

الباب العاشر

التفاعلات الكيميائية الضوئية

obeikandi.com

## مقدمة:

من الطرق البسيطة للحصول على ذرات منفردة أو شقوق حرة تفكك أو انحلال جزئى، وذلك بتعريضه لأشعة ضوئية ذات طول موجى مناسب. وعندما تمتص الجزيئات الطاقة الضوئية فإنها تنتقل من الحالة الخاملة إلى الحالة المهيجة ويحدث فى بعض الأحيان أن تتكسر إحدى الروابط كسرا متجانسا وتعطى بذلك ذرات منفردة أو شقوقا حرة. وحيث أن عدد الشقوق الحرة الناتجة فى زمن معين يعتمد على شدة الضوء الممتص فإنه من السهولة التحكم فى ظروف التجربة فى التفاعلات الكيميائية الضوئية. وتعتبر التقنية الضوئية الكيميائية من الطرق المناسبة لتحديد ودراسة حركية التفاعلات التى تشتمل على شقوق حرة عند درجة حرارة الغرفة أو عند ضغوط منخفضة. وعندما نريد الحصول على شقوق حرة بالطرق الحرارية فلا بد من استخدام درجات حرارة عالية.

وحيث أنه يمكن أن نستحث الكسر المتماثل للرابطة باستخدام اشعاعات عالية الطاقة، مثل: أشعة  $\alpha$ ،  $\gamma$ ، دقائق  $\beta$ ، والبروتونات، والنيوترونات وأشعة (x) فإن هذه العمليات تعتبر عمليات إشعاعية. وبالنسبة للعمليات المستخدمة فيها الضوء فى نطاق الأشعة فوق بنفسجية أو فى منطقة الضوء المنظور فيطلق عليها اسم عمليات كيميائية ضوئية. والأشعة عند هذا الطول الموجى تستحث انتقالا من الحالة المخمدة الكترونيا إلى الحالة (المثارة) المهيجة إلكترونيا.

## قوانين الكيمياء الضوئية:

عندما يسقط شعاع ضوئى على وسط ما فإن الضوء يقسم إلى ثلاثة أقسام: شعاع نافذ، وشعاع منعكس، وشعاع ممتص. ومن أهم القوانين الأساسية فى الكيمياء الضوئية: "أن الضوء الذى يمتصه النظام هو الضوء الذى يكون مؤثرا فى التفاعل الكيميائى الضوئى". فعلى سبيل المثال عندما، يتعرض الأستيالدهيد إلى شعاع ضوئى عند (366 nm.) لا يحدث تفاعل يذكر، وذلك لأن الأستيالدهيد يمتص أى إشعاعات يكون طولها الموجى اكبر من (340 nm.). وعندما يمر شعاع ضوئى شدته ( $I_0$ ) وطوله الموجى

( $\lambda$ ) خلال عينة لغاز أو سائل. فإن شدة الضوء النافذ ( $I_t$ ) تعطى باستخدام قانون "بير" بالعلاقة التالية:

$$I_t = I_0 \exp(-kCl)$$

حيث ( $k$ ) هي معامل الانقراض المولارى، "C" تركيز الأصناف الممتصة الماصة،

" $l$ ": طول مسار الضوء خلال العينة. ومنها نحصل على العلاقة التالية:

$$\ln I_t = I_0 / -kCl$$

أو

$$\log_{10} (I_t/I_0) = \epsilon Cl$$

حيث  $\epsilon$  هي معامل الانقراض المولارى العشري. وتكون شدة الضوء الممتص هي " $I_a$ "، على اعتبار أنه يمكن إهمال الضوء المنكسر والمشتت وتكون "A" هي الامتصاص العشري وتعطى القيمة التالية:

$$A = \log_{10} (I_0/I_t) = \epsilon Cl$$

وتعتمد كمية الطاقة الضوئية الممتصة بالنظام على تركيز المتفاعل، وطول خلية للتفاعل، وكذا معامل الانقراض المولارى العشري عند الطول الموجى المستخدم.

ولكى يحدث تفاعل كيميائى ضوئى لابد من حدوث تفاعل بين المتفاعل والضوء المستخدم. ومن نظرية الكم فإن الطاقة الضوئية يعبر عنها تعبيراً كميًا بمعنى أنها تعتبر وحدات من حزم طاقة تسمى الكوانتا. وتكون طاقة الكوانتم ( $E$ ) هي :

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

حيث "h" ثابت بلانك، " $\nu$ " تردد الشعاع الساقط، c: سرعة الضوء،  $\lambda$ : الطول الموجى.

واحد مول من الكوانتا تسمى طاقة أينشتين وتعطى بالعلاقة التالية:

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

وهذه المعادلة تعطى العلاقة بين الطاقة المتاحة والطول الموجى للضوء الساقط، وذلك

يتضح من الجدول (1) المرفق للعلاقة بين الطول الموجى والطاقة.

جدول (1) العلاقة بين الطول الموجي والطاقة

الطول الموجي/(nm)	الطاقة/ $\text{KJ mol}^{-1}$
600	199
500	239
400	299
300	398
200	597

فإذا اعتبرنا أن الكم من الطاقة يعبر عن الفرق في الطاقة بين حالتين من حالات الجزيء، فإنه يحدث امتصاص للطاقة، وأن التحول أو الانتقال يحدث بين هاتين الحالتين.

