
الفصل العاشر

الكيمياء الضوئية

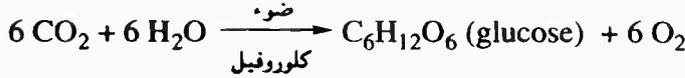
أولاً: أسئلة وإجاباتها

ثانياً : مسائل وحلولها

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

أولاً : أسئلة و إجاباتها

س١) التفاعلات الكيميائية الضوئية ذات أهمية بيولوجية اشرح هذه العبارة؟
ج-١) تتضح أهمية الكيمياء الضوئية من الناحية البيولوجية فمعظم النباتات والحيوانات التي تعيش على سطح الأرض تعتمد على عملية التمثيل الضوئي والتي تقوم فيها النباتات الخضراء بعملية تخليق الكربوهيدرات من ثاني أكسيد الكربون والماء تبعاً للمعادلة التالية:



كما تعتمد عملية الإبصار على التفاعلات الكيميائية الضوئية فتتحلل صبغة الرودوبسين والخاصة بالشبكية وذلك بامتصاصها الضوء المنظور.

ويعتبر تكوين غاز الأوزون من غاز الأوكسجين فى طبقة الستراتوسفير من التفاعلات الكيميائية الضوئية والتفاعلات التي تحدث فى عملية التصوير الفوتوغرافى وتكوين فيتامين (د). ويعتبر سرطان الجلد نتيجة تعرض جلد الانسان لأشعة الشمس من التفاعلات الكيميائية الضوئية.

س٢) اذكر قانون جروثس ودرابر؟

ج-٢) ينص قانون جروثس ودرابر على أن الضوء الذى يمتصه وسط الامتصاص هو فقط الذى يساهم فى احدات تغير كيميائى ضوئى.

س٣) اكتب التعبير الرياضى لقانون لامبرت وبير؟

ج-٣) التعبير الرياضى لقانون لامبرت-وبير هو كالتالى:

$$I = I_0 e^{-\epsilon C X}$$

حيث: I_0 شدة الضوء الساقط , I شدة الضوء النافذ

ϵ معامل الامتصاص المولارى

C تركيز المحلول بالمول/لتر

وتعتمد القيمة ϵ على نوع المادة الماصة للضوء وعلى الطول الموجى للضوء المستخدم λ

س٤) : اشرح قانون المكافئ الكيمياءى الضوئى ؟

ج٤) : ينص قانون المكافئ الكيمياءى الضوئى على ما يلى :

كل كوانتم من الشعاع الممتص ينشط فقط جزئى واحد من المتفاعلات فى العملية الأولىة للتفاعل الكيمياءى الضوئى فتعطى الطاقة الممتصة لكل مول من المواد المتفاعلة فى العمليات الأولىة و يرمز لها بالرمز E تعطى بالعلاقة:

$$E = N h \nu$$

حيث E هى الطاقة ، ν تردد الشعاع الممتص و وحدته sec^{-1} ، h = ثابت بلانك ، N = عدد أفوجادرو وهو عدد الجزيئات التى يحتوىها الجزئى الجرامى الواحد من المركب ويعبر عن التردد ν بالقيمة $\nu = c/\lambda$ حيث c = سرعة الضوء ، λ الطول الموجى .

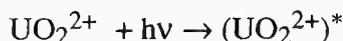
س٥) : اكتب ما تعرفه عن منتج أو كفاءة الكم ؟

ج٥) يعبر عن منتج أو كفاءة الكم بعدد المولات للمواد المتفاعلة المستهلكة أو النواتج المتكونة لكل آينشتين من الشعاع الممتص ويرمز لها بالرمز ϕ (فاى) وتساوى النسبة التالية:

$$\text{Quantum Yield } \phi = \frac{\text{No. of molecules reacting}}{\text{No. of einsteins absorbed}}$$

س٦) عرف الأكتينوميتر ثم اكتب المعادلات الكيمياءية التى تحدث بداخله ؟

ج٦) الأكتينوميتر هو جهاز يستخدم لقياس شدة الضوء ويحدث فى الجهاز تفاعل هو انحلال حمض الأوكساليك فى وجود كبريتات اليورانيل والمعادلة تأخذ الصورة التالية:



ويقدر حمض الأوكساليك من خلال معايرته بمحلول برمجنات البوتاسيوم وقد وجد منتج الكم للتفاعل أنه يساوى 0.5 .

