



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الثانية /نظري/د.سعود

{{ مكتبة A to Z }}

2025 2024

مكتبة A to Z Facebook Group :

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

9

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

الأحد: 2024 / 10 / 13	الكيمياء الضوئية	المحاضرة الثانية
د. سعود عبد الحليم كده 	الفصل الأول مفاهيم تمهيدية Introductory Concepts	قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024
تتضمن هذه المحاضرة: 4645 كلمة تشمل: 24528 حرف موزعة ضمن: 16 صفحة		
PHOTOCHEMISTRY 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)		

الهدف التعليمي من المحاضرة الثانية	Educational Goal
<p>في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على فهم:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ العائد الكمومي ومفهوم انحرافه عن قانون آينشتاين. ✓ المداريات الذرية وكيفية تشكيلها والسويات الطاقة فيها. ✓ أنواع المصابيح التي تستخدم في الكيمياء الضوئية. ✓ بعض الأمثلة المحولة حول المفاهيم التي درستها. <p>جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على شبكة الانترنت</p>	 <p>ضوء الليزر</p>

إن أهم من يميز التفاعلات الكيميائية الضوئية هو مقياس كفاءتها، الذي يتحدد بما يعرف بالـ **العائد الكوموي Quantum yield**، حيث يعرف بأنه:

مقياس لكيفية استخدام الفوتونات الممتصة، أو بتعبير آخر هو:

مقياس لكفاءة انبعاث الفوتون كما هو محدد بواسطة نسبة عدد الفوتونات المنبعثة إلى عدد الفوتونات الممتصة.

في هذه المحاضرة سنتعرف على هذا المفهوم ونعالج جوانبه المختلفة، ثم نتطرق بعد ذلك لشرح تشكل المداريات الذرية والجزيئية بما يعزز فهم ما يحدث في الكيمياء الضوئية.

المحتوى	الصفحة
العائد الكوموي (سبب ارتفاع العائد الكوموي - سبب انخفاض العائد الكوموي - حساب العائد الكوموي)	18
تشكيل الذرات (المداريات الذرية) (تتضمن الأعداد الكوانتية ومفهوم التعددية السبينية)	23
حالات الإثارة (حالة الإثارة الأحادية - حالة الإثارة المزدوجة - حالة الإثارة الثلاثية)	27
مصادر الضوء المستخدم في الكيمياء الضوئية (مصابيح: التنتغستن المتوهجة - المفرغة - الزئبقية - الليزر).	28



Telegram

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



6-I - العائد الكمومي (الكفاءة الكمومية)

Quantum Yield (or Quantum Efficiency)

يمكن استخدام مصطلح العائد الكوانتي أيضاً أو الكفاءة الكوانتية.

ثبت أن التفاعل الكيميائي الضوئي لا يخضع دائماً لقانون أينشتاين، فغالباً ما يكون عدد الجزيئات المتفاعلة *Reacted* أو المتفككة *Decomposed* مختلفاً بشكل ملحوظ عن كمية *Quanta* فوتونات الإشعاع الممتصة خلال زمن معين.

يُطلق على عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتشكلة لكل فوتون من الضوء الممتص اسم العائد الكمومي، وتتم الإشارة إليه بـ Φ حيث:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Reacted or Formed}}{\text{No. of Photons Absorbed}}$$

حيث نميز الحالات التالية:

1. بالنسبة للتفاعل الذي يلتزم بدقة بقانون أينشتاين، يتحلل (يتفكك) *Decomposed* جزيء واحد مقابل كل فوتون، وبالتالي يكون العائد الكمومي له ($\Phi = 1$).
2. عندما يتحلل جزيئين أو أكثر لكل فوتون، عندها يكون ($\Phi > 1$) والتفاعل لديه عائد كمومي مرتفع.
3. أما إذا كان عدد الجزيئات المتحللة أقل من واحد لكل فوتون، يكون للتفاعل عائد كمومي منخفض ($\Phi < 1$).

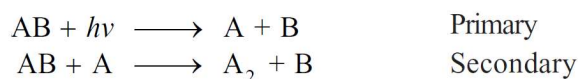
فما هي أسباب انخفاض أو ارتفاع العائد الكمومي ؟

6-I-1- سبب ارتفاع العائد الكمومي Cause of high quantum yield

عندما يتحلل فوتون واحد ليتشكل أكثر من جزيء واحد، فإن العائد الكمومي يكون ($\Phi > 1$)، ويقال إنه مرتفع *High*، حيث يمكن توضيح الأسباب الرئيسية لارتفاعه وفق ما يلي:

1. التفاعلات اللاحقة للتفاعل الأولي Reactions Subsequent to The Primary Reaction

حيث يقوم الفوتون الممتص في تفاعل أولي بفصل جزيء واحد من المادة المتفاعلة، لكن الذرات المثارة *Excited Atoms* التي تنتج عن عملية الامتصاص قد تبدأ لاحقاً تفاعلاً ثانوياً *Secondary Reaction* يؤدي لتحلل (تفكك) جزيء آخر *Further Molecule*، ويمكن توضيح ذلك من خلال التفاعل التالي:



من الواضح أن فوتوناً واحداً من الإشعاع قد فكك جزيئين (**AB**)، أحدهما في التفاعل الأولي *Primary* والآخر في التفاعل الثانوي *Secondary*، ومن ثم فإن العائد الكمومي للتفاعل الكلي هو (2).



هل تعلم

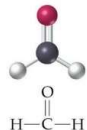


الهيليوم

غاز عديم اللون والرائحة والطعم، غير سام، خامل، وهو غاز أحادي الذرة، الأول في مجموعة الغازات النبيلة في الجدول الدوري.

نقطة غليانه هي الأدنى بين جميع العناصر، وهو ثاني أخف عنصر وثاني أكثر العناصر وفرة في الكون المرئي (الهيدروجين هو الأخف وزناً والأكثر وفرة). يشكل حوالي 24% من إجمالي كتلة العناصر، أي أكثر من 12 ضعف كتلة جميع العناصر الثقيلة مجتمعة.

Formaldehyde



الفورم ألدهيد

Formaldehyde

الفورم ألدهيد غاز عديم اللون ذو رائحة قوية يستخدم في صناعة مواد البناء والعديد من المنتجات المنزلية، يتم استخدامه في منتجات الخشب المضغوط، والخشب الرقائقي، والألواح الليفية، والمواد اللاصقة، وأقمشة الضغط الدائم، وفي طلاء المنتجات الورقية وبعض مواد العزل.

