

الجدول الدوري :

الجدول الدوري للعناصر : Periodic Table of Elements

تاريخ الجدول الدوري للعناصر:

مع تراكم المعرفة الكيميائية نشأت ضرورة وجود شكل يُمثل تدرج الصفات والخواص الكيميائية للعناصر، بحيث تصبح الدراسة أكثر نظاماً وفهماً. ومن أهم من حاول عمل جدول للعناصر ١. دوبرينر Dobereiner:

أول كيميائي حاول تكوين مجموعات من العناصر، تحتوي كل مجموعة على ثلاثة عناصر triads، مثال : مجموعة الكلور والبروم واليود. و مع تقدم الكيمياء اتضح محدودية هذه الطريقة . ٢. نيولاندس Newlands:

متأثراً بفكرة الاوكتاف octaves المأخوذة عن النوتة الموسيقية، رتب هذا العالم العناصر في أوكتيفات، أي ثمانيات . ومع الوقت اتضح أيضاً عدم نجاح هذا النموذج . ٣. مندليف وماير Mendeleev-Mayer:

وضع العالمان جدولين مستقلين للعناصر، و يشبه جدولهما الجدول الحديث المستخدم حالياً. ويُصنف جدول مندليف وماير العناصر في صفوف تدرج فيها الخاصية الكيميائية وتسمى دورات، وأعمدة تضم العناصر المتشابهة وتسمى مجموعات . وروعي في صف العناصر أن يزيد الوزن الذري للعنصر كلما تقدمنا في الدورة من اليسار إلى اليمين، وفي المجموعة من أعلى إلى أسفل. ويعرض الشكل (1-3) صورة لهذا الجدول. يلاحظ في هذا الجدول أن الخاصية الكيميائية المبني عليها الجدول هي تكوين الأكسيد. فعلى سبيل المثال المجموعة الأولى ويرمز لها بالرمز R_2O ، حيث R هو العنصر. و يتضح أن تكافؤ العنصر في هذه المجموعة هو أحادي. المجموعة الثانية RO تكافؤ عناصرها ثنائي. المجموعة السابعة R_2O_7 تكافؤ عناصرها سباعي. المجموعة الثامنة RO_8 تكافؤها ثماني، وهذه المجموعة لا توجد في الجدول الحديث، ولكن تم وضعها مع بعض العناصر الأخرى تحت اسم العناصر الانتقالية. ولعل أهم عيوب جدول مندليف أن الوزن الذري للعناصر غالباً عدد غير صحيح مما يفقد الترتيب حتميته، كما يصبح الترتيب في حالات معينة غير الترتيب حسب الخواص الكيميائية.

جدول (1-3): صورة مبسطة من جدول مندليف.

Period	I - R ₂ O	II - RO	III - R ₂ O ₃	IV RH ₄ RO ₂	V RH ₃ R ₂ O ₅	VI RH ₂ RO ₃	VII RH R ₂ O ₇	VIII - RO ₄
1	H=1							
2	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
4	K=39	Ca=40		Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=55, Co=59 Ni=59, Cu=63
5	Cu=63	Zn=65			As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	Y=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96		Ru=104, Rh=104
7	Ag=108	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	Pd=106, Ag=108
8	Cs=133	Ba=137	Di=138	Ce=140				
9								
10			Fr=178	La=180	Ta=182	W=184		
11	Au=199	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208			Os=195, Ir=197
12				Th=231		U=240		Pt=198, Au=199

٤. الجدول الدوري الحديث:

يبني الجدول الحديث على نفس فكرة جدول مندليف وماير من حيث تدرج الخواص و دوريتها، ولكن بدلا من الوزن الذري يأخذ العدد الذري (عدد البروتونات أو إلكترونات). وينقسم الجدول إلى صفوف (دورات) وأعمدة (مجموعات). و لما كان العدد الذري رقم صحيح فإن ترتيب العناصر يصبح حتمي، وعند افتقاء عنصر ما يمكن التنبؤ بوجوده في الطبيعة أو تصنيعه في المختبر النووي. ويحتوي الجدول على مجموعتين رئيسيتين هما المجموعة A (الأساسية)، والمجموعة B وهي مخصصة للعناصر الانتقالية (عناصر يلعب المدار d أو المدار f دورا في النشاط الكيميائي). يعرض الشكل (1-3) للجدول الدوري الحديث.

The periodic table is color-coded according to the legend:

- Alkali metals: Orange
- Alkaline earth metals: Yellow
- Transition metals: Purple
- Other metals: Light blue
- Other nonmetals: Red
- Halogens: Green
- Noble gases: Dark blue
- Metalloids: Light green
- Actinides: Dark blue

شكل (1-3): الجدول الدوري الحديث.

- المجموعات A:

تضم ثمانية أعمدة (مجموعات) هي المجموعات السبع الأولى بالإضافة إلى مجموعة الغازات الخاملة. يلاحظ أن رقم المجموعة هو عدد إلكترونات التكافؤ في الذرة. مثلاً: المجموعة الأولى تركيبها الإلكتروني: ns^1 ، حيث $n=1$ للدورة الأولى هو الهيدوجين، و $n=2$ لليثيوم، و $n=3$ للصوديوم، وهكذا. أيضاً المجموعة السابعة تركيبها الإلكتروني لمدارات التكافؤ هو ns^2np^5 حيث $n=2$ للفلور و $n=3$ للكلور، وهكذا. و تتميز مجموعة الغازات الخاملة باكتمال مدارات التكافؤ ns^2np^6 ، حيث $n=1$ للهليوم، و $n=2$ للنيون، و هكذا. ولما كان النشاط الكيميائي للذرة يعزى في العموم لمحاولة العناصر التشبه بالغازات الخاملة في التركيب الإلكتروني فإن توقع حالة العنصر في الطبيعة يمكن إدراكها. فمثلاً الصوديوم و البوتاسيوم وجميع أفراد المجموع الأولى (باستثناء الهيدوجين) يمكن أن تصبح مثل الغاز الخامل السابقة عليه في الترتيب (العدد الذري) إذا فقد إلكترون واحد. و هكذا نجد هذه العناصر على صورة كاتيون أحادي الشحنة (أيون موجب له شحنة موجبة واحدة (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , ...)). بينما تفضل عناصر المجموعة السابعة مثل الفلور والكلور والبروم اكتساب إلكترون واحد وتصبح مثل الغاز الخامل التالي لها في العدد الذري، أي تكون: F , Cl , Br , I .

- المجموعات B:

تم وضع هذه المجموعات المعقدة في الجدول الدوري بين المجموعة الثانية والثالثة (2A,3A) وذلك للمحافظة على الترتيب عبر الدورات والمجموعات. وتبدأ هذه المجموعات في الظهور عند العنصر

سكانديوم (Sc)، والذي يبدأ عنده المدار 3d في الامتلاء (الدورة الرابعة) ويخرج منها ثانياً عندما يبلغ عدد إلكترونات المدار 3d عشر إلكترونات (اكتمال المدار) وتدخل في المجموعة 3A. تسمى العناصر الموجودة في المجموعات B الثلاث الأولى (دورة 4 - 6) بالعناصر الانتقالية أو عناصر القطاع d-block elements وهي عشرة أعمدة ثم ثلثيها بحيث يكون رقم المجموعة متماشياً قدر الإمكان مع تكافؤ العنصر. هكذا يعطى للعدد التاسع من هذه العناصر الرقم 1B وهي تشمل النحاس والفضة والذهب والتي يسود فيها التكافؤ الأحادي (Ag^+, Cu^+, Au^+) كما يعطى العمود العاشر الرقم 2B ويشمل Zn, Hg, Cd, والتي يسود فيها التكافؤ الثنائي (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Au^+) وهكذا. وقد أعطى للأعمدة 6 - 8 رقم واحد هو 8B نكل من Fe, Co, Ni في الدورة الرابعة و Ru, Rh, Pd في الدورة الخامسة، و Os, Ir, Pt في الدورة السادسة. بالإضافة إلى عناصر القطاع d يوجد أيضاً عناصر القطاع f-block elements. ويكتف عادة بذكر العنصر الأول من كل دورة (اللانثانوم A.a في الدورة السادسة والأكثينيوم Ac في الدورة السابعة)، مع ذكر العناصر المنتهية لكل عنصر في صورة شريط تحت الجدول الدوري. هناك مجموعتان لعناصر الطوق f هي اللانثانيدات والأكثينيدات، وتضم كل مجموعة 14 عنصر. وتتميز المجموعتان السابقتان بالذكر باحتواء مدارات التكافؤ على المدار f.

دورية الخواص الذرية:

يقصد بدورية الخاصية الذرية تغير الصفة في اتجاه معين (زيادة أو نقص) عبر الدورة ثم العودة مرة ثانية للتغير بنفس المظهر عبر الدورات التالية. ولا شك أن دورية الخاصية تنشأ من تمثال تركيب إلكترونات التكافؤ في المجموعة الواحدة وتغيرها نسبياً عبر الدورة. وهناك عدة عوامل عامة يجب التنبه إليها لفهم تغير الخاصية:

1. كلما زاد رقم الكم الأساسي n بُعِدَت إلكترونات التكافؤ عن النواة (زيادة حجم الذرة)، وهكذا فالإلكترون التكافؤ في ذرة Na أبعد من إلكترون التكافؤ في ذرة Li (أي حجم Na أكبر من Li).

2. كلما زاد العدد الذري تزداد قوة جذب النواة للإلكترونات، حيث يزيد عدد البروتونات الموجبة. ويظهر هذا بوضوح عبر الدورة حيث لا يحدث تغير كبير في حجم الذرة (نفس رقم الكم الأساسي n). وهكذا نتوقع أن يزيد اقتراب الإلكترون الأخير (أو إلكترونات التكافؤ) من النواة، أي صغر حجم الذرة عبر الدورة.

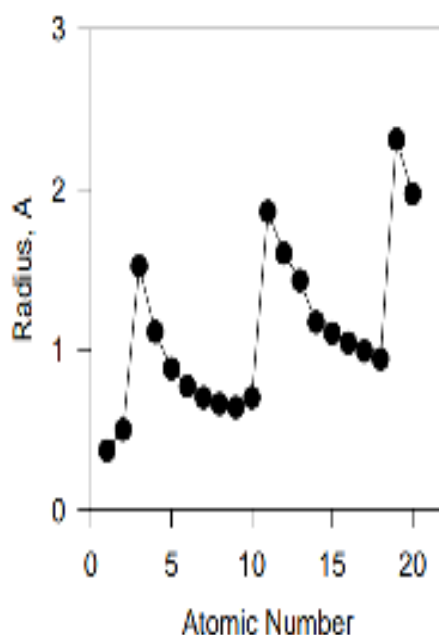
3. تعمل الإلكترونات الداخلية كحاجب للشحنة الموجبة للنواة بالنسبة للإلكترونات الخارجية. ويعتمد قدرة المدار على حجب شحنة النواة على شكل المدار وعدد الإلكترونات فيه. يزيد حجب

الإلكترونات الداخلية في الترتيب: $s > p > d > f$

٤. تنشأ قوة تنافر عند ازدواج الإلكترونات في المدارات، وهكذا تصبح عملية نزع إلكترون مزدوج أسهل من نزعه إذا كان منفردا.

الحجم الذري Atomic size :

للتسهيل يمكن اعتبار الذرات كرات يتناسب حجمها مع نصف قطر الكرة. يمثل الشكل (2-3) تغير قيمة نصف القطر مع العدد الذري لعناصر المجموعات A الثمانية. نلاحظ دورية الحجم الذري حيث يقل عموماً عبر الدورة من اليمين إلى اليسار ثم يعود للزيادة عند المجموعة الأولى في الدورة الثالثة ثم يقل تدريجياً حتى نهاية الدورة وهكذا. لاحظ أن الحجم يزيد عبر المجموعة من أعلى إلى أسفل في كل الحالات. هناك استثناءات قليلة بسبب عدم حظية تغير الخاصية، مثلاً: حجم الهليوم أكبر من حجم الهيدروجين، حيث يبدو أن قوة التنافر بسبب ازدواج إلكترون الهليوم تسود في تحديد اتجاه تغير الخاصية.



شكل (2-3) : تغير نصف قطر الذرة مع العدد الذري للدورات الثلاث الأولى.

طاقة التأين (I) Ionization energy :

هي كمية الطاقة اللازمة لنزع إلكترون ذرة ما من الحالة المستقرة ($n=1$) في الحالة الغازية. وكقاعدة عامة تزيد كمية الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الثاني عن الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون

السابق، وهكذا. ويطلق اسم طاقة التأين الأولى على عملية النزاع الأولى وطاقة التأين الثانية على نزاع الإلكترون الثاني، وهكذا. مثال: طاقات تأين الألمونيوم



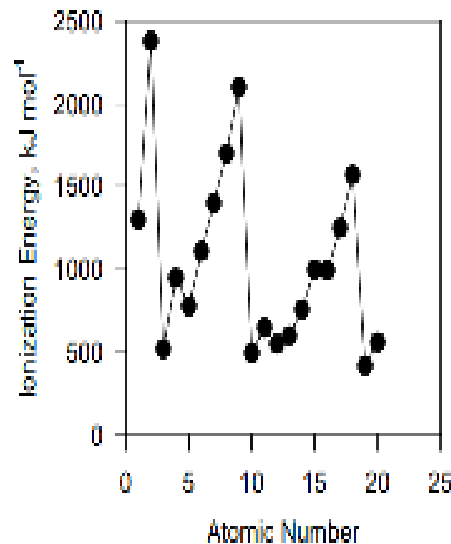
لاحظ ازدياد قيمة طاقة التأين مع زيادة رقم الإلكترون المطلوب نزعه وبعد الوصول إلى Al^{3+} تزيد جدا

وذلك لأن الإلكترون الرابع ينزع من إلكترونات القلب، بينما الثلاثة الأولى عبارة عن إلكترونات

تكافؤ مع نزعها يصل الألمونيوم إلى الحالة الأثبت (حالة الغاز الخامل). يعرض الشكل (3-2) تغير

قيمة طاقة التأين مع العدد الذري للدورات الثلاث الأولى. ومن الرسم البياني يمكن استخلاص ما يلي :

- ١- أقل طاقة تأين هي للمجموعة الأولى المحتوية على إلكترون واحد في مدارات تكافؤ. ٢- أعلى طاقة تأين هي للغازات الخاملة المكتملة التكافؤ. ٣- تقل طاقة التأين عبر المجموعة من أعلى إلى أسفل بعد الإلكترون عن النواة أكثر. ٤- تزيد طاقة التأين عبر الدورة من اليسار إلى اليمين لزيادة عدد البروتونات (جذب النواة) ودون تغير في رقم الكم الأساسي. ٥- هناك قطعان عبر الدورة الثانية، و آخران عبر الدورة الثالثة، حيث تقل طاقة تأين البورون عن البريليوم، والألمونيوم عن المغنسيوم في القطع الأول. ويحدث القطع الثاني عندما تقل طاقة تأين الأكسجين عن النتروجين، والكبريت عن الفسفور.



