

دراسة الخواص الطيفية والديناميكية الحرارية لجزيئية كبريتيد الهيدروجين H₂S

عبد الحكيم شكور محمد

قسم الفيزياء - كلية العلوم / جامعة كركوك

تاريخ الاستلام: ٢٠١١/٤/٢١ تاريخ القبول: ٢٠١١/١٢/١٣

الخلاصة

يهدف البحث إلى دراسة الشكل الهندسي الفراغي لجزيئية كبريتيد الهيدروجين خلال أبعاد الأواصر وقيم الزوايا بين ذرات الجزيئية وزوايا السطوح، وذلك باستخدام ميكانيك الكم الشبه التجريبي للهاملتون من خلال طريقة (PM3) ورسم منحنى طاقة الجهد مع تغيير طول الأصرة H-S ومنه تم حساب طاقة الجزيئية الكلية عند الوضع التوازني للجزيئية وكانت الطاقة الكلية لكبريتيد الهيدروجين (-217.03 eV) عند المسافة التوازنية (1.3 \AA)، كما تم حساب طاقة التفكك الطيفية فكانت (8.81 eV) وحساب الترددات الاهتزازية في منطقة الأشعة تحت الحمراء التي تراوحت بين $(1812.91, 1808.53, 1192.72) \text{ cm}^{-1}$ وشدات حزمة الامتصاص للأشعة تحت الحمراء التي تراوحت بين $(15.197, 12.63, 7.518) \text{ Km/mol}$ على التوالي ، هذا بالإضافة إلى وصف أنماط الاهتزازات الأساسية الثلاثة الخاصة بجزيئية كبريتيد الهيدروجين . كما حسبت قيم الطاقة للمدارات الجزيئية (E_{HOMO}) و (E_{LUMO}) باستخدام برنامج (Hyper-chem) وكانت قيمتها (9.63 eV) و (0.552 eV) على التوالي ومنها حسبت طاقة التأين وكانت (9.628 eV) ، وفجوة الطاقة بين المستويين $LUMO, HOMO$ ($E_g=10.128 \text{ eV}$) كما حسبت بعض الخصائص الحرارية (الثرموديناميكية) لجزيئية كبريتيد الهيدروجين مثل حرارة التكوين والمتحوى الحراري أو (الانتالبي) والسعة الحرارية والانتروبي بالإضافة إلى طاقة جيبس الحرة، كذلك تم حساب قيم هذه الدوال ورسمت العلاقة البيانية لها كدالة لدرجة الحرارة. ومن العلاقة البيانية وعند درجة الحرارة القياسية 298 K كانت حرارة التكوين - (0.897 kcal/mol) والمحتوى الحراري الانتالبي ($2397.6599 \text{ cal/mol}$) والسعة الحرارية (8.214 cal/mol.k) والانتروبي ($54.9046 \text{ cal/mol.k}$) وطاقة جيبس ($-14.0737 \text{ kcal/mol}$) وكانت النتائج متقاربة مع النتائج العملية والمنشورة في الأدبيات.

المقدمة:

يتمتع جزيء كبريتيد الهيدروجين بشكل زاوي، لذا فهو قطبي، وتكون قدرة H_2S على تشكيل روابط هيدروجينية اضعف منها عند H_2O ولذلك فهو غاز في الشروط الطبيعية، درجة غليانه ($-60^\circ C$) ودرجة تجمده ($-83^\circ C$). (خليفة، إبراهيم) (2001).

يوجد في المناطق التي يحدث فيها تفسخ المواد العضوية المحتوية على الكبريت ، وكذلك يوجد مخلوطا مع الغاز الطبيعي. كبريتيد الهيدروجين هو غاز سام عديم اللون ذو رائحة كريهة تشبه رائحة البيض الفاسد، أثقل من الهواء، معتدل الذوبان في الماء، ومحلولة المائي حامضي يدعى حامض الهيدروكبريتيك. (حسام، 2005)

إن لغاز كبريتيد الهيدروجين تأثير مباشر على صحة الإنسان حيث يسبب الكثير من حالات الإغماء وقد تصل إلى حالات الوفاة فقد سبب هذا الغاز من خلال وجوده بتراكيز عالية بعض الحوادث في شركة نفط الشمال، توصلوا إلى أن درجة حرارة الجو تأثير كبير على نسبة غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، حيث أن التركيز يقل بزيادة درجة الحرارة ويزداد بانخفاض درجة الحرارة. (٢٠٠٢، زياد)

الهدف من البحث هو دراسة الخواص الطيفية والحرارية وذلك باستخدام الحسابات النظرية شبه التجريبية حيث استخدمت طريقة PM3 لدراسة التركيب الجزيئي لجزيئة كبريتيد الهيدروجين، في منطقة الأشعة تحت الحمراء باستخدام برنامج WinMopac 7.21 وهو برنامج شبه تجريبي للمدارات الجزيئية (Semi-empirical Molecular Program) فلقد تم حساب مستويات الطاقة الجزيئية الأرضية (ground state) باعتماد طريقة تقريب الهارترى-فوك المقيدة (Restricted Hartree Fock-RHF)، ومن ثم دراسة وحساب الخصائص الطيفية والحرارية الأخرى في حالة التركيب المستقر للجزيئة (عند مسافة التوازن) والتي تحصل فيها الجزيئة على اقل قيمة للطاقة الكلية. وكذلك حساب ودراسة عدد الأنماط الاهتزازية الأساسية للجزيئة H_2S وتم تمثيل هذه الأنماط على شكل رسومات من خلال استخدام برنامج HyperChem مع إعطاء شدة وتمائل كل نمط من هذه الأنماط (Norman,1996).

النظرية:

أن من أهم الأمور الأساسية للفيزياء والكيمياء أيضا هو الحصول على الخواص الجزيئية مثل الطاقة والترتيب الجزيئي المتوازن.....الخ، وأن هذا يتفق مع ميكانيك الكم حيث يمكن الحصول على حلول مناسبة وبشكل تام لمعادلة شرودنكر:

$$\dots(1) \hat{H}\psi = E\psi$$

حيث \hat{H} هو مؤثر هاميلتونين (Hamiltonian-operator) وهو مؤثر ميكانيك الكم والذي يمثل الطاقة الكلية لمنظومة مستوي معين، $E =$ القيمة العددية للطاقة، $\Psi =$ الدالة الموجية (wave function) للمحاور الخاصة والبرم والتي تصف حالة النظام، وكما هو معروف أن حل معادلة شرودنكر بشكل تام يكون ممكناً لذرة الهيدروجين فقط، في حين يكون بشكل غير تام لأي نظام جزيئي آخر، وعندما لا نستطيع الحصول على حلول تامة نحاول الحصول على حلول تقريبية (Approximation)، بعدها نجري تحسينها تدريجياً إلى أن تقترب من الحلول العامة قدر الامكان. في سنة ١٩٢٣ نشر العلم الألماني شرودنكر ثلاث نشرات تضمنت أسس ميكانيك الكم الجديدة والمعتبرة كحالة خاصة من مسألة معادلات القيمة الذاتية والمعروفة في الفيزياء وتطبيقاً للميكانيك الجديدة على مسألة ذرة الهيدروجين المنعزلة. كما ونشر العالم الألماني هايزنبرك في نفس السنة صورة أخرى لميكانيك الكم تعتمد المصفوفات (Matrices) في التعبير عن مفردات معادلة القيمة الذاتية (Donal, 1983).

