Université Hamma Lakhdar El-Oued

جامعة الشهيد حمه رضخلة يداولا

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

السنة الثالثة كيمياء عضوية 2019/2020

مقياس: طرق التحليل الطيفي (TP 4 و TP 5) TP Méthodes d'analyse spectroscopiques

التمهيد النظري

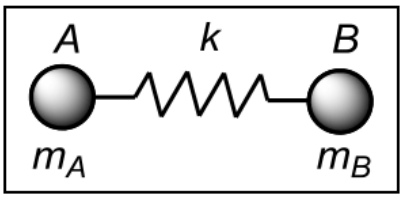
I- دراسة اهتزازات الجزيء

يهدف هذا الجزء إلى عرض الاهتزازات المحتملة للجزيءحيث يمكن للروابط أن تهتز حول وضع التوازن الخاص بها ، اما بالنسبة للمركبات متعددة الذرات فتوجد لها أنماط اهتزازية كذلك.

أ- جزيء ثنائي الذرات A-B

-النموذج الكلاسيكي : الذرتان **A** و**B** توحدهما رابطة تساهمية بكتلتين m_A وm_B ، والتي ستكون مرتبطة بنابض ذو ثابت صلابة k. يمكن أن تتأرجح الكتلتان حول وضع التوازن بتردد معين بواسطة قانون هوك(Hooke) .

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$



شكل نمذجة الرابطة التساهمية

حيث μ يمثل انخفاض كتلة الجملة

عندما يتعرض هذا الجزيء ثنائي الذرة لعمل موجة كهرومغناطيسية تتميز بالتردد **v** ، يكون له امتصاص (ظاهرة الرنين) عندما **$v=v_0$**.

يمكن أن يكون لدينا ترتيب لمقدار ترد د الرنين للروابط الكلاسيكية المختلفة بالإضافة إلى رقم الموجة المصاحب.

جدول 1 : ترتيب مقادير الاعداد الموجية المرتبطة ببعض الروابط التساهمية

liaison	C–C	C=C	C–O	C=O
k (N.m^{-1})	145 à 900	≈ 970	400 à 700	≈ 1200

μ (kg)	$9{,}96.10^{-27}$	$9{,}96.10^{-27}$	$1{,}14.10^{-26}$	$1{,}14.10^{-26}$
σ_0 (cm^{-1})	640 à 1600	≈ 1650	1000 à 1300	≈ 1720

ملاحظة : ستعتمد ثوابت الصلابة على الروابط قليلاً على بقية الجزيء ، لذلك نحصل على ترتيب المقدار الترد دي . يمكن مقارنة هذه القيم بتلك الواردة في جداول تعريف نطاقات الامتصاص لأطياف الأشعة تحت الحمراء.

نموذج الكم : كذالك يسمح النموذج الكمي بتبرير امتصاص الموجة الكهرومغناطيسية للتردد لأن الطاقة الاهتزازية للرابطة محددة وتعطى بالعلاقة التالية:

$$E_v = h\nu_0\left(v - \frac{1}{2}\right)$$

حيث: ν_0 التردد الذي قدمه قانون هوك

v عدد صحيح موجب أو معدوم يسمى عدد الكم الاهتزازي

يمكن حدوث الانتقال بين مستويين إذا كان $\Delta v = +1$ وبالتالي هناك انتقال محتمل إذا كان $v=\nu_0$ وفرق الطاقة بين المستويات يكون $\Delta E = h\nu_0$.

