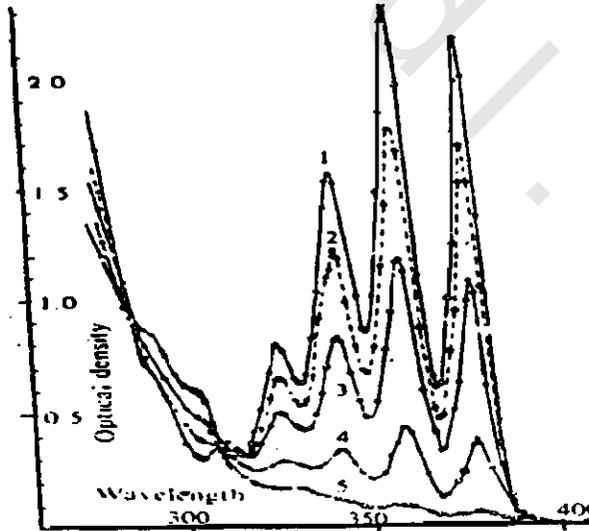


واقع الأحداث لتفاعل الكيمياء الضوئية

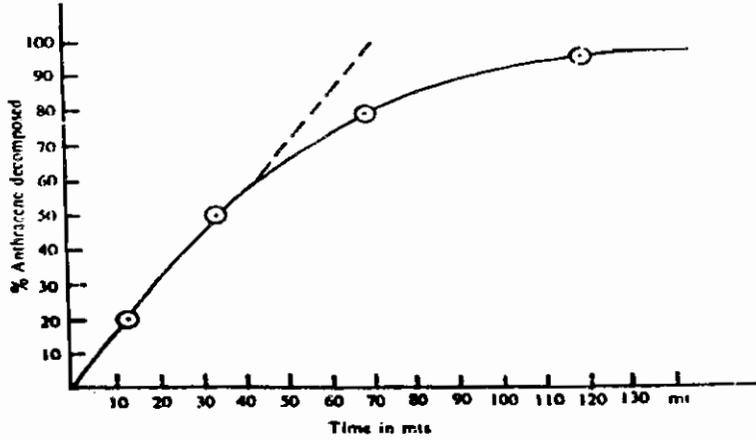
فى هذا الجزء من الكتاب سوف نتناول دراسة تفاعلات الكيمياء الضوئية كيف أدخلت تدريجيا بداية من الملاحظات البسيطة ومن المتوقع أن مثل هذا التقارب سوف يزيد الفهم المطلوب لعلم الكيمياء الحيوية والتقريب لاستخدام الأجهزة العالية التعقيد المطلوبة فى دراسة الكيمياء الضوئية. فكما فى حالة تفاعل الأنثراسين ورابع كلوريد الكربون قد يتخذ كمثال لتفاعل بسيط له تعقيدات عدة وقد تم دراسة هذا التفاعل بعدد لا بأس به من الباحثين بدرجات متفاوتة فى عملية تناول هذا التفاعل.

تفاعل الكيمياء الضوئية بين الأنثراسين ورابع كلوريد الميثان:

لقد تم دراسة تفاعل الأنثراسين ورابع كلوريد الميثان كمنظور كما هو مبين بالشكل (١). ولقد لوحظ أن أقصى ارتفاع للامتصاص عند طول موجى 369 nm وقيمة الامتداد المولارية للانتقال من صفر إلى صفر، ومن صفر إلى واحد هي $\epsilon_{360} = 7223$ ، $\epsilon_{279} = 366$ على التوالي وقد لوحظ عندما يتعرض رابع كلوريد الميثان للإشعاع عند 366 nm من لمبة زئبق مفرغة ترشح خلال مرشح صوف زجاجي، قمم الأنثراسين تدريجيا تختزل مع زمن التعرض الملازم بزيادة شدة الضوء فى منطقة طول موجى قصير شكل (١). نقطة تلاحظ عند 308 nm. من تلك النقطة ربما نستنتج أن ميكانيكية التفاعل ما هى إلا تفاعل إضافة عند تلك التفاعلات الاستبدالية.



شكل (١): اختلاف الحزم الضوئية الممتصة بواسطة الأنثراسين عند أزمنة مختلفة ١، ٢، ٣، ٤، ٥، صفر، ١٥، ٣٠، ٦٠، ١٢٠ دقيقة .



شكل (٢): معدل اختفاء الأنتراسين عند أزمنة مختلفة.

فمع تقدم التفاعل يتغير لون الأزرق - البنفسجي إلى اللون الأزرق السماوي لنتائج التفاعل . وشكل (٢) يعطى معدل نسبة تكسير الأنتراسين مقابل الزمن اللازم للتفاعل. تعيين ناتج الكم للتفاعل:

توجد كميتين متعلقتين لأشعة نحتاج لإيجادها I_0 - العدد الكلي للفوتونات المرتحلة لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمن ساقطة على خلية القياس للتفاعلات الضوئية، $(1 - e^{-ECt})$ كمية الضوء الممتصة بواسطة المحلول. كما أن مصدر الضوء يقاس بواسطة مقياس كيميائي حيث يتم خارج التفاعل وذلك لتجنب أى تأثيرات هندسية.

فى تلك الدراسة قد يستخدم يورانيل أو كسلات ولكن قد يؤخذ حديدى أو كسلات قد يكون من الأنسب. حيث يتدفق الفوتون بمقدار $2,88 \times 10^8$ أينشتاين ثانية⁻¹ سم⁻² سيشع من ناتج كم معلوم للأكسدة الضوئية للحديدوز إلى حديدك (معطياً $1.2 \approx \phi$). والجزء الممتص من الضوء بواسطة المحلول.

٢ - اختفاء ناتج الكم للأنتراسين:

ناتج الكم ϕ_R - المحسوبة من الميل الابتدائى لمعدل المنحنى شكل (٢) هو

$$\phi_R = \frac{-d[A]}{I_0 \times \text{fraction absorption} \times dt} = 0.4$$

حيث I_0 - شدة الإشعاع للتدفق الواقع على التفاعل للخلية، سم⁻².

٣ - تأثير شدة الضوء:

سنة أضعاف اختلاف فى شدة الضوء يؤدي لعدم تغير فى ϕ_R لإختفاء

الأنتراسين، ولهذا فالتفاعل أحادى الفوتون.

٤- تأثير الأوكسجين:

عند تركيز منخفض للأنتراسين، المعدلات الابتدائية للأنتراسين المختفية لا تتأثر بوجود أو عدم وجود الأوكسجين في المحلول.

٥- تأثير التركيز:

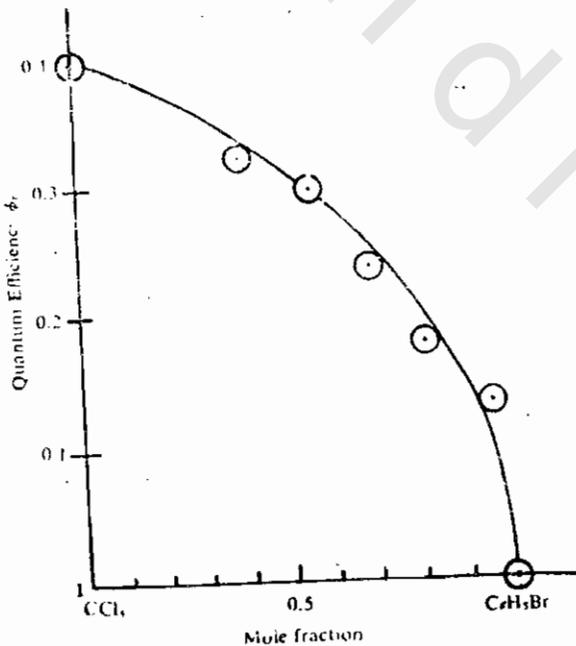
اعتماد الأنتراسين على التركيز قد يهمل لعشرات المرات خلال خطأ التجربة.

٦- تأثير اللزوجة:

ناتج الكم لاختفاء الأنتراسين في محلول مخلوط (٣:١) بالحجم ما بين رابع كلوريد الميثان+ البرافين الطبي، وما بين رابع كلوريد الميثان والإيثير البترولي مماثل، مما يدل على أن مثل هذا التفاعل ليس تحكم انتشار.

٧- تأثير التخفيف عديم النشاطية:

قد تدرس كيناتيكية التفاعل في وجود كميات من البروموبنزين وهذا لا يحدث تفاعل ضوئي للمذيب بين الأنتراسين والبروموبنزين، الأكسدة الضوئية بطيئة جدا. في رسم ϕ مقابل الكسر المولي للبروموبنزين الذي سيعطى كما هو متوقع غير خطي للمذيب الميثالي (الخامل) شكل (٣) ولكن انحراف موجب من الخطية. لربما توجد أفضلية لرابع كلوريد الميثان محوصلة حول كل من جزيئات الأنتراسين، ولو أن الأنتراسين يكون متراكب مع البروموبنزين فقد يلاحظ انحراف سالب عن الخطية كما هو متوقع.



شكل (٣): تغير ناتج الكم للأنتراسين المختفي في وجود البروموبنزين.

٨- تأثير السمية:

المحاولات التي بذلت عن الكشف لأى جزئ حر فى المراحل الأولية للتفاعل وذلك بإضافة كحول ميثيلى لا يعطى أى نواتج مقنعة.

٩- ناتج الكم لتكوين الحمض:

هذا يكون الحصول عليه وذلك بتعرض المحلول للأنتراسين فى رابع كلوريد الميثان المغطى بواسطة سطح من الماء المحلول المعرض سوف يرج جيدا ثم يعاير بواسطة هيدروكسيد الباريوم بواسطة سحاحة دقيقة: حمض أكثر سيتكون مع الزمن، ولهذا فإن الناتج للمعايرة فى خلال ٥ دقائق بعد عملية التعرض المستخدمة لتعيين ناتج الكم (ϕ) لتكوين حمض الأيدروكلوريك هى

$$\phi_{\text{HCl formation}} \sim 0.53$$

أ- تأثير الأوكسوجين: ثلاث أزمنة لتكوين حمض أكثر فى وجود الأوكسوجين عن المحلول عديم الأوكسجنة.

ب- تأثير التركيز: عشرات المرات زيادة فى تركيز لا يؤثر فى تكوين الحمض.

ج- التفاعل المصمم لتحقيق أن الحمض المتكون لا يؤدي إلى تميؤ النواتج الأولية للتفاعل.

١٠- تأثير الحرارة:

فعندما يتعرض المحلول للأنتراسين الموجود فى رابع كلوريد الميثان عديم الأوكسجنة للحرارة مع احتياطات لتجنب تفاعلات ضوئية أخرى وفقد مذيب، زيادة محددة فى الحمض للمحلول قد يمكن ملاحظتها وفى نفس الوقت، قمم جديدة سوف تظهر فى امتصاص الضوء.

بالمقارنة مع العينات ٩- كلورو- و ٩- ميثايل أنتراسين، هذه القمم الجديدة متماثلة مع تلك ٩- كلورو- و ٩- ثلاثى كلورو ميثايل- المشتقة المتكونة كنواتج للتفاعل.

١١- ناتج الكم للأوكسوجين المأخوذ:

أدوات الامتصاص المفضلة والمتقدمة لباريروفنت Barerofit ستقوم لعدد المولات للأوكسوجين المأخوذة فى جزئية إزاحة سائل المانوميتر. فالفرق بين العمودين سيرسم مقابل دالة الزمن وناتج الكم المعين من المعدلات الابتدائية.

أ- تأثير تركيز الأوكسوجين: التجربة قد أجريت سواء فى وجود الأوكسوجين أو فى وجود الهواء، خلال خطأ التجربة التغير الضوئى لا يعتمد على تركيز الأوكسوجين.

ب- تأثير تركيز الأكسوجين: معدل استهلاك الأكسوجين لوحظ أنه يعتمد على تركيز الأنتراسين والأكسوجين يمكن إهماله عند تركيز منخفض للأنتراسين المستخدم لمذيب التفاعل، ويزداد بشدة مع التركيز، ينهض للوصول لقيمة ذات نهاية مقارنة كفاءة الكم للأكسدة يمكن تمثيلها بواسطة هذا التعبير:

$$\phi_{\text{oxidation}} = \frac{[A]}{[A] + k}$$

أيضا $1/\phi$ مقابل $1/[A]$ لا يعطى مستقيم تام للأكسدة الضوئية في المذيبات عديدة التفاعل مثل كبريتيد الكربون. هذا راجع إلى أن بعض الأكسوجين يمكن أخذه بواسطة الشق الحر في الوسط المتكون في التفاعل مع المذيب.