شكل (3-3) : تغير طاقة التأين الأولى مع العدد الذري للدورات الثلاث الأولى.



ويعزى القطع الأول إلى حجب المدار المكتمل للإلكترون المضاف إلى المدار وبالتالي سهولة نزعه. أما القطع الثاني فينشأ عن ازدواج إلكترونين في المدار بعد أن كان المدار نصف ممتلئ بثلاثة إلكترونات تدور في نفس الاتجاه.

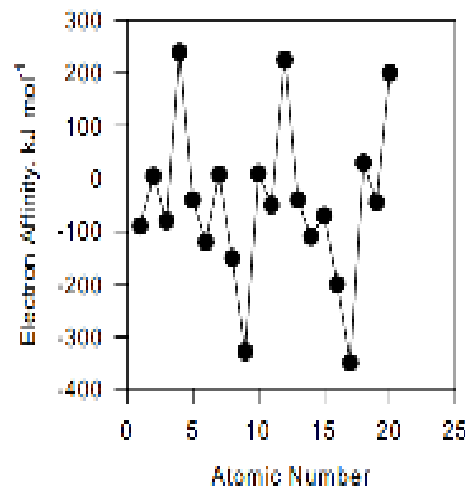
الألفة الإلكترونية Electron affinity :

هي كمية الطاقة المطلقة أو الممتصة عند إضافة إلكترون للذرة في الحالة الغازية



القيمة الموجبة لهذه الطاقة تعني امتصاص طاقة، بينما القيمة السالبة تعني طرد طاقة. وبالطبع تزيد الألفة كلما زادت سالبية المقدار ويعرض الشكل (3-4) التغير في الألفة الإلكترونية مع العدد الذري للدورات الثلاث الأولى. ويلاحظ اعتماد الألفة الإلكترونية على العدد الذري، حتى عبر نفس الدورة، وإن كان من الممكن استنتاج ما يلي :

١. عبر الدورة تزيد عموماً الألفة الإلكترونية، باستثناء عناصر المجموعة الأولى (لاكمال المدار s)، والمجموعة الخامسة (لبدأ ازدواج إلكترونين)، ومجموعة الغازات الخاملة (لاستقرار حالة الذرة العالي).
٢. أقل العناصر في الألفة الإلكترونية هي المجموعة الثانية (Be, Mg, Ca, ...)، نظراً لبدأ امتلاء المدار p، بينما عناصر المجموعة السابعة أكبرها في الألفة الإلكترونية لتحويلها إلى شكل العناصر الخاملة التالية لها في العدد الذري.
٣. عبر المجموعة تقل عموماً الألفة الإلكترونية قليلاً بسبب سهولة إضافة إلكترون كلما بعدنا عن النواة مع جود استثناءات عديدة.



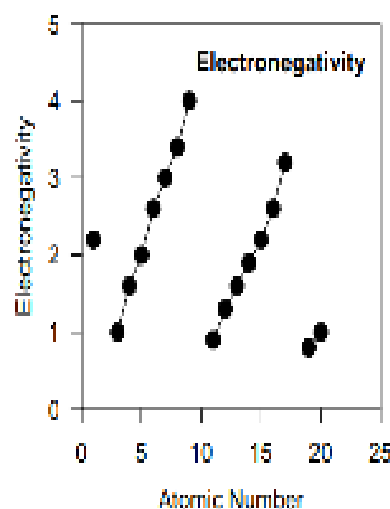
شكل (3-4) : تغير الألفة الإلكترونية مع العدد الذري للدورات الثلاث الأولى.

السالبية الكهربية أو الكهروسالبية Electronegativity:

هي المقدار النسبية لذرة في جزيء على جذب الإلكترونات إليها. وتقوم طريقة بولينج Pauling بتقدير السالبية الكهربية على حسابات طاقة الرابطة bond energy لمعرفة الفرق في السالبية الكهربية للذرتين X-Y المكونين للرابطة Y-X. ويمكن استخدام المعادلة الآتية:

فرق السالبية الكهربية = طاقة الرابطة X-Y المقاسة - طاقة الرابطة X-Y المتوقعة

طاقة الرابطة X-Y المتوقعة = (طاقة الرابطة X-X + طاقة الرابطة Y-Y) : 2



شكل (3-5) : تغيير السالبية الكهربية مع العدد الذري للعناصر العشرين الأول.

ويأخذ السالبة الكهربائية للفلور كمرجع اختياري مساويا 4، يمكن حساب قيم السالبة الكهربائية لأي عنصر. يطور الشكل (3-5) اعتماد السالبة الكهربائية على العدد الذري للعناصر العشرين الأول. وقد تم حذف العناصر الخاملة لصعوبة تكوين روابط مع هذه الذرات. يلاحظ الزيادة الأخرافية في السالبة الكهربائية مع زيادة العدد الذري عبر الدورات ثم دورية هذا السلوك عبر الدورة الثانية. عموما تقل السالبة الكهربائية مع زيادة العدد الذري عبر المجموعة الواحدة. عند اشتراك عنصرين في تكوين الروابط يمكن التعبير عن ذلك بوضع شحنة سالبة على العنصر الأعلى في السالبة الكهربائية وشحنة موجبة على العنصر الأقل. إذا كان الفرق صغيرا تستبدل الشحنة الموجبة بالرمز (+ δ) والسالبة بالرمز (- δ)، وأخيرا فإن تماثل العنصرين يحتم عدم وجود شحنات.

مثال: يمكن كتابة كلوريد الصوديوم و كلوريد الهيدروجين والكلور حسب السالبة الكهربائية كما يلي:



المعادن والامعادن و أشباه المعادن :

يمكن تقسيم عناصر الجدول الدوري حسب الصفات المعدنية إلى ثلاثة مجموعات أساسية هي المعادن و الامعادن و أشباه المعادن .

أ. المعادن:

تشمل عناصر المجموعتين 2A و 1A وجميع العناصر الانتقالية ذات المجموعات B،

بالإضافة إلى بعض عناصر المجموعات 5A و 4A و 3A وأهم الصفات المعدنية :

- جودة التوصيل الكهربائي والحراري .
- التواجد في الحالة الصلبة (باستثناء الزئبق).
- التبلور في شكل بلوري محدد لكل عنصر معدني.
- عدم الشفافية لقدرة المعادن العالية على امتصاص الضوء.
- ارتفاع الكثافة مقارنة بباقي العناصر.
- جودة الخواص الميكانيكية عموما مثل قابلية الطرق والسحب والتشكيل ومقاومة الصدمات والخدش والبرونة.
- ترابط الأيونات الموجبة بسيل من الإلكترونات غير ثابتة التواجد وتسمى نوعية الترابط بالرابطة المعدنية.
- التأكسد في وجود الأكسجين أو العوامل المؤكسدة وتكوين الأكاسيد المعدنية (باستثناء الذهب).

- تفضل فقد الإلكترونات والتحول إلى كاتيونات.

٢. اللامعادن:

تشمل الغازات الخاملة و الهالوجينات (فلور و كلور و بروم و يود) والهيدروجين و الأكسجين والكبريت والتروجين والفسفور والكربون والسليتيوم. وهي قد تكون غازات، مثل أغلب العناصر سابقة الذكر أو صلبة مثل العناصر: كربون و كبريت و سيلينيوم ، فسفور و أو سائل وحيد هو البروم. ويعكس المعادن تكون صفات اللامعادن كما يلي:

- ضعف التوصيل الكهربى والحرارى.

- ضعف الصفات المعدنية مثل الهشاشة وعدم مقاومة الصدمات أو الخدش.

- انخفاض الكثافة.

- كثير منها يفضل اكتساب إلكترونات والتحول (أو المشاركة) في تكوين الشقوق الحمضية (الكلوريد والكبريتات والنترات والفوسفات).

٣. أشباه المعادن:

وتقع بين المجموعتين السابقتين في الجدول الدوري، وتشمل الألومنيوم و البورون و السليكون والجرمانيوم والانتيمون والزرنيخ والتيلوريوم. وعموماً تظهر هذه العناصر بعض صفات المعادن وبعض صفات اللامعادن. مثلاً يمكن إذابتها في وسط حمضى وتكوين شقوق قاعدية منها (Al^{3+} و Sb^{3+} و As^{3+} و Si^{4+} و B^{3+}). كما يمكن إذابتها في القلويات لتكوين شقوق حمضية مثل الأيونات AlO_2^- و الأنيونات SbO_2^- و الزرنيخات AsO_2^- و البورات $B_4O_7^{2-}$. وتوصيلها الكهربائى غالباً بين المعادن واللامعادن، وعلى ذلك تسمى بعض عناصرها وأهمها السليكون والجرمانيوم بأشبه الموصلات.

الربط الكيميائي Chemical bonding :

حيث إن أغلب المواد تعد من المركبات، فإن طريقة الربط بين الذرات تحدد إلى حد كبير سلوك المادة الكيميائية، فمثلاً ملح الصوديوم عند إذابته في الماء يستطيع توصيل التيار الكهربائي لأنه مكون من أيونات موجبة (Na^+) وأيونات سالبة (Cl^-)، بينما يعجز الكلوروفورم CH_2Cl_2 عن توصيل الكهرباء لأنه لا يتشكل من أيونات ولا يستطيع التأين. وبينما يُذيب الماء كثير من المواد، فإن البنزين لا يستطيع إذابة الإلكتروليتات لأنه مذيب غير قطبي. ولما كان هدف الربط الكيميائي هو وصول التركيب الإلكتروني للذرات إلى حالة الغازات الخاملة غالباً، فإن ذلك يمكن تحقيقه إما بانتقال كامل للإلكترونات من ذرة إلى أخرى (هنا تنشأ الرابطة الأيونية) أو مشاركة الإلكترونات بين الذرات المتجاورة (هنا تنشأ الرابطة التساهمية). وبالطبع تزيد قطبية الرابطة التساهمية كلما زاد الفرق في السالبية الكهربائية للذرتين المكونتين للرابطة.

الرابطة الأيونية Ionic bond :

عندما يتفاعل عنصر من المجموعات 1A,2A,3A مع عنصر من المجموعة 7A,6A حيث إن هناك فرق كبير في السالبية الكهربائية بين العنصرين، فغالباً ما يتم انتقال كامل الإلكترونات من عنصر المجموعة الأقل سالبية كهربائية إلى عنصر المجموعة عالية السالبية الكهربائية، وبهذا تتكون الأيونات ومنها تتكون المركبات الأيونية. مثال:



المركبات الناتجة في المثال هي في الواقع : Na^+Cl^- ، $\text{Al}^{+++}(\text{F}^-)_3$ ، $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$ ، ومن الواضح أن هذه المركبات تستطيع توصيل التيار الكهربائي عبر هجرة الأيون إلى القطب المعاكس لشحنة الأيون. الأيون الموجب ويسمى كاتيون يهاجر نحو المهبط (الكاثود)، بينما يهاجر الأيون السالب وهو الأنيون نحو المصعد (الأنود). ويمكن التعبير عن تكوين كلوريد الصوديوم كما يلي:



يصور التركيب الإلكتروني تحول الذراتين Na و Cl إلى التركيب الإلكتروني للغازين الخاملين Ne و Ar. وحيث إن هناك شحنات مختلفة فإن الرابطة هي في الواقع تجاذب كهربائي ساكن يخضع لقانون كولوم. ويمكن تقدير طاقة التجاذب وفق هذا القانون:

$$E = 2.31 \times 10^{-19} (q^+ q^- / r) \quad (4-5)$$

حيث E هي طاقة التجاذب بوحدة الجول (J) و r هي المسافة بين مركزي الأيونين بوحدة nm و q^+ و q^- هما القيمتان العدديتان لشحنتين كاثيون والأنيون.

مثال: احسب الطاقة المنطلقة عند تكوين جزيء واحد من كلوريد الصوديوم من ذرتي الكلور والصوديوم، علماً بأن نصف قطري أيونا الكلور والصوديوم هما 0.95 \AA و 1.81 \AA .

الحل:

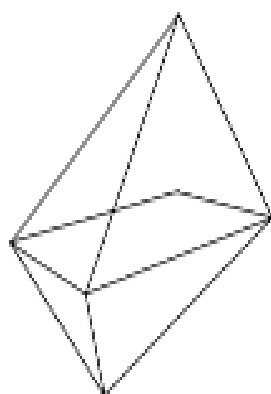
$$r = 0.095 + 0.181 = 0.276 \text{ nm}$$

$$q^+ = 1, \quad q^- = -1$$

$$E = 2.31 \times 10^{-19} q^+ q^- / r$$

$$= 2.31 \times 10^{-19} \times (+1) \times (-1) / 0.276 = -8.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

تمثل طاقة الشبكة Lattice Energy جزء من الطاقة المنطلقة عند تكوين الأيونات ، وتُكوّن شبكة بلورية Crystal lattice معينة حسب نوع المركب الأيوني. ملح كلوريد الصوديوم مثلاً يوجد على صورة بلورات يُحاط فيها أيون الصوديوم بستة أيونات من الكلور وبالمثل يُحاط أيون الكلوريد بستة أيونات من الصوديوم، وعلى ذلك نحصل على الشكل المعروف بثماني الأوجه Octahedral، وهو عبارة عن هرمين رباعيين متحدا القاعدة، شكل (4-1). وبسبب قوة التجاذب بين الأيونات ترتفع درجة انصهار وغلجان المركبات الأيونية .



شكل (4-1): الشكل البلوري للملح كلوريد الصوديوم.

التركيب الإلكتروني للأيونات :

سبقت الإشارة إلى أن الأيونات تتكون عندما تحاول الذرات التشبه بالتركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل. ويعرض الجدول (4-1) للأيونات التي تأخذ تركيبة الغاز الخامل. و مع ظهور العناصر الانتقالية ذات المدار d تبدأ بعض مظاهر الحيود عن تركيبة الغاز الخامل .
جدول (4-1) : أيونات بعض عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري للعناصر.

