

دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة الكلورفوم CHCl_3 ودراسة تأثير الاصرة (C-H) و (C-Cl) على هذه الخواص الطيفية

عدي محسن نايف* رافد عباس علي** مخلص مولود اسماعيل*

تاريخ التسليم: ٢٧/٣/٢٠٠٦

تاريخ القبول: ٢٦/١١/٢٠٠٦

الخلاصة

تمت في هذا البحث دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة (CHCl_3) إذ تم دراسة منحني الجهد للأصرة (C-H) و (C-Cl) حيث كانت طاقة الانحلال للأصرة (C-H) هي (2.65eV) وطاقة الانحلال للأصرة (C-Cl) هي (1.88eV) كذلك تم دراسة انحلال اهتزاز الجزيئة وتردداتها وكانت جميعها فعالة في طيف رامان و IR بسبب التغيرات في الاستقطابية وعزم ثنائي القطب للجزيئة. إضافة إلى ذلك تم حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية ال Homo وال Lumo وكانت لأعلى مدار مشغول Homo هي (-10.879 eV) وأوطأ مدار غير مشغول Lumo (0.7972 eV) كما تم حساب كل من كثافة الشحنة Total Charge Density وجهد الكهروستاتيكية Electrostatics Potential من خلال الرسوم التوضيحية ببعدين وثلاثة أبعاد.

أما بالنسبة للخواص الثرموديناميكية (الحرارية) مثل حرارة التكوين (ΔH_f°) بوحدة kcal/mol والمحتوى الحراري (H) بوحدة Cal/mol والسعة الحرارية (C_p) بوحدة Cal/k/mol والانتروبي (S) بوحدة Cal/k/mol إضافة إلى طاقة جيبس الحرة (G) بوحدة kcal/mol وكانت قيمها عند درجة حرارة 298K كالآتي (-20.874, 3502.1041, 16.3386, 77.974, -19.734) على التوالي، حيث إن قيم هذه الخصائص تم حسابها عند درجات حرارة مختلفة من (100-3000) K وتم رسم العلاقات البيانية التي توضح ذلك، وكانت كافة النتائج قريبة من النتائج العملية.

Study of Spectroscopy and Thermodynamic Properties for CHCl_3 Molecular and Influence Its of Bonds (C-H) and (C-Cl) on Spectroscopy Properties

Abstract

In This research studies spectroscopy and thermodynamic properties of Chloroform molecule CHCl_3 , Also the study includes plot of molecule potential energy curve of (C-H) and (C-Cl) bonds, Then the dissociated energy which was (2.65 eV) for (C-H) and (1.88eV) for (C-Cl), And study covers the vibration modes of CHCl_3 and frequencies which were active in Raman and IR spectra due to the change of polarization and dipole moment at molecule. Orbit energy Homo was (-10.879 eV) for higher orbit energy occupied and (0.7972 eV) for Lumo lower orbit energy unoccupied. Also total charge density and electrostatic potential were calculated from the diagrams in two and three dimensions. Thermodynamic properties such as Heat of Formation (ΔH_f°) kcal/mol, Enthalpy (H) cal/mol, Heat Capacity (C_p) cal/k/mol, Entropy (S) cal/k/mol, and Gebb's energy (G) kcal/mol were calculated at room temperature and were (-20.874, 3502.104, 16.339, 77.974, -19.734) respectively.

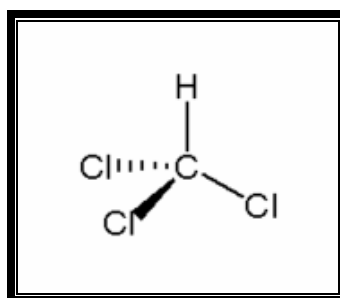
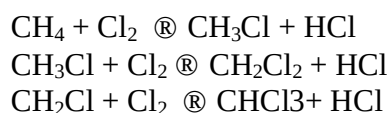
* مدرس مساعد/ قسم العلوم التطبيقية/ الجامعة التكنولوجية

** مدرس مساعد/ قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ الجامعة المستنصرية

The values of these properties were calculated at different temperatures (100-3000)K. Graphs are drawn to illustrate that and the results approach the experimental results

المقدمة

تعتبر جزيئة الكلوروفوم CHCl₃ من الجزيئات المهمة وشاسعة الاستعمال في مجالات مختلفة وتسمى أحيانا Tichloromethan حيث وزنها الجزيئي هو (119.4 g/m³) ودرجة انصهارها هي (-64°C) ودرجة غليانها هي (62°C) شكلها هرمي [1] حرارة تكوينها في طور الغاز (24.571 kcal./mol) وفي طور السائل (32 kcal./mol) ، إما الانتروبي في طور الغاز هو (70.381 kcal./mol) وفي طور السائل (48.333 kcal./mol) وكثافتها هي (1.48 g/cm³). صناعيا تنتج من تسخين خليط من الكلور و الميثان والكلور وميثان مع الكلور بدرجة حرارة من 400-500 °C في هذه الدرجة ستحدث سلسلة من التفاعلات الكيميائية، ينتج عنها مركب أكثر تكلورا كما موضح في المعادلات الكيميائية أدناه [2]



