البـــــاب الأول

مقدمة في كيميـــاء الكـــــم

أولاً – المقدمـــة :

كان الاعتقاد السائد عند بعض الفيزيائيين في القرن التاسع عشر بأن التركيب النظري للفيزياء الكلاسيكية والفيزياء الكلاسيكية هي العلم الذي نما قبل ١٩٠٠ ويتضمن ميكانيكا نيوتن الكلاســيكية ونظريــة ماكــسويل فــي الكهربائية والمغناطيسية والأشعة الكهرومغناطيسية والــديناميكا الحراريــة ونظرية الحركية للغازات .

ثم بعد ذلك أصبح العلم متكاملاً وبمقــدوره إعطــاء التفــسير عــن الظواهر الملحوظة ولكن في الربع الأخير من ذلك القرن ، ظهــرت نتــائج عملية لم تتمكن نظريات الفيزياء الكلاسيكية من تفسيرها .

وهذه النتائج العملية كانت تتعلق بظواهر ذرية وجزيئية وقــد حــدا هذا الأمر آنذاك الباحثين إلى صــياغة نظريــة جديــدة بإمكانهــا إعطــاء تفسير مقبول منسجم مع النتائج العملية . هــذه النظريــة تــسمى بنظريــة الكم **Quantum theory** .

ثانيًا – إخفاقات الفيزياء الكلاسيكية :

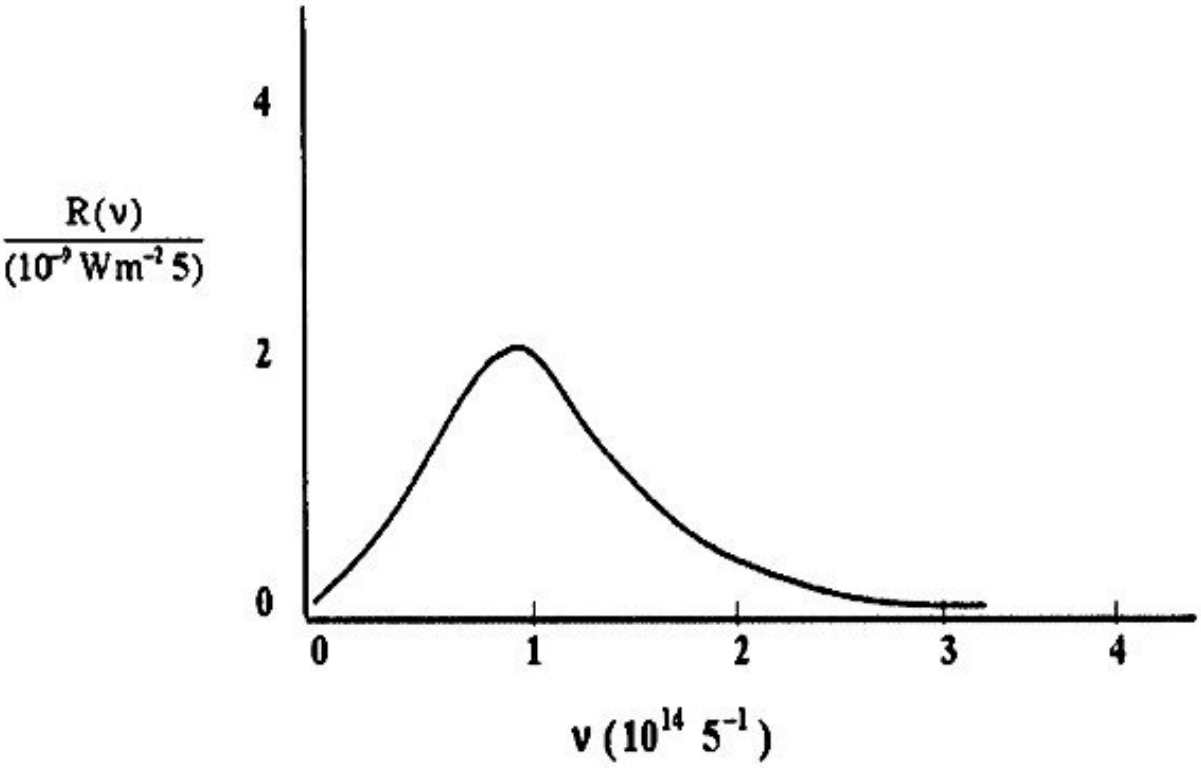
أخفقت الفيزياء الكلاسيكية في تفسير المــسائل المتعلقــة بــالظواهر الذرية والجزيئية وهي تتضمن :

