الباب الحادي عشر
التراكيب الالكترونية للذرات والجدول الدوري

الباب الحادي عشر

التراكيب الإلكترونية للذرات والجدول الدوري

يمكن أن تربط أغلب الخصائص الكيميائية لمركب معين بالتراكيب الإلكترونية لذراته المكونة له ، وهكذا من المهم أن نعرف ونفهم مـدلول البنيـة الإلكترونيـة للذرات، وسنتناول في هذا الباب أسس تخمين البنى الإلكترونيـة، وسـنبين كيـف يستعمل الجدول الدوري للربط بين خصائص الذرات بدلالة بناها الإلكترونية.

وعلى الرغم من أن بعض المادة العلمية لهذا الباب موجودة في الكتب الأوليـة للكيمياء ، يجب أن لا يفترض أنها تفهم بسهولة . وهي مـشمولة هنـا ، بـصيغة مختصرة جدا ، بسبب أهميتها الأساسية في دراسة الكيمياء العامـة واللاعـضوية ونهيئ للقارئ فرصة المراجعة .

الأعـداد الكميـة :

اقترح شرودنجر معادلة تفاضلية ، وهي تحمل في الوقت الحاضر اسمه لكـي تربط نظام معين بالإحداثيات الفضائية للجسيمات المكونـة لـه . ونجـد أن هـذه المعادلة، لجسيم في ثلاثة أبعاد ، يمكن أن تكتب :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

حيث ψ تمثل " دالة الموجة " $2,4,x$ هي الإحداثيات الديكارتية للجسيم الذي كتلتـه M ، وطاقته الكلية E ، وطاقته الكامنة V . وهذه المعادلة تجسد الخاصية الموجية للجسيم وخاصية الاحتمالية للقياسات كليتهما . لدالة الموجة ψ خصائص تماثل سعة الموجة ، وإن مربعها ψ^2 يتناسب مع احتمالية إيجـاد الجـسيم عنـد الإحـداثيات $2,y,x$.

وحين تطبق معادلة شرودنجر على ذرة الهيدروجين، أو أي نظام من إلكترون واحد ونواة واحدة ، يتضمن حلها ثلاثة ثوابت تكامل . وهذه هي الأعـداد الكميـة المعروفة n و ℓ و m_l ؛ فالعدد الكمي الرئيس n قد يأخذ أي قيمة صحيحة تبدأ من 1.0 إلى ما لا نهاية : $n = 1,2,3,\ldots$

العدد الكمي السمتي أو عدد كم الحزم الزاوي ℓ قد يأخذ أي قيمة صحيحة من

الصفر إلى **n-1** : **1 = 0 , 2 , ... (n-1)**

ومع ذلك ولأسباب تاريخية ، لا يعني **l** بواسطة هذه الأعداد الصحيحة ، وإنما بواسطة الحروف **s,p,d,f,g,...** (مستمرين بتسلسل حروف ألف باء) التي تتضمن على التوالي مع **l = 0,1,2,3,4,...** تؤشر أحياناً قيم **n** و **l** لإلكترون معين بواسطة الرمزية **nl** ، التي يشار إلى قيمة **l** ومنها بواسطة الحرف المناسب ، وهكذا فلأحد إلكترونات **l = I,n = 2,2p** . والعدد الكمي المغناطيسي m_l ق.د يأخ.ذ أي قيم.ة صحيحة مبتدئة من **1−** إلى **1+** .

ويسبب امتلاك الإلكترون برما **Spin** ، وبالتالي عزما مغناطي.سيا يمك.ن أن ينتظم إلى الأعلى أو إلى الأسفل ، ينبغي أن يحدد عدد كمي رابع ، وهو عدد ك.م البرم m_s القيم المسموحة لهذا العدد الكمي هي **1/2 ±**.

وكنتيجة للتغييرات المفروضة على الأعداد الكمية يعين للإلكت.رون ف.ي ذرة الهيدروجين اتحادات معينة فقط للأعداد الكمية . وهذه الاتحادات المسموح بها لقيم **n = 1 ،2،3،4** وهي موجودة في الجدول التالي، وكل اتحاد مسموح ب.ه للأع.داد الكمية **m_l،l،n** يتفق مع مدار ذري . ونقول: إن ذلك الإلكترون قد (يوضع في) ، أو (يخصص) إلى مدار معين ، وبالطبع إن العدد العكسي m_s ، في أي مدار ق.د يتخذ إما قيمة **1/2+**، أو **1/2−** .

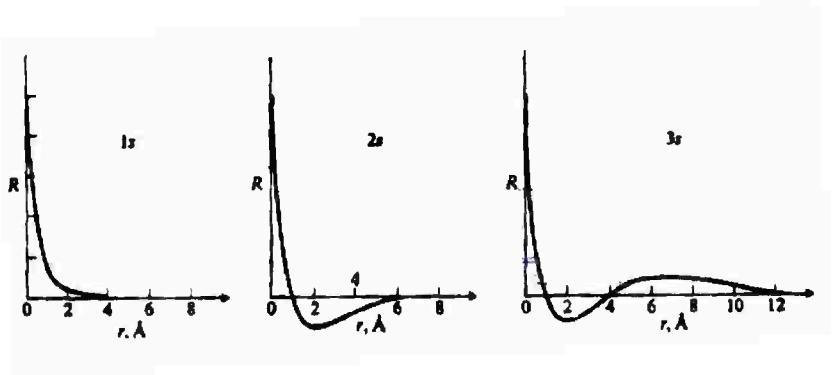
بعض القيم المسموح بها للأعداد الكمية لذرة الهيدروجين

n	l	m_l	m_s	عدد الإلكترونات
1	0	0	± ½	2
2	0	0	± ½	2
2	1	-1, 0, +1	± ½	6
3	0	0	± ½	2
3	1	-1, 0, +1	± ½	6
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	± ½	10
4	0	0	± ½	2
4	1	-1, 0, +1	± ½	6
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	± ½	10
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	± ½	14

أشكال مدارات وطاقات ذرة الهيدروجين :

من المناسب أن يعبر عن دالة موجة الهيدروجين بدلالة الإحداثيات القطبية **r**، **Θ**، **ϕ** وأن تحلل الدالة إلى ثلاثة أجزاء منفصلة ، كل جزء منها يعد دالة لإحداثي واحد فقط .

