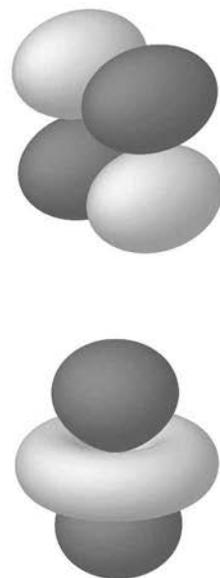


# الفصل 2 البناء الذري



تعتمد نظريات البناء الذري والجزيئي على ميكانيكا الكم لوصف الذرات والجزيئات بلغة رياضية. على الرغم من أن تفاصيل ميكانيكا الكم تتطلب قدرًا كبيرًا من التعقيد الرياضي، إلا أنه من الممكن فهم المبادئ التي تنطوي عليها بكمية معقولة من الرياضيات فقط. يعرض هذا الفصل الأسس اللازمة لتفسير التراكيب الذرية والجزيئية من حيث الكيفية، أو نصف الكمية.

على الرغم من عرض الفيلسوفين اليونانيين ديموكريتاس (460 - 370 ق.م) وإبيكورس (341 - 270 ق.م) وجهات نظر للطبيعة تشمل الذرات، إلا أنه مررت عدة مئات من السنين قبل أن تقدم الدراسات التجريبية العلاقة الكمية اللازمة للتوصل إلى نظرية ذرية متماسكة. نشر جون دالتون عام 1808 نظامًا جديدًا للفلسفة الكيميائية<sup>1</sup>، والذي اقترح فيه:

«..... تتشابه الجسيمات النهائية للأجسام المتجانسة جميعها في الوزن والشكل، وما إلى ذلك. وبعبارة أخرى، تتشابه جسيمات الماء كلها كما تتشابه جسيمات الهيدروجين كلها، إلخ...»<sup>2</sup>.

وأن الذرات تتحد بنسبة رقمية بسيطة لتكوين مركبات. تم تعديل المصطلحات المستخدمة منذ ذلك الحين، ولكن من الواضح بأنه قدم أفكارًا للذرات والجزيئات وصفت العديد من الملاحظات حول الحرارة (أو السرعات الحرارية كما كانت تدعى)، إضافة لتقديمه ملاحظات كمية حول كتل المواد التي تتحد وأحجامها لتكوين مركبات. لم يستطع إيجاد الصيغة الصحيحة للماء، وذلك بسبب الارتباك بشأن جزيئات العناصر  $H_2$ ، و  $O_2$  والتي افترض أنها أحادية الذرة H، و O. وقال دالتون بأن:

## 1-2

### تاريخ تطوير النظرية الذرية

<sup>1</sup>John Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, 1808, reprinted with an interoduction by Alexander Joseph, Peter Owen Limited, London, 1965.

<sup>2</sup>المرجع السابق، ص113.

«أثتلاف مقدارين من غاز الهيدروجين، ومقدار واحد من غاز الأكسجين، وحرقتها باستخدام شرارة كهربائية يحول هذا الخليط إلى بخار، ويتحول إلى ماء إذا كان الضغط كبيراً. ومن المحتمل أن هناك العدد نفسه من الجزيئات في مقدارين من الهيدروجين كما هو الحال في مقدار واحد من الأكسجين»<sup>3</sup>.

وفي الواقع فقد غيّر دالتون رأيه فيما يتعلق بعدد الجزيئات الموجودة في أحجام متساوية لغازات مختلفة، وقال: «في الوقت الذي شكلت فيه نظرية الغازات المختلطة، افترضت بأنه كانت لدي فكرة مشوشة، كغيري في ذلك الوقت، بأن جزيئات السوائل المرنة لها الحجم نفسه، وأن حجماً من غاز الأكسجين يحتوي على العدد نفسه من جزيئات الهيدروجين، والتي لها الحجم ذاته. أو إن لم يكن ذلك صحيحاً، فليس لدينا البيانات اللازمة للإجابة عن هذا التساؤل.... لاحقاً أصبحت مقتنعاً أن أنواع السوائل المرنة النقية جميعها لها جزيئات مكورة ذات أحجام متساوية، بحيث لا تتساوى جزيئات نوعين مختلفين مع تساوي الضغط ودرجة الحرارة»<sup>4</sup>.

استخدم أفوجادرو، بعد بضع سنوات، بيانات من جاي - لوساك، وتوصل إلى أن أحجاماً متساوية من الغاز، في درجات حرارة وضغط متساويين، تحتوي عدداً متساوياً من الجزيئات. ولكن الشكوك حول طبيعة أبخرة الكبريت، والفسفور، والزرنيخ، والزنثيق أخرت القبول بهذه الفكرة. إضافة إلى ذلك، ساهم الارتباك الواسع النطاق حول الأوزان الذرية، والصيغ الجزيئية كذلك في هذا التأخير. وفي عام 1861، وضع كيكولي 19 صيغة مختلفة ممكنة لحمض الخل<sup>5</sup>، وأحيا كانيزارو في الخمسينيات من القرن التاسع عشر فكرة أفوجادرو متبنيًا فكرة أنه ينبغي على الجميع استخدام المجموعة نفسها من الأوزان الذرية بدلاً من المجموعات المختلفة التي كانت تستخدم. ووزع كتبياً يصف آراءه في اجتماع عقد في مدينة كارلسروه عام 1860<sup>6</sup>، ولاقى اقتراحه قبولاً في النهاية. وتم التطوير التدريجي لمجموعة منسقة من الأوزان الذرية والصيغ.

اقترح كل من مندليف<sup>7</sup> وماير<sup>8</sup>، بشكل مستقل، جداول دورية مشابهة للمستخدم حالياً، وتطورت النظرية الذرية تطوراً سريعاً منذ ذلك الوقت.

## 2-1-1 الجدول الدوري

راودت فكرة ترتيب العناصر في الجدول الدوري الكثير من الكيميائيين، ولكن بسبب أن البيانات اللازمة لدعم هذه الفكرة لم تكن كافية، أو أن خطط التصنيف كانت ناقصة، فقد نظم مندليف وماير العناصر بحسب الوزن الذري، ومن ثم تم تحديد مجموعات من العناصر ذات الخصائص المتشابهة. وقد وجد مندليف بعض الفراغات في الجدول الدوري بعد ترتيب هذه المجموعات على صورة أعمدة وصفوف، وكان قادراً على التنبؤ بخصائص عدة عناصر مثل الجاليوم، والسكانديوم، والجرمانيوم، والبولونيوم والتي لم تكن قد اكتشفت بعد. وقد رسخ مفهوم الجدول الدوري عندما أثبت أن توقعاته كانت صحيحة (انظر الشكل 1 - 10).

أدى اكتشاف عناصر إضافية، لم تكن معروفة في زمن مندليف، وتحضير العناصر الثقيلة إلى جدول دوري حديث وأكثر اكتمالاً، كالذي يمكن رؤيته داخل الغلاف الأمامي لهذا الكتاب. ينظم الجدول الدوري العناصر في شبكة، تسمى الصفوف الأفقية فيها «دوران» في حين تسمى الأعمدة فيها «مجموعات» أو «عائلات» أو «مجموعات». وتختلف تسميات المجموعات في الولايات المتحدة عن تلك المستخدمة في أوروبا. كذلك فإن الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) قد أوصى بأن تعطى المجموعات أعداداً من 1 - 18، وهذه التوصية أثارت جدلاً كبيراً. سوف نستخدم نظام IUPAC لأعداد المجموعات، إضافة للنظام الأمريكي التقليدي بين أقواس.

يبين الشكل 2 - 1 بعض المقاطع من الجدول الدوري، والأسماء التقليدية المستخدمة.

<sup>3</sup>المرجع السابق، ص 133.

<sup>4</sup>المرجع السابق، ص 145 - 144.

<sup>5</sup>J.R. Partington, *A Short History of Chemistry*, 3rd ed., Macmillan, London, 1957; reprinted, 1960, Harper & Row, New York, p.255.

<sup>6</sup>المرجع السابق ص 258 - 256.

<sup>7</sup>D. I. Mendeleev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1869, i, 60.

<sup>8</sup>L. Meyer, *Justus Liebig's, Ann. Chem.*, 1870, Suppl. Vii, 354.

المجموعات بالطريقة التقليدية الأمريكية  
IA IIA IIIB IVB VB VIB VIIIB VIIIIB IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

المجموعات بالطريقة التقليدية الأوروبية  
IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIII IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIIB 0

المجموعات وفق التسمية الدولية  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1																	2
3	الفلزات الانتقالية										5					10	
الفلزات القلوية											الفلزات الانتقالية	30	31			الفلزات الثقيلة	
الفلزات القلوية الترابية	21										الفلزات القلوية الترابية	48	49			الكالكوجينات	
	39										الفلزات القلوية الترابية	80	81			الهالوجينات	
55	57	*	72								الفلزات القلوية الترابية	86					
87	89	**	104								الفلزات القلوية الترابية	112					

*	58	لاشانايدز														71
**	90	التينايدز														103

الشكل 1-2 أسماء لأجزاء من الجدول الدوري.

استعمل الأرقام الدولية للمجموعات مع الأرقام الأمريكية التقليدية ليس (الأقواس) لبعض أجزاء الجدول أسماءً تقليدية كما هو مبين في الشكل 1-2

## 2-1-2 اكتشاف الجسيمات تحت الذرية وذرة بور

تسارعت الإنجازات التجريبية كثيراً خلال الأعوام الخمسين التي تلت الجداول الدورية لمندليف وماير، وبيّن جدول 1-2 بعض هذه الاكتشافات.

أظهرت الاكتشافات المتزامنة للأطياف الذرية بأن كل عنصر يبعث ضوءاً ذا طاقات محددة عندما يثار بواسطة التفريغ الكهربائي أو الحرارة. وبيّن بالمر عام 1885 بأن طاقات الضوء المرئي التي تبعثها ذرة الهيدروجين يمكن حسابها بالمعادلة التالية:

$$E = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

### الجدول 1-2 الاكتشافات في البناء الذري

1896	أ. هـ. بيكورييل	اكتشف الإشعاع في اليورانيوم
1897	ج. ج. ثومسون	أظهر أن الإلكترونات لها شحنة سالبة؛ لأن الشحنة / الكتلة $1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg} =$
1909	ر. أ. ميليكان	قاس شحنة الإلكترون ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). وعليه، فإن كتلة الإلكترون تساوي $\frac{1}{1836} \times 10^{-31} \text{ kg}$ وتساوي من كتلة ذرة الهيدروجين.
1911	أ. رذرفورد	أسس النموذج النووي للذرة (صغيرة جداً، وذات نواة ثقيلة، ومحاطة بالفراغ بشكل أساسي).
1913	هـ. ج. ج. موزلي	حدد الشحنات النووية باستخدام انبعاث أشعة أكس، مما يجعل الأعداد الذرية أكثر أهمية من الأوزان الذرية.

حيث  $n_h =$  عدد صحيح أكبر من 2.

$$R_H = ( \text{ثابت رايد بيرغ للهيدروجين} ) = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

بحيث ترتبط الطاقة بطول الموجة، والتردد، والعدد الموجي للضوء بحسب المعادلة:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} = h = \text{ثابت بلانك} \quad \text{حيث}^9$$

$$v = \text{تردد الضوء بوحدة } s^{-1}$$

$$c = \text{سرعة الضوء} = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي للضوء، عادة بوحدة نانومتر (نم).}$$

$$\bar{\nu} = \text{العدد الموجي للضوء، عادة بوحدة } cm^{-1}$$

وقد تم تعميم معادلة بالمر بشكل أكبر، بعد اكتشاف خطوط الطيف في منطقتي فوق البنفسجية وتحت الحمراء، وذلك بإحلال  $n_f^2$  مكان  $2^2$  بشرط أن  $n_f < n_h$ . وتدعى الكميات  $n_i$  بأعداد الكم ( وهي أعداد الكم الأساسية )، وستناقش أعداد كمية أخرى في القسم (2-2-2). لم يكن أصل هذه الطاقة معروفاً حتى وضع نيلز بور نظريته الكمية للذرة<sup>10</sup> عام 1913 وتعديلاتها خلال السنوات العشر التالية.

تقتض هذه النظرية أن الإلكترونات السالبة في الذرات تتحرك بمدارات دائرية مستقرة حول النواة الموجبة دون وجود امتصاص أو انبعاث للطاقة. ومع ذلك قد تمتص الإلكترونات ضوءاً بطاقة محددة، وتثار إلى مدارات ذات طاقة أعلى. وهذا قد يؤدي أيضاً إلى انبعاث ضوء بطاقات محددة متزامناً مع عودة الإلكترون إلى مدار ذي طاقة أقل. يمكن إيجاد طاقة الضوء المنبعث أو الممتص، بحسب نموذج بور لذرة الهيدروجين، من المعادلة:

$$E = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

$$R = \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \quad \text{حيث إن}$$

$\mu$  = الكتلة المختزلة للإلكترون والنواة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{nucleus}}$$

$$m_e = \text{كتلة الإلكترون}$$

$$m_{nucleus} = \text{كتلة النواة.}$$

$$Z = \text{شحنة النواة.}$$

$$e = \text{شحنة الإلكترون}$$

$$h = \text{ثابت بلانك}$$

$$n_h = \text{العدد الكمي للحالة ذات الطاقة الأعلى.}$$

$$n_f = \text{العدد الكمي للحالة ذات الطاقة الأقل.}$$

$$4\pi\epsilon_0 = \text{سماحية الفراغ}$$

<sup>9</sup>للمزيد من قيم الثوابت وعوامل تحويل الطاقة، انظر داخل الغلاف الخلفي للكتاب.

<sup>10</sup>N. Bohr, Philos. Mag., 1913, 26, 1.

تبين هذه المعادلة أن ثابت رايدبيرغ يعتمد على كل من كتلة النواة، والثوابت الأساسية. يظهر الشكل 2-2 أمثلة على الانتقالات الملاحظة لذرة الهيدروجين، ومستويات الطاقة الخاصة بها. حيث تطلق الطاقة على شكل انبعاث كهرومغناطيسي عندما ينزل الإلكترون من المستوى  $n_i$  إلى  $n_f$  ( $h$  تعني سطحاً أعلى، و  $l$  تعني سطحاً أخفض). وبالعكس، إذا امتصت الذرة الكمية الصحيحة من الطاقة، فسوف ترتفع الإلكترونات من المستوى  $n_i$  إلى  $n_f$  يؤدي معكوس مربع اعتماد الطاقة على  $n_i$  لمستويات طاقة متباعدة عن بعضها عند  $n$  صغيرة، وتقترب بطاقتها عند  $n_i$  أعلى. تصل الطاقة إلى صفر عند اقتراب  $n_i$  من اللانهاية في حدها الأعلى. قد يكون للإلكترونات بشكلها الفردي، طاقة أكبر عند هذه النقطة، ولكنها لا تعد جزءاً من الذرة، أي أن العدد الكمي اللانهاية يعني أن الذرة والإلكترون كيانان منفصلة.

### تمرين 1-2

أوجد طاقة الانتقال لذرة الهيدروجين من  $n_i = 3$  إلى  $n_f = 2$  بوحدة الجول و  $\text{cm}^{-1}$  (وحدة معروفة في التحليل الطيفي). ينتج هذا الانتقال خطاً أحمر في طيف الانبعاث المرئي للهيدروجين ( يمكن الرجوع إلى حلول التمارين في الملحق A).

تتجح نظرية بور بشكل جيد عند تطبيقها على ذرة الهيدروجين، ولكنها تفشل عند تطبيقها على ذرات عديدة الإلكترونات. تم محاولة تعديل النظرية لتلائم البيانات، وذلك باعتبار أن المدارات بيضوية الشكل وليست دائرية<sup>11</sup>. قدم تطوير العلم التجريبي في التحليل الطيفي الذري بيانات كثيرة لاختبار نظرية بور وتعديلاتها، مما أجبر العلماء النظريين على العمل بجد لتفسير ملاحظات علماء التحليل الطيفي. وعلى الرغم من الجهود المبذولة، فقد أثبتت نظرية بور أنها غير مجدية، وأن مستويات الطاقة في الشكل 2-2 تكون صالحة فقط لذرة الهيدروجين، مما يفرض الحاجة للنظر في خاصية مهمة للإلكترون، وهي طبيعته الموجية.