١٢- كفاءة الكم لاستهلاك الأنتراسين في المحلول المركز في وجود الأكسوجين:

معدل استهلاك الأنتراسين في وجود الأكسوجين في مدى تركيز مستخدم للأكسوجين المأخوذ الذي يمكن قياسه في خلية رقيقة (واحد مم سمك).
جدول (١): تفاعل ضوئي للأكسوجين كدالة لتركيز الأنتراسين.

$A \times 10^2$ ، مول	ϕ_{O_2} المأخوذة	ϕ - الاستهلاك الأنتراسين
٩,٥	٠,٦٥	٠,٨٢
٦,٩	٠,٦٠	٠,٧٨
٤,٧٦	٠,٥٤	٠,٧٣
٣,٨	٠,٥٠	٠,٦٨
٣,٣	٠,٦٠	٠,٦٧
٢,٥	٠,٣٢	٠,٦٤
٠,٩٥	٠,٣٤	٠,٥١
٠,٧٤	٠,٢٨	٠,٥٠

١٣- قياس ناتج الفلورسنس:

يقاس ناتج الكم للفلورسنس (ϕ_f) للأنتراسين في لرابع كلوريد الميثان بمرجع في محلول البنزين ٠,٢٤.

$$\phi_f \text{ in } CCl_4 = 0.017$$

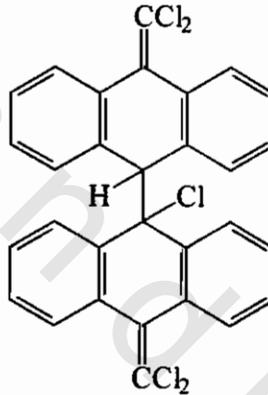
١٤- تحليل ناتج التفاعل:

محلول مشبع للأنتراسين في أنبوبة ضخمة تفرغ تدريجيا بعناية من الأكسوجين تم تلحم أو تغلق، ثم تعرض لضوء الشمس لمدة ٣-٤ أيام يرشح اللون البني الذهبي المتكون

بواسطة مضخة ترشيح. ثم يذاب في كمية من البنزين ثم يجفف عند حرارة منخفضة لعدم تكسير النواتج الناتج المتصلب يعطى كلور ٣٤%، بالتسخين، حمض الأيدروكلوريك متكون بكمية. بإضافة مركب بين الأنتراسين ورابع كلوريد الكربون سيظهر الناتج الصلب المأخوذ في محلول الهكسان ستوضع لعمود الكروماتوجراف من الألومينا. عدد كثير للحزم ستظهر والناتج الأبيض للمادة الصلبة من أحد المواد الموضح للتحليل:

كربون %	هيدروجين %	كلور %	
٦٣,٦٧	٢,٩٣	٣١,٨٥	الراسب الأبيض المتبقى
٦٤,٩٢	٣,٠٦	٣١,٩٤	المحسوبة لمركب ك.بيد.٧كلور.

قيمة التحليل تشير ٢,٥ ذرة للكلور لكل جزئ أنتراسين مما يدل على أن المادة الصلبة ثنائي تركيبية تجريدية $C_{30}H_{17}Cl_5$ ، عندما كمية صغيرة من المواد الصلبة المتبقية تتسامى تحت ضغط منخفض لمضخة مرشح بمساعدة شعلة صغيرة مفتوحة، حيث يعطى بخار حمضى لورقة عباد الشمس والتركيبية المقترحة هي:



المركب المقترح

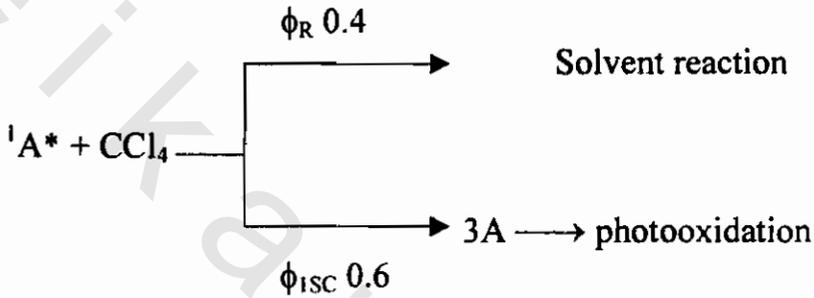
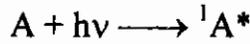
عدم ثباتية الناتج الأولى للتفاعل ليؤكد مسئوليته للمترابك الناتج.

اشتقاق ميكانيكية من الملاحظات المعملية للتفاعلات الضوئية:

بالملاحظة للإشعاع عند 366 nm حيث الأنتراسين سينتقل إلى أول حالة أحادية نشطة ونوع الانتقال هو $\pi \rightarrow \pi^*$ وكفاءة الفلورسنس للأنتراسين فى رابع كلوريد الميثان تعتبر منخفضة جدا ٠,٠١٧. ويمكن توضيح ذلك بواسطة نظرية لويس- كاشا Lewis Kasha للسداخل المدارى المغزلى من المدارات الثقيلة المحتوية على مذيب. حيث بواسطة المرور إلى الحالة الثلاثية تكون ميسرة. والسؤال الآن هو كيف تتغير الكيمياء الضوئية للملاحظة إلى حد بعيد. يمكن أن يعود إلى مثل الحالة الثلاثية، وكيف إذا إلى الحالة الأحادية النشيطة الأصلية. فالحالة الأحادية لها ٧٧ كيلو مول من الطاقة بينما

الحالة الثلاثية لها ٤٢ ك مول. فالأول طاقة عالية لكن الأخير يعتبر أكثر نشاطية ثنائي الشقية- مثل التركيب كما أنه متوسط طويل العمر.

دراسة المعدل لنشير إلى أن كفاءة الكم الابتدائي للتفاعل مع المذيب لا يعتمد على تركيز الأكسوجين أو الأنتراسين لكن الأكسدة الكيميائية الضوئية تعتمد على تركيز الأنتراسين وضئيل على تركيز الأكسوجين ولا يوجد إذا منافسة بين تفاعل المذيب والأكسدة الضوئية. إذا الحالة الأرضية ما هي إلا حالة ثلاثية وحدثت الأكسدة الضوئية تكون سريعة جدا في المذيبات وثاني كبريتيد الكربون والكلورفورم والجزء المتبقى للجزيئات الأحادية المثارة قد يمكن افتراض تحلله إلى حالة ثلاثية $\phi_{ISC} = 0.6$, ϕ_f و ϕ_{IC} يمكن إهمالها.



هذا التفاعل لا يظهر ليعطى ميكانيكية سلسلة في حقيقة أن كفاءة الكم تضاف للوحدة. ميكانيكية الأكسدة الضوئية:

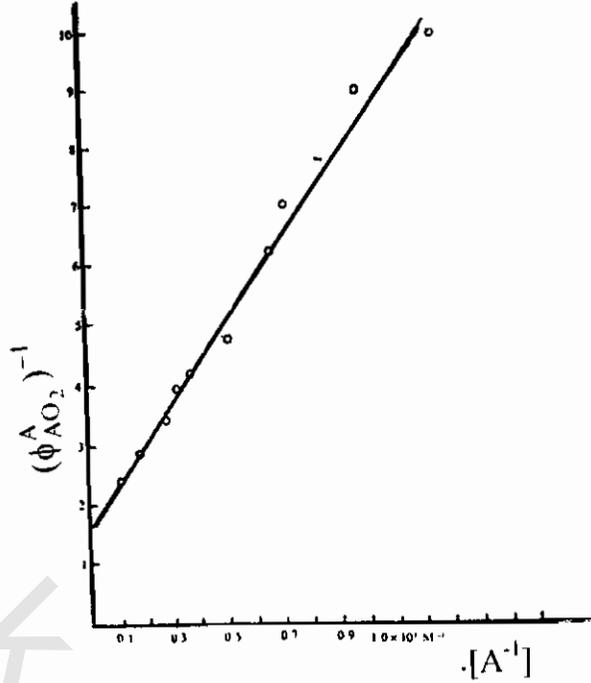
ميكانيكية الأكسدة الضوئية للمذيبات عديمة التفاعل تقريبا مستقلة لتركيز الأكسوجين واعتماد تركيز الأنتراسين $[A]$ يمكن التعبير عنه بواسطة تلك الدالة.

$$\phi_{\text{oxidation}} = \frac{k[A]}{[A] + K}$$

ويرسم مقلوب ϕ مقابل $[A^{-1}]$. فالمتوقع يعطى خط لمتل تلك الحالة.

بالنسبة للأنتراسين في رابع كلوريد الميثان لا يعطى خط مستقيم بسبب أن الأنتراسين في رابع كلوريد الميثان بسبب أن الأنتراسين يستهلك لكل من الأكسدة الضوئية وتفاعل المذيب. حيث ϕ_R - ناتج الكم لتفاعل المذيب، سيطرح من ϕ_{O_2} - ناتج الكم للأكسوجين المأخوذ لسلسلة من تركيزات الأنتراسين جدول (٢) والناتج المتبقى لنواتج الكم لأكسدة يعطى خط مستقيم، عندما رسم ϕ^{-1} مقابل $[A^{-1}]$ شكل (٤) المقدار $\phi_{AO_2}^A = (\phi_{O_2} - \phi_R)$ يعبر عنه بواسطة هذه العلاقة.

$$\phi_{AO_2}^A = \frac{0.6[A]}{[A] + 4 \times 10^{-3}}$$



شكل (٤): رسم $(\phi_{AO_2}^A)^{-1}$ مقابل $[A]^{-1}$.

القيمة ٠,٦. تضاف مع ٠,٤ ليعطى مجموع الوحدة المقترحة لعدم فقد للمركب $\phi_R =$ التحويل الداخلي هذه القيمة المحددة ربما تعين مع ناتج الكم لتكوين الثلاثي.

$$\phi_{AO_2}^A = \phi_{3A} = \phi_{ISC}$$

جدول (٢): ناتج الكم للأنتراسين المستهلك

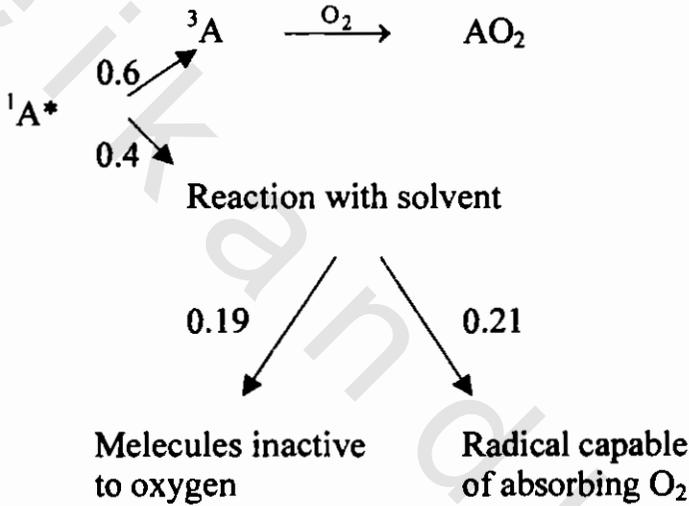
نظريا	أقل تفاعل المذيب	معمليا	$[A] \times 10^2$ مول
٠,٤٢	٠,٤٢	٠,٨٢	٩,٥
٠,٣٨	٠,٣٨	٠,٧٨	٦,٩
٠,٣٣	٠,٣٣	٠,٧٣	٤,٧٥
٠,٢٩	٠,٢٨	٠,٦٨	٣,٨
٠,٢٣	٠,٢٤	٠,٦٤	٢,٥
٠,١١	٠,١١	٠,٥١	٠,٩٥
٠,٠٩	٠,١٠	٠,٥٠	٠,٧٤

ناتج الكم للأكسوجين المأخوذ $\phi_{O_2}^{O_2}$ المقابلة لتركيز الأنتراسين كما في جدول (٣) عمود ٢ والعمود ٣- يعطى الفرق بين الملاحظ والنظري كما هو مبين في الجدول (٢).

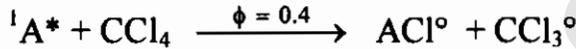
جدول (٣): ناتج الكم للأكسوجين المأخوذ $\phi_{O_2}^{O_2}$.

