الفصل الثالث

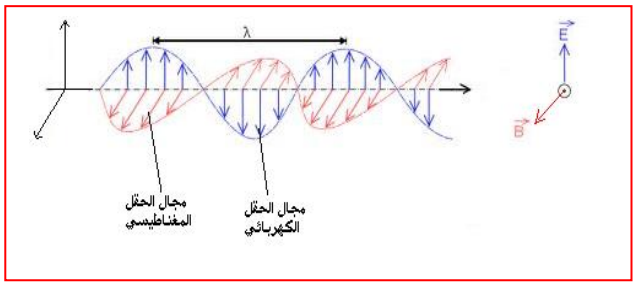
البنية الالكترونية للذرة

I. مقدمة : (نقد النموذج الذري لRutherford la critique du modèle de)

توصلنا في الفصل السابق إلى النموذج الكوكبي الذري المقترح من طرف روذرفورد و لكن الأبحاث التي جاءت من بعد أوجدت تناقضات في هذا النموذج و كما انه لم يتمكن من الإجابة على الأسئلة التالية :

- حسب النظرية الكهرومغناطيسية الكلاسيكية كل جسم مشحون كهربائيا و يتحرك يجب أن يبث إشعاعا. إذا فالإلكترون الذي يدور يعطي إشعاعا ضوئيا و بالتالي قدرته الكلية تتناقص باستمرار إلى أن يفقدها كليا و يسقط على النواة.
- تناقص قدرة الإلكترون مستمرة فالإشعاع الناتج يجب أن يكون في هذه الحالة مستمر ولكن التجربة تبين عكس ذالك فإشعاع ذرة الهيدروجين غير مستمر.

II. الأشعة الكهرومغناطيسية : (rayonnement électromagnétique)



الضوء عبارة إشعاع ناتج عن اتحاد حقل كهربائي مع حقل مغناطيسي ينتشران بحركة موجية مجموع هاتين الحركتين هي عبارة عن حركة موجية تنتشر في الفراغ بسرعة c ثابتة قدرها 3×10^8 m/s .

تتميز هذه الحركة بطول موجة λ و هو البعد بين مغزلين متتاليين و يقاس بالانغشتروم (Å) ، و بتواتر ∂ حيث :

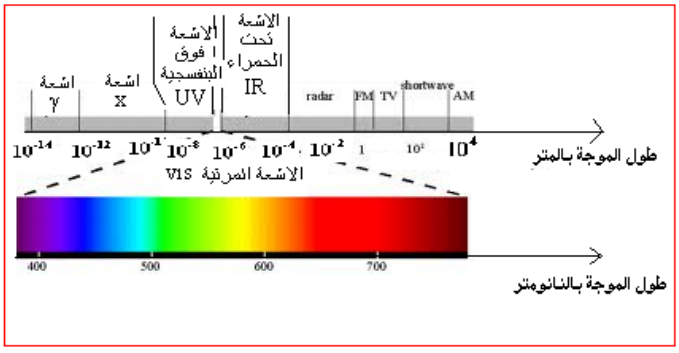
$$\partial = \frac{C\ (m/s)}{\lambda\ (m)}\ (S^{-1})$$

نعرف العدد الموجي بـ $\bar{\partial}$ حيث :

$$\bar{\partial} = \frac{1}{\lambda}\ (m^{-1}, cm^{-1})$$

III. طيف الأشعة الكهرومغناطيسية :

مجموعة الإشعاعات الموجودة في الطبيعة تسمى بالطيف الكهرومغناطيسي و الضوء يمثل جزءا صغيرا منه.



IV. النظرية الكمية : (Plank 1900)

المظهر الجسيمي للإشعاع الضوئي عبارة عن جسيمات صغيرة جدا تسمى الفوتونات والتي تحمل طاقة ضوئية قدرها

$$E = h\,\partial$$

حيث: ∂ التواتر الإشعاعي.

h ثابت Plank و قدره

$$h = 6{,}62 \times 10^{-34}\ j.s$$

طاقة الإشعاع مستمرة ولكنها موزعة بطريقة غير مستمرة في كميات بدائية تسمى quanta.

