ABCDEFGHIJKLMNOPQSTUVWXYZ

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

اسئلة دوراات محلولة

طيوف ذرية

A 2 Z LIBRARY

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم (فيزياء ، كيمياء ، رياضيات ،علم الحياة)

بمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app) على الرقم TEL: 0931497960

ABCDEFGHIJKLMNOPQSTUVWXYZ

جامعة طرطوس
كلية العلوم

سلم تصحيح مقرر الطيوف الذرية والجزيئية
السنة الثالثة كيمياء - الفصل الثاني للعام ٢٠٢٤-٢٠٢٥

ج١ (١٦ درجة)

أ) - الطيف المتقطع: هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الانتقالات التي تتم بين سويات طاقية منفصلة، وهو يميز أطياف الذرات ويزداد تعقيداً بازدياد عدد الإلكترونات في الذرة. (2)

- الطيف المستمر: هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الانتقالات التي تتم بين السويات المنفصلة والسويات المستمرة أو بين مجموعتين من السويات المستمرة. (2)

- العمر الوسطي للسوية المثارة هو متوسط أزمنة بقاء الإلكترونات في السوية المثارة E_2، أو المدة الزمنية الوسطية التي بانقضائها تعود الإلكترونات من السوية المثارة E_2 إلى السوية E_1. (2)

- عملية الاسترخاء هي العملية التي يتم من خلالها فقد طاقة الإمتصاص المكتسبة. (2)

- عملية الإزاحة هي الفرق بمواقع الإمتصاص لبروتونات العينة المدروسة طيفياً مقارنة مع حزمة امتصاص المادة المرجع TMS. (2)

ب) - نحصل على طيف الإمتصاص للمادة أو نتيجة لمجموعة الإنتقالات للإلكترونات الذرات في المادة من سويات طاقية أدنى إلى سويات أعلى، أما الإنتقالات المعاكسة من السويات العليا إلى السويات الأدنى فإنها تعطي طيف الإصدار. ولكل انتقال يتميز بتواتر أو بإحتمال حدوثه باتجاه معين. (6)

ج٢ (٨ درجات)

السلاسل الطيفية لذرة الهيدروجين:

سلسلة بالمر $\bar{\nu} = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}$; $n = 3, 4, 5, \cdots$

سلسلة ليمان $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 2, 3, 4, \cdots$

سلسلة باشن $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 4, 5, 6 \cdots$ (8)

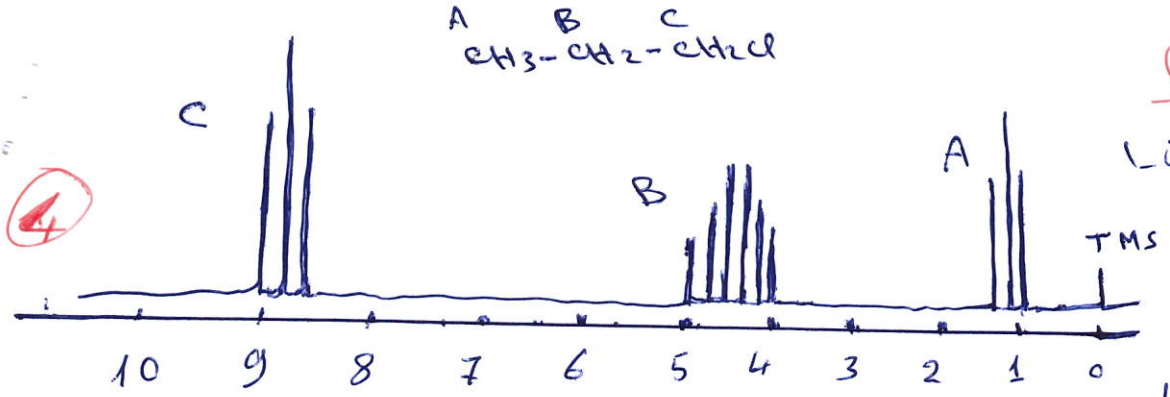
سلسلة براكيت $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 5, 6, 7, \cdots$

سلسلة بفوند $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 6, 7, 8, \cdots$

A to Z

س٢ (١٤ درجة)

طيف كلورو بروبان 1-



4

إشارات رقم الهيدروجين على ذرة الكربون A منقسمة إلى ثلاث قمم لأن عدد القمم يحدد من العلاقة n+1 ، حيث n عدد ذرات الهيدروجين على الكربون المجاور هو 2 وبالتالي عدد القيم 3 لأن B هي المجاورة.

وكذلك تكون إشارات رقم الهيدروجين على ذرة الكربون C هي 3 قمم وذلك لنفس السبب ولكن تظهر بإزاحة كيميائية عالية بسبب تأثير ذرة الكلور.

8

أما إشارات رقم الهيدروجين على ذرة الكربون B تظهر منقسمة إلى 6 قمم وذلك لأن مجاورة لكل من ذرات الكربون A و C فتقوم ذرات A بتقسيمك إلى 4 قمم ثم تقوم ذرات C بتقسيم كل قمة من القمم الأربعة إلى 3 قمم فتكون النتيجة 12 قمة ولكن تظهر الطيف 6 قمم بسبب التداخل وهو مقبول طيفياً.

ج٤ (١٤ درجة)

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_k^2}\right) = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_k^2}\right)$$

$$\Rightarrow n_k = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\lambda \times R}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{(4{,}34\times10^{-7})\times(1{,}097\times10^{7})}}} = 5$$

14

أي أن رقم المدة أو المدار الذي انتقل منه الإلكترون هو المدار الخامس: $n = 5$

مدرس المقرر

د. مالك يونس

A to Z

جامعة طرطوس
كلية العلوم

سلم تصحيح مقرر الطيوف الذرية والجزيئية - س ٣ كيمياء
الدورة التكميلية للعام الدراسي ٢٠٢٣-٢٠٢٤

السؤال الأول (٦٠ درجة)

أ-

$$E_2 - E_1 = h\upsilon \Rightarrow \upsilon = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \Rightarrow \bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{c} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}$$

(5) $$T_i = -\frac{E_i}{h \cdot c}$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة رايدبرغ نستنتج أن:
أي أن الحدود الطيفية تتناسب طرداً مع طاقة الذرة وبالتالي يلزم كل خط طيفي يوافقه قيمة محددة للطاقة.

ب- الشذرات الطيفية في أطياف الإصدار ترتبط بانتقال الطاقة الصادرة عن الإلكترونات المثارة في منابع الإشعاع عند عودة هذه الإلكترونات من سوية أعلى E_2 إلى سوية أدنى E_1 (4)
أما الشذرات الطيفية في أطياف الامتصاص فترتبط بالطاقة الممتصة من قبل إلكترونات المادة عندما تنتقل طاقة للإنتقال إلى سويات أعلى.

ج- تتم الإثارة الكهربائية بوساطة تحرير تيار كهربائي في الغاز من خلال الاصطدامات الحاصلة بين الإلكترونات الحرة وذرات الغاز، حيث تعطي الإلكترونات طاقتها الحركية للذرات والجزيئات (5)
وشرط ذلك أن تكون الطاقة الحركية للإلكترون أكبر أو مساوية لطاقة إثارة الذرة.
ولهذا احتمال الإثارة يتناسب طرداً مع نسبة الاصطدامات المنتجة إلى كامل الاصطدامات
وتحدد كمونات الإثارة V_i بالعلاقة التالية:

$$e \cdot V_i = \frac{1}{2} m_e \upsilon^2 = \Delta E_i = E_i - E_1$$

ث- ١- أطياف أشعة γ
٢- أطياف الأشعة السينية
٣- الأطياف الضوئية (فوق البنفسجية - المرئية - تحت الحمراء)
٤- الأطياف الراديوية (6)

وتتم عملية التحليل الطيفي بوساطة شبكات الإنراج والمواشير، بينما تستخدم ظاهرة الإنراج للتحليل الطيفي للأشعة السينية.

ج- سبب الاختلاف بين القيمة النظرية والقيمة التجريبية لثابت رايدبرغ أنه اعتبرت النواة ساكنة (3)
حيث أهملت حركتها بالمقارنة مع حركة الإلكترون.

ح- لذرة تتميز بوجود أشرطة طيفية (عصابات امتصاص أو إصدار) والتي تتألف كل منها من (3)
خطوط طيفية عديدة ومتلاصقة وبالتالي فإن أطياف الجزيئات لا تمتلك بنية خطية أي خطوط طيفية منفصلة كما هو الحال في الذرات.

A to Z

السؤال الثاني (١٠ درجات)

علاقة بالرمز :

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

(5) أكبر طول موجي يوافق الإنتقال من $n=3$ إلى $n=2$:

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{0,139\,R} = \frac{1}{0,139 \times 1,097 \times 10^7} = 6,56 \times 10^{-7}\ m = 656\ nm$$

أقصر طول موجي يوافق الإنتقال من $n=2$ إلى $n=\infty$

(5) $$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) \Rightarrow \lambda = \frac{1}{0,25\,R} = 3.645 \times 10^{-7}\ m = 364,5\ nm$$

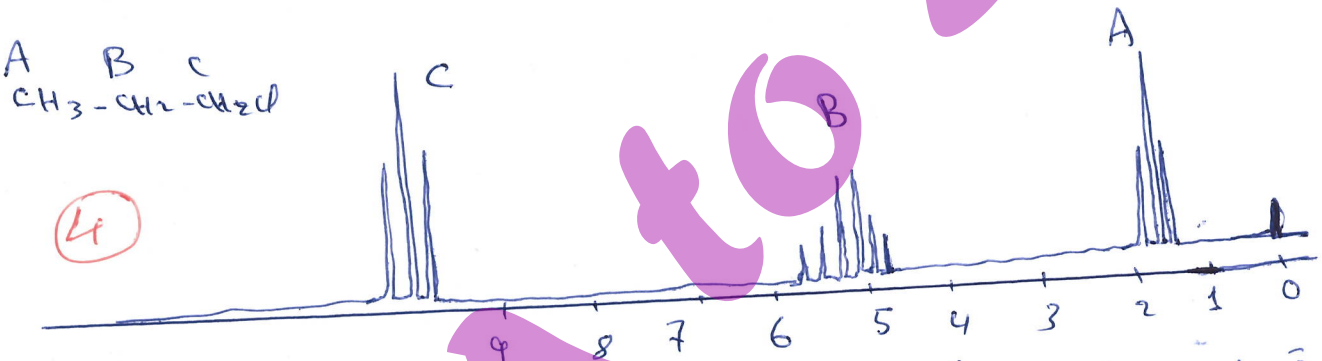
السؤال الثالث (١٤ درجة)

أ- العلاقة بين العزم المغناطيسي والعزم الميكانيكي :

(4) $$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{M_p}$$

والعزم النووية المغناطيسية أصغر بكثير من العزم النووية الإلكترونية بسبب كبر كتلة البروتون m_p بالمقارنة مع كتلة الإلكترون m_e .

ب -



(4)

إشارات وقمم الهيدروجين على ذرة الكربون A تنقسم إلى ثلاث قمم لأنه عدد القمم يحدد بالعلاقة $n+1$ ، وعدد n لذرات الهيدروجين على الكربون المجاور هو 2 وبالتالي عدد القمم 3 .

وكذلك الأمر بالنسبة لإشارات وقمم الهيدروجين على ذرة الكربون C حيث تظهر ثلاث قمم لنفس السبب ولكنها تظهر بإزاحة كيميائية عالية بسبب تأثير ذرة الكلور وهذا لا ينطبق على A لأنها بعيدة وبالتالي تكون إزاحتها الكيميائية صغيرة .

(6) أما إشارات وقمم الهيدروجين على ذرة الكربون B فتظهر منقسمة إلى 6 قمم لأنها مجاورة لكل من ذرات الكربون A و C ، فتقوم هيدروجينات الكربون A بتقسيمها إلى 4 قمم ثم تقوم هيدروجينات الكربون C بتقسيم كل قمة من القمم الأربعة إلى 3 قمم فتكون النتيجة 12 قمة ، ولكنها تظهر على الرسم الطيف 6 قمم بسبب تداخلها مع بعضها البعض وتصبح متماثلة طيفياً .

مدرس المقرر
د. مالك يونس

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاسم :
المدة : ساعتان
العلامة : 100 درجة

أسئلة مقرر الطيوف الذرية والجزيئية – السنة الثالثة كيمياء
الفصل الثاني للعام الدراسي 2023-2024

السؤال الأول (16 درجة):

أ- عدّد السلاسل الطيفية في أطياف المعادن القلوية مع كتابة العلاقة التي تحدد الأعداد الموجية لكل منها، ثم أذكر قاعدة الاصطفاء التي تخضع لها الانتقالات المسموحة في هذه السلاسل.

ب- عدّد نماذج سويات الطاقة في الذرات والجزيئات وحدّد الطريقة الطيفية التي يمكن استخدامها في كل نموذج.

ت- ما هو الفرق بين الطيف المتقطّع (الخطي) والطيف المستمر.

السؤال الثاني (14 درجة):

يهبط إلكترون مُثار في ذرة الهيدروجين من أحد مستويات الطاقة العُليا إلى مستوى الطاقة الأساسي على خطوتين متتاليتين فأصدرت الذرة فوتونين أطوالهما الموجية هي: λ_a=2624 nm و λ_b=97,45 nm على الترتيب والمطلوب: أوجد رقم مستوى الطاقة الذي هبط منه الإلكترون إذا علمت أنّ:

قيمة مستوى الطاقة الأساسي $E_1 = -13,6\ eV$ وقيمة ثابت بلانك: $h = 6,625x10^{-34}\ J.s$

وسرعة الضوء: $c = 3x10^8\ m.s^{-1}$ وأنّ $1eV = 1,6x10^{-19}\ J$.

السؤال الثالث (20 درجة):

أ- اشرح مبدأ عمل مطيافية الطنين النووي المغناطيسي.

ب- ارسم طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب CH_3-CH_2-Br مع شرح طريقة انقسام إشارات أو قمم الهيدروجين المرتبطة مع كل ذرة كربون في المركب.

مدرس المقرر
د. مالك يونس

٢٠٢٤/٧/٢٢

مكتبة A to Z

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة الدورة الثانية
للعام الدراسي 2023 – 2024

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

جزء الأطياف الجزيئية

السؤال الرابع: الدرجة (15):

1. صنف الجزيئات حسب عزم عطالة الجزيء مع مثال. ما الشرط الأساسي لكي يبدي الجزيء طيفاً مجهرياً؟
2. اكتب عبارة الطاقة الموافقة للدوار غير الصلب، ثم استنتج العدد الموجي الموافق للانتقالات الدورانية الصافية.
3. كيف يصبح هذا العدد من أجل الدوار الصلب؟ عند دراسة الطيف المجهري لجزيء HF تم الحصول على العبارة التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 \ \text{cm}^{-1}$$

ما قيمة كل من B وD، وقيمة التواتر الاهتزازي الرئيس ϖ. قدر قيمة العدد الموجي للانتقال $\nu_{4\to5}$.

السؤال الخامس: الدرجة (15):

1. اذكر أوجه الاختلاف بين الهزازين التوافقي وغير التوافقي. إذا علمت أن التواتر الاهتزازي الرئيسي والمضاعف المكتشفين هما $\nu_{0\to1} = 2886\ \text{cm}^{-1}$ و $\nu_{0\to2} = 5668\ \text{cm}^{-1}$ للجزيء HCl. احسب قيمة كل من $\bar{\omega}_e$، و$\bar{\omega}_e x_e$، وD_e، وD_0. ما العدد الموجي الموافق للانتقال $\nu_{1\to2}$.
2. ما الشرط الأساسي لكي تبدي الجزيئات طيف رامان. اكتب عبارة الطاقة الدورانية الموافقة للجزيئات المتناظرة (غير الخطية)، ثم استنتج الأعداد الموجية الموافقة للخطوط الطيفية (للفرعين R وS فقط) تبعاً لقواعد الاصطفاء. كيف يبدو الطيف النهائي. وما قيمة المسافة الفاصلة بين الفروع R وكذلك الفروع S.

السؤال السادس: (20 درجة)

1. عرف ما يلي: الفلورة، الفسفرة، الانعطاف بين المنظومات، المردود الكمومي، المطفئ.
2. اذكر مبدأ فرانك – كوندن. علل لماذا تظهر البنية الناعمة في عصابة الامتصاص. لماذا ينزاح طول موجة الانتقال 0-0 الموافق للامتصاص والفلورة عند سحب الطيف بوجود المزيب؟
3. يمكن أن يحدث التفاعل الكيميائي الضوئي في الحالة الأحادية المثارة تبعاً للآلية الآتية:

$$^S\text{A} + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^S\text{A}^*$$

$$^S\text{A}^* \xrightarrow{k_F} \text{A} + h\nu$$

$$^S\text{A}^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^T\text{A}^* + \Delta$$

$$^S\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_R} \text{Product}$$

$$^S\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_Q} {}^S\text{A} + \text{B}^*$$

ستم كل مرحلة واكتب عبارة سرعتها. استنتج مردود التفاعل Φ_R، وحلل هذا المردود تبعاً لتحليل ستيرن-فولمر.

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

أستاذ المقرر: د. محمد عبد الحكيم بدوي

2024/7/22

A to Z مكتبة

السؤال الرابع: 15 درجة: الشطر الأول 5 درجات والثاني 10 درجات:

1. وصف الجزيئات إلى أربع فئات:

a. جزيئات الخطية: مثل HCN $I_B = I_C$ و $I_A = 0$

b. جزيئات المستوية: مثل BCl_3 $I_B = I_C > I_A$ (5)

c. جزيئات كروية: مثل CH_3F $I_B = I_C < I_A$

مثل CH_4 $I_A = I_B = I_C$

d. جزيئات غير مستوية: مثل H_2O $I_A + I_B + I_C$

c. تكتب عبارة الطاقة للدوار غير صلب على الشكل الآتي: (2) $E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$

هو لاستنتاج عبارة العدد الموجي وفق قواعد الانتقاء: $\Delta J = \pm 1$

(2) $\bar{\nu}_{J \to J+1} = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$

بالمقارنة مع عبارة العدد الموجي المعطاة في نص السؤال نجد أن:

(2) $2B = 41.122 \Rightarrow B = 20.561\ cm^{-1}$; $4D = 8.52 \times 10^{-3} \Rightarrow D = 2.13 \times 10^{-3}\ cm^{-1}$

(2) $\bar{\nu}_{4 \to 5} = 204.5\ cm^{-1}$ أما فيما يخص العلاقة: $\omega = \sqrt{\frac{4B^3}{D}}$ (2) ومنه $\omega_{4 \to 5}$ في العلاقة

السؤال الخامس: 15 درجة: الشطر الأول 9 درجات والثاني 6 درجات:

1. الجزاز التوافقي يتميز بعدد لانهائي من السويات الاهتزازية تتباعد سويات الطاقة في البعض بصورة متساوية، أي حيث يتوضع الجزاز عند توافق سويات محدودة (2) وتتقارب في بعض البعض الآخر، إذا ازداد العدد الكمي الاهتزازي إلى أن تتصل إلى حد يدعى بعد انقطاع الرابطة أو تفكك الرابطة.