س٧) : ما هو المقصود بعملية التحسس الضوئى ؟

ج٧) إذا كان المطلوب هو الحصول على جزئى مهيج (مشار) مثل B^* بطريقة غير

مباشرة (أى بدون تعريض الجزئ B لأشعة الضوء) وذلك بسبب عدم كفاءة انتاج الجزئ المثار B* بطريقة الإشعاع المباشر يطلق على هذه العملية عملية التحسس الضوئى Photosensitization ويسمى الجزئ المعطى للطاقة فى هذه الحالة بالمحسس .Sensitizer

س ٨) اذكر ما تعرفه عن عمر الحالة المثارة (المهيجة) ؟

ج ٨) إذا كانت الفلورة هى الطريقة الوحيدة التى يتخلص بها الجزئ المثار من طاقة الإثارة فى عملية إخماد فإن عمر الإشعاع τ_0 يساوى مقلوب ثابت السرعة للفلورة الأحادية الجزئية K_f بمعنى أن $\tau_0 = 1/K_f$ ويتساوى قيمة τ_0 (المحسوبة نظرياً) مع τ المقاسة عملياً عندما يساوى منتج كم الفلورة الوحدة أى أن $\phi_f = 1$

وعندما تتم عملية الإخماد بأكثر من طريقة $\tau = \phi \tau_0$ فإن العمر الفعلى τ يساوى مقلوب مجموع ثوابت السرعات المشاركة فى عملية الإخماد كما هو مبين فى العلاقة

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \quad \text{التالية:}$$

س ٩): ما هو المقصود بمنتوج كم الفلورة ϕ_f ؟

ج ٩): إذا كان الإشعاع ثابت ويتطبق نظرية الحالة الثابتة

(Steady state approximation) نحصل على

$$I_0 = \sum_i K_i^s [S_1] \quad \text{أو أن:}$$

$$[S_1] = \frac{I_0}{\sum_i K_i^s}$$

يعبر عن منتج كم الفلورة ϕ_f كما يلى:

$$\phi_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} \equiv \frac{K_f [S_1]}{I_0}$$

وتكون كالتالى:

$$(\phi_f)Q = \frac{K_f}{\sum_i K_i}$$

حيث Q (ϕ_f) منتج كم الفلورة فى وجود المخمد. نحصل على العلاقة التالية:

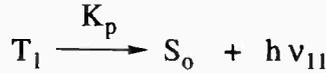
$$(\phi_f)Q = \frac{\tau}{\tau_0}$$

وفى حالة عدم حدوث تفاعل كيميائى وعدم وجود مخمد Q فإن:

$$\phi_f = \frac{K_f}{K_f + K_1^s + K_2^s}$$

س (١٠) تكلم عن منتج كم الفسفرة؟

ج (١٠) توضح المعادلة التالية عملية الفسفرة:



حيث K_p ثابت سرعة الفسفرة يعرف منتج كم الفسفرة بالنسبة بين سرعة الفسفرة

وسرعة امتصاص الضوء وبالتعويض نحصل على ϕ_p .

$$\phi_p = \frac{K_p [T_1]}{\sum_i K_i^s [S_i]}$$

ويتطبيق نظرية حالة الثبات فإن سرعة تكوين $[T_1]$ تتساوي مع سرعة استهلاكه أى

$$K_1^s [S_1] = \sum_j K_j^t [T_1] \quad \text{أن:}$$

$$\sum_j K_j^t = K_p + K_4^t + K_5^t + K_Q^t [Q] \quad \text{حيث إن:}$$

بإعادة ترتيب المعادلة نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{[T_1]}{[S_1]} = \frac{K_1^s}{\sum_j K_j^t}$$

$$\therefore \phi_p = \frac{K_p}{\sum_j K_j^t} \cdot \frac{K_1^s}{\sum_i K_i^s}$$

ثانياً: مسائل و حلولها

(١) وجد أن منتوج الكم لتكوين الإيثيلين من ثنائي بروبييل الكتيون (هيتان-٤-أون) بضوء طوله الموجى 313 نانومتر وجد أن قيمة منتوج الكم هي 0.21 .

كم جزئ من الإيثيلين يتكون فى الثانية وماهى عدد المولات فى الثانية المتكونة من نفس المركب عندما تتعرض عينة لإشعاع طوله الموجى 313 نانومتر يعمل عند 50 وات عند نفس الطول الموجى وتحت ظروف يكون كل الضوء ممتصاً بالعينة المدروسة؟

الحل

الطريقة لحل هذه المسألة نحسب عدد الفوتونات الصادرة من اللبة فى الثانية الواحدة وحيث إن جميع الفوتونات ممتصة بالعينة نحصل على عدد الجزئيات المنحلة بضرب القيمة فى منتوج الكم.

تكون طاقة الفوتون (طوله الموجى 313 نانومتر) هى كالتالى:

$$hc/\lambda = (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) / (313 \times 10^{-9} \text{ m}) \\ = 6.35 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

$$1 \text{ w} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

فإن لبنة 50 وات تشع ما قيمته.

$$(1 \text{ s}) \times (50 \text{ w}) / (6.35 \times 10^{-19} \text{ J}) = 7.88 \times 10^{19} \text{ photons}$$

ويكون عدد جزئيات الإيثيلين المتكونة عند نفس الفترة الزمنية هى

$$7.88 \times 10^{19} \times 0.21 = 1.65 \times 10^{19} \text{ or } 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

يلاحظ أن منتوج الكم تعتمد قيمته على الطول الموجى للإشعاع المنبعث.

