أمثلة

Examples

مثال 1 :

ضوء فوق بنفسجي طوله الموجي 300 nm أوجد:

أ- التردد المقابل لطول الموجة.

ب- كمية الطاقة التي يمتصها جزيء واحد عندما يسقط عليه هذا الضوء.

ج- كمية الطاقة التي يمتصها مول واحد من المادة.

الحل :

أ- لحساب التردد نستخدم العلاقة $\upsilon = \frac{c}{\lambda}$

$$\upsilon = \frac{3 \times 10^{8} \text{ m/s}}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} = 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ [Hertz]}$$

ب- لحساب الطاقة التي يمتصها جزيء واحد نستخدم العلاقة:

$$E = h\upsilon = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$= 6.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

ج- لحساب الطاقة التي يمتصها مول واحد من المادة، نضرب القيمة السابقة في عدد أفوجادرو N_A:

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$$

obeikandi.com

والطاقة التى يمتصها واحد مول تساوى :

$$39.7\ JMol^{-1} \times 10^4 = 4\times10^5\ Jmol^{-1} = 400\ KJMol^{-1}$$

مثال 2 :

يمتص كلوريد الهيدروجين HCl الأشعة تحت الحمراء عند التردد $2881\ cm^{-1}$

إحسب:

أ- طول الموجة لهذه الأشعة.

ب- تردد هذه الأشعة بوحدات Cps.

ج- التغير في الطاقة المصاحبة لهذا الإمتصاص.

الحل :

أ-

$$\lambda = \frac{1}{\upsilon'} = \frac{1}{2881\ cm^{-1}} = 3.471 \times 10^{-4}\ cm$$

$$= 3.471\ \mu m$$

ب- $\lambda\upsilon = c$

$$\therefore \upsilon = \frac{c}{\lambda}$$

$$\upsilon = \frac{3\times10^8\ m}{3.471\times10^{-6}\ m} = 8.637 \times 103\ Hz$$

ج- $\Delta E = h\upsilon$

$$= 6.626 \times 10^{-34} Js \times 8.637 \times 10^3\ Hz = 5.723 \times 10^{-20}\ J$$

obeikandl.com

مثال 3 :

إذا كانت قيمة ثابت القوة في HCl تساوي نفس القيمة في حالة HBr وكانت كتـــل الذرات هي H = 1 ، Cl = 35.5، Br = 80 فأي الجزيئين يكون تردد ذبذبته أعلى من تردد ذبذبة الآخر؟

الحل :

بما أن

$$\upsilon = \frac{1}{2\Pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ Hz$$

و

$$\upsilon' = \frac{1}{2\Pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ \ cm^{-1}$$

وحيث أن ثابت القوة له نفس القيمة في الجزيئين فإن التردد يعتمد على الكتلة المختزلة μ والتي تعطى من المعادلة : $\mu = \frac{m_H\, m_X}{m_H + m_X}$

وكلما زادت هذه القيمة قل التردد ويترتب على ذلك أن تردد HCl يكون أكبر من تردد HBr.

مثال 4 :

يظهر تردد ذبذبة المد C-H للكلوروفورم عند $3000\ cm^{-1}$، احسب تردد ذبذبة المـــد C-D عند إحلال الديوتيريم محل الهيدروجين في الكلوروفورم.

الحل :

بما أن

$$\upsilon' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ \ cm^{-1}$$

وحيث أن قيمة ثابت القوة واحدة في الحالتين فإن التردد يعتمد فقط على الكتلـــة المختزلـــة μ والتي تعطى من المعادلة :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

في حالة C-H تكون قيمة μ

$$\mu = \frac{12 \times 1}{12 + 1} = 0.92$$

وفي حالة C-D تكون قيمة μ

$$\mu = \frac{12 \times 2}{12 + 2} = 1.71$$

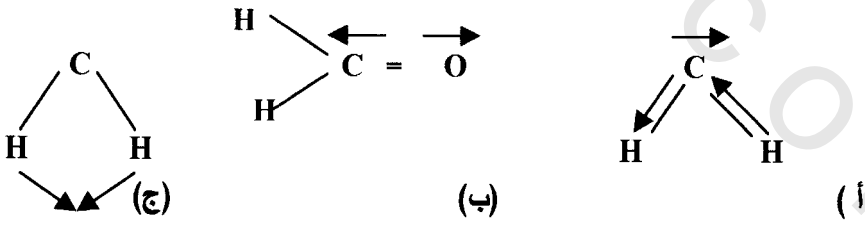
$$\therefore \frac{\upsilon'_{C-D}}{\upsilon'_{C-H}} = \frac{\sqrt{0.92}}{\sqrt{1.71}} = 0.73$$

فإذا كان تردد ذبذبة المد C-H في الكلوروفورم $3000\ cm^{-1}$ يكون تردد ذبذبة مد C-D هو:

$$3000 \times 0.73 = 2190\ cm^{-1}$$

مثال 5:

بين ذبذبة المد وذبذبة الإنحناء من بين الذبذبات التالية:

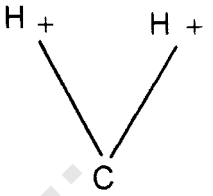


الحل :

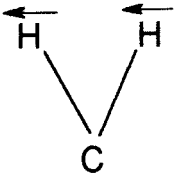
أ – ذبذبة مد ب – ذبذبة مد ج– ذبذبة إنحناء

مثال 6 :

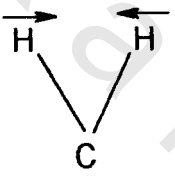
في الأشكال التالية بعض التصنيفات المكتوبة على الذبذبات غـــير صحيحـــة، إذكـــر التصنيفات غير الصحيحة علماً بأن + تدل على الحركة الي أعلى مستوى الصفحة و – تـــدل على الحركة الي أسفل مستوى الصفحة.



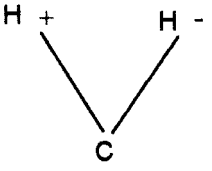
(ب) لي Twisting



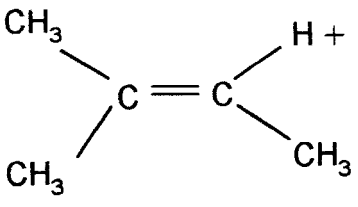
(أ) إلتواء Deformation



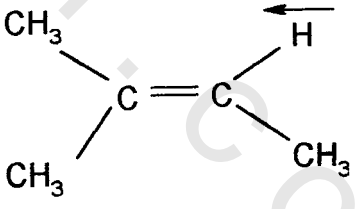
(د) تمرجح Rocking



(ج) تمايل Wagging



(و) انحناء خارج المستوى
out-of-plane bending



(هـ) انحناء في المستوى
In-plane bending

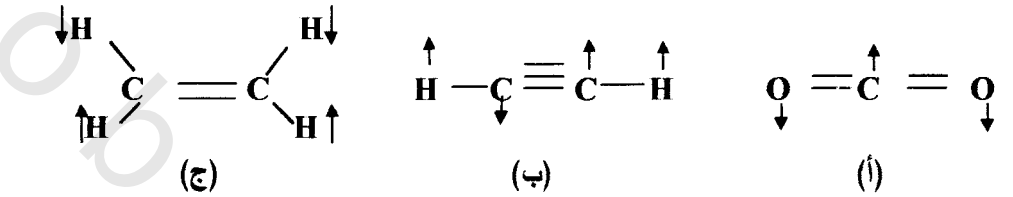
الحل :

الخطأ (أ) و (د) والتصحيح تبديل التصنيف بينهما وكذلك ب ، ح

obeikandl.com

مثال 7 :

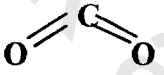
هل يمكن أن تمتص الذبذبات التالية الأشعة تحت الحمراء؟



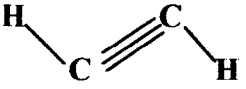
(أ) (ب) (ج)

الحل :

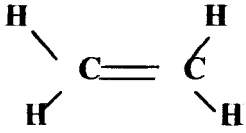
في (أ) يوجد تغير في عزم ثنائي القطب



وفي (ب) ثنائي قطب الرابطة متزن
ولايوجد عزم ثنائي قطب



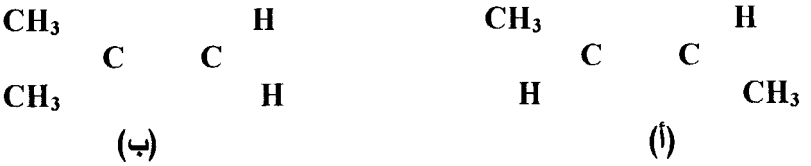
وفي (ج) ثنائي قطب الرابطة متزن
ولايوجد عزم ثنائي قطب



لذلك (أ) نشطة للأشعة تحت الحمراء أي تمتصها ولكن الذبذبات في (ب) و(ج) لاتمتص الأشعة تحت الحمراء.

مثال 8 :

في الشكل تشكيلان للألكينات (Isomeric alkenes)، بين في أيهما يكون شريط امتصاص المد C = C أقوى من نظيره في التشكيل الآخر؟.

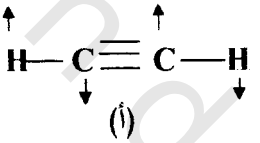


الحل :

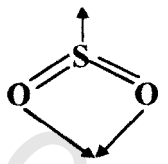
في التشكيل (أ) التأثيرات التحريضية لمجموعات الميثيل متوازنة تماما لأن (أ) له مركز تماثل. وفى الحقيقة ذبذبة المد C = C فى (أ) لاتمتص الأشعة تحت الحمراء ويقال عنها أنها غير نشطة للأشعة تحت الحمراء (Infrared inactive).