والقانون الثانى من قوانين الكيمياء الضوئية والمسمى قانون (شتارك - أينشتاين للمكافئ الكيمياءى الضوئى) ينص على :

"كل جزيء يساهم فى تفاعل كيمياءى ضوئى يمتص كوانتم واحد من الضوء. أو بمعنى آخر: يكون التفاعل الكيمياءى الضوئى عملية أحادية الكوانتم". ويكون منتج الكم للتفاعل هو :

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات من المتفاعل المفقودة أو المتكونه من الناتج لكل وحدة زمن}}{\text{عدد الكوانتا الممتصة لكل وحدة زمن}}$$

$$= \frac{\text{عدد المولات المفقودة من المتفاعل أو المتكونه من الناتج فى وحدة الزمن}}{\text{عدد الاينشتينات الممتصة فى وحدة الزمن}}$$

فكل جزيء يمكنه امتصاص كوانتم من الطاقة وينتج جزيء مثار. وإذا أعطى كل جزيء مثار جزيء من الناتج فإن منتج الكم يساوى الوحدة. وفى الواقع العملى يمكن للجزيء المثار أن يدخل فى عمليات أخرى بجانب التغير الكيمياءى. وهذه العمليات لا تتضمن تكسيرا فى الروابط.

وهذا يعنى أن منتج الكم يكون فى الغالب اقل من الوحدة. وفى تفاعلات أخرى إذا أنتجت العملية الأولية لامتصاص الضوء شقوفا حرة فإنه يمكن لتفاعل من نوع

السلسلة أن يبدأ، ويتكون عدد كبير من الجزيئات لكل كوانتم ممتص. وفي هذه الحالة يكون منتج الكم الظاهري أكثر كثيرا من الوحدة. لذا كان من المهم ملاحظة أن قانون (شطارك - أينشتين) ينطبق فقط على العملية الأولية والتي يمتص فيها كوانتم واحد من الضوء لينتج جزيء واحد مثار.

مثال:

عندما تحلل الأسيوتون ضوئيا عند  $56^\circ\text{C}$  بإشعاع طوله الموجي (313 nm) لمدة (3000 s)، تحلل  $(5.23 \times 10^{19})$  جزيء. فاذا كانت الطاقة الممتصة لكل ثانية هي  $8.52 \times 10^3 \text{ J}$  أحسب منتج الكم

الحل:

$$\begin{aligned} \text{طاقة واحد كوانتم} &= \frac{hc}{\lambda} \\ \text{طاقة الكوانتم} &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{313 \times 10^{-8}} \\ &= 6.345 \times 10^{-19} \text{ J} \\ \text{عدد الكوانتم الممتصة لكل ثانية} &= \frac{8.52 \times 10^{-3}}{6.345 \times 10^{-19}} \\ \text{كوانتا امتصت في أثناء التفاعل} &= \frac{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^4}{6.345 \times 10^{-19}} \end{aligned}$$

لذا تكون

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\text{عدد الجزيئات المنحلة}}{\text{عدد الكوانتا الممتصة}} \\ 0.17 &= \frac{5.23 \times 10^{19} \times 6.345 \times 10^{-19}}{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^4} \end{aligned}$$

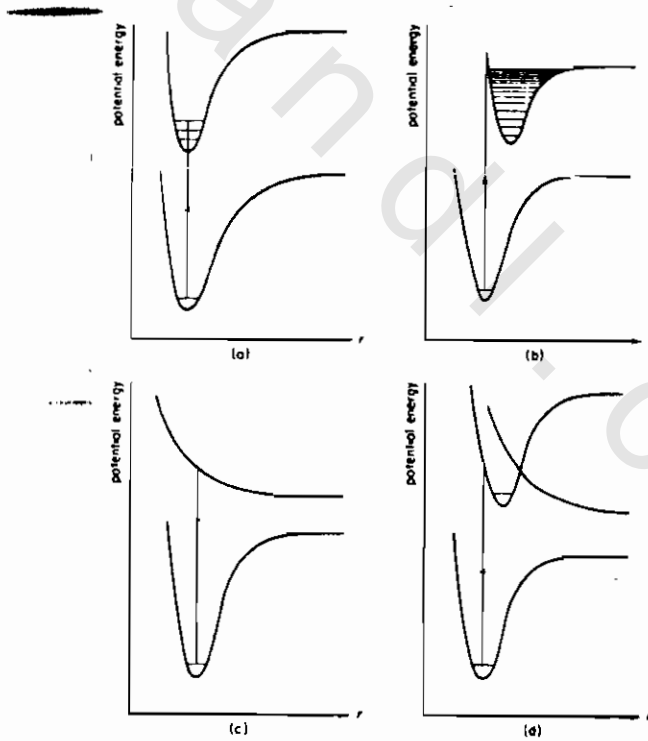
**أولا: عمليات الجزيء المثار:**

العملية الكيميائية الضوئية الأولية هي عملية أحادية الجزيئية تشمل جزيء واحد وفوتون، والتحول إلى الحالة المثارة يحدث في حوالي  $10^{-16} \text{ s}$ . ولذا وتبعاً لنظرية

"فرانك - كوندون" يتعرض الجزيء لتغيرات بسيطة في طول الرابطة وذلك بسبب مايتعرض له من اهتزاز في أثناء عملية التحول. ويمتلك الجزيء المثار طاقة عالية مقارنة بالحالة المخمدة. وهذه الجزيئات عالية الطاقة تسمى الجزيئات الساخنة، بمعنى أنها تكون ساخنة إلكترونياً واهتزازياً ودورانياً.

