

الباب الخامس :

الكيمياء الضوئية

قانون أينشتاين

قوانين الكيمياء الضوئية

القانون الأول

القانون الثاني

نواتج الكوانتم

تفاعلات الكيمياء الضوئية

الطاقة الكامنة والأنوية

قاعدة فرانك - كوندن

تعددية الدوران المغزلي

فقد طاقة الإثارة

1- التفاعل الكيميائي

2- إنتقال الطاقة

العمليات الإشعاعية وغير الإشعاعية

أ- العمليات الإشعاعية

ب- العمليات غير الإشعاعية

عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة

حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار

تحضير المادة الكيميائية ضوئياً
تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي
حركية التفاعلات الكيميائية الضوئية
تكوين بروميد الهيدروجين ضوئياً
تكوين رابع كلوريد الكربون ضوئياً
الحساسية الضوئية
التصوير الضوئي
تكون الصورة
الأسئلة

الباب الخامس :

الكيمياء الضوئية

هناك نوع من التفاعلات يحدث مع زيادة في الطاقة الحرة التي لا تكون نتيجة للتنشيط الحراري فقط ، وإنما نتيجة امتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة كهرومغناطيسية ، أي تمتص فوتونات الضوء . وهذه التفاعلات تسمى بالتفاعلات الكيميائية الضوئية .

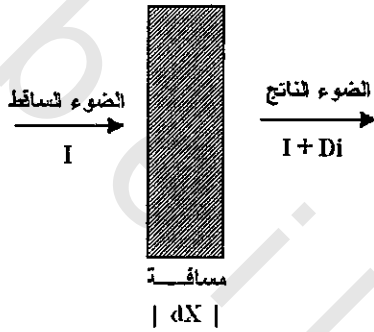
أي أن هذه التفاعلات غير تلقائية . وهنا نجد أن الضوء الممتص يؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي إلى حد كبير ولو نظرنا إلى سلوك الضوء في هذه التفاعلات نجد أنه عبارة عن تغيير للطاقة الحرة الخاصة بالمواد المتفاعلة حتي يصبح التغير في الطاقة الحرة للتفاعل كله يساوي كمية سالبة .

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

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

فلو فرضنا أن عدد الفوتونات التي تمر في وحدة السطح العمودي على اتجاه الشعاع في وحدة الزمن هي N ، ونفرض أن عدد الفوتونات الممتصة خلال المسافة dx هو dN .

وبذلك تكون الكمية الممتصة خلال المسافة dX هي dN/N وتتناسب مع عدد الجزيئات الماصة في هذه المسافة ويساوي هذا العدد CdV حيث C هو التركيز و dV حجم المسافة التي تمثل الطبقة الممتصة أي أن : $dV = IdX$ وحيث أن dN/N تتناسب مع Cdx .



$$\therefore dN/N = \alpha Cdx$$

حيث α مقدار ثابت .

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

$$dN = -dI$$

$$\text{وبذلك : } -dI/I = \alpha C$$

ويتبين من هذه المعادلة أن تناقص شدة الحزمة الضوئية يتناسب مع عدد الجزيئات الماصة للضوء في طبقة المادة (dX) التي يمر بها الشعاع .

وعند وجود عدد من الجزيئات ، فكل منها له قدرة مختلفة على امتصاص الشعاع ذي الطول الموجي المعين وعلى ذلك نجد أن :

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

والمقادير α_1 , α_2 هي ثوابت تعبر عن المعامل الجزيئي لإمتصاص المواد وتعتمد على الطول الموجي .

$$-dI/I = \alpha Cdx$$

وبتكامل المعادلة :

$$\text{نجد أن : } \ln I = -\alpha CX + Ct$$

حيث I هي شدة الضوء الناتج بعد مروره في طبقة ذات سمك X سم . وعندما تكون

المسافة = صفر نجد أن $I = I_0$ حيث أن I_0 هي شدة الضوء الساقط وبذا نجد أن :

$$\ln I_0 = Ct$$

وبذلك : $\text{Ln } I/I_0 = -\alpha CX$

ومن ذلك : $I = I_0 e^{-\alpha CX}$

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

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

X تمثل سمك الوسط الماص للضوء .

α ثابت يعرف بمعامل الامتصاص الضوئي المولاري .

ويمكن معرفة شدة الضوء الممتصة كما يلي : $I_a = I_0 - I$

وبالتعويض عن I من معادلة لامبرت تكون : $I_a = I_0 (1 - e^{-\alpha CX})$

مما سبق يتضح أن التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث نتيجة لامتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة فوتونات الضوء ، وهذا الامتصاص يؤدي إلى انتقال الكتروني من مستوي طاقة (E_1) إلى مستوي طاقة أعلي (E_2) ، أي ينتج جزيء مثار إلكترونياً ، وتكون الطاقة المكتسبة هي : $\Delta E = E_2 - E_1$

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

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

حيث h هو ثابت بلانك ويساوي 6.62×10^{-27} جول / ثانية

γ تردد الضوء الممتص ، λ الطول الموجي للضوء

c هي سرعة الضوء (3×10^{10} سم / ثانية)

قانون أينشتاين :

وينص هذا القانون على أن " كل جزيء مشترك في تفاعل كيميائي ضوئي يأخذ مقدار من كونتم واحد من الإشعاع المسبب للتفاعل " فمن المعلوم أن المول الواحد يحتوي من الفوتونات على عدد أفوجادرو 6.02×10^{23} ويطلق على طاقة المول الواحد من الفوتونات بالإينشتاين .

أي أن الإينشتاين الواحد يساوي مجموع الطاقة التي يكتسبها عدد أفوجادرو من الجزيئات عند امتصاص كل جزيء فيه لفوتون واحد من الأشعة . أي أن الطاقة المتصلة

$$E = NCh / \lambda \quad \text{للجزيء الواحد هي :}$$

وبالتعويض عن الثابت في هذه المعادلة نجد أن :

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

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

فعند قياس الطول الموجي λ بالأنجستروم (سم⁻⁸) فإننا نحصل على :

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

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

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

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

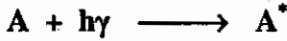
قوانين الكيمياء الضوئية :

القانون الأول :

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

القانون الثاني :

وهو قانون شتارك - إنشتاين وينص على : " كل فوتون من الضوء الممتص يؤدي إلى تنشيط جزيء واحد فقط في العملية الأولية من التفاعل الكيميائي " كما يلي :



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

نتائج الكوانتوم :

يعرف ناتج الكوانتوم بأنه عدد مولات المادة الماصة للضوء التي تتفاعل من اجل كل إنشتاين ممتص من الإشعاع . وكما سبق معرفته يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة واحدة . لكن النتائج العملية للقانون الثاني في الكيمياء الضوئية بينت وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي تمتص فوتون واحد لكل جزيء واحد لإعطاء جزء واحد فقط من ناتج التفاعل .