1+	2+	3+	3-	2-	1-
Li ⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
Na ⁺	Mg ²⁺		P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
K ⁺	Ca ²⁺			Se ²⁻	Br ⁻
Kb ⁺	Sr ²⁺			Te ²⁻	I ⁻
Cs ⁺	Be ²⁺				

وبعض الأيونات المكتملة المدار d تظهر ثباتا ملحوظا على الرغم من عدم تحقيق تركيبة الغاز الخامل ومن هذه الأيونات : $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ، وجميعها لها التركيب الإلكتروني $ns^2 np^6 nd^{10}$ في المدار الأخير، وتسمى بتركيب الغاز الخامل الكاذب Pseudo-noble gas configuration. وهناك بعض الأيونات عالية الثبات عند امتلاء نصف المدار d مثل $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ،

وأخيرا فهناك أيونات لا تحقق أي من الثلاث التركيبات السالفة الذكر ومنها:



حجم الأيون Ionic size :

يعتمد حجم الأيون على موقعه في الجدول الدوري من حيث الدورة والمجموعة، وكذلك عدد الإلكترونات المنزوعة أو المضافة للذرة. عموما عند نزع الإلكترونات نتوقع أن يكون حجم الأيون أصغر من الذرة، بينما نتوقع زيادة الحجم مع إضافة الإلكترونات. فمثلا:



و كما في حالة الذرة فإن الحجم يزيد كلما اتجهنا أسفل المجموعة. فمثلا: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ و $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. ولكن عند المقارنة عبر الدورات يجب أن يكون عدد الإلكترونات متساوي في الأيونات isoelectronic ions. وحيث إن عدد البروتونات يزيد مع العدد الذري فمن المتوقع أن يقل الحجم مع زيادة العدد الذري. فمثلا للأيونات الأتية التركيب الإلكتروني للنيون : $\text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$.



الصيغة الكيميائية للمركبات الأيونية:

لكتاباة الصيغة الكيميائية لمركب أيوني تُراعى ما يلي:

١. يكتب الشق القاعدي (الكاتيون) أولاً من جهة اليسار ثم يليه الشق الحامضي (الانيون).
٢. تختار نسب الكاتيونات و الأنيونات، بحيث يكون العدد الكلي للشحنات الموجبة مساوياً لعدد الشحنات السالبة، وذلك لأن الجزيء متعادل كهربياً.
٣. عندما تكون إحدى الشحنتين متكونة من أكثر من ذرة تعامل عند الحساب كما لو كان رمزا واحداً وعند الحاجة يوضع بين قوسين.
٤. تُكتب نسبتا الشقوقين كلاحقة خلفية سفلية دائماً.

مثال: الصيغة الكيميائية لكوريد الكالسيوم هي CaCl_2 لأن Ca^{2+} و Cl^- ، فاللوزن نحتاج 2Cl^- ليتعادل المركب.

مثال: الصيغة لكبريتات الألمنيوم $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ وذلك لأن Al^{3+} مع SO_4^{2-} يتحقق التعادل عند 2Al^{3+} و 3SO_4^{2-} .

مثال: الصيغة الكيميائية لكبريتات الأمونيوم هي $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ لأن NH_4^+ مع SO_4^{2-} يتحقق التعادل عندما يكون 2NH_4^+ مع SO_4^{2-} .

سؤال : استنتج صيغة المركب الأيوني من الماغنسيوم والفسفور.

الحل : الأيونات المتكونة هي P^{3-} و Mg^{2+} ، ولتحقق التعادل الكهربائي يلزم أخذ 3Mg^{2+} مع 2P^{3-} . وعلى ذلك :



الأيونات عديدة الذرات Polyatomic ions :

الأيونات عديدة الذرات تتكون من ترابط عدد من الذرات بروابط تساهمية و تكون شحنة الأيون موزعة على الأيون ككل. ومن أمثلة هذه الأيونات ، وأغلبها أنيونات، الأيونات المذكورة في الجدول (4-2).

جدول (4-2): أيونات عديدة الذرات شائعة في المختبرات الكيميائية.

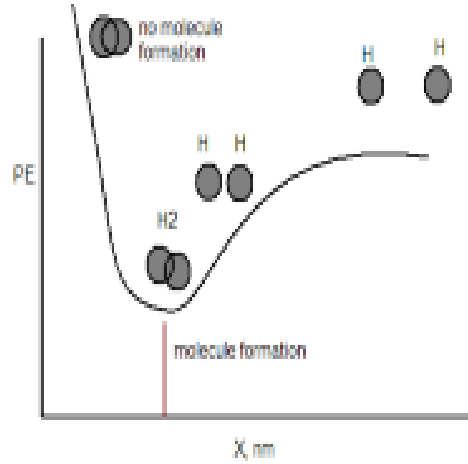
صيغة الأيون	Ion	الايون
NH_4^+	Ammonium	امونيوم
H_3O^+	Hydronium	هيدرونيوم
CO_3^{2-}	Carbonate	كربونات
HCO_3^-	Bicarbonate	بيكربونات
NO_2^-	Nitrite	نيتريت
NO_3^-	Nitrate	نترات
SO_4^{2-}	Sulphate	كبريتات
S^{2-}	Sulphite	كبريتيد
ClO_4^-	Perchlorate	بريكلورات
CH_3COO^-	Acetate	خلات
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichromate	ديكرومات
MnO_4^-	Permanganate	برمنجنات

الرابطة التساهمية covalent bond :

تنشأ هذه الرابطة عندما تشارك ذرة مع أخرى بالكترون أو أكثر في محاولة الوصول إلى التركيبة الإلكترونية للغاز الخامل لكلا الذرتين. وتكون الرابطة التساهمية نقية pure covalent عندما تشارك ذرتان من نفس العنصر في تكوين الرابطة مثل الهيدروجين في H_2 والأكسجين في O_2 و الكلور في Cl_2 وهكذا. عندما تشارك ذرتان مختلفتان في تكوين الرابطة تكون الرابطة تساهمية قطبية polar covalent مثل الهيدروجين و الكلور في HCl . وصقاعدة عامة فإن تكوين الروابط الكيميائية يكون مصحوبا بانخفاض في طاقة الوضع أي أن طاقة وضع الجزيء أقل من طاقة وضع الذرات.

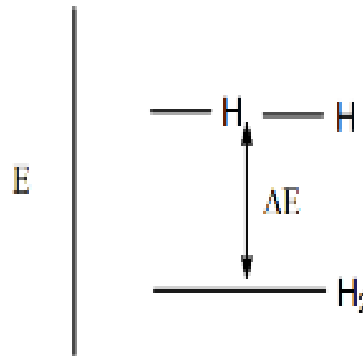
مثال: صف عملية تكوين جزيء الهيدروجين من ذرتي هيدروجين ؟

الحل: يصور الشكل (4-2) عملية تكوين جزيء الهيدروجين من ذرتين من الهيدروجين.



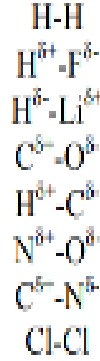
شكل (2-4) : عملية تكوين جزيء الهيدروجين من ذرتيه

الوضع من اليمين هو بداية تجاذب ذرتي الهيدروجين وما ينتج عن ذلك من اقتراب الذرتين وانخفاض طاقة الوضع (Potential Energy = PE). يزيد التجاذب عند الوضع الثاني، وبالتالي يزيد انخفاض PE حتى الوصول إلى أقل PE وهو الوضع الذي يتكون عنده الجزيء. في حالة جزيء الهيدروجين تكون المسافة بين النواتين حوالي 0.74 \AA . إذا تخيلنا زيادة انضغاط الذرتين أكثر عند الوضع الأخير نلاحظ زيادة طاقة الوضع عن حالة الذرات وهو ما يعني عدم تكوين جزيئات. ويعزى لتوضع الأخير إلى زيادة قوى التنافر عن التجاذب. ويمكن التعبير بيانياً عن تكون H_2 من ذرات الهيدروجين بالرسم المبسط في الشكل (3-4):



شكل (3-4) : رسم يوضح فرق الطاقة المنطلقة عند تكوين جزيء هيدروجين من ذرتين من الهيدروجين. حيث يمثل المقدار ΔE كمية الطاقة المنطلقة عند تكوين H_2 من ذراته. وفي جزيء H_2 يتركز الإلكترونان بين نواتي الذرتين. ويعبر عن الرابطة التساهمية بخط يصل الرمزتين المبرزين عن الذرتين المكونتين للرابطة: $H-H$ $H-F$ $H-Cl$ $Cl-Cl$.

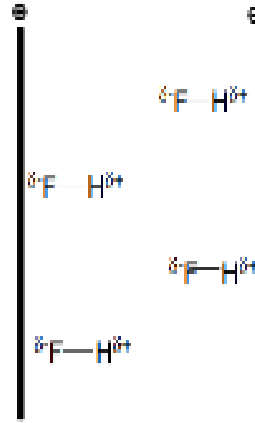
وتُحدد قيمة السالبية الكهربائية قطبية الرابطة، حيث تزيد القطبية كلما زاد الفرق في السالبية الكهربائية. و يعبر عن قطبية الرابطة بكتابة (δ^+) أو (δ^-) فوق الذرة المشاركة في الرابطة حسب السالبية الكهربائية مقارنة بالذرة الأخرى. أمثلة :



لاحظ أن اشتراك ذرتين من نفس النوع لا يسمح للرابطة بأي درجة من القطبية. والواقع أن الجزيء القطبي polar molecule يمكن التعرف عليه من تفاعله مع المجال الكهربائي. يدل تفاعل الجزيء مع المجال الكهربائي على قطبية الجزيء، بينما لا يستجيب الجزيء غير القطبي للمجال الكهربائي. يقصد بالتفاعل مع المجال الكهربائي هنا اتجاه قطبي الجزيء القطبي نحو القطب الكهربائي المعاكس، كما يبين الشكل (4-4). وفي غياب المجال الكهربائي تتوزع الجزيئات عشوائية في الفراغ.

سؤال: أي الرابطين أكثر قطبية N-O أم C-O ؟

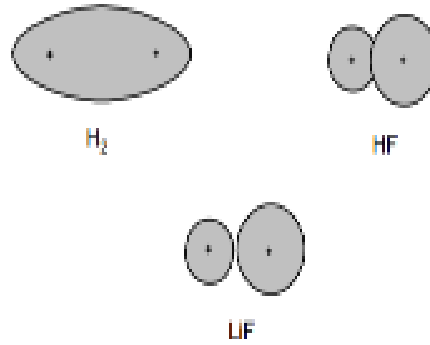
علما بأن السالبية الكهربائية لذرات C, N, O هي : 2.6 و 3.0 و 3.6 .



شكل (4-4): تفاعل جزيء فلوريد الهيدروجين مع المجال الكهربائي.

الحل : قطبية الرابطة يحددها الفرق بين السالبية الكهربائية للذرة مقارنة بالذرة الأخرى. للرابطة N-O الفرق هو $3.6 - 3.0 = 0.6$ ، للرابطة C-O الفرق هو $3.0 - 2.6 = 0.4$ ، إذا الرابطة C-O أكثر قطبية من الرابطة N-O. في الرابطة التساهمية القطبية يتم توزيع كثافة الإلكترونات المشتركة في تكوين الرابطة.

حسب فرق السالبية الكهربائية، ويمكن تمثيل كثافة الإلكترونات حسب نوع الرابطة كما في الشكل (4-5):



شكل (4-5) : أشكال ثلاثة جزيئات مختلفة في نوع الرابطة حسب السالبية الكهربائية لذرتي كل جزيئ. طاقة الرابطة Bond Energy :

عند تكوين الروابط المشتركة في تكوين الجزيء من ذرات العناصر نلاحظ دائما انطلاق طاقة (غالبا في صورة حرارة). نحتاج إلى هذا المقدار من الطاقة إذا أردنا تحويل الجزيء إلى ذرات العناصر المكونة له. وهذا إحدى قوانين الكيمياء الوضعية الهامة التي تساعد كثيرا في الحساب الكيميائي.

مثال:

عند تكوين الميثان CH_4 من ذرة كربون غازية وأربع ذرات هيدروجين تنطلق طاقة مقدارها 1652 kJ لكل جزيء ميثان. ولتكسير جزيء الميثان إلى ذرة كربون وأربع ذرات هيدروجين نحتاج إلى 1652 kJ. ولما كان الميثان يتكون من أربعة روابط متماثلة من النوع C-H فمن الممكن توقع أن الطاقة المنطلقة عند تكوين C-H أو الطاقة المتصبة عند تكسيده هي $1652/4 = 413$ kJ. يسمى المقدار 413 kJ بطاقة الرابطة C-H، وينطلق هذا المقدار عند تكوين الرابطة ونحتاج إلى إضافته عند تكسير الرابطة. وبالحساب الكيميائي يمكن حساب طاقة الرابطة لكثير من الروابط، كما في الجدول (4-3).

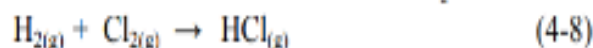
جدول (4-3): طاقة الروابط الكيميائية الشائعة.

Bond	E/kJ mol ⁻¹	Bond	E/kJ mol ⁻¹	Bond	E/kJ mol ⁻¹
H-H	432	H-C	413	C=C	614
C-C	347	H-Cl	431	C≡C	839
Cl-Cl	239	H-N	386	N≡N	941
N-N	160	H-O	459	O=O	495
O-O	146	N=N	418	C-O	358
N-Cl	200			C-N	705

ويمكن حساب طاقة التفاعل بمعلومية قيم الروابط، مثل طاقة تكوين الجزيئات أو طاقة تكسيدها. وهذا الحساب مهم جدا من الناحية التطبيقية لمعرفة مقدار الطاقة المنطلقة، والتي يمكن الاستفادة منها في إنتاج البخار والكهرباء مثلا.

سؤال: احسب كمية الطاقة عند تكوين جزيء HCl من الهيدروجين و الكلور.

الحل: التفاعل يمكن كتابته كما يلي :



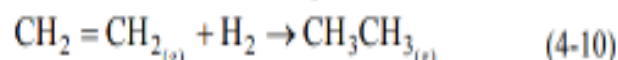
التفاعل يطلق طاقة عند تكوين الرابطة H-Cl ويحتاج نصف طاقة تكسير الرابطة Cl-Cl،

ويحتاج أيضا نصف طاقة تكسير الرابطة H-H.

كمية الطاقة عند التكوين(ΔH) = الطاقة الممتصة - الطاقة المنطلقة

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{1}{2} E (\text{H-H}) + \frac{1}{2} E (\text{Cl-Cl}) - E (\text{H-Cl}) \quad (4-9) \\ &= \frac{1}{2} (432+239) - 431 = -95.45 \text{ kJ} \end{aligned}$$

سؤال ٢: احسب كمية التغير في الطاقة للتفاعل الآتي



التفاعل يشمل تكوين 6(C-H) و C-C (طاقة بإشارة سالبة) وتكسير 4(C-H) و C=C و H-H (طاقة بإشارة موجبة).