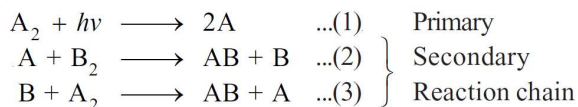


عزز معرفتك بالقراءة

2. تشكل سلسلة التفاعل العديد من الجزيئات لكل فوتون.

A reaction Chain Forms many Molecules Per Photon

عندما يكون هناك جزيئتان متفاعلتان Reactants أو أكثر، يمتص أحد هذه الجزيئات فوتوناً وينفصل Dissociated (تفاعل أولي)، فتقوم الذرة المثارة الناتجة بالبدا بتفاعل سلسلة ثانوي Secondary Reaction Chain، وفق الآلية الموضحة التالية:



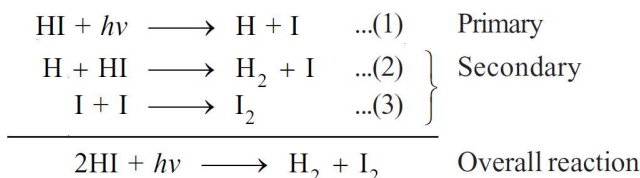
من الجدير بالذكر أن A المستهلكة في (2) تتجدد في (3)، تستمر سلسلة التفاعل هذه في تكوين جزيئين في كل مرة، وبالتالي فإن عدد جزيئات AB المتكونة (في التفاعل الكلي لكل فوتون) كبير جداً، وبالتالي العائد الكمومي مرتفع للغاية Extremely High.

أمثلة عن العائد الكمومي المرتفع:

يتم توضيح الأسباب المذكورة أعلاه لارتفاع العائد الكمي من خلال الأمثلة التالية:

• تفكك يوديد الهيدروجين HI:

يتفكك يوديد الهيدروجين Hydrogen Iodide عن طريق امتصاص ضوء أقل من 4000Å، في التفاعل الأولي يمتص جزيء يوديد الهيدروجين فوتوناً وينفصل لإنتاج (H) و (I)، يتبع ذلك خطوات ثانوية Secondary Steps كما هو موضح فيما يلي:



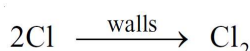
في التفاعل الكلي تتفكك جزيئتان من يوديد الهيدروجين من أجل كل فوتون (hν) من الضوء الممتص، وبالتالي يكون العائد الكمومي لهذه العملية هو (2).

• تفاعل الهيدروجين H₂ مع الكلور Cl₂:

يعتبر هذا المثال من الأمثلة المعروفة على تفاعل متسلسل ضوئي كيميائي، حيث يتعرض خليط من الهيدروجين والكلور لضوء بطول موجة أقل من 4000Å، وفق الشكل الموضح في المحاضرة السابقة (المحاضرة 1، الشكل I-1، الصفحة 4)، حيث يتفاعل الهيدروجين والكلور بسرعة لتكوين كلوريد الهيدروجين، كخطوة أولية يقوم جزيء الكلور بامتصاص فوتون وينفصل إلى ذرتي كلور (Cl)، ثم بعد ذلك تحصل مجموعة من التفاعلات الثانوية وفق ما يلي:



حيث أن ذرة الكلور المستهلكة في الخطوة (2) يعاد تخليقها **Regenerated** في الخطوة (3)، وبالتالي فإن الخطوات (2) و (3) تشكلان تفاعلاً متسلسلاً ذاتي الانتشار **Self-propagating**. ينتج عن هذا جزيئين من حمض كلور الماء **HCl** في كل دورة، وهكذا فإن فوتون واحد من الضوء يمتص في الخطوة (1) يشكل عدداً كبيراً من جزيئات حمض كلور الماء عن طريق تكرار تسلسل التفاعلات (2) و (3)، وهكذا حتى ينتهي التفاعل المتسلسل عندما تتحد ذرات الكلور **Cl** على جدران **Walls** وعاء التفاعل حيث تفقد طاقتها الزائدة **Excess Energy**.



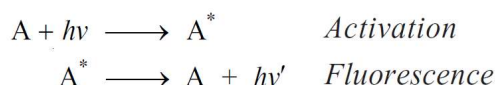
عدد جزيئات حمض كلور الماء المتشكلة مقابل كل فوتون ضوئي مرتفع للغاية، حيث يتراوح العائد الكومومي للتفاعل من 10^4 إلى 10^6 .

6-1- سبب انخفاض العائد الكومومي Cause of low quantum yield

يمكن أن نوضح الأسباب الرئيسية **Chief Reasons** لانخفاض العائد الكومومي وفق ما يلي:

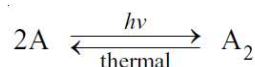
1. تعطيل تفاعل الجزيئات Deactivation of Reacting Molecules

قد يتم إلغاء تنشيط الجزيئات المثارة في العملية الأولية قبل أن تحصل على فرصة للتفاعل، يحدث هذا الإلغاء بسبب الاصطدام **Collisions** مع بعض الجزيئات الخاملة **Inert Molecules** أو عن طريق الفلورة **Fluorescence** التي سنتعرف عليها لاحقاً، حيث يعبر عن ذلك وفق ما يلي:



2. حدوث تفاعل عكسي للتفاعل الأولي Occurrence of Reverse of Primary Reaction

في هذه الحالة ينتج التفاعل الأولي بشكل عام بوليمر **Polymer**، ثم يخضع الناتج لتفاعل حراري **Thermal Reaction** يعاد من خلاله تشكل جزيئات المادة المتفاعلة، حيث يمكن إيضاح ذلك وفق ما يلي:



يستمر التفاعل الحراري العكسي حتى يصل إلى حالة التوازن **Equilibrium State**.

3. إعادة تركيب الأجزاء المنفصلة Recombination of Dissociated Fragments

قد تنفصل جزيئات المادة المتفاعلة في العملية الأولية لتعطي أجزاء أصغر، هذا الأجزاء يمكنها أن تتحد مجدداً لتعطي المادة المتفاعلة التي تشكلت منها، وبالتالي لن تحدث التفاعلات الثانوية التي تتضمن الأجزاء المكونة للمنتج، مما يؤدي لتقليل العائد الكومومي بشكل كبير.

