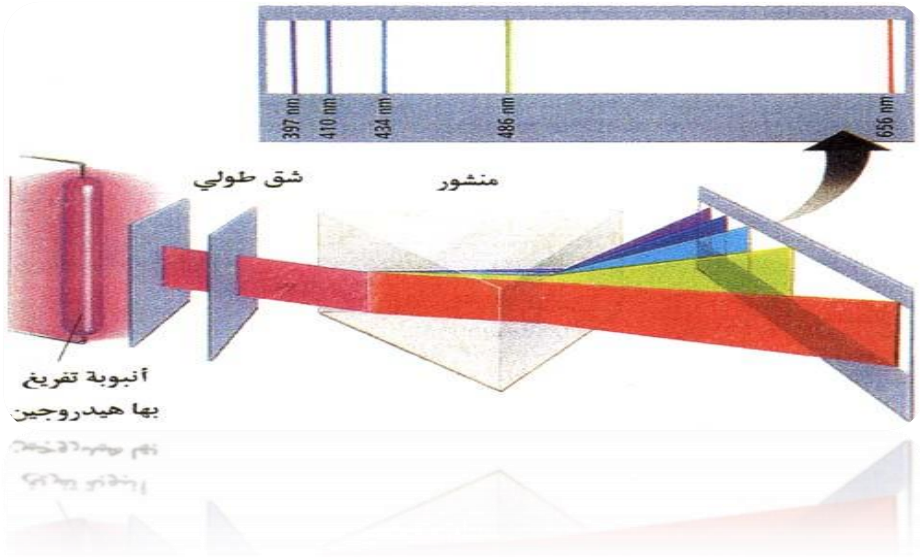
طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين:

من المعلوم أن الضوء العادي يتحلل على الوان الطيف المعروفة إذا مر خلال منشور زجاجي،وإذا استبدل الضوء العادي
بالإشعاع المنبعث من غاز الهيدروجين (بوضعه في أنبوبة تحت ضغط منخفض بين فرق جهد كهربائي مرتفع) ثم استقبل
الإشعاع على لوحة فوتوغرافية فإنه يظهر عليها بعض الخطوط تكوِن مايسمى بطيف الإنبعاث على حسب الشكل....

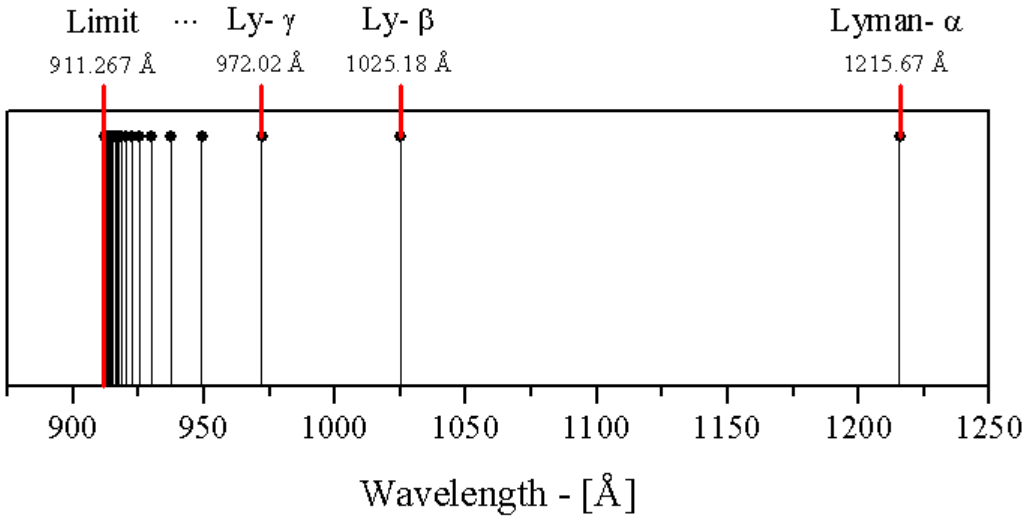


شكل (1) طريقة الحصول على خطوط طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين.