مثال 9 :

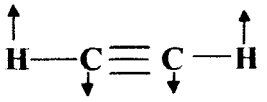
هل ذبذبات الإنحناء المبينة في الأشكال التالية تمتص الأشعة تحت الحمراء؟.



(أ)



(ب)



(ج)

الحل :

أ – شكل هذا الجزيء بعد ذبذبة الإنحناء سيكون

ولا يوجد ثنائي قطب قبل التغيير، وبعد التغيير تظل ثنائيات الأقطاب متوازنة وبذلك لايمتص هذا الجزيء الأشعة تحت الحمراء.

ب- هذه الذبذبة تمتص الأشعة تحت الحمراء لأنها تشبه ذبذبة انحناء CO_2.

ج- الشكل بعد ذبذبة الإنحناء يكون ويوجد هنا ثنائي قطب لم يكن موجوداً قبل التغيير وعلى ذلك يوجد تغيير في عزم ثنائي القطب وينشأ عن ذلك امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

مثال 10 :

افترض أن لجزيء ما ثلاثة ذبذبات أساسية عند $2500cm^{-1}$ و $2000cm^{-1}$ و $800cm^{-1}$.

أ - أوجد أول ثلاث مضاعفات للذبذبات الأساسية Overtones.

ب - تراكبات الأشرطة على الصورة $(\upsilon_1 + \upsilon_2)$.

الحل:

أ- المضاعفات هي $1600\ cm^{-1}$ و $4000\ cm^{-1}$ و $5000\ cm^{-1}$.

ب- التراكبات هى $2800\ cm^{-1}$ و $3300\ cm^{-1}$ و $4500\ cm^{-1}$. وقد سبق أن أوضحنا أن المسافات بين مستويات الطاقة تقل كلما زاد العدد الكمي، لذلك يوجد المضاعف الأول عادة عند تردد أقل قليلاً عن ضعف تردد الذبذبة الأساسية.

مثال 11 :

يظهر لجزيء أشرطة امتصاص أساسية قوية عند الترددات التالية:-

أ - ذبذبة إنحناء عند $730\ cm^{-1}$.

ب- ذبذبة مد C-C عند $1400\ cm^{-1}$.

ج- ذبذبة مد C-H عند $2950\ cm^{-1}$.

أكتب ترددات الأشرطة الممكن وجودها من تراكب الذبذبات أو المضاعفات الأولى لها.

obeikandl.com

الحل :

توجد المضاعفات عند ضعف التردد الأساسي أي عند $1460cm^{-1}$ و $2800cm^{-1}$ و $5900cm^{-1}$. أما التراكيبات فتظهر عند؛

$$730 + 1400 = 2130\ cm^{-1}$$
$$730 + 2950 = 3680\ cm^{-1}$$
$$1400 + 2950 = 4350\ cm\text{-}1$$

مثال 12 :

رابع كلوريد الكربون له أربع ذبذبات أساسية يظهر ثلاثة منها عند $217\ cm^{-1}$ و $459\ cm^{-1}$ و $313\ cm^{-1}$، ويتوقع وجود الذبذبة الرابعة في المنطقة من $700cm^{-1}$ الى $800\ cm^{-1}$، ويظهر في طيف هذه المادة مزدوج متساوي الشدة عند $791cm^{-1}$ و $762cm^{-1}$. كيف تفسر ظهور خمسة ذبذبات أساسية لهذا المركب؟.

الحل :

يمكن ظهور شريط ناتج عن تراكب ذبذبتين $313 + 459 = 772\ cm^{-1}$. وبسبب رنين فيرمي بين الذبذبة الأساسية الرابعة المتوقعة وهذه الذبذبة يظهر الشريط الخامس. يلاحظ في هذه الحالات أنه من الصعب تحديد أى شريط من المزدوج هو الأساسي وأيهما هو المضاعف أو المتراكب.

مثال 13 :

احسب عدد الذبذبات الأساسية للجزيئات التالية:

أ - ميثان (CH_4)

ب- ايثين ($HC = CH$)

الحل :

أولاً : لابد من تحديد هل الجزيء خطي أو غير خطي.

ثانياً : نبدأ في حساب عدد الذرات ثم تطبيق الصيغ المعروفة الآتية:

في حالة الجزيء الخطي عدد درجات الحرية تعطى بالمعادلة 3×N-5، وفي حالة الجزيء غير الخطي عدد درجات الحرية تعطى بالمعادلة 3×N-6.

وعلى هذا الأساس (أ) غير خطي وعنده خمسة ذرات وعدد ذبذباته الأساسية تساوي 9 = 6 - 3×5. أما (ب) فهو خطي وعنده أربع ذرات وعدد ذبذباته الاساسية تساوي 7= 5 - 3×4.

مثال 14 :

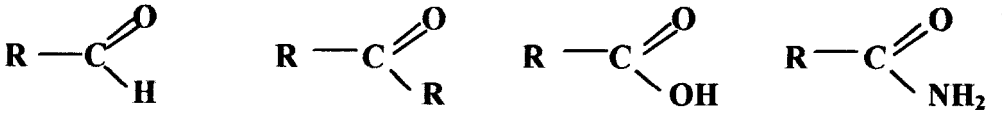
إفترض وجود تردد ذبذبة المد C-H، إذكر أي التبديلات التالية تحدث تغيراً أكبر في هذا التردد؛ تبديل ذرة الهيدروجين بذرة ديوتيريوم أم تبديل ذرة الكربون بذرة كلور؟.

الحل :

تبديل ذرة الهيدروجين بالديوتيريوم.

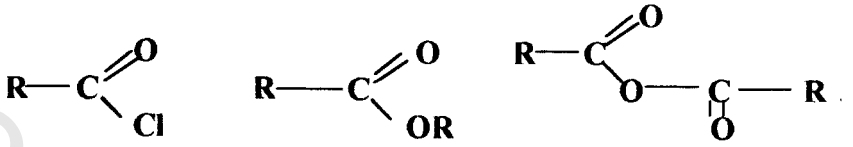
مثال 15 :

توجد مجموعة الكربونيل في مدى واسع من الجزيئات العضوية ذات الخواص المتباينة كما يوضح الشكل.



الدهايد — الكيتون — حمض الكربوكسيل — الأميد

openkandl.com



حمض الكلورايد　　الكربوكسيل　　أنهايدريد

حدد المنطقة التي يمكن أن يظهر فيها شريط المد لإمتصاص C = O، وقارن هذه المنطقة بالمنطقة التي يظهر فيها شريط المد C = C وإذكر كذلك المجموعات التي يمكن أن يظهر لها أشرطة في هذه المنطقة.

الحل :

يظهر شريط تردد ذبذبة المد C = O في الفترة من 1620 cm^{-1} الي 1800 cm^{-1}، وهذا المدى يكون دائماً أعلى من المدى الذي تظهر فية أشرطة تردد المد C=C.

ترددات المد للمجموعتين C = C و C = N وتردد الانحناء N - H يمكن أن يظهر لها أشرطة إمتصاص في المدى المذكور ولكن كل منهم يشغل مدى أضيق من C = O.

بالرغم من أن شريط تردد المد C = C يظهر في مدى ضيق مع C = O إلا أنه يمكن تمييز كل منهما بسهولة وذلك لأن شدة إمتصاص C = O تكون دائماً أقوى من شدة إمتصاص C = C، لماذا ؟.

تظهر أشرطة امتصاص C = O أقوى لأنها ذات قطبية أعلى من قطبية C = C بكثير مما يجعل التغير فى عزم ثنائي القطب للمجموعة C = O أكبر ويترتب على ذلك امتصاص أقوى حيث أن شدة الإمتصاص تزداد بزيادة التغير في عزم ثنائي القطب.

مثال 16 :

أ – رتب ترددات مجموعات الكربونيل الموضحة بالمثال السابق من التردد الأقل الى التردد الأعلى.

ب- إذكر الجزيء الذي يعطي أعلى تردد مد للمجموعة C = O والجزيء الذي يعطـــي أقـل تردد مد لنفس المجموعة في الجزيئات التالية:

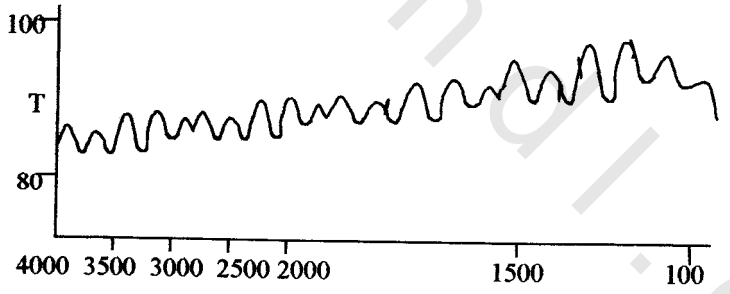
CH_3CONH_2 CH_3COCH_3 CH_3CHO
CH_3COCl $CH_3COOCOCH_3$

الحل :

أ - الأميد، الكيتونات، الألدهليد-الإستر، كلوريد الحمض-الأنهايدرايد
ب-الأعلى $CH_3COOCOCH_3$ الأقل CH_3CONH_2.

مثال 17 :

من نموذج التداخل الموضـــح فـــي الشـــكل احســـب ســـمك الخليـــة.



الحل :

1- نحسب عدد حلقات التداخل من القمة للقمة في الشكل ونفرض انها 10.
2- نفرض أن القمة الأولى عند التردد الموجي $3200\ cm^{-1}$ والأخيرة عنـــد الـــتردد الموجـــي $1200\ cm^{-1}$.

