

جامعة القادسية
كلية التربية المسائية
قسم الفيزياء

جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

دراسة الخواص الفورمالديهايد الفيزيائية

باستخدام

الطريقة الشبة تجريبية MIND

هبة عظيم عبد الحسين

هاني حيدر جاسم

زينب عبد الامير يونس

بإشراف

الأستاذ المساعد مشتاق طالب الهلالي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا)

صدق الله العظيم

(سورة الإسراء، الآية ٨٥)

الإهداء ...

إلى كل من أضاء بعلمه عقل غيره أو هدى بالجواب
الصحيح حيرة سائله فأظهر بسماحته تواضع العلماء
وبرحابته سماحة العارفين (أستاذي) ،،،،

إلى من كلفه الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء
بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار .. أرجو من
الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طول
انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهدي بها اليوم وفي الغد
،، وإلى الأبد

(أبي العزيز)

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان
والتفاني .. إلى بسملة الحياة وسر الوجود
إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى
أغلى الحبايب

أمي الحبيب

قائمة المصطلحات والرموز

| الرمز | المصطلحات | |
|----------------------|---|---------------------------------------|
| ϵ_{vib} | Energy of vibration levels | طاقة المستويات الاهتزازية |
| V | Vibration Quantum number | العدد الكمي الاهتزازي |
| ω_e | Vibrational Frequency | تردد الاهتزاز |
| χ_e | Anharmonicity constant | ثابت اللاخطية |
| $\bar{\nu}$ | Wave number | العدد الموجي |
| λ | Wave length | الطول الموجي |
| h | Planck constant | ثابت بلانك |
| k | Force constant | ثابت القوة |
| μ | Reduce-mass | الكتلة المختزلة |
| U | Internal Energy | الطاقة الداخلية |
| H | Enthalpy | الإنثالبي (المحتوى الحراري) |
| C | Heat Capacity | السعة الحرارية |
| S | Entropy | الأنتروبي |
| $[\Delta H_f^\circ]$ | Heat of formation | حرارة التكوين القياسية |
| D_{en} | Spectrum dissociation energy | طاقة التفكك الطيفية |
| D_0 | Thermodynamic dissociation energy | طاقة التفكك الترموديناميكية |
| RH | Roothan-Hall | روتشان-هال |
| SCF | Self Consistent Field | المجال المتسجم لذاته |
| LCAO | Linear Combination of Atomic Orbital | الاتحاد الخطي للمدارات الذرية |
| MO | Molecular Orbital | المدار الجزيئي |
| INDO | Intermediate Neglect of Differential Overlap | الاهمال المتوسط للتداخل التفاضلي |
| MINDO | Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap | الاهمال متوسط المعدل للتداخل التفاضلي |

| | | |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|
| MNDO | Modified Neglect of Diatomic Overlap | الإهمال المعدل للتداخل ثنائي الذرة |
| AM1 | Austin Model 1 | تقريب نموذج أوستن (1) |
| PM3 | Parameterization Model Version 3 | طريقة تعيين قيم المعاملات |
| Cal. | Calculated | القيم المحسوبة |
| Exp | Experimental | القيم التجريبية |
| Opt. | Optimization | الأفضلية |
| E_g | Energy Gap | فجوة الطاقة |

المصدر

- 1- بان رشيد علي القره غولي قياس المضاعف نوع لامبد للجزيئات ثنائية الذرة (رسالة ماجستير)، جامعة بغداد، قسم الفيزياء (١٩٩٥).
- 2- كيمياء الكم والمطيافية الجزيئية، د. قيس عبد الكريم إبراهيم، دار الكتب، جامعة البصرة (١٩٨٨).
- 3- عدي علي صبيح الجراح "دراسة سمك طبقة الزيت على سطح الماء من خلال ظاهرة رامان" (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (٢٠٠١).
- 4- رافد عباس علي الفتلاوي "دراسة طيفية لبعض العوالق الموجودة في مياه أنهار العراق باستخدام تقنية تشتت رامان" (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (٢٠٠١).
- 5- الفيزياء الحديثة، د. محمد أحمد الجبوري ود. كمال نصر النور، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٨٧).
- 6- التحليل الآلي، د. معين اسكندر، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٩٤).
- 7- مدحت صبحي موسى النحال "دراسة الخواص الطبقية والحرارية لبعض الجزيئات الهيدروكسيلية" (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (٢٠٠٤).
- 8- الطيف، د. ليلي محمد نجيب سليم، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٩٩).
- 9- إبراهيم موسى محمد الموسوي "دراسة طبقية لجزيئة الميثانول في منطقة الأشعة تحت الحمراء" رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (٢٠٠١).
- 10- الترموديناميك، د. أمجد عبد الرزاق كرجية، د. سامي مظلوم ود. عبد المطلب إبراهيم الشيخ أحمد، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (٢٠٠٠).

11- الكيمياء الفيزيائية، د. ليلي محمد نجيب ود. محمود شاکر سعيد، مديرية دار الكتب
للطباعة والنشر، الموصل (١٩٩٠).

-12 Pcmol, molecular modeling software, sun SPARC station 1, IBM, RS.

mistry. 16.1 (1982)

قائمة المحتويات

| الصفحة | الموضوع | التسلسل |
|--------|------------------------------------|---------|
| | الفصل الأول الجانب النظري | |
| ١ | المقدمة. | ١-١ |
| ٢ | جزيئة الفورمانديهايد. | ٢-١ |
| 3 | منحني طاقة الجهد للاهتزاز الجزيئي. | ٣-١ |
| 8 | أنماط اهتزاز الجزيئات. | ٤-١ |
| 9 | الخواص الترموديناميكية. | ٦-١ |
| 10 | الطاقة الداخلية. | ١-٦-١ |
| 11 | الأنثالبي (المحتوى الحراري). | ٢-٦-١ |
| 11 | السعة الحرارية [C]. | ٣-٦-١ |
| 13 | السعة الحرارية كدالة لدرجة الحرارة | A-٣-٦-١ |
| 13 | الانتروبي. | ٤-6-١ |
| 15 | حرارة التكوين [أنثالبي التكوين]. | ٥-6-١ |
| ١٦ | هدف البحث. | ٩-١ |

| | الفصل الثاني الجانب العملي | |
|----|---|-------|
| 17 | الطريقة الشبة تجريبية semiempirical methods | ١-٢ |
| ١٧ | أولاً: طريقة إهمال التداخلات الفضائية MINDO/3 | ١-١-٢ |
| ١٨ | ثانياً: طريقة (MNDO) إهمال المعدل للتداخل ثنائي الذرة | ٢-١-٢ |
| ١٨ | طريقة MINDO/3-Forces | ٣_١_٢ |
| ١٩ | طريقة نموذج اوستن AM1 | ٤-١-٢ |
| ١٩ | طريقة تعيين قيم المعاملات PM3: | ٥-١-٢ |
| ٢٠ | البرامج المستخدمة في حسابات البحث | ٣-٢ |
| ٢٠ | برنامج PCModel | ١-٣-٢ |
| ٢١ | : برنامج Win Mopac 7.21 | ٢-٣-٢ |

| الصفحة | الموضوع | التسلسل |
|--------|---|--------------|
| | الفصل الثالث النتائج والمناقشة | |
| ٢٢ | جزينة الفورمالديهايد. | ١-٣ |
| ٢٤ | بعض الخصائص الفيزيائية والطفيفية | ٢-٣ |
| ٢٥ | منحنى طاقة الجهد لجزينة الفورمالديهايد | <u>1-3-3</u> |
| ٢٦ | حساب بعض الخصائص الحرارية (الثرموديناميكية) لجزينة الفورمالديهايد | ٤-٣ |
| ٢٧ | حساب حرارة التكوين (Heat of Formation) | ١-٤-٣ |
| ٢٨ | حساب السعة الحرارية للفورمالديهايد | ٢-٤-٣ |
| 29 | حساب الانتروبي | ٣-٤-٣ |
| ٣٠ | حساب الانتالبي <u>Enthalpy</u> | ٤-٤-٣ |



الفصل الأول

الجانب النظري

مقدمة عامة

المفرد

الفصل الأول

المقدمة INTRODUCTION

١-١ مقدمة :

خلال هذه الدراسة تم حساب الترددات الاهتزازية في منطقة الأشعة تحت الحمراء مع شدة حزم الامتصاص والأطوال الموجية ووصف أنماط الاهتزاز . كما تم حساب ودراسة الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة ، وتحديد المصفوفة الأولية والنهائية المحتوية على أبعاد وأطوال الأواصر والزوايا وزوايا السطوح وشحنة الذرات . كذلك تم حساب حرارة التكوين النهائية وطاقة الجزيئة الكلية ، والطاقة الإلكترونية وطاقة تنافر الأكواب وجهد التأين باستخدام الطرق شبه التجريبية المختلفة .

وكما حسبت قيم الطاقة للمدارات الجزيئية ونوع التماثل لها - إضافة إلى ذلك حسبت بعض الخصائص والدوال الحرارية (الترموديناميكية) للجزيئة مثل حرارة التكوين والسعة الحرارية والانثاليبي (المحتوى الحراري) والانتروبي (العشوائية) وطاقة جيبس الحرة ضمن درجات حرارة مختلفة ومقارنة النتائج بنتائج آخر . كما تم رسم منحنى طاقة الجهد مع تغير طول الأصرة $C=O$ ، ومنها حسبت طاقة التفكك للجزيئة .

٢_١ جزيئة الفورمالديهايد

يعد الفورمالديهايد مركباً عضوي الدهايدي وهو مادة حافظة للمواد الحياتية ومادة وسطية في التفاعلات الكيميائية وذو قطبية واطئة ، وهو مادة مؤذية للجهاز التنفسي ويذوب في الماء وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية معه

إن وجود الاصرة $C = O$ في الفورمالديهايد يكسبه صفات مهمة ويؤدي طول الاصرة وقوة عزمها الكهربائي دوراً مهماً في تحديد الانمط الاهتزازية لهذه الجزيئة وبالتالي ستصبح لها ترددات مميزة ضمن منطقة امتصاص الاشعة تحت الحمراء . هناك عدة مصادر للفورمالديهايد منها طبيعية والأخرى صناعية . فمن الممكن أن يتشكل الفورمالديهايد بصورة طبيعية في طبقة التروبوسفير بأكسدة الهيدروكربونات . وهذه تتفاعل مع جذور OH والأوزون لتكوين الفورمالديهايد.



