

# الكيمياء غير العضوية

الفرقة الأولى

إعداد

دكتور / عادل المرغنى

## Chapter I

### Atomic Structure and Electronic Configuration

#### طبيعة الإشعاعات الكهرومغناطيسية

يرجع الفضل في الكثير من معلوماتنا الحالية عن تفاعل طبيعة الذرات والجزيئات إلى المعلومات المستمدة من بحوث استخدام وتفاعل الضوء والإشعاعات الأخرى مع المادة. ولقد وضعت نظريتين أساسيتين لتفسير خواص وسلوك الضوء والإشعاعات، النظرية الأولى، تسمى بالنظرية الموجية The wave theory والنظرية الكهرومغناطيسية Electromagnetic theory والتي اقترحها عالم الطبيعة الهولاندى كريستان هيوجنز (1678) وأرسى قواعدها عالم الطبيعة الإنجليزي توماس ينج Tomas Young في فترة مبكرة من القرن التاسع عشر. ثم قدم جيمس كلارك مكسويل الإنجليزي الشرح الرياضى لهذه النظرية في النصف الأخير من القرن التاسع عشر. وتتص هذه النظرية على اعتبار الضوء حركة موجية Wave motion في طبيعته وبموجب هذا يمكن شرح ظواهر التشتت Diffraction والانكسار وتأثيرات التداخل Interference effects للضوء مثل ظهور الألوان الناتجة من طبقة رقيقة من الزيت على سطح الماء. ويعتبر الضوء المرئى وأشعة أكس والضوء فوق البنفسجى والأشعة الحمراء وموجات الرادار والتليفزيون والراديو جميعها إشعاعات كهرومغناطيسية وتتشابه في كثير من تأثيراتها وخواصها التي يمكن فهمها في حدود الإضرابات الكهربائية والمغناطيسية متذبذبة، ومتعامدة على بعضها وكلاهما متعامد على اتجاه انتشار الإشعاع. جميعها تنتشر بسرعة ثابتة في الفراغ قدرها  $3 \times 10^{10}$  سم/ث وهي سرعة الضوء في الفراغ ويرمز لها بالرمز C ولكل إشعاع طول موجى معين Wave length ويرمز له بالرمز  $\lambda$  وذبذبة محددة (التردد) Frequency ويرمز لها بالرمز  $\nu$  (Nu) وترتبط القيم الثلاثة بالمعادلة التالية:

$$C = \lambda \nu$$

الشكل (1) يوضح الحركة الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي، فإذا تحركت الموجة من اليسار إلى اليمين على طول الاتجاه  $\times$  عندئذ تتحرك قيم الموجة بسرعة ثابتة (C) والمسافة بين قمتين متتاليتين تسمى بطول الموجة. باستخدام وحدات سنتيمتر/ثانية لسرعة الضوء (C) ووحدات السنتمتر لوجات طول الموجة فإن وحدات الذبذبة تكون 1/ثانية بوحدات المقياس الدولي تسمى الهيرتز (Hz).

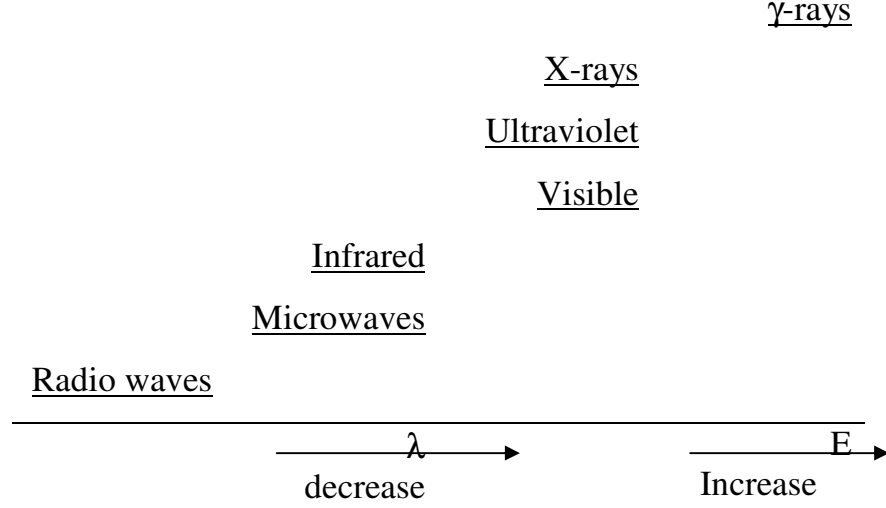
وعدد الأمواج التي تقع في مسافة 1 سم تسمى بالعدد الموجي للإشعاع ويرمز له

$$\text{بالرمز } \bar{\nu} \text{ حيث: } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ cm}^{-1}$$

وتعرف الذبذبة بإنهاء عدد الموجات المارة بنقطة ثابتة على خط انتشار الموجة في الثانية الواحدة. وتسمى المسافة ما بين قمة الموجة ومحور اتجاه الإشعاع بعمق أو سعة الموجة ويرمز لها بالرمز (A). ويتحرك الموجة يتغير عمقها على طول المحور حتى تصل إلى أقصى سعة عند قمة الموجة التفاضلية التالية تعبر عن انتقال الموجة في الاتجاه الموجب من المحور الأفقي.

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0$$

حيث  $\psi$  الدالة الموجية Wave function، أى دالة تغير سعة الموجة مع إهمال عامل الزمن ومقاسة على المحور الرأسى عند انتقال الموجة من اليسار إلى اليمين على طول المحور السينى مربع الدالة الموجية يعطى احتمال تواجد الإلكترون عند نقطة معينة. أما  $\times$  فهو الجزء المقطوع من المحور الأفقى. فإذا تم فرز مجموعة من الإشعاعات ورتبت حسب طولها نحصل على ما يسمى بطيف تلك الإشعاعات Spectrum والشكل (2) يبين طيف الإشعاعات الكهرومغناطيسية المعروفة:



ولقد عجزت النظرية الموجية للضوء في تفسير بعض الظواهر الأخرى للضوء مثل انبعاث الكهرباء من أسطح المعادن بتأثير الضوء Photoelectric effect أى التأثيرات الكهروضوئية وإشعاع الجسم الأسود. ثم كان ظهور النظرية الثانية للضوء والتي تسمى بالنظرية الجيبية Corp scular وكان نيوتن أول من أشار إلى هذه النظرية والتي تنص على (تكون الإشعاعات من تيار من الدقائق أو الحبيبات سريعة الحركة والتي تنبعث من الجسم المضيء) وبهذه النظرية أمكن تفسير ظاهرة التأثيرات الكهروضوئية وغيرها. واستمرت كلا من النظريتين فترة طويلة، وأخيراً اتحد الوصفين لطبيعة الضوء من تجارب ماكس بلانك Max Planck و اينشتين Einstein في فترة مبكرة من القرن العشرين. وبموجب النظرية الجديدة فإن الضوء عبارة عن حركة موجية تمثل Quantum حبيبات أو دقائق سماها بلانك الـ Quantum وسماها اينشتين الفوتونات.

## النظرية الكمية لبلانك

بعد ظهور النظرية الموجية ونجاحها في تفسير بعض الظواهر المصاحبة للضوء إلا أنها عجزت عن تفسير وحل بعض المشاكل ومنها حساب شدة الضوء (طاقة الضوء).

فى بداية القرن العشرين اقترح عالم الفيزياء الألماني ماكس بلانك أن الضوء ينبعث فى صورة وحدات صغيرة سماها كم الطاقة Quanta of energy وطاقة الكم E تساوى:

$$E = hv$$

حيث  $v$  ذبذبة الإشعاع و  $h$  ثابت يسمى ثابت بلانك. فإذا قيست الطاقة بوحدات الأرج، وذبذبة الإشعاع بوحدات ثانية<sup>-1</sup> فإن ثابت بلانك يساوى  $6.6262 \times 10^{-27}$  أ.ج. ثانية. واقترح بلانك أن شدة الإشعاع ترتبط بطول موجته ودرجة حرارة الجسم المشبع له ووضع معادلة رياضية تعبر عن هذه العلاقة. وبالرغم من اتفاق هذه المعادلة مع النتائج التجريبية إلا أنه كان من الصعوبات إقناع العلماء فى هذا الوقت بأن للضوء مظهر حبيبي إلى جانب خواصه الموجية، أى الطبيعية المزدوجة للضوء. ولكن سرعان ما عضدت نظرية بلانك بمساهمات تجريبية أخرى خاصة بانبعث الإلكترونات من أسطح عدد من المعادن مثل الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم وذلك عند سقوط الضوء الأزرق أو البنفسجى أو فوق البنفسجى على هذه المعادن فى أنبوبة مفرغة وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة التأثير الكهروضوئى Photoelectric effect.

وفى عام 1905 شرح اينشتين هذه الظاهرة طبقاً للفروض النظرية لبلانك وافترض أن الضوء يتكون من حزم Beams من الدقائق مثله مثل باقى الإشعاعات الكهرومغناطيسية وسماها الفوتونات Photons وطاقة الفوتون  $E = mc^2$  وقد افترض اينشتين أن الضوء له خاصية مزدوجة جسيمية وموجية.

### الظاهرة الكهروضوئية

هى ظاهرة خروج الإلكترونات من على سطح الفلز عندما يصطدم بها الضوء ذات تردد معين ويمكن شرحها كما يلى:-

إذا سقط ضوء أبيض أو أزرق أو بنفسجى أو فوق بنفسجى بطاقة معينة على سطح معدن خفيف مثل الليثيوم أو الصوديوم أو السيزيوم فى أنبوبة مفرغة تتحرر من سطح المعدن إلكترونات. ولقد وجد أنه من الضرورى أن يكون للضوء الساقط تردد معين

يكفى لخروج الإلكترونات من سطح الفلز. فإذا قل التردد عن هذه القيمة فإنه لا تتبعث الإلكترونات. هذا التردد يسمى بالتردد الحرج ويرمز له بالرمز  $\nu$  وهذه الظاهرة تسمى ظاهرة التأثير الكهروضوئي أو الظاهرة الإلكتروضوئية وهي ظاهرة انبعاث الإلكترونات من سطوح الفلزات النشطة نتيجة سقوط ضوء ذو تردد مناسب عليها (أنظر الشكل 3).

شكل (3): (أ) انبعاث الإلكترونات من أسطح المعادن الخفيفة في أنبوبة التفريغ (ب) العلاقة ما بين الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة وتردد الضوء الساقط.

وفي عام 1905 شرح اينشتين هذه الظاهرة مستفيداً من فروض النظرية الكمية وافترض بأن الضوء مثله يمثل باقى الإشعاعات الكهرومغناطيسية يتكون من وحدات منفصلة من الطاقة أيضاً وسماها الفوتونات وطاقة الفوتون تساوى طاقة الكونتم  $E =$  وينتشر الضوء أيضاً على شكل فوتونات، وقد لاحظ أن الطاقة الحركية للإلكترونات المتحررة لا تساوى طاقة الضوء الساقط ولكنها أقل دائماً بمقدار يكافئ الشغل اللازم لتحرر الإلكترون من جذب النواة له أى طاقة التأين. وعندما يصطدم فوتون الضوء الساقط على سطح المعدن فإن جزء من طاقته يستغل فى التغلب على قوة ارتباط الإلكترون بالنواة وهى طاقة التأين (P) والجزء الباقى من طاقة الفوتون يستغل فى تحريك الإلكترون ليتحرر من سطح الفلز وهى تساوى الطاقة الحركية للإلكترون  $\frac{1}{2} m V^2 =$  (K.E) حيث V سرعة انطلاق الإلكترون من السطح، m كتلة الإلكترون وبالتالي فإن:

$$\text{الطاقة الحركية للإلكترون} + \text{طاقة التأين} = \text{طاقة الفوتون}$$

$$h\nu = P + \frac{1}{2} m V^2$$

وحيث أن طاقة التأيين = ثابت بلانك  $h$  فى التردد الحرج ( $\nu_0$ )

$$\nu_0 \times h = p$$

$$P = h (\nu_0)$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m V^2$$

$$h (\nu - \nu_0) = \frac{1}{2} m V^2$$

فإذا كان التردد للفوتون = التردد الحرج أو أقل فإن الطاقة الحركية للإلكترون = صفر فلا تنطلق الإلكترونات من السطح. على ذلك، فإن الطاقة الحركية للإلكترون بعد مغادرته سطح الفلز ستكون لها قيمة عظمى هى الفرق ما بين طاقة الفوتون المصطدم وطاقة تأين الفلز. وتكون السرعة العظمى التى يطرد بها الإلكترون من السطح  $V_{max}$ . كما سبق وبيننا فإن الإلكترونات الموجودة بذرات المعدن تكون مرتبطة بالذرة وعلى ذلك يحتاج كل إلكترون إلى مقدار معين من الطاقة حتى يتحرر من ارتباطه بالذرة (طاقة التأيين  $P$ ) وهذا الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترون من سطح الفلز يسمى أيضاً بدالة الشغل لهذا السطح ويرمز له بالرمز  $(Q)$  ويحسب من المعادلة:

$$Q = h\nu$$

حيث  $\nu_0$  التردد الحرج للضوء الساقط. وإذا كانت طاقة الفوتون أصغر من دالة الشغل للسطح فإن هذا الضوء لا يسبب انبعاث إلكترونات من السطح. يعرف التردد الحرج بأنه الحد الأدنى لتردد الضوء الذى يؤدى إلى تحرير الإلكترونات من سطح فلز معين دون أن يزودها بطاقة حركية إضافية. والطول الموجى الحرج وهو الحد الأقصى للطول الموجى الذى يؤدى هذا العمل ويتوقف التردد الحرج على نوع مادة المهبط أى أنه يختلف من فلز لفلز إلى آخر.

**مثال:** إشعاع ضوئي طول موجته 2536 إنجستروم. احسب طاقة الفوتون بوحدهات الأرج علماً بأن 1 سم =  $10^8$  إنجستروم وأن ثابت بلانك يساوي  $6.62 \times 10^{-27}$  أرج.ثانية.

**الحل:**

$$\therefore E = hv = h C/\lambda$$

$$\therefore E = \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2536 \times 10^{-8}} \text{ erg}$$

### أنواع الطيف: Types of Spectrum

عند فرز مجموعة من الإشعاعات بواسطة منشور زجاجي أو كوارتر يتم فرزها وترتيبها حسب أطوال موجاتها أو ذبذبتها نحصل على ما يسمى بالطيف Spectrum لتلك الإشعاعات وقد يكون الطيف الناتج مستمراً Continuous spectrum مثل الطيف الناتج من ضوء المصباح الكهربائي أو الصادر من المعادن المتوهجة. وعند تحليل هذا الطيف لا نحصل على خطوط طيفية واضحة ولكنه يظهر بشكل مستمر. وبمعنى آخر لا يمكن التعبير أو تحديد بداية أطوال أمواج الإشعاعات المكونة لهذا الطيف. وقد يكون الطيف غير مستمر Discontinuous spectrum هذا الطيف عبارة عن خطوط منفصلة عن بعضها ومحددة تماماً ويقسم هذا الطيف إلى قسمين:

#### 1- طيف خطي: Linear spectrum

هو الطيف المميز لذرات العناصر في صورتها الغازية أو في صورتها البخارية. ويتكون من خطوط محددة واضحة ولكل عنصر طيف خطي مميز له بتحليله يمكن التعرف على العنصر.



## 2- الطيف الشريطى: Band spectrum

وهو الطيف الناتج عن الجزيئات ويتكون من شرائط محددة وليس خطوط وكل شريط يقع فى مدى معين من أطوال الأمواج المحددة. ويلاحظ أن الطيف الضوئى للعناصر المختلفة، ينتج عن تحركات الإلكترونات فى المدارات الإلكترونية الخارجية فى الذرة نتيجة امتصاصها أو فقدها للطاقة ويتوقف تركيبه على عدد الإلكترونات فى الذرة. ويمكن تقسيم الطيف إلى طيف انبعاث Emission spectrum الناتج من الجسم بعد تسخينه وعند فقده للطاقة، وطيف امتصاص Absorption spectrum والذى ينتج من الجسم نتيجة امتصاصه للطاقة.

## نواة الذرة: Nucleus of atom

## ظاهرة النشاط الإشعاعى: Radioactivity

فى عام 1896 اكتشف العالم الفرنسى هنرى بيكريل H. Bequerel ظاهرة الإشعاع الذاتى لبعض العناصر Radioactivity عندما لاحظ أن بعض المواد مثل أملاح اليورانيوم ينطلق منها أنواعاً مختلفة من الإشعاعات وبتعريض تيار كهربائى متعامد على تلك الأشعة وجد أن الإشعاع المنطلق يتجزأ إلى ثلاثة مكونات هى حبيبات ألفا Alpha Particles التى تنحرف دائماً فى اتجاه القطب السالب مما يدل على أنها موجبة الشحنة وثبت أن كتلة كل حبيبة تعادل أربعة أمثال كتلة ذرة الهيدروجين وشحنها النسبة  $2+$  وحبيبات بيتا Beta Particles وهذه تنحرف دائماً باتجاه القطب الموجب مما يدل على أنها سالبة الشحنة وثبت أن كتلتها تعادل كتلة الإلكترون. وشحنها النسبية  $-1$  وأشعة جاما Gamma Rays وهى عبارة عن إشعاعات كهرومغناطيسية لا تتأثر بالمجالات الكهربائية أو المغناطيسية مما يدل على أنها متعادلة الشحنة.

## النظرية النووية للذرة: The Nuclear theory of the atom

بعد اكتشاف حبيبات ألفا وبيتا وأشعة جاما بفترة وجيزة (1909-1911) قام العالم البريطاني أرنست رزرفورد ومعاونيه بسلسلة تجارب لقذف المادة بحبيبات ألفا وبيتا. نتائج هذه الدراسة أدت إلى ظهور النظرية النووية للذرة والتي تعرف بنظرية رزرفورد للذرة في عام 1911.

1- في التجارب التي قادها رزرفورد وجايجر ومارسدن Rutherford, Giger and Marsden سلطت حزمة دقيقة متوازية من حبيبات ألفا تحصل عليها من عنصر الراديوم على شريط رقيق من الذهب (سمكه 0.0004 سم) ثم استقبلت هذه الحزمة على حاجز أو لوح فوتوغرافي مغطى بطبقة من كبريتيد الزنك ليتسنى لهم مشاهدة ومضات الضوء التي تظهر على سطحه. وقيست درجات حيود وانكسار أشعة ألفا عن مسارها الأصلي قبل وبعد وضع شريط بعد اختراقها للشريط معدن الذهب وقد لاحظ رزرفورد ومساعدوه الآتي:-

- 1- أن معظم جسيمات ألفا تنفذ وتبقى على استقامتها دون أن تعاني أي حيود أو انحراف. وأحدثت وميض في موضعها الأول.
- 2- أن عدداً قليلاً ومحدوداً من جسيمات ألفا ينحرف عن مساره بزواوية صغيرة.
- 3- أن نسبة ضئيلة جداً (حوالي حبيبة واحدة من كل ألفين حبيبة) من جسيمات ألفا قد انحرف عن مساره بزواوية أكبر من 90 درجة. كما أن عدد الحبيبات المنحرفة للخلف قد زاد بزيادة سمك شريط الذهب المستخدم.

شكل (4): تشتت حبيبات ألفا بواسطة الذرات فى غلالة رقيقة من الذهب

وفسر رزرفورد النتائج السابقة على النحو الآتى:

يرجع انعكاس حبيبات ألفا إلى الخلف بزواوية أكبر من  $90^\circ$  إلى تصادمها أو اقترابها من نواة صغيرة موجبة التكهرب، حيث تتناثر حبيبات ألفا (وهى موجبة التكهرب) مع النواة طبقاً لقانون التربيع العكسى المعروف. وبقياس زاوية الانعكاس هذه يمكن تقدير شحنة النواة لذرات المعادن المختلفة والتي تساوى عددياً نصف الوزن الذرى للعنصر.

أما انحراف أشعة حبيبات ألفا بزواوية صغيرة فيرجع إلى تجاذب حبيبات ألفا مع أحد الإلكترونات الموجودة فى الذرة عند مرورها به. وبالنسبة لأشعة حبيبات ألفا التى لم تعانى أى حيود أو انكسار عن مسارها بعد خروجها من شريط معدن فلادب وأنها كانت تسير داخل فراغ كبير فى الذرة أى أن الذرة ليست مصمطة. ووضع رزرفورد عام 1911 فروض النظرية النووية للذرة وهو ما يعرف بتصميم رزرفورد لتركيب الذرة:

- 1- الذرة تتكون من فراغ كبير.
- 2- تتركز كتلة الذرة فى نواتها الموجبة والتي توجد فى مركز الذرة.
- 3- حول النواة يوجد فراغ شاسع يحتوى على عدد كاف من الإلكترونات الفردية للمحافظة على التعادل الكهربى للذرة.

ولقد ثبت أن أقطار أنوية الذرات حوالى  $10^{-12}$  –  $10^{-13}$  سم وقطر السحابة الإلكترونية خارج النواة حوالى  $10^{-8}$  سم. ومن المدهش حقاً أن الفراغ الموجود فى الذرة هو أكبر فراغ موجود فى العالم. فإذا فرضنا وكبرنا حجم الذرة بحيث يصبح قطرها 60 سم فإن قطر النواة بالقياس لن يزيد عن 0.003 سم.

## النظائر: Isotopes

ذرات العناصر التى تحتوى على نفس العدد من البروتونات (الشحنة الموجبة) لها قيمة ثابتة للعدد الذرى Z وتختلف فقط فى قيمة رقم الكتلة A أى الوزن الذرى تعرف بالنظائر Isotopes. ويرجع الاختلاف فى رقم الكتلة إلى اختلاف عدد النيوترونات فى كل نواة لكل نظير من هذه النظائر. ولا تختلف نظائر العنصر الواحد فى خواصها الكيماوية لأن هذه الذرات لها نفس تركيب أغلفة الطاقة للإلكترونات.

اكتشفت النظائر فى بادئ الأمر فى عام 1909 أثناء دراسة الإشعاع الذاتى الطبيعى لبعض العناصر المشعة كما اكتشفت هذه الخاصية بعد ذلك للمركبات الطبيعية للعناصر غير المشعة على يد أستون Aston عام 1920 بعد تطور طرق تقدير كتل الذرات المختلفة. ويتطور علم الطبيعة النووية أمكن الحصول على نظائر جديدة لعناصر مختلفة وبطرق صناعية. ويوجد فى الوقت الحاضر عدد كبير من النظائر المعروفة لمعظم العناصر. بعض النظائر يوجد فى الطبيعة طبيعياً ويعرف بالنظائر الثابتة والبعض الآخر وهى أقل ثباتاً وتعرف بالنظائر غير الثابتة أو النظائر المشعة Radioactive isotopes التى يمكن الحصول عليها أثناء التفتت الإشعاعى للعناصر المشعة على معدلات مختلفة. ولقد بينت البحوث فى المركبات الطبيعية ذات العناصر المختلفة أن معظم عناصر الجدول الدورى لها نظائر ثابتة، وعدد النظائر الموجودة فى الطبيعة لكل عناصر الجدول الدورى يبلغ 280 نظيراً كما يختلف عدد نظائر العنصر ونسبة وجودها فى عنصر لآخر وبدرجة كبيرة فمثلاً يوجد نظير واحد لبعض العناصر مثل الفوسفور

والذهب والبريليوم فإن عدد آخر من العناصر يمكن أن يكون له عدد يصل إلى عشر نظائر.

## طيف ذرة الهيدروجين

عند مرور تيار كهربائي في أنبوبة مفرغة تحتوي على غاز الهيدروجين تحت ضغط منخفض للغاية، يشاهد وهج، ويفحص هذا الوهج وتحليله بجهاز Spectrometer تظهر مجموعات من الخطوط الطيفية في مناطق مختلفة وقد اكتشف هذه المجموعات بواسطة مجموعة من العلماء كما هو موضح بالجدول:

$n_2$	$n_1$	موقعها في الطيف الكهرومغناطيسي	السلسلة الخطية لطيف الهيدروجين
5.4.3.2	1	منطقة الأشعة فوق البنفسجية	سلسلة ليمان
6.5.4.3	2	منطقة الضوء المرئي	سلسلة بالمر
6.5.4	3	المنطقة الحمراء القريبة	سلسلة باثين
7.6.5	4	المنطقة الحمراء المتوسطة	سلسلة بركت
7.6	5	المنطقة الحمراء البعيدة	سلسلة فند

تمكن رتر من حساب العدد الموجي لأي خط في طيف ذرة الهيدروجين بالقانون

الآتي:-

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots X$$

حيث  $R_H$  ثابت عام يعرف بثابت رايدبرج ويساوي 109678 لكل سم  $n_1$  و  $n_2$

أعدادا صحيحة.

## نظرية بوهر وتفسير طيف ذرة الهيدروجين

1- يدور الإلكترون المفرد حول النواة فى مدارات دائرية تعرف بمستويات الطاقة وتأخذ المدارات الأرقام 1 و2 و3 و4..... وقد أطلق بوهر على هذه الأرقام الأعداد الكمية الأساسية كما أعطى لمستويات الطاقة رموز K, L, M, N, O, P, Q.

2- يتحرك الإلكترون فى مستوى الطاقة الخاص به دون أن يفقد أو يشع طاقة وذلك يخالف علم الديناميكا الكهربية والنظرية النووية التى وضعها رزرفورد وطبقا للديناميكا الكهربية فإن الإلكترون يتحرك حول النواة فى مدار حلزوني حتى يقع فى النهاية فى النواة، هذا بتأثير قوى التجاذب ما بين النواة والإلكترون ولكن بوهر صحح هذا الخطأ الذى وقع فيه رزرفورد واقترح أن الإلكترون يظل فى مداره وذلك تحت تأثير تعادل القوة الطاردة المركزية الواقع تحت تأثير الإلكترون مع قوى الجذب الكهروستاتيكي بين النواة والإلكترون.

3- يتحرك إلكترون حول النواة بعزم زاوى ثابت محدد يعطى بالعلاقة

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

m: الوزن v: السرعة r: 1/2 قطر المدار

n: العدد الكمي الأساسى ويأخذ رقم 1,2,3,4....