إذن سمك الخلية يساوي

$$L= \frac{n}{2(\upsilon_2' - \upsilon_1')} = \frac{10}{2\times 2000} = 0.0025\ cm$$

مثال 18 :

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء لفيلم من البولي أميد، الذي معامل انكساره 1.5، بطريقة الإنعكاس الكلي الموهن، وكانت مادة الوسط العاكس KRS - 5 ومعامل انكسارها 2.4. إذا سقط الشعاع على الوسط العاكس بزاوية 60° فما هو العمق الذي ينفذه الشعاع في العينة عند الأعداد الموجية التالية؟

أ- $1000\ cm^{-1}$ ب- $1500\ cm^{-1}$ ج- $3000\ cm^{-1}$

الحل :

ت- أولاً: نحول العدد الموجي الى طول موجي

$$\lambda = \frac{1}{1000} = 10^{-3}cm = 10^{-5}\ m$$

(أ)

$$dp = \frac{10^{-5}/1.5}{2\Pi\left[\sin 60 - \left(\frac{1.5}{2.4}\right)^2\right]^{0.5}} = 1.5 \times 10^{-6}m = 1.5\ \mu m$$

$d_P = 1\ \mu$

(ب)

(ج)

$dp = 0.5\ \mu m$

يلاحظ أن عمق النفاذ عند العدد الموجي الأقل أكبر من العمق عند العدد الموجي الأعلى.

مثال 19 :

هل شدة إمتصاص ذبذبة المد C-O تكون أقوى من شدة إمتصاص ذبذبة المد C-C أم العكس ؟ لماذا؟.

الحل :

تعتمد شدة إمتصاص أي مجموعة علي مقدار التغير في عزم ثنائي القطب أثناء الذبذبة. ومن المعروف أن هذا التغير في حالة C-O يكون أكبر منه في حالة C-C. في الحالة الأولى القطبية أعلى ويترتب على ذلك أن إمتصاص المد C-O يكون أقوى من إمتصاص المد C-C.

مثال 20 :

إذا كانت إمتصاصية Absorbance (A) محلول من Hexan-l-ol تركيزه 1.0% W/V هو 0.37 عند $3600\ cm^{-1}$. إحسب معامل الإمتصاص المولاري عند هذا التردد علماً بأن سمك الخلية 1.0 mm.

الحل :

تركيز 1.0% W/V تعني واحد جرام ذائب في $1000\ cm^3$ ($10g\ dm^{-3}$) و الكتلة الجزيئية النسبية لـ Hexan-l-ol ($C_6H_{13}OH$) = 92. وعلي ذلك التركيز يحسب كالتالي:

$$\frac{10}{92}\ mol\ dm^{-3} = 0.11\ mol\ dm^{-3}$$

من قانون بير $A = \varepsilon Cl$

$$\therefore \varepsilon = 0.37/0.11 \times 1 = 3.4\ m^2\ mol^{-1}$$

مثال 21 :

يظهر شريط امتصاص تابع لتردد ذبذبة المد C = O في مجموعة الكربونيل بعد $1700\ cm^{-1}$، إستبعد أنواع الكربونيل التي لا يتبعها هذا الشريط من الأنواع التالية:

حمض الكربوكسيل، إستر، حمض الكلورايد، الأميد، كيتون غير مشبع (سلسلة مفتوحة)، ألديهايد.

الحل :

يستبعد الأميد والكيتون غير المشبع.

مثال 22 :

الجدول المبين يحتوي على سمك الخلية والنفاذية في المائة T%، اوجد قيمة شـــدة الأمتصاص (absorbance)، وإرسم العلاقة بينها وبين سمك العينة.

السـمك	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
النفاذيـــة T%	0	50	25	12.5	6.25	3.125
$T=\frac{I}{Io}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{50}{100}$	$\frac{25}{100}$	$\frac{12.5}{100}$	$\frac{6.25}{100}$	$\frac{3.125}{100}$
$\frac{1}{T}$	1	2	4	8	16	32
A	0.0	0.301	0.602	0.903	1.204	1.515

الحل :

العلاقة خطية وتحقق قانون بير.

مثال 23 :

احسب ما يلـــي:

أ - قيمة الإمتصاصية A لسائل ينفذ 12% من الأشعة الساقطة عليه.

ب- النسبة المئوية للأشعة النافذة لمحلول قيمة A (absorbance) له 0.55.

ج- أوجد قيمة الامتصاصية (Absorbance) لسائل تركـيزه $0.0007\ mol\ dm^{-3}$ وسـمك الخلية 2cm ومعامل الإمتصاص المولاري $650\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

الحل :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$$

$$A = \log \frac{100}{12} = \log 8.333 = 0.92$$

أ- $$\frac{\log 100}{I} = 0.55$$

ب- $$I = \frac{100}{3.548} = 28\ \%$$

ج- $$A = 650 \times 0.00070 \times 2 = 0.91$$

مثال 24 :

احسب التركيز بوحدات $mg\ dm^{-3}$ لمحلول كل من المركبين A, B والسمك يســـاوى 1 cm.

المركب	Mr	ε	A
A	250	1000	0.10
B	250	100 000	

الحل :

المركب A

$$A = \varepsilon cl \qquad \therefore C = \frac{A}{\varepsilon l}$$

$$C = \frac{0.1}{1000 \times 1} = 1 \times 10^{-4}\ mol\ \ dm^{-3}$$

$$\therefore C = 250 \times 10^{-4}\ g\ dm^{-3} = 25\ mg\ dm^{-3}$$

المركـــب B

$$C = \frac{0.1}{100000 \times 1} = 1 \times 10^{-6} \ mol \ dm^{-3}$$

$$= 250 \times 10^{-6} \ g \ dm^{-3} = 25 \times 10^{-2} \ mg \ dm^{-3}$$

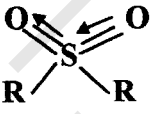
من الواضح أنه كلما زاد معامل الإمتصاص المولاري قل التركيز.

مثال 25 :

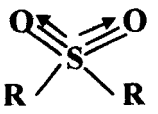
السلفوكسيد R - SO - R تمتص مثل السلفون R - SO_2 - R عند ترددات اقل مـــن $1400cm^{-1}$. علاوة على وجود فروق فى تردد المجوعتين توجد طريقة سهلة للتفريق بينـــهما فما هي؟.

الحل :

يظهر لمجموعة السلفون شريطان قويان تابعان لذبذبتي المد التمـــاثلي واللاتمـــاثلي S = O كما فى الشكل التالي:



ذبذبة اللاتماثل



ذبذبة تماثل

وتكون الترددات عند $1120 \ cm^{-1}$ - 1160 و $1300 \ cm^{-1}$ - 1350.

مثال 26 :

يظهر لمجموعة كلوريد الســـلفونيل RSO_2 Cl امتصـــاص فـــى المنطقتيـــن (أ) أو المنطقتين (ب) التاليتين:

أ- $1100 - 1050\ cm^{-1}$ و $1300 - 1250\ cm^{-1}$

ب- $1210 - 1180\ cm^{-1}$ و $1410 - 1380\ cm^{-1}$

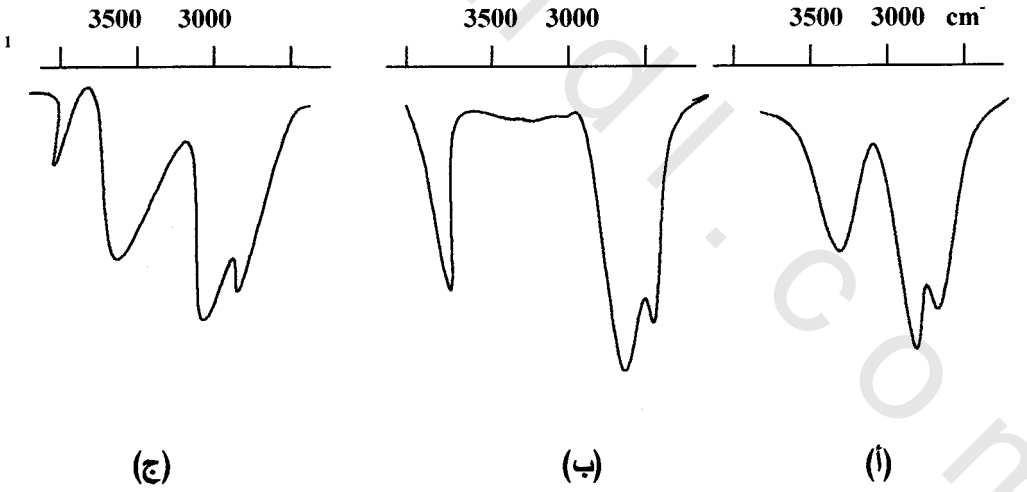
إذكر المنطقتين اللتين يظهر فيهما هذا الإمتصاص.

الحل :

هذا الإمتصاص يظهر في المنطقتين (ب) لأن وجود ذرة الكلور تزيد من تردد S = O نتيجة لجذب الإلكترونات.

مثال 27 :

سجلت الأطياف -الموضحة بالشكل التالي- لمركب ما بتركيزات مختلفة في رابع كلوريد الكربون. وضح الطيف المسجل لأعلى تركيز والمسجل لأقل تركيز.



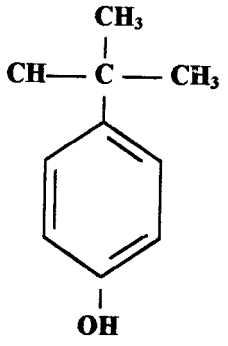
(ج) (ب) (أ)

الحل :

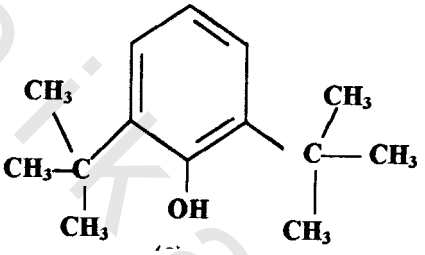
الطيف الموضح بالشكل (ج) هو الأعلى تركيز و الطيف الموضح بالشكل (ب)هو الأقل تركيز.

