كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الاولى /نظري/د.سعود

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة الأولى	الكيمياء الضوئيـــــة	الاثنين: 07/10/2024
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024	الفصل الأول مفاهيم تمهيدية Introductory Concepts	د. سعود عبد الحليم كده

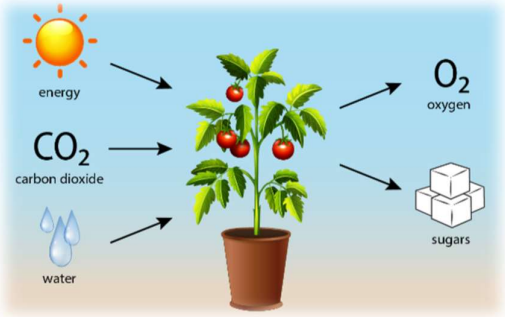
تضمن هذه المحاضرة:

4381 كلمة تشمل: 23326 حرف موزعة ضمن: 16 صفحة

محتوى الفصل الأول

في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على:

- فهم مبدأ الطبيعة الكمية للضوء والمادة بحيث تكون قادراً على رسم مخططات بسيطة توضح مستويات الطاقة في الذرات والجزيئات.
- ربط الطول الموجي للإشعاع الكهرومغناطيسي بتردده وطاقته.
- فهم العلاقة بين الطول الموجي للإشعاع الكهرومغناطيسي الذي تمتصه عينة وقدرتها على إحداث تغيير كيميائي.
- فهم كيفية حدوث الامتصاص والانبعاثات التلقائية والانبعاثات المحفزة في التفاعلات الضوئية.
- استخدام وتفسير مخططات الطاقة المدارية الذرية والجزيئية البسيطة.
- استيعاب بعض التعاريف والمفردات التي تفيد في هذا المجال.



الكيمياء الضوئية هي فرع من الكيمياء الذي يرتبط بالتفاعلات بين المادة والفوتونات من الضوء المرئي أو فوق البنفسجي والعمليات الفيزيائية والكيميائية اللاحقة التي تحدث نتيجة حالة الإثارة الإلكترونية التي يسببها امتصاص الفوتون.

لكن السؤال:

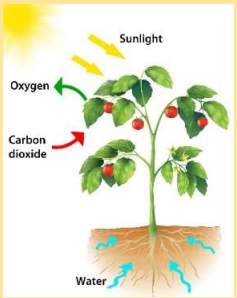
ما هي آلية ذلك؟

هذا ما سنتعرف عليه تباعاً.

المحتوى

الصفحة	
3	التفاعلات الكيميائية الضوئية والحرارية.
4	التفاعل الكيميائي الضوئي.
7	العمليات الأساسية لتفاعل المادة والضوء.
13	الظواهر المترافقة مع حالة الاثارة الالكترونية.
13	الطبيعة الكوانتية للمادة والضوء.

يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة PHOTOCHEMISTRY على تطبيق تلغرام وفق الرابط:
@Photochemistry_tartousuniv



الهدف التعليمي من المحاضرة الأولى

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ تعريف الكيمياء الضوئية ومعرفة أهم الاختلافات بين التفاعلات الكيميائية الضوئية والتفاعلات الكيميائية الحرارية.
- ✓ خصائص التفاعل الكيميائي الضوئي ومبدأ امتصاص الضوء.
- ✓ الطبيعة الكوانتية للمادة والضوء وأهم العمليات الحاصلة بينهما.
- ✓ التعرف على بعض المصطلحات والوحدات المستخدمة في هذا المجال.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

عزيزي الطالب:

الآن قبل أن نتطرق للتعاريف التمهيدية دعنا نتعرف على **الوحدات الأكثر استخداماً** في دراستنا هذه:

- **J** أو **kJ**

تستخدم للتعبير عن طاقة الفوتون، وتمثل طاقة مول واحد من الفوتونات (6.023×10^{23} Photon) بـ **أينشتاين** Einstein وتقاس بـ $Kj.mol^{-1}$

حيث يعطى كل **1** أينشتاين من الضوء ذو طول الموجة λ من خلال العلاقة التالية:

$$N_A hC/\lambda$$

حيث N_A عدد آفوكادرو ويساوي ($6.023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$).

- **eV**

هي واحدة قياس الطاقة وتعطى وفق ما يلي:

$$1\ eV = 1.602 \times 10^{-19} j$$

- **S^{-1}** أو **Hz**

هي واحدة قياس التواتر، حيث:

$$1Hz = 1\ S^{-1}$$

- **nm** أو **Å**

nm (نانومتر nanometer) أو **Å** (انغستروم angstrom) هي واحدة الطول الموجي، حيث:

$$1\ nm = 10^{-9}\ m$$
$$1\ Å = 10^{-10}\ m = 10^{-8}\ cm$$

- **العدد الموجي $\bar{\nu}$:**

يستخدم هذا المصطلح أحياناً في بعض المراجع، ويمثل عدد الأطوال الموجية في السنتمتر، وبالتالي يحتوي العدد الموجي على واحدات في السنتمتر **cm^{-1}**.

هذه أهم الواحدات، ومن خلال دراستنا سنتعرف على المزيد.

I-1 - التفاعلات الكيميائية الضوئية والحرارية

Photochemical and Thermochemical reactions

I-1 -1- التفاعلات الكيميائية الحرارية Thermochemical Reactions

تحدث التفاعلات العادية Ordinary Reactions عن طريق امتصاص الطاقة الحرارية من الوسط الخارجي، حيث يتم تنشيط Energized الجزيئات المتفاعلة مما يؤدي لجعل التصادمات Collisions فعالة وبالتالي حدوث التفاعل، يطلق على هذه التفاعلات التي تتم بوجود الحرارة وبغياب الضوء اسم **التفاعلات الحرارية أو المظلمة** Dark Reactions، وتكون هذه التفاعلات عفوية Spontaneous ويرافقها انخفاض في الطاقة الحرة، بينما في بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية تصاحبها زيادة في الطاقة الحرة Free Energy.

I-1 -2- التفاعلات الكيميائية الضوئية Photochemistry Reactions

تحدث هذه التفاعلات نتيجة التعرض للإشعاعات الضوئية Exposure of light Radiations، حيث يوفر الضوء الطاقة اللازمة Required Energy لإجراء التفاعلات الكيميائية الضوئية، تُستخدم الإشعاعات المرئية Visible والأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet (طول موجة 2000-8000Å) كأساس في التفاعلات الكيميائية الضوئية، وهذه التفاعلات تتم على مرحلتين.