التغير في الطاقة(ΔH) = الطاقة المنطلقة (بإشارة سالبة) + الطاقة الممتصة (بإشارة موجبة)

$$\begin{aligned} \Delta H &= -6E(\text{C-H}) - E (\text{C-C}) + E (\text{C=C}) + 4E (\text{C-H}) + (\text{H-H}) \quad (4-11) \\ &= -6 \times 413 - 347 + 614 + 4 \times 413 + 432 = -127 \text{ kJ} \end{aligned}$$

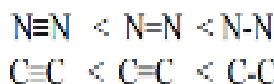
و يقال للرابطة إنها أحادية Single bond إذا شارك في تكوينها زوج واحد من الإلكترونات، وثنائية double bond إذا شارك زوجان و ثلاثية triple bond إذا شارك ثلاثة أزواج.

أمثلة: H-H H-C C-O روابط أحادية.

C=C C=O N=N روابط ثنائية

N≡N C≡C روابط ثلاثية

وكما يتضح من الجدول السابق، فإن الرابطة الثلاثية (لنفس الذرات) أقوى من ثنائية و الرابطة الثنائية أقوى من الأحادية. وعموما تقصر المسافة بين مركزي نوّاتي الذرتين المكونتين للربط كلما زاد عدد الروابط بين الذرتين :



نظريات الربط التساهمي Covalent bonding theories:

هناك نظريتان (نموذجان) تصفا الربط التساهمي، هما نظرية المدارات الجزيئية Molecular orbital theory ونظرية الإلكترون المحلي localized electron theory وتسمى الأخيرة أيضا نظرية رابطة التكافؤ Valence bond theory. وتستخدم النظرية الأولى ميكانيكا الأمواج، وفيها يعامل الإلكترون على أنه يشغل ما يسمى بالمدار الجزيئي Molecular orbital عوضا عن مداره الذري Atomic orbital. وتعطى هذه النظرية نتائج جيدة لطاقة الإلكترون وشكل مداراته . ويعيب هذه النظرية صعوبة الحساب ووضع نماذج للجزيء. النظرية الثانية تقوم على أن الجزيئات تتكون من مشاركة إلكترونات الذرات من خلال مداراتها الذرية في تكوين الربط . وتفترض النظرية أن إلكترونات التكافؤ إما توجد في ذرة ما أو توجد في الفضاء بين الذرات المشاركة في الرابطة. وتسمى أزواج الإلكترونات غير المشاركة في تكوين الرابطة بالأزواج الوحيدة Lone Pairs. أما الأزواج المشاركة فتسمى الأزواج الرابطة Bonding pairs. وهذه النظرية شائعة الاستعمال في الكيمياء وخاصة في وصف تفاعلات الكيمياء العضوية ولا تحتاج إلى مهارة رياضية عالية. ويعيب النظرية كونها وصفية وليست كمية مثل النظرية الأولى. والاستخدام الناجح لنظرية الإلكترون المحلي يحتاج إلى ثلاثة مراحل: المرحلة الأولى هي وصف ترتيب إلكترونات تكافؤ الذرات المكونة للروابط بتركيب لويس Lewis structure. المرحلة الثانية هي استنتاج الشكل الفراغي للجزيء وأخيرا تطبيق مبدأ تهجين المدارات حسب الحاجة.

أ. تركيب لويس لوصف الجزيئات:

تقوم الطريقة على وصف ترتيب إلكترونات تكافؤ ذرات الجزيء بحيث ينتج ترتيب إلكترونات الغاز الخامل الأقرب للذرة. وباستثناء الهيدروجين الليثيوم، فإن أغلب الذرات تحاول أن تحيط نفسها بثمانية إلكترونات لتصبح مثل النيون أو الأرجون. وتسمى هذه القاعدة بقاعدة الثمانية Octet rule. وفي الطريقة تستخدم النقاط للتعبير عن الإلكترونات ، ويمكن استخدام أي رمز آخر لمزيد من التوضيح . مثال: جزيء الهيدروجين $\text{H}\bullet\bullet\text{H}$ أو $\text{H}:\text{H}$. لاحظ أن كل ذرة تصبح مثل الهليوم.

لاحظ أن النيتروجين في NO_2 عليها شحنة موجبة حيث إنها تشارك بالإلكترونين وليس واحد وبالعكس يبدو على الأكسجين شحنة سالبة لأنه لا يشارك بأي إلكترون في تكوين الرابطة. بالمثل على ذرة الكلور شحنة موجبة وعلى إحدى ذرتي الأكسجين شحنة سالبة.

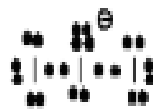
ب- الثمانية غير المكتملة Incomplete Octet.

يقال للجزيء الذي يحاط بأقل من ثمانية إلكترونات (باستثناء الهيدروجين الليثيوم) بأنه جزيء ذو فتر إلكتروني electronic deficient ويتوقع من تلك الجزيئات نشاطا كيميائيا يهدف إكمال الإلكترونات إلى ثمانية. ومن الأمثلة المعروفة BF_3 ثالث فلوريد البورون:



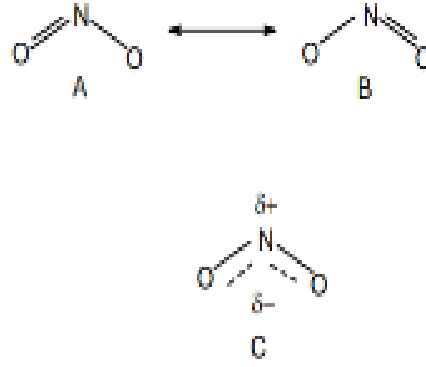
ج- الثمانية المتسعة expanded octet :

بعكس المجموعة (ب) يمكن لبعض الذرات أن تحاط بأكثر من ثمانية إلكترونات في الجزيء ومنها جزيء سادس فلوريد الكبريت SF_6 وأيون ثلاثي الأيوديد I_3^- :



الرنين Resonance :

يقصد بهذه الكلمة في الكيمياء وجود أكثر من شكل متكافئ لوصف تركيب الجزيء، وتسمى هذه الأشكال بأشكال الرنين Resonance forms ويصون التركيب الحقيقي للجزيء هو هجين من أشكال الرنين. وقد أدخل هذا المبدأ في الكيمياء بعد أن اتضح أن خواص الجزيئات لا تتماشى مع تركيب لويس لهذه الجزيئات. مثلا تركيب لويس لثاني أكسيد النيتروجين، انظر (1) من قاعدة الثمانية، يتكون من ربتين : ربطة $\text{N}=\text{O}$ وربطة $\text{N}-\text{O}$. وقد دلت الدراسات مثل طول الرابطة وطاقة الرابطة أن الربتين متماثلتان، فما الحل؟. نطبق مبدأ الرنين فنحصل على شكلين لهذا الجزيء كما

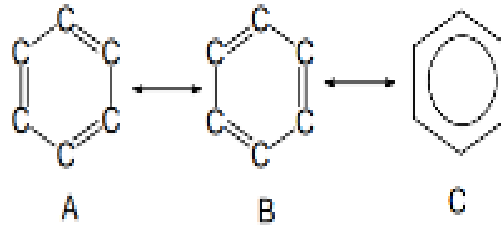


شكل (4-6): أشكال الرنين لجزيء ثاني أكسيد النتروجين.

في الشكل (4-6). حسابيا تبدو الرابطتان متساويتان، حيث نصف الجزيئات لها الشكل A والنصف الآخر له الشكل B. وواقع أن التركيب الحقيقي لجزيء ثاني أكسيد النتروجين ليس A أو B ولكنه حالة وسطية بين الاثنين تتمثل في توزيع الرابطة الثنائية (تسمى الرابطة باي π) بالتساوي بين الرابطتين N-O كما في الشكل (C).

سؤال: اكتب أشكال الرنين للبنزين واستنتج الشكل الحقيقي.

الحل: تركيب لويس للبنزين يمثل بأحد الشكلين A أو B في الشكل (4-7) أما التركيب الحقيقي فهو هجين من الاثنين وهو C.



شكل (4-7) : أشكال الرنين للبنزين العطري.

التركيب الفراغي للجزيئات Geometry of molecules :

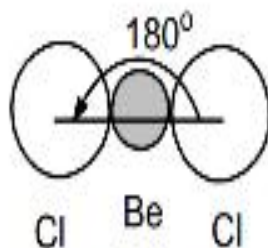
يلي التعبير عن الجزيء بتركيب لويس المناسب محاولة معرفة التركيب الفراغي (الهندسي) للجزيء. ونستخدم لذلك نظرية تناظر أزواج إلكترونات مدارات التكافؤ Valence Shell Electron Pair Repulsion. وتتلخص هذه النظرية في أن أزواج إلكترونات التكافؤ حول ذرة ما تترتب في الفراغ بحيث يكون التناظر فيما بينها أقل ما يمكن. لاحظ أن إلكترونات التكافؤ تشمل الأزواج الوحيدة والأزواج المشاركة في الرابطة. ولتسهيل التعامل سنفرض أن الرابطة عبارة عن خط سميك يربط ذرتين ممثلتين بكرة. ويمكن إهمال أبسط الحالات وهي الجزيئات الثنائية حيث لا يمكن أن تكون إلا خطية Linear (حالة زوج واحد مشترك) مثل H-H و H-Cl.

أ- حالة زوجان مشاركان Two bonding pairs:

تحدد الذرة المركزية شكل الجزيء.

مثال: جزيء كلوريد البيريليوم Cl-Be-Cl

يوجد زوجان من الإلكترونات حول البيريليوم وأفضل ترتيب للأزواج (أقل تنافر) عندما تكون الزاوية بين الرابطين Cl-Be-Cl مقدارها 180° ، وعليه فالجزيء يكون خطي Linear.

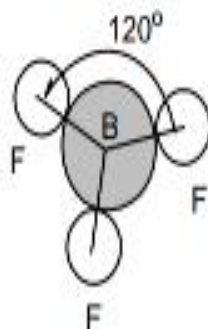


شكل (4-8): الشكل الفراغي لجزيء كلوريد البيريليوم.

ب- حالة ثلاثة أزواج ربط Three bonding pairs:

الذرة المركزية حولها ثلاثة أزواج (روابط).

مثال: ثلاثي فلوريد البورون BF_3 أفضل ترتيب للأزواج يكون عندما تقع الروابط في نفس المستوى وبين كل رابطتين 120° ، ويسمى الشكل الهندسي ثلاثي الأضلاع مستوي trigonal planar.

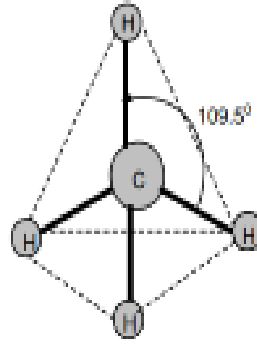


شكل (4-9): الشكل الفراغي لجزيء فلوريد البورون.

ج- حالة أربعة أزواج ربط Four bonding pairs:

الذرة المركزية حولها أربع روابط وأفضل ترتيب للأزواج (للروابط) هو الترتيب رباعي الأوجه tetrahedral والزاوية المجسمة بين أي رابطتين هي 109.5° .

مثال: الميثان CH_4 والهيدروكربونات المشبعة (البرافينات paraffins) مثل الإيثان والبروبان والهكسان وكذلك مشتقات الهيدروكربونات المشبعة، مثل الكلوروفورم و رابع كلوريد الكربون.



شكل (4-10) : الشكل الفراغي لجزيء الميثان.

د- حالة أربعة أزواج (٣ رابطة + زوج وحيد) :

الذرة المركزية حولها ٣ روابط وعليها زوج وحيد غير مشارك. لاحظ أن الجزيء يحدد شكله

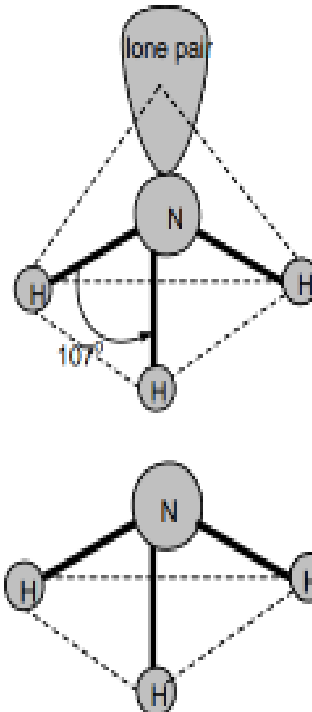
الروابط، بينما تؤثر الأزواج الوحيدة على الشكل النهائي للروابط.

مثال: الأمونيا NH_3 ، وفي هذه الحالة الأزواج تترتب مثل الميثان في رباعي الأوجه tetrahedral ولكن

الجزيء يظهر في صورة هرم ثلاثي الأوجه trigonal pyramid. ودور الزوج الوحيد هو كبس أوجه الهرم

لتصبح الزاوية أقل (حوالي 107°) وذلك لأن الزوج الوحيد ينتشر في الفراغ أكثر من الزوج المكون

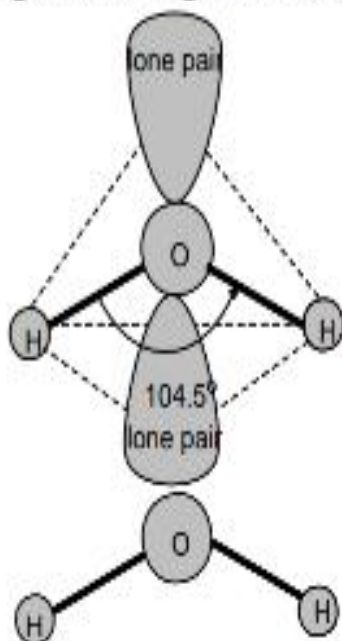
للربطة.



شكل (4-11) : الشكل الفراغي لجزيء الأمونيا.

هـ - حالة أربعة أزواج (زوجان ربط + زوجان وحيدان) :

الذرة المركزية حولها رابطتين وعليها زوجين وحيدين غير مشاركين. لاحظ أن الجزيء يحدده الروابط، بينما تؤثر الأزواج الوحيدة على الشكل النهائي للروابط.
 مثال: الماء H_2O ، وفي هذه الحالة الأزواج تترتب مثل الميثان في رباعي الأوجه ولكن الجزيء يظهر في صورة خط منكسر bent. ودور الزوجين الوحيديين هو كبس الخط المنكسر لتصبح الزاوية أقل (حوالي 104°) وذلك لأن الزوجين الوحيديين ينتشرا في الفراغ أكثر من الزوج المكون للربطة.



