الباب الثامن :

كيميـاء الكـــم

(أ) إشعاع الجسم الأسود

(ب) التأثير الكهروضوئي

(ج) الخطوط الطيفية للذرات

فروض بوهر

ثالثًا – فرض دي بروجلي

رابعًا – مبدأ عدم الدقة

خامساً : المهتز التوافقي

سادساً : ذرة الهيدروجيـن

سابعـاً : العـزم الـزاوي

ثامنـاً : المـدارات

تاسعاً : البـرم الإلكترونـي

عاشراً : الترتيب الإلكتروني والجدول الدوري

إحدي عشر : أنصاف الأقطار الذرية

الأسئلـة

obeikan.com

obeikan.com

الباب الثامن :

كيمياء الكم

قدياً كان يعتقد أن كيمياء الكم هو العلم الذي يتضمن ميكانيكا نيوتن الكلاسيكية ونظرية ماكسويل في الكهربائية والمغناطيسية والأشعة الكهرومغناطيسية والديناميكا الحرارية والنظرية الحركية للغازات .

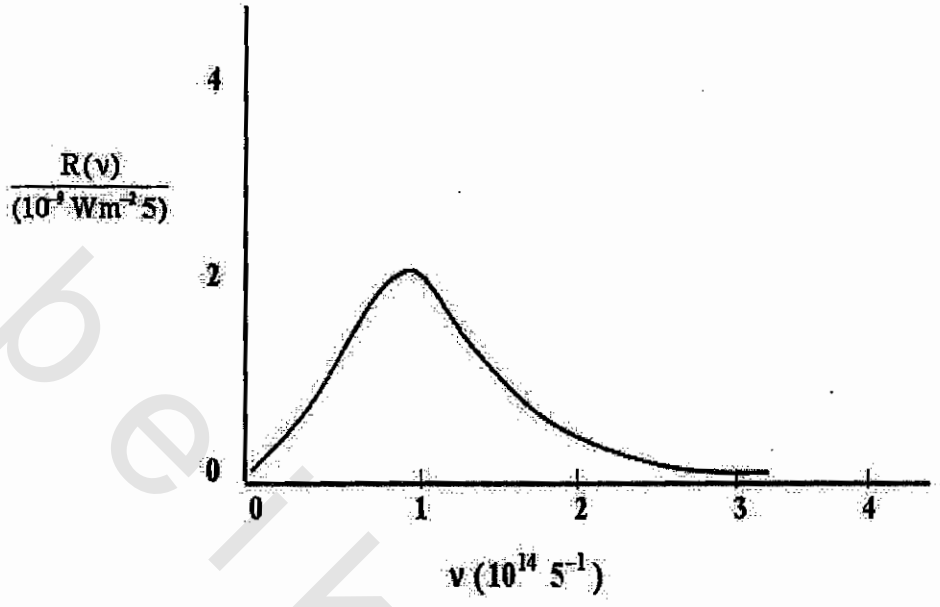
ثم بعد ذلك أصبح علماً متكاملاً وبمقدوره إعطاء التفسير عن الظواهر الملحوظة ولكن في الربع الأخير من ذلك القرن ، ظهرت نتائج عملية لم تتمكن نظريات الفيزياء الكلاسيكية من تفسيرها .

وهذه النتائج العملية كانت تتعلق بظواهر ذرية وجزيئية وقد حدا هذا الأمر آنذاك الباحثين إلى صياغة نظرية جديدة بإمكانها إعطاء تفسير مقبول منسجم مع النتائج العملية . هذه النظرية تسمى بنظرية الكم . ولقد أخفقت الفيزياء الكلاسيكية في تفسير المسائل المتعلقة بالظواهر الذرية والجزيئية وهي تتضمن :

(أ) إشعاع الجسم الأسود :

إن الجسم الأسود هو الجسم أو المادة التي يمتص جميع الأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة عليه . وأحسن نموذج تقريبي للجسم الأسود هو مجوف كروي ذو ثقب صغير جدًا يسمح لدخول الأشعة .

وإن أية أشعة تدخل هذا الثقب سيتم حجزها في داخل المجوف وبالتالي امتصاصها والشكل التالي يوضح التوزيع الطاقي في الجسم الأسود عند درجة حرارة **1500K** .



التوزيع الترددي لأشعة الجسم الأسود عند درجة حرارة 4000 k

ولقد تمكن قين من اشتقاق معادلة ملائمة للنتائج عند الأطوال الموجية القصيرة في حين تمكن رايلي من الحصول على معادلة مناسبة عند الأطوال الموجية الكبيرة .

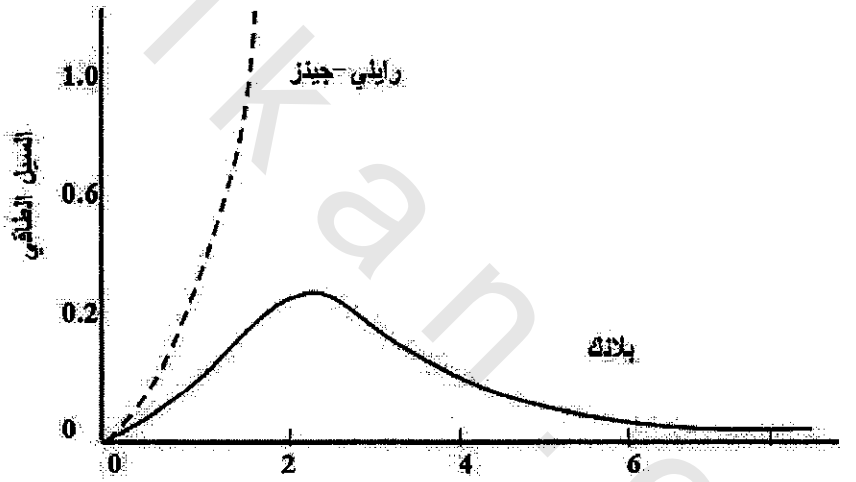
وإن عدم وجود علاقة رياضية تلائم جميع الأطوال دفعت ماكس بلانك إلى اقتراح فرضية جديدة مفادها أن ذرات أو جزيئات الجسم الأسود يمكننا بعث أو امتصاص طاقة كهرومغناطيسية ذات تردد ν بمقادير معينة أو كميات والمقدار هنا هو hν سمي بثابت بلانك فقط . في حين وفقًا للفيزياء الكلاسيكية يفقد أو يكتسب النظام أية مقدار من الطاقة دون تحديد .