أن الوصف الذي نستخدمه لبحثنا هو وصف لموديل نظري داخل نظرية بطريقة (المجال المنسجم لذاته Self consistent field-SCf) حيث يطبق على نموذج الأغلفة المغلقة (Closed-Shell) والمفتوحة (Open-Shell). وهذه الطريقة تسمح بالحصول على الخواص الجزيئية والذي سيكون الهدف من دراستنا (Donal, 1983).

إن برامجيات الكيمياء النظرية تهتم بتطبيق الأسس النظرية والرياضية في حل المسائل الكيميائية، وتعد برامجيات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) إحدى أهم هذه التطبيقات فيمكن من خلال البعض منها معرفة: شكل الجزيئة، تعيين طاقة التنشيط أو الحالة الانتقالية للمواد المتفاعلة، معرفة محددات مسارات التفاعل، طاقة الأصرة، حرارة التكوين ΔH_f ، توزيع الشحنة Charge Distribution في الجزيئة وتحديد الجانب الفعال، الألفة الالكترونية وجهد التأين، ترددات الاهتزاز.

تقسم برامجيات النمذجة الجزيئية إلى ثلاثة أنواع (Landau, Lifshitz, 1972) رئيسة وهي:-
أولاً- حسابات ميكانيك الكم المعتمدة على الترتيب الالكتروني، وهي الطريقة المشهورة باسم (Ab-initio Electronic Structures Calculations).

ثانياً- الحسابات المعتمدة على الطرائق شبه التجريبية Semi empirical Methods.

ثالثاً- حسابات الميكانيك الجزيئي Molecular Mechanics.

تعتمد الحسابات النظرية للنوعين الأول والثاني على ميكانيك الكم في حين تعتمد حسابات النوع الثالث على مبادئ الفيزياء الكلاسيكية والذي يلغي معالجات الترتيب الالكتروني للمادة

وبالتالي فهو محدد الفائدة في مثل هذه الدراسات، ويستفاد منها في تقريب شكل الجزيئة إلى الشكل الحقيقي إلى حد ما. أما طريقة الحساب Ab-initio فتعتبر من الطرائق المتقدمة في هذا المجال بالنظر لدقتها العالية ولكونها تستخدم مجموعة من القواعد لحل معادلة شرودنكر لمنظومات كيميائية مختلفة غير أنها مازالت محدودة التداول وذلك لكونها تحتاج إلى تقنيات حاسوبية فائقة التطور Supercomputing Power ذات سرعة عالية لتدارك الوقت الطويل الذي تحتاجه تنفيذ حسابات هذه الطريقة والذي يتجاوز أحيانا أسابيع عدة لجزيئه واحدة كبيرة تتميز الطرائق شبه التجريبية بالمرونة والسهولة وسرعة الأداء.

(1) الترددات الاهتزازية الجزيئية وأهميتها

يكتسب حساب ترددات الاهتزاز الجزيئية أهمية كبيرة جدا في الكيمياء والفيزياء، إذ انه يمكن من تعيين الأنماط الاهتزازية المقاسة تجريبيا وبصورة مطلقة، كما ويساعد في تعيين الشكل الهندسي الجزيئي وانتشار الذرات فراغيا في الجزيئة (conformation) عندما يقترن ذلك الانتشار مع الترددات المقاسة. وقد سبق استخدام أطياف الاهتزاز الجزيئية في الكيمياء والفيزياء لإغراض التحليل وتعيين الشكل الجزيئي وكذلك دراسة طبيعة القوى العاملة بين الذرات للجزيئة وحساب الصفات الترموديناميكية للجزيئة (Davies, 1963).

إن الترددات الاهتزازية الأساسية الناتجة عن طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) تجهزنا بمعلومات عن القوى الداخلية الرابطة بين الذرات ولمختلف الجزيئات، حيث وجد أن الأنواع المختلفة من الأواصر تظهر درجات مختلفة من مقاومة المط والانحناء غير معتمدة تقريبا على الجزيئة ولكنها معتمدة على الأواصر المتحركة (Wilson et al, 1955). وقد كان للتطور السريع الحاصل في البرامجيات والسرعة الهائلة التي وصلت إليها الحاسبات الأثر الأكبر في تطوير المعالجة النظرية للأطياف الجزيئية. حيث طور كلا من ديوار (Dewar at el, 1975)، وبوبل (Pople at el, 1970)، وغيرهم برامجيات لحساب الصفات الترموديناميكية وحساب الشكل الهندسي المتوازن والطاقة لكل المستويات الجزيئية للمركبات متخذين من معادلة شرودنكر والحلول التقريبية لها الأساس في صياغة البرامج.

(٢) حساب التردد الاهتزازي للجزيئة بصيغة ميكانيك الكم

ترتبط ترددات الاهتزاز بصفتين مهمتين الأولى الكتل الذرية والتوزيع الهندسي للنوى المهتزة والثانية مجال القوى (forces-field) الذي يميل إلى إرجاع الجزيئة إلى التوزيع

الهندسي المتوازن (Steel, 1971). وقد استخدمت عدة محاولات لإيجاد الصيغ الملائمة لحساب ترددات الاهتزاز (Davies, 1963)، وقد استطاع ولسون (E.B.Wilson) التوصل إلى حساب الترددات الاهتزازية في وصف المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية (Wilson et al, 1955) يبدأ حساب ترددات الاهتزاز بإيجاد الطاقة الحركية والكامنة للنظام ويكون التعبير عن الطاقة الكامنة باستخدام سلسلة تايلور (taylor-series) وكما موضح في المعادلة التالية:

$$V = V_e + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right) R_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j + \text{Higer order term} \dots (2)$$

Higer order term : أي ذات الرتب العالية.