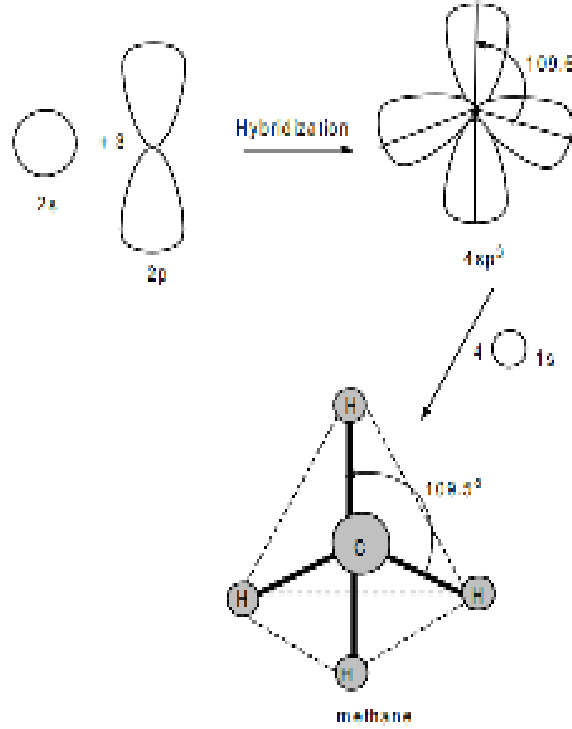
شكل (4-12) : الشكل الفراغي لجزيء الماء.

تهجين المدارات Hybridization of orbitals :

اقتُرحت هذه الفكرة لتفسير تماثل الروابط التساهمية على الرغم من نشونها من مدارات إلكترونية مختلفة الشكل. فمثلا الأربع روابط C-H في الميثان متماثلة تماما على الرغم من تكوينها من مساهمة إلكترونات من المدار $2s$ وإلكترونين آخرين من المدار $2p$ في ذرة الكربون. فكيف حدث ذلك؟ حسب نظرية الإلكترون المحلي، افترض أن الأربعة مدارات $2p+2s$ في ذرة الكربون تدخل عملية وهمية من التهجين Hybridization لإنتاج أربعة مدارات مهجنة متماثلة، هي التي تدخل (عوضا عن المدارات الأصلية) في تكوين الروابط التساهمية. وللأهمية القصوى لمركبات الكربون في الكيمياء العضوية فسنتنصر المناقشة على صور تهجين مدارات ذرة الكربون، وبالطبع يكمن التعميم على الذرات الأخرى حسب الحال. يمكن لذرة الكربون تهجين مداراتها الإلكترونية على ثلاثة صور حسب نوع الرابطة (أحادية أو ثنائية أو ثلاثية).

أ- التهجين لروابط أحادية :

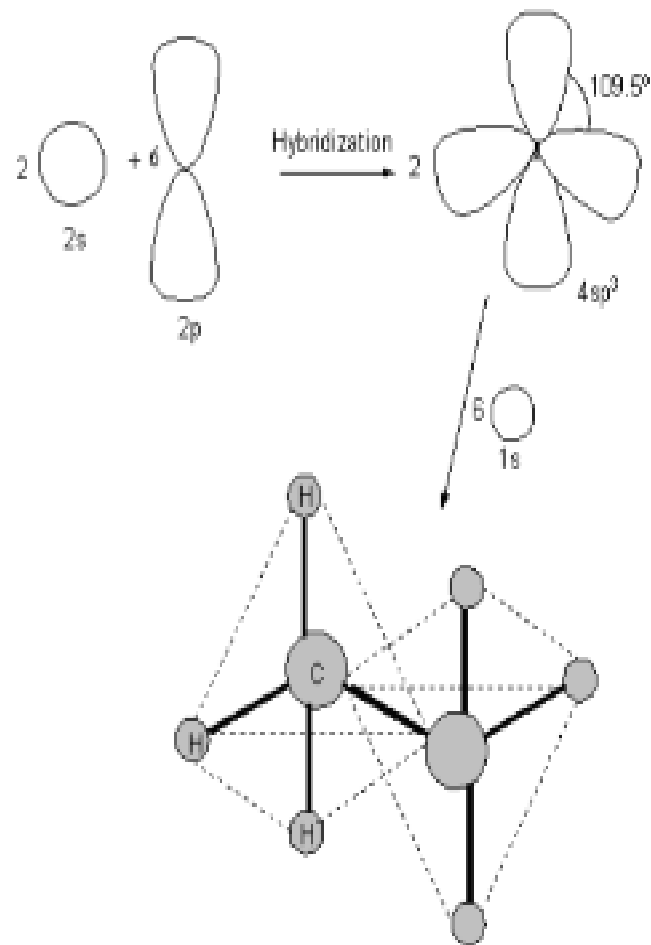
عندما تُكون كل الروابط الأربعة لذرة الكربون أحادية، وتسمى رابطة سيجما (σ)، تدخل ذرة الكربون في تهجين من النوع sp^3 ، حيث يشارك مدار واحد من النوع $2s$ مع ثلاثة مدارات من النوع $2p$ لإنتاج أربعة مدارات متماثلة من النوع sp^3 . وحسب نظرية أقل تنافر بين أزواج الإلكترونات المكونة للتكافؤ، فإن هذه الأربعة مدارات توجد في الفراغ على شكل رباعي الأوجه. و عندما تتفاعل هذه المدارات مع أربعة مدارات من النوع $1s$ لذرات الهيدروجين نحصل على الميثان كمثال (شكل (4-13)).



شكل (4-13): تكوين غاز الميثان من الكربون و الهيدروجين بعد تهجين مدارات الكربون.

مثال: استنتاج التركيب الفراغي للإيثان CH_3CH_3

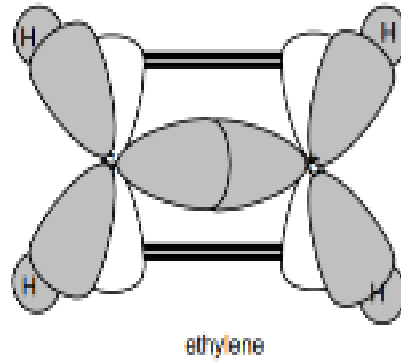
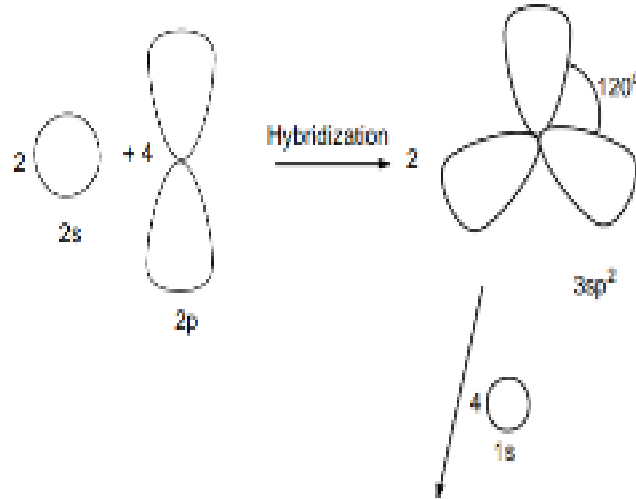
الحل: هو مركب هيدروكربوني مشبع كل روابطه إلكترونية من النوع الأحادي (سيجما)، وعليه فذرتي الكربون تدخلان عملية تهجين من النوع sp^3 قبل التهام ذرتي الكربون برابطة سيجما و اشتراك ست هيدروجين لإكمال المدارات الستة الباقية في الذرتين، كما في الشكل (4-14).



شكل (4-14): تكوين غاز الإيثان من الكربون و الهيدروجين بعد تهجين مدارات الكربون.

ب- التهجين لرابطة ثنائية :

عندما تشارك ذرة كربون في تكوين رابطة ثنائية (تسمى المحورية سيجما والناجمة من المدارات المتعامدة معها تسمى باي π) فإنها تدخل نوع آخر من التهجين يسمى sp^2 . مثال : الأيثلين $CH_2 = CH_2$.
نفرض أن المدارات الداخلة في التهجين من ذرة الكربون هي $2s, 2p_x, 2p_y$.
لاحظ أن المدار sp^2 (على سبيل المثال) غير مشارك في التهجين وينتج عن تداخل مدارين من هذا النوع (كل واحد منهما على إحدى ذرتي الكربون) الرابطة باي وهو يقع في مستوى متعامد على مستوى الروابط سيجما. وحيث إن التركيب الفراغي لا يسمح بتداخل كثيف للمدارات المكونة للرابطة باي فإن هذه الرابطة تكون عادة أضعف من الرابطة المحورية سيجما (شكل (4-15)).



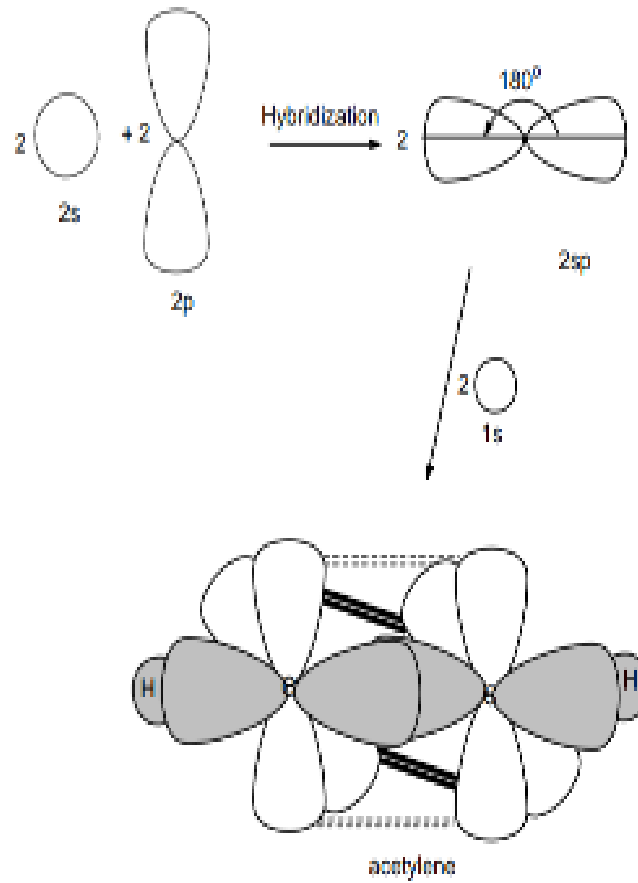
شكل (15-4)؛ تكوين غاز الأيثلين من الكربون و الهيدروجين بعد تهجين مدارات الكربون.

ج- التهجين لرابطة ثلاثية:

تحتاج ذرة الكربون المساهمة في تكوين رابطة ثلاثية إلى تهجين مدار واحد من النوع $2s$ ومدار واحد من النوع $2p$ لتكوين مدارين من الهجين المسمى sp . شكل المدارين sp خطي وهناك مدارين متعامدان على هذين المدارين وهما حسب الاختيار هنا $2p_x$ و $2p_y$.

مثال : الأستيلين $CH \equiv CH$

لاحظ أن في الشكل الفراغي للأستيلين تقع الرابطة سيجما في مستوى متعامد على مستويي الرابطين من النوع باي وكل من هاتين الرابطين أيضا يقع في مستوى متعامد على الآخر . شكل (16-4)).



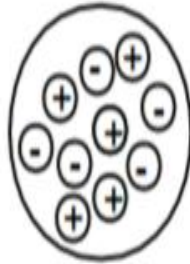
شكل (4-16): تكوين غاز الأسيتيلين من الكربون و الهيدروجين بعد تهجين مدارات الكربون.

أينشتين Einstein :

مزج بين الفكرتين السابقتين مع فكرة الكم التي اقترحها بلانك ليتمكن من تفسير الظاهرة الكهروضوئية. وهي خروج الإلكترونات من سطح مهبط cathode مصنوع من بعض المعادن، ثم تحركها في دائرة كهربائية تحت تأثير أشعة الضوء. وحسب فكرة انشتين فإن للضوء المكون من فوتونات photons طبيعة مزدوجة، بحيث تسلك كموجات أثناء التداخل والانكسار و الحيود وتسلك كجسم قادر على تبادل الطاقة مع الإلكترونات في الذرات، وبالتالي إعطاء إلكترونات التكافؤ طاقة كافية للهروب من المدارات، وبعض طاقة الحركة لانتاج الكهرباء في الخلايا الكهروضوئية. ويجب الإشارة إلى أن الضوء المرئي المعروف هو جزء صغير مما يسمى الطيف الكهرومغناطيسي electromagnetic spectrum، و يمثل الطاقة التي يمكن للذرات والجزيئات التفاعل معها لاتمام الحركات الانتقالية للإلكترونات في مداراتها أو لذبذبة الذرات أو دوران الجزيئات.

- النظرية الذرية حسب طومسون Thomson :

تمكن هذا العالم باستخدام أنبوب أشعة المهبط من إثبات أن للإلكترون كتلة $(e = 1.26 \times 10^{-8} \text{ C/g})$ بجانب كونه يحمل شحنة كهربائية سالبة. وحسب اقتراح طومسون فإن الذرة مكونة من كرة من الكهربائية الموجبة مغروسة فيها عدداً من الإلكترونات التي تكفي لتحقيق التعادل الكهربائي (انظر الشكل 2-2).



شكل (2-2)؛ نموذج ذرة تومسون.

- نظرية رذرفورد Rutherford :

قام هذا العالم بتجربة مهمة (انظر الشكل 2-3) عبارة عن تعريض رقاقة من الذهب لسيل من أشعة ألفا الموجبة. واكتشف من النتائج أن أغلب حجم الذرة فراغ وإن النواة الموجبة محاطة بالإلكترونات السالبة. وحسب النظرية فإن :

- النظائر Isotopes :

هي ذرات لعنصر واحد ولكن بها عدد مختلف من النيوترونات. وبالتالي فإن وزن الذرة يكون مختلف، ولكن خواصها الكيميائية واحدة. مثال: الهيدروجين له ثلاثة نظائر هي الهيدروجين H و الديتريوم D والتريسيوم T ، حيث عدد النيوترونات واحد و اثنان و ثلاثة ، على الترتيب.

- العدد الذري atomic number : هو عدد البروتونات أو الإلكترونات في ذرة العنصر وهو عدد صحيح موجب.

