\ s = -\frac{1}{2}$، فجد عدده الذري.

الحل: $n = 3$ ∴ الغلاف الرئيس الثالث

$l = 0$ ∴ الغلاف الثانوي s أي 3s

$m = 0$ ∴ الالكترون في الاوربيتال 3s

$s = -\frac{1}{2}$ ∴ هو الإلكترون الداخل الثاني أي $3s^2$

∴ الغلاف الثانوي الأخير هو $3s^2$

لذلك نبدأ بكتابة الترتيب الإلكتروني من $1s^2$ حتى كتابة $3s^2$ وكالآتي:

$1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p^6\ \ 3s^2$

مجموع الإلكترونات = $2 + 2 + 6 + 2 = 12$

∴ العدد الذري لذرة العنصر = 12 وهو Mg

مثال (42) جد العدد الذري لذرة عنصر قيم أعداد الكم الأربعة لإلكترونه الأخير هي كالآتي:

$$\mathbf{n = 4,\ l = 2,\ m = -2,\ s = -\frac{1}{2}}$$

الحل:

$n = 4$ الغلاف الرئيس الرابع

$l = 2$ ∴ هو الغلاف d وهو $4d$

$m = -2$ ∴ الإلكترون الأخير في الاوربيتال (-2)

$s = -\frac{1}{2}$ ∴ هو الداخل الثاني ↓

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1↓	1↓	1↓	1↓	1↓

∴ الغلاف هو $4d^{10}$ ولمعرفة العدد الذري نبدأ بكتابة الترتيب من $1s^2$ حتى كتابة $4d^{10}$ وكالآتي:

$1s^2\ \ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}$

عدد الالكترونات $= 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 6 + 2 + 10 = 48$

∴ العدد الذري $= 48$ هو عنصر Cd.

تمرين (5): جد العدد الذري لعنصر قيم أعداد الكم الأربعة لإلكترونه الأخير هي كالآتي:

$$\mathbf{n = 3,\ l = 2,\ m = -1,\ s = +\frac{1}{2}}$$

تمرين (6): جد قيم أعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير لـ $_{7}$Lu

تمرين (7) جد العدد الذري لذرة عنصر علماً أن قيم أعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير لأيونه $+2$ هي:

$n = 3,\ l = 1,\ m = -1,\ s = -\frac{1}{2}$

مثال (43) ما هو العنصر الذي يمتلك إلكترونه الأخير أعداد الكم الآتية:

$\mathrm{n} = 3,\ l = 2,\ \mathrm{m} = -2,\ \mathrm{s} = +\frac{1}{2}$

الحل:

$3 = \mathrm{n}$

$2 = l$

∴ الغلاف هو 3d

∵ $-2 = \mathrm{m}$ ∴ الإلكترون الأخير يشغل الاوربيتال الأول من اليمين.

∵ $+\frac{1}{2} = \mathrm{s}$ ∴ هو الإلكترون الداخل الأول

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1	1	1	1	1

∴ هو $3d^5$

لذلك نبدأ بالترتيب من $1s^2$ حتى $3d^5$ بالشكل الآتي:

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

∴ العدد الذري $= 5 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 2 = 25$

∵ العدد الذري = 25 ∴ العنصر Mn.

مثال (44) هل يمكن لإلكترون ما ان يكون له أعداد الكم الأتية.

$\mathrm{n} = 3,\ l = 3,\ \mathrm{m} = +3,\ \mathrm{s} = +\frac{1}{2}$

الحل: لا يمكن لان l يجب ان يكون اقل من n حيث ان :

$l = 0 \ldots\ (n-1) = 0 \ldots (3-1)$

$= 0 \ldots\ldots\ 2 = 0,1,2$

أي لا وجود للقيمة 3 كما ان m=+3 غير ممكن عندما n=3 لعدم وجود الغلاف 3f

مثال (45) جد القيم المتوقعة لكل من عددي الكم m, l **عندما** $\mathrm{n} = 3$

الحل:

$l = 0 \ldots\ (n-1) = 0 \ldots (3-1)$

$= 0 \ldots\ldots\ 2 = \begin{matrix} 0, & 1, & 2 \\ s, & p, & d \end{matrix}$

عندما $l = 0$ تكون قيمة واحدة لـ$m = 0$

عندما $l = 1$ تكون قيم $m = +1, 0, -1$

عندما $l = 2$ تكون قيم $m = +2, +1, 0, -1, -2$

تسلسل طاقة المستويات الثانوية

Energy Sequence of Sublevels

1. يكون ترتيب طاقة الأغلفة الثانوية لذرة الهيدروجين H (الكترون واحد) حسب الترتيب الآتي:

$n = 1 < n = 2 < n = 3 < n = 4 < \cdots .$

$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \cdots$

..... $\rightarrow$ أعلى طاقة $\rightarrow$ تزداد الطاقة $\rightarrow$ أوطأ طاقة

2. كلما ازداد قيمة $(n + l)$ ازدادت طاقة الاوربيتال (طاقة الإلكترون) وأصبح أبعد عن النواة.

مثال (46) رتب الاوربيتالات 3s 3p حسب ازدياد طاقتها.

الحل: نتبع قاعدة $n + l$

3s	3p
$n + l$	$n + l$
$3 + 0$	$3 + 1$

$3 < 4$

$3s < 3p$

أكبر طاقة أقل طاقة

أبعد عن النواة أقرب إلى النواة

∴ يتشبع 3s بالإلكترونات ثم 3p.

قاعدة: إذا تساوت قيمة $n + l$ لغلافين أو اكثر فأقلهم طاقة من له أقل قيمة (n).

مثال (47) رتب الأغلفة الآتية حسب ازدياد طاقتها حسب بعدها عن النواة

3p, 4s.

الحل:

3p		4s
$n + l$		$n + l$
$3 + 1$		$4 + 0$
4	=	4

لكن: $4 = n\ ,\ 4s$

$3 = n, 3p$

أي أن $3 < 4$

∴ $4s$ اكثر طاقة وأبعد عن النواة.

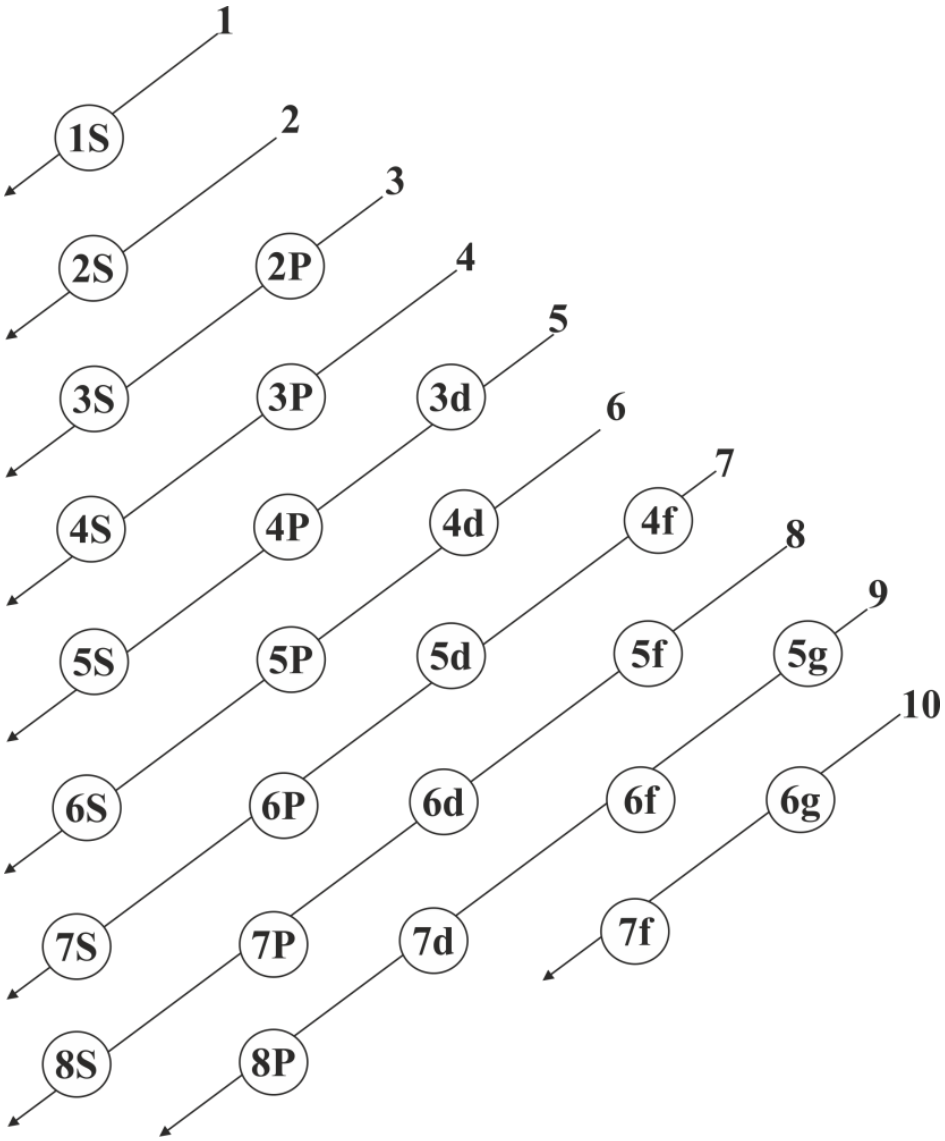
$3p$ أقل طاقة وأقرب إلى النواة.

∴ يتشبع $3p$ بالإلكترونات ثم $4s$.

3. للذرات متعددة الالكترونات فلا يبقى اي غلاف ثانوي بمستوى الطاقة نفسه كما كان عليه في ذرة الهيدروجين (كما في رقم 1) بسبب قوة جذب النواة للإلكترونات واستناداً لقاعدة $n + l$ يصبح الترتيب الإلكتروني لذرة اي عنصر حسب الترتيب الآتي للأغلفة الثانوية من الأوطأ طاقة إلى الأعلى طاقة وحسب الترتيب الآتي:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d$$
$$< 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

- ويمكن اتباع المخطط (1-5) لكتابة الترتيب الإلكتروني لذرة أي عنصر:



المخطط (1-5): تسلل طاقة المستويات الثانوية

4. لا يمكن وضع اكثر من إلكترونين في أوربيتال واحد لذا فأن الأغلفة الثانوية تتشبع بالإلكترونات بالصورة الآتية:

s^2 p^6 d^{10}

1↓		1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓

1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	f^{14}

g^{18}	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂

5. يجب إتباع القاعدتين الآتيتين في الترتيب الإلكتروني وهما:

- **قاعدة باولي للأستبعاد** **Pauli Exclusion Rule**

تنص على أن: (لا يمكن لإلكترونين في ذرة واحدة أن يكون لهما القيم نفسها لأعداد الكم الأربعة).

بمعنى آخر: أي أوربيتال يستوعب إلكترونين فقط متعاكسين في البرم أي ↿⇂

حيث 1 له $s = +\frac{1}{2}$ و ↿ له $s = -\frac{1}{2}$

- **قاعدة هوند** **Hund's Rule**

تنص على أن: (تتوزع الإلكترونات بصورة منفردة في اوربيتالات متساوية الطاقة ولا تزدوج إلا إذا اضطرت إلى ذلك).

$1s^1$ ↿ ، $1s^2$ ↿⇂

$1s^2$ $2s^2$ $2p^1$ ، $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$

↿⇂ ↿⇂ ↿ | ↿⇂ ↿⇂ ↿ ↿

$1s^2$ $2s^2$ $2p^3$ ، $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

↿⇂ ↿⇂ ↿ ↿ ↿ | ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ ↿ ↿

أمثلة للترتيب الإلكتروني

${}_1H = 1s^1$	${}_2He = 1s^2$
${}_3Li = 1s^2 2s^1$	${}_4Be = 1s^2 2s^2$
${}_5B = 1s^2 2s^2 2p^1$	${}_6C = 1s^2 2s^2 2p^2$
${}_7N = 1s^2 2s^2 2p^3$	${}_8O = 1s^2 2s^2 2p^4$
${}_{11}Na = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	${}_{16}S = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
${}_{26}Fe = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	
${}_{35}Br = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	
${}_{46}Pd = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$	

$$_{78}Pt = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$$

العدد المكتوب أسفل يسار الرمز يمثل العدد الذري للعنصر (عدد الإلكترونات).

تمرين (8): **أكتب الترتيب الإلكتروني لـِ $_{17}Cl$, $_{53}I$, $_{49}In$**

مثال (48) **اكتب الترتيب الإلكتروني لـِ $_{9}F^{-}$, $_{1}Al^{+3}$**

الحل:

$$_{9}F = 1s^2 2s^2 2p^5$$

$$_{9}F^{-} = 1s^2 2s^2 2p^6$$

$$_{13}Al = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$$ يفقد من 3p ثم من 3s

$$\therefore Al^{+3} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$$

يمكن كتابة الترتيب الإلكتروني بالشكل المختصر كما في الجدول الآتي:

الجدول(1-1): الترتيب الإلكتروني لجميع عناصر دورات الجدول الدوري

العدد الذري	n	الترتيب الإلكتروني
$1-2$	1	$1s$
$3-10$	2	$1s\ 2s\ 2p$
$11-18$	3	$[Ne]^{10}3s\ 3p$
$19-36$	4	$[Ar]^{18}4s\ 3d\ 4p$
$37-54$	5	$[kr]^{36}5s\ 4d\ 5p$
$55-86$	6	$[Xe]^{54}6s\ 4f\ 5d\ 6p$
$87-118$	7	$[Rn]^{86}7s\ 5f\ 6d\ 7p$

وقد وجد أن عدد عناصر الدورة الواحدة يكون مساوياً إلى مجموع الكترونات الأغلفة الثانوية الخارجية للغاز النبيل الذي يقع نهاية الدورة وكما في الجدول الاتي:

الجدول(2-1): عدد عناصر دورات الجدول الدوري

الدورة (n)	الغاز النبيل	الأغلفة الخارجية	مجموع الإلكترونات (عدد العناصر)
الأولى (1)	$_{2}He$	$1s^2$	2
الثانية (2)	$_{10}Ne$	$2s^2 2p^6$	8
الثالثة (3)	$_{18}Ar$	$3s^2 3p^6$	8
الرابعة (4)	$_{36}Kr$	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	18
الخامسة (5)	$_{54}Xe$	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	18
السادسة (6)	$_{86}Rn$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32
السابعة (7)	$_{118}Og$	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$	32

حيث n يمثل رقم p, s أي رقم الغلاف الخارجي ويمثل رقم دورة العنصر.

امثله للترتيب الإلكتروني:

$$_{27}Co = [Ar]^{18}4s^2 3d^7$$

$_{53}I = [kr]^{36}\ 5s^2 4d^{10}\ 5p^5$

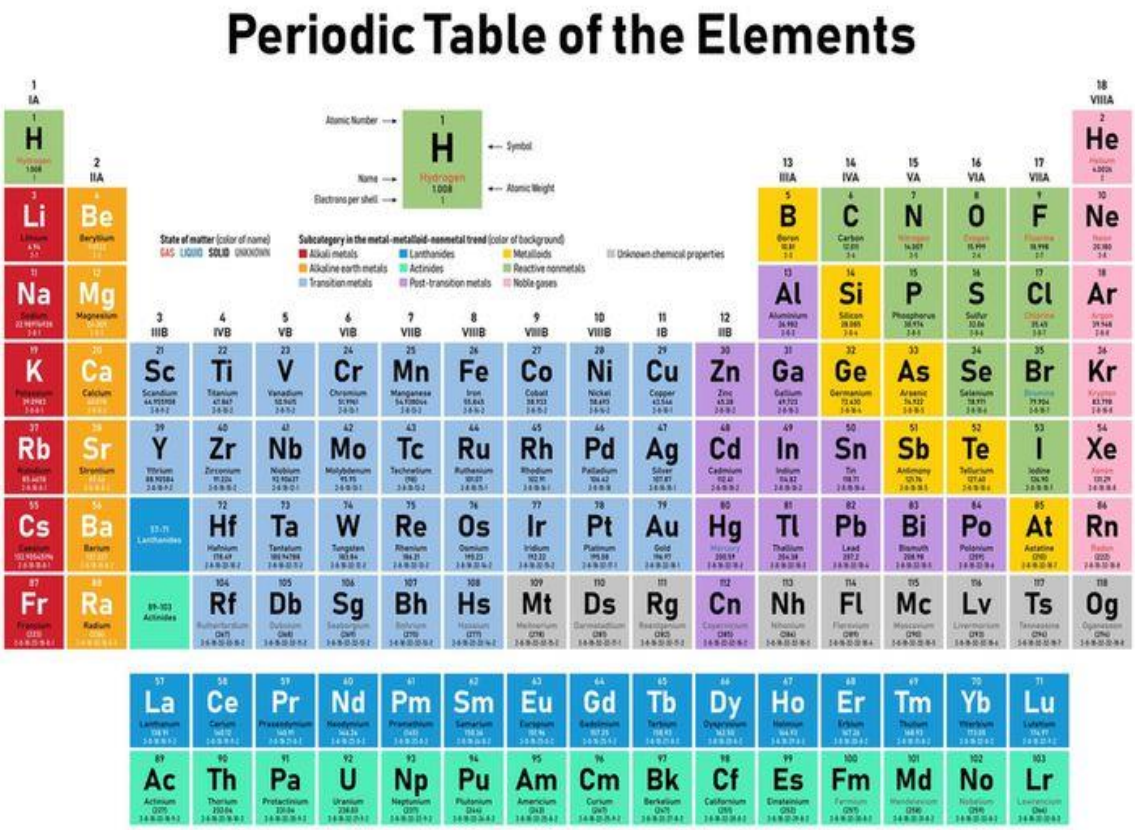
$_{78}Pt = [Xe]^{54}\ 6s^2 4f^{14} 5d^8$

$_{19}K = [Ar]^{18}\ 4s^1$

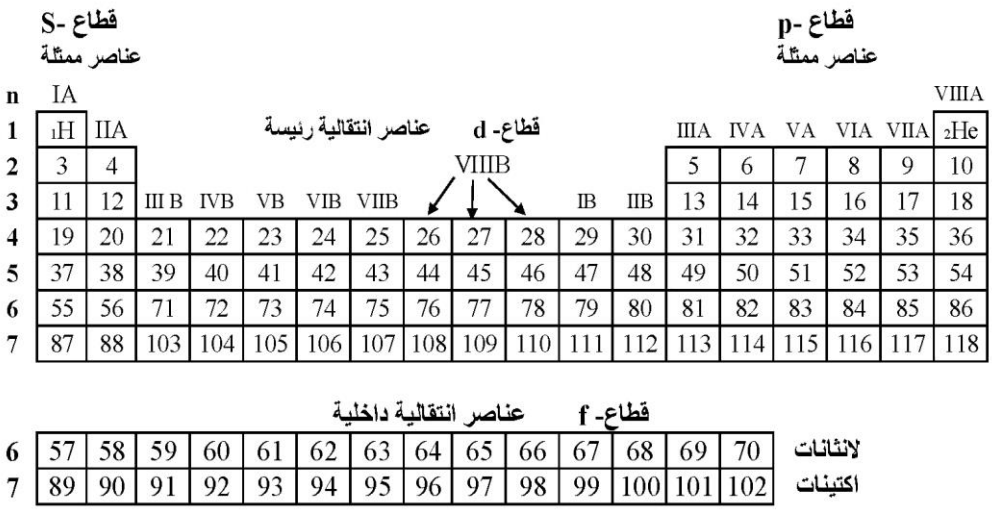
$_{80}Hg = [Xe]^{54}\ 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

الجدول الدوري الحديث للعناصر Periodic Table of Elements

(جدول مندليف)



أحدث جدول دوري للعناصر



n	IA																	VIIIA
1	1H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2He
2	3	4											5	6	7	8	9	10
3	11	12	III B	IVB	VB	VIB	VIIB		VIIIB			IB	IIB	13	14	15	16	17	18
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118

6	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	لانثانات
7	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	اكتينات

المخطط (1-6): قطاعات الجدول الدوري الحديث للعناصر

- قطاع - s: الغلاف الخارجي لعناصره ns
- قطاع - p: الغلاف الخارجي لعناصره ns np
- قطاع - d: الغلاف الخارجي لعناصره ns (n-1) d
- قطاع - f: الغلاف الخارجي لعناصره ns (n-2) f

يمثل: n رقم الغلاف الخارجي أو رقم الدورة.

- الأرقام داخل المربعات المخطط (1-6) هي الأعداد الذرية للعناصر حسب موقعها في الجدول الدوري الحديث.

قطاعات الجدول الدوري Blocks of Periodic Table

1. قطاع – s s -block

الغلاف الخارجي لعناصره هو ns.

يمثل n رقم الدورة.

يتضمن قطاع – s (12 عنصراً وعنصر الهيدروجين H)

رقم الزمرة = عدد إلكترونات ns فقط.

يشمل قطاع - s زمرتين هما: IA , II A

الزمرة $= 1 = IA$

الدورة الثالثة $n = 3$

$_{11}Na = [Ne]^{10}3s^1$

$_{19}K = [Ar]^{18}\ 4s^1$ الزمرة $= 1 = IA$

الدورة الرابعة $n = 4$

2. قطاع - p **p- Block**

الغلاف الخارجي لعناصره هو ns np يمثل n رقم الدورة.

رقم الزمرة = عدد إلكترونات np + عدد إلكترونات ns

يتضمن قطاع - p (36 عنصراً وعنصر الهيليوم He)

يشمل قطاع - p ست زمر (مجموعات) هي كالآتي:

IIIA , IVA , VA , VIA , VIIA , VIIIA

مثال (49) جد الزمرة والدورة لِـ $_{115}M$, $_{35}Br$, $_6C$

الحل: قطاع - p , $_6C = 1s^2 2s^2 2p^2$

الدورة الثانية $n = 2$

الزمرة = إلكترونات 2p + إلكترونات 2s

$= 2 + 2 = 4$ الزمرة IVA

$_{35}Br = [Ar]^{18} 4s^2 3d^{10} 4p^5$ قطاع - p

الدورة الرابعة $n = 4$

رقم الزمرة = الكترونات 4p + الكترونات 4s

$= 5 + 2 = 7$ الزمرة السابعة VIIA

$_{115}Mc = [Rn]^{86} 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^3$ قطاع - p

الدورة السابعة $n = 7$

رقم الزمرة = الكترونات 7p + الكترونات 7s

$= 3 + 2 = 5$ الزمرة الخامسة VA

3. قطاع - d **d- Block**

الغلاف الخارجي هو ns لكن الإلكترون الأخير يدخل في d (n-1) فيكون الترتيب الإلكتروني لعناصر قطاع - d هو.

$ns\ (n-1)d$ أو $ns\ (n-2)f(n-1)d$

حيث n رقم الدورة.

يتضمن قطاع – d (40) عنصراً

قطاع – d $_{25}\mathrm{Mn} = [\mathrm{Ar}]\ 4s^2 3d^5$

الدورة الرابعة n =4

- يؤجل إيجاد الزمرة في موضوع قادم

قطاع – d $_{78}\mathrm{Pt} = [\mathrm{Xe}]\ 6s^2 4f^{14} 5d^8$

الدورة السادسة n =6

قطاع – d $_{109}\mathrm{Mt} = [\mathrm{Rn}]\ 7s^2 5f^{14} 6d^7$

الدورة السابعة n =7

4. قطاع -f **f- Block**

الغلاف الخارجي لعناصره هو ns لكن الإلكترون الأخير يدخل في f(2 − n).

فيكون الترتيب الإلكتروني لعناصر قطاع -f هو:

ns(n − 2)f أو ns(n − 2)f (n − 1)d . يمثل n رقم الدورة.

يتضمن قطاع – f (28) عنصراً

يجب أن نعلم أن عناصر قطاع -f ليس لها زمرة.

قطاع – f $_{57}\mathrm{La} = [\mathrm{Xe}]\ 6s^2 4f^1$

الدورة السادسة n =6

قطاع – f $_{62}\mathrm{Sm} = [\mathrm{Xe}]\ 6s^2 4f^6$

الدورة السادسة n =6

فقدان الإلكترونات: **Loss of Electrons**

يفقد العنصر الإلكترونات حسب موقعه في الجدول الدوري وكالاتي:

1. عندما يتآين عنصر من قطاع -s فأنه يفقد إلكترونات من الغلاف الخارجي ns.

$_{11}\mathrm{Na} = [\mathrm{Ne}]\ 3s^1$

$\mathrm{Na}^+ = [\mathrm{Ne}]\ 3s^0$

$_{12}\mathrm{Mg} = [\mathrm{Ne}]\ 3s^2$

$\mathrm{Mg}^{+2} = [\mathrm{Ne}]\ 3s^0$

2. عندما يتآين عنصر من قطاع -p فأنه يفقد الكترونات من np ثم من ns.

$_{13}Al = [Ne]\ 3s^2\ 3p^1$

$Al^{+} = [Ne]\ 3s^2\ 3p^0$

$Al^{+3} = [Ne]\ 3s^0\ 3p^0$

$_{31}Ga = [Ar]\ 4s^2 3d^{10}\ 4p^1$

$Ga^{+} = [Ar]\ 4s^2 3d^{10}\ 4p^0$

$Ga^{+3} = [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^0 4p^0$

3. عندما يتآين عنصر من قطاع -d فأنه يفقد الكترونات من ns ثم من (n-1)d.

$_{26}Fe = [Ar]\ 4s^2 3d^6$

$Fe^{+2} = [Ar]\ 3d^6\ 4s^0$

$Fe^{+3} = [Ar]\ 3d^5\ 4s^0$

4. عندما يتآين عنصر من قطاع -f فأنه يفقد إلكترونات من ns ثم من (n-1)d إن وجد ثم من (n-2)f. وان لم يوجد (n-1)d فأنه يفقد من ns ثم من (n-2)f.

$_{66}Dy = [Xe]^{54}\ 6s^2 4f^{10}$

$_{66}Dy^{+3} = [Xe]^{54}\ 4f^9 6s^0$

5. الترتيب الأفقي في الجدول الدوري للعناصر يدعى دورة period أما الترتيب العمودي فيدعى مجموعة (زمرة) group.

6. في الدورة الواحدة يبقى عدد الكم الرئيس ثابتاً بزيادة العدد الذري ويتغير كل من أعداد الكم s, m, l أي يبقى عدد الاغلفة الرئيسة ثابتاً لعناصر الدورة الواحدة.

7. في الزمرة (المجموعة) الواحدة يتغير عدد الكم الرئيس n بزيادة العدد الذري وتبقى أعداد الكم s, m, l متشابهة لعناصر الزمرة الواحدة ولهذا السبب تتشابه عناصر الزمرة في الصفات الكيميائية وتختلف فعاليتها مع اختلاف العدد الذري.

أسماء عناصر قطاعات الجدول الدوري Names of Elements

أولاً: العناصر الممثلة Representative Elements

تشمل عناصر قطاع -s وعناصر قطاع -p.

وتسمى بهذا الاسم (عناصر ممثلة) لأن أي صفة دورية (مثل الكهروسلبية) لعناصر الدورة الواحدة تمتثل بالصورة نفسها لبقية الدورات وهذا يعني أن صفة دورية معينة تتغير زيادة أو نقصان في جميع الدورات بزيادة العدد الذري.

- قطاع -s يشمل زمرتين هما

الزمرة الأولى IA والزمرة الثانية IIA.

- قطاع -p يشمل ست زمر هي :

الزمرة الثالثة IIIA، الزمرة الرابعة IVA، الزمرة الخامسة VA، الزمرة السادسة VIA، الزمرة السابعة VIIA، الزمرة الثامنة VIIIA.

قطاع -s الزمرة $= 2 =$ IIA $_{12}\mathrm{Mg} = [\mathrm{Ne}]\ 3s^2$

الدورة الثالثة $n = 3$

قطاع -p $_{15}\mathrm{P} = [\mathrm{Ne}]\ 3s^2 3p^3$

الدورة الثالثة $n = 3$

الزمرة $=$ إلكترونات $3p$ + إلكترونات $3s$

$= 3 + 2 = 5$ الزمرة VA

ثانياً: العناصر الانتقالية: Transition Elements

تشمل عناصر قطاع -d وعناصر قطاع -f

لعناصر قطاع -d فأن:

رقم الدورة = n للغلاف الأخير ns

رقم الزمرة = إلكترونات d (n-1) الأخير + إلكترونات ns الأخير

- عندما d^{10} (n-1) فأنه لا يدخل في حساب الزمرة:

رقم الزمرة = إلكترونات ns الأخير فقط.

- عندما عدد إلكترونات d (n-1) الأخير + عدد إلكترونات ns الأخير

تساوي 9 أو 10 تعتبر الزمرة هي الثامنة VIIIB .

- رمز زمر العناصر الانتقالية هو الحرف B وتشمل:

الزمرة الثالثة IIIB تبدأ بعنصر $_{21}\mathrm{Sc}$

الزمرة الرابعة IVB تبدأ بعنصر $_{22}\mathrm{Ti}$.

الزمرة الخامسة VB تبدأ بعنصر $_{23}\mathrm{V}$

الزمرة السادسة VIB تبدأ بعنصر $_{24}Cr$

الزمرة السابعة VIIB تبدأ بعنصر $_{25}Mn$

الزمرة الثامنة VIIIB وهذه الزمرة تشمل 3 أعمدة تبدأ بالعناصر $_{26}Fe$, $_{27}Co$, $_{28}Ni$

الزمرة الأولى IB تبدأ بعنصر $_{29}Cu$

الزمرة الثانية IIB تبدأ بعنصر $_{30}Zn$

مثال (50) جد الزمرة والدورة والقطاع لِـ

$_{107}Bh$, $_{73}Ta$, $_{27}Co$, $_{44}Ru$, $_{23}V$

الحل:

$_{23}V = [Ar]^{18}4s^2 3d^3$ قطاع $d -$

الدورة الرابعة $n = 4$

رقم الزمرة = إلكترونات $3d$ + إلكترونات $4s$

$= 2 + 3 = 5$ VB

$_{44}Ru = [Kr]5s^2 4d^6$ قطاع $d -$

الدورة الخامسة $n = 5$

رقم الزمرة = $VIIIB = 8 = 2 + 6$

$_{27}Co = [Ar]4s^2 3d^7$ قطاع $d -$

الدورة الرابعة $n = 4$

رقم الزمرة = $9 = 2 + 7$ لكنه من الزمرة الثامنة VIIIB

$_{73}Ta = [Xe]\ 6s^2 4f^{14} 5d^3$ قطاع $d -$

الدورة السادسة $n = 6$

رقم الزمرة = الكترونات $5d$ + الكترونات $6s$

$= 2 + 3 = 5$ VB

$_{107}Bh = [Rn]\ 7s^2 5f^{14} 6d^5$ قطاع $d -$

الدورة السابعة $n = 7$

رقم الزمرة = الكترونات 6d + الكترونات 7s

$= 5 + 2 = 7$ VIIB

قطاع $-$ d

$_{30}Zn = [Ar]\ 4s^2 3d^{10}$

الدورة الرابعة $n = 4$

رقم الزمرة = الكترونات s فقط $= 2 =$ IIB

كذلك $_{48}Cd$, $_{80}Hg$

التراتيب الإلكترونية الشاذة Abnormal Elect. Config.

1. زمرة الكروم Cr شاذة في ترتيبها الإلكتروني حيث يكون الترتيب الإلكتروني لعناصرها هو $ns^2(n-1)d^4$ وليس $ns^1(n-1)d^5$

VIB	زمرة Cr
$_{24}Cr$	$[Ar]4s^1 3d^5$
$_{42}Mo$	$[Kr]5s^1 4d^5$
$_{74}W$	$[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^5$
$_{106}Sg$	$[Rn]7s^1 5f^{14} 6d^5$

رقم زمرة عناصر Cr = الكترونات d $(n-1)$ + إلكترونات n

$= 5 + 1 = 6$ VIB

2. زمرة النحاس Cu شاذة في ترتيبها الإلكتروني حيث يكون الترتيب الإلكتروني لعناصرها هو $ns^1(n-1)d^{10}$ وليس $ns^2(n-1)d^9$

IB	زمرة **Cu**
$_{29}Cu$	$[Ar]4s^1 3d^{10}$
$_{47}Ag$	$[Kr]5s^1 4d^{10}$
$_{79}Au$	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
$_{111}Rg$	$[Rn]7s^1 5f^{14} 6d^{10}$

رقم زمرة النحاس = الكترونات ns الخارجي فقط $= 1$ IB لإن d^{10} لا يدخل في حساب الزمرة

- عناصر قطاع f تشمل:

سلسلة - 4f وتدعى لانثانات (14 عنصر)

سلسلة - 5f وتدعى اكتينات (14 عنصر)

هاتين السلسلتين لهما دورة وليس لها زمرة

- يجب أن نعلم أن جميع عناصر الاكتينات شاذة في ترتيبها الإلكتروني لذلك لا يمكن كتابة ترتيبها الإلكتروني لأن الإلكترونات تدخل في الغلافين 5f و 6d في الوقت نفسه وذلك لتقارب مستوى طاقتيهما.

قطاع $f-$ من سلسلة 4f $_{62}Sm = [Xe]\ 6s^2 4f^6$

الدورة السادسة $n = 6$

قطاع $f -$ من سلسلة $5f$

$_{92}U = [Rn]\ 7s^2\ 5f^3\ 6d^1$

الدورة السابعة $n = 7$

يوجد عنصر واحد شاذ في ترتيبه الإلكتروني من اللانثانات هو $_{64}Gd$

قطاع $f -$ من سلسلة $4f$

$_{64}Gd = [Xe]^{54}\ 6s^2 4f^7\ 5d^1$

الدورة السادسة $n = 6$

يفقد إلكترونات من s ثم من d ثم من f.

$_{64}Gd = [Xe]^{54}\ 4f^7 5d^1 6s^2$

$_{64}Gd^{+3} = [Xe]^{54}\ 4f^7 5d^0 6s^0$

$_{64}Gd^{+4} = [Xe]^{54}\ 4f^6 5d^0 6s^0$

تصنيف العناصر الانتقالية Classification of Trans. Elem.

وهي على صنفين هما:

1. عناصر قطاع $d -$

وتدعى العناصر الانتقالية الرئيسة .main trans.elem وتشمل أربع سلاسل هي:

- سلسلة $3d$ الانتقالية وتشمل 10 عناصر هي:

لها الترتيب الإلكتروني $[Ar]\ 4s\ 3d$ $_{21}Sc \dots \dots \dots {}_{30}Zn$

- سلسلة $4d$ الانتقالية وتشمل 10 عناصر هي

لها الترتيب الإلكتروني $[Kr]\ 5s\ 4d$ $_{39}Y \dots \dots \dots {}_{48}Cd$

- سلسلة $5d$ الانتقالية وتشمل 10 عناصر هي

لها الترتيب الإلكتروني $[Xe]\ 6s\ 4f\ 5d$ $_{71}Lu \dots \dots \dots {}_{80}Hg$

- سلسلة $6d$ الانتقالية وتشمل 10 عناصر هي

لها الترتيب الإلكتروني $[Rn]\ 7s\ 5f\ 6d$ $_{103}Lr \dots \dots \dots {}_{112}Cn$

2. عناصر قطاع f-

وتدعى العناصر الانتقالية الداخلية .Inner Trans. Elem وتشمل سلسلتين هما:

- سلسلة $4f$ وهي لانثانات وتشمل (14) عنصر.

لها الترتيب الإلكتروني $[Xe]\ 6s\ 4f$ $_{57}La \dots \dots \dots {}_{70}Yb$

- سلسلة $5f$ وهي اكتينات وتشمل (14) عنصر.

لها الترتيب الإلكتروني $[Rn]\ 7s\ 5f\ 6d$ $_{89}Ac \dots \dots \dots {}_{102}No$

يتشبع فيها 7s ثم تدخل الإلكترونات في 5f , 6d في الوقت نفسه لذلك جميع عناصر الاكتينات شاذة في ترتيبها الإلكتروني.

دورات الجدول الدوري: Periods of P.T.

يتألف الجدول الدوري من 7 دورات هي:

1. الدورة الأولى: $n = 1$ للغلاف الخارجي وتشمل عنصرين فقط هما:

$_1H = 1s^1$

, $_2He = 1s^2$

2. الدورة الثانية:

$n = 2$ للغلاف الخارجي لجميع عناصرها.

تتضمن 8 عناصر وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية:

$3 , 4 , \dots \dots \dots 10$

$Li, Be , \dots \dots \dots Ne$

3. الدورة الثالثة:

$n = 3$ للغلاف الخارجي لجميع عناصرها.

تتضمن 8 عناصر وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية.

$11 , 12 , \dots \dots \dots 18$

$Na, Mg , \dots \dots \dots Ar$

تدعى الدورات الأولى والثانية والثالثة بـ الدورات القصيرة.

4. الدورة الرابعة:

$n = 4$ للغلاف الخارجي لجميع عناصرها.

تتضمن 18 عنصر وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية:

$19 , 20 , \dots \dots \dots 36$

$K, Ca , \dots \dots \dots Kr$

5. الدورة الخامسة:

$n = 5$ للغلاف الخارجي لجميع عناصرها.

تتضمن 18 عنصر وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية:

37 , 38 , … … … 54

Rb, Sr , … … … Xe

6. الدورة السادسة:

n = 6 للغلاف الخارجي لجميع عناصرها.

تتضمن (32) عنصر وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية:

55 , 56 , … … … 86

Cs, Ba , … … … Rn

7. الدورة السابعة:

n = 7 للغلاف الخارجي لجميع عناصرها.

تتضمن (32) عنصر وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية:

87 , 88 , … … … 118

Fr, Ra , … … … Og

- تسمى الدورات الرابعة والخامسة والسادسة والسابعة بالدورات الطويلة في الجدول الدوري.

ومما يلفت النظر فقد تكللت جهود العلماء أخيراً باكتشاف ما تبقى من عناصر الدورة السابعة (n=7) بعد أن كان معروفاً منها العناصر ذوات الأعداد الذرية ضمن المدى (87-104). وبذلك فقد اكتمل عدد عناصرها إلى (32) كما كان متوقعاً لذا تكون الأعداد الذرية لجميع عناصر هذه الدورة ضمن المدى (87-118) كما في الجدول (1-3) الذي يتضمن أسماء ورموز العناصر ذوات الأعداد الذرية ضمن المدى (103-118).

الجدول (1-3): أسماء ورموز عناصر الدورة السابعة ذوات الأعداد الذرية ضمن المدى (103-118) .

العدد الذري	اسم العنصر		الرمز	الترتيب الإلكتروني $[Rn]^{86}$	القطاع - نوع العنصر
103	لورنسيوم	Lawrencium	Lr	$7s^2 5f^{14} 6d^1$	d – فلز انتقالي
104	رذرفورديوم	Rutherfordium	Rf	$7s^2 5f^{14} 6d^2$	d – فلز انتقالي
105	دوبنيوم	Dubnium	Db	$7s^2 5f^{14} 6d^3$	d – فلز انتقالي
106	سيبورغيوم	Seaborgium	Sg	$7s^1 5f^{14} 6d^5$	d – فلز انتقالي
107	بوريوم	Bohrium	Bh	$7s^2 5f^{14} 6d^5$	d – فلز انتقالي

108	هاسيوم	Hassium	Hs	$7s^2 5f^{14} 6d^6$	d – فلز انتقالي
109	مايتنيريوم	Meitnerium	Mt	$7s^2 5f^{14} 6d^7$	d – فلز انتقالي
110	دارمشتاتيوم	Darmstatium	Ds	$7s^2 5f^{14} 6d^8$	d – فلز انتقالي
111	رونتجينيوم	Roentgenium	Rg	$7s^1 5f^{14} 6d^{10}$	d – فلز انتقالي
112	كوبرنيسيوم	Copernicium	Cn	$7s^2 5f^{14} 6d^{10}$	d – فلز
113	نهونيوم	Nihonium	Nh	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^1$	p- فلز
114	فليروفيوم	Flerovium	Fl	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^2$	p- فلز
115	موسكوفيوم	Moscovium	Mc	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^3$	p- فلز
116	ليفرموريوم	Liverrmorium	Lv	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^4$	p- فلز
117	تينيساين	Tenessine	Ts	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^5$	p- لا فلز (هالوجين)
118	أوغانيسون	Ogannesson	Og	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$	p- غاز نبيل

وبعدما اكتملت عناصر الدورة السابعة (32 عنصراً) تتحول مساعي العلماء لمعرفة عناصر الدورة الثامنة ($n = 8$) والتي ستحتوي أغلفتها الخارجية على الأغلفة الثانوية 8s 5g 6f 7d 8p وبذلك يكون الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل المتوقع الذي يقع في نهاية الدورة الثامنة ($= 168$ عدده الذري) هو :

$$[168] = [0g]^{118}\ 8s^2 5g^{18} 6f^{14} 7d^{10} 8p^6$$

ومن المتوقع أن يكون عدد عناصرها (50) عنصراً بقدر مجموع عدد الإلكترونات (50 إلكترون) في الأغلفة الثانوية الخارجية المذكورة للغاز النبيل.

ويمكن تصنيف عناصر الجدول الدوري اعتماداً على تشبع غلافها الخارجي بالإلكترونات إلى 3 اصناف هي:

أولاً: الغازات النبيلة **Noble Gases**

وهي عناصر الزمرة VIIIA (زمرة الصفر) يكون غلافها الخارجي مشبع بالإلكترونات وهو $ns^2\ np^6$ كذلك غاز He له الترتيب $1s^2$ وتشمل:

$$_2He\ _{10}Ne\ ,\ _{18}Ar\ ,\ _{36}Kr\ ,\ _{54}Xe\ ,\ _{86}Rn\ ,\ _{118}Og$$

ثانياً: العناصر الممثلة **Representative Elements**

يكون لها غلاف خارجي واحد غير مشبع بالإلكترونات وتشمل:

- عناصر قطاع s-

ويشمل الزمرتين: (الفلزات القلوية) IA لها الغلاف الخارجي ns^1

(فلزات الأتربة القلوية) IIA لها الغلاف الخارجي ns^2

الزمرة IA تفقد 1e وتصل إلى الوضع المستقر.

$$_{11}Na \xrightarrow{-1e} {}_{11}Na^+$$

$$[Ne]3s^1 \qquad [Ne]3s^0$$

الزمرة IIA تفقد 2e وتصل إلى الوضع المستقر.

$$_{12}Mg \xrightarrow{-2e} {}_{12}Mg^{+2}$$

$$[Ne]3s^1 \qquad [Ne]3s^0$$

جميع عناصر هاتين الزمرتين فلزات كما وتزداد الصفة الفلزية كلما نزلنا أسفل الزمرة وذلك لأنه كلما ازداد عدد الأغلفة يقل جذب النواة للإلكترون في غلاف التكافؤ فيفقد بسهولة.

- عناصر قطاع -p

تشمل 6 مجموعات (زمر) جميعها لها الترتيب الإلكتروني ns np لغلافها الخارجي. كل زمرة تتضمن (6) عناصر باستثناء زمرة الغازات النبيلة فتتكون من (7) عناصر. وتشمل الزمر الآتية:

IIIA (زمرة البورون B)

IVA (زمرة الكاربون C)

VA (زمرة النتروجين N)

VIA (زمرة الأوكسجين O)

VIIA (زمرة الهالوجينات)

VIIIA (زمرة الغازات النبيلة)

المجموعتين VIIA , VIA تمتلك ترتيباً إلكترونيا خارجياً ينقص إلكترون واحد أو إلكترونين على التوالي عن الترتيب الإلكتروني الخارجي للغازات النبيلة:

$$_8O + 2e \longrightarrow {}_8O^{-2}$$

$$VIA \qquad [Ne]^{10}$$

$$_{17}Cl + 1e \longrightarrow {}_{17}Cl^{-}$$

$$VIIA \qquad [Ar]^{18}$$

وتدعى العناصر التي تفضل اكتساب الإلكترونات للوصول إلى حالة الاستقرار بـ اللافلزات. وقد وجد أن الصفة اللافلزية ضمن المجموعة الواحدة لقطاع -p تقل كلما اتجهنا إلى أسفل الزمرة أي بزيادة العدد الذري بسبب تعدد الأغلفة الرئيسة وابتعاد الإلكترونات عن جذب النواة. وتمتاز عناصر هاتين الزمرتين بعدم قابليتها على التوصيل الحراري والكهربائي.

أما عناصر المجموعات IIIA , IVA , VA فأنها تحتوي على عناصر منها ذات صفة فلزية والأخرى لا فلزية كذلك منها أشباه فلزية التي تقع على المدرج في الجدول الدوري في قطاع -p كما في الجدول (1-4)

الجدول (1-4): أصناف عناصر قطاع -p

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$
$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$
$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$
$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{35}I$
$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi$	$_{84}Po$	$_{85}At$
$_{113}Nh$	$_{114}Fl$	$_{115}Mc$	$_{116}Lv$	$_{117}Ts$

لا فلزات

فلزات

ثالثاً: العناصر الانتقالية

تشمل عناصر قطاع -d وعناصر قطاع -f .

- قطاع -d يشمل المجموعات الآتية وتدعى عناصر قطاع -d العناصر الانتقالية الرئيسة كما في الجدول (1-5).

الجدول (1-5): العناصر الانتقالية قطاع -d

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$
$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$
$_{71}Lu$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$
$_{103}Lr$	$_{104}Rf$	$_{105}Db$	$_{106}Sg$	$_{107}Bh$	$_{108}Hs$	$_{109}Mt$	$_{110}Ds$	$_{111}Rg$	$_{112}Cn$

- قطاع -f عناصره تدعى العناصر الانتقالية الداخلية وتشمل اللانثانات (سلسلة 4f) والاكتينات (سلسلة 5f).

وقد تم الكلام عن العناصر الانتقالية بنوعيها قطاع -d وقطاع -f في صفحات سابقة.

- تكون حالة التأكسد (+3) الأكثر استقراراً لعناصر اللانثانات أما الاكتينات فلها حالات تأكسد مختلفة.

مثال (51) أكتب الترتيب الإلكتروني للذرات الآتية وبين الصفة المغناطيسية وأعداد الكم الأربعة للإلكترون الداخل الأخير.

الحل: $_{71}Lu\ ,\ _{30}Zn\ ,\ _{26}Fe^{+3}$

$_{71}Lu = [Xe]\ 6s^2 4f^{14} 5d^1$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1				

$n = 5,\ l = 2,\ m = +2,\ s = +\frac{1}{2}$

الصفة بارامغناطيسية لوجود إلكترون منفرد.

- تكون الصفة بارامغناطيسية Paramagnetic عند وجود الكترون منفرد أو اكثر.
- تكون الصفة دايامغناطيسية Diamagnetic عند عدم وجود إلكترونات منفردة.

$_{30}Zn = [Ar]\ 4s^2 3d^{10}$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1↓	1↓	1↓	1↓	1↓

$n = 3,\ l = 2,\ m = -2,\ s = -\frac{1}{2}$

الصفة دايامغناطيسية لعدم وجود إلكترون منفرد.

$_{26}Fe = [Ar]\ 6s^2 3d^6$

$Fe^{+3} = [Ar]\ 4s^0 3d^5$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1	1	1	1	1

$n = 3,\ l = 2,\ m = -2,\ s = +\frac{1}{2}$

الصفة بارامغناطيسية لوجود الكترونات منفردة

مثال (52) عنصر عدده الذري 48، جد أعداد الكم الأربعة للإلكترون الخامس والعشرين وجد الزمرة والدورة للعنصر.