(٢) وجد بالتجربة أنه عند طول موجى 300 نانومتر فإن منتوج الكم لانحلال أوكسالات اليورانيل هى 0.570 وفى تجربة ما فرن الضوء الساقط والمار خلال خلية فارغة يودى إلى انحلال 6.201×10^{-3} مول من الاكسالات فى ساعتين. وعندما كانت الخلية محتوية على الأسييتون واستمر الإشعاع لمدة 10 ساعات ينحل 1.40×10^{-3} مول من الأسييتون ويتسبب الشعاع المار خلال الخلية والذى لم يحدث أن

امتص في انحلال 2.631×10^{-2} مول من الاكسالات. ماهى قيمة منتوج الكم لانحلال الأستون؟

ج) نحسب عدد الفوتونات اللازمة لتكسير 6.201×10^{-3} mol من الأكسالات وتكون كالتالى:

$$(6.201 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / (0.570) = 6.551 \times 10^{21}$$

ويكون فلكنص الفوتون كالتالى:

$(6.551 \times 10^{21}) / (2 \times 60 \times 60 \text{ s}) = 9.099 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ وتكون عدد الفوتونات الساقطة فى 10 ساعات هى 3.276×10^{22} وبذلك فإن عدد الفوتونات الغير ممتصة خلال 10 ساعات هى:

$$(2.631 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (6.022 \times 10^{23}) / (0.570) = 2.78 \times 10^{22}$$

وعليه فإن عدد الفوتونات الممتصة هى:

$$3.276 \times 10^{22} - 2.78 \times 10^{22} = 4.96 \times 10^{21}$$

وفى نفس الفترة الزمنية نجد أن:

$$(1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 8.43 \times 10^{21}$$

جزئ أسيتون ينحل هذا العدد من جزيئات الأستون

$$0.17 = (8.43 \times 10^{21}) / 4.96 \times 10^{21}$$

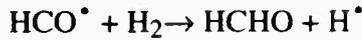
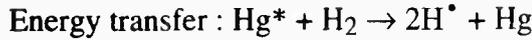
ملاحظة : 1 مول من الفوتونات يسمى أينشتين. واحد أينشتين من فوتونات طولها الموجى 300 نانومتر يؤدي إلى انحلال 0.17 مول من الأستون.

س٣) وضع بالمعادلات الدور الذى تقوم به ذرات الزئبق كمحسس ضوئى فى تخليق الفورمالدهيد من أول أكسيد الكربون و الهيدروجين وموضحاً إجابتك بالمعادلات؟

جـ ٣) : عند خلط أول أكسيد الكربون والهيدروجين فى وجود قليل من بخار الزئبق تم تعريض الخليط لشعاع ضوئى من أنبوبة تفرغ زئبق.

تثار ذرات الزئبق بامتصاص شعاع ذات طول موجى قدره 254 نانومتر وتصطدم الذرات المثارة بجزيئات من الغازات الموجودة بالخليط ويكون انتقال الطاقة من ذرات

الزئبق المشاركة إلى جزيئات الهيدروجين كافيًا لإعطاء جزيئات الهيدروجين الطاقة الكافية لانحلالها وهذا ينشط تفاعل شعى وتكون التفاعلات كالتالي:



ويمكن تكوين جزيئات من الجليوكسال HCO.HCO وذلك عن ديمرة شقوق

الفرومايل HCO^\bullet

ملاحظة : تستخدم المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل مثل البنزالدهيد PhCHO و البنزوفينون PhCOPh . تستخدم هذه المركبات صائدات للضوء الساقط وتقوم بعملية نقله إلى بعض الأصناف عاليه النشاط.

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

١- التفاعلات الكيميائية الضوئية لها أهمية بيولوجية خاصة اشرح هذه العبارة

موضحاً الأهمية البيولوجية للكيمياء الضوئية؟

٢- اذكر الشروط اللازم توافرها لكي يحدث تفاعل كيميائي ثم اذكر نوع الإشعاعات

التي تحفز التفاعلات الضوئية. وكذا اللازمة للتفاعلات الإشعاعية؟

٣- اذكر قانون جروثس ودراير للعلاقة بين الضوء الممتص والتغير الكيميائي

الحادث؟

٤- وضع إلى أى مدى يمكن تطبيق قانون لامبرت-بير على المحاليل المخففة؟

٥- اكتب قانون المكافئ الكيمياءى الضوئى وعلاقة الطاقة الممتصة لكل مول بالطول الموجى للضوء الممتص؟

٦- ما هو المقصود بمنتوج الكم للتفاعل موضحاً بالرسم تجربة لدراسة التفاعل الكيمياءى الضوئى- وفى أى نوع من العمليات ينطبق القانون المكافئ الكيمياءى الضوئى؟

٧- وضع بالرسم مستويات الطاقة الكامنة للحالة المثارة ومتى يحدث تفكك للمركب المدروس بتأثير التغيرات فى الطاقة التى يقوم بها الجزئ؟

٨- اشرح موضحاً إجابتك بالرسم الترتيب الإلكترونى للحالة الأحادية والثلاثية لمركب يحتوى على ستة إلكترونات؟

٩- وضع المنافذ التى يفقد بها الجزئ المثار طاقة التهيج التى حصل عليها فى العملية الكيمياءية الضوئية الأولية؟