



## البنية الالكترونية للذرة Electronic structure of atom

### التركيب الذري:

تحتوي كل ذرة على نواة مركزية وكذلك على الالكترونات .

#### 1 – النواة nucle

تحتوي كل ذرة على نواة مركزية ثقيلة موجبة الشحنة وتشغل حيزا صغيرا من حجم الذرة الكلي وتتكون من نوعين مختلفين من الجسيمات النووية هما :

أ – البروتونات protons ويرمز له  $(p^+)$

ب – النيوترونات neutrons ويرمز له  $(n^0)$

هذان النويان من الجسيمات  $(n^0, p^+)$  كتلة كل واحد منهما  $1.6726 \times 10^{-27}$  و  $1.6449 \times 10^{-27}$  كغم على التوالي.

والبروتونات فقط هي الجسيمات المشحونة بشحنة موجبة + .

اما الشحنة الكلية للنواة فهي عبارة عن :

**عدد البروتونات x شحنة البروتون الواحد**

#### العدد الكتلي (A) Mass number

هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات وكذلك يسمى بالوزن الذري.

$$A = p + n$$

اما

#### العدد الذري (Z) Atomic number

يمثل عدد البروتونات في النواة.

#### الالكترونات Electrons

تقع الالكترونات التي تعد على شكل جسيمات في مناطق محددة من فضاء الذرة اذ تحيط بالنواة وترتبط وتحمل شحنة سالبة مساوية في العدد للبروتونات الموجبة ولكنها خفيفة الوزن وبحدود  $1/1840$  مرة من وزن البروتون.

ان للالكترون اهمية في حياتنا واستمرارية الكون بصورة عامة, ان التفاعلات الكيميائية جميعها والطاقة التي نحصل عليها باستثناء النووية والضوء المنبعث من الاجسام الساخنة ومعظم فعالياتنا اليومية بل جميعها هي من خواص الالكترون .

#### مقدمة عن بنية الذرة

ان طبيعة الطاقة التي تشغله المواد احد اهم المسائل التي اهتم بها العلماء.

ففي القرن الثامن عشر وضع العالم نيوتن Newton نظريته التي تعتبر الضوء المرئي عبارة عن جسيمات دقيقة. واعتمادا على هذه النظرية تم تفسير الظاهرة الكهروضوئية photoelectric effect التي سناتي على شرحها لاحقا.

من جانب اخر ادخل هيوجين Huyghen فكرة النظرية الموجية للضوء وقد وجد بان هذه النظرية ضرورية جدا ما لشرح ظاهرتي التداخل والانحراف الضوئي.

ومما عزز هذه النظرية هو اكتشاف رونتجن في نهاية القرن التاسع عشر (Roentgen 1895)

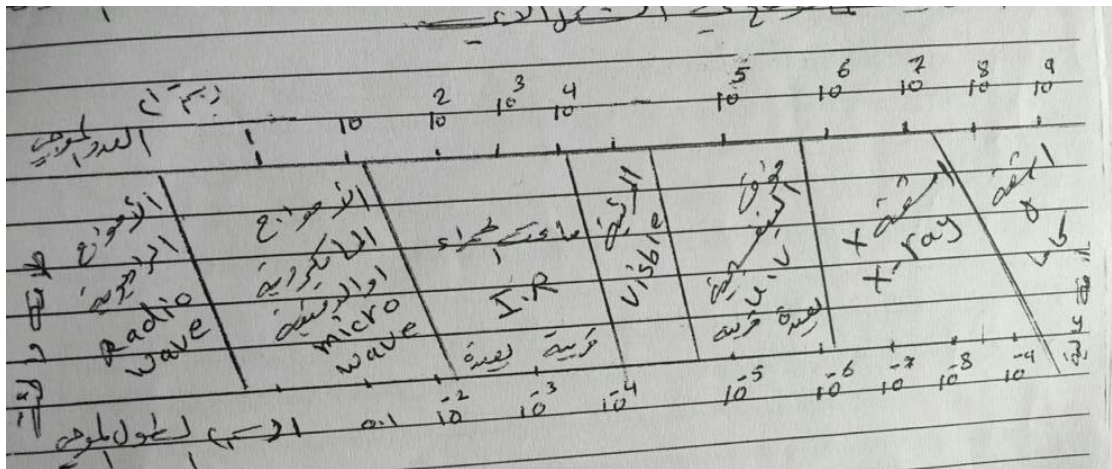
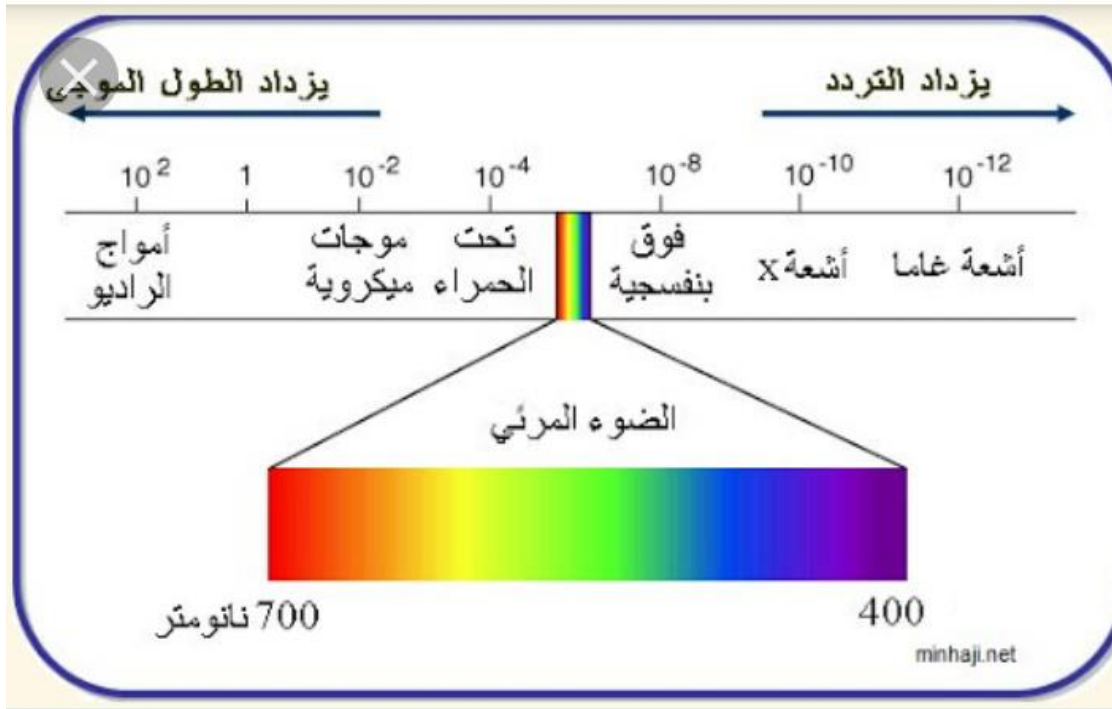
الاشعة السينية (x-Ray)

واكتشاف بكريل 1896 Becquerel لظاهرة النشاط الاشعاعي Radioactivity عند ملاحظة اسوداد الالواح الفوتوغرافية اثناء تعرضها الى مادة مشعة بمعزل عن الضوء . كذلك اكتشاف

الالكترونون من قبل العالم ثومسون 1897 Thomson ولقد تبين فيما بعد قصور النظرية الموجية في تفسير بعض الظواهر ومنها ظاهرة اشعاع الجسم الاسود Black body radiation لذلك ظهرت الحاجة الى نظرية بديلة والتي يمكن بواسطتها تفسير كافة الظواهر التي تعجز عن تفسيرها كلا النظريتين (الجسيمية وال موجية) وقد سميت هذه النظرية بنظرية الكم Quantum Theory , حيث كانت مفتاحا لحل الكثير من المشاكل المتعلقة . هناك بعض الظواهر التي قادت الي منشأ نظرية الكم .

### الاشعاع الكهرومغناطيسي

يعرف بانه احد صور الطاقة ويتميز بان له طبيعة موجية وينتقل في الفراغ بسرعة هائلة ويختلف عن بعض الظواهر الاخرى كالصوت انه لا يحتاج الى وسط مادي لانتقاله بل ينتقل بسرعة في الفراغ ويشمل على مدى واسع من الاطوال الموجية كما موضح في الشكل التالي :



شكل مديات اشعاع الكهرومغناطيسي

### وتعتمد الحركة الموجية على :

أ - التردد  $\nu$  وهو عبارة عن عدد الذبذبات في الثانية والتردد لا يعتمد على طبيعة الوسط الذي تنتقل فيه الموجة .

ب - طول الموجة  $\lambda$  وهو عبارة عن المسافة الطولية بين نهايتين متماثلتين لموجتين متعاقبتين .

ج - سرعة انتشار الموجة  $C$

$$C = \nu \lambda$$

تمثل هذه المعادلة العلاقة بين الطول الموجي والتردد و سرعة الضوء

الطول الموجي  $\lambda$  = لأمدا

التردد  $\nu$  = نيو

سرعة الضوء  $3 \times 10^{10}$  سم/ثانية او  $3 \times 10^8$  م /ثانية

وحدة التردد هي  $\text{Hz} = \text{S}^{-1}$

### اشعاع الجسم الاسود Black body radiatin

إذا سخن جسم قطعة مثل الحديد تنبعث منه اشعة مرئية حيث يتوهج اولا ليصبح لونه احمر ويتحول الى برتقالي ثم الى الاصفر وفي النهاية تصبح قطعة الحديد بيضاء . وان الاشعاع المنبعث تتوقف على درجة حرارة الجسم ويتكون الاشعاع الحراري من اشعاع كهرومغناطيسي اطول موجة (اقل طاقة) من الضوء المرئي , وبالتالي فان مصطلح اشعاع الجسم الاسود ينطبق هنا حيث ان الاشعاع المنبعث يتكون من فوتونات photons تنبعث نتيجة التهيج الحراري للذرات وليس نتيجة لانعكاس الوسط المحيط حيث ان الجسم الاسود لا يعكس اي ضوء لذلك سميت هذه الظاهرة باشعاع الجسم الاسود.

لاحظ فين (Wien) ان الطاقة المنبعثة من جسم حار يتكون من طيف مستمر تتغير اطوال امواجه بتغير درجة حرارة الجسم وتزداد طاقة الاشعاع المنبعث بزيادة درجة الحرارة (يزداد التردد).

اي بزيادة درجات الحرارة تزداد ترددات الاشعة المنبعثة الى قيم اعلى واطلق على هذه الظاهرة بقانون فين للازاحة (Wien displacement)

حيث يتغير لون قطعة الحديد عند رفع درجة حرارتها باستمرار. ولما كانت الاجسام السوداء لا تعكس اية اشعة ساقطة عليها لذا يعرف الاشعاع بانه (اشعاع جسم اسود). وان هذه الاشعة تتكون من فوتونات تنبعث نتيجة التهيج الحراري فقط للذرات.

وقد حظى موضوع اشعاع الجسم الاسود بعدد كبير من العلماء ففي عام 1879 توصل ستيفان الى العلاقة التالية:

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

حيث ان

$\epsilon$  = معدل انبعاث الطاقة من وحدة السطوح

$T$  = درجة الحرارة المطلق

$e$  = قابلية السطح لاشعاع الطاقة

$\sigma$  = ثابت ستيفان و بولتزمان

يتبين من هذا القانون ان معدل انبعاث الطاقة من جسم حار يتناسب طرديا مع الاس الرابع لدرجة حرارته المطلقة .

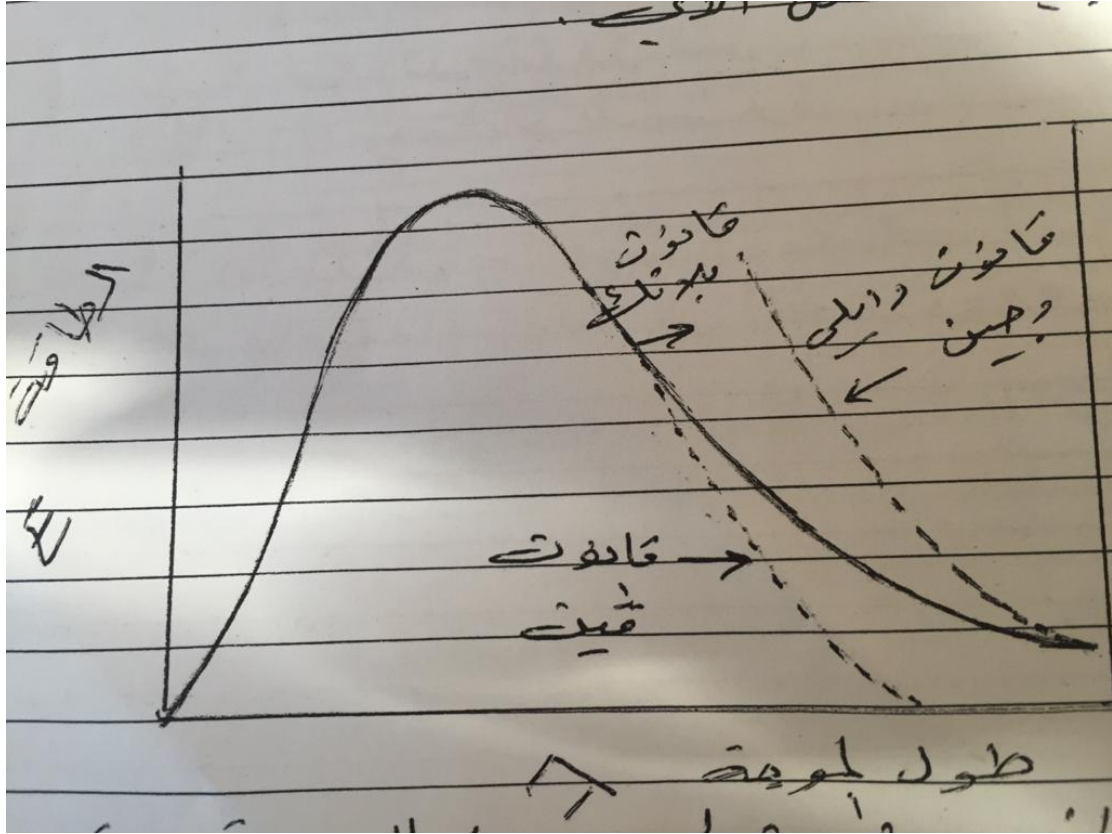
وقد تمكن العالمان رايلي وجين (Rayleigh and Jean) بدمج قانون الازاحة وقانون ستيفان بقانون واحد سمي باسميهما على ان

### فانون ريلي وجين

تتناسب شدة الاشعاع الحراري لجسم ساخن طرديا مع كل من الاس الرابع لدرجة حرارته المطلقة وكذلك مع مربع تردد الاشعة المنبعثة .

وفي ضوء ذلك اصبح من الممكن تعريف اشعاع الجسم الاسود بانه عبارة عن فوتونات ناتجة عن التهيح الحراري للذرات المكونة للجسم وليس انعكاس للاشعة الساقطة.

والنتائج العملية لطيف الانبعاث لجسم مسخن في تلك الدرجات الحرارية موضحة في الشكل التالي :



شكل يمثل طيف الانبعاث لجسم مسخن الى درجة حرارة معينة

يتضح من الشكل ان شدة الاشعاع لاتزداد كلما زاد الطول الموجي (او كلما قل التردد) بل تصل الى نهاية عظمى ثم تقل تدريجيا بزيادة الطول الموجي مما يتعارض مع القانون المذكور.



القوانين اعلاه لاتستطيع تفسير ظاهرة اشعاع الجسم الاسود وبذلك تقدم العالم ماكس بلانك  
(Max Blank 1900) باقتراح ان الطاقة لاتشع او تمتص باستمرار بل على شكل كمات  
(quantities or quants) ومن ثم سميت بنظرية الكم

### نظرية الكم

افترض بلانك ان طاقة الضوء المنبعث او الممتص تتناسب طريرا مع تردد

$$E = h \nu$$

حيث ان

$$E = \text{طاقة الاشعاع}$$

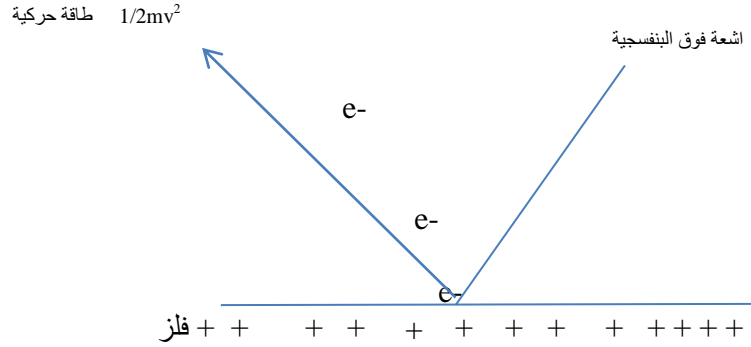
$$\nu = \text{تردد الاشعاع (ميو)}$$

$$h = \text{ثابت بلانك وقيمه}$$

وكانت هذه النظرية تغير جذري في المفاهيم السائدة ذلك الوقت واستطاعت تفسير المنحنيات في الشكل اعلاه

### التأثير الكهروضوئي Photoelectric effect

لاحظ العالم هرتز Hertz انه عند سقوط اشعة فوق البنفسجية على سطح فلز مثل Na, K, Cs فانه  
يكتسب شحنة موجبة وذلك بسبب فقدان الالكترونات من سطح الفلز بتأثير الاشعة الساقطة ويصل اعلى ما  
يمكن عندما تحمل الاشعة الساقطة طاقة مقدارها  $1/2mv^2$



### ويمكن تلخيص النتائج العملية على النحو التالي:

- 1 - لانهتد طاقة الالكترونات على شدة الضوء الساقط بل على تردده فاذا انخفض تردد الاشعة عن قيمة معينة (تختلف باختلاف الفلز) فان الالكترونات لاتنبعث مهما طال تعرض سطح الفلز للالاشة.
- 2 - يتناسب عدد الالكترونات المنبعثة من الفلز مع شدة الضوء الساقط عليه.
- 3 - تتناسب طاقة الالكترونات المنبعثة مع تردد الضوء الساقط.

وفي عام 1905 استخدم اينشتاين (Einstein) نظرية بلانك الكمية لتفسير ظاهرة التأثير الكهروضوئي ,  
حيث ان الاشعة الكهرومغناطيسية الساقطة تتكون من جسيمات متناهية في الدقة تسمى فوتونات (photons)  
لكل منهما طاقة تساوي (hU)

$$E = hU$$

وتنتقل الفوتونات في الفضاء بسرعة الضوء , وبذلك تمكن العالم اينشتاين من تفسير التأثير الكهروضوئي على  
النحو التالي:

- 1 - ان الفوتون عبارة عن جسيم يحمل طاقة مقدارها (E = hU) عند اصطدامها بسطح الفلز تنتقل  
طاقته الفوتون الى احد الالكترونات.
- 2 - تحتاج عملية تحرير الالكترون من الفلز الى بذل شغل مقداره (Wo) تعتمد قيمته على جهد التاين للفلز  
فعندما طاقة الاشعاع الساقط E اكبر من (Wo) يتحرر الالكترون من الفلز ويكتسب طاقة حركية مقدارها  
 $1/2 mv^2$  (E > Wo)  
ولكن اذا كانت الطاقة E اقل من الشغل Wo يتحرر الالكترون ويبقى قريب من السطح بدون طاقة.

$$(E < W_0)$$

3 - ويمكن كتابة المعادلات الخاصة بطاقة الفوتون الساقط والطاقة الحركية للإلكترون المنبعث كما يلي:

$$E = h \nu = W_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

الطاقة الحركية للإلكترون المنبعث

$$W_0 = \text{الشغل المنجز لتحرير الإلكترون}$$

$$W_0 = h \nu_0 \quad \text{بما أن}$$

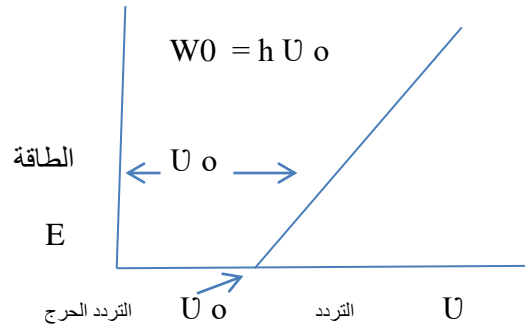
$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 \quad \text{--- (1)}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0) \quad \text{أي أن}$$

حيث أن  $\nu_0 =$  يسمى التردد الحرج وهو أقل تردد لتحرير الإلكترونات دون إعطائه أي طاقة حركية حيث

$$W_0 = h \nu_0$$

ومن المعادلة رقم 1 يمكن رسم بين طاقة الإلكترون المنبعث وتردد الإشعاع الساقط



### التأثير الكهروضوئي Photoelectric effect

إذا حدث تفريغ كهربائي خلال عنصر ما في الحالة الغازية وتحت ضغط مخلخل فان ضوءا ينبعث من ذرات الغاز المثيجة (excited atoms) بتحليل هذا الضوء بواسطة موشور نحصل على مجموعة من الخطوط تعرف بالطيف الخطي (line spectrum) ويتميز كل خط بطول موجة او تردد معين وكذلك بطيف ولون معين يمكن رؤية بعض هذه الخطوط بالعين المجردة حيث انها تقع في الجزء المرئي من الطيف فعلى سبيل المثال يعطي عنصر الصوديوم اللون الاصفر. بينما يمكن تسجيل البعض الآخر على لوح فوتوغرافي عندما تقع في المنطقة تحت الحمراء (I. R) او فوق البنفسجية (U V) وقد اهتم العلماء بدراسة غاز الهيدروجين وذلك لبساطة تركيبه. وقد وجد كل من ليتمان وباشن وبراكيت وفند وبالمير ترددات الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين تتبع العلاقة التالية:

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

شروط ان يكون  $n_2 > n_1$

$$R = 109677$$

ثابت رايدبرك

بالقسمة على c نحصل

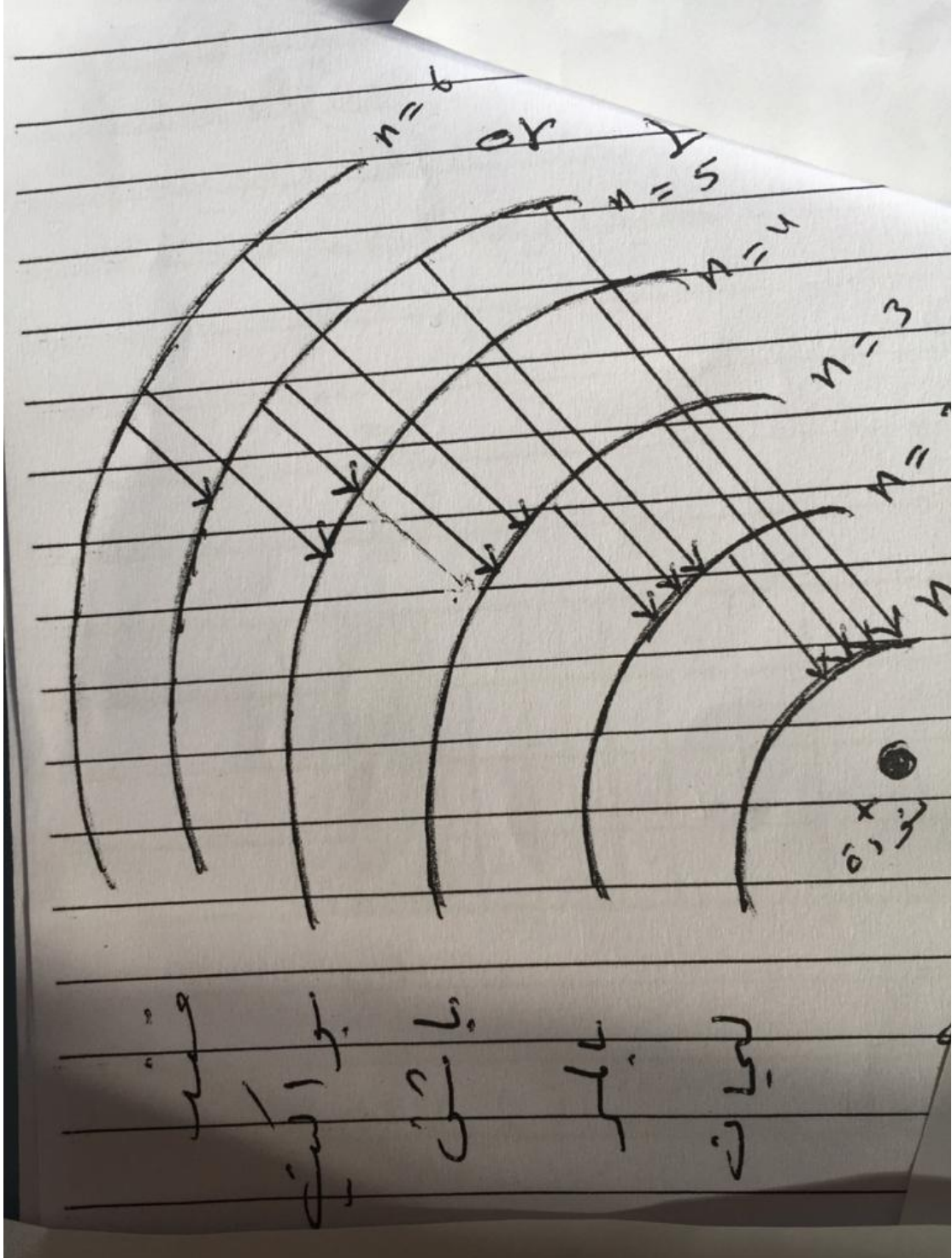
$$U/c = R \left( \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right)$$

$$U/c = \dot{v}$$

$$\text{Or } \dot{v} = R \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2}$$

وهذه السلاسل هي:

- 1 - سلسلة ليमान تظهر في المنطقة فوق بنفسجية وتمثل كل الانتقالات العائدة الى المدار الاول.
- 2 - سلسلة بالمر تظهر في المنطقة المرئية وتمثل كل الانتقالات العائدة الى المدار الثاني.
- 3 - سلسلة باشن تظهر في المنطقة تحت الحمراء القريبة وتمثل كل الانتقالات العائدة الى المدار الثالث.
- 4 - سلسلة براكيت تظهر في المنطقة تحت الحمراء البعيدة وتمثل كل الانتقالات العائدة الى المدار الرابع.
- 5 - سلسلة براكيت تظهر في المنطقة تحت الحمراء البعيدة وتمثل كل الانتقالات العائدة الى المدار الخامس.



الخطوط الطيفية للهيدروجين الذري في المجال المرئي من الطيف  
مثال 1: ما مقدار التردد والطول الموجي واسم السلسلة عند رجوع الإلكترون من الغلاف الرابع الى الثاني  
الحل

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

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

$$\nu = 109677 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 20564.43 \text{ cm}^{-1}$$

$$Y = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{20564.43} = 4.8 \times 10^{-5}$$

$$U = \nu \times c$$

$$= 8 \times 10^8 \times 3 \times 20564.43$$

سلسلة بالمر  
ملاحظة  $n_2 > n_1$

مثال 2: ما مقدار الطول الموجي عند رجوع الإلكترون من الغلاف الثالث الى سلسلة بالمر في طيف ذرة  
الهيدروجين  
الحل

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

$$\nu = 109677 \left( \frac{1}{(2)^2} - \frac{1}{(3)^2} \right)$$

$$\nu = 109677 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 15352 \text{ cm}^{-1}$$

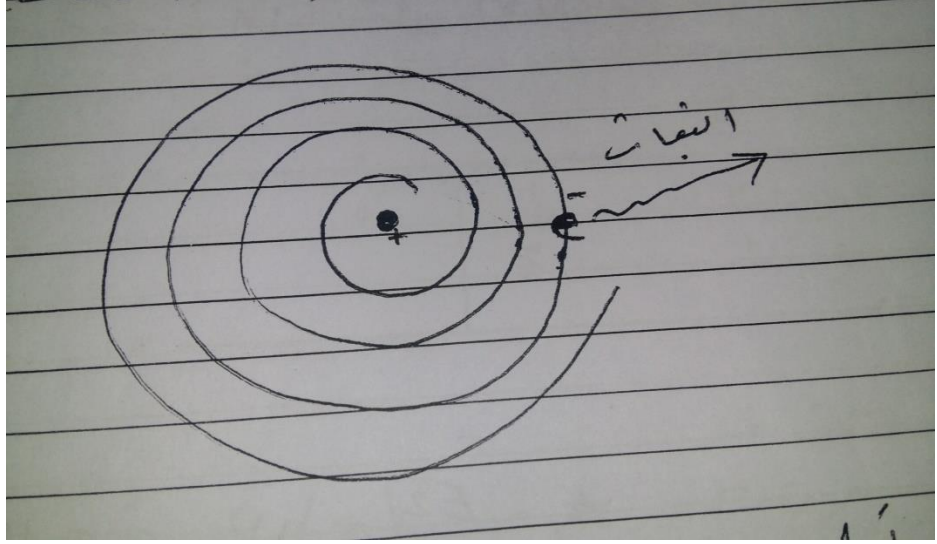
مثال واجب: ما مقدار الطول الموجي ب (nm) واسم السلسلة عند رجوع الإلكترون من الغلاف الثالث  
الى الاول في طيف ذرة الهيدروجين  
 $1 \text{ nm} = 10^9 \text{ A} = 10^{-7}$

### نظرية بور للذرة The Boher Theory

لقد حاول العالم (Boher) تفسير سلوك الذرات وخاصة الهيدروجين بدلالة النموذج البسيط للذرة وبمساعدة  
فرضيات نظرية الكم الحديثة وقد استندت نظرية بور على الفرضيات التالية:

#### اولا: وجود الحالة الثابتة

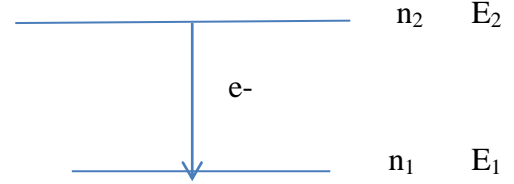
حسب النظريات الكلاسيكية ان دوران الالكترون حول النواة بصورة دائمة ينتج عنه طريق حلزوني يسقط من  
خلاله الالكترون في النواة وذلك لاستمرار انبعاث طاقته بصورة مستمرة.



ونظرا لعدم حدوث ذلك اي عدم وجود مسار حلزوني حول النواة , ومن ثم لا بد من حالات ثابتة لهذه المدارات يدور فيها الالكترونون . اي ان الالكترونات تدور حول النواة في مجال دائري محدد ثابت له طاقة ثابتة ايضا.

### ثانيا وجود التردد المحدد

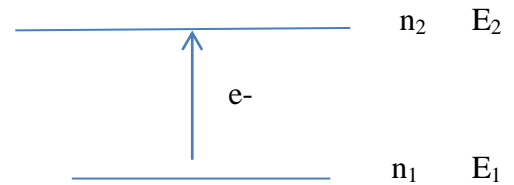
من متطلبات المدارات الثابتة ان الطاقة تنبعث من الذرة فقط اذا انتقل الالكترون من احد هذه المدارات الى اخرى اقل طاقة



$$E_2 - E_1 = h\nu$$

الطاقة المنبعثة

وان الطاقة تمتص اذا انتقل الالكترون الى مدارات طاقته اعلى



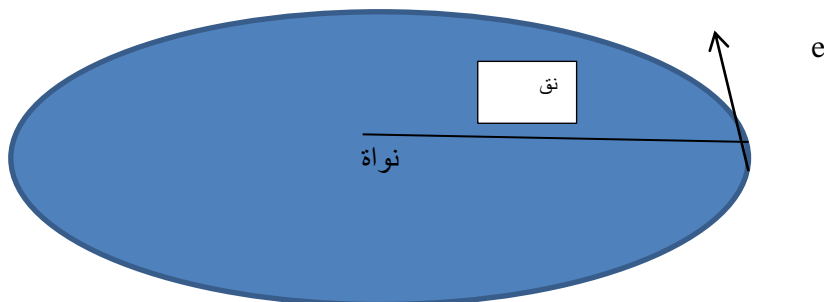
$$E_1 - E_2 = h\nu$$

الطاقة الممتصة

وبذلك تنشأ مجموعة خطوط طيفية من الانتقالات في الذرات المختلفة.

### اهم فرضيات نظرية بور

- 1 - حركة الالكترون حول النواة دائرية.
- 2 - لكل من هذه المدارات نصف قطر ثابت وطاقة محددة.
- 3 - لكي يكون المدار مستقر لا بد من وجود تجاذب الكتروستاتيكي بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة.



## ذرة الهيدروجين

4 – لايشع الالكترون بصورة مستمرة لذلك لا يوجد في مسار حلزوني وانما يوجد في حالات ثابتة.

5 - دوران **الالكترون** في المدار يحدث زخما زاويا فهو مضاعف صحيح للمقدار

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

$h$  = ثابت بلانك

$n$  = عدد صحيح ويمثل رقم المدار

$r$  = نصف القطر

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

$m$  = كتلة الالكترون

$v$  = سرعة

$r$  = نصف قطر المدار

6 – تفقد الذرة او تكتسب الطاقة بكميات محددة (على شكل موجة كهرومغناطيسية) عندما الالكترون من مستوى طاقة محدد الى مستوى طاقة محدد اخر.

يقصد بالذرات الشبيهة بالهيدروجين هي التي تتكون من الكترون واحد في  $He^+, Li^{+2}$  مدارها

حيث يفترض النموذج الذي وضعه بور لذرة الهيدروجين ان الالكترون الذي كتلته

يدور بسرعة مقدارها  $v$  حول نواة شحنتها  $Ze^+$  في مدار نصف  $m$  وشحنته  $e$

قطره  $r$ .

اي ان الالكترون في الذرة يمتلك نوعين من الطاقة هما :-

1- الطاقة الكامنة Potential energy :-

وتتمثل بالمعادلة التالية :-



$$E_{\text{POT}} = -Ze^2 / r$$

2- الطاقة الحركية Kinetic energy

وتتمثل بالمعادلة التالية :-

$$E_K = 1/2 mv^2$$

اذن

$$E_{\text{tot}} = 1/2 mv^2 + (-Ze^2 / r) \quad (1)$$

ولكي يكون المدار مستقر يجب ان تكون القوة الطاردة المركزية الناتجة من حركة الالكترون حول النواة تساوي في المقدار وتعاكس في الاتجاه قوة التجاذب الكهروستاتيكي بين الالكترون والنواة اي تساوي صفر

$$mv^2/r + (-ze^2/r^2) = 0$$

$$mv^2/r = Ze^2 / r^2 \quad (2)$$

بضرب المعادلة  $1/2r$  نحصل على

$$1/2 mv^2 = Ze^2 / 2r \quad (3)$$

وبالتعويض في المعادلة رقم (1) نحصل على

$$E_{\text{tot}} = Ze^2 / 2r + (-Ze^2 / r)$$

وبتوحيد المقامات نحصل على

$$E = -Ze^2 / 2r \quad (4)$$

وبضرب المعادلة 2 في  $r$  نحصل على

$$mv^2 = Ze^2 / r \quad (5)$$

وبالتعويض في المعادلة (1) نحصل على

$$E = 1/2 mv^2 - mv^2$$

$$E = - \frac{1}{2} m v^2 \text{-----} (6)$$

### ملاحظة

الإشارة السالبة في المعادلتين (4 و 6) تعني أنه بزيادة الطاقة ينتقل مدار داخلي  $r$  صغيرة إلى مدار أكبر حيث قيمة  $r$  كبيرة الإلكترون من حيث قيمة

من الفرضية الخامسة لنظرية بور

$$m v \cdot 2 \pi r = n h$$

ومن هذه المعادلة نحصل على

$$m v = n h / 2 \pi r \text{-----} \rightarrow$$

$$V = n h / 2 \pi m$$

وبضرب المعادلة في  $1/2V$  نحصل على

$$\frac{1}{2} m v^2 = n h v / 4 \pi r \text{-----} (7)$$

وبتعويض هذه القيمة في المعادلة رقم (3) نحصل على

$$n h v / 4 \pi r = Z e^2 / 2 r$$

$$V = 4 \pi r z e^2 / 2 r n h \quad \text{اذن}$$

$$V = 2 \pi z e^2 / n h \quad \text{قانون يستخدم لحساب السرعة}$$

وتم حساب نصف قطر ذرة الهيدروجين من قبل العالم بور حسب المعادلة الآتية :-

$$r = n^2 h^2 / 4 \pi^2 z e^2 m \text{-----} (9) \quad \text{لحساب نصف القطر}$$

## مثال 1

احسب نصف قطر مدار بور الاول لذرة الهيدروجين اذ كان العدد الذري للهيدروجين = 1

اي ان  $Z=1$

الحل :- بما انه عندنا ذرة الهيدروجين اذن

$$r = n^2 h^2 / 4\pi^2 z m e^2$$

$$n=1$$

$$r = (1)^2 (6.6238 \times 10^{-27} \text{ erg.sec})^2 / 4(4.13)^2 (9.1072 \times 10^{-28} \text{ g})(4.8032 \times 10^{-10} \text{ e.s.u})^2 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 0.529 \text{ Å} \quad 10^{-8} \text{ Cm} = \text{Å} \text{ ان}$$

$$\text{erg} = \text{gm.cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \quad \text{الانكستروم}$$

$$r = r^0 (n)^2 = 0.529 (2)^2 = 2.4 \text{ Å} \quad \text{ولنصف قطر المدار الثاني}$$

$$= 0.529 (3)^2 = 5.4 \text{ Å} \quad \text{ولنصف قطر مدار بور الثالث}$$

مثال 2 ) احسب سرعة الالكترون في مدار بور الاول في ذرة الهيدروجين .

$$\text{الحل :- } V = nh / 2\pi m r$$

$$n=1, r^0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= (1)(6.628 \times 10^{-27} \text{ erg.sec}) / 2(3.146)(9.1072 \times 10^{-28})(0.529 \times 10^{-8} \text{ cm})$$

$$= 2.188 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

= شحنة الالكترن وقيمتها ووحدتها هي  $4.80 \times 10^{10} \text{ (e.s.u)}$   
حيث ان e

electro static untis  
وحدات الكتروستاتيكية

= كتلة الالكترن وقيمتها  $m = 9.1072 \times 10^{-28}$

ماقيمة نصف القطر لذرة الكلور في المدار الرابع ؟

الحل:-

Z=17

بما ان

$$r = n^2 h^2 / 4 \pi m e^2 z$$

$$r = (4)^2 (6.623 \times 10^{-27} \text{ erg.sec})^2 / 4 (3.14)^2 (9.1072 \times 10^{-28} \text{ g}) (4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u})^2 \times 17 = 0.555 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.555 \text{ \AA}$$

### نظرية بور المطورة

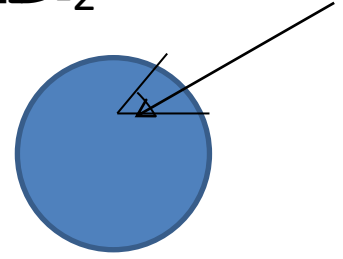
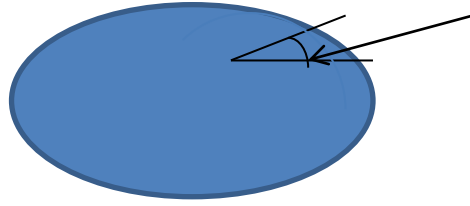
لاقت نظرية بور نجاحا ملحوظا في وصف الذرات الشبيهة بالهيدروجين ولكنها فشلت في تفسير اطياف الذرات المتعددة الالكترونات ومن الصعوبات التي واجهتها نظرية بور .