V. الفعل الكهروضوئي :(effet photoélectrique)

عندما يصطدم إشعاع كهرومغناطيسي بصفيحة معدنية ،هذه الأخيرة يمكنها أن تبث الكترونات .هذا الانبعاث لا يتم إلا إذا كان تواتر الإشعاع اكبر من القيمة الحدية ∂_0 التي تسمى العتبة الكهروضوئية(seuil photoélectrique). القدرة الحركية للالكترونات المنزوعة لا تتوقف على شدة الضوء و إنما على تواتره.

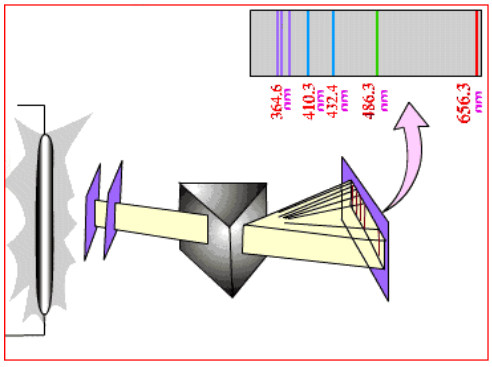
$\partial_0 < \partial_1$ يمكن انتزاع الكترونات من الصفيحة.

∂_0 هي العتبة الكهروضوئية و مميزة لكل مادة و يقابلها طاقة نرمز لها ب E_0 و نسمى عامل إصدار(facteur d'émission)،

إذا كان الفوتون يحمل طاقة اكبر من عامل الإصدار فالقدرة الزائدة تعطى كقدرة حركية للإلكترون المنزوع أي :

$E > E_0$ طاقة الفوتون ⇦ $E - E_0 = E_C = 1/2\ mv^2$

VI. طيف ذرة الهيدروجين (الطيف المرئ)(spectre d'atom d'hydrogène)



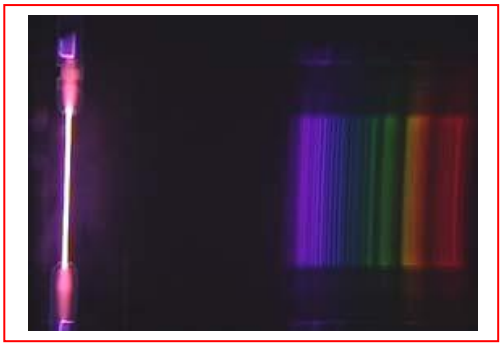
الطيف المرئي هو جزء من الطيف الكلي من الأشعة الكهرومغناطيسية. في التجربة عندما يمتص غاز الهيدروجين طاقة فانه ينتج إصدار للضوء عند ضغط منخفض و بتفريغ كهربائي يتألق الغاز الموجود في أنبوب و يظهر الضوء الصادر بلون الوردي (و هو عبارة عن لون مركب من عدة ألوان أخرى) .عندما تصطدم الالكترونات الصادرة عن المهبط بجزيئات الهيدروجين تفككها كمايلي :

$$H_2 \longrightarrow H^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + E \text{ طاقة كهربائية} \longrightarrow H^{\bullet *} \text{ حالة اثارة}$$

و بمجرد ما تصل إلى هذه الحالة تعود تلقائيا إلى حالتها أساسية (كل جملة تفضل أن تكون في حالة استقرار) مع اصدار ضوء.

$$H^{\bullet *} \longrightarrow H^{\bullet} + E \text{ طاقة ضوئية}$$



طيف ذرة الهيدروجين عند تحليله بموشور وجد انه يتكون من ألوان متعددة هي :الأحمر، الأخضر و الأزرق ، والبنفسجي . و بالإضافة إلى هذا الطيف المرئي هناك سلاسل من أشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء . و تشكل مجموعة هذه الإشعاعات المرئية و الغير المرئية الطيف الكامل لطيف ذرة الهيدروجين.

1. طيف انبعاث ذرة الهيدروجين و قوانين توزيع الخطوط :

مجموعات الخطوط التي تمثل طيف انبعاث ذرة الهيدروجين تسمى سلاسل. يمكن حساب العدد الموجي لكل خط بالعلاقة التالية :

$$\bar{\partial} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

بحيث : $\bar{\partial}$ العدد الموجي .