- رقم الكتلة mass number: هو عدد يساوي مجموع البروتونات والنيوترونات في الذرة (عدد صحيح موجب).

- الوزن الذري atomic weight : مجموع أوزان مكونات الذرة لعنصر ما ، نسبة لوزن نظير الكربون والذي يساوي 12. و لما كان للعنصر أكثر من نظير في الطبيعة ، في أغلب الحالات ، فإن الوزن الذري للعنصر هو محصلة الوزن الذري لكل نظير مضروب في الكسر المعبر عن نسبة وجوده في الطبيعة.

تفاعل المادة والطاقة :

هناك عمليتان متضادتان لتفاعل الذرة والضوء ، وهما الامتصاص Absorption من قبل الذرة

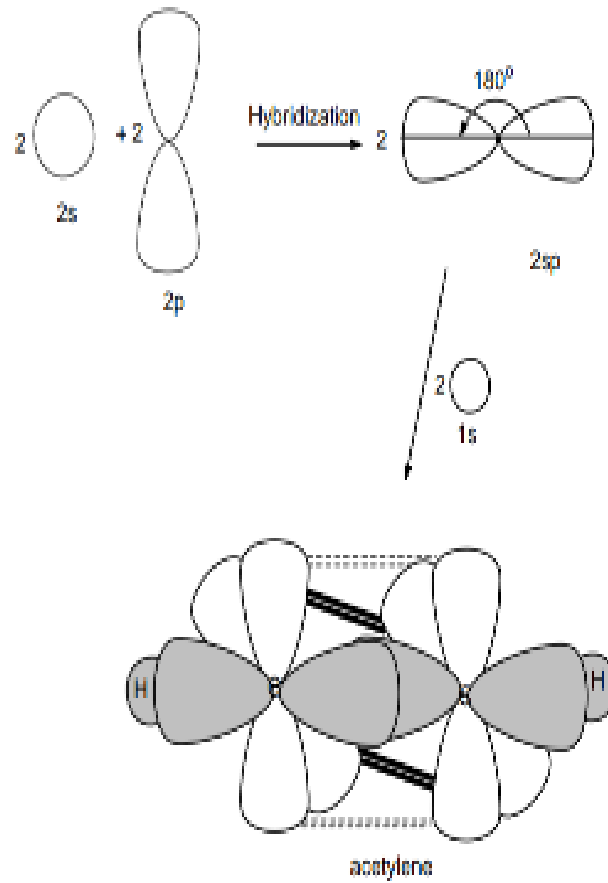
لضوء له طول موجي معين ، ثم الانبعاث أو الإشعاع Emission لهذا الضوء مرة أخرى من قبل الذرة. ويقال هنا أن الذرة تمت إثارته من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة عند الامتصاص. وتعود الذرة من حالة الإثارة إلى حالة الاستقرار عند الانبعاث.

طيف الانبعاث في ذرة الهيدروجين :

عند إثارة الإلكترون الموجود في ذرة الهيدروجين بامرار تيار كهربائي في أنبوب يحتوي على غاز الهيدروجين فإن الذرات المثارة ينبعث منها طيف مميز في صورة خطوط سوداء عند أطوال موجية معينة. وكل عنصر له طيف مميز ، ولكنه يتعقد أكثر عند وجود أكثر من إلكترون. وتوجد في كل منطقة من طيف الهيدروجين حزمة أو سلسلة معينة يطلق عليها اسم إحدى العلماء الذين درسوا هذه المنطقة. و يعرض الجدول (2-1) لهذه السلاسل.

جدول (2-1): سلاسل الانبعاث الطيفي لذرة الهيدروجين.

السلسلة	المنطقة الطيفية	مستويات طاقة الإثارة
ليمان Lyman	فوق البنفسجية	$n_1 \rightarrow n_2, \dots, \infty$
بلمر Palmer	الضوء المرئي	$n_2 \rightarrow n_3, \dots, \infty$
باشين Paschen	تحت الحمراء	$n_3 \rightarrow n_4, \dots, \infty$



شكل (4-16): تكوين غاز الأسثيلين من الكربون و الهيدروجين بعد تهجين مدارات الكربون.

$n_4 \rightarrow n_{5, \dots, \infty}$	تحت الحمراء البعيدة	براكيت Bracket
$n_5 \rightarrow n_{6, \dots, \infty}$	تحت الحمراء البعيدة	فوندي Pfund

وقد توصل رايدبيرج Rhydberg للمعادلة العامة لكل السلاسل :

$$W = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad R_H = 109,677.6 \text{ cm}^{-1} \quad (2-2)$$

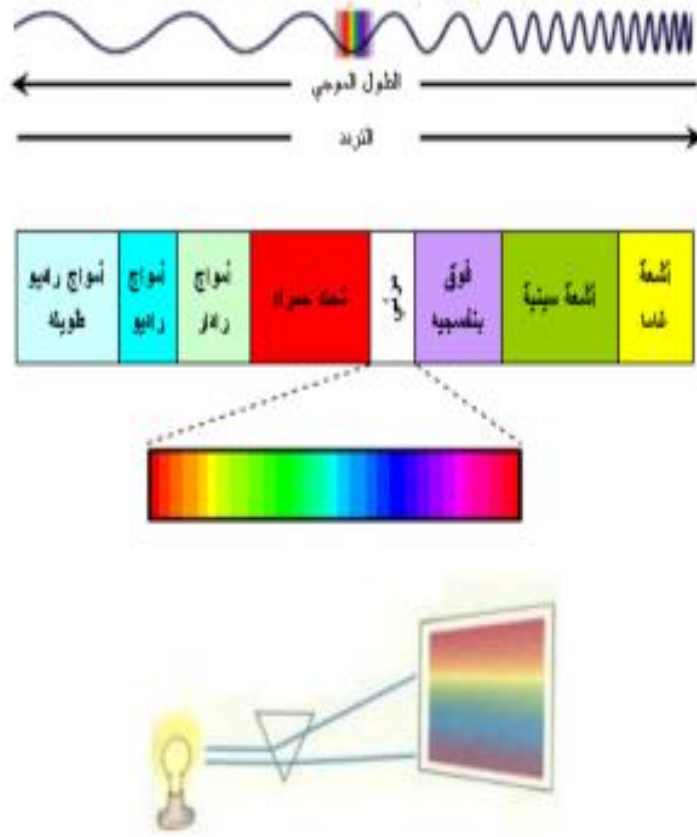
حيث العدد الموجي $W = \frac{1}{\lambda}$. عند العودة مرة أخرى إلى الحالة الثابتة تخرج الطاقة الضوئية المكتسبة بذات الطول الموجي. وإذا أخذنا حالة امتصاص الإلكترونات في مداراتها الخارجية للضوء وانبعث هذا الضوء مرة ثانية، فإن الجزء المطلوب من الطيف الكهرومغناطيسي هو المقابل للضوء المرئي بالإضافة إلى الأشعة فوق البنفسجية ($\lambda = 200 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$). و يعرض الجدول (2-2) لمكونات الطيف الكهرومغناطيسي.

جدول (2-2): الطيف الكهرومغناطيسي.

الأشعة	طول الموجة	التأثير
الأشعة الكونية	10^{-4} \AA	تفاعلات في النجوم
أشعة جاما	10^{-2} \AA	ترابط النواة
أشعة أكس	1 \AA	إثارة الإلكترونات الداخلية في الذرة
فوق البنفسجية	2000 \AA	إثارة إلكترونات التكافؤ
الضوء المرئي	$4000 - 8000 \text{ \AA}$	إثارة إلكترونات التكافؤ
تحت الحمراء	$10,000 \text{ \AA}$	إثارة حركة الذرات والجزيئات التذبذبية و الدورانية
الأشعة القصيرة	0.1 cm	إثارة الحركة الدورانية للإلكترونات
موجات الراديو	100 cm	إثارة الحركة الدورانية لأنوية الذرات

تحليل الضوء :

هي عملية فصل الأطوال الموجية المكونة للضوء وتحتاج إلى جهاز معين، مثل المنشور الثلاثي أو محزوز الحيود. والضوء ذو الطول الموجي الواحد يسمى ضوء أحادي اللون monochromatic وهو ضروري في دراسة عملية إثارة الذرات للحصول على طيف الانبعاث أو الامتصاص.



شكل (2-4) : تحليل الطيف الكهرومغناطيسي بالمنشور الزجاجي

نظرية بوهر لذرة الهيدروجين :**الافتراضات:**

- تتكون ذرة الهيدروجين من نواة تحتوي على بروتون موجب الشحنة وإلكترون سالب الشحنة يدور حول النواة في مدارات تبعد مسافة محددة. قوة التجاذب الكهربي بين الشحنتين متعادلة بقوة الطرد المركزي الناتجة من دوران الإلكترون حول نفسه.
- الطاقة الكلية للإلكترون ثابتة لأي مدار يمكن أن يأخذه الإلكترون حول النواة.
- المدارات الممكنة للإلكترون هي تلك التي تحقق كمية تحرك زاوية مقدارها $h/2\pi$ ($\pi = 3.14$).
- ينتقل الإلكترون بين المدارات الممكنة عندما تتوفر كمية طاقة مقدارها $\Delta E = hv$ ، حيث v تردد الضوء الممتص أو المشع.

من الحساب أمكن التوصل إلى معادلة طاقة الإلكترون (E بوحدة J) في مداره :

$$E = -2.18 \times 10^{-18} (1/n^2), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2-3)$$

وعند تنقل الإلكترون بين مستويي طاقة n_1 و n_2 ، فإن فرق الطاقة ΔE يعطى بالعلاقة

$$\Delta E = -2.18 \times 10^{-18} (1/n_2^2 - 1/n_1^2) \quad (2-4)$$

حيث n_1 هي الحالة الأولى و n_2 هي الحالة النهائية. في حالة التآين تكون $n_2 = \infty$ و طاقة التآين :

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} (1/n_1^2) \quad (2-5)$$

حيث ΔE هي الطاقة اللازمة لتآين ذرة الهيدروجين في أي حالة من حالات الإثارة n_1 .

- مساهمة دي برولي DeBroglie (الطبيعة الموجية للأجسام):

كما في الضوء اقترح دي برولي أن كل جسم، مثل الإلكترون، يكون مصحوباً بحركة

موجية، يمكن حساب طولها الموجي بمعرفة سرعة تحرك الجسم وفق الأجراء الآتي:-

حسب نظرية النسبية لإنشتين فإن:

$$E = mc^2 \quad (2-6)$$

حيث m و c هما كتلة و سرعة فوتون الضوء. و حسب نظرية بلانك (نظرية الكم) أيضاً:

$$E = hv = h c / \lambda \quad (2-7)$$

إذا:

$$hv = m c^2 \quad (2-8)$$

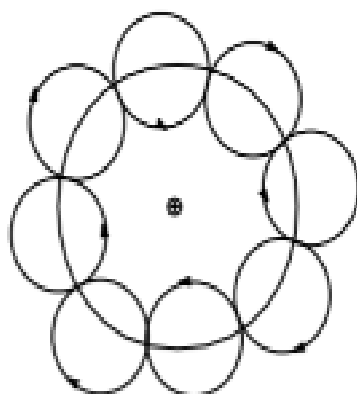
و نستنتج أن:

$$\lambda = h / m c \quad (2-9)$$

ولأي جسم له سرعة v بدلاً من الضوء c فإن:

$$\lambda = h / m v \quad (2-10)$$

وعليه فلنكون للإلكترون حركة موجية بناءً، يجب أن يكون عدد الأطوال الموجية للإلكترون في مداره عدد صحيح، و إلا حدث تداخل هدام. الشكل (2-5) يصور التداخل البناء للإلكترون في مداره حول النواة.



شكل (2-5): التداخل البناء للموجة المصاحبة لحركة الإلكترون حول النواة وفق دي برولي.

وعليه فإن طول المدار $2\pi r$ يجب أن يكون مساوياً لعدد صحيح من الأطوال الموجية $n\lambda$.

$$n \lambda = 2 \pi r \quad (2-11)$$

وهكذا ، فإن:

$$\lambda = 2\pi r / n = h / mv \quad (2-12)$$

$$mvr = nh / 2\pi \quad (2-13)$$

و المعادلة الأخيرة تحقق ما افترضه بوهر في نظريته.

حساب بوهر لطاقة إلكترون ذرة الهيدروجين :

١. توازن الطرد المركزي مع التجاذب

$$mv^2 / r = e^2 / r \quad (2-14)$$

٢. الطاقة الكلية للإلكترون (E) : طاقة الوضع (PE) + طاقة الحركة (KE)

$$E = PE + KE \quad (2-15)$$

$$= -e^2 / r + \frac{1}{2} mv^2 = -e^2 / 2r \quad (2-16)$$

٣. كمية التحرك الزاوية يجب أن تكون:

$$mvr = nh / 2\pi \quad (2-17)$$

بالتعويض عن قيمة v من المعادلة (2-14) نحصل على:

$$r = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m e^2 \quad (2-18)$$

بالتعويض عن قيمة r في المعادلة (2-16) نحصل على طاقة الإلكترون:

$$E = -2 \pi^2 m e^4 / n^2 h^2 \quad (2-19)$$

$$= -2.18 \times 10^{-18} (1/n^2) \quad (2-20)$$

و الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترون من المستوى الأول إلى المستوى الثاني تعطى العلاقة الآتية:

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2-21)$$

وبينما تتجح نظرية بوهر في تفسير طيف ذرة الهيدروجين فإنها تفشل في باقي الذرات، ولا تستطيع تفسير

تأثير المجال المغناطيسي على الطيف ، وحسب قاعدة الشك لهيزنبرج Heisenberg uncertainty

principle فإن مكان الإلكترون لا يمكن معرفته بدقة كما هو مفترض في ذرة بوهر، بالإضافة إلى

أن الذرة ليست مستوية مثل نظام شمسي كما يرى بوهر.

ميكانيكا الكم quantum mechanics

بسبب فشل نظرية بوهر في تفسير أطراف باقي العناصر و الذرات، فإن معادلة عامة جديدة قائمة

على فكرة الحركة الموجية للإلكترون في مدارات الذرات قدمت بواسطة العالم

شوريدانجر Schrodinger و آخرين ، حيث يمكن حساب طاقة الإلكترون بحل معادلة شوريدانجر

بشروط معينة. وقد أنتجت حلول معادلة شوريدانجر ما يعرف بأرقام الكم، وهي عبارة عن أربعة أرقام

لكل إلكترون في الذرة بحيث لا يكون لأكثر من إلكترون واحد نفس قيم الأرقام الأربعة (عدد الكم

الرئيسي و عدد الكم الثانوي و عدد الكم المغناطيسي و عدد الكم المغزلي).

عدد الكم الرئيسي (n) principle quantum number (n) : $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

يحدد هذا الرقم قيمة طاقة الإلكترون في مداره وكذا بعده عن النواة.

عدد الكم الثانوي (l) Azimuthal quantum number (l):

يعطى الرمز l ، وهو يصف شكل المدار وتدل قيمته على نوع المدار :

المدار الكروي s $\rightarrow l = 0$

المدار البيضاوي p $\rightarrow l = 1$

المدار d $\rightarrow l = 2$

المدار f $\rightarrow l = 3$

ويرتبط عدد الكم الثانوي بعدد الكم الرئيسي بحيث تكون أعلى قيمة $l = n - 1$ وعدد المدارات هو نفس عدد الكم الرئيسي.

فإذا كانت $n = 1$ فإن $l = n - 1 = 0$

وعليه فهناك شكل مداري واحد هو $l = 0$ والذي يعني المدار الكروي s.

وإذا كانت $n = 3$ فإن

$$l = n - 1 = 3 - 1 = 2$$

أي $l = 0, 1, 2$. أي هناك مدارات s, p, d.

عدد الكم المغناطيسي (m_l) magnetic quantum number (m_l):

هو عدد يدل على اتجاه المدار في الفراغ وينتج في وجود مجال مغناطيسي، وهو مرتبط بعدد الكم

الثانوي ويعطى الرمز m_l ويوجد منه $m_l = 2l + 1$ ويأخذ قيم هي $l, \dots, 0, \dots, -l$.

$$\text{مثال } l = 2 \rightarrow m_l = 2 \times 2 + 1 = 5$$

إذا هناك 5 مدارات مغناطيسية تأخذ القيم : $2, 1, 0, -1, -2$.

عدد الكم المغزلي (m_s) spin quantum number (m_s):

يدل على اتجاه دوران الإلكترون حول نفسه في مداره، ويسمى m_s ، ولما كان هناك احتمالان فإنه

يعطى $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$ بحيث لا يكون في المدار أكثر من إلكترون له نفس الأربعة أعداد n, l, m_l, m_s .

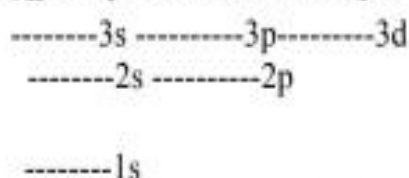
وعليه فإن كل مدار مغناطيسي يحتمل 2 إلكترون كحد أقصى. و يعطى الجدول (2-3) أرقام الكم

الممكنة لكل رقم كم أساسي حتى $n = 4$:

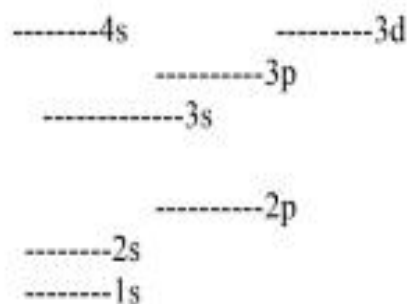
جدول (2-3): أرقام الكم الأربعة و أسماء المدارات.

m_s	m_l	اسم المدار	l	n
$\pm \frac{1}{2}$	0	1s	0	1
$\pm \frac{1}{2}$	0 -1, 0, 1	2s 2p	0 1	2
$\pm \frac{1}{2}$	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, +1, +2	3s 3p 3d	0 1 2	3
$\pm \frac{1}{2}$	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, +1, +2 -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4s 4p 4d 4f	0 1 2 3	4

طاقة المدارات :

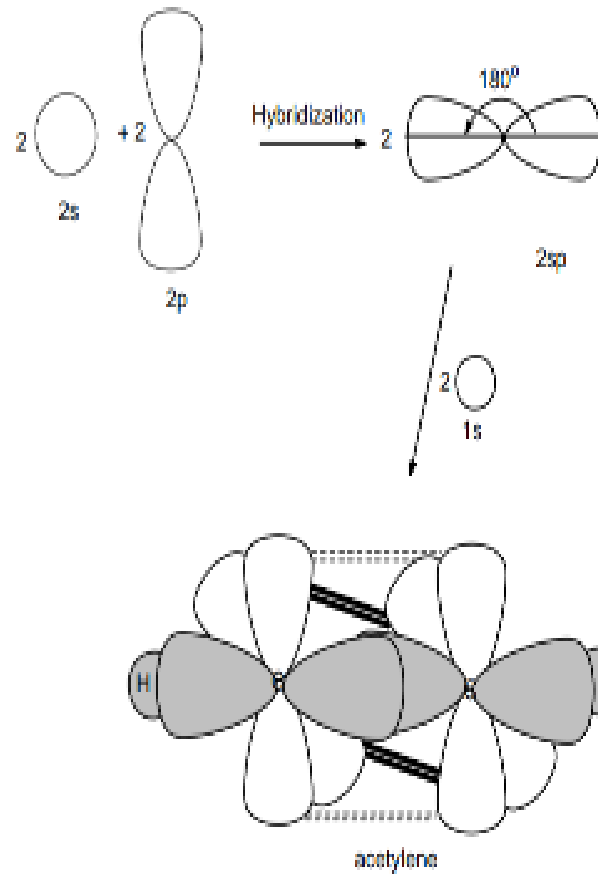
في ذرة الهيدروجين و وفق نظرية بوهر فإن n هو فقط المحدد لطاقة الإلكترون وعليه فإن :

أما في الذرات الأخرى للعناصر فإن الترتيب (نتيجة تفاعل الإلكترونات مع بعضها) :

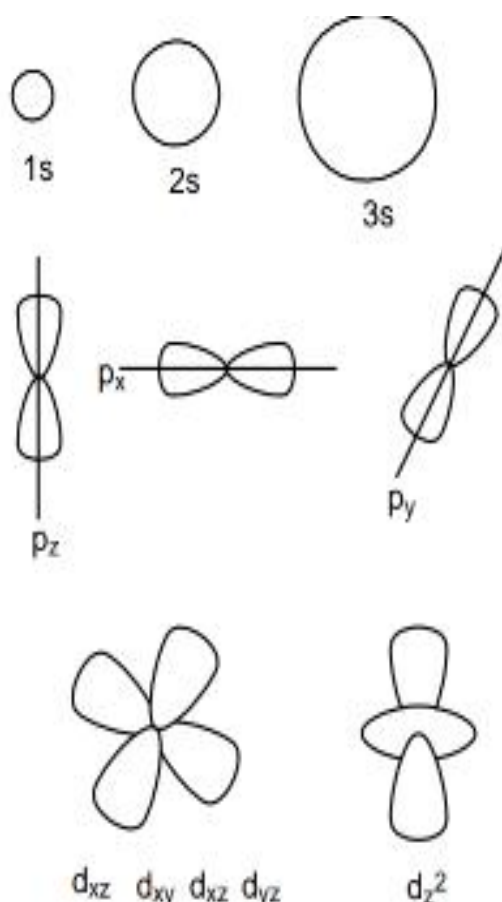
بمعنى أن طاقة المدارات تزيد كما يلي: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d$

أشكال المدارات :

- المدار s كروي منتظم يزيد في الحجم كلما زاد عدد الكم الرئيسي.
 - المدار p يظهر حول محورين من المحاور الثلاثة الأساسية x, y, z ، في صورة فصلين.
 - المدار d وله أكثر من فصلين يختلف موقعهم وشكلهم حسب الحالة.
- يعرض الشكل (2-6) أشكال المدارات المختلفة من الأنواع s و p و d.



شكل (4-16): تكوين غاز الأسيتيلين من الكربون و الهيدروجين بعد تهجين مدارات الكربون.



شكل (6-2): أشكال المدارات لأرقام الكم الثلاثة الأول.

التركيب الإلكتروني لذرات العناصر:

يتم ترتيب إلكترونات ذرة العنصر في مستويات الطاقة حسب القواعد الآتية:

١. يشغل الإلكترون أقل مستوى طاقة ممكن $n=1$ ثم $n=2$ ، و هلم جرا.
٢. لا يجب أن يكون في الذرة أكثر من إلكترون واحد له نفس أرقام الكم الأربعة (m_l, m_s, l, n) ، وهذا يسمى مبدأ استثناء باولي Pauli exclusion principle
٣. عند تساوي مستويات الطاقة تفضل الإلكترونات الدوران المغزلي المتوازي عن الدوارون المغزلي المعاكس ، و هذه هي قاعدة هوند Hund's rule.
٤. باستثناء ذرة الهيدروجين فإن الإلكترونات تشغل المدار s قبل p قبل d قبل f لنفس رقم الكم الأساسي (n).

تطبيق قواعد التركيب الإلكتروني على عناصر الجدول الدوري:

يمثل التركيب الإلكتروني للعنصر بذكر رقم الكم الأساسي متبوع بالرمز المعبر عن شكل

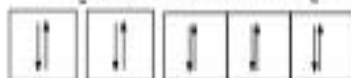
المدار (s, p, d, f) ثم يكتب عدد الإلكترونات كأس (قوة) للمدار كما يلي:

...



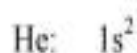
حيث يشير الرقم الأول '1' إلى مستوى الطاقة الأساسي (n)، ثم شكل المدار وهو 's'، ثم عدد الإلكترونات التي يشغلها المدار. ويمكن تصوير ذلك بمربع يشغله سهم متجه إلى أعلى أو أسفل، والأخير مفيد في بيان الخواص المغناطيسية للعنصر. والمغناطيسية تنشأ من الدوران المغزلي للإلكترون وهي من نوعين رئيسيين: بارامغناطيسية ودايا مغناطيسية (paramagnetism and diamagnetism)، والأول بارا يختص بالدوران المغزلي للإلكترون واحد أو أكثر يدور في نفس الاتجاه بمعنى دوران مغزلي متوازي (parallel spin)، و تترتب الذرات بحيث تكون محصلة العزم المغناطيسي موجبة. أما الدايا مغناطيسية فتتسا عندما يكون عدد الإلكترونات التي تدور في اتجاه عقارب الساعة مساويا لعدد الإلكترونات التي تدور ضد عقارب الساعة، بمعنى دوران مغزلي معاكس (opposite spin) وما يحدث هنا هو أنه المجال المغناطيسي الذي يولده الدوران في اتجاه معين يلاشيه المجال المغناطيس الذي يولده الدوران في الاتجاه الآخر، وعلى ذلك فإن البارامغناطيسي يلزمها محصلة إيجابية لعزم المغناطيسية، بينما الدايا مغناطيسية تكون عندما تكون المحصلة صفر. و نتوقع أن تزيد قيمة البارامغناطيسية كلما زاد عدد الإلكترونات ذات الدوران المتوازي. وفي العناصر الانتقالية مثل الحديد والكوبالت والنيكل تنشأ الفرو مغناطيسية (ferromagnetism) (مغناطيسية ذات عزم أعلى كثيرا من البارامغناطيسية) لزيادة عدد الإلكترونات ذات الدوران المنفرد. و يجب التنبه إلى أن تصنيف العنصر كبارا أو كدايا مغناطيسي يعتمد على الحالة الكيميائية الموجود عليها العنصر (ذرات أو أيونات أو جزيئات). و من الحالات التي يسهل استنتاج حالتها المغناطيسية الغازات الخاملة المكتملة المدارات وهي جميعا دايا مغناطيسية. كذلك المركبات الأيونية التي تتخذ التركيب الإلكتروني للغازات الخاملة.

مثال 1: استنتاج مغناطيسية العنصر الذي تركيبه الإلكتروني:



الحل: جميع الأزواج معاكسة وهكذا فللعنصر دايا مغناطيسية.

للعنصر الثاني هو الهليوم و رمزه He

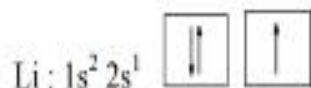


سؤال: لماذا لا يمثل التركيب الإلكتروني للهليوم بسهمين يدوران في نفس الاتجاه.

الحل: حسب القواعد لا يوجد أكثر من إلكترون واحد له أرقام الكم الأربعة. عند الحساب للإلكترون الأول تكون الأرقام: $1, 0, 0, -\frac{1}{2}$. ويجب أن يكون الثاني: $1, 0, 0, +\frac{1}{2}$ و إلا كانت الأربعة أرقام

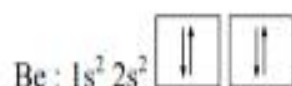
متشابه للإلكترونين و هو مخالف للقواعد. و هكذا يجب أن يكون دوران الإلكترونين في المدار معاكس دائما. لاحظ أن العنصر له دايا مغناطيسية.

العنصر الثالث هو الليثيوم ورمزه Li

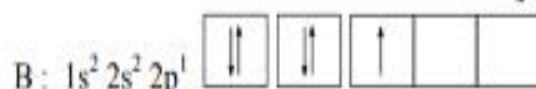


عند اكتمال مستوى الطاقة الأول $n=1$ ، والذي له مدار وحيد هو s^1 يشبعه حسب القواعد الكترونية فإن مستوى الطاقة الثاني $n=2$ تم فتحه وشغل أول مداراته s^2 بالإلكترون الثالث. لاحظ أن عنصر الليثيوم له محصلة عزم دوران مغناطيسي إيجابية و كمعدن فهو من النوع بارا مغناطيسي. وللتسهيل فقط رسم المربع الثاني في نفس مستوى المربع الأول وليس فوقه كما يجب من حيث الطاقة.

العنصر الرابع هو البريليوم ورمزه Be

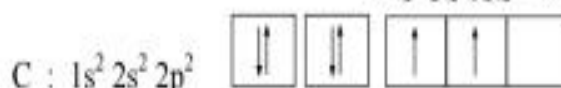


العنصر الخامس هو البورون ورمزه B



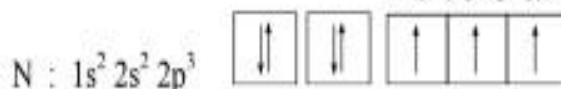
بعدها اكتمال المدار الأول من مستوى الطاقة الثاني ($2s$)، ففتح المدار الثاني ($2p$) وهو يتكون من ثلاثة مدارات فرعية يُملئ كل منها بالإلكترونين، وهكذا فإن أقصى عدد إلكترونات يشغل المدارات من النوع p هو 6 إلكترونات. وقد مثلت المدارات الفرعية للمدار p بثلاث مربعات متلاصقة للتدليل على تساويهم في الطاقة وفي فرصة شغل الإلكترون لأي منها.

