كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء لا عضوية١

المحاضرة : الثالثة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 1

القسم النظري
لطلاب السنة الثانية
قسم الكيمياء

المحاضرة الثالثة

للعام الدراسي 2024-2025

أستاذ المقرر
د. تمارة شهرلي

الحجب الالكتروني والبنية الالكترونية للذرات

الحجب الالكتروني والشحنة النووية الفعالة للنواة

إذا ما تصورنا حالة ذرة الهيدروجين فإننا نجد أن هذه الذرة كما تخيلها بور، تتكون من نواة مركزية، يتوضع فيها بروتون موجب الشحنة ويدور حول هذه النواة وفق المدار 1S الكترون وحيد، ويمسح التابع الموجي لهذا الالكترون سطحاً كروياً يحيط بالنواة، وإذا استخدمنا مفهوم التابع الاحتمالي ψ^2.

فإن النواة في ذرة الهيدروجين تكون محاطة بسطح كروي، يتمثل بقشيرة كروية تحيط بالنواة وتحصر فيما بين سطحيها الداخلي والخارجي احتمالاً أعظمياً لوجود الالكترون، يصل إلى % 95، وإذا تصورنا حالة ذرة ثانية غير ذرة الهيدروجين، مثل ذرة الليثيوم فإن هذه الذرة تتكون من نواة موجبة، يتوضع فيها ثلاثة بروتونات، ويحيط بهذه النواة سطح كروي سالب، يتمثل بالقشيرة الكروية التي تحصر بين سطحيها الداخلي والخارجي احتمالاً أعظمياً لوجود الالكترون يصل إلى % 95 وتتشكل هذه القشيرة بوساطة الكترونين 1S، أما الالكترون الثالث 2S فإنه يرسم قشيرة كروية احتمالية أخرى تحيط بالقشيرة الكروية السالبة الأولى وتحيط بالنواة، ولئن كانت العلاقة بين الالكترون 1S في ذرة الهيدروجين ونواة الهيدروجين، علاقة بسيطة تتمثل بقوة تجاذب وفق قانون

كولون، فإن هذه العلاقة لا تبدو بمثل هذه البساطة عندما نأخذ علاقة الكترون 2S مع نواة ذرة الليثيوم، لأن الالكترون الخارجي سوف يحجبه عن النواة السطح الكروي السالب، المتشكل بوساطة الكتروني المدار الداخلي 1S (أو قوة تدافع بسبب التماثل بالشحنة) . ومن جهة نظر فيزيائية يمكن عدّ الشحنات النقطية الموزعة على سطح كروي وكأنها شحنة نقطية تتوضع في مركز هذا السطح الكروي، وهكذا فإن النواة في ذرة الليثيوم لم تعد تتمثل بالشحنة الموجبة Z وهي عدد البروتونات الموجبة فقط، بل يجب أن تتمثل بمحصلة الشحنة في هذه النواة، والتي تساوي العدد الذري والذي يمثل عدد البروتونات الموجبة منقوصاً من هذا العدد مقدار ما افترضناه موجوداً من شحنات سالبة في مركز النواة وتدعى محصلة الشحنة هذه بالشحنة النووية الفعالة $Z^* = Z - \sigma$

سويات الطاقة في الذرات المتعددة الالكترونات:

وجدنا أنه في حالة ذرة الهيدروجين عبارة الطاقة في أي مدار تتوقف على العدد الكوانتي الرئيسي n. فمثلاً عندما n =3 تكون

$\ell = 0, 1, 2$

s p d

وبالتالي نكتب 3S = 3P = 3d فهي متساوية في الطاقة. بينما في الذرات المتعددة الالكترونات فالأمر يختلف، حيث حجب الالكترونات الداخلية عن النواة تؤثر على سويات الطاقة.

إذاً فطاقة المستويات تتوقف على شحنة النواة وعلى حجب الالكترونات الداخلية لها. لهذا سندرس الشحنة النووية الفعالة:

تؤثر الشحنة النووية الفعالة على الالكترونات في الطبقات المختلفة بتأثيرات مختلفة وهي تساوي ما يلي:

$$Z^* = Z - \sigma$$

حيث Z: شحنة النواة.

σ: ثابت حجب الالكترون.