ولقد لاحظ بالمر (balmar) سنة 1885 أربعة خطوط واضحة وعدد آخر من الخطوط تتقارب بجوار بعضها في الاتجاه
الذي يقل فيه طول الموجة وسميت المجموعة بمتسلسلة بالمر شكل (2) وقد تمكن بالمر من إيجاد العلاقة البسيطة الآتية:

$$\lambda/1=R(1/n^2-1/n^2)$$

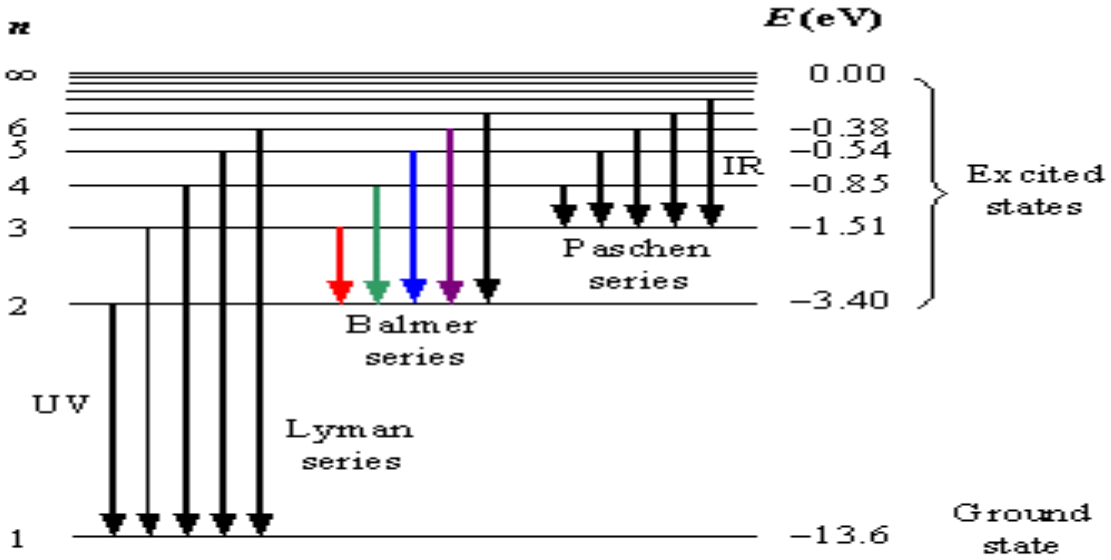
حيث λ طول الموجة، R ثابت يسمى ثابت ريدبرج و n عدد صحيح يأخذ القيم 3,4,5.6 للخطوط الأربعة الواضحة في
طيف الإنبعاث.



شكل(2) خطوط طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين.