مثال 28 :

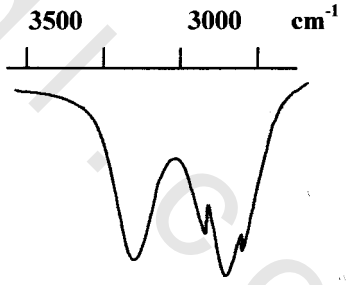
الأطياف الموضحة بالاشكال التالية مسجلة لمركبات الفينول على صورة محلول في رابع كلوريد الكربون بتركيز مولارى واحد. "إذكر الطيف الذي يتبع المركب الأول".



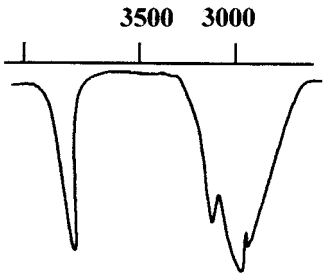
(1)



(2)



(أ)



(ب)

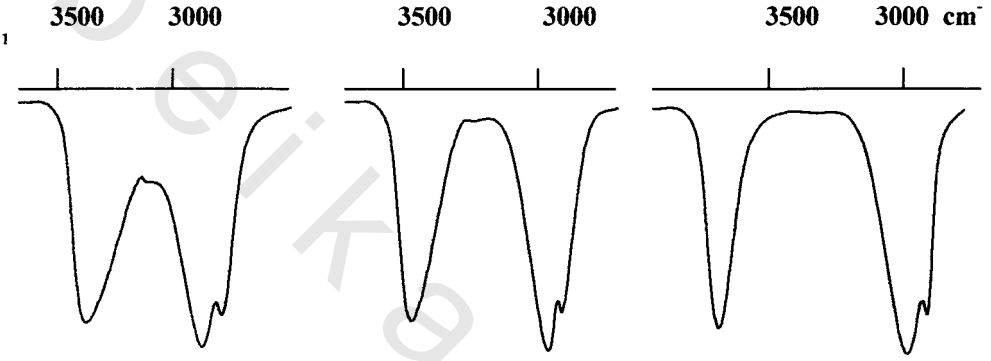
الحل :

الطيف الأول (أ) يتبع المركب الأول حيث أن وجود المجموعات الضخمة في مركب 2 يمنع هيدروجين مجموعة الكربوكسيل من الإقتراب من أكسجين مجموعة هيدروكسيل في جزئ آخر، وهذا يجعل OH مجموعة حرة.

obeikandl.com

مثال 29 :

أي من الأطياف التالية يعطى أوضح دليل على وجود رابطة هيدروجينية في الجزيء؟.

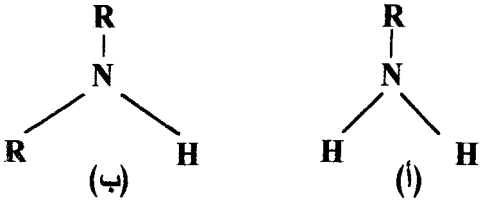


الحل :

الطيف في الشكل (ب) لأن الإمتصاص عند تردد منخفض في محلول مخفف يدل على أن الرابطة الهيدروجينية لا تعتمد على التركيز وهذا ما يميز الترابط الهيدروجينى في الجزيء.

مثال 30 :

كيف تفرق بين ذبذبة المد N - H في الأمين الأولى (أ) والأمين الثانوى (ب)؟.



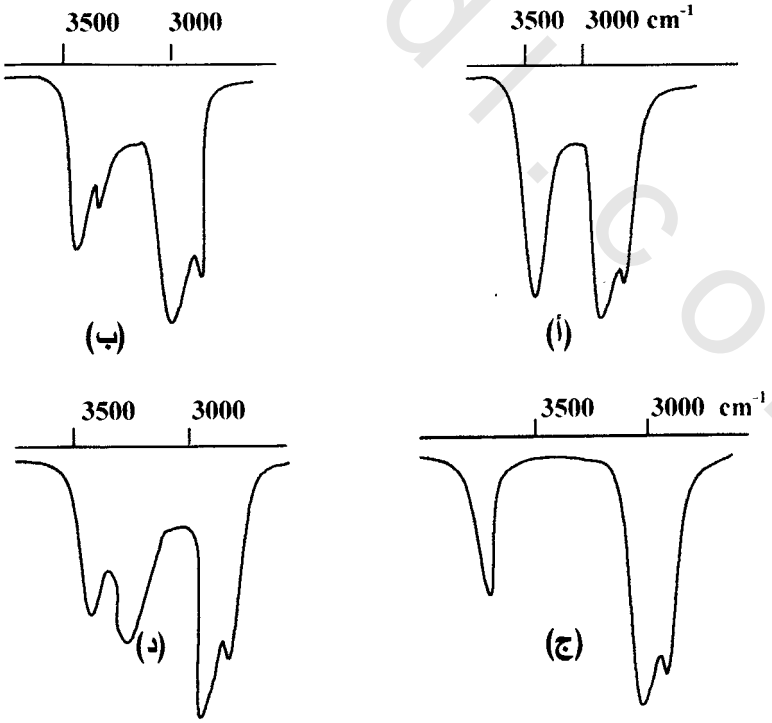
obeikandl.com

الحـــل :

يظهر لامتصاص ذبذبة المد N - H في الأمين الأولى مزدوج من الأشرطة أحدهمـــا للتذبذب التماثلي والآخر للتذبذب اللاتماثلي والفرق بين ترددتهما حوالي $100\ cm^{-1}$، ولايعتمد على التركيز. ولكن امتصاص هذه المجموعة فى حالة الأمين الثانوي يعطى شـــريطاً واحـداً بالرغم أنه يمكن أن ينشأ عن الترابط الهيدروجيني شريط آخر مما يعطى نفس الشكل كما فـي حالة الأميد الأولى ولكن يمكن التغلب على ذلك بتخفيف التركيز ليختفي الشريط النـــاتج عـن الترابط الهيدروجيني.

مثال 31 :

ذبذبة المد N - H الحرة وأيضاً ذات الترابط الهيدروجيني تظهر في منطقـــة ذبذبـــة المد O- H ذات الترابط الهيدروجيني ولكن من المعروف أن شـــريط امتصـــاص المجموعـــة الأولى يظهر دائماً أقل إتساعاً من شريط مجموعة O-H. آي مـــن الأطيـــاف التاليـــة يتبـــع إمتصاص الأمين؟.



الحل :

الطيف (ب) وذلك لأن أشرطة إمتصاص الطيف (د) و (أ) عريضة جداً ومن ثم لايمكن إعتبارها تابعة لإمتصاص N – H، أما في حالة الطيف (ج) تظهر الأشرطة خارج منطقة إمتصاص N - H ولكنه يميز امتصاص مجموعة OH الحرة، الطيف (د) يميز مركب هيدروكسيل يحتوى على مجموعات هيدروكسيل بعضها مرتبطة وبعضها حر.

مثال 32 :

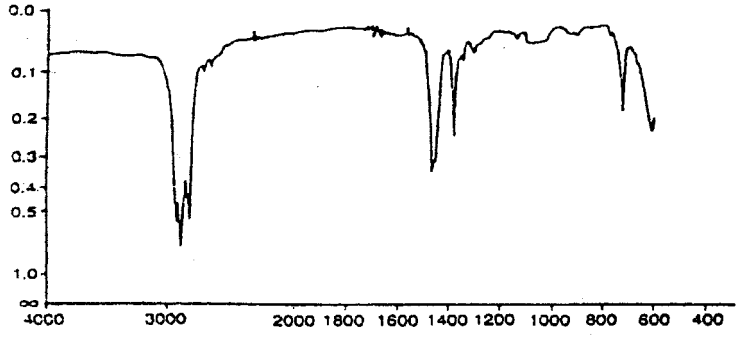
كيف يمكنك تحديد ما إذا كانت ذرة الأكسجين في المركب $C_6 H_{10}O$ تتبع مجموعة الهيدروكسيل أو الكربونيل أو الايثر؟.

الحل :

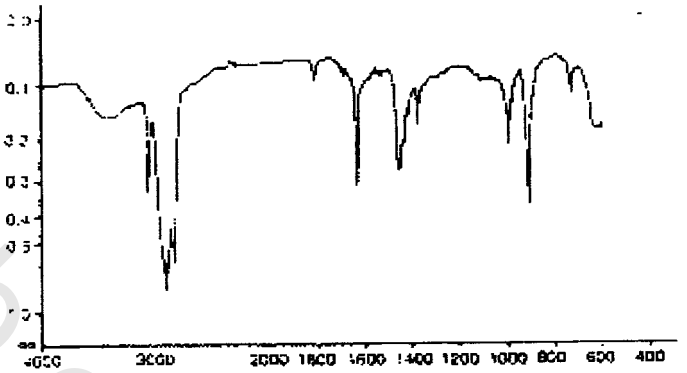
يعطى الكربونيل شريط امتصاص قوي في المنطقة من $1800\ cm^{-1}$ الي $1650\ cm^{-1}$ ويظهر لمجموعة الهيدروكسيل امتصاص قوي في المنطقة من $3650\ cm^{-1}$ الي $3100cm^{-1}$ علاوة على امتصاص قوي في المنطقة من $1250\ cm^{-1}$ الي $1000\ cm^{-1}$ أما مجموعة الايثير فتعطى امتصاصاً قوياً في المنطقة من $1250\ cm^{-1}$ الي $1000\ cm^{-1}$.