٣-١: منحنى طاقة الجهد للاهتزاز الجزيئي:

إن تقلص وتمدد الأصرة الكيميائية يمكن أن يشبه إلى حد ما سلوك النابض الحلزوني بحيث ينطبق عليها قانون هوك لذلك فإن القوة الرجوعية للأصرة تعطى بالعلاقة:

$$F = -k(r - r_0) \quad \dots\dots (1-1)$$

حيث r_0 : تمثل طول الأصرة عند وضع الاتزان

r : الطول الجديد

$(r - r_0)$: تمثل مقدار الإزاحة

r_0 : موضع الاتزان

كما أن تردد الاهتزاز للنظام يعطى بالعلاقة:

$$W = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots (2-1)$$

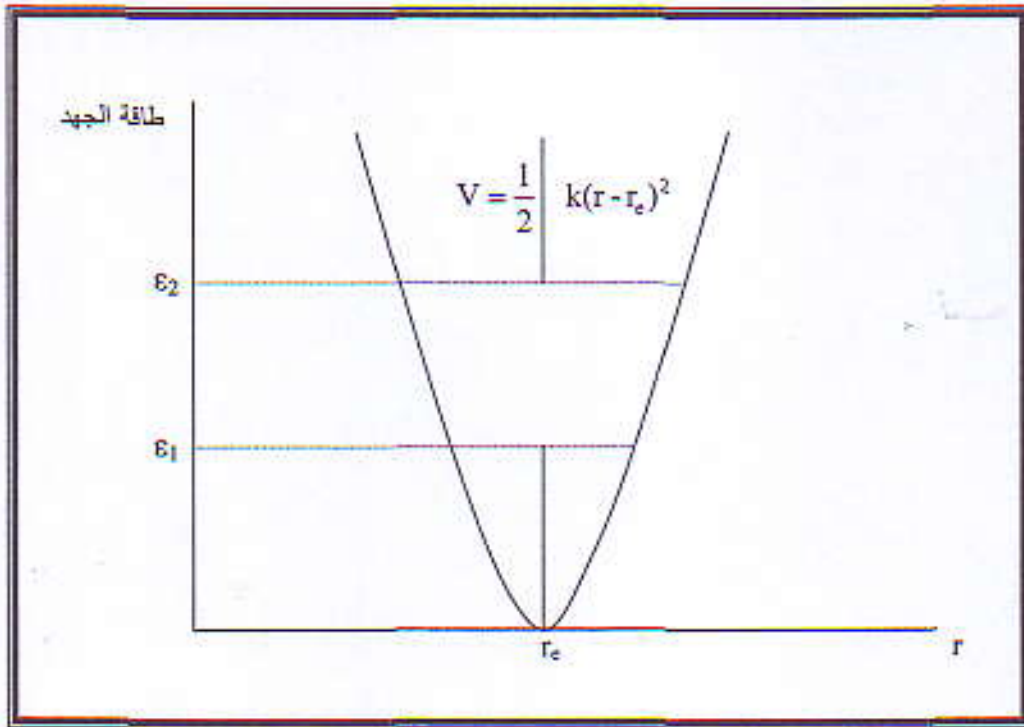
حيث k : ثابت القوة

μ : الكتلة المختزلة

لذلك يدعى نموذج الجزيئة ثنائية الذرة بأنموذج المتذبذب التوافقي البسيط [Simple Harmonic Oscillator]، حيث يعد أنموذج المهتز التوافقي أنموذجاً تقريبياً وبذلك يمكن رسم العلاقة بين طاقة جهد الاهتزاز وبين المسافة البينية وحسب المعادلة التقليدية للطاقة:

$$V = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2 \quad \dots\dots (3-1)$$

وكما في الشكل (٩-١) يظهر منحنى الطاقة بشكل قطع زائد وان نقطة الصفر في هذا المنحنى هي $r = r_0$ ، ان الزيادة في الطاقة إلى ϵ_1 أو ϵ_2 تسبب زيادة الاهتزاز أو بمعنى آخر زيادة المطاطية أو درجة التقلص والتمدد، إلا ان هذه الزيادة في الإزاحة لا تتغير وذلك لكون طول الأصرة مثل السلك الحلزوني لها خاصية المطاطية ولها تردد يعتمد على كتلة النظام وثابت قوة ولكنه لا يعتمد على مقدار التشويه في الأصرة



شكل (1-1): منحنى جهد الاهتزاز عند تقلص أو تمدد الأصرة للمهتز التوافقي

إن معدلات القيم الذاتية المرافقة للدوال الموجية التامة في معادلة شرودنجر المحلولة للنظام المتذبذب التوافقي البسيط لتعيين قيم مستويات الطاقة الاهتزازية تتمثل بالمعادلة التالي:^[14]

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad \dots\dots (4-1)$$

حيث أن E_v : طاقة الاهتزاز بوحدات الجول

v : هو عدد الكم الاهتزازي ويأخذ قيم صحيحة $v=0,1,2,\dots$

h : ثابت بلانك $h=6.625 \times 10^{-34}$ J.S

ν : التردد بوحدات Hz أو S^{-1}

وبوحدات cm^{-1} تعطى العلاقة بدلالة العدد الموجي وكما يلي:

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = (v + \frac{1}{2})\bar{\nu} \quad \dots\dots (5-1)$$

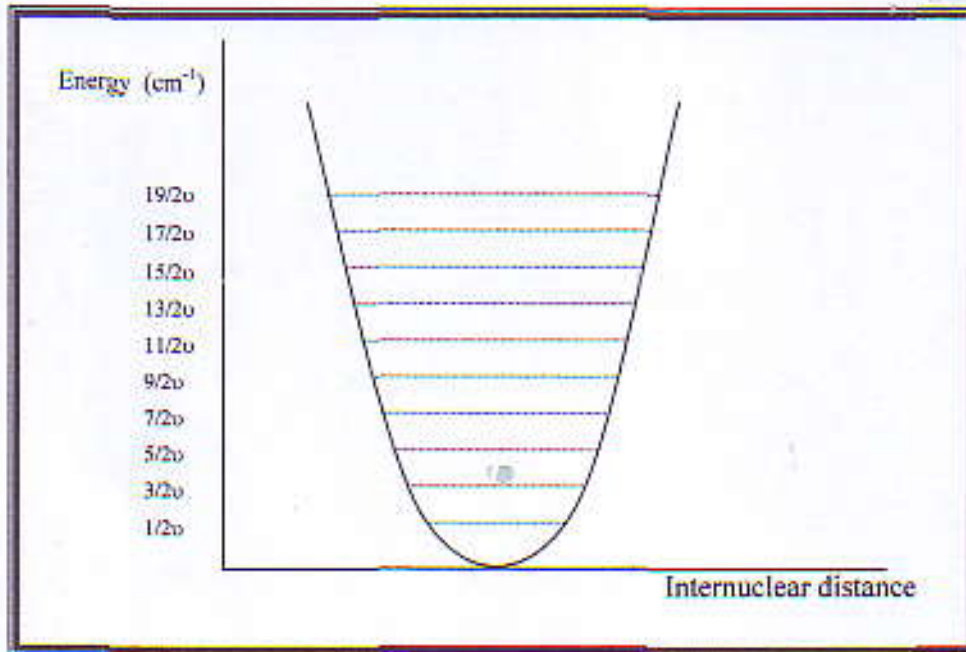
حيث ϵ_v : تمثل طاقة الاهتزاز بوحدات cm^{-1}

$\bar{\nu}$: يمثل العدد الموجي بوحدات cm^{-1} ، $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$

c: سرعة الضوء

ويمثل الشكل (2-1) مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيئة ثنائية الذرة التي تتحرك حركة

توافقية بسيطة.^[11, 12]



شكل (2-1): يوضح مستويات الطاقة الاهتزازية لجزيئة ثنائية الذرة

ولغرض الحصول على أقل طاقة اهتزازية نوضع قيمة $[v=0]$ في المعادلتين (4-1) و(1-1)

5) فنحصل على:

$$E_v = \frac{1}{2} h\nu \quad \dots\dots (6-1)$$

$$\epsilon_v = \frac{1}{2} \bar{\nu} \quad \dots\dots (7-1)$$

وندعى هذه الطاقة بطاقة نقطة الصفر (Zero Point Energy).

إنّ تشخيص هذه الطاقة يعد الفرق الأساسي بين معاملة ميكانيك الكم والميكانيك الكلاسيكي لاهتزاز الجزيئات.

إنّ الجزيئات الحقيقية لا تخضع بدقة لقوانين الحركة التوافقية البسيطة والأواصر الحقيقية لا تكون متجانسة بحيث تخضع لقانون هوك حيث أنّ مرونة الأصرة تبقى في حالة التقلصات والتمددات الكبيرة وهذا يؤدي إلى تفكك الجزيئات إلى الذرات المكونة لها، لذلك يجب أنّ تعدّ الجزيئة متذبذباً لا توافقياً (Inharmonic Oscillator).