يؤدي امتصاص الضوء لحدوث التفاعل الذي يدعى **التفاعل الكيميائي الضوئي**، وذلك نتيجة امتصاص جزيئات المادة الطاقة الضوئية، حيث تقود هذه الاستجابة الجزيئات إلى تجربة حالة من الإثارة المؤقتة Temporary excited state نتيجة القفزات الإلكترونية، وبالتالي تتغير خصائصها الفيزيائية والكيميائية عن الجزيء الأولي للمادة (الجزيئات الحقيقة)، فهل وضحت الفكرة؟

من خلال ما سبق يمكننا إيجاز أهم أوجه التشابه والاختلاف بين هذين النوعين من التفاعلات وفق ما هو موضح في **الجدول (I-1):**

الجدول (I-1)

الفرق بين التفاعلات الكيميائية الضوئية والتفاعلات الكيميائية الحرارية

	التفاعلات الكيميائية الضوئية	التفاعلات الكيميائية الحرارية
1	تتضمن امتصاص الضوء أو إصداره.	تتضمن امتصاص الحرارة أو توليدها.
2	تحدث بوجود الضوء الذي يعتبر أساسياً لحدوث التفاعل.	تحدث في الظلام أو بوجود الضوء.
3	نسبة التفاعلات الحاصلة تعتمد على شدة الضوء الممتص.	لا تتأثر نسبة التفاعلات الحاصلة بشدة الإضاءة.
4	يمكن أن يكون التغير في الطاقة الحرة سالباً أو موجباً.	يكون التغير في الطاقة الحرة دائماً سالباً.
5	تعتمد على درجة الحرارة ولكن هذا التأثير هو ضئيل جداً على سير التفاعل.	تعتمد على درجة الحرارة التي لها تأثير كبير على سير التفاعل.
6	تتم على مرحلتين.	تتم بمرحلة واحدة.
7	هو التفاعل الحراري للحالة المثارة الكترونياً للجزيء.	هو التفاعل الحراري للحالة الأرضية.
8	التنشيط الكيميائي الضوئي Photochemical Activation هو انتقائي للغاية، حيث أن امتصاص فوتون يثير ذرة معينة أو مجموعة ذرات لتصبح طرفاً في التفاعل.	التنشيط الحراري الكيميائي ليس انتقائياً في الطبيعة.

I-2 - التفاعل الكيميائي الضوئي Photochemical Reaction Definition

هو تفاعل كيميائي يبدأ بامتصاص الضوء كشكل من أشكال الطاقة بحيث يتم إطلاق حالات الذروة المؤقتة أثناء امتصاص الجزيئات للضوء مما ينتج عنه اختلافات فيزيائية وكيميائية في الخصائص إلى حد كبير عن الجزيئات الحقيقية.

وبالتالي فرع الكيميائي الذي يدرس التفاعلات الضوئية يدعى **الكيمياء الضوئية** Photochemistry.

I-2 -1- مراحل التفاعل الكيميائي الضوئي Steps of Photochemical Reaction

ذكرنا سابقاً أن جميع التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث على مرحلتين:

- **الخطوة الأولى:** يتم تنشيط جزيئات التفاعل عن طريق امتصاص الضوء Absorption of light.
- **الخطوة الثانية:** تمر الجزيئات المنشطة بتغيير كيميائي ضوئي.

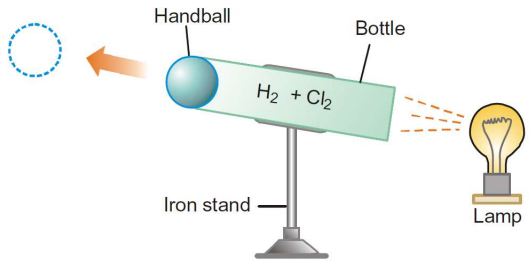
على سبيل المثال:

إن مزيج من الهيدروجين والكلور يبقى دون تغيير مع مرور الوقت:

$$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{Dark} No\ Reaction$$

ولكن عند التعرض للضوء يحدث تفاعل مع دوي انفجار:

$$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{Light} 2HCl$$



الشكل (I-1):
الحبابة الزجاجية المستخدمة في دراسة تأثير الضوء على غاز الكلور.

الشكل (I-1) أعلاه يمثل تجربة توضح إثبات هذه الفكرة، حيث يتم ملئ الزجاجة بكميات متساوية من الهيدروجين H_2 والكلور Cl_2، ويتم إحكام إغلاقها بواسطة كرة صغيرة، فعند تشغيل المصباح يسقط شعاع من الضوء على الخليط من خلال الجزء السفلي من الأنبوبة الزجاجية، مما يؤدي لحدوث التفاعل مترافقاً مع انفجار Explosion، حيث يتم طرد Expelled الكرة مع ارتفاع السرعة بحيث تضرب الجدار المقابل وفق ما هو موضح في الشكل.

إن الآلية المقترحة كخطوة أولى تكون وفق التفاعل:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^*$$

حيث تمثل (Cl^*) ذرات الكلور المنشطة، ويتضح من التفاعل أعلاه أن الخطوة الثانية يمكن أن تتم بغياب الضوء، أي تفاعل ذرات الكلور المنشطة مع الهيدروجين:

$$2Cl^* + H_2 \rightarrow 2HCl$$

ربما أشهر التفاعلات الضوئية هي تلك التي تقوم بها النباتات من خلال عملية التمثيل الضوئي والتي درسناها مراراً في أعوام سابقة، لنتعرف الآن على مختصر هذه العملية إضافة لبعض الأمثلة الثانية عن التفاعلات الكيميائية الضوئية.

I-2 -2- أمثلة عن التفاعلات الضوئية

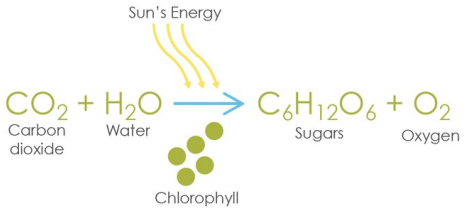
Photochemical Reaction Examples

هذه بعض الأمثلة التي توضح لنا التفاعلات الكيميائية الضوئية من حولنا:

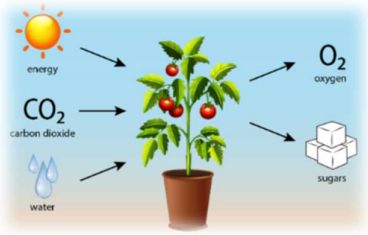
1. التفاعل الكيميائي الضوئي في عملية التمثيل الضوئي

Photochemical reaction in photosynthesis

التمثيل الضوئي Photosynthesis عبارة عن عملية كيميائية ضوئية تمتص بها النباتات الخضراء والأعشاب البحرية والطحالب وبعض أنواع البكتيريا الطاقة الشمسية وتستخدمها لتحويل ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي إلى كربوهيدرات (سكريات) بوجود الماء وفق المعادلة التالية:



باستخدام التمثيل الضوئي، تقوم النباتات بتحويل طاقة ضوء الشمس إلى طاقة كيميائية يتم تخزينها، وبالتالي تشكل كربوهيدرات باستخدام الماء وثاني أكسيد الكربون وتطلق الأكسجين كمنتج ثانوي للتفاعل.