وتكون فترة نصف العمر للجزيء الساخن حوالي  $10^{-8}$  s، بعدها إذا لم تحدث عملية أخرى فإن الجزيء الساخن يشع (يفقد) طاقته ويتحول إلى جزيء مخمد مرة أخرى. ويمكن للأصناف المثارة أن تتعرض للأعمال التالية أثناء فترة نصف العمر الخاصة بها: (أ) التحلل (الانحلال)، (ب) التثبيط أو التفاعل الكيميائي باصطدامها مع الجزيئات الأخرى. (ج) تغيرات طاقة داخلية.

ويعتمد مصير الجزيء المثار على شكل ووضع منحنى طاقة الوضع للحالة المثارة مقارنة بالحالة المخمدة. وهذا التفسير أعطي في الشكل (1) حيث أن هناك أربع انتقالات:



شكل (1): العمليات الكيميائية الضوئية الأولية.

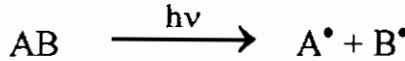
ففى الشكل (أ) يتشابه منحنيى طاقة الوضع فى الشكل والوضع، وهذا يؤدى إلى تكوين حالة مثارة مستقرة. أما فى (ب) تكون الحالة المثارة لها مسافة بين نوييه متزنة كبيرة أكبر من تلك الموجودة فى الحالة المخمدة ويحدث عندئذ تحلل للصنف. وهذا يحدث غالبا عندما تزيد الطاقة الممتصة على طاقة الرابطة للجزئ المثار وفى (جـ) يوضح شكل الحالة المثارة أنها غير مستقرة، وأى تحول من الحالة المخمدة يؤدى إلى التحلل (التفكك). وفى الشكل (د) تتقاطع الحالة المثارة المستقرة مع الحالة المثارة غير المستقرة.

وبالإثارة يتحول الجزئ من الحالة المستقرة إلى الحالة غير المستقرة ويتفكك على الرغم من أن الطاقة الممتصة تكون أقل من طاقة الرابطة للحالة المثارة المستقرة. وهذه الظاهرة تسمى "ماقبل التحلل".

بالنسبة للجزئيات العضوية توجد حالة ثالثة مستقرة لها طاقة تقل عن تلك الخاصة بالحالة الأحادية، على الرغم من أن الانتقال بين الحالتين المفردة والثالثة ممنوعة مغزليا. وتحدث التحولات بدرجة احتمال أقل من التحولات حيث لا يوجد تغير فى المغزل.

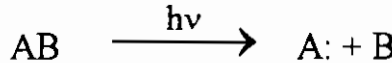
#### أ- التحلل:

تحلل (تفكك) الجزئ الساخن يؤدى إلى تكوين نرتين - أو أكثر - أو شقوقا حرة، وفى بعض الأحيان تعطى جزئيات. فإن كان هناك جزئيا ثنائى الذرة وحدث كسر متمائل للرابطة فإن ذلك يؤدى إلى تكون أثنان من الشقوق الأحادية.



فى حين أن الكسر غير المتمائل للرابطة فى الجزئ ثنائى الذرة يؤدى إلى

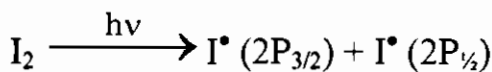
تكوين صنف ثنائى الشق وجزئ متعادل، مثل التفاعل التالى:



ويكون واحدا أو أكثر من نواتج التفكك ذات طاقة عالية (غنى بالطاقة)، وهذه الأصناف تدخل فى تفاعلات ثانوية مع جزئيات أخرى أو مع بعضها البعض. وهذه العملية (عملية التفكك) تتم تلقائيا بمجرد الإثارة، أى خلال مدة اهتزاز الرابطة والتي تستغرق حوالى ( $10^{-14}$  s). ويتضح التفكك الكيمائى الضوئى من طيف الجزئ، ويستدل عليه بظهور



طيف مستمر. وهي المنطقة من الطيف التي تكون خالية من التركيب الدقيق. وحدود الحزم المميزة تقارب لتعطي طيف مستمرا، وذلك يتضح من الشكل (2). فعلى سبيل المثال طيف جزئ اليود يتمثل فيه هذه الخصائص. وحدود التقارب هي عند (499 nm) والتي تقابل ( $240 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). ويتضح ذلك من خلال المعادلة التالية:



وينتج عن ذلك تكوين ذرة يود عادية وذرة يود مثارة

### (ب) التثبيط والتفاعل الكيميائي:

إذا تصادم الجزيئ الساخن مع آخر في الحالة المخمدة نتيجة الحركة الحرارية للنظام فإن الجزيئ الساخن يفقد بعضا من طاقته. ونتيجة لذلك فإن الجزيئ المثار يصل إلى حالة أقل طاقة أو يدخل في تفاعل حراري عادي. ويعتمد احتمال حدوث هذا على تردد التصادمات فلغازات، تكون الفترة الزمنية بين التصادمات هي ( $10^{-10} \text{ s}$ ) عند الضغط الجوي.

أما في المحاليل تكون تردد التصادمات لها قيمة عالية، ولكن في بعض الأحيان تكون عملية التثبيط هذه غير كافية (غير ذات فعالية) ويكون التفاعل الكيميائي هو المناسب.

