جامعة دمشق كلية العلوم قسم الفيزياء	امتحان الفصل الثاني 2025/2024م الطيوف الذرية والجزيئية السنة الثالثة كيمياء بحتة	الأربعاء 2025/7/30م 11:30-1:30 المدة: ساعتان

سلم التصحيح

أجب على جميع الأسئلة الآتية:

السؤال الأول: (16 درجة)

جزيء تركيزه 0.01mol.L^{-1} والقيمة العظمى لمعامل امتصاصه المولي $30\ \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$، عند طول الموجة $280\ \text{nm}$. احسب: 1- سماكة العينة التي تمرر ربع شدة الإشعاع الوارد؛ 2- النفوذية ؛ 3- الامتصاصية ؛ 4- سماكة العينة التي تمرر 0.1 من شدة الإشعاع الوارد؛ 5- نسبة شدة الضوء النافذ إلى الوارد في خلية سمكها 1cm.

الحل: 1- باستخدام قانون بيير - لامبيرت نجد:

$$\log\frac{I}{I_0}=-\varepsilon[J]l \Rightarrow l=-\frac{1}{\varepsilon[J]}\log\frac{I}{I_0}$$ **(3 Marks)**

$$l=-\frac{1}{30\times 0.01}\times\log\frac{1}{4}=2.0\ \text{cm}$$ **(2 Marks)**

2- لما كانت العينة تمرر ربع شدة الإشعاع الوارد عليها، فهذا يعني أن شدة الضوء تنخفض بمقدار 75% بعد عبوره، هذا يعني أن النفاذية $1-0.75=0.25=25\%$

$$T=I/I_0=0.25$$ **(2 Marks)**

3- الامتصاصية هي:

$$A=\varepsilon[J]\ell=(30)(0.01)(2)=0.6$$ **(2 Marks)**

4- سماكة العينة التي تمرر واحد بالعشرة من شدة الإشعاع الابتدائية:

$$l=-\frac{1}{30\times 0.01}\times\log 0.10=3.3\ \text{cm}$$ **(3 Marks)**

5- بالإمكان حساب نسبة شدة الضوء النافذ إلى الوارد في خلية سمكها 1cm عن طريق حساب النفوذية في خلية سمكها 1cm:

$$\log T=-\varepsilon[J]\ell=-(30)(0.01)(1)=-0.3$$

$$\Rightarrow T=0.50=\frac{50}{100}=\frac{I}{I_0}\Rightarrow I=0.50I_0$$ **(4 Marks)**

هذا يعني أن الشدة النافذة تنخفض إلى النصف بالنسبة للشدة الواردة.

السؤال الثاني: (21 درجة)

يُعّد البيريليوم المؤين ثلاث مرات $Be^{+3}(Z=4)$ من أشباه الهيدروجين. احسب: 1- نصف قطر المدار الدائري الثاني لهذا الأيون، علماً أن $a_0=0.529\ \text{A}^{\circ}$؛ 2- طاقة السويتين الأولى والثانية

بالإلكترون فولط، وقيمة ثابتة رايدبرغ R_{Be} ؛ 3- العدد الموجي وطول موجة الخط الأول في سلسلة بالمر؛ 4- الجهد اللازم لإثارة هذا الخط؛ 5- جهد التأين من السوية المثارة $n = 4$.

الحل:1- نصف قطر المدار الدائري الثاني:

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} \Rightarrow r_2 = 0.529 \frac{2^2}{4} = 0.529 A^{\circ}$$ **(3 Marks)**

2- طاقة السويتين الأولى والثانية بالإلكترون فولط:

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (eV), E_1 = -13.6 \frac{4^2}{1^2} = -217.6 eV, E_2 = -13.6 \frac{4^2}{2^2} = -54.4 eV$$ **(3 Marks)**

قيمة ثابتة رايدبرغ:

$$R_{Be} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m_e}{M_{Be}}} = \frac{109737.5}{1 + \frac{9.11 \times 10^{-31}}{8 \times 1.67 \times 10^{-27}}} = 109730 cm^{-1}$$ **(3 Marks)**

3- العدد الموجي وطول موجة وتواتر الخط الأول في سلسلة بالمر:

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

$$\bar{\nu} = R_{Be} Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = (109730)(4)^2(0.139) = 244039.52 cm^{-1}$$

$$\lambda = 1/244039.52 = 4.0977 \times 10^{-6} cm = 409.77 A^{\circ}$$ **(5 Marks)**

4- الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة بالمر لهذا الأيون يساوي الجهد اللازم لإثارة الخط الثاني في سلسلة ليمان لهذا الأيون نفسه:

طول موجة الخط الثاني في سلسلة ليمان لهذا الأيون:

$$\bar{\nu}_{L_\beta} = R_{Be} Z^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = (109730)(4)^2(0.889) = 1560799.52 cm^{-1}$$

$$\lambda_{L_\gamma} = 1/1560799.52 = 6.4070 \times 10^{-7} cm = 64.07 A^{\circ}$$ **(3 Marks)**

الجهد اللازم لإثارة الخط الثاني في سلسلة ليمان:

$$U(V) = \frac{12375}{\lambda_{L\gamma}(A^{\circ})} = \frac{12375}{64.07} = 193.15 V$$ **(2 Marks)**

وهو الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة بالمر. هناك طريقة ثانية: نحسب الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة ليمان ونضيف إليه الجهد اللازم لإثارة الخط الأول في سلسلة بالمر.

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

$$E_n = -13.6 Z^2 / n^2 = -13.6(4)^2/(4)^2 = -13.6 eV \Rightarrow U_4 = 13.6 V$$ **(2 Marks)**

<u>السؤال الثالث:</u> (19 درجة)

يمتلك الأزوت التشكيل الإلكتروني: $N: 1s^2 2s^2 2p^3$. أوجد: 1- الحد الذري للحالة الأساسية؛ 2- الحدود الناجمة عن إثارة السبين؛ 3- الحدود الذرية الناجمة عن التشكيل المثار $N: 1s^2 2s^1 2p^4$ مع إثارة السبين.

الحل: 1- وفقاً لمبدأ باولي تمتلك إلكترونات الطبقة الفرعية $2p^3$ الأعداد الكوانتية المغنطيسية السبينية:

$$M_{s_{max}} = (+1/2) + (+1/2) + (+1/2) = 3/2$$

$$M_{s_{max}} = 3/2 \Rightarrow S = 3/2$$ **(3 Marks)**

أما الأعداد الكوانتية المدارية فهي:

$$M_{m_\ell max} = (+1) + (0) + (-1) = 0$$

$$M_{\ell_{max}} = 0 \Rightarrow L = 0$$

$$S = 3/2, L = 0 \Rightarrow J = 3/2, 2S+1 = 4$$ **(3 Marks)**

الحد الذري في الحالة الأساسية $^4S_{3/2}$. **(1 Mark)**

طريقة ثانية:

$$N: 1s^2 2s^2 2p^3 \quad \underset{+1}{\uparrow} \ \underset{0}{\uparrow} \ \underset{-1}{\uparrow}$$

$$S = (+1/2) + (+1/2) + (+1/2) = 3/2 \Rightarrow 2S+1 = 4$$

$$L = 1(+1) + 1(0) + 1(-1) = 0$$

$$S = 3/2, L = 0 \Rightarrow J = 3/2$$

الحد الذري في الحالة الأساسية $^4S_{3/2}$. **(7 Marks)**.

2- إثارة السبين: الحالة الأولى

$$N: 1s^2 2s^2 2p^3 \quad \underset{+1}{\uparrow\downarrow} \ \underset{0}{\uparrow} \ \underset{-1}{\_\_}$$

$$S = (+1/2) + (-1/2) + (+1/2) = 1/2 \Rightarrow 2S+1 = 2$$

$$L = (+1 \times 2) + (0) = 2$$

$$S = 1/2, L = 2 \Rightarrow J = 3/2, 5/2 \Rightarrow {}^2D_{3/2,5/2}$$ **(3 Marks)**