وإذا رمزنا ΔE لتغير الطاقة في ذرة الجسم الأسود نتيجة لانبعاث أشعة كهرومغناطيسية ذات التردد ν عندئذ يكون $\Delta E = h\nu$ وتسمى ΔE أيضًا بطاقة الكم أما ثابت بلانك h فيساوي 6.626×10^{-34} J s . وباستخدام هذه الفرضية أي فرضية بلانك استطاع من وضع تعبير رياضي للتوزيع الطاقي في الجسم الأسود .

$$R(\nu)=\frac{2\pi h\nu^3}{c^2}\,(e^{h\nu/kT}-1)^{-1}$$

حيث (ν) R هي دالة تمثل التوزيع الترددي لأشعة الجسم الأسود المنبعثة أما k فهو ثابت بولتزمان و c هي سرعة الضوء .

وهذه العلاقة تسمى بقانون بلانك وهي تعطي نتيجة منسجمة بصورة جيدة مع التوزيع الطيفي الملحوظ لأشعة الجسم الأسود . والشكل التالي تبين ملائمة محاولة بلانك النظرية مع النتيجة العملية المبينة في الشكل السابق بعكس محاولة رايلي .



قوانين الأشعة لجسم أسود عند درجة حرارة 4000 k

(ب) التأثير الكهروضوئي :

التأثير الكهروضوئي يحدث عند تسلط أشعة كهرومغناطيسية أي ضوء على سطح معدن مؤدية إلى انبعاث الكترونات من المعدن فالالكترونات تمتص طاقة من الضوء وبذلك تكتسب طاقة كافية لمغادرة المعدن .

وقد بينت نتائج لينارد العملية بأن :

أولاً : الالكترونات تنبعث فقط عندما يكون تردد الضوء الساقط يتجاوز حدًا أدني من

التردد ν_0 بتردد العتبة **Threshold frequency** وإن قيمة ν_0 تختلف من معدن لآخر وهي تقع ضمن المنطقة الفوق البنفسجية لمعظم المعادن لمعظم المعادن .

ثانيًا : زيادة شدة الضوء الساقط سيزيد من عدد الالكترونات المنبعثة ولكنها لا تؤثر في الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة .

ثالثًا : زيادة تردد الضوء الساقط سيزيد الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة كما أن ملاحظات لينارد على التأثير الكهروضوئي لا يمكن فهمها باستخدام الصورة الكلاسيكية للضوء التي تعتبره على أساس أنه موجه **wave** .

ووجد إن الطاقة في موجة تتناسب مع شدتها ولا تعتمد على ترددها وبذا نتوقع ازدياد الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة كلما زادت شدة الضوء ولا تعتمد على تردد الضوء .

وإضافة إلى ذلك فالصورة الموجية للضوء تتوقع حدوث التأثير الكهروضوئي عند أي تردد بشرط أن يكون الضوء الساقط بدرجة كافية من الشدة وقد اقترح أينشتاين إلى جانب كون الضوء يمتلك خواص موجية فإنه أيضًا يمكن أن يؤخذ على أساس أنه متكون من كيانات جسيمية أي كمات .

كما أن كل كم من الضوء له طاقة **hv** ، هذه الكيانات تدعى فوتونات وإن الطاقة في الضوء هي مجموع طاقات الفوتونات المنفردة وبذا فهي مكماة ويحدث التأثير الكهروضوئي عندما يرتطم فوتون لاكترون في المعدن .

هذا الفوتون سيختفي وإن طاقته **hv** ستنتقل إلى الإلكترون . بحيث أن جزء من هذه الطاقة تمتصها الالكترونات لاستخدامها في التخلص من القوى التي تربطه بالمعدن . والطاقة الإضافية المتبقية تظهر بشكل طاقة حركية يحملها الإلكترون المنبعث .

(ج) الخطوط الطيفية للذرات :

عندما نضع غاز الهيدروجين في أنبوبة تحت ضغط منخفض وتخضعه لتفريغ عالي الفولت فسوف ينبعث ضوء وعند مروره خلال منشور فسوف يتجزأ إلى سلسلة من الخطوط الطيفية كل منها مرتبط بطول موجي أو تردد مختلف .

ولم تتمكن النظرية الكلاسيكية من إعطاء قيم النظرية الكلاسيكية من إعطاء قيم مضبوطة لترددات الخطوط الطيفية أو حتى قيم قريبة منها . ولقد توصل بالمر وريد بيرج وآخرون إلى إيجاد علاقة تجريبية تعطي الترددات المضبوطة لخطوط طيف الهيدروجين .

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2}\right)$$

حيث أن : $n_b = 1,2,3 \ldots\ldots n_a = 2,3,4 \ldots\ldots n_a > n_b$

وإن R هو ثابت ريدبيرج ويساوي $109.677\ cm^{-1}$.

فروض بوهر :

ولم يوجد تفسير لهذه العلاقة التجريبية إلى أن جاء بوهر وبين أن انبعاث ترددات معينة من الضوء من ذرات الهيدروجين يشير إلى أن ذرة الهيدروجين موجودة فقط في حالات طاقة معينة . وبذا فقد افترض بوهر الفروض التالية :

1- إن طاقة الهيدروجين توجد بشكل كمات ، أي أن الذرة تتخذ طاقات منفصلة معينة فقط E_1 , E_2 , E_3 , ... وقد سمي بوهر هذه الحالات المسموحة ذات الطاقة الثابتة بالحالات المستقرة للذرة ولا يقصد بهذا التعبير على أن الإلكترون يكون عند سكون في الحالة المستقرة .

2- لا تنبعث من الذرة في حالتها المستقرة أشعة كهرومغناطيسية .

3- إذا حدث انتقال إلكترون من حالة مستقرة E_a إلى أخرى أقل طاقيًا E_b فإن تردد الضوء المنبعث ν يعطي حسب قانون حفظ الطاقة :

$$E_a - E_b = h\nu$$

وبصورة مشابهة يحدث انتقال إلكترون من حالة طاقية منخفضة إلى أخرى أعلى طاقيًا وذلك بامتصاص ضوء وعند ربط المعادلتين السابقتين نحصل على :

$$E_a + E_b = Rhc\left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2}\right)$$

وهذه المعادلة تشير بقوة إلى أن طاقات الحالات المستقرة لذرة الهيدروجين التي تعطي بـ

$E = - Rhc / n^2$ (n = 1,2,3, ...)

