

الباب الخامس الكيمياء الضوئية

obeykandi.com

الباب الخامس

" الكيمياء الضوئية "

Photochemistry

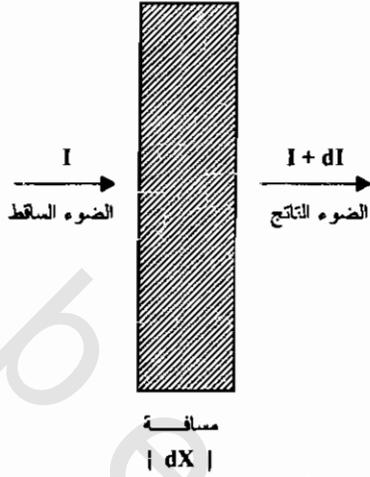
مقدمة :

من المعلوم أن التفاعلات الحرارية تحصل علي طاقات التنشيط نتيجة التصادم العشوائي بين الجزيئات ، وتحدث هذه التفاعلات عندما يصاحبها نقص في الطاقة الحرة ، وهذا يعني أنها تفاعلات تلقائية . وهناك نوع آخر من التفاعلات يحدث مع زيادة في الطاقة الحرة التي لا تكون نتيجة للتنشيط الحراري فقط ، وإنما نتيجة امتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة كهرومغناطيسية ، أي تمتص فوتونات الضوء . وهذه التفاعلات تسمى بالتفاعلات الكيميائية الضوئية . أي أن هذه التفاعلات غير تلقائية . وهنا نجد أن الضوء الممتص يؤثر علي سرعة التفاعل الكيميائي إلي حد كبير ولو نظرنا إلي سلوك الضوء في هذه التفاعلات نجد أنه عبارة عن تغيير للطاقة الحرة الخاصة بالمواد المتفاعلة حتي يصبح التغيير في الطاقة الحرة للتفاعل كله يساوي كمية سالبة .

إمتصاص الشعاع :-

يتصف الشعاع الكهرومغناطيسي علي أساس أنه مكون من مجموعة كبيرة جداً من الدقائق الصغيرة لكل منها طاقة تساوي $h\nu$ ، وعزم يساوي h / ν حيث h هو ثابت بلانك و ν تردد الشعاع و λ طول موجته . ولذا فعندما يمر الشعاع خلال المادة فإنه يتفاعل مع جزيئاتها كأنه مجموعة من الدقائق .

لنفرض أن لدينا شعاع ضوئي وحيد اللون له طول موجي معين ، وهذا الشعاع يمر خلال مادة تمتص الضوء سمكها dx ، وأن شدة الضوء الساقط هي I وشدة الضوء الناتج هي $I + dI$ (شدة الضوء هي عدد الفوتونات التي تمر في وحدة السطح العمودي علي اتجاه الشعاع في وحدة الزمن) .



فلو فرضنا أن عدد الفوتونات التي تمر في وحدة السطح العمودي علي اتجاه الشعاع في وحدة الزمن هي N ، ونفرض أن عدد الفوتونات الممتصة خلال المسافة dX هو dN . وبذلك تكون الكمية الممتصة خلال المسافة dX هي dN / N وتتناسب مع عدد الجزيئات الماصة في هذه المسافة ويساوي هذا العدد CdV حيث C هو التركيز و dV حجم المسافة التي تمثل الطبقة الممتصة أي أن :

$$dV = IdX$$

$$dN / N = \alpha C dX$$

حيث α مقدار ثابت

$$I + dI = N - dN , I = N$$

وبما أن :

$$dN = - dI$$

نجد أن

$$- dI / I = \alpha C dX$$

وبذلك :

ويتبين من هذه المعادلة أن تناقص شدة الحزمة الضوئية يتناسب مع عدد الجزيئات الماصة للضوء في طبقة المادة (dX) التي يمر بها الشعاع . وعند وجود عدد من الجزيئات ، فكل منها له قدرة مختلفة علي امتصاص الشعاع ذي الطول الموجي المعين وعلي ذلك نجد أن :

$$- dI / I = (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \dots) dx$$

والمقادير α_1 ، α_2 هي ثوابت تعبر عن المعامل الجزئي لإمتصاص المواد وتعتمد علي الطول الموجي .

وبتكامل المعادلة :

$$-dI / I = \alpha C dX$$

نجد أن :

$$\ln I = -\alpha CX + C t$$

حيث I هي شدة الضوء الناتج بعد مروره في طبقة ذات سمك X سم . وعندما تكون المسافة = صفر نجد أن $I = I_0$ حيث أن I_0 هي شدة الضوء الساقط وبذا نجد أن :

$$\ln I_0 = C t$$

وبذلك :

$$\ln I / I_0 = -\alpha CX$$

ومن ذلك :

$$I = I_0 e^{-\alpha CX}$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة لامبرت - بير حيث توضح العلاقة بين امتصاص الضوء الضوء وحيد اللون ، نو الطول الموجي الواحد مع سمك الوسط الماص للضوء ونجد أن : I_0 تمثل شدة الضوء الساقط .

I تمثل شدة الضوء الخارج من مسافة تبعد (X) سم من نقطة سقوطه .

X تمثل سمك الوسط الماص للضوء .

α ثابت يعرف بمعامل الامتصاص الضوئي المولاري .

ويمكن معرفة شدة الضوء الممتصة كما يلي :

$$I_a = I_0 - I$$

وبالتعويض عن قيمة I من معادلة لامبرت نحصل على :

$$I_a = I_0 (1 - e^{-\alpha CX})$$

مما سبق يتضح أن التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث نتيجة لامتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة فوتونات الضوء ، وهذا الامتصاص يؤدي الي انتقال الكتروني من

مستوي طاقة (E_1) الي مستوي طاقة أعلى (E_2) ، أي ينتج جزيء مثار إلكترونياً ،
وتكون الطاقة المكتسبة هي :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

وهذه الطاقة تتناسب طردياً مع تردد الضوء وعكسياً مع طول الموجي أي :

$$\Delta E = h \nu = hc / \lambda$$

حيث h هو ثابت بلانك ويساوي 6.62×10^{-27} جول / ثانية ، ν تردد الضوء
الممتص ، λ الطول الموجي للضوء ، c هي سرعة الضوء (3×10^{10} سم/ثانية)

Einstein law : (قانون أينشتاين)

وينص هذا القانون علي أن " كل جزيء مشترك في تفاعل كيميائي ضوئي يأخذ

مقدار من كونتم واحد من الإشعاع المسبب للتفاعل "

فمن المعلوم أن المول الواحد يحتوي من الفوتونات علي عدد أفوجادرو 6.02×10^{23}
ويطلق علي طاقة المول الواحد من الفوتونات بالإنشيتاين .

أي أن الإنشيتاين الواحد يساوي مجموع الطاقة التي يكتسبها عدد أفوجادرو من
الجزيئات عند امتصاص كل جزيء فيه لفوتون واحد من الأشعة . أي أن الطاقة
الممتصة للجزيء الواحد هي :

$$E = \frac{NCh}{\lambda}$$

وبالتعويض عن الثوابت في هذه المعادلة نجد أن :

$$E = \frac{(23 \times 10^6)(6.025)(-27 \times 10^6)(6.652)(10^2 \times 2.908)}{\lambda}$$

$$E = \frac{8 \times 10^8 \times 1.196}{\lambda} \quad \text{إرج / مول}$$

فعند قياس الطول الموجي λ بالأنجستروم (سم 10^{-8}) فإننا نحصل علي :

$$E = \frac{{}^{16}_{10}\text{O} \times 1.196}{\lambda} \quad \text{إرج / مول}$$

ويمكن التعبير عن هذه الطاقة بالسعر أو الكيلو سعر كما يلي :

$$E = \frac{1.196}{\lambda} \times \frac{{}^{16}_{10}\text{O}}{{}^7_{10}\text{O} \times 4.18} \quad \text{سعر / مول}$$

$$E = \frac{{}^5_{10}\text{O} \times 2.859}{\lambda} \quad \text{سعر / مول}$$

القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية :

First and Second law of Photochemistry

القانون الأول :

وضعه كلاً من جروتس ودربير وينص علي أن " الضوء الذي يمتصه جزيء ، يؤثر في إحداث تغير كيميائي ضوئي في ذلك الجزيء فقط " وهذا يعني أنه في جميع التفاعلات الكيميائية الضوئية نجد جزء من الضوء الممتص هو الذي يؤدي الي حدوث التفاعل الكيميائي بينما الجزء الآخر منه يتبدد علي هيئة إشعاع ضوئي أو حرارة .

القانون الثاني :

وقد سبق ذكره وهو قانون إنشستين للمكافئ الكيميائي الضوئي أو قانون شتارك -

إنشستين وينص علي :

" كل فوتون من الضوء الممتص يؤدي إلي تنشيط جزيء واحد فقط في العملية الأولية من التفاعل الكيميائي " كما يلي :



حيث A^* جزيء منشط نتيجة امتصاصه فوتون واحد من الضوء ($h\nu$) .

ناتج الكوانتم :

يعرف ناتج الكوانتم بأنه عدد مولات المادة الماصة للضوء التي تتفاعل من اجل كل إنشطين ممتص من الإشعاع . وكما سبق معرفته يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلي عدد الفوتونات الممتصة واحدة . لكن النتائج العملية للقانون الثاني في الكيمياء الضوئية بينت وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي تمتص فوتون واحد لكل جزيء واحد لإعطاء جزء واحد فقط من ناتج التفاعل . وكذلك أوضحت النتائج العملية حدوث تفاعل أكثر من جزيء واحد لكل فوتون ممتص ، أو تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص .

أي أن فاعلية التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل لآخر حسب المادة المتفاعلة والظروف التي يتم عندها التفاعل . أي أن ناتج الكم يعبر عن فاعلية أو كفاءة التفاعل ويرمز له بالرمز Φ أي أن ناتج الكم **Quantum yield** هو عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة لكل فوتون ممتص من الضوء أي أن :

$$\frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة أو الناتجة في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة في نفس الزمن}} = \Phi$$

$$\frac{\text{عدد المولات المتفاعلة أو الناتجة في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الإنشطين الممتصة في نفس الزمن}} =$$

$$\frac{\text{سرعة التفاعل الكيميائي}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} =$$

ويمكن تعيين عدد الإنشطين الممتص (كمية الطاقة) بناءً علي أن قيمة الإنشطين تعتمد علي طول الموجة ، ولذا نستخدم ضوء له طول موجي معين من خلال أنابيب التفريغ . وهناك جهاز يستخدم لتعيين عدد الإنشطين (عدد الفوتونات) ويسمى

الأكتينومتر . كما يستخدم جهاز ثرموبابل في قياس شدة الضوء المر في محلول مادة أو عدة مواد .

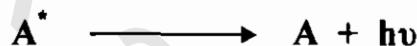
التحولات الفوتوكيميائية :

إذا كان لدينا ذرة A في حالتها المستقرة ، وتعرضت لإشعاع فيمكن لهذه الذرة أن تمتص كوانتم من الطاقة وترتفع إلى مستوي مثار أي



وهذه الذرة المثارة A^* الناتجة يمكن أن يحدث لها ما يلي :

أ - فقد الإشعاع : أي أن الذرة A^* تفقد الكوانتم الذي امتصته وتعود مرة أخرى إلى حالتها المستقرة أي :



ب - حدوث الفلورة : حيث تنتقل الذرة المثارة A^* إلى مستوي الطاقة المستقرة وذلك على عدة خطوات ، أي تفقد الكوانتم على عدة مراحل :



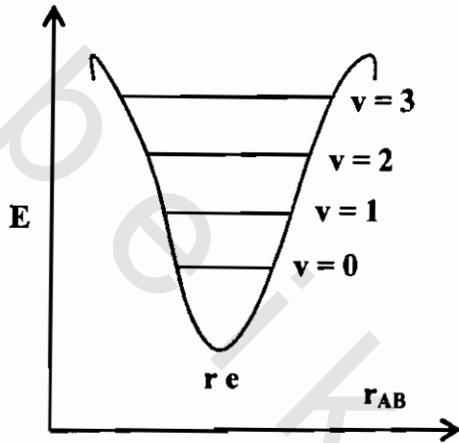
ونجد هناك أن طاقة $A^{*\prime}$ تكون وسط بين A^* ، وإصدار الضوء ذو الترددتين ν' ، ν'' المختلفين عن ν يسمى فلورة .

ج - الإصطدام : يمكن للذرة المثارة A^* أن تصطدم بذرة أخرى ، وبذلك تفقد الطاقة الإلكترونية الزائدة وتتحول إلى طاقة إنتقالية للذرتين :



منحنيات الطاقة الكامنة - Potential Energy Curves

عند رسم العلاقة بين الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (A B) مع المسافة بين نواتي الذرتين (r_{AB}) نحصل على منحنى يسمى منحنى الطاقة الكامنة (شكل 1)



شكل (1)

فإذا فرضنا أن الحركة الإهتزازية للنواتين كما في المهتز التوافقي ويكون منحنى الطاقة الكامنة على هيئة منحنى قطع مكافئ . وتحسب الطاقة الكامنة في هذه الحالة بدلالة المسافة بين النواتين كما يلي :

$$\frac{1}{2} r^2 K = \text{الطاقة الكامنة}$$

حيث r هي الفرق بين النواتين في الوضع العادي وعند حالة الإلتزان أي : r - r_e

و K ثابت القوة ويمكن أيضاً التعبير عن طاقة المهتز التوافقي من خلال حل معادل شرودنجر أي :

$$E_v = h\nu (V + \frac{1}{2})$$

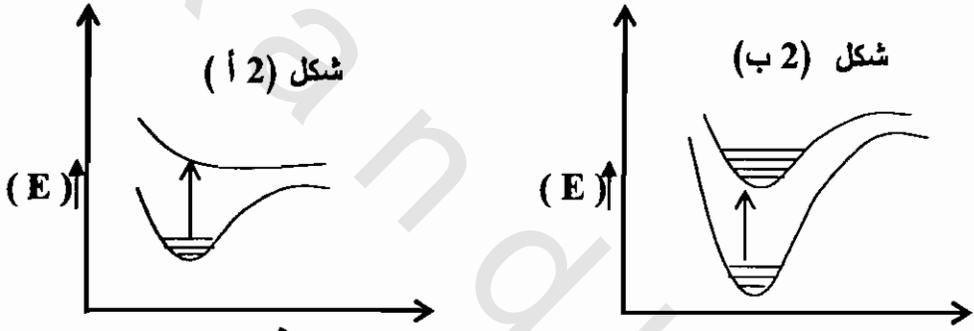
حيث V عدد كم الإهتزاز الذي يأخذ أعداداً صحيحة من الصفر ، و ν عبارة عن تردد الإهتزاز ، و h ثابت بلانك .

ولقد ثبت أن مستويات الطاقة الإهتزازية التي تلي المستوي صفر يبعد كل مستوي عن الآخر بمسافات متساوية تقابل كل منها وحدة hν . وأن الجزيء لا يهتز بصورة حقيقية اهتزازاً توافقياً عندما تكون (r) كبيرة جداً أو صغيرة جداً . وتكون الزيادة في الطاقة الكامنة أكثر تدرجاً مما هي في حالة المهتز التوافقي ويرجع ذلك إلى أن الرابطة تضعف كلما زادت (r) عن (r_e) وكذلك فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة عندما تقل (r) بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربائي كلما تقاربت النواتان .

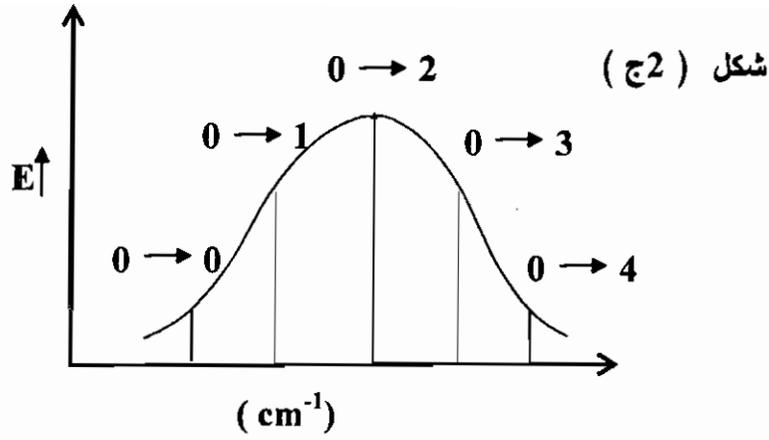
الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك - كوندن - كوندن

--: Electronic Spectra and Franck - Condon Prinaple .

من المعلوم أن لكل مستوى طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية وأن لكل مستوى طاقة الكتروني عدد من مستويات الطاقة الدورانية وتكون الطاقة اللازمة للإنتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة للإنتقالات الاهتزازية والدورانية ، لذلك فالإنتقالات بين المستويات الإلكترونية قد يصاحبها إنتقالات بين مستويات الإهتزاز والدوران . وحيث أن الإنتقال الإلكتروني يسبب اختلافاً في الترتيب الإلكتروني سواء في الحالة الأولية أو الحالة المثارة ، وهذا الإختلاف يؤدي إلي تغير في المسافة بين النواتين (r) في الرابطة أثناء التفاعل . أي أن المسافة بين النواتين في الحالة المثارة تكون أكبر من الحالة الأولية . أي أن مستوي الطاقة الكامنة للحالة المثارة يقع فوق مستوي الطاقة الكامنة للحالة الأولية كما في الشكل (2 أ)



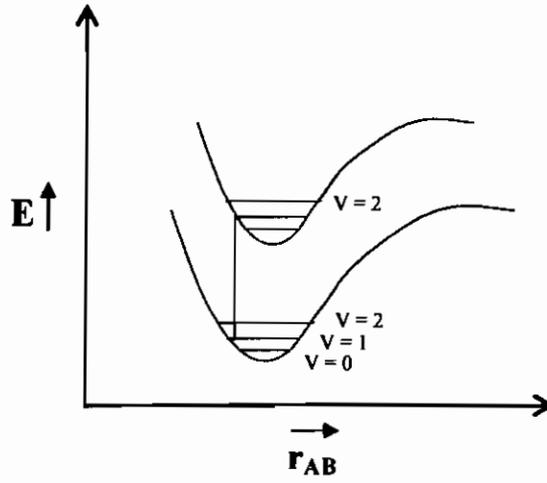
والجزء في الحالة \vec{r}_{AB} إما أن يكون له ترتيب إلكتروني \vec{r}_{AB} وهذا يتكلم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة الأولية (شكل 2 أ) ، أو يكون له ترتيب إلكتروني غير مستقر ، وهذا يعني عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة المثارة (شكل 2ب) ولذلك فالإنتقال الإلكتروني إلي الحالة المثارة غير المستقرة يؤدي الي تفكك الجزيء وتنتج حزمة أمتصاص مستمرة **Continuous absorption band** بينما الإنتقال الإلكتروني الي الحالة المثارة المستقرة يعطي طيف لحزمة واحدة ، وعند تحليل هذه الحزمة وجد أنها تتكون من خطوط متقاربة متقاربة تمثل مستويات الإهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأولية والمثارة. كما في الشكل (2ج) .