إن قيم الدوال الثلاثة ، وكذلك التوزيعات الفراغية لإلكترون ذرة الهيدروجين ، تتأثر كثيرا بواسطة قيم **n** و **l** . يمكن أن يشار إلى التوزيعات الفراغية تخطيطاً بطرق مختلفة . دعنا أولاً نتصور الحالة **l = 0** ، أي حالة إلكترونات **S** . تجد في الشكل التالي الدالة القطرية **R** مرسومة دالة إلى البعد عن النواة **r** ، للحالات **n = 1,2,3** .

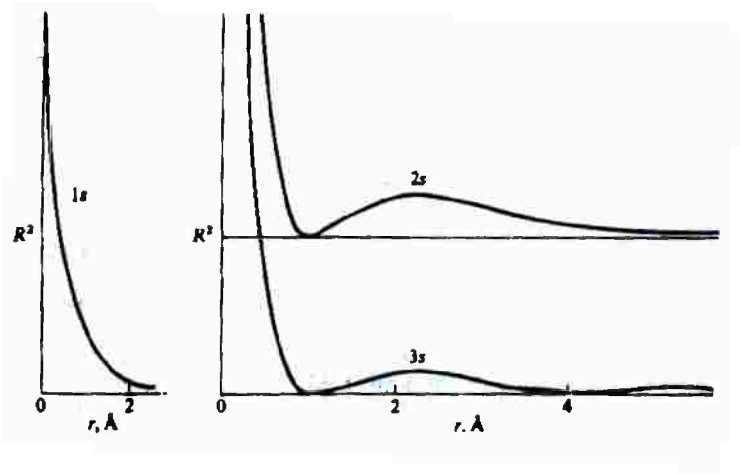


رسوم R مقابل r لارتبالات 1s و 2s و 3s لذرة الهيدروجين . ومعيار المقياس لنصف القطر هو نفسه لهذه المدارات ، لكن معيار R متغير للمدارات المختلفة

ويجب ملاحظة ثلاث حقائق ؛ الأولى : أن لمقدار دالة الموجة في كل حالة قيمته القصوى عند الذواة . الثانية : أن دالة الموجة للحالات **n > 1** تتساوي صفرا في مناطق معينة تدعى بالعقد **nodes** . (وكقاعدة عامة ، هناك **n-1** من العقد في الدالة الموجبة الذرية) . الثالثة : أن قيمة **R** تتبدل عند المرور من خلال العقدة .

وعلى الرغم من أن **R** دالة لا تعزى مباشرة لأي كمية قابلة للقياس تجريبيا ، فإن الدالة $\mathbf{R^2}$ تتناسب مع الكثافة الإلكترونية

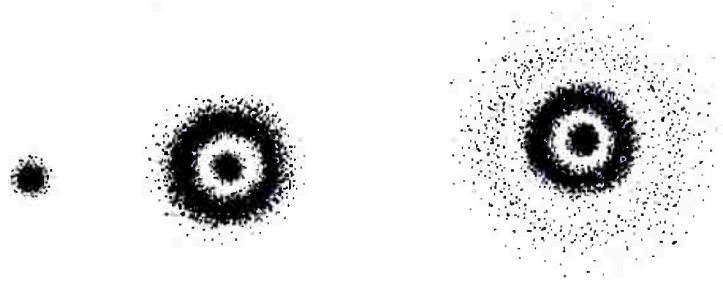
ولهذا السبب لها مدلول فيزيائي مرموق ، حيث نجد في الشكل التالي أن R^2 مرسوما مقابل r لإلكترونات 1s و 2s و 3s ، لاحظ أن R^2 ، مثل R ، له قيمة قصوى عند النواة، وأن العقد تظهر عند الحالات n = 1 .



رسوم R^2 مقابل r لمدارات 1s و 2s و 3s لذرة الهيدروجين . ومعيار المقياس لنصف القطر هو نفسه لهذه المدارات ، لكن معيار الكثافة متغير للمدارات المختلفة

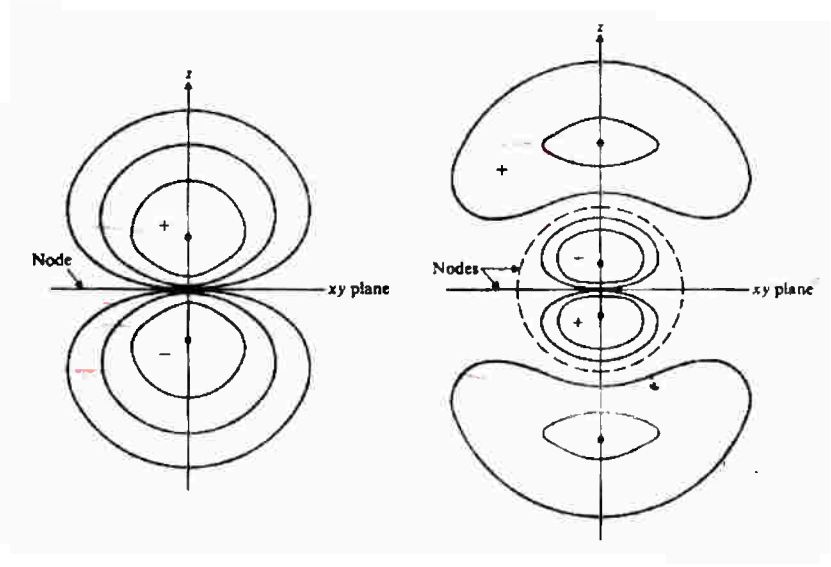
وبالطبع أن R^2 لا تكون سالبة مطلقاً ، إذ ليس للكثافة الإلكترونية السالبة أي معنى فيزيائيا . وثمة سمة مهمة لأي توزيع لإلكترونات s لم يوضحها الشكلان السابقان هي أن التوزيع لا يعتمد على Θ و ϕ ، أي كون هذا التوزيع ذا تناظر كروي . إن توضيح هذه السمة في مخطط أو صورة هو أمر صعب جدا .