وكذلك أوضحت النتائج العملية حدوث تفاعل أكثر من جزيء واحد لكل فوتون ممتص ، أو تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص .

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

فوتون ممتص من الضوء أي أن :

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

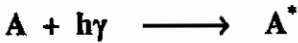
$$\frac{\text{عدد المولات المتفاعلة أو الناتجة في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الإنشستين الممتصة في نفس الزمن}} =$$

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

ويمكن تعيين عدد الإنشستين الممتص أي كمية الطاقة بناءً على أن قيمة الإنشستين تعتمد على طول الموجة ، ولذا نستخدم ضوء له طول موجي معين من خلال أنابيب التفريغ . وهناك جهاز يستخدم لتعيين عدد الإنشستين (عدد الفوتونات) ويسمى الأكتينومتر . كما يستخدم جهاز ثرموبايل في قياس شدة الضوء المار في محلول مادة أو عدة مواد .

تفاعلات الكيمياء الضوئية :

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

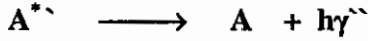
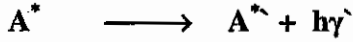


وهذه الذرة المثارة A^* الناتجة يمكن أن يحدث لها ما يلي :

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

$$A^* \longrightarrow A + h\nu$$

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



ونجد هناك أن طاقة A^* تكون وسط بين A^* ، A ، وإصدار الضوء ذو التردد ν ،
المختلفين عن ν يسمى فلورة .

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



الطاقة الكامنة والأنوية :

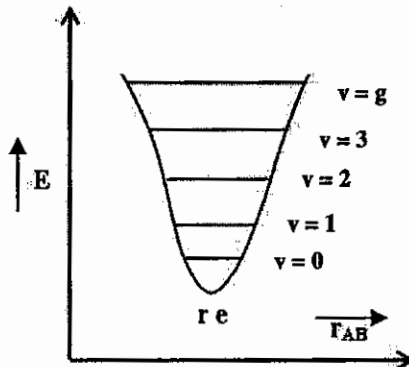
عند رسم العلاقة بين الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (AB) مع المسافة بين نواتي
الذرتين (r_{AB}) نحصل على منحنى يسمى منحنى الطاقة الكامنة .

فإذا فرضنا أن الحركة الإهتزازية للنواتين كما في المهتز التوافقي ويكون منحنى
الطاقة الكامنة على هيئة منحنى قطع مكافئ . وتحسب الطاقة الكامنة في هذه الحالة بدلالة
المسافة بين النواتين كما يلي : الطاقة الكامنة = $\frac{1}{2} K r^2$

حيث r هي الفرق بين النواتين في الوضع العادي وعند حالة الإتزان أي : $r - r_e$ و K ثابت
القوة ويمكن أيضاً التعبير عن طاقة المهتز التوافقي من خلال حل معادل

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

شروندنجر أي :



حيث V عدد كم الإهتزاز الذي يأخذ أعداداً صحيحة من الصفر $0, 1, 2, \dots, \gamma$ عبارة عن تردد الإهتزاز، و h ثابت بلانك .

ولقد ثبت أن مستويات الطاقة الإهتزازية التي تلي المستوي صفر يبعد كل مستوي عن الآخر بمسافات متساوية تقابل كل منها وحدة $h\gamma$. وأن الجزئ لا يهتز بصورة حقيقية اهتزازاً توافقياً عندما تكون r كبيرة جداً أو صغيرة جداً .

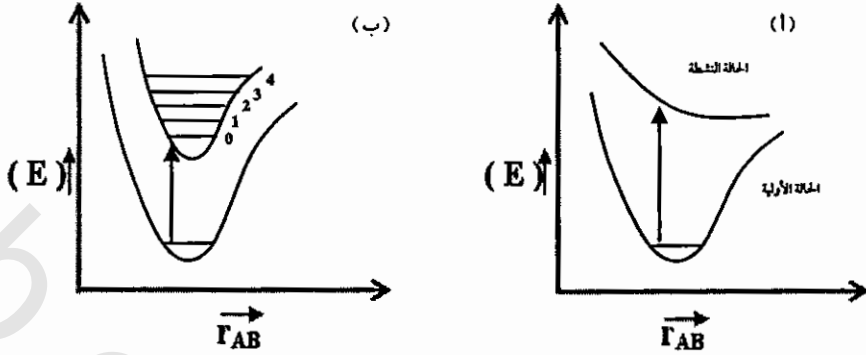
وتكون الزيادة في الطاقة الكامنة أكثر تدرجاً مما هي في حالة المهتز التوافقي ويرجع ذلك إلى أن الرابطة تضعف كلما زادت r - العادية عن r_e - عند الإتزان وكذلك فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة عندما تقل r بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربي كلما تقاربت النواتان .

قاعدة فرانك - كوندن :

من المعلوم أن لكل مستوي طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية وأن لكل مستوي طاقة الكتروني عدد من مستويات الطاقة الدورانية وتكون الطاقة اللازمة للإنتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة للإنتقالات الاهتزازية والدورانية ، لذلك فالإنتقالات بين المستويات الالكترونية قد يصاحبها انتقالات بين مستويات الإهتزاز والدوران .

وحيث أن الإنتقال الإلكتروني يسبب اختلافاً في الترتيب الإلكتروني سواء في الحالة الأولية أو الحالة المثارة ، وهذا الاختلاف يؤدي إلى تغير في المسافة بين النواتين r في الرابطة أثناء التفاعل . أي أن المسافة بين النواتين في الحالة المثارة تكون أكبر من الحالة الأولية .