وفقاً لمعطيات السؤال نجد أن:

(2) $\nu_{0 \to 1}$: $\omega_e - 2\omega_e x_e = 2886\ cm^{-1}$

$\nu_{0 \to 2}$: $2\omega_e - 6\omega_e x_e = 5668\ cm^{-1}$

$\Rightarrow \omega_e = 2990\ cm^{-1}$, $\omega_e x_e = 52\ cm^{-1}$

(2) $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = 42981.3\ cm^{-1}$; $D_0 = D_e - \varepsilon_0 = 41499.25\ cm^{-1}$ (2)

(1) $\nu_{1 \to 2} = \omega_e - 2\omega_e x_e (2+1) = 2782\ cm^{-1}$ (1)

c - إن الرطانة سالبة حيث $\left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_e \neq 0$. (1) تكتب عبارة الطاقة على الشكل الآتي:

(2) $E_J = BJ(J+1) - (A-B)K^2$

لاستنتاج الأعداد الموجية نطبق قواعد الانتخاب: $\Delta K = 0$; $\Delta J = \pm 1, \pm 2$

; $\Delta J = +1$ (الفرع R):

(2) $\nu_R = \nu_{ex} \pm \Delta\varepsilon = \nu_{ex} \pm 2B(J+1)$

: $J = 2$ (الفرع S)

(2) $\nu_S = \nu_{ex} \pm \Delta\varepsilon = \nu_{ex} \pm B(4J+6)$

ويبدو الطيف بشكل مجموعتين متناظرتين بالنسبة لخط R حيث تفصل بينهما مسافة تساوي 2B في حين تفصل المسافة الفاصلة بين خطوط S مقدار 4B. (1)

مكتبة A to Z

السؤال السادس: 20 درجة: منها الأول والثاني 6 درجات (5 درجات) والأخير 10 درجات.

1- التعاريف:

الفلورة: عملية فيزيائية تألقية تحدث من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة الأساسية S_0 ويرمز لها $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ وينتج عنها ضوء.

الفسفرة: = = = الثلاثية T_1 = = الأساسية S_0 ويرمز لها $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ويصدر فيها ضوء.

الانعطاف: عملية فيزيائية لا تألقية تحدث بالانتقال من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة المثارة الثلاثية ويرمز لها $S_1 \rightarrow T_1 + \Delta$ وينتج فيها حرارة.

المردود الكيميائي: يمثل نسبة سرعة العملية المدروسة على سرعة الكلية ويعطى بالعلاقة:

$$\Phi = \frac{\text{سرعة العملية}}{I_a}$$

المطفئ: مادة تعمل على إطفاء العمليات التألقية مثل الفلورة والفسفرة بحيث تكون سويات الأساسية أو المثارة أدنى منخفضة من السوية المثارة للمتألق.

2- مبدأ فرانك كوندن: إن الانتقال الالكتروني يحدث بسرعة كبيرة بحيث تبقى النوى ساكنة ويحدث بصورة عامودية. ويظهر الطيف الناتج بسبب تغير قيمة إحداثيات الحالة الأساسية عند الانتقال الالكتروني.

متزاح طول الموجة عند وجود المذيب بسبب فارق استقطاب المذيب.

3- نكتب أولاً مردود التفاعل العام:

		السرعة
$^{1}A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^{S}A^*$	إثارة	I_a
$^{S}A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$	فلورة	$k_F[^{S}A^*]$
$^{S}A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^{T}A^* + \Delta$	انعطاف	$k_{ISC}[^{S}A^*]$
$^{S}A^* + B \xrightarrow{k_R} prod.$	تفاعل ضوئي	$k_R[B][^{S}A^*]$
$^{S}A^* + B \xrightarrow{k_Q} {}^{S}A + {}^{*}B$	إطفاء	$k_Q[B][^{S}A^*]$

$$\Phi_R = \frac{k_R[B][^{S}A^*]}{I_a} \quad (1)$$

ثم نطبق تقريب الحالة المستقرة على $^{S}A^*$:

$$I_a = (k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B])[^{S}A^*] \Rightarrow$$

$$[^{S}A^*] = \frac{I_a}{k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B]} \quad (2)$$

نعوض (2) في (1) نحصل على المطلوب:

$$\Phi_R = \frac{k_R[B]}{k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B]}$$

حسب شكل المنحني نأخذ مقلوب هذا المردود:

$$\frac{1}{\Phi_R} = 1 + \frac{k_Q}{k_R} + \left(\frac{k_F + k_{ISC}}{k_R}\right) \cdot \frac{1}{[B]}$$

نحصل على خط مستقيم مقطعه يساوي $1 + \frac{k_Q}{k_R}$ وميله يساوي $\left(\frac{k_F + k_{ISC}}{k_R}\right)$

A to Z مكتبة

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة الدورة الأولى
للعام الدراسي 2023 – 2024

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

جزء الأطياف الجزيئية

السؤال الرابع: الدرجة (15):

1. حدد انشغال السوية $J = 2$ مقارنة بالسوية $J = 0$ لجزيء ثابت دورانه يساوي $B = 10\ \text{cm}^{-1}$ عند الدرجة $T = 300\ \text{K}$. ناقش النتيجة، علما أن $hc/kT = 0.0048$.
2. اكتب عبارة الطاقة الموافقة للدوار غير الصلب، ثم استنتج العدد الموجي الموافق للانتقالات الدورانية الصافية. كيف يصبح هذا العدد من أجل الدوار الصلب؟ عند دراسة الطيف المجهري لجزيء HF تم الحصول على العبارة التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3\ \text{cm}^{-1}$$

ما قيمة كل من B وD، وقيمة التواتر الاهتزازي الرئيس ϖ. قدر قيمة العدد الموجي للانتقال $\nu_{4\to5}$.

السؤال الخامس: الدرجة (15):

1. إذا علمت أن التواتر الاهتزازي الرئيسي والمضاعف المكتشفين هما $\nu_{0\to1} = 2886\ \text{cm}^{-1}$ و $\nu_{0\to2} = 5668\ \text{cm}^{-1}$ للجزيء HCl. احسب قيمة كل من $\bar{\omega}_e$، و $\bar{\omega}_e x_e$، و D_e، وD. ما العدد الموجي الموافق للانتقال $\nu_{1\to2}$.
2. ارسم مخطط عمليات التبعثر لرامان وريلي، ثم وضح كيف يبدو الطيف الاهتزازي في مطيافية رامان؟ ولماذا يكون طيف تبعثر ستوكس أقوى من طيف تبعثر ستوكس المضاد؟ وكيف يظهر التواتر الاهتزازي الرئيس في هذه المطيافية، وضح ذلك بعلاقة؟

السؤال السادس: (20 درجة)

1. عرف ما يلي: الفلورة، الفسفرة، الانعطاف بين المنظومات، المردود الكمومي، المطفئ.
2. اذكر مبدأ فرانك – كوندن. علل لماذا تظهر البنية الناعمة في عصابة الامتصاص. لماذا ينزاح طول موجة الانتقال 0-0 الموافق للامتصاص والفلورة عند سحب الطيف بوجود المزيب؟
3. يمكن أن يحدث التفاعل الكيميائي الضوئي في الحالة الأحادية المثارة تبعاً للآلية الآتية:

$$^{S}\text{A} + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^{S}\text{A}^*$$

$$^{S}\text{A}^* \xrightarrow{k_F} \text{A} + h\nu$$

$$^{S}\text{A}^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^{T}\text{A}^* + \Delta$$

$$^{S}\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_R} \text{Product}$$

$$^{S}\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_Q} {}^{S}\text{A} + \text{B}^*$$

سمّ كل مرحلة واكتب عبارة سرعتها. هل تتعلق المرحلة الأخيرة بمردود التفاعل في الحالة المثارة؟ استنتج مردود التفاعل Φ_R، وحلل هذا المردود تبعا لتحليل ستيرن-فولمر.

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

أستاذ المقرر: د. محمد عبد الحكيم بدوي

جامعة طرطوس
كلية العلوم

سلم تصحيح مقرر الطيوف الذرية والجزيئية - سنة ثالثة كيمياء
الفصل الأول للعام الدراسي ٢٠٢٣-٢٠٢٤

س١: (١٦ درجة)

أ- • معامل أينشتاين للامتصاص هو يعين احتمال حدوث الانتقال من سوية إلى أدنى إلى السوية ٢ الأعلى والذي يتم بتحريض من إثارة خارجية. (2)

• الإزاحة الكيميائية: هي الفرق بمواقع امتصاص البروتونات للعينة المدروسة طيفياً مقارنة مجزئة امتصاص المادة المرجع TMS. (2)

• عملية الاسترخاء: هي العملية التي يتم من خلالها فقد طاقة الامتصاص المكتسبة. (2)

• زمن الاسترخاء: هو الزمن الذي تتفرقه الجزيئة لفقد الطاقة المكتسبة. (2)

• العمر الوسطي للسوية المثارة: هو متوسط أرضية بقاء الإلكترونات المثارة إلى السوية ٢ في تلك السوية، أو الفترة الزمنية التي يلزم لتضاءل تعود الإلكترونات المثارة من السوية ٢ إلى ١. (2)

ب- نماذج سويات الطاقة في الذرات والجزيئات:

١- سويات الطاقة الإلكترونية وتقطن انتقالات ضمن مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
٢- سويات الطاقة الاهتزازية في الجزيئات وتقع في مجال الأشعة تحت الحمراء
٣- سويات الطاقة الدورانية في الجزيئات، وتقع في مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة (6)
٤- سويات البنية الناعمة وتقع في مجال الأطياف الميكروية.
٥- سويات البنية فائقة النعومة وتقع في مجال الأطياف الراديوية.
٦- سويات البنية المغناطيسية وسويات البنية الكهربائية.

س٢: (١٤ درجة)

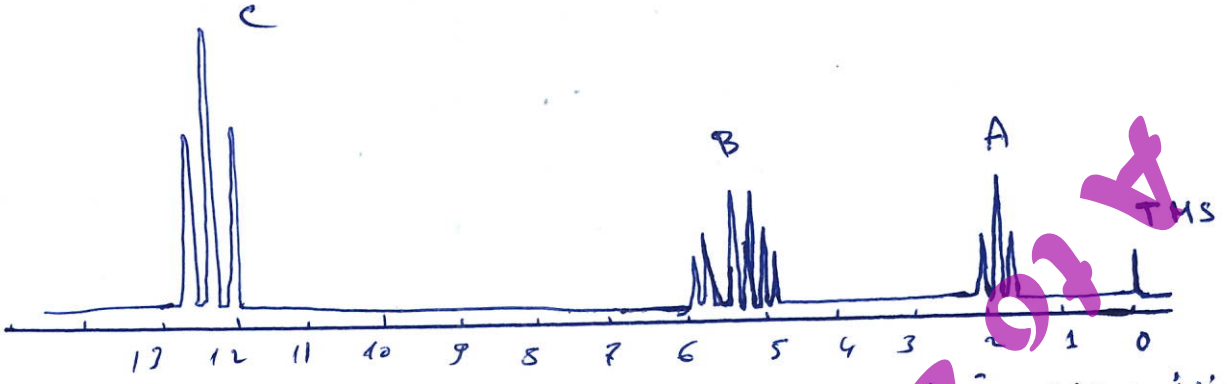
أ- الطيف المتقطع هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الانتقالات التي تتم بين سويات طاقية منفصلة وهو يميز أطياف الذرات، بينما الطيف المستمر هو الذي ينشأ نتيجة الانتقالات التي تتم بين السويات المنفصلة والسويات المستمرة أو بين مجموعتين من السويات المستمرة. (6)

ب- تتميز الأطياف الجزيئية بوجود أشرطة طيفية (تدعى عصابات امتصاص أو إصدار) والتي تتألف كل منها من خطوط طيفية عديدة ومتلاصقة، وبالتالي فإن أطياف الجزيئات لا تمتلك بنية طيفية خطية (خطوط طيفية منفصلة كما هو الحال في الذرات)، ولهذا السبب تكون عملية تحليل الأطياف الجزيئية أعقد فنياً بكثير من تحليل الأطياف الذرية. (8)

س ٣ : (٢٠ درجة)

أ- تُعتبر ظاهرة الطنين النووي المغناطيسي (NMR) إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة، ويعتمد ذلك على أن جميع الأنوية الذرية تمتلك عدداً فردياً أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي، وأكثرها استخداماً نواة ذرة الهيدروجين H^1 (10) وينتج عن اللف الذاتي للأنوية حول محورها عزم مغناطيسي لها، لذلك عند وضعها بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي ستتأثر به مما يؤدي إلى إنشطار طاقة اللف الذاتي إلى مستويين طاقيين مختلفين وفقاً لإتجاه العزم المغناطيسي وهما: مستوى طاقة منخفض إذا كان العزم المغناطيسي في نفس جهة الحقل الخارجي ومستوى طاقة مرتفع عندما تكون جهته عكس جهة الحقل. ويمكن زيادة الفرق بين المستويين بزيادة شدة الحقل H. وعند تسليط أشعة راديوية على هذه الأنوية تقوم باستطاعة وتنتقل إلى مستوى أعلى وتفيد اتجاه حركة اللف الذاتي للنواة، ثم بعد ذلك تعود إلى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا تتكرر العملية وتدعى ظاهرة الطنين النووي المغناطيسي.

ب- شكل الطيف للمركب $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ (A B C)



نلاحظ أنه إشارات وقمم الهيدروجين على ذرة الكربون A منقسمة إلى ثلاث قمم لأن عدد القمم يحدد بالعلاقة n+1 وعدد ذرات الكربون المجاورة هو 2 وبالتالي عدد القمم 3 لأنه الذرة B هي المجاورة له.
أما إشارات وقمم الذرة C فإنها تظهر على شكل ثلاث قمم لنفس السبب ولكنها تظهر بإزاحة عالية بسبب تأثير ذرة الكلور على عكس الذرة A.
(10)
أما بالنسبة لإشارات وقمم الهيدروجين على ذرة الكربون B فإنها تظهر منقسمة إلى 6 قمم وذلك لأنها مجاورة لكل من ذرات الكربون A و C، لذلك تقوم هيدروجينات كربون الذرة A بتقسيمها إلى 4 قمم ثم تقوم هيدروجينات كربون C بتقسيم كل قمة من الأربعة إلى 3 قمم فتكون النتيجة 12 قمة، ولكنها تظهر على الرسم في الطيف 6 قمم بسبب تداخل القمم مع بعضها البعض، وتظهر بالشكل 6 قمم لصعوبة فصلها عن بعضها طيفياً.

مدرس المقرر
د. مالك يونس

حل تصحيحي مقترح لأطياف الجزيئية لطلبة السنة الثالثة كيمياء / الدورة الاستثنائية لسنة 2023

جواب السؤال الرابع: 15 درجة

1. تحديد الشغالية للسوية $J=2$ مقارنة بالسوية $J=0$ في الحالة الأساسية

$$\frac{N_2}{N_0} = (2J+1)\,e^{-hcBJ(J+1)/kT} = 5\times e^{-10\times6\times0.0048} \approx 4$$

2- تكتب عبارة الطاقة الدورانية على التوالي:

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

ولدينا: العدد الموجي لخط قواعد الانتقاء $\Delta J = \pm 1$:

$$\bar{\nu}_J = \bar{\nu}_{J\to J+1} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

بمقارنة العلاقة المطلوبة في نص المسألة مع العبارة النظرية نجد أن الحد الأخير يمثل تصحيح الانزياح عن التوافق.

$$2B = 41.122 \Rightarrow B = 20.561\ cm^{-1}$$

$$4D = 8.52\times10^{-3} \Rightarrow D = 0.00123\ cm^{-1}$$

نحسب تواتر التوافق الموافق ω في العلاقة الآتية:

$$\bar{\omega}^2 = 4B^3/D \Rightarrow \bar{\omega} = \sqrt{4B^3/D} = 4169.0\ cm^{-1}$$

ونحدد العدد الموجي الموافق للانتقال $J=4\to J=5$ كما يلي:

$$\bar{\nu}_J = 41.221(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 = 41.122\times5 - 8\times10^{-3}\times5^3$$
$$= 206.665\ cm^{-1}$$

السؤال الخامس: 15 درجة

1. حسب معطيات المسألة نجد أن:

$$\bar{\omega}_e - 2\bar{\omega}_e x_e = 2886\ cm^{-1}$$
$$2\bar{\omega}_e - 6\omega_e x_e = 5668\ cm^{-1}$$

بحل جملة المعادلتين نجد: $\omega_e = 2990\ cm^{-1}$, $\omega_e x_e = 52.03$

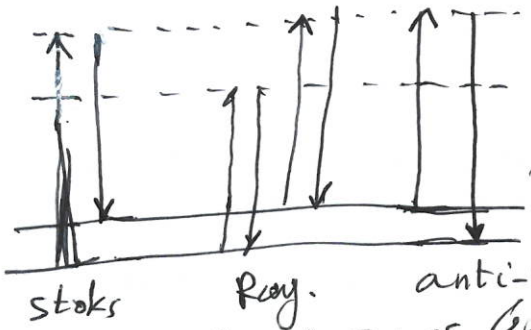
نحسب قيمة كل من D_e, D_0 والعدد الموجي الموافق للانتقال $\nu_{1\to2}$ كما يلي:

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = 42956.5\ cm^{-1},\quad \varepsilon_0 = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e = 1508.03\ cm^{-1}$$

$$D_0 = D_e - \varepsilon_0 = 41448.5\ cm^{-1}$$

أما قيمة الانتقال $\nu_{1\to2}$ فتحسب كما يلي:

$$\bar{\nu}_{1\to2} = \omega_e - 2\omega_e x_e(1+1) = 2781.88\ cm^{-1}$$



ج - يرجع تحطم الخط الرئيسي إلى ما يلي:

يلاحظ في الخط وجود بعض سنوسكوب الأرض مضاد للستوكس أو يكون التحطم الأول مشابه لأول من الأطياف، وذلك بسبب الاختلاف في استقطابية الموجتين ν_1 و ν_2 إذ يكون استقطاب ν_1 أكبر منه لـ ν_2 وهذا ينتج البرنشات الحمراء على طول حصة البناء للبنزين، ويعبر عن الطاقة المكتسبة بالصيغة الآتية:

$$\vec{\nu}_{fund.} = \vec{\nu}_{exc} \pm D\,E_{fund.}$$

السؤال الأساسي: الفلورة (5 درجات)

أ - • الفلورة: هي عملية إصدار ذرات كمون في الحالة المثارة الوحيدة S_1 إلى الحالة الأساسية S_0 ويرمز لها بـ:

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

• الفوسفورة: ... T_1 ... ويرمز لها بـ:

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

• الإنطفاء بين المتطوحات: هي امتصاص لإصدار كمي بين الحالة المثارة الأعلى أو الأدنى وتعبر عنه بالمعادلة:

$$S_1 \dashrightarrow T_1 \quad \text{أو} \quad S_1 \dashrightarrow S_0$$

• المطفئ: كل مادة تقوم بإظهار العمليات التالفة مؤدية باستعمال الطاقة في المادة المتألقة إلى المطفئ.

