

**الكيمياء الضوئية ك 325**  
**ا. م.د. روزا عبد الرزاق صالح**



## مدى أهمية الكيمياء الضوئية

الكيمياء الضوئية تعتبر إحدى الطرق للتفاعلات الكيميائية، والتي تعتمد في إنشائها على الجزيئات المثارة إلكترونياً. وهذه الجزيئات المثارة قد تنتج بواسطة امتصاصها لأشعة مناسبة في طيف الأشعة فوق البنفسجية القريبة والمنطقة المرئية. وتعتبر الكيمياء الضوئية هي البنية الأساسية لهذا العالم الذي يعيش فيه، فالشمس مركز لهذا الفضاء، فالأصل في الحياة نفسها الكيمياء الضوئية هي الأم لهذه الحياة. والأصل للأشعة في ظروف هذا الكون الشمس هي المصدر الوحيد للطاقة. فمثلاً غاز الميثان والأمونيا وثاني أكسيد الكربون كأبسط الغازات تتفاعل ضوئياً لتحضير مترابطات عضوية مثل البيروثينات وأيضاً الأحماض النيوكليوية وخلال تلك الأعوام، أصبحت الطبيعة ملازمة ميكانيكية للتبعية من تلك الطاقة الضوئية الشمسية لكل ظواهر البيولوجيا الضوئية.

أشياء أخرى وثيقة الصلة بالكيمياء الضوئية أيضاً تقع في تطبيقاته المختلفة في العلوم والتكنولوجيا. تخليقات الكيمياء العضوية الضوئية ما هي إلا طرق للصناعة لعدد من الكيماويات حيث تلك التفاعلات لتلك التحضيرات لا تحدث بواسطة التفاعلات الكيميائية في الظلام علاوة على ذلك كتابة عالية واختباريه لتلك الطرق يمكن أن تضيق أفضلية. بعض من تلك الأمثلة صناعياً قابلة للتطبيق لتحضيرها ضوئياً قد يمكن ذكرها هنا:

- ١- تحضير فيتامين  $D_2$  من إرجو ستروول المعزول من عدة خمائر.
- ٢- تحضير كوبون السام (Cowbone) - الذي يتخذ كعامل مضاد حيوي للفيروسات.
- ٣- التحضير الصناعي لأحادي الجزئ للنايلون -6.
- ٤- التحضيرات الصناعية للمنظفات، المبيدات الحشرية، المركبات الحلقية الهالوجينية.
- ٥- تحضير مضادات الأكسدة بواسطة السلفنة الضوئية.



الضوء أيضا يعتبر بادئ لعملية البلمرة الضوئية وقد يمكن استخدامها في التصوير الضوئي الطباعة بالأوفست، الدوائر الطباعة الصناعية للصناعة الإلكترونية. التأثير المؤذي لضوء الشمس على لون القطن كتجربة يومية، والمعاناة الأسوأ لستارة الشباك. فالضوء الممتص كل يوم بواسطة القماش تبدأ بالأكسدة والتفاعل المستمر في سليلوز القماش، مما يؤدي إلى سهولة الكسر في المركبات العضوية، وكذلك أيضا فعل عدم البلمرة الملاحظة في مادة البلاستيك، ومما تقدم فكان الشغل الشاغل للباحثين والمعامل البحثية في التوصل إلى ألوان لها صفة الثبات إلى حد ما عند إضافة مادة أخرى

إلى الصبغة أو البلاستيك مما يجعلها تأخذ طاقة إثارة أعلى وتحول هذا إلى عدم التحطيم أو تغييرها مثل هذه الطرق المستخدمة قد تعرف بالمثبتات الضوئية. مثل ذلك المركبات أورثور هيدروكسي بنزوفينول.

الظاهرة الفيزيائية الضوئية للفورسنس والفوسفورسنس لها تطبيقات مختلفة في أنابيب الضوء الفلورسنسية، أشعة أكس (X-ray) وشاشة المرئيات والمزولة الضوئية للساعات البراقة، ألوان الدهان في الإعلانات عن السلع (لوحة إعلان) حيث تؤدي مثل هذه الإعلانات إلى تجميل العينة ورفع القيمة، للتحبيه عن الإشارات المعينة في الطريق أو استخدامها لبعض الإشارات الجوية لكشف الطقطة في أشغال المعادن، الإحساس لسير النيل خلال الأودية والكهوف، أو الكواشف المستخدمة في التحليلات الدقيقة.