وقد أمكن تفسير ظهور هذه الخطوط في طيف الانبعاث بتطبيق نظرية بور كما يلي:
لما كان الألكترون جسيم سالب التكهرب فإنه ينجذب بقوة إلى النواة الموجبة،ولذلك يحتاج إلى طاقة لكي يتحرك
بعيدا عن النواة .
وبالعكس ينطلق قدر من الطاقة إذا اقترب الألكترون من النواة،وعندما تكون الذرة في ادنى حالات الطاقة تكون قوة
الطرد المركزي المصاحبة للإلكترونات سريعة الحركة وقوى التنافر بين هذه الإلكترونات كافية لإبقائها على
مسافة معينة من النواة ،ويمكن بطرق مختلفة كالتسخين او بإستخدام جهد كهربائي مرتفع إثارة الالكترونات
في الذرة من مستوى طاقة منخفض إلى آخر مرتفع ،وعند رجوع الالكترونات المثارة إلى مستويات ادنى فإن
فرق الطاقة يشع على هيئة ضوء ،يتميز بتردد معين وبطول موجي محددة ممكن تعيينها بواسطة المطياف
حيث يظهر على هيئة خطوط في اماكن محددة من مناطق الطيف .
ولما كانت ذرة الهيدروجين هي أبسط الذرات تركيبا ،فقد كان من المتوقع ان يكون لها طيف بسيط والواقع
ان هذا ليس صحيحا تماما إذ عند إثارة ذرات الهيدروجين فإن الالكترونات في الذرات المختلفة لا تثار
كلها بنفس الدرجة وبعضها ينتقل من المستوى الأول إلى الثاني والبعض الآخر ينتقل عدة مستويات إلى اعلى
لذلك تظهر بطيف الهيدروجين عدة متسلسلات تنتج عن رجوع الالكترونات إلى مستويات أدنى مختلفة في الطاقة
وهذه المتسلسلات هي على الترتيب متسلسلة ليمان(Lyman)
وبالمر(balmer)وباشن(pascshen)
وبراكت(brackett).
وإذا زادت الطاقة المعطاة للإلكترون عن قدر معين فإن الالكترون ينفصل تماما عن الذرة ،وفي هذه الحالة يقال
أن الذرة تأينت ويسمى الجهد اللازم لنزع الإلكترون بجهد التأين ويساوي 13.6 الكترون فولت في حالة الهيدروجين
ويوضح شكل(3) مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين ومقدار الطاقة لكل منها ،وكذلك إحتمالات انتقال تركيب
الذرة .
الالكترون بين الطبقات المختلفة الذي ينتج عنها متسلسلات الطيف الأربع السابق ذكرها.
وقد استفاد بور من الحقائق السابقة بأن حسب بطريقة رياضية تردد الخطوط المختلفة في طيف ذرة الهيدروجين
(او أطوال موجاتها ،إذ أن :$c=\lambda v$ حيث c سرعة الموجات λ الطول الموجي v التردد) ولابد لكي يصل إلى هذه
النتائج من ان يحسب مقدار الطاقة التي يختص بها كل مدار من المدارات الثابتة فيمكن بذلك حساب كمية الطاقة
المنطلقة عند رجوع الالكترون من مدار مرتفع إلى مدار منخفض وبالتالي يمكن تعيين تردد الأشعة المنبعثة
من معادلة بلانك.

وبمقارنة الترددات المحسوبة بالترددات المعلومة بخطوط طيف ذرة الهيدروجين يمكن التاكد فروضه
أو عدمها.



Energy levels of the hydrogen atom with some of the transitions between them that give rise to the spectral lines indicated.

شكل(3) مستويات الطاقة المختلفة في ذرة الهيدروجين.

نظرية بور

أولاً: يتحرك الإلكترون حول النواة بمدار مستقر ومعرف وإن عدد المدارات يطابق قيم مختلفة للطاقة المكممة.

تساوي هذه الطاقة (hv) حيث :(h) و (v) ثابت بلانك ، والتردد على التوالي وإن الفرق في الطاقة بين أي مستويين يساوي :

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

$$\nu = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}$$

ثانياً: يكون الزخم الزاوي للإلكترون (angular momentum) معرفاً ومكمماً أيضاً بوحدات h /2π (غالباً ما تكتب ħ) بموجب مستويات الطاقة التي تعتمد على قيمة (n) عدد الكم الأساس المرافق للطاقة ، وبذلك تكون قيم الزخم للإلكترون بمستويات الطاقة المعرفة هي (h 2π), (2h 2π) , (3h 2π) , (4h/2π) وهكذا حيث أن n=1,2,3,4 ..... ∞.

ثالثاً: تدعى عملية تسلق الإلكترون من المدار (E_1) وإلى المدار (E_2) بالامتصاص ويدعى الطيف في هذه الحالة بطيف الامتصاص (absorption spectrum) والنزول من (E_2) إلى (E_1) بالانبعاث ويدعى الطيف في هذه الحالة بطيف الانبعاث (emission spectrum) .

يمكن حساب جهد تأين ذرة الهيدروجين على النحو التالي : عند ضرب معادلة ريتز بالمقدار (h c) ينتج :

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu = E = \frac{R_H hc}{n_2^2} - \frac{R_H hc}{n_1^2}$$

وإذا عوضنا عن (n_1^2) ب (ما لا نهاية) والكمية الثابتة (n_2^2) بقيمة الواحد (أي سلسة لايمن بطيف ذرة الهيدروجين c ، نحصل على قيمة جهد تأين ذرة الهيدروجين وكالآتي :

$$E_\infty = \frac{R_H hc}{1^2} - \frac{R_H hc}{(\infty)^2} = R_H hc$$

$$E_\infty = \frac{19737 \times 6.625 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10}}{1.602 \times 10^{-12}}$$

$$E_\infty = 13.60 \ ev$$

جهد تأين ذرة الهيدروجين (إلكترون فولت)

يجب الملاحظة هنا بأن (1.0) إلكترون فولت $=1.602\times10^{-12}$ ارك.

يعني تعويض (n_1^2) بـ(ما لا نهاية) خروج الإلكترون عن جذب النواة ،هذه العملية عبارة عن التأين وتعريف جهد تاين الذرة

تشتق قيمة طاقة ذرة الهيدروجين بموجب نظرية بور كالآتي: إن الزخم الزاوي لجسيم كتلته (m) وسرعته (v) والذي يتحرك بمسار دائري نصف قطره (r) يساوي (mvr) وبما أن وحدة الزخم الزاوي لهذا الجسيم استناداً إلى نظرية بور يساوي(nh /2π) لذا فإن:المعادلة (*)

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

$$v = \frac{nh}{2\pi rm}$$

$$\frac{1}{v^2} = \frac{4\pi^2 r^2 m^2}{n^2 h^2}$$

وبما أن الإلكترون ممسوكاً بقوة ألكتروستاتيكية تجذبة للنواة مقدارها($ze^2 / 4\pi\varepsilon_0 r^2$) لان شحنة النواة = ze و(e) شحنة الإلكترون و(r) بعده عن النواة.
عند الحالة المستقرة يجب أن تساوي القوة الطاردة من المركز ،القوة المركزية(mv^2/r) ، والقوة الألكتروستاتيكية الجاذبة ،أي :

$$\frac{ze^2}{4\pi \in_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$r = \frac{ze^2}{4\pi \in_0 mv^2} \quad ..$$

المعادلة(#)
عند تعويض قيمة (v^2)من المعادلة *في المعادلة # نحصل على الآتي:

$$r = \frac{ze^2}{4\pi \in_0 m} \cdot \frac{1}{v^2} = \frac{ze^2}{4\pi \in_0 m} \cdot \frac{4\pi^2 r^2 m^2}{n^2 h^2}$$

$$r = \frac{n^2 h^2 \in_0}{\pi m z e^2} \quad .....(14\text{-}1)$$

لذرة الهيدروجين ،فإن أقل مدار طاقة يساوي واحد (أي أن n=1 و z=1) ولهذه الحالة يبدل (r) ب(a_o)حيث يدعى (a_o) بنصف قطر بور(Bohr radius) .

$$a_0 = \frac{\in_0 h^2}{\pi m e^2}$$

بإدخال قيم الثوابت الفيزيائية بالمعادلة وثابت بلانك (h) المساوي إلى (6.62×10^{3})جول .ثانية ،والمنفذية الكهربائية (ε_o permittivity of vacuum) المساوية إلى
(8.854×10^{-12})كولومب ^{2} .نيوتن $^{-1}$.متر^{2} ، وكتلة الإلكترون وشحنته تحصل على قيمة نصف قطر بور وكالآتي:

$a_o=5.292\times10^{-11}$ m=0.05292nm

حيث : (1.0 نانومتر= nm 10^{-9} متر).
ويستنتج من ذلك أن بعد الإلكترون (أي مدار الإلكترون) عن النواة لذرة هيدروجين بور يساوي (0.05292) نانومتر .
أما طاقة ذرة الهيدروجين فيمكن حسابها كالآتي:
الطاقة الكلية = الطاقة الحركية T + الطاقة الكامنة V
للنظام (E) (حركية الإلكترون) (القوة الألكتروستاتيكية)

$$E = T + V$$

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ze^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

بتعويض قيمة السرعة (V) من المعادلة ونصف القطر (R) من المعادلة ينتج :

$$E = \frac{m}{2} \cdot \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2} \cdot \frac{1}{r^2} - \frac{ze^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$E = \frac{m}{2} \cdot \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2} \cdot \frac{\pi^2m^2z^2e^4}{n^4h^4\epsilon_0^2} - \frac{ze^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{\pi m z e^2}{n^2h^2 \epsilon_0}$$

$$E = \frac{mz^2e^4}{8n^2h^2\epsilon_0^2} - \frac{mz^2e^4}{4n^2h^2\epsilon_0^2}$$

$$E = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2}$$

تمثل المعادلة :طاقة ذرة الهيدروجين لبور.

تستخدم معادلة بور لحساب ثابت ريدبيرغ الذي ظهر لأول مرة في معادلة ريتز وهو عبارة عن تشكيلة من بعض الثوابت الفيزيائية وكالآتي :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2}$$

$$\bar{\nu} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{z^2}{n^2}$$

$$\bar{\nu} = -R_H \frac{z^2}{n^2} \qquad \text{.....(18-}$$

إن المعادلة هي في الحقيقة معادلة ريتز واستناداً إلى المعادلة فإن ثابت ريدبيرغ يساوي كالآتي:

$$R_H = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

وعند تعويض قيم ثوابت المعادلة نحصل على قيمة ثابت ريدبيرغ:

$$R_H = 109737 \quad cm^{-1}$$

تحسب طاقة الانتقال بين أي مستويين إلكترونيين لذرة الهيدروجين من معادلة بور وقيمة طاقة ذرة الهيدروجين لأي مستوى إلكترون وكالآتي :

$$\bar{\nu} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = -\frac{1}{hc}(E_2 - E_1) \qquad \text{.....(1}$$

$$E_1 = -\frac{me^4 z^2}{8 \in_0{}^2 h^2 n_1{}^2}$$

.....

$$E_2 = -\frac{me^4 z^2}{8 \in_0{}^2 h^2 n_2{}^2}$$

$$= \frac{me^4 z^2}{8 \in_0{}^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right)$$

وتعويض $Z^2=1$ لذرة الهيدروجين نحصل على معادلة ريتز ومن هنا يتبين أن نظرية بور هي تفسير مباشر لقاعدة ريتز:

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

وللحسابات الدقيقة يجب استخدام الكتلة المختزلة بدلاً من استخدام كتلة الإلكترون (M) وإن الكتلة المختزلة لذرة الهيدروجين هي عبارة عن حاصل ضرب كتلتي البروتون والإلكترون مقسوماً على حاصل مجموعها:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

مساوية إلى (109678) سم $^{-1}$. أما الطاقة الكامنة (v) لإلكترون ذرة الهيدروجين فتساوي :

$$V = \frac{-e^2 z}{4\pi \epsilon_0 r} = -4.359 \times 10^{-18}$$

وهذه الكمية تساوي (27.21) إلكترون فولت (لأن 1.0 إلكترون فولت
=(1.6022×10^{-19}جول) أو (1.0) هارتري (لأن 1.0 هارتري = 27.21 لإلكترون فولت)

* * * * *

فتعد نظرية بور نظرية محدودة ،وتستخدم فقط في تفسير التركيب الإلكتروني لذرة الهيدروجين و الذرات التي تشبهها مثل : أيون الهليوم الموجب ، أيون الليثيوم الموجب ثنائية والبريليوم الموجب ثلاثياً،..... وهكذا ،أي الذرات التي تحتوي على إلكترون واحد في تركيبها. وقد فشلت هذه النظرية في تفسير التركيب الإلكتروني للذرات التي لها أكثر من إلكترون واحد في تركيبها. ويمكن أن يكون أحد الأسباب الموجبة لذلك – بالإضافة إلى أسباب أخرى – هو عدم الأخذ بنظر الاعتبار تداخلات الإلكترون مع النواة والإلكترون مع الإلكترون .