### (ج) التغيرات في الطاقة الداخلية:

إذا كان الجزيئ المثار في أثناء فترة نصف العمر له لايتفكك ولايتصادم مع جزيئات أخرى فإنه ينتقل إلى مستوى طاقة أقل وذلك بأن يفقد طاقة. وإذا كانت كم الطاقة المنبعثة هي نفسها الممتصة، فإن الضوء المنبعث يسمى "إشعاع الرنين": فعلى سبيل المثال إذا كانت ذرة الزئبق في حالتها المخمدة وأثيرت بإشعاع طول الموجي (253.7 nm) فإنها ترجع أو تعود إلى حالتها الأساسية بإرسال خط رنين طول الموجي (253.7 nm)، وتتم هذه العملية في لمبات بخار الزئبق ذات الضغط المنخفض. وتعتبر في هذه الحالة مصدر ممتاز لإشعاع وحيد اللون طول الموجي (253.7 nm).

يمكن للحالة المثارة أن تبذل تغيرات طاقة داخلية وبدون عمليات انبعاثية (انبعاثية) إشعاعية نقل طاقتها في مراحل إلى مستوى اهتزازي أقل للحالة المنفردة المثارة. وإذا انبعث إشعاع من هذه الحالة إلى أي حالة اهتزازية أساسية تسمى "عملية الفلورة".

ويكون الإشعاع المنبعث عند طول موجى أطول من الكوانتم المختص، وفى الغالب يحتوى على عدد من الخطوط لها أطوال موجبة مختلفة مكافئة للتحويلات من والى مستويات اهتزازية مختلفة. فعلى سبيل المثال تعطى صبغة الرودامين (ب) لون أحمر فلوريس عند اصطدامها بضوء أزرق أو أخضر أو أحمر.

وتلاحظ ظاهرة الفلورة فى الغازات عند ضغوط منخفضة، وذلك عندما تكون فترة نصف العمر للحالة المثارة أطول من الزمن بين التصادمات. وبظهور ظاهرة الفلورة فى المحاليل تكون الجزيئات المثارة مقاومة لتصادمات التثبيط. وتعتمد شدة الإشعاع الفلوريس على التركيز فى المحلول وطبيعة المذيب. وفى الجزيئات العضوية (والتي تكون فيها الروابط الثنائية فى وضع تبادل مع الروابط الأحادية) والتي تكون فى حالتها المثارة المستقرة فانها تعطى شعاع فلوريس.

وكما ذكرنا سابقا إذا وجدت الحالة الثالثة فإنه يحدث تقاطع داخل النظام وذلك بدرجة احتمال منخفضة. وتتميز الحالات الثالثة بأنها تبقى مدة أطول ( $10^{-3}$  s)، وفى الغالب إما يحدث أن تنفك أو يحدث لها تثبيط. ويعتبر الجزئ فى هذه الحالة فى حالة غير مستقرة حيث يتم التحول إلى الحالة الأساسية بإرسال شعاع، وهذا الشعاع غير مغزلى. وتحدث هذه العملية فى بعض الحالات وتسمى "فسفرة". وحيث أن هذه الحالة غير المستقرة لها مدة بقاء أطول فإن عملية الفسفرة تستمر لفترة من ( $10^{-3}$  s) إلى (1 s)، وذلك بعد رفع مصدر الإشعاع.

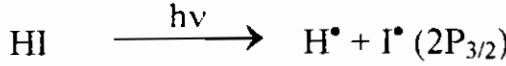
## ثانيا- تفاعلات التحلل الضوئى:

هناك العديد من التفاعلات الكيميائية الضوئية التى تشتمل على تفكك أو تتعرض الجزيئات المنشطة ضوئيا لبعض التفاعلات. والأمثلة لكل نوع من التفاعلات يمكن لها أن توضح بعض الملامح المذكورة سابقا.

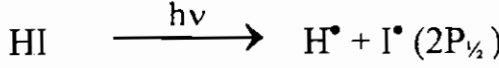
### أ- انحلال يوديد الهيدروجين:

انحلال يوديد الهيدروجين إلى الهيدروجين ويود، حيث يمكن أن تفسر بعملية من النوع (أ) فى الرسم السابق، على الرغم من وجود عدد من الحالات المثارة غير المستقرة.

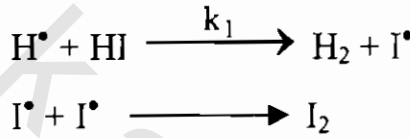
وامتصاص الشعاع عند أطوال موجية عالية تمثله العملية الأولية التالية:



وعند أطوال موجية أقصر تكون العملية الأولية كالتالي:



تتكون ذرات اليود أما في الحالة الأساسية ( $2P_{3/2}$ ) أو في الحالة المثارة ( $2P_{1/2}$ ). أما ذرات الهيدروجين الخفيفة فرغم أنها مثارة إلكترونياً إلا أنها انتقالياً تكون ساخنة. وقد وجد أن منتج الكم للتفكك والمعين بالتجربة يساوي 2 مما يدل على أن التفكك يشمل جزيئين لكل كوانتم ممتص. ويعتقد أن التفاعلات الثانوية التالية هي التي تحدث:



وبتطبيق نظرية الحالة الثابتة على ذرات الهيدروجين، فإن:

$$d[\text{H}^\bullet]/dt = I_{\text{abs}} - k_2[\text{H}^\bullet][\text{HI}] = 0$$

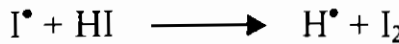
حيث أن  $I_{\text{abs}}$  هي شدة الضوء الممتص.