4- قد ينتقل الإلكترون من مدار إلى آخر، هذا الانتقال يصحبه انبعاث أو امتصاص كمية طاقة محددة أو إشعاع ذو نذبذة محددة، طاقة هذا الإشعاع تظهر فى صورة خط طيفى نذبذبه.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}$$

حيث  $E_1$  طاقة المدار الإلكتروني المنخفض (القريب من النواة)  $E_2$  طاقة المدار المرتفع،  $\Delta E$  التغير في طاقة الإلكترون والتي تساوى كمية الطاقة المنبعثة والممتصة أثناء الانتقال، ذبذبة الإشعاع الممثل لكمية الطاقة السابقة،  $\bar{\nu}$  العدد الموجي له.

5- تمكن بوهر من حساب طاقة الإلكترون كما يلي:

كما سبق وأن وضعنا بأن لكي يستمر الإلكترون في الدوران في مساره فإنه لابد وأن تكون القوة الطاردة المركزية = قوة الجذب بين الإلكترون والنواة أي

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

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

وحيث أن الطاقة الكلية  $E_t$  للإلكترون عبارة عن طاقة الحركة  $E_k$  + طاقة الوضع  $E_p$

$$E_t = E_k + E_p$$

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

$$= \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

$$E_t = \frac{-2e^4 \pi^2 m}{n^2 h^2} = \text{الطاقة الكلية}$$

الإشارة السالبة تعنى أنه يوجد علاقة طردية بين الطاقة والمسافة من النواة حيث أنه كلما بعد الإلكترون عن النواة كلما زادت الطاقة والعكس صحيح. من المعادلة نستنتج أيضا أن الطاقة ثابتة كلما كان  $n$  ثابت حيث أنه هو المتغير الوحيد في المعادلة.

## نظرية بوهر وأصل طيف ذرة الهيدروجين

بالرغم من أن ذرة الهيدروجين تحتوى على إلكترون واحد فإن طيف ذرة الهيدروجين يحتوى على عدد كبير من خطوط الطيف ويرجع السبب في ذلك إلى أن عينه

غاز الهيدروجين تحتوى على عدد ما لانهاية من الذرات وعندما تسلك الطاقة على هذه العينة من الغاز فالذرات المنفردة تمتص كميات مختلفة من الطاقة وبالتالي تزيح الإلكترونات بداخلها إلى مختلف مستويات الطاقة الأعلى ولذلك تخرج كميات مختلفة من الطاقة عند عودتها إلى مستويات الطاقة الأقل وبالتالي نحصل على سلسلة من الخطوط الطيفية كما هو موضح من الشكل (5) ولحساب تردد أى خط طيفى فى طيف ذرة الهيدروجين ننتبع الآتى: نفرض أن العدد الكمى لحالة الطاقة العليا هو  $n_2$  ولحالة الطاقة الصغرى  $n_1$  أى أن  $n_2$  أكبر من  $n_1$ .

شكل (5): طيف ذرة الهيدروجين

$$E = hv = En_2 - En_1$$

حيث  $E$  التغير فى حالة الطاقة

$$E_2 = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n_2^2}$$

$$E_1 = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n_1^2}$$

ويكون الفرق فى الطاقة:



$$\Delta E = E_2 - E_1$$

الذى يجب أن ينبعث على شكل خط طيفى ذات تردد

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

$$= \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n_2^2} + \frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n_1^2}$$

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

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots Y$$

عن طريق هذه المعادلة يمكننا تفسير طيف ذرة الهيدروجين بسهولة فمجموعة ليمان تظهر عندما يقفز الإلكترون من مستوى الطاقة الثانى أو الثالث أو الرابع إلى المستوى الأول  $n_1 = 1$  ،  $n_2 = 2, 3, 4, \dots$  ،  $n_2 = 3, 4, 5$  ، إذا اعتبرنا  $n_1 = 2$  وهكذا.

وبمقارنه المعادلة (X) بالمعادلة (Y) يتضح لنا أن:

$$R_H = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$$

وبالتعويض عن قيم الثوابت فى المعادلة وجد أن هذا المقدار

$$\frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} = 109678$$

وهو نفس المقدار الذى حصل عليه رتزر وهذا يعطى دعما لنظرية بوهر.

## حساب نصف قطر ذرة الهيدروجين

مما سبق فى فروض نظرية بوهر

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

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$$

$$e = 4.8 \text{ c } 10^{-10} \text{ e.s.u}$$

$$m = 9.11 \times 10^{-29} \text{ gm}$$

$$\pi = 3.14$$

$$r = 0.529 \times 10^{-8} \text{ n}^2 \text{ cm}$$

$$= 0.5229 \text{ n}^2 \text{ A}^\circ$$

بالنسبة للمدار الأول في ذرة الهيدروجين ويسمى نصف قطر بوهر

$$n = 1$$

$$r = 0.529 \text{ A}^\circ$$

## مزايا ومواضع الضعف في نظرية بوهر

### أولاً: المزايا

- 1- حققت نظرية بوهر نجاحاً في شرح أصل الهيدروجين وكان لهذا أثره الكبير في اتساع دائرة البحث بحيث شملت الدراسات أنظمة ذرية أخرى.
- 2- نجحت القواعد الأساسية لنظرية بوهر في شرح أطيف الذرات المشابهة لذرة الهيدروجين.
- 3- أهم منجزات نظرية بوهر تقسيم الذرة إلى مستويات من الطاقة وتصوير الإلكترون كشغل لحالات طاقة معينة ووصفة من خلال العدد الكمي الرئيسي.

### ثانياً: مواطن الضعف في النظرية

- 1- فشلت النظرية في شرح وتفسير أطيف الذرات التي تحتوي أكثر من إلكترون.
- 2- تتضمن معاملة بوهر لذرة الهيدروجين على توليفات غير مريحة لافتراضات تحكمية، مثل معاملة العزم الزاوي للإلكترون معاملة كمية.
- 3- صورت النظرية حركة الإلكترون حول النواة على أنها حركة دائرية بسيطة بالإضافة لاستخدام قوانين الميكانيكا والكهروديناميكا الكلاسيكية في شرح النظرية.
- 4- لم تهين نظرية بوهر شرحاً واضحاً لكيفية ارتباط الذرات وتكوين الجزيئات.
- 5- افترضت النظرية أن الإلكترون جسم مادي سالب ولم تأخذ في الحسبان الخاصية الموجية له. بالإضافة لاستخدام قوانين الميكانيكا والكهروديناميكا الكلاسيكية في شرح النظرية.

6- افترضت النظرية أنه باستخدام قواعد الميكانيكا الكلاسيكية لنيتون يمكن تحديد مكان وسرعة الإلكترون معا بدقة. لكن كما سنبين فيما بعد أن هذا مستحيل عمليا لأن الجهاز المستخدم فى عملية رصد مكان وسرعة الإلكترون سوف يغير من مكانه وسرعته.

## نظرية بوهر سمر فيلد للمسارات الإلكترونية

### Bohr-Sommerfeld model of the atom

1- رغم نجاح نظرية بوهر فى تفسير الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين والذرات المشابهة إلى أنها فشلت فى شرح انشقاق هذه الخطوط إلى مجاميع من الخطوط الدقيقة حيث وضح بالطرق الدقيقة انشقاق كل خط طيفى إلى عدد من الخطوط الدقيقة ولقد فسر التعديل الذى أجراه سمر فيلد (1916)، على نظرية بوهر ظهور هذه التراكيب الدقيقة فى الخطوط الطيفية. ويوضح تعديل سمر فيلد وجود مدارات إلكترونية بيضاوية Elliptical فى الذرة إلى جانب المدارات الدائرية فى نظرية بوهر.

2- العزم الزاوى للإلكترون وهى مضاعفات بسيطة للكمية  $\frac{h}{2\pi}$  والقيم المسموح بها للعزم الزاوى الإلكتروني فى مدار بيضاوى تساوى  $\frac{h}{2\pi}K$  حيث K عدد صحيح كامل سماه سمر فيلد بالعدد الكمى الأزموسى.

3- يرتبط العدد الكمى الأسموزى بالعدد الكمى الرئيسى (n) المميز للمدارات الدائرية بالعلاقة:

$$K = 1, 2, \dots, n$$

$$\frac{N}{K} = \frac{\text{طول المحور الطويل للمدار}}{\text{طول المحور القصير}} \text{ والتي تمثل بالمعادلة}$$

من هذه العلاقة يتضح أن لكل قيمة من قيم العدد الكمي الرئيسي  $n$  يوجد عدد من القيم الفردية  $K$  متساويا في عددها لرقم العدد الكمي الرئيسي وعندما يتساوى  $n, k$  فإن المدار يصبح دائريا كما هو مبين بالشكل رقم (6)

### شكل (6) يوضح مدارات سمرفيلد لذرة الهيدروجين

4- أفترض سمرفيلد أن الطاقة لا تعتمد فقط على العدد الكمي الأساسي ( $n$ ) ولكن تعتمد على العدد الكمي الأسمودي ( $K$ ) أيضا ومن ثم فإن انتقال الإلكترون من مستوى طاقة ( $n_2$ ) إلى مستوى طاقة آخر سوف يكون مختلف حيث انه يعتمد أيضا على القيم المختلفة والمتحصلة للعدد الكمي الأسمودي ( $K$ ). لمستوى الطاقة وهذا يفسر حدوث المجموعات الدقيقة من الخطوط في طيف ذرة الهيدروجين ويعتبر هذا التفسير إنجاز طيب لنظرية سمرفيلد. وأهم نتيجة تخرج بها من هذه النظرية هو نجاح سمرفيلد في تقسيم Energy Levels حالات الطاقة الثابتة في نظرية بوهر إلى تحت حالات من الطاقة energy-sub-levels تختلف في طاقتها اختلافا بسيطا. وهذه هو القاعدة التي تركز عليها الأفكار الحديثة الخاصة بتنسيق وتنظيم الإلكترونات حول نواة الذرة. من عيوب نظرية سمرفيلد عدم انطباقها على الذرات المعقدة وبالرغم من أنها قد أعطيت عدد الأعداد الكمية الأزموسية الكلي الصحيح لأي عدد كمي رئيسي. حيث يوجد عدد من الأعداد الأزموسية المختلفة في قيمتها لكل قيمة من قيم العدد الرئيسي لكنها لم تعطى القيم الفعلية المخصصة للعدد الكمي الأزموسى حيث ثبت من الميكانيكا الموجية أن قيم العدد الكمي الأزموسى والذي يرمز له بالرمز  $L$  تبدأ بالصفير وليس من الواحد الصحيح:

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots \text{to } (n-1)$$

وأن K ترتبط ب L بالعلاقة  
 $L = K-1$

## تصور الميكانيكا الموجبة للمسارات الإلكترونية أولاً: الميكانيكا الموجية والمسارات الإلكترونية الطبيعة الموجية للألكترون (معادلة دي برولى)

### Wave mechanics and electronic orbitals

كما سبق وأن أشرنا فى الجزء الأول أنه قد ثبت بما لا يدع للشك الطبيعة المزدوجة للضوء حركة موجبة تشتمل على انتقال حبيبات دقيقة من الطاقة. ومن المنطلق أن الحبيبات الأساسية، مثل الإلكترونات والبروتونات وغيرها، يجب أن يكون لها أيضا خاصية موجية إلا أنه مضت نحو عشر سنوات من اكتشاف الطبيعة المزدوجة للضوء وظهرت النظرية الموجية للحبيبات الدقيقة. ولقد اقترحت هذه النظرية فى بادئ الأمر على يد العالم الفرنسى دي برولى (1923) وهذا الاقتراح أدى إلى ظهور الميكانيكا الموجية فيما بعد. لقد استقر فى ذهن دي برولى، أن الحبيبات الأساسية مثلها مثل كم الطاقة (Quanta) ومثل الفوتونات يجب أن يكون لها طبيعة موجية للحبيبات الدقيقة ومنها الإلكترونات ذلك بالجمع ما بين طاقة الكم طبقا لنظرية بلانك.

$$E = hv \quad (1)$$

وطاقة الفوتون المستمدة من النظرية النسبية لأينشتاين

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

حيث E طاقة الكم أو الفوتون، v ذبذبة الإشعاع، m كتلة الفوتون، c هى سرعة الضوء، h ثابت بلانك. الجمع بين هاتين العلاقتين يؤدي إلى الحصول على العلاقة التالية:

$$hv = mc^2 \quad (3)$$

بإعادة تنظيم المعادلة رقم (3) وحيث أن

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

$$\therefore \lambda = \frac{h}{mc} \quad (4)$$

المعادلة رقم (4) هي معادلة دي برولى، وهي تنطبق على الإشعاعات الكهرومغناطيسية فقط، إلا أن دي برولى قد طبقها على الحبيبات الأساسية مثل الإلكترون، وتصبح معادلة دي برولى الموجية للحركة الموجية للإلكترون.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4)$$

حيث  $\lambda$  طول الموجة التي يتحرك فيها الإلكترون  $m$ ،  $v$  هما كتلة وسرعة الإلكترون على التوالي أما  $h$  فهي ثابت بلانك،  $mv$  كمية حركة الإلكترون، معنى معادلة دي برولى أن حركة الإلكترون في الذرة ليست بالحركة الميكانيكية التقليدية البسيطة كما صورها بوهر وسمر فيليد وأن المسارات المسموح بها للإلكترون في الذرة يجب أن تكون مثل موجة دي برولى. ويجب أن يشكل المسار الإلكتروني موجة عاملة وليست أمواج متقطعة.

بعد تصور دي برولى للحركة الموجية للإلكترون، تبقى مشكلة اكتشاف طبيعة هذا النوع الجديد من الأمواج. ومن ناحية أخرى فإن فكرة دي برولى عن الحركة الموجية للإلكترون والحبيبات الأساسية الأخرى كانت فكرة ثورية تماماً مثل اقتراح بلانك الخاص بالنظرية الكمية للإشعاعات الكهرومغناطيسية لكن سرعان ما تؤكد تصور برولى عن الحركة الموجية للإلكترون تجريبياً على يد كل من دافيون وتومسون عام 1928. حيث وجد بالتجربة أن تيار الإلكترونات الساقط على سطح بلورة من النيكل، ينعكس من سطح البلورة تماماً كما لو كان هذا التيار من الإلكترونات يتحرك حركة موجية، ذلك لأن

ظاهرة الانعكاس هذه لا يمكن شرحها إلا في ضوء الحركة الموجية للإلكترون. ولقد كان هذا هو الإثبات التجريبي الأول لفرض برولى.

لقد أدى الاعتراف بالحركة الموجية للحبيبات الأساسية والمعروفة بالنظرية الموجية للحبيبات الأساسية، إلى ظهور الميكانيكا الموجية والتي ارتكزت على فكرة دي برولى وقاعدة عدم التأكد لهيزنبرج. والميكانيكا الموجية تهيئ لنا طريقة أكثر تعميماً من ناحية الاستخدام من طريقة بوهر في تحديد سلوك الأنظمة الحجمية مثل الذرات أو الجزيئات.

## قاعدة عدم التأكد لهيزنبرج:

### The Heisenberg uncertainly principle

ظهرت الحركة الموجية أدى إلى ظهور قاعدة عدم التأكد في كلام من موضع وسرعة الإلكترون في المسارات التي صورتها نظرية بوهر. طبقاً لنظرية بوهر لذرّة الهيدروجين فإن الإلكترون عبارة عن حبيبة دقيقة منفصلة تدور في مدار محدد تماماً، بمعنى أن سرعة الإلكترون وموضعه في المدار يمكن قياسهما في وقت واحد وبدقة عالية. ولكن هذا مستحيل بالنسبة لحبيبة صغيرة مثل الإلكترون ولا توجد طريقة لذلك. لأن أي طريقة للقياس ستؤثر على الإلكترون المطلوب قياس سرعته. فلو تصورنا الطريقة لتحديد موضع إلكترون معين وذلك بتوجيه حزمة من أشعة أكس ذات موجة قصيرة جداً على هذا الإلكترون، تأثير هذه العملية هو تشتت الإشعاع وهذا يسمح لنا بتحديد موضع الإلكترون. من ناحية أخرى، فإن سرعة واتجاه الإلكترون المتحرك سيتأثر بالأشعة ومن ثم فإن سرعة الإلكترون  $v$  وكمية حركته  $mv$  ستتغيران ولن تكونا مؤكدتين. ولقد كان هيزنبرج هو أول من أشار إلى هذا في عام 1927. ولقد عبر عن ذلك بقاعدة تعرف بقاعدة عدم التأكد، والتي تنص على أن إذا عرف موضع الإلكترون بدقة عالية، فإن سرعته وكمية حركته ستعرف بأقل قدر من الدقة. وبالعكس إذا عرفت

سرعة إلكترون معين وكمية حركته بدقة عالية فإن موضعه ومن ثم موضع المسار الإلكتروني يصبح غير مؤكدة. ويعبر عن هذه القاعدة بالعلاقة التالية:

$$(\Delta X) (\Delta mv) \geq \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

ولا تقل عن  $\frac{h}{2\pi}$  حيث  $\Delta X$  عدم التأكد في موضع الإلكترون،  $\Delta mv$  عدم التأكد في كمية حركته،  $h$  ثابت بلانك،  $\pi$  النسبة التقريبية. ناتج عدم التأكد في الموضع وكمية الحركة صغير جداً بدرجة لا تصدق ولكنه له قيمة كبيرة بالنسبة لحبيبة صغيرة مثل الإلكترون. والنتيجة المباشرة لقاعدة عدم التأكد هو أن القيم المضبوطة لسرعة الإلكترون وموضعه طبقاً لنظرية بوهر تصبح أقل انضباطاً، والبديل لذلك هو تقدير الموضع المحتمل والسرعة المحتملة للإلكترون المعين. فإذا أخذنا في الاعتبار كل من الحركة الموجية للإلكترون وقاعدة عدم التأكد يمكن وصف الإلكترون أو مساره وصفاً دقيقاً بالميكانيكا الموجية.

## الميكانيكا الموجية: Wave mechanics

في عام 1927 ظهر تقريب جديد يسمى بالميكانيكا الموجية أو الميكانيكا الكمية على يد عدد من العلماء. والصيغة الأكثر استخداماً ويمكن تطبيقها وبشكل عام للميكانيكا الموجية هي صيغة شرودنجر والمعروفة بمعادلة شرودنجر، توفر طريقة شرودنجر معادلة مجموعة من القواعد بواسطتها يمكن تحديد سلوك المادة وخاصة الأنظمة الحجمية مثل الذرات والجزيئات.

المعادلة الموجية لشرودنجر يمكن صياغتها بالجمع ما بين علاقتين:

الأولى: المعادلة الموجية الرياضية للأمواج المنتظمة

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0 \quad (7)$$



حيث  $\psi$  الدالة الموجية عند ثبوت الزمن، وهى الدالة للمسافة على المحور السينى،  
 $\times$  الجزء المقطوع من المحور السينى، والموجة تكرر نفسها بعد أن تقطع مسافة قدرها  
 طول الموجة  $\lambda$  أى تساوى  $\times$  الجزء المقطوع من المحور السينى وبمعنى آخر فإن  $\psi$   
 دالة لتغير سعة الموجة.

**الثانية: معادلة برولى للحركة الموجية للمادة (الإلكترون مثلاً) وهى:**

**المعادلة رقم (5):**

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \& \quad mv = \frac{h}{\lambda}$$

وحيث أن الطاقة الحركية  $K$  لحبيبة تتحرك بسرعة  $v$  يعبر عنها بالعلاقة:

$$K = \frac{mv^2}{2} \quad (8)$$

وبضرب البسط والمقام فى الكتلة  $m$  وبالتعويض عن قيمة  $mv$  من معادلة دى

برولى فى المعادلة (8):

$$\therefore K = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (9)$$

وحيث أن الطاقة الكلية  $E$  للنظام تساوى مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة للنظام  $U$ :

$$E = K + U \quad (10)$$

من المعادلتين (9)، (10) نحصل على المعادلة (11):

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2mK}{h^2} = \frac{2m}{h^2} (E - U) \quad (11)$$

وبالتعويض عن قيمة  $\frac{1}{\lambda^2}$  من المعادلة (11) فى المعادلة (7):

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (12)$$

المعادلة رقم (12) هى معادلة شرودنجر المعبرة عن الحركة الموجية لحبيبة دقيقة

فى اتجاه واحد فى الفراغ وهو الاتجاه المقامة فيه على طول المحور السينى والناشئة عن

تكرار إزاحة الموجية. حيث  $\psi(x)$  دالة تغير سعة الموجة على المحور السيني. وتكتب باختصار هكذا:  $\psi$ .

وحيث أننا نتعامل مع حبيبة مجسمة لها ثلاثة اتجاهات فى الفراغ وهى اتجاهات المحاور الكارتيزية الثلاثة (X, Y, Z) وعلى ذلك يمكن تعميم هذه المعادلة بحيث تمثل حركة الموجة فى الاتجاهات الكارتيزية الثلاثة فى الفراغ وذلك باستبدال دالة سعة الموجة يساوى  $\psi$  فى اتجاه واحد  $\psi(x)$  بدالة تغير سعة الموجة فى ثلاثة اتجاهات هى  $\psi(X, Y, Z)$  وتكتب باختصار هكذا:  $\psi$ . وتصبح المعادلة (12) بالصورة التالية:

$$\frac{d^2 \psi}{dX^2} + \frac{d^2 \psi}{dY^2} + \frac{d^2 \psi}{dZ^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (13)$$

وهى معادلة شرودنجر التى تمثل الحركة الموجية لحبيبة مثل الإلكترون كتلتها E, m الطاقة الكلية للإلكترون و U الطاقة الكامنة للإلكترون h ثابت بلانك X, Y, Z الإحداثيات الكارتيزية التى يشغلها النظام (الإلكترونى) و  $\psi$  الدالة الموجية Wave function أى دالة تغير سعة الموجة فى الإحداثيات الثلاثة الكارتيزية التى يشغلها النظام (الإلكترونى) مع إهمال عنصر الزمن. يمكن كتابة المعادلة (13) باختصار باستخدام العلامة  $\nabla^2 \psi$  للدالة على عامل التفاضل وتصبح المعادلة بالصورة التالية:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (14)$$

الدالة الموجية  $\psi$  ليس لها معنى فيزيائى ولكن الكمية وتكتب باختصار هكذا:  $\psi^2$  تعتبر مقياس مباشر لاحتمال وجود الإلكترون عند نقطة أو فى حجم صغير فى الفراغ (dv) أى الحجم الممثل بالكمية dx, dy, dz وبطاقة كلية قدرها E للإلكترون وإذا كانت  $\psi^2$  تساوى صفر عند نقطة معنى ذلك أن فرصة وجود الإلكترون عند هذه النقطة تكون فرصة معدومة. تهتم معادلة شرودنجر بالناحية المكانية كما تهتم بالطاقة والتوزيع الاحتمالى للإلكترون وهاتين كميتين لا تتوقفان على الزمن.

∴ المعادلة السابقة يمكن كتابتها بالشكل التالي:-

$$\Psi = \Psi_{\text{radial}} \cdot \Psi_{\text{angular}}$$

بالنسبة لمستوى الطاقة الأول  $n = 1$  يوجد فقط دالة موجية واحدة وهذه الدالة تسمى 1s وهي تكون غلاف الطاقة الأول K وهي دالة كروية الشكل لها عزم زاوى أى أنها تتوقف فقط على الدالة النصف قطرية والجزء الزاوى من الدالة الموجية يساوى صفر.

وبالنسبة لمستوى الطاقة الرئيسى الثانى  $n = 2$  يوجد أربعة دوال موجية واحدة من النوع S وتسمى 2s orbital وتتوقف فقط على الدالة النصف قطرية فقط وهي أيضاً كروية متماثلة حول نقطة الأصل والدوال الثلاثة الأخرى متساوية الطاقة وهي من النوع 2p orbital وتسمى 2p orbital تختلف الدوال الثلاثة عن بعضها طبقاً لاختلاف توجيهها فى الفراغ. وتتوقف الدوال من النوع P على كلا من الجزء النصف قطرى والجزء الزاوى من الدالة. الدوال الموجية الأربعة تكون غلاف الطاقة الثانى L. غلاف الطاقة الثالث يشتمل على دالة موجية كروية واحد هي 3s وثلاثة دوال من النوع P وتسمى 3p وخمسة دوال من النوع d وتسمى 3d والأخيرة متساوية الطاقة وتختلف عن بعضها فى التوجيه فى الفراغ. وفى غلاف الطاقة الرابع يوجد 16 دالة موجية، واحدة من النوع 4s وثلاثة 4p وخمسة 4d وسبعة 4f. ولا ننسى أن الدوال الموجية من النوع f,d,p تتوقف على كل من الجزء النصف قطرى والجزء الزاوى من الدالة الموجية، أى أن لها عزم زاوى بعكس الدالة S.

## طرق تمثيل الدوال الموجية فى ذرة الهيدروجين الأول: توزيع الاحتمال الزاوى

هذا التوزيع الاحتمالى يصف اختلاف الوضع الزاوى للإلكترون من النواة بالنسبة لمحور ثابت. والإلكترون 15 فى ذرة الهيدروجين ليس له اتجاه زاوى مفضل فى الفراغ بالنسبة للنواة وله فرصة التواجد فى أى اتجاه فى الفراغ بالنسبة للنواة إلا أنه ليس له عزم زاوى أى أن الدالة تتوقف فقط على الجزء النصف قطرى من الدالة، والدالة تكون كروية متماثلة حول نقطة الأصل. الدوال الموجية الثلاثة الأخرى وهى  $2P$  متساوية الطاقة وتختلف عن الدوال الموجية  $1S$  و  $2S$  فى أن قيمة  $2P$  تتوقف على الجزء النصف قطرى والجزء الزاوى من الدالة الموجية الكلية، أى تتوقف على المسافة ما بين الإلكترون والنواة وعلى وضعه الزاوى من النواة. هذه الدوال الثلاثة ليست كروية متماثلة حول نقطة الأصل ويمكن اعتبار أن الدالة  $2P$  الفعلية مساوية لحاصل ضرب الدالة الموجية نصف القطرية والدالة الموجية الزاوية كما سبق.