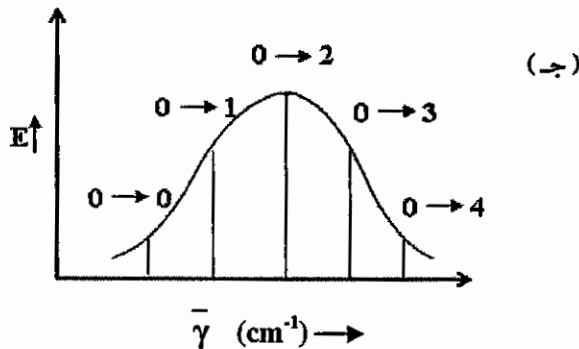
أي أن مستوي الطاقة الكامنة للحالة المثارة يقع فوق مستوي الطاقة الكامنة للحالة الأولية كما في الشكل (أ)



والجزيء في الحالة المثارة إما أن يكون له ترتيب إلكتروني مستقر وهذا يتطلب وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة الأولية (شكل أ)، أو يكون له ترتيب إلكتروني غير مستقر.

وهذا يعني عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة المثارة (شكل ب) ولذلك فالانتقال الإلكتروني إلى الحالة المثارة غير المستقرة يؤدي إلى تفكك الجزيء ونتيجة حزمة امتصاص مستمرة.

بينما الانتقال الإلكتروني إلى الحالة المثارة المستقرة يعطي طيف حزمة واحدة، وعند تحليل هذه الحزمة وجد أنها تتكون من خطوط متقاربة متقاربة تمثل مستويات الإهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأولية والمثارة. كما في الشكل (ج).

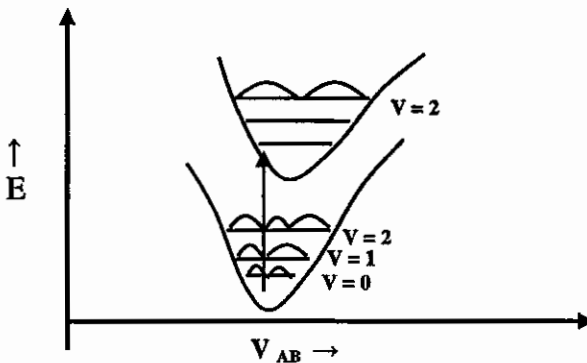


ويمكن تفسير الاختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الإنتقالات الإهتزازية باستخدام قاعدة فرانك - كوندن التي تنص :

" بما أن الإنتقالات الإلكترونية وسرعتها 10^{-15} ثانية هي أسرع بكثير من الحركة النووية وسرعتها 10^{-12} ثانية فإنه من الممكن القول بأن المسافات بين الأنوية في الجزيء تبقى ثابتة لا تتغير بعد الإنتقال الإلكتروني مباشرة "

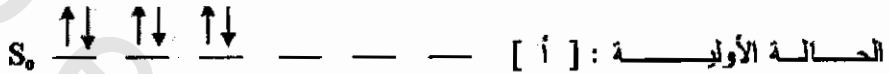
وهذا يعني عدم تغير سرعات وأماكن الأنوية خلال الإنتقال الإلكتروني ولذلك يمثل الإنتقال الإلكتروني بخط عمودي على منحنيات الطاقة الكامنة في الشكل (أ) وبناءاً على قانون التوزيع لبولتزمان فإن غالبية الجزيئات تحتل مستوي الإهتزاز صفر في الحالة الأولية ثم تبدأ جميع الإنتقالات الإلكترونية من هذا المستوي والشكل (د) يمثل رسم الدوال الذاتية الإهتزازية لقيم (2, 1, 0) مع مستويات الطاقة للحالتين الأولية والمثارة

ويتضح أن أعلى احتمال لوجود النواتين عندما تكون $V = 0$ وهو منتصف مستوي الإهتزاز ، بينما تقع الإحتمالات العظمي في الحالات الاهتزازية العليا أي عندما تكون V أكبر من صفر ، بالقرب من أطراف مستويات الإهتزاز ، لذلك يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوي الاهتزاز صفر عالياً عندما يبدأ الإنتقال من نقطة قريبة من مستوى الإهتزاز وإلى نقطة ذات احتمال عال على مستوي الإهتزاز للحالة الإلكترونية .



تعددية الدوران المغزلي [S] Spin Multiplicity :

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



ونلاحظ من الشكل السابق أن المستويات الثلاثة الأولى تكون مزدوجة أما المستويات الثلاث الأخرى فهي ضد الإزدواج . كما نلاحظ أن الإلكترون المثارة عندما ينتقل من المدار الثالث إلى المدار الرابع له وضعان ، فإما أن يكون في اتجاه معاكس للإلكترون الموجود في المدار الثالث أو يكون في نفس الإتجاه .

وفي حالة وجوده في وضع معاكس (ب) فإن المجال المغناطيسي الناتج من أي من الألكترونين سواء الموجود في المدار الثالث أو الرابع يبطل المجال المغناطيسي الناتج عن الآخر . أي أنه لا يوجد أي تفاعل مع المجال المغناطيسي الخارجي . ويطلق على هذه الحالة بالحالة الأحادية وذلك لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسي .

أما في الحالة (ج) والتي يكون فيها دوران الإلكترونين الموجود في المدار الثالث والمدار الرابع في نفس الاتجاه . فإن تفاعل المجال المغناطيسي لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسي للإلكترون الآخر له ثلاث احتمالات .

فأما يزيد أو يضعف من المجال المغناطيسي الخارجي ، وإما يبطل أحدهما تأثير الآخر

ويطلق على هذه الحالة بالحالة الثلاثية . وتحسب التعددية [S] لجزيء أو مركب وسطي أو جزيء مثار من المعادلة التالية :

$$S = 2s + 1$$

حيث [s] مجموع أعداد الكم المغزلي لجميع الإلكترونات في الجزيء . ومثال ذلك في الحالة الأحادية [ب] تكون $s = 0$ صفر . لأن جميع الإلكترونات مزدوجة . حتى الإلكترون المثار الموجود في المدار الرابع في وضع مزدوج مع الإلكترون الموجود في المدار الثالث .

لذلك فإن التعددية تساوي $1 = 1$. بينما في الحالة الثلاثية (ج) نجد أن $1 = s$. لذلك فالتعددية تساوي ثلاثة .

ونلاحظ أن مستوي الطاقة للحالة الثلاثية يكون دائماً يكون أقل من مستوي الطاقة للحالة الأحادية ، وذلك لبعدهم الألكترونين عن بعضهما ، مما يؤدي إلى نقصان التنافر الإلكتروني بينهما .

