كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : أطياف ذرية

المحاضرة : الاولى/نظري/د.باسل

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

الأطياف الذرية والجزيئية

المحاضرة (1)

د. باسل علي علي

طبيعة المادة والإشعاع الكهرومغناطيسي

مقدمة:

أسهمت النظرية الذرية في تفسير صفات الأجسام المادية بالاعتماد على القوانين العامة للميكانيك، وأوجدت أبحاث الكيمياء الحديثة تفسيراً أكثر شمولية لبنية الذرة وساعدت في التطور الحديث للذرات بعد اكتشاف الأجسام دون الذرية "البروتونات والإلكترونات والنترونات" وطرحت فكرة البنية المعقدة للذرات، فظهرت الذرة عبارة عن منظومة كهربائية معقدة. ساعدت نظرية لمرز الالكترونية التي تنص على احتواء الذرة على عدد من الإلكترونات المرتبطة بها في تفسير عدداً كبيراً من الظواهر المتعلقة بانتشار الضوء في الأوساط المادية ولكنها لم تستطع تفسير طيفية الحزمة الهوائية. ولم تتطرق لحركة الإلكترونات داخل الذرة. والإيجاد الحلول للمسائل السابقتين طرحت في بداية القرن العشرين فرضيات مختلفة حول بنية الذرات هي: فرضية توسون وفرضية رذرفورد وفرضية بور وفيما يلي نقدم النماذج أو الفرضيات السابقة:

1 نموذج (فرضية) توسون:

تنص فرضية توسون على: اعتبار الذرة كرة صغيرة جداً مصمتة تتوزع عليها الشحنات الموجبة والسالبة عشوائياً والذرة تكاد تكون متناهية في الصغر وعدد الشحنات الموجبة يساوي عدد الشحنات السالبة أي أن الذرة متعادلة كهربائياً. فعندما تمتلك الذرة عدة الكترونات فإنها تتوضع داخل الذرة الموجبة بشكل تناظري معين، وعند إزاحتها قليلاً عن توضعها توازنها سرعان ما تعود إلى وضعها الذهابي.

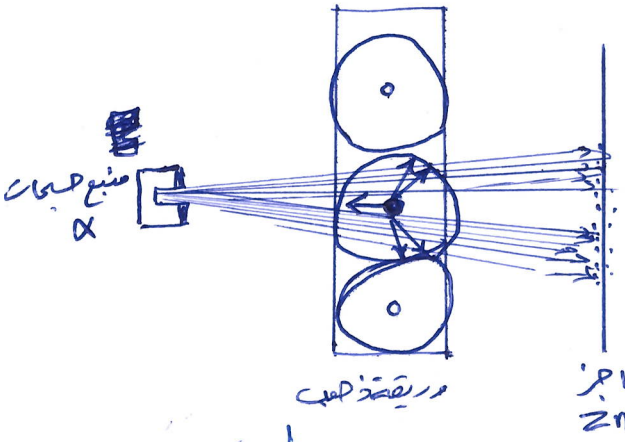
- استطاع توسون من خلال نموذجه تفسير الكثير من الظواهر الفيزيائية الخاصة بالذرة كحالات توضع الإلكترونات في الحالة الطبيعية للذرة بشكل منتظم ومتناظر على سطح الذرة الداخلي عندما يكون عددها قليلاً وبأحد هذا التوزع بالتغير عندما يصبح عدد الإلكترونات أكبر.
- عند زيادة عدد الإلكترونات افترض توسون أنها تتوزع على شكل حلقات كروية فاشلاً بذلك بتفسير تغير الصفات الذرية بفعل تشكل حلقات جديدة من جهة. ومن جهة أخرى قدم إيضاحاً لمفهوم التكافؤ الكيميائي بشكل يتفق عما هو عليه الآن.

بقيت فكرة التوزع العشوائي للشحن الموجبة والسالبة نقطة ضعف في تفسير ثبات الذرة لذلك كان لابد من نموذج أكثر شمولاً.

