كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة : كيمياء عامة١

المحاضرة : الرابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

الفصل الرابع

بنية الذرة والنماذج الذرية المختلفة

مقدمة

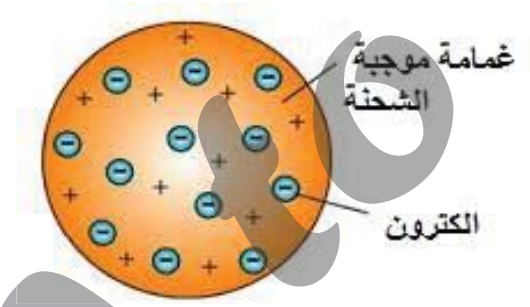
حدث تطور مبكر في الأبحاث الطيفية ولكن العلاقات المستخدمة كانت وضعية تجريبية لا تستند الى أي أساس نظري . وكان الافتراض أن الخطوط الطيفية ناشئة عن الذرات ولكن لم يكن بالإمكان التنبؤ أو حتى التخمين بكيفية حدوث ذلك ، لأنه لم يكن يوجد مفهوم نظري مناسب لبنية الذرة يفسر بشكل علمي نتائج تلك الابحاث.

لم تدم هذه الحالة طويلا ، فبعد دراسة الأشعة المهبطية والأشعة الموجبة وقياس نسبة شحنة الالكترون e الى كتلته m (أي e / m) من قبل تومبسون (1897) وبعد اكتشاف اصدار الذرة لدقائق موجبة وسالبة في حادثة النشاط الاشعاعي ، كان لابد من الاعتقاد بأن الذرة تتألف ، بشكل ما ، من هذه الدقائق المكتشفة في ذلك الحين . والسؤال الذي كان من الطبيعي أن يبرز هو : ماعدد كل من هذه الدقائق في الذرة وكيف تتوضع فيها ؟ أما جواب هذا السؤال فكان يتوقف طبعا على النموذج المقترح لتفسير الحقائق التجريبية الملاحظة .

وأصبح لزاماً على العلماء وضع تصور للذرة يأخذ بعين الاعتبار المعطيات التجريبية والاكتشافات الجديدة للجسيمات ما دون ذرية . ، وكان النموذج المقترح من قبل تمسون.

1- 4 نموذج تمسون للذرة

افترض تومسون J.J.Thomson (1904) أن الذرة عبارة عن كرة ، نصف قطرها من مرتبة 10^{-8} Cm ، معتدلة كهربائيا تتوزع فيها الشحنة الموجبة والكتلة توزعا منتظما أو متجانسا وتتوضع الالكترونات ضمن الكرة في نقاط توازن ، وهي تستطيع النوسان حول مواضع توازنها عند اثارتها أو تحريضها .وبما أن كتلة الالكترون صغيرة للغاية بالمقارنة مع كتلة الذرة ، فان جميع كتلة الذرة تقريبا ترتبط بشحنتها الموجبة . كما في الشكل (1.4)



الشكل 1.4

رغم أن هذا النموذج يبدو لنا اليوم بعيدا عن الدقة في وضعه وعن الواقع في نتائجه. فقد كان له بعض الفضل في تفسير وجود الخطوط الطيفية نتيجة لنوسان الذرة في موقع الالكترونات . وعلى كل حال فقد صادف هذا النموذج أيضا صعوبات عديدة أهمها عجزه عن تفسير تشتت دقائق الفا بزوايا كبيرة .

من المعروف أن دقيقة الفا هي احدى نواتج تفكك النشاط الاشعاعي وهي شاردة هليوم ثنائية الشحنة الموجبة . يمكن مراقبة هذه الدقائق بواسطة الومضات التي تسببها على حاجز فلوري مطلي مثلا بكبريتيد التوتياء .

فاذا سقطت حزمة متوازية من دقائق الفا على حاجز فلوري ظهرت بقعة لامعة تمثل المقطع العرضي للحزمة. ولكن عند وضع غشاء رقيق مثل صفيحة ذهبية بين الدقائق والحاجز يلاحظ أن سطح البقعة يتسع وينتشر .

ويعود هذا الاتساع الى تشتت دقائق الفا الواردة بواسطة ذرات الصفيحة . بما أن ذرات الصفيحة مؤلفة من شحنات كهربائية موزعة فيها بطريق ما وبما أن دقائق الفا مشحونة أيضا فالتغير في مسير الدقائق أمر متوقع .ولكن السؤال الذي يبرز هو كيف يمكن لتوزيع معين للشحنة متجانس ضمن الذرة تفسير تشتت دقائق الفا الواردة .

لقد حسب تومسون نظريا عام 1910 ، بالاعتماد على نموذجه ، الانحراف الوسطي لدقائق الفا فوجده صغيرا ، كما وجد أن احتمال تشتت الدقائق بزوايا كبيرة ينبغي أن يكون معدوما .

لتوضيح ذلك نعيد الى الأذهان أن تغير مسير دقيقة متحركة لا يتم مالم تتأثر بقوة غير متوازنة . فالانحراف في هذه الحالة ينتج من التنافر المتبادل بين الشحنات الموجبة على دقيقة الفا والكرة - الذرة - ذات الشحنة الموجبة . ولكن الشحنة الكهربائية الموجبة موزعة في نموذج تومسون بانتظام في الذرة ، وبكلام آخر فهي غير متمركزة في أي قسم منها ولذا فإن دقيقة الفا التي تدخل ذرة كهذه ستحاط حسب منطق تومسون بكهربائية موجبة، وبالتالي ستخضع الى قوى متوازنة وهي تتنافر بمقدار متساو تقريبا من جميع جوانبها .

وهكذا استنتج تومسون أن الذرة لن تحرف دقيقة الفا انحرافا ملموسا، وانه اذا سقطت حزمة دقائق الفا على صفيحة رقيقة معدنية مرت جميعها تقريبا منها، وربما عانت بعض الدقائق انحرافات صغيرة لا تتجاوز الدرجة أو الدرجتين .

على الرغم مما سبق فقد وجد كايجر Geiger وما رسين Marsden (1909) تجريبيا أن دقيقة من حوالي 8000 دقيقة واردة على صفيحة رقيقة ذهبية تنحرف بزوايا أعظم من 90^0 .

هذه الحقيقة تتناقض دون شك كليا مع تنبؤا ت تومسون عن وجود انحرافات صغيرة فقط.

لحل هذه المشكلة اقترح رذرفورد (1911) نموذجا جديدا للذرة . سمي نموذج رذرفورد

4 - 2 نموذج رذرفورد

وضع رذرفورد تصوره للذرة بأنها كرة تتمركز فيها الشحنة الموجبة في حجم صغير في مركز الذرة مقارنة بحجم الذرة. وافترض أن الالكترونات تتحرك حول هذا المركز الموجب الشحنة في مدارات متعددة كما تدور الكواكب في النظام الشمسي. ويعتبر نموذج رذرفورد أفضل من نموذج تومسون لأن توزيع الشحنة الموجبة والسالبة فيه يتفق مع التشتت الملاحظ تجريبيا لدقائق الفا ،وهو ما شرحناه في تجربة الذهب في الفصل السابق، ولكن رغم ذلك فقد صادف هذا النموذج أيضا بعض الصعوبات الكبيرة. فالالكترونات يستحيل اعتبارها ثابتة ،لأنه في هذه الحالة ونتيجة اختلاف شحنة الالكترون عن شحنة النواة يؤدي الى سقوطه عليها بالتجاذب الكهربائي.

من ناحية ثانية اذا قبلنا أن الالكترونات تتحرك حول النواة ، برزت الصعوبة التالية :

عندما تخضع دقيقة مشحونة كهربائيا الى تسارع فهي تصدر أو تشع طاقة . فاذا تصورنا أن الالكترونات تتحرك حول النواة فهي تخضع الى تسارعت مركزية ، وتبعا لمبادئ النظرية الكهرطيسية فالالكترونات لابد وأن تشع أو تصدر طاقة . والمصدر

الوحيد لهذه التغذية المستمرة من الطاقة هي الذرة ذاتها ، ونتيجة لذلك فان الالكترون لابد وان يتخذ مسارا حلزونيا ، يسقط في نهايته على النواة وتتخرب الذرة .
وبما أنه ليس لدينا أي دليل يشير الى أن الذرات تتخرب، فنحن مضطرون الى الاستنتاج بأن نموذج رذرفورد ليس بالنموذج النهائي للذرة .

لم تكن المشاكل التي عالجتها البنية الذرية مقصورة على توزيع الالكترونات والنواة في الذرة ، وانما كان لابد من معرفة كيف يمكن لذرة أن تشكل خطوطا طيفية منفصلة .

ما كان تومسون ولا رذرفورد بقادرين على حل هذه المشكلة بصورة ملائمة.
ولعل أول اسهام هام في هذا الشأن هو الذي قام به كونوي Conway (1907) حيث حاول للمرة الأولى شرح هذه الظاهرة بالاعتماد على المفاهيم الكوانتية .
لقد استنتج كونوي ، دون الاستعانة بنموذج ذري ، أن الذرة تشكل خطوطا طيفية بحيث لا تشكل في الوقت نفسه أكثر من خط واحد، ولذا فان الطيف الكامل في رأيه ينتج عن عدد كبير للغاية من الذرات، التي تحتوي كل منها الكتروناً واحدًا في سوية متحرضة. واعتماداً على بعض المفاهيم الكوانتية وضع بور نموذجاً جديداً سمي بنموذج بور .

3- 4 ذرة بور The Bohr Atom

كما هو الحال في أي مجال من مجالات الكيمياء والفيزياء فان نماذج نظرية عديدة افترضت لبنية الذرة والعدد بكل تأكيد في ازدياد . وكل نموذج يفوق عادة ما سبقه من نماذج في ناحية معينة ، ولكن يندر أن نجد نموذجا في أي مجال من مجالات الكيمياء أو

الفيزياء استحوذ على اعجاب واعتراف العلماء بقدر النموذج الذي اقترحه بور Niels Bohr عام 1913 لذرة الهيدروجين أو الشوارد الوحيدة الإلكترون .
لقد استطاع بور، بالاعتماد على الصورة اقترحها رذرفورد للذرة، تطبيق بعض مفاهيم النظرية الكوانتية لشرح منشأ الطيوف الخطية وتفسير ثبات الذرة .

لقد رأينا أن المشكلة التي صادفها نموذج رذرفورد كانت الاشعاع المستمر للإلكترون خلال دورانه حول النواة . تغلب بور على هذه الصعوبة بتطبيق المفهوم الكوانتي لسويات الطاقة المنفصلة .

