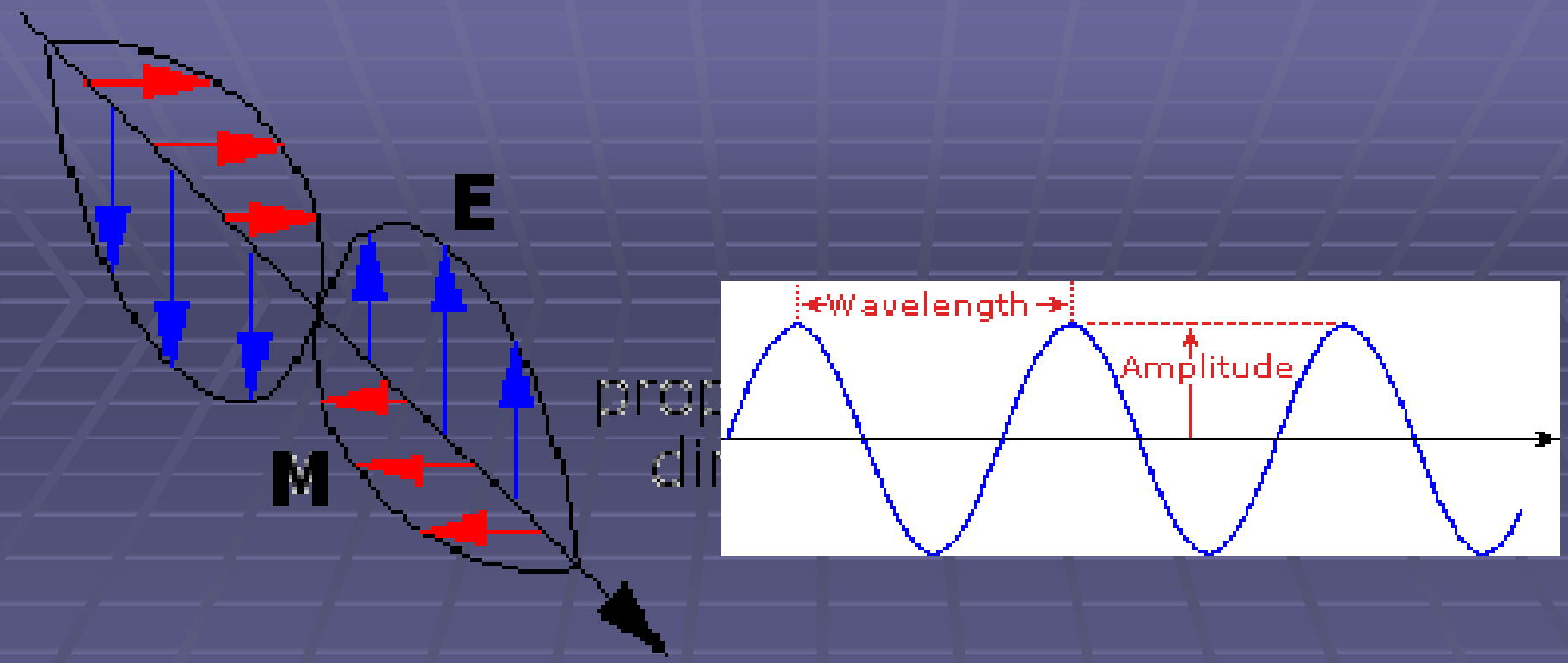
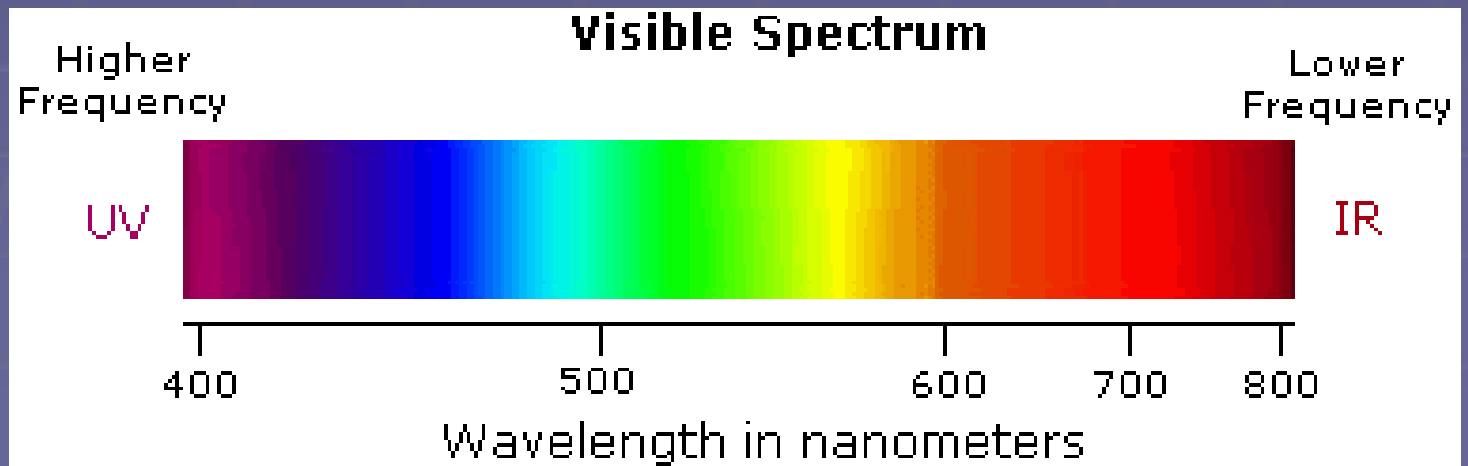
خصائص الإشعاع الكهرومغناطيسي

- الأشعاع الكهرومغناطيسي يتكون من مجالين كهربي ومغناطيسي متعامدين .كل انواع الأطياف تتكون من تفاعل كل من المادة والإشعاع الكهرومغناطيسي .
- الإشعاع الكهرومغناطيسي او الضوء مكون من فوتونات لها طاقة مميزة معتمدة على تردد الإشعاع .
- الجزيئات تمتص هذا الإشعاع وتصبح مثارة . هذه الحالة المثارة يمكن ملاحظتها ومن هذه الملاحظات يمكن التوصل للتركيب البنائي للجزيء محل السؤال .


E
M
prop
dir
Wavelength
Amplitude


Visible Spectrum
Higher Frequency
Lower Frequency
UV
IR
400
500
600
700
800
Wavelength in nanometers

Violet: 400 - 420 nm

Indigo: 420 - 440 nm

Blue: 440 - 490 nm

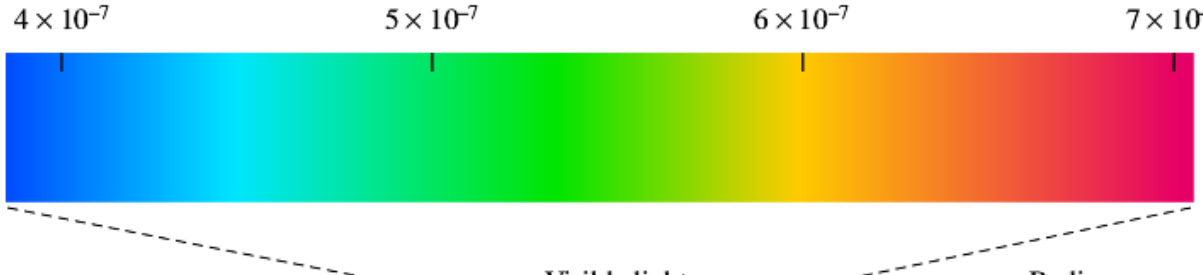
Green: 490 - 570 nm

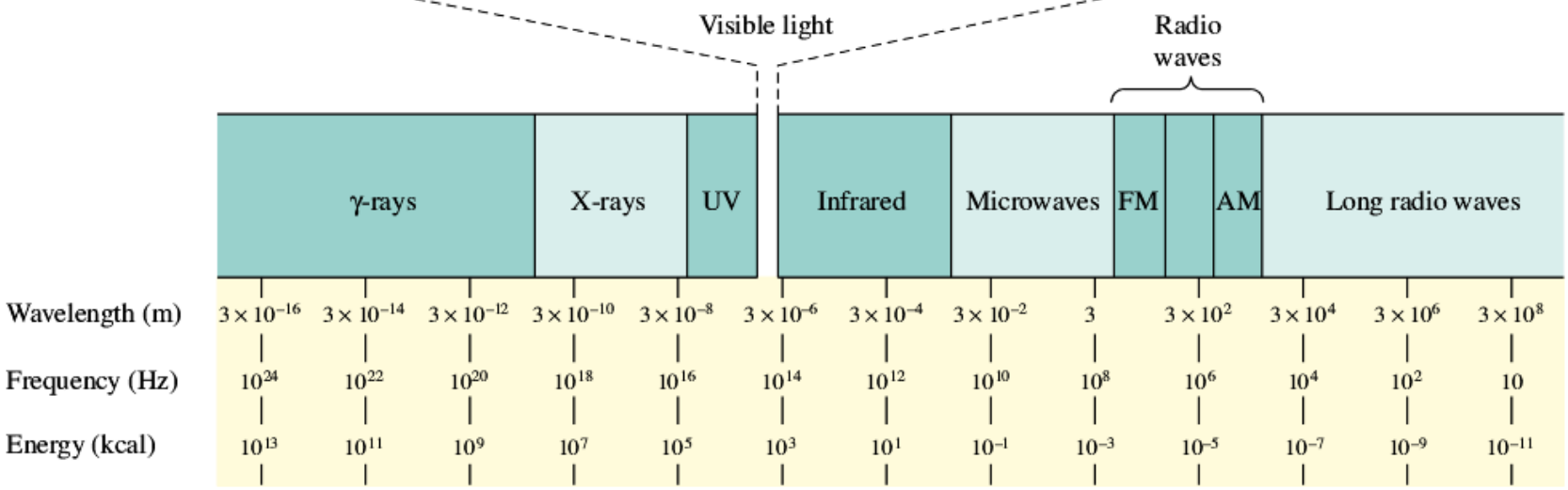
Yellow: 570 - 585 nm

Orange: 585 - 620 nm

Red: 620 - 780 n

Table 12.1 Wavelengths, Frequencies, and Energies of Some Regions of the Electromagnetic Spectrum