#### 1- ظاهرة التراكيب الدقيقة ونظرية زومر فلد (Sommerfeld)

ان النظرية لاقت بعض الصعوبات وكان اولها تفسير ظاهرة التراكيب الدقيقة في الطيف الخطي للذرات الشبيهة بالهيدروجين فقد تبين عند استخدام الاجهزة الدقيقة ان بعض هذه الخطوط ليست مفردة بل تتكون من مجموعة من الخطوط المتقاربة وقد فسر العالم سومر فلد فيما بعد هذه الظاهرة باقتراحه المدارات الاهليلجية اضافة الى المدارات الدائرية وبذلك تحدد طاقة الالكترن او يتحدد الزخم الزاوي بعددين كم هما :-

1- عدد الكم الرئيسي (الاساسي) ويرمز له  $n$

2- عدد الكم الثانوي ويرمز له  $l$  وان  $n-1 = l$



الشكل (ب) مدار اهليلجي

الشكل (أ) مدار دائري

تتغير كل من زاوية الدوران  
القطر

تتغير فقط زاوية الدوران  $(\phi)$   
ونصف  $(\phi)$

ان القيم التي ياخذها عدد الكم الثانوي  $l$  تعتمد حسب تحويل سومرفلد  
على عدد الكم الاساسي  $(n)$  وهي

$$n=0,1,2,3,-----,(n-1)$$

وهذا يعني ان عدد الذرات المتساوية تقريبا في طاقتها تحدد بقيمة العدد  
 $n$  فاذا كان  $(n=1)$  يوجد مقدارا واحدا فقط من مدارات بور - سومرفيلد  
وقيمة  $l$  فيه تساوي صفر .

وعندما يكون  $(n=2)$  يوجد مداران من مدارات بور سومرفيلد وقيمة  $l$  فيه  
1 و0 وهكذا .

$n=1$   $l=n-1=0$  Sharp اوربتال S (حاد)

$n=2$   $l=2-1=1$  p اوربتال (principal) رئيسي

$2-2=0$  S اوربتال

$n=3$   $l=3-1=2$  D اوربتال diffuse (منتشر)

اساسي ) fundamental اوربتال  $n=4, l=4-1=3=f$  )

## 2- تأثير زيمان (Zeeman effect)

الصعوبة الثانية التي واجهتها نظرية بور هي حدوث ثمة انقسام اخر لخطوط الطيف الذري عند وضع الذرات الباعثة للاشعاع ضمن مجال مغناطيسي قوي وهذا ما يعرف بظاهرة زيمان (تأثير زيمان) ولتفسير هذه الظاهرة لابد من استخدام عدد كم ثالث يصف الاتجاه الذي يأخذ المستوي الثانوي (Sub orbital) بالنسبة لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وقد سمي هذا بعدد الكم المغناطيسي (magnetic quantum number) ويرمز له بلرمز  $m_l$  وتعتمد القيم التي ياخذها على عدد الكم الثانوي  $l$

فاذا كان  $l = 1$  فان  $m_l = 1, 0, -1$

واذا كان  $l = 2$  فان  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$

## 3- تأثير برم الالكترن

من الصعوبات الاخرى لوحظ وجود خطوط مزدوجة في طيف الانبعاث لذرات العناصر القلوية (المجموعة الاولى) (Na, K, Rb, Cs) وقد تمكن العلماء من تفسير هذه الظاهرة بان الالكترن بالاضافة الى حركته الدائرية حول النواة فإنه يرم (يغزل) حول نفسه ايضا اما باتجاه عقارب الساعة او عكس عقارب الساعة وبالتالي فان له مستويين من الطاقة ونحصل هنا على عدد كم رابع يرمز له (S) ويسمى عدد الكم البرمي (Spin quantum number) حيث ياخذ القيم اما

عندما يدور مع عقارب الساعة  $s = +\frac{1}{2}$



عندما يدور عكس عقارب الساعة  $s = -\frac{1}{2}$

### القواعد الأساسية للميكانيكا الموجية

ان الالكترون عبارة عن جسيم يحمل كتلة وزخم وقد لوحظ انه عند سقوط حزمة من الالكترونات على محرز مثل بلورة من النيكل او الذهب فأن حزمة من الالكترونات تعاني حيودا تاما كما لو كانت حزمة ضوئية اي ان للالكترونات احدى الخواص الموجية وهي الحيود .

وسبق ان رأينا ان الاشعة الكهرومغناطيسية تتكون من فوتونات اي ان لها خواص جسيمية وبذلك تتكون كل من الالكترونات والاشعة الكهرومغناطيسية لها صفات مزدوجة ( موجية وجسيمية ) ولمعرفة الطول الموجي الذي تسير به الاجسام ومن ضمنها الالكترون بسرعة معينة وضع العالم (لويس دي بروي ) بعض الاشتقاقات التي يتبين من خلالها قيمة الطول الموجي وبما ان لكل من الالكترون والضوء صفات مشتركة موجية (Wave) وجسيمية (Particle) من خلالها نستطيع ان نعرف الطاقة كما في المعادلتين ادناه

$$(1) E = h \nu \text{ طاقة الفوتون}$$

$$(2) E = mc^2 \text{ طاقة الالكترون}$$

$$(3) h \nu = mc^2 \text{ ولما كان}$$

$$(4), (3) \text{ وبالتعويض في المعادلة } c = \lambda \nu$$

ينتج

$$(5) \frac{hc}{\lambda} = mc^2$$

$$(6) \lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \text{ معادلة لويس دي بروي}$$

يلاحظ في المعادلة اعلاه ان  $c$  هي سرعة الضوء وهي السرعة التي يتحرك بها الفوتون .

وقد اقترح دي برولي ان هذه العلاقة تنطبق ايضا على جسم كتلته  $m$  يتحرك بسرعة  $v$ , اي ان

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \text{-----(7)}$$

حيث ان  $v$  = سرعة اي جسيم في الكون فمثلا كرة التنس تسير في الفراغ بطول موجي معين , قذيفة (طلقة ) تسير بطول موجي معين وحتى الكرة الارضية نفسها تدور حول الشمس بطول موجي معين .

وبتطبيق هذه المعادلة على الكترون يدور حول النواة بموجة ثابتة يجب ان يكون محيط الدائرة يساوي مضاعف صحيح لطول الموجة اي ان .

$$n\lambda = 2\pi r \text{ وبالتعويض عن قيمة } (\lambda) \text{ بما يساويها في المعادلة}$$

(7) فان

$$\frac{nh}{mv} = 2\pi r \text{ ومنها نحصل على}$$

$$\frac{nh}{2\pi} = m v r \text{ تمثل هذه المعادلة الفرضية رقم (5) من نظرية بور .}$$

مثال (1):-

ما هو الطول الموجي ( nm ) لا لكترون يتحرك بمعدل واحد متر من سرعة الضوء ؟

الحل :-

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{s}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(1 \times 3 \times 10^8 \text{ m/s})}$$

$$= 2.42 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.24 \text{ nm}$$

مثال 2) ماهي سرعة كرة التنس والتي كتلتها (100gm) وتسير بطول موجي مساوي للالكترون عند رجوعه من المدار الثاني في سلسلة ليمن لذرة الهيدروجين ؟

$$\frac{h}{mv} \lambda = - : \text{الحل}$$

$$\lambda = \frac{1}{\nu}$$

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{شرط ان تكون}$$

$$n_2 > n_1$$

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

$$\nu = 109677(1-0.25)$$

$$\nu = 109677 \times 0.75 = 82257.75 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{1}{82257.75 \text{ cm}^{-1}} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ gm.cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{100 \text{ gm} \times v}$$

$$v = \frac{82257.75 \times 6.626 \times 10^{-27} \text{ gm.cm.s}^{-1}}{100} = 5.44 \times 10^{-24} \text{ cm.s}^{-1}$$

### قاعدة هايزنبرك في اللاتحديد

تنص هذه القاعدة ( قاعدة هايزنبرك 1927 ) على انه لايمكن تحديد موقع وزخم جسم بدقة فكلما امكن قياس احدهما بدقة كلما زاد الشك في دقة قياس الاخر , اي لايمكن تحديد الموقع والزخم بدقة في الوقت نفسه .

فاذا رمزنا لمقدار الشك في قياس مكان الجسم ب  $\Delta x$  والى مقدار الشك في قياس الزخم  $\Delta mv$  فان  $\Delta mv = \Delta P$

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

مثال :- اذا علمت بان الالكترون يتحرك بسرعة  $10^8 \text{ cm/sec}$  وافترض بأن الخطأ في القياس (الموقع)  $10 \times 0.001 \text{ cm}$  احسب الخطأ في اللادقة لحركة هذا الالكترون .

الحل :-

$$P = mv = 9.1 \times 10^{-28} \text{ gm} \times 10^8 \text{ cm.sec}^{-1}$$

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

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

$$\Delta mv \geq \frac{h}{2\pi . \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.sec}^{-1}}{2(3.14) \times 0.001 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

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

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

اي ان مقدار التغيير بالزخم ( $\Delta mv$ ) يساوي الف مرة بقدر الزخم نفسه ( $mv$ ) اي انه لايمكن قياس الزخم او السرعة اي ان قيمة السرعة هي قيمة افتراضية

### The physical picture of atomic orbitals

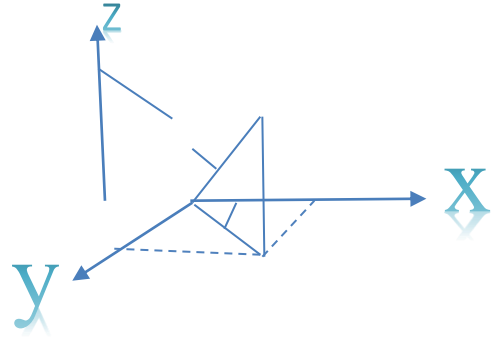
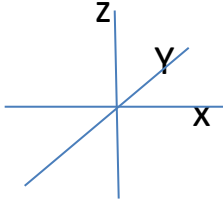
تكمن اهمية معادلة شرودنكر كطريقة لوصف الحركة الموجية للالكترون في الذرة وكذلك تعطي وصفاً فيزيائياً للاوربتال

على انه حيز له شكل هندسي بحيث تكون احتمالية وجود الالكترون فيه عالية وتحدد الاحتمالية بقيمة  $\psi^2$ .

$\psi^2$  : - هي مقياس مباشر للكثافة الالكترونية المحتملة في اي موقع من فضاء الذرة وتحدد هذه الاحتمالية ( $\psi^2$ ) بدلالة الدالة النظرية اي المحاور الديكارتية  $x, y, z$  وكذلك بدلالة المحاور الكروية  $r, \theta, \phi$

حيث  $r$  يمثل بعد الالكترون عن النواة

$\theta$  و  $\phi$  الزوايا التي يكونها مع المحاور



### شكل يوضح موقع الالكترون نسبة الى المحاور القطرية (X,Y,Z)

غيران بعد  $e$  عن المركز (0) يساوي  $r$  وان الزاوية  $\theta$  هي الزاوية المحصورة بين  $r$  والمحور  $z$  اما  $\phi$  فهي الزاوية المحصورة بين المحور  $x$  وبين مسقط  $0e$  على المستوي  $xy$  غيران بعد  $e$  عن المركز 0 يساوي  $r$

وان نوع الاوربتال يستخرج من عدد الكم الثانوي  $l$

$l =$	0,	1,	2,	3
	S,	P,	d,	f

### الاوربتال S

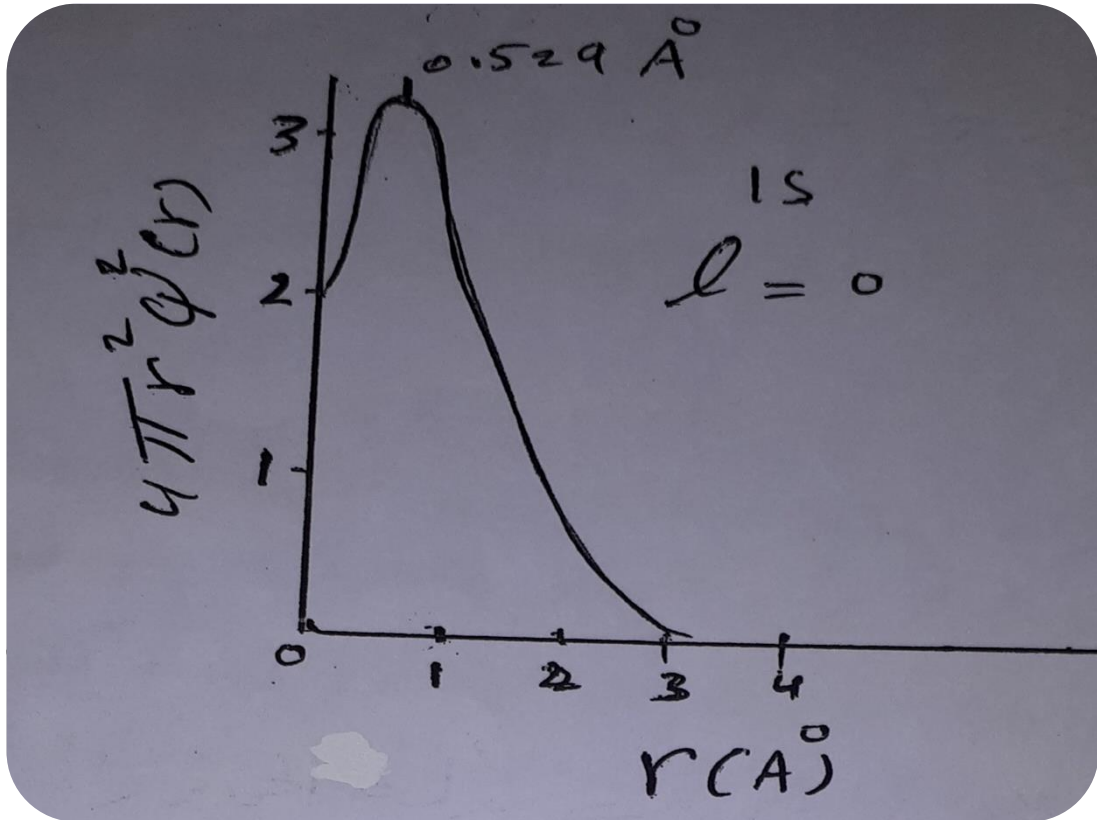
عندما يكون  $l = 0$  يكون الاوربتال (S) كما في الشكل الاتي : - ان احتمالية وجود الالكترون في الاوربتال (S) لاتعتمد على اتجاه



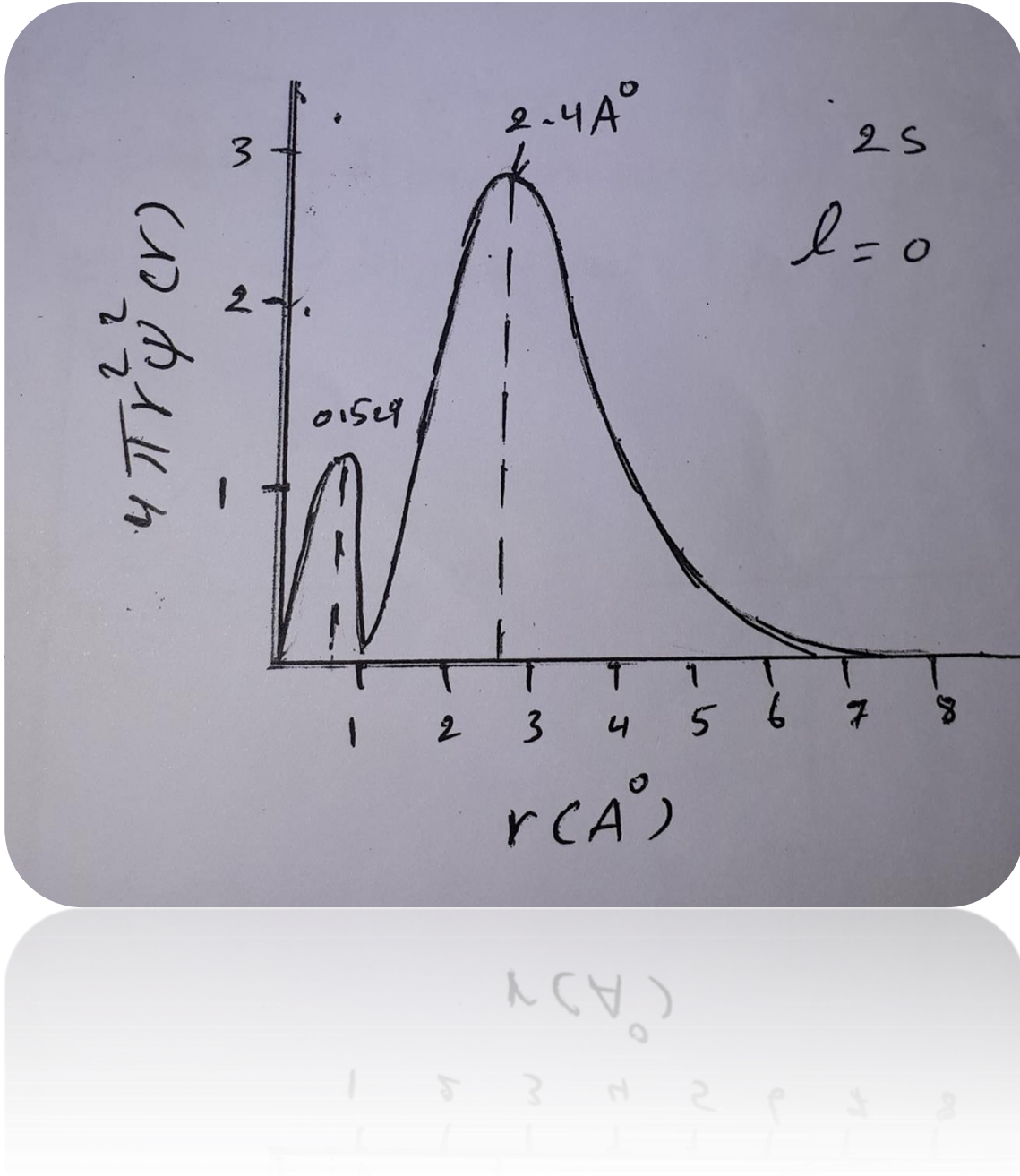
لذلك شكل الاوربتال كروي

اي ان الدالة له دالة قطرية

فقط  $x, y, z$ . ولوافترضنا ان الاوربتال هو  $(s)$  فيمثل السطح غلافاً لكرة تكون احتمالية وجود الالكترون ضمنها اكبر من مقدار معين يفترض عادة تكون اكبر من 90% من الاحتمالية الكلية . اما احتمالية وجود الالكترون عبر مسافات مختلفة من النواة على طول المحور  $x$  فيمكن تمثيله بالدالة  $4\pi r^2 \psi^2(r)$  مع نصف القطر  $(r)$ .







يتضح من الشكل اعلاه :-

- 1- احتمالية وجود الالكترون في الغلاف الكروي عند النواة تساوي صفر لأن مشتقة صفر = صفر وذلك لأن  $r = 0$  صفرًا حيث  $4\pi r^2 \psi^2 = 0$ .
- 2- تزداد احتمالية وجود الالكترون بزيادة ( $r$ ) حتى تصل الى نهاية عظمى عندما تكون  $r$  مساوية الى نصف قطر المدار الاول الذي حددته نظرية بور

(0.5929) ثم تقل الاحتمالية كلما تزداد قيمة  $r$  لان  $\psi^2$  تقل تدريجيا كلما ابتعدنا عن النواة .

## القواعد الاساسية للميكانيكا الموجية

ان الالكترون عبارة عن جسيم يحمل كتلة وزخم وقد لوحظ انه عند سقوط حزمة من الالكترونات على محرز مثل بلورة من النيكل او الذهب فإن حزمة من الالكترونات تعاني حيودا تاما كما لو كانت حزمة ضوئية اي ان للالكترونات احدى الخواص الموجية وهي الحيود .  
وسبق ان رأينا ان الاشعة الكهرومغناطيسية تتكون من فوتونات اي ان لها خواص جسيمية وبذلك تتكون كل من الالكترونات والاشعة الكهرومغناطيسية لها صفات مزدوجة ( موجية وجسيمية ) ولمعرفة الطول الموجي الذي تسير به الاجسام ومن ضمنها الالكترون بسرعة معينة وضع العالم (لويس دي بروي ) بعض الاشتقاقات التي يتبين من خلالها قيمة الطول الموجي وبما ان لكل من الالكترون والضوء صفات مشتركة موجية (Wave) وجسيمية (Particle) من خلالها نستطيع ان نعرف الطاقة كما في المعادلتين ادناه

$$(1) \text{-----} E = h V \text{ طاقة الفوتون}$$

$$(2) \text{-----} E = mc^2 \text{ طاقة الالكترون}$$

$$(3) \text{-----} h V = mc^2$$

$$(4) \text{-----} c = \lambda V$$

ولما كان

وبالتعويض في المعادلة ( 3 ) ينتج

$$(5) \text{-----} \frac{hc}{\lambda} = mc^2$$

$$(6) \text{-----} \lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \text{ معادلة لويس دي بروي}$$

حيث ان  $p$  زخم الفوتون

يلاحظ في المعادلة اعلاه ان  $c$  هي سرعة الضوء وهي السرعة التي يتحرك بها الفوتون .

وقد اقترح دي بروي ان هذه العلاقة تنطبق ايضا على جسم كتلته  $m$  يتحرك بسرعة  $v$  , اي ان

$$(7) \text{-----} \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

حيث ان  $v$  = سرعة اي جسيم في الكون فمثلا كرة التنس تسير في الفراغ بطول موجي معين , قذيفة (طلقة ) تسير بطول موجي معين وحتى الكرة الارضية نفسها تدور حول الشمس بطول موجي معين .

وبتطبيق هذه المعادلة على الكترون يدور حول النواة بموجة ثابتة يجب ان يكون محيط الدائرة يساوي مضاعف صحيح لطول الموجة اي ان .

$$n\lambda = 2\pi r \text{ وبالتعويض عن قيمة } (\lambda) \text{ بما يساويها في المعادلة (7) فان}$$

$$\frac{nh}{mv} = 2\pi r \quad \text{ومنها نحصل على}$$

$$\frac{nh}{2\pi} = m v r \quad \text{تمثل هذه المعادلة الفرضية رقم (5) من نظرية بور .}$$

مثال (1) :-

ما هو الطول الموجي ( nm ) لا لكترون يتحرك بمعدل واحد متر من سرعة الضوء ؟

الحل :-

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(1 \times 3 \times 10^8 \text{ m/s})}$$

$$= 2.42 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.24 \text{ nm}$$

مثال (2) ماهي سرعة كرة التنس والتي كتلتها (gm100) وتسير بطول موجي مساوي للالكترون عند رجوعه من المدار الثاني في سلسلة ليتمان لذرة الهيدروجين ؟

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{الحل :-}$$

$$\lambda = \frac{1}{\nu}$$

$$\dot{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{شرط ان تكون } n_2 > n_1$$

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

$$\dot{\nu} = 109677(1-0.25)$$

$$\dot{\nu} = 109677 \times 0.75 = 82257.75 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{1}{82257.75 \text{ cm}^{-1}} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ gm.cm}^2.\text{s}^{-2}}{100 \text{ gm} \times v}$$

$$v = \frac{82257.75 \times 6.626 \times 10^{-27} \text{ gm.cm.s}^{-1}}{100} = 5.44 \times 10^{-24} \text{ cm.s}^{-1}$$

### قاعدة هايزنبرك في الالاتحديد

تنص هذه القاعدة ( قاعدة هايزنبرك 1927 ) على انه لايمكن تحديد موقع وزخم جسم بدقة فكلما امكن قياس احدهما بدقة كلما زاد الشك في دقة قياس الاخر , اي لايمكن تحديد الموقع والزخم بدقة في الوقت نفسه .

فاذا رمزنا لمقدار الشك في قياس مكان الجسم ب  $\Delta x$  وإلى مقدار الشك في قياس الزخم  $\Delta mv$  فان  $\Delta P$

$$\Delta mv =$$

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

مثال :- اذا علمت بان الكترون يتحرك بسرعة  $10^8 \text{ cm/sec}$  وافترض بأن الخطأ في القياس (الموقع)  $10 \times 0.001 \text{ cm}$  احسب الخطأ في اللادقة لحركة هذا الالكترن .

الحل :-

$$P = mv = 9.1 \times 10^{-28} \text{ gm} \times 10^8 \text{ cm.sec}^{-1}$$

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

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

$$\Delta mv \geq \frac{h}{2\pi \cdot \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.sec}^{-1}}{2(3.14) \times 0.001 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

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

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

اي ان مقدار التغير بالزخم ( $\Delta mv$ ) يساوي الف مرة بقدر الزخم نفسه ( $mv$ ) اي انه لايمكن قياس الزخم او السرعة اي ان قيمة السرعة هي قيمة افتراضية

## The physical picture of atomic الوصف الفيزيائي للأوربتالات الذرية orbitals

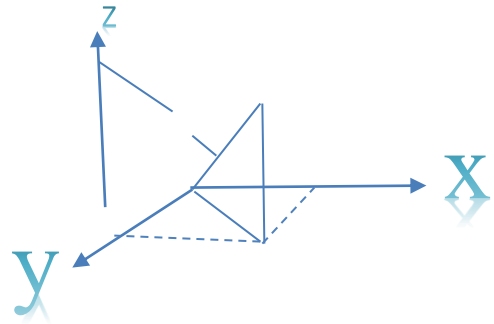
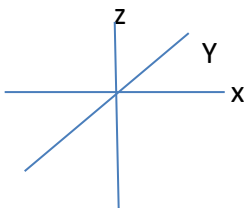
تكمن اهمية معادلة شرودنكر كطريقة لوصف الحركة الموجية للالكترن في الذرة وكذلك تعطي وصفاً فيزيائياً للأوربتال

على انه حيز له شكل هندسي بحيث تكون احتمالية وجود الالكترن فيه عالية وتحدد الاحتمالية بقيمة  $\psi^2$ .

$\psi^2$  - هي مقياس مباشر للكثافة الالكترونية المحتملة في اي موقع من فضاء الذرة وتحدد هذه الاحتمالية ( $\psi^2$ ) بدلالة الدالة النظرية اي المحاور الديكارتية  $x, y, z$  وكذلك بدالة المحاور الكروية  $r, \theta, \phi$

حيث  $r$  يمثل بعد الالكترن عن النواة

$\theta$  و  $\phi$  الزوايا التي يكونها مع المحاور



### شكل يوضح موقع الالكترون نسبة الى المحاور القطرية (X,Y,Z)

غيران بعد  $e$  عن المركز (0) يساوي  $r$  وان الزاوية  $\theta$  هي الزاوية المحصورة بين  $r$  والمحور  $z$  اما  $\phi$  فهي الزاوية المحصورة بين المحور  $x$  وبين مسقط  $0e$  على المستوي  $xy$  غيران بعد  $e$  عن المركز 0 يساوي  $r$

وان نوع الاوربتال يستخرج من عدد الكم الثانوي  $l$

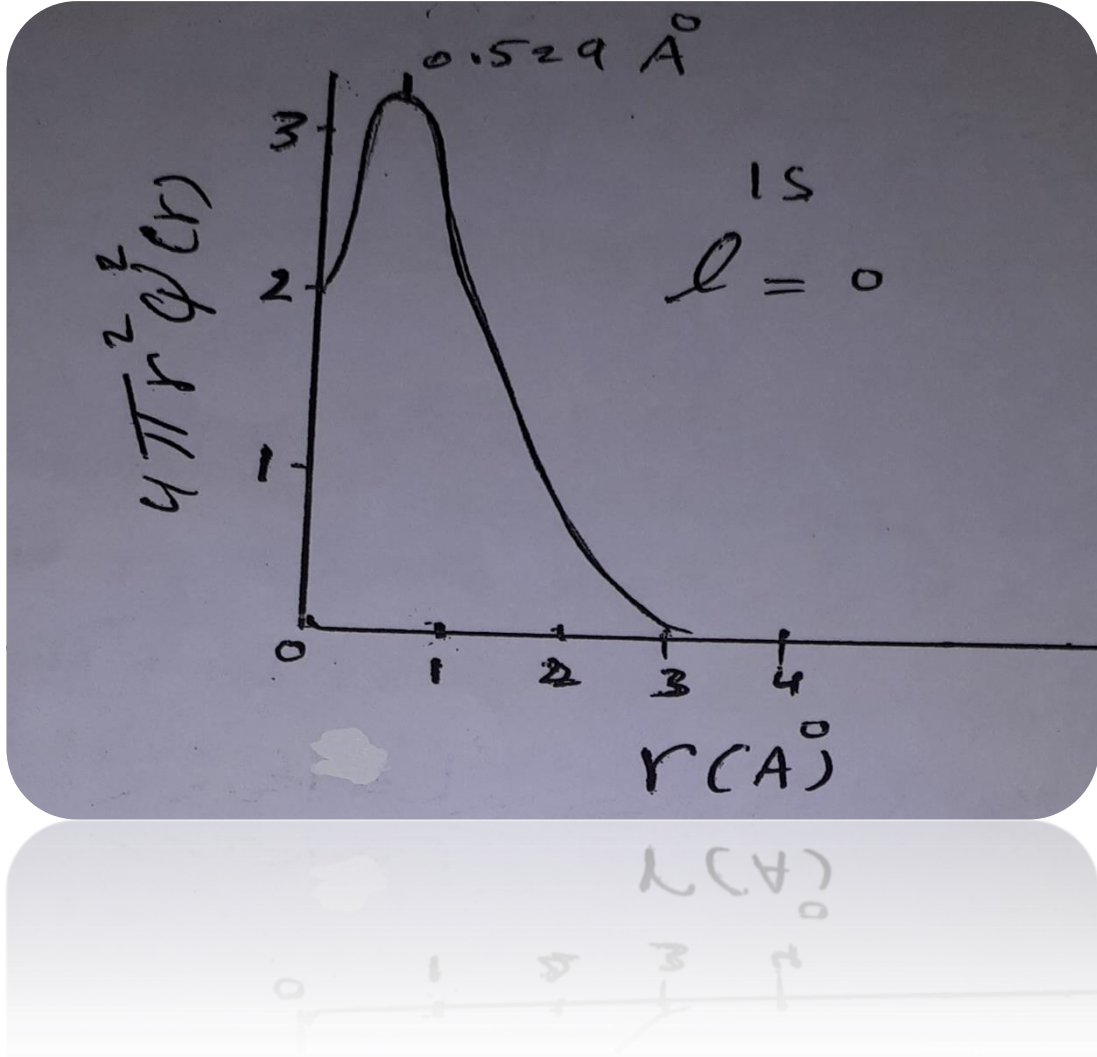
$l =$	0,	1,	2,	3
	S,	P,	d,	f

#### الاوربتال S

عندما يكون  $l = 0$  يكون الاوربتال (S) كما في الشكل الاتي : - ان احتمالية وجود الالكترون في الاوربتال (S) لاتعتمد على اتجاه

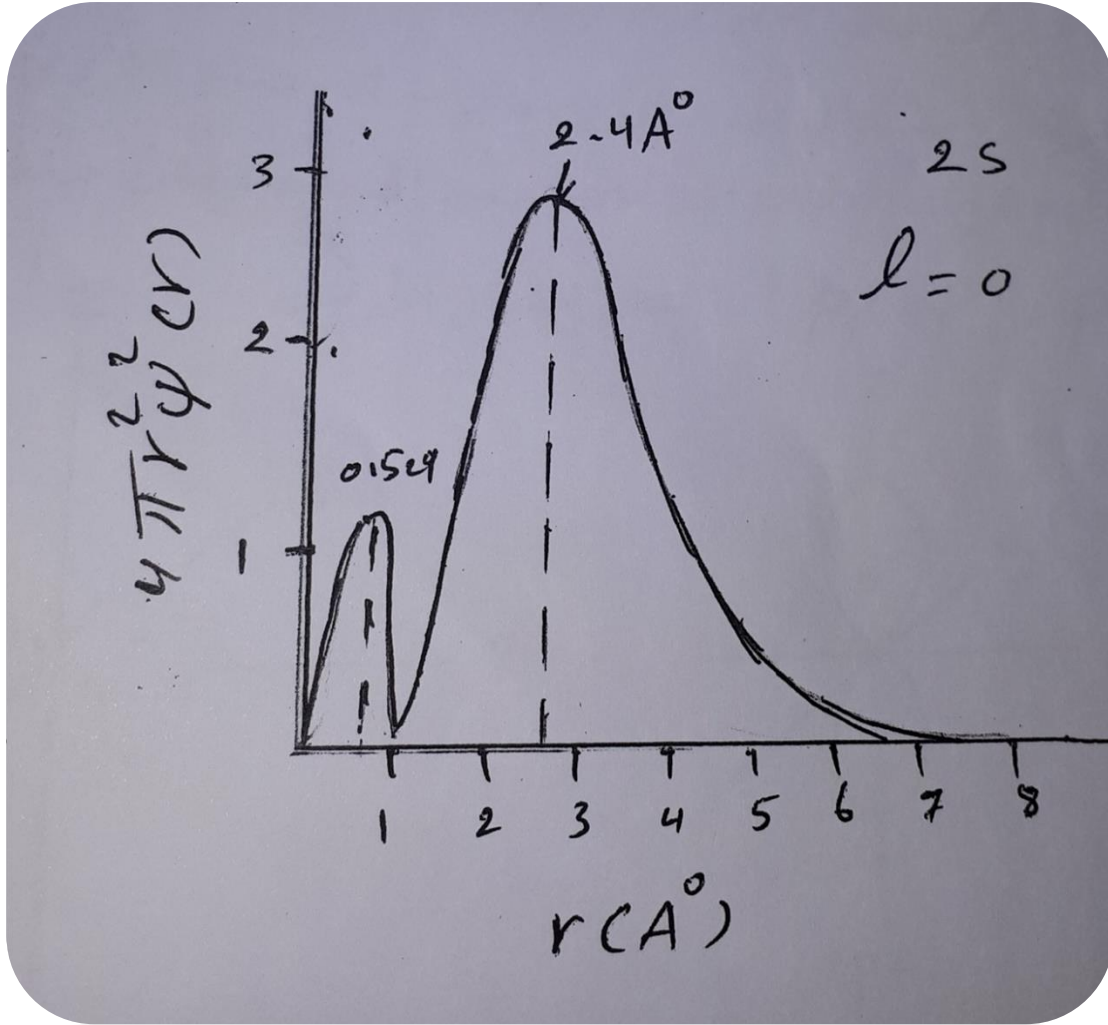


فقط  $x, y, z$  ولو افترضنا ان الاوربتال هو (s) فيمثل السطح غلافاً لكرة تكون احتمالية وجود الالكترون ضمنها اكبر من مقدار معين يفترض عادة تكون اكبر من 90% من الاحتمالية الكلية . اما احتمالية وجود الالكترون عبر مسافات مختلفة من النواة على طول المحور  $x$  فيمكن تمثيله بالدالة  $4\pi r^2 \psi^2(r)$  مع نصف القطر ( $r$ ).