حيث R_i إحداثي داخلي (طول أصرة أو زاوية بين الأواصر أو زاوية السطوح) أو ديكارتي (x أو y أو z) أو أي إحداثي آخر، V_e الطاقة الكامنة عند الشكل الهندسي المتوازن. ويمكن حساب التردد الاهتزازي والإحداثيات المتعامدة من ثوابت القوى وهي الطريقة المستخدمة عموماً إذ يمكن خلال صيغة ولسون الممثلة بالمعادلة التجريدية الحصول على جذور (λ) دالة القيمة الذاتية (Eigen value) ووصف نمط اهتزاز الجزيئة كما يلي:

$$\sum_j L_j (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \dots (3)$$

حيث تمثل M_{ij} عنصراً مصفوفة الكتل و F_{ij} عنصراً مصفوفة القوى الرتيبعية و L_j قيم معاملات الجمع (Eigen vector coefficient) الوصفة للاحداثي الاهتزازي، ويمكن الحصول على الترددات الأساسية للجزيئة وعددها $(3N-6)$ خلال تعويض قيم λ في المعادلة

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \quad (4) \quad \text{الآتية :}$$

حيث يمثل c سرعة الضوء و ν التردد الاهتزازي .

(3) الديناميكا الحرارية (الثرموداينمك) Thermodynamic

يتناول علم الثرموداينمك دراسة وتوضيح عدد من الخصائص الحرارية المهمة وهي كالأتي:

(a) طاقات الاواصر Bond Energies

(b) السعة الحرارية Heat Capacity

(d) الانتروبي ENTROPY

(e) حرارة التكوين Heat of formation

(f) الطاقة الحرة لجيبس Gibb's Free Energy

النتائج والمناقشة

جزيئة كبريتيد الهيدروجين مكون من ثلاث ذرات 2H و 1S وهي جزيئة غير خطية متماثلة (متناظرة) القمة. وتشكل هذه الذرات أصرتين من نوع σ كما في الشكل (١). ان ذرة الكبريت المرتبطة بذرتي الهيدروجين تشكل زاوية بين محاور الاصرتين وجد من خلال حساب الشكل الهندسي الأولي لتوازن الجزيئة باستخدام برنامج HyperChem وذلك بتقليل الطاقة للحصول على اقرب شكل مستقر طاقيا وكانت الزاوية بينهما (93.5°) وطول الاصرة (1.3\AA) وهذه النتائج تقترب مع الأدبيات (Andrew, 1976 & Herzberg, 1971).

الجدول (١) يبين بعض القيم والخواص الجزيئية المهمة المحسوبة لجزيئة كبريتيد الهيدروجين عند موضع الاتزان حيث تكون الجزيئة بالشكل الهندسي الفراضي المتوازن وتمتلك اقل طاقة ممكنة أي الجزيئة المستقرة بأستخدام برنامج HyperChem وبطريقة PM3. ان منحنى الجهد اثبت حالة الاستقرار للجزيئة وعند بعد معين بين ذرتي H-S (مسافة الاتزان) والتي حصلنا عليها بعد الحصول على أفضل وضع هندسي للجزيئة بعد عدة محاولات (Optimization) للجزيئة، فعند اخذ عدة قراءات لعدة أبعاد واخذ ما يقابلها من قيم للطاقة الكلية (Total Energy) نحصل على جدول (2) والذي من خلاله نرسم منحنى جهد جزيئة كبريتيد الهيدروجين، فزيادة البعد بين الذرات (طول الأصرة) تقل الطاقة الكلية بسبب تناقص الطاقة الكامنة والتي سببها تجاذب (إلكترون- نواة) وعندها نحصل على اقل مستوى للطاقة التي عندها تكون جزيئة كبريتيد الهيدروجين مستقرة وعند مسافة معينة تسمى مسافة التوازن وكانت تساوي (1.3\AA) وعندها كانت قيمة الطاقة الكلية (-217.03 eV)، مع استمرار زيادة طول الأصرة تبدأ الطاقة الكلية بعد مسافة التوازن بالزيادة بسبب تنافر (نواة- نواة) وبزيادة المسافة إلى أن تنكسر الأصرة عندها فان الطاقة تأخذ شبه خط مستقيم أو مستقر وتسمى طاقة تفكك الطيفية (Dissociation Energy) وكانت قيمتها ($\text{Deq} = 8.81 \text{ eV}$) كما في الشكل (٢). ان لأنموذج التفكك أهمية كبيرة في فهم التفاعلات التي تحصل ما بين الذرات والجزيئات (Young and Moore, 1974).

بعد حساب منحنى الجهد عند موضع الاتزان التفكك الخاص بالجزيئة حيث ($r=r_{eq}$) وباستخدام برنامج WinMopac7.21 تم حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة وتم مقارنتها باستخدام برنامج HyperChem كما مبين في الجدول (٣)، وبما ان جزيئة كبريتيد الهيدروجين جزيئة غير خطية فبذلك تمتلك حسب القاعدة ($3N-6$) عدد من الأنماط الاهتزازية وعددها ثلاث أنماط اهتزازي أساسي اثنان منها تمثل امتطاط (Stretching) والأخرى تمثل

انحناء (Bending) (Banwell, 1966)، وتم مقارنة هذه الترددات الاهتزازية ورسمها باستخدام برنامج HyperChem بطريقة PM3 مبينا الشدة والتماثل للجزيئة كما في الشكل (٣). تم حساب طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (Energy of High Occupied Molecular Orbital) وكانت ($E_{HOMO} = -9.63e$) وكذلك طاقة أدنى مدار جزيئي غير مشغول (Orbital Energy of High Unoccupied Molecular Orbital) وكانت ($E_{LUMO} = 0.5525eV$) وذلك من خلال حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية (Molecular orbital Eigenvalue) ومعرفة نوع التماثل باستعمال برنامج (HyperChem)، والشكل (٤) يوضح النتائج المحصلة من هذا البرنامج. ومن الملاحظ أن المدارات الذرية محكومة بالمدارات الجزيئية حيث أن المدارات الجزيئية غير المشغولة تمتلك طاقة اقل. كما يتضح من الشكل أن لجزيئة كبريتيد الهيدروجين أربعة مدارات جزيئية مشغولة بالالكترونات ومدارين جزيئين غير مشغولين. كما تم حساب طاقة التآين لجزيئة كبريتيد الهيدروجين وهي بحدود ($9.63eV$)، حيث أن (طاقة التآين $= |E_{HOMO}|$) وكذلك تم حساب فجوة الطاقة بين المستويين HOMO و LUMO وذلك بموجب العلاقة ل (Fischer & Herriksson, 1982):

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

$$\Delta E = 0.5525 - (-9.63) = 10.128 \text{ eV}$$

وتم رسم مدارات (HOMO) أعلى مدار جزيئي مشغول و (LUMO) أوطأ مدار جزيئي غير مشغول بأستخدام برنامج Hyperchem بطريقة PM3 كما في الشكل (٤). أما كثافة الشحنة الكلية لجزيئة كبريتيد الهيدروجين (Total Charge Density) فنلاحظ أن معظم شحنات جزيئة كبريتيد الهيدروجين المرسومة من نفس البرنامج كما في الشكل (٥) تتمركز على ذرة الكبريت كونها أكثر سالبيه من الهيدروجين والشحنة الذرية للكبريت أكثر وينتج عنها قوة جذب اكبر من الهيدروجين وعليه فأن كثافة الشحنة الالكترونية ستكون حول الكبريت.

