

# الكيمياء اللاعضوية

## المرحلة الاولى 2017

### المحاضرة الثانية

أ.م.د محمد حامد سعيد

### ذرة بور :-

اقترح بور سنة 1913م ان الطاقة المكتسبة او المفقودة تمتلك قيم محددة ( $E=h\nu$ ) كما ان نظرية الكم لا تعترف بفقدان او اكتساب الطاقة بصورة مستمرة بل على هيئة كما محددة ثابتة. لذلك فان على الالكترون ان ينتقل من مستوى طاقة محدد الى مستوى طاقة اخر لكي يغير من طاقة علما ان الانتقال لا يتم بشكل تدريجي بل يحدث كله كحالة واحدة فاذا لم يتوفر مستوى طاقة اقل فان الالكترون لا يبعث طاقة والذرة لا تتحطم. اذا توفر مستوى طاقة اقل للالكترون يبعث طاقة بكمية محددة وهذه الكمية تكون مساوية الى فرق الطاقة بين المستويين الذين ينتقل بينهما الالكترون

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

### فرضيات بور :-

- 1- يمكن للالكترونات في أي ذرة ان تتواجد ضمن عدد مدارات ( orbitals ) وتدور ضمن كل مدار حول النواة بدون انبعاث اشعة .
- 2- لكل من هذه المدارات نصف قطر محدد وطاقة معينة
- 3- من العدد اللانهائي المحتمل للمدارات يدور الالكترون فقط في تلك التي تتميز بان زخم الزاوي للالكترون فيها هو احد مضاعفات المقدار الثابت  $h/2\pi$
- 4- تنبعث الاشعة فقط عند انتقال الالكترون من حالة استقرار معينة الى حالة استقرار أخرى ذات طاقة اقل يصاحب هذا الانتقال انبعاث مقدار من الطاقة ( $h\nu$ )

### تفسير بور لذرة الهيدروجين والذرات الشبيهة بالهيدروجين :-

استطاع بور ان يعطي تفسير مقبول لخطوط الطيف الذري للهيدروجين بدلالة مدارات الذرة ومستويات الطاقة المنبعثة عند انتقال الالكترون بين هذه المدارات وتم تحديد هذه المدارات بواسطة عدد الكم الرئيسي ( $n$ ) كما استطاع تفسير أطيف الذرات الشبيهة بالهيدروجين ( $Li^{2+}$  ,  $He^{1+}$ )  
الا ان النظرية لاقت بعض الصعوبات وكان اوله تفسير ظاهرة التراكيب الدقيقة في الطيف الخطي للذرات الشبيهة بالهيدروجين فعند استخدام أجهزة دقيقة وجد ان خطوط الطيف الذي وضعته هذه النظرية ليست خطوط منفردة بل يتكون البعض منها من مجموعة من الخطوط المتقاربة.

### مميزات نظرية بور

- 1- نجح نموذج بور في تفسير ثبات والصفة الخطية لطيف ذرة الهيدروجين اضافة الى حساب مقدار طاقة كل من خطوط الطيف
- 2- كانت نتائج الحسابات النظرية لطيف ذرة الهيدروجين متفق تماما مع نتائج التجارب العملية

## القصور في نموذج بور :-

- 1- تفسير اطياف العناصر الاثقل من الهيدروجين , فهي بالكاد تفسر الذرات التي لها الكترون واحد
- 2- الفروق النسبية لخطوط الطيف
- 3- تواجد خطوط طيف البنية الدقيقة
- 4- تأثير زيمان والذي يفسر وجود تغير في خطوط الطيف عند وجود مجال مغناطيسي خارجي .