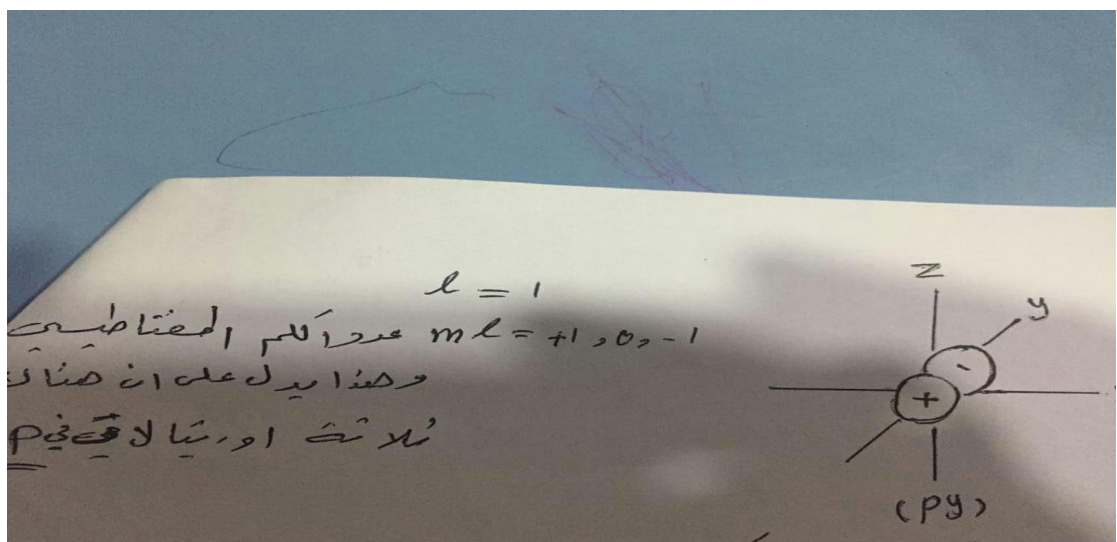
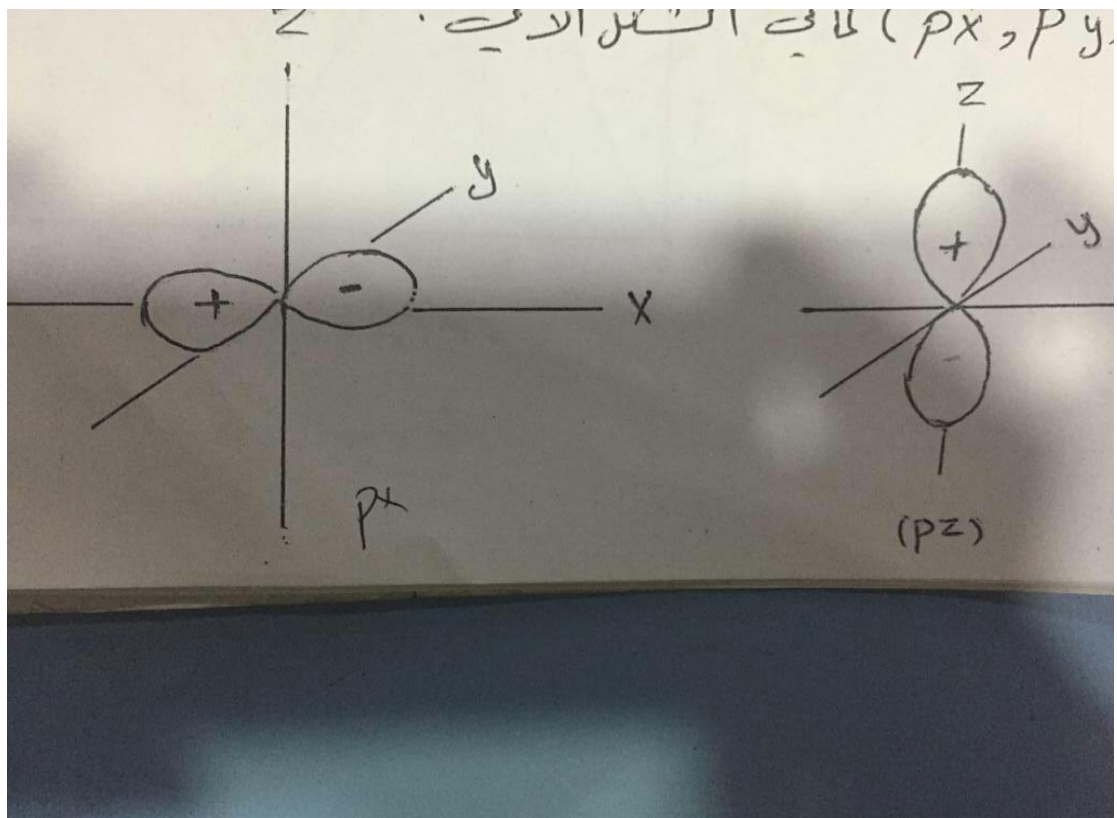
- 1- احتمالية وجود الالكترون في الغلاف الكروي عند النواة تساوي صفر لأن مشتقة صفر = صفر وذلك لأن  $r = 0$  صفرًا حيث  $4\pi r^2 \psi^2 = 0$ .
- 2- تزداد احتمالية وجود الالكترون بزيادة  $(r)$  حتى تصل الى نهاية عظمى عندما تكون  $r$  مساوية الى نصف قطر المدار الاول الذي حددته نظرية بور (0.529) ثم تقل الاحتمالية كلما تزداد قيمة  $r$  لان  $\psi^2$  تقل تدريجيا كلما ابتعدنا عن النواة



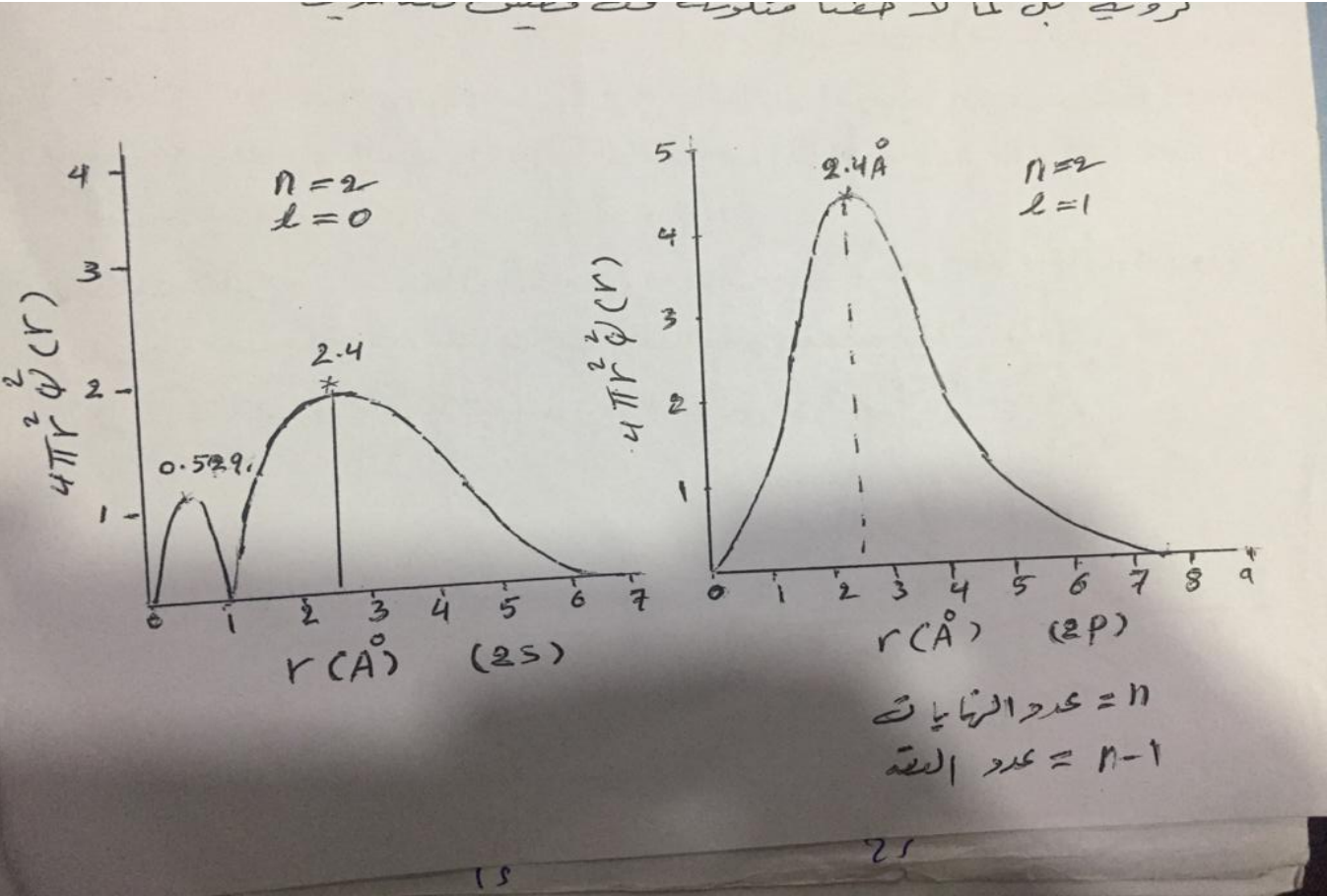


### الاوربيتال p

يحتوي الغلاف الثاني للذرة على اوربيتالين هما (s,p) اوربيتال واحد من نوع (s) وثلاثة اوربيتالات فرعية متساوية بالطاقة (triplydegenerate) من نوع (p) والدالة الموجية التي تصف هذه الاوربيتالات تعتمد على نصف القطر (r) وكذلك على الزاويتين ( $\theta, \phi$ ) اللتان تعتمدان بدورهما على قيم ( $m_l, l$ ) وبذلك تكون اشكال هذه الاوربيتالات لا تشبه اوربيتال (s) وانما متكونة من فصين متعامدين على بعضهما البعض يطلق عليهما ب ( $p_x, p_y, p_z$ ) كما في الشكل الاتي.

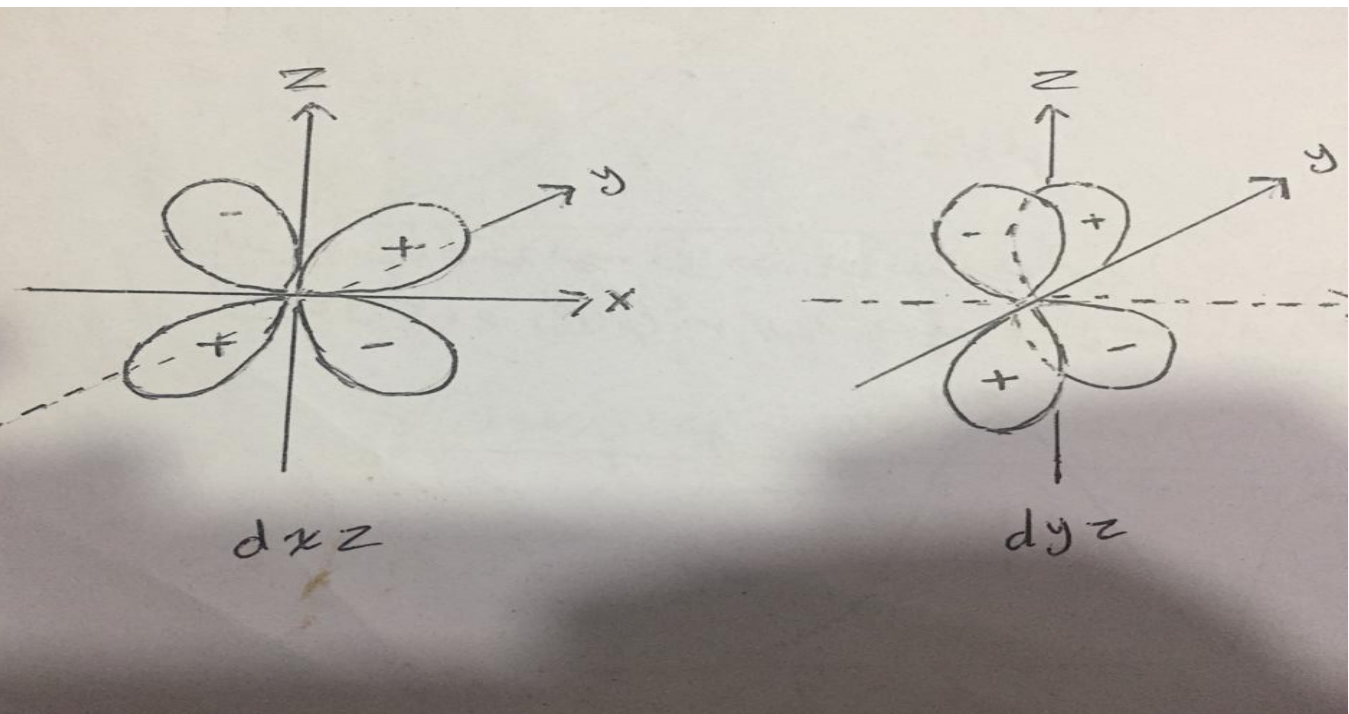


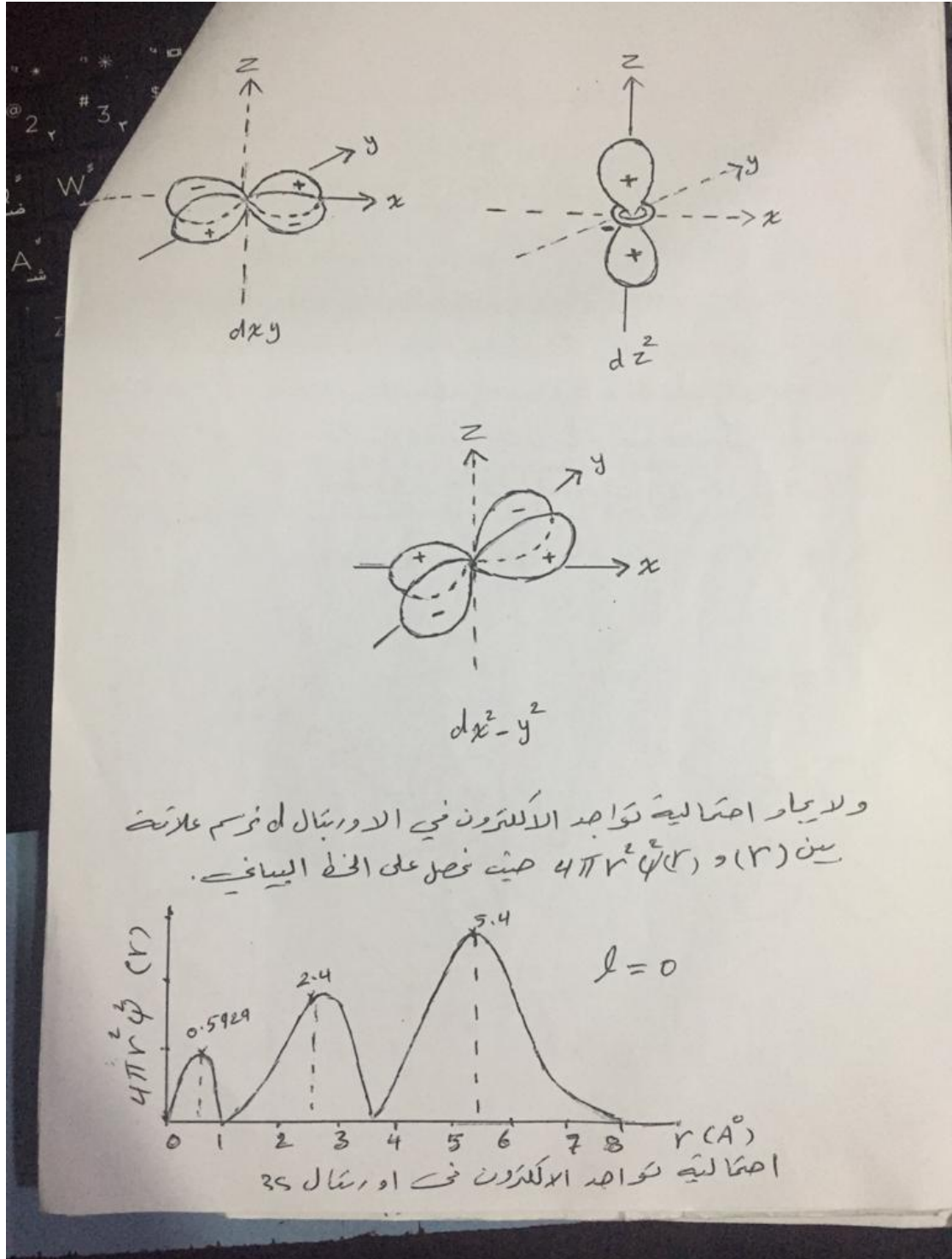
حيث تتخذ الكثافة الالكترونية لاوربيتالات (p) شكلا ثنائي الفص متمركزة على ثلاثة محاور عمودية (x, Y, Z) بحيث تقع النواة في نقطة التقاطع وتدعى هذه الاوربيتالات (px, py, pz) ان الدالة الموجية التي تصف اوربيتال (p) تعتمد على نق (r) وعلى الزاويتين (θ, φ) ولذلك فان اشكال هذه الاوربيتالات ليست كروية بل كما لاحظنا متكونة من فصين متعامدين



### الاوربيتال d

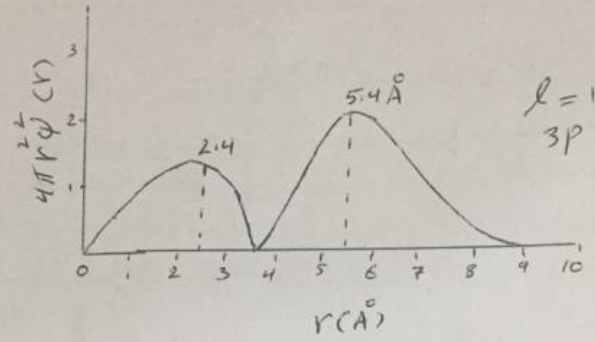
يحتوي الغلاف الرئيسي الثالث على ثلاثة انواع من الاوربيتالات (3s, 3p, 3d) ويتألف الاوربيتال d من خمسة اوربيتالات فرعية ثلاثة منها تقع بين المحاور هي (dxy, dxz, dyz) واثنان على المحاور (dx²-dy², dz²) والدالة الموجية التي تصف هذه الاوربيتالات تعتمد على نصف القطر (r) وكذلك على الزاويتان (θ, φ) اللتان تعتمدان بدورهما على قيم (m, l, l) وتتألف هذه الاوربيتالات من اربع فصوص متعامدة على محورين , بينهما الاوربيتال dz² من فصين متعامدين على المحور z وحلقة دائرية في المستوى xy كما في الاشكال الاتية :



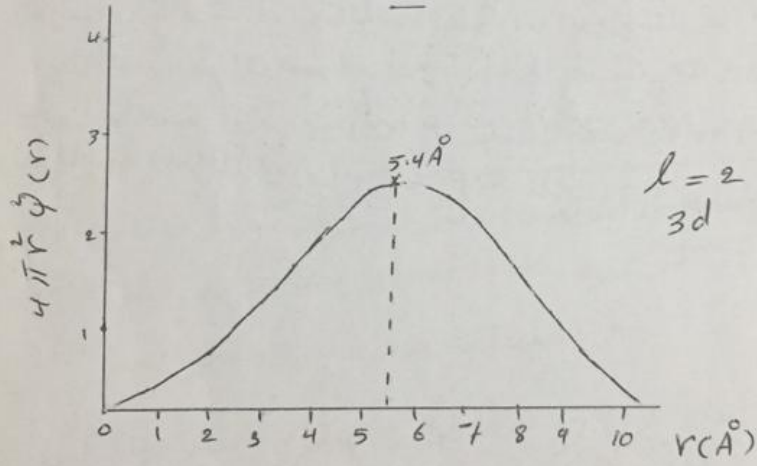




(4)



احتمالية تواجد الإلكترون في اوربیتال 3p



احتمالية تواجد الإلكترون في اوربیتال 3d

$m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ $or = 9.11 \times 10^{-28} \text{ gm}$ $c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ $or = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ $or = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$ $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ $erg = \text{g cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	<p>كتلة إلكترون</p> <p>سرعة الضوء</p> <p>ثابت بلانك</p>	$nm = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^8 \text{ Å}$ $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} \text{ or } 10^{-8} \text{ cm}$
--	---	---

### الجدول الدوري للعناصر (جدول مندليف) Periodic Table of Elements

ان الجدول الدوري يأخذ اسمه من حقيقة ان خواص العناصر عندما تصنف في تسلسل اعدادها الذرية تكون في دورية اي ان بعض الخواص تعاد بتسلسل منتظم للعدد الذري. ان الجدول الدوري هو مخطط لترتيب العناصر وتظهر فيه بعض العناصر ذات الخواص المشتركة مع بعضها.

ترتيب العناصر ونظريته ليعتد العناصر ذات الخواص المشتركة  
متحدة مع بقية

s-block		p-block $ns np$					
1	H						
2	<sup>3</sup> Li <sup>4</sup> Be						
3	<sup>11</sup> Na <sup>12</sup> Mg						
4	<sup>19</sup> K <sup>20</sup> Ca						
5	<sup>37</sup> Rb <sup>38</sup> Sr						
6	<sup>55</sup> Cs <sup>56</sup> Ba						
7	<sup>87</sup> Fr <sup>88</sup> Ra						
		d-block					
		p-block $ns np$					
		<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne
		<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar
		<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr
		<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe
		<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn
		f-block					
		$ns (n-2) f$					
		$ns (n-2) f$					



**Periodic Table of Elements**

**Legend:**

- s-block:** 1 (New Designation), 1A (Original Designation)
- p-block:** 13-18 (New Designation), IIIA-VIIIA (Original Designation)
- d-block:** Transition Metals
- f-block:** Lanthanide Series, Actinide Series
- Phases:** Solid, Liquid, Gas

**Table Data (Main Body):**

Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H	He																
2	Li	Be							B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg							Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

**Lanthanide Series (f-block):**

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

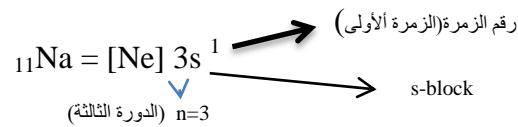
**Actinide Series (f-block):**

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

### قطاعات الجدول الدوري Blocks of Periodic Table

#### 1 - قطاع S (S - Block)

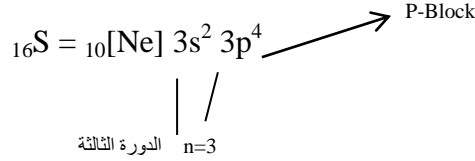
الغلاف الخارجي لعناصر قطاع S هو ns أي أن الإلكترون الأخير يدخل في الأوربيتال ns وتمثل n رقم الغلاف الخارجي وكذلك تمثل رقم الدورة. مثال على ذلك



#### 2 - قطاع P (P - Block)

الغلاف الخارجي لعناصر قطاع P هو np أي أن الإلكترون الأخير يدخل في الأوربيتال np وتمثل n رقم الدورة أما رقم الزمرة (المجموعة) فتساوي مجموع الكترونات ns, np

مثال

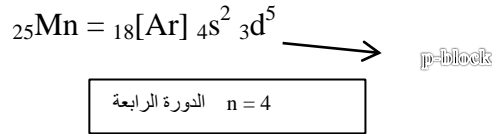


الزمرة: الكترونات  
(الزمرة السادسة)

$$2 + 4 = 3p + 3s$$

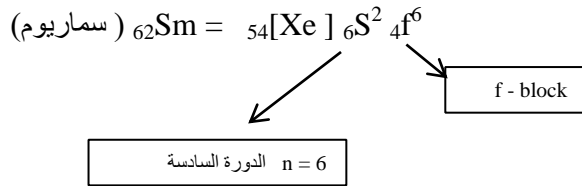
### 3 - قطاع d - (d-Block)

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



### 4 - قطاع f - (f - Block)

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



حيث يتألف الجدول الدوري من ثمانية مجاميع عمودية رئيسية تدعى مجاميع (مفردها مجموعة) او زمرة (مفردها زمرة) groups or columns وكذلك يتألف من سبع دورات افقية periods رقم كل دورة يمثلها عدد الكم الرئيسي n والذي يمثل رقم الغلاف الخارجي لعناصر تلك الدورة.

#### ضمن الدورة الواحدة

يبقى عدد الكم الرئيسي n ثابتا بزيادة العدد الذري و يتغير كل من اعداد الكم s, ml, l اي يبقى عدد الاغلفة الرئيسية ثابتة لعناصر الدورة الواحدة

#### اما ضمن الزمرة الواحدة

يتغير عدد الكم الرئيسي n بزيادة العدد الذري ويبقى اعداد الكم s, ml, l متشابهة لعناصر الزمرة الواحدة .

ولهذا السبب تتشابه عناصر الزمرة الواحد في الصفات وتختلف فعاليتها مع اختلاف العدد الذري .

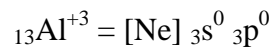
#### ملاحظة 1

عندما يتاين عنصر من قطاع S- فانه يفقد الالكترونات من الغلاف الخارجي ns .



#### ملاحظة 2

عندما يتاين عنصر من قطاع P- فانه يفقد الالكترونات من np ومن ثم ns للغلاف .



#### ملاحظة 3

قطاع d- يفقد من ns ومن ثم d (n - 1)



### اسماء عناصر الجدول الذري

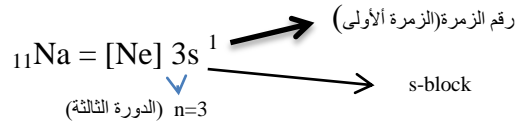
#### 1 - العناصر الممثلة Representative Elements

وتشمل عناصر قطاع S- وعناصر قطاع P-  
القطاع S- يتضمن زمريتين (عمودين) هما :

- 1 - الزمرة الاولى الزمرة الثانية
- القطاع P- يتضمن ست زمر (ستة اعمدة) وهي:
- 3 - الزمرة الثالثة
- 4 - الزمرة الرابعة
- 5 - الزمرة الخامسة
- 6 - الزمرة السادسة
- 7 - الزمرة السابعة
- 8 - الزمرة الثامنة

اي ان العناصر الممثلة تتضمن ثمان زمر (ثمانية اعمدة) وهي:

مثال



#### وتسمى عناصر قطاع s وقطاع p بالعناصر الممثلة

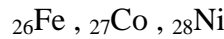
لان الصفات الدورية (انصاف الاقطار , الكهروسالبية وغيرها) لعناصر الدورة الواحدة تمثل بالصورة نفسها  
لبقية الدورات اي تتغير الصفة الدورية اي تتغير الصفة الدورية زيادة او نقصان في جميع الدورات بزيادة العدد  
الذري.

#### 2 - العناصر الانتقالية الرئيسية

وتشمل عناصر قطاع d- والقطاع f-  
القطاع d- يتضمن ثمان زمر (عشرة اعمدة) وهي

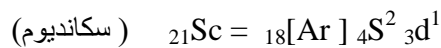
- الزمرة 3B تبدأ بعنصر  ${}_{21}\text{Sc}$
- الزمرة 4B تبدأ بعنصر  ${}_{22}\text{Ti}$
- الزمرة 5B تبدأ بعنصر  ${}_{23}\text{V}$
- الزمرة 6B تبدأ بعنصر  ${}_{24}\text{Cr}$
- الزمرة 7B تبدأ بعنصر  ${}_{25}\text{Mn}$

الزمرة 8B تتكون من ثلاثة اعمدة تبدأ بالعناصر

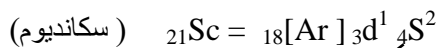


الزمرة 1B تبدأ بعنصر النحاس  ${}_{29}\text{Cu}$

الزمرة تبدأ بعنصر الخارصين  ${}_{30}\text{Zn}$   
مثال



d - block



n=4 الدورة الرابعة

بما ان رقم d هو 3 اي 3d  
يسمى العنصر من سلسلة 3d الانتقالية  
الزمرة = الكترونات s + الكترونات d

$$3 = 1 + 2 =$$

الزمرة الثالثة 3B

### قاعدة مهمة 1

عندما يتشبع d بالالكترونات اي  $d^{10}$  لا يدخل في حساب الزمرة  
مثال



d - block

العنصر من سلسلة d  
الانتقالية



n = 4 الدورة الرابعة

الزمرة = الكترونات s فقط لان  $d^{10}$

اي ان الزمرة = 2 2B

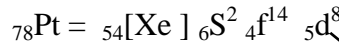
### قاعدة مهمة 2

اذا كان مجموع الكترونات s و d لعنصر في قطاع d يساوي 8 , 9 , 10 ,

فيعتبر العنصر من الزمرة الثامنة 8B

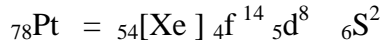
الزمرة = الكترونات s + الكترونات d لان العنصر من قطاع d

مثال



d - block

العنصر من سلسلة d  
الانتقالية



n = 6 الدورة السادسة

بما ان مجموع الكترونات s + الكترونات d = 10 فيعتبر العنصر من الزمرة الثامنة 8B

### The inner Transition Elenments العناصر الانتقالية الداخلية

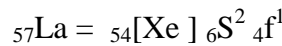
القطاع f- ويتضمن سلسلتين هما

1 - اللانثانات : وتتضمن 14 عنصروهي من الدورة السادسة ولها n = 6 وتشمل ذي الاعداد الذرية من

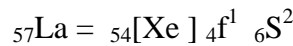


وليس لعناصر سلسلة اللانثانات زمر .

مثال

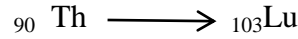


قطاع f -



الدورة السادسة  
n = 6

**2 – الاكتينات :** وتتضمن 14 عنصر وهي من عناصر الدورة السابعة ولها  $n = 7$  وتشمل العناصر ذي الاعداد الذرية من



وليس لعناصر سلسلة الاكتينات زمر .



المفروض الترتيب الالكتروني هو  $[\text{Rn}] 7s^2 5f^5$

ولكن لتقارب مستوى طاقة 6d و 5f فان الالكترونات لجميع عناصر الاكتينات تدخل في 6d و 5f في الوقت نفسه ولذلك جميع عناصر الاكتينات شاذة في ترتيبها الالكتروني .  
اذن الدورة = 7 لان  $n = 7$  للغلاف s وان العنصر من القطاع f- لانه 5f  
تسمى عناصر قطاع d لعناصر الانتقالية الرئيسية اما قطاع f- اللانثانات والاكتينات تسمى بالعناصر الانتقالية الداخلية.

### دورات الجدول الدوري

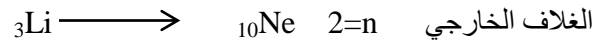
يتألف الجدول الدوري من سبع دورات وهي:

#### **1 – الدورة الاولى First p**

تتكون من عنصرين فقط هما  ${}_1\text{H} = 1s^1$  و  ${}_2\text{He} = 1s^2$  حيث  $n = 1$  للغلاف الخارجي s . وبالرغم من انهما من دورة واحدة الا ان الهليوم (He) يقع اقصى يمين الجدول الدوري فهو من الغازات النبيلة لذا فهو في زمرة الغازات النبيلة اما الهيدروجين (H) يقع اقصى يسار الجدول الدوري فهو في الزمرة الاول 1A.

#### **2 – الدورة الثانية Second p**

تتكون من 8 عناصر وتبدأ من اقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 3 ( ${}_3\text{Li}$ ) وتنتهي باقصى يمين الجدول الدوري 10



#### **3 – الدورة الثالثة Third p**

تتكون من 8 عناصر وتبدأ من اقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 11 ( ${}_{11}\text{Na}$ ) وتنتهي باقصى يمين الجدول الدوري بالعدد الذري 18 ( ${}_{18}\text{Ar}$ )



#### **4 – الدورة الرابعة Fourth p**

تتكون من 18 عناصر وتبدأ من اقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 19 ( ${}_{19}\text{K}$ ) وتنتهي باقصى يمين الجدول الدوري بالعدد الذري 36 ( ${}_{36}\text{Kr}$ )



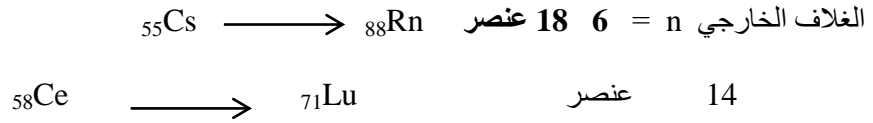
#### **5 – الدورة الخامسة Fifth p**

تتكون من 18 عناصر وتبدأ من اقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 37 ( ${}_{37}\text{Rb}$ ) وتنتهي باقصى يمين الجدول الدوري بالعدد الذري 54 ( ${}_{54}\text{Xe}$ )



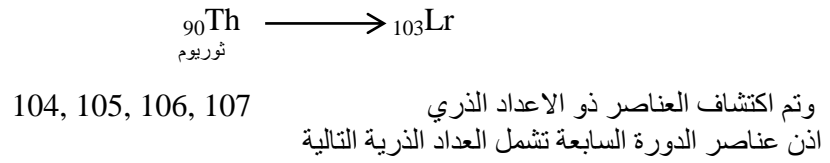
#### **6 – الدورة السادسة Sixth p**

تتكون من 32 عناصر وتبدأ من أقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 55 (Cs) وتنتهي بأقصى يمين الجدول الدوري بالعدد الذري 86 (Rn)



#### 6- الدورة السابعة Seventh p

وتبدأ من أقصى يسار الجدول الدوري بالعدد الذري 87 (Fr) ثم وعدد عناصر الدورة لم يكتمل لحد الآن وتقع ضمن عناصر الدورة عناصر سلسلة الاكتينيدات وتشمل الأعداد الذرية



تسمى الدورات الرابعة والخامسة والسادسة والسابعة بالدورات الطويلة في الجدول الدوري

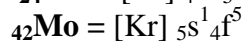
الترتيب الإلكتروني الشاذ في الجدول الدوري

${}_{29}\text{Cu}$	${}_{18}[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
${}_{47}\text{Ag}$	${}_{36}[\text{Kr}] 4s^1 4d^{10}$
${}_{79}\text{Au}$	${}_{54}[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

He = 2 , Ne = 10 , Ar = 18 , Kr = 36 , Xe = 54 , Rn = 86

وكذلك

4B

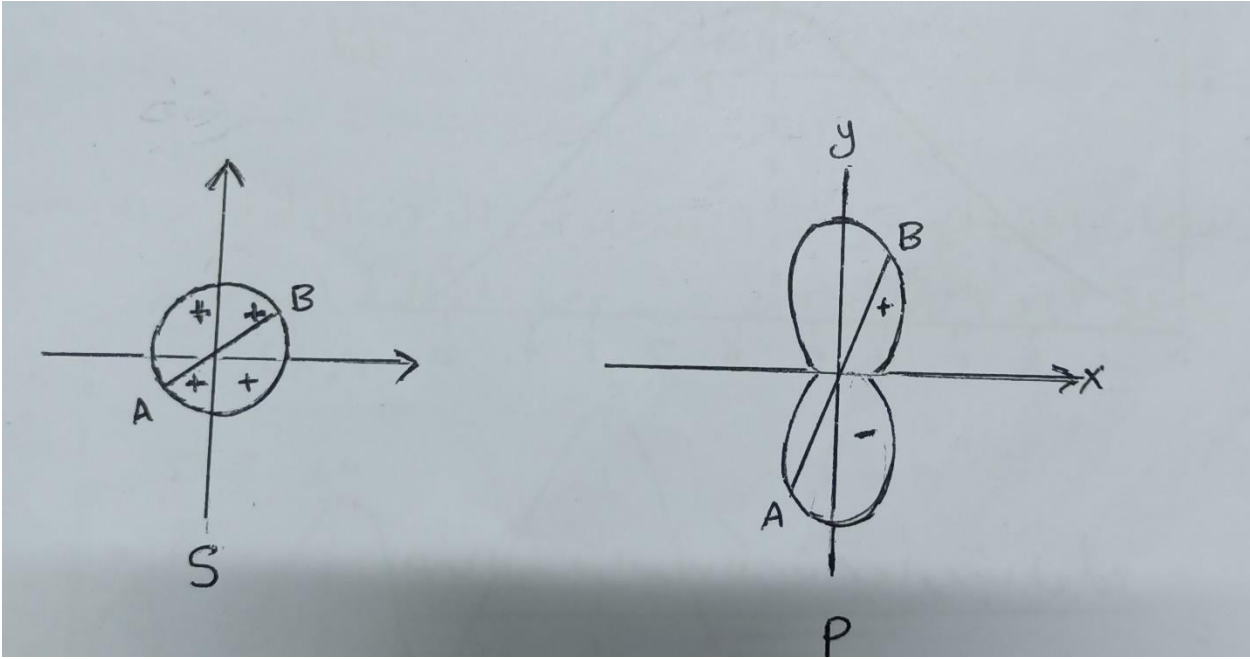


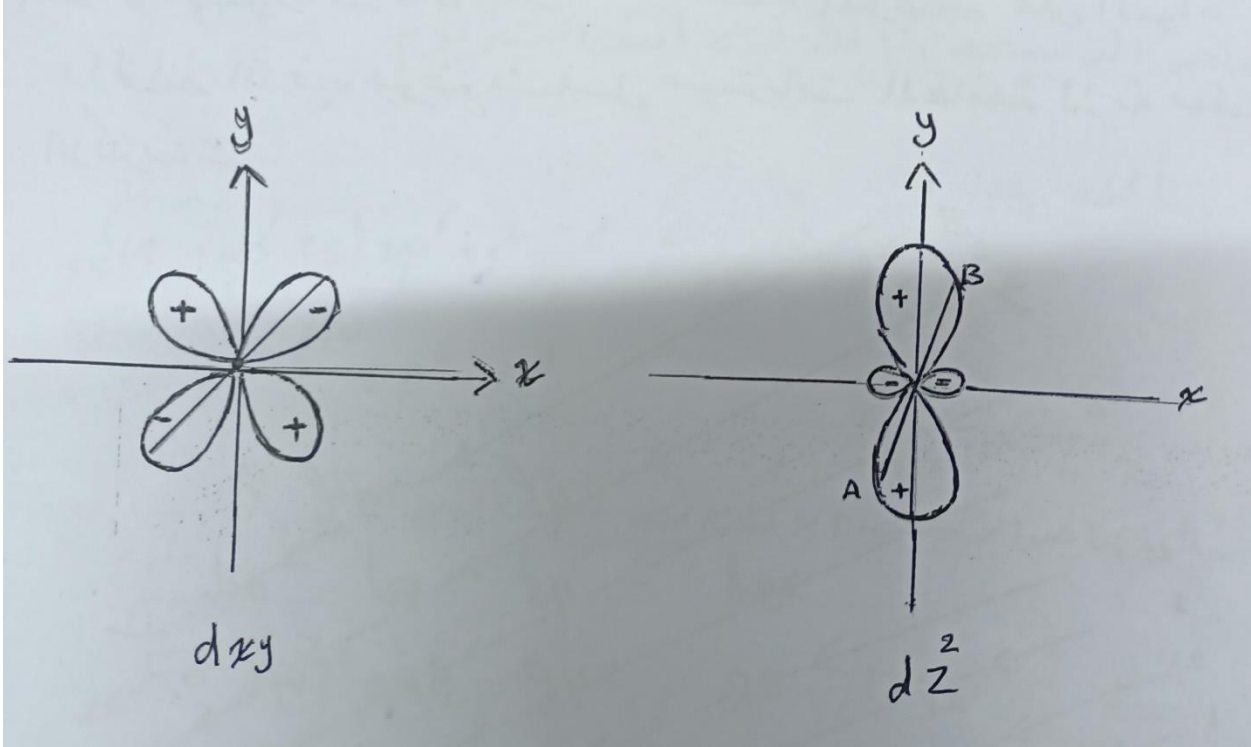
قاعدة مهمة : يكون الترتيب الإلكتروني أكثر استقرارا عندما  
1 - الأوربييتال فارغ 2- الأوربييتال مشبع 3- الأوربييتال نصف مشبع

### الاورببتالات المتماثلة:-

يعتبر اورببتال  $s$  الكروي المنتظم متماثلاً إذا ان إشارة الدالة الزاوية هي نفسها في كل مكان .  
 فإذا وصلنا خطاً مستقيماً بين نقطة على سطح الاورببتال  $s$  ونقطة أخرى تقع على نفس البعد من النواة مروراً  
 بالنواة , نجد ان الدالة الموجية في المنطقة الثانية بنفس المقدار ونفس الإشارة الموجية .  
 يدعى الاورببتال الذي له هذه الخاصية بأنه اورببتال متماثل او ذات تماثل منتظم (gerade) ويرمز له بالحرف  
 (g)

وتعد اورببتالات  $d$  متماثلة ايضاً . اما الاورببتالات التي تختلف إشارة دالة الموجة عند نهايتي الخط المستقيم  
 فتدعى بالاورببتالات غير المتماثلة او ذات التماثل غير المنتظم (ungerade) ويرمز له بالحرف (u) كما في  
 اورببتالات  $p, f$  في الشكل الآتي .