العنصر السادس هو الكربون ورمزه C



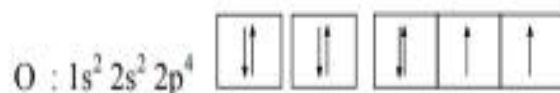
حسب القاعدة الثالثة فضل الإلكترون الجديد أن يدور مغزليا في نفس اتجاه الإلكترون السابق له في المدار p وهكذا يكتب السهم الجديد في المربع الثاني ويرسم راس في نفس اتجاه راس السهم السابق.

العنصر السابع هو النيتروجين ورمزه N



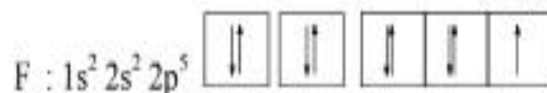
لاحظ أن الإلكترون الجديد يدور أيضا في نفس اتجاه دوران الإلكترونين السابقين و هذا مفضل وفق قاعدة هوند.

العنصر الثامن هو الأكسجين ورمزه O

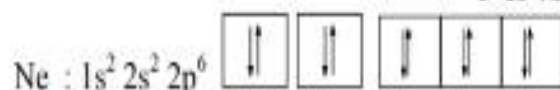


أخيرا اضطر الإلكترون الجديد إلى الازدواج مع إحدى الإلكترونات الذي يشغل المدارات الفرعية من p.

العنصر التاسع هو الفلور ورمزه F



العنصر العاشر هو النيون ورمزه Ne



بهذا يكون مستوى الطاقة الثاني، $n=2$ ، قد اكتمل بهذا العنصر. لاحظ أن مستوى الطاقة الأول قد اكتمل بعنصر الهليوم. عنصر النيون دايا مغناطيسي كما يمكن الاستنتاج.

النشاط الكيميائي و الترتيب الإلكتروني:

لعل من المناسب قطع الترتيب الإلكتروني مؤقتا والبحث عن علاقة الترتيب الإلكتروني بالنشاط الكيميائي للعناصر. في الواقع يساعد سلوك العنصر الكيميائي على إدراك الترتيب الإلكتروني للعنصر، وكذلك يمكن استنتاج السلوك الكيميائي للعنصر من ترتيبه الإلكتروني.

سؤال : ما الذي يحدد النشاط الكيميائي للعنصر ؟ وما المقصود بالنشاط الكيميائي ؟

الإجابة : الذي يحدد النشاط الكيميائي للعنصر أساسا هو المدار الرئيسي الأخير، أي رقم الكم الأساسي الأخير. أما المدارات ذات قيمة n الأقل (الداخلية) فلا يلعب دور يذكر في الكيمياء. والنشاط الكيميائي ينشأ من محاولة العنصر إكمال مداره الرئيسي الأخير أو التخلص النهائي منه.

سؤال : كيف عرفنا أن العنصر يحاول إكمال مداره الرئيسي الأخير ؟

الإجابة : بالدراسة والفحص للنشاط الكيميائي للعناصر وجد أن أقل العناصر نشاطا هي الغازات النبيلة أو الخاملة، مثل الهليوم والنيون والأرجون، ويصعب جدا تكوين مركبات منها، وتوجد في الطبيعة في الحالة الذرية. وهكذا اعتبر التركيب الإلكتروني لهذا الذرات مثال للكمال المطلوب الوصول إليه من قبل ذرات العناصر الأخرى. وبالنسبة للعناصر العشرة السابقة الذكر فمن السهل معرفة الحالة أو الحالات الأكثر ثباتا في الطبيعة، والتي تشبه أقرب غاز خامل في الترتيب الإلكتروني. هنا نلاحظ أن هناك شحنة على الذرة، أي توجد الذرة في صورة أيون. وفي أحيان أخرى تساهم الذرة وتشارك بعدد من الإلكترونات، وتعطي ذرات أخرى عدد من الإلكترونات بحيث يكون المجموع عدد مساوي لأقرب غاز خامل.

مثال ١: الهيدروجين يوجد في صورة أيونية مثل أيون الهيدروجين أو البروتون H^+ ، وهكذا لا يوجد الإلكترونات حول النواة، وهذه الحالة مفضلة من ذرة الهيدروجين. وقد يوجد الهيدروجين في صورة أيونية أخرى تسمى هيدريد H^- ، وهنا يكون الهيدروجين قد اكتسب شحنة سالبة (الإلكترون) و أصبح تركيبه الإلكتروني مشابه لغاز الهليوم. وقد يساهم الإلكترون مع آخر من ذرة أخرى و يتكون غاز الهيدروجين. وهنا يبدو كما لو كان كلا الذرتين مشابه لغاز الهليوم. وفي المركبات الهيدروكربونية مثلا يساهم إلكترون ذرة الهيدروجين مع إلكترون من ذرة الكربون و يصبح التركيب الإلكتروني للهيدروجين مثل الهليوم.

مثال ٢: العناصر التالية وهي الهليوم و الليثيوم و البريليوم و البورون تفقد عدد الإلكترونات الآتية لتصبح مثل أقرب غاز خامل وهو الهليوم : صفر و واحد و اثنان و ثلاثة ، بمعنى He , Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} ، وهي الشكل الثابت لهذه العناصر في الطبيعة.

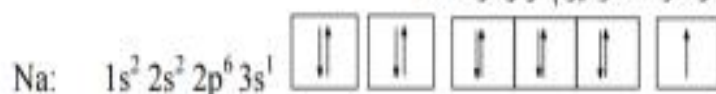
مثال ٣ : عنصر الكربون يوجد في كثير من المركبات المسماة بالمركبات العضوية وهي مركبات يدخل في تركيبها الأساسي عنصر الكربون مظهرا تكافؤا رباعيا ، حيث يساهم الكربون بأربعة إلكترونات و يساهم عنصر آخر مثل الهيدروجين بالأربعة الأخرى ليكون حول نواة ذرة الكربون ثماني إلكترونات، وهكذا يشبه عنصر النيون البالغ الثبات في الترتيب الإلكتروني.

مثال ٤: عنصر النيتروجين يلي الكربون، ولما كان هذا العنصر يحتاج إلى فقد خمسة إلكترونات ليُمثل غاز الهليوم أو اكتساب ٣ إلكترونات ليُمثل غاز النيون، فيفضل النيتروجين المساهمة بالإلكترونات ليحقق الإحاطة بثمانية إلكترونات، كما في مركبات نتروجينية مثل غاز النتروجين N_2 و النشادر NH_3 و شق الأمين $-NH_2$. وفي هذه المركبات يساهم النتروجين بثلاثة إلكترونات و يتبقى إلكترونان لا يساهما في الربط. وتأتي الثلاثة إلكترونات الأخرى من الذرة أو الذرات الأخرى.

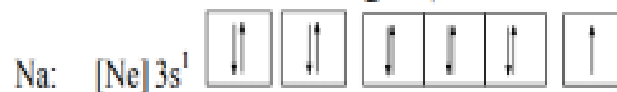
مثال ٥: يأتي بعد النيتروجين عنصر الأكسجين ثم يليه الفلور وقدرة كليهما على اكتساب إلكترونات أكثر من فقد عدد أكبر من الإلكترونات ، وهكذا يوجد الأكسجين في الطبيعة غالبا كأيون O^{2-} بينما يوجد الفلور في صورة الفلوريد F^- .

متابعة التركيب الإلكتروني للعناصر:

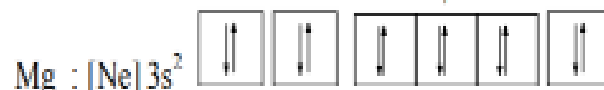
العنصر الحادي عشر هو الصوديوم و رمزه Na



من السهل الآن توقع الآتي : يفقد الصوديوم إلكترون، ويصبح أيون الصوديوم Na^+ و هو الشكل الوحيد للصوديوم في الطبيعة. عنصر الصوديوم بارا مغناطيسي. لاحظ أن سلوك الصوديوم يشابه كثيرا عنصر الليثيوم بسبب فقد كلا منهما لإلكترون وتكوين أيون يحمل شحنة واحدة موجبة ويشكل الليثيوم مع الصوديوم و البوتاسيوم و السيزيوم و الروبيديوم ما يعرف بالمجموعة الأولى في الجدول الدوري للعناصر، وهي عناصر تفضل فقد إلكترون واحد، وتصبح أيونات أحادية الشحنة الموجبة: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ . وللتسهيل في كتابة التركيب الإلكتروني يمكن كتابة التركيب في صورة قلب للذرة (هو أقرب غاز خامل للعنصر وأصغر في عدد الإلكترونات) ثم مدار التكافؤ وهو آخر رقم كم أساسي. وهكذا في حالة الصوديوم يصبح التركيب:

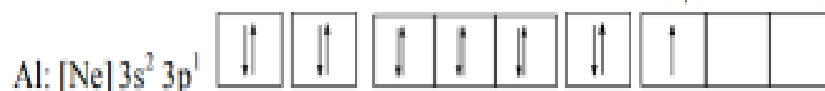


العنصر الثاني عشر هو الماغنسيوم و رمزه Mg



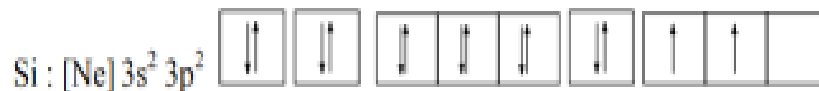
يوجد العنصر في الطبيعة في صورة Mg^{2+} ، ويشكل العنصر مع البريليوم والكالسيوم و الاسترانشيوم و الباريوم المجموعة الثانية في الجدول الدوري و توجد جميعا في صورة أيونات شائبة الشحنة الموجبة : Be^+ , Mg^+ , Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ . ويمكن تطبيق نفس القواعد على المجموعة التالية.

العنصر الثالث عشر هو الألمونيوم ورمزه Al

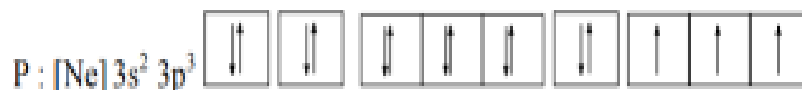


يوجد العنصر في الطبيعة على صورة Al^{3+}

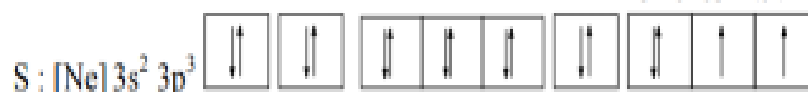
العنصر الرابع عشر هو السيلكون ورمزه Si



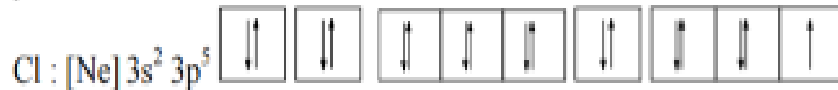
العنصر الخامس عشر هو الفسفور ورمزه P



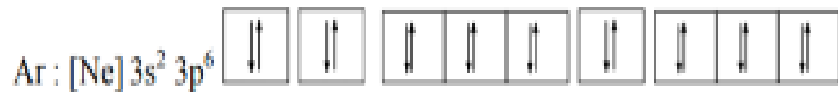
العنصر السادس عشر هو الكبريت ورمزه S



العنصر السابع عشر هو الكلور ورمزه Cl

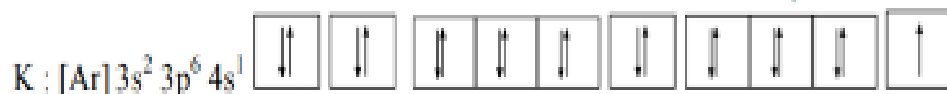


العنصر الثامن عشر هو الأرجون ورمزه Ar



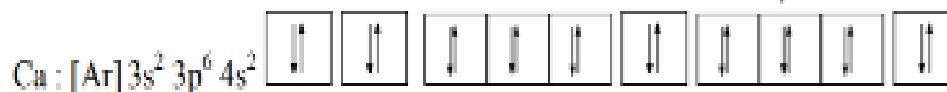
الأرجون غاز خامل مثل الهليوم والنيون. لا حظ أن مستوى الطاقة الثالث يحتوي على ثلاثة أنواع من المدارات هي: s, p, d، وقد وصلنا إلى الغاز الخامل الثالث على الرغم من أن المدار d لم يمتلئ بأي إلكترون.

العنصر التاسع عشر البوتاسيوم ورمزه K



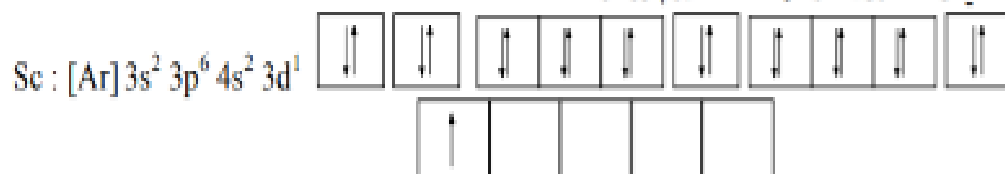
دلت الخواص الكيميائية لهذا العنصر على تشابه عظيم مع الصوديوم و الليثيوم، وهكذا اضطررنا إلى إدخال الإلكترون الجديد في المدار 4s وليس 3d كما يجب حسب الترتيب المُراعى مع العناصر السابقة.

العنصر العشرون هو الكالسيوم ورمزه Ca



تشابه خواص العنصر الكيميائية مع البريليوم والمغنسيوم حتمت أن يدخل الإلكترون الجديد في المدار 4s وليس 3d مثل عنصر البوتاسيوم.

العنصر الحادي والعشرون هو الإسكندريوم ورمزه Sc



لاحظ أن المدار 3d المنسي مؤقتاً في حالة البوتاسيوم والكالسيوم عاد للامتلاء. وبهذا العنصر تبدأ ما تعرف بالعناصر الانتقالية، وهي عناصر تتميز بخواص كيميائية إضافية مثل القدرة على تكوين المركبات متعددة التكافؤات. وتستمر هذه العناصر حتى اكتمال المدارات d وتحتاج هذه المدارات إلى ١٠ إلكترونات. بعد ذلك يدخل الإلكترون الجديد في المدار 4p ويستمر التركيب حتى اكتمال الدورة عند الغاز الخامل "كربتون" Kr. ويمكن كتابة الترتيب الإلكتروني للعناصر الباقية بنفس القواعد مع استثناءات قليلة تنشأ عند وجود المدارات من النوع d وبعد ذلك النوع f.

المصادر

- كتاب في الكيمياء العامة