

الباب الثالث

الطيف الخطي

The Line Spectra

تشع العناصر عند تسخينها ضوءاً ذو ألوان مختلفة ويمكن فحص الضوء بمراره خلال للطيف Spectroscopie . ويتكون طيف العناصر من خطوط براقية مختلفة التردد، كما يلاحظ أن الطيف يميز للعناصر لذلك استخدم التحليل الطيفي لتمييز العناصر الموجودة في المركبات والمخاليط بكيمياء ضئيلة .

وبدراسة الطيف الخطي للعناصر وطيف أشعة أكس تمكن العلماء من معرفة ترتيب وتوزيع الإلكترونات في الذرة .

انواع الطيف

هناك نوعان من الطيف هما طيف الامتصاص Absorption Spectra وطيف الاشعاع Emission Spectra .

١) طيف الاشعاع

ويمكن تقسيم طيف الاشعاع إلى ثلاثة أنواع :

١ - الطيف المتصل أو المستمر Continuous Spectra :

ومنها طيف الشمس وطيف الأجسام الصلبة للتوهجة وطيف ضوء أى مصباح كهربائي . ويحتوي الطيف المستمر على جميع الألوان من الأحمر إلى البنفسجي دون وجود فاصل يميز بين طيف وآخر وبعبارة أخرى لا يمكن

تحديد أين يبدأ لون من ألوان الطيف وأين ينتهي بل يوجد تدرج مستمر من اللون البنفسجي إلى اللون الأحمر .

٢ - الطيف الخطي Lin: sp ctra :

ويعرف الطيف الناتج من وضع ملح متطاير في لهب مصباح بزنك وطيف الغازات والأبخرة للتوهجة في أنابيب التفريغ بالطيف الخطي إذ يتكون من الخطوط التوازية المميزة منفصلة عن بعضها وواضحة تمام الوضوح والطول الموجي لكل خط من الخطوط يميز للعنصر فيعطى الايدروجين دائماً نفس المجموعة من الخطوط في نفس للوضع ولها نفس الطول الموجي ، كما يعطى الصوديوم مجموعة أخرى تميزه عن العناصر الأخرى وهكذا . لذلك أمكن استخدام تحليل الطيف لتحديد العناصر الموجودة في المركبات والمخالط بكميات ضئيلة .

٣ - الطيف التريطي Band Spectra

ويحتوي طيف الغازات والأبخرة للتظايرة بالإضافة إلى الطيف الخطي على الطيف التريطي الذي يتكون من شرائط محددة تمتد على نطاق معين من الموجات وهذا طيف الجزيئات .

ب - طيف الامتصاص Absorptiou Spectrum

إذا سخن الصوديوم تسخيناً شديداً لدرجة التوهج ينبعث لون أصفر مصدره خطين لامعين لونها أصفر في الطيف وإذا برد بخار الصوديوم قليلاً تختفي هذه الخطوط الصفراء . وإذا وضع في مسار ضوء أبيض (صادر من لمبة كهربائية) بخار الصوديوم المبرد ، فإن الطيف الناتج يبدو في صورة قوس قزح من الألوان يقطعه خطان لونها اسود وموضع هذين الخطين هو نفس موضع الخطوط الصفراء المنبعثة من تسخين بخار الصوديوم بشدة .

ويعرف طيف الخطوط السوداء بطيف الامتصاص وينشأ عن امتصاص الضوء بواسطة بخار الصوديوم للسخن تسخيننا هينا . ولجميع العناصر طيف امتصاص يستخدم لتمييز العناصر .

طرق الحصول على الطيف الخطي :

١ — تسخين الأملاح بلمب بنزن .

إذ سخنت أملاح الصوديوم على سلك بلاتين في مصباح بنزن فانها تعطي لونا أصفر يتكون من خطين حادين يبلغ طولها للوحى ٥٨٩٦ أنجستروم ٨٥٩٠ أنجستروم ، على التوالي . ويمثل الخطان طيف بخار الصوديوم . في هذه الحالة يكفي التسخين لانحلال أملاح الصوديوم وانفراد الصوديوم على هيئة بخار يشع طيفه الأصفر .

٢ — استخدام القوس الكهربائي أو الشرارة الكهربائية :

إذا كان التسخين في لمب بنزن لا يكفي لانحلال الأملاح والمركبات فيمكن استعمال قوس كهربائي . وبالنسبة للغازات يمكن استعمال شرارة كهربائية في الغاز تحت ضغط منخفض وباستخدام جهد كهربائي على .

انواع الطيف الخطي :

ويمكن تقسيم الطيف الخطي إلى نوعين :

١ — طيف القوس Arc Spectrum

وهو طيف الذرة للشارية ويمكن الحصول عليه باستخدام لمب مصباح بنزن أو قوس كربون .

٢ — طيف الشرارة Spark Spectrum

ويحصل عليه باستمرار شرارة كهربائية في الغازات تحت ضغط منخفض وهو عبارة عن طيف أيون الذرة . وينقسم طيف الشرارة إلى :

١ — طيف الشرارة الأولى First Spark Spectrum

ويحصل عليه عندما تفقد الذرة اليكترونا واحد ، ويمثل بذلك طيف أيون يحمل شحنة موجبة واحدة .

ب — طيف الشرارة الثانية Secnd Spark Spectrum

ويحصل عليه عندما تفقد الذرة اليكترونين ، ويمثل طيف أيون يحمل شحنتين موجبتين .