#### تسلسل مستويات الطاقة

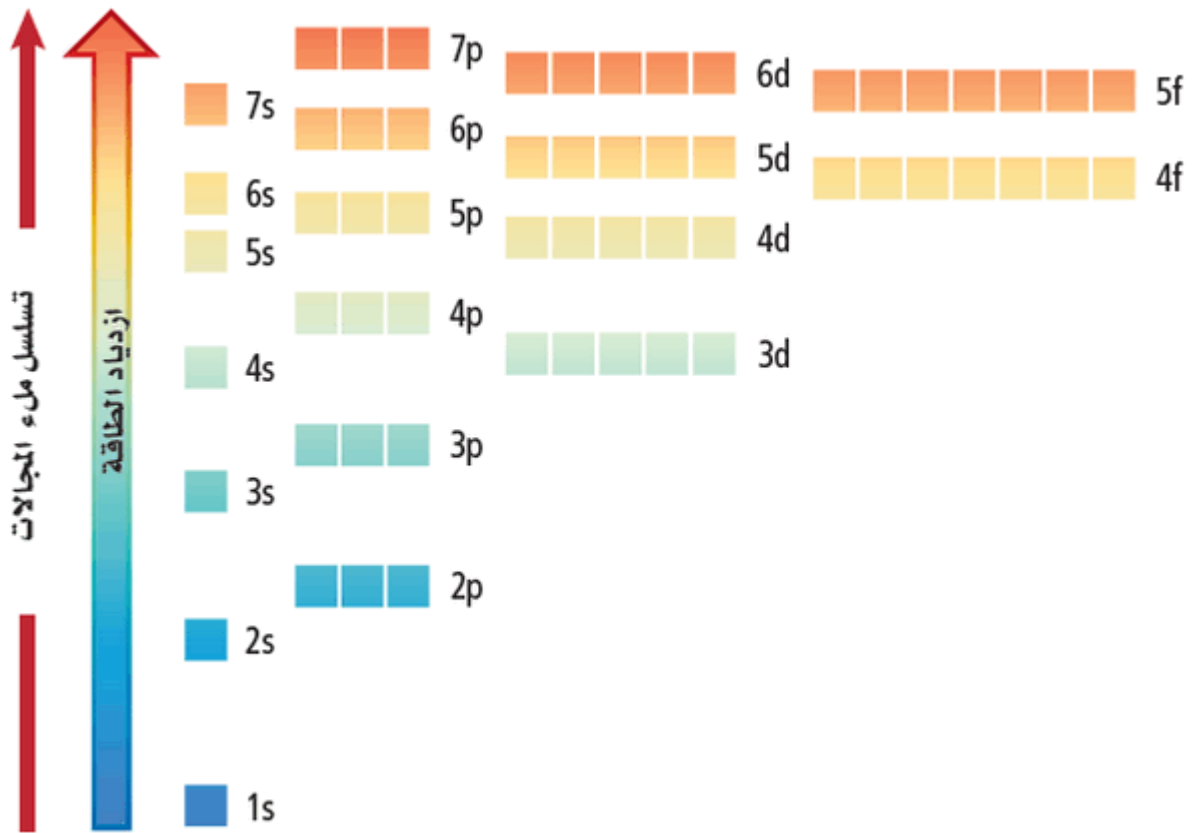
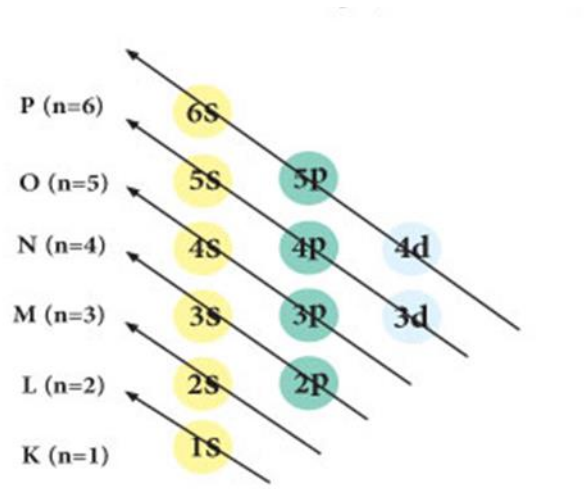
ان الترتيب الالكتروني الاكثر استقرارا في ذرة ما في الحالة الطبيعية او المستقرة (ground state) هو الذي يجعل طاقتها اقل مايمكن ضمن الحدود المقبولة لاعداد الكم الاربعة التي سيتم ذكرها لاحقا . حيث يتغير موقع اي مستوي ثانوي نسبة الى المستوي الثانوي الاخر بتغير العدد الذري (z) للعنصر . فمثلا يكون تسلسل طاقة المستويات الثانوية المختلفة في ذرة الهيدروجين كالتالي.

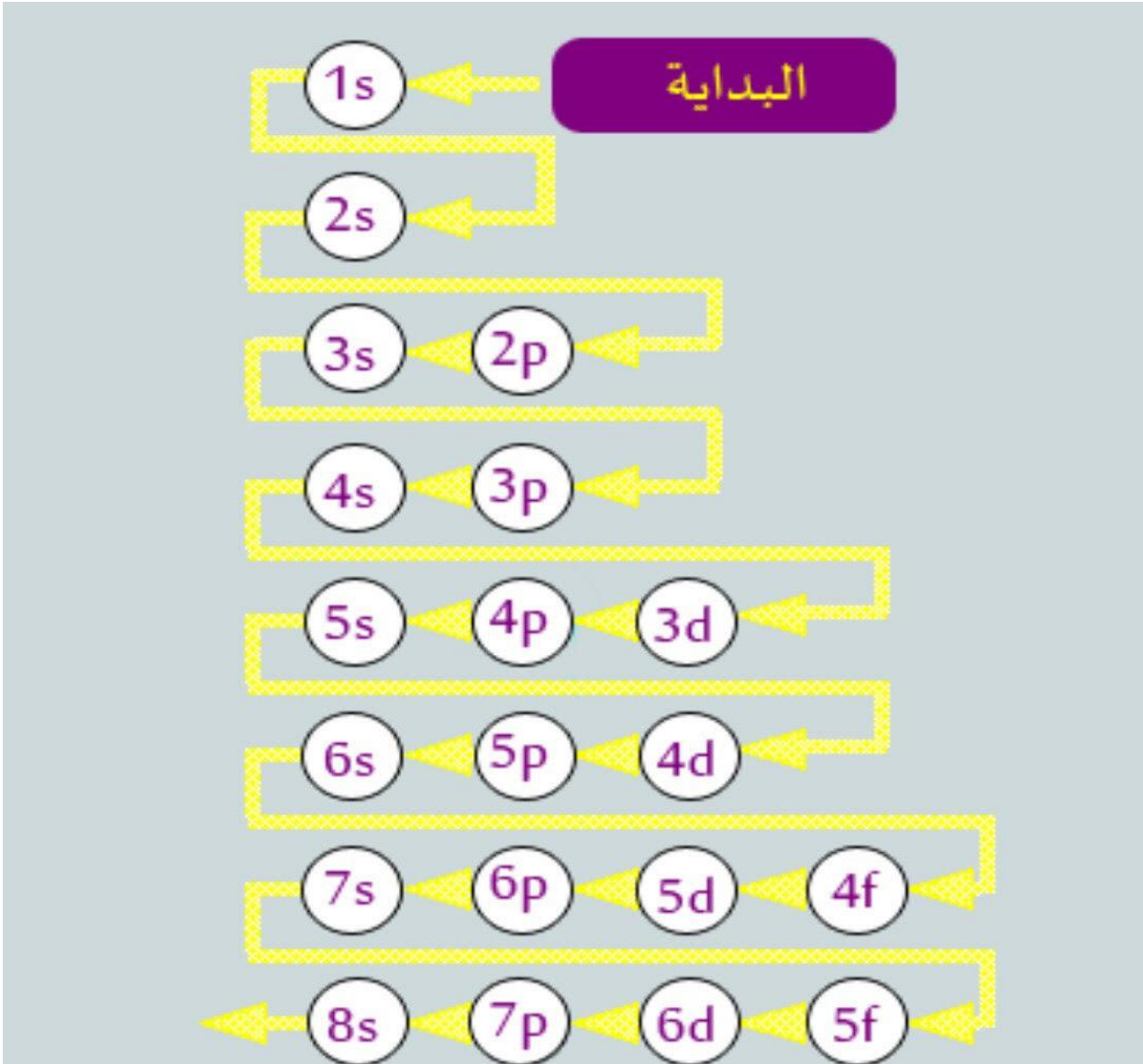
$$1S < 2S = 2P < 3S = 3P = 3d < 4S = 4P = 4d < 4f \dots \dots \dots \text{الخ}$$

اما في ذرة متعددة الالكترونات كذرات العناصر الاخرى فلا يحتفظ اي غلاف ثانوي بنفس مستوى الطاقة الذي يكون عليه في ذرة الهيدروجين ويعود السبب في ذلك الى التغير في قوة جذب النواة للالكترونات كلما تغيرت الشحنة الموجبة .

والمخطط الاتي يوضح تسلسل مستويات الطاقة لذرة متعددة الالكترونات .

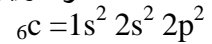




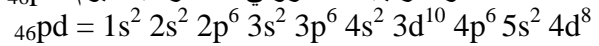


تسلسل مستويات الطاقة  
لذرة متعددة  
الالكترونات

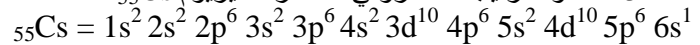
مثال 1 / ماهو الترتيب الالكتروني لذرة الكربون  ${}^6_6\text{C}$  ؟



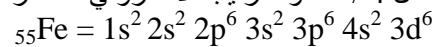
مثال 2 / ماهو الترتيب الالكتروني لعنصر البلاديوم  ${}^{46}_{46}\text{Pd}$  ؟



مثال 3 / ماهو الترتيب الالكتروني لعنصر السيزيوم  ${}^{55}_{55}\text{Cs}$  ؟



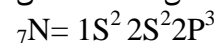
مثال 4 / ماهو الترتيب الالكتروني لعنصر الحديد  ${}^{26}_{26}\text{Fe}$  ؟



القواعد المتبعة في التوزيع الالكتروني .

قاعدة هوند الاولى

تنص هذه القاعدة ان الالكترونات تتوزع بصورة منفردة في اوربتالات متساوية الطاقة قدر المستطاع



$$1s^2$$

$$2s^2$$

$$2p^2$$

قاعدة باولي للاستبعاد

تنص هذه القاعدة لا يمكن لالكترونين في ذرة واحدة ان يكون لهما نفس قيم اعداد الكم الاربعة (  $n, l, m_l, m_s$  )

مثال 1 :- ماهي قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون التكافؤي في  $^{12}\text{Mg}$

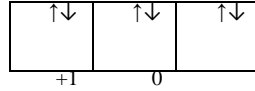


$$^{12}\text{Mg} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$$

$$n=3, l=0, m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}$$

مثال 2 :- ماهي قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون العاشر في  $^{17}\text{Cl}$

$$^{17}\text{Cl} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$



-1

$$n=2$$

$$l=1$$

$$m_l = -1$$

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

اعداد الكم Quantum numbers

هناك اربعة انواع من اعداد الكم لكل الكترون وتختلف هذه الاعداد من ذرة الى اخرى .

1- عدد الكم الرئيسي (n) The Principal Quantum number

يبين عدد الكم الرئيسي (n) الطاقة الكلية للغلاف وتحدد بعده عن النواة وكلما زادت قيمة (n) كلما زادت طاقة الالكترون الى ان يتحرر الالكترون عن جذب النواة , ان عدد الالكترونات التي تمتلك نفس عدد الكم الرئيسي في الذرات محددة ويمثل بقيمة المقدار  $(2n)^2$  حيث n هي عدد الكم الرئيسي .

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

2- عدد الزخم الزاوي (l) ( عدد الكم الثانوي )

The angular momentum Quantum number

ويعطي شكل الاوربتال shape of orbital وتعتمد قيمته على عدد الكم الرئيسي (n) وكذلك

لحساب الزخم الزاوي الاوربتالي

$$l=0,1,2,3,\dots,(n-1)$$

عندما  $n=1$

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

عندما  $n=2$

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

$$l=0,1$$

$l$	0	1	2	3	4	5
Name of orbital	s	p	d	f	g	h

اذا كانت قيم  $l=0$  فان شكل الاوربتال (s) واذا كانت  $l=1$  فان شكل الاوربتال هو (p) وهكذا .

3- عدد الكم المغناطيسي (m<sub>l</sub>) The magnetic Q.N.

ان عدد الكم المغناطيسي ( $m_l$ ) يحدد دوران الالكترون في الفراغ , وتعتمد قيمته على عدد كم الزخم الزاوي ( $l$ ) وياخذ القيم التالية

$$-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), +1$$

اذا كانت  $l=5$

$$-5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

عندما قيمة  $l=1$  فان هناك ثلاثة ارقام ل  $m_l$  وتحسب من العلاقة ( $2l+1$ )  
فاذا كانت  $l=1$  فان  $m_l$

$$2 \times 1 + 1 = 3$$

مثال جد قيم  $m_l$  عندما  $l=2$

$$-2, -1, 0, 1, 2 = m_l$$

4- عدد الكم اليرمي (m s) Electron Spin Quantum number

هناك حركتين برميتين للالكترون  $\uparrow, \downarrow$ , واحدة باتجاه عقارب الساعة والاخرى عكس اتجاه عقارب الساعة وتمثل بالقيم

$$\uparrow +\frac{1}{2}, \downarrow -\frac{1}{2}$$

n	$l$	$m_l$	orbital	shell
1	0	0	$1s^2$	k
2	0	0	$2s^2$	L
	1	-1,0,+1	$2p^6$	
3	0	0	$3s^2$	M
	1	-1, 0, +1	$3p^6$	
	2	-1,-2,0,+1,+2	$3d^{10}$	

مثال 1- ماهي عدد الاوربتالات المرافقة عندما عدد الكم الرئيسي  $n=3$

$$n=3$$

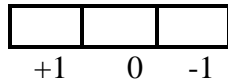
$$l=0,1,2$$

عندما  $l=0$

اي يوجد اوربتال واحد على شكل (s)



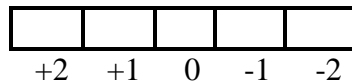
وعندما  $l=1$



اي يوجد ثلاث اوربتالات من  $3p$

وعندما  $l=2$

يوجد خمس اوربتالات من نوع  $3d$



$$9 = 5 + 3 + 1 = \text{عدد اللاوربتالات}$$

مثال 2 / لالكترون عدد كم رئيسي يساوي اربعة , فما هي قيم  $l$  و  $m_l$  لهذا الالكترون

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

$$3,2,1,0,-1,-2,-3$$

$$2,1,0,-1,-2$$

$$1,0,-1$$

عندما  $n=4$  من الممكن ان تاخذ  $l$  القيم

وعندما  $l=3$  هناك سبع قيم ل  $m_l$  وهي

وعندما  $l=2$  هناك خمس قيم ل  $m_l$  وهي

وعندما  $l=1$  هناك ثلاث قيم ل  $m_l$  وهي

وعندما  $l=0$  هناك قيمة واحدة ل  $m_l$  وهي 0

**مثال 3 /** ماهي اعداد الكم الاربعة للالكترون التكافؤي الاخير للصوديوم الذي عدده الذري 11  
 $_{11}\text{Na} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

↑

$$n=3, l=0, m_l=0, m_s=\frac{1}{2}$$

**مثال 4 /** في اي اوربتال يقع الالكترون الذي يمتلك اعداد الكم التالية

$$n=4, l=2, m_l=0$$

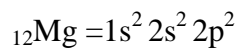
نوع الاوربتال يعرف من عدد الكم  $l$

بما ان  $l=2$  اذن نوع الاوربتال d

ولما كانت  $n=4$  اذن الاوربتال يقع في المستوي الثانوي  $4d$  وهو احد الاوربتالات الخمسة الذي يمتلك  $m_l=0$

+2	+1	0	-1	-2

**مثال 5 /** ماهي اعداد الكم الاربعة للالكترون السادس في المغنيسيوم  $_{12}\text{Mg}$

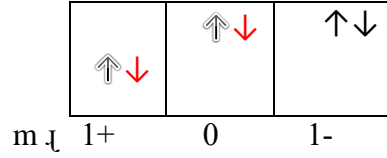
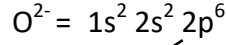
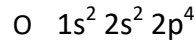


↑ ↑

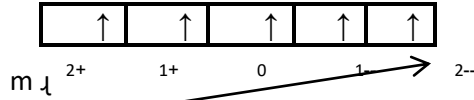
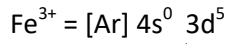
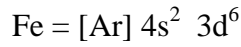
+ 0 -  
1 1

$$n=2, l=1, m_l=0, m_s=+\frac{1}{2}$$

مثال 6/ ماهي اعداد الكم الاربعة في ايونات المركب  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  العدد الذري  $\text{Fe}=26$  و  $\text{O}=8$



$$n=2, l=1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$$



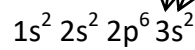
$$n=3, l=2, m_l = -2, m_s = +\frac{1}{2}$$

مثال واجب : ماهي اعداد الكم الاربعة للحديد  $\text{Fe}$  الذي عدده الذري 26

مثال 6: من اعداد الكم الاربعة التالية احسب العدد الذري للعنصر المجهول

$$n=3, l=0, m_l = -0, m_s = -\frac{1}{2}$$

الحل



العدد الذري = 12  $\text{Mg}$

مثال واجب: من اعداد الكم الاربعة جد العدد الذري للعنصر المجهول

$$n=3, l=1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$$

امثلة واجب:

جد اعداد الكم لل عناصر الفلزية فقط في المركبات التالية:



العدد الذري للكوبلت  $\text{Co}=27$  وللنحاس  $\text{Cu}=29$

### رموز التيرم Term symbols

نعني برمز التيرم رمز حالة الطاقة حيث ان لكل ذرة حالة طاقة مستقرة واحدة فقط تتحول الى اخرى اقل استقرارا او مهيجة عند تسليط مؤثر خارجي عليها وان الهالة المستقرة هذه تعتمد على طريقة الترتيب

الالكترونات لالكترونات التكافؤية في تلك الذرة والتي بدورها تعتمد على طريقة دوران تلك الالكترونات حول النواة وبالتالي تولد زخم اوربيتيالي وان دوران الالكترون حول نفسها تولد زخم برمي او مغزلي . ان الحركة البرمية او المغزلية لكل الكترون والزخم الزاوي الاوربيتيالي الزاوي لاتظهر كل واحدة منهما منفردة وانما الذي يحصل هو محصلة هاتين الحركتين ولك الالكترونات الموجودة في الذرة وبالتالي نحصل على قيمة نهائية يرمز لها (J) ويرمز لحالة استقرار الذرة برمز التيرم حرف (L (Letter).

اذن مجموعة الحركة البرمية

$$S = s_1 + s_2 + \dots$$

للالكترونات هو

$$S = 2s + 1$$

$L$

محصلة البرم لجميع الالكترونات في الذرة

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

يحسب coupling-Sanders

محصلة الزخم الزاوي لجميع الالكترونات في الذرة

عادة بطريقة تسمى ازدواج LS – او طريقة رسل – ساندرس Russel وكما يلي :

$$J = |L + S|, \dots, |L - S|$$

مثال : اذا كان  $L = 3$  و  $s = 1$  احسب قيم J

$$J = L + S, \dots, L - S$$

$$= 3 + 1, 3, 3 - 1$$

$$4, 3, 2$$

امثلة

1- جد رمز التيريم لذرة الكربون الذي عدده الذري 6  
الحل

$$6C = 1s^2 2s^2 2p^2$$

↑	↑	
---	---	--

+1      0      -1

$$s = s_1 (1/2) + s_2 (1/2) = 1$$

$$L = +1 + 0 = 1$$



P

اذن رمز التيريم هو

$$J = |L + s|, |L|, |L - s|$$

$$J = \left| 1 + 1 \right|, \left| 1 \right|, \left| 1 - 1 \right|$$

2      1      0

بما ان الاوربييتال J اعلاه اقل من نصف نأخذ اقل قيمة ل

$$J = 0$$

$$S_{\max} = 2s + 1$$

$$= 2 \times 1 + 1 = 3$$

$$S = 2s + 1$$

$$L_J$$

رمز النيريم

$^3P_0$

مثال 2) ماهو رمز التيريم لذرة النتروجين  ${}^7N$ ؟



$${}_7N = 1S^2 2S^2 2P^3$$

1	1	1
+1	0	-1

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$2S+1 = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$$

$$J = |L+S| \text{ ----- } |L-S|$$

$$J = |0 + \frac{3}{2}| \text{ ----- } |0 - \frac{3}{2}|$$

$$J = \frac{3}{2}$$

$$\therefore \text{رمز التيرم} = {}^4S_{3/2}$$

مثال 3 ) ماهو رمز التيرم لذرة الكالسيوم العدد الذري 20

$${}_{20}Ca = 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2$$

$$1\downarrow$$

$$S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$$

$$2S+1 = 2 \times 0 + 1 = 1$$

$$L = 0 \quad \text{لان الاوربتال هو } S$$

$$J = |L+S| \text{ ---- } |L-S|$$

$$J = |0+0| \text{ ---- } |0-0|$$

$$\therefore \text{رمز التيرم} = {}^1S_0$$

مثال 4 ) ماهو العنصر الذي رمز التيرم له (  ${}^3F_2$  ) وعدد الكم الرئيسي له 3 ؟

$$\therefore L_{2S+1}$$

$$\therefore 2S+1=3$$

$$S = 2(1\downarrow 2 + 1\downarrow 2) + 1 = 3$$

$$s = 1\downarrow 2 + 1\downarrow 2 = 1$$

هناك الكترونين منفردين و  $F=L$   $\therefore$  الالكترونين يقعان في الاوربتال الثانوي d والذي يتكون من خمسة اوربتالات و  $L = F$   $\therefore$  L تاخذ الرقم 3  $\therefore$  الالكترونات تقع في اوربتالات d كما موضح في الاتي :-

1	1			
+2	+1	0	-1	-2

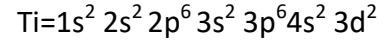
$$\therefore J = |L+S| \text{ , ---- , } |L-S|$$

$$J = |3+1|, |3-1|, \dots$$

$$= 4, 3, 2$$

$J = 2$  : لان الاوربتال اقل من نصف مشيع تاخذ

:. الاوربتال هو 3d والعنصر هو التيتانيوم  $^{2+}_{22} \text{Ti}$



مثال (5) حدد طبيعة الفلز M في المركب  $\text{M}_2\text{O}_3$  اذا علمت ان رمز التيريم للايون الموجب  $\text{M}^{n+}$  هو  $^3\text{F}_2$  ورمز التيريم لايون الاوكسجين السالب  $\text{O}^{2-}$  هو  $^1\text{S}_0$  وان عدد الكم الرئيسي لايون الفلز هو 3؟

الحل :-

$$S = 2s+1 = 3 \Rightarrow 2s = 3 - 1 \Rightarrow s = 1$$

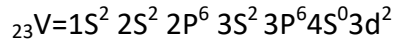
:. يوجد لدينا الكترونين منفردين

:. رمز التيريم هو F :. الالكترونات تقع في اوربتال d لثن L عندما رمزها  $F = 3$

1	1			
+2	+1	0	-1	-2

الغلاف الرئيسي = 3 :. نوع الاوربتال الثانوي هو  $3d^2$  :. الفلز هو  $v^{+3}$

في المركب  $\text{V}_2\text{O}_3$



امثلة واجب

-1

ما هو رمز التيريم للكويلت الذي عدده الذري 27

2- ما هو رمز التيريم لايون النحاس الذي عدده الذري 29 في المركب  $\text{CuCl}_2$

## الفصل الثاني

د. عبير سالم محمد ود. جاسم محمد الياس

*Some periodic properties of Element* بعض الخواص الدورية للعناصر

توجد علاقة بين دورية الخواص للعناصر وبين دورية الترتيب الالكتروني لذراتها , ونذكر منها على سبيل المثال

انصاف الاقطار التساهمية والذرية والايونية , طاقة التاين , الالفة الالكترونية والسلبية الكهربية و غيرها .

ولما كان احساس الالكترون بشحنة النواة الموجبة يتأثر بمدى حجب الالكترونات الاخرى له لذلك سناخذ تأثير عامل الحجب .

### الحجب Shielding

تبعاً لمعادلة بور فان طاقة الالكترون

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

اي ان طاقة الالكترون هي دالة ل  $n^2$  وتتأثر بشحنة النواة حسب المعادلة الاتية :-

$$E \propto \frac{z^2}{n^2}$$

وهذا يعني ان طاقة جذب النواة الموجبة للالكترون السالب في الغلاف الخارجي تتناسب طردياً مع شحنة النواة (z) والذي يمثل عدد البروتونات في النواة , ولاكن هذا صحيح فقط في الذرات ذات الغلاف الواحد مثل H ولاكن عند الانتقال الى الاغلفة الاخرى في الذرات الاخرى نلاحظ بأن الالكترون يتأثر بشحنة نووية اقل من شحنة النواة .

وسبب ذلك هو حجب الالكترونات في الاغلفة التي تفصل الالكترون عن النواة .

حيث ان المتوقع ازدياد تأثير شحنة النواة بزيادة العدد الذري (ازدياد عدد الالكترونات السالبة ) الا ان الواقع غير ذلك .

حيث ان لذرة الليثيوم طاقة تأين واطئة تساوي 5.4 الكترون فولت (e.v) في حين ان طاقة تاين ذرة الهيدروجين تساوي 13.6 الكترون فولت **ويعود ذلك لسببين :-**

1- ان معدل المسافة للالكترتون الواقع في 2S عن النواة اكبر من معدل المسافة للالكترتون الواقع في 1S

2- ان الالكترتون الخارجي لذرة الليثيوم لايقع تحت تأثير الشحنة الكلية لنواة الليثيوم التي مقدارها  $3+$  بل ان هذا الالكترتون يحس بشحنة نووية اقل من ذلك ( اي بين  $1+$  و  $2+$  ) وهذا يعود الى ان الكتروني الغلاف الاول في ذرة  $Li$  يحجبان شحنة النواة عن الكترون الغلاف الثاني .  
ان الحجب لا يكون تاما , بل يخضع لمقدار اختراق الالكترتون للغلفة الثانوية باتجاه النواة

ولكن ذلك لايعني ان طاقة الالكترتون 2S تتغير لدى اختراقها الغلاف الثانوي 1S , وانما تحدد الطاقة بالشحنة المؤثرة للنواة  $Z^*$  والتي هي نوعا ما اقل من الشحنة النووية الحقيقية  $Z$  :-

$$Z^* = Z - S$$

حيث  $S$  = ثابت الحجب (Screening Constant)  
ويعتمد مقدار الاختراق هذا على نوع المستوى الثانوي الذي يحتله الالكترتون  
 $Z^* =$  الشحنة النووية المؤثرة  
 $Z =$  شحنة النواة الحقيقية (العدد الذري )  
وبالتالي فان قدرة المستويات الثانوية على النفاذية تتغير بالاسلوب الاتي :-

$$S > P > d > f$$

ونتيجة لطبيعة الكترونات S ذات النفاذية العالية تكون اوربتالات S (اقل حجبا )  
بوساطة الالكترونات الداخلية من الاوربتالات ذات عدد الكم الثانوي الاعلى اي ان اوربتالات  $P, d$  ذات نفاذية اقل ( حجب اكبر )  
ولغرض تفهم موضوعات عديدة لها علاقة بثابت الحجب مثل الحجم الذري , والسالبية الكهربائية ----- قام سليتر (Slater) بوضع مجموعة من القواعد الاولية لتقدير مدى الحجب التقريبي للالكترونات .

ويمكن تلخيص هذه القواعد كالتالي .

1- لحساب ثابت الحجب (  $S$  ) لالكترون في المستوي  $ns$  و  $np$  نتبع الخطوات التالية

a- يكتب الترتيب الالكتروني للعنصر من اليسار الى اليمين حسب الترتيب الاتي :-

$$(1s)^2(2s 2p)^8(3s 3p)^8(3d)^{10}(4s 4p)^8(4d)^{10}(4f)^{14}$$

b- ان الالكترونات التي تقع الى اليمين من (  $ns, np$  ) لاتدخل في حساب ثابت الحجب

c- ان كل الكترون ينتمي الى نفس الغلاف الرئيسي  $ns$  او  $np$  يحجب الالكترون بمقدار 0.35

d- ان كل الكترون ينتمي الى الغلاف الرئيسي  $n-1$  يحجب الالكترون المراد حساب ثابت الحجب له بمقدار 0.85

e- ان كل الكترون ينتمي الى الغلاف الرئيسي  $n-2$  يحجب الالكترون المراد حساب ثابت الحجب له بمقدار 1

2- لحساب ثابت الحجب لالكترون مايقع في المستوي  $nd$  و  $nf$  تستخدم القواعد السابقة فيماعد الخطواتين  $d, e$  حيث تستبدل بالخطوة  $f$

f- جميع الالكترونات الواقعة الى يسار المجموعة  $nd$  و  $nf$  تحجب الالكترون حجباً كاملاً اي بمقدار 1 لكل منهما

امثلة للشحنة النووية المؤثرة

مثال 1

احسب الشحنة النووية المؤثرة التي يحس بها الالكترون التكافؤ في ذرة الاوكسجين

$${}_8\text{O} = 1s^2 2s^2 2p^4$$

وبتطبيق قواعد سلاتر (سليتر)

$${}_8\text{O} = (1s)^2 (2s 2p)^6$$

$$S = (5 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 3.45$$

$$Z^* = Z - S$$

$$= 8 - 3.45 = \underline{4.55}$$

مثال 2

ماهي الشحنة النووية المؤثرة ( $Z^*$ ) لعنصر الكبريت  ${}_{16}\text{S}$  ؟

$${}_{16}\text{S} = (1s)^2 (2s 2p)^8 (3s 3p)^6$$

$$S = (5 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 10.55$$

$$Z^* = Z - S$$

$$Z^* = 16 - 10.55 = \underline{5.45}$$



احسب الشحنة النووية المؤثرة التي يحس بها الالكترون التكافؤي (4s) في ذرة الخارصين علما ان العدد الذري للخاصين = 30

$${}_{30}\text{Zn} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$$

حسب قواعد سلاتر الترتيب الالكتروني يكون كالآتي :-

$${}_{30}\text{Zn} = (1s)^2 (2s 2p)^8 (3s 3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2$$

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

$$Z^* = 30 - 25.65 = \underline{4.35}$$

وللإلكترون d في نفس الذرة تحسب الشحنة النووية كالآتي :-

$$_{30}\text{Zn} = (1s)^2(2s\ 2p)^8(3s\ 3p)^8(3d)^{10}(4s)^2$$

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

$$Z^* = 30 - 21.15 = \underline{8.85}$$



ما مقدار الشحنة النووية المـؤثرة ( $Z^*$ ) للأيونات الموجودة في المركبات التالية  $\text{MgCl}_2, \text{NaF}$  ؟  
علما ان الاعداد الذرية لكل من

$$\text{Mg} = 12, \text{Cl} = 17, \text{Na} = 11, \text{F} = 9$$

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

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

$$_{12}\text{Mg}^{+2} = (1s)^2(2s\ 2p)^8 \text{ حسب ترتيب سلاتر}$$

$$S = (7 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 4.15$$

$$Z^* = 12 - 4.15 = \underline{7.85}$$

$$_{17}\text{Cl}^{-1} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$$

$$_{17}\text{Cl}^{-1} = (1s)^2(2s\ 2p)^8(3s\ 3p)^6 \text{ حسب ترتيب سلاتر}$$

$$= (7 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 11.25$$

$$Z^* = Z - S$$

$$= 17 - 11.25 = \underline{5.75}$$

وبالنسبة لعنصر الصوديوم  $^{+1}_{11}\text{Na}$

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

$$^{11}\text{Na}^{+1} = 1s^2 2s^2 2p^6$$

حسب ترتيب سلتر  $^{11}\text{Na}^{+1} = (1s)^2 (2s 2p)^8$

$$S = (7 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 4.15$$

$$Z^* = 11 - 4.15 = \underline{6.85}$$

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

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

حسب ترتيب سلتر  $^9\text{F}^{-1} = (1s)^2 (2s 2p)^8$

$$S = (7 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 4.15$$

$$Z^* = Z - S = 9 - 4.15 = 4.85$$

مثال 5

ماقيمة الشحنة النووية المؤثرة لايون النحاس في المركب CuO؟

ولكن الترتيب الاكثر استقرارا للنحاس يكون  $^{29}\text{Cu} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

كالاتي

$$^{29}\text{Cu} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$$

$$^{29}\text{Cu}^{+2} = (1s)^2 (2s 2p)^8 (3d)^9 (4s)^0$$

$$S = (8 \times 0.35) + (18 \times 1) = 20.8$$

$$Z^* = Z - S$$

$$Z^* = 29 - 20.8 = 8.2$$



انصاف الاقطار الذرية والايونية .

ان عملية قياس نصف قطر الذرة في ظل النظريات الحديثة امرا مستحيلا لماذا ؟

نظرا لاحتمال تواجد الالكترون على كل الابعاد المحتملة من النواة لذا تم قياس المسافات بين نوى الايونات في البلورات الايونية واعتبار هذه المسافات مساوية لمجموع نصف قطري ذرتين او ايونين مجاورين .

∴ نصف القطر الذري او الايوني في الجزيئة هو نصف المسافة بين الذرات في الجزيئة الواحدة .

تقسم انصاف الاقطار الى :

أ- انصاف اقطار متأصرة

1- انصاف اقطار ايونية ( مركبات ايونية ) وانصاف اقطار ذرية

2- انصاف اقطار فلزية (سبائك )

3- انصاف اقطار تساهمية كما في اغلب المركبات العضوية مثل  $CH_4$

ب - انصاف اقطار غير متأصرة .

مثل انصاف اقطار فاندرفلز ( Vonder waals radius ) نسبة الى العالم الذي

اكتشفها

انصاف اقطار فاندرفالز . وهي انصاف اقطار غير تاصرية تُحسب من أقرب مسافة

بين ذرتين دون ان يكون بينهما اي نوع من التجاذب او الاواصر وهي قوة

الكتروستاتيكية وتُعزى الى حركة الالكترونات ضمن الذرات والجزيئات

وبالرغم من عدم وجود نصف قطر محدد للذرة فإنه يوجد نصف القطر الاكثر احتمالا

والذي يعرف بانه المسافة المحصورة بين مركز النواة والمستوى الخارجي للذرة

ويمكن تعيين هذه المسافة بواسطة حيود الاشعة السينية والطرق الطيفية (N.M.R,I.R)

للذرات المرتبطة ويعتمد نصف القطر على :

1- عدد الكم الرئيسي (n) الذي يزداد مع زياد (n)

2- الشحنة النووية المؤثرة للنواة  $Z^*$  . ان زيادتها تؤدي الى تقليص حجم الذرة .

وبصورة عامة فإنه .