إن جزيئة كبريتيد الهيدروجين قطبية فهي تمتلك عزم قطبي ثنائي (Dipole Moment) التي هي مقياس لقطبية الجزيئة ولها تأثير مهم على خصائص الجزيئة، حيث أن للجزيئات القطبية عزوم ثنائي قطب اصرية تضاف إلى بعضها لتعطي محصلة عزم ثنائي لا تساوي صفراً، وتم حساب عزم ثنائي قطب لجزيئة كبريتيد الهيدروجين من خلال البرنامج HyperChem فكانت (1.775 D). ومن خلال البرنامج WinMopac7.21 وباستعمال الطريقة الشبه التجريبية نفسها تم الحصول على عزم القصور الذاتي للجزيئة (Moment of Inertia) حيث تمتلك ثلاثة عزوم والتي تكون مختلفة في قيمها وقد كانت:

$$I_A = 11.373965 \text{ cm}^{-1} \quad I_B = 9.468003 \text{ cm}^{-1} \quad I_C = 5.66918 \text{ cm}^{-1}$$

من الخصائص المهمة التي تم دراستها الخصائص الحرارية التي تحدد أهم الظروف التي على أساسها تجري التفاعلات بين الجزيئات.

لقد تم حساب حرارة تكوين الجزيئة ببرنامج الـ WinMopac7.21 وبطريقة PM3 ولقيم مختلفة من درجات الحرارة بدا بدرجة (100 K) إلى درجة (300 K) كما في الشكل (٦). كما تم حساب حرارة تكوين جزيئة كبريتيد الهيدروجين عند درجة الحرارة القياسية أي عند درجة (298 K) والتي عندها كانت قيمة حرارة تكوين الجزيئة (-0.9319 kcal/mol). واخذ القيم المقابلة لحرارة التكوين لعدد من الدرجات وقد تم رسم علاقة بين المتغيرين كما في الشكل (٦) وقد كانت العلاقة خطية دلالة على اعتماد حرارة تكوين الجزيئة على درجات الحرارة فزيادة درجة الحرارة تزداد حرارة التكوين.

إن السعات الحرارية تزداد تدريجياً بزيادة درجة الحرارة باتجاه حد أعلى والذي يمكن الوصول إليه عندما تكون جميع أشكال الطاقة متهيجة (Robet and Perry, 1988) ولقد تم حساب السعة الحرارية لجزيئة كبريتيد الهيدروجين باستخدام البرنامج أعلاه عند درجات حرارة مختلفة بثبوت الضغط Cp كما في الشكل (٧) لتزداد باطراد ابتداءً من 100°K وكانت (7.949 cal/mol.°K إلى درجة 300°K حيث السعة الحرارية كانت 8.214 cal/mol.°K) وهذه تتفق مع الأدبيات حيث كانت (8.189 cal/mol.°K) (Atkins,2001). وقد تم رسم العلاقة البياني كما في الشكل (٧) تمثل شكل حرف S والذي يشير إلى تغير السعة الحرارية مع درجة الحرارة بشكل قليل إلى حد 180°K، بعد ذلك تزداد بشكل كبير.

كما ولوحظ أن الانتروبي يتغير بتغير درجة الحرارة المبين في الشكل (٨) يوضح الرسم البياني للقيم المحصلة من البرنامج ولمختلف درجات الحرارة امتدت من درجة 100°K وبقيمة (46.124 cal/mol.°K) ولغاية 300°K بقيمة (54.9046 cal/mol.°K). ومن الشكل البياني (٨) يتبين أن الانتروبي يزداد تزايداً ملحوظاً بزيادة درجة الحرارة. كما يمكن خلال البياني حساب قيمة الانتروبي لجزيئة كبريتيد الهيدروجين عند درجة الحرارة القياسية 298°K وضغط (1 bar) وكانت (54.90 cal/mol.°K)، وهي تتفق مع القيم التجريبية حيث كانت (49.23 cal/mol.°K) (Atkins, 2001) و (Bailey et al, 1987)

من الشكل (٩) يوضح تغيير القيم المحصلة للأنثالبي باستخدام برنامج WinMopac7.21 مع درجة الحرارة ابتداءً من درجة 100°K بقيمة (794.904 cal/mol) وامتدت إلى 300°k بقيمة (2397.659 cal/mol) وهذه تتفق مع القيم التجريبية حيث كانت (2396.55 cal/mol)

{٢٠}. من الشكل (9) يمكن ملاحظة الزيادة الكبيرة في الانثاليبي (المحتوى الحراري) للجزيئة مع زيادة درجة الحرارة والتناسب المباشر بينهما.

بعد أن تم حساب انثاليبي و انتروبي لجزيئة كبريتيد الهيدروجين ولدرجات مختلفة من الحرارة تم ربطهما لحساب دالة مهمة من خلالها نعرف فيما إذا كان التفاعل يحدث تلقائيا أم لا، وهي طاقة جيبس الحرة ويرمز لها بالرمز G ويرمز للتغيير فيها ΔG ، أن علاقة الطاقة الحرة بالانثالبية والانتروبي هي:

$$G = H - TS$$

وعليه فان التغيير في طاقة جيبس الحرة ΔG عند أي درجة حرارية للتفاعل المذكور يمكن أن يعبر عنه بالصيغة الرياضية الآتية:

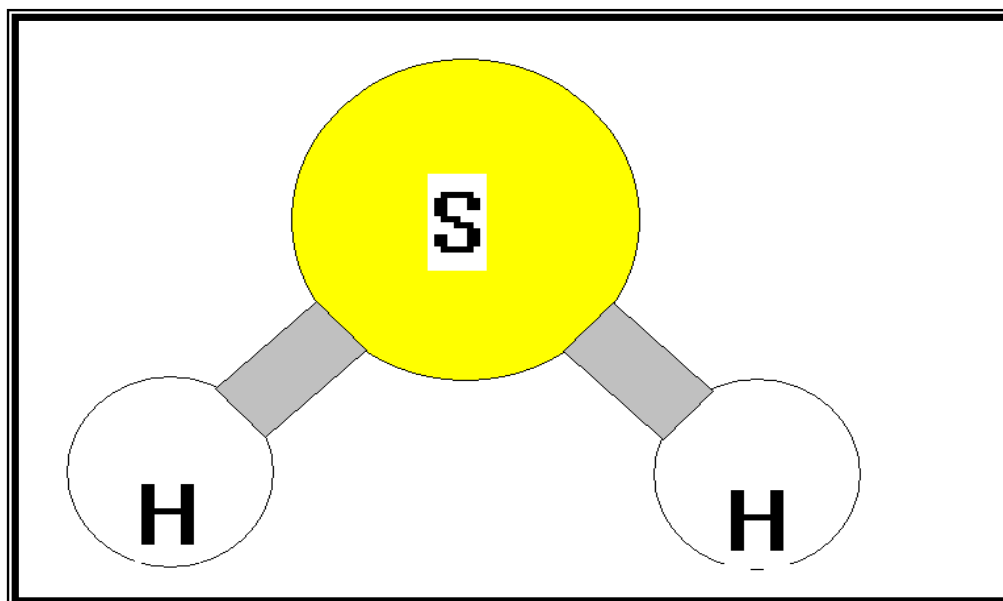
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