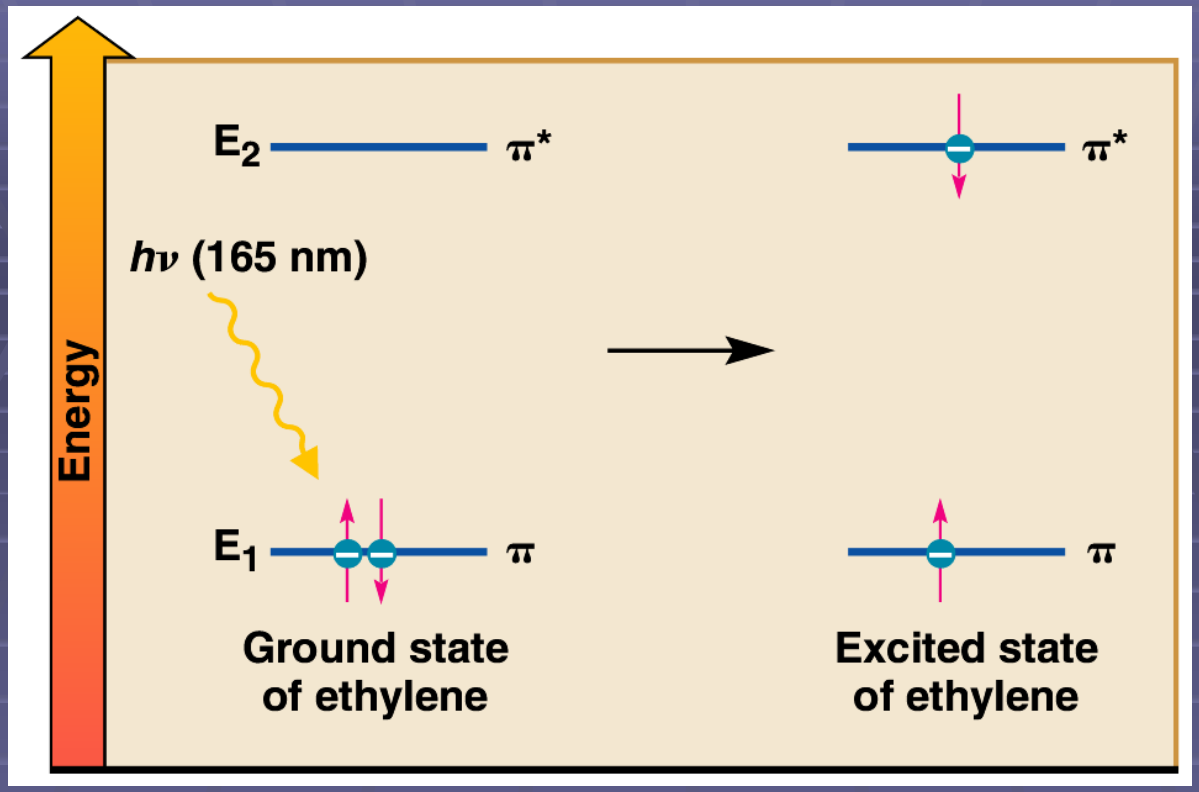




- طاقة فوتونات الضوء تعطى من خلال معادلة بلانك واينشتاين :
- $E = h\upsilon$
- حيث ان :

- h = Planck's constant (4×10^{-13} kj / mol)
- υ = frequency of light (s^{-1})
- العلاقة بين التردد وطول الموجة للضوء :
- $\upsilon = c / \lambda$
- حيث ان :

- c = speed of light (3×10^{10}cm / s)
- λ = wavelength of light (cm)

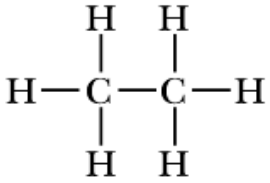
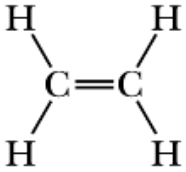


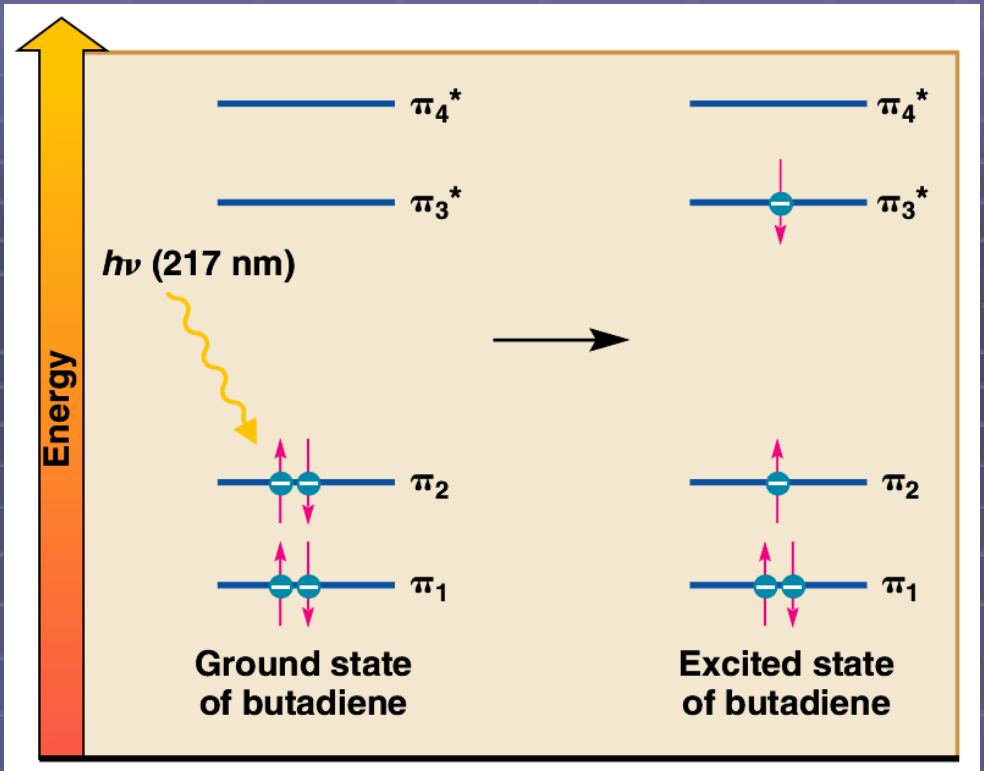
$E = hc/\lambda = 1.2 \times 10^{-4}$ (kJ m/mol) / λ

$E = 1.2 \times 10^{-4}$ (kJ m/mol) / 165×10^{-9} m

$E = 724$ kJ/mol

Table 1.11 Bond Lengths and Bond Strengths for Ethane, Ethylene, and Acetylene

Name	Formula	Bond	Bond Orbital Overlap	Bond Length (pm)	Bond Strength [kJ (kcal)/mol]
Ethane		C—C	sp^3–sp^3	153.2	368 (88)
		C—H	sp^3–1s	111.4	410 (98)
Ethylene		C—C	sp^2–sp^2, 2p–2p	133.9	611 (146)
		C—H	sp^2–1s	110.0	435 (104)
Acetylene		C—C	sp–sp, two 2p–2p	121.2	837 (200)
		C—H	sp–1s	109.0	523 (125)