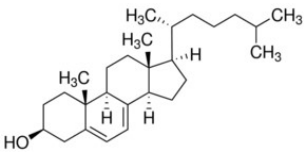
وكما تعلم تتم المحافظة على الحياة الحيوانية بمساعدة الأكسجين والكربوهيدرات.

عزيزي الطالب:

غالبية العمليات التي نراها في الطبيعة هي عمليات كيميائية ضوئية، فقدرتنا على رؤية الأشياء في العالم باستخدام العيون ليست سوى تفاعل كيميائي ضوئي، حيث تغير شبكية العين (تحوي جزيئات خلية مستقبلة للضوء) شكلها بعد تعرضها لضوء الشمس أو امتصاص الضوء، وفيما يلي استكمال لبعض الأمثلة عن التفاعلات الضوئية:

2. تشكل فيتامين (د) Vitamin D formation

يعتبر هذا الفيتامين أساسياً لنمو العظام والأسنان وحتى أداء وظائف الكلى، مع المساعدة في نمو البشرة، وهو مادة كيميائية تدعى 7-ديهيدروكولسترول (7-Dihydrocholestrol) تنتج بعد التعرض لأشعة الشمس، بنيتها الكيميائية وفق ما هو موضح جانباً:



هل تعلم

جوهان لامبيرت
Johann Heinrich Lambert
1728-1777
عالم سويسري متعدد الثقافات قدم مساهمات مهمة في مواضيع الرياضيات والفيزياء (خاصة البصريات) والفلسفة وعلم الفلك وإسقاطات الخرائط.

الفضة Ag
(معادن انتقالية)

Latin Name: Argentum
English Name: Silver
Year Discovered: -----
Phase: Solid
Electron Shell:
$K^2L^8M^{18}N^{18}O^0P^0Q^0R^0$
Electron Configuration:
$[Kr]\ 5s^14d^{10}$
$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$
$5s^14d^{10}$

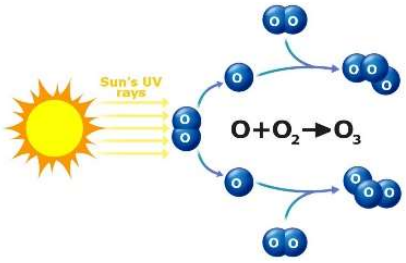
Electrons	Protons	Neutrons
47	47	61
Melting Point		
°C	°F	K
961.9	1763.42	1235.05
Boiling Point		
°C	°F	K
2162	3923.6	2435.15

Density: 10.49 (g/cm³)

عزيزي الطالب:
الكيمياء الضوئية تجدها أقرب إليك من أي فرع آخر، فقط تمعن في مقدرتك على الرؤية تدرك خفايا ما بها.

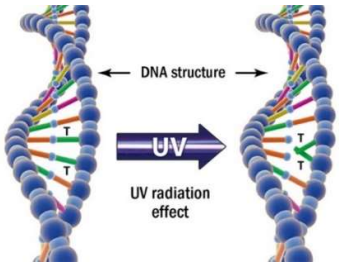
عزز معرفتك بالقراءة

3. تشكل طبقة الأوزون Formation The Ozone Layer



تتشكل هذه الطبقة الموجودة في طبقة الستراتوسفير Stratosphere على الأرض بواسطة التفكك الكيميائي الضوئي للأكسجين الجزيئي إلى ذرات الأكسجين، وهذه الذرات تتفاعل مع جزيئات الأكسجين لتكوين الأوزون O_3 وفق الآلية الموضحة جانباً، وتعتبر هذه الطبقة هي المسؤولة عن حماية الكوكب والحياة عليه من تأثير الأشعة الشمسية خاصة والكونية عامة.

4. تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) The Effect of UV Ray



التي تضر الحمض النووي البشري وتسبب أمراض سرطان الجلد Skin Cancer نتيجة التفاعلات الكيميائية الضوئية.

حيث أن الطاقة العالية التي تمتلكها الأشعة فوق البنفسجية كافية لتحطيم بنية الحمض النووي في الجسم، وبالتالي تكون قادرة إلى احداث أنواع متعددة من الأذية خصوصاً على النسج الحية.

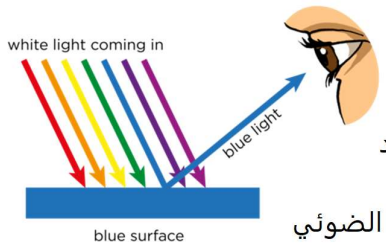
5. عمليات التصوير Photographing

حيث تعتمد العديد من عمليات التصوير في حياتنا اليومية مثل التصوير الشعاعي Xerography والتصوير الفوتوغرافي وما إلى ذلك على العمليات الكيميائية الضوئية.

الأمثلة الموضحة أعلاه تعطيك فكرة حول أهمية التفاعلات الكيميائية الضوئية في حياتنا اليومية والتي بدونها سيكون من المستحيل أن تستمر الحياة على كوكبنا.

من خلال ما سبق تعرفنا على مفهوم التفاعل الكيميائي الضوئي وبعض الأمثلة عليه، فما هي خصائص هذا التفاعل؟

I-2- 3- خصائص التفاعل الكيميائي الضوئي Characteristic of Photochemical Reaction



- ✓ التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث عن طريق امتصاص الضوء.
- ✓ عند استخدام ضوء مؤلف من مجموعة من الألوان، قد لا يبدأ التفاعل الكيميائي الضوئي إلا عند لون محدد (طول موجة محدد).
- ✓ قد يكون التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعل الكيميائي الضوئي سالباً أو موجباً.

وهذا ما سنتعمق به ونفهمه بشكل أعمق في الفقرات والمحاضرات القادمة من خلال أهم تطبيقات الكيمياء الضوئية.

I-3 - العمليات الأساسية لتفاعل المادة والضوء
Basic Processes of the interaction of Matter and Light

هناك ثلاث عمليات أساسية لتفاعل المادة والضوء التي يمكن أن تحفز نقل الإلكترون بين حالتين للطاقة الكوانتية، هذه العمليات هي:

- **امتصاص الضوء.**
- **الانبعاث التلقائي.**
- **الانبعاث المحفز.**

لنوضح الآن مفهوم هذه العمليات، ونتعمق بهم أكثر من خلال محاضرات المقرر القادمة.