الحل:

$[48] = [Ar]^{18}\ 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2\ 4d^{10}$ قطاع $d -$

الدورة الخامسة $n = 5$

الزمرة = عدد إلكترونات $5s = 2 = IIB$ لأن $4d^{10}$

الالكترون رقم 25 موجود في $3d$ في الاوربيتال (-2) وهو 1

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1	1	1	1	1

$n = 3,\ l = 2,\ m = -2,\ s = +\frac{1}{2}$

ومن الجدير بالذكر ما يأتي:

1. للعناصر الانتقالية فأن إلكترون التكافؤ هو الإلكترون الموجود في غلاف التكافؤ (الأخير) أي في الغلاف الثانوي التي يمتلك اكبر قيمة لـ n وهو ns دائماً.
2. للعناصر الانتقالية قطاع d- فأن الإلكترون الأخير أو يدعى الإلكترون الداخل الأخير فهو آخر إلكترون يدخل في الغلاف الثانوي $(n-1)d$. كما في المثال الأتي:

مثال (53) $_{27}\mathbf{Co} = [\mathbf{Ar}]^{\mathbf{18}}\ \mathbf{4s^2 3d^7}$

$m = 0$ $\quad +2 \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$

1↓	1↓	1↓	1	1	1

الإلكترون الأخير يقع في $3d$ في الاوربيتال $(+1)$ وهو ↓ أعداد الكم له هي

$$n = 3\ ,\quad l = 2\ , m = +1\ ,\quad s = -\frac{1}{2}$$

أما إلكترون التكافؤ فأنه يقع في $4s$ وهو ↓ اعداد الكم له هي

$$n = 4\ ,\ l = 0\ ,\quad m = 0\ , s = -\frac{1}{2}$$

3. لعناصر قطاع -s فأن الإلكترون الأخير هو نفسه إلكترون التكافؤ في الغلاف الأخير ns.

مثال (54) جد أعداد الكم الأربعة لإلكترون التكافؤ لذرة السيزيوم $_{55}\mathbf{Cs}$.

الحل:

$_{55}Cs = [Xe]^{54}\ 6s^1$ | 1 |

$n = 6, \quad l = 0, \quad m = 0, \quad s = +\frac{1}{2}$

4. لعنصر قطاع -p فأن الإلكترون الأخير هو نفسه الإلكترون التكافؤ في np.

مثال (55) جد أعداد الكم الأربعة لإلكترون التكافؤ لذرة O

$_8O = 1s^2 2s^2 2p^4$ $\quad +1 \quad 0 \quad -1$

1↓	1	1

$n = 2, \quad l = 1, \quad m = +1, \quad s = -\frac{1}{2}$

مثال (56) جد أعداد الكم الأربعة لإلكترون التكافؤ لذرة As

$_{33}As = [Ar]\ 4s^2 3d^{10} 4p^3$ $\quad +1 \quad 0 \quad -1$

1	1	1

$n = 4, \quad l = 1, \quad m = -1, \quad s = +\frac{1}{2}$

5. لعناصر الزمرة الواحدة فإن أعداد الكم s, m, l نفسها للإلكترون الأخير لكن يختلف بعدد الكم n للغلاف الأخير. كما في الجدول (1-6)

الجدول (1-6): اعداد الكم الاربعة لعناصر الزمرة الأولى IA (زمرة الفلزات القلوية)

الترتيب الإلكتروني	n	l	m	s
$_3Li = 1s^2 2s^1$	2	0	0	$+\frac{1}{2}$
$_{11}Na = [Ne]\ 3s^1$	3	0	0	$+\frac{1}{2}$
$_{19}K = [Ar]\ 4s^1$	4	0	0	$+\frac{1}{2}$
$_{37}Rb = [Kr]\ 5s^1$	5	0	0	$+\frac{1}{2}$
$_{55}Cs = [Xe]\ 6s^1$	6	0	0	$+\frac{1}{2}$

$_{87}\mathrm{Fr} = [\mathrm{Rn}]\ 7s^1$	7	0	0	$+\frac{1}{2}$

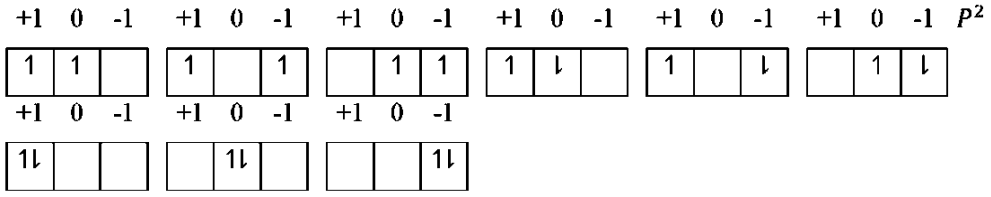
6. أما في الدورة الواحدة فجميع عناصرها لها عدد الكم n نفسه للمدار الأخير لكنها قد تختلف في أعداد الكم l ,m ,s للإلكترون الأخير. كما في الجدول (1-7)

الجدول (1-7): اعداد الكم الاربعة لعناصر الدورة الثانية n=2

الترتيب الإلكتروني	n	l	m	s
$_3\mathrm{Li} = 1s^2 2s^1$	2	0	0	$+\frac{1}{2}$
$_4\mathrm{Be} = 1s^2 2s^2$	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
$_5\mathrm{B} = 1s^2 2s^2\ 2p^1$	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
$_6\mathrm{C} = 1s^2 2s^2\ 2p^2$	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
$_7\mathrm{N} = 1s^2 2s^2\ 2p^3$	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
$_8\mathrm{O} = 1s^2 2s^2\ 2p^4$	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$
$_9\mathrm{F} = 1s^2 2s^2\ 2p^5$	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
$_{10}\mathrm{Ne} = 1s^2 2s^2\ 2p^6$	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$

رمز التيرم Term Symbol

سبق وأن تعلمنا أن الذرات توصف بواسطة الترتيب الإلكتروني وهذا وحده لا يعطي الوصف الحقيقي حول كيفية ترتيب الإلكترونات في الذرة لان توجد طرائق متعددة لوضع الإلكترونات في أوربيتالات متساوية الطاقة. مثلاً وجود تراتيب إلكترونية متعددة للغلاف الثانوي p^2 وهي كالآتي:



بعض هذه الحالات متساوية الطاقة وبعضها أكثر طاقة من غيرها وأن الحالة الأعلى طاقة هي عندما يزدوج إلكترونان في أوربيتال واحد.

حقيقة مهمة أخرى هي أن كل إلكترون يمتلك زخم زاوي برمي وزخم زاوي اوربيتالي. فعند وجود اكثر من إلكترون لا يظهر كل منها بصورة منفردة فالذي يظهر هو محصلة الزخم الزاوي البرمي

والزخم الزاوي الاوربيتال لجمع الإلكترونات ويرمز لهذه المحصلة بالحرف J الذي يمثل العدد الكمي هذه المحصلة.

لذلك توجد طريقتان مختلفتان لوصف المحصلة J هما:

1. طريقة رسل – ساندرز (ازدواج LS) Russell – Sanders Methods

في طريقة العالمين رسل وساندرز يزدوج الزخم الزاوي الأوربيتالي l لكل إلكترون مع بقية الإلكترونات وينتج عن ذلك محصلة الزخم الزاوي الأوربيتالي الكلي L كما يزدوج الزخم الزاوي البرمي s لكل الكترون مع بقية الإلكترونات وينتج عنه محصلة الزخم الزاوي البرمي الكلي S ثم يحصل امتزاج بين S و L لينتج J . ان قيم S و L تحدد قيمة J.

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \cdots$$

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \cdots$$

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \quad \frac{h}{2\pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (47)$$

يمثل: μ_L الزخم الزاوي الاوربيتالي الكلي للذرة

$$\mu_S = \sqrt{S(S+1)} \quad \frac{h}{2\pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (48)$$

μ_S الزخم الزاوي البرمي الكلي للذرة

$$J = |L+S|, |L+S-1|, |L+S-2|, \ldots, |L-S| \quad \ldots\ldots\ldots (49)$$

تستخدم طريقة ازدواج LS للذرات التي أعدادها الذرية أقل من 30.

يعبر عن قيم الزخم الزاوي البرمي الكلي S وقيم الزخم الزاوي الاوربيتالي الكلي L ومحصلة الزخم الزاوي J برموز مشابهة لرموز الاوربيتالات الذرية ولكن بالحروف الكبيرة وهي.

L=	0,	1,	2,	3,	4,	5,	6,	7
	S	P	D	F	G	H	I	J

وبصورة عامة يعبر عن حالة الترتيب الإلكتروني الأكثر استقراراً بما يسمى بـ رمز التيرم أو رمز الطيف Spectrum Symbol ويكون بالشكل الآتي:

$$^{2S+1}\!\llcorner_{J} \quad \ldots\ldots\ldots (50)$$

2. ازدواج jj **jj- Coupling Method**

يحصل هذا الازدواج عندما يزدوج الزخم الزاوي البرمي للإلكترون s مع الزخم الزاوي الاوربيتالي l له ليعطي قيمة j الكلية للإكترون. ثم تزدوج قيم j لجميع الإلكترونات لتعطي قيمة J الكلية.

$$j = s + l$$

$$J = j_1 + j_2 + j_3 + \cdots$$

يجب أن نعلم أن J يأخذ قيم موجبة فقط والصفر.

تدعى $2S + 1$ تعددية البرم Spin Multiplicity

نتبع القواعد الآتية لإيجاد رمز التيرم لأي ذرة أو أيونها.

1. تتوزع الالكترونات في اوربيتالات متساوية الطاقة قدر المستطاع كي تصبح قيم S وبالنتيجة $2S + 1$ أكبر ما يمكن.
2. توزع الالكترونات في اوربيتالات بحيث نبدأ بأعلى قيمة لـ m (القيمة الموجبة) وبذلك نحصل على أعلى قيمة للزخم الزاوي الاوربيتالي L.
3. اذا كان الاوربيتال اكثر من نصف مشبع بالإلكترونات نأخذ أعلى قيمة لـ J. واذا كان أقل من نصف مشبع نأخذ أقل قيمة لـ J، اما اذا كان الغلاف مشبع أو نصف مشبع فهناك قيمة واحدة لِـ J.
4. نجد S وL للإلكترونات المفردة فقط أو لجميع الإلكترونات المزدوجة والمفردة في الغلاف الثانوي الأخير. فعندما لا توجد إلكترونات مفردة فأن :

$$L = 0 = S$$

$$S = 0$$

$$2S + 1 = 2(0) + 1 = 1$$

$$J = 0$$

فيكون رمز التيرم $^1S_0$

مثال (57) **جد رمز التيرم لِـ** $_6C$, $_7N$, $_8O$, $_{17}Cl$

الحل:

$_6C = 1S^2\ 2S^2\ 2P^2$

+1	0	-1
1	1	

$L = |+1 + 0| = |+1| = 1 = P$

$S = 2\left(+\frac{1}{2}\right) = +1 = 1$

$2S + 1 = 2(1) + 1 = 2 + 1 = 3$

$J = |L + S|, \dots, |L - S|$

$= |1 + 1|, \dots, |1 - 1|$

$= 2, \dots, 0$

$= 2,1,0$

∵ الغلاف أقل من نصف مشبع لذلك: $J = 0$ (أقل قيمة)

∴ رمز التيرم هو $^3P_0$

$_7N = 1S^2\ 2S^2\ 2P^3$

+1	0	-1
1	1	1

$L = |+1 + 0 - 1| = |0| = O = S$

$S = 3\left(+\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2}$

$2S + 1 = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 3 + 1 = 4$

$J = |L + S|, \dots, |L - S|$

$= \left|0 + \frac{3}{2}\right|, \dots, \left|0 - \frac{3}{2}\right|$

$= \left|+\frac{3}{2}\right|, \dots, \left|-\frac{3}{2}\right|$

$= \frac{3}{2}, \dots, \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$ قيمة واحدة لـ J لان 2P نصف مشبع

∴ رمز التيرم هو $^4S_{\frac{3}{2}}$

$_8O = 1S^2\ 2S^2\ 2P^4$

+1	0	-1
1↓	1	1

$L = |0 - 1| = |-1| = 1 = P$

$$S = 2\left(+\frac{1}{2}\right) = 1$$

$$2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

$$J = |L + S|, \dots, |L - S|$$

$$= |1 + 1|, \dots, |1 - 1|$$

$$= 2, \dots, 0$$

$$= 2,1,0$$

∵ الاوربيتال اكثر من نصف مشبع ∴ $J = 2$ (أكبر قيمة)

∴ رمز التيرم هو $^3P_2$

$_{17}Cl = [Ne]3s^2\ 3p^5$

$+1$	0	-1
1↓	1↓	1

$$L = |-1| = 1 = p$$

نجد S, L للإلكترونات المفردة فقط

$$S = +\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$2S\ +1 = 2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$$

$$J\ = |L + S|, \dots, |L - S|$$

$$= \left|1 + \frac{1}{2}\right|, \dots, \left|1 - \frac{1}{2}\right|$$

$$= \left|\frac{3}{2}\right| \dots \left|\frac{1}{2}\right|$$

$$= \frac{3}{2}$$

∵ الأوربيتال أكثر من نصف مشبع ∴ $J = \frac{3}{2}$ (أكبر قيمة)

∴ رمز التيرم هو $^2p_{\frac{3}{2}}$

مثال (58): جد رمز التيرم لكل من $_{78}Pt, _{23}V^{+2}, _{29}Cu^{+}, _{28}Ni$

$_{28}Ni = [Ar]4s^2\ 3d^8$

$+2$	$+1$	0	-1	-2
1↓	1↓	1↓	1	1

يمكن حساب L لجميع الكترونات الغلاف d وكالاتي:

$$L = |2(+2) + 2(+1) + 2(0) - 1 - 2|$$

$$= |+4 + 2 + 0 - 3| = |+6 - 3| = |+3| = 3 = F$$

الأفضل حساب L للإلكترونات المفردة فقط وتكون النتيجة نفسها وهي F وكالآتي:

$$L = |-1 - 2| = 1|-3| = 3 = F$$

$$S = 2\left(+\frac{1}{2}\right) = +1 = 1$$

$$2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

$$J = (L + S), \dots, |L - S|$$

$$= |3 + 1|, \dots, |3 - 1|$$

$$= |4|, \dots, |2| = 4, \dots, 2$$

$$= 4,3,2$$

∴ الأوربيتال أكثر من نصف مشبع ∴ $J = 4$ (أكبر قيمة)

∴ رمز التيرم هو $^3F_4$

$$_{29}Cu = [Ar]4s^1 3d^{10}$$

$$Cu^+ = [Ar]\ 4s^0 3d^{10}$$

+2	+1	0	−1	-2
1↓	1↓	1↓	1↓	1↓

$$L = |2(+2) + 2(+1) + 2(0) + 2(-1) + 2(-2)| = 0 = S$$

$$S = 5\left(+\frac{1}{2}\right) + 5\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$= \frac{5}{2} - \frac{5}{2} = 0$$

$L = 0$ لعدم وجود الكترونات مفردة

$S = 0$ لعدم وجود الكترونات مفردة

$$2S + 1 = 2(0) + 1 = 1$$

$$J = (L + S), \dots, |L - S|$$

$$= |0 + 0|, \dots, |0 - 0|$$

$$= 0, \dots, 0 = 0$$

∵ الأوربيتال مشبع ∴ $J = 0$ (قيمة واحدة)

∴ رمز التيرم هو $^1S_0$

$_{23}V = [Ar]4s^2\ 3d^3$

$V^{+2} = [Ar]4s^0\ 3d^3$

+2	+1	0	−1	-2
1	1	1		

$L = |+2 + 1 + 0| = |+3| = 3 = F$

$S = 3\left(+\frac{1}{2}\right) = +\frac{3}{2} = \frac{3}{2}$

$2S + 1 = 2\left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$

$J = (L + S), \dots, |L - S|$

$= \left|3 + \frac{3}{2}\right|, \dots, \left|3 - \frac{3}{2}\right|$

$= \left|\frac{9}{2}\right|, .., \left|\frac{3}{2}\right|$

∵ الأوربيتال أقل من نصف مشبع ∴ $J = \frac{3}{2}$ (أقل قيمة)

∴ رمز التيرم هو $^4F_{\frac{3}{2}}$

$_{78}Pt = [Xe]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^8$

+2	+1	0	−1	-2
1↓	1↓	1↓	1	1

$L = |-1 - 2| = |-3| = 3 = F$

$S = 2\left(+\frac{1}{2}\right) = 1$

$2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$

$J = (L + S), \dots, |L - S|$

$= |3 + 1|, \dots, |3 - 1|$

$= |4|, .., |2|$

$= 4,3,2$

∵ الأوربيتال أكثر من نصف مشبع ∴ $J = 4$ (أكبر قيمة)

∴ رمز التيرم هو $^3F_4$

تمرين (9): جد رمز التيرم لكل من $_{27}Co^{+3}$, $_{9}F^{-}$, $_{53}I$, $_{35}Br$

مثال (59): جد رمز التيرم لـ $_{27}Cr$

$_{27}Cr = [Ar]4s^1\ 4d^5$

0	+2	+1	0	-1	-2
1	1	1	1	1	1

$L = |0 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2| = |+3 - 3| = |0| = 0 = S$

$S = 6\left(+\frac{1}{2}\right) = +3 = 3$

$2S + 1 = 2(3) + 1 = 7$

$J = (L + S), \dots, |L - S|$

$= |0 + 3|, \dots, |0 - 3|$

$= |+3|, . . , |-3| = 3 \dots 3$

$= 3$

∵ الأوربيتال نصف مشبع ∴ $J = 3$ (قيمة واحدة)

∴ رمز التيرم هو $^7S_3$

الفصل الثاني

الحجب والخواص الدورية

Shielding and Periodic Properties

بعض الخواص الدورية للعناصر: Some Periodic Properties

وتشمل:

1. أنصاف الأقطار.
2. السالبية الكهربائية.
3. طاقة التآين.
4. الألفة الإلكترونية.

ولما كان الإلكترون يتأثر بشحنة النواة الموجبة وهذا التأثر يعتمد على حجب الإلكترونات الأخرى له لذلك لابد من دراسة موضوع الحجب.

الحجب Shielding

هو مدى حجب الإلكترونات لشحنة النواة المؤثرة لجذب الإلكترون المعني. وقد وجد أن نفاذية الإلكترون للإلكترونات الأخرى تعتمد على نوع الاوربيتال، حيث أن قدرة المستويات الثانوية على الاختراق (النفاذية) تتغير حسب الترتيب الآتي:

$S > P > d > f$

وبناءً على ذلك فإن إلكترونات المستوى الثانوي S تتصف بما ياتي:

1. تحس (تتأثر) بشحنة النواة المؤثرة أكبر من f, d, p التي تقع في عدد الكم n نفسه.
2. تحجب شحنة النواة الموجبة عن الإلكترونات الأخرى بدرجة أكبر مما تحجبه إلكترونات المستويات الثانوية الأخرى.

يمكن حساب شحنة النواة المؤثرة Z^* التي يحس بها الالكترون المعني من العلاقة الآتية:

$$Z^* = Z - S \dots\dots\dots\dots\dots\dots (1)$$

Z العدد الذري

S ثابت الحجب Shielding Constant

نتبع قواعد العالم سلاتر Slater الآتية لحساب قيمة ثابت الحجب S.

1. كتابة الترتيب الإلكتروني مثلما سبق حسب التسلسل الطاقي لاوربيتالات المستويات الثانوية:

1S 2S 3P 3S 3P 4S 3d 4P 5S 4d ...

تزداد الطاقة

ثم كتابته بالصورة الآتية:

(1S)(2S 2P)(3S 3P)(3d)(4S 4P)(4d)(4f)(5S 5P)(5d)(5f) ...

2. جميع الإلكترونات التي تقع يمين ns np لا تدخل في حساب ثابت الحجب S.
3. جميع الإلكترونات التي تقع في ns np تحجب الإلكترون المعني بمقدار 0.35.
4. جميع الإلكترونات التي تقع في المدار (n-1) تحجب الإلكترون المعني بمقدار 0.85.
5. جميع الإلكترونات التي تقع في (n-2) أو أقل تحجب الإلكترون المعني بمقدار (1) أي حجباً كاملاً.
6. اذا كان الإلكترون المعني يقع في d أو f نتبع الخطوات 1, 2, 3 السابقة والخطوة الآتية (رقم 7).
7. جميع الإلكترونات التي تقع يسار nd أو nf تحجب بمقدار (1) أي حجباً كاملاً.

يجب أن نعلم أن الإلكترون الذي نحسب له ثابت الحجب S لا يدخل في الحساب.

مثال (1) احسب شحنة النواة المؤثرة Z^* التي يحس بها إلكترون التكافؤ لذرة $_7N$

الحل:

$$_7N = 1S^2\ \ 2S^2\ \ \ 2P^3$$

$$_7N = (1S)^2\ \ \ (2S\ \ 2P)^5$$

$$S = (2 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 3.1$$

$$Z^* = Z - S$$

$$= 7 - 3.1 = 3.9$$

مثال (2) احسب شحنة النواة المؤثرة التي يحس بها الالكترون التكافؤي لـِ $_8O$, $_{20}Ca$

$$_8O = 1S^2\ \ \ 2S^2\ \ \ 2P^4$$

$$_8O = (1S)^2(2S\ 2P)^6$$

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

$$Z^* = Z - S$$

$$= 8 - 3.45 = 4.55$$

$$_{20}Ca = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6 4S^2$$

$$= (1S)^2(2S\ 2P)^8\ \ (3S\ 3P)^8\ (4S)^2$$

$$S = (10 \times 1) + (8 \times 0.85) + (1 \times 0.35)$$

$$= 10 + 6.80 + 0.35 = 17.15$$

$$Z^* = Z - S$$

$$= 20 - 17.15 = 2.85$$

مثال (3) احسب Z^* التي يحس بها الكترون التكافؤ لذرة $_{30}Zn$.

الحل:

$$_{30}Zn = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ \ 4S^2\ \ 3d^{10}$$

$$= (1S)^2(2S\ 2P)^8(3S\ 3P)^8\ (3d)^{10}\ (4S)^2$$

$$S = (10 \times 1) + (18 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 25.65$$

$$Z^* = Z - S$$
$$= 30 - 25.65 = 4.35$$

مثال (4) **احسب Z^* التي يحس بها الالكترون الداخل الأخير لذرة $_{30}Zn$.**

الحل: أي الالكترون الداخل الأخير في d.

$$_{30}Zn = (1S)^2(2S\ 2P)^8(3S\ 3P)^8\ (3d)^{10}\ (4S)^2$$
$$S = (18 \times 1) + (9 \times 0.35) = 18 + 3.15 = 21.15$$
$$Z^* = Z - S$$
$$= 30 - 21.15 = 8.85$$

عندما نريد إيجاد Z^* لايون يجب كتابة الترتيب الإلكتروني للذرة ثم للايون ونجد له Z^*.

مثال (5) **احسب * للإلكترون الأخير للأيونات الآتية:**

$_{26}Fe^{+2},\ _9F^-, {}_{24}Cr^{+6}, {}_{27}Co^{+3}$.

$$_9F = 1S^2\ 2S^2\ 2P^5$$
$$F^- = 1S^2\ \ 2S^2\ \ 2P^6$$
$$= (1S)^2\ (2S\ 2P)^8$$
$$S = (2 \times 0.85) + (7 \times 0.35) = 4.15$$
$$Z^* = Z - S = 9 - 4.15 = 4.85$$
$$_{26}Fe = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^6$$
$$= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^6\ 4S^2$$
$$Fe^{+2} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^6\ 4S^0$$
$$= (1S)^2(2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8\ (3d)^6$$
$$S = (18 \times 1) + (5 \times 0.35) = 19.75$$
$$Z^* = Z - S = 26 - 19.75 = 6.25$$
$$_{24}Cr = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^1\ 3d^5$$
$$= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^5\ \ 4S^1$$
$$Cr^{+6} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^0\ \ 4S^0$$
$$= (1S)^2\ (2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8$$

$S = (2 \times 1) + (8 \times 0.85) + (7 \times 0.35) = 11.25$

$Z^* = Z - S = 24 - 11.25 = 12.75$

$_{27}Co = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ \ 3d^7\ 4S^2$

$Co^{+3} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ \ 3d^6\ 4S^0$

$= (1S)^2\ (2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8\ (3d)^6$

$S = (18 \times 1) + (5 \times 0.35) = 19.75$

$Z^* = 27 - 19.75 = 7.25$

مثال (6) احسب Z^* لالكترون التكافؤ لـِ $_{53}I$, $_{63}Eu$, $_{57}La$.

$_{53}I = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2 4d^{10} 5P^5$

$= (1S)^2 (2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8\ (3d)^{10} (4S\ 4P)^8\ (4d)^{10}\ (5S\ 5P)^7$

$S = (28 \times 1) + (18 \times 0.85) + (6 \times 0.35) = 45.4$

$Z^* = Z - S = 53 - 45.4 = 7.6$

$_{63}Eu = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10} 5P^6 6S^2 4f^7$

$= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}\ 4S^2\ 4P^6\ 4d^{10}\ 4f^7 5S^2 5P^6 6S^2$

$= (1S)^2 (2S\ 2P)^8 (3S\ 3P)^8 (3d)^{10} (4S\ 4P)^8 (4d)^{10} (4f)^7 (5S\ 5P)^8 (6S)^2$

$S = (53 \times 1) + (8 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 60.15$

$Z^* = Z - S$

$= 63 - 60.15 = 2.85$

$_{57}La = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10} 5P^6\ 6S^2\ 4f^1$

$= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}\ 4S^2\ 4P^6\ 4d^{10}\ 4f^1\ 5S^2\ 5P^6\ 6S^2$

$= (1S)^2\ (2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8\ (3d)^{10}\ (4S\ 4P)^8\ (4d)^{10}\ (4f)^1\ (5S\ 5P)^8\ (6S)^2$

$S = (47 \times 1) + (8 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 54.15$

$Z^* = Z - S = 57 - 54.15 = 2.85$

مثال (7): جد Z^* التي يحس بها الالكترون الداخل الاخير لـِ $_{29}Cu$, $_{58}Ce^{+4}$

الحل:

$_{29}Cu = 1S^2\ 2S^2\ 2P^2\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^1\ 3d^{10}$

$$= (1S)^2(2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8\ (3d)^{10}\ 4S^1$$

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

$$Z^* = Z - S = 29 - 21.15 = 7.85$$

$$_{58}Ce = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2 4d^{10}\ 5P^6\ 6S^2\ 4f^2$$

$$= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10} 5P^6\ 4f^2\ 6S^2$$

$$Ce^{+4} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^6\ \ 4f^0\ 6S^0$$

$$= (1S)^2\ (2S\ 2P)^8\ (3S\ 3P)^8\ (3d)^{10}\ (4S\ 4P)^8\ (4d)^{10}(4f)^0(5S\ 5P)^8\ 6S^0$$

$$S = (28 \times 1) + (18 \times 0.85) + (7 \times 0.35)$$

$$= 28 + 15.3 + 2.45$$

$$= 45.75$$

$$Z^* = Z - S = 58 - 45.75 = 12.25$$

مثال (8) **احسب Z^* التي يحس بها الكترون التكافؤ لِـ $_{24}Cr$**

$$_{24}Cr = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^1\ 3d^5$$

$$= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^5\ 4S^1$$

$$= (1S)^2(2S\ 2P)^8(3S\ 3P)^8\ (3d)^5\ (4S)^1$$

$$S = (10 \times 1) + (13 \times 0.85) + (0 \times 0.35)$$

$$= 10 + 11.05 + 0.00 = 21.05$$

$$Z^* = Z - S = 24 - 21.05 = 2.95$$

الخواص الدورية Periodic Properties

أولاً: أنصاف الأقطار (R) Radii

أ. أنصاف الأقطار الذرية Atomic R.

نصف القطر الذري (نق): هو المسافة المحصورة بين مركز النواة والغلاف الأخير (الخارجي) للذرة.

لعناصر الجدول الدوري فأن:

A. يقل نصف القطر لعناصر الدورة الواحدة بازدياد العدد الذري وذلك بسبب زيادة شحنة النواة المؤثرة Z^* بينما تبقى n ثابتة.

لعناصر الدورة الثانية $n = 2$ فإن :

$$_3Li > {}_4Be > {}_5B > {}_6C > {}_7N > {}_8O \ldots$$

أكبرهم نق أقلهم نق

يقل نق وتزداد Z^* و n ثابتة

ومما يلفت النظر حصول زيادة مفاجئة في نق الذري كلما بدأت دورة جديدة.

B. يزداد نق لعناصر الزمرة (المجموعة) الواحدة بزيادة العدد الذري بسبب زيادة n أي زيادة عدد الأغلفة الرئيسة بينما تزداد Z^* زيادة طفيفة.

لعناصر المجموعة IA فإن:

$$_3Li < {}_{11}Na < {}_{19}k < {}_{37}Rb < {}_{55}Cs$$

أقلهم نق أكبرهم نق

يزداد نق ويزداد n

ب. نصاف الأقطار التساهمية. Covalent R .

نصف القطر التساهمي: هو نصف المسافة بين نواتي ذرتين متشابهتين بينهما آصرة تساهمية أحادية. ويقاس بواسطة أشعة - X والطرائق الطيفية. وقد بينت الدراسات الآتي:

A. يبقى نق التساهمي ثابتاً لأصرة معينة في جميع المركبات.

مثلاً في جميع المركبات فأن طول الآصرة $C - C$ ثابت لذا فأن نق ثابت.

$$C - C \ , \quad C - C - C \ , \quad C - C - C - C$$

B. يقل نق التساهمي بزيادة عدد الأواصر بين ذرتين متشابهتين أي بزيادة رتبة الآصرة أو حسب نوع التهجين.

$$C \overset{\sigma}{—} C \ > \quad C \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} C \ > \quad C \underset{\pi}{\overset{\pi}{\equiv}} \sigma\, C$$

أقصرهم آصرة σ أطولهم آصرة σ

أقصرهم نق أطولهم نق

SP SP^2 SP^3

يقل طول الاصرة أي يقل نق التساهمي (σ)

$$N \overset{\sigma}{—} N \ > \ N \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} N \ > \ N \underset{\pi}{\overset{\pi}{\equiv}} \sigma N$$

أقصرهم آصرة σ أطولهم آصرة σ

أقصرهم نق أطولهم نق

والسبب في ذلك هو أن وجود الأواصر π يعني زيادة تداخل الاوربيتالات الذرية لكلتا الذرتين فيزداد اقتراب نواتي الذرتين من بعضهما فتقل المسافة بينهما فيقل نصف القطر.

يمكن حساب طول الآصرة التساهمية الأحادية بين ذرتي عنصرين $A - B$ بمعرفة نق كل منها حسب طريقة شوميكر – ستيفنسن شرط أن لا يكون فرق الكهروسلبية كبير بين الذرتين وكما في العلاقة الآتية:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0.09(EN_A - EN_B) \dots\dots\dots\dots (2)$$

حيث: r_{AB} طول الآصرة $A - B$ التساهمية

r_A نق الذرة A

r_B نق الذرة B

EN_A السالبية الكهربائية للذرة A

EN_B السالبية الكهربائية للذرة B

ج. أنصاف الأقطار الآيونية Ionic R.

طول الآصرة الآيونية: هي المسافة بين نواتي آيونين متماسين أحداهما موجب $(+)$ الشحنة صغير الحجم والآخر سالب $(-)$ الشحنة كبير الحجم

$$r_o = r_e^+ + r_a^- \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

حيث:

r_o طول الآصرة الآيونية

r_e^+ نق الأيون الموجب

r_a^- نق الأيون السالب

في هذا القانون يجب أن يكون أحد نق الأيونين معلوم والآخر مجهول و r_o يعيّن عملياً بواسطة أشعة X -.

طرائق حساب نصف القطر الآيوني Methods of Ionic Radius Calculate

1. طريقة براك Brac's method

تعتمد الفرق بين أنصاف أقطار الأيونات من خلال قياس طول الآصرة الأيونية r_o بواسطة أشعة - X.

مثال (9) Na^+Cl^- ، k^+Cl^-

$$r_o\ KCl = r_{k^+} + r_{Cl^-}$$
$$r_o\ NaCl = r_{Na^+} + r_{Cl^-} \quad \text{بالطرح}$$
$$r_o\ KCl - r_o\ NaCl = r_{k^+} - r_{Na^+}$$

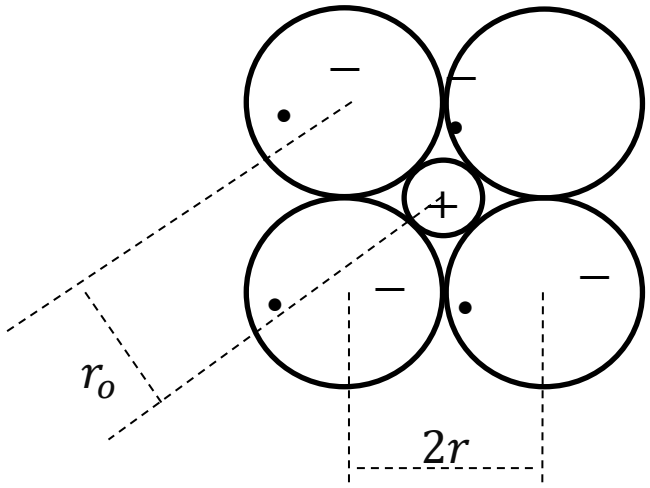
مثال (10) Li^+Cl^- ، Li^+F^-

$$r_o\ LiCl = r_{Li^+} + r_{Cl^-}$$
$$r_o\ LiF = r_{Li^+} + r_{F^-} \quad \text{بالطرح}$$
$$r_o\ LiCl - r_o\ LiF = r_{Cl^-} - r_{F^-}$$

2. طريقة لاندي Lande's Meth.

لقد قام العالم لاندي بدراسة هاليدات الليثيوم LiX حيث $X = F^-$، Cl^-، Br^-، I^- على اعتبار أن الأيون Li^+ هو أصغر الأيونات الموجبة لا يمنع تلامس (تماس) أيون X^- الكبيرة الحجم مع بعضها البعض، وبذلك يمكن اعتبار نصف المسافة بين نواتي أيوني مثل I^- تمثل أو تساوي نق أيون I^- . كما في الشكل الآتي الذي يوضح فكرة العالم لاندي:

حيث: – يمثل I^- , + يمثل Li^+



شكل (2-1) طريقة لاندي لحساب نق للمركب الأيوني Li^+I^-

$$r_o = r_{Li^+} + r_{I^-}$$
$$r_o LiI = r_{Li^+} + \frac{1}{2}(2r_{I^-})$$

تقاس بـتقنية x − ray — مجهول — تقاس بـتقنية x − ray

قواعد تغير نصف القطر الايوني: Changing Rules of Ionic Radius

1. يزداد نق الأيوني لعناصر الزمرة الواحدة بزيادة العدد الذري بسبب زيادة عدد الأغلفة الرئيسة (زيادة n) أي بزيادة الحجب .

$$_{55}Cs^{+} > {}_{37}Rb^{+} > {}_{19}K^{+} > {}_{11}Na^{+} > {}_{3}Li^{+}$$

2. يزداد نق الأيون السالب كلما ازدادت الشحنة السالبة لان اكتساب الإلكترونات يؤدي إلى حصول تنافر بين الإلكترون المكتسب وإلكترونات الغلاف الخارجي إضافة إلى زيادة الحجب.

$$O^{-2} > O^{-} > {}_{8}O$$

3. يقل نق الأيون الموجب كلما ازداد عدد التأكسد لان زيادة الشحنة الموجبة يسبب ازدياد Z^{*}

$$_{27}Co > Co^{+2} > Co^{+3}$$

4. في الأيونات (أو الذرات) ذات الترتيب الإلكتروني المتشابه (isoelectronic series) يقل نق كلما ازداد العدد الذري.

$$_{8}O^{-2} > {}_{9}F^{-} > {}_{10}Ne > {}_{11}Na^{+} > {}_{12}Mg^{+2}$$

لكل واحد منهم (أيون أو ذرة) الترتيب الإلكتروني نفسه $1^{2}2S^{2}2P^{6}$ لكن نق يقل بزيادة العدد الذري وذلك لان ثابت الحجب نفسهُ لجميع الأيونات والذرات لاحتوائها على العدد نفسه من الإلكترونات ويبقى المتغير هو Z فقط. فكلما يزداد Z تزداد Z^{*} فيقل نق حسب العلاقة $Z^{*} = Z - S$.

5. نق الأيون (+) اقل من نق ذرته بسبب زيادة Z^* .

$$_{28}Ni > Ni^{+2}$$

6. نق الأيون (−) اكبر من نق ذرتهِ بسبب زيادة الحجب S ونقصان Z^* وكذلك زيادة التنافر بين الإلكترون المكتسب وإلكترونات الغلاف الخارجي.

$$S^{-2} > {}_{16}S$$

ثانياً: طاقة (جهد) التأين Ionization Energy

يعرف انه اقل طاقة لازمة لنزع إلكترون من ذرة غازية متعادلة وهي في ادنى حالات الطاقة.

نزع (فقد) إلكترون واحد من غلاف التكافؤ يدعى طاقة التأين الأولى يرمز لها IE_1. وعند نزع إلكترون ثاني يدعى طاقة التأين الثانية IE_2 وهكذا ... الخ.

دائما إشارة IE موجبة لأنها طاقة مصروفة فهي ماصة للحرارة Endothermic

$$\underset{g}{M} \rightarrow \underset{g}{M^+} + 1e \ \dots\dots\dots\dots\dots\dots IE_1 = + \cdots ev$$

يقاس IE بوحدة : ev , kJ/ mol , kcal/mol

$$1\ ev = 23.069\ kcal/mol = 96.48\ kJ/mol$$

للذرة الواحدة فأن: $IE_1 < IE_2 < IE_3$ بسبب صعوبة إزالة إلكترون من أيون (+) فكلما يزداد عدد (+) تزداد IE.

تعتمد IE على عدة عوامل هي:

1. مقدار Z^*.
2. نق الذرة.
3. مدى نفاذية الإلكترون للسحابة الإلكترونية للإلكترونات الأخرى وهذه تعتمد على نوع الاوربيتال

$$S > P > d > f$$

أقلهم نفادية أكبرهم نفادية

قواعد تغير طاقة (جهد) التأين Changing Rules of IE

1. لعناصر الدورة الواحدة تزداد طاقة التأين IE بزيادة العدد الذري، باستثناء العناصر التي لها أغلفة خارجية مشبعة أو نصف مشبعة تكون IE لها اعلى من العنصر الذي يليه.

$$_3Li < {}_5B < {}_4Be < {}_6C < {}_8O < {}_7N < {}_9F < {}_{10}Ne$$

نصف مشبع مشبع

تزداد طاقة التأين بزيادة العدد الذري

تزداد طاقة التأين بزيادة العدد الذري وذلك بسبب انكماش الحجم الذري بزيادة العدد الذري لذلك تزداد Z^* بثبوت عدد الأغلفة الرئيسية (n ثابت).

أما سبب ازدياد IE للعنصر ذو الغلاف الخارجي النصف مشبع فيعزى إلى أن طاقة التنافر التي تحصل بين الإلكترون الإضافي وإلكترونات الغلاف الخارجي للعنصر النصف مشبع تؤدي إلى تقليل الاستقرارية مما يؤدي إلى تقليل IE للعنصر الذي يأتي بعد العنصر ذو الغلاف النصف مشبع.

$$_7N = 1S^2\ 2S^2\ 2P^3 \quad , \quad {}_8O = 1S^2\ 2S^2\ 2P^4$$

1	1	1

نصف مشبع (مستقر)

1↓	1	1

فوق النصف مشبع (اقل استقرار)

أما العنصر ذو الغلاف الخارجي المشبع فهو مستقر جداً بحيث أن طاقة التنافر الناتجة من ازدواج الإلكترونات هي اقل من الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترون من غلاف التكافؤ.

2. لعناصر الزمرة الواحدة تقل طاقة التأين بزيادة العدد الذري بسبب زيادة n فتقل Z^*

$$_3Li > {}_{11}Na > {}_{19}K > {}_{37}Rb > {}_{55}Cs$$

تقل طاقة التأين بزيادة العدد الذري

3. يحصل انخفاض كبير لـ IE للعنصر الذي يقع بداية كل دورة نتيجة الانتقال إلى عدد كم n أكبر.
4. اقل العناصر في قيمة IE هي زمرة العناصر القلوية (IA) لأنها تميل إلى فقدان إلكترون واحد للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل.

$$_{11}Na \xrightarrow{-1e} [Ne]^{10} + 1e$$

5. اكبر العناصر في قيمة IE هي زمرة الهالوجينات (VIIA) لأنها تميل إلى اكتساب إلكترون واحد للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل.

$$_9F + 1e \longrightarrow [Ne]^{10}$$

6. أقل العناصر IE في الجدول الدوري هو $_{55}Cs$ و أكبر العناصر IE في الجدول الدوري هو $_9F$

مثال (11) أحسب طاقة التأين IE_1 لذرة $_3Li$

$_3\mathrm{Li} = 1S^2\ 2S^1$

$_3\mathrm{Li}^+ = 1S^2\ 2S^0$

$S = (2 \times 0.85) + (0 \times 0.35)$

$= 1.70 + 0 = 1.7$

$Z^* = Z - S = 3 - 1.7 = 1.3$

$$IE_1 = 13.6 \times \frac{(Z^*)^2}{n^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

$$IE_1 = 13.6 \times \frac{(1.3^*)^2}{2^2}$$

$= 13.6 \times 0.4225$

$= 5.746$ ev.

ثالثاً: الألفة الإلكترونية EA Electron Affinity

هي الطاقة المتحررة عند اتحاد ذرة غازية متعادلة وهي في أدنى حالات الطاقة بإلكترون معطية أيون سالب غازي في أدنى حالات الطاقة.

$$\underset{g}{X} + 1e \longrightarrow \underset{g}{X^-} \dots\dots\dots EA = -\cdots$$

EA تمثل طاقة التفاعل لذلك تدعى طاقة الألفة الإلكترونية

أ. لعناصر الدورة الواحدة تزداد EA بازدياد العدد الذري بسبب زيادة Z^* فتزيد من جذب الإلكترونات

$$_9F > {}_8O > {}_7N > {}_6C > {}_5B > {}_4Be > {}_3Li$$

أكبرهم EA — أقلهم EA

EA تزداد بزيادة العدد الذري

ب. لعناصر الزمرة الواحدة تقل EA بزيادة العدد الذري بسبب نقصان Z^* بسبب زيادة عدد الأغلفة n.

$$_3Li > {}_{11}Na > {}_{19}K > {}_{37}Rb > {}_{55}Cs$$

أكبرهم EA — أقلهم EA

EA تقل بزيادة العدد الذري

ج. دائماً طاقة الألفة الأولى EA_1 سالبة الإشارة (باعث للحرارة) باستثناء العناصر النبيلة (VIIIA) والزمرة (IIA) بسبب تشبع غلافها.

أما EA_2، EA_3 فهي موجبة الإشارة (+) أي ماص للحرارة بسبب التنافر الذي يحصل بين الإلكترون المضاف والأيون السالب.

مثال (12)

$$\underset{\mathbf{g}}{\mathbf{_8O}} + \mathbf{e} \longrightarrow \underset{\mathbf{g}}{\mathbf{O^-}} \dots\dots\dots \mathbf{EA_1 = -142.3\ KJ/mol}$$

$$\underset{g}{O^-} + e \longrightarrow \underset{g}{O^{-2}} \dots\dots\dots EA_2 = +782\ KJ/mol$$

جمع المعادلتين نحصل على

$$_{8}\underset{g}{O} + 2e \longrightarrow \underset{g}{O^{-2}} \ldots EA = +639.7\ KJ/mol$$

د. أعلى قيمة لـ EA هي لعناصر الهالوجينات (الزمرة VIIA) لأنها تميل إلى التوزيع الإلكتروني للغازات النبيلة لذلك تكون Z^* عالية وحجومها صغيرة.

$$_{9}\underset{g}{F} + 1e \longrightarrow \underset{g}{F^{-}}$$

وأقل قيمة لـ EA هي للزمرة (IA).

هـ. تقل EA للعناصر التي تمتلك أغلفة مشبعة (الزمرة IIB زمرة$_{30}$Zn) والتي تمتلك أغلفة نصف مشبعة (الزمرة VA زمرة$_{7}$N) والزمرة (VIB زمرة$_{24}$Cr) بسبب حصول التنافر بين الإلكترون المضاف وإلكترونات الغلاف الخارجي مما يؤدي إلى توليد طاقة تدعى طاقة التنافر Repulsion Energy فتقل EA.

رابعاً: السالبية الكهربائية (الكهروسلبية) EN Electronegativity

وهي قدرة ذرة في جزيئة على جذب (سحب) إلكتروني الآصرة نحوها ويرمز لها بالرمز (EN). وتتغير لعناصر الجدول الدوري كالآتي:

أ. لعناصر لدورة الواحدة تزداد EN بزيادة العدد الذري بسبب زيادة Z^* التي تزيد من قابلية العنصر على جذب إلكتروني الآصرة التساهمية نحوه.

$$\underset{\text{أكبرهم EN}}{_{15}P} > {}_{14}Si > {}_{13}Al > {}_{12}Mg > \underset{\text{أقلهم EN}}{_{11}Na}$$

EN تقل بزيادة العدد الذري

ب. لعناصر الزمرة الواحدة تقل EN بزيادة العدد الذري بسبب زيادة الحجم الذري لزيادة عدد الكم n فتقل Z^* فتضعف قابليتها لسحب الإلكترونات.

$$_{9}F \quad > \; _{17}Cl > \; _{35}Br > \quad _{53}I$$

EN أكبرهم — EN أقلهم

EN تقل بزيادة العدد الذري

ج. عناصر الهالوجينات (VIIA) أكبر العناصر EN لأنها تميل لاكتساب إلكترون لإشباع غلافها الخارجي، بينما عناصر الزمرة (IA) لها أقل قيمة لـ EN لأنها تميل إلى فقدان إلكترون للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل.

$$NaCl \rightarrow \underset{[Ne]^{10}}{Na^+} + \underset{[Ar]^{18}}{Cl^-}$$

F له أعلى EN في الجدول الدوري و Cs له أقل EN في الجدول الدوري

إذا كان الفرق في EN كبير بين الذرتين في الجزيئة فإن الآصرة بينهما ذات صفة أيونية أما إذا كان الفرق قليل في EN بين الذرتين فتزداد الصفة التساهمية للآصرة.

طرائق حساب EN Methods of (EN) Calculate

1. طريقة موليكن Mullkiken Meth.

تعتمد فكرة موليكن لحساب EN على أنها لعنصر هي معدل طاقتين هما طاقة التأين (IE) وطاقة الألفة الإلكترونية (EA) للعنصر نفسه.

$$EN = \frac{1}{2}\,(IE + EA) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

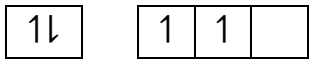
لا يفضل استخدام هذه الطريقة للأسباب الآتية:

أ. كل من IE وEA تخص العنصر في الحالة الذرية وليس ضمن جزيئة وهذا لا يتفق مع تعريف EN.

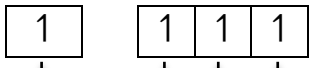
ب. قيم IE وEA للذرة في الحالة المستقرة يختلف عما هي عليه في الحالة المتهيجة حيث الاختلاف في الترتيب الإلكتروني.

مثال (13):

$_6C = \quad 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$



حالة مستقرة



حالة متهيجة

C^*

H H H H

C^* ذرة متهيجة بسبب تغير الترتيب الإلكتروني لـ $_6C$ عند تكوين جزيئة CH_4

ج. عدم توفر قيم EA إلّا لعدد محدود من العناصر.

د. اختلاف حالة التكافؤ للذرة من جزئية إلى أخرى مما يؤدي إلى اختلاف قيم EN للذرة من جزيئية إلى أخرى.

هـ. لا توجد طريقة مباشرة لحاسب EA.