تختلف الدوال الثلاثة من النوع  $P$  عن بعضها فقط فى اتجاهاتها فى الفراغ. فالدالة الموجية الأولى تقع فى اتجاه المحور السينى  $x$  ويرمز لها بالرمز  $P_x$  والثانية تقع فى اتجاه المحور الصادى  $y$  ويرمز لها بالرمز  $P_y$  والثالثة تقع فى اتجاه المحور  $Z$  ويرمز لها بالرمز  $P_z$  ويلاحظ أن الدالة الموجية  $P$  يمكن أن تكون موجبة أو سالبة بينما الدالة الموجية النصف قطرية تكون موجبة فقط لكل قيم نصف القطر  $r$ . وحيث أن الدالة الموجية الكاملة هى ناتج ضرب الدالة الموجية النصف قطرية والدالة الموجية الزاوية وأن احتمال وجود الإلكترون يقاس بمربع الدالة الموجية الكاملة، على ذلك فإنه لا يوجد أى فرصة لوجود الإلكترون  $2P_y$  مثلاً على طول المحور  $Z$  أو المحور  $X$  ونفس الحالة مع الإلكترون  $2P_z$ ,  $2P_x$  ويمكن تمثيل التوزيع الاحتمالى للدالة الموجية بطريقة السطح المحدد بقطاع فى كرتين متماستين تقعان على محور واحد كما فى شكل (7).

### شكل (7): يوضح طبيعة موجية الدوال الموجية من النوع P.

يلاحظ أن الدوال الموجية من النوع P ثلاثة نماذج للتذبذب، لكل منها مستوى عقدي Nodal plane ويختلف كل منها عن الأخرى باعتبار أن كل مستوى عقدي يقع على محور من المحاور الثلاثة. ولهذه الخواص التوجيهية للدوال الموجية الثلاثة من النوع P قيمتها عند مناقشة تكوين الروابط ما بين الذرات.

حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين في حالتها المثارة وعندما يكون العدد الكمي الرئيسي  $(n = 3)$  والذي يقابل مستوى طاقة أعلى مما سبق وليكن  $E_3$  نحصل على تسعة دوال موجية منفصلة ولها نفس الطاقة تقريباً. وهي واحدة من النوع 3 S وثلاثة من النوع 3P وخمسة من النوع 3d دوال P,s مماثلة لما سبق أما الدوال الموجية الخمسة من النوع d فهي صعبة التوضيح إلى حد ما وتميز بالرموز التالية:

$$3dxy, 3dxz, 3dyz, 3dx^2 - y^2, 3dz^2$$

الدوال الخمسة متساوية الطاقة وتختلف عن بعضها في توجيهها في الفراغ وكما هو الحال في مسارات P فإن مسارات d يمكن اعتبارها كنواتج ضرب الدالة الموجية النصف قطرية والدالة الموجية الزاوية. والدالة الموجية الزاوية (دالة توزيع الاحتمال الزاوي) تحتوي على جزئى أحدهما سالب والآخر موجب والشكل (8) يوضح قطاع في الدوال الموجية الزاوية بطريقة السطح المحدد مع بيان المناطق السالبة والموجبة في الدالة

والتوزيع الفراغى للدوال الخمسة d: فى مستوى الطاقة الرابع يوجد إلى جانب مسارات f, d, P, S مسارات من النوع f وهذه معقدة فى تركيبها ولا داعى للتعرض لها.

شكل (8) يوضح طبيعة موجية الدوال الموجية من نوع d.

## ثانياً: التوزيع الاحتمالى النصفى قطرى

### Radial probability distribution

دالة احتمال التوزيع الزاوى تدل على أقصى احتمال لتوجيه الإلكترون أو للدالة الموجية الكلية (المسار الإلكتروني) فى الفراغ أى الوضع الزاوى للإلكترون من النواة ولكنها لا تدل بأى شكل على المسافة المحتملة للإلكترون من النواة واحتمالات المسافة ما بين الإلكترون والنواة تمثلها دالة الاحتمال النصف قطرية وهذه يمكن تمثيلها بالمنحنيات البيانية فى شكل (9) موضع الاحتمال النصف قطرى لوجود الإلكترون على مسافة r من النواة ضد قيم المسافة r للدوال أو المسارات الإلكترونية 1S, 2S, 3S, 2p, 3p, 3d لذرة الهيدروجين ويلاحظ من ذلك ثلاثة نقاط أساسية بارزة:

1- فى كل حالة، فإن دالة الاحتمال النصف قطرية تساوى صفر عند نقطة الأصل، ونقطة الأصل تمثل النواة. هذا يعنى فى الواقع عدم توقع وجود الإلكترون عند النواة أى أن احتمال وجود الإلكترون عند النواة يساوى صفراً.

### شكل (9)

- 2- تختلف دالة التوزيع الاحتمالي النصف قطري طبقاً لقيمة العدد الكمي الرئيسي للدالة (فإن 1S, 2S, 3S) وكلما زادت قيمة العدد الكمي الرئيسي يبتعد الإلكترون أو مساره عن النواة أى تزداد المسافة بين الإلكترون والنواة (ويجب ألا ننسى أن دالة توزيع الاحتمال الزاوى تظل غير متأثرة بالزيادة فى قيمة العدد الكمي الرئيسي).
- 3- قيمة المسافة  $r$  المقابلة لأقصى نصف قطر احتمال فى الرسم الخاص بالمسار 1S يتفق تماماً مع القيمة التى وجدها بوهر لنصف قطر المسار الدائرى للإلكترون فى ذرة الهيدروجين وتساوى ( $r_0$ ) كما أن أقصى نصف قطر احتمال للمسار 2S عندما  $r = r_2$ .

### الأعداد الكمية Quantum numbers:

التصور الذى وضعه بوهر - سمر فيلد للإلكترونات بأنها تدور حول نواة الذرة فى مدارات محددة ومحدد أشكالها تماماً، ما هو إلا تصور تقديرى بحت. أما التصورات

الحديثة التي بنيت على نتائج ودراسات الميكانيكا الموجية تشير إلى أن المسارات الإلكترونية تمثل بدوال موجية ومربع الدالة الموجية للإلكترون عند نقطة معينة تشير إلى احتمال وجود الإلكترون عند هذه النقطة.

## العدد الكمي الرئيسي (n) Principle quantum number (n):

في ضوء اعتبار الإلكترونات شاغله لعدد من مستويات الطاقة في الذرة فإن هذه المستويات تميز كل منها عن الآخر حسب قيمة العدد الكمي الرئيسي والذي رمزنا له بالرمز  $n$  قيمة هذا العدد تدل على موضع مستوى الطاقة من النواة. وللعدد الكمي الرئيسي قيم عددية صحيحة تبدأ من واحد إلى ما لا نهاية. والقيمة اللانهائية للعدد الكمي الرئيسي نحصل عليها عندما يزال الإلكترون نهائياً من الذرة وتصبح متأينة مستويات الطاقة الرئيسية في الذرة كما يعبر عنها العدد الكمي الرئيسي تسمى أيضاً بأغلفة الطاقة shell energies وتستخدم الاختصارات القديمة المستمدة من الدراسات الطيفية لتمييز أغلفة الطاقة كالاتي:

العدد الكمي الرئيسي (n): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,

غلاف الطاقة المقابل (أو مستوى الطاقة الرئيسي): K, L, M, N, O, P, Q

## العدد الكمي الأزموثي (L) Azimuthal quantum number (L):

أن المواضيع العامة لطاقات الإلكترونات في الذرة يمكن وصفها بالأعداد الكمية الرئيسية، لكن ظهور التراكيب الطيفية الخطية الدقيقة لا يمكن وصفها بهذا العدد فقط. لذا يجب استخدام أعداد كمية أخرى لوصف الطاقات ما بين الإلكترونات بصورة أكثر وضوحاً وذلك باستخدام العدد الكمي المساعد والذي يسمى أيضاً بالعدد الكمي الأزموثي والذي يرمز له في الدراسات الطيفية بالرمز K ويرمز له بالرمز L في الميكانيكا الموجية. بهذا العدد الكمي يمكن تحديد العزم الزاوي للإلكترون في مدار معين بالعلاقة الآتية:



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

ولقد بينت الميكانيكا الموجية أن القيم المسموح بها للعدد الكمي الأزموسى قيم صحيحة محددة بقيم العدد الكمي الرئيسى  $n$  والقيم الممكنة العدد الكمي الأزموسى هي:

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

وعدد القيم الممكنة للعدد الكمي الأزموسى لكل قيمة من قيم العدد الكمي الرئيسى  $n$  تساوى  $n$ . فإذا كانت  $n = 1$  فهناك قيمة واحدة للعدد الكمي الأزموسى وهي  $L = 0$  وإذا كانت  $n = 2$  فهناك قيمتين للعدد الكمي الأزموسى وهي  $L = 0, 1$  وإذا كانت  $n = 3$  هناك ثلاثة قيم للعدد الكمي الأزموسى وهي  $L = 0, 1, 2$  وهكذا. معنى ذلك أن غلاف الطاقة الرئيسى مقسم إلى تحت مستويات طاقة حسب قيمة العدد الكمي الأزموسى. قيمة العدد الكمي الأزموسى تحدد شكل المسار الإلكتروني وتسمى المسارات الإلكترونية بأسماء تحت مستويات الطاقة التي تقع فيها كما يلي:

عندما $L = 0$	يسمى المسار	S- orbital
عندما $L = 1$	يسمى المسار	P- orbital
عندما $L = 2$	يسمى المسار	d- orbital

### العدد الكمي المغناطيسى (Magnetic quantum number ( $m_l$ ))

عند وضع مصدر مشع لبعض الخطوط الطيفية فى مجال مغناطيسى أو مجال كهربي، تنشق الخطوط الطيفية الناتجة إلى عدد من الخطوط الدقيقة وتسمى هذه الظاهرة فى حالة استخدام المجال المغناطيسى بتأثير زيمان Zeeman effect وفى حالة استخدام المجال الكهربائى تسمى الظاهرة بتأثير ستارك Stark effect نسبة إلى مكتشفى هاتين الظاهرتين. العزم الزاوى المدارى  $\sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$  يمكن تمثيله بخط مستقيم طوله  $L$  يمتد على طول محور الدوران فى نفس اتجاه السرعة الزاوية للإلكترون وبذلك فهو Vector أى كمية موجهة فى الفراغ كما فى الشكل (10).

### شكل (10)

فعند وضع هذا المدار فى مجال مغناطيسى  $\beta$  تدور الكمية  $L$  حول محور المجال المغناطيسى حركة دورية رأسه مخروطاً أو مغزولاً كما فى شكل (10). هذه الحركة الدورية للمدار الإليكترونى بتأثير المجال المغناطيسى تدخل لنا حالات إضافية فى النظام الذرى وكمية الطاقة لأى من تلك الحالات تتوقف على قيمة  $\theta$  فى الرسم السابق وهى الزاوية ما بين العزم الزاوى المدارى (الذى رمزنا له بالرمز  $L$  فى الرسم السابق). والمجال المغناطيسى الخارجى ( $\beta$ ) وعلى ذلك يكون عدد حالات الطاقة الجديدة تقدر بعدد القيم الممكنة للزاوية  $\theta$ . والقيم المسموح بها عندما يكون مسقط  $L \cos \theta$  عدد صحيح للقيمة الموجبة ( $L$ ) على اتجاه المجال المغناطيسى عدد صحيح كامل يسمى هذا العدد بالعدد الكمى المغناطيسى ( $m$ ) والقيم المسموح بها للزاوية  $\theta$  هى

$$L \cos \theta = m, m = 2L + 1, m = +1, 0, -1$$

والجدير بالذكر أن القيم الموجبة للعدد الكمى المغناطيسى نصف مكونات العزم الزاوى المدارى للمدار فى اتجاه المجال المغناطيسى والقيم السالبة تشير إلى المكونات عكس المجال المغناطيسى كما هو موضع فى الشكل (11).

### شكل (11)

بناء على ما سبق يمكننا تقسيم تحت المدارات إلى ما يأتي

$$L = 0 \quad m = 0$$

ويعرف هذا المدار بالمدار S وهو مدار دائري متمائل

$$L = 1, \quad m = 1, 0, -1$$

وتسمى هذه المدارات  $P_X, P_Y, P_Z$  وتأخذ أشكال متمائلة

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

وتسمى هذه المدارات  $dx^2 - Y^2, dxz, dyz, dz^2, dxy$

وأيضاً تأخذ أشكال كما في الشكل (8).

### العدد الكمي المغزلي (Spin quantum number ( $m_s$ or $s$ ))

وجد أن الأعداد الكمية الثلاث السابقة غير كافية لشرح التركيبة الدقيقة لبعض الخطوط الطيفية والتي تشاهد بواسطة ميكروسكوب قوى. واقترحت فكرة الإلكترون المغزلي بواسطة عالم الطبيعة الهولندي جود سميت Goudsmit عام 1924 لشرح التراكيب الدقيقة لخطوط الطيف الذري. حيث يمكن تصوير الإلكترون كشحنة تدور

دوراناً مغزلياً حول محورها ويضاف هذا الدوران إلى الحركة المدارية للمدار الإلكتروني  
 + ونتيجة للدوران المغزولي للإلكترون حول نفسه يكون له عزم مغزلي زاوى Spin  
 .angular momentum

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

حيث S عدد كمى يسمى العدد الكمى المغزلي وله قيمتان فقط لكل قيمة من قيم  
 العدد الكمى المغناطيسى وهى  $1/2 +$  ،  $1/2 -$  فالإلكترون أثناء دورانه يكون له عزم  
 مغناطيسى بتعرضه لمجال مغناطيسى خارجى يوجه نفسه فى هذا المجال بطريقتين فقط  
 بحيث يكون العزم الزاوى المغزولى أما فى اتجاه أو عكس المجال المغناطيسى المطبق  
 كما فى الشكل رقم (12) ولذلك فإن العدد الكمى المغزلى.

### شكل (12) الدوران المغزلى للإلكترون.

يمكن أن يأخذ قيمتين فقط. ويلاحظ أنه حتى فى غياب المجال المغناطيسى  
 الخارجى، يؤخذ الاتجاه الموجب للعدد الكمى الأسمى كمرجع لاتجاه S ويمكن تلخيص  
 نظام الأعداد الكمية وتوزيع الالكترونات فى مستويات الطاقة على النحو التالى:

### نظام الأعداد الكمية وتوزيع الالكترونات فى مستويات الطاقة:

العدد الكلى من الالكترونات فى مستوى طاقة رئيسى معين وتوزيع الالكترونات  
 فى تحت مستويات الطاقة التى يضمها مستوى الطاقة الرئيسى يتوقف على القيم الممكنة

والمتاحة للعدد الكمي الأزوتي فالعدد الكمي الرئيسي لمستوى الطاقة الرئيسي الأول في الذرة هو  $l = n$  ويحتوي على تحت مستوى طاقة واحد من نوع S يقابل قيمة العدد الكمي الأزموثي = صفر، وتحت مستوى الطاقة هذا يسمى تحت مستوى 1S. وبينت الميكانيكا الموجية أنه يحتوي على مسار الكتروني واحد orbital وهذا المسار يسمى 1S orbital ويقابل قيمة العدد الكمي المغناطيسي  $m = 0$ . ويسع بحد أقصى الكترونات تختلف في قيمة العدد الكمي المغزلي S أحدهما له  $m_s = +\frac{1}{2}$  والثاني  $m_s = -\frac{1}{2}$ . بهذا يكون العدد الكلي من الالكترونات في مستوى الطاقة الرئيسي الأول في الذرة إلكترونات فقط. وبناتقلنا إلى مستوى الطاقة الرئيسي الثاني في الذرة L فهذا يقابل قيمة العدد الكمي الرئيسي  $n = 2$ . ويضم تحت مستويين من الطاقة هما 2S, 2P, تقابل قيم العدد الكمي الأزموثي L = صفر، 1 على الترتيب وتحت مستوى الطاقة 2S مثله مثل تحت مستوى الطاقة 1S يحتوي على مسار الكتروني واحد يسمى 2S orbital تقابل قيم العدد الكمي المغناطيسي  $m =$  صفر ويسع بحد أقصى الكترونين يختلفان في قيمة العدد الكمي المغزلي S. وتحت مستوى الطاقة 2P بينت الميكانيكا الموجية أنه يضم ثلاثة مسارات الكترونية متساوية الطاقة وتختلف فقط في اتجاهها في الفراغ تسمى مسارات  $2P_x, 2P_y, 2P_z$  تقابل قيم العدد الكمي المغناطيسي  $m =$  صفر، +، -، وكل مسار يسع الكترونين يختلفان في الدورات المغزلي أي في قيمة S وبذا يكون مجموع الالكترونات الأقصى في مستوى الطاقة الرئيسي الكترونين في المستوى 2S وستة الكترونات في مستوى الطاقة 2P.

مستوى الطاقة الرئيسي الثالث في الذرية (M) يقابل قيمة العدد الكمي الرئيسي  $n = 3$ . ويضمن ثلاثة تحت مستويات طاقة هي 3d, 3P, 3S تقابل قيم العدد الكمي الأزموثي L = صفر، 1، 2 على الترتيب. تحت مستوى الطاقة 3S يحتوي مسار الكتروني واحد ويسع أقصى الكترونين يختلفان في قيمة العدد الكمي المغزلي. وتحت مستوى الطاقة الرئيسي 3P يحتوي ثلاثة مسارات الكترونية مثلها مثل مسارات 2P

متساوية فى الطاقة وتختلف فى اتجاهها فى الفراغ تقابل قيم العدد الكمى المغناطيسى  $m = 0, +1, -1$ . وكل منهما يسع بحد أقصى الكترونين يختلفان فى قيمة العدد الكمى المغزلى وبذا يكون عدد الالكترونات الأقصى فى تحت مستوى الطاقة  $3P$  هو ستة الكترونات. وتحت مستوى الطاقة  $3d$  يحتوى خمسة مسارات الكترونية متساوية الطاقة وتقابل قيم العدد الكمى المغناطيسى  $m = 0, +1, -1, +2, -2$  وكل مسار orbital يسع بحد أقصى الكترونين يختلفان فى قيمة العدد الكمى المغزلى. بهذا يكون العدد الأقصى من الالكترونات فى تحت مستوى طاقة  $3d$  عشرة الكترونات وعلى ذلك فإن مستوى الطاقة الرئيسى الثالث فى الذرة يسع بحد أقصى 18 الكترون فقط.

مستوى الطاقة الرئيسى الرابع فى الذرة ( $N$ ) يقابل قيمة العدد الكمى الرئيسى  $n = 4$ . ويضم أربعة تحت مستويات طاقة هى:  $4S, 4P, 4d, 4F$  تحت مستويات الطاقة  $4d, 4P, 4S$  مثلها مثل تحت مستويات  $3S, 3P, 3d$  أما تحت المستوى الطاقة  $F$  الذى يقابل قيمة العدد الكمى الأزموتى  $L = 3$  فيحتوى سبعة مسارات الكترونية متساوية الطاقة تقابل قيم العدد الكمى المغناطيسى  $m = 0, +1, -1, +2, -2, +3, -3$  وكل منها يسع بحد أقصى الكترونين يختلفان فى قيمة العدد الكمى المغزلى. ويصبح العدد الأقصى من الالكترونات فى تحت مستوى الطاقة  $4F$  والعدد الأقصى من الالكترونات فى مستوى الطاقة الرئيسى الرابع فى الذرة 32 الكترون والجدول التالى يبين توزيع الالكترونات فى مستويات الطاقة الأربعة الأولى فى الذرة.

العدد الكلى	عدد الالكترونات	العدد الكمي المغزلي S	العدد الكمي المغناطيسي m	تحت مستوى الطاقة	العدد الكمي الأزموثي L	مستوى الطاقة الرئيسي	العدد الكمي الرئيسي n
2	2	$\pm \frac{1}{2}$	0	s	0	K	1
8	2	$\pm \frac{1}{2}$	0	s	0	L	2
	6	$\pm \frac{1}{2}$	0, $\pm 1$	p	1		
	2	$\pm \frac{1}{2}$	0	s	0	M	3
	6	$\pm \frac{1}{2}$	0, $\pm 1$	p	1		
18	10	$\pm \frac{1}{2}$	0, $\pm 1, -^+2$	d	2		
	2	$\pm \frac{1}{2}$	0	s	0	N	4
	6	$\pm \frac{1}{2}$	0, $\pm 1$	p	1		
32	10	$\pm \frac{1}{2}$	0, $\pm 1, -^+2$	d	2		
	14	$\pm \frac{1}{2}$	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	f			

فى هذا الجدول يلاحظ الآتى:

- 1- تزداد طاقة تحت مستويات الطاقة (والمسارات الالكترونية) فى مستوى طاقة تصاعديا كالاتى: f,d,P,S.
  - 2- العدد الأقصى من الالكترونات فى مستوى طاقة رئيس معين  $= 2n^2$ .
  - 3- عدد تحت مستويات الطاقة فى مستوى طاقة رئيس معين  $= n$ .
  - 4- عدد المسارات الالكترونية فى مستوى طاقة رئيس معين  $= n^2$ .
- حيث n قيمة العدد الكمى الرئيسى لمستوى الطاقة الرئيسى وتطبق هذه العلاقة حتى  $n = 4$  فقط.

## ترتيب شغل تحت مستويات الطاقة بالالكترونات:

### Order of filling energies sublevels

التنظيم الالكترونى فى الذرة يعبر عنه بكتابة مستويات الطاقة الرئيسيه Main energy levels معبرا عن كل مستوى طاقة رئيسى بالقيمة للعدد الكمى الرئيسى (n) الدال على مستوى الطاقة متبوعا وناحية اليمين كتابة مستويات الطاقة. Energy sublevels المحتوية على الكترونات معبرا عن تحت المستويات بالرموز f, d, P, S. المقابلة لقيم العدد الكمى الأزموثى الدال على تحت مستوى الطاقة، وعدد الالكترونات الموجودة فى كل تحت مستوى طاقة يكتب أعلى رمز تحت مستوى الطاقة الموجود فيه إلى أعلى وناحية اليمين بحيث مجموع الالكترونات فى تحت مستويات الطاقة فى الذرة يجب أن يساوى العدد الذرى للذرة. ويتم شغل تحت مستويات الطاقة بالالكترونات طبقا للتدرج فى طاقات تحت مستويات الطاقة كما هو موضح بالجدول السابق وطبقا لنظام الأعداد الكمية.

فإذا بدأنا بذرة الهيدروجين وعددها الذرى واحد، فإنه فى الحالة الاعتيادية للذرة يدخل الالكترون فى تحت مستوى طاقة 1S فى مستوى الطاقة الرئيسى الأول، والتنظيم الالكترونى لذرة الهيدروجين يكتب بالصورة  $1S^1$  وإذا انتقلنا إلى ذرة الهليوم وعدده الذرى اثنين فإن الالكترون الثانى يشغل أيضا تحت مستوى الطاقة 1S لأنه يسع بحد أقصى



الكثرونين يكتلفان فى العدد الكمى المغزلى. ويكتب التنظيم الالكترونى لذرة الهليوم بالشكل  $1S^2$ .

فى ذرة الليثيوم وعددها الذرى 3 فإن الالكترون الثالث يدخل مستوى الطاقة الرئيسى الثانى ويشغل تحت مستوى الطاقة  $2S$  ويكتب التنظيم الالكترونى لذرة الليثيوم بالصورة  $1S^2, 2S^1$  ومجموع عدد الالكترونات فى تحت مستويات الطاقة  $= 1 + 2 = 3$ ، وهو العدد الذرى لذرة الليثيوم. وهكذا بانتقالنا من عنصر الليثيوم إلى العنصر التالى.. وحتى غاز النيون وعدده الذى عشرة، يتم شغل تحت مستويات الطاقة  $2S$  بالكترونين  $2P$  بستة الكترونات ويكتب التنظيم الالكترونى لعنصر النيون بالصورة  $1S^2 2S^2 2P^6$  والجدول الآتى يبين التنظيم الالكترونى للذرات العشرة الأولى فى الجدول الدورى للعناصر.

العنصر	رمزه	العدد الذرى	التنظيم الالكترونى
الهيدروجين	H	1	$1S^1$
الهليوم	He	2	$1S^2$
الليثيوم	Li	3	$1S^2 2S^1$
البريليوم	Be	4	$1S^2 2S^2$
البرون	B	5	$1S^2 2^2 2P^1$
الكربون	C	6	$1S^2 2^2 2P^1$
النتروجين	N	7	$1S^2 2^2 SP^3$
الأكسجين	O	8	$1S^2 2^2 SP^4$
الفلور	F	9	$1S^2 2S^2 2P^5$
النيون	Ne	10	$1S^2 2S^2 SP^6$

يلاحظ أن توزيع الالكترونات فى تحت مستويات الطاقة قد تم طبقاً لتدرج هذه المستويات فى طاقتها وطبقاً لنظام الأعداد الكمية السابق لكن وجد أن تدرج وترتيب

طاقات تحت مستويات الطاقة في الذرة لا يستمر بالنسبة لمستويات الطاقة الرئيسية الأخرى (تبدأ من مستوى الطاقة الرئيسي الثالث) فقد بينت الدراسات الطيفية ودراسات طاقات جهد التأين لذرات العناصر وجود تداخل ما بين تحت مستويات الطاقة في مستويات الطاقة الأعلى من مستوى الطاقة الرئيسي الثالث. وشكل (13) التالي يبين مخطط لمستويات وتحت مستويات الطاقة في الذرة طبقا لتدرجها الفعلي في طاقتها والذي يشذ قليلا عن تدرج الطاقات طبقا لنظام الأعداد الكمية.