شكل (1): يوضح تركيب جزيئة الكلوروفوم [1]

إما استخداماتها فتستخدم في العمليات الجراحية كمخدر من خلال استنشاقها وكذلك كمذيب في صناعة الأدوية ولإنتاج الصبغات ومبيد للآفات كذلك للحصول على بعض المركبات من خلال تفاعلها مع بعض المواد للحصول على مركبات حلقية (أروماتية) مثل الفينول ومن المحاذير لهذه الجزيئة إن استنشاقها لفترة طويلة يؤدي إلى حدوث دوار وإعياء وآلم في الرأس [3].

1- الجزء النظري

يعتبر العدد الكلي لمستويات الطاقة لأي جزيئة هو كبير جدا كذلك فإن الطاقة يجب إن تقسم إلى طاقات مختلفة حسب المعادلة [4].

$$E_{\text{total}} = E_T + E_N + E_R + E_V + E_E \quad (1)$$

حيث إن E_T : يمثل الطاقة الانتقالية،
 E_N : الطاقة النووية، E_R : الطاقة الدورانية، E_V : الطاقة الاهتزازية، E_E : الطاقة الالكترونية.

إن محور اهتمامنا في هذا البحث هو الطاقة الاهتزازية التي تمثل طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث إن هذه الطاقة تكون مكممة. إن اهتزاز الجزيئة يكون تحت تأثير الأصرة من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه إلى حد سلوك النابض الذي يخضع لقانون هوك (Hook's law) ولذلك يدعى هذا النموذج بنموذج المتذبذب التوافقي البسيط.

Simple Harmonic Oscillator ويعد نموذج المهتز التوافقي نموذجاً تقريبياً حيث يمكن رسم العلاقة بين طاقة الجهد للاهتزاز وبين المسافة البينية حسب المعادلة [4]:

$$U = 1/2 K(r-r_e)^2 \quad (2)$$

حيث إن U : هي طاقة الجهد، k : ثابت القوة، r : المسافة بين الذرتين، r_e : مسافة الاتزان بين الذرتين

إن اهتزاز الجزيئات في الحقيقة ليس اهتزازاً توافيقياً بسيطاً فعند تقلص الاصرة فان الذرات تقترب من بعضها وتزداد الطاقة كي تتمكن الذرات من القيام بشغل مقابل قوى التناافر القوية والقصيرة المدى كما إن مط الاصرة تباعد الذرات عن بعضها مما يتطلب طاقة أيضا (أقل من الطاقة عند التقلص) إلى إن تصل إلى نقطة تفقد عندها الأواصر مرونتها فتتكك إلى ذرات حيث تصبح الطاقة غير مكتمة. ويمكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب اللاتوافقي المهتز باستخدام معادلة شروينجر Schrödinger's ومعادلة الجهد اللاتوافقي لمورس للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازية (v) وكالاتي [5]:

$$E_v = (v+1/2) \hbar \omega + (v+1/2)^2 \hbar \omega x_e - (v+1/2)^2 \hbar \omega x_e^2 \quad (3)$$

حيث إن v : هو العدد الكمي الاهتزازي ويأخذ قيم صحيحة $v=0,1,2,3$

x_e : ثابت اللاتوافقية ويكون ذو قيمة موجبة صغيرة جداً

إن طاقة التفتك تمثل الفرق ما بين طاقة الجزيئة في حالة الاتزان الافتراضية وطاقة الذرات المنفصلة من بعضها. إن أطراف الحركة الاهتزازية للجزيئات المتعددة الذرات تكون معقدة حيث يمكن وصف حركتها الاهتزازية بدلالة حركات بسيطة تسمى أنماط الاهتزاز الاعتيادية (Normal mode of

Vibration) [6,5] والتي تخضع للعلاقة

$$3N - 6 \quad (4)$$

حيث إن N : تمثل عدد الذرات للجزيئات لغير خطية.

إن أطراف الاهتزاز تلاحظ عمليا بشكل أطراف تحت الحمراء IR أو أطراف رامان Raman spectra إلا إن المنشأ الفيزيائي لهذين النوعين من الأطراف يكون مختلفا [5].