ويمكن تفسير الاختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الإنتقالات الإهتزازية باستخدام قاعدة فرانك - كوندن التي تنص :

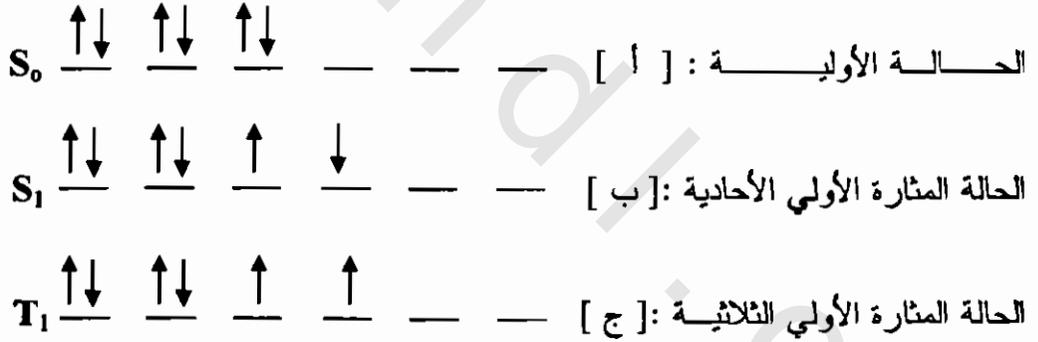
" بما أن الإنتقالات الإلكترونية وسرعتها 10^{-15} ثانية هي أسرع بكثير من الحركة النووية وسرعتها 10^{-12} ثانية فإنه من الممكن القول بأن المسافات بين الأنوية في الجزيء تبقى ثابتة لا تتغير بعد الإنتقال الإلكتروني مباشرة " هذا يعنى عدم تغير سرعات وأماكن الأنوية خلال الإنتقال الإلكتروني ولذلك يمثل الإنتقال الإلكتروني بخط عمودي علي منحنيات الطاقة الكامنة في الشكل (2 أ) وبناءاً علي قانون التوزيع لبولتزمان فإن غالبية الجزيئات تحتل مستوي الإهتزاز صفر في الحالة الأولية ثم تبدأ جميع الإنتقالات الإلكترونية من هذا المستوي والشكل (2 د) يمثل رسم الدوال الذاتية الإهتزازية لقيم (0 , 1 , 2,) مع مستويات الطاقة للحالتين الأولية والمثارة ويتضح أن أعلى احتمال لوجود النواتين عندما تكون $V =$ صفر وهو منتصف مستوي الإهتزاز ، بينما تقع الاحتمالات العظمي في الحالات الإهتزازية العليا أي عندما تكون V أكبر من صفر ، بالقرب من أطراف مستويات الإهتزاز ، لذلك يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوي الإهتزاز صفر عالياً عندما يبدأ الإنتقال من نقطة قريبة من مستوي الإهتزاز وإلى نقطة ذات احتمال عال علي مستوي الإهتزاز للحالة الإلكترونية المثارة .

شكل (2 د)



-: Spin Multiplicity: [S] المغزلي تعددية الدوران

من المعلوم أن المدارات الأولى في معظم الذرات تكون ممتلئة ، والإلكترونات تكون مزدوجة ، وتدور في إتجاهين متعاكسين [↑↓] فلو أخذنا عنصر يحتوي علي ست إلكترونات نجد أن التركيب الإلكتروني له في الحالة العادية والحالة المثارة الأولى الأحادية والحالة المثارة الأولى الثلاثية كما يلي :



نلاحظ من الشكل السابق أن المستويات الثلاثة الأولى تكون مزدوجة أما المستويات الثلاث الأخرى فهي ضد الإزدواج . كما نلاحظ أن الإلكترون المثار عندما ينتقل من المدار الثالث الي المدار الرابع له وضعان ، فإما أن يكون في اتجاه معاكس للإلكترون الموجود في المدار الثالث أو يكون في نفس الإتجاه . وفي حالة وجوده في وضع معاكس [ب] فإن المجال المغناطيسي الناتج من أي من الألكترونين سواء الموجود

في المدار الثالث أو الرابع يبطل المجال المغناطيسي الناتج عن الآخر . أي أنه لا يوجد أي تفاعل مع المجال المغناطيسي الخارجي . ويطلق علي هذه الحالة بالحالة الأحادية وذلك لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسي . أما في الحالة [جـ] والتي يكون فيها دوران الإلكترونين الموجود في المدار الثالث والمدار الرابع في نفس الاتجاه . فإن تفاعل المجال المغناطيسي لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسي للإلكترون الآخر له ثلاث احتمالات ، فأما يزيد أو يضعف من المجال المغناطيسي الخارجي ، وإما يبطل أحدهما تأثير الآخر ويطلق علي هذه الحالة بالحالة الثلاثية . وتحسب التعددية [S] لجزيء أو مركب وسطي أو جزيء مثار من المعادلة التالية :

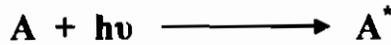
$$S = 2s + 1$$

حيث [s] مجموع أعداد الكم المغزلي لجميع الإلكترونات في الجزيء . ومثال ذلك في الحالة الأحادية [ب] تكون $s = 0$ صفر . لأن جميع الإلكترونات مزدوجة . حتي الإلكترون المثار الموجود في المدار الرابع في وضع مزدوج مع الإلكترون الموجود في المدار الثالث . لذلك فإن التعددية تساوي $s = 1$. بينما في الحالة الثلاثية [جـ] نجد أن $s = 1$. لذلك فالتعددية تساوي ثلاثة .

ونلاحظ أن مستوي الطاقة للحالة الثلاثية يكون دائماً يكون أقل من مستوي الطاقة للحالة الأحادية ، وذلك لبعدهم الإلكترونين عن بعضهما ، مما يؤدي إلي نقصان التناثر الإلكتروني بينهما .

طرق تبديد طاقة الإثارة : Dissipation of Excitation Energy :-

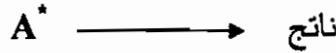
هناك عدة طرق لكي يفقد الجزيء المثار طاقة الإثارة التي حصل عليها في التفاعل الكيميائي الضوئي الأول :-



وهذه الطرق هي :

1- التفاعل الكيميائي :-

يفقد الجزيء المثار طاقته عن طريق التفاعل الكيميائي ، حيث يتحول إلى ناتج أو ينتج عنه شق حر يؤدي إلى تغير كيميائي من خلال العمليات الحرارية الثانوية أي :



2- انتقال الطاقة : Energy Tranfer :-

تنتقل الطاقة من الجزيء المثار (A^*) إلى جزيء آخر غير مثار (B) عند ظروف معينة ونتيجة للتصادم وينتج عن ذلك إثارة الجزيء (B^*) ومن أهم الشروط لذلك هي أن يكون مستوي الطاقة للجزيء (B^*) أقل من الجزيء (A^*) وأن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر (A^*) .

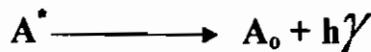
3- العمليات الفيزيائية الضوئية : Photophysical Processes :-

وهذه الطريقة تنقسم إلى نوعان

[أ] عمليات إشعاعية ، حيث ينطلق إشعاع ضوئي وبذلك يتخلص الجزيء من طاقته إثارته .

[ب] عمليات غير إشعاعية ، حيث لا ينطلق إشعاع ضوئي . وفيما يلي تفصيل لكلا النوعين :

أ - العمليات الإشعاعية : Radiative Processes :



أي أن الجزيء يعود إلى حالته الأولية ويفقد طاقة إثارته على هيئة ضوء [$h\nu$] ويطلق على الإنبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيء المثار من مستوي الإهتزاز الصفر إلى حالة الإثارة الأولى الاحادية [S_1^0] بالفلورة :

$$S^0_1 \longrightarrow S^0_0 + h\gamma_1$$

بينما يطلق علي الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئ المثار من مستوي الاهتزاز الصفري لحالة الإثارة الأولى الثلاثية $[T^0_1]$ والي الحالة الالكترونية الأساسية $[S^0_0]$ بالفسفرة .

$$T^0_1 \longrightarrow S^0_0 + h\gamma_2$$

ونلاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان بإستمرار من مستوي الإهتزاز الصفر المثار في الحالتين الأولى الأحادية والثلاثية علي التوالي . وذلك لأن الإنتقالات الإلكترونية في البداية تكون إلي مستويات الإهتزاز العليا لحالة الإثارة وبسرعة كبيرة (10^{-12} ثانية) . وتتوزع الجزيئات المثاره بين مستويات الإهتزاز الدنيا ويكون معظمها في مستوي الإهتزاز الصفري حسب قانون بولتزمان للتوزيع . ويفقد الزائد عن طاقة الإهتزاز إلي الوسط المحيط علي هيئة حرارة .

ونلاحظ أيضاً أن الفلورة تحدث بين حالتين بنفس التعددية (أحادية إلي أحادية) بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية (ثلاثية إلي أحادية) . ويعتمد إحتمال الإنتقال الإلكتروني بين حالتين علي تعددية هاتين الحالتين . فيكون عالياً بين حالتين بنفس التعددية ومنخفضاً بين حالتين مختلفتين في التعددية . لذلك فإن طيف الفلورة له شدة عالية بالمقارنة بطيف الفسفرة ، وأن زمن حدوث الفسفرة (10^{-3} ثانية وإلي عدة دقائق) أطول من زمن حدوث الفلورة (10^{-10} و 10^{-6} ثانية) .