2. طريقة باولنك **Pauling Meth.**

هذه الطريقة الأكثر تطبيقا لإيجاد EN لأنها تعتمد طاقة الأصرة التساهمية بين الذرتين المتحدتين B, A ويرمز لطاقة الأصرة بالرمز D_{AB} التي تكون اعلى من طاقة الأصرة المحسوبة على أساس المتوسط الحسابي أو المتوسط الهندسي للأواصر

$A-A$ و $B-B$ والذي يرمز لها D_{AA} و D_{BB}

$$A_2 + B_2 \longrightarrow 2A-B$$

فاذا استخدمنا المتوسط الحسابي فان طاقة الآصرة D_{A-B} يمكن حسابها من العلاقة الاتية.

$$D_{A-B} = \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B}) - \Delta AB \dots\dots\dots\dots\dots\dots . (6)$$

ΔAB تمثل طاقة الرزونانس الايوني التي تزداد كلما زاد الفرق في EN بين الذرتين B, A.

وبدراسة عدد كبير من الجزئيات ثنائية الذرة توصل العالم باولنك إلى انه يمكن حساب ΔAB من العلاقة الاتية:

$$EN_A - EN_B = 0.208\sqrt{\Delta AB} \dots\dots\dots\dots\dots (7)$$

حيث تمثل:

EN_A السالبية الكهربائية للذرة A.

EN_B السالبية الكهربائية للذرة B.

يجب ان نعلم ان معادلة المتوسط الحسابي هي:

$$D_{A-B} = \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B}) \dots\dots\dots\dots\dots (8)$$

أما معادلة المتوسط الهندسي هي:

$$D_{A-B} = \sqrt{(D_{A-A} \times D_{B-B})} \dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

وهناك علاقة تربط بين قيم EN للعناصر المقاسة بطريقة باولنك التي يرمز لها EN_P وتلك المقاسة بطريقتين موليكن يرمز لها EN_M

$$EN_P = 0.336(EN_M - 0.615) \dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

وحدة EN هي electron volt (ev) .

مثال (14): احسب طاقة الرزوناس (ΔHF) لجزيئة HF علماً طاقة الاصرة (D_{H-F}) عمليا تساوي 135 kcal/mol وان طاقات الاواصر هي:

$$D_{H-H} = 103 \text{ kcal/mol}, D_{F-F} = 33 \text{ kcal/mol}$$

الحل:

بطريقة المعدل (المتوسط) الحسابي:

$$D_{H-F} = \frac{1}{2}(D_{H-H} + D_{F-F}) + \Delta HF$$

exp.

$$135 = \frac{1}{2}(103 + 33) + \Delta HF$$

$$135 = 68 + \Delta HF$$

$$\Delta HF = 135 - 68 = 67 \text{ kcak/mol}$$

بطريقة المعدل (المتوسط) الهندسي:

$$D_{H-F} = \sqrt{D_{H-H} \times D_{F-F}} + \Delta HF$$

$$135 = \sqrt{103 \times 33} + \Delta HF$$

$$135 = 58.3 + \Delta HF$$

$$\Delta HF = 135 - 58.3 = 76.7 \text{ kcal / mol}$$

تمرين: احسب $\Delta Cl - F$ مرة بطريقة المتوسط الحسابي ومرة اخرى بطريقة المتوسط الهندسي علما ان D_{Cl-F} عملياً $= 59.5$ kcal/mol وان طاقات الأواصر هي:

جميع المعلومات بوحدة kcal / mol $D_{Cl-Cl} = 57.3$, $D_{F-F} = 33.0$

الفصل الثالث

المركبات الايونية

Ionic Compounds

المركب الايوني: Ionic Compound

هو مركب ناتج من اتحاد فلز فعال جداً مع لافلز فعال جداً حيث يفقد الفلز الكترونا او اكثر مولداً أيوناً موجباً ويكتسب اللافلز الكتروناً أو أكثر مكوناً ايوناً سالباً. يرتبط الايون الموجب والايون السالب بآصرة أيونية. أو هو المركب الناتج من ارتباط عنصرين مع بعضها بآصرة أيونية، أحد هذين العنصرين ذو كهروسلبية عالية (EN)وألفة الكترونية عالية (EA) وجهد تأين عالٍ (IE) والآخر بالعكس تماماً.

شروط تكوين المركب الايوني (MX)

Condition of ionic compound formation

يجب توفر الشرطين الآتيين لكي يتكون المركب الأيوني:

1. لا بد ان يكون لاحد العنصرين القابلية على فقدان الكترون او الكترونين (ونادراً 3 الكترونات) دون ان تحتاج هذه العملية الى طاقة كبيرة اي يكون للعنصر طاقة (جهد) تأين واطئة.
2. لا بد ان يكون للعنصر الاخر القابلية على اكتساب الكترون او الكترونين (ومن المستبعد اكتساب 3 الكترونات) دون أن تحتاج هذه العملية الى طاقة عالية اي يمتلك هذا العنصر الفه الكترونية عالية.

EAعالية ⟵ MX ⟶ IE واطئة

لذا تقتصر المركبات الايونية على اتحاد فلزات الزمرة IA (الفلزات القلوية) والزمرة IIA (فلزات الاتربة القلوية) وبعض فلزات الزمرة IIIA وبعض الفلزات الانتقالية بحالة التأكسد الواطئة مع عناصر المجموعات VIIA , VIA وكذلك مع عنصر النتروجين من الزمرة VA.

خواص المركبات الايونية Ionic compounds properties

1. ليست موصلة جيدة للكهربائية في الحالة الصلبة وتزداد قابلية ايصالها للكهربائية عندما تتحول الى منصهر او غاز والسبب في ذلك يعود الى حرية حركة الايونات (+) والايونات (-) في المنصهر ومن ثم زيادة حرية حركة الالكترونات.

اما في الحالة الصلبة فيكون ارتباط الايونات وثيقاً بالشبكية البلورية فتكون مقيدة مما يجعل المادة الايونية الصلبة غير موصلة للكهربائية.

2. لها درجات انصهار وغليان عالية بسبب الارتباط القوي الوثيق بين الايونات في الحالة الصلبة حيث ان كل ايون (+) محاط بعدد من الايونات (-) وبالعكس وهذا يدعى عدد التناسق Coordination Number.
3. تذوب في المذيبات القطبية التي لها ثابت عزل كهربائي عالي dielectric constant ويمكن توضيح ذلك بالعلاقة الاتية.

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi\varepsilon\, r} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1)$$

E طاقة التجاذب بين الايونين q^+q^-

r المسافة بين الايونين

q^+ شحنة الايون الموجب

q^- شحنة الايون السالب.

ε ثابت العزل الكهربائي للوسط (المذيب) الذي يفصل بين الايونين.

- كلما تزداد قيمة ε تزداد قطبية المذيب وتزداد قابلية اذابة المركب الايوني.
- التناسب عكسي بين E و ε فكلما ازدادت قيمة ε قلت قوى التجاذب E بين الايونين فتزداد الاذابة.
- يجب ان نعلم ان المركبات الايونية هي مركبات قطبية لذلك فهي تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء ولا تذوب في المذيبات غير القطبية مثل البنزين.

طاقة الشبكية البلورية Crystal Lattice Energy

هي الطاقة المتحررة عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة ومول واحد من الايونات السالبة بشكل هندسي خاص يدعى الشبكية البلورية لتكوين مول واحد من المركب الايوني الصلب MX.

$$M^+ + X^- \longrightarrow MX$$

g g s

يمكن حساب طاقة الشبكية كالاتي:

1. طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي تمثلها العلاقة الأتية:

$$E_{att} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

يمثل: E_{att} طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي بين الايونين Z^+ و Z^-

Z^+ شحنة الايون الموجب.

Z^- شحنة الايون السالب اي مقدار سالب لذلك تكون E_{att} ذات قيمة سالبة.

ε_0 ثابت العزل الكهربائي في الفراغ يساوي

$8.854 \times 10^{-12}\ C^2/m.J$ كولوم^2 \ متر. جول

e شحنة الالكترون = كولوم $1.6021 \times 10^{-19}\ Colonb$

2. E_{att} ضمن الشبكية البلورية هي محصلة القوى المؤثرة على المزدوج الايوني اي يضاف الترتيب الهندسي الذي يمثلهُ ثابت ماديلونك M إلى علاقة (2). ويمكن تمثيل ذلك بالعلاقة الأتية.

$$E_{att} = \frac{MZ^+ Z^- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

M يدعى ثابت ماديلونك ويعتمد على بنية البلورة ولا يعتمد على حجم وشحنة الايونين ويساوي 1.74756

ويلاحظ من العلاقتين السابقتين (2) و (3) ان E_{att} تتناسب عكسيا مع المسافة بين الايونين r. فعندما تكون r كبيرة فان قوى التنافر تكون قليلة فتهمل، وعند اقتراب الايونين من بعضهما تكون قوى التنافر بين الكترونات الايونين مهمة وتصبح موجبة (+) وعندها تكون الطاقة الكلية U_r (هي دالة للمقدار r) مساوية الى حاصل مجموع طاقة التجاذب E_{att} وطاقة التنافر E_{rep}:

$$U_r = E_{att} + E_{rep} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

3. اقترح بورن Born العلاقة الأتية لإيجاد طاقة التنافر E_{rep}

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

يمثل:

B معامل التنافر repulsion parameter وهو قيمة ثابتة.

n ثابت يعتمد على طبيعة الايونات ويدعى ثابت بورن Born Constant

r المسافة بين الايونين

- تحسب قيمة n للأيونات التي يطابق ترتيبها الالكتروني الترتيب الالكتروني للغاز النبيل وكما في الجدول (3-1):

الجدول (3-1): العلاقة بين ثابت بورن (n) والترتيب الالكتروني للايون المشابه للغاز النبيل.

n	الترتيب الالكتروني للأيون المشابه لغاز نبيل
5	$_2He$
7	$_{10}Ne$
9	$_{18}Ar$
10	$_{36}Kr$
12	$_{54}Xe$

لذلك يمكن حساب الطاقة الكلية (U_r) للمركب الايوني بتعويض معادلة (3) ومعادلة (5) في معادلة (4) ولمول واحد من عدد افوكادرو N

$$U_r = \frac{NMZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

N يمثل عدد أفوكادرو ويساوي 6.023×10^{23}

عند الاتزان فأن $r = r_o$ ، $U_r = U_{r_o}$

تمثل U_{r_o} طاقة الشبكية البلورية وللسهولة يرمز لها U_o. وعندما $\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_o} = 0$ يكون:

$$\therefore 0 = \frac{-\mathrm{NMZ^{+}Z^{-}e^{2}}}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}_o^2} - \frac{\mathrm{nNB}}{\mathrm{r}_o^{n+1}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7)$$

من معادلة رقم (7) فأن قيمة B تكون كالآتي:

$$\mathrm{B} = \frac{-\mathrm{NMZ^{+}Z^{-}e^{2}r}_o^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{n}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (8)$$

نعوض معادلة رقم (8) في معادلة رقم (6) نحصل على معادلة رقم (9)

$$\mathrm{U}_o = \frac{\mathrm{NMZ^{+}Z^{-}e^{2}}}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}_o}\left(1 - \frac{1}{\mathrm{n}}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

- **معادلة بورن – لاندي** **Born – Lande Equation**

عند حصول الاتزان بين قوى التجاذب وقوى التنافر تحصل حالة الاستقرار اي تكون البلورة في حالة استقرار عندئذ تكون طاقة الشبكية متمثلة بـ $\mathrm{U_o}$ للمركب الايوني والمسافة بين الايونين $\mathrm{r_o}$ هي المسافة عند الاتزان.

$$\mathrm{U_o} = \frac{\mathrm{NMZ^{+}Z^{-}e^{2}}}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}_o}\left(1 - \frac{1}{\mathrm{n}}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

معادلة (9) هي معادلة بورن – لاندي لطاقة الشبكية البلورية لمركب ايوني. يتم حساب M و$\mathrm{r_o}$ بسهولة من دراسات حيود الاشعة السينية X – ray البلورة. اما قيم n فيجب حفظها من الجدول السابق.

مثال (1) أحسب طاقة الشبكية البلورية لـ $\mathbf{Na^{+}Cl^{-}}$ علماً ان

$$\mathbf{r_o = 281\ pm, M = 1.74756}$$

الحل:

$$\mathrm{r}_o = 281 \times 10^{-12}\mathrm{m}$$

$$_{11}\mathrm{Na^{+}} = \mathrm{IS^2\ 2S^2\ 2P^6} = {}_{10}\mathrm{Ne} \quad \therefore \mathrm{n} = 7$$

$$_{17}\mathrm{Cl^{-}} = \mathrm{IS^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6} = {}_{18}\mathrm{Ar} \quad \therefore \mathrm{n} = 9$$

$$\mathrm{n} = \frac{7+9}{2} = 8$$

$$\mathrm{U_o} = \frac{\mathrm{NMZ^{+}Z^{-}e^{2}}}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}_o}\left(1 - \frac{1}{\mathrm{n}}\right)$$

$$= \frac{6.023 \times 10^{23} \times 1.74756 \times (+1)(-1)(1.6021 \times 10^{-19})^2}{4 \times 3.14 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 281 \times 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$= 756480 \text{ J / mol}$$

$$= -756.48 \text{ KJ / mol}$$

كما يمكن حساب طاقة الشبكية لأي مركب ايوني من دورة بورن – هابر.

دورة بورن – هابر Born – Haber Cycle

تعتمد دورة بورن – هابر على قانون هيس Hess's law الذي يدعى قانون الجمع الحراري الذي ينص على أن:

(الحرارة المكتسبة او المتحررة في تفاعل كيميائي هي كمية ثابتة ولا تعتمد على عدد وطبيعة المراحل التي يتم سلوكها للوصول الى ناتج التفاعل).

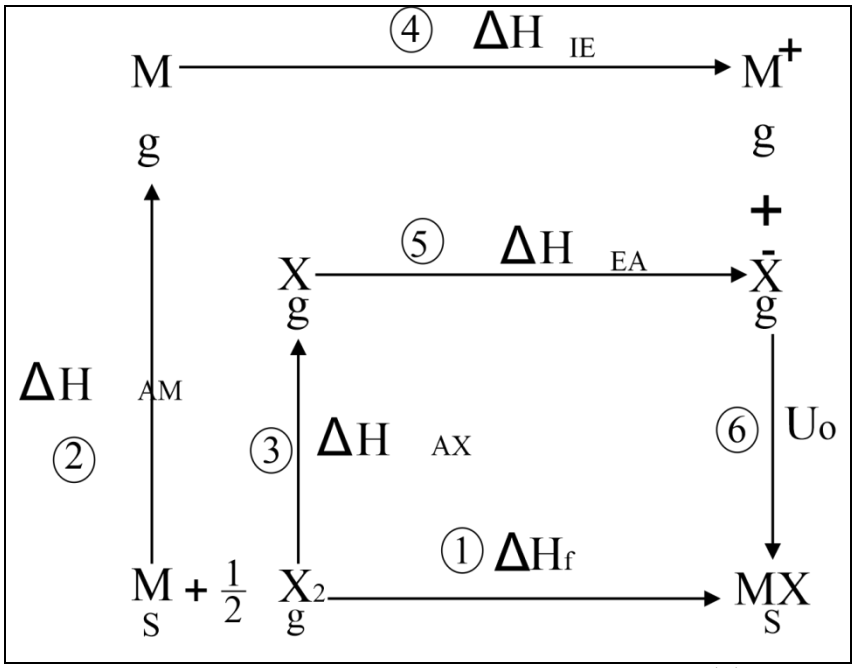
طبق هذا القانون من قبل العالمين بورن Born وهابرHaber في قياس انثالبي التكوين المولي القياسي ΔH_f° الذي يعرف بالصورة الاتية:

(هو مقدار الانثالبية التي يصاحب تكوين مول واحد من المركب الايوني من تفاعل عناصره في ظروف قياسية).

المخطط (3-1) يمثل دورة بورن – هابر لتكوين مركب ايوني مثل هاليد قلوي MX الصلب من تفاعل عناصره وهما الفلز الصلب M والهالوجين X_2 الغاز.

$$\mathbf{M} + \frac{1}{2} X_2 \longrightarrow MX$$

s g s



المخطط (3-1) دورة بورن – هابر لتكوين الهاليد القلوي MX

من المخطط (3-1) يمكن وصف دورة بورن – هابر لتكوين المركب الايوني (الهاليد القلوي MX الصلب) بالخطوات الاتية:

1. انثالي التكوين ΔH_f الذي يمثل اتحاد M الصلب مع $\frac{1}{2}X_2$ الغاز لتكوين MX الصلب وقيمة ΔH_f سالبة.
2. انثالبي التذرية للفلز مقدار موجب ΔH_{AM} الذي يمثل تحويل الفلز M الصلب S الى غاز g اي تمثل انثالي تسامي.
3. انثالبي التذرية للعنصر اللافلزي ΔH_{AX} وهو مقدار موجب الذي يحول الجزئية $\frac{1}{2}X_2$ غاز الى ذرة X غاز.
4. انثالبي تآين الفلز (طاقة تأين) ΔH_{IE} وهو مقدار موجب الذي يمثل تحويل الفلز M الغاز الى ايون M^+ غاز.
5. إنثالبي الالفة الالكترونية ΔH_{EA} وهو مقدار سالب يمثل تحويل الذرة X الغاز الى أيون سالب X^- غاز .
6. أنثالبي الشبكية U_o وهو مقدار سالب الذي يمثل اتحاد M^+ الغاز مع X^- الغاز لتكوين المركب الايوني MX الصلب.

القيمة (+) تعمل ضد تكوين المركب الايوني MX الصلب والقيمة (-) تساعد على تكوين المركب الايوني MX الصلب.

- كلما ازداد قيمة ΔH_f السالبة ازدادت استقراريه المركب MX.
- اذا كانت ΔH_f موجبة فان المركب لا يتكون .
- واستناداً الى قانون هيس نجد أن:

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U_o \dots\dots (10)$$

استقطاب المركبات الايونية Polarization of Ionic Compound

الاستقطاب: هو ظهور الصفة التساهمية في الاصرة الايونية.

لقد درس العالم فايانز Fajans الاستقطاب الذي يحدث للايون السالب (-) الذي ينتج عن التجاذب بين السحابة الالكترونية له مع مجال الايون الموجب (+) فضلاً عن التنافر الحاصل بين الايون الموجب (+) ونواة الايون السالب (-).

وقد يحدث استقطاب مماثل للايون الموجب (+) عندما يكون الايون السالب (-) كبير الحجم، فيحدث الاستقطاب نتيجة تداخل السحابة الالكترونية لكلا الايونين مع بعضها وبزيادة هذا التداخل تزداد الصفة التساهمية للأصرة بينهما.

واذا احتوى المركب الايوني M^+X^- على ايون موجب M^+ صغير الحجم وايون سالب X^- كبير الحجم فأن M^+ يستقطب الكثافة الالكترونية على طول محور الجزئية وبذلك تزداد الصفة التساهمية للأصرة. فكلما يزداد الاستقطاب تزداد الصفة التساهمية للأصرة وتقل الصفة الايونية (القطبية) للآصرة.

قواعد فايانز في الاستقطاب Fajans Rules in Polarization

لقد وضع العالم فايانز مجموعة من القواعد لعملية أستقطاب الايون السالب (-) بفعل الايون الموجب (+).

قاعدة (1) يزداد الاستقطاب كلما ازدادت نسبة الشحنة الى نصف القطر اي بنقصان حجم الايون وبذلك تزداد الصفة التساهمية للآصرة.

Cl^- هو الايون السالب مع كل من الأيونات الموجبة الآتية:

$$Li^+ \quad > \quad Na^+ \quad > \quad K^+$$

اقلهم حجما — اكبرهم حجما

اقلهم استقطاب اكبرهم استقطاب

كما يزداد الاستقطاب كلما ازدادت الشحنة الموجبة ونقصان حجم الايون الموجب

Cl^- هو الايون السالب مع كل من الأيونات الموجبة الآتية:

$Al^{+3} > Mg^{+2} > Na^+$

أكبرهم شحنة موجبة		اقلهم شحنة موجبة
اقلهم حجما		اكبرهم حجما
اكبرهم استقطاب		اقلهم استقطاب

قاعدة (2) يزداد الاستقطاب بزيادة حجم الايون السالب (-) وشحنته الكبيرة.

ان زيادة حجم الايون السالب (-) وشحنتهِ السالبة يؤديان الى تقليل شحنة النواة المؤثرة Z^* على السحابة الالكترونية للأيون السالب (-) مما يؤدي الى زيادة مرونته والى تشوه السحابة الالكترونية لهُ وتزداد قدرته على الاستقطاب ولذلك نتوقع استقطاب عالٍ للأيونات السالبة الكبيرة الحجم مثل Te^{-2}, S^{-2}, I^- وللأيونات السالبة عالية الشحنة مثل P^{-4}, As^{-3} كما عند تكون اواصر تساهمية مع ايون موجب مثل Ca^{+2}.

Ca^+ هو الايون الموجب مع كل من الايونات السالبة الآتية:

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

اقلهم حجماً — أكبرهم حجماً

اقلهم استقطاب — أكبرهم استقطاب

قاعدة (3) يزداد الاستقطاب عندما لا يمتلك الايون الموجب (+) ترتيب الكتروني للغاز النبيل.

A. Cu^+, Ag^+, Au^+ لا تمتلك ترتيب الغاز النبيل

B. Na^+, K^+, Rb^+ تمتلك ترتيب الغاز النبيل

استقطاب ايونات A < استقطاب ايونات B

لذلك تكون الصفة التساهمية لهاليدات ايونات A اكثر مما هي لهاليدات ايونات B وأن درجات انصهار هاليدات ايونات A اقل من درجات انصهار هاليدات أيونات B وكذلك تقل قابلية الذوبان في الماء بزيادة الاستقطاب.

قابلية ذوبان هاليدات A < قابلية ذوبان هاليدات B

والسبب في زيادة استقطاب ايونات A ان لها الكترونات في الغلاف d الذي لهُ حجب اقل من الكترونات الغلافين S وP لمجموعة ايونات B.

العلاقة بين الاستقطاب ودرجة الانصهار

Relationship between polarization and melting point

العلاقة بين الاستقطاب ودرجة الانصهار علاقة عكسية فكلما ازداد الاستقطاب قلت درجة انصهار المركب MX

أ. حسب قاعدة (1) فأن:

$Li^{+}Cl$ > $Na^{+}Cl$ > $K^{+}Cl$

اقلهم حجما		اكبرهم حجما
اكبرهم استقطاب		اقلهم استقطاب
اقلهم درجة انصهار		اكبرهم درجة انصهار

$Al^{+3}Cl_3$ > $Mg^{+2}Cl_2$ > $Na^{+}Cl$

أكبرهم شحنة موجبة		اقلهم شحنة موجبة
اقلهم حجما		اكبرهم حجماً
اكبرهم استقطاب		اقلهم استقطاب
اقلهم درجة انصهار		اكبرهم درجة انصهار

ب. حسب قاعدة (2) فأن:

CaI_2 > $CaBr_2$ > $CaCl_2$ > CaF_2

أكبرهم حجماً			اقلهم حجماً
أكبرهم استقطاب			اقلهم استقطاب
اقلهم درجة انصهار			اكبرهم درجة انصهار

يمكن القول أنه كلما ازداد الاستقطاب ازدادت الصفة التساهمية وقلت الصفة الايونية وقلت درجة الانصهار.

القطبية Polarity

هي ظهور الصفة الايونية في الآصرة التساهمية وتحصل بين ذرتين احداهما لها كهروسلبية عالية والاخرى لها كهروسلبية واطئة.

تقاس صفة قطبية الاصرة التساهمية بوساطة عزم ثنائي القطب يرمز له μ (ميو)

$$\mu = q \times r \dots\dots\dots\dots\dots (11)$$

تمثل: q الشحنة

r المسافة بين الذرتين

فكلما ازداد الفرق في الكهروسلبية بين الذرتين ازدادت قيمة μ وبذلك تزداد صفة قطبية الاصرة بينهما. ويمكن القول انه كلما ازداد الاستقطاب قلت صفة قطبية الاصرة.

مثال (2): رتب المركبات الناتجة من اتحاد H^+ مع الهاليدات F^-, Cl^-, Br^-, I^- من حيث قطبيتها وذوبانها في الماء؟

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

اقلهم كهروسلبية	اكبرهم كهروسلبية
اكبرهم استقطاب	اقلهم استقطاب
اقلهم قطبية	اكبرهم قطبية

كما عند اتحاد الايونات السالبة هذه مع H^+

$$HF > HCl > HBr > HI$$

اقلهم قطبية	اكبرهم قطبية

فكلما تزداد القطبية تزداد قابلية الذوبان في الماء.

$$HF > HCl > HBr > HI$$

اقلهم ذوبان في الماء	أكثرهم ذوبان في الماء

مثال (3) H_2O اكثر قطبية من NH_3 وذلك لان الفرق في الكهروسلبية بين H و O في جزيئة الماء H_2O اكبر مما هو بين H و N في جزئية الامونيا NH_3 فضلاً عن وجود سحابة الكترونية على ذرة Ö: اكبر مما هي عليه على ذرة N:

مثال (4) رتب المركبات HF , H_2O , $_3$ حسب الصفة القطبية.

NH_3 > H_2O > HF

اقلهم فرق في		أكبرهم فرق في
الكهروسلبية N-H		الكهروسلبية F-H
اقلهم قطبية		أكبرهم قطبية

تمرين (1) رتب المركبات الاتية حسب ازدياد درجة انصهارها مع ذكر السبب ؟

$_{38}SrCl_2$, $_4BeCl_2$, $_{56}BaCl_2$, $_{12}MgCl_2$

تمرين (2) رتب المركبات الاتية حسب ازدياد درجة انصهارها مع ذكر السبب ؟

$_{47}AgCl$, $_{29}CuCl$, $_{79}AuCl$

قابلية ذوبان المركبات الايونية Solubility of ionic compounds

يتطلب ذوبان مركب ايوني في مذيب معين عملية تحطيم الشبكية البلورية لتكوين الفصائل (الايونات) الذائبة. أن مصدر الطاقة اللازمة لتحطيم الشبكية البلورية هو الطاقة الناتجة من عملية التذوب Solvation. والتغير في الانثالبي ΔH المصاحبة لعملية الاذابة تدعى انثالبي الذوبان القياسية يرمز لها ΔH_s° وتعرّف على انها:

الانثالبي المصاحب لذوبان مول واحد من المركب الايوني في لتر واحد من المذيب عند ظروف قياسية.

تعتمد ΔH_s° على نوعين من الانثالبي هما:

1. طاقة الشبكية U_o وهي الانثالبي اللازم لكسر الشبكية البلورية للمركب الصلب MX وتحويله الى ايونات في الحالة الغازية (g). وتكون U_o موجبة القيمة لأنها طاقة مصروفة

$$MX \xrightarrow{U_o} M^+ + X^-$$
$$s \qquad g \qquad g$$

2. انثالبي التمذوب ΔH_{sol}° وهي الطاقة الناتجة (سالبة القيمة) عن تفرق وتمذوب الايونات الموجبة M^+ والايونات السالبة X^- باستخدام مذيب قطبي Polar solvent ذو ثابت عزل كهربائي عالٍ، بحيث ان كل أيون موجب واحد M^+ يُحاط بعدد من جزيئات المذيب، كذلك يُحاط كل أيون سالب واحد X^- بعدد من جزئيات المذيب أيضاً.

$$M^+ \quad + \quad X^- \xrightarrow{solvent} \quad M^+ \quad + \quad X^-$$
$$g \qquad g \qquad\qquad \textbf{solvolysis} \quad \textbf{solvolysis}$$

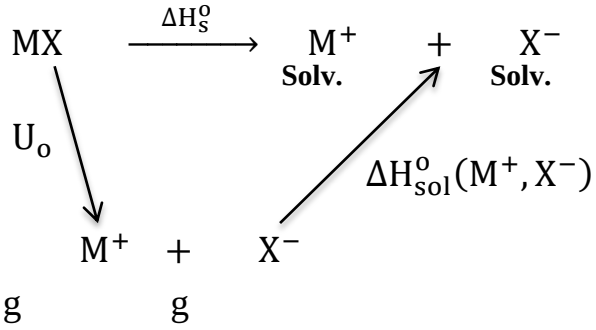
وان كل ايون يكون له ΔH_{sol}° بالشكل الاتي:

$$\Delta H_{sol}^\circ(X^-)\,,\Delta H_{sol}^\circ\,(M^+)$$

لذلك يمكن ايجادΔH_s^o (قيمة + أو -) من العلاقة الاتية:

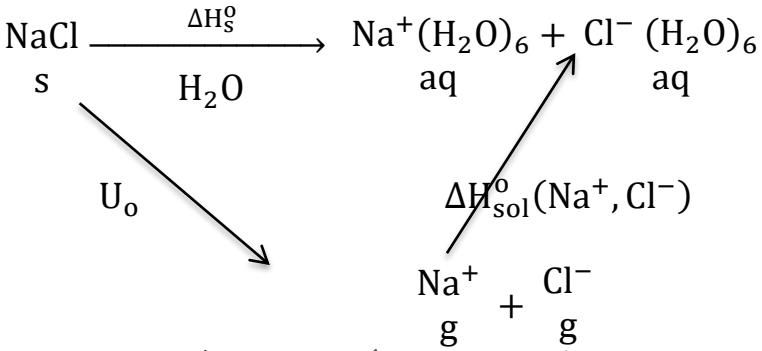
$$\Delta H_s^o = U_o + \Delta H_{sol}^o(M^+) + \Delta H_{sol}^o(X^-) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$
موجبة او سالبة موجبة سالبة سالبة

يمكن تمثيل عملية ذوبان المركب الايوني MX بدورة الانثالبي كما في المخطط (3-2):



مخطط (3-2) ذوبان المركب الأيوني MX الصلب في مذيب قطبي

مثال (5) ذوبان NaCl في الماء. كما في المخطط (3-3)



مخطط (3-3) ذوبان المركب الأيوني NaCl في الماء

من المخطط نلاحظ أن Na^+ واحد فقط يحاط بـ 6 جزئيات H_2O كذلك Cl^- واحد فقط يحاط بـ 6 جزئيات H_2O

توجد عدة عوامل تعتمد عليها ذوبان المركبات الايونية وهي:

1. تذوب المركبات الايونية في المذيبات القطبية كما في ذوبانها في الماء.
2. تزداد قابلية ذوبان المركب الايوني كلما قل الاستقطاب اي كلما قلت الصفة التساهمية للآصرة.

$$AgF > AgCl > AgBr > AgI$$

اقلهم استقطاب
اقلهم تساهمية
اكبرهم ذوبان في الماء

أكبرهم استقطاب
اكبرهم تساهمية
اقلهم ذوبان في الماء

نلاحظ ان المركبين AgI وAgBr لهما اعلى صفة تساهمية بسبب الاستقطاب العالي الذي يسلطهُ Ag^+ على كل من I^- وBr^- الذي هو اعلى من الاستقطاب الذي يسببه Ag^+ على جزيئات H_2O لذلك تقل ذوبانية كل من المركبين في الماء.

3. الاملاح التي تحمل ايوناتها شحنة مقدارها (1+ أو 1-) مثل $Na^{+}Cl^{-}$ اكثر ذوبان من الاملاح التي تحمل ايوناتها (2+ أو 2-).

$Na^{+}Cl^{-}$, $Zn^{+2}S^{-2}$

ذائب في الماء غير ذائب في الماء

والسبب في ذلك يرجع الى ان الأيون ذو الشحنة (2+) لهُ استقطاب اعلى من الايون (1+) كما ان طاقة تأين (2+) اعلى مما هي عليه لـ (1+).

يجب ان نعلم ان المركبات الايونية لا تذوب في المذيبات غير القطبية لان طاقة الاصرة من نوع (ion-ion) في الحالة الصلبة للمركب الايوني اعلى بكثير من طاقة الآصرة (ion – dipole) للمذيب اي تكون قيمة ثابت العزل الكهربائي للمذيب واطئة جداً او معدومة. لذلك فأن المركبات القطبية تذوب في المذيبات القطبية والمركبات غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية. وعلى هذا الاساس فأن H_2O مذيب قطبي (الاواصر بين جزئياته هيدروجينية) بينما CCl_4 مذيب غير قطبي (القوى بين جزيئاته هي قوى فاندرفالز) لذلك لا يمتزجان ابدا (لا تحصل اذابة).

اعداد التناسق Coordination Numbers

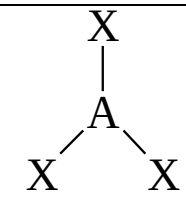
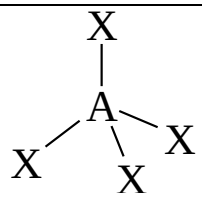
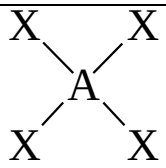
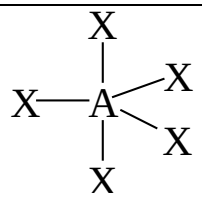
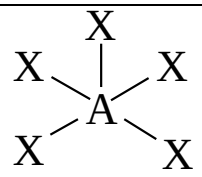
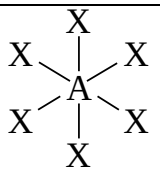
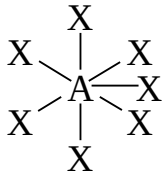
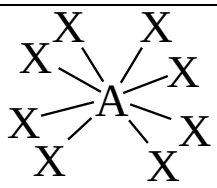
هو الحد الاقصى لعدد الايونات المحيطة بالأيون المركزي مثل عدد الايونات السالبة المحيطة بأيون موجب.

في المركبات الايونية الصلبة يرتبط كل ايون بقوى تجاذب كهروستاتيكية مع عدد من الايونات المخالفة له بالشحنة وتترتب هذه الايونات حول الايون المخالف لها بالشحنة بترتيب هندسي يدعى عدد التناسق coordination number.

- ان عدد الايونات (رمزها X) التي تحيط بالأيون المركزي (رمزه A) يحددها حجم الايون المركزي A بحيث تتلامس جميع ايونات X مع الايون المركزي A. حيثُ يكون التناسب طردي بين نصف قطر A وعدد ايونات X المحيطة به. وباعتماد عدد التناسق يمكن تحديد الشكل الهندسي للمركب الايوني وكما في الجدول (3-2):

الجدول (3-2) أعداد تناسق الجزئيات حسب شكلها الهندسي.

عدد التناسق	الجزئية	شكلها الهندسي	الرسم
2	AX_2	مستقيم linear	X—A—X

	trigonal مثلث	AX_3	3
	هرم رباعي الاوجه tetrahedral	AX_4	4
	مربع مستوٍ square planer		
	ثنائي الهرم المثلثي trigonal bipyramidal	AX_5	5
	هرم مربعي square pyramid		
	ثماني السطوح octahedral	AX_6	6
	ثنائي الهرم المخمسي Pentagonal bipyramidal	AX_7	7
	مكعب Cubic	AX_8	8

مما سبق يمكن تصور بُنية البلورة الايونية (المركب الايوني) التي تعتبر ايوناتها الموجبة (+) والسالبة (-) كروية ومحددة الحجم بالشكل الاتي:

1. رص محكم (تماس) للأيونات السالبة (-) الكبيرة الحجم بينما تمثل الايونات الموجبة (+)الصغيرة الحجم الفجوات بين الايونات السالبة (-).
2. يتحدد العدد التناسقي للأيون الموجب (+) بمقدار النسبة بين نصف قطر الأيون الموجب إلى نصف قطر الأيون السالب (-) كالاتي:

العدد التناسقي للأيون الموجب (+) $= \frac{r^+}{r^-}$ ..... (13)

كذلك فان: العدد التناسقي للأيون السالب (-) $= \frac{r^-}{r^+}$ ..... (14)

والجدول (3-3) يتضمن هذه النسب:

جدول (3-3) العلاقة بين العدد التناسقي للأيون الموجب ونسبة نصف قطر الأيون الموجب إلى نصف قطر الأيون السالب أو بالعكس

الشكل	العدد التناسقي للأيون الموجب	النسبة $\frac{r^+}{r^-}$	النسبة $\frac{r^-}{r^+}$
مثلث	3	0.225—0.155	4.44—6.45
رباعي الاوجه	4	0.225—0.414	2.41—4.44
ثماني السطوح	6	0.414—0.730	1.37—2.41
مكعب	8	0.730—1.000	0.00—1.37

امثله لحساب عدد التناسق: **Examples**

مثال (6) لكلوريد الصوديوم $NaCl$ احسب عدد تناسق كل من Na^+ و Cl^- علماً أن:

$$r_{Na^+} = 0.95\ A° \quad r_{Cl^-} = 1.82\ A°$$

الحل:

عدد تناسق $Na^+ = \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0.95}{1.82} = 0.521$

وعند مقارنة العدد 0.521 مع الأعداد في الجدول (3-3) نجد انه يقع ضمن عدد التناسق 6

∴عدد تناسق $Na^+ = 6$

∴الشكل الهندسي هو ثماني السطوح. لذلك فان عدد تناسق Cl^- يساوي 6 ايضاً لان نسبة الشحنات $\frac{+1}{-1} = 1:1$

عندما تكون نسبة الشحنات في المركب الايوني $\frac{+1}{-1}$ أو $\frac{+2}{-2}$

فان عدد تناسق الايون الموجب = عدد تناسق الايون السالب.

مثال (7) كبريتيد الخارصين ZnS اذا علمت ان

$$\mathbf{r_{S^{-2}} = 1840\ pm,\quad r_{Zn^{+2}} = 740\ pm}$$

جد عدد تناسق كل من Zn^{+2} و S^{-2}

الحل:

عدد تناسق $Zn^{+2} = \frac{r_{Zn^{+2}}}{r_{S^{-2}}} = \frac{740}{1840} = 0.402$

وعند مقارنة العدد 0.402 مع الأعداد في الجدول (3-3) نجد أنه يقع ضمن عدد التناسق (4)

∴ عدد تناسق $Zn^{+2} = 4$

∵ النسبة $\frac{+2}{-2} = 1:1$

∴ عدد تناسق $S^{-2} = 4$ أيضا.

أما في المركبات الايونية التي تحتوي اعداد غير متساوية من الايون (+) والايون (-) مثل SrF_2 وLi_2O نطبق القاعدتين الآتيين:

1. اذا كان عدد الايونات السالبة (-) يساوي ضعف عدد الايونات الموجبة (+) نجد عدد تناسق الايون (+) أولاً ثم نجد عدد تناسق الأيون (-) بتطبيق العلاقة الآتية.

$$\text{عدد تناسق الايون (-)} = \frac{\text{عدد تناسق الايون (+)}}{2} \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

2. اذا كان عدد الايونات الموجبة (+) يساوي ضعف عدد الايونات السالبة (-) نجد عدد تناسق الايون (-)أولاً ثم نجد عدد تناسق الأيون (+) بتطبيق العلاقة الآتية.

$$\text{عدد تناسق الايون (+)} = \frac{\text{عدد تناسق الايون (-)}}{2} \quad \ldots\ldots\ldots (16)$$

مثال (8) للمركب SrF_2 اذا علمت ان:

$\mathbf{r_{Sr^{+2}} = 1130\ pm},\quad r_{F^-} = \mathbf{1360\ pm}$

جد عدد تناسق كل من Sr^{+2} و F^-

الحل:

∵ عدد $F^- = 2$ وعدد $Sr^{+2} = 1$

∴ نجد عدد تناسق Sr^{+2}

عدد تناسق $Sr^{+2} = \frac{r_{Sr^{+2}}}{r_{F^-}} = \frac{1130}{1360} = 0.83$

عند مقارنة العدد 0.83 مع الأعداد في الجدول نجد أنه يقع ضمن عدد التناسق (8)

∴ عدد تناسق $Sr^{+2} = 8$

$$\text{عدد تناسق } F^- = \frac{\text{عدد تناسق } Sr^{+2}}{2} = \frac{8}{2} = 4$$

مثال (9) Li_2O اذا علمت ان $\mathbf{r_{Li^+} = 600\ pm}$ ، $\mathbf{r_{O^{-2}} = 1400\ pm}$

جد عدد تناسق $\mathbf{Li^+}$ و $\mathbf{O^{-2}}$

الحل:

عدد $Li^+ = 2$ وعدد $O^{-2} = 1$

∴ نجد عدد تناسق O^{-2}

عدد تناسق $O^{-2} = \frac{r_{O^{-2}}}{r_{Li^+}} = \frac{1400}{600} = 2.33$

عند مقارنة العدد 2.33 مع الاعداد في الجدول (3-3) نجد أنه يقع ضمن عدد التناسق (8).

عدد تناسق الأيون Li^+ $= \frac{\text{عدد تناسق } O^{-2}}{2} = \frac{8}{2} = 4$

البُنية البلورية للمركبات الأيونية

Crystal structure for Ionic compounds

تتبلور الفلزات في المركبات الأيونية على ثلاث هيئات مختلفة تعتمد على انصاف اقطار ذرات اللافلزات (حجمها) وفي هذه الحالة يكون رص الذرات في مجالات تناسق مختلفة والهيئات الثلاث هي:

1. رص محكم مكعبي مركزي الاوجه (له ستة مراكز أوجه) مثل NaCl
2. رص محكم سداسي مثل ZnS (فورتزايت).
3. رص مكعبي مركزي الجسم مثل CsCl

أنواع البنى البلورية للمركبات الأيونية

Types of crystal structure for Ionic compounds

تتميز بنية كل بلورة بوجود ما يسمى وحدة الخلية Unit Cell تتكرر هذه الوحدة عبر الهيكل البلوري. ويمكن تحديد وحدة الخلية وتعيين مواقع الايونات (الذرات) ضمن البلورة بوساطة تقنية حيود الأشعة السينية أو تقنية حيود النيوترونات.

1. بنية كلوريد الصوديوم NaCl

وحدة الخلية لهذه البلورة عبارة عن مكعب مركزي الاوجه.

العدد التناسقي لـ Na^+ = العدد التناسقي لـ $Cl^- = 6$

2. بنية كلوريد السيزيوم CsCl

وحدة الخلية لهذه البلورة عبارة عن مكعب

العدد التناسقي لـ Cs^+ = العدد التناسقي لـ $Cl^- = 8$

3. بنية زنك – بلند وفورتزايت

يتبلور كبريتد الزنك ZnS بأحدى البُنيتين:

أ. زنك بلند **ب.** فورتزايت

كلتا البُنيتين لها الشكل رباعي الاوجه لكن الاختلاف في نوع الرص.

العدد التناسقي لـ Zn^{+2} = العدد التناسقي لـ $S^{-2} = 4$

4. بنية الفلورايت CaF_2

شكل البُنية رباعي الاوجه

العدد التناسقي لـ $Ca^{+2} = 8$

العدد التناسقي لـ $F^- = 4$

تتوزع ايونات F^- حول Ca^{+2} على اركان مكعب بينما تتوزع ايونات Ca^{+2} حول F^- على اركان رباعي الاوجه.

5. بنية الروتيل TiO_2

لاوكسيد التيتانيوم TiO_2 بُنية الروتيل

العدد التناسقي لـ $Ti^{+2} = 6$

العدد التناسقي لـ $O^{-2} = 3$

الفصل الرابع

المركبات التساهمية

Covalent Compounds

تعريف لويس للآصرة التساهمية

Lewis Definition of Covalent Bond

عرف العالم لويس الآصرة التساهمية بالشكل الاتي:

هي الاصرة المتكونة من اشتراك ذرتين او اكثر بالإلكترونات حيث تساهم كل ذرة بإلكترون واحد لتكوين جزيئة. يتم ذلك باستعمال الالكترونات الموجودة في غلاف التكافؤ لكل ذرة.

التعريف الحديث للآصرة التساهمية

Modern Definition of Covalent Bond

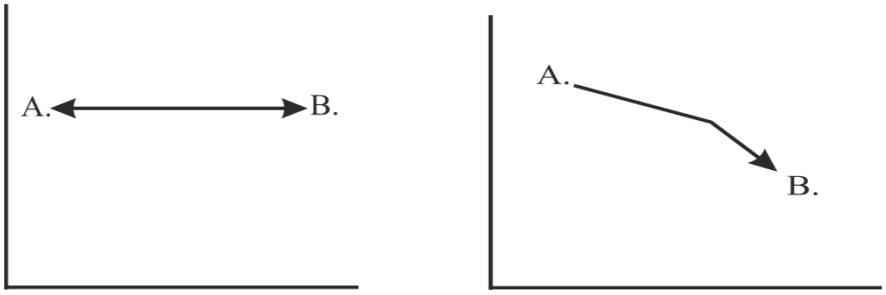
تعرف على انها مقدار التغيرات التي تحصل في الطاقة عند اقتراب ذرتين من بعضهما البعض بحيث تصبح طاقة النظام اقل ما يمكن (منخفضة) عند وصول المسافة بين الذرتين الى مسافة تدعى مسافة التوازن. عند تكوين آصرة تساهمية بين ذرتين وتكوين جزيئة تساهمية مستقرة يكون التغير باعث للحرارة.

شروط تكوين الآصرة التساهمية

Condition of Covalent Bond Formation

1. إبعاد تكوين الآصرة الأيونية:

هذا يعني أن طاقة إلكترون الذرة A تساوي أو تقارب طاقة إلكترون الذرة B لاتحاد الذرتين B و Aوتكوين الآصرة التساهمية بينهما، كما في الشكل (4-1- أ). أما اذا كانت طاقة إلكترون الذرة B اقل من طاقة إلكترون الذرة A فسوف ينتقل الإلكترون من A الى B ويتكون المركب الأيوني A^+B^- كما في الشكل (4-1- ب).



أ. آصرة تساهمية **ب. آصرة أيونية**

$A - B$ A^+B^-

الشكل (4- 1) نوع الآصرة بين الذرتين A و B

2. تتكون الآصرة التساهمية من اشتراك الكترونين متقاربين في الطاقة وهذا يعني ضرورة ازدواج البرم بينهما عند تكوين الآصرة تطبيقاً لمبدأ باولي للاستبعاد الذي ينص على ان الإلكترونين المزدوجين يجب ان يكونا متعاكسين في البرم (الاتجاه) ↿⇂ لكي يشغلا الحيز (الفضاء) بين نواتي الذرتين A وB حتى يكون التنافر بين الإلكترونين اقل ما يمكن.

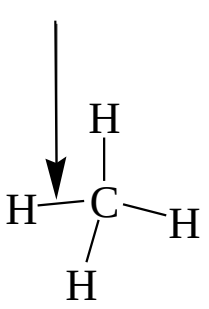
A ① ① B ⟶ A ⇅ B

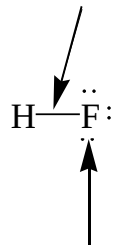
ذرة ذرة جزيئة

3. تداخل اوربيتالات الذرتين المكونتين للأصرة التساهمية وهذا التداخل overlap يملأ الحيز (الفضاء) بين الذرتين كشرط لحدوث الترابط.