• المردود: نسبة سرعة الفلورة إلى السرعة الكلية.

ج - نظرية ستيرن - فولمر: تدل على أن استناد الكلوروفيل تحدث بثلاث عمليات أولية بحيث تبدأ الفعل بالمادة الأولى وتحدث هذا الاستعمال بصورة عامة تطور البنية الناتجة إذا حدث تغير في أصل الهيم لدى الكائنات الحية الدقيقة، بنماذج الاستعمال $S_0 - S_0$ بسبب ظاهرة استرضاء الفيزيا التي تؤدي إلى إزاحة طول الموجة إلى الجهات الأطول عما هو في الحالة الثانية.

د -

الرمز	الحالة	السرعة
I_a	إثارة	$^1A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$
$k_f [{}^1A^*]$	فلورة	${}^1A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$
$k_{Isc} [{}^1A^*]$	انقلاب	${}^1A^* \xrightarrow{k_{Isc}} {}^3A^* + D$
$k_R [B][{}^1A^*]$	تفاعل ضوئي	${}^1A^* + B \xrightarrow{k_R} prod.$
$k_Q [B][{}^1A^*]$	إطفاء	${}^1A^* + B \xrightarrow{k_Q} {}^1A + B^*$

مردود التفاعل:

$$\Phi_R = \frac{k_R [B][{}^1A^*]}{I_a}$$

نطبق تقريب الحالة المستقرة:

$$I_a = (k_f + k_{Isc} + k_R[B] + k_Q[B])[{}^1A^*] \Rightarrow$$

$$[{}^1A^*] = \frac{I_a}{k_f + k_{Isc} + k_R[B] + k_Q[B]} \Rightarrow \Phi_R = \frac{k_R[B]}{k_f + k_{Isc} + k_R[B] + k_Q[B]}$$

بأخذ المقلوب:

$$\frac{1}{\Phi_R} = 1 + \frac{k_Q}{k_R} + \frac{k_f + k_{Isc}}{k_R} \cdot \frac{1}{[B]}$$

نحصل على مستقيم ميله $\frac{k_f + k_{Isc}}{k_R}$ ومقطعه المستقيم $1 + \frac{k_Q}{k_R}$.

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاسم :
المدة : ساعتان
العلامة : 100 درجة

أسئلة مقرر الأطياف الذرية والجزيئية ـ السنة الثالثة كيمياء
الدورة التكميلية للعام الدراسي 2022-2023

السؤال الأول(20 درجة):

أ- عرّف العمر الوسطي للسوية المثارة، ثم استنتج العلاقة التي تربط عمر السوية مع احتمال الإصدار التلقائي A_{21}.

ب- اشرح طريقة الإثارة الضوئية المستخدمة في إثارة الذرات والجزيئات.

ت- عدّد نماذج سويات الطاقة في الذرات والجزيئات وعلاقتها بالأطياف.

السؤال الثاني(14 درجة):

أ- عدّد السلاسل الطيفية في أطياف المعادن القلوية مع كتابة العلاقة التي تحدد الأعداد الموجية لكل منها، ثم أذكر قاعدة الاصطفاء التي تخضع لها الانتقالات المسموحة.

ب- عرّف السوية الطاقية المولدة والسوية الطاقية غير المولدة وما هو الفرق الأساسي بينهما.

السؤال الثالث(16 درجة):

أ- أكتب العلاقة التي تربط بين العزم المغناطيسي والعزم الميكانيكي في الذرات، ثم علّل لماذا تكون العزوم المغناطيسية النووية أصغر بكثير من العزوم المغناطيسية الإلكترونية.

ب- ارسم طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب كلورو بروبان-2- CH_3-CH_2 $C\ell$-CH_3 مع شرح طريقة انقسام إشارات أو قمم الهيدروجين المرتبطة مع كل ذرة كربون في المركب.

A to Z

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة الدورة التكميلية
للعام الدراسي 2022 – 2023

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

جزء الأطياف الجزيئية

السؤال الرابع: الدرجة (15):

1. حدد انشغال السوية $J = 2$ مقارنة بالسوية $J = 0$ لجزيء ثابت دورانه يساوي $B = 10\ \text{cm}^{-1}$ عند الدرجة $T = 300\ \text{K}$. ناقش النتيجة، علما أن $hc/kT = 0.0048$.
2. اكتب عبارة الطاقة الموافقة للدوار غير الصلب، ثم استنتج العدد الموجي الموافق للانتقالات الدورانية الصافية. كيف يصبح هذا العدد من أجل الدوار الصلب؟ عند دراسة الطيف المجهري لجزيء HF تم الحصول على العبارة التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3\ \text{cm}^{-1}$$

ما قيمة كل من B وD، وقيمة التواتر الاهتزازي الرئيس ϖ. قدر قيمة العدد الموجي للانتقال $\nu_{4\to5}$.

السؤال الخامس: الدرجة (15):

1. اذكر أوجه الاختلاف بين الهزاز التوافقي والهزاز غير التوافقي. إذا علمت أن التواتر الاهتزازي الرئيسي والمضاعف المكتشفين هما $\nu_{0\to1} = 2886\ \text{cm}^{-1}$ و $\nu_{0\to2} = 5668\ \text{cm}^{-1}$ للجزيء HCl. احسب قيمة كل من $\bar{\omega}_e$، و $\bar{\omega}_e x_e$، و D_e، وD. ما العدد الموجي الموافق للانتقال $\nu_{1\to2}$.
2. ارسم مخطط عمليات التبعثر لرامان وريلي، ثم وضح كيف يبدو الطيف الاهتزازي في مطيافية رامان؟ ولماذا يكون طيف تبعثر ستوكس أقوى من طيف تبعثر ستوكس المضاد؟ وكيف يظهر التواتر الاهتزازي الرئيس في هذه المطيافية، وضح ذلك بعلاقة؟

السؤال السادس: (20 درجة)

1. عرف الفلورة البطئية، واذكر أهم المميزات التي تتميز بها هذه الفلورة..
2. اذكر مبدأ فرانك – كوندن. علل لماذا تظهر البنية الناعمة في عصابة الامتصاص. لماذا ينزاح طول موجة الانتقال 0-0 الموافق للامتصاص والفلورة عند سحب الطيف بوجود المزيب؟
3. يمكن أن يحدث التفاعل الكيميائي الضوئي في الحالة الأحادية المثارة تبعاً للآلية الآتية:

$$^S\text{A} + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^S\text{A}^*$$

$$^S\text{A}^* \xrightarrow{k_F} \text{A} + h\nu$$

$$^S\text{A}^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^T\text{A}^* + \Delta$$

$$^S\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_R} \text{Product}$$

$$^S\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_Q} {}^S\text{A} + \text{B}^*$$

سمّ كل مرحلة واكتب عبارة سرعتها. هل تتعلق المرحلة الأخيرة بمردود التفاعل في الحالة المثارة؟ استنتج مردود التفاعل Φ_R، وحلل هذا المردود تبعا لتحليل ستيرن-فولمر.

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

أستاذ المقرر: د. محمد عبد الحكيم بدوي

جامعة طرطوس
كلية العلوم

سلم تصحيح مقرر الطيوف الذرية والجزيئية - سنة رابعة كيمياء
الدورة التكميلية للعام الدراسي ٢٠٢٠-٢٠٢١

س١: (٢٠ درجة)

أ- العمر الوسطي للسوية المثارة هو متوسط أزمنة بقاء الإلكترونات المثارة إلى السوية العليا E_2 في تلك السوية. أو هو المدة الزمنية الوسطية التي بانقضائها تعود الإلكترونات من السوية المثارة E_2 إلى السوية E_1.

(7) من علاقة إنشتاين للإصدار التلقائي حيث:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2$$

$$\Rightarrow \frac{dN_2}{N_2} = -A_{21} \cdot dt \xrightarrow{\text{بالمكاملة}} N_2(t) = N_2(0) \cdot e^{-A_{21} \cdot t}$$

من هذه العلاقة نستنتج أن أبعاد الثابت A_{21} هو مقلوب الزمن وهو يدعى بالثابتة الزمنية التي تعبر عن عمر الحالة المثارة أي أن:

$$\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}}$$

ب- تعتمد هذه الطريقة على تعريض المادة لحقل إشعاع ضوئي مؤلف من مجموعة معروفة من الأطوال الموجية، وتتميز هذه الطريقة بإمكانية إيقافه في لحظة معينة، وهذا يسمح بدراسة الإصدار الضوئي وهو ما يسمى بالتألق وبالتحديد دراسة امتداده الزمني وقوانين تناقصه، فإذا كانت الإصدار يمتلك إضاءة ذات زمن قصير يسمى الفلورة أما إذا كانت الإصدار ذات زمن طويل يسمى الفسفرة.

(6) وعند إثارة الذرات والجزيئات فإنها ستعود لاحتلال حالتها المستقرة بطريقتين:

- إما أن تقوم بانتقال مشع وتصدر فوتوناً طاقته تعادل فرق الطاقة بين السويتين.
- أو أن تقوم بانتقال غير مشع فتفقد طاقة الإثارة نتيجة اصطدامها مع الجسيمات الأخرى.

ج- مآذا تعرف سويات الطاقة:

١- سويات الطاقة الإلكترونية
٢- سويات الطاقة الاهتزازية في الجزيئات
٣- سويات الطاقة الدورانية في الجزيئات
٤- سويات البنية الناعمة.
٥- سويات البنية فائقة النعومة.
٦- سويات البنية المغناطيسية.
٧- سويات البنية الكهربائية.

(7)

س٢: (١٤ درجة)

أ-

السلسلة الرئيسية $\bar{\nu} = 1S - nP$; $n = 2,3,4\ldots$

السلسلة الحادة $\bar{\nu} = 2P - nS$; $n = 2,3,4\ldots$

السلسلة المنتشرة $\bar{\nu} = 2P - nd$; $n = 3,4,5,\ldots$

قاعدة الاصطفاء: إن الحدود الطيفية S تتجمع مع الحدود P فقط، والحدود P تتجمع مع الحدود S و D فقط والحدود D تتجمع مع الحدود P و F فقط.

(8)

ب - السوية الطاقية المولدة هي سوية طاقية تختص بقيمة معينة من الطاقة وهذه القيمة للطاقة تواجد أكثر من وضع مستقر.

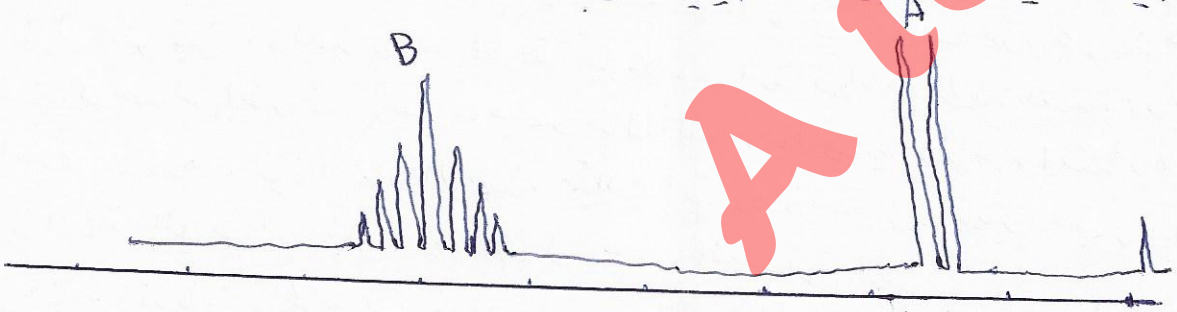
السوية الطاقية غير المولدة: هي السوية الطاقية المميزة لوضع مستقر وحيد والفرق بين السويات المولدة وغير المولدة هو أن السويات المولدة يمكنك الإنشطار تحت تأثير حقول خارجية مما يؤدي إلى اختفاء حالة التولد (ظاهرة نزع التولد). (6)

س٣: (١٦ درجة)

أ- تدعى النسبة بين العزم المغناطيسي والعزم الميكانيكي: النسبة الجيرومغناطيسية: $\gamma = \frac{\vec{\mu}}{M_p}$

العزوم المغناطيسية النووية أصغر بكثير من العزوم المغناطيسية الإلكترونية بسبب كبر كتلة البروتون m_p بالمقارنة مع كتلة الإلكترون m_e. (6)

ب - شكل طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب كلوروبروبان 2-



ذرتي الكربون على الأطراف A تقع على نفس البعد من ذرة الكلور وبالتالي يقع عليها نفس التأثير ولها نفس الإزاحة أي أن ذرات الهيدروجين الستة الواقعة على الذرات A لها إشارة واحدة وتظهر عند إزاحة صغيرة بسبب بعدها عن ذرة الكلور ولكن تظهر منقسمة إلى قممين وذلك لأن الذرة المجاورة هي B ترتبط بذرة هيدروجين واحدة وبالتالي تظهر منقسمة إلى قممين لأن: $n+1$ و n هنا هذه الحالة تساوي 1. (10)

بينما ذرة الكربون B يرتبط بذرة هيدروجين واحدة وتظهر إشارته عند إزاحة كيميائية كبيرة نتيجة قربها من ذرة الكلور وتكون منقسمة إلى 7 قمم لأنها مجاورة لمجموع 6 ذرات هيدروجين على الذرات A وبالتالي فإنه $n+1$ و n هنا تساوي 6 وبالتالي يكون مجموع القمم 7.

مدرس المقرر

د. مالك يونس

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاسم :
المدة : ساعتان
العلامة : 100 درجة

أسئلة مقرر الأطياف الذرية والجزيئية – السنة الثالثة كيمياء
الفصل الثاني للعام الدراسي 2022-2023

السؤال الأول(16 درجة):

أ- **عرّف ما يلي:** الطيف المتقطّع (الخطّي) – الطيف المستمر – العمر الوسطي للسوية المثارة – عملية الاسترخاء – عملية الإزاحة.

ب- اشرح كيف تحدث أطياف الامتصاص وأطياف الإصدار.

السؤال الثاني(14 درجة):

أ- عدّد السلاسل الطيفية لذرة الهيدروجين مع كتابة العلاقة التي تحدد الأعداد الموجية لكل منها.

ب- اشرح المعنى الفيزيائي للحدود الطيفية.

السؤال الثالث(20 درجة):

أ- اشرح مبدأ عمل مطيافية الطنين النووي المغناطيسي.

ب- ارسم طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب كلورو بروبان-1- CH_3-CH_2-CH_2Cl مع شرح طريقة انقسام إشارات أو قمم الهيدروجين المرتبطة مع كل ذرة كربون في المركب.

A to Z

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة الدورة الثانية
للعام الدراسي 2023 – 2022

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

جزء الأطياف الجزيئية

السؤال الرابع (15 درجة)

1. صنف الجزيئات تبعا لعزم العطالة موضحاً بمثال. ما الشرط الأساسي لكي تبدي الجزيئات طيفاً دورانياً؟
2. عند تحليل الطيف المجهري لجزيء CO تم التوصل إلى عبارة العدد الموجي التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 \ cm^{-1}$$

a. استناداً إلى أي تقريب كتبت هذه العبارة؟ اكتب العبارة النظرية الموافقة، ثم حدد قيمة ثابت الدوران B وطاقة التفكك D، وكذلك $\bar{\omega}$. ما قيمة B' الموافقة للجزيء ^{13}CO إذا علمت أن $\mu'_{^{13}CO} / \mu_{^{12}CO} = 1.046$، ولماذا يكون $B' < B$ ؟

b. ما قيمة السوية J_{max} الأكثر انشغالاً بالجزيئات بالنسبة لهذا الجزيء؟ علماً أن $hc/kT = 208.3$، ولماذا تكون السويات الدورانية العليا أكثر انشغالاً بالجزيئات مقارنة بالسويات الدنيا؟

السؤال الخامس (15 درجة)

1. اذكر أوجه الاختلاف بين الهزاز التوافقي والهزاز غير التوافقي. عند تحليل الطيف الاهتزازي – الدوراني لجزيء HF تم التوصل إلى عبارة العدد الموجي التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_{spect.} = 2143.28 + 3.813m - 0.0175m^2 \ \ cm^{-1}$$

a. استنادا إلى أي تقريب كتبت هذه العبارة، اكتب العبارة النظرية، ثم حدد الثوابت B_0, B_1, B_e, α.

b. ماقيمة العدد الموجي الموافق للفرعين R_0 وP_1؟

2. ما الشرط الأساسي لكي تبدي الجزيئات طيف رامان. اكتب عبارة الطاقة الدورانية الموافقة للجزيئات المتناظرة (غير الخطية)، ثم استنتج الأعداد الموجية الموافقة للخطوط الطيفية (للفرعين R وS فقط) تبعا لقواعد الاصطفاء. كيف يبدو الطيف النهائي. وما قيمة المسافة الفاصلة بين الفروع R وكذلك الفروع S.

السؤال السادس (20 درجة)

1. اشرح ظاهرة استرخاء المذيب مبيناً تأثيره في انزياح طول موجة الفلورة.
2. ما الشرط الأساسي لكي تعمل المادة كمطفئ أو كمحسس؟
3. يمكن أن يحدث التفاعل الكيميائي الضوئي في الحالة الأحادية المثارة تبعاً للآلية الآتية:

$$^1A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$$

$$^1A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$$

$$^1A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^3A^* + \Delta$$

$$^1A^* + B \xrightarrow{k_R} \text{Product}$$

$$^1A^* + B \xrightarrow{k_Q} A + B^*$$

$$^3A^* \xrightarrow{k_P} A + h\nu$$

ما الدور الذي يؤديه المكون B. سمّ كل مرحلة واكتب عبارة سرعتها. هل تتعلق المرحلة الأخيرة بمردود التفاعل في الحالة المثارة؟ استنتج مردود التفاعل Φ_R، وحلل هذا المردود تبعا لتحليل ستيرن-فولمر.

2023/7/31

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

أستاذ المقرر: د. محمد عبد الحكيم بدوي

A to Z

جامعة طرطوس
كلية العلوم

سلم تصحيح مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
سنة ثالثة كيمياء - الفصل الثاني للعام ٢٠٢٢-٢٠٢٣

س١: (١٦ درجة)

أ: • الطيف المتقطع (الخطي): هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الإنتقالات التي تتم بين سويات طاقية منفصلة (متقطعة).

(2)

• الطيف المستمر: هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الإنتقالات التي تتم بين السويات الطاقية المنفصلة والسويات المستمرة أو بين مجموعتين من السويات المستمرة.

(2)

• العمر الوسطي للسوية المثارة: هو متوسط زمن بقاء الإلكترونات في السوية المثارة E_2 أو المدة الزمنية الوسطية التي بإنقضائها يعود الإلكترون المثار من السوية المثارة E_2 إلى السوية E_1.

(2)

• عملية الإسترخاء: هي العملية التي يتم من خلالها تفقد طاقة الإثارة المكتسبة.

(2)

• عملية الإزاحة: هي الفرق بين مواقع امتصاص البروتونات للعينة المدروسة طيفياً مقارنة بحزمة امتصاص المادة المرجع TMS.

(2)

ب: إن الإتجاه الذي تحدث فيه الإنتقالات بين السويات الطاقية هو الذي يحدد كلاً من عملية الإمتصاص والإصدار. فالإنتقال من سوية منخفضة إلى سوية أعلى يؤدي إلى زيادة طاقة الذرة وهذا يوافق امتصاص، أما الإنتقال من سوية أعلى إلى سوية أدنى يؤدي إلى تناقص طاقة الذرة ويوافق إصدار فوتون.

(6)

وبالتالي تمثل مجموعة الإنتقالات التي تحدث من سويات أدنى إلى سويات أعلى طيف الإمتصاص، بينما الإنتقالات العاكسة من سويات أعلى إلى سويات أدنى تمثل طيف الإصدار. وكل انتقال بين السويات يتميز بالإضافة إلى تواتره لاحتمال حدوثه باتجاه معين أي أنه هناك احتمال الامتصاص واحتمال الإصدار.

س٢: (١٤ درجة)

أ-

سلسلة ليمان $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 2, 3, 4, \dots$

سلسلة بالمر $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 3, 4, 5, \dots$

سلسلة باشن $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 4, 5, 6 \dots$

سلسلة براكيت $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 5, 6, 7, \dots$

سلسلة فوند $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 6, 7, 8 \dots$

(10)

A to Z

ب - من فرضية بور وجدنا أن:

$$E_2 - E_1 = h\upsilon \Rightarrow \upsilon = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h}$$

(4) $$\bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{c} = \frac{E_2}{h \cdot c} - \frac{E_1}{h \cdot c} \Rightarrow \bar{\upsilon} = T_1(n_1) - T_2(n_2)$$

نستنتج من ذلك أن الحدود الطيفية تتناسب طرداً مع طاقة الذرة حيث يمكننا من خلال المقارنة أن نفرض أن الحد الطيفي يوافقه العلاقة:

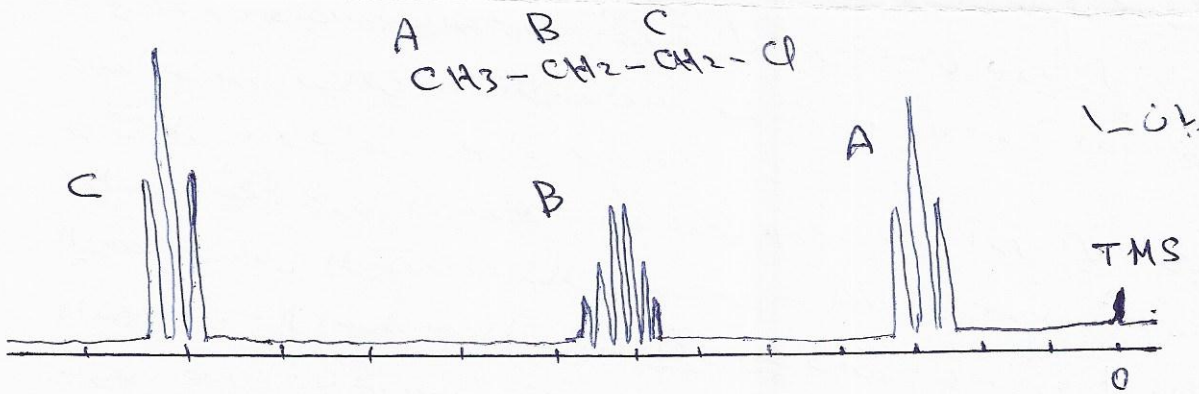
$$T_i = -\frac{E_i}{h \cdot c}$$

أي أنه كل حد طيفي يوافقه قيمة محددة لطاقة الذرة.

س ٣: (١٠ درجة)

أ- تفسر ظاهرة الطنين النووي المغناطيسي على أن جميع النوى الذرية تمتلك عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي، والتي ينتج عن اللف الذاتي لهذه النوية حول محورها عزم مغناطيسي μ، وعند وضعها بين قطبي مغناطيس خارجي (حقل H) يحدث تأثير على مستويات الطاقة ويؤدي إلى إنظارها إلى مستويين وفقاً لاتجاه العزم المغناطيسي (10) ويمكن زيادة الفرق بين هذين المستويين من خلال زيادة شدة الحقل H. ولذلك توضع هذه النوية بين قطبي مغناطيس ويسلط عليها أشعة راديوية فتمتص وتنتقل إلى مستوى طاقة أعلى وينتج عن ذلك تغيير في اتجاه حركة اللف الذاتي للنواة، ثم ترجع النوية إلى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا.... وامتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كخط طيفي ونطلق عليه إشارة الطنين المغناطيسي.

ب-



إشارة الذرة A منقسمة إلى ثلاث قمم لأن عدد القمم يحدد بالعلاقة $n+1$ حيث n عدد ذرات الهيدروجين على الكربون المجاور وهو 2 وبالتالي عدد القمم 3، لأن الذرة B هي المجاورة.

(10) إشارة الذرة C أيضاً ثلاث قمم لنفس السبب.

أما إشارة الذرة B تكون منقسمة إلى 6 قمم لأن هيدروجينات الذرة A تقسمها إلى 4 قمم ثم تقوم هيدروجينات الكربون C بتقسيم كل قمة من الأربعة إلى 3 قمم فتكون النتيجة 12 قمة ولكنك تظهر 6 قمم بسبب تداخل القمم مع بعضها وتظهر 6 قمم فقط وذلك بسبب صعوبة فصلها طيفياً.

مدرس المقرر
د. مالك يونس

سلم تصحيح مقرر الأطياف الجزيئية لطلاب السنة الثالثة /كيمياء/ للدورة الثانية للعام الدراسي 2022-2023

جواب السؤال الرابع 15 درجة (للشطر الأول 5 درجات وللثاني 10 درجات)

1. تصنف الجزيئات إلى أربعة أصناف حسب عزوم العطالة:
   a. الجزيئات الخطية: يكون فيها $I_B = I_C$ و $I_A = 0$، مثل HCl، و HCN، و OCS.
   b. الجزيئات المتناظرة: يكون فيها $I_B = I_C \neq I_A$، و $I_A \neq 0$، ولهذا الصنف نوعان: مسطح يحقق العلاقة $I_B = I_C > I_A$، مثل BCl_3، وبيضوي يحقق العلاقة $I_B = I_C < I_A$، مثل CH_3F. (5)
   c. جزيئات كروية: يكون فيها $I_B = I_C = I_A$، مثل CH_4.
   d. جزيئات غير متناظرة: يكون فيها $I_B \neq I_C \neq I_A$، مثل H_2O.

2. a. كتبت العلاقة استنادا إلى تقريب الدوار المرن (غير صلب) وتكتب العبارة النظرية الموافقة على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_J = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad (2)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة العدد الموجي التجريبية نجد أن:

$$2B = 41.122 \Rightarrow B = 20.561 \text{ cm}^{-1}$$

$$4D = 8.52\times10^{-3} \Rightarrow D = 2.13\times10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

$$\bar{\omega}^2 = 4B^3/D = \bar{\omega} = \sqrt{4B^3/D} = 4040.2 \text{ cm}^{-1}$$

تحسب قيمة B' من العلاقة الآتية:

$$\frac{B}{B'} = \frac{\mu'}{\mu} = 1.046 \Rightarrow B' = \frac{20.561}{1.046} = 19.657 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

يكون $B' < B$ بسبب أن كتلة الجزيء النظير ^{13}CO أكبر من كتلة الجزيء الطبيعي ^{12}CO، وبما أن B أو B' تتناسب عكسا مع الكتلة، لذلك يكون $B' < B$. تحسب قيمة J_{max} من العلاقة الآتية: (1)

$$J_{max} = \sqrt{kT/2Bhc} = \sqrt{\frac{208.3}{2B}} \approx 2 \quad (1)$$

وتكون السويات العليا أكثر انشغالياً بالسوية الدنيا بسبب أن فرق الطاقة بين السويات الدورانية صغير جدا بحيث توافق طاقات عدة سويات دورانية الطاقة الحرارية الموافقة لدرجة حرارة الغرفة، وبسبب تعدد أو توالد هذه السويات الدورانية. (1)

السؤال الخامس (15 درجة): للشطر الأول 9 درجات وللثاني 6 درجات

1. يتمتع الهزازة التوافقي بعدد لامتناهي من السويات الاهتزازية وتكون المسافة الفاصلة بين سويتين اهتزازيتين متتاليتين متساوية، في حين يتمتع الهزاز غير توافقي بعدد محدود من السويات الاهتزازية، وتتناقص المسافة الفاصلة بين سويتين اهتزازيتين بحيث تتناهى إلى الصفر، وهذا يعني أن للهزاز غير توافقي حد أعظمي يدعى بحد تفكك الجزيء. (2)

a. كتبت عبارة العدد الموجي التجريبية استناداً إلى تقريب هزاز غير توافقي – دوار صلب بحيث يكون $B_0 < B_1$. وتكتب عبارة العدد الموجي النظرية تبعاً لهذا التقريب على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_{spect} = \bar{\omega}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

وبمقارنة هذه العبارة مع عبارة العدد الموجي التجريبية نجد أن:

$$B_1 + B_0 = 3.813$$

$$B_1 - B_0 = -0.0175 \quad (1)$$

ويؤدي حل هاتين المعادلة إلى أن $B_0 = 1.915 \text{ cm}^{-1}$ و $B_1 = 1.898 \text{ cm}^{-1}$. (1)

وتحسب قيمة كل من B_e وα استنادا إلى العلاقة العامة $B_v = B_e - \alpha(v+\frac{1}{2})$، أي أن:

$$B_0 = B_e - \tfrac{1}{2}\alpha = 1.915$$

$$B_1 = B_e - \tfrac{3}{2}\alpha = 1.898 \quad (2)$$

ويؤدي حل هاتين المعادلة إلى أن $B_e = 1.924 \text{ cm}^{-1}$ و $\alpha = 0.018$. (1)

b. لحساب العدد الموجي الموافق للفرعين R_0 و P_1 نستخدم عبارة العدد الموجي التجريبية المعطاة في نص المسألة ونعوض $m = 1$ من أجل R_0، و $m = -1$ من أجل P_1:

$$\bar{\nu}_{R_0} = 2143.28 + 3.813 - 0.0175 = 2147.08 \text{ cm}^{-1}$$

(2)

$$\bar{\nu}_{P_1} = 2143.28 + 3.813 - 0.0175 = 2139.45 \text{ cm}^{-1}$$

2. إن الشرط الأساسي لكي تبدي الجزيئات طيف رامان هو أن يحدث تغير في استقاطبية الجزيء؛ أي أن $(\partial\alpha/\partial q)_e \neq 0$.

تكتب عبارة الطاقة الدورانية الموافقة للجزيئات المتناظرة على النحو الآتي: (1)

$$\varepsilon_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad cm^{-1}$$ (1)

لاستنتاج الأعداد الموجية الموافقة للخطوط الطيفية R وS نطبق قواعد الاصطفاء $\Delta J = \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0$: (1)

- $\Delta J = +1$ (الفروع R):

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{ex.} \pm \Delta\varepsilon_R = \bar{\nu}_{ex.} \pm 2B(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (J = 1, 2, \cdots)$$ (1)

- $\Delta J = +2$ (الفروع S)

$$\bar{\nu}_S = \bar{\nu}_{ex.} \pm \Delta\varepsilon_S = \bar{\nu}_{ex.} \pm B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad (J = 0, 1, 2, \cdots)$$ (1)

ويبدو الطيف الدوراني كطيف يدمج الخطوط R والخطوط S مع بعضها، وتكون قيمة المسافة الفاصلة بين الفروع R مساوية إلى $2B$، في حين تكون مساوية إلى $4B$ بين الفروع S. (1)

جواب السؤال الثاني (20 درجة): للشطر الأول والثاني (4+4) درجات وللثالث 12 درجة

1. يحدث استراخاء المذيب عندما تتوجه عزوم ثنائيات الأقطاب للمذيب والمتألق بصورة معاكسة ومتوازية، مما يؤدي إلى انزياح طول الموجة الإصدار (الفلورة) نحو أطوال موجة طويلة. (مع التوضيح بالرسم)

2. إن الشرط الأساسي لكي تعمل المادة كمطفئ هو أن تكون سويتها المثارة الأحادية أو الثلاثية أخفض بقليل من سويتي الحالتين المثارتين الأحادية والثلاثية للمتألق، ولكي تعمل كمحسس يجب أن يكون هذا التوزع معاكس تماما. (مع التوضيح بالرسم)

3. إن الدور الذي يؤديه B هو دورين: كمادة متفاعلة وكمطفئ. إن المراحل وعبارة السرعة موضحة في المخطط: (1)

	المرحلة	السرعة
$^1A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$	إثارة	I_a
$^1A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$	فلورة	$k_F[{}^1A^*]$
$^1A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^3A^* + \Delta$	انعطاف	$k_{ISC}[{}^1A^*]$
$^1A^* + B \xrightarrow{k_R}$ Product	تفاعل ضوئي	$k_R[B][{}^1A^*]$
$^1A^* + B \xrightarrow{k_Q} A + B^*$	اطفاء	$k_Q[B][{}^1A^*]$
$^3A^* \xrightarrow{k_P} A + h\nu$	فسفرة	$k_P[{}^3A^*]$

(2)

لا تتعلق المرحلة الأخيرة بمردود التفاعل في الحالة المثارة، بل هي عملية فيزيائية تألقية (الفسفرة) تحدث من الحالة الثلاثية كما سنلاحظ لاحقاً. لاستنتاج المردود الكمومي للتفاعل نكتب أولاً هذا المردود حسب التعريف: (1)

$$\Phi_R = \frac{k_R[B][{}^1A^*]}{I_a} \quad (1)$$

نطبق تقريب الحالة المستقرة على الحالة الانتقالية $[{}^1A^*]$:

$$I_a = (k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B])[{}^1A^*] \Rightarrow [{}^1A^*] = \frac{I_a}{k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B]} \quad (2)$$ (2)

يؤدي تعويض العلاقة (2) في (1) إلى مردود التفاعل المطلوب:

$$\Phi_R = \frac{k_R[B]}{I_a} \times \frac{I_a}{k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B]} = \frac{k_R[B]}{k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B]}$$ (2)

حسب تحليل شتيرن – فولمر نأخذ مقلوب هذا المردود:

$$\frac{1}{\Phi_R} = \frac{k_F + k_{ISC} + k_R[B] + k_Q[B]}{k_R[B]} = 1 + \frac{k_Q}{k_R} + \left(\frac{k_F + k_{ISC}}{k_R}\right)\frac{1}{[B]}$$ (2)

فنحصل على خط مستقيم يساوي ميله المقدار $\frac{k_F + k_{ISC}}{k_R}$، ونقطة استقراءه المقدار $1 + \frac{k_Q}{k_R}$. (1)

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاسم :
المدة : ساعتان
العلامة : 100 درجة

أسئلة مقرر الأطياف الذرية والجزيئية – السنة الثالثة كيمياء
الفصل الثاني للعام الدراسي 2022-2023

==========

السؤال الأول(16 درجة):

أ- **عرّف ما يلي:** الطيف المتقطّع (الخطّي) – الطيف المستمر – العمر الوسطي للسوية المثارة – عملية الاسترخاء – عملية الإزاحة.

ب- اشرح كيف تحدث أطياف الامتصاص وأطياف الإصدار.

السؤال الثاني(14 درجة):

أ- عدّد السلاسل الطيفية لذرة الهيدروجين مع كتابة العلاقة التي تحدد الأعداد الموجية لكل منها.

ب- اشرح المعنى الفيزيائي للحدود الطيفية.

السؤال الثالث(20 درجة):

أ- اشرح مبدأ عمل مطيافية الطنين النووي المغناطيسي.

ب- ارسم طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب كلورو بروبان-1- CH_3-CH_2-CH_2Cl مع شرح طريقة انقسام إشارات أو قمم الهيدروجين المرتبطة مع كل ذرة كربون في المركب.

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة الدورة الثانية
للعام الدراسي 2023 – 2022

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

جزء الأطياف الجزيئية

السؤال الرابع (15 درجة)

1. صنف الجزيئات تبعا لعزم العطالة موضحاً بمثال. ما الشرط الأساسي لكي تبدي الجزيئات طيفاً دورانياً؟
2. عند تحليل الطيف المجهري لجزيء CO تم التوصل إلى عبارة العدد الموجي التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 \ cm^{-1}$$

a. استناداً إلى أي تقريب كتبت هذه العبارة؟ اكتب العبارة النظرية الموافقة، ثم حدد قيمة ثابت الدوران B وطاقة التفكك D، وكذلك $\bar{\omega}$. ما قيمة B' الموافقة للجزيء ^{13}CO إذا علمت أن $\mu'_{^{13}CO}/\mu_{^{12}CO} = 1.046$ ، ولماذا يكون $B' < B$ ؟

b. ما قيمة السوية J_{max} الأكثر انشغالاً بالجزيئات بالنسبة لهذا الجزيء؟ علماً أن $hc/kT = 208.3$ ، ولماذا تكون السويات الدورانية العليا أكثر انشغالاً بالجزيئات مقارنة بالسويات الدنيا؟

السؤال الخامس (15 درجة)

1. اذكر أوجه الاختلاف بين الهزاز التوافقي والهزاز غير التوافقي. عند تحليل الطيف الاهتزازي – الدوراني لجزيء HF تم التوصل إلى عبارة العدد الموجي التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_{spect.} = 2143.28 + 3.813m - 0.0175m^2 \ \ cm^{-1}$$

a. استنادا إلى أي تقريب كتبت هذه العبارة، اكتب العبارة النظرية، ثم حدد الثوابت B_0, B_1, B_e, α .

b. ماقيمة العدد الموجي الموافق للفرعين R_0 وP_1؟

2. ما الشرط الأساسي لكي تبدي الجزيئات طيف رامان. اكتب عبارة الطاقة الدورانية الموافقة للجزيئات المتناظرة (غير الخطية)، ثم استنتج الأعداد الموجية الموافقة للخطوط الطيفية (للفرعين R و S فقط) تبعا لقواعد الاصطفاء. كيف يبدو الطيف النهائي. وما قيمة المسافة الفاصلة بين الفروع R وكذلك الفروع S.

السؤال السادس (20 درجة)

1. اشرح ظاهرة استرخاء المذيب مبيناً تأثيره في انزياح طول موجة الفلورة.
2. ما الشرط الأساسي لكي تعمل المادة كمطفئ أو كمحسس؟
3. يمكن أن يحدث التفاعل الكيميائي الضوئي في الحالة الأحادية المثارة تبعاً للآلية الآتية:

$$^1A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$$

$$^1A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$$

$$^1A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^3A^* + \Delta$$

$$^1A^* + B \xrightarrow{k_R} \text{Product}$$

$$^1A^* + B \xrightarrow{k_Q} A + B^*$$

$$^3A^* \xrightarrow{k_P} A + h\nu$$

ما الدور الذي يؤديه المكون B. سمّ كل مرحلة واكتب عبارة سرعتها. هل تتعلق المرحلة الأخيرة بمردود التفاعل في الحالة المثارة؟ استنتج مردود التفاعل Φ_R ، وحلل هذا المردود تبعا لتحليل ستيرن-فولمر.