بحسب معادلة دي بروجلي<sup>12</sup> المقترحة في عشرينيات القرن الماضي، فإن للجسيمات المتحركة جميعها صفات موجية تصفها المعادلة التالية:

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

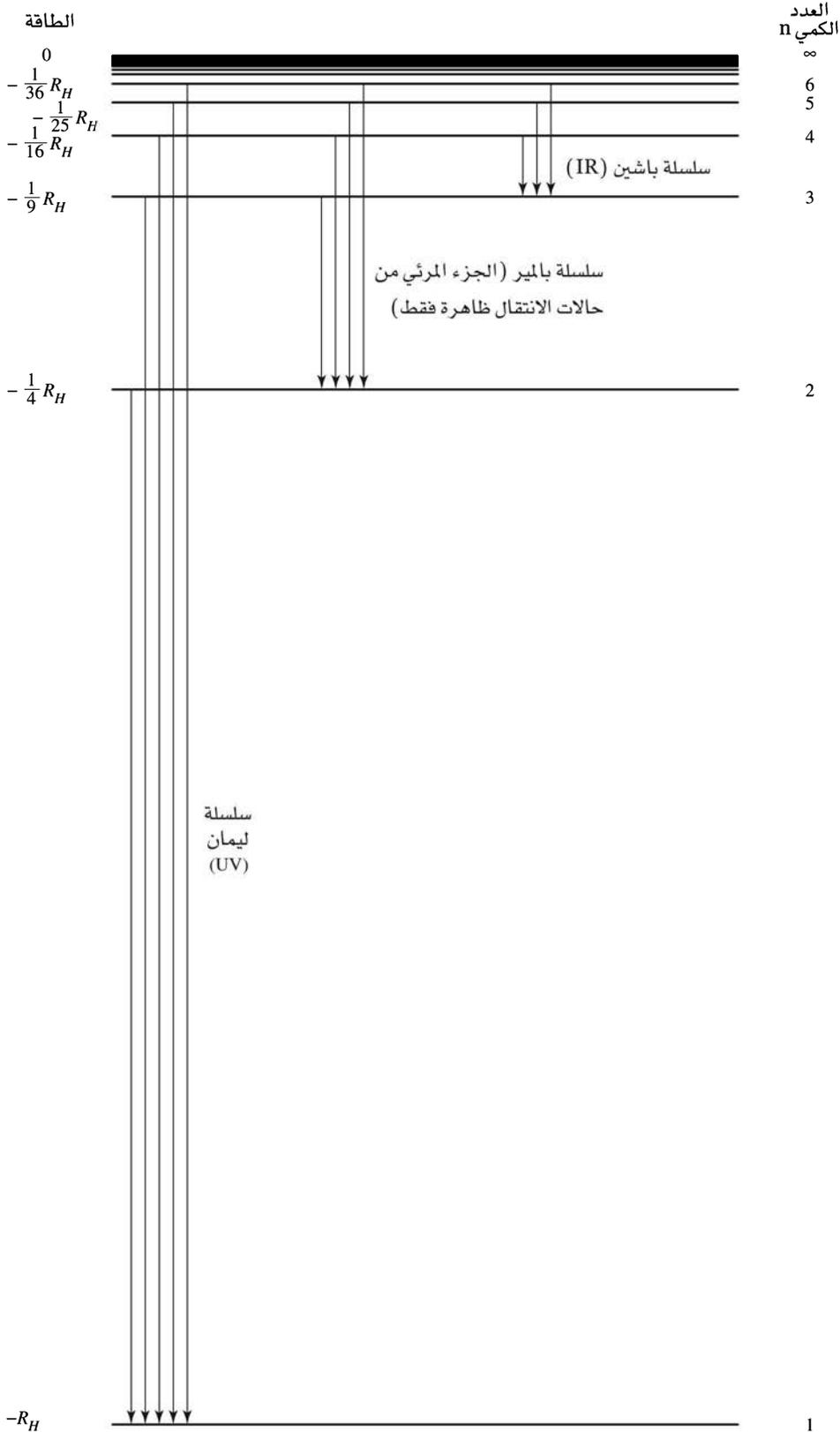
$$\begin{aligned} \lambda &= \text{طول موجة الجسيم} \\ h &= \text{ثابت بلانك} \\ m &= \text{كتلة الجسيم} \\ v &= \text{سرعة الجسيم} \end{aligned}$$

وطبقاً لهذه المعادلة، فإن للأجسام الكبيرة المرئية أطوالاً موجية قصيرة جداً، لا يمكن قياسها. ومن جهة أخرى، فإن للإلكترونات خصائص موجية بسبب كتلتها الصغيرة جداً. وبالتالي يمكن التفكير بالإلكترونات التي تتحرك في دوائر حول النواة، كما هو الحال في نظرية بور، كموجات دائمة يمكن وصفها بمعادلة دي بروجلي. ومع ذلك، لم نعد نعتقد أنه من الممكن وصف حركة الإلكترون في ذرة بهذا التحديد، وذلك نتيجة لمبدأ أساسي آخر في الفيزياء الحديثة، وهو مبدأ أو مفهوم الاستحالة لهايز نبرغ<sup>13</sup>، والذي ينص على وجود علاقة بين الشكوك المتأصلة في الموقع والزخم للإلكترون يتحرك في الاتجاه X:

<sup>11</sup>G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1994, p. 18.

<sup>12</sup>L. de Broglie, *Philos. Mag.*, 1924, 47, 446; *Ann. Phys.*, 1925, 3, 22.

<sup>13</sup>W. Heisenberg, *Z. Phys.*, 1927, 43, 172.



الشكل 2-2 مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث  $\Delta x$  = الشك في موقع الإلكترون

$\Delta p_x$  = الشك في زخم الإلكترون

ويمكن قياس طاقة الخطوط الطيفية بدقة عالية (مثلاً، يمكن تحديد ثابت رايبيرغ لغاية 11 رقمًا مهمًا) مما يسمح بتحديد دقيق لطاقة الإلكترونات في الذرات. وتتضمن هذه الدقة في تحديد الطاقة دقة في الزخم (أي أن  $\Delta p_x$  تكون صغيرة)؛ وبالتالي وفقًا لهايزنبرج، يوجد شك كبير بموقع الإلكترون (حيث تكون  $\Delta x$  كبيرة). تعني هذه المفاهيم أننا لا نستطيع التعامل مع الإلكترونات كجسيمات بسيطة توصف حركتها بدقة، ولكن بدلاً من ذلك، يجب علينا النظر في الخصائص الموجية للإلكترونات، والمتسمة بقدر من الشك بمواقعها. وبعبارة أخرى، بدلاً من قدرتنا على وصف مدارات دقيقة للإلكترونات، كما في نظرية بور، فإننا نستطيع وصف المدارات، وهي مناطق تصف المواقع المحتملة للإلكترونات. فتستطيع، من حيث المبدأ، حساب احتمالية وجود الإلكترون في نقطة معينة في الفراغ (تدعى أيضًا الكثافة الإلكترونية).

## 2-2 معادلة شرودنجر

نشر كل من شرودنجر<sup>14</sup> وهايزنبرج<sup>15</sup> في عامي 1926 و 1927 أبحاثًا عن ميكانيكا الموجات (وصف لخصائص الإلكترون الموجية في الذرات) باستخدام تقنيات رياضية مختلفة جدًا. وعلى الرغم من استخدامهما نهجًا مختلفًا، إلا أنه سرعان ما تبين أن نظريتهما كانتا متكافئتين. سنتبع معادلات شرودنجر التفاضلية كونها تستخدم بشكل أكبر لتقديم النظرية.

تصف معادلة شرودنجر الخصائص الموجية للإلكترون اعتمادًا على: موقعه، وكتلته، وطاقته الكلية، وطاقة وضعه. وتقوم هذه المعادلة على الدالة الموجية  $\Psi$  والتي تصف موجة الإلكترون في الفراغ. وبعبارة أخرى، تصف المدار الذري. وأبسط صورة لهذه المعادلة هي:

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث  $H$  = العامل أو المؤثر الهاملتوني

$E$  = طاقة الإلكترون

$\Psi$  = الدالة الموجية

يحتوي العامل أو المؤثر الهاملتوني (يطلق عليه عادة (الهاملتوني) مشتقات تعمل على الدالة الموجية<sup>16</sup>. فعندما يطبق الهاملتوني، تكون النتيجة هي ثابت (الطاقة) مضروبًا في  $\Psi$ .

وتطبق هذه العملية على أي دالة موجية تصف مدارًا ذريًا؛ لأن المدارات الذرية لها دوال  $\Psi$  مختلفة، وقيم مختلفة من الطاقة  $E$ . وهي طريقة أخرى لوصف التكميم في ذلك المدار، حيث إن ذلك يميز بدالته الخاصة ( $\Psi$ ) وطاقته الخاصة.

<sup>14</sup>E. Schrodinger, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1926, 79, 489,734; 1926, 80, 361,437; 1926, 81, 109; *Naturwissenschaften*, 1926, 14, 664; *phys. Rev.*, 1926, 28 1049.

<sup>15</sup>المعامل هو أمر، أو مجموعة أوامر تخبرنا ما يجب علينا عمله على الدالة التي تليه. فمن الممكن أن يكون أمرًا بسيطًا مثل «اضرب الدالة التالية في رقم 6». أو أكثر تعقيدًا من الهاملتوني. ويكتب المعامل والعامل أو المؤثر الهاملتوني  $\hat{H}$  باستخدام الرمز  $\hat{\quad}$  للدلالة على كونه معاملًا.

يمكن كتابة الهاملتوني بالشكل المستخدم لحساب مستويات الطاقة كالتالي:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

هذا الجزء من العملية يصف الطاقة الحركية للإلكترون

يصف هذا الجزء طاقة الوضع للإلكترون  
 كنتيجة للجذب. الكهروستاتيكي بين  
 الإلكترون والنواة، ويرمز إليها  $V$ .

حيث  $h =$  ثابت بلانك

$m =$  كتلة الجسيم (الإلكترون)

$e =$  شحنة الإلكترون

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  = البعد عن النواة

$Z =$  شحنة النواة.

$4\pi\epsilon_0 =$  سماحية الفراغ

وعندما يطبق هذا المعامل على الدالة الموجية  $\Psi$ ،

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right] \Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \text{حيث إن:}$$

تتكون طاقة الوضع  $V$  نتيجة للجذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون والنواة، وتعرف قوى الجذب هذه بين النواة الموجبة والإلكترون السالب اصطلاحاً بأن لها طاقة وضع سالبة. فيجذب الإلكترون القريب من النواة ( $r$  صغيرة) بشدة للنواة، ويكون له طاقة وضع سالبة كبيرة، وتقل كلما ابتعدنا عن النواة. في حين تساوي طاقة الوضع للإلكترون البعيد عن النواة مسافة لا متناهية ( $r = \infty$ ) صفراً، بحيث لا توجد قوى جذب بين النواة والإلكترون؛ لأن كل  $\Psi$  تطابق مداراً ذرياً، فلا يوجد حد لعدد حلول معادلة شرودنجر للذرة. فكل  $\Psi$  يصف خصائص موجية لإلكترون معين في مدار محدد، وتكون احتمالية وجود الإلكترون عند نقطة معينة في الفراغ متناسبة مع  $\Psi^2$ . يتطلب تحقق عدد من الشروط للوصول إلى حل فيزيائي واقعي لـ  $\Psi$ :

(1) يجب أن تكون الدالة  $\Psi$  ذات قيمة واحدة. لا يمكن وجود احتماليين لوجود الإلكترون في الفراغ.

(2) يجب أن تكون الدالة  $\Psi$  ومشتقتها الأولى ليجاندين. يجب أن يعرف الاحتمال عند المواقع جميعها في الفراغ، ولا يمكن أن ينتقل فجأة من نقطة إلى أخرى.

(3) يجب أن تقترب الدالة  $\Psi$  من الصفر عندما تقترب  $r$  من اللانهاية. يجب أن يتضاءل الاحتمال عندما يبتعد الإلكترون عن النواة (أي أن الذرة لها نهاية).

مجموع الاحتمالات بوجود الإلكترون في مكان ما في الفراغ = 1، ويسمى أو يرمز له تعبير دالة الموجة<sup>16</sup>.

$$(4) \text{ يكون التكامل مساوياً لواحد الفراغ كاملاً} \int \Psi_A \Psi_A^* d\tau = 1$$

يجب أن تتعامد المدارات في الذرة جميعها مع بعضها، وهذا يعني في بعض الحالات أن المدارات يجب أن تكون عمودية مثل مدارات  $P_x$  و  $P_y$  و  $P_z$ .

$$(5) \text{ يكون التكامل مساوياً لصففر} \int \Psi_A \Psi_B d\tau = 0$$

### 1-2-2 جسيم في صندوق

يبين المثال البسيط للمعادلة الموجية المتعلق بجسيم في صندوق ذي بعد واحد كيفية تطبيق هذه الشروط. سنقدم إطاراً عاماً للطريقة، ويمكن الرجوع إلى التفاصيل في مكان آخر<sup>17</sup>. يبين الشكل 2-3 هذا «الصندوق»، بحيث إن طاقة الوضع  $V(x)$  داخل الصندوق بين  $x = 0$  و  $x = a$  تكون صفراً. أما خارج الصندوق، فتكون طاقة الوضع لا متناهية، مما يعني أن الجسيم محصور بالكامل في الصندوق، ويلزمها كمية لا متناهية من الطاقة لتغادره. ومع ذلك فلا توجد أي قوى تؤثر فيها داخل الصندوق.

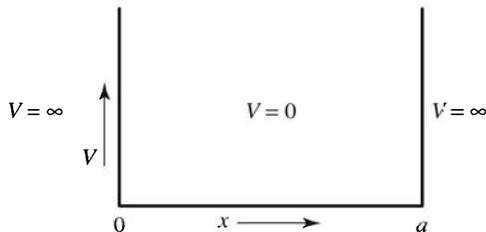
المعادلة الموجية للمواقع داخل الصندوق هي:

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \right) = E\Psi(x), \quad \text{أن } V(x) = 0 \text{ بسبب أن}$$

أن لدوال الجيب (sin) وجيب التمام (cos) خواص مرتبطة بالموجات، بطولها الموجي، وسعتها المعرفين بشكل جيد، لذا يمكننا اقتراح وصف الخصائص الموجية للجسيم بمجموعة من دوال الجيب وجيب التمام، ويمكن وضع حل عام لوصف الموجات الممكنة في الصندوق:

$$\Psi = A \sin rx + B \cos sx$$

حيث  $A$ ،  $B$ ، و  $r$ ، و  $s$  ثوابت.



الشكل 2-3 بئر طاقة الوضع لجسيم في صندوق.

<sup>16</sup> لأن الدوال الموجية قد تحتوي على قيم وهمية باحتوائها على  $\sqrt{-1}$  فنستخدم  $\Psi \Psi^*$  التكامل حقيقياً. وفي بعض الحالات تكون الدوال حقيقية فيصبح هذا التكامل  $\int \Psi_A^2 d\tau$  الفراغ كاملاً  
<sup>17</sup> G. M. Barrow, Physical Chemistry, 6th ed., McGraw-Hill, New York 1996, pp. 65, 430, ويدعوها «جسيم على خط». توفر العديد من كتب الكيمياء الفيزيائية حلولاً أيضاً.

يسمح التعويض بالمعادلة الموجية بالحصول على حلول لكل من  $S$  و  $I$  ( انظر المسألة 4 في نهاية الفصل):

$$r = s = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

لأن  $\Psi$  يجب أن تكون ليجاند وتساوي صفرًا عند  $x < 0$  و  $x > a$  ( يكون الجسيم محصورًا في الصندوق)، فإن  $\Psi$  يجب أن تقترب من صفر عند  $x = 0$  و  $x = a$  أيضًا؛ لأن  $\cos sx = 1$  عندما  $x = 0$ ، فإن  $\Psi$  تساوي صفرًا، في الحل العام أعلاه، فقطل إذا كانت  $B = 0$ ، وهذا يختصر معادلة  $\Psi$  إلى:

$$\Psi = A \sin rx$$

وعند  $x = a$ ، يجب أن تساوي  $\Psi$  صفرًا. لذلك فإن  $\sin ra = 0$ ، وهذا ممكن فقط إذا كانت  $ra$  من مضاعفات  $\pi$  الصحيحة.

$$ra = \pm n\pi \text{ أو } r = \frac{\pm n\pi}{a}$$

حيث تكون  $n$  مساوية لأي عدد صحيح ما عدا الصفر<sup>18</sup>. إن تعويض القيم الموجبة (لكون كل من القيم الموجبة والسالبة تؤدي إلى النتيجة نفسها) لقيمة  $r$  يعطي:

$$r = \frac{n\pi}{a} = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

ويمكن حلها بدلالة الطاقة  $E$ :

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

تصنف هذه المعادلة مستويات الطاقة التي يتنبأ بها نموذج جسيم في صندوق لأي جسيم في صندوق ذي بعد واحد، وطول يساوي  $a$ . وتكون هذه المستويات كمومية بحسب أعداد الكم  $n = 1, 2, 3, \dots$

تعويض قيمة  $r = n\pi/a$  بالدالة الموجية يعطي:

$$\Psi = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

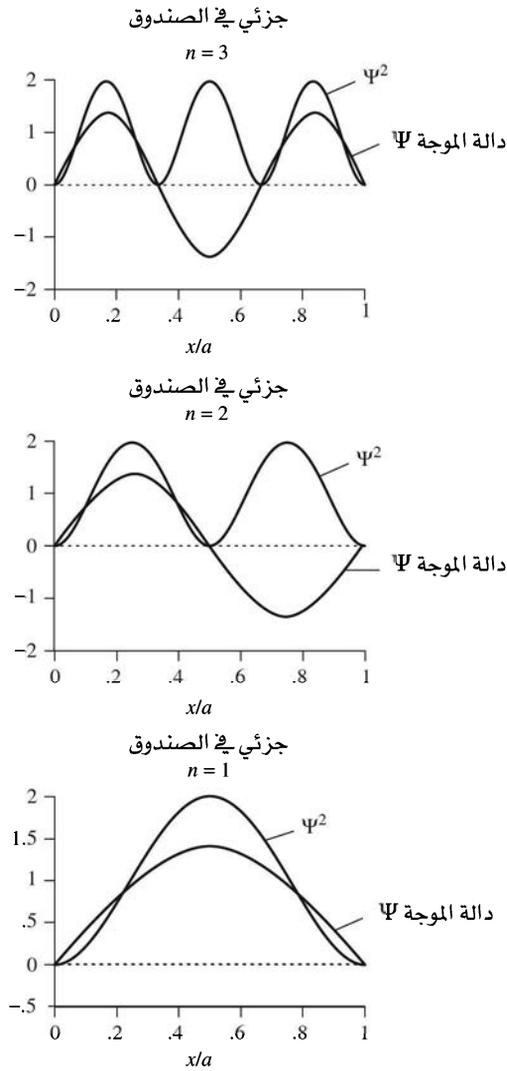
وتطبيق متطلبات التعبير  $\Psi^* \Psi = 1$  يعطي:

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

وبالتالي يكون الحل الكامل هو:

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

<sup>18</sup> إذا كان  $n=0$ ، فإن  $r=0$  و  $\Psi=0$  عند التقاطع جميعها. لذا تكون احتمالية وجود الإلكترون هي  $\Psi^* \Psi = 0$  ولا يوجد أي إلكترون على الإطلاق.