لذلك فرضت دوال تحليلية كنتائج قريبة للمنحني التجريبي لاهتزاز الجزيئة وأقربها هي دالة جهد مورس [Morse Curve] التي تعطى حسب العلاقة التالية:

$$V = D_e [1 - \exp(-\gamma_e (r - r_e))]^2 \quad \dots\dots (8-1)$$

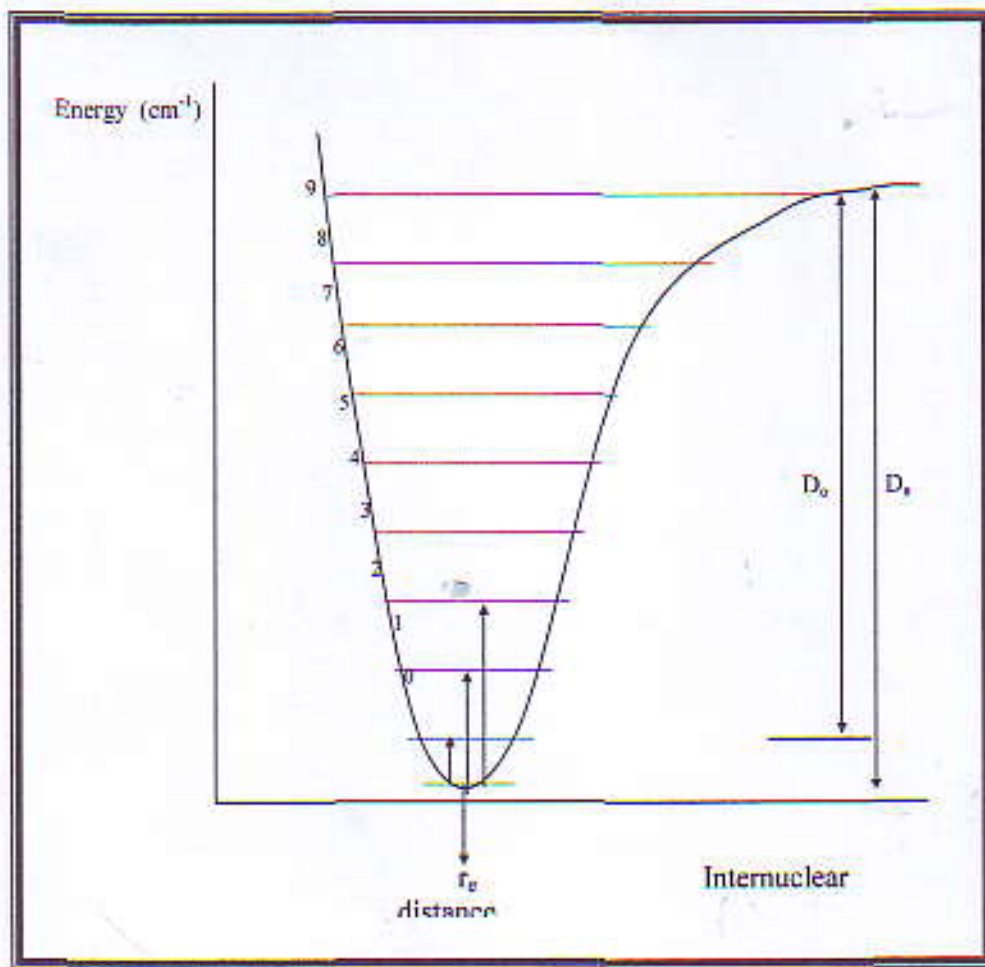
حيث γ_e : ثابت اللاتوافقية

$(r - r_e)$: الإزاحة الحاصلة عن مركز اتزان الأصرة

V : الطاقة الكامنة للأصرة

D_e : طاقة التفكك الطيفية والتي تمثل الفرق في طاقة الجزيئة بين حالة الاتزان الافتراضية وبين الذرات المفصولة عن بعضها البعض، وتختلف D_e عن D_0 (طاقة التفكك الترموديناميكية) التي تمثل الفرق في الطاقة بين الجزيئة في المستوى الاهتزازي صفر وبين طاقة الذرات المنفصلة، لاحظ الشكل (3-1)، وتعطى العلاقة بينهما:

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu \quad \dots\dots (9-1)$$



شكل (1-3): يوضح مستويات طاقة الاهتزاز والانتقالات المسموح بها للمهتز اللاتوافقي

يمكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب اللاتوافقي باستخدام معادلة شرودنجر ومعادلة الجهد

لمورس للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي (v):

$$\epsilon_v = (v + \frac{1}{2})\nu - (v + \frac{1}{2})^2 \nu \chi_e - (v + \frac{1}{2})^3 \nu \chi_e^3 \dots (10-1)$$

حيث ν : هو التردد الاهتزازي

χ_e : ثابت اللاتوافقية [صغير وذو قيمة موجبة]

حيث يمثل الحد التكعيبي في المعادلة (1-10) الجزء اللاتوافقي وهو المؤثر الرئيس للاضطراب الحاصل في مستويات الطاقة.

تكمّن أهمية ثابت اللاتوافقية (χ_e) الفيزيائية في حساب ترددات الفوقية أي ما يقارب أضعاف الترددات الأساسية. وتتبع قواعد الاختيار للجهد التوافقي:

$$v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

حيث تزداد قيمة χ_e بزيادة العدد الكمي الاهتزازي (v) لذلك فإن شدة الامتصاص للأشعة تحت الحمراء ومعها شدة الانتقالات بسرعة كلما ارتفعت في المستويات الاهتزازية (أي كلما زاد العدد الكمي الاهتزازي).

1-4: أنماط اهتزاز الجزيئات: Modes of Vibrations of Molecules

عند دراسة أطياف الاهتزاز للجزيئات ثنائية الذرات فانه يلاحظ وجود نمط اهتزازي واحد متمثل بالاهتزاز التمديدي أو اهتزاز مط الأصرة (Stretching Vibration) إلا أن الحركة الاهتزازية للجزيئات متعددة الذرات تكون أكثر تعقيداً، وتوصف هذه الحركة الاهتزازية بدلالة حركات بسيطة تدعى بأنماط الاهتزاز (Modes of Vibration).

ويعتمد عدد أنماط الاهتزاز على عدد الذرات في الجزيئة، فإذا كانت جزيئة ما تحتوي على N من الذرات التي ترتبط فيما بينها بأواصر ضعيفة إلى حد ما، فيمكننا ان نشير إلى موضع كل ذرة بتحديد ثلاث إحداثيات (x, y, z) والتي تفيد في تحليل حركة أي ذرة في الجزيئة لذلك فان العدد الكلي لقيم الاحداثيات هو $3N$ وعند ذلك يقال بان الجزيئة تمتلك $3N$ من درجات الحرية (Degree of Freedom).

وتتقسم درجات الحرية إلى درجات حرية لحركات الانتقالية والدورانية والاهتزازية، فالحركة الانتقالية لمركز كتلة الجزيئة يتطلب ثلاث درجات من الحرية لأنه يمكن تحديد موقع مركز الكتلة نفسه بثلاثة احداثيات ديكارتية. أما الحركة الدورانية حول المحاور الرئيسة

الثلاثة فتتطلب درجتي حرية بالنسبة للجزيئات الخطية وثلاث درجات حرية للجزيئات غير الخطية حيث أنّ درجة الحرية الثالثة ناتجة من تدوير الجزيئة حول محورها. ولذلك فإنه توجد ست درجات حرية لوصف الحركات الانتقالية والدورانية للجزيئات غير الخطية ولأن العدد الكلي لدرجات الحرية هو $3N$ لذلك فإن درجات الحرية للحركة الاهتزازية تكون $[3N-6]$ أما الجزيئات الخطية فإنها وبسبب وجود درجتين من الحرية للحركة الدورانية وثلاث درجات من الحرية للحركة الانتقالية ستكون للحركة الاهتزازية $(3N-5)$ من درجات الحرية.

والنوعان كلاهما من الجزيئات الخطية وغير الخطية تتألف من N من الذرات لذلك يكون عدد أوضاعها مساوياً إلى $(N-1)$ ولأن عدد اهتزازات مط الأواصر يكون مساوياً إلى عدد الأواصر لهذا فإنه يمكن تقسيم درجات الحرية الاهتزازية إلى $(N-1)$ من اهتزازات مط الأصرة وما تبقى من درجات الحرية الاهتزازية يكون لاهتزازات ثني الأصرة (Bending Vibration) أي أنّ عدد اهتزازات الثني سيكون $(2N-5)$ للجزيئات غير الخطية و $(2N-4)$ للجزيئات الخطية.

1-4: الخواص الترموديناميكية:

يختص علم الترموديناميكس بدراسة الطاقة وتحولاتها وتركز الدراسة في هذا المجال على العلاقات الكمية بين الطاقة الحرارية والأشكال الأخرى من الطاقة، ولعل أهمية الحرارة في هذا الموضوع تأتي من اعتبارها الشكل الذي تجتازه كل أشكال الطاقة للوصول إلى حالة الاتزان الحراري في نهاية الأمر.

كما يهتم هذا العلم بدراسة خواص الكميات والعلاقة بين تلك الخواص عندما يكون في حالة الاتزان الحراري ومن أمثلة هذه الخواص العيانية [يقصد به الخواص الاجمالية للكيان المادي والتي يمكن رؤيتها بالعين المجردة] الحجم، الضغط، الكتلة ... الخ، ووفق هذه الطريقة يمكن الوصول إلى علاقات كثيرة بين الخواص العيانية للمادة دون الحاجة إلى معرفة تفاصيل التركيب الداخلي للمادة.

لذلك ندرك ان علم الترموديناميكس قد تطور تاريخياً قبل الوصول إلى فهم التركيب الذري للمادة.

وتكمن أهمية هذا العلم في حقيقة كون قوانينها والتعاريف المعنية والملحقة بها قد أعطت صيغة رياضية وهذا أدى إلى ايجاد شبكة مترابطة من المعادلات يمكن بها الحصول على استنتاجات ونتائج عملية على نطاق واسع.

وفيما يلي توضيح لبعض الدوال الحرارية (الترموديناميكية) المعرفة في علم الترموديناميكس:

١ ٦ ١ الطاقة الداخلية

تعد الطاقة الداخلية أحد المصطلحات المهمة في علم الترموديناميكس، حيث يمتلك كل نظام طاقة داخلية فتمتلك الذرات في الجزيئات طاقة داخلية نتيجة لوضعها النسبي في الفراغ وكذلك طاقة داخلية على صور طاقة مركبة (انتقالية، دورانية واهتزازية) كما توجد طاقة داخلية في نواة الذرة تظهر على شكل طاقة نووية وتسمى هذه الصور المختلفة بالطاقة الداخلية ويرمز لها بالرمز [U].

وتتأثر الطاقة الداخلية لكل نظام بعدد كبير من العوامل لذلك يكون قياسها بوصفها قيمة مطلقة صعباً.

ولكن يمكن قياس مقدار التغيير في الطاقة الداخلية U عندما ينتقل النظام من حالة معينة إلى حالة أخرى نتيجة تعرضه لتغيير فيزيائي وكيميائي:

$$U = U_2 - U_1$$

حيث:

U_1 : الطاقة الداخلية للنظام في الحالة الابتدائية.

U_2 : الطاقة الداخلية للنظام في الحالة النهائية.

إن تسمية هذا الشكل من أشكال الطاقة المادة بالداخلية يميزها عن الطاقة الحركية والكامنة التي تمتلكها المادة بسبب موقعها أو حركتها ككل.