فقد طاقة الإثارة :

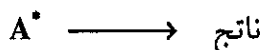
هناك عدة طرق لكي يفقد الجزيء المثار طاقة الإثارة التي حصل عليها في التفاعل الكيميائي الضوئي الأول :-



وهذه الطرق هي :

(1) التفاعل الكيميائي :

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



(2) إنتقال الطاقة :

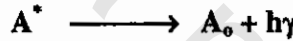
تنتقل الطاقة من الجزيء المثار (A^*) إلى جزيء آخر غير مثار (B) عند ظروف معينة ونتيجة للتصادم وينتج عن ذلك إثارة الجزيء (B^*) ومن أهم الشروط لذلك هي أن يكون مستوي الطاقة للجزيء (B^*) أقل من الجزيء (A^*) وأن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر (A^*).

العمليات الإشعاعية وغير الإشعاعية :

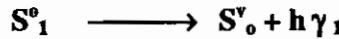
وهذه الطريقة تنقسم إلى نوعان

- (أ) عمليات إشعاعية ، حيث ينطلق إشعاع ضوئي وبذلك يتخلص الجزيء من طاقة إثارته .
 (ب) عمليات غير إشعاعية ، حيث لا ينطلق إشعاع ضوئي . وفيما يلي تفصيل لكلا النوعين :

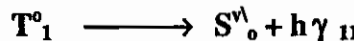
(أ) العمليات الإشعاعية :



أي أن الجزيء يعود إلى حالته الأولية ويفقد طاقة إثارته على هيئة ضوء $[h\nu]$ ويطلق على الإنبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيء المثار من مستوي الاهتزاز الصفري إلى حالة الإثارة الأولى الاحادية $[S^0_1]$ بالفلورة :



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



ونلاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان باستمرار من مستوي الإهتزاز الصفري المثارة في الحالتين الأولى الاحادية والثلاثية على التوالي . وذلك لأن الإنتقالات الإلكترونية في البداية تكون إلى مستويات الإهتزاز العليا لحالة الإثارة وبسرعة كبيرة 10^{12} ثانية .

وتتوزع الجزيئات المثارة بين مستويات الإهتزاز الدنيا ويكون معظمها في مستوى الإهتزاز الصفري حسب قانون بولتزمان للتوزيع. ويفقد الزائد عن طاقة الإهتزاز إلى الوسط المحيط على هيئة حرارة .

ونلاحظ أيضاً أن الفلورة تحدث بين حالتين بنفس التعددية أحادية إلى أحادية بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية ثلاثية إلى أحادية . ويعتمد احتمال الانتقال الإلكتروني بين حالتين على تعددية هاتين الحالتين .

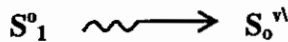
فيكون عالياً بين حالتين بنفس التعددية ومنخفضاً بين حالتين مختلفتين في التعددية . لذلك فإن طيف الفلورة له شدة عالية بالمقارنة بطيف الفسفرة ، وأن زمن حدوث الفسفرة 10^{-3} ثانية وإلى عدة دقائق أطول من زمن حدوث الفلورة 10^{-10} و 10^{-6} ثانية .

(ب) العمليات غير الإشعاعية :

بعض الجزيئات المثارة تنتقل إلى مستوى إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أي انبعاث إشعاعي ، ويفقد الفائض من الطاقة سواء إلكترونياً أو إهتزازية أو دورانية إلى المحيط الخارجي على هيئة حرارة وبذلك يطلق على مثل هذه العملية بأنها عملية غير إشعاعية وتنقسم إلى قسمين :

القسم الأول :

العمليات التي تحدث بين حالتين بنفس التعددية وتسمى بالتحويل الداخلي ومثال ذلك التحويل غير الإشعاعي من $[S^0_1]$ وإلى مستوى إهتزازي مثار للحالة الأولية :



أو التحويل غير الإشعاعي

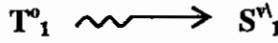


القسم الثاني :

العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل الانتقال غير الإشعاعي من الحالة S^0_1 وإلى مستوى إهتزازي مثار للحالة المثارة الأولى الثلاثية



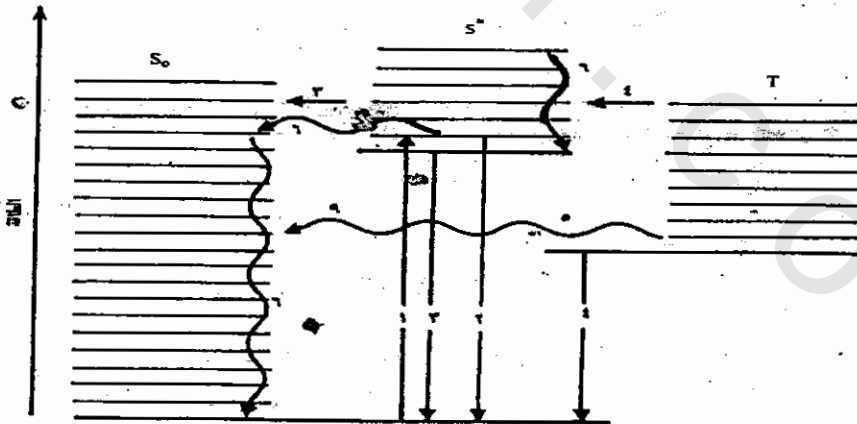
أو الإنتقال غير الإشعاعي



ويطلق على هذه العملية غير الإشعاعية بعملية العبور بين الأنظمة . وهذه العملية تكون أبداً بكثير من عملية التحول الداخلي بسبب الدوران المغزلي الإلكتروني .

ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بمخطط جوبلونسكي في الشكل التالي . حيث نلاحظ أن جميع عمليات الإمتصاص والإنبعاث الإشعاعي ممثلة بأسهم متصلة [←] أما العمليات غير الإشعاعية ممثلة بأسهم متعرجة [←] .