وتعطي سرعة تفكك HI بالمعادلة التالية:

$$-d[\text{HI}]/dt = I_{\text{abs}} - k_2[\text{H}^\bullet][\text{HI}] = 2 I_{\text{abs}}$$

وهذا التفاعل يتفق مع النتائج العملية.

والعملية التالية يمكن أن تحدث:



وهي عملية ماصة بمقدار 146 KJ/mol، وهي ليست مناسبة بالمقارنة بالتفاعل (2) الذي هو طارد للحرارة بمقدار 134 KJ/mol.

ويكون منتج الكم المستتج بالتجربة ثابتا عند مدى كبير من الأطوال الموجية، وعند ضغط من  $10^{-2}$  torr إلى ضغط 1 ضغط جوى. وحيث أنه لا يلاحظ أى فلورة حتى عند ضغوط منخفضة، فإنه من المستبعد أن تشمل ميكانيكية التفاعل على أى جزيئات HI مثارة. وهذا المثال يعتبر من الأمثلة الجيدة لعملية التحلل الكيميائى الضوئى.

### (ب) ديمرة الأنتراسين:

عند تعرض محلول من الأنتراسين فى البنزين للأشعة فوق البنفسجية، يحدث ديمرة للأنتراسين ويتكون ثنائى الأنتراسين. وفى المحلول المخفف يلاحظ أن هناك فلوريس، ولكن شدة الفلورة تقل بزيادة تركيز الأنتراسين. ويزداد منتج الكم للدايمر بزيادة التركيز. وهذه الملاحظات العملية تكون متفقة مع ميكانيكية التفاعل التالية:

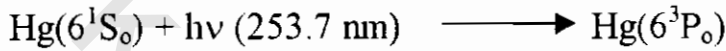
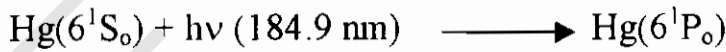


وبزيادة التركيز فإن الجزيء المنشط يكون لديه القابلية لفقد الزيادة من الطاقة بتصادمه مع جزيئات فى الحالة الأساس لتكوين الدايمر عن أنها تشع (تعطى) اشعاع فلوريس. وقد لوحظ أن منتج الكم المستخرج عمليا معبرا عنه بتكوين الدايمر يقل كثيرا عن القيمة النظرية وهى الوحدة والتى حصلنا عليها من هذه الميكانيكية المبسطة. وأيضا تحدث بعض العمليات، مثل: التنشيط بتصادم الجزيء المثار مع جزيئات المذيب، وكذا التفكك الحرارى للدايمر.

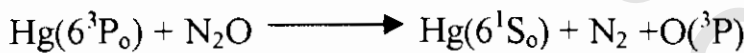
## التفاعلات المحاسة ضوئيا: Photosensitized Reactions

هناك بعض الجزيئات التي لا تستطيع أن تمتص الأشعة الضوئية في مدى من الطول الموجي المناسب يمكن لها أن تتفكك وذلك في وجود ذرة أو جزيء لمادة لديها قابلية لامتصاص الإشعاعات. وتسمى هذه العملية المحاسة الضوئية. ويكون دور الملمدة المحاسة أنها تمتص الطاقة الضوئية وتنقلها بالتصادم مع المتفاعل.

وبخار المعادن يعتبر مثالا مهما كمحاس ضوئي ولا بد أن يكون ضغطها البخارى عاليا عند درجات حرارة منخفضة نسبيا وتكون طاقة إثارة بالمقدار الصحيح. ويعتبر بخار الزئبق من أهم المحاسات الضوئية. وتشيع النظام المحتوى على بخار الزئبق يؤدي إلى التحولات التالية:



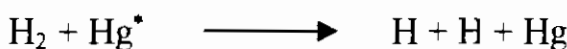
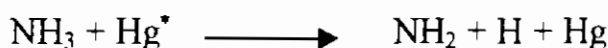
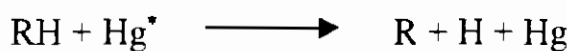
وهذه تكون مطابقة للقيم  $645 \text{ KJ mol}^{-1}$ ،  $470 \text{ KJ mol}^{-1}$ ، على الترتيب. وإذا كان هناك نظام يحتوى على بخار الزئبق وتعرض لأشعة صادرة من لمبة بخار الزئبق ذات الضغط المنخفض (والتي يصدر منها خطان اشعاع رنين) فإن ذلك يؤدي إلى إثارة ذرات الزئبق. وبالتصادم مع المتفاعل يكون قدر من الطاقة مقداره  $470 \text{ KJ mol}^{-1}$  متاحا لإحداث تفكك للمتفاعل. وبالنسبة للخط ذو الطول الموجي  $184.9 \text{ nm}$  يمكن أن يمتص تماما وذلك بحوالى  $15 \text{ cm}$  من الهواء، ولكن الطاقة الواردة من خط طوله الموجي  $253.7 \text{ nm}$  يكون كافيا لإحداث تفكك للعديد من الجزيئات. فعلى سبيل المثال يتفكك أكسيد النيتريك تحت هذه الظروف تبعا للمعادلة التالية:



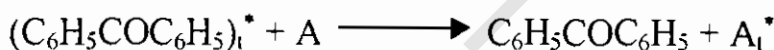
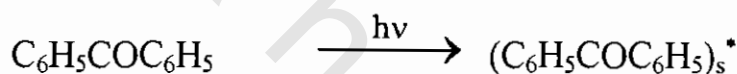
وتسمى هذه العملية إنحلال محاس بالزئبق، وتعتبر طريقة مثلى لإنتاج ذرات الأكسوجين. وحيث أن ذرة الزئبق المثارة تكون من الصنف الثالثي، وبتطبيق قاعدة الحفظ المغزلى فإن ذرة الأكسوجين تكون فى الحالة الأساس فى الصورة الثالثة.

وبناء على ذلك فأى جزيء يمتلك رابطة أضعف من  $470 \text{ KJ mol}^{-1}$  ولا يمتص عند  $253.7 \text{ nm}$  يمكن أن يتعرض لتفكك محاس بالضوء. فعلى سبيل المثال:

الهيدروكربونات، والأمونيا، والهيدروجين، كما فى التفاعلات التالية:



وفى الأنظمة العضوية تعتبر الكيتونونات الأروماتية من المركبات الهامة التى تستخدم كمحسسات للضوء. وبالاثارة فإن هذه المركبات يحدث لها عبور خلال النظام وتتكون فى صورتها الثالثة. والمتفاعل الذى لا يمتلك الطاقة بنفسه يمكن أن يتكون فى الحالة الثالثة، وذلك بانتقال طاقى من الحالة الثالثة إلى الحالة المنفردة. فعلى سبيل المثال فإن البنزوفينون يمتص شعاع وبعملية عبور خلال النظام بكفاءة عالية يتكون حالى ثالثة ثنائية الشق. ويستدل على ذلك من غياب الفلورة والتأثير الواضح للأكسوجين الذى يجمع الأصناف الثالثة. ويعطى البنزوفينون طاقته الثالثة (286 KJ mol<sup>-1</sup>) إلى الجزئ المستقبل A، التى تثار إلى حالتها الثالثة ثم تتفكك أو تدخل فى تفاعل آخر.

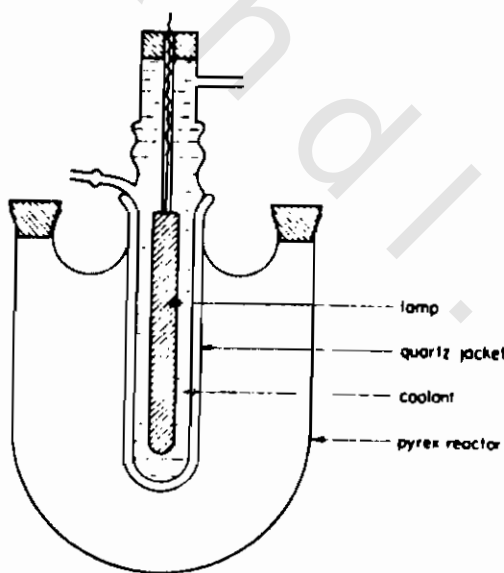


### الطرق العملية للتفاعلات الكيميائية الضوئية:

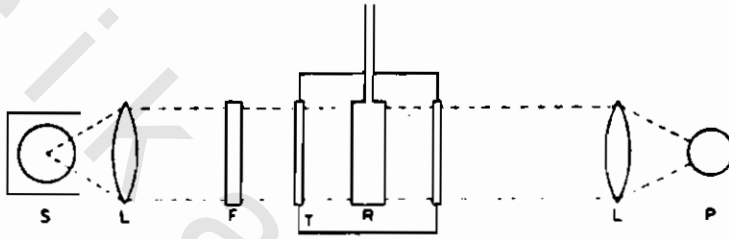
من السهولة بمكان تصميم جهاز لتحضير مركبات بطريقة الكيمياء الضوئية. والمتطلب الأساسى فى هذه العملية هو مصدر إشعاع قوى ذات طول موجى مناسب، ويكون فى وضع يجعل من الممكن أن يمتص منه أكبر قدر من الطاقة الإشعاعية والنموذج للمفاعل الكيميائى الضوئى تم تصنيعه بشركة هانوفيا للأجهزة العلمية والموضح فى الشكل رقم (2).

ولإجراء القياسات الكمية (قراءات سبكتروسكوبيه، قراءات خاصة بسرعة التفاعل أو قياسات لمنتج الكم). فى هذه الحالة من الضرورى استخدام جهاز كما هو

موضح في الشكل رقم (3) والذي يوضع على منضدة ضوئية. وهو يشتمل على مصدر إشعاع مناسب، ويتم تجميع الضوء بحيث يأخذ شكل حزمة متوازية ليتمر خلال خلية التفاعل عموديا على الجدار الأمامي للوعاء. وتتكون خلية التفاعل من زجاج (للطول الموجي حتى 340 nm) أو من الكوارتز للأطوال الموجية الأقل. ويحفظ الوعاء في حمام مائي للتجارب عند أطوال موجية تقع في منطقة الضوء المنظور، وحيث أن المله نفسه يمتص الضوء (الأشعة فوق بنفسجية) فمن الضروري استخدام ثرموستات هوائية في مدى من الأشعة فوق بنفسجية. وإذا كان المطلوب معرفة منتج الكم للتفاعل فإنه يستخدم جهاز لقياس كمية الضوء الممتص في أثناء عملية التحلل الضوئي.