(أ) إشعاع الجسم الأسود :

إن الجــسم الأســود هــو الجــسم أو المــادة التــي تمــتص جميع الأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة عليه . وأحــسن نمــوذج تقريبــي

للجسم الأسود هو مجوف كروي ذو ثقب صغير جدًا يسمح بدخول الأشعة .

إن 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

إن المحاولات النظرية لاستنباط هذا السلوك ثانية كانت من قبل ألفين عام **1896** ورايلي عام **1900** ولم يحالفهما النجاح . حيث 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 وذلك عام 1900 إلى اقتراح فرضية جديدة مفادها أن ذرات أو جزيئات الجسم الأسود يمكنها بعث أو امتصاص طاقة كهرومغناطيسية ذات تردد ν بمقادير معينة أو كميات والمقدار هنا هو hν سمي بثابت بلانك فقط .

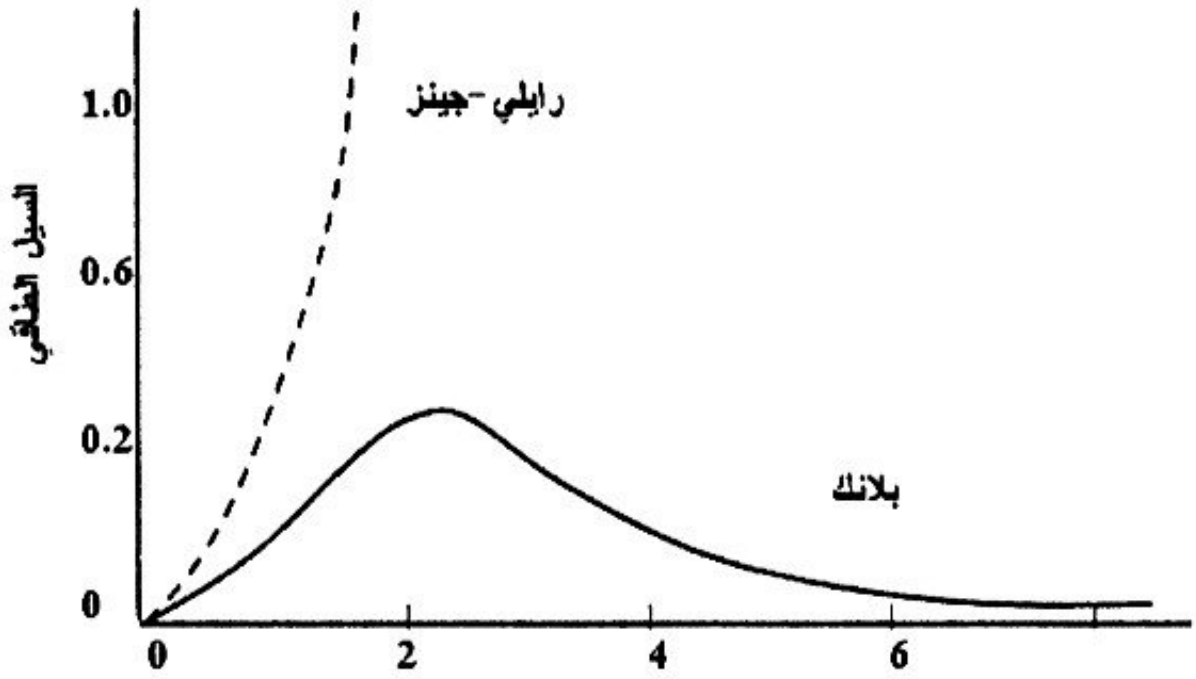
في حين وفقًا للفيزياء الكلاسيكية يفقد أو يكتسب النظام أية مقدار من الطاقة دون تحديد .