ب - العمليات غير الإشعاعية: Radiationless Processes

بعض الجزيئات المثاره تنتقل إلي مستوي إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أي إنبعاث إشعاعي ، ويفقد الفائض من الطاقة سواء إلكترونياً أو إهتزازية أو دورانية إلي

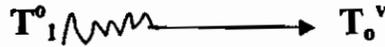
المحيط الخارجي علي هيئة حرارة وبذلك يطلق علي مثل هذه العملية بأنها عملية غير إشعاعية وتنقسم إلي قسمين :

القسم الأول :

العمليات التي تحدث بين حالتين بنفس التعددية وتسمى بالتحول الداخلي ومثال ذلك التحول غير الإشعاعي من $[S_1^0]$ وإلي مستوي إهتزازي مثار للحالة الأولية



أو التحول غير الإشعاعي



القسم الثاني :

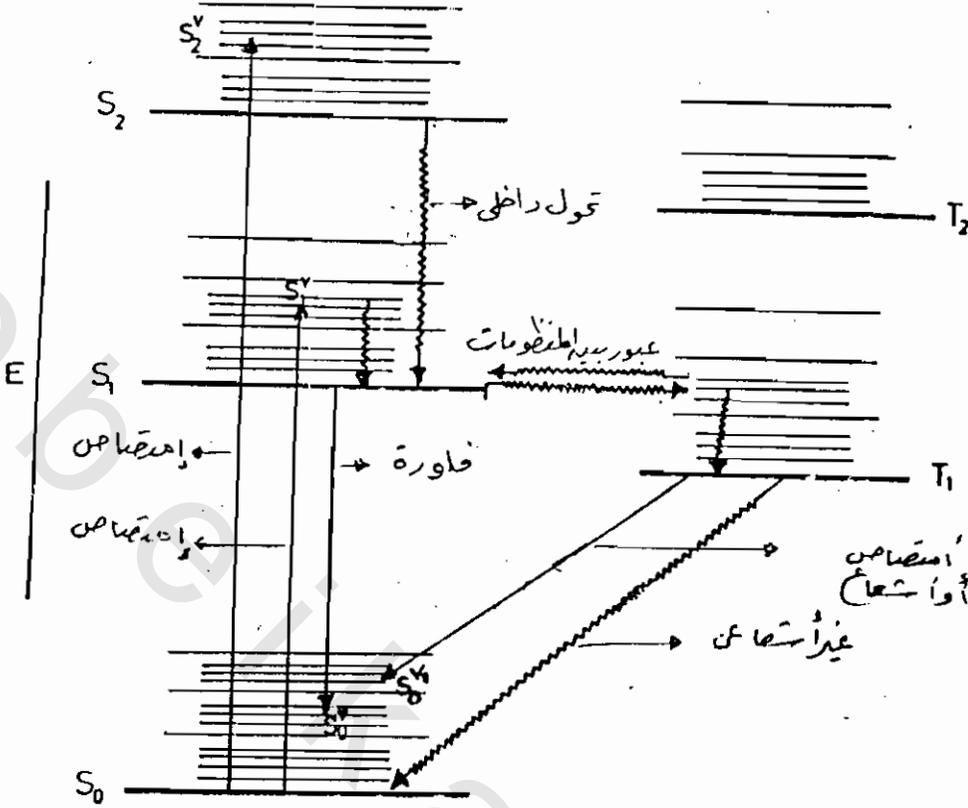
العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل الإنتقال غير الإشعاعي من الحالة S_1^0 وإلي مستوي إهتزازي مثار للحالة المثارة الأولى الثلاثية



أو الإنتقال غير الإشعاعي



ويطلق علي هذه العملية غير الإشعاعية بعملية العبور بين الأنظمة . وهذه العملية تكون أبطأ بكثير من عملية التحول الداخلي بسبب الدوران المغزلي الإلكتروني . ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بمخطط جوبلونسكي في الشكل (3) . حيث نلاحظ أن جميع عمليات الإمتصاص والإنبعاث الإشعاعي ممثلة بأسهم متصلة [←] أما العمليات غير الإشعاعية ممثلة بأسهم متعرجة [~~~~~] وعمليات العبور بين الأنظمة ممثلة بأسهم متعرجة أفقية ، بينما التحولات الداخلة ممثلة بأسهم متعرجة عمودية ، والخطوط العريضة المتصلة والأفقية تمثل أقل مستويات الطاقة الإهتزازية للحالة الإلكترونية والخطوط الرفيعة المتصلة والأفقية تمثل مستويات الإهتزاز كما يلي :



شكل (3) مخطط بيلونسكي

عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة :

Life time of Excited state , Fluorescence and phosphorescence quantum yields :-

إذا كانت الفلورة هي الطريقة التي يتخلص فيها الجزيء المثار من طاقة إثارته بعملية خمبول فإن عمر الإشعاع (τ_0) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحادية (k_f) أي أن :

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f}$$

كما أن عمر الإشعاع (τ_0) يساوي عمر الحالة المثارة (τ) الذي يقدر عملياً عندما يكون ناتج كم الفلورة (ϕ_f) يساوي واحد أي أن :

$$\tau = \phi_f \tau_0$$

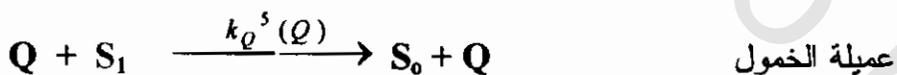
وعندما تتم عملية الخمول بأكثر من طريقة فإن العمر الفعلي (τ) يساوي مقلوب ثوابت السرعة المشاركة في عملية الخمول أي أن :

$$\tau = \frac{1}{\sum_{-1} K_i}$$

ونلاحظ أنه في الحالة التي يكون هناك أكثر من طريقة للخمول لجزيء واحد مثار فإن (θ_f) ناتج الفلورة يكون أقل من واحد ، ويكون عمر الحالة المثارة (τ) أقل من عمر الإشعاع .

حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار :

أولاً: لدراسة حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار (S_1) ولفهم (τ) عمر الحالة المثارة وحساب ناتج كم الفلورة نفرض أن :



حيث أن $I_0 =$ سرعة امتصاص الضوء بالإنيشتاين / لتر - ثانية

k_f = ثابت سرعة الفلورة

k^s = ثابت السرعة لعملية أحادية الجزيئية من الحالة S_1

مما سبق من المعادلات يمكن كتابة سرعة تكون وخمول (S_1) كما يلي :

$$\frac{d(S_1)}{dt} = I_0 \quad (1)$$

$$\frac{-d(S_1)}{dt} = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s [Q]) (S_1) \dots\dots (2)$$

ويمكن كتابة المعادلة (2) كما يلي :

$$\frac{-d(S_1)}{dt} = (\sum_i k_i^s) (S_1) \dots\dots (2)$$

حيث أن : $(\sum_i k_i^s) = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s [Q])$

يمكن تطبيق الحالة المستقرة علي هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة علي هذه العمليات اذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة علي (S_1) ينتج :

$$I_0 = (\sum_i k_i^s) (S_1)$$

$$(S_1) = \frac{I_0}{\sum_i k_i^s} \quad (3)$$

أما ناتج الكم (Φ_f) فكما يلي :

$$\Phi_f = \frac{\text{سرعة التفاعل}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} = \frac{k_f (S_1)}{I_0}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيمة (S_1) من المعادلة (3) نحصل علي أن :

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

حيث θ_f ناتج الكم في وجود المثبط Q
وحيث أن $\tau_0 = 1/k_f$ (عمر الإشعاع)

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s} \quad \text{وإن}$$

$$\theta_f = \tau / \tau_0 \quad \text{فإن :}$$

وفي حالة عدم حدوث أي تفاعل كيميائي ، وعدم وجود المثبط Q فإن :

$$\theta_f = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

وبقسمة المعادلة السابقة علي المعادلة

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

نحصل علي :

$$\begin{aligned} \frac{\theta_f}{(\theta_f)_Q} &= \frac{k_f + k_1^s + k_2^s k_Q^s (Q)}{k_f + k_1^s + k_2^s} \\ &= 1 + \frac{k_2^s Q}{k_f + k_1^s + k_2^s} \quad (Q) \end{aligned}$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{\theta_f}{(\theta_f)_Q} = 1 + k_Q^3 (Q) \tau$$

$$\frac{1}{k_f + k_1^s + k_2^s} = \tau \quad \text{حيث}$$

وهذا المقدار وهو عمر الحالة النشطة يمكن قياسه في حالة عدم وجود المثبط (Q).