افترض بور أن الإلكترون في الذرة يقتصر في دورانه على مدارات معينة تعرف بالمدارات المستقرة ، وهو لا يشع الطاقة مادام يدور على مدار مستقر معين . بالإعتماد على المبدأ الكوانتي القائل بأن هزازا (Oscillator) ما لن يصدر الطاقة ما لم يقفز من سوية طاقة الى سوية طاقة أخرى ، و افترض بور أن الإلكترون عندما يقفز من سوية طاقة ثابتة E_2 الى سوية طاقة ثابتة أخفض E_1 يصدر كوانتاً واحداً من الاشعاع تساوي طاقته الفرق بين طاقتي السويتين . ويعبر عن ذلك رياضيا بالعلاقة :

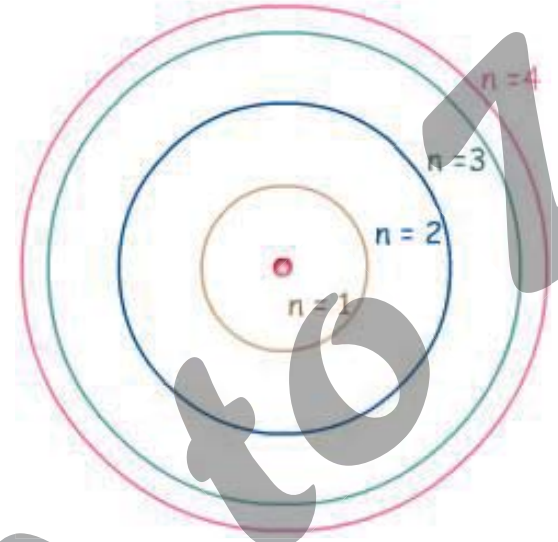
$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (1-4)$$

ان قبولنا باقتصار حركة الإلكترون على مدارات معينة مستقرة حول النواة ، يثير الفضول لمعرفة شكل وحجم كل مدار . افترض بور أن المدارات دائرية وأن محيط أو نصف قطر مدار مستقر معين ، يمكن أن يعرف من الشرط الكوانتي التالي :
العزم الزاوي p للإلكترون على مدار مستقر يساوي عددا صحيحا من المقدار $h / 2\pi$ أي :

$$P = mvr = n \frac{h}{2\pi} \qquad (2-4)$$

حيث يمثل m و v كتلة وسرعة الإلكترون ، r نصف قطر المدار ، h ثابت بلانك و n عدد موجب صحيح وهو يعتبر عددا كوانتيا . وسنسميه لاحقاً بالعدد الكوانتي الرئيسي .

تقود هذه الفرضيات الى وضع الصورة الممثلة في الشكل (2.4)



الشكل 2.4

تمثيل مبسط لذرة بور تظهر فيها سويات الطاقة الثلاث الأولى للذرة

حيث توجد مدارات مختلفة باختلاف قيم n . إن أخفض مدار حيث n = 1 هو أثبت المدارات بالنسبة لذرة الهيدروجين أو اية شاردة وحيدة الإلكترون ، ويعرف بالسوية الطبيعية للطاقة . أو السوية الأرضية .

يتضح الآن أن اصدار الاشعاع ينتج عندما يرتفع الإلكترون بوسيلة ما الى سوية متحرضة ثم يسقط راجعا الى احدى السويات الأخفض طاقة. وحسب نظرية بور لا تصدر الذرة طاقة اشعاعية ولا تمتصها عندما تدور الالكترونات على مداراتها المحددة ،

وهذا يتناقض مع النظرية الكهرمغناطيسية الكلاسيكية ، وتصدر الذرة الطاقة على شكل وحدات الكوانتم عندما تقفز الالكترونات إلى مدارات أدنى ، ويتولد طيف الاشعاع الخطي .

يعود قبول الاوساط العلمية لنموذج بور الى نجاحه في تفسير الطيوف الخطية لذرة الهيدروجين أو الشوارد الوحيدة الإلكترون ، وتعيين تواترات خطوطها . وكان لا بد من هذا النجاح لقبول نموذج بور ، بالرغم من وجود عدد من الحقائق جعلت من الصعب قبوله. فالجدير بالملاحظة هو أن بور لم يستطع تفسير آلية اشعاع الإلكترون للطاقة في نموذجه .

عندما رفض بور فكرة الاشعاع المستمر لشحنة متسارعة ، كان قد رفض في الواقع الوسيلة الوحيدة المعروفة التي يمكن بها لدقيقة مشحونة أن تشع الطاقة . فطبقا لنموذج بور ينتج الاشعاع من تغير في سوية طاقة الإلكترون . ولكن كيفية حدوث ذلك فامر لم يكن له عند بور من تفسير .

يضاف الى ذلك أن بور استعمل في آن واحد المفاهيم الكلاسيكية والكوانتية، حسب الحاجة بغية الحصول على النتائج النهائية التي ينشدها. ولذا فان الاتفاق التام والملاحظ بين الحسابات النظرية لنموذج بور وبين القيم المعينة تجريبيا هو المبرر الوحيد لقبول نظريته .

وللوقوف على معالجة بور لجملة وحيدة الإلكترون يمكن اعتبار القوة التجاذبية F بين الإلكترون والنواة ناشئة عن التجاذب الكهراساكن بين الشحنة الموجبة للنواة Ze والشحنة السالبة للإلكترون e ، وهكذا فان :

$$F = -\frac{Ze^2}{r^2} \qquad (3-4)$$

حيث يمثل Z العدد الذري للعنصر ، e القيمة المطلقة لشحنة الإلكترون أو البروتون و r المسافة بين الإلكترون والنواة . والقوة الجاذبة هذه يجب أن تساوي القوة النابذة الناشئة عن حركة الإلكترون حول النواة ولذا نكتب

$$m\frac{V^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \qquad (4-4)$$

بحل المعادلتين (4 – 3) و (4 – 4) نحصل على :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \qquad (4-5)$$

وبتعويض r هذه في احدى العلاقتين (4 – 3) أو (4 –4) نحصل على قيمة v كما يلي :

$$v = \frac{2\pi Z e^2}{nh} \qquad (4-6)$$

وهنا يمكن بسهولة حساب انصاف أقطار المدارات المختلفة – باختلاف n - وسرعة الالكترون عليها لأية جملة تحوي الكترونا واحدا . ففي حالة الهيدروجين ، حيث Z = 1 ، ومن أجل المدار الطبيعي، حيث n = 1 ، يساوي نصف قطر ذرة الهيدروجين القيمة $r = 0.529 \times 10^{-8}$ cm أو $0.529\ A^0$ وهي قيمة تتفق بشكل مقبول مع r المحسوبة بطرق أخرى دقيقة. وهنا تسجل نظرية بور أول نجاح لها ، في حساب نصف قطر المدار وسرعة الالكترون على هذا المدار .

ان لطاقة الالكترون في الذرة أهمية رئيسية، تتألف الطاقة الكلية للإلكترون من طاقته الحركية وطاقته الكامنة .

فاذا اعتبرت الطاقة الكامنة للإلكترون وهو على بعد قدره لا نهاية من النواة صفرا، كان لابد وان تكون طاقته الكامنة ضمن الذرة سالبة. وذلك لان الالكترون عندما يقترب من النواة يبذل عملا وتنقص طاقته الكامنة ، وهذا النقصان يساوي طبعا مقدار العمل الذي بذله. يحسب العمل الذي بذله الالكترون بانتقاله من اللانهاية الى مدار نصف قطره r كما يلي :

$$W = \int_{\infty}^{r} F.dr = \int_{\infty}^{r} -\frac{Ze^2}{r^2}dr = -\frac{Ze^2}{r}$$

وبالتالي فطاقته الكامنة V تعطى بالعلاقة :

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \qquad (4-7)$$

أما الطاقة الحركية للإلكترون فتعطى بالعلاقة التالية بعد الاستفادة من العلاقة (4 – 6)

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{2r} \qquad (4-8)$$

وبما أن الطاقة الكلية E للإلكترون تساوي طاقتيه الحركية والكامنة يكون :

$$E = T + V = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \qquad (4-9)$$

بتعويض r من العلاقة (4 - 5) في العلاقة السابقة نحصل على طاقة الالكترون في السوية الكوانتية n :

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2} \qquad (10 - 4)$$

والجدير بالملاحظة هنا أنه يمكن اعتبار العدد الكوانتي n مقياسا – الى حد ما - لطاقة الإلكترون ، فالإلكترون في الطبقة الالكترونية الاولى ($n = 1$) يتميز بأعظم ثبات وأقل طاقة وعندها تزداد طاقة الالكترون حتى تبلغ الصفر عندما $n = \infty$. وهنا نسجل النجاح الثاني لنظرية بور في حساب الطاقة الكلية للإلكترون في مستوي محدد .

لقد أشرنا في مقدمة هذه الفقرة الى أن طاقة الاشعاع الصادر عن الذرة تساوي الفرق بين طاقتي سويتين معينتين .وهكذا فمن أجل تحول بين سويتين كوانتيتين En_1 و En_2 يعطي تواتر الاشعاع الصادر بالعلاقة :

$$\nu = \frac{En_2 - En_1}{h} \qquad (11 - 4)$$

بتعويض En_1 و En_2 من العلاقة العامة (4 - 10) نحصل على :

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \qquad (12 - 4)$$

وبالتعبير عن التواتر بالعدد الموجي $\tilde{\nu}$ الذي تربطه بالتواتر العلاقة

$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{\nu}$ يكون :

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{Ch^3} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \qquad (13 - 4)$$

يلاحظ أن العلاقة السابقة تشبه في شكلها العلاقة الوضعية ، والتي تعبر عن الاعداد الموجية لخطوط جميع السلاسل الطيفية في ذرة الهيدروجين وتكتب بالشكل التالي :

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

هذا التشابه يضع نظرية بور أمام تحد حقيقي ، وذلك لأنه كما يلاحظ من أجل ذرة الهيدروجين أن المقدار $2\pi^2 m e^4 / ch^3$ في العلاقة (4 - 13) ينبغي أن يساوي ثابت رايدبيرغ المعروف تجريبيا بدقة جيدة، أي أن :

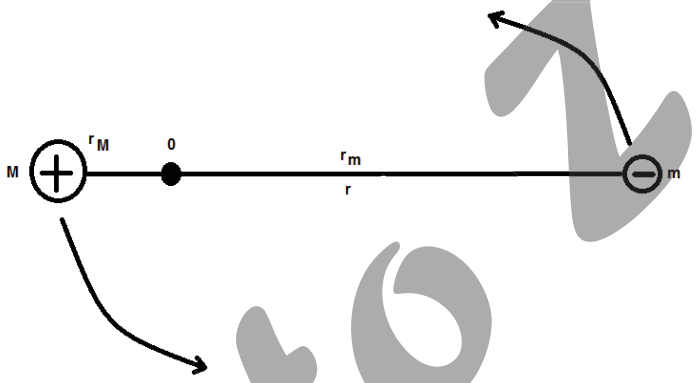
$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{Ch^3} \qquad (14 - 4)$$

تساوي R المحسوبة من العلاقة هذه القيمة $109737 \ cm^{-1}$ ، وهي قيمة تتفق بشكل جيد مع القيمة التجريبية $109677.58 \ cm^{-1}$. إن هذا الاتفاق الرائع بين القيمة النظرية لثابت رايدبرغ وقيمته التجريبية يعتبر نصرا حاسما لنظرية بور .

يمكن زيادة الاتفاق بين قيمتي R النظرية والتجريبية اذا أخذنا بعين الاعتبار حركة النواة أيضا ، تلك الحركة التي كنا حتى الآن نهملها لاعتبارنا أن كتلة النواة كبيرة بالنسبة لكتلة الالكترون .

وعند توخي الدقة يمكن فقط اهمال حركة النواة واعتبارها واقعة في مركز الذرة اذا كانت _ أي النواة _ كبيرة للغاية أو لا نهاية بالنسبة لكتلة الالكترون .

ولكن من أجل نواة ذات كتلة محددة M لابد من أخذ حركتها وحركة الالكترون بعين الاعتبار حول مركز لا يقع في النواة كما يظهر في الشكل. (3.4) حركة ذرة الهيدروجين حول مركز كتلتها .