ومع ذلك فقد أجرينا أفضل تمثيل ممكن في الشكل التالي حيث رسمنا الكثافة الإلكترونية دالة للموقع على مستوى يمر خلال النواة، وذلك لإلكترونات 1s و 2s و 3s . ولقد أشير إلى الكثافة الإلكترونية بواسطة النقاط السوداء ، وتتفق المناطق المعتمة مع كثافة الكترونية عالية ؛ أما المناطق الأخرى فتتفق مع كثافة إلكترونية منخفضة . والشكل التالي يسهل فهم كون العقد في الدالتين المتوجبتين 2s و 3s سطوحا كروية :



الكثافة الإلكترونية في مستوى يمر خلال ذرة الهيدروجين
لإلكترونات 1s و 2s و 3s

إن التوزيع الزاوي لإلكترون p مختلف جذرياً عن توزيع إلكترون S . يمر مستوى عقدي خلال النواة ، والكثافة الإلكترونية مركزة على في صين في جانبي المستوى العقدي . الخرائط الحدودية **Contour maps** للكثافة الإلكترونية لإلكترونات **p2** و **p3** مبينة في الشكل التالي :

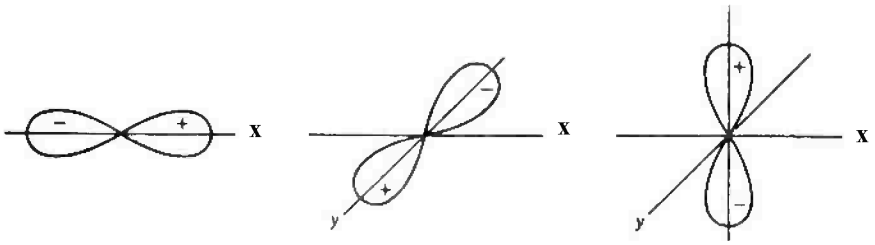


محيطات الكثافة الإلكترونية لأوربتالي 2p و 3p لذرة الهيدروجين

وتبين هذه الخرائط توزيع الكثافة الإلكترونية في مستويات تمر خلال المناطق ذات الكثافة الإلكترونية القصوى وخلال النواة . إن توزيعات كثافة إلكترونات **p** متناظرة أسطوانيا ، إذ يمكن توليد تمثيل ثلاثي البعد للخرائط الحدودية بواسطة إدارة **rotating** المخططات في الشكل السابق حول إحداثيات **z** (الخط الوهمي

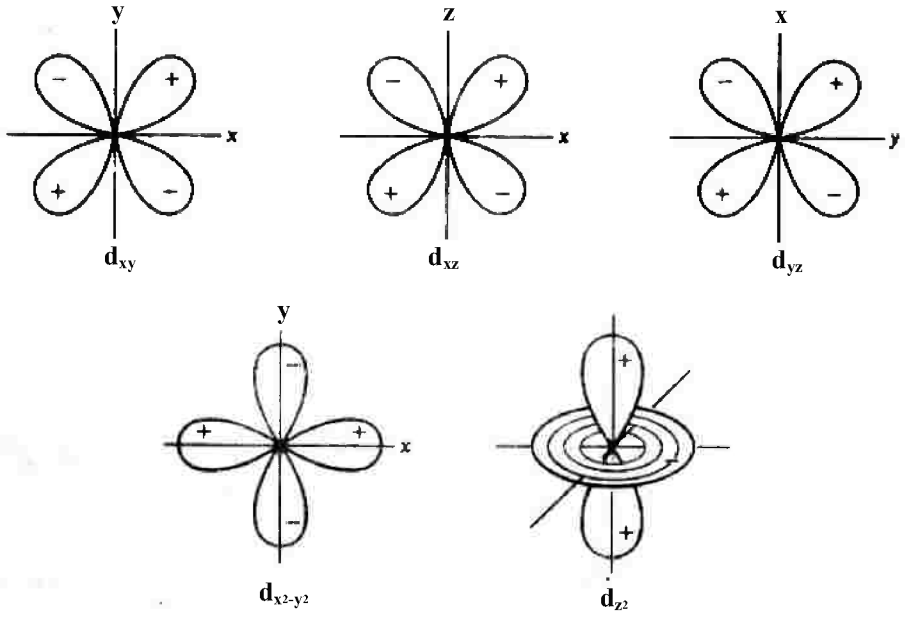
تمر خلال النوى والنقاط ذات الكثافة الإلكترونية القصوى) .

ويمثل الكيميائيون عموما التشكيل الفراغي لمدار **p** بواسطة رسم يشبه الدمبلس **dumbbell** نوعا ما كما مبين في الشكل التالي مدارات **p** الثلاثة لقيمة معينة إلى **n** تؤشر بمثابرة p_x و p_y و p_z ، حيث تؤشر اللواحق الإحداثيات التي تمتد المدارات عليها . وبالرغم من عدم الوضوح من هذه الأشكال ، فإن مجموع الكثافات الإلكترونية لطاقم مدارات **P** تتناظر كرويا .



p_x p_y p_z

إن الأشكال التالية والتي تمثل مدارات **3d** الخمسة المتكافئة مبينة في الشكل التالي تقع مدارات d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} في المستويات x_y و x_z و y_z . على التوالي حيث تتجه الفصوص إلى منتصف المسافة بين الإحداثيات الديكارتية .



d_{xy} d_{xz} d_{yz}

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

أما المدار dx^2-y^2 فيقع في المستوى xy وتتجه فصوصه على امتداد الإحداثين: المدار d_z^2 عبارة عن هجين، أو مزيج من مداري $d_z^2-x^2$ و $d_z^2-y^2$ ، ويتألف من فصين رئيسين ونوع النتوء المستدير **torus** أو حزمة تقع في المستوى **xy** .

ولاحظ أن لكل مدار **3d** سطحين عقديين يمران خلال النواة . كما أن مجمع توزيعات الكثافة الإلكترونية لمدارات **d** الخمسة لقيمة معينة إلى **n** متناظرة كرويا . والفصوص المختلفة للمدارات **p** و **d** مؤشرة بالعلاقتين + أو − ، وهذه تشير إلى علاقة دالة الموجة الأصلية **ψ** . فقد تصنف المدارات بدلالة تناظرها نسبة إلى الانقلاب خلال المركز (النواة) .