ثانياً: دراسة الجزيء في الحالة المثارة (τ_1) حيث هناك عدة عمليات لتثبيط الجزيء النشط، ومن هذه العمليات:



حيث k_p ثابت سرعة الفسفرة،

k^1 ثابت سرعة العملية أحادية الجزيئة من الحالة τ_1

ومن المعادلات السابقة يمكن إيجاد ناتج كم الفسفرة كما يلي:

$$\Phi_p = \frac{\text{سرعة الفسفرة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء نحصل على:

$$\Phi_p = \frac{k_p(\tau_1)}{\sum_i k_i^s(S_i)} \quad \dots (1)$$

وبتطبيق الحالة المستقرة فإن سرعة تكوين τ_1 تصبح مساوية إلي سرعة تثبيط τ_1 أي أن :

$$k_1^s (S_1) = \sum_j k_j'(\tau_1)$$

وحيث أن

$$\sum_j k_j' = k_p + k_4' + k_5' + k_Q'$$

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل علي :

$$\frac{(\tau_1)}{(S_1)} = \frac{k_1^s}{\sum_j k_j'}$$

وبالتعويض من المعادلة السابقة في المعادلة (1) ينتج أن :

$$\theta_p = \frac{k_p}{\sum_j k_j'} \cdot \frac{k_1^s}{\sum_j k_j'}$$

وبقسمة المعادلة السابقة علي المعادلة

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

نحصل علي ناتج كم الفسفرة بالنسبة الي ناتج كم الفلورة أي أن :

$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = \frac{k_f k_p}{\sum_j k_j' + k_f} \dots (2)$$

وفي بعض المركبات الكيميائية لا يمكن لها أن تتخلص من الطاقة الزائدة إلا عن طريق الفسفرة في الحالة τ_1 ، وعملية العبور بين الأنظمة والفلورة هما الطريقتان الوحيدتان لتثبيط الجزيء في الحالة (S_1) لذلك فإن :

$$\sum_j k_j' = k_p$$

والمعادلة (2) تصبح كما يلي :

$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = \frac{k_1^s}{k_f}$$

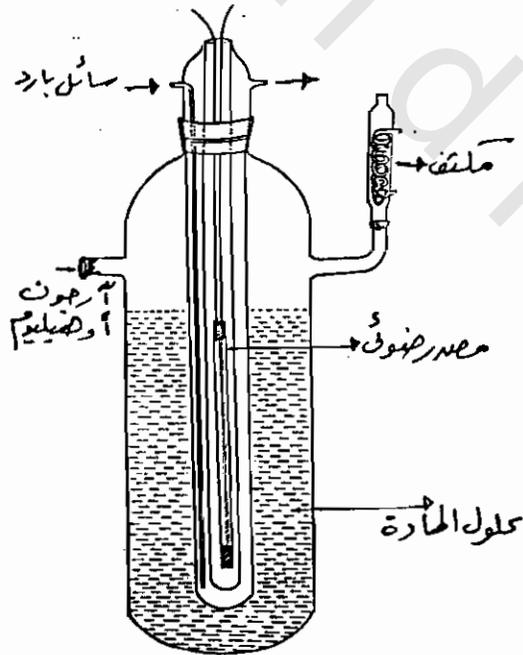
$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = k_1^s \tau$$

الكيمياء الضوئية العملية : Experimental photochemistry

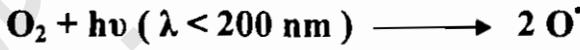
هناك بعض المركبات الكيميائية الجديدة يصعب تحضيرها بالطرق العادية . لذلك نستخدم الكيمياء الضوئية في الحصول عليها ، أو لتعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي . ويلزم لأي تفاعل كيميائي ضوئي تعيين وتحليل دقيق للإمتصاص للمادة المتفاعلة لكي يمكن إختيار مصدر الضوء المناسب للتفاعل .

أولاً : تحضير المادة الكيميائية ضوئياً :

يتم إختيار الضوء المناسب الذي تتعرض له المادة المتفاعلة أو محلولها في جهاز كما يلي :



وتعرض المادة المتفاعلة للإشعاع الضوئي لمدة زمنية معينة بحيث يتم الحصول على أعلى نسبة من المادة الناتجة ويلاحظ أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئي ، وهناك طريقة أخرى وهي إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات . ونلاحظ إجراء هذه التجارب في جو خال من الأكسجين وكذلك ضرورة أن تكون المواد المتفاعلة خالية من الأكسجين وذلك نظراً لقابلية الأكسجين للتفاعل مع الحالات النشطة إلكترونياً للجزيئات المتفاعلة بالإضافة إلى أن الأكسجين يمتص الضوء الذي يكون الطول الموجي له أقل من 200 نانومتر متفككاً إلى نرتي أوكسجين كما يلي :



وقد تتفاعل نرة الأكسجين مع جزيء الأكسجين مكونة جزيء أوزون :



وتحدث هاتين العمليتين في محلول عند درجة حرارة سائل النتروجين (- 196°C) . ويكون امتصاص الأوزون بسيط في المنطقة المرئية (بالقرب من 600 نانومتر) وبشدة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 نانومتر) ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه في أي من المنطقتين إلى نرة أكسجين وجزيء أكسجين أي :



فإذا كان الضوء المستخدم في التفاعل يشمل منطقة امتصاص الأكسجين ، فإن وجود الأكسجين يؤدي إلى نتائج غير دقيقة .

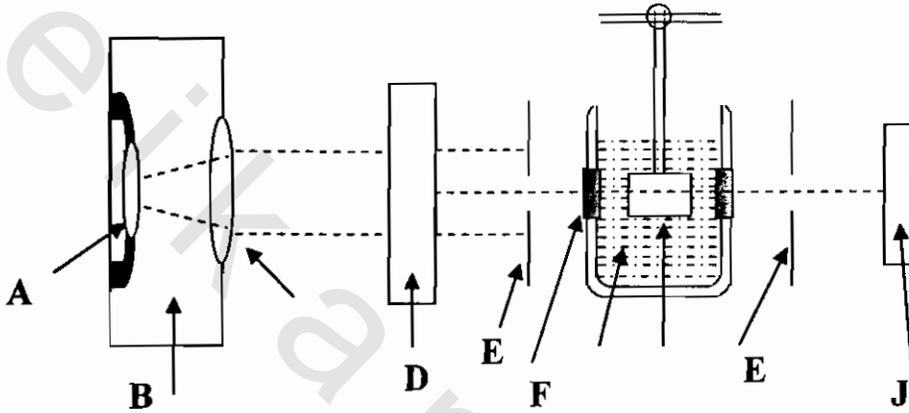
ثانياً : تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي :

ولتعيين ميكانيكية التفاعل ، فإن ذلك يتطلب معرفة المواد الناتجة من التفاعل وتعيينها كميّاً بواسطة الطرق الكيميائية والكيفية ، وكذلك الكشف عن عمليات الفلورة

أو الفسفرة أو قياس عمريهما ، وأيضاً تعيين ناتج كم الفلورة أو الفسفرة كما يتطلب ذلك إجراء دراسة كمية حول تأثير الظروف المحيطة بالتجربة مثل درجة الحرارة والتركيز وشدة الضوء ونوع المذيب وغير ذلك علي ناتج الكم . وكذلك معرفة المركبات الوسطية التي تتكون أثناء التفاعل باستخدام طريقة التحلل الضوئي ، كما يجب قياس سرعة تكون النواتج ، وتحول المواد المتفاعلة وتأثير شدة الضوء عليها . وإجراء ذلك يستعمل جهاز يتكون من :

- 1- مصدر ضوء (A) وهو عبارة عن عدة أنواع منها (أ) مصباح زئبق بضغط منخفض له شدة ضوئية 253.9 نانومتر وآخر طول له الموجي 185 نانومتر ، (ب) مصباح زئبق بضغط متوسط له شدة ضوئية من 200 نانومتر وحتى المنطقة المرئية . (ج) مصباح زئبق بضغط عالي له شدة ضوئية من 240 نانومتر وحتى المنطقة المرئية .
- 2- غلاف للوقاية من خط الإشعاع ولعدم دخول إشعاع آخر من أي ضوء من الخارج (B) .
- 3- عدسة حتي يتم الحصول علي إشعاع بصورة متوازية (C) .
- 4- مرشح (D) للحصول علي ضوء بطول موجي واحد أو حزمة ضوئية ضعيفة . وأحياناً يسمى المرشح بالمونوكروماتور .
- 5- حاجز طولي به فتحة في الوسط (E) .
- 6- شباك أمامي وآخر خلفي من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم ، ويكون مصنوعاً إما من الزجاج العادي الذي يسمح بمرور الضوء حتي طول موجي 320 نانومتر ، أو من زجاج الكوارتز الذي يسمح بمرور الضوء حتي 200 نانومتر (F) .
- 7- منظم حراري لدراسة التجربة عند درجة حرارة ثابتة (G) .
- 8- خلية التفاعل تكون مصنوعة من الكوارتز أو زجاج البيركس (H) .
- 9- جهاز لقياس شدة الضوء (J) ومن هذه الأجهزة الترموبابل ، والرايومتر ، والخلية الضوئية ، والأنبوب الضوئي المضاعف وهو نو حساسية كبيرة أو بإستعمال أكتينومتر كيميائي وهو عبارة عن مركب كيميائي أو محلول لمركبات

كيميائية بناتج كم معلوم ومحدد بدقة . ويجب أن يمتص الضوء بشدة علي مدي واسع من أطوال الموجات بما فيها طول موجة الضوء المستخدم في التجربة . ويحسب مقدار الضوء الممتص I_a من قبل الأكتينومتر الكيميائي باستخدام المعادلة $I_a = n / \theta$: حيث n عدد المولات المتكونة أو المتفاعلة في الأكتينومتر ، θ ناتج الكم ، وبعد حساب I_a يمكن حساب ناتج كم أية عملية كيميائية ضوئية أخرى ، والجهاز كما في الرسم التالي :

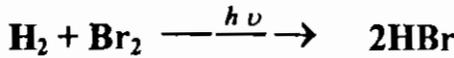


قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية :

Rate law of photochemical reaction :

1- تكوين بروميد الهيدروجين HBr

يمكن توضيح قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية من خلال تكوين بروميد الهيدروجين كما يلي :



حيث يتم تعريض خليط من H_2 , Br_2 للضوء في المنطقة المستمرة من طيف امتصاص البروم والتي لها طول موجي $\lambda [\lambda < 600 \text{ nm}]$ وعند درجات حرارة ما بين 160°C الي 218°C . وتم استنتاج ما يلي :

1- أن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين تكون كما يلي :

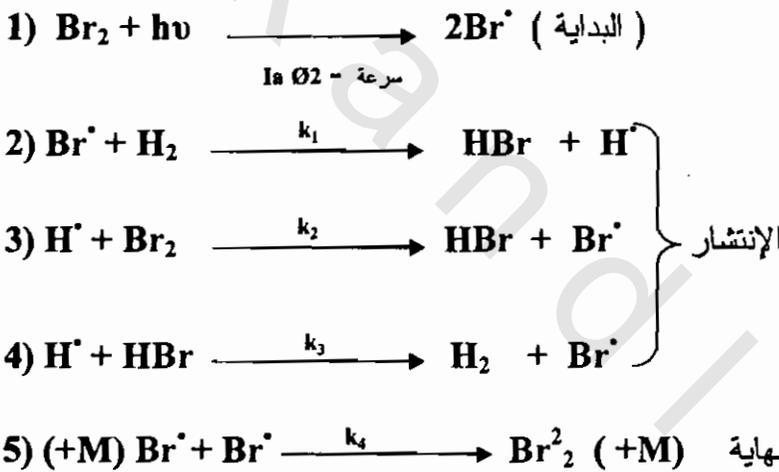
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][I_a]^{1/2}}{1+k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

حيث I_a هي شدة الضوء المستعمل k ، k' ثابتين .