2 فرضية رذرفورد:

اعتبر رذرفورد أن بناء الذرة يشبه المنظومة الشمسية، الشمس في المركز وتدور حولها الكواكب، وهنا تتوضع نواة صغيرة جداً في مركز الذرة وتدور حولها الالكترونات السالبة، تتركز كتلة الذرة وشحنتها الموجبة في النواة وتختلف الذرات عن بعضها بعدد الالكترونات التي تدور حول النواة واعتبر أن شحنة الالكترونات السالبة تساوي شحنة النواة الموجبة والذرة ككل متعادلة كهربائياً.

وللتأكد مما جاء به أسقط حزمة من جسيمات α الموجبة الشحنة على وريقة ذهب فلاحظ



1- معظم جسيمات ألفا 99% تمر عبر الذرة دون أن تعاني أي انحراف وتصطدم بالحاجز ZnS وتؤلق الحاجز.
مما يدل على كون معظم حجم الذرة فراغ

2- قسم ضئيل جداً انحرف بزوايا مختلفة
مما يؤكد تنافر جسيمات α مع النواة الموجبة فالنواة موجبة الشحنة.

3- جزيء صغير جداً ارتد على نفسه مما يدل على أن هذه الجسيمات اصطدمت بجسم مادي وأدت إلى ارتدادها على نفسها.

من أهم الانتقادات التي وُجهت لنموذج رذرفورد هو تعارضه مع النظرية الكهرطيسية الكلاسيكية التي تنص: أية شحنة كهربائية (e) تتحرك بصورة دورية تحت تأثير قوة جاذبة يجب أن تصدر جزءاً من طاقتها (تخسره على شكل إشعاع) مما يؤدي إلى نقص في طاقتها الحركية وبالتالي تناقص في سرعتها وتصف قطرها بحيث يغدو مسارها جاذبياً لتتصادم وتقع في مركز الدوران. وفق هذه النظرية يكون مسار الالكترون جاذبي يتناقص باضطراد بالنواة وفناء الذرة. علماً أن الذرة ثابتة منذ القدم. فلم يستطع تفسير ثبات الذرة عندها. كما أنه لم يجد تفسيراً مناسباً لسود الأطياف الخطية الذرية فكان لابد من البحث عن فرضية أعم وأشمل وتعالج القضايا التي عجز رذرفورد عن تفسيرها.

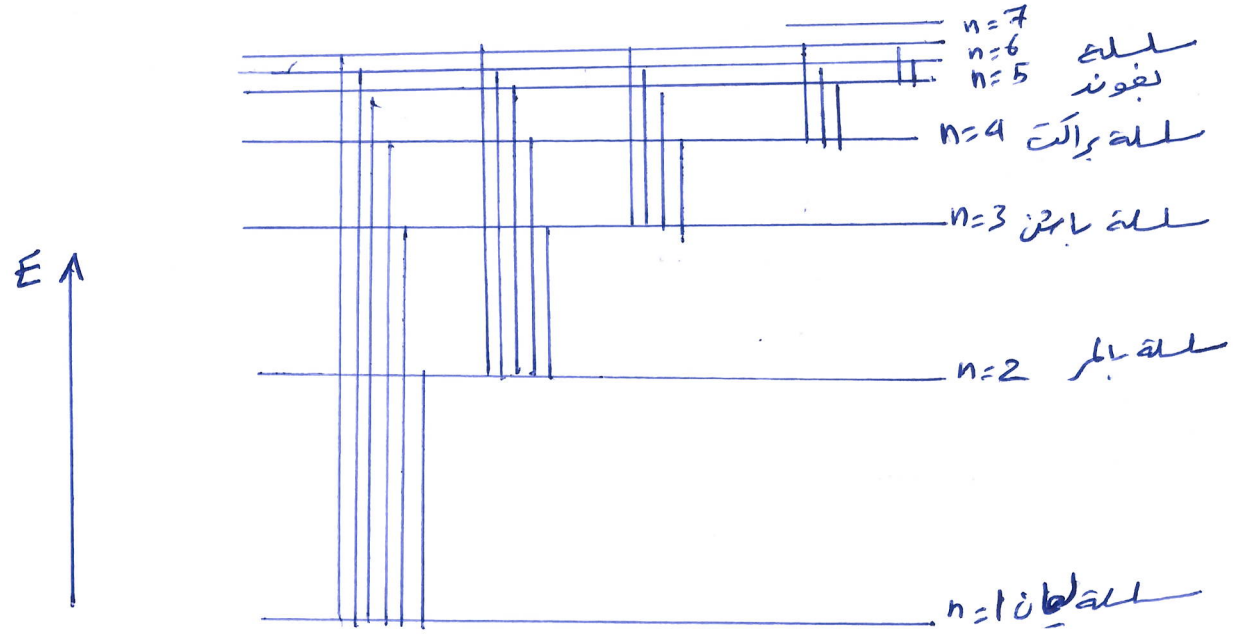
الأطياف الذرية:

تنتج الأطياف الذرية أثناء انتقال الالكترون من مدارات دنيا إلى مدارات أعلى فيمتص طاقة وتصبح عندها الالكترونات مثارة مرحلية غير مستقرة وللعودة إلى

الحالة المستقرة فيزيائيا تعود من السويات الطاقية العليا إلى السويات الأدنى وتصدر الطاقة التي امتصتها على هيئة أشعاع (فوتونات) ذات أطياف خطية تختلف عن بعضها البعض بطول موجة الإشعاع (λ) الناتج عن اختلاف فرق الطاقة ΔE بين السويات المختلفة مثل الشكل الذي يخطط سويات الطاقة وسلاسل خطوط طيف ذرة الهيدروجين:

- عندما يعود الالكترون إلى المدار الأول ($n=1$) يصدر سلسلة أطياف خطية تسمى سلسلة ليمان (UV) أشعة فوق بنفسجية
- وعندما يعود إلى المدار الثاني يصدر سلسلة بالمر (الطيف المرئي)
- وعندما يعود للمدار الثالث يصدر سلسلة باشن
- والمدار الرابع يصدر سلسلة براكت ، والمدار الخامس سلسلة بفوند (تحت الأحمر)

وبالتالي يمكن استخدام الأطياف الخطية في تحديد هوية عنصر مجهول



نظرية الكم:

وضع ماكس بلانك نظرية عام 1900 والتي تنص: الطاقة لا تصدر ولا تمتص بشكل مستمر وإنما على هيئة وحدات صغيرة جداً تسمى (كمات) أو فوتونات في حالة الصعود وتعطى الطاقة بالعلاقة

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

h: ثابت بلانك λ: طول الموجة
E: الطاقة ν: تواتر الاشعاع c: سرعة الضوء

استفاد بور من نظرية الكم التي تعاكس النظرية الكلاسيكية ووضع نظريته التي تنص

نظرية بور

وضع العالم بور عام 1913 نموذجاً لبنية الذرة اعتبر أول نموذج نالج يصف الذرة مستفيداً من نموذج رذرفورد ونظرية الكم وفكرة تكمل الأطياف الذرية وتتلخص نظرية بور في النقاط:

1- تتحرك الالكترونات حول النواة على مدارات دائرية ثابتة ومستقرة وإن كل مدار يتمتع بسوية طاقية محددة وثابتة.

2- لا يصدر الالكترون طاقة ولا يمتصها ما دام على نفس المدار

3- يمتص الالكترون طاقة عند انتقاله من مدار ذي سوية طاقية أدنى إلى مدار ذو سوية طاقية أعلى

4- يصدر الالكترون طاقة عند انتقاله من مدار ذي سوية طاقية على مدار ذو سوية طاقية دنيا (أقرب للنواة)، حيث يصدر طاقة على هيئة إشعاع تساوي الفرق بين السويتين الطاقيتين

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

5- تعطى عبارة العزم الزاوي للالكترون على المدار الذي يستطيع الدوران عليه بالعلاقة:

$$mVr = n\frac{h}{2\pi}$$

ويكون العزم الزاوي مساوياً لأعداد صحيحة n من $\frac{h}{2\pi}$ للمدار

حيث يعتبر m كتلة الالكترون V سرعته r نصف قطر المدار n عدد صحيح $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ h ثابت بلانك

نتمكن من نظرية بور من:

1- حساب نصف قطر المدار:

طبق بور نظريته على ذرة الهيدروجين، فإذا كان الالكترون ذو الشحنة e وكتلته m يدور حول نواة تحتوي Ze (العدد الذري) على مسافة قدرها r وبسرعة V فإنه يخضع لقوتين اثنتين تعملان على ابتعاده على مداره هما