وحين لا يغير الانقلاب (وهو يتضمن تغيير علامات الإحداثيات **x** و **y** و **z**) علامة **ψ** ، يوصف المدار ودالة موجته بمثابة **gerade** (تعني بالألمانية كلمة زوجي **even**) ، وحين يسبب الانقلاب تغييرا في العلامة يوصف المدار ودالة موجته بمثابة **ungerade** (تعني بالألمانية كلمة مفرد **odd**) .

وهكذا تعد مدارات **S** و **d** زوجية (**gerade**) وتعد مدارات **P** مفردة (**ungerade**) . وحين نتصور فيما بعد تكوين المدارات الجزئية بواسطة اتحاد المدارات الذرية سنثمن أهمية تمثيلات التناظر هذه وعلامات الدوال الموجبة .

وإذا ما حاول أحد حل معادلة شرودنجر لإيجاد مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين، أو لأيون أحادي الإلكترون يحصل على :

$$E = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} = 13.60 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

حيث **E** هي الطاقة بالنسبة لإلكترون مفصول إلى ما لا نهاية عن النواة ، **m** هي كتلة الإلكترون ، و**z** هي شحنة النواة ، و**e** هي شحنة الإلكترونية ، و**h** هو ثابت بلانك .

ويمكن أن نرى أن الطاقة لا تعتمد على قيم العددين الكميين **l** و **ml**، لكنها تعتمد على العدد الكمي الرئيس **n** ؛ فالطاقة المطلقة لذرة تزداد بازدياد **n** ، والذرة

في أقل حالات طاقتها (حالة السكون) حـ.ين يكـ.ون $n = 1$ ، أي حـ.ين يكـ.ون الإلكترون في مدار **Is** . وبسبب التأثير المتبادل الكهروستاتيكي تتنـ.اقص الطاقـ.ة بازدياد المسافة ، وواضح أن معدل المسافة للإلكترون عن النواة يزداد بازدياد **n** .

التشكيلات الإلكترونية للذرات والأيونات :

لم يتسن مطلقاً حل معادلة شرودنجر بصيغتها المغلقة إلا لـ.ذرة الهيـ.دروجين وأيونات أحادية الإلكترون مثل: He^{+} و Li^{+2} ، إلخ . ومع ذلك ، فالبيانات الطيفية والحسابات الدقيقة المبنية على تقريبات متتابعة (مثـ.ل طريقـ.ة المجـ.ال الـ.ذاتي لهارتري – فوك) قد بينت أن للذرات متعددة الإلكترون مدارات ذرية تماثل كليـ.ا مدارات ذرة الهيدروجين . وهكذا نتحدث عن مدارات **1s** و **2p** و **4f** ، إلـ.خ لأي من العناصر المعروفة .

وينص مبدأ باولي للاستبعاد أن في ذرة معينة لا يمكن لإلكترون نفـ.س القـ.يم لجميع الأعداد الكمية الأربعة ، وفي النتيجة لا يستوعب كل مدار ذري أكثر مـ.ن إلكترونين ببرم متعاكس .

ونستطيع أن نصف بناء مجموعة من العناصر بواسطة سلسلة من الخطـ.وات الخيالية تزيد في كل خطوة بصورة تلقائية الشحنة النووية بمقـ.دار وحـ.دة واحـ.دة ونضيف إلكتروناً واحدا إلى مدار ذري .

وإذا أضيفت الإلكترونات إلى المدارات الذرية بالتسلسل اللائق نحـ.صل علـ.ى العناصر بحالات سكونها . إن نظام ملء المدارات الذرية هو نظام ازدياد قيمة $n + 1$ ؛ أما في الحالات التي يشوبها الغموض فإنه نظام ازديـ.اد قيمـ.ة **n** ، إن هـ.ذه القاعدة التجريبية تساعد الذاكرة في معرفة التشكيلات الإلكترونية للعناصر .

وهنالك استثناءات عن هذه القاعدة البسيطة لإضافة الإلكترونات ، ولقد أشـ.ير إلى الذرات التي لا تتفق مع القاعدة . فعلى السبيل المثال، للنحـ.اس **Cu** تـ.شكيلة $4s3\ d^{10}$ بدلاً من $4s^{2}3\ d^{9}$. ومع ذلك فهذه الاستثناءات ترجع إلى تشويشات طفيفة وهي غير مهمة نسبيا في ربط الخصائص الذرية وفي دراسة الجدول الدوري .

ولقد لاحظنا أن طاقة ذرة الهيدروجين من حيث المبدأ لا تعتمد علـ.ى العـ.دد

الكمي **l** للإلكترون المنفرد ؛ ولهذا السبب قد يتوقع عند بناء العناصر أن لا فرق في أن يضاف إلى أحد مدارات **3s**، **3P** أو **3d** الفارغة .

وحقيقة أن هذه الإضافة تولد فرقًا، وأن طاقة الإلكترون في ذرة متعددة الإلكترون تزداد بازدياد **l** ، وكذلك بازدياد **n** هي نتيجة حقيقة كون أشكال المدارات المتعددة مختلفة ، فكلما كانت قيمة **l** أقل لقيمة معينة إلى **n** كلما تزداد فعالية الإلكترون في حجب شحنة النواة عن الإلكترونات **s** .

وأحيانًا نجد أن التمثيلات الرمزية للتشكيلات الإلكترونية لا تعطي تفصيلات فيما يخص ملء المدارات في أغلفة **f،d،p** الممتلئة جزئيا . وعلى سبيل المثال ، تصور ذرة الكربون التي تحتوي على إلكترون في **p2** . وفي هذه الحالة ، إن لم نميز بين مدارات **p2** الثلاثة ، يمكن إشغال هذه المدارات بثلاث طرق مختلفة :

واستنادا إلى قاعدة هوند **Hund** ، إن حالة سكون طاقم من إلكترونات ذات قيم معينة إلى **l,n** تتفق مع أشغال مداري يعطي أعلى تعددية **multiplicity** ، أي أن الإلكترونات تبقى غير مزدوجة جهد الإمكان .