وقد لاحظ كوسيل Kossel ومرفيلد Sommerfeld أن طيف القوس الكهربائي Arc Spectrum لأي عنصر يشابه في تركيبه الدقيق لطيف الشرارة الأولى للعنصر الذي يليه تصاعديا في الجدول الدوري للعناصر ولطيف الشرارة الثانية للعنصر الذي يقع بعده في الخانات الثانية في الجدول الدوري فالطيف القوسي للصدوديوم يشبه طيف الشرارة الأولى للمغنسيوم ولطيف الشرارة الثانية للالومنيوم ويعزى ذلك إلى أن ذرة الصدوديوم وأيون المغنسيوم الاحادي، وأيون الالومنيوم الثنائي متشابهة في تركيبها الاليكتروني ويحتوي كل منها على ١١ اليكترونا .

الطيف الخطي للايروجين The Hydrogen Spectrum

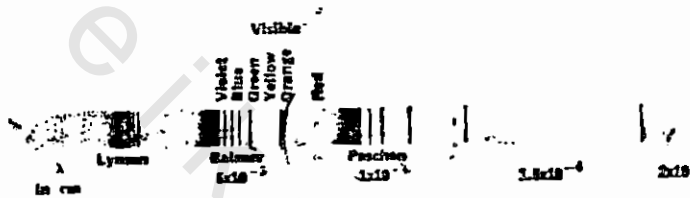
بامرار تيار كهربائي في أنبوبة تحتوي على غاز الأيدروجين تحت ضغط منخفض يتولد الطيف الخطي للايروجين الذي يعتبر أبسط الاطياف . ويتكون طيف الايدروجين من خطوط من اللون الأحمر والأزرق والبنفسجي وفوق البنفسجي وخطوط في المنطقة تحت الحمراء وتكون هذه الخطوط خمس مجموعات تعرف باسم مكتشفها وهي :

١ — مجموعة ليمان Lyman Series وتقع في المنطقة فوق البنفسجية .

٢ — مجموعة بالمر Palmer Series وتقع في المنطقة المضيئة .

٣ - مجموعة باشن Paschen Series وتقع في المنطقة تحت الحمراء البعيدة .
 ٤ - مجموعة براكت Brackett Series وتقع في المنطقة تحت الحمراء البعيدة .

٥ - مجموعة فوند Pfund Series وتتكون من خطين يقعان في المنطقة تحت الحمراء البعيدة .



(شكل ١٧)

ويمكن حساب العدد الموجي لخطوط هذه المجموعة على التوالي من المعادلات الآتية :

$$\text{مجموعة ليمان: } \bar{\sigma} = R \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n} \right)$$

حيث $R =$ ثابت ريدبرج ، $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ للخط الأول والثاني والثالث على التوالي :

$$\text{مجموعة بالمر: } \bar{\sigma} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

حيث $n = 3, 4, 5, 6, \dots$ للخط الموجي الأول والثاني والثالث على التوالي .

$$\text{مجموعة باشن: } \bar{\sigma} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

حيث $n = 6, 6, 5, 4, \dots$ للخط الموجي الأول والثاني والثالث ...
على التوالي :

$$\text{مجموعة براكت: } \bar{d} = r \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{4} \right)$$

حيث $n = 7, 6, 5, \dots$ وهكذا

$$\text{مجموعة فونلت: } \bar{d} = r \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{25} \right) \text{ حيث } n = 7, 6, \dots$$

ويمكن التعبير عن المجموعات الخمس بالمعادلة العامة :

$$\bar{d} = r \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)$$

قاعدة رتز لتجمع Ritz Combination Principle :

تنص قاعدة رتز على أن «المدد الموجي لأي خط طيفي في مجموعة طيفية يمكن التعبير عنه بالفرق بين حدين أحدهما ثابت والآخر متغير»

ولقد لوحظ أن قاعدة رتز تنطبق على النطاق الطيفي بأجمعه أي من أشعة أكس ذات الموجة القصيرة للغاية، إلى الأشعة تحت الحمراء ذات الموجة الطويلة

نظرية بوهر لطيف الايدروجين :

أوضح بوهر أن هناك علاقة بين تركيب ذرة الهيدروجين ومنشأ خطوط طيفه . ولقد أستعان بوهر بأ نموذج رذرفورد لوضع نموذج جديد لتركيب ذرة الايدروجين .

وتنص نظرية بوهر على الفروض الآتية :

١ - أن ذرة الايدروجين تتكون من نواة تحمل بروتونا واحداً واليكترونا واحداً يدور حول النواة بسرعة فائقة في فلك دائري مغلق . وينشأ من هذه

الحركة الدائرية قوة مركزية متاردة $\frac{كع^2}{ق}$ تعادل قوة الجذب الاليكتروستاتيكية

$\frac{ش^2}{ق^2}$ الواقعة على الاليكترون من البروتون للوجب الشحنة . أى أن:

$$\frac{كع^2}{ق} = \frac{ش^2}{ق^2}$$

حيث $ش$ = شحنة الاليكترون

$ك$ = كتلة الاليكترون

$ع$ = سرعة الاليكترون

$ق$ = نصف قطر للدار الدائري للاليكترون حول النواة

٢ - إن عدد الأفلاك الدائرية التي يسمح للاليكترون أن يدور فيها

محدد بشرط واحد وهو أن يكون الزخم الزاوي للاليكترون ($كع ق$)

في أى مدار مساوياً لمضاعفات النسبة $\frac{ه}{ط}$ وتختلف هذه للدارات عن بعضها

في نصف قطرها .

أى أن $كع ق = ن \frac{ه}{ط}$... (٢)

حيث $\bar{c} =$ السرعة الزاوية

$h =$ ثابت بلانك

$n =$ عدد صحيح يعرف برقم الكم للمدار ، ويأخذ

القيم ١، ٢، ٣... للمدار الأول والثاني والثالث ... على التوالي

٣ - عندما يدور الاليكترون في أحد مداراته الدائرية فانه لا يبعث أو يمتص أي طاقة .