مثال 33 :

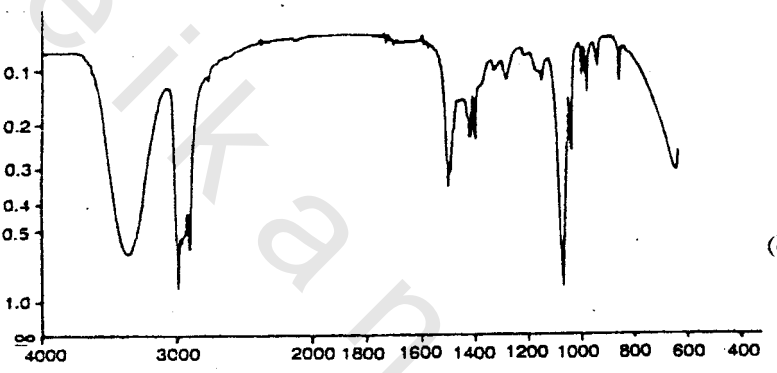
كل طيف من الأطياف الموضحة في الشكل يميز مركب معين. إستنتج اسم المركب المقابل لكل طيف.



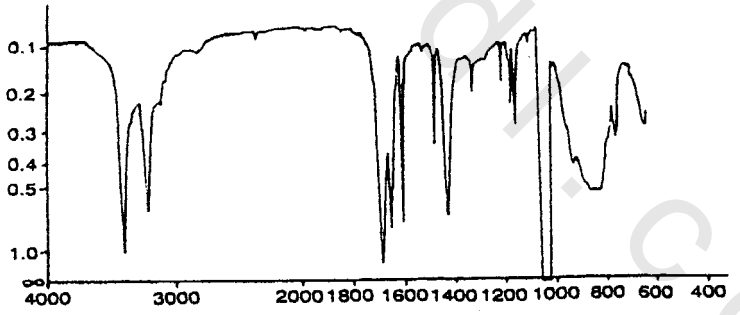
الطيف (1)



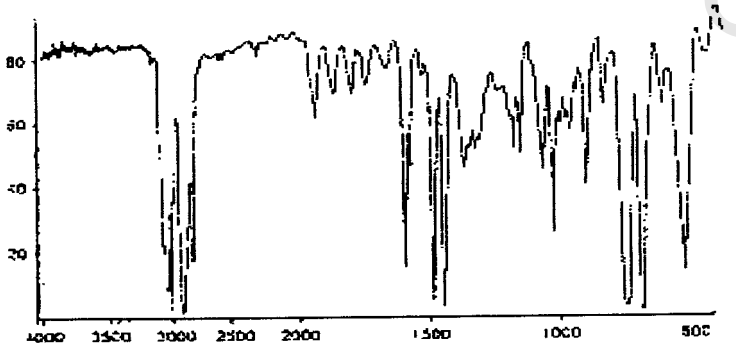
الطيف (2)



الطيف (3)



الطيف (4)



الطيف (5)

obeikandl.com

الحل :

الطيف (1)

لاحظ أنه لا توجد أشرطة بعد $3000\ cm^{-1}$ وهذا يعني عدم وجود أى مركب غير مشبع (Unsaturation) . الشريط عند $1467\ cm^{-1}$ يتبع تردد ذبذبة الإنحناء للمجموعة CH_2 بينما الشريط عند $1378\ cm^{-1}$ يتبع تردد ذبذبة الإنحناء التماثلية للمجموعة CH_3. عدم وجود أشرطة إمتصاص في المنطقة من $1300\ cm^{-1}$ الى $750\ cm^{-1}$ دليل على وجود مركب ذي سلسلة مستقيمة، و وجود الشريط عند $782\ cm^{-1}$ دليل على وجود عدد أربعة أو أكثر من مجموعة CH_2 في السلسله. من ذلك نستنتج أن المركب سائل صيغته الكيميائية $C_{10}H_{22}$ وهو n- decane.

الطيف (2)

في هذا الطيف وجود عدم التشبع ثابت لوجود شريط المد اللاتماثلي القوى للمجموعة غير المشبعة $C = CH_2$ عند $3080\ cm^{-1}$. الشريط القوى عند $1643\ cm^{-1}$ يدل على وجود مجموعة C = C. والأشرطة عند $998\ cm^{-1}$ و $915\ cm^{-1}$ و $720\ cm^{-1}$ تابعة لتردد ذبذبة الإنحناء للمجموعة C-H. الشريط الضعيف عند $720\ cm^{-1}$ يدل على وجود أربعة مجموعات CH_2 على الأقل. ووجود ترددات تتبع تردد ذبذبات الإنحناء C-H يدلنا على أن الجزيء يحتوي على مجموعة $C=CH_2$-. الشريط عند $1460\ cm^{-1}$ يتبع تردد ذبذبة الإنحناء في المستوى للمجموعة C=CH. وتردد ذبذبة الإنحناء التماثلي CH_3 تظهر عند $1380\ cm^{-1}$.

واضح أن أشرطة تردد ذبذبة المد CH المشبعة تظهر قبل $3000\ cm^{-1}$، وحيث أنه لايوجد إمتصاص في المنطقة من $1100\ cm^{-1}$ الي $1200\ cm^{-1}$ فإن المركب يكون ذى سلسلة مستقيمة والتركيب الوحيد المتوقع لهذا المركب هو؛

oct –1- ene $H_3C\ (CH_2)_5 - CH = CH_2$

وصيغته $C_8\ H_{16}$

الطيف (3)

لايوجد إمتصاص في مجموعة C-H بعد $3000\ cm^{-1}$ وهذا يدل على وجود جزيء مشبع. وجود شريط عريض بين $3200\ cm^{-1}$ و $3700\ cm^{-1}$ يدل على وجود كحول أو فينول.

لايوجد إمتصاص عند $720\ cm^{-1}$، ويستدل من ذلك على أن المركب لابد أن يكون متفرع. وجود الشريط المزدوج عند $1386\ cm^{-1}$ و $1375\ cm^{-1}$ دليل على وجود مجموعة أيزوبروبيل (Isopropyl group)، والشريط القوى عند $1040\ cm^{-1}$ ناتج عن إمتصاص ذبذبة المد C-O. والتركيب الوحيد المتوقع لهذا المركب هو؛

2- methyl propan –1 ol, $(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ OH$

الطيف (4)

وجود إمتصاص قوي مزدوج عند الترددات $3380\ cm^{-1}$ و $3180\ cm^{-1}$ يستدل منه على وجود مجموعة NH_2. ويوجد أيضاً إمتصاص تابع لذبذبة المد لمجموعة C = O عند $1665\ cm^{-1}$، وهذا يعطي دليلاً واضحاً على وجود أميد أولي (Primary Amide) وإحتواء المركب أيضاً على حلقة البنزين. وذلك يؤكد أن الجزيء هو البنزاميد (Benzamide).

الطيف (5)

واضح أنه لا يوجد أشرطة إمتصاص للمجموعتين CH_2 و CH_3 في المنطقة من $1300\ cm^{-1}$الي $1500\ cm^{-1}$ دليل على عدم وجود مجموعات ألكايل (ALKYL) في الجزيء، علما بأنه توجد أشرطة قبل وبعد $3000\ cm^{-1}$ مما يدل على أن الجزيء يحتوي على مجموعات C-H عطرية وأليفاتية (Aromatic (and Aliphatic. شريط ذبذبة المد C-H للبنزين تظهر عند $3000\ cm^{-1}$ و $3100\ cm^{-1}$، وأشرطة مضاعفات وتراكبات الترددات تظهر عند $1650\ cm^{-1}$ و $2000\ cm^{-1}$ ، وتظهر أشرطة ذبذبة المد الحلقى (C=C) عند $1550\ cm^{-1}$ و $1600\ cm^{-1}$ والمد الحلقى عند$1450\ cm^{-1}$ و$1500\ cm^{-1}$. ويظهر شريط ذبذبة الإنحناء داخل المستوى C-H عند $1000\ cm^{-1}$ و$1300\ cm^{-1}$ وخارج المستوى عند$600\ cm^{-1}$ و$900\ cm^{-1}$. الشريطان عند $700\ cm^{-1}$ و $780\ cm^{-1}$ يدلان على وجود حلقة أحادية الإحلال. يوجد أيضاً شريط لذبذبة المد C=C عند $1639\ cm^{-1}$ وشريطان تذبذب المد خارج المستوى عند $998\ cm^{-1}$ و$915\ cm^{-1}$. المركب هو البلمر البولي أستيرين.

مثال34 :

إنبعث عن بروميد الهيدروجين (Hbr) سلسلة من الخطوط في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة وكانت المسافة الفاصلة بين الخطوط تساوى $16.94\ cm^{-1}$. أحسب عزم

القصور الذاتي للجزيء علماً بأن الأوزان الذرية لكل من H و Br هي 1.0 و 79.92 علـــى التوالي.

الحل :

$$\Delta\varepsilon = 2B$$

$$16.94 = 2B$$

$$\therefore B = 8.47\ cm^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{6.626\times10^{-27}}{8(3.14)^2\times3.10^{10}\times I} = 8.47$$

$$\therefore I = 3.3059\ 10^{-37}\ gm.\ cm^2$$

مثال 35 :

يمتص أول أكسيد الكربون الطاقة في منطقة الموجات الميكرونية عند التردد 1.153 $\times 10^5$ MHz وينشأ هذا الامتصاص عن الانتقال بين مستويات الطاقـــة J = 0 ، J = 1. أحسب المسافة البينية υ' وعزم القصور الذاتي لـــCO.