1- تزداد انصاف الاقطار الذرية لذرات المجموعة الواحدة بزيادة العدد الذري

لذرات المجموعة وذلك بسبب ازدياد عدد الكم الرئيسي (n) بشكل ملحوظ ,بينما

لا تزداد الشحنة النووية المؤثرة ( $Z^*$ ) الا ازديادا طفيفا نتيجة لازدياد عامل الجذب

تزداد انصاف الاقطار من الاعلى الى الاسفل كلما يزداد العدد الذري

$Z^*$	عدد الكم	العنصر
1.3	2	${}^3\text{Li}$
2.2	3	${}^{11}\text{Na}$
2.2	4	${}^{19}\text{K}$
2.2	5	${}^{37}\text{Rb}$
2.2	6	${}^{55}\text{Cs}$

2- تقل انصاف الاقطار الذرية لعناصر الذرة الواحدة بأزيداد العدد الذري .  
وذلك نظراً للزيادة في الشحنة النووية المؤثرة للنواة ( $Z^*$ ) بينما يبقى عدد الكم الرئيسي ( $n$ ) ثابتاً (عدد المدارات) مما يعمل على تقليص حجم الذرة

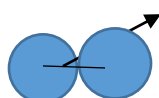
العنصر	${}^3\text{Li}$	${}^4\text{Be}$	${}^5\text{B}$	${}^6\text{C}$	${}^7\text{N}$	${}^8\text{O}$
عدد الكم	2	2	2	2	2	2
$Z^*$	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55



يقل نصف القطر (نق) بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة

انصاف الاقطار التساهمية Covalent Radii

يعرف نصف القطر التساهمي الأحادي  
على انه نصف المسافة بين نواتي ذرتين متشابهتين بينهما اصرة تساهمية احادية



نصف القطر التساهمي (مثلاً بين ذرتي كلور او ذرتي كاربون)

مثال 1) ففي مركبي الماس والايتان نجد ان طول الاصرة  $\text{C-C}$  هي  $1.54 \text{ \AA}$  لذا فإن نصف القطر للكربون  $r = 0.77 \text{ \AA}$

مثال 2) طول الاصرة التساهمية بين  $\text{C-Si}$  تساوي  $1.94 \text{ \AA}$  وان نصف قطر السليكون هو  $1.17 \text{ \AA}$

∴ الفرق بين  $1.94 - 1.17 = 0.77 \text{ \AA}$  هو نصف قطر ذرة الكربون وهذا يعني .

(1) ان انصاف اقطار للذرات لا تتغير بتغير المركبات  
مثال \_ ماطول الاصرة بين ذرة الكربون والسليكون في المركب  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  اذا علمت ان نصف القطر في ذرة الكربون  $0.77 \text{ \AA}$  ونق  $\text{Si} = 1.17$

$$\therefore 0.77 + 1.17 = 1.94 \text{ \AA}$$

اذن بالامكان حساب طول الاصرة التساهمية الاتحادية بين ذرتين من معرفة انصاف اقطارها التساهمية الاتحادية بين ذرتين من معرفة انصاف اقطارها على شرط ان لا يكون هناك فرق كبير في السالبية الكهربائية بين الذرتين المعنيتين

واذا كان هناك فرق في السالبية الكهربائية نستخدم المعادلة الاتية لحساب طول الاصرة والتي وضعها العالمين ( شوميكس - ستيفنس )

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

$d_{AB}$  = المسافة بين نواتي الذرتين في الجزيئة

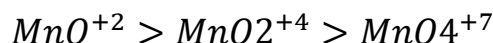
$r_A, r_B$  = انصاف اقطار الذرتين

$X_A, X_B = A, B$  السالبية الكهربائية للعنصرين

(2) ان نصف القطر التساهمي لعنصر معين يقل بازدياد عدد الاواصر التساهمية  
( نوع التهجين ) اي رتبة الاصرة فمثلا طول الاصرة  $(C-C) = 1.54 \text{ \AA}$  وان  $(C=C) = 1.32 \text{ \AA}$   
 $A^\circ$  وطول الاصرة  $(C \equiv C) = 1.20 \text{ \AA}$

C-C	C=C	$C \equiv C$
$sp^3$	$sp^2$	$sp$

(3) يقل نصف القطر كلما زاد تكافؤ العنصر ( او العدد التأكسدي للعنصر )



يقل نصف القطر (نق) كلما زاد تكافؤ العنصر

(4) ان نصف القطر التساهمي للعنصر اللافلزي يساوي نصف القطر الذري له

اما بالنسبة للعناصر الفلزية فتقل انصاف اقطارها التساهمية عن انصاف اقطارها الذرية .

والسبب في ذلك ثابت القوة وطاقة تفكك الاصرة والتي تقل عادة في العناصر الفلزية عنها في اللافلزات .

## انصاف الاقطار الايونية Ionic radii

يمكن قياس المسافة بين نواتي ايونين ( $r_0$ ) في بلورة بدرجة عالية من الدقة من مجموع نصف قطري ايونين متماسين اي ان

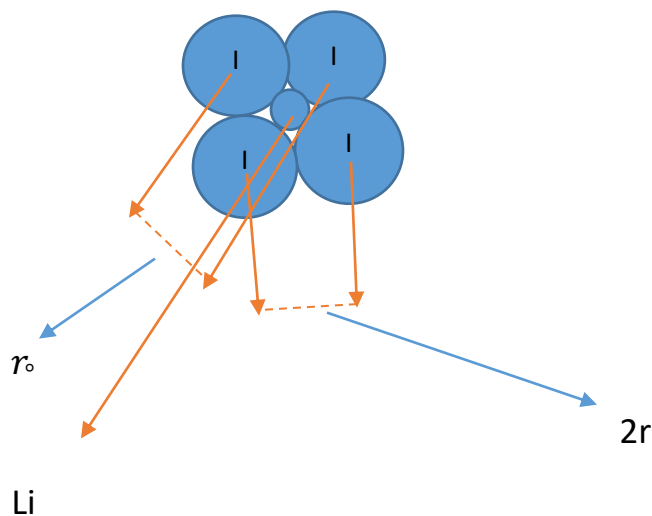
$$r_0 = r^- + r^+$$

لذا يجب معرفة نصف قطرا هذين الايونين لمعرفة الاخر .

لقد تبين من خلال الدراسات ان انصاف اقطار العناصر ثابتة ويمكن معرفة انصاف الاقطار لهذه العناصر من معرفة احداها وكان اول عالم كيميائي تمكن من ذلك هو العالم لاندي (Land 1920) حيث تمكن من قياس نصف القطر لايون اليود (I) وذلك من فرضية الاتية:-

في المركب يوديد الليثيوم (Li I) ان ايون الليثيوم الموجب صغير جدا مقارنة مع ايون اليود السالب الكبير جدا وبالتالي فان في هذا المركب ستكون ايونات اليود السالبة الكبيرة جدا متقاربة مع بعضها البعض ومتلامسة بحيث ايون Li الصغير جدا يقع بين هذه الايونات كما في الشكل ادناه والذي يتبين من خلاله بان المسافة التي تم قياسها في المختبر تمثل ضعف قيمة ايون اليود ( $2r^+$ )

لذا فان المسافة بين نواتي ايوني اليود تكون مساوية نصف قيمة اليود (نق) وبالقسمة على 2 نحصل على هذه القيمة والتي كانت مساوية الى  $2.13 \text{ \AA}$  والتي من خلالها تمكن العلماء من قياس



انصاف اقطار (83) عنصر ويجب ان نبين هنا بأن القيمة تمثل الايونات احادية التكافؤ ( $M^+, X^-$ ) فقد استطاع لاندي بهذه الطريقة من تعيين انصاف الاقطار الاحادية التكافؤ ( $r^+, r^-$ ) للايونات الاتية

$3Li^{+1}$	$11Na^{+1}$	$19K^{+1}$	$37Rb^{+1}$	$55Cs^{+1}$
يزداد نق الايون الموجب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة				

بالانكستروم ( $A^\circ$ )

$$F^{-1}=1.32, Cl^{-1}=1.72, Br^{-1}=1.88$$

العوامل التي تؤثر على

قيمة نصف القطر

1- يزداد نق الايون الموجب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة. ويعود السبب في ذلك الى الزيادة الكبيرة الحاصلة في ثابت الحجب مقارنة مع الزيادة القليلة في الشحنة النووية المؤثرة.

2- يزداد نق الايون السالب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة. ويعود السبب في ذلك الى الزيادة القليلة الحاصلة في ثابت الحجب مقارنة مع الزيادة القليلة في الشحنة النووية المؤثرة.


$8O^{-2}$	$16S^{-2}$	$34Se^{-2}$	$52Te^{-2}$	$84Po$
يزداد نق السالب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة				

3- يقل نق الايوني بازدياد شحنة الايون الموجب (بازدياد تكافؤ العنصر) ويعود السبب في ذلك الى زيادة الشحنة النووية المؤثرة للنواة وهذا يعني ان

$$rCo_{27}^{+3} < rCo_{27}^{+2} < rCo_{27}^0$$

4- يقل نق الايوني بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة. ويعود السبب في ذلك الى

الى ان قيمة ثابت الحجب (S) لهذه الاليونات يكون متساويا بسبب احتوائها جميعا على نفس العدد من الالكترونات ونفس التوزيع الالكتروني وبذلك فان  $Z^*$  تعتمد على العدد الذري  
 ::العدد الذري يزداد لذلك ستزداد الشحنة النووية المؤثرة بنفس الاتجاه.

$_{11}\text{Na}^{+1}$	$_{12}\text{Mg}^{+2}$	$_{13}\text{Al}^{+3}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}^{-3}$
				

يقل نصف القطر بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة .

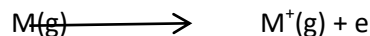
5- ان نق الايون الموجب اكبر من نق الذرة التي نتج منها .  
 وذلك

لان ازدياد الشحنة الموجبة يتبعها زيادة تأثير شحنة النواة  
 6- ان نق الايون السالب اكبر من نق الذرة التي نتج منها .  
 وذلك

يعود الى ان عدد الالكترونات فيه يصبح اكثر من الذرة المتعادلة ممايزيد من قيمة ثابت الحجب S ويقلل من قيمة  $Z^*$   
 كما ان وجود شحنة سالبة اضافية يزيد من التنافر بين الالكترونات ممايجعلها تبعد عن بعضها البعض اكثر ولهذا يزداد الحجم

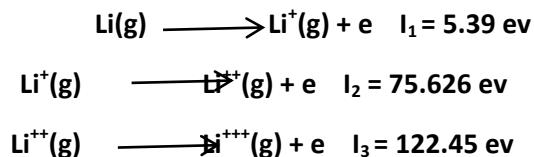
### طاقة التأين او جهد التأين Ionization Energy or Ionization potential

ان طاقة التأين (Ip) تعرف على انها اقل طاقة لنزع الالكترون من ذرة غازية متعادلة وهي في ادنى حالات الطاقة لتكوين ايون غازي احادي الشحنة الموجبة وتدعى هذه طاقة التأين الاولى  $I_1$



وتكون طاقة التأين عادة موجبة الاشارة لانها من النوع الماص للحرارة . كذلك من الممكن ازالة الكترون واحد من الايون الاحادي التكافؤ وتدعى هذه طاقة التأين الثانية  $I_2$  وهكذا الحال بالنسبة الى (  $I_3, I_4, \dots$  ) وتكون قيمة  $I_1$  اقل من  $I_2$  وهكذا ..... الخ .

Li<sub>3</sub> وهذا يوضح ان لكل عنصر عدد من جهود التاين يساوي عدد الكترونات ذلك العنصر مثال على ذلك (1s2) التي يمتلك الترتيب الالكتروني



$$1 \text{ ev } 23.069 \text{ Kcal.mol}^{-1} = 96.487 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

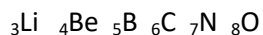
وحدة جهد التاين

ان طاقة التاين هي احدى الخواص الاساسية التي يمكن قياسها مباشرة وتعتمد قيمتها بالنسبة لالكترون معين على العوامل الاتية :

- 1 - نصف قطر الذرة او الايون
- 2 - تأثير حجب الالكترونات الداخلية او شحنة النواة المؤثرة
- 3 - مدى نفاذية الالكترون للسحابة الالكترونية للالكترونات الداخلية يكون s اكثر ارتباطا من الكترون p .

تعتمد طاقة التاين على  $z^*$  و  $n$  وبناءا على ذلك

- 1 - يزداد جهد التاين في الدورة الواحدة بازدياد العدد الذري وذلك نتيجة للزيادة المستمرة ل  $z^*$  من اليسار الى اليمين يتبعها تقلص في الحجم الذري وانخفاض في قيمة ثابت الحجب (مع وجود بعض الحالات الشاذة)

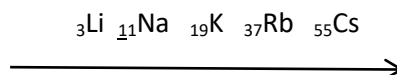


مثال  ${}_8\text{O} < {}_7\text{N}$  وكذلك  ${}_5\text{B} < {}_4\text{Be}$

- ج / ويعود السبب في ذلك ان الالكترون المراد انتزاعه في كل من B و N يحتل احد اوربيتالات p بينما في Li و Be في الاوربيتل s وعليه فهو اسهل انتزاعا

اما بالنسبة لـ N مقارنة مع O يكون اوربييتال p نصف مشبع في حالة N وان اضافة الكترون واحد كما هو في حال O فانه سوف يعاني تنافرا مع الالكترون الموجود اصلا في الاوربييتال . وعليه يسهل انتزاعه .

2 - يقل جهد التاين في المجموعة الواحدة بازدياد العدد الذري ويعود السبب في ذلك الى ازدياد نصف القطر الذري بازدياد عدده الذري على الرغم من ازدياد تأثير شحنة النواة والتي تعمل باتجاه معاكس

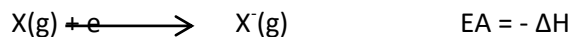


يقل جهد التاين بازدياد العدد الذري

3 - تحتل الغازات النبيلة اعلى طاقة تايين نظرا للاستقرار الكبير للبنية الالكترونية المكتملة في حين تحتل الفلزات القلوية اقل طاقة . مع ملاحظة نقصان طاقة التاين عبر المجموعة الواحدة بازدياد العدد الذري .

### الالفة الالكترونية (EA) Electron affinity

هي مقياس للطاقة المتحررة عند اتحاد ذرة غازية متعادلة الشحنة وهي في ادنى حالات الطاقة بالالكترون واحد مولدة ايون غازي احادي الشحنة السالبة في ادنى حالات الطاقة اي انها تمثل الطاقة المصاحبة للتفاعل التالي



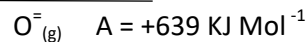
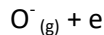
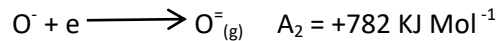
وتكون الالفة الالكترونية الاولى باعثة للحرارة  $(-\Delta H)$  حسب السياق الثيرموديناميكي

اما الالفة الالكترونية الثانية والثالثة  $(A_2, A_3)$  فهي ماصة للحرارة  $(+\Delta H)$  ؟ نظرا لقوى التنافر بين الالكترون والايون السالب  $\text{X}^-$

وهكذا تكون الالفة الالكترونية للايونات السالبة الثنائية  $\text{O}^{2-}$  و  $\text{S}^{2-}$  موجبة حسب السياق الثيرموديناميكي

حيث ان عملية تكوين  $\text{O}^{2-}$  من ذرة O تكون على مرحلتين .





وكما متوقع فان سلوك الالفة الالكترونية في الجدول الدوري مشابه لسلوك طاقة التاين .

حيث تزداد الالفة الالكترونية في عناصر الدورة الواحدة (من اليسار الى اليمين) بازدياد العدد الذري.

# وتقل الالفة الالكترونية بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة وبذلك يجب ان نتذكر دائما ان هناك بعض الشواذ , فالالفة الالكترونية للفلور مثلا اقل من الكلور , حيث انه بالرغم من ان للفلور ميلا عاليا لكسب الالكترون لكنة يصبح مشبعا بسرعة نتيجة لصغر حجمه , وزيادة التنافر الالكتروني .

## الكهروسالبية Electronegativity (EN)

لقد عرف بولنك الكهروسالبية على انها قوة ذرة في جزيئة ما على جذب الالكترونات نحوها , ويتضح من هذا التعريف ان السالبية الكهربائية هي احدى الخواص اتي تتميز بها الذرة عندما تكون متحدة مع غيرها من الذرات .

ففي جزيئة كلوريد الصوديوم NaCl

وكنتيجة للكهروسالبية العالية لذرة الكلور والكهروسالبية الواطئة لذرة الصوديوم , ينتقل الكترون واحد من ذرة الصوديوم كليا الى ذرة الكلور لتكوين جزيئة كلوريد الصوديوم .

وبصورة عامة تزداد الكهروسالبية في عناصر الدورة الواحدة كلما اتجهنا من يسار الى يمين الدورة وبذلك تعتبر الهالوجينات اكثر كهروسالبية .

وتقل الكهروسالبية في عناصر المجموعة الواحدة كلما اتجهنا من اعلى الى اسفل المجموعة .

ومن هذا يتبين بشكل واضح ان F هو اكثر العناصر كهروسالبية .

بينما تعتبر CS (السيزيوم) اقل العناصر كهروسالبية .

لايمكن اعطاء قياسات دقيقة لكهروسالبية العنصر لانها تخص الذرات ضمن الجزيئات ولاتخص الذرات المعزولة .

لقد كانت هناك محاولات عديدة لعرفة القيم الكمية للكهروسالبية ومنها :

## 1 - طريقة موليكان

اعتبر العالم الامركي روبرت موليكان Robert Mulliken ان كهروسالبية العنصر هي معدل طاقتين , طاقة التاين وطاقة الالفة الالكترونية لذلك العنصر اي ان :

$$EN = \frac{1}{2} (I_p + E_p)$$

حيث ان  $I_p$  = طاقة التاين

و  $E_p$  = الالفة الالكترونية

فمثلا لذرة الكلور والتي تمتلك  $I_p$  و  $E_p$  عاليتين ستكون لها كهروسالبية عالية ايضا .

ان احدى مساوي هذه الطريقة هو عدم توفر قيم الالفة الالكترونية باستثناء عدد محدد من العناصر . وثمة مشكلة اخرى هو احتمال تواجد الذرات في حالة تهيج وبذلك تكون قيم طاقة التاين والالفة الالكترونية لهذه الذرات مختلفة عما تكون عليه في حالة الركود او الاستقرار .

## طريقة بولنك

في اوائل الثلاثينيات ادخل العالم الامريكي Pauling طريقة كمية تطبيقية اكثر استعمالا لحساب الكهروسالبية . فلحساب قيمة كهروسالبية ذرة معينة بطريقة بولنك يمكننا الاعتماد على طاقة الاواصر لجزيئات معينة تحتوي على تلك الذرة . فاذا افترضنا ان الاصرة A - B في جزيئة مثل AB , هي اصرة تساهمية بحتة , فان الطاقة المحسوبة لهذه الاصرة والتي يرمز لها بالرمز  $D_{AB \text{ calc.}}$  تكون مساوية للمعدل الهندسي او الوسط الحسابي (المتوسط الحسابي) لطاقت اواصر الجزيئات التساهمية (A - A) و (B - B) اي ان :

$$D_{AB \text{ calc.}} = \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB})$$

المعدل الحسابي

ونظرا لاحتمال وجود فرق في كهروسالبية الذرتين A و B فسوف تكون الاصرة البحتة معدومة وبذلك تكون الاصرة  $(D_{AB})$  اعلى من تلك المحسوبة عن طريق المعدل الحسابي او المعدل الهندسي لطاقة الاصرة التساهمية البحتة بمقدار يساوي (ويدعى بالرمز  $\Delta$  دلتا) اي ان :

$$D_{AB} (\text{exp.}) = \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) + \Delta_{AB}$$

او

$$D_{AB} (\text{exp.}) = D_{AB\text{calc}} + \Delta_{AB}$$

وقد اطلق بولنك على (  $\Delta_{AB}$  ) طاقة الريزونانس الايوني ووجد ان قيمة (  $\Delta_{AB}$  ) تكون موجبة دائما وتزداد كلما ازداد الفرق في الكهروسالبية بين الذرتين المشتركتين في تكوين الاصرة , وبالتالي تزداد طاقة الريزونانس الايوني التي تساعد في استقرارية الجزيئة

$$D_{AB\text{calc}} = (D_{AA} * D_{BB})^{1/2}$$

المعدل الهندسي

مثال : احسب طاقة الريزونانس الايوني لجزيئة HF اذا علمت ان طاقة الاصرة H-F عمليا هي 135 كيلوسعة .مول<sup>-1</sup> وان طاقات الاواصر لجزيئات H<sub>2</sub> تساوي 103 و F<sub>2</sub> = 33 كيلوسعة .مول<sup>-1</sup>

الحل :

$$\text{المعدل الهندسي} = (D_{AA} * D_{BB})^{1/2}$$

$$(103 * 33)^{1/2} = 58.30 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

اما المعدل الحسابي لطاقة الاصرة يساوي

$$D_{AB\text{cal}} = 1/2 (D_{AA} + D_{BB})$$

$$= \frac{1}{2}(103 + 33) = 68 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

اما طاقة الريزونانس الايوني باستخدام المعدل الهندسي

$$D_{\text{HF(Exp)}} = D_{\text{HF(calc.)}} + \Delta \text{ HF}$$

المعدل الهندسي

$$\Delta \text{ HF } 135 = 58.30 +$$

$$= 76.7 \text{ kcal.mol}^{-1} \Delta \text{ HF}$$

اما طاقة الريزونانس الايوني باستخدام المعدل الحسابي

$$D_{\text{HF(Exp)}} = D_{\text{HF(calc.)}} + \Delta \text{HF}$$

المعدل الحسابي

$$\Delta \text{HF} = 135 - 68$$

$$= 67 \text{ kcal.mol}^{-1} \Delta \text{HF}$$

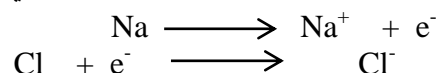
ان الزيادة في طاقة الاصرة والتي يرمز لها بالرمز  $\Delta$  هذه في جزيئة مثل Hf هي نتيجة الصفة الايونية الجزيئية للاصرة بسبب فرق الكهروسالبية بين الذرتين H و F ووجد ان استخدام المتوسط الحسابي يعطي نتائج اكثر تطابقا من المتوسط الهندسي



### الفصل الثالث

## Ionic Compounds المركبات الايونية

يتكون المركب الايوني من اتحاد فلز فعال جدا مثل الصوديوم مع لافلز فعال جدا مثل الكلور .  
حيث يفقد الفلز الالكترونات مولدا ايون موجب ويكتسب اللافلز الالكترونات مولدا ايون سالب .



ويعتمد على طبيعة التاين للفلز وعلى الالفة الالكترونية للافلز

### شروط تكوين المركب الايوني:

- 1 - الفلز له القابلية على فقدان الكترون واحد او الكترونين او نادرا ثلاث الكترونات دون ان تحتاج هذه العملية الى طاقة كبيرة جدا (اي له جهد تاين واطئ) .
- 2- لا بد ان يتوفر لافلز له القابلية على استقبال الكترون واحد او اكثر دون الحاجة الى طاقة كبيرة ( اي له الفة الكترونية عالية) .
- اي ان المركبات الايونية تتكون من اتحاد عناصر الزمرة A1 و A2 وبعض فلزات الزمرة A3 وكذلك بعض الفلزات الانتقالية مع لافلزات الزمرة A6 و A7 وكذلك النتروجين (الزمرة الخامسة) .

### خواص المركبات الايونية

- 1 - التوصيلية الكهربائية : تتميز هذه المركبات بان لها توصيلية كهربائية electric conductivities واطئة جدا في الحالة الصلبة , الا ان لمنصهراتها توصيلية كهربائية جيدة ؟ وتعزى ذلك الى وجود ايونات موجبة و سالبة لها حرية الحركة تحت تاثير المجال الكهربائي , اما في الحالة الصلبة فيكون ارتباط الايونات في الشبكة البلورية ارتباطا وثيقا وبالتالي تكون حركتها مقيدة مما يجعل الحالة الصلبة غير موصلة للكهربائية .
- 2- تتميز بان لمعظمها درجات انصهار وغلbian عالية لكون الاصرة الايونية Ionic Bond اقوى من الاصرة التساهمية .
- 3 - المركبات الايونية عادة مواد صلبة Hard الا انها هشة Brittle
- 4 - تذوب المركبات الايونية في المذيبات المستقطبة التي لها ثابت عزل كهربائي عالي ؟ وهذه ناتجة عن وجود تجاذب الكتروستاتيكي بين الايونات حسب المعادلة

$$E = \frac{q + q -}{\epsilon r}$$

اكتب المعادلة هنا

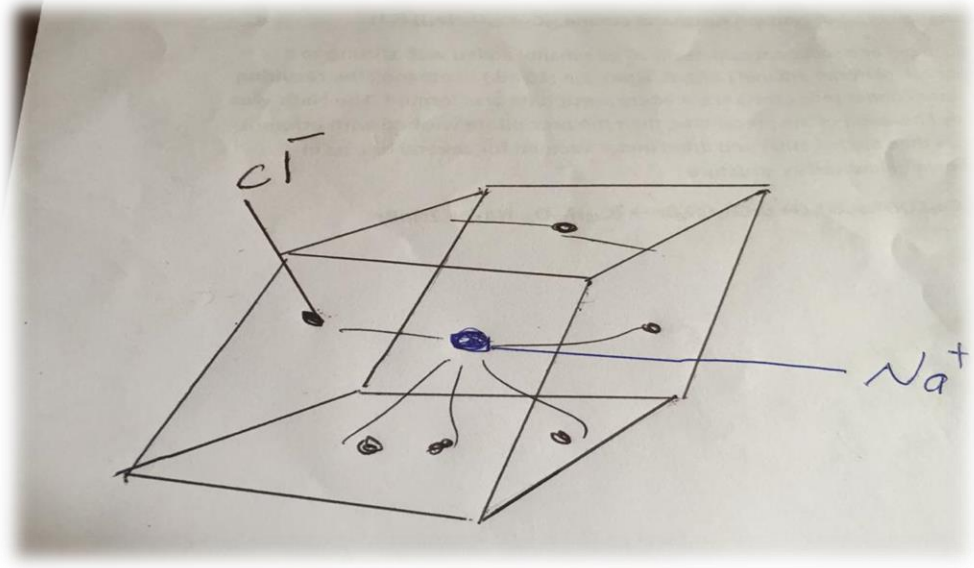
E = طاقة التجاذب بين الايونين q+ و q-

r = المسافة بين الايونين

ع ايتا = ثابت العزل الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونين .  
ان وجود ايونات موجبة وسالبة تتطلب وجود نظام معين للارتباط تسمى الشبكة البلورية .

### طاقة الشبكة البلورية Crystal Lattice Energy

طاقة الشبكة : هي الطاقة اللازمة لفصل مكونات مركب ايوني الى ايوناته في الحالة الغازية , او انها الطاقة التي تتحرر عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة او مول واحد من الايونات السالبة بشكل هندسي خاص .  
فلو ناخذ بلورة NaCl نلاحظ ان كل  $Na^+$  محاط بستة ايونات سالبة



بلورة NaCl crystal

في الشبكة البلورية يكون كل ايون واقع تحت تاثير قوى جذب الكتروستاتيكية من الايونات المجاورة له والمخالفة بالشحنة وتحت تاثير قوى تنافر الكتروستاتيكية من الايونات المشابه بالشحنة والمجاورة . وتكون الطاقة الكلية ناتجة عن محصلة قوى التجاذب والتنافر

بالامكان اشتقاق علاقة وكما يلي :

1 - طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي  $E_{att}$  بين ايونين  $Z^+$  و  $Z^-$  بينهما مسافة (r) في بلورة تساوي

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

وبما ان احد الايونات (Z) سالبة لذلك الطاقة  $E_{att}$  مقدار سالب , اي ان طاقة التجاذب بين الايونين اقل من صفر

(واذا كانت صفر يعني المسافة بين الايونين تكون مالانهاية ) .

وتقل (اي تزيد قيمتها السالبة ) كلما قلت المسافة بين الايونين .

2- ان طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي للنموذج الايوني في الشبكة البلورية هي محصلة القوى المؤثرة على هذا النموذج ضمن الشبكة هي

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

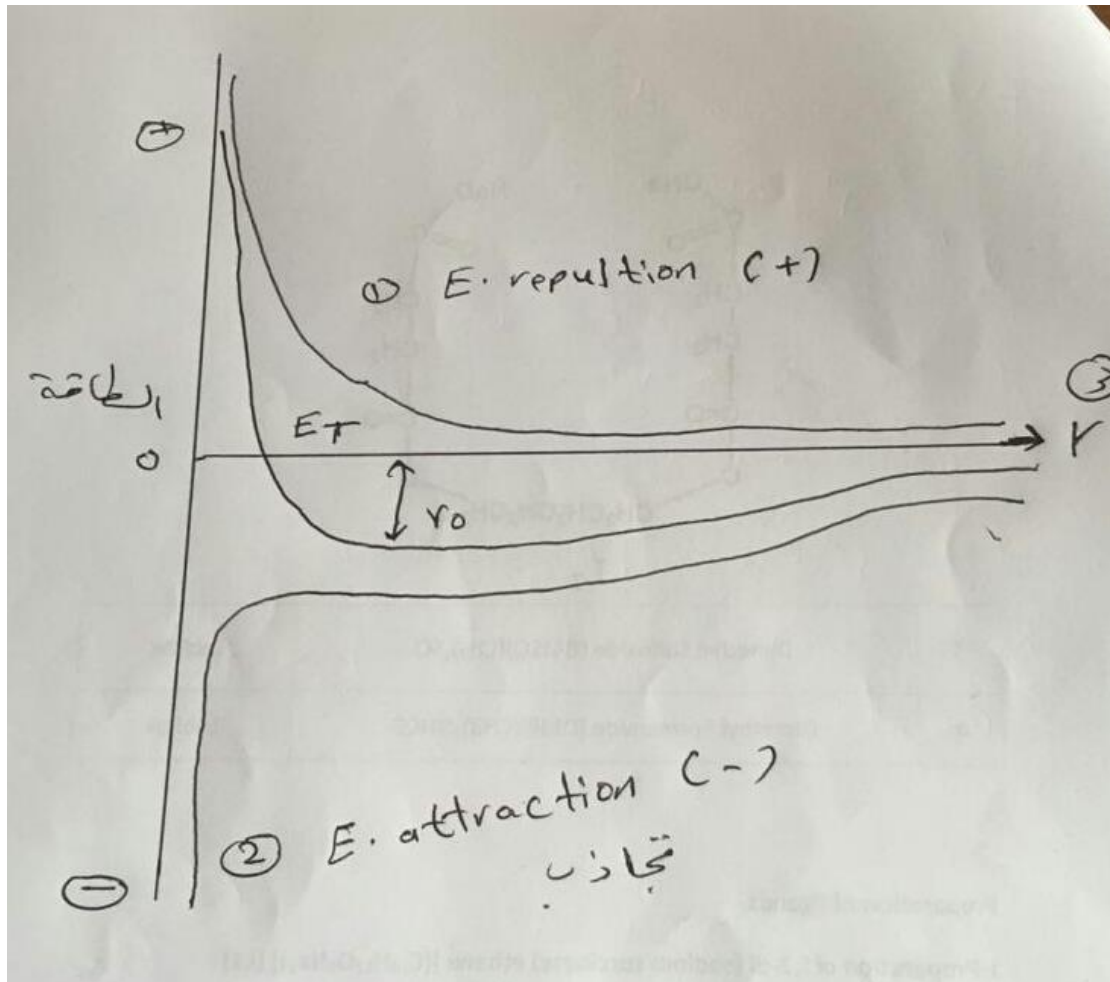
حيث  $A$  = ثابت مادلونك (Madelung constant) ويعتمد مقداره على بنية البلورة (crystal structure) فقط ولا يعتمد على حجم أو شحنة الايونات .

3 - ان طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي ليست وحدها موجودة في البلورة ، فلكي تكون البلورة مستقرة لا بد من وجود قوى تنافر تعادل قوى التجاذب .

ويلاحظ من الشكل انه عند اقتراب الايونات من بعضها تصبح قوى التنافر بين الايونات ذات قدر مهم عندئذ تكون الطاقة (E) محصلة لجميع طاقة التجاذب وطاقة التنافر  $E_{rep}$

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

طاقة الكلية      طاقة التجاذب      طاقة التنافر



الخطوط البيانية لطاقة مزدوج ايون

وقد اقترح بورن Born العلاقة التالية لطاقة التتافر

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

حيث (B) ثابت و n ثابت يعتمد على طبيعة الايونات فعليه فان الطاقة الكلية بالنسبة الى مول واحد من المادة على شكل بلورة

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

حيث ان (N) = عدد افوكادرو ويمثل الخط 3 في الشكل العلاقة بين r و E وتكون البلورة في حالة استقرار عند النهاية الصغرى للطاقة .

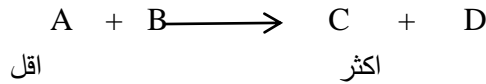
### دورة بورن هابر Born – Haber Cycle

عند تكوين مول واحد من المركب من عناصره في درجة حرارة 298.15 وضغط 1 جو (اي في الظروف القياسية) standard state

فان التغير في درجة الحرارة يعبر عنه ب

انتالبي التكوين المولي القياسي  $\Delta H_f^\circ$  standard molar enthalpy of formation

$\Delta H_f^\circ$  تكون موجبة : عندما تمتص الحرارة اي ان الزيادة في الانتالبي يعني كون مجموع انتالبي النواتج اعلى من مجموع انتالبي المواد المتفاعلة .

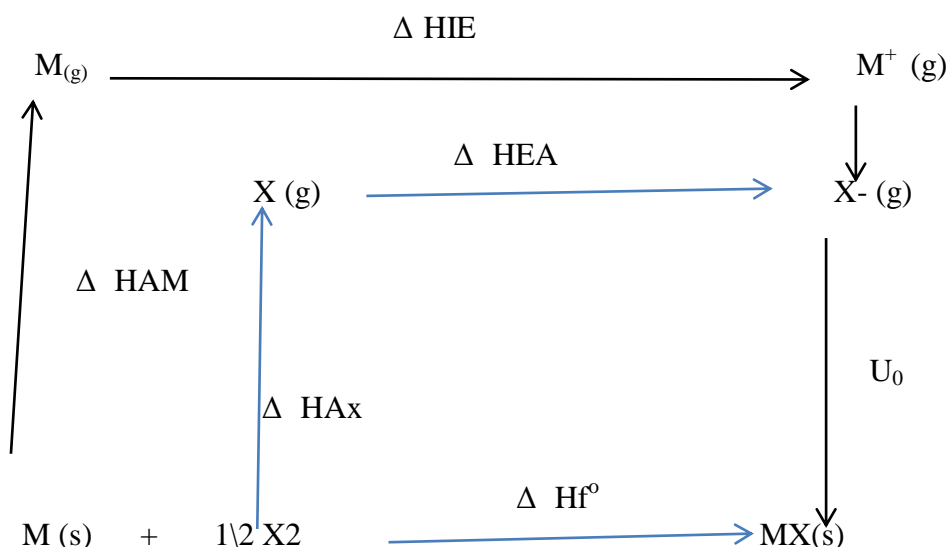


و  $\Delta H_f^\circ$  سالبة عندما التفاعل باعث للحرارة

تعتمد دورة بورن هابر على قانون هيس (Hess' law) الذي يعرف بقانون الكيمياء الحرارية والذي يتضمن على ان الحرارة المكتسبة او المتحررة في تفاعل كيميائي هي كمية ثابتة ولا يعتمد على عدد وطبيعة المراحل التي تستخدم لاحداث ذلك التفاعل .

فعند تكون مركب ايوني مثل هاليد فلز قلوي (MX) من عناصره M و  $X_2$  يمكن تمثيل دورة بورن – هابر المعادلة





ويمكن وصف هذه الدورة بالرموز

- $\Delta H_f^\circ$  : انثالبي التكوين الذي يمثل اتحاد  $M(s)$  مع  $\frac{1}{2}X_2(g)$  لتكوين  $MX(s)$  وهو مقدار سالب .
- $\Delta H_{AM}$  : أنثالبي التسامي أو التذرية للفلز atomization الذي يمثل يحول الفلز  $M(s)$  من الحالة الصلبة الى الحالة الغازية وهو مقدار موجب .
- $\Delta H_{AX}$  : انثالبي التذرية ل الالفلز الذي يمثل تحول  $\frac{1}{2}X_{2(g)}$  الى  $X(g)$  وهو انثالبي التفكك وهو مقدار موجب .
- $\Delta H_{IE}$  : انثالبي التاين للفلز الذي يمثل تحول  $M(g)$  الى الايون  $M^+(g)$  وهو مقدار موجب .
- $\Delta H_{EA}$  : انثالبي الالفة الالكترونية ل الالفلز الذي يمثل تحول  $X(g)$  الى الايون  $X^-(g)$  وهو مقدار سالب .
- $U_0$  : انثالبي الشبكة الذي يمثل اتحاد  $M^+(g)$  مع  $X^-(g)$  لتكوين  $MX(s)$  وهو مقدار سالب .

استنادا الى قانون هيس نجد ان :

$$U_0 + \Delta H_{EA} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{AM} = \Delta H_f^\circ$$

ويلاحظ من المعادلة بان كل من المقادير  $\Delta H_{AM}$  و  $\Delta H_{AX}$  و  $\Delta H_{IE}$  مقادير موجبة وهي بذلك تعاكس تكوين المركب الايوني (تحتاج الى طاقة) بينما كل من  $\Delta H_{EA}$  و  $U_0$  مقادير سالبة (تحرر طاقة) وهي بذلك تساعد على تكوين المركب الايوني .