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

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

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

هذه العلاقة تسمى بقانون بلانك وهي تعطي نتيجة منسجمة بصورة جيدة مع التوزيع الطيفي الملحوظ لأشعة الجسم الأسود . والشكل التالي يبين ملاءمة 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 :

إن أول شخص أدرك قيمة فكرة بلانك هو ألبرت أينشتاين الذي استخدم مفهوم التكمم الطاقي **energy of quantization** للأشعة الكهرومغناطيسية لتفسير النتائج العملية في ظاهرة التأثير الكهروضوئي .

والتأثير الكهروضوئي يحدث عند تسلط أشعة كهرومغناطيسية -أي ضوء- على سطح معدن مؤدية إلى انبعاث إلكترونات من المعدن فالإلكترونات تمتص طاقة من الضوء وبذلك تكتسب طاقة كافية لمغادرة المعدن .

وقد بينت نتائج لينارد **Lenard** العملية بأن :

أولاً- الإلكترونات تنبعث فقط عندما يكون تردد الضوء الساقط يتجاوز حدًا أدنى من التردد ν_0 بتردد العتبة **Threshold frequency**

وإن قيمة v_o تختلف من معدن لآخر وهي تقع ضمن المنطقة فوق البنفسجية لمعظم المعادن.

ثانيًا – زيادة شدة الضوء الساقط سيزيد من عدد الإلكترونات المنبعثة ولكنها لا تؤثر في الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة .

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

ووجد أن الطاقة في موجة تتناسب مع شدتها **intensity** ولا تعتمد على ترددها وبذا نتوقع ازدياد الطاقة الحركية للإلكترونات 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 خواصا موجية فإنه أيضًا يمكن أن يؤخذ على أساس أنه متكون من كيانات جسيمية أي كمات **quanta** .

وكل كم من الضوء له طاقة **hv** ، هذه الكيانات تدعى فوتونات **photons** ، وإن الطاقة في الضوء هي مجموع طاقات الفوتونات المنفردة وبذا فهي مكماة **quantized** .

ويحدث التأثير الكهروضوئي عندما يرتطم فوتون لاكترون في المعدن . هذا الفوتون سيختفي وإن طاقته **hv** ستنتقل إلى الإلكترون . بحيث

إن جزءا من هذه الطاقة تمتصها الإلكترونات لاستخدامها في التخلص من القوى التي تربطه بالمعدن .

والطاقة الإضافية المتبقية تظهر بشكل طاقة حركية يحملها الإلكترون المنبعث . وحسب قانون حفظ الطاقة عندئذ نكتب :

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2} mv^2 \qquad \ldots (2)$$

حيث Ø هي دالة الشغل **work function** وهي أقل طاقة يحتاجها الإلكترون للتخلص من المعدن أما $\frac{1}{2} mv^2$ فهي الطاقة الحركية للإلكترون الطليق . وإذا كانت $h\nu < \phi$ أي أن الفوتون له طاقة غير كافية في السماح للإلكترون في مغادرة المعدن ومن ثم لا يحدث التأثير الكهروضوئي .

إن أقل تردد ν_0 الذي تحدث عنده هذه الظاهرة يعطى بالعلاقة $\phi = h\nu_0$ وإن قيمة Ø تختلف من معدن لآخر وتكون أقلها بالنسبة للمعادن القلوية .

(ج) الخطوط الطيفية للذرات :

عندما نضع غاز الهيدروجين في أنبوبة تحت ضغط مخلخل وتخضعه لتفريغ عالي الفولتية 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 مضبوطة لترددات الخطوط الطيفية أو حتى قيم قريبة منها .

وخلال الفترة من **1885** إلى **1910** توصل بالمر **Balmer** وريد بيرج **Rydberg** وآخرون إلى إيجاد علاقة تجريبية تعطي الترددات المضبوطة لخطوط طيف الهيدروجين .