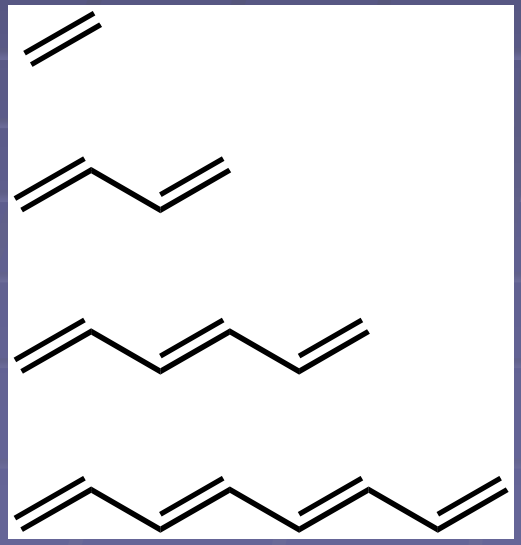
$$E = hc/\lambda = 1.2 \times 10^{-4}\ (\text{kJ m/mol}) / \lambda$$

$$E = 1.2 \times 10^{-4}\ (\text{kJ m/mol}) / 217 \times 10^{-9}\ \text{m}$$

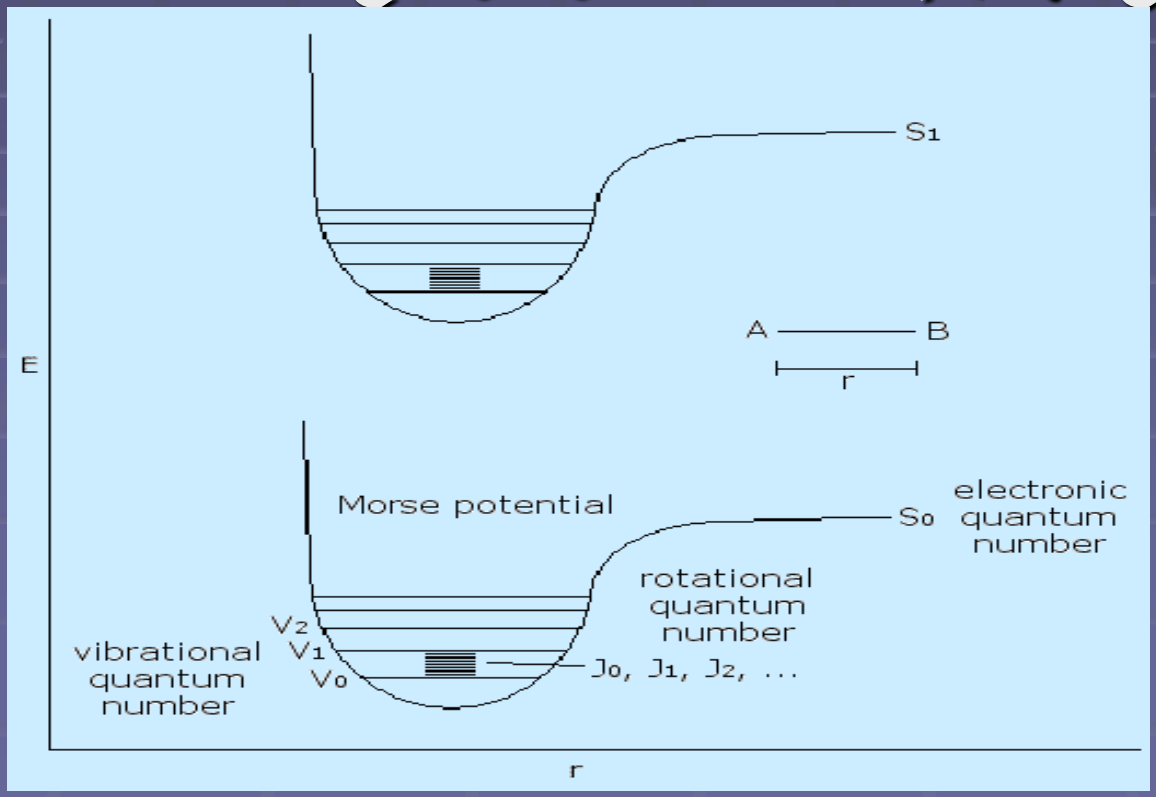
$$E = 552\ \text{kJ/mol}$$

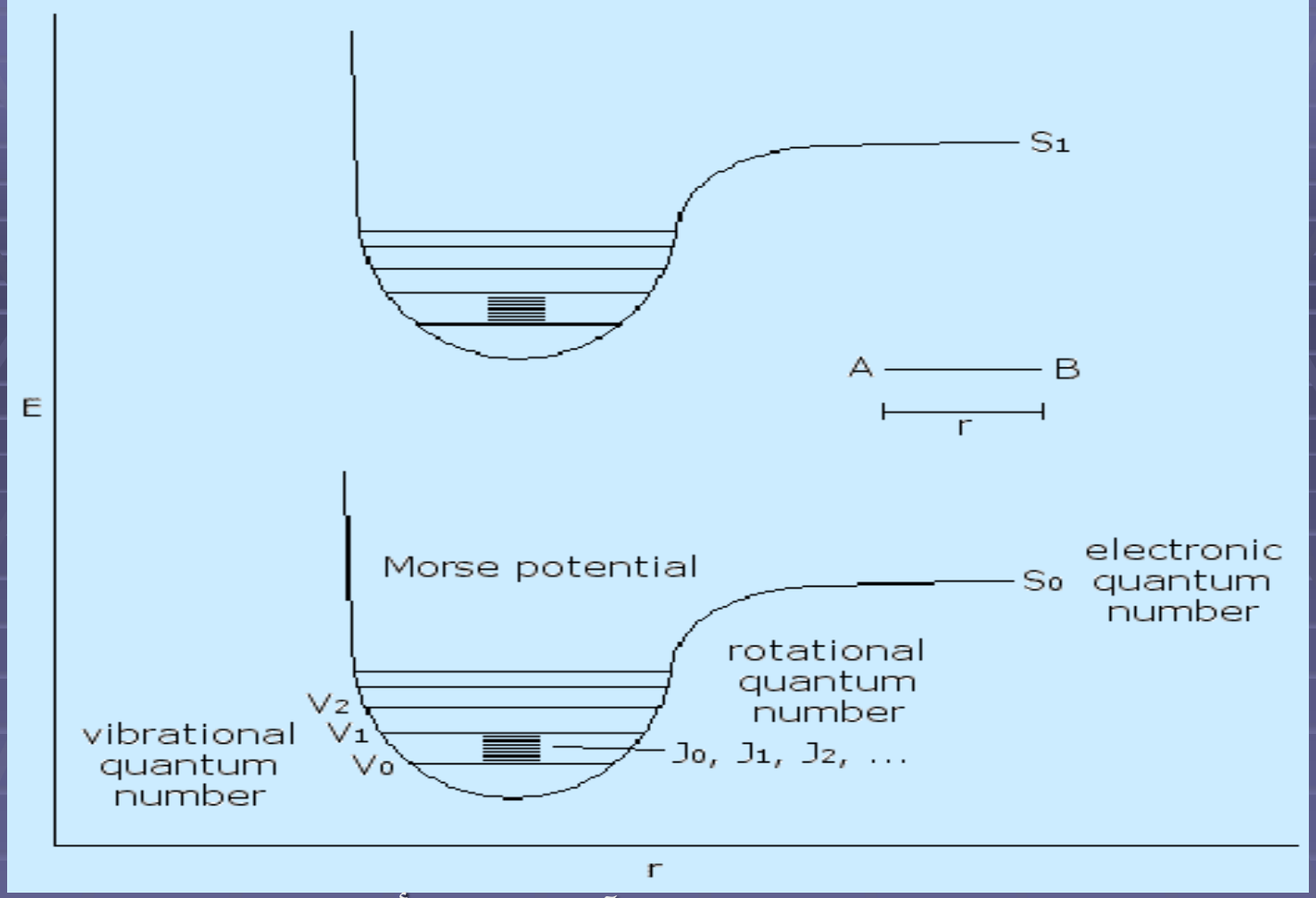
Table 23.5 Wavelengths and Energies Required for $\pi \rightarrow \pi^*$ Transitions of Ethylene and Three Conjugated Polyenes

Name	Structural Formula	λ_{max} (nm)	Energy in kJ (kcal)/mol
Ethylene	$CH_2{=}CH_2$	165	724 (173)
1,3-Butadiene	$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	217	552 (132)
(3*E*)-1,3,5-Hexatriene	$CH_2{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$	268	448 (107)
(3*E*,5*E*)-1,3,5,7-Octatetraene	$CH_2{=}CH(CH{=}CH)_2CH{=}CH_2$	290	385 (92)



- الجزيئ لا يمتص كل الضوء المسلط عليه
- ولكن فقط الضوء الذي طاقته مساوية للكم المنتقل بداخل الجزيئ
- بالإعتماد على طاقة الضوء فإن عدد من الإلكترونات أو الأنوية يسمح لها بالإنتقال كما هو موضح :





- الجزيئ المثار من مستوى دوراني الى آخر ---- أشعة مايكروويف
- الجزيئ المثار من مستوىاهتزازي الى آخر ---- أشعة تحت الحمراء
- الجزيئ المثار من مستوى الكتروني الى آخر ---- أشعة فوق بنفسجية او ضوء مرئي

- كلما كبرت الطاقة بين المستويات فإن الأشعاع القادم سيكون ترددة بالتالي كبير وطول موجته صغيرا