### شكل (13) مخطط مستويات الطاقة في الذرات عديدة الالكترونات.

ويلاحظ وعلى سبيل المثال أن طاقة تحت مستوى 3d أعلى من طاقة تحت مستوى طاقة 4S بالرغم من وجود تحت مستوى 3d في مستوى الطاقة الرئيسي الثالث وتحت مستوى 4S يوجد في مستوى الطاقة الرئيسي الرابع. فالعدد الكمي الرئيسي 4S هو 4 في حين العدد الكمي الرئيسي 3d هو 3 وبالمثل فإن طاقة 4d أعلى من طاقة 5S وطاقة 5d أعلى من طاقة 6S وطاقة 4f أكبر من طاقة 5S وطاقة 5P.. وهكذا. على ذلك فإن ترتيب شغل تحت مستويات الطاقة بالالكترونات لا يتم طبقا لنظام الأعداد الكمية إلا

فى حالة مستوى الطاقة الرئيسى الأول إلى الثالث فقط. ويتم ترتيب شغل تحت مستويات الطاقة فى الذرة بالالكترونات طبقا للتدرج الفعلى فى زيادة طاقاتها لى تحتوى الذرة اقل قدر ممكن من الطاقة وهذا يحقق لها اكبر قدر ممكن من الثبات.

هذه القاعدة تعرف بقاعدة التشييد والبناء Aufbau principle ويمكن ترتيب شغل تحت مستويات الطاقة بالالكترونات طبقا لهذه القاعدة:

1S	2S	3S	3P	4S	3d	4P	5S	4d	5P	6S
4f	5d	6P	7S	5f	6d	7P				

مع بعض الاستثناءات القليلة.

حيث يتم شغل تحت مستوى طاقة 5d بالكترون واحد (وهى تسع بحد أقصى 10 الكترونات) قبل أن يتم شغل تحت مستوى طاقة 4f فى الدورة السادسة فى الجدول الدورى للعناصر. وفى العنصر التالى يتوقف ملئ تحت مستوى 5d بالالكترونات وهو يحتوى الكترون واحد فقط ويبدأ ملئ تحت مستوى 4f والذى يسع بحد أقصى 14 الكترون، وبعد تمام امتلاء تحت مستوى 4f بالالكترونات بعدها نعود لملئ تحت مستوى الطاقة 5d بالالكترونات حتى كامل سعته بعشرة الكترونات. ونفس الحال يستمر بالنسبة لتحت مستوى الطاقة 6d وتحت مستوى الطاقة 5f. الاستثناء الآخر لقاعدة مبدأ زيادة الطاقة أنه يجب أن يمتلئ تحت مستويات الطاقة 3d, 4d, 5d, 6d كل منها خمسة أو عشرة الكترونات ليتحقق أكبر قدر من الثبات. ومن معلوماتنا عن الميكانيكا الموجبة فى تحت مستوى طاقة d يحتوى خمسة مسارات الكترونية orbitals ولكى تكون الذرة فى أفضل حالات ثباتها يجب أن يشغل كل مسار بالكترون أو بالكترونين.

كما يمكن كتابة التنظيم الالكترونى لذرات العناصر وأيوناتها بمعرفة العدد الذرى للذرة واتباع المخطط التالى شكل (14) لترتيب شغل تحت مستويات الطاقة بالالكترونات مع الأخذ فى الاعتبار الاستثناءات التى سبق ذكرها.

### شكل (14) ترتيب شغل تحت مستويات الطاقة بالالكترونات.

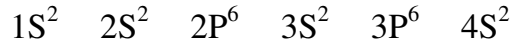
في هذا المخطط تم ترتيب تحت مستويات الطاقة في كل مستوى طاقة رئيسي في الذرة (طبقا لنظام الأعداد الكمية) بحيث تكتسب تحت مستويات الطاقة في كل مستوى طاقة رئيسي أفقيا ومن أعلى لأسفل (أي من مستوى الطاقة الرئيسي الأقل فالأعلى) وتوصل تحت مستويات الطاقة قطريا واتجاه الأسهم يشير إلى ترتيب شغل تحت مستويات الطاقة المختلفة. مما سبق يمكن تلخيص كيفية كتابة التنظيم الالكتروني لذرة أو أيون عنصر بمعرفة العدد الذري للذرة المتعادلة للعنصر والاستعانة بقاعدة التشييد والبناء لتوزيع الالكترونات في تحت مستويات الطاقة المختلفة مع الأخذ في الاعتبار العدد الأقصى من الالكترونات التي يمكن أن يسعه كل تحت مستوى طاقة. كتابة التنظيم الالكتروني للذرة المتعادلة: في هذه الحالة فإن مجموع عدد الالكترونات الموزع في تحت مستويات الطاقة في الذرة يجب أن يساوى العدد الذري للذرة.

### مثال

أكتب التنظيم الالكتروني لذرة الكالسيوم، حيث العدد الذري لذرة الكالسيوم هو

## الحل

بما أن العدد الذرى لذرة الكالسيوم هو 20 إذا عدد الألكترونات فى الذرة يساوى 20 الكترون. وبالاستعانة بقاعدة التشييد والبناء وبالأخذ فى الاعتبار العدد الأقصى من الالكترونات الممكن فى كل تحت مستوى طاقة يمكن كتابة التنظيم الالكترونى لذرة الكالسيوم كالاتى:



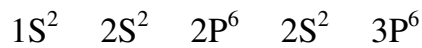
ويلاحظ أن مجموع عدد الالكترونات فى تحت مستويات الطاقة المختلفة يساوى 20 وهو العدد الذرى للكالسيوم. لكتابة التنظيم الالكترونى لأيون بسيط موجب، يجب معرفة العدد الذرى ثم يخرج عدد من الالكترونات تساوى شحنة الأيون الموجب من مستوى التكافؤ.

## مثال

أكتب التنظيم الالكترونى لأيون الكالسيوم  $Ca^{++}$  علما بأن العدد الذرى لذرة الكالسيوم هو 20.

## الحل

عندما تكون الذرة أيون موجب فإن هذا يتم بفقد الذرة لعدد من الكترونات التكافؤ. وعدد الالكترونات المفقودة يساوى عدد الشحن الموجبة على الأيون الموجب. إذا عدد الالكترونات فى الأيون الموجب = العدد الذرى للذرة مطروحاً منه عدد الشحنات الموجبة على الأيون الموجب. إذا عدد الالكترونات فى أيون  $Ca^{++} = 20 - 2 = 18$  الكترون. وبتوزيع هذه الالكترونات فى تحت مستويات الطاقة فى الذرة طبقاً لقاعدة التشييد والبناء يكون التنظيم الالكترونى لأيون الكالسيوم هو:



ومجموع الالكترونات هو 18 الكترون.

لكتابة التنظيم الالكترونى لأيون سالب بسيط يجب معرفة العدد الذرى لذرتة المتعادلة وعدد الالكترونات الباقية فى الأيون. ثم يوزع هذا العدد فى تحت مستويات الطاقة بالاستعانة بقاعدة التشييد والبناء.

**مثال:**

اكتب التنظيم الإلكترونى لأيون الكلوريد  $Cl^-$  علماً بأن العدد الذرى للكلور هو 17.

**الحل:**

عدد الإلكترونات فى الأيون السالب البسيط = العدد الذرى للذرة المتعادلة + عدد الشحنات السالبة على الأيون السالب.

إذن عدد الإلكترونات فى أيون الكلوريد  $= 17 + 1 = 18$  إلكترون وبالإستعانة بقاعدة التشييد والبناء يمكن توزيع هذه الإلكترونات وكتابة التنظيم الإلكترونى كالاتى:

$$1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^6 \quad 3S^2 \quad 3P^6$$

**لاحظ أن التنظيم الإلكترونى لذرة الكلور هو:**

$$1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^6 \quad 3S^2 \quad 3P^5$$

وأن أيون الكلوريد تكون باكتساب ذرة الكلور لإلكترون واحد الذى يدخل فى غلاف تكافؤ الذرة فى تحت مستوى 3P لأن 3P تسع بحد أقصى 6 إلكترونات.

**ترتيب شغل المسارات الإلكترونية بالإلكترونات**

### **Order of filling orbitals**

يتم امتلاء المسارات الإلكترونية وتوزيع الإلكترونات فى المسارات الإلكترونية لذرات المختلفة فى حالتها الطبيعية Ground state طبقاً للقواعد الآتية: مع الأخذ فى الاعتبار بعض الاستثناءات حيث بينت دراسات طاقات جهد التأين للذرات أن بعض

العناصر لا يتفق تركيبها الإلكتروني الفعلي مع التركيب المتحصل عليه بتطبيق القواعد التي سنذكرها.

## أ- قاعدة مبدأ الطاقة الأقل أو قاعدة التشييد والبناء Aufbau principle

تماماً كما هو الحال عند شغل تحت مستويات الطاقة بالإلكترونات فإنه يتم شغل تحت مستويات الطاقة الأقل في الطاقة .. فالأعلى بالمثل فإن المسارات الإلكترونية orbitals تمتلئ بالإلكترونات طبقاً لهذه القاعدة بحيث يتم شغل المسارات الإلكترونية الأقل في الطاقة الموجودة ومستويات وتحت مستويات الطاقة الأقل والأقرب للنواة حتى كامل سعتها بالإلكترونات أولاً ثم تبعاً المسارات الأخرى حسب ترتيب زيادة طاقاتها. مع بعض الاستثناءات يمكن بيان ترتيب شغل المسارات الإلكترونية بالإلكترونات طبقاً لترتيب تصاعد طاقاتها كالاتي:

2P	3S	3P	4S	4P	5S	4d	5P	6S	4f
5d	6P	7S	5f	6d	7P				

## ب- قاعدة بولي Pauli Exclusion principle

قاعدة الاستبعاد لبولي:

سبق وبيننا أن حالات الطاقة على الإلكترونات داخل الذرة توصف بأربعة إعداد كمية هي  $n, l, m, s$  وتتص قاعدة بولي على أنه لا يمكن أن يكون لإلكترونين في ذرة واحدة نفس الإعداد الكمية الأربعة ويمكن توضيح ذلك بالمثل الآتي:

**مثال:**

ذرة الهليوم تحتوي إلكترونين الإعداد الكمية الأربعة لهما هي:

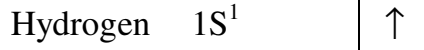
$$\begin{array}{l} n \quad l \quad m \quad s \\ \frac{1}{2} \quad 1 \quad 0 \quad 0 + \\ \frac{1}{2} \quad 1 \quad 0 \quad 0 \end{array}$$

## ج- قاعدة هوند Hund's rule

كما تعرف بقاعدة Principle of maximum multiplicity.

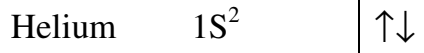
تنص هذه القاعدة على أن الإلكترونات لا تزوج في المسارات الإلكترونية الموجودة تحت مستوى طاقة واحد (متساوية في الطاقة) ما لم يكون قد تم شغل كل مسار بالإلكترون واحد. والإلكترونات الفردية في المسارات في تحت مستوى طاقة معين يجب أن تكون متوازية الدوران المغزلي.

من الناحية العلمية عادة ما يمثل المسار الإلكتروني أو مستوى الطاقة أو الدالة الموجية بدائرة أو مربع ويمثل عدد الإلكترونات الشاغلة لهذا المسار بسهم داخل المربع وكما سبق الذكر فإن المسار الإلكتروني لا يسع أكثر من إلكترونين يمثلان بسهمين رأسيهما في اتجاهين متضادين تعبيراً عن اختلافهما في الدوران المغزلي. في حالة ذرة الهيدروجين فإن الإلكترون المفرد في الحالة العادية يشغل المسار  $1S$  وتمثل الحالة الإلكترونية بالمخطط التوضيحي التالي:



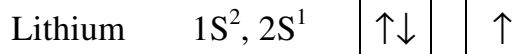
وبانتقال إلى ذرة الهليوم يشغل الإلكترون الثاني أيضاً المسار  $1S$  ويزدوج دورانه

المغزلي مع الإلكترون الأول ويكتمل المسار الإلكتروني  $1S$

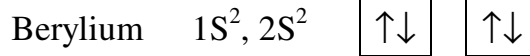


وفي عنصر الليثيوم يدخل الإلكترون الثاني في المسار الإلكتروني  $2S$  الأقل في

الطاقة في غلاف الطاقة الثاني:



ويدخل الإلكترون الرابع المسار  $2S$  في حالة البريليوم



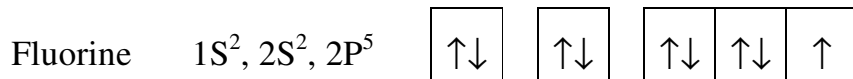
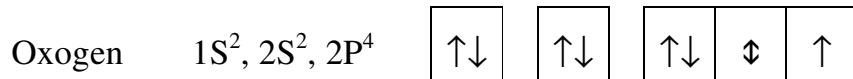
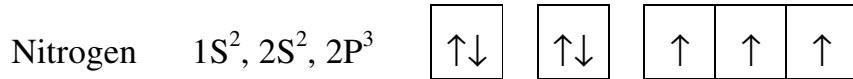
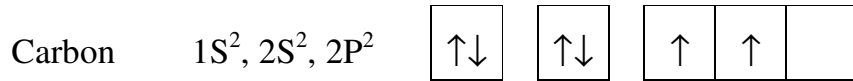


وفى حالة البورون يدخل الإلكترون الخامس فى المسار 2P



وحيث أنه يوجد ثلاثة مسارات إلكترونية من النوع P عندما  $m = -1, 0, +1$ ، والتي تميز بـ  $(P_x, P_y, P_z)$  وهذه المسارات لها نفس الطاقة وكل منها يسع إلكترونين يختلفان فى العدد الكمي المغزلي، السؤال الآن تنتظم الإلكترونات فى تلك المسارات الثلاثة المتساوية فى الطاقة (P) الإجابة على ذلك، تشغل المسارات الثلاثة P بالإلكترونات بطريقة فردية بحيث يدخل إلكترون فى كل مسار على حدا وعندما ننتقل من عنصر لآخر فى الجدول الدورى وبعده امتلاء المسارات الثلاثة كل بإلكترون مفرد يبدأ فى العنصر التالى ازدواج الإلكترونات فى مسار P طبقاً لقاعدة هوند Hund's Rule.

وعلى ذلك ففى عنصر البورون يدخل الإلكترون الخامس فى المسار  $2P_x$  وفى ذرة الكربون يدخل الإلكترون السادس  $2P_y$  وفى عنصر النيتروجين يدخل الإلكترون السابع فى المسار  $2P_z$  وفى عنصر الأكسجين يبدأ ازدواج إلكترونات مسارات 2P حيث يدخل الإلكترون فى أى من هذه المسارات. وفى عنصر الفلور يدخل الإلكترون التالى فى مسار 2P وتمتلاء المسارات 2P تماماً فى عنصر النيون بستة إلكترونات.



ولا تنطبق قاعدة هوند على مسارات S لأن الإلكترون الثاني يجب أن يزدوج مع الإلكترون الأول قبل شغل المسارات التالية. ولهذه القاعدة أهميتها في حالة المسارات f, d, p فهي المسئولة عن وجود الإلكترونات غير المزدوجة unpaired electrons في بعض العناصر ولهذا أهميته في الخواص الكيماوية المترتبة على وجود إلكترونات غير مزدوجة في الذرات فمثلاً يمكن كتابة التنظيم الإلكتروني لذرة الفسفور بالصورة  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1 3P^1 3P^1$  ولكن التنظيم هو  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$  ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة في ذرة الفسفور وهذا يتفق مع الخواص الكيماوية لذرة الفسفور في مركباته وللتسهيل فقد اقترح pauling عام 1940 وضع علامة منفصلة تميز المسارات الثلاثة P والمختلفة في المستوى وهي  $P_x, P_y, P_z$  كما بينت الميكانيكا الموجبة أن هذه المسارات متعامدة على بعضها في ثلاثة اتجاهات في الفراغ. طبقاً لمخطط الطاقة السابق شرحه، نجد أنه ابتداء من الهيدروجين وحتى ذرة الأرجون (18) لا يوجد اختبار حقيقى لشغل المسارات الإلكترونية بالإلكترونات. وفي حالة البوتاسيوم (عدده الذرى 19) يدخل الإلكترون التالى فى تحت الأغلفة 4S & 3d وحيث أن طاقة 4S أقل من طاقة 3d فإن الإلكترون يدل المسار 4S وفى حالة السكندنيوم (21) الاختيار يكون بين المسارين 4P, 3d وطاقة 3d أقل من 4P فإن الإلكترون يفضل المسار 3d وهكذا طبقاً لمخطط الطاقة.

## بناء التركيب الإلكتروني للعناصر فى الجدول الدورى الطول

يتكون الجدول الدورى الحديث للعناصر من سبعة دورات أفقية يزداد تعقيدات هذه الدورات بزيادة العدد الذرى للعنصر كما أن هناك علاقة وثيقة ما بين رقم الدورة والتركيب الإلكتروني للعناصر ويتم شغل المسارات الإلكترونية فى ذرات العناصر المختلفة فى الجدول بالإلكترونات بإضافة إلكترون واحد للذرة كلما انتقلنا من عنصر إلى الذى يليه ويزداد العدد الذرى بوحدة واحدة وذلك حتى يتم التعادل الكهربى للذرة.

## الدورة الأولى :

تشمل هذه الدورة على عنصرين هما الهيدروجين والهليوم ولذراتهما التركيب الإلكتروني  $1S^1$ ,  $1S^2$  على التوالي. بذلك يكون قد تم ملاً غلاف الطاقة الأول K (حيث العدد الكمي الرئيسي  $n=1$ ) وذلك في عنصر الهليوم.

## الدورة الثانية :

تبدأ الدورة بعنصر الليثيوم وتركيبه  $2S^1, 1S^2$ ، حيث يدخل الإلكترون المفرد في غلاف الطاقة الثاني، حيث  $n=2$  تشمل الدورة ثمانية عناصر حيث يستمر ملاً المسارات بالإلكترونات من عنصر إلى آخر وتنتهي الدورة بغاز النيون وتركيبه  $2P^6 2S^2 1S^2$  وبذلك يكون قد يتم ملاً غلاف الطاقة الثاني حتى كامل سعته بثمانية إلكترونات وذلك في عنصر النيون.

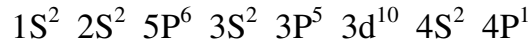
## الدورة الثالثة :

وهي مشابهة للدورة الثانية، تبدأ بعنصر الصوديوم، حيث يدخل الإلكترون في غلاف الطاقة الثالثة M حيث  $n = 3$  وتركيبه  $3S^1 2P^6 2S^2 1S^2$  ويستمر ملاً غلاف الطاقة الثالث بالإلكترونات من عنصر لآخر، وتنتهي الدورة بغاز الأرجون وتركيبه  $3P^6 3S^2 2P^6 2S^2 1S^2$  وبما أن هذا الغلاف يسع 18 إلكترون، فإن الدورة تنتهي ومسارات 3d في غلاف الطاقة الثالثة فارغة.

## الدورة الرابعة :

تبدأ الدورة بعنصر البوتاسيوم، والإلكترون الداخل لا يدخل في غلاف الطاقة الثالث، حيث مسارات 3S فارغة ولكن الإلكترون سيدخل ذرة البوتاسيوم في غلاف الطاقة الرابع N، حيث  $n = 4$  تركيبه  $4S^1 3P^6 3S^2 2P^6 2S^2 1S^2$  يلي البوتاسيوم عنصر الكالسيوم ويدخل الإلكترون في مسار 4S أيضاً وتركيب الكالسيوم  $3S^2 3P^6 2S^2 1S^2$  بانتقالنا إلى العنصر التالي في هذه الدورة، وهو السكندنيوم، يتوقف شغل

المسارات بالإلكترونات فى غلاف الطاقة الثالث فى مسارات 3d الفارغة ويستمر شغل مسارات 3d بعشرة إلكترونات بانتقالنا من السكندنيوم الذى تركيبه  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$  حتى عنصر الزنك الذى تركيبه  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$  وبذلك يتم امتلاء غلاف الطاقة الثالث بثمانية عشر إلكترون. والعناصر العشرة ابتداء من السكندنيوم وحتى الزنك تسمى سلسلة العناصر الانتقالية الأولى. وفى العنصر التالى وهو عنصر الجاليوم نستأنف ملاً المسارات الإلكترونية فى غلاف الطاقة الرابع والذى يحتوى بالفعل على إلكترونين فى 4S على ذلك فتركيب الجاليوم هو:



ويستمر ملاً مسارات 4P بستة إلكترونات فى العناصر المتتالية وتنتهى الدورة بغاز الكريبتون وتركيبه  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^6$ .

مع ملاحظة أن غلاف الطاقة الرابع لازال يحتوى على مسارات 4d, 4f فارغة تماماً من الإلكترونات.

## الدورة الخامسة :

تشابه الدورة السابقة. تبدأ الدورة بملاً غلاف الطاقة الخامس O حيث  $n = 5$  مع بقاء مسارات 4d, 4f فى غلاف الطاقة الرابع خالة من الإلكترونات.

تبدأ الدورة بعنصر الروبيدوم وتركيبه  $4S^2 4P^6 5S^1$  ثم عنصر الاسترنتينيوم وتركيبه  $4S^2 4P^6 5S^2$  وفى العنصر التالى وهو عنصر اليتريوم yttrium يتوقف الملاً فى غلاف الطاقة الخامس والإلكترونى الخارجى فى عنصر اليتريوم يدخل خلال الطاقة الرابع فى مسارات 4d وتركيبه  $4S^2 4P^6 4d^1 5S^2$  ويتم شغل مسارات 4d بعشرة إلكترونات ابتداء من اليتريوم وحتى عنصر الكادميوم وتركيبه  $4S^2 4P^6 4d^{10} 5S^2$  وهذه العناصر تسمى بسلسلة العناصر الانتقالية الثانية. وفى العنصر التالى وهو الأنديوم Indium يتوقف الملاً فى غلاف الطاقة الرابع ولازال توجد مسارات 4f فارغة، ويستأنف

شغل مسارات الغلاف الخامس بالإلكترونات حيث يدخل الإلكترون الخارجى فى عنصر الأندريوم فى مسارات 5P وتركيبه  $4S^2 4P^6 4d^{10} 5S^2 5P^1$  ويستمر شغل مسارات 5P بستة إلكترونات وتنتهى الدورة الخامسة بغاز الزيثون وتركيبه  $4S^2 4P^5 4d^{10} 5S^2 5P^6$  وتبقى مسارات 5d, 5f فارغة من الإلكترونات بالإضافة إلى مسارات 4f.

## الدورة السادسة :

تبدأ الدورة بشغل مسارات غلاف الطاقة السادس P حيث  $n = 6$  تبدأ الدورة بعنصر السيزيوم Cesium وتركيبه  $5S^2 5P^6 6S^1$  وعنصر الباريوم وتركيبه  $5S^2 5P^6 6S^2$ .

وفى العنصر التالى وهو اللانثانيوم Lanthanum يدخل الإلكترون الخارجى فى غلاف الطاقة الخامس فى مسارات 5d الفارغة وتركيبه  $5S^2 5P^6 5d^1 6S^2$  حيث يبدأ ظهور سلسلة العناصر الانتقالية الثالثة ثم يتوقف المأ فى مسارات 5d فى العنصر التالى. والإلكترون الخارجى يدخل غلاف الطاقة الرابع فى مسارات الـ 4f الفارغة التى يستمر المأ فيها بأربعة عشر إلكترونًا. وتظهر فى الجدول سلسلة من 14 عنصر تسمى سلسلة العناصر الانتقالية الداخلية الأولى والمعرفة باسم اللانثانيدات. تبدأ هذه السلسلة بعنصر السيريوم Cerium وتركيبه  $4f^1 5S^2 5P^6 5d^1 6S^2$  وأخر هذه الأفراد هو عنصر الليوتيسيوم وتركيبه  $4f^{14} 5S^2 5P^6 5d^1 6S^2$  بعد انتهاء سلسلة اللانثانيدات يستمر مأل غلاف الطاقة الخامس، حيث يتم شغل مسارات 5d إلى كامب سعتها وهو عشرة إلكترونات حيث تمثل سلسلة العناصر الانتقالية الثالثة تبدأ بعنصر الهافينيوم Hafinium وتركيبه  $4f^{14} 5S^2 5P^6 5d^2 6S^2$  وتنتهى بعنصر الزئبق وتركيبه  $4f^{14} 5P^6 5d^{10} 6S^2$  وتنتهى الدورة السادسة بستة عناصر فيها يتم شغل مسارات 6P بستة إلكترونات، تبدأ بعنصر الثاليوم وتركيبه  $4f^{14} 5P^6 5d^{10} 6S^2 6p^1$  وتنتهى بغاز الرادون (Rn) وتركيبه  $4f^{14} 5S^2 5P^5 5d^{10} 6S^2 6P^6$

## الدورة السابعة :

تبدأ الدورة بعنصر الفرانسيوم Fr (87) حيث يبدأ شغل المسارات فى غلاف الطاقة السابع Q بالإلكترونات وتركيبه  $6S^2 6P^6 7S^1$  والعنصر التالى الراديوم (88) وتركيبه  $6S^2 6P^6 7S^2$  وكالدورة السابقة يتوقف المأ فى غلاف الطاقة السابع، ويستأنف المأ فى غلاف الطاقة السادسة حيث يبدأ شغل مسارات 6d فى عنصر الاكتينيوم وتركيبه  $6S^2 6P^6 6d^1 7S^2$  أى يبدأ ظهور سلسلة العناصر الانتقالية الرابع ثم يتوقف شغل مسارات 6d ويبدأ المأ وشغل مسارات 5f وتظهر سلسلة من 14 عنصر تعرف بسلسلة الاكتانيدات أو سلسلة Actinidsa أو سلسلة العناصر الانتقالية الداخلية الثانية، وفى عنصر الثوريوم تركيبه  $5f^1 6S^2 6P^6 6d^1 7S^2$  ثم عنصر Protactinium وتركيبه  $5f^2 6S^2 6P^6 6d^1 7S^2$  وتنتهى بعنصر النوبليوم Nobelium (102) وتركيبه  $5f^{14} 6S^2 6P^6 6d^1 7S^2$ .

## الباب الثانى

تصنيف العناصر والجدول الدورى الطويل (الحديث)

**محاولة برزيليوس** : وتتلخص فى أنها اعتمدت على تقسيم العناصر إلى فلزات ولا فلزات.

**الفلزات** : عناصر صلبة فى درجات الحرارة العادية لها بريق معدنى جيدة

التوصيل للكهرباء والحرارة وسهلة الطرق والسحب.