2023/7/31

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

أستاذ المقرر: د. محمد عبد الحكيم بدوي

جامعة طرطوس
كلية العلوم

سلم تصحيح مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
سنة ثالثة كيمياء - الفصل الثاني للعام ٢٠٢٢-٢٠٢٣

س١: (١٦ درجة)

أ: - الطيف المتقطع (الخطي): هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الإنتقالات التي تتم بين سويات طاقية منفصلة (متقطعة).
(2)

- الطيف المستمر: هو الطيف الذي ينشأ نتيجة الإنتقالات التي تتم بين السويات الطاقية المنفصلة والسويات المستمرة أو بين مجموعتين من السويات المستمرة.
(2)

- العمر الوسطي للسوية المثارة: هو متوسط زمن بقاء الإلكترونات في السوية المثارة E_i أو المدة الزمنية الوسطية التي بانقضائها يعود الإلكترون المثار من السوية المثارة E_i إلى السوية E_1.
(2)

- عملية الإسترخاء: هي العملية التي يتم من خلالها تفقد طاقة الإمتصاص المكتسبة.
(2)

- عملية الإزاحة: هي الفرق بين مواقع امتصاص البروتونات للعينة المدروسة طيفياً مقارنة بحزمة امتصاص المادة المرجع TMS.
(2)

ب: إن الإتجاه الذي تحدث فيه الإنتقالات بين السويات الطاقية هو الذي يحدد كلاً من عملية الإمتصاص والإصدار. فالإنتقال من سوية منخفضة إلى سوية أعلى يؤدي إلى زيادة طاقة الذرة وهذا يوافق امتصاص، أما الإنتقال من سوية أعلى إلى سوية أدنى يؤدي إلى تناقص طاقة الذرة ويوافق إصدار فوتون.
(6)
وبالتالي تنطلق مجموعة الإنتقالات التي تحدث من سويات أدنى إلى سويات أعلى طيف الإمتصاص، بينما الإنتقالات المعاكسة من سويات أعلى إلى سويات أدنى تنطلق طيف الإصدار. وكل انتقال بين السويات يتميز بالإضافة إلى تواتره لا باحتمال حدوثه باتجاه معين أي أنه هناك احتمال الامتصاص واحتمال الإصدار.

س٢: (١٤ درجة)

أ-

سلسلة ليمان $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 2, 3, 4, \dots$

سلسلة بالمر $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 3, 4, 5, \dots$

سلسلة باشن $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 4, 5, 6, \dots$
(10)

سلسلة براكيت $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 5, 6, 7, \dots$

سلسلة فوند $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; $n = 6, 7, 8, \dots$

ب- من فرضية بور وجدنا أن:

$$E_2 - E_1 = h\upsilon \Rightarrow \upsilon = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h}$$

$$\bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{c} = \frac{E_2}{h\cdot c} - \frac{E_1}{h\cdot c} \Rightarrow \bar{\upsilon} = T_1(n_1) - T_2(n_2)$$ (4)

نستنتج من ذلك أن الحدود الطيفية تتناسب طرداً مع طاقة الذرة حيث يمكننا من خلال المقارنة أن نفرض أن الخط الطيفي يوافقه العلاقة:

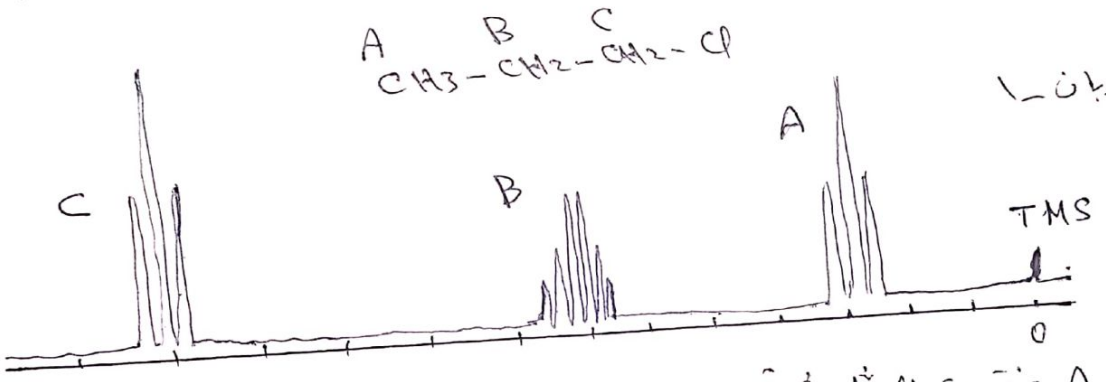
$$T_i = -\frac{E_i}{h\cdot c}$$

أي أنه كل خط طيفي يوافقه قيمة محددة لطاقة الذرة.

السؤال 3: (10 درجات)

أ- تفسر ظاهرة الطنين النووي المغناطيسي على أن جميع النوى الذرية التي تمتلك عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي، والتي ينتج عنه اللف الذاتي لهذه النوى حول محورها عزم مغناطيسي μ، وعند وضعها بين قطبي مغناطيسي خارجي (حقل H) يحدث تأثير على مستويات الطاقة ويؤدي إلى انشطارها إلى مستويين وفقاً لاتجاه العزم المغناطيسي (10) ويمكن زيادة الفرق بين هذين المستويين من خلال زيادة شدة الحقل H. ولذلك توضع هذه النوى بين قطبي مغناطيس ويسلط عليها أشعة راديوية فتمتص وتنتقل إلى مستوى طاقة أعلى وينتج عن ذلك تغير اتجاه حركة اللف الذاتي للنواة، ثم ترجع النوى إلى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا... واعتماداً على الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره لرسم طيف وتطبيقه على إشارة الطنين المغناطيسي.

ب-



طيف طنين بروتون - 1

إشارة الذرة A منقسمة إلى ثلاث قمم لأن عدد القمم يحدد بالعلاقة $n+1$ حيث n عدد ذرات الهيدروجين على الكربون المجاور وهو 2 وبالتالي عدد القمم 3، لأن الذرة B هي المجاورة.

إشارة الذرة C أيضاً ثلاث قمم لنفس السبب.

أما إشارة الذرة B تكون منقسمة إلى 6 قمم لأن هيدروجينات الذرة A تنقسم إلى 4 قمم (10) ثم تتفرع هيدروجينات الكربون C بتقسيم كل قمة من الأربعة إلى 3 قمم فتكون النتيجة 12 قمة ولكنك تظهر 6 قمم بسبب تداخل القمم مع بعضها وتظهر 6 قمم فقط وذلك بسبب صعوبة فصلها طيفياً.

مدرس المقرر

د. مالك يونس

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة للفصل الثاني
للعام الدراسي 2021 – 2022

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

السؤال الأول: اجب عن الأسئلة الآتية الدرجة (50): الدرجة

1. مما يتكون أي جزيء، وبما يتميز. (7)
2. يتأثر الجزيء عند وضعه في حقل كهربائي. وضح ماذا ينتج عن ذلك. (8)
3. ماذا يحصل لأية جملة تملك عزم ثنائي قطب كهربائي (μ) عند تغير هذا العزم؟ وكيف يمكن التعبير عن ذلك وفقاً لقوانين الفيزياء التقليدي؟ (9)
4. بيّن عما ينجم اصدار الإشعاع توافقاً أو انطلاقاً من وجهة النظر الكوانتية، وما ينتج عن ذلك معبراً عنه بالعلاقات. (9)
5. وضح باختصار ماذا يعني مبدأ هايزنبرغ بالنسبة لسويات الطاقة في الجزيئات أو الذرات المعزولة؟ (9)
6. ما هي أبرز أنواع الليزرات مع توضيح مفهوم كل منها. (8)

السؤال الثاني: الدرجة (15):

1. صنف الجزيئات حسب عزوم عطالتها مع ذكر مثال لكل صنف. (4)
2. حدد انشغال السوية $J=2$ مقارنة بالسوية $J=0$ لجزيء ثابت دورانه يساوي $B=10\ \text{cm}^{-1}$ عند الدرجة $T=300\ \text{K}$. ناقش النتيجة. علماً أن $hc/300k=0.0048$. (5)
3. عند دراسة الطيف الدوراني الصافي لجزيء CO وجد أن العبارة التجريبية للعدد الموجي تعطى بالعلاقة الآتية: (6)

$$\bar{\nu}_{\text{spect.}} = 2143 + 10(J+1) - 0.0084(J+1)^3 \quad \text{cm}^{-1}$$

استناداً إلى أي تقريب كتبت هذه العبارة؟ اكتب العلاقة النظرية الموافقة، ثم حدد قيمة كل من B وD، و $\bar{\nu}_4$.

السؤال الثالث: الدرجة (15):

1. اكتب عبارة الطاقة الموافقة للحركة الاهتزازية – الدورانية بالنسبة إلى السوية $v=0$ وفقاً لتقريب هزاز غير توافقي – دوار صلب وكذلك العدد الموجي الموافق من أجل الحالة $B_0=B_1$. كيف يصبح العدد الموجي عندما $B_0 \neq B_1$؟ عند دراسة الطيف الاهتزازي لجزيء HBr وجد أن $\varpi_e = 2649.7\ \text{cm}^{-1}$، و $\varpi_e x_e = 45\ \text{cm}^{-1}$، والمطلوب: (8)
   a. احسب قيمة كل من D_e، و D_0، و $\bar{\nu}_{2\to3}$ تبعاً للهزاز غير التوافقي.
   b. ما قيمة العدد الموجي الموافق للفرعين R_0 و P_1 وفقاً لتقريب هزاز غير توافقي – دوار صلب، علماً أن $B=1.921\ cm^{-1}$.
2. ما الشرط الأساسي لكي يبدي الجزيء طيف رامان؟ وماذا يعني مبدأ الاستبعاد المتبادل؟ اكتب عبارة الطاقة الموافقة للجزيئات المتناظرة تبعاً لمطيافية رامان، ثم استنتج الأعداد الموجية للخطوط الطيفية الموافقة وفقاً لقواعد الاصطفاء. ما السلاسل الطيفية المكتشفة في هذه الحالة؟ وكيف تبدو شكل العصابة المكتشفة؟ (7)

السؤال الرابع: الدرجة (20):

1. عرف الفلورة الضعيفة أو المتأخرة، واذكر أهم المميزات التي تتميز بها هذه الفلورة. (5)
2. اذكر مبدأ فرانك – كوندون. لماذا تظهر الانتقالات الالكترونية - الاهتزازية في عصابة الامتصاص، ومتى يتطابق الانتقال 0-0 في مطيافيتي الامتصاص والتألق؟ (5)
3. يمكن أن تحصل الديمرة في الحالة الأحادية المثارة تبعاً للآلية الآتية: (10)

Step	Rate
$^1\text{A} + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1\text{A}^*$	
$^1\text{A}^* \xrightarrow{k_f} {}^1\text{A} + h\nu$	
$^1\text{A}^* \xrightarrow{k_{\text{ISC}}} {}^3\text{A}^* + \Delta$	
$^1\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_R} \text{dimer}$	
$^1\text{A}^* + \text{B} \xrightarrow{k_q} {}^1\text{A} + \text{B}^*$	

ما الدور الذي يؤديه المكون B. سمّ كل مرحلة، واكتب عبارة سرعتها، ثم استنتج المردود الكمومي للديمرة (للتفاعل) Φ_R في الحالة الأحادية، وحلل هذا المردود وفقاً لتحليل شتيرن – فولمر.

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

مدرسا المقرر

أ. د. محمد موسى

أ. د. محمد عبد الحكيم بدوي

جامعة طرطوس : سلم تصحيح درجات أسئلة مقرر
كلية العلوم : ذرية وأطياف - سنة ثالثة فيزياء -
قسم الفيزياء : دورة فصلية ثانية للعام 2021-2022

اجابة السؤال الأول: 50 درجة

1 - يتكون الجزيء من عدد من الذرات مثل جزيء: $C_6H_6N_6O_6$ و CO_2 وما شابه ذلك، ويتميز الجزيء بأنه بالإضافة للإنتقالات بين السويات ما بين السويات الإلكترونية لكل ذرة من ذرات الجزيء، فإن توجد إنتقالات أخرى تسمى بالإنتقالات الإهتزازية، وهي ناتجة عن اهتزاز الذرة في موضع بفعل الحالة البرونية، وانتقالات دورانية ناتجة عن دوران كل ذرة بالنسبة للذرة الأخرى، وأيضاً توجد حركة انسحابية للجزيء تؤدي للحالات السابقين.

2 - يؤدي وضع الجزيء في الحقل الكهربائي لتغير الشكل الفراغي لتوازن للجزيء، وتغير توزع الشحنة السالبة في الفراغ حول النواة، ويؤدي ذلك لتغير عزم ثنائي القطب، ويعطى عندئذ بالعلاقة: $\vec{M} = \sum \vec{r}_i \times \vec{F}_i$ لجملة تملك هذا العزم أي $(\vec{M})$

3 - عند تغير عزم ثنائي القطب لجملة تملك هذا العزم أي $(\vec{M})$ فإنه يمكن أن تمتص أو تصدر ضوء ذو تواتر ما، ويعبر عن هذا التغير وفقاً لقوانين الفيزياء التقليدية بتابعية الزمن بعلاقة تحوي سلسلة من الحدود الموافقة للاهتزازات التوافقية ذات التواتر المختلفة $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_n$، وعند تحقق ذلك للجملة المعنية أو المحددة فإنه يمكن إصدار أو إمتصاص ضوء بنفس التواترات $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_n$.

4 - وفقاً لوجهة النظر في الميكانيك الموجي أو الكمومي فإن اصدار الإشعاع ينجم عن إنتقال جزء من طاقة الجزيء إلى طاقة الإشعاع، وهذا يعني أنه عند اصدار فوتون وحيد ذو طاقة $(h\nu)$ من قبل جزيء ما فإن طاقة هذا الجزيء سوف تتناقص من قيمة بدائية E إلى قيمة نهائية (E') حيث $E > E'$ ويعبر عن هذه الحالة من خلال تطبيق قانون انحفاظ الطاقة وفق الآتي

$$E = E' + h\nu \iff \nu = \frac{E - E'}{h}$$

يتضح من هذه العلاقة أن تواتر الفوتون الصادر عن الجزيء مرتبط بالطاقة البدائية والنهائية له، وهو يساوي الفرق بينهما مقسوماً على ثابت بلانك (h)

5 - وفقاً لمبدأ هايزنبرغ في التغير فإن سويات الطاقة للجزيئات أو الذرات المعزولة والمثارة تعبر واضحة، ويمثل هذا المبدأ ظاهرة تبين أنه إذا قوارنت الجملة عند سوية طاقة ما عند لحظة زمنية ما (δt) ثانية فإن طاقة تلك السوية تعبر معرضة للشك بمقدار (δE) وذلك وفقاً للعلاقة التالية:

$$\delta E \cdot \delta t = \frac{1}{2\pi} h = 10^{-34}\ J.s$$

حيث يعبر h عن ثابت بلانك.

6 - تعتبر ليزرات الأجسام الصلبة، وليزرات الأجسام نصف الناقلة، والليزرات الكيميائية من أبرز أنواع الليزرات، وهي تعنى باختصار الآتي:

1 - يكون الجسم الفعال في الليزرات نصف الناقلة عبارة عن أجسام بلورية نصف ناقلة، وحيث يتم فيها إثارة السويات الطاقية إلى عصابات للطاقة.

2 - يكون الجسم الفعال في ليزرات الأجسام الصلبة عبارة عن مادة نصف بلورية أو بلورية يضاف لها شوارد باراماغنطيسية، وذلك من أجل الحصول على الجمل المواقفة للسويات الطاقية.

3 - يتم في الليزرات الكيميائية أو ذات المنبع الكيميائي تحقيق الإنحفال المعاكس بين السويات المحددة للذرات والجزيئات بوساطة التفاعل الكيميائي.

جواب السؤال الثاني: الدرجة (15):

١. تصنف الجزيئات إلى أربعة أصناف حسب عزوم العطالة:

a. الجزيئات الخطية: يكون فيها $I_B = I_C$ و $I_A = 0$، مثل HCl، و HCN، و OCS.

b. الجزيئات المتناظرة: يكون فيها $I_B = I_C \neq I_A$، و $I_A \neq 0$، ولهذا الصنف نوعان: مسطح يحقق العلاقة $I_B = I_C > I_A$، مثل BCl_3، وبيضوي يحقق العلاقة $I_B = I_C < I_A$، مثل CH_3F.

c. جزيئات كروية: يكون فيها $I_B = I_C = I_A$، مثل CH_4.

d. جزيئات غير متناظرة: يكون فيها $I_B \neq I_C \neq I_A$، مثل H_2O.

٢. يحدد الانشغال وفقا للعلاقة الآتي:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-hcBJ(J+1)/kT} = 5 \times e^{-2\times 0.0048} = 4.95 \approx 5$$

أي أن السوية N_2 مشغولة بالجزيئات بنحو ما يعادل خمس أضعاف ما تشغله السوية N_0.