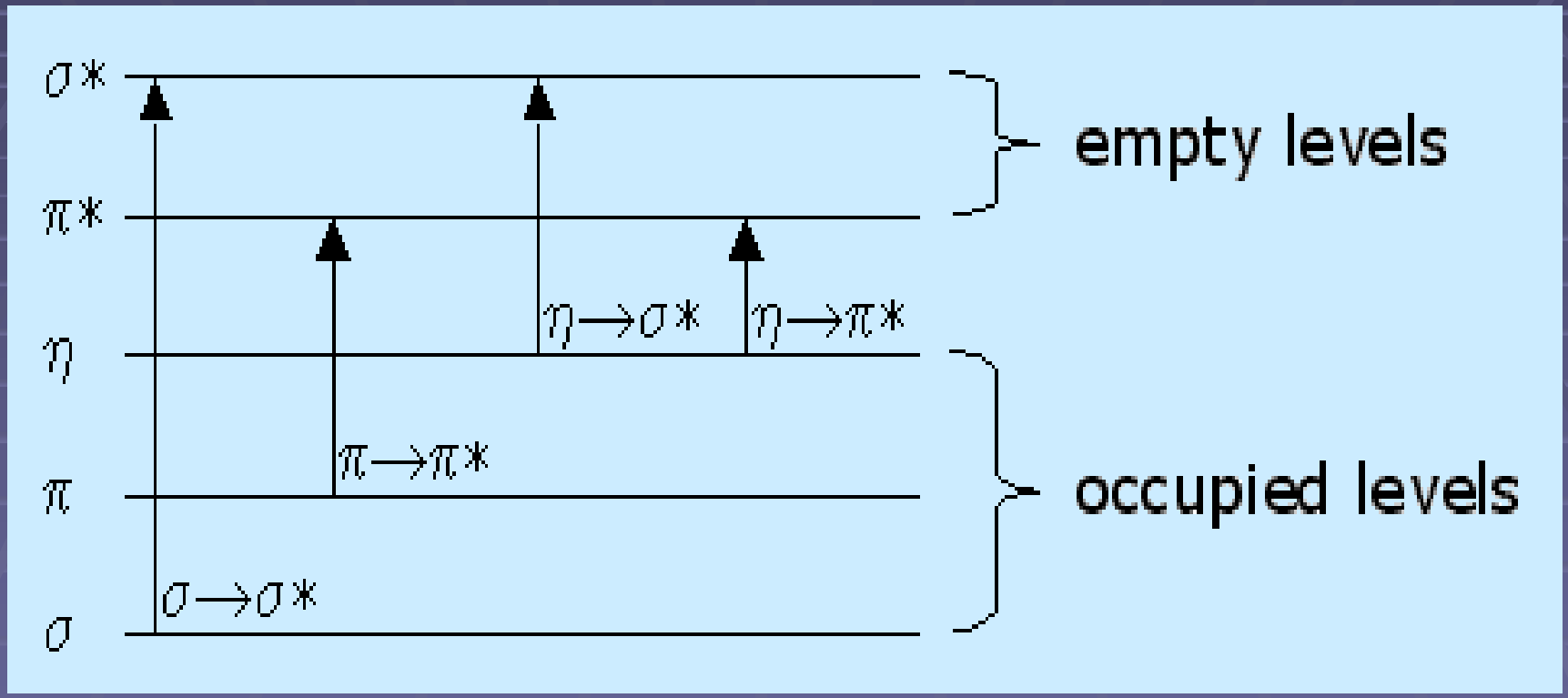
مباديء امتصاص الإشعاع فوق البنفسجي

المطياف المرئي و فوق البنفسجي يلزم امتصاص الأشعة المرئية او فوق البنفسجية بواسطة الجزيئ مسببا ارتفاع للإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة الإلكترونية المثارة

- طول الموجة λ للإشعاع المرئي او الفوق بنفسجي بين 190-800 نانومتر

انواع الإنتقالات بين المستويات

- هناك عدة انواع من الإنتقالات يحتويها الجزيئ منها :
- σ to σ^* (alkanes)
- σ to π^* (carbonyl compounds)
- π to π^* (alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds)
- n to σ^* (oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds)
- n to π^* (carbonyl compounds)


σ*
π*
n
π
σ
n→σ*
n→π*
π→π*
σ→σ*
empty levels
occupied levels

- الإنتقالات من الفلك الجزيئي الأعلى الملآن الكترونات (هومو) الى الفلك الجزيئي الأقل الفارغ الكترونيا (لومو) يحتاج اقل كمية من الطاقة وهو هنا الأهم .
- ليس كل الإنتقالات المحتملة سوف تلاحظ . فان بعض الإنتقالات الإلكترونية يلغى بواسطة بعض القوانين .
- حتى كذلك الإنتقالات الملغية (المحظورة) يمكن ملاحظتها ولكنها بالعادة لاتكون شديدة .

قوانين امتصاص الضوء في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

UV/Vis Spectroscopy
Laws of Light Absorption

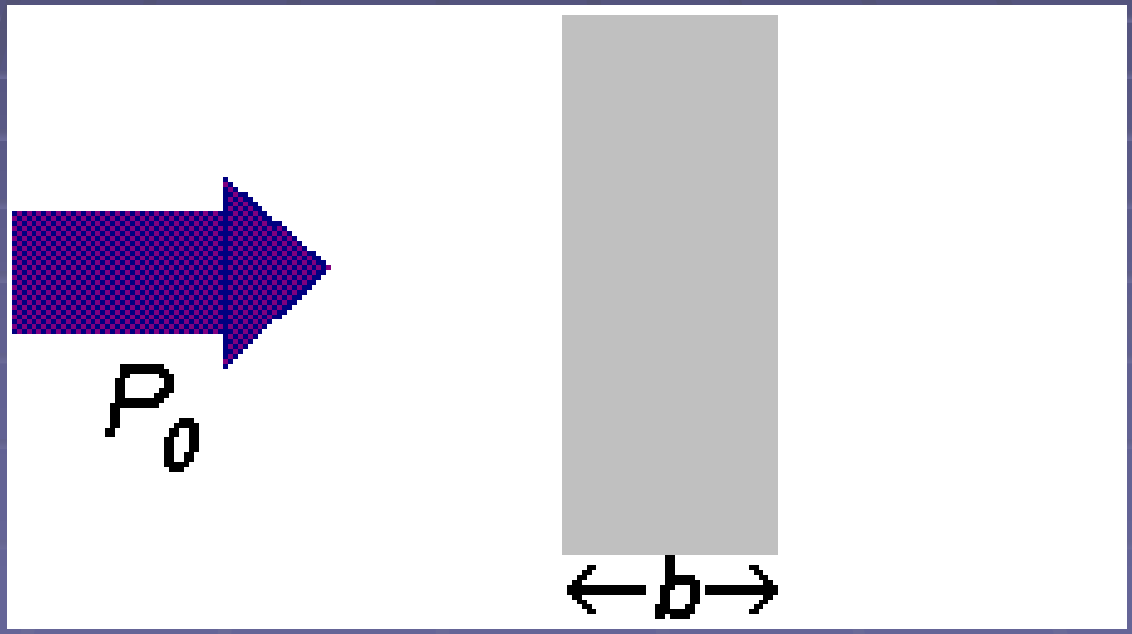
قانون بير-لامبرت
Beer-Lambert Law

مقدمة

- طيف الإشعة فوق البنفسجية لمركب ما هو عبارة عن اشعاع ذو طول موجة معين (ضوء أحادي اللون monochromatic light) يمر من خلال محلول مخفف من المادة المراد معرفتها في مذيب لا يتأثر بهذه الأشعة
- وتستخدم أجهزة تدعى مقاييس الطيف فوق البنفسجي- المرئي لقياس كمية الضوء الممتص عند كل طول موجي في المنطقتين.

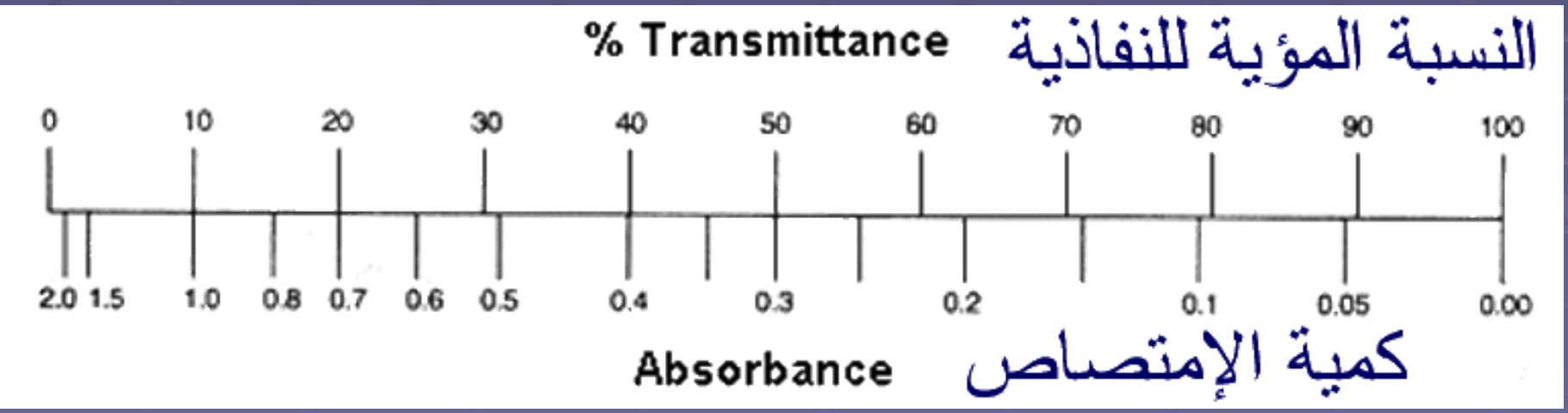
- وفي هذه الأجهزة حزمة من الأشعة تسلط على العينة ويمر من خلالها والعينة موضوعة في خلية شفافة فتتم عملية الإمتصاص .
- ويجب أن يختار المذيب بحيث يكون شفافا في منطقة الطيف المستخدمة.
- والجهازمصمم ليقارن شدتي الشعاعين عند كل طول موجي من منطقة الطيف المعنية.

- في الشكل التالي يوضح اشعاع احادي اللون (monochromatic radiation) بقوة اشعاع (P_o) موجهة الى محلول العينة المخفف . عملية الإمتصاص تحدث والإشعاع الخارج من العينة له قوة اشعاع (P) .