وقد حسبت طاقة جيبس لجزيئة كبريتيد الهيدروجين لعدد من الدرجات بدا من 100K حتى 300K كما مبين في الجدول (٤)، كما تم رسم العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وبين درجات الحرارة والموضحة بالشكل (١٠)، نلاحظ من الشكل العلاقة خطية عكسية بين طاقة كبريتيد الهيدروجين الحرة وبين درجة الحرارة فعند ارتفاع درجة الحرارة تقل قيمة طاقة جيبس. ونلاحظ أن التغيير في طاقة الحرة مرتبطة مع تغيير الانثاليبي عند تغيير درجة الحرارة تحت ضغط ثابت، حيث أن ΔH تقترب من ΔG كلما اقتربت درجة الحرارة من الصفر المطلق (١٩٨٤)، هاشم).

Reference

- Andrew Streitwiser and clayton N.Heathcock, (1976): Fntroduction Organic chemistry,Macmillan publishing Co.Inc, Newyork.
- Atkins P.W. (2001): physical chemistry sixth edition, P.929.
- Bailey,D.M.Holste,J.C.Eubank.P.T.,Hall,K.R. (1987): Hydrocarbon process, vol.66, pp.101-102.
- Banwell C.N. (1966): Fundamentals of Molecular Spectroscopy University of Sussex, Brighton, 80p.
- Davies M. (1963): (editor), Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, Amsterdam .
- Dewar M.J.S. and H.Donald, (1975): J.Am. Chem. Soc., 94, 5296p.
- Fischer, I. and Herriksson (1982): ,Adv.Quantumchem.16.1 .

- Herzberg G. (1971): Molecular spectra and Molecular structure Infrared and Raman spectra of polyatomic Molecules, Van Nastrand Reinhold Co:Newyork .
- Landau L.D. and Lifshitz E.M. (1972): Quantum Mechanics; Institute of Physical problems, V.S.S.R. Academy of sciences. Oxford. New York. Toronto, Frankfurt.
- Norman Allinger (1996): Computational Chemistry Manal for HyperChem program, part 1: practical Guide, chapter 2,16p.
- Pople J.A. and Beveridge D.L. (1970): Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York .
- Steel D. (1971): Theory of Vibrational Spectroscopy, Sanders Philadelphia.
- Wilson, Decius J.C. and. Cross P.C (1955): Molecular Vibration, McGraw-Hill , Book Company , New York .
- Young E.S. and Moore C B (1974): Predissieiation-Model for Formaldehyde J.chem.phys., Vol60, No.5/march.
- حسام خليل، (٢٠٠٥) : (موسوعة الكيمياء الشاملة)، الجزء الثاني.
- خليفة مصباح خليفة، إبراهيم اسعد إسماعيل (٢٠٠١): (الكيمياء الغير العضوية) جامعة سبها، الطبعة الأولى .
- رمزي حسن ميشور، هاشم عبود قاسم (١٩٨٤): الحرارة والثرموداينميك، جامعة البصرة .
- زياد محمد مصطفى، (٢٠٠٢): (قياس نسبة غاز كبريتيد الهيدروجين في الجو)، قسم البحوث والسيطرة النوعية، شركة غاز الشمال.

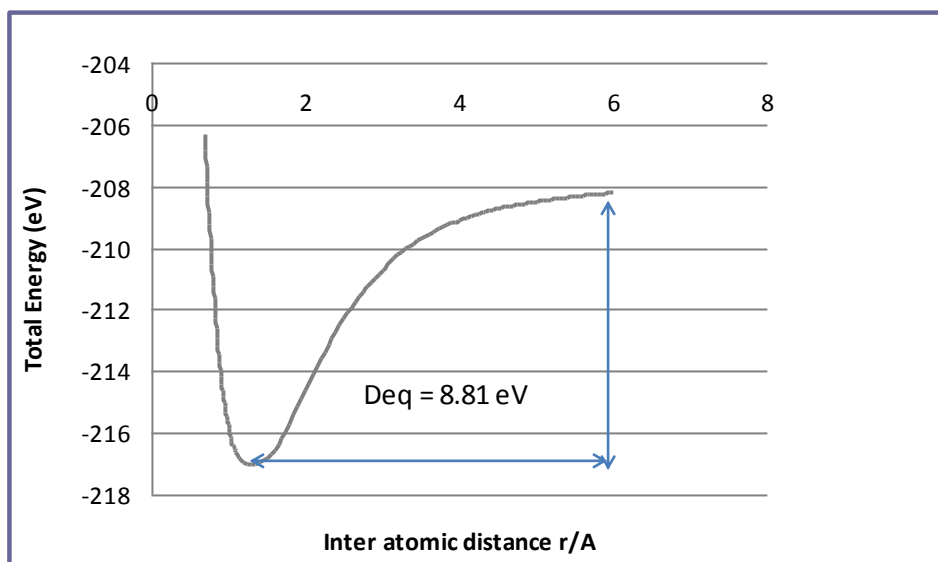


شكل (١): جزيئة كبريتيد الهيدروجين غير الخطية رسمت من خلال البرنامج HyperChem.

