محاضرة ٤

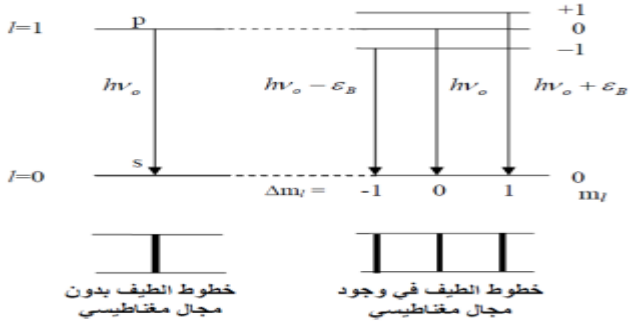
الكيمياء اللاعضويه المرحلة الأولى

عيوب نظرية بور Defects of Bohr Theory

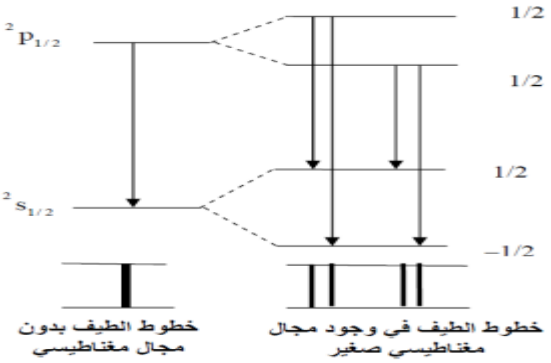
1- فشل بور من تحديد خطوط الطيف لذرات أكثر تعقيدا من ذرة الهيدروجين. فلم تنجح مثلا عند تطبيقها على ذرة الهيليوم البسيطة والتي تحتوي على الكترونين فقط. حيث تبين انه لابد من ادخال تغييرات جوهرية في النظرية مثل مستويات الطاقة الفرعية ، كذلك أدخال مجموعة أخرى من أرقام الكم.

2- لم تستطع النظرية تفسير **ظاهرة أنقسام خطوط الطيف للهيدروجين عندما يتعرض الى مجال مغناطيسي خارجي (تأثير زيمان Zeeman Effect)**، فكان لابد من ادخال عدد كمي أخر وهو العدد الكمي المغناطيسي. كذلك لم تستطع النظرية تفسير ظاهرة انقسام خطوط الانبعاث لذرات الفلزات القلوية والتي تنتج من حركة الالكترون الدورانية حول النواة وحول نفسه والتي ينتج عنها مجال مغناطيسي.

3- افترضت النظرية ان مدارات الالكترونات دائرية حول النواة، لكن العالم سمرفيلد Sammerfield بين في عام 1916، معتمدا على نظرية اينشتاين بأن المدارات بيضوية Elliptical توجد مع المدارات الدائرية وكان لابد من استخدام عدد كمي سمي بالعدد الكمي الثانوي.



انقسام المدارين $1s$ و $2p$ في وجود مجال مغناطيسي قوي مع إهمال الحركة المغزلية



انقسام المدار S, P في وجود مجال مغناطيسي ضعيف مع شمول الحركة المغزلية.

-محاضره اللاعضويه٤

الطبيعة الموجية للمادة Wave Nature of Matter

لقد أظهرت النتائج العديدة التي قام بها العلماء، ان الاشعاع يمكن ان تكون له خواص الجسيمات، كذلك خاصية الموجات. لقد توصل الفيزياوي لويس دي برولي Louis de Broylie عام 1924 الى ان المادة والالكترونات لها خواص جسيمية وموجية في آن واحد، مثلها مثل الضوء.