R_H ثابت ريد بارغ Rydberg قيمته التجريبية $R_H = 1{,}09677 \times 10^5\ cm^{-1}$

n_1, n_2 : عددان طبيعيان يختلفان عن الصفر و n_1 تدل على السلسلة أما n_2 تدل على خط داخل السلسلة .

a) سلسلة ليمان : (Lyman)

تقع في المجال الفوق بنفسجي VU و تعرف السلسلة بـ : $n_1 = 1$ و $n_2 = 2, 3, 4 \ldots$

b) سلسلة بالمر : (Palmer)

تقع في المجال المرئي vis و تعرف السلسلة بـ : $n_1 = 2$ و $n_2 = 3, 4, 5 \ldots$

c) سلسلة باشن :(Baschen)

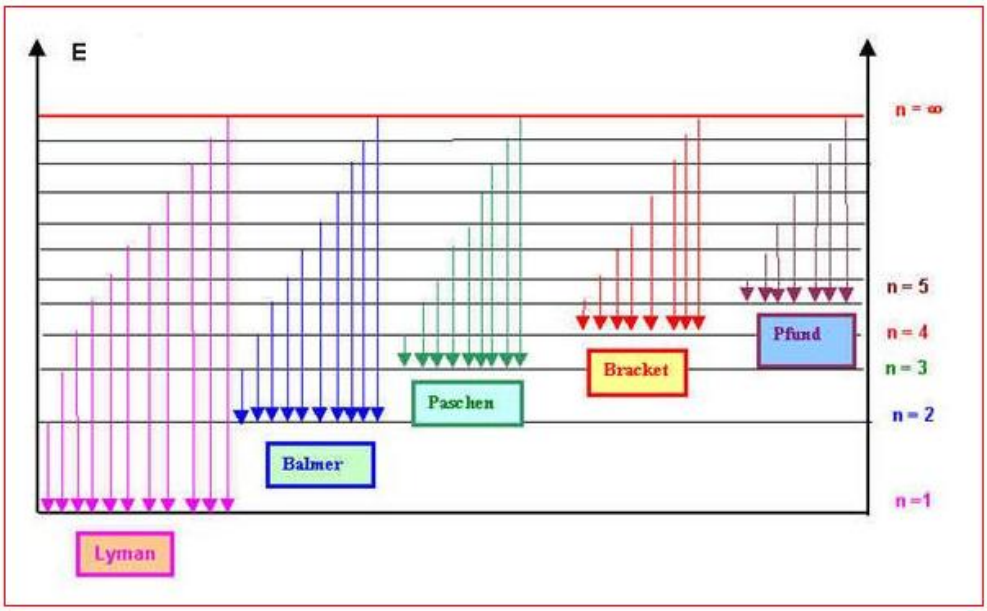
تقع في المجال الأشعة تحت الحمراء IR و تعرف السلسلة بـ : $n_1 = 3$ و $n_2 = 4, 5, 6 \ldots$

d) سلسلة براكط : (Brackett)

تقع في المجال الأشعة تحت الحمراء القريبة PIR و تعرف السلسلة بـ : $n_1 = 4$ و $n_2 = 5, 6, 7 \ldots$

e) سلسلة بفوند :(Pfund)

تقع في المجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة LIR و تعرف السلسلة بـ : $n_1 = 5$ و $n_2 = 6, 7, 8 \ldots$



2. طيف الانبعاث للايونات أشباه الهيدروجين :(les hydrogènoides)

نسمي أشباه الهيدروجين كل الذرات التي تحمل Z بروتون في نواتها و يدور حولها إلكترون واحد أو هي كل الذرات التي تفقد الكتروناتها و تحتفظ بواحد فقط.

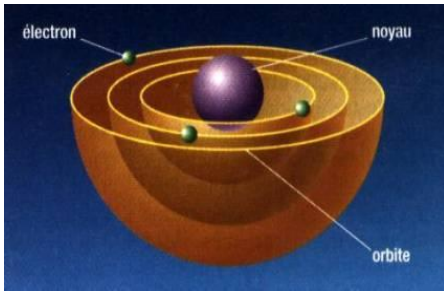
مثال : $_2H^{2+}$ ، $_3Li^{2+}$ ، $_4Be^{3+}$

تعطى علاقة ريتز- بالمر في هذه الحالة كمايلي :

$$\bar{\partial} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad n_2 > n_1$$

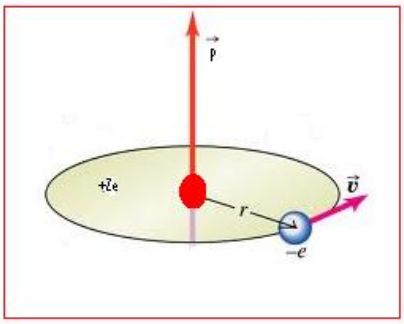
VII. النموذج الذري لبور : (le modèle atomique de Bohr 1913)