٣. كتب العلاقة استناداً إلى تقريب دوار- غير صلب-هزاز غير توافقي، ويعبر عن العلاقة النظرية كما يلي:

$$\nu_{spectr.} = \omega_0 + 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

حيث يمثل $\omega_0 = \varpi_e - 2\varpi_e\chi_e$. بالمقارنة مع العلاقة التجريبية المعطاة في نص المسألة نجد أن:

$$2B = 10 \qquad \Rightarrow B = 5 \text{ cm}^{-1}$$

$$4D = 8.4\times 10^{-3} \Rightarrow D = 2.1\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_4 = 2143 + 10(4+1) - 8.4\times 10^{-3}(4+1)^3 = 2191.95 \text{ cm}^{-1}$$

جواب السؤال الثالث: الدرجة (15):

١. تكتب عبارة الطاقة الموافقة للانتقالات الاهتزازية – الدورانية وفقا لتقريب هزاز غير توافقي – دوار صلب على النحو الآتي:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{J,v} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + (v+\tfrac{1}{2})\varpi_e - (v+\tfrac{1}{2})^2\varpi_e x_e \quad \text{cm}^{-1}$$

أما العدد الموجي الموافق بالنسبة إلى $v = 0$ من أجل $B_0 = B_1$ فيكتب كما يلي:

$$\bar{\nu}_{spect.} = \Delta\varepsilon_{J,v} = \varepsilon_{J',v=1} - \varepsilon_{J'',v=0} = \bar{\omega}_0 + 2Bm;\ m = \pm 1, \pm 2, \cdots$$

وفي حالة $B_0 \neq B_1$ فيصبح العدد الموجي على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_{spect.} = \bar{\omega}_0 + (B_0 + B_1)m + (B_0 - B_1)m^2;\ m = \pm 1, \pm 2, \cdots$$

a. تحسب قيمة كل من D_e، وD_0، وكذلك $\bar{\nu}_{2\to 3}$ كما يلي:

$$D_e = \frac{\varpi_e^2}{4\varpi_e x_e} = \frac{2649.7^2}{4\times 45} = 39005.1 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0 = D_e - \varepsilon_0 = D_e - (\tfrac{1}{2}\varpi_e - \tfrac{1}{4}\varpi_e x_e) = 37691.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{v\to v+1} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e (v+1)$$

$$\bar{\nu}_{2\to 3} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e (2+1) = 2379.7 \text{ cm}^{-1}$$

b. من عبارة العدد الموجي الموافقة من أجل $B_0 = B_1$ نجد أن:

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\omega}_0 + 2Bm;\ m = \pm 1$$

وبذلك يجب أولا حساب قيمة $\bar{\omega}_0$ من عبارة العدد الموجي الموافق للانتقالات المسموح بها، أي من عبارة $\bar{\nu}_{v\to v+1}$ المذكورة أعلاه، وذلك لتعويض $v = 0$: $\bar{\nu}_{v\to v+1} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e(v+1) = 2559.7 \text{ cm}^{-1}$، بتعويض هذه القيمة في العابرة الأخيرة نجد أن:

$$m = +1: \bar{\nu}_R = \bar{\omega}_0 + 2Bm = 2559.7 + 2\times 1.921 = 2563.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$m = -1: \bar{\nu}_P = \bar{\omega}_0 - 2Bm = 2559.7 - 2\times 1.921 = 2555.9 \text{ cm}^{-1}$$

٢. إن الشرط الأساسي لكي يبدي الجزيء طيف رامان هو $(\partial\alpha/\partial q)_0 \neq 0$. ينص مبدأ الاستبعاد المتبادل على أنه إذا تمتع الجزيء بمركز تناظر فإن الانتقالات الفعالة في راما غير فعالة في طيف IR والعكس صحيح، وبذلك يمكن من خلال هذا المبدأ التعرف على الجزيئات غير القطبية لأن كل جزيء يتمتع بمركز تناظر فهو غير قطبي.

تكتب عبارة الطاقة الموافقة للجزيئات المتناظرة على النحو الآتي:

$$\varepsilon_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad \text{cm}^{-1}$$

لاستنتاج الأعداد الموجية للخطوط الطيفية الموافقة نطبق قواعد الاصطفاء:

$$\begin{cases} K = 0 \\ J = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases}$$ (باستثناء الحالة $K=0$ عندما $\Delta J = \pm 2$ فقط)

a. من أجل $\Delta J = +1$ (الفرع R):

$$\bar{\nu}_R = \varepsilon_{J'=J+1} - \varepsilon_{J''=J} = 2B(J+1) \quad \text{cm}^{-1}$$

b. من أجل $\Delta J = +2$ (الفرع S):

$$\bar{\nu}_S = \varepsilon_{J'=J+1} - \varepsilon_{J''=J} = B(4J+6) \quad \text{cm}^{-1}$$

وبذلك نحصل على سلسلتين من الخطوط الطيفية:

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{ex.} \pm \Delta\varepsilon_R = \bar{\nu}_{ex.} \pm 2B(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (J = 1, 2, \cdots)$$

$$\bar{\nu}_S = \bar{\nu}_{ex.} \pm \Delta\varepsilon_S = \bar{\nu}_{ex.} \pm B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad (J = 0, 1, 2, \cdots)$$

وتتداخل هذه الخطوط مع بعضها البعض لتشكل العصابة المكتشفة.

جواب السؤال الرابع: الدرجة (15):

١. تمثل الفلور البطيئة فلور عادية ولكنها أبطء منها، وتتميز بالمميزات الآتية:

a. $\tau_{DF} = \tau_F$ بعكس الانحلال الثلاثي – الثلاثي.

b. $I_{DF} \sim I$، وتتناسب الشدة مع المرتبة الأولى لشدة الامتصاص بخلاف الانحلال الثلاثي – الثلاثي.

c. تتناقص نسبة شدة الفلورة البطيئة إلى شدة الفلورة السريعة أسيا بزيادة الشق الأحادي – الثلاثي مع ارتفاع درجة الحرارة المطلقة، أي أن: $I_{DF}/I_F \sim e^{-(E_S - E_T)/RT}$، وبذلك يمكن زيادة شدة الفلورة بزيادة درجة الحرارة.

٢. ينص مبدأ فرانك – كودن كما يلي: إن الانتقال الإلكتروني يحدث بصورة السريعة بحيث تبقى النوى ساكنة، ويتم بصورة عمودية، وتكون شدة الانتقال 0-0 أعظم ما يمكن إذا لم يحصل أي تغير واضح في البنية الهندسية للجزيء في الحالة المثارة عما هي في الحالة الأساسية، ويكون سبب ظهور البنية الناعمة في العصابة الإلكترونية هو تغير قيمة إحدى الاهتزازات في الحالة المثارة عما هي في الحالة الأساسية، وتتطابق العصابة 0-0 للفلورة والامتصاص عند سحب الطيفين للجزيء في حالته الغازية.

٣. نكتب أولا العبارة العامة لمردود التفاعل:

$$\Phi_R = \frac{k_R[B][{}^1A^*]}{I_a}$$

نطبق تقريب الحالة المستقرة على الحالة الانتقالية ${}^1A^*$:

$$I_a = \left(k_f + k_{ISC} + k_R[B] + k_q[B]\right)[{}^1A^*] \Rightarrow [{}^1A^*] = \frac{I_a}{k_f + k_{ISC} + k_R[B] + k_q[B]}$$

يؤدي تعويض هذه العلاقة في العبارة العامة لمردود التفاعل إلى المطلوب:

$$\Phi_R = \frac{k_R[B]}{k_f + k_{ISC} + k_R[B] + k_q[B]}$$

وحسب تحليل ستيرن – فولمر نأخذ مقلوب المردود:

$$\frac{1}{\Phi_R} = 1 + \frac{k_q}{k_R} + \frac{k_f + k_{ISC}}{k_R}\frac{1}{[B]}$$

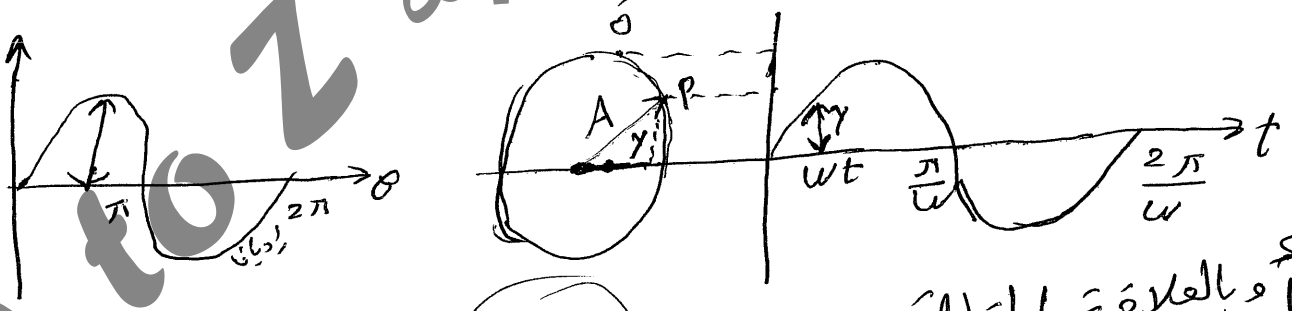
وبرسم تغيرات مقلوب المردود بدلالة مقلوب تركيز المكون B نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{k_f + k_{ISC}}{k_R}$ ونقطة استقراءه تساوي $1 + \frac{k_q}{k_R}$.

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الفيزياء

سلم تصحيح درجات أسئلة مقرر
الطيوف الذرية والجزيئية سوكيمياء
فصل أول للعام الدراسي: 2021-2022

اجابة السؤال الأول: 26 درجة

1- تعطى صيغة التابع الموجي الجيبي الذي يمثل ذلك بالشكل التالي



أو بالعلاقة التالية: $Y = A\sin\theta$ و حيث تمثل A القيم العظمى للانزياح مع المحور (Y)، وتتراوح قيم (θ) بين (0°) و (360°) أو بين (0) و (2π) راديان ويمثل ذلك بيانياً وفق الشكل السابق وهو يمثل الموجة المتنقلة والذي يتضح منه أن النقطة P تتغير السرعة الزاوية (ω) التي تقاس بالراديان و بينما يقاس الزمن بالثانية عند لحظة وقوع النقطة (P) عند النقطة A و التي أنه بمرور لحظة زمنية (t) ثانية سوف تدور النقطة P مع محيط دائرة متنقلة زاوية قدرها $\theta = \omega t$ راديان وبالتالي يتحدد الانزياح العمودي بالعلاقة التالية $Y = A\sin\theta = A\sin\omega t$.

2- يصرف عزم ثنائي القطب الكهربائي من أجل جملة معتدلة كهربائيا ومؤلفة من شحنات نقطية لها قيمتان هما: A- عزم ثنائي القطب هو متجهة من الشكل: $\mu = \sum_k^{k'} e_k r_k$ حيث تمثل e_k شحنات الجملة و r_k متجهة نصف القطر بالنسبة لأية جملة احداثيات ديكارتية

B- إن عزم ثنائي القطب هو متجهة من الشكل: $\mu = \left(\sum_k e_k\right)(r^+ - r^-) = -\left(\sum_k e_k\right)(r^- - r^+)$

حيث e_k^+ تمثل مجموع الشحنات الموجبة و السالبة للجملة ويكون: $\sum_k^{k'} e_k^+ + \sum_k^{k''} e_k^- = 0$

و أن r تمثل المتجهات التي تحدد مراكز الشحنات الموجبة والسالبة.

3- يستند مبدأ عمل الليزرات مع تغير انشغال السويات الطاقية بالجسيمات التي تتواجد فيها حيث وجد أنه في الحالة العامة (الطبيعية) أن هذا الإشغال يكون أكبر في السويات الدنيا

في حالة التوازن الترموديناميكي، لكن هذا الأمر يمكن أن يتغير في بعض الحالات وبحيث يصبح انشغال بعض السويات العليا بالجسيمات أكبر من انشغال السويات الأدنى (الدنيا)، وهذا ما يشير إليه توازن بولتزمان، وعندما يحصل هذا التغير أي انشغال السويات الطاقية بالجسيمات بحيث يصبح أكبر في السويات العليا، وهو ما يسمى بالانشغال المعاكس، وحيث تعمل الليزرات والمايزرات عند هذه الحالة، وهذا يعني أنه إذا كان (N_1) تمثل عدد الجسيمات في السوية الأولى، و (N_2) عددها في السوية الثانية فإن سيكون $N_2 > N_1$ وهذا ما يجب أن يتحقق من أجل سويتي طاقتين متتاليتين مع الترتيب، وهنا تم التأكد أن مبدأ عمل الليزرات يتوقف على إمكانية الحفاظ على ذلك أي الحفاظ على الانشغالات المعاكسة للسويات الطاقية.

إجابة السؤال الثاني: 22 درجة

1- وفقاً لهذا المفهوم فإنه عند تأثر الجزيء ذو الحالة الطاقية (E_2) بإشعاع متعدد المبادرات ذو تواتر (ν)، وحيث يمثل هذا الإشعاع حزمة مكونة من الفوتونات تحمل كل منها طاقة ($h\nu$)، وينتج عن تصادم الفوتون ذي الطاقة ($h\nu_0$) بالجزيء إثارته فوتونياً، ويمكن للجزيء أن يعود من حالته المثارة إلى حالته الابتدائية (الأساسية) ذات الطاقة (E_1)، وعند حدوث ذلك فإن الفوتون سوف يبعثر بنفس الطاقة ($h\nu$)، وهذا يعني أن الإشعاع مثل هذا البعثر يملك تواتراً مساوياً لتواتر الإشعاع الوارد (ν) ويوصف بعد الإثارة أن حالة البعثر السابقة ليست هي الحالة الوحيدة التي يمكن أن يعود فيها الجزيء في حالته المثارة إلى حالته الأساسية (الابتدائية)، بل يمكن أن ينتقل من الحالة الناتجة عن التصادم لحالة أخرى مغايرة للحالة الأساسية التي كان موجود فيها قبل تعرضه للإشعاع، وهذا يعني أن الفوتون المبعثر سوف يملك طاقة ($h\nu$) مختلفة عن طاقة الفوتون الوارد المساوية لـ ($h\nu$)، وبالتالي فإن تواتر الفوتون المبعثر يكون مختلفاً عن تواتر الفوتون الوارد، ويسمى مثل هذا البعثر بالبعثر المنحرف.

2- في هذا التعرض (التعريض) توجد إمكانية لأن تتوافق في بعض الحالات ترددات الإصطدام والإهتزاز الناتجة عن حركات الجسيمات مع ترددات هذه الحركات، وهذا ما يؤدي لظهور ما يسمى بحزمة دوبلر أو عصابة دوبلر، وبما أن الحركة عشوائية في الحالات المدروسة فإن أطوال الترددات المرتفعة والمنخفضة سوف تظهر بنفس الوقت وستبدو الخطوط الطيفية الناتجة عريضة لحد ما وهذا ما يسمى بتعرض أو تعرض دوبلر.

3- يعبر عن مفهوم انتقال الذرة في حالة التوازن الترموديناميكي بأنه يمثل عدد الجمل الموجودة في هذه الذرة تلك الطاقة المحددة، ويحصل الإنتقالات بين الذرات باصطدامات محددة وبترددات محددة.

A to Z

الفسفرة: هي عملية اصدارية أو تألقية تحصل من الحالة المثارة الثلاثية T_1 إلى الحالة الأحادية الأساسية S_0، وينتج عنها اصدار ضوء، ويعبر عنها بالشكل $T_1 \rightarrow S_0$.

الانعطاف بين المنظومات: وهو انتقال لااصداري يحدث بين الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة المثارة الثلاثية T_1 وينتج عنه حرارة، ويرمز له بالرمز $S_1 \rightsquigarrow T_1$.

المردود الكمومي: يمثل نسبة سرعة العملية المراد حساب مردودها إلى السرعة الكلية، أو نسبة عدد الفوتونات الممتصة إلى عدد الفوتونات الكلية.

المطفئ: يمثل مادة تقوم بإطفاء العمليات التألقية مثل الفلورة والفسفرة، وذلك بانتقال الطاقة من المادة المتألقة إلى المطفئ، ويجب أن تكون سوية المطفئ أدنى من السوية المثارة للمتألق.

٢. ينص مبدأ فرانك – كودن كما يلي: إن الانتقال الإلكتروني يحدث بصورة السريعة بحيث تبقى النوى ساكنة، ويتم بصورة عمودية، ويكون سبب ظهور البنية الناعمة في العصابة الإلكترونية هو تغير قيمة إحدى الاهتزازات عما هي في الحالة الأساسية. ويتطابق الانتقال 0-0 في كلا المطيافيتين عند سحب الطيفين في الحالة الغازية، وينزاح طول الموجة نحو طول الموجة الأكبر. **(2)**

٣. تسمية كل مرحلة وسرعتها متمثلة ضمن المخطط المعطى:

step	rate	
امتصـــاص	I_a	$^{S}A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^{S}A^*$
فلـــورة	$k_F[{}^{S}A^*]$	$^{S}A^* \xrightarrow{k_F} {}^{S}A + h\nu$
انعطـــاف	$k_{ISC}[{}^{S}A^*]$	$^{S}A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^{T}A^* + \Delta$
ديمـــرة تفاعـــل ضـــوئي	$k_D[{}^{S}A][{}^{T}A^*]$	$^{T}A^* + A \xrightarrow{k_D} \text{dimer}$
فســـفرة	$k_P[{}^{T}A^*]$	$^{T}A^* \xrightarrow{k_P} A + h\nu$

(2)

لتحديد مردود الديمرة نكتب اولا تعريف المردود العام:

$$\Phi_D = \frac{k_D[{}^{S}A][{}^{T}A^*]}{I_a} \qquad (1)$$ **(2)**

نطبق تقريب الحالة المستقرة على الحالة الانتقالية $^{T}A^*$:

$$k_{ISC}[{}^{S}A^*] = (k_D[{}^{S}A] + k_P)[{}^{T}A^*] \Rightarrow [{}^{T}A^*] = \frac{k_{ISC}[{}^{S}A^*]}{k_D[{}^{S}A] + k_P} \qquad (2)$$ **(2)**

نطبق مرة ثانية التقريب نفسها على الحالة $^{S}A^*$:

$$I = (k_F + k_{ISC})[{}^{S}A^*] \Rightarrow [{}^{S}A^*] = \frac{I_a}{k_F + k_{ISC}} \qquad (3)$$ **(2)**

نعوض العلاقة (3) في العلاقة (2):

$$[{}^{T}A^*] = \frac{k_{ISC}[{}^{S}A^*]}{k_R[{}^{S}A] + k_P} = \frac{k_{ISC}}{k_D[{}^{S}A] + k_P} \times \frac{I}{k_F + k_{ISC}}$$

$$= \frac{I}{k_D[{}^{S}A] + k_P} \times \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{ISC}} = \Phi_{ISC} \frac{I}{k_D[{}^{S}A] + k_P} \qquad (4)$$ **(2)**

نعوض العلاقة (4) في العلاقة (1) فنحصل على المطلوب:

$$\Phi_D = \Phi_{ISC} \frac{k_D[{}^{S}A]}{k_D[{}^{S}A] + k_P}$$ **(2)**

وحسب تحليل ستيرن – فولمر نأخذ مقلوب العلاقة الأخيرة:

$$\frac{1}{\Phi_D} = \frac{1}{\Phi_{ISC}} \frac{k_D[{}^{S}A] + k_P}{k_D[{}^{S}A]}$$

$$= \frac{1}{\Phi_{ISC}} + \frac{k_P}{\Phi_d k_D} \frac{1}{[{}^{S}A]}$$ **(2)**

وتمثل هذه العلاقة خط مستقيم ميله يساوي $\frac{k_P}{\Phi_{ISC} k_D}$ ونقطة استقرائه تقع عند $\frac{1}{\Phi_{ISC}}$. **(1)**

د. محمد عبد الحكيم محمد

مكتبة A to Z

سلم تصحيح مقرر الأطياف الذرية والجزيئية لطلاب السنة الثالثة /كيمياء / للدور الأولى للعام 2022

جواب السؤال الثالث: الدرجة (15):

تكتب عبارة الطاقة للدوار غير الصلب على النحو الآتي: $\varepsilon_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$ (3)

لاستنتاج العدد الموجي نطبق قواعد الاصطفاء $\Delta J = \pm 1$ ، فنجد: (1)

$$\bar{\nu}_J = \bar{\nu}_{J\to J+1} = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J \quad (2)$$
$$= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