2- أن ناتج كم التفاعل \emptyset يزيد بزيادة درجة الحرارة وتصل قيمته الي الضعف عند درجة 200°C وقيمة ناتج الكم هي :

$$\emptyset = \frac{I}{I_a} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][I_a]^{1/2}}{1+k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

ويمكن تفسير ما يحدث في هذا التفاعل من خطوات كما يلي :



حيث \emptyset ناتج الكم للعمليات الكيميائية الضوئية الأولية ، k_1 , k_2 , k_3 , k_4 ثوابت سرعة الخطوات 2 , 3 , 4 , 5 و M جسم ثالث يساعد علي اتحاد ذرتي البروم لتكوين جزيء البروم وامتصاص الزائد من الطاقة نتيجة لتكوين Br_2 .
وبناءً علي الميكانيكية السابقة لتكوين بروميد الهيدروجين فإن سرعة تكوينه :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_1 [\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] + k_2 [\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] - k_3 [\text{H}^\bullet][\text{HBr}]$$

ونظراً لصعوبة تعيين تركيز كلاً من ذرتي الهيدروجين والبروم لشدة فعاليتها لذلك نستخدم طريقة الإستقرار للتعبير عن تركيز المواد الفعالة غير المستقرة بدلالة تراكيز وثوابت سرع يمكن قياسها أي أن

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2I_a \theta + k_2[H][Br_2] + k_3[H][HBr] - k_1[Br][H_2] - 2k_4[Br]^2[M] = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[Br][H_2] - k_2[H][Br_2] - [H][HBr] = 0$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

$$2I_a \theta = 2k_4 [Br]^2 [M]$$

أو

$$[Br] = \sqrt{\frac{I_a \theta}{M k_4}}$$

وللحصول علي [H] نعوض بالمعادلة السابقة نجد أن :

$$[H] = \frac{[H_2] k_1 \sqrt{I_a \theta / k_4 M}}{[Br_2] k_2 + [HBr] k_3}$$

بالتعويض عن قيمة [H], [Br] في معادلة تكوين [HBr] نحصل علي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{I_a \theta}{k_4 M} \right)^{1/2} \cdot \frac{2[H_2] k_1}{1 + (k_3 [HBr] / [Br_2] k_2)}$$

ونلاحظ أن قانون السرعة الناتج من الميكانيكية المقترحة للتفاعل وهو القانون السابق يكون مشابهاً لقانون السرعة الناتج عملياً حيث أن :

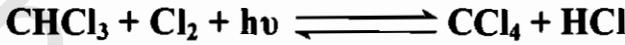
$$k' = 2k_1 \left(\frac{I_a \theta}{k_4 M} \right)^{1/2}$$

وحيث أن تركيز [M] يظل ثابتاً فإن قانون السرعة عملياً هو :

$$k = k_3 / k_2$$

2- تكوين رابع كلوريد الكربون CCl_4 :

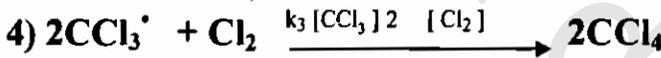
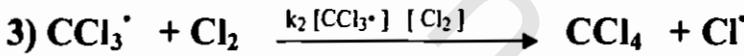
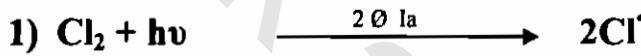
عند دراسة التفاعل الكيميائي الضوئي بين الكلور والكلورفورم في الحالة الغازية في منطقة الإمتصاص المستمر لطيف امتصاص الكلور $[\lambda < 480 \text{ nm}]$ كما يلي :



وجد أن قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k [Cl_2]^{1/2} I_a^{1/2}$$

وأن ميكانيكية هذا التفاعل تكون كما يلي :



وبناءً على الميكانيكية السابقة فإن سرعة تكوين CCl_4 هي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 [CCl_3^\bullet] [Cl_2] + [CCl_3^\bullet]^2 [Cl_2]$$

ولإيجاد تركيز $[CCl_3^\bullet]$ نطبق الحالة المستقرة فنحصل على :

$$\frac{d[CCl_3^\bullet]}{dt} = k_1 [Cl] [CHCl_3] - k_2 [CCl_3^\bullet] [Cl_2] - k_3 [CCl_3^\bullet]^2 [Cl_2] = 0$$

وكذلك يمكن إيجاد تركيز $[Cl]$ فنحصل على :

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2\phi I_a - k_1 [Cl] [CHCl_3] + k_2 [CCl_3^\bullet] [Cl_2] = 0$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نحصل علي :

$$2\theta I_a - k_3 [CCl_3]^2 [Cl_2] = 0$$

أي أن :

$$[CCl_3] = \left(\frac{2\theta I_a}{k_3 Cl_2} \right)^{1/2}$$

وبالتعويض عن تركيز CCl_3 في معادلة السرعة لتكوين رابع كلوريد الكربون نحصل علي :

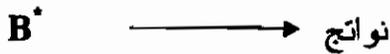
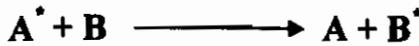
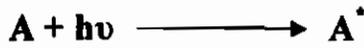
$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\theta}{k_3} \right)^{1/2} (I_a)^{1/2} (Cl_2)^{1/2} + 2\theta I_a$$

ونظراً لصغر قيمة الحد الثاني في المعادلة في الطرف الأيمن فإن المعادلة تؤول إلي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\theta}{k_3} \right)^{1/2} (I_a)^{1/2} (Cl_2)^{1/2}$$

الحساسية الضوئية :

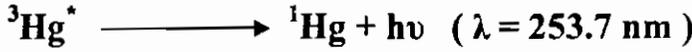
هناك بعض جزيئات أو ذرات لها القدرة القوية علي امتصاص الضوء (A) ، ثم انتقال هذه الطاقة الممتصة بعملية تصادم منها الي جزيء أو ذرة أخرى (B) لا تمتص نفس الطول الموجي للضوء الذي امتصته الذرة أو الجزيء (A) أي :



وتم تطبيق هذه الفكرة في التفاعلات الغازية حيث استخدام بخار الزئبق حيث تمتاز ذرة الزئبق نظراً لعددها الذري الكبير ولأن الإزدواج بين الدوران المغزلي الإلكتروني والمدار كبيراً . فعند تعرض بخار الزئبق لضوء بطول موجي 253.7 نانومتر يحدث الانتقال الإلكتروني كما يلي :



ونرة الزئبق المثارة $^3\text{Hg}^*$ يمكن أن تشع طاقة تنشيط كفسفرة أي :

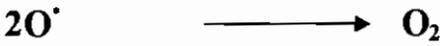
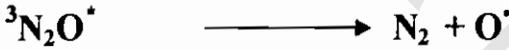
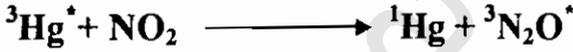


أو أن عملية الفسفرة يمكن أن تثبط وذلك بإضافة بعض الغازات حيث أن نرة الزئبق المثارة في الحالة الثلاثية وبسبب عدم الدوران المغزلي . فإن عملية تصادم نرة الزئبق المثارة $^3\text{Hg}^*$ مع الجزيئات أو الذرات العادية سوف يؤدي إلي انتقال الأخيرة الي الحالة المثارة الثلاثية . ومن أمثلة استخدام نرة الزئبق $^3\text{Hg}^*$ في تفاعلات الحساسية الضوئية ما يلي :

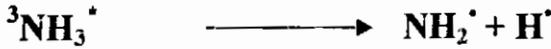
1- تفكك جزيء الهيدروجين :



2- تفكك أكسيد النتروجين :



3- تفكك الأمونيا :

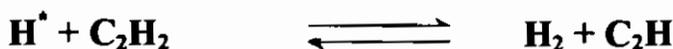
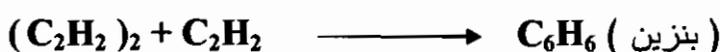
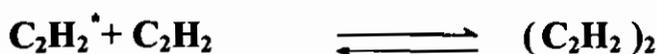
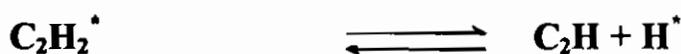


4- تفكك الميثان :

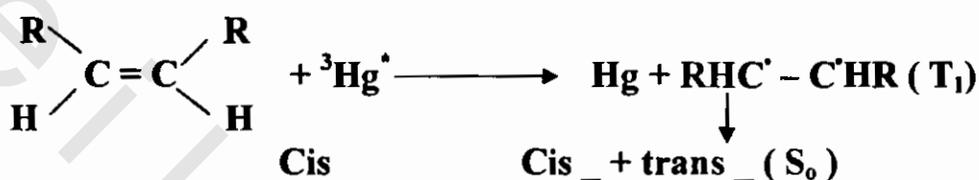


5- تكوين البولمر :





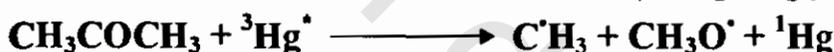
6- تحول الأوليفينات من حالة سيس الي الترانس : (Cis → trans) :



7- تفكك الكحولات الأولية :



8- تفكك الكيتونات والألدهيدات :



وهناك بعض العناصر الأخرى التي تسلك سلوك الزئبق مثل الكاديوم والزنك والصوديوم ، أما في المحاليل فيستخدم البنزوفينون والنفثالين والإنتراسين .