تسمى الإلكترونات التي تشترك في تكوين الآواصر التساهمية بالإلكترونات التآصرية، أما الإلكترونات التي لا تشترك في تكوين الاواصر وهي من الإلكترونات غلاف التكافؤ الخارجي التي تبقى حرة تدعى الإلكترونات اللاتآصرية .non-bonding electron

إلكترونات تآصرية إلكترونات تآصرية





إلكترونات لا تآصرية (حرة)

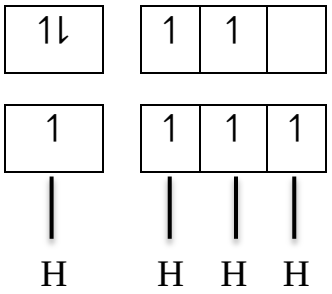
4. تركيب لويس الثماني Lowis Octate Structure

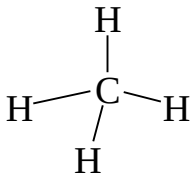
عند تكوين أواصر تساهمية بين ذرات اوربيتالاتها نوع S وP يكون الحد الأقصى للإلكترونات =8 في الغلاف الخارجي لكل ذرة وهذا يسمى بناء لويس الثماني لذلك يكون:

المجموع الكلي لكل ذرة بعد التآصر =8 وبذلك يصل ترتيب كل ذرة الى الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل كما في المثال الاتي:

مثال(1) ذرة C في جزئية $_4$

$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$

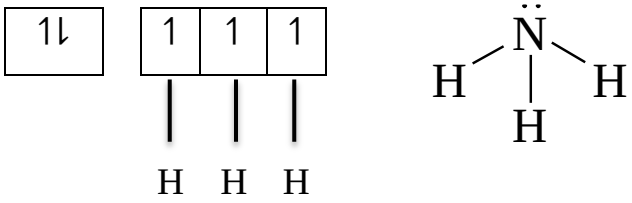




ذرة C أصبح لها 8 الكترونات (Octate)

- ذرة N في جزئية NH_3

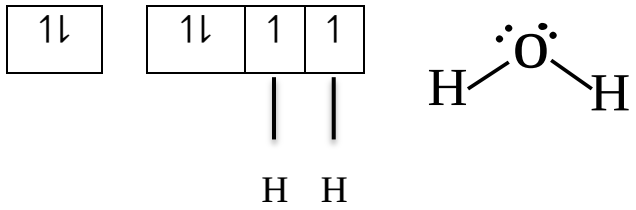
$_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$



ذرة N أصبح لها 8 الكترونات (Octate)

- ذرة O في جزئية H_2O

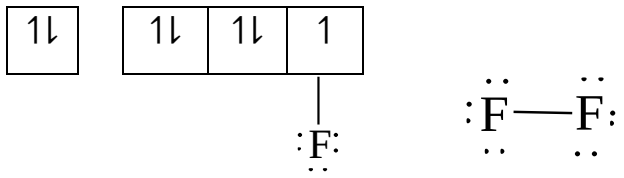
$_8O = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$



ذرة O أصبح لها 8 الكترونات (Octate)

- ذرة F في جزئية F_2

$_9F = 1S^2\ 2S^2 \quad 2P^5$



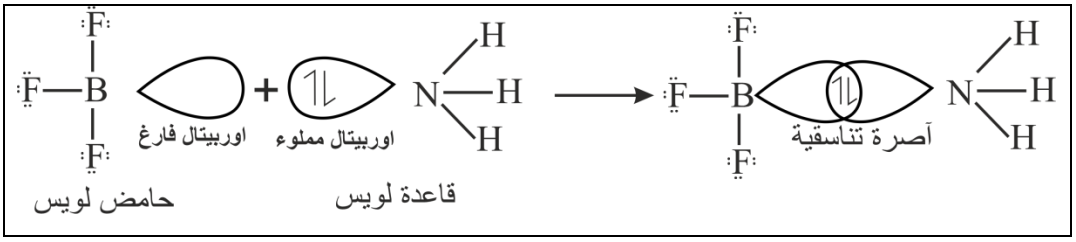
كل ذرة F أصبح لها 8 الكترونات (Octate)

ما سبق يمثل قاعدة Octate للعناصر التي يكون عدد الإلكترونات في غلافها الخارجي لا يقل عن 4.

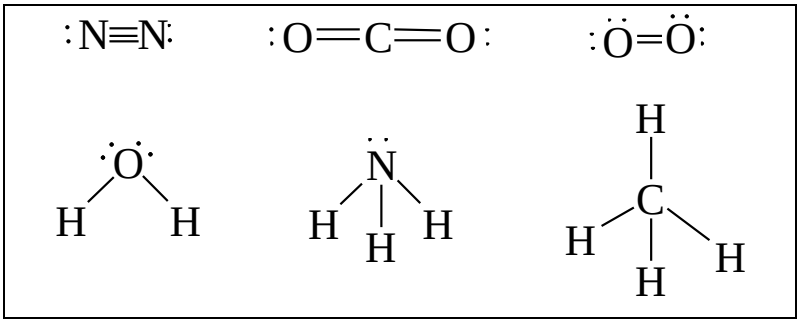
وعندما يكون عدد الالكترونات للعنصر في غلافة الخارجي اقل من 4 فلا تنطبق عليك قاعدة الثماني Octate كما في ذرة H عددها الذري=1 ترتيبها الإلكتروني $1S^1$ لذلك فان ذرة H تحتاج إلى الكترونين لإشباع غلافها الخارجي 1S.

أما ذرة البورون B فأنها تمتلك 3 الكترونات في غلافها الخارجي $2S^2 2P^1$ فلا يصل ترتيبها إلى حالة Octate (ترتيب الغاز النبيل) لذلك تبقى ناقصة زوجاً إلكترونياً مثل BF_3. وهذا النوع من

المركبات تدعى المركبات التساهمية الناقصة إلكترونياً وهذه تتفاعل مع مركبات فيها ذرة مركزية تمتلك زوج إلكتروني او اكثر لاتآصري لغرض إشباع غلافها الخارجي وكما في المعادلة الاتية:

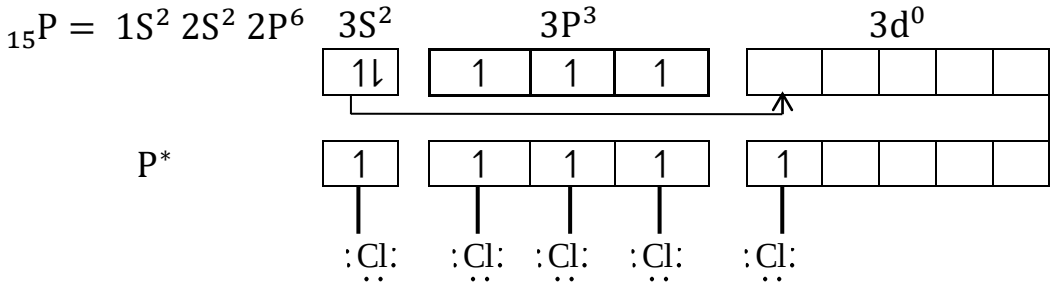


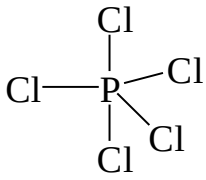
الجزيئة التي تتقبل الزوج الالكتروني تدعى حامض لويس ويدعى المستقبل Acceptor والجزيئة اني تمتلك الزوج الالكتروني الحر وتشترك به تدعى قاعدة لويس وتدعى المانح Donor كما في الامثلة الاتية التي تمثل صيغة لويس.



5. بالنسبة للعناصر التي تمتلك غلاف d فان غلاف التكافؤ لها سيبتعد عن بناء لويس الثماني Octate فقد وضع لهذا النوع مقياس تمثله الدورة الثالثة حيث تمتلك عناصرها غلاف d وتمتلك إلكترونات اكثر من 4 في غلافها الخارجي لذلك فأن هذا العدد من الإلكترونات هو الذي يحدد عدد الآواصر التساهمية ويمكن أن تكون 8, 7, 6, 5 كما في الامثلة الاتية:

مثال(2) جزيئة PCl_5



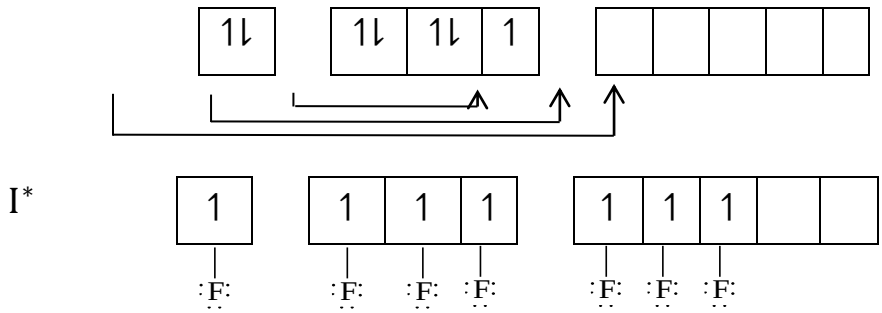


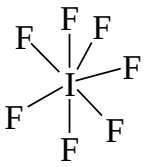
ذرة P تتصل بـ 5 أواصر (10 الكترونات)

مثال (3) جزيئة IF_7

$$_{53}I = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5p^5\ 5d^0$$

$$= [Kr]^{36}4d^{10} \quad 5S^2 \quad 5P^5 \quad 5d^0$$





ذرة I تتصل بـ 7 أواصر (14 الكترون)

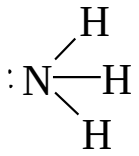
تمرين (1) ارسم بناء لويس (البناء التساهمي) لجزيئة SF_6 علما ان الاعداد الذرية هي $F = 9\ ,S = 16$.

أما فيما يخص العناصر الانتقالية فأنها تكون اواصر تناسقية مع جزيئات تحتوي ذرات ذات كهروسلبية عالية تمتلك زوج الكتروني حر او أكثر او تكون اواصر تناسقية مع أيونات سالبة الشحنة، بحيث تشترك مزدوجاتها الإلكترونية اللاتآصرية (الحرة) مع اوربيتالات الفلز الانتقالي الفارغة ويدعى المركب الناتج بالمركب التناسقي (المعقد Complex) .

مثال (4) ارسم الاواصر التناسقية بين ايون الفلز الانتقالي Ni^{+2} وايونات Cl^- للمعقد $[NiCl_4]^{-2}$ وبين Co^{+3} وجزيئات NH_3 للمعقد $[Co\ (NH_3)_6]^{+3}$

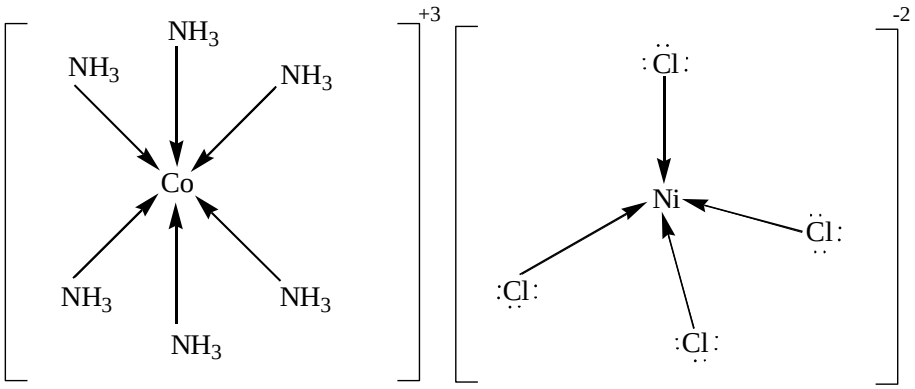
الحل:

صيغة لويس لـ Cl^- هي $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ يكون آصرة تناسقية مع اوربيتال فارغ لـ Ni^{+2} وتبقى 3 أزواج حرة.

صيغة لويس لـ NH_3 هي  تكون آصرة تناسقية مع اوربيتال فارغ

لـ Co^{+3} وكما في التركيبين الاتيين:

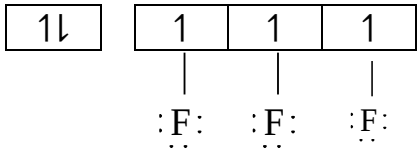
$[Co\ (NH_3)_6]^{+3}$ $[NiCl_4]^{-2}$



أما تراكيب لويس للأواصر المزدوجة والأواصر الثلاثية فإنها تتكون عند استخدام اكثر من زوج إلكتروني.

مثال(5) لا توجد جزيئة NF_5 بل توجد PF_5 وضح ذلك؟

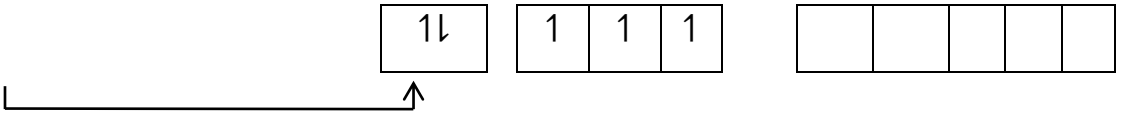
$_7N = 1S^2\ 2S^2\ 2P^3$

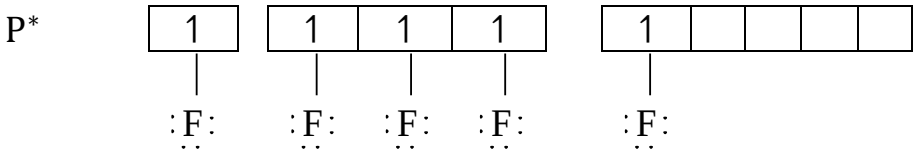


∴ يوجد NF_3 :

ولعدم وجود الغلاف 2d لذرة N ولاي ذرة اخرى مطلقاً، لذلك لا يستطيع N ان يوسع غلافهُ التكافؤي لإضافة 2F لذلك لا يوجد NF_5

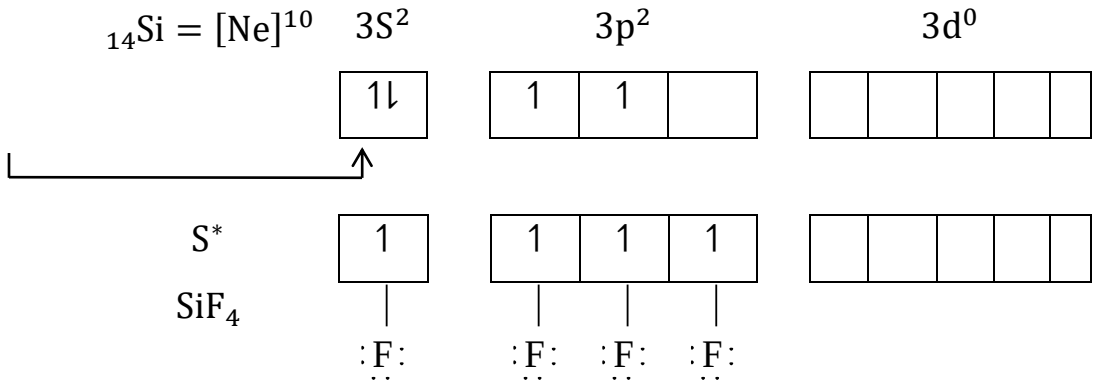
$_{15}P = 1S^2\ 2S^2\ 2p^6\ \ 3S^2\ \ 3p^3\ \ 3d^0$

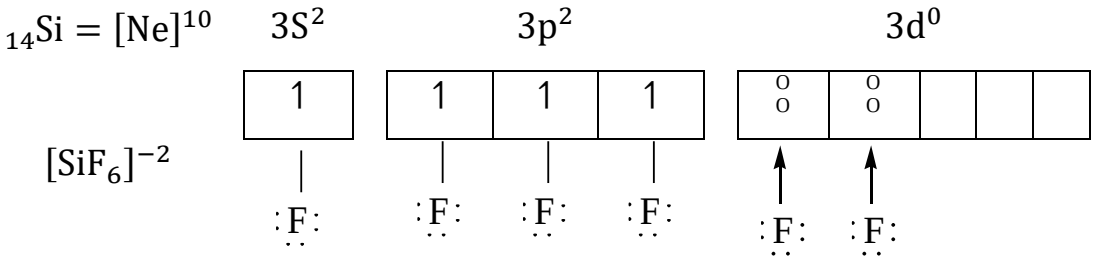




∴ يوجد PF_5 لوجود الغلاف 3d لذرة P لذلك يستطيع P ان يوسع غلافهُ التكافؤي لإضافة 2F وتكوين PF_5 فضلاً عن وجود PF_3 :

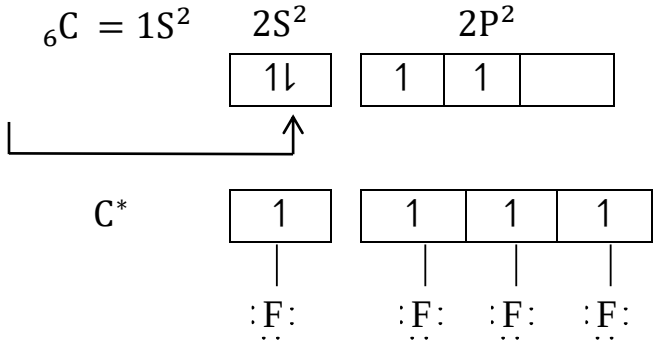
مثال(6) يوجد SiF_4 فضلا عن ذلك يوجود $[SiF_6]^{-2}$ وضح ذلك؟





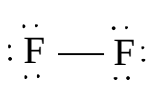
لذلك يتكون المركب$[SiF_6]^{-2}$ لان Si يمتلك الغلاف الثانوي 3d في غلافه الرئيس الخارجي فيستطيع ان يوسع غلافه التكافؤي إلى (6) آواصر بدلا من (4) أواصر.

مثال(7) يوجد $_4$ ولا يوجد $[CF_6]^{-2}$ أثبت ذلك؟



ولا يستطيع C ان يضيف $2F^-$ لعدم احتواء ذرة C على الغلاف الثانوي 2d في غلافها الخارجي لذلك لا يتكون $[CF_6]^{-2}$.

6. يجب ان يكون التنافر بين الالكترونات التآصرية واللآتآصرية اقل ما يمكن. وكلما ازداد عدد الإلكترونات اللاتآصرية يزداد طول الاصرة التساهمية فتقل طاقة كسرها ΔH_D .



$$\Delta H_D = 33\ Kcal / mol$$

اصرة طويلة

$H - H$ $\quad \Delta H_D = 103\ Kcal / mol$

آصرة قصيرة

7. تمتاز المركبات التساهمية بدرجات انصهار وغليان واطئة لأنها متعادلة كهربائيا وأكثر ما يربط بين جزيئاتها قوى فاندرفالز وتمتاز بقابليتها الرديئة للتوصيل للتيار الكهربائي وذلك لانعدام القوى الكهروستاتيكية.

نظريات تكوين الآصرة التساهمية

Theories of Covalent Bond Formation

وضعت نظريتان لتفسير تكوين الآصرة التساهمية هما:

أولا: نظرية آصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

ثانياً: نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular orbital theory (MOT)

والان نتناول النظريتين بالتفصيل.

أولا: نظرية آصرة التكافؤ VBT

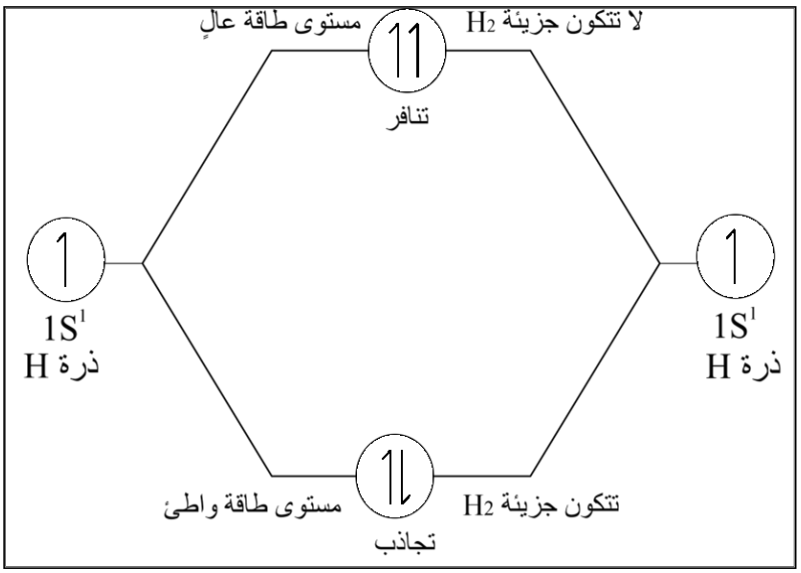
استندت نظرية VBT على فكرة تكوين الآصرة التساهمية بوساطة ازدواج برم إلكترونين التي وضعها العالم لويس Lowis وتم تطويرها من قبل علماء آخرين هم هايتلر Hitler ولندن London وباولنك Pauling وسلاتر Slater لقد وضع العالمان باولنك وسلاتر بعض المقترحات لاتحاد ذريتين من H لتكوين جزيئة H_2 فقد تضمنت المقترحات وجود (4) قوى تتحكم في تكوين الاصرة $H - H$ وهي:

1. عندما تكون ذرة H بعيدة عن ذرة H الأخرى بحيث لا تتحسس نواة ذرة H الأولى بالكترون ذرة H الثانية وبالعكس. وفي هذه الحالة لا يوجد تفاعل (اتحاد) بين ذرتي H فلا تتكون آصرة بينهما (لا تتكون جزيئة H_2).
2. عند اقتراب ذرتي H من بعضهما يحصل الاتي: تنتج قوة جذب بين إلكترون ذرة H الأولى ونواة ذرة H الثانية، وإلكترون ذرة H الثانية ونواة ذرة H الأولى.
3. عند ازدياد الاقتراب ين الذرتين يؤدي إلى حصول تنافر بين إلكتروني ذرتي H كذلك بين نواتي الذرتين.

4. لذلك تنتج (4) قوى الكتروستاتيكية عند اقتراب ذرتي H من بعضهما اثنتان تنافر واثنتان تجاذب. وتكون طاقة الجزيئة أعلى ما يمكن عندما يكون برم الإلكترونين متوازٍ باتجاه واحد (11) مما يؤدي الى قلة استقرار الجزئية فلا تتكون اصرة بين ذرتي H (لا تتكون جزيئة H_2).

أما اذا كان برم الإلكترونين متعاكس (1↓) فأن طاقة الجزيئة تنخفض حتى تصل الى حالة التوازن وتتحرر طاقة نتيجة تكوين آصرة بين ذرتي H (تتكون H_2) وتقترب نواتي الذرتين إلى اقرب مسافة بينهما وتدعى مسافة التوازن.

5. يجب أن لا ننسى أن كل إلكترون يسلط حجباً للآخر أي يوجد حجب متبادل للإلكترونين يؤدي إلى انخفاض الطاقة وتقليل التنافر بين نواتي الذرتين واقتراب الذرتين اكثر من بعضهما وهذا يؤدي إلى تقليل المسافة بين النواتين مما ينتج عنه استقرار اكبر للجزيئة H – H المتكونة. كما في المخطط (4-1).



المخطط (4-1): تكّون جزيئة H_2 وعدم تكونها حسب VBT.

ثانيا. نظرية الاوربيتال الجزيئي MOT

تأخذ هذه النظرية بنظر الاعتبار جميع الالكترونات التابعة لكلتا الذرتين المكونتين للآصرة التساهمية ولا تقتصر على الالكترونات الموجودة في غلاف التكافؤ. وان الاوربيتالات الذرية لكلتا الذرتين تندمج لتكوين نوع اخر من الاوربتالات تدعى الاوربيتالات الجزيئية ويكون عدد الاوربيتالات الجزيئية مساوٍ الى عدد الاوربيتالات الذرية للذرتين المتحدتين. كذلك فأن عدد

الالكترونات التي تحتويها الاوربيتالات الجزيئية يكون مساوٍ الى عدد الالكترونات في الاوربيتالات الذرية للذريتين المتحدتين. وهذا يعني ان جميع الالكترونات للذرتين تقع تحت تأثير النواتين. وتترتب الاوربيتالات الجزيئية الناتجة حسب تسلسل مستويات طاقاتها كما يحصل عند اتباع توزيع الالكترونات في الاوربيتالات الذرية.

تتكون الاوربيتالات الجزيئية عن طريق اتحاد الاوربيتالات الذرية بطريقة الاتحاد الخطي للاوربيتالات الذرية (LCAO) وهو مختصر للعبارة الاتية Linear Combination Atomic Orbitals. وفقاً لطريقة LCAO يتولد نوعان من الاوربيتالات الجزيئية هما:

1. اوربيتال جزيئي تآصري ذو طاقة واطئة اقل من طاقة الاوربيتالات الذرية المكونة له. ويرمز لهذا الاوربيتال الجزيئي التآصري بـΨ_b. ينتج هذا الاوربيتال من جمع الاوربيتالين الذريين Ψ_A وΨ_B لذا فهو يتمتع باستقرار عالي. كما في المخطط (4-2). الرمز Ψ يدعى بساي.

$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B$$

حيث يمثل:

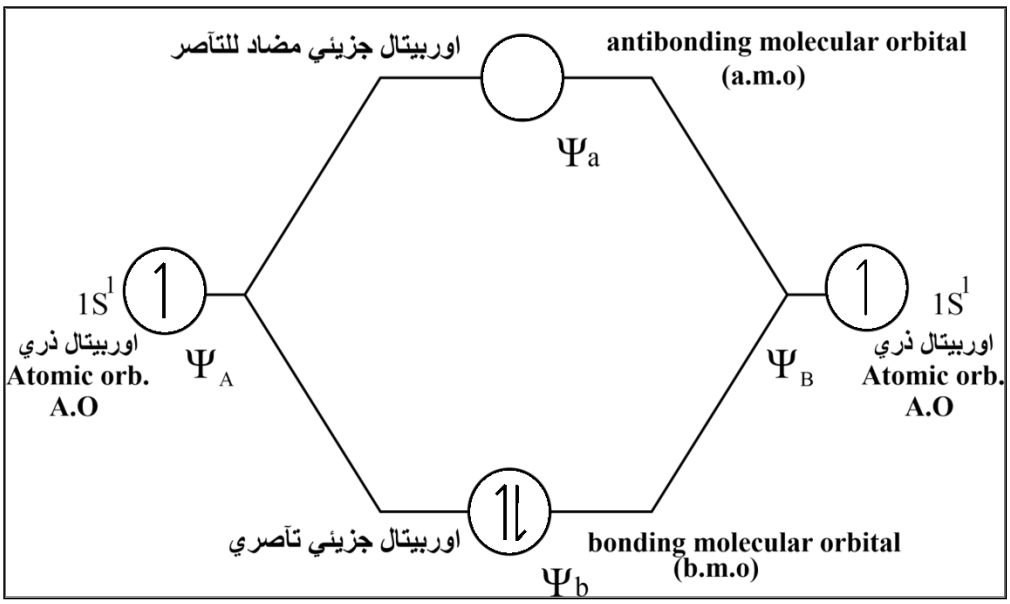
Ψ_A الاوربيتال الذري للذرة A

Ψ_B الاوربيتال الذري للذرة B

2. اوربيتال جزيئي مضاد للتآصر يرمز لهُ بـ Ψ_a ذو مستوى طاقة عالٍ أعلى من طاقة الاوربيتالات الذرية المكونة له. ينتج هذا الاوربيتال Ψ_a من طرح الاوربيتالين الذريين Ψ_A وΨ_B. كما في المخطط (4-2)

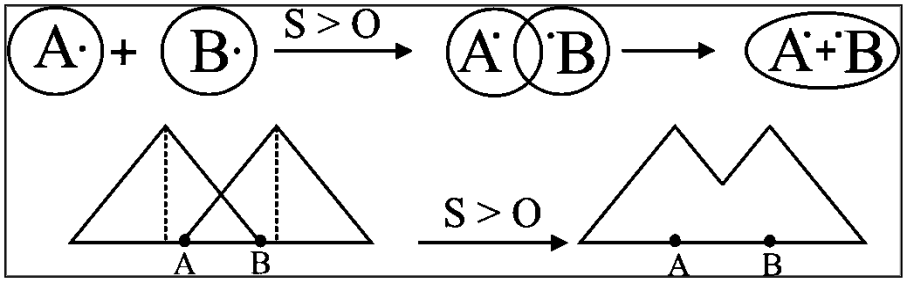
حيث يمثل:

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B$$

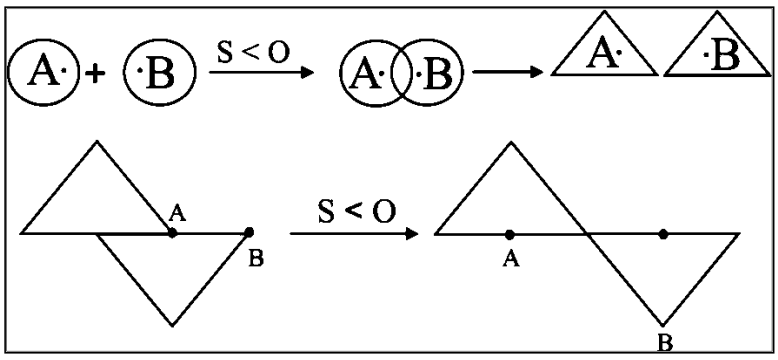


المخطط (4-2): الاوربيتال الجزيئي التآصري Ψ_b والمضاد للتآصر Ψ_a

3. في الاوربيتال الجزيئي الترابطي Ψ_b تتداخل الاوربيتالات الذرية للذريتين (الكثافة الإلكترونية) مع بعضهما في المنطقة المحصورة بين النواتين فتقوى أحداهما الأخرى كما في الشكل (4-2-أ). أما في الاوربيتال الجزيئي المضاد للترابط Ψ_a تتواجد الاوربيتالات الذرية للذريتين (الكثافة الإلكترونية) بعيدة عن جذب نواتي الذرتين مما يؤدي الى حصول تنافر بين النواتين وهذا يؤدي إلى عدم تكون الآصرة كما في الشكل (4- 2- ب).



الشكل (4- 2- أ): اوربيتال جزيئي ترابطي Ψ_b



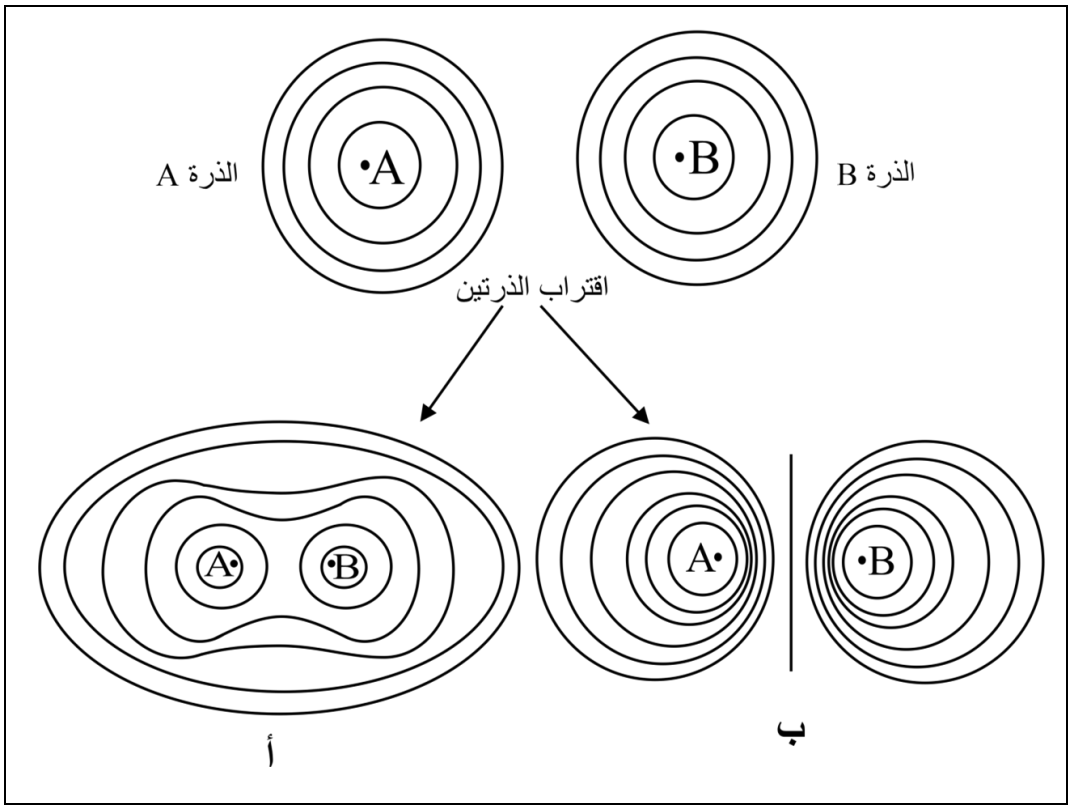
الشكل (4- 2- ب): اوربيتال جزيئي مضاد للترابط Ψ_a

4. في حالة الاوربيتال الجزيئي الترابطي Ψ_b تكون الكثافة الإلكترونية المشتركة (الإلكترونين) بين نواتي الذرتين بأعلى تركيز وهذا يؤدي الى حجب نواتي الذرتين عن بعضهما مما يزيد من شدة جذب النواتين لبعضهما وهذا يؤدي إلى زيادة التداخل بين الاوربيتالين الذريين وانخفاض في طاقة الاوربيتال الجزيئي التآصري المتكون Ψ_b والى زيادة استقرار الجزيئة. كما في الشكل (4- 3-أ).

$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B$$

5. في حالة الاوربيتال الجزيئي المضاد للتآصر Ψ_a يتواجد الإلكترونين في فضاء لا يخضع لجذب النواتين فتقل الكثافة الالكترونية بين نواتي الذرتين وبذلك يقل حجب النواتين عن بعضهما مما يزيد من التنافر بين النواتين وهذا يؤدي الى تعرض (جذب) النواة الاولى او النواة الثانية للإلكترونين مسبباً ارتفاع في طاقة الجزيئة وانخفاض في استقرارها فتحصل الممانعة في تكوين آصرة بين الذرتين مما يؤدي إلى عدم تكوين التآصر بين الذرتين. كما في الشكل (4 – 3- ب).

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B$$



اوربيتال جزيئي مضاد للتآصر Ψ_a **اوربيتال جزيئي تآصري Ψ_b**

الشكل (4-3): أنواع الأوربيتالات الجزيئية التآصرية واللآتاصرية

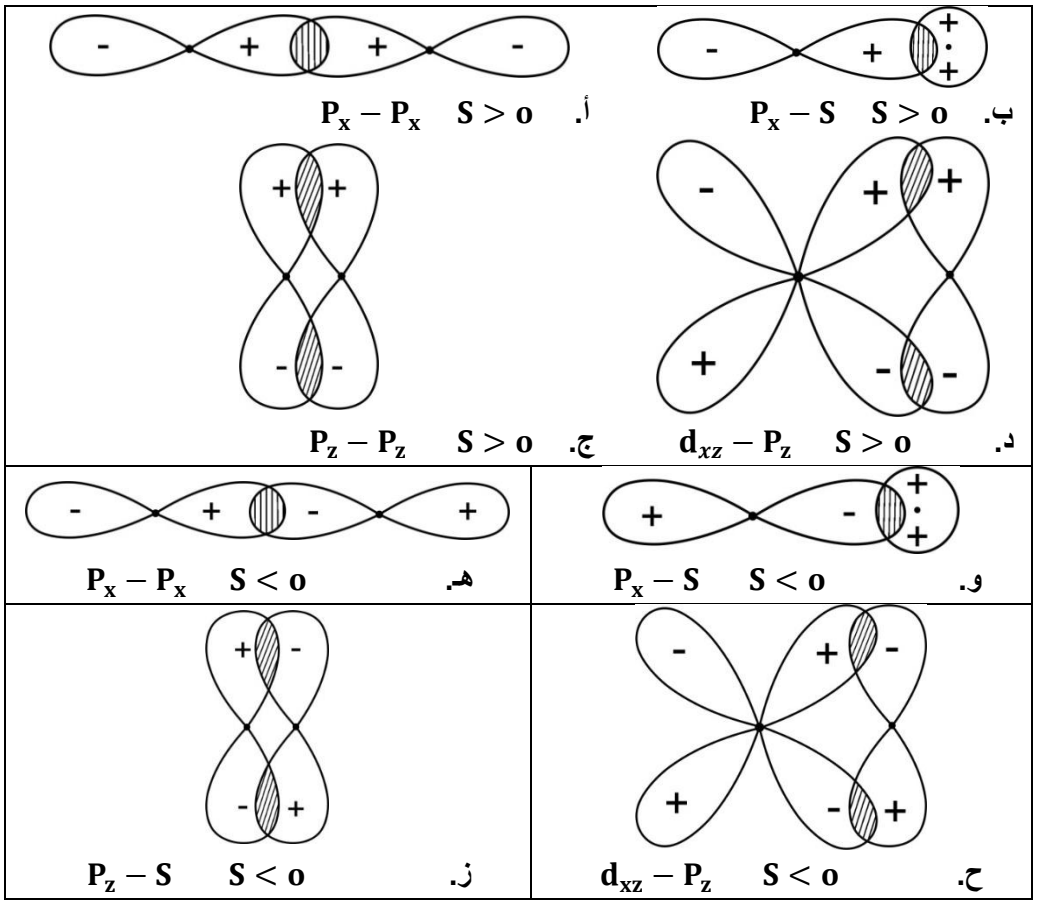
التداخل بين الاوربيتالات الذرية

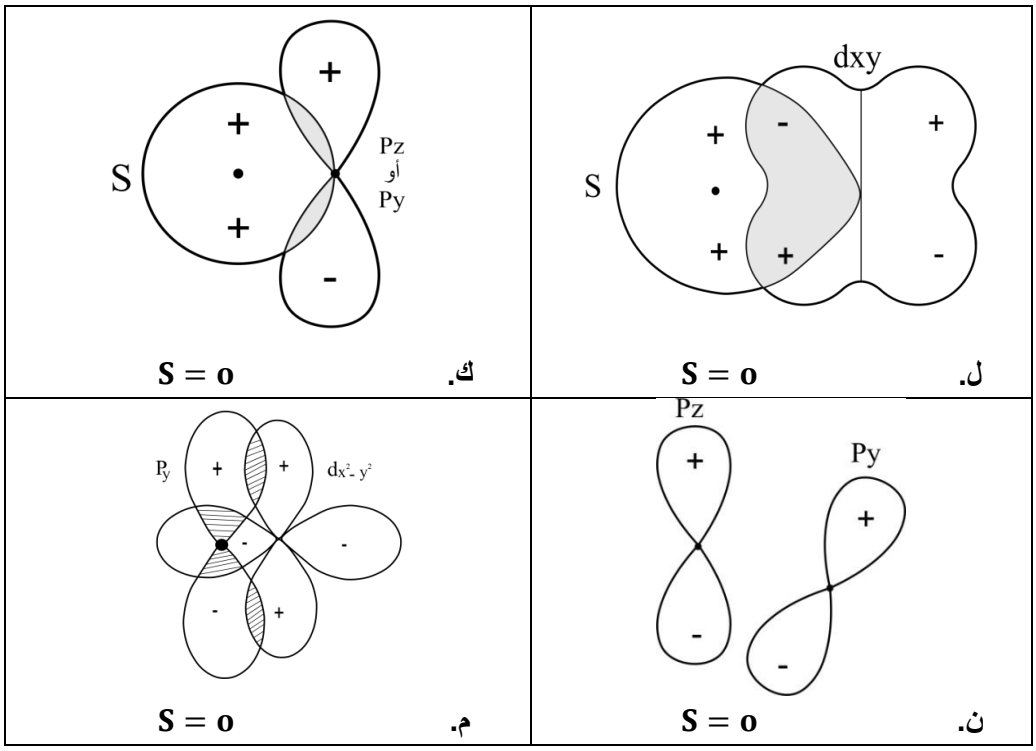
Overlap Between Atomic Orbitals

اهم شرطين يجب توفرهما لتكوين جزيئة من التداخل الخطي للاوربيتالات الذرية LCAO هما:

1. يجب ان يكون التداخل بين الاوربيتالات الذرية موجباً.
2. لحدوث تداخل فعال بين اوربيتالات الذرات يجب ان تكون طاقتي الاوربيتاليين للذرتين متساوية تقريبا لذلك يكون التداخل موجب (+) اي أن $(S > 0)$ عندما يكون تمركز الالكترونين بين النواتين بقوة فتتكون الآصرة. بينما يكون التداخل سالب (-)اي أن $(S < 0)$ عندما يضعف تمركز الإلكترونين بين النواتين بسبب حصول تتنافر بين النواتين مما يؤدي الى عدم تكوين الاصرة. وعندما لا توجد اي قوة بين الذرتين سواء كانت تجاذب ام تنافر يكون مقدار التداخل = صفر $(S = 0)$

والرسوم في الشكل (4-4) تبين نوع التداخل فيكون (+) في الاشكال (أ – ب – ج – د) ويكون (-) في الاشكال (هـ - و – ز – ح) ويكون صفر في الاشكال (ك – ل – م – ن).





الشكل (4-4) انواع تداخلات الاوربيتالات الذرية.

يعتمد التداخل بين الاوربيتالات الذرية على العوامل الاتية:

1. المسافة بين النواتين.
2. حجوم الاوربيتالات المتداخلة.
3. طاقة الاوربيتالات المتداخلة.
4. تماثل الاوربيتالات المتداخلة (اشارة الفصين المتداخلين).
5. الاتجــاه الفراغي للاوربيتالات المتداخلة من حيث موقع الاوربيتال نسبة للمحاور z, y, x.

أنواع تماثل الاوربيتالات الجزيئية

Symmetry Type of Molecular Orbitals

تُقسم الاوربيتالات الجزيئية من حيث تماثلها الى ثلاثة أنواع هي:

أولاً: الاوربيتال الجزيئي نوع سكما يرمز له σ (آصرة σ)

هو اوربيتال جزيئي ذو تماثل اسطواني يمر بمحور الجزيئة حيث يمر بالخط الذي يصل بين نواتي الذرتين ويجب ان يكون التداخل رأسي لتكوين اوربيتال سكما σ كما في الشكل (4-5). يكون هذا النوع من الاوربيتالات الجزيئية على نوعين:

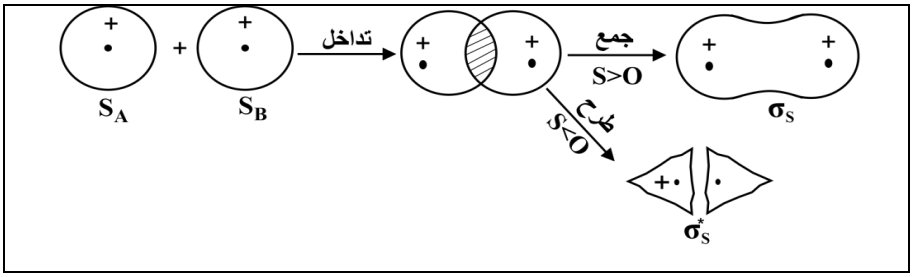
σ أوربيتال جزيئي تآصري ذو طاقة منخفضة .

σ^* أوربيتال جزيئي مضاد للتآصر ذو طاقة عالية.

التداخلات الاتية تنتج اوربيتال نوع σ

1. تداخل اوربيتالين نوع S .

هذا النوع من التداخل يؤدي لتكوين نوعين من الأوربيتالات الجزيئية σ_S و σ_S^* .



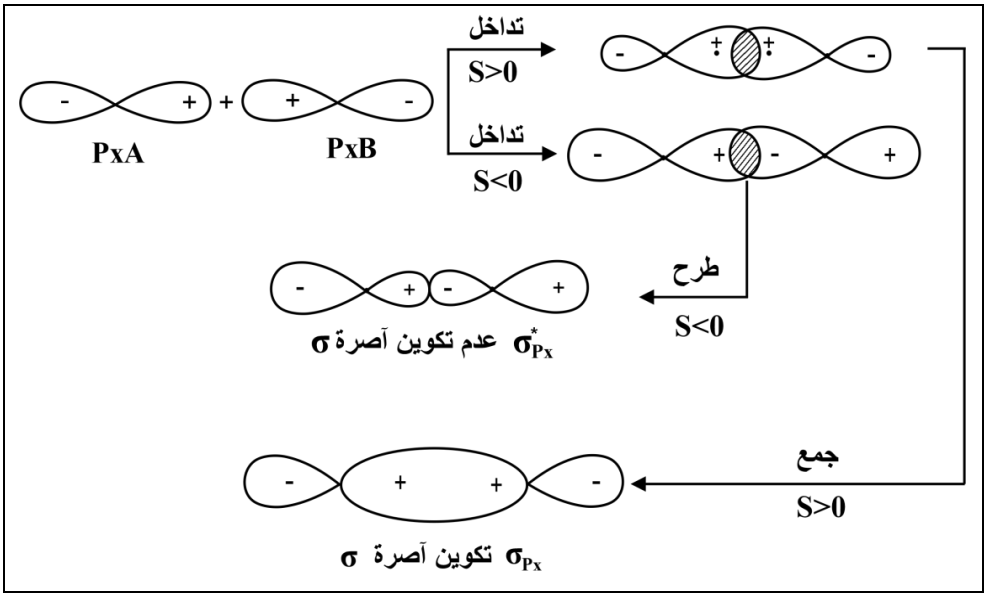
الشكل (4-5) تكوين اوربيتالات σ_S و σ_S^*

يمثل: σ_S اوربيتال جزيئي تآصري نوع S (تكوين اصرة نوع σ_S)

σ_S^* اوربيتال جزيئي مضاد للتآصر نوع S (عدم تكوين اصرة نوع σ)

2. تداخل اوربيتالين نوع Px فقط.

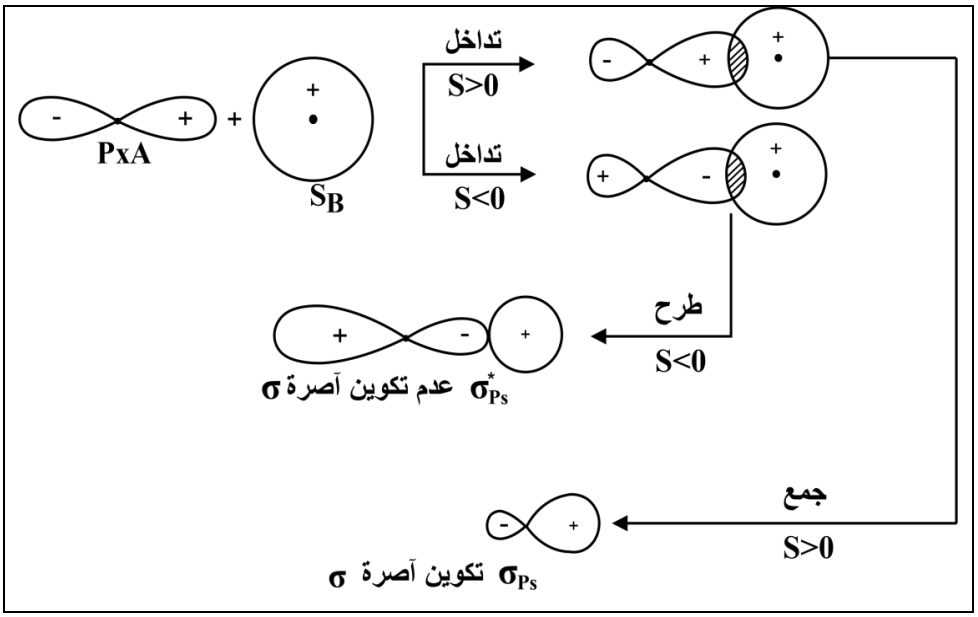
هذا النوع من التداخل يؤدي الى تكوين نوعين من الاوربيتالات الجزيئية هما σ_P, σ_P^* كما في الشكل (4-6).



الشكل (4-6) تكوين اوربيتالات σ_{Px} و σ_{Px}^*

3. تداخل اوربيتال S مع اوربيتال نوع Px فقط.

هذا النوع من التداخل يؤدي لتكوين نوعين من الاوربيتالات الجزيئية هما σ_{Ps} و σ^*_{Ps} كما في الشكل (4-7).

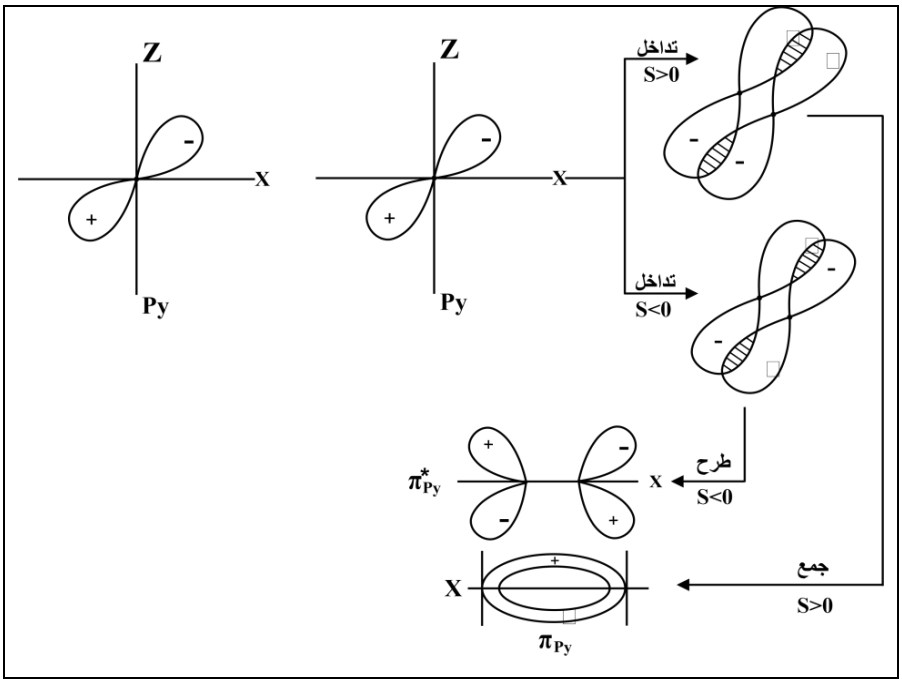


الشكل (4-7) تكوين اوربيتالات σ_{Ps} و σ^*_{Ps}

ثانياً: الاوربيتال الجزيئي نوع باي π (اصرة π)

هو اوربيتال جزيئي يكون محور الجزيئة بين النواتين واقعا ضمن مستوى عقدة الاوربيتالين لذلك تكون إشارة الفصين الواقعين أعلى مستوى الجزيئية، متشابهة وتخالف إشارة الفصين الواقعين اسفل المحور. أن هذا التداخل يحصل نتيجة تداخل Py مع Py و Pz مع Pz .

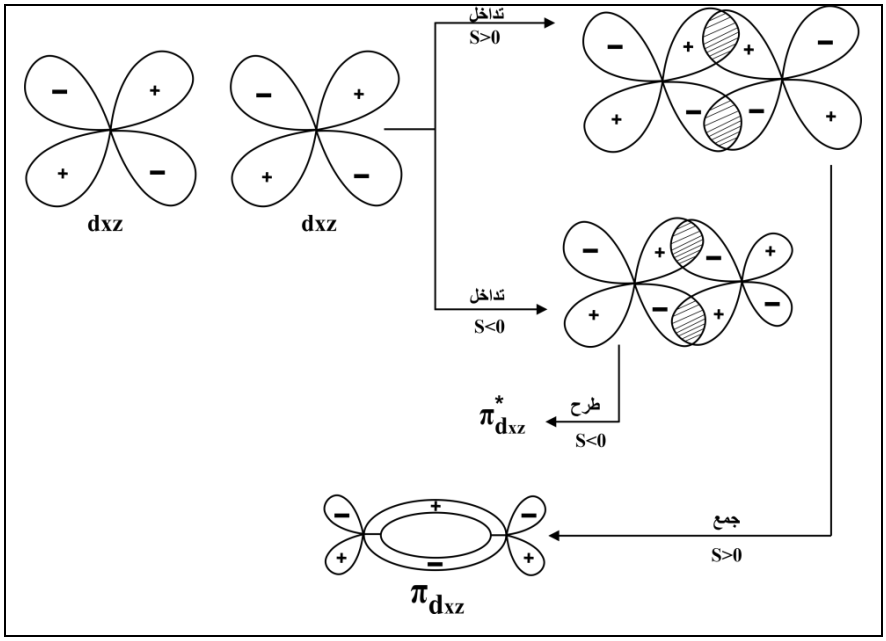
يتكون الاوربيتال الجزيئي التآصري π (آصرة π) من تداخلين ودائما تكون الاصرة π اضعف من الاصرة σ. ويكون مستوى طاقة الاوربيتال الجزيئي المضاد للتاصر π^* أعلى من طاقة الاوربيتال الجزيئي التاصري π كما في الشكل (4-8)



الشكل (4-8): تكوين أوربيتالات π_{Py} و π^*_{Py}

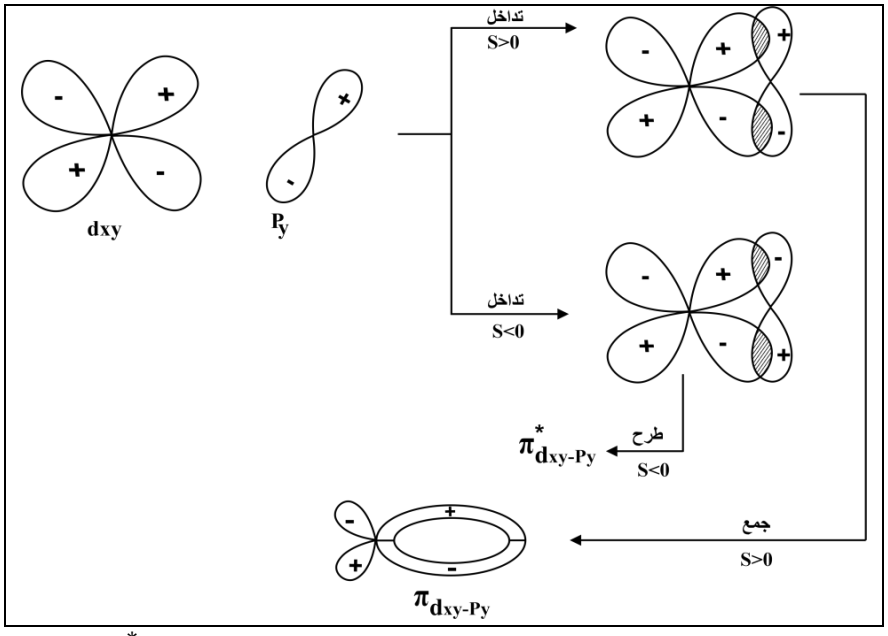
والرسوم نفسها لـ Pz مع Pz لكن على المحور Z لتكوين π_{Pz} و π^*_{Pz}. ومما يجب التأكيد عليه ان تآصر π يتكون نتيجة تداخلين جانبيين لاوربيتالين ذريين متوازيين.

كذلك تتكون π و π^* نتيجة تداخل اوربيتالات d كما في الشكل (4-9)



الشكل (4-9) : تكوين أوربيتالات π_{dxz} و π^*_{dxz}

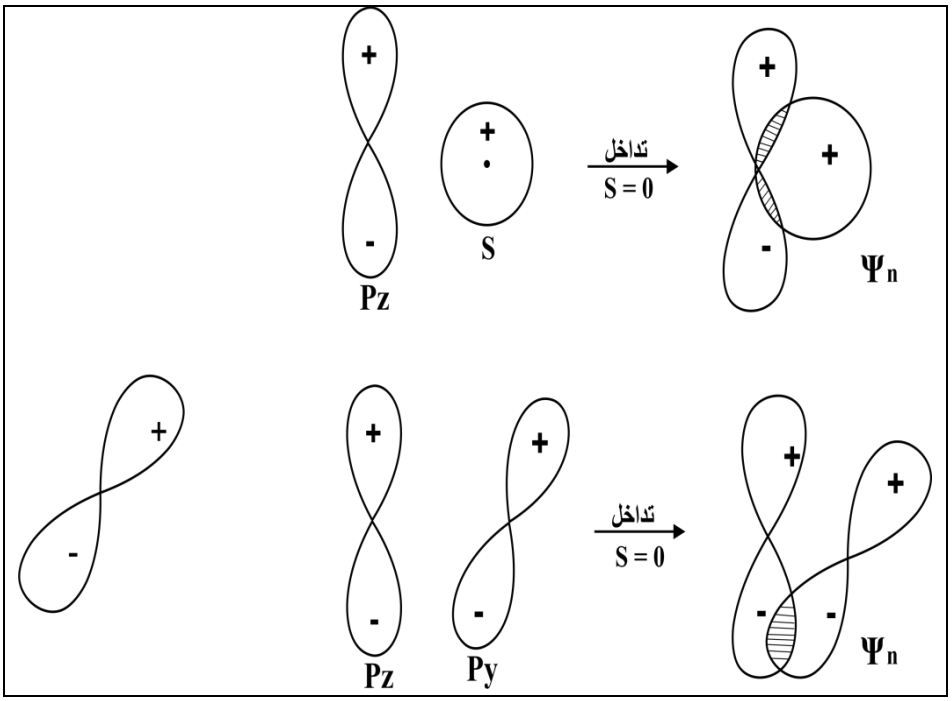
ويمكن ان تتكون اصرة π من تداخل اوربيتال p مع d كما في الشكل (10-4)



الشكل (4-10): تكوين اوربيتالات π_{dxy-Py} و π^*_{dxy-Py}

ثالثاً: اوربيتال جزيئي لا تآصري Non bonding Molecular orbital

يمكن ان يؤدي التداخل بين الاوربيتالات الذرية إلى تكوين اوربيتال جزيئي لا تآصري Non bonding يرمز له Ψ_n وكما في الشكل (4-11).



الشكل (4-11) تكوين اوربيتال جزيئي لاتاصري ψ_n.

مخطط نظرية الاوربيتال الجزيئي (MOT)

Molecular Orbital Theory Scheme

أولاً: مخطط الاوربيتال الجزيئي لجزيئات ثنائية الذرة متجانسة AB تحتوي الذرتين نفسهما (A نفسها B).

في هذه الحالة تتداخل الاوربيتالات الذرية المتشابهة مع بعضها مولدة اوربيتالات جزيئية اكبر حجماً. كما في تتداخل (1S مع 1S)، (2S مع 2S)، (2P مع 2P) وعليه فان الاوربيتالات الجزيئية المتكونة من تداخل الاوربيتالات الذرية للذرتين B وA هي:

1) $1S_A + 1S_B \rightarrow \sigma_{1S}$

$1S_A - 1S_B \rightarrow \sigma^*_{1S}$

2) $2S_A + 2S_B \rightarrow \sigma_{2S}$

$2S_A - 2S_B \rightarrow \sigma^*_{2S}$

3) $2P_{xA} + 2P_{xB} \rightarrow \sigma_{2px}$

$2P_{xA} - 2P_{xB} \rightarrow \sigma^*_{2px}$

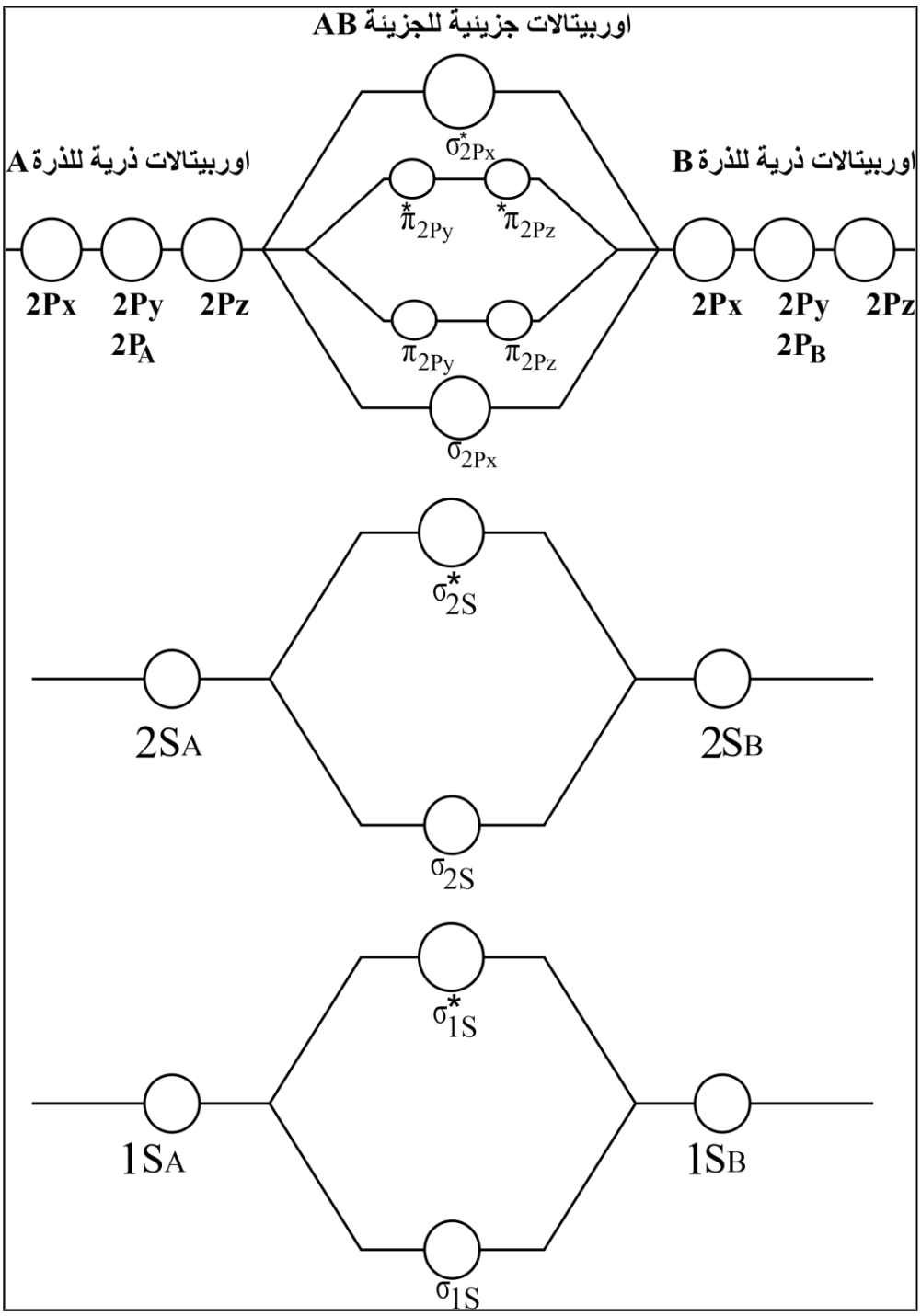
4) $2P_{yA} + 2P_{yB} \rightarrow \pi_{2py}$
$2P_{zA} + 2P_{zB} \rightarrow \pi_{2pz}$] طاقتهما متساوية

5) $2P_{yA} - 2P_{yB} \rightarrow \pi^*_{2py}$
$2P_{zA} - 2P_{zB} \rightarrow \pi^*_{2Pz}$] طاقتهما متساوية

يمكن ترتيب الاوربيتالات الجزيئة حسب طاقتها كالاتي :

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2P_X} < \pi_{2Py} = \pi_{2Pz} < \pi^*_{2Py} = \pi^*_{2Pz} < \sigma^*_{2P_X}$$

والمخطط (4-3) يمثل مخطط الاوربيتالات الجزيئية حسب ازدياد طاقتها ويدعى بمخطط مستويات الطاقة حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي (مخطط الأوربيتالي الجزيئي MOT) لجزيئة ثنائية الذرة متجانسة الذرتين.



المخطط (3-4) : مخطط الاوربيتالات الجزيئية حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي *MOT* لجزيئة ثنائية الذرة متجانسة الذرتين مثل N_2 .

نبدأ بتوزيع الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية في المخطط من الأقل طاقة σ_{1s} إلى الأعلى طاقة $\sigma_1^* s$ ثم نتجه إلى الأعلى. ويمكن إيجاد رتبة الآصرة Bond order بين ذرتي جزيئة ثنائية الذرة بعد رسم المخطط السابق (4-3) من القانون الاتي:

$$\text{رتبة الاصرة} = \frac{\text{عدد الالكترونات التاصرية-عدد الالكترونات المضادة للتآصر}}{2}$$

مثال (8) ارسم مخطط مستويات الطاقة للاوربيتالات الجزيئية للجزيئات الآتية:

. O_2 , N_2 , Li_2 , He_2 , H_2

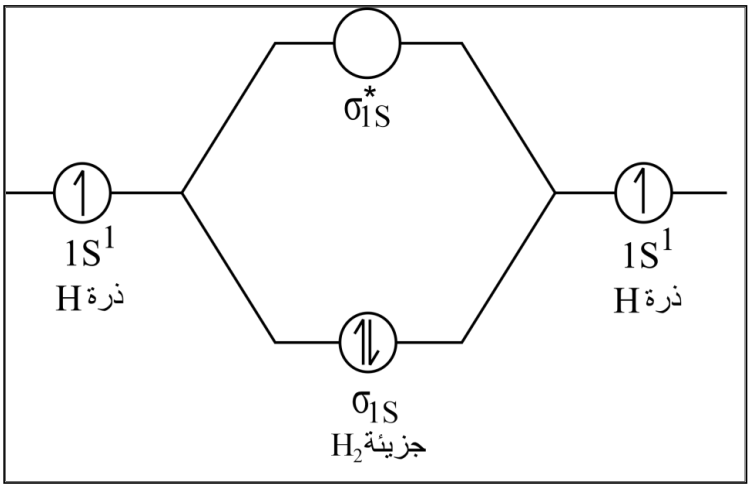
ويمكن ان يكون السؤال بالشكل الاتي:

أرسم مخطط مستويات الطاقة للجزيئات $O_2, N_2, Li_2, He_2, H_2$ حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي MOT. علما أن الأعداد الذرية هي:

$O = 9, N = 7, Li = 3, He = 2, H = 1$

الحل:

$_1H = 1S^1$ جزيئة H_2



المخطط (4-4) : مخطط *MOT* لجزيئة H_2

صفة الجزيئة دايامغناطيسية لعدم وجود إلكترونات مفردة في الاوربيتالات الجزيئية σ_{1s} و σ_{1s}^*

$$\text{رتبة الآصرة} = \frac{\text{الإلكترونات التاصرية- الإلكترونات المضادة للتآصر}}{2}$$

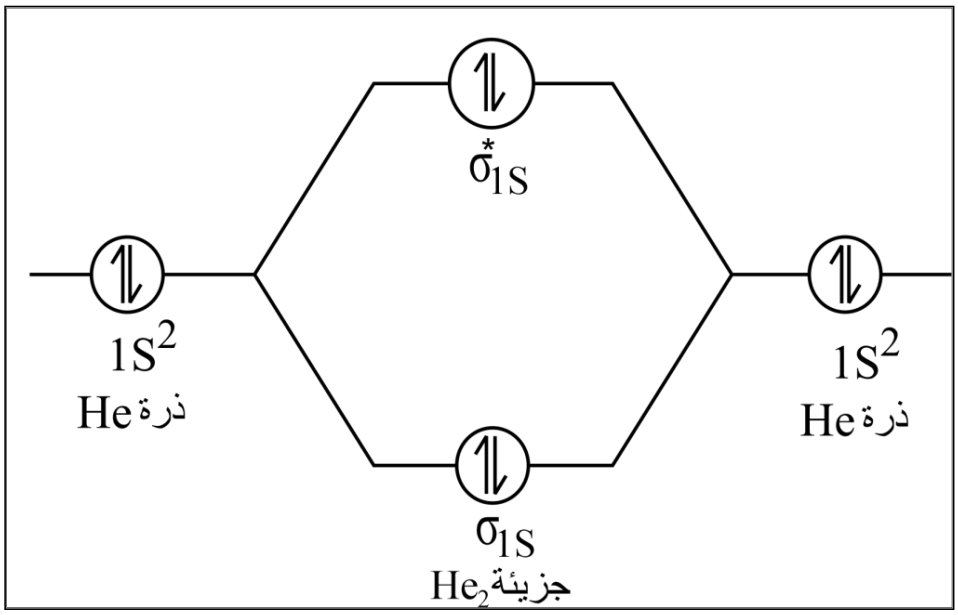
$$= \frac{\sigma_{1s}^* - \sigma_{1s}}{2}$$

$$= \frac{0\text{-}2}{2} = 1$$

∴ توجد آصرة بين ذرتي H اي توجد جزيئة H_2 بالشكل H—H وأنها مستقرة

ويكون الترتيب الإلكتروني لـ H_2 حسب MOT هو $H_2 = \left(\sigma_{1s}\right)^2$

جزيئة He_2 $_2He = 1S^2$



المخطط (5-4): مخطط *MOT* لجزيئة He_2

يكون الترتيب الإلكتروني لـ He_2 حسب MOT هو $He_2 = \left(\sigma_{1s}\right)^2\left(\sigma^*_{1s}\right)^2$

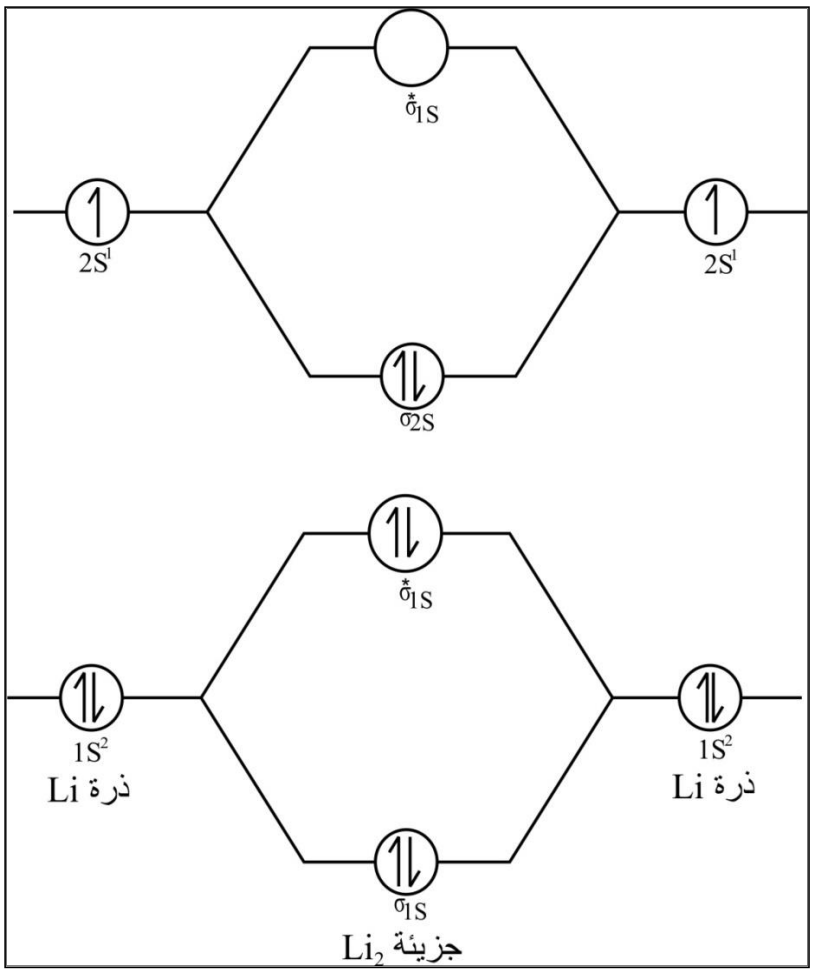
$$\text{رتبة الاصرة} = \frac{\text{الإلكترونات التاصرية- الإلكترونات مضادة للتآصر}}{2}$$

$$= \frac{\sigma^*_{1s} - \sigma_{1s}}{2} = \frac{2-2}{2} = \frac{0}{2} = 0$$

اي لا توجد آصرة بين ذرتي He

∴ لا توجد جزيئة He_2 اي انها غير مستقرة.

جزيئة Li_2 $_3Li = 1S^2\ 2S^1$



المخطط (4-6) : مخطط *MOT* لجزيئة Li_2

يكون الترتيب الإلكتروني لـ Li_2 حسب MOT هو $Li_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$

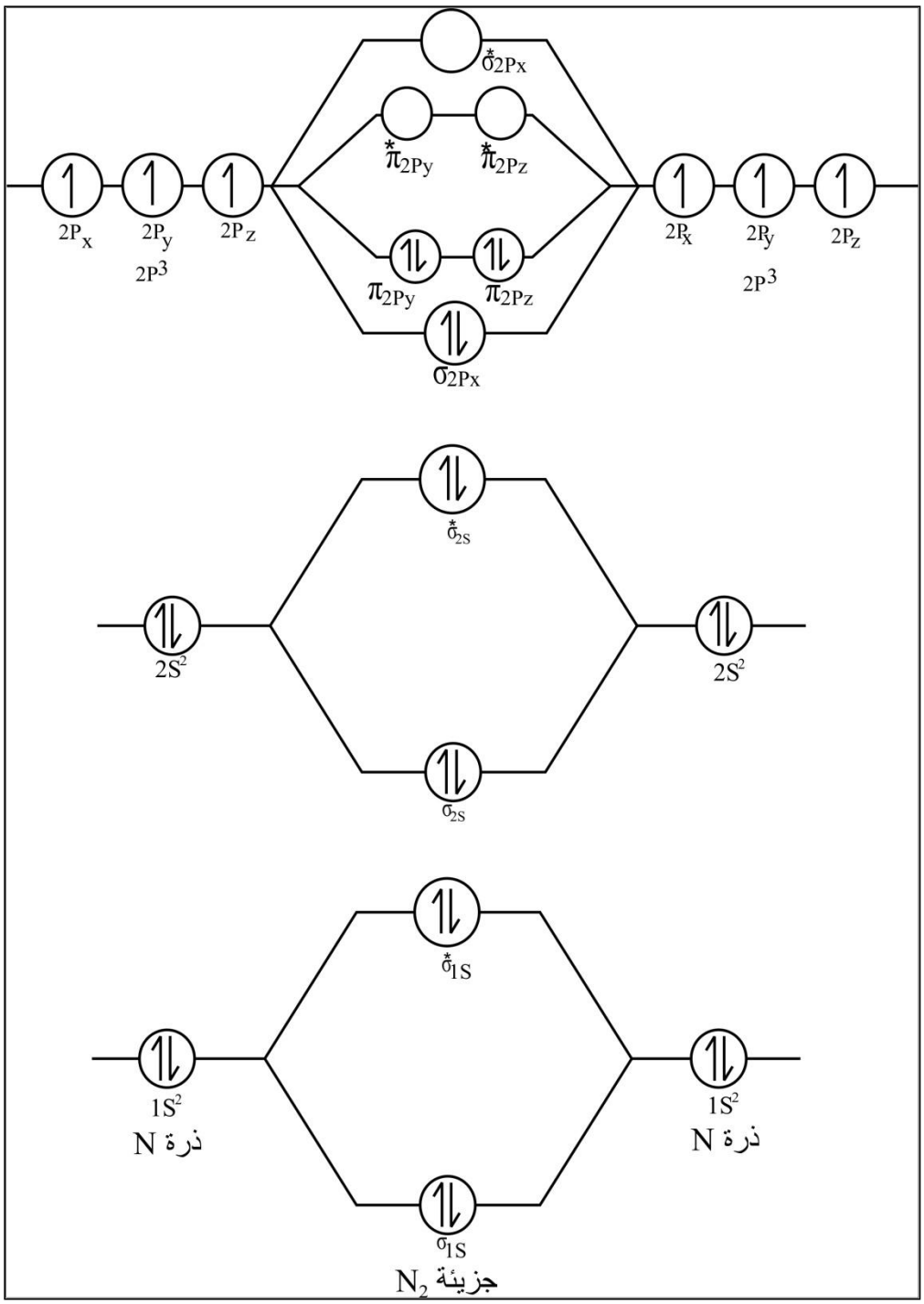
رتبة الآصرة = $\frac{(\sigma^*_{1s}) - (\sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$= 1 = \frac{2}{2} = \frac{2-4}{2} = \frac{2-(2+2)}{2}$

لذلك توجد آصرة بين ذرتي Li بالشكل $Li - Li$.

∴ توجد جزيئة Li_2 وتكون مستقرة وذات صفة دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات مفردة في الاوربيتالات الجزيئية σ و σ^* .

جزيئة N_2 $\quad {}_7N = 1S^2\ 2S^2\ 2P^3$



المخطط (4-7) : مخطط *MOT* لجزيئة N_2

رتبة الآصرة $= \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$$= \frac{(2+2) - (2+2+2+2+2)}{2}$$

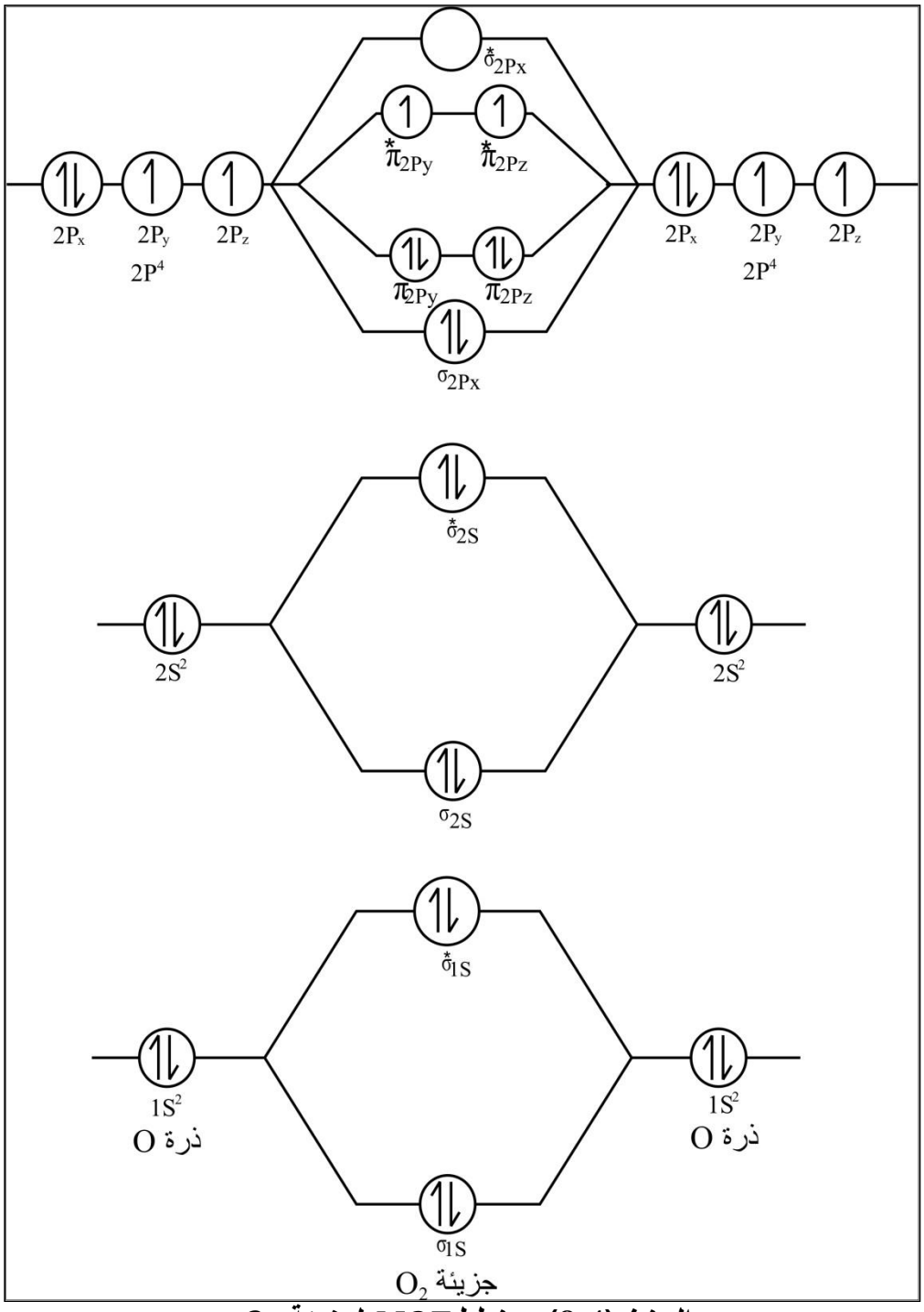
$$3 = \frac{6}{2} = \frac{4-10}{2} =$$

∴ الآصرة بين ذرتي N هي ثلاثية N≡N وترتيبها الالكتروني حسب MOT هو:

$$N_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$$

∴ توجد جزيئة N_2 وتكون مستقرة وصفتها دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات مفردة في الاوربيتالات الجزيئية σ و π .

$_8O = 1S^2\ 2S^2\ 2P^4$ جزيئة O_2



المخطط (4-8): مخطط *MOT* لجزيئة O_2

رتبة الآصرة $= \frac{(\pi^*_{2pz} + \pi^*_{2pz} + \sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$= \frac{(1+1+2+2)-(2+2+2+2+2)}{2} = \frac{6-10}{2} = \frac{4}{2} = 2$

∴ الاصرة بين ذرتي O هي آصرة مزدوجة $O{=}O$

∴ توجد جزيئة O_2 وتكون مستقرة وصفتها بارمغناطيسية لوجود الكترونات مفردة في الاوربيتالات الجزيئية π^*_{2Py} و π^*_{2Pz} وترتيبها الالكتروني حسب MOT هو:

$$O_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2\ (\pi^*_{2Py})^1(\pi^*_{2Pz})^1$$

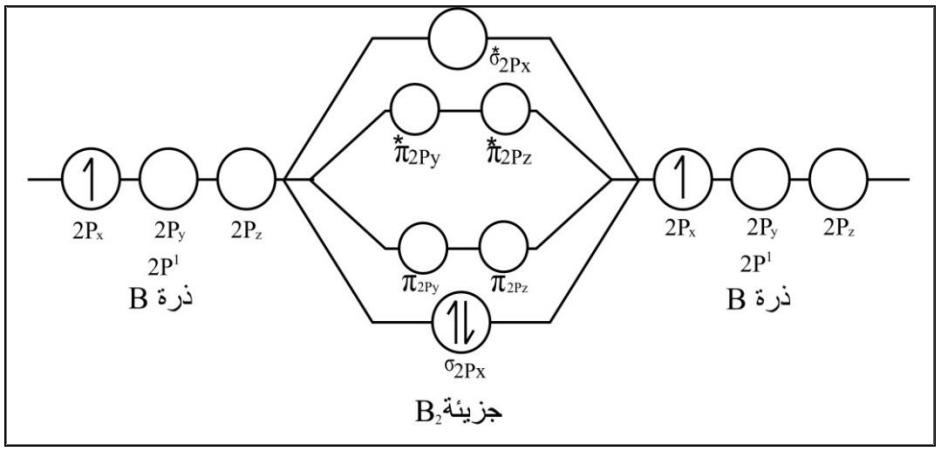
تمرين (2) ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي للجزيئات Ne_2, F_2, Be_2 وهل هي موجودة أم لا؟ وأحسب رتبة الاصرة وبين الصفة المغناطيسية؟ علما أن الأعداد الذرية هي:

$$Be = 4 \quad , \quad Ne = 10 \quad , \quad F = 9$$

مثال(9) ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي MOT لـ B_2 . وجد رتبة الآصرة والصفة المغناطيسية علماً أن B=5.

الحل: جزيئة B_2 $\qquad {}_5B = 1S^2\ 2S^2\ 2P^1$

رسم σ_{1s}, σ^*_{1s}, σ_{2s} , σ^*_{2s} كما مر سابقا للجزيئات O_2 , N_2. أما رسم $2P^1$ فيكون كما في المخطط الآتي :



المخطط (4-9): مخطط *MOT* لجزيئة B_2.

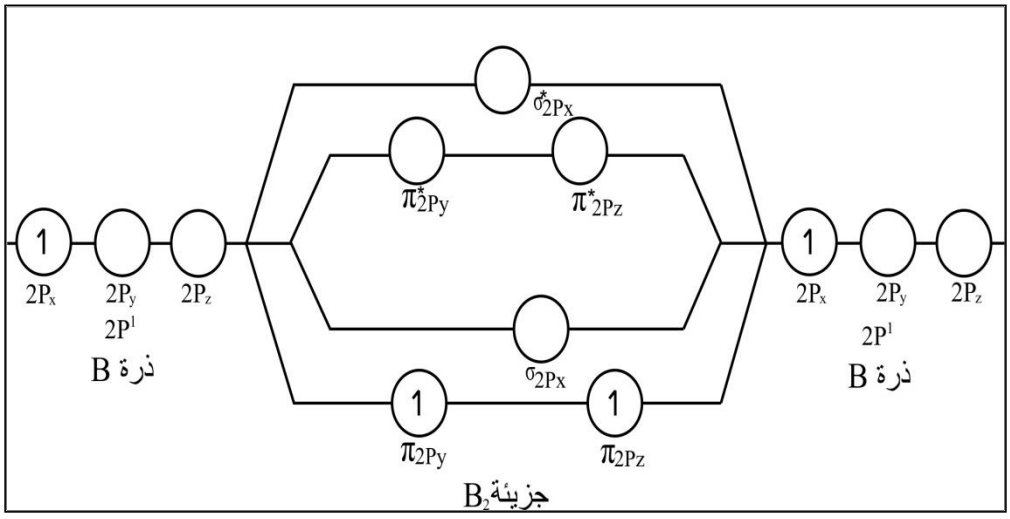
$$\text{رتبة الآصرة} \quad = \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$$

$$1 = \frac{2}{2} = \frac{4-6}{2} = \frac{(2+2)-(2+2+2)}{2} =$$

∴ توجد جزيئة B_2 والاصرة بين الذرتين احادية B—B والصفة دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات مفردة وترتيبها الالكتروني حسب MOT هو

$$B_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2$$

لكن اتضح ان هذا المخطط (الشكل 4-9) لا يتفق مع قاعدة هوند، فقد اثبتت النتائج العملية ان الحالة المستقرة للجزيئة B_2 تقتضي وجود الكترونين منفردين في π_{2Py} , π_{2P_2} وبذلك يكون للجزيئة صفة البارامغناطيسة لذلك يكون مستوى طاقة الاوربيتالين π_{2Py} , π_{2P_2} أوطأ من مستوى طاقة الاوربيتال σ_{2px} وبذلك يكون مخطط الاوربيتال الجزيئي لجزيئة البورون B_2 كما في المخطط (10-4).



المخطط (4-10): مخطط *MOT* لجزيئة B_2 حسب الدراسات التجريبية.

وعلى هذا الأساس يكون ترتيب جزيئة B_2 ورتبة الآصرة بالشكل الاتي:

$$B_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})(\pi_{2Py})^1(\pi_{2Pz})^1$$

$$\text{رتبة الآصرة} = \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2Pz} + \pi_{2Py} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$$

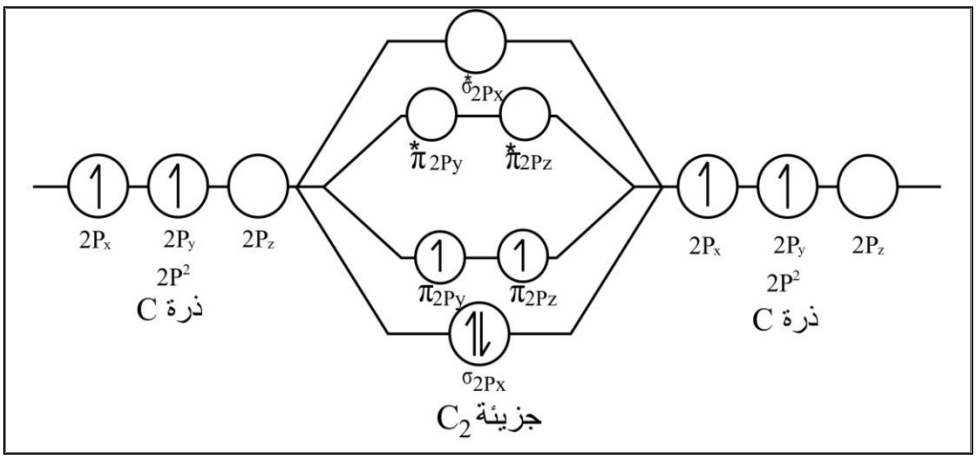
$$= \frac{(2+2) - (1+1+2+2)}{2} = \frac{4-6}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

مثال (10) ارسم مخطط مستويات الطاقة لجزيئة C_2 حسب نظرية MOT علما ان العدد الذري C=6.

الحل: جزيئة C_2

$$_6C = 1S^2\ 2S^2\ 2P^2$$

σ^*_{2s} , σ_{2s}, σ^*_{1s}, σ_{1s} كما مر سابقاً للجزيئات N_2 و O_2 . أما رسم $2P^2$ فيكون كما في المخطط الأتي:



المخطط (4-11): مخطط *MOT* لجزيئة C_2.

$$\text{رتبة الاصرة} = \frac{\left(\pi_{2P_2} + \pi_{2Py} + \sigma_{2P_x}\right)}{2}$$

$$= \frac{1+1+2}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

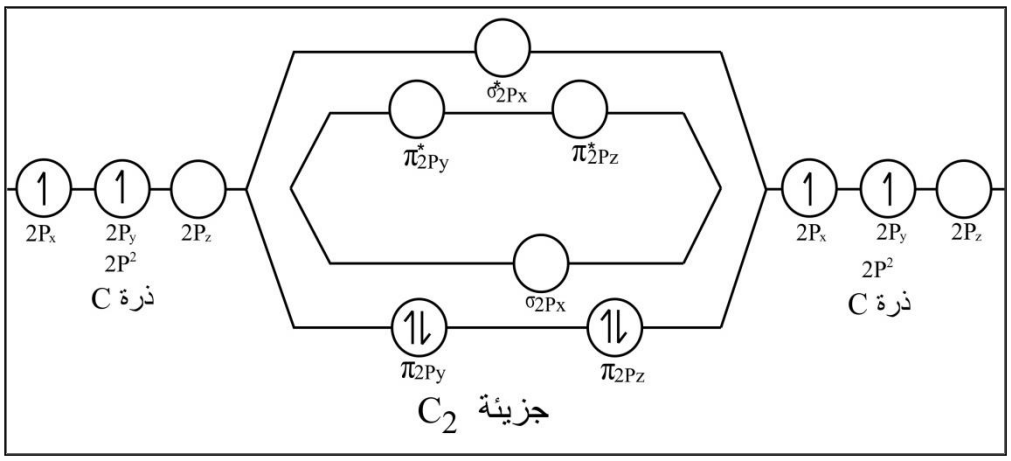
لذلك فان رتبة الاصرة لجزيئة C_2 تساوي (2) وهذا ينسجم مع طاقة الاصرة 144 كيلو سعرة. مول$^{-1}$ وطولها 1.24 انكستروم يكون الترتيب الالكتروني لجزيئة C_2 حسب MOT هو.

$$C_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^1(\pi_{2pz})^1$$

ويمكن ان يكون الترتيب الالكتروني لجزيئة C_2 بالشكل الاتي

$$C_2 = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^0$$

وهذا ما اثبتتهُ الدراسات التجريبية لذا فإن رسم مخطط MOT يكون كما في المخطط الاتي، رغم ان طاقة الترتيبين (المخططين) متقاربة.



المخطط (4-12): مخطط *MOT* لجزيئة C_2 حسب الدراسات التجريبية

ثانيا: مخطط الاوربيتال الجزيئي للجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة (ذرتين مختلفتين) . مثل CO وغيرها.

لا تختلف طريقة تكوين الاوربيتالات الجزيئية للجزيئة غير المتجانسة (مختلفة الذرتين) مثل CO كثيراً عن طريقة تكوينها للجزيئة المتجانسة (الذرتين نفسهما) مثل O_2. يعتمد تكوين الاوربيتالات الجزيئة لجزيئة ثنائية غير متجانسة الذرتين (مختلفتين) على توفر شرطين هما:

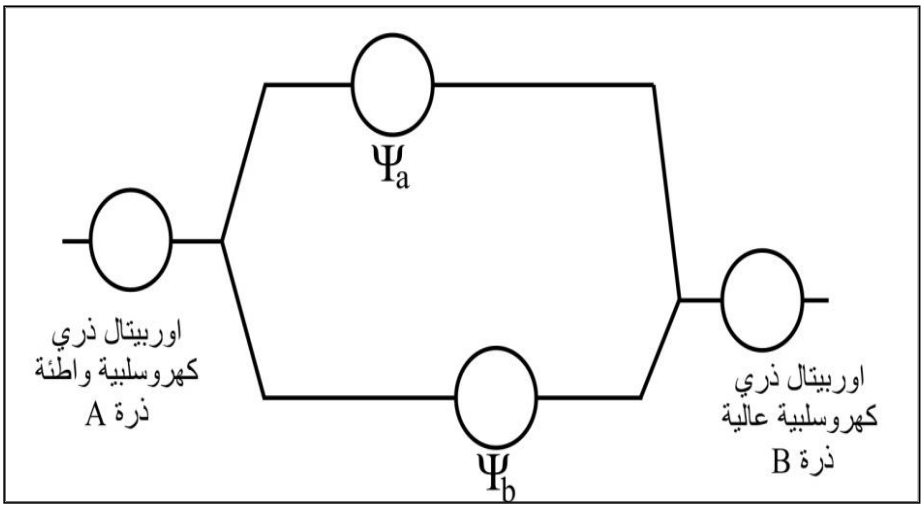
1. ان يكون الاوربيتالين الذريين Ψ_A و Ψ_B لهما التماثل نفسهُ.
2. طاقة الاوربيتالين متقاربة.

يمكن توضيح ذلك بما يأتي:

أ. تكون الذرتين مختلفتين في الكهروسلبية فالعنصر ذو الكهروسلبية العالية يكون له مستوى طاقة أوطأ والعنصر ذو الكهروسلبية الواطئة يكون مستوى طاقته أعلى. لذلك يكون مستوى طاقة الاوربيتال الذري أوطأ للعنصر ذو الكهروسلبية العالية، ويكون مستوى طاقة الاوربيتال الذري اعلى للعنصر ذو الكهروسلبية الواطئة.

ب. يكون مقدار مساهمة العنصر الاكثر كهروسلبية في تكوين الاوربتال الجزيئي التآصري أكثر من مساهمة العنصر الاقل كهروسلبية وهذا يعني ان مستوى طاقة الاوربيتال الجزيئي التآصري أقرب إلى مستوى طاقة الاوربيتال الذري للعنصر الأكثر كهروسلبية.

ج. العلاقة نفسها بين العنصر الاقل كهروسلبية والاوربيتال الجزيئي المضاد للتآصر. وكما في المخطط (4-13):



المخطط (4-13) : مخطط *MOT* لجزيئة ثنائية الذرة *AB*
غير متجانسة الذرتين

فكلما زاد الفرق في الكهروسلبية للعنصرين تقل الصفة التساهمية وتزداد قطبية الاصرة وتظهر الصفة الايونية. ويمكن اتباع القاعدتين الاتيتين لترتيب استقرار الجزيئات.

1. تزداد استقراريه الجزيئة كلما ازدادت رتبة الاصرة

.....<رتبة 2 <رتبة 2.5 < رتبة 3

اقل استقرار اكثر استقرار

2. تزداد الاستقرارية بازدياد شحنة النواة المؤثرة ونقصان الحجب وهذا يعني أن:

الجزيئة السالبة < الجزيئة المتعادلة < الجزيئة الموجبة

اقلهم استقرارية اكثرهم استقراريه

مع الأخذ بنظر الاعتبار القاعدة -1-

يعزى زيادة الاستقرارية للجزيئة الموجبة ونقصانها للجزيئة السالبة إلى ان للجزيئة الموجبة تزداد شحنة النواة المؤثرة فيقل الحجب اي يزداد جذب الالكترونات فيقل طول الاصرة لذلك تزداد قوة الاصرة وتزداد الاستقرارية. والعكس للجزيئة السالبة.

مثال (11) ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي MOT للجزيئة BO علماً ان الاعداد الذرية: B=5 , O=8.

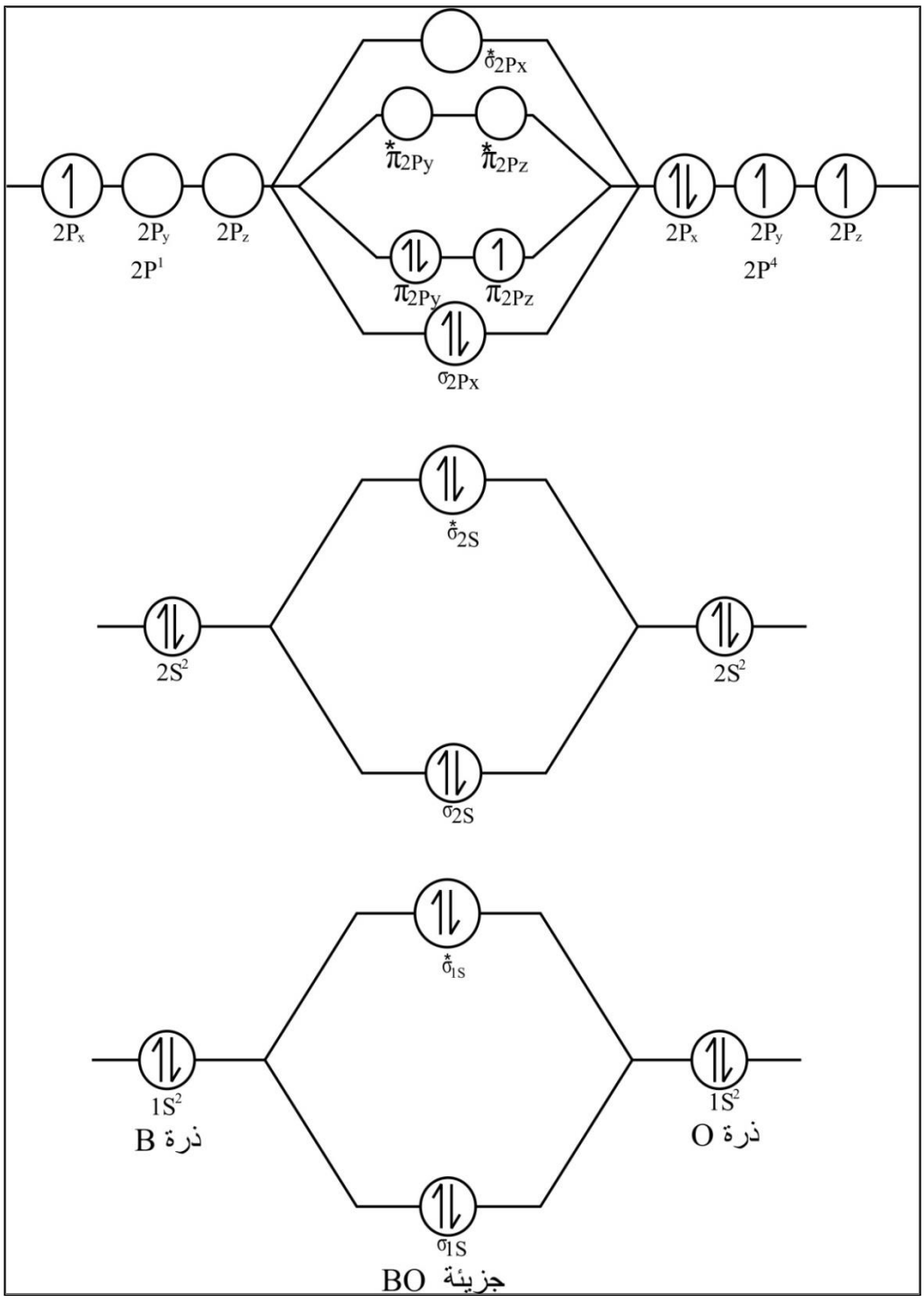
الحل: جزيئة BO

$_5B = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^1$

$_8O = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$

B و O عنصرين من الدورة الثانية حيث ان n=2 للغلاف الخارجي.

O اكبر كهروسلبية من B.



الشكل (4-14) مخطط *MOT* لجزيئة *BO*.

رتبة الاصرة $= \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$$\frac{(2+2)-(1+2+2+2+2)}{2} =$$

$$2.5 = \frac{5}{2} = \frac{4-9}{2} =$$

الصفة بارامغناطيسية لوجود الكترون منفرد في π_{2pz}

صيغة الجزيئة $B \overset{\pi}{=} O$ لذلك يكون الترتيب الالكتروني حسب MOT كالآتي:

$$BO = (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2pz})^1$$

مثال (12) ارسم مستوى طاقة الاوربيتالات الجزيئية MOT لجزيئة احادي اوكسيد الكاربون CO. الاعداد الذرية C=6 , O=8

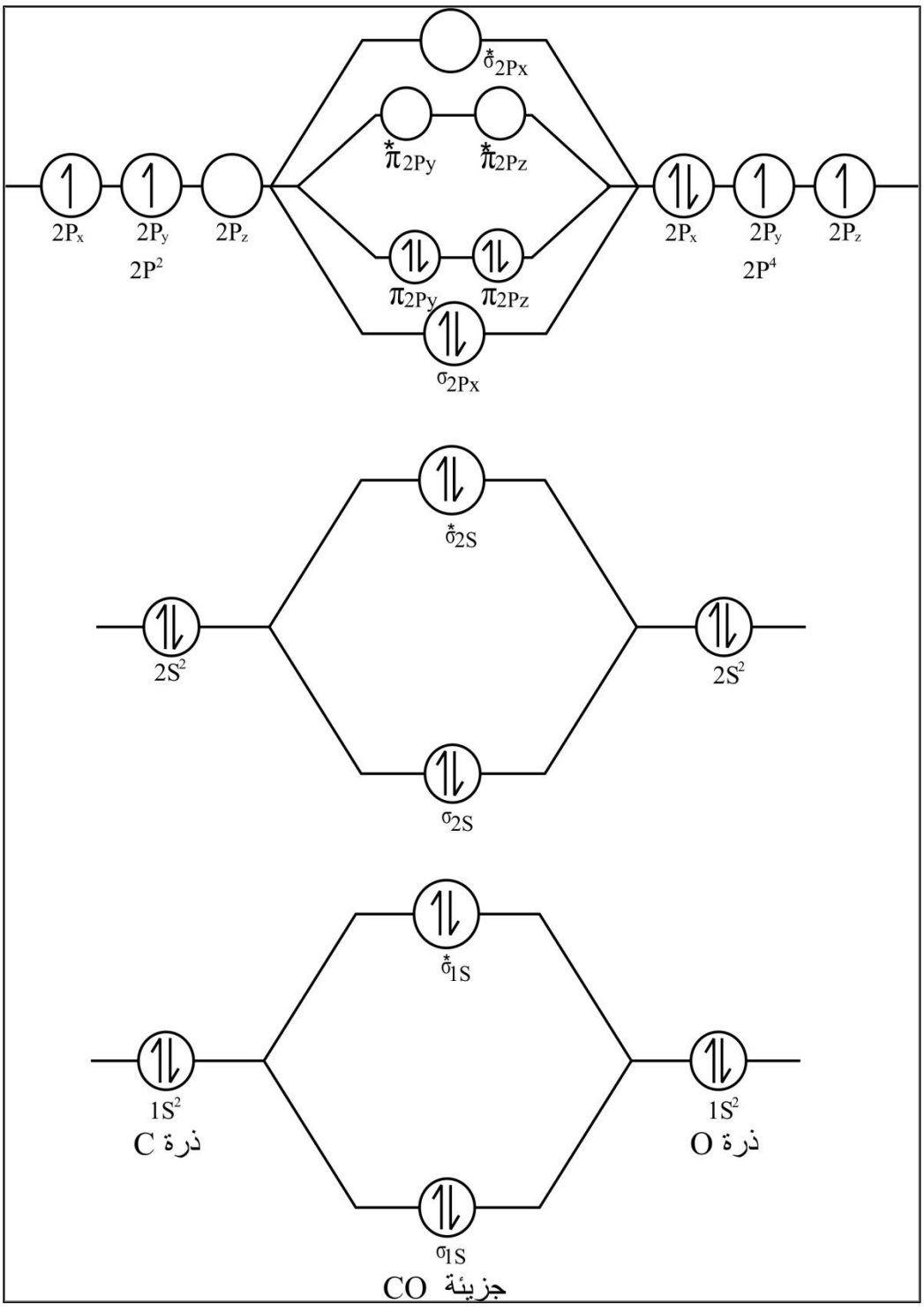
الحل: جزيئة CO

$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$

$_8O = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$

C و O عنصرين من الدورة الثانية حيث ان n=2 للغلاف الخارجي.

O أكثر كهروسلبية من C والمخطط الاتي يمثل مخطط MOT للجزيئة CO



المخطط (4-15): مخطط *MOT* لجزيئة *CO*.

$$\text{رتبة الاصرة} = \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$$

$$3 = \frac{6}{2} = \frac{4-10}{2} = \frac{(2+2)-(2+2+2+2+2)}{2} =$$

∴ الاصرة ثلاثية $C \equiv O$

∴ الترتيب الالكتروني حسب MOT هو:

$$CO = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$$

مثال (13) ارسم مستويات الطاقة حسب نظرية MOT للجزيئة CO^+ الاعداد الذرية هي: O= 8, C=6.

الحل: جزيئة CO^+

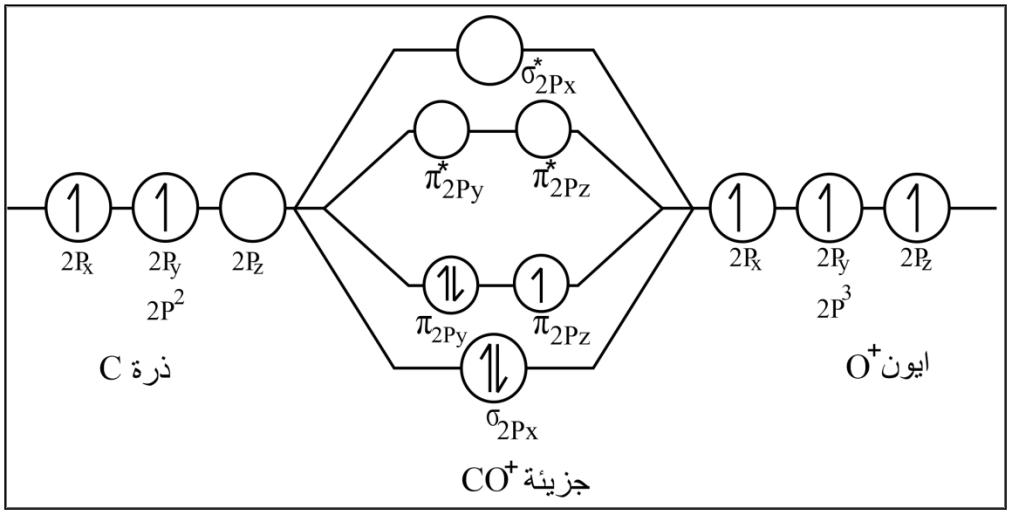
$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$

$_8O = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$

$O^+ = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$

رسم σ_{1s} , σ^*_{1s} , σ_{2s}, σ^*_{2s} كما هو لـ CO.

أما رسم 2P لـ O^+ و C فيكون كما في المخطط الآتي:



المخطط (4-16): مخطط *MOT* لجزيئة CO^+

رتبة الاصرة $= \frac{(\sigma^*_{2s}+\sigma^*_{1s})-(\pi_{2pz}+\pi_{2py}+\sigma_{2px}+\sigma_{2s}+\sigma_{1s})}{2}$

$$2.5 = \frac{5}{2} = \frac{4-9}{2} = \frac{(2+2)-(1+2+2+2+2)}{2} =$$

مثال (14) ارسم مستويات الطاقة لـ CN^- حسب نظرية MOT علماً ان الاعداد الذرية هي:

.N=7 , C=6

الحل: جزيئة CN^-

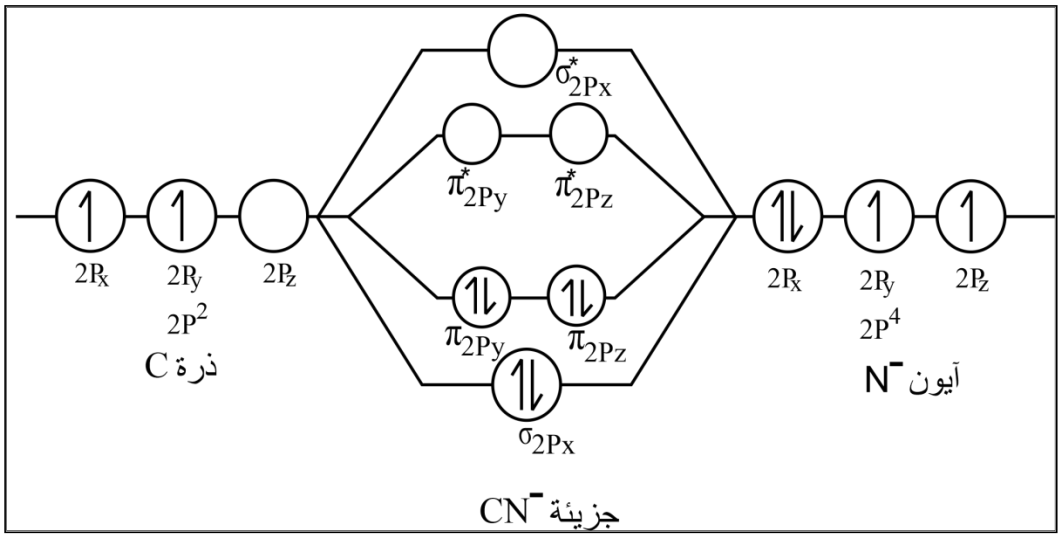
$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$

$_7N \quad = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$

$_7N^- = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$

رسم σ_{1s} , σ^*_{1s} , σ_{2s}, σ^*_{2s} كما مر سابقاً

اما رسم 2P لـ C و N^- فيكون كما في المخطط الآتي:



المخطط (4-17): مخطط *MOT* لجزيئة CN^-

$$\text{رتبة الاصرة} = \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$$

$$3 = \frac{6}{2} = \frac{4-10}{2} = \frac{(2+2)-(2+2+2+2+2)}{2} =$$

∴ الاصرة ثلاثية C≡N

∴ والترتيب الالكتروني حسب MOT هو:

$$CN^- = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$$

ويكون ترتيب الجزيئين CO و CO^+ حسب الاستقرارية كالآتي:

$$CO > CO^+$$

رتبته الاصرة $3 > 2.5$

ويكون ترتيب الجزيئات CN^- , CO^+ , BO حسب الاستقرارية كالآتي:

$$CN^- > CO^+ > BO$$

رتبته الاصرة $3 > 2.5 = 2.5$

كما مر سابقاً فأن الجزيئة الموجبة اكثر استقرارية من الجزيئة المتعادلة عند تساوي الرتبة.

مثال (15) ارسم مستويات الطاقة حسب نظرية MOT للجزيئية BN علما أن الاعداد الذرية: B=5 , N=7.

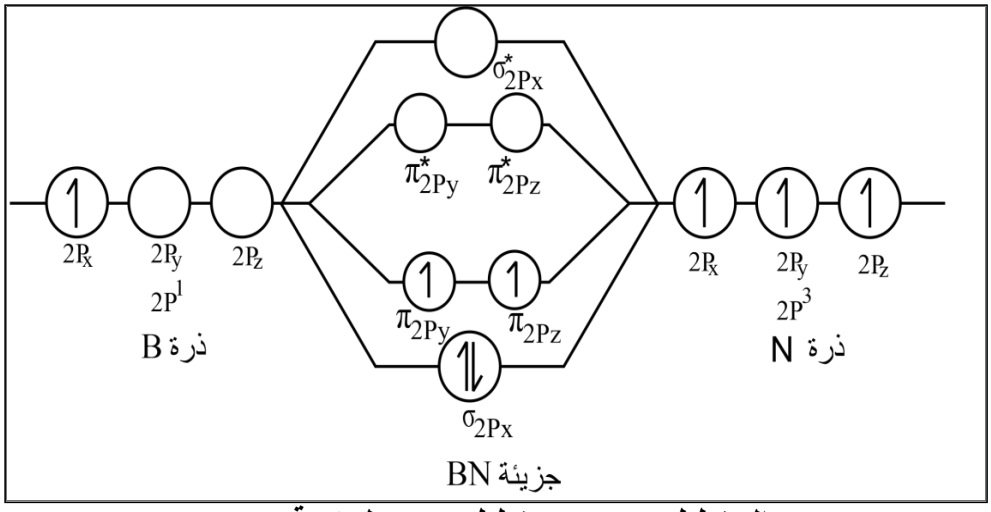
الحل: جزيئة BN

$${}_5B = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^1$$

$${}_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$$

رسم σ_{1s} , σ^*_{1s} , σ_{2s}, σ^*_{2s} كما مر سابقاً

اما رسم 2P لـ B و N فيكون كما في المخطط الآتي:



المخطط (4-18): مخطط *MOT* لجزيئة *BN*

$$\text{رتبة الاصرة} = \frac{(\sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2) - (1+1+2+2+2)}{2} = \frac{4-8}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

∴ الاصرة مزدوجة بين N و B بالشكل B=N

يكون الترتيب الالكتروني لـ BN حسب MOT هو:

$$BN = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^1(\pi_{2pz})^1$$

وعند مقارنة الجزيئتين BO و BN من حيث الاستقرارية تكون

$BO > BN$

رتبة الاصرة $2 > 2.5$

مثال(16) ارسم مستويات الطاقة حسب نظرية MOT للجزيئات NO^-, NO^+, NO ثم رتبها حسب زيارة استقراريتها؟ علماً ان الاعداد الذرية هي: O=8 , N=7.

الحل: جزيئته NO

$_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$

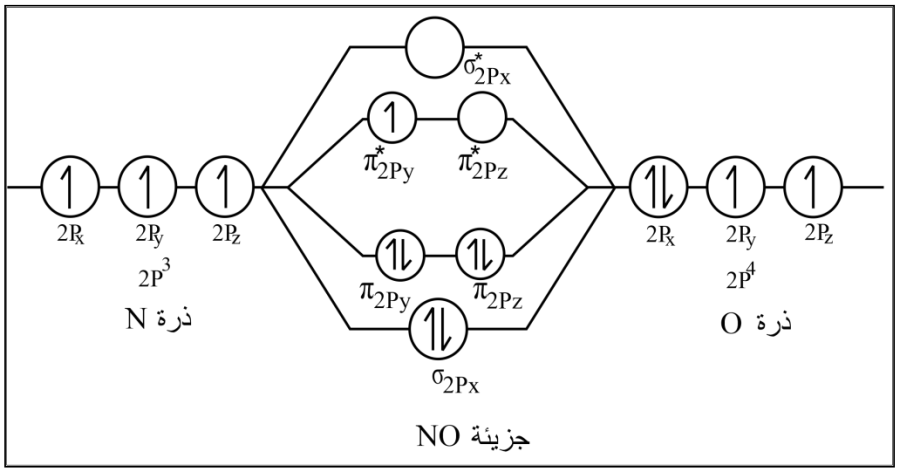
$_8O = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$

N و O عنصرين من الدورة الثانية حيث n=2 للغلاف الخارجي

O اكبر كهروسلبية من N.

رسم $\sigma_{1s}, \sigma^*_{1s}, \sigma_{2s}, \sigma^*_{2s}$ كما مر سابقاً

اما رسم 2P لـ O و N فيكون كما في المخطط الآتي:



المخطط (4-19): مخطط *MOT* لجزيئة NO

رتبة الاصرة $= \frac{(\pi^*_{2py} + \sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$$= \frac{(1+2+2)-(2+2+2+2+2)}{2} = \frac{5-10}{2} = \frac{5}{2} = 2.5$$

تُرسم الاصرة بين O و N مزدوجة بالشكل $N = O$

لذلك يكون الترتيب الالكتروني حسب MOT كالآتي:

$$NO = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi^*_{2py})^1$$

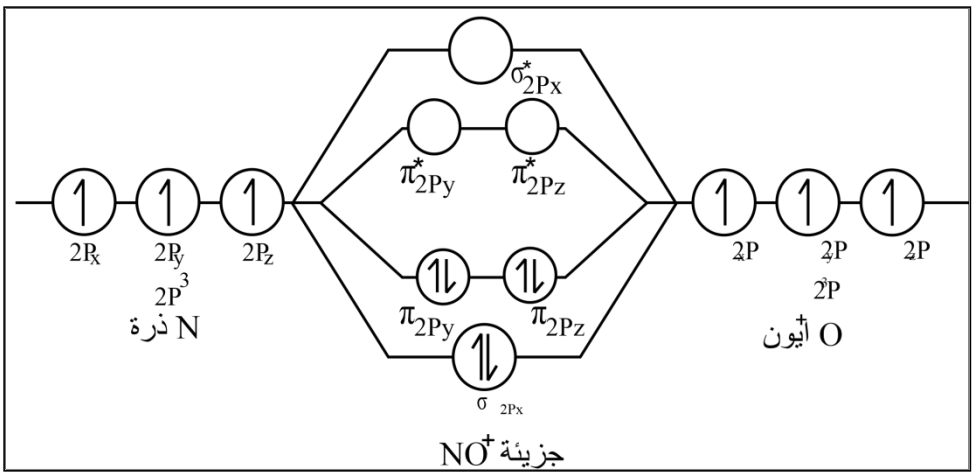
جزيئة NO^+

$${}_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$$

$${}_8O^+ = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$$

رسم σ_{1s} , σ^*_{1s} , σ_{2s}, σ^*_{2s} كما مر سابقاً

اما رسم 2P لـ O^+ و N فيكون كما في المخطط الآتي:



الشكل (4-20) مخطط MOT لجزيئة NO^+

رتبة الاصرة $= \frac{(\sigma^*_2 py + \sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$$= \frac{(2+2) - (2+2+2+2+2)}{2} = \frac{4-10}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

∴ الاصرة ثلاثية بين O و N بالشكل $N \equiv O^+$

لذلك يكون الترتيب الالكتروني حسب MOT بالشكل الآتي:

$$NO^+ = (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2$$

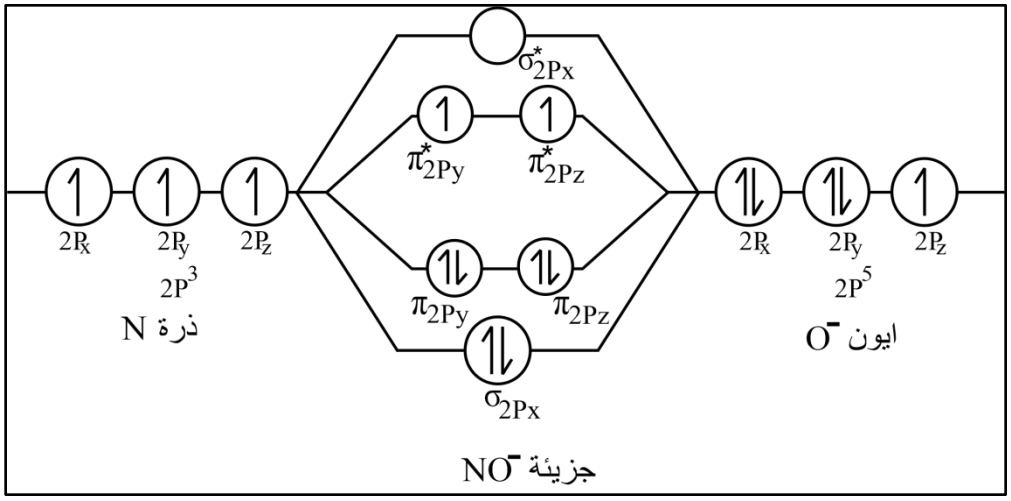
جزيئة NO^-

$${}_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$$

$${}_8O^- = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^5$$

رسم $\sigma_{1s}, \sigma^*_{1s}, \sigma_{2s}, \sigma^*_{2s}$ كما مر سابقاً

اما رسم 2P لـ O^- و N فيكون كما في المخطط الآتي:



المخطط (4-21): مخطط MOT لجزيئة NO^-

رتبة الاصرة $= \frac{(\pi^*_{2pz} + \pi^*_{2py} + \sigma^*_{2s} + \sigma^*_{1s}) - (\pi_{2pz} + \pi_{2py} + \sigma_{2px} + \sigma_{2s} + \sigma_{1s})}{2}$

$$= \frac{(1+1+2+2) - (2+2+2+2+2)}{2} = \frac{6-10}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

∴ الاصرة مزدوجة بين O^- و N بالشكل $N = O^-$

لذلك يكون الترتيب الكتروني حسب MOT كالآتي:

$$NO^- = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$$

$$(\pi^*_{2py})^1(\pi^*{}_{2pz})^1$$

ترتيب الجزيئات حسب الاستقرارية كالاتي:

$$NO^+ > NO > NO^-$$

رتبة الاصرة $3 > 2.5 > 2$

وذلك لان للجزيئة NO^+ تزداد شحنة النواة المؤثرة ويقل الحجب وبذلك يزداد جذب النواة للإلكترونات فيقل طول الاصرة وتزداد قوتها فتزداد الاستقرارية. والعكس لـNO^- فضلا عن ان رتبة$NO^- < NO < NO^+$

كما ويمكن ترتيب استقرارية الجزيئات NO^+, CN^-, CO التي لكل منها رتبة اصرة مساوية الى (3) بالشكل الاتي:

$$NO^+ > CO > CN^-$$

وذلك بسبب زيادة الحجب لـ CN^- مما يقلل من شحنة النواة المؤثرة Z^* فتضعف الاصرة وتزداد طولا. اما في NO^+ فيقل الحجب فتزداد شحنة النواة المؤثرة فتزداد قوة الاصرة فيقل طولها.

مخطط الاوربيتال الجزيئي لجزيئات الفرق كبير بين كهروسلبية ذرتيها

لفهم هذا الموضوع ورسم مخطط الاوربيتال الجزيئي لجزيئة يكون الفرق كبير بين كهروسلبية ذرتيها. نأخذ جزيئة HF كمثال حيث لذرة H كهروسلبية واطئة جدا ولذرة F كهروسلبية عالية جداً.

$$_1H = 1S^1$$

$$_9F = 1S^2\ 2S^2\ 2P^5$$

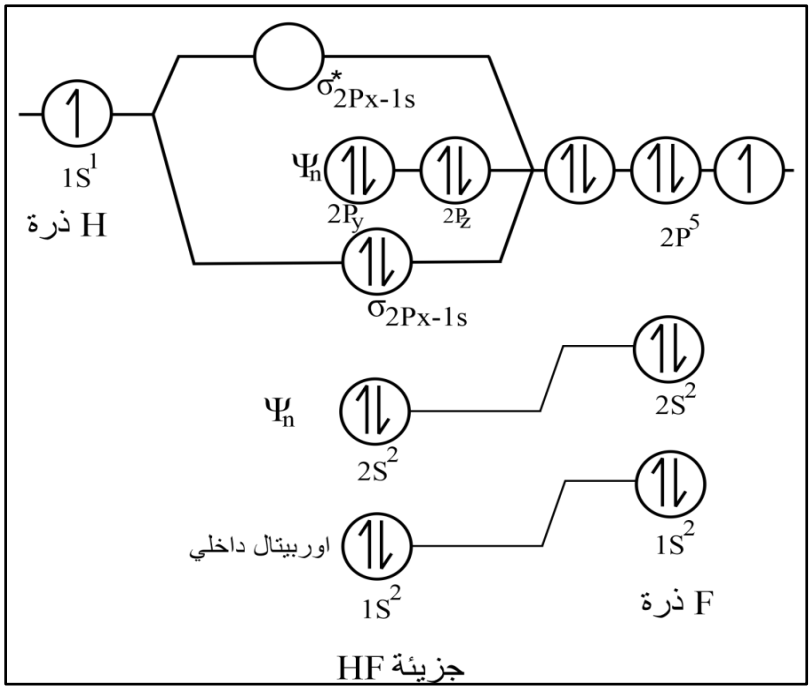
وبسبب الفرق الكبير في كهروسلبية الذريتين F و H لذلك تكون طاقة الاوربيتال 1S لذرة H اعلى من طاقة جميع الاوربيتالات الذرية لذرة F وهي $1S, 2S, 2P_y, 2P_Z$ لذلك لا يستطيع الاوربيتال 1S لذرة H ان يتداخل مع اوربيتالات $1S, 2S, 2P_y, 2P_Z$ لذرة F . ذلك تبقى اوربيتالات التكافؤ $2S, 2P_y, 2P_Z$ لذرة F لاتاصرية Ψ_n . اما اوربيتال 1S لذرة F فهو اوربيتال داخلي ولذلك يبقى الاحتمال الوحيد المتوقع للتداخل هو تداخل الاوربيتال 1S لذرة H مع اوربيتال $2p_x$ لذرة F بسبب تقارب طاقتي الاوربيتالين لتكوين الاصرة σ الوحيدة بين الذرتين H وF. وعلى هذا الاساس يكون مخطط الاوربيتال الجزيئي حسب نظرية MOT لجزيئة HF كما في المخطط (4-22).

مثال (17) ارسم مخطط MOT لجزيئة HF حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي علما أن الاعداد الذرية $\mathbf{H = 1}$, $\mathbf{F = 9}$

الحل:

$_1H = 1S^1$

$_9F = 1S^2\ 2S^2\ 2P^5$



المخطط (4-22): مخطط MOT لجزيئة HF

من الجدير بالذكر ان الكترونات Ψ_n اللاتاصرية (الحرة) لا تدخل في حساب رتبة الاصرة Bond order

$$\text{الاصرة رتبة} = \frac{0-2}{2} = \frac{0-\sigma_{2Px}}{2} = 1$$

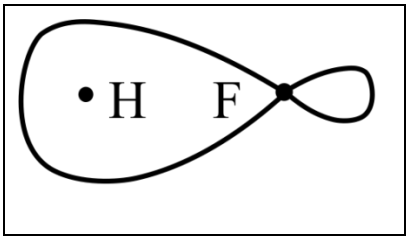
∴ في جزيئة HF توجد اصرة واحدة نوع σ بين الذرتين F و H فضلاً عن وجود هذه الاصرة (الزوج التأصري) فهناك ثلاثة ازواج من الكترونات تكافؤية لاتآصرية في جزيئة HF لذلك يكون الترتيب الالكتروني لها حسب نظرية MOT هو

$$HF = (2S)^2\ \left(\sigma_{2px-1s}\right)^2\ \left(2_{py}\right)^2\ \left(2_{pz}\right)^2$$

ويكون توزيع هذه الازواج الالكترونية الاربعة حسب صيغة لويس بالشكل

$$H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

ان الاوربتال الجزيئي المتكون (σ_{2px-1s}) يكون من النوع غير المتماثل كما في الشكل (4-12) مما يؤدي الى نشوء عزم ثنائي القطب في جزيئة $\overset{\delta^+}{H}—\overset{\delta^-}{F}$ وهذا ناتج عن الاختلاف في طاقتي الاوربيتالين $2P_x$ لذرة F و 1S لذرة H نتيجة الاختلاف الكبير في كهروسلبية الذرتين H و F.



الشكل (4-12) شكل الاوربيتالات الجزيئي σ_{2px-1s} لجزيئة HF

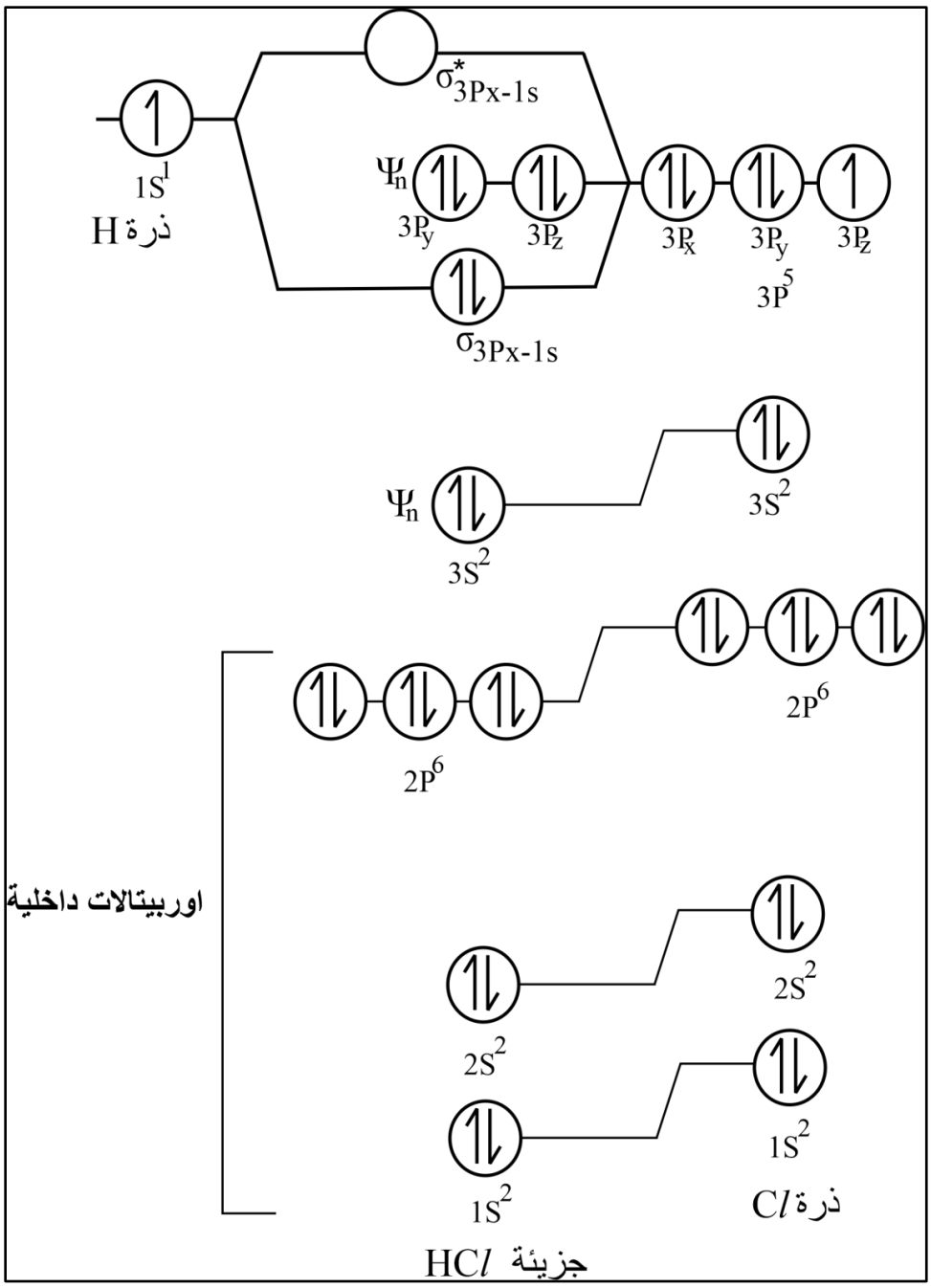
مثال (18) ارسم مخطط MOT حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي لجزيئة HCl علما أن الاعداد الذرية $H = 1$, $Cl = 17$.

الحل:

ذرة H كهروسلبية واطئة جداً $_1H = 1S^1$

ذرة Cl كهروسلبية عالية جداً $_{17}Cl = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^5$

بسبب الفرق الكبير في كهروسلبية الذرتين Cl و H لذلك تكون طاقة الاوربيتال 1S لذرة H اعلى مـن طاقـة جميع الاوربيتـالات الذرية لذرة Cl وهي $3S, 2P, 2S, 1S$, $3P_y$, $3P_z$. لذلك لا يستطيع الاوربيتال 1S لذرة H ان يتداخل مع هذه الاوربيتالات لذرة Cl. وعلى هذا الاساس فأن اوربيتالات التكافؤ $3P_z, 3P_y, 3S$ لذرة Cl تبقى اوربيتالات لا تاصرية Ψ_n. اما اوربيتال $2P, 2S, 1S$ لذرة Cl فهي اوربيتالات داخلية. ولذلك يبقى الاحتمال الوحيد المتوقع للتداخل هو تداخل الاوربيتال 1S لذرة H مع اوربيتال $3p_x$ لذرة Cl بسبب تقارب طاقتي الاوربيتالين لتكوين الاصرة σ الوحيدة بين الذرتين H وCl ونتيجة لذلك يكون مخطط الاوربيتال الجزيئي حسب نظرية MOT لجزيئة HCl كما في المخطط (4-23).



الشكل (4-23) مخطط MOT لجزيئة HCl

رتبة الاصرة = $1 = \frac{2}{2} = \frac{0-2}{2} = \frac{0-\sigma_{3Px-1S}}{2}$

∴ الاصرة احادية بين Cl و H بالشكل $H-Cl$

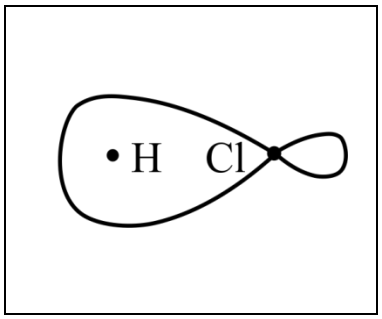
وعلى هذا الأساس توجد اربع ازواج من الالكترونات التكافؤية لجزيئة HCl ثلاثة منها لا تأصرية Ψ_n وزوج واحد تأصري (σ_{3Px-1S}) لذلك يكون الترتيب الالكتروني حسب MOT للجزيئة بالشكل الاتي:

$$HCl = (3S)^2 \ \left(\sigma_{3px-1s}\right)^2 \left(3p_y\right)^2 (3p_z)^2$$

ويكون توزيع هذه الازواج الاربعة حسب صيغة لويس بالصورة الاتية.

$$H—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

ان الاوريتال الجزيئي المتكون (σ_{3px-1s}) يكون من النوع غير المتماثل كما في الشكل (4-13) مما يؤدي الى نشوء عزم ثنائي القطب Pipole moment للجزيئة $\overset{\delta^+}{H}—\overset{\delta^-}{Cl}$ وهذا ناتج عن الاختلاف في طاقتي الاوربيتالات 1S لذرة H و $3P_x$ لذرة Cl بسبب الاختلاف الكبير في كهروسلبية الذرتين H و Cl .



الشكل (4-13) شكل الاوربيتالات الجزيئي σ_{3px-1s} لجزيئة HCl

الفصل الخامس

التهجين وأشكال الجزيئات التساهمية

(هندسة الجزيئات)

مقدمة Introduction

علمنا في الفصل السابق ان الجزيئة المستقيمة التي تتكون من ذرتين متشابهتين مثل N_2 او مختلفتين مثل NO تتكون نتيجة الاتحاد الخطي للاوربيتالات الذرية LCAO حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي MOT. اما الجزيئات التي تتكون من 3 ذرات فأكثر فتظهر لها اشكال مختلفة وتكون الذرات X المرتبطة بالذرة المركزية A متباعدة عن بعضها.

فضلاً عن المزدوجات التاصرية سكما σ التي ترتبط بها الذرات X بالذرة المركزية A لجزيئات مثل CH_4 فانه لجزيئات أخرى توجد مزدوجات لاتآصرية (زوج او أكثر) يرمز لها E للذرة المركزية A وهذه تشغل حيزاً في الفراغ اكبر من الحيز الذي تشغلهُ المزدوجات التآصرية σ

مثل NH_3: $H_2\ddot{O}:$

تمثل: A الذرة المركزية.

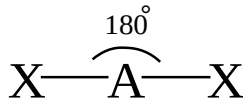
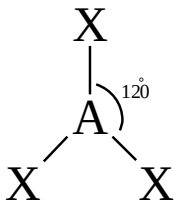
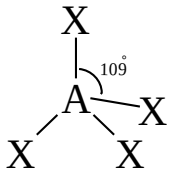
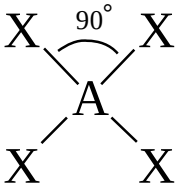
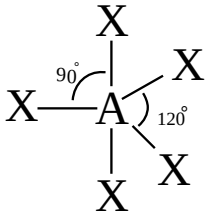
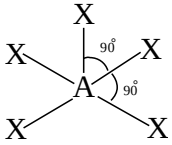
X الذرات المتصلة بالذرة المركزية وتمثل عدد الاواصر σ المتصلة بـA كما وتمثل عدد الالكترونات المفردة للذرة A.

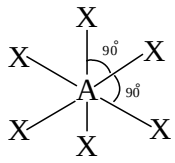
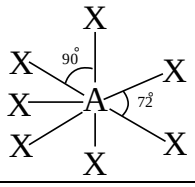
E عدد المزدوجات اللاتاصرية (الحرة) للذرة المركزية A.

يمكن تلخيص اشكال الجزيئات اعتمادا على عدد الاواصر σ (عدد X) التي تربط بالذرة المركزية A كما في الجدول (5-1).

جدول (5-1): الاشكال الهندسية للجزيئات التساهمية باعتماد

عدد اواصر سكما σ فقط

الجزيئة	عدد الاواصر σ	الشكل الهندسي
AX_2	2	مستقيمة Linear 
AX_3	3	مثلث Trigonal 
AX_4	4	رباعي الاوجه Tetrahedral (Td) 
	4	مربع مستوٍ Square planar (Sqp) 
AX_5	5	ثنائي الهرم مثلثي Trigonal bipyramid (Tbp) 
	5	هرم مربعي Square pyramid (Sqpy) 

ثماني السطوح (oh) octahedral 	6	AX_6
ثنائي الهرم المخمسي Pentagonal bipyramid (PbP) 	7	AX_7

التهجين Hybridization

هو عملية مزج واعادة ترتيب الكثافة الالكترونية للاوربيتالات في غلاف التكافؤ، بحيث تصبح جميع هذه الاوربيتالات الحاوية على الالكترونات ذات تماثل وكثافة الكترونية متساوية وتدعى الاوربيتالات الناتجـــة بالاوربيتالات المهجنة hybrid orbitals التي تشغل حيزاً في الفراغ حول الذرة المركزية A أكبر من الحيز الذي تشغله الاوربيتالات الذرية لذلك يكون التداخل الناتج عن الاوربيتالات المهجنة لتكوين الاواصر σ أكبر مما هو عليه للاوربيتالات الذرية d, p, s ونتيجة لذلك تكون الاواصر اكثر قوة . والجدول (5-2) يبين العلاقة بين نوع التهجين والشكل الهندسي للجزيئة.

الجدول (5-2): العلاقة بين نوع التهجين والشكل الهندسي للجزيئة.

التهجين	الشكل الهندسي للجزيئة	
SP	مستقيمة	Linear
SP^2	مثلث	Trigonal
SP^3	رباعي الاوجه	Tetrahedral
dSP^2	مربع مستوٍ	Square planar
SP^3d	هرم مربعي	Square pyramid
dSP^3	ثنائي الهرم مثلثي	Trigonal bipyramid
SP^3d^2	ثماني السطوح	octahedral
d^2SP^3	ثماني السطوح	octahedral

قواعد مهمة لإيجاد التهجين

Important rules for finding hybridization

لا يجاد تهجين الذرة المركزية والشكل الهندسي للجزيئة تُتبع القواعد الاتية:

1. معرفة عدد تأكسد (تكافؤ) الذرة المركزية (A) .
2. معرفة عدد الاواصر σ وπ المرتبطة بالذرة المركزية (A) وتكون مساوية الى عدد تأكسدها (تكافؤها).
3. نحتاج الى اوربيتالات نصف مشبعة (الكترونات مفردة) بقدر عدد الاواصر المرتبطة بالذرة المركزية (A) اي بقدر عدد $(\pi + \sigma)$.
4. لتحقيق النقطة (3) تحتاج بعض الذرات الى تحفيز الالكترونات او اثارتها الى اوربيتالات فارغة لكي يصبح عدد الالكترونات المفردة للذرة المركزية (A) بقدر عددها التأكسدي (تكافؤها).
5. المزدوجات الالكترونية الحرة E (المزدوجات اللاتأصرية lp) تدخل في التهجين.
6. أواصرσ تدخل في التهجين.
7. أواصر π لا تدخل في التهجين لان موقعها موازٍ للاواصر σ.

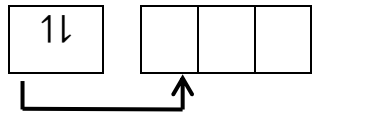
أمثلة لإيجاد التهجين والشكل الهندسي لجزيئات Examples

مثال (1) $BeCl_2$ $Be^{+2}Cl_2$ (2+ يمثل اصرتين تتصل بـ Be).

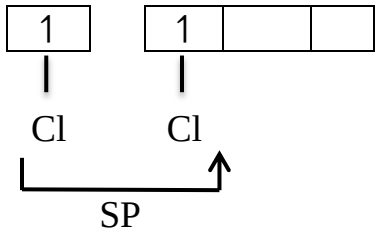
∴ نحتاج الكترونين منفردين لـ Be

* تعني اثارة الإلكترونات الى اوربيتالات فارغة اعلى طاقة لذلك تدعى Be^* الذرة المثارة.

$_4Be = \ 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^0$



Be^*

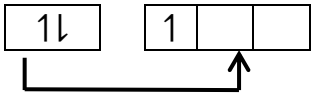


$Cl - Be - Cl$
linear مستقيمة

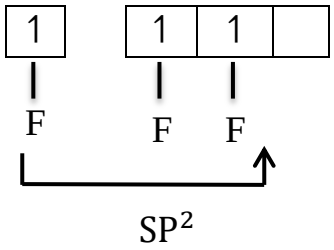
مثال (2) BF_3 $B^{+3}F_3$ **(3+ يمثل 3 اواصر تتصل بـ B).**

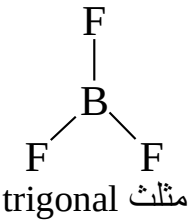
∴ نحتاج الى 3 الكترونات مفردة لـ B

$_5B = \ 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^1$



B^*



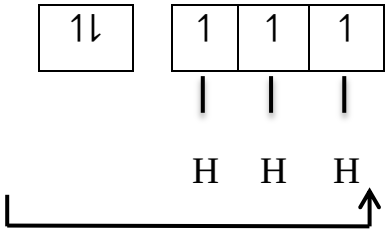


trigonal مثلث

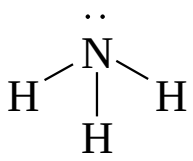
مثال (3) NH_3 $N^{+3}H_3$ **(3+ يمثل 3 اواصر تتصل بـ N).**

∴ نحتاج الى 3 الكترونات مفردة لـ N

$_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$



SP^3



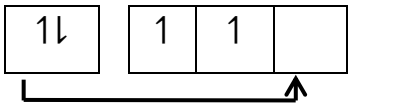
هرم مثلثي

Trigonal Pyramid

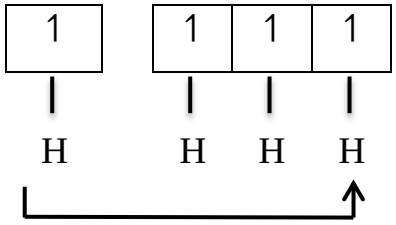
مثال (4) CH_4 $C^{+4}H_4$ **(4+ يمثل 4 اواصر تتصل بـ C).**

∴ نحتاج الى 4 الكترونات مفردة لـ C

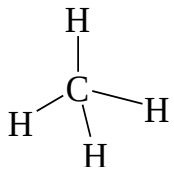
$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$



C^*



SP^3



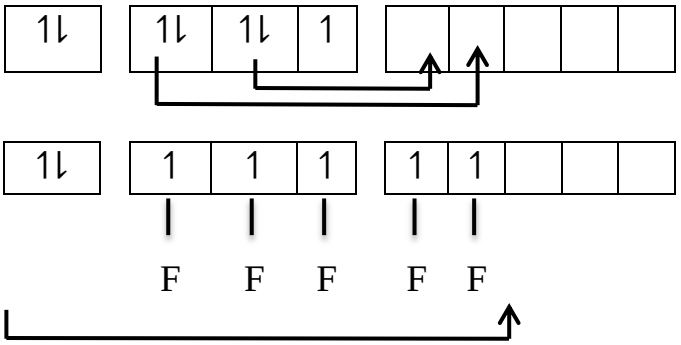
رباعي الاوجه td

مثال (5) $\mathbf{IF_5}$ $\mathbf{I^{+5}F_5}$ **(+5 يمثل 5 اواصر تتصل بـ I).**

∴ نحتاج الى 5 الكترونات مفردة لـ I

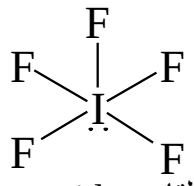
$_{53}I = [kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^5$

$= [kr]^{36}\ 4d^{10}$ $5S^2$ $5P^5$ $5d^0$



I^*

SP^3d^2

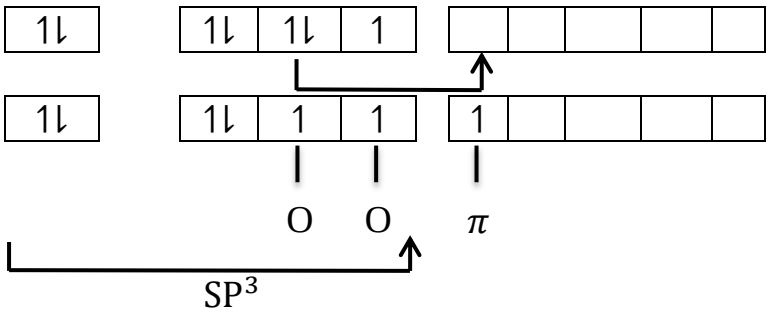


هرم مربع القاعدة Square pyramid

مثال (6) $\mathbf{ClO_2^-}$ $\mathbf{(Cl^{+3}O_2)^-}$ **(+3 يمثل 3 اواصر تتصل بـ Cl).**

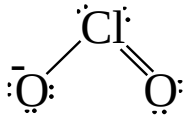
∴ نحتاج 3 الكترونات مفردة لـ Cl

$_{17}Cl = [Ne]^{10}$ $3S^2$ $3P^5$ $3d^0$



Cl^*

SP^3

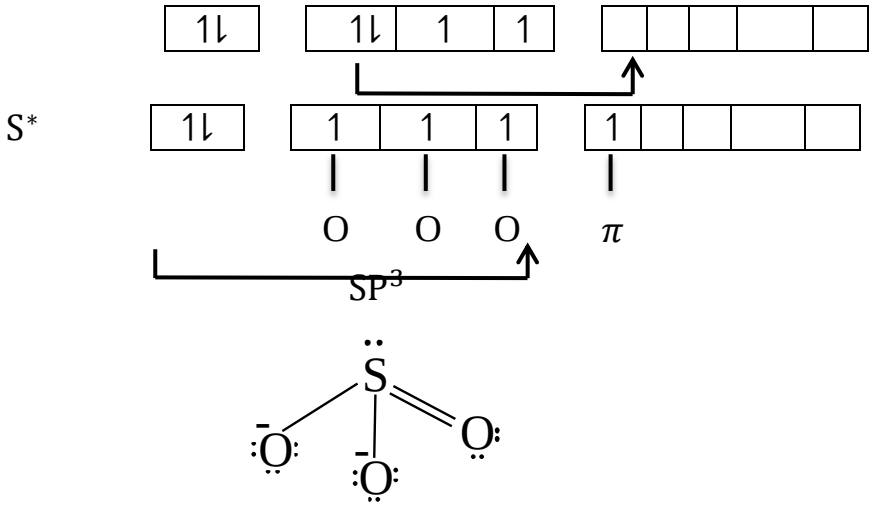


زاوي Angular

مثال (7) $\mathbf{SO_3^{-2}}$ $\mathbf{(S^{+4}O_3)^{-2}}$ **(+4 يمثل 4 اواصر تتصل بـ S).**

∴ نحتاج 4 الكترونات مفردة لـ S

$_{16}S = [Ne]^{10}$ $3S^2$ $3P^4$ $3d^0$



هرم مثلثي Trigonal pyramid

طريقة تنافر المزدوجات الالكترونية لإيجاد التهجين

Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) for Finding Hybridization

او تدعى طريقة فسبر (VSEPR)

تعتمد هذه الطريقة على عدد ونوع المزدوجات الالكترونية التآصرية (B) واللاتأصرية (E) للذرة المركزية (A) في الجزيئة المراد ايجاد تهجينها وشكلها الهندسي.

يمثل كل من الرموز:

A الذرة المركزية

B عدد الذرات المرتبطة بالذرة المركزية (عدد اواصر σ)

E المزدوج الالكتروني اللاتاصري (مزدوج او أكثر) للذرة المركزية A.

قواعد طريقة تنافر المزدوجات الالكترونية لايجاد التهجين

VSEPR Rules

تتضمن هذه الطريقة عدة قواعد يجب اتباعها لايجاد التهجين والشكل الهندسي.

القاعدة الأولى: First Rule

الترتيب المفضل لعدد من المزدوجات الالكترونية في طبقة التكافؤ للذرة المركزية A هو ذلك الترتيب الذي يُباعد بين هذه المزدوجات التآصرية B واللاتاصرية E الى اكبر مدى ممكن وهذا

يعني ان المزدوجات التآصرية والمزدوجات اللاتآصرية كأنها تتنافر فيما بينها وتتخذ الترتيب الفراغي الذي يبقيها متباعدة فتعطي الشكل الهندسي للجزيئة. لتطبيق هذه القاعدة يجب فهم الاتي:

1. التنافر بين مزدوج تآصري B وأخر مثله يكون اقل من التنافر بين مزدوج لاتآصري E واخر مثلهُ.

تنافر BB > تنافر EE

2. اكبر تنافر يحصل بين EE.
3. المزدوجات التآصرية B (أواصر σ) والمزدوجات اللاتأصرية E هي التي تحدد التهجين وشكل الجزيئة الهندسي اي σ و E تدخل في ايجاد التهجين كما في الجدول (5-3) .
4. الاصرة π لا تدخل في ايجاد التهجين لأنها تكون موزاية للاصرة σ ونتيجة لذلك لا تدخل π في ايجاد الشكل الهندسي للجزيئة.
5. للجزيئة الحاوية على مزدوجات لاتآصرية E فان شكل الجزيئة يتغير لذلك فان الزوايا بين الاواصر σ (الذرات B) تصبح اقل بوجود E عند مقارنتها مع جزيئات لا تحتوي E لان E تشغل حيزاً في الفراغ اكبر من الحيز الذي تشغلهُ المزدوجات التآصرية B. لذلك تكون الزوايا في جزيئة تحتوي E و B حسب الترتيب الاتي:

$E\hat{A}E > E\hat{A}B > B\hat{A}B$

ويعود السبب في ذلك إلى ان الزوج اللاتأصري E يقع تحت تأثير نواة الذرة المركزية A فقط لذلك فانه يشغل حيزاً كبيراً في الفراغ. أما الزوج التآصري B أي σ فانه يقع تحت تأثير النواتين A و B .

6. يجب توفر الكترونات مفردة في غلاف التكافؤ (الأخير) للذرة المركزية A بقدر عدد الأواصر (σ و π) المرتبطة بـ (A) .
7. عدد الأواصر σ و π المرتبطة بـ A مساوياً الى عدد تأكسد A او تكافؤها.

جدول (5-3): العلاقة بين نوع التهجين وعدد الاواصر σ (ذرات B) + عدد E

التهجين	عدد (E+B)
SP	2
SP^2	3
dSP^2, SP^3	4
dSP^3, SP^3d	5

6	d^2SP^3, SP^3d^2

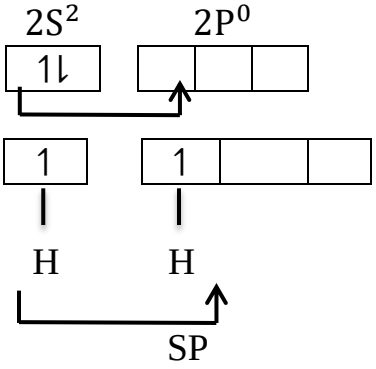
يمكن استخدام القاعدة الاولى لايجاد التهجين والشكل الهندسي للجزيئات التي لذرتها المركزية A عدد اقصى من B فقط او عدد من (E+B) يصل الى 4 فقط. وتشمل هذه الجزيئات الانواع الاتية:

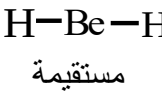
1. AB_2 التهجين SP الشكل مستقيمة Linear

مثال (8) BeH_2 $Be^{+2}H_2$ (2 + يمثل اصرتين متصلة بـ Be)

∴ نحتاج الى الكترونين منفردين لـ Be.

$_4Be = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^0$



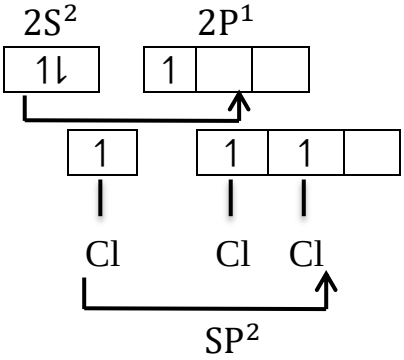


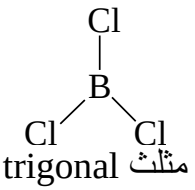
2. أ. AB_3 التهجين SP^2 الشكل مثلث Trigonal

مثال (9) BCl_3 $B^{+3}Cl_3$ (3 + يمثل 3 اواصر متصلة بـ B)

∴ نحتاج الى 3 الكترونات منفرده لـ B.

$_5B = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^1$



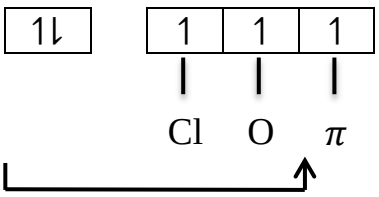


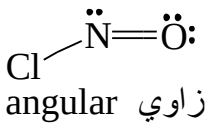
ب. AB_2E التهجين SP^2 الشكل زاوي

مثال (10) NOCl $NO^{+3}Cl$ (3 + يمثل 3 اواصر متصلة بـ N)

∴ نحتاج الى 3 الكترونات منفرده لـ N.

$_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$





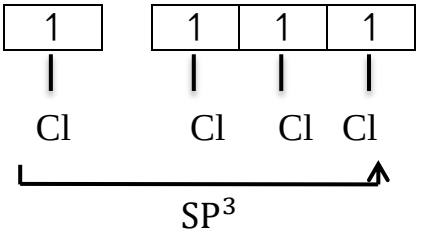
SP^2

3. أ. AB_4 التهجين SP^3 الشكل رباعي الاوجه tetrahedral

مثال (11) CCl_4 $C^{+4}Cl_4$ (4 + يمثل 4 اواصر متصلة بـ C)

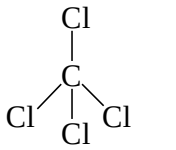
∴ نحتاج الى 4 الكترونات منفرده لـ C.

$_6C = 1S^2$ $2S^2$ $2P^2$



C^*

SP^3



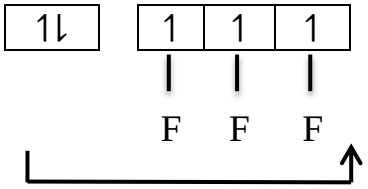
رباعي الاوجه td

ب. AB_3E التهجين SP^3 الشكل هرم مثلثي trigonal pyramid

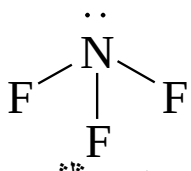
مثال (12) NF_3 $N^{+3}F_3$ (3 + يمثل 3 اواصر متصلة بـ N)

∴ نحتاج الى 3 الكترونات منفرده لـ N.

$_7N = 1S^2$ $2S^2$ $2P^3$



SP^3



هرم مثلثي

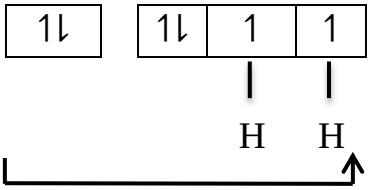
Trigonal Pyramid

ج. AB_2E_2 التهجين SP^3 الشكل زاوي Angular

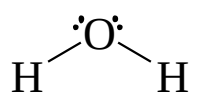
مثال (13) H_2O عدد تأكسد O يساوي 2- (اي اصرتين تتصل بـ O)

∴ نحتاج الى الكترونين منفردين لـ O.

$_8O = 1S^2$ $2S^2$ $2P^4$



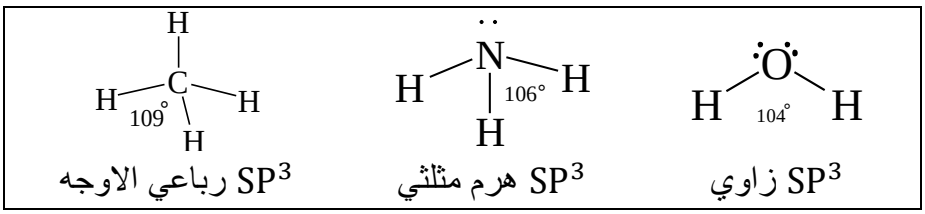
SP^3



Angular زاوي

القاعدة الثانية: Second Rule

يشغل المزدوج الالكتروني الحر E حيزاً في الفراغ اكبر من الحيز الذي يشغلهُ المزدوج التآصري B وهذا ينعكس على الزاوية $B\hat{A}B$

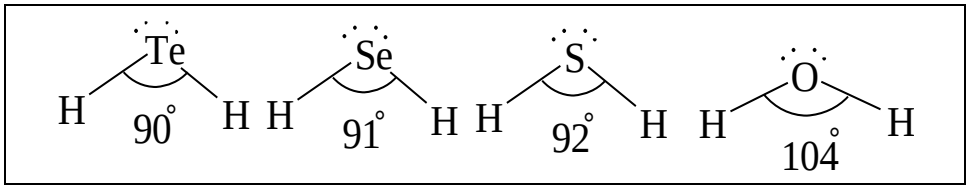


الشكل (5-1) العلاقة بين الزاوية وعدد الازواج الالكترونية اللاتاصرية

لعناصر الزمرة الواحدة فأن الزاوية $B\hat{A}B$ تعتمد في مقدارها على حجم الذرة المركزية A وعلى كهروسلبيتها . مثل الزمرة VIA.

حسب الحجم $_{52}Te > {}_{34}Se > {}_{16}S > {}_{8}O$

حسب الكهروسلبية $Te < Se < S < O$



الشكل (5-2) العلاقة بين الزاوية والحجم او الكهروسلبية

نلاحظ من الشكل (5-2) ان قيمة الزاوية $H\hat{A}H$ تكون حسب الترتيب الاتي رغم ان للجزيئات الاربعة التهجين نفسه وعدد E و B نفسها.

$$H\hat{T}eH < H\hat{S}eH < H\hat{S}H < H\hat{O}H$$

وهذا يعني أن مقدار الزاوية $H\hat{A}H$ يزداد بزيادة كهروسلبية الذرة المركزية A و نقصان حجمها. وذلك لأنه كلما قل حجم الذرة المركزية A وازدادت كهروسلبيتها قل التنافر بين الذرتين H أي قلّ التنافر بين الزوجين التاصريين σ من جهة وكذلك يقل التنافر بين الزوجين التاصريين σ والزوجين الحرين E من جهة اخرى لذلك يزداد التباعد بين ذرتي H فتزداد الزاوية $H\hat{A}H$.

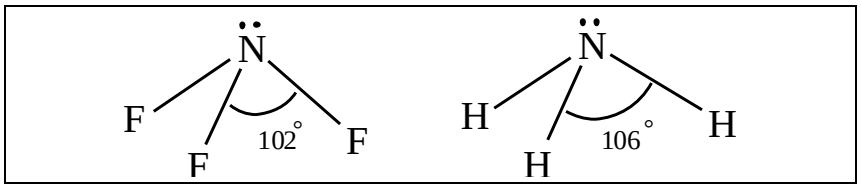
تمرين (1): وافق بين قيمة الزاوية $H\hat{A}H$ وجزيئتها مع ذكر السبب ؟

$_{15}PH_3$, $_{51}SbH_3$, $_{7}NH_3$, $_{33}ASH_3$

قيم الزوايا هي 106° ,91° , 93°, 92°

القاعدة الثالثة : Third Rule

يقل حجم الحيز الفراغي الذي يشغلهُ الزوج التآصري σ بزيادة كهروسلبية الذرة B ينعكس على قيمة الزاوية $B\hat{A}B$ كما في الجزيئتين NH_3 وNF_3 اللتين لكل منهما التهجينSP^3 والشكل الهرمي كما في الشكل (5-3).



الشكل (5-3) العلاقة بين الزاوية وكهروسلبية الذرات المتصلة بالذرة المركزية

نلاحظ من الشكل أن مقدار الزاوية $F\hat{N}F$ أقل من $H\hat{N}H$ وذلك لأنه كلما ازدادت كهروسلبية الذرات B (F أكثر كهروسلبية من H) ازداد سحبها للزوج التآصري فيزداد التنافر بين الزوج التآصري والزوج اللاتآصري (الحر) E وبذلك تقل الزاوية .

تمرين (2): رتب الجزيئات الأتية في كل من (1) و (2) حسب ازدياد الزاوية $B\hat{A}B$ مع ذكر السبب.

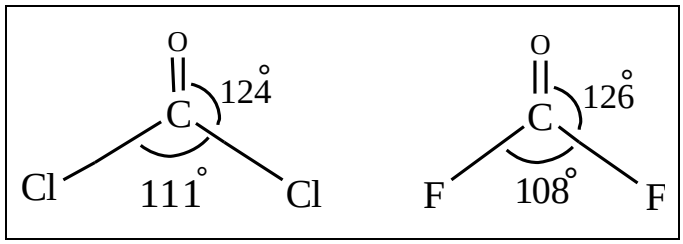
(1) $\mathbf{PCl_3}$, $\mathbf{Pl_3}$, $\mathbf{PF_3}$, $\mathbf{PBr_3}$

(2) $\mathbf{F_2O}$, $\mathbf{H_2O}$, $\mathbf{Cl_2O}$

الأعداد الذرية: $\mathbf{H=1\,,F=9,\ Cl=17\ ,B=35\,,I=53}$

القاعدة الرابعة: Fourth Rule

الأواصر المزدوجة (=) والثلاثية (≡) تشغل حيزاً في الفراغ أكبر من الآصرة الأحادية σ وهذا ينعكس على قيمة الزاوية $B\hat{A}B$. كما في الشكل الاتي:



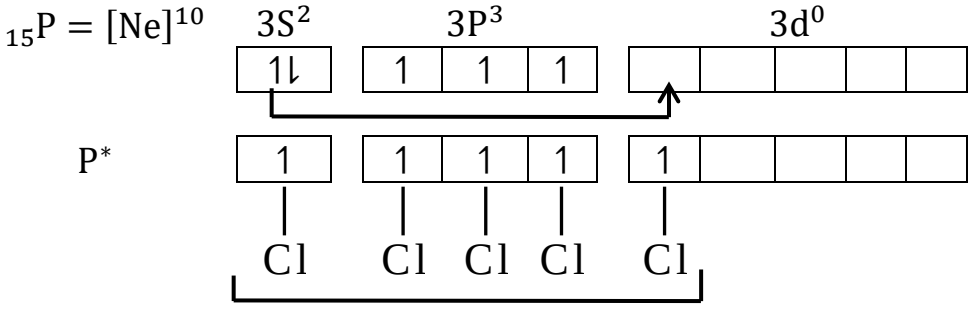
الشكل (5-4) العلاقة بين الزاوية والأصرة المزدوجة والكهروسلبية

والان نستمر في شرح العلاقة بين تهجين الجزيئات وعدد الذرات B وعدد (B+ E) وشكلها الهندسي. وكما ياتي:

4. أ. AB_5 التهجين SP^3d الشكل ثنائي الهرم المثلثي.

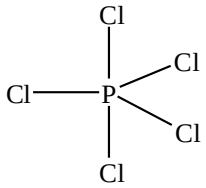
مثال (14) PCl $P^{+5}Cl_5$ (5 + يمثل 5 أواصر متصلة بـ P)

∴ نحتاج إلى 5 إلكترونات منفرده لـ P.



SP^3d

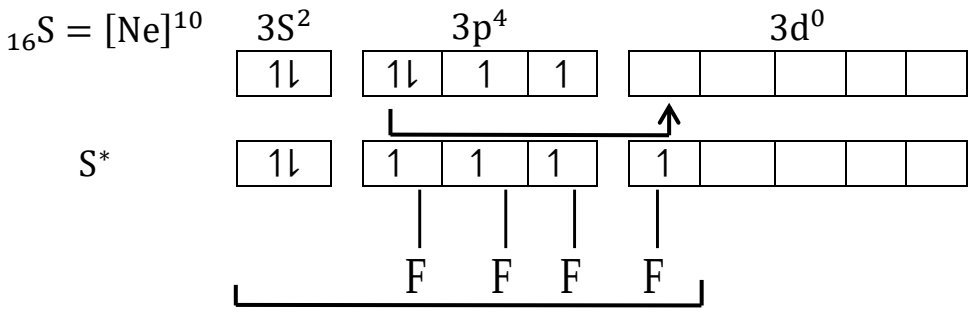
ثنائي الهرم المثلثي



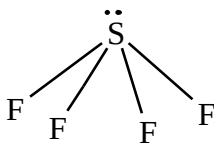
ب. AB_4E التهجين SP^3d الشكل هرم مربعي tbp

مثال (15) SF_4 $S^{+4}F_4$ (4 + يمثل 4 أواصر تتصل بـ S)

∴ نحتاج إلى 4 إلكترونات منفرده لـ S.



SP^3d



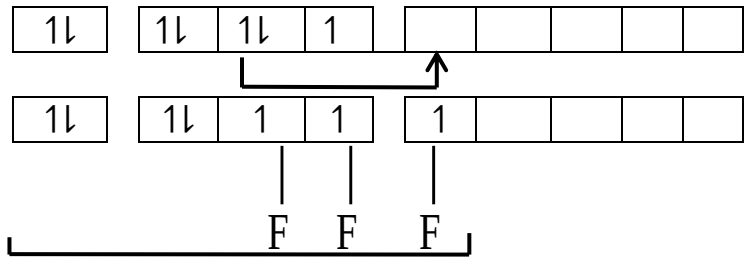
هرم مربعي

ج. AB_3E_2 التهجين SP^3d الشكل هرم مثلثي

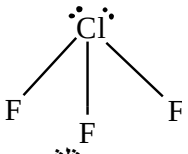
مثال (16) ClF_3 $Cl^{+3}F_3$ (3 + يمثل 3 أواصر تتصل بـ Cl)

∴ نحتاج إلى 3 إلكترونات منفرده لـ Cl.

$_{17}Cl = [Ne]^{10}$ $3S^2$ $3P^5$ $3d^0$



SP^3d



هرم مثلثي

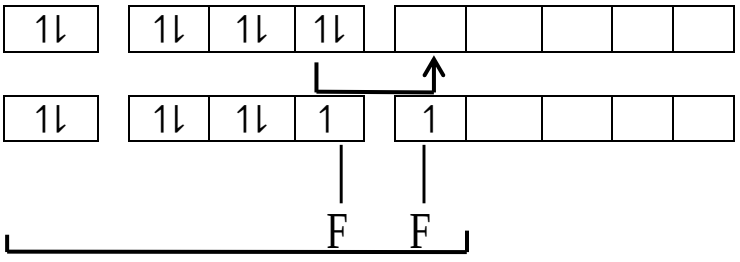
د. AB_2E_3 التهجين SP^3d الشكل جزيئة مستقيمة

مثال (17) XeF_2 $Xe^{+2}F_2$ (2 + يمثل آصرتين تتصل بـ Xe)

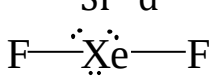
∴ نحتاج إلى إلكترونين منفردين لـ Xe.

$_{54}Xe = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 5d^0$

$_{54}Xe = [Kr]^{36}\ 3d^{10}$ $5S^2$ $5P^6$ $5d^0$



SP^3d



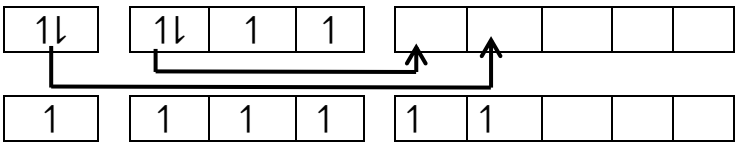
مستقيمة

5. أ. AB_6 التهجين SP^3d^2 الشكل ثماني السطوح (الاوجه) oh

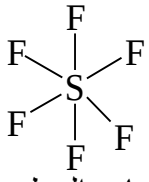
مثال (18) SF_6 $S^{+6}F_6$ (6+ يمثل 6 أواصر متصلة بـ S)

∴ نحتاج إلى 6 إلكترونات منفردة لـ S.

$_{16}S = [Ne]^{10}$ $3S^2$ $3P^4$ $3d^0$



SP^3d^2



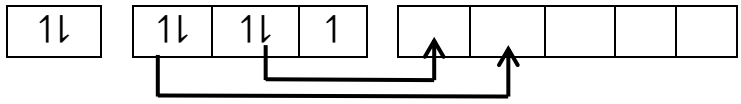
ثماني السطوح

ب. AB_5E التهجين SP^3d^2 الشكل هرم مربعي

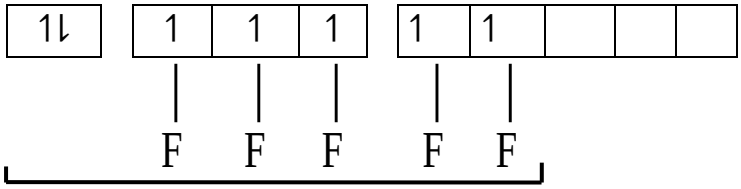
مثال (19) ClF_5 $Cl^{+5}F_5$ (+5 يمثل 5 أواصر تتصل بـ Cl)

∴ نحتاج إلى 5 إلكترونات منفردة لـ Cl

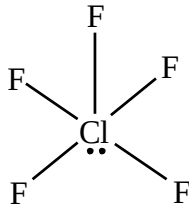
$_{17}Cl = [Ne]^{10}$ $3S^2$ $3P^5$ $3d^0$



Cl^*



SP^3d^2



هرم مربعي

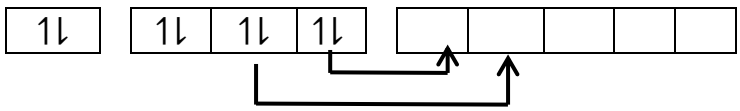
ج. AB_4E_2 التهجين SP^3d^2 الشكل مربع مستوٍ

مثال (20) XeF_4 $Xe^{+4}F_4$ (+4 يمثل 4 أواصر تتصل بـ Xe)

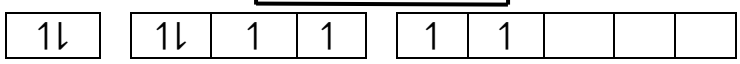
∴ نحتاج إلى 4 إلكترونات منفرده لـ Xe.

$_{54}Xe = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 5d^0$

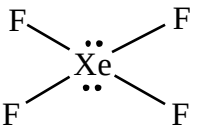
$_{54}Xe = [Kr]^{36}\ 4d^{10}$ $5S^2$ $5P^6$ $5d^0$



Xe^*



SP^3d^2



مربع مستوٍ

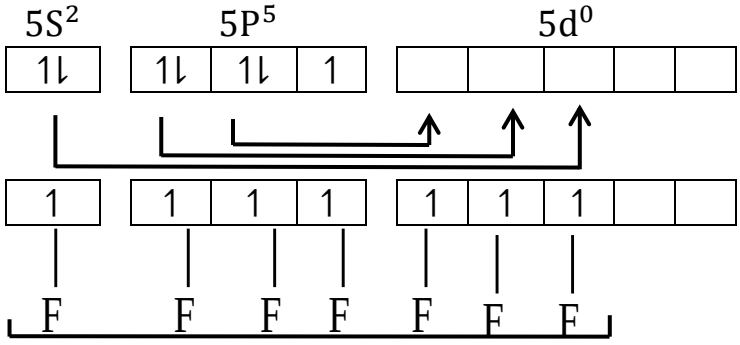
6. AB_7 التهجين SP^3d^3 الشكل ثنائي الهرم المخمسي

مثال (21) $I^{+7}F_7$ IF_7 (7+ يمثل 7 أواصر متصلة بـ I)

∴ نحتاج إلى 7 إلكترونات منفردة لـ I.

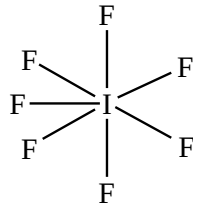
$_{53}I = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^5\ 5d^0$

$_{53}I = [Kr]^{36}\ 4d^{10}$



SP^3d^3

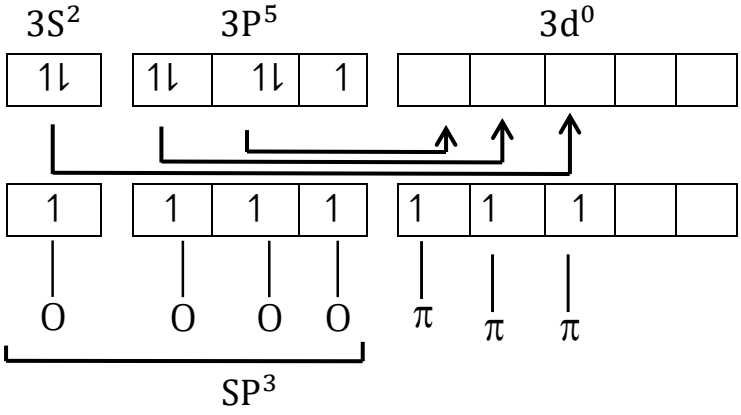
ثنائي الهرم المخمسي



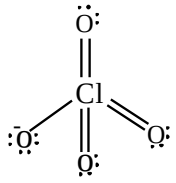
مثال (22) ClO_4^- $\left(Cl^{+7}O_4\right)^-$ (7+ يمثل 7 أواصر تتصل بـ Cl)

∴ نحتاج إلى 7 إلكترونات منفردة لـ Cl

$_{17}Cl = [Ne]^{10}$



SP^3

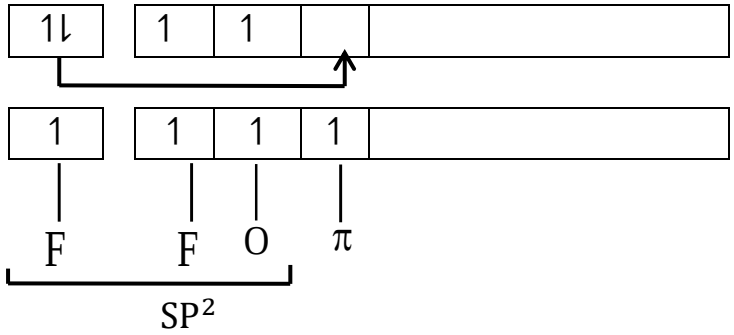


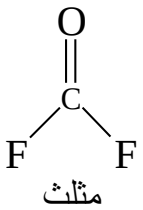
رباعي الأوجه

مثال (23) COF_2 $C^{+4}OF_2$ **(4+ يمثل 4 أواصر تتصل بـ C)**

∴ نحتاج إلى 4 إلكترونات منفردة لـ C

$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$





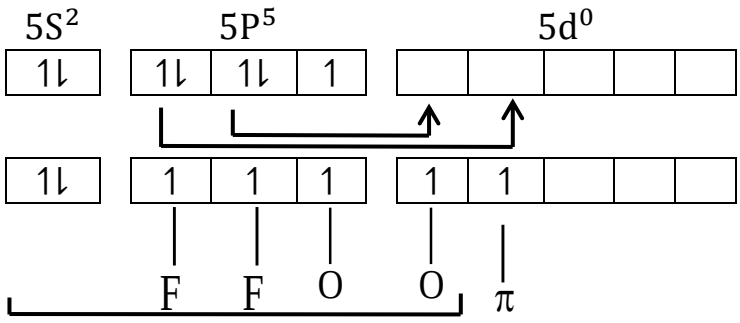
مثلث

مثال (24) $IO_2F_2^-$ $(I^{+5}O_2F_2)^-$ **(5+ يمثل 5 أواصر تتصل بـ I)**

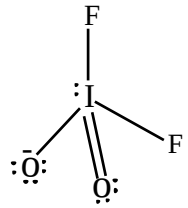
∴ نحتاج إلى 5 إلكترونات منفردة لـ I

$_{53}I = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^5\ 5d^0$

$_{53}I = [Kr]^{36}\ 4d^{10} \quad 5S^2 \quad 5P^5 \quad 5d^0$



SP^3d



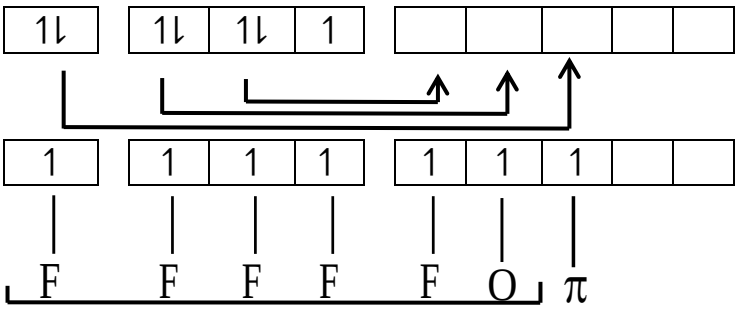
رباعي الأوجه مشوه distorted tetrahedral

مثال (25) IOF_5 $I^{+7}OF_5$ **(+7 يمثل 7 أواصر متصلة بـ I)**

∴ نحتاج إلى 7 إلكترونات منفردة لـ I.

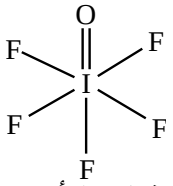
$_{53}I = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^5\ 5d^0$

$_{53}I = [Kr]^{36}\ 4d^{10}$ $5S^2$ $5P^5$ $5d^0$



I^*

SP^3d^2

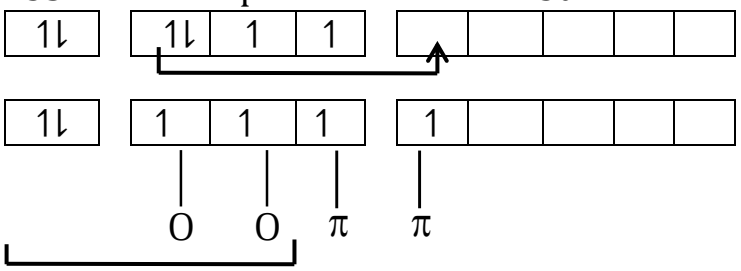


ثماني الأوجه

مثال (26) SO_2 $S^{+4}O_2$ **(+4 يمثل 4 أواصر متصلة بـ S)**

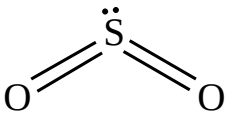
∴ نحتاج إلى 4 إلكترونات منفردة لـ S.

$_{16}S = [Ne]^{10}$ $3S^2$ $3p^4$ $3d^0$



S^*

SP^2



زاوي

الرنين (الرزونانس) **Resonance**

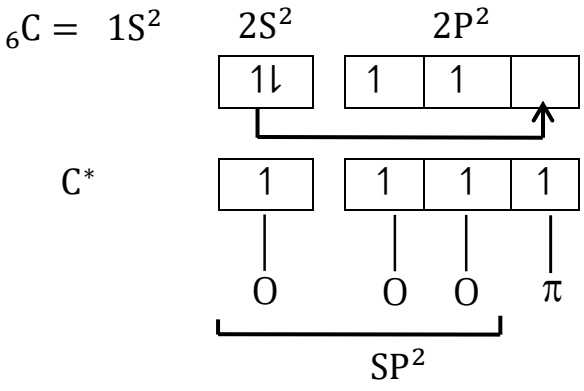
هو ظاهرة وجود اكثر من تركيب (صيغة) لويس صحيح لجزيء او ايون متعدد الذرات له اواصر احادية وثنائية في الوقت نفسه. وذلك عن طريق ترتيب مواقع هذه الأواصر شرط بقاء الذرات في المواقع نفسها في جميع الصيغ (الرسوم) الرنينية .

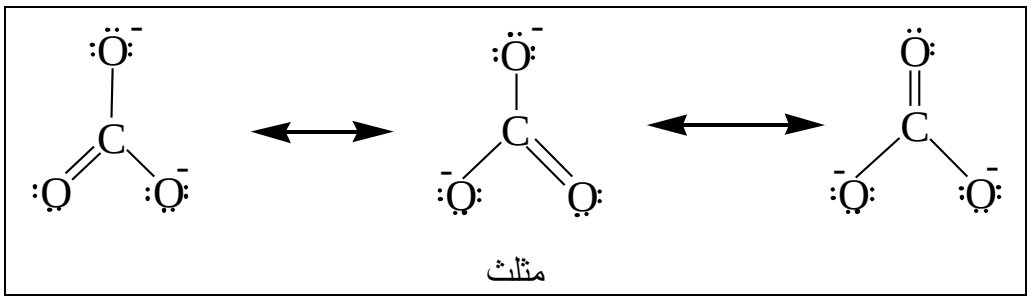
فالرنين يحدث عندما يكون هناك احتمال لرسم اكثر من تركيب لويس لشكل الجزيء او الايون متعدد الذرات.

تختلف اشكال الرنين في مواقع وجود الازواج الالكترونية الحرة ومواقع الازواج الرابطة (الاواصر) . والتركيب الذي تكون فيه الشحنة السالبة على ذرة اعلى كهروسلبية يكون اكثر ثباتاً.

مثال (27) أيون الكاربونات CO_3^{-2} $\left(C^{+4}O_3\right)^{-2}$ (4+ يمثل4 أواصر متصلة بـ C)

∴ نحتاج إلى 4 إلكترونات منفردة لـ C.

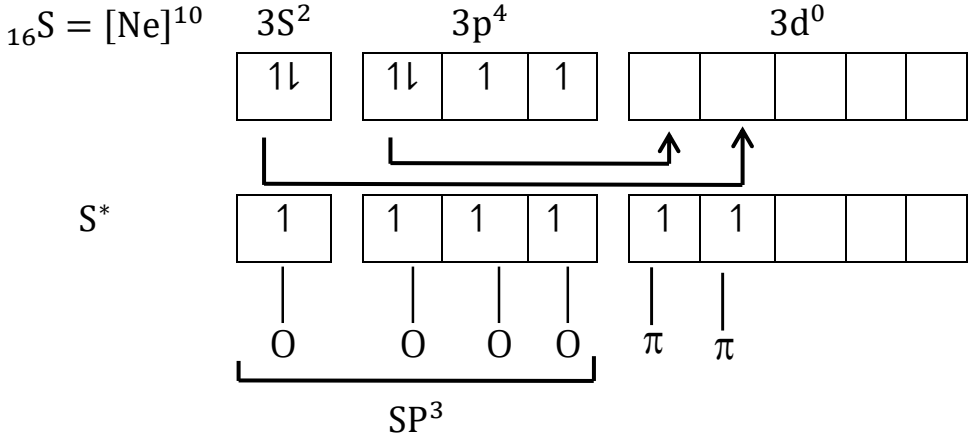


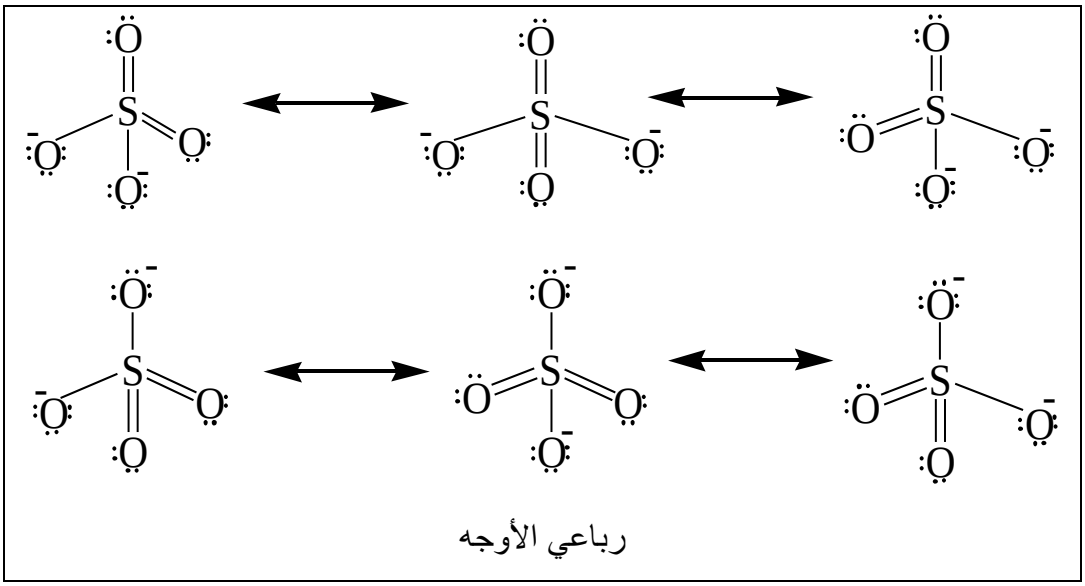


الشكل (5-5) : الاشكال الرنينية للايون CO_3^{-2}

مثال (28) أيون الكبريتات SO_4^{-2} $\left(S^{+6}O_4\right)^{-2}$(6+ يمثل 6 أواصر متصلة بـ S)

∴ نحتاج إلى 6 إلكترونات منفردة لـ S.



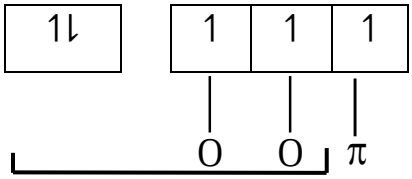


الشكل (5-6) : الاشكال الرنينية للايوان SO_4^{-2}

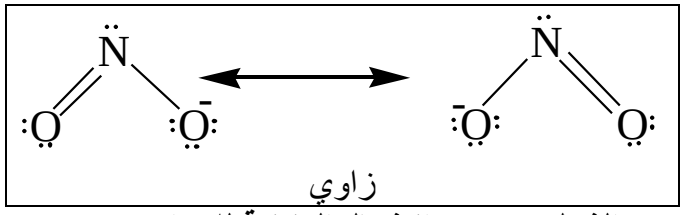
مثال (29) أيون النتريت NO_2^- $(N^{+3}O_2)^-$ (3+ يمثل 3 أواصر متصلة بـ N)

∴ نحتاج إلى 3 إلكترونات منفردة لـ N.

$_7N = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^3$



SP^2

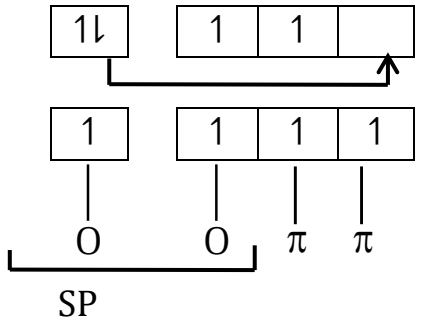


الشكل (5-7) : الاشكال الرنينية للايوان NO_2^-

مثال (30) CO_2 $C^{+4}O_2$ (4+ يمثل 4 أواصر متصلة بـ C)

∴ نحتاج إلى 4 إلكترونات منفردة لـ C.

$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$:Ö=C=Ö:

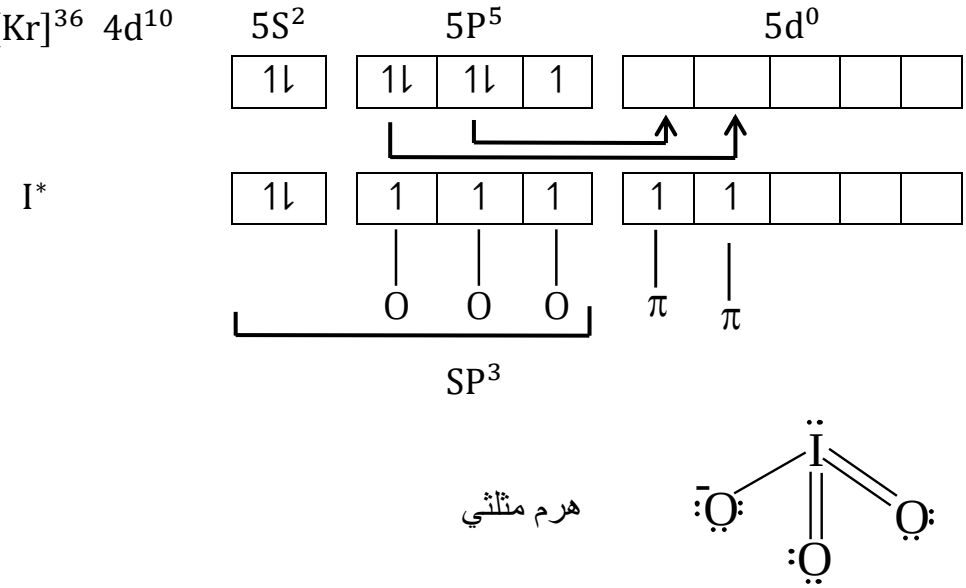


مثال (31) أيون أيوديت $\left(I^{+5}O_3\right)^- \; IO_3^-$ (+5 يمثل 5 أواصر متصلة بـ I)

∴ نحتاج إلى 5 إلكترونات منفردة لـ I.

$$_{53}\mathbf{I} = [\mathbf{Kr}]^{36}\ \mathbf{5S^2\ 4d^{10}\ 5P^5\ \ 5d^0}$$

$$_{53}\mathrm{I} = [\mathrm{Kr}]^{36}\ 4\mathrm{d}^{10}$$



هرم مثلثي

تمرين 3 : جد التهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية في المركب IO_4^- علما ان العدد الذري لـ $I = 53$

تمرين 4: جد التهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية في الجزيئات الأتية I_3^- , SO_3 علما ان الأعداد الذرية هي $I = 53 \;\; S = 16$

تهجين ذرات كاربون تآصر π في المركبات العضوية :

Hybridaztion of π-bond carbon atoms in organic compounds

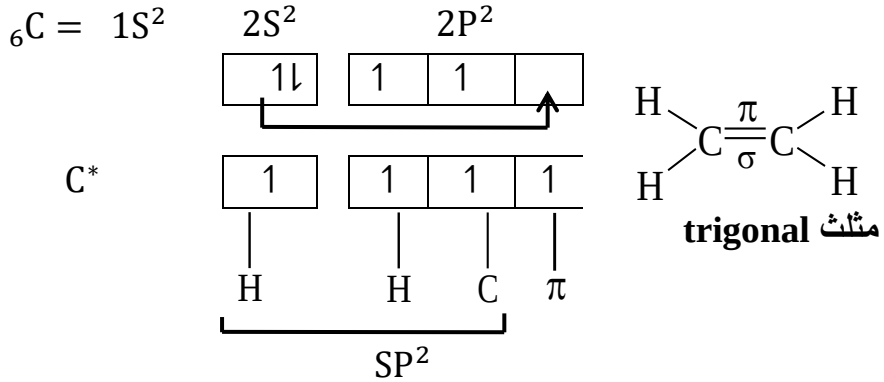
كما تعلمنا سابقا فان ذرة الكاربون في المركبات العضوية تتصل بأربع اواصر تساهمية سواء كانت جميع هذه الأواصر مفردة كما في الالكانات او وجود اصرة مزدوجة $C = C$ أو أكثر كما في الالكينات او المركبات الاروماتية مثل البنزين C_6H_6 او وجود اصرة ثلاثية $C \equiv C$ كما في

الالكاينات. وفي جميع هذه الحالات تحتاج ذرة الكاربون الى اربعة الكترونات مفردة لتكوين الأواصر الاربع.

يتم ايجاد تهجين احدى ذرتي الكاربون المزدوجة $C = C$ او الثلاثية $C \equiv C$ بتوفير اربعة الكترونات مفردة مع رسم الصيغة التركيبية للجزيئة العضوية التي تحتوي الاصرة المزدوجة او الثلاثية وكما في الامثلة الاتية:

مثال (32) **جزيئة الاثيلين C_2H_4**

ذرة C المزدوجة تتصل بذرتي H وذرة C الاخرى.



مثلث trigonal

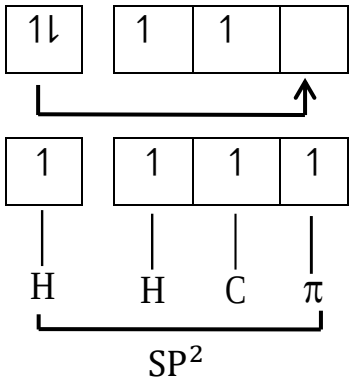
∴ كل ذرة C مزدوجة لها تهجين SP^2 والشكل مثلث trigonal

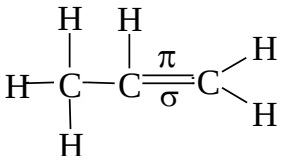
مثال (33) جزيئة البروبين C_3H_6

توجد ذرتي C مزدوجتين مختلفتين من حيث الذرات المتصلة بها هما ذرة C المزدوجة الطرفية وذرة C المزدوجة الثانية.

1. ذرة C المزدوجة الطرفية يتصل بها ذرتي H و C واحدة فقط .

$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$



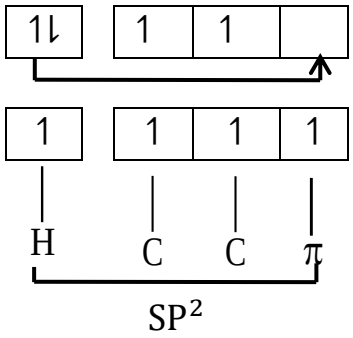


الشكل مثلث trigonal

∴ تهجين ذرة **C** المزدوجة الطرفية هو $\mathbf{SP^2}$

2. ذرة C المزدوجة الثانية يتصل بها ذرة H واحدة فقط وذرتي C

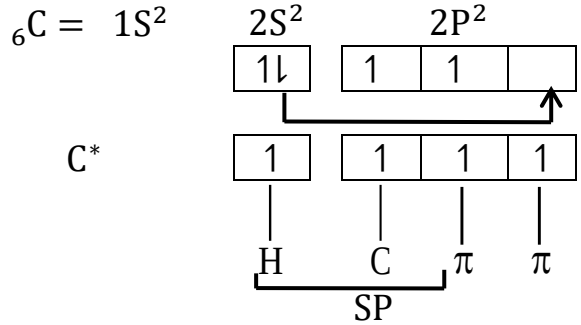
$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$



∴ تهجين ذرة C المزدوجة الثانية هو SP^2 أيضاً. الشكل مثلث trigonal

مثال (34) الاستيلين C_2H_2

كل ذرة C ذات اصرة ثلاثية متصلة بـ C واحدة و H واحدة فتكون متصلة بـ4 أواصر، اصرة σ واحدة واصرتين π لذلك نحتاج الى 4 الكترونات منفردة .



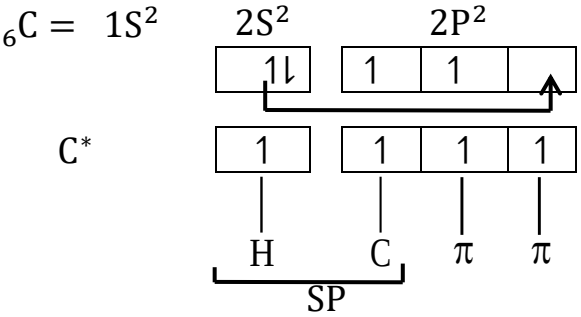
$H-C\equiv C-H$

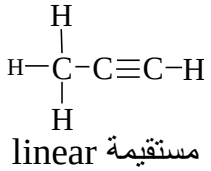
مستقيمة

∴ تهجين كل ذرة C ذات اصرة ثلاثية هو SP الشكل مستقيمة linear

مثال (35) بروباين C_3H_4

1. ذرة C الطرفية ذات الأصرة الثلاثية يتصل بها ذرة C ذات الأصرة الثلاثية الأخرى وذرة H فقط.

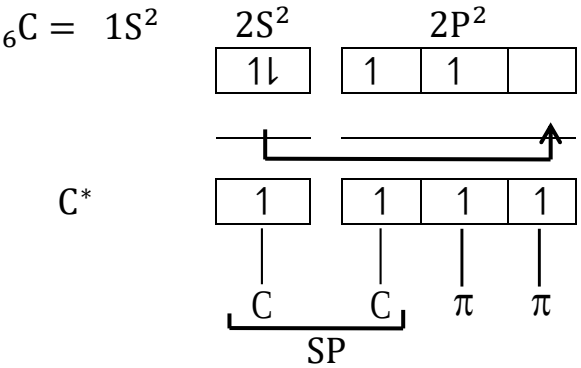




مستقيمة linear

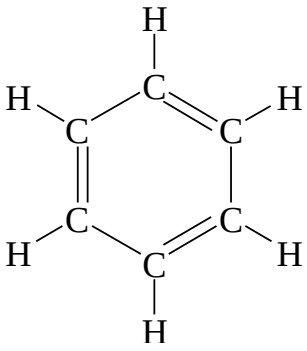
∴ تهجين ذرة **C** الطرفية ذات الأصرة الثلاثية هو **SP** والشكل مستقيمة **linear**

2. ذرة C الأخرى ذات الاصرة الثلاثية يتصل بها ذرتي C فقط .

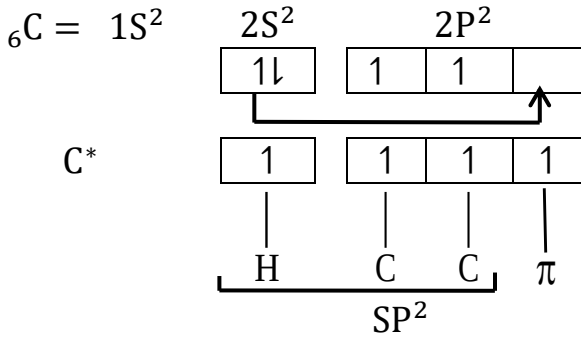


∴ تهجين ذرة C الاخرى ذات الاصرة الثلاثية هو Sp ايضاً. الشكل مستقيم linear

مثال (36) البنزين C_6H_6 هو مركب عضوي أروماتي حلقي يحتوي 3 أواصر مزدوجة نوع C=C فضلاً عن الاواصر المفردة $C-C$ و $H-C$



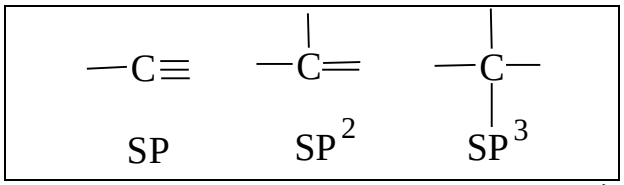
كل ذرة C في الشكل تتصل بذرتي C وذرة H واحدة فقط كما ان كل ذرة C تتصل بثلاث اواصر σ واصرة واحدة نوع π لذلك نجد تهجين أي ذرة C كالاتي:



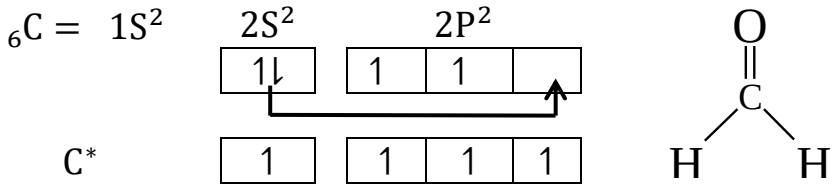
لذلك فأن اي ذرة C في البنزين لها التهجين SP^2 والشكل مثلث trigonal.

بصورة عامة فان تهجين ذرات الكاربون في المركب العضوي يعتمد على نوع الأواصر المتصلة بذرة C فيما اذا كانت مفردة أو مزدوجة أو ثلاثية وكما يأتي:

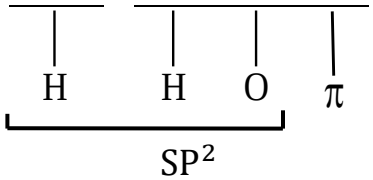
1. اذا اتصلت بذرة C اربع أواصر مفردة فيكون تهجينها SP^3
2. اذا أتصلت بذرة C أصرة مزدوجة وآصرتين مفردتين يكون تهجينها SP^2.
3. اذا اتصلت بذرة C أصرة ثلاثية وأصرة مفردة واحدة يكون تهجينها SP



مثال (37) جزيئية فورمالديهايد CH_2O



مثلث trigonal



تمرين 5: جد تهجين الذرة المركزية والشكل الهندسي كل من الجزيئات الأتية:

NH_2^- , N_2O , ClF_2^- , ICl_2^- , $POCl_3$

الأعداد الذرية: $N = 7 , Cl = 17 , I = 53 , P = 15$

إيجاد التهجين بطريقة حساب الازواج التأصرية واللا تاصرية.

ان نظرية VSEPR تتعامل مع جميع الأواصر الكيميائية على انها مراكز للشحنات السالبة ولا تميز بين أنواع الأواصر الاحادية والمزدوجة والثلاثية، حيث تعتبر هذه النظرية ان الاصرة المزدوجة وكذلك الاصرة الثلاثية وكأنها اصرة احادية (مفردة). ومن حساب عدد الازواج التآصرية (عدد الاواصر) واللاتآصرية (الازواج الحرة) يمكن ايجاد التهجين والشكل الهندسي. كما ويجب حساب عدد الالكترونات التآصرية والالكترونات اللاتآصرية (الحرة) للذرة المركزية مضافاً لها عدد الالكترونات التي تشارك بها الذرات المتصلة بالذرة المركزية وذلك باعتماد طريقة الحساب الاتية :

1. كتابة الترتيب الالكتروني للذرة المركزية.
2. رسم صيغة لويس للجزيئة بشكل افتراضي وليس الشكل الهندسي لها.
3. الاصرة المزدوجة او الاصرة الثلاثية تعتبر احادية. (مفردة)
4. حساب عدد الازواج التآصرية التي تتصل بالذرة المركزية.
5. حساب عدد الازواج الالكترونية اللاتآصرية (الحرة) للذرة المركزية.
6. جمع عدد الازواج التآصرية مع عدد الازواج اللاتآصرية (الحرة).
7. نُعين (نحسب) عدد الكترونات التكافؤ للذرة المركزية من الغلاف الخارجي لها.
8. يُحسب الكترون واحد (1) لكل ذرة طرفين متصلة بالذرة المركزية باستثناء ذرة الاوكسجين يُحسب لها صفر (0).
9. يُحسب الكترون واحد (1) لكل شحنة سالبة للجزيئة .
10. نجمع الكترونات التكافؤ للذرة المركزية مع عدد الالكترونات المحسوبة للذرات الطرفية مع عدد الالكترونات من الشحنات السالبة ثم نقسم المجموع على (2).

11. يجب ان يكون ناتج القسمة = ناتج الجمع في الخطوة (6)

12. نجد التهجـين باعتماد ناتج الجمع او ناتج القسمة فـــأذا كان ناتج القسمة يساوي 3, 4, 5, 6

2, يكون التهجين SP^3d^2 , SP^3d , SP^3, SP^2 , SP

يجب ان نعلم أن:

عدد الازواج التآصرية = مجموع عدد جميع الاواصر الاحادية.

مثال (38) جد التهجين والشكل الهندسي لكل من الجزيئات الاتية حسب طريقة VSEPR علماً ان N=7، NO_2^- و NOCl

الحل: NO_2^- (تكافؤ N=3) ∴ 3 أواصر

$$_7N = 1S^2\ 2S^2\ 2P^3$$

1. حساب عدد الازواج التآصرية (عدد الاواصر) وعدد الازواج اللاتآصرية (الحرة)

عدد الاواصر المزدوجة = 1.

عدد الاواصر الاحادية = 1

عدد الازواج اللاتآصرية = 1

مجموع عدد الاواصر وعدد الازواج اللاتآصرية = 3

2. حساب عدد الالكترونات

N مركزية = 5 في الغلاف الخارجي (من الترتيب الالكتروني)

O 2 طرفية = صفر

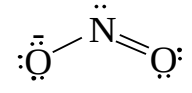
شحنة سالبة = 1

مجموع الالكترونات =6

ناتج القسمة $\frac{6}{2} = 3$

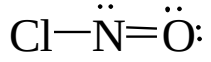
∴ مجموع عدد المزدوجات التآصرية واللآتاصرية = ناتج القسمة =3

∴ التهجين هو SP^2 والشكل زاوي angular



شكل زاوي angular

NOCl **(تكافؤ N=3)** ∴ **3 أواصر** $_7N = 1S^2\ 2S^2\ 2P^3$



1. عدد المزدوجات اللاتآصرية= 1

عدد الاواصر المزدوجة = 1

عدد الاواصر الاحادية = 1

مجموع المزدوجات التآصرية واللاتآصرية = 3

2. نجد مجموع الالكترونات

N مركزية =5 في الغلاف الخارجي

Cl طرفية = 1

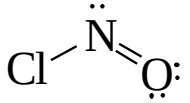
O طرفية = صفر

مجموع الإلكترونات =6

ناتج القسمة $\frac{6}{2} = 3$

∴ مجموع المزدوجات = ناتج القسمة = 3

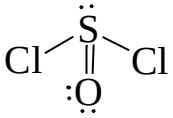
التهجين هو SP^2 والشكل زاوي angular



مثال (39) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة $SOCl_2$ بطريقة VSEPR علماً أن S = 16

الحل: $SOCl_2$ (تكافؤ S=3) ∴ 4 أواصر

$_{16}S = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4$



1. عدد المزدوجات اللاتآصرية = 1

عدد الاواصر الاحادية = 2

عدد الاواصر المزدوجة = 1

مجموع المزدوجات التاصرية واللاتاصرية = 4

2. نجد مجموع الالكترونات

S مركزية = 6 في الغلاف الخارجي

2Cl طرفية = $1 \times 2 = 2$

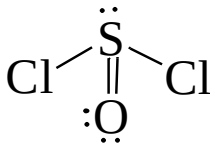
O طرفية = صفر

مجموع الالكترونات =8

ناتج القسمة $\frac{8}{2} = 4$

∴ مجموع عدد المزدوجات = ناتج القسمة =4

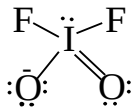
∴ التهجين هو Sp^3 والشكل رباعي الأوجه tetrahedral



مثال (40) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة $(IO_2F_2)^-$ بطريقة VSEPR علماً ان I=53

الحل: $(IO_2F_2)^-$ **(تكافؤ I=5)** ∴ **5 أواصر**

$$_{53}I = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\quad 5P^5$$



1. عدد المزدوجات اللاتآصرية = 1

عدد الاواصر الاحادية = 3

عدد الاواصر المزدوجة = 1

مجموع المزدوجات التآصرية واللا تاصرية = 5

2. نجد مجموع الالكترونات

I مركزية = 7 في الغلاف الخارجي

2 F طرفية = $2 \times 1 = 2$

شحنة سالبة = 1

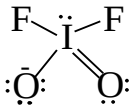
2 O طرفية = صفر

مجموع الالكترونات =10

ناتج القسمة $\frac{10}{2} = 5$

∴ مجموع عدد المزدوجات = ناتج القسمة =5

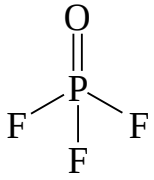
∴ التهجين هو SP^3d والشكل هرم رباعي السطوح مشوه.



مثال (41) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة POF_3 بطريقة VSEPR علماً ان P=15

الحل: POF_3 (تكافؤ P=5) ∴ 5 أواصر

$$_{15}P = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^6 \; 3S^2 \quad 3P^3$$



1. عدد المزدوجات اللاتآصرية = 0

عدد الاواصر الاحادية = 3

عدد الاواصر المزدوجة = 1

مجموع المزدوجات التاصرية واللاتاصرية = 4

2. عدد الالكترونات

P مركزية = 5 في الغلاف الخارجي

3F طرفية = $1 \times 3 = 3$

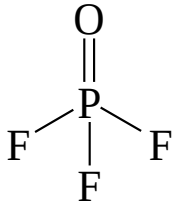
O طرفية = صفر

مجموع الالكترونات =8

ناتج القسمة $\frac{8}{2} = 4$

∴ مجموع عدد المزدوجات = ناتج القسمة =4

∴ التهجين هو SP^3 والشكل رباعي الاوجه td.



مثال (42) جد التهجين والشكل الهندسي لـ CO_2 بطريقة VSEPR علماً ان C=6

الحل: CO_2 (تكافؤ C=4) ∴ 4 أواصر

$_6C = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$

O=C=O

1. عدد المزدوجات اللاتآصرية = صفر

عدد الاواصر المزدوجة = 2

مجموع المزدوجات التاصرية واللاتاصرية = 2

2. عدد الالكترونات

C مركزية = 4 في الغلاف الخارجي

O 2 طرفية = صفر

مجموع الالكترونات =4

ناتج القسمة $\frac{4}{2} = 2$

∴ مجموع عدد المزدوجات = ناتج القسمة =2

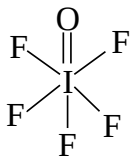
∴ التهجين هو SP والشكل مستقيمة.

$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$

مثال (43) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة IOF_5 بطريقة VSEPR علما ان I=53

الحل: IOF_5 (تكافؤ I=7) ∴ 7 أواصر

$_{53}I = [Kr]^{36} \ 5S^2 \ 4d^{10} \quad 5P^5$



1. عدد المزدوجات اللاتآصرية= صفر

عدد الاواصر الاحادية = 5

عدد الاواصر المزدوجة = 1

مجموع المزدوجات التاصرية واللا تاصرية = 6

2. عدد الالكترونات

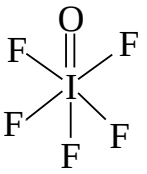
I مركزية = 7 في الغلاف الخارجي

5F طرفية $= 1 \times 5 = 5$

O طرفية = صفر

مجموع الالكترونات =12

ناتج القسمة $\frac{12}{2} = 6$



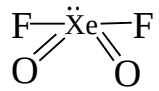
∴ مجموع المزدوجات = ناتج القسمة =6

∴ التهجين هو SP^3d^2 والشكل ثماني الاوجه octahedral.

مثال (44) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة XeO_2F_2 بطريقة VSEPR علما ان Xe=54

الحل: XeO_2F_2 (تكافؤ Xe=6) ∴ 6 أواصر

$_{54}Xe = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\quad 5P^6$



1. عدد الازواج اللاتآصرية = 1

عدد الاواصر الاحادية = 2

عدد الاواصر المزدوجة = 2

مجموع المزدوجات التاصرية واللاتاصرية = 5

2. عدد الالكترونات

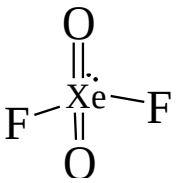
Xe مركزية = 8 في الغلاف الخارجي

2F طرفية $= 1 \times 2 = 2$

O 2 طرفية = صفر

مجموع الالكترونات =10

ناتج القسمة $\frac{10}{2} = 5$



∴ مجموع المزدوجات = ناتج القسمة =5

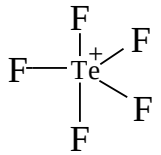
∴ التهجين هو SP^3d والشكل رباعي الاوجه مشوه .

مثال (45) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة TeF_5^+ بطريقة VSEPR علما ان Te=52

الحل: TeF_5^+ (عدد الاواصر المتصلة بـ Te^+ بقدر عدد F) ∴ 5 أواصر

$_{52}Te = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\quad 5P^4$

$_{52}Te^+ = [Kr]^{36}\ 5S^2\ 4d^{10}\quad 5P^3$



1. عدد الازواج اللاتآصرية = 0

عدد الاواصر الاحادية = 5

مجموع المزدوجات التاصرية واللا تاصرية = 5

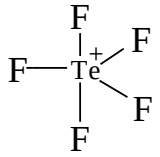
2. عدد الالكترونات

Te^{+} مركزية = 5 في الغلاف الخارجي

5 F طرفية $= 1 \times 5 = 5$

مجموع الالكترونات =10

ناتج القسمة $\frac{10}{2} = 5$



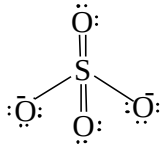
∴ مجموع المزدوجات = ناتج القسمة =5

∴ التهجين هو SP^3d والشكل ثنائي الهرم المثلثي .

مثال (46) جد التهجين والشكل الهندسي لـ SO_4^{-2} بطريقة VSEPR علما ان S=16

الحل: SO_4^{-2} (تكافؤ S=6) ∴ 6 أواصر

$_{16}S = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4$



1. عدد الازواج اللاتآصرية = 0

عدد الاواصر الاحادية = 2

عدد الاواصر المزدوجة = 2

مجموع المزدوجات التاصرية واللا تاصرية = 4

2. عدد الالكترونات

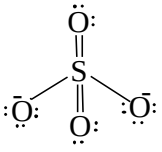
S مركزية = 6 في الغلاف الخارجي

O 4 طرفية = صفر

عدد الشحنات السالبة = 2

مجموع الالكترونات =8

ناتج القسمة $\frac{8}{2} = 4$



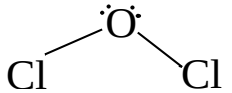
∴ مجموع المزدوجات = ناتج القسمة =4

∴ التهجين هو SP^3 والشكل رباعي الاوجه td.

مثال (47) جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئة OCl_2 بطريقة VSEPR علما ان O=8

الحل: OCl_2 (تكافؤ O=2) ∴ آصرتين تتصل بـ O

$_8O = 1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^4$



1. عدد الازواج اللاتآصرية = 2

عدد الاواصر الاحادية = 2

مجموع المزدوجات التاصرية واللا تاصرية = 4

2. عدد الالكترونات

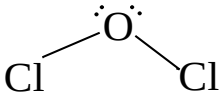
O مركزية = 6 في الغلاف الخارجي

2Cl طرفية $2 = 2 \times 1$

مجموع الالكترونات =8

ناتج القسمة $4 = \frac{8}{2}$

∴ مجموع المزدوجات = ناتج القسمة =4



∴ التهجين هو SP^3 والشكل زاوي angular

تمرين 6: جد التهجين والشكل الهندسي للجزيئات الآتية بطريقة VSEPR

BrO_4^- , HCN , SeF_3^+ , XeO_2

علما ان $Se = 34 \quad Xe = 54 \quad B = 5 \quad C = 6$

الأشكال الهندسية لمركبات العناصر الممثلة

Geometrical Formula for Representative Elements Compounds

تشمل العناصر الممثلة عناصر قطاع -S (زمرتين) وعناصر قطاع -P (ست زمر) وسنحاول الان استعراض التهجين والاشكال الهندسية للمركبات التي تكونها عناصر كل زمرة من هذه الزمر.

1. الفلزات القلوية (IA) Alkaline Metals

تضم هذه الزمرة العناصر (الفلزات) الآتية

الليثيوم $_3Li$ الروبيديوم $_{37}Rb$

الصوديوم $_{11}Na$ السيزيوم $_{55}Cs$

البوتاسيوم $_{19}K$ الفرانسيوم $_{87}Fr$

تكّون عناصر هذه الزمرة مركبات ايونية للاسباب الاتية:

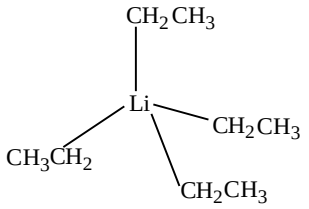
أ. لعناصرها الغلاف الخارجي ns^1 لذلك فان حالة تأكسدها تساوي (+1).

ب. احجامها الذرية كبيرة.

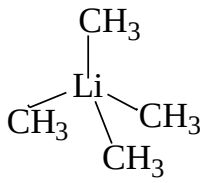
ج. لها طاقة تأين واطئة.

د. تمتلك قيم كهروسلبية واطئة اي تتمتع بصفة كهروموجبية عالية.

وقد وجد في سنة 1964 ان Li يكون اواصر تساهمية مع الاثيل $Li(CH_2CH_3)_4$ ومع المثيل $Li(CH_3)_4$ حيث يكون لكل جزيئة شكل رباعي الاوجه ذو التهجين SP^3 .



$Li(CH_2CH_3)_4$



$Li(CH_3)_4$

الشكل (5-8): الشكل الهندسي للمركبين $Li(CH_3)_4$ و $Li(CH_2CH_3)_4$

2. فلزات الاتربة القلوية (IIA) Alkaline Earth Metals

تضم هذه الزمرة العناصر (الفلزات) الاتية

البريليوم $_4Be$ السترونتيوم $_{38}Sr$

المغنيسيوم $_{12}Mg$ الباريوم $_{56}Ba$

الكالسيوم $_{20}Ca$ الراديوم $_{88}Ra$

من اهم الصفات المميزة لعناصر هذه الزمرة ما يأتي:

أ. لعناصرها الغلاف الخارجي ns^2 لذلك فان حالتها التأكسدية تساوي (+2).

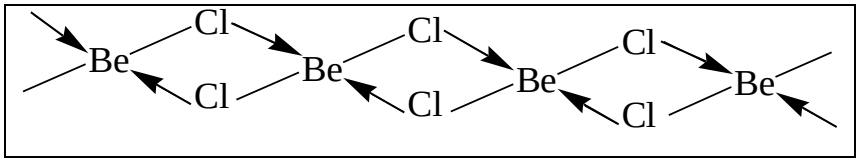
ب.ازدياد في الحجم الذري كلما ازداد العدد الذري .

ج. لها طاقة تأين واطئة.

د. لها قيم كهروسلبية اعلى مما لعناصر الزمرة IA لذلك تكون الصفة الكهروموجبية أوطأ.

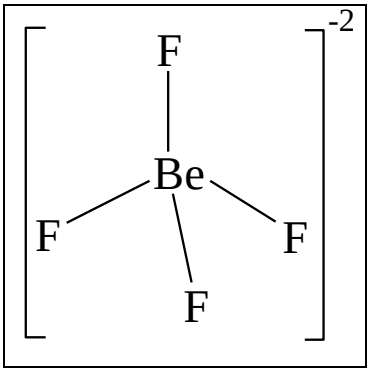
وبسبب هذه الصفات فان الصفة الأيونية هي الغالبة لمركبات عناصر Ba, Sr, Ca, Mg ويشذ عن ذلك البريليوم Be حيث يميل إلى تكوين مركبات تساهمية بسبب زيادة شحنة النواة المؤثرة لنواته Z* وهذا يجعل حجمه الذري صغيراً وجهد تأينه مرتفعاً كما في الامثلة الاتية:

- كلوريد البريليوم في الحالة الصلبة $BeCl_2$



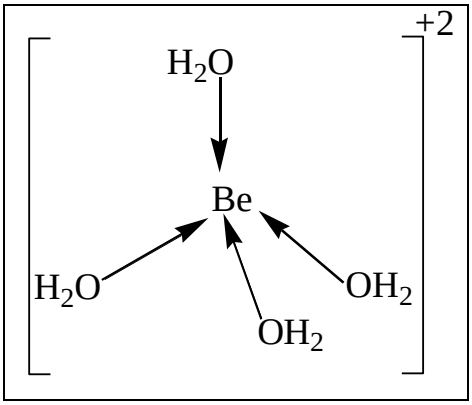
الشكل (5-9): الشكل الهندسي للمركب $BeCl_2$

- ايون رباعي فلوروبريلات(II) $[BeF_4]^{-2}$



الشكل (5-10): الشكل رباعي الاوجه td للمركب $[BeF_4]^{-2}$

- ايون رباعي أكوا بريليوم (II) $[Be(H_2O)_4]^{+2}$



الشكل (5-11): الشكل رباعي الاوجه td للمركب $[Be(H_2O)_4]^{+2}$

3. عناصر الزمرة IIIA (زمرة البورون B) Boron group

تضم هذه الزمرة العناصر الآتية

البورون $_{5}B$	الانديوم $_{49}In$
الالمنيوم $_{13}Al$	الثاليوم $_{81}Tl$
الجاليوم $_{31}Ga$	النهونيوم $_{113}Nh$

أ. لعناصرها الغلاف الخارجي $ns^2\ np^1$.

ب.تظهر عناصر هذه الزمرة حالة التأكسد (+3) في مركباتها.

ج. تميل الكترونات ns^2 في العناصر Tl, In, Ga ان تبقى مزدوجة لذلك تكون حالة التأكسد الاكثر استقرار هي 1+ وليست 3+

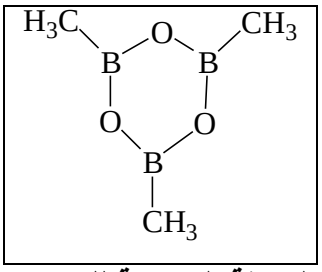
د. تصنف العناصر Nh, Tl, In, Ga, Al انها فلزات.

ان العنصر الاول في المجموعة (البورون) لافلزي يكّون مركبات تساهمية. وتقل الصفة التساهمية في مركبات عناصر الزمرة كلما اتجهنا من الاعلى الى اسفل المجموعة. فالالمنيوم على سبيل المثال يكون مركبات تقل في تساهميتها عن مركبات البورون. جميع مركبات البورون البسيطة تتكون مع عناصر احادية التكافؤ اي BX_3

حيث $X = F, Cl, Br, CH_3\ OCH_3, OH$. وتكون ذو تهجين SP^2 وبشكل مثلث مستوي.

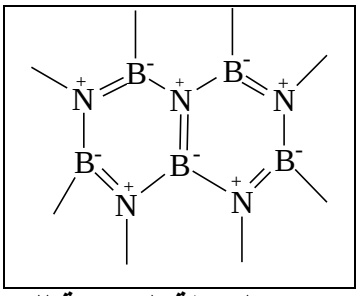
كما يكّون البورون مركبات حلقية مستوية يكون تهجين كل ذرة بورون SP^2 وذو شكل مثلث مستوي كما في المركبات الاتية:

المركب $B_3O_3(CH_3)_3$ كل ذرة B لها تهجين SP^2 ذو الشكل المثلث المستوي كما في الشكل الاتي.



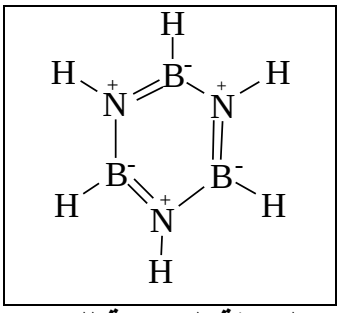
الشكل (5-12): الصيغة التركيبية للمركب $B_3O_3(CH_3)_3$

المركب نتريد البورون BN وجزيئته العملاقة التي يكون هيكلها كما في الشكل الاتي ويكون تهجين كل من ذرات N و B من نوع SP^2 وذو شكل مثلث مستوي.



الشكل (5-13): الصيغة التركيبية للمركب BN

المركب المهم الأخر للبورون هو البورازين Borazine ذو الصيغة $B_3N_3H_6$ الذي يلقب بالبنزين اللاعضوي inorganic benzene له التركيب الاتي ويكون تهجين كل من ذرات B و N من نوع SP^2 ذو شكل مثلث مستوي.



الشكل (5-14): الصيغة التركيبية للبورازين $B_3N_3H_6$

4. الكاربون وعناصر الزمرة (IVA) Carbon group

تضم هذه الزمرة العناصر الاتية

الكاربون $_{6}C$	القصدير $_{60}Sn$
السيلكون $_{14}Si$	الرصاص $_{82}Pb$
الجرمانيوم $_{32}Ge$	الفليروفيوم $_{114}Fl$

وقد تم الكلام عن مركبات الكاربون بشيء من التفصيل في موضوع التهجين وأشكال الجزيئات.
ويمكن بيان اهم صفات عناصر هذه الزمرة بالشكل الاتي:

أ. لعناصرها الغلاف الخارجي $ns^2\ np^2$.

ب. جميعها تمتلك حالة التأكسد او التكافؤ (+4)

ج. من الضروري ترقية احد الكتروني ns^2 الى الاوربيتال P الفارغ لغرض تحقيق حالة التآصر التساهمي الرباعي.

د. لعناصر الزمرة حالة تأكسد (2+) فضلاً عن حالة التأكسد (4+) المميزة لعناصر الزمرة.

هـ. عدم استقرار حالة التأكسد الاعلى 4+ كلما ازداد العدد الذري فيكون Ge^{+2} Sn^{+2} عاملاً مختزلاً بينما يكون Pb^{+2} مستقراً أما Pb^{+4} فيكون عاملاً مؤكسداً قوياً يُختزل بسهولة الى Pb^{+2} .

و. يصنف C أنه لا فلز في حين يكون Si من اشباه الفلزات ويُظهر Ge بعض الصفات الفلزية أما Fl, Pb, Sn فتكون فلزات .

5. النتروجين وعناصر الزمرة (VA) Nitrogen group

تضم هذه الزمرة العناصر الاتية.

النتروجين $_{7}N$ الانتيمون $_{51}Sb$

الفسفور $_{15}p$ البزموث $_{82}Bi$

الزرنيخ $_{33}As$ الموسكوفيوم $_{115}Mc$

أ. تمتلك عناصر هذه الزمرة الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي $ns^2\ np^3$.

ب. يعتبر النتروجين N والفسفور p من اللافلزات اما الزرنيخ As والانتيمون Sb من اشباه الفلزات ولهما صفات فلزية اما البزموث Bi و Mc فهما فلزات.

ج. يمكن للنتروجين والفسفور اكتساب ثلاثة الكترونات او اشتراك الالكترونات الثلاثة المنفردة التكافؤية للوصول الى ترتيب الغاز النبيل $ns^2\ np^6$ وبذلك يكون التكافؤ ثلاثي لكل منهما.

د. اما بالنسبة للعناصر Bi, Sb, As يمكن ان تفقد الالكترونات الخارجية np^3 ويبقى المزدوج ns^2 مما يسهل عملية تكوين المركبات الايونية وهي صفة من الصفات الفلزية.

هـ. باستثناء N فان بقية عناصر الزمرة تبلغ التكافؤ الاقصى (5) بترقية الكترون من ns^2 الى الغلاف 3d وبذلك يصبح لكل منها 5 الكترونات تستطيع المساهمة بها لتكوين مركبات تساهمية.

و. في مركبات النتروجين موجبة الشحنة مثل NH_4^+ تعنبر ذرة N وكأنها فقدت الكتروناً واحداً فيصبح ترتيبها الالكتروني مطابقاً لترتيب ذرة الكاربون $_{6}C$.

ز. في بعض مركبات النتروجين سالبة الشحنة مثل $\ddot{N}H_2^-$: تعتبر ذرة N وكأنها اكتسبت

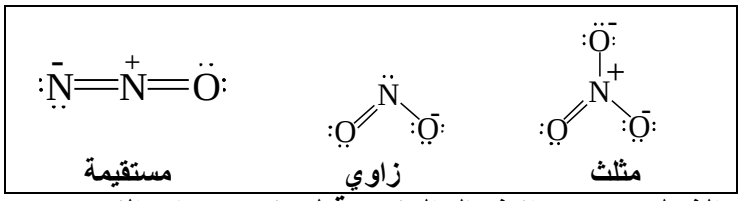
الكتروناً واحداً فيصبح ترتيبها الالكتروني مطابقاً لترتيب ذرة الاوكسجين $_8O$.

يبين الجدول (5-4) نوع التهجين وعدد اواصر سكما σ وعدد اواصر باي π وعدد الازواج الالكترونية الحرة واشكال جزيئات بعض مركبات عنصر النتروجين N.

جدول (5-4) : التهجين والشكل الهندسي لبعض مركبات النتروجين.

المركب	عدد اواصرσ	عدد اواصرπ	عدد الازواج الحرة	التهجين	شكل الجزيئة
NH_3	3	0	1	SP^3	هرم مثلثي
NH_4^+	4	0	0		رباعي الاوجه
NH_2^-	2	0	2		زاوي
NH^{-2}	1	0	3		مستقيمه
NO_3^-	3	1	0	SP^2	مثلث مستوٍ
NO_2^-	2	1	1		زاوي
NOCl	2	1	1		
N_2O	2	2	0	SP	مستقيمة

والرسوم في الشكل الآتي تمثل أشكال جزيئات بعض مركبات النتروجين الاوكسجينية .



الشكل (5-15) الاشكال الهندسية لبعض مركبات النتروجين

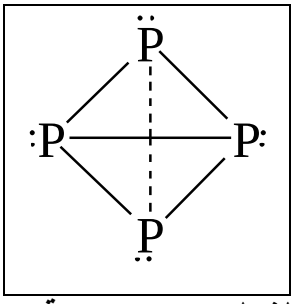
اما الجدول (5-5) فانه يبين نوع التهجين وعدد اواصر سكما σ وعدد اواصر باي π وعـدد الازواج الالكترونية الحـرة واشكال جزيئات بعض مركـــبات العناصر Bi, Sb, As, P

جدول (5-5) : التهجين والشكل الهندسي لبعض مركبات عناصر الزمرة VA

المركب	عدد اواصرσ	عدد اواصرπ	عدد الازواج الحرة	التهجين	شكل الجزيئة
PF_3 , PH_3	3	0	1	SP^3	هرم مثلثي
PCl_3 , $BiBr_3$	3	0	1		
$SbCl_3$, $AsCl_3$	3	0	1		

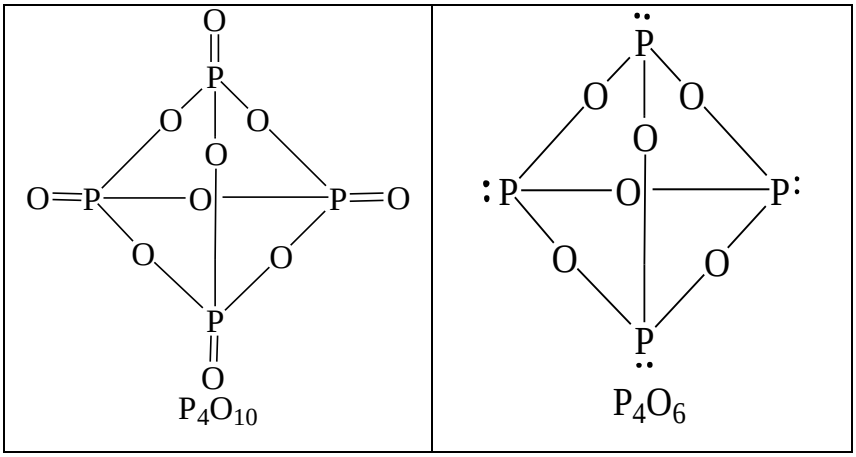
رباعي الاوجه	SP^3	0	0	4	$(PH_4)^+$
		0	0	4	$(AsPh_4)^+$
		0	1	4	$POCl_3$
ثنائي الهرم المثلثي	SP^3d	0	0	5	PCl_5
		0	0	5	ASF_5
		0	0	5	$SbCl_5$
ثماني الاوجه	SP^3d^2	0	0	6	$[PF_6]^-$
		0	0	6	$[SbCl_6]^-$
		0	0	6	$[BiCl_6]^-$
		0	0	6	$[AsF_6]^-$
هرم مربع القاعدة	SP^3d^2	1	0	5	$[SbF_5]^{-2}$

ومن الجدير بالذكر ان عنصر الفسفور في حالته الحرة يتكون من جزيئة رباعية الذرة P_4 لها شكل رباعي الأوجه تتصل كل ذرة P بـ 3 ذرات P بأواصر مفردة كما في الشكل (5-16).



الشكل (5-16) جزيئة P_4

كما ان للفسفور اوكسيدين رئيسين هما P_4O_6 و P_4O_{10} كما في الشكل (5-17):



الشكل (5-17) الصيغة التركيبية لـ P_4O_6 و P_4O_{10}

6. عناصر الزمرة VIA (زمرة الاوكسجين) Oxygen groupتضم

هذه الزمرة العناصر الاتية.

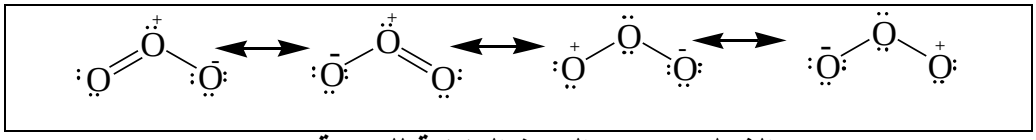
الاوكسجين $_8O$	التلوريوم $_{52}Te$
الكبريت $_{16}S$	البولونيوم $_{84}Po$
السلينيوم $_{34}Se$	ليفرموريوم $_{116}Lv$

أ. تظهر عناصر هذه الزمرة تغيرات منتظمة في صفاتها الكيميائية مع ازدياد العدد الذري لها، لذلك فان S و O لافلزات و Te و Se اشباه فلزات أما Po و Lv فلزات.

ب. الترتيب الالكتروني للغلاف الاخير لعناصر الزمرة هو np^4 و ns^2.

ج. الترتيب الالكتروني للأوكسجين هو $1S^2\ 2S^2\ 2P^4$ فيه اثنين من الكترونات $2P^4$ غير مزدوجة. ولا يمكن نقل (اثارة) اي من الكترونات $2P^4\ 2S^2$ المزدوجة الى المستوى الثالث لعدم وجود الغلاف الثانوي 2d. ولذلك يكون الاوكسجين ثنائي التكافؤ في مركباتهِ الايونية والتساهمية.

د. يكون الاوكسجين ثلاثي الجزيئة (الاوزون) O_3 التي لها الصيغ الرنينية كما في الشكل (5-18) والتي يكون فيها اطوال الاواصر متساوية.



الشكل (5-18) الصيغ الرنينية للجزيئة O_3

يمكن تلخيص تهجين بعض مركبات الاوكسجين وشكلها الهندسي في الجدول (5-6)

جدول (5-6) : التهجين والشكل الهندسي لبعض مركبات الاوكسجين

المركب	عدد اواصر σ	عدد اواصر π	عدد الازواج الحرة	التهجين	شكل الجزيئة
H_2O	2	0	2	SP^3	زاوي
$(OH_3)^+$	3	0	1	SP^3	هرم مثلثي

O_3	2	1	SP^2	زاوي

هـ. اما عناصر Te, Se, S فأنها تتميز عن الاوكسجين بامكانية تحفيز الكترون او الكترونين من ns^2np^4 الى المستوى الثانوي nd وبذلك يكن لها تهجين SP^3d , SP^3d^2 في مركباتها. والجدول (5-7) يبين ذلك.

جدول (5-7) : التهجين والشكل الهندسي لبعض مركبات عناصر الزمرة VIA

المركب	عدد اواصر σ	عدد اواصر π	عدد الازواج الحرة	التهجين	شكل الجزيئة
SO_3	3	3	0	SP^2	مثلث مستو
SO_2	2	2	1		زاوي
SO_3^{-2}	3	1	1	SP^3	هرم مثلثي
$SOCl_2$	3	1	1		
SCl_2	2	0	2		
$Se(CH_3)_2$	2	0	2		
$SeOCl_2$	3	1	1		
SO_4^{-2}	4	2	0	SP^3	رباعي الاوجه
SeO_4^{-2}	4	2	0		
SO_2Cl_2	4	2	0		
SF_4	4	0	1	SP^3d	رباعي السطوح مشوه
SeF_4	4	0	1		
$TeCl_4$	4	0	1		
SOF_4	5	1	0		ثنائي الهرم المثلثي
SF_6	6	0	0	SP^3d^2	ثماني السطوح
SeF_6	6	0	0		
TeF_6	6	0	0		
$[SeBr_6]^{-2}$	6	0	1		
$[TeBr_6]^{-2}$	6	0	1		
$[TeCl_5]^-$	5	0	1		هرم مربع القاعدة

7. **عناصر الزمرة VIIA (زمرة الهالوجينات) Halogens group** تضم هذه الزمرة العناصر الاتية:

الفلور $_{9}F$ اليود $_{53}I$

الكلور $_{17}Cl$ الاستاتين $_{85}At$

البروم $_{35}Br$ تينيساين $_{117}Ts$

لها الصفات العامة الاتية:

كلمة هالوجين تعني مكون الملح.

1. لعناصرها اعلى الفة الكترونية
2. لا فلزات شديدة الفعالية.
3. تكون املاح عند اتحادها مع الفلزات.
4. لها الترتيب الالكتروني الخارجي ns^2np^5.
5. لها حالة التأكسد (-1) اي تستطيع اكتساب الكترونا واحدا لتصل الى ترتيب الغاز النبيل.
6. الفلور F هو العنصر الاكثر كهروسلبية في الجدول الدوري ويقتصر على حالة التأكسد (-1) فقط.
7. العناصر I, Br, Cl تظهر مدى من حالات التاكسد الموجبة تصل الى (+7) كما في IF_7 , Cl_2O_7 , $KClO_4$ وغيرها.
8. تتضمن حالات التأكسد الاعلى للعناصر I, Br, Cl بتحفيز الالكترونات في np^5 الى الاوربيتنال d لذلك فعدد الاشكال المحتملة لجزيئات هذه العناصر يفوق ذلك العدد لعناصر اي زمرة اخرى.
9. المركبات HI, HBr, HCl, HF ذات صفة تساهمية (اصرة احادية تساهمية) حيث تزداد الصفة التساهمية للاصرة (تقل الصفة الايونية) بزيادة العدد الذري للهالوجين. والجدول (5-8) يبين التهجين والشكل الهندسي لعدد من جزيئات عناصر الهالوجينات.

جدول (5-8) : التهجين والشكل الهندسي لبعض مركبات عناصر الهالوجينات

المركب	عدد اواصر σ	عدد اواصر π	عدد الازواج الحرة	التهجين	شكل الجزيئة
$(ClO_2)^-$	2	1	2	SP^3	زاوي
$(ICl_2)^+$	2	0	2		
$(ClO_4)^-$	4	3	0		رباعي الاوجه
$(IO_4)^-$	4	3	0		

هرم مثلثي		1	2	3	$(ClO_3)^-$
		1	2	3	$(BrO_3)^-$
		1	2	3	$(IO_3)^-$
زاوي	SP^3d	3	0	2	$(I_3)^-$
رباعي الاوجه		1	1	4	$(IO_2F_2)^-$
شكل T		2	0	3	ClF_3
		2	0	3	BrF_3
مستقيمة		3	0	2	$(ClF_2)^-$
		3	0	2	$(ICl_2)^-$
ثماني الاوجه	SP^3d^2	0	1	6	$(IO_6)^{-5}$
		0	1	6	IOF_5
هرم مربع القاعدة		0	1	5	BrF_5
		0	1	5	IF_5
هرم مستوٍ		2	0	4	$(BrF_4)^-$
		2	0	4	$(ICl_4)^-$
ثنائي الهرم المخمسي	SP^3d^3	0	0	7	IF_7

8. عناصر الزمرة VIIIA (الغازات النبيلة) Noble gases group

وتدعى ايضا زمرة الصفر (الزمرة 0)

وتضم هذه الزمرة العناصر الاتية:

الهيليوم $_{2}He$ الكريبتون $_{36}Kr$

النيون $_{10}Ne$ الزينون $_{54}Xe$

الاركون $_{18}Ar$ الرادون $_{86}Rn$

أوغانيسون $_{118}Og$

جميع هذه العناصر موجودة في الجو باستثناء Og ولها الصفات الأتية:

1. للهيليوم $_{2}He$ الترتيب الالكتروني IS^2
2. للعناصر Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og لها الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي $ns^2\ np^6$ لذلك لها ميل قليل لتكوين اواصر كيميائية حيث لها طاقات تأين عالية جداً.

رغم الاعتقاد السائد ان هذه العناصر لا تكون مركبات الا ان العالم كلاسن تمكن سنة 1962 من تحضير المركب XeF_4 وفي الوقت نفسه تمكن العالم بارتليت Bartlett من تحضير المركب $Xe[PtF_6]$. كما تم تحضير مركبات اخرى للزينون هي XeF_6, XeF_4, XeF_2 والجدول (5-9) يبين التهجين والشكل الهندسي لعدد من مركبات الغازات النبيلة .

جدول (5-9) : التهجين والشكل الهندسي لعدد من جزيئات الغازات النبيلة

المركب	عدد اواصر σ	عدد اواصر π	عدد الازواج الحرة	التهجين	شكل الجزيئة
KrF_2	2	0	3	SP^3d	مستقيمة
XeF_2	2	0	3	SP^3d	مستقيمة
XeF_4	4	0	2	SP^3d^2	مربع مستوٍ
XeO_3	3	3	1	SP^3	هرم مثلثي
XeO_4	4	4	0	SP^3	رباعي الاوجه
$(XeO_6)^-$	6	2	0	SP^3d^2	ثماني الاوجه
XeF_6	6	0	1	SP^3d^3	ثماني السطوح مشوه
$XeOF_4$	5	1	1	SP^3d^2	هرم مربع القاعدة