الشكل3.4

ومن أجل ذرة الهيدروجين حيث Z = 1 تصبح العلاقة (4 – 13) بالشكل :

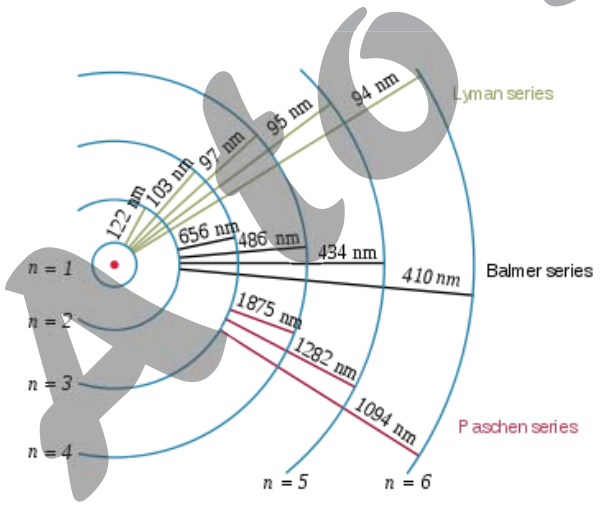
$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{Ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

وهي نفس العلاقة التي وضعت تجريبياً لتفسير طيف ذرة الهيدروجين ، وهكذا استطاعت نظرية بور أن تشرح سبب نشوء السلاسل المختلفة في طيف الهيدروجين وتنبأت بتواترات خطوطها المختلفة .

فعندما يهبط الالكترون إلى سوية طاقة معينة من سويات طاقة أعلى فانه يصدر اشعاعات بتواترات مختلفة تبعاً لسوية الطاقة التي يهبط منها،

فإذا هبط الى السوية $n_1 = 1$ من السوية 5, 4, 3, 2 = n_2 أصدر اشعاعات تقع توتراتها في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف ، وتتطابق مع سلسلة ليمان.

وإذا هبط إلى السوية $n_1 = 2$ من6 ، 5, 4,3 = n_2 أصدر اشعاعات تواتراتها تقع في مجال الاشعة المرئية للطيف وتتوافق مع سلسلة بالمر ، وبالطريقة نفسها تعلل سلاسل باشن وبراكيت وبفوند. ويعبر الشكل (4، 4) عن السلاسل الطيفية للهيدروجين .



الشكل 4.4

4 -4 الاعتراضات على نظرية بور

نجح بور في توفير الشروط الضرورية التي كان نموذج استاذه رذرفورد بأمس الحاجة ا ليها للرد على الاعتراضات والصعوبات البالغة التي كانت تواجه نموذجه، غير أن هذا النجاح الذي أحرزته نظرية بور لم يمنحها صفة الشمول من حيث القدرة على تفسير الظواهر الذرية التي وضعت النظرية من أجلها.

كما أنه لم يكسبها الحصانة الكافية لتصمد أمام التحديات الجديدة ، اذ سرعان ما واجهت هذه النظرية مشاكل جديدة واعتراضات قوية، قوضت أركانها بالرغم من كل المحاولات الذكية التي بذلها بعض العلماء مثل سمر فيلد، لتعديلها وانقاذها من مصيرها المحتوم، حيث اقترح سمر فيلد مدارات إهليلجية تتبع لعدد كوانتي جديد k مشتق من العدد الكوانتي الرئيسي n يقابله مدارات إهليلجية بالإضافة للمدارات الدائرية التي وضعها بور .

ولم يمض أكثر من اثنا عشر عاماً على نظرية بور حتى أصبح من المؤكد أنها لم تعد تف بالغرض المنشود، فكان لابدا من استبدالها بنظرية أخرى تأخذ بعين الاعتبار كل ما هو معقول عند بور، وتحتفظ بمبدأ الكوانتوم والطبيعة النووية للذرة وتكون أكثر شمولاً من نظرة بور. وبالرغم من النجاح الذي حققته نظرية بور، كان هناك مجموعة من الاعتراضات .

وتشتمل الاعتراضات على نظرية بور النقاط التالية :

نجحت نظرية بور في تفسير الطيف الخطي لعنصر الهيدروجين . فقد تنبأت بمواقع الخطوط في هذا الطيف بدقة عالية جدا ، وكانت الحسابات التي أجريت في ضوء هذه النظرية لتحديد تواترات الخطوط متفقة الى حد كبير مع النتائج التجريبية كما ظهر سابقاً في الشكل (4,4) ، وقد استطاعت هذه النظرية أن تفسر أيضا الطيوف الخطية لبعض الشوارد الشبيهة بالهيدروجين التي تحتوي على الالكترون الواحد مثل : Li^{+2} ,

He^{+} , Be^{+3} لكنها عجزت كليا عن التوصل الى نتائج حسابية معقولة ومرضية من أجل تفسير الطيوف الخطية التي تصدر عن الذرات متعددة الالكترونات .

اعتقد بور أن البناء الذري شبيه بالنظام الشمسي ، بمعنى أنه يمكن تطبيق المفاهيم التي نستعملها لوصف النظام الشمسي بحذافيرها في وصف البناء الذري وذلك دون أي اعتبار للفروق النوعية بين مجالي النظامين . كما اعتقد أنه ليس ثمة حد لدقة ما يمكن مشاهدته أو قياسه في عالم الذرة المجهري . اذا افترض أن ثمة مدارات وسرعاً محددة للإلكترون في الذرة . وثم استعمال قوانين ميكانيك نيوتن المتعلقة بالعزم الزاوي والقوة والطاقة لاشتقاق معادلتين كلاسيكيتين دقيقتين لنصف قطر المدار ولسرعته (4 – 5) و (4 – 6) .

ان تحديد هذه المقادير بهذه الدقة المتناهية قد أوقع نظرية بور في أزمة خطيرة وتناقض شديد مع الواقع الطبيعي للذرة، اذ تبين فيما بعد وفي ضوء التجارب العديدة ومبدأ الشك الذي اكتشفه فيما بعد العالم الالماني هايزنبرغ عام 1927 أن قياس الكميات المجهرية في الذرة لا يخضع لهذا المستوى من الدقة ، لان حدود الطبيعة تفرض نفسها هنا وتحد من دقة هذه الكميات .

وعلى سبيل المثال، فان أدق وأفضل وسيلة متوفرة في الطبيعة لتحديد موضع الالكترون وسرعته هي أن تسلط عليه فوتونا معينا من الضوء ليصطدم به وينعكس عنه، شريطة ألا يحدث هذا التصادم أدنى تغير في موقع الالكترون أو سرعته . لكن في اللحظة التي يتم فيها التصادم يتلقى الالكترون صدمة قوية تحدث تغيرا في موضعه وسرعته مما يجعل تحديدهما معاً في وقت واحد وبدقة متناهية أمرا متعذرا.

ولما كان تعيين المدار في الذرة يتطلب تحديدا دقيقا لموضع الالكترون وسرعته في كل لحظة من لحظات دورانه حول النواة، وبما أن هذا التحديد هو أمر متعذر وفق

مبدأ هايزنبرغ ، غدا تعيين المدار بدقة تامة أمرا متعذرا ايضا . ومن ثم فان مفهوم المدار الكلاسيكي المحدد يكون قد فقد معناه .

بنا بور نظريته على أساس أن الالكترون هو جسيم كلاسيكي . لكنه تبين فيما بعد أن للإلكترون طبيعة موجبة بالإضافة الى طبيعته الجسمية ومن ثم فانه لا يمكن وصف حركة الالكترون وصفا شاملا ودقيقا مالم يأخذ بالاعتبار حركته الموجبة . وهو ما يفسر عجز نظرية بور عن اعطاء صورة شاملة عن خواص الذرات بأنواعها المختلفة .

جميع هذه الاعتراضات تنبع من التناقض الداخلي في نظرية بور بين منطق اللغة الكلاسيكية التي استعملها بور في وصف الذرة ، وبين منطق المبادئ الكمية التي فرضها بور في ضوء نظرية بلانك . ولقد أفاد ادراك هذا التناقض كلا من دي برولي وشرودنغر وهايزنبرغ وكذلك بور نفسه الى الاعتقاد بأنه يتعين على أي وصف نظري دقيق للذرة أن يستند بصورة أو بأخرى الى الشروط التالية :

أن يوفر اطارا شاملا لتفسير الظواهر الذرية كما هو مبين في الاعتراض الأول .
مبدأ الشك أو عدم التعيين كما هو مبين في الاعتراض الثاني على نظرية بور .
طبيعة الالكترون الازدواجية كما هو مبين في الاعتراض الثالث على نظرية بور.
مبدأ الكوانتوم كما ورد في نظرية بور شريطة أن يلغى مفهوم المدار ويحافظ على مفهوم مستوى الطاقة .

4 - 5 الميكانيك الكوانتي الحديث – مثنوية الجسيم والموجة

مع بداية القرن العشرين وبعد ظهور الجسيمات ما دون الذرية ودراسة ظاهرة الاشعاع . وضع بلانك فرضية تقول ان الاشعاع ليس مستمراً بل منفصل ومتقطع ، وإن الجسم عندما يصدر أو يمتص طاقة فإن هذه الطاقة تكون منفصلة بوحدات $h\nu$ سماها وحدت الكوانتم، وكذلك المادة توجد بحالات محددة، ودرس أنشتاين المفعول الكهرضوئي وبين أن للضوء طبيعة جسيمية وهذا يناقض تماما قوانين الميكانيك النيوتيني وخاصة في مجال الطاقة ، ويتناقض مع الطبيعة الموجية للضوء (النظرية الكهرطيسية).

ولتجنب ذلك كان من الضروري وضع ميكانيك جديد يدحض التناقض بين الطبيعة الموجية والجسيمية للضوء وتكون نظرية الكوانتم وشروطها في تحديد اصدار وامتصاص الطاقة نتيجة من نتائجه، الا وهو الميكانيك الكوانتي الحديث، وكان لمبدأ بلانك في تقطع الطاقة والمادة ، دور هام في فهم الميكانيك الجديد .

ولقد تمت الخطوة الاولى في تطوير الميكانيك الكوانتي الحديث على يد العالم دي برولي عام 1924 . وكان منطقه في ذلك هو :

لقد اعتبرت الاشعاعات الكهرطيسية ذات طبيعة موجبة لمدة طويلة من الزمن ثم جاء زمن أينشتاين وبين أن الامواج تسلك في تجارب معينة سلوك الجسيمات (المفعول الكهرضوئي)، فهل الأجسام المعروفة تبدي خواص الامواج في بعض التجارب ؟ والظواهر التي ترتبط بالطبيعة الموجية هي التداخل والانعراج ، ولكن ظهورها يعتمد على كون أطوال الموجة تقارب أبعاد الجسم الذي تصدم به، وكانت مهمة دي برولي قياس أطوال الأمواج الناتجة عن الجسيمات .

انطلق دي برولي من علاقة أينشتاين $E = h.\nu$ و في الفوتونات حيث $\nu = \frac{C}{\lambda}$

تصبح علاقة طاقة الفوتون بالشكل الآتي :

$$E = \frac{h.C}{\lambda} \qquad (15.4)$$

ومن النظرية النسبية التي تربط بين طاقة الفوتون (جسيم) والكتلة المكافئة لها بالعلاقة :

$$E = m.C^2 \qquad (16.4)$$

حيث : C سرعة الضوء .

من مساواة العلاقتين السابقتين نجد أن :

$$\lambda = \frac{h}{m.C} = \frac{h}{p} \qquad (17.4)$$

هذه المعادلة توضح العلاقة بين طول الموجة للفوتون وكمية حركته حيث $P = m.C$ ، وتسمى كمية حركة الجسيم (الفوتون) .

ولقد اقترح دي برولي تعميمها بشكل تنطبق فيه على أية دقيقة أو جسم له كمية الحركة $P = m.v$ وبالتالي تصبح العلاقة بالشكل التالي :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{h}{P} \qquad (18.4)$$

حيث تعد هذه العلاقة من أسس الميكانيك الكوانتي الحديث ، ويظهر فيها أنه كلما كانت كتلة الجسيم أو سرعته كبيرة كلما كان طول الموجة أصغر .

ان علاقة دي برولي تتعلق ببساطة بالشرط الكوانتي الذي فرضه بور من أجل الالكترون في ذرة الهيدروجين .