هنا يجب التنويه إلى أن:

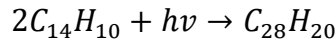
ناتج تفاعل كيميائي ضوئي معين يمكن أن يكون أقل من المتوقع لأكثر من سبب واحد من الأسباب التي ذكرناها.

أمثلة عن العائد الكمومي المنخفض:

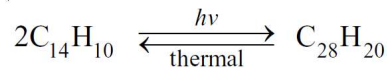
توضح الأمثلة أدناه الأسباب التي ذكرناها لانخفاض العائد الكمومي.

• ديمرة الأنثراسين $C_{14}H_{10}$ Dimerization of Anthracene:

عندما يتم تعريض الأنثراسين المنحل في البنزن إلى ضوء أشعة فوق البنفسجية يتحول إلى دايمر (ثنائي المونومير) Di-Anthracene ذي الصيغة $C_{28}H_{20}$ وفق ما يلي:



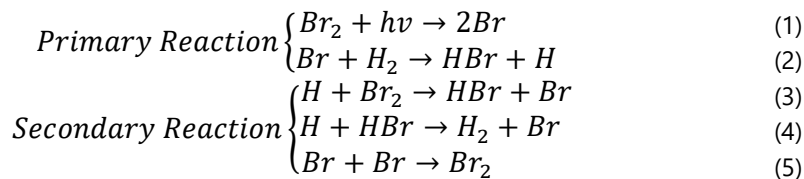
من الواضح أن العائد الكمومي يجب أن يكون (2)، لكن في الواقع وجد أنه يساوي (0.5)، يتم تفسير انخفاض العائد الكمومي بأن التفاعل مصحوب بوميض (عملية فلورة) مما يؤدي إلى تعطيل جزيئات الأنثراسين المثارة، إضافة لذلك، يكون التفاعل السابق قابلاً للانعكاس **Deactivates**. **Reversible**.



حيث يستمر تحول المادة الناتجة مرة أخرى إلى المادة المتفاعلة حتى يتم الوصول إلى حالة التوازن، مما يقلل من العائد الكمومي.

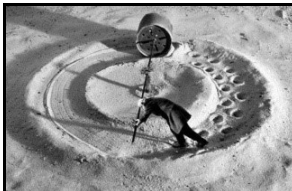
• اتحاد الهيدروجين H_2 والبروم Br_2 Combination of H_2 and Br_2 :

عندما يتعرض مزيج Mixture من الهيدروجين والبروم للضوء، يتكون بروميد الهيدروجين HBr ، حيث يحدث التفاعل من خلال الخطوات الممكنة التالية:



التفاعل (2) بطيء للغاية، والتفاعلات (3) و (4) و (5) تعتمد بشكل مباشر أو غير مباشر على (2) وبالتالي فهي بطيئة للغاية.

لذلك فإن معظم ذرات Br التي يتم إنتاجها في التفاعل الأول تتحد لإعادة جزيئات Br_2 وفق التفاعل (5)، وبالتالي فإن جزيئات HBr التي يتم الحصول عليها لكل فوتون صغيرة للغاية، حيث وجد أن العائد الكمومي للتفاعل (0.01) عند درجة الحرارة العادية.



لن تمحو أخطاءك ما دمت تسير في ذات الطريق



تذكر هذا

العائد الكمومي

هو عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتشكلة لكل فوتون من الضوء الممتص، ويطلق عليه أحياناً اسم الفاعلية الكمومية، وتتم الإشارة إليه بـ Φ . حيث يمكن تمييز الحالات التالية:

1. بالنسبة للتفاعل الذي يلتزم بدقة بقانون أينشتاين، يتحلل (يتفكك) جزيء واحد مقابل كل فوتون، وبالتالي يكون العائد الكمومي له: $(\Phi = 1)$
2. عندما يتحلل جزيئين أو أكثر لكل فوتون، عندها يكون $(\Phi > 1)$ والتفاعل لديه عائد كمومي مرتفع.
3. أما إذا كان عدد الجزيئات المتحللة أقل من واحد لكل فوتون، يكون للتفاعل عائد كمومي منخفض $(\Phi < 1)$.

التفاعل الكيميائي الضوئي

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

سبب ارتفاع العائد الكمومي

1. التفاعلات اللاحقة للتفاعل الأولي.
2. تشكل سلسلة التفاعل العديد من الجزيئات لكل فوتون.

سبب انخفاض العائد الكمومي

1. تعطل الجزيئات.
2. حدوث تفاعل عكسي للتفاعل الأولي.
3. إعادة تركيب الأجزاء المنفصلة.

طريقك يحتاج إصرارك وقوتك

6-I-3- حساب العائد الكمومي Calculation the Quantum Yield

بالتعريف، يعبر عن العائد الكمومي Φ للتفاعل الكيميائي وفق ما يلي:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Decomposed or Formed}}{\text{No. of Photons of Radiation Energy Absorbed}}$$

$$\Phi = \frac{\text{No. of Moles Decomposed or Formed}}{\text{No. of Moles of Radiation Energy Absorbed}}$$

تعريف:

العائد الكمومي Quantum Yield:

عدد الجزيئات المتفككة أو المتشكلة مقسومة على عدد فوتونات الطاقة الإشعاعية الممتصة.
أو عدد المولات المتفككة أو المتشكلة مقسومة على عدد مولات الطاقة الإشعاعية الممتصة.

حيث يمكننا حساب العائد الكمومي من خلال:

1. كمية المادة المتفاعلة المتحللة في الزمن المعطى.
2. كمية طاقة الإشعاع الممتص في ذات الزمن.

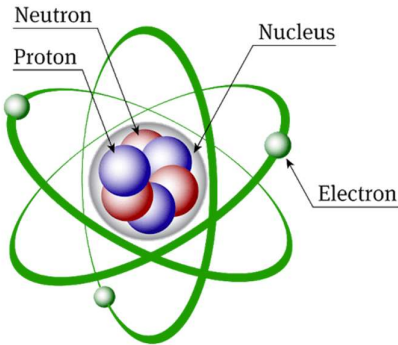
يتم امتصاص طاقة الإشعاع من قبل النظام الكيميائي على شكل فوتونات، لذلك يجب علينا معرفة الطاقة المرتبطة *Associated* بالفوتون أو بمول من الفوتونات، وقد تعرفنا على طريقة تحديد هذه الطاقة في المحاضرة السابقة من خلال فقرة **الطبيعة الكوانتية للمادة والضوء (محاضرة 1 - صفحة 13)**.