بعض من الكيماويات يتغير لونها، لهذا فلها صفة الامتصاص عند تعرضها لأشعة مناسبة، والعكس عن إزالة المتبع الإشعاعي مثل تلك الظاهرة تعرف بالمواد أحادية الضوء. هذا النوع مثلا مركب إسيروبيران (spiroyrans). وهذا كثيرا ما يستخدم في الزجاجات الشمسية الوحيدة الضوء الواضحة، وقد وجد لها تطبيقات في تخزين المعلومات لأفلام التسجيل والمحو أو الإزالة الذاتية في كومبيوتر اللمس أيضا، كما أن التجارب الكلية على مثل لأحادية الضوء المستخدمة (للأشعة فوق البنفسجية) لكتابة المعلومات والضوء الأخضر للقراءة، والضوء الأزرق للإزالة، كما أن تلك المواد العضوية لسوء الحظ عادة تفتقر الثباتية لعدد كبير للاتعكاسات الضوئية أو مؤثرات أخرى خارجية. وهناك تطبيقات أخرى ذات أهمية عالية في دنيا الضوئيات وهي أشعة تكنولوجيا الليزر، التي أصبحت تأخذ مجالات عديدة في الطب والصناعة لجميع التخصصات.



## قواتين الكيمياء الضوئية:

تغيرات الكيمياء الضوئية مثل التلاشي الضوئي للون المراد، التمثيل الضوئي للنبات تغير لون الفضة بفعل الأكسيد ( الأسود ) أو كلوريد المعدن ذاته إلى آخره قد لوحظ ودرس بطريقة كمية. والتقارب المقدر للكيمياء الضوئية قد بدأت بواسطة جروتثاس وبراير Grothhus & Draper في مستهل القرن التاسع عشر، حيث تم تحقيق أن كل شدة الضوء ليست مؤثرة في مواكبة حول التغير الكيميائي، والقانون الأول للكيمياء الضوئية والذي يعرف الآن بقانون جروتثاس والذي " يتضمن الضوء الممتص بواسطة النظام الذي يؤدي إلى تغير كيميائي" أو الضوء الممتص بواسطة النظام يمكن أن يؤثر في إيجاد تفاعل كيميائي ضوئي" وكمثال الأسيتالدهيد يمكن أن يشع بواسطة ضوء عند 366 nm ولا يوجد تفاعل عند تلك النقطة، حيث أن الأسيتالدهيد لا يمتص إشعاع إلا عند طول موجي 340 nm.

وينص معدل الامتصاص على أن الجزء الممتص للإشعاع بواسطة وسط شفاف لا يعتمد على شدة أو كثافة قوة الإشعاع كما أن كل مستوى سطح متعاقب للوسط يمتص كمية إشعاع متساوية " وهو ما يسمى بقانون لامبرت- بير، وأيضا ينص على أن كمية الإشعاع الممتصة تتناسب لعدد الجزيئات الممتصة للإشعاع.

٢- تركيز الامتصاص وبالتالي يمكن دمج القانونين السابقين كما يلي:

$$d I/I = \alpha_v C d \ell \quad (1)$$

حيث  $(\alpha_v)$  ثابت التناسب واما الكميات  $C d \ell$  مقياس لكمية المادة لكل وحدة مساحة السطح  $d \ell$  كثافة السطح لذلك:

$$C = \frac{\text{mole}}{\text{volume}} = \frac{\text{mole}}{\text{area} \times \text{thickness}}$$
$$C d \ell = \frac{\text{mole}}{\text{area}}$$



وبتكامل المعادلة (١) متخذًا الظروف المحيطة سوف نحصل على  $I = I_0$  فعندما  $I = 0$  وعند  $I = I_0$  نجد أن:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v Cl \quad (2)$$

$\alpha_v$  معامل الامتصاص - دالة التردد - طول موجة الإشعاع والتغيير النهائي هو:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon_v Cl \quad (3)$$

حيث  $\epsilon_v = \alpha_v / 2.305$  . وهو ما يعرف بمعامل الإطفاء المولاري وهو دالة أيضا للتردد كما ذكر سابقا.

٢- التركيز مول/ لتر - سمك الخلية سم والوحدات القياسية العالمية للقيم  $\epsilon$ ,  $I$ ,  $C$  هي  $\text{mol dm}^{-2}$ ,  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{nm}$ ، وأما  $(I, I_0)$  شدة الضوء الساقط على الخلية وكمية الضوء النافذ من الخلية على التوالي كما في الشكل (١)، وكمية المقدار  $\log I_0/I$  تعرف عموما بشدة الضوء (OD) أو كثافته أو الممتص (A) وبرسم العلاقة  $\epsilon_v$  معامل طول الموجة أو العدد الموجي تعطى مستويات الامتصاص العائلية، إذا:

$$I = I_0 e^{-\epsilon_v Ci} \quad (4)$$



$$I_a = I_0 - I = I_v - I_0 e^{-\epsilon v C l} \\ = I_0 (1 - e^{-\epsilon v C l}) \quad (5)$$