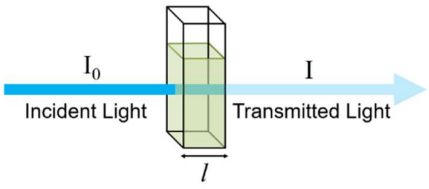
I-3-1- امتصاص الضوء Light Absorption

يجب أن تشتمل **آلية امتصاص الضوء** على ما يلي:

1. وصف مفصل للأحداث الأولية كما هو محدد في تصنيف مسارات التفاعل الكيميائي الضوئي، إضافة للمجال الكوانتي وبالتالي ثوابت جميع العمليات الضوئية والكيميائية الضوئية ذات الصلة.
2. المعلومات حول البنى الكيميائية (الهياكل).
3. مصير العملية التفاعلية وعمرها.

وهذا ما سيتوضح معنا من لاحقاً بشيء من التفصيل.

عندما يمر الضوء عبر وسط محدد، يتم امتصاص جزء منه، هذا الجزء الممتص Absorbed Portion من الضوء هو المسؤول عن حدوث التفاعلات الكيميائية الضوئية.
لفهم هذه الآلية دعنا نفترض أنه لدينا حزمة ضوء أحادي اللون Monochromatic Light تمر من خلال سماكة مقدارها (l) كما هو موضح في **الشكل (I-2)**:



الشكل (I-2):
حزمة ضوئية تمتلك الشدة I_0 تمر من خلال وسط سماكته l، نلاحظ أن شدة الحزمة تتناقص إلى القيمة I .

يختلف مدى امتصاص الضوء بشكل كبير من مادة إلى أخرى، ويتحدد هذا الامتصاص بـ معامل الامتصاص المولي (ε) Molar absorption coefficient.
عندما يتم امتصاص الضوء، تكون شدة Intensity الضوء التي تدخل المادة (I_0) أكبر من شدة الضوء النافذ Transmitted light (I)، وهناك علاقة أسية بين الامتصاص النسبي Relative absorption (I/I_0) والتركيز (C)، وطول المسار Path length (l) للمادة الممتصة.

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon C l} \qquad (1-I)$$

بأخذ اللوغاريتم العشري للطرفين نجد:

تذكر هذا

خصائص التفاعل الكيمائي الضوئي

1. التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث عن طريق امتصاص الضوء.
2. عند استخدام ضوء مؤلف من مجموعة من الألوان، قد لا يبدأ التفاعل الكيميائي الضوئي إلا عند لون محدد (طول موجة محدد).
3. قد يكون التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعل الكيميائي الضوئي سالباً أو موجباً.

التفاعل الكيميائي الضوئي
هو تفاعل كيميائي يبدأ بامتصاص الضوء كشكل من أشكال الطاقة بحيث يتم إطلاق حالات الذروة المؤقتة أثناء امتصاص الجزيئات للضوء مما ينتج عنه اختلافات فيزيائية وكيميائية في الخصائص إلى حد كبير عن الجزيئات الحقيقية.

التفاعلات الكيميائية الحرارية
أو ما يدعى بـ التفاعلات المظلمة، تحدث التفاعلات الكيميائية الحرارية عن طريق التصادم الجزيئي، حيث تكون هذه التفاعلات عفوية ويرافقها انخفاض في الطاقة الحرة، بينما في بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية تصاحبها زيادة في الطاقة الحرة.

التنشيط الكيميائي الضوئي
هو انتقائي للغاية، حيث أن امتصاص فوتون يثير ذرة معينة أو مجموعة ذرات لتصبح طرفاً في التفاعل.

طريقك يحتاج اصرارك وقوتك

$$Log(\frac{I}{I_0}) = -\varepsilon Cl \qquad (2-I)$$

كذلك يمكن كتابة العلاقة السابقة (2-II) وفق ما يلي:

$$\boldsymbol{Log(\frac{I_0}{I}) = \varepsilon Cl} \qquad (3-I)$$

الكمية الموجودة على الجانب الأيسر من المعادلة (3-II) هي الامتصاصية (**A**)، والعلاقة الخطية بين الامتصاصية والتركيز وطول المسار تُعرف باسم **قانون بيير لامبيرت** Beer Lambert Law.

وبالتالي يمكننا أن نكتب:

$$\boldsymbol{A = \varepsilon Cl} \qquad (4-I)$$

هذا الشكل يعبر عن **قانون بيير لامبيرت** وفق مفهوم الامتصاصية، حيث يمكن تطبيق هذا القانون عموماً، إلا في حالة استخدام أشعة ضوئية عالية الشدة مثل الليزر Laser، **فما السبب؟**

هـــــــــــام:

لا يمكن تطبيق قانون بيير لامبيرت في حال استخدام أشعة ضوئية عالية الشدة (الليزر)، حيث ستكون نسبة كبيرة من الأنواع المتألقة (المشعشعة) في الحالة المثارة وليس في الحالة الأرضية، هذا وسيتوضح معنا مفهوم الحالة المثارة تباعاً في المحاضرات القادمة.

نلاحظ من خلال **الشكل (I-2)** في الصفحة السابقة أن شدة الحزمة (الإشعاع) تتناقص من القيمة (I_0) إلى القيمة (I)، وهناك طرق عديدة لتحديد شدة الإشعاع الممتص (شدة الامتصاص) وبالتالي تحديد قيمة هذا التناقص، وقبل الحديث عن طرائق تحديد شدة الامتصاص لنتعرف على مفهوم هام:

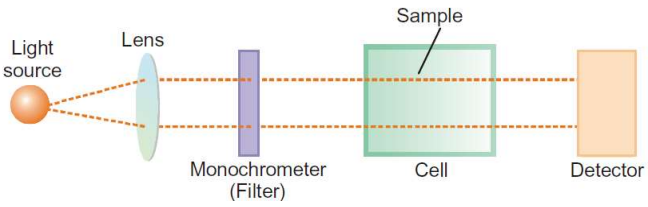
تعريف:

شدة الإشعاع Intensity of Radiation:

عدد الفوتونات التي تمر عبر واحدة المساحة Area Unit خلال واحدة الزمن Time Unit.

I-3-1-1- طرائق تحديد شدة الامتصاص Determination of Absorbed intensity

يحدث التفاعل الكيميائي الضوئي عن طريق امتصاص فوتونات الضوء من قبل الجزيئات، لذلك من الضروري تحديد Determine الشدة الممتصة من الضوء لتحديد نسبة التفاعل Rate of Reaction.