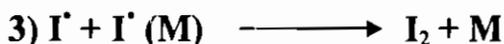
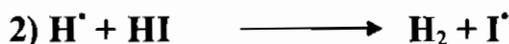
التفاعلات الكيميائية الضوئية : Photochemical Reactions :

1- تفكك يوديد الهيدروجين HI :

من خواص جزيء يوديد الهيدروجين بأن له طيف مستمر في مدى الطول الموجي من (207 - 282 نانومتر) ويكون التفاعل في منطقة الطيف المستمر كما يلي :



وقد تم معرفة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلي :

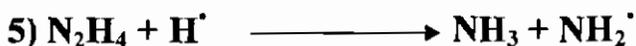
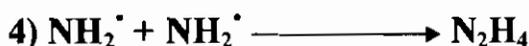
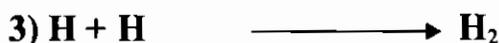
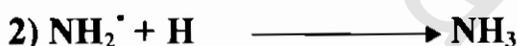


2- تفكك الأمونيا NH_3 :

في هذه الحالة نحتاج الي ضوء موجته أقل من 250 نانومتر . نظراً لقوة الرابطة بين النتروجين والهيدروجين . ووجد أن تفكك الأمونيا كتفاعل كيميائي ضوئي كما يلي :



وقد اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل وهي :

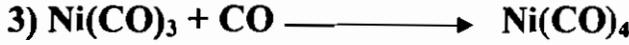


3- تفكك رباعي كاربونيل النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$

يتفكك رباعي كاربونيل النيكل في محلول رابع كلوريد الكربون CCl_4 الي النيكل وأول أكسيد الكربون بواسطة الضوء له طول موجي من 301 - 366 نانومتر . كما يلي :

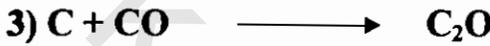
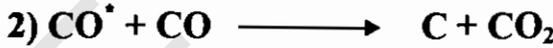


واقترحت الميكانيكية التالية :



4- تفكك أول أكسيد الكربون :

يتفكك أول أكسيد الكربون بواسطة الضوء الذي له طول موجي حوالي 150 نانومتر
ووجد أن ميكانيكية هذا التفاعل هي :



5- تفكك الأسيتون :

يتفكك الأسيتون عند تعرضه لضوء له طول موجي 313 نانومتر بحيث يكون الأسيتون
في الحالة البخارية ويتفكك الي أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض من الميثان وثنائي
الأسيتيل $(\text{CH}_3\text{CO})_2$.

تأثير درجة الحرارة على تفكك الأسيتون :

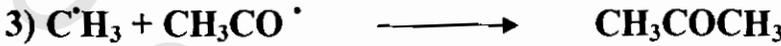
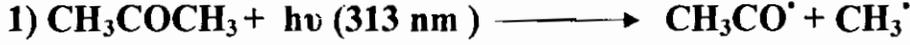
أ- اجراء التفاعل عند درجة حرارة 120°C

يتكون أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض الميثان كما يلي :



ب- اجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من 120°C

في هذه الحالة يقل كمية أول أكسيد الكربون ويتكون ثنائي الأسيتيل $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ كما يلي :



ج- اجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من 120°C

يتفكك شق الأسيتيل الحر الي أول أكسيد الكربون وشق الميثيل الحر بالإضافة الي الخطوات السابقة التي تمت في حالة اجراء التفاعل عند درجة حرارة اقل من 120°C.

التصوير الفوتوغرافي :

تستخدم في التصوير صفيحة بلاستيكية أو زجاجية مطلية بمستحلب من مادة حساسة للضوء مثل بروميد الفضة أو خليط من بلورات بروميد الفضة ويوديد الفضة ، ويتكون هذا المستحلب من بلورات بروميد الفضة المعلقة في كحول جيلاتيني وحتى يتم الحصول علي ورق له حساسية خاصة ، يضاف الي هذا المستحلب بعض المركبات الكيميائية الخاصة .

والعملية الكيميائية الضوئية الأساسية في تكوين الصورة علي هذه الصفيحة ، هي تحويل بروميد الفضة الي فضة أي أن :



وتعتمد عملية التصوير (تكوين الصور) علي المدة الزمنية التي تعرض فيها الصفيحة الي الضوء بواسطة آلة التصوير ، فإذا تعرضت الصفيحة لفترة زمنية طويلة فيتحول بروميد الفضة الي فضة ولا تتكون أي صورة ، لهذا لابد من تعريض الصفيحة للضوء لفترة قصيرة جداً حتي يتحول جزء من بروميد الفضة الي فضة مكوناً صورة غير

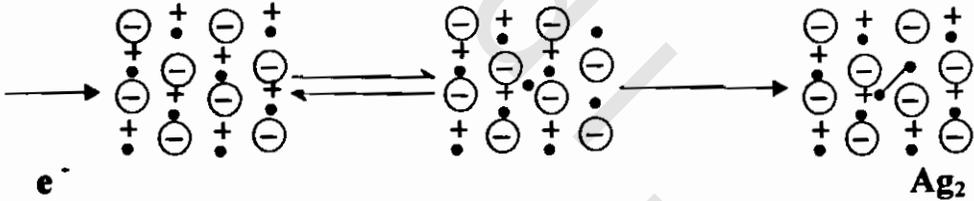
مرئية ، ثم بعد ذلك توضع الصفيحة في محلول مادة مختزلة مثل الهيدروكينون أو أوكلزلات الحديدوز لفترة معينة حتي يتحول جزء إخر من بروميد الفضة الي فضة وهذه العملية لابد أن تكون سريعة حتي لا تترسب جميع الفضة فهذه العملية تسمى بعملية الإختزال ثم تأتي بعد ذلك عملية تثبيت الصورة وتتم بإذابة بروميد الفضة المتبقي علي الصفيحة وذلك بوضعها في محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، أي تتكون صور للفضة المترسبة وبنسب تعتمد علي مقدار الضوء عليها ويصبح بعد ذلك الفيلم معد للطبع .

كيفية تكون الصورة :

تتكون الصورة بناء علي أن التفاعل الكيميائي الضوئي هو تكوين ذرة البروم والكترون بفعل الضوء الساقط كما يلي :



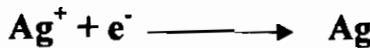
وهذا الإلكترون اما ان يتحد مع ذرة البروم فيتجه التفاعل في الاتجاه العكسي ، أو ان يسير خلال الشبكة البلورية فيقع في منطقة تشوه تحتوي علي ايون الفضة فيتحد معه مكوناً ذرة فضة . وتعرف هذه الذرة بالبقعة الممهدة للصورة كما في الشكل التالي :



حيث أن $\text{Br} = \ominus$ و $\text{Ag}^+ = \oplus$ و $\text{Ag} = \bullet$

وهذا الشكل هو مخطط شبكية بروميد الفضة علي بعدين يوضح كيفية تكون الصورة الجزيئية

ويكون التفاعل كما يلي :



بحيث تكون ذرة الفضة غير مستقرة أي أنها ممكنة التحول الي ايون مرة أخرى كما هو بالشكل . والخطوة الثانية في تكوين الصورة تحدث عندما يصل الكترون إخر الي البقعة الممهدة للصورة أو بالقرب منها بحيث تتكون ذرة فضة أخرى وعند ذلك تتكون الصورة أي :



والخطوة الثالثة هي اتحاد Ag_2 مع ايون فضة مجاور مكوناً الأيون غير المستقر وهذا بدوره يتحد مع الإلكترون الثالث الذي يصل الي المنطقة أي :



ثم يتحد Ag_3 بعد أن يستقر مع أيون فضة آخر مكوناً الأيون المستقر الهرمي Ag_4 وهو الصورة الكامنة .



" أمثلة محلولة "

مثال (1)

إذا علمت أن الطاقة الضوئية اللازمة لإنبعاث الإلكترونات من سطح أحد المعادن ذات طول موجي 350 nm . احسب الطاقة الحركية للإلكترونات في المنطقة من سطح نفس المعدن إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجي قدرة 240 nm .

الحل :

$$\frac{1}{2} m_e v^2 + W_0 = h \nu = \frac{1}{2} m_e v^2 = \text{الطاقة الحركية}$$

$$W_0 = \text{طاقة الفوتون} = h \nu , \text{ الطاقة اللازمة لأزاحة الإلكترون}$$

$$E_{350} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3500 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.6 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

$$E_{240} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2400 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.25 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

$$W_0 = 5.66 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

ولكن

$$h \nu = 8.25 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

$$K.E = (8.25 - 5.66) \times 10^{-12} = 2.59 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

وهذه الكمية هي الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن عند إشعاعه بطاقة ذات طول موجي قدرة 240 nm .