يحدثنا تطبيق هذه القاعدة بأن أولى التمثيلات الثلاثة المذكورة أعلاه هي حالة السكون، وأن التمثيلين الآخرين هما حالتا إثارة . وحقيقة كون التشكيلة الثالثة ليست حالة السكون هي أمر يمكن فهمه بسهولة .

حين يوجد إلكترونان في المدار نفسه ، يكون التنافر الكهروستاتيكي بينهما أكبر مما لو كانا في مدارين منفصلين . وحقيقة كون التركيب الأول أكثر استقرارا من التركيب الثاني هي أمر يصعب فهمه بسهولة ، إنها نتيجة ما يسمى طاقة التبادل **exchange energy** التي تفقد حين يجبر إلكترونان بنفس البرم على أن يكون لهما برم متعاكس .

وقد يفترض في عمليات الإزالة المتتابعة للإلكترونات من ذرة معينة لكي تكون سلسلة من أيونات موجبة مستقرة ، أن الإلكترونات ستترك المدارات الذرية بعكس تسلسل امتلائها الذي اتبع في البناء الافتراضي للعناصر ، إن هذا صحيح إلى حد ما ، ولكن هناك عدة استثناءات .

فمثلاً ، إن لأيون Ti^{+2} التركيب ، $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2$ ، في حـين أن لذرة **Ca** (التي لها عدد الإلكترونات نفسه) التركيب $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$. والاستثناءات من هذا النوع ليست مستغربة إذا ما أدركنا أن شحنة نواة التيتـانيوم تزيد بمقدار وحدتين موجبتين عما عليه في الكالسيوم .

ونجد أن عملية إزالة الإلكترونات من ذرة هي ليـست نفـس عمليـة إزالـة الإلكترونات المصحوبة تلقائيا بإزالة عدد مساوٍ من البروتونات من النواة . كما أن جميع المدارات الذرية في حالة أيون Ti^{+2} ، أصغر وأقـرب إلـى النـواة مـن المدارات المقابلة لذرة **Ca** ، لكن الفرق بالنسبة لمدارات **d** أكبر ممـا عليـه فـي المدارات **S** و **P** .

إن هذا التأثير في Ti^{+2} من الكبر بحيث أن إلكتروني **3d** غير محجوبين عـن النواة بقدر الحجب المتوقع للإلكترونات في مدار **4s** . وكقاعدة عامـة ، إن تـأين ذرة ما يجعل الطاقة الذسبية للمـدارات مقابلـة لطاقـات مـدارات ذرة شـبيهة بالهيدروجين .

وهذا يعني أن طاقات مدارات تصبح غير معتمدة نسبيا على قيمة **l** ومعتمـدة بصورة رئيسة على قيمة **n** . وفي العادة ، إن أسهل الإلكترونات إزالة من ذرة أو من أيون هي التي لها أعلى قيمة إلى **n** ، ولهذه المجموعة من الإلكترونات أسهلها إزالة من كان لها قيمة إلى **l** .

إن إلكترونات التكافؤ لذرة ما هي تلك التي يسهل إزالتها نسبيا . وعموما تؤدي إزالة جميع إلكترونات التكافؤ لذرة معينة إلى أيون تشكيلة مدارات الخارجية مـن نوع ns^2np^6 أو $ns^2np^6nd^{10}$. تدعى هذه الأيونات باللب الذري أو الجوهر.

الجـدول الـدوري :

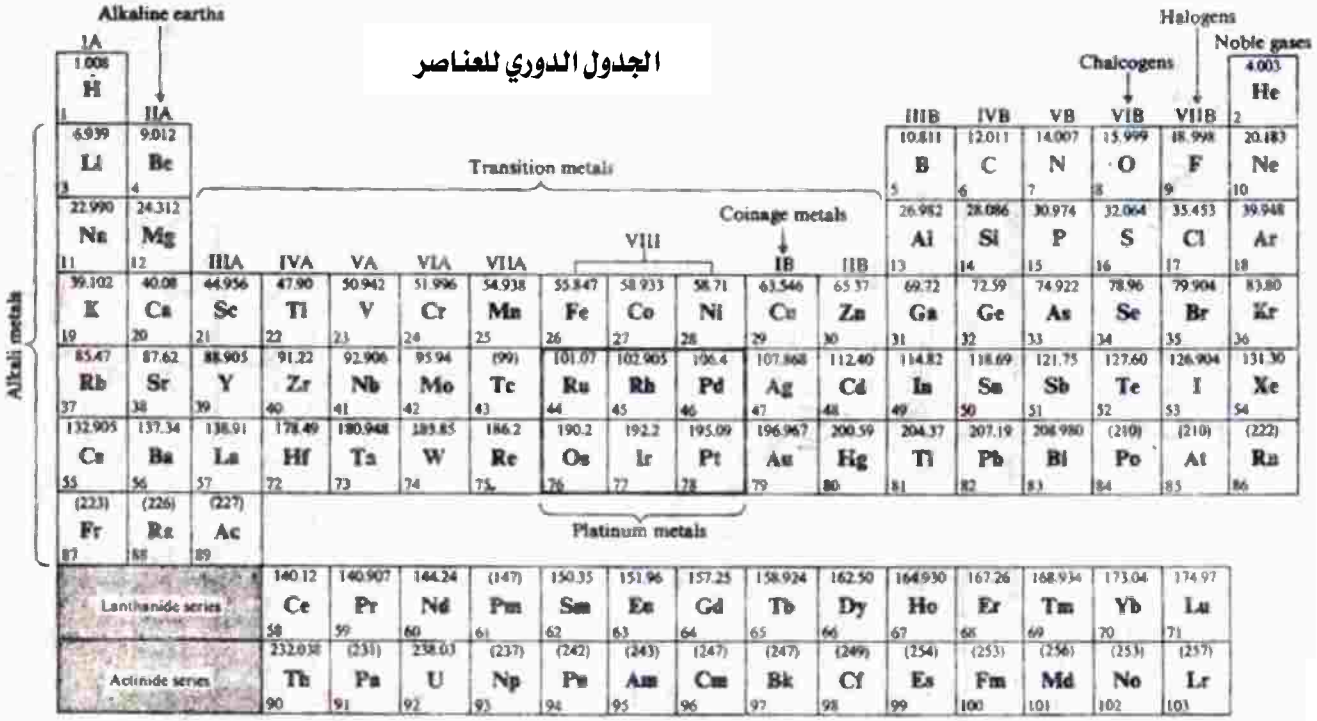
الجدول الدوري هو إدراج للعناصر في منظومة يزداد العدد الذري فيهـا مـن اليسار إلى اليمين في أي صف والعناصر في أي عمود لهـا تراكيـب إلكترونيـة خارجية متشابهة فيما عدا اختلافها بالعدد الكمي الرئيس . والصيغة الشائعة للجدول الدوري مبينة في الشكل التالي .