ويصبح هذا العدد من أجل الدوار الصلب على النحو: $\nu_J = 2BJ(J+1)$ (1)

بمقارنة العلاقة المعطاة في نص المسالة $\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 \ \text{cm}^{-1}$ مع العلاقتين السابقتين نجد أنها توافق تقريب الدوار غير الصلب، وبالتالي فإن:

$$2B = 41.122 \Rightarrow B = 20.561 \ \text{cm}^{-1} \quad (2)$$
$$4D = 8.52\times10^{-3} \Rightarrow D = 0.00213 \ \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

يمكن تقدير العدد الموجي للانتقال $J = 4 \to J = 5$ بتعويض J = 4 في عبارة العدد الموجي المعطاة في نص المسألة:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 = 41.122\times(5) - 8.52\times10^{-3}\times(5)^3 \quad (2)$$
$$= 205.61 - 1065\times10^{-3} = 206.665 \ \text{cm}^{-1}$$

وتحسب قيمة التواتر الرئيس من العلاقة الآتية:

$$\varpi^2 = \frac{4B^3}{D} \Rightarrow \varpi = \sqrt{\frac{4B^3}{D}} = 4069.0 \ \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

جواب السؤال الرابع: الدرجة (15):

تكتب عبارة الطاقة الاهتزازية – الدورانية تبعا لتقريب هزاز غير توافقي دوار صلب من أجل $\nu = 0$ على النحو الآتي:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{J,\nu} = BJ(J+1) + (\nu+\tfrac{1}{2})\varpi_e - (\nu+\tfrac{1}{2})^2\varpi_e x_e \quad \text{cm}^{-1}$$
$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{J,\nu} = BJ(J+1) + \tfrac{1}{2}\varpi_e - \tfrac{1}{4}\varpi_e x_e \quad \text{cm}^{-1} \quad (2)$$
$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{J,\nu} = BJ(J+1) + \varpi_0 \quad \text{cm}^{-1}$$

لاستنتاج العدد الموجي نطبق قواعد الاصطفاء $\Delta J = \pm 1$ ، فنجد من أجل $B_0 = B_1$ أو $B_0 \neq B_1$ على الترتيب أن: (1)

$$\bar{\nu}_{speci.} = \Delta\varepsilon_{J,\nu} = \bar{\omega}_0 + 2Bm \quad \text{cm}^{-1};\ m = \pm1, \pm2, \cdots \quad (2)$$

$$\bar{\nu}_{spect.} = \Delta\varepsilon_{J,\nu} = \bar{\omega}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

تحسب قيمة كل من D_e ، و D_0 ، و ν_1 حسب القيم المعطاة في نص المسألة كما يلي:

$$D_e = \frac{\varpi_0^2}{4\varpi_e x_e} = \frac{(2649.7)^2}{4\times45.3} = 38746.7 \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

$$D_0 = D_e - \varepsilon_0 = D_e - \tfrac{1}{2}\varpi_e + \tfrac{1}{4}\varpi_e x_e = 38746.7 - 1313.5 = 37433.2 \ \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

أما قيمة العدد الموجي للانتقال فيحسب من العلاقة الآتية بتعويض قيمة $\nu = 0$:

$$\nu_{\nu\to\nu+1} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e (\nu+1) \quad (2)$$
$$\varpi_0 = \nu_{0\to1} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e = 2559.1 \ \text{cm}^{-1}$$

لحساب العدد الموجي للفرعين R_0 و P_1 نطبق العلاقة $\bar{\nu}_{spect.} = \Delta\varepsilon_{J,\nu} = \bar{\omega}_0 + 2Bm \quad \text{cm}^{-1};\ m = \pm1, \pm2, \cdots$ تعويض قيمة B المعطاة في نص المسألة وتعويض قيمة m = 1 من أجل الفرع R وقيمة m = -1 من اجل الفرع P:

$$\bar{\nu}_R = \bar{\omega}_0 + 2Bm \quad \text{cm}^{-1} = 2559.1 + 2\times1.921 = 2562.9 \ cm^{-1} \quad (2)$$
$$\bar{\nu}_P = \bar{\omega}_0 + 2Bm \quad \text{cm}^{-1} = 2559.1 - 2\times1.921 = 2555.3 \ cm^{-1}$$

عن الشرط الأساسي هو ان يحقق الشرط $\partial\alpha / \partial q \neq 0$

جواب السؤال الخامس: 22 درجة:

١. التعاريف: (5) درجات **لكل تعريف ١ درجة واحدة**

الفلورة: هي عملية اصدارية أو تألقية تحصل من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة الأحادية الأساسية S_0، وينتج عنها اصدار ضوء، ويعبر عنها بالشكل $S_1 \to S_0$.

مكتبة A to Z

جامعة طرطوس	أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية	الاسم:
كلية العلوم	لطلاب السنة الثالثة الدورة الثانية	المدة: ساعتان
قسم الكيمياء	للعام الدراسي 2021 – 2020	الدرجة: 100

السؤال الأول: (24 درجة)

1. اكتب صيغة التابع الجيبي الذي يمثل أي موجة هرميتية بسيطة موضحاً خصائص هذا التابع بيانياً.
2. اكتب العلاقة بين التواتر و العدد الموجي، وما هو المعنى الفيزيائي لكل منهما.
3. عرف عزم ثنائي القطب من أجل جملة معتدلة كهربائياً مؤلفة من شحنات نقطية. متى يصبح العزم مساوياً الصفر؟
4. وضح كيف يحصل التبعثر وفقاً للمفهوم الكمومي، وكيف يمكن للجزيء أن يعود من حالته المثارة الى الأساسية، وماذا يسمى التبعثر عند ذلك .

السؤال الثاني: (24 درجة)

1. عدد العوامل التي تتأثر بها شدة الخطوط الطيفية.
2. وضح ماذا يعني انشغال السوية في التوازن الترموديناميكي، وكيف تحصل الانتقالات بين السويات؟
3. توجد أربعة أعداد كوانتية. سمي هذه الأعداد و مدلول كل منها.
4. اذكر مبدأ عمل الليزر، واشرح باختصار المخطط الليزي ذو ثلاث سويات طاقية موضحاً بالرسم.

السؤال الثالث: (12 درجة)

اكتب عبارة الطاقة الموافقة للحركة الدورانية للدوار غير الصلب، ثم استنتج العدد الموجي الموافق. كيف يصبح هذا العدد من أجل الدوار الصلب؟. إذا علمت أن الخط الطيفي الدوراني الأول لجزيء ^{12}CO يقع عند $3.84235\,cm^{-1}$، احسب قيمة كل من D، وk، و $\nu_{2\to3}$ وفقاً لتقريب الدوار غير الصلب، علماً أن $\varpi = 2169.7\,cm^{-1}$. ما قيمة B' من أجل ^{13}CO علماً أن $\mu = 11.38365\times10^{-27}\,kg$ و $\mu' = 11.9072979\times10^{-27}\,kg$.

السؤال الرابع: (20 درجة)

1. اكتب عبارة الطاقة العامة الموافقة للحركة الاهتزازية – الدورانية بالنسبة إلى السوية $\nu = 0$، واستنتج العدد الموجي الموافق وفقاً لتقريب هزاز غير توافقي – دوار صلب، احسب قيمة كل من D_e، و D_0، و $\overline{\nu}_1$، و من أجل HBr علماً أن $\varpi_e x_e = 45.3$، و $\varpi_e = 2649.7$ في واحدة cm^{-1}. ما قيمة $\varpi_0 \equiv \overline{\nu}_0$، وقيمة العدد الموجي للفرعين R_0 و P_1 وفقاً للتقريب السابق، علماً أن $B = 1.921\ cm^{-1}$.

2. اكتب عبارة الطاقة الدورانية للدوار الصلب، ثم استنتج العدد الموجي الموافق تبعاً لقواعد الاصطفاء الخاصة لمطافية رامان. ما الفروع المكتشفة لعصابة الانتقال الدوراني وفقا لقواعد الاصطفاء؟ وما المسافة الفاصلة بين الخطوط الطيفية؟

السؤال الخامس: (20 درجة)

A) عرف ما يلي: الفلورة، الفسفرة، الانعطاف بين المنظومات، المردود الكمومي، المطفئ.

B) اذكر مبدأ فرانك – كوندن، ووضح لماذا تظهر البنية الاهتزازية الناعمة في عصابة الامتصاص؟ ومتى يتطابق الانتقال 0 – 0 لعصابة الامتصاص والفلورة، وإلى أي مجال ينزاح طول موجة هذا الانتقال إذا حصلت ظاهرة استرخاء المذنب.

C) يمكن أن تحدث الديمرة في الحالة الثلاثية تبعاً للآلية الآتية:

Step	Rate
$^1A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$	
$^1A^* \xrightarrow{k_F} {}^1A + h\nu$	
$^1A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^3A^* + \Delta$	
$^3A^* + A \xrightarrow{k_D}$ dimer	
$^3A^* \xrightarrow{k_P} A + h\nu$	
$^3A^* \xrightarrow{k_{IC}} A + \Delta$	

سمّ كل مرحلة واكتب سرعتها، ثم استنتج المردود الكمومي للديمرة (التفاعل)، ثم حلل هذا المردود تبعاً لتحليل ستيرن – فولمر.

نتمنى لكم التوفيق والنجاح

د. محمد عبد الحكيم بدوي

د. محمد موسى

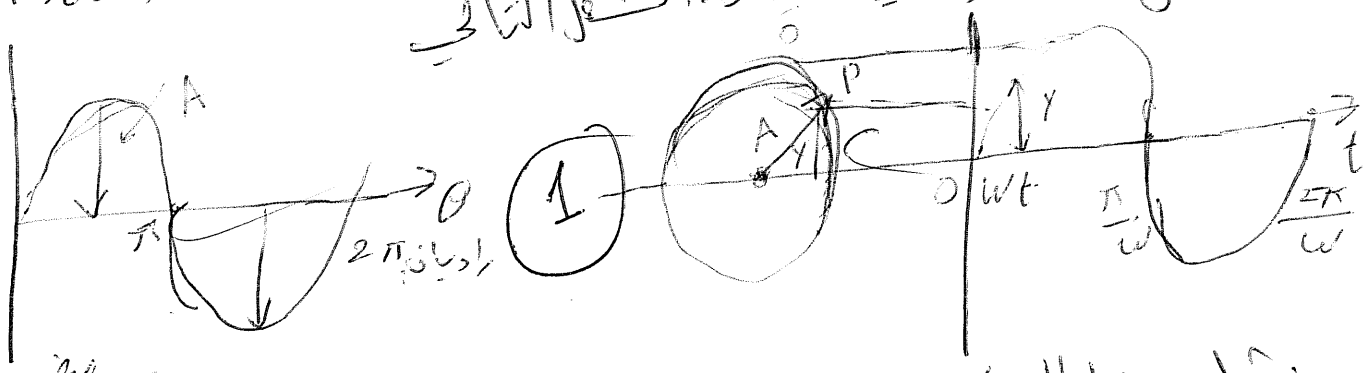
جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

سلم درجات أسئلة مقرر
الأطياف الذرية والجزيئية
السنة الثالثة كيمياء: دورة ثانية: 2020-2021

إجابات السؤال الأول والثاني

إجابة السؤال الأول: 24 درجة؛ 6 درجات لكل سؤال

1- تعطى جيبة التابع الموجي الجيبي الذي يمثل ذلك بالشكل التالي: $Y=A\sin\theta$ ، حيث يمثل (A) القيم العظمى للاتزياح ويمثل (Y) مقدار وقيم (θ) بين 0° و 360° أو 0 و 2π ويمثل ذلك بيانياً وفق الشكل التالي



يمثل هذا الشكل الموجة المتنقلة والذي يتضح منه أن النقطة (P) تتغير وفقاً للسرعة الزاوية (ω) التي تقاس بالراديان، ويقاس الزمن منذ لحظة وقوع النقطة (P) عند (θ)، وبالتالي تحقق زاوية $\theta=\omega t$ راديان بعد لحظة (t) ثانية حيث تكون (P) قد دارت على محيط دائرة بالزاوية السابقة، ونتيجة لذلك يتكرر الاتزياح العمودي بالعلاقة التالية: $Y=A\sin\theta=A\sin\omega t$

2- تمثل العلاقة التالية $\nu=\frac{1}{\lambda}$ العلاقة المطلوبة، وحيث ν يمثل العدد الموجي، وهو يعبر عن عدد الأمواج أو الدورات التامة المتضمنة في واحدة الطول، أي كل 1 cm لطول الإشعاع وواحدة قياسه cm^{-1}، ويمثل λ التواتر أي الحلقة في ثانية و(ν) سرعة الضوء وتقاس بـ cm/s وتساوي 3×10^{10} cm/s

3- يعرف عزم ثنائي القطب الكهربائي من أجل جملة مشحونة كهربائيًا ومؤلفة من شحنات كهربائية نقطية بعلاقتين وذلك وفقًا الآتي:

- عزم ثنائي القطب الكهربائي هو مجموع من الشكل: $M = \sum_k e_k r_k$

حيث تمثل e_k شحنات الجملة و r_k متجهة حضلا القطر لأية جملة احداثيات

- عزم ثنائي القطب هو متجهة من الشكل

$$M = (\sum e_k)(r^+ - r^-) = q\left(\frac{\sum e_k}{q}\right)(r^+ - r^-)$$

حيث e^+ هي مجموع الشحنات الموجبة والسالبة للجملة، ومع الإشارة إلى أن e^- تمثل مجموع الشحنات الموجبة والسالبة وأن $q = \sum e^+ + \sum e^- = 0$ وأن r^+ تمثل المتجهات التي تمثل مراكز الشحنات الموجبة والسالبة

4- وفقًا لهذا المفهوم فإنه عند تأثر الجزيء ذو الحالة الطاقية (E_i) باشعاع مقدار المسارات في ثانية (ν_0)، وحيث يمثل هذا الإشعاع مجموعة مكونة من الفوتونات ذات الطاقة $(h\nu_0)$ يمثل كم هذه الطاقة السابقة، وينجم عن ذلك تصادم الفوتون ذي الطاقة $(h\nu_0)$ بالجزيء وفي قيم اثارته فوتونيًا، ويمكن للجزيء أن يعود في حالته المثارة إلى الحالة الابتدائية (الأساسية) ذات الطاقة (E_i)، وعند حدوث ذلك فإن الفوتون سوف يتبعثر بنفس الطاقة $(h\nu_0)$، ويعني هذا أن الإشعاع المبعثر يملك تواترًا مساويًا لتواتر الإشعاع الوارد (ν_0)، ويوصف مثل هذا التبعثر بأنه تبعثر غير متغير، ومع الإشارة إلى أن الحالة التبعثر السابقة ليست هي الحالة الوحيدة التي يعود لها الجزيء إلى حالته الابتدائية، بل يمكن أن يتمثل هذه الحالة مغايرة للحالة الأساسية التي كان يوجد فيها قبل تعرضه للإشعاع، وهذا يعني أن الفوتون المبعثر سوف يملك طاقة $(h\nu')$ مغايرة عن $(h\nu_0)$، وبالتالي فإن تواتر الفوتون المبعثر يكون مختلفًا عن تواتر الفوتون الوارد، ويسمى التبعثر بهذه الحالة بالتبعثر المتغير

أجابة السؤال الثاني: 24 درجة

1- تتأثر شدة الخطوط الطيفية بعدة عوامل هي:
A - احتمال الانتقال، B - انشغال السوية، عدد ذرات العينة.

2- يعبر عن مفهوم انشغال السوية في حالة التوازن الترموديناميكي بأنه يمثل عدد الجسيمات الموجودة في السوية ذات الطاقة المحددة، وتحصل الانتقالات بين السويات باحتمالات محددة وبتواترات محددة أيضاً.

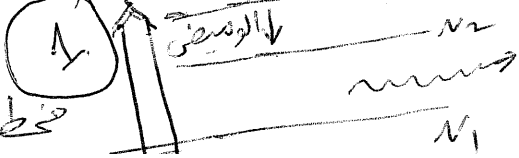
3- الأعداد الكوانتية الأربعة هي:
A - العدد الكوانتي الرئيسي (n) ويأخذ القيم: $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$
أي أنه يأخذ قيم صحيحة، وهو يحدد طاقة وحجم الجزيء.

B - العدد الكوانتي المداري (L) ويعطى بالعلاقة: $L = (n-1), (n-2), \dots, (n-n-1), 0$
وهو يحدد شكل المدار والعزم الزاوي والمغناطيسي.

C - العدد المغناطيسي (m) ويعطى بالعلاقة: $m = \pm L, \pm (L-1), \dots, (1), 0$
وهو يحدد اتجاه المدار وسلوك الالكترون في الحقل المغناطيسي

D - العدد السبيني (S) ويأخذ القيم $(\pm \frac{1}{2})$ $S =$، وهو يحدد العزم المحوري للالكترون.

4- يستند مبدأ عمل الليزرات على تغير انشغال السويات الطاقية بالجسيمات التي تتواجد فيها، والذي هو أكبر في الحالة العامة (حالة الاستقرار) في السويات الدنيا عند حالة التوازن الترموديناميكي، ولكن هذا الأمر يمكن أن يتغير في بعض الحالات وبحيث يصبح انشغال بعض السويات العليا بالجسيمات أكبر من انشغال السويات الأدنى منها (الدنيا)، وعندما يحصل ذلك أي عندما يصبح عدد الجسيمات في السويات الطاقية العليا أعلى من عددها في السويات الدنيا والذي يسمى بالانشغال المعاكس، وعندها تعمل الليزرات والمايزرات وفق ما هو موضح بالشكل التالي:



مخطط ليزري ذو ثلاثة سويات (3) ص

سلم تصحيح مقرر الاطياف الذرية والجزيئية لطلاب السنة الثالثة /كيمياء/ للفصل الثاني للعام الدراسي 2020-2021

جواب السؤال الثالث (12 درجة):

تكتب عبارة الطاقة الدورانية للدوار المرن على النحو الآتي:

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad \text{cm}^{-1}$$

ويمكن استنتاج العدد الموجي الموافق كما يلي:

$$\bar{\nu}_J = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad \text{cm}^{-1}$$

وفي حالة الدوار الصلب كحالة خاصة يصبح العدد الموجي على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_J = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) \ \text{cm}^{-1}$$

من معطيات المسألة نجد أولاً: $\bar{\nu}_{0\to1} = 3.84235 = 2B \ \text{cm}^{-1} \Rightarrow B = 1.92181 \text{cm}^{-1}$

وبالتالي فإن قيمة كل من D، وk، و $\nu_{2\to3}$ تحسب كما يلي:

$$D = \frac{4B^3}{\varpi^2} = \frac{4\times(1.92181)^3}{(2169.7)^2} = 6.03104\times10^{-6} \ \text{cm}^{-1}$$

$$k = 4\pi^2\varpi^2c^2\mu = 4\pi^2\times(2169.7)^2\times(2.998\times10^{10})^2\times11.38365\times10^{-27} = 600.9 \ \text{N m}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_2 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 = 11.530 \quad \text{cm}^{-1}$$

أما قيمة B' فتحسب من العلاقة الآتية: $\frac{B}{B'} = \frac{\mu'}{\mu} = 1.046 \Rightarrow B' = \frac{B}{1.046} = 1.8373 \ \text{cm}^{-1}$

جواب السؤال الرابع (12 درجة):

1. تكتب عبارة الطاقة على النحو الآتي:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{J,v} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + (v+\tfrac{1}{2})\varpi_e - (v+\tfrac{1}{2})^2\varpi_e x_e \quad \text{cm}^{-1}$$

ويمكن استنتاج العدد الموجي الموافق بالنسبة إلى $v = 0$ كما يلي:

$$\bar{\nu}_{spect.} = \Delta\varepsilon_{J,v} = \varepsilon_{J',v=1} - \varepsilon_{J'',v=0} = \bar{\omega}_0 + 2Bm; \ m = \pm1, \pm2, \cdots$$

حيث أن $\bar{\omega}_0 = \varpi_e - 2\varpi_e x_e$.