**الشكل 4-2** الدوال الموجية ومربعاتها لجسيم في صندوق، حيث  $n$  تساوي 1، أو 2 أو 3.

يبين الشكل 4-2 رسوماً للدوال الموجية الناتجة ومربعاتها للحالات الثلاث الأولى (الحالة الأساسية، وأول حالتين متجهتين).

تظهر مربعات الدوال الموجية، وهي كثافات الاحتمالات، الفرق بين السلوكين الميكانيكي الكمي والكلاسيكي. حيث تتنبأ الميكانيكا الكلاسيكية بأن للإلكترون احتمالية متساوية لوجوده في أي نقطة داخل الصندوق. وعلى النقيض من ذلك، تعطي الطبيعة الموجية للإلكترون احتمالات عالية ومنخفضة لمواقع مختلفة في الصندوق.

## 2-2-2 أعداد الكم والدوال الموجية الذرية

يبين مثال جسيم في صندوق كيفية عمل الدالة الموجية بعيد واحد. أما رياضياً، فإن للمدارات الذرية حلاً متميزة لمعادلة شرودنجر ذات الأبعاد الثلاثة. فيمكن توسيع الطريقة المستخدمة لصندوق ذي بعد واحد ليشمل الذرات الثلاثية الأبعاد. تشمل هذه المعادلات المدارية ثلاثة أعداد كمية وهي:  $n$ ،  $l$ ، و  $m_l$ . إضافة إلى العدد الكمي الرابع  $m_s$ ، الناتج عن تصويبات نسبية لمعادلة شرودنجر، والذي يكمل الوصف بأخذه العزم المغناطيسي بعين الاعتبار. تلخص الجداول 2-2، و 3-2، و 4-2 هذه أعداد الكم.

**الجدول 2-2**  
أعداد الكم وخصائصها:

الرمز	الاسم	القيم	الدور
$n$	الرئيس	1, 2, 3,...	يحدد جزءاً كبيراً من الطاقة.
$l$	الاندفاع الزاوي	0, 1, 2, ..., n - 1	يصف الاعتماد الزاوي، ويساهم في الطاقة.
$m_l$	المغناطيسي	0, ±1, ±2, ..., ±l	يصف الاتجاه في الفراغ (الاندفاع الزاوي باتجاه Z).
$m_s$	المغزلي	$\pm \frac{1}{2}$	يصف اتجاه الإلكترون المغزلي (العزم المغناطيسي) في الفراغ.

تسمى المدارات بحسب قيمة  $l$ ، وهي مشتقة من مصطلحات قديمة لمجموعات مختلفة من الخطوط الطيفية:

$l$	0	1	2	3	4	...
التسمية	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	تستمر بشكل أبجدي

**الجدول 3-2**  
الدوال الموجية لذرة الهيدروجين: الدوال الزاوية.

العوامل الزاوية			دالة الموجة الحقيقية					
الأسماء	الأشكال	الدوال	مرتبطة بالاندفاع الزاوي	دوال	الإحداثيات القطبية	الإحداثيات الديكارتية	$m_l$	$l$
$s$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\Theta\Phi(x, y, z)$	$\Theta\Phi(\theta, \phi)$	$\theta$	$\Phi$	$m_l$	$l$
$p_z$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$			$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	0(s)
$p_x$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$			$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	1(p)
$p_y$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$			$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	+1	
$d_{z^2}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{5(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$			$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	-1	
$d_{xz}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$			$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	2(d)
$d_{yz}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$			$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$		
$d_{x^2-y^2}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{5(x^2 - y^2)}{r^2}$			$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	+1	
$d_{xy}$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$			$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	-1	
					$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	+2	
					$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	-2	

المصدر: G. M. Barrow, Physical Chemistry, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, p.450

ملاحظة: يمكن استخدام العلاقات  $\cos \phi = \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}$  و  $\sin \phi = \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i}$  ومعادلة لتحويل الدوال الأسية الوهمية لدوال مثلثية حقيقية، وذلك بجمع المدارين  $m_l = \pm 1$  لإعطاء مدارين  $\cos \phi$  و  $\sin \phi$ . وبالطريقة نفسها، تنتج دوال حقيقية لمدارات  $m_l = \pm 2$  وهي  $\sin^2 \phi$  و  $\cos^2 \phi$ . ثم تحويل هذه الدوال للشكل الديكارتني باستخدام الدوال:  $z = r \cos \theta$  و  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$

**الجدول 4-2**  
الدوال الموجية لذرة الهيدروجين: الدوال القطرية.

مدار	$n$	$l$	$R(r)$
$1s$	1	0	$R_{1s} = 2 \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-\sigma}$
$2s$	2	0	$R_{2s} = \left[ \frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
$2p$		1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$3s$	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[ \frac{Z}{3a_0} \right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
$3p$		1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[ \frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
$3d$		2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[ \frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

يفسر العدد الكمي الرابع العديد من الملاحظات التجريبية. ومن هذه الملاحظات، تضاعف الخطوط في طيف الانبعاث للقلويات، وكذلك انقسام حزمة من ذرات العناصر القلوية لجزأين عند مرورها بمجال مغناطيسي. يمكن تفسير هاتين الملاحظتين باعتبار وجود عزم مغناطيسي للإلكترون، وأنه يتصرف كمغناطيس صغير جداً، وتوصف عادة بمغزلية الإلكترون؛ لأن الجسيم المشحون الذي يدور بطريقة مغزلية يمتلك عزمًا مغناطيسيًا. ولكن ينبغي عدم اعتباره وصفًا دقيقًا؛ لأنه خاصية ميكانيكية كمية بحتة.

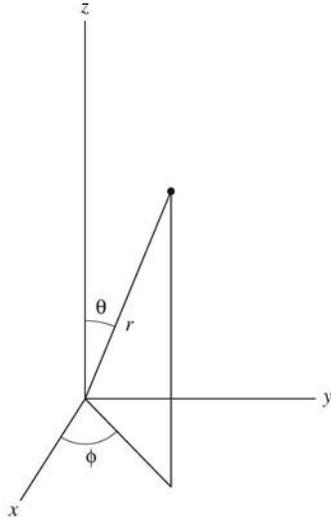
إن تحديد الطاقة الكلية للمدار الذري مسؤولية العدد الرئيس  $n$  مع أن أعداد الكم الأخرى تؤثر بشكل أقل في الطاقة. فيحدد العدد الكمي  $l$  الاندفاع الزاوي للمدار، أو شكله، وله تأثير ضئيل في الطاقة. في حين يحدد العدد الكمي  $m_l$  اتجاه المتجه للاندفاع الزاوي في حقل مغناطيسي، أو موقع المدار في الفراغ كما هو مبين في جدول 3-2. كما يحدد العدد الكمي  $m_s$  اتجاه العزم المغناطيسي للإلكترون في حقل مغناطيسي، فيكون في اتجاه الحقل المغناطيسي  $(+\frac{1}{2})$  أو عكس اتجاهه  $(-\frac{1}{2})$ . وفي ظل عدم وجود مجال مغناطيسي، فإن الطاقة تكون متساوية لقيم  $m_l$  (مدارات  $p$  الثلاثة أو مدارات  $d$  الخمسة) جميعها. كذلك قيمتا  $m_s$  تكون لهما الطاقة نفسها عند عدم وجود مجال مغناطيسي.

إن أعداد الكم  $n$ ،  $l$ ، و  $m_l$  معًا تعرف مدارًا ذريًا، في حين يصف العدد الكمي  $m_s$  مغزلية الإلكترون ضمن المدار.

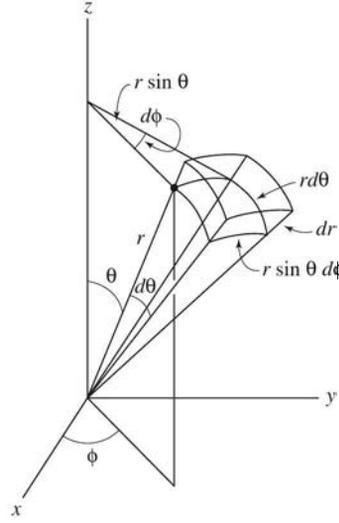
من الجدير بالذكر أنه يمكننا ملاحظة وجود  $i$  ( $= \sqrt{-1}$ ) في معادلات مدارات  $p$  و  $d$  الموجية في الجدول 3-2. حيث إن العمل بدوال حقيقية هو أكثر ملاءمة، ونستعمل عادة صفة أخرى من المعادلة الموجية. حيث يكون الجمع الخطي ( جمع الدوال أو طرحها وكل منها مضروب في معامل ما ) لحل المعادلات التفاضلية من هذا النوع حلًا للمعادلة أيضًا. فعادة ما نختار الجمع والطرح بين مدارات  $p$  ذات  $m_l = +1$  و  $m_l = -1$  وتعيبرها بالضرب في الثوابت  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  و  $\frac{i}{\sqrt{2}}$  على التوالي.

$$\Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{+1} + \Psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \cos \phi$$

$$\Psi_{2py} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{+1} - \Psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \sin \phi$$



الإحداثيات الكروية



حجم العنصر

الشكل 5-2 الأبعاد الكروية والعنصر الحجمي لقشرة كروية في أبعاد كروية.

يؤدي استخدام الإجراء نفسه على دوال مدارات  $d$  ذات  $m_l = \pm 1$  و  $\pm 2$  للعمود المسمى  $\Theta \Phi(\theta, \phi)$  في جدول 3-2 (وهي مدارات  $d$  المألوفة). حيث يستعمل المدار  $d$  الدالة  $2z^2 - x^2 - y^2$  والتي تختصر إلى  $z^2$  للتسهيل. وتكون هذه الدوال الآن حقيقية؛ لأن  $\Psi = \Psi^*$  و  $\Psi = \Psi^*$ .

ترينا نظرة أكثر شمولية لمعادلة شرودنجر الأصل الرياضي للمدارات الذرية، فنعتبر عن  $\Psi$ ، ثلاثية الأبعاد، بالأبعاد الثلاثية  $(x, y, z)$  أو بالأبعاد الكروية  $(r, \theta, \phi)$ . حيث تقيد الأبعاد الكروية، والتي يبينها شكل 5-2، باعتبار  $r$  ممثلة للبعد عن النواة، و  $\theta$  هي الزاوية من محور  $z$  بقيم تتراوح بين صفر و  $\pi$ . أما  $\phi$  فهي الزاوية من محور  $x$ ، وتتراوح قيمها بين  $0$  و  $2\pi$ . ومن الممكن التحويل بين الأبعاد الثلاثية والكروية باستخدام العلاقات التالية:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$x = r \sin \theta \cos \phi$  تكون الجوانب الثلاثة لعنصر حجمي في الأبعاد الكروية ذات قيم  $r \sin \theta d\phi$ ،  $r d\theta$  و  $dr$ . ويكون حاصل ضرب الجوانب الثلاثة هو  $r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$  والذي يساوي  $dx dy dz$  إن حجم القشرة الرقيقة بين  $r$  و  $r + dr$  هو  $4\pi r^2 dr$  وهو التكامل على  $\phi$  من صفر إلى  $\pi$  وعلى  $\theta$  من صفر إلى  $2\pi$ ، والذي يصف الكثافة الإلكترونية كدالة للبعد عن النواة.

يمكننا تجزئة الدالة  $\Psi$  إلى مكون قطري، ومكونين زاويين، بحيث تصف الدالة القطرية  $R$  الكثافة الإلكترونية على أبعاد مختلفة من النواة. وتصف الدالتان الزاويتان  $\Theta$  و  $\Phi$  شكل المدار واتجاهه في الفراغ، ويمكن جمعها معاً في عامل واحد يسمى أو يرمز له بالرمز  $Y$ ، بحيث:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

حيث إن  $R$  هي دالة  $r$  فقط. و  $Y$  دالة لكل من  $\theta$  و  $\phi$  وتعطي الأشكال المميزة لمدارات  $s$  و  $p$  و  $d$  والمدارات الأخرى  $R$  و  $\Theta$  و  $\Phi$ . وهذه الدوال مبينة بشكل منفصل في الجدولين 3-2 و 4-2.

### الدوال الزاوية

تحدد الدوال الزاوية  $\Theta$  و  $\Phi$  الطريقة التي تتغير بها الاحتمالات من نقطة إلى أخرى على بعد معين من مركز الذرة. وبعبارة أخرى، شكل المدارات واتجاهها في الفراغ. وتحدد هذه الدوال بأعداد الكم  $l$  و  $m_l$ . يبين الجدول 2-3 والشكل 2-6 أشكال مدارات  $s$ ، و  $p$ ، و  $d$ . نرى في منتصف الجدول 2-3 أشكال الجزء  $\Theta$ ، وعندما يتم تضمين الجزء  $\Phi$ ، بقيم من  $\phi = 0$  إلى  $2\pi$ ، نرى الأشكال ثلاثية الأبعاد في العمود الأيمن من الجدول. تم تظليل فصوص المدارات حيثما كانت الدالة الموجية سالبة في الرسومات المبينة في الجدول 2-3. وتتساوى الاحتمالات للمواقع ذات الإشارات السالبة والموجبة لـ  $\Psi$ ، ولكن من المفيد أن نميز المناطق ذات الإشارات المتضادة التي تقيدها في عملية الترابط كما سنرى في الفصل الخامس.

### الدوال القطرية

يحدد العامل القطري  $R(r)$  (الجدول 2-4) من الأعداد الذرية  $n$  و  $l$  العدد الكمي الرئيسي، والعدد الكمي العزمي الزاوي. تعرف دالة الاحتمالية القطرية بأنها تساوي  $4\pi r^2 R^2$ ، وتصف هذه الدالة احتمالية وجود الإلكترون على مسافة معينة من النواة، محسوبة على كل زاوية. بحث تكون نتيجة التكامل على الزوايا جميعها مساوية لـ  $4\pi r^2$ . يظهر الشكل 2-7 رسوماً للدوال الموجية القطرية، ودوال الاحتمالية القطرية للمدارات ذات  $n = 1, 2, 3$  بحيث تم رسمها بدلالة نصف قطر بور  $a_0$  لإعطاء مقياس منطقية على محاور الرسومات. ويُعد نصف قطر بور  $a_0 = 52.9 \text{ pm}$  من الوحدات المعروفة في ميكانيكا الكم، ويساوي قيمة  $r$  عند القيمة العظمى لـ  $\Psi^2$  لمدار الهيدروجين  $1s$ ، ويساوي أيضاً نصف قطر المدار  $1s$  بحسب نموذج بور.

تتضاءل الكثافة الإلكترونية، أو احتمالية إيجاد الإلكترون سريعاً عندما يزيد بعد الإلكترون عن النواة، وذلك في رسومات دوال الاحتمالية القطرية جميعها، خصوصاً لمدار  $1s$  حيث يقترب الاحتمال من صفر عند  $r = 5a_0$ . وعلى العكس، لم يقترب الاحتمال من صفر إلا عند  $r = 20a_0$  في مدار  $3d$  مع وجود قيمة عظمى عند  $r = 9a_0$ . ويلاحظ أن الاحتمال يساوي صفرًا عند مركز النواة في المدارات جميعها؛ وذلك لأن  $4\pi r^2 R^2 = 0$  عند  $r = 0$ . إن دوال الاحتمالية القطرية هي مجموعة من  $4\pi r^2$  والتي تزيد بزيادة  $r$  و  $R^2$ ، وقد يكون لها قيم عظمى وصغرى، لكنها عمومًا تتناقص بشكل أسي مع  $r$ .