١-٤-٢: الانتالبي [المحتوى الحراري] (H)

الانتالبي (H) لنظام ما هي عبارة عن مجموع الطاقة الداخلية للنظام U وحاصل ضرب الضغط في الحجم pv وهي عملية ديناميكية تجري تحت ضغط ثابت وتعطى بالعلاقة:

$$H=U+PV \quad \dots\dots (11-1)$$

ان التغير في الطاقة الداخلية لنظام ما يعطى بالعلاقة:

$$\Delta U=Q-P\Delta V \quad \dots\dots (12-1)$$

حيث Q: كمية الحرارة المزودة للنظام.

فإذا أشرنا للحالة الأولية بـ (١) وللحالة النهائية بـ (٢) فإن

$$U_2-U_1=Q-P(V_2-V_1) \quad \dots\dots (13-1)$$

ومنها نحصل على

$$Q=[U_2+PV_2]-[U_1+PV_1] \quad \dots\dots (14-1)$$

$$Q=H_2-H_1$$

$$Q=\Delta H \quad \dots\dots (15-1)$$

وهذا يعني ان أي عملية عكسية تتم تحت ضغط ثابت تكون فيها كمية الحرارة المنقولة [التي يمتصها أو يبعثها النظام] تساوي التغير في الانتالبي إذا كان الشغل نوع ضغط-حجم فقط أي تهمل الأنواع الأخرى من الشغل مثل الشغل الكهربائي... الخ.

كما تعد الانتالبي دالة للضغط ودرجة الحرارة وللطاقة الداخلية بالنسبة لجميع المواد ما عدا الغازات التي تسلك السلوك المثالي أو سلوك قريب من المثالي.

١-٤-٣: السعة الحرارية [C] Heat Capacity

تعرف السعة الحرارية لأي نظام بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة أي أن:

$$C = \frac{\text{كمية الحرارة التي يمتصها النظام}}{\text{مقدار الارتفاع في درجة حرارة النظام}}$$

فإذا كان كمية الحرارة الداخلة إلى النظام تساوي ΔQ ومقدار الارتفاع في درجة حرارته ΔT يقترب من الصفر فإن السعة الحرارية تعرف بالعلاقة:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad \dots\dots (16-1)$$

حيث ان السعة الحرارية لنظام واقع تحت ضغط ثابت تدعى بالسعة الحرارية تحت ضغط ثابت ويرمز لها C_p وتعطى بالعلاقة:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \dots\dots (17-1)$$

والسعة الحرارية لنظام واقع تحت حجم ثابت أثناء تزويده بالحرارة تدعى بالسعة الحرارية تحت حجم ثابت ويرمز لها C_v وتعطى بالعلاقة:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad \dots\dots (18-1)$$

ان قيم C_p تختلف عن قيم C_v بسبب الشغل المنجز في حالة ثبوت الضغط مما يدل على ان قسماً من الحرارة المجهزة للنظام تتحول إلى شغل يستخدم لتمدد النظام حيث لا تستخدم كامل الحرارة المجهزة للنظام لرفع درجة حرارته.

كما يمكن الربط بين السعة الحرارية بثبوت الضغط C_p لنظام والتغيير الحاصل في المحتوى الحراري [الانتالبي] لذلك النظام، حيث ان C_p تساوي التغيير في الانتالبي مع زيادة درجة حرارة النظام حيث ان:

$$Q_p = \Delta H \quad \dots\dots (19-1)$$

وبالقسمة على ΔT نحصل على:

$$C_p = \frac{\Delta Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta h}{\Delta T} \quad \dots\dots (20-1)$$

حيث Q_p : كمية الحرارة المزودة للنظام بثبوت الضغط

كما يمكن حساب السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p كالاتي:

$$C_p = C_v + R \quad \dots\dots (21-1)$$

$$C_p = \frac{3}{2}R + R \quad \dots\dots (22-1)$$

$$C_p = \frac{3}{2}R + 2R + (3N - 5)R \quad \dots\dots (23-1)$$

$$C_p = \frac{3}{2}R + 2R + (3N - 6)R \quad \dots\dots (24-1)$$

لجزئته غير خطية متعددة الذرات

حيث R هو الثابت العام للغازات.

1-3-6-1 السعة الحرارية كدالة لدرجة الحرارة

ان السعة الحرارية تعتمد على حجم النظام مثلاً النظام الأكبر يحتاج إلى كمية حرارة كبيرة لرفع درجة حرارته، ولما كانت السعة الحرارية هي مقدار ما يستوعبه النظام من الحرارة فانه عندما تكون السعة الحرارية كبيرة فمعنى هذا ان النظام يحتاج إلى كمية كبيرة لكي يسخن وبذلك فان انتقال كمية من الحرارة إلى النظام يؤدي إلى ارتفاع قليل في درجة الحرارة، بينما إذا كانت السعة الحرارية صغيرة فان كمية الحرارة المضافة إلى النظام تؤدي إلى ارتفاع كبير في درجة حرارته.

1-4-4-1 الإنتروبي (S) Entropy

الإنتروبي (S) هي كمية ترموديناميكية ذات صفة شمولية، وقد اكتشفت من قبل العالم كلايوس في 1854. وكما معروف فان الخاصية الشمولية هي الخاصية التي تعتمد على كمية المادة في النظام، ومثال ذلك الحجم V والطاقة E.

ان الإنتروبي هي دالة الحالة للنظام وتمثل بالعلاقة التالية:

$$ds = \frac{dq}{dT} \quad \dots\dots (25-1)$$

حيث T هي درجة حرارة المحيط

فإذا كان كل من النظام والمحيط لهما درجة الحرارة نفسها فان T في العلاقة أعلاه تمثل درجة حرارة المحيط.

ان دالة الإنتروبي تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية لذلك يكون التغيير فيها

مساوياً إلى:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \dots\dots (26-1)$$

حيث S_1 : حالة النظام الابتدائية

S_2 : حالة النظام النهائية

كما يمكن أن تعرف الانتروبي رياضياً بالعلاقة:

$$ds = \frac{dq_{rev}}{dT} \quad \dots\dots (27-1)$$

حيث ان q_{rev} هو المقدار المتماهي في الصفر من الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة T لعملية رجوعية (rev).

ولتغير محسوس متساوي الانتروبي

$$S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \dots\dots (28-1)$$

هذا يعني انه ولعملية رجوعية تجري بثبوت الحرارة تمتص فيها كمية من الحرارة $[q_{rev}]$ عند درجة حرارة مقدارها T يكون مقدار الانتروبي مساوياً لحاصل قسمة كمية الحرارة على درجة الحرارة.

وتكون قيمة الانتروبي موجبة عندما تكون q الممتصة بوساطة النظام موجبة، وتكون الانتروبي سالبة عندما تبعث كمية من الحرارة q من النظام.

ان امتصاص الحرارة في العمليات العكسية للنظام يصاحبه تغيير في درجات الحرارة ولغرض حساب التغيير في الانتروبي يتطلب إجراء تكامل $\left(\frac{dQ}{T}\right)$ فإذا كانت العملية تحدث بثبوت الحجم ولا يحدث تغير في طور النظام يكون لدينا:

$$S_2 - S_1 = C_v dT \quad \dots\dots (29-1)$$

وبإجراء التكامل من T_1 إلى T_2 نحصل على:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T}$$

وناتج هذا التكامل هو

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots (30-1)$$

أما إذا كانت العملية تتم تحت ضغط ثابت فيكون لدينا:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

وننتج هذا التكامل هو

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots (31-1)$$

كما أن دالة الانتروبي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وذلك لأن ذرات تعرضها لتغيير طوري عن طريق توزيع بعضها على حالات طاقة مجالها أوسع. إن التغيير في الانتروبي يكون مهماً في أمور التصميم والحسابات الهندسية لذلك نفرض قيمة الصفر كمرجع عند ظروف معينة وعلى ضوءها يتم جدولة القيم وكمثال على ذلك يعد التغيير في الانتروبي صفراً للماء في الحالة الثلاثية تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

١-٤-٥: حرارة التكوين [انثالبي التكوين] Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للمادة بأنها التغيير في الانثالبي عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأساسية في الظروف القياسية. فلتكوين مول واحد من ثاني أكسيد الكربون نستخدم الكربون بصورته الكرافيتية لأنه أثبت من الكربون بصورته الماسية

ولحساب حرارة التكوين القياسية ΔH_f° لمركب ما نحتاج إلى حرارة التكوين القياسية للعناصر الأساسية المكون منها المركب، كما أن حرارة التكوين القياسية لأي مركب من عناصره الأساسية تساوي كمية الحرارة التي يحتويها في الحالات القياسية. وتعد حرارة التكوين صفة مميزة ومهمة للمركب وتتعلق باستقراره، أن المركب الذي له حرارة تكوين موجبة يكون غير مستقر والمركب الذي له حرارة تكوين سالبة يكون مستقراً.

١-٥: هدف البحث:

حساب طيف الأشعة تحت الحمراء لجزيئة الفورمالديهايد خلال دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة الفورمالديهايد ، وهي جزيئات متعددة الذرات ومتناظرة القمة وضمن مجموعة الكربونيل (C=O) وذلك بأستعمال برامج الكم شبه التجريبية



الفصل الثاني

الجانب العملي

الفصل الثاني

طرائق الحسابات METHODS OF CALCULATIONS

كما هو معلوم ولغرض حساب طاقة الجزيئة يمكن كتابة معادلة شرودنكر للجزيئات البسيطة مثل جزيئة الهيدروجين وحلها بشكل تام ولكن عند تعقيد الجزيئة فيمكن كتابة معادلة شرودنكر ولكن يصعب حلها لذا نلجأ إلى الطرق التقريبية في حل هذه الجزيئات المعقدة ونحاول تحسينها للوصول للحلول العملية،

٢-١: الطرائق الشبه تجريبية Semiempirical Methods

ان هذه الطريقة الحسابية المطولة تحتاج إلى وقت طويل في الحسابات المتطورة والسريعة لذلك قام علماء الكم باللجوء إلى الطرائق التقريبية على التكاملات الواردة في معالجة روتهان-هال حيث قاموا بإدخال القيم الطيفية التجريبية لغرض تسريع الحساب ولتقويم اسلوب المعالجة حيث طبيعة الدوال لطبيعة المدارات ومعالجة الطاقة الترابطية. وسميت هذه الطرائق بالطرائق شبه التجريبية والتي تتميز بسرعة التنفيذ وتعتمد بشكل خاص للجزيئات الكبيرة.