4- يتحرك الإلكترون في ذرة الهيدروجين في مدار دائري حول النواة ويخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي وإن طاقة الإلكترون تساوي حاصل جمع طاقته الحركية وطاقة جهد التجاذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون والنواة.

ووفقًا للميكانيك الكلاسيكي تعتمد الطاقة على نصف قطر المدار ، وطالما أن الطاقة موجودة بشكل مضاعفات لـ كم ثابت لذا يوجد فقط مدارات معينة مسموحة وقد استخدم بوهر فرضية أخرى لاختيار المدارات المسموحة .

5- إن المدارات المسموحة هي تلك التي يكون لها عزم الإلكترون الزاوي mvr مساويًا لـ $n\hbar$ (حيث أن $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ وإن v. m هما كتلة وسرعة الإلكترون . أما r فهو نصف قطر المدار وإن .... n = 1,2,3,) .

ومع هذه الفرضيات تمكن بوهر من اشتقاق التعبير التالي لمستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين :

$$E = - \frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

حيث e شحنة البروتون . وعند مقارنة معادلتي (6) و (7) ينتج لنا :

$$R = - \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$$

وعند التعويض عن قيم c , h , e , m فإننا سنحصل على قيمة ثابت ويدبيرج R منسجمة مع قيمته التجريبية وهو دليلاً على أن بوهر قد أعطى مستويات طاقته مضبوطة لذرة الهيدروجين .

ثالثًا – فرض دي بروجلي :

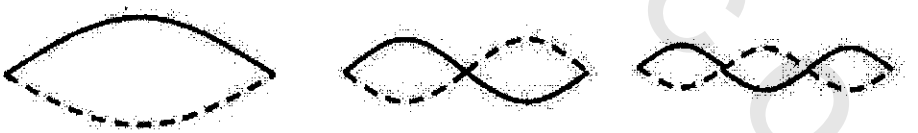
جرت محاولات لتطبيق نظرية بوهر على ذرات تحوي على أكثر من إلكترون واحد وكانت جميع المحاولات غير ناجحة وبدا الشعور بأن هناك خطأ جوهريًا في نظرية بوهر والحقيقة بدأ التصور عند البعض بأن نجاح نظرية بوهر مع ذرة الهيدروجين كان محض مصادفة .

وقد كانت نقطة البداية باتجاه إيجاد الحلول لهذه الصعوبات وإعطاء صورة صحيحة عن سلوك الإلكترون في الذرات والجزيئات . ثم جاءت من قبل الفيزيائي الفرنسي دي بروجلي وتبعه هايزنبرج وشرودنجر.

حيث أن حقيقة كون الذرات أو الجزيئات المسخنة تبعث أشعة بترددات معينة فقط تبين أن طاقات الذرات والجزيئات هي مكممة ، وإن قيم طاقية معينة ستكون مسموحة .

إن التكمم الطاقي غير موجود في الميكانيكا الكلاسيكية وإن الجسم يمكنه أن يأخذ أي مقدار من الطاقة وإن دخول فكرة التكمم الطاقي في نظرية بوهر جاءت بالتأكيد اعتباطيًا ولم يعط بوهر أي سبب عن وجود مدارات وطاقات معينة فقط .

كما إن التكمم يحدث أيضًا في الحركة الموجية فمثلاً في حالة سلك مربوط بثبات من نهايته يمتلك هذا السلك نسقًا مكمي من التذبذب كما هو مبين في الشكل التالي :



نسق تذبذب سلك مربوط النهايتين

وكما هو الحال مع الضوء حيث تظهر سلوك موجي وجسيمي فقد اقترح دي بروجلي بأن المادة تمتلك أيضًا طبيعة مزدوجة فالإلكترون إضافة إلى ما يملكه من سلوك جسيمي فإنه أيضًا يظهر سلوكًا موجيًا . وهذا السلوك الموجي للإلكترون يعكس نفسه في المستويات الطاقية المكممة للالكترونات في الذرات أو الجزيئات .

وفي حالة الفوتون : فإن طاقته E تساوي hv ووفقًا لنظرية أينشتاين النسبية فإن طاقة الفوتون تساوي mc^2 . حيث c سرعة الضوء و m هي الكتلة النسبية للفوتون .

ويمتلك الفوتون كتلة سكون مساوية للصفر ولكن الفوتونات تتحرك دائمًا بسرعة c في الفراغ ولن تكون في سكون . وبذا فعند سرعة c يمتلك الفوتون كتلة m غير صفرية . وعند مساواة التعبيرين أعلاه نحصل على : $Hv = mc^2$

وبما أن $\nu = \frac{c}{\lambda}$ حيث λ هو الطول الموجي للضوء ، عندئذ تصبح معادلة السابقة بالشكل التالي : $\frac{hc}{\lambda} = mc^2$

أو : $\lambda = \frac{h}{mc}$ (للفوتون)

وبصورة مشابهة اقترح دي بروجلي أن جسيم مادي كتلته m وسرعته v سيمتلك طول موجي λ معطي بالعلاقة التالية :

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

(حيث p هو ضغط الجسيم ، $p = mv$) .

ويكون طول موجي دي بروجلي لإلكترون يتحرك بسرعة $1.0 \times 10^8\ cm/s$ هو :

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-27}\ erg.s}{(9.1 \times 10^{-28}\ g)(1.0 \times 10^8\ cm/s)} = 7 \times 10^{-8}\ cm = 7A^o$$

وإن هذا الطول الموجي هو في حدود الأبعاد الجزيئية وهو الأمر الذي يعطي التأثيرات الموجية أهمية في الحركات الإلكترونية في الذرات والجزيئات .

ولكن في حالة جسيم مرئي ذي كتلة 1.0 g وسرعة $1.0cm\ s^{-1}$ نرى بعد استخدام المعادلة أن الطول الموجي الناتج يساوي 7×10^{-27} وهو صغير جدًا وهذا يشير إلى أن تأثيرات الكم تكون غير ملحوظة بالنسبة لحركة الأجسام الكبيرة .