بالنسبة للاشعاع الكهرومغناطيسي فأن طاقة الفوتون تعطى بالعلاقة التالية :

$$E = h\nu \quad \ldots\ldots 1)$$

وحسب أينشتاين فأن الطاقة E يمكن ان تعطى بالعلاقة:

$$E = mc^2 \quad \ldots\ldots 2)$$

وبمساواة المعادلة (1) و (2) نحصل على:

$$h\nu = mc^2 \quad \ldots\ldots 3)$$

وأن الكتلة × السرعة = زخم الالكترون

$$h\upsilon/c = mc = P \quad \ldots 4)$$

وبربط الكتلة والطول الموجي للفوتون، فأن هذه المعادلة تنطبق على اي جسيم له كتلة m اذا أستبدلنا سرعة الاشعاع الكهرومغناطيسي c بـ v سرعة الجسيم ، وباعادة ترتيب المعادلة نحصل على: (علما ان $\upsilon\lambda = c$)

$$mv = h/\lambda \quad \ldots\ldots 5)$$

ان الجزء الايسر من المعادلة يمثل السلوك الجسيمي والجزء الايمن يمثل السلوك الموجي.

-محاضره اللاعضويه٤

يتضح من معادلة دي برولي ($\lambda = \frac{h}{mv}$) أنه كلما إزدادت كتلة الجسم كلما قلّ الطول الموجي λ المصاحب لحركته. بحيث نصل إلى مرحلة من الصعب قياسها وبما أن كتلة الالكترون ذو كتلة صغيرة جداً فإنه يمكن قياس الموجه المصاحبه لحركته أي بمعنى:

بدلاً من أن يكون مسار الالكترون دائرياً فإنه يدور على شكل سلسلة من الموجات تتركز ضمن مسار أي أن: المسار الدائري عباره عن مجموعه من الموجات ولكي يكون المسار الدائري مستقر. يجب أن تتقوى الموجات بعضها البعض الاخر. بحيث تكون موجات واقفة Standing Waves ضمن دائره لها نصف قطر وأن محيط الدائره للمسار الذي حدده بور هو عباره عن عدد الموجات المكونة له.

أي أن: محيط المدار = مضاعفاً صحيحاً لطول الموجة

$$n\lambda = 2\pi r$$

$\because$ $\lambda = \frac{h}{mv}$ فإن: $n\frac{h}{mv} = 2\pi r$

$\therefore \frac{nh}{mv} = 2\pi r \Longrightarrow$ $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

معادلة دي برولي

هذا يتفق مع الفرضية الرابعة في نظرية بور حيث ترى أن هذه الفرضية تنبثق مباشرة من الطبيعة الموجية للالكترون، وبذلك تنتفي جميع التراكيب الذرية المرتكزة على ابعاد وجه شبه بين التركيب الذري والنظام الشمسي.

الاشتقاق الرابع يدعى تحوير نظرية بور حسب علاقة دي برولي وفي هذه الحاله (القانون) فإن معادلة دي برولي قد حدّدت سرعة الالكترون v وزخمه الزاوي mv وموقعه في مدار بور n في آنٍ واحد.

محاضره اللاعضويه٤

مبدأ الشك لهيزنبرك Heisenberg Uncertainty Principle

في عام 1927 أوضح الفيزياوي الالماني هيزنبرك Werner Heisenberg ان استخدام اي طريقة تجريبية لتحديد موضع وعزم اي جسم متحرك تتسبب في تغيرات في واحد او كلا الموضع والعزم. وبهذا يدخل عنصر من الشك على القياس. وقد استنتج من ذلك انه لا يمكننا تحديد موقع وكمية حركة الالكترون بدقة وذلك لانه في حالة حركة مستمرة. ان صغر حجم الالكترون وحركته المستمرة، يحتم علينا استخدام اشعة ذات طول موجي قصير جدا لتحديد موقعه. ان استخدام مثل هذه الاشعة سوف تجعل الالكترون يكتسب جزءا من طاقتها مما يؤدي الى تغير في موقعه وحركته.

كانت الصيغة الجزئية لمبدأ اللادقة تنطبق على الالكترونات و تنص على انه كلمازادت الدقة في تحديد موقع الالكترون قلت الدقة في تحديد زخمه و كلما زادت الدقة في تحديد زخمه قلت الدقة في تحديد موقعه

ΔX تمثل اللاوقه في الموقع uncertainity in Position

Δmv : : : الزخم momentum

وأن $\Delta p = \Delta mv$

$$\Delta X \cdot \Delta mv \geqslant \frac{h}{2\pi}$$ قاعدة هايزنبرك في اللاوقة

Example: An electron is travelling at speed of (10^8) cm/sec. If the Bohr radius is equal to (0.529×10^{-8}) cm assume the error in this measurment is (0.001×10^{-8}) cm. Calculate the uncertainty (error) in the momentum of the electron.