وبغية إدراك ما يحصل أثناء التفاعلات الضوئية لا بد من معرفة كيفية تشكل المداريات الذرية والجزيئية وتموضع الإلكترونات في هذه المداريات، لأن الإلكترون بموضعه وانتقالاته هو أساس مبدأ حصول التفاعل الضوئي.

طور اروين شرودينجر *Erwin Schrödinger* معادلة لوصف الإلكترون في ذرة الهيدروجين على أنه يسلك سلوكاً مشابهاً للموجات والجسيمات، يوضح حل معادلة شرودينجر الموجية (بتطبيق ميكانيك الكم *Quantum mechanics* أو الميكانيك الموجي) أن مستويات الطاقة للإلكترونية داخل الذرات يتم تقديرها كمياً، وهذا يعني أنه لا يُسمح إلا بمستويات معينة من الطاقة للإلكترونية *Electronic energy levels*.

الفقرات القادمة توضح هذا المفهوم.

7-I - تشكيل الذرات (المداريات الذرية) (Modelling Atoms (Atomic Orbitals))



يؤدي حل معادلة شرودينغر الموجية إلى الحصول على سلسلة من الوظائف الرياضية، تسمى الوظائف الموجية Ψ (Wave Functions)، هذه الوظائف تتمثل بـ Ψ (الحرف اليوناني psi)، وطاقتها المقابلة.

فما هو مدلول الوظيفة الموجية Ψ ؟

إن الوظيفة الموجية Ψ هي وظيفة إحداثيات (x, y , and z) لموقع الإلكترون في فضاء ثلاثي الأبعاد، وهي بحد ذاتها لا تمتلك معنى سهل ملاحظته، لكن مربع الوظيفة الموجية Ψ^2 يملك مدلول فيزيائي محدد.

هـام:**مربع الوظيفة الموجية Ψ^2 :**

يصف احتمال العثور على الإلكترون في موقع معين في الفضاء، مع تصوير المداريات الذرية بشكل ملائم على أنها أسطح حدودية (مناطق من الفضاء حيث هناك احتمال بنسبة 90 % في العثور على الإلكترون داخل الحجم المغلق المحدد بهذه الحدود).

على سبيل المثال:

لو افترضنا وجود موقعين في الفراغ، يحدد أحدهما بالإحداثيات (X_1, Y_1, Z_1) والثاني وفق الإحداثيات (X_2, Y_2, Z_2)، فإن الاحتمالية النسبية لوجود الإلكترون في الموقع 1 والموقع 2 يعطى باستبدال قيم X, Y, Z للموقعين السابقين في الوظيفة الموجية وحساب النسبة التالية:

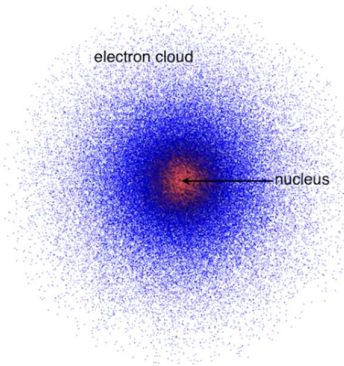
$$\frac{[\psi(x_1, y_1, z_1)]^2}{[\psi(x_2, y_2, z_2)]^2} = \frac{N_1}{N_2}$$

يمثل المقدار $\frac{N_1}{N_2}$ نسبة احتمالية تواجد الإلكترون في الموقعين 1 و 2.

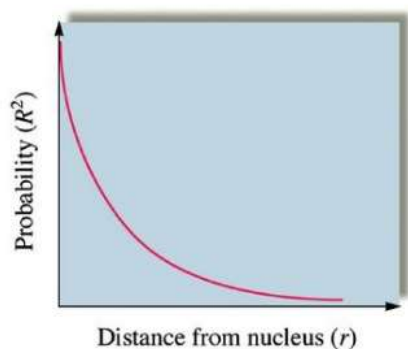
فإذا كانت هذه النسبة على سبيل المثال تساوي 100، فهذا يعني أن احتمالية تواجد الإلكترون في الموقع الأول أكثر من احتمالية تواجده في الموقع الثاني بـ 100 مرة.

أي إن:

مربع الوظيفة الموجية هو التمثيل الأكثر تعبيراً عن توزيع الاحتمالية.



في الشكل المجاور نلاحظ أن كثافة اللون تستخدم لتحديد القيمة المحتملة قرب نقطة معينة من الفراغ، وفي مثالنا هنا فهي تعبر عن توزيع الاحتمالية للوظيفة الموجية $1s$ لذرة الهيدروجين (المدارية)، حيث نلاحظ أن الكثافة اللونية تعني أن الإلكترون أكثر احتمالية للتواجد في هذه المنطقة عن سواها الأبعد، وبشكل أكثر وضوح يمكن التعبير عن ذلك وفق الشكل (10-I).



الشكل (10-1):

توزع الكثافة الإلكترونية حول النواة وفق معطيات مربع الوظيفة الموجية.

حيث نجد أن احتمالية وجود الإلكترون في موقع محدد تزداد كلما اقترب من النواة وتصبح هذه الاحتمالية أصغر كلما ابتعدنا عن النواة، من هذا المنطلق نجد أن **الكثافة اللونية تمتاز بشحنة سالبة**. في هذا النموذج لميكانيك الكم (الميكانيك الكوانتي) لذرة الهيدروجين.

تستخدم ثلاثة أرقام كوانتية Quantum Numbers لوصف المدارية الذرية Atomic orbital:

1. العدد الكوانتي الرئيسي (n) Principle Quantum Number

يأخذ هذا العدد الأرقام الصحيحة 1، 2، 3، إلخ، حيث يشير العدد الكوانتي الرئيسي إلى **حجم وطاقة المدارية**.

كلما تزايد هذا العدد كلما كانت المدارية أكبر وكلما أنفق الإلكترون وقتاً أكبر بعيداً عن النواة، أيضاً التزايد في قيمة هذا العدد تعني طاقة أكبر لأن الإلكترون يصبح أقل تقييداً بالنواة وتصبح الطاقة أقل سلبية.