الشكل (I-3):
الرسم التخطيطي للجهاز المستخدم في قياس الشدة الضوئية

الشكل (I-3) أعلاه يوضح الرسم التخطيطي Schematic Diagram لقياس الشدة.

يتم تقديم شعاع ضوئي من مصدر مناسب Suitable Source (مصباح التنغستن Tungsten أو مصباح بخار الزئبق)، ليمر بالتوازي عبر عدسة Lens، ثم يمر الشعاع من خلال "مرشح" أو محدد اللون Mono-chrometer ينتج عنه ضوء ذو طول موجي واحد فقط.

يدخل الضوء أحادي اللون إلى خلية التفاعل Cell المصنوعة من الكوارتز Quartz، جزء من الضوء الذي لا يتم امتصاصهُ يضرب الكاشف Detector.

لذلك يتم قياس شدة الضوء أولاً باستخدام الخلية الفارغة Empty Cell، ثم باستخدام خلية مليئة بعينة التفاعل Reaction Sample. القراءة الأولى تعطي شدة الضوء الساقط (I_o)، بينما القراءة الثانية تعطي شدة الضوء النافذة Transmitted Intensity (I).

إن الفرق بين القراءتين يعبر عن الشدة الممتصة Absorbed Intensity (I_α)، أي:

$$I_0 - I = I_\alpha$$

تستخدم العديد من الكواشف لقياس شدة الضوء الممتص، حيث يمكن أن نميز منها:

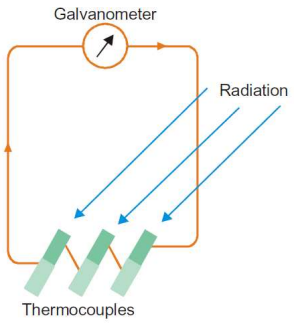
- **العمود الحراري (أو المبرد الحراري)** Thermopile

يصنع من سلسلة من المزدوجات الحرارية التي تختلف عن المعادن (مثل الفضة Silver والبزموث Bismuth) ترتبط مع بعضها البعض، يُعَتم Blackened أحد طرفي المزدوجة عن طريق مصباح أسود، ويترك الطرف الأخر كما هو.

عندما يضرب Strikes الإشعاع الطرف الأسود فإنهُ يمتص الطاقة ويسخن كما هو موضح في **الشكل (I-4)**

يؤدي اختلاف درجة الحرارة بين الطرفين إلى تدفق تيار كهربائي في الدارة يُحَدد من خلال مقياس غلفاني Galvanometer.

يتناسب هذا التيار مع شدة الإشعاع.
تتم معايرة Calibrated المبرد الحراري مسبقاً مقابل مصدر ضوء عياري (قياسي)، أي مصدر معلوم الشدة.

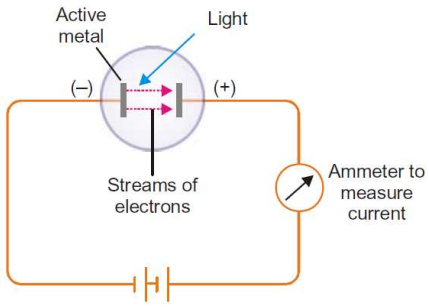


الشكل (I-4):
مخطط لآلية عمل المزدوجات الحرارية.

- **الخلية الكهروضوئية** Photoelectric Cell

يمكن استخدام الخلية الكهروضوئية الموضحة في **الشكل (I-5)** بشكل ملائم لقياس شدة الضوء.
يتسبب الضوء الذي يضرب القطب المعدني النشط Active Metal (السيزيوم Cesium أو الصوديوم Sodium أو البوتاسيوم Potassium) في انبعاث تيار من الإلكترونات Streams of Electrons.

يتدفق التيار عبر الدائرة، حيث يمكن قياس هذا التيار باستخدام مقياس التيار الكهربائي Am-meter، حيث تتناسب Proportional شدة الضوء مع قيمة التيار.



الشكل (I-5):
مخطط لآلية عمل المزدوجات الحرارية.

- **مقياس الأكتينو متر الكيميائي** Chemical Actinometer

الأكتينو متر عبارة عن أداة لقياس شدة الإشعاع خصوصاً الأشعة فوق البنفسجية.
يستخدم مقياس الشدة الإشعاعية الكيميائي تفاعلاً كيميائياً يمكن تحديد معدله بسهولة، وأحد هذه الأجهزة البسيطة هو مقياس نشاط أكسالات اليورينيل Uranyl Oxalate.

يحتوي هذا المقياس على حمض الأكساليك (**0.05 M**)، وعلى كبريتات اليورينيل في الماء (**0.01 M**)، عندما يتعرض للإشعاع يتفكك Decomposed حمض الأكساليك إلى CO_2 وCO وH_2O.

$$UO_2^{2+} + h\nu \longrightarrow (UO_2^{2+})^*$$

$$(UO_2^{2+})^* + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\\\text{oxalic acid}\end{matrix} \longrightarrow UO_2^{2+} + CO_2 + CO + H_2O$$

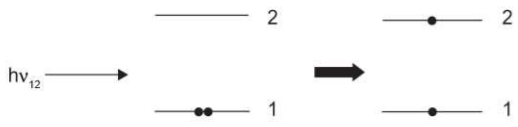
يمكن تحديد تركيز حمض الأكساليك المتبقي بمعايرتهِ باستخدام محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ القياسي.

التركيز المستهلك Used Up Concentration لحمض الأكساليك هو مقياس لشدة الإشعاع.

تعرفنا على مفهوم امتصاص الضوء وسلطنا الضوء على الكواشف التي تحدد شدة الامتصاص، لكن السؤال:

ما هي الآلية التي يتم فيها امتصاص الضوء؟

يمكن لفوتون لديه طاقة مساوية لفرق الطاقة بين حالتين إلكترونيتين أن يستخدم طاقته لنقل إلكترون من مستوى الطاقة الأدنى إلى مستوى الطاقة الأعلى، مما ينتج عنه حالة من الإثارة الإلكترونية كما في **الشكل (I-6)** المجاور.



الشكل (I-6):
آلية امتصاص الضوء

حيث **يتم تدمير الفوتون بالكامل** في هذه العملية، وتصبح طاقته جزءاً من الطاقة الكلية للأنواع الممتصة.