لنأخذ الكترونا يتحرك على مدار دائري حول البروتون، كما فرض بور تماما من أجل ذرة الهيدروجين، فوفقا لعلاقة دي برولي فان هذا الالكترون له طول موجة مرافقة يعين بسرعته أي :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \qquad (19.4)$$

وبالتالي فان محيط المدار يجب ان يساوي عدد صحيح من طول الموجة المرافقة للإلكترون وذلك لكي نتجنب التداخل المشوه . كما يحدث في الأمواج الضوئية لذلك يمكن كتابة :

$$2\pi r = n\lambda \qquad (20.4)$$

بتعويض (λ) من العلاقة السابقة نجد أن :

$$2\pi r = n\frac{h}{mv} \qquad (21.4)$$

أو :

$$mv\,r = n\frac{h}{2\pi} \qquad (22.4)$$

وكما هو واضح فان هذه العلاقة تمثل شرط العزم الزاوي (الشرط الكوانتي) الذي فرضه بور للمدار الذي يجب أن يتحرك عليه الالكترون، وهي تعزز اعتقدنا بضرورة الربط بين الطبيعة الجسيمية والطبيعة الموجية للمادة .

وهكذا وبغض النظر عن ماهية الفوتونات أو الالكترونات فإننا نقبل الطبيعة المزدوجة للضوء والجسيمات الصغيرة . ففي بعض التجارب تكون الخواص الموجية هي الغالبة وفي تجارب أخرى تكون الطبيعة الجسيمية هي الغالبة. وهنا استطاع

الميكانيك الكوانتي أن يفسر سلوك الجسيمات الصغيرة والظواهر المرتبطة بها والتي عجز الميكانيك النيوتوني عن تفسيرها .

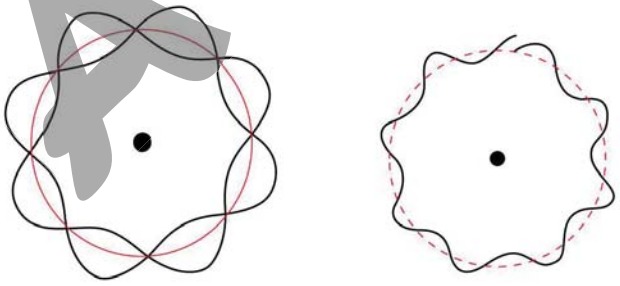
4 - 6 مبدأ الشك أو عدم التعيين

من اجل شرح سلوك دقيقة ماكروسكوبية لابد من تعيين موضع وسرعة هذه الدقيقة بدقة وفي آن واحد، وهذا ممكن في الميكانيك الكلاسيكي .

ولكن السؤال الآن هنا : هل يمكن تعيين موضع وسرعة دقيقة ميكروسكوبية كالإلكترون مثلاً وبالدقة اللازمة ؟ بتعبير آخر هل نستطيع أن نجزم بأن الالكترون موجود في مكان معين في لحظة ما ؟ وهل يمكن معرفة سرعته بدقة في تلك اللحظة ؟

ومن أجل الإجابة على ذلك سوف نحاول أولا تعيين موضع الالكترون . فاذا استعملنا لتعيين هذا الموضع ضوءاً طول موجته λ فلا بد من ارتكاب خطأ في تعيين هذا الموضع من مرتبة $\pm \lambda$ وذلك وفق المبادئ العامة للضوء.

ويمكن تمثيل أمواج الالكترون بالشكل (5.4)



الشكل 5.4

هذا الشكل يمثل أمواج الإلكترون

فإذا كان الأمر كذلك علينا تصغير الخطأ الى أقصى حد ممكن وذلك باستعمال أصغر طول موجة ممكنة . وبالتالي فإننا نستطيع من حيث المبدأ وبشكل نظري أن نعين موضع الالكترون بأية درجة من الدقة نرغبها.

ولكن حتى نتمكن من رؤية أي جسم لابد من اصطدام الضوء أو الفوتون به، وارتداده الى الجهاز الفحص أو العين المساعدة. فاذا اصطدم أحد الفوتونات بالإلكترون ذي الكتلة الصغيرة، تغيرت سرعة الالكترون وبالتالي كمية حركته بمقدار غير معروف يزداد بازدياد طاقة الفوتون .

ونتيجة لذلك لا يمكن تعيين سرعة الالكترون أو كمية حركته بدقة . لذلك بهدف التقليل من خطأ هذا التعيين يمكن استعمال فوتونات ذات طاقة منخفضة . أي استعمال ضوء بطول موجة كبير، ولكن كما سبق وبينا أن استعمال طول موجة كبير يزيد الخطأ في تعيين موضع الالكترون .

وهكذا نجد أن تصغير الخطأ في تعيين موضع الالكترون يؤدي الى تكبير الخطأ في قياس سرعته وبالتالي حركته والعكس صحيح .

ان للفوتون الذي طول موجته λ ، كمية حركة مقدارها $P = \frac{h}{\lambda}$ يتخلى عن جزء غير معروف منها الذي يصطدم به ، ويكون أكبر تغير في كمية حركة الالكترون من رتبة كمية حركة الفوتون نفسها ، أي أن الخطأ أو مقدار عدم التأكد في تعيين كمية حركة الالكترون هو من مرتبة h / λ ولهذا نقول أنه اذا أخطأنا في تعيين موضع الالكترون بمقدار $\Delta x = m\lambda$ فلا بد أن نخطئ بتعيين كمية حركته بمقدار

$$\Delta P = m \frac{h}{\lambda}$$ وبالتالي

فان جداء هذين الخطأين يعطى بالعلاقة : $\Delta P . \Delta x = h$ على اعتبار $m = 1$ ، وتعبر هذه العلاقة عن ما يسمى بمبدأ الشك او عدم التعيين لهايزنبرغ الذي ينص على أنه:

لا يمكن أبدا تعيين موضع وكمية حركة دقيقة ما صغيرة في وقت واحد بدقة اكبر من المعطاة بالعلاقة السابقة .

لتحديد مسار جسيم ما لا بد من تعيين موضعه وسرعته معا وبدقة في كل لحظة من لحظات حركته ، ولما كان التعيين الدقيق لموضع وسرعة دقيقة ما صغيرة متعذرا حسب هايزنبرغ في عدم التعيين فلابد أن الدقة في تعيين مسارها محدودة .

تطبيق على مبدأ الشك :

لنفرض أننا نريد تعيين مكان الالكترون في مدار بور الأول $a_{\circ} = 0,5\ 29 A^{\circ}$ بخطأ أعظمي 10 % من نصف قطر المدار أي أن $\Delta x = 5.10^{-2} A^{\circ}$ فيكون الخطأ في تعيين كمية حركته هو :

$$\Delta P = \frac{h}{\Delta x} = \frac{6,6.10^{-27}}{5.10^{-10}} = 10^{-17}\ g.Cm / Sec$$

وبما أن كتلة الالكترون تساوي $9,1.10^{-28}$ غرام ، فيكون الخطأ المرتكب في سرعة الالكترون محسوبا من العلاقة : $\Delta P = m . \Delta v$ مساويا الى :

$$\Delta v = \frac{\Delta P}{m} = \frac{10^{-17}}{9,1.10^{-28}} \approx 10^{10}\ Cm / Sec$$

أي أن الخطأ في تعيين سرعة الالكترون هو من رتبة سرعة الضوء ، أي أكبر من سرعته الفعلية ومنه نستنتج أننا لا نستطيع أن نعين موضع الالكترون أو أن نخصه بمقدار سرعة معينه ، أضف الى ذلك أنه ليس هناك امكانية لتعيين هذا المقدار .

وهنا تصادف نظرية بور التي تحدد مدار الالكترون فشلا آخر ، تلك المدارات التي تفقد معناها في الميكانيك الكوانتي الحديث بعد أن أوضح مبدأ الشك عدم امكانية تعيينها وتحديدها وسنرى ذلك في الفقرة التالية .

وأخيرا علينا أن نتذكر على الرغم من صحة مبدأ الشك والذي يمكن تطبيقه على جميع الجمل الفيزيائية ، أن قوانين الميكانيك الكلاسيكي مازالت قابلة للتطبيق على الدقائق العيانية ، ولكن باعتبار أن قيمة ثابت بلانك (h) صغيرة للغاية فان قيمة الخطأ في الموضع أو السرعة تكون مهمة فقط من أجل الدقائق ذات الكتلة الصغيرة للغاية .

4 – 7 معادلة شرود نغر

بعد وقت قصير من تقديم دي برولي لآرائه ووضعه علاقته الشهيرة $P = h / \lambda$ التي تربط بين طول موجة دقيقة ما وكمية حركتها، والتي تشكل حجر الأساس في دراسة حركة الدقائق الصغيرة الحرة ، واكتشاف مبدأ الشك ، أوضح العالم شرودنغر عام (1927) أنه يمكن تعميم علاقة دي برولي لتشمل بالإضافة الى الدقائق الحرة الدقائق المقيدة في حركتها ضمن مجال معين كالالكترونات في الذرة .

واستنادا الى علاقة دي برولي وضع شرودنغر معادلته الشهيرة والمشابهة للمعادلات التقليدية للأمواج لدراسة حركة الالكترون في الذرة . لذلك تعرف معادلة شرودنغرد أيضا بالمعادلة الموجية ولها الشكل التالي :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} + (E - U)\psi = 0 \quad (23.4)$$

حيث تمثل الحدود الثلاثة الأولى المشتق الثاني الجزئي للتابع الموجي (ψ) بالنسبة ل : x , y , z

ان المجاهيل في هذه المعادلة والتي نريد تعيينها بحلها هي:

الطاقة الكلية للإلكترون في جميع الأوضاع الممكنة المسموح بها ضمن الذرة(E) التابع (ψ) الذي يحقق المعادلة السابقة ويعتبر حلا لها ، يسمى التابع (ψ) بالتابع الموجي وهو تابع دوري يمثل مطال الاهتزاز الموجي في نقطة احداثياتها x , y , z ويعطى بعلاقة تحوي الاحداثيات السابقة وهو مستقل عن الزمن .

وأما المعاليم في هذه المعادلة فهي :

كتلة الالكترون (m) .

طاقة الالكترون الكامنة (U) والتي تعطي بعلاقة رياضية يتوقف شكلها على طبيعة الحالة المدروسة .

وكثيرا ما تكتب معادلة شرودنغر السابقة بشكل أبسط وذلك باستبدال المشتقات الجزئية من الدرجة الثانية بعامل لابلاس $\blacktriangledown^2$ ، أي أن الرمز $\blacktriangledown^2\psi$ من حيث الشكل التالي :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \blacktriangledown^2\psi \qquad (24.4)$$

بالتعويض في العلاقة (4- 23) تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$\blacktriangledown^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \qquad (25.4)$$

ولقد تبين عند حل معادلة شرودنغر من أجل الالكترون في ذرة ما مثل الهيدروجين أن الطاقة الكلية له (E) يجب أن تأخذ قيما معينة ترتبط فيما بينها بأمثال صحيحة (n) تعرف بالأعداد الكوانتية ، وهكذا يكون تطبيق شروط نظرية الكوانتم على الطاقة

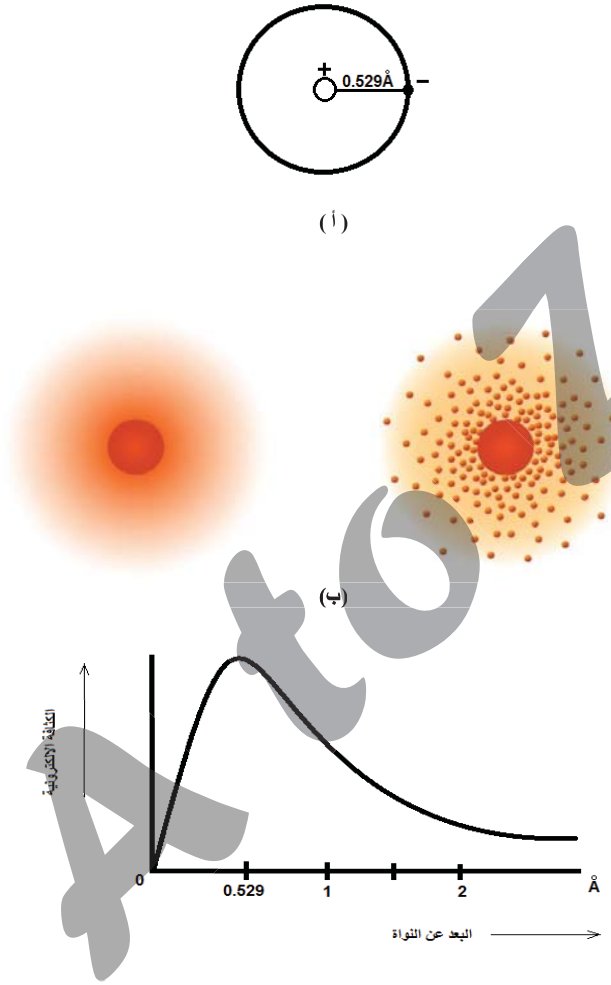
وظهور أعداد كوانتية نتيجة من نتائج معادلة شرودنغر الموجية، ولم يعد من الضروري ربطها بقوانين الميكانيك الكلاسيكي كما فعل بور .