ملاحظة اذا كانت قيمة  $\Delta H_f^\circ$  سالبة فيتكون الناتج تلقائيا اما اذا كانت موجبة يكون تكونه غير تلقائي

مثل واجب

من القيم التالية هل يتكون هذا المركب تلقائيا في الطبيعة

$$\Delta H_{EA} = 108.3 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{AX} = 120.8 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

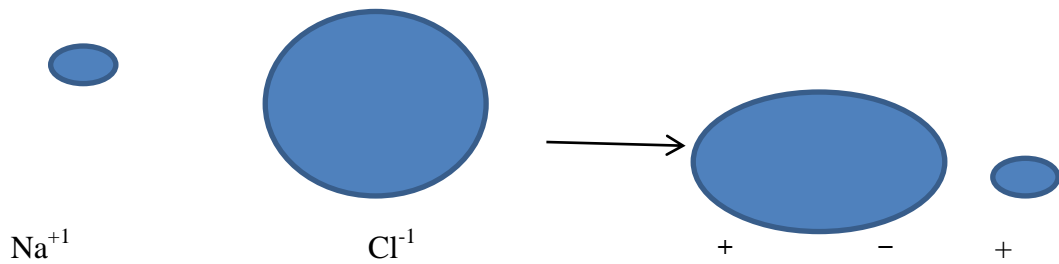
$$\Delta H_{IE} = 494.9 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{EA} = -348.29 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$U_0 = -757 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

### استقطاب المركبات الايونية polarization of ionic compounds

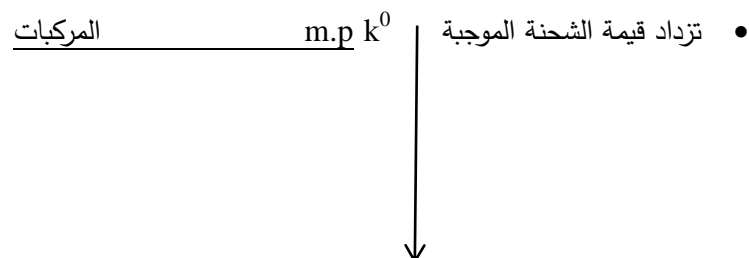
ان تحول المركب من الايوني الى التساهمي مبنية على فكرة الاستقطاب .  
فعند اقتراب ايونين من بعضهما, يعمل الايون الموجب على جذب السحابة الالكترونية للايون السالب مما يؤدي الى توليد الاستقطاب



اذن الاستقطاب الذي يحدث للايون السالب بحيث يصبح ذو طرفين موجب + ينتج من التجاذب بين الغيمة الالكترونية للايون السالب مع الايون الموجب وكذلك من تنافر الايون الموجب مع نواة الايون السالب ويتحول عندها المركب من ايوني الى شبه تساهمي اي تقل الايونية وبالتالي تقل درجة الانصهار له.  
وهناك عدة شروط او عوامل مؤثرة على الاستقطاب

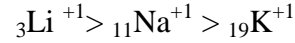
#### شروط الاستقطاب

1 - يزداد الاستقطاب عندما تكون شحنة الايون الموجب او السالب عالية .  
فالتنافر الذي يحدثه ايون سالب ذو شحنة واحدة اقل مما يحدثه ايون سالب اخر ذو شحنة سالبة تزيد عن واحد , كما ان الايون الموجب الذي تزيد شحنته عن واحد يجذب الالكترونات بشدة اكبر مما يفعله ايون ذو شحنة واحدة , فعلى سبيل المثال تقل درجات انصهار الهاليدات الثلاثة الاتية كلما ازداد الاستقطاب .



$\text{Na}^+\text{Cl}$	1073	• يزداد الاستقطاب
$\text{Mg}^{+2}\text{Cl}_2$	987	• تزداد الاصرة التساهمية
		• تقل الاصرة الايونية
$\text{Al}^{+3}\text{Cl}_3$	453	• تقل درجة الانصهار
		•

وكذلك تزداد الصفة التساهمية بسبب صغر حجم الايونات



2 - يزداد الاستقطاب عندما يكون حجم الايون السالب كبير والايون الموجب صغير؟

حيث يكون للايون الموجب قدرة استقطاب عالية بسبب تركيز شحنته الموجبة على مساحة صغيرة ويكون للايون السالب الكبير الحجم قابلية استقطاب عالية , بسبب كون الالكترونات الخارجية محجوبة حجباً جيداً عن مجال نواته بواسطة الالكترونات الداخلية لذا يسهل للايون الموجب ان يجذب الالكترونات نحوه . كما في الجدول

المركبات	m.p k°	• يزداد حجم الايون السالب
$\text{CaF}_2$	1665	• يزداد الاستقطاب
$\text{CaCl}_2$	1009	• تزداد الاصرة التساهمية
$\text{CaBr}_2$	1003	• تقل الاصرة الايونية
$\text{CaI}_2$	848	• تقل درجة الانصهار

3 - يزداد الاستقطاب عندما يكون الترتيب الالكتروني للايون الموجب غير الترتيب الالكتروني للغاز

النييل

ولناخذ مثال على ذلك (  $\text{CuCl}$  ,  $\text{NaCl}$  ) حيث نلاحظ الترتيب الالكتروني ل  $\text{Na}^+$

يشابه ترتيب الغاز النييل  $[\text{Ne}]_{10}$  بينما نجد الترتيب الالكتروني ل  $\text{Cu}^{+1}$

لايشابه ترتيب الغاز النييل لذا فان الالكترونات الموجودة في اوربيتالات d للنحاس لها قابلية حجب الالكترونات عن شحنة النواة اقل مما لالكترونات اوربيتال p و s ويكون لايون النحاس استقطاب اكبر على الايونات السالبة مما لايونات عائلة الفلزات القلوية .

#### ملاحظة :

عندما لا تنطبق الفقرات اعلاه فنبحث عن قيمة الشحنة النووية المؤثرة  $z^*$  حيث كلما كبرت  $z^*$  كلما زاد الاستقطاب وكلما قلت الصفة الايونية وزادت الصفة التساهمية وكلما قلت درجة الانصهار .

مثال : ايهما اكبر درجة انصهار المركب  $\text{NaCl}$  ام  $\text{CuCl}$  ؟

$${}_{11}\text{Na}^{+1} = (1s)^2 (2s2p)^8$$

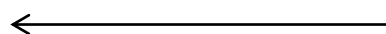
$$S = 7 \times 0.35 \times 2 \times 0.85 = 4.15$$

$$\begin{aligned}
 Z^* &= z - s = 11 - 4.15 = 6.85 \\
 {}_{29}\text{Cu}^{+1} &= (1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^0 \\
 S &= 9 \times 0.35 + 18 \times 1 = 21.5 \\
 Z &= 29 - 21.5 = 7.85 \\
 \text{NaCl} &> \text{CuCl m.p} \\
 1073 &\quad 695
 \end{aligned}$$

### ملاحظة

ان زيادة الاستقطاب (اي قلة ايونية المركب ) يصاحبه نقصان في قابلية ذوبان المركب في المذيبات المستقطبة ومن ضمنها الماء .

ويمكن توضيح ذلك من خلال مقارنة ذوبان هاليدات الفضة حيث ان  $\text{AgF}$  فلوريد الفضة (وهو مركب نسبة ايونيته عالية ) كثير الذوبان في الماء اما  $\text{AgCl}$  (حيث نسبة ايونيته اقل من الفلوريد بكثير ) فلا يذوب في الماء الا بوجود عوامل اخرى كالامونيا حيث يكون ايونات معقدة ذاتبة مع ايون الفضة .  
اما  $\text{AgBr}$  و  $\text{AgI}$  فلا يذوبان في الماء حتى بوجود الامونيا



تزداد الذوبانية بازدياد الصفة الايونية

### بنية البلورات الايونية Structure of Ionic Crystals

ان التحليل البلوري يزودنا بمعلومات مهمة حول انماط ترتيب الذرات والايونات في التركيب البلوري .

حيث تحتوي بلورة الفلز عادة على عدد من الوحدات المرصوصة معا ولماكانت جميع هذه الوحدات متشابهة .

لذلك فان انصاف الاقطار التي ذكرت سابقا يجب ان تكون مساوية الى واحد.

كذلك فان الترتيب الناتج يحتوي على قيم عالية من اعداد التناسق .

ان اغلبية الفلزات تتبلور باحدى ثلاث بنيات اساسية هي :-

1- الرص المحكم المكعبي (ر.م.م)

2- الرص المحكم السداسي (ر.م.س)

3- بنية مكعب مركزي الوجه (م.م)

ومن المعروف ان الايونات التي تتكون منها البلورات تكون

1- كروية الشكل ذات حجم محدد

2- كل ايون يميل لأحاطة نفسه بأكبر عدد ممكن من الايونات ذات الشحنة المعاكسة وهذا

مايسمى بالعدد التناسقي .

### أن يعرف العدد التناسقي Coordination Number

عدد الايونات السـالـبة التي تحيط بالأيون الموجب ويعتمد على قيمة النسبة بين

$$\frac{r_+}{r_-}$$

نصف قطر الايون الموجب الى نصف القطر السالب

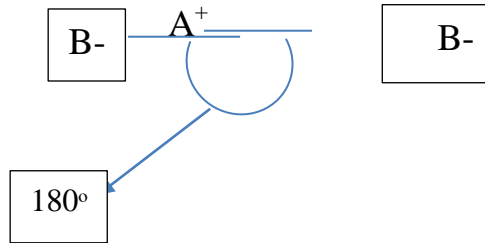
3- في اي منظومة من النوع (AB) , وكما في المركب  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  و  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  فان الاعداد التناسقية للايونات  $\text{A}^+, \text{B}^-$  يجب ان تكون متساوية لضمان تعادل الشحنة .

ففي حالة  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  فان العدد التناسقي للايونين هو 8 اما في  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  فان العدد التناسقي للايونين هو 6

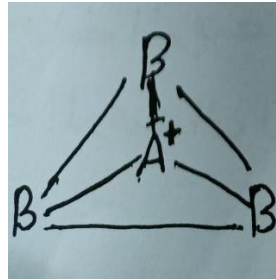
4- من المعروف ان الايونات السالبة تترتب حول الايون الموجب بشكل بحيث يكون التنافر الكهروستاتيكي بين هذه الايونات اقله ويكون الشكل المتكون عادة هو الاكثر تماثلا في الفراغ .

ويقودنا ذلك الى ان نتوقع :

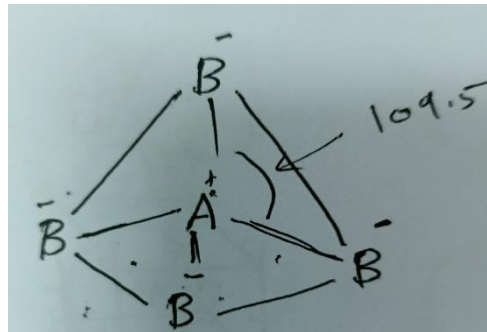
- 1- عندما يكون العدد التناسقي للايون  $\text{A}^+$  مساويا الى (2) نسبة الى الايون السالب  $\text{B}^-$  ان الجزيئة  $\text{AB}_2$  سوف تتخذ شكلا مستقيما (Linear) والزواية  $180^\circ$  درجة حيث يكون التنافر بين الايونات السالبة اقله عندما تكون هذه الايونات على جانبي الايون الموجب .



- 2- عندما يكون لدينا جزيئة مثل  $\text{AB}_3$  فان العدد التناسقي = 3 والشكل الهندسي مثلث متساوي الاضلاع (Triangular Planar) حيث تتخذ الايونات السالبة  $\text{B}^-$  اركان مثلث متساوي الاضلاع ويحتل الايون الموجب مركزه

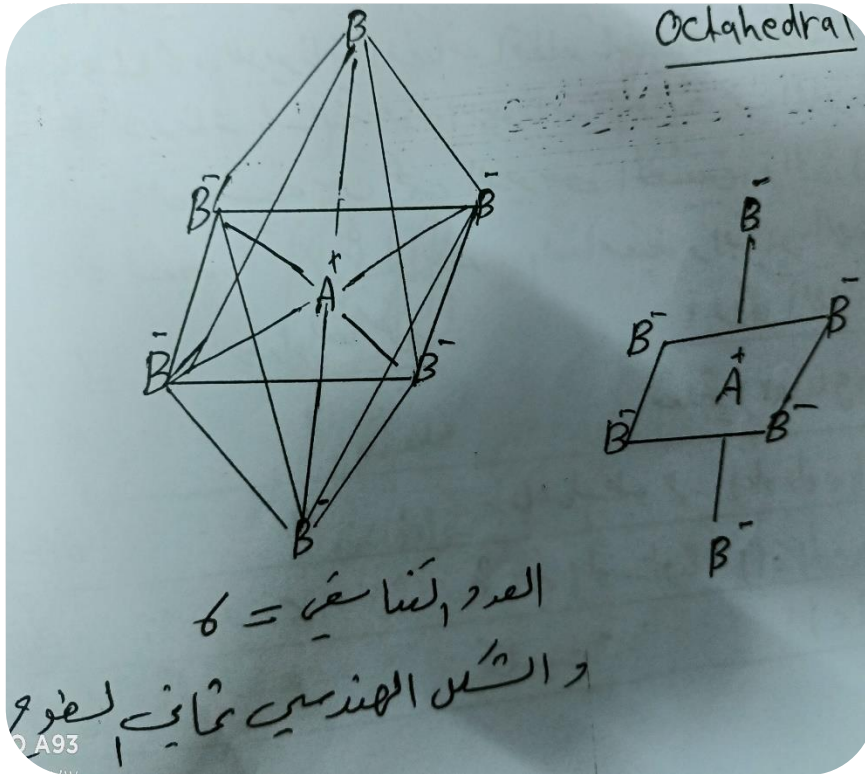


- 3- اما في جزيئة مثل  $\text{AB}_4$  فان العدد التناسقي يساوي (4) والايونات السالبة الاربعة ( $\text{B}^-$ ) تنتوزع حول الايون الموجب  $\text{A}^+$  بشكل رباعي السطوح (Tetra headral) لتعطي الترتيب الاكثر استقرارا .



الشكل رباعي السطوح والزواية  $109.5^\circ$

4- وفي جزيئة من النوع  $AB_6$  فان العدد التناسقي يساوي 6 وان الترتيب الاكثر استقرارا لها هو الشكل ثماني السطوح ( Octa hedral ).



اما الجزيئة التي عدد تناسقها 8 فان الترتيب الاكثر استقرارا لها هو مكعب (Cubic) حيث يقع  $A^+$  في مركز المكعب وتقع ايونات  $B^-$  على اركانها . حيث يكون  $Na^+Cl^-$  مكعب مركزي الجسم اما  $Cs^+Cl^-$  مكعب مركزي الجسم .

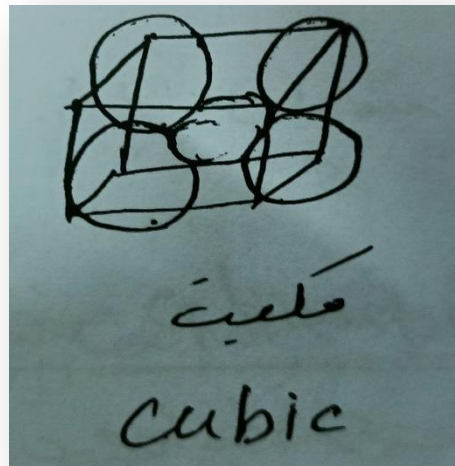
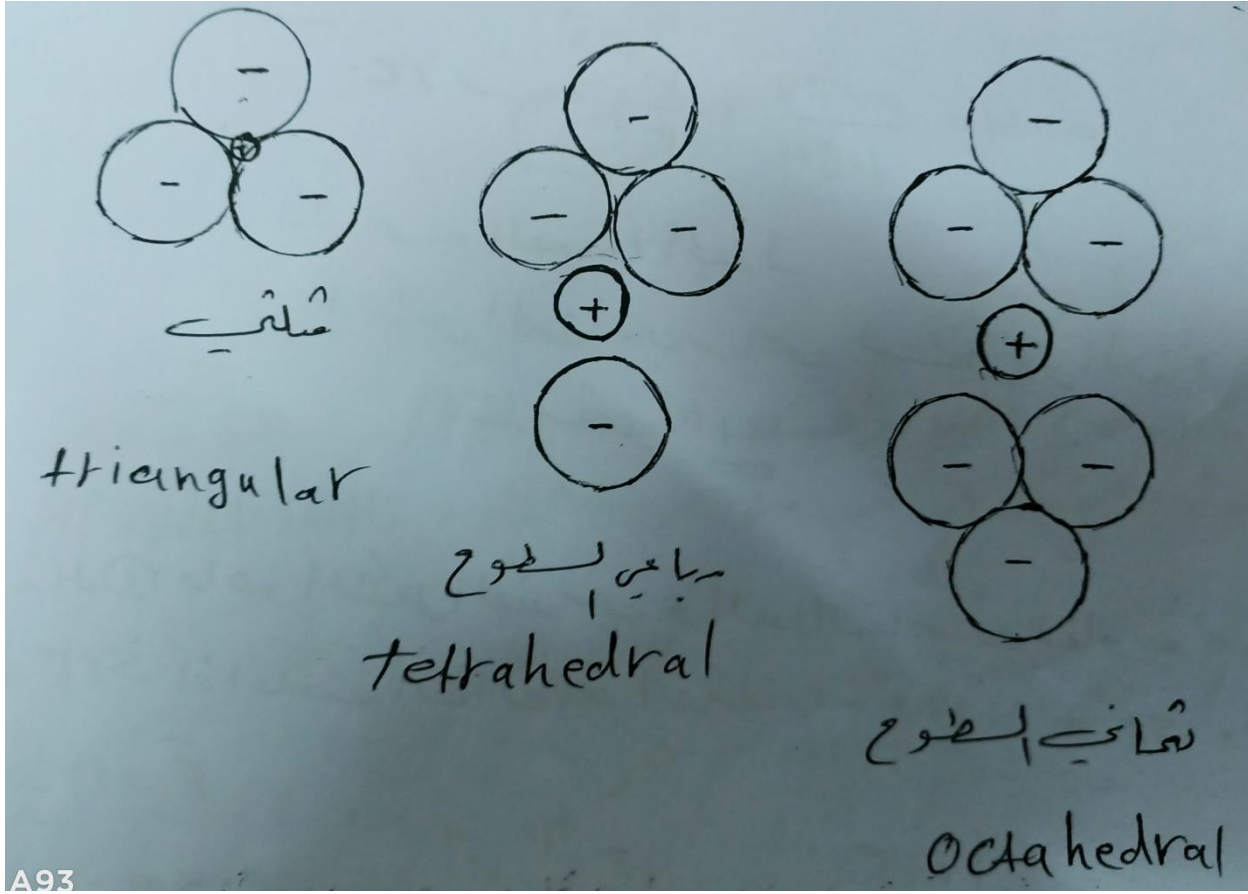
وخلاصة لكل ماسبق ذكره يمكننا تصور بنية البلورة الايونية مكونة من رص محكم للايونات السالبة كبيرة الحجم , بينما تحتل الايونات الموجبة صغيرة الحجم الفجوات المتكونة بين الايونات السالبة .

ولما كان للايونات انصاف اقطار ثابتة ومميزة فأن احسن ترتيب للايونات السالبة حول الايونات الموجبة في البلورة يكون معتمدا على النسبة بين حجمي الايونين المعنيين .  
والجدول الاتي يوضح نسبة  $r^+/r^-$  والاعداد التناسقية والشكل الهندسي .

الشكل الهندسي	الاعداد التناسقية	نسبة $r^+/r^-$
مثلثي Triangular	3	0.155 < ( اكبر )
رباعي Tetrahedral السطوح	4	0.225 < ( اكبر )
ثماني السطوح Octahedral	6	0.414 < ( اكبر )
مكعب Cubic	8	0.73 < ( اكبر )

ملاحظة

لم يشمل الجدول على الاعداد التناسقية 5 و 7 وذلك لعدم تكونها بسبب عدم امكانية توازن الشحنات الكهربائية للأيونات الموجبة والسالبة .



مثال 1- ماهو الشكل الهندسي والعدد التناسقي للمركب كبريتيد الزنك ZnS اذا علمت ان انصاف الاقطار ل  $Zn^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$  ول  $S^{-2} = 1.84 \text{ \AA}$  ؟  
الحل :-

$$\frac{r^+}{r^-} = \text{نسبة}$$

$$\frac{0.74}{1.84} = 0.4 A^\circ \text{ اذن}$$

حسب القيمة في الجدول الشكل الهندسي رباعي السطوح والعدد التناسقي = 4

مثال 2- ماهو الشكل الهندسي والعدد التناسقي لفلوريد السترونشيوم  $SrF_2$  اذا علمت ان انصاف الاقطار ل  $Sr^{+2}=1.13 A^\circ, F^- = 1.36 A^\circ$

الحل : -

$$\frac{r^+}{r^-} = \text{نسبة}$$

$$\frac{1.13}{1.36} = 0.83$$

الشكل الهندسي مكعب والعدد التناسقي .:

8 =

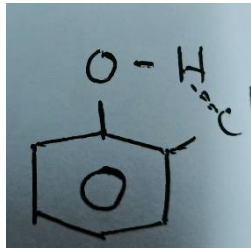
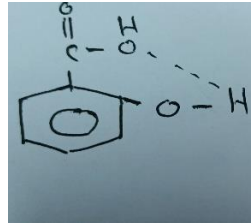
الاصرة الهيدروجينية Hydrogen bond

هي الاصرة المتكونة بين ذرة الهيدروجين وذرة اخرى ذات سالبية كهربائية عالية مثل  $Cl, F, N, O$  ..... الخ وهذه الاصرة ضعيفة مقارنة مع الاواصر الايونية والتساهمية لذلك تمثل بشكل خط منقط

وهناك نوعين من الاواصر الهيدروجينية .

1- الاواصر الهيدروجينية الضمنية :- وهي الاصرة التي تتكون او تنشأ ضمن الجزيئة

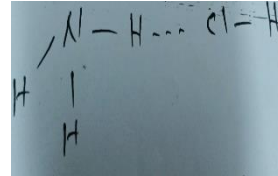
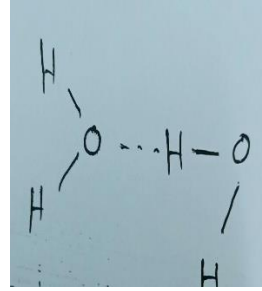
نفسها مثل



2- الاصرة الهيدروجينية البينية :- هي الاصرة التي تتكون بين جزيئين او اكثر مثل جزيئة

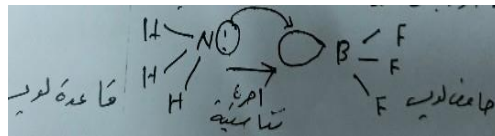
الخ .....  $H_2O, NH_3, HCl, HF$





### الاصرة التناسقية Coordination bond

هي الاصرة التي تنشأ بين ذرة تمتلك مزدوج الكتروني ( ذرة واهبة ) غير مشترك مع ذرة اخرى لها اوربتال فارغ ( ذرة مكتسبة ) وتسمى الذرة الواهبة قاعدة لويس والذرة المكتسبة حامض لويس .



## الفصل الرابع

م .د. عبير سالم محمد

أ.م .د. جاسم محمد الياس

### الأواصر التساهمية (covalent bonds)

تعريف لويس للأصرة التساهمية :- هي الأصرة الناتجة من اشتراك ذرتين أو أكثر بالالكترونات وتكون مساهمة متساوية حيث تساهم كل ذرة بالكترون واحد والقوة التي تربط بين الذرتين ليست قوى كهروستاتيكية

أي ان السحابة الالكترونية لا تنتقل من ذرة الى أخرى .

التعريف الحديث للأصرة التساهمية :- هي مقدار التغيرات الحاصلة والتي تحصل في الطاقة عند اقتراب ذرتين من بعضهما البعض بحيث تصبح طاقة النظام اقل مايمكن عند وصول المسافة بين الذرتين الى مسافة تدعى

مسافة التوازن . ويقاس طول الأصرة التساهمية باستخدام حيود الأشعة السينية .

قواعد مهمة لتكوين الأصرة التساهمية :-

1- لكي تتكون الأصرة التساهمية يجب ان يكون تكون الأصرة الايونية غير ممكن أي ان طاقة الكترون الذرة A تساوي أو تقارب طاقة الكترون الذرة B كشرط لاتحاد الذرتين A, B وتكوين الأصرة التساهمية بينهما

2- ان الأصرة التساهمية ناتجة من اشتراك الكترونيين متقاربين بالطاقة وهذا يعني ضرورة ازدواج البرم لهذين الالكترونين عند تكوين الأصرة تطبيقاً لمبدأ باولي للاستبعاد الذي ينص على ان الالكترونين المزدوجين يجب ان يكونا متعاكسي في البرم اوفي الاتجاه لكي يشغلا الحيز من الفضاء او الفراغ بين الذرتين A, B لكي يكون التنافر اقل مايمكن بين الالكترونين .

3- تداخل اوربتالات الذرتين المكونين للأصرة التساهمية وهذا التداخل (Overlap) يملأ الحيز من الفضاء بين الذرتين كشرط لحدوث الترابط .

4- عند تكوين اواصر تساهمية بين ذرات اوربتالاتها من نوع p,s يكون الحد الأقصى من الالكترونات يساوي 8 في الغلاف الخارجي لكل ذرة وتسمى (lawis octet structure) وهذا يدعى بناء لويس الثماني فيكون مجموع الالكترونات لكل ذرة = 4 اوالمجموع الكلي للالكترونات لكل ذرة في الغلاف الخارجي = 8 .  
ونظرية لويس تثبت ان تكوين المركب المستقر يتطلب وصول الذرات الى ترتيب الغاز النبيل مثل  $\text{F}_2$  و  $\text{NH}_3$  و  $\text{CF}_4$  .

هذا بالنسبة للعناصر التي يكون عدد الالكترونات في غلافها الخارجي لا يقل عن 4 .  
اما عندما يكون عدد الالكترونات اقل من 4 في غلافها الخارجي فلا ينطبق عليها بناء لويس الثماني (Octet rule) فذرات H تحتاج الى الكترونيين فقط لأشباع غلافها الخارجي نوع S وان ذرة البورون B لا يصل ترتيبها الى الغاز النبيل لأنها تحتوي 3 الكترونات في غلافها الخارجي لذلك تدعى مركبات البورون بالمركبات الناقصة الكترونيا مثل  $\text{BF}_3$  لذلك تستطيع التفاعل مع مركبات تحتوي على مزدوج الكتروني حر مثل  $\text{NH}_3$  وبالإضافة الى النظريات السابقة في تفسير الاصرة التساهمية , الا انه ظهرت نظريات عديدة اولهما نظرية اصرة التكافؤ.

### 1- نظرية اصرة التكافؤ

#### Valence Bond Theory (VBT )

في عام 1927 وضع كل من هايتلر ولندن وصفاً للأصرة في جزيئة الهيدروجين استناداً على فكرة ازدواج برم الكترونين .

ولو صف هذه النظرية نأخذ الأصرة بين ذرتين من الهيدروجين ويمكن توضيحها بالخطوات التالية :-

1- لنفترض وجود ذرتين معزولتين , عندئذٍ يمكن وصفها بدالتين الموجتين  $\Psi_A$  و  $\Psi_B$  بساي ( وصف الالكترون ) حيث ان  $(\Psi)$  تمثل الدالة الموجية للالكترون الدائر حول النواة ويمكن وصف الدالة الموجية للمنظومة لهاتين الذرتين المعزولتين بالعلاقة التالية .

$$\Psi = \Psi_A^{(1)} \cdot \Psi_B^{(2)} \quad (1)$$

$\Psi =$  دالة موجية للمنظومة

حيث يمثل الرقمان (1) و(2) الالكترونين واذا ما اقتربت نواتا ذرتي الهيدروجين من بعضهما البعض تُلقى قوى التجاذب الضعيفة بين كتلتيهما مقاومة مُتزايدة من قبل قوى التنافر القوية بين الالكترونين .

وهناك حالتين من التداخل بين دالتي الموجتين .

اولا : عندما يكون الالكترونين متوازيين  $\uparrow\uparrow$  , تستمر طاقة التنافر في الازدياد كلما اقتربت الذرتين من بعضهما ولا تتكون اصرة بين الذرتين كما في الخط F.

ثانياً:- اذا كان برم الالكترونين متعاكسين  $\uparrow\downarrow$  يؤدي الى تكوين أصرة (جزيئة مستقرة ) نتيجة مرور الخط البياني بطاقة واطئة وباستخدام المعادلة رقم (1) نحصل على الخط البياني (a) الذي يعطي قيمة دُنيا للطاقة مساوية الى (الكترن فولت ) 0.25ev عندما تكون المسافة بين النواتين  $0.9A^\circ$  ( انكستروم ) غير ان طاقة الأصرة في جزيئة الهيدروجين تساوي في الواقع  $(-4.72A^\circ)$  عندما تكون المسافة بين النواتين  $0.74A^\circ$  , مما يدل على ان وصف الجزيئة باستخدام المعادلة (1) لم تعطي نتائج تتفق مع الواقع وبالتالي نحتاج الى فرضية اخرى .

2- نفرض الآن عدم وجود تركز الالكترون (1) عند الذرة (A) وعدم تركز الالكترون (2) عند الذرة (B) أي لا يوجد موقع مُحدد للا لكترون وعندئذ نحصل :

$$H_A^{(1)} H_B^{(2)} \leftrightarrow H_A^{(2)} H_B^{(1)}$$

عندئذ يجب تغيير المعادلة (1) لكي تصبح بالشكل التالي ليعطي تغير مواقع الالكترونات .

$$\Psi_{cov} = \Psi_A^{(1)} \cdot \Psi_B^{(2)} + \Psi_A^{(2)} \cdot \Psi_B^{(1)} \quad (2)$$

وعند حل المعادلة (2) نحصل على طاقة دُنيا (b) مساوية الى

**3.14-** الكترن فولت عندما تكون المسافة بين النواتين 0.869 انكستروم.

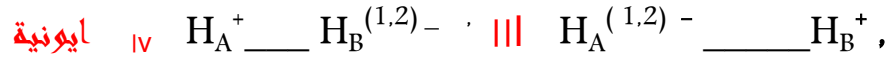
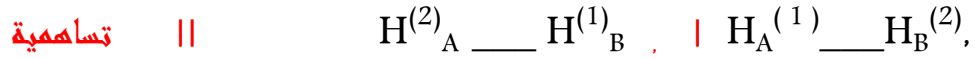
وهذه القيمة تكون اقرب الى القيمة التجريبية مما يؤكد صحة الفكرة ولكن لازلنا نحتاج الى تصحيحات أخرى .

3- تم اجراء تصحيح آخر للمعادلة (2) وخاصةً في الذرات المتعددة الالكترونات فأن كل

الكترن يُحاول أن يحجب الالكترون الاخر عن شحنة النواة , وعند ادخال هذا

التصحيح في المعادلة رقم (2) قد أعطى قيمة للطاقة **3.78**- الكترون فولت عندما تكون المسافة بين النواتين 0.743 انكستروم كما موضح في الخط البياني (c).  
4- الفرضية الرابعة افتراض وجود الحالة الايونية لجزيئة الهيدروجين التي يكون فيها الالكترونين متمركزين عند احد النواتين .

د. محبير سالم مكرم النعيمي



وبذلك تصبح المعادلة (2) كما يلي

$$\psi_{ion} = \psi_A^{(1)} \cdot \psi_A^{(2)} + \psi_B^{(1)} \cdot \psi_B^{(2)} \quad \longrightarrow \quad \boxed{3}$$

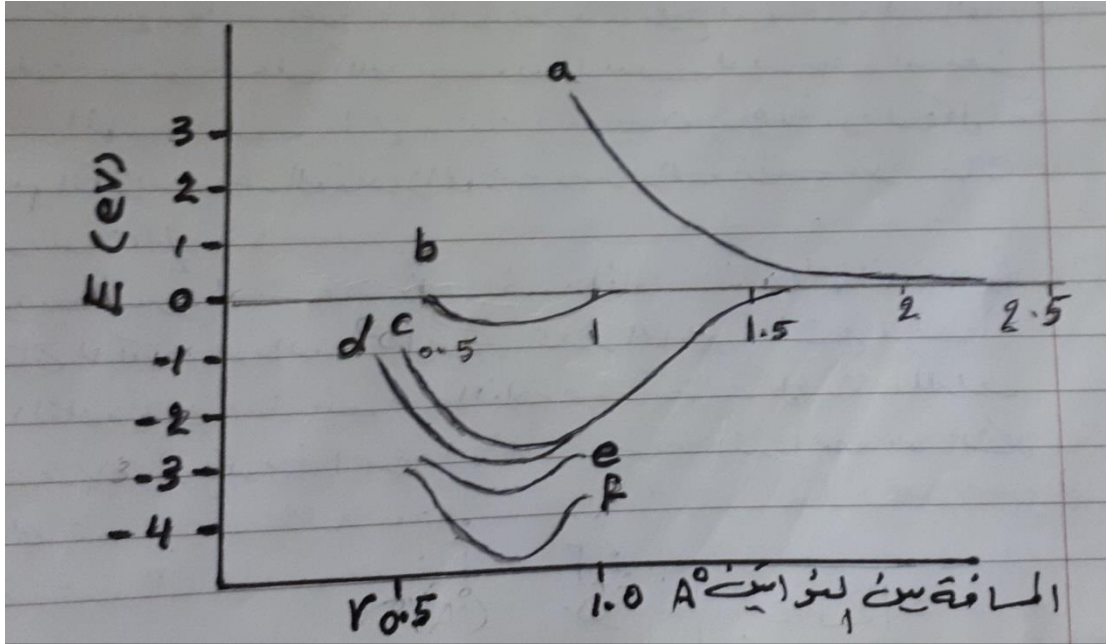
وبذلك يُلاحظ وجود اكثر من صيغة تصف بها جزيئة الهيدروجين ويُطلق على هذه الفكرة اسم الريزونانس ( Resonanes ) حيث يكون للجزيئة عدة صيغ رزونانس تُشارك جميعها في البنية الفعلية التي تكون طاقتها أقل من طاقة اي صيغة من هذه الصيغ الاربعة .  
(I) يمثل ارتباط  $H_A$  مع  $H_B$  باصرة تساهمية يكون الالكترون 1 اكثر ارتباطاً بالذرة  $H_A$  ويكون الالكترون 2 اكثر ارتباطاً بالذرة  $H_B$ .  
(II) اصرة تساهمية اخرى مختلفة عن الصيغة (I) تبادل في مواقع الالكترونات .  
(III), (IV) صيغتين ايونيتين يتمركز فيها الالكترونين عند النواة  $H_B$  او  $H_A$  , على التوالي ولهذه الصيغ الاربعة دالة موجية عامة وهي .

$$\psi = \psi_{cov} + \psi_{ion}$$

$$\psi = \psi_A^{(1)} \cdot \psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)} \cdot \psi_B^{(1)} + \psi_A^{(1)} \psi_A^{(2)} + \psi_B^{(1)} \psi_B^{(2)}$$

(ايونية) (تساهمية)

وعند حل المعادلة (4) نحصل على الخط البياني (d) والذي يعطي قيمة دُنيا للطاقة مساوية الى 4.02 - الكترون فولت عندما تكون المسافة بين النواتين 0.749 Å وهو اقرب الى القيمة العملية (e) وكما موضح في الشكل الاتي :-



د. عير سالم محمد النعيمي .....

### نظرية الاوربتال الجزيئي (M.O.T) Molecular Orbital Theory

حيث تفترض هذه النظرية ان حركة الالكترونات التي توجد في الأنظمة الجزيئية تقع تحت تأثير مجموعة النوى العائدة الى الذرات المتحدة .  
 اوتستند هذه النظرية على انها تعتبر جميع الالكترونات الذرة عائدة الى الجزيئة ككل وموزعة على جميع الاوربتالات الجزيئية العائدة لعدة نوى .  
 ومن الطرق المختلفة لاعطاء شكل تقريبي مبسط للاوربتالات الجزيئية طريقة تعتمد على الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية

#### Linear Combination Of Atomic Orbitals(LCAO)

وتفترض هذه الطريقة امكانية دمج الاوربتالات الذرية للذرات المتحدة المكونة للجزيئة لإعطاء الاوربتالات الجزيئية .  
 والتعليل هنا ؟ هو ان الالكترونات تبقى معظم الوقت قرب احدى النواتين التي تسيطر عليها .

ولفهم هذه النظرية نستعين بجزيئة  $H_2$

حيث نجد ان الاوربتال الجزيئي فيها يوصف باتحاد او اشتراك اوتداخل بين اوربتالين ذريين وتوصف الدالة الموجية الكلية لهما بالمعادلة رقم 1.

$$\Psi_{H_2} = \Psi_A + \lambda \Psi_B$$

$\lambda$  = معامل الاختلاط ويدل على مدى اختلاط الصفة الايونية بالصفة التساهمية .  
فعندما يكون الالكترون اكثر عائدة لنواة معينة يمكن وصفه بدالة موجة اقرب ماتكون للأوربتال ذري .

اما دالة الموجة للأوربتال الجزيئي فتتكون بالاتحاد الخطي لدالتى الموجة للأوربتالين الذريين المنفصلين .

وهكذا يمكن ان يتولد الأوربتالين الجزيئيين ببساطة وذلك بواسطة جمع او طرح الأوربتالات الذرية  $\Psi_A, \Psi_B$  بالاعتماد على  $\lambda$  حيث  $\lambda = +1$  .

1- عندما  $\lambda = +1$  وعند التعويض عن قيمتها نحصل على

$$\Psi_{H_2} = \Psi_A + \Psi_B = \Psi_b$$

من خلال دمج اوجمع الأوربتالات الذرية نحصل على الأوربتال الجزيئي

الارتباطي  $\sigma$  (Bonding Molecular Orbital).

اوربتال S + اوربتال S = اوربتال  $\sigma$  .