2. العدد الكوانتي للزخم (اللف) الزاوي (l) Angular Momentum Quantum Number

يأخذ (l) القيم الصحيحة من 0 حتى **n-1** لكل قيمة من n، يشير هذا العدد الكوانتي إلى **شكل المداريات الذرية**.

ترتبط قيمة l بحرف يدل على **شكل المدارية**، حيث:

- تدعى المدارية الموافقة للقيمة **l=0** بالمدارية (s) وتمتلك شكل كروي.

- المدارية الموافقة للقيمة **l=1** تدعى بالمدارية (p) وتمتلك شكل مغزلي.

- المدارية الموافقة للقيمة **l=2** تدعى بالمدارية (d)، والمدارية الموافقة للقيمة **l=3** تدعى بالمدارية (f)، وتمتلك أشكالاً أكثر تعقيداً.

هذا النظام اعتمد منذ الدراسات الطيفية المبكرة ويلخص في **الجدول (3-1)**:

الجدول (3-1):

الأعداد الكوانتية لـ الف الزاوي والأحرف المقابلة لها المستخدمة لتوصيف المداريات الذرية

قيمة l	0	1	2	3	4
الحرف المستخدم	s	p	d	f	g

3. العدد الكوانتي المغناطيسي (m_ℓ) Magnetic Quantum Number

يمتلك هذا العدد قيمةً صحيحة بين ℓ و $-\ell$ متضمنة الصفر، ويشير العدد الكوانتي المغناطيسي لاتجاه المدارية في الفضاء بالنسبة للمداريات الأخرى في الذرة.

الجدول (4-1) يوضح المستويات الأربعة للمداريات في ذرة الهيدروجين مع الأعداد الكوانتية المميزة لها، حيث نلاحظ أن كل موضع للمدارية الموافق لقيمة معينة لـ ℓ (التي تدعى أحياناً **المستويات الفرعية**) يحدد بقيمة العدد n وحرف العدد ℓ ، حيث المدارية الموافقة لـ $n=2$ و $\ell=1$ يرمز لها بالرمز **2P**.

من الضروري تحديد عدد كوانتي رابع من أجل فهم كيفية ترتيب الإلكترونات لنفسها في ذرات متعددة الإلكترونات ضمن المداريات المتاحة، يدعى هذا العدد بالعدد الكوانتي السبيني.

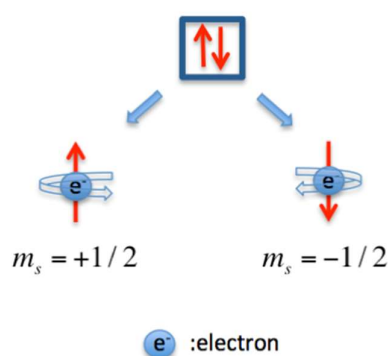
الجدول (4-1):

المستويات الأربعة للمداريات الذرية في ذرة الهيدروجين مع الأعداد الكوانتية المميزة لها

عدد المداريات	m_ℓ	المستوى الفرعي	ℓ	n
1	0	1s	0	1
1	0	2s	0	2
3	-1, 0, +1	2p	1	2
1	0	3s	0	3
3	-1, 0, +1	3p	1	3
5	-2, -1, 0, 1, 2	3d	2	3
1	0	4s	0	4
3	-1, 0, +1	4p	1	4
5	-2, -1, 0, 1, 2	4d	2	4
7	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	3	4

4. العدد الكوانتي السبيني (m_s) Spin Quantum Number

يمكن أن يحتوي هذا العدد على قيمتين محتملتين $(+\frac{1}{2})$ أو $(-\frac{1}{2})$ ، حيث تشير هاتين القيمتين إلى الاتجاهين المعاكسين الذي يمكن للإلكترون الدوران بهما، ويرمز لهما بسهمين وفق ما يلي:



$$+\frac{1}{2} : \uparrow \quad -\frac{1}{2} : \downarrow$$

أي يمكن للإلكترون أي يدور حول نفسه إما باتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة. تكمن أهمية الأعداد الكوانتية السابقة في كونها تفسر العديد من سلوك المواد الكيميائية أثناء إجراء التفاعلات، كما أن العدد الكوانتي السبيني يمتلك أهمية خاصة في الكيمياء الضوئية، حيث ترتبط العديد من المفاهيم التي تفسر التفاعلات الضوئية ونوع حالة الإثارة بقيمة هذا العدد، من هذه المفاهيم:

إجمالي الدوران S (الزخم الزاوي) Total Spin

يحدد إجمال الدوران **S** لعدد من الإلكترونات ببساطة كمجموع الأعداد الكوانتية لللف الذاتي (العدد الكوانتي السبيني) للإلكترونات المعنية وفق العلاقة التالية:

$$S = \sum m_s$$

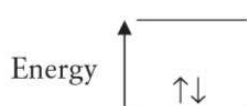
التعددية السبينية Spin multiplicity

وتحدد حالة الإلكترونات، وهي تساوي عدد الإلكترونات غير المقترنة **Unpaired Electrons** زائد واحد، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Spin multiplicity} = 2S + 1$$

غالباً ما تكون التعددية السبينية مساوية لعدد الاتجاهات المحتملة للدوران الكلي بالنسبة إلى إجمالي الزخم الزاوي المداري **l**، وبالتالي إلى عدد المستويات شبه المتدهورة **near-degenerate levels** التي تختلف فقط في طاقة التفاعل **دوران-مدارية**.

على سبيل المثال:



تحتوي ذرة الهيليوم في الحالة الأرضية **Ground state** على إلكترونين متزاوجين في المدارية **1s** (**1s²**).

تحتل الإلكترونات ذات الدوران المزدوج أقل نسبة من المداريات الكوانتية الموضحة جانباً، والسبب:

(يحظر مبدأ الاستبعاد لباولي وجود إلكترونين داخل مدارية محددة يملكان نفس العدد الكوانتي السبيني).

وبالتالي يعطى إجمالي الدوران لذرة الهيليوم وفق ما يلي:

$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

وبالتالي تكون قيمة التعددية السبينية:

$$\text{Spin multiplicity} = 2S + 1 = 2(0) + 1 = 1$$

هذا يدل على أن الإلكترونات في الحالة الأرضية التي يتم الإشارة لها بـ **1S₀**.