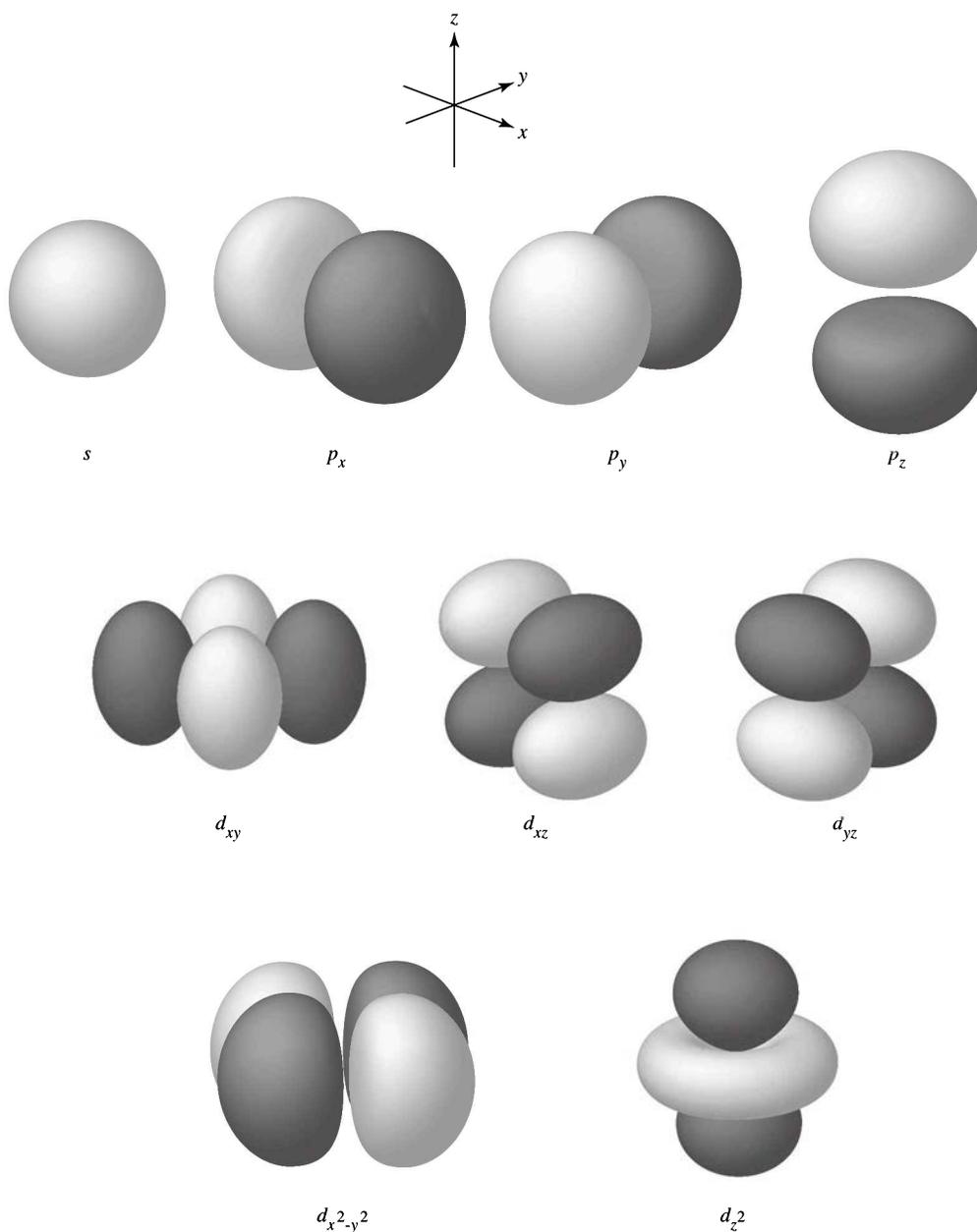
إن الحاصل النهائي لهذين العاملين يعطي الاحتمالات المميزة الخاصة بكل مدار، والتي يمكن رؤيتها في هذه الرسومات. كما تساعدنا دوال الاحتمالية القطرية في معرفة أي المدارات قد تشارك في تفاعلات كيميائية؛ وذلك لأن التفاعلات تعتمد على شكل المدار ومداه عند أبعاد كبيرة من النواة.

### السطوح العقدية

تتضاءل الكثافة الإلكترونية، أو احتمالية إيجاد الإلكترون سريعاً عند أبعاد كبيرة من النواة. إضافة إلى ذلك، فإن مدار  $2s$  سطحاً عقدياً وهو سطح حيث لا يوجد أي كثافة إلكترونية عند  $r = 2a_0$  بهذه الحالة. وتظهر هذه العقد بشكل طبيعي نتيجة لطبيعة الإلكترون الموجية. أي أنها تحدث في الدوال الناتجة من حل المعادلة الموجية  $\Psi$ . ويمكن تعريف العقدة بأنها سطح تساوي الدالة الموجية عنده صفرًا عند تغيير إشارتها (مثلاً عند  $r = 2a_0$  في مدار  $2s$ )، وهذا يتطلب أن تكون  $\Psi = 0$ ، ويكون احتمال وجود الإلكترون عند هذه النقطة يساوي صفرًا. فعندما يكون احتمال وجود الإلكترون صفرًا، أي أن  $(\Psi^2 = 0)$ ، فيجب أن تكون  $\Psi$  أيضًا تساوي صفرًا. وحيث إن

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

فيجب في هذه الحالة أن تكون  $R(r) = 0$  أو  $Y(\theta, \phi) = 0$  لذا نستطيع تحديد السطوح العقدية بتحديد الشروط التي تجعل  $R$  أو  $Y$  تساوي صفرًا.



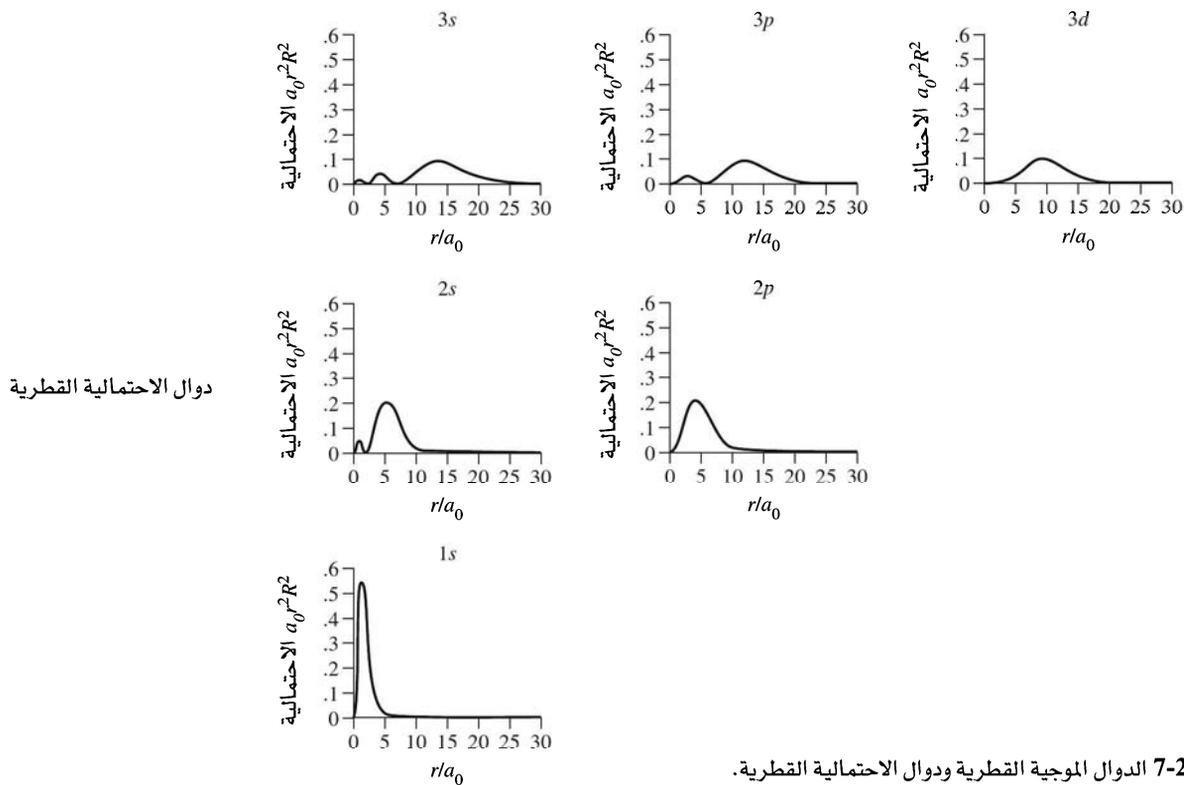
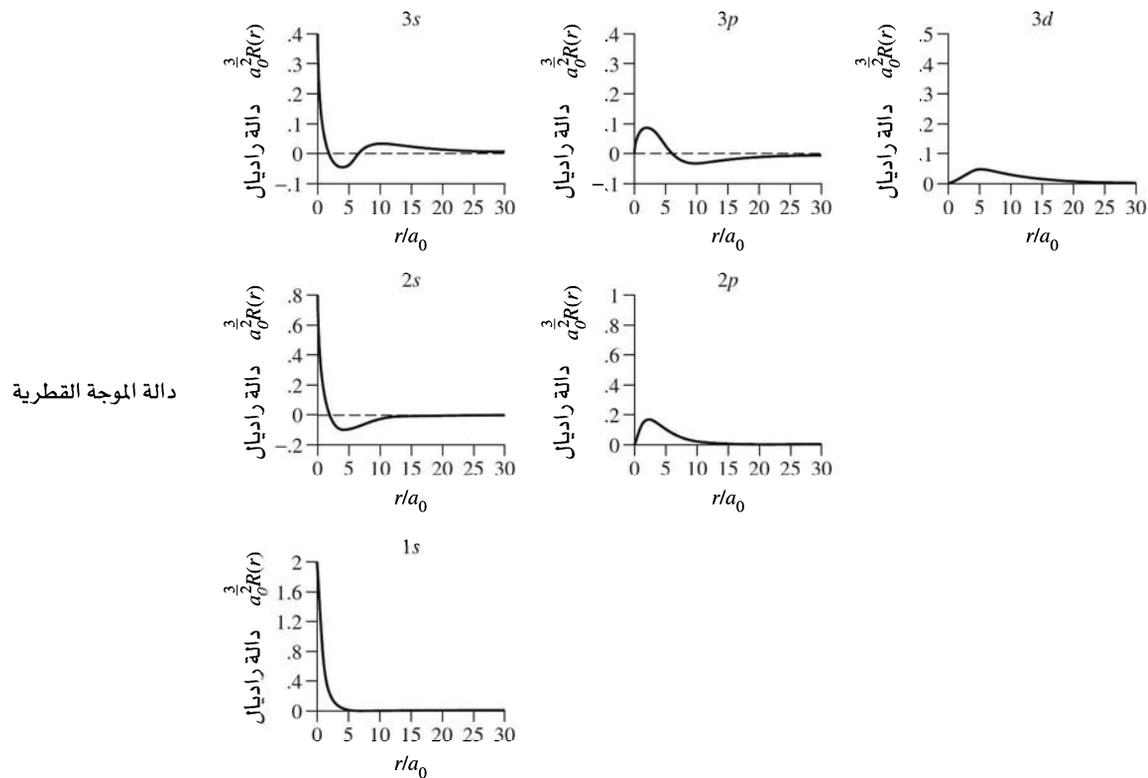
الشكل 6-2 بعض المدارات الذرية.

(المرجع:

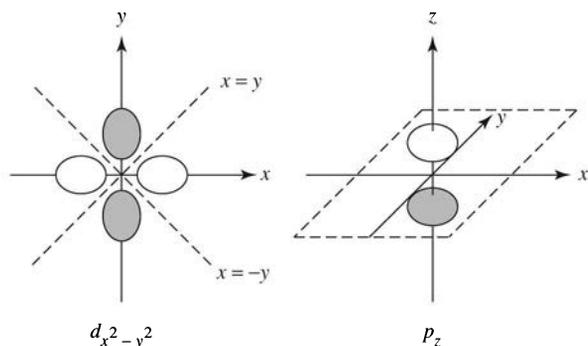
G.O. Spessard and G. L. Miessler, Organometallic Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle Rive, NJ, 1997, p. 11, Fig. 2-1.)

يلخص جدول 5-2 العقد لعدد من المدارات، ونلاحظ أن مجموع العقد في أي مدار هو  $n - 1$ ، وذلك عند احتساب العقد المخروطية في بعض مدارات  $d$  و  $f$  بعقدتين<sup>19</sup>.

<sup>19</sup>رياضياً، فإن السطح العقدي لـ  $d_{z^2}$  هو واحد، لكن في هذه الحالة، من الأفضل التفكير باحتوائه عقدتين.



الشكل 2-7 الدوال الموجية القطرية ودوال الاحتمالية القطرية.

الجدول 5-2  
السطوح العقدية.

العقد الكروية $[R(r) = 0]$					
أمثلة (عدد العقد الكروية)					
1s	0	2p	0	3d	0
2s	1	3p	1	4d	1
3s	2	4p	2	5d	2
العقد الزاوية $[Y(\theta, \phi) = 0]$					
أمثلة (عدد العقد الزاوية)					
s مدارات	0				
p مدارات	مستوى لكل مدار				
d مدارات	مستويين لكل مدار ما عدا $d_{z^2}$				
	مستوى مخروطي لـ $d_{z^2}$				

تنتج العقد الزاوية عندما تكون  $Y = 0$  في المستوى نفسه، أو بشكل مخروطي. ويمكن تحديدها بدلالة  $\theta$  و  $\phi$  ولكن من الأسهل أن نتخيل كما لو كانت  $Y$  بالأبعاد الثلاثة ( انظر جدول 3-2). إضافة إلى ذلك، يمكن إيجاد مناطق ذات دالة موجية موجبة وأخرى سالبة. وستفيد هذه المعلومات في التعامل مع المدارات الجزيئية في الفصول القادمة. كما يوجد  $l$  من العقد الزاوية في أي مدار، و سطح مخروطي في  $d_{z^2}$ ، والمدارات المشابهة التي تحتسب كعقدتين.

تنتج العقد القطرية، أو العقد الكروية عندما تكون  $R = 0$ ، وتعطي الذرة مظهرًا طبقيًا يمكن رؤيته في الشكل 8-2 لمدارات 3s، و  $3p_z$ . وتحدث هذه العقد عندما تغير الدالة القطرية إشارتها، ويمكن توقعها أيضًا في رسومات الدالة القطرية عند  $R(r) = 0$ ، وكذلك في رسومات الاحتمالية القطرية عندما  $4\pi r^2 R^2 = 0$ .

ليس للمدارات 1s، و  $2p$ ، و  $3d$  ( وهي الأقل طاقة في كل شكل ) أي عقد قطرية بحيث يزداد عدد العقد بزيادة  $n$ . ويكون عدد العقد الزاوية لأي مدار مساويًا لـ  $n - l - 1$  دائمًا.

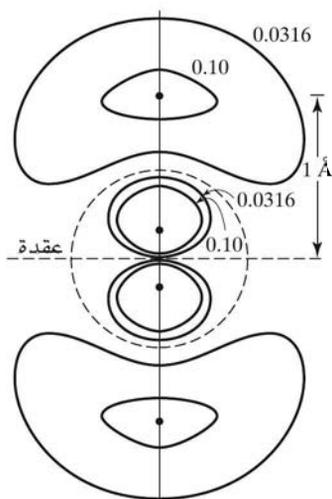
قد تكون السطوح العقدية محيرة. فمثلًا، مدار  $p$  مسطح عقدي من خلال النواة. فكيف يكون الإلكترون على طرفي العقدة في الوقت نفسه دون أن يكون موجودًا على العقدة (حيث الاحتمالية = صفرًا)؟ أحد التفسيرات هو أن الاحتمال ليس صفرًا بالضبط.<sup>20</sup>

ومن الممكن التفسير بأن هذا السؤال لا معنى له للإلكترون يتصرف كموجة. (تذكر مثال الجسيم في صندوق).