٤ - يختص كل مدار بكمية ثابتة من الطاقة ، ولذلك سميت المدارات باسم المدارات الثابتة Stationary Orbits أو بمستويات الطاقة الثابتة Stationary Energy Levels ويمكن حساب طاقة الاليكترون طن في أي مدار من المعادلة .

$$\text{طن} = - \frac{R_{\text{H}}}{n^2} \dots (3)$$

حيث $R =$ ثابت ريدبرج ، $s =$ مرعة الضوء ، $n =$ رقم الكم للمدار
ويلاحظ من المعادلة (٣) أن طاقة الاليكترون تزداد بزيادة قيمة رقم الكم n أي أن الطاقة للاليكترون تزيد في المدارات الخارجية عنها في المدارات الداخلية .

٥ - ويمكن إثارة اليكترون الایدروجين وازاحته من مداره الأول إلى مدارات خارجية باستخدام مؤثر خارجي يكسبها كمية من الطاقة وذلك إما بامرار اشعاع كهربية في أنبوبة تفرغ تحتوي على غاز الایدروجين تحت ضغط منخفض ، أو بالتسخين أو باصطدام ذرات الایدروجين باليكترونات

سريعة . وبإثارة الاليكترون ينتقل من مدار داخلي إلى مدار خارجي ولكنه لا يمكنه أن يأخذ موضوعا وسطا بين هذه المدارات .

٦ - يتكون طيف الامتصاص إذا أنتقل الاليكترون من مدارات داخلية إلى مدارات خارجية ، وينطلق طيف الانبعاث عندما ينتقل الاليكترون من مدارات خارجية إلى مدارات داخلية .

٧ - إذا انتقل الاليكترون من مدار خارجي طاقته (n_2) إلى مدار داخلي طاقته (n_1) فإن الفرق بين طاقة الاليكترون في المدارين ($n_2 - n_1$) تشع على صورة خط طيفي واحد Monochromatic Wavelength له طاقة تساوي ($h\nu$) حيث ν حيث $\nu = \text{تردد الخط الموجي}$ ، $\lambda = \text{العدد الموجي للخط الطيفي}$.

$$\left(\frac{R_H}{n_2} - \frac{R_H}{n_1} \right) = \frac{R_H}{n_2} - \frac{R_H}{n_1} = \nu_{n_2} - \nu_{n_1}$$

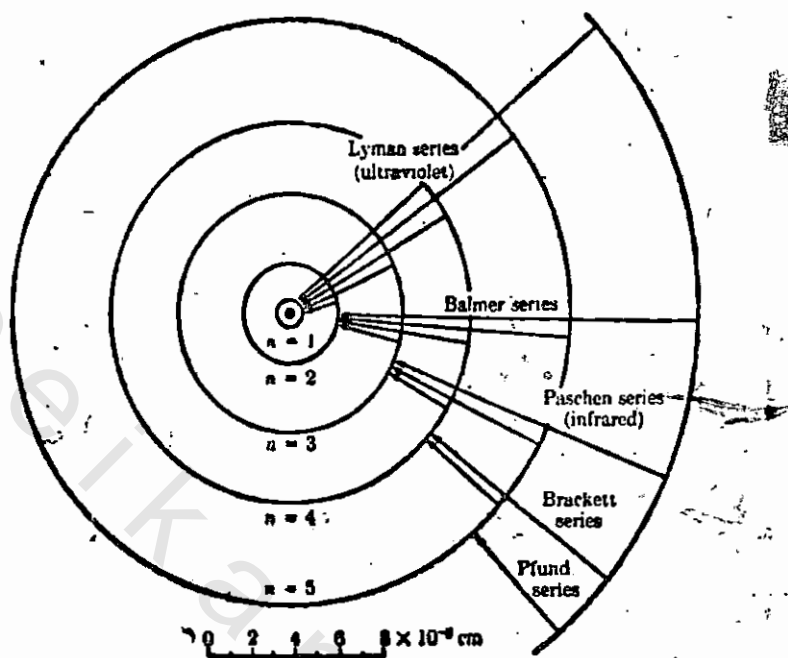
$$\nu_{n_2} - \nu_{n_1} = R_H \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right) \quad (4)$$

$$\nu_{n_3} - \nu_{n_1} = R_H \left(\frac{1}{n_3} - \frac{1}{n_1} \right) \quad (5)$$

وبذلك تصبح الخطوط الطيفية في المجموعات الطيفية الخمس للايديروجين نتيجة الانتقالات الآتية :

$$\nu_{n_2} - \nu_{n_1} = R_H \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right) \quad (1)$$

تكون الانتقالات من $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ إلى $n_1 = 1$



(شكل ١٨)

وبذلك يتولد الخط الطيفي الأول في مجموعة ليمان بانتقال الاليكترون من المدار الثاني رقمه الكمي $n=2$ إلى المدار الأول رقمه الكمي $n=1$ كذلك ينبعث الخط الطيفي الثاني من مجموعة ليمان بانتقال الاليكترون من المدار الثالث رقمه الكمي $n=3$ إلى المدار الأول رقمه الكمي $n=1$ ويشع الخط الثالث في مجموعة ليمان بانتقال الاليكترون من المدار الرابع رقمه الكمي $n=4$ إلى المدار الأول رقمه الكمي $n=1$

$$\text{وفي مجموعة بالمر } \bar{\nu} = \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right) \cdot R$$