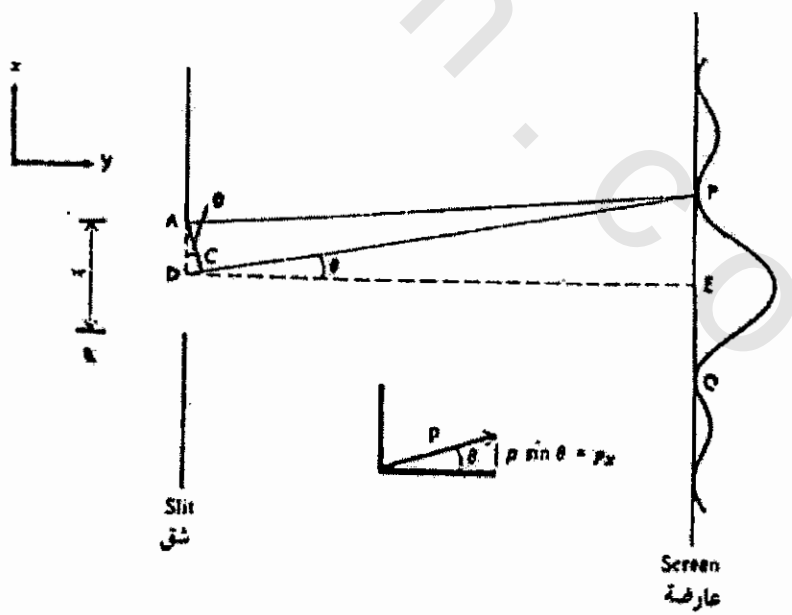
ولقد تبين أن ظاهرة الحيود تؤكد السلوك الموجي للجسيم (الإلكترون) وهكذا فعند ظروف عملية معينة يسلك الإلكترون سلوكًا شبيهًا بجسيم وعند ظروف عملية أخرى يسلك سلوكًا شبيهًا بموجة .

وعلى أية حالة فالإلكترون هو ليس جسيمًا ولا هو موجة . إنه بعض الشيء الذي لا يمكن وصفه بدلالة هيئة أو نموذج يمكن رؤيتها .

رابعًا – مبدأ عدم الدقة :

إن الطبيعة المزدوجة أي الجسيمية والموجية للمادة والأشعة قد سلطت تحديدات معينة على المعلومات الممكن الحصول عليها عن النظام المجهري أو غير المرئي .

ولنأخذ جسميًا مايكروسكوبيا كالإلكترون مثلا يتحرك بالاتجاه **Y** ولنفترض أن قياسنا سيكون على المحور **x** للجسيم الذي سنجعله يمر خلال شق **Slit** ضيق ذي عرض **w** وبعد ذلك ندعه يسقط على عارضة فلوروسينية كما هو مبين في الشكل التالي :



الحيود عند الشق

وقبل البدء بالقياس أي قبل وصول الجسيم للشق يمتلك الجسيم سرعة v_x تساوي صفرًا . وبالتالي يكون ضغطه P_x مساويًا لصفر حيث $P_x = mv_x$ في الاتجاه . وبما أن الجسيم المايكروسكوبي له خواص شبيهة بالموجية لذا نتوقع حيوده عند الشق .

والمنحني في الشكل السابق يوضح شدة الموجة عند عدة نقاط على العارضة حيث تظهر فيه نهايات عظمى وأخرى دنيا وهي ناشئة من تداخلات بنائه وتداخلات هدامة بين الموجات القادمة من عدة أجزاء في الشق . والتداخل ينتج من تراكب موجتين مستقلتين خلال نفس المنطقة من الفراغ .

فإذا كانت الموجات متوافقة الطور أي حدوث الذروات سوية فنتوقع حدوث تداخل بناء وظهور موجة قوية ولكن عندما تكون الموجات متفاوتة الطور (ذروات موجة تتطابق مع بطون الموجة الثانية) فسيحدث تداخل هدام وإن شدة الموجة تتلاشي .

ووجد إن النهايات العظمى الأولى (Q , P) التي تظهر في منحني الشكل السابق تقع عند مناطق على العارضة حيث الموجات الناشئة من طرفي الشق تنتقل بنصف طول موجي أكثر أو أقل من الموجات الناشئة من مركز الشق .

وبذلك فإن هذه الموجات الناشئة من طرف الشق ستكون بالضبط غير متوافقة الطور وستلغي بعضها البعض ولنركز الآن على النهاية الدنيا عند p في الشكل السابق ونكتب شرط الحيود لها كالآتي :

$$\overline{DP} - \overline{AP} = \frac{1}{2}\lambda = \overline{CD}$$

حيث C قد وضعت بحيث يكون $\overline{CD} = \overline{AP}$.

وبما أن المسافة بين الشق والعارضة هي أكبر بكثير من عرض الشق لذا فإن الزاوية APC تكون قريبة من صفر وإن كل من الزاويتين PAC , ACP ستكون قريبة من 90^o وبالتالي فإن الزاوية ACD ستكون 90^o .

ونجد إن الحيود عند الشق يسبب في تغيير اتجاه حركة الجسيم ، فالجسم الذي يحيد بزاوية θ ويسقط على العارضة عند P أو Q ستكون مركبة x الضغطة (P_x) مساوية P sin θ عند الشق (أنظر الشكل السابق) .

أما P فهي ضغط الجسيم ويرجي تمييزها عن الرمز P نقطة النهاية الدنيا في المنحني، ويتضح من منحني هذا الشكل أيضًا بأن الحيود الأكثر احتمالاً للجسيم هو عند زاوية تقع بين θ + , θ - .

وباستخدام علاقة دي بروجلي يمكننا كتابة المعادلة بالصيغة التالية :

$$\Delta P_x \frac{2h}{w}$$

أما بالنسبة لحدية معلوماتنا أو اللادقة في موقع الجسيم على المحور x ونرمز بـ Δx فتعطي بواسطة عرض الشق w أي أن : $\Delta x = w$

وعندئذ نحصل على : $$\Delta P_x \Delta_x = \frac{2h}{w} . w = 2h$$

أي أن حاصل ضرب اللادقة لموقع وعزم الجسيم هو كمية محددة .