الحالة الثانية:

$$N: 1s^2 2s^2 2p^3 \quad \underset{+1}{\uparrow} \ \underset{0}{\uparrow\downarrow} \ \underset{-1}{\_\_}$$

$$S = (+1/2) + (-1/2) + (+1/2) = 1/2 \Rightarrow 2S+1 = 2$$

$$L = +1 + (2 \times 0) = 1$$

$$S = 1/2, L = 1 \Rightarrow J = 1/2, 3/2 \Rightarrow {}^2P_{1/2,3/2}$$ **(3 Marks)**

3- الحدود الذرية الناجمة عن التشكيل المثار: $N: 1s^2 2s^1 2p^4$

الحالة الأولى:

$$N: 1s^2 2s^1 2p^4 \quad \underset{0}{\uparrow} \qquad \underset{+1}{\uparrow\downarrow} \ \underset{0}{\uparrow} \ \underset{-1}{\uparrow}$$

$$S = (+1/2) + (+1/2) + (-1/2) + (+1/2) + (+1/2) = 3/2 \Rightarrow 2S+1 = 4$$

$$L = 1(0) + 2(+1) + 1(0) + 1(-1) = 1$$

(3 Marks)

$S=3/2, L=1 \Rightarrow J=5/2,3/2,1/2 \Rightarrow {}^4P_{1/2,3/2,5/2}$

الحالة الثانية هي إثارة السبين:

$$\text{N: } 1s^2 2s^1 2p^4 \qquad \underset{0}{\downarrow} \qquad \underset{+1}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{0}{\uparrow} \quad \underset{-1}{\uparrow}$$

$S=(-1/2)+(+1/2)+(-1/2)+(+1/2)+(+1/2)=+1/2 \Rightarrow 2S+1=2$

$L=1(0)+2(+1)+1(0)+1(-1)=1$

(3 Marks)

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

السؤال الرابع: (27 درجة)

يحصل في ذرة ما انتقال بين الحدين ${}^2D \to {}^2P$، أوجد: 1- الأعداد الكوانتية L و S و J لكل من الحدين؛ 2- انشطار كل من الحدين الناجم عن التزاوج السبيني المداري (الانشطار الناجم عن البنية الدقيقة)، مبيناً مع الرسم قيمة الفواصل الطاقية بين السويات الناتجة؛ 3- ادرس موضحاً بالرسم مفعول زيمان على الخط الطيفي الناجم عن الانتقال ${}^2D_{3/2} \to {}^2P_{1/2}$ عند تطبيق مجال مغنطيسي ضعيف، موضحاً بالرسم ومبيناً قيمة معامل لانده، والانتقالات المسموحة بين السويات المنشطرة وقواعد الاصطفاء.

الحل: 1-

${}^2D \to 2S+1=2 \Rightarrow S=\frac{1}{2}, L=2, J=\frac{3}{2},\frac{5}{2} \Rightarrow {}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}$ (2 Marks)

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

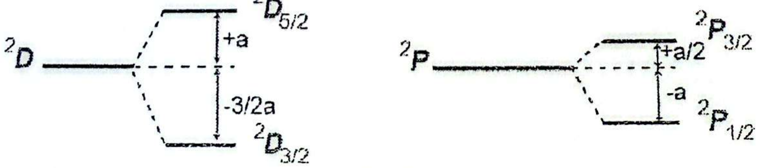
$${}^2D_{3/2} \to E_{n,L,J}=E_n+\frac{a}{2}[\tfrac{3}{2}(\tfrac{3}{2}+1)-2(2+1)-\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)]=E_n+\frac{a}{2}[-3]=E_n-\frac{3}{2}a$$

$${}^2D_{5/2} \to E_{n,L,J}=E_n+\frac{a}{2}[\tfrac{5}{2}(\tfrac{5}{2}+1)-2(2+1)-\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)]=E_n+\frac{a}{2}[2]=E_n+a$$

$${}^2P_{1/2} \to E_{n,L,J}=E_n+\frac{a}{2}[\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)-1(1+1)-\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)]=E_n+\frac{a}{2}[-2]=E_n-a$$

$${}^2P_{3/2} \to E_{n,L,J}=E_n+\frac{a}{2}[\tfrac{3}{2}(\tfrac{3}{2}+1)-1(1+1)-\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)]=E_n+\frac{a}{2}[1]=E_n+\frac{a}{2}$$

(4 Marks)



(4 Marks)