تكون الانتقالات من $n=3, 4, 5, \dots$ إلى $n=2$

وبالمثل تسع مجموعة بالمر عندما ينتقل الاليكترون من المدارات ذات الرقم الكمي $n=3, 4, 5$ أي من المدار الثالث والرابع والخامس على التوالي إلى المدار الثاني رقمه الكمي $n=2$

$$\text{وفي مجموعة باشن : } \bar{d} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2} \right)$$

تكون الانتقالات على التوالي من المدار الرابع ، والخامس ، والسادس إلى المدار الثالث

أي من $n=4, 5, 6$ إلى $n=3$

$$\text{وفي مجموعة براكث : } \bar{d} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_4^2} \right)$$

تكون الانتقالات على التوالي من المدار الخامس ، السادس ، السابع إلى المدار الرابع

أي من $n=5, 6, 7$ إلى $n=4$

$$\text{وفي مجموعة فوند : } \bar{d} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_5^2} \right)$$

تكون الانتقالات على التوالي من المدار السادس ، السابع ، ... إلى المدار الخامس .

أي من $n=6, 7$ إلى $n=5$

وتفسر الرسم التخطيطي بشكل ١٨ منشأ طيف الأيدروجين .
ولقد نجحت نظرية بوهر في تفسير منشأ طيف الامتصاص وطيف

الانبعاث وتحديد قيم لطول المخطوط الموجية في المجموعات الطيفية لذرة الهيدروجين وتحديد قيمة لجهد التأين لذرة الايدروجين ، وتمييز قيمة ثابت ريدبرج (ر) .

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{3 h^3}$$

بمدلول الثابت ط = النسبة التقريبية ، ش = شحنة الايكترون
ك = كتلة الايكترون ، ه = ثابت بلانك
س = سرعه الضوء

وقد كان لنجاح نظرية بوهر في تفسير منشأ طيف الايدروجين حافزا لتطبيقها على العناصر الأخرى . وبالرغم من نجاحها المحدود في تفسير طيف أيون الهيليوم أحادي التأين (هي⁺ = He⁺) وأيون الليثيوم ثنائي التأين (لي²⁺ = Li²⁺) وأيون البريليوم ثلاثي التأين (بي³⁺ = Be³⁺) فانها فشلت كلية عند تطبيقها على الذرات التي تحتوى على أكثر من اليكترون واحد .

تعديلات سمرفيلد لنظرية بوهر :

وبالرغم من أن نظرية بوهر قد تقدمت بتفسير لمنشأ طيف الهيدروجين فانها لم تقدم تمليلًا لظاهرة هامة وهي تجزئة المخطوط الطيفية للهيدروجين إلى مجموعات من المخطوط الدقيقة عند استعمال منظار للطيف ذى قدرة تحليلية كبيرة . وتسمى هذه الظاهرة باسم التركيب الدقيق .

ولتفسير هذه الظاهرة قام سمرفيلد بإجراء تعديلات في نظرية بوهر . وطبقًا لتعديله يمكن للايكترون أن يدور حول النواة في مدار يضاوى (قطع ناقص) أو في مدار دائرى ، وتكون النسبة

$$\frac{\text{طول محور للدار البيضاوى القصير}}{\text{المعد الكمي الازيموتى ك}} = \frac{\text{طول محور للدار البيضاوى الطويل}}{\text{المعد الكمي الرئيسى ن}}$$

بحيث تأخذ كل من ن ، ك قيما عددية صحيحة .

فالعدد الكمي الرئيسى Principal Quantum Number يمكن أن يأخذ القيم ن = ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ...

والعدد الكمي الازيموتى Azimuthal Quantum Number يمكن أن يأخذ القيم ك = ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ... ولا يمكن للععد الكمي الازيموتى أن يأخذ القيمة صفراً لأن هذا يستدعى أن يأخذ الاليكترون مسارا خطيا مستقيما يمر بالنواة ومن الواضح أنه من الأمور المستحيلة .

وبين الجدول التالى العلاقة بين الععد الكمي الرئيسى ن والععد الكمي الازيموتى لمستويات الطاقة التى عددها الكمي الرئيسى ن = ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥
والتي تعرف على التوالى بأغلفة ك ، ل ، م ، ن ، و

غلاف	غلاف	غلاف	غلاف	غلاف
ك	ل	م	ن	و
ن = ١	ن = ٢	ن = ٣	ن = ٤	ن = ٥
ك = ١	ك = ٢ ، ١	ك = ٣ ، ٢ ، ١	ك = ٤ ، ٣ ، ٢ ، ١	ك = ٥ ، ٤ ، ٣ ، ٢ ، ١

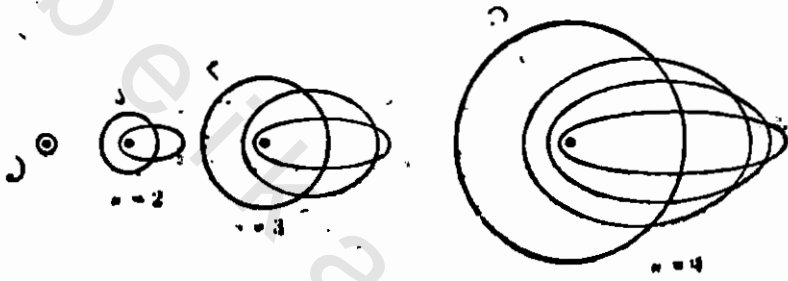
وإذا تساوت قيم ك ، ن فإن مدار الاليكترون يكون دائريا، وإذا اختلفت قيم ك ، ن فإن المدار يكون بيضاويا (أى قطعاً ناقصاً) . وبذلك يكون لكل مستوى طاقة (أى غلاف) مدارات فرعية عددها يساوى الععد الكمي الرئيسى (ن) وتختلف طاقة المستويات الفرعية التى تنتمى إلى غلاف ما اختلافا