هام:

يمكن للإثارة الإلكترونية **Electronic excitation** عند تعرض الذرة إلى اشعاع ضوئي ذي طاقة كافية أن ترفع أحد الإلكترونات الموجودة في المدارية **1s** إلى مداريات ذات طاقة أعلى بحيث يوجد إلكترون واحد في المدارية **1s** وإلكترون واحد في مداريات ذات طاقة أعلى، ينتج عن هذه الإثارة تكوين ذرة من هيليوم مثار **Excited state Helium atom**.

يوجد في ذرة الهيليوم **He** ذات الحالة الأقل إثارة (أول سوية طاقة أعلى من السوية الأرضية) اثنين من حالات توزع اللف الذاتي الممكنة نوضحها فيما يلي:



تذكر هذا

من المحاضرة السابقة:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\epsilon Cx$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون بير 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 المعدي النشط (السيوم أو Sodium أو البوتاسيوم Potassium) 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 معده بسهولة، وأحد هذه الأجهزة البسيطة هو مقياس نشاط أكسالات اليورانيل Uranyl Oxalate.

يحتوي هذا المقياس على حمض الأكساليك (0.05 M)، وعلى كبريتات اليورانيل في الماء (0.01 M)، عندما يتعرض للإشعاع يتفكك حمض الأكساليك إلى CO_2 و H_2O .

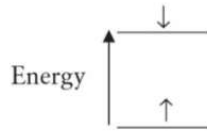
من قياس تركيز حمض الأكساليك المتبقي يمكن معرفة الشدة الضوئية المستخدمة.

من محاضرة اليوم

مربع الوظيفة الموجية Ψ^2

يملك مدلول فيزيائي محدد، يصف احتمال العثور على الإلكترون في موقع معين في الفضاء، مع تصوير المدارات الذرية بشكل ملائم على أنها أسطح حدودية.

1. إلكترونان يمتلكان لف ذاتي متعاكس:

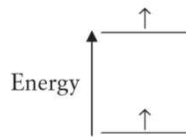


$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$\text{Spin multiplicity} = 2(0) + 1 = 1$$

يشار لهذه الأنواع بأنها حالة إثارة أحادية Excited singlet state، أو تسمى أحياناً حالة إثارة فردية.

2. إلكترونان يمتلكان لف ذاتي متوازي:



$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\text{Spin multiplicity} = 2(1) + 1 = 3$$

يشار لهذه الأنواع بأنها حالة ثلاثية الإثارة Excited triplet state.

فماذا تعني حالة الإثارة الأحادية والثلاثية؟

الإجابة عن هذا السؤال بشكل مختصر قبل التعمق في الحالات المختلفة يكون من خلال الفقرة التالية:

8-I - حالات الإثارة Excited States

تنتج حالات الإثارة عن امتصاص الإلكترونات لكمية كافية من الطاقة التي تجعلها تنتقل من السوية الطاقية الأرضية إلى سوية طاقية أعلى تتحدد بكمية الطاقة الممتصة، أما طبيعة حالة الإثارة فيحددها اتجاه الإلكترون في السوية المثارة مقارنة مع الحالة الأرضية، وذلك وفق ما يلي:

• حالة الإثارة الأحادية (المفردة) Singlet Excited State

هي الحالة التي يتم فيها إقران جميع اللف السبيني للإلكترونات في الحالة الإلكترونية الجزيئية (أي الكترون مع اتجاه عقارب الساعة وإلكترون بعكس اتجاه عقارب الساعة)، ولا تنقسم مستويات الطاقة الإلكترونية عندما يتعرض الجزيء إلى مجال مغناطيسي.

• حالة الإثارة المزدوجة Doublet Excited State

هي الحالة عندما يكون هناك إلكترون غير زوجي يعطي اتجاهين محتملين عندما يتعرض لمجال مغناطيسي ويضيف طاقة مختلفة للجملة.

• حالة الإثارة الثلاثية Triplet Excited State

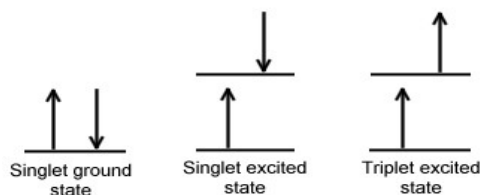
هي الحالة عندما يكون إلكترون واحد مثاراً يمتلك نفس اتجاه الدوران (موازي) للإلكترون الآخر غير المقترن، وهو بذلك يختلف عن حالة الإثارة الأحادية حيث يمتلك الإلكترون نفس اتجاهه في السوية الأرضية.

يتم اشتقاق حالات الإثارة المختلفة السابقة باستخدام معادلة التعددية السبينية (تعداد اللف الذاتي):

$$2S + 1$$

حيث تمثل S الزخم الزاوي الكلي (مجموع كل اللف الذاتي للإلكترون).

يظهر الشكل (11-I) الفرق بين اللف الذاتي في الحالة الأرضية وحالتي الإثارة الأحادية والثلاثية.



الشكل (11-I):
اللف الذاتي للحالة الأرضية وحالتي الإثارة الأحادية والثلاثية

وجدنا أن حالة الإثارة تنتج عن امتصاص الضوء، فما هي أهم مصادر الضوء التي تستخدم في التفاعلات الكيميائية الضوئية؟

9-I - مصادر الضوء المستخدم في الكيمياء الضوئية

LIGHT SOURCES USED IN PHOTOCHEMISTRY

هناك العديد من المصابيح التي تستخدم في سير التفاعلات الكيميائية، يمكن إيجازها وفق ما يلي:

9-I-1- مصابيح التنغستن المتوهجة Tungsten filament Lamps



تعتبر مصابيح التنغستن المتوهجة مصدراً جيداً للضوء المرئي، ويتم توليد ضوء فوق بنفسجي يصل إلى 200 nm باستخدام أنبوب الكوارتز، ولكن عند أطوال موجية أقل من 200 nm فإن الأكسجين الجوي يمتص الضوء فوق البنفسجي، لذا من الضروري استخدام جهاز تفريغ هواء للعمل في هذه الأطوال الموجية القصيرة.

9-I-2- المصابيح المفرغة Discharge lamps



تحتوي المصابيح المفرغة Discharge lamps على غاز كزينون Xenon أو بخار الزئبق Mercury vapor الذي يتم من خلاله تمرير التفريغ الكهربائي، حيث أنه:

عند الضغط المنخفض، ينبعث الضوء الناتج كسلسلة من الخطوط الطيفية المميزة للعنصر المعني.