نظريا $(\phi_{O_2}^{O_2} - \phi_{AO_2}^A)$	عمليا	$[A] \times 10^2$ مول
٠,٢٣	٠,٦٥	٩,٥
٠,٢٢	٠,٦٠	٦,٩
٠,٢١	٠,٥٤	٤,٧٥
٠,١٢	٠,٥٠	٣,٨
٠,١٨	٠,٤٢	٢,٥
٠,٢٣	٠,٣٤	٠,٩٥
٠,١٨	٠,٢٨	٠,٧٤

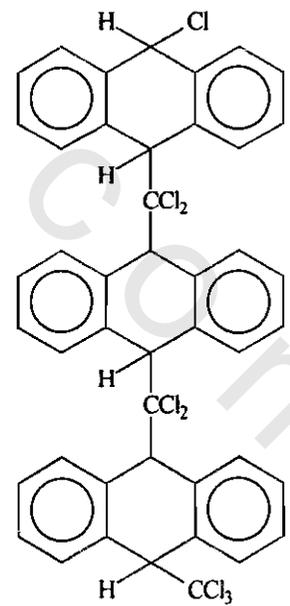
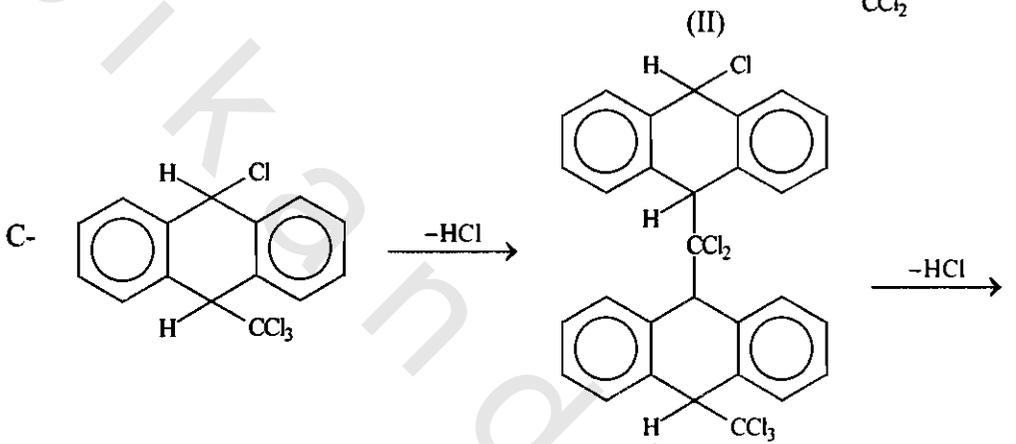
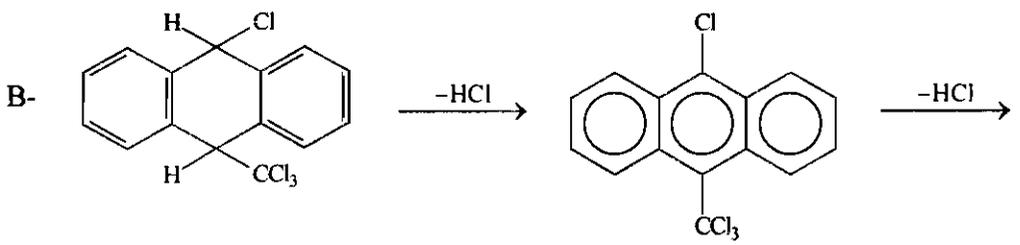
والآن الميكانيكية ربما يمكن تمثيلها أكثر تفصيلا بهذه الطريقة:



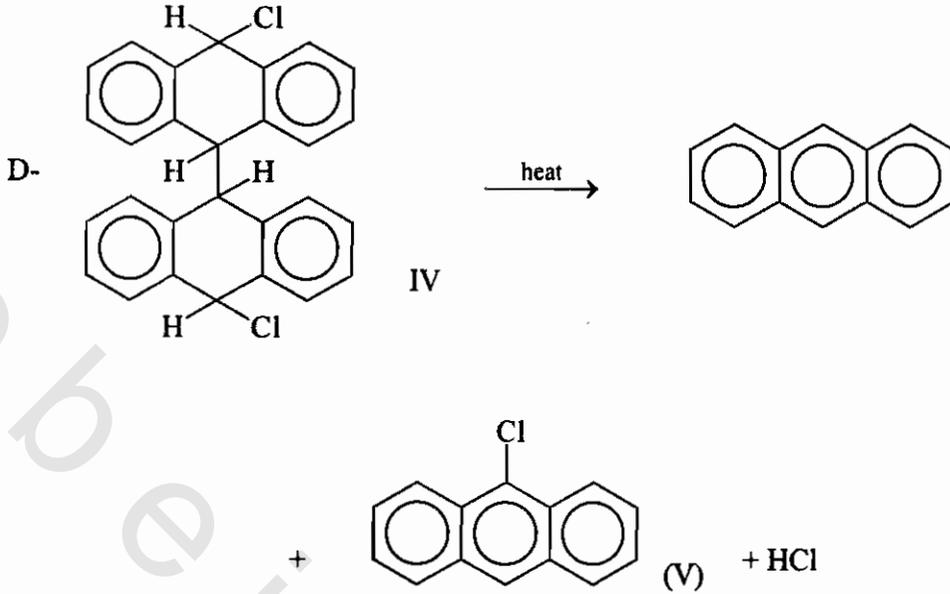
طبيعة التفاعل مع المذيب: الناتج المعقد يبرهن التركيب الأولى للشق. المخطط البسيط الذي يغطي هذه الحقائق كما يلي:



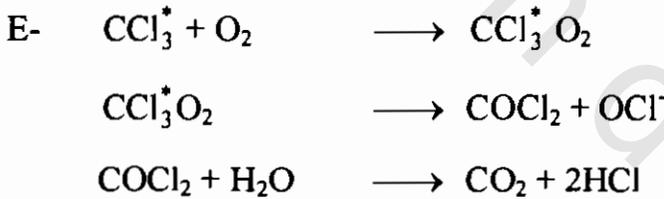
في هذا التفاعل جزئ الأنتراسين المثار يقترح طرح كلور من رابع كلوريد الكربون. كما أن طاقة ${}^1A^*$ هي ٧٧ ك سعر مول. طاقة الرباط كربون-كلور ٧٠ ك سعر مول وهي كافية لمرور التفاعل. ولقد افترض أن في غياب الأكسوجين، كمية كبيرة من CCl_3 سوف تعاد مرة أخرى بناءا على تأثير فجوات المذيب لتعطي مركبات إضافية لثلاثي كلورو ثنائي هيدرو أنتراسين (I) هذا المركب من المتوقع غير ثابت وينتزع حمض الأيدروكلوريك في عدة خطوات.



من هنا HCl كمية أكبر منه تتكون بحفظ درجة البلمرة كم هو مبين في الخطوة (٢).

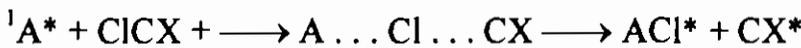


من هذا التفاعل نرى أن كلورو ثنائي هيدرو أنتراسين (ACI) ربما يعطى ثنائي الجزيئية ليعطى ثم يتكسر بالحرارة ليعطى كميات متكافئة من الأنتراسين، ٩-كلورو أنتراسين (V) ويدكل وهذا التفاعل يعطى حوالي ١١%. ناتج بعض من ٩، ١٠ ثنائي كلورو أنتراسين ربما يترسب المركب (V) وذلك في مذيب التفاعل.



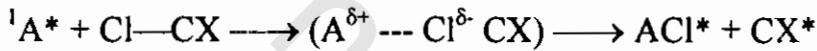
تفاعل الأنتراسين مع هالوجينات أخرى:

ناتج الكم ϕ_R للأنتراسين المستهلك في عدد من مركبات كلورو الكان (مذبيات هالوجينية مشبعة)، ومركبات كلورو الكين (مذبيات هالوجينية غير مشبعة) كما في جدول (٤) الفعل الأولى للمذبيات الأخرى الهالوجينية ربما يمكن اعتبارها كذرة كلور قد تفصل خلال تكوين الوسط للمترابك في الحالة النشطة بين الأنتراسين النشط والمترابك ClCX



عدد ذرات الكلور لكل ذرة كربون	ϕ لتفاعل المذيب		المذيبات
	فى عدم وجود أكسوجين	فى وجود أكسوجين	
٤	٠,٤	٠,٤	رابع كلوريد الكربون
٢,٥	--	٠,٢٨	خامس كلوريد الإيثان
٢,٠٠	٠,٠٧١	٠,٠٦٣	رابع كلوريد إيثايلين
١,٥	٠,٠١٥	٠,٠٣٩	ثلاثى كلورو إيثيلين
٣,٠٠	٠,٠٠٥	٠,٠٢٠	ثنائى كلورو إيثيلين
١,٠٠	٠,٠١	٠,٠١	برومو بنزين

بالوقوف إلى هذا التقارب فيما عدا مركب الكلوروفورم $CHCl_3$ ، فإن النشاطية تقل مع النقص فى النسبة (Cl/C) ، ويمكن أن نقترح أن أكبر نسبة الأقل شحنة كثافة على ذرات الكلور وأكبر لتلك بناء على ميلها الإلكتروني. وفى كل الاحتمالات فإن تفاعل الوسط يدخل انتقال جزئى للإلكترون من الأنتراسين المثار إلى أحد ذرات الكلور عند مسافة حرجة لى يعطى فى النهاية تكسير لذرة الكلور - كربون.



حيث يتكون وسط مترابك فى حالة نشطة، والذي يعرف بالمترابك النشط ثم ما يبدو سريعا ما يتحول إلى التفكك ليعطى ناتج ناتجة عن تأثير فجوة فرانك - رابينو ويتش، ومن المحتمل انخفاض الكفاءة لتفاعل المذيب.

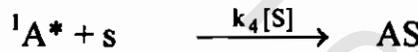
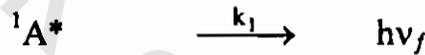
نشاطية رابع كلوريد الكربون مع استبدال للأنتراسين:

حزمة الامتصاص الطويلة الموجة للأنتراسين تكون محور الاستقطاب القصير.

فالاستبدال فى المواضع ٩، ١٠ يؤدي إلى انحراف وحيد Pathochromic فى هذه الحزمة وفترة العمر الثقيلة ستتاسب للمقدار $\int \epsilon_{\nu} d\nu$ كما يمكن إيجاده من المساحة المحصورة تحت منحنى الامتصاص. ومعامل المولارى هو ٩، ١٠ ثنائى كلورو $A < 9$ - كلورو $A < A$. وفترة العمر تقل مع زيادة الامتصاص وفى نفس الوقت كفاءة الفلورسنس ϕ_f تزداد وقيمة ϕ_f للأنتراسينات المختلفة فى رابع كلوريد الميثان وكفاءة الكم لتفاعلاتها مع المذيب فى وجود وعدم وجود الأكسوجين كما فى جدول ٥.

$\phi_f + \phi_R$	ϕ_R	ϕ_f	المركبات
٠,٤١	٠,٤	٠,٠١	الانتراسيين
٠,١٣	٠,٠٨	٠,٠٥	١- كلورو أنتراسين
٠,٢٤	٠,١٨	٠,٠٦	٩- كلورو أنتراسين
٠,٥٤	٠,٠١	٠,٥٣	٩, ١٠ ثنائي كلورو أنتراسين
٠,٢٣	٠,٢٢	٠,٠١	٩- ميثيل أنتراسين
٠,٢٠	٠,١٦	٠,٠٤	٩- فينيل أنتراسين
٠,١٩	٠,١٥	٠,٠٤	٩, ١٠ ثنائي فينيل أنتراسين

العمود الأخير يعطى لمجموع العمليتين للتفاعل المقترح التالي كما يلي:



ومن الملاحظ من جدول (٥) أن الزيادة في كفاءة التفاعل يقابلها نقص في كفاءة الفلورسنس. وكما أن المتبقى للجزيئات المثارة إما أن تحلل لتعطى حالة ثلاثية بواسطة المرور الداخلي للنظام أو تتحول إلى الحالة الأرضية بواسطة التحول الداخلي. ومن مخطط التفاعل السابق نجد أن ${}^1A^*$ ، 3A ، s عبارة عن حالات أحادية، ثلاثية وجزيئات المنيب على التوالي k_1 ، k_2 ، k_3 ، k_4 عبارة عن ثوابت للتفاعلات المتواليّة [S] عبارة عن كمية كبيرة وقد تكون ثابتة، وفترة العمر المقابلة للجزيئات المثارة كما يلي:

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4[S]} = \frac{\phi_f}{k_1} = \tau_0 \phi_f$$

هذه الاستبدالات للأنتراسين تتفاعل مع رابع كلوريد الميثان كما في طريقة الأنتراسين، ويتعرض المحلول بالتسخين، وسوف يظهر عند ترددات مختلفة $\bar{\nu} \Delta = 780 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ من اهتزاز صفر إلى صفر قمة لحزمة طول موجة، الناتج

للفوتوكلسورة. فيما عدا في ٩- ميثايل أنتراسين لا يظهر قمم ولكن الطول الموجي يتزحزح ٢-٣ نانو ميتر. ولربما عملية الكلورة تظهر في مجموعة CH_2 - واستبدال ذرة الكلور ليس كتغير الطيف الواضح.