طفيفا. فغلاف ك \equiv K مدار دائرى واحد $(\frac{1}{n} = \frac{1}{K})$ ، ولغلاف ل $L =$

مدارين فرعيين أحدهما دائري ($\frac{ك}{ن} = \frac{٢}{٢}$) والآخر بيضاوي

($\frac{ك}{ن} = \frac{١}{٢}$) ولغلاف م ثلاثة مدارات فرعية أحدهما دائري

($\frac{ك}{ن} = \frac{٣}{٣}$) والآخرين بيضاويين ($\frac{ك}{ن} = \frac{٢}{٣}$ ، $\frac{ك}{ن} = \frac{١}{٣}$)



(شكل ١٩)

ولقد حاول سمر فيلده تفسير ظاهرة انشطار المخطوط الطيفية بالطريقة

الآتية . فالخط الأول في مجموعة بالمر والتي يرمز إليها بالمعادلة الآتية :

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{٢٢} - \frac{1}{٢٣} \right)$$

وعنده الكمي الرئيسي $n = ٣$ إلى الغلاف الثاني وعدده الكمي الرئيسي

$n = ٢$. وطبقا لنظرية سمر فيلده ينشطر الغلاف الثالث إلى ثلاث مستويات فرعية

تختلف طاقة كل منها عن الآخر اختلافا طفيفا . أما الغلاف الثاني فينشطر

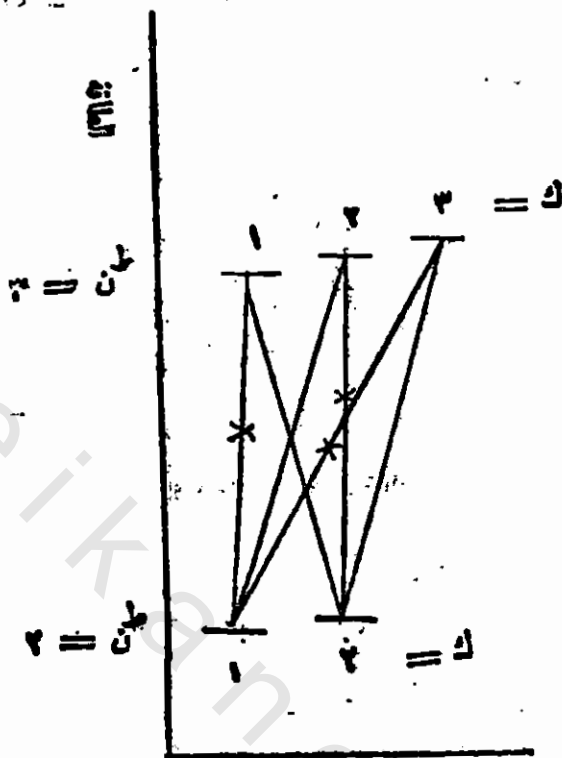
إلى مستويين فرعيين مختلفي الطاقة .

وبتطبيق نظرية بوهر ينتج عن انتقال الاليكترون من مدار فرعي

خارجي إلى مدار فرعي داخلي انبعاث الفرق بين طاقتي المدارين الفرعيين

على صورة خط طيفي . ويتضح من الرسم أن هناك ست انتقالات محتملة

وأنه لذلك يجب أن ينشطر الخط الأول من مجموعة بالمر إلى ست خطوط



(شكل ٢٠)

طيفية عند استخدام مطياف ذي قدرة تحليلية عالية λ وبمقارنة تقبؤات سمرفيلد بالنتائج التجريبية وجد أن نظرية سمرفيلد تعطى عددا أكبر من الخطوط الموجية لذلك اشترط سمرفيلد أن الانتقال من مدار فرعى خارجي إلى مدار فرعى داخلي يمكن أن يتم إذا كان الفرق بين أعدادها الكمية الأيزوموتية يساوي ± 1 ، ويسمى هذا الشرط بقاعدة الاختيار.

ورغم أن سمرفيلد قد استنتج العدد الصحيح للعدد الكمي الأيزوموتي للمستويات الفرعية التابعة لمستوى الطاقة، إلا أنه لم يستنتج القيم الصحيحة التي استنتجت من الملاحظات التجريبية والنظرية الموجية. ويرمز للقيم الصحيحة للعدد الكمي الأيزوموتي بالحرف l حيث $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.

ففي علاف ك	وفي علاف و	وفي علاف م
ن = ١	ن = ٢	ن = ٣
ك = ١	ك = ٢٤١	ك = ٣٤٢٤١
ل = صفر	ل = صفر ١٤	ل = صفر ٢٤١٤

وبالرغم من أن نظريه سمر فيلد لم تنجح نجاحاً تاماً في تفسير ظاهرة انشطار الخطوط الموجية فإنها قد تقدمت بطلد كفى جديد يحدد خواص الاليكترونات.