إن حساب التردد الاهتزاز Vibration Frequency و الإحداثيات الاعتيادية Normal Coordinates

من ثوابت القوى هي الطريقة الأكثر شيوعا [7] من خلال المعادلة:

$$\ddot{\mathbf{a}} = \mathbf{L}_j (\mathbf{F}_{ij} - \mathbf{M}_{ij}) \quad (5)$$

حيث إن حل هذه المعادلة التجريبية للحصول على جذور المحددة λ وتقييم التردد الاهتزازي الأساسي والمتجهات (Eigenvector) تعين الإحداثيات الاعتيادية حيث إن:

$\mathbf{F}_{ij}$: عنصر مصفوفة ثوابت القوى ، λ : دالة القيمة الذاتية Eigen Value ، $\mathbf{M}_{ij}$: عنصر مصفوفة الكتل الذرية ، $\mathbf{L}_j$: قيم معاملات الجمع

إما بالنسبة للجهد الكهروستاتيكي (جهد الكهروسلبية الساكنة) فان توزيع الالكترونات يتحكم بالجهد الكهروستاتيكي الذي يصف التفاعل ما بين طاقة الجزيئة مع القطبية الموجبة ويمكن حساب الجهد الكهروستاتيكي من المعادلة الآتية :

$$V_{(r)} = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (6)$$

(6)

حيث إن $\mathbf{r}$: بعد الشحنة الموجبة ، Z_A :

كذلك المحتوى الحراري (الانثاليبي) Enthalpy وهي من الدوال المهمة حيث يعطى بالعلاقة التالية:

$$H=U+PV \quad (10)$$

حيث إن H : الانثاليبي، U : الطاقة الداخلية، P : الضغط، V : الحجم وتعد الانثاليبي دالة للضغط ودرجة الحرارة والطاقة الداخلية لجميع المواد ماعدا الغازات التي تسلك سلوكا مثاليا أو قريبا من هذا السلوك

إما حرارة التكوين أو انثاليبي التكوين (Heat of formation) حيث تعرف بأنها حرارة التكوين القياسية (ΔH°_f) وهي التغير في الانثاليبي عند تكون مول واحد من المادة من عناصرها الأساسية في الظروف القياسية. وهي صفة مميزة تتعلق باستقرار المركب فإذا كانت موجبة كبيرة فالمركب غير مستقر وإذا كانت سالبة فالمركب مستقر.

ومن الدوال الأخرى الانتروبي Entropy (S) والذي يعتبر مقياس للعشوائية الناتجة للمركب بسبب التغير في درجات الحرارة حيث يعطى بالعلاقة:

$$dS = dQ_R / T \quad (11)$$

حيث إن dS : التغير في الانتروبي، T : درجة الحرارة إما طاقة Gibbs - طاقة هلمهولتز Gibbs's Free Energy والتي تعطى بالعلاقة:

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (12)$$

وهي مؤشر يدل مسبقاً فيما إذا كانت العملية تحدث تلقائياً أم تبقى في حالة اتزان أم تسير تلقائياً بالاتجاه المعاكس وهي تتناسب عكسياً مع درجة الحرارة بثبوت الضغط.

الشحنة النووية للذرة، R_A : بعد الشحنة النووية، $\rho(r)$: الكثافة الالكترونية حيث يمثل الحد الأول مساهمة الانوية بالجهد الكهروستاتيكي إما الحد الثاني فيمثل المساهمة الالكترونية.

إما بالنسبة لمبادئ الديناميكا الحرارية (الترموديناميك) والتي تهتم بتحويلات الطاقة للمادة في الفراغ الذي تحتله المادة (النظام System) وما يتبع ذلك من تحول في مستوى طاقته الداخلية التي هي نوع من أنواع الطاقة الكامنة في النظام والتي تلعب دور في كثير من المفاهيم [8] والتي منها السعة الحرارية Heat Capacity وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة كتلة (g) من المادة درجة حرارة واحدة ووحدتها ($\text{cal. Mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$) ويمكن كتابة العلاقة بين الحرارة المنقلة إلى مادة ودرجة حرارتها بالشكل الآتي:

$$dQ = n c dT \quad (7)$$

حيث إن dQ : كمية الحرارة، n : عدد المولات، c : السعة الحرارية الجزيئية، dT : التغير في درجة الحرارة بسبب dQ ومن المعروف السعة الحرارية يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$R = C_p - C_v \quad (8)$$

حيث إن R : الثابت العام للغازات، C_p : السعة الحرارية بثبوت الضغط، C_v : السعة الحرارية بثبوت الحجم حيث إن السعة الحرارية بثبوت الضغط للجزيئات غير الخطية متعددة الذرات تعطى بالعلاقة:

$$C_p = (3/2)R + (3N-5)R \quad (9)$$

2- طرق الحسابات

تم استعمال ثلاثة برامج حسابية أساسية وهي برنامج PC MODEL وبرنامج WinMopac 7.21 وبرنامج chem. Hyper وفيما يلي تفاصيل للبرامج المستخدمة.

a-2 برنامج PC MODEL

ينتمي هذا البرنامج إلى نوع مهم من أنواع برامجيات النمذجة الجزيئية Molecular Modeling [9] والتي من أهمها برامج حساب الميكانيك الكمي Molecular Mechanism (MM) والتي تستخدم دوال تحليلية بسيطة $f(r, \theta, \phi)$ حيث تمثل الإحداثيات الداخلية مثل طول الأصرة وانحناء الزاوية وطاقة الكتل Torsions Energy والطاقات اللاتناصية التي تتضمن تشتتا وجذا وتتافرا بالإضافة إلى القوى الكهروستاتيكية [10].

ويتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات مع تثبيت طبيعة الأواصر بين كل ذرتين وحساب شكلها الهندسي التوزاني الأولي ويتم ذلك من خلال تصحيح شكلها الهندسي الفراغي إلى أقرب شكل مستقر طاقيا.

b-2 برنامج WinMopac

يعد احد تحسينات برامج Mopac يقوم هذا البرنامج بقراءة القيم الناتجة من برنامج PC MODEL ثم يتم الحساب لكثير من الخصائص الجزيئية مثل الأطياف الاهتزازية والكميات الترموديناميكية وثوابت القوى. كذلك من خلاله يتم رسم منحنى طاقة الجهد كدالة للمسافة بين ذرتين في الجزيئة [11].

c-2 برنامج Hyper chem.

يحتوي هذا البرنامج على جميع برامج النمذجة الجزيئية حيث يعمل على حساب عزم القصور الذاتي الكلي للجزيئة وطاقة الربط

الخاصة بالجزيئة والطاقة النووية الخاصة بالجزيئة ومعرفة نوع التماثل لكل مدار جزيئي كذلك استخراج إشكال الخصائص الجزيئية. سواء كانت ثنائية الأبعاد أم ثلاثية الأبعاد مثل الجهد الكهروستاتيكي وكثافة الشحنة الكلية والاوربتالات إضافة إلى التعرف على الأنماط الاهتزازية للجزيئة وكذلك حساب الشدة لكل تردد. إن كافة القياسات للبرامج الثلاث تم أخذها بطريقة MNDO-PM3.

3- النتائج والمناقشة**1-3 الخواص الطيفية**

تم دراسة منحنى الجهد (طاقة اهتزاز الجزيئة) وتم تحديد نقطة الاتزان والتي تكون فيها قيمة الطاقة الكلية أقل ما يمكن ويوضح الشكل (2) و (3) منحنى طاقة الجهد لاهتزاز الجزيئة CHCl₃ حيث تبلغ الطاقة الكلية عند موضع الاتزان (قعر منحنى الجهد) حوالي (-) 1084.234 eV في حين تكون المسافة (C-H) حوالي (1.113001 Å) و (C-Cl) حوالي (1.767370 Å) ويلاحظ من الشكل (2) و (3) الاقتراب من السلوك التوافقي في مستويات الاهتزاز وعند (1.5 Å) ل (C-H) و (2.4 Å) ل (C-Cl) إذ يظهر تأثير مط الأصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي لدخولنا في مستويات الاهتزاز العليا كلما زادت قيمة المسافة (C-H) و (C-Cl) أكثر حيث تزداد الطاقة حتى تصل إلى تفكك الجزيئة حيث طاقة التفكك الطيفية (Deq.=2.65 eV) ل (C---) و (Deq.=1.88eV) ل (C---CL).

كذلك تم حساب أنماط ترددات الاهتزاز للجزيئة للاخطية حيث إن عدد الأنماط الاهتزازية لهذه الجزيئة هي (3N-9) والجدول (1) يوضح قيم الترددات معبر عنها بالعدد الموجي (ν) والتي قيست باستخدام برنامج WinMopac ومقارنتها بالنتائج العملية.

(H) والانتروبي (S) وطاقة جيبس الحرة (G) حيث إن هذه القيم في درجة حرارة 298K ويلاحظ التقارب ما بين القيم العملية والنظرية المحسوب ببرنامج Winmopac 7.21 ما عدا قيمة الانتالبي حيث تجريبيا لا يمكن إيجاد القيم التجريبية لانتالبية المواد، لكن يمكن إيجاد قيم التغير في هذه الانتالبيات. ويوضح الشكل (8) التغيير الحاصل لحرارة التكوين والسعة الحرارية والانتالبي والانتروبي وطاقة جيبس الحرة مع التغير في درجات الحرارة من (100-3000)K حيث يلاحظ التناسب الطردي باستثناء طاقة جيبس الحرة.

الاستنتاجات

من خلال النتائج تتضح إن الأصرة الفعالة ذات القيم المختلفة للامتصاص يكون من خلال الأصرة (C-Cl) حيث إن أغلب قيم الامتصاص ناتج من الأصرة (C-Cl) كذلك فإن التردد 2966.21 cm^{-1} يعود إلى مط الأصرة المتناظر (C-H) والتردد 1146.07 cm^{-1} و 1146.14 cm^{-1} يعود إلى انحناء الأصرة (C-H) حيث إن التمدد (المط) يحتاج إلى طاقة عالية أعلى من الانحناء لنفس المجموعة (C-H) إما بقية الترددات حيث 346 cm^{-1} يعود إلى انحناء الأصرة (C-Cl) و 636.41 cm^{-1} يعود كذلك إلى المط المتناظر ل (C-Cl) والتردد 661.53 cm^{-1} و 661.65 cm^{-1} يعود إلى المط غير المتناظر 239.99 cm^{-1} و 240 cm^{-1} فيعود إلى انحناء الأصرة (C-Cl₃) وفي كل الأحوال فإن تردد اهتزازات المط والانحناء يعتمد بصورة كبيرة على كتل الذرات المهتزة حيث كلما كانت الذرات خفيفة الوزن كانت اهتزازاتها أعلى. كذلك نستنتج بان الأصرة مابين الذرات العالية الكهروسلبية (C-Cl) تكون فعالة في