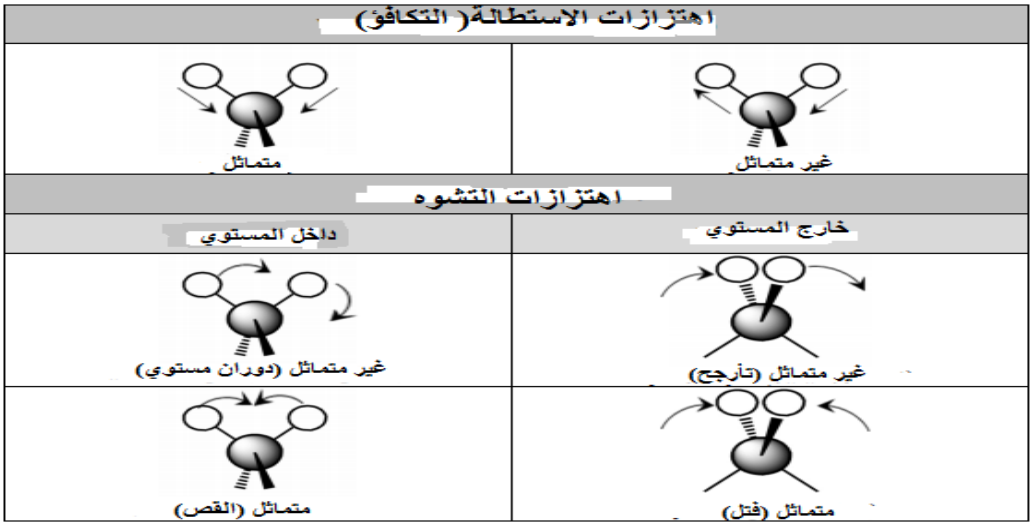
ب - جزيء متعدد الذرات

الوضع في هذه الحالة أكثر تعقيدًا:حيث تقترن المذبذبات المختلفة المكونة من ذرتين مرتبطتين برابطة تساهمية. يمكن إجراء التبسيط (مبرر بنظرية الكم): يمكن تقسيم الاهتزازات المعقدة للجزيء إلى أوضاع اهتزاز مستقلة مختلفة تدعي بالأوضاع العادية.

أنواع الأوضاع العادية:

- اهتزازات الاستطالة أو التكافؤ

- اهتزازات التشوه الزاوي



الشكل 1: أمثلة على أوضاع الاهتزاز للمجموعة CH_2 علما ان كل وضع له تردد الرنين الخاص به.

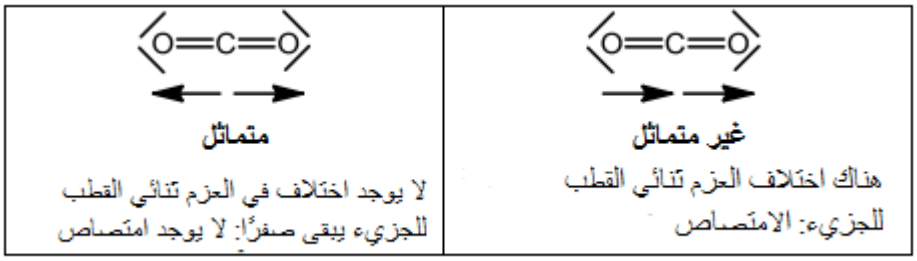
ملاحظة

في الواقع ، داخل الجزيء ، لا تؤدي جميع الروابط إلى الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء: هناك قاعدة الاختيار:تقول لكي يكون هناك امتصاص ، يجب أن يتغير العزم ثنائي القطب للجزيء أثناء الاهتزاز.

- هذا يبرر الامتصاص المنخفض بسبب الروابط المزدوجة C = C

- هذا يبرر عدم وجود أنماط معينة من اهتزاز جزيئات معينة

مثال: جزيCO_2 :



الشكل 2: أمثلة على أنماط اهتزاز الاستطالة

في الختام

ترددات الاهتزاز لمعظم مجموعات الذرات المميزة للجزيئات لا تعتمد كثيرًا على باقي الجزيء**:** وبالتالي ، فإن أرقام موجات الامتصاص تسمح ببساطة بالتعرف على روابط أو مجموعات مميزة معينة وبالتالي وظائف كيميائية معينة.

يمكن أن تكون أطياف الأشعة تحت الحمراء في بعض الأحيان معقدة للغاية بسبب ظهور نطاقات إضافية ناتجة عن توافقيات لترددات أساسية للامتصاص أو لمجموعات من ترددات معينة. ومع ذلك ، ليس من الضروري أن تكون قادرًا على تحليل جميع النطاقات التي تظهر على الطيف من أجل استخراج المعلومات الأساسية والمفيدة منها.