Solution: $p = mv = 9.1\times10^{-28}\ g \times 10^{8}\ \frac{cm}{sec}$

$= 9.1\times10^{-20}\ g.cm.sec^{-1}$

$$\Delta X \cdot \Delta mv \geqslant \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta mv \geqslant \frac{h}{2\pi \Delta X}$$

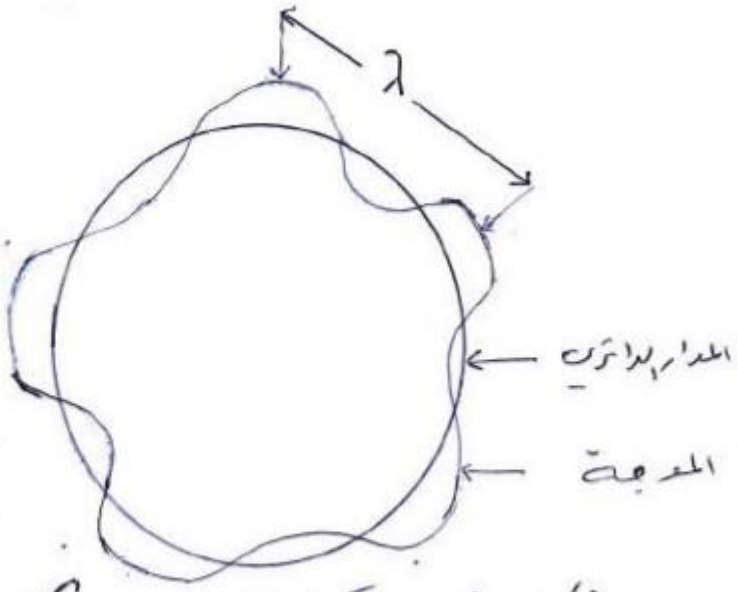
$$\Delta mv \geqslant \frac{6.62\times10^{-27}\ erg}{2\pi \times 0.001\times10^{-8}}$$

$$\therefore \Delta mv = 1.05\times10^{-16}\ g.cm.sec^{-1}$$

$$\frac{\Delta mv}{mv} = \frac{1.05\times10^{-16}}{9.1\times10^{-20}} = 0.1\times10^{4} = 10^{3} = 1000$$

أي أن مقدار الخطأ في الزخم (Δmv) يساوي الف مرة يقدر الزخم نفسه (mv) أي أنه لا يمكن قياس الزخم أو السرعة أي أن قيمة السرعة هي قيمة إفتراضية.

-محاضره اللاعضويه٤



شكل يمثل الحركة الموجية للالكترون

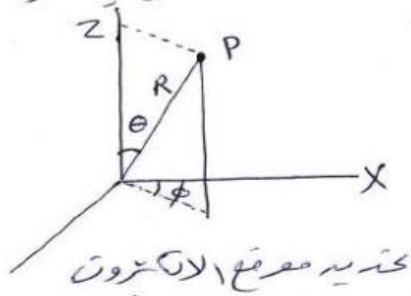
معادلة شرودنگر: Schrödinger Equation

اعتمد شرودنگر على معادلة دي برولي التي تصف حركة الالكترونات على شكل موجات لتكوين المسار الدائري الذي أفترضه العالم بور ايضاً وكذلك اعتمد شرودنگر مبدأ اللادقة للعالم هايزنبرك حيث لايمكن تحديد موقع الالكترون وزخمه في الوقت نفسه وهذه ترتبط بدورها بطاقة الالكترون لذا استخدم العالم شرودنگر دالة الموجة التي رمز لها بالحرف اللاتيني ψ «نقرأ بسايي» لمعرفة طاقة الالكترون في الذره والاختلاف في في مستويات الطاقة في الذره الواحدة وهذا يعني وجود قيم مختلفة لـ ψ.