حيث تتضح من خلال الجدول تقارب القيم النظرية مع العملية إلى حد كبير حيث يلاحظ طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب عضوي العديد من الحزم الاهتزازية طبقا (3N-6) حيث إن ظهور حزم أطيف الأشعة تحت الحمراء تحدث نتيجة مط (Stretching) وانحناء (Bending) الأواصر. وباستخدام برنامج hyperchem. تم حساب قيمة الشدة (Intensity) بوحدة km/mol. Cal. كذلك تم حساب قيمة عزم القصور الذاتي Dipole moment بوحدة Debye من خلال برنامج hyperchem و WinMopac7.21 حيث كانت (D 1.015) وكانت قريبة من القيمة العملية [12] والتي تساوي (D 1.015) إضافة إلى ذلك تم حساب قيمة أعلى مدار جزيئي مشغول (Occupy) أو ما يعرف ب Homo وكانت (-10.879 eV) وأقل مدار جزيئي غير مشغول (Lumo no Occupy) الموضحة في الشكل (5) وكانت (eV 0.7972) من خلال برنامج hyper Chem. حيث إن لجزيئة CHCl₃ ثلاثة عشر مدار عشرة منها مشغول وثلاثة مدارات غير مشغولة ويوضح الشكل (6) كثافة الشحنات الكلية (total charge density) ببعدين (two Dimension) وثلاثة أبعاد (three Dimension) حيث يلاحظ إن معظم شحنة الجزيئة CHCl₃ تتمركز حول ذرة الكربون والكلور وتكاد تكون معدومة على ذرة الهيدروجين وذلك لقيم الكهروسلبية العالية، كما واضح في الشكل (7) إضافة إلى ذلك تم حساب طول الأصرة و حساب قيم الزوايا مابين الذرات وكانت مقاربة للقيم العملية كما مبينة في الجدول (2).

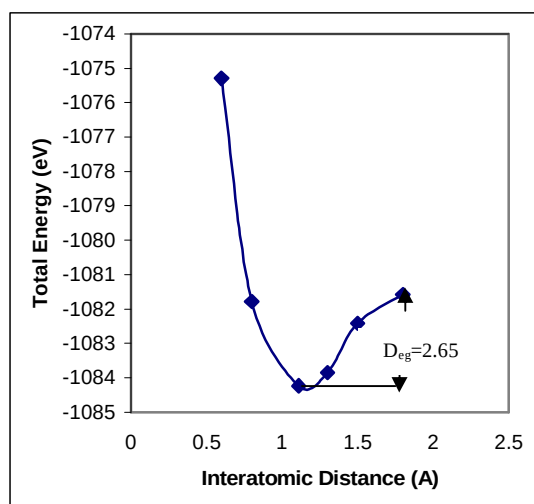
إما بالنسبة للخواص الحرارية، يوضح الجدول (3) قيم حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) والسعة الحرارية (C_p) والانتالبي

- 6- A. R. Mckllar, "Molecular Spectroscopy", National Research Council NRC, Canada (1999).
- 7- G. Hezberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co. NewYork (1971).
- 8- J. M. Smith and H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic", Mc Graw – Hill KOGAUSHA, LTD. (1975).
- 9- H. Doresett and A. White, (Over view of Molecular Modeling and Abintio Molecular Orbital Methods Suitable for use with Energetic Material), DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory Commonwealth of Australia (2000).
- 10- A. Lakdawala, M. Wang, N. Nevins, D. C. Liotta, D. Rusinska – Roszak, M. Lozynski and J. P. Snyder, BMC Chem. Biol. 1:2 (2001).
- 11- L. Frank Fort and Karl Sohlberg, "J. OF Molec. Struct. Theo. Chem.", Vol. 621, P. 253-260, (2003).
- 12- J. T. Kindt and C. A. Schmuttenmaer, "Far – infrared absorption spectra of water ammonia, and chloroform calculated from instantaneous normal mode theory", J. Chem. Phys. Vol. 106, No. 11, (1997).
- 13- D. Cavagnt, T. Brodin, J. L. Bruned, J. P. Dutasta, A. Tnozot, M. Perrin and F. Guillaume, "J. Phys. Chem. B", Vol. 108, P. 5573, (2004).
- 14- "LA VIBRATION DE MOLÉCULES POLYATOMIQUES", Valeurdes constants de Vibration : <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.htm>
- 15- Retrieved from [http://www.rdn.ac.UK/\(J.Pys.Chem.Ref.Data11,suppl2\(1982\).](http://www.rdn.ac.UK/(J.Pys.Chem.Ref.Data11,suppl2(1982).)
- 16- J.R. romm, (jfromm@3rd1000.com), opyright (1997).