وتستخدم هذه الطرائق مع برنامج Mopac. ومن هذه الطرائق:

٢-١-١: أولاً: طريقة إهمال التداخلات التفاضلية MINDO/3

وهو اسلوب مطور من طريقة INDO وضعه عدد من المبرمجين منهم يتريشوف وان هذه الطريقة تعتمد على صيغة روتهان-هارتري-فوك واستخدام الاحداثيات الداخلية الكروية (r, θ, ϕ) لاجاد الطاقة الكلية للجزيئة بعد حل معادلة القيمة الذاتية لشرودنكر.

$$H\psi = E\psi$$

وهي تعتمد على الإلكترونات التكافؤية (Valance Electrons) فقط باعتبار إلكترونات

الأغلفة الداخلية جزءاً من لب الذرة بالإضافة إلى النواة.

وفي هذه الطريقة يتم الحصول على نتائج جيدة لقيم حرارة التكوين ولكن لا يمكن توسيعها لتشمل العناصر الانتقالية.

٢-١-٢: ثانياً: طريقة (MINDO) إهمال المعدل للتداخل ثنائي الذرة

Modified Neglect of Diatomic Overlap

وهي طريقة مطورة لطريقة MINDO/3 وتعطي نتائج أفضل منها التي فيها بعض التحديدات حيث ان طريقة MINDO/3 تعطي قيم موجبة عالية لحرارة التكوين القياسية للجزيئات غير المشبعة وقيم سالبة عالية لحرارة التكوين القياسية للجزيئات التي تحتوي على ذرات تمتلك مزدوجات إلكترونية حرة.

إن أهم فرق بين طريقة MINDO و MINDO/3 هو ان الأولى تستخدم معاملات تغيير تخص الذرات المفردة (Single Atomic Parameter) بينما الثانية تستخدم معاملات تغيير مفرد وثنائية الذرة (Atomic and Diatomic Parameters).

ومن مثالب هذه الطريقة هي ان فيها بعض التحديدات في استخداماتها منها عدم إمكانية الحساب في الأنظمة المحتوية على تداخلات بينية كالأواصر الهيدروجينية، وكذلك فان الطاقة المحسوبة بوساطة هذه الطريقة تكون بقيمة موجبة عالية بالنسبة للجزيئات المزدحمة فراغياً وذات قيمة سالبة عالية للجزيئات ذات الحلقة الرباعية. لذلك فان هذه الطريقة تكون مناسبة لبعض الجزيئات ولكنها لا تناسب البعض الآخر.

٢-١-٣: طريقة MINDO/3-Forces

لقد قام شنشل ومجموعته بالجمع بين MINDO/3 لديوار وطريقة القوى لبولاي وهو أنموذج شامل التطبيق للجزيئات العضوية المختلفة^[٢٨] حيث بوساطة هذه الطريقة يتم حساب الشكل الهندسي المتوازن والمحتوى الطاقى للجزيئة وكذلك حساب ترددات الاهتزاز التوافقية للجزيئة وحساب شدة الامتصاص الخطية. بالإضافة إلى العديد من الحسابات الأخرى مثل المسافة البينية بين الذرات والشحنة النهائية لكل ذرة وكذلك حساب عزم ثنائي قطب الجزيئة وحساب الطاقة الكلية للإلكترونات التكافؤية وطاقة التأصر الكلية وحرارة التكوين القياسية

والكثافة الإلكترونية ويتم في هذه الطريقة أيضاً حساب طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وطاقة أوطأ مدار جزيئي غير مشغول LUMO.

٢-١-٤: طريقة أتمودج أوستن (AM1): Austin Model 1

إن هذه الطريقة هي طريقة مطورة لطريقة MNDO وضعت من قبل ديوار ومجموعته من أجل حل المشاكل الحسابية التي لم يُستطع حلها بطريقة MNDO وبناتج أكثر دقة إلا أنها غير صالحة للجزيئات الحاوية على أواسر أو كسجين-فسفور وكذلك المركبات الحاوية على مجاميع intro أو أواسر البروكسايد.

٢-١-٥: طريقة تعيين قيم المعاملات PM3:

Parameterization Model Version 3

وهي طريقة مطورة عن طريقة MNDO و AM1 وضعت من قبل ستوارت (J.J.P. Stewart) وذلك بإضافة معلمات أكثر لغرض الحصول على معلومات أكثر دقة قياساً بالمعلومات العملية ولكن الطريقتين كلتيهما PM3 و AM1 تستخدمان صيغ نفسها الدوال وتحسبان بنفس مستوى الكفاءة والدقة للخواص الترموديناميكية والتركيبية. وطريقة PM3 فان معاملات التغير الموجودة فيها اشتقت باستخدام طريقة إدخال ذاتية (Parameterization) وضع من قبل ستوارت نفسه. أما في طريقة AM1 فان الكثير من معاملات التغير الموجودة فيها تم الحصول عليها من خلال المعرفة الكيميائية. وتتميز هذه لطريقة عن باقي الطرائق شبه التجريبية بالكفاءة العالية في دقة الحسابات، فهي تمكن من معالجة المواد عالية الطاقة كالجزيئات التي تمثل الأنظمة حاوية على مجاميع تمتلك ذراتها مزدوجات إلكترونية Ione Pairs.

٣-٣: البرامج المستخدمة في حسابات البحث:

لقد تم في هذا البحث استخدام ثلاثة برامج حسابية من برمجيات النمذجة الجزيئية وهي برنامج PCModel وبرنامج Win Mopac 7.21 وبرنامج Hyperchem وفيما يلي سوف نتطرق إلى العمليات الحسابية لكل برنامج:

٢-٣-١: برنامج PCModel

- ينتمي برنامج PCModel إلى نوع مهم من أنواع برمجيات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) والتي تقسم إلى ثلاثة أصناف رئيسة وهي:
- ١- برامج الحسابات المعتمدة على الطرائق شبه التجريبية لميكانيك الكم ومن أهم هذه الطرائق PM3، MNDO، MINDO/3 وغيرها.
 - ٢- برامج حسابات ميكانيك الكم المعتمدة على الترتيب الإلكتروني والتي تسمى [Abinitio Electric Structure].
 - ٣- برامج حسابات الميكانيك الجزيئي [Molecular Mechanic].

وبرنامج PCModel هو برنامج بصيغة طرائق الميكانيك الجزيئية التي تستخدم دوال تحليلية بسيطة $f(r, \theta, \phi)$ تمثل الاحداثيات الداخلية مثل طول الأصرة وانحناء الزاوية وزاوية السطوح (Dihedral Angle).

يتم في برنامج PCModel رسم الجزيئة المدروسة بشكل أولي في لوحة الرسم للبرنامج مع تثبيت طبيعة الأواصر بين كل ذرتين من ذرات الجزيئة، وبذلك يتم حساب الشكل الهندسي المتوازن ويتم تصحيح هذا الشكل للجزيئة إلى أقرب شكل مستقر طاقياً بإجراء عملية تقليل الطاقة إلى الحد الأمثل (Gradient Optimization). حيث يتم الحصول من هذا البرنامج على ملف يحتوي الاحداثيات الداخلية للوضعية التي تم بموجبها تشكيل الجزيئة هندسياً يكون على شكل مصفوفة تحوي على أطوال الأواصر بين الذرات وقيم زوايا التآصر وقيم زوايا السطوح (Dihedral Angle)،

٢-٣-٢: برنامج Win Mopac 7.21

إن برنامج Win Mopac 7.21 هو أحد تطورات برنامج Mopac الذي هو برنامج عام شبه تجريبي يحتوي على الطرائق شبه التجريبية مثل AM1، PM3، MINDO/3، MNDO التي تستخدم في الجزء الإلكتروني من الحسابات لتوضيح المدارات الجزيئية وحساب حرارة التكوين مع الأخذ بنظر الاعتبار الهندسة الجزيئية، وكذلك في حساب طيف الاهتزاز والخواص الترموديناميكية (الحرارية) وثوابت القوى للجزيئات.

حيث وفر برنامج Mopac الحل المناسب لل صعوبات العملية في دراسة المواد نظراً لحساسيتها وخطورتها وسرعة تفاعلاتها، وأيضاً وفر هذا البرنامج الكثير من الجهد في مجال البحث العلمي.

يقوم برنامج Win Mopac 7.21 بقراءة القيم الناتجة من برنامج PCModel (المصفوفة) وحساب الكثير من الكميات والخصائص الجزيئية مثل الطاقة الكلية والطاقة الإلكترونية وجهد التأين Ionization Potential وطاقة تناثر الأبواب Core-Core Repulsion للجزيئة المدروسة بوحدة الإلكترون-فولت (ev)، وكذلك يقوم البرنامج بحساب عدد المستويات الجزيئية No. of Filled Levels والوزن الجزيئي Molecular Weight، وأيضاً ترددات الاهتزاز Vibration Frequencies مقاسة بوحدة cm^{-1} ، والقيم الذاتية للمدارات الجزيئية Molecular Orbital Eigen Value والتي منها يتم معرفة أعلى مدار جزيئي مشغول $[E_{\text{HOMO}}]$ وأدنى مدار جزيئي غير مشغول $[E_{\text{LUMO}}]$. وكذلك يقوم البرنامج بحساب ثوابت القوى والشحنة النهائية لكل ذرة وعزم القصور الذاتي الكلي للجزيئة، كما يقوم البرنامج بحساب الخواص الحرارية (الترموديناميكية) للجزيئة المدروسة عند درجات حرارة مختلفة مثل حرارة التكوين Heat of Formation بوحدة Kcal/mol والسعة الحرارية Heat Capacity بوحدة Cal/k.mol والانتروبي Entropy بوحدة Cal/k/mol وأيضاً المحتوى الحراري (الانثاليبي) Enthalpy للجزيئة مقاساً بوحدة Cal/mol.¹



الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

الحسابات

١-٣ جزيئة الفورمالديهايد

إن الشكل (3 - 1) يمثل جزيئة الفورمالديهايد ، وهي مكونة من أربع ذرات 2H و 1C و 1O وهي جزيئة غير خطية متماثلة (متناظرة) القمة . وتشكل هذه الذرات أربع أواصر ، اثنتين منها هيدروجينية (C - H) و (C - H) والأخرى هجينية (C = O) من نوع π و σ .