محاضره اللاعضويه ٤

حل معادلة شرودنگر: Solution of schro. Equ.

ان اول خطوه لتسهيل حل معادلة شرودنگر بالنسبة لالكترون ذرة الهيدروجين هي تغيير المحاور X، Y، Z (تسمى المحاور الديكارتية) الى المحاور الكروية و هي R، Θ ثبتا، Φ فاي



مثلاً لتحديد النقطة P يجب معرفة R، الزاوية Θ والزاوية Φ

وعلى هذا الاساس يمكن تحديد موقع الالكترون وبعده عن النواة (لذرة H) حسب دالة الزاوية Θ، Φ والدالة القطرية R فنحصل على صوره ذات أبعاد ثلاثه والالكترون في هذه الحالة يظهر على شكل سحابة كرويه لانها تمثل احتمالية انتشار تواجد الالكترون في الفضاء

يتكون الحل (Ψ) من دالتين احداها Ψ_r وتعتمد على بُعد الالكترون عن النواة مثلاً بعد r وتسمى دالة الموجة القطرية Radial wave function. وتعتمد الاخرى ($\Psi_\Theta \Phi$) على الموقع الزاوي للالكترون وتشمل بقيم Θ و Φ وتسمى دالة الموجة الزاويّه angular w.f.

أي أن

$$\Psi = \Psi_\Theta \Phi \Psi_r$$

وقد وجد أن الدالة Ψ_r لها حلول مقبولة محدّدة بقيم n، l فقط

والدالة Ψ_Θ لها حلول مقبولة محدّدة بقيم l، m فقط

والدالة Ψ_Φ لها حلول مقبولة محدّدة بقيم m فقط.

حيث أن n، l، m أعداد كم تأخذ القيم الصحيحة المتتابعة الاتية.

n تأخذ القيم 1، 2، 3، 4، 5، 6 ... الخ وتعرف بعدد الكم الرئيسى Principal Q.N.

l تأخذ القيم 0، 1، 2، 3، 4، 5، 6 ... إلى (n-1) ويرمز لهذه القيم الاحرف S، P، d، f، ... على التوالى

ويعرف l بعدد الكم الثانوى Secondary Q.N.

m عدد الكم المغناطيسى magnetic Q.N. تأخذ القيم: $m = +l \dots 0 \dots -l$

عدد قيم m لأى قيمة لـ l هو $2l+1$ أى أن عدد قيم m تعتمد على قيمة l.

when $n=1 \rightarrow l=0 \rightarrow (n-1)$

$\therefore l=0 \rightarrow (1-1)$

$l=0 \rightarrow 0 \quad \therefore l=0$

$m = 2l+1 = 2\times0+1 = 1$

$\therefore m = +0 \dots 0 \dots -0$ ← أى قيمة واحدة لـ m

$\therefore m = 0$

when $n=2 \rightarrow l=0 \rightarrow (n-1)$

$\therefore l=0 \rightarrow (2-1) = 0 \rightarrow 1$

$\therefore l = 0, 1$

$l=0 \rightarrow m = 2l+1 = 2\times0+1 = 1 = 1$ قيمة واحدة

$\therefore m = +l \dots 0 \dots -l$

$= +0 \dots 0 \dots 0$

$\therefore m = 0$

$l=1 \rightarrow m = 2l+1 = 2\times1+1 = 3$ ثلاثة قيم

$m = +l \dots 0 \dots -l$

محاضره اللاعضويه ٤

when $n = 3 \rightarrow l = 0 \rightarrow (n-1)$

$l = 0 \rightarrow (3-1)$

$l = 0 \rightarrow 2$

$= 0, 1, 2$

$l = 0 \rightarrow m = 2l+1 = 2\times0+1 = 1$ خط واحد

$\therefore m = 0$

$l = 1 \rightarrow m = 2l+1 = 2\times1+1 = 3$ ثلاثة خطوط

$m = +l \text{ --- } 0 \text{ --- } -l$

$= +1 \text{ --- } 0 \text{ --- } -1$

$l = 2 \rightarrow m = 2l+1 = 2\times2+1 = 5$ خمسة خطوط

$m = +l \text{ --- } 0 \text{ --- } -l$

$= +2, +1, 0, -1, -2$

لقد صدرت قيم l بتسميات على اساس تاريخي استخدمت لوصف خطوط الطيف لذلك سميت بالحروف الطيفية لارتباطها بطيف الانبعاث الخطي وهي تمثل مستويات الطاقة

when $l = 0$ S Sharp حاد

$l = 1$ p primiary

$l = 2$ d diffuse انتشاري

$l = 3$ f fundemental اساسي

ملاحظة:

$l = 0 \rightarrow m = 1$ S (0)

$l = 1 \rightarrow m = 2$ p (+1, 0, -1)

$l = 2 \rightarrow m = 5$ d (+2, +1, 0, -1, -2)

$l = 3 \rightarrow m = 7$ f (+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3)

أي عندما $l = 0$ أي الحرف S يعني أن دالة الموجة ψ تعتمد على r فقط ويكون الحل تماثل كروي فقط حول المركز ويطلق على هذا الحل الاوربيتال S.

وعندما $l = 1$ يعني أن $m = +1, 0, -1$ ويعني أن دالة الموجه ψ تعتمد على r, θ, ϕ ويطلق على هذا النوع من الحلول الاوربيتال p ويحكم قيم m الثلاثه يعني لها ثلاثة حلول ممكنة

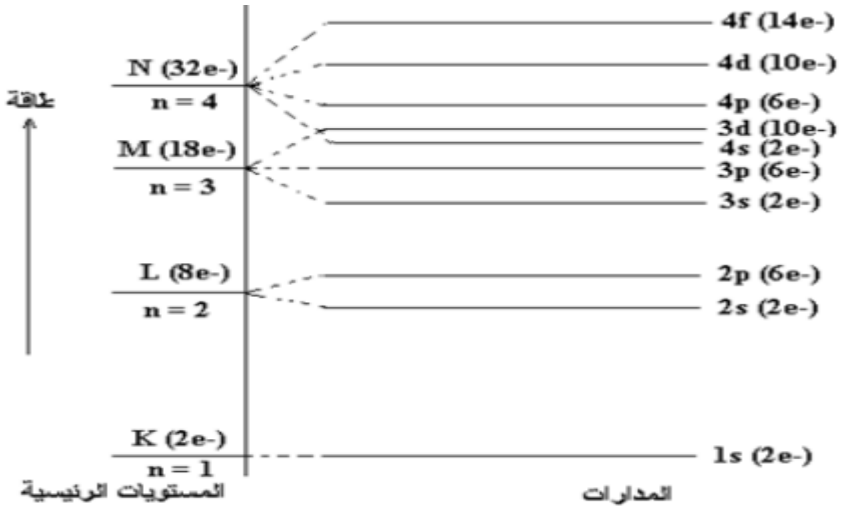
وعندما $l = 2$ يعني أن $m = +2, +1, 0, -1, -2$ وعندها تعتمد ψ على r, θ, ϕ ويطلق على هذا النوع من الحلول الاوربيتال d ويحكم قيم m الخمسة يعني لها خمسة حلول ممكنة. وهكذا عندما $l = 3$.

إضافة إلى اعداد الكم الثلاثة n, l, m يوجد عدد كم آخر يطلق عليه عدد الكم اللبرمي Spin Q.N. ويدل على الحركة المغزلية للإلكترون وبأحد اتجاهين $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$.

محاضره اللاعضويه٤

جدول يوضح اعداد الكم (رموز التيرم) للاغلفة n=1و2و3

اعداد الكم الرئيسية (رموز التيرم)	n	l=0...n-1	m=(l+1....0....l-1)	نوع الاوربيتال
الغلاف الرئيسي الاول(يحتوي على غلاف ثانوي واحدs)	1	0	0	1s
الغلاف الرئيسي الثانـــــي (يحتوي على غلافين ثانوية (s,p	2	0	0	2s
	2	1	1+	2p
	2	1	0	
	2	1	1-	
الغلاف الرئيسي الثالث (يحوي على ثلاث اغلفة ثانوية s,p,d)	3	0	0	3s
	3	1	1+	3p
	3	1	0	
	3	1	1-	
	3	2	2+	3d
	3	2	1+	
	3	2	0	
	3	2	1-	
	3	2	2-	



