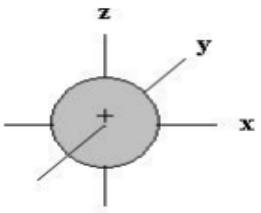
محاضرة ٥

الكيمياء اللاعضويه المرحلة الأولى

Shapes of Orbitals اشكال المدارات

s Orbital مدار s

ان مدار s متناظر كروي في كل مستوى من مستويات الطاقة الرئيسية. ومدار 1s ذو دالة موجة موجبة في كل مكان اما مدار 2s فتوجد فيه منطقتان احداهما موجبة والاخرى سالبة. ان المناطق التي تكون فيها الكثافة صفر تسمى عقدة node، حيث يحتوي مدار 2s على عقدة واحدة ويحتوي مدار 3s عقدتان.



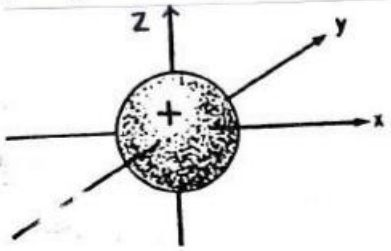
شكل مدار 1s

No. of node = l

عدد العُقد

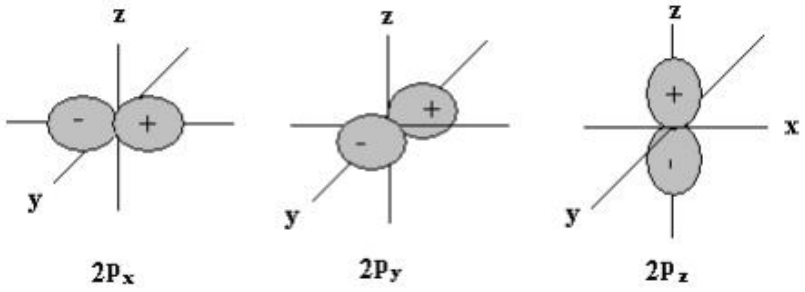
الاوربيتال S

نقدرنا l = 0 فأن عدد العقد = 0 وهذا يعني أن احتمالية وجود الالكترون لاتعتمد على الاتجاه الزاوي (θ ، Φ) بل تعتمد على البعد r فقط لذلك يكون شكل الاوربيتال كروي مواقع S أي أن له دالة قطرية فقط. وبما أن محصلة الزخم الزاوي له l = 0 فهو أي الاوربيتال متماثل منتظم ضمن الابعاد الثلاثة X ، Y ، Z والشكل الذي يمثل التماثل الكروي للاوربيتال S حول النواة :



مدار p **p Orbital**

يتكون كل واحد من مدارات p الثلاثة من فصين احدهما موجب والاخر سالب على الجانبين لكل احداثي من الاحداثيات الديكارتية، وكل فص اشبه ببالون كمثري الشكل. وتوجد ثلاثة مدارات فرعية لكل مدار رئيسي، احدهم على الاحداثي x وهو p_x والاخر على الاحداثي y وهو p_y والاخير على الاحداثي z وهو p_z كما في الشكل التالي.



شكل مدار 2p

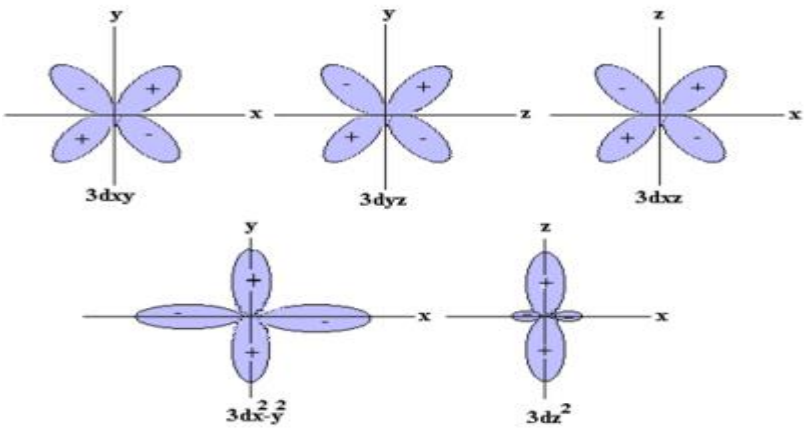
مدار d **d Orbital**

توجد لمدارات d ست دوال موجية Wave Functions يمكن كتابتها لمدارات تمتلك شكل الفص الرباعي الا انه هنالك فقط خمسة مدارات فرعية لمدار d الرئيسي وهيd_{xy}، d_{yz}، d_{xz}، $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}. ان المدار الاخير ناتج من الاتحاد الخطي لمداري $d_{z^2-x^2}$ و $d_{z^2-y^2}$ الذي يكون له خواص هذين المدارين. ويكون هذا المدار متناظرا حول المحور z، والمدارات الثلاثة الاولى متشابهة وتقع في المستويات xy، yz، xz على التوالي، اما المدار $d_{x^2-y^2}$ فله شكل المدار d_{xy}، فهو يقع في المستوي xy، غير انه مدار بزاوية 45^0 حول المحور z، بحيث ان فصوصه تكون على طول المحاور.