ويعد هذا الجدول وسيلة مهمة جدا لتذكر مجاميع الذرات ذات العلاقة المتشابهة ولربط الخصائص مع التبدلات النظامية في التركيب الإلكتروني .

ويمكن أن يكون تصنيف العناصر بدلالة إلكترونات تكافؤها ، فتلك التي تحتوي

ذراتها على إلكترونات **d** في غلاف التكافؤ تسمى (العناصر الانتقالية) ، وهذه العناصر تظهر قرب منتصف الجدول الدوري ، كما مبين في الشكل التالي .

وثمة مجموعات خاصة من العناصر الانتقالية ، وهي اللانثينيدات والأكتينيدات، تحتوي على إلكترونات **f** في أغلفة تكافؤها وتظهر في صفوف منفصلة تحت الجسم الرئيس للجدول . وجميع العناصر الأخرى للجدول الدوري تسمى (العناصر غير الانتقالية) .


الجدول الدوري للعناصر
Alkaline earths
Halogens
Noble gases
Chalcogens
Transition metals
Coinage metals
Alkali metals
Platinum metals
Lanthanide series
Actinide series

وأحياناً تسمى (عناصر المجموعات الرئيسة) ، أو (العناصر الممثلـة)، ولقـد أعطينا أسماء خاصة لعوائل معينة من العناصر التي تظهر في أعمـدة معينـة أو أركان الجدول الدوري ، وهذه الأسماء مذكورة في الشكل السابق .

ويشتق الجدول الدوري اسمه من حقيقة أن خصائص العناصر حـين تـدرج حسب تسلسل العدد الذري دورية ، أي أن خصائص معينة تظهر مجددا عند فترات منتظمة للعدد الذري ، وببساطة ، إن الجدول الدوري هو وسيلة لإدراج العناصـر بحيث إن العناصر ذات الخصائص المتشابهة تدرج معا .

اتجاهـات جهـد التأيـن :

إن الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون من ذرة معينة بحيث يمتلك الإلكترون المزال طاقة حركية صفرية ويبعد بمسافة لا نهائية عن الأيون الناتج ، تسمى جهد التـأين أو الطاقة الرابطة للإلكترون . وفي حالة ذرة هيدروجين متعادلـة أو ذرة هيليـوم متعادلة ، هنالك نوع واحد فقط من الإلكترون الذي يمكن إزالته .

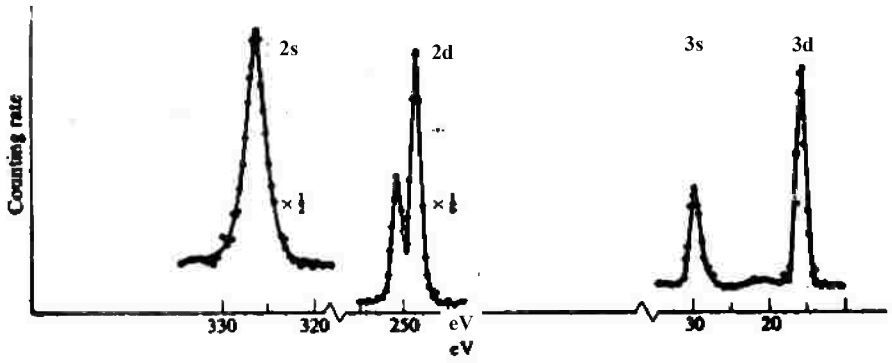
وبالتالي هنالك جهد تأين واحد فقط . ولكن في حالة ذرة أكثر تعقيدا مثـل ذرة الأرجون هنالك جهود تأين منفصلة تتفق مع كل مجموعة مشغولة مـن المـدارات الذرية . ففي حالة الأرجون مثلاً ، يستطيع المرء أن يؤين بصورة منفـصلة أحـد إلكترونات **1s** و **2s** و **2p** و **3s** و **3p** .

وفي الواقع ، في حالة إلكترونات **2p** أو **3p** ، هنالك نوعان في عمليات التأين (وجهود التأين المتفقة) . نستطيع أن نزيل أحد إلكترونات **P** بحيث يكون العـزم المغناطيسي لبرم الإلكترون المنفرد المتبقي والعزم المغناطيسي المداري لمجموعة إلكترونات **P** الخمسة المتبقية هما إما متواصفين (منتجة أيوناً بحالة $P_{3/2}^2$) .

وإحدى طرق قياس جهود التأين هي مطيافية الإلكترون الضوئي . وفي هـذه التقنية تشعع عينة بواسطة فوتونات أحادية الطول الموجي ويقاس طيـف الطاقـة الحركية للإلكترونات الضوئية المطرودة .