شكل (2): مفاعل كيميائي ضوئي للتفاعلات في الأوساط السائلة.



شكل (3): جهاز لتجربة كيميائية ضوئية عند درجة حرارة ثابتة.

-z مرشح، -F عدسات

#### أ- مصادر الأشعة (الضوء):

عادة ما تستخدم لمبة لبخار معدن مثل لمبة بخار الزئبق. ففي لمبة بخار الزئبق عند ضغط منخفض (حوالي  $\sim 10^{-4}$  تور) تعطى لمبة بخار الزئبق خطى رنين أحدهما عند  $253.7 \text{ nm}$  والآخر عند  $184.9 \text{ nm}$ . وإذا استخدمت فجوة هوائية أكثر من  $15 \text{ cm}$ ، فإن الشعاع  $184.9 \text{ nm}$  سوف يمتص بالهواء. وهذه اللمبات تعتبر من المصادر القيمة لإعطاء شعاع أحادي اللون عند  $253.7 \text{ nm}$ ، ويكون ذلك مناسباً للتفاعلات المحاسة بالزئبق.

أما لمبات الزئبق عند ضغط  $1 \text{ جو}$  (المتوسطة الضغط) فهي أقوى، حيث أنها تعطى أشعاعات في مدى واسع من الأطوال الموجية في منطقة الضوء المنظور



ومنطقة الأشعة فوق بنفسجية. وهناك اثنان من الحزم الضوئية الهامة عند كل من 313 nm و 366 nm. وتعتبر هذه اللمبات ذات فائدة كبيرة في دراسة تفاعلات التحلل الضوئي المباشر. وتوجد لمبات لبخار معادن أخرى، مثل: الكاديوم والصارصين، ولكنها أقل كفاءة. وهي تمتاز بأنها تشع الطول الموجي المطلوب لبعض التجارب. وللأطوال الموجية التي تقل عن 200 nm، فإن الإشعاعات الصادرة من أنابيب التفريغ ذات الضغط المنخفض للهيدروجين، والكربتون، والزينون تستخدم على نطاق واسع. حديثاً أمكن استخدام الليزر كمصدر للأشعة الكهرومغناطيسية في المناطق فوق البنفسجية، والمنظور، وتحت الحمراء.

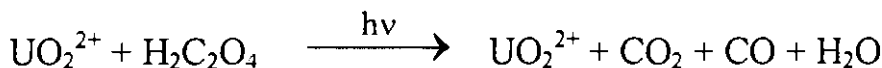
وفي كثير من التفاعلات الكيميائية الضوئية يكون من المرغوب تحديد الإشعاع المستخدم عند طول موجي معين. ويتحقق هذا باستخدام ما يسمى "مونوكروماتور"، أو ما يسمى مرشح للتداخل أو الانتقال، وكلها موجودة على النطاق التجارى. ويمكن استخدام مرشحات من محاليل لمركبات كيميائية.

### ب- الأكتينومتر الكيميائي: Chemical Actinometers

لحساب منتج الكم يكون ضروريا قياس شدة الأشعاع النافذ في وجود وفي عدم وجود المتفاعل في الخلية. وبالنسبة للسوائل تستخدم خليتان متجاورتين، أحدهما تحتوى على مخلوط التفاعل والأخرى تعتبر خلية مرجع (بلانك) تحتوى على المذيب فقط. وفي الدراسات الكيميائية الضوئية البدائية كان يسمح للضوء النافذ أن يقع على ترموبيل ويلاحظ الانحراف في الجلفانومتر ثم استخدام بعد ذلك ما يسمى بالبولومتر وهي شريحة معدنية سوداء تستخدم مقاومتها وتغيراتها الحرارية عندما تتعرض للضوء. وهناك العديد من الخلايا الكهروضوئية والتي تعطى قياسات لشدة الضوء.

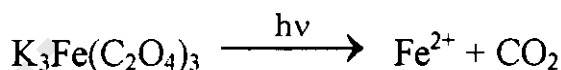
والطريقة المناسبة والمستخدمه على نطاق واسع لقياس كمية الضوء الكلية الممتصة تسمى "الأكتينومترية الكيميائية". وأساس هذه العملية هو قياس التغير الحادث في تفاعل كيميائي ضوئي محدد تحت ظروف عملية مشابهة. وهذا التفاعل يسمى "أكتينومتر كيميائي" ويشترط فيها أن تكون بسيطة وثابتة ولها استجابة في مدى كبير من الأطوال الموجية. والنظام الشائع الاستعمال هو انحلال أو تفكك أكسالات اليورانيل.

فإذا تعرض حمض الاكساليك للأشعة فوق بنفسجية في وجود أيونات اليورانيل فإن الأخيرة تحفز التحلل الضوئي لحمض الاكساليك تبعا المعادلة التالية:



ويساوى منتج الكم لهذا التفاعل (0.58) عند عدد من الأطوال الموجية. ويمكن قياس عدد المولات من حمض الاكساليك المنحل لكل وحدة زمن بمعيارته ضد محلول قياسى من برمنجنات البوتاسيوم.