التفاعل في وجود الأوكسوجين:

من المعلوم أن الأوكسوجين يعتبر مطفي قوي للفلورسنس لكن بالنسبة للمحاليل في رابع كلوريد الميثان ما عدا مركب ٩، ١٠ ثنائي كلورو الأنتراسين الإطفاء عمليا تام. جدول (٦) يعطى قيم كفاءة الفلورسنس ϕ_f في وجود الأوكسوجين، متضمنا مع كفاءة تفاعل المذيب ϕ_R وكفاءة الكم المحددة للأوكسوجين المأخوذ $\phi_{\text{O}_2}^{\text{max}}$.

جدول (٦):

المجموع	$\phi_{\text{O}_2}^{\text{max}}$	ϕ_R	ϕ_f	المواد
١,١٦	٠,٧٥	٠,٤	٠,٠١	الأنتراسين
٠,٥٦	٠,٤٥	٠,٠٧	٠,٠٤	١- كلورو أنتراسين
٠,٩٠	٠,٦٣	٠,١٨	٠,٠٩	٩- كلورو أنتراسين
١,١٣	٠,٨٩	٠,٠١	٠,٢٣	٩، ١٠ ثنائي كلورو أنتراسين
٠,٥٣	٠,٣٠	٠,٢٢	٠,٠١	٩- فيثايل أنتراسين
١,٠٤	٠,٨٥	٠,١٦	٠,٠٣	٩، ١٠ ثنائي فيثايل أنتراسين
٠,٩٣	٠,٧٥	٠,١٥	٠,٠٣	

جميع القيم تقع بالقرب أو حول الوحدة، حيث من المقترح لتفاعلات عديدة السلسلة فالقيم عالية طفيفة في بعض الحالات، ولربما تعود إلى الأوكسوجين المأخوذ بواسطة الشقوق المتكونة خلال التفاعل مع المذيب. والقيم المنخفضة يرجع إلى التحلل المباشر الداخلى للجزئ المثار إلى الحالة الأرضية. يمكن أيضا للضوء عمل بلمرة لحمض ميثايل ميثا أكرليك عند تعرضها لطول موجى 365 nm.

اتخاذ رابع كلوريد الميثان لإطفاء فلورسنس الأنتراسين:

هذه العملية ربما تسير على طريقتين:

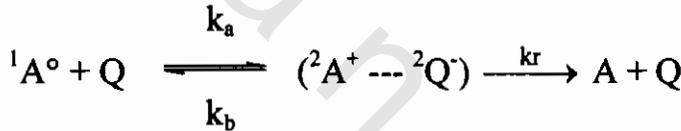
الطريقة الأولى: طريقة الحالة الساكنة، طبيعة انتقال الشحنة للتفاعل الداخلى بين الأنتراسين ورابع كلوريد الميثان قد أكد بتجربة إطفاء الفلورسنس في مذيبات ميثالية. ثابت إسترن- فولمر Stern - Folmor K_{sv} للإطفاء في عدة مذيبات دونت في الجدول

(٧).

جدول (٧): بعض التجارب التي أجريت على إطفاء الفلورسنس للأنتراسين في بعض المذيبات العضوية.

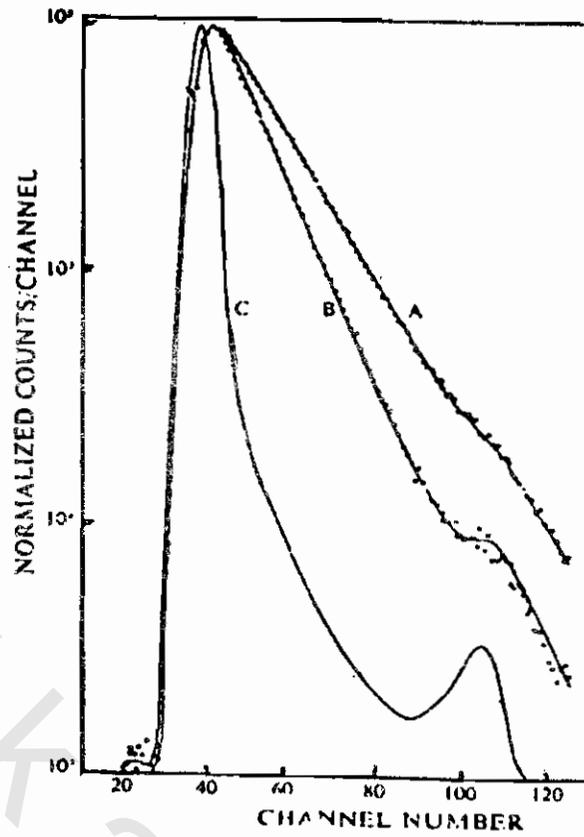
-E _{1/2} (eV)	الميل الإلكتروني	K _{sv} M ⁻¹	المطفئ	المذيب
١,٦٧	٢,١٧	٠,٠٧	كلوروفورم	الهكسان الحلقي
٠,٧٨	١,٨٢	٠,٩٢	رابع كلوريد الميثان	الهكسان الحلقي
--	--	١٤,٣	رابع كلوريد الميثان	الكحول الأيثيلي

وكما هو ملاحظ من الجدول أن ثابت الإطفاء يزداد مع ثابت العزل الكهربائي للمذيب (الهكسان الحلقي = ٢)، (الكحول الأيثيلي = ٢٦). هذا التأثير لثابت العزل الكهربائي على التفاعل في حالة الإثارة بحيث أن الهيدروكربونات تعمل كإلكترون مانح. كما أن الميل الإلكتروني لكل من الكلوروفورم ورابع كلوريد الميثان ٢,١٧، ١,٨٢ على التوالي. وكما هو ملاحظ والتي تأكد من E_{1/2} (نصف موجة الجهد) وهذا يبين أن تفاعل الإطفاء يحدث خلال تكوين المتراكب النشط الوسطي.



بعض التأكيدات بالنسبة للحالة الأرضية لمركب المتراكب. أعطيت من بعض تجارب الإطفاء عندما تثار عند مستوى الإطفاء الثاني عند نهاية عظمى 260 nm قد تلاحظ في الشكل ٥.

الطريقة الثانية: طريقة الحالة غير الساكنة قد أجريت على قياس فترة العمر بواسطة فترة لأحادى الضوء المحققة تقنيا. بوابة لمبة الديوتيريوم والتي تمتلك أقصى إتساع عند منتصف- قيمة عظمى حوالى (2 ns) وزمن ثلاثى (1 ns) (ns = nano second) قد يستخدم برنامج وهو أن اختلاف فترة العمر حتى مجموع مربع الانحرافات بين الملاحظ والمحسوب لمنحنى الثلاثى بنهاية صغرى شكل (٥).



شكل (٥): عدد القنوات

فلو أن τ_0 - الفلورسنس عديم الإطفاء (الابتدائي) فترة العمر صفر. τ - فترة العمر للإطفاء فبرسم τ_1/τ مقابل (Q) هو شكل (٦).

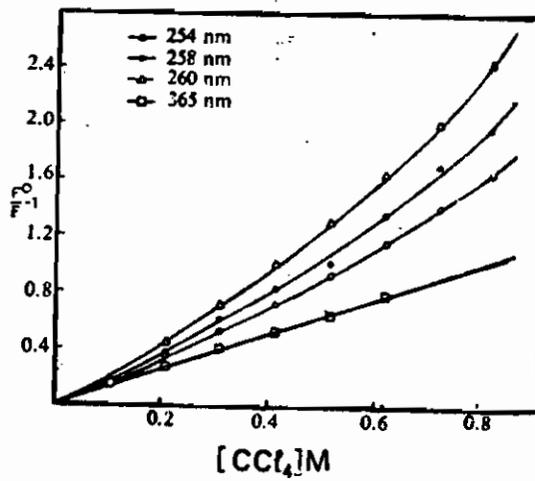
$$[\Delta I/\tau/\Delta[Q]]\tau_0 = k_q \tau_0 = K_{sv}$$

وهذه العلاقة قد تقارن مع العلاقة في الحالة الأولى - طريقة الحالة الساكنة والنتيجة كما في جدول (٨).

شكل (٥) قياس فترة العمر للأنتراسين في محلول بواسطة فوتون أحادي مع الزمن. منحنى التلاشي للفلورسنس 8×10^{-4} مول أنتراسين في هكسان حلقي في وجود (A) في عدم وجود B رابع كلوريد الكربون ٤١ ومول. C - التركيز الزمني.

ثابت الاتزان لتكوين المترابك كما هو مبين عند تركيزات مختلفة.

$K[M]^{-1}$	= 0.02	,	357 nm
	= 0.4	,	258 nm
	= 0.9	,	260 nm



تركيز رابع كلوريد الميثان

شكل (٦): رسم ثابت استيرن- فولمر لغياب الأنتراسين بتفاعله مع رابع كلوريد الميثان كدالة لطول الموجة.

جدول (٨): الإطفاء للأنتراسين من كيناتيكية التلاشي:

$k_{sv} M^{-1}$	$k_0 \tau_0 M^{-1}$	τ_0 ns	$\Delta I/\tau / \Delta G$ $m^{-1} s^{-1}$	λ nm	التركيز بالمول	المنيب
١,٢	١,٢	٤,٨	٢,٥	٣٦٥	$^{-1} 10 \times 8$	الهكسان الحلقى
١,٤٨	١,٢٦	٤,٨	٢,٦	٢٥٤		
---	١,١٠	٥,٢	٢,٦	٢٥٤	$^{-1} 10 \times 2$	
١٥,٧				٣٥٧	$^{-1} 10 \times 4$	الإيثانول
	١٤,٨	٥,٠	٢٩,٧	٣٦٥	$^{-1} 10 \times 2$	
	١٤,٧	٥,٠	٢٩,٥	٢٥٤		

إطفاء رابع كلوريد الميثان للأنتراسين في الهكسان الحلقى يبين حرارة موجبة اعتمادية، مما يوجب احتياجه لطاقة تنشيط. ويلاحظ أن التأثير في الهكسان الحلقى أكبر منه في الإيثانول.

تقنية فوق الأكسدة الضوئية:

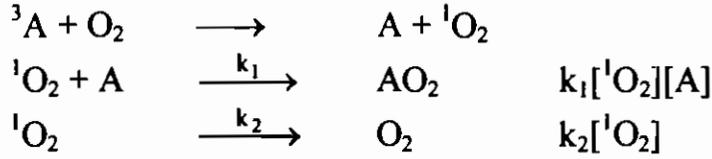
يمكن التعبير عن ناتج الكم للأنتراسين في تفاعل فوق الأكسدة الضوئية في رابع كلوريد الميثان بالعلاقة الآتية:

$$\phi_{AO_2} = \frac{k[A]}{[A] + K}$$

هذا التعبير يتبع لثلاث تقنيات لتفاعل مفترضا أن

مخطط واحد

المعدل



هذا الافتراض قد يتخذ على أن تكوين الوسط للأكسوجين الأحادي $[{}^1O_2]$ وهذه التقنية

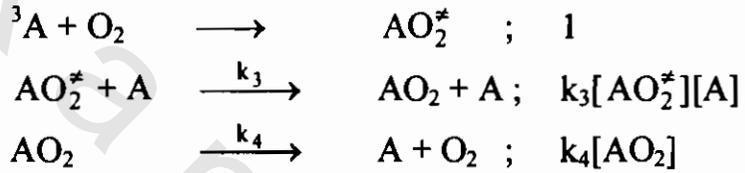
مبدئيا قدمت بواسطة كاوتسكى Kautsky. ومستوى الطاقة للأكسوجين الأحادي هو:

$$O_2({}^1\Delta_g = 22.5 \text{ KCal / mole}, O_2({}^1\Sigma_g = 37.8 \text{ KCal})$$

حالة 1O_2 نسبة قد تكون متكونة في خطوة طاقة انتقال.