لإبعاد تناقضات نموذج روذرفورد و لتفسير عدم استمرارية طيف ذرة الهيدروجين اقترح بور معتمدا على نظرية الكم لبلانك نموذجا جديدا للذرة من خلال المسلمات التالية :



1. يدور الإلكترون حول النواة في مدارات دائرية ثابتة و معينة تسمى المدارات المستقرة(orbites stables) يوافق كل منها بالنسبة للذرة مستوى طاقوي محدد.

2. الحالات المستقرة المسموحة للإلكترون هي تلك التي يكون فيها عزمه الحركي $\vec{P}$ بالنسبة للنواة يأخذ قيم كاملة مضاعفة للقيمة $\frac{h}{2\pi}$ أي ان $P = \frac{n\,h}{2\pi}$ $(n = 1, 2, 3 \ldots\ldots)$



و لدينا العبارة الكلاسيكية للعزم الحركي هي كمايلي: $P = m\,v\,r$

mv : كتلة الإلكترون × سرعته وتمثل هذه القيمة كمية الحركة.

r : نصف قطر المدار .

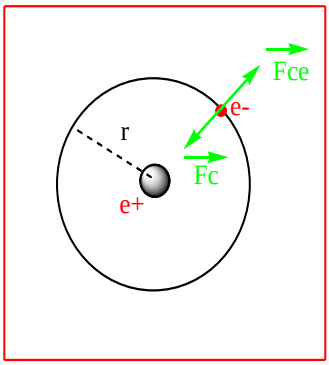
p : العزم الحركي.

ومنه تنتج عبارة الشرط الثاني : $mvr = \frac{nh}{2\pi}$ (شرط التكميم)

3. لا يشع الإلكترون طاقة كهرومغناطيسية أثناء حركته وفق مدار من هذه المدارات المستقرة. و عندما ينتقل من مدار إلى آخر ففرق الطاقة بين المدارين هو ΔE حيث : $\Delta E = E_{final} - E_{initial}$

4. يشع الإلكترون أو يمتص طاقة ، عندما ينتقل (يعبر ، يقفز) من مدار مستقر إلى مدار مستقر آخر .

انطلاق من هذه المعطيات أمكننا تحديد بعض خواص الإلكترون.



1) **حساب الطاقة الحركية للإلكترون بالنسبة للهيدروجين :**

حتى يبقى الإلكترون يدور حول النواة و لا يسقط عليها يجب أن يكون مجموع القوى المؤثرة عليه معدوما. القوى المؤثرة على الإلكترون في مداره هي :

القوة الكولونية $\vec{F_c}$ حيث : $|\vec{F_c}| = \frac{K|qq'|}{r^2}$

بالنسبة لأشباه الهيدروجين تعطى العلاقة كمايلي : $|\vec{F_c}| = \frac{KZ|qq'|}{r^2}$

حيث : $k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = \begin{cases} 9\times10^9 \text{ (MKSA)} \\ 1 \quad \text{(CGS)} \end{cases}$

ε_0 تسمى سماحة الفراغ

القوة الطاردة المركزية $\vec{F_{ce}}$: $|\vec{F_{ce}}| = \frac{m_e v^2}{r}$

بالنسبة للإلكترون:

$$|\overrightarrow{F_C}| = |\overrightarrow{F_{ce}}| \rightarrow \frac{Ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \rightarrow \boxed{mv^2 = \frac{Ke^2}{r}}$$

يمكن استنتاج القدرة الحركية للإلكترون :

$$E_C = \frac{1}{2} mv^2 \rightarrow \boxed{E_c = \frac{1}{2}\frac{ke^2}{r}}$$

2) حساب الطاقة الحركية للإلكترون بالنسبة للهيدروجين :

$$\int_0^{E_P} E_p = \int_\infty^r F_c . dr = \int_\infty^r \frac{Ke^2}{r^2} dr \Rightarrow \boxed{E_p = -\frac{ke^2}{r}}$$

3) تعيين نصف قطر المدارات للهيدروجين و أشباهه :

$$mv^2 = \frac{KZe^2}{r} \Rightarrow m^2v^2 = \frac{mKZe^2}{r} \quad (1)$$

من المسلمة الثانية لبور:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow m^2v^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2r^2} \quad (2)$$