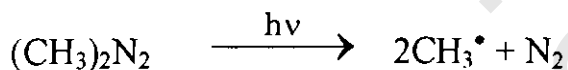
ويمكن استخدام اكتينومتر حديدى اكسالات البوتاسيوم، وخصوصا فى منطقة الضوء المنظور.



وأيونات الحديدوز المتكونة يمكن أن تدخل فى مترابك مع ١، ١٠-فنييلنثرولين، وتقاس ضوئيا. وهذا التفاعل يكون له منتج كم يتغير ببطء بتغير الطول الموجى.

وفى التفاعلات الغازية فإن انحلال الأستيتون يكون منتج الكم له تقريبا واحد عند عدد من الأطوال الموجية تحت ظروف من الحرارة والضغط. وفى العديد من التفاعلات الغازية يكون التحلل الضوئى للأستيتون ليس ضروريا. وكثير من مصادر الشقوق الحرة المستخدمة فى تفاعلات الشقوق الحرة تنتج نواتج غازية خاملة بجانب الشقوق الحرة.

وإذا درست تفاعل شقوق الميثيل مع الألكانات، فإن المصدر المناسب لشقوق الميثيل هو الانحلال الضوئى للأزوميثان عند 366 nm.



والنيتروجين المنطلق يكون مقياسا لتركيز شقوق الميثيل المتكونة، حيث يتكون جزئ واحد من النيتروجين لكل زوج من شق الميثيل المتكون. وقياس حصيلة النيتروجين تكون اکتیۆمتر داخلى؛ بمعنى أنها تكون مقياسا لعدد شقوق الميثيل المتكونة فى وحدة الزمن. وفى كثير من الدراسات الكينياتيكية يكون كافيا معرفة السرعة النسبية لمهاجمة الشقوق الحرة للجزئ المتفاعل.

مثال:

تعرض اكتينومتر اكسالات اليورانيل للأشعة فوق بنفسجية لمدة 3 ساعات وتحلل خلالها 8.6 millimoles من الأكسالات. فإذا كان منتج الكم عند الطول الموجي المستخدم هو 0.57 احسب شدة الضوء المستخدم معبرا عنه بعدد الكوانتا لكل ثانية.

الحل:

$$\phi = \frac{\text{No. of molecules of oxalate decomposed}}{\text{No. of quanta absorbed}}$$

أى أن

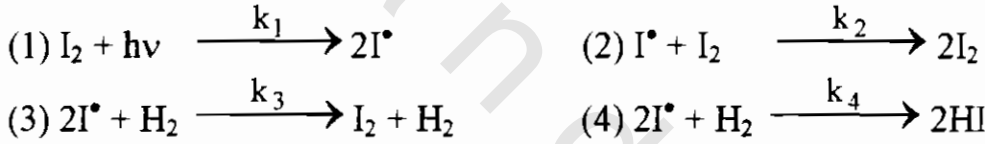
$$0.57 = \frac{0.0086 \times 6.02 \times 10^{23}}{\text{No. of quanta absorbed in 3 hours}}$$

لذا، فإن

$$\begin{aligned} \text{No. of quanta absorbed per second} &= \frac{0.0086 \times 6.02 \times 10^{23}}{3 \times 3600 \times 0.57} \\ &= 8.41 \times 10^{17} \text{ quanta S}^{-1} \end{aligned}$$

## أسئلة ومسابئلة على الباب العاشر

- (1) فى تفاعل كيميائى ضوئى بين  $H_2$ ،  $Br_2$  كان عدد الفوتونات الممتصة لكل ثانية هو  $3.2 \times 10^{17}$  فوتون. وكان زمن التعرض للضوء هو 1200 s. أظهر التحليل أن  $6 \times 10^{-6}$  mole من HBr قد تكونت. احسب منتج الكم لتكوين HBr.
- (2) وجد أن منتج الكم لتحلل يوديد الهيدروجين ضوئيا هو 2. كم عدد الجزيئات من HI لكل واحد كيلو جول من الطاقة الاشعاعية الممتصة يمكن أن تتفكك بالأشعة فوق البنفسجية عند 253.7 nm.
- (3) تم تعريض كمية من غاز تحت ضغط  $12.53 \text{ Nm}^{-2}$  ودرجة  $83^\circ\text{C}$  للإشعاع لمدة 20.5 h إذا كانت كمية كوانتا الضوء الممتصة لكل ثانية هى  $9.95 \times 10^{10}$  quanta. احسب عدد مولات الغاز المنحل إذا كان منتج الكم يساوى واحد.
- (4) وجد أن اتحاد الهيدروجين وبخار اليود فى تفاعل كيميائى ضوئى عند 480 K يتبع الميكانيكية التالية:

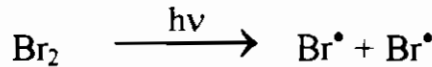


اثبت أن معادلة السرعة أو قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية:

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2I_{abs} k_4 [H_2]}{k_2 [I_2] + k_3 [H_2]}$$

على اعتبار أن  $k_4 \gg k_3$ ، وأن  $I_{abs}$  هى شدة الضوء الممتص

- (5) على اعتبار أن ميكانيكية التفاعل الضوئى الناشئ عن اتحاد الهيدروجين مع البروم يكون نفسه فى التفاعل الحرارى ماعدا خطوة التنشيط الأول تكون كالتالى:



اشتق تعبيراً عن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين مع العلم بأن ميكانيكية التفاعل كالتالي:

