Structure of the Atom بنية الذرة

origin of the Quantum theory : منشأ نظرية الكم

electromagnetic radiation : الاشعاع الكهرومغناطيسي

هو أحد صور الطاقة ويعتبر بأنه له طبيعة موجية وينتقل في الفراغ بسرعة هائلة وانه لا يحتاج الى وسط مادي لانتقاله بل ينتقل بسهولة في الفراغ.

وتعتمد الحركة الموجية على :

١- التردد ν : هو عبارة عن عدد الذبذبات في الثانية. ولا يعتمد التردد على طبيعة الوسط الذي تنتقل فيه الموجة.

٢- طول الموجة λ : هو عبارة عن المسافة الطولية بين نهايتين عظمى او صغرى لموجتين متعاقبتين.

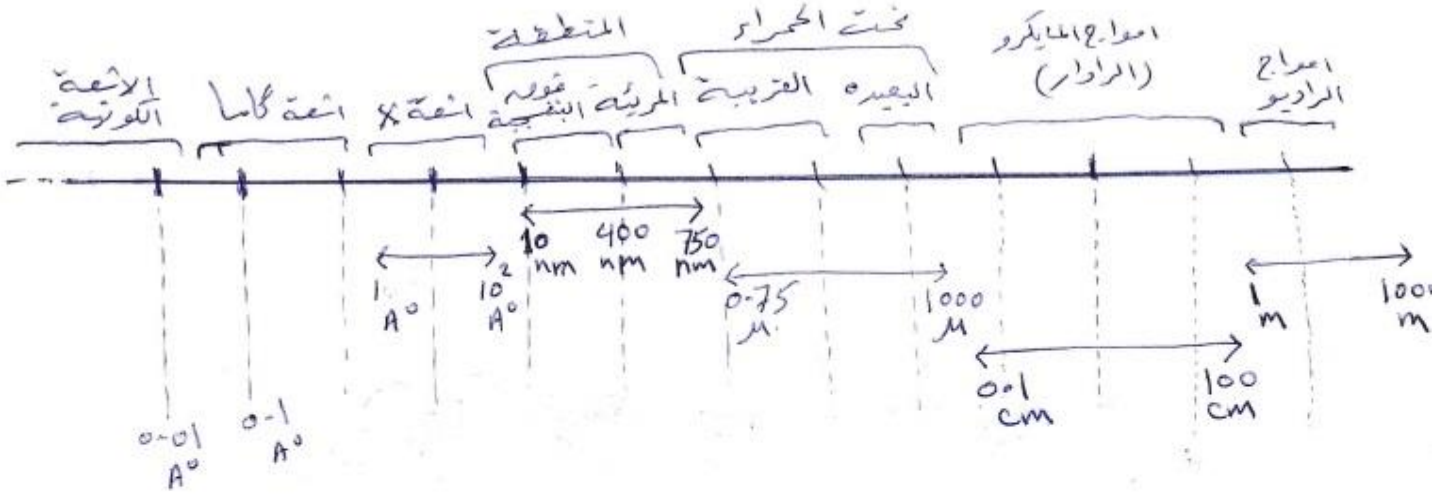
٣- سرعة إنتشار الموجة V_i : وتعتمد على الوسط الذي تنتقل فيه الموجة.

وترتبط هذه المقادير الثلاثة بالعلاقة الاتية :

$V_i = \nu\lambda$ ولما كانت C هي سرعة إنتشار الامواج الضوئية في الفراغ وتساوي $3\times10^{10}\ cm/sec$ بذلك تكون سرعة إنتشار اي موجة ضوئية في الفراغ هي $C = \nu\lambda$

ويشتمل الطيف الكهرومغناطيسي على مدى واسع من أطوال الامواج من $cm(10^{5} — 10^{-9})$

ويمثل الشكل الاتي الطيف الكهرومغناطيسي ومناطقه.



١. إشعاع الجسم الأسود : Black Body Radiation

عند تسخين جسم ينبعث منه اشعاع حراري تتوقف طبيعته على درجة حرارة الجسم، ويتكون الاشعاع الحراري من اشعاع كهرومغناطيسي أطوال موجه (أقل طاقة) من الضوء المرئي. وقد لاحظ ڤين Wien أن الطاقة المنبعثة من جسم حار تتكون من طيف مستمر Continuous Spectrum تتغير أطوال امواجه بتغير درجة حرارة الجسم، فعند درجات الحرارة المنخفضة يتكون الطيف من أشعة منخفضة الطاقة (طويلة الموجة) في المنطقة تحت الحمراء من الطيف وتزداد طاقة الاشعاع (يزداد تردده) بارتفاع درجة الحرارة أي أنه بزيادة درجة الحرارة تتزاح ترددات الاشعة المنبعثة الى قيم أعلى ولذا سمي هذا القانون بقانون ڤين للازاحة. ويتضح ذلك من تغير لون قطعة من الحديد عند رفع درجة حرارتها باستمرار فيتغير لونها من الاحمر الى البرتقالي إلى الاصفر ثم تصبح بيضاء اللون.

لا كانت الاجسام السوداء لا تعكس أي اشعة ساقطة عليها لذا يعرف الاشعاع عادة بأنه اشعاع الجسم الاسود إذا كان مكوناً من فوتونات ناتجة عن التشعيع الحراري للذرات فقط وليس نتيجة لانعكاس اشعة ساقطة على الجسم من الوسط المحيط ايضاً. وفي عام 1879 توصل العالم ستيفان Stefan إلى العلاقة الاتية:

$$E = e\sigma T^4$$

نمثل: E معدل انبعاث الطاقة من وحدة السطوح
T درجة الحرارة المطلقة (كلفن)
e قابلية السطح لاشعاع الطاقة.
σ ثابت ستيفان

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

وقد قام العالمان رايلي Rayleigh وجين Jean بدمج قانون فين وقانون ستيفان بقانون واحد سمي بأسميهما ينص على أن ((تتناسب شدة الاشعاع الحراري من جسم ساخن طردياً مع كل من الاس الرابع لدرجة حرارته المطلقة وكذلك مع مربع تردد الاشعة المنبعثة)) وقد وجد أن شدة الاشعاع لاتزداد كلما إزداد التردد (أوكلما قل طول الموجة) بل تصل الى نهاية عظمى ثم تقل تدريجياً بزيادة التردد مما يتعارض مع قانون رايلي وجين لذلك فشلت هذه المحاولة من تفسير النتائج العملية لظاهرة اشعاع الجسم الاسود لذلك

تقدم العالم ماكس بلانك Max Planck سنة 1900 باقتراح بأن الطاقة لا تنشع أو تمتص باستمرار (كما يفهم من النظريات الكلاسيكية) وإنما تشع الاجسام الطاقة أو تمتصها بكميات محددة quanta ومن ثم سميت نظريته بنظرية الكم Quantum Theory . وقد افترض بلانك أن طاقة الضوء المنبعث أو الممتص تتناسب مع تردده أي أن $E = h\nu$

حيث: E طاقة الاشعاع h ثابت بلانك

ν التردد (أو نلفظ نيو)

وحسب هذه النظرية فإن أي نظام قادر على اشعاع الطاقة لابد وأن يكون له عدد من حالات الطاقة المحددة ويفقد هذا النظام الطاقة أو يكتسبها إذا تغيرت طاقته من احدى هذه الحالات المحددة الى أخرى محددة أيضاً.

وحسب هذه النظرية تكون ذرات الجسم المسخن عند درجة حرارة معينة على مستويات مختلفة من الطاقة وحسب قانون التوزيع لبولتزمان تتوزع الذرات على هذه المستويات على شكل منحنى التوزيع الطبيعي. بحيث تشغل معظم الذرات مستويات الطاقة متوسطة القيمة ويتضاءل عددها تدريجياً في مستويات طاقة مرتفعة او منخفضة القيمة. وينبعث الاشعاع نتيجة لتغير طاقة

الذرات من مستوى طاقة أعلى الى مستوى طاقة أقل وكلما إزداد عدد الذرات في مستوى معين زادت شدة الاشعاع ثم تنخفض شدة الاشعاع بسبب انخفاض عدد الذرات في المستويات ذات الطاقة العالية.

التأثير الكهروضوئي: Photoelectric effect

لاحظ هرتز Hertz عام 1887 انه عند سقوط الاشعة فوق البنفسجية Ultra violet على سطح فلز فأنه يكتسب شحنة كهربائية موجبة، ويفسر ذلك بأن الفلز يفقد الكترونات بفعل الاشعة الساقطة عليه. ويمكن تلخيص النتائج العملية كالاتي:

١- طاقة الالكترونات المنبعثة لا تعتمد على شدة الضوء الساقط بل على تردده فاذا انخفض تردد الاشعة الساقطة عن قيمة معينة (تعتمد على الفلز) فأن الالكترونات لا تنبعث مهما طال تعرض سطح الفلز للاشعة.

٢- يتناسب عدد الالكترونات المنبعثة مع تردد الضوء الساقط تناسباً طردياً.

٣- تتناسب طاقة الالكترونات المنبعثة طردياً مع تردد الضوء الساقط.

تفسير إينشتاين للتأثير الكهروضوئي:

إقترح إينشتاين عام 1905 ما يأتي:

١- إن الاشعة الكهرومغناطيسية تتكون من جسيمات متناهية في الدقة تدعى فوتونات Photons لكل منها طاقة تساوي hv.

٢- سرعة الفوتونات في الفضاء هي سرعة الضوء.
وحسب المفترضين اول تمكن العالم إينشتاين
أن يفسر التأثير الكهروضوئي بالشكل الآتي :-
أ- الفوتون الواحد هو جسيم يحمل كمّاً من الطاقة
quanta يتحدد بتردد الشعاع الضوئي تبعاً لعلاقة
بلانك $E_{photon} = h\nu$ فعند اصطدام الفوتون
بسطح الفلز تنتقل طاقة الفوتون الى أحد
الالكترونات.
ب- تحتاج عملية تحرير الالكترون من ذرة الفلز
الى بذل شغل معين W_0 تعتمد قيمة الشغل
على جهد تأين الفلز ($W_0 \neq$ جهد تأين الفلز).
عندما تكون $E_{photon} > W_0$ يتحرر الالكترون من
ذرة الفلز ويكتسب طاقة حركية تساوي $\frac{1}{2}mv^2$
ج- العلاقة بين طاقة الفوتون الساقط والطاقة
الحركية للالكترون المنبعث هي :

$$E = h\nu = W_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{——— (1)}$$

$$h\nu = W_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{——— (2)}$$

$$\therefore \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_0 \quad \text{——— (3)}$$

المعادلة رقم (3) تفسر العلاقة الخطية بين الطاقة
الحركية للألكترون المنبعث وتردد الشعاع الساقط.
ويتضح من هذه العلاقة أن الالكترونات تتحرر من
العناصر الفعالة مثل السيزيوم Cs والتي تتميز بجهد
تأين قليل عند سقوط أشعة أقل تردد من
تلك اللازمة لتحرير الألكترونات من العناصر
الاقل فعالية.

وعندما يتحرر (ينبعث) الالكترون دون إعطائه أي طاقة حركية ($\frac{1}{2}mv^2 = 0$) فإن :

$$0 = h\nu_0 - W_0 \Longrightarrow \therefore W_0 = h\nu_0$$

فيدعى ν_0 التردد الحرج أي هو ذلك التردد اللازم لتحرير الالكترون دون اعطائه أي طاقة حركية .

h = plank's constant
$= 6.626 \times 10^{-27}$ erg.sec or 6.626×10^{-34} J.sec.

فكلما كان الفلز نشطاً أو له قابلية كبيرة للتأين كلما قل التردد اللازم لإزاحة الالكترونات .

<u>معلومات مفيدة</u> : تزداد الطاقة بزيادة التردد وليس بزيادة شدة الشعاع الساقط على الفلز

$$C = \lambda \nu \longrightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = h\nu \longrightarrow \nu = \frac{E}{h}$$

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

$$E = hc\frac{1}{\lambda} \longrightarrow E = hc\bar{\nu}$$

أي أن wave number $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

يدعى $\bar{\nu}$ العدد الموجي ويقاس بوحدة cm^{-1}

E طاقة الشعاع Energy   C سرعة الشعاع (الضوء) velocity

λ الطول الموجي wave length   ν التردد frequency   h ثابت بلانك

$1\,cm = 10^{-2}\,m$, $1\,nm = 10^{-7}\,cm$, $1\,nm = 10^{-9}\,m$

$1\,Å = 10^{-8}\,cm$, $1\,Å = 10^{-10}\,m$

$1\,\mu m = 10^{-6}\,m$, $1\,\mu m = 10^{-4}\,cm$

حيث: cm سنتيمتر ، m متر ، nm نانومتر

Å انكستروم ، μm مايكرومتر.

وهذه هي وحدات الطول الموجي wave length

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

وحدات التردد frequency هي هيرتز Hz أو $\frac{c}{ثانية}$ cycles/sec

Example: Determine the frequencies and wave number of electromagnetic radiation of the following wave length:

1- 1.0 Å 2- 500 μm 3- 4.4 nm

4- 4.89 m.

Solution: 1- $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{8}\ m/sec}{1.0 \times 10^{-10}\ m}$

$$\nu = 3 \times 10^{18}\ Hz.$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.0 \times 10^{-8}\ cm} = 1 \times 10^{8}\ cm^{-1}$$

2- $\nu = \frac{3 \times 10^{8}\ m/sec}{500 \times 10^{-6}\ m} = 0.6 \times 10^{12}\ Hz$

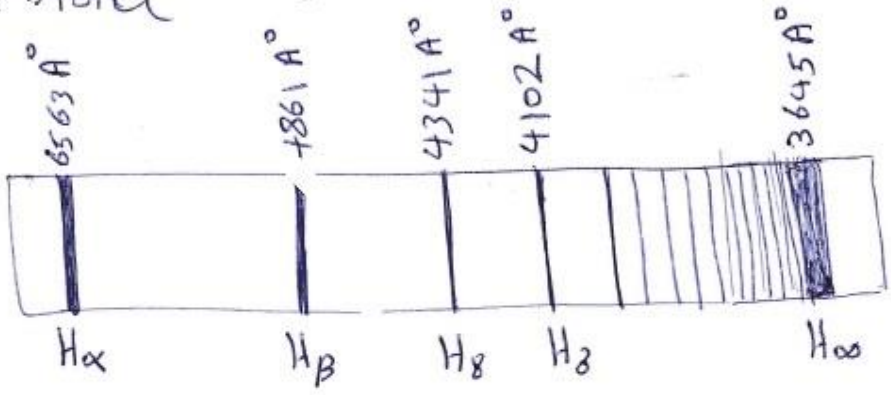
$$\bar{\nu} = \frac{1}{500 \times 10^{-4}\ cm} = 0.2 \times 10^{2}\ cm^{-1}$$

وبالطريقة نفسها تحل (3) و (4).

الاطياف الذرية: Atomic Spectra

إذا حدث تسخين أو تفريغ كهربائي لذرات عنصر ما في الحالة الغازية وتحت ضغط منخفض تأتي ضوءاً ينبعث من ذرات الغاز المتهيجة excited atoms وبتحليل هذا الضوء المنبعث بواسطة مطياف نحصل على مجموعة من الخطوط تعرف بالطيف الخطي line Spectrum ويعرف هذا الطيف بطيف الانبعاث Emission Spectrum. ويتميز كل خط من خطوط الطيف بطول موجي λ محدد وكذلك تردد ν محدد، ويتميز كل عنصر بطيف خطي معين يختلف عن الطيف الخطي لاي عنصر آخر، ويمكن رؤية بعض هذه الخطوط بالعين المجردة حيث أنها تقع في المنطقة المرئية

من الطيف بينما يمكن تسجيل البعض الاخر على لوح فوتوغرافي عندما تقع في المنطقة تحت الحمراء infrared، وفوق البنفسجية Ultr. Violet



شكل يوضح الطيف الخطي للهيدروجين الذري في المنطقة المرئية Visible.

إن الضوء المنبعث (الطيف الخطي) ناتج عن انتقال الالكترونات للذرة من مستوى طاقة واطئ إلى مستوى طاقة أعلى وعند رجوع الالكترونات الى مستوى طاقة واطئ تنبعث شعاعاً بطول موجي λ مختلف ومجموع هذه الاشعاعات المنبعثة تشكل الطيف الخطي للذرة. وهذه الطريقة تساعدنا في معرفة الترتيب الالكتروني للذرة.

الطيف الخطي لذرة الهيدروجين :

Line Spectrum of Hydrogen Atom

أو يدعى الطيف الذري للهيدروجين

Atomic spectrum of Hydrogen.

لقد تم اختيار ذرة الهيدروجين لدراسة التركيب الذري لانها أبسط الذرات ولها الكترون واحد وبذلك يمكن معرفة المستويات التي ينتقل بينها هذا الالكترون وكذلك معرفة بعده عن النواة وهذا يعني امكانية دراسة الطيف الخطي له .

فعند احداث تفريغ كهربائي في أنبوب يحتوي ذرات غاز H سوف يحصل تهيج وينبعث ضوء من خلال موشور موجود في الجهاز الطيفي ونحصل على مجموعة من الخطوط على شكل مجاميع ذات اطوال موجية مختلفة تظهر على لوح فوتوغرافي (الشكل السابق) .

لقد سميت هذه المجاميع من الخطوط الطيفية فيما بعد بالمتسلسلات series وأول من اكتشف خطوط الانبعاث لذرة H في المنطقة المرئية هو العالم بالمر Balmer بعد ذلك توالت اكتشافات المتسلسلات من قبل علماء آخرين في اطوال موجية أخرى وهم ليمان ، باشن ، براكيت وفند .

إن كل مجموعة من خطوط الانبعاث تمثل انتقالات الالكترون من مستوى طاقة عالي الى مستوى طاقة واطيء . ولقد تم حساب الطاقة المنبعثة من خلال معادلة رياضية تدعى معادلة رايدبيرغ Rydberg

C سرعة الضوء
3×10^{10} cm/sec

$$\nu = RC\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

أو :

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

لان $\bar{\nu} = \frac{\nu}{C}$. تمثل: ν التردد

$\bar{\nu}$ العدد الموجي بوحدة cm^{-1}

R ثابت رايدبرغ = $109677\ cm^{-1}$

n_1 ، n_2 أرقام المدارات أو مستويات الطاقة

دائماً $n_1 < n_2$ energy level or level number

ويمكن حساب العدد الموجي $\bar{\nu}$ أو التردد ν من تشخيص مواقع خطوط الانبعاث لذرة H حسب اسم المتسلسلة وكالاتي :

1- lyman Series متسلسلة لايمان

$n_1 = 1$, $n_2 = 2, 3, 4, ----$

تقع خطوط متسلسلة لايمان في المنطقة فوق البنفسجية U.V

2- Balmer Series متسلسلة بالمر

$n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, ----$

تقع خطوط متسلسلة بالمر في المنطقة المرئية .Vis

3- Paschen Series متسلسلة باشن

$n_1 = 3$, $n_2 = 4, 5, 6, ----$

تقع خطوط متسلسلة باشن في المنطقة تحت الحمراء I.R

4- Bracket series متسلسلة براكيت

$n_1 = 4$, $n_2 = 5, 6, 7, \cdots$

تقع خطوط متسلسلة براكيت في منطقة الاشعة تحت الحمراء بعد خطوط متسلسلة باشن

5- Pfund Series متسلسلة فوند

$n_1 = 5$, $n_2 = 6, 7, 8, \cdots$

تقع خطوط متسلسلة فوند في منطقة الاشعة تحت الحمراء بعد خطوط متسلسلة براكيت.

Example: In the Lyman series, calculate the wave number, wave length and frequency for the lines $n_2 = 4, 6, 8$

Solution: Lyman Series $n_1 = 1$

$n_1 = 1$, $n_2 = 4$

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 109677\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

$$= 109677\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{16}\right) = 109677 \times \frac{15}{16}$$

$$= 102822.18\ cm^{-1}$$

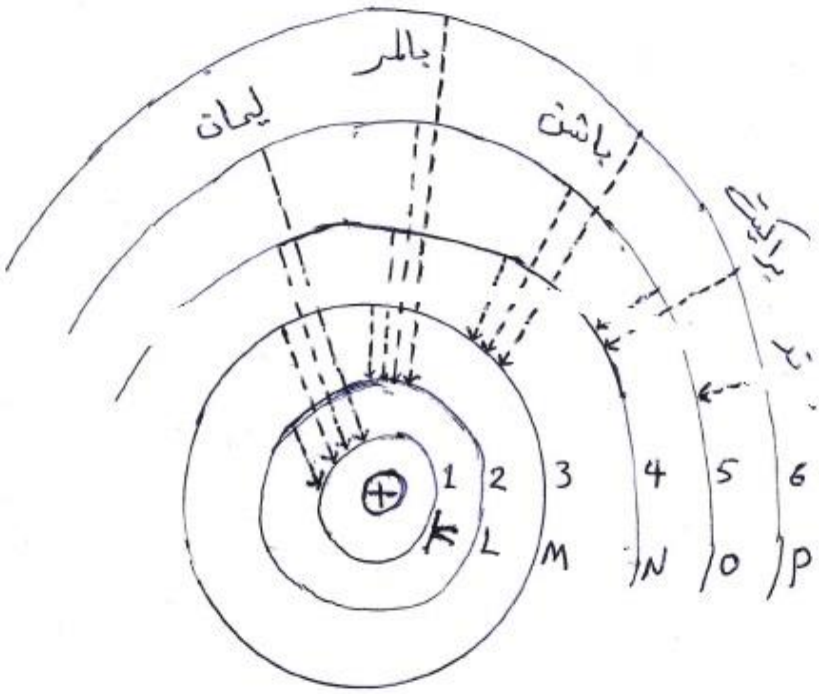
$$\lambda = \frac{1}{\upsilon} = \frac{1}{102822.18} = 9.7 \times 10^{-6}\ cm$$

$$c = \lambda \upsilon \longrightarrow \upsilon = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{8}}{9.7 \times 10^{-6}}$$

$$\upsilon = 0.3 \times 10^{14} = 3 \times 10^{13}$$

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

كذلك $n_1 = 1$ ، $n_2 = 8$



شكل يوضح المستويات الطيفية الخمس لطيف ذرة الهيدروجين .

نظرية رذرفورد : Rutherford theory

كان رذرفورد قد قام بعدة تجارب على سلوك اشعة الفا عند سقوطها على رقائق من الذهب بسمك 10^{-4} سم واقترح استنادا إلى النتائج التي حصل عليها ما يأتي :

١- تتكون الذرة من نواة متناهية في الصغر او في الدقة (نصف قطرها بحدود 10^{-12} سم).
٢- تحتوي هذه النواة كل الشحنة الموجبة للذرة ومعظم كتلة الذرة.
٣- نصف قطر الذرة بحدود 10^{-8} سم تدور الالكترونات بسرعة فائقة حول النواة.
٤- شبه رذرفورد دورات الالكترونات حول النواة بحركة الافلاك حول الشمس.
٥- استقرار هذا التركيب (النظام) يأتي القوة الطاردة المركزية الناتجة عن الحركة الدائرية للالكترونات تساوي في المقدار وتضاد في الاتجاه قوة الجذب الكهروستاتيكي بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة.

لكن بتطبيق القوانين الكلاسيكية للكهرومغناطيسية يتبين أن حركة دقائق مشحونة (الالكترونات) حول دقائق تعاكسها في الشحنة (النواة) بتعجيل معين يؤدي الى انبعاث طاقة وبأن دورات الالكترونات حول النواة سيؤدي الى انبعاث طاقة وهذا سيؤدي الى انخفاض طاقة الالكترونات وانخفاض سرعتها وبالنتيجة تضطر هذه الالكترونات الى الانتقال الى مستويات طاقة أوطأ مما كانت عليه وكلما استمرت هذه الحركة سوف تفقد الالكترونات جزء من طاقتها وتقترب من النواة وبذلك تصبح هذه الحركة للالكترونات ليست مقتصرة على مدار ثابت

وانما يصبح المدار حلزوني Spiral إلى أن تسقط الالكترونات في النواة عند النهاية . ولهذا السبب فشل رذرفورد في تفسير البناء الذري أو تركيب الذرة .

نظرية بور : Bohr theory

لما كانت نظرية الكم لاتعترف بفقدان وامتصاص الطاقة بصوره مستمرة بل على هيأة كمّات محدده (منفصلة) فقد قام العالم بور 1913 بأعطاء صوره ديناميكية عن الذرة مستخدماً مفاهيم نظرية الكم الحديثة .

اقترح بور مايأتي :

١- الالكترون لايشع طاقته باستمرار أي لايتخذ الالكترون مساراً حلزونياً حول النواة وحدها يعني وجود حالات ، ومسارات ثابتة في الذرة تثبت فيها طاقة الالكترون .

٢- يوجد هذه الحالات الثابتة فأن الطاقة تنبعث من الذرة فقط عند انتقال الالكترون من احدى هذه الحالات الى أخرى أقل طاقه وبذلك تكون الطاقة المنبعثة لهذه العملية هي

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

وتنشأ مجموعات الخطوط الطيفية من الاحتمالات المتوقعة من انتقال الالكترون في الذرة .

أما فرضيات نظرية بور فهي :

١- تدور الالكترونات بمدارات دائرية حول النواة

٢- لكل مدار من هذه المدارات نصف قطر محدد

٣- لكل مدار طاقة محددة تختلف عن طاقة المدارات الاخرى .

٤- من العدد اللانهائي المحتمل للمدارات يدور الإلكترون فقط في تلك المدارات التي تتميز بأن الزخم الزاوي angular momentum للإلكترون يساوي مضاعف صحيح للمقدار $\frac{h}{2\pi}$ أي أن:

حيث: n عدد صحيح يمثل رقم المدار ويسمى n عدد الكم.

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

الزخم الزاوي = mvr

h ثابت بلانك ، π النسبة الثابتة

r نصف المدار ، m كتلة الإلكترون ، v سرعة الإلكترون.

٥- تفقد الذرة أو تكتسب الطاقة بكميات محددة عندما ينتقل الإلكترون من مستوى طاقة محدد إلى مستوى ثانٍ ... أي من مدار إلى مدار آخر. فعندما يمتص الإلكترون طاقة وهو موجود في n = 1 يستطيع أن ينتقل إلى مدار خارجي (مدار) ٢ فأكثر ذو طاقة أعلى ، وبالعكس والفرق بين طاقة المدارين تمثل طاقة امتصاص أو طاقة انبعاث أي أن

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

لقد توصل العالم بور لحساب نصف المسار (المدار) للإلكترون وطاقة الإلكترون في ذرة H والذرات الشبيهة وكذلك حساب ثابت رايدبيرغ وذلك من القوانين الآتية:

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2Z}$$

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.

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2 \times 1} = n^2 a_o \qquad Z=1 \text{ for H atom}$$

$$a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{cm} = 0.529 \text{A}^\circ$$

$\therefore r = n^2 a_o$ for H atom.

$$r = \frac{n^2 a_o}{Z}$$ للذرات الشبيهة بـ H

أما صاي طاقة الالكترون في مدار معين فتكون كمايأتي

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r} \quad , \quad E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

تمثل : E_k الطاقة الحركية للالكترون في مدار معين .

E_p = الكامنة " " " " .

$$E_T = \frac{-Ze^2}{r} + \frac{mv^2}{2}$$ تمثل E_T الطاقة الكلية للالكترون في مدار معين

وبالتعويض عن سرعة الالكترون V وكتلة الالكترون m تصبح طاقة الالكترون الكلية في مدار معين n بالشكل الاتي :

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$ E_n طاقة الالكترون في مدار معين n

وعندما ينتقل الالكترون من مدار خارجي n_2 إلى مدار داخلي n_1 فان الطاقة المنبعثة E تحسب بالشكل الاتي :

$$E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

ولما كانت: $E = h\nu$

$$\therefore \nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

ولما كانت: $\nu = \bar{\nu} c$

$$\therefore \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\therefore \boxed{\bar{\nu} = R Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}$$

حيث $\bar{\nu}$ العدد الموجي ويمثل طاقة الالكترون بوحدة cm^{-1} في مدار معين.

R ثابت رايدبيرغ ، Z العدد الذري للذرة.

إذن عمليات انبعاث خطوط الطيف في ذرة H في المتسلسلات هي عبارة عن فروقات في الطاقة في حالة الاستقرار ground state لذرة H حيث n = 1

وإذا سلط ضوء أبيض مثلاً سوف ينتقل هنا الالكترون إلى مستوى طاقة أعلى نتيجة امتصاص الطاقة.

Example: Calculate the first five Bohr radii for Hydrogen atom?

Solution: $r = n^2 a_o$

1- $n = 1 \therefore r = 1^2 \times 0.529 = 0.529\ \mathring{A}$

2- $n = 2 \therefore r = 2^2 \times 0.529 = 2.116\ \mathring{A}$

3- $n = 3 \therefore r = 3^2 \times 0.529 = 4.761\ \mathring{A}$

أكمل الحل عندما n = 4 ، n = 5

Example: Calculate the five lowest energy levels of the Hydrogen atom (in erg units)

Solution:

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

1- $n = 1$ ∴ $E_1 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1\times10^{-31} \times (1.6\times10^{-19})^4 \times 1^2}{1^2 \times (6.62\times10^{-27})^2}$

$$E_1 = \frac{-1176 \times 10^{-107}}{43.82 \times 10^{-54}}$$

$E_1 = -26.83 \times 10^{-53}$ erg.

2- $n = 2$ ∴ $E_2 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1\times10^{-31} \times (1.6\times10^{-19})^4 \times 1^2}{2^2 \times (6.62\times10^{-27})^2}$

3- $n = 3$
4- $n = 4$ } أنت أكمل.
5- $n = 5$

Example: calculate the wave number $\bar{\nu}$ of photon of light will excited on electron from $n=1$ to $n=4$ energy levels of H atom?

Solution: $\bar{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

for H atom $Z = 1$

$\therefore \bar{\nu} = 109677 \times 1^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$

$= 109677\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{16}\right)$

$= 109677 \times 0.9375$

$= 102822.187 \text{ cm}^{-1}$

Example 8: Calculate the wave number and the frequency of the first lyman transition?

$\bar{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

$= 109677 \times 1^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$

$= 109677 \times 0.75$

$= 82257.75 \text{ cm}^{-1}$

$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{82257.75} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}$

$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{1.2 \times 10^{-5}} = 2.5 \times 10^{15} \text{ Hz}$

Example: Calculate the ionization energy of the He^+ when $n_1 = 1$, $n_2 = \infty$

Solution:

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

$$= 109677 \times 2^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$$

$$= 438708\,(1-0)$$

$$= 438708 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\upsilon}} = \frac{1}{438708} = 2.28 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{2.28 \times 10^{-6}} = 1.31579 \times 10^{16}$$

$$\upsilon = 131579 \times 10^{11} \text{ Hz}.$$

$$E = h\upsilon = 6.62 \times 10^{-27} \times 131579 \times 10^{11}$$

$$E = 871053 \times 10^{-16} \text{ erg}.$$

<u>Or</u> $E = hc\bar{\upsilon} = 6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10} \times 438708$

$$E = 8712740.8 \times 10^{-17} \text{ erg}.$$

$$= 871274.08 \times 10^{-16} \text{ erg}.$$

Example: what is the radius of the first Bohr orbit for He^+? $Z=2$

Solution: $r = \frac{n^2 a_o}{Z} = \frac{1 \times 0.529}{2}$

$r = 0.2645\ A^\circ$

تظرية بور المطورة :

رغم النجاح الذي حققته نظرية بور في حساب تردد الخطوط في طيف ذرة H والذرات الشبيهة إلا أن النظرية لاقت بعض الصعوبات وكانت أولها تفسير ظاهرة التراكيب الدقيقة fine structures في طيف الخطي للذرات الشبيهه بذرة H فقد تبين عند استخدام أجهزة طيفية أكثر تطوراً وأكثر دقة ولها قدرة عالية في تحليل خطوط الطيف (طيف الانبعاث) لذرة H ، أن خطوط الطيف الذري التي فسرتها نظرية بور ليست خطوطاً مفرده بل يتكون خط الطيف الواحد من مجموعة خطوطاً دقيقة ومتقاربة وهذا يعني أن الخط الرئيسي أو عدد الكم الرئيسي principle quantum number (n) هو عبارة عن مجموعة خطوط ثانوية أي أن مستوى الطاقة الرئيسي n هو عبارة عن مستويات ثانوية من الطاقة وهذا يدل على أن الالكترون ينتقل مابين هذه الخطوط المتقاربة بالطاقة ، كما لوحظ عند وضع الذرات في مجال مغناطيسي إنفصال هذه الخطوط بعضها عن البعض الآخر أي تنفصل خطوط طيف الانبعاث الواحد عن الآخر وتؤلف مجاميع أخرى وهذا يعرف

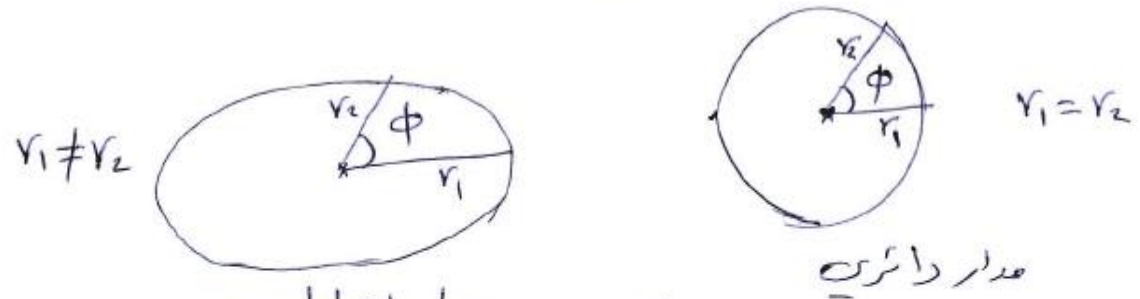
بتأثير زيمان Zeeman effect.
إن هذه النتائج تناقض نظرية بور التي حددت الانتقالات الالكترونية وجعلتها مسموحة ما بين n_1 ، n_2 ، n_3 ----
أي ما بين الاغلفة الرئيسية او مستويات الطاقة الرئيسية وبالنتيجة حددت زخم الالكترون.
لذلك سنتناول دراسة الظواهر الاتية التي تمثل نظرية بور المطورة:

١- التراكيب الدقيقة ونظرية زومرفلد Sommerfeld
٢- تأثير زيمان Zeeman effect
٣- تأثير برم الالكترون electron spin effect

١- التراكيب الدقيقة ونظرية زومرفلد

فسر زومرفلد التراكيب الدقيقة في طيف الانبعاث لذرة H على أن الالكترون لا يدور في مدارات دائرية فقط بل يدور في مدارات اهليلجية elliptical أيضاً. والفرق بين عملية دورات الالكترون في مدار دائري ودورانه في مدار اهليلجي هو أنه في الحالة الاولى تتغير زاوية الدوران ϕ فقط ولا يتغير نصف القطر r بينما في الحالة الثانية تتغير ϕ و r

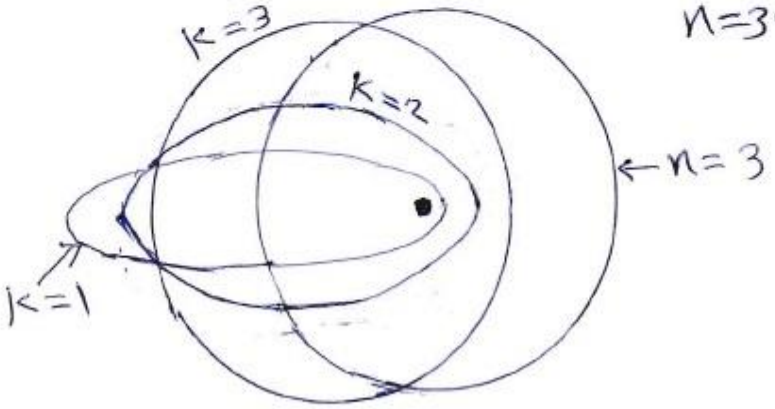
وبذلك تتحدد طاقة الالكترون او يتحدد زخمه الزاوي بعددين كم هما: عدد الكم الرئيسي (n) principle quan. no.
وعدد الكم السمتي (K) azimuthal quan. no.



وقد أثبت زومرفلد أن لكل قيمة من قيم n تأخذ K عدد مساوي لها من القيم الصحيحة من 1 إلى n ($K=1 \rightarrow n$) فعندما $n = 3$ ∴ $K = 1 ، 2 ، 3$

وعليه فأن المسار الدائري هو عندما $n = K$. أي هناك 3 احتمالات :- الاول: دوران الالكترون في مدار دائري $K=3$ و $n=3$ الثاني: دوران الالكترون في مدار اهليلجي $K=2$ ، $n=3$. الثالث: دوران الالكترون في مدار اهليلجي $n=3$ ، $K=1$

المدارات الدائرية والاهليلجية عند $n = 3$



إذن يمكننا أن نتصور مستوى الطاقة الرئيسي في نظرية بور وقد انقسم إلى مستويات ثانوية (sublevels) متقاربة جداً في طاقتها مما يفسر ظاهرة التراكيب (الخطوط) الدقيقة في الطيف الخطي لذرة H والذرات الشبيهة مثل He^+ ولكنها فشلت في تفسير أو تحليل خطوط طيف الانبعاث الخطي للذرات الحاوية على عدد كبير من الالكترونات لذلك أستعيض عن عدد الكم السمتي K بعدد كم آخر هو عدد الكم الثانوي l ولكل قيمة من n يأخذ l القيم من صفر (0) الى $(n-1)$. أي 0 ، 1 ، 2 ، --- $(n-1)$.

* لا يمكن أن تأخذ K المقدار صفر أي أن ٢ = صفر وهذا يعني أن حركة الالكترون تكون بخط مستقيم يمر بالنواة وهذا غير ممكن.

ج- تأثير زيمان:

الصعوبة الثانية التي واجهتها نظرية بور هي حدوث ثمة انقسام آخر لخطوط الطيف الذري (الطيف الخطي) عند وضع غاز الهيدروجين ضمن مجال مغناطيسي أي عند تسليط مجال مغناطيسي على خطوط الطيف سوف تنفصل الخطوط بعضها عن البعض الآخر وهذا يعني أن المستويات الثانوية تنفصل إلى مستويات أكثر دقة ولذلك أدخل العالم زيمان عدد كم ثالث هو عدد الكم المغناطيسي m_l أو m Magnatic quan. no. وهو العدد الذي يحدد مستوى المدار الذي يدور فيه الالكترون نسبة إلى اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي. وقد وجد أن قيمة m تعتمد على قيمة عدد الكم الثانوي l.

عدد قيم $m = 2l+1$ وأن: $m = +l \ldots 0 \ldots -l$

when $n = 1 \quad l = n-1 = 1-1 = 0$

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

$\therefore m = 0$

when $n = 2 \quad l = 0 \rightarrow n-1$

$l = 0 \rightarrow 2-1$

$l = 0 \rightarrow 1$

$l = 0, 1$

when $l = 0 \Rightarrow m = 0$

when $l = 1 \Rightarrow m = +l \ldots 0 \ldots -l$

$m = +1, 0, -1$

when $n=3$ $\quad l = 0 \rightarrow n-1$

$= 0 \rightarrow 3-1$

$= 0 \rightarrow 2$

$= 0, 1, 2$

when $l=0 \Rightarrow m=0$

$l=1 \Rightarrow m=+1, 0, -1$

$l=2 \Rightarrow m=+l - 0 \dots -l$

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

لذا عدد قيم $m = 2l+1 = 2\times2+1 = 5$ قيم عندما $l=2$

٧- تأثير برم الالكترون Electron spin effect

فسّر العالمان كود شميدت وأهلنبك (1925) الخطوط المزدوجة double line في طيف الانبعاث لذرات العناصر القلوية alkali metals بأنه إضافة الى الحركة المدارية للالكترون حول النواة فإنه يبرم حول محوره أيضاً وينتج عن كل من هاتين الحركتين مجال مغناطيسي، وهناك احتمالان فقط:

أ- المجال المغناطيسي الناتج عن برم الالكترون يعزز المجال الناتج عن حركته المدارية.

ب- المجال المغناطيسي الناتج من برم الالكترون يضعف المجال الناتج عن حركته المدارية.

ولحركة برم الالكترون حول محوره زخم زاوي يمثله المقدار $m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$ حيث m_s هو عدد كم البرم spin quantum No. الذي يأخذ القيمتين اما $+\frac{1}{2}$ او $-\frac{1}{2}$

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

القواعد الاساسية للميكانيكا الموجية:

The Basic principle of wave Mechanic

او الموجات والمادة Matter and waves)

وجد جرمر ودا فيسون (1927) وكذلك ثومسن 1928 أن حزمة الالكترونات الساقطة على بلورة من الذهب تعاني حيوداً Diffraction كما لو كانت حزمة ضوئية، أي أن للالكترونات احدى الخواص الموجية وهي الحيود

لقد بين العالم دي بروگلي De Broglie بأن كل جسم ترتبط حركته بحركة موجية او بمعنى آخر أن هناك موجات مصاحبة لحركة الدقائق او الاجسام هذه الموجات هي ليست موجات كهرومغناطيسية لذلك سميت موجات الدقائق او موجات مادية . إن طول موجة الدقائق المتحركة تتناسب عكسياً مع الزخم يرمز له ρ (تقرأ رو)

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

$$\lambda = \frac{h}{mv} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\rho}$$

ويمكن برهان ذلك بالشكل الاتي:

$$E = h\nu \;\text{----}\;(1) \qquad E = mc^2 \;\text{---}\;(2)$$

$$\therefore\; h\nu = mc^2 \Rightarrow h\frac{c}{\lambda} = mc^2$$

$$\frac{h}{\lambda} = mc \Longrightarrow \therefore \frac{h}{\lambda} = p$$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{p} \quad or \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

λ طول موجة الجسيم المتحركة m كتلة الجسيم

c سرعة الجسيم h ثابت بلانك

وقد وجدت أن λ للالكترون = 10^{-7} سم.

يتضح من معادلة دي برولي $\left(\lambda = \frac{h}{mv}\right)$ أنه كلما ازدادت كتلة الجسم كلما قلّ الطول الموجي λ المصاحب لحركته. بحيث تصل إلى موجة من الصعب قياسها ولكن لكون الالكترون ذو كتلة صغيرة جداً فانه يمكن قياس الموجه المصاحبه لحركته أي بمعنى:

بدلاً من أن يكون مسار الالكترون دائرياً فانه يدور على شكل سلسلة من الموجات تتحرك ضمن مسار أي أن: المسار الدائري عبارة عن مجموعة من الموجات ولكي تكون المسار الدائري مستقر يجب أن تقوي الموجات بعضها البعض الاخر. بحيث تكون موجات واقفة Standing Waves ضمن دائرة لها نصف قطر وأن محيط الدائرة للمسار الذي حدده بور هو عبارة عن عدد الموجات المكونة له.

أي أن: محيط المدار = مضاعفاً صحيحاً لطول الموجة

$$\lambda n = 2\pi r$$

$\therefore \frac{h}{mv} = \lambda$ فأن: $n\frac{h}{mv} = 2\pi r$

$$\therefore \frac{nh}{mv} = 2\pi r \Longrightarrow \boxed{mvr = \frac{nh}{2\pi}}$$

معادلة دي بروجلي

هذا يتفق مع الفرضية الرابعة في نظرية بور حيث نرى أن هذه الفرضية تنشق مباشرة من الطبيعة الموجية للالكترون، وبذلك تنتفي جميع التراكيب الذرية المرتكزة على ابعاد وجه شبه بين التركيب الذري والنظام الشمسي.

الاشتقاق السابق يدعى تحوير نظرية بور حسب علاقة دي بروجلي وفي هذه الحالة (القانون) فأن معادلة دي بروجلي قد حددت سرعة الالكترون v وزخمه الزاوي mv وموقعه في مدار بور n في آنٍ واحدٍ.

قاعدة هايزنبرك في اللادقة:

Heisenberg's Uncertainty Principle

تنص هذه القاعدة (1927) على أنه:

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.

ΔX تمثل اللادقة في الموقع uncertainity in Position

Δmv " " = الزخم " momentum "

وأن $\Delta mv = \Delta p$

$$\Delta X \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{2\pi}$$ قاعدة هايزنبرك في اللادقة

Example: An electron is travelling at speed of (10^{8}) cm/sec. If the Bohr radius is equal to (0.529×10^{-8}) cm assume the error in this measurment is (0.001×10^{-8}) cm. Calculate the uncertainty (error) in the momentum of the electron.

Solution: $p = mv = 9.1 \times 10^{-28}\, g \times 10^{8}\, \frac{cm}{sec}$

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

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

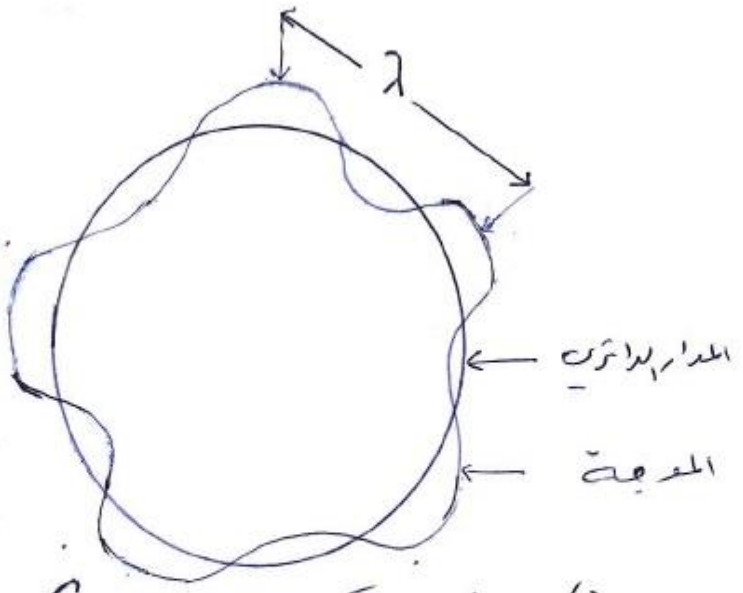
$$\Delta mv \geq \frac{h}{2\pi \Delta X}$$

$$\Delta mv \geq \frac{6.62 \times 10^{-27}\ erg}{2\pi \times 0.001 \times 10^{-8}}$$

$$\therefore \Delta mv = 1.05 \times 10^{-16}\ g \cdot cm \cdot sec^{-1}$$

$$\frac{\Delta mv}{mv} = \frac{1.05 \times 10^{-16}}{9.1 \times 10^{-20}} = 0.1 \times 10^{4} = 10^{3} = 1000$$

أي أن مقدار الخطأ في الزخم (Δmv) يساوي ألف مرة بقدر الزخم نفسه (mv) أي أنه لا يمكن قياس الزخم أو السرعة أي أن قيمة السرعة هي قيمة افتراضية.



شكل يمثل الحركة الموجية للالكترون

معادلة شرودنگر: Schrödinger Equation

اعتمد شرودنگر على معادلة دي برولي التي تصف حركة الالكترونات على شكل موجات لتكوين المسار الدائري الذي أفترضه العالم بور ايضاً، وكذلك اعتمد شرودنگر مبدأ اللادقة للعالم هايزنبرك حيث لايمكن تحديد موقع الالكترون وزخمه في الوقت نفسه وهذه ترتبط بدورها بطاقة الالكترون لذا استخدم العالم شرودنگر دالة الموجة التي رمز لها بالحرف اللاتيني ψ «نقرأ بساي» لمعرفة طاقة الالكترون في الذره والاختلاف في في مستويات الطاقة في الذرة الواحدة وهذا يعني وجود قيم مختلفة لـ ψ.

إختار شرودنگر المعادلة الرياضية الاتية التي تصف موجة واقفة لوصف الحركة الموجية للإلكترون في الذرة

$$\nabla^2\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \quad \text{---- (1)}$$

ψ دالة الموجة ، λ الطول الموجي .

∇ تلفظ دلتا وتمثل

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

وباستخدام فرضية دي برولي $\lambda = \frac{h}{mv}$

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

واستناداً الى الطبيعة الجسيمية للإلكترون فانه له طاقة كامنة وطاقة حركية

الكامنة = V

الحركية = $\frac{1}{2}mv^2$

$$E = V + \frac{1}{2}mv^2$$

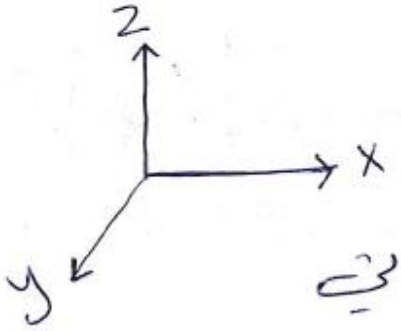
$$\therefore\ V^2 = \frac{2(E-V)}{m} \quad \text{---- (3)}$$

بتعويض معادلة (3) في معادلة (2) نحصل على:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \quad \text{----(4)}$$

ومعادلة (4) هي التي تمثل معادلة شرودنگر

تمثل ψ دالة الموجة في الاتجاهات الثلاث X، Y، Z

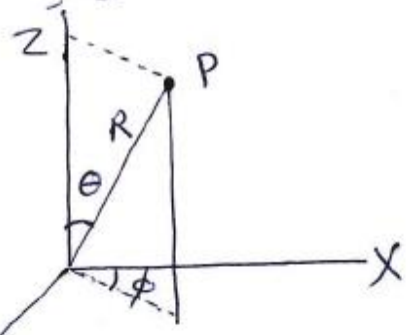


إن دالة الموجة ψ غير موجودة في الطبيعة وقياسها عملياً يتم مؤكد على أساس قياس ψ^2 التي تمثل قيمة مطلقة وتعني احتمالية تواجد أو تحديد موقع الالكترون بالنسبة للنواة وحسب بعده عن النواة نسبة الى المحاور الثلاثة X، Y، Z .

حل معادلة شرودنگر : Solution of schro. Equ.

إن أول خطوة لتسهيل حل معادلة شرودنگر بالنسبة لالكترون ذرة الهيدروجين هي تغيير المحاور X، Y، Z (تسمى المحاور الديكارتية) الى المحاور الكروية وهي R، Θ ثيتا، ϕ فاي

مثلاً لتحديد النقطة P يجب معرفة R، الزاوية Θ والزاوية ϕ



وعلى هذا الاساس يمكن تحديد موقع الالكترون وبعده عن النواة (لذرة H) حسب دالة الزاوية Θ ، ϕ والدالة القطرية R فنحصل على صورة ذات أبعاد ثلاثة والالكترون في هذه الحالة يظهر على شكل سحابة كروية لانها تمثل احتمالية انتشار تواجد الالكترون في الفضاء ؛

وهذا يختلف تماماً عن ايجاد موقع الالكترون في خطوط محددة كما حدده العالم بور (المدار الدائري) لأن الالكترون أصبح احتمال تواجده في اي مكان من R و θ و φ . لذلك في هذه الحالة يستبدل اسم المسار الدائري بلفظ مدار أي اوربيتال orbital وهو يعني الحيز الذي يتواجد فيه الالكترون أي يمثل السحابة الالكترونية electron cloud ويمثل أيضا حالة الطاقة energy state ويمثل ايضاً مستوى الطاقة energy level

إذن أصبح التصور واضح بين فكرة شرودنكر وفكرة بور لتحديد موقع الالكترون . حيث بين شرودنكر بأن ليس للالكترون (ذرة H) مسار دائري محدد بل يتواجد الالكترون في حالة الاستقرار بشكل سحابة كروية مركزها هذه السحابة يبتعد عن النواة بمقدار r وهو نصف المدار الاول لذرة H (0.529×10^{-8} cm) وتكون تواجد الكثافة الالكترونية وامتدادها إلى أبعد من هذه النقطة سميت احتمالية تواجد الالكترون هذه بالكثافة الالكترونية. وبالرغم من أنه أوطأ مستوى طاقة في ذرة H تكون الكثافة الالكترونية كروية فهذا لا يعني أن جميع السحابات الالكترونية كروية بل قد تأخذ اشكال مختلفة حسب قيم R و θ و φ .

The Quantum Numbers : اعداد الكم

يتكون الحل (ψ) من دالتين احداها ψ_r وتعتمد على بُعد الالكترون من النواة ممثلاً بـ بعد r وتسمى دالة الموجة القطرية radial wave function . وتعتمد الاخرى ($\psi_{\theta\phi}$) على الموقع الفراغي للالكترون وتتمثل بقيم θ و ϕ وتسمى دالة الموجة الزاوية angular w.f.

أي ان

$$\psi = \psi_{\theta\phi}\,\psi_r$$

وقد وجد ان الدالة ψ_r لها حلول مقبولة محددة بقيم n ، l فقط.

والدالة ψ_θ لها حلول مقبولة محددة بقيم l و m فقط.

والدالة ψ_ϕ لها حلول مقبولة محددة بقيم m فقط.

حيث ان n ، l ، m أعداد كم تأخذ القيم الصحيحة المترابطة الاتية:

n تأخذ القيم 1 ، 2 ، 3 ، 6 ---- الخ وتعرف بعدد الكم الرئيسي principal Q.N.

l تأخذ القيم 0 ، 1 ، 2 ، 6 --- إلى (n-1) ويرمز لهذه القيم الاحرف S ، P ، d ، f ، --- على التوالي ويعرف l بعدد الكم الثانوي secondary Q.N.

m عدد الكم المغناطيسي magnetic Q.N. تأخذ القيم:

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

: أما عدد قيم m فإنها تساوي $2l+1$ أي أن عدد قيم m تعتمد على قيمة l.

when $n=1 \rightarrow l=0 \rightarrow (n-1)$

$\therefore l=0 \rightarrow (1-1)$

$l=0 \rightarrow 0 \quad \therefore l=0$

$m=2l+1 = 2\times0+1 = 1$ ← أي قيمة واحدة لـ m

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

$\therefore m=0$

when $n=2 \rightarrow l=0 \rightarrow (n-1)$

$\therefore l=0 \rightarrow (2-1) = 0 \rightarrow 1$

$\therefore l=0,1$

$l=0 \rightarrow m=2l+1 = 2\times0+1 = 1 = 1$ قيمة واحدة

$\therefore m = +l \;---\; 0 \;---\; -l$

$= +0 \;---\; 0 \;----\; 0$

$\therefore m=0$

$l=1 \rightarrow m=2l+1 = 2\times1+1 = 3$ ثلاثة قيم

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

$= +1$ ، 0 ، -1

when $n=3 \rightarrow l=0 \rightarrow (n-1)$

$l=0 \rightarrow (3-1)$

$l=0 \rightarrow 2$

$=0,1,2$

$l = 0 \rightarrow m = 2l + 1 = 2 \times 0 + 1 = 1$ قيمة واحدة

$\therefore m = 0$

$l = 1 \rightarrow m = 2l + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ ثلاثة قيم

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

$= +1 \; --- \; 0 \; --- \; -1$

$l = 2 \rightarrow m = 2l + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$ خمسة قيم

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

$= +2 \,،\, +1 \,،\, 0 \,،\, -1 \,،\, -2$

لقد حددت قيم l بتسميات على اساس تاريخي استخدمت لوصف خطوط الطيف لذلك سميت بالحروف الطيفية لارتباطها بطيف الانبعاث الخطي وهي تمثل مستويات الطاقة

when

$l = 0$	S	sharp	حاد
$l = 1$	p	primary	
$l = 2$	d	diffuse	انتشاري
$l = 3$	f	fundemental	اساسي

ملاحظة :

$l = 0 \rightarrow m = 1 \quad s\ (0)$

$l = 1 \rightarrow m = 2 \quad p\ (+1, 0, -1)$

$l = 2 \rightarrow m = 5 \quad d\ (+2, +1, 0, -1, -2)$

$l = 3 \rightarrow m = 7 \quad f\ (+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3)$

أي عندما $l = 0$ أي الحرف s نجد أن دالة الموجة ψ تعتمد على r فقط ويكون للحل تماثل كروي فقط حول المركز ويطلق على هذا الحل الاوربيتال s .

وعندما $l = 1$ نجد أن m = +1 ، 0 ، -1 ونجد أن دالة الموجه ψ تعتمد على r ، θ ، ϕ ويطلق على هذا النوع من الحلول الاوربيتال p وبحكم قيم m الثلاثه نجد لها ثلاثة حلول ممكنة

وعندما $l = 2$ نجد أن m = +2 ، +1 ، 0 ، -1 ، -2 وعندها تعتمد ψ على r ، θ ، ϕ ويطلق على هذا النوع من الحلول الاوربيتال d وبحكم قيم m الخمسة نجد لها خمسة حلول ممكنه. وهكذا عندما $l = 3$.

إضافة إلى اعداد الكم الثلاثه n ، l ، m يوجد عدد كم آخر يطلق عليه عدد الكم البرمي Spin Q.N. ويدل على الحركة المغزلية للالكترون ويأخذ احدى القيمتين $+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$.

المعنى الفيزيائي لاعداد الكم :

① عدد الكم الرئيسي Principle Quantum Number : n

يُعين هذا العدد الطاقة الكلية للغلاف الرئيسي كذلك يحدد بعد الالكترون عن النواة ويأخذ n الاعداد الصحيحة الاتية:

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

وتسمى هذه الاغلفة حسب الاحرف الاتية :

when: n =	1	2	3	4	5	6	7
رمز الغلاف الرئيسي	K	L	M	N	O	P	Q
	2e	8e	18e	32e			

عدد الالكترونات التي يتشبع بها الغلاف الرئيسي $= 2n^2$

عندما $n = 1$ تكون الطاقة ذات ادنى قيمة لها اي تكون لها قيمة سالبة كبيرة وكلما زادت قيمة n كلما زادت طاقة الالكترون (تقل القيمة السالبة) حتى تصل إلى الصفر في اللانهاية وعندها يتحرر الالكترون من قوة جذب النواة.

يحتوي كل عدد كم رئيسي على عدد من الاوربيتالات يمكن معرفتها من القانون الاتي:

$$No.\ of\ Orbitals = n^2$$

إن جميع قيم عدد الكم الثانوي l لاي عدد كم رئيسي n تكون متساوية الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي أو عندما تكون فارغة ولكنها تختلف بالطاقة عند تسليط المجال

المغناطيسي وكلما ازدادت قيم l تزداد طاقتها :

$$l = 0 , 1 , 2 , 3$$

$$s < p < d < f$$

(c) عدد الكم الثانوي l : Secondary Qua. Nn.

وهو العدد الذي يحدد مستويات الطاقة الثانوية (الغلافات الثانوية) الذي يتواجد فيه الالكترون وتكون قيم l بالشكل الاتي :

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

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

$= 0, \dots 0$

$\therefore$ $l = 0 \Rightarrow s$

$\therefore$ يوجد الاوربيتال 1s فقط في الغلاف الرئيسي الاول.

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

$= 0 , 1$

s p

$\therefore$ يوجد الغلافات الثانويات 2s ، 2p في الغلاف الرئيسي الثاني

when $n = 3$ $\therefore$ $l = 0, \dots (3-1)$

$= 0 , 1 , 2$

s p d

$\therefore$ يوجد 3s ، 3p ، 3d في الغلاف الرئيسي الثالث

يستفاد من قيم l للحصول على ما يأتي :-

١- قيم الزخم الزاوي الاوربيتالي Orbital angular momentum وهو قيمة متجهة وثابتة للمستوى (الغلاف) الثانوي الواحد (f ، d ، p ، s) ويمكن ايجاد الزخم الزاوي للالكترون في اوربيتال محدد بالقيمة l من العلاقة الاتية :

$$\underset{(n_l)}{\text{angular momentum}} = \sqrt{l(l+1)}\ \frac{h}{2\pi}$$

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

when $l = 0$ ∴ $(n_l) = \sqrt{0(0+1)}\ \frac{h}{2\pi}$

∴ $(n_l) = 0$

أي عندما $l = 0$ فان الزخم الزاوي $(n_l) = 0$ وهذا لا يعني أنه الالكترون في حالة سكون وإنما محصلة الزخم الزاوي $= 0$ أي أنه احتمالية تحركه في اتجاه معين يساوي احتمالية تحركه في الاتجاه المضاد وهذا يجعل محصلة الزخم الزاوي $= 0$.

when $l = 1$ ⟶ $(n_l) = \sqrt{1(1+1)}\ \frac{h}{2\pi}$

∴ $(n_l) = \sqrt{2}\ \frac{h}{2\pi}$

when $l = 2$ ⟶ $(n_l) = \sqrt{2(2+1)}\ \frac{h}{2\pi}$

∴ $(n_l) = \sqrt{6}\ \frac{h}{2\pi}$

٢- تحديد شكل الاوربيتال :

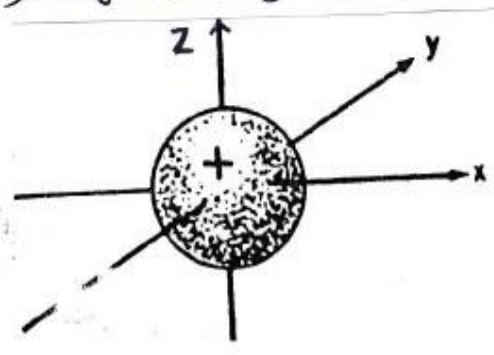
تكمن اهمية معادلة شرودنگر وحلولها المقبولة في أنها تعطي وصفاً فيزيائياً للاوربيتال على أنه (حيز فراغي له شكل هندسي تكون احتمالية وجود الالكترون فيه عالية وتتحدد هذه الاحتمالية بقيمة ψ^2 وهذه تحددها الدالة القطرية r والدالة الزاوية θ و ϕ مع المحاور X، Y، Z والدوال r، θ، ϕ تمثل بعد الالكترون عن مركز نواة الذرة والزوايا التي يكونها مع المحاور وهذا يتم من خلال حد العُقد التي تكونها حركة الالكترون وتستخرج من العلاقة الآتية :

$$\text{No. of node} = l$$

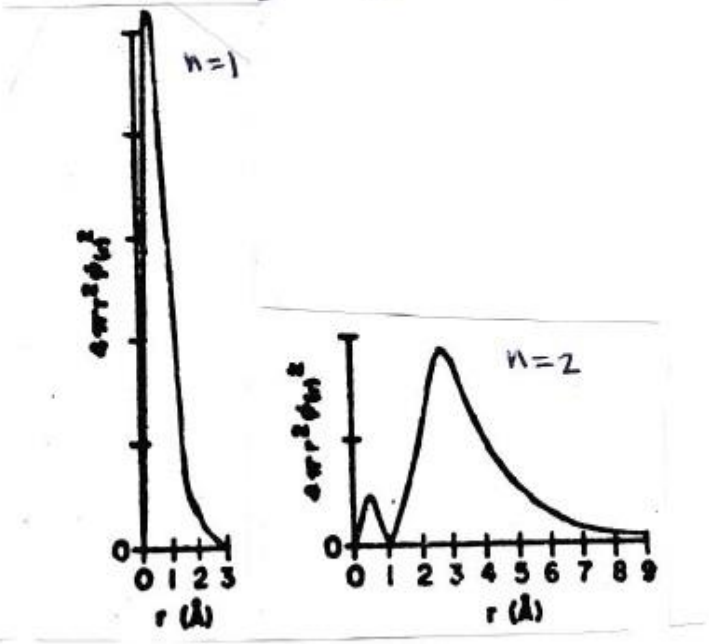
عدد العُقد

الاوربيتال S

فعندما $l = 0$ فان عدد العقد = 0 وهذا يعني ان احتمالية وجود الالكترون لاتعتمد على الاتجاه الزاوي (θ, ϕ) بل تعتمد على البعد r فقط لذلك يكون شكل الاوربيتال كروي متمركز S اي انه له دالة قطرية فقط - وبما ان محصلة الزخم الزاوي له = 0 فهو اي الاوربيتال متماثل منتظم ضمن الابعاد الثلاثة X، Y، Z والشكل الاتي يمثل التماثل الكروي للاوربيتال S حول النواة :



أما إحتمالية وجود الالكترون على مسافات مختلفة من النواة على طول المحور X فيمثلها الشكل الاتي :



احتمالية وجود الالكترون فى الغلاف الكروى

(أ) اوربيتال 1S (ب) اوربيتال 2S

وهذا يعني أن احتمالية وجود الالكترون في الغلاف الكروي (الاوربيتال S) تساوي صفراً عند النواة وذلك لان r = صفر ثم تزيد تدريجياً بزيادة r حتى تصل الى نهاية عظمى عندما r تساوي r_0 أو a_0 (أي نصف المدار الاول حسب نظرية بور) ثم تقل الاحتمالية بعد ذلك لان قيمة ψ^2 تقل تدريجياً كلما ابتعدنا عن النواة أي أن الشكل المنحني يمثل محصلة تغير كل من r ، ψ^2 .

الاوربيتال p

عندما $l = 1$ فان عدد العقد = 1 وان أوربيتالات المستوى الثانوي p وعددها ثلاثة أوربيتالات أي أن دالة الموجة ψ تعتمد على r ، θ ، ϕ ولهذا فان أشكال الاوربيتال p الثلاثة ليس لها تماثل كروي وانما كل منها يتكون من فصين (الاشكال ص45) وان كل اوربيتال يحتوي عقدة واحدة .

أنها متعامدة على بعضها البعض وهي P_x ، P_y ، P_z

حيث P_x يقع على المحور X (يخترقه المحور X)

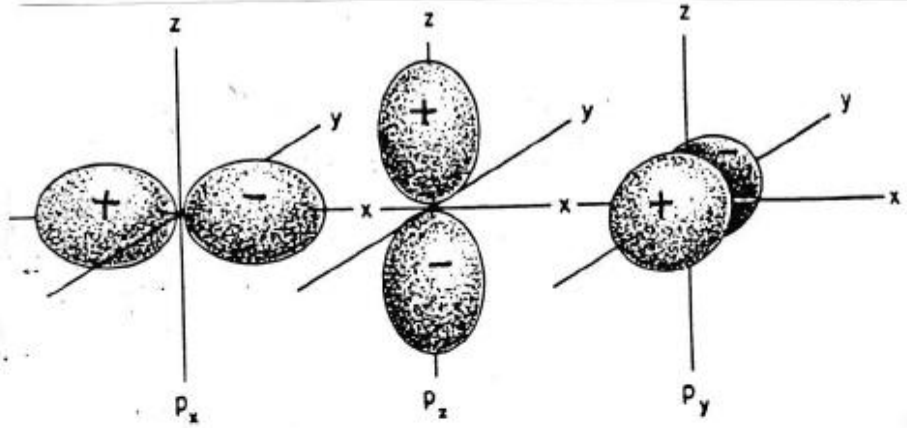
P_y " " " Y (" " Y)

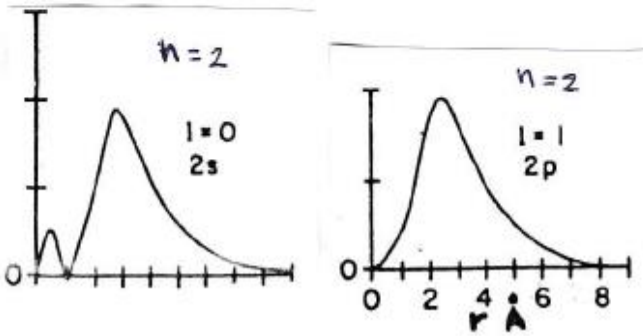
P_z " " " Z (" " Z)

وتجدر الاشارة هنا إلى أن كل من هذه الاشكال (P_x ، P_y ، P_z) يمثل احتمالية وجود الالكترون ضمن الفلاق المحدد بالشكل وأن هذه الاحتمالية تتناسب مع ψ^2 وهو رقم موجب سواء كانت لـ ψ قيمة + كما في أحد الفصين أو قيمة سالبة كما في الفص المقابل.

ويجب أن نعلم أن الغلاف الرئيسي ($n=2$) يحتوي اوربيتال نوع 2S وعلى ثلاثة اوربيتالات نوع 2P وهي $2P_x$ ، $2P_y$ ، $2P_z$ المتساوية الطاقة degenerate

أما احتمالية وجود الالكترون على بعد r من النواة في اوربيتالات 2S ، 2P فيمثلها الشكل الآتي:





الاوربيتال d

عندما $l=2$ فأن عدد الاوربيتالات المستوى الثانوي d تكون خمسة اوربيتالات متساوية الطاقة degenerate يحتوي كل اوربيتال على عقدتين أي كل اوربيتال يحتوي عقدتين متعامدتين تتوزع الكثافة الالكترونية بعضها على المحاور المتعامدة والبعض الاخر يقع بين المحاور وبسبب التعامد فأن إشارة ψ تكون نفسها (متناظرة) لكل فصين متقابلين ولهذا فأن الاوربيتال d يتكون من اربعة فصوص على محورين متعامدين.

واوربيتالات d الخمسة هي:

dx^2-y^2 يتكون من فصين على المحور X وفصين على المحور Y ولذلك فانه يقع على المحاور

dxy اربعة فصوص تقع بين المحورين X و Y

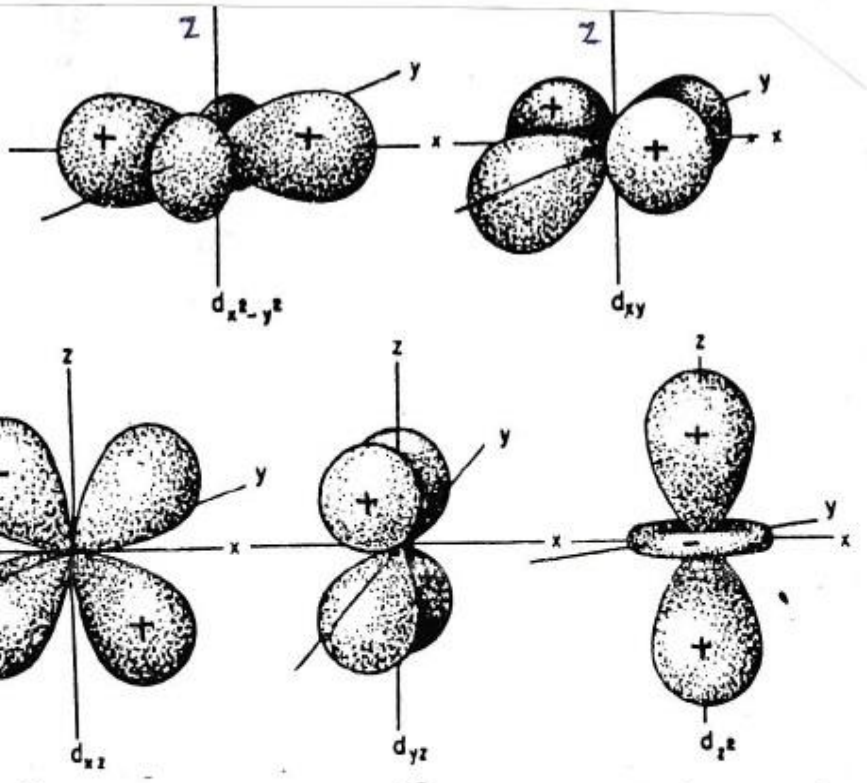
dxz " " " " " " X و Z

dyz " " " " " " Y و Z

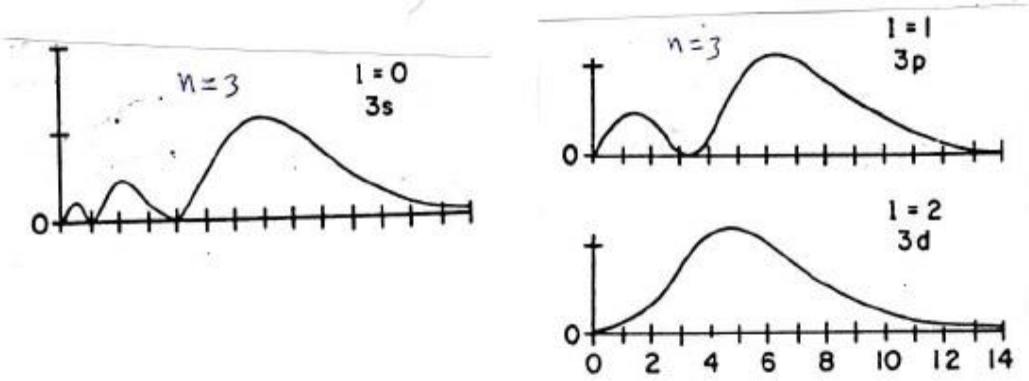
∴ فالاوربيتالات dyz، dxz، dxy تقع بين المحاور.

الاوربيتال الخامس هو dz^2 يمكن تصوره كمحصلة لاوربيتالين هما dx^2-z^2 و dy^2-z^2 ولكنه يتكون من فصين حول المحور Z وحلقة (عقال) في المستوى XY. ولذا فأن الاوربيتال dz^2 يقع على المحاور.

والشكل الاتي يمثل اوربيتالات d الخمسة:



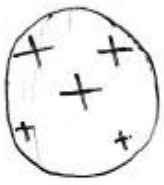
أما احتمالية وجود الالكترون على بعد r من النواة من اوربيتالات 3s ، 3p ، 3d فيمثلها الشكل الاتي:



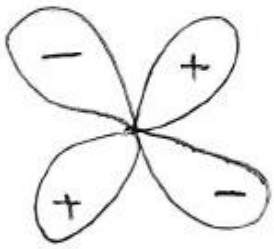
الاوربيتالات المتماثلة وغير المتماثلة:

لو أخذنا أي نقطة على سطح الاوربيتال الكروي S نجد ان اشارة دالة الموجه موجبة (+) و إذا وصلنا بمستقيم بين هذه النقطة ونقطة أخرى على البعد نفسه من النواة مروراً بالنواة نجد ان الاشارة موجبة (+) أيضاً في النقطة الاخرى (أي في الجهة الثانية) ويدعى الاوربيتال الذي له هذه الخاصية أي تشابه الاشارة في نقطتين متقابلتين بأنه اوربيتال

متماثل ويدعى بالألمانية (gerade) ونشارك
اوربيتالات d الاوربيتال S بهذه الخاصية لكنها تختلف
عنه بأن الاشارة قد تكون سالبة أيضاً .

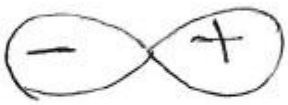


الاوربيتال S
متماثل gerade



احد اوربيتالات d الخمسة
متماثل gerade

يرمز للاوربيتال المتماثل بالحرف g .
الكلمة gerade تعني متماثل أو زوجي اي أن
الاشارتين المتقابلتين متشابهتين .
أما اوربيتالات p , f فتكون إشارة دالة الموجة
مختلفة لذلك تدعى اوربيتالات غير متماثلة
وتدعى بالألمانية Ungerade ويرمز لها بالحرف u



الاوربيتال Px غير المتماثل
Ungerade

والكلمة Ungerade تعني غير متماثل أو فردي اي أن
الاشارتين مختلفتين.

يجب أن نعلم ما يأتي
• أن جميع قيم عدد الكم الثانوي l لأي عدد كم رئيسي n تكون متساوية في الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي أي إذا كانت فارغة -
• احتمالية تواجد الالكترون نسبة إلى بعد r أو تواجد الكثافة الالكترونية تتبع قاعدة $n - l$.

فإذا راجعنا الأشكال

نجد أن الاوربيتال 1S له نهاية عظمى واحدة تتواجد فيها الكثافة الالكترونية أما الاوربيتال 2S فله نهايتين عظميين يفصل بينهما سطح كروي تنخفض فيه الكثافة الالكترونيه الى الصفر ويسمى ذلك بـ (عقدة node) وأن الكثافة الالكترونيه عند النهاية العظمى الثانيه أكبر من تلك عند النهاية العظمى الاولى . وبالنسبه للاوربيتال 3S نجد ثلاث نهايات عظمى أبعدها عن النواة أكبرها كثافة الكترونيه وأنه هناك عقدتين .

نستنتج أن:

للاوربيتال S: عدد النهايات العظمى $= n$ ، عدد العقد $= n-1$

للاوربيتال P: عدد النهايات العظمى $= n-1$ ، عدد العقد $= n-2$

للاوربيتال d: عدد النهايات العظمى $= n-2$ ، عدد العقد $= n-3$

• كل مستوى طاقة ثانوي (s, p, d, f) يحتوي عدد من الاوربيتالات تساوي $2l+1$ وأن كل أوربيتال يتشبع بالكترونين .
• يوجد مستوى طاقة ثانوي يرمز له g له $l = 4$ أي يحتوي تسعة أوربيتالات .

(٢) عدد الكم المغناطيسي Magnetic Q. No.

يرمز له m أو m_ℓ

يحدّد عدد الكم m إتجاه الاوربيتالات في المستويات الثانوية ℓ . فعندما تتعرض الذرة لمجال مغناطيسي خارجي فإن قيمة الزخم الزاوي الاوربيتالي تكون ثابتة ضمن مستوى ثانوي معين ℓ أي أن عدد الكم m يحدد إتجاه ومقدار مكونة الزخم الزاوي نسبة الى المجال المغناطيسي الخارجي أي أن الزخم الزاوي يأخذ إتجاهات محددة بالنسبة إلى المجال المغناطيسي الخارجي ويتحدد عدد هذه الإتجاهات بقيم m كما في المثال الآتي:

* للاوربيتال p فإن $\ell = 1$ وإن الزخم الزاوي (n_ℓ) يكون كالآتي

$$(n_\ell) = \sqrt{\ell(\ell+1)}\ \frac{h}{2\pi}$$

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

$$\text{No. of } m = 2\ell + 1 = 2\times 1 + 1 = 3 \text{ قيم}$$

$$m = +\ell\ ,\ 0\ ,\ -\ell$$

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

قيم m وهي $(+1, 0, -1)$ تمثل مكونات الزخم الزاوي في إتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

* للاوربيتال d فإن $\ell = 2$

$$\therefore\ (n_\ell) = \sqrt{6}\ \frac{h}{2\pi} \Longrightarrow \text{No. of } m = 5 \text{ قيم}$$

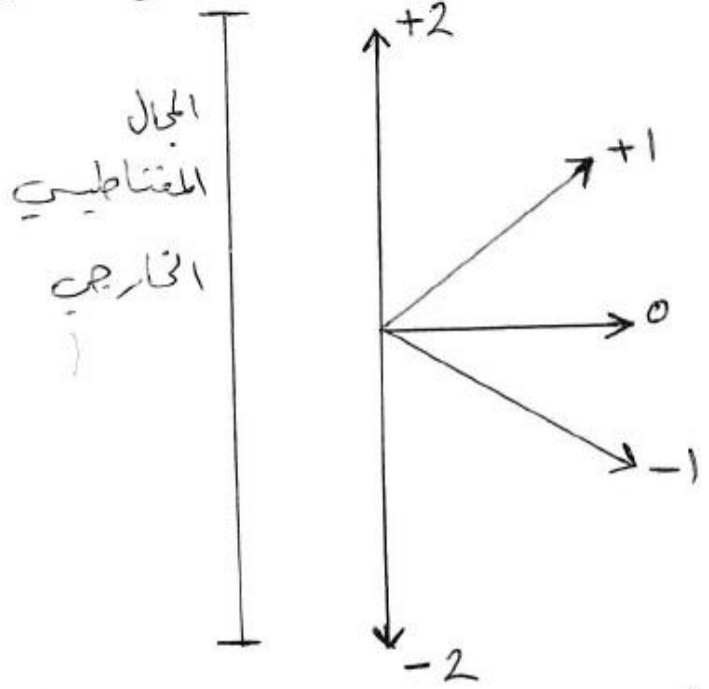
$$m = +2, +1, 0, -1, -2$$

وهذه القيم الخمسة لـ m تمثل خمسة مكونات للزخم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي .

* للاوربيتال s فإن l = 0

$\therefore (m_l) = 0 \frac{h}{2\pi} \Rightarrow$ No. of m = 0 قيمة واحدة

∴ هذه القيمة لـ m وهي الصفر تمثل مكونة واحدة للزخم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي .



شكل يمثل الاتجاهات المحددة للزخم الزاوي بوجود مجال مغناطيسي خارجي .

خلاصة : تكون جميع اوربيتالات المستوى الثانوي الواحد متساوية الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي ولكن عند تسليط المجال المغناطيسي الخارجي سوف تتغير طاقة هذه الاوربيتالات وتختلف فيما بينها حسب استجابتها بنفس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط أو بعكس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط فتتبع قيمة الزخم الزاوي بدلالة عدد الكم m ويرمز لها بـ M_m

أي بدلالة تأثير المجال المغناطيسي الخارجي وحسب ما يأتي

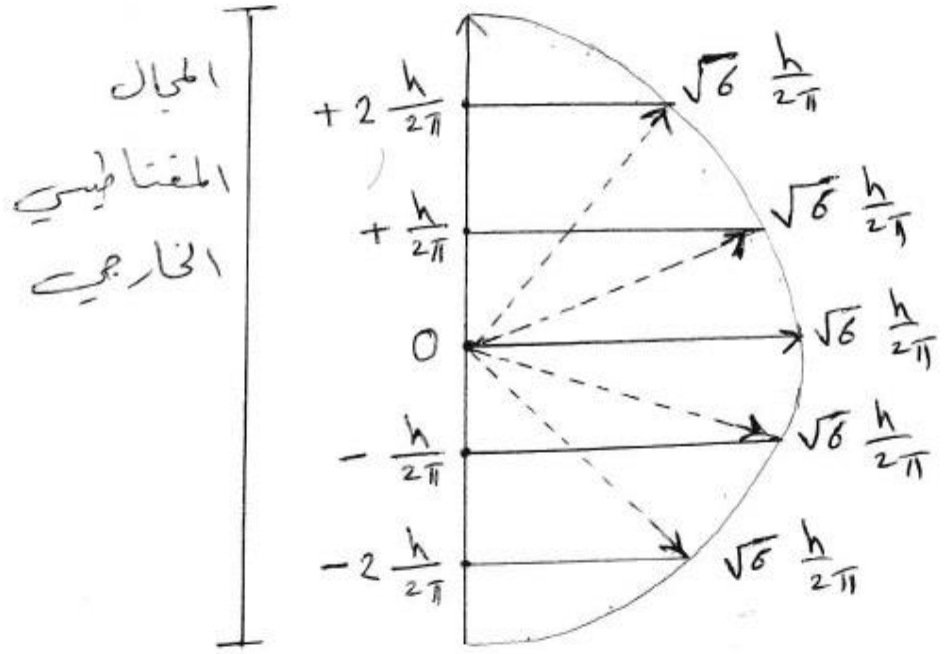
when $l=0$ S $\therefore m=0$ $\mu_m = 0$

" $l=1$ p $\therefore m=+1,0,-1$ $\mu_m = +\frac{h}{2\pi}, 0, -\frac{h}{2\pi}$

" $l=2$ d $\therefore m=+2,+1,0,-1,-2$

$\therefore \mu_m = +2\frac{h}{2\pi}, +\frac{h}{2\pi}, 0, -\frac{h}{2\pi}, -2\frac{h}{2\pi}$

وكما هو واضح بالشكل الآتي:



(٤) عدد كم البرم Spin Q. No.

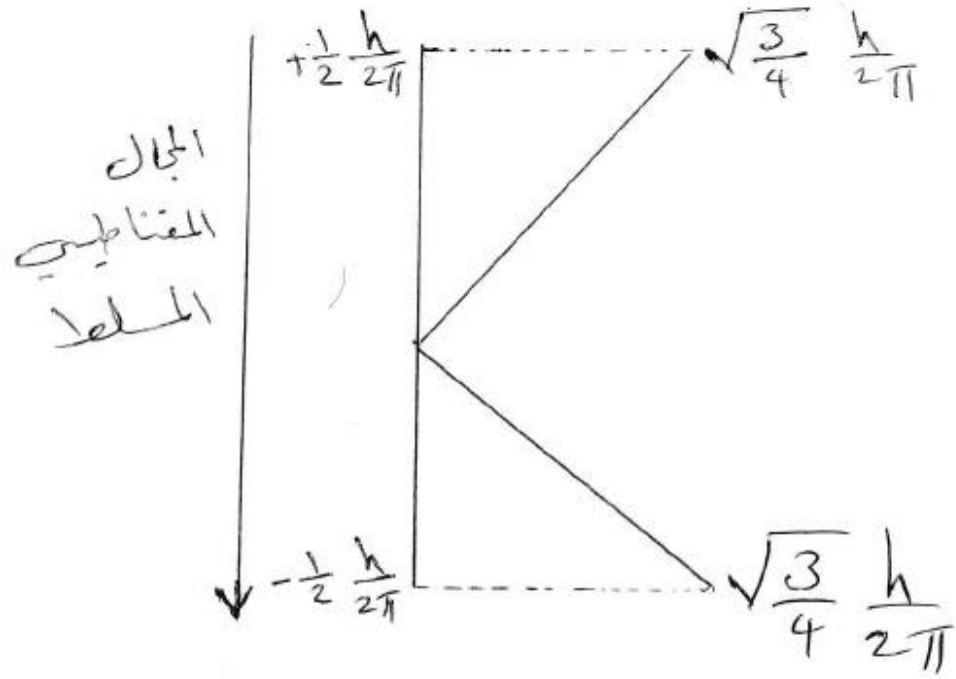
يرمز له m_s أو S

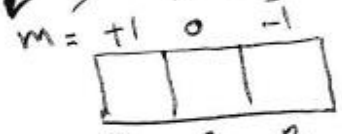
ينتج عن الحركة البرمية للالكترون (دورانه حول نفسه) زخم زاوي برمي وهو كمية اتجاهية قد تكون موازية للمجال المغناطيسي الخارجي أو غير موازية له وبذلك يأخذ الزخم الزاوي القيمتين $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ أو $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$

وتحسب قيمة الزخم الزاوي البرمي m_s بالشكل الآتي:

$$\mu_s = \sqrt{S(S+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{\tfrac{3}{4}}\,\frac{h}{2\pi}$$

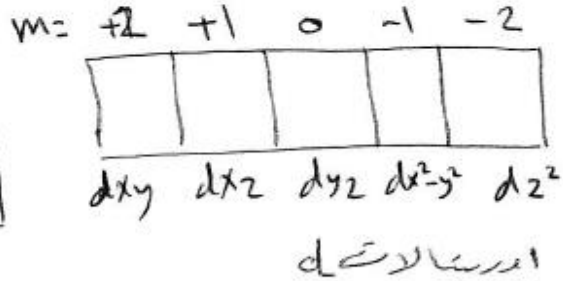
وهذه القيمة للزخم الزاوي البرمي $\sqrt{\frac{3}{4}}\,\frac{h}{2\pi}$ ثابتة قبل تسليط المجال المغناطيسي أما عند تسليط المجال فإنه يؤثر على الحركة المغزلية للالكترون فتصبح قيمة μ_s تساوي $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ و $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ وتمثل القيمة (+) الاوطأ طاقة والقيمة (−) الاعلى طاقة.

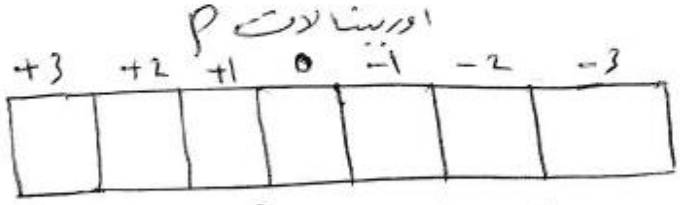




* قيمة $S = +\frac{1}{2}$ للالكترون الداخل الاول في الاوربيتال ↑
" $S = -\frac{1}{2}$ " " الثاني " " ↓

تمثل الاوربيتالات بمربع

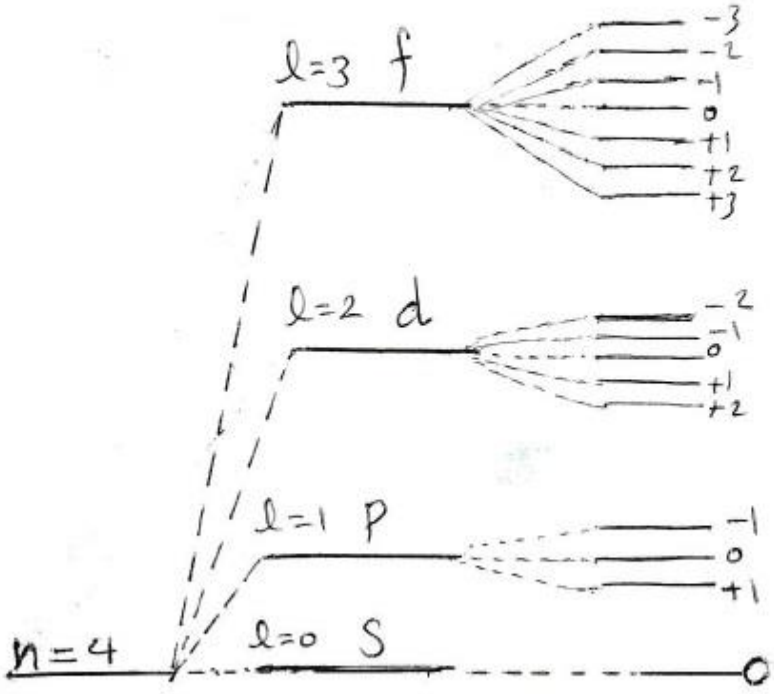




إن اعداد الكم الاربعة هي التي تحدد طاقة الالكترون في الذرات سواء في ذرة H أم في ذرات أخرى فعدد الكم الرئيسي n يتكون من مستويات ثانوية أو أغلفة ثانوية وهي (s ، p ، d ، f) وتدعى subshell وأن كل من هذه الاغلفة الثانوية تتكون من اوربيتالات وهذا مايشبه عدد الكم المغناطيسي m وان اوربيتالات الغلاف الثانوي الواحد تكون متساوية الطاقة قبل تسليط مجال مغناطيسي خارجي ولكنها تصبح غير متساوية بعد تسليط المجال وهذا ما أثبته زيمان . ويمكن اعطاء فكرة للموضوع من الشكل الاتي للغلاف الرئيسي الرابع اي $n = 4$

$$n=4 \Rightarrow 4s \,,\, 4p \,,\, 4d \,,\, 4f$$

$$l=0 \quad l=1 \quad l=2 \quad l=3$$



∴ فالاوربيتال يمثل حيز فراغي له شكل تكون احتمالية إنتشار الكثافة الالكترونية فيه عالية وتتحدد بقيمة مربع دالة الموجة ψ^2 نسبة إلى بعد r ويعتمد تحديد موقع الالكترون على قيم n ، l ، m ، s .

تسلسل طاقة الاوربيتالات وقواعد تحديد الترتيب الالكتروني للذرة في حالة الاستقرار

تعتمد على العوامل الاتية :

١- في ذرة H والذرات المستقرة يبدأ توزيع الالكترونات إبتداءً من مستويات الطاقة الواطئة حتى نصل مستويات الطاقة العالية. مثلاً ذرة H في حالة الاستقرار ground state يقع الالكترون في مستوى عدد الكم الرئيسي n = ١ ضمن المستوى الثانوي l = ٠ أي واقعاً في الاوربيتال 1S وفي كل ذرة تتوفر مجموعة كبيرة من الاوربيتالات يحصل فيها ما يحصل لذرة H فجميع الذرات فيها 1S واحد و 2S واحد و 2P ثلاثة و 3d خمسة و 4f سبعة ولكن هذه الاوربيتالات تختلف حجومها وطاقتها مع إختلاف قيم عدد الكم الرئيسي n حيث تزداد الطاقة حسب الترتيب الاتي

1n < 2n < 3n < 4n < ⟶ increase of Energy

1S < 2S 2P < 3S 3P 3d < 4S 4P 4d 4f < ⟷ increase of Size
يزداد الحجم

٢- يكون توزيع الالكترونات في اوربيتالات المستويات الثانوية حسب قاعدة $(n+l)$ فكلما ازدادت هذه القيمة ازدادت طاقة الاوربيتال (طاقة الالكترون) وأصبح أبعد عن النواة وكلما قلت هذه القيمة قلت طاقة الاوربيتال وأصبح أقرب من النواة ويكون ملء الاوربيتالات بالالكترونات من الاقل طاقة (أقل قيمة $n+l$) إلى الاعلى طاقة (اكبر قيمة $n+l$)

مثلاً

3p ، 3s

$n+l=3+1=4$ ، $n+l=3+0=3$

∴ 3s أوطأ طاقة (أقرب إلى النواة)

3p اعلى طاقة (أبعد عن النواة)

لذلك يشبع 3s بالالكترونات ثم 3p

وإذا تساوت قيمة $n+l$ للاوربيتالين أو أكثر فأقلهم طاقة من له أقل n

مثال

4s ، 3p

$n+l=4+0=\underline{4}$ ، $n+l=3+1=\underline{4}$

$4=n$ اكبر ، $3=n$ أقل

∴ 3p أقل طاقة (أقرب إلى النواة)

4s اعلى طاقة (أبعد عن النواة)

لذلك يكون الترتيب الالكتروني لأي عنصر حسب التسلسل الآتي من الأوطأ طاقة إلى الاعلى طاقة.

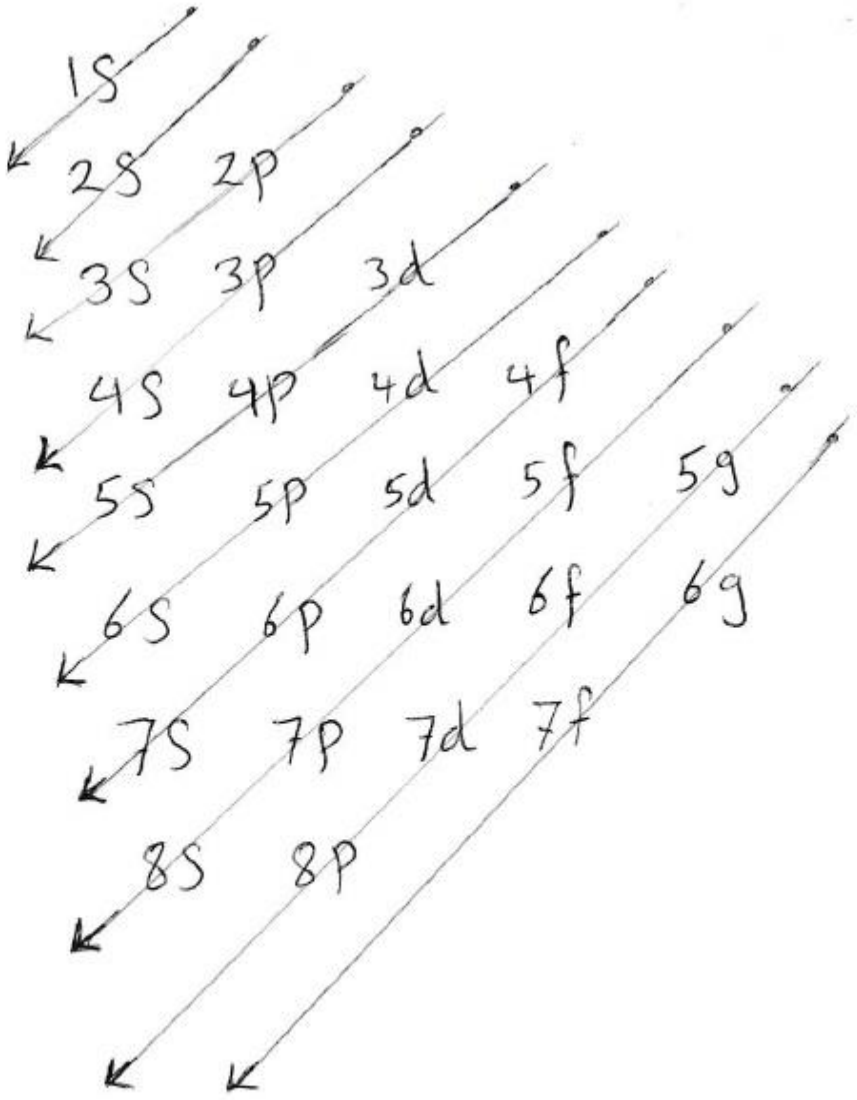
1S 2S 2P 3S 3P 4S 3d 4P 5S 4d 5P

اقلهم طاقة ← تزداد الطاقة →

6S 4f 5d 6P 7S 5f 6d 7P ---->

تزداد الطاقة ← اعلى طاقة

ويطلق على قاعدة ايجاد الترتيب الالكتروني لعنصر بناءاً بإضافة بروتون الى نواة العنصر والالكترون خارج النواة اسم Aufbau وهي كلمة المانية تعني البناء.
ويمكن اتباع المخطط الاتي لمعرفة الترتيب الالكتروني للاوربيتالات من الادنى طاقة 1S وحتى الاعلى طاقة 7P (الترتيب اعلاه) باتباع الشكل الاتي



٢- يجب أن نعلم أنه لا يمكن وضع أكثر من الكترونين في اوربتال واحد وبالشكل [↑↓] لذا فإن الاغلفة الثانوية تتشبع بالالكترونات بالشكل الآتي:

$s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} , g^{18}$

لأن s يتكون من اوربتال واحد ، p ثلاثة اوربيتالات d خمسة اوربيتالات ، f سبعة اوربيتالات g تسعة اوربيتالات.

٤- يجب معرفة القاعدتين الآتيتين:

• قاعدة باولي للاستبعاد Pauli Exclusion principle

تنص على أن:

« لا يمكن لالكترونين في ذرة واحدة أن يكون لهما القيم نفسها لاعداد الكم الاربعة» وبمعنى آخر أن كل اوربيتال يستوعب الكترونين فقط بحيث أن حركتهما البرمية متعاكسة.

أي [↑↓] وأن ↑ له $s = +\frac{1}{2}$ و ↓ له $s = -\frac{1}{2}$

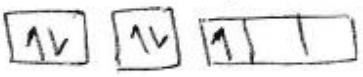
• قاعدة هوند Hund's Rule

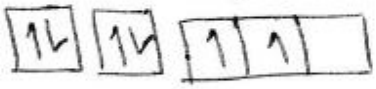
تنص على أن:

« الالكترونات تتوزع بصورة منفردة في اوربيتالات متساوية الطاقة قدر المستطاع ولا تزدوج إلا إذا أضطرت إلى ذلك».

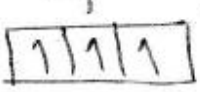
مثال: $1s^1$ [↑] ← $1s^2$ [↑↓]

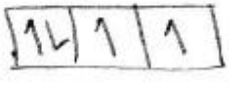
مثال: $1s^2 2s^2 2p^1$ [↑↓] [↑↓] [↑| |] ← $1s^2 2s^2 2p^2$ [↑↓] [↑↓] [↑|↑|]



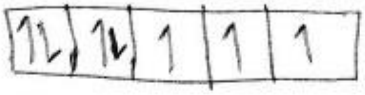


وهكذا $1s^2 2s^2 2p^3$ [↑|↑|↑] ← $1s^2 2s^2 2p^4$ [↑↓|↑|↑]





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



أي نفرغ خمسة الكترونات بشكل منفرد ثم يزدوج الالكترون السادس ثم يزدوج الالكترون السابع وهكذا.

امثلة للترتيب الالكتروني للعناصر:

العدد المكتوب اسفل يسار الرمز هو العدد الذري ويمثل عدد الالكترونات.

$_1H = 1s^1$

$_2He = 1s^2$

$_3Li = 1s^2\ 2s^1$

$_4Be = 1s^2\ 2s^2$

$_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

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

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

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

$_{11}Na = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

$_{12}Mg = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

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

$_{14}Si = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

$_{15}P = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

$_{21}Sc\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$

$_{49}In\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1$

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

ويمكن كتابة التوزيع الالكتروني لـ $_{78}Pt$ بالصورة المختصرة الاتية

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

حيث يمثل [Xe] وهو غاز نبيل (الزينون) التوزيع الالكتروني من $1s^2$ وحتى $5p^6$.

لذلك تأتي التوزيع الالكتروني لـ $_{49}In$ يكتب بالشكل الاتي

$$_{49}In = [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1$$

لذلك يمكن اتباع التراتيب الالكترونية في الجدول الاتي لكتابة التوزيع الالكتروني لاي عنصر

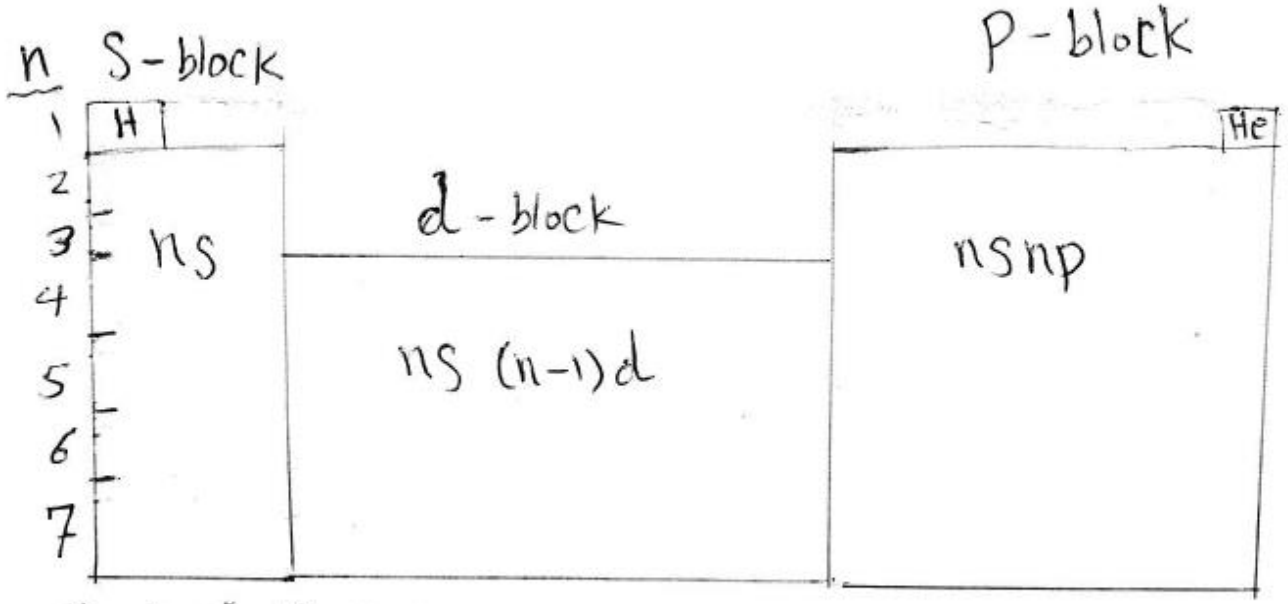
n	Atomic Number	Electron Configaration
1	1 — 2	1S
2	3 — 10	[He] 2S 2P
3	11 — 18	[Ne] 3S 3P
4	19 — 36	[Ar] 4S 3d 4P
5	37 — 54	[Kr] 5S 4d 5P
6	55 — 86	[Xe] 6S 4f 5d 6P
7	87 -	[Rn] 7S 5f 6d 7P

تمثل n رقم الغلاف الخارجي ورقم دورة العنصر في الجدول الدوري للعناصر.

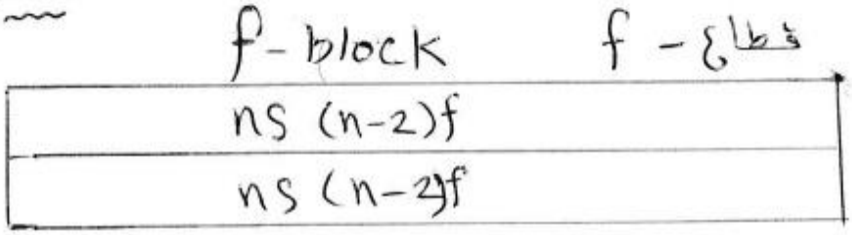
الجدول الدوري للعناصر (جدول مندليف)

-61-

Periodic Table of Elements



* n يمثل رقم الدورة.



قطاعات الجدول الدوري : Blocks of periodic table

١- قطاع - S : S-block

الغلاف الخارجي لعناصر قطاع - S هو ns أي أن الالكترون الاخير يدخل في الاوربيتال ns وتمثل n رقم الغلاف الرئيسي الخارجي وكذلك تمثل رقم الدورة.

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

- 1 ← رقم الزمرة (الزمرة الاولى)
- s ← S-block
- 3 ← $n = 3$

٢- قطاع - P : P-block

الغلاف الخارجي لعناصر قطاع - P هو ns np أي أن الالكترون الاخير يدخل في الاوربيتال np وتمثل n

رقم الغلاف الاخير وكذلك نمثل رقم الدورة اما رقم الزمرة (المجموعة) فيساوي مجموع الكترونات np و ns

$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4$

n=3 الدورة الثالثة — p-block

الزمرة = الكترونات 3s + الكترونات 3p

= 2 + 4

= 6 العنصر من الزمرة السادسة.

٣- قطاع - d: d-block

الغلاف الخارجي لعناصر قطاع -d هو ns لكن الالكترون الاخير يدخل في الاوربيتال (n-1)d وتمثل n رقم الدورة.

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

n=4 الدورة الرابعة — d-block

٤- قطاع - f: f-block

الغلاف الخارجي لعناصر قطاع -f هو ns لكن الالكترون الاخير يدخل في الاوربيتال (n-2)f وتمثل n رقم الدورة.

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

n=6 الدورة السادسة — f-block

معلومات مفيدة:

١- عندما يتأين عنصر قطاع - s فإنه يفقد الكترونات من الغلاف الخارجي ns

$_{11}Na = [Ne]\,3s^1 \longrightarrow {}_{11}Na^{+} = [Ne]\,3s^0$

$_{12}Mg = [Ne]\,3s^2 \longrightarrow {}_{12}Mg^{+2} = [Ne]\,3s^0$

٢- عندما يتأين عنصر قطاع - p فإنه يفقد الكترونات من np ثم من ns للغلاف الخارجي.

$_{13}Al = [Ne]\,3s^2\,3p^1 \longrightarrow Al^{+1} = [Ne]\,3s^2\,3p^0$

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

$_{16}S = [Ne]\,3s^2\,3p^4 \longrightarrow S^{+4} = [Ne]\,3s^2\,3p^0$

٣- عندما يتأين عنصر قطاع - d فإنه يفقد الكترونات من ns ثم من (n-1) d

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

$= [Ar]\,3d^6\,4s^2$

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

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

٤- عندما يتأين عنصر قطاع -f فإنه يفقد الكترونات من ns ثم من d (n-1) إن وجد فيه الكترونات ثم من (n-2)f

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

$= [Xe]\ 4f^{10}\ 6s^2$

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

$_{96}Cm = [Rn]\ 7s^2\ 5f^7\ 6d^1$

$= [Rn]\ 5f^7\ 6d^1\ 7s^2$

$Cm^{+3} = [Rn]\ 5f^7\ 6d^0\ 7s^0$

$Cm^{+6} = [Rn]\ 5f^4\ 6d^0\ 7s^0$

يتألف الجدول الدوري من ثمانية مجاميع عمودية رئيسة تدعى مجاميع (مفردها مجموعة) أو زمر (مفردها زمرة) groups or Colums وكذلك يتألف من سبع دورات أفقية periods ورقم كل دورة يمثلها عدد الكم الرئيسي n والذي يمثل رقم الغلاف الخارجي لعناصر تلك الدورة.

* ضمن الدورة الواحدة يبقى عدد الكم الرئيسي n ثابتاً بزيادة العدد الذري وتتغير كل من اعداد الكم l ، m ، s أي يبقى عدد الاغلفة الرئيسية ثابتاً لعناصر الدورة الواحدة.
* ضمن الزمرة الواحدة يتغير عدد الكم الرئيسي n بزيادة العدد الذري ويبقى اعداد كم l ، m ، s متشابهة لعناصر الزمرة الواحدة ولهذا السبب تتشابه عناصر الزمرة الواحدة في الصفات الكيميائية وتختلف فعاليتها مع اختلاف العدد الذري

إسماء عناصر الجدول الدوري:

١- العناصر الممثلة: Representative Elements

وتشمل عناصر القطاع - S وعناصر القطاع - P

القطاع - S يتضمن زمرتين (عمودين) هما:

١- الزمرة الاولى IA
٢- " الثانية IIA

القطاع - P يتضمن ست زمر (ستة أعمدة) هي:

٣- الزمرة الثالثة IIIA
٤- الزمرة الرابعة IVA
٥- " الخامسة VA
٦- " السادسة VIA
٧- " السابعة VIIA
٨- " الثامنة VIIIA

أي أن العناصر الممثلة تتضمن ثمان زمر (ثمانية أعمدة) هي IA ⟶ VIIIA

لقطاع - S فأن رقم الدورة = n للغلاف الخارجي S.

" - P " " " " " = n " " P أو S الخارجي.

لقطاع - s فإن رقم الزمرة = عدد الكترونات ns الخارجي .
لقطاع - p فإن :
رقم الزمرة = عدد الكترونات ns الخارجي + عدد الكترونات np الخارجي .

$_{11}Na = [Ne]\ 3s^1$ ← الزمرة الاولى IA
قطاع - s ، الدورة الثالثة $n = 3$

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

الزمرة = الكترونات s + الكترونات p
$= 2 + 1$
$= 3$
∴ الزمرة الثالثة IIIA .

ولان الغلاف الخارجي لـ Al هو $3s\,3p$ ∴ العنصر من قطاع - p .

$_{35}Br = [Ar]\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
$= \text{"}\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$
$n=4$ الدورة الرابعة ، قطاع - p

الزمرة = الكترونات s + الكترونات p
$= 2 + 5$
$= 7$
∴ الزمرة السابعة VIIA

وتسمى عناصر قطاع - s وقطاع - p بالعناصر الممثلة لان الصفات الدورية (انصاف الاقطار ، الكهروسلبية وغيرها) لعناصر الدورة الواحدة تمتثل بالصورة نفسها لبقية الدورات أي تتغير الصفة الدورية زيادة) ونقصان في جميع الدورات بزيادة العدد الذري .

٢- العناصر الانتقالية : Transition Elements

وتشمل عناصر القطاع - d والقطاع - f

القطاع - d ويتضمن ثمان زمر (عشرة أعمدة) وهي :
الزمرة IIIB تبدأ بعنصر $_{21}Sc$
الزمرة IVB " " $_{22}Ti$
" VB " " $_{23}V$
" VIB " " $_{24}Cr$

الزمرة VIIB تبدأ بعنصر $_{25}Mn$

الزمرة VIIIB تتكون من ثلاثة أعمدة تبدأ بالعناصر $_{26}Fe$ ، $_{27}Co$ ، $_{28}Ni$

الزمرة IB تبدأ بعنصر النحاس $_{29}Cu$

الزمرة IIB 〃 〃 الخارصين $_{30}Zn$

$_{21}Sc = [Ar]\ 4S^2\ 3d^1$ ← القطاع-d

$= \ 〃 \ 3d^1\ 4S^2$

↑ الدورة الرابعة $n=4$

∵ رقم d هو 3 أي 3d ∴ يسمى العنصر من سلسلة 3d الانتقالية.

الزمرة = الكترونات s + الكترونات d

$= 2 + 1 = 3$ ∴ الزمرة IIIB

<u>قاعدة مهمة</u>: عندما يتشبع d بالالكترونات أي d^{10} فإنه لا يدخل في حساب الزمرة.

$_{30}Zn = [Ar]\ 4S^2\ 3d^{10}$ ← قطاع-d

$= \ 〃 \ 3d^{10}\ 4S^2$

↑ الدورة الرابعة $n=4$

العنصر من سلسلة 3d الانتقالية.

الزمرة = الكترونات s فقط لان d^{10}

$= 2$ أي IIB

$_{78}Pt = [Xe]\ 6S^2\ 4f^{14}\ 5d^8$ ← قطاع-d

$= \ 〃 \ 4f^{14}\ 5d^8\ 6S^2$

↑ الدورة السادسة $n=6$

<u>قاعدة</u>: إذا كان مجموع الالكترونات S و d لعنصر من القطاع -d يساوي 8، 9، 10 فيعتبر العنصر من الزمرة الثامنة VIIIB

الزمرة = الكترونات s + الكترونات d لان العنصر من قطاع -d.

$= 2 + 8 = 10$

∴ مجموع الالكترونات = 10

∴ العنصر من الزمرة الثامنة VIIIB

القطاع - f ويتضمن سلسلتين هما:

• اللانثانات وتتضمن 14 عنصر وهي من عناصر الدورة السادسة n لها = 6 وتشمل العناصر ذي الاعداد الذرية من 57 وحتى 70. وليس لعناصر سلسلة اللانثانات زمر.

$_{57}La = [Xe]\, 6s^2\, 4f^1$ ← القطاع -f

$= \;"\; 4f^1\, 6s^2$

↑

الدورة السادسة n=6

• الاكتينات وتتضمن 14 عنصر وهي من عناصر الدورة السابعة n لها = 7 وتشمل العناصر ذي الاعداد الذرية من 89 وحتى 102 وليس لعناصر سلسلة الاكتينات زمر.

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

المفروض الترتيب الالكتروني هو $[Rn]\, 7s^2\, 5f^4$

ولكن لتقارب مستوى طاقة 6d و 5f فان الالكترونات لجميع عناصر الاكتينات تدخل في 6d و 5f في الوقت نفسه ولذلك فان جميع عناصر الاكتينات شاذه في ترتيبها الالكتروني.

∴ الدوره = 7 لان n = 7 للغلاف s

وان العنصر من القطاع f لانه 5f

وتشمل عناصر قطاع - d بالعناصر الانتقالية الرئيسة
أما عناصر قطاع - f (اللانثانات والاكتينات) فتشمل
بالعناصر الانتقالية الداخلية Inner Transition Elements-

دورات الجدول الدوري: Periodes of p. T.

يتألف الجدول الدوري من سبع دورات وهي:

١- الدورة الاولى: First p.

تتكون من عنصرين فقط هما

$_1H = 1S^1$

$_2He = 1S^2$

حيث $n = 1$ للغلاف الخارجي.

وعلى الرغم من انها من دورة واحدة إلّا أن الهيليوم He يقع أقصى يمين الجدول الدوري منه من الفازات النبيلة لذا فهو من زمرة الفازات النبيلة أما الهيدروجين H فيقع أقصى يسار الجدول الدوري منه من الزمرة الاولى IA.

٢- الدورة الثانية: Second p.

تتكون من 8 عناصر وتبدأ من أقصى يسار الجدول بالعدد الذري 3 وتنتهي بأقصى يمين الجدول الدوري بالعدد الذري 10

$3 \longrightarrow 10$

الغلاف الخارجي $n = 2$

٣- الدورة الثالثة: Third p.

تتكون من 8 عناصر وتبدأ من أقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 11 وتنتهي بأقصى يمين الجدول الدوري بالعدد الذري 18.

$11 \longrightarrow 18$

الغلاف الخارجي $n = 3$

• تدعى الدورات الاولى والثانية والثالثة بالدورات القصيرة.

٤- الدورة الرابعة : fourth p.

وتتضمن 18 عنصر وتبدأ من أقصى اليسار في الجدول الدوري بالعدد الذري 19 وتنتهي بأقصى اليمين بالعدد الذري 36

19 ⟶ 36

الغلاف الخارجي n = 4

٥- الدورة الخامسة : fivth p.

وتتضمن 18 عنصر وتبدأ من أقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 37 وتنتهي بأقصى اليمين بالعدد الذري 54

37 ⟶ 54 الغلاف الخارجي n = 5

٦- الدورة السادسة : SrXth p.

تتضمن 32 عنصر وتبدأ من أقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 55 ثم تنتهي بأقصى اليمين بالعدد الذري 86

الغلاف الخارجي n = 6

55 ، 56 ، 71 ⟶ 86 (18 عنصر)

57 ⟶ 70 اللانثانات (14 عنصر)

٧- الدورة السابعة : Seventh p.

المفروض تتضمن 32 عنصر وتبدأ من أقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 87 ثم 88

وعدد عناصر الدورة لم يكتمل لحد الآن. وتقع ضمن عناصر الدورة عناصر سلسلة الأكتينات وتشمل الأعداد الذرية من 89 وحتى 102.

وتم اكتشاف العناصر ذو الأعداد الذرية:

103 ، 104 ، 105 ، 106 ، 107

∴ عناصر الدورة السابعة تشمل الاعداد الذرية الآتية

87, 88, 103 ⟶ 107 (7 عنصر)

89 ⟶ 102 الأكتينات (14 عنصر)

- تسمى الدورات الرابعة والخامسة والسادسة والسابعة بالدورات الطويلة في الجدول الدوري.
- تصنف العناصر في الجدول الدوري الى ثلاثة اصناف اعتماداً على تشبع الغلاف الخارجي بالالكترونات:

١- الغازات النبيلة: Noble Gases

وهي عناصر الزمرة VIIIA وعنصر الهيليوم He يكون الغلاف الخارجي لها مشبع بالالكترونات وهو ns^2np^6 والهيليوم $1s^2$

$_{18}Ar = [Ne]\ 3s^2\ 3p^6$

وتشمل $_2He$، $_{10}Ne$، $_{18}Ar$، $_{36}Kr$، $_{54}Xe$، $_{86}Rn$

٢- العناصر الممثلة: Representative El-

يكون لها غلاف خارجي واحد غير مشبع بالالكترونات أي غير ممتلئ وتشمل:

عناصر قطاع S- لها الغلاف الخارجي ns

" قطاع P- " " nsnp

$_{11}Na = [Ne]\ 3s^1\ 3p^0$ قطاع S-

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

٢- العناصر الانتقالية قطاع- d :

لها غلافين خارجيين غير ممتلئين بالالكترونات

وتشمل :

• السلسلة الانتقالية الاولى : $_{21}Sc \longrightarrow _{29}Cu$

first row (سلسلة 3d الانتقالية)

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

تكون الترتيب الالكتروني لها $[Ar]4s^2 3d^{1\to9}$

فيها الغلافين n = 4 ، n = 3 غير ممتلئين بالالكترونات

• السلسلة الانتقالية الثانية : second row

(سلسلة 4d الانتقالية)

$_{39}Y \longrightarrow _{47}Ag$

لها الترتيب الالكتروني $[Kr]5s^2 4d^{1\to9}$

فيها الغلافين n = 5 ، n = 4 غير ممتلئين بالالكترونات.

$_{39}Y = [Kr]\ 5s^2 4d^1$

• السلسلة الانتقالية الثالثة : Third row

(سلسلة 5d الانتقالية)

$_{71}Lu \longrightarrow _{79}Au$

لها الترتيب الالكتروني $[Xe]\ 6s^2 4f^{14} 5d^{1\to9}$

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

لها الغلافين n = 6 ، n = 5 غير ممتلئين بالالكترونات.

٤- اللانثانات (قطاع- f)

$_{57}La \longrightarrow _{70}Yb$

لها الترتيب الالكتروني $[Xe]6s^2 4f^{1\to13} 5d^0$

فيها الاغلفة n = 6 ، n = 5 ، n = 4 غير ممتلئة بالالكترونات.

$_{58}Ce = [Xe]\, 6s^2\, 4f^2\, 5d^0$

الاكتينات (قطاع - f)

$_{89}Ac \longrightarrow {}_{102}No$

لها الترتيب الالكتروني $[Rn]\, 7s^2\, 5f\, 6d$
(ذكرنا سابقاً أن الالكترونات تدخل في 5f و 6d في الوقت نفسه)
لها الاغلفة n = 7 ، n = 6 ، n = 5 غير ممتلئة بالالكترونات .

الشذوذ في الترتيب الالكتروني :

VIB

$_{24}Cr$	$[Ar]\, 4s^1\, 3d^5$
$_{42}Mo$	$[Kr]\, 5s^1\, 4d^5$
$_{74}W$	$[Xe]\, 6s^1\, 4f^{14}\, 5d^5$

يكون فيها d^5 نصف مشبع لذلك تكون هذه العناصر اكثر استقراراً .

IB

$_{29}Cu$	$[Ar]\, 4s^1\, 3d^{10}$
$_{47}Ag$	$[Kr]\, 5s^1\, 4d^{10}$
$_{79}Au$	$[Xe]\, 6s^1\, 4f^{14}\, 5d^{10}$

يكون فيها d^{10} مشبع لذلك تكون هذه العناصر اكثر استقراراً لذلك تكون هذه العناصر واطئة الفعالية .

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

Example: find the four quantum numbers of the last electron for $_3Li$, $_7N$, $_9F$

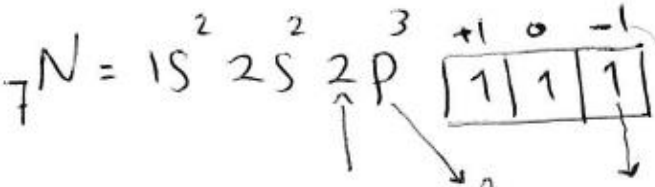
S   أي جد اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لـ

$_3Li$, $_7N$, $_9F$, $_{10}Ne$

Solution:

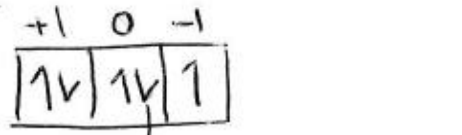
$_3Li = 1s^2\, 2s^1$ $m=0$: [↑] → $S = +\frac{1}{2}$

$n=2$, $l=0$, $m=0$



$_7N = 1s^2\, 2s^2\, 2p^3$ $+1\ \ 0\ \ -1$: [↑ | ↑ | ↑]

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



$_9F = 1s^2\, 2s^2\, 2p^5$ $+1\ \ 0\ \ -1$: [↑↓ | ↑↓ | ↑]

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

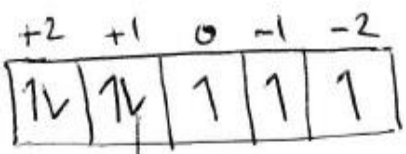
$_{10}Ne = 1s^2\, 2s^2\, 2p^6$ $+1\ \ 0\ \ -1$: [↑↓ | ↑↓ | ↑↓]

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

Example: find the four quantum numbers of the last electron for $_{27}Co$, $_{27}Co^{+3}$, $_{35}Br^-$

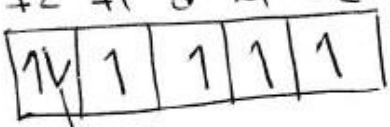
جد أعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لـ $_{27}Co$ ، $_{27}Co^{+3}$ ، $_{35}Br^-$

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



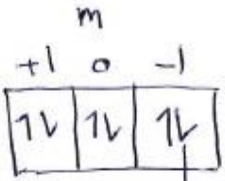
$n=3 \quad \ell=2 \quad m=+1 \quad S=-\frac{1}{2}$

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



$n=3 \quad \ell=2 \quad m=+2 \quad S=-\frac{1}{2}$

$_{35}Br^- = [Ar]\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$



$n = 4$

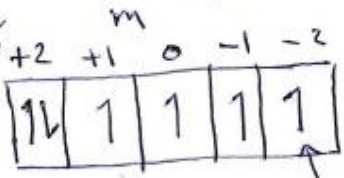
$l = 1$

$s = -\frac{1}{2}$

$m = -1$

س: جد اعداد الكم الاربعة للالكترون قبل الاخير لذرة $_{26}Fe$

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



$m = -2$

$s = +\frac{1}{2}$

$n = 3$

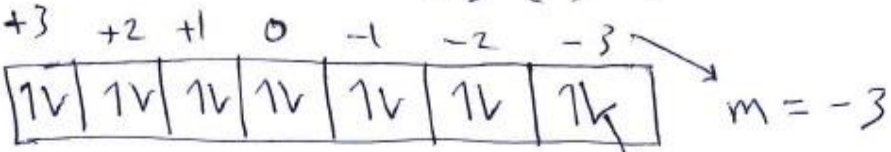
$l = 2$

قبل الاخير

س: جد اعداد الكم الاربعة للالكترون السابع في ذرة $_{80}Hg$

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

الالكترون السابع يقع في



$4f^{14}$

$m = -3$

$s = -\frac{1}{2}$

$n = 4$

$l =$

بعض الخواص الدورية للعناصر
Some Periodic Properties of Elements

وتشمل: ١- انصاف الاقطار
٢- السالبية الكهربائية
٣- طاقة التأين.
٤- الألفة الالكترونية وغيرها.

ولما كانت الالكترون يتأثر بشحنة النواة الموجبة وهذا التأثر يعتمد على حجب الالكترونات الاخرى له لذلك لابد من دراسة موضوع الحجب.

الحجب Shielding

هو مدى حجب الالكترونات لشحنة النواة المؤثرة لجذب الالكترون المعني

يتضح من المعادلة التي اشتقها بور لحساب طاقة الالكترون وهي:

$$E = -\frac{2\pi^2 e^4 m Z^2}{n^2 h^2}$$

Z يمثل العدد الذري

أن طاقة الالكترون E تعتمد على $\frac{Z^2}{n^2}$

ولما كانت الزيادة في شحنة النواة (Z) أكبر من معدل الزيادة في عدد الكم الرئيس (n) فمن المتوقع أن تزداد الطاقة اللازمة لنزع الكترون من ذرة باستمرار بزيادة العدد الذري Z (بسبب الاشارة السالبة في القانون) ولكن الواقع غير ذلك فقد وجد أن جهد تأين نزع الكترون H، يساوي ١٣,٦ الكترون. فولت أكبر من جهد تأين نزع الالكترون الخارجي في Li والذي يساوي ٥,٤ الكترون فولت.

وهذا يعني أن الالكترون الخارجي لذرة Li لا يقع تحت التأثير المباشر والكامل لشحنة نواة Li والتي تساوي +3 بل أن الشحنة التي تؤثر في الالكترون تقع بين +1 و +2.

ويفسر ذلك بأن الكترونين الغلاف الاول $1s^2$ في Li يحجبان شحنة النواة عن الكترون الغلاف الثاني $2s^1$

وقد وجد أن اوربيتالات S ذات نفاذية Penetrating اكبر من نفاذية اوربيتالات p و d

وهذا يجعل اوربيتالات S :

أ- تحس (تتأثر) بشحنة نووية اكبر من p و d والتي تقع في عدد اكم n نفسه .

ب- تحجب شحنة النواة الموجبة عن الالكترونات الاخرى بدرجة اكبر.

ويمكن حساب شحنة النواة المؤثرة للنواة يرمز لها Z^* والتي يحس بها الالكترون من العلاقة الاتية

$$Z^* = Z - S$$

Z العدد الذري

S ثابت الحجب Shielding Constant

تتبع قواعد سلاتر Slater الاتية لتقدير قيمة ثابت الحجب S :

١- كتابة التوزيع الالكتروني للذرة بالنظام الاتي:

(1S) (2S 2P) (3S 3P)(3d) (4S 4P)(4d)(4f)(5S 5P) ...

مع الاخذ بنظر الاعتبار التسلسل الطاقي للاوربيتالات المعتمد سابقا في التوزيع الالكتروني .

٢- جميع الالكترونات التي تقع يمين ns np لا تدخل في حساب ثابت الحجب S .

٣- جميع الالكترونات التي تقع في ns np تحجب الالكترون المعني بمقدار 0.35

٤- جميع الالكترونات التي تقع في المدار n-1 تحجب الالكترون المعني بمقدار 0.85

٥- جميع الالكترونات التي تنتمي الى n=2 او اقل تحجب الالكترون المعني حجباً كاملاً أي بمقدار = 1

• واذا كان الالكترون المعني يقع في d او f نتبع الخطوات السابقة ١ ، ٢ ، ٣ والخطوة الاتية (رقم ٦) :

٦- جميع الالكترونات التي تقع يسار nd او nf تحجب حجباً كاملاً أي بمقدار = 1 .

<u>امثلة :</u> ① احسب الشحنة النواة المؤثرة التي يحس بها الكترون التكافؤ في ذرة $_7N$.

$$_7N = (1s)^2 (2s \; 2p)^5$$

الكترون التكافؤ هو السابع

$$S = (2 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 3.1$$

ثابت الحجب

$$Z^* = Z - S = 7 - 3.1 = 3.9$$

∴ الشحنة التي يحس بها الالكترون السابع والاتية من النواة هي 3.9 وليس 7 بقدر عدد البروتونات في النواة .

(٢) احسب Z^* التي يحس بها الالكترون التكافؤي في ذرة $_{30}Zn$

$_{30}Zn = (1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$

الكترون التكافؤ هو الثلاثون

$S = (10 \times 1) + (18 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 25.65$

$Z^* = Z - S = 30 - 25.65 = 4.35$

(٣) احسب Z^* التي يحس بها الالكترون الاخير في d لذرة $_{30}Zn$

$S = (18 \times 1) + (9 \times 0.35) = 21.15$

$Z^* = 30 - 21.15 = 8.85$

∴ للمثال (٢) فان الشحنة التي يحس بها الالكترون التكافؤي في ذرة Zn هي 4.35 وليس 30

وللمثال (٣) فان الشحنة التي يحس بها الالكترون الاخير في d هي 8.85

homework (١) احسب شحنة النواة المؤثرة التي يحس بها الالكترون الاخير في d لذرة $_{24}Cr$.

(٢) احسب شحنة النواة المؤثرة التي يحس بها الالكترون الرابع والعشرين في $_{26}Fe$.

الخواص الدورية

① انصاف الاقطار Radii

أ- انصاف الاقطار الذرية Atomic Radii

نصف القطر الذري : هو المسافة المحصورة بين مركز النواة والغلاف الخارجي الاخير للذرة. ويمكن تعيين نصف قطر الذرة بوساطة حيود الاشعة السينية والطرائق الطيفية.

ولعناصر الجدول الدوري ثلاث:

١- يقل نصف قطر لعناصر الدورة الواحدة بازدياد العدد الذري بسبب الزيادة المطردة في Z^* بينما يبقى n ثابتاً

$${}_3Li > {}_4Be > {}_5B > {}_6C > {}_7N$$

اكبرهم نصف قطر — اقلهم نصف قطر

٢- يزداد نصف قطر لعناصر الزمرة الواحدة بزيادة العدد الذري وذلك للزيادة الطفيفة في Z^* بينما تزداد n

$${}_3Li < {}_{11}Na < {}_{19}K < {}_{55}Rb$$

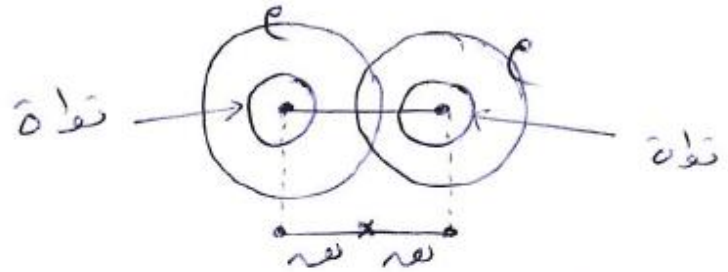
اقلهم نصف قطر — اكبرهم نصف قطر

٣- تحدث زيادة مفاجئة في نصف قطر الذرة كلما بدأت دورة جديدة في الجدول الدوري يعقبها تقلص في نصف قطر عند استمرار الدورة الجديدة لان الدورة الجديدة معناها زيادة n بمقدار ١

ب- انصاف الاقطار التساهمية Covalent R.

نصف القطر التساهمي : هو نصف المسافة بين نواتي

ذرتين متشابهتين بينهما آصرة تساهمية احادية .



وهذا يعني ان الكترون الذرة الاولى يساهم بالمقدار نفسه الذي يساهم به الكترون الذرة الثانية لتكوين الاصرة التساهمية اي ان تأثير التواثيق هو تأثير متبادل ومتساوي على الالكترونين .

ويقاس نق التساهمي بوساطة حيود الاشعة السينية والطرائق الطيفية وقد بينت هذه الدراسات :

أ - نق التساهمي لعنصر ما يبقى ثابتاً في جميع المركبات

مثال : الاصرة C—C طولها ثابت في جميع المركبات وتساوي $(1.54)\ \mathring{A}$ وبذلك يكون نق التساهمي يساوي $\mathring{A}(0.77)$ مثل : CH_3-CH_3 ، $CH_3-CH_2-CH_3$

$$\underset{1.54}{C—C} \qquad C\underset{1.54}{—}C\underset{1.54}{—}C$$

ب - يقل نق التساهمي بزيادة عدد الاواصر بين الذرتين المتشابهتين اي بزيادة رتبة الاصرة .

مثال : الاصرة التساهمية نوع سكما (σ) يتغير طولها بالشكل الاتي :

$$C\underset{\sigma}{—}C > C\overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}}C > C\overset{\pi}{\underset{\pi}{\equiv}}C$$

أطولهم   أقصرهم

$$N \overset{\sigma}{-} N > N \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} N > N \underset{\pi}{\overset{\pi}{\underset{\sigma}{\equiv}}} N$$

أطولهم ... أقصرهم

٢- يمكن حساب طول الاصرة التساهمية الاحادية بين ذرتي عنصرين AB بمعرفة نصف قطر كل منهما حسب طريقة شوميكر - ستيفنسن شرط ان لا يكون فرق السالبية الكهربائية X كبير بين العنصرين وافترحا العلاقة الاتية :

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0.09\,(X_A - X_B)$$

d_{AB} المسافة بين نواتي الذرتين في الجزيئة (طول الاصرة التساهمية) .

r_A نصف الذرة A ، r_B نصف الذرة B

X_A السالبية الكهربائية لـ A .

X_B " " لـ B .

والجدول الاتي يبين طول الاصرة نظرياً والمقاس عملياً

الاصرة	انصاف الاقطار	طول الاصرة نظريا	طول الاصرة المقاس
C–I	0.77 + 1.35	2.12	2.14
C–Br	" + 1.14	1.91	1.94
C–Cl	" + 1.00	1.77	1.76
C–F	" + 0.72	1.49	1.36
Si–I	1.17 + 1.35	2.52	2.44
Si–Br	" + 1.14	2.31	2.16
Cl–Br	1.00 + 1.14	2.14	2.14

هـ - انصاف الاقطار الايونية : Ionic Radii

في المركبات التي تكون فيها الاواصر ايونية يقاس نصف الايوني بوساطة حيود الاشعة السينية وان الاصرة الايونية هي المسافة بين نواتي ايونين متماسين احداهما موجب الشحنة صغير الحجم والآخر سالب الشحنة كبير الحجم

$r_o = r_e + r_a$

r_e = cation radii نصف الكاتيون

r_a = anion radii نصف الانيون

طرائق حساب نصف الايوني :

١- طريقة براك Bragg Me.

تعتمد الفرق مابين انصاف اقطار الايونات من خلال قياس الاواصر الايونية بوساطة الاشعة السينية X-ray .

Example: KCl , NaCl

$r_o\,KCl = r_{K^+} + r_{Cl^-}$

$\mp r_o\,NaCl = \mp r_{Na^+} \mp r_{Cl^-}$

$r_o\,KCl - r_o\,NaCl = r_{K^+} - r_{Na^+}$

الفرق بين طول الاصرتين يكون الفرق بين نصف الايونين الموجبين Na^+, K^+ .

Example: LiCl , LiF

$$r_o LiCl = r_{Li^+} + r_{Cl^-}$$

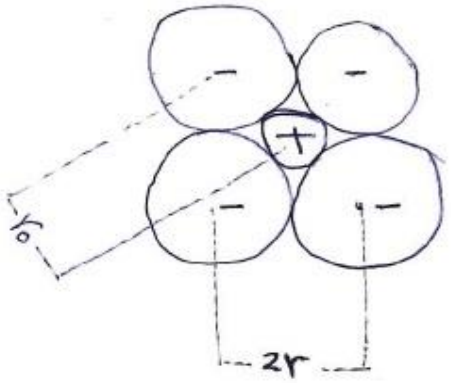
$$+r_o LiF = +r_{Li^+} + r_{F^-}$$

$$r_o LiCl - r_o LiF = r_{Cl^-} - r_{F^-}$$

هذه الطريقة لاتعطي كم هو نصف الايون الموجب أو السالب وانما تعطي الفرق بين انصاف الاقطار الايونية.

ج- طريقة لاندي Lande's Method.

لقد قام هذا العالم بدراسة هاليدات الليثوم LiX حيث X = F ، Cl ، Br ، I على اعتبار أن عنصر Li هو اصغر الايونات الموجبة Li^+ حجماً بحيث لا يمنع تلامس أيونات الهاليدات السالبة الشحنة الكبيرة الحجم وبذلك يمكن اعتبار نصف المسافة بين نواتي أيوني اليوديد مثلاً على أنها تساوي نصف أيون اليوديد. ولاستخدام هذه الطريقة وجد لاندي أن نصف أيون اليوديد I^- هو 2.13 Å كما بالشكل الآتي يوضح فكرة لاندي:



- هو أيون اليوديد
+ هو أيون الليثوم

$$r_0 = r_{Li^+} + r_{I^-}$$

$$r_0 LiI = r_{Li^+} + \frac{1}{2}(2r_{I^-})$$

تقاس بـ X-ray   تقاس بـ X-ray

وباستخدام القيمة 2.13 $\mathring{A}$ وهي نصف ايون I^- تمكن لاندي من حساب قيم r^- و r^+ للايونات الاتية بـ A°

القيم للاطلاع

$F^- = 1.32$ $Cl^- = 1.72$ $Br = 1.88$

$Na^+ = 0.99$ $K^+ = 1.42$ $Rb^+ = 1.55$

أما في الجدول الدوري فان انصاف الاقطار تتغير بالشكل الاتي:

١- يزداد نصف الايوني لعناصر الزمرة الواحدة بزيادة العدد الذري بسبب زيادة الحجب الناتج عن زيادة عدد الاغلفة الرئيسة.

$$Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

٢- يقل نصف الايون الموجب كلما ازداد عدد التأكسد بسبب زيادة الشحنة الموجبة أي كلما ازداد عدد الالكترونات المفقودة ولذلك تزداد Z^*

$$Co > Co^{+2} > Co^{+3}$$

اكبرهم نصف   اقلهم نصف

٣- تزداد نصف الايون السالب كلما ازدادت الشحنة السالبة لان اكتساب الالكترونات يؤدي الى حصول تنافر بين الالكترون المكتسب والالكترونات الخارجية اضافة الى زيادة الحجب

$$O < O^- < O^{-2}$$

اقلهم نصف   اكبرهم نصف

٤- في الايونات ذات الترتيب الالكتروني المتشابه وتدعى isoelectronic series يقل نصف قطرها كلما ازداد العدد الذري للايون أو الذرة

$_{12}Mg^{+2} < {}_{11}Na^{+} < {}_{10}Ne < {}_{9}F^{-} < {}_{8}O^{-2}$

أقلهم نصف قطر ... أكبرهم نصف قطر

لكل واحد منهم الترتيب الالكتروني $1s^2 2s^2 2p^6$

ويمكن تفسير ذلك بالرجوع الى العلاقة $Z^* = Z - S$

حيث أن S ثابت الحجب ويكون متساوياً في جميع الايونات والذرات أعلاه وذلك لاحتوائها على العدد نفسه من الالكترونات ويبقى المتغير هو Z فكلما يزداد Z تزداد Z^* فيقل نصف القطر.

② جهد التأين: (I) Ionization potential

ويدعى أيضاً طاقة التأين. " Energy "

وهو أقل طاقة تلزم لنزع الكترون من ذرة غازية متعادلة وهي في أوطأ حالات الطاقة. هذا لنزع أو ازاحة الكترون واحد من الكترونات الغلاف الخارجي ولذلك يدعى جهد التأين الاول I_1 وعند نزع الكترون ثاني فانه يدعى جهد التأين الثاني I_2 وهكذا ....

دائماً إشارة I موجبة لانه طاقة مصروفة أي ماصة للحرارة endothermic

$$M_g \longrightarrow M^+_g + e \qquad I = + \ldots\ eV$$

يقاس I بوحدات مثل eV ، $KJ \cdot mol^{-}$ ، $Kcal \cdot mol^{-}$

وتعتمد قيمة I بالنسبة لالكترون معين على العوامل الاتية:
أ- مقدار Z^* ب- نصف قطر الذرة ج- نفاذية الالكترون للالكترونات الاقرب وهذه تعتمد على نوع الاوربيتال

$S > P > d > f$

أكبرهم حجماً ... أقلهم حجماً

في الجدول الدوري يتغير جهد التأين I حسب ما يأتي :-

١- في عناصر الدورة الواحدة يزداد جهد التأين بزيادة العدد الذري باستثناء العناصر التي لها أغلفة خارجية مشبعة او نصف مشبعة فتكون قيمة I لها أعلى من العنصر الذي يأتي بعدها .

$_3Li < _5B < _4Be < _6C < _8O < _7N < _9F < _{10}Ne$

(مشبع تحت Be ، نصف مشبع تحت N)

ويمكن تفسير ذلك على انه نتيجة لانكماش الحجم الذري بزيادة العدد الذري لذلك تزداد Z^* مع ثبوت عدد الكم n .

اما سبب استقرارية النصف مشبع او ارتفاع I له فهو ناتج من عدم انتظام تغير I لعناصر الدورة الواحدة حيث ان طاقة التنافر التي تحصل بين الالكترون الاضافي والكترونات النصف مشبع وتدعى طاقة الازدواج تؤدي الى تقليل الاستقرارية مما يؤدي الى تقليل الاستقرارية ويفضل فقدان ذلك الالكترون كما هو الحال في $_8O$ و $_7N$ (نصف مشبع) .

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ [↑|↑|↑] (نصف مشبع) $_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ [↑↓|↑|↑]

اما المشبع فهو مستقر جداً . بحيث ان طاقة التنافر الناتجة من ازدواج الالكترونات هي اقل من الطاقة اللازمة لازاحة الالكترون من غلاف التنافر .

٢- في عناصر الزمرة الواحدة يقل جهد التأين بزيادة العدد الذري بسبب زيادة n فتقل Z^* .

$_3Li > _{11}Na > _{19}K > _{37}Rb$

٣- يحصل انخفاض كبير في I في بداية كل دورة نتيجة الانتقال الى عدد كم n اكبر .

(٢) الالفة الالكترونية : Electron Affinity (EA)

هي الطاقة المتحررة عند اتحاد ذرة غازية متعادلة وهي في ادنى حالات الطاقة بالكترون معطية الايون السالب الاحادي الغازي في أدنى حالات الطاقة

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

والالفة الالكترونية تمثل طاقة التفاعل لذلك تدعى طاقة الألفة الالكترونية ويرمز لها A

تتغير قيمة الألفة الالكترونية A لعناصر الجدول الدوري حسب الترتيب الاتي :-

أ- لعناصر الدورة الواحدة تزداد الالفة الالكترونية A بزيادة العدد الذري وتقل لعناصر الزمرة الواحدة بزيادة العدد الذري بسبب تغير الشحنة المؤثرة فزيادتها في الدوره الواحدة يزيد من جذب الالكترونات بينما تعدد الاغلفه في الزمره الواحدة يقلل من قابلية النواة لجذب الالكترونات.

دورة واحدة $_{9}F > {}_{8}O > {}_{7}N > {}_{6}C > {}_{5}B$

أكبرهم ألفة A ... أقلهم الفة A

زمره واحدة $_{3}Li > {}_{11}Na > {}_{19}K > {}_{37}Rb$

أكبرهم الفة A ... أقلهم ألفة A

ب- دائماً طاقة الألفة الاولى A_1 سالبة الاشارة أي باعث للحرارة عدا العناصر النبيلة وعناصر الزمرة II A بسبب تشبع غلافها . أما A_2 و A_3 و ---- فهي موجبة الاشارة أي ماصا للحرارة بسبب التنافر الذي يحصل بين الالكترون المضاف والايون السالب . ودائماً قيمة A أقل من قيمة I للعنصر نفسه لان إضافة الكترون الى الذره المتعادلة تحرر طاقة اقل من تلك التي تضاف الى الايون الموجب.

ج- أعلى قيم لـ A لعناصر الهالوجينات لانها تميل الى التوزيع الالكتروني المشبع وتصل الى الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة لذلك تكون Z^* لها عالية وحجومها صغيره.

$$_9F = [He]2s^2 2p^5 + 1e \longrightarrow {_9F^-} = [Ne]$$

مثال للنقطة (ب):

$$O_g + e \longrightarrow O^-_g \qquad A = -142.3 \ KJ \cdot mol^{-}$$

$$O^-_g + e \longrightarrow O^{-2}_g \qquad A = +782 \ KJ \cdot mol^{-}$$

$$O_g + 2e \longrightarrow O^{-2}_g \qquad A = 639.7 \ KJ \cdot mol^{-}$$ بالجمع نحصل على

د- الالفة الالكترونية A لعناصر مجموعة $_7N$ تكون واطئة لانها تمتلك أغلفة نصف مشبعه مما يؤدي الى تنافر الالكترون المكتسب والالكترونات الموجوده في الغلاف np المنفردة.

④ السالبية الكهربائية (الكهروسلبية): Electronegativity (EN)

يعتبر باولنك Pauling اول من عرف السالبية الكهربائيه وأول من اقترح طرقاً لتقديرها، وقد عرّفها على أنها: (قوة ذرة في جزيئات على جذب الكتروني الاصره نحوها). وتقاس السالبية الكهربائية للذرة عندما تكون متحدة مع غيرها من الذرات وليس في حالتها المفردة.

تتغير كهروسلبية العناصر في الجدول الدوري على الشكل الاتي :-

أ- تزداد قيم السالبية الكهربائيه لعناصر الدورة الواحدة بازدياد العدد الذري وخاصة الهالوجينات حيث تميل لاكتساب الكترون لاشباع غلافها الخارجي بينما تقل السالبية الكهربائية

لعناصر الفلزات القلوية IA وعناصر الاترية القلوية IIA لانها تميل إلى فقدان الالكترونات للوصول الى الترتيب المستقر.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$_{11}Na < _{12}Mg < _{13}Al < _{14}Si < _{15}P$$

اقلهم EN   اكبرهم EN

ب- لعناصر الزمرة الواحدة تقل قيم الكهروسلبية EN بزيادة العدد الذري بسبب زيادة الحجم الذري نتيجة لزيادة عدد الكم n فتكون قابليتها لسحب الالكترونات أضعف بزيادة العدد الذري.

$$_{53}I < _{35}Br < _{17}Cl < _{9}F$$

اقلهم EN   اكبرهم EN

* الفلور F له أعلى كهروسلبية في الجدول الدوري.
السيزيوم Cs له أقل 〃 〃 〃 〃 .

جـ- إذا كان الفرق في EN كبير بين الذرتين في جزيئة ثنائية الذرة فإنها تكون ذات صفة أيونية أما إذا كان الفرق قليل في EN فتزداد الصفة التساهمية للاصرة.

طرائق حساب الكهروسلبية EN

١- طريقة موليكن Mulliken Met.

تعتبر هذه اقدم طريقة لحساب EN وتعتمد فكرة أن EN لعنصر هي معدل طاقتين هما طاقة التأين I وطاقة الالفة الالكترونية A واقترح موليكن العلاقة البسيطة الاتية:

$$EN = \frac{1}{2}(I + A)$$

A ، I ، EN للذرة نفسها في حالتها التكافؤية وليس في حالتها المفردة.

ولما كانت الحالة التكافؤية للذرة تختلف باختلاف الجزيئات التي تدخل الذرة في تركيبها فان قيم EN للذرة المعينة والمحسوبة بطريقة مولكين تختلف من جزيئة الى اخرى .

٢- طريقة باولنك Pauling met.

هذه الطريقة الاكثر تطبيقاً لانها تعتمد طاقة الاصرة التساهمية بين الذرتين المتحدتين A – B ويرمز لطاقة الاصرة بالرمز D_{AB} التي تكون اعلى من طاقة الاصرة المحسوبة على اساس المتوسط الحسابي او المتوسط الهندسي للاواصر A – A ، B – B والذي يرمز لهما D_{AA} ، D_{BB}

فاذا استخدمنا المتوسط الحسابي يمكن كتابة معادلة طاقة الاصرة D_{AB} بالصورة الاتية

$$D_{AB} = \frac{1}{2}\left[D_{AA} + D_{BB}\right] + \Delta_{AB}$$

يمثل Δ_{AB} طاقة الرزونانس الايوني كما اسماه باولنك . Ionic Resonance Energy . وقد وجد ان Δ_{AB} تزداد كلما زاد الفرق في EN بين الذرتين المشتركتين في تكوين الاصرة .

وبدراسة عدد كبير من الجزيئات ثنائية الذرة اوضح باولنك انه يمكن حساب طاقة Δ_{AB} من المعادلة الاتية

$$\Delta_{AB} = 23.06\left(EN_A - EN_B\right)^2$$ بوحدة eV

ويمكن كتابتها بالصورة

$$EN_A - EN_B = 0.208\sqrt{\Delta_{AB}}$$

حيث EN_A سالبية الذرة A
EN_B " " B

وقد حدد باولنك قيمة اختيارية للسالبية للهيدروجين = 2.1

وهناك علاقة بين قيم EN للعناصر المقاسة بطريقة باولنك $EN_{P.}$ والمقاسة بطريقة موليكن $EN_{M.}$ وهي:-

$$EN_{P.} = 0.336\,(EN_{M.} - 0.615)$$

جميع EN محسوبة بوحدة الالكترون فولت eV في جميع القوانين السابقة.

والمثال الآتي (بلا حلول) يوضح طريقة حساب Δ_{AB} في جزيئة ClF بطريقة المتوسط الحسابي

$D_{Cl-Cl} = 57.3$ Kcal.mol^{-1}

$D_{F-F} = 37.0$ " "

تقريباً $D_{Cl-F} = 47.2$ " "

عملياً $D_{Cl-F} = 59.5$ " "

$\Delta_{Cl-F} = 12.3$ " "

والتطبيق بالشكل الآتي:

$$D_{AB} = \frac{1}{2}\left[D_{AA} + D_{BB}\right] + \Delta_{AB}$$

$$D_{Cl-F} = \frac{1}{2}\left[D_{Cl-Cl} + D_{F-F}\right] + \Delta_{Cl-F}$$

$$59.5 = \frac{1}{2}\left[57.3 + 37.0\right] + \Delta_{Cl-F}$$

$$\Delta_{Cl-F} = 12.3 \quad \text{Kcal.mol}^{-1}.$$

المركبات الايونية
Ionic Compounds

هي مركبات ناتجة من ارتباط عنصرين مع بعضهما بآصرة تدعى الاصرة الايونية أحد هذين العنصرين ذو كهروسلبية عالية وألفة الكترونية عالية وحجم ذري عالي اما الآخر فهو ذو كهروسلبية واطئة وألفة واطئة وحجم ذري كبير

صفات المركبات الايونية :

١- المركبات الايونية ليست موصلة جيدة للكهربائية في الحالة الصلبة وتزداد قابلية ايصالها للكهربائية عندما تتحول الى منصهر او غاز فتكون جيدة التوصيل للكهربائية والسبب في ذلك يعود الى حرية حركة الايونات الموجبة والسالبة في المنصهر وبالنتيجة زيادة حرية حركة الالكترونات . أما في الحالة الصلبة فتكون ارتباط الايونات وثيقاً بالشبكة البلورية وبالنتيجة تكون حركتها مقيدة مما يجعل المادة الصلبة الايونية غير موصلة للكهربائية .

٢- لها درجات انصهار وغليان عالية نتيجة للارتباط القوي الوثيق بين الايونات في الحالة الصلبة حيث ان كل ايون موجب محاط بعدد من الايونات السالبة وكل ايون سالب محاط بعدد من الايونات الموجبة وهذا ما يدعى بعدد التناسق .

٣- تذوب المركبات الايونية بالمذيبات المستقطبة او تدعى المذيبات القطبية التي لها ثابت عزل

كهربائي عالي high dielectric constant ويمكن توضيح هذه الخاصية من العلاقة الاتية :-

$$E = \frac{q^+ q^-}{\varepsilon r}$$

E طاقة التجاذب بين الايونين q^+ و q^-

r المسافة بين الايونين ، q^+ شحنة الايون الموجب q^- شحنة الايون السالب .

ε ثابت العزل الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونين أي للمذيب .

ان قيمة ε للهواء = ١ ε للماء = ٧٨ ε للامونيا = ٢٥

كلما تزداد ε تزداد قطبية المذيب وتزداد قابليته لاذابة المواد الايونية.

نلاحظ من العلاقة أعلاه أن التناسب عكسي بين E و ε أي $E \propto \frac{1}{\varepsilon}$ فكلما ازداد ε قلت قوى التجاذب E بين الايونين اي ازدادت الاذابة .

والمركبات الايونية هي مركبات قطبية تمتلك عزم ثنائي القطب يرمز له μ (ميو) dipole momentum

لذا فان المركبات الايونية تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء ولا تذوب في المذيبات غير القطبية مثل البنزين .

Solvent	ε
Hg	82
HF	83
CH_3CN	33
H_2O	78
NH_3	25

شروط تكون المركب الايوني :

١- لابد ان يكون لاحد العنصرين قابلية على فقدان الكترون واحد او الكترونين (ونادراً ثلاثة الكترونات) دون ان تحتاج هذه العملية الى طاقة كبيرة أي يكون للعنصر جهد تأين واطئ .

٢- لابد أن يكون للعنصر الاخر قابلية على اكتساب الكترون واحد او الكترونين (ومن المستبعد اكتساب ثلاثة الكترونات) دون ان تحتاج هذه العملية الى طاقة كبيرة أي تكون للعنصر ألفة الكترونية مرتفعة .

لذا تقتصر المركبات الايونية على تلك المتكونة من اتحاد فلزات زمرة العناصر القلوية IA وعناصر الاتربة القلوية وهي الزمرة IIA وبعض فلزات الزمرة IIIA وبعض الفلزات الانتقالية في حالات التأكسد الواطئة مع فلزات الزمر VIIA ، VIA وكذلك مع النتروجين من الزمرة VA

طاقة الشبكية البلورية : Crystal Lattic Energy

وهي الطاقة التي تتحرر عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة ومول واحد من الايونات السالبة بشكل هندسي خاص يدعى الشبكة البلورية لتكوين مول واحد من المركب الايوني الصلب .

$$M^+_{g} + X^-_{g} \longrightarrow MX_{s}$$ المركب الايوني

يمكن حساب طاقة الشبكية البلورية لمركب أيوني من طاقة المزدوج الايوني $M^{z+}X^{z-}$ الذي يعتبر الوحدة المكونة للمركب الايوني فكل أيون واقع تحت تأثير قوى تجاذب الكتروستاتيكي مع الايونات المعاكسة له في الشحنة (عدد الايونات المعاكسة له في الشحنة والمحيطة به يدعى عدد التناسق) فالطاقة المتحررة هي طاقة التجاذب وتعتمد على المسافة بين الايونين في المزدوج الايوني المنفرد.

ويمكن حساب طاقة الشبكية كالاتي:

١- طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي E_{att} بين أيونين M^{z+} و M^{z-} تفصلهما المسافة r في مزدوج أيوني منفرد تمثلها العلاقة الاتية:

$$E_{att} = \frac{z^+ z^- e^2}{r}$$

z^- مقدار سالب لذلك فأن E_{att} مقدار سالب أي أنها أقل من الصفر دائماً وتقل كلما قلت المسافة r بين الايونين أي كلما ازدادت القيمة السالبة أي ابتعدت عن الصفر.

٢- E_{att} ضمن الشبكة البلورية هي محصلة القوى المؤثرة على المزدوج الايوني ضمن الشبكة وتمثل بالعلاقة الاتية

$$E_{att} = \frac{A z^+ z^- e^2}{r}$$

A ثابت يدعى ثابت مادلونك Madelung Constant ويعتمد على بنية البلورة فقط ولا يعتمد على حجم وشحنة الايونات.

٢- لا يمكن أن تكون طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي ممثلة بمفردها لجميع القوى المؤثرة على الايونين لأن ذلك لن يعطي شبكية البلورة اي استقرار حيث الطاقة تقل كلما قلت المسافة بين الايونين وبذلك لا يوجد حد أدنى للطاقة وهو الشرط الضروري لاستقرار أي منظومة.

المعادلة الاتية تعطي الطاقة الكلية بين الايونين عندما تكون المسافة بينهما كبيرة نسبياً إلا أنه كلما اقترب الايونان من بعضهما تصبح قوى التنافر بين الكتروناتهما ذات قدر مهم

$$E_{att} = \frac{A z^+ z^- e^2}{r}$$

وعندها تكون الطاقة الكلية E مساوية لحاصل جمع طاقة التجاذب E_{att} وطاقة التنافر $E_{rep.}$ أي أن:

$$E = E_{att} + E_{rep.}$$

تنافر rep = repulsion

تجاذب att = attraction

وقد اقترح بورن Born العلاقة الاتية لطاقة التنافر:

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

B معامل التنافر repulsion parameter وهو ثابت

r المسافة بين الايونين

n ثابت يعتمد على طبيعة الايونات ويدعى ثابت بورن Born Constant.

وتحسب قيمة n للايونات التي يطابق ترتيبها

الالكترونية الترتيب نفسه للعناصر النبيلة. وتزداد قيمة n مع زيادة الكثافة الالكترونية للمركب الايوني لذلك يمكن حساب الطاقة الكلية للمركب الايوني MX في الشبكة البلورية من العلاقة الاتية :

$$E = E_{att} + E_{rep}$$

. E محسوبة لمول واحد من المركب الايوني

$$E = -\frac{NAZ^{+}Z^{-}e^{2}}{r} + \frac{NB}{r^{n}}$$

N يمثل عدد افوكادرو .

معادلة بورن - لاندي Born-Lande equation

عند حصول الاتزان بين قوى التجاذب وقوى التنافر نحصل على حالة الاستقرار أي تكون البلورة في حالة استقرار عندئذ تكون طاقة الشبكة ممثلة ب U_0 للمركب الايوني والمسافة بين الايونين هي r_0 وهي المسافة عند الاتزان :

$$U_0 = \frac{NAZ^{+}Z^{-}e^{2}}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

العلاقة الاخيرة هي معادلة بورن - لاندي .

إن طاقة الشبكية U_0 مقدار سالب ويمكن حسابه عندما يتم تحديد ثابت مادلونك A و r_0 ويمكن الحصول على هذه المعلومات بسهولة من دراسات حيود الاشعة السينية X-ray للبلورة .

اما قيم n فيمكن انه نحفظ من الجدول الاتي :

الترتيب الالكتروني	n
He	5
Ne	7
Ar , Cu^+	9
Kr , Ag^+	10
Xe , Au^+	12

وإذا كان المطلوب حساب طاقة الشبكية البلورية لمركب أيوني بدقة كبيرة فلابد من إدخال اعتبارات غير الكتروستاتيكية في الحساب وهي:

أ- قوى فاندرفالز أو قوى لندن.

ب- طاقة نقطة الصفر. ج- السعة الحرارية.

غير أن هذه العوامل الثلاثة لا تساهم بمقدار يزيد عن ١٠٪ من الطاقة الكلية.

* يمكن ايجاد طاقة الشبكية عملياً لأي مركب أيوني باللجوء الى دورة بورن- هابر

دورة بورن - هابر: Born-Haber Cycle

تعتمد دورة بورن - هابر على قانون هس Hess law الذي يعرف بقانون الجمع الحراري والذي ينص على أن (الحرارة المكتسبة أو المتحررة في تفاعل كيميائي هي كمية ثابتة ولا تعتمد على عدد وطبيعة المراحل التي يتم سلوكها للوصول إلى الناتج).

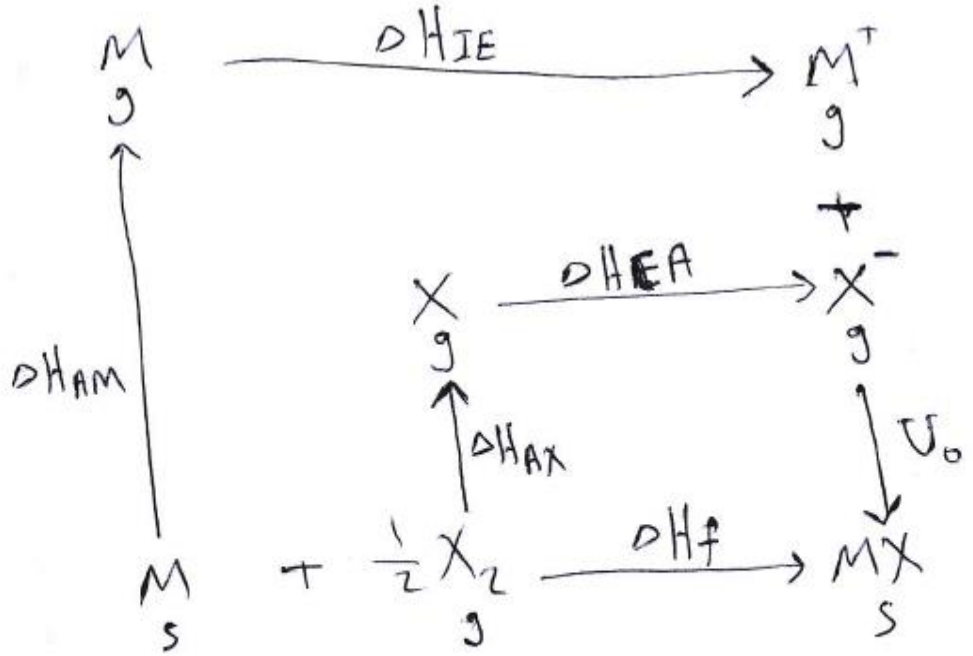
طبق هذا القانون من قبل العالم بورن والعالم هابر في قياس انثالبية التكوين المولي القياسي ΔH_f° (وهو مقدار الانثالبية التي يصاحب تكوين مول واحد من

المركب الايوني من تفاعل عناصره في ظروف قياسية).

وبالنسبة لتكوين مركب أيوني صلب مثل هاليد فلوري MX صلب من تفاعل عناصره M (صلب) و X_2 (غاز)

$$M_{(s)} + \frac{1}{2}X_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} MX_{(s)}$$

فان دورة بورن - هابر له تكون كالاتي:



فيمكن وصف دورة بورن - هابر بالخطوات الاتية:-

١- إنثالبي التذرية ΔH_{AM} الذي يمثل تحويل الفلز M من الحالة الصلبة s إلى الحالة الغازية g أي تساوي إنثالبية التسامي وهو مقدار موجب.

$$M_{(s)} \xrightarrow{\Delta H_{AM}} M_{(g)}$$

٢- إنثالبي التذرية للعنصر اللافلزي ΔH_{AX} الذي يمثل تحويل الجزيئة $\frac{1}{2}X_2$ من حالة غازية g الى ذرة X في الحالة الغازية g وهو مقدار موجب

$$\frac{1}{2}X_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_{AX}} X_{(g)}$$

٣- انثالبية تأين الفلز ΔH_{IE} الذي يمثل تحويل M_{g} الى الايون M^{+}_{g} وهو مقدار موجب.

$$M_{g} \xrightarrow{\Delta H_{IE}} M^{+}_{g}$$

٤- إنثالبية الألفة الالكترونية ΔH_{EA} الذي يمثل تحويل X_{g} إلى أيون X^{-}_{g} وهو مقدار سالب

$$X_{g} \xrightarrow{\Delta H_{EA}} X^{-}_{g}$$

٥- انثالبي الشبكية U_0 الذي يمثل اتحاد M^{+}_{g} مع X^{-}_{g} لتكوين MX_{s} وهو مقدار سالب.

٦- إنثالبي التكوين ΔH°_{f} الذي يمثل اتحاد M_{s} مع $\frac{1}{2}X_{2\,g}$ لتكوين MX_{s} وهو مقدار سالب.

واستناداً لقانون هس فان

$$\Delta H_f = \underset{(+)}{\Delta H_{AM}} + \underset{(+)}{\Delta H_{AX}} + \underset{(+)}{\Delta H_{IE}} + \underset{(-)}{\Delta H_{EA}} + \underset{(-)}{U_0}$$

* القيمة الموجبة (+) تعاكس تكوين المركب الايوني.
* " السالبة (-) تساعد على " " .
* كلما إزدادت قيمة ΔH_f (السالبة) كلما إزدادت استقرارية المركب المتكون

$-1000\ KJ\text{-}mol^{-1}$) $-500\ KJ.mol^{-1}$

* إذا كانت ΔH_f موجبة معناها أن المركب لايتكون.

مثال: القيم التجريبية لـ NaCl هي

$\Delta H_{AM} = +108.3 \ KJ.mol^{-1}$

$\Delta H_{AX} = +120.8$ " "

$\Delta H_{IE} = +494.9$ " "

$\Delta H_{EA} = -348.2$ " "

$U_o = -757$ " " (من معادلة بورن-لاندي)

لذا يمكن حساب ΔH_f للمركب NaCl من دورة بورن-هابر:

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U_o$$

$$\therefore \Delta H_f = 108.3 + 120.8 + 494.9 - 348.2 - 757$$

$$= -381.2 \ KJ.mol^{-1}$$

أما القيمة التجريبية ΔH_f للمركب NaCl فانها تساوي 410.5 بوحدة $KJ.mol^{-1}$

" إستقطاب المركبات الايونية "

Polarisation of Ionic Compound

الاستقطاب يعني التشوه المتبادل الذي يحدث لايوني المزدوج A^+B^-.

إفترض فايانز أن الاستقطاب الذي يحدث للايون السالب ينتج من التجاذب بين السحابة الالكترونية فيه ومجال الايون الموجب وكذلك عن تنافر الايون الموجب مع نواة الايون السالب.

قد يحدث استقطاب مماثل للايون الموجب فعندما يكون الايون السالب كبير الحجم يتمكن الايون الموجب من استقطابه بسهولة أكبر أي تتداخل السحابه الالكترونيه لكلا الايونين مع بعضها وبزيادة هذا التداخل الى الحد النهائي يحصل تكوين الاصرة التساهمية.

كلما زادت استقطابية الايون قلت قطبية الجزيئة.

وقد وضع فايانز قواعد لتعيين العوامل المؤثرة في مدى استقطاب الايون السالب يقبل الايون الموجب وهذه القواعد هي:

1- يزداد الاستقطاب عندما تكون شحنة الايون الموجب أو السالب عالية.

الثنائي الذي يحدثه أيون سالب احادي الشحنه لالكتروناته أقل مما يحدثه أيون سالب ثنائي الشحنة.

كما ان الايون الموجب ثنائي أو ثلاثي الشحنه يجذب الالكترونات بشده أكبر من احادي الشحنة.

والاستقطاب يؤثر في درجات انصهار المركبات الايونية فقد وجد أن درجات انصهار الكلوريدات الالمائية للايونات Mg^{+2} ، Na^{+} ، Al^{+3} تقل كلما زادت شحنة الايون الموجب حيث أنه نقل أيونية كلوريد الفلز كلما إزداد الاستقطاب وهذا يزداد كلما إزدادت الشحنه الموجبة لذلك تزداد النسبة التساهمية في

الاصرة بين I^- والفلز الموجب ولذلك تقل درجة الانصهار. وكما في الجدول الاتي :

المركب	الايون الموجب	نصف قطر pm	درجة الانصهار كلفن
$NaCl$	Na^+	102	1073
$MgCl_2$	Mg^{+2}	72	985
$AlCl_3$	Al^{+3}	53	453

٢- يزداد الاستقطاب عندما يكون حجم الايون الموجب صغيراً وحجم الايون السالب كبيراً بسبب تركز الشحنة الموجبة على مساحة صغيرة لصغر حجم الايون الموجب. ويكون للايون السالب قابلية استقطاب عالية لان الكتروناته الخارجية محجوبة حجباً جيداً عن نواته بواسطة الكتروناته الداخلية. فكلما ازداد حجم الايون السالب (الهاليدات مثلاً) كلما ازداد استقطابه لذلك تزداد النسبة التساهمية للاصرة مع الايون الموجب (Ca^{+2} مثلاً) وبذلك تقل درجة الانصهار كما في الجدول الاتي :

المركب	درجة الانصهار كلفن
CaF_2	1665
$CaCl_2$	1009
$CaBr_2$	1003
CaI_2	848

حيث ان $F < Cl < Br < I$ ((زمرة واحدة))

اصغرهم حجماً (اقلهم استقطاب) — اكبرهم حجماً (اكبرهم استقطاب)

لذلك فان $Ca-F < Ca-Cl < Ca-Br < Ca-I$

اقلهم تساهمية — اكبرتساهمية

لذلك نلاحظ في الجدول CaI_2 اقلهم درجة انصهار و CaF_2 اكبرهم درجة انصهار.

كذلك يمكن ملاحظة تأثير الاستقطاب في درجة الانصهار بأعتماد حجم الايون الموجب كما في الجدول الاتي:

المركب	درجة الانصهار كلفن
$BeCl_2$	678
$MgCl_2$	985
$SrCl_2$	1145
$BaCl_2$	1233

$Ba^{+2} > Sr^{+2} > Mg^{+2} > Be^{+2}$ ((زمرة واحدة))

اكبرهم حجماً (اقلهم استقطاب) — اقلهم حجماً (اكبرهم استقطاب)

لذلك فان:

$Ba-Cl < Sr-Cl < Mg-Cl < Be-Cl$

اقلهم تساهمية — اكبرهم تساهمية

لذلك نلاحظ في الجدول $BeCl_2$ اقلهم درجة انصهار و $BaCl_2$ اكبرهم درجة انصهار.

٢- يزداد الاستقطاب عندما يكون الترتيب الالكتروني للايون الموجب غير الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة .

مثال الكلوريدات $\overset{+1}{Au}\overset{-1}{Cl}$ ، $\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{Cl}$ ، $\overset{+1}{Cu}\overset{-1}{Cl}$ (A)

Au^{+1} ، Ag^{+1} ، Cu^{+1} ليس لها الترتيب الالكتروني للغاز النبيل .

الكلوريدات $\overset{+1}{Rb}\overset{-1}{Cl}$ ، $\overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl}$ ، $\overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl}$ (B)

Rb^{+1} ، K^{+1} ، Na^{+1} لها الترتيب الالكتروني للغاز النبيل .

لذلك فان الاستقطاب اكثر في المركبات

AuCl ، AgCl ، CuCl

والاستقطاب اقل في المركبات

RbCl ، KCl ، NaCl

لذلك فالنسبة التساهمية اكثر في المركبات (A)

والنسبة التساهمية اقل في المركبات (B)

وعلى هذا الاساس تكون درجات انصهار المركبات (A) اقل من درجات انصهار المركبات (B)

كذلك فانه كلما ازداد الاستقطاب قلت قابلية الذوبان في الماء . والجدول الاتي يوضح نقصان درجات الانصهار بزيادة الاستقطاب وكذلك قابلية الذوبان في الماء .

المركب	درجة الانصهار كلفن	قابلية الذوبان في الماء غم/100 مل
$NaCl$	1073	36
KCl	1044	24
$RbCl$	995	91
$CuCl$	695	1.52
$AgCl$	728	1.5×10^{-4}
$AuCl$	443	لا يذوب في الماء.

ملاحظة عامة مهمة: كلما ازداد الاستقطاب ازدادت تساهمية المركب وقلت أيونيته والعكس صحيح.

ذوبان المركبات الايونية :-

يتطلب ذوبان مركب أيوني في مذيب معين عملية تحطيم الشبكية البلورية لتكوين الفصائل (الايونات) الذائبة ومصدر الطاقة اللازمة لتحطيم الشبكية هو الطاقة الناتجة من عملية التمذوب solvation .

ان ΔH المصاحبة لعملية الاذابة تدعى انثالبية الذوبان (التمذوب) القياسية ويرمز لها ΔH°_S وتعرف على انها (الانثالبي المصاحب لذوبان مول واحد من المركب الايوني في لتر واحد من المذيب في ظروف قياسية) .

تعتمد ΔH°_S على نوعين من الانثالبي هما :-

١- طاقة الشبكية U_o وهي الانثالبي اللازم لكسر الشبكة البلورية للمركب الصلب وتحويله الى ايونات في الحالة الغازية

$$MX_{(s)} \xrightarrow{U_o} M^+_{(g)} + X^-_{(g)}$$

قيمة U_o موجبة لانها طاقة مصروفة

٢- انثالبي التمذوب $\Delta H^\circ_{sol.}$ وهي الطاقة الناتجة عن تفرقة وتمذوب الايونات الموجبة M^+ والسالبة X^- باستخدام مذيب قطبي polar solvent ذو ثابت عزل كهربائي عالي بحيث ان كل M^+ واحد يحاط بعدد من جزيئات المذيب كذلك كل X^- واحد يحاط بعدد من جزيئات المذيب

$$M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \xrightarrow[\text{مذيب}]{\text{solvent}} M^+_{\text{solvolysis}} + X^-_{\text{solvolysis}}$$

(متمذوب) (متمذوب)

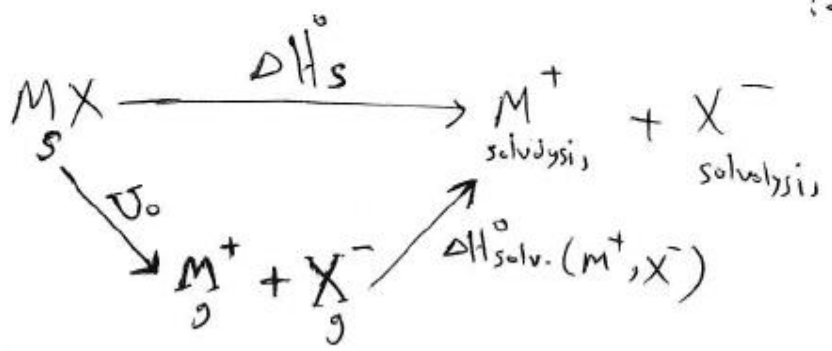
كل ايون له $\Delta H^\circ_{sol.}$ اي $\Delta H^\circ_{sol.}(M^+)$ و $\Delta H^\circ_{sol.}(X^-)$

لذلك يمكن ايجاد انثالبية الذوبان ΔH°_s من العلاقة الاتية،

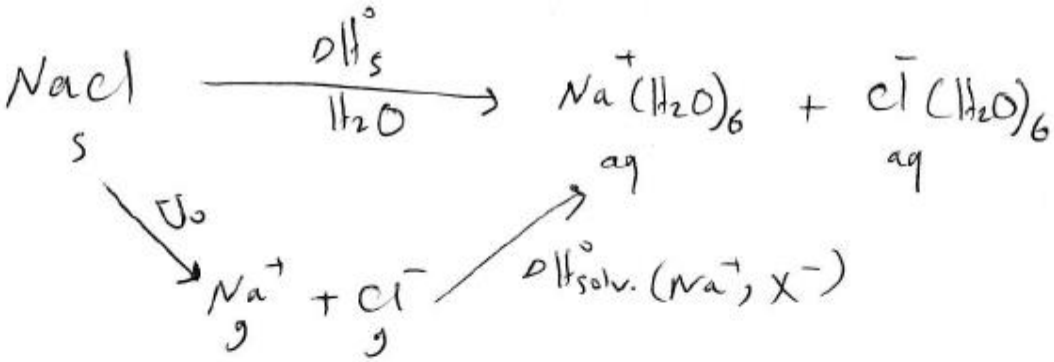
$$\Delta H^\circ_s = U_0 + \Delta H^\circ_{sol.}(M^+) + \Delta H^\circ_{sol.}(X^-)$$
$$(+) \qquad (-) \qquad (-)$$

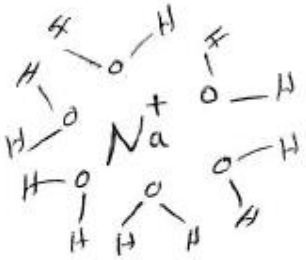
يكون المقدار ΔH°_s سالباً او موجباً.

يمكن تمثيل عملية ذوبان المركب الايوني MX بدورة الانثالبي الاتية:



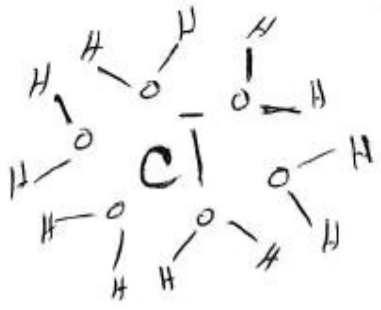
مثال: ذوبان NaCl في الماء.





ايون Na^+ يحيط نفسه بـ 6 جزيئات ماء

كذلك Cl^- يحيط نفسه بـ 6 جزيئات ماء



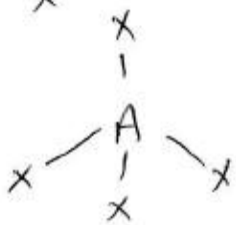
بنية البلورات الأيونية :

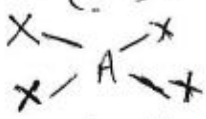
Structure of the Ionic Crystals

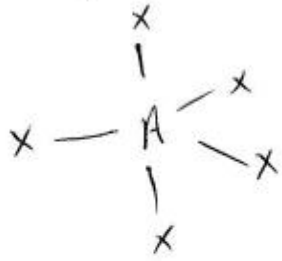
في المركبات الأيونية الصلبة يرتبط كل أيون بقوى تجاذب كهروستاتيكية مع عدد من الأيونات المخالفة له بالشحنة ويحاط بعدد من هذه الأيونات بترتيب هندسي يدعى عدد التناسق coordination no. إن عدد الأيونات المخالفة بالشحنة والتي تحيط بالأيون يحددها حجم الأيون الذي يدخل الأيون المركزي بحيث تتلامس هذه الأيونات مع الأيون المركزي. فإذا رمزنا للأيون المركزي بـ A والأيونات المخالفة له بالشحنة بـ X فإن عدد X يزداد كلما ازداد نصف A ويقل عدد X كلما قل نصف A.

اعتماداً على أعداد التناسق يمكن تحديد الشكل الهندسي:

الجزيئة	الشكل الهندسي	عدد التناسق
X—A—X	مستقيمة linear	2
	مثلث مستوي Trigonal planner	3
	رباعي السطوح tetrahedral	4
	أو مربع مستوي Square planner	
	ثنائي الهرم المثلثي trigonal bipyramid	5
	أو هرم مربعي Square pyramid	

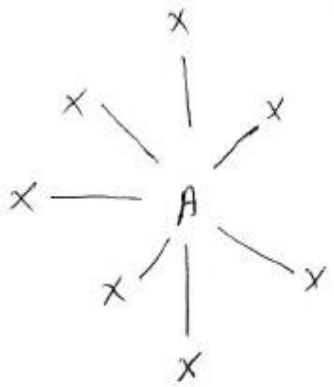




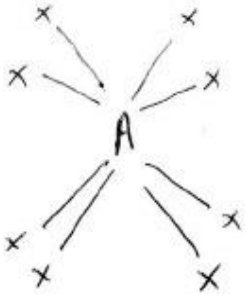


6 ثماني السطوح octahedral

7 ثنائي الهرم الخماسي pentagonal bipyramid



8 مكعب Cubic



ولمعرفة بنية المركب الايوني يجب اعتماد ما يأتي :

١- تعتبر الايونات كروية ومحددة الحجم

٢- العدد التناسقي للايون الموجب وكذلك للايون السالب

٣- تكون الايونات السالبة في حالة رص محكم (تماس) بينما تمثل الايونات الموجبة الصغيرة الحجم الفجوات بين الايونات السالبة والتي تكون كبيرة الحجم نادرة.

٤- يتحدد العدد التناسقي للايون الموجب بمقدار النسبة بين نصف الايون الموجب الى نصف الايون السالب $\frac{r+}{r-}$

الجدول الآتي يلخص هذه النسبة :-

الشكل	عدد تناسق الايون الموجب	النسبة $\frac{r^+}{r^-}$	$\frac{r^-}{r^+}$
مثلث	3	0.155 أو أكبر	6.45 أو أقل
رباعي السطوح	4	0.225 أو أكبر	4.44 فأقل
ثماني السطوح	6	0.414 أو أكبر	2.41 فأقل
مكعب	8	0.73 أو أكبر	1.37 فأقل

أمثلة ① $NaCl$

$950\ pm = r^+ = Na^+$ نصف

$1810\ pm = r^- = Cl^-$ نصف

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{950}{1810} = 0.52$$

∴ عدد التناسق = 6 للايون الموجب

② ZnS : نصف $Zn^{+2} = r^+ = 740\ pm$

$1840\ pm = r^- = S^{-2}$ نصف

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{740}{1840} = 0.4$$

∴ عدد تناسق $Zn^{+2} = 4$

قاعدة: عندما تكون نسبة الشحنات في المركب الايوني الصلب $\frac{1}{1}$ مثل Na^+Cl^- أو $Zn^{+2}S^{-2}$ فأن:
عدد تناسق الايون الموجب = عدد تناسق الايون السالب.

أما المركبات التي تحتوي أعداد غير متساوية من الايونات الموجبة والسالبة مثل SrF_2 ، Li_2O فيجب اتباع ما يأتي:

١- حساب العدد التناسقي للايون الموجب باعتماد النسبة $\frac{r^+}{r^-}$

٢- حساب العدد التناسقي للايون السالب باعتماد النسبة $\frac{r^-}{r^+}$

٣- يتم اختيار اعداد التناسق التي تلائم الصيغة الكيميائية للمركب الايوني.

امثلة ① SrF_2

$$1130\ pm = r^+ = Sr^{+2} \text{ نق}$$

$$1360\ pm = r^- = F^- \text{ نق}$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{1130}{1360} = 0.83\ pm$$

∴ العدد التناسقي لـ $Sr^{+2} = 8$

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{1360}{1130} = 1.2$$

∴ العدد التناسقي لـ $F^- = 8$

ولكن في الصيغة SrF_2 نلاحظ عدد F^- ضعف عدد Sr^{+2} ، لذلك يجب أن يكون العدد التناسقي لـ Sr^{+2} ضعف العدد التناسقي لـ F^-

أيضاً العدد التناسقي لـ Sr^{+2} = 8

" " لـ F^{-} = 4

ج) أوكسيد الليثيوم Li_2O

نق $Li^{+} = r^{+} = 600\ pm$

نق $O^{-2} = r^{-} = 1400\ pm$

$$\frac{r^{+}}{r^{-}} = \frac{600}{1400} = 0.43$$

∴ العدد التناسقي لـ Li^{+} = 6

$$\frac{r^{-}}{r^{+}} = \frac{1400}{600} = 2.33$$

∴ العدد التناسقي لـ O^{-2} = 8

وللمناقشة يعتمد على النسبة بين عدد الأيونات (Li^{+} ضعف O^{-2}) يصبح:

عدد التناسق لـ O^{-2} = 8

" " لـ Li^{+} = 4

ملاحظة: لا تتفق دائماً توقعات العدد التناسقي المحسوبة من النسبة $\frac{r^{+}}{r^{-}}$ و $\frac{r^{-}}{r^{+}}$ فمثلاً في CdS تكون $\frac{r^{+}}{r^{-}} = 0.53$ وهذه تشير إلى أن العدد التناسقي لـ Cd^{+2} = 6 بينما يحدث واقع الحال أنه = 4 ويرجع سبب ذلك إلى كون الأواصر في هذا المركب ليست أيونية 100% بل فيها نسبة تساهمية.

«البنية البلورية لبعض المركبات الايونية»

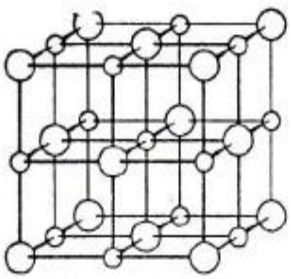
تتميز بنية كل بلورة بوجود وحدة خلية unit cell تتكرر عبر الهيكل البلوري وتحدد وحدة البلورة بتحديد مكونات وحدة الخلية ومواقعها. ويمكن تحديد وحدة الخلية وتعيين مواقع الذرات أو الايونات فيها بوساطة حيود الاشعة السينية أو حيود النيوترونات.

انواع وحدة الخلية هي:

١- بنية كلوريد الصوديوم NaCl

وحدة الخلية لهذه البنية عبارة عن مكعب مركزي الاوجه كما في الشكل الآتي.

○ تمثل Cl^-
● تمثل Na^+



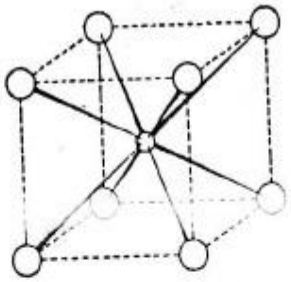
NaCl

في وحدة الخلية توجد (8) أيونات كلوريد في أركان المكعب و (6) ايونات كلوريد في مراكز الأوجه الستة للمكعب علماً أن الشيء نفسه ينطبق على ترتيب Na^+.

العدد التناسقي لكل من Cl^-، Na^+ = 6

٢- بنية كلوريد السيزيوم CsCl

وحدة الخلية لهذه البنية عبارة عن مكعب كما في الشكل الآتي:

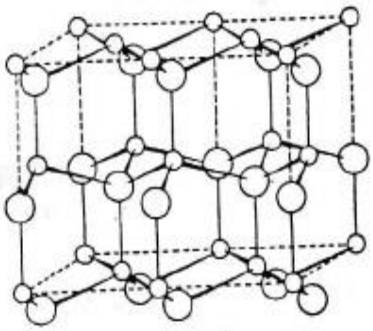


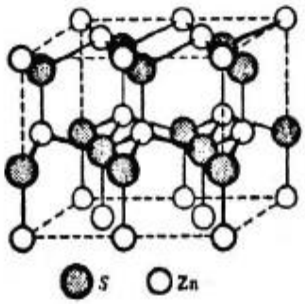
○ تمثل Cl^-
○ " Cs^+

في وحدة الخلية تحتل أيونات Cl^- أركان المكعب وتحتل أيونات Cs^+ مراكز المكعبات والعدد التناسقي لكل منهما (8).

٢- بنية زنك-بلند وفورتزايت.

يتبلور كبريتيد الزنك ZnS بأحدى البنيتين زنك-بلند أو فورتزايت.





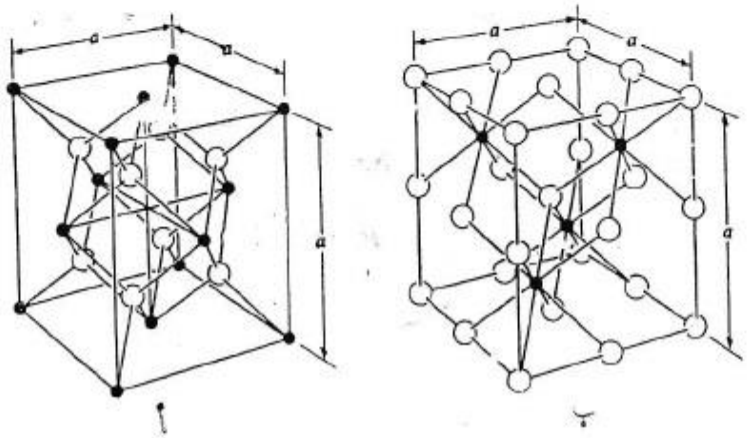
○S ○Zn
فورتزايت

●S ○Zn
زنك-بلند

ايونات S^{-2} تحتل مراكز الاوجه
Zn^{+2} تحتل فجوات شكل رباعي
السطوح. كذلك في بلورة
فورتزايت تكون الفرق
في نمط الرص بين الايونات S^{-2} و Zn^{+2}.
العدد التناسقي لـ Zn^{+2} = 4

٤- بنية الفلورايت

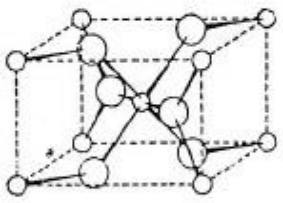
يتبلور CaF_2 ببلورة الفلورايت حيث العدد التناسقي
لـ F^- = 4 ولـ Ca^{+2} = 8
تتوزع Ca^{+2} حول F^- على اركان شكل رباعي السطوح.
كما في الشكل (أ)
تتوزع الايونات السالبة F^- حول Ca^{+2} على اركان مكعب
كما في الشكل (ب)



أ ب

٥- بنية الروتيل.

لمركب ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 بنية الروتيل
حيث العدد التناسقي لـ Ti^{+4} = 6 ولـ O^{-2} = 3
كما في الشكل الاتي:



Rutile (TiO_2)

"الاواصر التساهمية"

Covalent Bonds

تعريف لويس للاواصر التساهمية:

هي الاواصر الناتجة من اشتراك ذرتين أو أكثر بالالكترونات وتكون مساهمة متساوية حيث تساهم كل ذرة بالكترون واحد والقوة التي تربط بين الذرتين ليست قوى كهروستاتيكية أي أن السحابة الالكترونية لاتنتقل من ذرة الى أخرى.

التعريف الحديث للاواصر التساهمية:

هي مقدار التغيرات الحاصلة والتي تحصل في الطاقة عند اقتراب ذرتين من بعضهما البعض بحيث تصبح طاقة النظام أقل ما يمكن عند وصول المسافة بين الذرتين الى مسافة تدعى مسافة التوازن. ويتم فهم طول الاواصر التساهمية باستخدام صيغة الاشعة السينية.

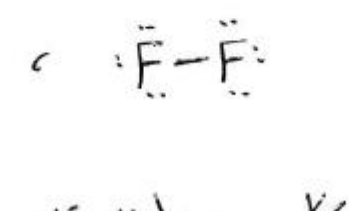
قواعد مهمة لتكوين الاواصر التساهمية:

١- لكي تتكون الاواصر التساهمية يجب أن الاواصر الايونية غير ممكنة أي أن طاقة الكترون الذرة A تساوي أو تقارب طاقة الكترون الذرة B لاتحاد ذرتين A و B وتكوين الاواصر التساهمية بينهما.

٢- إن الاواصر التساهمية ناتجة من اشتراك الكترونين متقاربين في الطاقة وهذا يعني ضرورة إزدواج البرم لهذين الالكترونين عند تكوين الاواصر تطبيقاً لمبدأ باولي للاستبعاد الذي ينص على أن الالكترونين المزدوجين يجب أن يكونا متعاكسين في البرم أو في

الاتجاه لكي يشغلا الحيز من الفضاء ، والفراغ بين نواتي الذرتين A و B لكي يكون التنافر اقل ما يمكن بين الالكترونين .

٣- تداخل اوربيتالات الذرتين المكونتين للآصرة التساهمية وهذا التداخل overlap يملأ الحيز من الفضاء بين الذرتين شرط حدوث الترابط.

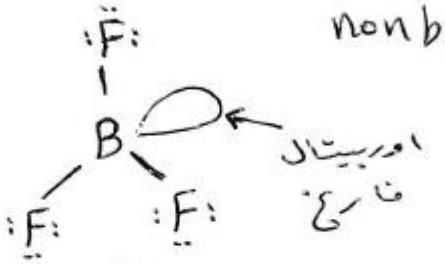


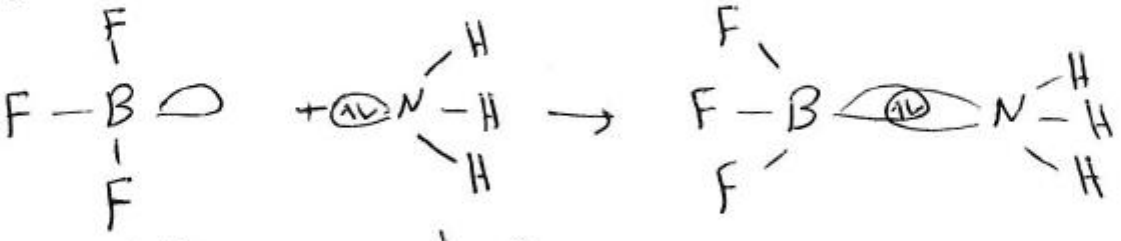
٤- عند تكوين اواصر تساهمية بين ذرات اوربيتالاتها من S و P يكون الحد الاقصى من الالكترونات يساوي 8 في الغلاف الخارجي لكل ذرة وتسمى octat rule وهذا ايدعى بناء لويس الثماني فيكون مجموع الالكترونات لكل ذرة = 4 اما المجموع الكلي للالكترونات لكل ذرة في الغلاف الخارجي = 8 . ونظرية لويس تثبت أن تكوين المركب المستقر يتطلب وصول الذرات الى ترتيب الغاز النبيل مثل F_2 ، NH_3 ، CF_4

*** هذا للعناصر التي يكون عدد الالكترونات في غلافها الخارجي لا يقل عن 4 . اما عندما يكون عدد الالكترونات اقل من 4 في غلافها الخارجي فلا يتطبق عليها بناء لويس الثماني octat rule فذرات H تحتاج الى الكترونين فقط لاشباع غلافها الخارجي نوع S وان ذرة البورون B لا يصل ترتيبها الى الغاز النبيل لانها تحوي 3 الكترونات في غلافها الخارجي لذلك تدعى مركبات البورون بالمركبات التساهمية الناقصة الكترونيا مثل BF_3 لذلك تستطيع التفاعل مع مركبات

ومركبات فيها عنصر أو ذرة مركزية تمتلك زوج الكتروني
أو أكثر لا تآصري nonbonding ion pair

ح لويس   ق لويس



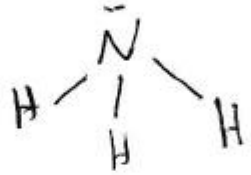


الجزيئة التي لها القابلية على منح المزدوج الالكتروني والاشتراك به تدعى قاعدة لويس NH_3: والجزيئة التي تتقبل المزدوج الالكتروني فتدعى حامض لويس BF_3 والاصرة الناتجة تدعى الاصرة التناسقية Coordination Bond . ويدعى حامض لويس المستقبل Acceptor وقاعدة لويس المانح Donor .

امثلة لصيغة لويس :

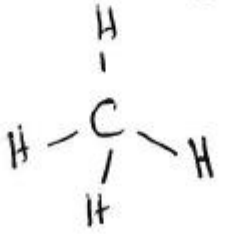
Ne	:N̈e:
O_2	:O=O:
H_2	H—H
HF	H—F̈:
CO	:C=O:
N_2	:N≡N:

NH_3



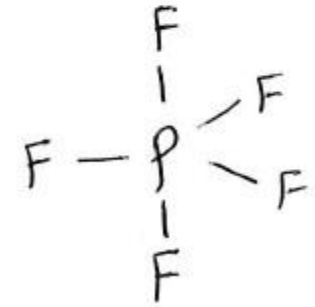
H_2O

CH_4



٥- بالنسبة للعناصر التي تمتلك غلاف d فأن غلاف
التكافؤ لها سيبتعد أبعد من بناء لويس الثماني
حيث وضع لهذا النوع مقياس الدورة الثالثة حيث تمتلك
الكثير من العناصر اعداد تكافئية عالية للافلزات والعناصر
الانتقالية ويكون عدد الكترونات الغلاف الخارجي
هو الذي يحدد الاواصر التساهمية ويمكن أن تكون
8 6 7 6 6 6 5

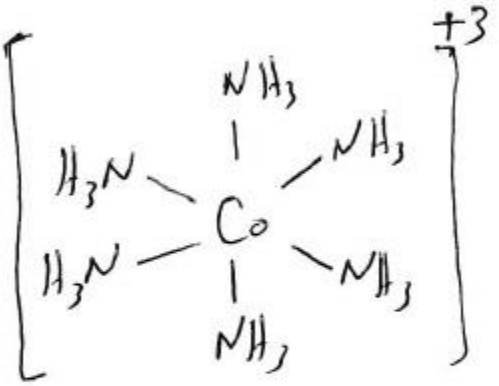
PF_5



SF_6

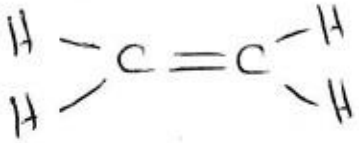
IF_7

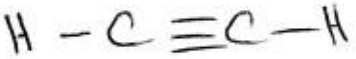
$[Co(NH_3)_6]^{+3}$



الاصرة المزدوجة لتراكيب لويس تتكون عند استخدام اكثر من زوج الكتروني كما في الالكينات

كذلك تكوين الاصرة الثلاثية كما في الالكاينات.



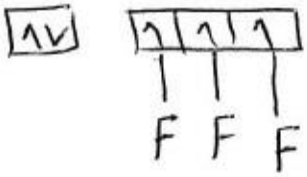


$$H-C\equiv C-H$$

س: لا وجود لجزيئة NF_5

ج: لعدم وجود الثلاث 2d في ذرة N لذلك لا يمكن ان تتوسع ذرة N غلافها التكافؤي

$$_7N = 1s^2 / 2s^2\ 2p^3$$

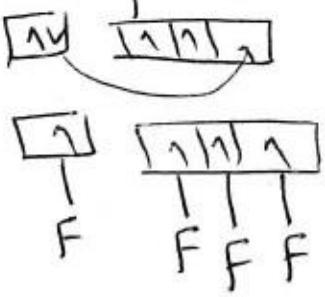


لذلك يوجد NF_3 ولا يوجد NF_5

س: لا توجد جزيئة CF_6^{-2}

ج: لعدم وجود الثلاث 2d في ذرة C

$$_6C = 1s^2 / 2^2\ 2p^2$$

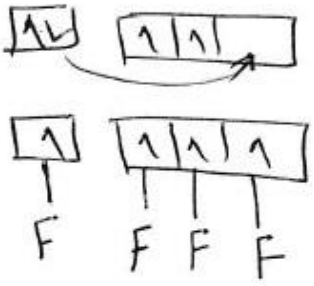


لذلك يوجد CF_4 ولا يوجد CF_6^{-2}

س١١ توجد SiF_4 وتوجد SiF_6^{-2}

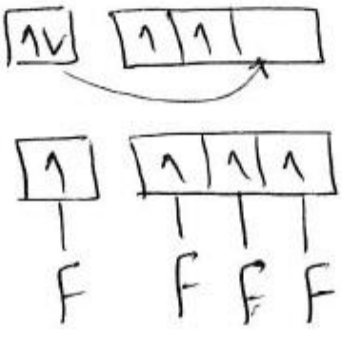
ج:

$_{14}Si = 1s^2/2s^2 2p^6/3s^2\ 3p^2$



هذا المركب SiF_4

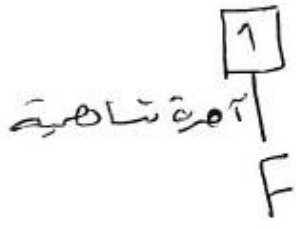
$_{14}Si = 1s^2/2s^2 2p^6/3s^2\ 3p^2\quad 3d^0$



SiF_6^{-2} هذا المركب

يتكون SiF_6^{-2} لان Si يمتلك اوربيتال 3d في الغلاف الخارجي لذلك يستطيع ان يوسع مدار التكافؤ الى ستة اواصر بدلا من اربعة اواصر

آصرة تناسقية .



آصرة تساهمية

٦- يجب ان يكون التنافر بين الالكترونات التآصرية Bonding electrons وبين الالكترونات اللاتآصرية 〃 〃 non اقل ما يمكن . وكلما ازداد عدد الالكترونات اللاتآصرية تقل طاقة كسر الاصرة التساهمية

$:\ddot{F}-\ddot{F}:$ $\quad \Delta H_D = 33\ kCal\ mol^{-1}$

$H-H$ $\quad \Delta H_D = 103$ " "

في جزيئة F_2 توجد مزدوجات لاتآصرية تتنافر مع الالكترونات التآصرية فتؤدي إلى دفع الذرات وبالنتيجة يزداد طول الآصرة فتقل طاقة كسرها.

أي: إن الآصرة $F-F$ أطول من آصرة $H-H$

٧- تمتاز المركبات التساهمية بدرجات انصهار وغليان واطئة لأنها متعادلة كهربائيا وأكثر ما يربط بينها هي قوى فاندر فالز وتمتاز بقابليتها الردينة لتوصيل التيار الكهربائي وذلك لانعدام القوى الكهروستاتيكية.

« نظريات تكوين الآصرة التساهمية »

توجد في الوقت الحاضر نظريتان لتفسير تكوين الآصرة التساهمية هما:

١- نظرية آصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

٢- نظرية الاوربيتال الجزيئي Molecular Orbital Theory (MOT)

١- نظرية آصرة التكافؤ VBT

استندت هذه النظرية على فكرة تكوين الآصرة بوساطة ازدواج برم الكترونين التي وضع اساسها لويس وغيره من العلماء وتم تطويرها من قبل العالمان هتلر Heitler ولندن London حيث وضعا وصفاً للآصرة في جزيئة الهيدروجين H_2 مبنياً على اساس الميكانيك الكم. وعرف هذا الوصف فيما بعد بنظرية آصرة التكافؤ والتي طورت أيضاً من قبل العالم باولنك Pauling وسلاتر Slater

يمكن أن نصل إلى مضمون هذه النظرية باتخاذ الخطوات الاتية لتكوين جزيئة H_2.

١- عندما تكون الذرتان H_A و H_B معزولتين تماماً بحيث لا يشعر الالكترون 1 إلا بنواة ذرته كذلك الالكترون 2 إلا بنواة ذرته كذلك لا تشعر نواة الذرة الاولى بالكترون الذرة الثانية وبالعكس أي لا يوجد أي تفاعل بين الذرتين وبالعكس دالة الموجه للنظام بالشكل الاتي:

$$\Psi = \Psi_A^1 \Psi_B^2 \qquad (1)$$

ψ_A ، ψ_B دالتا الموجه للاوربيتالات من نوع 1S لكل ذرة H . وعند اقتراب الذرتين من بعضهما يحصل الاتي :

أ - حصول قوة جذب بين الكترون الذره الاولى A ونواة الذرة الثانية والكترون الذره الثانيه B ونواة الذرة الاولى .

ب - حصول قوى تنافر بين الكتروني الذرتين A و B ونواتي الذرتين . أي هناك اربع قوى الكتروستاتيكية اثنتان تجاذب واثنتان تنافر وتكون طاقة الجزيئة اعلى ما يمكن عندما تكون دالة الموجة لكل من الالكترونين متوازيين (↑↑) ولا تتكون آصرة بين الذرتين .

اما اذا كان برم الالكترونين متعاكس (↑↓) تبدأ طاقة المنظومة بالانخفاض للوصول الى حالة التوازن وتكون الطاقة بقيمة دنيا تمثل تكوين جزيئة مستقرة .

ج - بما أنه لا يمكن أن نميز بين الالكترونين 1 و 2 من حيث إرتباطهما بالذرتين لذلك نفترض عدم تمركز الالكترون 1 عند الذرة A وعدم تمركز الالكترون 2 عند الذرة B أي انتقال الالكترون 1 من الذرة A إلى الذرة B مع انتقال الالكترون 2 من الذرة B إلى الذرة A عندئذ تكون العلاقة بالشكل الاتي

$$\psi = \psi_A^1 \psi_B^2 + \psi_A^2 \psi_B^1 \quad \text{——— (2)}$$

وهذا يؤدي إلى انخفاض أكثر في الطاقة نتيجة تبادل مواقع الالكترونات بين الذرتين وتمثل طاقة التبادل الالكتروني Electronic exchang Energy .

وهذا يؤدي إلى تقليل التنافر بين الذرتين واقترابهما من بعضهما اكثر .

$$\psi = \psi_A^1 \psi_B^2 \qquad H_A^1\!\cdot \ \cdot H_B^2$$

$$\psi = \psi_A^2 \psi_B^1 \qquad H^2_{\ddot{A}} \ \cdot H_B^1$$

٣- يجب لاشتراك أن كل الكترون يسلط حجباً للآخر أي يوجد حجب متبادل للالكترونين مما يؤدي إلى انخفاض في الطاقة أي تقليل التنافر بين نواتي الذرتين واقتراب الذرتين بصورة أكثر من بعضهما أي تقليل المسافة بين نواتي الذرتين مما يولد استقرار أكبر للجزيئة المتكونة.

٤- ويمكن إدخال تحديد جديد للوصف السابق بافتراض وجود حالات يكون فيها الالكترونين متمركزين عند إحدى النواتين أي افتراض وجود صيغة أيونية لجزيئة الهيدروجين H_2^+

$$\psi_{ion} = \psi_A^1 \psi_A^2 + \psi_B^1 \psi_B^2 \quad \text{—— (3)}$$

$$H_A^1\!: \ H_B \qquad H_A \ :H_B^1{}_2$$

وبهذا الافتراض تكون قد ادخلنا فكرة وجود أكثر من صيغة واحدة تصف جزيئة H_2 ويطلق على هذه الفكرة اسم الرزونانس Resonance أي أن للجزيئة H_2 عدة صيغ تشارك جميعها في البنية الفعلية للجزيئة H_2 التي تكون طاقتها أقل من طاقة أي صيغة مقترحة.

صيغ الرزونانس الأربعة لجزيئة H_2 هي

$H_A^1 - H_B^2$ صيغة I

$H_A^2 - H_B^1$ صيغة II

$\bar{H}_A^{1,2} \overset{+}{H}_B$ صيغة III

$\overset{+}{H}_A \bar{H}_B^{1,2}$ صيغة IV

الصيغة I تمثل إرتباط H_A مع H_B بآصرة تساهمية يكون الالكترون 1 أكثر إرتباطاً بالنواة A والالكترون 2 أكثر إرتباطاً بالنواة B.

الصيغة II تمثل آصرة تساهمية بتبادل موقعي الالكترونين بين النواة A و B.

الصيغتان II و IV فتمثلان صيغتان أيونيتان.

استناداً لهذا التطوير لوصف الآصرة التساهمية بين ذرتي H_A و H_B تكون دالة الجزيئة بالشكل الآتي:

$$\psi = \psi_A^1 \psi_B^2 + \psi_A^2 \psi_B^1 + \lambda \psi_A^1 \psi_A^2 + \lambda \psi_B^1 \psi_B^2$$

يمثل λ معامل الاختلاط mixing factor ويدل على مدى اختلاط الصفة الايونية بالصفة التساهمية.

يجب أن نعلم أنه لا وجود لأي من صيغ الرزونانس في الواقع.

نظرية الاوربيتال الجزيئي

Molecular Orbital Theory

(للعالمين هوند و مليكان)

تختلف هذه النظرية اختلافاً جوهرياً عن نظرية آصرة التكافؤ فهي تفترض (أن حركة الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية تقع تحت تأثير مجموعة النوى العائدة الى الذرات المتحدة لتكوين الجزيئة).

إن من بين الطرائق العديدة لتمثيل هذه النظرية هي الاتحاد الخطي للاوربيتالات الذرية

Linear Combination of Atomic Orbitals

يرمز لها (LCAO) والتي نفترض دمج الاوربيتالات الذرية العائدة للذرات المتحدة والمكونة للجزيئة لاعطاء الاوربيتالات الجزيئية أي أن الالكترونات عائدة معظم الوقت للذرة A وللذرة B في جزيئة ثنائية الذرة AB

وفقاً لهذه الطريقة LCAO يتولد اوربيتالات جزيئيات عند إتحاد اوربيتالين ذريين وكالاتي

١- اوربيتال جزيئي ترابطي يرمز له ψ_b

bonding Molecular orbital

$$\psi_b = \psi_A + \psi_B$$

حيث ψ_A اوربيتال ذري

" " ψ_B

وهذا الاوربيتال الجزيئي Ψ_b ناتج من جمع الاوربيتاليت الذريت Ψ_A و Ψ_B . ويكون Ψ_b ذو طاقة منخفضة لذا فهو يتمتع باستقرار عالي .

٢- اوربيتال جزيئي مضاد للترابط يرمز له Ψ_a

anti bonding Molecular orbital

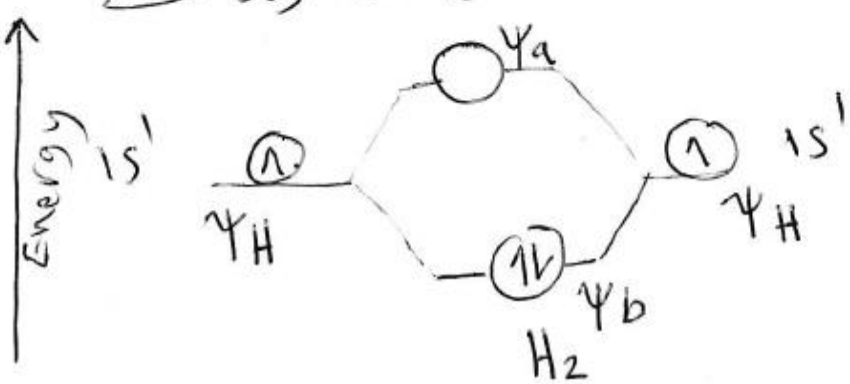
وهذا الاوربيتال الجزيئي Ψ_a ناتج من طرح الاوربيتاليت الذريت Ψ_A و Ψ_B ويكون Ψ_a ذو طاقة عاليه لذا فهو غير مستقر .

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B$$

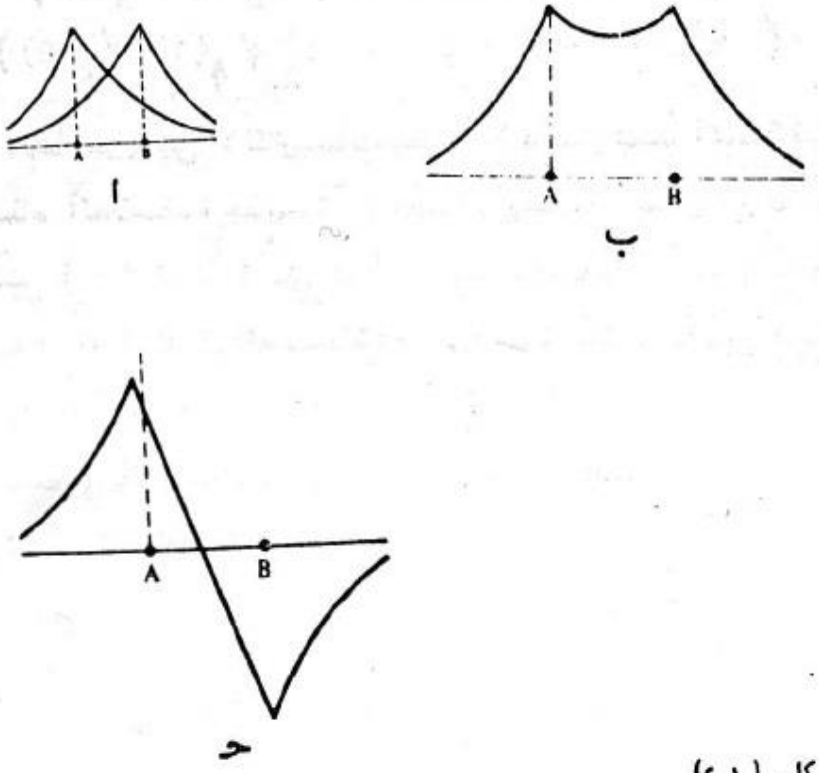
ان عدد الاوربيتالات الجزيئية الناتجة (جمع وطرح) من اتحاد الذرتين يكون مساوياً لعدد الاوربيتالات الذرية المتحدة .

الجزيئة تمتلك اوربيتالات جزيئية تسمى سكما σ وباي π وتخضع هذه الاوربيتالات الجزيئية الى قاعدة باولي للاستبعاد وكل اوربيتال لا يستوعب اكثر من الكترونين وتتوزع الالكترونات على الاوربيتالات الجزيئية المتساوية الطاقة بصورة منفردة ثم تتم عملية ازدواج الالكترونات

تكوين جزيئة H_2



في الاوربيتال الجزيئي الترابطي ψ_b تتداخل دالتي الموجة للذرتين A و B مع بعضهما في المنطقة المحصورة بين النواتين فتقوي احداهما الاخرى كما في الشكل - ب -، أما في الاوربيتال الجزيئي المضاد للترابط ψ_a تطرح دالة الموجة لاحدى الذرتين دالة الموجة للذرة الاخرى في المنطقة المحصورة بين النواتين (الشكل - د)



الشكل (٤١)

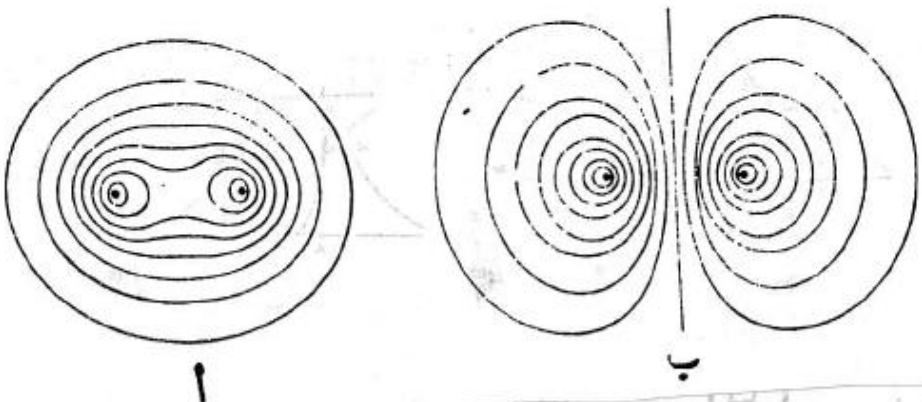
(أ) ψ_A و ψ_B لذرتي الهيدروجين

(ب) $\psi_b = \psi_A + \psi_B$

(جـ) $\psi_a = \psi_A - \psi_B$

في حالة الاوربيتال الجزيئي الترابطي ψ_b تُحجب النواتان عن بعضهما بفعل الالكترونات بينهما وعليه يزداد شدة جذب كل من النواتين للالكترونات مسبباً انخفاضاً في طاقة الجزيئة فتستقر ويقال ان آصرة قد ربطت بين الذرتين اما في حالة الاوربيتال الجزيئي المضاد للترابط ψ_a فلا تُحجب النواتان عن بعضهما ويتركز الالكترونات في الفضاء الذي لا يخضع لجذب كلتا النواتين مسبباً ارتفاع طاقة الجزيئة فلا تستقر ويقال ان الحالة هذه تمثل منعاً لتكوين آصرة بين الذرتين A و B .

يبين الشكل الاتي تخطيطاً للكثافة الالكترونية لكلتا الحالتين بالنسبة للايون H_2^+ الحاوي الكترون واحد وهو ابسط من جزيئة H_2 الحاوية الكترونين تكون المخطط متشابه في الحالتين H_2^+ و H_2 .



ب   أ

(ب) الاوربتال الجزيئي مانع الارتباط   (أ) الاوربتال الجزيئي الترابطي

يمكن ايجاد رتبة الآصرة Bond order (B.O) من العلاقة الاتية ،

$$B.O = \frac{\text{No. of electrons in } \Psi_b - \text{No. of electrons in } \Psi_a}{2}$$

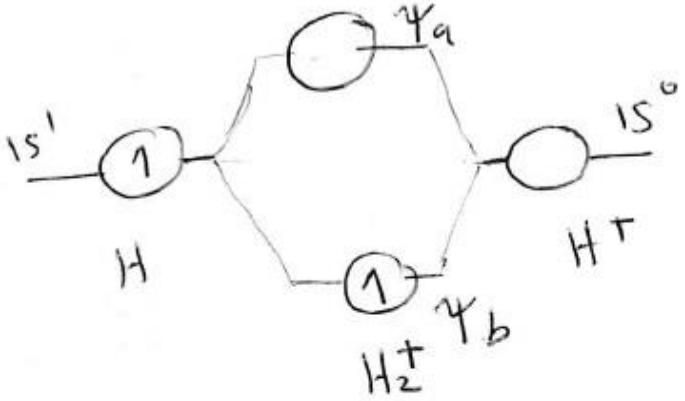
أول آصرة تتكون نوع σ والتي بعدها نوع π فاذا كانت رتبة الاصرة $\frac{1}{2}$ تعني نوع σ واذا كانت تساوي $1\frac{1}{2}$ تعني وجود آصرة واحدة نوع σ ونصف آصرة نوع π .
كذلك يمكن معرفة الصفة المغناطيسية .

س: ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي لكل من الجزيئات الاتية وجد رتبة الاصرة والصفة المغناطيسية

$H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2$

الحل : H_2^+

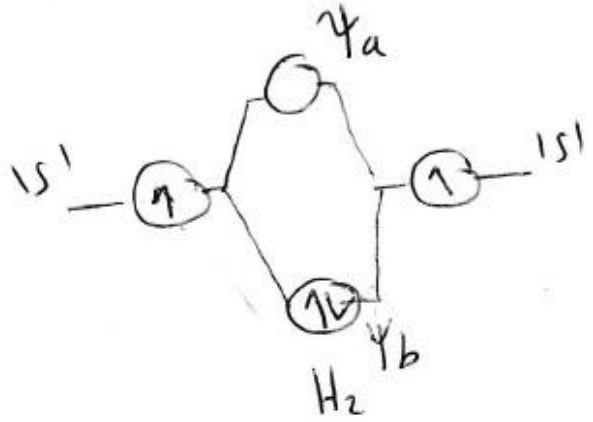
$_1H = 1s^1$, $_1H^+ = 1s^0$



$B.O = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2} \quad \therefore \frac{1}{2}\sigma$

الصفة بارامغناطيسية Para Mag.
لوجود الكترون منفرد في Ψ_b .

H_2 $_1H = 1s^1$, $_1H = 1s^1$

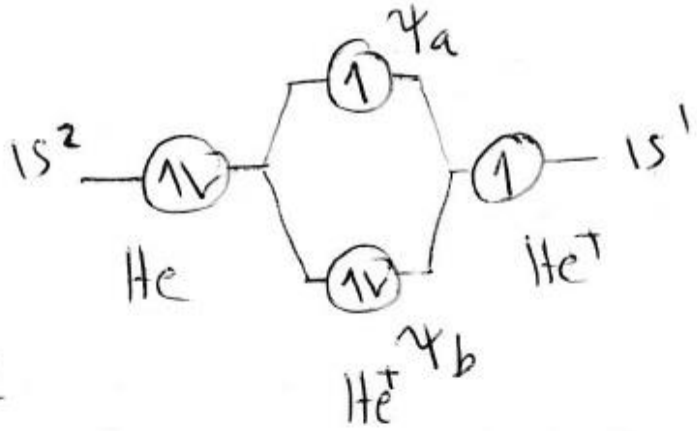


$B.O = \frac{2-0}{2} = 1$

$\therefore$ ثابت

الصفة diamag. لعنصر وجود الكترونات متزوجة في ψ_b.

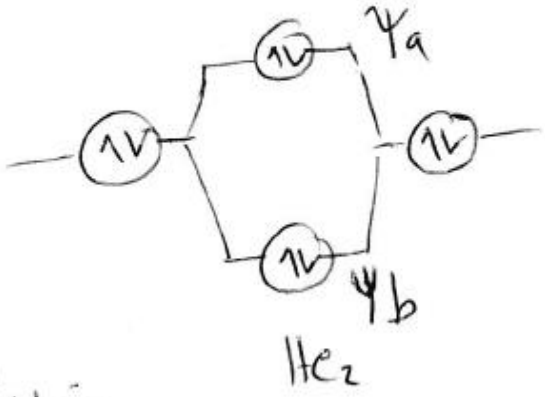
He_2^+ $_2He = 1s^2$, $_2He^+ = 1s^1$



$B.O = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$

الصفة بارا Para mag. لوجود الكترون متفرد في ψ_a.

He_2 $_2He = 1s^2$, $_2He = 1s^2$



$$B\text{-}O = \frac{2-2}{2} = 0$$

∴ لاتوجد الجزيئة He_2

لان رتبة الاصرة = صفر أي لاتوجد آصرة بين الذرتين He .

فكرة التداخل:

أهم شرطين يجب توفرها في تكوين الجزيئة من التداخل الخطي للاوربيتالات الذرية LCAO هما:

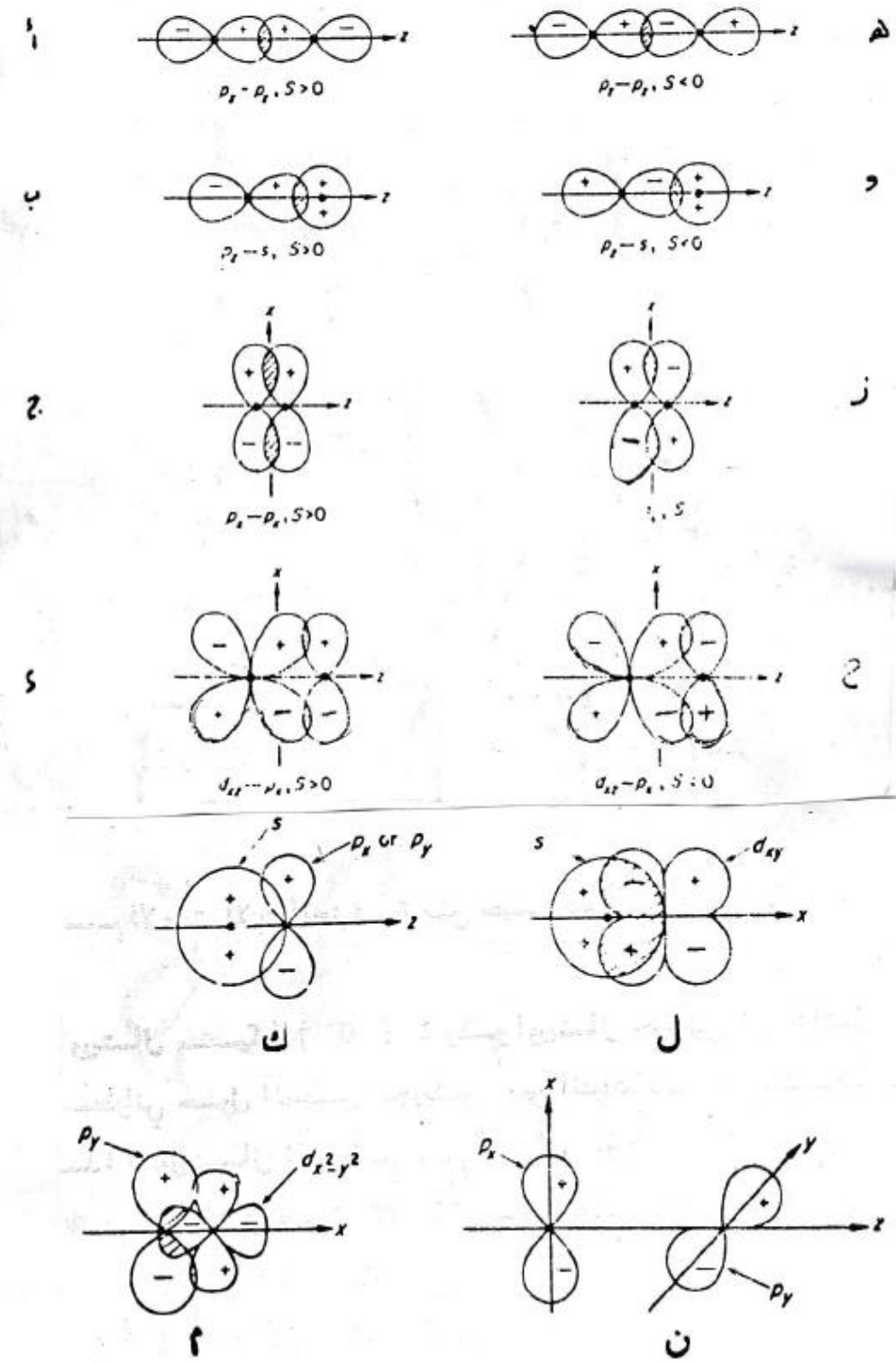
١- يجب أن يكون التداخل بين الاوربيتالات الذرية موجباً.

٢- يحدث تداخل فعال بين اوربيتالات الذرات المختلفة يجب أن تكون طاقتي الاوربيتالين الذريين للذرتين متساوية تقريباً.

* يمكن للتداخل overlap أن يكون موجباً حيث يمثل تمركز الالكترونات بين النواتين فتكون آصرة. أو أن يكون التداخل سالباً حيث يمثل نقصان في الكثافة الالكترونية بين النواتين أي يمثل حالة منع تكوين الاصرة أو يكون مقدار التداخل = صفراً وعندئذ لاتوجد أي قوة بين الذرتين سواء كانت قوة تجاذب أم تنافر.

يمكننا تقدير نوع التداخل من دراسة الاشكال البسيطة للاوربيتالات الذرية المتداخلة (الشكل الاتي). فيكون التداخل مقدار موجب في الحالات أ، ب، ج، د ويكون مقداراً سالباً في الحالات هـ، و، ز، ح ويساوي صفراً في الحالات ك، ل، ن، م.

التداخل بين الاوربيتالات الذرية المختلفة



يعتمد التداخل بين الاوربيتالات الذرية العوامل الاتية :

١- المسافة بين التوائين .

٢- حجوم الاوربيتالات المتداخلة .

٣- طاقة الاوربيتالات المتداخلة

٤- تماثل الاوربيتالات المتداخلة (إشارة الفصين المتداخلين) .

يتضح من الاشكال السابقة ما يأتي :

أ - الاوربيتال S ذو التماثل الكروي يستطيع أن يتداخل مع غيره من الاوربيتالات بالدرجة نفسها وبجميع الاتجاهات .

ب- الاوربيتال P يتكون من فصوص Lobes ذات اتجاه فراغي محدد أي P_x ، P_y ، P_z وإشارتي لفصين مختلفتين لذا فان قوة الاواصر التي تشترك فيها هذه الاوربيتالات تتأثر بعاملي الاتجاه الفراغي وإشارة الفص المتداخل

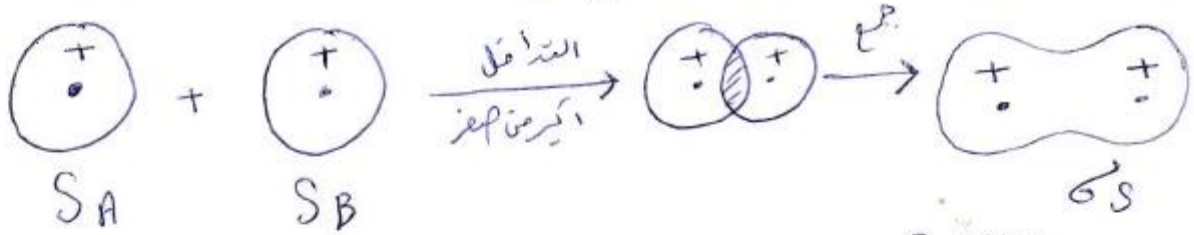
** التماثل في الاوربيتالات الجزيئية وانواع التداخل الخطي:
Symmetry of Molecular orbitals and Types of Linear Combination

تقسم الاوربيتالات الجزيئية من حيث تماثلها الى نوعين:

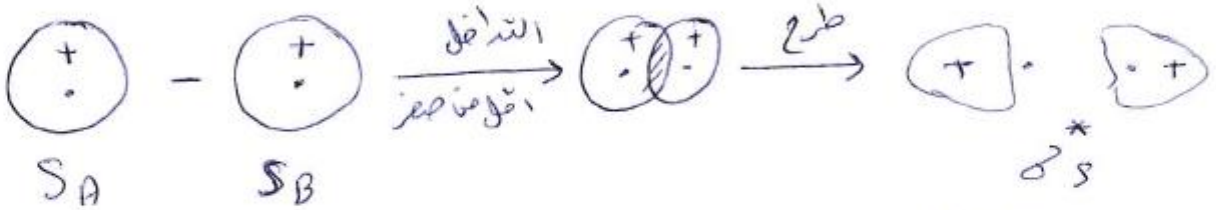
1- الاوربيتال سيگما يرمز له σ : وهو اوربيتال جزيئي ذو تماثل اسطواني حول المحور الجزيئي بين النواتين. ويجب ان يكون التداخل رأسي لتكوين هذا النوع من الاوربيتالات.

وهو على نوعين: σ ترابطي و σ^* مضاد للترابط.

2- تداخل اوربيتالين نوع S



Positive overlap



Negative overlap

σ_S يمثل اوربيتال جزيئي ترابطي نوع S

σ^*_S " " " مضاد للترابط نوع S

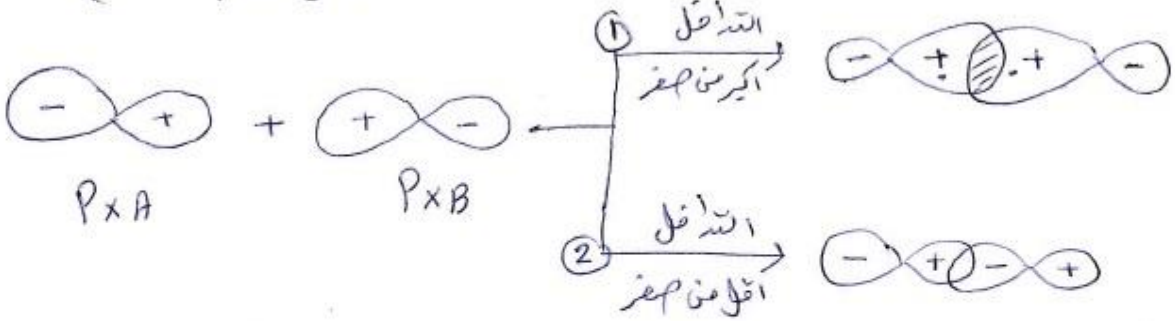
ب- تداخل اوربيتالات نوع P يؤدي الى تكوين نوعين

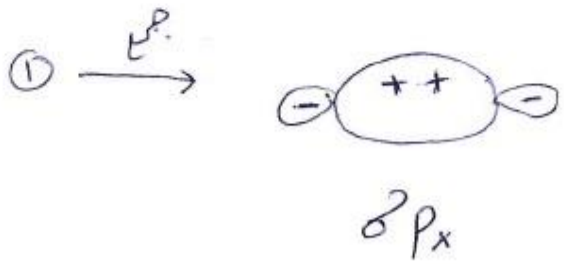
ما σp و $\sigma^* p$. (نوع Px فقط)

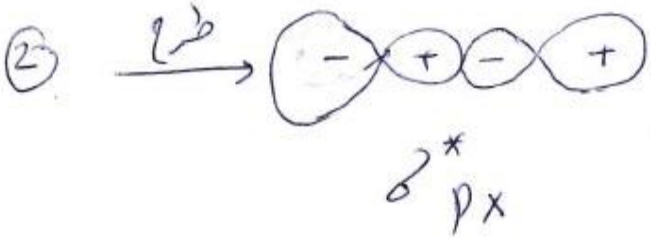
σPx

$\sigma^* Px$

ج- تداخل اوربيتال S مع اوربيتال P

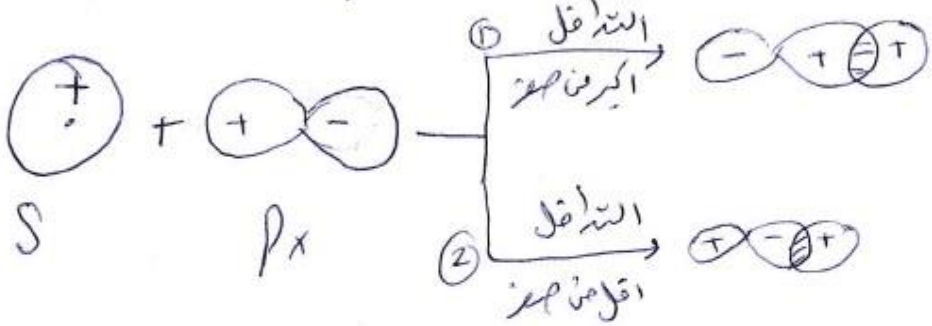


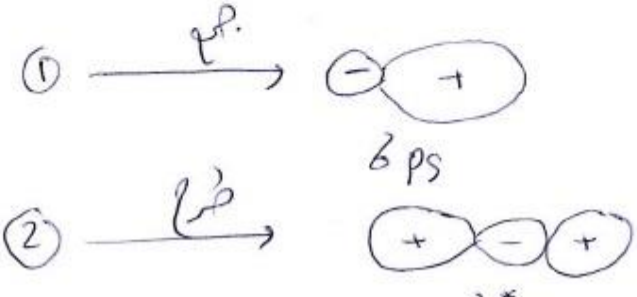




σps

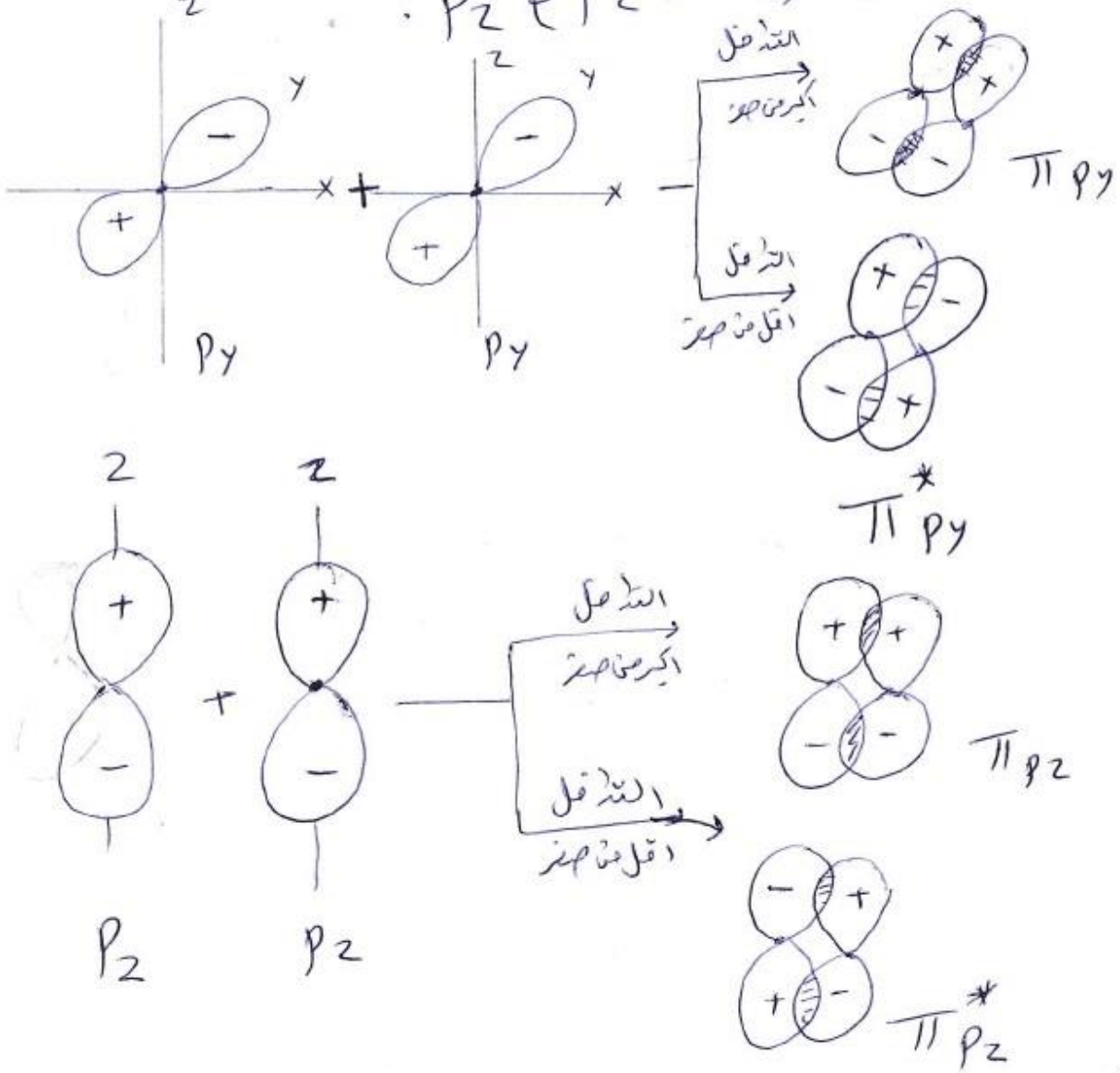
$\sigma^* ps$



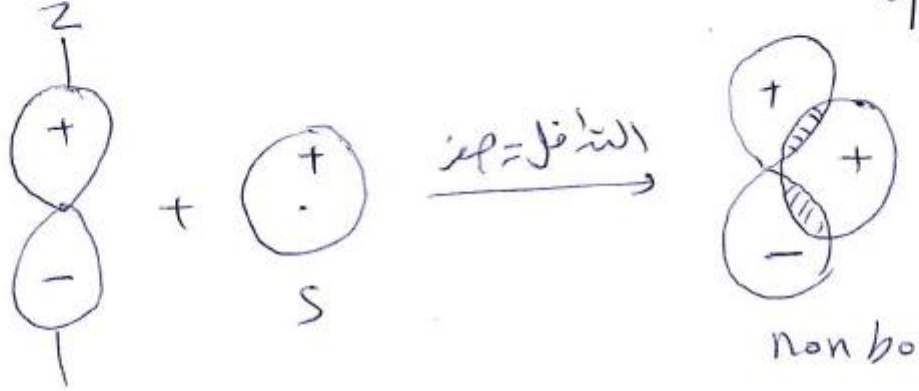


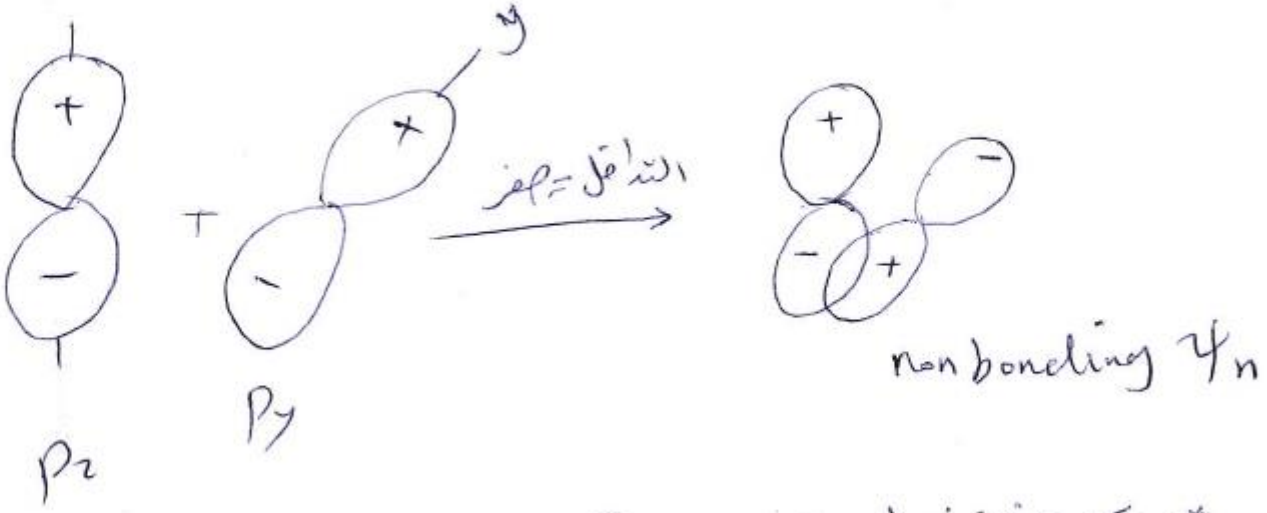
٢- الاوربيتال باي يرمز له π

وهو اوربيتال جزيئي يكون محور الجزيئة بين التوائين واقعاً ضمن مستوى العقدة أي أن إشارة الفص الواقع أعلى محور التوائين تخالف إشارة الفص الواقع أسفل التوائين وهذا ما يحصل نتيجة تداخل Py مع Py أو Pz مع Pz.



يتكون الاوربيتال الجزيئي نوع π من تداخلين جانبيين.

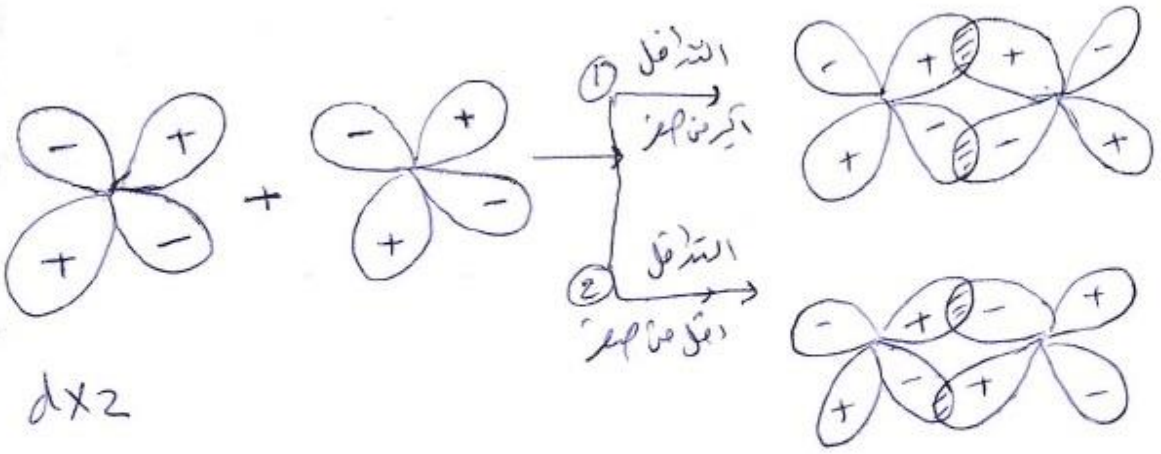


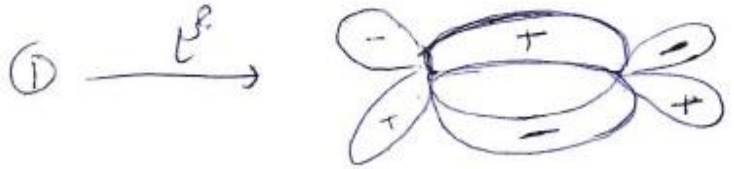


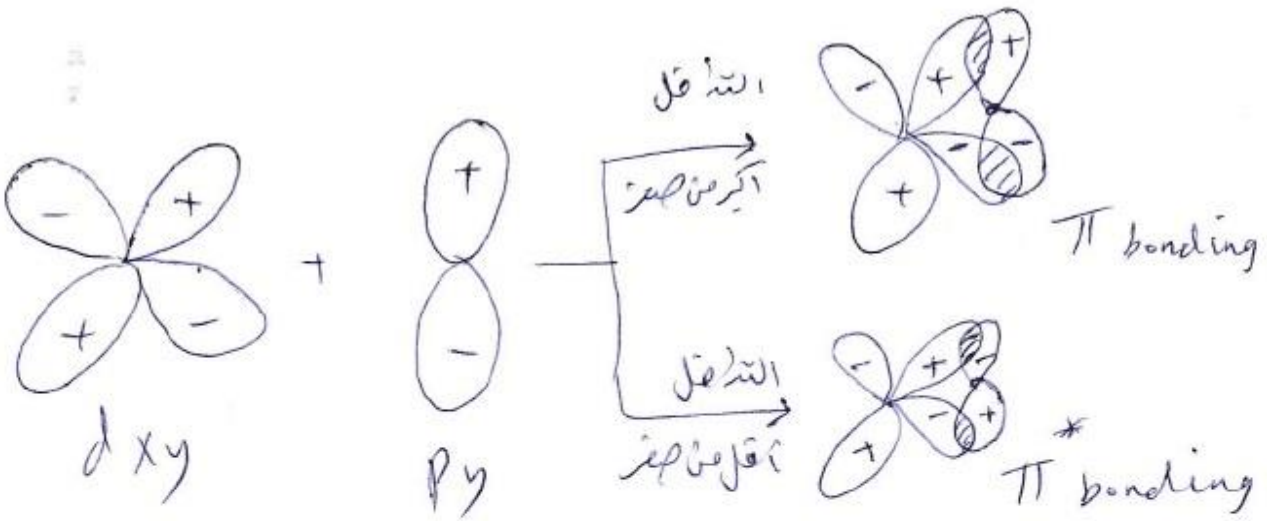
يمكن أن يؤدي التداخل بين الاوربيتالات الذرية الى تكوين اوربيتال جزيئي لاترابطي Non bonding يرمز له ψ_n

* - يجب أن نعلم أنه عندما يتكون σ_s فإن الاصرة المتكونة نوع σ_s أما الاوربيتال σ_s^* فانه مضاد للترابط.
كذلك عندما يتكون σ_p فان الاصرة المتكونة نوع σ_p أما الاوربيتال σ_p^* فانه مضاد للترابط.
وعندما يتكون الاوربيتال π_p فانه الاصرة المتكونة نوع π_p أما π_p^* فانه مضاد للترابط.

اما تداخل اوربيتالات نوع d فتكون حسب الشكل الاتي:







التداخل الجانبي يحدث بين اوربيتالين ذريين متوازيين وتكون الاصرة المتكونة هو π.

$$\left.\begin{array}{l} d_{x^2-y^2} + d_{xz} \\ \quad " \quad + d_{yz} \\ \quad " \quad + d_{z^2} \end{array}\right] \xrightarrow{\text{التداخل = صفر}} \text{nonbonding M.O} \; \psi_n$$

$$\left.\begin{array}{l} d_{xy} + S \\ d_{yz} + S \end{array}\right] \xrightarrow{\text{التداخل = صفر}} \text{nonbonding M.O} \; \psi_n$$

* الاوربيتالات الجزيئية في الجزيئات الثنائية التي تحتوي ذرتين متشابهتين :

تتداخل الاوربيتالات الذرية المتشابهة مع بعضها مولدة اوربيتالات جزيئية أي (1s مع 1s) أو (2s مع 2s) أو (2p مع 2p) وهكذا . وعليه فأن الاوربيتالات الجزيئية المتكونة من تداخل الاوربيتالات الذرية للذرتين A و B هي :

① $1S_A + 1S_B \longrightarrow \sigma_{1s}$

$\quad " \; - \; " \longrightarrow \sigma^*_{1s}$

② $2S_A + 2S_B \longrightarrow \sigma_{2s}$

$\quad " \; - \; " \longrightarrow \sigma^*_{2s}$

③ $2p_{xA} + 2p_{xB} \longrightarrow \sigma_{2p_x}$

$\quad " \; - \; " \longrightarrow \sigma^*_{2p_x}$

(4) $2p_{yA} + 2p_{yB} \longrightarrow \pi_{2p_y}$
$2p_{zA} + 2p_{zB} \longrightarrow \pi_{2p}$

طاقتهما متساوية لذلك عند ملء هذين الاوربيتالين يجب ان نتبع قاعدة هوند

$2p_{yA} - 2p_{yB} \longrightarrow \pi^*_{2p_y}$
$2p_{zA} - 2p_{zB} \longrightarrow \pi^*_{2p_z}$

الملاحظة نفسها

* يجب ان نعلم أن σ_{2p_x} تختلف في طاقته عن كل من π_{2p_y} و π_{2p_z}. $\sigma^*_{2p_x}$

أن طاقة الاوربيتالات الجزيئية وهي σ ، σ^* ، π ، π^* يتبع التسلسل الاتي :

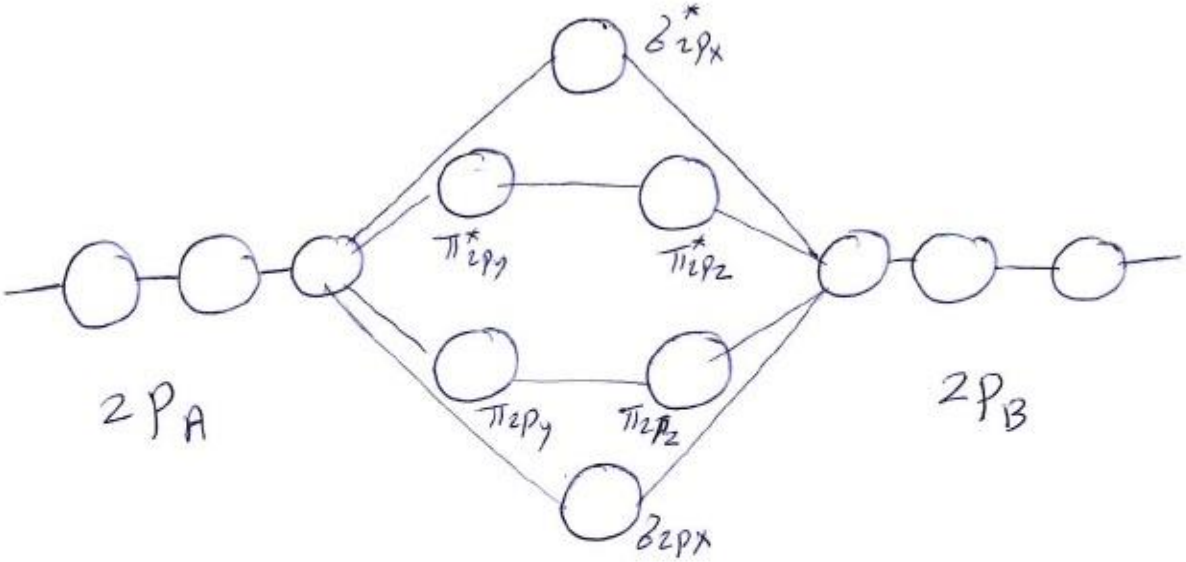
$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p_x} < (\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z}) < (\pi^*_{2p_y} = \pi^*_{2p_z}) < \sigma^*_{2p_x}$$

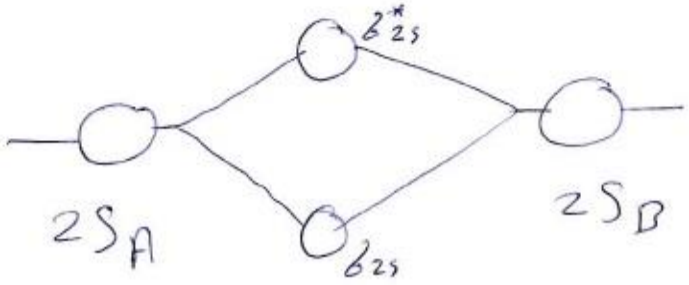
يتضح من هذا التسلسل وجود اوربيتالين نوع π متكافئين بالطاقة هما π_{2p_y} ، π_{2p_z} أي أن $\pi_{2p_z} = \pi_{2p_y}$

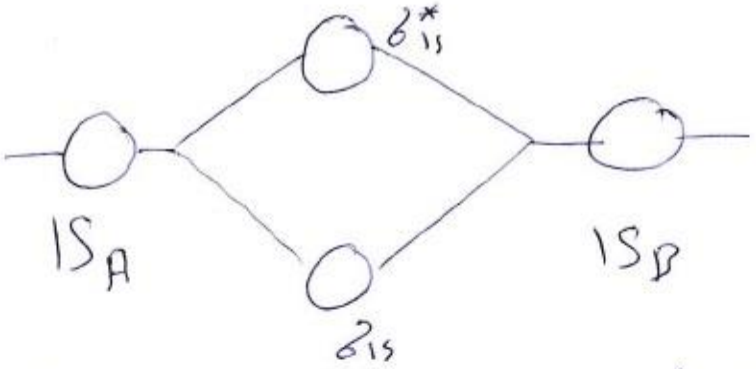
كذلك π^* أي أن $\pi^*_{2p_z} = \pi^*_{2p_y}$

ولذلك يرمز لكل منها بـ π_{2p} و π^*_{2p}

والشكل الاتي يوضح مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية :

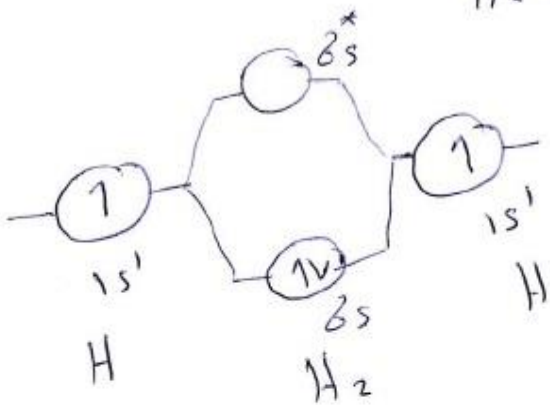






شكل يمثل مستويات الطاقة للاوربيتالات الجزيئية للعناصر المتكونة من تداخل S ، P .

أمثلة: ① جزيئة H_2



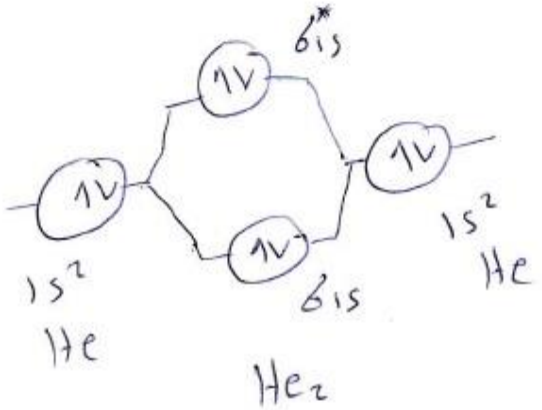
دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة في الاوربيتالات الجزيئية $\sigma\ \sigma^*$

$$B.O = \frac{\sigma s - \sigma^* s}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

$$H_2 = \sigma_{1s}^2$$

لذلك نتوقع جزيئة H_2 أنها مستقرة.

② جزيئة He_2

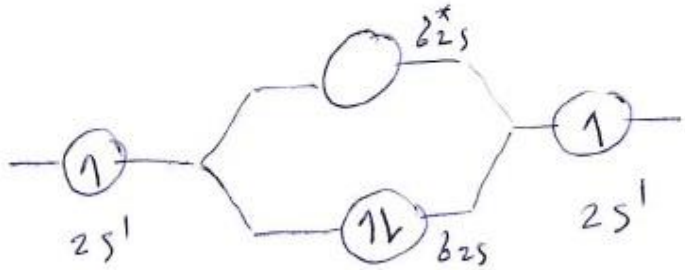


$$He_2 = \sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}$$

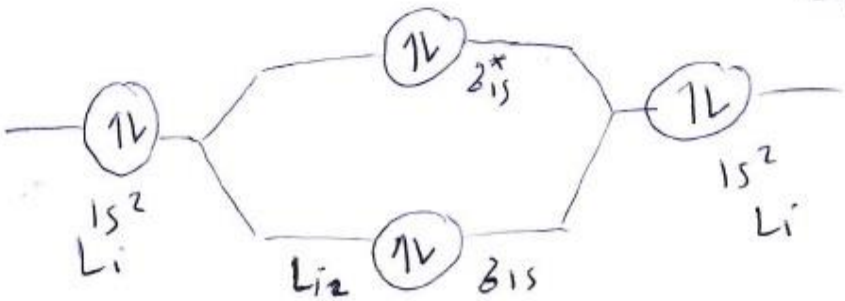
$$B.O = \frac{\sigma s - \sigma^* s}{2} = \frac{2-2}{2} = 0$$

لذلك نتوقع جزيئة He_2 أي أنها غير مستقرة.

③ جزيئة Li_2



الصفة دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة في الاوربيتالات الجزيئية



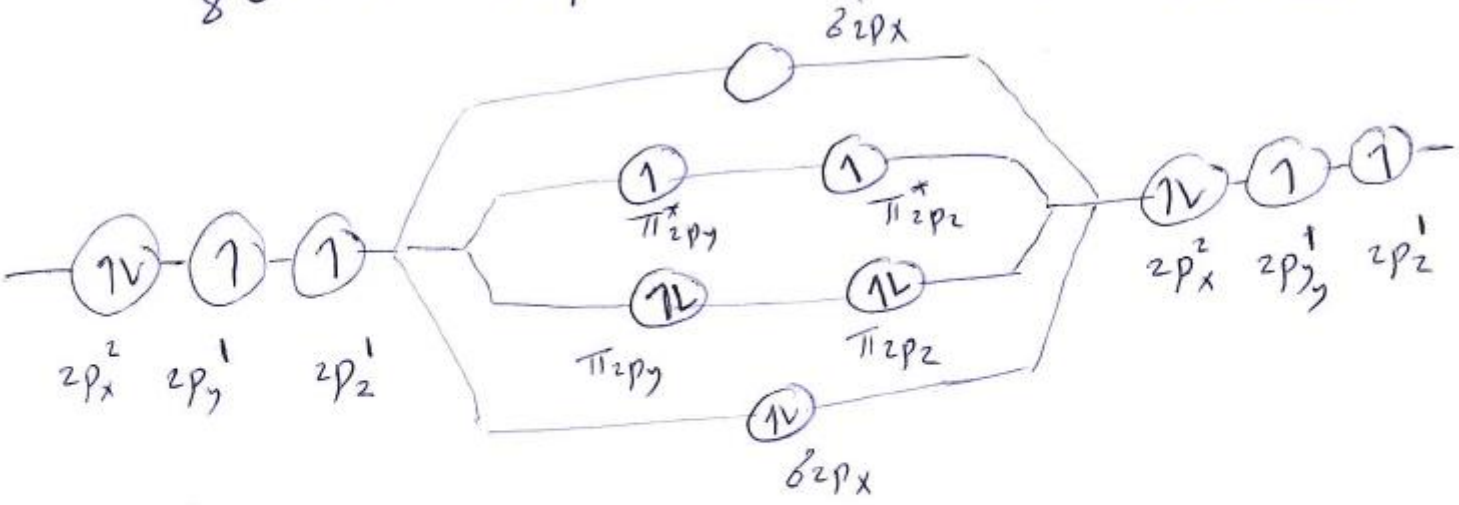
$Li_2 = \sigma_{1s}^2 \, \sigma_{1s}^{*2} \, \sigma_{2s}^2$

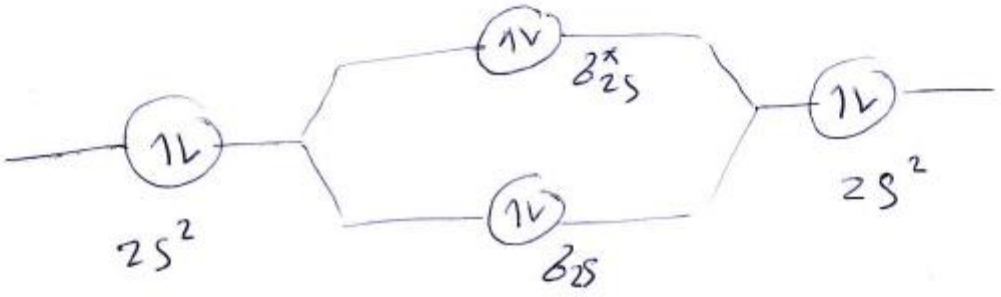
$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s}) - \sigma_{1s}^*}{2} = \frac{(2+2)-2}{2}$$

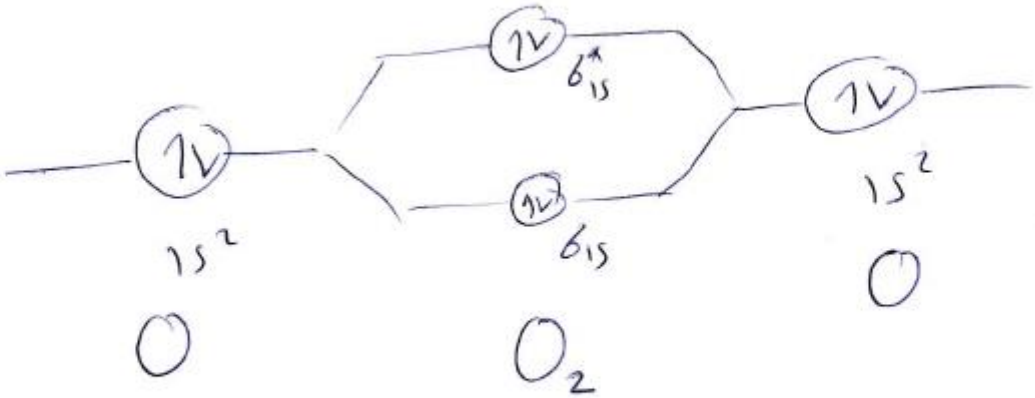
$$= \frac{4-2}{2} = 1$$

∴ توجد جزيئة Li_2 أي مستقرة.

$_8O = 1s^2\, 2s^2\, 2p^4$ ④ جزيئة O_2







$O_2 = \sigma_{1s}^2\ \overset{*}{\sigma}{}_{1s}^2\ \sigma_{2s}^2\ \overset{*}{\sigma}{}_{2s}^2\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p_y}^2\ \pi_{2p_z}^2\ \overset{*}{\pi}{}_{2p_y}^1\ \overset{*}{\pi}{}_{2p_z}^1$

or $\sigma_{1s}^2\ \overset{*}{\sigma}{}_{1s}^2\ \sigma_{2s}^2\ \overset{*}{\sigma}{}_{2s}^2\ \sigma_{2px}^2\ \pi_{2p}^4\ \overset{*}{\pi}{}_{2p}^2$

$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2p}) - (\overset{*}{\sigma}_{1s} + \overset{*}{\sigma}_{2s} + \overset{*}{\pi}_{2p})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+4) - (2+2+2)}{2}$$

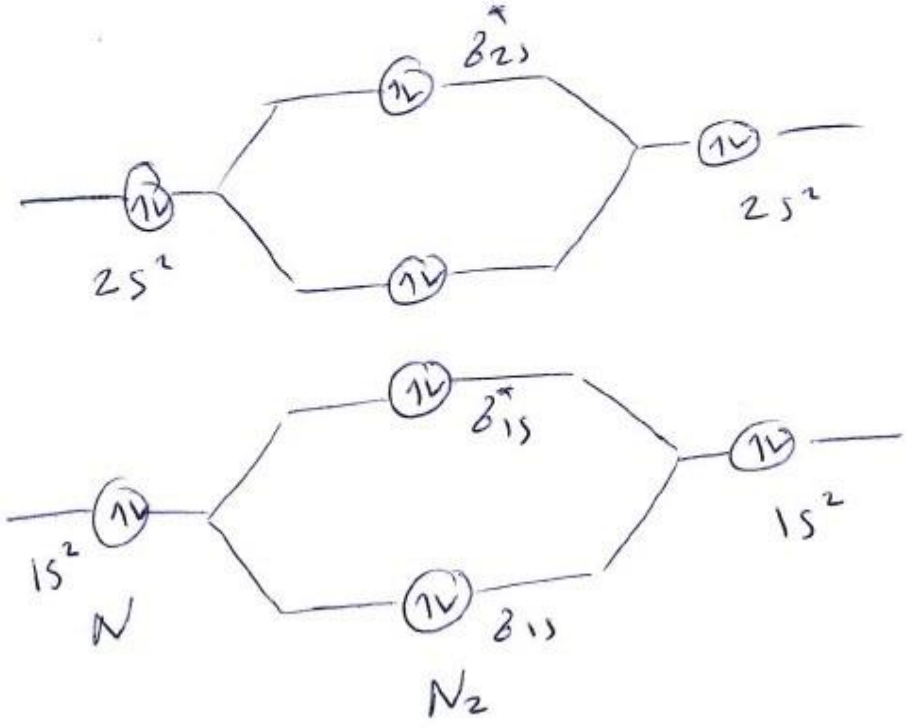
$$= \frac{10-6}{2} = 2$$

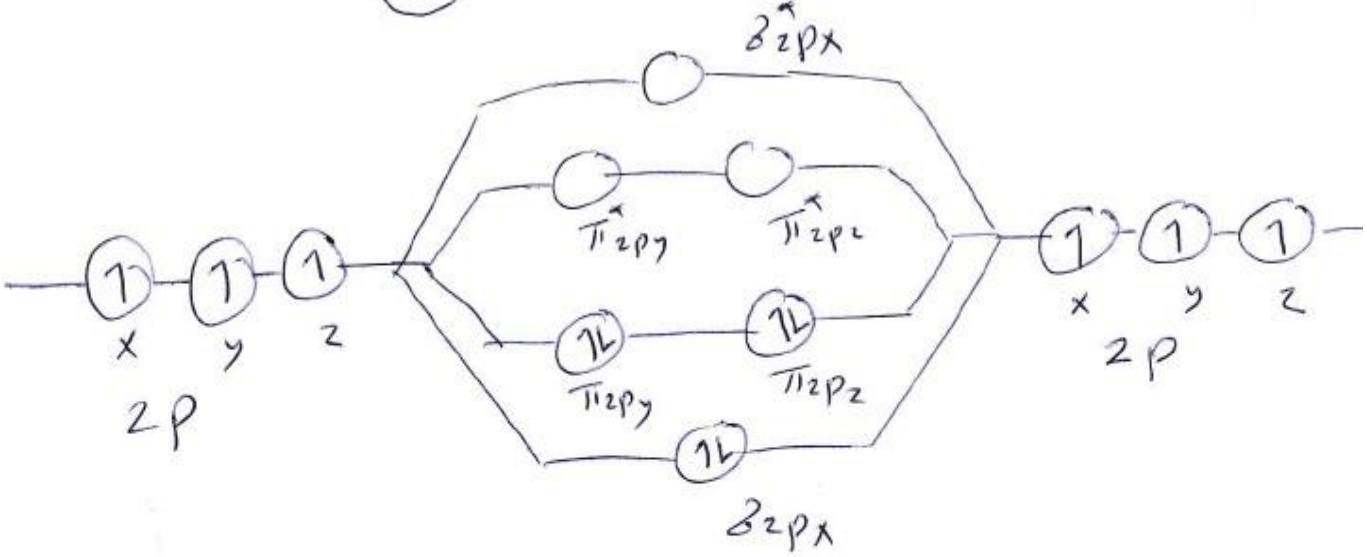
$:\ddot{O}=\ddot{O}:$

∴ جزيئة O_2 موجودة ومستقرة
الصفة بارامغناطيسية paramag. لوجود الكترونين منفردين

(5) جزيئة N_2

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





$N_2 = \sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p_y}^2\ \pi_{2p_z}^2$

or $\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*}\ \sigma_{2px}^2\ \pi_{2p}^4$

$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2p}) - (\sigma_{1s}^* + \sigma_{2s}^*)}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+4) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{10-4}{2} = 3$$

الصفة دايامغناطيسية
dia mag.

جزيئة N_2 موجودة ومستقرة
$:N\equiv N:$

س: هل الجزيئات F_2 ، Ne_2 موجودة
أم غير موجودة؟ أوجد حسب رتبة الآصرة
والصفة المغناطيسية.

الاوربيتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة التي تحتوي ذرتين مختلفتين :-

لا تختلف طريقة تكوين الاوربيتالات الجزيئية في هذا النوع من الجزيئات اختلافاً جوهرياً عن طريقة تكوينها في الجزيئات الثنائية التي تحتوي ذرتين متشابهتين مثل H_2 ، O_2 وغيرها.

يعتمد تكوين الاوربيتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة التي تحتوي ذرتين مختلفتين على شرطين هما :

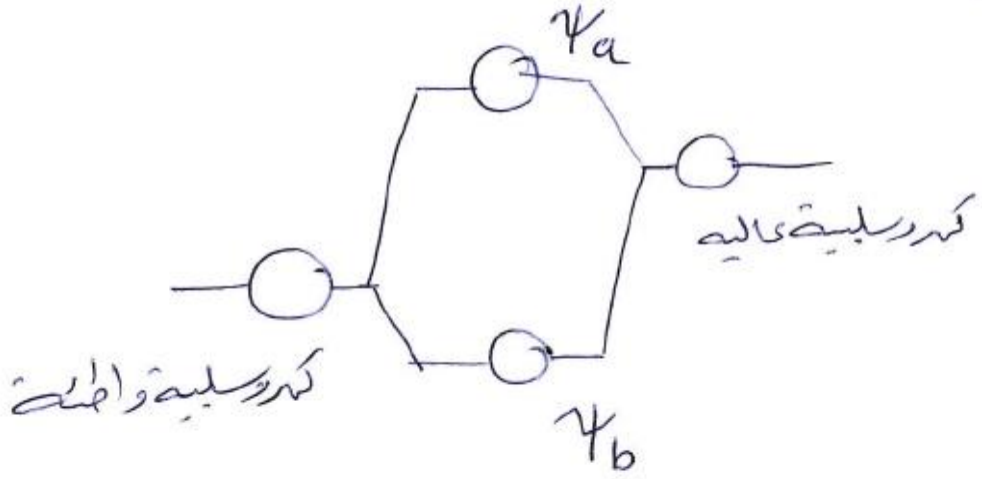
أ - أن يكون تماثل الاوربيتالين الذريين Ψ_A و Ψ_B متشابهاً .

ب - طاقتهما متقاربة .

نستطيع توضيح ذلك بالملاحظات الاتية :

١ - الاصرة المتكونة بين ذرتي العنصرين المختلفين يعني انهما مختلفان في الكهروسلبية وهذا يؤدي الى تغير مستوى طاقة احدهما الى الاخر ، فالعنصر ذو الكهروسلبية العالية يكون له مستوى الطاقة الواطىء أوطأ من مستوى الطاقة للعنصر ذو الكهروسلبية الواطئة أي أن طاقة الاوربيتال الذري للعنصر ذو الكهروسلبية العالية أوطأ من مستوى طاقة الاوربيتال الذري للعنصر ذو الكهروسلبية الواطئة .

٢ - يكون مقدار مساهمة العنصر الاكثر كهروسلبية في تكوين الاوربيتالات الجزيئية الرابطة أكثر من مساهمة العنصر الاقل كهروسلبية وهذا يعني أن مستوى طاقة الاوربيتال الجزيئي الرابط (الترابطي) أقرب الى مستوى طاقة العنصر الاكثر كهروسلبية .



٣- يكون مقدار مساهمة العنصر الاقل كهروسلبية في تكوين الاوربيتالات الجزيئية المضاده للترابط أكبر من مساهمة العنصر الاكثر كهروسلبية وهذا يعني أن مستوى طاقة الاوربيتالات الجزيئية المضاده للترابط تكون قريبة من مستوى طاقة العنصر الاقل كهروسلبية

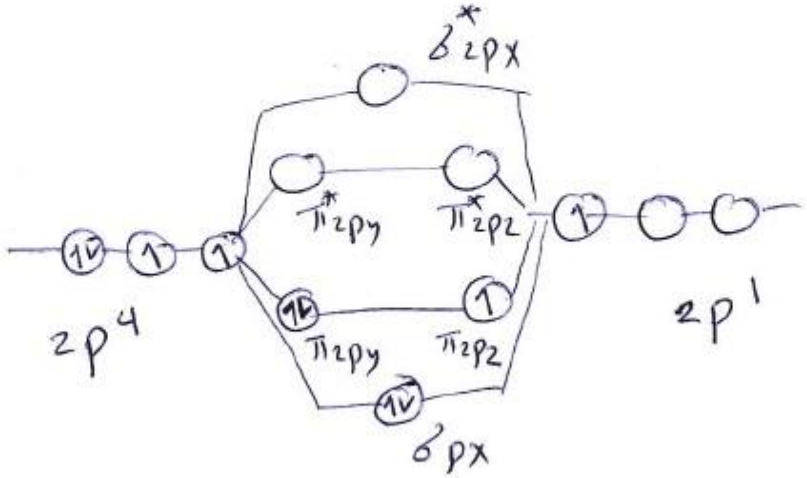
٤- تظهر الالكترونات اللاتآصرية (اللاترابطية) nonbonding electrons اذا كان العنصرين من دورتين مختلفتين مثل H و Cl. وتحافظ هذه الالكترونات على نفس مستواها اي بنفس مستوى طاقة الاوربيتالات الذرية المكونة لها وهذا ناتج من أن هذه الاوربيتالات لا يوجد ما يشابهها في العنصر الآخر فلا تساهم في عملية التآصر.

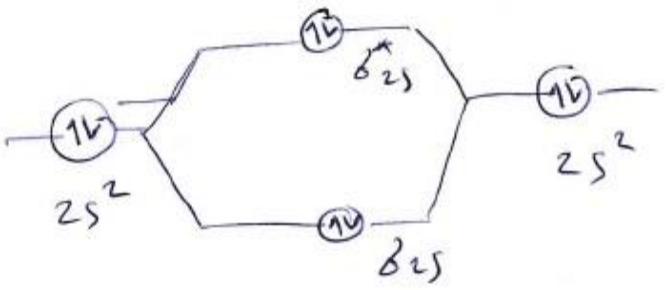
٥- كلما ازداد الفرق في الكهروسلبية بين الذرتين تقل الصفة التساهمية وتزداد قطبية الآصرة وتظهر تدريجيا الصفة الايونية

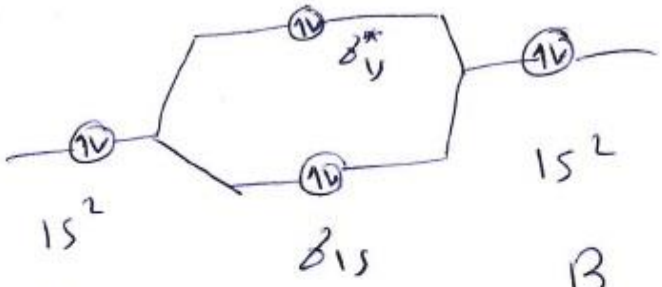
٦- عند اتحاد ذرتين مختلفتين يجب تحقيق شرط التماثل للاوربيتالات المتقاربة بين الذرتين وكذلك تقارب مستويات طاقة الاوربيتالات الذرية.

ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي لجزيئة BO الاعداد الذرية
أوكسيد البورون
هي $O = 8$ ، $B = 5$

$_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$







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

$$B\text{-}O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2py} + \pi_{2pz}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+1) - (2+2)}{2}$$

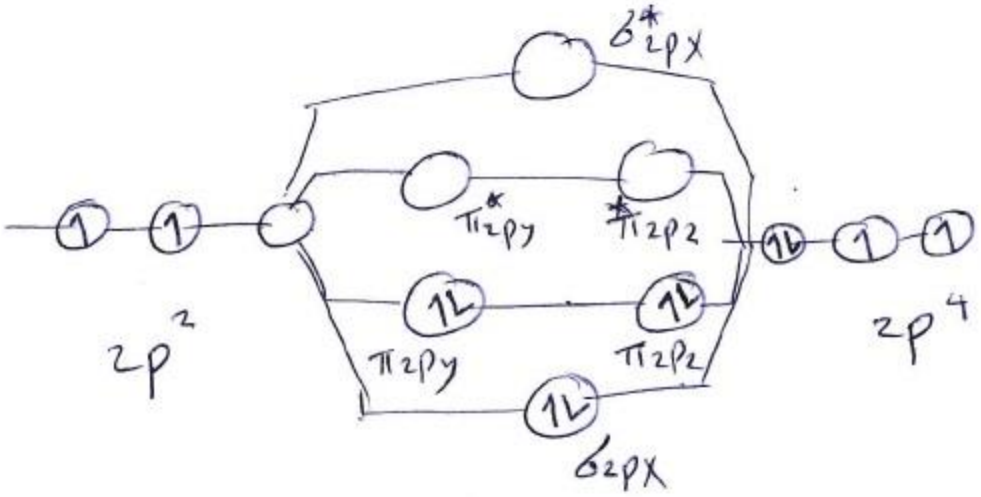
$$= \frac{9-4}{2} = \frac{5}{2} = 2.5$$

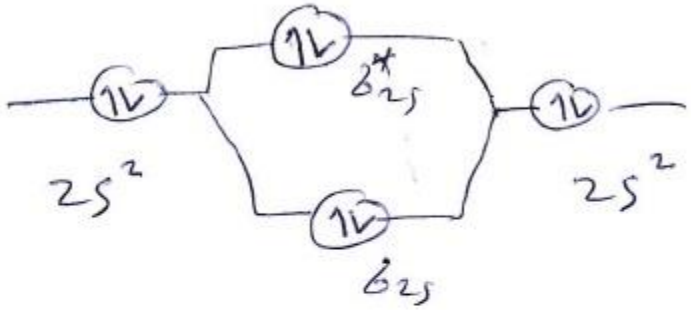
الصفة Para mag. لوجود الكترون منفرد في π_{2pz}

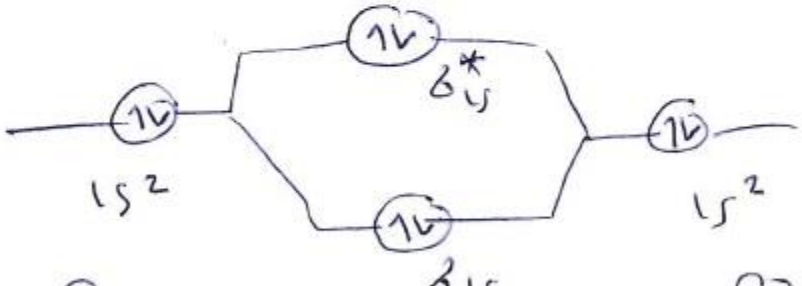
صيغة الجزيئة هي $B \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} O$

$$BO = \sigma_{1s}^{2}\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^{2}\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2px}^{2}\ \pi_{2py}^{2}\ \pi_{2pz}^{1}$$

<u>مثال:</u> جزيئة CO الاعداد الذرية $C=6$ $O=8$







$_{6}C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ $\quad$ $_{8}O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

$$B.O. = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2px} + \pi_{2py} + \pi_{2pz}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+2) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{10-4}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

الصفة dia mag.

$$CO = \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2$$

صيغة جزيئة CO هي

$$C \equiv O$$

س٣: ارسم مخطط الاوربيتال الجزيئي لـ HF

الاعداد الذرية H=1 ، F=9

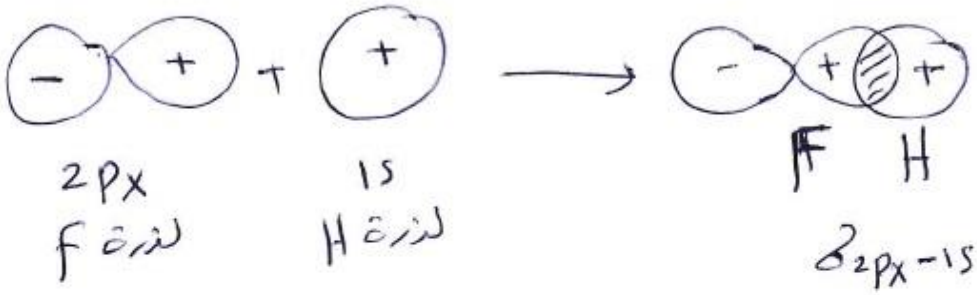
الحل:

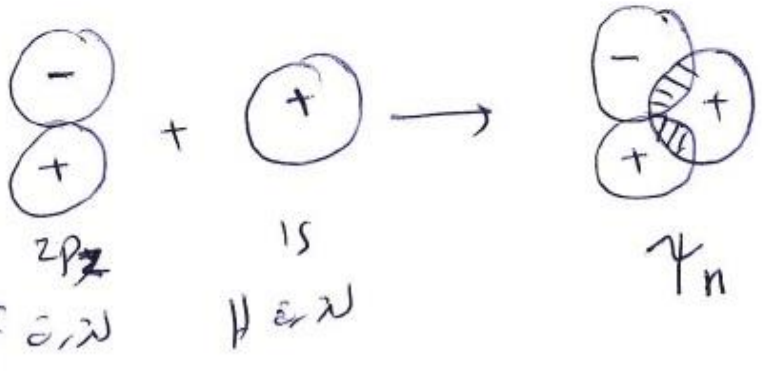
$_9F = 1s^2\, 2s^2\, 2p^5$ ، $_1H = 1s^1$

F كهروسلبية عالية و H كهروسلبية واطئة لذلك يكون مستوى طاقة 1s لذرة H أعلى من طاقة جميع الاوربيتالات الذرية لذرة F . لذلك لايستطيع 1s لذرة H ان يرتبط (يتداخل) مع الاوربيتالات الذرية 1s ، 2s ، 2py ، 2pz لذرة F بسبب ارتفاع طاقة 1s لذرة H لذلك تبقى الكترونات الاوربيتالات 1s ، 2s ، 2py ، 2pz لذرة F لاترابطية Ψ_n .

أما الاوربيتال 2px فهو الاقرب الى 1s لذرة H

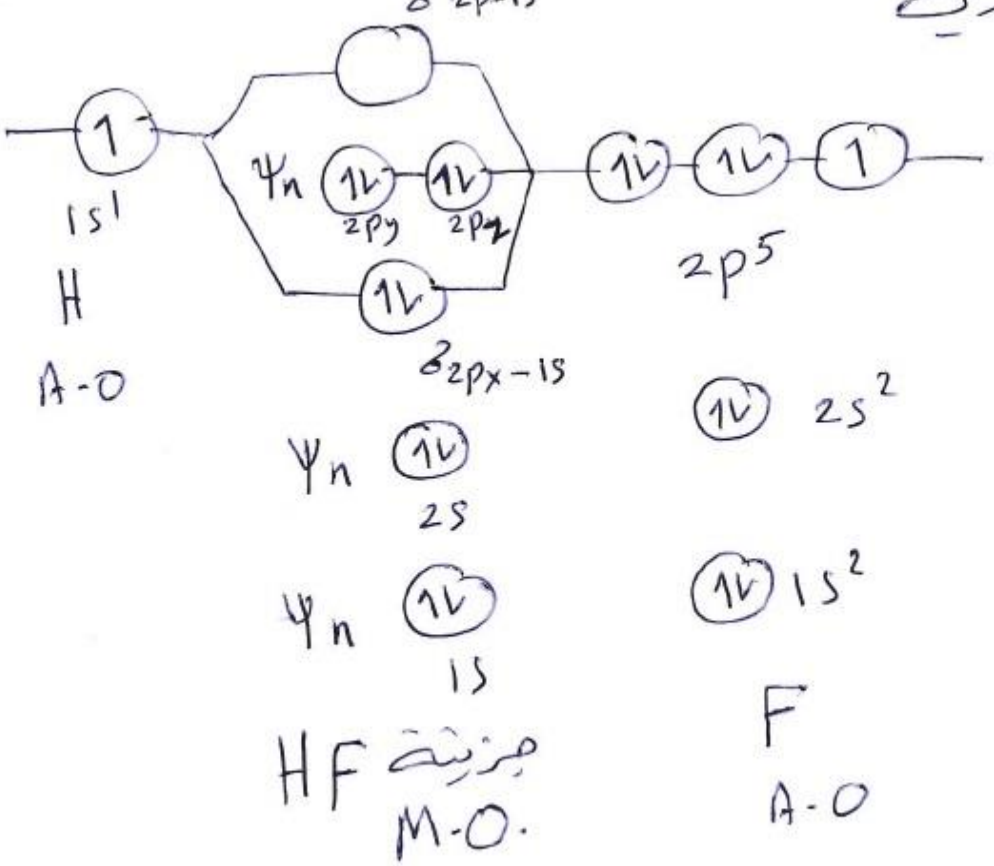
ليعطي اكبر تداخل لذلك يكون اوربيتال جزيئي ترابطي كما في الرسم الاتية





كذلك تداخل 1s لذرة H مع 2py لذرة F يكون Ψn .

لذلك يكون مخطط الاوربيتال الجزيئي لـ HF كالاتي



س١١ / ارسم مخطط MOT لجزيئة HCl علماً ان الاعداد الذرية هي H = 1   Cl = 17

الحل:

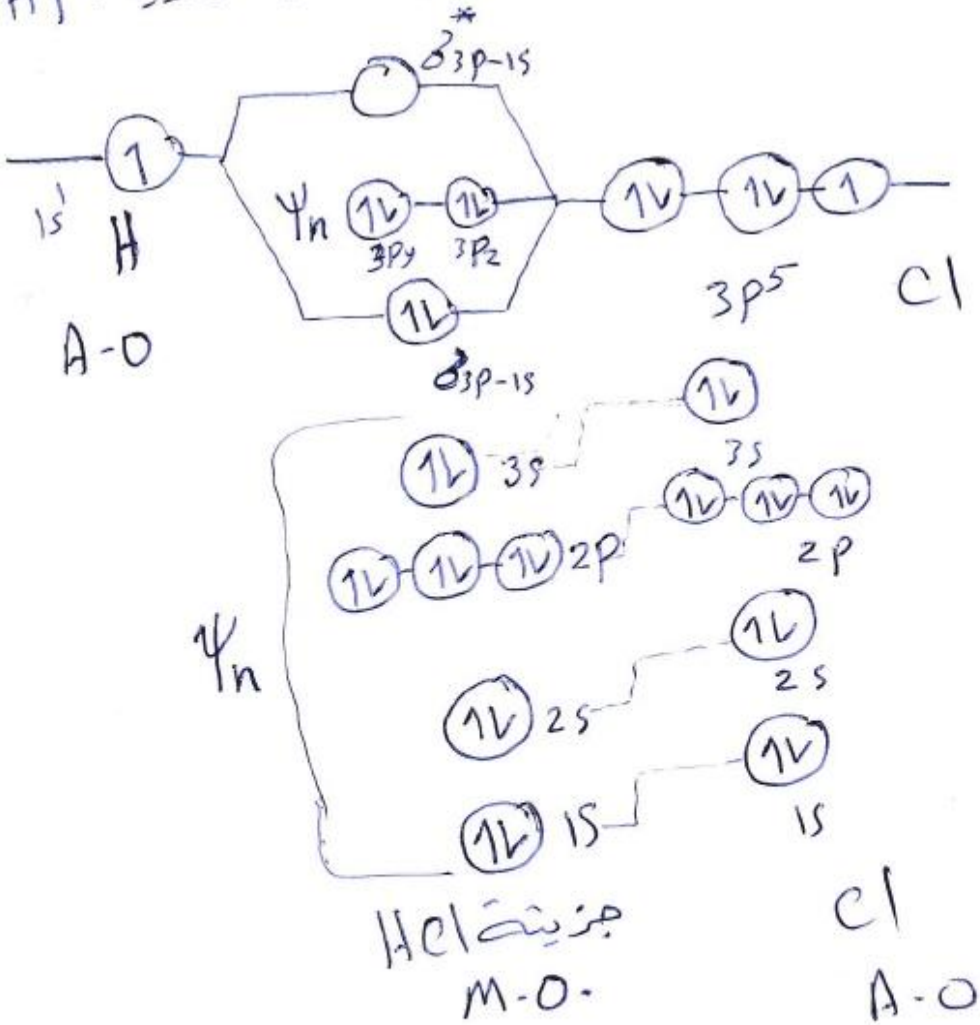
$_1H = 1s^1$ $_{17}Cl = 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$

H كهروسلبية واطئة

Cl 〃 عالية

∴ اوربيتال 1s لذرة H أعلى من مستوى طاقة جميع الاوربيتالات الذرية لذرة Cl

التداخل بين 1s لذرة H مع الاوربيتالات الذرية لذرة Cl لتكوين الجزيئة HCl يشابه التداخل بين 1s لذرة H والاوربيتالات الذرية لذرة F لتكوين جزيئة HF .



$$B.O. = \frac{\sigma_{3p-1s} - \sigma^*_{3p-1s}}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

∴ جزيئة HCl توجد بالشكل $H—\ddot{Cl}:$

والصفة diamag.

ملاحظة: الكترونات ψ_n لا تدخل في حساب رتبة الآصرة.

قاعدة: إذا كان لجزيئتين التركيب نفسه ولكنهما تختلفان في الشحنة فإن الجزيئة الموجبة أكثر استقراراً من الجزيئة المتعادلة وهذه أكثر استقراراً من الجزيئة السالبة.

لذلك تعتبر جزيئة NO^+ أكثر استقراراً من جزيئة NO لأن NO^+ تمتلك شحنة نواة مؤثرة عالية إضافة إلى أن فقدان الالكترون من الاوربيتال المضاد للتآصر يؤدي إلى زيادة رتبة الآصرة من 2.5 لـ NO إلى 3 لـ NO^+ وكما هو واضح من رسم مخطط MOT لكل من NO و NO^+ وكالآتي:

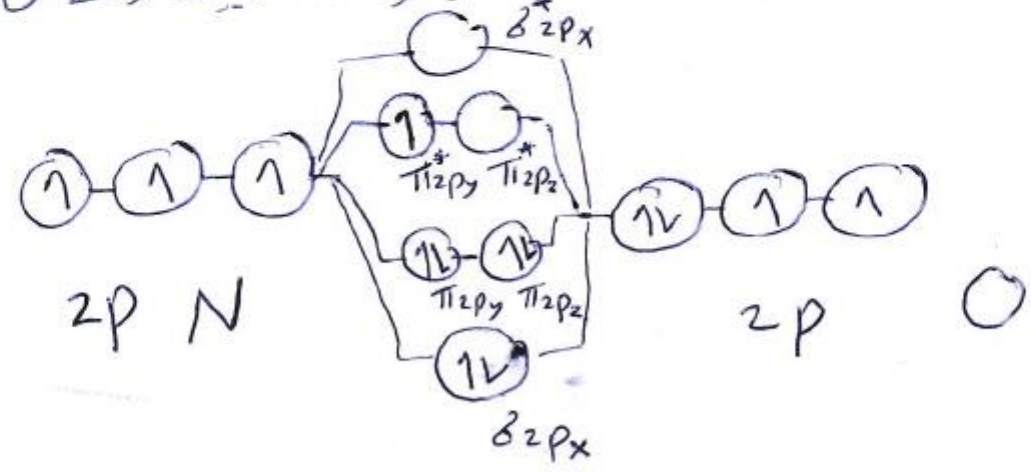
س٦ مخطط MOT في NO

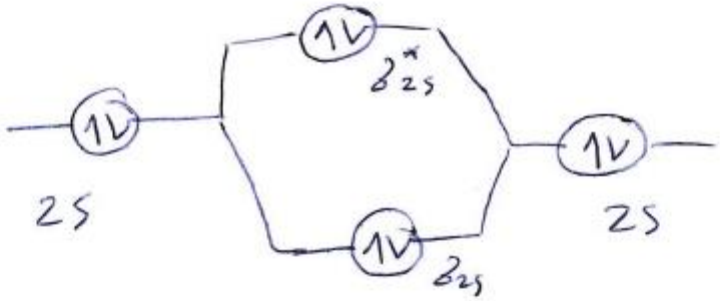
$_7N = 1s^2 2s^2 2p^3$ $_8O = 1s^2 2s^2 2p^4$

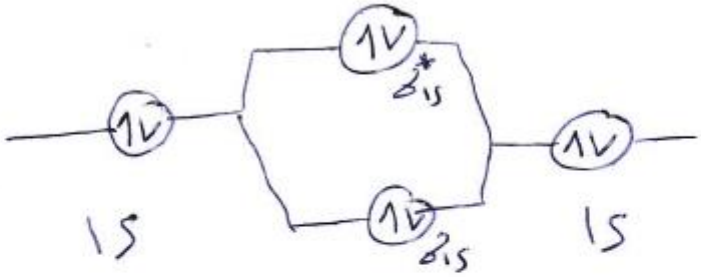
N أقل كهروسلبية

O أعلى كهروسلبية

اوربيتالات N أعلى طاقة قليلاً من اوربيتالات O .







$NO = \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2 \pi_{2py}^{*1}$

$$B.O = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2p_x} + \pi_{2p_y} + \pi_{2p_z}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s} + \pi^*_{2p_y})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+2) - (2+2+1)}{2}$$

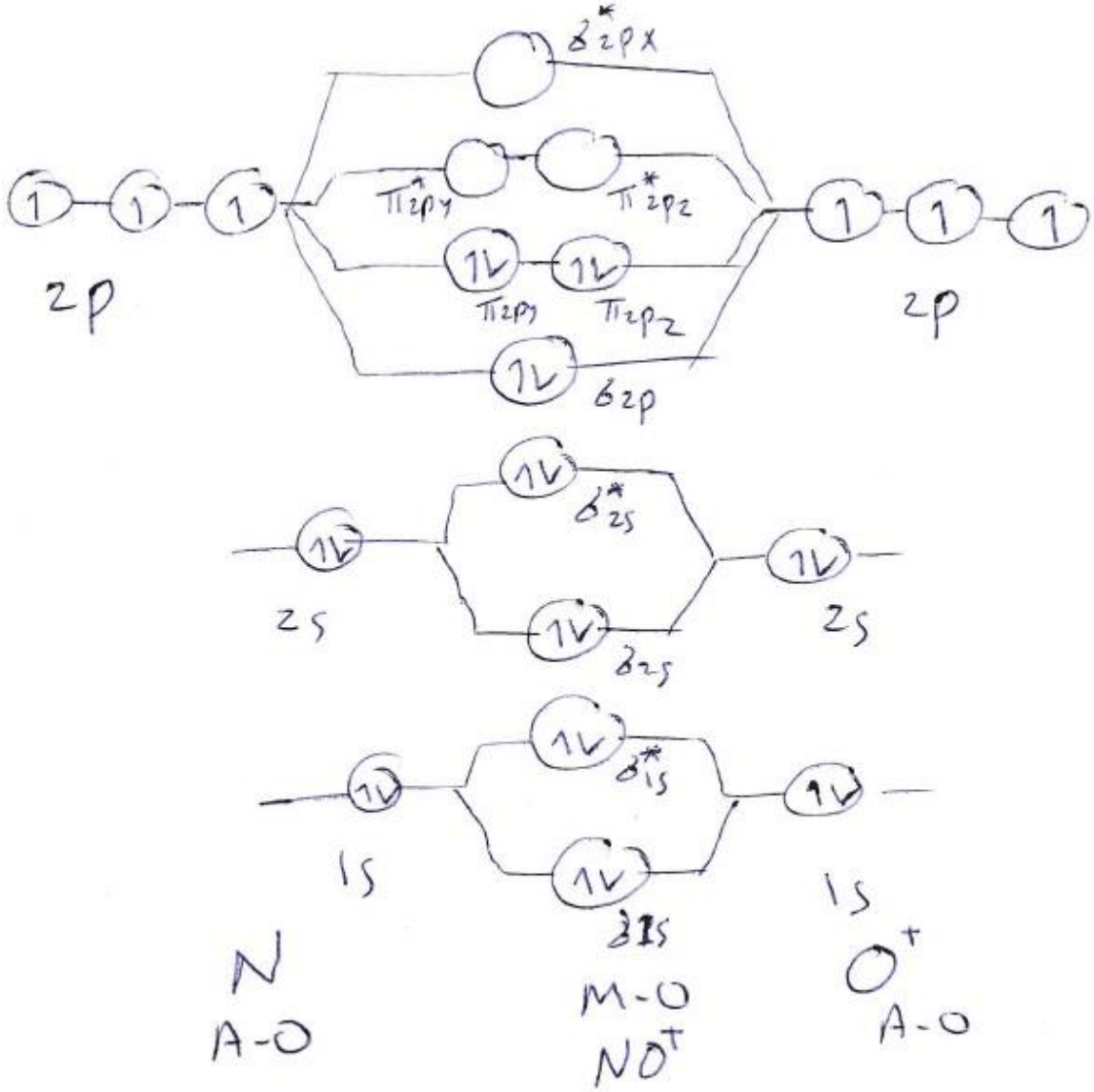
$$= \frac{10-5}{2} = \frac{5}{2} = 2.5$$

جزيئة NO توجد بشكل $:\dot{N}=\ddot{O}:$

الصفة .Para mag لوجود الكترون منفرد في $\pi^*_{2p_y}$

رسم مخطط MOT لـ NO^+

$_7N = 1s^2\,2s^2\,2p^3 \qquad _8O^+ = 1s^2\,2s^2\,2p^3$



$$B.O. = \frac{(\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2p_x} + \pi_{2p_y} + \pi_{2p_z}) - (\sigma^*_{1s} + \sigma^*_{2s})}{2}$$

$$= \frac{(2+2+2+2+2) - (2+2)}{2}$$

$$= \frac{10-4}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

∴ جزيئة NO^+ توجد بالشكل $:N \equiv O:^+$

$$NO^+ = \sigma^2_{1s}\, \sigma^{*2}_{1s}\, \sigma^2_{2s}\, \sigma^{*2}_{2s}\, \sigma^2_{2p_x}\, \pi^2_{2p_y}\, \pi^2_{2p_z}$$

معلومات مفيدة :

١- تزداد طاقة الاصرة ورتبتها ويقصر طولها كلما ازداد عدد الالكترونات الاوربيتالات الترابطية على حساب عدد الكترونات الاوربيتالات المضادة للترابط لذلك تزداد استقرارية الجزيئة

٢ - تزداد طاقة الاصرة ويقل طولها كلما قلت انصاف اقطار الذرات المكونة للجزيئة لذلك تزداد استقرارية الجزيئة.

٣ - تزداد استقرارية الجزيئة كلما ازدادت الشحنة النووية الكلية أي الجزيئة الموجبة أكثر استقراراً من الجزيئة المتعادلة وهذه أكثر استقراراً من السالبة.

homework : ارسم مخطط MOT لكل من :

$(O_2 , O_2^- , O_2^{=})$ ، (CN^- , CO^+ , BO)

وقارن بين الاستقرارية   وقارن بين الاستقرارية

أشكال جزيئات المركبات المتناهية
(هندسة الجزيئات)

أو بمعنى التركيب الكيميائي الفراغي للجزيئات
Steriochemical Structure of Polyatomic Molecules

علماً أن الجزيئة المستقطبة التي تتكون من ذرتين متشابهتين أو مختلفتين تتكون نتيجة الاتحاد الخطي حسب نظرية MOT. أما الجزيئات التي تتكون من ثلاث ذرات فأكثر فتظهر لها أشكال مختلفة وتكون الذرات المرتبطة (يرمز لها B) بالذرة المركزية (يرمز لها A) متباعدة عن بعضها قدر الامكان بحيث لا يحصل تنافر بين المزدوجات الالكترونية التآصرية (الاواصر) وإذا وجد مزدوجات الكترونية لا تآصرية Ψ_n فإن هذه المزدوجات اللاتآصرية (يرمز لها E) تحتاج إلى الى حيز أكبر في الفراغ من الحيز الذي تشغله المزدوجات التآصرية والسبب في ذلك يعود الى أنه في في المزدوجات التآصرية تكون الكثافة الالكترونية مقيدة ومحصورة بين نواتي الذرتين A—B بينما في المزدوجات اللاتآصرية تكون مرتبطة بذرة واحدة (A) ولذلك لا يوجد أي قيد على انتشارها في الفضاء بشكل أوسع ولذلك يحصل تنافر كبير بينها وبين التآصرية.

طريقة VSEPR ، Valence Shell Electron pair Repulsion

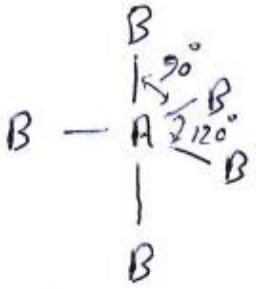
• يكون التنافر بين المزدوجات التآصرية أقل من التنافر بين مزدوج تآصري وآخر لاتآصري.

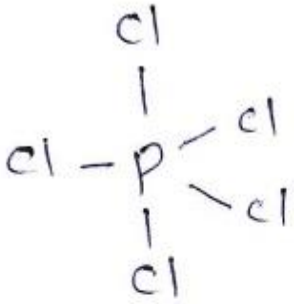
• أعلى تنافر يحصل بين مزدوج لاتآصري وآخر لاتآصري

• يجب أن نعلم أن الجزيئات التي تتكون من ذرة مركزية A وذرات مرتبطة بها نوع B فإن شكل الجزيئة يحدد بمقدار أكبر تباعد بين المزدوجات التآصرية للتقليل من شدة التنافر ويمكن تلخيص أشكال الجزيئات الهندسية بالجدول الآتي:

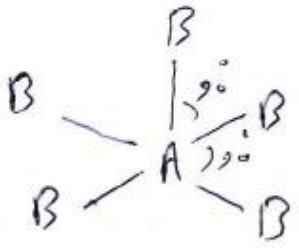
Molecule	No. of σ bonds	Geometry shape	example
1- AB_2	2	linear	Cl – Be – Cl
2- AB_3	3	Trigonal planar	
3- AB_4	4	Tetrahedral (Td)	
		square planar (Sp)	

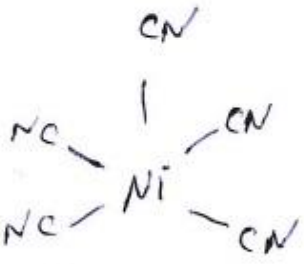
5- AB_5 5





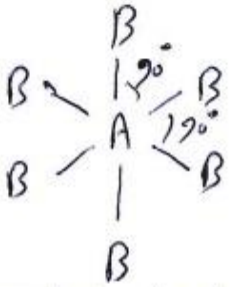
Trigonal bipyramid (Tbp)

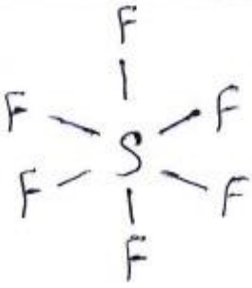




Square pyramid (Spy)

6- AB_6 6

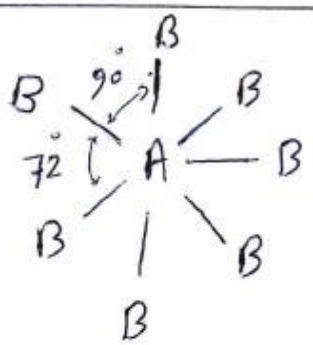


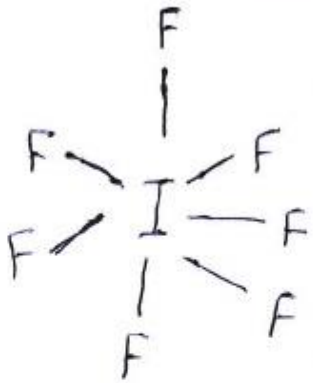


Octahedral (Oh)

---

7 AB_7 7





Pentagonal bipyramid
(Pbp)

١- إذا احتوت الجزيئة آصرة نوع باي π إضافة إلى الآصرة سكما σ فإن الأواصر π تقع بموازاة σ وان π لا تؤثر كثيراً في شكل الجزيئة ولكنها تشغل حيزاً أكبر من الحيز الذي تشغله σ لوحدها.

٢- عند وجود مزدوجات الكترونية لاتآصرية E فان شكل الجزيئة يتغير أي أن الزوايا بين الاواصر تصبح أقل مما كانت عليه لأن E تشغل حيزاً أكبر من المزدوجات التآصرية B . لذلك في الجزيئة الحاوية نوعين من المزدوجات E و B تكون الزوايا حسب الترتيب الآتي:

$$EAE > EAB > BAB$$

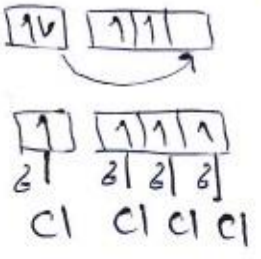
٣- يكون عدد الأواصر σ المرتبطة بـ A مساوياً إلى عدد الالكترونات المنفردة في غلاف التكافؤ لـ A .

مثال CCl_4

$${}_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

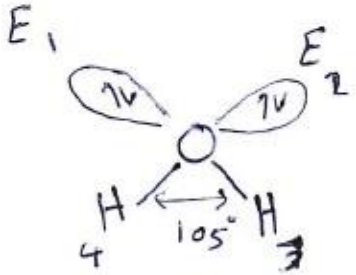
توجد ٤ الكترونات منفردة لذرة C في غلافها الخارجي لذلك تتكون ٤ أواصر σ بين C وذرات الكلور

مثال تابع لنقطة رقم ٢ أعلاه:



جزيئة الماء H_2O

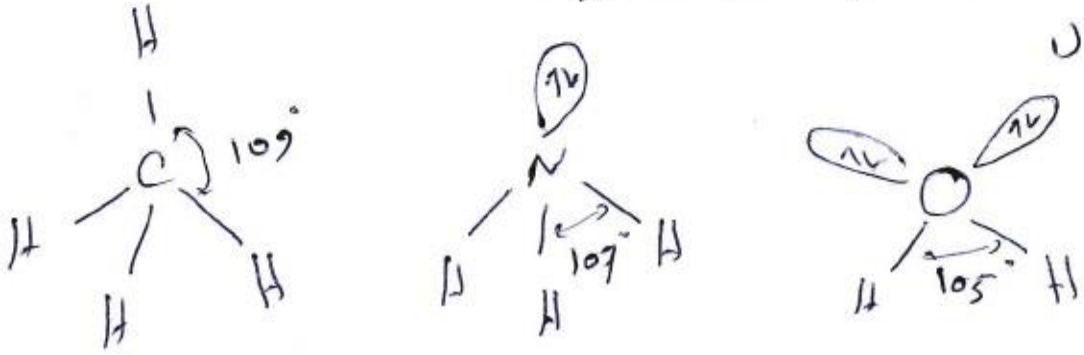
ترتيب الزوايا هو:



$$E_1OE_2 > E_1OH_4 > H_3OH_4 \quad \text{لأن} \quad E_1OH_4 = E_2OH_3$$

٤- تقل الزاوية بين الاواصر كلما ازداد عدد المزدوجات اللاتآصرية E لان الكثافة الالكترونية للالكترونات التآصرية B تتركز حول محور الاصرة بينما تنتشر الكثافة الالكترونية للالكترونات اللاتآصرية E في حيز اكبر وأن انتشارها وتنافرها مع الالكترونات التآصرية يؤدي إلى إقتراب الاواصر بعضها من البعض الاخر ولذلك تقل الزاوية BAB في جزيئات مختلفة في الذرة المركزية A لكنها متشابهة في الذرات B.

مثال



109°	107°	105°
HCH	HNH	HOH

حيث أن قوة التنافر بين الازواج الالكترونية يكون حسب الترتيب الاتي

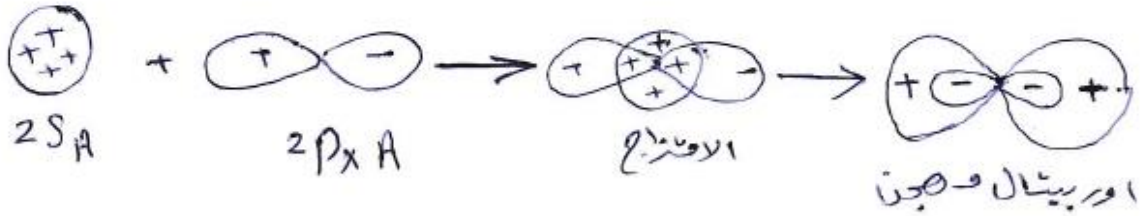
$$E-E > E-B > B-B$$

اكبر تنافر ... اقل تنافر

Hybridization التهجين

يمكن وصف التهجين بأنه عملية مزج وإعادة تكوين الكثافة الالكترونية للاوربيتالات المشتركة.

مثال: مزج S مع P أي مزج 2S للذرة A مع 2Px للذرة A



نوع SP
Hybrid SP orbital

إن الاقتدار الفراغي للاوربيتالات الهجينة أكثر مما هو عليه للاوربيتالات الذرية ولذلك تشغل الاوربيتالات الهجينة حيزاً أكبر في الفراغ حول الذرة المركزية A لذلك نتوقع أن يكون التداخل الناتج عن اوربيتالات هجينة أكبر من ذلك الناتج عن كل من اوربيتالات ذرية s و p أو d غير الهجين وتكون الاواصر الناتجة أكثر قوة.

- هناك علاقة بين نوع التهجين والشكل الهندسي للجزيئة وكما يأتي

	التهجين	الشكل الهندسي
١-	SP	خطية linear
٣-	Sp^2	مثلث مستوي Trigonal planar
٢-	Sp^3	رباعي السطوح Tetrahedral
٤-	dsp^2	مربع مستوي Square planar

٥- sp^3d هرم مربعي Square Pyramid

٦- dsp^3 ثنائي الهرم المثلثي Trigonal bipyramid

٧- sp^3d^2 ثماني السطوح octahedral

٨- d^2sp^3 " " "

ملاحظة مهمة : في التهجين تدخل الاواصر σ والمزدوجات الالكترونية E فقط ولا تدخل في التهجين الاواصر π لانها موازية للاواصر σ.

لذلك يمكن الاخذ بنظر الاعتبار الجدول الاتي

التهجين	عدد اواصر σ و E
sp	2
sp^2	3
sp^3	4
dsp^2	4
sp^3d	5
dsp^3	5
sp^3d^2	6
d^2sp^3	6

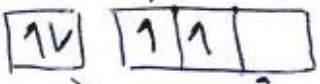
* عند تحفيز الالكترونات او اثارتها في الذرة المركزية A يجب ان يكون عدد الالكترونات المنفردة بقدر العدد التأكسدي لـ A (تكافؤ A)

مثال: H_2O الذرة المركزية O يجب ان تحتوي على الكترونين منفردين لان عدد تأكسد O هو -2 اي التكافؤ = 2 .

مثال آخر CH_4 الذرة المركزية C يجب أن تحتوي على
٤ الكترونات منفردة لأن عدد تأكسد
$C = +4$ أي تكافؤ $C = 4$

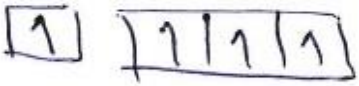
C^* تعني الذرة المثارة

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



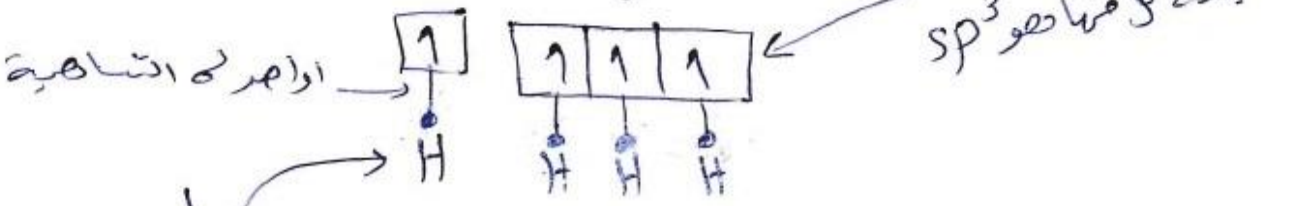
2s	2p		
↑↓	↑	↑	

$C^*\ 1s^2\ 2s^1\ 2p^3$



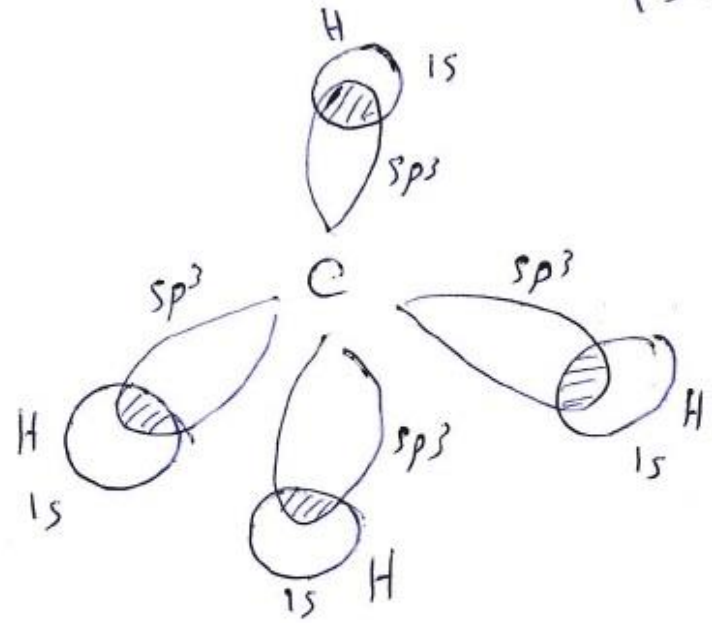
2s	2p		
↑	↑	↑	↑

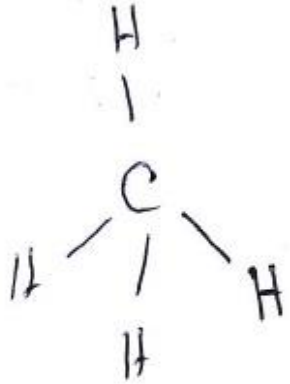
امتزاج s و p
sp mixing



$_1H = 1s^1$

أي أن الأواصر التساهمية تكونت نتيجة تداخل اوربيتال $1s^1$ لذرة H مع اوربيتال مهجن نوع sp^3 يحتوي الكترون واحد





« ايجاد التهجين للذرة المركزية »

بمراجعة سريعة للمحاضرة السابقة يمكن التوصل الى النتيجة الهامة الاتية :

ان العوامل التي تحدد شكل الجزيئة أي الداخلة في التهجين هي

١- عدد الاواصر σ أي عدد الازواج الالكترونية الرابطة نوع σ ويرمز لها B المرتبطة بالذرة المركزية A .

٢- عدد المزدوجات الالكترونية اللاآصرية ويرمز لها E .

٣- اواصر باي π لا تشترك في التهجين .

٤- نوع التهجين يحدد الشكل الهندسي للجزيئة .

* نستطيع تقسيم الجزيئات التي لها B فقط ، و B و E مرتبطة بالذرة المركزية الى الاصناف الاتية :

١- AB_2 التهجين sp شكل الجزيئة مستقيم .

مثال: $\overset{+2}{Be}\overset{-1}{H_2}$

H — Be — H

$_4Be = 1s^2\ 2s^2\ 2p^0$

Be*

$_1H = 1s^1$

نوع التهجين sp

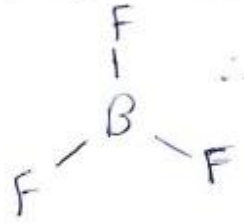
H — Be — H

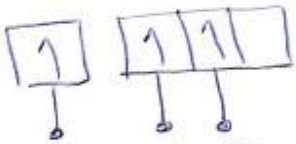
مستقيم

linear

أ- AB_3 التهجين sp^2 الشكل مثلث مستوي.

مثال: $\overset{+3}{B}\overset{-1}{F_3}$ +3 تمثل ثلاث أواصر أي ثلاثة الكترونات مفردة.





$_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

B^*

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

:F:

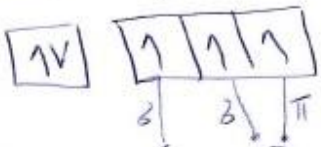
sp^2

الشكل مثلث مستوي.

trigonal planar

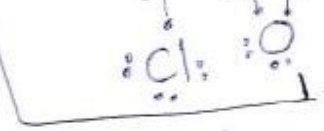
ب- AB_2E التهجين sp^2 الشكل زاوي.

مثال: $\overset{+3}{N}\overset{-2}{O}\overset{-1}{Cl}$ +3 تمثل ثلاث أواصر



$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

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



:O:

sp^2

لأن π لا تدخل في التهجين

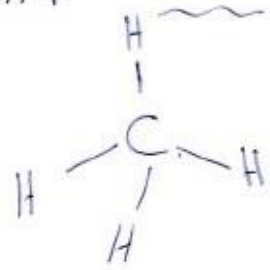
$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2\ 3p^5$

:Cl:

الشكل: زاوي

٢-أ- AB_4 التهجين sp^3 الشكل رباعي السطوح td

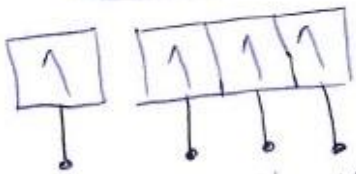
مثال: $\overset{+4}{C}\overset{-1}{H_4}$ +4 تمثل أربع أواصر.



رباعي السطوح

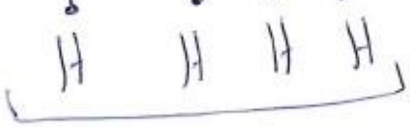
$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

C^*



$_1H = 1s^1$

$\dot{H}$



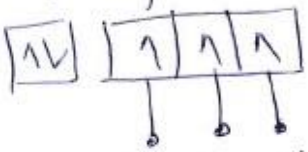
sp^3

رباعي السطوح td

ب- AB_3E التهجين sp^3 الشكل هرم مثلثي

مثال: $\overset{+3}{N}\overset{-1}{H_3}$ +3 تمثل ثلاث أواصر

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$



$_1H = 1s^1$

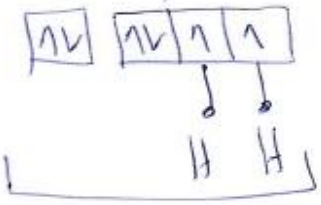
$H^{\cdot}$

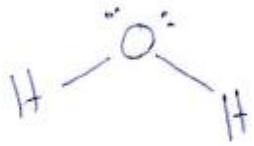
sp^3

هرم مثلثي لمزدوج E واحد.

ب- AB_2E_2 التهجين sp^3 الشكل زاوي

مثال $\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$ 2- تمثل ٢ هيدروجين





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

$,H = 1s^1$

$\dot{H}$

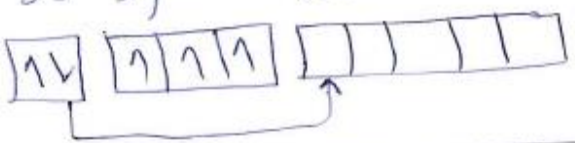
sp^3

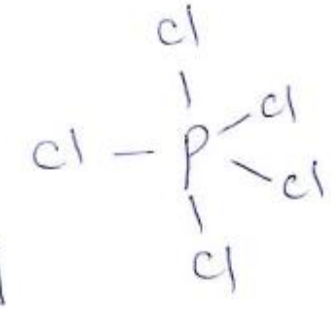
زاوي لوجود E_2

٤- أ- AB_5 التهجين sp^3d الشكل ثنائي الهرم المثلثي (tbp)

مثال: $\overset{+5}{P}\overset{-1}{Cl_5}$ +5 تمثل خمس أواصر.

$_{15}P = [Ne]\ 3s^2\ 3p^3\ \ 3d^0$





P^*

$_{17}Cl = [Ne]3s^2 3p^5$

sp^3d

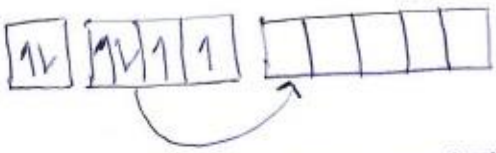
ثنائي الهرم المثلثي tbp

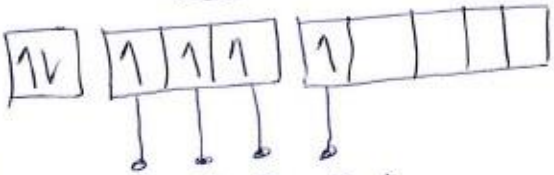
ب- AB_4E sp^3d الشكل [illegible] هرم مربعي.

مثال: $\overset{+4}{S}\overset{-1}{F_4}$ +4 تمثل أربع أواصر.

$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4\ \ 3d^0$

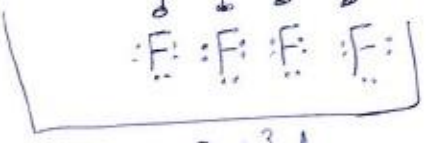
S^*



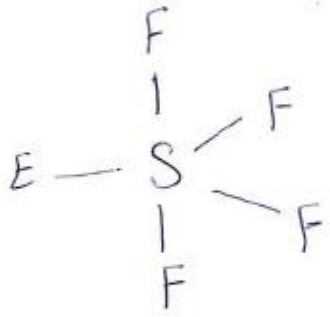


$_9F = 1s^2 2s^2 2p^5$

$:\dot{F}:$



sp^3d



الشكل : هرم مربعي

ويكون الشكل الحقيقي للجزيئة SF_4 مشوهاً أي كالشكل الآتي

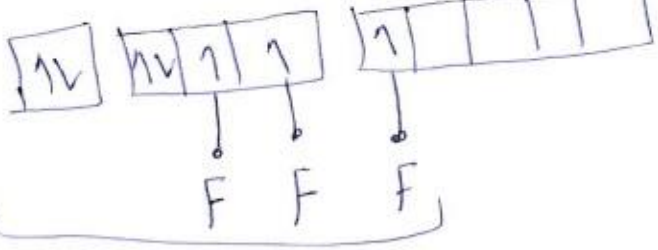
هرم مربعي

هـ - AB_3F_2 التهجين sp^3d الشكل : هرم مثلثي -

مثال : $\overset{+3}{Cl}\overset{-}{F_3}$ $+3$ ثلاث ، واحد

$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2\ 3p^5\ \ 3d^0$

Cl^*



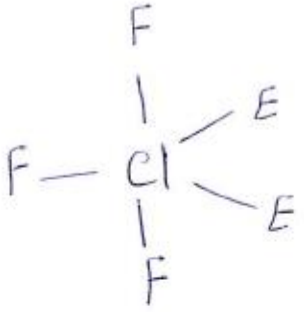
$_9F = 1s^2 2s^2 2p^5$

$:\dot{F}:$

sp^3d

الشكل tbp

ويكون الشكل الحقيقي للجزيئة ClF_3 مشوها كالشكل الاتي :-



tbp

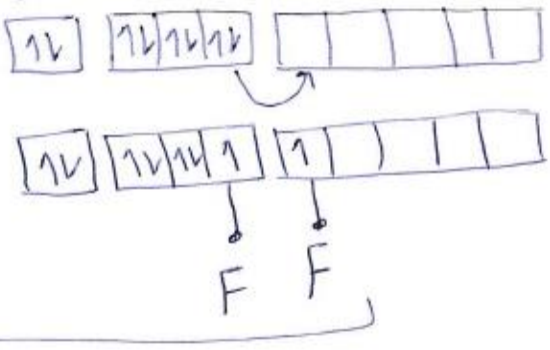
هرم مثلثي

s- AB_2E_3 التهجين sp^3d الشكل مستقيم

مثال: $\overset{+2}{Xe}\overset{-1}{F_2}$ +2 تشكل آصرتين

$_{54}Xe = [Kr]\,5s^2\,4d^{10}\,5p^6$

$[Kr]\,4d^{10}\,5s^2\,5p^6 \quad 5d^0$



$F = 1s^2\,2s^2\,2p^5$,

$:\ddot{F}:$

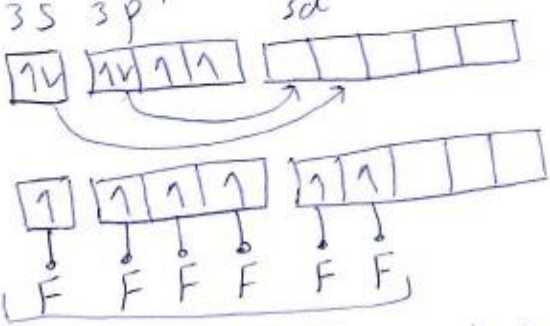
sp^3d

F — $\ddot{Xe}$ — F مستقيمة linear

o-p- AB_6 التهجين sp^3d^2 الشكل ثماني السطوح

مثال: $\overset{+6}{S}\overset{-1}{F_6}$ +6 تشكل ستة أواصر

$_{16}S = [Ne]\,3s^2\,3p^4 \quad 3d^0$



$F = 1s^2\,2s^2\,2p^5$,

$:\ddot{F}:$

sp^3d^2 الشكل ثماني السطوح

ب - AB_5E التهجين sp^3d^2 هرم مربع.

مثال: $\overset{+5}{Cl}\overset{-1}{F_5}$ +5 تشكل خمس أواصر

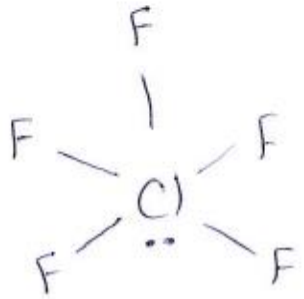
$_{17}Cl = [Ne]\ 3s^2\ 3p^5\ \ 3d^0$

Cl^*

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

:F:

sp^3d^2 هرم مربع



ج - AB_4E_2 التهجين sp^3d^2 مربع مستوي

مثال: $\overset{+4}{Xe}\overset{-1}{F_4}$ +4 تشكل أربع أواصر

$_{54}Xe = [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$

$= 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ \ 5d^0$

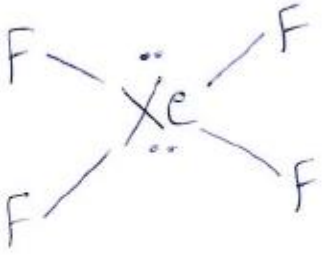
Xe^*

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

:F:

sp^3d^2

مربع مستوي.

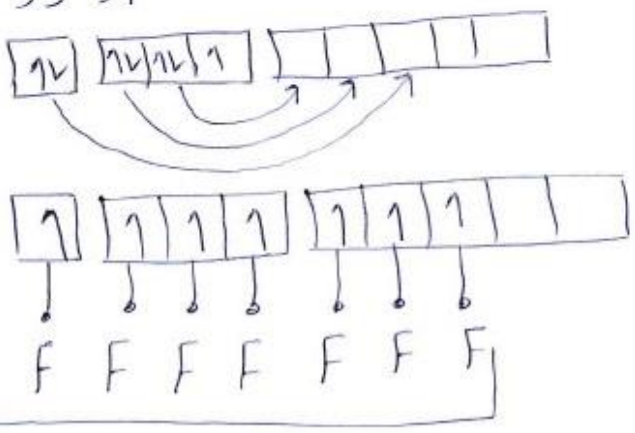


٦- AB_7 التهجين sp^3d^3 ، الشكل ثنائي الهرم الخماسي.

Pentagonal bipyramide (pbp)

مثال: $\overset{+7}{I}\overset{-1}{F_7}$ +7 تمثل سبع أواصر

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

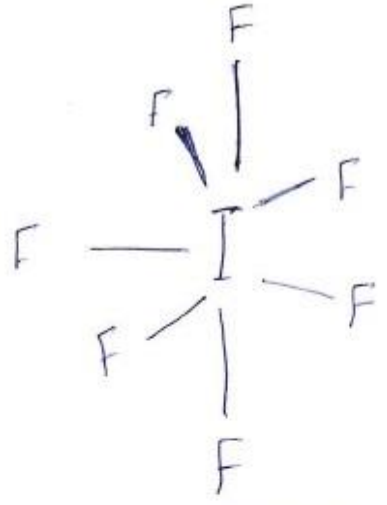


$= 4d^{10}\ 5s^2 5p^5 \quad 5d^0$

$, F = 1s^2 2s^2 2p^5$

$:\dot{F}:$

sp^3d^3 الشكل pbp



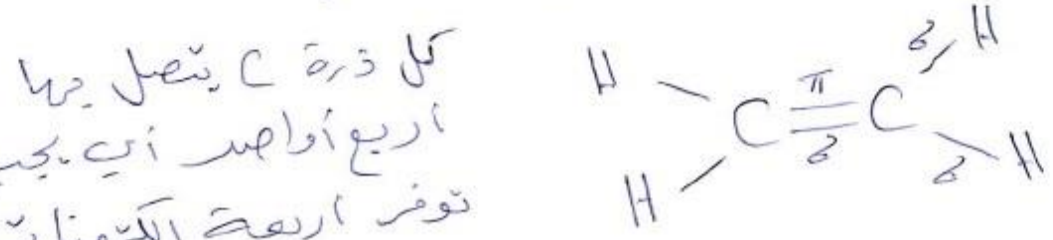
مثال آخر: BrF_7 .

* التهجين في المركبات التي تحتوي أواصر π

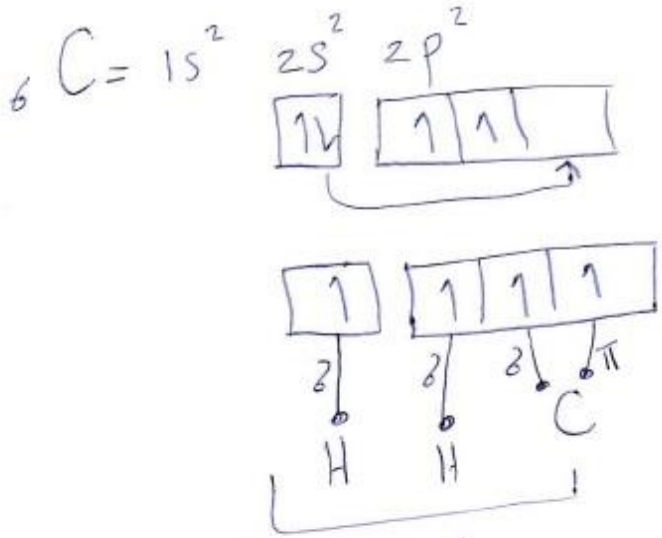
يجب أن نعلم أن الأواصر π لا تشترك في التهجين. ولإعطاء مثال عن طريقة تكوين أواصر π بوساطة أوربيتالات مهجنة نأخذ جزيئة الإثيلين كمثال C_2H_4.

جزيئة الإثيلين C_2H_4

جميع الذرات الستة تقع في مستوٍ واحد.



كل ذرة C يتصل بها أربع أواصر أي يجب توفر أربعة الكترونات منفردة.



$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

sp^2 لأن π لا تدخل في التهجين

∴ كل من ذرتي C تكوّن ثلاثة أوربيتالات مهجنة نوع sp^2 تنتج من تداخل أوربيتال $2s$ مع اثنين من أوربيتالات p وهما $2p_x$ و $2p_y$

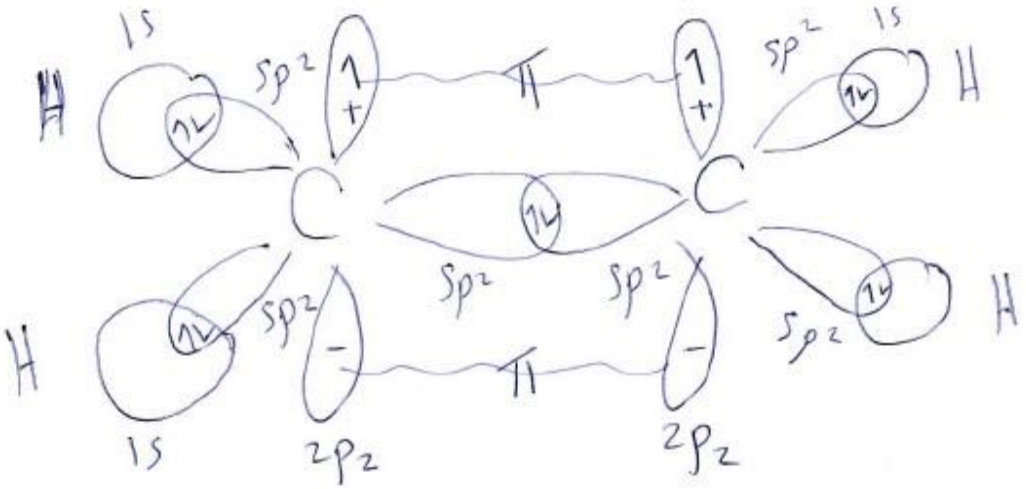
أما الأوربيتال $2p_y$ فيكون محوره عمودياً على مستوى الجزيئة أحد قطبيه الى الأعلى والآخر الى الأسفل.

أي تتكون جزيئة C_2H_4 من :

١- أربع أواصر σ ناتجة من تداخل أربع أوربيتالات مهجنة sp^2 من ذرتي C مع أوربيتالات 1S لأربع ذرات H .

٢- آصرة σ واحدة بين ذرتي C ناتجة من تداخل أوربيتالين مهجنين sp^2 لذرتي C .

٣- آصرة π واحدة ناتجة من التداخل الجانبي لأوربيتالات $2p_z$ لذرتي C .



* π تتكون من تداخلين جانبيين و σ تداخل واحد رأسي.

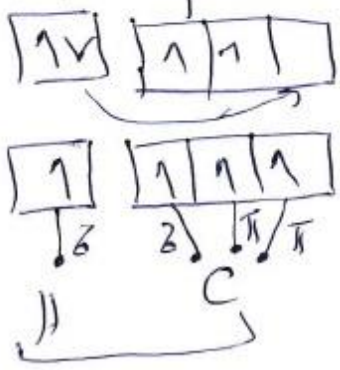
«التهجين لجزيئة الاستيلين»

C_2H_2

الصيغة التركيبية لها هي $H-C\equiv C-H$.

تعتبر أي ذرة C هي ذرة مركزية حيث يتصل بها أربع أواصر لذلك تحتاج إلى أربعة الكترونات منفردة .

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



π لا تدخل في التهجين

C^*

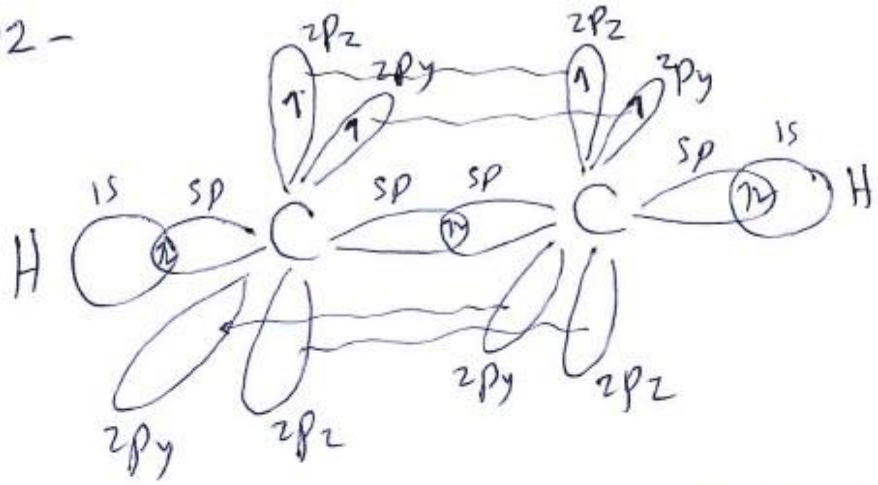
sp

أي أن تهجين كل ذرة C في جزيئة الاستيلين هو sp أي أن كل ذرة C لها أوربيتالان مهجنان نوع sp وأوربيتالان غير مهجنين (ذريين) هما $2p_y$ و $2p_z$ لذلك فأن الأواصر في جزيئة الاستيلين هي :

١- آصرتان نوع σ ناتجة من تداخل sp لكل ذرة C مع أوربيتال 1s لكل ذرة H لتكوين $C \overset{\sigma}{-} H$ و $C \overset{\sigma}{-} H$

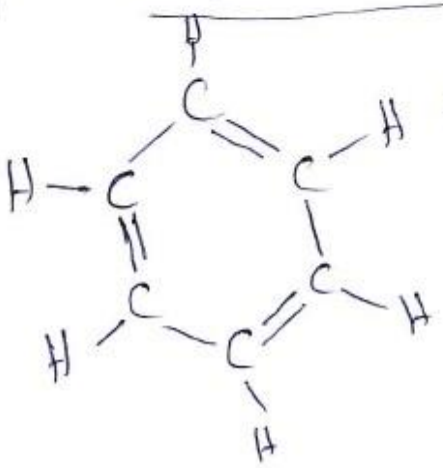
٢- آصرة نوع σ ناتجة من تداخل أوربيتالين مهجنين نوع sp للذرتين C لتكوين $C \overset{\sigma}{-} C$

٣- آصرتان نوع π ناتجة من تداخل $2p_y$ و $2p_z$ لكل من الذرتين C . لذلك تكون الكثافة الالكترونية الناتجة من آصرتي π على شكل تماثل اسطواني حول محور الجزيئة



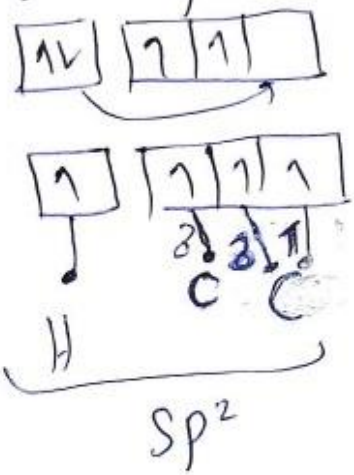
التهجين في جزيئة البنزين C_6H_6

الصيغة التركيبية هي



تعتبر أي ذرة C هي ذرة مركزية حيث يتصل بها أربع أواصر لذلك تتابع إلى أربعة إلكترونات منفردة.

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



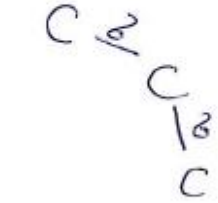
أي أن تهجين كل ذرة C في جزيئة البنزين هو Sp^2 أي كل ذرة C لها ثلاثة أوربيتالات مهجنة نوع Sp^2 وأوربيتال ذرة نوع $2p_z$ لذلك فالأواصر في جزيئة

البنزين هي :

١- كل ذرة C تكون ٢ اصرتين نوع σ ناتجة من تداخل الاوربيتالات المهجنة sp^2 مع ذرتي C الاخرى لتكوين

C σ C σ C

الاوربيتالين المهجنين

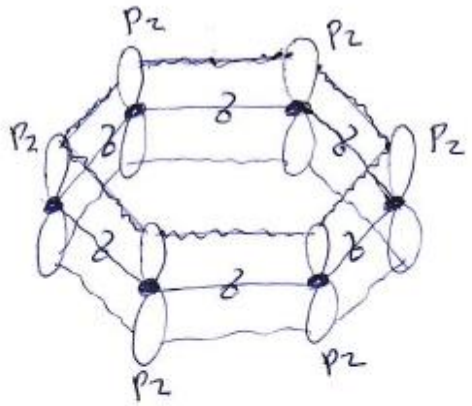


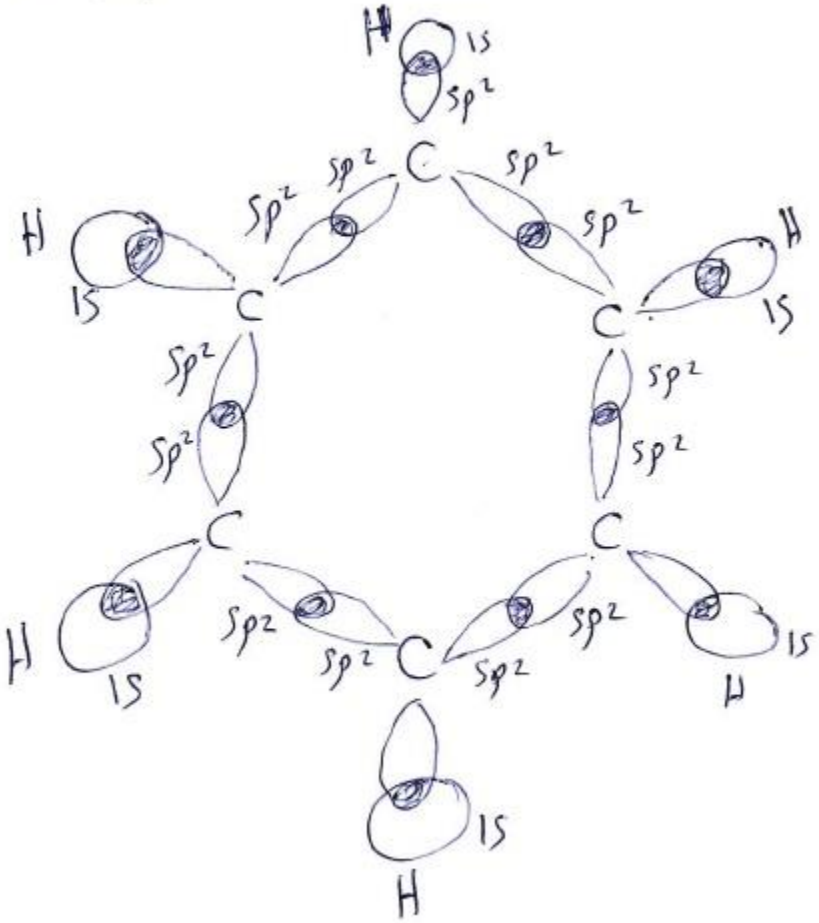
٢- كل ذرة C تكون ١ اصرة نوع σ ناتجة من تداخل الاوربيتال المهجن sp^2 مع اوربيتال 1s لذرة H لتكوين C σ H .

٣- ١ اصرة واحدة نوع π تنتج من تداخل اوربيتال $2p_z$ الذري لذرة C مع اوربيتال $2p_z$ الذري لذرة C الاخرى لذلك تتكون ثلاث ٣ اواصر نوع π .

لذلك فان ذرات C الست تقع في مستوى واحد حيث الزوايا 120°. وتكون اواصر π في جزيئة البنزين غير متمركزة لان الاوربيتالات $2p_z$ الستة التي تكونت اواصر π ، تكون عمودية على مستوى الجزيئة

اواصر σ بين ذرات C الستة في البنزين
اواصر π الثلاثة في جزيئة البنزين





اواصر σ بين ذرات C C في البنزين
اواصر σ " " C وذرات H .

homework : حدد تهجين كل من المركبات الاتية :

IO_3^- ، IO_4^- ، H_3O^+ ، NH_2^- ، NH_4^+
، SO_4^{-2} ، O_3 ، XeO_3 ، ClO_4^- .

قواعد اساسية لايجاد التهجين

١- معرفة عدد تأكسد الذرة المركزية.

٢- عدد الاواصر المرتبطة بالذرة المركزية تكون بقدر العدد التأكسدي لها.

٣- الاواصر σ تدخل في التهجين

٤- المزدوجات الالكترونية الحرة تدخل في التهجين

٥- اواصر π لا تدخل في التهجين.

٦- رسم الصيغة التركيبية للجزيئة لتوضيح عدد الاواصر σ و π وعدد المزدوجات.

-يجب ان نعلم ان الترتيب الالكتروني يكون اساس لايجاد التهجين

مثال SO_4^{-2}

$$\left[\overset{+6}{S}\overset{-8}{\underset{-2}{O_4}}\right]^{-2}$$

S^{+6} ∴ الكبريت يرتبط بـ ٦ اواصر

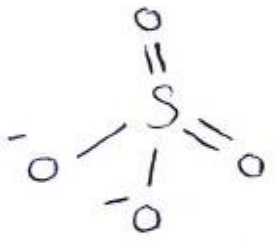
∴ توجد ٤ ذرات اوكسجين

∴ ٤ اواصر نوع سكما σ

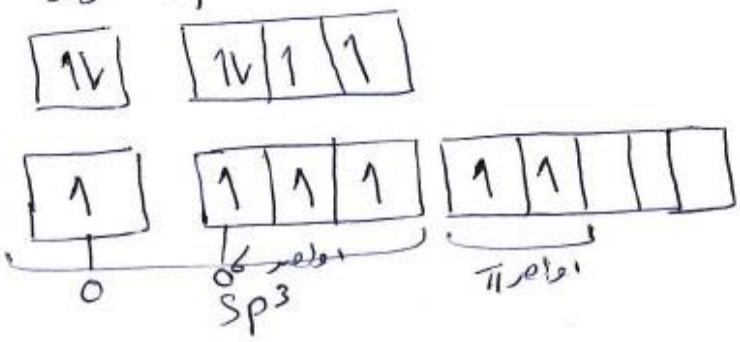
٢ اصرة نوع باي π

لذلك تكون بالصورة

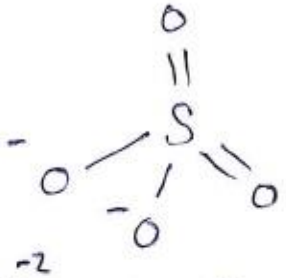
$_{16}S=[Ne]\,3s^2\,3p^4$ (الغلاف الخارجي)



$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4\ \ 3d$



∴ التهجين sp^3 ∴ شكل الجزيئة: رباعي السطوح .



مثال آخر: H_2O الذرة المركزية هي O^{-2}

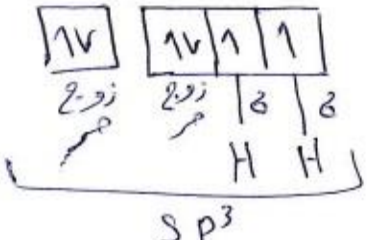
∴ العدد التأكسدي لـ O هو 2-

∴ ترتبط O بآصرتين

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

الغلاف الخارجي

نحتاج الى الكترونين منفردين



التهجين هو sp^3 لكن شكل الجزيئة يكون زاوي

مثال: CO_2 الذرة المركزية C^{+4}

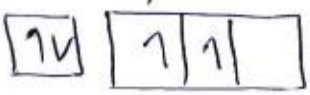
∴ العدد التأكسدي لـ C هو 4+

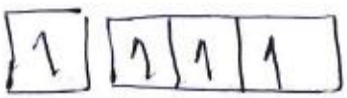
∴ ترتبط C بـ ٤ اواصر

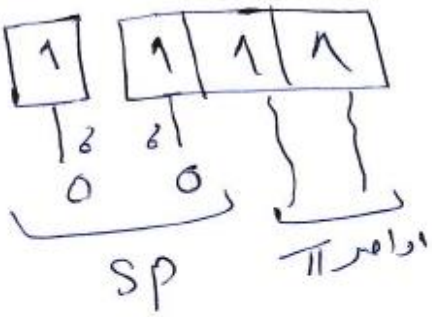
∴ ترتبط كل O بآصرتين بـ C بالشكل O=C=O

نحتاج الى ٤ الكترونات مفردة

$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$







∴ التهجين نوع sp

∴ الشكل مستقيم

$O \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} C \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} O$

مثال: SO_2 عدد تأكسد S هو +4

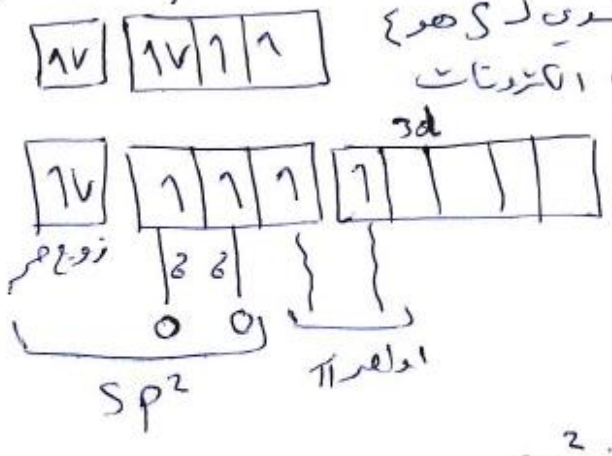
∴ ترتبط S بـ 4 أواصر

∵ توجد ذرتي O ∴ ترتبط كل O بآصرتين بـ S

$O = S = O$

$_{16}S = [Ne]\ 3s^2\ 3p^4$

∵ العدد التأكسدي لـ S هو 4



∴ نحتاج إلى 4 الكترونات مفردة

∵ التهجين sp^2 مع وجود زوج الكتروني حر

∴ شكل الجزيئة يكون زاوي.

مثال: NH_3

عدد تأكسد N هو +3

∴ ترتبط N بـ 3 أواصر

∵ توجد 3 ذرات H ∴ ترتبط كل ذرة H بآصرة مفردة بـ N

∴ نحتاج إلى 3 إلكترونات مفردة.

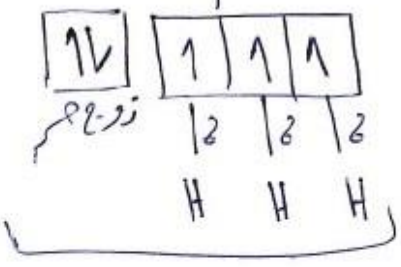
$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

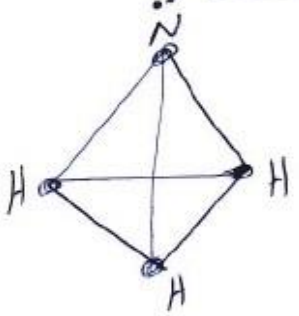
تهجين sp^3

∴ شكل الجزيئة هرمي

(هرم مثلثي)

لوجود زوج الكتروني حر



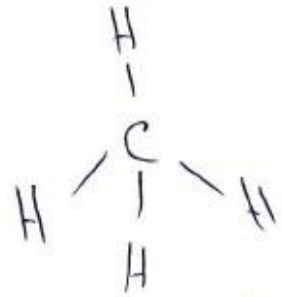


أي بالصورة

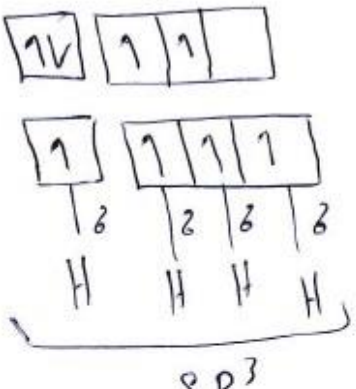
<u>مثال</u>: CH_4 عدد تأكسد C^{+4}

∵ عدد التأكسد 4 لـ C ∴ يرتبط C بـ 4 أواصر

∵ توجد 4 ذرات H ∴ ترتبط كل ذرة H بآصرة واحدة (مفردة) بـ C



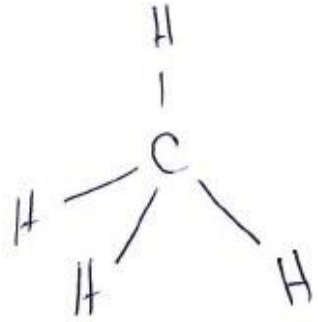
$_6C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



عدد التأكسد لـ C = +4

∴ نحتاج الى 4 الكترونات مفردة

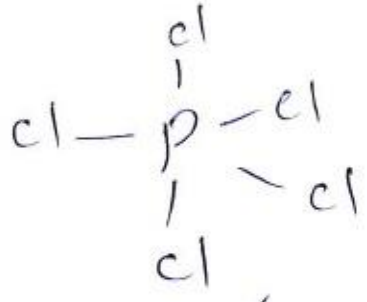
التهجين sp^3 ∴ الشكل هو رباعي السطوح لعدم وجود زوج حر



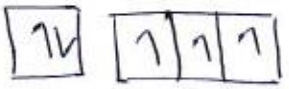
مثال PCl_5 عدد تأكسد P هو $+5$

∵ عدد تأكسد P هو $+5$ ∴ ترتبط P بـ 5 أواصر

∵ توجد 5 ذرات Cl ∴ ترتبط كل ذرة Cl بآصرة مفردة بـ P .



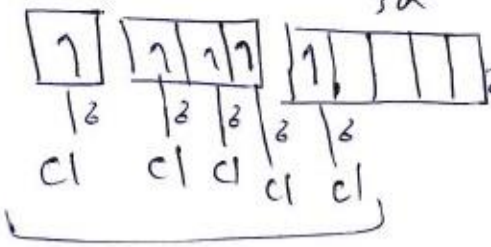
$_{15}P = [Ne]\,3s^2\,3p^3$



sp^3d

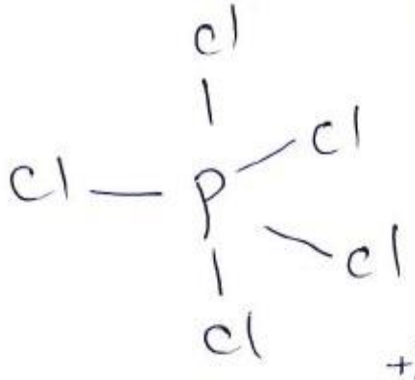
∵ عدد تأكسد $P = +5$

∴ توجد 5 الكترونات مفردة



التهجين sp^3d

شكل الجزيئة هو ثنائي الهرم المثلثي



مثال: BF_3 عدد تأكسد B^{+3}

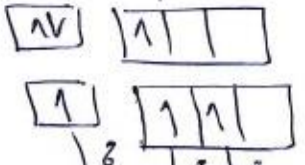
∵ عدد تأكسد B هو $+3$ ∴ ترتبط B بـ 3 أواصر

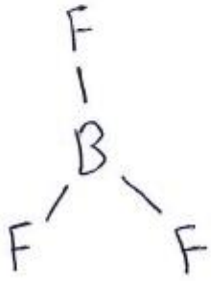
∵ توجد 3 ذرات F ∴ ترتبط كل ذرة F بآصرة مفردة .

∵ عدد تأكسد B هو $+3$ ∴ توجد 3 الكترونات مفردة .

$_5B = 1s^2\,2s^2\,2p^1$

sp^2





التهجين sp^2

∴ الشكل مثلث

مثال: IO_3^- عدد تأكسد I^{+5}

∵ عدد تأكسد I هو +5 ∴ ترتيط I بـ 5 أواصر

∵ توجد 3 ذرات O ∴ ترتيط ذرتي من O بآصرتين لكل منها

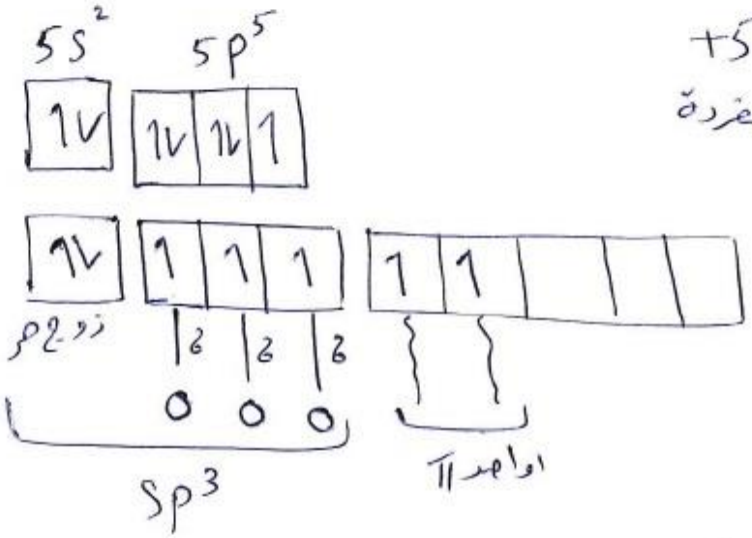
وترتيط O واحدة بآصرة مفردة.

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

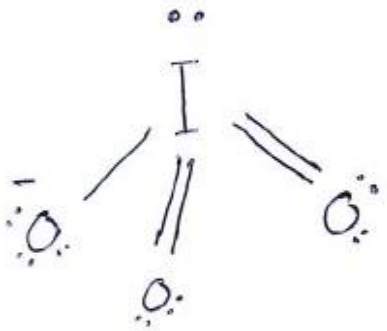
$[Kr]\,4d^{10}\,5s^2\,5p^5$

∵ عدد تأكسد I هو +5

∴ توجد 5 الكترونات مفردة



التهجين sp^3 ∴ شكل الجزيئة هرمي لوجود زوج حر.

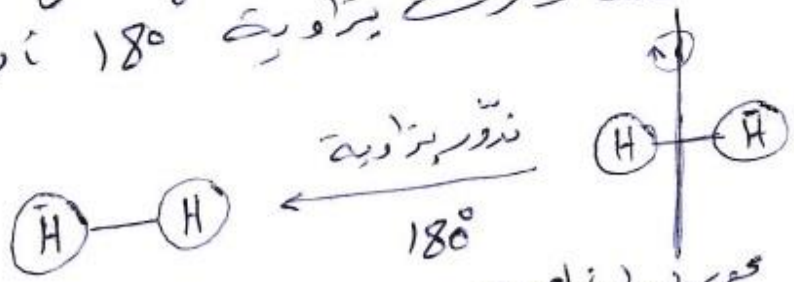


"الفصل السادس"

التماثل Symmetry

هو وصف وضعية الجزيئة في الفراغ بأكثر من اتجاه واحد بحيث لا يمكن التمييز بين هذه الاوضاع وتنتج هذه الاوضاع عن دوران الجزيئة في الفراغ حول محور معين بأن تكون دارت بزاوية 180° أو 120° أو غيرها.

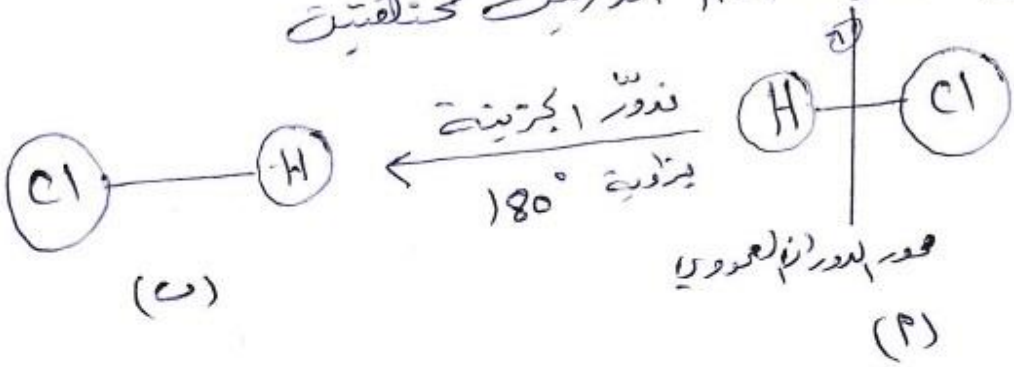
مثال:



(ب) (أ)

لا يمكن التمييز بين الشكل أ و ب إلا بوضع الاشارة - على احدى ذرتي H . والشكل ب مماثل للشكل أ لذلك نقول أن جزيئة H_2 متماثلة.

مثال جزيئة HCl الذرتين مختلفتين



(ب) (أ)

يمكن تمييز ب عن أ ولذلك فإن جزيئة HCl أقل تماثل من جزيئة H_2.

عنصر التماثل : هو المحور الذي تتم حوله عملية الدوران Sym. Element
وينتج عن ذلك جزيئة لا يمكن تمييزها
عن الجزيئة الاصلية .

عملية التماثل : هي العملية الناتجة عن دوران الجزيئة حول محور الدوران Sym-Operation

لقد اصبح من المعتاد في الكيمياء الفراغية Stereochemistry وصف اشكال الجزيئات بما تحتويه من عناصر او عمليات تماثل وتم وضع هذه العناصر والعمليات التماثلية في مجموعات تسمى مجموعة النقطة او نقطة التماثل Point sym.

عناصر التماثل : توجد ثمة انواع من عناصر التماثل هي :

١- مركز التماثل او مركز الانقلاب i
Center of sym. or inversion Center

٢- محور الدوران C
Rotation AXis

٣- مستوى المرآة او مستوى التماثل σ
mirror plane or plane of sym.

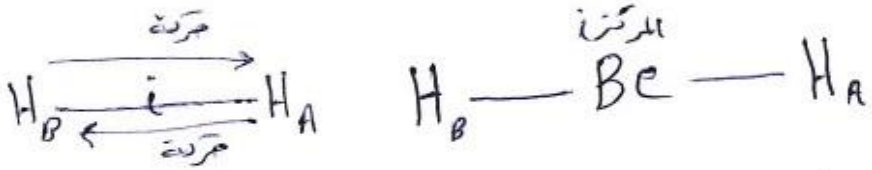
٤- محور الدوران الانعكاسي S
Rotation-Reflection AXis

٥- الهوية E
Identity.

والآن نتكلم عن كل منهم بالتفصيل :

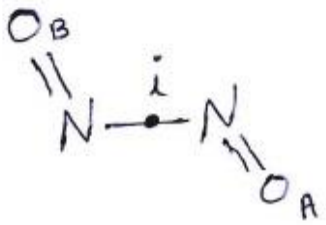
١- مركز التماثل أو مركز الانقلاب i

يكون لجزيئة ما مركز تماثل i إذا أمكن تحريك كل ذرة من ذراتها على مستقيم يمر بمركز الجزيئة i إلى الجهة الأخرى وفي الموقع نفسه لذرة من النوع نفسه للذرة المتحركة.



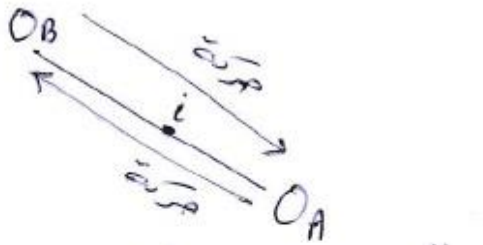
مثال:

المركز i هو مركز الجزيئة وهو الذرة Be في جزيئة H—Be—H.
وصفت الحروف A و B للتمييز بين ذرتي H.
عندما نتحرك H_A على المستقيم الذي يمر بـ i تأخذها تأخذ مكان H_B وكذلك بالنسبة إلى الذرة H_B.



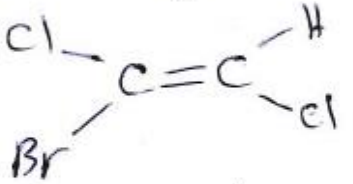
مثال $(N_2O_4)^{-2}$

مركز التماثل (مركز الجزيئة) هو منتصف الآصرة بين N —i— N
O_A نتحرك على المستقيم الذي يضم i وتأخذ مكان O_B والعكس صحيح.

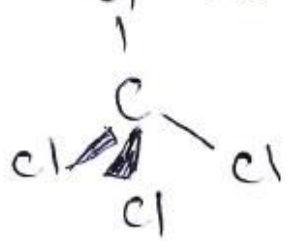


أما الجزيئة CCl_4 و

فإنها لا تحتويان مركز تماثل i



cis or trans
1,2-dichloro-1-Bromoethylene.



لا يمكن حركة أي Cl على مستقيم لتحل مكان Cl الأخرى لأن ذرات Cl غير متقابلة.

tetrachloro Carbon.

• جزيئات تحتوي i مثل SiF_6 (ثماني السطوح)

$trans\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2$ (مربع مستوي) ، ICl_2^- (مستقيم)

• جزيئات لا تحتوي i مثل BCl_3 (مثلث)

H_2O (زاوي) ، $cis\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2$ (مربع مستوي)

٢- محور الدوران C :

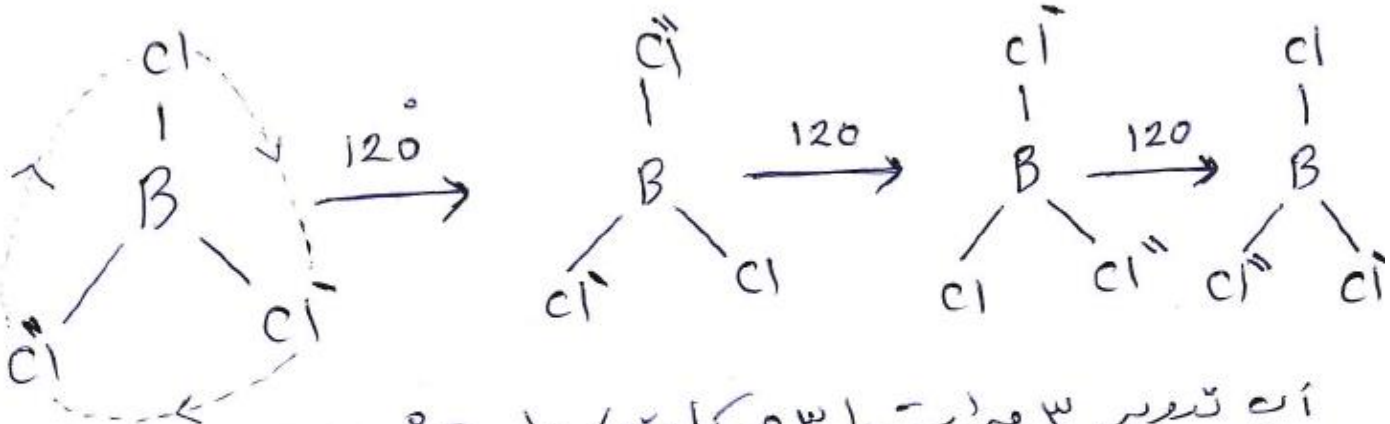
هو محور يمر خلال الجزيئة (مركزها وليس المركز i) بحيث تدور الجزيئة حوله بزاوية معينة وينتج عن ذلك جزيئة لا يمكن تمييزها عن الاصلية. ويمكن ايجاد عدد الاشكال n من القانون الآتي :

$n = \frac{360}{\text{زاوية الدوران}}$ ∴ محور الدوران هو C_n

<u>مثال:</u> BCl_3 مثلث ، محور الدوران يخترق B عمودياً

∵ الجزيئة مثلث ∴ الزاوية = $120°$

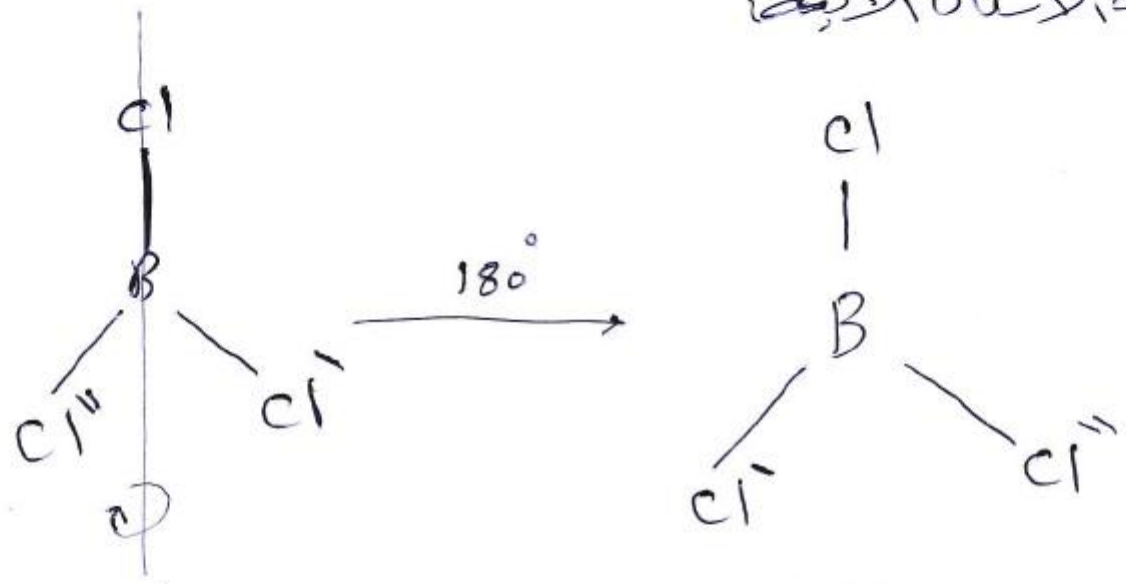
∴ $n = \frac{360}{120} = 3$ ∴ محور الدوران هو C_3

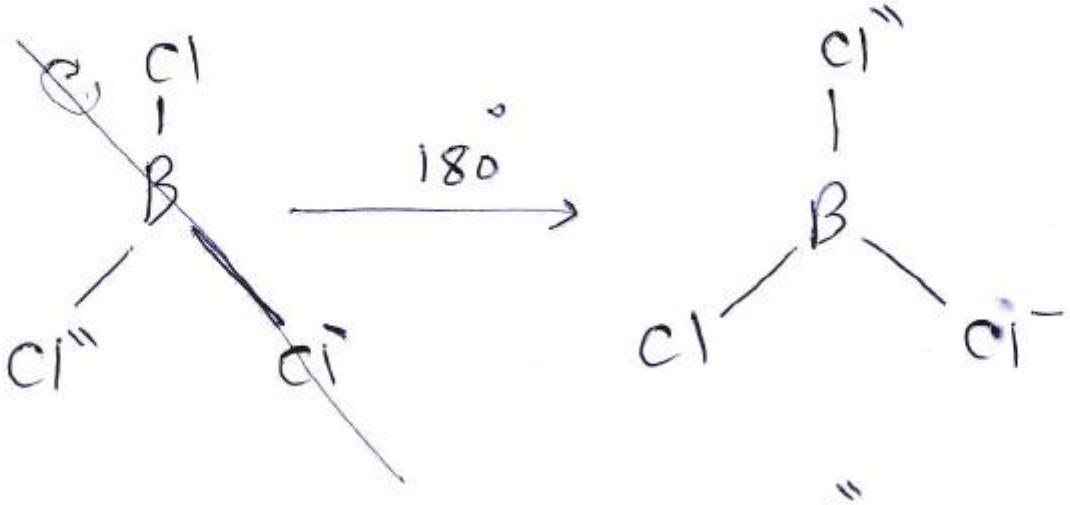


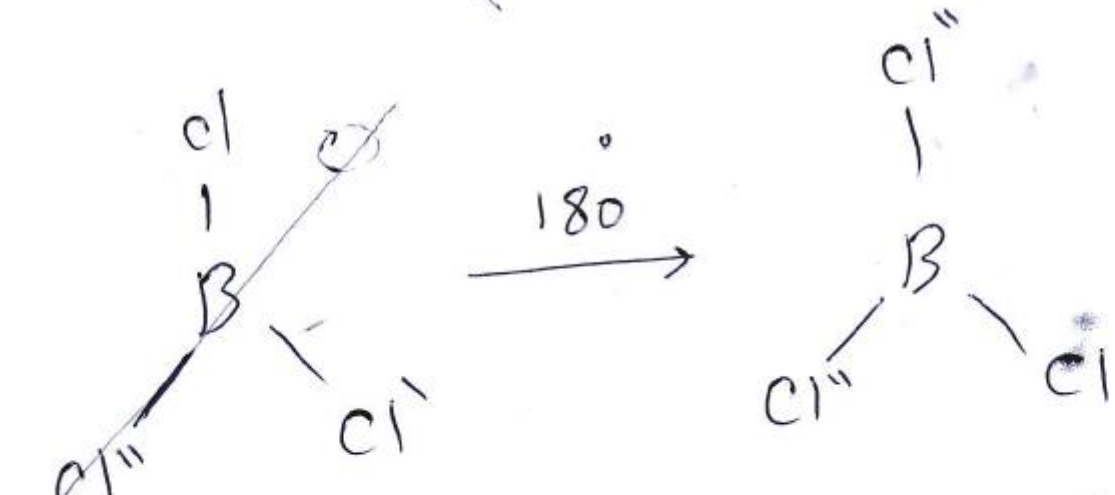
أي تدوير ٣ مرات (٣ حركات) بزاوية $120°$ للتدوير الواحد تصل الجزيئة الى الوضع الاصلي أي من حيث بدأت.

ممكن أن تكون $n = \frac{٣٦٠}{١٨٠} = 2$ ∴ المحور C_2

وهو محور يضم أي واحدة من ذرات C مع ذرة B فضلا كما في الأشكال الآتية







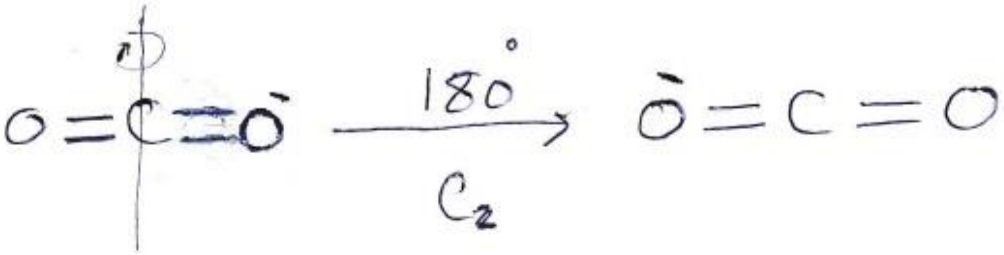
∴ لدينا ثلاثة محاور نوع C_2 لذلك تكتب بالشكل $3C_2$.

• الجزيئة المستقرة لها محور دوران مالانهاية C_∞ (الأفقي) يضم جميع ذراتها مثال

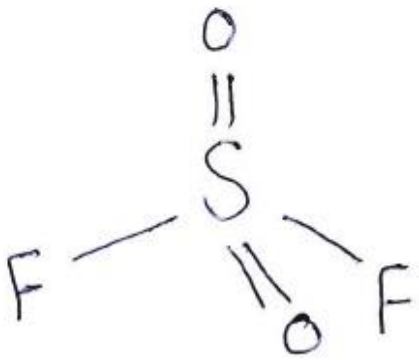
ويمكن ان تكون $n = \frac{٣٦٠}{١٨٠} = 2$ ∴ يوجد C_2

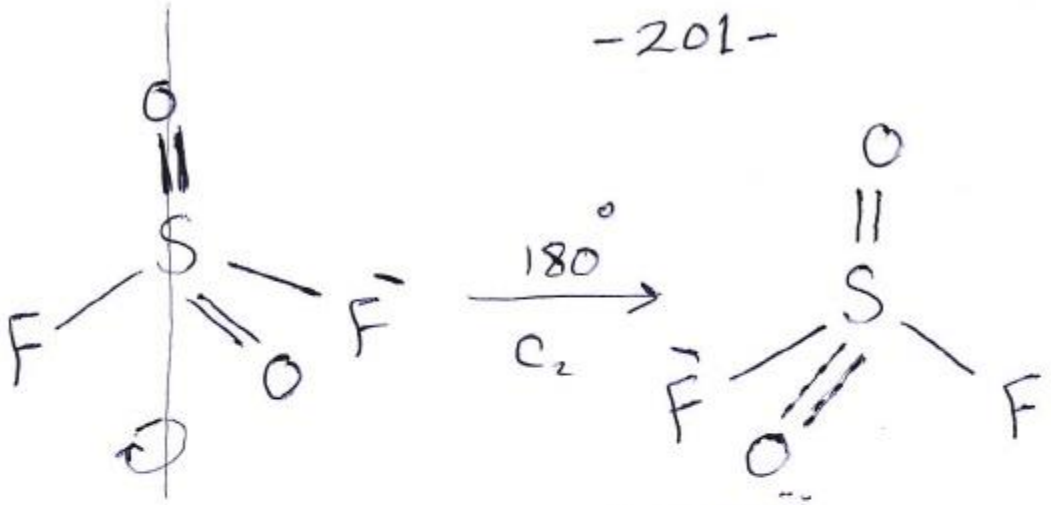
وهو عمودي على المركز i

مثال CO_2 (مستقيم)



مثال: المركب SO_2F_2 «رباعي ، مسطح»





٢- مستوى المرآة او مستوى التماثل σ

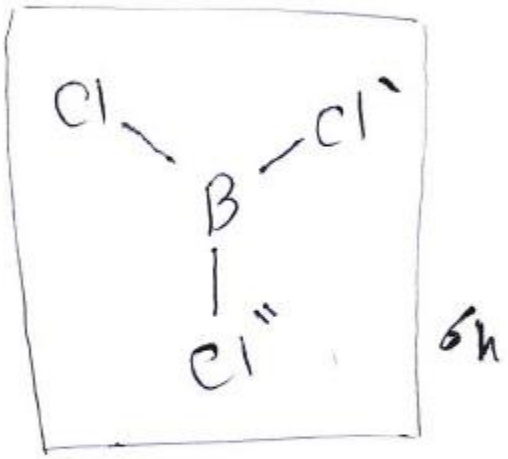
أ- مستوى يضم جميع ذرات الجزيئة ويرمز له σ_h

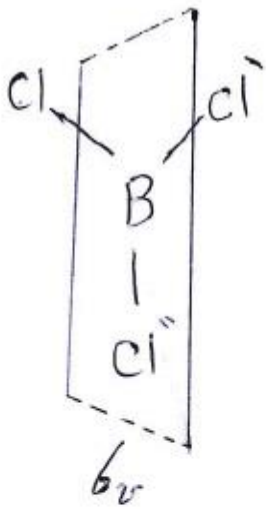
ب- مستوى يمر ب i ويقسم الجزيئة الى قسمين مرآة جسم وصورة ويضم هذا المستوى الذرة المركزية i و بعض الذرات ويرمز له σ_v أي يعمل كمرآة .

يجب أن نعلم أن الذرات التي يضمها المستوى σ_v لا تظهر في المرآة لانها تقع في المرآة .

مثال BCl_3 مثلث مستوي
جميع الذرات B و 3Cl تقع على مستوى الورقة

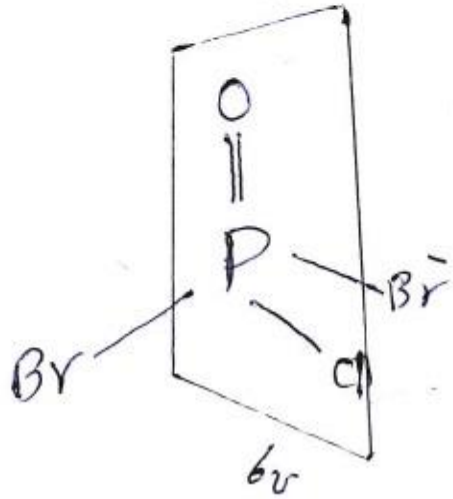
σ_h





المستوي σ_v عمودي على مستوي الورقة ويضم B و Cl'' اما Cl' فهي صورة لـ Cl .
B و Cl'' لا تتغير في المرآة بل تقع ضمن المرآة σ_v .

مثال آخر: $POClBr_2$ رباعي السطوح



لا يوجد σ_h لان شكل رباعي السطوح ايونات الذرات لا تقع جميعها على الورقة .

المستوي σ_v عمودي على الورقة ويضم Cl ، P ، O ولذلك هذه الذرات لا تتغير في المرآة .
Br' هي صورة لـ Br .

س: هل تحتوي الجزيئة CH_2ClBr على المستوي σ_v ؟ وضح ذلك بالرسم .

س: هل تحتوي الجزيئات الاتية σ_h ، σ_v

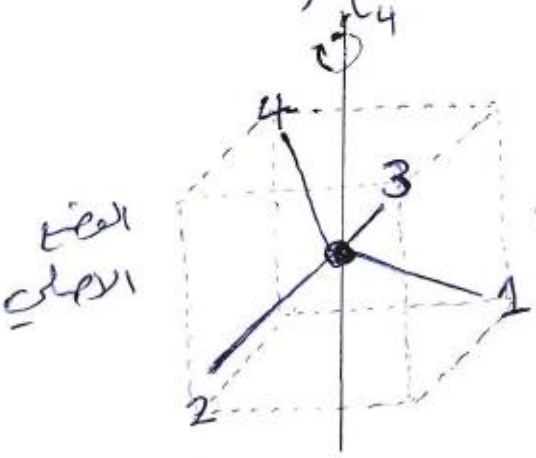
SO_2F_2 (رباعي السطوح) ، NH_3 (هرم ثلاثي)
CH_3Cl (رباعي السطوح) ، H_2O (زاوي)

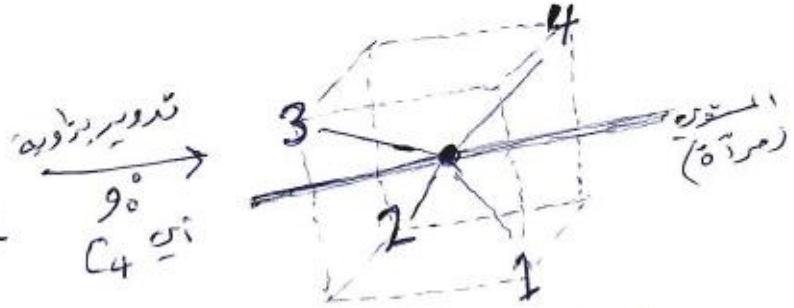
٤- محور الدوران الانعكاسي S

تتطلب هذه العملية دوران حول محور C_n ثم نتبعها انعكاس أي (قلب الجزيئة) وتكون محصلة هاتين العمليتين الحصول على جزيئة مماثلة في تكوينها الفراغي للجزيئة الاصلية دون الوصول الى الجزيئة في وضعها الاصلي.

ويرمز الى محور الدوران الانعكاسي S_n فاذا كان محور الدوران هو $C_4 = S_4$ واذا كان $C_2 = S_2$ كما ويوضع رقم أعلى يمين S للدلالة على عدد مرات الانقلاب (الانعكاس) مثل S_4^3 أو S_3^2

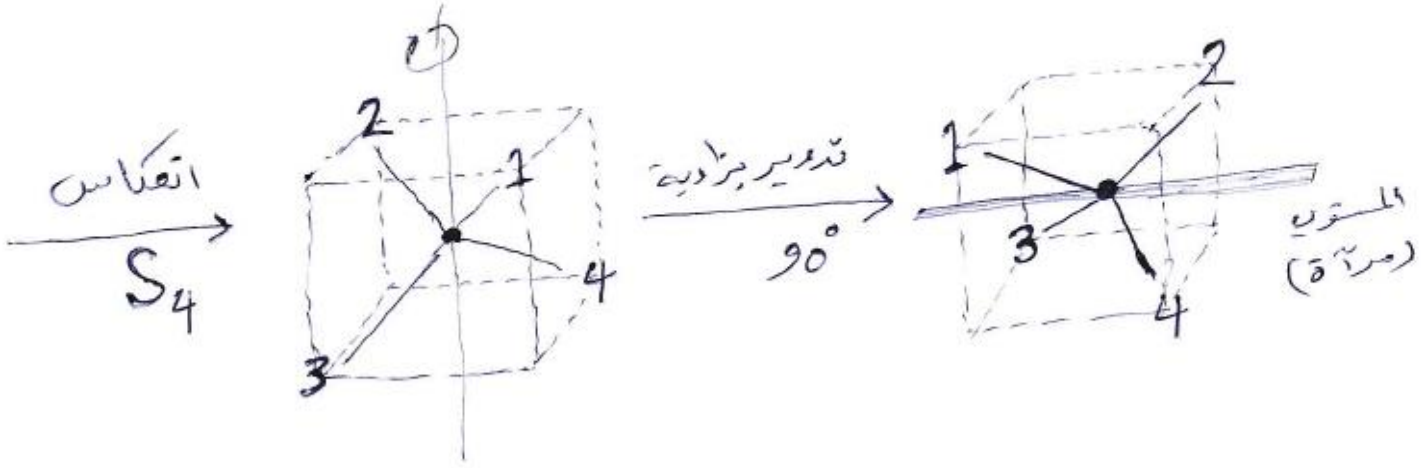
مثال CH_4 رباعي السطوح

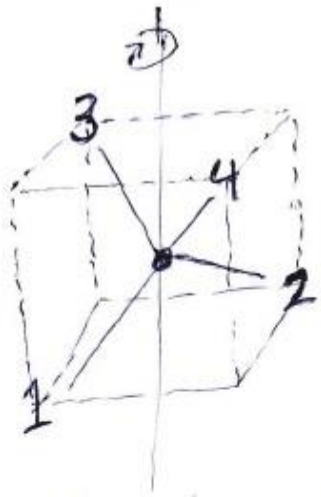


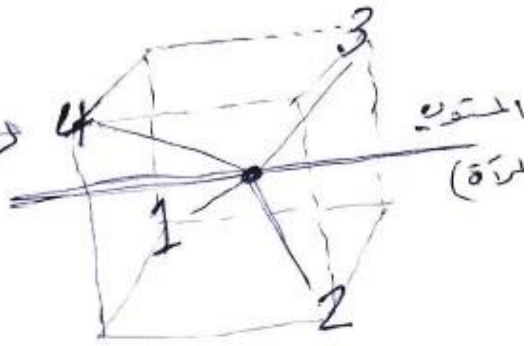


CH_4 داخل مكعب
• ذرة C
ذرات H 4،3،2،1

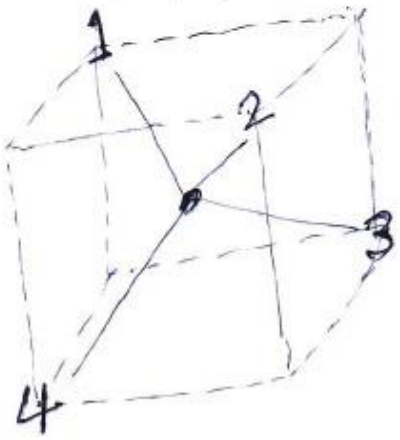
انعكاس بمستوي عمودي على C_4 أي بشكل مرآة يقسم المكعب الى نصفين أعلى يحتوي 4 و3 وأسفل يحتوي 2 و1

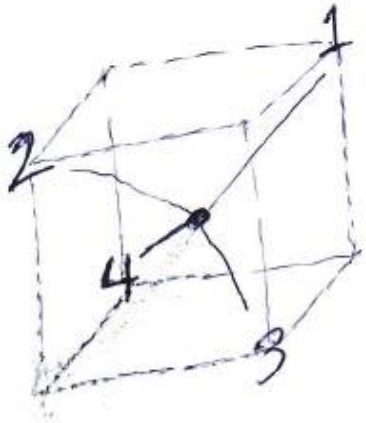


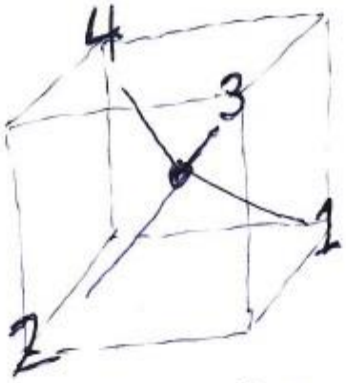




يسمى S بـ S_4 لان محور الدوران هو C_4



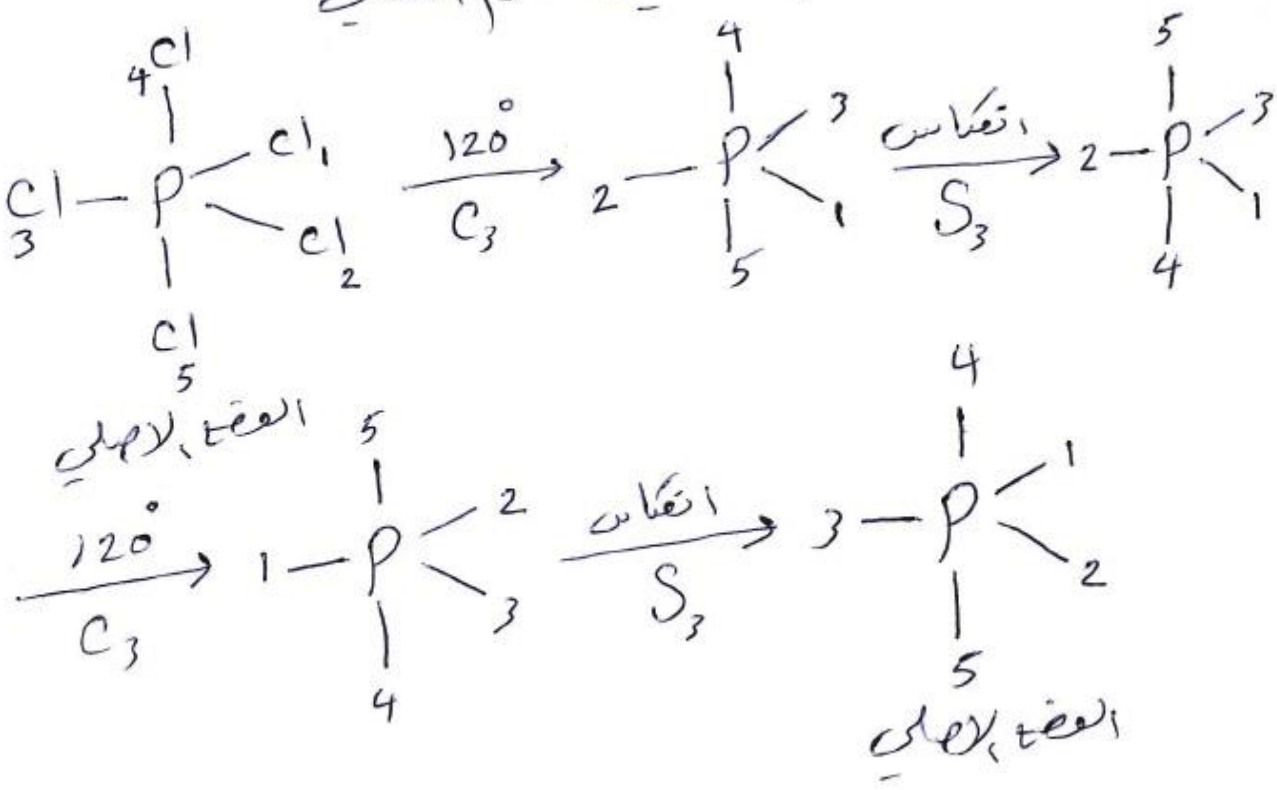




∴ عدد مرات الانعكاس هي 4 أيضاً

∴ يكتب بالشكل S_4^4 ← عدد مرات الانعكاس.

مثال آخر: PCl_5 ثنائي الهرم المثلثي



∴ محور الدوران الانعكاسي هو S_3 ، 2 عدد مرات الانعكاس

٥- الهوية: لا تجري أي عملية للجزيئة وان كل جزيئة هو بنفسها ويرمز لها ب E

Inorganic Chemistry

الكيمياء اللاعضوية

المرحلة الاولى

1- Atomic electronic structure

a- origin of Quantum Theory.

b- Electro magnatic Radiation

c- Radiation of Black body.

d- Photo Electric effect.

e- Atomic spectra.

f- Energy levels of atoms.

g- The physical picture of Atomic orbitals.

h- Term symbols.

2- Periodic propertres of Elements.

a- Shielding

b- Atomic and ionic Radi.

c- Electronegativity, electron affinity and Ionization potential.

3- Ionic Compounds

a- general properties of I.C.

b- Crystal lattice Energy.

c- polarization of I-C.

d- Solubility of I-C.

e- other Application of lattic Enthalpy.

f- Structure of I-C.

g- Structure of ionic crystals.

4- Covalent Bonds and Covalent Compounds.

a- Valence Bond Theory (VBT)

b- Molecular Orbital Theory (MOT)

c- overlaping and Bond Strength

d- Symmetry in molecular orbitals.

5- Hybridization and molecular structure of molecules.

1- Sp Hyb. 2- Sp^2 Hyb.

3- Sp^3 Hyb. 4- dsp^2 Hyb.

5- Sp^3d Hyb. 6- dsp^3 Hyb.

6- Sp^3d^2 and d^2sp^3 Hyb.

7- Valence shell Electron pair Repulsion (VSEPR)

6- Symmetry

References

١- الكيمياء اللاعضوية للمرحلة الاولى
د. نزار الحسني

٢- الكيمياء اللاعضوية - الجزء الاول
د. نعمات النعيمي
د. منذر يوسف الجنابي

٣- الكيمياء اللاعضوية
- المقارنة والتركيبية -
د. مهدي ناجي الزكوم .

٤- الكيمياء اللاعضوية والحياة
د. منذر يوسف الجنابي

٥- الالكترونات والتآصر الكيميائي
د. مهدي ناجي الزكوم
د. صباح العمر .

6- Principle of Inorganic
"Cotten and Wilkinson"