المعنى الفيزيائي لاعداد الكم :

(١) عدد الكم الرئيسي n : Principle Quantum Number

يُعين هذا العدد الطاقه الكليه للغلاف الرئيسي كذلك يحدد بعد الالكترون عن النواة ويأخذ n الاعداد الصحيحه الاتيه :

$n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots \infty$

وتسمى هذه الاغلفة حسب الاحرف الاتيه :

when: n = 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7

رمز الغلاف الرئيسي K L M N O P Q

2e 8e 18e 32e

عدد الالكترونات التي يتشبع بها الغلاف الرئيسي $= 2n^2$

عندما n = 1 تكون الطاقه قد اخذت فيه لها ان تكون لها قيمه سالبه كبيره وكلما زادت قيمة n كلما زادت طاقة الالكترون (تقل القيمه السالبه) حتى تصل إلى الصفر في اللانهايه وعندها يتحرر الالكترون من قوة جذب النواة .

يحتوي كل عدد كم رئيسي على عدد من الاوربيتالات يمكن معرفتها من القانون الاتي :

No. of Orbitals $= n^2$

له جميع قيم عدد الكم الثانوي l لاي عدد كم رئيسي n تكون متساوية الطاقه قبل تشبيط المجال المغناطيسي أو عندما تكون قارته ولكنها تختلف بالطاقة عند تشبيط المجال

المقناطيسي وكلما إزدادت قيم l تزداد طاقتها :

$$l = 0, 1, 2, 3$$

$$S < P < d < f$$

② عدد الكم الثانوي l : Secondary Qua. Nn.

وهذا العدد الذي يحدد مستوى الطاقة الثانوي (الفلك الثانوي) الذي يتواجد فيه الإلكترون وتكون قيم l بالشكل الآتي:

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

when $n=1$ ∴ $l = 0, \dots (1-1)$

$= 0, \dots 0$

∴ $l = 0 \Rightarrow S$

∴ يوجد الاوربيتال 1S فقط في الفلك الرئيس الاول.

when $n=2$ ∴ $l = 0, \dots (2-1)$

$= 0, 1$

S P

∴ يوجد الفلكات الثانويات 2S، 2P في الفلك

when $n=3$ ∴ $l = 0, \dots (3-1)$

$= 0, 1, 2$

S P d

∴ يوجد 3S، 3P، 3d في الفلك الرئيس الثالث

يستفاد من قيم l للحصول على ما يأتي :-

١- حسابات الزخم الزاوي الاوربيتالي Orbital angular momentum وهو قيمة متجهة وثابتة للمستوى (الطاقة) الثانوي الواحد (s ، p ، d ، f) ويمكن ايجاد الزخم الزاوي للالكترون في اوربيتال محدد بالقيمة l من العلاقة الاتية :

$$\text{angular momentum}_{(nl)} = \sqrt{l(l+1)}\ \frac{h}{2\pi}$$

تمثل $\frac{h}{2\pi}$ وحدة الزخم الزاوي .

when $l=0$ $\therefore (nl) = \sqrt{0(0+1)}\ \frac{h}{2\pi}$

$\therefore (nl) = 0$

اي عندما $l=0$ فان الزخم الزاوي $(nl)=0$ وهذا لا يعني انه الالكترون في حالة سكون وانما محصلة الزخم الزاوي $=0$ اي انه احتمالية تحركه في اتجاه معين يساوي احتمالية تحركه في الاتجاه المضاد وهذا يجعل محصلة الزخم الزاوي $=0$.

when $l=1 \rightsquigarrow (nl) = \sqrt{1(1+1)}\ \frac{h}{2\pi}$

$\therefore (nl) = \sqrt{2}\ \frac{h}{2\pi}$

when $l=2 \rightsquigarrow (nl) = \sqrt{2(2+1)}\ \frac{h}{2\pi}$

$\therefore (nl) = \sqrt{6}\ \frac{h}{2\pi}$