الجدول (١): يمثل القيم والخواص لجزيئة كبريتيد الهيدروجين حسب باستعمال برنامج

HyperChem

Quantity	القيمة المحسوبة	وحدة القياس
Total Energy	-5005.1215	Kcal/mol
Total Energy	-7.9760	a.u.
Electronic Energy	-7476.107	Kcal/mol
Core-Core interaction	2470.97	Kcal/mol
Isolated Atomic Energy	-4833.5	Kcal/mol
Heat of Formation	-0.931938	Kcal/mol
Dipole Moment	1.775	D
No.-of electrons	8	
Molecular point group	C _{2v}	
Zero point energy of vibration	6.75333	Kcal/mol



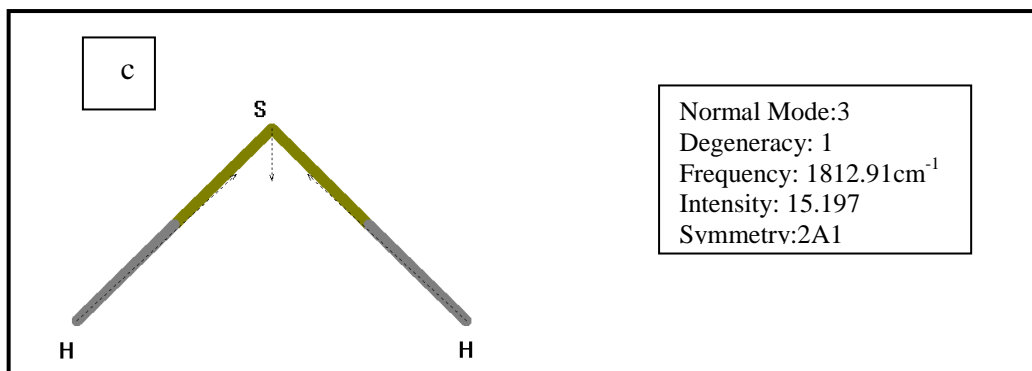
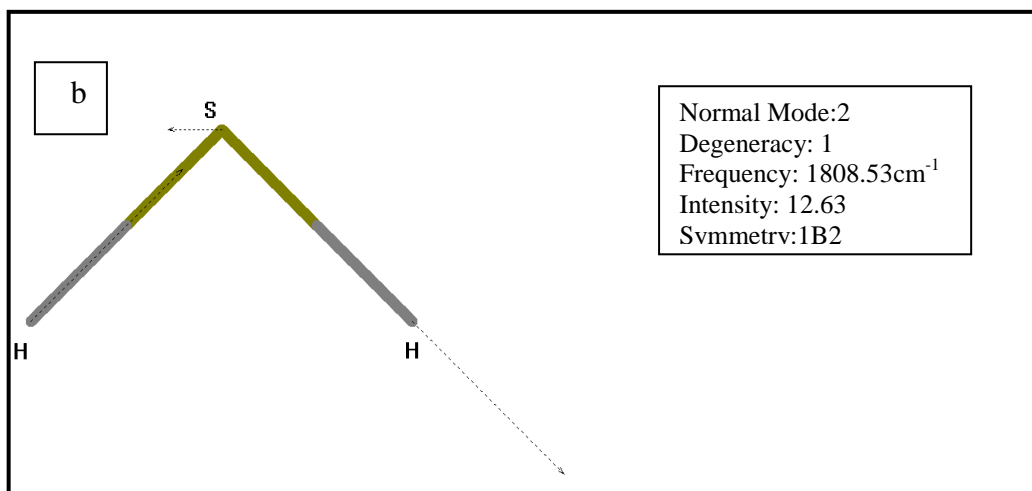
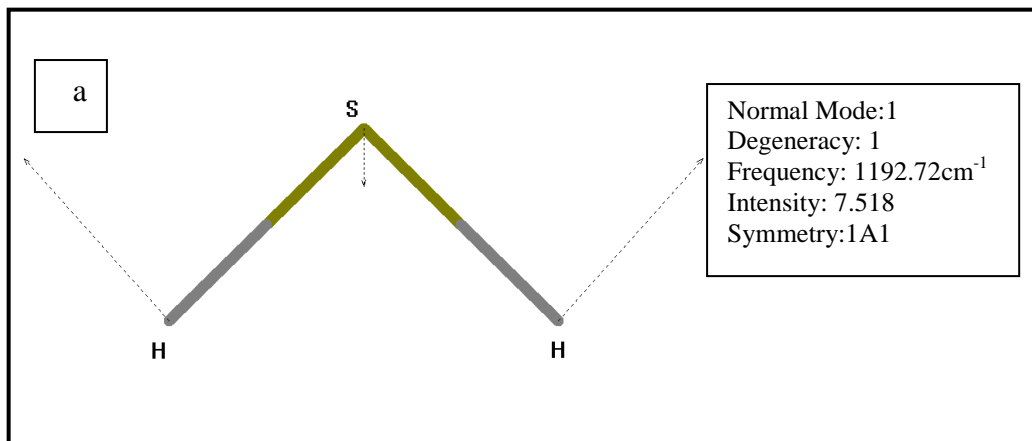
شكل (٢): منحنى طاقة الجهد لجزيئة كبريتيد الهيدروجين عند موضع الاتزان

الجدول (٢): أبعاد الأواصر بين الذرات وما يقابلها من قيم الطاقة الكلية للجزيئة

Total energy /eV	Distance/Å
-215.75	1
-215.88	1.01
-215.99	1.02
-216.1	1.03
-216.2	1.04
-216.29	1.05
-216.37	1.06
-216.45	1.07
-216.52	1.08
-216.58	1.09
-216.64	1.1
-216.85	1.15
-216.96	1.2
-217.03	1.25
-217.03	1.3
-217.01	1.35
-216.98	1.4
-216.92	1.45
-216.83	1.5
-216.73	1.55
-216.58	1.6
-216.4	1.65
-216.19	1.7
-215.96	1.75
-215.7	1.8
-215.43	1.85
-215.15	1.9
-214.88	1.95
-214.6	2
-214.09	2.1
-213.84	2.15
-213.6	2.2

الجدول (٣): الترددات الاهتزازية لجزيئة كبريتيد الهيدروجين وما يقابلها من العدد الموجي باستخدام برنامجي HyperChm و WinMopac7.21 بطريقة PM3.

No.Vibration	Wave number (cm ⁻¹)by WinMopac7.21	Wave number (cm ⁻¹) by Hyperchm	Intensity/ (km/mol)	Symmetry
1	1193.2	1192.72	7.518	1A1
2	1809.68	1808.53	12.63	1B2
3	1814.46	1812.91	15.197	2A1