الشكل (١-٣) جزيئة الفورمالديهايد غير الخطية

إن ذرة الكربون المرتبطة زوجياً لا تكون هرمياً رباعياً ، ومحور الأصرة المزدوجة ومحاور الأصرتين المنفردتين يكون في مستوى واحد وتشكل فيما بينها ثلاث زوايا $\approx 120^\circ$. لا تسمح الأصرة المزدوجة بالدوران الا عند تجاوز الحاجز الطاقى للدوران بـ 180° من شكل المستوي الى آخر . وهذا لا يحدث بدرجات الحرارة الاعتيادية وقد تم حساب الشكل الهندسي الأولي لتوازن جزيئة الفورمالديهايد باستخدام برنامج PCMODEL وذلك بتقليل الطاقة للحصول على أقرب شكل مستقر طاقياً . والجدول رقم (3 - 1) يوضح النتائج المحصلة حول طول الاواصر وزوايا السطوح مع مقارنة النتائج المثبتة في الأدبيات ، حيث يلاحظ تقارب النتائج بشكل كبير جداً مع ما منشور .

الجدول (1-3) يمثل أبعاد أوامر جزيئة الفورمالديهايد وزواياها كما حسبت

ببرنامج PCMODEL ومقارنتها بالنتائج في الأدبيات

| Internal Coordinate | | This work A° | Literature A° [14, 4] |
|------------------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| Bond Length A° | H3 - C2 | 1.0908868 | 1.101 |
| | C2 = O1 | 1.2075460 | 1.203 |
| | C2 - H4 | 1.0908867 | 1.101 |
| Angle (deg) | $\theta < O1C2H3$ | 121.646800 | 121.8 |
| | $\theta < O1C2H4$ | 121.696852 | 121.8 |
| Dihedral Angle (deg) | $\phi < O1C2H3H4$ | 180 | 180 |

كذلك حسبت المصفوفة النهائية لجزيئة الفورمالديهايد وشملت على

أبعاد الأوامر وقيم الزوايا وزوايا السطوح وشحنة كل ذرة وذلك خلال برنامج WinMopac

7.21 والموضحة بالجدول (٢-٣) .

| ATOM S | DISTANCE | OPT. | ANGLE | OPT. | DIHEDRAL | OPT. | A | B | C | CHARGE |
|--------|-----------|------|----------------|------|----------|------|---|---|---|---------|
| O | 0.0000 | . | 0.0000 | . | 0.000 | . | 0 | 0 | 0 | -0.3117 |
| C | 1.2075460 | . | 0.0000 | . | 0.000 | . | 1 | 0 | 0 | 0.2951 |
| H | 1.0908868 | \ | 121.69680 0 | \ | 0.000 | . | 2 | 1 | 0 | 0.0083 |
| H | 1.0908867 | \ | 121.69685 2 | \ | 180.000 | \ | 2 | 1 | 3 | 0.0083 |

الجدول (٢-٣) يمثل المصفوفة النهائية لجزئفة الفورمالديهايد بأستعمال

برنامج WinMopac 7.21

كما حسبت بعض القيم والخواص الجزئية المهمة الخاصة بجزئفة الفورمالديهايد عند موضع الاتزان حيث تكون الجزئفة بالشكل الهندسي الفراغي المتوازن وتمتلك اقل طاقة ممكنة أي الجزئفة المستقرة . الجدول (3 - 3) يبين قيم هذه الخواص والوحدات التي حسبت بها .

الجدول (٣-٣) يمثل القيم والخواص لجزئفة الفورمالديهايد كما حسبت بأستعمال

برنامج WinMopac -7.21

| Quantity الكمية | القيمة المحسوبة | وحدة القياس |
|-------------------------|-----------------|-------------|
| Final Heat of Formation | -34.04790 | kcal/mol |
| Total Energy | -442.70684 | eV |
| Electronic Energy | 833.75459 | eV |
| Core - Core Repulsion | 391.04775 | eV |
| Ionization Potential | 10.64589 | eV |
| Dipole Moment | 2.190 | D |
| No - of Filled Levels | 6 | ----- |
| Molecular Weight | 30.026 | a . m . u . |

3 - 2 بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية

تم خلال هذه الدراسة الحصول على قيم بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية

لجزئفة الفورمالديهايد وذلك خلال برنامج WinMopac-7.2

وبرنامج HyperChem بأستعمال طريقة AM1 شبه التجريبية ونتائج هذه الدراسة هي :

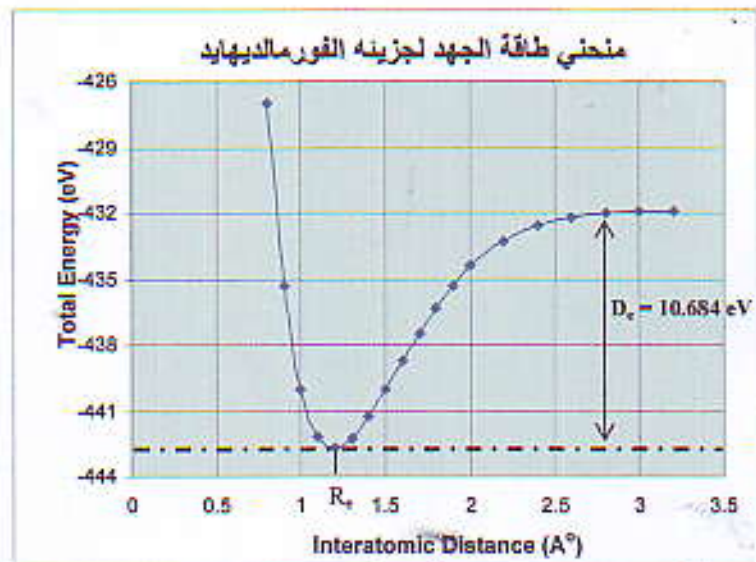
3-3-1 منحنى طاقة الجهد لجزيئة الفورمالديهايد :

يتم الحصول على منحنى طاقة الجهد خلال تحديد الأبعاد الهندسية لجزيئة الفورمالديهايد وتغير الأصرة $C = 0$ بشكل متتال ومتفاوت في المقدار وذلك بعد تثبيت الأصرة وتسجيل الطاقة الكلية للجزيئة في كل مرة وبالتالي رسم العلاقة البيانية بين الطاقة الكلية للجزيئة وبين المسافة ($C = 0$) وهذه العلاقة تمثل منحنى طاقة الجهد للجزيئة . ومن ثم رسم منحنى طاقة اهتزاز جزيئة الفورمالديهايد وتحديد نقطة الاتزان والتي تكون فيها قيمة الطاقة الكلية للجزيئة اقل ما يمكن . بالمقابل R تكون المسافة ($C = 0$) هي مسافة الاتزان والتي عندها تكون الجزيئة إلى اقرب شكل مستقر طاقياً ، وعند هذه النقطة يتم حساب الصفات والخصائص الجزيئية

يوضح الجدول (3-4) قيم طول الأصرة ($C = 0$) بوحدة الانجستروم (Angstrom) مقابل قيم الطاقة الكلية E للجزيئة المحسوبة برنامج WinMopac 7.21 بوحدة (Electron volt) eV

الجدول (3-4) قيم الطاقة الكلية لجزيئة الفورمالديهايد والتي حُسبت برنـاء WinMopac 7.21

| R (°A) | E (eV) |
|--------|----------|
| 0.8 | -427.03 |
| 0.9 | -435.33 |
| 1 | -439.99 |
| 1.1 | -442.16 |
| 1.2 | -442.706 |
| 1.3 | -442.24 |
| 1.4 | -441.237 |
| 1.5 | -440.009 |
| 1.6 | -438.73 |
| 1.7 | -437.505 |
| 1.8 | -436.346 |
| 1.9 | -435.295 |
| 2 | -434.416 |
| 2.2 | -433.273 |
| 2.4 | -432.581 |



(الشكل 3-2) : تغير الطاقة الكلية E مع المسافة R (طول الأصرة $C=0$) لجزيئة الفورمالديهايد

| | |
|-----|----------|
| 2.6 | -432.204 |
| 2.8 | -432.022 |
| 3 | -431.945 |
| 3.2 | -431.914 |

من ملاحظة الشكل (٣-٢) لمنحني الطاقة الكلية E مع المسافة R والذي يمثل منحني طاقة الجهد لاهتزاز جزيئة الفورمالديهايد حيث تكون قيمة الطاقة عند موضع الاتزان حوالي (-442.706 eV) ، وهي أقل طاقة تأخذها الجزيئة للشكل الهندسي المتوازن يقابلها المسافة عند موضع الاتزان (R_0) بقيمة (1.2 \AA) ويلاحظ حالة التوافق في الاهتزاز عند قيم الطاقة الواطئة بينما تلاحظ حالة اللاتوافق في الاهتزاز عند قيم الطاقة العالية أو عند (2 \AA) يظهر تأثير مط الأصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي ، وكلما زادت قيمة المسافة ($C = 0$) أكثر ($R > 2 \text{ \AA}$) تصل الى حالة تفكك الجزيئة التي تبلغ قيمة طاقة التفكك الطيفية (Dissociation Energy) لها ($Deq = -10.684 \text{ eV}$) . في حين يمتد المنحني إلى ما لانهاية عند نقصان R أقل من (0.8 \AA) بسبب التنافر بين نوى الذرات . إن لأنموذج التفكك أهمية كبيرة في فهم التفاعلات التي تحصل ما بين الذرات والجزيئات .

٣-٤ حساب بعض الخصائص الحرارية (الترموديناميكية) لجزيئة الفورمالديهايد

لقد تم حساب بعض الخصائص الحرارية لجزيئة الفورمالديهايد مثل حرارة تكوين الجزيئة (Heat of Formation) محسوبة بوحدة kcal/mol . والسعة الحرارية للفورمالديهايد بالطور الغازي (Heat Capacity) محسوبة بوحدة kcal/mol. $^{\circ}\text{K}$ والانتروبي للفورمالديهايد (Entropy) محسوبة بوحدة kcal/mol. $^{\circ}\text{K}$ بالإضافة لحساب المحتوى الحراري للفورمالديهايد (Enthalpy) محسوب بوحدة cal/mol والطاقة الحرة

لجس محسوبة بوحدة kcal/mol ، وذلك خلال استخدام برنامج WinMopac 7.21 وبطريقة MNDO/PM3 وعند درجات حرارة مختلفة ومقدرة بوحدة الكلفن K . كما تم مقارنة القيم المحصلة بهذه الطريقة مع قيم عملية وأخرى نظرية منشورة في أدبيات الكيمياء الحرارية بالإضافة إلى رسم هذه النتائج بأشكال بيانية تبين علاقة هذه الخصائص وتغيراتها مع درجة الحرارة .