ومما يجدر ذكره أن قيم الطاقات الناتجة عن حل معادلة شرودنغر تعطي سويات الطاقة نفسها التي أوجدها بور بالنسبة لذرة الهيدروجين والذرات الخفيفة أيضا .

ولكن ما أهمية التابع ψ ؟ ان التابع الموجي ψ ليس له أي معنى فيزيائي . وذلك لأنه تابع رياضي دوري ويمثل كما سبق وذكرنا تغير مطال الاهتزاز بتغير الموضع ، ولكن وجد أن لمربع قيمته المطلقة أي ψ^2 معنى فيزيائي غاية في الأهمية ، ولبيان ذلك يكفي أن نتذكر الطبيعة المزدوجة للإشعاعات الكهرطيسية . فتبعا للنظرية الموجية فان شدة الاشعاع في نقطة ما تتناسب طردا مع مربع مطال الموجة في تلك النقطة .أي ψ^2 .

أما من وجهة النظر الجسيمية للإشعاع فان الشدة في نقطة ما ، تتناسب مع عدد الفوتونات الموجودة في نقطة من الفراغ متناسبا مع ψ^2 . ولكن الفوتونات دقائق صغيرة للغاية ويستحيل عدها ، ولذا يفضل القول على أنه كلما زادت ψ^2 في نقطة معينة من الفراغ ازدادت كثافة الفوتونات أو ازداد احتمال وجودها في تلك النقطة .

وبشكل مشابه فان $\psi^2\, dx\, dy\, dx$ أو $\psi^2\, dv$ يقيس مقدار احتمال وجود الكترون ما في عنصر صغير من الحجم dv يحيط بالنقطة المأخوذة والمحددة بالإحداثيات x . y . z . يسمى الجداء $\psi^2 dv$ بالكثافة الالكترونية الاحتمالية في الحجم dv ، وكنتيجة لما سبق فان مقدار احتمال وجود الالكترون ، أو الكثافة الالكترونية يختلف من مكان الى آخر .كما يلاحظ بالشكل (6.4) .



الشكل 6.4

ويلاحظ من الشكل أن هناك احتمالا كبيرا لوجود الالكترون في عنصر حجمي dv قرب النواة، كما أن هناك احتمالا محددا ولو صغير للغاية لوجوده على بعد كبير جدا من النواة.

هناك طريقة ثانية تعتبر أفضل من الطريقة السابقة لدراسة تغير الكثافة الالكترونية حول النواة وهي تعتمد على دراسة تغير الكثافة الالكترونية في طبقة كروية حول النواة بدلاً من دراستها في عنصر الحجم dv .

ومن أجل ايضاح ذلك نفرض أن الفراغ حول النواة مقسم الى عدد غير محدود من طبقات كروية متمركزة رقيقة جدا فيكون حجم كل طبقة منها ذات نصف القطر r والسماكة dr هو dv . $4\pi r^2$ وتكون الكثافة الاحتمالية الالكترونية الكلية لوجود الالكترون ضمن هذه الطبقة مساوية الى ψ^2. ($4\pi r^2$. dr) حيث يمثل ψ التابع الموجي للإلكترون في سويته الطبيعية وهي أخفض سوية طاقة في ذرة الهيدروجين .

ويلاحظ أن النهاية العظمى لتابع الكثافة الالكترونية الاحتمالية القطرية تقع عند قيمة ل r تساوي $a_\circ$ الى نصف قطر بور ، وهو يساوي نصف قطر أخفض مدار حسبه بور في ذرة الهيدروجين وتبلغ قيمته $0,529A^\circ$.

وهكذا فبينما يقود نموذج بور لذرة الهيدروجين الى الاستنتاج بان الالكترون في سويته الطبيعية يدور حول البروتون وفق مسار دائري نصف قطره $a_\circ$ تماماً ، يؤكد الميكانيك الموجي عدم امكانية تحديد مدار معين للإلكترون وكل ما نقوله عن $a_\circ$ هو انه يمثل نصف القطر الأكثر احتمالا لوجود الالكترون وهناك احتمال ليس كبيرا لوجوده على بعد أصغر من $a_\circ$ وأكبر منه .

ولما كان من المفيد كيفيا أن نربط الالكترون بمدار له شكل معين ، فقد تبين أنه يمكن تمثيل المدار بصورة فراغية يتوقف شكلها على أعداد صحيحة تسمى بالأعداد الكوانتية وتضم بين جدرانها معظم الكثافة الالكترونية ، حوالي 90 – 95 % ، انظر الشكل (6.4).

A to Z

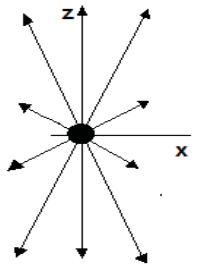
8 - 4 النظرية الميكانيكية الموجية للذرة

لقد شكلت الحلول الرياضية الصعبة التي أوجدتها جهود شرودنغر وعلماء آخرين للمعادلة الموجية ، الاركان الاساسية في التصور الميكانيكي الموجي للذرة ، وهو أحدث وأشمل وأعمق تصور ذري في الكيمياء وفي مجالات واسعة في الفيزياء .

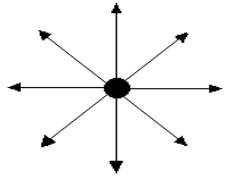
بين الميكانيك الموجي أن الالكترونات تتوضع في الذرة على طبقات مستقرة معينة تتميز باحتياطي محدد للطاقة ، ولا يمكن تحديد وضع الالكترون على المدار بدقة ، اذ أن الميكانيك الموجي يسمح فقط بتعيين احتمال اكتشاف الالكترون في وضع معين بالنسبة للنواة (كثافة الطبقة الالكترونية)، فاحتمال اكتشاف الالكترون في ذرة الهيدروجين عندما تكون في الوضع الأساسي n= 1 لا يتوقف على الاتجاه من النواة .

وعلى ذلك فان ذرة الهيدروجين متناظرة كرويا في هذه الحالة الشكل (4 -6 - ب)، حيث يمكن تمثيل احتمال وجود الالكترون على بعد معين من النواة بيانيا بالنسبة لهذا الوضع كما بالشكل (4- 6– ج).

يظهر من هذا الشكل ان احتمال وجود الالكترون على مستوى الطاقة n = 1 فاحتمال وجود الالكترون يمكن أن يوافق ذرة متناظرة كرويا ، الا ان وضعا آخر للإلكترون يمكن أن يوجد على هذا المستوى، ويتميز بان الاحتمال سوف يتغير فيه حسب البعد عن النواة وحسب الاتجاه ايضا ، ويتضح ذلك من الشكلين(7.4 و 8.4).



8.4

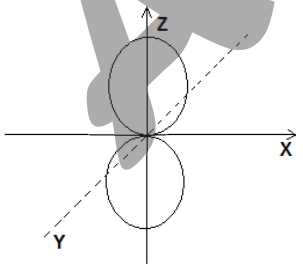


7.4

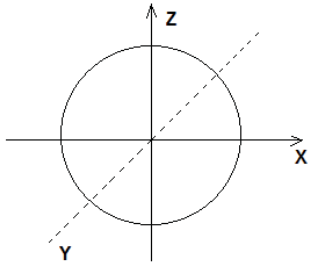
وهنا يمثل الاحتمال حسب الاتجاه بسهم يزداد طوله بازدياد الإحتمال . ويبدأ السهم من مركز الذرة، ويمثل الشكل (7.4) ذرة متناظرة كرويا، وعلى هذا فان أطوال الأسهم متساوية في جميع الاتجاهات .

أما الشكل (8.4)، فان طول السهم أعظمي على طول المحور z ويتناقص بابتعاده عن المحور ويساوي الصفر في المستوى xy .

فاذا أدرنا هذا الرسم حول المحور Z ، فإننا نحصل على نماذج فراغية يبينها الشكلان (9.4) و (10.4)



الشكل 10.4



الشكل 9.4

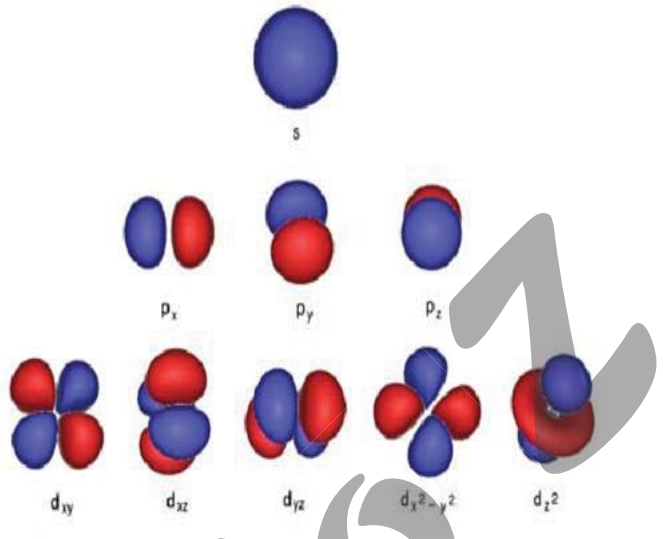
ويمكن أن تتغير حركة الالكترون بحيث أنه بانحفاظ شكل الطبقة الالكترونية يصبح احتمال ايجاد الإلكترون أعظميا على طول المحور X بدلا من المحورZ ويساوي الصفر في المستوى yz . وينطبق هذا أيضا على المحور Y ، ويساوي الصفر في المستوى xz ، أي أن الطبقة الالكترونية تغير اتجاهها محتفظة بشكلها في الفراغ .

وهكذا يمكن أن يوجد على مستوى الطاقة الثاني أربعة أوضاع مختلفة للإلكترون أحدهما يتميز بتناظر كروي للطبقة الالكترونية وفي الثلاثة الاخرى يكون احتمال ايجاد أو اكتشاف الالكترون أعظميا على طول محور واحد من المحاور الثلاثة .

يسمى وضع الالكترون الموافق للطبقة المتناظرة كرويا بالوضع S ، وتسمى الالكترونات الواقعة في هذا الوضع بالإلكترونات S ، أما الاوضاع الموافقة لتعقيد الطبقة الالكترونية، فتسمى بالأوضاع P والالكترونات الموافقة بالإلكترونات P ، لا يوجد على مستوى الطاقة الأول سوى الالكترونات S ، أما مستوى الطاقة الثاني ، فيوجد عليه كل من الالكترونات S و P ، ويساوي عدد الأوضاع المختلفة على مستوى الطاقة الثالث، والتي توافق أشكالا مختلفة من الطبقات الالكترونية تسعة أوضاع ، منها أيضا وضع واحد S وثلاثة أوضاع P وخمسة أوضاع جديدة تسمى بالأوضاع d وتسمى الكتروناتها بالإلكترونات d .