- كمية الإشعاع الممتص يمكن قياسه بطرق عدة :
- **النفاذية** $T = P / P_O$
- **نسبة النفاذية المؤية %**
- $\% T = 100\ T$
- **كمية الإمتصاص :**
- $A = \log_{10} P / P_o$
  $A = \log_{10} 1/T$
  $A = \log_{10} 100 / \%T$
  $A = 2 - \log_{10} \%T$

- المعادلة الأخيرة ($A = 2 - \log_{10} \%T$) هي مهمة من حيث سهولة حساب كمية الإمتصاص من النسبة المؤية للنفاذية
- والعلاقة بين كمية الإمتصاص والنفاذية يوضحها الرسم التالي



قانون بيرت-لامبرت

- الآن لننظر لقانون بير-لامبرت ولنكتشف خصوصيته وميزاته لأن الكثير يعرف القانون ولكن لايفهم مغزاه .
- مع ان المعادلة التي تمثل القانون واضحة وتطبيقها مباشر وهي :

$$A = \varepsilon.b.c$$

حيث ان :

A =هي كمية الإمتصاص بدون وحدة وهي محسوبة من

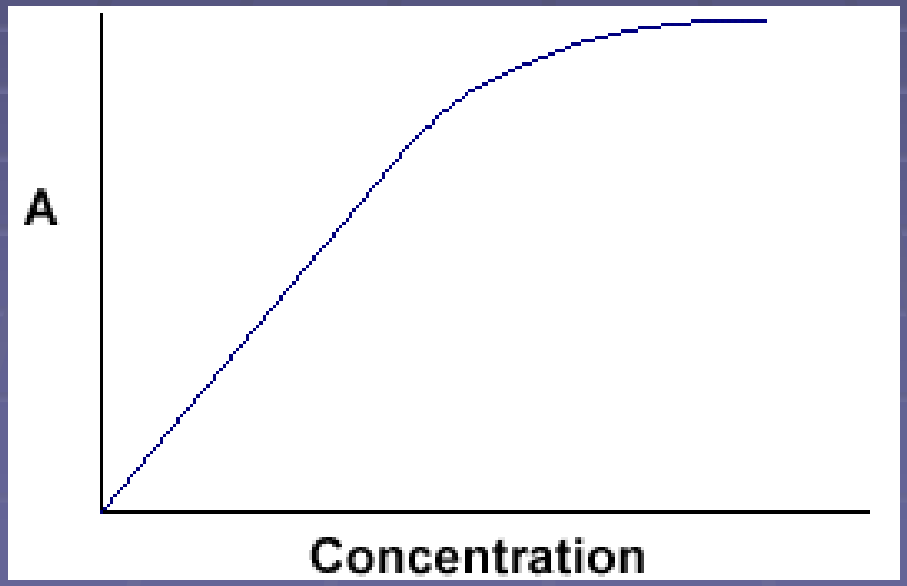
$$A = \log_{10} P / Po$$

ε= الإمتصاصية المولية وتقاس بوحدة L/mol.cm

b = طول الخلية cm

C = التركيز المولي mol/L

- السبب في اخذ القانون بهذا الشكل لأن الإمتصاص هنا يتناسب طرديا مع جميع المتغيرات .
- **القانون يخبرنا ان الإمتصاص يعتمد على امتصاص المادة الكلي للأشعة المارة بالخلية . واذا رسمنا منحنا الإمتصاص مقابل تركيز المادة فاننا نحصل على خط مستقيم يمر من خلال نقطة (.,.) .**



- السؤال هنا : ما هو المميز في استخدام الإمتصاصية المولية (ε)؟
- الجواب : لنبدأ اولا بكتابة معادلة بير-لامبرت (A= ε b c) كالتالي
- ε=A/bc
- بالكلمات هذه العلاقة توضح ان ε هي قياس لكمية الإشعاع الممتص بوحدة التركيز .
- الإمتصاصية المولية ثابتة لكل مادة . فلو نصفنا تركيز محلول الى نصفين فنجد ان كمية الإمتصاص قيمتها تصل للنصف .

- لنأخذ مركب وله امتصاصية مولية عالية جدا = 100000 لتر/مول سم وهذا في محلول في 1سم طول الخلية واعطانا امتصاص = 1 اذن :
- $\varepsilon = 1 / 1\ c$
- اذن التركيز هو $1 * 10^{-5}$ مول/لتر
- لنأخذ مركب وله ε ذات قيمة منخفضة جدا = 20 لتر/مول سم

وهذا في محلول في 1سم طول الخلية واعطانا امتصاص = 1 اذن :

- $\varepsilon = 1 / 1\ c$

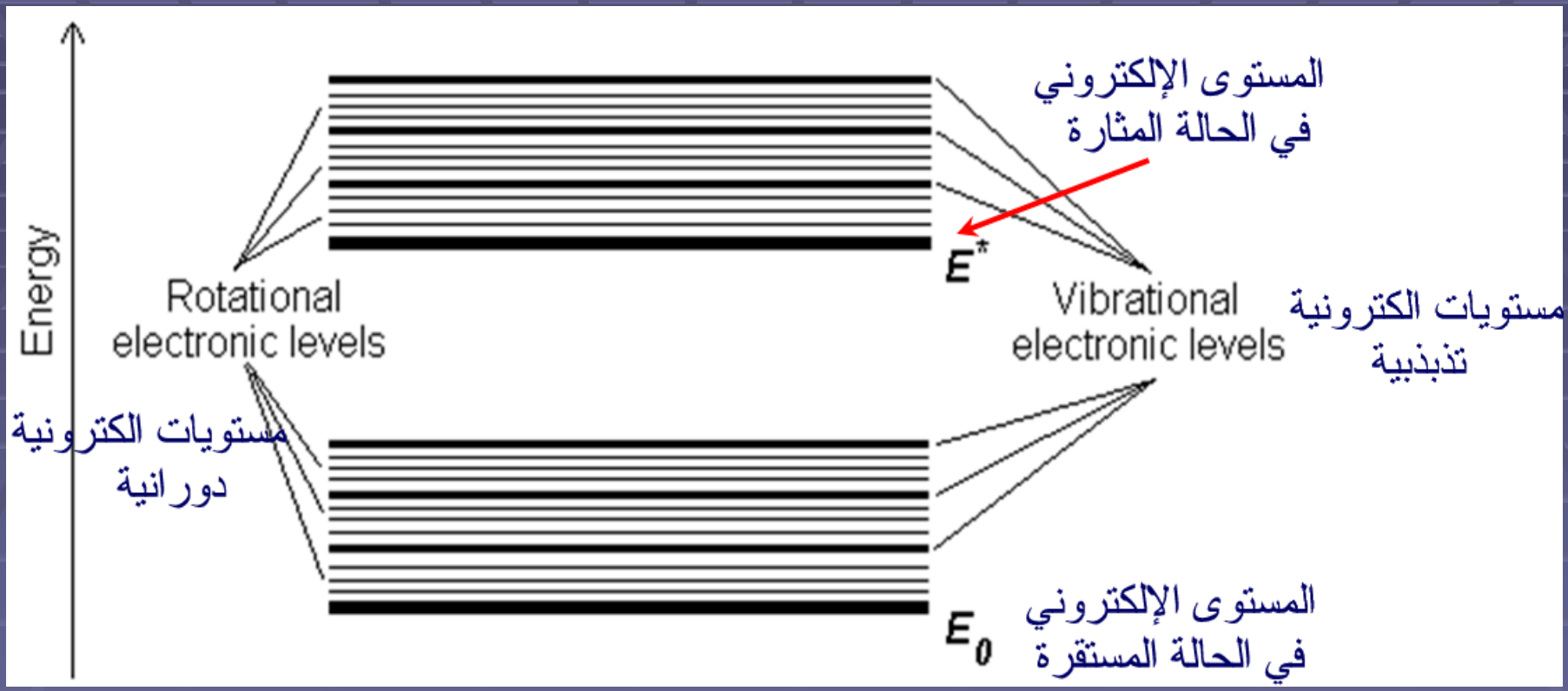
اذن التركيز هو $c = 1/20 = 0.05$ مول/لتر

- الجواب اصبح واضحا حيث ان المركب ذي الإمتصاصية المولية العالية فعال لإمتصاص الأشعة ذات الطول الموجي المفروض
- والمركب ذي التركيز المنخفض لكن مع امتصاصية مولية عالية يمكن ملاحظته .