**اللافلزات** : لها عكس الخواص السابقة

**العقبات التى قابلت محاولة برزيليوس**

وضع عنصر الكربون فى التقسيم الذى أقترحه حيث أن الكربون له عدة صور

تأصلية منها:

- أ- الماس : ردى التوصيل للكهرباء : فهو يحمل خواص لافلزية  
ب- الجرافيت: جيد التوصيل للكهرباء : فهو يحمل خواص فلزية  
: أين يضع عنصر الكربون فى مثل هذا التقسيم

## ثمانيات نيولاندز

ترتيب العناصر تصاعديا حسب كتلتها الذرية.

## الصعوبات التى واجهت ثمانيات نيولاندز

- 1- لم يتمكن من وضع تصنيف دقيق للعناصر لأن عدداً كبيراً من العناصر لم يكن قد اكتشف كذلك عدم دقة حساب الكتل الذرية.
- 2- أول تقسيم ذرى للعناصر رتبها تصاعديا حسب كتلتها الذرية.

## جدول ميلر-مندليف

رتب العناصر ترتيبا تصاعديا حسب كتلتها الذرية وبالتالي فإن خواصها الكيميائية تتكرر بعد دورات منتظمة.

## مثال: الدورات الأربع الأولى

- 1- الهيدورجين أخف العناصر ولذلك وضع فى الدورة الأولى المجموعة الأولى.
- 2- الدورة الثانية وتبدأ بالليثيوم وتنتهى بالفلور.
- 3- الدورة الثالثة وتبدأ بالصوديوم وهو الذى يلى الفلور فى الكتلة الذرية.
- 4- الدورة الرابعة وتبدأ بالبوتاسيوم وهو الذى يلى الكلور فى الكتلة الذرية.

## مميزاتها

- 1- كل مجموعة تشترك فى نفس الخواص.
- 2- توقع إكتشاف عناصر لم تكتشف وبالتالي ترك لها مكان فى الجدول مثل Sc, Ga, Ge, وسميت بأشباه العناصر.

## جدول مندليف

رتب العناصر حسب كتلتها الذرية فى صفوف أفقية (دورات) وفى صفوف رأسية (مجموعات):

- 1- قسم المجموعات إلى أساسية وفرعية (أ، ب).
  - 2- وضع عناصر (Fe, Co, Ni) وهى متشابهة ومتقاربة فى الكتلة فى المجموعة الثامنة وبعد عنصر النيكل يأتى النحاس الذى له تكافؤ إحادى ولكن يختلف عن البوتاسيوم فى الخواص لذلك وضعة فى المجموعة الأولى الفرعية (B).
  - 3- تصنيف مندليف لم يشمل العناصر النبيلة لأنها لم تكتشف بعد.
  - 4- وضع الأرجون قبل البوتاسيوم رغم أن كتلتها أكبر من البوتاسيوم.
- كذا لم يجد حلاً لنظائر العناصر حيث أن لعنصر القصدير  $^{139}\text{Sn}_{50}$  عشرة نظائر فإن يضعها فى جدولته.

## مميزاته

- 1- تنبأ باكتشاف عناصر لم تكن مكتشفه وحدد كتلتها الذرية بدقة متناهية.
- 2- قدم فكرة عن بنية الذرة.

## جدول موزلى

رتب العناصر ترتيباً تصاعدياً على حسب عددها الذرى قام بعمل جدولته على نفس الطريقة التى استعملها مندليف إلا إنه رتبها على حسب عددها الذرى.

## الجدول الدورى الطويل

رتبت فيه العناصر ترتيباً تصاعدياً حسب أعدادها الذرية بحيث يزيد كل عنصر عن الذى يسبقه باليكترون واحد. ويتوافق ترتيب العناصر فيه مع مبدأ البناء التصاعدي الذى ينص على أن تحت مستويات الطاقة المنخفضة تملأ أولاً.



يقسم الجدول الدورى إلى أربع مجموعات رئيسية أو فئات هي الفئة (S) والفئة (P) والفئة (d) والفئة (F).

## البناء الالكترونى والجدول الدورى طويل الدوريات

نلخص بعض الصفات التى تستحق الاعتبار للتركيب الذى درسناه فى الباب السابق.

- 1- تحتوى عناصر الإقلاء أحادية التكافؤ على إلكترون واحد فى تحت المستوى  $nS^1$  وهذه الفلزات لها أقل جهد تأين.
- 2- الفلزات ثنائية التكافؤ فى مجموعة الإقلاء الارضية لها بالبناء  $nS^2$  الذى تحتوى على اللكترونين فى الغلاف الخارجى.
- 3- الفلزات ثلاثية التكافؤ فى مجموعة البورون والالومنيوم لها البناء  $nS^2np^1$  فى غلافها الخارجى وفى الحالة المثارة تصبح  $S^1, P^2$
- 4- عناصر اللافلزات رباعية التكافؤ مثل الكربون والسيليكون فى المجموعة الرابعة لها تركيب  $ns^2np^2$  فى الغلاف الخارجى كذلك الفلزات رباعية التكافؤ لها نفس التركيب ويصبح التركيب فى الحالة المثارة  $S^1, P^3$ .
- 5- التركيب الشائع لعناصر لافلزية خماسية التكافؤ فى المجموعة الخامسة مثل النيتروجين والفوسفور والزرنيخ والانتيمون والبزموت هو  $ns^2np^3$  فى الغلاف الخارجى.
- 6- التركيب الالكترونى للعناصر ثنائية التكافؤ فى المجموعة السادسة مثل الأكسجين والكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم هو  $nS^2 nP^5$ .
- 7- فى المجموعة السابعة عناصر لافلزية أحادية التكافؤ ذات تركيب إلكترونى فى الغلاف الخارجى  $nS^2 nP^4$  وهى الفلور والكلور والبروم واليود.

8- عناصر المجموعة صفر لا فلزية وهي الهليوم والنيون والأرجون والكربتون والزينون وتكون المدارات P,S لها متشابهة ويكون لها تركيب  $nP^6 nS^2$  فى الغلاف الخارجى. وهذه الغازات لها أعلى جهد تأين.

9- فلزات تحت المجموعة الأولى فهى ذات تركيب إلكترونى  $d^{10} S^1$  فى الغلافين الأخيرين إلى الخارج، وهذه العناصر هى النحاس والفضة والذهب.

10- التركيب الإلكتروني الشائع لفلزات تحت المجموعة الثانية وهى الخارصين والكاديوم والزنبق فهو  $d^{10} S^2$  فى الغلافين الأخيرين إلى الخارج.

11- العناصر الانتقالية فى المجموعة السادسة يكون التركيب الإلكتروني فى الغلافين الخارجين  $d^4 S^2$ .

12- المنجنيز فى المجموعة السابعة تركيبه الإلكتروني  $d^5 S^2$  فى الغلافين الخارجين.

13- يكون الغلاف الخارجى للعناصر الانتقالية مثل الحديد والكوبلت والنيكل  $S^2$  4 بينما فى الغلاف الذى قبله يتزايد عدد الإلكترونات فى تحت المستوى d.

## أنواع العناصر على أساس التركيب الإلكتروني

يمكن تمييز العناصر على أساس التركيب الإلكتروني لذراتها إلى أربعة أنواع كما يأتى:

1- النوع الأول: العناصر التى غلافها الخارجى ممتلئ، وهى الغازات الخاملة التى تحتوى على المجموعة الخارجية من الإلكترونات فى استقرار تام. فهى تكون مركبات بغاية الصعوبة.

2- النوع الثانى (العناصر المثالية): ويضم العناصر التى أغلفتها تامة ما عدا الغلاف الأخير وهى العناصر العادية، وهى تتفاعل طبقاً لعدد إلكترونات المدار الخارجى وهى تقسم إلى تجمعات، تجمع العناصر S، وتجمع العناصر P وتميل إلى الوصول إلى التركيب الإلكتروني  $nP^6 nS^2$  لأغلفتها الخارجية بفقد أو اكتساب إلكترونات أو بالمشاركة.

أ- تجمع العناصر S: وهي عناصر المجموعة I A، والمجموعة IIA فى الجدول الدورى وعددها 12 عنصر.

ب- تجمع العناصر P: وهي عناصر المجاميع من IIIA إلى VIIA وهي تحتوى على إلكترونات من 1 إلى 5 فى المدارات P الخارجية

3- النوع الثالث (عناصر انتقالية رئيسية): عناصر تحتوى على غلافين من الخارج غير ممثلين وهي عناصر انتقالية، وتتكون من ثلاث سلاسل كل منها عشر عناصر، وتسمى أيضاً عناصر التجمع d لأن غلافها قبل الأخير يتمدد بإضافة إلكترونات من 8 إلى 18 وهي مجموعة العناصر بين التجمع S والتجمع P.

4- النوع الرابع (عناصر انتقالية داخلية): وهي عناصر تحتوى على ثلاثة أغلفة خارجية غير ممثلة وتكون هذه العناصر التجمع f من الجدول الدورى لأن غلافها الثالث من الخارج يتمدد من 18 إلى 32 بإضافة إلكترونات إلى الغلاف f، ويتكون هذا التجمع من 14 عنصراً أعدادها الذرية من 57 إلى 72 وهي اللانثانيدات و14 عنصر من الاكتينيدات أعدادها الذرية من 90 إلى 103 وتوضع فى صفين أسفل الجدول.

## دورية الخواص للعناصر Periodic properties of elements

سنناقش هنا أهم العناصر التي تعتمد دورياً على العدد الذرى والتركيب الإلكتروني الخارجى.

### الاتجاهات العامة فى الجدول الدورى

#### General trends within the periodic table

تعطى معرفة اتجاهات الخواص الكيميائية داخل الجدول الدورى وأسباب هذه الاتجاهات وسيلة قوية لتنظيم حقائق الكيمياء غير العضوية ونقل العبء على الدارس لكيمياء العناصر.

وسنناقش بطريقة مبسطة الاتجاهات فى الجدول الدورى فى التجمعات S, P, حيث تعطى قواعد لبعض الخواص ولبعض العناصر، ولا بد أن هناك أسباباً معقدة لهذا الشذوذ.

# 1- الخاصية الفلزية واللافلزية Metallic and non-metallic

يتضح من الدول الدورى أن الغالبية العظمى من العناصر (70 عنصراً من 92

عنصر) فلزات تتميز بالخواص الآتية:

- 1- موصلات جيدة للحرارة والكهرباء.
- 2- تعطى أيونات موجبة بسهولة بفقد الإلكترونات.
- 3- تعطى كلوريدات صلبة أيونية وأكاسيد قاعدية.
- 4- تعطى مركبات بالترابط الأيوني مع اللافلزات وتعطى مع بعضها سبائك أما اللافلزات تتميز بالخواص.

1- موصلات رديئة للحرارة والكهرباء.

2- تعطى بسهولة أيونات سالبة باكتساب الإلكترونات.

3- تعطى كلوريدات تساهمية متطايرة وأكاسيد حمضية أو متعادلة.

4- ترتبط أما بالرباط الأيوني مع الفلزات أو بالرباط التساهمي مع بعضها.

ويجب أن نلاحظ أن هناك عناصر ذات خواص وسط بين الفلزات واللافلزات وأن الترابط في كثير من المركبات وسط في النوع بين الأيون والتساهمي. كذلك الفلزات التي لها أكثر من حالة تأكسد تكون لها خواص فلزية وخواصاً لا فلزية في حالة تأكسد أخرى. كما يتضح من خواص مركباتها. ففي حالة التأكسد المنخفضة تظهر فيها الخواص الفلزية عن الخواص اللافلزية.

يتضح من دراسة أى دورة أفقية في الجدول الدورى أنها تبدأ بغاز نشط في المجموعة الأولى ثم تتغير العناصر بالتدريج إلى لافلزية عبر الدورة حيث تبلغ الخاصية اللافلزية أقصاها في المجموعة السابعة قبل أن تنتهي الدورة بغاز حامل مثل الدورة الثالثة من الصوديوم إلى الأرجون.

أما المجموعات الرأسية فتلاحظ أن كل مجموعة من المجموعات تزداد على يسار الجدول الخاصية الفلزية خلال عناصرها من القمة إلى القاع وبالعكس فإن المجموعات على يمين الجدول وهي كلها لافلزات فيما عدا المجموعة (صفر) فإن الخاصية اللافلزية تزداد من القاع إلى قمة المجموعة مثل  $F > Cl > Br > I$  فنجد أن الفلور له خاصية لافلزية أكبر من الكلور وهكذا.

## 2- نصف قطر الذرة Atomic radius

نصف قطر الذرة هو المسافة بين مركز النواة والمدار الخارجى للإلكترونات في الذرة. لكن تبعاً لمبدأ عدم التحديد لا تشغل الإلكترونات مكان محدد في وقت محدد ولكن هناك احتمال لتواجد الإلكترون. لذلك نحتاج إلى تعريف عملي لنصف قطر الذرة وذلك ضرورى بمكان حتى نستطيع أن نعطي قيم للمقارنة بين الذرات المختلفة للعناصر ولتفسير عدد من الظواهر الكيميائية.

### وهناك ثلاث تصورات عملية لنصف قطر الذرة

أ- نصف قطر فان درفال Van Der Wal's Radius هو نصف المسافة بين نواتي ذرتان متجاورتان لجزيئات متجاوران لعنصر في الحالة الصلبة. وقد حصلنا على إنصاف أقطار فان درفال من دراسة أشعة أكس لمختلف العناصر في الحالة الصلبة.

ب- نصف القطر التساهمي: نصف المسافة بين نواتين لذرتان مرتبطتان تساهمياً لنفس العنصر في الجزيء ولا بد أن تكون الرابطة التساهمية بين الذرتين من الرتبة الأولى (أحادية) ومن المعلومات الطيفية نعرف أن المسافة بين النواتين لذرتي هيدروجين في جزيء هيدروجين ( $H_2$ ) تساوى 0.74 أنجستروم نصف هذه المسافة 0.37 أنجستروم تساوى نصف القطر التساهمي لذرة الهيدروجين.

المقارنة بين نصف قطر فان درفال ونصف القطر التساهمي واضحة في الجدول (0.5) ويلاحظ من الجدول السابق أن نصف القطر التساهمي أصغر من نصف قطر فان درفال والنسب في ذلك أنه عند تكوين الرابطة التساهمية فإن الذرات تقترب أكثر من بعضها البعض.

#### جدول (4) أنصاف الأقطار الذرية لبعض العناصر (أشعة أكس))

#### جدول (5) نصف القطر التساهمي ونصف قطر فان درفال

أنصاف الأقطار الذرية لمختلف العناصر كما حصل عليها عن طريق أشعة أكس موضحة بالجدول (4).

ويمكن القول على وجه العموم أن أنصاف الأقطار الذرية تقل عندما تتحرك من الشمال إلى اليمين داخل الدورة الواحدة ويزداد نصف قطر الذرة من القمة إلى القاع في المجموعة الرأسية الواحدة. ويمكن تفسير هذا على أساس التوزيع الإلكتروني فمثلاً الدورة الثانية تبدأ بعنصر الليثيوم وتنتهي بالفلور ونلاحظ أن النواة لهذه العناصر تزداد من  $3+$  إلى  $9+$  وكلما يزداد الإلكترونات في اتجاه النواة ومن ثم تقترب الإلكترونات أكثر فأكثر مما يقلل نصف القطر للذرة شكل (1) وذلك لتزايد قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات فيقل نصف القطر.

لكن في نفس المجموعة نصف قطر الذرة يزداد من أعلى إلى أسفل المجموعة ويمكن تفسير هذا على أساس أن عدد المدارات يزداد من عنصر إلى عنصر وبالتالي فإن حجم الذرة يزداد مثلاً ذرة الصوديوم لها التوزيع الإلكتروني  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ، فهي تحتوى على ثلاث مستويات الطاقة بينما عنصر البوتاسيوم الذى يلى الصوديوم في المجموعة له التوزيع الإلكتروني  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  فهو يحتوى على أربع مستويات للطاقة يزداد نصف قطر المجموعة بزيادة العدد الذرى لعدة عوامل هي: زيادة مستويات الطاقة وزيادة قوة التنافر بين الإلكترونات ووجود عامل الحجب.

**ج- نصف القطر الأيوني: عندما تتحول الذرة إلى أيون فإن التغير في الحجم يكون فقط**

**نتيجة التغير في عدد الإلكترونات في المدار الأخير. الأيون الموجب ينتج من فقد**

**إلكترون أو أكثر من الذرة وغالباً ما تكون هي كل الإلكترونات في المدار الأخير**



أيضاً الماغنسيوم يفقد الإلكترونات اللذان في مداره الأخير عند تحوله إلى أيون



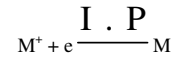
وبالتالي فإن الأيون الموجب يكون أصغر من الذرة للعنصر وكلما زادت شحنة الأيون الموجبة كلما صغر نصف قطره فمثلاً نصف قطر ذرة الحديد يساوى 1.27 انجستروم بينما نصف قطر أيون الحديدوز 0.8 انجستروم ونصف قطر أيون الحديدك 0.63 انجستروم.

أما أنصاف أقطار الأيونات السالبة فهي غالباً ما تكون أكبر منها للذرات فمثلاً نصف قطر ذرة الكبريت 0.9 انجستروم بينما نصف قطر أيون الكبريت الثنائي ( $\text{S}^{--}$ ) 1.73 انجستروم. وأيون الكبريت السداسي ( $\text{S}^6$ ) 2.34 انجستروم جدول (6).

### جدول (6) بعض القيم لأنصاف أقطار الذرات وأيونات

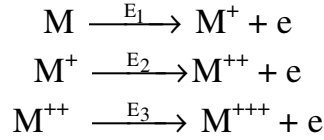
#### 3- جهد التأين (I.P (Ionisation potential)

هو مقدار الطاقة اللازمة لزع الإلكترون الأخير من الذرة في الحالة الغازية المفردة مكونة أيون موجب. وهو مقياس جيد لقدرة الذرة على التحول إلى أيون موجب. فكلما صغرت



قيمة جهد التأين (I.P) سهلت عملية تحول الذرة إلى أيون موجب ويقاس جهد التأين باستخدام العنصر في الحالة الغازية داخل أنبوبة تفريغ كهربى التى تصل بمصدر للتيار الكهربى متغير الجهد. وعند جهد معين نلاحظ ارتفاع مفاجئ للتيار المار خلال

الأنبوبة. والطاقة المناظرة لهذا الجهد تعرف بجهد التأين الأول ( $E_1$ ) ويكون سبب الارتفاع المفاجئ للتيار هو انفصال الإلكترون من الذرة المتعادلة مكونة أيون موجب ( $M^+$ ) أحادى وإذا ازداد الجهد المسلط أكثر نلاحظ ارتفاع مفاجئ آخر للتيار ويكون ذلك نتيجة انفصال إلكترون آخر من الأيون الموجب الأحادى ( $M^+$ ) وتسمى الطاقة المسببة لذلك بطاقة التأين الثانية ( $E_2$ ) وهناك أيضاً طاقة التأين الثالثة ( $E_3$ ) اللازمة لخروج إلكترون من الأيون الموجب الثنائى  $M^{+2}$  لتكوين أيون موجب ثلاثى. ويعبر عن ذلك بالمعادلات الآتية:



وتقاس طاقة التأين بالإلكترون – فولت (e.v) كما تقاس بالكيلو سعر واحد إلكترون فولت = 23.06 كيلو سعر

## جدول (7) طاقات التأين الأولى لعناصر مختلف المجموعات (الوحدة: كيلو سعر لكل مول)

تعتمد قيمة طاقة التأين على عدد من العوامل وهي:

### 1- حجم الذرة (نصف قطر الذرة)

طاقة التأين تقل داخل المجموعة الرأسية كلما تحركنا إلى أسفل حيث أن حجم الذرة (نصف القطر) تزداد كلما اتجهنا إلى أسفل داخل المجموعة وهذا دليل على أن طاقة التأين تقل كلما كبر حجم الذرة (نصف القطر) وهذا في الواقع لأن كلما كبرت الذرة بعدت إلكترونات المدار الأبعد عن النواة وكان من السهل خروجها من الذرة شكل (2).

## 2- شحنة النواة

تزداد طاقة التأين بزيادة الشحنة في النواة وهذا يفسر ازدياد طاقة التأين عندما تتحرك من شمال إلى يمين الجدول الدورى خلال دورة معينة حيث تزداد شحنة النواة من عنصر إلى آخر وهذا متوقع حيث تزداد قوى الجذب للإلكترونات التي تجذب الإلكترونات الخارجية مع زيادة شحنة النواة وبالتالي نحتاج إلى طاقة أكبر لنزع الإلكترون الأخير من الذرة.

## 3- نوع الإلكترون

أكثر قرباً نسبياً من (S) من المعلوم أن الإلكترونات في تحت المستوى في نفس مستوى الطاقة. وبالتالي فإن طاقة التأين (P) النواة عن هؤلاء في تحت المستوى . مثلاً، طاقة التأين الأولى للألمنيوم أقل من (P) أكبر منها للإلكترون (S) للإلكترون طاقة التأين الأولى للمغنسيوم ويرجع ذلك إلى أنه في حالة الألمنيوم يخرج الإلكترون بينما في حالة المغنسيوم فإن الإلكترون  $Al^{+1}$  لنحصل على (P) من تحت المستوى  $Mg^{+}$  يعطى أيون (S) الخارج يكون من تحت المستوى

## 4- عدد الإلكترونات في المدارات الداخلية

الإلكترونات في مستويات الطاقة الداخلية ويكون لها تأثير الحاجز بين النواة والإلكترونات التكافؤ في المستوى الأخير أو مستوى التكافؤ، بمعنى أن الإلكترونات الداخلية تعمل كحاجز يمنع أو يقلل تأثير جذب النواة للإلكترونات الخارجية فيكون ارتباطها بالذرة أضعف مما يقلل طاقة التأين، ومن ثم كلما زاد عدد الإلكترونات الداخلية قل جهد التأين.

## 5- عامل الحجب Screening effect

هو وجود ثمانية إلكترونات قبل الإلكترون الخارج من الذرة في عملية التأين هذه الإلكترونات تحجب جذب النواة للإلكترون الخارجى فتقل طاقة التأين فالصوديوم له التوزيع الإلكتروني  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$ .



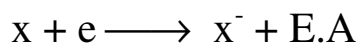
هذه الإلكترونات  $3S^1$  نجد أن هناك ثمانية إلكترونات قبل إلكترون التكافؤ مما يجعل ارتباط هذا  $3S^1$  تعمل كحاجز بين النواة والإلكترون الخارج في عملية التأين له طاقة تأين صغيرة لنفس السبب. K.الإلكترون بالذرة ضعيف فيقل جهد التأين. كذلك

## 6- امتلئ أو نصف امتلاء المدار الأخير

نلاحظ أن هناك بعض الشذوذ خلال الدورة الواحدة عن الزيادة في طاقة التأين من اليسار إلى يمين الجدول الدوري. فنجد أن عناصر المجموعة الثانية (مثل البريليوم) لها طاقة تأين أكبر من عناصر المجموعة الثالثة (مثل البورون) وكذلك عناصر المجموعة الخامسة (مثل النتروجين) لها طاقة تأين أكبر من عناصر المجموعة السادسة في حالة البريليوم وكل (S) (مثل الأوكسجين) ويعزى السبب في ذلك لامتلاء المدار للنتروجين وعناصر المجموعة (P) عناصر المجموعة الثانية ونصف امتلاء المدار الخامسة. مما سبق نستنتج أنه إذا كان المدار الأخير للذرة ممتلئ أو نصف ممتلئ فإن طاقة التأين لهذه الذرة تكون أكبر من المتوقع لها من خلال موقعها داخل الجدول الدوري.

## 4- القابلية الإلكترونية Electron affinity E.A

كما أن طاقة التأين مقياس جيد لقابلية الذرة للتحويل إلى أيون موجب كذلك فإن القابلية الإلكترونية تعطى مقياس جيد لقدرة الذرة على التحول إلى أيون سالب.



وتعرف القابلية الإلكترونية : مقدار الطاقة المنطلقة عندما تكتسب ذرة وحيدة متعادلة في الحالة الغازية إلكترون خارجي لتعطى أيون سالب. ويمكن القول أن القابلية الإلكترونية للذرة تقيس مدى ربط الذرة للإلكترون إضافي بها. فإن القابلية الإلكترونية تقل خلال المجموعة الرأسية بالجدول الدوري من القمة إلى القاع وتزداد من اليسار إلى اليمين خلال الدورة الأفقية. ويمكن تفسير هذا على أساس التغير في حجم الذرة حيث أن حجم الذرة يزداد عندما يتحرك من أعلى إلى أسفل المجموعة وبالتالي فإن قوى جذب النواة يقل ومن ثم تكون قابلية الذرة لجذب إلكترونات إضافية أقل. أى أن القابلية الإلكترونية تقل. ومن ناحية أخرى عندما يتحرك خلال دورة ما من اليسار إلى اليمين فإن الحجم الذرى يقل مما يترتب عليه زيادة قوى جذب النواة للإلكترونات ومن ثم تزداد قابلية الذرة لجذب إلكترونات إضافية بمعنى أن القابلية الإلكترونية تزداد. القابلية

فى مدار  $P^6, S^2$  الإلكترونية للغازات الخاملة تساوى الصفر لأن ذراتها لها توزيع ثابت التكافؤ لها حيث لا تتوافر لأى إلكترون إضافى.

القابلية الإلكترونية للبريليوم والنتروجين أيضاً تساوى الصفر تقريباً وذلك لأن نصف ممتلاً.  $P^3$  ممتلاً كما يحتوى النتروجين على مدار  $S^2$  البريليوم يحتوى على مدار من ذلك نستنتج أن الذرة اتى مدارها الأخير ممتلاً أو نصف ممتلاً تكون القابلية الإلكترونية لها تساوى الصفر.