تتمتع مصابيح التفريغ بالقدرة على إنتاج نبضات قصيرة من الضوء، وبسبب كثافتها العالية في الأطوال الموجية القصيرة، فهي مثالية للاستخدام كمصادر لضخ الضوء لأشعة الليزر، حيث تتم هنا ترقية الذرات إلى حالات الإثارة، والتي يمكن بعدها تحفيزها لإصدار ضوء أحادي اللون متماسك.

Don't forget:

تذكر هذا

إجمال الدوران
(الزخم الزاوي)

يحدد إجمال الدوران S لعدد من الإلكترونات ببساطة كمجموع الأعداد الكوانتية لللف الذاتي (العدد الكوانتي السبيني) للإلكترونات المعنية وفق العلاقة التالية:

$$S = \sum m_s$$

التعددية السبينية

وتحدد حالة الإلكترونات، وهي تساوي عدد الإلكترونات غير المقترنة Unpaired Electrons زائد واحد، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Spin multiplicity} = 2S + 1$$

حالة الإثارة الأحادية

هي الحالة التي يتم فيها إقران جميع اللف السبيني للإلكترونات في الحالة الإلكترونية الجزيئية (أي الكترون مع اتجاه عقارب الساعة وإلكترون بعكس اتجاه عقارب الساعة)، ولا تنقسم مستويات الطاقة الإلكترونية عندما يتعرض الجزيء إلى مجال مغناطيسي.

حالة الإثارة المزدوجة

هي الحالة عندما يكون هناك إلكترون غير زوجي يعطي اتجاهين محتملين عندما يتعرض لمجال مغناطيسي ويضيف طاقة مختلفة للجملة.

حالة الإثارة الثلاثية

هي الحالة عندما يكون إلكترون واحد مثاراً يمتلك نفس اتجاه الدوران (موازي) للإلكترون الآخر غير المقترن، وهو بذلك يختلف عن حالة الإثارة الأحادية حيث يمتلك الإلكترون نفس اتجاهه في السوية الأرضية.

9-3- مصباح الزئبق The Mercury Lamp



يعتبر مصباح الزئبق مصدر الضوء التقليدي المستخدم في الكيمياء الضوئية، تمتلك ذرة الزئبق في حالتها الأرضية على الكترونان في أعلى مدارية مشغولة لها، وهي المدارية الذرية (6s)، لذلك يمكن أن تتواجد ذرات الزئبق المثارة إما في حالة سبين (لف) أحادية (مفردة) أو حالة سبين ثلاثية مثل حالة الهيليوم التي نوقشت سابقاً.

الضوء المنبعث من مصباح الزئبق ناتج عن التحولات الإلكترونية من مداريات ذرية ذات مستوى طاقة أعلى Higher Energy -Level Atomic Orbitals إلى مداريات ذرية ذات مستوى طاقة أقل، حيث تخضع التحولات الإلكترونية The Electronic Transitions لقيود معينة تعرف باسم قواعد الاختيار Selection Rules والتي سنتطرق لها بالتفصيل في المحاضرات القادمة.

يعتمد انبعاث مصباح الزئبق على ظروف التشغيل Operating Conditions الخاصة به، حيث يمكن أن نميز الحالات التالية:

- المصابيح ذات الضغط المنخفض Low Pressure لها انبعاث أقل شدة Least Intense Emission وخطوط إخراج طيفية أقل أبرزها خط عند 254 nm.
- المصابيح ذات الضغط المتوسط Medium Pressure أكثر إشراقاً Brighter وتنتج عدداً أكبر من الخطوط.
- المصابيح ذات الضغط العالي High Pressure تعمل عند درجات حرارة وضغط مرتفعين، ولديها انبعاثات أكثر شدة Most intense emissions، والتي بسبب الضغط الشديد فإنها تعمل على مدى واسع من الأطوال الموجية، ولكن الانبعاث عند 254 nm غائب Absent بسبب عملية الامتصاص الذاتي Self-Absorption.

9-4- الليزر Lasers



يعتبر الليزر مهم بشكل خاص في الأبحاث الكيميائية الضوئية لأن انبعاثه المحفز ينتج عنه ضوء أحادي اللون متماسك وكثيف للغاية، بالإضافة إلى ذلك، مكنت التطورات في تكنولوجيا الليزر أشعة الليزر من تقديم نبضات لمدة أقصر وأقصر بحيث أصبح من الممكن اليوم إنتاج نبضات بترتيب الفمتوثانية Femtoseconds.

من أهم الشروط لتوليد الليزر هو وجود وسيط ليزر Medium laser في أنبوب داخل تجويف الليزر Laser Cavity، حيث يتم تصنيف الليزر حسب طبيعة الوسيط إلى:

1. **ليزر الحالة الصلبة:** مثل ليزر الياقوت Ruby Laser.
2. **الليزر الغازي:** مثل ليزر الهيليوم - نيون Helium - Neon Laser و ليزر الأرجون الشاردي Argon Ion Laser
3. **الليزر الصبغي Dye Laser:** حيث يكون وسط الليزر متوهجاً ملوناً ويتم استخدام أصبغة منحلة في محل غير ممتص Non-absorbing Solvent.



مثال محلول (1)

هذا المثال يدعم فكرة حساب طاقة الفوتون وفق طول موجة.

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

احسب الطاقة المرتبطة بـ

1. فوتون واحد.
2. أينشتاين واحد من إشعاع يمتلك طول موجة مقدارها (8000 Å) علماً أن:

$$h = 6.626 \times 10^{-24} \text{ erg. Sec} , \quad C = 3 \times 10^{10} \text{ cm. sec}^{-1}$$

الحل:

1. يمكن حساب طاقة فوتون واحد من الإشعاع الذي طول موجته 8000 Å وفق ما يلي:

$$E_{\text{Photon}} = \frac{h \times C}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}} = 2.4825 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

2. أما لحساب طاقة أينشتاين واحد من الإشعاع المذكور يكون:

$$E_{\text{Einstein}} = \frac{N \times h \times C}{\lambda} = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}} = 1.4945 \times 10^{12} \text{ erg}$$



مثال محلول (2)

هذا المثال يدعم فكرة حساب العائد الكمومي لتفاعل ضوئي

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

عند تعرض المادة A للضوء، تفاعل (0.002 mole) منها في 20 دقيقة و 4 ثوان، في نفس الوقت امتصت المادة 2×10^6 فوتون من الضوء خلال كل ثانية.