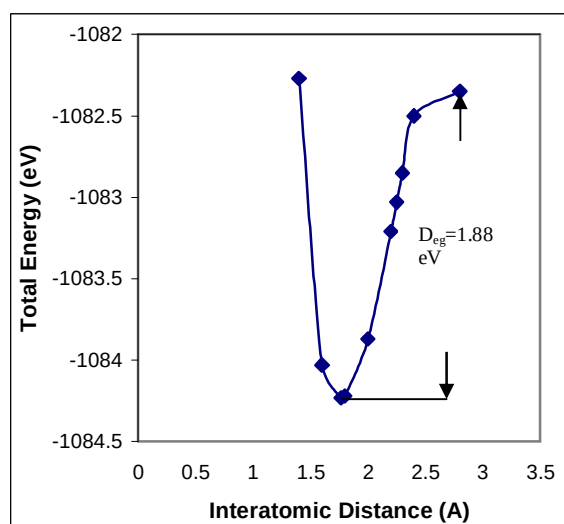
امتصاص قيم مختلفة الطاقة. بالإضافة إلى إن الحركة الاهتزازية تكون مميزة بشدة (Intensity) فالانتقال الذي يصاحبه تغيرا كبيرا في قطبية الجزيئة يعطي امتصاص ذات شدة عالية والعكس صحيح .
إما بالنسبة للخواص الحرارية يلاحظ التناسب الطردي لكل من S , H , C_p , ΔH_f° مع درجة الحرارة ويمكن تفسير ذلك حسب ميكانيك الكم ففي درجة حرارة الغرفة وأعلى بقليل تساهم كل من الحركة الدورانية والانتقالية في قيم السعة الحرارية وفي درجات حرارة أعلى تؤخذ بنظر الاعتبار الحركة الاهتزازية وفي درجات الحرارة العالية أعلى من 1000K فان الحركة الالكترونية تلعب دور مهم هذا بالنسبة للسعة الحرارية C_p إما الانتروبي S فان الزيادة في الانتروبي بزيادة درجات الحرارة يعود إلى الزيادة في الانتشار الطاقى المرتبط بالطاقات الدورانية والاهتزازية. وفي حرارة التكوين ΔH_f° فان القيم السالبة تدل على استقرار الجزيئة.

References

- 1- Retrieved from "<http://en.wikipedia.org/wiki/chloroform>" story on chloroform from BBC'S The Material World (28 July 2005).
- 2- Retrieved from "http://imgc.psychcentral.com/psypsyh/c_hloroform" The Material World (28 July 2005).
- 3- Retrieved from "<http://psychcentral.com/psypsyh/General-anaesthetic>" The Material World(28July2005).
- 4- Banwall C. N., "Fundamental of Molecular Spectroscopy", Mc Graw – Hill company (1983)
- 5- Schrader B., "Infrared and Raman Spectroscopy", VCH Publishers Inc. NewYork, (1995).



الشكل (2) تغير الطاقة الكلية مع المسافة C---H لجزيئة الكلورفوم CHCl₃

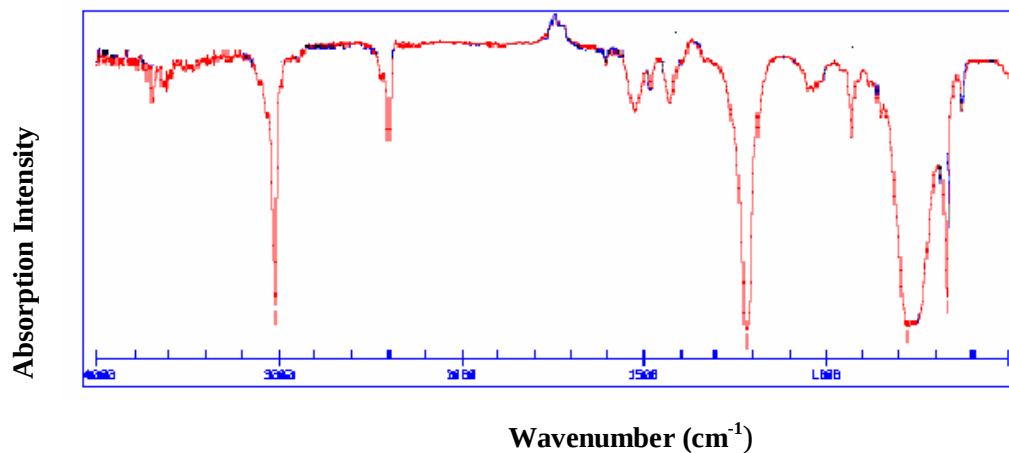


الشكل (3) تغير الطاقة الكلية مع المسافة C---Cl لجزيئة الكلورفوم CHCl₃

جدول (1) يوضح قيم الترددات لجزيئة CHCl₃ المحسوبة مع قيم عملية

الاهتزاز Vibration	التردد Wavenumber (cm-1) Cal.	الطول الموجي wavelength (nm) Cal.	التردد Wavenumber (cm-1) Exp. [13,14]	الطول الموجي wavelength (nm) Exp.[13,14]	Intensity km/mol. Cal.
1 C-H Symmetry Stretching	2966.21	3372.68	3020	3311.25	7.376
2 C-H Symmetry Bending	1146.07	8725.47	1219	8203.44	15.827
3 C-H Symmetry Bending	1146.14	8724.93	1219	8203.44	15.857
4 C-Cl Symmetry Stretching	636	15723.27	680	14705.88	3.907
5 C-Cl ₃ Bending	346	28901	366	27322.4	0.791
6 C-Cl antisymmetric Stretching	661.53	15116.4	773	12936.6	35.412
7 C-Cl antisymmetric Stretching	661.65	15113.73	773	12936.6	35.88
8 C-Cl ₃ Bending	239.99	41668.4	260	38461.53	0.502
9 C-Cl ₃ Bending	240.01	41664.9	260	38461.53	0.504

مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد ٢٥، العدد ٣، ٢٠٠٧
دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة الكلورفوم
CHCl₃ ودراسة تأثير الاصرة (C-H)
و (C-Cl) على هذه الخواص الطيفية

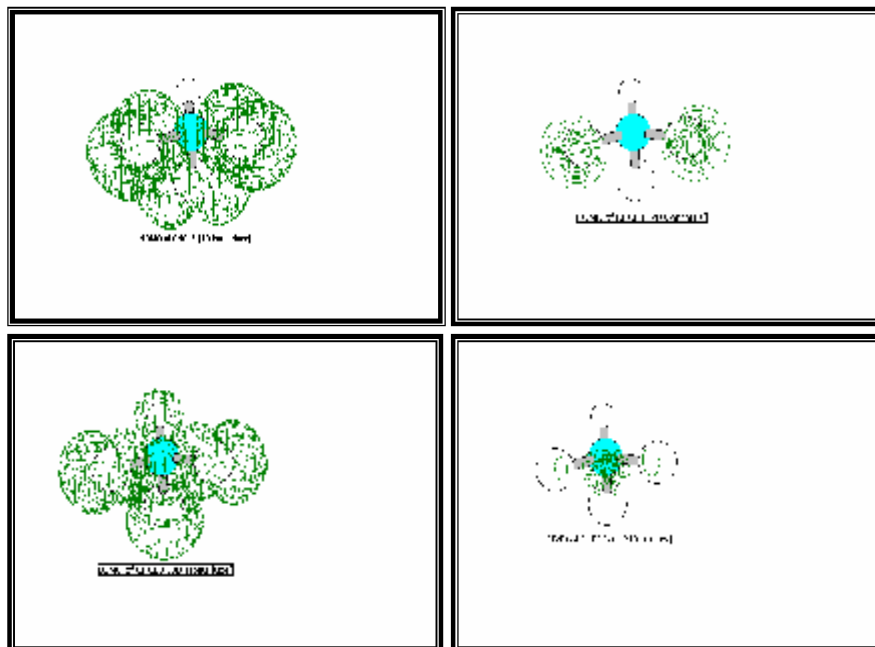


الشكل (4) يوضح طيف الامتصاص لجزيئة الكلورفوم [13]

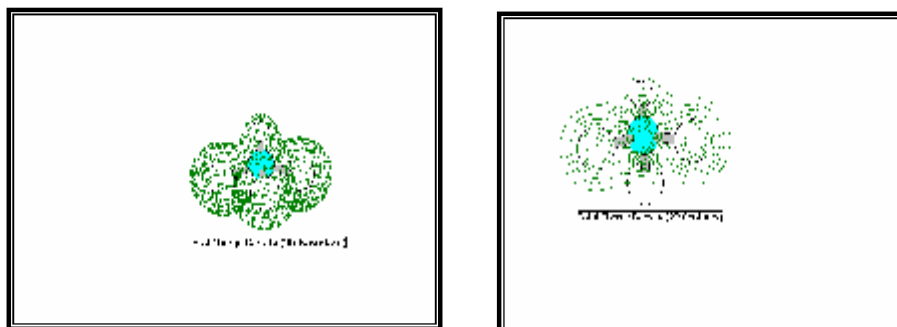
جدول (2) يوضح قيم طول الاصرة والزوايا بين الذرات لجزيئة CHCl₃ المحسوبة مع قيم عملية