تلاحظ الإلكترونات عند طاقات حركية تتفق مع المستويات الإلكترونية المختلفة للعينة ، وتبقى مسألة بسيطة وهي حساب جهود التأين المتفقـة، وذلـك بواسـطة

استعمال علاقة أينشتاين : $h\nu = I + E_k$



حيث $h\nu$ هي طاقة الفوتون ، و I هو جهد التأين لمستوى معين ، و E_k هي الطاقة الحركية للإلكترون . إن طيف الإلكترون الضوئي لشعاع سيني للأرجون مبين في الشكل التالي، وجهود التأين المختلفة للأرجون مدرجة في الجدول التالي :

جهود التأين للأرجون

المستوى Level	I, eV
$3p_{3/2}$	15.759
$3p_{1/2}$	15.937
3s	29.24
$2p_{3/2}$	248.52
$2p_{1/2}$	250.55
2s	326.3
1s	3205.9

وتبين أن أقل جهد تأين لذرة معينة (المتفق مع تأين أعلى مستوى طاقة مشغول وتكون أيون حالة السكون) يسمى طاقة تأين الذرة ، وقد تمثل العملية المتفقة بواسطة المعادلة الكيميائية الآتية :

$$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}(g)$$

ولكي نكون أكثر دقة ، يجب أن تسمى طاقة هذه العملية جهد التأين الأول

للذرة، وجهود التأين الثاني والثالث بحيث تتفق مع العمليات :

$$(M^{+}(g \rightarrow M^{2+}(g) + e^{-}(g)$$

$$(M^{2+}(g \rightarrow M^{3+}(g) + e^{-}(g)$$

وجهد التأين هذه المتفقة مع تكوين أيونات حالة السكون ، معروفة بحيـ.ث تتغيـ.ر جهود التأين خلال الجدول الدوري بطريقة منتظمة مقبولة ؛ فمن اليسار إلى اليمين في صف (دوره) معين (متفقًا مع ملء غلاف إلكتروني معين) يـ.زداد عمومـ.ا جهد التأين الأول .

وتعزى هذه الزيادة إلى حقيقة أن إلكترونات التكافؤ لا يحجب بعضها بعـ.ضا عن النواة بكفاءة . يمكن أن يعد جهد التأين لإلكترون التكافؤ ذا تناسب مع العلاقـ.ة $(z-s)^2n^2$ حيث **Z** هي العدد الذري ، و **S** هي ثابت الحجب و **n** هو العدد الكمـ.ي الرئيس لغلاف التكافؤ .

ويشار أحيانًا إلى الكمية **z-s** بمثابة شحنة النواة الفعالة ، وكتقريب أولي يمكـ.ن أن نفترض أن كل إلكترون في **ns** أو **np** في غلاف تكافؤ معـ.ين يـ.سهم إلـ.ى **S** بمقدار **0.85** . وإن جميع الإلكترونات الأخرى ذات العدد الكمي الـ.رئيس الأقـ.ل يسهم كل منها إلى **S** بمقدار **1.0** . وهكذا فبالنسبة لإلكترون تكافؤ في الألومنيـ.وم $(Is^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^23p)$.

$$(Is^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^23p),\ S = 2 \times 100 + 8 \times 0.85 + 2 \times 0.35 = 9.5$$
$$,\ Z - S = 13 - 9.5 = 3.5.$$

وكلما تحركنا نحو اليمين عنصرا بعد آخر ، تزداد الكمية **z-s** تدريجيا حتـ.ى نصل إلى قيمة قصوى مقدارها **18-11.25=6.75** عند الأرجون . وبزيـ.ادة العـ.دد الـ.ذري بمقـ.دار وحـ.دة واحـ.دة أخـ.رى ، نـ.صل إلـ.ى البوتاسـ.يوم هـ.ي: **2×1.0+8×1.0+8×0.85=16.8** ، والشحنة الفعالة للنواة هي: **19 – 16.8 = 2.2** . هكذا ، فهذا النموذج البسيط يخمن بنجاح إن الشحنة الفعالة للنواة (وبالتالي جهـ.د التأين) تصل إلى قيمة قصوى عند الغاز النبيل مثل الأرجون .

وبالطريقة نفسها ، نستطيع أن نستنبط القيم القصوى في جهـ.ود التـ.أين الأول

الملاحظة لجميع الغازات النبيلة التي تتميز – باستثناء الهيليوم – بأغلفة تكافؤ تحتوي على مجاميع مكتملة من إلكترونات **P** .

ونلاحظ قيما قصوى أقل حدة لعناصر أخرى تتألف إلكترونات تكافؤها من أغلفة مكتملة . فعلى سبيل المثال ، إن القيمتين القصوتين عند **Be** و **Mg** تتفقان مع أغلفة **s** المكملة ، وإن القيمتين القصوتين عند **Zn** و **Cd** تتفقان مع أغلفة **d** المكتملة .

ونلاحظ قيما قصوى مازالت أقل حدة، لكنها واضحة لعناصر تحتوي على أغلفة تكافؤ **P** ذات صف ممتلئة ، وهكذا ، فلكل من النيتروجين والفوسفور جهد تأين أول أكبر مما للعناصر المجاورة لهما في الجدول الدوري .

وتحصل القيم القصوى الأخيرة؛ لأن للعناصر التالي في الجدول الدوري تشكيلة غلاف التكافؤ np^4 ، وفيه يزدوج إلكترونان في المدار الذري نفسه ، مع خسارة في طاقة التبادل وزيادة كبيرة نسبيا في طاقة التنافر الإلكتروني .

إن استقرارية الأغلفة الممتلئة كليا لإلكترونات **P** و **d** و **f** مهمة جدا في السيطرة على كيمياء أغلب العناصر في الجدول الدوري . وكقاعدة عامة ، تميل الذرات لاكتساب تشكيلات إلكترونية ممتلئة من هذه الأنواع .

فعلى سبيل المثال ، يتم بلوغ التشكيلة $2s^2\ 2p^2$ في C^{-4} و N^{-3} و O^{-2} و F^- و **Ne** و Na^+ و Mg^{+2} و Al^{+3} . ويتم بلوغ التشكيلة $3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$ في Cu^+ و Zn^{+2} و Ga^{+3} . ويتم بلوغ التشكيلة $5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}$ في Ti^+ و Pb^{+2} و Bi^{+3} .

أما التشكيلة $4s^2\ 4p^6\ 3d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6$ فيتم بلوغها في Yb^{+2} و Lu^{+3} و Hf^{+4} و Ta^{+4} . وهنالك ميل أقل لذرات تبلغ أغلفة ذات صف ممتلئة تبينها الأيونات Eu^{+2} و Gd^{+3} و Tb^{+4} لمجموعاتها التشكيلية $4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^7\ 5s^2\ 5p^{6-}$.

ويجب ملاحظة أن جهد تأين فصيل سالب مثل F^- من النادر أن تطلق عليه هذه التسمية ، بل يسمى (الألفة الإلكترونية) للفصيل المتفق المتعادل **F** ، وهكذا فالألفة الإلكترونية لذرة الفلور تكافئ جهد التأين الصغرى للفلور . إن اتجاهات الألفة الإلكترونية في الجدول الدوري تشابه اتجاهات جهود التأين .