مدار f **f Orbital**

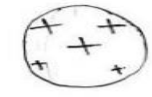
ان اشكال مدارات f معقدة ويصعب تمثيلها، لذلك فلن نتطرق الى تفاصيل ذلك.

اذا كانت دالة الموجة متناظرة مركزيا، اي لها نفس الاشارة عند نفس المسافة في الاتجاهات المتقابلة من مركز التناظر، فأن المدار يعرف ب gerade (تعني زوجي بالالمانية او متماثل)، اما اذا كانت دالة الموجة تتغير اشارتها اذا انقلبت حول المركز، فأن المدار يقال عنه ungerade (تعني غير زوجي بالالمانية او غير متماثل)، لذلك فأن مدارات s و d gerade اما مدار p فهو ungerade.

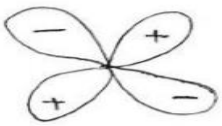


الاوربيتالات المتماثلة وغير المتماثلة:

لو أخذنا أي نقطة على سطح الاوربيتال الكروي S فإن اشارة دالة الموجة موجبة(+) وإذا وصلنا بمستقيم بين هذه النقطة ونقطة أخرى على البعد نفسه من النواة مروراً بالنواة نجد أن الاشارة موجبة (+) أيضاً في النقطة الاخرى (أي في اتجاهها الثانية) ويدعى الاوربيتال الذي له هذه الخاصية أي تتشابه الاشارة في نقطتين متقابلتين بأنه اوربيتال متماثل ويدعى بالألمانية (gerade) وتشارك اوربيتالات d الاوربيتال S بهذه الخاصية لكنها تختلف عنه بأن الاشارة قد تكون سالبة أيضاً.



الاوربيتال S متماثل gerade



احد اوربيتالات d الخمسة متماثل gerade

يرمز للاوربيتال المتماثل بالحرف g.

الكلمة gerade تعني متماثل أو زوجي أي أن الاشارتين المتقابلتين متشابهتين.

أما اوربيتالات p ، f فتكون إشارة دالة الموجة مختلفة لذلك تدعى اوربيتالات غير متماثلة وتدعى بالألمانية ungerade ويرمز لها بالحرف u

الاوربيتال P غير متماثل
Ungerade

والكلمة Ungerade تعني غير متماثل أو فردي أي أن الاشارتين مختلفتين.

يجب أن نعلم مايلي:

- أن جميع قيم عدد الكم الثانوي l لاي عدد كم رئيسي n تكون متساوية في الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي أي إذا كانت فارغة.
- احتمالية تواجد الالكترون نسبة إلى نواة r أو تواجد الكثافة الالكترونية تتبع قاعدة $n-l$.

فإذا واجهتنا الاشكال

نجد أن الاوربيتال 1S له نهاية عظمى واحدة تتواجد فيها الكثافة الالكترونية أما الاوربيتال 2S فله نهايتين عظميين يفصل بينهما سطح كروي تنخفض فيه الكثافة الالكترونية الى الصفر ويسمى ذلك بـ (عقدة node) وأن الكثافة الالكترونية عند النهاية العظمى الثانية أكبر من تلك عند النهاية العظمى الاولى. وبالنسبة للاوربيتال 3S نجد ثلاث نهايات عظمى أبعدها عن النواة أكبرها كثافة الكترونية وأن هناك عقدتين.

نستنتج أن:

للاوربيتال S:
- عدد النهايات العظمى = n
- عدد العقد = $n-1$

للاوربيتال P:
- عدد النهايات العظمى = $n-1$
- عدد العقد = $n-2$

للاوربيتال
- عدد النهايات العظمى = $n-2$

- كل مستوى طاقة ثانوي (s, p, d, f) يحتوي عدد من الاوربيتالات تساوي $2l+1$ وأن كل اوربيتال يتشبع بالكترونين.
- يوجد مستوى طاقة ثانوي يرمز له $l = 4$ أي يحتوي تسعة أوربيتالات.

(٢) عدد الكم المغناطيسي Magnetic Q. No.