I-3 -1-2- مبادئ امتصاص الضوء Principles of Light Absorption

هناك مبدأين أساسيان يتعلقان بامتصاص الضوء هما أساس فهم التحولات الكيميائية الضوئية ويعتبران قانونان أساسيان يحكمان Governing هذا الفرع في الكيمياء:

- **قانون كروش درابر** Grotthuss – Draper Law:

ينص على أن:

"الضوء الذي يمتصه كيان كيميائي هو وحده الذي يمكنه إحداث تغيير كيميائي ضوئي"

أي عندما يسقط الضوء على خلية تحتوي على خليط تفاعل، يمتص بعض الضوء وينتقل الضوء المتبقي، عندها يكون المكون الممتص للضوء قادر على إنتاج التفاعل.

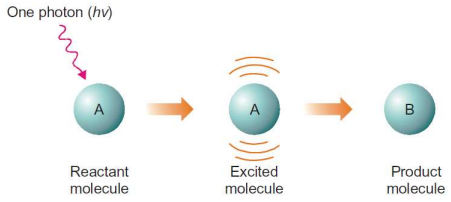
ومع ذلك، فهذا لا يعني أن امتصاص الإشعاع يجب بالضرورة أن يتبعه تفاعل كيميائي، عندما تكون الظروف غير مواتية لتفاعل الجزيئات، تظل الطاقة الضوئية غير مستخدمة، حيث يمكن إعادة انبعاثها على شكل حرارة أو ضوء.

- **قانون ستارك – آينشتاين** Stark-Einstein Law:

ينص على أن:

"الفعل الأساسي Primary act **لامتصاص الضوء بواسطة الجزيء هو عملية كوانتية (كمية) واحدة، وهذا يعني أن لكل فوتون واحد ممتص جزيء واحد فقط مثار"**

يتم الالتزام بهذا القانون في الغالبية العظمى من الحالات، لكن الاستثناءات تحدث عند استخدام مصادر ضوئية شديدة الشدة مثل الليزر لتشعيع عينة (كما في التصوير بالأشعة السينية)، في هذه الحالة قد يحدث امتصاص متزامن أو تسلسلي لفوتونين أو أكثر.



الشكل (I-7):
توضيح لقانون ستارك – آينشتاين الذي يبين أن امتصاص فوتون واحد يؤدي إلى إثارة جزيء واحد (أي تحلل جزيء واحد Decomposed)

يدعى هذا القانون أيضاً بقانون التوازن الكيميائي الضوئي، حيث نلاحظ أن الجزيء A يمتص فوتون من الأشعة الضوئية ويصبح منشطاً (أي جزيء مثار Excited Molecule)، عندها يتحلل الجزيء المثار **A*** ليعطي الجزيء **B** كناتج عن التفاعل، يمكن التعبير عن ذلك بالشكل الموضح جانباً:

$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$
$$A^* \longrightarrow B$$
$$\text{overall} \quad A + h\nu \longrightarrow B$$

عملياً نحن نستخدم الكميات المولية، لذلك يمكننا القول إن مول واحد من المادة **A** يمتص مول واحد من الفوتونات أو (**1**) أينشتاين من الطاقة **E**.
يمكن حساب **E** من خلال التعبير التالي:

$$E = \frac{2.859}{\lambda} \times 10^5 Kcal.mol^{-1}$$

من خلال ما سبق نلاحظ أن التفاعل الكيميائي الضوئي الكلي يشمل مرحلتين:

- التفاعل الأولي Primary Reaction.
- التفاعل الثانوي Secondary Reaction.

وهذا ما لاحظناه في الفرق بين التفاعلات الحرارية والضوئية، وهو أن التفاعلات الضوئية تتم بأكثر من خطوة، لنوضح ذلك:

يحدث التفاعل الأولي عن طريق امتصاص الأشعة Absorption of Radiation، بينما التفاعل الثانوي هو عبارة عن تفاعل حراري يحدث لاحقاً للتفاعل الأولي.

على سبيل المثال:

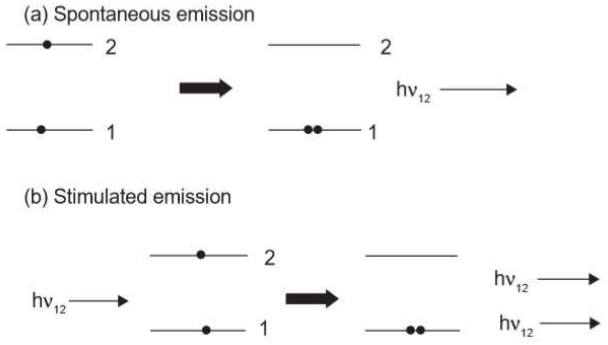
يتفكك حمض بروميد الهيدروجين **HBr** وفق ما يلي:

$HBr + h\nu \longrightarrow H + Br$		Primary reaction
$HBr + H \longrightarrow H_2 + Br$		Secondary reaction
$Br + Br \longrightarrow Br_2$		Secondary reaction
$2HBr + h\nu \longrightarrow H_2 + Br_2$		Overall reaction

حيث نلاحظ أن التفاعل الأولي يتبع قانون التكافؤ الكيميائي الضوئي بدقة عالية، بينما التفاعلات الثانوية غير مهتمة بهذا القانون حيث لا نلاحظ في طرفي المعادلة عندها مدلول على التفاعل الضوئي.

I-3-2- الانبعاث التلقائي Spontaneous Emission

يحدث عندما تصدر ذرة أو جزيء مثار فوتون ذي طاقة تساوي فرق الطاقة بين الحالتين دون تأثير ذرات أو جزيئات أخرى كما في **الشكل (I-8-a)**:



الشكل (I-8): a عملية الانبعاث التلقائي، **b** عملية الانبعاث المُحَفّز.

ويعبر عن هذه الحالة بالمعادلة:

$$R^* \rightarrow R + h\nu_{12}$$

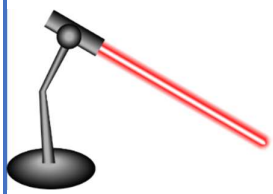
حيث ينبعث الضوء من بدن المادة في أوقات عشوائية وفي جميع الاتجاهات، بحيث تكون الفوتونات المنبعثة خارج الطور مع بعضها البعض في ذات الزمان والمكان، لذلك يطلق على الضوء الناتج عن الانبعاثات التلقائية **الضوء غير المتماسك** Incoherent light.

I-3-3- الانبعاث المحفز Stimulated Emission

يحدث هذا الانبعاث عندما يتفاعل فوتون ذو طاقة مساوية لفرق الطاقة بين حالتين مع ذرة أو جزيء مثار كما في **الشكل (I-8-b)** أعلاه.