II - تحليل أطياف الامتصاص والنطاقات الكلاسيكية

1- ظهور طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء

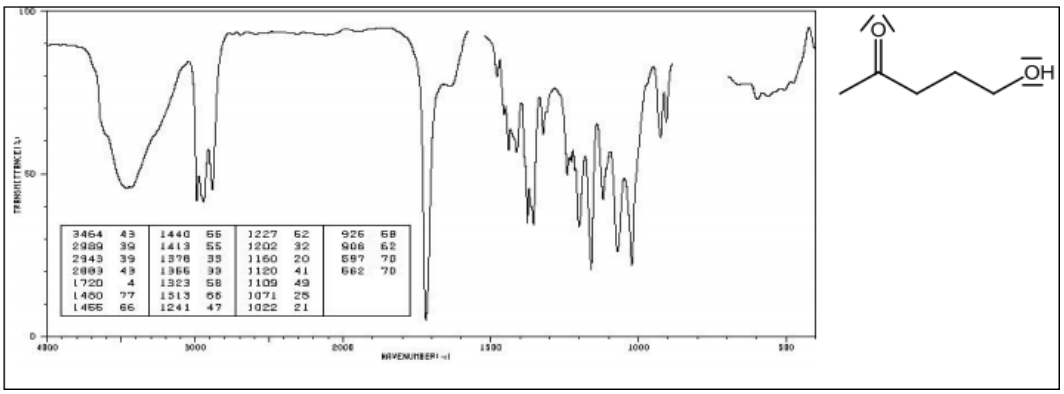
أ-المحاور

- يمثل محور ألإحداثي رقم الموجة (cm^{-1})، والمحور موجه من اليمين إلى اليسار (من500 إلى $^{-1}$ 4000 cm)

-المحور المنسق (التراتيب) متجه لأعلى ويمثل النفاذية في٪

- مثال : طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ **-5**

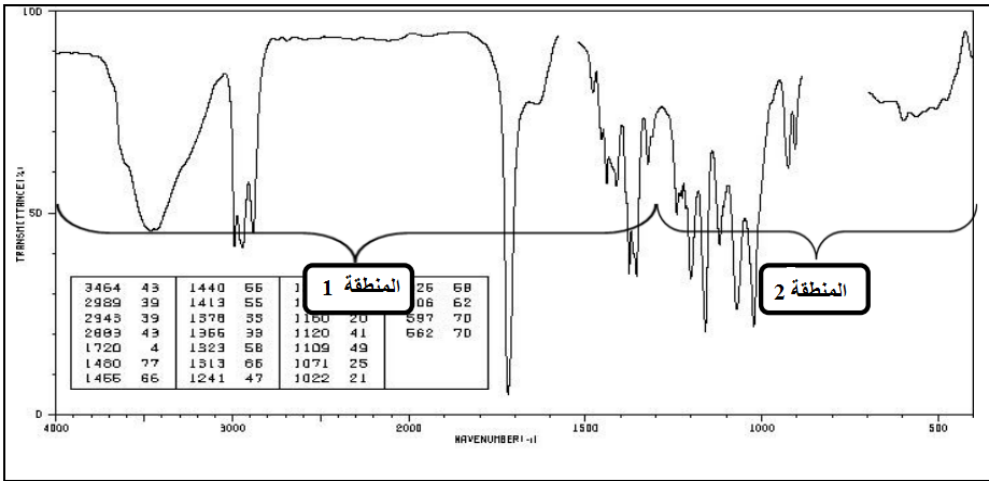
hydroxypentan-2-one



الشكل3: مثال على طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء

ب. مناطق الامتصاص

هناك منطقان للتحليل بشكل مختلف لطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء.