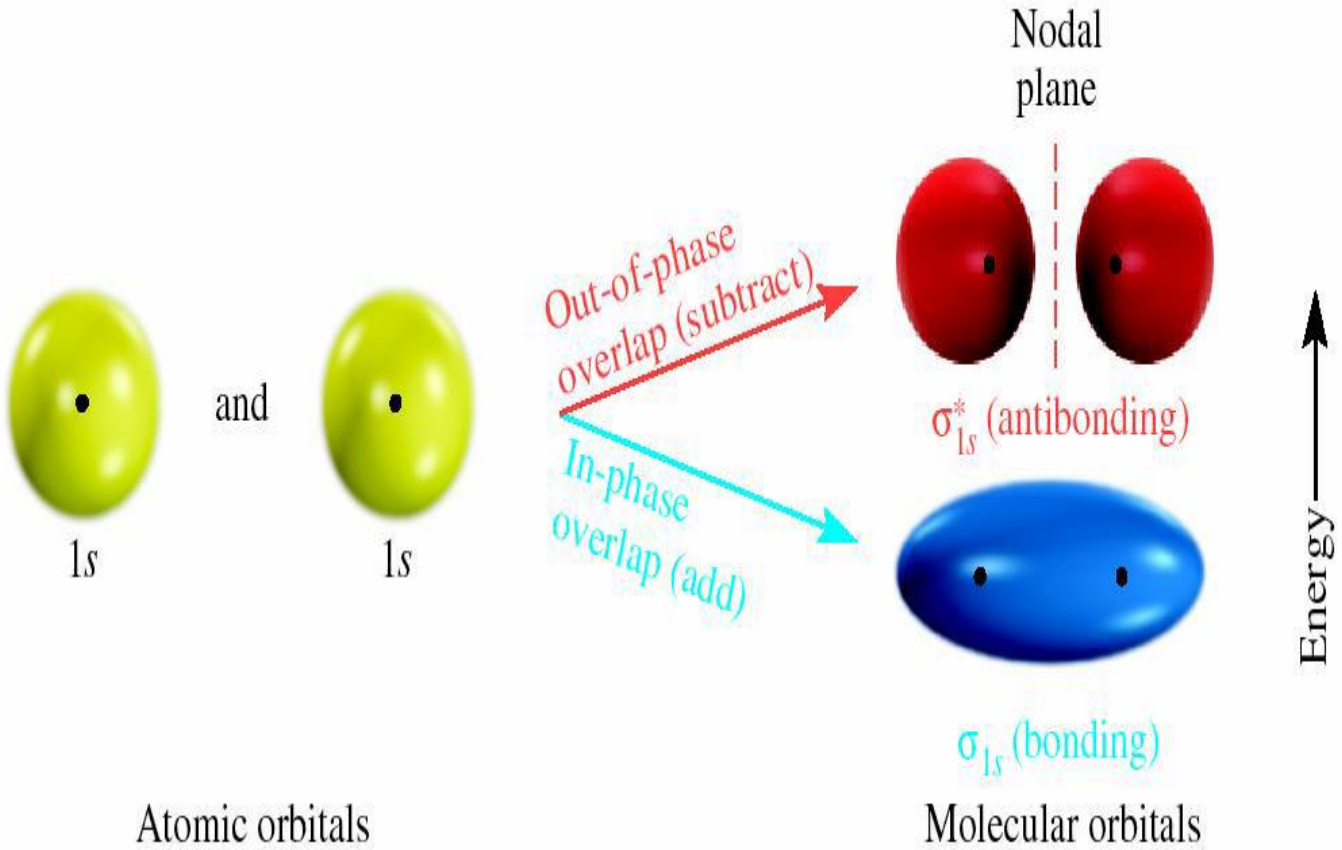
وعندما  $\lambda = -1$  تصبح المعادلة كالآتي :-

$$\Psi_{H_2} = \Psi_A - \Psi_B = \Psi_a$$

اي تحصل عملية طرح الأوربتالات الذرية ويتكون اوربتال مضاد الارتباط

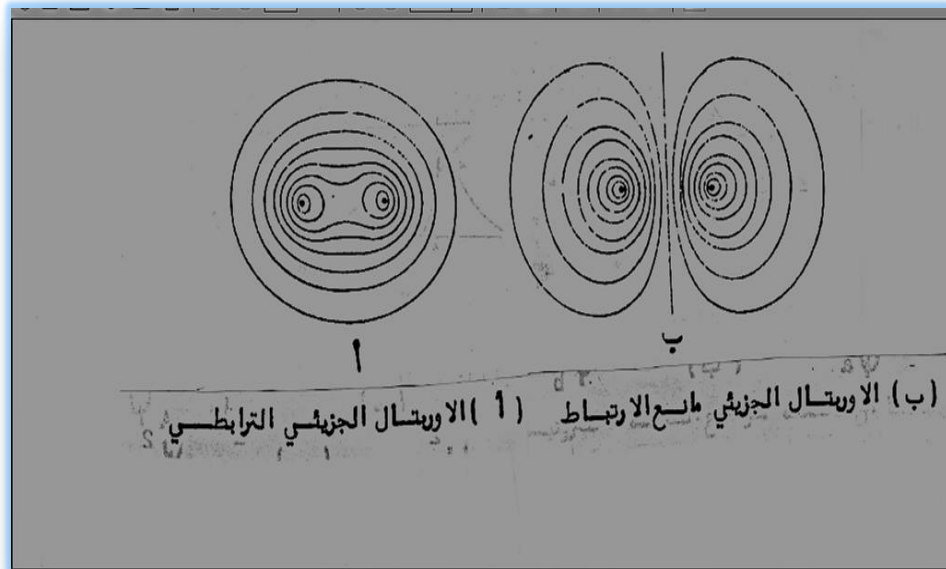
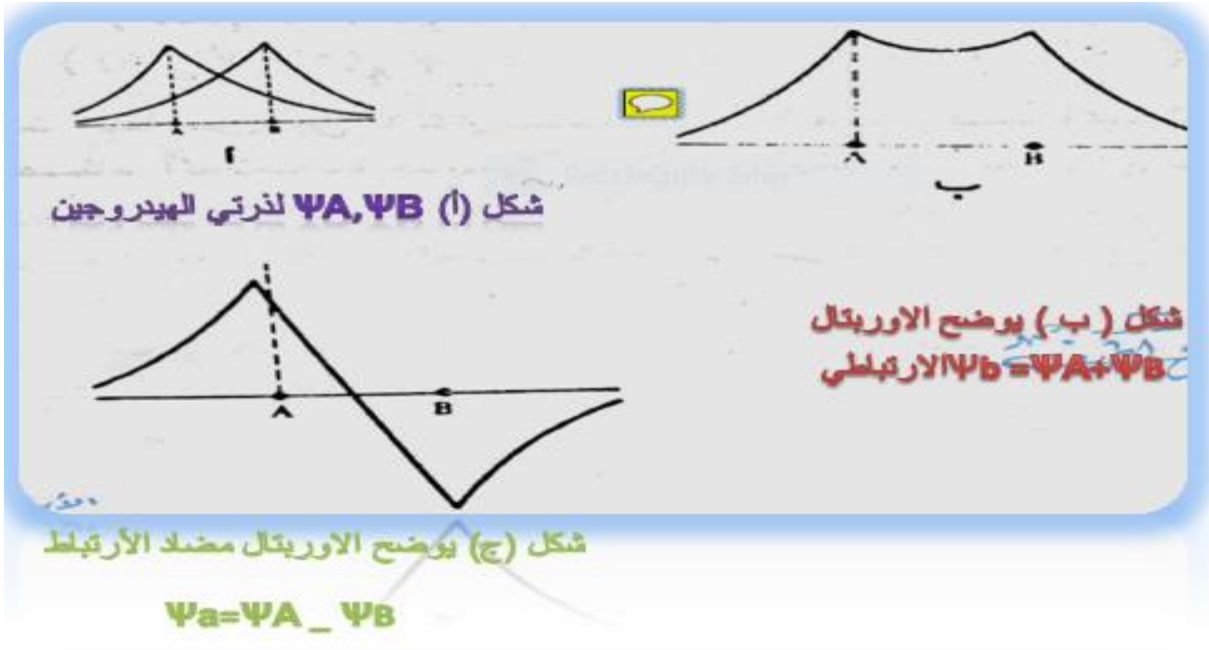
$\sigma^*$  (Anti Bonding Orbital).

اوربتال S + اوربتال S = اوربتال  $\sigma^*$



في الأوربتال الجزيئي الترابطي  $\Psi_b$  تتداخل دالة الموجة للذرتين مع بعضهما البعض في المنطقة المحصورة بين الذرتين فتقوي أحدهما الأخرى شكل (ب) , أما في حالة الأوربتال الجزيئي مضاد الارتباط  $\Psi_a$  فتتقوى دالة الموجة لأحدى الذرتين دالة الموجة للذرة الأخرى في المنطقة المحصورة بين النواتين الشكل (ج)

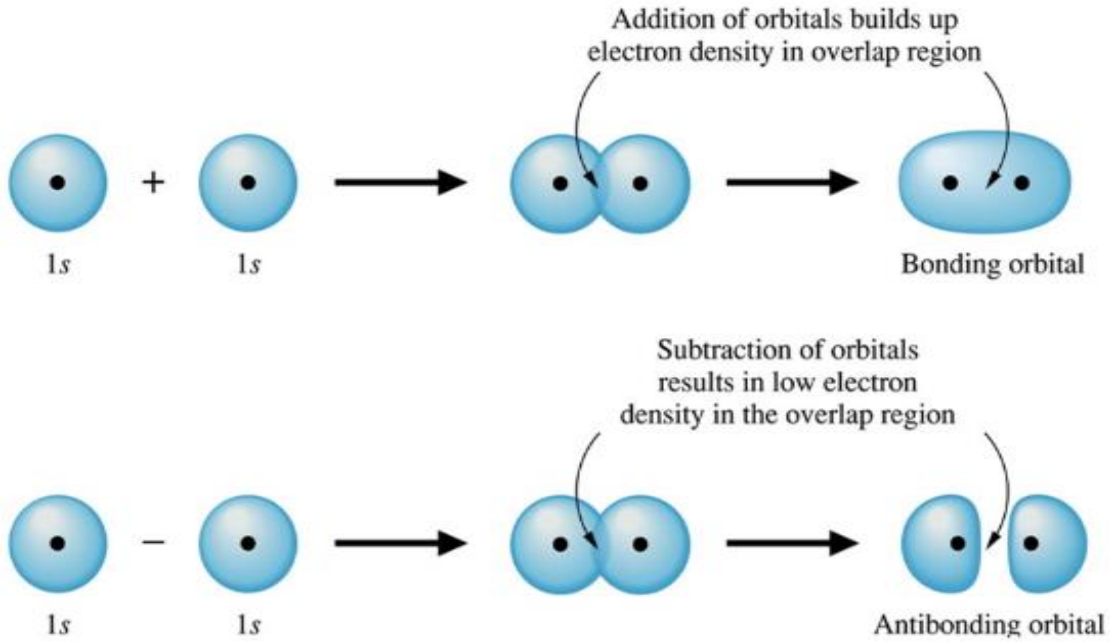




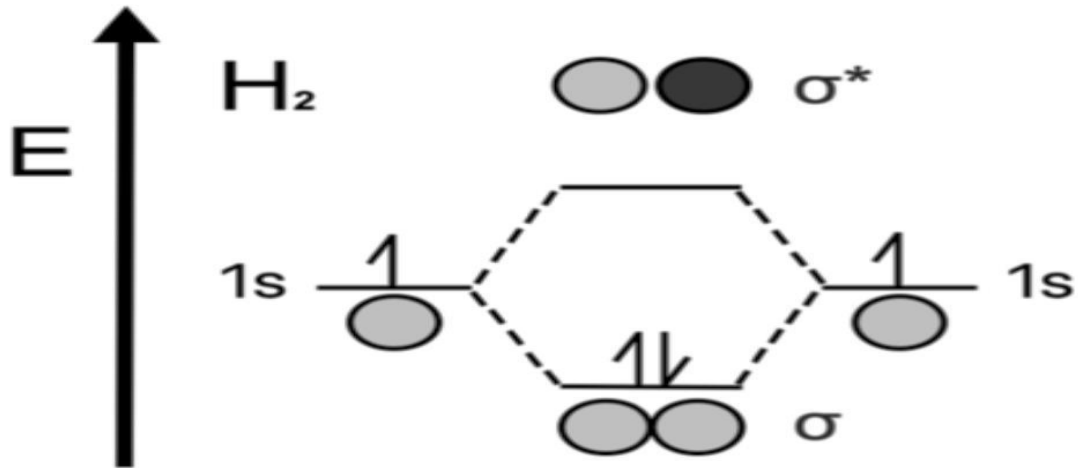
الأوربتالات الترابطية  $\psi_b$  أكثر استقرار من الأوربتالات المضادة للارتباط  $\psi_a$ ؟

في حالة الأوربتال الجزيئي الترابطي  $\Psi_b$  تحجب النواتان عن بعضهما البعض بفعل الألكترونين بينهما وعليه يزداد شدة جذب كل من النواتين للألكترونين مسببا انخفاض الطاقة للجزيئة ويقال ان الأصرة قد تكونت (اكثر استقرار) .

اما في حالة الأوربتال الجزيئي مضاد الارتباط  $\Psi_a$  فلا تحجب النواتين عن بعضهما البعض وتتركز الألكترونات في المناطق التي لأتخضع لجذب كلتا النواتين مسببا ارتفاع طاقة الجزيئة فلا تستقر (لا تتكون اصرة ) وكمثال على ذلك نأخذ جزيئة الهيدروجين .

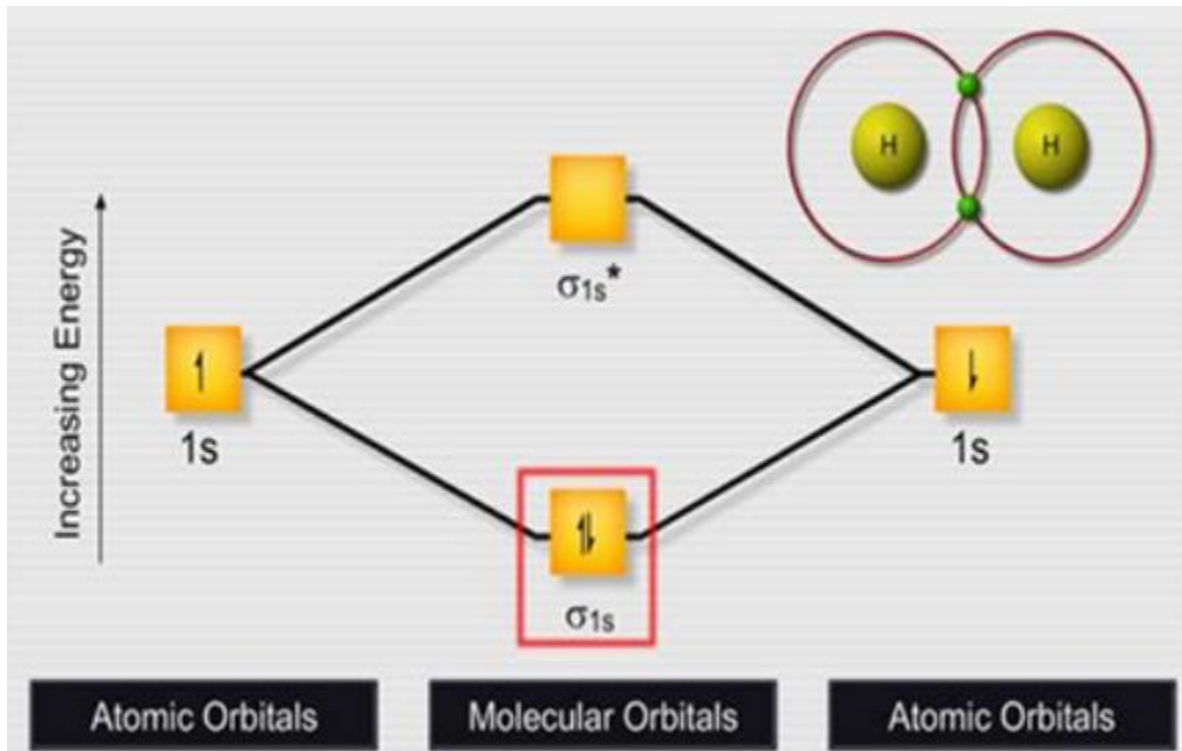


**مثال 1 :-** ارسم المخطط الاوربتالي لجزيئة الهيدروجين . وهل يتواجد الهيدروجين بشكل ذرة ام جزيئة ؟



The MO diagram for dihydrogen

ويرسم الترابط في الجزئ على الصورة التالية



رتبة الاصرة = عدد الالكترونات في الاوربتال الترابطي ( $\sigma$  او  $\pi$ ) - عدد الالكترونات في  
 الاوربتال مضاد الارتباط ( $\sigma^*$  او  $\pi^*$ ) / 2

$$\text{bond order} = \frac{1}{2} \left( \text{number of electrons in bonding MOs} - \text{number of electrons in antibonding MOs} \right)$$

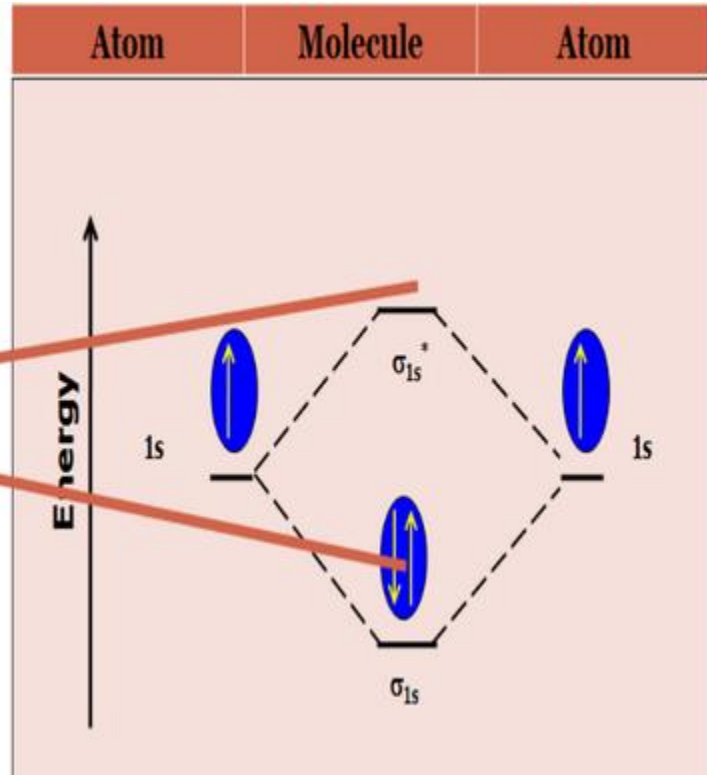
bond order =

$$\frac{(\text{number of electrons in bonding MO}) - (\text{number of electrons in anti-bonding MO})}{2}$$

$$\frac{2 - 0}{2} = 1$$

bond order = 1

stable molecule

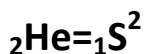


$$(\text{Bond order}) \text{B.O} = \frac{\Psi_b - \Psi_a}{2}$$

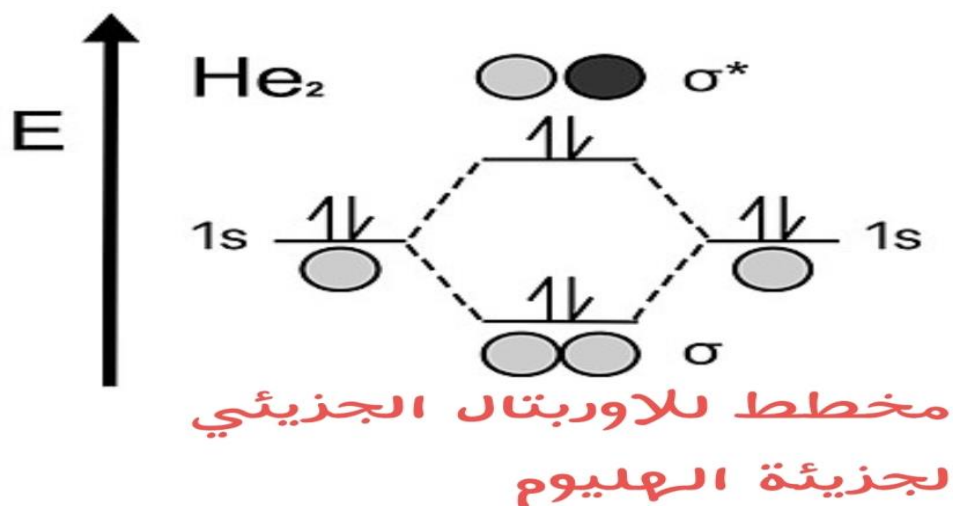
اذن رتبة الأصرة للهيدروجين

$$\text{H-H} = \frac{2-0}{2} = 1$$

مثال (2) لايتواجد الهليوم He في الطبيعة بشكل ثنائي الجزيئة حسب مخطط الاوربتال الجزيئي .



الترتيب الالكتروني للهليوم



اذن رتبة الاصرة في الهليوم

$$2 - 2/2 = 0$$

بما ان رتبة الاصرة = 0 لذلك يوجد الهليوم بشكل ذرة He ولايتواجد بشكل جزيئة He<sub>2</sub>

### التمائل في الاوربتالات الجزيئية . Symmetry Of Molculer Orbitals

تقسم الأوربتالات من حيث التماثل الى :-

1- اوربتال سيكـما  $\sigma$  sigma orbital.

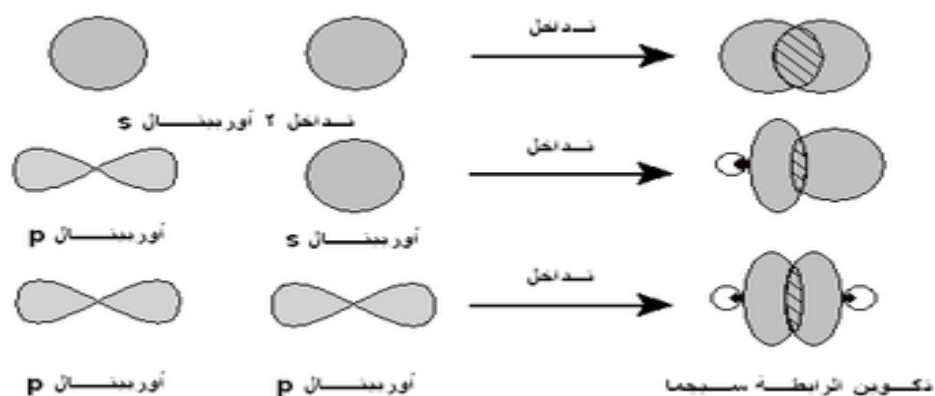
هو اوربتال جزيئي ذو تماثل اسطواني حول المحور الجزيئي بين النواتين وهناك ثلاثة انواع من التداخلات لتكوين اوربتال سيكـما .

أ- تداخل اوربتالين من نوع S

ب- تداخل بين اوربتالين من نوع Px

ج- تداخل بين اوربتال من نوع S مع اوربتال من نوع Px

كما موضح في الشكل الاتي .



في الحالات الثلاثة من التداخل سوف ينتج نوعين من الاوربتالات احدهما اوربتال ارتباطي من نوع  $\sigma$  والآخر من نوع مضاد الارتباط  $\sigma^*$

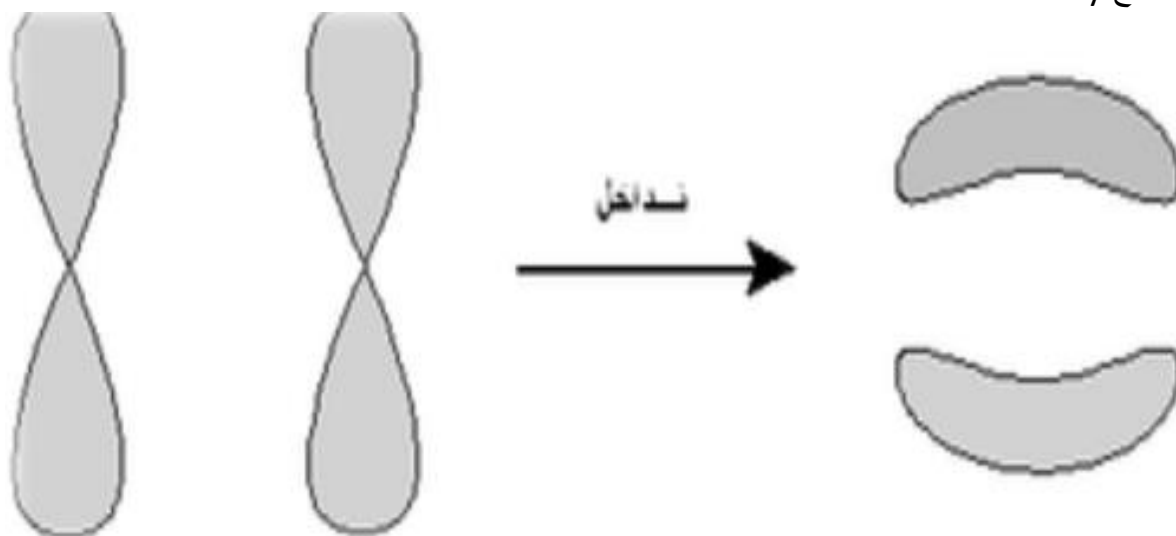
## 2- الأوربتال $\pi$ باي $\pi$ -Orbital

هو اوربتال جزيئي يكون المحور الجزيئي بين النواتين واقعا ضمن مستوى العقدة اي ان اشارة الفص الواقع اعلى محور النواتين تخالف اسفل محور النواتين ويتكون من اتحاد اوربتالين ذريين من نوع

أ-  $P_y$  مع  $P_y$

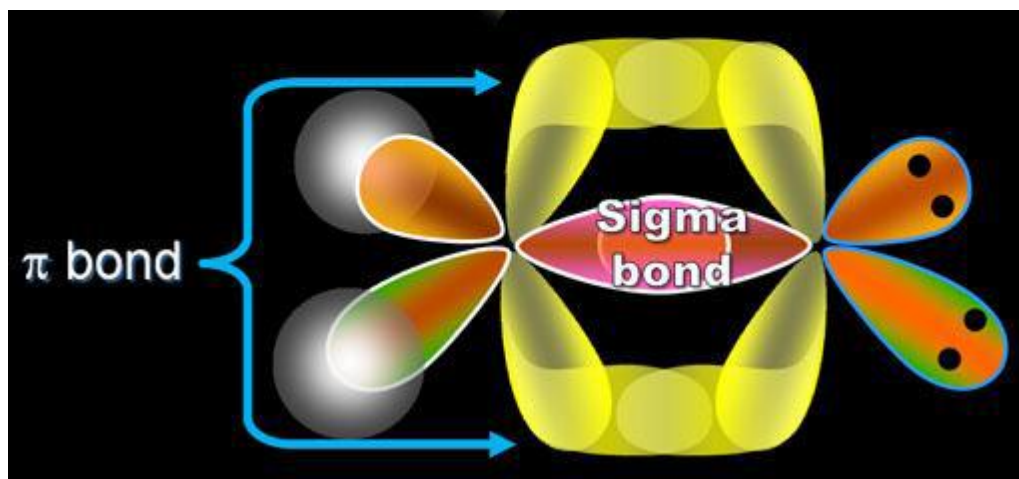
ب-  $P_z$  مع  $P_z$

ت-  $P_y$  مع  $P_z$



اصرة  $\pi$  تتكون من تداخل اوربتال  $P_z$  مع اوربتال  $P_z$  او تداخل اوربتال  $P_y$  مع اوربتال  $P_y$  او اوربتال  $P_z$  مع اوربتال  $P_y$

حيث نتيجة التداخل يتكون نوعين من الاوربتالات الجزيئية احدهما ارتباطي يطلق عليه  $\pi$  والاخر مضاد الارتباط يطلق عليه  $\pi^*$  والشكل الاتي يوضح تكوين كل من الاصرة  $\sigma$  و  $\pi$



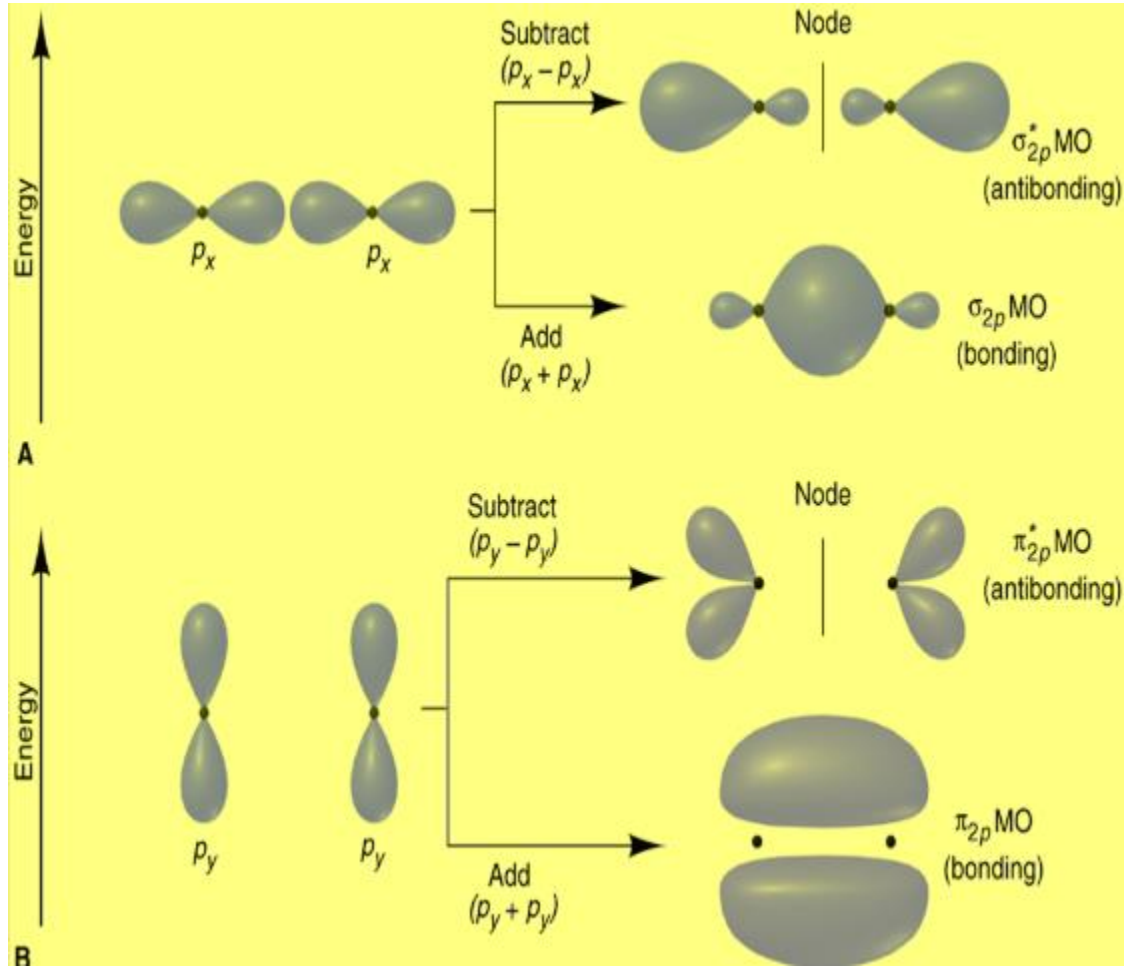
وان طاقة الأوربتالات الجزيئية ستكون حسب التسلسل الاتي :-

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

### الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة ( ذرتين متشابهتين )

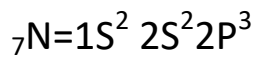
تعتبر الجزيئات الحاوية على ذرتين للعنصر نفسه من ابسط الجزيئات التي يمكن تطبيق نظرية الأوربتال الجزيئي عليها حيث يوجد شرطان اساسيان لتكوين الأوربتالات الجزيئية وهما :-

- 1- يجب ان يكون التداخل بين الأوربتالين الذريين مقدرا موجبا بمعنى اخر لكي تتكون الأوربتالات الجزيئية يجب ان يكون هناك تماثل بين الأوربتالات الذرية على سبيل المثال وكما ذكرنا سابقا يتداخل اوربتال S مع اوربتال S واوربتال  $P_x$  مع  $P_x$ ----الخ لتكوين اصرة  $\sigma$  واوربتال  $P_z$  مع اوربتال  $P_z$ ----الخ لتكوين اصرة  $\pi$  وكما موضح في الاشكال الاتية :-



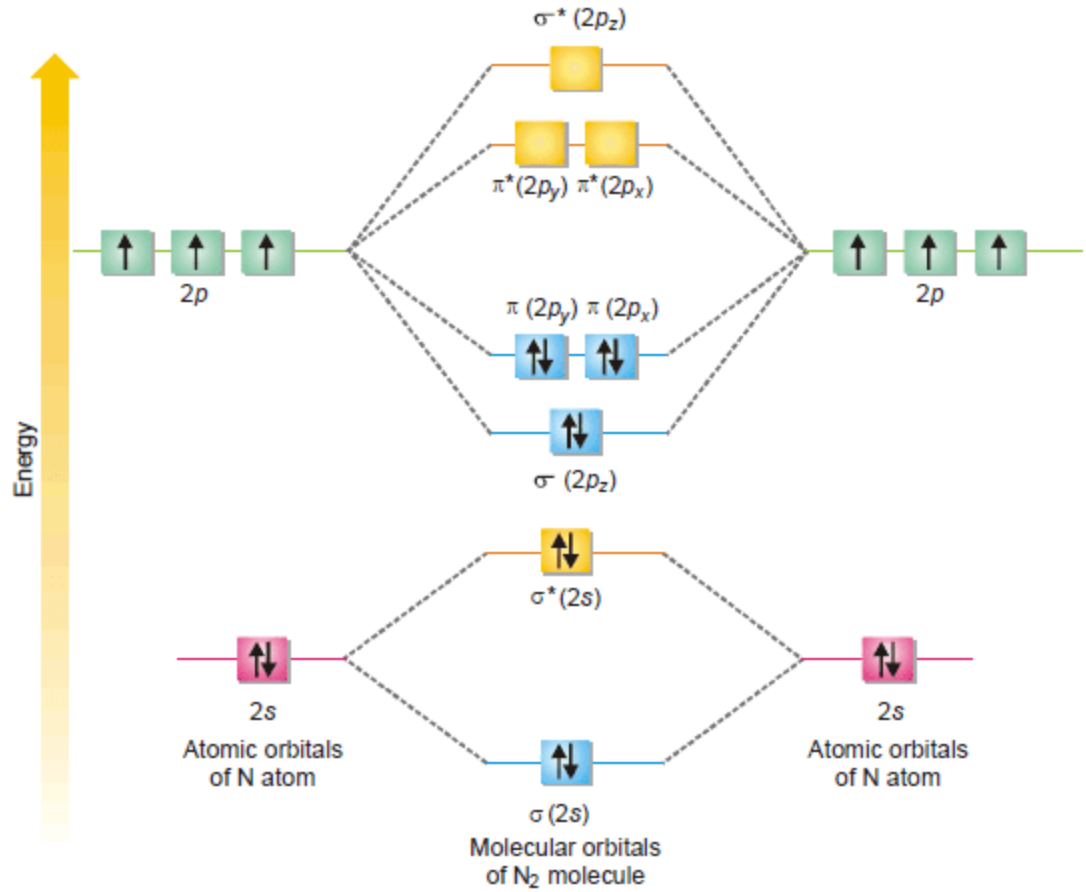
2- لحدوث تداخل فعال بين اوربتالات الذرات المختلفة يجب ان يكون طاقتها متقاربة .  
ولنأخذ على سبيل المثال .

مخطط الأوربتال الجزيئي حسب مستويات الطاقة لجزيئة  $\text{N}_2$



الترتيب الالكتروني

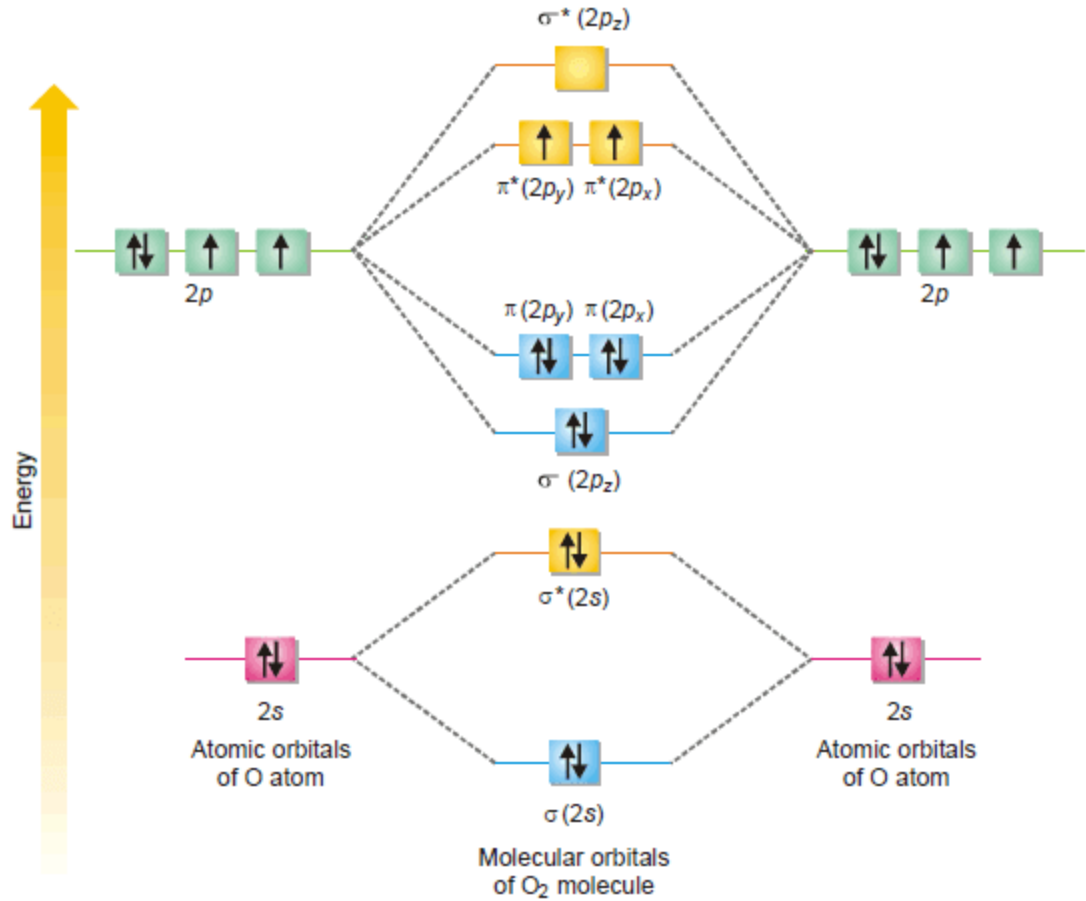




**Filling of molecular orbitals of  $N_2$  molecule;  
three anitbonding orbitals are vacant.**

رتبة الاصرة = عدد الالكترونات في الاوربتال الارتباطي (a) - عدد الالكترونات في  
 الاوربتال مضاد الارتباط (b) / 2 اذن رتبة الاصرة للنتروجين  
 $10 - 4 / 2 = 3$  حيث رتبة الاصرة في جزيئة النتروجين ثلاثية تتكون من اصرة  $\sigma$  واصرتين  $\pi$

مثال 2) ارسم مخطط مستويات الطاقة لجزيئة الأوكسجين  $O_2$  وماهي رتبة الاصرة ؟



Molecular orbitals of O<sub>2</sub> molecule, having one full, two half-filled and one vacant antibonding orbitals; and all the bonding molecular orbitals are full.