وعمليات العبور بين الأنظمة ممثلة بأسهم متعرجة أفقية ، بينما التحولات الداخلة ممثلة بأسهم متعرجة عمودية ، والخطوط العريضة المتصلة والأفقية تمثل أقل مستويات الطاقة الإهتزازية للحالة الإلكترونية والخطوط الرفيعة المتصلة والأفقية تمثل مستويات الإهتزاز كما يلي :



مخطط جوبلونسكي

- | | | | |
|---|---------------------------------|----------|----------|
| 1- امتصاص | 2- اشعاع رنين | 3- فلورة | 4- فسفرة |
| 5- عبور بين المنظومات لعملية غير شعاعية | 6- تحول داخلي لعملية غير شعاعية | | |

عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة :

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

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

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

$$\tau = \phi_f \tau_0$$

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

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i}$$

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

حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار :

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





حيث أن : $I_0 = \text{سرعة امتصاص الضوء بالإينشتاين / لتر - ثانية}$

$k_f = \text{ثابت سرعة الفلورة}$

$k^s = \text{ثابت السرعة لعملية أحادية الجزيئية من الحالة } S_1$

كما سبق من المعادلات يمكن كتابة سرعة تكون و خمول (S_1) كما يلي :

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

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

ويمكن كتابة المعادلة (2) كما يلي :

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

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

يمكن تطبيق الحالة المستقرة على هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق

الحالة المستقرة على هذه العمليات اذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة على

(S_1) ينتج :

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

أما ناتج الكم (ϕ_f) فكما يلي :

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

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

$$(\phi_f)_\varphi = \frac{k_f}{\sum_i k_1^s}$$

حيث ϕ_f ناتج الكم في وجود المثبط φ

وحيث أن $\tau_0 = 1/k_f$ (عمر الإشعاع)

$$(\phi_f)_\varphi = \frac{k_f}{\sum_i k_1^s} \quad \text{وأن :}$$

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

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

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

ويقسمة المعادلة السابقة على المعادلة :

$$(\phi_f)_\varphi = \frac{k_f}{\sum_i k_1^s}$$

نحصل على :

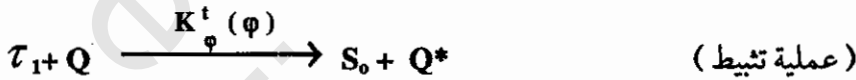
$$\frac{\phi_f}{(\phi_f)_\varphi} = \frac{k_f + k_1^s + k_2^s k_3^s (\varphi)}{k_f + k_1^s + k_2^s} = 1 + \frac{k_3^s \varphi}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{\phi_f}{(\phi_f)_\varphi} = 1 + k_\varphi^3 (\varphi) \tau$$

وهذا المقدار وهو عمر الحالة النشطة يمكن قياسه في حالة عدم وجود المثبط (φ) حيث $\frac{1}{k_f + k_1^s + k_2^s} = \tau$

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



حيث k_p ثابت سرعة الفسفرة ،

k^t ثابت سرعة العملية أحادية الجزيئة من الحالة τ_1

ومن المعادلات السابقة يمكن إيجاد ناتج كم الفسفرة كما يلي :

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

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء نحصل على :

$$\varphi_p = \frac{k_p(\tau_1)}{\sum_i k_i^s(S_1)} \quad \dots (1)$$

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

$$k_i^s(S_1) = \sum_i k_i^t(\tau_1)$$

$$\sum_i k_i^t = k_p + k_4^t + k_5^t + k_\varphi^t \quad \text{وحيث أن :}$$

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل على :

$$\frac{(\tau_1)}{(S_1)} = \frac{k_i^s}{\sum_i k_i^t}$$

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

$$\Phi_p = \frac{k_p}{\sum_i k_i^t} \cdot \frac{k_i^s}{\sum_i k_i^s}$$

وبقسمة المعادلة السابقة على المعادلة

$$(\Phi_f)_\varphi = \frac{k_p}{\sum_i k_i^s}$$

نحصل على ناتج كم الفسفرة بالنسبة إلى ناتج كم الفلورة أي أن :

$$\frac{\Phi_p}{\Phi_f} = \frac{k_i^s k_p}{\sum_i k_i^t + k_f} \quad \dots (2)$$

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

$$\sum_i k_i^t = k_p$$

والمعادلة (2) تصبح كما يلي :

$$\frac{\Phi_p}{\Phi_f} = \frac{k_1^s}{k_f} \quad \frac{\Phi_p}{\Phi_f} = k_1^s \tau$$

تحضير المادة الكيميائية ضوئياً :

يتم اختيار الضوء المناسب الذي يتعرض له المادة المتفاعلة وتعرض المادة المتفاعلة للإشعاع الضوئي لمدة زمنية معينة بحيث يتم الحصول على أعلى نسبة من المادة الناتجة ويلاحظ أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئي ، وهناك طريقة أخرى وهي إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات .

ونلاحظ إجراء هذه التجارب في جو خال من الأكسجين وكذلك ضرورة أن تكون المواد المتفاعلة خالية من الأكسجين وذلك نظراً لقابلية الأكسجين للتفاعل مع الحالات النشطة إلكترونياً للجزيئات المتفاعلة بالإضافة إلى أن الأكسجين يمتص الضوء الذي يكون الطول الموجي له أقل من 200 نانومتر متفككاً إلى ذرتي أو كسجين كما يلي :



وقد تتفاعل ذرة الأكسجين مع جزيء الأكسجين مكونة جزيء أوزون :



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



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

تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي :

ولتعيين ميكانيكية التفاعل ، فإن ذلك يتطلب معرفة المواد الناتجة من التفاعل وتعيينها كميّاً بواسطة الطرق الكيميائية والكيفية ، وكذلك الكشف عن عمليات الفلورة أو الفسفرة أو قياس عمرها ، وأيضاً تعيين ناتج كم الفلورة أو الفسفرة كما يتطلب ذلك إجراء دراسة كمية حول تأثير الظروف المحيطة بالتجربة مثل درجة الحرارة والتركيز وشدة الضوء ونوع المذيب وغير ذلك على ناتج الكم . وكذلك معرفة المركبات الوسيطة التي تتكون أثناء التفاعل باستخدام طريقة التحلل الضوئي ، كما يجب قياس سرعة تكون النواتج ، وتحول المواد المتفاعلة وتأثير شدة الضوء عليها . ولإجراء ذلك يستعمل جهاز يتكون من :

1- مصدر ضوء A وهو عبارة عن عدة أنواع منها

(أ) مصباح زئبق بضغط منخفض له شدة ضوئية 253.9 نانومتر وآخر طوله الموجي 185 نانومتر

(ب) مصباح زئبق بضغط متوسط له شدة ضوئية من 200 نانومتر وحتى المنطقة المرئية .

(ج) مصباح زئبق بضغط عالي له شدة ضوئية من 240 نانومتر وحتى المنطقة المرئية .

2- غلاف اللوفاية من خط الإشعاع ولعدم دخول إشعاع آخر من أي ضوء من الخارج B .

3- عدسة حتى يتم الحصول على إشعاع بصورة متوازية C .

4- مرشح D للحصول على ضوء بطول موجي واحد أو حزمة ضوئية ضعيفة . وأحياناً يسمى المرشح بالمونوكروماتور .

5- حاجز طولي به فتحة في الوسط E .

6- شبك أمامي وآخر خلفي من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم، ويكون مصنوعاً

إما من الزجاج العادي الذي يسمح بمرور الضوء حتى طول موجي 320 نانومتر، أو

من زجاج الكوارتز الذي يسمح بمرور الضوء حتى 200 نانومتر F .

7- منظم حراري لدراسة التجربة عند درجة حرارة ثابتة G .

8- خلية التفاعل تكون مصنوعة من الكوارتز أو زجاج البيركس H .

9- جهاز لقياس شدة الضوء J ومن هذه الأجهزة الترموبايل ، والراديو متر ، والخلية

الضوئية ، والأنبوب الضوئي المضاعف وهو ذو حساسية كبيرة أو بإستعمال

أكتينومتر كيميائي وهو عبارة عن مركب كيميائي أو محلول لمركبات كيميائية ينتج كم

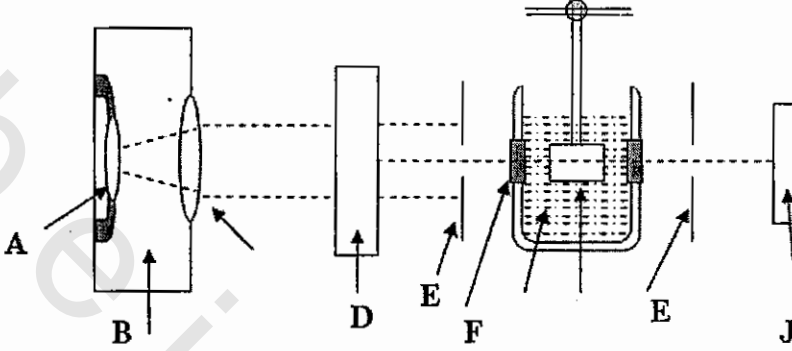
معلوم ومحدد بدقة . ويجب أن يمتص الضوء بشدة على مدى واسع من أطوال

الموجات بما فيها طول موجة الضوء المستخدم في التجربة .

ويحسب مقدار الضوء الممتص I_a من قبل الأكتينومتر الكيميائي باستخدام المعادلة :

$I_a = n / \emptyset$ حيث n عدد المولات المتكونة أو المتفاعلة في الأكتينومتر ، \emptyset ناتج الكم ،

وبعد حساب I_0 يمكن حساب ناتج كم أية عملية كيميائية ضوئية أخرى، والجهاز كما في الرسم التالي:



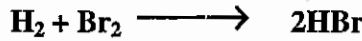
حركية التفاعلات الكيميائية الضوئية :

وهنا يمكن إيجاد قانون السرعة لبعض التفاعلات الكيميائية الضوئية مثل :

(1) تكوين بروميد الهيدروجين ضوئياً :

يمكن توضيح قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية من خلال تكوين بروميد

الهيدروجين كما يلي :



حيث يتم تعريض خليط من H_2 , Br_2 للضوء في المنطقة المستمرة من طيف امتصاص

البروم والتي لها طول موجي $\lambda < 600 \text{ nm}$] وعند درجات حرارة ما بين 160°C إلى

218°C . وتم استنتاج ما يلي :

(1) أن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين تكون كما يلي :

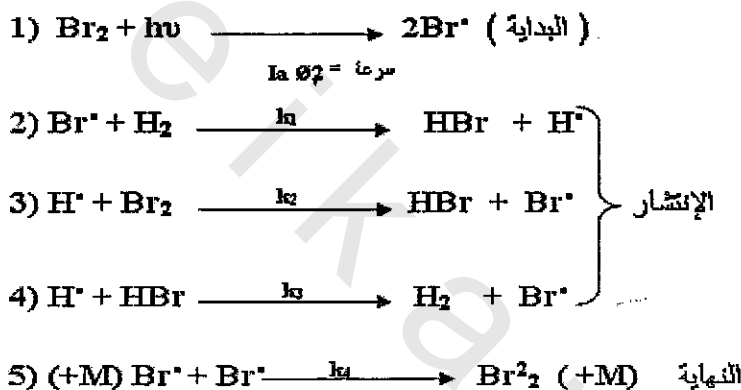
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][I_0]^{1/2}}{1+k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

حيث I_0 هي شدة الضوء المستعمل k ، k' ثابتين .

(2) أن ناتج كم التفاعل ϕ يزيد بزيادة درجة الحرارة وتصل قيمته إلى الضعف عند درجة 200°C وقيمة ناتج الكم هي :

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

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



حيث ϕ ناتج الكم للعمليات الكيميائية الضوئية الأولية، k_1, k_2, k_3, k_4 ثوابت سرعة الخطوات 2, 3, 4, 5 و M جسم ثالث يساعد على اتحاد ذرتي البروم لتكوين جزيء البروم وامتصاص الزائد من الطاقة نتيجة لتكوين Br_2 .

وبناءً على الميكانيكية السابقة لتكوين بروميد الهيدروجين فإن سرعة تكوينه :

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

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

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2I_a \phi + k_2 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_3 [\text{H}][\text{HBr}] - k_1 [\text{Br}][\text{H}_2] - 2k_4 [\text{Br}]^2 [\text{M}] = 0$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_2 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_3 [\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

ويجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

$$2I_a \phi = 2k_4 [\text{Br}]^2 [\text{M}]$$

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{I_a \phi}{M k_4}} \quad \text{أو :}$$

وللحصول على $[\text{H}]$ نعوض بالمعادلة السابقة نجد أن :

$$[\text{H}] = \frac{[\text{H}_2] k_1 \sqrt{I_a \phi / k_4 M}}{[\text{Br}_2] k_2 + [\text{HBr}] k_3}$$

بالتعويض عن قيمة $[\text{H}]$, $[\text{Br}]$ في معادلة تكوين $[\text{HBr}]$ نحصل على :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \left(\frac{I_a \phi}{k_4 M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2[\text{H}_2] k_1}{1 + (k_3 [\text{HBr}] / [\text{Br}_2] k_2)}$$

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

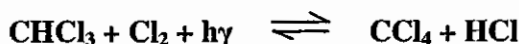
$$k = 2k_1 \left(\frac{I_a \phi}{k_4 M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

وحيث أن تركيز $[\text{M}]$ يظل ثابتاً فإن قانون السرعة عملياً هو :

$$k^1 = k_3 / k_2$$

تكوين رابع كلوريد الكربون ضوئياً :

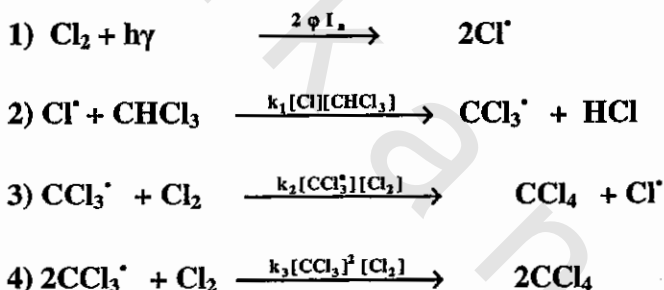
عند دراسة التفاعل الكيميائي الضوئي بين الكلور والكلورفورم في الحالة الغازية في منطقة الإمتصاص المستمر لطيف امتصاص الكلور [$\lambda < 480 \text{ nm}$] كما يلي :



وجد أن قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k [\text{Cl}_2]^{1/2} I_a^{1/2}$$

وأن ميكانيكية هذا التفاعل تكون كما يلي :



وبناءً على الميكانيكية السابقة فإن سرعة تكوين CCl_4 هي :

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_2 [\text{CCl}_3^\bullet] [\text{Cl}_2] + k_3 [\text{CCl}_3^\bullet]^2 [\text{Cl}_2]$$

ولإيجاد تركيز $[\text{CCl}_3^\bullet]$ نطبق الحالة المستقرة فنحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CCl}_3^\bullet]}{dt} &= k_1 [\text{Cl}][\text{CHCl}_3] - k_2 [\text{CCl}_3^\bullet][\text{Cl}_2] \\ &\quad - k_3 [\text{CCl}_3^\bullet]^2 [\text{Cl}_2] = 0 \dots \end{aligned}$$

وكذلك يمكن إيجاد تركيز $[\text{Cl}^\bullet]$ فنحصل على :

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2\phi I_a - k_1 [\text{Cl}][\text{CHCl}_3] + k_2 [\text{CCl}_3^\bullet][\text{Cl}_2] = 0$$

ويجمع المعادلتين السابقتين نحصل على :

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

$$[CCl_3] = \left(\frac{2\phi I_a}{k_3 Cl_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{أي أن :}$$

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

على :

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

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

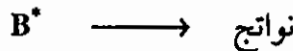
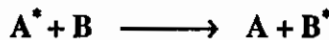
$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\phi}{k_3} \right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (Cl_2)^{\frac{1}{2}}$$

الحساسية الضوئية :

هناك بعض جزيئات أو ذرات لها القدرة القوية على امتصاص الضوء (A) ، ثم انتقال

هذه الطاقة الممتصة بعملية تصادم منها إلى جزيء أو ذرة أخرى (B) لا تمتص نفس الطول

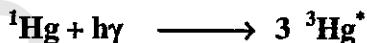
الموجي للضوء الذي امتصته الذرة أو الجزيء (A) أي :



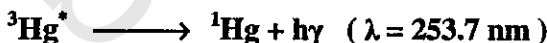
وتم تطبيق هذه الفكرة في التفاعلات الغازية حيث باستخدام بخار الزئبق حيث تمتاز

ذرة الزئبق نظراً لعددها الذري الكبير ولأن الإزدواج بين الدوران المغزلي الإلكتروني والمدار

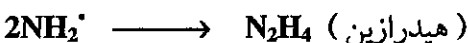
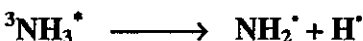
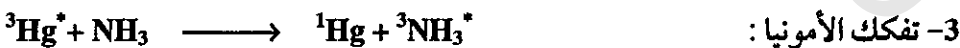
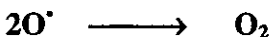
كبيراً . فعند تعرض بخار الزئبق لضوء بطول موجي 253.7 نانومتر يحدث الانتقال الإلكتروني كما يلي :

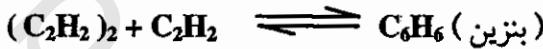
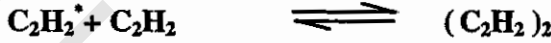
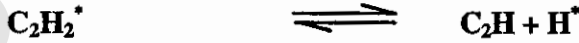
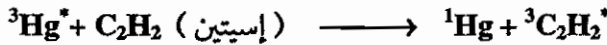
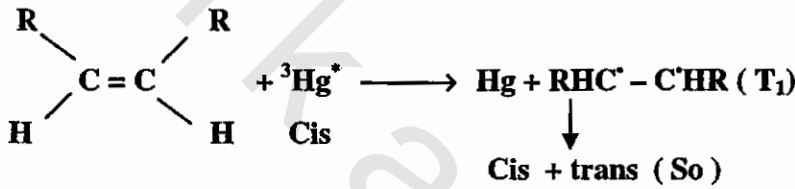
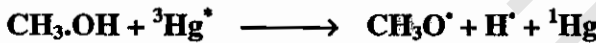
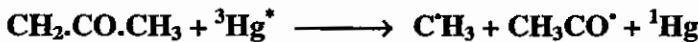


وذرة الزئبق المثارة $^3\text{Hg}^*$ يمكن أن تشع طاقة تنشط كفسفرة أي :



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



5- تكوين البولر :6- تحول الإوليفينات من حالة السيس إلى الترانس : (Cis → trans) :7- تفكك الكحولات الأولية :8- تفكك الكيتونات والألدهيدات :

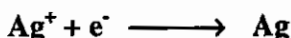
وهناك بعض العناصر الأخرى التي تسلك سلوك الزئبق مثل الكاديوم والزنك والصدوديوم ، أما في المحاليل فيستخدم البنزوفينون والنتالين والإنتراسين .

التصوير الضوئي :

تستخدم في التصوير صفيحة بلاستيكية أو زجاجية مطلية بمستحلب من مادة حساسة للضوء مثل بروميد الفضة أو خليط من بلورات بروميد الفضة ويوديد الفضة . ويتكون هذا المستحلب من بلورات بروميد الفضة المعلقة في كحول جيلاتيني وحتى

يتم الحصول على ورق له حساسية خاصة ، يضاف إلى هذا المستحلب بعض المركبات الكيميائية الخاصة .

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

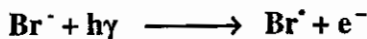


وتعتمد عملية التصوير (تكوين الصور) على المدة الزمنية التي تعرض فيها الصفيحة إلى الضوء بواسطة آلة التصوير ، فإذا تعرضت الصفيحة لفترة زمنية طويلة فيتحول بروميد الفضة إلى فضة ولا تتكون أي صورة .

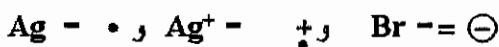
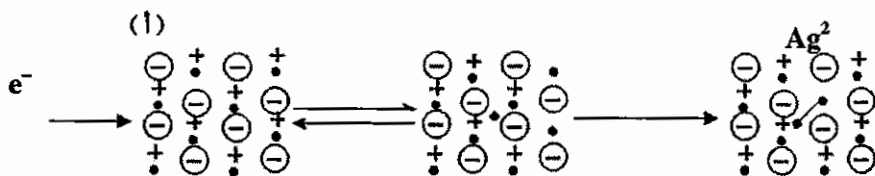
لهذا لا بد من تعريض الصفيحة للضوء لفترة قصيرة جداً حتي يتحول جزء من بروميد الفضة إلى فضة مكوناً صورة غير مرئية ، ثم بعد ذلك توضع الصفيحة في محلول مادة مختزلة مثل الهيدروكينون أو أوكزلات الحديدوز لفترة معينة حتي يتحول جزء إخر من بروميد الفضة إلى فضة وهذه العملية لا بد أن تكون سريعة حتي لا ترسب جميع الفضة فهذه العملية تسمى بعملية الإختزال ثم تأتي بعد ذلك عملية تثبيت الصورة وتتم بإذابة بروميد الفضة المتبقي على الصفيحة وذلك بوضعها في محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، أي تتكون صور للفضة المترسبة وينسب تعتمد على مقدار الضوء عليها ويصبح بعد ذلك الفيلم معد للطبع .

تكوين الصورة :

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



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

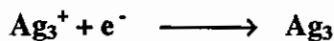


بحيث تكون ذرة الفضة غير مستقرة أي أنها ممكنة التحول إلى ايون مرة أخرى كما هو بالشكل .

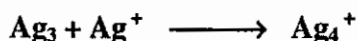
والخطوة الثانية في تكوين الصورة تحدث عندما يصل الكترولون آخر إلى البقعة المهدة للصورة أو بالقرب منها بحيث تتكون ذرة فضة أخرى وعند ذلك تتكون الصورة أي :



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



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



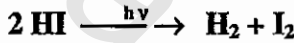
الأسئلة

- (1) أوجد معامل الإمتصاص لمذاب في محلول مقدار إمتصاصه 50% من الضوء الساقط الموجه من مصدر ضوئي أحادي اللون بحيث أن طول المسار الضوئي داخل خلية الإمتصاص يساوي 1 سم وتركيز المذاب في المحلول (0.1 M).
- (2) وجد أن الطاقة الضوئية اللازمة لإنبعاث الإلكترونات من سطح أحد المعادن ذات طول موجي 350 nm . احسب الطاقة الحركية للإلكترونات المنطقة من سطح نفس المعدن إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجي قدرة 240 nm .
- (3) إحسب طاقة الشعاع الذي له طول موجي 254 nm لكل من الوحدات الآتية :
- (أ) إرج / كوانتم
(ب) كيلو جول / إينشتاين
(ج) كيلو كالوري / إينشتاين
- (4) سلط ضوء ذي طول موجي ما إلى خلية الإمتصاص ذات عمق ضوئي يساوي 0.5 سم فإذا علمت أن شدة الضوء النافذ يساوي 0.25 من الضوء الساقط على الخلية . إحسب الأمتصاصية المولارية للمادة المذابة .
- (5) سلط شعاع ضوئي ذو طول موجي قدرة 254 nm على خلية تحتوي على محلول حجمه 10 سم³ من حمض السيناميك تركيزة 0.049 M مضافاً إليه مادة فوسفات اليورانييل تركيزها (0.1 M) وبعد إمتصاص 0.8×10^8 ergs من الإشعاع ، وجد أن تركيز حامض السيناميك قد إنخفض إلى (0.038) . إحسب حاصل الكم للتحلل الضوئي لحمض السناميك .
- (6) وجد أن حاصل الكم لتحلل بخار الأستون يساوي واحد في جميع الأطوال الموجية للشعاع الممتص وفي درجة حرارة 150°C . أوجد كمية الأستون بالجرام التي تحلل لكل جول من الشعاع الممتص والذي طوله الموجي 254 nm .

(7) وجد أن حاصل الكم لتحلل بخار يوديد الهيدروجين يساوي 2 أوجد عدد المولات من يوديد الهيدروجين التي تتحلل عند إمتصاص طاقة ضوئية قدرها واحد كيلو جول من أشعة ساقطة طول موجي قدره (253.7 nm)

(8) محلول من الكحول الأيثيلي والنفثالين تركيزه 5×10^{-5} . وضع في خلية إمتصاص ذات مسار ضوئي (1 cm) وسلط عليه شعاع ذو طول موجي قدره 350 nm وله شدة ضوئية I_0 تساوي $6 \times 10^{16} \text{ quanta/cm}^3$ ووجد أن الإمتصاصية المولارية الخاصة بالنفثالين في هذا الطول الموجي تساوي 4600 وحاصل الكم = 0.36 احسب شدة الفلورة للنفثالين .

(9) عند تحلل يوديد الهيدروجين إلى غازي الهيدروجين واليود وجد أن حاصل الكم يساوي (2) وذلك عند درجات حرارة عالية حسب المعادلة :



ضع ميكانيكية مناسبة لهذا التفاعل واثبت أن حاصل الكم يساوي (2) .

(10) أوجد حاصل الكوانتم لتحلل يوديد الهيدروجين إذا علمت أن إمتصاص $3.0 \times 10^{-7} \text{ erg}$ من الشعاع الضوئي يؤدي إلى تحلل $1.3 \times 10^{-3} \text{ mole}$ من يوديد الهيدروجين .

(11) عند إدخال البروم في مركب عضوي بواسطة شعاع ضوئي طوله الموجي يساوي 435.8 nm وجد أن الشعاع الذي شدته 14000 erg/sec قد خفض تركيز البروم خلال فترة إشعاع قدرها 1100 sec . فإذا علمت أن المحلول يمتص 80% من الشعاع الساقط . فاحسب حاصل الكم .