- محلول كبريتات النحاس لونه ازرق وجد ان الإمتصاصية المولية له منخفضة وتساوي 20 لتر /مول سم مع ان البلورات الزرقاء تدل على ان تركيزه عالي
- بيتا كاروتين مركب عضوي موجود في الخضروات والمسؤول عن اللون في الجزر وهو موجود فيه بنسب تركيزية منخفضة جدا ولكن لا تعجب ان عرفت ان امتصاصيته عالية جدا 100000لتر/مول سم

الإنتقالات الإلكترونية

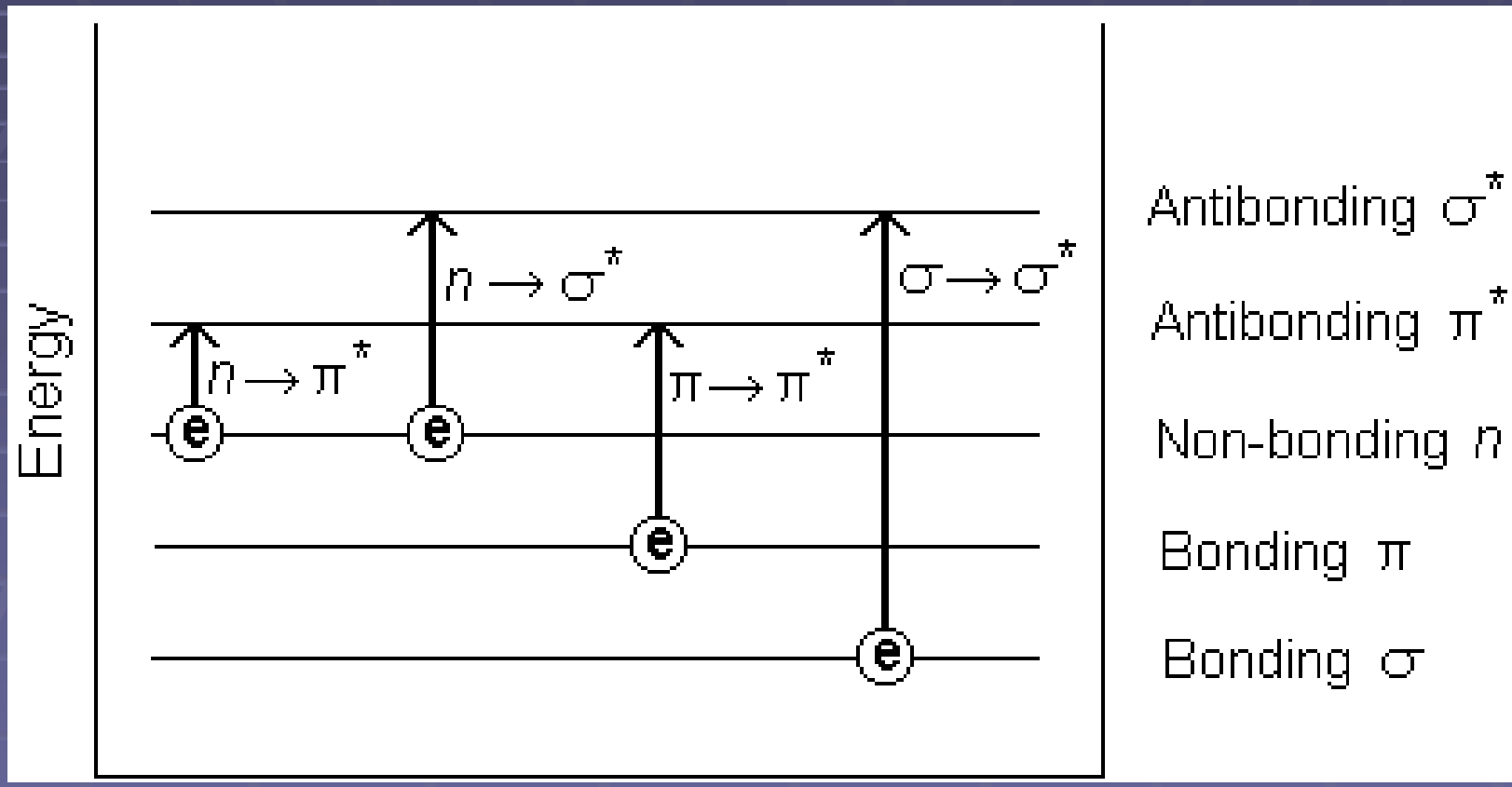
- امتصاصات الأشعة فوق البنفسجية والمرئي مسؤولة عنها اثارة الإلكترونات الخارجية وهناك ثلاثة انواع من الإنتقالات الإلكترونية والتي يمكن اعتبارها :
- 1- انتقالات تشمل الكترونات كل من π و n , σ
- انتقالات تشمل انتقال شحنات لإلكترونات
- عندما ذرة او جزيئ يمتص طاقة فان الكترونات تثار من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة . في الجزيئ الذرات يمكن ان تدور وتتذبذب بالنسبة لبعضها البعض .
- هذه التذبذبات والدورانات لها مستويات طاقة مكتومة والتي يمكن اعتبارها مرصوصة بعضها فوق بعض اعلى المستوى الإلكتروني


Energy
Rotational
electronic levels
المستوى الإلكتروني
في الحالة المثارة
E^*
Vibrational
electronic levels
مستويات الكترونية
تذبذبية
مستويات الكترونية
دورانية
E_0
المستوى الإلكتروني
في الحالة المستقرة

- امتصاصات تشمل كل من π و σ و الكترونات n

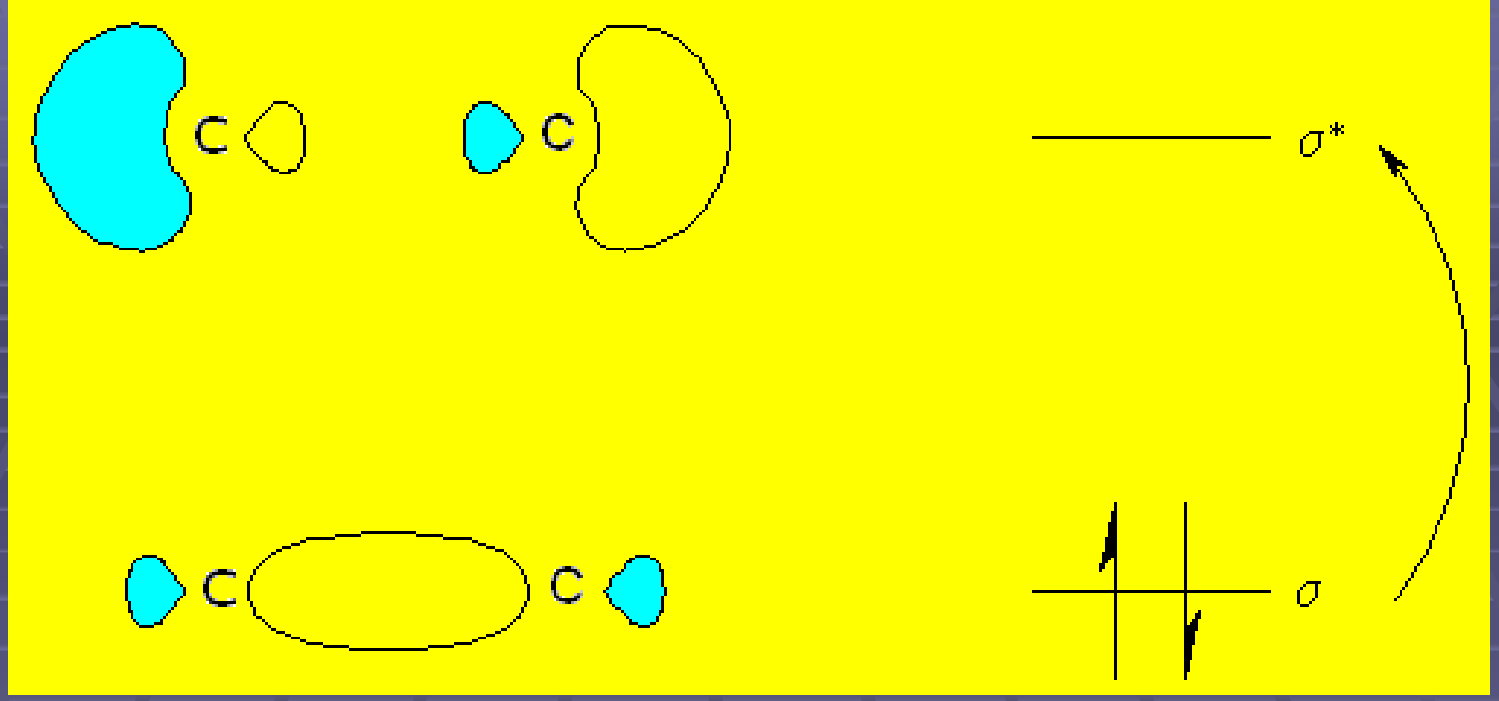
- امتصاص الأشعة الفوق بنفسجية والمرئية للمركبات العضوية محدد لبعض المجموعات الوظيفية (كروموفور chromophoresوالتي تحتوي الكترونات تكافوء ذات طاقة اثارة منخفضة .
- طيف الإشعاع للمركب المحتوي لهذه المجموعات معقد .
- هذا لأن موقع المستويات الدورانية والتذبذبية تعلوا الإلكترونية مما يسبب تداخلات في الخطوط . وهذا يظهر عصابة ذات امتصاص مستمر

Possible *electronic* transitions of p , s ,and *n* electrons are;



انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$

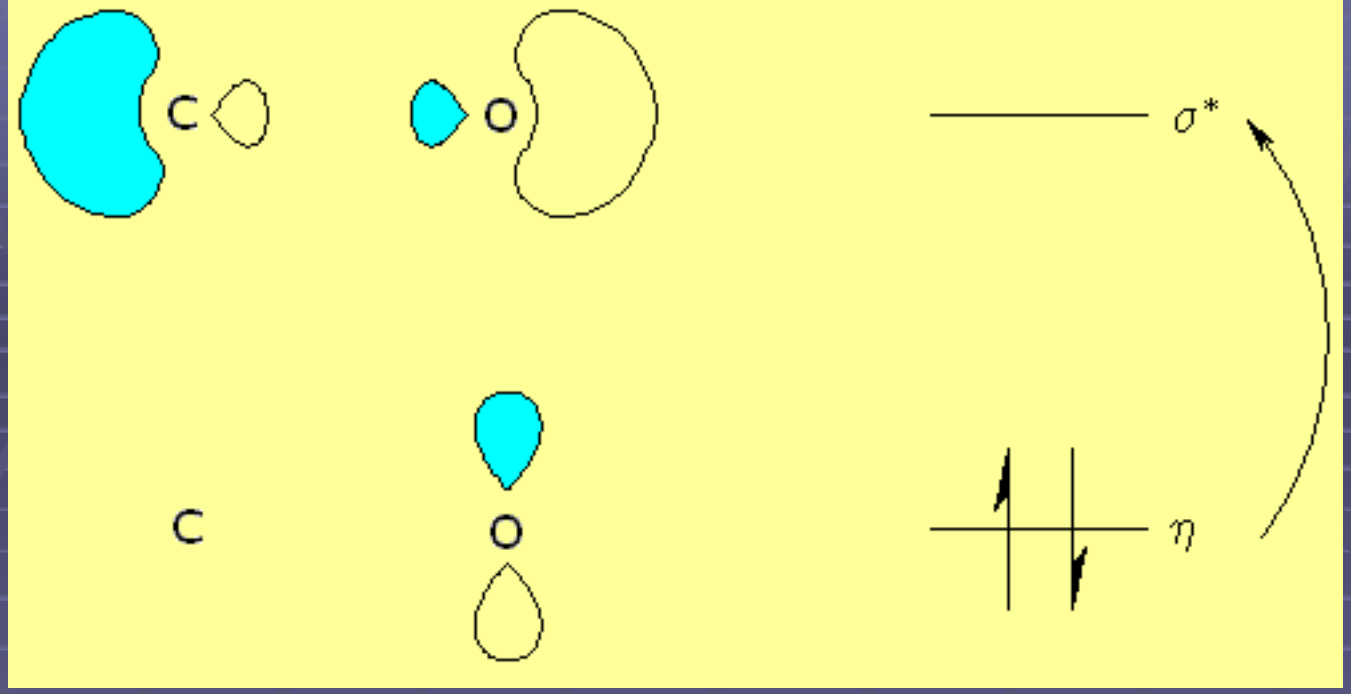
- الكترون رابطة في فلك s يثار الى الفلك الغير رابط .
- الطاقة المحتاجة هنا كبيرة مثال على ذلك الميثان (والذي يحتوي فقط على روابط C-H والذي يقوم فقط بانتقال من نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$) والذ يعطي اعلى امتصاص عند 125 نانومتر . الإمتصاصات العظمى للإنتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ لا ترى في اجهزة الإمتصاص العادية (200-700 نانومتر)



chromophore	λ_{max}
alkane	~150

انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$

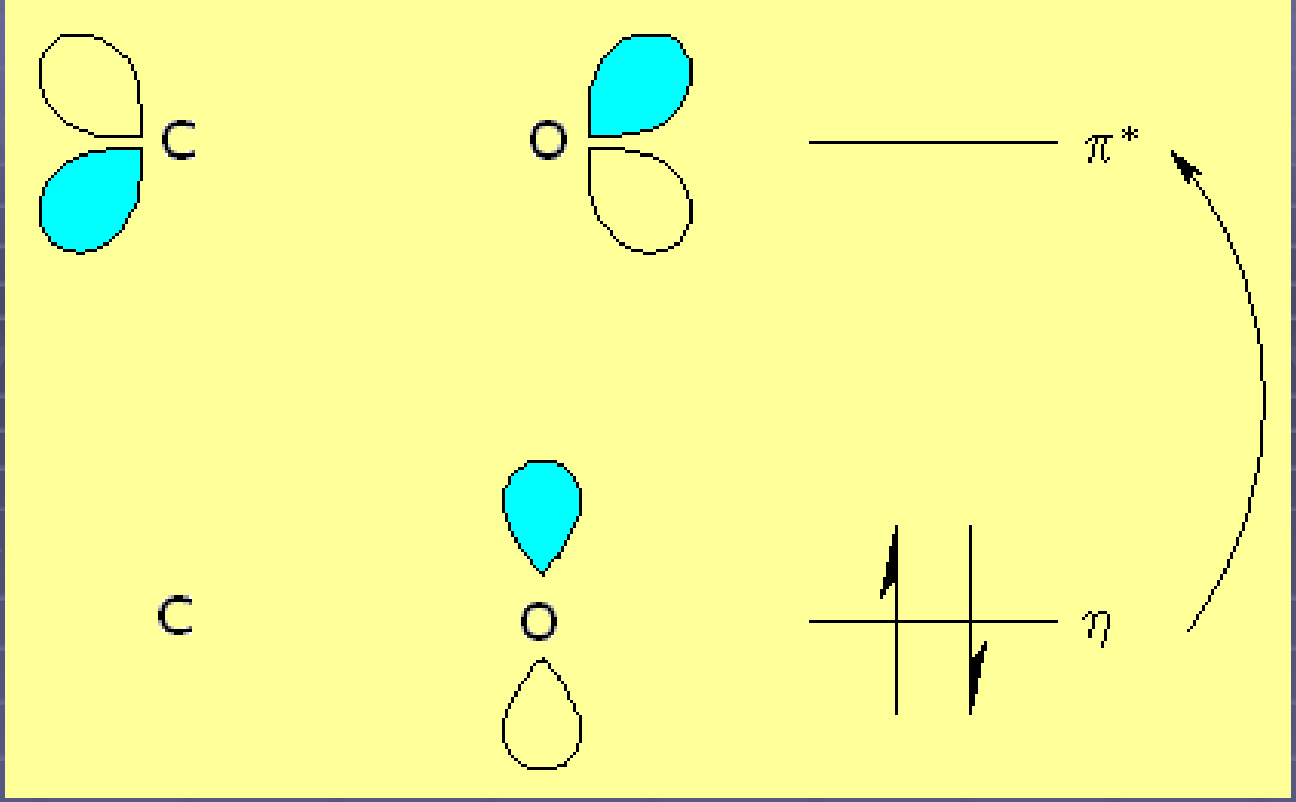
- المركبات المشبعة تحتوي ذراتها على ازواج من الإلكترونات (غير مرتبطة بروابط) وهي قابلة لعمل انتقال من نوع $n \rightarrow \sigma^*$.
- هذه الإنتقالات تحتاج اقل طاقة من السابقة .
- وهي ممكن اثارتها بالإشعاع والذي طول موجته بين 150-250نانومتر .
- عدد المجموعات الوظيفية والتي تحتوي انتقالات من نوع **$n \rightarrow \sigma^*$ في طيف الإمتصاص فوق البنفسجي قليلة .**



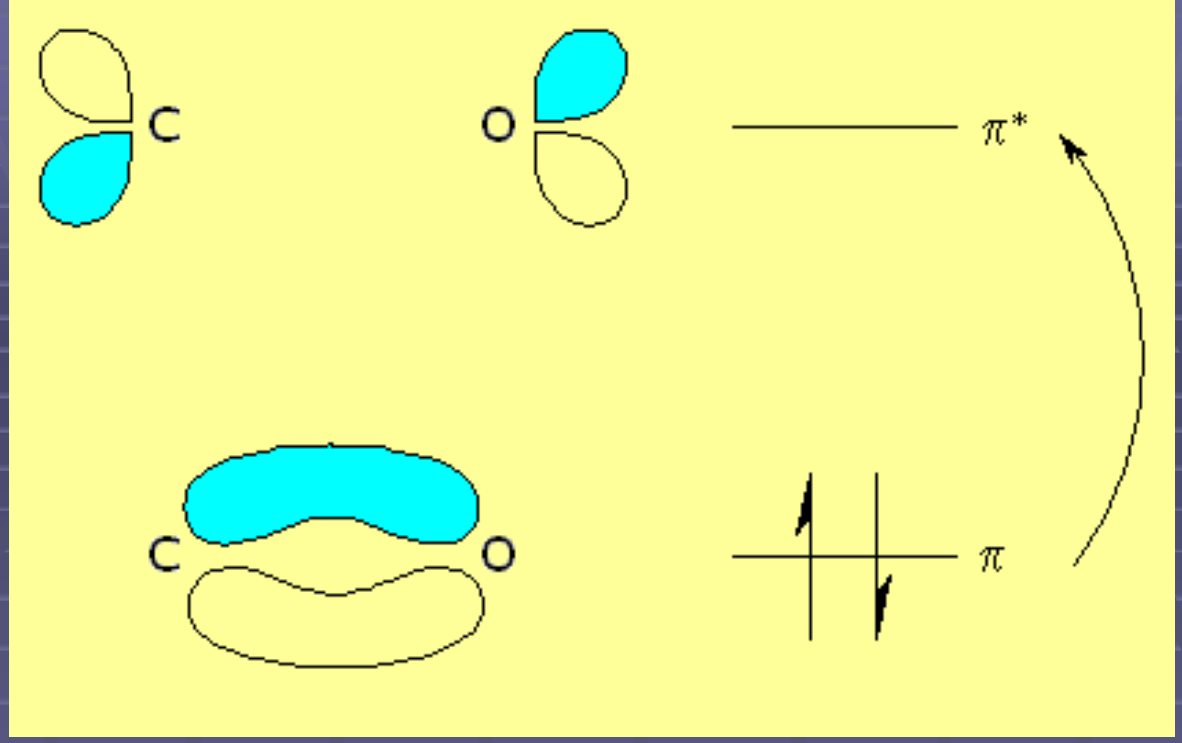
chromophore	λmax
Alcohols	~185
Amines	~195
Sulphure compounds	~195

انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$

- معظم الإمتصاصات الطيفية للمركبات العضوية مبنية على الإنتقالات لإلكترونات كل من n و π الى الحالة المثارة π^* .
- ذلك لأن العصابات الممتصة لهذه الإنتقالات تقع في المنطقة الطيفية المناسبة (200-700نانومتر) .هذه الإنتقالات تحتاج الى وجود مجموعة غير مشبعة في المركب لتزويد الكترونات π .
- **الإمتصاصية المولية للإنتقالات من $n \rightarrow \pi^*$ نسبيا قليلة وهي تقع بين 10 الى 100لتر /مول سم . اما الإنتقالات من $\pi \rightarrow \pi^*$ عادة تعطي امتصاصية بين 1000 الى 10000 لتر/مول سم .**

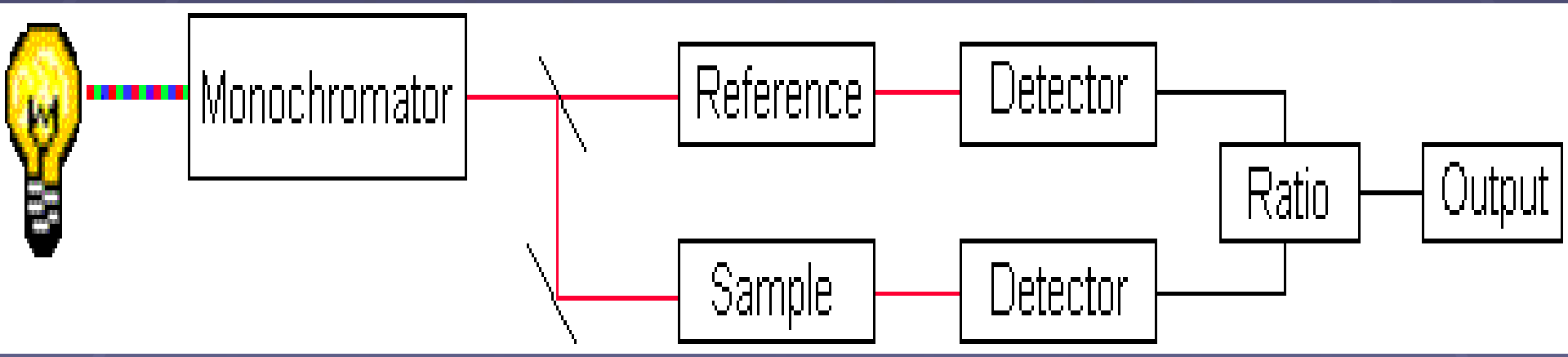


chromophore	λ_{max}
carbonyls	~285

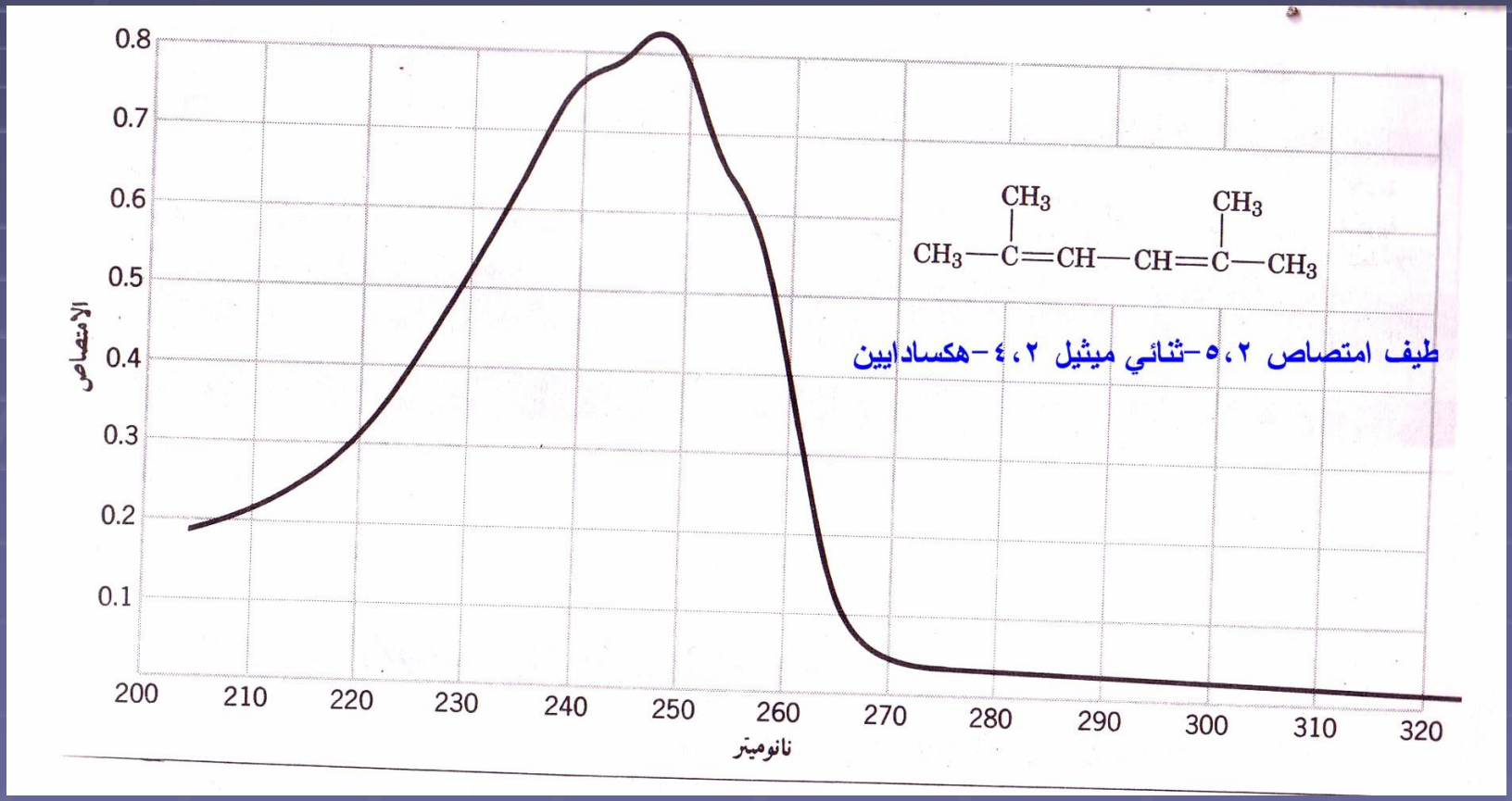


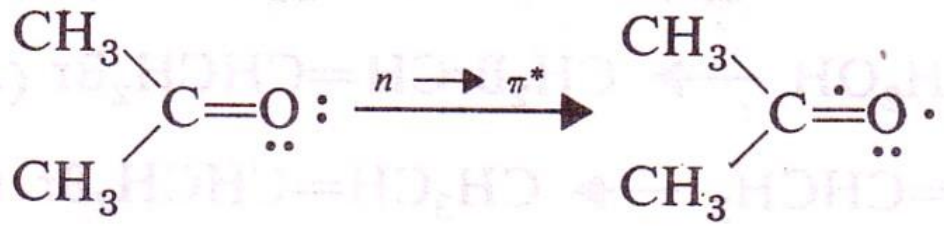
chromophores	λ_{max}
Alkenes	~175
Alkynes	~170
carbonyles	~188

جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية



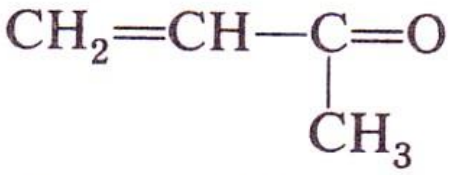
- مثال 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene، وتظهر فيه عصابة امتصاص عريضة بين 210 و 260 نانومتر . ويبلغ الامتصاص حده الأقصى عند 241.5 نانومتر ، وهذا هو طول الموجة الذي يدون في المنشورات الكيمياثية.





اسیتون

$\lambda_{max} = 280$
$\epsilon_{max} = 15$



$n \longrightarrow \pi^* \; \lambda_{max} = 324$ nm, $\epsilon_{max} = 24$

$\pi \longrightarrow \pi^* \; \lambda_{max} = 219$ nm, $\epsilon_{max} = 3{,}600$

Choice of Solvent

Solvent	Minimum wavelength (nm)
acetonitrile	190
water	191
cyclohexane	195
hexane	195
methanol	201
ethanol	204
ether	215
methylene chloride	220
chloroform	237
carbon tetrachloride	257

UV/Vis Spectroscopy

Typical Absorptions for Simple Isolated Chromophores

Chromophore	Transition	λ_{max}	log)ε(
nitrile	η to π^*	160	1.0>
alkyne	π to π^*	170	3.0
alkene	π to π^*	175	3.0
alcohol	η to σ^*	180	2.5
ether	η to σ^*	180	3.5
ketone	π to π^*	180	3.0
	η to π^*	280	1.5
aldehyde	π to π^*	190	2.0
	η to π^*	290	1.0
amine	η to σ^*	190	3.5
acid	η to π^*	205	1.5
ester	η to π^*	205	1.5
amide	η to π^*	210	1.5
thiol	η to σ^*	210	3.0
nitro	η to π^*	271	1.0>
azo	η to π^*	340	1.0>