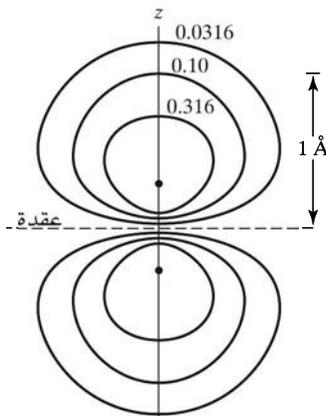
يظهر الشكل 4-2 العقد عند  $\frac{x}{a} = 0.5$  عندما  $n = 2$  وعندما تكون  $0.67$ ،  $\frac{x}{a} = 0.33$ ، لقيمة  $n = 3$ . ويمكن استخدام الأشكال نفسها لتمثيل ساعات حركة الأوتار المتذبذبة عند التردد الرئيس ( $n = 1$ ) ومضاعفاته (مضروبة في 2 أو 3).

<sup>20</sup>A. Szabo, J. Chem. Educ., 1969, 46, 678

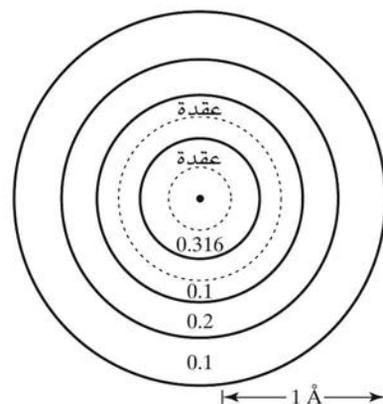
تستخدم أفكار نسبية لتفسير أن احتمالية وجود الإلكترون على سطح عقدي قليلة جدًا، ولكنها ذات قيمة معرفة.



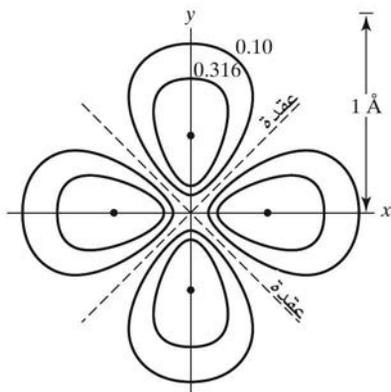
Cl:3p (ج)



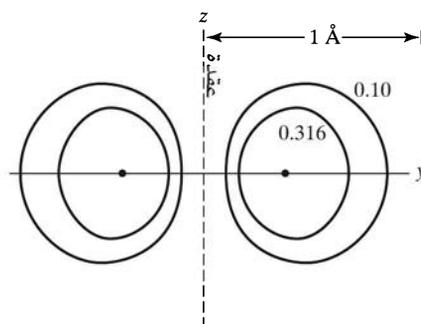
C:2p<sub>z</sub> (ب)



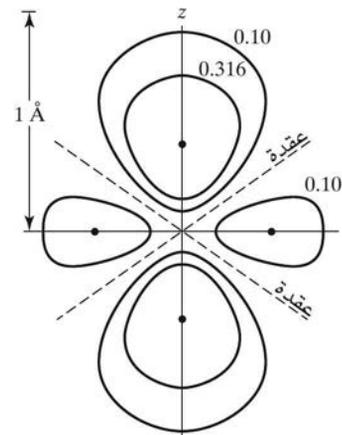
Cl:3s (أ)



Ti<sup>3+</sup>:3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (و)



Ti<sup>3+</sup>:3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (هـ)



Ti<sup>3+</sup>:3d<sub>z<sup>2</sup></sub> (د)

**الشكل 8-2** السطوح ذات الكثافة الإلكترونية الثابتة لبعض المدارات الذرية (أ)-(د): مسطح المقطع العرضي هو أي مسطح يحتوي على محور Z. (هـ): تم أخذ المقطع العرضي من خلال مسطحات XZ، أو YZ. (و): تم أخذ المقطع العرضي من خلال مسطح XY (المرجع للأشكال من (ب) - (و)):

E.A.Orgyzo and G.B.Porter, J.Chem, Educ., 1963, 40, 258)

إن وتر الكمان المنقور يتذبذب بتردد معين، وتكون النتيجة الطبيعية هي تكون العقد عندما تكون سعة الذبذبة صفراً. ولا يعني وجود سعة تذبذب مساوية لصفراً أن الوتر غير موجود عند هذه النقاط، بل ببساطة، مقدار الذبذبة هو صفر. وتوجد موجة الإلكترون عند العقد كما هي الحال في سطح عقدي تماماً كوتر الكمان الموجود عند العقد، وعند جوانب النقاط ذات السعة الصفرية.

أمثلة:

$P_z$ : يمكن الحصول على العامل الزاوي  $Y$  بالأبعاد الثلاثة من جدول 2-3:

$$Y = \frac{1}{2} \frac{3}{A} \frac{z}{\pi r}$$

ويسمى أو يرمز له هذا المدار  $p_z$  لظهور  $z$  في المعادلة. وللحصول على عقدة زاوية، يجب على  $Y$  أن تساوي صفرًا، وهذا صحيح فقط إذا كانت  $z = 0$ . لذا فإن  $z = 0$  تكون سطحًا عقديًا زاويًا للمدار  $p_z$  كما هو مبين في الجدول 2-5، والشكل 2-8. وتكون الدالة الموجية موجبة عندما تكون  $z > 0$ ، وسالبة عندما تكون  $z < 0$ . إضافة إلى ذلك، فإن مدار  $2p_z$  ليس له عقد كروية، في حين يحتوي على عقدة كروية واحدة، وهكذا.

$d_{x^2-y^2}$

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

يظهر التعبير  $x^2 - y^2$  بهذه المعادلة وهو سبب تسمية المدار لـ  $d_{x^2-y^2}$ . بسبب وجود حلين لهذه المعادلة عندما تكون  $Y = 0$  ( $x^2 - y^2 = 0$ ) وهما  $x=y$  و  $x=-y$ ، فإن المسطحات المعرفة بهذه المعادلة تكون سطوحًا عقدية زاوية، بحيث تكون هذه المسطحات محتوية على محور  $z$ ، وتتخذ زاوية  $45^\circ$  مع محاور  $x$ ، و  $y$  (انظر الجدول 2-5). وتكون الدالة موجبة عندما تكون  $x > y$ ، وسالبة عندما تكون  $x < y$ . إضافة إلى ذلك، فإن مدار  $3d_{x^2-y^2}$  ليس له عقد كروية، في حين يحتوي مدار  $4d_{x^2-y^2}$  على عقدة كروية واحدة، وهكذا.

تمارين 2-2

صف السطوح العقدية الزاوية لمدار  $d_{z^2}$ ، حيث إن دالته الموجية الزاوية  $Y$  هي:

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$$

تمارين 3-2

صف السطوح العقدية الزاوية لمدار  $d_{xz}$ ، حيث إن دالته الموجية الزاوية  $Y$  هي:

$$Y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

إن نتيجة هذه الحسابات هي مجموعة المدارات الذرية المألوفة للكيميائيين جميعهم. وبين الشكل 2-7 رسوميًا توضيحية لمدارات  $s$ ، و  $p$ ، و  $d$ ، في حين يظهر الشكل 2-8 خطوطًا تساوي الكثافة الإلكترونية لعدد من المدارات. كما يظهر الشكل 2-7 الإشارات المختلفة للدوال الموجية، وذلك برسم الفصوص الذرية بتظليل مختلف. كما أن السطوح الخارجية المبينة في الشكل تنطوي على 90% من الكثافة الإلكترونية الكلية للمدارات. و سنستخدم المدارات المعروفة المستخدمة من قبل الكيميائيين عادة، ومن الممكن استخدام مدارات أخرى تنتج كحلول لمعادلة شرودنجر لأغراض خاصة<sup>21</sup>.

2-2-3 مبدأ أوفباو (Aufbau)

أدت القيود المفروضة على قيم أعداد الكم إلى مبدأ أوفباو (Aufbau)، وهي كلمة ألمانية تعني البناء)، حيث ينتج تراكم الإلكترون أو بناؤه عن الزيادة المستمرة لأعداد الكم. وتصف أي تجميعية من أعداد الكم المقدمة حتى الآن سلوك الإلكترون في ذرة الهيدروجين بشكل صحيح، حيث لا يوجد سوى إلكترون واحد. ومع ذلك تتطلب التأثيرات بين الإلكترونات في الذرات مضاعفة الإلكترونات أن يكون ترتيب ملء المدارات محددًا عندما يكون هناك أكثر من إلكترون في الذرة نفسها. ولكي نقوم بهذه العملية، نبدأ من أقل القيم لـ  $n$ ، و  $l$ ، و  $m_l$  (0، و 1، و 0) على التوالي) وأحد قيم  $m_s$  (سنختار  $\frac{1}{2}$  - عشوائيًا). ثم ستعطينا القواعد الثلاث التالية الترتيب الأمثل للإلكترونات المتبقية بازدياد الأعداد الذرية بحسب الترتيب  $l$ ،  $m_s$ ،  $m_l$  و  $n$ :

<sup>21</sup>R.E. Powell, J. Chem. Educ, 1968, 45, 45.

1. توضع الإلكترونات في المدارات لتعطي الذرة أقل طاقة كلية. مما يعني أن تملأ أقل قيم  $l$ ،  $n$ ، و  $l$  أولاً؛ في حين يكون ترتيب القيم  $m_l$  و  $m_s$  غير محدد؛ وذلك لأن المدارات ضمن المجموعة نفسها ( $p$ ،  $d$ ، وغيرها) تمتلك الطاقة نفسها.
2. يتطلب مبدأ باولي للاستثناء<sup>22</sup> أن لكل إلكترون في الذرة مجموعة فريدة من أعداد الكم. فيجب أن يختلف عدد كم واحد على الأقل لأي إلكترون آخر. ولم يأت هذا المبدأ من معادلة شرودنجر، بل من تحديد الأشكال الإلكترونية بشكل تجريبي.
3. تتطلب قاعدة هند للتعددية القصوى<sup>23</sup> بأن يوضع الإلكترون في المدارات بحيث تعطي أقصى غزل كلي ممكن (أو أقصى رقم من المغزل المتوازي). يمتلك إلكترونان في المدار نفسه طاقة أعلى من نظيريهما في مدارين مختلفين، وذلك ناجم عن التناثر الكهروستاتيكي (يتناثر إلكترونان في المدار نفسه أكثر مما لو كانا في مدارين مختلفين). لذلك تكون هذه القاعدة نتيجة لقاعدة الأقل طاقة ممكنة (القاعدة الأولى). يعطي جدول 6-2 الترتيبات المطلوبة في ذلك عند وجود إلكترونات تتراوح من 1 إلى 6 إلكترونات في مدارات  $P$ .

**الجدول 6-2**  
**قاعدة هوند والتعددية**

عدد الإلكترونات	طرق الترتيب	غير متزاوجة $e^-$	التعددية
1	↑ _____	1	2
2	↑    ↑    _____	2	3
3	↑    ↑    ↑    _____	3	4
4	↑ ↓    ↑    ↑    _____	2	3
5	↑ ↓    ↑ ↓    ↑    _____	1	2
6	↑ ↓    ↑ ↓    ↑ ↓    _____	0	1

تعرف التعددية بأنها عدد الإلكترونات غير المتزاوجة زائد واحد ( $n + 1$ ). وهذا هو عدد مستويات الطاقة الممكنة التي تعتمد على اتجاه الزخم المغناطيسي في مجال مغناطيسي، وينتج أي ترتيب آخر للإلكترونات عدداً أقل من الإلكترونات غير المتزاوجة. وتعد هذه إحدى قواعد هوند، والتي ستناقش في الفصل الحادي عشر.

هذه القاعدة هي نتيجة للطاقة اللازمة لتزاوج الإلكترونات في المدار نفسه، حيث يتناثر إلكترونان يحتلان الحيز الفراغي نفسه حول الذرة بسبب الشحنات السالبة المتبادلة، وكذلك طاقة التناثر الكولومبية  $\Pi_e$  لكل زوج من الإلكترونات. وكنتيجة لذلك، تفضل هذه القوى التنافرية الإلكترونات في مدارات مختلفة (أماكن مختلفة في الفراغ) على الإلكترونات الموجودة في المدار نفسه.

إضافة لما سبق، هناك طاقة التبادل  $\Pi_e$  والتي تتبع اعتبارات ميكانيكية كمية محضة. وتعتمد هذه الطاقة على عدد التبادلات الممكنة بين الكترونين لهما الطاقة نفسها، والغزل نفسه كذلك. فعلى سبيل المثال، فإن التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون هو  $1s^2 2s^2 2p^2$ . ويمكن اعتبار ثلاثة ترتيبات للإلكترونات  $2p$  كالتالي:

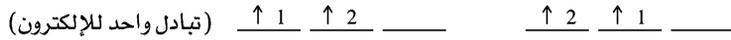
$$(3) \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \quad \quad (2) \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \quad \quad (1) \quad \uparrow \downarrow \quad \quad \quad$$

يتضمن الترتيب الأول طاقة كولومبية  $\Pi_e$ ، كونه الحر الذي يحتوي على إلكترونين في المدار نفسه. ومن ثم، تكون طاقة هذا الترتيب أعلى من طاقة الترتيبين الآخرين نتيجة للتناثر بين الإلكترونين.

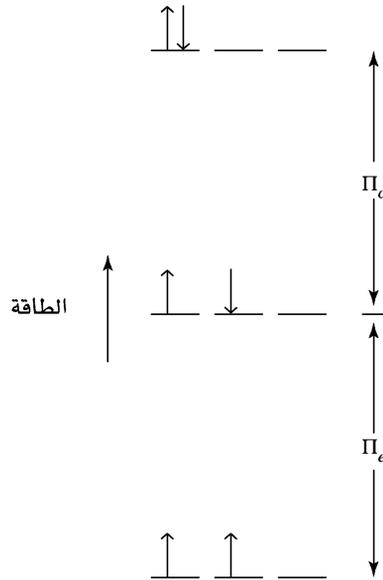
<sup>22</sup>W. Pauli, Z. Physik, 1925, 31, 765.

<sup>23</sup>W. Hund, Z. Physik, 1925, 33, 345.

نجد في أول حالتين طريقة واحدة ممكنة فقط لترتيب الإلكترونات لإعطاء الرسم نفسه، لوجود إلكترون مفرد في كل منهما له غزل + أو -، ولكن توجد في الحالة الثالثة طريقتان ممكنتان لترتيب الإلكترونات هما:



وتكون طاقة التبادل  $\Pi_e$  سالبة لكل تبادل محتمل، وتقل الطاقة كلما ازداد عدد التبادلات الممكنة. وبالتالي فإن طاقة الترتيب الثالث أقل من طاقة الترتيب الثاني بقيمة  $\Pi_e$ .



ويمكن تلخيص النتائج بهذا الشكل:

وللحصول على طاقة التزاوج الكلية، اجمع هذين الحدين:

$$\Pi = \Pi_c + \Pi_e$$

بينما تكون الطاقة الكولومبية  $\Pi_c$  موجبة، وقيمتها شبه ثابتة لكل زوج من الإلكترونات، تكون طاقة التبادل  $\Pi_e$  سالبة، وكذلك قيمتها شبه ثابتة لكل تبادل ممكن بين الإلكترونات ذات المغزل المتماثل. وتفضل كل من الطاقة الكولومبية، وطاقة التبادل التوزيع غير المتزاوج على التوزيع المتزاوج عندما تكون المدارات ذات طاقة متكافئة. بينما عندما تختلف الطاقة بين المستويات المعنية، فيحدد هذا الفرق، إضافة لطاقة التزاوج الكلية، التوزيع النهائي. ومع ذلك فهذا الكلام قد لا ينطبق على بعض العناصر الانتقالية؛ لأن الطاقة تتقارب بين مدارات  $4s$ ، و  $3d$  (ومثيلاتها في المستويات الأعلى) بحيث إن طاقة التزاوج تقارب الفرق بين المستويات. ويفسر القسم 2-2-4 ما يحدث في هذه الحالات.

مثال:

لأوكسجين 4 إلكترونات في مدار  $p$ ، قد تحتوي على إلكترونين غير متزاوجين. (  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$  )  
 أو دون وجود أي إلكترون غير متزاوج (  $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$  ). أوجد: أ- عدد الإلكترونات التي يمكن تبادلها  
 في كل حالة. ب- الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للذرة.

$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$  زوج واحد، وتساهم  $\Pi_e$  في الطاقة.

$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$  إلكترون واحد بغزل  $\downarrow$  ولا يوجد إمكانية للتبادل.

$\uparrow \uparrow \uparrow$  يوجد 4 ترتيبات ممكنة، و3 تبادلات ممكنة (2-1، 3-1، 3-2) وتساهم  $3\Pi_e$  في الطاقة.

ويكون المجموع  $3\Pi_e + \Pi_e$

$\uparrow 1 \uparrow 2 \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 2$

$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$  لها إمكانية تبادل واحدة لكل زوج مغزلي، ويوجد لزوجين، تتكون الطاقة الكلية  $2\Pi_e + 2\Pi_e$

إذن تكون طاقة الترتيب الأول هي الأقل؛ لأن  $\Pi_e$  موجبة، و  $\Pi_e$  سالبة. لذا فإن للترتيب  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$  طاقة أقل.