الحل:

$$\upsilon' = \frac{\upsilon}{C}$$

$$= \frac{1.153\times10^5\times10\times10^6}{3\times10^{10}} = 3.84\ cm^{-1}$$

ونعلم أن $\Delta\varepsilon=2B$

$$\therefore B = 1.92\ cm^{-1}$$

وحيث أن

$$I = \frac{h}{8\pi^2 BC}$$

$$\therefore \quad I = \frac{6.626\times10^{-27}(\text{erg sec})}{8(3.14)^2\times1.92(\text{cm}^{-1})\times3\times10^{10}(\text{cm/sec})}$$

$$= 1.45\times10^{-35} \quad \text{gm . cm}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(12)(16)}{(12+16)(6.022\times10^{23}\text{gm})}$$

$$= 1.138\times10^{-22}\ \text{gm}$$

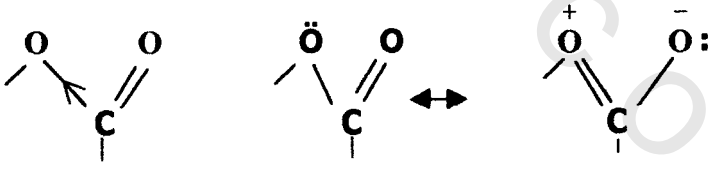
$$I = \mu r^2$$

$$= 1.45\times10^{-35} = 1.138\times10^{-22}\ \upsilon^2$$

$$\therefore\ r = 0.3569\times10^{-7}\ \text{cm}$$

مثال 36 :

عندما ترتبط مجموعة الكربونيل بذرة أكسجين يوجد تأثيران كل منها عكس الآخر يؤثران على مجموعة الكربونيل.



تأثير الرنين [يقلل التردد] تأثير تحريضي [يزيد التردد]

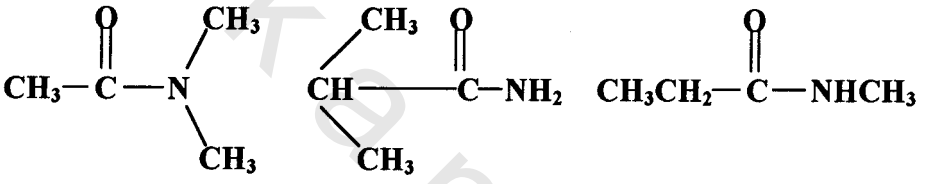
يمتص حمض الكربوكسيل الأليفاتي المشبع بالقرب من $1760\ \text{cm}^{-1}$. بالمقارنة بالكيتون الأليفاتي المشبع، حدد أي التأثيرين السابقين يتغلب في حمض الكربوكسيل؟.

الحل :

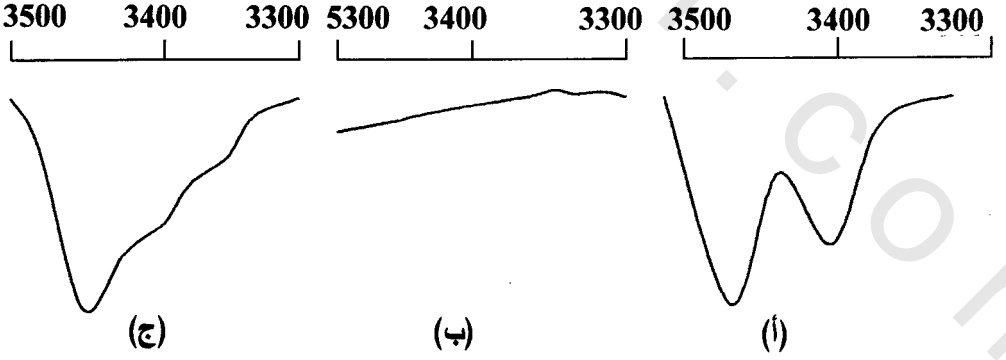
التأثير التحريضي، جذب الإلكترون من مجموعة الكربونيل، يزيد من رتبة الرابطـــة وعلى ذلك يزيد تردد هذه المجموعة.

مثـــال 37 :

يمكن التفريق بين الأميدات الأولية والثانوية والثالوثية باستخدام محاليل مخففة فـــي مذيبات غير قطبية وذلك بفحص منطقة الترددات العالية من أطياف إمتصاصها. رتب المركبات التالية حسب أجزاء الطيف المقابلة لها.



(1) (2) (3)



(ج) (ب) (أ)

الحـل :

الجزء (ج) يقابل المركب (3) و الجزء (ب) يقابل المركـــب (1) والجـــزء (أ) يقـــابل المركب الثاني.

مثـــال 38 :

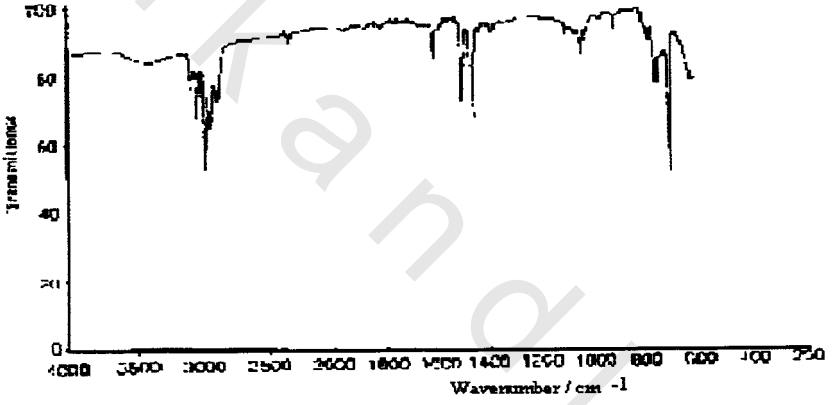
رتب الأطياف الموضحة في الشكل حسب إحتوائها على الآتي:

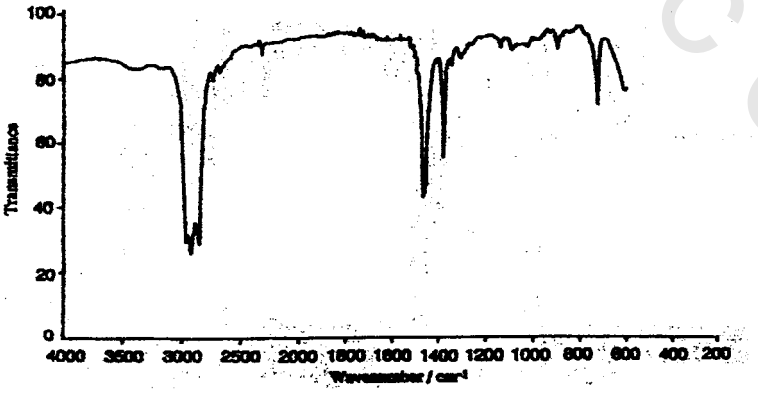
أ – رابطة C - H أليفاتية فقط.

ب– روابط C - H أليفاتية وعطرية.

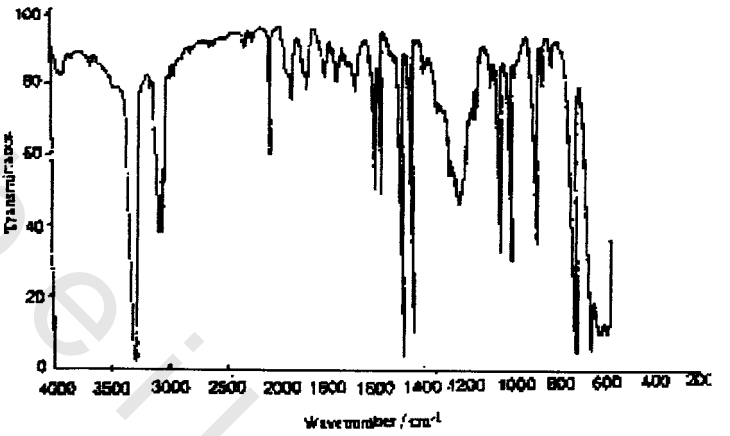
ج– مركب ألكين Alkene أو عطري.

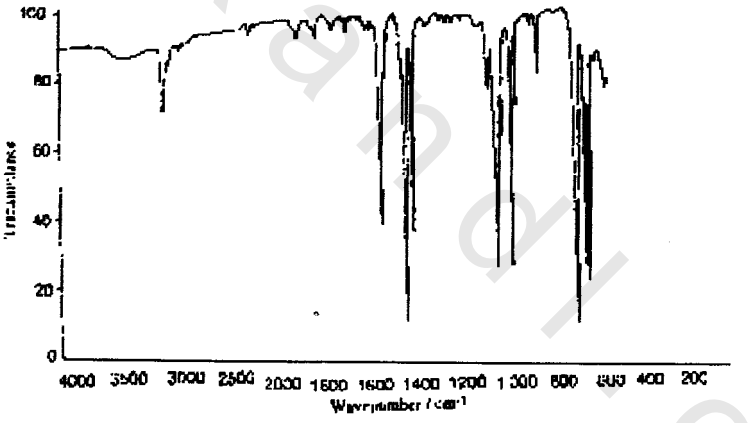
د– مركب ألكاين Alkyne.





obeikandl.com





الحل :

الطيف (1)، يظهر في هذا الطيف سلسلة من أشرطة إمتصاص ذبذبة المـــد C-H قبل وبعد $3000\ cm^{-1}$. معنى ذلك أن هذا المركب يحتـــوي علـــى روابـــط C-H الأليفاتيـــة والعطرية.

الطيف (2) لايظهر في هذا الطيف أشرطة إمتصاص بعـــد $3000\ cm^{-1}$ دليـــل علـــى إحتوائه على روابط C-H الأليفاتية فقط.

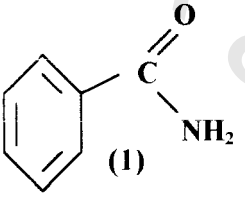
obeikandl.com

الطيف (3) يظهر في هذا الطيف أشرطة إمتصاص لذبذبة المد C-H العطرية في المنطقة من 3000 cm^{-1} إلى 3100 cm^{-1}. ويظهر أيضاً شريط إمتصاص قوي عند 3300 cm^{-1} دليل وجود تردد ذبذبة المد C-H للألكاين.