يرمز له m_ℓ أو m

يحدد عدد الكم m اتجاه الاوربيتالات في المستويات الثانوية ℓ . فعندما تتعرض الذرة لمجال مغناطيسي خارجي فان قيمة الزخم الزاوي الاوربيتالي تكون ثابتة ضمن مستوى ثانوي معين ℓ أي أن عدد الكم m يحدد اتجاه ومقدار مكونة الزخم الزاوي نسبة الى المجال المغناطيسي الخارجي أي أن الزخم الزاوي يأخذ اتجاهات محددة بالنسبة إلى المجال المغناطيسي الخارجي ويتحدد عدد هذه الاتجاهات بقيم m كما في المثال الآتي:

* للاوربيتال p فان $\ell = 1$ وان الزخم الزاوي (n_ℓ) يكون كالآتي

$$(n_\ell) = \sqrt{\ell(\ell+1)}\ \frac{h}{2\pi}$$

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

$$\text{No. of } m = 2\ell + 1 = 2\times 1 + 1 = 3$$ قيم

$$m = +\ell\ ,\ 0\ ,\ -\ell$$

$$m = +1\ ,\ 0\ ,\ -1$$

قيم m وهي $(-1, 0, +1)$ تمثل مكونات الزخم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

* للاوربيتال d فان $\ell = 2$

$\therefore (n\ell) = \sqrt{6}\ \frac{h}{2\pi} \Longrightarrow$ No. of m = 5 قيم

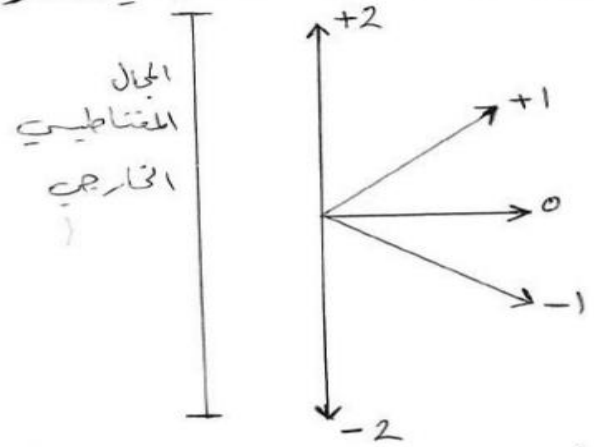
$m = +2, +1, 0, -1, -2$

وهذه القيم الخمسة لـ m تمثل خمسة حالات للزخم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

* للاوربيتال s فإن $\ell = 0$

$\therefore (n\ell) = 0\ \frac{h}{2\pi} \Longrightarrow$ No. of m = 0 قيمة واحدة

∴ هذه القيمة لـ m وهي الصفر تمثل حالة واحدة للزخم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.



شكل يمثل الاتجاهات المحددة للزخم الزاوي بوجود مجال مغناطيسي خارجي.

خلاصة: تكون جميع اوربيتالات المستوى الثانوي لها نفس قيمة الطاقة قبل تسليط المجال المغناطيسي الخارجي ولكن عند تسليط المجال المغناطيسي الخارجي سوف تتغير طاقة هذه الاوربيتالات وتختلف فيما بينها حسب اتجاهها بنفس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط أو بعكس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط فتتجه قيمة الزخم الزاوي بدلالة عدد الكم m ويرمز لها بـ M_m

أي بدلالة تأثير المجال المغناطيسي الخارجي وحسب ما يأتي

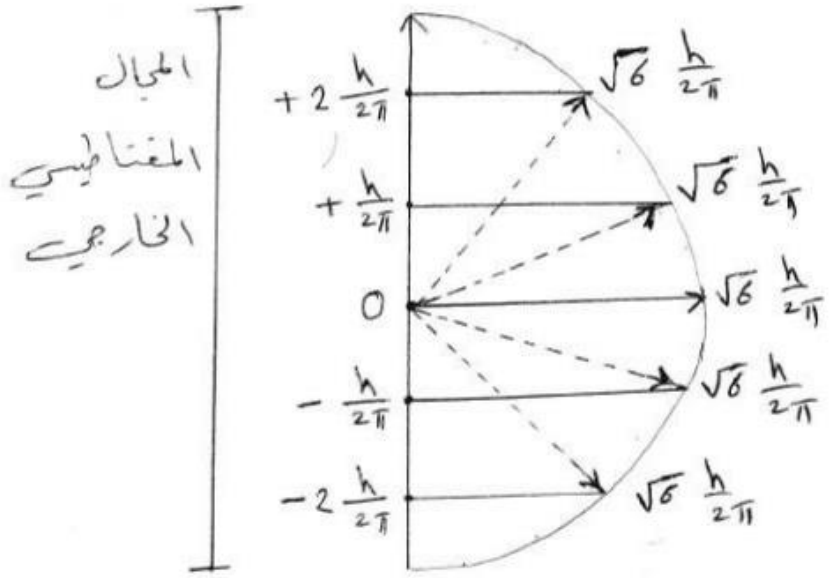
when $l=0$ S $\therefore m=0$ $\mu_m = 0$