تمرين 4-2

للنيتروجين 3 إلكترونات في مدار  $p$ . قد تحتوي ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة (  $\uparrow \uparrow \uparrow$  ) أو  
 إلكترونًا واحدًا غير متزاوج (  $\uparrow \downarrow \uparrow$  ).

أوجد: (أ) عدد الإلكترونات التي يمكن تبادلها في كل حالة. (ب) الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للذرة.  
 (ج) الترتيب الأقل للطاقة.

استخدم العديد من المخططات للتنبؤ بتركيب ملء المدارات الذرية، يسمى أو يرمز له أحدها قاعدة  
 كليتشكوسكي التي تنص على أن ترتيب ملء المدارات الذرية يبدأ من أدنى قيمة متاحة للمجموع  $n + l$ . وعند وجود  
 ترتيبين بالقيمة نفسها، نبدأ بأقلهما قيمة لـ  $n$ . إضافة لما سبق من القواعد يمكننا الوصول لترتيب ملء معظم  
 المدارات.

المجموعات وفق التسمية الدولية

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

المجموعات وفق التسمية الأمريكية

IA IIA IIIB IVB VB VIB VIIIB VIIIB IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

1s																		1s
2s	2s									2p	2p	2p	2p	2p	2p			
3s	3s									3p	3p	3p	3p	3p	3p			
4s	4s	3d								4p	4p	4p	4p	4p	4p			
5s	5s	4d								5p	5p	5p	5p	5p	5p			
6s	6s	5d	*	5d	6p	6p	6p											
7s	7s	6d	**	6d														

*	4f														
**	5f														

الشكل 9-2 ملء المدارات الذرية في الجدول الدوري.

 المجموعة s  المجموعة p  المجموعة d  المجموعة f

تستخدم واحدة من أبسط الطرق المناسبة لمعظم ذرات الجدول الدوري مقسماً لمجموعات كما في شكل 2-9. ويتضح أن التوزيع الإلكتروني للهيدروجين والهيليوم هو  $1s^1$ ، و  $1s^2$ . أما بعد ذلك، فتملاً عناصر أول عمودين على اليسار (المجموعتان الأولى والثانية، أو IA و IIA) بمدار  $s$  ( $l=0$ ). وتلك العناصر الموجودة في الأعمدة الستة على اليمين (المجموعات من 13 إلى 18، أو من IIIA إلى VIIIA) فتملاً بمدارات  $p$  ذات قيمة  $l=1$ . وتملاً عناصر الأعمدة العشرة في المنتصف (العناصر الانتقالية - المجموعة من 3 إلى 12، أو من IIB إلى IIB) بمدارات  $d$  ( $l=2$ ). وتملاً سلاسل اللانثانيدات والأكتينيدات (رقم 71 - 58، و 103 - 90) بمدارات  $f$  ( $l=3$ ). نلاحظ أن أيًا من هاتين الطريقتين بسيطة جداً، كما سنرى في الفقرات التالية، ولكنها تناسب معظم الذرات، وتوفر نقطة بداية للذرات الأخرى.

## 2-2-4 الحجب

من الصعب التنبؤ بطاقات مستويات معينة بشكل كمي في الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، ولكن من الممكن استخدام إحدى الأساليب الشائعة، وهي فكرة الحجب، حيث إن كل إلكترون يتصرف كدرع أو كحاجز للإلكترونات الأبعد عن النواة، مما يحد بذلك من جذب النواة للإلكترونات البعيدة.

على الرغم من أن العدد الكمي  $n$  هو العامل الأهم في تحديد الطاقة، إلا أنه يجب إدراج العدد  $l$  أيضاً في حساب طاقة الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، فتنجذب الإلكترونات في اتجاه النواة، وتصبح طاقات المدارات أكثر سالبية وذلك بازدياد العدد الذري. ومع أن الطاقات تقل بزيادة  $Z$ ، إلا أن هذه التغييرات تكون غير منتظمة بسبب حجب الإلكترونات الداخلية للإلكترونات الخارجية. وبالتالي يكون الترتيب الناتج لملء المدارات بالإلكترونات كما هو مبين في جدول 2-7.

وكتيجة للحجب وتداخلات خفية أخرى بين الإلكترونات، يصبح الترتيب البسيط للمدارات (بحسب زيادة الطاقة بزيادة  $n$ ) مناسباً فقط لذرات ذات أعداد ذرية  $Z$  صغيرة والإلكترونات الداخلية لأي ذرة. في حين تجبر زيادة فرق الطاقة بين المستويات ذات قيم  $n$  متشابهة، و  $l$  مختلفة على التداخل بمستويات الطاقة بين المستويات  $n=3$ ، و  $n=4$  بحيث يملأ  $4s$  قبل  $3d$ . وبالطريقة نفسها، يملأ  $5s$  قبل  $4d$ ، و  $6s$  قبل  $5d$ ، و  $4f$  قبل  $5d$ ، و  $5f$  قبل  $6d$  (انظر شكل 2-10).

وضع سلاتر<sup>24</sup> مجموعة من القواعد البسيطة التي تساعد بشكل عام لهذا الغرض. فقد عرّف الشحنة النووية الفعالة  $Z^*$  من  $Z^*=Z-S$ . حيث  $Z$  هي شحنة النواة، و  $S$  هو ثابت الحجب. وتحدد القواعد التالية قيمة  $S$  لإلكترون معين كما يلي:

1. يكتب التوزيع الإلكتروني لذرة ما كمجموعات. مثل:

$$(1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s, 5p), \dots$$

2. لا تحجب الإلكترونات في المجموعات العليا نظيرتها في المجموعات الأدنى.

3. لإلكترونات التكافؤ  $ns$  أو  $np$

أ. تساهم الإلكترونات في المجموعة  $(ns, np)$  نفسها بـ 0.35 ما عدا في  $1s$  حيث تساهم بـ 0.30

ب. تساهم الإلكترونات في المجموعة  $n-1$  بـ 0.85

ج. تساهم الإلكترونات في المجموعة  $n-2$  أو المجموعات الأدنى بـ 1.00

4. لإلكترونات التكافؤ  $nd$  و  $nf$

أ. تساهم الإلكترونات في المجموعة نفسها  $nd$ ، أو  $nf$  بـ 0.35

ب. تساهم الإلكترونات في المجموعات التي على اليسار بـ 1.00

وبالتالي يمكن الحصول على ثابت الحجب  $S$  بجمع المساهمات أعلاه، ثم طرحها من شحنة النواة للحصول على الشحنة النووية الفعالة التي تؤثر في إلكترون معين. انظر الأمثلة التالية:

<sup>24</sup>J.C.Slater, Phys. Rev., 1930, 36, 57.

الجدول 7-2  
التوزيع الإلكتروني للعناصر

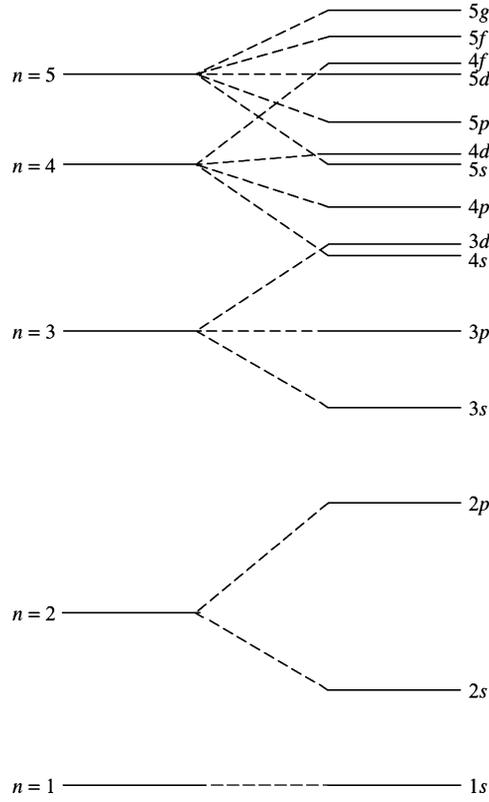
التركيب الإلكتروني	Z	العنصر	التركيب الإلكتروني	Z	العنصر
*[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	58	Ce	1s <sup>1</sup>	1	H
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	59	Pr	1s <sup>2</sup>	2	He
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	60	Nd	[He]2s <sup>1</sup>	3	Li
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	61	Pm	[He]2s <sup>2</sup>	4	Be
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	62	Sm	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	5	B
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	63	Eu	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	6	C
*[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	64	Gd	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	7	N
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	65	Tb	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	8	O
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	66	Dy	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	9	F
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	67	Ho	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	10	Ne
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	68	Er			
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	69	Tm	[Ne]3s <sup>1</sup>	11	Na
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	70	Yb	[Ne]3s <sup>2</sup>	12	Mg
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	71	Lu	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	13	Al
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	72	Hf	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	14	Si
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	73	Ta	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	15	P
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	74	W	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	16	S
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	75	Re	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	17	Cl
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	76	Os	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	18	Ar
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	77	Ir	[Ar]4s <sup>1</sup>	19	K
*[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	78	Pt	[Ar]4s <sup>2</sup>	20	Ca
*[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	79	Au	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	21	Sc
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	80	Hg	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	22	Ti
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>	81	Tl	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	23	V
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>	82	Pb	*[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	24	Cr
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>3</sup>	83	Bi	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	25	Mn
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>4</sup>	84	Po	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	26	Fe
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup>	85	At	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	27	Co
[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>6</sup>	86	Rn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	28	Ni
			*[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	29	Cu
[Rn]7s <sup>1</sup>	87	Fr	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	30	Zn
[Rn]7s <sup>2</sup>	88	Ra	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	31	Ga
*[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	89	Ac	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	32	Ge
*[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>	90	Th	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	33	As
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	91	Pa	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	34	Se
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup>	92	U	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	35	Br
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup>	93	Np	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	36	Kr
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>	94	Pu			
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>	95	Am	[Kr]5s <sup>1</sup>	37	Rb
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	96	Cm	[Kr]5s <sup>2</sup>	38	Sr
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup>	97	Bk	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	39	Y
*[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup> 6d <sup>1</sup>	98	Cf	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	40	Zr
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>	99	Es	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	41	Nb
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>	100	Fm	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	42	Mo
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>	101	Md	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	43	Tc
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>	102	No	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	44	Ru
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	103	Lr	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	45	Rh
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 7p <sup>1</sup>			*[Kr]4d <sup>10</sup>	46	Pd
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>	104	Rf	*[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	47	Ag
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	105	Db	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	48	Cd
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	106	Sg	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	49	In
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	107	Bh	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	50	Sn
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	108	Hs	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	51	Sb
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	109	Mt	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	52	Te
*[Rn]7s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	110	Uun	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	53	I
[Rn]7s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	111	Uuu	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	54	Xe
[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	112	Uub	[Xe]6s <sup>1</sup>	55	Cs
			[Xe]6s <sup>2</sup>	56	Ba
			*[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	57	La

عناصر ذات توزيع لا يتبع الترتيب البسيط للماء المدارات.

ملاحظة: توزيع الأكتينيدات من المرجع:

J.J. Katz, G.T. Seaborg, and L.R. Morss, The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd, ed., Chapman and Hall, New York and London, 1986.

- توزيع العناصر من 100 إلى 112 متوقع وليس تجريبيًا.



الشكل 10-2 انقسام مستويات الطاقة وتداخلها. تمت المبالغة برسم الفرق بين المستويات العليا لتسهيل رؤيتها.

أمثلة:

الأكسجين التوزيع الإلكتروني هو  $(1s^2) (2s^2 2p^4)$

للإلكترون الخارجي:  $Z^* = Z - S$

$$= 8 - [2 \times (0.85)] - [5 \times (0.35)] = 4.55$$

(1s) (2s, 2p)

يساهم إلكترونات 1s كل بـ 0.85، وتساهم الخمس إلكترونات في 2s، و 2p كل بـ 0.35 (لم يحتسب آخر إلكترون، لأننا نحسب قيمة  $Z^*$  له). ويكون مقدار ثابت الحجب الكلي  $S$  مساوياً لـ 3.45 مما يجعل الشحنة النووية الفعالة  $Z^* = 4.55$ . لذا يتم جذب الإلكترون الأخير بما يعادل 57% تقريباً من القوى المتوقعة لنواة شحنتها +8 والإلكترون شحنتها -1.

النيلك التوزيع الإلكتروني هو  $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^8) (4s^2)$

للإلكترون في 3d:

$$Z^* = Z - S$$

$$= 28 - [18 \times 1.00] - [7 \times 0.35] = 7.55$$

(1s, 2s, 2p, 3s, 3p) (3d)

يساهم الثمانية عشر إلكترونات في مستويات 1s، و 2s، و 2p، و 3p كل بـ 1.00. في حين تساهم الإلكترونات السبع في 3d كل بـ 0.35، لا يساهم إلكترونات 4s بأي شيء. فيكون ثابت الحجب الكلي  $S = 20.45$  و  $Z^* = 7.55$  للإلكترون 3d الأخير.

لإلكترون في 4s:

$$Z^* = Z - S$$

$$= 28 - [10 \times (1.00)] - [16 \times (0.85)] - [1 \times (0.35)] = 4.05$$

$$(1s, 2s, 2p) \quad (3s, 3p, 3d) \quad (4s)$$

تساهم إلكترونات 1s، و 2s، و 2p العشرة كل ب 1.00، في حين تساهم الستة عشر إلكترونات في 3s، و 3p، و 3d كل ب 0.85، كما يساهم إلكترون 4s الآخر ب 0.35 مما يجعل  $S = 23.95$  و  $Z^* = 4.05$  وهي أقل بقليل من إلكترون 3d أعلاه.

وبالتالي يجذب هذا الإلكترون بصورة أقل من إلكترون 3d، ويزال أولاً عند التأين، مما يتفق مع الملاحظات التجريبية لمركبات النيكل. فيكون لأيون النيكل  $Ni^{2+}$ ، وهو أكثر حالة تأكسد معروفة للنيكل، التوزيع الإلكتروني  $[Ar]3d^8$  (وليس  $[Ar]3d^6 4s^2$ ) نتيجة لخسارة إلكترونات 4s من ذرة النيكل.

تتبع الفلزات الانتقالية جميعها هذا النمط بخسارة إلكترونات ns قبل إلكترونات  $(n-1)d$ .

### تمرين 5-2

احسب الشحنة النووية الفعالة للإلكترون في 5s، و 5p، و 4d في ذرة القصدير.

### تمرين 6-2

احسب الشحنة النووية الفعالة للإلكترون في 7s، و 5f، و 6d في ذرة اليورانيوم.

يأتي تبرير قواعد سلاتر (بغض النظر عن حقيقة فعاليتها) من منحنيات الاحتمال الإلكترونية للمدارات. فلمدارات s، و p القريبة من النواة احتمالية أكبر من مدارات d ذات قيمة n نفسها كما هو مبين سابقاً في الشكل 2-7. لذا فإن حجب إلكترونات 3d من قبل إلكترونات (3s، 3p) يحسب بأنه فعال بنسبة 100% (مساهمة مقدرها 1.00). وفي الوقت نفسه، فإن حجب إلكترونات 3s، أو 3p من قبل إلكترونات (2s، 2p) فعال بنسبة 85% (مساهمة ب 0.85)؛ لأن مدارات 3s، و 3p تمتلك احتمالية كبيرة وقريبة من النواة. ولذلك فالإلكترونات في هذه المدارات ليست محجوبة بالكامل من قبل إلكترونات (2s، 2p).

يبدأ التعقيد عند عنصر الكروم  $Cr (Z=24)$  والنحاس  $Cu (Z=29)$  في الصف الأول من العناصر الانتقالية، وفي ذرات متزايدة العدد تحتها في الصفين الثاني والثالث من العناصر الانتقالية. ويضع هذا التأثير إلكترونات إضافياً في سطح 3d بإزالة واحد من سطح 4s. فعلى سبيل المثال، فإن التوزيع الإلكتروني لذرة الكروم  $Cr$  هو  $[Ar]4s^1 3d^5$  (وليس  $[Ar]4s^2 3d^4$ ). تم تفسير هذه الظاهرة تقليدياً على أنها نتيجة الاستقرار المميز للمستويات الفرعية نصف الممتلئة. وكما هو واضح في الشكل 2-11، فإن المستويات d، و f الفرعية نصف الممتلئة شائعة إلى حد كبير.

وثمة تفسير أكثر دقة يأخذ بعين الاعتبار كلاً من تأثير تزايد الشحنة النووية على طاقات مستويات 4s، و 3d بين الإلكترونات المشتركة في المدار نفسه، ويتطلب هذا الأسلوب جمع طاقات الإلكترونات جميعها وتأثيراتها، حيث تطابق الحسابات النهائية النتائج التجريبية<sup>25</sup>.