بالرغم من أننا قمنا بتحليل تجربة واحدة . إلا أنه لوحظ أن تحليل تجارب عديدة أخرى تؤدي إلى نفس النتيجة وهي أن حاصل ضرب اللادقة في x , P_x لجسيم هو مقارب لمقدار ثابت بلانك أو أكبر منه ، أي أن :

$$\Delta P_x \Delta x \geq h$$

وهذا هو مبدأ عدم الدقة لهايزنبرج .

خامساً : المهتز التوافقي :

يعتبر موضوع المهتز التوافقي على اتجاه واحد نموذجًا مفيدًا لمعالجة تذبذبات جزيئة ثنائية الذرة . والآن نبدأ بالمعالجة الكلاسيكية لهذه الموضوع قبل تطبيق مبادئ ميكانيكا الكم لها .

ولننظر في جسيم كتلته m يتحرك في اتجاه واحد ومنجذبًا نحو المركز الإحداثي بواسطة قوة F متناسبة مع مقدار إزاحته x من المركز الإحداثي : $F = - kx$ حيث k يسمي ثابت القوة .

وعندما تكون x موجبة فإن القوة ستكون في الاتجاه (x –) . ولكن عندما تكون x سالبة فإن F تكون في اتجاه (x +) .

إن هذا النوع من القوى يمكن تمثيله بواسطة التغير في طاقة الجهد ، أي :

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

(حيث V هي طاقة الجهد) . وبذا سيكون عندنا : $F = -kx = -\frac{dV}{dx}$

ومنها نحصل على : $V = \frac{1}{2} kx^2$

وحسب قانون نيوتن الثاني $F = ma^2$ يمكننا كتابة الآتي :

$$ma^2 \equiv m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

أو نكتب : $\frac{d^3x}{dt^2} = -\frac{k}{m} x$

وهذه هي معادلة تفاضلية لحركة توافقية بسيطة ، حلها سيكون كالآتي :

$$x(t) = A \sin \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} t$$

إن أقصى وأدنى قيمتين لدالة الجيب هما (1 + , 1 –) وهذا يعني أن الإحداثي X يهتز إلى الخلف إلى الأمام بين (A + , A –) هي سعة أو متسع الحركة . كما إن دورة المهتز (r) هي الزمن اللازم لإكمال دورة واحدة في التذبذب . وهي تساوي مقلوب تردد المهتز v .

الآن لدورة واحدة في التذبذب فإن دالة الجيب في معادلة (86) يجب أن تزداد بـ 2π لأن 2π هي دورة دالة الجيب . وعندئذ تحقق الدورة الآتي :

$$\left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \tau = 2\pi$$

ومنها نحصل على :

$$\tau = 2\pi \left(\frac{m}{k} \right)^{1/2}$$

أما تردد المهتز (ν) فيكون :

$$\nu = \frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

أما الآن فسنركز اهتمامنا على معالجة ميكانيكا الكم لهذه الموضوع .

ولنكتب أولاً : الدالة ألهاملتونية لها وكالتالي :

$$H = T + V$$

$$H = \frac{1}{2m} P_x^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

ويصبح المؤثر لها ملتوني عندئذ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar 2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

أما معادلة شرودنجر فتكتب كما يلي :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = E\psi$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi = 0$$

ولأجل إيجاد الطاقات والدالات الموجية الممكنة يجب أن نحل المعادلة السابقة وحل هذه المعادلة يتضمن معالجة رياضية معقدة ليس ضروريًا علينا الدخول في تفاصيلها وسنكتفي بذكر النتائج وهي :

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

حيث ν هو عدد الكم يأخذ قيم غير سالبة (أي أن : $\nu = 0, 1, 2, 3, \ldots$) أما ν التردد المعطي في معادلة (89) والطاقة هنا تكون مكممة. وإن مستويات الطاقة متباعدة عن بعضها البعض بالتساوي .

وإن طاقة النقطة صفر (E_o) تساوي $\frac{1}{2} h\nu$ (حيث يكون : $\nu = 0$ أما الدالات الموجية فهي تأخذ صيغ تحوي الحد $e^{-\alpha x^2} / 2$ مضروبًا بمعتد الحدود ذات الدرجة ν

(حيث أن $\alpha = 2\pi\nu m / h$)

سادساً : ذرة الهيدروجيـن :

ذرة الهيدروجين هي أبسط الأنظمة الذرية . وسوف ننظر هنا إلى ذرة الهيدروجين للأينوات الشبيهة بالهيدروجين (مثل He^{+} , Li^{2+} وغير ذلك) على أساس أنها مجموعة واحدة .

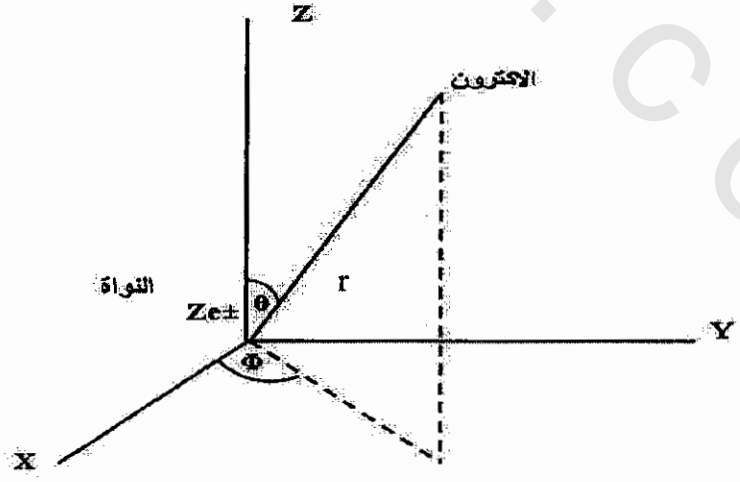
وهذه تختلف بعضها عن البعض الآخر فقط بعدد شحنتها النووية وهي تمتلك نواة شحنتها $+Ze'$ ، وتكون Z للهيدروجين مساوية واحد ، وكتلة M والكترونا شحنته $-e'$ وكتلته m .

إن وجود الفتحة فوق e أعلاه تشير إلى وحدات جاوس (جم سم ثا) ونكتب هنا شحنة البروتون :

$e' = 4.8032 \times 10^{-10}$ start C , $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C

حيث أن النظام المذكور أعلاه هو موضح بالشكل التالي حيث يكون مركز النظام الأحداثي عند النواه .