إذاً يخضع كل الكترون في الذرة لتأثير فعل النواة ولتأثير بقية الالكترونات الذي ينقص من تأثير النواة. ولهذا اقترح العالم سلايتر لتحديد قيمة ثابت الحجب σ قواعد وضعية لحساب σ ولتحديد Z^* ومن أجل ذلك قسم سلايتر الالكترونات إلى مجموعات وفق ما يلي:

$(1S)$
$(2S\ ,\ 2P)$
$(3S\ ,\ 3P)$
$(3d)$
$(4S\ ,\ 4P)$
$(4d)$
$(4f)$
$(5S\ ,\ 5P)$

استند في حساب ثابت الحجب σ على ما يلي:

1- عدم مشاركة الالكترونات الواقعة خارج الالكترون المدروس في حجبها عن النواة.

2- مشاركة كل الكترون واقع في مجموعة الالكترون المدروس بحجب مقداره 0,35 (عدا الكترون 1S يساهم بحجب مقداره 0,30).

3- كل الكترون مدروس واقع في المدار S أو المدار P فالالكترون الواقع في مدار ذي عدد كوانتي رئيسي أقل بـ1عن n يشارك بحجب مقدارُه0,85 وكل الكترون آخر في الطبقات الأخرى الأقرب للنواة يشارك بحجب مقداره 1.

أما إذا وقع الالكترون المدروس في المدار d أو f فكل الكترون أخفض يشارك بمقدار 1.

مثال (1): لتأخذ ذرة السيليسيوم $Z_{si} = 14$

فالتوزع الالكتروني لها $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^2$

يشعر الالكترون في المدار 1S حسب القاعدة السابقة بشحنة نووية فعالة مقدارها

$$Z^* = 14 - 1\times 0{,}30 = 13{,}70$$

وكما نعلم فإن هذا الالكترون محجوب عن شحنة النواة (14) بالكترون واحد تابع للمدار 1S وبما أنه يتعلق بكل الكترون من الكترونات المجموعة الثانية (2S) , (2P) تكون الشحنة النووية الفعالة:

$$Z^* = 14 - 7(0{,}35) - 2(0{,}85) = 9{,}85$$

أما من أجل الكترون من الكترونات المجموعة الثالثة (3S) , (3P) فإن الشحنة النووية تساوي

$$Z^* = 14 - 3(0{,}35) - 8\times 0{,}85 - 2\times 1 = 4{,}15$$

مثال (2): لنأخذ ذرة الكوبالت التي لها التوزع الالكتروني التالي:

$$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2 3P^6\ 3d^7\ 4S^2$$

من أجل الالكترون الواقع على المدار 1S يكون ثابت الحجب 0,30 وبالتالي

$$Z^* = 27 - 0{,}3 = 26{,}70$$

أي أن هذا الالكترون محجوب عن النواة ذات الشحنة $+27\ e^-$ بالكترون واحد في 1S، لذلك نقص تأثير النواة وأصبح $+26{,}70\ e^-$.

ومن أجل الكترون 2S أو 2P تكون الشحنة المؤثرة:

$$Z^*(2S,2P)=27-7(0,35)-2(0,85)=22,85$$

ومن أجل الكترون في 3S أو 3P نجد أن Z^* :

$$Z^*(3S,3P)=27-7(0,35)-8(0,85)-2(1,00)=15,75$$

ومن أجل الكترون 3d يكون Z^* :

$$Z^*_{(3d)}=27-6(0,35)-18(1,00)=6,90$$

ومن أجل الكترون في 4S تكون:

$$Z^*_{4S}=27-1(0,35)-15(0,85)-10(1,00)=3,9$$

عندما تكون Z^* صغيرة، هذا يؤدي إلى أن ارتباط الالكترون في الذرة أقل.

فانفصال الكترون من 4S أسهل من 3d وهذا بدوره أسهل من 3S أو 3P وهذا بدوره أسهل من 2S , 2P . وبالنتيجة فانفصال الكترون من 1S يكون صعباً للغاية

نحسب قيمة طاقة المدار E التي تساوي $-\frac{1}{2}\frac{(Z^*)^2}{n^2}$

نجد أن طاقة 1S أقل من 2S وأن طاقة 3d أقل من 4S حيث $20 < Z = 27$

مثال (3): لنأخذ ذرة البوتاسيوم فالتوزع الالكتروني له الشكل التالي:

$$1S^2\,2S^2\,2P^6\,3S^2\,3P^6 \begin{cases} \nearrow 3d \\ \searrow 4S \end{cases}$$