من (2)و(1) وبتعويض قيمة K نجد:

$$\boxed{r = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi me^2}\frac{n^2}{Z}}$$

بحيث : $h=6.62\times10^{-34}j.s$

$\varepsilon_0 = 0.884\times10^{-11}\ c^2/N.m^2$

$m = 9.1\times10^{-31}Kg$

بالنسبة لذرة الهيدروجين: Z=1, n=1 نعوض فنجد: $r=a_0=0.53\times10^{-10}m$ ومنه:

$$\boxed{a_0 = 0.53\ Å}$$

إذا:

$$\boxed{r_n = a_0\frac{n^2}{Z}}$$

1. تعيين سرعة الإلكترون على مداره :

انطلاقا من المسلمة الثانية لبور:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

بتعويض قيمة r نجد:

$$\mathbf{v = \frac{h}{2\pi m a_0}\frac{Z}{n}}$$

بالنسبة لذرة الهيدروجين :Z=1, n=1 نعوض فنجد:

$$\mathbf{V_1 = 2{,}18\times10^6 m/}$$

و منه :

$$\mathbf{V_n = V_1\frac{Z}{n}}$$

2. تعيين عبارة القدرة الكلية :

$$\mathbf{E_t = E_c + E_p}$$

الطاقة الكلية — الطاقة الحركية — الطاقة الكامنة

$$\begin{cases} E_C = \frac{1}{2}K\frac{Ze^2}{r} \\ E_p = -\frac{KZe^2}{r} \end{cases}$$

و بالتعويض نجد:

$$E_{t=} \frac{-KZe^2}{2r}$$

وبتعويض قيمة r و K نجد :

$$\mathbf{E_{t=}\frac{-me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2}}$$

بالنسبة لذرة الهيدروجين :Z=1, n=1 نعوض فنجد:

$$\mathbf{E_1 = -13.54\ ev}$$

و منه :

$$\mathbf{E_n = E_1\frac{Z^2}{n^2}}$$

تطبيق :

ايجاد عبارة ثابت ريد-بارغ R_H

لدينا :

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{n2} - E_{n1}$$

و لدينا :

$$E_{n=}\frac{-me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2}$$

$$\Delta E = \frac{-me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n_2^2} - \left(\frac{-me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n_1^2}\right)$$

$$\Delta E = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

و لدينا :

$$\Delta E = h\,\partial = h\,C\,\bar{\partial}$$

و منه :

$$h\,C\,\bar{\partial} = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\bar{\partial} = \frac{me^4Z^2}{8c\varepsilon_0^2h^3}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

بالمقارنة نجد :

$$\mathbf{R_H = \frac{me^4}{8c\varepsilon_0^2h^3} = 1.096\times10^7 m^{-1}}$$

VIII. طاقة الانبعاث :

عندما نعرف العدد الموجي $\bar{\partial}$ لخط في سلسلة ما نستطيع أن نحسب الطاقة المنبعثة من ذرة الهيدروجين و اشباهه.

$$\Delta E = h\,C\,\bar{\partial} \quad \Leftarrow \quad \partial = \frac{C}{\lambda} = C\,\bar{\partial} \quad \text{و} \quad \Delta E = h\partial$$

و منه

$$\mathbf{\Delta E = h\,C\,R_H Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)}$$

IX. طاقة التأين للهيدروجين و أشباه الهيدروجين :

هي الطاقة اللازمة لإبعاد إلكترون من المدار n إلى المدار ∞ و يرمز لها بالرمز E_i بحيث :