أما الكتلة المصححة μ لذرة الهيدروجين فتساوي تقريباً لكتلة الالكترون حيث أن كتلة النواة (M) تساوي 1846 مرة لكتلة الالكترون e :



نظام الاحداثيات الكروية لموضوع ذرة الهيدروجين وأشباه الهيدروجين

وبهذا يمكننا تقريب صورة النظام إلى ذلك النظام الذي فيه يتحرك الكترون في مجال متماثل كروي ناشئ من النواة عند مركز النظام الاحداثي والان سنعمل على تركيب معادلة شرودنجر لهذا النظام :

إن طاقة الجهد هنا هي طاقة الجذب بين الالكترون والنواة وتكتب :

$$V = - \frac{Ze'^2}{r}$$

حيث r هي المسافة بين النواة والالكترون . وعندئذ نكتب المؤثر الهاملتوني كالتالي :

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze'^2}{r}$$

وتصبح معادلة شرودنجر بالصيغة التالية :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze'^2}{r} \right) \psi = 0$$

ومن أجل حل هذه المعادلة ينبغي أولاً تحويلها إلى صيغة أحداثيات قطبية كروية حيث يسهل حلها بدلالة الاحداثيات القطبية ومن ثم تطبيق طريقة فصل المتغيرات عليها .

إن حل معادلة شرودنجر يعطي أيضاً مستويات الطاقة المسموحة التالية :

$$E = \frac{-\mu z^2 E'^4}{2n^2 \hbar^2} = - \frac{Z^2}{n^2} \quad \frac{e'^2}{2a}$$

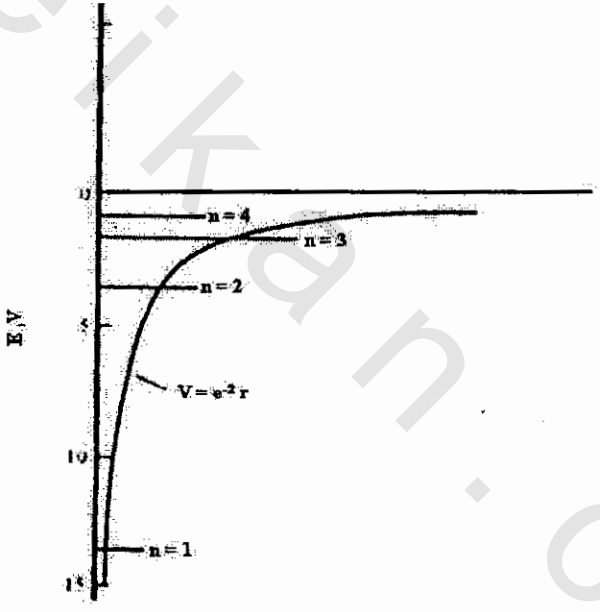
حيث أن : $a \equiv \frac{\bar{\hbar}}{ue'^2}$

كما أن $n = 1, 2, 3, \ldots$ وكذلك تكون جميع قيم $E \geq 0$ مسموحة وهي تعود إلى ذرة متأينة .

فعندما تكون المسافة بين الألكترون والنواة لانهائية لها (أي $r = \infty$) فان دالة طاقة

الجهد $\frac{Ze'^2}{r}$ ستأخذ المستوي حيث الطاقة صفر . وهكذا فالحالات التي فيها يبقي الالكترون مرتبطاً أو منجذباً للنواة فهي تمتلك طاقات سالبة .

أما الشكل التالي فيوضح بعض المستويات الطاقية المسموحة ودالة طاقة الجهد . كما ان a الموجودة في المعادلة لها أبعاد الطول ولذرة الهيدروجين فانها تساوي **0.5295 A°** بعد التعويض عن القيم العددية لـ $\hbar^2$, e'^2 , μ واذا استبدلنا الكتلة المصححة μ في تعريف a بـ كتلة الالكترون m فاننا سنحصل على نصف قطر بوهر a_0 .



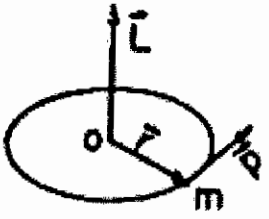
المستويات الطاقية ودالة طاقة الجهد لذرة الهيدروجين

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5392 \ A^\circ$$

حيث a_0 هو نصف قطر بوهر لمدار $n = 1$ دائري في نظرية بوهر .

سابعاً : العزم الزاوي :

أن أي جسيم في حركة على خط منحن سيصاحبه عزماً زاويا $\vec{L}$ كما هو مبين في الشكل التالي :



العزم الزاوي $\vec{L}$ المصاحب لجسيم كتلته m يتحرك حول O أما $\vec{P}$ فهو العزم الخطي

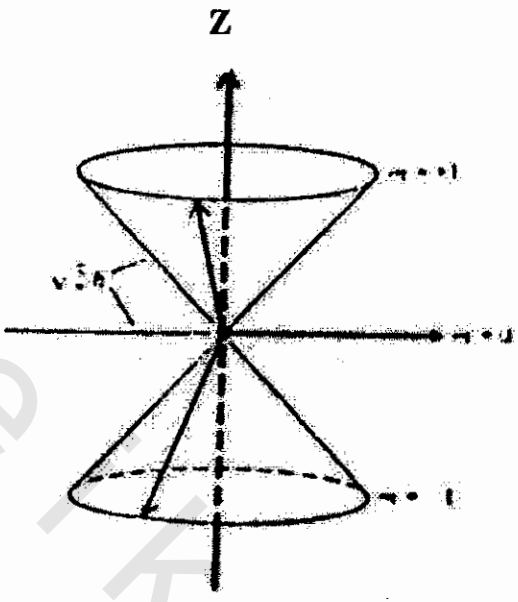
حيث $\vec{r}$ هو المتجه من مركز أو أصل النظام الاحداثي إلى الجسيم . اما $\vec{P}$ فهو العزم (الخطي) للجسيم ويساوي سرعة الجسيم في كتلته . أما $\vec{L}$ فهو العزم الزاوي للجسيم واتجاهه يكون عمودياً على كل من $\vec{r}$ ، $\vec{P}$.

وفي ميكانيكا الكم يوجد نوعان من العزم الزاوي هما العزم الزاوي المداري ويعود إلى حركة الجسيم في الفراغ . والنوع الثاني هو العزم البرمي وهو نتيجة لبرم الجسيم حول محوره .