أما الالكترون السطحي التاسع عشر قد يدخل إلى 4S أو يدخل إلـــى 3d فـــإذا دخل 4S فإنه يشعر بشحنة نووية فعالة:

$$Z^* = 19 - 8(0,85) - 10(1,00) = 2,20$$

وإذا دخل 3d فإنه يشعر بشحنة نووية فعالة:

$$Z^* = 19 - 18(1,00) = 1$$

نحسب قيمة طاقة المدار E التي تساوي $-\frac{1}{2}\frac{(Z^*)^2}{n^2}$

E(4S) = -0.15 , E(3d) = -0.05

E(3d) > E(4S)

وبالتالي فطاقة المدار $4S$ أخفض من طاقة المدار 3d .
وهكذا بالنسبة للذرات التي تمتلك عدداً ذرياً $Z \leq 20$ أما في حالة الذرات التي تمتلك $Z > 20$ فإن الأمر يـــنعكس إذ تصـــبح $4S > 3d$

وبالتالي يمكننا ترتيب سويات الطاقة كما يلي:

$$1S < 2S < 2P < 3S < 3P < 4S \approx 3d < 4P < 5S \approx 4d <$$
$$< 5P < 6S \approx 4f \approx 5d < 6P < 7S \approx 5f \approx 6d < 7P$$

هذا من أجل الذرات الخفيفة $Z \leq 20$ ، ولكن عنـــدما تصـــبح $Z > 20$ فـــإن $3d < 4S$.

قام العالم السوفييتي ف. كليتشكوفسكي بدراسة ترتيب ملء المدارات الالكترونية في الذرات وذلك تبعاً لقيمتي العددين الكميين الرئيسي n والثانوي ℓ . وأثبت نتيجة هذه الدراسة، أن طاقة الالكترون تزداد كلما ازداد مجموع هذين العددين الكميين، أي كلما ازداد المقدار $(n+\ell)$. وبناء على ذلك صاغ كليتشوفسكي المبدأ التالي:

قاعدة كليتشوفسكي الأولى: تنص عندما تزداد شحنة نواة الذرة، يتم ترتيب ملء المدارات الالكترونية ابتداءً من المدارات ذات القيمة الأصغر لمجموع العددين الكميين الرئيسي والثانوي $(n+\ell)$ حتى المدارات ذات القيمة الأكبر لهذا المجموع.

في ذرتي الكالسيوم والبوتاسيوم بالفعل ترى 3d $(n=3\ ,\ \ell=2)$ أن المجموع $(n+\ell)$ يساوي 5 وهو يساوي 4 في حالة المدارات 4S $(n=4, \ell=0)$.

إذن فالطبقة الفرعية 4S يجب أن تمتلئ قبل الطبقة الفرعية 3d. وهذا ما يحدث فعلاً وهكذا نجد:

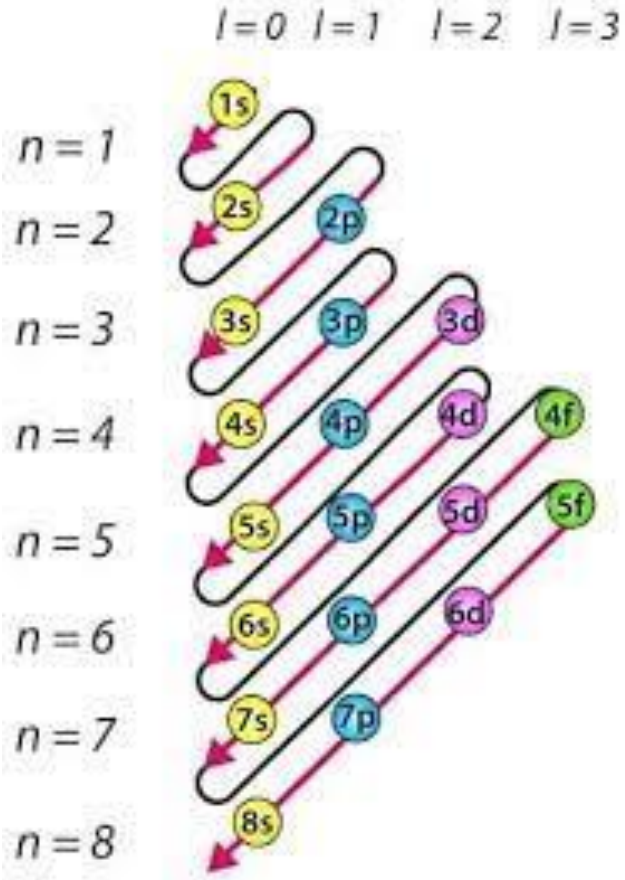
$k:1S^2 .... 4S^1$

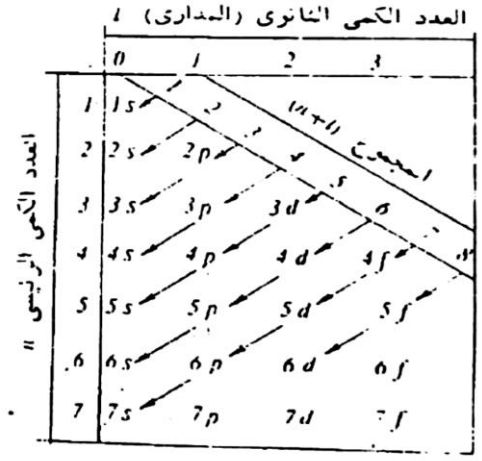
$Ca:1S^2 .... 4S^2$

ولكن عندما ننتقل إلى العنصر التالي هو السكانديوم $(Z_{Sc}=21)$ يظهر أمامنا سؤال هو: أية طبقة من الطبقات الفرعية ذات المجموع الواحد $(n+\ell)$ $3d(5),\ 4P(5),\ 5S(5)$ يجب أن تمتلئ قبل غيرها ؟

لقد تبين أن طاقة الالكترون عندما تتساوى قيم المجموع $(n+\ell)$، تزداد كلما ازدادت قيمة العدد الكمي الرئيسي n. وعليه فإن ترتيب ملء الطبقات الفرعية بالالكترونات في مثل هذه الحالات يتعين بقاعدة كليتشكوفسكي الثانية.

قاعدة كليتشوفسكي الثانية: تنص على أن ملء المدارات عندما تتساوى قيم المجموع $(n+\ell)$ يتم تباعاً في اتجاه تزايد قيمة العدد الكمي الرئيسي n. وبموجب هذه القاعدة يجب في الحالة 5 $=(n+\ell)$ أن تمتلئ أولاً الطبقة الفرعية 3d (n = 3) تليها الطبقة الفرعية 4P (n = 4) وأخيراً الطبقة الفرعية 5S (n = 5) ويمكننا أن نرسم المخطط التالي:





ترتيب ملء الطبقات الفرعية الالكترونية في الذرات

البنية الالكترونية للذرات:

إن توزيع الالكترونات على المدارات الذرية يخضع لما يلي:

1- مبدأ البناء.

2- مبدأ الاستبعاد (مبدأ باولي).

3- قاعدة هوند

1- مبدأ البناء: ينص على أن الالكترونات تملأ المدارات بدءاً من المدار ذي سوية الطاقة الدنيا أي حسب الترتيب

$1S < 2S < 2P < 3S$ .....

2- مبدأ الاستبعاد (مبدأ باولي): وينص على أنه لا يمكن أن يكون لالكترونين في ذرة أو جزيء نفس الأعداد الكوانتية الأربعة. وبالتالي إذا كان لدينا الكترونين الأول له $n_1, \ell_1, m_{\ell_1}, m_{s_1}$

وللثاني $n_2, \ell_2, m_{\ell_2}, m_{s_2}$

وإذا كان $n_1 = n_2$ و $\ell_1 = \ell_2$ و $m_{\ell_1} = m_{\ell_2}$ فمن الضروري أن يكون $m_{S_1} \neq m_{S_2}$

وكذلك يمكننا صياغة مبدأ باولي كما يلي: لا يمكن لأكثر من الكترونين أن يحتلا نفس المدار ويمكنهما ذلك فقط إذا اختلفا في لفهما الذاتي.

أمثلة:

$H(Z=1):1S^1$ ↑

$He(Z=2):1S^2$ ↑↓

أي إذا كان للالكترون الأول في ذرة الهيليوم

$$n_1=1,\ \ell_1=0,\ m\ell_1=0,\ m_{S_1}=+\frac{1}{2}$$

فالالكترون الثاني يجب أن يكون له

$$n_2=1,\ \ell_2=0,\ m\ell_2=0,\ m_{S2}=-\frac{1}{2}$$

وضعنا حسب باولي $(-\frac{1}{2})$ للالكترون الثاني .