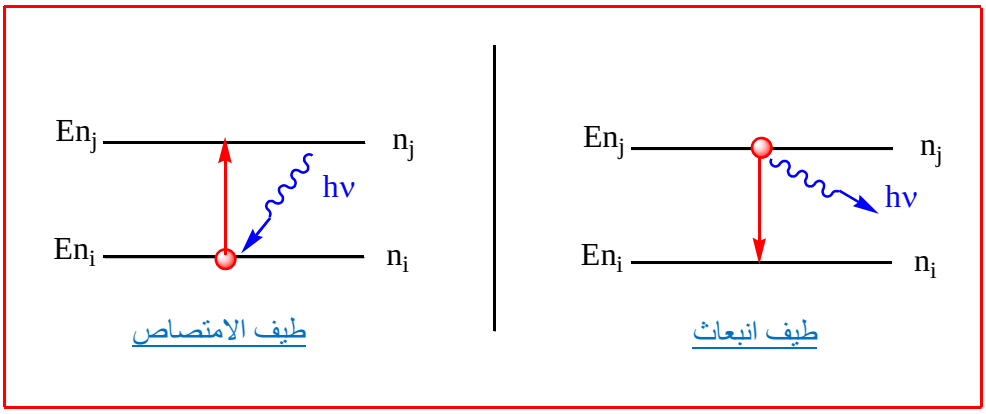
$$\mathbf{E_i = E_\infty - E_n}$$

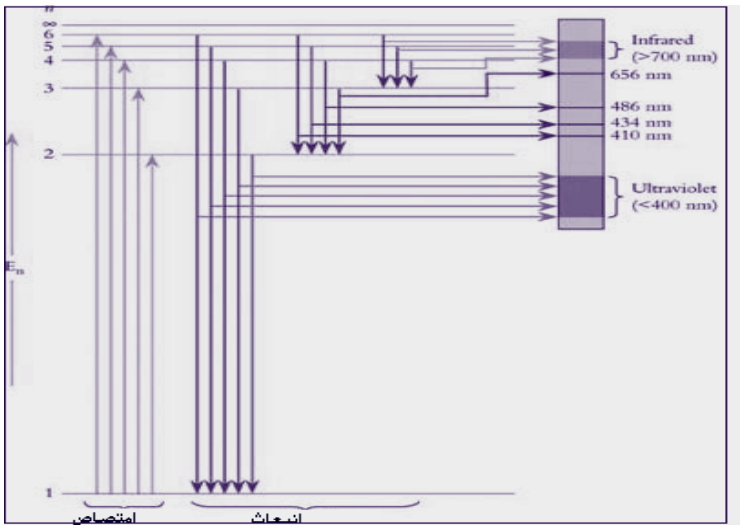
$$E_n = E_1\frac{Z^2}{n^2} \quad \text{و} \quad E_\infty = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E_i = -E_n = -E_1\frac{Z^2}{n^2}}$$

X. تفسير أطياف الامتصاص و الانبعاث لذرة الهيدروجين و أشباهه حسب نظرية بور:

نحصل على طيف امتصاص عندما ينتقل إلكترون من مدار n_i ذو مستوى طاقوي اقل إلى مدار n_j ذو مستوى طاقوي اكبر بحيث $i < j$ و العكس بالنسبة لطيف انبعاث. الفرق في الطاقة بين المدارين ΔE يسمح بمعرفة توتر الإشعاع الصادر بحيث:

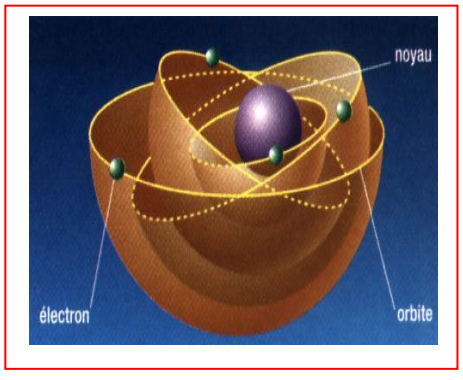
$$\Delta E = E_{final} - E_{initial} = h\partial = hC\,\bar{\partial}$$

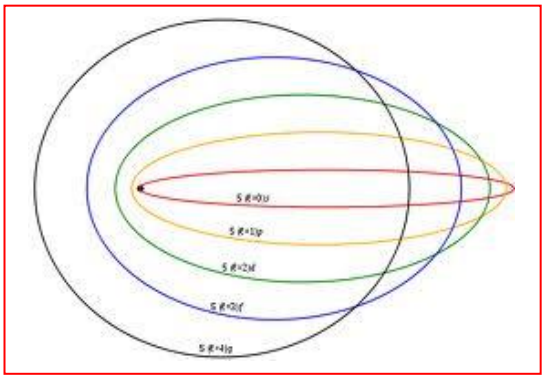




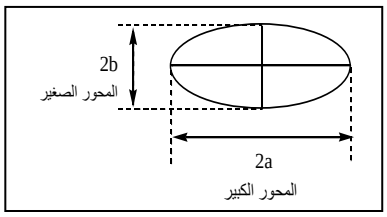
XI. النموذج الذري لسومرفيلد : (Sommerfeld)