طيف الايونات الشبيهة بذرة الهيدروجين

يتكون أيون الهيليوم (هي He^+) من نواة تحمل بروتونين ويدور حولها اليكترون واحد، ويتكون أيون الليثيوم (Li^{++}) من نواة بها ثلاثة بروتونات يحيط بها اليكترون واحد ويشمل أيون البريليوم (Be^{+++}) على نواة تحمل أربعة بروتونات يدور حولها اليكترون واحد. وتسمى هذه الأيونات الثلاثة بالنظم الشبيهة بذرة الايدروجين، ولقد أمكن التعبير عن العدد الموجي لأي خط طيفي في أطيف هذه الأيونات بالمعادلة العامة الآتية :

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

وحيث $Z =$ الشحنة الفعالة بالنواة

$n_1, n_2 =$ الذرة المتعادلة

- $1 =$ للأيون الذي يحمل شحنة موجبة واحدة مثل هي $+$
- $2 =$ للأيون الذي يحمل شحنتين موجبتين مثل لي $^{++}$
- $3 =$ للأيون الذي يحمل ثلاث شحنات موجبة مثل بي $^{+++}$

طيف العناصر التي تحتوى ذراتها على أكثر من اليكترون

لاحظ ريديرج أن طيف عناصر المجموعات الثلاث الأولى يتكون من أربع مجموعات طيفية تعرف بالأسما. الآتية :

١ - الحادة (= Sharp ويرمز لها ح = S)

٢ - الرئيسية (= Principal ويرمز لها ر = P)

٣ - المنتشرة (= Diffuse ويرمز لها م = D)

٤ - الجوهرية (= Fundamental ويرمز لها ج = F)

ويمكن التعبير عن العدد الموجي لكل خط طيفي بمعادله شبيهة بمعادله بالمر كفرق بين حد ثابت وآخر متغير وهذا يتمشى مع قاعدة رز، ويمكن وضع المعادله فى الصورة الآتية .

$$\bar{d} = \bar{d}_{\infty} - \frac{r}{(m - n)^2}$$

حيث \bar{d}_{∞} = العدد الموجي عند حد الاندماج

وهي ثابتة للمجموعة الطيفية الواحدة وتختلف قيمتها من مجموعة إلى أخرى

م = عدد صحيح يأخذ القيم ٢، ٣، ...

ن = ثابت تختلف قيمته من مجموعة إلى أخرى

ويمكن التعبير عن الأعداد الموجية لجميع الخطوط الطيفية التابعة للمجموعة

الحادة فى طيف ذرة الليثيوم بالمعادلة الآتية :

$$\bar{d} = \bar{d}_{\infty} - \frac{r}{(1.91)^2} - \frac{r}{(0.60 + m)^2} \text{ حيث } m = 2, 3, 4, \dots$$

ولقد وجد أن للمجموعات الطيفية الأربع قيا مختلفة من العدد الكمي
الازموتي ($l = \bar{l}$)

قيمة ل	قيمة ك	رمزها الطيفي	المجموعة الطيفية
صفر	١	S = ح	الحادة
١	٢	P = ر	الرئيسية
٢	٣	D = م	المنتشرة
٣	٤	F = ج	الجوهرية

التركيب الدقيق للخطوط الطيفية

Fine Structure of Spectral Lines

باستخدام مطياف ذي قدرة تحليلية عالية أمكن اكتشاف أن كل خط طيفي يتكون من مجموعة من الخطوط المتقاربة وتعرف هذه الظاهرة باسم التركيب الدقيق للخطوط الطيفية .

وقد وجد أن جميع خطوط الطيف القوسي لعناصر القلوية التي تقع في المجموعة الأولى تتكون من خطوط مزدوجة ، وأن الخط الأول من خطوط المجموعة الرئيسية في طيف الصوديوم ، أصفر اللون ويعرف بخط (D) يتكون من خط مزدوج والمسافة التي بين الخطين صغيرة للغاية إذ تبلغ ٦ أنجستروم كما أن طول موجتيها ٥٨٩٠ ، ٥٨٩٦ أنجستروم .

كما وجد أن جميع خطوط الطيف القوسي لعناصر الأراضي القلوية الأرضية (التي تقع في المجموعة الثانية بالجدول الدوري) يمكن تقسيمها إلى مجموعتين في إحداها تكون الخطوط فردية وفي الثانية تكون الخطوط ثلاثية . وخطوط أطراف القوس لعناصر المجموعة الثالثة في الجدول الدوري قد تكون مزدوجة أو رباعية ... وهكذا .

العدد الكمي للزخم (ث = ٥)

Spin Quantum Number (s)

لم تنجح نظرية سمرفيلد في تفسير ظاهرة انشطار الخطوط الطيفية إلى عدة خطوط متقاربة إلا نجاحا جزئيا وفي حالة الايدروجين فقط ، كما أنه لا يمكن تطبيقها لتفسير كيفية انشطار خطوط أطيف العناصر التي تحمل أكثر من اليكترونين .

وفي سنة ١٩٢٥ افترض جود سميت أن الاليكترون يدور حول نفسه أثناء دورانه حول النواة الموجبة ، وأن هذا الدوران يخضع للنظرية الكمية . وتعطى قيمة المزم الزاوي للزخم بالمعادلة .

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

حيث $s = \pm \frac{1}{2}$

وتدل الاشاراتان للموجة والسالبة على أن الاليكترون قد يدور حول نفسه في أحد اتجاهين متضادين ، أما في اتجاه عقرب الساعة أو في الاتجاه المضاد له . ولقد نجح العدد الكمي للزخم في تفسير ظاهرة الانشطار نجاحا كاملا

العدد الكمي للمغناطيسي

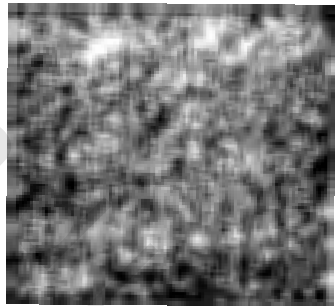
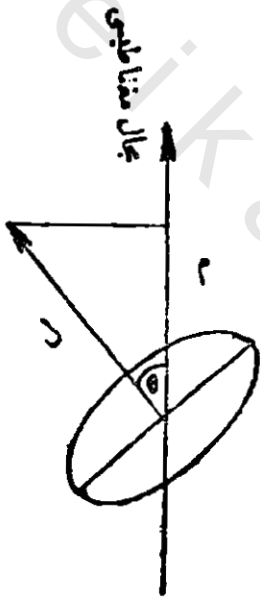
Magnetic Quantum Number (m)