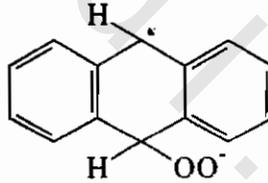
مخطط ٢:

المعدل



هذه التقنية وضعت بواسطة كوبلنتر وتشينك والوسط الافتراضى AO_2^* عبارة عن أكسيد

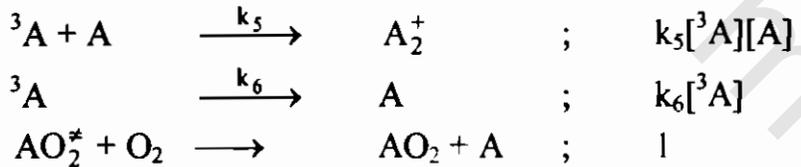
جزئ moloxide وربما يكون المترابك.



فاندرفال. ويمكن تمثيله بواسطة أيونات عنصرية كما يلي $[A^+][O_2^-]$

مخطط ٣:

المعدل



كما أن معدل فوق الأوكسدة الضوئية كما يلي:

$$\phi_{AO_2} = \frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_2} \quad \text{مخطط واحد}$$

$$\phi_{AO_2} = \frac{k_3[A]}{k_3[A] + k_4} \quad \text{مخطط إثنين}$$

$$\phi_{AO_2} = \frac{k_5[A]}{k_5[A] + k_6} \quad \text{مخطط ثلاث}$$

ففى المخطط الثالث مواد الوسط الافتراضية تتفاعل فى الحال مع الأكسوجين. ففى غياب الأكسوجين فلربما تكوين ثنائى الأنتراسين هو المتوقع. وقد توقع دوفرايس Duiffraise أن تكوين ثنائى الأنتراسين لا يتم ولكن سريعا حدوث أكسدة للمركب لهذا، وهذا المخطط مرفوض.

ليس من الممكن التفرقة أو التعرف بين المخطط واحد وأثنين حيث أن كلا منهما يعطى نفس المركب [A]. كما أن المطفى ربما أن يكون منافس (ويكون نوع تفاعل) أو يطفى التفاعل ليحدث تثبيط لمواد الوسط. (نوع فيزيائى).

(ملحق ١)

المعادلات الرياضية للربط بين سطحين

لأشعة مستقطبية

تعتبر الإشعاعات ما هي إلا تكوين لحركة توافقية بسيطة، ويمكن التعبير عنها تحليليا كما يلي:

$$x = a \cos \theta \quad (1)$$

حيث (x) إزاحة الموجة من الوضع الرئيسي، θ زاوية السطح -a السعة. وزاوية السطح $\theta = \omega t$ ، حيث ω - السرعة الزاوية ويعين بعدد النصف قطرية لكل وحدة زمن ولو أن ν تردد الدوران ولو لكل دورة تعطى زاوية نصف قطرية 2π إذا:

$$\omega = 2\pi\nu, \theta = 2\pi\nu t$$

$$x = a \cos 2\pi\nu t \quad (2)$$

أ- تركيبه لموجتين يتحرك في نفس الاتجاه ولكن بسعات مختلفة وكذلك بزاوية سطح حيث يكون التعبير عن كل منها كما يلي:

$$x_1 = a \cos \theta \quad (3)$$

$$x_2 = b \cos (\theta + \delta) \quad (4)$$

ولكن يتحركان في اتجاه واحد وعليه فيكون المجموع كما يلي:

$$x = x_1 + x_2$$

$$= a \cos \theta + b \cos (\theta + \delta)$$

$$= a \cos \theta + b \cos \theta \cos \delta - b \sin \theta \sin \delta$$

$$= (a + b \cos \delta) \cos \theta - b \sin \theta \sin \delta \quad (5)$$

ولندع التساوى الآتى:

$$(a + b \cos \delta) = c \cos \gamma ; b \sin \delta = c \sin \gamma$$

بالاستبدال فى المعادلة (٥) لتعطى:

$$X = C \cos \gamma \cos \theta - C \sin \gamma \sin \theta$$

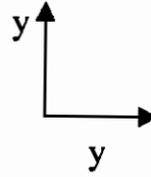
$$= C \cos (\theta + \gamma) \quad (6)$$

والنواتج النهائى يلاحظ أن مرة أخرى للحركة التوافقية البسيطة، (C) - السعة، $(\theta + \gamma)$ زاوية سطح، حيث γ فرق السطح بين الموجة الناتجة وأول موجة بادئة.

ب- تركيب موجتين يتحركان فى فترة متساوية عند زاوية قائمة لكل منها، مختلفين فى السعة والسطح.

ولندع

$$\begin{aligned}x &= a \cos \theta \\y &= b \cos (\theta + \delta)\end{aligned}$$



(7)

الإزاحة لكل من x و y عند زاوية قائمة لكل منها والآن:

$$y/b = \cos \theta \cos \delta - \sin \theta \sin \delta$$

$$= \frac{x}{a} \cos \delta - \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} \sin \delta$$

$$y/b - x/a \cos \delta = -\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} \sin \delta$$

بالتربيع

$$\frac{y^2}{b^2} - \frac{x^2}{a^2} \cos^2 \delta - \frac{2xy}{ab} \cos \delta \sin^2 \delta - \frac{x^2}{a^2} \sin^2 \delta$$

وترجمه لما سبق

$$\frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab} \cos^2 \delta + \frac{x^2}{a^2} = \sin^2 \delta \quad (9)$$

هذه المعادلة (9). المعادلة العامة للقطع الناقص:

حالات مهمة - الضوء المستقطب

الحالة الأولى:

الموجات عند زوايا قائمة ولكن السطوح نفس الشيء

$$\delta = 0, \sin \delta = 0, \cos \delta = 1$$

والمعادلة العامة تصبح

$$\frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab} + \frac{x^2}{a^2} = 0$$

$$(y/b - x/b)^2 = 0 \quad y = b/a x \quad (10)$$

والمعادلة (10) معادلة الخط المستقيم ويميل يساوى (b/a) .

الحالة الثانية:

الموجات عند زوايا قائمة مع اختلاف في السطوح $\delta = \pi$. وفرق السطوح 180° .

$$\sin \delta = 0, \cos \delta = -1$$

$$y = -b/a x \quad (11)$$

هاتين الحالتين يتضمنان أن الموجات المستقطبة للخطين عند زاوية قائمة لكل منهما، مختلفان في السعة ومختلفان في السطح بالرموز 0 ، π أو المضاعف للمقدار π . مركب يعطى ناتج لموجة حيث أيضا مستقطبة خطيا لكن سطح الاستقطاب تقع عند زاوية ظلًا¹ (b/a) أو ظلًا¹ $(-b/a)$ لأحد منهما معتمدة على فرق السطح إما يكون زوجي أو فردي.

الحالة الثالثة:

عندما الرموز تأخذ الصيغ الآتية:

$$\delta = \pi/2, \sin \delta = 1, \cos \delta = 0 \text{ and } a \neq b$$

والمعادلة العامة تصبح

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (12)$$

حيث تعتبر المعادلة (12) معادلة القطع الناقص، وتعبّر عن السعات المختلفة وزوايا السطح تختلف بالمقدار $\pi/2$ أو مضاعف المقدار $\pi/2$ ناتج الموجة فيما بعد لمعادلة القطع الناقص عندما تكون السطوح متساوية بمعنى أن $a = b$ فإن المعادلة تختزل إلى تلك المعادلة:

$$x^2 + y^2 = a^2 \quad (13)$$

وتمثل تلك المعادلة بمعادلة الدائرية الاستقطابية.

تحليل المعادلة الخطية الاستقطابية:

تحليل موجة الاستقطاب الخطية تعتبر عكس التركيب للموجات المستقطبة لسطحين لها نفس زاوية السطح ($\delta = 0$) معتمدة على مقلوب الظل (b/a) أو الميل، والسعات a ، b للموجتين سوف يختلفان ويمكن حسابهما بالنسبة لدراسة الفلورسنس عديم الاستقطاب هذه السعات سوف تقابل للمكونات 1_1 ، 1_2 للإشعاع المنبعث.

مسائل محلولة عن الكيمياء الضوئية

توجد بعض القوانين : يجب علينا أن نسردها حتى نتذكرها بعد قراءتنا للكتاب، وهي:

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda}$$

حيث C - سرعة الضوء، h، ثابت بلانك، λ = الطول الموجي.

قانون بيير - لامبرت :

$$I_a = I_0 e^{-ECX}$$

حاصل الكم : يمكن أن يقاس بمقدار حاصل الكم بالصورة الآتية:

$$\phi = \frac{\text{حاصل عدد الجزيئات المتغيرة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}} = \frac{I_f}{I_a}$$

حيث أن كلا من I_f - شدة الضوء المنبعث من الجزيئات، I_a - شدة الضوء الممتص بواسطة الجزيئات.

مثال : احسب طاقة الإشعاع الذي يبلغ طولاه الموجي 254 نانوميتر لكل من الوحدات الآتية: أ - إرج / كوانتا، ب - ك جول / اينشتاين، ج - ك سعر حراري / اينشتاين.

الحل

باستخدام القانون

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{6.025 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-27} \times 3.0 \times 10^{10}}{2540 \times 10^{-8}}$$

$$= \frac{1.1929 \times 10^8}{2540 \times 10^{-8}} = \text{erg / Einstein}$$

$$= \frac{1.1966 \times 10^8}{2540 \times 10^{-8} \times 4.184 \times 10^{-7}}$$

$$= 1.125 \times 10^{19} \text{ cal / Einstein}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^8}{2540 \times 10^{-11}} = \frac{1.196 \times 10^{19}}{2540} \text{ KJ/E}$$

من المعلوم أن $1 \text{ erg} = 10^{-11} \text{ K joule}$

مثال: في أحد التفاعلات كان طول الموجة المستخدمة هو ٤٣٥٨ عند ٣٠,٦ م، وكانت شدة الضوء ١٤٠٠ إرج/ثانية، والمحلول يمتص ٨٠,١% من الضوء المار خلال المحلول. احسب ناتج الكم. إذا علم أن النقص في أحد المواد ٠,٠٧٥ ملليجول خلال فترة زمنية ١١٠٥ ثانية.

الحل

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.358 \times 10^{-3}}$$

$$= 4.55 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

عدد كمية الكونتا (الكم الممتصة):

$$= \frac{14.000 \times 80.1 \times 1105}{4.55 \times 10^{-12}}$$

$$= 2.719 \times 10^{17}$$

عدد الجزيئات المتفاعلة:

$$= 7.5 \times 10^{-7} \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$= 45.2 \times 10^{17}$$

كفاءة الكم (ϕ)

$$\phi = \frac{45.2 \times 10^{17}}{2.719 \times 10^{17}} = 1.66$$

مثال: تتحطم الأكسالات عند طول موجي ٣٦٥,٥ ، ٤٣٥,٨ ، ٤٣٥,٨ نانومتر فكان الكسر المولي ٠,٠٥٩٢ ، ٠,٠٢٤٢ ، ٠,٠٢٠٨ و الجزيئات المتحطمة هي: ٥,١٨ ، ٢,١٠ ، ١,٧٩ وكمية الفوتونات الممتصة ١٠,٥٨ ، ٣,٦٤ ، ٣,١٠ على الترتيب. احسب كفاءة الكم عند كل طول موجي :-

الحل

كفاءة الكم ϕ

$$\phi_1 = \frac{5.18 \times 10^{18}}{10.58 \times 10^{18}} = 0.490$$

$$\phi_2 = \frac{2.10 \times 10^{18}}{3.64 \times 10^{18}} = 0.567$$

$$\phi_3 = \frac{1.79 \times 10^{18}}{3.10 \times 10^{18}} = 0.577$$

مثال : عندما يتحلل الأسترون ضوئياً عند درجة حرارة ٥٦ °م بطول موجى ٣١٣ نانومتر لجزيئات ٥,٣٢ × ١٠^{-١٩} لمدة ٢٣ ثانية، فلو ١٠ × ٥,٥٢^٢ للإمتصاص قد امتص ١٥. إحسب ناتج الكم.

الحل

الطاقة لواحد كم

$$E = hc/\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{313 \times 10^{-9}}$$

$$= 6.345 \times 10^{-19}$$

عدد الكم الممتص لكل ثانية :

$$= \frac{8.25 \times 10^{-3}}{6.345 \times 10^{-19}}$$

وخلال فترة التفاعل :

$$= \frac{8.52 \times 10^3 \times 2.3 \times 10^4}{6.345 \times 10^{-19}}$$

$$\phi = \frac{6.345 \times 10^{-19} \times 5.23 \times 10^{19}}{8.52 \times 10^3 \times 2.30 \times 10^4} = 0.17$$

مثال : إحسب الطاقة الكيناتيكية للإلكترونات التى من سطح معدن إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجى ٢٤٠ نانومتر. علماً بأن الطاقة اللازمة لإنبعاث الإلكترونات من سطح المعدن لها طول موجى ٣٥٠ نانومتر.