" $l=1$ p $\therefore m=+1,0,-1$ $\mu_m = +\frac{h}{2\pi}, 0, -\frac{h}{2\pi}$

: $l=2$ d $\therefore m=+2,+1,0,-1,-2$

$\therefore \mu_m = +2\frac{h}{2\pi}, +\frac{h}{2\pi}, 0, -\frac{h}{2\pi}, -2\frac{h}{2\pi}$

وكما هو واضح بالشكل الآتي:



④ عدد كم البرم Spin Q. No.

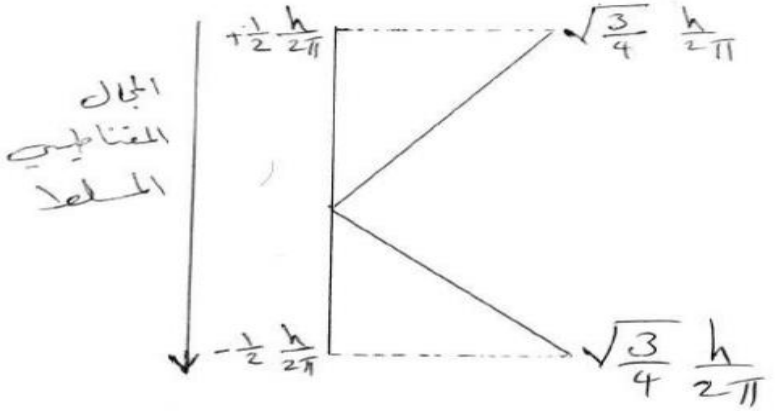
برمزله m_s أو S

ينتج عن الحركة البرمية للالكترون (دورانه حول نفسه) زخم زاوي برمي وهو كمية اتجاهية قد تكون موازية للمجال المغناطيسي الخارجي أو غير موازية له وبذلك يأخذ الزخم الزاوي القيمتين $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ أو $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$

وتحسب قيمة الزخم الزاوي البرمي m_s بالشكل الآتي:

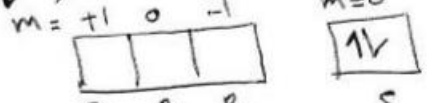
$$m_s = \sqrt{S(S+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{\frac{3}{4}}\,\frac{h}{2\pi}$$

وهذه القيمة للزخم الزاوي البرمي $\sqrt{\frac{3}{4}}\frac{h}{2\pi}$ ثابتة قبل تسليط المجال المغناطيسي أما عند تسليط المجال فإنه يؤثر على الحركة المغزلية للالكترون فتتضح قيمة m_s تأخذ $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ و $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ وتمثل القيمة (+) الاوطأ طاقة والقيمة (−) الاعلى طاقة.

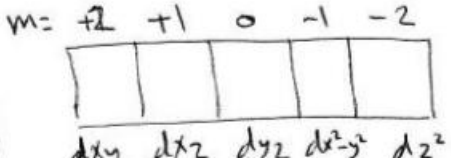


* قيمة $S = +\frac{1}{2}$ للالكترون الداخل الاول في الاوربيتال 1

" الثاني " $S = -\frac{1}{2}$

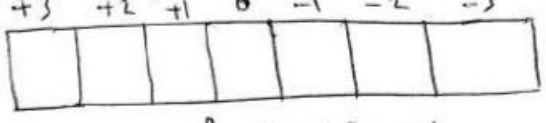


تمثل الاوربيتالات بمربع



اوربيتالات d

اوربيتالات p



اوربيتالات f

إن اعداد الكم الاربعة هي التي تحدد طاقة الالكترون في الذرات سواء في ذرة H أم في ذرات أخرى فعدد الكم الرئيسي n تكون من مستويات ثانوية أو أغلفة ثانوية وهي (s ، p ، d ، f) وتسمى Subshell وأن كل من هذه الاغلفة الثانوية تتكون من اوربيتالات وهذا ما يثبته عدد الكم المغناطيسي m وأن اوربيتالات الغلاف الثانوي الواحد تكون متساوية الطاقة قبل تسليط مجال مغناطيسي خارجي وكلها تصبح غير متساوية بعد تسليط المجال وهذا ما أثبته زيمان . ونأخذ اعطاء فكرة للموضوع من اشكال الاتي للغلاف الرئيسي الرابع أي $n = 4$

$$n = 4 \Longrightarrow \underset{l=0}{4s} , \underset{l=1}{4p} , \underset{l=2}{4d} , \underset{l=3}{4f}$$