مخطط الاوربتال الجزيئي لجزيئة الاوكسجين O<sub>2</sub> ؟


$$10 - 6/2 = 2 \text{ رتبة الاصرة}$$

اذن رتبة الاصرة في جزيئة الاوكسجين ثنائية (مزدوجة) اي تتكون من اصرة  $\sigma$  و  $\pi$


مثال 3) لماذا يتواجد النيون في الطبيعة على شكل ذرة Ne وليس على شكل جزيئة Ne<sub>2</sub>؟



**- الأشكال الهندسية للجزيئات التي لا تحتوي على أزواج من الإلكترونات الحرة حول الذرة المركزية:**  
الجزيئات أو الأيونات التي لا تحتوي على أزواج من الإلكترونات الحرة والتي لها الصيغة العامة  $AB_x$  ، حيث  $x$  من 2 إلى 6 ذرات، يكون لها نفس الأشكال الهندسية ( الفراغية ) الأساسية الخمسة التي تم بها توزيع أزواج ( مجموعات ) الإلكترونات حول الذرة المركزية حسب نظرية (VSEPR)  
**1- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بزوجان ( مجموعتان ) من الإلكترونات:**

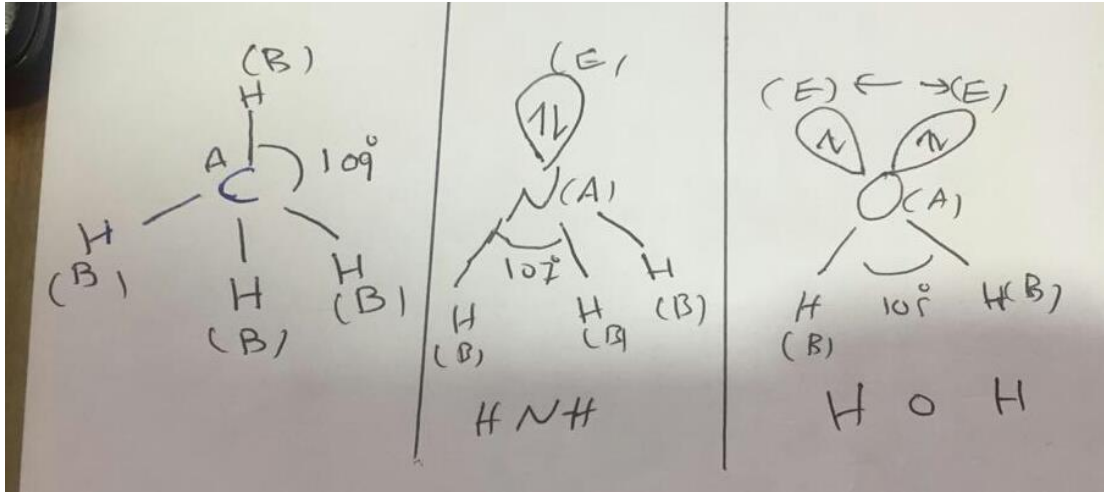
الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي ( الفراغي )	الأزواج الحرة $E_v$	المرتبطات $B_x$	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
$AB_2$ $CO_2$ , $BeCl_2$ $BeH_2$	 $B-A-B$	0	2	$180^\circ$ خطي Linear

**2- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بثلاثة أزواج ( مجموعات ) من الإلكترونات:**

الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي ( الفراغي )	الأزواج الحرة $E_v$	المرتبطات $B_x$	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
$AB_3$ , $BF_3$ , $AlCl_3$ , $AlI_3$	 $B-A-B$	0	3	$120^\circ$ مثلث مستوي Trigonal planar

\_\_ 4 - تقل الزاوية بين الاواصر كلما ازداد عدد الالكترونات او عدد المزدوجات اللاتاصرية (E)

لان الكثافة الالكترونية للالكترونات التاصرية (B) تتمركز حول محور الاصرة بينما تنتشر الكثافة الالكترونية للالكترونات اللاتاصرية (E) في حيز اكبر وان انتشارها وتتافرها مع الالكترونات التاصرية يؤدي الى اقتراب الاواصر بعضها من البعض ولذلك تقل الزاوية (BAB) كما في جزيئات مختلفة في الذرة المركزية (A) لكنها متشابهة في الذرات (B)  
مثال

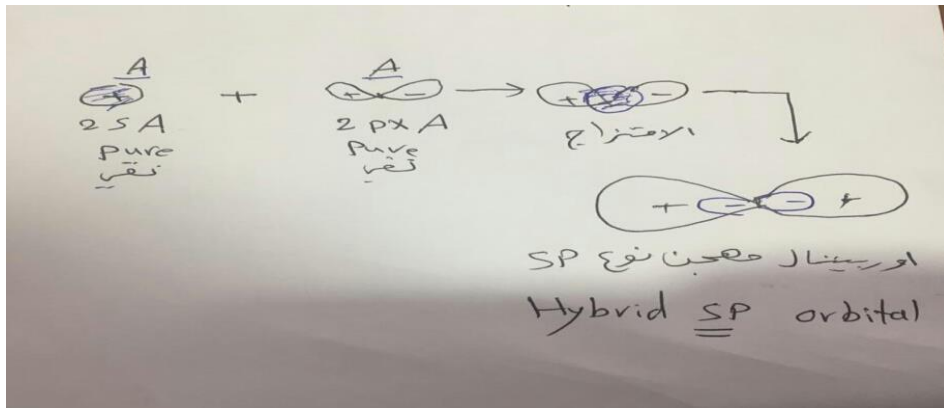


حيث ان قوة التنافر بين المزدوجات الالكترونية يكون حسب الترتيب الاتي  
 $E - E > E - B > B - B$   
 اكبرهم تنافر                      اقلهم تنافر

### التهجين Hybridization

يمكن وصف التهجين بأنه عملية مزج وإعادة تكوين الكثافة الالكترونية للاوربيتالات المشتركة .

مثال: مزج اوربيتال s مع p كما في مزج 2s للذرة A مع 2px للذرة A



ان الامتداد الفراغي للاوربيتالات المهجنة اكثر مما هو عليه للاوربيتالات الذرية ولذلك تشغل الاوربيتالات المهجنة حيزا اكبر في الفراغ حول الذرة المركزية A لذلك نتوقع ان يكون التداخل الناتج عن الاوربيتالات المهجنة اكبر من ذلك الناتج عن كل من الاوربيتالات الذرية s او p او d غير المهجنة وتكن الاواصر الناتجة اكثر قوة .

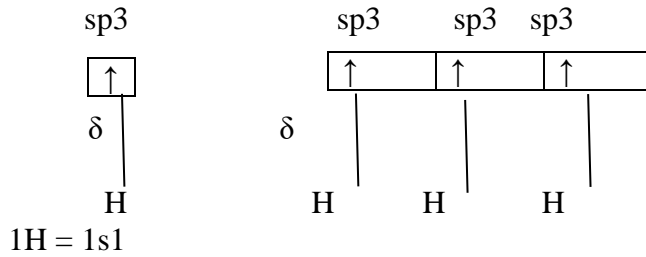
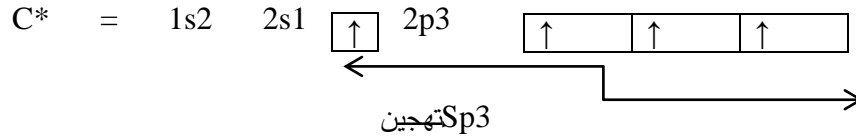
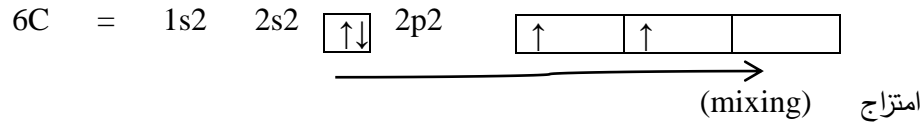
هناك علاقة ما بين التهجين والشكل الهندسي وعدد اواصر كما ذكرناها في الجدول السابق

### ملاحظة

1 - في الذرة المركزية A يجب ان يكون عدد الالكترونات المنفردة بقدر العدد التاكسدي ل A ( تكافؤ A )  
 امثلة على ذلك :

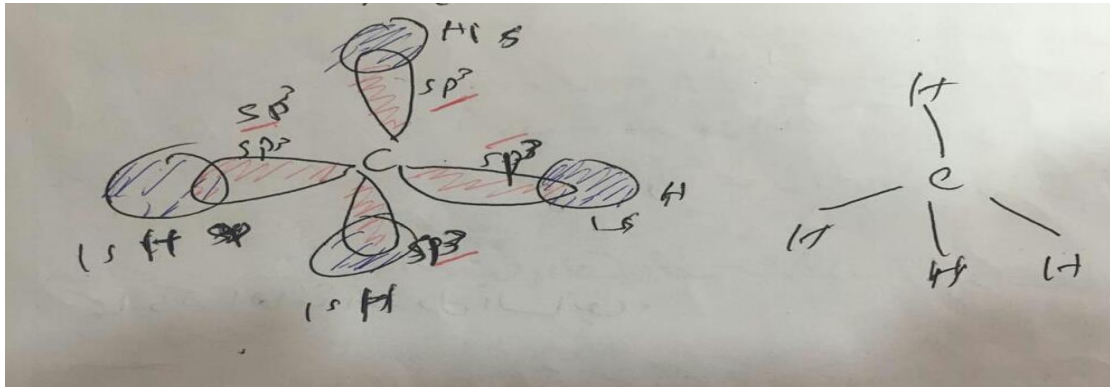
مثال 1  $H_2O$  الذرة المركزية O (A) يجب ان تحتوي على الكترونين منفردين لان تاكسد O هو 2-  
 اي التكافؤ هو 2

مثال 2  $\text{CH}_4$  الذرة المركزية C يجب ان تحتوي على اربعة الكترونات منفردة لان تاكسد C هو +4 اي النكافؤ 4



$\delta$  = اصرة سيكما

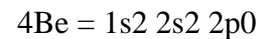
اي ان الاصرة  $\delta$  التساهمية تكونت نتيجة تداخل اوربيتالات  $1s^1$  لذرة H مع اوبيتالات مهجنة اربعة من نوع sp<sup>3</sup> وكما يلي :



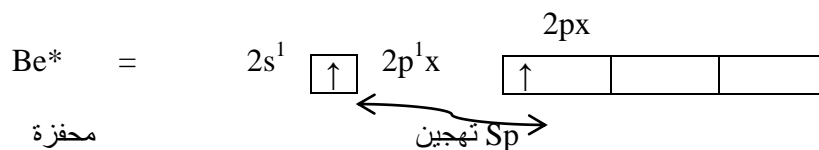
## اشكال بعض الجزيئات البسيطة Linear triatomic molecules

### 1 - جزيئات مستقيمة ثلاثية الذرة

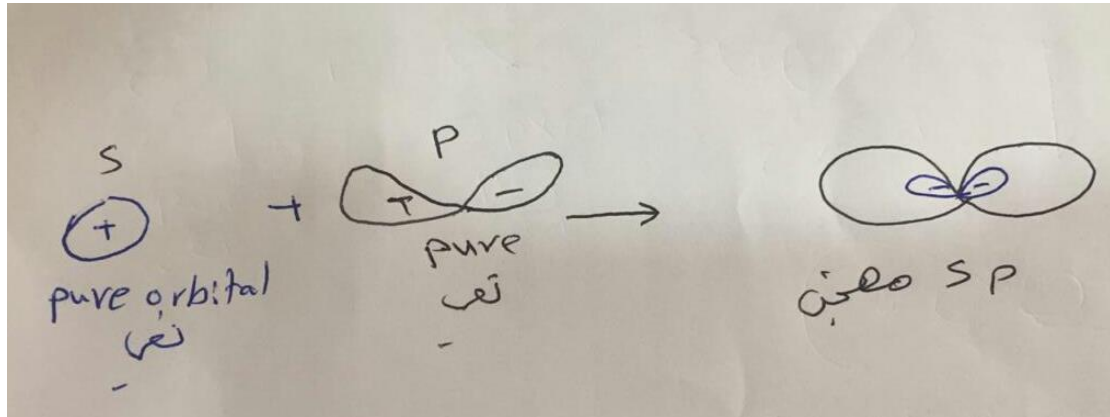
#### جزيئة كلوريد البريليوم $\text{BeCl}_2$



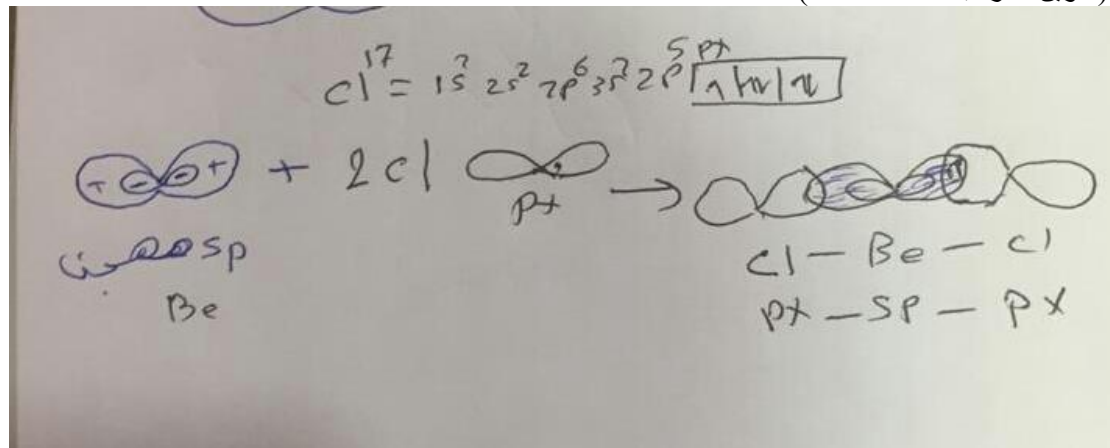
الترتيب الالكتروني لعنصر البريليوم في الحالة المستقرة تشبه الغازات النبيلة لاتتفاعل ولا تكون اواصر في الحالة المستقرة. ولكن باعطاء طاقة الى العنصر فان احد الكترونات الاوربيتال  $2s$  ينتقل الى احد اوربيتالات  $2p$  الفارغة معطية حالة محفزة



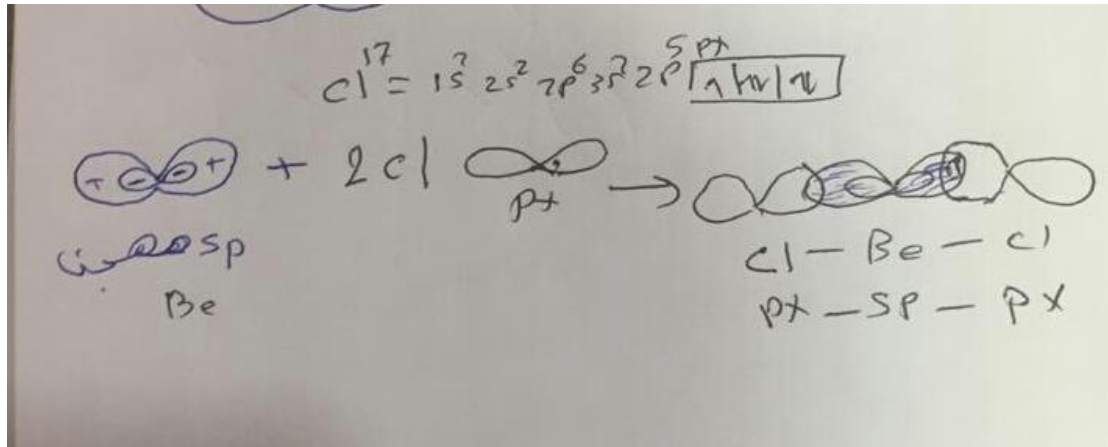
اذ ان ذرة البريليوم تستخدم اوربيتالين وذلك بتهجين اوربيتال (2s) مع (Be) لنفس الذرة وينتج عن ذلك اوربيتالان جديدان متكافئان بالطاقة وعلى استقامة واحدة ويسمى كل واحدة منهما اوربيتال هجين من نوع (sp) وعادة تكون الاوربيتالات المهجنة مع غيرها من الاوربيتالات تداخل اكبر , وذلك لكبر الحجم الفراغي لها بعملية التهجين



وبتداخل هذا الاوربيتال المهجن مع 2px ل ذرتين من الكلور Cl  
تداخل اوربيتالات (2px) للكلور مع الاوربيتالات المهجنة لذرة البريليوم لتكوين 2 اصرة سيكما  
( تكوين المركب BeCl<sub>2</sub> )



مثال واجب  
ما هي طبيعة الاواصر والشكل الهندسي في المركب ثنائي هيدريد البريليوم BeH<sub>2</sub> حسب نظرية اصرة التكافؤ



مثال واجب  
ما هي طبيعة الاواصر والشكل الهندسي في المركب ثنائي هيدريد البريليوم  $\text{BeH}_2$  حسب نظرية اصرة التكافؤ

## زئيات ثلوية الذرة الزاوية

## جزيء الماء $\text{H}_2\text{O}$

في هذه الجزيئة يكون الترتيب الالكتروني لذرة الاوكسجين .

$$8\text{O} = 1s^2 2s^2 2p^4$$

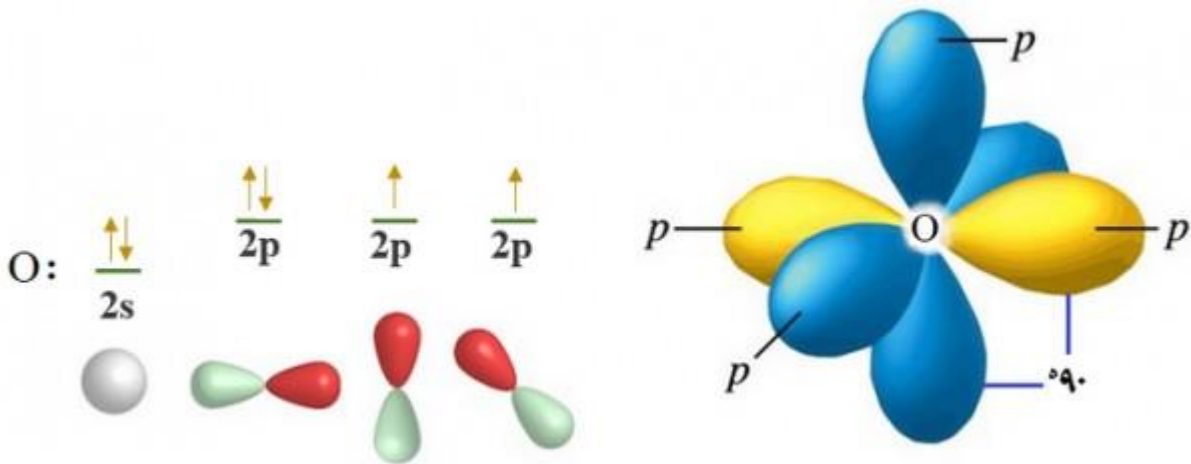
$$8\text{O} = 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$$

$$1\text{H} = 1s_1$$

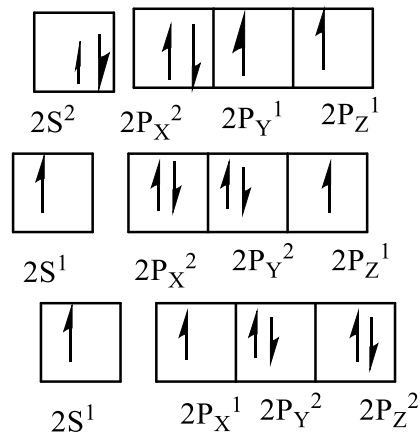
حيث تستطيع اثنين من اوربتالات  $P$  وبالتحديد اوربتالات  $P_Y, P_Z$  ان تتداخل مع  
الكترونات ذرتي الهيدروجين لتكوين جزيئة الماء  $\text{H}_2\text{O}$

وان اعظم تداخل يمكن ان يحصل عليه عندما تكون زاوية التاصر  $\text{H}-\text{O}-\text{H} = 90^\circ$

وكما موضح في الشكل الاتي:-



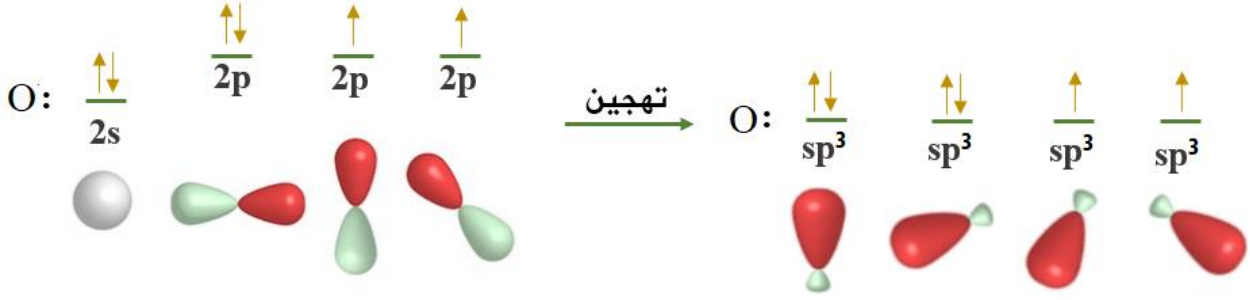
ولكن عمليا نجد ان الزاوية بين H-O-H في الماء تقريبا  $105^\circ$  وهذه الزاوية قريبة جدا من زاوية رباعي السطوح ولونعود الى الترتيب الالكتروني نلاحظ الاتي :-



حيث يشترك الاوربتالين  $2S, 2P_X$  في التاصر مع اوربتالي  $2P_Y, 2P_Z$  لتكوين اربعة اوربتالات مهجنة متكافئة بالطاقة من نوع  $SP^3$  اثنان منها تحتوي على الكترونيين منفردين تتاصر مع ذرتي الـ H

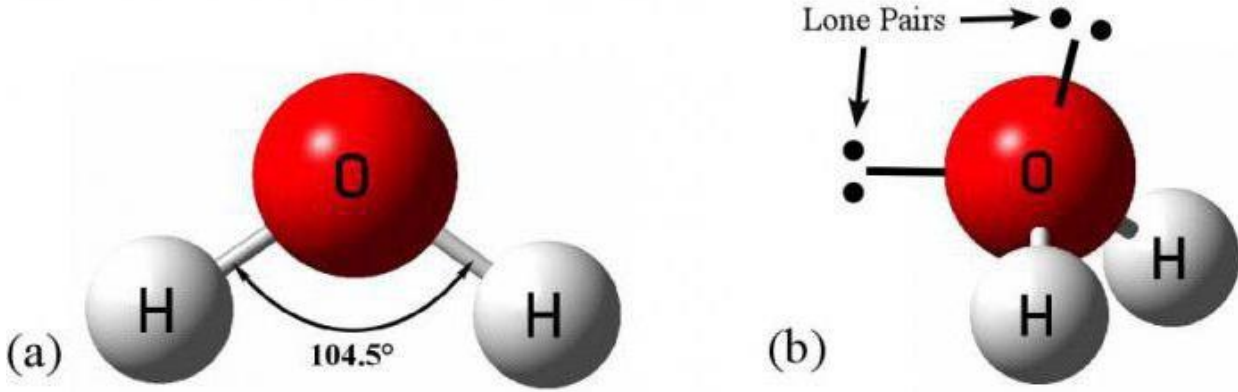


لتكوين اصرة  $\sigma$  اما الاثنان الاخران فانهما من نوع ازواج الكترونية منفردة غير متأصرة .



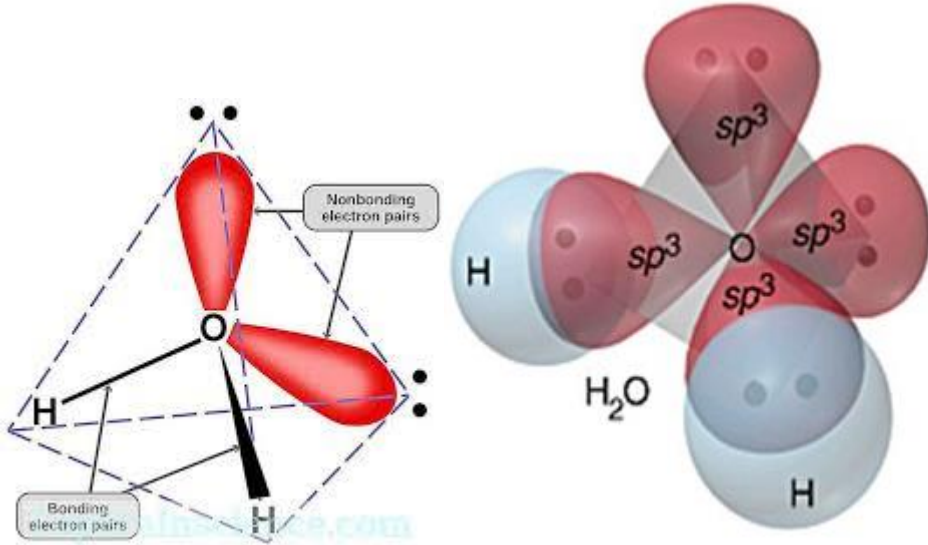
وهذه الاوربتالات المهجنة من نوع  $sp^3$  الاربعة تتجه في الفراغ لتكوين هرم رباعي السطوح  
قيمة الزوايا  $H-O-H = 104.5^\circ$  انحرفت عن قيمة الزوايا النموذجية  $109.5^\circ$  في الميثان  
والسبب في ذلك

يمكن القول ان التنافر الذي يحصل بين الازواج الالكترونية غير المتأصرة واصرتي سيكما  $\sigma$   
بحيث يصبح هناك ضغط على الزوايا فتقل وتصبح  $104.5^\circ$  وكما موضح في الشكلين الاتيين:-



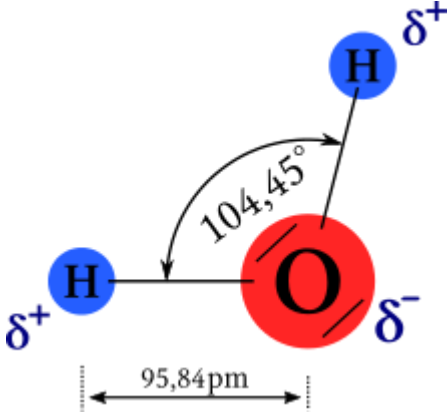
شكل جزيئة الماء a يوضح قيمة الزوايا

شكل b يوضح التاصر وتكوين الشكل الهندسي حيث يشتركان الزوجان الالكترونيان  
في تكوين الشكل الهندسي (هرم رباعي السطوح)



## التهجين في اوربتالات d

### 1- تهجين من نوع $SP^3d$ .



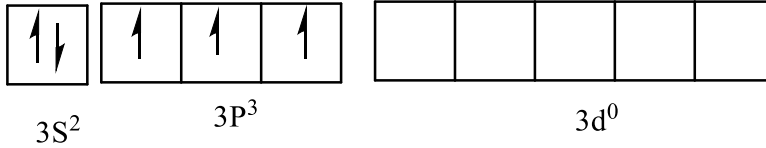
تكون اوربتالات التهجين  $SP^3d$  موجهة نحو زوايا ثنائي الهرم المثلثي القاعدة بحيث تكون ثلاثية اواصر تساهمية مستوية لزوايا مقدارها  $120^\circ$  اضافة الى اصرتين بزوايتين قائمتين مقدارها  $90^\circ$  على هذا المستوى احدهما الى اعلى المستوى والاخرى الى الاسفل ويعتبر **خامس كلوريد**

**الفسفور  $PCl_5$**

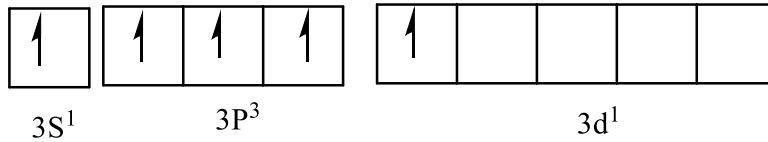
في الحالة الغازية مثال جيد لمركب يحتوي تهجين من النوع اعلاه.

الترتيب الالكتروني لذرة الفسفور في الحالة المستقرة  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$   $_{15}P = 1s^2$

الترتيب الالكتروني لذرة الفسفور في الحالة المثارة  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$   $_{15}P^*$

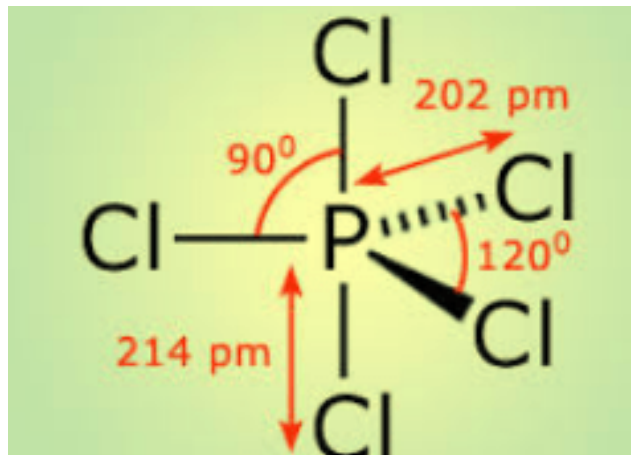


وبانتقال الكترون من اوربتال 3s الى احد اوربتالات 3d يعطي الحالة المثارة لذرة الفسفور .

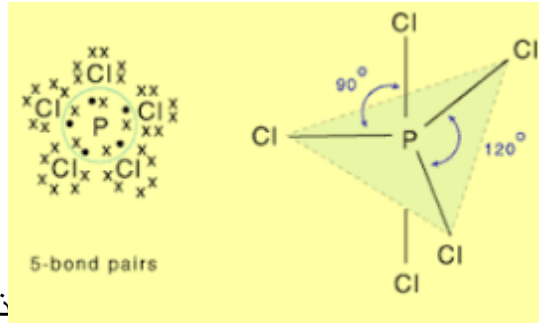


وهذا الترتيب سيعطي فرصة لتهجين من النوع  **$SP^3d$**  ثم تتداخل هذه الاوربتالات المهجنة مع اوربتالات (3p) لخمس ذرات كلور Cl ويعطي شكلا للجزيئة هو ثنائي الهرم مثلثي القاعدة وكما موضح في الشكلين الاتيين .

**جزيئة  $PCl_5$**   
**ثنائي الهرم مثلثي**  
**والعدد التناسقي 5**



**ذات الشكل**  
**القاعدة**



ذات الشكل ثنائي الهرم

جزيئة  $PCl_5$

مثلثي القاعدة

والعدد التناسقي 5

اما بالنسبة لجزيئة  $PCl_5$  فلا يمكن وجود مثل هذه الجزيئة وذلك لعدم وجود اوربتالات  $2d$  لهذا فان التهجين من النوع  $SP^3d$  غير ممكن الحصول عليه بالنسبة لذرة النتروجين

## 2- تهجين من النوع $SP^3d, d^2SP^3$

ولناخذ مثال على ذلك جزيئة سداسي فلوريد الكبريت

ان تهجين ستة اوربتالات ذرية اوربتال واحد من النوع  $S$  وثلاثة اوربتالات من نوع  $P(P_X, P_Y, P_Z)$  واوربتالين من  $d(dx^2-y^2, dz^2)$  يؤدي الى تكوين 6 اوربتالات مهجنة

متكافئة تتجه نحو اركان شكل ثماني السطوح كما في جزيئة  $SF_6$ .

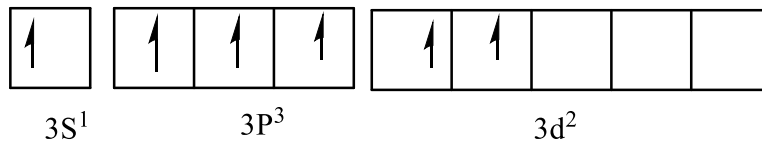
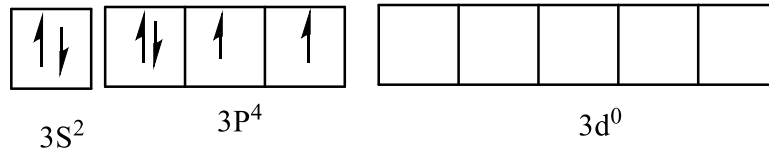
الترتيب الالكتروني لذرة الكبريت في الحالة المستقرة

$$16S = 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4 3d^0$$

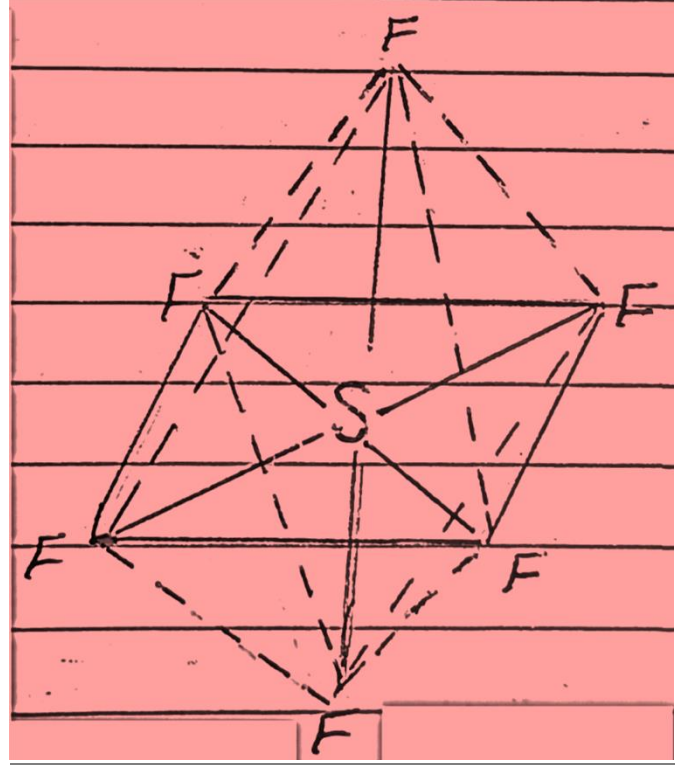
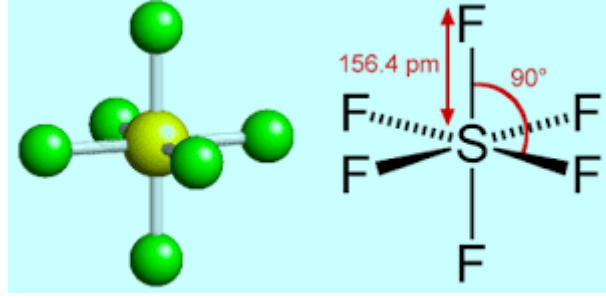
وبانتقال الكترون من اوربتال  $3S$  و  $3P$  الى اوربتالات  $d$  يصبح الترتيب الالكتروني لذرة الكبريت المثارة \*

$$16S^* = 1S^2 2S^2 2P^6 3S^1 3P^3 3d^2$$

اي ان قبل ان يدخل الكبريت في تاصر كيميائي يجب ان يحصل انتقال مضاعف للالكترونات حتى يعطي الحالة المثارة لذرة الكبريت



ثم يحصل تداخل بين اوربتالات  $(2P)$  لذرات الفلور الستة مع الاوربتالات المهجنة الستة  $(SP^3d^2)$  للكبريت حيث تتكون جزيئة  $SF_6$  ذو العدد التناسقي 6 والشكل الهندسي ثماني السطوح



### جزيئة $SF_6$ ذو الشكل ثماني السطوح والعدد التناسقي 6

اما مركب مثل  $OF_6$  فإنه لايتواجد بسبب عدم توفر الغلاف الثانوي 2d في ذرة الاوكسجين الذي يجعل التهجين من النوع  $sp^3d^2$  ممكن الحصول وبصورة مماثلة يتكون  $SiF_6^{-2}$  و  $SF_6^{-1}$  في حين لايتكون  $CF_6^{-2}$  او المركب  $NF_6^{-3}$  وهذه بلحقيقة تعود الى ان الصفة التساهمية للعنصر ترتبط بعدد الاواصر التساهمية التي يمكن ان تتكون تبعا لموقع العنصر في الجدول الدوري .

في التهجين من نوع  $SP^3d^2$  كما في  $SF_6$  فإن اوربتالات (d , p , s) تنشأ في غلاف له نفس عدد الكم الرئيسي n اي (ns, np<sup>3</sup>, nd<sup>2</sup>)

اوبدلا عن ذلك فإن اوربتالات d الداخلة في التهجين يمكن ان تنتمي الى غلاف اوطأ من غلاف s , p ويرمز للتهجين في هذه الحالة  $d^2sp^3$  اي ((n-1) d<sup>2</sup>, ns, np<sup>3</sup>) اما شكل الاوربتالات المهجنة الناتجة في الحالتين سيكون ثماني السطوح

Octahedral

شكل الجزيئة	مثال	الزاوية	الاوربتالات المهجنة	الاوربتالات النقية	عدد الازواج الالكترونية	الزوج الالكتروني الحر
مستقيمة	$HgCl_2, BeCl_2$	180°	S p	S + p	2	0

