جامعة دمشق كلية العلوم- قسم الفيزياء	امتحان الفصل الثاني 2024/2023م الطيوف الذرية والجزيئية	الإثنين 2024/8/12م السنة الثالثة كيمياء بحتة	11:30-1:30 المدة: ساعتان

ثوابت فيزيائية: $c=3\times10^{8}\,m.s^{-1},\ m_e=9.11\times10^{-31}kg,\ m_p=m_n=1.67\times10^{-27}kg$

$N_A=6.022\times10^{23}\,mol^{-1},\ h=6.62\times10^{-34}\,J.s,\ \hbar=1.06\times10^{-34}\,J.s,\ R_\infty=109740\,cm^{-1}$

سلم التصحيح

أجب على جميع الأسئلة الآتية:

السؤال الأول: (25 درجة)

يُعّد أيون الهليوم $He^{+1}(Z=2)$ من أشباه الهيدروجين، والمطلوب: 1- طاقة السويتين الثالثة والرابعة مقدرةً بواحدات eV؛ 2- نصف قطر المدار الدائري الرابع، علماً أن $a_0=0.529\,A^\circ$؛ 3- قيمة ثابتة رايدبيرغ لهذا الأيون؛ 4- العدد الموجي وطول موجة وتواتر الخط الطيفي الأول في سلسلة باشن لهذا الأيون؛ 5- مقدار الانزياح في طول موجة هذا الخط عنه في الديتريوم؛ 6- الجهد اللازم لإثارة هذا الخط الطيفي؛ 7- الجهد اللازم لتأيين هذا الأيون من السوية $n=4$.

الحل: 1- طاقة السويتين الثالثة والرابعة:

$$E=-13.6\frac{Z^2}{n^2}(eV),\ E_3=-13.6\frac{2^2}{3^2}=-6.04\,eV,\ E_4=-13.6\frac{2^2}{4^2}=-3.4\,eV$$ (3 Marks)

2- نصف قطر المدار الدائري الرابع:

$$r=a_0\frac{n^2}{Z}=0.529\frac{4^2}{2}=4.232\,A^\circ$$ (2 Marks)

3- قيمة ثابتة رايدبيرغ:

$$R_{He}=\frac{R_\infty}{1+\frac{m_e}{M_{He}}}=\frac{109737.5}{1+\frac{9.11\times10^{-31}}{4\times1.67\times10^{-27}}}=109722.54\,cm^{-1}$$ (2 Marks)

4- العدد الموجي للخط الطيفي الأول في سلسلة باشن:

$$\bar{\nu}=R_{He}Z^2\left(1/3^2-1/n^2\right),\qquad n=4,5,6,\cdots$$

$$\bar{\nu}=R_{He}Z^2\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{4^2}\right)=(109722.54)(2)^2(0.0486)=21330.05\,cm^{-1}$$

$$\lambda=1/21330.05=4.688\times10^{-5}\,cm=4688\,A^\circ$$ (5 Marks)

$$\nu=\frac{c}{\lambda}=\frac{3\times10^{8}}{4688\times10^{-10}}=6.4\times10^{14}\,Hz$$

5- مقدار الانزياح بعد حساب λ_{P_α} من علاقة سلسلة باشن للهيدروجين:

$$R_D=\frac{R_\infty}{1+\frac{m_e}{M_D}}=\frac{109737.5}{1+\frac{9.11\times10^{-31}}{2\times1.67\times10^{-27}}}=109707.08\,cm^{-1}$$ (2 Marks)

$$\bar{\nu}_D = R_D Z^2\left(1/3^2 - 1/4^2\right) = 109707.08(1)^2(0.0486) = 5332.98\,cm^{-1}$$

$$\lambda_D = 1/5332.98 = 1.8751\times10^{-4}\,cm = 18751.24\,A^\circ \qquad \text{(3 Marks)}$$

$$\Delta\lambda = 18751 - 4688 = 14063\,A^\circ \qquad \text{(1 Mark)}$$

6- الجهد اللازم لإثارة الخط الطيفي الأول في سلسلة باشن:

طريقة أولى: هو الجهد اللازم لإثارة الخط الثالث في سلسلة ليمان نفسه:

لهذا نحسب طول موجة الخط الثالث في سلسلة ليمان:

$$\bar{\nu}_{L_\gamma} = R_{He} Z^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right) = (109722.54)(2)^2(0.9375) = 411459.53\,cm^{-1}$$

$$\lambda_{L_\gamma} = 1/411459.53 = 2.4304\times10^{-6}\,cm = 243.04\,A^\circ \qquad \text{(3 Marks)}$$

الجهد اللازم لإثارة الخط الثالث في سلسلة ليمان:

$$U\,(V) = \frac{12375}{\lambda_{L\gamma}(A^\circ)} = \frac{12375}{243.04} = 50.92\,V \qquad \text{(2 Marks)}$$

وهو الجهد اللازم لإثارة الخط الطيفي الأول في سلسلة باشن نفسه.

طريقة ثانية: هو الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة ليمان مضافاً إليه الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة بالمر وكذلك الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة باشن.

7- جهد التأين من السوية $n = 4$ يساوي عددياً طاقة السوية نفسها مقدرةً بالإلكترون فولط:

$$E_n = -13.6Z^2/n^2 = -13.6(2)^2/(4)^2 = -3.4\,eV \Rightarrow U_4 = 3.4\,V \qquad \text{(2 Marks)}$$

السؤال الثاني: (22 درجة)

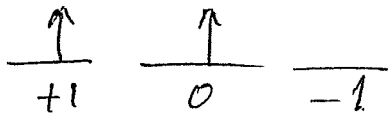
يمتلك عنصر الكربون التشكيل الإلكتروني $C: 1s^2 2s^2 2P^2$، والمطلوب: 1- الحدود الذرية في الحالة الأساسية؛ 2- الحدود الناجمة عن إثارة السبين؛ 3- الحدود الذرية الناجمة عن إثارة واحد من الإلكترونين إلى الطبقة الفرعية 3d. (هناك طريقة ثانية للحل على الغلاف)

الحل: 1- الحد الذري في الحالة الأساسية:

وفقاً لمبدأ باولي يمتلك الإلكترونين الخارجيين الأعداد الكوانتية المغناطيسية السبينية التالية:

السؤال الثاني (طريقة ثانية)

1- الحالة الأساسية:



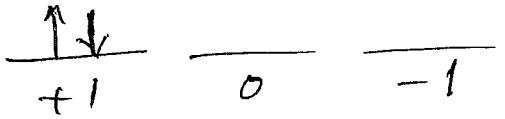
$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$

$L = +1(1) + 1(0) = 1$ (8 Marks)

$J = |1-1| = 0$ لأن الطبقة أقل من نصف ممتلئة

الحد الذري للكربون في الحالة الأساسية $^3P_0$

2- الحالة المثارة:

A: 

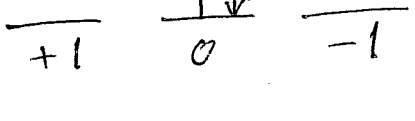
$S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1$

$L = +1(2) = 2$

(4 Marks)

$J = 2$

$^1D_2$

B: 

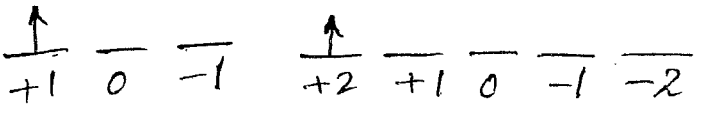
$S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1$

$L = 1(0) = 0$

$J = 0$ (4 Marks)

$^1S_0$

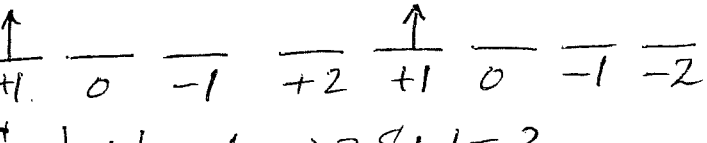
3- الحالة المثارة $3d$:

1: 

$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$

$L = +1(1) + 2(1) = 3$, $J = 4,3,2 \Rightarrow {}^3F_{2,3,4}$ (2 Marks)