وإن عددي الكم l , m يرتبطان بالعزم الزاوي للالكترون . وقد وجد أن مقدار عزم الالكترون الزاوي المداري $\vec{L}$ حول النواة يساوي $\hbar\ [\ l\ (\ l+1\ )\ ]^{1/2}$.

وإن مقدار مركبة $\vec{L}$ حول المحور Z (أي L_z) تساوي $m\hbar$. ان مقدار عزم الالكترون الزاوي المداري لحالات s (حيث $l = 0$) يساوي صفراً ولحالات P (حيث $l = 1$) يساوي $\sqrt{2}\ \hbar$ (أما L_z لحالات P فتساوي $\hbar$ أو صفر أو $-\hbar$) .

إن الاتجاهات الممكنة الثلاثة لعزم الزاوي المداري $\vec{L}$ لحالات P هي مبينة في الشكل بالتالي :



التوجيهات الفراغية الممكنة لعزم الزاوي المداري الالكتروني لحالة $l = 1$

ثامناً : المدارات :

المدار هو دالة موجية فراغية أحادية الإلكترون . وطالما أن الهيدروجين وأشباهه يمتلك إلكترونًا واحدًا ، لذا فإن جميع دالاته الموجية هي مدارات .

يحدد شكل مدار على أساس سطح ذي تركيز احتمالية ثابت والذي كون منغلقًا أو متضمنًا على جزء كبير (حوالي **90 /**) من احتمالية إيجاد الإلكترون .

إن تركيز الاحتمالية هو $|\psi|^2$. وعندما يكون $|\psi|^2$ ثابتا فإن $|\psi|$ ستكون أيضًا وعندئذ فإن $|\psi|$ تكون ثابتة على سطح كرة مركزها عند النواة . وهكذا فإن مدار s يمتلك شكل كروي .

وإذا أخذنا تركيز احتمالية الذي يتضمنه هذا الشكل فإننا سنكتب الآتي :

$$\int |\psi|^2 \, d\tau = 0.9$$

إن $d\tau$ في النظام الإحداثي القطبي الكروي تعطي كالآتي :

$$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

وإذا أخذنا r_{1s} على أساس أنه نصف قطر المدار 1s فإننا سنكتب المعادلة بالشكل التالي :

$$\int_0^{1S} | R_{1S}(r)|_2 \, r_2 \, dr \int_0^{\pi} |\Theta_{1S}(\theta) \int_0^{2\pi} |\Phi_{1S}(\phi)\}^2 \, d\phi = 0.9$$

ومنها يمكننا أن نحصل على $r_{1S} = 1.4$ A لذرة الهيدروجين وسوف لا ندخل في تفصيلات أكثر عن أشكال المدارات حيث هي مألوفة وليست غريبة ولكن الذي ينبغي ذكره هنا الإشارات التي تأخذها هذه الدالات أي المدارات .

تاسعاً : البرم الإلكتروني :

البرم هو العزم الزاوي الذاتي التي تمتلكه الجسيمات الأساسية يمتلكها الجسيم نتيجة لحركته في الفراغ . ويميل التصور عن العزم الزاوي البرمي على أساس أنه ناشئ من برم الجسيم حول محوره .

لقد بينت ميكانيكا الكم أن مقدار العزم الزاوي المداري $\vec{L}$ لأي جسيم يمكن أن يتحدد بـ $h^+ [l (l + 1)]^{1/2}$ حيث $l = 0,1,2 \ldots$ وإن مركبة z (أي L_z) فنأخذ القيم mh حيث $m = - l, \ldots + l$.

أما الآن فلنعطي متجه العزم الزاوي البرمي الرمز $\vec{S}$ لجسيم أساسي . وبصورة مشابهة للعزم الزاوي المداري نفترض أن مقدار العزم الزاوي البرمي يتحد $h [s (s + 1)]^{1/2}$ وإن S_z نأخذ القيم $m_s h$ حيث أن :

$$m_s = - s, - s + 1, \ldots, s - 1 , s$$

إن عدد كم العزم الزاوي البرمي m_x , s يناظران عددي كم العزم الزاوي المداري m , l على التوالي .

إن هذا التناظر ليس كاملاً حيث لوحظ لنوع معين من جسيمات أساسية يمكنها أن

تمتلك قيمة واحدة من s وهي إما أن تكون نصف عدد صحيح (أي $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$) أو عدد صحيح (أي .... ,0.1) :

وقد بينت التجارب بأن الإلكترون والبروتون والنيوترون هي جسيمات أساسية تهم الكيميائيين كثيرًا) وجميعها تمتلك $s = \frac{1}{2}$ وبذا فإن m_s لهذه الجسيمات :

$$m_s = \frac{1}{2} , + \frac{1}{2}$$

وتستعمل في بعض الأحيان العلامتان ↑ و ↓ لتشيرا إلى $m_s = + \frac{1}{2}$ و $m_s = - \frac{1}{2}$ على التوالي . إن الدالة الموجية يفترض بها أن تصف حالة نظام بصورة كاملة قدر الإمكان . والإلكترون يمتلك حالتين برميتين هما $m_x = + \frac{1}{2}$, $m_s = \frac{1}{2}$.

والدالة الموجية ينبغي أن تشير إلى أية حالة برمية يوجد فيها الإلكترون وبذلك نفترض وجود دالة برميتين α , β حيث الأولى تعني $m_x = + \frac{1}{2}$ والثانية $m_x = - \frac{1}{2}$ ولنظام أحادي الإلكترون نضرب الدالة الموجية الفراغية $\psi (x,y,z,)$ بإحدى الدالتين البرميتين α , β من أجل الحصول على دالة موجية كاملة تتضمن البرم وهذه الدالات تسمى بالدالات المدارية – البرمية .

عاشراً : الترتيب الإلكتروني والجدول الدوري :

إن أحد الإمكانيات المهمة لميكانيك الكم هو تفسر التركيب للجدول الدوري بدلالة حلول مسألة ذرة الهيدروجين . فعلى فرض أن كل إلكترون في ذرة عديدة الإلكترونات يمكن وصفه بدلالة أعداد الكم الأربعة n,l , m , m_s .