الشكل4: مثال على مناطق امتصاص الأشعة تحت الحمراء

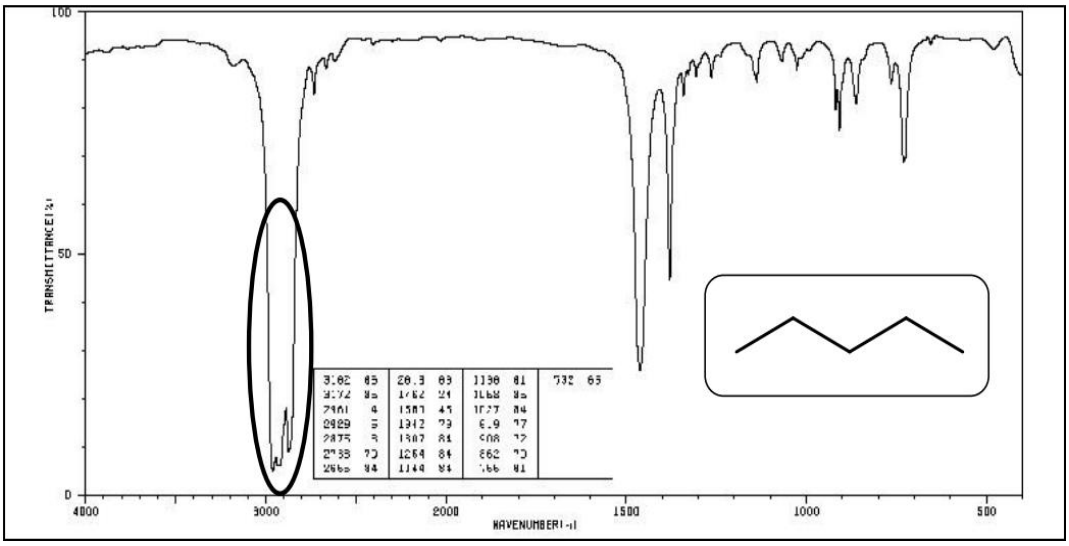
المنطقة 1 : (من1300 إلى $4000\ cm^{-1}$) معظمها اهتزاز استطالة

المنطقة 2: (من600 إلى $1300\ cm^{-1}$) معظمها اهتزازات التشوه(منطقة يصعب تحليلها غالبًا تسمى منطقة بصمات رقمية)

2. نطاقات الامتصاص الكلاسيكية

ا- السلسلة الكربونية

نأخذ مثال للتوضيح جزيئات تختلف في وظيفتها الكيميائية ولكن لها نفس سلسلة الكربون بهذا ا التسلسل CH_3--CH_2--



الشكل 5: طيف امتصاص البنتان للأشعة تحت الحمراء

تجربة رقم -1 (TP 4)

الكشف عن المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية **السائلة** باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR):

مبدا التجربة :

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية, حيث يتم التعرف على هذه المجموعات من خلال مواقعها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي إعطاء صورة تقريبية لبنية المركب المراد الكشف عنه.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- رابع كلوريد الكربون.
- حمض الخل.
- نيتروبنزين.
- أسيتون.

الادوات المستخدمة:

- أقراص بروميد البوتاسيوم KBr.

خطوات العمل:

أولا: إعداد العينة :

1- تنظيف اقراص بروميد البوتاسيوم بالاسيتون.
2- أخذ نقطة صغيرة من المادة العضوية الأولى وضعها على قرص بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص اخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق , ثم تثبت هذين القرصين على حامل معدني.

ثانيا: التعرف على المجموعات الوظيفية:

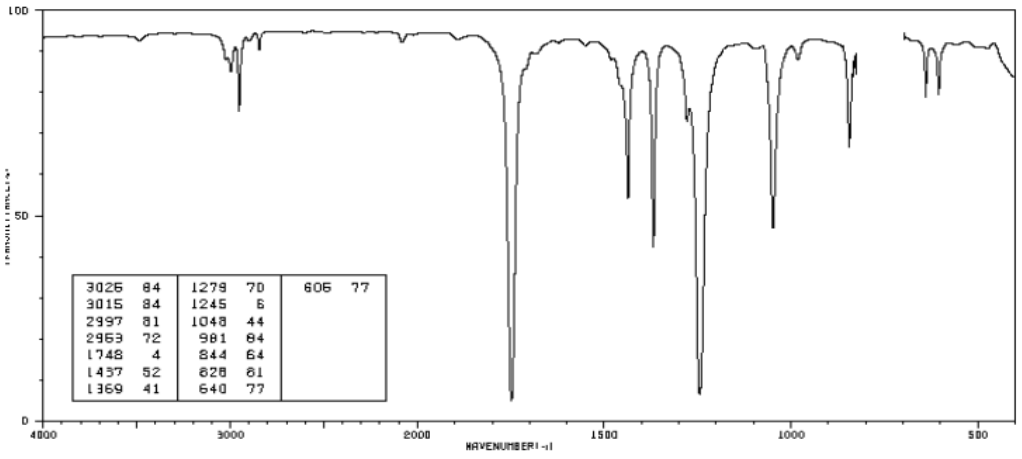
1- ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة بالجهاز.