مثال (2)

أوجد وعامل الأمتصاص (E) لمذاب في محلول مقدار إمتصاصه 50% من الضوء الساقط الموجه من مصدر ضوئي احادي اللون بحيث أن طول المسار الضوئي

داخل خلية الإمتصاص يساوي (1 cm) وأن تركيز المذاب في المحلول يساوي . (0.1 M)

الحل :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{ECI}$$

من قانون بير - لمبرت

$$\text{Log} \frac{I}{I_0} = ECI$$

حيث E تعبر عن معامل الأمتصاص المولي ، فإذا إمتص 50% من الضوء الساقط فإن الضوء للخارج يساوي 50% أيضاً لذا نجد أن :

$$\text{Log} \frac{100\%}{50\%} = E \times 0.1 \times 1$$

$$\therefore \text{Log} 2 = 0.1 E$$

$$E = \frac{0.31}{0.10} = 3.1 \text{ Litrs mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

مثال (3)

وجد أن حاصل الكم لتجزؤ بخار الأسيتون يساوي 1 في جميع الأطوال الموجية للشعاع الممتص وفي درجة حرارة 150°C . ما هي كمية الأسيتون بالجرامات التي تتجزأ لكل جول من الشعاع الممتص الذي طوله الموجي 254 nm .

الحل :

عدد مولات الأسيتون المتجزأ ولكل سم³ لكل ثانية

$$\emptyset = \frac{\quad}{\quad}$$

عدد الأينشتاين الممتصة لكل سم³ لكل ثانية

حيث \emptyset تمثل تجزؤ بخار الأسيتون ، وبما أن طاقة الأشعاع الذي طوله الموجي 254 nm تبلغ :

$$E = h \frac{C}{\lambda} = \frac{(6.6 \times 10^{-27} \text{ erg / sec / quanta}) \times 3 \times 10^{10} \text{ cm / sce}}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.078 \text{ erg / quanta}$$

ولما كان الشعاع الممتص يساوي (جول واحد) ويساوي 10^{-7} erg وهذا بدوره يعبر عن مجموع الطاقة الممتصة إثناء الإشعاع لذلك فإن عدد الفوتونات الممتصة (quanta) يساوي مجموع الطاقة الممتصة مقسوماً علي الطاقة الممتصة من قبل جزيئة واحدة وتساوي طاقة الفوتون الممتصة :

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{10^7 \text{ erg}}{0.078 \times 10^{10} \text{ erg / quanta}}$$

ولما كان الأينشتاين الواحد = عدد أفوجادرو من الجزيئات لذلك :

$$\text{عدد الأينشتاين} = \frac{\text{عدد الفوتونات}}{\text{عدد أفوجادرو}}$$

$$= \frac{1.28 \times 10^{18} \text{ quanta}}{6.03 \times 10^{23} \text{ quanta / Einstein}} = 0.212 \times 10^{-5} \text{ Einstein}$$

$$\therefore \emptyset = 1 = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيتون المتجزأ}}{\text{عدد الأينشتاين الممتصة}}$$

$$1 = \frac{X \text{ mole}}{0.212 \times 10^{-5}} \quad \therefore X = 0.212 \times 10^5 \text{ mole / Einstein}$$

ويساوي عدد مولات الأسيتون المتجزئ . وحيث أن :

$$\frac{\text{الوزن (جرام)}}{\text{الوزن (جرام)}} = \frac{\text{الوزن (جرام)}}{\text{الوزن الجزيئي}} \equiv (X) \text{ عدد المولات}$$

58

$$\therefore X = 0.212 \times 10^{-5} =$$

أي أن الوزن = 12.296×10^{-5} جرام .

مثال (4)

سلط شعاع ضوئي نو طول موجي قدرة 254 nm علي خلية تحتوي علي محلول
حجمه 10 سم³ من حمض السيناميك تركيزة 0.049 M ممزوجاً مع (0.1 M) من
مادة فوسفات اليورانيل وبعد إمتصاص 0.8×10^8 إرج من الإشعاع ، وجد أن تركيز
حامض السيناميك قد إنخفض إلي (0.038 M) . إحسب حاصل الكم ، Ø ، للتجزؤ
الضوئي لحمض السناميك .

الحل :

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

$$= \frac{(6.6 \times 10^{-27} \text{ erg / quanta}) \times 3 \times 10^{10} \text{ cm / sec}}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.078 \times 10^{-10} \text{ erg / quanta}$$

ولما كان :

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{\text{الطاقة الكلية}}{\text{طاقة الفوتون}}$$

$$= \frac{8.0 \times 10^8}{7.8 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}}$$

$$= \frac{1.03 \times 10^{20} \text{ quanta}}{6.03 \times 10^{23} \text{ quanta / Einstein}} = 0.16 \times 10^{-3} \text{ Einstein}$$

لذا فإن عدد المولات المتفاعلة لكل لتر من المحلول يساوي

$$(0.049 - 0.038) \times \frac{10 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mole / liter}$$

عدد المولات المتجزئة

$$\emptyset = \frac{\text{عدد المولات المتجزئة}}{\text{عدد الأيونات الممتصة}}$$

عدد الأيونات الممتصة

$$\emptyset = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{1.61 \times 10^{-4}} = 0.65$$

مثال (5)

تم توجيه ضوء ذي طول موجي معين الي خلية الإمتصاص ذات ممر ضوئي يساوي 0.5 Cm فإذا علمت أن شدة الضوء النافذ يساوي 0.25 من الضوء الساقط علي الخلية . إحسب كمية الأمتصاص المولارية للمادة المذابة .

الحل :

$$\frac{I_o}{I} = 10^{ECl}$$

طبقاً قانون بير - لامبرت

شدة الضوء الساقط = I_o ، شدة الضوء النافذ = $I = 0.25$

$$\frac{1.0}{0.25} = 10^{E \times 0.01 \times 0.5}$$

$$\text{Log } \frac{1.0}{0.25} = E \times 0.01 \times 0.5$$

$$\text{Log } 4.0 = E \times 0.005$$

$$\therefore 0.69 = E \times 0.005$$

$$E = \frac{0.69}{0.005} = \frac{690}{5} = 158.$$

مثال (6)

وجد أن حاصل الكم لتجزء بخار يوديد الهيدروجين يساوي $\Phi = 2$. ما هو عدد المولات من يوديد الهيدروجين التي تتجزأ عند إمتصاص طاقة ضوئية قدرها واحد KJ من أشعة ساقطة بطول موجي قدره (253.7) .

الحل :

الطاقة الممتصة من قبل مول واحد من يوديد الهيدروجين تساوي

$$E = h \frac{C}{\lambda} = \frac{(6.03 \times 10^{23})(6.62 \times 10^{-24})(3.0 \times 10^8)}{2573 \times 10^{-8}}$$

$$= 471.6 \text{ KJ / mole}$$

كذلك فإن عدد الأينشتاين الممتصة من قبل مول واحد من HI هو :

$$\text{عدد الأينشتاين} = \frac{\text{الطاقة الكلية}}{\text{طاقة الفوتون الواحد}}$$

$$= \frac{1 \text{ KJ}}{471.6 \text{ KJ}}$$

ولما كان

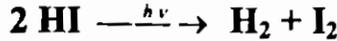
$$\Phi_{\text{HI}} = \frac{\text{عدد الجزيئات من (HI) المتجزئة (مولات)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}} =$$

$$\frac{2}{471.6} = 4.24 \times 10^{-3}$$

والتي تمثل عدد مولات يوديد الهيدروجين المتجزئة لكل KJ من الأشعة الممتصة

مثال (7)

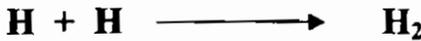
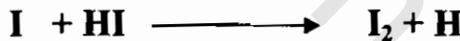
إذا كان حاصل الكوانتم (الكم) الخاص بتجزؤ يوديد الهيدروجين إلى غازي الهيدروجين H_2 واليود I_2 يساوي (2) وفي درجات حرارية عالية حسب المعادلة :



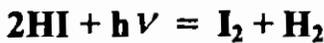
ضع ميكانيكية مناسبة للتفاعل السابق وبرهن من هذه الميكانيكية أن حاصل الكم لهذا التفاعل الكيميائي الضوئي يساوي (2) .

الحل :

الميكانيكية المقترحة هي :



ومن حاصل جمع طرفي المعادلات الثلاث أعلاه نحصل على :



ومن المعادلة الأخيرة نستنتج أن إمتصاص فوتون واحد ($h\nu$) من الطاقة الضوئية يؤدي الي تجزؤ جزيئين من مركب HI لكي يعطي جزيئة يود وجزيئة هيدروجين وبهذا يمكن البرهنة بأن حاصل الكم لهذا التفاعل الضوئي يساوي 2 :

عدد الجزيئات المتجزئة من (HI)

$$\theta_{HI} = \frac{\text{عدد الجزيئات المتجزئة من (HI)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\theta_{HI} = \frac{2}{1} = 2.$$

" الأسئلة "

- 1- إشرح مع الأستنتاج قانون - لامبرت - بير ؟
- 2- أذكر مع الشرح قانون المكافئ الفوتوكيميائي (اينشتاين) ؟
- 3- إشرح القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية ؟
- 4- بين ما الذي يحدث لذرة مثارة A^* ؟
- 5- إشرح مع الرسم منحنيات الطاقة الكامنة ؟
- 6- إكتب مذكرات عن الأطياف الألكترونية وقاعدة فرانك-كوندن ؟
- 7- بين بالشرح المقصود بتعددية الدوران المغزلي ؟
- 8- تكلم بالتفصيل عن الطرق المختلفة لتبديد طاقة الأثارة ؟
- 9- أكتب ما تعرفه عن عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة ؟
- 10- بين حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار ؟
- 11- إشرح كيف يمكن تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي ؟
- 12- وضح كيف يمكن إستنتاج قانون السرعة للتفاعلات التالية :
 - أ - تكوين بروميد الهيدروجين .
 - ب - تكوين رابع كلوريد الكربون .
- 13- إشرح ما الذي يحدث للتفاعلات الضوئية الآتية :
 - أ - تفكك يوديد الهيدروجين .
 - ب - تفكك الأمونيا .
 - ج - تفكك رباعي كربونيل النيكل .
 - د - تفكك الأسيتون .
- 15- بين بالشرح كيفية تكوين الصورة ؟