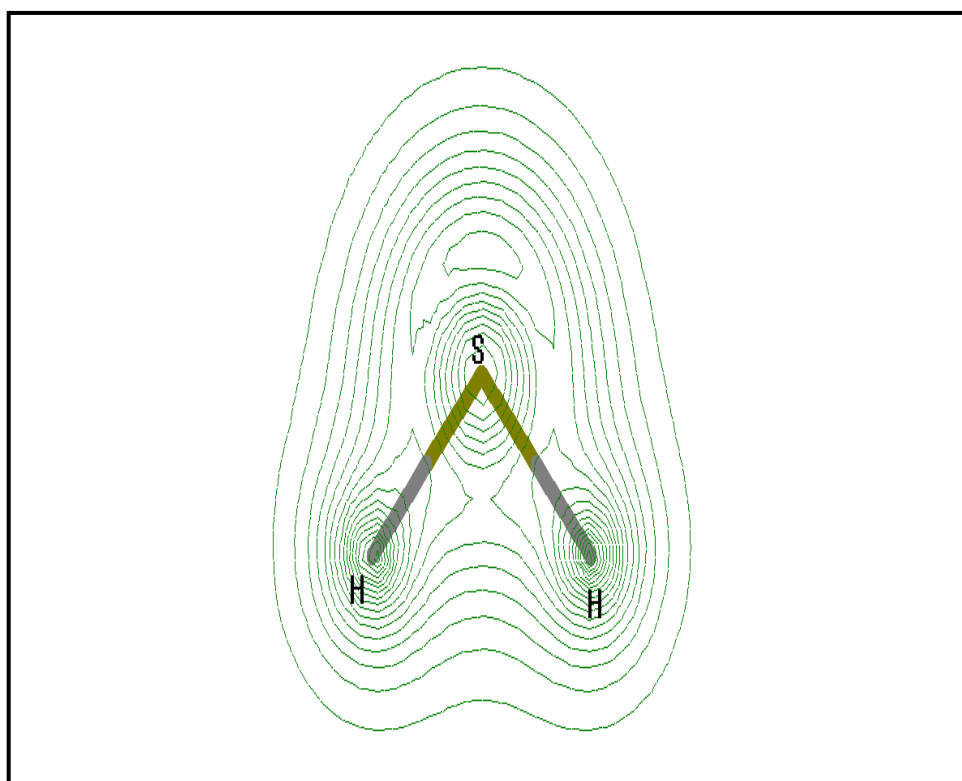
الشكل (٣): يوضح الانماط الاهتزازية لجزيئة كبريتيد الهيدروجين المحسوبة ببرنامج

HyperChem وبطريقة PM3 .

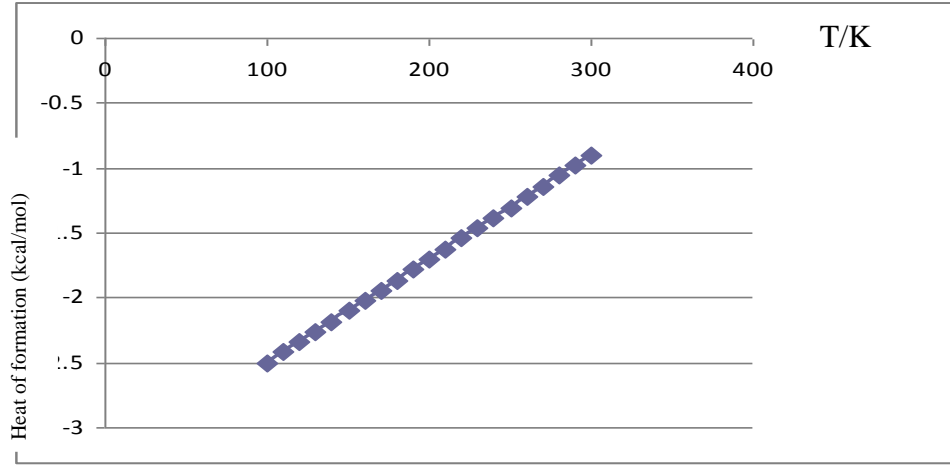
(a) الانحناء التآرجحي (b) امتطاط غير متماثل (c) امتطاط متماثل.

Semmetry	Energy(ev)
2B2	1.328
3A1	0.5525
..... 0 eV	
1B1	-9.63
2A1	-12.31
1B2	-15.58
1A1	-27.6

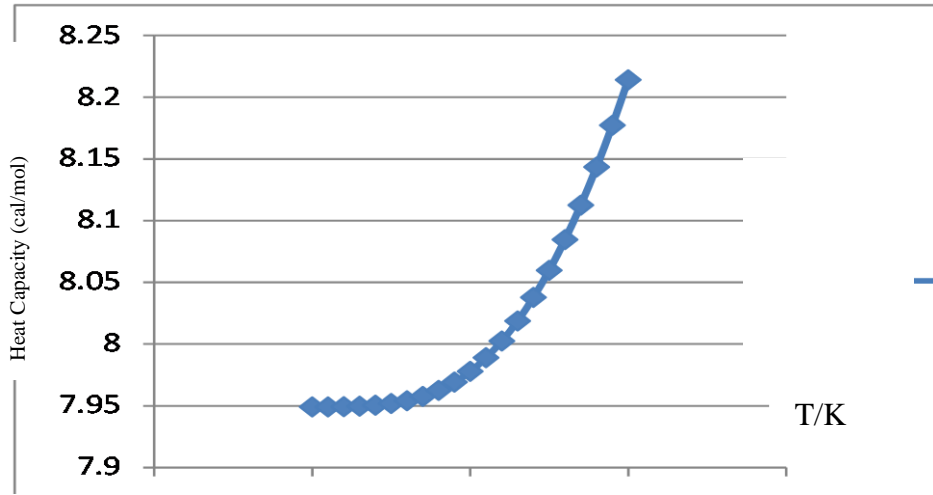
الشكل (٤): يوضح طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول E_{HOMO} وطاقة أدنى مدار جزيئي غير مشغول E_{LUMO} مع توضيح نوع التماثل.



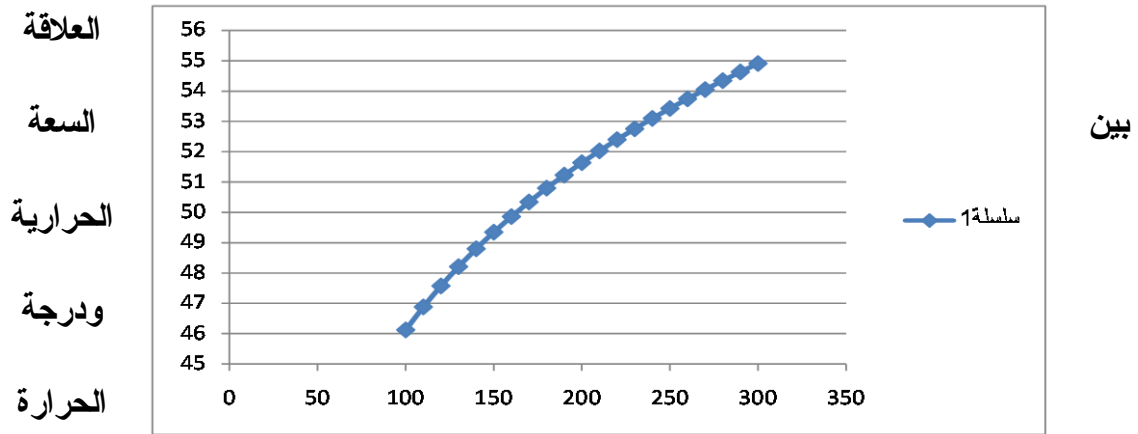
الشكل (5): يوضح كثافة الشحنة الكلية لجزيئة كبريتيد الهيدروجين المرسومة من خلال برنامج HyperChem.