1- قوة التجاذب الكهربائي F_1 بين الالكترون والنواة وتتعلق بشحنة كل منهما والبعد بينهما

$$F_1 = \frac{-Ze^2}{r^2}$$

2- قوة نابذة ناتجة عن الدوران للالكترون على مداره F_2 تعطى بالعلاقة

$$F_2 = \frac{mV^2}{r}$$

يتطلب بقاء الالكترون على نفس المدار تساوي القوتين السابقتين

$$F_1 = F_2 \Rightarrow \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mV^2}{r} \Rightarrow r = \frac{Ze^2}{mV^2} \quad (1)$$

نعلم من علاقة العزم الزاوي أن

$$mVr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow V = \frac{nh}{2\pi mr}$$

بتعويض في (1) $\Rightarrow$ $r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mZe^2}$

يكون $V^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2}$

وهي علاقة حساب نصف قطر المدار حيث $n = 1, 2, 3$

b. حساب سرعة الالكترون:

عند تعويض قيمة r في العلاقة:

$$mV^2 = \frac{Ze^2}{r} \quad (*)$$

$$mV^2 = \frac{Ze^2\, 4\pi^2 m Ze^2}{n^2 h^2}$$ نجد

$$V^2 = \frac{Ze^4\, 4\pi^2\, m}{m\, n^2 h^2}$$ بالتبسيط $\Rightarrow$

$$V = \frac{2\pi Ze^2}{n h}$$

c. حساب الطاقة الكلية وطاقة الإدارة:

تعطى عبارة الطاقة الكلية بالعلاقة

$$E_t = E_r + E_p$$
كلية حركية كامنة

$$E_r = \frac{1}{2} mV^2$$

من (*) يكون $V^2 = \frac{Ze^2}{mr}$ بالتعويض

$$Er = \frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2} \frac{mZe^2}{mr} = \frac{Ze^2}{2r}$$

نعوض $E_p = -\frac{Ze^2}{r}$

$$E = Er + EP = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}$$

نعوض عن r بقيمتها فنجد

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

بعد تعويض الثوابت

$$E = -\frac{13,6}{n^2}$$

يكون

$$E_1 = -\frac{13,6}{1} = -13,6 \text{ e.V}$$

$$E_2 = -\frac{13,6}{4} = -3,4 \text{ eV}$$

تدل العلاقة على أن طاقة الإدارة تزداد بازدياد العدد الكمي الرئيسي n (بسبب وجود إشارة سالب)

أي أن الإدارة التي n_2 أعلى طاقة من الإدارة الأولى n_1

d. حساب تواتر الإشعاع: وفقا لنظرية بور فإن الإشعاع المنبعث (الضوء) بسبب انتقال الكترون من السوية الأولى E_{n_2} إلى مدار ذي سوية طاقية أخفض E_{n_1} تعطى عبارة التواتر

$$\Delta E = h\upsilon \Rightarrow \upsilon = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{h} = \frac{\Delta E_n}{h}$$

بالتبسيط

$$\left.\begin{aligned} E_{n_2} &= -\frac{2\pi^2 m\, Ze^4}{n_2^2 h^2} \\ E_{n_1} &= -\frac{2\pi^2 m\, Ze^4}{n_1^2 h^2} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \upsilon = \frac{2\pi^2 mZe^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

وبهذا حساب طول الموجة

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\upsilon}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\upsilon}{c} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m Z e^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

- الطبيعة الثنائية الجسيمية والموجية للأجسام الميكروسكوبية (الالكترون)

علاقة انشتاين لتكافؤ الالكترون كجسيم $\Delta E = mc^2$

علاقة بلانك لتكافؤ الإلكترون كموجة $\Delta E = h\upsilon$

$$mc^2 = h\upsilon \Rightarrow$$

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

عندما يتحرك جسيم بسرعة v فإن $\lambda = \frac{h}{mv}$

تستدعي الطبيعة الموجية للالكترون أن يكون طول موجته محدد بحيث أن محيط مداره $(2\pi r)$ يساوي عدد صحيحاً من طول موجته λ أي أن

$$2\pi r = n\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

نعوض في علاقة طول الموجة $\lambda = \frac{h}{mv}$ فنحصل على العلاقة بداية صحيح

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}$$ وهي العلاقة التي افترضها بور

د. باسل علي

مكتبة A to Z