تحسب قيمة كل من D_e، وD_0، و $\nu_{0\to2}$ على النحو الآتي:

$$D_e = \frac{\varpi_0^2}{4\varpi_e x_e} = \frac{(2649.7)^2}{4\times45.3} = 38746.7 \ \text{cm}^{-1}$$

$$D_0 = D_e - \varepsilon_0 = D_e - \tfrac{1}{2}\varpi_e + \tfrac{1}{4}\varpi_e x_e = 38746.7 - 1324.8 = 37421.9 \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{2\to3} = \varpi_e - 2\varpi_e x_e(2+1) = 2\varpi_e - 6\varpi_e x_e = 2377.9 \ \text{cm}^{-1}$$

تحسب قيمة $\bar{\omega}_0$ من العلاقة الآتية: $\bar{\omega}_0 = \varpi_e - 2\varpi_e x_e = 2559.1 \ \text{cm}^{-1}$

ومن علاقة العدد الموجي المستنتجة أعلاه نجد أن:

$$\bar{\nu}_{R_0} = \bar{\omega}_0 + 2Bm = 2559.1 + 2\times1.92118\times1 = 2562.94 \ \text{cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{P_1} = \bar{\omega}_0 + 2Bm = 2559.1 + 2\times1.92118\times(-1) = 2555.26 \text{cm}^{-1}$$

2. تكتب عبارة الطاقة للدوار الصلب على النحو الآتي:

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) \ \text{cm}^{-1}$$

وحسب قواعد الاصطفاء في مطيافية رامان $\Delta J = \pm2$ يمكن استنتاج العدد الموجي الموافق لخطوط ستوكس من أجل $\Delta J = +2$ ومضاد للستوكس $\Delta J = -2$ على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_S = \bar{\nu}_{ex.} \pm \Delta\varepsilon_S = \bar{\nu}_{ex.} \pm B(4J+6) \quad \text{cm}^{-1}$$

وتبتعد الخطوط الطيفية في هذه الحالة عن بعضها البعض بمسافة $4B$.

الخامس

السؤال [redacted]: (20 درجة) للأول والثاني 10 درجات، وللثالث 10 درجات

1. التعاريف:

- الفلورة: تمثل عملية فيزيائية تألقية (اصدارية) تحدث من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة الأساسية S_0 ويرافقها اصدار ضوء، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$.
- الفسفرة: تمثل عملية فيزيائية تألقية (اصدارية) تحدث من الحالة المثارة الثلاثية T_1 إلى الحالة الأساسية S_0 ويرافقها اصدار ضوء، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$.
- الانعطاف: تمثل عملية فيزيائية لاتألقية (لااصدارية) تحدث من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة المثارة الثلاثية T_1 ويرافقها انتشار حرارة، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $S_1 \rightarrow T_1 + \Delta$.
- المطفئ: يمثل مادة تعمل على إطفاء العمليات الإصدارية (الفلورة والفسفرة)، ويجب أن تكون سويته الإلكترونية أدنى من السوية الأحادية المثارة أو الثلاثية المثارة.
- الفلورة البطيئة: تمثل فلورة عادية ولكنها أبطئ بسبب تنافسها مع الانعطاف بين المنظومات، ويمكن تسريعها بزيادة درجة الحرارة.

2. مبدأ فرانك – كوندون: يحدث الانتقال الإلكتروني بتلك الصورة السريعة بحيث تبقى النوى ساكنة، ويحدث الانتقال بصورة عامودية. يكون الانتقال 0-0 أعظم ما يمكن عندما يحصل تغير طفيفة (غير ملحوظ) للبنية الهندسية للجزيء في الحالة المثارة مقارنة بالبنية في الحالة الأساسية يتطابق الانتقال 0-0 عند سحب الطيف في الحالة الغازية، ولا يتطابق عند سحب الطيف بوجود المذيبات، وذلك بسبب ظاهرة تدعى استرخاء المذيب.

3. تمثل المرحلة الأولى مرحلة الإثارة، والمرحلة الثانية الفلورة، والثالثة انعطاف بين المنظومات، والرابعة الديمرة، والخامسة تحول داخلي بين الحالة الثلاثية والأساسية الأحادية.:

Step	Rate	
إثـارة	I_a	$^1A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$
فلـورة	$k_F[{}^1A^*]$	$^1A^* \xrightarrow{k_F} {}^1A + h\nu$
انعطـاف	$k_{ISC}[{}^1A^*]$	$^1A^* \xrightarrow{k_{ISC}} {}^3A^* + \Delta$
ديمـرة	$k_D[A][{}^3A^*]$	$^3A^* + A \xrightarrow{k_D}$ dimer
فسـفرة	$k_F[{}^3A^*]$	$^3A^* \xrightarrow{k_P} A + h\nu$
تحـول داخلـي	$k_{IC}[{}^3A^*]$	$^3A^* \xrightarrow{k_{IC}} A + \Delta$

يكتب المردود الكمومي بالعلاقة الآتية:

$$\Phi_D = \frac{k_D[A][A^T]}{I_a}$$

نطبق تقريب الحالة المستقرة على الحالة الانتقالية $[A^T]$:

$$k_{ISC}[A^S] = (k_D[A] + k_P + k_{IC})[A^T] \Rightarrow [A^T] = \frac{k_{ISC}[A^S]}{k_D[A] + k_{IC} + k_P} \qquad (2)$$

نطبق التقريب مرة ثانية على الحالة الانتقالية $[A^S]$:

$$I_a = (k_F + k_{ISC})[A^S] \Rightarrow [A^S] = \frac{I_a}{k_F + k_{ISC}}$$

يؤدي تعويض هذه العلاقة في العلاقة 2 إلى النتيجة:

$$[A^T] = \frac{k_{ISC}}{k_D[A] + k_{IC}} \frac{I_a}{k_F + k_{ISC}} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{ISC}} \frac{I_a}{k_D[A] + k_P + k_{IC}} = \Phi_{ISC} \frac{I_a}{k_D[A] + k_P + k_{IC}}$$

ويؤدي تعويض هذه العلاقة في العلاقة 1 إلى عبارة مردود الديمرة المطلوبة:

$$\Phi_D = \Phi_{ISC} \frac{k_D[A]}{k_D[A] + k_P + k_{IC}}$$

نأخذ مقلوب هذا المردود حسب تحليل ستيرن - فولمر:

$$\frac{1}{\Phi_D} = \frac{1}{\Phi_{ISC}} + \frac{k_P + k_{IC}}{\Phi_{ISC} k_D} \frac{1}{[A]}$$

نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{k_P + k_{IC}}{\Phi_{ISC} k_D}$، ونقطة استقراءه يساوي $\frac{1}{\Phi_{ISC}}$.

د. محمد عبد الحكيم بدوي

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

أسئلة امتحان مقرر الأطياف الذرية والجزيئية
لطلاب السنة الثالثة /كيمياء بحتة/ الدورة الثانية
للعام الدراسي 2019 – 2020

الاسم:
المدة: ساعتان
الدرجة: 100

السؤال الرابع: الدرجة (15):

١. صنف الجزيئات حسب عزم العطالة مع ذكر مثال، وما الشرط الأساسي لكي يبدي الجزيء طيفاً دورانياً؟
٢. اكتب عبارة الطاقة الموافقة للدوار غير الصلب، ثم استنتج العدد الموجي الموافق للانتقالات الدورانية الصافية. عند دراسة الطيف المجهري لجزيء HF تم الحصول على العبارة التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_J = 41.122(J+1) - 8.52\times10^{-3}(J+1)^3 \ \text{cm}^{-1}$$

ما قيمة كل من B وD، قدر قيمة العدد الموجي للانتقال $J=4 \rightarrow J=5$، وقيمة التواتر الاهتزازي الرئيس ϖ.

السؤال الخامس: الدرجة (15):

١. أكتب عبارة الطاقة للهزاز غير التوافقي، واستنتج العدد الموجي وفقاً لقواعد الاصطفاء. يبدي جزيء HCl عصابة قوية عند $2886\ \text{cm}^{-1}$، وعصابة متوسطة الشدة عند $5668\ \text{cm}^{-1}$ في الطيف تحت الأحمر. استنتج قيمة كل من $\bar{\omega}_e$ و $\bar{\omega}_e x_e$.
٢. عند تحليل الطيف الاهتزازي – الدوراني للجزيء CO وفقاً لتقريب الهزاز غير التوافقي – دوار صلب تم التوصل إلى العلاقة التجريبية الآتية:

$$\bar{\nu}_{spect.} = 2143.28 + 3.813m - 0.0175m^2 \ \text{cm}^{-1}$$

والمطلوب حساب الثوابت الآتية: α, B_e, B_1, B_0.

السؤال السادس: الدرجة (20):

١. عرف ما يلي: الفلورة، والفسفرة، والانعطاف بين المنظومات، والتحول الداخلي، والمردود الكمومي.
٢. اذكر مبدأ فرانك – كوندن. متى يكون الانتقال 0 – 0 أعظم ما يمكن؟ ومتى يتطابق هذا الانتقال من أجل الامتصاص والإصدار وما سبب عدم التطابق.
٣. يمكن أن يحصل التفاعل الكيميائي الضوئي في الحالة الأحادية تبعاً للآلية الآتية:

Rate step

$$A + h\nu \xrightarrow{I_a} A^*$$

$$A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$$

$$A^* \xrightarrow{k_d} A + \Delta$$

$$A^* + B \xrightarrow{k_R} \text{product}$$

انقل الآلية على الدفتر، ثم سمّ كل مرحلة مع كتابة عبارة السرعة، واستنتج مردود التفاعل Φ_R (المرحلة الأخيرة)، ثم حلل هذا المردود تبعاً لستيرن – فولمر.

مدرسا المقرر:

د. محمد عبد الحكيم بدوي

د. عادل خلاف

سلم تصحيح مقرر الأطياف الذرية والجزيئية لطلاب السنة الثالثة /كيمياء/ للعام الدراسي 2019-2020 (الدورة الثانية)

من مقررات الفصل الثاني

السؤال الرابع: (15 درجة)

1. تصنف الجزيئات إلى أربعة أصناف حسب عزوم العطالة: **(7 درجات)**

a. الجزيئات الخطية: يكون فيها $I_B = I_C$ و $I_A = 0$، مثل HCl، و HCN، و OCS.

b. الجزيئات المتناظرة: يكون فيها $I_B = I_C \neq I_A$، و $I_A \neq 0$، ولهذا الصنف نوعان: مسطح يحقق العلاقة $I_B = I_C > I_A$، مثل BCl_3، وبيضوي يحقق العلاقة $I_B = I_C < I_A$، مثل CH_3F.

c. جزيئات كروية: يكون فيها $I_B = I_C = I_A$، مثل CH_4.

d. جزيئات غير متناظرة: يكون فيها $I_B \neq I_C \neq I_A$، مثل H_2O.

إن الشرط الأساسي لحدوث الانتقال الدوراني أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب للجزيء؛ أي أن يتمتع بعزم ثنائي القطب.

2. تعطى عبارة الطاقة الدورانية للدوار غير الصلب بالعلاقة الآتية: **(8 درجات)**

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

ويحدد العدد الموجي الموافق على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_J = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

بمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة التجريبية المعطاة في نص المسألة نجد أن:

$$4D = 8.52\times10^{-3} \Rightarrow D = 0.0021 \text{ cm}^{-1} \text{ و } 2B = 41.122 \Rightarrow B = 20.561 \text{ cm}^{-1}$$

تصبح العلاقة التجريبية الموافقة للعدد الموجي على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_J = 40.86(J+1) - 8.32\times10^{-3}(J+1)^3$$

تقدر قيمة العدد الموجي للانتقال $J = 4 \rightarrow J = 5$، $J = 4$ في عبارة العدد الموجي التجريبية:

$$\bar{\nu}_4 = 40.86(4+1) - 8.32\times10^{-3}(4+1)^3 = 204.545 \text{ cm}^{-1}$$

أما قيمة التواتر الاهتزازي الرئيس ϖ فتقدر من العلاقة:

$$D = \frac{4B}{\varpi^2} \Rightarrow \varpi = \sqrt{\frac{4B}{D}} = 4069 \text{ cm}^{-1}$$

السؤال الخامس: (15 درجة)

1. تكتب عبارة الطاقة للهزاز التوافقي على النحو الآتي **(6 درجات)**

$$\varepsilon_v = (v+\tfrac{1}{2})\bar{\omega}_e - (v+\tfrac{1}{2})\bar{\omega}_e x_e$$

ويحدد العدد الموجي الموافق على النحو الآتي:

$$\bar{\nu}_v = \varepsilon_{v+1} - \varepsilon_v = \bar{\omega}_e - 2\bar{\omega}_e x_e (v+1)$$

لاستنتاج قيمة كل من $\bar{\omega}_e$ و $\bar{\omega}_e x_e$ يجب الحصول على معادلتين بمجهولين، وذلك حسب المعطيات المعطاة في نص المسألة:

$$\bar{\nu}_{0\rightarrow1} = \bar{\omega}_e - 2\bar{\omega}_e x_e = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{0\rightarrow2} = \bar{\omega}_e - 2\bar{\omega}_e x_e = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

بحل هاتين المعادلتين نجد أن: $\bar{\omega}_e = 2993 \text{ cm}^{-1}$ و $\bar{\omega}_e x_e = 53.5 \text{ cm}^{-1}$.

2. تبعاً لتقريب الهزاز غير التوافقي – دوار صلب: **(9 درجات)**

$$\bar{\nu} = \bar{\omega}_e + (B_1 + B_0)m - (B_1 - B_0)m^2$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة المعطاة في نص المسألة نجد أن:

$$B_1 + B_0 = 3.813 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_1 - B_0 = -0.0175 \text{ cm}^{-1}$$

بحل هاتين المعادلتين نجد أن: $B_0 = 1.915 \text{cm}^{-1}$ و $B_1 = 1.898 \text{ cm}^{-1}$.

أما لتحديد قيمة كل من B_e و α، نستخدم العلاقة الآتية:

$$B_v = B_e - \alpha(v+\tfrac{1}{2})$$

وبالتالي فإن:

$$B_0 = B_e - \tfrac{1}{2}\alpha = 1.915$$
$$B_1 = B_e - \tfrac{3}{2}\alpha = 1.898$$

بحل هاتين المعادلتين نجد أن: $B_e = 1.924\,\mathrm{cm}^{-1}$ و $\alpha = 0.018$.

السؤال السادس: (20 درجة) (للشطر الأول 5 درجات والثاني 5 درجات والثالث 10 درجات)

1. التعاريف:

- الفلورة: تمثل عملية فيزيائية تألقية (اصدارية) تحدث من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة الأساسية S_0 ويرافقها اصدار ضوء، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$.
- الفسفرة: تمثل عملية فيزيائية تألقية (اصدارية) تحدث من الحالة المثارة الثلاثية T_1 إلى الحالة الأساسية S_0 ويرافقها اصدار ضوء، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$.
- الانعطاف: تمثل عملية فيزيائية لاتألقية (لااصدارية) تحدث من الحالة المثارة الأحادية S_1 إلى الحالة المثارة الثلاثية T_1 ويرافقها انتشار حرارة، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $S_1 \rightarrow T_1 + \Delta$.
- التحول الداخلي: تمثل عملية فيزيائية لاتألقية (لااصدارية) تحدث إما من الحالة المثارة الأحادية S_1 أو الحالة المثارة الثلاثية إلى الحالة الأساسية ويرافقها انتشار حرارة، ويعبر عن هذه العملية بالشكل $S_1 \rightarrow S_0 + \Delta$ أو $T_1 \rightarrow S_0 + \Delta$.
- المردود الكمومي: يمثل نسبة سرعة العملية إلى السرعة الكلية، ويرمز لها بالرمز Φ.

2. مبدأ فرانك – كوندون: يحدث الانتقال الإلكتروني بتلك الصورة السريعة بحيث تبقى النوى ساكنة، ويحدث الانتقال بصورة عامودية. يكون الانتقال 0-0 أعظم ما يمكن عندما يحصل تغير طفيفة (غير ملحوظ) للبنية الهندسية للجزيء في الحالة المثارة مقارنة بالبنية في الحالة الأساسية يتطابق الانتقال 0-0 عند سحب الطيف في الحالة الغازية، ولا يتطابق عند سحب الطيف بوجود المذيبات، وذلك بسبب ظاهرة تدعى استرخاء المذيب.

3. سرعة المرحلة واسمها:

step	Rate	
امتصـــاص	I_a	$A + h\nu \xrightarrow{I_a} A^*$
فلـــورة	$k_F[A^*]$	$A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu$
انحـلال	$k_d[A^*]$	$A^* \xrightarrow{k_d} A + \Delta$
تفاعـــل ضـــوئي	$k_R[A^*]$	$A^* + B \xrightarrow{k_R} \text{product}$

يكتب المردود الكمومي بالعلاقة الآتية:

$$\Phi_R = \frac{k_R[A^*]}{I_a} \qquad (1)$$

نطبق تقريب الحالة المستقرة على الحالة الانتقالية $[A^*]$:

$$I_a = (k_f + k_d + k_R[B])[A^*] \Rightarrow [A^*] = \frac{I_a}{k_f + k_d + k_R[B]} \qquad (2)$$

يؤدي تعويض العلاقة (2) في العلاقة (1) إلى المطلوب:

$$\Phi_R = \frac{k_R}{k_f + k_d + k_R[B]}$$

حسب تحليل ستيرن – فولمر نأخذ مقلوب هذا المردود:

$$\frac{1}{\Phi_R} = \frac{k_f + k_d + k_R[B]}{k_R} = 1 + \left(\frac{k_f + k_d}{k_R}\right)\frac{1}{[B]}$$

ويؤدي رسم مقلوب المردود بدلالة مقلوب تركيز B إلى خط مستقيم ميله يساوي $\left(\frac{k_f + k_d}{k_R}\right)$، ونقطة استقراءه يساوي 1.

د. محمد عبد الكريم سقر

مع التمنيات

بالتوفيق والنجاح

مكتبة

A to Z