استطاع بور أن يفسر أطياف ذرة الهيدروجي ن وأشباهه باستخدام مفهوم التكميم بالعدد الرئيسي n. ولكن هذه النظرية عجزت عن تفسير أطياف ذرات أكثر تعقد . لاحظ سومرفيلد باستعماله مطيافية ضوئية جديدة تضاعف الخطوط الطيفية الأولى الملاحظة عند بالمر لذالك عمم نظرية بور بنظرية أخرى يقترح فيها زيادة على المدارات الدائرية مدارات إهليجية (orbites elliptiques).





في حالة الاهليج نحصل على عدد كمي آخر يسمى k العلاقة بين n و k هي:



$$e = \frac{b}{a} = \frac{k}{n} \qquad 0 \le e \le 1$$

و لتفسير هذا النموذج أدخلت الأعداد الكمية التالية :

1. العدد الكمي الرئيسي n :

يسمح بمعرفة : - المحور الكبير 2a حيث $2r_n = 2a$.

- المستوى الطاقوي و كذالك الطبقة الالكترونية.

إذا كانت n = 1 يقابلها المستوى الطاقوي E_1 ويقابلها الطبقة K .

إذا كانت n = 2 يقابلها المستوى الطاقوي E_2 ويقابلها الطبقة L .

إذا كانت n = 3 يقابلها المستوى الطاقوي E_3 ويقابلها الطبقة M .

2. العدد الكمي الثانوي ℓ :

يسمح هذا العدد الكمي بمعرفة المدارات الفرعية و التي تسمى تحت الطبقات أو تحت المستويات حيث : $k = \ell + 1$

لدينا : $0 \le e \le 1 \quad \leftarrow \quad 0 \le \frac{k}{n} \le 1 \quad \leftarrow \quad 0 \le \frac{\ell+1}{n} \le 1$

و منه نستنتج :

$$0 \le \ell \le n-1$$

مثال :

ليكن n= 4 هي الطبقة N . إذا ℓ يأخذ القيم 0, 1,2,3 .

ℓ= 0 ⇐ تحت الطبقة S(sharp) ⇐ e = 1/4 الاهليج مسطح.

ℓ= 1 ⇐ تحت الطبقة P(principal) ⇐ e = 2/4 الاهليج اكثر تسطح.

ℓ= 2 ⇐ تحت الطبقة d(diffuse) ⇐ e = 3/4 الاهليج اقل تسطح.

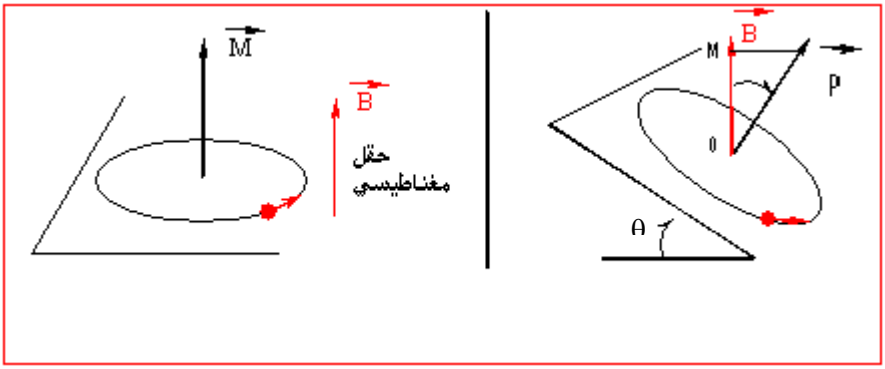
ℓ= 4 ⇐ تحت الطبقة f(fundamental) ⇐ e = 1 دائرة.

3. العدد الكمي المغناطيسي m: (تأثير زيمان Zeeman)

هو ظاهرة انشقاق خطوط الطيف الصادرة من ذرات غاز تحت تأثير مجال مغناطيسي ثابت إلى عدة خطوط.

الإلكترون في مساره هو عبارة عن تيار كهربائي يجتاز وشعة فينتج إذن حقل مغناطيسي $\vec{M}$ محلي عمودي على مستوى المسار.