ولقد لاحظ زيمان أنه إذا تعرضت خطوط الطيف إلى مجال مغناطيسي قوى ، فإن كل خط ينشق إلى خطين أو إلى ثلاثة خطوط إذا نظرنا إلى هذه الخطوط على التوالي في اتجاه موازٍ أو عاكس على اتجاه المجال المغناطيسي (شكل ٢١) . وفُسرَت هذه الظاهرة بافتراض أن العدد الكمي الازيموتى (l) يمكن التعبير عنه بمتجه يقع في اتجاه محور للدار (شكل ٢٢) وأن مسقطه (m = l جتا θ) في اتجاه المجال المغناطيسي يخضع للنظرية الكمية أى يأخذ

قبا عددية صحيحة تقع بين $+L$ و $(\Theta = 0)$ صفرا، $-L$ و $(\Theta = 180^\circ)$.

أى أن العدد الكمي المغناطيسي :

$m = L, (L-1), \dots, 1, 0, \dots, (L-1), -L$ ،
ويعبّر العدد الكمي المغناطيسي عن نصيب الإلكترون من العزم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي.



شكل (٢١)

ويوضح الجدول التالي العلاقة بين m, L للدرجات القروية المادة والرئيسية والمنتشرة والجوهرية على التوالي :

المدار القروي الجوهرى $\nu = L$	المدار القروي المنتشر $\nu = L$	المدار القروي الرئيسي $\nu = 1$	في المدار القروي الحاد $\nu = L$
$3-6-9-12-15-18-21-24 = m$	$3-6-9-12-15-18-21 = m$	$1-2-3-4-5-6 = m$	$0 = m$

ويعنى فرض زيمان أنه باستخدام المجال المغناطيسى ينشطر كل مدار فرعى إلى $(2l + 1)$ من المدارات الفرعية المغناطيسية ويطلق عليها اسم Orbitals ولخصو المدارات ميول محددة بالنسبة إلى المجال المغناطيسى .

مدلول الاعداد الكمية

العدد الكمي الرئيسى : $(n \text{ أو } \infty = 1, 2, 3, \dots)$

تشغل الاليكترونات عددا من مستويات الطاقة (الاعلقة) التى يمكن تمييزها عن بعضها بواسطة العدد الكمي الرئيسى $(n \text{ أو } \infty)$ ، الذى يأخذ قيما صحيحة هى $n = 1, 2, 3, \dots$ لاخلاف (المدار) الأول والثانى والثالث على التوالي، $n = \infty$ عندما يزاح الاليكترون من الذرة ويتكون بذلك الايون الموجب . ويدل هذا العدد على رقم المدار وعلى متوسط بعد الاليكترون عن النواة فى ذرة الايدروجين مثلا يمكن حساب نصف قطر المدار من العلاقة $r_n = n^2 \cdot 0.529 \text{ \AA}$ انجستروم

حيث $r_1 =$ نصف قطر المدار الأول .

كما يمكن حساب طاقة الاليكترون (فى حالة ذرة الايدروجين

$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$) بمدلول العدد الكمي n ، وتزداد هذه الطاقة بزيادة

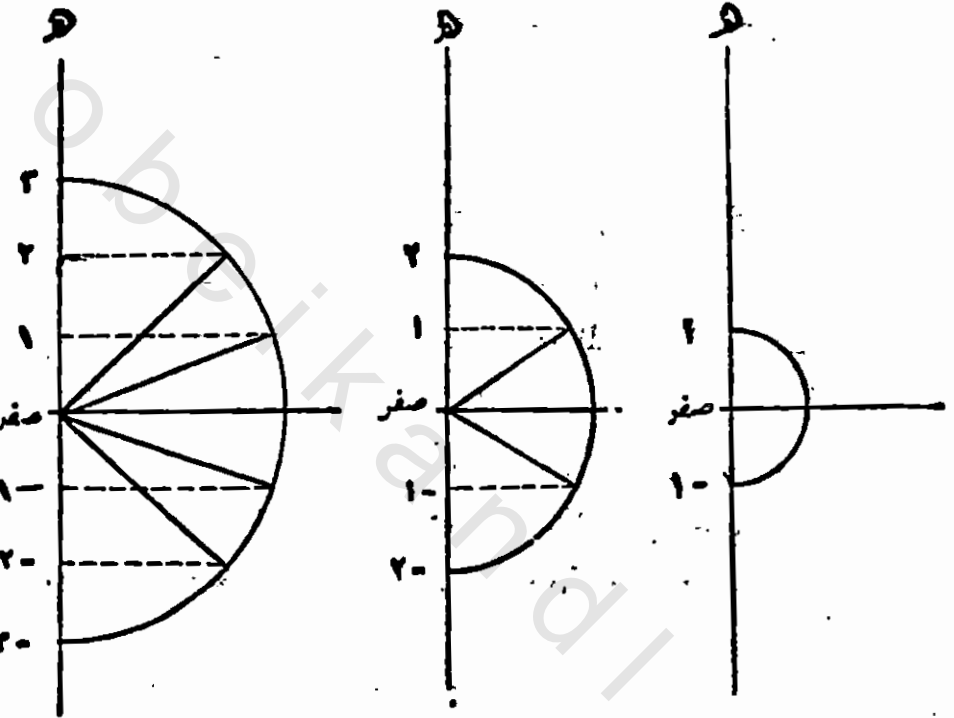
n ، أى أن طاقة المدار الخارجى أكبر من طاقة المدار الداخلى .