## Sommerfeld Theory

## نظرية سومرفلد :-

ادخل سومرفلد اول تطوير على نظرية بور باقتراح مدارات اهليجية ( Elliptical Orbital ) اضافة الى المدارات الدائرية (Circular) وذلك لتفسير التراكيب الدقيقة لخطوط الطيف (Fine Structure) بدلالة الانتقالات الالكترونية بين المستويات الثانوية . ان الفرق بين دوران الالكترون في مدار دائري ودورانه في مدار اهليجي يتمثل في تغير نصف قطر الدوران (r) اضافة الى تغير زاوية الدوران ( $\Phi$ ) بينما يكون التغير في زاوية الدوران ( $\Phi$ ) فقط في حال دورانه في مدار دائري وقد اوجب هذا الاقتراح ضرورة ادخال عدد كم ثانوي يرمز له بالرمز (K) يسمى بعدد الكم السمتي (Azimuthal Quantum Number) ويتعين شكل المدار الاهليجي بعددي الكم (n) و (K) كما يلي .

n	القطر الكبير للشكل الاهليجي
K	القطر الصغير للشكل الاهليجي

وقد اثبت سومرفلد ان لكل قيمة من قيم n تاخذ K قيم (n-1)

n=3	K=3	دائري
n=3	K=2	اهليجي
n=3	K=1	اهليجي

علما ان الدائرة حالة خاصة من الشكل الاهليجي عندما يتساوى طول القطرين اي عندما (n=K) وقد استثنيت القيمة صفر لعدد الكم (K) نظرا لانها تعني تحرك الالكترون ضمن خط مستقيم مارا بالنواة . وقد اتضح ان المدارات التي تختلف في قيمة عدد الكم (K) وتتشابه في قيمة عدد الكم (n) تختلف في طاقتها اختلاف قليل وان انتقال الالكترون من والى مدارات كهذه يتسبب في تكوين خطوط طيف اضافية .

عجزت نظرية سومرفلد عن تفسير اطياف الذرات المتعددة الالكترونات كما اخفقت في استنباط الخواص الكيميائية الدورية للعناصر ولهذا استبعدت فكرة المدار الاهليجي واستعيض عن عدد الكم (K) بعدد الكم الثانوي (l) ويحدد عدد الكم الثانوي مدى بيضوية المدار وياخذ قيم بحسب تحويل سومرفلد على عدد الكم الاساسي (n) وهي

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n - 1)$$

وهذا يعني ان عدد المدارات المتساوية تقريبا في طاقتها تحدد بقيمة عدد الكم (n) فاذا كانت قيمة n=1 فان ذلك يعني وجود مدار واحد (بور - سومرفلد) قيمة (l) له تساوي صفر وهكذا  
كذلك اشار الى الخطوط الدقيقة الممثلة بعدد الكم الثانوي (l) بتسميات معينة مقابل القيم المختلفة ل (l) وهي :-

- $\ell=0$ ----- S (sharp)  
 $\ell=1$ ----- p (principal)  
 $\ell=2$ ----- d (diffuse)  
 $\ell=3$ ----- f (fundamental )

## Zeeman Eeffect

## تأثير زيمان :-

الصعوبة الثانية التي واجهت نظرية بور هو حدوث انقسامات لخطوط الطيف الذري عند وضع الغاز مجال مغناطيسي وهذا ما يعرف بتأثير زيمان ولشرح هذه الظاهرة كان لابد من استخدام عدد كم ثالث سمي بعدد الكم المغناطيسي (Magnetic Quantum Number) يحدد مستوى المدار الذي يدور فيه الإلكترون بالنسبة الى اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي ويرمز له  $(m_\ell)$  وقد وجد انه لكل قيمة  $(\ell)$  يأخذ  $(m_\ell)$  جميع القيم العددية الصحيحة  $(+\ell, 0, -\ell)$  اي ان القيم هي  $(2\ell+1)$  فاذا كانت قيمة  $(\ell=0)$  فان قيمة  $(m_\ell=0)$  وعندما  $(\ell=1)$  فان  $(m_\ell=+1,0,-1)$  .