عند تأثره بحقل مغناطيسي خارجي $\vec{B}$ فان مستوى مسار الإلكترون ينحرف بزاوية θ بالنسبة لهذا الحقل.



$$\|\overrightarrow{OM}\| = p\cos\theta$$

P العزم الحركي.

$\|\overrightarrow{OM}\|$ مكمم و يأخذ القيم $\|\overrightarrow{OM}\| = \frac{mh}{2\pi} \Rightarrow \frac{mh}{2\pi} = p\cos\theta \Rightarrow \frac{mh}{2\pi} = \frac{\ell h}{2\pi}\cos\theta$

و منه :

$$\cos\theta = \frac{m}{\ell}$$

و من جهة أخرى :

$$-1 \le \cos\theta \le +1 \Rightarrow -1 \le \frac{m}{\ell} \le +1 \Rightarrow -\ell \le m \le +\ell$$

مثال :

إذا كان $\ell = 2$ فان $-2 \le m \le +2$ $\Leftarrow$ قيم m هي : -2, -1, 0, 1, 2

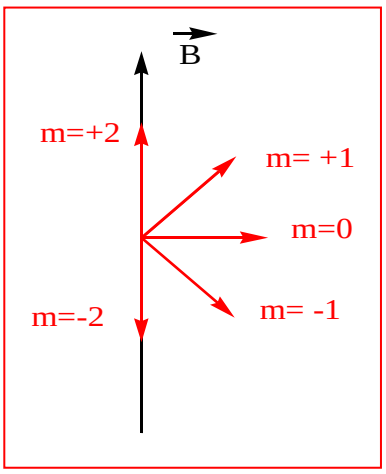
$m = 0 \Rightarrow \theta = \pi/2$

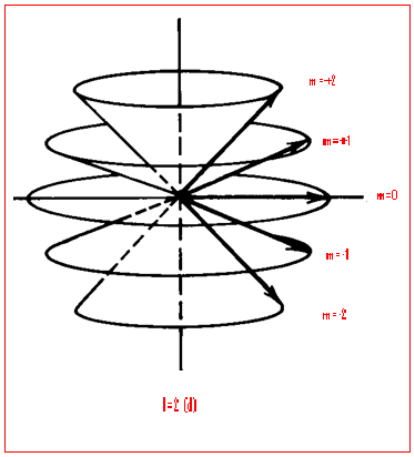
$m = 1 \Rightarrow \theta = \pi/3$

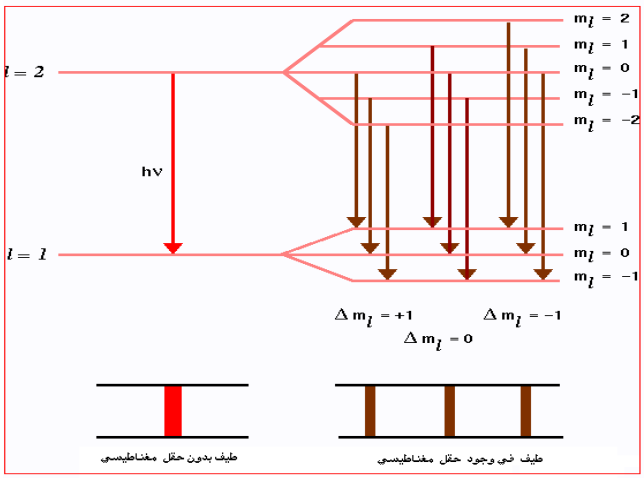
$m = -1 \Rightarrow \theta = 2\pi/3$

$m = 2 \Rightarrow \theta = 0$

$m = -2 \Rightarrow \theta = \pi$







يسمح العدد الكمي m بتعيين عدد المسارات في الطبقة الفرعية. العدد الكلي للمسارات في طبقة n يساوي n^2 .

4. العدد الكمي للف الذاتي S: (Stern et Garlach)

في هذه التجربة لاحظ العالمان بتأثير الحقل مغناطيسي غير متجانس تزدوج حزمة ذرات الفضة بقيمتين متساويتين و متعاكستين. رغم أن إلكترون الفضة يوجد في تحت الطبقة 5S (m=0, ℓ=0) إذن هذا الازدواج ليس سببه العزم الحركي و لكن عزم آخر يسمى العزم الحركي للف الذاتي(le moment cinétique de spin) . أي أن الإلكترون يدور حول نفسه في اتجاهين متعاكسين. قيمة العزم الحركي للف الذاتي هي :

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