3- تعطى قيمة معامل لانده لكل من الحدين بالعلاقة:

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

$^2P_{1/2} : 2S+1 = 2 \Rightarrow S = 1/2, L = 1, J = 1/2$

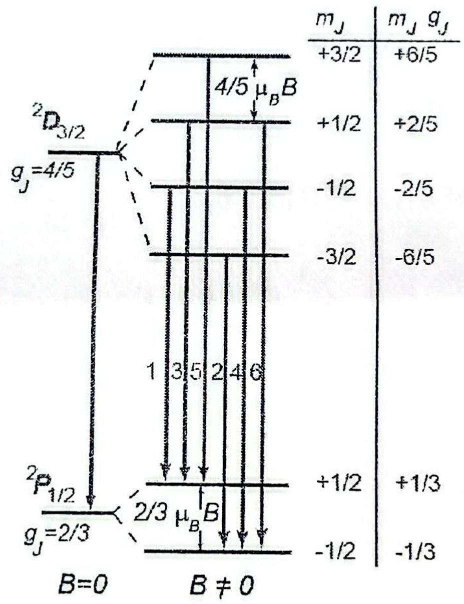
$M_J = -1/2, +1/2, \qquad g_J = \frac{2}{3}$ **(2 Marks)**

$^2D_{3/2} : 2S+1 = 2 \Rightarrow S = 1/2, L = 2, J = 3/2$

$M_J = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, \qquad g_J = \frac{4}{5}$ **(2 Marks)**

قواعد الاصطفاء:

$$\Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1 (J_1 = 0 \not\leftrightarrow J_2 = 0),$$
$$\Delta M_J = 0, \pm 1 (M_{J_1} = 0 \not\leftrightarrow M_{J_2} = 0)$$ **(2 Marks)**



(4 Marks)

<u>السؤال الخامس:</u> (17 درجة)

يبلغ العدد الموجي للانتقال الدوراني $J=1 \leftarrow 0$ في جزيء $^{1}H^{35}Cl$ المقدار $20.88\,cm^{-1}$. 1- احسب كل من قيمة الثابتة الدورانية، وعزم عطالة الجزيء، وطول الرابطة؛ 2- احسب ثابت قوة الرابطة، إذا كان العدد الموجي للاهتزاز الأساسي في هذا الجزيء هو $2988.9\,cm^{-1}$ وكتلة ذرتيه $m_H = 1.0078\,u$ و $m_{Cl} = 34.9688\,u$.

الحل: يرتبط العدد الموجي للانتقال بثابتة الدوران بالعلاقة التالية:

(3 Marks)

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

حيث يعود العدد الكوانتي J هنا إلى الحالة الدورانية الأعلى، أي $J=1$، ولهذا:

$$\tilde{\nu} = 2BJ$$

(2 Marks)

$$B = \frac{\tilde{\nu}}{2J} = \frac{20.88}{2\times 1} = 10.44\,cm^{-1}$$

عزم العطالة:

(3 Marks)

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \Rightarrow I = \frac{\hbar}{4\pi cB} = \frac{1.06\times 10^{-34}}{4\pi\times 3\times 10^{10}\times 10.44} = 2.693\times 10^{-47}\,kg\cdot m^2$$

طول الرابطة:

(2 Marks)

$$m_{eff} = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1.0078\times 34.9688}{1.0078+34.9688}\times 1.67\times 10^{-27} = 1.636\times 10^{-27}\,kg$$

$$I = m_{eff}R^2 \Rightarrow R = \left(\frac{I}{m_{eff}}\right)^{1/2} = \left(\frac{2.693\times 10^{-47}}{1.636\times 10^{-27}}\right)^{1/2} = 1.283\times 10^{-10}\,m = 128.3\,pm$$ (2 Marks)

2- نجد ثابت قوة الرابطة استناداً إلى العلاقة التالية:

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

(3 Marks)

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

نعوض عن المعطيات، نجد:

(2 Marks)

$$k = (2\pi\times 3\times 10^{10})^2\times (2988.9)^2\times 1.636\times 10^{-27} = 519.29\,N\cdot m^{-1}$$

مع التمنيات بالنجاح

د. عطاء فواز البغامي