وقد اقترح ريك<sup>26</sup> تفسيراً أكثر وضوحاً يأخذ في اعتباره التأثيرات بين الإلكترونات، بحيث فسّر بناء هذه الذرات أخذاً بعين الاعتبار فرق الطاقة بين طاقة إلكترون واحد، وإلكترونين في المدار نفسه على وجه التحديد. وعلى الرغم من أن افتراض أن المدار عادة يمتلك طاقة واحدة، إلا أن التناثر الكهروستاتيكي بين إلكترونين في مدار واحد يزيد من طاقة تزاوج الإلكترون الموصوفة سابقاً كجزء من قاعدة هوند. باستطاعتك تصور مستويي طاقة متوازيين، يحتوي كل منهما على إلكترونات بغزل واحد، كما هو مبين في الشكل 2-12. ويكون الفرق بينهما مساوياً لطاقة تزاوج الإلكترون. وعندما تزداد شحنة النواة، فإن الإلكترونات تنجذب بصورة أشد، وتقل طاقة مستويات الطاقة لمزيد من الاستقرار، بحيث إن مدارات d التي لا تكون محجوبة بالقدر نفسه للنواة، تتغير بصورة أسرع من مدارات s، وتملأ الإلكترونات المدارات المتاحة الأقل طاقة بالترتيب بحسب سعتها لتكون النتيجة كما هو مبين في الشكل 2-12، والجدول 7-2 والتي تعطي البناءات الإلكترونية.

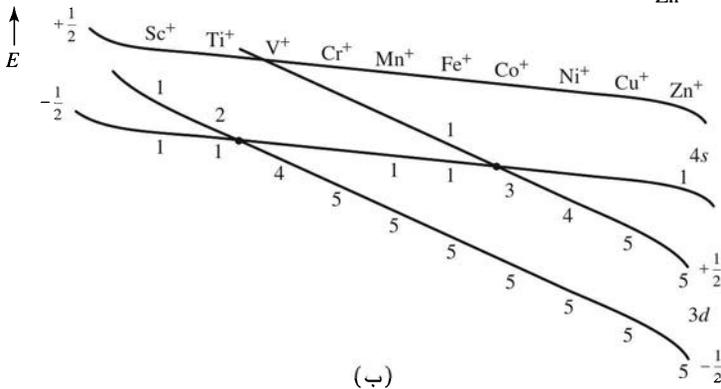
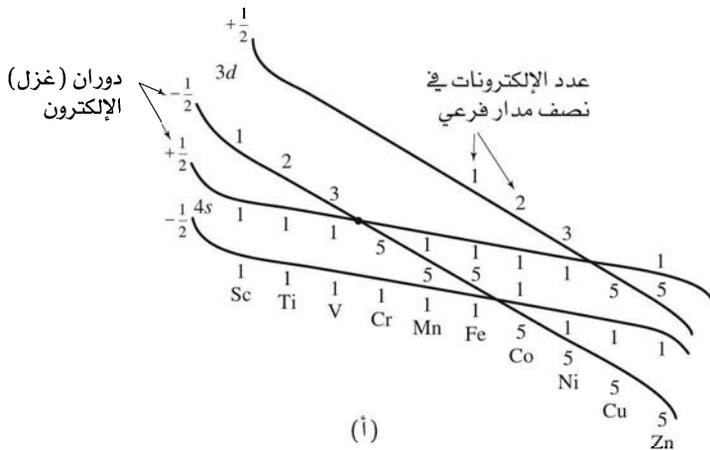
<sup>25</sup>L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, and D. Devoghel, J. Chem. Educ., 1994, 71, 469

<sup>26</sup>R. L. Rich, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9-11.

Na	Mg	مدار $d$ نصف ممتلئ										مدار $d$ ممتلئ					Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
		$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$ $4s^1$	$3d^5$ $4s^2$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$ $4s^1$	$3d^{10}$ $4s^2$											
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
		$4d^1$	$4d^2$	$4d^4$ $5s^1$	$4d^5$ $5s^1$	$4d^5$ $5s^2$	$4d^7$ $5s^1$	$4d^8$ $5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10}$ $5s^1$	$4d^{10}$ $5s^2$											
Cs	Ba	La	* Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
		$5d^1$	$4f^{14}$ $5d^2$	$4f^{14}$ $5d^3$	$4f^{14}$ $5d^4$	$5d^5$ $6s^2$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^9$ $6s^1$	$5d^{10}$ $6s^1$	$5d^{10}$ $6s^2$											
Fr	Ra	Ac	** Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		Uuo					
		$6d^1$	$5f^{14}$ $6d^2$	$5f^{14}$ $6d^3$	$5f^{14}$ $6d^4$	$5f^{14}$ $6d^5$	$5f^{14}$ $6d^6$	$5f^{14}$ $6d^7$	$6d^9$	$6d^{10}$ $7s^1$	$6d^{10}$ $7s^2$											

مدار $f$ نصف ممتلئ										مدار $f$ ممتلئ							
* Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
$4f^1$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$ $5d^1$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}$				
$5d^1$													$5d^1$				
** Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
$6d^2$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$ $6d^1$	$5f^9$	$5f^9$ $6d^1$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14}$				
	$6d^1$	$6d^1$	$6d^1$										$6d^1$				

**الشكل 2-11** التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية، بما فيها اللانثانيدات والأكتينيدات. تمثل الخطوط الصلبة المحيطة بالعناصر المستويات الفرعية الممتلئة ( $d^{10}$  أو  $f^{14}$ ) أو نصف الممتلئة ( $d^6$  أو  $f^7$ ). وتمثل الخطوط المتقطعة المحيطة بالعناصر الحالات الشاذة للملء الدوري للمدارات، حيث توجد أيضاً ضمن بعض الخطوط الصلبة.



**الشكل 2-12** رسم توضيحي لمستويات الطاقة في العناصر الانتقالية.

(أ) تفسير توضيحي للتوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية بحسب التفاضل بين المدارات، وطريقة تغير طاقات المستويات الفرعية.

(ب) رسم مشابه للأيونات، يظهر الإزاحة بنقاط التقاطع عند إزالة إلكترون. ويظهر الرسم بأن إلكترونات  $s$  تزال قبل إلكترونات  $d$ ، وتلاحظ هذه الإزاحة بشكل أكبر لأيونات الفلزات ذات الشحنات  $+2$  أو أكثر، مما يؤدي إلى فقدان هذه الأيونات لإلكترونات  $s$ ، مبقية على إلكترونات  $d$  في مستوياتها الخارجية. ويمكن رسم أشكال مشابهة، ولكن أكثر تعقيداً، للعناصر الانتقالية الأثقل واللانثانيدات.  
المرجع:

R.L. Rich, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9-10.

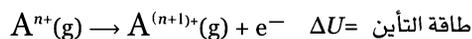
يظهر الرسم التوضيحي في الشكل 2-12 (أ) الترتيب الذي تملأ به المستويات من الأدنى إلى الأعلى طاقة. فمثلاً لذرة التيتانيوم Ti إلكترونات في 4s، كل في سطح مغزلي، وإلكترونان في 3d لهما المغزل نفسه. وتحتوي ذرة الحديد Fe على إلكترونين في 4s. لكل منهما سطح مغزلي، وخمسة إلكترونات في 3d بغزل  $(-\frac{1}{2})$ ، وإلكترون واحد في 3d بغزل  $(+\frac{1}{2})$ . في حين يدخل أول إلكترونين في ذرة الفاناديوم V سطح 4s، أحدهما بغزل  $(-\frac{1}{2})$ ، والآخر بغزل  $(+\frac{1}{2})$ ، والإلكترونات الثلاثة التالية جميعها بغزل  $(-\frac{1}{2})$  في 3d، ولل فاناديوم توزيع إلكتروني هو  $4s^2 3d^3$ . ويتقاطع خط  $3d$  مع  $4s$  بين الفاناديوم والكروم. وعندما تملأ إلكترونات الكروم الستة في المستوى الأدنى، ويكون للكروم التوزيع الإلكتروني التالي  $4s^1 3d^5$ . فإنه يعطي تقاطعاً مشابهاً لذرة النحاس Cu في تركيبها  $4s^1 3d^{10}$ . ولا يعتمد هذا التفسير على استقرار المستويات الفرعية نصف الممتلئة، أو أي عوامل إضافية أخرى؛ لأنها لا تنطبق على الزركونيوم ( $5s^2 4d^2$ ) والنيوبيوم ( $5s^1 4d^4$ ) وغيرها في الدورات الأدنى.

يقلل تكوين أيون موجب، بفقدان إلكترون، من طاقة التنافر الكلية للإلكترون، وكذلك تقل طاقة مدارات d أكثر من طاقة مدارات s كما هو مبين في الشكل (ب) 2-12، مما يسفر عن وجود الإلكترونات المتبقية في مدارات d. ويمكننا استخدام المفهوم المختصر بأن الإلكترونات ذات قيمة n الأعلى (بهذه الحالة إلكترونات مدارات s) تزال دائماً أولاً عند تكوين أيونات للعناصر الانتقالية. ويكون هذا التأثير قوياً في أيونات +2 بحيث إن أيونات العناصر الانتقالية لا تحتوي على إلكترونات s، بل تحتوي على إلكترونات d فقط في مستوياتها الخارجية. تشير النسخة المختصرة لهذه الظاهرة إلى أنه عند تكوين الأيونات لعناصر الصف الأول الانتقالية يجب أن تزال إلكترونات 4s أولاً. يظهر تقاطع مشابه للمستويات، ولكن بتعقيد أكثر، في مجموعات اللانثانيدات والأكتينيدات. ومن شأن التفسير البسيط أن يبدأ بملء مدارات f في اللانثانام (57) والأكتينيوم (89). ولكن هذه الذرات تحتوي عوضاً عن ذلك على إلكترون واحد في مدار d. وتظهر انحرافات أخرى أيضاً عن التسلسل الطبيعي لعناصر أخرى في هذه المجموعات. وبين العالم ريك كيفية تفسيرها برسومات توضيحية مشابهة، وعلى الفارئ العودة إلى كتابه للמיד من التفاصيل.

### 3-2 1-3-2 طاقة التأين

#### الخواص الدورية للذرات.

تعرف طاقة التأين - وتدعى أيضاً بجهد التأين- بأنها الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من ذرة غازية أو أيون:

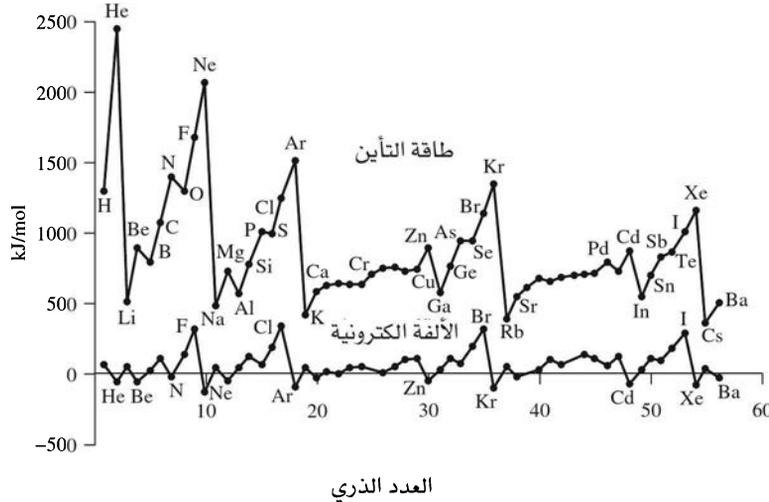


حيث  $n =$  صفرًا ( طاقة التأين الأولى)، 1، 2، .... ( الثانية، الثالثة، ....).

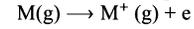
وكما هو متوقع من تأثير الحجب، فإن طاقة التأين تتغير بتغير كل من الأنوية، وعدد الإلكترونات. ويبين الشكل 2-13 توجهات تغير طاقة التأين للعناصر المتقدمة في الجدول الدوري، بحيث تزداد طاقة التأين بشكل عام عبر دورة ما.

إن رسم  $Z^*/r$ ، أي طاقة الوضع للتجاذب بين الإلكترون والنواة المحجوبة، يكون خطأً مستقيماً، على وجه التقريب، بحيث يكون ميل الخط مساوياً لميل الأنواع الأقصر تقريباً (مثل البورون والنيروجين) المبينة في الشكل 2-13 (يبين الشكل 3-8 لاحقاً طريقة أخرى لتمثيل هذا التوجه). ومع ذلك تظهر القيم التجريبية قطعاً في التوجه عند البورون، وكذلك عند الأكسجين. وحيث إن الإلكترون الجديد في البورون، يحتل مدار p جديداً، ومعظم كثافته الإلكترونية تكون أكثر بعداً عن النواة من الإلكترونات الأخرى، فإن طاقة التأين لهذا الإلكترون تكون أقل من إلكترونات  $2s^2$  في Be. وفي حالة الأكسجين، يحدث انخفاض مشابه في طاقة التأين بوجود الإلكترون الرابع في مدار p، بحيث يشارك هذا الإلكترون الجديد مداراً مع أحد إلكترونات 2p السابقة، فيمتلك طاقة أعلى مما يتوقعه التوجه العام بسبب تزاوجه مع إلكترون آخر في المدار. إن طاقة التزاوج أو التنافر بين إلكترونين في المنطقة نفسها تقلل من طاقة التأين. ويحدث نمط مشابه في الدورات الأدنى. فيكون للعناصر الانتقالية فروق أقل في طاقات التأين، حيث يكون عادة للذرات الأثقل في العائلة نفسها قيمة أقل بسبب زيادة حجب الإلكترونات الداخلية، وزيادة المسافة بين النواة والإلكترونات الخارجية. ويحدث انخفاض كبير جداً لطاقة التأين عند بداية كل دورة بسبب

وجود إلكترون جديد في S، الأمر الذي يتطلب طاقة أكبر. وتقل القيمة العظمى عند الغازات النبيلة بزيادة Z؛ وذلك بسبب ابتعاد الإلكترونات الخارجية عن النواة في العناصر الأثقل. وبشكل عام، فإن اتجاهات تغير طاقة التأين تكون بزيادة الطاقة من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري (التغيير الرئيس) وتناقص طاقة التأين من أعلى إلى أسفل (تغيير لطيف). وتضاف الفروقات التي تم وصفها في الفقرة السابقة إلى هذه التغييرات العامة.



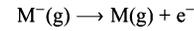
الشكل 2-13: طاقة التأين والألفة الإلكترونية طاقة التأين  $\Delta U$  لـ:



المرجع:

C.E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits*, National Standards Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970, NSRDS- NBS 34.

الألفة الإلكترونية  $\Delta U$  لـ:



المرجع:

H. Hotop and W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 731.

القيم العديدة موجودة في الملحقين B-2 و B-3.

### 2-3-2 الألفة الإلكترونية

تعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من أيون سالب في الحالة الغازية:



(وقد عرفت تاريخياً بأنها  $-\Delta U$  للتفاعل العكسي، أي إضافة إلكترون لذرة متعادلة، ونستطيع تجنب تغير الإشارة باستعمال التعريف المذكور أعلاه). توصف الألفة الإلكترونية أحياناً بأنها "طاقة التأين الصفرية"، وذلك بسبب التشابه بين هذا التفاعل وتأيين ذرة. ويكون هذا التفاعل ماصاً للحرارة ( $\Delta U$  موجبة)، ما عدا للغازات النبيلة والقلويات الترابية كما هو واضح في الشكل 2-13، فيكون نمط تغير الألفة الإلكترونية مع تغير Z مشابهاً لنمط تغير طاقة التأين، ولكن بزيادة واحدة لقيمة Z (إلكترون إضافي لكل عنصر) ويقوم مطلقاً أقل. ويكون نزع الإلكترون الأول الذي يلي توزيع الغاز النبيل، لأي من المتفاعلين سهلاً. لذلك فإن للغازات النبيلة أقل قيم ألفة إلكترونية. وتكون قيم الألفة الإلكترونية جميعها أقل من نظيرتها طاقة التأين؛ بسبب سهولة إزالة إلكترون من أيون سالب عنه من ذرة متعادلة.

### 2-3-3 نصف القطر التساهمي والأيوني

ترتبط أحجام الذرات والأيونات أيضاً بطاقة التأين والألفة الإلكترونية. فكلما زادت الشحنة النووية، فإن الإلكترونات تجذب باتجاه مركز الذرة، ويقل حجم المدار المعني. ومن ناحية أخرى، كلما زادت الشحنة النووية، يتم إضافة مزيد من الإلكترونات للذرة، ويبقى تناظرها المتبادل المدارات الخارجية كبيرة. ويُنْتِجُ تداخل هذين التأثيرين (زيادة الشحنة النووية وزيادة عدد الإلكترونات) نقصاناً تدريجياً في الحجم الذري عبر كل دورة. وبين الجدول 2-8 نصف القطر التساهمي غير القطبي، محسوباً لجزيئات نموذجية غير قطبية. ويحتوي الجدول على قياسات أخرى للحجم الذري، ونصف قطر فان ديرفال، بحيث تستخدم التصادمات مع الذرات الأخرى لتحديد الحجم. فمن الصعب الحصول على بيانات متسقة لهذا القياس بسبب تغير القطبية، والتركيب الكيميائي، والحالة الفيزيائية بشكل جذري من جزيء إلى آخر. ولكن الأعداد المبينة في الجدول كافية لعمل مقارنة بين عنصر وآخر.