يعبر عن هذه الحالة بالمعادلة:

$$R^* + h\nu_{12} \rightarrow R + 2h\nu_{12}$$



تكون الفوتونات الناتجة عن الانبعاثات المحفزة في ذات الطور مع الفوتونات المحفزة وتتحرك معها في ذات الاتجاه، أي أن:

الضوء الناتج عن الانبعاث المحفز هو **ضوء متماسك** Coherent light، وتشكل هذه الانبعاثات أساس عمل الليزر.

تذكر هذا

$$log\frac{I}{I_0} = -\in Cx$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون بيير لامبيرت، يشكل هذا القانون أساس طرائق القياسات الطيفية في التحاليل الكيميائية.

تستخدم العديد من الكواشف لقياس شدة الضوء الممتص، حيث يمكن أن نميز منها:

- العمود الحراري.
- الخلية الكهروضوئية.
- مقياس الأكتينو متر الكيميائي.

في الخلية الكهروكيميائية يتسبب الضوء الذي يضرب القطب المعدني النشط (السيزيوم أو الصوديوم أو البوتاسيوم) في انبعاث تيار من الإلكترونات.

يتدفق التيار عبر الدائرة، حيث يمكن قياس هذا التيار باستخدام مقياس التيار الكهربائي، حيث تتناسب شدة الضوء مع قيمة التيار.

بينما في مقياس الأكتينو متر الكيميائي يستخدم مقياس الشدة الإشعاعية الكيميائي تفاعلاً كيميائياً يمكن تحديد معدله بسهولة، وأحد هذه الأجهزة البسيطة هو مقياس نشاط أكسالات اليورينيل.

يحتوي هذا المقياس على حمض الأكساليك (0.05 M)، وعلى كبريتات اليورينيل في الماء (0.01 M)، عندما يتعرض للإشعاع يتفكك حمض الأكساليك إلى CO_9 CO_2 H_2O_9.

من قياس تركيز حمض الأكساليك المتبقي يمكن معرفة الشدة الضوئية المستخدمة.

شرب الماء بشكل كاف يعزز التفاعلات الحيوية داخل جسمك

وجدنا من خلال ما سبق أن التفاعل الضوئي يترافق مع حالة إثارة للجزيء، هذه الحالة قد تترافق ببعض الظواهر، **فما هي؟**

I-4 - الظواهر المترافقة مع حالة الإثارة الإلكترونية

Phenomena associated with an electronic excitation state

تنتج حالة الإثارة الإلكترونية كما وجدنا عند امتصاص الضوء نتيجة اكتساب طاقة الفوتون التي تكون كافية لنقل الإلكترون من سويتهِ الطاقية الأرضية المستقرة إلى سوية طاقية أعلى تعتمد على طاقة الفوتون الممتص، وهذه العملية غالباً ما يرافقها مجموعة من التغيرات الكيميائية أو الفيزيائية يمكن ايجازها وفق ما يلي:

- في بعض الأحيان، يمكن أن تؤدي الإثارة الإلكترونية Electronic Excitation إلى تغييرات كيميائية، مثل تلاشي الأصباغ Fading of Dyes، أو التمثيل الضوئي في النباتات Photosynthesis in plants، أو اسمرار البشرة Suntans، أو حتى تحلل الجزيئات Degradation of Molecules.
- في حالات أخرى، قد تتعرض الحالة المثارة الكترونياً لإلغاء تنشيط عدد من العمليات الفيزيائية، مما ينتج عنه انبعاث الضوء Light Emission (التلألؤ Luminescence)، أو تحويل الطاقة الزائدة Excess energy إلى حرارة، حيث يتم إعادة تشكل الحالة الأرضية الأصلية.
- يمكن أن تتفاعل الحالات المثارة الكترونياً أيضاً مع جزيئات الحالة الأرضية، مما يؤدي إلى تفاعلات نقل الطاقة أو نقل الإلكترون شريطة استيفاء معايير معينة Certain Criteria.

من خلال ما سبق يمكننا تعريف الكيمياء الضوئية كالتالي:

تعريف:

الكيمياء الضوئية Photochemistry

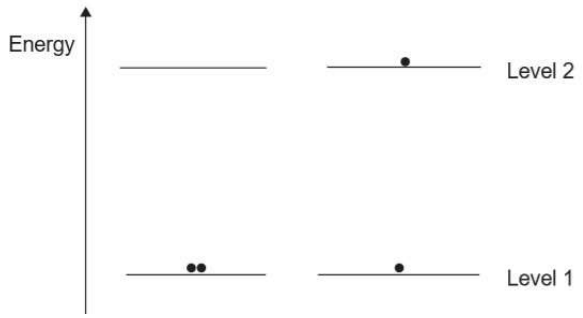
هي دراسة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية التي تنتج عن التفاعل الحاصل بين المادة والضوء المرئي أو فوق البنفسجي.

رأينا أن أساس التفاعلات الكيميائية الضوئية هو الفوتون وطاقتهِ اللازمة لحدوث التفاعل، لنسلط الضوء الآن على الطبيعة الكوانتية للمادة والضوء حتى نفهم ماذا يحدث مما يسهل علينا تفسير آلية التفاعلات الضوئية.

I-5 - الطبيعة الكوانتية للمادة والضوء The Quantum Nature of Matter and light

سمح تطور نظرية الكم The Quantum theory في أوائل القرن العشرين بإجراء تنبؤات تتعلق بخصائص وسلوك المادة والضوء، حيث وجد أن الإلكترونات الموجودة في المادة لها خصائص تشبه الموجة والجسيمات على حد سواء، وتبين نظرية الكم أن طاقة المادة قابلة للقياس، وأن المادة تمتلك طاقات محددة.

تحتوي مستويات الطاقة الكميّة للمادة على مستويات منفصلة للطاقة كما في حالة الضوء المرئي أو فوق البنفسجي، وهكذا فإن امتصاص الضوء المرئي أو فوق البنفسجي من خلال المادة يمكن أن يثير الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، مما ينتج أنواعاً مثارة الكترونياً كما هو موضح في **الشكل (I-9)**.



التوزيع الإلكتروني الأخفض طاقة
(الحالة الأرضية الإلكترونية)

التوزيع الإلكتروني الأكثر طاقة
(حالة إثارة الكترونية)

الشكل (I-9):
مستويات الطاقة المحددة في المادة، حيث يمكن العثور على الإلكترون (•) في أي من مستويي الطاقة الموضحين.

وفقاً لنظرية الكم (النظرية الكوانتية)، فإن الضوء قابل للقياس، يحدث امتصاص أو انبعاث الضوء عن طريق نقل الطاقة كفوتونات، تتمتع هذه الفوتونات بخصائص تشبه خصائص الموجة والجسيم كلاهما، ولكل فوتون طاقة محددة (**E**) تعطى وفق **قانون ماكس بلانك** Max Planck's Law:

$$\boldsymbol{E = h\nu}$$

حيث:

h ثابت بلانك (6.626×10^{-34} J.s = 6.626×10^{-27} Erg.s).