وإن نظام المستويات الطاقية هو مشابه لذلك العائد لذرة الهيدروجين ، فإنه يمكننا توضيح تركيب الجدول الدوري . وقبل الدخول في هذا المجال لابد أن نذكر أولاً نص مبدأ بأولى للاستثناء وهو لا يوجد إلكترونان في نفس الذرة لهما نفس أعداد الكم الأربع .

والآن ومن أجل تركيب الجدول الدوري نستخدم مبدأ البناء وكما يلي :

(أ) نوصف كل إلكترون في ذرة عديدة الإلكترونات بواسطة أعداد الكم الأربعة n,l,m , m_s وهي تلك المحصل عليها من حل المعادلة الموجية لذرة الهيدروجين .

(ب) يكون ترتيب المستويات الطاقية في ذرة عديدة الإلكترونات مشابهًا لما هو عليه في ذرة الهيدروجين .

فالمستويات الإلكترونية تترتب حسب الطاقة والإلكترونات تضاف بشكل إلكترون في كل مرة لأقل مستوى طاقي متوفر وعلى أن يراعي مبدأ بأولى للاستثناء .

وبهذه القواعد يمكننا كتابة الترتيب الإلكتروني لأي عنصر ونذكر هنا بأن المستويات الطاقية ذات قيمة معلومة من n يمكن تحديدها لغلاف ذي مجموعة من الأغلفة الثانوية محددة بواسطة قيم l المسموحة .

فمثلاً غلاف له : n = 4 فإن قيم l الممكنة هي 3, 2, 1, 0 وهذه القيم تعود إلى الأغلفة الثانوية f, d, p, s على التوالي . أما قيم m فهي معطاة في الجدول التالي :

تحت الغلاف	ℓ	m	m_s	أقصى عدد
s	0	0 -1	±½ ±½	2
p	1	0 1 -2 -1	±½ ±½ ±½ ±½	6
d	2	0 1 2 -3 -2 -1	±½ ±½ ±½ ±½ ±½ ±½	10
f	3	0 1 2 3	±½ ±½ ±½ ±½	14

بناءًا على ذلك يمكننا وصف الجدول الدوري كما يلي :

فالمجموعتان الأوليتان تعودان بـ $l = 0$ والمجاميع في الوسط تعود لـ $l = 2$ أما مجاميع السنة الأخيرة فهي لإكترونات P ولها يكون $l = 1$.

وتبقى مجاميع f (حيث $l = 1$) فقد وضعت في أسفل الجدول الدوري وإن كل مجموعة في الجدول الدوري تنتهي بغاز نبيل له غلاف مشبع ، ويعتبر الترتيب الإلكتروني لهذا الغاز النبيل الأساس للمجموعة الثانية .

وهكذا نكتب الإلكترونات الخارجية فقط (ما لم تكن هناك شذوذ) ولنأخذ بعض الأمثلة :

$\mathbf{H : (1s)^1}$, $\mathbf{He : (1s)^2 \equiv [He]}$

حيث أن [He] يعرف على أساس أنه غلاف $n = 1$ مشبع .

$\mathbf{Ne : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 = [He] (2s)^2 (2p)^6 \equiv [Ne]}$

$\mathbf{Cl : [Ne] (3s)^2 (3p)^5}$

$\mathbf{Mn : [Ar] (4s)^2 (3d)^5}$

ويوجد بعض الاستثناءات نتيجة للسلوك الشاذ كما هو الحال مع Cu في العناصر الانتقالية التي تمتلك الترتيب الإلكتروني : $\mathbf{[Ar] (4s)^1 (3d)^{10}}$ وينبغي أن لا يثير هذا دهشتنا طالما أنه يتطلب العديد من القريبات في إيجاد ترتيب المستويات الطاقية .

إحدي عشر : أنصاف الأقطار الذرية

يتغير نصف القطر الذري بصورة ملحوظة عبر الجدول الدوري . فعند مقارنة أنصاف أقطار الذرات في المجموعة الواحدة نرى إنها في تزايد كلما اتجهنا نحو أسفل المجموعة .

فمثلاً : يدخل إلكترون الليثيوم الخارجي إلى غلاف دي $n = 2$ (هنا يدخل إلى 2s) ويدخل إلكترون البوتاسيوم الخارجي إلى 4s ($n = 4$) وللسيزيوم يدخل الإلكترون الخارجي إلى 6s .

وكما مر سابقًا كلما زادت قيمة **n** فإن منطقة أقصى احتمالية لإيجاد إلكترون ستكون أبعد وأبعد من النواة وهكذا فإن معدل الحجم للذرة المحددة بمنطقة أقصى احتمالية سيزداد بزيادة **n** .

أما ضمن دورة معلومة : (لـ **n = 3, n = 2**) فإن نصف القطر يتناقص بصورة غير منتظمة خلال الدورة . أما لـ **n = 4** فإن العناصر الانتقالية تعيق هذا التغير . وعندما يتم ملء مدارات **d** فإن نصف القطر بصورة عامة سيتناقص ففي كل حالة يوجد اتجاهين :

إن إضافة إلكترونات ضمن دورة معينة سيسبب في زيادة الشحنة النووية هذه الزيادة الأخيرة تحاول سحب الإلكترونات باتجاه النواة وبذلك تؤدي إلى تقليص نصف القطر .

وبنفس الوقت إن الإلكترونات الإضافية تزيد من تنافر إلكترون – إلكترون وبالتالي سيؤدي إلى زيادة في حجم الذرة وإن الموازية بين هذين الاتجاهين هي التي تحدد السلوك الملحوظ لتغير نصف القطر ضمن الدورة .

obeikan.com

الأسئلـــة

1- أكتب مذكرات وافية عن كل مما يأتي :

(أ) إشعاع الجسم الأسود .

(ب) التأثير الكهروضوئي .

(جـ) الخطوط الطيفية للذرات .

2- أذكر مع الشرح المفصل فروض نظرية بوهر . وكذلك وضح فرض دي بروجلي .

3- تكلم عن مبدأ عدم الدقة مستعيناً بالرسم .

4- اشرح شرحاً وافياً المهتز التوافقي موضحاً معادلة شرودنجر .

5- تكلم عن الهيدروجين موضحاً نظام الإحداثيات الكروية للهيدروجين وأشباه الهيدروجين ثم بين المستويات الطاقية .

6- وضح بالتفصيل المقصود بالعزم الزاوي وكذلك المدارات والبرم الإلكتروني .

obeikan.com