2- ضع الحامل المعدني لأقراص بروميد البوتاسيوم في مسار الأشعة.
3- من خلال جدول مواقع المجموعات الوظيفية تعرف على المجموعات الوظيفية للعينة و من ثم تعرف على بنية المركب .
4- كرر الخطوات أعلاه للعينات السائلة الأخرى.

النتائج و الحسابات:

قم بما يلي:

- حدد مواقع المجموعات الوظيفية ديمازبلل في الشكل المرافق .



تجربة رقم -2- (TP 5)

الكشف عن المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية **الصلبة** باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR)

مبدا التجربة:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية, حيث يتم التعرف على هذه المجموعات من خلال مواقعها في طيف الاشعة تحت الحمراء وبالتالي اعطاء صورة تقريبية لبنية المركب المراد الكشف عنه.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- حمض البنزويك (صلب).
- بروميد البوتاسيوم.
- أسيتون

الادوات المستخدمة:

- حامل العينة الصلبة.
- المطحن.

- ملعقة صغيرة.

خطوات العمل:

أولا: اعداد العينة:

1- زن 0.001 من حمض البنزويك .g

2- زن بروميد البوتاسيوم. 0.1 من g

3- اخلط الوزنين في المطحن, ثم اطحن لمدة عشر دقائق في القاع بشكل دائري .

4- انقل الخليط إلى القطعة المخصصة للكبس و وزعه على السطح بشكل متساوي, ثم ضعه في المكبس.

5- شغل الكمبيوتر لمدة عشر دقائق لسحب الغازات والرطوبة.

6- اقفل 1000 لمدة ربع ساعة.kg الصمام الجانبي و اكبس بالعصا الى

7- نزل الضغط ببطء الى الصفر.

8- اقفل الجهاز, ثم اخرج القرص برفق باستخدام ملعقة صغيرة.

9- ضع القرص في حامل العينة الصلبة.

ثانيا: التعرف على المجموعات الوظيفية:

1- ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرقمة بالجهاز.

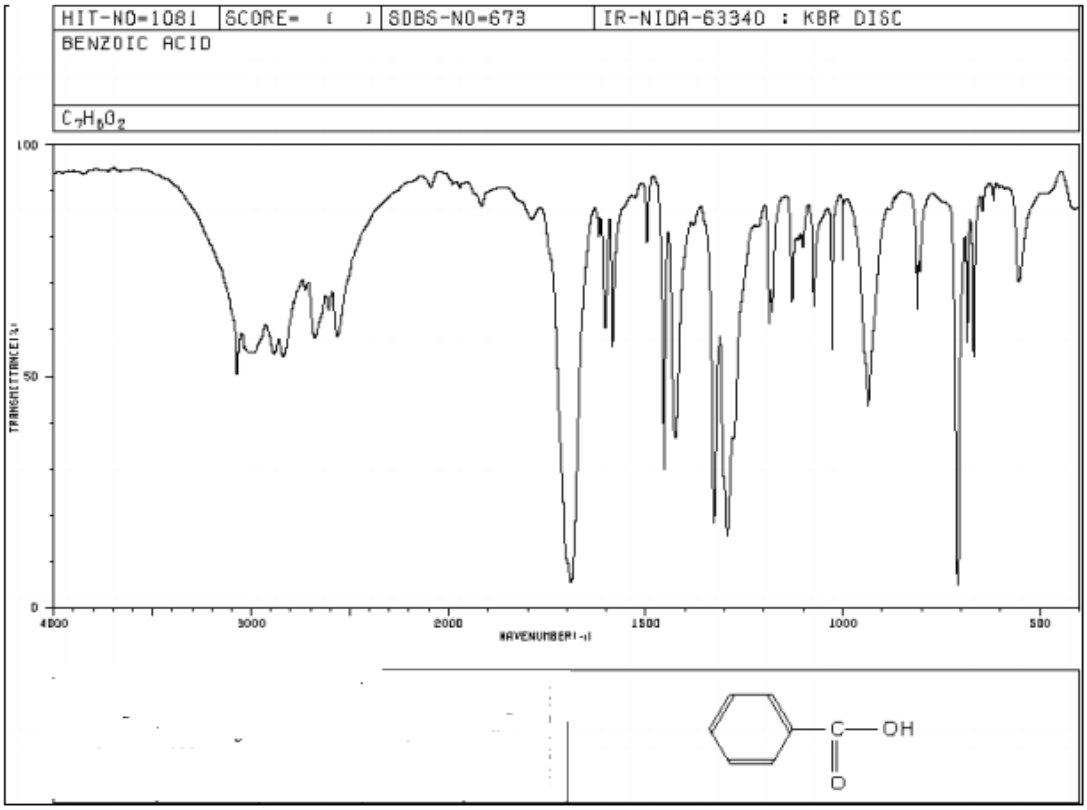
2- ضع الحامل المعدني للعينة الصلبة في مسار الأشعة.