$Li(Z=3):1S^2\,2S^1$ ↑

$Be(Z=4):1S^2\,2S^2$ ↑↓

إذاً عندما يمتلئ مدار فرعي فإننا ننتقل لتعبئة المدار الذي يليه، حيث تتألف كل طبقة ثانوية من $(2\ell+1)$ مدار، ويكون عدد الالكترونات في كل طبقة ثانويـــة كحد أعظمي يساوي $2(2\ell+1)$ لننتقل إلى العنصر الآخر في الجدول الدوري هو البور:

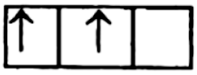
$B(Z=5):1S^2\,2S^2\,2P^1$

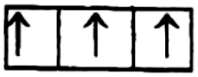
ثم يأتي عنصر الكربون الذي يتابع امتلاء المدار P حسب قاعدة هوند .

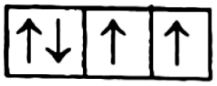
3- قاعدة هوند: تنص على أن الالكترونات التي لها نفس العددين الكوانتيين n,ℓ تشغل المدارات ذات قيم m_ℓ المختلفة بحيث يكون عدد الالكترونات العزبة والمتوازية في لفها الذاتي أعظمياً شريطة عدم الإخلال بمبدأ الاستبعاد. كما يمكننا صياغة هذا المبدأ كما يلي: تتوزع الالكترونات على الطبقات الثانوية f , d , P بحيث يكون عدد الالكترونات العزبة المتوازية في لفها الذاتي أعظمياً.

أمثلة:

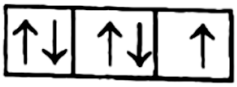
في ذرة الكربون

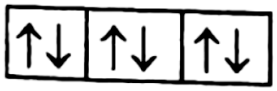
$C(Z=6):1S^2\ 2S^2\ 2P^2$ 

$N(Z=7):1S^2\ 2S^2\ 2P^3$ 

$O(Z=8):1S^2\ 2S^2\ 2P^4$ 

كما نشاهد في ذرة الأكسجين نتابع ملء المدار 2P بتزاوج الكترونين فيه

$F(Z=9):1S^2\ 2S^2\ 2P^5$ 

$Ne(Z=10):1S^2\ 2S^2\ 2P^6$ 

نلاحظ في ذرة النيون تم امتلاء المدار 2P لذلك في العنصر الذي يليه وهو الصوديوم نبدأ بتعبئة المدار 3S بعد امتلاء المدار 2P

$Na(Z=11): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$ ↑

$Mg(Z=12): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2$ ↑↓

بعد امتلاء المدار 3S يبدأ المدار 3P بالامتلاء ففي حالة الألمنيوم

$Al(Z=13): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^1$ ↑↓ | ↑ | | |

$Si(Z=14): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^2$ ↑↓ | ↑ | ↑ | |

ونستمر في تعبئة الالكترونات في الذرات حتى نأتي إلى عنصر الأرغون

$Ar(Z=18): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6$ ↑↓ | ↑↓ | ↑↓

نلاحظ في عنصر الأرغون أن الطبقة الثانوية 3P امتلأت. وعندما ننتقل إلى عنصر البوتاسيوم K (Z = 19) وكذلك عنصر الكالسيوم Ca (Z= 20)، اللذين يليان الأرغون، نجد أن ملء الطبقة الالكترونية الثالثة يتوقف مؤقتاً ويبدأ تشكل الطبقة الفرعية العائدة للطبقة الرابعة وبالتالي نكتب:

$K(Z=19): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^1\ (E_{4S} < E_{3d})$

$Ca\ (Z=20): 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2$

سبب مثل هذا التتابع في ملء الطبقات الفرعية بان طاقة الالكترون في الذرة المتعددة الالكترونات تتعين ليس فقط بقيمة العدد الكمي الرئيسي وإنما بقيمة العدد الكمي الثانوي أيضاً. إذن طاقة 4S أقل منها عند 3d ويعود ذلك السبب إلى كون الالكترونات d أكثر حجباً من الكترونات S.

ولهذا تتوزع الالكترونات الخارجية على الطبقة الفرعية 4S في كل من ذرتي البوتاسيوم والكالسيوم وهو يوافق الحالة الأكثر ثباتاً لهاتين الذرتين.