## 5- الخاصية القطرية

حيث أن حجم الذرة (نصف قطر) يزداد عندما يتحرك خلال المجموعة الرأسية من أعلى إلى أسفل ويقل خلال الدورة الأفقية من اليسار إلى اليمين فإنه يحدث غالباً أن هذان التأثيران يعادل كل منهما الآخر إلى مدى كبير ولهذا السبب تظهر خلال الجدول الدورى الخاصية القطرية. فنجد أن عنصر فى مجموعة ما له نفس الخواص يتشابه مع الماغنسيوم فى  $Li$  الكيميائية للعنصر الثانى فى المجموعة التالية مثل الليثيوم الخواص، أيضاً البريليوم يظهر تشابه فى الخواص مع الألومنيوم جدول (8).

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
يزداد الحجم ↓								
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	→ يقل الحجم							

جدول (8) الخاصية القطرية الناتجة من تساوى الزيادة فى الحجم خلال المجموعة والنقص خلال الدورة

## 6- الخاصية الكهروسالبية Electronegativity

هى قدرة الذرة على جذب الإلكترونات التى تشارك بأحدهما هذه الذرة مع ذرة أخرى تشارك بالإلكترون الأخير والمرتبطتان برابطة تساهمية. والجدول (9) يوضح قيم الخاصية الكهروسالبة لبعض العناصر فى الجدول الدورى المستنتجة بواسطة لويس باولنج والمماثلة للقيم التى حصل عليها الأسرد.

### جدول (9) الخاصية الكهروسالبة لبعض العناصر

من الجدول السابق يتضح أن الخاصية الكهروسالبة تزداد خلال الدورة الأفقية من اليسار إلى اليمين بينما تزداد هذه الخاصية خلال المجموعة الرأسية من أسفل إلى أعلى شكل (3).

# الباب الثالث

## نظرية وطبيعة الارتباط الكيميائي

The Theory and Nature of Chemical Bonding

### 1-3 مقدمة

بعد ظهور النظرية النووية للذرة (نظرية وزرפורد) وشرح بوهر لتركيب ذرة الهيدروجين. أصبح الجو العلمي مهياً لشرح كيفية تفاعل الذرات مع بعضها أو مع ذرات تعرف **Chemical bonds** مخالفة لتكوين الجزيئات. على أي حال فإن الروابط الكيميائية بأنها القوى التي تربط الذرات ببعضها البعض في الجزيء الواحد أو تربط الجزيئات مع بعضها البعض في المركب الواحد. على ذلك يمكن تقسيم أنواع الروابط الكيميائية إلى قسمين.

### 1- الروابط الأولية Primary Bonds

وهي القوى التي تربط الذرات ببعضها البعض في الجزيئات وتشمل الروابط الأيونية، الروابط التعاونية والروابط التعاونية الممولة من جانب واحد.

بعد استقرار فكرة العدد الذري على يد موزلى عام 1913 حيث أصبح واضحاً بأن عدد الإلكترونات في كل ذرة معروفاً تماماً. وأصبح واضحاً أن الغازات النادرة تعتبر خاملة كيميائياً ويرجع عدم نشاطها الكيميائي إلى التركيب الإلكتروني الثابت في غلاف الطاقة الخارجى في ذرات العناصر. ذرات هذه العناصر تحتوى على ثمانية إلكترونات في غلاف الطاقة الخارجى عدا غاز الهليوم الذى يحتوى على إلكترونين. ويسمى هذا النظام الإلكتروني بنظام الثمانى الإلكتروني. تبع ذلك أن العناصر الأخرى ذات العدد الذرى المقارب للغازات الخاملة السابقة أو اللاحقة لها في الجدول سوف تميل لتنظيم إلكتروناتها في غلاف الطاقة الخارجى بحيث يصبح ثابتاً ومماثل لتركيب لغلاف الطاقة الخارجى للغاز الخامل القريب منها. ويتم ذلكم بفقد أو إكتساب إلكترونات من الذرة

إلى الذرة الأخرى حيث تصل كل من الذرتين إلى نظام الثمانى الإلكتروني الثابت المميز للغازات الخاملة القريبة منها بالجدول.

وهذا هو الأساس الذى بنيت عليه النظرية الإلكترونية للتكافؤ. وهذا ما يعرف بـ Rule of eight and two بقانون الثمانى والثنائى.

يرجع الفضل فى ظهور النظرية الإلكترونية الحديثة للتكافؤ إلى العالمين كوسيل اللذان نشرأ بحثهما فى هذا المجال عام 1916 كلا على Lewis ولويس Kossel أى الروابط Ionic bonds انفراد. ولقد كان كوسيل مهتماً بفكرة الروابط الأيونية electro-valence أو ما يعرف بالتكافؤ الكهربي electrectatic bonds الكهروستاتيكية أو ما covalent bonds أما لويس فقد كان مهتماً بفكرة الروابط التعاونية valence Covalency يعرف بالتكافؤ التعاونى.

وطبقاً لأفكار كوسيل فإن العناصر التالية لغاز خامل فى الجدول يمكنها الوصول إلى نظام الثمانى الإلكتروني المميز للغازات الخاملة السابقة لها يفقد الإلكترونات الخارجية مكونة أيونات موجبة (ولهذه العناصر أرقام تكافؤ موجبة). والعناصر السابقة لغاز خامل فى الجدول يمكنها الوصول إلى تركيب الغاز الخامل بحصولها على الإلكترونات مكونة أيونات سالبة (هذه العناصر تميل لاكتساب أرقام التكافؤ السالبة) وعند دخول العناصر فى تفاعل كيمائى أما أن تكتسب أو تفقد الإلكترونات بحيث تصل الذرات إلى Ionic تركيب الغازات الخاملة. والمركبات المعروفة بالمركبات الأيونية تتكون من كاتيونات وأنيونات حيث يرتبط الأنيون بالكاتيون بقوى جذب compounds كهروستاتيكية تسمى بالرابطة الأيونية ورقم التكافؤ يساوى عدد الشحنات على اليون أو عدد إلكترونات المفقودة أو المكتسبة.

فى ظل أفكار كوسيل يمكن شرح تركيب العديد من المركبات البسيطة لكن لا يمكن شرح تركيب العديد من المركبات الأخرى أما لأنها مواد غير كهربية مثل رابع

كلوريد الكربون وغيرها أو لتشابه الذرات المكونة للجزئ مثل الكلور، النتروجين والأكسجين وغيرها، حيث من غير المتوقع انتقال الإلكترونات في ذرة كلور لأخرى، أو لأن الذرات متشابهة في طبيعتها الكهربائية. على أى حال فلقد أمكن شرح تركيب المركبات التى عجزت نظرية كوسيل عن شرحها وذلك بالتصورات التى وضعها لويس. طبقاً لنظرية لويس فإن الذرات يمكنها الوصول إلى التركيب الإلكتروني المماثل للذرات الخاملة عن طريق المشاركة الإلكترونية ما بين الذرتين ضمن الغلاف الإلكتروني الخارجى لكلاً الذرتين. وكل زوج من الإلكترونات واحد من كل ذرة يكون ما يسمى بالرابطة التعاونية ويسمى التكافؤ بالتكافؤ التعاونى والمركبات الناتجة تسمى بالمركبات التعاونية أو التساهمية.

على ذلك وطبقاً للنظرية الإلكترونية الحديثة للتكافؤ فإن الارتباط أى التفاعل ما بين الذرات لتكوين الجزئيات يتم بواحد أو أكثر من الطرق التالية:

- 1- بانتقال إلكترون أو أكثر من ذرة لأخرى وتتكون الرابطة الأيونية.
- 2- بالمشاركة بزواج أو أكثر من الإلكترونات بين الذرتين المرطبتين ويؤدى هذا إلى Covalent bond. تكوين الرابطة التعاونية.
- 3- بالمشاركة بزواج من الإلكترونات يأتى من إحدى الذرتين فقط ويؤدى هذا إلى تكوين co-ordinated bond. الرابطة الممولة من جانب واحد.

## 1-1 التكافؤ الكهربى أو الرابطة الأيونية

### Electrovalency or ionic bond

تنشأ قوة الارتباط المكونة للرابطة الأيونية من قوى التجاذب الكهربى بين الأيونات المختلفة الشحنة. لذلك من الضرورى الأخذ فى الاعتبار الظروف التى تسمح وتساعد على تكوين أيونات ثابتة للعناصر المختلفة وهى:

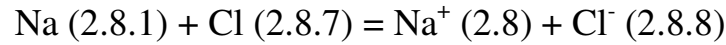
- 1- تركيب إلكترونى ثابت.

اعتبارات الطاقة (ثبات الطاقة). -2

## التركيب الإلكتروني الثابت

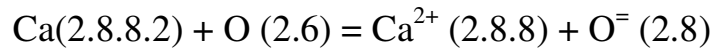
### أ- أيونات لها التركيب الإلكتروني المميز للغازات الخاملة في غلاف الطاقة الخارجي

أشار كوسيل إلى أن الذرة المحتوية على إلكترونات زائدة في التكافؤ، تميل لفقد هذه الإلكترونات بشرط وجود ذرة أخرى لديها القابلية لاستقبال هذه الإلكترونات بحيث تصل كل من الذرتين المرتبطتين إلى نظام الثماني أو الثنائي الإلكتروني الثابت المميز للغازات الخاملة في غلاف الطاقة الخارجي. كما أوضح كوسيل أن ذرات العناصر القلوية مثل الصوديوم يمكنها الوصول إلى ذلك بفقد الإلكترون المفرد في الغلاف الخارجي وكما أن ذرات الهالوجين مثل الكلور تصل إلى نظام الثماني الإلكتروني باستقبال هذا الإلكترون وتتكامل غلاف طاقتها الخارجي إلى ثمانية إلكترونات كالاتي:



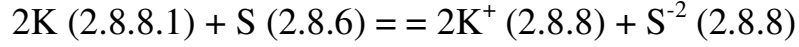
Ionic Bond والوحدات الناتجة تسمى بالأيونات والرابطة فيما بينها رابطة أيونية ويسمى التكافؤ بالتكافؤ الكهربى كما تسمى المركبات الناتجة بالإلكتروليجات وتتكون المركبات الأيونية من تفاعل أكثر العناصر نشاطاً في الجدول الدورى electrolites مثل عناصر 11، 2 وأقل العناصر نشاطاً مثل عناصر مجاميع 6، 17. يلاحظ أن الذرات أى متماثلة التركيب Isoelectronic والأيونات التى تملك نفس التركيب الإلكتروني تسمى الإلكتروني.

وإليك بعض الأمثلة الأخرى عن الرابطة الأيونية فى بعض الجزئيات مثل أكسيد الكالسيوم وكبريتيد الماغنسيوم وفلوريد الليثيوم ولاحظ التماثل فى التركيب الإلكتروني بين الأيونات الناتجة والغازات الخاملة المقابلة.



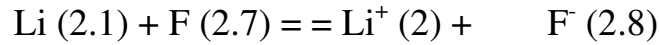
التركيب الإلكتروني      التركيب الإلكتروني

لغاز النيون      لغاز الأرجون



التركيب الإلكتروني      التركيب الإلكتروني

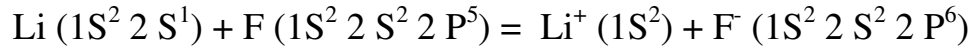
للأرجون      للأرجون



التركيب الإلكتروني      التركيب الإلكتروني

للنيون      للهليوم

وفى ضوء التعبير عن التركيب الإلكتروني للعناصر بطريقة مستويات  
وتحت مستويات الطاقة يمكن كتابة التفاعل الأخير كمثل كالاتى:



**ب- أيونات تحتوى فى غلاف طاقتها الخارجى على ثمانية  
عشر إلكترونات**

يوجد العديد من الكاتيونات ليس لها تراكييب الغازات الخاملة ووجود هذه  
الكاتيونات يدل على ثبات هذا التركيب الإلكتروني أيضاً. العناصر المكونة لهذه  
الكاتيونات تقع تحت مجاميع (ب) فى الجدول الدورى و جدول (3-1) يبين نماذج  
العناصر والكاتيونات المتكونة:

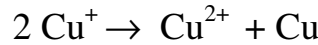
الذرات	الكاتيونات
Cu (2.8.18.1)	Cu <sup>+</sup> (2.8.18)
Zn (2.8.18.2)	Zn <sup>2+</sup> (2.8.18)
Ag (2.8.18.18.1)	Ag <sup>+</sup> (2.8.18.18)
Cd (2.8.18.18.2)	Cd <sup>2+</sup> (2.8.18.18)



Hg (2.8.18.32.18.2)

Hg<sup>2+</sup> (2.8.18.32.18)

يلاحظ أن الكاتيونات المحتوية على نظام الثمانية عشر الإلكترونيات فى غلاف الطاقة الخارجى أقل ثباتا من الكيتونات ذات التركيب الإلكتروني المميز للغازات الخاملة. لذلك نجد مثلا أن أيون الكالسيوم ثنائى التكافؤ وله التركيب المميز لغاز الأرجون، يتكون بسهولة اكبر من تكون أيون الزنك الثنائى التكافؤ. إلى جانب ذلك ونتيجة لعدم ثبات نظام الثمانى عشر الكترونا بالقدر الكافى. فإن بعض العناصر مثل النحاس والفضة والذهب تظهر تكافؤات متغيرة كما هو واضح بالجدول رقم (2-3). أيون الفضة إحدى التكافؤ اكثر ثباتا من أيون النحاسوز أحادى التكافؤ، حيث يميل أيون النحاس إلى التحول إلى أيون النحاسيك مع تكوين معدن النحاس كالاتى:



الذرات	الكاتيونات
Cu (2.8.18.1)	Cu <sup>+</sup> (2.8.18) Cu <sup>2+</sup> (2.8.17)
Ag (2.8.18.18.1)	Ag <sup>+</sup> (2.8.18.18) Ag <sup>2+</sup> (2.8.18.17)
Au ( 2.8.18.32.18.1)	Au <sup>+</sup> (2.8.18.32.18) Au <sup>3+</sup> (2.8.18.32.16)

### جدول (2-3)

وعلى ذلك فإن أملاح النحاسوز الذائبة فى الماء مثل كبريتات وكلوريد و نترات النحاسوز أملاح غير ثابتة وتتحوّل إلى أملاح النحاسيك وعنصر النحاس. وأملاح النحاسوز هى فقط الأملاح غير الذائبة فى الماء مثل كلوريد، يوديد - وسيانيد النحاسوز. أيضا فإن أيون الذهب ثلاثى التكافؤ اكثر ثباتا من أيون الذهب الأحادي. لذلك فإن أملاح الأحادية الذائبة فى الماء تتحوّل بسرعة إلى أيون الذهب الثلاثى ومعدن الذهب كالاتى:



مما سبق يتضح أن التنظيم الإلكتروني الثمانى عشر قد يكون ثابتا وقد لا يكون ثابتا، يتوقف هذا على شحنة النواة. فإذا كانت شحنة النواة كبيرة وبدرجة تمكنها من جذب

ومسك النظام الثماني عشر إلكترونات فإن الأيون المتكون سيكون ثابتاً. لذلك لا نجد فى الطبيعة الأيونات ثلاثية التكافؤ لعنصر الزنك والزنثيق و الكاديوم لكبر شحنة انويه ذرات هذه العناصر.

### ج- أيونات تحتوى على نظام من ثمانية عشر إلكترونات فى غلاف الطاقة الخارجى

هذا النظام نجده فى العناصر الثقيلة فى المجاميع (أ) فى الجدول الدورى. كان من المتوقع لهذه العناصر أن تكون أيونات ذرات النظام الثماني عشر إلكترونات، إلا أنها تكون أيونات أخرى بتركيب إلكترونى من ثمانية عشر الكترونا الكترونيين. مثال ذلك كاتيونات العناصر الثقيلة مثل الثاليوم، الرصاص، البزموت.

الكاتيونات	الذرات
$Tl^+$ (2.8.18.32.18.2)	Tl (2.8.18.32.18.3)
$Pb^{2+}$ (2.8.18.32.18.2)	Pb (2.8.18.32.18.4)
$Bi^{3+}$ (2.8.18.32.18.2)	Bi (2.8.18.32.18.5)

#### جدول (3-3)

تحتفظ هذه الأيونات بإلكترونين فى غلاف الطاقة الخارجى لا يستخدمان فى التكافؤ (أى لا يستخدمان فى تكوين الروابط) و يسميان بزواج الإلكترونات الخامل inert pari ولا يلعب هذا الزوج أى دور فى تكوين الأيونات. زوج الإلكترونات الخامل يقع فى مسار S فى غلاف الطاقة الخارجى، ويلعب دوراً هاماً فى كيمياء المعادن الثقيلة فى العناصر فى مجاميع 3، 4، 5، إلى جانب عنصر الزنثيق. فنجد أن بخار الزنثيق أحادى الذرة خامل كيميائياً مثل الغازات الخاملة وتركيبية (2: 8: 18: 32: 18: 2) ويرجع هذا إلى تأثير زوج الإلكترونات الخامل.

## اعتبارات الطاقة

ناقشنا فيما سبق أهمية وجود تركيب إلكترونى ثابت فى غلاف الطاقة الخارجى لتكوين الأيون الثابت لكن العامل الأكثر أهمية من ذلك هو ميل المركب موضع الإختيار وموافقته من ناحية الطاقة وطبقا لقانون الديناميكا الحرارية، إذا كان المركب المتكون منتج الحرارة أى Exothermic ويحتوى على كمية عالية من حرارة التكوين فإن هذا المركب سيكون ثابتا. ويمكن حساب طاقة تكوين المركبات الأيونية بتطبيق دائرة بورن- هابر Born Haber cycle المبنية على الإفتراض بأن البلورة الأيونية قد يتم تكوينها إما بالتوليف المباشر للعناصر المكونة لها، أو بواسطة عملية بديلة فيها تتبخر المواد المتفاعلة وتتحوّل الذرات فى صورتها الغازية الى أيونات ثم تتحد الأيونات فى صورتها الغازية مكونة نواتج التفاعل. ويمكن توضيح ذلك بمثال:

**يتكون كلوريد الصوديوم من تفاعل الصوديوم مع الكلور على النحو التالى:**

حرارة تكوين Q بلورة كلوريد الصوديوم المحسوبة تجريبيا من قوانين الديناميكا الحرارية تساوى -98.2 كيلو كالورى/ جرام جزئى. وطبقا لدائرة بورن هابر تتم خطوات تكوين بلورة كلوريد الصوديوم على النحو التالى:

- 1- يتحول معدن الصوديوم وذراته إلى الحالة الغازية، يلزم ذلك طاقة تسمى بطاقة التسامى ويرمز لها بالرمز S وفى هذه الحالة تساوى 26 كيلو كالورى/ جرام ذرى من الصوديوم فى الحالة الغازية.
- 2- يزال إلكترون التكافؤ (الخارجى) من ذرة الصوديوم ويتكون أيون فى حالته الغازية. الطاقة اللازمة لذلك تسمى بجهد التأين ويرمز له بالرمز I ويساوى فى هذه الحالة 119.1 كيلو كالورى.
- 3- تتفكك جزيئات الكلور إلى ذرات فى حالة غازية. يلزم لذلك طاقة تسمى بطاقة التفكك dissociation energy ويرمز لها بالرمز D. تكون جرام جزئى واحد من

كلوريد الصوديوم يتضمن جرام ذرى واحد من الكلور فأن طاقة التفكك فى هذه الحالة تساوى D/2 أى 29 كيلو كالورى.

4- يضاف إلكترون لكل ذرة من ذرات الكلورين فى الحالة الغازية ويتكون أيون الكلور. فى هذه الخطوة تنفرد كمية من الطاقة تسمى بطاقة الميل الإلكتروني Electron affinity ويرمز لها بالرمز  $E_a$  و الطاقة المتحررة لكل جرام ذرى من الكلورين تساوى 91 كيلو كالورى.

5- فى الخطوة الأخيرة، يتم تكوين مركب كلوريد الصوديوم الصلب من الأيونات فى حالتها الغازية هذه الخطوة مصحوبة بإفراذ كمية من الطاقة تسمى بطاقة التشبك البلورى Lattice energy ويرمز لها بالرمز  $U_D$  وفى حالتنا هذه بتساوى 181.3 كيلو كالورى.

$$Q = (S + I) + (D - E_a) - U_D$$

$$\therefore Q = (26 + 119.1) + (29 - 91) - 181 = -98$$

معنى ذلك أن العملية منتجة للطاقة حيث حرارة التكوين هى -98 كيلو كالورى/ جرام جزئى من كلوريد الصوديوم ولذا يتكون المركب الأيونى طالما أن العملية منتجة للطاقة وليس مستهلكة لها.

ويلاحظ فى دائرة بورن هابر أهمية كل من جهد التأين و الميل للإرتباط بالإلكترونات التشبك البلورى للمركب الناتج. فإذا كان جهد التأين للعنصر صغيرا نسبيا، و الميل لارتباط الإلكترونات للعنصر الثانى و طاقة التشبك البلورى للمركب الناتج عالية عندئذ تكون حرارة التكون كبيرة. وهذه الظروف ملائمة تماما لتكوين المركب الأيونى.

طاقة الشبكة البلورية Lattice energy

يمكن تعريف التشبك البلورى فى البلورات الأيونية بأنها النقص فى الطاقة المصاحبة لعملية جلب الأيونات. وبمعنى آخر هى كمية الطاقة المنفردة نتيجة جمع عدد كبير من الأيونات الموجبة والسالبة فى حالتها الغازية و اللازمة لتكوين جزئ جرامى

واحد من المركب الأيونى. ويرمز لها بالرمز  $U_D$  ويمكن الحصول على القيمة النظرية لطاقة التشبك البلورى بتطبيق العلاقات التالية:

$$U_0 = \frac{e^2 z^2 NA(I - n^{-1})}{r_0}$$

حيث  $U_0$  طاقة التشبك البلورى

$Z$  العامل المشترك لأقصى تكافؤ الأيونين المكونان للبلور

$e$  شحنة الإلكترون ،  $N$  عدد افوجادرو

$r_0$  مسافة التوازن الداخلية ما بين الأيونات

$n$  ثابت يسمى Born exponent ويساوى تسعة لمعظم البلورات (= 9).

$A$  ثابت يسمى مدلينج Madelung

طاقة التشبك البلورى تساوى كمية طاقة التفكك البلورى وتختلف عنها فى العلامة، وبزيادة طاقة التشبك البلورى عدديا تزداد القيمة العددية للطاقة اللازمة لتحطيم البلورة إلى مكوناتها من الأيونات (طاقة التفكك).

مما سبق يمكن تلخيص العوامل التى تشجع على سهولة تكوين الأيونات بما يسمى بقوانين فاجان Fajan's Rule الخاصة بسهولة تكوين الأيونات وهى:

- 1- إذا كان الكاتيون المتكون ذى حجم كبير.
- 2- إذا كان الأيون المتكون ذى حجم صغير
- 3- الشحنة على أى من الأيون والكاتيون صغيرة.
- 4- إذا كان للأيونات المتكونة تركيب الكترونى ثابت، وهو المميز للغازات الخاملة.

## خواص وطبيعة المركبات الأيونية

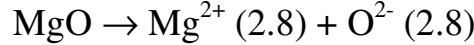
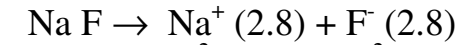
تتميز المركبات الأيونية ببعض الخواص:

## 1- التركيب البلورى

توجد المركبات ذات الروابط الأيونية فى صورة مواد صلبة ولها تركيب بلورى يمكن معرفته بدراسة البلورة بأشعة إكس والترتيب الأيونى داخل البلورة متماثل كما ترتيب الأيونات داخل البلورة بمقدار شحنتها وأحجامها النسبية. ويحاط كل أيون فى البلورة بأكثر من أيون مخالف فى الشحنة، وعلى ذلك ليس للرابطة الأيونية إتجاه محدد فى الفراغ ولا يوجد جزئ مفرد، إنما تعتبر البلورة بكاملها جزئ كبير Macromolecul

## 2- التماثل فى التركيب البلورى

حيث تعطى المواد المتشابهة فى مكوناتها تراكييب بلورية متماثلة لكن نجد أيضا أن بلورة كلوريد الصوديوم تتشابه فى التركيب مع بلورة اكسيد الماغنسيوم. كما أن بلورات كلوريد الكالسيوم و كبريتيد البوتاسيوم متشابهة تركيبا ويمكن شرح ذلك بسهولة فى ضوء الإلكترونية للتكافؤ حيث نجد فى البلورات المتماثلة أن الأغلفة الإلكترونية للأيونات المكونة للبلورات وليس للذرات متماثلة ومن ثم يوجد التشابه فى التركيب البلورى كما فى المثال التالى:



## 3- التوصيل الكهربى

المركبات الالكتروليتية موصل جيد للكهرباء سواء كانت فى صورة محلول أو فى حالتها المنصهرة بعكس المركبات التعاونية. حيث تنفرد طاقة التشبك البلورى و تصبح الأيونات حرة الحركة وموصلة للتيار. كلوريدات العناصر فى الجدول الدورى توصيل التيار الكهربى سواء فى حالتها المنصهرة أو المحاليل.

## 4- درجة الانصهار والغليان

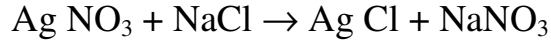
الأيونات فى الشبكة البلورية الأيونية ممسوكة بقوى كهربية لذا فأننا نحتاج لكمية من الشغل لبدلها لفصل الأيونات عن بعضها لذلك فإن المركبات الأيونية ذات درجات انصهار وغليان عالية.

## 5- الذوبان

تذوب العديد من المركبات الأيونية عادة في المذيبات المحتوية على مجاميع هيدروكسيل كالماء والكحول. وعندما تذوب في الماء تحاط الأيونات المنفصلة بجزئيات الماء المستقطبة بحيث تتجذب الكاتونات إلى القطب السالب في جزئ الماء وتتجذب الأيون السالب إلى القطب الموجب. وهذه العملية تسمى بالتأين تصحب عملية التأين انطلاق للطاقة. طاقة التأين تستخدم في فصل الأيونات من البلورات. المركبات الأيونية الغير قابلة للذوبان في الماء مثل كبريتات الباريوم يفسر ذلك بأنها تحتاج لطاقة كبيرة لفصل الأيونات من البلورة وطاقة التأين لا تكفى لذلك ولا تذوب المركبات الأيونية في المذيبات العضوية غير القطبية.