شكل (٦): العلاقة بين حرارة التكوين ودرجة الحرارة لجزيئة كبريتيد الهيدروجين



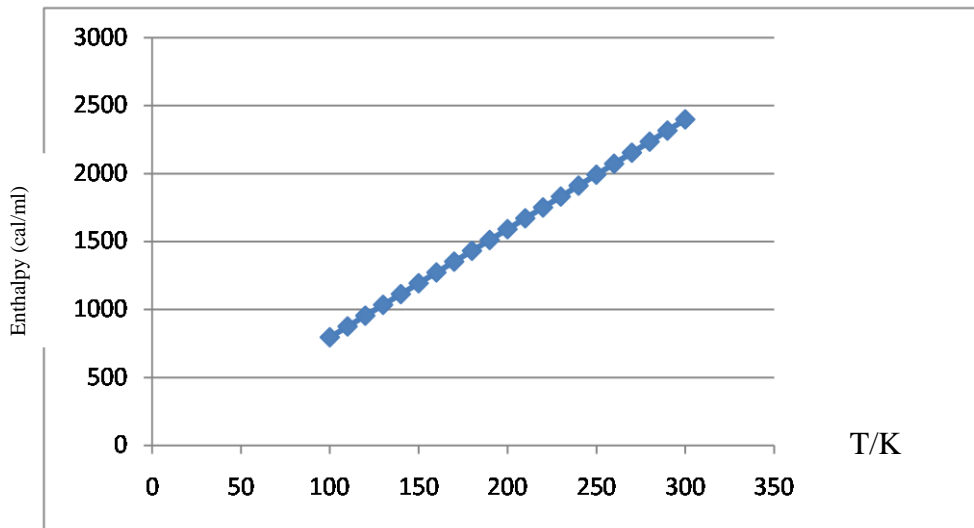
شكل (٧):



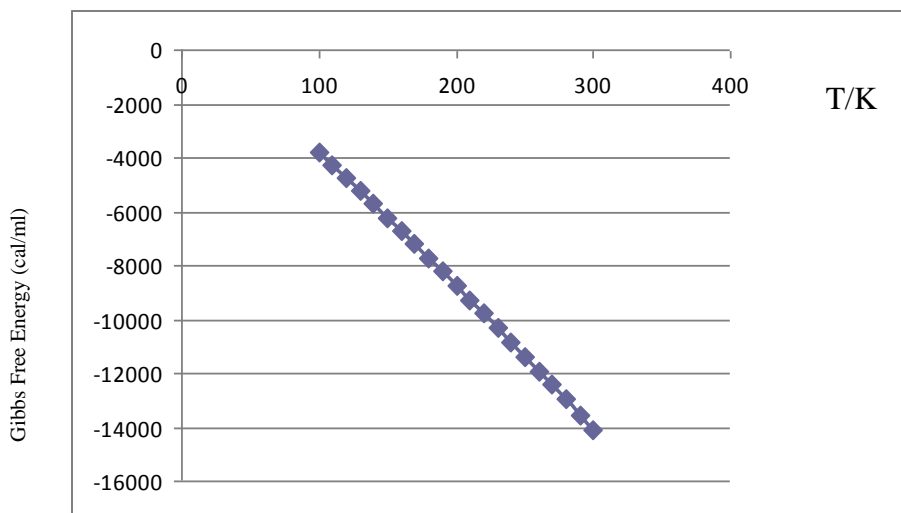
لجزيئة كبريتيد الهيدروجين



شكل (٨): العلاقة بين الانتروبي ودرجة الحرارة لجزيئة كبريتيد الهيدروجين



شكل (٩): العلاقة بين الانثالبي ودرجة الحرارة لجزيئة كبريتيد الهيدروجين



شكل (١٠): الرسم البياني بين طاقة جيبس الحرة لجزيئة كبريتيد الهيدروجين وبين درجة الحرارة

جدول (٤): قيم طاقة جيبس الحرة ودرجة الحرارة لجزيئة كبريتيد الهيدروجين

Gibbs Free Energy (cal/mol)	Temp.(k)
-3817.49	100
-4282.515	110
-4754.76	120
-5233.77	130
-5718.82	140
-6209.55	150
-6705.582	160
-7206.592	170
-7712.2	180
-8222.39	190
-8736.7	200
-9254.9898	210
-9777.1	220
-10302.82	230
-10832.06	240
-11364.623	250
-11900.425	260
-12439.349	270
-12981.263	280
-13526.657	290
-14073.72	300

Study of Spectral and Thermodynamics properties for Hydrogen Sulfide (H₂S)

Abdul-Hakim Shakor M.

Department of Physics / college of Science- Kirkuk University

Accepted:13/12/2011

received: 21/4/2011

Abstract

In this research theoretical semi – empirical calculations using PM3 method to study the molecular structure for H₂S in Infra-red regin by using MOPAC, it is semi-empirical molecular orbital program ,Mopac using semi-empirical quantum mechanic for Hamiltonen through PM3 method, then study and calculated some of spectroscopy and thermodynamics properties for this molecule and determine the minimum total energy at equilibrium structure for molecule, this study and calculation yielded the equilibrium geometry distance, energetic value, for H₂S total energy was (-217.03eV) at equilibrium distance(1.3Å)

Through unharmonic potential of energy curve we founded the spectroscopic dissociation energy for this molecule is(8.81eV). The main purpose from this research calculate study the fundamental vibrational frequencies, absorption spectrum of molecule was between (1192.72 ,1808.53, 1812.91) cm⁻¹ and intensity a absorption band was (7.58, 12.63 , 15.197) respectively.

And using Hyper-chem program including occupied molecular orbital and unoccupied molecular orbital with highest energy value (HOMA) and lawest energy value (LUMO), Were for H₂S (E_{HOMO} = -9.63eV) (E_{LUMO}= 0.552eV) and calculate energy gab between E_{HOMO}, E_{LUMO} was (Eg = 10.128eV) .

From final matrix we get on the Thermodynamics properties at many degree of heating such as heat of formation (ΔH_f) for H₂S was (- 0.897 kcal/mal) enthalpy (2397.6599 cal/mol), heat capacity (8.214 cal/ mal.K), entropy(54.904 cal/mal .K). And Gibbs free energy (-14.0737 kcal/ mol).These properties taken at standard heating degree (298K) and agreement with experimental result.