اتجاهات الحجم الذري :

إن خاصية ذرية أخرى تتغير بانتظام خلال الجدول الدوري هي الحجم الذري. ونجد أن الحجم الذري ، بعكس جهد التأين ، كمية لم تعرف بوضوح . وسنشرح فيما بعد عدة طرق لتعريف وقياس أنصاف الأقطار الفعالة للذرات والأيونات ، ولكن عند هذه النقطة يكفي أن نشرح الاتجاهات الوصفية في الحجم الذري .

ويزداد الحجم الذري حين يزداد العدد الكمي الرئيس لإلكترونات التكافؤ مع الإبقاء على تشكيلة التكافؤ ثابتة؛ ولهذا فذرة البروم أكبر من ذرة الكلور . ويرجع هذا التأثير إلى حقيقة أن الازدياد في العدد الكمي الرئيس يتفق مع نقصان في طاقة الرابطة الإلكترونية وازدياد في معدل المسافة عن النواة . وهكذا يزداد الحجم الذري نزولاً في الطائفة الواحدة للجدول الدوري .

ومن ناحية أخرى عندما يزداد العدد الذري بازدياد عدد إلكترونات التكافؤ في غلاف تكافؤ معين يتناقص الحجم الذري . وهذا التأثير هو نتيجة للازدياد في شحنة النواة الفعالة وانكماش الغيمة الإلكترونية .

وهكذا يتناقص الحجم الذري من اليسار إلى اليمين في أي صف (دورة) من صفوف الجدول الدوري ، مادامت قيم **n** و **l** للإلكترونات المضافة لم تتبدل ، وإن لانكماش الحجم الذي يحدث في السلسلة الأولى للفلزات الانتقالية (من السكانديوم إلى الزنك) نتائج مهمة في العناصر اللاحقة .

وهذه العناصر هي الجاليوم والسيليكون على التوالي ؛ ولذلك فبسبب اعتماد الخصائص الكيميائية كثيرا على الحجم الذري ، تتشابه جدا الخصائص الكيميائية

للألومنيوم والجاليوم ، وكذلك بالنسبة لخصائص السيليكون والجرمانيوم .

ولنفس السبب فإن ما يسمى بالانكماش اللانثيندي الذي يحصل ابتداء من **La** إلى **Lu** المتفق مع ملء الغلاف **4f** ، نتائج مهمة في السلسلة المبتدئة من **Hf** إلى **Pt** . وعناصر السلسلة الأخيرة تشابه جدا العناصر المتفقة للسلسلة الانتقالية الثانية، من **Zr** إلى **Pd** .

وهكذا فالزركونيوم والهافنيوم هما من الشبه بحيث يصعب جدا فصل هذين العنصرين عن بعضهما ، وبالنسبة إلى العناصر الستة **Ru** و **Rh** و**Pd** و**Os** و**Ir** و**Pt** تشابهات كيميائية كثيرة وهي تسمى فلزات البلاتين. أما بعد البلاتين فيتلاشى تأثير الانكماش اللانثيندي بصورة ملحوظة ؛ ولذا فالكاديوم أكثر شبها بالزنك من الزئبق ، والقصدير أكثر شبها بالجرمانيوم من الرصاص .

* * *

"الأسئلة"

1- إن احتمالية إيجاد الإلكترون لذرة الهيدروجين عند مسافة **r** من البروتون تكون في حدها الأقصى عند **$r = 0.529\ A^o$** . هل هذه العبارة تناقض الحقيقة القائلة بأن الكثافة الإلكترونية تكون أكبر ما يمكن عند البروتون ؟ فسر ذلك .

2- صف السطوح العقدية لأحد مدارات **3P** .

3- احسب جهد التأين التاسع للفلور .

4- ما عدد الإلكترونات المنفردة التي تمثلها كل من الذرات أو الأيونات الآتية في حالات سكونها : **Al، S، Sc^{+}، $^{3}Cr^{+3}$، Ir^{+3}، Dy^{+3}** ؟

5- ما هو الأيون ذو الشحنة **2+** الذي يمتلك ستة إلكترونات في غلاف **4d** في حالة السكون ؟

6- اكتب التشكيلة الإلكترونية للزرنيخ .

7- على أساس التشابه مع اللانثنيدات ، ما هما العنصران الأكتينيدان اللذان تتوقع أن يبينا حالة تأكسد **2+** مستقرة ؟

8- رتب حسب تسلسل الأعداد الذرية ، رموز العناصر ما بين الكالسيوم والجاليوم .

9- ما هو العنصر ذو التشكيلة الإلكترونية :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2 4p^6\ 4d^4\ 5s^1$.

10- أعط اسما للعنصرين اللذين يشبهان في خصائصهما الكيميائية خصائص الكروم .

11- ما هو العنصر ذو العدد الذري **25** ؟

12- أي مـ.ن التفـ.اعلات الآتيـ.ة فـ.ي الطـ.ور الغـ.ازي يـ.ستطيع أن يحـ.صل بصورة تلقائية ؟

$Kr + He^{+} \rightarrow Kr^{+} + He$

$Si + Cl^{+} \rightarrow Si^{+} + Cl$

$Cl^{-} + I \rightarrow I^{-} + Cl$

13- لماذا يكون للبوتاسيوم جهد تأين أول أقل من الليثيوم ؟

14- لماذا يكـ.ون للنحـ.اس التـ.شكيلة الإلكترونيـ.ة الخارجيـ.ة $3d^{10}\ 4s^{1}$ بـ.دلاً من $3d^{9}\ 4s^{1}$ ؟

15- رتب أيونات كل مجموعة حسب تسلسل ازدياد الحجم .

(أ) Fe^{+3}، Ir^{+3}، La^{+3}، Cs^{+}، Co^{+3}، Ai^{+3}، Ba^{+2}، Y^{+3}

(ب) Ar^{+}، Te^{-2}، I^{-}، Cl .

16- ناقش شمول B و Al في الطائفة IIIA أي في العائلة Sc، La، Y، Ac نفسها.

* * *