وبصورة عامة فان : عدد الأوضاع على واحد من مستويات الطاقة يساوي الى مربع العدد الكوانتي الرئيسي n^2 . وعلى هذا يجب أن يحتوي مستوى الطاقة الرابع على ستة عشر وضعا . منها سبعة أوضاع جديدة تسمى بالأوضاع f ، بالإضافة الى الأوضاع d , P , S

سوف نستعمل عبارة مدار الالكترون عوضا عن عبارة وضع الالكترون ، لأنه هو التعبير الأكثر انتشارا في الكتب الكيميائية وقد ترسبت هذه العبارة من التصور السابق عن الإلكترون ونموذج بور، ويبين الشكل (11.4) المدارات f , d , P , S .



الشكل 11.4

وحتى الان نكون قد درسنا الأشكال الممكنة لحركة الإكترون في الحقل الكهربائي لنواة الذرة ،غير أن التجربة تبين أن للإكترون بالإضافة إلى ذلك ، حركة داخلية ذاتية ، وتشبه هذه الحركة دوران الأرض حول نفسها ، وإن الإلكترون يمكن أن يدور باتجاهين مختلفين حول نفسه .

يسمى الفعل الناتج عن حركة الإلكترون الداخلية باللف الذاتي (السبين) ، ويعبر عن اتجاه الحركة الداخلية للإلكترون، ويمكننا عندئذ تميز اللف الذاتي الموجب والسالب للإلكترون معتبرين أنهما وضعان جديدان له، ولوجود اللف الذاتي للإلكترون أهمية كبيرة جداً في السلوك الكيميائي للعنصر .

وعند أخذ اللف الذاتي بعين الاعتبار، يمكن وصف حالة الكترون في أي مستوي للطاقة، بأحد وضعين مختلفين، الأول ذو لف ذاتي موجب، والثاني ذو لف ذاتي سالب.
وعلى هذا الاساس يوجد في المدار S على مستوي الطاقة الأول الكترونين، أحدهما لفه الذاتي سالب والثاني لفه الذاتي موجب، اذ أن تغيير اشارة اللف الذاتي لا يمثل التناظر الكروي للطبقة الإلكترونية الا أن هذا يعني أنه على مستوى الطاقة الأول يمكن أن يكون الكترونين بدلاً من الكترون واحد، يختلفان من حيث حركتهما الداخلية فقط، وينطبق هذا على مستوى الطاقة الثاني حيث يمكن أن توجد ثمانية الكترونات لا أربعة وتختلف من حيث وضعها.

إن ما سبق وقلناه عن عدد الأوضاع على مستوي الطاقة يتميز بمربع العدد الكونتي الرئيسي n^2 ينطبق على عدد المدارات، أما عدد الالكترونات التي تختلف فيما بينها بنوع حركتها، فهي تساوي في مستوى طاقة ما إلى ضعف مربع العدد الكونتي الرئيسي $2n^2$.

وبصورة عامة فان كل الكترون في طبقة الكترونية يتعين بأربع أعداد كوانتية تنتج من حل معادلة شرودنغر نشرحها بإيجاز فيما يلي :

العدد الكوانتي الرئيسي (n) :

ويعد من أهم الأعداد الكوانتية كما يستدل من اسمه، يفيد في تعيين سويات الطاقة الرئيسية، أي البعد الأكثر احتمالا للإلكترون عن النواة وبالتالي يفيد في تعيين حجم المدار.

يأخذ العدد الكوانتي الرئيسي أية قيمة صحيحة موجبة غير الصفر ، فعندما تأخذ (n القيم التالية :

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

فانه يقابلها الطبقات الالكترونية التالية :

$$K, L, M, N, O, P, Q$$

تعطى سوية الطاقة التي ينتمي اليها الالكترون في ذرة الهيدروجين أو في أية ذرة أحادية الالكترون وذات شحنة نووية Z بالعلاقة :

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} = K\frac{Z^2}{n^2} \qquad (26.1)$$

حيث K مقدار ثابت، وعند حساب قيمة E نجدها تعطى بالعلاقة حيث K= 1 في ذرة الهيدروجين

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = -13,6 . e/V$$

العدد الكوانتي المداري (السمتي) (l) :

يتم تعيين الصفة الميكانيكية لحركة الإلكترون في الذرة بعزم كمية حركته ، ويمكن شرح عزم كمية الحركة في الاوضاع S , P , d , f على أنه الفعل اللازم والكافي لانتقال الإلكترون من الوضع S الى الوضع P او d او f ، وهذا الفعل لابد منه ، لان الإلكترون لا يستطيع ان يغير نوع مداره تلقائيا بدون دفع .
يكون لعزم كمية الحركة قيمة معينة من أجل كل نوع من الأوضاع (المدارات) . وتبين الدراسة النظرية أن عزم كمية حركة الإلكترون في الوضع (S) يساوي الصفر . بينما عزم كمية حركة الالكترون في الوضع(P) مساويا

$$\sqrt{2}\,\frac{h}{2\pi}$$

وفي الوضع d $\frac{h}{2\pi}\sqrt{6}$

وفي الوضع f $\frac{h}{2\pi}\sqrt{12}$

ونرى بسهولة أن الأعداد الموجودة تحت الجذر وقبل $h / 2\pi$ في قيم عزم كمية حركة الإلكترون تنتج من العبارة $\sqrt{l(l+1)}$ اذا استبدلنا l فيها بالقيم $l = 1,2,3,$ بالنسبة للمدار S فان $l = 0$ وبما ان قيم l ترتبط بالعدد الكوانتي المداري (السمتي) . اذ بالنسبة للمدار S فان $l = 0$ وبما أن قيم l تعين مقدار عزم كمية الحركة وبالتالي نوع المدار لذا يسمى l بالعدد الكوانتي المداري (السمتي) .

وباعتبار الطاقة الحركية للإلكترون مرتبطة بالطاقة الكلية له فان قيم l المسموح بها ترتبط بقيم n، وقد دلت الدراسة النظرية والتجريبية على أن l تأخذ جميع القيم الصحيحة من أجل أي من مستويات الطاقة من الصفر وحتى (n-1) أي أن :

$$l = 0 , 1 , 2, 3 , 4 ,\ldots n-1$$

ويستعاض عن أرقام (l) بأحرف s , p ,d, f , g وذلك منعاً للالتباس بينها وبين(n) وعلى هذا يكون :

على مستوى الطاقة الأول يكون : $n = 1$ و $l = 0$ ويكون المدار من الشكل s.

على مستوى الطاقة الثاني يكون $n = 2$ و $l = 0 , 1$ وهناك مداران أحدهما من الشكل s والأخر من الشكل p .

على مستوى الطاقة الثالث يكون $n = 3$ و $l = 0 ,1 ,2$ وهناك ثلاث مدارات، واحد من الشكل s والثاني من الشكل p والثالث من الشكل d .

على مستوى الطاقة الرابع يكون $n = 4$ و $l = 0, 1 , 2 , 3$ وهناك أربعة مدارات فرعية من الشكل s ,p ,d , f

ومنعاً للالتباس يوضع رقم الطبقة الرئيسية قبل الأخر الدال على شكل المدار، على سبيل المثال نكتب :

1s وهذا يعني أن المدار s تابع للطبقة K حيث أن $n = 1$

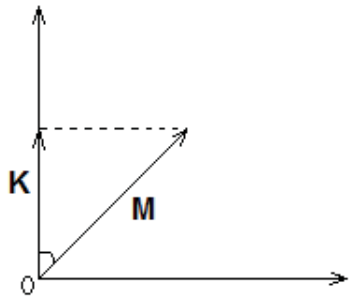
3p وهذا يعني أن المدار p التابع للطبقة M حيث أن $n = 3$ وهكذا .

وتختلف الطبقات الفرعية (s ,p ,d, f) في سوية طاقتها ، فتزداد الطاقة بازدياد قيمة l ، وبهذا يتعين عدد أنواع المدارات على أي من مستويات الطاقة، فهو يساوي عددياً قيمة العدد الكوانتي الرئيسي n .

العدد الكوانتي المغناطيسي (m_l) :

ويتم بواسطته تعيين إتجاهات المدارات في الفراغ ، لتعيين m نعتبر أن عزم كمية الحركة شعاع ، وبالتالي يتعين هذا العزم بمقداره وباتجاهه ، ويعين مقدار عزم كمية الحركة نوع المدار بينما تعين جهته اتجاه المدار.

لتحديد جهة عزم كمية الحركة، نرسم جملة محاور إحداثية تبدأ بنواة الذرة الشكل (12.4)، وعندئذ يمكن الاهتداء الى الاتجاه بالنسبة لأحد المحاور، فبالنسبة للمحور Z ، نمثل عزم كمية الحركة بشعاع يتناسب طوله مع مقدار هذا العزم، بينما نعين هذا الاتجاه حسب الزاوية α ، بين المحور Z والشعاع .



الشكل 12.4

نسقط الشعاع الممثل لعزم كمية الحركة على المحور Z ، فاذا رمزنا ب M لقيمة عزم كمية الحركة و بK الى مسقطه، يمكننا أن نكتب:

$$K = M \cos \alpha$$

نعيد كتابة هذه العلاقة بالنسبة للالكترونات P فقط والتي من أجلها $M = \sqrt{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$

ويجب أن يكون مسقط العزم مساويا الى جداء عدد m في $\frac{h}{2\pi}$ أي :

$$m \cdot \frac{h}{2\pi}$$

وعندئذ :

$$m.\frac{h}{2\pi} = \sqrt{2}.\frac{h}{2\pi} \cos\alpha$$

أو : $m = \sqrt{2}\cos\alpha$ ومن هنا $\cos\alpha = \frac{m}{\sqrt{2}}$

أما بالنسبة للمقدار d فإن : $\cos\alpha = \frac{m}{\sqrt{6}}$

وللمدار f فإن : $\cos\alpha = \frac{m}{\sqrt{12}}$

ولقد دلت الدراسات التجريبية والنظرية أن العامل m يمكن فقط أن يكون عددا صحيحا أو صفرا، وهذا يعني أن الزاوية α لايمكن أن تكون ذات قيمة عشوائية، وفيما عدا ذلك ، اذا كان m عددا صحيحا أو صفرا ، فان Cosα يمكن أن يكون مساويا للصفر أو كسرا عاديا صحيحا، وبالتالي فان m يجب أن يكون عددا صحيحا أصغر من المخرج دوما ، وعلى هذا ففي المدارات P يكون لعدد الكوانتي m ثلاث قيم فقط وهي

. (-1 , 0 , +1)

ومن أجل المدارات d خمس قيم فقط وهي

(-2 , -1 , 0 , +1 , +2 ,)

وأما بالنسبة للمدارات f فيكون لm سبع قيم هي

(-3 , -2 , -1, 0 , +1 , +2 , + 3)

وكما نرى فان العدد الكوانتي (m) يتخذ قيما هي الأعداد الصحيحة من 1+ الى 1- بالإضافة الى الصفر .

أي أن مجموع قيم (m) هو (1 + 21) ، وبما أن اتجاه المدارات يؤثر في الخواص المغناطيسية التي يبديها العنصر، فقد أطلق على العدد (m) اسم العدد الكوانتي المغناطيسي .