العدد الكمي الازيموتى : $(l \text{ أو } 1 = (n - 1), (n - 2), \dots, \text{ صفر}$

ويعبر العدد الكمي الازيموتى l عن ذلك الجزء من الطاقة الذى يعزى إلى الحركة المدارية للاليكترون حول النواة .

$$m = \sqrt{l(l+1)}$$

ويعنى بالمعد الكمي الازيموتى أنه يمكن توزيع الاليكترونات الموجودة في غلاف ما على مداراته الفرعية :



(شكل ٢٢)

N = م غلاف م	M = ن غلاف ن	L = ل غلاف ل	K = ك غلاف ك
٤ = ن	٣ = ن	٢ = ن	١ = ن
٠، ١، ٢، ٣ = ل	٠، ١، ٢ = ل	٠، ١ = ل	٠ = ل

ويطلق على المستويات الفرعية التي عددها الكمي الازيموتى :

٤	٢	١	صفر = ل
الجوهرية	المنتشرة	الرئيسية	الحادة
Fundamental	Diffuse	Principal	Sharp
F	D	P	S
f	d	p	ولاكتروناتها بالحروف s

قاعدة باولي

Pauli Exclusion Principle

يتضح مما سبق أنه يمكن تمييز كل اليكترون في الذرة باستخدام أعداده الكمية الأربعة التي تحدد قيمة طاقته الكلية . وبعد اختبار طيف عدد كبير من العناصر توصل باولي إلى القانون التالي « لا يمكن أن تتساوى الطاقة الكلية لاليكترونين في نفس الذرة ويعنى ذلك أنه لا يجوز لأي اليكترونين في نفس الذرة أن تتماثل قيم أعدادها الكمية الأربعة » . ويكون الاختلاف بين طاقتي الاليكترونين قليلا جدا إذا اختلفتا في العدد الكمي المغزلي فقط .

استخدام قاعدة باولي لتحديد الأتصى من الألكترولونات
التي تشغل للدارات الفرعية والأغلفة:

رمز الغلاف	العدد الكلى	العدد الكلى	العدد الكلى	العدد الكلى	العدد الأتصى للألكترولونات
	الرئيسى (ن)	الازيموتى (ل)	الغناطيسى (م)	المغزلى (ن)	فى المستوى الفرعى
ك = K	١	صفر	صفر	$\frac{1}{2} \pm$	٢
ل = L	٢	صفر	صفر	$\frac{1}{2} \pm$	٢
		١	١	$\frac{1}{2} \pm$	٦
		صفر	١	$\frac{1}{2} \pm$	
م = M	٣	١	صفر	$\frac{1}{2} \pm$	٦
		صفر	١	$\frac{1}{2} \pm$	
		١	١	$\frac{1}{2} \pm$	
		٢	٢	$\frac{2}{2} \pm$	١٠
		١	١	$\frac{1}{2} \pm$	
١	٢	$\frac{1}{2} \pm$			

٣٢	٢	$\frac{1}{4} \pm$	صفر	صفر	٤	N = N
	٦	$\frac{1}{4} \pm$	١			
		$\frac{1}{4} \pm$	صفر	١		
		$\frac{1}{4} \pm$	١-			
		$\frac{1}{4} \pm$				
	١٠	$\frac{1}{4} \pm$	٢			
		$\frac{1}{4} \pm$	١			
		$\frac{1}{4} \pm$	صفر	٢		
		$\frac{1}{4} \pm$	١-			
	١٤	$\frac{1}{4} \pm$	٢-			
		$\frac{1}{4} \pm$	٣			
		$\frac{1}{4} \pm$	٢			
		$\frac{1}{4} \pm$	١			
	١٤	$\frac{1}{4} \pm$	صفر	٣		
$\frac{1}{4} \pm$		١-				
$\frac{1}{4} \pm$		٢-				
$\frac{1}{4} \pm$		٣-				

يتضح من الجدول أن كل غلاف يتسع لعدد محدود من الاليكترونات
وتتناسب سعة كل غلاف مع مربع عدده الكمي الرئيسي طبقا للعلاقة الآتية

$$\text{سعة الغلاف} = 2 \times \text{مربع الكمي الرئيسي} = 2n^2$$

وتبعاً لذلك فإن أقصى عدد من الاليكترونات تتسع له الأغلفة ك، ل، م، ن هي ٢، ٨، ١٨، ٣٢ على التوالي ويكون أقصى عدد من الاليكترونات يتسع له الغلاف و (أو 0) هو $2 \times 2^0 = 2$ ، وأقصى عدد من الاليكترونات يتسع له الغلاف ب أو P هو $2 \times 2^1 = 6$ ، وأقصى عدد من الاليكترونات في الغلاف Q هو $2 \times 2^2 = 8$. ولكن ذلك البحوث على أن نواة الذرة عندما يزيد ما تحمله من شحنات موجبة عن عدد معين تصبح غير ثابتة. ولقد وجد أن عدد الاليكترونات الذي يمكن أن توجد في الغلاف O هو ٢٤، والغلاف P هو ١٢ والغلاف Q هو ٢.

وعندما تمتلئ الأغلفة ك، ل، م، ن بأقصى عدد من الاليكترونات فإنه يمكن التعبير عن الصورة الاليكترونية المميزة لكل غلاف كالآتي

$1s^2$	K . ك	
$2s^2 2p^6$	L . ل	»
$2s^2 3p^6 3d^{10}$	M . م	»
$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	N . ن	»