الحل

من المعلوم أن الطاقة الحركية هى : $E = \frac{1}{2} mV^2$

وطاقة الفوتون $h\nu$

الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترون W_0 $E = h\nu - \frac{1}{2} mV^2 + W_0$ حيث

إذا الطاقة اللازمة للإزاحة من سطح المعدن =

$$W_0 = \text{طاقة الإزاحة} = E = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{-10}}{3500 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.6 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

$$E = \text{طاقة الفوتون} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{-10}}{2400 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.25 \times 10^{-2} \text{ erg/quanta}$$

$$K. E = \text{طاقة الإزاحة} - \text{طاقة الفوتون}$$

$$= (8.25 - 5.6) \times 10^{-12} = 2.6 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

مثال: محلول يمتص ٥٠% من الضوء الساقط عليه من مصدر أحادي اللون، إذا علم أن الخلية طولها ١ سم والتركيز ٠,١ مولار. احسب معامل الإمتصاص (ε).

الحل

من قانون بيير - لامبرت

$$I/I_0 = e^{-\epsilon Cl}$$

بالتعويض من المسألة حيث أن قيمة الممتص بواسطة ٥٠%

$$\log \frac{100 \times 100}{50 \times 100} = \epsilon \times 0.1 \times (1) \text{ cm} \times \text{lit} \times \text{mol}$$

$$\therefore \epsilon = 3.01 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

مثال: احسب كمية الأسيٲون المتحطمة لكل جول إشعاعي ممتص إذا علم أن الطول الموجي ٢٥٤ نانوميٲتر. وأن حاصل ١ كم عند جميع الأطوال الموجية للشعاع عند ١٥٠ م° واحدة.

الحل

حاصل الكم (φ)

كمية الأسيٲون المتحطمة لكل سم^٢ / ثانية

عدد الأيٲشٲاين الممتص لكل سم^٢ لكل ثانية

كمية الأسيٲون المتحطمة

عدد الأيٲشٲاين الممتص

$$\therefore E = \frac{hC}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \text{ erg/sec. quant} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.07795 \times 10^{-10} \text{ erg / quanta}$$

ومن المعلوم أن واحد جول = واحد إرج $\times 10^7$ وأن واحد سعر حرارى ٤,١٨ جول. وهذه القيمة من الأرج أو الجول تمثل مجموع الطاقة الممتصة أثناء عملية التشعع.

وبالتالى فإن الفوتونات يمكن إيجادها وهى (الكوانتا)، تأخذ كل القيمة الممتصة وتقسم على كمية الطاقة الممتصة أثناء إجراء التفاعل.

$$\text{No. of photon (quanta)} = \frac{10^7 \text{ erg}}{7.795 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}}$$

$$= 1.2828 \times 10^{19} \text{ quanta}$$

$$\frac{\text{عدد الفوتونات أو الكم}}{\text{عدد أفوجادرو}} = \text{وعليه عدد اينشتاين}$$

$$= \frac{1.2828 \times 10^{19} \text{ quanta}}{6.02 \times 10^{23} \text{ erg/quanta/Ein.}} = 2.13 \times 10^{-5} \text{ Ein}$$

إذا فما هى عدد جزيئات الأسيوتون المتحطمة بواسطة هذه الطاقة الإشعاعية الممتصة ؟

$$\phi = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيوتون المتحطمة}}{\text{عدد الإينشتاين}} = 1$$

وهذا فرضاً من المسألة وهو حاصل الكم يساوى واحد عن جميع الأطول وعند ١٥٠ م°.

$$1 = \frac{\text{عدد المولات}}{2.13 \times 10^{-5} \text{ Ein}}$$

عدد المولات = ٢,١٣ مول ، إينشتاين

ويمكن اشتقاق معادلات أخرى مثلاً إيجاد عدد الجرامات.

عدد الجرامات = المول \times الوزن الجزيئى

$$= 10^{-1} \times 12,35 \text{ جرام}$$

مثال : إذا كان طول المسافة لخلية العمل 1/2 سم، شدة الضوء الخارج من الخلية هو ٢٥% من كمية الضوء الساقط على الخلية. فما هي الإمتصاصية المولارية ؟

الحل

هذه المسألة تعنى بقانون بيبير -- لامبرت

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \times l$$

$$\text{Log} \frac{100}{25} = \epsilon (x) \times 0.5$$

$$\text{Log} 4 = \epsilon 0.01 \times 0.5$$

$$0.602 = \epsilon \times 0.01 \times 0.5$$

$$\therefore \epsilon = 120.41$$

مثال : إذا كان حاصل الكم لتحطيم يوديد الأيدروجين هو (٢) (ϕ) لأشعة بطول موجى مقداره ٢٥٣,٧ نانومتر. إحسب عدد المولات من الحمض عند إمتصاصها لواحد كيلو جول من الأشعة.

الحل

باستخدام القانون العام للطاقة:

$$E = h \nu = h C/\lambda$$

$$= \frac{6.03 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-24} \times 3. \times 10^8}{2537 \times 10^{-8}}$$

$$= 4.72 \times 10^{15} \text{ KJ / m. } \ell$$

$$1 \text{ K } \ell \quad \text{واحد كيلو إرج}$$

$$\frac{1 \text{ K } \ell}{\text{K mol}^{-1} \times 4.72 \times 10^{15}} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{وبالنسبة لعدد اينشتاين}}$$

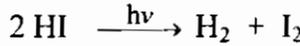
وحيث أن حاصل ١ كم لتحطيم يوديد الأيدروجين هو (2).
ومن قانون :

$$\frac{\text{عدد جزيئات المولات المتحطمة}}{\text{عدد الإينشتاين}} = \text{حاصل الكم } (\phi)$$

$$\text{عدد المولات} = \text{حاصل الكم } (\phi) \times \text{عدد الإينشتاين}$$

$$2 \times \frac{1}{4.72 \times 10^{15}} = 4.237 \times 10^{-16}$$

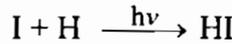
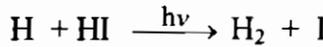
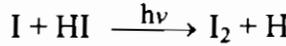
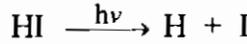
مثال : إذا علم أن حاصل الكم لتحطيم غاز يوديد الأيدروجين عند 150°م هو (٢) طبقاً للمعادلة التالية :



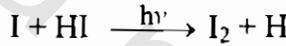
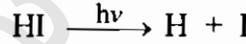
كيف يمكن عمل ميكانيكية لهذا التفاعل ؟

الحل

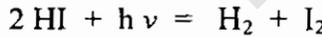
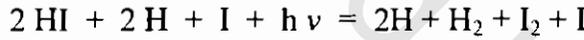
أولاً يمكن إجراء هذه التفاعل بالتسلسل الآتى :



ومن حاصل جمع هذه المعادلات ينتج أنها مساوية صفر. ولكن إذا كان حاصل ١ كم (كوانتا) هو (2) فيكون التفاعل يجرى على هذا التسلسل :



ويكون حاصل الجمع هو :



وعليه أن كل واحد فوتون يحطم واحد مول من يوديد الأيدروجين ويكون الحاصل ١ كم هو (2).

أى :

عدد الجزيئات المتحطمة 2

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتحطمة}}{\text{عدد الفوتونات}} = (2)$$

مثال : إحسب الطول الموجى عندما تعود الذرة إلى حالتها المستقرة (الأيدروجين)، إذا كانت الذرة فى حالة إلكترونية لمستوى طاقة يساوى 10.2 إلكترون فولت.

الحل

من القانون العام :

$$E = h \nu = h C / \lambda$$

أو

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hC}{\lambda}$$
$$= 10.2 \text{ e.v} = 10.2 \times 1.6 \times 10^{-19}$$

علما بأن واحد إلكترون فولت = 1.6×10^{-19} جول

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10.2 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{m}}$$
$$= 1.213 \times 10^{-6}$$
$$= 1213 \text{ nm}$$

مثال : ما هي السلسلة التي يعود إليها خط طيف لنزرة الأيدروجين إذا كانت في حالة إثارة عند خط طيف هو $636,3$ نانوميتر ؟

الحل

توجد عدة احتمالات لوجود الأيدروجين في الحالة المثارة مثل سلسلة بالمر، باشن، بفوند، وهكذا
ومن معادلة بالمر

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

الطول الموجي ، λ ، ν - العدد الموجي

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right)$$

$$\frac{1}{656.3 \times 10^{-9}} = 1.09678 \times 10^7 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(1+1)^2} \right]$$

$$1.523 \times 10^5 = 1.09678 \times 10^7 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right)$$

$$= 1.09678 \times 10^7 \left(\frac{4-1}{4} \right)$$

$$15.23 \times 10^6 = 8.2253 \times 10^6$$

والملاحظ أنه من سلسلة خطوط ليمان ليست صحيحة في هذه المعادلة لذا يجب إتخاذ سلسلة أخرى غير تلك وهى سلسلة بالمر.

$$15.23 \times 10^6 = 1.09678 \times 10^7 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(3)^2} \right]$$

$$= 1.09678 \times 10^7 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)$$

$$15.23 \times 10^6 = 15.23 \times 10^6$$

وعليه فإن سلسلة خطوط بالمر هى المطلوبة.

مثال: احسب عزم القصور الذاتى لشعاع بروميد الهيدروجين الذى يعطى سلسلة لخطوط الطيف تحت الأشعة الحمراء البعيدة وهذه السلسلة بين كل واحدة والأخرى مسافة تقدر ١٦,٩١ سم^{-١}. ثم احسب المسافة بين الأنوية إذا علمت أن البروم وزنه الجزيئى تقريباً ٨٠ والأيدروجين واحد.

الحل

يمكن حساب (I) من العلاقة الآتية حيث I – عزم القصور الذاتى

$$E = \frac{h^2}{8 \times \pi^2 \times I}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad \text{وتبعاً لقاعدة الإختبار}$$

$$\Delta E = 2 h B J \quad \text{وبالتالى فإن}$$

حيث ΔE

$$\Delta E = h B [J (J + 1) - J (J + 1)]$$

$$\Delta E = h \nu = 2 h B J$$

$$\therefore \nu = 2 B J$$

$$1694 \times 3 \times 10^8 = \frac{2 \times 6.6 \times 10^{-34}}{8(3.14)^2 \times I}$$

$$\therefore I = 3.037 \times 10^{-46}$$

وكما أن (I). عزم القصور الذاتي

$$I = \text{الكتلة} \times \text{مربع المسافة} = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) d^2$$

حيث الكتلة، d^2 - المسافة

$$3.037 \times 10^{-46} = \frac{(1 \times 8 \times 10^{-3}) \times d^2}{(1+80) \times 6.02 \times 10^{23}}$$

$$6.02 \times 10^{23} \quad \text{عدد أفوجادرو}$$

$$\therefore d^2 = 1.846 \times 10^{-18}$$

$$d = 1.36 \times 10^{-9} \text{ m}$$

قيمة نصف القطر (r).

$$d = 0.13 \times A^\circ$$

مثال : يمكن لنا أن نحصل على الطول بين الأنوية (الرابطة) وذلك من خطوط الطيف للدوران ما بين 2927 سم⁻¹ ، 2906 سم⁻¹ . بفرض أن العدد الموجى (m).

الحل

فمن العلاقة :

$$v = \bar{v}_o + \frac{h}{4 \pi^2 I C} m$$

وبالتعويض لكل من هذه الثوابت فمثلاً للدورة الأولى:

$$2906 \times 10^5 = \bar{v}_o + \frac{6.6 \times 10^{-34}}{4 (3.14)^2 \times 1 \times 3.0 \times 10^8}$$

وبالنسبة للدورة الثانية :

$$2927 \times 10^5 = \bar{v}_o + \frac{6.6 \times 10^{-34}}{4 (3.14)^2 \times 1 \times 3.0 \times 10^8}$$

وبأخذ هاتين القيمتين وبالتعويض من واحد لآخر نحصل على هذه القيم لكل من v_0 ، والعزم القصور الذاتي (I).

نجد أن :

$$\bar{v}_0 = 2.8 \times 10^5 /m$$

$$I = 2.6 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2$$

ومن المعلوم بأن

$$I = m d^2$$

حيث (m) – الكتلة ، d – المسافة.

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$2.6 \times 10^{-47} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} \times \frac{1.969 \times 10^{-26}}{12} d^2 \text{ Kg m}^2$$

$$d^2 = 1.629 \times 10^{-20}$$

$$d = 1.2766 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 1.2766 \text{ A}^\circ$$

مثال : احسب نصف قطر لأول مدار لبوهر إذا علم أن ثابت بلانك $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ، شحنة الإلكترون $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ، كتلة الإلكترون $9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ ، $n=1$ ، $\pi = 3.14$.