## تأثير برم الإلكترون :-

فسر وجود خطوط مزدوجة (double lines) في طيف الانبعاث لذرات عناصر الفلزات القلوية بان الإلكترون اضافة الى حركة المدارية حول النواة فانه يبرم حول محورة ايضا وطبيعي فانه ينتج عن كل من هاتين الحركتين مجال مغناطيسي وهناك احتمالان فقط فاما ان يعزز المجال المغناطيسي الناتج عن برم الإلكترون ذلك الناتج عن حركة المدارية وان يضعف تبعاً لبرم الإلكترون ومن ثم فمستوى طاقة الإلكترون يتحرك حركة مدارية فقط ينقسم الى مستويين عندما يبرم هذا الإلكترون اثناء دورانه بذلك امكن تفسير ظهور الخطوط المزدوجة في اطياف العناصر ويمكن التعبير عن الزخم الزاوي الذي يصاحب برم الإلكترون بالمقدار  $m_s = \hbar/2$  حيث  $(m_s)$  هو عدد كم البرم (Spin Quantum Number) يمكن ان يأخذ القيمتين  $+1/2$  ,  $-1/2$  وهكذا يلاحظ ضرورة استخدام اربعة اعداد كم لوصف طاقة الإلكترون وقد حددت معادلة شرودنكر القيم التي تأخذها اعداد الكم الاربعة .

## المعنى الفيزيائي لأعداد الكم :-

اعداد الكم (quantum number) الاربعة هي عنوان الإلكترون في الذرة فهية تحدد حجم الحيز من الفراغ الذي تكون احتمالية تواجد الإلكترون فيه اكبر , كما تحدد طاقة الاوربتالات واشكالها واتجاهها بالنسبة لمحاور الذرة في الفراغ .

## Principle Quantum Number

## 1- عدد الكم الرئيسي (n):-

وهو يحدد الطاقة الكلية للغلاف الذي يدور فيه الإلكترون ويحدد بعد هذا الغلاف عن النواة ويتخذ الاعداد الصحيحة  $(1, 2, 3, \dots, \infty)$  وبذلك فان الغلاف الرئيسي الداخلي القريب من النواة في اي ذرة يمتلك عدد كم

رئيسي مساويا الى (1) والذي يليه (2) . ان عدد الالكترونات التي تمتلك نفس عدد الكم الرئيسي في الذرة محددة ويتمثل بقيمة المقدار  $(2n^2)$  حيث ان  $n$  هو عدد الكم الرئيسي .

## 2- عدد الكم الثانوي ( $\ell$ ): Secondary Quantum Number

وهو يحدد شكل الاغلفة الثانوية المتواجدة ضمن الغلاف الرئيسي الواحد ويتخذ القيم  $[1, 2, 3, \dots, (n-1)]$  ويمكن استخراج قيمة الزخم الزاوي للإلكترون في مستوى ثانوي معين بدلالة عدد الكم الثانوي من العلاقة التالية

$$\text{Angular momentum} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \times h/2\pi$$

## 3- عدد الكم المغناطيسي ( $m_\ell$ ): Magnetic Quantum Number

وهو يحدد اتجاه الاوربتال نحو المجال المغناطيسي الخارجي ويعتمد في قيمته على عدد الكم الثانوي ( $\ell$ ) فيتخذ القيم  $(-\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), +\ell)$  اما الزخم الزاوي للإلكترون في اوربتال معين فيمكن استخراجه بدلالة عدد الكم المغناطيسي من العلاقة

$$m_\ell \times h/2\pi$$

## 4- عدد كم البرم ( $m_s$ ): Spin Quantum Number

وهو يحدد اتجاه دوران الالكترون حول نفسه وياخذ قيم  $+1/2$  و  $-1/2$

### جدول يلخص قيم اعداد الكم الاربعة

الرمز	الاسم	القيمة	المعنى الفيزيائي
N	عدد الكم الرئيسي	$1, 2, 3, \dots, \infty$	يحدد مدار الالكترون وطاقته
$\ell$	عدد الكم الثانوي (المداري)	$0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$	يحدد شكل المدار
$m_\ell$	عدد الكم المغناطيسي	$(-\ell, 0, +\ell)$	يحدد توجه المدار في الفضاء
$m_s$	عدد الكم المغزلي	$+1/2, -1/2$	يحدد حركة الغزل واتجاهه