طول الأواصر والزوايا	القيم	
	Winmopac7.21 Cal. (A°)	Exp. [12] (A°)
r-C---H	1.1115	1.073
r-C---Cl	1.752	1.762
a-ClCCl	110.382	110.92
a-HCCl	108.543	107.98

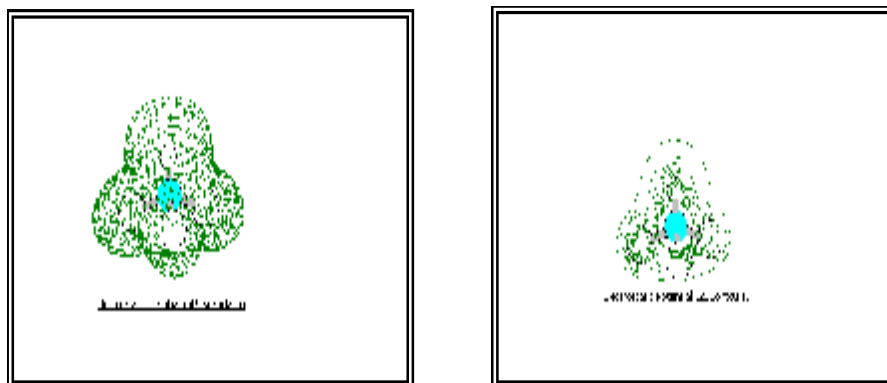
r : طول الأصرة ، a : الزاوية بين الذرات



الشكل (5) يوضح أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وادنى مدار جزيئي غير مشغول LUMO لجزيئة الكلورفوم CHCl_3 ببعدين وثلاثة ابعاد



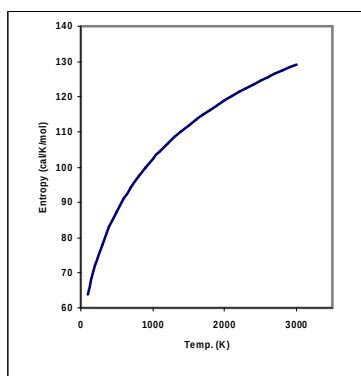
الشكل (6) يوضح كثافة الشحنة الكلية لجزيئة الكلورفوم CHCl_3 ببعدين وثلاثة ابعاد



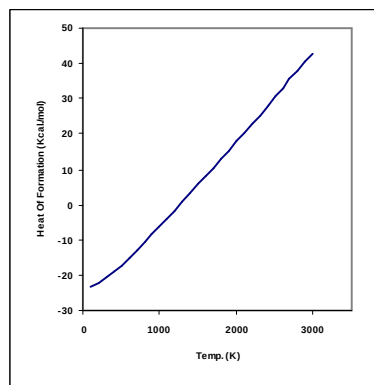
الشكل (7) يوضح جهد الكهربائي الساكنة لجزيئة الكلورفوم CHCl₃ ببعدين وثلاثة ابعاد

جدول (3): يوضح بعض الخواص الترموديناميكية لجزيئة CHCl₃ عند درجة 298K وضغط 1 atm.

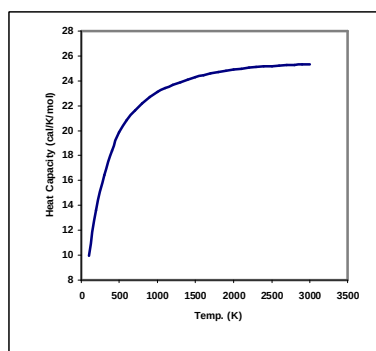
Thermodynamic properties	Cal. 298K , 1atm.	Exp. [15,16] 298K , 1atm.	unit
حرارة التكوين (ΔH^0)	-20.874	-24.5	kcal./mol.
السعة الحرارية (C_p)	16.314	15.6	Cal./K/mol.
الانتروبي (S)	77.973	70.4	Cal./K/mol.
وطاقة جيبس الحرة (G)	-19.38	-17.1	kcal./mol.



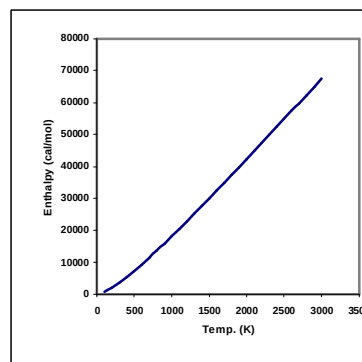
b



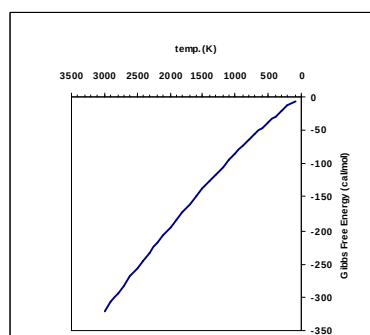
a



d



c



E

شكل (8) يوضح العلاقة البيانية بين a - حرارة التكوين b - انتروبي c - التغير في الانتالبي d - السعة الحرارية e - طاقة جيبس الحرة