احسب العائد الكمومي للتفاعل علماً أن عدد أفوكادرو: $N = 6.023 \times 10^{23}$

الحل:

إن عدد جزيئات المادة A المتفاعلة هو:

$$0.002 \times N = 0.002 \times 6.023 \times 10^{23}$$

عدد الفوتونات الممتصة في 20 دقيقة و 4 ثوان هو: $2.0 \times 10^6 \times 1204$
فيكون العائد الكمومي للتفاعل هو:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Reacted}}{\text{No. of Photons Absorbed}} = \frac{0.002 \times 6.023 \times 10^{23}}{2 \times 10^6 \times 1204} = 5.00 \times 10^{11}$$



مثال محلول (3)

هذا المثال يدعم فكرة حساب عدد الفوتونات الممتصة خلال تفاعل ضوئي

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

أجريت عملية تشيع Irradiated باستخدام ضوء طول موجته 5000Å، مما أدى لتفكك 1×10^{-4} mole من المادة.

ما هو عدد الفوتونات الممتصة خلال التفاعل إذا علمت أن الكفاءة الكمومية (العائد الكمومي) هي (10.00)؟

عدد أفوكادرو: $N = 6.023 \times 10^{23}$

الحل:

إن عدد جزيئات المادة المتفككة هو:

$$1 \times 10^{-4} \times N = 1 \times 10^{-4} \times 6.023 \times 10^{23} = 6.023 \times 10^{19}$$

ونعلم أن العائد الكمومي هو عدد الجزيئات المتفككة على عدد الفوتونات الممتصة:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Decomposed}}{\text{No. of Photons Absorbed}} = \frac{6.023 \times 10^{19}}{\text{No. of Photons Absorbed}} \rightarrow$$

$$\text{No. of Photons Absorbed} = \frac{6.023 \times 10^{19}}{\Phi} = \frac{6.023 \times 10^{19}}{10.00} = 6.023 \times 10^{18}$$



مثال محلول (4)

هذا المثال يدعم فكرة حساب كمية مادة متشكلة من خلال معرفة العائد الكمومي

زمن الحل: 10 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 15 دقيقة كحد أقصى

عندما يتم تعريض البروبانال Propionaldehyde لضوء طول موجته 3020 Å، فإنه يتفكك ليشكل غاز أحادي أكسيد الكربون وفق التفاعل التالي:



إن العائد الكمومي من أجل التفاعل أعلاه يملك القيمة (0.54)، وطاقة الضوء الممتص خلال زمن محدد تبلغ القيمة ($15000 \text{ Erg mol}^{-1}$)، أحسب كمية غاز أول أكسيد الكربون المتشكل مقدرة بالمول خلال ذات الزمن.

الحل:

نطلق من المعادلة (7-I) في الصفحة 15 ضمن المحاضرة الأولى فنجد:

$$1 \text{ Einstein}(E) = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ Erg. mol}^{-1} = \frac{1.196 \times 10^{16}}{3020} \text{ Erg. mol}^{-1}$$

$$\frac{15000 \times 3020}{1.196 \times 10^{16}} = 3.78 \times 10^{-9} \text{ Einstein} \quad \text{وبالتالي } 15000 \text{ Erg. mol}^{-1} \text{ تعادل:}$$

ولكن العائد الكمومي للتفاعل أعلاه هو عبارة عن عدد جزيئات غاز أكسيد الكربون المتشكلة إلى كمية الطاقة الممتصة معبر عنها بـ آينشتاين، وبالتالي:

$$\Phi = \frac{\text{moles of CO}}{3.78 \times 10^{-9}} = 0.54$$

وبالتالي يكون عدد مولات CO المتشكل:

$$0.54 \times 3.78 \times 10^{-9} = 2.04 \times 10^{-9} \text{ moles}$$

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في هذه المحاضرة تعرفنا بدايةً على مفهوم العائد الكمومي، الذي يمثل مقياس لكفاءة انبعاث الفوتون، من خلال معرفة النسبة بين عدد الفوتونات المنبعثة إلى عدد الفوتونات الممتصة، وعلمنا أن التفاعلات الكيميائية الضوئية ليس بالضرورة أن تخضع دائماً لقانون أينشتاين، لذلك نجد أن العائد الكمومي يمكن أن يكون مرتفعاً لعدة أسباب، منها التفاعلات اللاحقة للتفاعل الأولي، أو تشكل سلسلة التفاعل العديد من الجزيئات لكل فوتون، كما يمكن للعائد الكمومي أن يكون منخفضاً، وهذا يعود لمجموعة من الأسباب مثل تعطيل تفاعل الجزيئات، أو حدوث تفاعل عكسي للتفاعل الأولي، أو إعادة تركيب الأجزاء المنفصلة، وتعلمنا أن حساب العائد الكمومي يكون من خلال معرفة كمية المادة المتفاعلة في زمن معين وطاقة الإشعاع الممتصة في ذات الزمن.

ثم تطرقنا لمفهوم تشكيل المداريات الذرية التي تنتج عن حل معادلة شرودينغر، وأن تشكيل هذه المداريات يتم من خلال أعداد كوانتية محددة، حيث تطرقنا إليها مع الإيضاح والشرح، ووجدنا أن العدد الكوانتي السبيني يعد الأهم في الكيمياء الضوئية لما يرتبط به من مفاهيم تبين آلية هذه التفاعلات، مثل التعددية السبينية وإجمالي الدوران الذي يمثل مجموع الأعداد الكوانتية السبينية (اللف الذاتي)، التي تحدد نوع الإثارة الحاصلة للذرة، حيث يمكن التمييز بناءً عليها بين حالات الأثارة الأحادية والمزدوجة والثلاثية.

في النهاية تطرقنا إلى أهم مصادر الضوء المستخدم في التفاعلات الكيميائية الضوئية مثل مصابيح التنغستن المتوهجة والمصابيح المفرغة والليزر، ووجدنا أن المصابيح المفرغة تتمتع بالقدرة على إنتاج نبضات قصيرة من الضوء وبالتالي فهي مثالية للاستخدام كمصادر لضخ الضوء لأشعة الليزر.

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

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة بتاريخ 20/10/2024 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

✓ المداريات الجزيئية، ومفهوم المداريات الرابطة والمعاكسة للربط

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 كده



مكتبة
A to Z