عادة ومن أجل التبسيط ، وبشكل خاص عند كتابة التركيب الالكتروني يمثل كل من هذه المدارات بالرمز :

○ أو □

فمثلا من أجل المدار P العائد للطبقة L حيث n = 2 و 1 = 1 يوجد ثلاثة مدارات فرعية تمثل بالشكل :

P ○○○ أو □□□

ومما يجدر ذكره ان هذه الحجيرات تكون متماثلة طاقيا عند عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي وتختلف عن بعضها بوجود هذا المجال ، ويفسر بان خطأ طيفيا ظاهريا يمكن أن يتحلل بتأثير حقل مغناطيسي على المنبع الضوئي الى عدة خطوط متباينة .

العدد الكوانتي للف الذاتي (العدد الكوانتي السبيني) (S)

ويتعلق هذا العدد بدوران الإلكترون حول محوره ويميز الإلكترونات التي تشغل نفس المدار وله قيمتان هما

$$\pm \frac{1}{2}$$

في الوقت الذي يدور فيه الإلكترون حول النواة ، يقوم بالدوران حول محور مار من مركزه، وبما أن للإلكترون كتلة مادية فان حركة دورانه حول نفسه تولد عزما زاويا ذاتيا يدعى السبين أو العزم الزاوي للف الذاتي ويتعين بالعدد الكمي S ويعطى بالعلاقة :

$$\sqrt{S\,(S+1)}\,.\,\frac{h}{2\pi}$$

اذ تأخذ S القيمة $\frac{1}{2}$ وبما أن الالكترون يمكن أن يدور حول نفسه باتجاهين معاكسين فإن العزم الزاوي الذاتي السابق يأخذ وضعين فقط بالعدد المغناطيسي m_s الذي يأخذ القيمتين

$$\pm \frac{1}{2}$$

تبعا لاتجاه دوران الإلكترون حول نفسه . ويرمز لهذين العزمين بسهمين متعاكسين ↑↓ ومن المدار الواحد يكون ↑↓ أي ان الحجيرة تتسع فقط لإلكترونين مختلفين في عزمهما الذاتي .

وحسب النظرية الكلاسيكية فان دوران الإلكترون، هو دوران دقيقة مشحونة حول محور مار في مركزها ، لذا فان الالكترون يسلك سلوك مغناطيس صغير وبالتالي فإن عزما مغناطيسيا ذاتيا سيرافق العزم الزاوي الذاتي حتما ، وعندما تكون الالكترونات متزاوجة ينعكس عزمهما المغناطيسيان ويتلاغيان .

وأما اذا لم تكن متزاوجة فإن الإلكترون يضفي على الذرة أو الجزيء الذي يحويه خواصا مغناطيسية، ويكون العزم المغناطيسي لذرة أو جزيء متناسبا مع عدد الكتروناته العزباء .

وأخيرا يمكن تلخيص العلاقة بين الأعداد الكوانتية وبين أشكال المدارات التابعة لكل طبقة رئيسية وعدد كل نوع من أنواع هذه المدارات بالجدول (1.4) التالي :

مستوى الطاقة الرئيسي (n) ←	1	2	3	4
عدد المستويات الفرعية (n) ←	1	2	3	4
عدد المدارات (n^2) ←	1	4	9	16
نوع المستوى الفرعي ←	S	S p	S P d	S p d f
عدد المدارات لكل مستوى فرعي ←	1	1 3	1 3 5	1 3 5 7
العدد الأقصى للالكترونات لكل مستوى فرعي ←	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
العدد الأقصى للإلكترونات لكل مستوى رئيسي ($2 n^2$) ←	2	8	18	32

الجدول 1.4

يبين جميع المدارات وعدد الالكترونات الممكنة لكل قيمة ل n

4 - 9 بنية الذرات العديدة الإلكترونات

لقد حلت معادلة شرودنغر حلا كاملا ودقيقا فقط من أجل ذرة الهيدروجين والشوارد ذات الالكترون الواحد وذلك لبساطتها . وأما حلها للذرات عديدة الالكترونات فيتطلب عمليات رياضية معقدة، ويزداد تعقيدها مع زيادة عدد الالكترونات في الذرة.
ويعود السبب في ذلك الى أن قوى التنافر بين الالكترونات تجعل العلاقة التي تعطي الطاقة الكامنة U. والموجودة في معادلة شرودنغر غاية في التعقيد، وعلى الرغم من ذلك فقد تم الحصول على نتائج نظرية متفقة الى أبعد الحدود مع النتائج التجريبية .

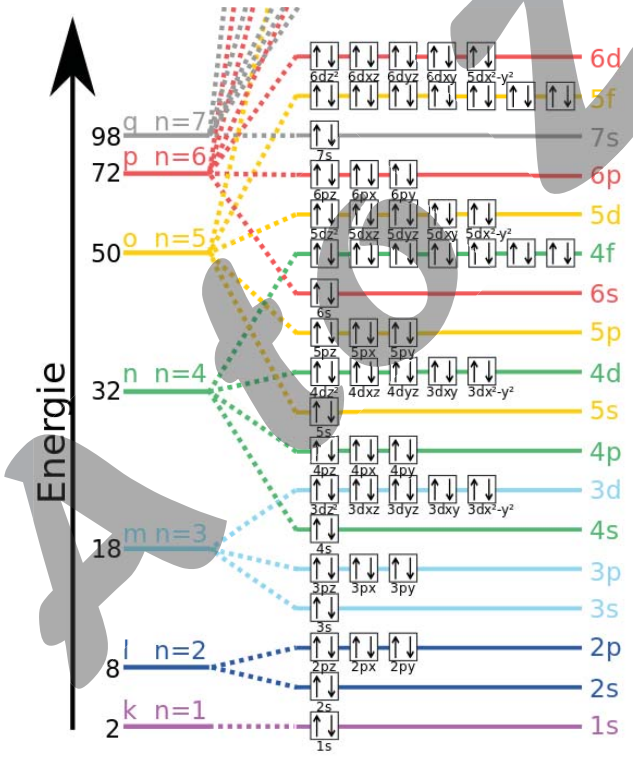
ان أسس الإجراءات المتبعة في دراسة الذرات العديدة الالكترونات بصورة كيفية ومقبولة هي التي تعتبر امتدادا للإجراءات التي اتبعت في دراسة ذرة الهيدروجين . ترتبط الإلكترونات بمدارات ذرية شبيهة كيفيا بمدارات ذرة الهيدرجين ، وكل مدار يتعين بمجموعة من الأعداد الكوانتية مماثلة بالضبط لتلك التي استخدمت من أجل ذرة الهيدروجين، أما توزيع الإلكترونات على هذه المدارات فمرتبط بالدرجة الأولى بتتالي سوياتها الطاقية، وبمبادئ وقواعد أخرى.
ولذا سنتعرض أولا الى سويات الطاقة للذرات العديدة الإلكترونات، وثانيا إلى بنيتها الإلكترونية والقواعد الناظمة لها .

أ – سويات الطاقة للمدارات الذرية :

كما سبق وأشرنا الى أن طاقة المدارات في الذرات العديدة الإلكترونات تتعين بالعددين الكوانتيين (n) و (l). وتأتي أهمية العدد (n) قبل (l) في هذا التعيين، ويعود السبب في ذلك الى أن العدد الكوانتي (l) يؤثر بدرجة أقل في طاقة المدار،

إضافة الى أن المدارات المؤلفة لطبقة رئيسية معينة (n) تختلف في طاقتها عن بعضها ولو قليلا .

فالطبقة الرئيسية الثانية L (n = 2) تنقسم الى سويتي طاقة هما 2S و 2P وبحيث تكون طاقة الإلكترون على المدار 2P أكبر منها على المدار 2S . ويبين الشكل (13.4) تتالي سويات الطاقة الرئيسية و المدارات الفرعية لكل طبقة في الذرات العديدة الإلكترونات .



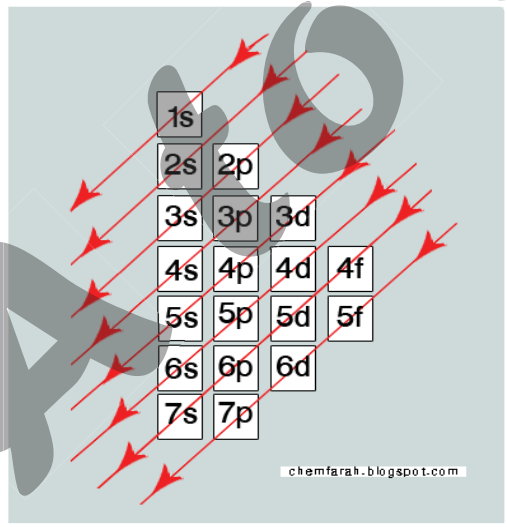
الشكل 13.4

ويلاحظ من هذا الشكل أن تداخلا بين سويات المدارات الذرية ، فعلى الرغم من أن المدار 4S تابع للطبقة الرئيسية N ، نجد أنه يتميز بسوية طاقة أخفض من المدار 3d التابع للطبقة الرئيسية M ، التي تقع تحت N.

ويزداد هذا التداخل تعقيدا بين الطبقات ذات سوية الطاقة الأعلى من N ، ويمكن ترتيب المدارات المختلفة حسب تزايد طاقتها من اليسار الى اليمين كما يلي :

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

يظهر هذا الترتيب في الشكل (13.4) . كما ان الشكل (14.4) يمثل تسلسل هذه السويات لتسهيل حفظها وذلك باتباع السهم إعتبارا من الأعلى .



الشكل 14.4

تمثيل تخطيطي لطاقات الطبقات الرئيسية ومداراتها في الذرات العديدة الالكترونات

ب – البنية الالكترونية للذرات :

لدراسة توزيع الالكترونات على مدارات الذرات العديدة الإلكترونات لابد من التقيد بالمبادئ أو القواعد التالية:

1 - مبدأ أوف باو

وينص على : (أن الإلكترونات تملأ المدارات بدءا من المدار ذي سوية الطاقة الدنيا وبالتدريج أي حسب ازدياد طاقتها ، مع أخذ مبدأ الإستبعاد بعين الاعتبار) .

ويستفاد من هذا المبدأ في استنتاج الترتيب الإلكتروني للذرات العديدة الإلكترونات والذي يتبع التسلسل المبين بالشكل (13.4) .

2 – مبدأ الاستبعاد لباولي :

وينص على أنه (لايمكن أن يكون لإلكترونين في ذرة واحدة نفس الأعداد الكوانتية الأربعة) .

أي أنه اذا وجد الكترونان في مدار معين وكان لهما نفس الأعداد الكوانتية (n) و (1) و (m) فلكي لاتتطابق أعدادهما الكوانتية الأربعة حسب مبدأ باولي . فلا بدا وهما على ذلك المدار أن يختلفا في لفهما

الذاتي فيكون لأحدهما $\frac{1}{2}$ + وللثاني $\frac{1}{2}$ - و لذلك جرت العادة على رسم الإلكترونين الموجودين في نفس المدار والذي يمثل رمزيا بمربع أو دائرة باتجاهين مختلفين كما يلي :

↑↓ أو ↓↑

وبالتالي يمكن صياغة مبدأ باولي بشكل آخر كما يلي : (لا يمكن لأكثر من الكترونين أن يحتلا نفس المدار، ويمكنهما ذلك فقط اذا اختلفا في لفهما الذاتي) .

يفيد مبدأ الاستبعاد أيضا في معرفة عدد الالكترونات الموجودة في كل طبقة رئيسية ، وفي كل مدار من مداراتها. فالطبقة الرئيسية k تحوي مدارا واحدا من نوع S، ولذا فهي لا تتسع لأكثر من الكترونين أما الطبقة L فتحوي مدارا واحدا من نوع S يتسع لإلكترونين ،وثلاثة مدارات من نوع P تتسع لستة الكترونات ، وبالتالي فلا تتسع الطبقة (L لأكثر من ثمانية الكترونات .