الحل

من المعادلة :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 e^2 m e}$$

$$r = \frac{(1)^2 (0.663 \times 10^{-33} \text{ J s})^2}{4 \times (3.14)^2 (0.16 \times 10^{-18} \text{ C}) (0.211 \times 10^{-30} \text{ Kg})}$$

$$r = 0.475 \text{ J}^2 \text{ Kg}^{-1} \text{ S}^{-2} \text{ C}^{-2}$$

$$= 0.475 \text{ Kg m}^4 \text{ S}^{-2} \text{ C}^{-2}$$

$$r = 0.475 \times 1.112 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ A}^\circ$$

$$0.160 \times 10^{-18} \text{ C} = 4.803 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ g}^2 \text{ e.s.u}$$

مثال: احسب سرعة إلكترون قدرها 6×10^7 متر/ ثانية . احسب طول موجي بروجلي.

الحل

$$\lambda = \frac{h}{m_e C}$$

باستخدام العلاقة

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{0.663 \times 10^{-33} \text{ J}^5}{0.91 \times 10^{30} \text{ Kg} \times 6 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}} \\ &= 1.21 \times 10^{-10} \text{ m} \\ &= 1.21 \text{ \AA}\end{aligned}$$

مثال: لو علمنا أن وضع الإلكترون 0.001 انجستروم. احسب العزم.

الحل

$$\Delta X = 10^{-18} \text{ m}, h = 0.66 \times 10^{-33} \text{ J.S}$$

$$\Delta P = ?$$

$$\Delta X \cdot \Delta P = h$$

من القانون

$$\Delta P = \frac{2. \times 0.66 \times 10^{-33}}{10^{-18}} = 13.2 \times 10^{-21} \text{ Kg m s}^{-1}$$

جدول (١) بعض الثوابت الفيزيائية التي يستفاد بها في مسائل الكيمياء

الفيزيائية وهذه الثوابت هي :

Acceleration of gravity (g)	= 980.7 cm. Sec. ⁻² 980.7 dyne g ⁻¹
Density of mercury at 0°C.	= 13.5955 g/cm ³
Density of mercury at 25°C.	= 13.5340 g/cm ³
1 Litre (l)	= 1000.028 cm ³
1 Calorie (cal.)	= 4.184 Joules
1 Joule	= 10 ⁷ erg.
1 Faraday (F)	= 96500 coulombs equiy. ⁻¹ = 96500 cal. Volt ⁻¹ equiy. ⁻¹
Avogadro's Number (N)	= 6.025 x 10 ²³ mole ⁻¹
Universal gas constant	= 8.314 Joules. deg ⁻¹ mole. ⁻¹ = 1.987 cal. deg ⁻¹ mole. ⁻¹ = 0.0821 atm. deg ⁻¹ mole. ⁻¹
Boltzmann constant (k) = (R/N.)	= 1.38 x 10 ⁻¹⁶ erg ⁻¹ mole. ⁻¹
Planck's constant (h)	= 6.62 x 10 ⁻²⁷ erg ⁻¹ sec
Velocity of light (c)	= 2.998 x 10 ¹⁰ cm. sec ⁻¹
Electronic charge (e) = (F/N)	= 1.6 x 10 ⁻¹⁹ coulomb. = 1.6 x 10 ⁻²⁹ e.m.u.
Specific charge of electron (e/m)	= 5.27 x 10 ⁻¹⁷ e.s.u/g.
Electron rest mass (m)	= ($\frac{e}{e/m}$) = 9.1 x 10 ⁻²⁵ g.
Ratio $\frac{\text{mass of electron}}{\text{mass of hydrogen atom}}$	= $\frac{9.1 \times 10^{-28}}{1.673 \times 10^{-25}} = \frac{1}{1837}$
Ratio $\frac{\text{Physical At. Wt.}}{\text{Chemical At. Wt.}}$	= $\frac{16.0044}{16.0000} = 1.00027$
1 Electron volt (eV)	= 1.6 x 10 ⁻¹² erg. molecule ⁻¹
Ionic product of water (K _w)	= 10 ⁻¹⁴ at 25°C
1 Watt	= 1.00 Joule sec. ⁻¹ = 1.00 Joule sec. ⁻¹
1 Atmosphere	= 760 mm Hg = 1.01325 x 10 ⁻⁶ dyne cm ⁻² = 1033.3 gm cm ⁻²

جدول (٢) بعض وحدات الكيمياء الفيزيائية ووحداتها :

Physical quantity	name	SI equivalent
Length	Angstrom (Å)	10^{-10} m
	Inch (in)	0.0254 m
	Foot (ft)	0.3084 m
	Mile	1.609 m
Volume	Litre	10^{-3} m ³
Mass	Pound (lb)	0.4535924 kg
Force	Dyne (dyn)	10^{-5} N
	Poundal	0.138255 N
Pressure	atmosphere (atm)	101.325 N m ⁻²
	torr (mm Hg)	133.322 N m ⁻²
	Bar	10^5 N m ⁻²
Energy	Erg	10^{-7} J
	Calorie (cal) = 4.3 ml.atm	4.1840 J
	Electron volt (eV)	0.16021×10^{-18} J
Power	Horsepower (hp)	745.700 W
Viscosity	Poise	10^{-1} kg m ⁻¹ s ⁻¹
Dipole moment	debye	3.338×10^{-30} m C
Surface tension	Dyne cm ⁻¹	10^{-3} N m ⁻¹

جدول (٣) الكسور ومضاعفتها بالرموز الخاصة بها :

Multiples and submultiples	Prefix	Symbol
10^{12}	tetra	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	C
10^{-3}	milli	m
10^{-8}	micro	μ

Note that in the case of units of mass, the prefix is to be placed in front of the symbol for gram (g). Thus $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$, $1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$.

جدول (٤) المتسلسلة التقريبية :

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ litre} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ eV} = 0.16022 \times 10^{-18} \text{ J}$$

جدول (٥) تحويلات الطاقة :

	J molecule ⁻¹	kJ mol ⁻¹	erg molecule ⁻¹	Kcal mol	eV
1 J molecule ⁻¹	1	0.16603×10^{-20}	1×10^7	1.4395×10^{20}	6.2420×10^{16}
1 kJ mol ⁻¹	6.0229×10^{20}	1	0.16603×10^{-13}	0.23900	0.010363
1 erg molecule ⁻¹	1×10^{-7}	6.0229×10^{-13}	1	1.4395×10^{13}	0.02420×10^{11}
1 Kcal mol ⁻¹	0.69498×10^{-20}	4.1840	0.69408×10^{-13}	1	0.043361
1 eV	0.16022×10^{-18}	96.4905	0.16022×10^{-11}	23.0618	1

جدول (٦) بعض الوحدات ورموزها :

Physical quantity	Name of unit	Symbol
Length	metre	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Electric current	ampere	A
Thermodynamic temperature	degree kelvin	K
Amount of substance	mole	mol

جدول (٧) بعض الثوابت المستخدمة في الكيمياء الفيزيائية ووحداتها:

Physical quantity	SI name or special Name and symbol	SI Symbol
Area	Square metre	m^2
Volume	Cubic metre	m^3
Density	Kilogram per cubic metre	$kg\ m^{-3}$
Velocity	Meter per second	$m\ s^{-1}$
Angular velocity	Radian per second	$rad\ s^{-1}$
Acceleration	Metre per second squared	$m\ s^{-2}$
Force	Newton (N)	$kg\ m\ s^{-1} = J\ m^{-1}$
Pressure	Newton per square metre	$N\ m^{-2}$
Energy	joule (J)	$kg,\ m^2,\ s^{-2} = N\ m$
Power	Watt (W)	$kg,\ m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$

جدول (٨) خصائص الاحماض غير العضوية

Reagent	Per-cent by weight	Specific gravity	Normality
Hydrochloric acid	35	1.18	11.3
Nitric acid	69	1.41	15.4
	70-71	1.42	16.0
Sulphuric acid	96	1.84	36.0
Perchloric acid	70	1.66	11.6
Hydrofluoric acid	46	1.15	26.5
Phosphoric acid	85	1.69	44
Acetic acid	99.5	1.05	17.4
Ammonium hydroxide	27 (NH ₃)	0.90	14.3

جدول (٩) الرقم الأيدروجيني للأحماض والقواعد عند تركيزات ثابتة

Reagent	Approximate pH
Acids:	
Hydrochloric acid N	0.1
Hydrochloric acid 0.1 N	1.1
Hydrochloric acid 0.01 N	2.0
Sulphuric acid N	0.3
Sulphuric 0.1 acid N	1.2
Sulphuric 0.01 acid N	2.1
Orthophosphoric acid 0.1 N	1.5
Oxalic acid 0.1 N	1.6
Citric acid 0.1 N	2.2
Tartaric acid 0.1 N	2.2
Formic acid 0.1 N	2.3
Acetic acid N	2.4
Acetic 0.1 acid N	2.9
Acetic 0.01 acid N	3.4
Boric acid 0.1 N	5.2
Bases:	
Sodium (or potassium) hydroxide N	14.0
Sodium hydroxide 0.1 N	13.0
Sodium hydroxide 0.01 N	12.0
Sodium carbonate 0.1 N	11.6
Ammonium hydroxide N	11.6
Ammonium hydroxide 0.1 N	11.1
Ammonium hydroxide 0.01 N	10.6
Borax 0.1 N	9.2
Sodium bicarbonate 0.1 N	8.4

جدول (١٠) قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Aluminum Hydroxide	Al (OH) ₃	1.0 x 10 ⁻³³
Barium carbonate	Ba CO ₃	8.1 x 10 ⁻⁹
Barium chromate	Ba CrO ₄	2.4 x 10 ⁻¹⁰
Barium fluoride	BaF ₂	1.73 x 10 ⁻⁶
Barium iodate	Ba (IO ₃) ₂ · 2H ₂ O	6.5 x 10 ⁻¹⁰
Barium oxalate	Ba C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	1.2 x 10 ⁻⁷
Barium sulphate	Ba SO ₄	1.08 x 10 ⁻¹⁰
Cadmium oxalate	CdC ₂ O ₄ · 3H ₂ O	1.53 x 10 ⁻⁸
Cadmium sulphide	CdS	7.8 x 10 ⁻²⁷
Calcium carbonate	Ca CO ₃	8.7 x 10 ⁻⁹
Calcium fluoride	Ca F ₂	3.45 x 10 ⁻¹¹
Calcium hydroxide	Ca (OH) ₂	5.8 x 10 ⁻⁶
Calcium iodate	Ca (IO ₃) ₂ · 6H ₂ O	6.44 x 10 ⁻⁷
Calcium oxalate	Ca C ₂ O ₄ · H ₂ O	2.57 x 10 ⁻⁹
Calcium sulphate	Ca SO ₄	3.24 x 10 ⁻⁴
Cupric iodate	Cu (IO ₃) ₂	1.4 x 10 ⁻⁷
Cupric sulphide	Cu S	8.5 x 10 ⁻⁴⁵
Cuprous iodide	Cu I	5.06 x 10 ⁻¹²
Cuprous sulphide	Cu ₂ S	2 x 10 ⁻⁴⁷
Cuprous thiocyanate	Cu SCN	1.6 x 10 ⁻¹¹
Ferric hydroxide	Fe (OH) ₃	1.1 x 10 ⁻³⁶
Ferrous hydroxide	Fe (OH) ₂	1.64 x 10 ⁻¹⁴
Ferric sulphide	Fe ₂ S ₃	4 x 10 ⁻¹⁷
Lead bromide	Pb Br ₂	4.6 x 10 ⁻⁶
Lead carbonate	Pb CO ₃	3.3 x 10 ⁻¹⁴
Lead chloride	Pb Cl ₂	1.7 x 10 ⁻⁵
Lead chromate	Pb CrO ₄	1.77 x 10 ⁻¹⁴
Lead fluoride	Pb F ₂	3.7 x 10 ⁻⁸
Lead iodate	Pb (IO ₃) ₂	2.6 x 10 ⁻¹³
Lead iodide	Pb I ₂	8.3 x 10 ⁻⁹
Lead sulphate	Pb SO ₄	1.06 x 10 ⁻⁸
Lead sulphide	Pb S	8.4 x 10 ⁻²⁹

تابع جدول (۱۰)