*معادلة شرويدنكر لنظام ذرة الهيدروجين :

إن معادلة شرويدنكر لنظام ذرة الهيدروجين يزودنا بمعلومات حول المستويات الإلكترونية وطاقاتها والتوزيع الإلكتروني في هذه المستويات ومعرفة حالات الأثارة وقيم طاقات الأنتقال الإلكتروني اللأزمة بين هذه المستويات ،ويستخدم هذا النظام كنظام مقرب لحل معادلة شرويدنكر لأنظمة كيميائية أقل بساطة منه .
ويمكن تطبيق نظام ذرة الهيدروجين على جميع أيونات الذرات التي تشبه ذرة الهيدروجين في التركيب الإلكتروني مثل: (He^+) و(Li^{+2}) وهكذا ،أي أيونات الذرات التي تحتوي في تركيبها الإلكتروني على الإلكترون واحد فقط.

أشتقاق معادلة شرويدنكر لنظام ذرة الهيدروجين وفصل تغيرتها :

إن الطاقة الكامنة لذرة الهيدروجين الناتجة من تجاذب النواة والإلكترون تزداد تدريجياً كلما ابتعدنا عن النواة ،أي:

$$V=-\frac{ze^2}{r}$$

حيث يمثل (z) عدد البروتونات (في ذرة الهيدروجين z =1) و (e) الشحنة الإلكترونية و(r) بعد الإلكترون عن النواة.

المعادلة الأولى:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\psi = 0$$

هنا تكتب معادلة لابلاس في المعادلة الأولى :

$$(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{r^2 \sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial \phi^2})$$

المعادلة الثانية :

$$+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0$$

وبما أن :

لذلك تصبح المعادلة الثانية على النحو التالي :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+$$

المعادلة الثالثة :

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0$$

إن $(\psi_{r,\theta,\varnothing})$ في المعادلة الثالثة هي دالة لثلاث متغيرات وكالمعتاد لحل مثل هذه المعادلات يجب اولاً فصل المتغيرات وذلك بفرض ثلاث دوال جديدة تكون كل منها دالة لمتغير واحد فقط وكما فعلنا ذلك في الأنظمة السابقة .

نفرض أن الدوال (R) و (Θ) و (Φ) هي دوال للمتغيرات (R) و (Θ) و(Ø) على التوالي وحاصل ضرب بعضها بالبعض الآخر يساوي قيمة الدالة $(\psi_{r,\theta,\varnothing})$:

$\psi_{r,\theta,\varnothing}=R_{(r)}\cdot\Theta_\theta\cdot\Phi_\varnothing$ المعادلة الرابعة.

نأخذ تفاضل الدالة مرتين نسبة إلى المتغير (r) ومرتين نسبة للمتغير (Θ) ومرتين نسبة للمتغير (Ø) ثم نعوض النتائج في المعادلةالرابعة ثم قسمة المعادلة الناتجة على المقدار $(R\,\Theta\,\Phi)$ وضربها بالمقدار $r^2\sin^2\theta$ نحصل على الآتي :

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+$$

المعادلة الخامسة :

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)r^2\sin^2\theta=0$$

تمثل المعادلة الخامسة معادلة شرويدنكر لنظام ذرة الهيدروجين بدلالة الإحداثيات الكروية القطبية وهي معادلة ذات متغيرات مفصلة.

****

****

المراجع العلمية/ كتاب الكيمياء العامة وغير العضوية العناصر اللافلزية الشائعة تأليف د.سامي طوبيا-د.نظير عريان/الطبعة الاولى 1978-مكتبة غريب الفجالة –القاهرة اسس كيمياء الكم

النظرية والتطبيق–أ.د.علي عبد الحسين سعيد-الطبعة الاولى-1421ه،200م/دار المسيرة للنشر والتوزيع.
الفيزياء منهج متكامل-محمد إبراهيم السيد-الطبعة الاولى- 2006م/دار الحامد للنشر والتوزيع.