$\boldsymbol{\nu}$ تواتر ذبذبة الفوتون Frequency of oscillation of photon ويعطى بواحدة S^{-1} أو Hertz (Hz).

يستخدم الجداء $\boldsymbol{h\nu}$ في معادلات العمليات الضوئية الفيزيائية والكيميائية لتمثيل الفوتون.

على سبيل المثال:

بالنسبة لجزيء **R** في حالته الأرضية Ground State الذي يمتص الفوتون لإنتاج جزيء مثار الكترونياً **R^***، تكتب العملية وفق ما يلي:

$$R + h\nu \rightarrow R^*$$

يتأرجح كل فوتون مع الطول الموجي **λ**، حيث يعطى الطول الموجي وفق العلاقة التالية:

$$\boldsymbol{\lambda = C/\nu}$$

حيث:

C سرعة الضوء و تساوي (3×10^{10} $cm.sec^{-1}$).

وبالتالي يكون لدينا:

$$\boldsymbol{E = h\nu = hC/\lambda} \qquad (5 - I)$$

توضح هذه المعادلة الخصائص الهامة المتعلقة بطاقة الفوتونات.

إذاً تتناسب طاقة الفوتونات بشكل **طردي** Proportional مع تواترهِ **وعكساً** Inversely مع طول موجتهِ.

ملاحظـــــــة:

إذا كان طول الموجة **λ** معطى بواحدة (**cm**)، عندئذٍ يعبر عن الطاقة بواحدة (**Ergs**)، حيث:

$$\mathbf{1}\text{J} = \mathbf{10^7}\ \text{Ergs}$$

إن طاقة (**E**) عدد أفوكادو (**N**) من الفوتونات يشار إليها بـ (**1** Einstein)، وبالتالي يكون لدينا:

$$\boldsymbol{E} = NhC/\lambda \qquad (6-\text{I})$$

بتعويض قيمة عدد أفوكادو ($\mathbf{N}=6.023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$)، وقيمة كل من ثابت بلانك (**h**) وسرعة الضوء في المعادلة (**6 - I**) نجد:

$$\boldsymbol{E} = \frac{1.196 \times 10^{8}}{\lambda} erg.mol^{-1}$$

إذا تم التعبير عن طول الموجة بواحدة الأنغستروم، $\mathbf{10^{-8}}$ cm =**1**Å، عندها يكون:

$$\boldsymbol{E} = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} erg.mol^{-1} \qquad (7-\text{I})$$

وبما أننا نعلم أن: **1** cal = **4.184 x10^7** erg

عندها تعطى الطاقة بواحدة الكالوري وفق ما يلي:

$$\boldsymbol{E} = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda \times 4.184 \times 10^{7}} = \frac{2.859 \times 10^{8}}{\lambda} cal.mol^{-1} \qquad (8-\text{I})$$

أو:

$$\boldsymbol{E} = \frac{2.859 \times 10^{5}}{\lambda} Kcal.mol^{-1} \qquad (9-\text{I})$$

نلاحظ من العلاقات السابقة أن هناك **تناسب عكسي** بين طول موجة الفوتون المستخدم وطاقته، حيث كلما ازداد الطول الموجي كلما تناقصت طاقة الفوتون.

الجدول التالي يبين خصائص الضوء العادي وفوق البنفسجي، حيث نلاحظ العلاقة العكسية بين طول موجة وطاقة الفوتون الإشعاع الضوئي.

الجدول (I-2)

خصائص الضوء المرئي وفوق البنفسجي

Color	λ / nm	ν / 10^{14} Hz	/10^4 cm^{-1} $\bar{\nu}$	E / $Kj.mol^{-1}$
Red	700	4.3	1.4	170
Orange	620	4.8	1.6	193
Yellow	580	5.2	1.7	206
Green	530	5.7	1.9	226
Blue	470	6.4	2.1	254
Violet	420	7.1	2.4	285
Ultraviolet	<300	>10.0	>3.3	>400

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

تطرقنا في هذه المحاضرة للمحة عامة عن الكيمياء الضوئية مع ذكر بعض الأمثلة الشائعة حول أهمية هذا الفرع من الكيمياء وتطبيقاته، ووجدنا أن هناك اختلافات جوهرية بين التفاعلات الكيمائية الضوئية والحرارية، وأن التفاعلات الضوئية تمتاز بأنها تتم على مرحلتين (تفاعل أولي وتفاعل ثانوي)، كما تطرقنا لأهم التعاريف والوحدات المستخدمة في هذا الحقل، ثم بينا مبدأ امتصاص الضوء من خلال التعرف على قانون بيير لامبيرت الذي يشكل أساس طرائق القياسات الطيفية في التحاليل الكيميائية، وذلك عن طريق قياس شدة الامتصاص بواسطة كواشف متعددة تطرقنا لبعضها مثل العمود الحراري، الخلية الكهروضوئية، ومقياس الأكتينو متر الكيميائي الذي يعتمد على قياس تركيز حمض الأكساليك المتبقي، كما أوضحنا أن هناك مبدأين أساسيين يتعلقان بامتصاص الضوء من خلال قانون كروش درابر الذي يوضح أن الضوء الذي يمتصه كيان كيميائي هو وحده الذي يمكنه إحداث تغيير كيميائي ضوئي، وقانون ستارك آينشتاين الذي يبين أن الفعل الأساسي لامتصاص الضوء بواسطة الجزيء هو عملية كوانتية (كمية) واحدة، أي لكل فوتون واحد ممتص جزيء واحد فقط مثار.

كما أوضحنا أهم الظواهر المترافقة مع حالة الإثارة الإلكترونية، ومفهوم الانبعاث المحفز والانبعاث التلقائي، حيث وجدنا أنه في حالة الانبعاث التلقائي نحصل على ضوء غير متماسك، في حين أن الانبعاثات المحفزة تنتج ضوءاً متماسكاً والذي يعتبر أساس عمل الليزر.

هذا موجز مدرس المقرر، الأهم منهُ هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها.

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة بتاريخ 14/10/2023 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ العائد الكمومي ومفهوم انحرافهِ عن قانون آينشتاين.
- ✓ مدلول الوظيفة الموجية والأعداد الكوانتية الناتجة عنها.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعة مانشستر ميتروبوليتان Manchester metropolitan في المملكة المتحدة.

د. سعود عبد الحليم كـــده

مكتبة A to Z