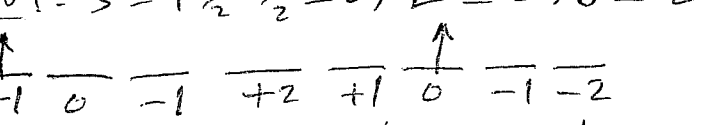
الحالة الثانية $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1$, $L = 3$, $J = 3 \Rightarrow {}^1F_3$

2: 

$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$

$L = +1(1) + 1(1) = 2$, $J = 1,2,3 \Rightarrow {}^3D_{1,2,3}$ (2 Marks)

الحالة الثانية: $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, $L = 2$, $J = 2 \Rightarrow {}^1D_2$

3: 

$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$, $L = +1(1) + 1(0) = 1$, $J = 0,1,2 \Rightarrow {}^3P_{0,1,2}$

$m_{s_1} = +1/2, m_{s_2} = +1/2, M_{s,\max} = +1/2 + 1/2 = 1 \Rightarrow S = 1$ (2 Marks)

يتطلب ذلك أن يكون $m_{\ell_1} \neq m_{\ell_2}$ ونأخذ القيم الممكنة من الجدول:

m_{ℓ_1}	-1	0	+1
m_{ℓ_2}	-1	0	+1

$(-1,0),(-1,+1),(0,-1),(0,+1),(+1,-1),(+1,0)$ (2 Marks)

نستبعد الحالات الكوانتية المتطابقة ونأخذ المركبات:

$(-1,0),(-1,+1),(0,+1) \Rightarrow M_L = -1,0,+1 \Rightarrow M_{L,\max} = 1 \Rightarrow L = 1$ (2 Marks)

$L = 1, S = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3 \Rightarrow J = 0,1,2 \Rightarrow {}^3P_{0,1,2}$

الحد الذري في الحالة الأساسية $^3P_0$ لأن الطبقة أقل من نصف ممتلئة. (2Marks)

2- الحدود الذرية الناجمة عن إثارة السبين:

عند إثارة السبين يأخذ الإلكترونين الأعداد الكوانتية السبينية المغناطيسية التالية:

$m_{s_1} = +1/2, m_{s_2} = -1/2, M_{s,\max} = +1/2 - 1/2 = 0 \Rightarrow S = 0$ (2 Marks)

وفقاً لمبدأ باولي يمكن أن يأخذ الإلكترونين أية قيم للأعداد m_ℓ, أي التشكيلات الممكنة جميعاً $m_{\ell_1} \neq m_{\ell_2}$ و $m_{\ell_1} = m_{\ell_2}$ وتؤخذ من الجدول:

m_{ℓ_1}	-1	0	+1
m_{ℓ_2}	-1	0	+1

$m_{\ell_1} = m_{\ell_2} \Rightarrow (0,0),(-1,-1),(+1,+1)$

$m_{\ell_1} \neq m_{\ell_2} \Rightarrow (-1,0),(-1,+1),(0,+1)$

$\Rightarrow M_L = 0,-2,-1,0,+1,+2$ (2 Marks)

هذا يعطي قيمتين للعدد الكوانتي المداري:

$M_L = 0 \Rightarrow L = 0, S = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1 \Rightarrow J = 0 \Rightarrow {}^1S_0$ (2 Marks)

$M_L = 2 \Rightarrow L = 2, S = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1 \Rightarrow J = 2 \Rightarrow {}^1D_2$ (2 Marks)

2- الحدود الذرية الناجمة عن إثارة واحد من الإلكترونين إلى الطبقة الفرعية 3d. (6 Marks)

التشكيل الإلكتروني	m_{s_1}	m_{s_2}	ℓ_1	ℓ_2	L	S	J	2S +1	الحد الذري
$2p\,3d$	+1/2	−1/2	1	2	1	0	1	1	$^1P_1$
					2	0	2	1	$^1D_2$
					3	0	3	1	$^1F_3$
	+1/2	+1/2	1	2	1	1	0,1,2	3	$^3P_{0,1,2}$
					2	1	1,2,3	3	$^3D_{1,2,3}$
					3	1	2,3,4	3	$^3F_{2,3,4}$

السؤال الثالث: (12 درجة) يعطي أحد التشكيلات الإلكترونية المثارة في ذرة الحدود الذرية ^3G. 1- أوجد قيم العدد الكوانتي J ، وحدّد ما هي هذه الحدود؛ 2- استناداً إلى التزاوج السبيني المداري (الانشطار الناجم عن البنية الدقيقة)، احسب قيمة الفواصل الطاقية بين السويات الناتجة مع الرسم.