## 6- طبيعة التفاعلات الكيماوية

تتفاعل المحاليل المائية الأيونية في التو واللحظة ولا يتطلب الأمر بذل طاقة خارجية. مثال ذلك تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة.



## أنصاف الأقطار الأيونية

يتم تكوين الكاتيون بإزالة الإلكترونات من الذرة وتتكون الأنيونات بإضافة الإلكترونات للذرة الأصلية. لذلك فإن نصف قطر الكاتيون دائما أصغر من نصف قطر الذرة الأصلية، في حين أن نصف قطر الأنيون دائما ما يكون أكبر من نصف قطر الذرة الأصلية، يرجع هذا لحرية الحركة للإلكترونات الخارجية في الأنيون بعيدا عن النواة لنقص شحنة النواة الفعالة بمقدار عدد الإلكترونات المضافة.

يمكن تقدير نصف القطر الأيوني من دراسة البلورات الأيونية (بأشعة إكس) فإذا فرض أن لكل أيون نصف قطر فإن مجموع أنصاف الأقطار الأيونية للأيونين المشتركين يكون ما يسمى بالمسافة بين الأيونين Interionic Distance أو قد تسمى المسافة.

## الرابطة الفلزية

الفلزات عموماً لها طاقة تأين منخفضة لسهولة خروج إلكترونات التكافؤ الخاصة بها وهذا يعني أن إلكترونات التكافؤ للفلزات ارتباطها ضعيف بالنواة. بدراسة ذرة الليثيوم تحتوي على إلكترون تكافؤ واحد و التوزيع الإلكتروني لذرة الليثيوم  $1S^2 2S^2$  وقد أوضحت دراسة أشعة أكس للبلورة أن كل ذرة لثيوم محاطة بثمانية ذرات أخرى من الليثيوم. لكن من غير الممكن لذرة الليثيوم أن ترتبط بثمانية ذرات أخرى عن طريق الرابطة التساهمية حيث أنها تحتوي على إلكترون واحد. ولكن لكل ذرة ليثيوم أربعة مدارات تكافؤ فارغة هي  $2S, 2P_x, 2P_y, 2P_z$  وهكذا بجانب إلكترون التكافؤ لذرة الليثيوم فإن إلكترون التكافؤ للذرات المجاورة يمكن أن تقترب من نواة الذرة وبمعنى آخر هناك حرية كاملة لحركة الإلكترونات في مدارات التكافؤ الفارغة حول النواة لكل ذرة ليثيوم ولذلك فإن إلكترونات التكافؤ لذرات الفلزات غير محددة لكل ذرة فهي لا تنتمي لذرة على وجه التحديد، لكنها في وضع متحرك من قلب ذرة إلى أخرى في البلورة.

لذلك فإن الفلز تعمل كما لو كان أيون موجب مغمور في بحر من الإلكترونات المتحركة وهكذا فإن كل إلكترون ينتمي إلى عدد من الأيونات الموجبة و كل أيون موجب ينتمي إلى عدد من الإلكترونات وتسمى القوة التي تربط ذرة الفلز لعدد من الإلكترونات داخل مجال تأثيرها بالرابطة الفلزية.

## الفرق بين الرابطة التساهمية والرابطة الفلزية

تختلف الرابطة التساهمية والرابطة الفلزية في أمور هامة هي:

1- إلكترونات التكافؤ في الرابطة التساهمية محددة و لهذا فإن الرابطة التساهمية لها خاصية متجهة. لكن إلكترونات التكافؤ في الرابطة الفلزية منتشرة في كل البلورة بتجانس كبير أو صغير ولهذا فليس لها خاصية متجهة.



بينما إلكترونات التكافؤ في الرابطة التساهمية تتجذب بقوة ناحية أنوية الذرات فإن 2-  
إلكترونات التكافؤ في الرابطة الفلزية متحركة وليس لها هذا التجاذب بقوة ناحية  
الأنوية. لذلك فإن الرابطة الفلزية اضعف من الرابطة التساهمية.

### شحنة الصيغة للذرة: Formula Charge

لكي نحسب شحنة الصيغة لذرة مرتبطة داخل جزيء ما أو أيون يجب أن نعرف  
عدد إلكترونات التكافؤ التي تحتويها الذرة وهي منفصلة وعدد الإلكترونات حول الذرة  
المرتبطة ويعطى الفرق بينهما شحنة الصيغة. وبالتالي شحنة الصيغة للذرة = عدد  
إلكترونات التكافؤ حول الذرة المنفصلة - عدد الإلكترونات حول الذرة المرتبطة داخل  
الجزيء أو الأيون والتي تشارك بها فقط.

مثال: احسب الصيغة لكل ذرة فى أيون السيانيت  $\text{OCN}^-$

## الحل

لا بد أولاً أن نحدد عدد إلكترونات التكافؤ لكل ذرة وهى منفصلة، من المعلومات السابقة فإن ذرة الأوكسجين حولها عدد ستة إلكترونات تكافؤ ويعبر عنها بصيغة لويس كالتالى:-

**O**

كذلك لذرة الكربون حولها أربع إلكترونات تكافؤ وهى منفصلة أيضاً ذرة النيتروجين حولها خمس إلكترونات تكافؤ يعبر عنها كالتالى:

**C**

**N**

هذا الأيون له عدة صيغ للويس أى توجد له خاصية الرنين. فأوجد صيغ لويس لهذا الأيون هى:



شحنة الصيغة لذرة الأوكسجين =  $6 - 6 =$  صفر

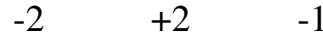
شحنة الصيغة لذرة الكربون =  $4 - 4 =$  صفر

شحنة الصيغة لذرة النيتروجين =  $5 - 6 = 1^-$

هنا يجب أن نلاحظ أن مجموع شحنات الصيغ للذرات داخل الأيون يجب أن تساوى تماماً شحنة الأيون أو الذرة.

ففى المثال السابق، مجموع شحنات الصيغ للذرات = صفر + صفر =  $1^- = 1^-$

وشحنة الأيون الكلية =  $1^-$  والصيغة الأخرى للويس هى:-



فى هذه الحالة:

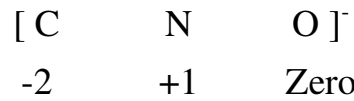
$$\text{شحنة الصيغة لذرة الكربون} = 6 - 4 = 2^-$$

$$\text{شحنة الصيغة لذرة الأوكسجين} = 6 - 4 = 2^+$$

$$\text{شحنة الصيغة لذرة النيتروجين} = 5 - 6 = 1^-$$

ويكون مجموع شحنات الصيغ للذرات فى هذه الحالة  $= 2^- + 1^- = 1^-$  وهى

مساوية أيضاً للشحنة الكلية على الأيون  $1^-$  والاحتمال الثالث لصيغة لويس هو:



$$\text{شحنة صيغة ذرة الكربون} = 6 - 4 = 2^-$$

$$\text{شحنة صيغة ذرة النيتروجين} = 5 - 4 = 1^+$$

$$\text{شحنة صيغة ذرة الأوكسجين} = 6 - 6 = \text{صفر}$$

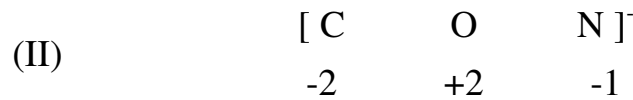
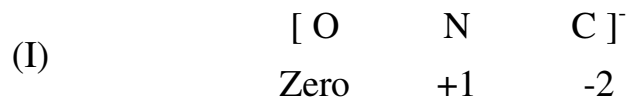
$$\text{مجموع شحنات الصيغ للذرات} = 2^- + 1 + \text{صفر} = 1^-$$

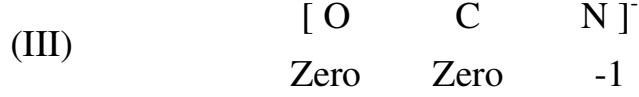
وهى أيضاً مساوية للشحنة الكلية على الأيون  $1^-$  وتفيد معرفة شحنة الصيغة فى

تحديد أى صيغة للويس هى الصحيحة حيث افترض أن صيغة لويس التى تكون شحنة

الصيغ للذرات لها أقل ما يمكن هى الصيغة الأكثر احتمالاً. فى المثال السابق نجد أن

أيون السيانيت  $\text{OCN}^-$  له ثلاث صيغ:



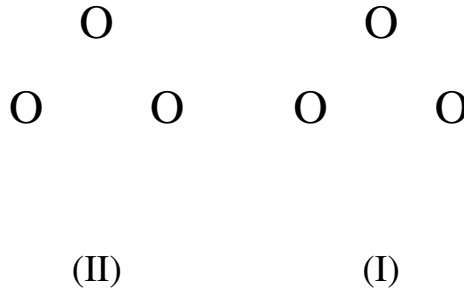


نجد أن صيغة لويس III تحمل أقل قيم لشحنة الصيغة للذرات عن الصيغتان (I)، (II) ومن هذا نستنتج أن صيغة لويس (III) هي أكثر احتمالاً لتواجد هذا الأيون.

### الرنين: Resonance

جزئ الأوزون O<sub>3</sub> يتكون من ثلاث ذرات أوكسجين وله تركيب منثنى. لرسم صيغة لويس لهذا الجزئ فكل ذرة أوكسجين تحتوى ستة (6) إلكترونات تكافؤ.

∴ العدد الكلى لإلكترونات التكافؤ = 6×3 = 18 إلكترون تكافؤ وعند توزيع إلكترونات التكافؤ حول ذرات الأوكسجين نلاحظ أننا يمكننا الحصول على صيغتان للويس لهذا الجزئ (I)، (II)



هاتان الصيغتان متكافئتان لكن فى الصيغة (I) الرابطة الثنائية على اليمين الرابطة الثنائية فى الصيغة (II) على اليسار. فى كلا الصيغتان (I)، (II) فإن طول الرابطة الثنائية يجب أن تكون أقصر من الرابطة الأحادية لكن هذا لا يتفق مع القيم العملية التى أعطيت طول رابطة متساوى 128 و nm لكل منهما. نستنتج من هذا أن الصيغة الحقيقية لجزئ الأوزون فى منتصف الطريق بين الصيغة (I)، (II) وبلغت الكيمياء فإن صيغة جزئ الأوزون فى حالة رنين بين الصيغة (I)، (II) حيث تكتب الصيغتان جنباً إلى جنب وبينهما سهمان.



تمثل هذه الرابطة بسهم يتجه من الذرة المعطية لزوج الإلكترونات والتي تسمى بالذرة المعطية Doner إلى الذرة المستقبلة لزوج الإلكترونات والتي تسمى بالذرة المستقبلة Acceptor.

## الروابط الثانوية

الجزئيات فى المركبات المختلفة ترتبط ببعضها البعض بنوع من الروابط تسمى الروابط الثانوية وهذه الروابط تعمل ما بين الجزئيات وهذه الروابط مسئولة عن تجمع الجزئيات مع بعضها سواء فى الحالة السائلة أو الصلبة. وفيما يلى نوجز أنواع الروابط الثانوية:

### أ- الرابطة الهيدروجينية

تحت ظروف معينة تتجذب ذرة الهيدروجين فى وقت واحد إلى ذرتين أكثر جذباً للشحن السالبة من ذرة الهيدروجين بدلاً من ارتباطها بذرة واحدة. لدرجة أنه يمكن اعتبار ذرة الهيدروجين قنطرة ما بين الذرتين. وحيث أن ذرة الهيدروجين لا تكون إلا رابطة تعاونية واحدة على ذلك فإن ارتباطها بالذرة يرجع إلى قوة كهروستاتيكية. وتسمى هذه الرابطة بالرابطة الهيدروجينية وهى أيونية فى طبيعتها ولا تكون هذه الرابطة إلا مع أقوى العناصر جذباً للشحن السالبة مثل الكلور والأكسجين والنيتروجين والكلور حيث تعمل هذه الذرات على جذب زوج الإلكترونات المكون للرابطة التعاونية مع أحد هذه الذرات وذرة الهيدروجين نتيجة لذلك تتحمل ذرة الهيدروجين بشحنة جزئية موجبة والذرة الأخرى المرتبطة بها بشحنة جزئية سالبة ثم تتجذب ذرة الهيدروجين فى هذا الجزئى بالنهاية السالبة لجزئى آخر. إذا حدثت الرابطة الهيدروجينية بجزئيين مختلفين تعرف بالرابطة الهيدروجينية الخارجية كما فى جزئى الماء والأمونيا وفلوريد الهيدروجين وقد تحدث الرابطة داخل نفس الجزئى كما فى النيتروفيينول وتعرف هذه بالرابطة الهيدروجينية الداخلية.

وجود الرابطة الهيدروجينية تؤثر على الخواص الطبيعية للمركب الموجود به مثل ارتفاع درجة الغليان والانصهار بدرجة غير متوقعة وكذلك الذوبان غير المتوقع فى بعض المذيبات يعتمد طول القنطرة الهيدروجينية على نوع الذرتين الموجود بينهما الهيدروجين فكلما ازدادت السالبة الكهربائية كلما قلت طول القنطرة وازدادت الطاقة اللازمة لكسرها كما يلى:-

الرابطة	الطول بالأنجسترم	طاقة تفكك الرابطة ك كالورى / مول
O-H...O	2.7	6-3
O-H...N	2.8	4.7
N-H...N	3.1	5-3
N-H...Cl	3.2	3-2

## ب- تجاذب ثنائيات القطب

ثنائيات القطب هي جزيئات تتكون من ذرتين تختلف عن بعضها فى خاصية جذب الشحن السالبة، ونتيجة لذلك يصبح الجزئ ثنائى القطب. ولا يكون الجزئ أيونى إنما تحمل أحد نهايتى الجزئ جزء من شحنة سالبة والنهائة الأخرى جزء من شحنة موجبة وحاصل ضرب الشحنة فى المسافة ما بين مركز الشحن يسمى بعزم ثنائى القطب ويعبر عند بوحدات الديباى والديباى يساوى  $10^{-10}$  وحدة كهروستاتيكية إنجستروم. وجود ثنائيات القطب يمكن هذه الجزيئات فى حالتها الطبيعية من التجاذب مع الجزيئات الأخرى أو الأيونات المختلفة ويتم التجاذب بقوة كهروستاتيكية بحيث يتجاذب النهاية الموجبة لجزئ ثنائى القطب مع النهاية السالبة لجزئ ثنائى القطب الآخر وتعتبر الرابطة الهيدروجينية أحد أنواع تجاذب ثنائيات القطب.

## ج- قوى لندن

تعتبر قوى لندن أضعف أنواع الروابط المعروفة وهي تنشأ بين الجزيئات نتيجة تكون ثنائيات القطب اللحظية نتيجة تأثير الجزيئات المجاورة على الجزيء فيتكون ثنائى قطب وبعد لحظة ينعكس طرفى ثنائى القطب وهكذا.

## تصور الميكانيكا الموجية للتكافؤ التعاونى

يوجد نظريتين لتكوين الرابطة التعاونية وهما:

### النظرية الأولى: نظرية تكافؤ الرابطة: Valence Bond Theory

طبقاً لهذه النظرية يمكن تصور الرابطة التساهمية بين ذرتى الهيدروجين كالتالى:

يمكن تمثيل الدالة الموجية للإلكترون فى ذرة الهيدروجين بسحابة إلكترونية حول النواة، وعندما تقترب الذرتين من بعضهما ستتداخل السحابات الإلكترونية وفى منطقة التداخل والالتحام يوجد أعلى كثافة إلكترونية ويحدث الارتباط ويتكون بما يسمى بالمسار الجزيئى الذى يربط الذرتين. وبمعنى آخر، فإن تكون جزيء الهيدروجين من الذرتين المنفصلتين يرجع إلى تداخل **Overlapping** السحابتين الإلكترونيتين للذرتين مع تكون سحابة إلكترونية جزيئية تحيط النواتين الموجبتين تسمى بالمسار الجزيئى.

تداخل مسارين من النوع 1s فى ذرتى الهيدروجين وتكون مسار جزيئى أى تكون رابطة تساهمية

فى منطقة التداخل والالتحام تكون الكثافة الإلكترونية أعلى ما يمكن كما وأن كثافة الشحنة السالبة تكون أعلى ما يمكن فى هذه المنطقة ولا شك فإن زيادة الشحنة السالبة فى



هذه المنطقة تقابل النمو والزيادة الجوهرية لقوى التجاذب التي تظهر ما بين الأنوية الموجبة والشحنات السالبة بالمقارنة بالقوى المقابلة في الذرات المنفصلة ويتكون جزئى الهيدروجين وتنتقل وتحرر كمية من الطاقة.

## طريقة التحام المسارات الإلكترونية طبقاً لنظرية تكافؤ الرابطة

توجد طريقتين لالتحام المسارات الإلكترونية لتكوين الروابط التساهمية:

### أ- التحام نهاية مسار بنهاية مسار أو التحام رأس مسار برأس مسار

في هذا النوع يتم الالتحام ما بين المسارات الإلكترونية على طول محاور هذه المسارات ويؤدى إلى أقصى تداخل والتحام بين المسارات مكوناً رابطة تساهمية تسمى برابطة سيجما ( $\sigma$ ) وهى أقوى الروابط التساهمية على الإطلاق وهو النوع الموجود بين تداخل مسارات S، مسارات P، مسارات d مع بعضها على طول محاورها والأمثلة الآتية تبين ذلك:

#### 1- تداخل أو التحام مسارات S، S مثال ذلك الرابطة فى جزئى الهيدروجين

#### 2- التحام مسار من نوع $P_x$ ومسار من نوع S: مثال ذلك الرابطة فى جزئى فلوريد الهيدروجين

#### 3- التحام مسارات ( $P_x - P_x$ ) مثال ذلك فى جزئى الفلور أو الكلور

4- الالتحام مسارات  $d$  يمكن أن تلتحم مسارات  $d$  مع بعضها على طول محاورها بطريقة مشابهة لما سبق

### ب- الالتحام الجانبي للمسارات: Side beside overlap or lateral overlap

في هذا النوع يتم الالتحام ما بين المسارات الإلكترونية ليس على طول محاورها ولكن يتم جانبياً ما بين المسارات. ودرجة الالتحام أضعف من الالتحام على طول المحاور والالتحام يؤدي إلى تكوين رابطة تعاونية تسمى برابطة باي ويرمز لها بالرمز  $(\pi)$  وهي أضعف في قوتها من رابطة سيجما.

كما سبق وأوضحنا فإن المسارات من النوع  $P$  هما ثلاثة مسارات  $(P_x, P_y, P_z)$  فإذا احتوت الذرات المرتبطة على مسارات  $P$  بحيث يحتوي كل مسار على إلكترون مفرد فإن الذرتين المرتبطتين تكونان رابطة من النوع سيجما بالالتحام مسارات  $P_x$  على طول محاورها والمسارين الباقيين في كل ذرة  $P_y, P_z$  يلتحما التحاماً جانبياً بحيث يلتحم  $P_y, P_z, P_z$  بحيث يتم الالتحام ما بين جانبي مسارين وتكون منطقة التداخل صغيرة نسبياً، وتتكون رابطة باي ولا يتم الالتحام مثلاً ما بين مساري  $P_x, P_y$  لأن كل منهما يقع في مستوى عمودي على المستوى الموجود فيه الآخر.

التحام مسارات  $P_y, P_y$  التحاماً جانبياً رابطة باى  $\pi$  أو مسار باى الجزيئى

مثال: رابطة سيجمما وباى فى جزئ النيتروجين:

جزئ النيتروجين يحتوى على ثلاثة روابط أحدهما رابطة سيجمما والأخرى من النوع باى. يوجد ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة فى كل ذرة من ذرات النيتروجين إلكترون فى كل مسار من المسارات  $2P_x, 2P_y, 2P_z$  وهذه موجهة إلى ثلاث محاور فى الفراغ متعامدة على بعضها البعض بحيث التداخل ما بين مسارات  $P_x$  بطريقة التحام نهاية مسار بنهاية المسار الثانى وتتكون رابطة سيجمما. المسارين الباقيين وهما  $P_z, P_y$  فى كلتا الذرتين كل زوج منهما من النوع  $P_z$  والنوع  $P_y$  يلتحم التحاماً جانبياً وتتكون رابطتين من النوع باى.

نظرية المزج أو التهجين بين المسارات:

Theory of Hybridization

فى بعض الأحيان من غير الممكن شرح تكافؤات بعض العناصر طبقاً لعدد الإلكترونات غير المزدوجة فى ذراتها.

مثال ذلك:

ذرة البريليوم Be وتركيبها الإلكتروني  $1S^2 2S^2$  لا تحتوى على إلكترونات غير مزدوجة وبالتالي من المتوقع أنها لا تكون أى رابطة تساهمية ولكن من المعروف أن البريليوم ثنائى التكافؤ ويكون رابطتين تعاونيتين مع بعض العناصر كما فى الجزيئات  $BeH_2, BeF_2, BeC_2$ . كذلك عنصر البورون وتركيبه الإلكتروني فى الحالة العادية

$2P^1 2S^2 IS^2$  ويحتوى على إلكترون غير مزدوج فى مسار  $2P$  وطبقاً لذلك فمن المتوقع أن يكون البورون رابطة تساهمية واحدة. لكن معروف أن البورون ثلاثى التكافؤ أى يكون ثلاثة روابط تساهمية.

كما أن التركيب الإلكتروني لذرة الكربون فى حالتها العادية  $2P^1 2S^2 IS^2$  أى أن الذرة تحتوى على إلكترونين غير مزدوجين فى مسارات  $2P$  لذلك من المتوقع أن يكون الكربون ثنائى التكافؤ لكن الكربون ثنائى وثلاثى ورباعى التكافؤ فى مركباته. ويمكن شرح تكافؤات هذه العناصر وغيرها فى ضوء نظرية مزج المسارات الإلكترونية (التهجين). طبقاً لهذه النظرية تمتزج المسارات الإلكترونية المختلفة فى غلاف تكافؤ الذرة ( $S, P$  مثلاً) وتتجمع طاقاتها فى بوتقة واحدة ثم تتكون مسارات جديدة تعرف بمسارات المزج (التهجين) Hybrid orbitals، وهذه الأوربتالات الناتجة متساوية فى خواص توجيهها فى الفراغ ولها نفس الشكل والطاقة. وتتساوى فى عددها مع عدد الأوربتالات المشتركة فى المزج. هذه العملية تسمى بعملية المزج أو التهجين Hybridization.

**أنواع التهجين وشكل الجزيئات التساهمية التى تكونها الأوربتالات المهجنة:**

1- تهجين  $SP$  أو المزج الخطى Linear Hybridization فى هذا النوع يحدث المزج ما بين أوربتال واحد من  $S$  وأوربتال واحد من مسارات  $P$  ويسمى المزج بمزج ( $SP$ ). والزاوية ما بين المسارات  $180^\circ$ .

مثال:

جزئ فلوريد البريليوم: التركيب الإلكتروني لذرة البريليوم فى الحالة العادية هو:

فلا يوجد إلكترونات غير مزدوجة فلا يمكنها تكوين روابط تساهمية، يحدث ترقى للإلكترونات Promotion وينتقل إلكترون من 2S إلى أحد أوربتالات 2P الفارغة وهذه العملية تحتاج لطاقة خارجية تسمى طاقة الترقى أو طاقة الترحيل ويصبح تركيب ذرة البريليوم المثارة كالتالى:

فتصبح الذرة محتوية إلكترونين غير مزدوجين وبذا يمكنها تكوين رابطتين تساهميتين مع ذرتين من الفلور كل منهما تشارك بالإلكترون مع ذرة البريليوم، ومن المتوقع اختلاف الرابطتين فى قوتها لأن أحد الرابطتين تتكون من إلكترون يشغل الأوربتال S والثانية تتكون باشتراك الإلكترون فى 2P لكن معروف أن الرابطتين متساويتين القوة، جزئ فلوريد البريليوم F-Be-F جزئ خطى الشكل والزاوية ما بين الروابط 180°.

يمكن شرح هذا فى ضوء نظرية المزج التى تسبق تكوين الروابط حيث يحدث فى ذرة البريليوم مزج ما بين أوربتالات S, P, ويتكون أوربتالين مزج متساويين فى الطاقة ولهما نفس الشكل والتوزيع فى الفراغ وكل أوربتال يتكون من جزئ كبير وجزئ آخر صغير.

**S-orbital**

**P-orbital**

**Two SP-hybrid orbitals**

بعد المزج ويكون أوربتالين من النوع SP يحدث التداخل ما بين أوربتالات المزج SP وأوربتالات ذرات الفلور  $2P_x$  وتتكون رابطتين أقوى من الروابط المتكونة من التحام S مع P والجزئ الناتج خطى والزاوية بين الروابط 180°.

## تكوين جزئ فلوريد البريليوم

### 2- التهجين $SP^2$ أو مزج المثلث متساوى الأضلاع: Trigonal Hybridization

فى هذا النوع يحدث المزج ما بين مسار من النوع S مع مسارين من النوع P ويتكون ثلاثة مسارات مزج جديدة متساوية الطاقة ولها نفس الشكل وتتنوع فى الفراغ فى مستوى سطح مثلث متساوى الأضلاع بحيث تكون المسارات موجهة إلى أركان قمم المثلث والزاوية ما بين كل مسارين تساوى  $120^\circ$ .