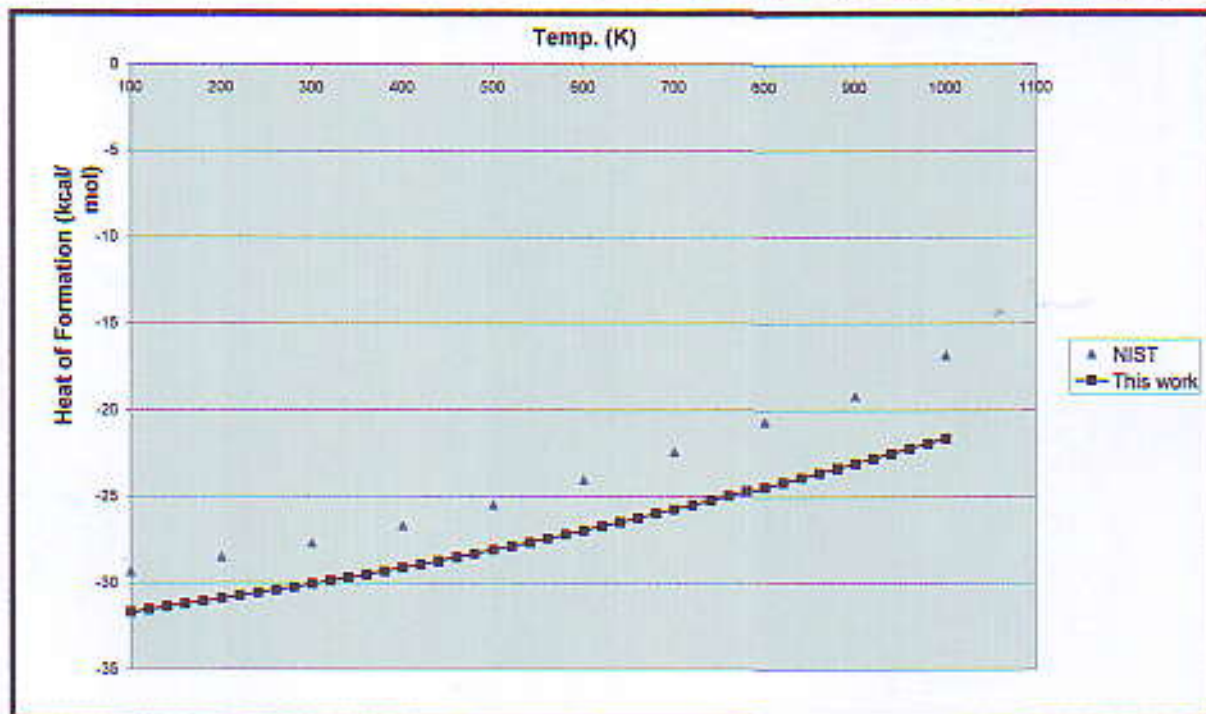
٣-٤-١ حساب حرارة التكوين (Heat of Formation)

تم حساب حرارة تكوين جزيئة الفورمالديهايد بأستعمال برنامج WinMopac 7.21 ولمدى درجات حرارة امتد من 100 °K لغاية 1000°K والشكل رقم (٣-١٣) يوضح النتائج المحسوبة خلال البحث مع النتائج المسجلة من قبل NIST (National Institute of Standards and Technology) . ومن الشكل يتضح أن حرارة التكوين تعتمد بشكل مباشر على درجة الحرارة حيث كانت (kcal/mol 31.697 -) عند درجة (°K 100) وكانت حرارة التكوين مساوية (kcal/mol 25.634 -) عند درجة (°K 1000) . ومن خلال الرسم البياني يمكن حساب حرارة التكوين لجزيئة الفورمالديهايد من درجة الحرارة القياسية (298°k) وضغط (1 bar) وكانت (kcal/mol 30.220 -) . أما القيم المسجلة في الأدبيات فتتراوح ما بين (kcal/mol 27.964 و 25.949 -) عند نفس الدرجة القياسية [60,59] كذلك (kcal/mol 28.29 -) كمصدر آخر [٢١] أما القيمة المسجلة لدى NIST فهي (kcal/mol 27.7 -) من قبل Chase , M . W. عام 1998 و (kcal/mol 25.956 -)

لدى Fletcher and Pilcher عام 1970 [٦١] وما منشور بالأدبيات

(-27.964 kcal/mol) كقيمة عملية تحت ضغط (lbar) [١١]

و (-25.949 kcal/mol) لنفس الدرجة [٦٢].



الشكل (٣-١٣) يوضح العلاقة بين حرارة تكوين الفورمالديهايد ودرجة الحرارة طبقاً

للنتائج المحسوبة بأستعمال برنامج WinMopac 7.21 والنتائج المسجلة لدى NIST

٣-٤-٢ حساب السعة الحرارية للفورمالديهايد Heat Capacity

إن السعات الحرارية تزداد تدريجياً بزيادة درجة الحرارة باتجاه حد أعلى والذي

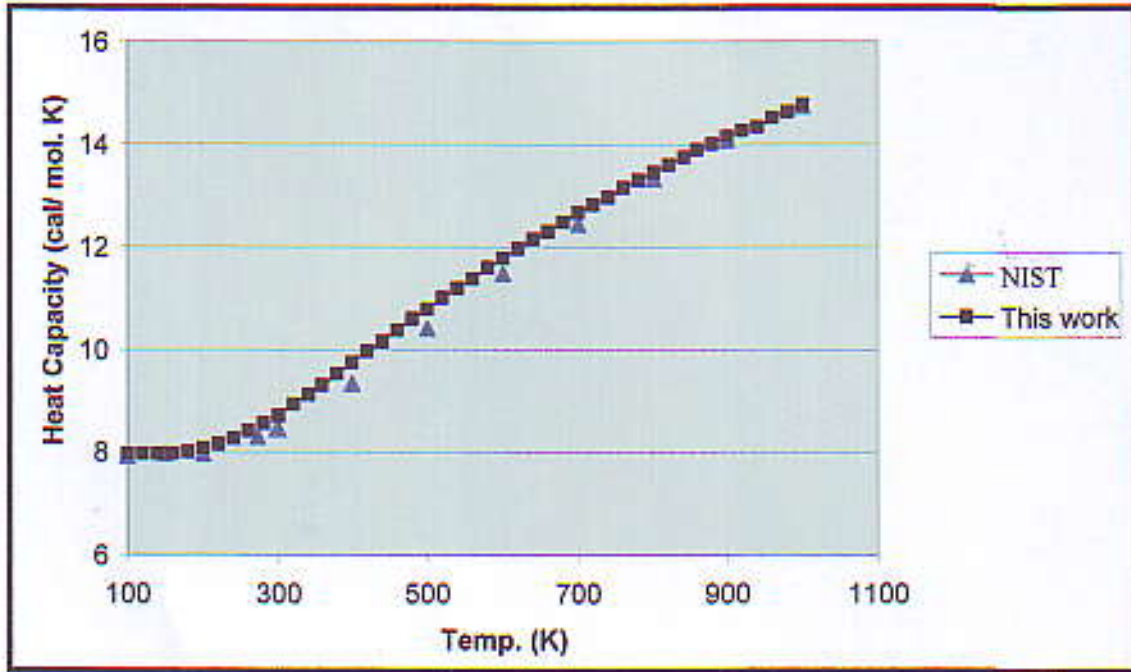
يمكن الوصول اليه عندما تكون جميع اشكال الطاقة متهيجة [١٩] ولقد تم حساب السعة

الحرارية للفورمالديهايد عند درجات حرارة مختلفة بثبوت الضغط C_p لتزداد باطراد ابتداءً

من 100°K وكانت (7.9492 cal/mol. $^\circ\text{K}$) إلى درجة 1000°K حيث السعة الحرارية

كانت (14.764 cal/mol. $^\circ\text{K}$) من الشكل البياني (٣-١٤) تمثل شكل حرف S والذي

يشير إلى تغير السعة الحرارية مع درجة الحرارة بشكل قليل إلى حد 200°K ، بعد ذلك تزداد بشكل كبير ، حيث حُسبت هذه القيم باستخدام برنامج WinMopac 7.21 [١١] ، وكانت $(8.460 \text{ cal/mol.}^{\circ}\text{K})$ عند نفس الدرجة



الشكل (٣-١٤) يبين العلاقة بين السعة الحرارية للفورمالديهايد مع درجة الحرارة طبقاً

للقيم المحسوبة ببرنامج WinMopac 7.21 مع القيم المسجلة لدى NIST

3-4-3 حساب الانتروبي (Entropy)

تم بأستعمال برنامج WinMopac 7.21 حساب قيم الانتروبي للفورمالديهايد

ولمختلف درجات الحرارة ، ولوحظ أن الانتروبي يتغير بتغير درجة الحرارة

الشكل (٣-١٥) يوضح الرسم البياني للقيم المحصلة من البرنامج ولمختلف درجات

الحرارة امتدت من درجة 100°K وقيمة $(44.7873 \text{ cal/mol.}^{\circ}\text{K})$ ولغاية 1000°K

بقيمة (67.4397 cal/mol.°K) ثم تضمن الرسم القيم المنشورة لدى (NIST)

المسجلة من قبل Chase عام 1998 . وقد لوحظ تقارب كبير بين النتائج المحصلة.