وعندما ننتقل إلى عنصر السكانديوم

$Sc(Z=21): 1S^2 ....3d^1\ 4S^2$

وهكذا تستمر تعبئة الالكترونات على الطبقات الثانوية

$Ti\ (Z=22): 1S^2\ 2S^2 ....3d^2\ 4S^2$

$V(Z=23): 1S^2\ 2S^2 ....3d^3\ 4S^2$

وعندما نأتي إلى عنصر الكروم

$Cr(Z=24): 1S^2\ 2S^2 ....3d^5\ 4S^1$

فهنا يختلف الأمر، حيث يوجد خمس الكترونات على الطبقة الفرعية 3d والكترون على الطبقة الفرعية 4S. وإذا أخذنا عنصر المنغنيز:

$Mn(Z=25): 1S^2\ 2S^2 ....3d^5\ 4S^2$

وكذلك ذرة الحديد:

$Fe(Z=26): 1S^2\ 2S^2 ....3d^6\ 4S^2$

$Co(Z=27): 1S^2\ 2S^2 ....3d^7\ 4S^2$

$Ni(Z=28): 1S^2\ 2S^2 ....3d^8\ 4S^2$

وكذلك عندما يأتي إلى عنصر النحاس، نجد أنه يشذ عن قاعدة كليتشوفسكي

$$Cu(Z=29):1S^2\,2S^2\,.....3d^{10}\,4S^1$$

$$Zn(Z=30):1S^2\,2S^2\,.....3d^{10}\,4S^2$$

إن العناصر بدءاً من السكانديوم وانتهاءً بالزنك تنتمي إلى فئة العناصر الانتقالية وتتحصر خاصية بناء الطبقات الالكترونية في هذه العناصر بالمقارنة مع العناصر السابقة لها العناصر (S,P) في أنه عند الانتقال من عنصر d إلى عنصر يليه، لايظهر الالكترون الجديد في الطبقة الخارجية (n = 4)، وإنما يظهر في الطبقة الثانية من الخارج (n = 3).

أي تحتوي الطبقة الالكترونية الخارجية في ذرات جميع العناصر الانتقالية على الكترونين nS^2 ، عدا بعض العناصر الانتقالية مثل Cr , Mo, Cu, Ag, Au.. وغيرها فهذه العناصر تحتوي في الطبقة الخارجية على الكترون واحد في الطبقة nS.

وبالتالي نكتب البنية الالكترونية لها بالشكل:

$$Cr(Z=24):1S^2\,2S^2\,.....\,3d^5\,4S^1$$
$$Mo(Z=42):1S^2\,2S^2\,.....\,4d^5\,5S^1$$
$$Cu(Z=29):1S^2\,2S^2\,.....\,3d^{10}\,4S^1$$
$$Ag(Z=47):1S^2\,2S^2\,.....\,4d^{10}\,5S^1$$
$$Au(Z=79):1S^2\,2S^2\,.....\,4f^{14}\,5d^{10}\,6S^1$$

مثال:

اذكر أي من الأزواج التالية أكثـــر ثباتـــاً Fe^{+2} أم Fe^{+3} وكـــذلك Mn^{+2} أم Mn^{+3}

$$Fe(26):[Ar]3d^6\,4S^2$$

$$Fe^{+2}(24):[Ar]3d^6\,4S^0$$

$$Fe^{3+}(23):[Ar]3d^5\,4S^0$$

$$Mn(25):[Ar]3d^5\,4S^2$$

$$Mn^{+2}(23):[Ar]3d^5\,4S^0$$

$$Mn^{+3}(22):[Ar]3d^4\,4S^0$$

وإذا علمنا أن المدارات d الخمسة تكون أثبت ما يمكن إذا كانت ممتلئة بعشـــرة الكترونات أو عندما يحتل الكترون واحد كل مدار من مداراتها (نصف ممتلئة) فإننا نستنتج أن Fe^{+3} أكثر ثباتاً من Fe^{+2} وكذلك Mn^{2+} أكثر ثباتاً من Mn^{3+}.

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z

مكتبة A to Z

فرع 1

تجمع الكليات (كلية العلوم)

فرع 2

الكورنيش الشرقي جانب MTN

طباعة محاضرات - قرطاسية

Mob:0931 497 960