* محاضرة (3)

طيف الأشعة تحت الحمراء

◀ ان الجزيئة التي تمتلك عزماً كهربائياً يمتلك ان حبعث او تمتص الضوء بتردد يقل عن 250سم$^{-1}$ بسبب حركتها الدورانية.

☒ تقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق رئيسية:

ا - الأشعة تحت الحمراء القريبة وتقع بين 4000 - 12500 سم$^{-1}$

ب - الاشعة تحت الحمراء الوسطى وتقع بين 200 - 4000 سم$^{-1}$

ج - الاشعة تحت الحمراء البعيده وتقع بين 10 - 200 سم$^{-1}$

س/ ما هو سبب عدم استخدامنا العشر للمنطقة البعيده؟

وذلك بسبب الصعوبات العملية في توليد وتشخيص الإشارات عند الترددات الواطئة حيث نادراً ماتستخدم في قياس الأطياف. وتستخدم هذه المنطقة في دراسة الدوران الحر للجزيئات

● احد شروط الجزيئة لكي تعطي طيف الـ IR ان تمتلك عزماً متذبذباً ثنائي القطبيت

---

* الاهتزاز

الجزيئة لايمكن ان تكون ثابتة مهما بلغت درجات الحرارة في الحقيقة فأن ذرات الهيدروجين عند درجة الصفر المطلق وفي الحالة العلية تكون في حالة اهتزاز حول موضع الاتزان.

اهتزاز الكتلة الواحدة

حسب قانون هوك

$F \propto X$

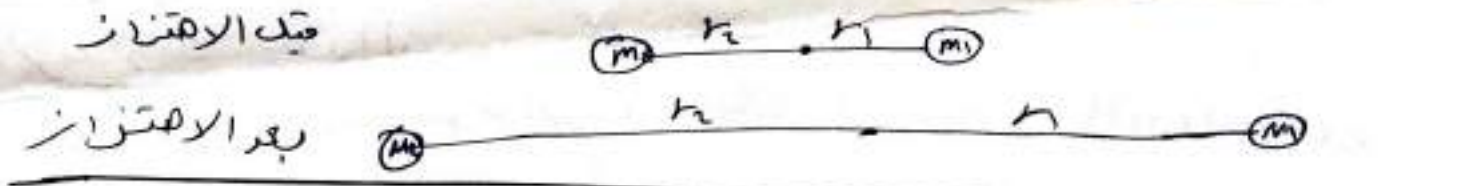
$F = -kX$

F : القوة
k : ثابت القوة
X : الإزاحة

يعتبر ثابت القوة مقياساً لمرونة السلك حيث يكون مرناً في حالة السلك الضعيف وكبيراً في حالة السلك القوي

اهتزاز الجزيئة ثنائية الذرة

يمكن تمثيل النظام الجزيئي بكتلتين مرتبطتين بسلك مجبر على الحركة باتجاه واحد وعند سحب الكتلتين عن موقع الإتزان فإن القوة تتناسب مع التغير في المسافة البينية



r : مقدار الإزاحة
r_e : طول الآصرة عند الإتزان

ω : تردد الاهتزاز

■ القوانين

1- $F = -K(r - r_e)$

2- $\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$

3- $E = \frac{1}{2}K(r - r_e)^2$

منحني طاقة الجهد للاهتزاز: يعد نموذج الهتز التوافقي نموذجاً تقريبياً لمناقشة اطياف الاهتزاز

◀ كلما زاد ثابت القوة زادت الطاقة فمثلاً الأصرة الثلاثية أقوى من الثنائية وأقوى الأحادية.

طاقات الاهتزاز والدوران للجزيئات ذات الذرتين

يمكن حساب طاقة الاهتزاز للنظام من المعادلات

* بدلالة التردد $E_v = (V+1/2)h\nu$ ← وحدة الطاقة جول (J)

* بدلالة العدد الموجي $E = \frac{E_v}{hc} = (V+\frac{1}{2})\bar{\nu}$ ← وحدة الطاقة (cm^{-1})

V: رقم كم الاهتزاز ويساوي (0, 1, 2, ...)

$\bar{\nu}$: تردد الاهتزاز

* إن الهتز التوافقي لا يمتلك طاقة معدومة أبداً

$E_0 = \frac{1}{2}\bar{\nu}$ ← طاقة نقطة الصفر

مثال/ يمتص HCl الإشعاع في منطقة الـ IR عند تردد اهتزازي أساسي $\bar{\nu} = 2890$ احسب ثابت القوة للأصرة.

الجواب/ $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{1 \times 35}{1+35} \cdot \frac{1}{6.02 \times 10^{23}}$

$M = 1.027 \times 10^{-24}\ g.mol^{-1}$ $\quad 1.6605 \times 10^{-27}$

$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M}}$

$2890 = \frac{1}{2*3.14*3\times10^{10}}\sqrt{\frac{k}{1.027\times10^{-24}}} \Rightarrow k = 8.84 \times 10^{4}$

مثال/2/ يظهر طيف IR للجزيء الأيثيلي حزمة امتصاص عند 2.77 مايكرون احسب ثابت القوة لحزمة OH في هذا المركب

الجواب/ $M = 1.56 \times 10^{24}$ g.mol

$$\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{1}{2.77 \times 10^{-4}} = \frac{1}{2 \times 3.14 (3 \times 10^{10})}\sqrt{\frac{k}{1.56 \times 10^{24}}}$$

$$k = 0.7229 \times 10^{6}\ dyn \cdot m^{-1}$$

حساب طاقة الهتز اللاتوافقي

وضع العالم مورس معادلة اعطت تقريب جيد لحساب طاقة الهتز اللاتوافقي

$$D_o = D_{eq} \cdot \frac{1}{2h\omega}$$

الفرق بين الهتز التوافقي واللاتوافقي

1- قواعد الاختيار في الهتز التوافقي $\Delta = \pm 1$ لذلك يعطي خطاً واحداً للطيف وهو الاهتزاز الاساسي على عكس الهتز اللاتوافقي تكون الانتقالات الاساسية الا- V_o وفوقية $V_2 = V_o$

2- الفرق بين مستويات الطاقة في الهتز التوافقي يكون متساويا على عكس الهتز اللاتوافقي حيث تقل المسافة كلما زادت قيم (ν)