مثال:

التكافؤ الثلاثى لذرة البورون فى جزيئات ثالث فلوريد البورون وثالث كلوريد البورون. تركيب ذرة البورون فى الحالة العادية:

وفى الحالة المثارة:

وبذا يمكن للذرة تكوين ثلاثة روابط تساهمية (لوجود ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة وفى غلاف التكافؤ) مع ثلاثة ذرات من الفلور. الروابط الناتجة من المتوقع أن لا تكون متساوية القوة لأنها متكونة من مسار 2S والاثنين الآخرين من التحام مسارات 2P مع مسارات P فى ذرات الفلور الثلاثة. هنا أيضاً يحدث المزج ما بين مسار 2S ومسار 2P. وتتكون ثلاثة مسارات مزج من النوع  $SP^2$  متساوية الطاقة والشكل والتوزيع فى

الفراغ والزوايا بينها  $120^\circ$ . ثم تتداخل مسارات المزج مع ثلاثة مسارات من النوع  $2P$  لثلاثة ذرات فلور، وتتكون ثلاثة روابط مزج موجهة إلى أركان مثلث مسطح متساوي الأضلاع شكلها كالآتي:-

تهجين وتكوين ثالث فلوريد البورون

### 3- التهجين $SP^3$ أو مزج الهرم المنتظم رباعي الأوجه: **Tetragonal Hybridization**

يتم التهجين في هذا النوع ما بين أوربتال من النوع  $S$  وثلاثة أوربتالات من النوع  $P$  وتتكون أربعة أوربتالات مهجنة  $SP^3$  لها نفس الشكل والطاقة وموزعة في الفراغ إلى أركان هرم منتظم رباعي الأوجه تقع الذرة في وسط الهرم، والزوايا ما بين مسارات المزج  $109.5^\circ$ . بهذا النوع من التهجين يمكن شرح التكافؤ الرباعي للكربون في مركباته: التركيب الإلكتروني لذرة الكربون في حالتها الاعتيادية:

أى تحتوى إلكترونين غير مزدوجين فقط وفي الحالة المثارة يصبح التركيب:

أى يوجد أربعة إلكترونات غير مزدوجة يمكنها تكوين أربعة روابط تساهمية، ومن المتوقع أن الروابط الأربعة لا تكون متساوية القوة، لأن واحدة متكونة باشتراك 2S والثلاثة الأخرى تتكون باشتراك 2P. الخطوة التالية يتم المزج ما بين مسار 2S ومسارات 2P الثلاثة فى ذرة الكربون وتتكون أربعة أوربتالات مهجنة من النوع  $SP^3$  موجهة إلى أركان هرم رباعى الأوجه وكل مسار يتداخل مع مسار 1S لذرة الهيدروجين مثلاً ويتكون جزئ الميثان.

### تكوين الميثان

#### 4- التهجين $dSP^2$ أو مزج المربع المسطح: Square Plane Hybridization

يتم هذا التهجين بين أوربتال من النوع d وأوربتالين من النوع P وهى  $P_z$ ,  $P_y$  مع أوربتال واحد من النوع S ويتكون أربعة أوربتالات مهجنة متساوية الطاقة والشكل، والأوربتالات الأربعة تتوجه إلى أركان مربع مسطح تقع الذرة فى مركز المربع والزاوية ما بين الأوربتالات  $90^\circ$ .

#### أربعة مسارات مزج من النوع $dSP^2$

يوجد هذا النوع فى كثير من مركبات النيكل والبلاتين. مثال:





5- التهجين  $dSP^3$  أو  $SP^3d$  أو مزج ثنائي الهرم ثلاثى القاعدة:

### Trigonal Bipyramid Hybridization

يتم هذا النوع من التهجين فى الذرة بين أوربتال واحد من النوع S وأوربتال من النوع d وثلاثة أوربتالات من النوع P ويتكون خمسة أوربتالات مهجنة غير متكافئة. وتتكون من مسارين متساويين ومتضادى الاتجاه وثلاثة مسارات متكافئة. المسارين الأولين يكونان زاوية  $90^\circ$  مع المسارات الثلاثة الأخرى والمسارات الثلاثة هذه تقع فى مستوى سطح مثلث متساوى الأضلاع، الزاوية بين المسارات الثلاثة  $120^\circ$ . ويظهر الشكل الفراغ بشكل هرمين ثلاثى الأوجه تشتركان فى القاعدة. مثال: خامس كلوريد الفوسفور وخامس فلوريد الفوسفور.

6- التهجين من النوع  $d^2SP^3$  أو  $SP^3d^2$  أو مزج ثمانى الأوجه: **Octahedral Hybridization**

حيث يحدث التهجين فى الذرة ما بين الأوربتال واحد من S وأوربتالين من النوع d وثلاثة أوربتالات من النوع P. ويتكون ستة أوربتالات مهجنة متكافئة. أطراف الأوربتالات موجهة إلى أركان مئمن ثمانى الأوجه. مثال ذلك سادس فلوريد الكبريت.

### روابط سيجما وبأى فى جزيئات الإيثيلين والأستيلين

يتكون جزئ الإيثيلين ومركبات الإيثيلين الأخرى نتيجة للمزج ما بين المسارات الإلكترونية فى ذرة الكربون، والتهجين من النوع  $SP^2$  وتركيب ذرة الكربون فى الحالتين الاعتيادية والمثارة يمكن تمثيله كالاتى:-

**الحالة الاعتيادية:**

## الحالة المثارة:

ثم يتم التهجين من النوع  $SP^2$  ويتكون ثلاثة أوربتالات مزج والأوربتال الرابع من النوع  $2P$  لم يدخل في التهجين. والأوربتالات المهجنة الثلاثة تقع في مسطح واحد موجه إلى أركان مثلث متساوي الأضلاع، والأوربتال الرابع يكون عمودياً على سطح هذا المثلث، جزء من المسار أعلى المسطح والجزء الثاني أسفل المسطح. وعند تكوين جزئ الإيثيلين فإن مسارين من مسارات المزج من النوع  $SP^2$  واحد من كل ذرة من ذرات الكربون المشتركة في تكوين الجزئ يكونا رابطة سيجما بالتداخل مع بعضهما. والمسارين الآخرين من مسارات المزج في كلا الذرتين كل منهما تكون رابطة من النوع سيجما مع ذرة من ذرات الهيدروجين. والمسارين الباقيين في ذرتي الكربون واللذين لم يشتركا في التهجين يتداخلان معاً تداخلاً جانبياً Side-biside ليكونا رابطة باي.

### تكوين جزئ الإيثيلين

لذلك فإن الرابطة المزدوجة في جزئ الإيثيلين تتكون من رابطتين إحداها سيجما والأخرى باي. ورابطة سيجما أقوى من رابطة باي.

يتكون جزئ الإيثيلين  $H-C = C-H$  نتيجة تهجين الأوربتالات في ذرة الكربون من النوع  $SP$  ويتم ما بين أوربتال  $2S$  وأوربتال  $2P_x$  بعد إثارة الذرة بالطبع. ويتكون أوربتالين من أوربتالات المزج  $SP$  المتساويين في الطاقة وهذين الأوربتالين في سطح واحد والزاوية بينهم  $180^\circ$ . بينما الأوربتالين الآخرين في ذرة الكربون  $2P_z$  و  $2P_y$

والذين لم يشتركا في التهجين تقع على يمين الزوايا ومتعامدتين على بعضهما البعض وعلى المستوى الموجود فيه أوربتالين SP. أوربتال مهجن واحد من كل ذرة كربون يكونان معاً بالداخل (نهاية بنهاية) الرابطة سيجما ما بين ذرتي الكربون C-C. الزوج الثانى من مسارات المزج واحد من كل ذرة من ذرتي الكربون يلتحمان مع مسارات IS فى ذرات الهيدروجين بطريقة تداخل نهاية مع نهاية ويكونان رابطتين من النوع سيجما أيضاً. فى حين زوج مسارات  $P_x$ ,  $P_y$  واحد من كل ذرة يتداخلان معاً تداخلاً جانبياً وتتكون رابطة باى. كما يتداخل مسارى  $P_z$  فى الذرتين بنفس الطريقة وتتكون رابطة أخرى من النوع باى:

### تكوين جزئ الأستيلين

### شكل جزئ الماء

يتكون جزئ الماء من ذرتي هيدروجين وذرة أكسجين، وهى الذرة المركزية فى الجزئ، وتركيبها الإلكتروني فى حالتها الاعتيادية هو  $1s^2 2s^2 2p^4$ . واضح أن لذرة الأكسجين فى حالتها الاعتيادية إلكترونين مفردين فى مسارات  $P_z$ ,  $P_y$  يمكنها تكوين رابطتين تساهمتين مع ذرتي هيدروجين بدون إثارة لذرة الأكسجين. مسارى  $P_z$ ,  $P_y$  متعامدين على بعضهما والزاوية بينهم  $90^\circ$ . لكن الحقيقة أن الزاوية ما بين الروابط فى جزئ الأكسجين وجد أنها تساوى  $104.27^\circ$ ، ويمكن شرح هذا طبقاً لنظرية التهجين. قبل تكون الروابط يتم التهجين من النوع  $sp^3$  ويتكون أربعة أوربتالات مهجنة فى ذرة الأكسجين متساوية الطاقة:

## الحالة الاعتيادية لذرة الأكسجين:

### المزج $SP^3$ فى ذرة الأكسجين:

أوربتالين من الأوربتالات المهجنة الأربعة يحتوى كل منهما على زوج من الإلكترونات متضادين فى الدوران المغزلى وهى أوربتالات غير رابطة. والأوربتالين الآخرين كل منهما يحتوى على إلكترون غير مزدوج كل واحدة تكون رابطة بالتداخل مع أوربتال S فى ذرة الهيدروجين. مرة أخرى فإن الزوايا ما بين الروابط لا تساوى  $109.28^\circ$  كما هو متوقع ولكنها تساوى  $104.35^\circ$ ، يرجع هذا إلى وجود المزدوجين من الإلكترونات غير المشتركين فى الارتباط Lone Paris والذين يتنافران مع بعضهما البعض بقوة أكبر. مما يؤدي إلى اقتراب الرابطتين بين الأكسجين والهيدروجين من بعضهما بدرجة شديدة أكبر مما فى حالة جزئ الأمونيا، حيث التنافر فى جزئ الأمونيا يكون بين زوج مفرد واحد مع الزوج الرابط.

نتيجة ذلك نحصل على شكل هرم رباعى الأوجه لجزئ الأكسجين بحيث يقع الزوجين المنفردين من الإلكترونات فى ركنين من أركان هذا الشكل، زوج فى كل ركن:

الشكل الهندسى لجزئ الأكسجين

## شكل جزئ خامس كلوريد الفوسفور

حيث يحدث التهجين في هذه الحالة في ذرة الفوسفور من النوع  $SP^3d$  والتركيب الإلكتروني لذرة الفوسفور وهي الذرة المركزية في الجزئ هو  $IS^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P$  وتحتوى ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة في مسارات  $P_x, P_y, P_z$  في الحالة العادية. ولتكوين جزئ خامس كلوريد الفوسفور يتطلب الأمر خمسة إلكترونات غير مزدوجة في ذرة الفوسفور. ويتم ذلك بترحيل الإلكترونات من الأوربتال  $3S$  إلى أوربتالات  $3d$  الفارغة وهذا يحتاج لطاقة وهي طاقة الآثار للذرة:

### الحالة العادية:

### الحالة المثارة:

ثم يحدث التهجين ما بين أوربتالات  $3S, 3P^3, d$  وتتكون خمسة أوربتالات مهجنة من النوع  $SP^3d$  وتكون موجهة في الفراغ إلى أركان هرمين ثلاثى الأوجه متحدى القاعدة، تقع ذرة الفوسفور في مركزه والزوايا بين المسارات القطبية الاثنىن وباقى المسارات  $90^\circ$  بينما تقع الأوربتالات الثلاثة الأخرى في سطح مثلث متساوى الأضلاع بحيث تكون موجهة الأركان المثلث والزوايا ما بين الروابط  $120^\circ$ .

شكل جزئ خامس كلوريد الفوسفور

الشكل الهندسى للجزئ يعكس النشاط الكيماوى العالى لذرتى الكلور القطبيتين فى الجزئ.

## شكل جزئ سادس فلوريد الكبريت

التركيب الإلكترونى لذرة الكبريت فى حالتها الاعتيادية هو  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$  معنى ذلك أنه يحتوى إلكترونيين غير مزدوجين فى مسارات  $3P_z, 3P_y$ .

ولشرح التكافؤ السداسى للكبريت وتكوين جزئ  $SF_6$  نتصور ترقى إلكترونيين واحد من أوربتال  $3S$  والثانى من أوربتال  $3P$  وانتقالهم إلى المستوى  $3d$  ويتم ذلك بإثارة الذرة وإمدادها بالطاقة:

### الحالة العادية:

### الحالة المثارة:

ثم تدخل الأوربتالات الإلكترونية (فى غلاف التكافؤ المثار فى ذرة الفوسفور) فى عملية التهجين من النوع  $d^2 sp^3$  ويتكون ستة أوربتالات مهجنة متساوية الطاقة، كل منها يحتوى على إلكترون واحد مفرد غير مزدوج، وكل منها يكون رابطة تساهمية بالازدواج مع إلكترون من ذرات الفلور. الأوربتالات المهجنة الستة الناتجة تتوجه فى الفراغ ناحية أركان شكل مئمن منتظم Regular tetrahedron كالتى:-

## شكل جزئ سادس فلوريد الكبريت

أربعة من أوربتالات مهجنة تقع في مسطح واحد والاتنين الآخرين تتوجه أعلى وأسفل هذا السطح في شكل متعامد عليه.

## النظرية الثانية: نظرية الأوربتالات الجزيئية:

### Molecular Orbital Theory (MOT) LCAD

الدالة الموجية أو المسار الإلكتروني للإلكترون المفرد في الذرة يسمى المسار الذري والمسار الإلكتروني للإلكترون حول النواتين المرتبطتين يسمى بالمسار الجزيئي. والإلكترونات في الجزيئات تشغل مسارات جزيئية تقابل المسارات الذرية  $d$ ,  $P$ ,  $S$  وهي على التوالي مسارات  $\sigma$  وسيجما  $\pi$  ومسارات باي  $\pi$  متعددة المراكز.

عند بناء التركيب الإلكتروني للجزيئات تتصور أن الإلكترونات تشغل هذه المسارات إلكترون بعد الآخر. وكل إلكترون يدخل في أقل مستوى طاقة في الجزئ طبقاً لقاعدة أوفباو. كما أن توزيع الإلكترون يتبع قاعدة بولي (كل مسار جزيئي لا يسع أكثر من إلكترونين يختلفان في الدوران المغزلي).

إذا بدأنا المناقشة بجزئ الهيدروجين وهو جزئ ثنائي متماثل الذرات كل منهما تحتوي على إلكترون يشغل المسار الذري  $1S$  عند حدوث الارتباط فإن كلاً من الإلكترونين في جزئ الهيدروجين يقع تحت تأثير المجال الكهربى للنواتين والدالة الموجية (المسار الإلكتروني) للإلكترون المفرد المتحرك في حقل النواتين يتداخل مع الدالة الموجية للإلكترون الآخر وتنشأ مسارات جزيئية، عدد المسارات الجزيئية الناتجة يساوى

عدد المسارات الذرية المشتركة وعلى ذلك يوجد مسارين جزيئيين فى ذرة الهيدروجين الأول ينشأ من إضافة المسارين الذريين إلى بعضهما والثانى ينشأ بالطرح ويمكن تمثيل المسارين الجزيئيين بدوالهما الموجية كالتالى:

$$\psi_b = \psi_A (1S) + \psi_B (1S)$$

$$\psi_a = \psi_A (1S) - \psi_B (1S)$$

حيث  $\psi_A (1S)$  و  $\psi_B (1S)$  المسارات الذرية للإلكترونين فى الذريتين A, B على التوالى والمسار الجزيئى  $\psi_b$  يسمى بالمسار الجزيئى الرابطة والثانى  $\psi_a$  يسمى بالمسار الجزيئى الغير رابطة. المسار الرابطة يكون أقل طاقة من المسار الغير رابطة. يلاحظ أن العلامات + أو - فى الدالة الموجية تشير لعلامة الدالة الموجية. فإذا كانت العلامتين متشابهتين ينشأ المسار الجزيئى الرابطة وإذا كانت العلامتين مختلفتين ينشأ المسار الجزيئى غير الرابطة.

شكل (5) يوضح الارتباط الخطى للدوال الذرية. العلامات الموجبة والسالبة تبين علامة الدالة الموجية. والخط المنقط يوضح مستوى تكون العقد. إذا كانت مناطق التداخل بين الدوال لها علامة موجبة واحدة فإن الدوال الموجبة الذرية المقابلة تضاف إلى بعضها. وإذا كانت المنطقة الموجبة + لإحدى الدوال الموجية المتداخلة فى منطقة سالبة (-) للدالة الأخرى فإن الدوال تطرح من بعضها.

المسارين الجزيئيين المتكونين من جمع المسارين الذريين من النوع S يكونان متماثلين حول المحور الموصل ما بين النواتين، كذلك المسارين الجزيئيين الناتجين من جمع المسارين الذريين  $P_X$ ,  $P_Y$  هذه المسارات الجزيئية الأربعة تسمى مسارات سيجما الجزيئية ويرمز لها بالرمز  $\sigma$ . والمسار الرابطة بالرمز  $\sigma$  والمسار غير الرابطة بالرمز  $\sigma^*$ . من ناحية أخرى فإن المسارين الجزيئيين الناتجين من جمع المسارين الذريين من النوع  $P_Y$  أو من جمع المسارين الذريين من النوع  $P_Z$  هذه المسارات الأربعة غير متماثلة حول المحور الموصل ما بين النواتين وتسمى مسارات باى الجزيئية ويرمز لها بالرمز



باى  $\pi$  والمسار غير الرابط منها يرمز له بالرمز  $\pi^*$ . ويوضع قبل هذا الرمز فى جميع الأحوال رمز المسارات الذرية المتكون منها المسارات الجزيئية مسبقاً بالعدد الكمي الرئيسى للمسار الذرى.

الالتحام الخطى للمسارات الذرية 1S وتكون مسارات سيجما

الالتحام الخطى للمسارات الذرية  $2P_x$  وتكون مسارات سيجما الجزيئية المتماثلة

شكل (5)

والمسارات الجزيئية السابقة يمكن ترتيبها بحسب طاقة كل منها ترتيباً تصاعدياً طبقاً لمخطط الطاقة التالي:

$$\sigma 1S, \sigma^* 1S, \sigma 2S, \sigma^* 2S, \sigma 2P_x, \pi 2P_y = \pi 2P_z, \pi^* 2P_z = \pi^* 2P_y, \sigma^* 2P_x$$

## ملخص الأفكار الأساسية لنظرية المسارات الجزيئية

- 1- جميع المسارات الذرية فى أغلفة الذرات المتفاعلة تتحد فى أزواج.
  - 2- كل زوج من المسارات الجزيئية يتكون من اتحاد المسارات الذرية واحد من كل من الذريتين المتفاعلتين.
  - 3- للاتحاد ما بين كل زوج من المسارات الذرية (أى لتكوين المسارات الجزيئية) يجب توفر الظروف المناسبة التالية:-
    - أ- المسارات الذرية المتحدة يجب أن يكون لها نفس الطاقة تقريباً.
    - ب- المسارات الذرية المتحدة يجب أن تتداخل مع بعضها.
    - ج- المسارات الذرية المتحدة يجب أن يكون لها نفس التماثل أى متماثلة حول المحور الواصل ما بين نواتى الذريتين.
  - 4- عدد المسارات الجزيئية الناتجة يساوى عدد المسارات الذرية المتحدة ونصف عدد المسارات الجزيئية الناتج مسارات رابطة والنصف الثانى مسارات غير رابطة.
  - 5- المسارات الجزيئية تنتظم وترتب ترتيباً تصاعدياً طبقاً لطاقة كل منها وعند تشكيل التركيب الإلكتروني للجزيئات، فإن جميع الإلكترونات للذرات الأصلية يعاد تنظيمها فى المسارات الجزيئية طبقاً لقاعدة أوفيو، بحيث تشغل المسارات الجزيئية الأقل فى الطاقة كما تطبق قاعدة بولاى والتي تحدد العدد الأقصى من الإلكترونات فى المسار الجزيئى بالإلكترونين فقط يختلفان فى الدوران المغزلى.
  - 6- رتبة الرابطة: Bond order
- رتبة الرابطة مقياس لعدد الروابط المتكونة وتساوى  $1/2$  (عدد الإلكترونات فى المسارات الجزيئية الرابطة - عدد الإلكترونات فى المسارات الجزيئية غير الرابطة).

وفيما يلي سنناقش أمثلة لبناء التركيب الإلكتروني لبعض الجزيئات التعاونية ثنائية الذرات المتجانسة وتبين كيفية تكوين الرابطة التعاونية طبقاً لنظرية المسارات الجزيئية بحيث يمكن توزيع الإلكترونات المتاحة في المسارات الجزيئية الممكنة بمساعدة مخطط الطاقات النسبية للمسارات الجزيئية.

## 1- جزيء الهيدروجين

تحتوي الذرتين المرتبطتين على إلكترونين 1S عند ارتباطهما فيوجد مسارين جزيئيين إحداهما  $\sigma_{1S}^b$  والآخر أكثر طاقة  $\sigma_{1S}^*$ . وحيث أن طاقة المسار الغير رابط أعلى من المسار الرابط فإن زوج الإلكترونات يشغل المسار الجزيئي الرابط وتتكون الرابطة. حيث الإلكترونين مختلفان في الدوران المغزلي كما في شكل (6)

$$\text{شكل (6)} \\ \text{رتبة} \\ \text{الرابطة} = \frac{1}{2} (2 - \text{صفر}) = 1$$

والتركيب الإلكتروني لجزيء الهيدروجين يكتب بالصيغة:  $H_2: (\sigma_{1S})^2$

## 2- جزيء الهليوم وجزيء أيون الهليوم

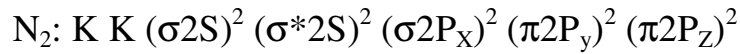
تحتوي كل ذرة من ذرات الهليوم على إلكترونين يشغلان المسار الذري 1S عند ارتباطهما فإنه يوجد مسارين جزيئيين أحدهما  $\sigma_{1S}$  رابط والآخر  $\sigma_{1S}^*$  غير رابط وكل مسار يمكن أن يشغل بزواج من الإلكترونات لكن المسار الجزيئي الرابط الأقل في الطاقة يلغى بتأثير المسار الجزيئي غير الرابط المرتفع الطاقة ولا يحدث ارتباط ولا يوجد جزيء باسم جزيء الهليوم رتبة الرابطة =  $\frac{1}{2} (2-2) = 0$  صفر ولا تتكون رابطة.

وفي حالة جزيء أيون الهليوم  $He^+$  المحتوي على ثلاثة إلكترونات فهو يوجد فقط في حالة انتقالية حيث يشغل المسار الجزيئي الرابط  $\sigma_{1S}$  بزواج من الإلكترونات والمسار

الجزئى غير الرابطة بالكترون واحد. رتبة الرابطة =  $2/1 - (1-2) 2/1 = 2/1$  والتركيب  
الإلكترونى لجزئ أيون الهليوم هو  $He^+ (1s)^2 (1s)^7$

### 3- جزئ النيتروجين

التركيب الإلكتروني لذرة النيتروجين هو  $1s^2 2s^2 2p^3$  والجزئ يحتوى على  
14 إلكترون، أربعة منها توجد فى الغلاف K, K, وهى غير مشتركة فى الارتباط (أى  
تشغلان مسارين أحدهما رابطة والآخر غير رابطة) ولا تظهر الروابط، يتبقى 10  
إلكترونات تتوزع فى المسارات الجزيئية المختلفة الممكنة، فالإلكترونات الأربعة فى  
مسارات 2s مثلها مثل إلكترونات 1s تشغل المسارات الجزيئية الرابطة وغير الرابطة  
 $\sigma_{2s}$ ,  $\sigma_{2s}^*$  ومرة ثانية لا تظهر الروابط. الإلكترونات الستة الباقية (ثلاثة لكل ذرة فى  
مسارات  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  والمسارين الذريين  $2p_x$  يكونان مسارين جزيئيين أحدهما رابطة  
 $\sigma_{2p_x}$  والآخر غير رابطة  $\sigma_{2p_x}^*$  ويشغل زوج الإلكترونات المسار الجزيئى الرابطة  
لانخفاض طاقته بالنسبة للمسار غير الرابطة، مسارات  $p_z, p_y$  كل منها يحتوى إلكترون  
فى الذرة ويتكون من مسارات  $2p_y$  مسارين جزيئيين أحدهما مسار رابطة والثانى غير  
رابطة وهما مسارات  $\pi_{2p_y}, \pi_{2p_y}^*$  وأيضاً يتكون من مسارات  $2p_z$  مسارين جزيئيين  
أحدهما رابطة والآخر غير رابطة يشغل المسار الرابطة بزواج من الإلكترونات بنفس الكيفية  
ويتكون مسارين جزيئيين  $\pi_{2p_z}, \pi_{2p_z}^*$ .



حيث K K تشير لتركيب الغلاف الجزيئى المغلق  $(1s)^2 (1s)^2$  من ذلك

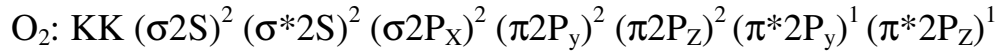
يتضح أن جزئ النيتروجين يحتوى ثلاثة روابط واحدة من النوع  $\sigma$  والأخرى من  
النوع  $\pi$ .

$$3 = (2 - 8) \frac{1}{2} \text{ ورتبة الرابطة =}$$

شكل (7): تكون جزئ النيتروجين والطاقات النسبية للمسارات الجزيئية في الجزئ

#### 4- جزئ الأكسجين

التركيب الإلكتروني لذرة الأكسجين  $1S^2 2S^2 2P^4$  وعندما يتكون جزئ الأكسجين، يكون التوزيع الإلكتروني كالتالي:-



من ذلك نرى أن جزئ الأكسجين يحتوى على رابطة مزدوجة أحدهما رابطة سيجما والثانية رابطة باى. ويحتوى إلكترونين غير مزدوجين فى المسارات الجزيئية غير الرابطة  $\pi^* 2P_y$   $\pi^* 2P_z$  فى حالتها الاعتيادية لذلك يكون جزئ الأكسجين مغناطيسى لعدم ازدواج الإلكترونات فى الغلاف الخارجى.

$$2 = (6 - 10) \frac{1}{2} \quad \begin{array}{l} \text{رتبة} \\ \text{الرابطة} \end{array}$$

شكل (8): تكوين جزئ الأوكسجين والطاقات النسبية للمسارات الجزئية في الجزئ