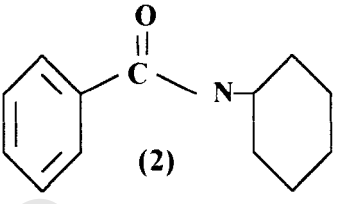
الطيف (4) لايظهر أشرطة إمتصاص قبل 3000 cm^{-1} وهذا ينفي وجود رابطة أليفاتيه فهذا المركب إما أن يكون عطري ولا يحتوى على مركب أليفاتي أو يكون مركب الكيني بسيط.

مثال 39 :

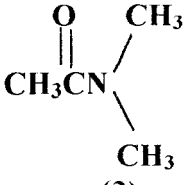
في أي مركبات الأميد التالية تعتمد ذبذبة المد لمجموعة الكربونيل عند قياسها في محلول على تركيز المحلول؟.



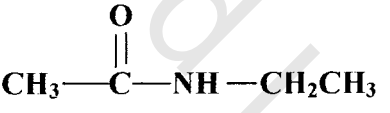
(1)



(2)



(3)



(4)

الحل :

كل من المركبين (1) و (4) يحتوي على ذرة هيدروجين متصلة بذرة نيتروجين ومن ثم من الممكن أن تشارك في رابطة هيدروجينية.

مثال 40 :

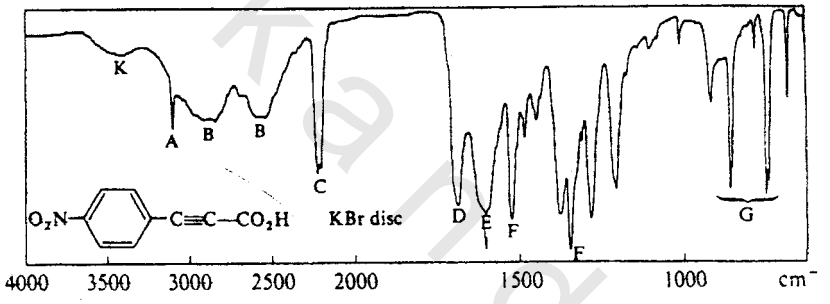
ما هي مادة الأقراص [النوافذ] التي يجب إستخدامها في خلية السوائل لقياس محلول مائي رقمه الهيدروجين PH = 7؟.

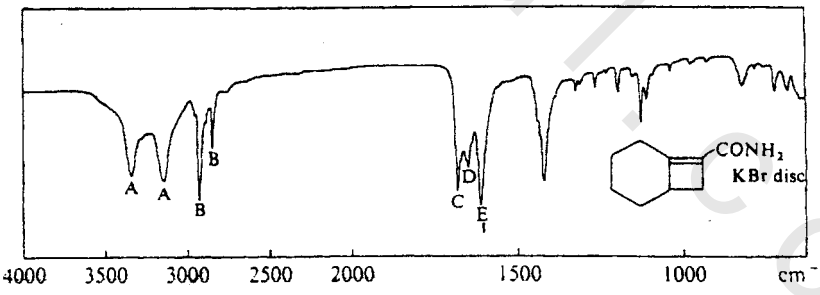
الحل :

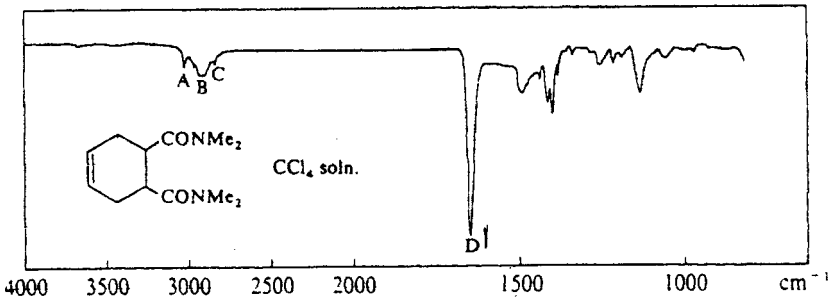
نعلم أن جميع المواد التي ذكرناها من قبل تذوب في الماء وعلى أي حـــال المادتـــان التي يمكن استخدامها في حالة السوائل المائية هما $Ca\ F_2$ أو $Ba\ F_2$، ولكن يجب أن لا تأخذ PH قيماً عالية ولابد أن تظل قيمتها حول 7.

مثال 41 :

إذكر نوع المجموعة الوظيفية التي تمتص الأشعة تحت الحمراء عند ترددات الأشرطة المبينة على الأطياف في الأشكال التالية.







الحل :

الطيف الأول:

الحرف	υ' cm^{-1}	التصنيف
A	3100	مد C-H (Aryl)
B	2400-3200	مد O-H (رابطة هيدروجينية لحمض الكربوكسيل)
C	2225	مد C (مقترنة)
D	1690	مد $-CO_2H$ (مقترنة)
E	1605	حلقة بنزين
F	1520, 1350	مجموعة NO_2 (مقترنة)
G	950-650	مجموعة NO_3 من الصعب التأكد من القضيب الملائم لكثرة عدد الأشرطة ولكن هذه الأشرطة تتبع البنزين متعدد الاحلال

الطيف الثاني

الحرف	υ' cm^{-1}	التصنيف
A	3340, 3140	مد N-H زوج أشرطة للأميد $-NH$
B	2840, 2930	مد C-H (مشبع)
C	1680	مد C=O (أميد)
D	1650	أميد II
E	1610	مد C=C (مقترن وحادث له إنفصال)

يلاحظ هنا أن هذا الطيف يظهر زوج الأشرطة التابع لمجموعة NH_2 وكذلك زوج من الأشرطة في منطقة C=O تابع للأميد الأولى في الحالة الصلبة.

الطيف الثالث

الحرف	υ' cm^{-1}	التصنيف
A	3020	مد C-H (أليفتيك)
B	2920	مد C-H (مشبع)
C	2830	مد C-H ($N-CH_3$)
D	1650	مد C=O (أميد ثالوثي)

يوضح هذا الطيف عدم ظهور N-H، ولسبب التماثل لايظهر شريط لذبذبة C=C.

مثال 42 :

بين أي العبارات التالية صحيحة؟.

أ – أشرطة إمتصاص كل من C = N، N = N قوية جداً.

ب– أشرطة C = N أقوى كثيراً من أشرطة N = N.

ج– أشرطة كل من C = N، N = N ضعيفة جداً.

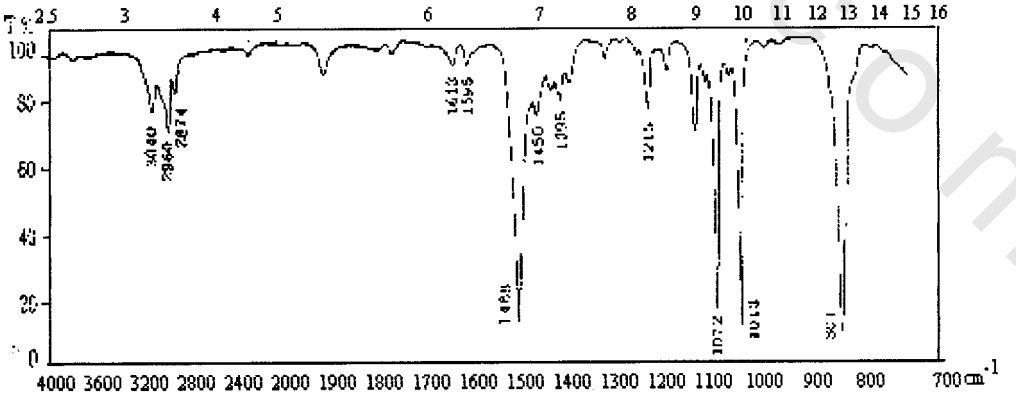
الحل :

العبارة (ب) هي الصحيحة. تذكر أن شدة الإمتصاص تعتمد على مقدار تغـــير عـزم ثنائي القطب أثناء التذبذب.

مثال 43 :

إستنتج تركيب الصيغ الكيميائية الموضحة على كل طيف من الأطياف التالية:

طيف (1): C_7H_7Br

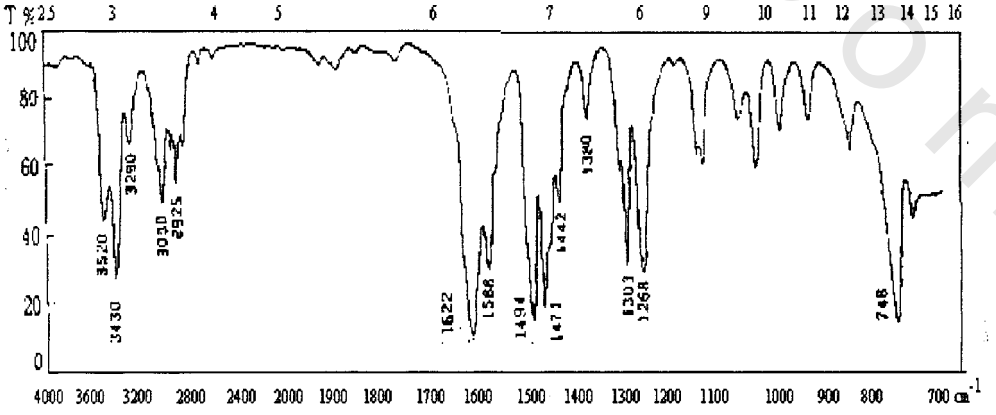


الحل :

التصنيف	υcm-1
تردد المد CH عطري Parasubstitution	3040
تردد المد للميثيل CH	2960 2874
شكل يؤكد وجود إحلال بارا	2000-1600
حلقة الفينيل	1613 1595 1488
ميثيل وحلقة فينيل	1450
ميثيل	1395
تردد إنحناء CH للفينيل في المستوى	1215 1072 1013
تردد إنحناء CH خارج المستوى	801

هذه الترددات تدل على أن حلقة الفينيل بها إحلال بارا (Para) و التركيب الصحيح للصيغة الكيميائية C_7H_7Br هي P-Bromotoluene.

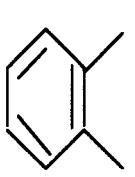
طيف (2): C_7H_9N



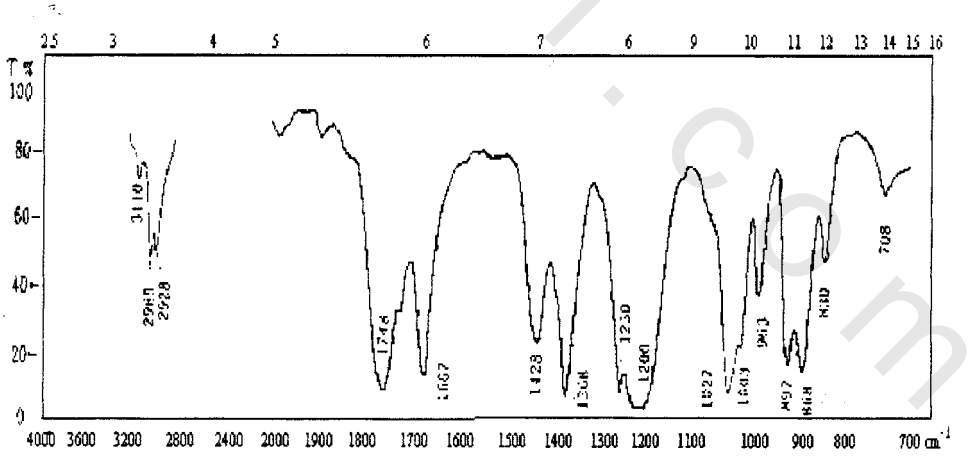
الحل :

التصنيف	υcm^{-1}
تردد المد NH_2	3520 3430
تردد المد NH (مترابط)	3290
تردد إنحناء NH_2	1620
O. Substituted Phenyl	1588 1494 1471 748
ميثيل	1442 1380
تردد مد C-N	1268

التركيب الصحيح للصيغه الكيميائية $C_7 H_9 N$ هو O.Toluidine.



طيف (3): $C_5H_8O_2$

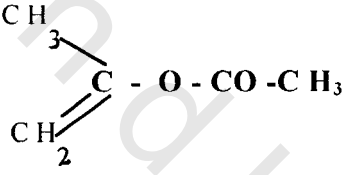


obeikandl.com

الحل :

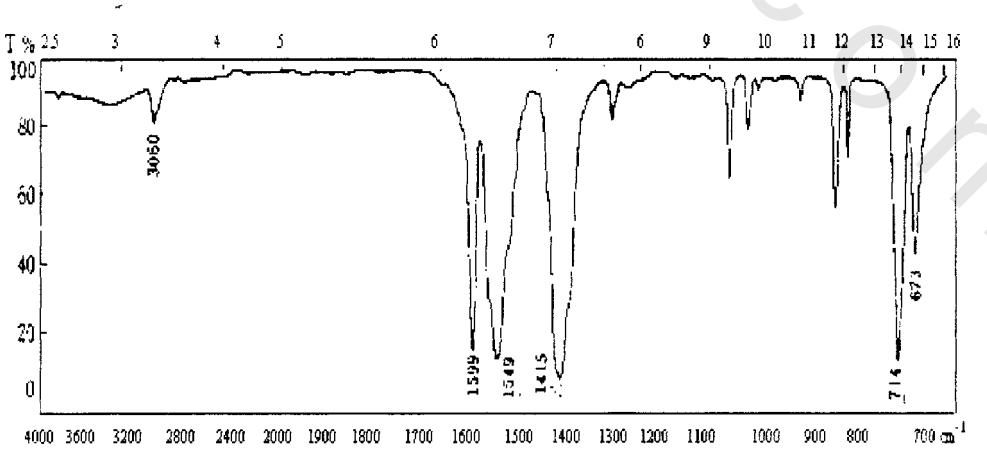
التصنيف	υcm^{-1}
تردد المد $=CH_2$	3110
تردد المد $-CH_3$	2989 2928
تردد مد C = O (استر فينيل)	1748
تردد مد C = C	1667
تردد إنحناء CH_3 ، CH_2	1428 1368
تردد مد لا تماثلي =C– C–=	1250 1200
تردد مد تماثلي =C– C–=	1027
تردد إنحناء خارج المستوى CH	868

التركيب الصحيح للصيغة الكيميائية $C_5H_8O_2$ ISO Propenyl acetate



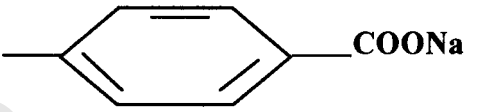
مثال 44 :

اذكر اسم هذا المركب الذي يحتوي على الصوديوم.



الحل :

أشرطة الامتصاص عند الـــتردد : $3060cm^{-1}$ ، 1599، 714، 673 يـــدل علـــى وجود حلقة فينيل أحادية الإحلال. والشريطان عند الترددين $1549cm^{-1}$، 1415 يـــدلان علـــى وجود أيون لكربوكسيلات. وهذا يدل على أن المركب هو Sodium Benzoate.



مثال45 :

فى طيف المواد العطرية، إكتب ترددات المد لذبذبة الحلقة وترددات ذبذبات الانحناء C-H خارج المستوى.

الحل:

ترددات المد للحلقة cm^{-1} 1600,1500.

ترددات ذبذبة الإنحناء C-H خارج المستوى cm^{-1} 600 - 900.

مثال 46 :

إذا كان تردد الذبذبة الأساسية لجزيء HI^{127} يساوى cm^{-1} 2309.5، إوجد قيمة ثابت قوة الرابطة.

الحل:

$$\upsilon' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1\times127}{1+127} \times \frac{1}{6.023\times10^{23}} = 1.65\times10^{-24}$$

$$2309.5 = \frac{1}{2\times3.14\times3\times10^{10}}\sqrt{\frac{K}{1.65\times10^{-24}}}$$

$k = 312.38 \times 10^{3}\ \ gs^{-2}$

مثال 46 :

إختار ثلاثة ترددات من الترددات التالية تظهر أشرطتها في طيف مركب عطري:

cm^{-1} 3150, 2960, 1700, 1610, 1480, 1440, 900, 775.

الحل:

الترددات التي تظهر في طيف مركب عطري هي:

cm^{-1} 775, 1480, 1610, 3150.

مثال47 :

إذكر لماذا تظهر ذبذبات C-H, N-H, O-H, S-H عند ترددات أعلى من ترددات الذبذبات الأخرى؟

الحل:

لأن ذرة الهيدروجين أخف من الذرات الأخرى الأثقل نسبياً.

مثال48 :

علل لماذا يمتص أول أكسيد الكربون عند cm^{-1} 2143.

obeikandl.com

الحل:

يمتص أول أكسيد الكربون عند $2143cm^{-1}$ وهذا التردد قريب من تردد الرابطة الثلاثية C≡C مما يدل على أن رتبة الرابطة فى أول أكسيد الكربون ثلاثية وهذا هو السبب.

مثال49 :

إستنتج إسم المركب المجهول من الترددات و التصنيفات المبينة في كل جدول.

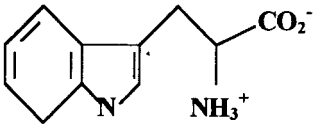
الحل:

(١)

التصنيف	التردد νcm^{-1}
أندول N-H (Indole)	3400
شريط الأمونيوم $-NH_3^+$	3040
شريطان مميزان لحمض الأمينو Amino Acid وأملاح الأمين الأولى	2100 و2500
حمض الأمينو Amino Acid I	1665
من المحتمل أن يكون Anyl Group	1610
حمض الأمينو Amino Acid II ومجموعة الكربوكسلات المؤينة$-CO_2$	1590
إلتواء $-NH_3^+$	1550
إنحناء C-H خارج المستوى	740 أو 750

الحل:

المركب هو:



(٢)

التصنيف	التردد νcm^{-1}
أميد ثانوى NH	3300 و 3260
أميد ثانوى	3190 و 3110
أريل (Aryl)C-H	3060
ألدهايد C-H	2810 و2730
ألدهايد C=O، أميدI	1695 و1680
حلقة بنزين	1600
أميدII	1535
حلقة بنزين	1510
بنزين ثنائي الاحلال(بارا)	835

الحل:

المركب هو

(٣)

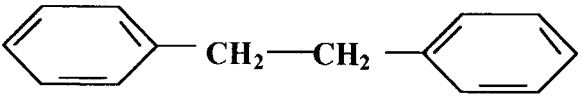
التصنيف	التردد νcm^{-1}
تردد مد C-H العطرية	3060 و3040 و3020
تردد مد C-H مشبعة	2938 و2918 و2860
أشرطة مميزة للفينول أحادي الإحلال	2000-1600
تردد مد C=C العطرية	1600 و1584 و1493
تردد إنحناء C-H العطرية والأليفاتية	1452

obeikandl.com

أربعةHمتجاورة على الفينيل	756و702

الحل:

المركب هو



مثال50 :

إذكر إسم المركب غير العضوي الذي يعطى طيف إمتصاصه للأشعة تحت الحمراء أشرطة عند الترددات التالية: cm^{-1} ٧٠٠و ٨٧٠ و ١٤٥٠.

الحل:

المركب هو كربونات الكالسيوم.

obeikandl.com