توجد عقبات مماثلة في تحديد حجم الأيونات. فيكون من الصعب إيجاد مجموعة من الأعداد لمقارنتها؛ لأن للأيونات المستقرة للعناصر المختلفة شحنات مختلفة، وأعداداً مختلفة من الإلكترونات، وكذلك بناءات بلورية مختلفة لمركباتها. واستندت البيانات السابقة إلى طريقة باولنج التي افترضت أن نسبة نصف قطر الأيونات المتكافئة إلكترونياً (isoelectronic) مساوية لنسبة شحنتها النووية الفعالة. واستندت الحسابات الحديثة إلى عدة اعتبارات منها، خرائط الكثافة الإلكترونية من بيانات أشعة إكس التي تظهر أيونات موجبة أكبر، وأيونات سالبة أصغر من الموجودة سابقاً. وقد أطلق شانون على تلك الواردة في الجدول 9-2 والملحق B اسم نصف القطر البلوري<sup>27</sup>. وهي تختلف بشكل عام عن القيم القديمة لنصف القطر الأيوني بـ 14 pm للأيونات الموجبة، و 14 pm للأيونات السالبة، إضافة إلى موافقتها لقياسات أكثر حداثة. ومن الممكن استخدام أنصاف الأقطار المذكورة في الجدول 9-2، والملحق B-1 لتقدير تقريبي لخص الأيونات في البلورة، وحسابات أخرى، طالما وضعت الطبيعة «الغامضة» للذرات والأيونات في الاعتبار.

### الجدول 9-2 نصف القطر البلوري لعدد من الأيونات.

نصف القطر (Pm)	العنصر	Z	
90	Li <sup>+</sup>	3	أيونات الفلزات القوية
116	Na <sup>+</sup>	11	
152	K <sup>+</sup>	19	
166	Rb <sup>+</sup>	37	
181	Cs <sup>+</sup>	55	
59	Be <sup>2+</sup>	4	أيونات العناصر القلوية الترابية
86	Mg <sup>2+</sup>	12	
114	Ca <sup>2+</sup>	20	
132	Sr <sup>2+</sup>	38	
149	Ba <sup>2+</sup>	56	
68	Al <sup>3+</sup>	13	أيونات موجبة أخرى
88	Zn <sup>2+</sup>	30	
119	F <sup>-</sup>	9	أيونات الهاليدات
167	Cl <sup>-</sup>	17	
182	Br <sup>-</sup>	35	
206	I <sup>-</sup>	53	
126	O <sup>2-</sup>	8	أيونات سالبة أخرى
170	S <sup>2-</sup>	16	

المصدر: R.D.Shannon, Acta Crystallogr. 1976, A32, 751

- توجد قائمة أطول في الملحق B-1 هذه القيم جميعها هي لأيونات سداسية التناسق.

إن العوامل التي تؤثر في الحجم الأيوني تشمل العدد التناسقي للأيون، والخاصية التساهمية للترابط، والتشوهات في الأشكال البلورية المنتظمة، وعدم التموضع للإلكترونات (الخواص المعدنية أو شبه الموصلية المشروحة في الفصل السابع). ويتأثر نصف قطر الأيون أيضاً بحجم الأيون الموجب وشحنته (يؤثر الأيون السالب بصورة أقل في نصف قطر الأيون الموجب)<sup>28</sup>. ويبين الجدول الموجود في ملحق B-1 تأثير العدد التناسقي.

تبين القيم الواردة في الجدول 11-2 أن الأيونات السالبة عادة ما تكون أكبر حجماً من الأيونات الموجبة ذات العدد نفسه من الإلكترونات (يختلف كل من F<sup>-</sup>، و Na<sup>+</sup> فقط بالشحنة النووية، في حين يكون نصف قطر الفلور أكبر بنسبة 37%). ويقل نصف القطر بزيادة الشحنة النووية لأيونات في البناء الإلكتروني نفسه مثل O<sup>2-</sup>، و F<sup>-</sup>، و Na<sup>+</sup>، و Mg<sup>2+</sup>، مع وجود تغير أكبر للشحنة النووية للأيون الموجب. فيزداد نصف القطر الأيوني ضمن عائلة ما بازدياد Z؛ وذلك بسبب العدد الأكبر من الإلكترونات في الأيونات، وكذلك يقل نصف القطر للعنصر نفسه بزيادة شحنة الأيون الموجب. وتبين الجداول 10-2، و 11-2، و 12-2 بعض هذه التوجهات.

<sup>27</sup>R.D.Shannon, Acta Crystallogr., 1976, A32, 751

<sup>28</sup>O.Johnson, Inorg. Chem., 1973, 12, 780

**الجدول 10-2**  
نصف القطر البلوري والشحنة النووية.

نصف القطر (Pm)	إلكترون	بروتون	أيون
126	10	8	O <sup>2-</sup>
119	10	9	F <sup>-</sup>
116	10	11	Na <sup>+</sup>
86	10	12	Mg <sup>2+</sup>

**الجدول 11-2**  
نصف القطر البلوري وعدد الإلكترونات الكلي.

نصف القطر (Pm)	إلكترون	بروتون	أيون
126	10	8	O <sup>2-</sup>
170	18	16	S <sup>2-</sup>
184	36	34	Se <sup>2-</sup>
207	54	52	Te <sup>2-</sup>

**الجدول 12-2**  
نصف القطر البلوري والشحنة الأيونية.

نصف القطر (Pm)	إلكترون	بروتون	أيون
100	20	22	Ti <sup>2+</sup>
81	19	22	Ti <sup>3+</sup>
75	18	22	Ti <sup>4+</sup>

**مراجع عامة**

لمعلومات إضافية عن تاريخ النظرية الذرية، يمكن الرجوع إلى:

J.R.Partington, A Short History of Chemistry, 3rd ed., Macmillan, London, 1957, reprinted by Harper & Row, New York, 1960, and in the Journal of Chemical Education.

يحتوي المرجع على معالجة أكثر استفاضة.

M.Gerloch, Orbitals, Terms and States, John Wiley & sons, New York, 1986

**المسائل**

1-2 حدد طول موجة دي بروجلي لكل من:

أ. إلكترون يتحرك بعشر سرعة الضوء.

ب. قرص طائر وزنه 400 g يتحرك بسرعة 10 km/h.

2-2 باستخدام المعادلة:  $E = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$  حدد الطاقة وطول الموجة لكل من حزم الانبعاث المرئية الأربع

الموجودة في الطيف الذري للهيدروجين، والنتيجة عن  $n_f = 4, 5, 6$  (تم حساب الخط الأحمر في هذا الطيف في تمرين 1-2).

3-2 يرافق الانتقال من سطح  $n = 7$  إلى  $n = 2$  في ذرة الهيدروجين انبعاثاً لضوء يبعد قليلاً عن الإدراك الحسي البشري، أي في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف. حدد طاقة موجة هذا الضوء وطولها.

4-2 تم حذف تفاصيل عدة خطوات في نموذج جسيم في صندوق في هذا الفصل. قم بعمل التفاصيل للخطوات التالية:

أ. أثبت أنه إذا كانت  $\Psi = A \sin rx + B \cos sx$  هي ثابتاً حلاً للمعادلة الموجية للصندوق ذي بعد واحد، فإن:

$$r = s = \sqrt{2mE} \left( \frac{2\pi}{h} \right)$$

ب. أثبت أنه إذا كانت  $\Psi = A \sin rx$ ، فإن الشروط الحدودية ( $\Psi = 0$  عندما  $x = a$  و  $x = 0$ ) تتطلب أن يكون  $r = \pm \frac{n\pi}{a}$  بحيث إن  $n$  هو أي عدد صحيح لا يساوي صفراً.  
ج. أثبت أنه إذا كانت  $r = \pm \frac{n\pi}{a}$ ، فإن مستويات الطاقة للجسيم تعطى بالمعادلة

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

د. أثبت أن تعويض قيمة  $r$  أعلاه في  $\Psi = A \sin rx$  وتطبيق التعبير يعطي  $A = \sqrt{2/a}$

5-2 ارسم ما يلي مدارات  $3p_z$ ، و  $4d_{xz}$  الذرية الشبيهة بمدارات الهيدروجين:

أ. الدالة القطرية  $R$ .

ب. دالة الاحتمالية القطرية  $a_0 r^2 R^2$ .

ج. خرائط ذات خطوط تناسبية (Contours) للكثافة الإلكترونية.

6-2 أعد حل سؤال 5-2 مدارات  $4s$ ، و  $5d_{x^2-y^2}$ .

7-2 أعد حل سؤال 5-2 مدارات  $5s$ ، و  $4d_z^2$ .

8-2 الدالة الزاوية للمدار  $4f_z (x^2 - y^2)$  هي  $Z(x^2 - y^2)$  (ثابت)

أ. ما عدد العقد الكروية لهذا المدار؟

ب. ما عدد العقد الزاوية لهذا المدار؟

ج. صف السطوح العقدية الزاوية.

د. ارسم شكل المدار.

9-2 أعد حل سؤال 8-2 مدار  $5f_{xyz}$  (دالته الزاوية  $xyz$ ) (ثابت)

10-2 أ. أوجد القيم الممكنة لأعداد الكم  $l$ ، و  $m_l$  لإلكترون  $5d$ ، وإلكترون  $4f$ ، وإلكترون  $7g$

ب. أوجد القيم الممكنة لكل أعداد الكم لإلكترون  $3d$ .

11-2 فسّر الظواهر التالية:

أ. التوزيع الإلكتروني للكروم Cr هو  $4s^1 3d^5 [Ar]$ ، وليس  $4s^2 3d^4 [Ar]$ .

ب. التوزيع الإلكتروني للتيتانيوم Ti هو  $4s^2 3d^2 [Ar]$  ولكنه  $4s^1 3d^3 [Ar]$  لـ  $Cr^{2+}$ .

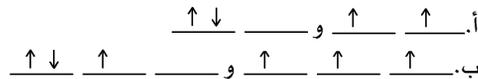
12-2 اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من:

أ. V. ب. Br. ج.  $Ru^{3+}$ . د.  $Hg^{2+}$ . هـ. Sb.

13-2 ما الأيون ذو الشحنة  $2+$  والمحتوى على خمسة إلكترونات  $3d$  أيهما يحتوي على الكترونين  $3d$ ؟

14-2 حدد كلاً من الطاقة الكولومبية وطاقة التبادل للتوزيعات التالية، وحدد أيهما هو التوزيع المفضل

(الأقل طاقة):



15-2 باستخدام قواعد سلوتر، حدد  $Z^*$  لكل من:

أ. إلكترون  $3p$  في ذرات P، S، و Cl، و Ar. هل تتفق القيمة المحسوبة مع الأحجام النسبية لهذه الذرات؟

ب. إلكترون  $2p$  في أيونات  $O^{2-}$ ، و  $F^-$ ، و  $Na^+$ ، و  $Mg^{2+}$ . هل تتفق القيمة المحسوبة مع الأحجام النسبية لهذه الأيونات؟

ج. إلكترون  $4s$ ، وإلكترون  $3d$  لذرة النحاس Cu. ما نوع الإلكترون الذي يحتمل أن يتم فقده بشكل كبير عندما يكون النحاس أيوناً موجباً؟

د. إلكترون  $4f$  في ذرات Ce ، Pr ، و Nd. بحيث إن الحجم يقل كلما زاد العدد الذري في اللانثانيدات (يعرف بالانكماش اللانثاني). هل تتفق قيم  $Z^*$  المحسوبة مع توجه الانكماش؟

2-16 اختر الخيار الأفضل فيما يلي مبرراً اختيارك بشكل مختصر:

أ. أعلى طاقة تأين: Ca أو Ga.

ب. أعلى طاقة تأين: Mg أو Ca.

ج. أعلى ألفة إلكترونية: Si أو P.

د. التوزيع الإلكتروني الأكثر احتمالاً لـ  $Mn^{2+}$ :  $[Ar] 3d^5$  أو  $[Ar] 3d^4$ .

2-17 يجب أن تعتمد طاقة التأين على الشحنة النووية الفعالة التي تبقى الإلكترون في الذرة. احسب  $Z^*$

(قواعد سلتر) لكل من N ، P ، و As. هل تبدو طاقة التأين لهذه الذرات مطابقة للشحنة النووية الفعالة؟

إذا لم تكن مطابقة ، فما العوامل الأخرى التي تؤثر في طاقة التأين؟

2-18 طاقة التأين لكل من  $Cl^-$  ، و Cl ، و  $Cl^+$  هي 349 ، و 1251 ، و 2300 kJ/mol ، على الترتيب. فسّر هذا التوجه.

2-19 علل سبب ترتيب طاقة التأين للعناصر القلوية بهذا الترتيب:  $Rb > K > Na > Li$  ؟

2-20 توافق كل من طاقة التأين الثانية للكربون ( $C \rightarrow C^{2+} + e^-$ ) وطاقة التأين الأولى للبرون ( $B \rightarrow B^+ + e^-$ ) التفاعل  $1s^2 2s^2 2p^1 = 1s^2 2s^2 + e^-$  قارن بين طاقات التأين (24.383 و 8.298 إلكترون فولت، على التوالي) والشحنة النووية الفعالة  $Z^*$ . هل هذا التفسير كافٍ لتفسير الفرق في طاقة التأين؟ إذا

لم يكن كافياً، فاقترح عوامل أخرى.

2-21 اختر العنصر الذي يمتلك طاقة تأين أكبر في المجموعات التالية، ثم علل اختيارك.

أ. Fe, Ru ب. P, S ج. K, Br د. C, N هـ. Cd, In

2-22 فسّر ما يلي على أساس التوزيع الإلكتروني.

أ. الألفة الإلكترونية للكبريت أقل من الألفة الإلكترونية للكلور.

ب. الألفة الإلكترونية لليود أقل من الألفة الإلكترونية للبروم.

ج. طاقة التأين للبرون أقل من طاقة التأين للبيريليوم.

د. طاقة التأين للكبريت أقل من طاقة التأين للفسفور.

هـ. طاقة التأين للكلور أقل من طاقة التأين للفلور.

2-23 أ. يظهر رسم طاقة التأين مع العدد الذري للعناصر Na وحتى Ar (الشكل 13-2) أن القيم العظمى عند

Mg ، و P والقيم الصغرى عند Al ، و S. فسّر هذه القيم العظمى والصغرى.

ب. يظهر رسم الألفة الإلكترونية مع العدد الذري للعناصر Na وحتى Ar (الشكل 13-2) قيماً عظمى وأخرى

صغرى، ولكن مع إزاحة عنصر واحد عند مقارنتها مع رسم طاقة التأين. فسّر إزاحة كل من القيم

العظمى والصغرى بهذه الطريقة.

2-24 تطابق طاقة التأين الثانية للهيليوم He أربعة أضعاف طاقة التأين للهيدروجين H تقريباً. وكذلك فإن طاقة

التأين الثالثة لليثيوم Li تطابق تسعة أضعاف طاقة التأين للهيدروجين تقريباً:

فسّر هذا التوجيه على أساس معادلة بور لمستويات الطاقة للأنظمة الأحادية الإلكترون.

IE (MJ mol<sup>-1</sup>)

$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-$	1.3120
$He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e^-$	5.2504
$Li^{2+}(g) \rightarrow Li^{3+}(g) + e^-$	11.8149

2-25 يقل حجم ذرات الفلزات الانتقالية بشكل طفيف من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري. ما العوامل التي

يجب أخذها بعين الاعتبار لتفسير هذا التناقص؟ وبشكل خاص، لماذا يقل الحجم أساساً؟ ولماذا يقل بشكل تدريجي؟

26-2 حدد الأكبر والأصغر في كل من المجموعات التالية:

Sr <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	Se <sup>2-</sup>
	Nb <sup>5+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Y <sup>3+</sup>
Co	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup>

27-2 ارسم رسماً شبيهاً بذلك الموجود في الشكل (أ) 2-12 للدورة الخامسة من الجدول الدوري للعناصر Zr وحتى Pd. يمكن استخدام التوزيع الموجود في الجدول 2-7 لتحديد تقاطع الخطوط. هل يمكن رسم شكل توضيحي بحيث يتطابق كلياً مع التوزيع الموجود في الجدول؟

28-2 يوجد العديد من المواقع الإلكترونية التي تعرض المدارات الذرية استخدام محرك للبحث لإيجاد:

أ. مجموعة كاملة من مدارات f.

ب. مجموعة كاملة من مدارات g.

ضمن عنوان الموقع الإلكتروني لكل منها، بالإضافة للرسومات أو الصفحات المطبوعة لهذه المدارات.

(أحد المواقع التي تسمح بعرض أي مدار بشكل كامل، مع إمكانية عمل الدوران أو تغيير الحجم: <http://www.orbital.com/>).