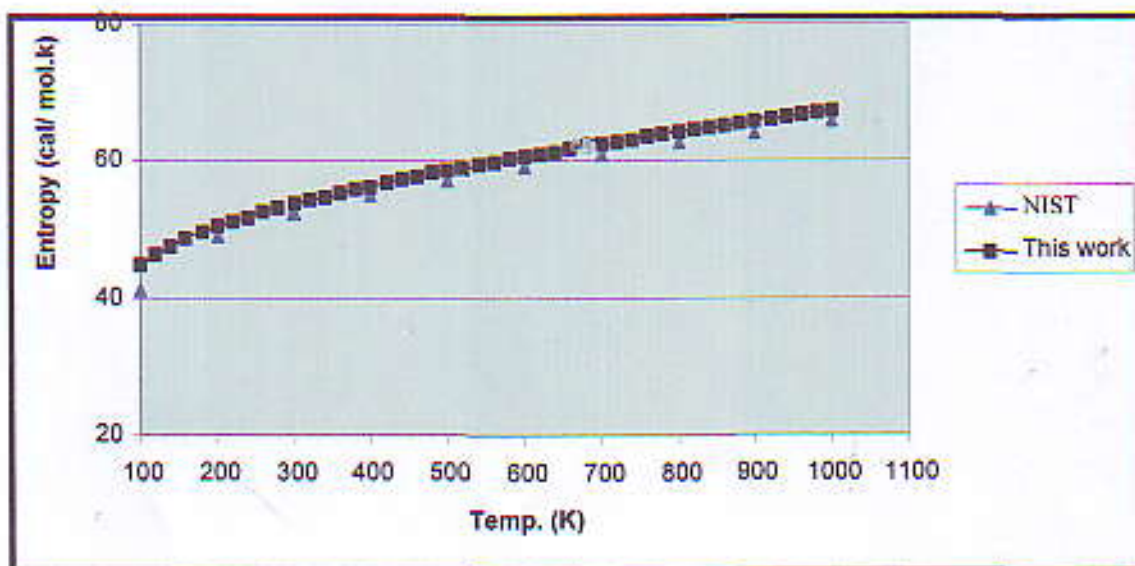
ومن الشكل البياني (٣-١٥) يتبين أن الانتروبي يزداد تزايداً ملحوظاً بزيادة درجة الحرارة

لحد 200°K تقريباً ، بعدها تكون الزيادة أقل مما عليه تحت 200°K. كما يمكن خلال

البياني حساب قيمة الانتروبي للفورمالديهايد عند درجة الحرارة القياسية 298°K وضغط (1

bar) وكانت (53.6632 cal/mol.°K) باستخدام برنامج WinMopac فيما كانت

(52.330 cal/mol.°K)



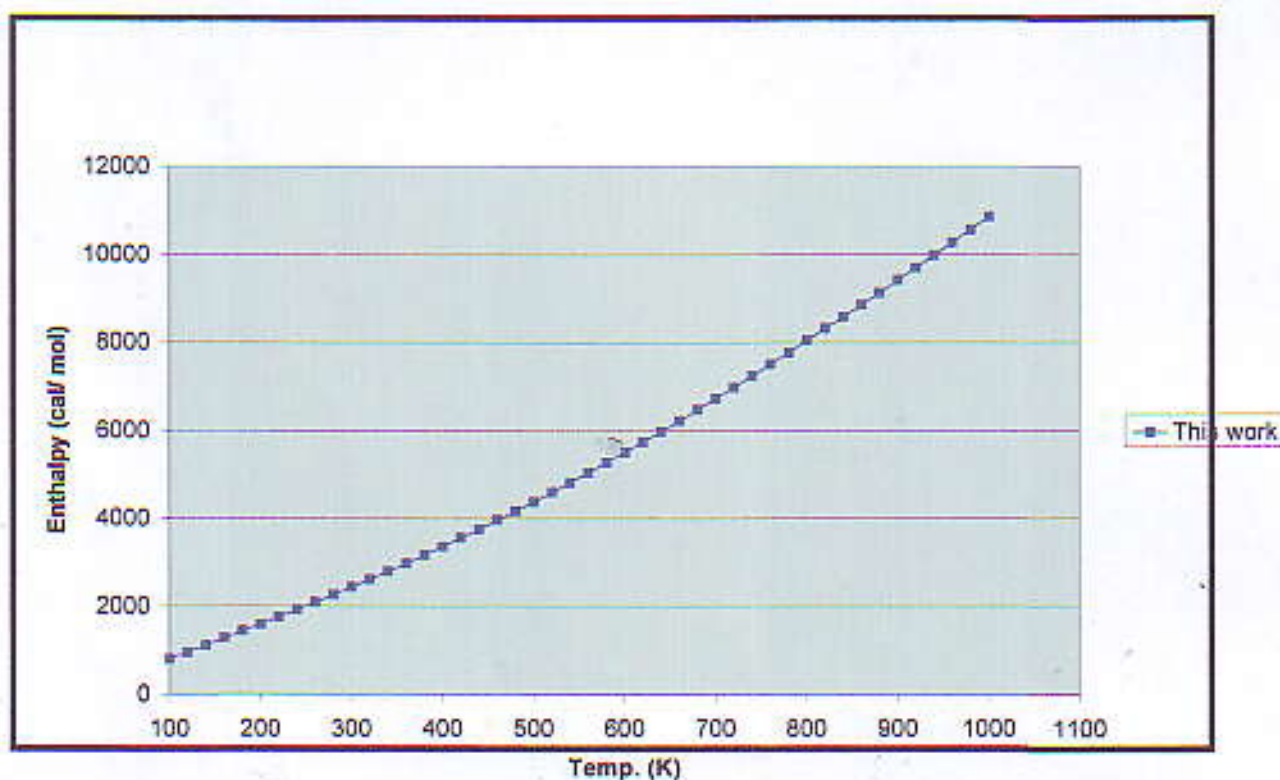
الشكل (٣-١٥) يوضح العلاقة بين الانتروبي ودرجة الحرارة محسوبة باستخدام

برنامج WinMopac 7.21 والقيم المسجلة لدى (NIST)

٣-٤-٤ حساب الإنثالبي (Enthalpy):

من الشكل (٣-١٦) يوضح تغيير القيم المحصلة للإنثالبي باستخدام برنامج

WinMopac7.21 مع درجة الحرارة ابتداءً من درجة 100°K بقيمة $(794.91 \text{ cal / mol})$ وامتدت إلى 1000°k بقيمة (10857 cal/mol) . من الشكل (٣-١٦) يمكن ملاحظة الزيادة الكبيرة في الإنثالبي (المحتوى الحراري) للفورمالديهايد مع زيادة درجة الحرارة والتناسب المباشر بينهما. كما يمكن حساب قيمة الإنثالبي عند درجة الحرارة القياسية 298°k وضغط (1 bar) وكانت $(2408.89 \text{ cal / mol})$ والقيمة العملية المسجلة هي $(2398.2 \text{ cal / mol})$ لنفس الدرجة



الشكل (٣-١٦) يمثل علاقة الإنثالبي (المحتوى الحراري) مع درجة الحرارة طبقاً

للقيم المحسوبة ببرنامج WinMopac

الجدول (٣-٨) يوضح المقارنة بين الطرق شبه التجريبية لحسابات بعض الخصائص الجزيئية للفورمالديهايد ويظهر أن النتائج التي قدمتها طريقة MNDO/PM3 هي الأقرب للنتائج المسجلة في الأدبيات. الجدول (٣-٨) يوضح النتائج المحسوبة بالطرق شبه التجريبية

للخواص الجزيئية للفورماتديهايد

| الخواص الفيزيائية | PM3 | AMI | MINDO/3 | MNDO |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Final Heat of formation (kcal/mol) | -30.04790 | -31.489 | -25.56136 | -32.88190 |
| Total Energy (eV) | -442.70684 | -475.58530 | -467.17007 | -478.11917 |
| Electronic energy (eV) | -833.75459 | -864.24898 | -841.63125 | -870.72493 |
| Core-Core Repulsion (eV) | 391.04775 | 388.66368 | 374.46118 | 392.60576 |
| Ionization potential (eV) | 10.64589 | 10.78279 | 10.73701 | 11.04134 |
| No of field levels | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Molecular weight (amu) | 30.026 | 30.026 | 30.026 | 30.026 |
| Zero point energy (kcal/mol) | 16.381 | 18.266 | 18.357 | 19.004 |
| Heat capacity at 300°K cal/mol.°K | 8.7213 | 8.5072 | 8.7094 | 8.4381 |
| Enthalpy at 300°K cal/mol | 2427.2909 | 2413.1541 | 2427.1640 | 2408.8900 |
| Entropy at 300°K cal/mol.°K | 53.6858 | 53.7380 | 53.6326 | 53.6632 |

الخلاصة

في هذا البحث تمت دراسة جزيئة فلوريد مالديهايد في الحالات مختلفه للتعرف على بعض الخصائص.

وقد تمت دراسة منحنى طاقة الجيد للاهتزاز الجزيئي وجد مقدار الطاقة الكلية و عند طاقة النقطة (0V) ولغرض الحصول على أقل طاقة اهتزازية توضع قيمة $[v=0]$. ان جزيئة MIND تمتلك نمط اهتزازي واحد فقط وان قيمة تردد الاهتزاز له تساوي (0) والذي يعطي طول موجي ($2.3\mu\text{m}$) والذي يقع ضمن الاطوال الموجية لطيف امتصاص جزيئة فلوريد الفورمالديهايد المحصورة بين ($2.27\mu\text{m}$ - $2.78\mu\text{m}$) وضمن طيف الأشعة تحت الحمراء القريبة وكذلك تم حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية بما فيها أعلى مدار جزيئي مشغول (E_{HOMO}) وادنى مدار جزيئي و تم حساب حرارة تكوّن جزيئة الفورمالديهايد بأستعمال برنامج WinMopac 7.21 ولمدى درجات حرارة امتد من 100°K لغاية 1000°K

كذلك تم حساب بعض الخصائص الجزيئية الأخر مثل عزم ثنائي القطب بالإضافة الى شدة الامتصاص ونوع التماثل. إن جزيئة فلوريد الهيدروجين يمكن أن توظف في العمل الليزري حيث تعطي انتقالات ليزرية عند تيجها اهتزازياً أي إن الانتقالات تكون بين المستويات الاهتزازية وتعطينا طيف انتقال يقع في المنطقة تحت الحمراء القريبة حساب طيف الأشعة تحت الحمراء لجزيئة الفورمالديهايد خلال دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة الفورمالديهايد ، وهي جزيئات متعددة الذرات ومتناظرة القمة وضمن مجموعة الكربونيل (C=O) وذلك بأستعمال برامج الكم شبه التجريبية

وقد تمت هذه الحسابات جميعها باستخدام الطريقة شبه التجريبية MIND ومقارنتها بالطرق شبه التجريبية الأخرى MINDO/3، AMI، MNDO، حيث أعطت طريقة MIND نتائج أقرب إلى النتائج العملية.