الحل: 1-

$$^3G \rightarrow 2S+1=3 \Rightarrow S=1, L=4, J=5,4,3$$

$$^3G_5, {}^3G_4, {}^3G_3$$

(3 Marks)

2- التزاوج السبيني المداري (الانشطار الناجم عن البنية الدقيقة) يتحدد بالعلاقة:

$$E_{n,L,J} = E_n + \frac{a}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

(3 Marks)

$$^3G_5 \rightarrow E_{n,L,J} = E_n + \frac{a}{2}[5(5+1) - 4(4+1) - 1(1+1)] =$$

$$E_n + \frac{a}{2}[8] = E_n + 4a$$

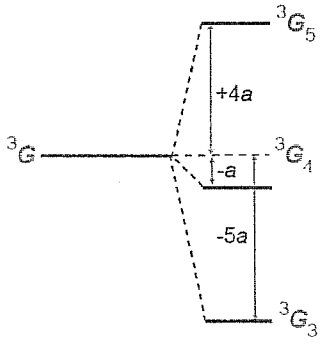
$$^3G_4 \rightarrow E_{n,L,J} = E_n + \frac{a}{2}[4(4+1) - 4(4+1) - 1(1+1)] =$$

$$E_n + \frac{a}{2}[-2] = E_n - a$$

$$^3G_3 \rightarrow E_{n,L,J} = E_n + \frac{a}{2}[3(3+1) - 4(4+1) - 1(1+1)] =$$

$$E_n + \frac{a}{2}[-10] = E_n - 5a$$

(3 Marks)

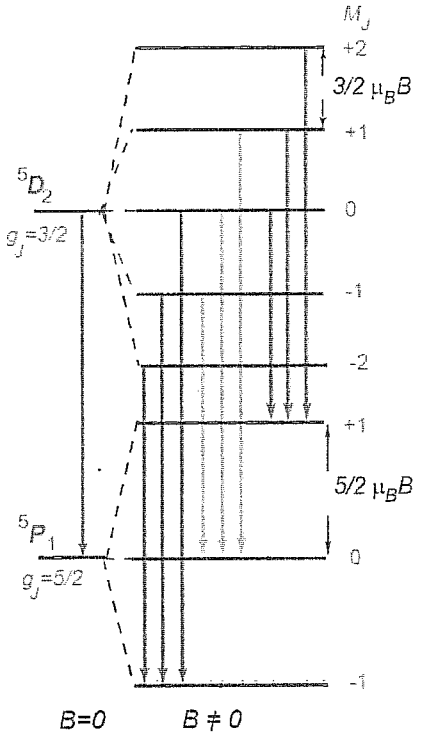


(3 Marks)

السؤال الرابع: (21 درجة)

ادرس موضحاً بالرسم ماذا يحصل للخط الطيفي الناجم عن الانتقال $^5D_2 \rightarrow {}^5P_1$ وفقاً لمفعول زيمان، عند تطبيق مجال مغنطيسي ضعيف، مبيناً قيمة معامل لانده، والانتقالات المسموحة بين السويات المنشطرة وفقاً لقواعد الاصطفاء.

الحل: معامل لانده:



$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

(3 Marks)

$$^5D_2 : 2S+1 = 5 \Rightarrow S = 2, L = 2, J = 2$$

$$M_J = -2, -1, 0, +1, +2, \qquad g_J = 3/2$$

(3 Marks)

$$^5P_1 : 2S+1 = 5 \Rightarrow S = 2, L = 1, J = 1$$

$$M_J = -1, 0, +1 \qquad g_J = 5/2$$

(3 Marks)

قواعد الاصفاء الواجب تطبيقها هي:

$$\Delta L = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1,$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 (J_1 = 0 \not\leftrightarrow J_2 = 0)$$

(3 Marks)

(9 Marks)

السؤال الخامس: (20 درجة)

تعطى الأعداد الموجية لبعض الانتقالات الدورانية في طيف جزيء $^1H^{19}F$، باعتباره دواراً صلباً، على النحو الآتي:

$\bar{\nu}(cm^{-1})$	83.06	103.76	124.38	145.0	164.5

المطلوب: 1- الثابتة الدورانية؛ 2- عزم عطالة الجزيء؛ 3- طول الرابطة في الجزيء؛ 4- الأعداد الكوانتية الدورانية J للسويات التي تحصل فيما بينها هذه الانتقالات؛ 5- ثابت قوة الرابطة، إذا كان العدد الموجي للاهتزاز الأساسي في هذا الجزيء يساوي $4141.3\,cm^{-1}$ و $m_{^1H} = 1.0078u,\ m_{^{19}F} = 18.9984u$.

الحل: 1- نحسب الفروق ونأخذ القيمة الوسطية:

$\bar{\nu}(cm^{-1})$	83.06	103.76	124.38	145.0	164.5
$\Delta\bar{\nu}(cm^{-1})$		20.7	20.62	20.62	19.5

القيمة الوسطية للفروق هي الفاصل بين الخطوط الدورانية ويساوي 2B:

$$\overline{\Delta\bar{\nu}}(cm^{-1}) = \frac{20.7 + 20.62 + 20.62 + 19.5}{4} = 20.36\,cm^{-1}$$

$$\overline{\Delta\bar{\nu}}(cm^{-1}) = 2B \Rightarrow B = \frac{20.36}{2} = 10.18\,cm^{-1}$$

(3 Marks)

2- يتعلق عزم العطالة بقيمة ثابتة الدوران:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \Rightarrow I = \frac{\hbar}{4\pi c B} = \frac{1.06\times10^{-34}}{4\pi(3\times10^{10})(10.18)} = 2.745\times10^{-47}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$$ (2 Marks)

3- طول الرابطة: نجد الكتلة المختزلة:

$$m_{eff} = \frac{m_H m_F}{m_H + m_F} = \frac{1.0078\times18.9984}{1.0078+18.9984}\times1.67\times10^{-27} = 1.60\times10^{-27}\ \text{kg}$$ (2 Marks)

$$I = m_{eff} R_e^2 \Rightarrow R_e = \sqrt{\frac{I}{\mu_e}} = \sqrt{\frac{2.745\times10^{-47}}{1.60\times10^{-27}}} = 1.319\times10^{-10}\,\text{m} = 131.9\,\text{pm}$$ (2 Marks)

4- تعطى العلاقة بين الأعداد الموجية والأعداد الكوانتية بالعلاقة:

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = hc\Delta F = hcB[J(J+1)-(J-1)J] = 2hcBJ$$

$$\bar{\nu} = 2BJ \Rightarrow J = \frac{\bar{\nu}}{2B}$$ (2 Marks)

هنا يعود العدد الكوانتي J للسوية الأعلى، ولهذا:

$$J = \frac{83.06}{20.36} = 4 \Rightarrow J = 3 \rightarrow J = 4$$ (1)

$$J = \frac{103.76}{20.36} = 5 \Rightarrow J = 4 \rightarrow J = 5$$ (1)

$$J = \frac{124.38}{20.36} = 6 \Rightarrow J = 5 \rightarrow J = 6$$ (1)

$$J = \frac{145.0}{20.36} = 7 \Rightarrow J = 6 \rightarrow J = 7$$ (1)

$$J = \frac{164.5}{20.36} = 8 \Rightarrow J = 7 \rightarrow J = 8$$ (1)

5- ثابت قوة الرابطة: نحسب الكتلة الفعالة:

$$\omega = (k / m_{eff})^{1/2} = 2\pi\nu = 2\pi c\tilde{\nu} \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2} \Rightarrow k = (2\pi c)^2 \tilde{\nu}^2 m_{eff}$$ (2 Marks)

نعوض عن المعطيات، نجد:

$$k = (2\pi\times3\times10^{10})^2 \times (4141.3)^2 \times 1.60\times10^{-27} = 974.0\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$ (2 Marks)

مع التمنيات بالنجاح

د. عصام عواد الجغامي