وبنفس الطريقة فان الطبقة M لا تتسع لأكثر من ثمانية عشر الكترونا ، والطبقة N لأكثر من اثنين وثلاثين الكترونا . ومن الجدير ذكره أنه لا يوجد طبقة رئيسية معروفة حتى الآن تحوي أكثر من اثنتين وثلاثين الكترونا وسيظهر سبب ذلك عند دراستنا الجدول الدوري.

قاعدة هوند :

وتنص هذه القاعدة على : (ان الإلكترونات التي لها نفس العددين الكوانتيين (n) و (l) تشغل المدارات المتميزة بقيم m_l المختلفة بشكل يكون معه عدد الالكترونات الفردية المتساوية في قيم لفها الذاتي ، والتي لها نفس الاتجاه أعظميا شريطة عدم الإخلال بمبدأ الاستبعاد) .

والآن وبعد أن درسنا المبادئ والقواعد المتبعة في توزيع الإلكترونات ، يمكن أن نبدأ مهمتنا في دراسة البنية الالكترونية للذرات وفقا لذلك .

لنبدأ بذرة الهيدروجين التي تحوي الكترونا واحدا ، يشغل هذا الإلكترون في الحالة الطبيعية المدار S ، ويكون التركيب الالكتروني كما يلي :

$H : S^1$ أو $: H$ [↑] 1S

حيث يدل العدد الموضوع في الزاوية اليمنى العلوية للحرف S المميز للمدار على عدد الإلكترونات في ذلك المدار وهو واحد في مثالنا هذا .

و حسب مبدأ البناء الإلكتروني و ازدياد العدد الذري ، فان الهليوم الذي يحوي الكترونين يلي الهيدروجين مباشرة، فيدخل الإلكترونين في المدار IS ويكون له الأعداد الكوانتية

$n= 1$, $l = 0$, $m_l= 0$, $S= + \frac{1}{2}$ (اختيارية)

واما الإلكترون الثاني فسيحل حسب مبدأ البناء أخفض المدارات الممكنة طاقة شرط عدم الإخلال بمبدأ الاستبعاد لباولي . ولكن لازال المدار IS هو أخفض المدارات طاقة وفيه مكان فارغ فيستطيع الإلكترون الثاني أن يدخله دون الاخلال بمبدأ باولي ويكون له الأعداد الكوانتية .

$n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $S = - \frac{1}{2}$

حيث تختلف هذه المجموعة من الأعداد الكوانتية عن سابقتها باللف الذاتي فقط، ويكتب التركيب الإلكتروني لذرة الهليوم في حالتها الطبيعية كما يلي :

$He : 1S^2$ أو $He :$ [↓↑] 1S

وأما ذرة الليثيوم التي تحوي ثلاثة الكترونات فيكون تركيبها الإلكتروني كما يلي :

$Li : 1S^2\ 2S^1$: $Li :$ [↑↓] $1S^2$ [↑] $2S^1$

وفي ذرة البريليوم ، ذات الإلكترونات الأربعة ، يمتلئ المدار 2S ويكون تركيبها الإلكتروني بالشكل :

$Be : 1S^2\ 2S^2$ أو $Be :$ [↑↓] $1S^2$ [↑↓] $2S^2$

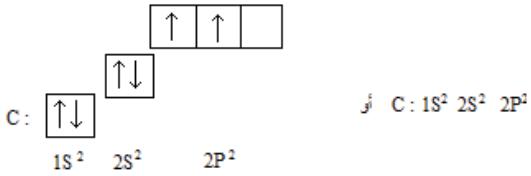
وتكون جميع الإلكترونات في المدارين متزاوجة .

والتركيب الإلكتروني لذرة البور ، التي تحوي خمسة الكترونات يكون من الشكل .

$B : 1S^2\ 2S^2\ 2P^1$ أو $B :$ [↑↓] $1S^2$ [↑↓] $2S^2$ [↑][ ][ ] $2P^1$

حيث يوجد كما هو واضح في ذرته الكترون واحد فردي موجود في المدار 2P

و يلي البور الكربون والذي يحوي ستة الكترونات وله التركيب الإلكتروني :

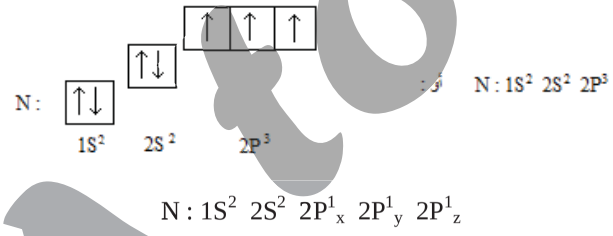


أو C : 1S² 2S² 2P²

وحيث لابد ان يكون الإلكترونان اللذان يشغلان المدار 2P غير متزاوجين حسب قاعدة هوند ، أي انهما يحتلان مدارين مختلفين عن مدارات P . ولإظهار عدم تزاوج هذين الإلكترونين غالبا ما يكتب التركيب الإلكتروني للكربون بالشكل التالي :

$$C : 1S^2 \ 2S^2 \ 2P^1_x \ 2P^1_y$$

وبشكل مشابه يكون التركيب للآزوت ذي الإلكترونات السبعة :



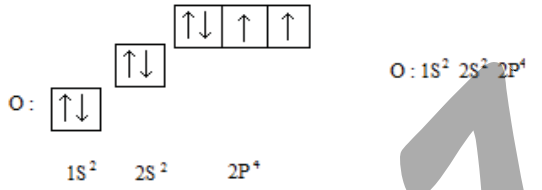
أو N : 1S² 2S² 2P³

$$N : 1S^2 \ 2S^2 \ 2P^1_x \ 2P^1_y \ 2P^1_z$$

ويلاحظ أنه تبعا لقاعدة هوند إن الكترونات المدارات P تشغل مدارات 2P المختلفة.

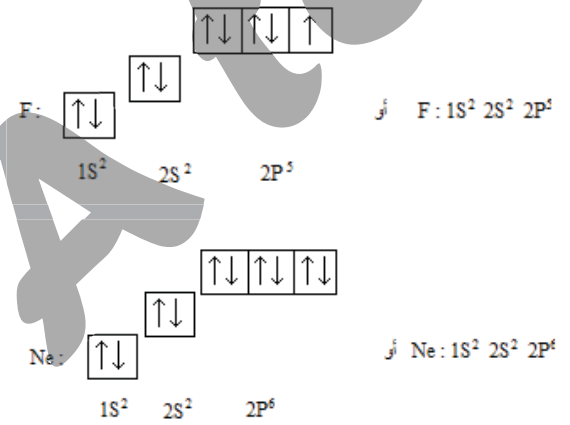
وفي ذرة الأكسجين التي تحوي ثمانية الكترونات، يدخل الإلكترون الرابع الزائد عما في الآزوت في المدارات 2P لأنها أولا لم تمتلئ وثانيا لاتزال أخفض المدارات وعندها لابد وان يدخل هذا الالكترون مدارا من مدارات 2P مشغولا سابقا،

لذلك لا يكون لهذا الإلكترون نفس الأعداد الكوانتية الأربعة لإلكترون آخر في المدارات 2P لابد وان يكون لفه الذاتي مختلفا للإلكترون الذي يشغل معه نفس المدار . ويكون تركيبه الإلكتروني بالشكل :



O : 1S² 2S² 2P⁴

وهكذا تمتلئ المدارات 2P بخمسة الكترونات كما في عنصر الفلور وبستة الكترونات كما في عنصر النيون على الترتيب ويكتب تركيبهما الإلكتروني كما يلي :



أو F : 1S² 2S² 2P⁵

أو Ne : 1S² 2S² 2P⁶

يكفي الآن ما درسنا من الأمثلة وسنرى التركيب الإلكتروني لبقية العناصر في الفصل القادم وبعد دراسة جدول التصنيف الدوري .

أسئلة وتمارين الفصل الرابع

1- أوجز التغيرات التي طرأت على مفهوم الذرة منذ عهد دالتون حتى الوقت الحاضر .

2- لماذا يصدر الهيدروجين الذري طيفا خطيا ولا يصدر طيفا مستمرا ؟ اشرح سبب وجود عدد كبير من الخطوط في طيف الهيدروجين رغم وجود الكترون واحد في ذرته .

3- احسب نصف قطر مدار بور الثالث في ذرة الهيدروجين ، واحسب سرعة وطاقة الكترون يتحرك عليه ، قارن سرعة الالكترون الناتجة بسرعة الضوء
. $C = 3.10^{10}$ Cm/ Sce

4- عين طاقة الكوانتم الناتج عن سقوط الكترون من المدار الرابع الى المدار الأول في ذرة الهيدروجين . وعين تواتر وطول موجة الاشعاع الصادر .

5- رتب اعتمادا على طيف الأشعة الكهرطيسية مجال الأشعة التالية : المرئية – تحت الحمراء – الراديو – غاما – فوق البنفسجية – الأشعة السينية .

أ – تبعا لتزايد تواترها . ب – تبعا لتزايد طاقاتها .

6- ليكن لديك ذرتين من عنصر الهيدروجين ، الكترون الذرة الأولى يحتل مدار بور الأول (n = 1) والكترون الذرة الثانية يحتل مدار بور الخامس (n = 5) والمطلوب :

أ – أي من الإلكترونين في السوية الطبيعية .

ب- أي الإلكترونين أسرع .

ج – أي مدار له نصف قطر أكبر .

د – أي الذرتين لهما طاقة كامنة أخفض .

ه – أي الذرتين لها كمون تشرد أعلى .

7- احسب طول موجة فوتون من الضوء المرئي تواتره $6.6.10^{14}$ Sce^{1} ما هي طاقة هذا الفوتون ؟ وما هو عدده الموجي ؟

8- إ حسب العدد الموجي γ لطيف ذرة الهيدروجين عندما تتم الانتقالات التالية :

$3 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 2$, $6 \rightarrow 2$ سلسلة بالمر

9- ماهي الأوضاع التي يمكن أن يأخذها الكترون له العدد الكوانتي الرئيسي يساوي أربعه .

10 – إ حسب الطاقة اللازمة لتشريد ذرة الهيدروجين عندما يشغل الكترونها :

أ – مدار بور الثلث ب – مدار بور الرابع .

11- بين أن محيط مدار مستقر من مدارات بور يساوي عددا صحيحا من طول موجة الإلكترون المتحرك على ذلك المدار بدءا من علاقة دوبرولي والشرط الكوانتي لبور .

12- لماذا يستحيل، تبعا لمبدأ عدم التعيين لهيزنبرغ، تعيين مكان وسرعة دقيقة صغيرة ، تتحرك بسرعة كبيرة ، بدقة في آن واحد ، هل يمكن تطبيق مبدأ عدم التعيين على حركة الأجرام الكبيرة كالسيارة مثلا ؟ لو تصورنا أن ثابت بلانك يساوي (1) بين تأثير ذلك ، لو تحقق ، على حركة جسم كبير كالسيارة .

13 – يمكن للطبقة الالكترونية الأولى أن تتسع لإلكترونين والثانية لثمانية والثالثة لثمانية عشر والرابعة لاثنين وثلاثين . بين سبب هذا الاختلاف وترتيب الإلكترونات في هذه الطبقات بالاعتماد على مبدأ الاستبعاد لباولي ومبدأ البناء وقاعدة هوند وعلى الأعداد الكوانتية .

14- عين عدد الإلكترونات الفردية في الذرات التالية :

C (6) . F(9) . Ne (10) . N (7) . P (15) . Cl (17)

15 – اكتب التراكيب الإلكترونية المفصلة للذرات والشوارد التالية :

Ar (18) . K (19) . Cl (17) . O^{2} (8). Al (13) . Na^{+}(11) . O^{+}(8). C^{-}(6)

بين أي منها متماثل الكترونيا أي لها نفس العدد من الإلكترونات .

A to Z