Magnesium ammonium phosphate	Mg NH ₄ PO ₄ .6H ₂ O	2.5 x 10 ⁻¹⁵
Magnesium carbonate	Mg CO ₃	1.0 x 10 ⁻⁵
Magnesium hydroxide	Mg (OH) ₂	1.2 x 10 ⁻¹¹
Magnesium oxalate	Mg C ₂ O ₄	8.57 x 10 ⁻⁵
Mercuric sulphide	Hg S	3 x 10 ⁻⁵³
Mercurous bromide	Hg ₂ Br ₂	1.3 x 10 ⁻²²
Mercurous carbonate	Hg ₂ CO ₃	9 x 10 ⁻¹⁷
Mercurous chloride	Hg ₂ Cl ₂	1.1 x 10 ⁻¹⁸
Mercurous iodide	Hg ₂ I ₂	4 x 10 ⁻²⁹
Mercurous sulphide	Hg ₂ S	1 x 10 ⁻⁴⁵
Nickel sulphide	Ni S	1.8 x 10 ⁻²¹
Silver acetate	Ag C ₂ H ₃ O ₂	4 x 10 ⁻⁵
Silver bromate	Ag Br O ₃	5.77 x 10 ⁻⁵
Silver bromide	Ag Br	7.7 x 10 ⁻¹³
Silver carbonate	Ag ₂ CO ₃	8.2 x 10 ⁻¹²
Silver chloride	Ag Cl	1.56 x 10 ⁻¹⁰
Silver chromate	Ag ₂ CrO ₄	9 x 10 ⁻¹²
Silver cyanide	Ag [Ag (CN) ₂]	2.2 x 10 ⁻¹²
Silver dichromate	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	2 x 10 ⁻⁷
Silver hydroxide	Ag OH	1.52 x 10 ⁻⁸
Silver iodate	Ag IO ₃	1.0 x 10 ⁻⁸
Silver iodide	Ag I	1.5 x 10 ⁻¹⁶
Silver sulphide	Ag ₂ S	1.6 x 10 ⁻⁴⁹
Silver thiocyanate	Ag SCN	1.16 x 10 ⁻¹²
Strontium carbonate	Sr CO ₃	1.6 x 10 ⁻⁹
Strontium fluoride	Sr F ₂	2.8 x 10 ⁻⁹
Strontium oxalate	Sr C ₂ O ₄ .H ₂ O	5.6 x 10 ⁻⁸
Strontium sulphate	Sr SO ₄	3.81 x 10 ⁻⁷
Zinc hydroxide	Zn (OH) ₂	1.8 x 10 ⁻¹⁴
Zinc sulphide	Zn S	1.1 x 10 ⁻²¹

جدول (١١) ثابت التآين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة

Acid Base	Formula	Constant
Acetic	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1.75×10^{-5}
Benzoic	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	6.3×10^{-5}
Boric	H_3BO_3	$6.4 \times 10^{-10} (\text{K}_1)$
Carbonic	H_2CO_3	$3.8 \times 10^{-7} (\text{K}_1)$
Carbonic	H_2CO_3	$4.4 \times 10^{-11} (\text{K}_2)$
Formic	HCHO_2	1.77×10^{-4}
Hydrocyanic	HCN	7.2×10^{-10}
Hydrogen sulphide	H_2S	$9.1 \times 10^{-8} (\text{K}_1)$
Hydrogen sulphide	H_2S	$1.2 \times 10^{-15} (\text{K}_2)$
Hypochlorous	HClO	3.7×10^{-8}
Iodic	HIO_3	2.0×10^{-1}
Nitrous	HNO_2	4×10^{-4}
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.5 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.1 \times 10^{-5} (\text{K}_2)$
Phosphoric	H_3PO_4	$1.1 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Phosphoric	H_3PO_4	$7.5 \times 10^{-8} (\text{K}_2)$
Phosphoric	H_3PO_4	$4.8 \times 10^{-13} (\text{K}_3)$
Sulphuric	H_2SO_4	$2 \times 10^{-2} (\text{K}_2)$
Sulphurous	H_2SO_3	$2.0 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Sulphurous	H_2SO_3	$5.0 \times 10^{-6} (\text{K}_2)$
Ammonium hydroxide	NH_4OH	1.8×10^{-5}
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.6×10^{-10}
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	5.6×10^{-4}
Methylamine	CH_3NH_2	5×10^{-4}
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.5×10^{-14}

المراجع

- 1) C. H. J. Wells, introduction to Molecular Photochemistry. London: Chapman & Hall, 1972.
- 2) K. R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, New York: Wiley, 1969.
- 3) P. G. G. Guilbault, Fluorescence. Theory, Instrumentation and Practice. New York: Marcel Dekker, 1967.
- 4) Q. E. C. Lim, Molecular Luminescence. New York: W. A. Benjamin, 1969.
- 5) J. M. Fitzgerald (ed.). Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis. New York : Marcel Dekker, 1971.
- 6) E. C. Lim (ed), Excited States, Vol. 1 (1974), Vol. 2 (1975). New York: Academic Press.
- 7) R. K. Clayton, Light and Living Matter, Vol. 1. New York: McGraw-Hill, 1971.
- 8) Scientific American, 219, Sep. 1968—an issue devoted to light and its interaction with matter.
- 9) G. Herzberg, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. New York: Van-Nostrand, 1966.
- 10) F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed. New York: Wiley, 1971.
- 11) M. Orchin and H. H. Jaffe, "Symmetry, point groups and character tables, "parts I, H and III", J. Chem. Edu. 47, 1970, 246.
- 12) G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy. New York: McGraw-Hill, 1962.
- 13) M. Kasha, M.A. El Bayoumi and N. Rhodes, J. Chem. Physique 1961. 916, Lasers

- 14) A. L. Schawlow, "Optical masers", *Scien. Amer.*, June 1961; July 1963.
- 15) M. Kasha, "Ultraviolet radiation effects" in M. Burton, J. S. Kirby-Smith and J. L. Magee, *Comparative Effects of Radiation*. New York: Wiley, 1960.
- 16) W. L. Peticolas, "Multiphoton spectroscopy", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 18, 1967, 233.
- 17) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Vol. I, 2nd ed. New York: Van-Nostrand, 1950.
- 18) E. Teller, *1. Phys. Chem.*, 41, 1937, 109.
- 19) J. Czekella, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 64, 1960, 1221.
- 20) Th. Forster, "Elementary processes in solution". Reference U, p. 10; also *Phys. Chem.*, 1959.
- 22) G. Jackson and G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A260, 1961, 13.
- 23) L. I. Grossweiner and A.G. Kepka, *Photochem. and Photobio.*, 16, 1972, 307.
- 24) G. Websr, "Polarization of the fluorescence of solution". Reference J, Ch. 8.
- 25) K Dorr, "Polarized light in spectroscopy and photochemistry". Reference T.
- 26) K. K. Innes, "Geometries of molecules in excited electronic states". Reference Y, 2, Ch. 1.
- 27) G. Porter, "Flash spectroscopy", *Angew Chem. Int. Edit*, 80, 1968, 852.
- 28) E. J. Bowen, " Photochemistry of aromatic hydrocarbons in solutions". Reference W, 1, 1963, 21.

- 29) E. Lippert, "Photophysical primary steps In solutions of aromatic compounds", *Ace. Chem. Res.*, 3, 1970, 74.
- 30) A.T. Gradyashko, A. N. Sevchenko. K. N. Solovyov and M. P. Tsvirko, "Energetics of photophysical processes", *Photochem. Photobio.*, II, 1970, 387.
- 31) C. M. O' Donnell and T. S. Spencer, "Some considerations of photochemical reactivity", *J. Chem. Edu.*, 49, 1972, 822.
- 32) G. W. Wilson, "Molecular electronic radiationless transitions". *Reference Y, I*, 1974,1.
- 34) N. J. Turro, "The triplet state", *J. Chem. Edu.*, 46, 1969, 2.
- 35) P. J. Wagner and G. S. Hammond, *Reference W*, 5, 1968, 21.
- 36) A. A. Lamola and N. J. Turro, "Energy transfer and organic photochemistry", in A. Weissberger (ed.), *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 14. New York: Wiley, 1969.
- 37) W. A. Noyes and I. Unger, "Singlet and triplet states: benzene and simple aromatic compounds". *Reference W*, 4, 1966, 49.
Delayed Fluorescence
- 38) C. A. Parker, "Phosphorescence and delayed fluorescence in solution". *Reference W*, 2, 1964, 305.
- 39) E. J. Bowen and J. Sahu, "The effect of temperature on fluorescence of solutions", *Reference U*, p. 55.
- 40) B. Stevens, "Molecular association in aromatic systems". *Reference W*, 8. 1971, 161.
- 41) S. Nagakura, "Electron donor-acceptor complexes in their excited states", *Reference Y*, 1, 1975, 321,
- 42) Th. Forster, "Excitation transfer", in M. Burton, J. S. Kirby-Smith and J. L. Magee (eds.). *Comparative Effects of Radiation*. New York: Wiley, 1960.

- 43) P. J. Wagner. "Energy transfer kinetics in solution". Reference T, Ch. 4.
- 44) K. H. Grellmann. A. R. Watkins and A. Weller, "The electron transfer mechanism of fluorescence quenching in polar solvents", *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, 469, 3132.
- 45) M. Kleinerman, "Energy transfer and electron transfer in some lanthanide complexes". Reference Q, p. 281.
- 46) E. G. McRae and M. Kasha in *Physical Processes in Radiation Biology*, L. Augenstein, B. Rosenberg and R. Mason (eds.). New York: Academic Press, 1964, p. 22.
- 47) G. Porter, "Reactivity radiationless conversion and electron distribution in the excited state" in *Reactivity of Photoexcited Organic Molecules*, Proc Thirteenth Conf. on Chem. at the Univ. of Brussels, October 1965. New York: Wiley, 1967, p. 80.
- 48) Th. Forster, "Photochemical reactions", *Pure & Appl. Chem.*, 24, 1970, 443.
- 49) H. E. Zimmerman, "A new approach to mechanistic organic photochemistry", Reference W, I, p. 183, 1963.
- 50) W. O. Dauben, L. Salem and N.J. Tutio, "A classification of photochemical reactions". *Ace. Chem. Res.*, 8, 1975, 1.
- 51) J. Michi, "Physical basis of qualitative MO arguments in organic photochemistry", in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 46, Photochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1971.
- 52) J. R. McNesby and H. Okabe, "Vacuura ultraviolet photochemistry". Reference W, 3, 1964, 157.
- 53) G Quinkert, "Thermally reversible photoisomerization", *Angew Chem. Int. Edit.* 11, 1972, 1072.

- 54) K. Golnick, "Type II photooxygenation reactions in solution". Reference W, 6, 1968, 1.
- 55) B. Stevens, "Kinetics of photoperoxidation in solution". Ace. Client. Res., 6. 1973, 90.
- 56) D. R. Kearns, "Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen", Chem. Rev., 71, 1971, 395.
- 57) D. L. Kearns and A. U. Khan, "Sensitized photooxygenation reactions and the role of singlet oxygen", Photochem. Photobiol., 10, 1969, 193.
- 58) A. J. Bard, K. S. B. Santhanam, S. A. Cruser and L. R. Faulkner, "Electrogenerated chemiluminescence". Reference P, Ch. 14.
- 59) M. Orchin and H. H. Jaffe, importance of Antibonding Orbitals. Boston: Houghton Mifflin, 1967.
- 60) V. Balzani and V. Carasati, Photochemistry of Coordination Compounds. New York: Academic Press, 1970.
- 61) W. L. Waltzer and R. G. Sutherland, "The photochemistry of transition metal coordination compounds—a survey", Chem. Soc. Rev., 1, 1972, 241.
- 62) P. Grutch and C. Kutal, "Mechanistic inorganic photochemistry Part II—application of intermolecular energy transfer", 1. Chem. Edu., 53, 1976, 437.
- 63) M. Wrighter, "Photochemistry of metal carbonyls", Chem. Rev., 14, 1974, 401.
- 64) R. E. Bozak, Photochemistry of the metallocenes". Reference W, 8, 1971, 227.
- 65) J. C. Burr, "Advances in photochemistry of nucleic acid derivatives". Reference W, 6, 1968, 193.

- 66) O. K. Radda and G. H. Dodd, "Luminescence in biochemistry". Reference L, Ch. 10.
- 67) G. Oerischer, "Electrochemical cell for energy conversion", Israel S. Chem., 14, 1975, 150.
- 68) E. I. Rabinowitch and Govindjee, Photosynthesis. New York: Wiley, 1969.
- 69) M. Calvin, "Photosynthesis as a resource for energy material", Ame. Scientist, 64, 1976, 270.