3- من خلال جدول مواقع المجموعات الوظيفية تعرف على المجموعات الوظيفية للعينة, و من ثم تعرف على بنية المركب.

النتائج :

قم بما يلي:

- حدد مواقع المجموعات الوظيفية لحمض البنزويك في الشكل المرافق .
-

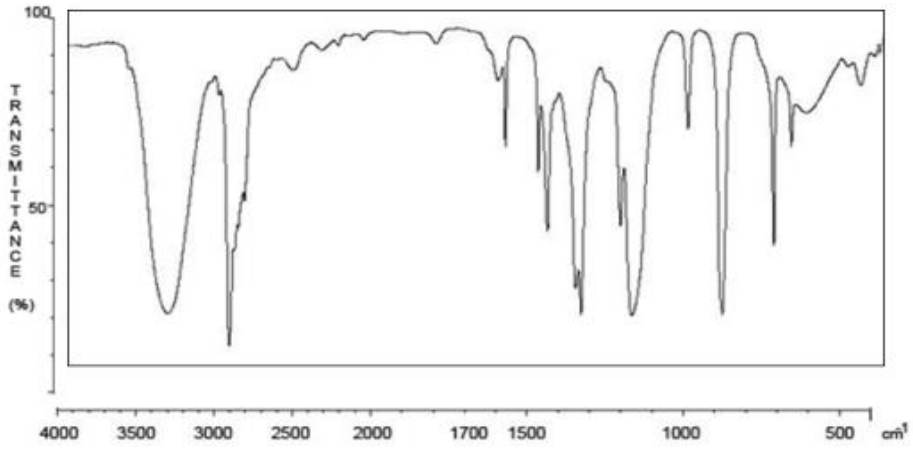


اجب عن الاسئلة التالية

1 - ما هو المقدار الكمي الممثل في الإحداثي والتراتيب وماهي وحدة قياسه**؟**

2- اشرح كيف تقاس قيمة النفاذية**؟**

- لدينا طيف IR لمركب **2- méthylpropan-2-ol**



3- لماذا يظهر الطيف "القمم" المقلوبة**؟**

4- ما هي خصوصيات محور الفواصل **؟**

5- ما هونوع الرابطة الموجودة بين 1500 et 4000 cm-1?

6- حدد قيمة (أو المجال) العدد الموجي المرتبط بهذه القمة؟

ملاحضة هامة يمكن الاستعانة بالروابط التالية

https://slideplayer.fr/slide/11784523

https://fr.khanacademy.org/science/organic-chemistry/spectroscopy-jay/infrared-spectroscopy-theory/v/ir-spectra-for-hydrocarbons

https://slideplayer.fr/slide/11784523/

https://www.youtube.com/watch?v=XYjHCpb1eUc

الأستاذ : سويعي بلقاسم