بالنسبة لأكثر من مركب، فإن شدة الضوء هي  $\sum \epsilon_{v_i} C_i l$  لكل خلية مستقلة حيث المقدار  $-\epsilon_{v_i}$  الامتصاص المولاري عند تردد  $v_i$  لكل مركب له تركيز  $C_i$  وبفرض طول المسار (للخلية) مساويا للوحدة إذا قياس شدة الضوء يعتبر مساويا لكل الخلايا المترابطة: شدة الضوء =  $(\text{شدة الضوء})_1 + (\text{شدة الضوء})_2 + (\text{شدة الضوء})_3 + \dots$

والقانون الثاني في الكيمياء الضوئية أول من تعرض له (استارك) 1908 وأخيرا اينشتاين (Stark - Einstein 1908-1912) الذي ينص على " امتصاص وحدة كم واحدة لكل جزيئ ماص سيؤدي لاختفاء مادة تفاعل". وقد تم إجراء تجارب بواسطة واربورج وبسود نشتاين (1912-1925) - حيث وضحا ما قد سبق من فهم الفوتون الممتص والتغير الكيميائي الملحوظ حيث أن الجزيئات الماصة للفوتونات ستصبح فيزيائيا متارة، كما انها تميز عن النشاط الكيميائي، فلربما الجزيئات المثارة تفقد طاقتها بطرق غير كيميائية أو ربما تحدث إطلاق التفاعلات الناتج كيميائي كبير. كما يمكن التعبير عن الكفاءة للتفاعلات الكيميائية، كمية كفاءة الكم ( $\phi$ ) ستعين بواسطة العلاقة الآتية:

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلات المختفية أو المواد الناتجة لكل وحدة زمن}}{\text{عدد الكم الممتص لكل وحدة زمن}} \quad (7)$$



## التحليل الطيفي والكيمياء الضوئية:

ومن المعلوم أن أي تفاعل كيميائي حيث تكون الطاقة المطلوبة في اتجاهين أحدهما طاقة تنشيط  $E_a$ ، ثانيها إنتالبي أو حرارة تفاعل  $\Delta H$  وعملية احتياج طاقة التنشيط الناشئة تتوقف على التجارب، وشحنة السحابة الإلكترونية للمواد المتفاعلة المرافقة التي يمكن أن تؤدي إلى عملية التناثر. كما أن المواد المتفاعلة يجب أن تمتلك كمية من الطاقة كافية (طاقة الالتقاء الكافي) للتغلب على هذا التناثر وهو ما نعبر عنه بحاجز الطاقة أو بالطاقة الانتقالية لتعطي ناتج التفاعل أو ما يسمى (بثمرة التفاعل)، كما أن الحرارة أو الإنتالبي ما هي إلا محصلة التغير في الحرارة المصاحبة لعمليات كسر الروابط للمواد المتفاعلة أو تزاوج للمواد الناتجة (الروابط لنواتج التفاعل). ففي التفاعلات الحرارية أو التفاعلات التي تجري في الظلام، فطاقة التنشيط قد تعوض كطاقة حرارية، وفي التفاعلات الكيميائية فالطاقة الانتقالية قد تؤدي إلى إثارة إلكترونية وأحد النواتج ربما يوجد في الحالة المثارة.

كما أن طاقة تفكك الروابط لكل مول لمعظم الجزيئات تقع بين 150 ك جول و 600 ك جول والواقع بين 800 نانو ميتر، 200 نانوميتر على الترتيب، الذي يقع في المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية القريبة للطيف الإلكتروني المغناطيسي كمغير المنطقة للطاقة المطلوبة للإنتقال الإلكتروني لمعظم الذرات والجزيئات. فمثلا الإنتراسين له حزمة ضوء امتصاص عند طول موجي قيمته العظمى 365 نانو ميتر. هذا يعني أن الفوتون عند هذا الطول الموجي الممتص بواسطة تلك الجزيئات لأخذه من حالة المنطقة الأقل الأرضية إلى الحالة المثارة أي من  $E_1$  - أرضية إلى  $E_2$  - مثارة ومن علاقة بوهر لمكافئ الطاقة للفوتون لهذا الطول الموجي يمكن حساب الفرق بين الطاقتين كما يلي:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

وهنا  $h$  - ثابت بلانك ،  $C$  - سرعة الضوء  $\lambda$  - الطول الموجي  $\nu$  - التردد للإشعاع الممتص. وعندما نعبر عن العدد الموجي بمقلوب السم ( $\text{cm}^{-1}$ ) أو الطول الموجي

$$E = h\nu = hC\bar{\nu} \quad \& \quad \nu = C\bar{\nu} \quad (10)$$

$$= \frac{hc}{\lambda} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}}{313 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 5.44 \times 10^{-12} \text{ erg photon}^{-1}$$



وخلال التفاعل

$$\begin{aligned} &= \frac{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^{-4}}{6.346 \times 10^{-19}} \\ &= \frac{5.23 \times 10^{+19} \times 6.345 \times 10^{-19}}{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^4} = 0.17 \end{aligned}$$

عدد الجزيئات المتفككة  
عدد الكم الممتص

=  $\phi$  وهذا يعنى أن





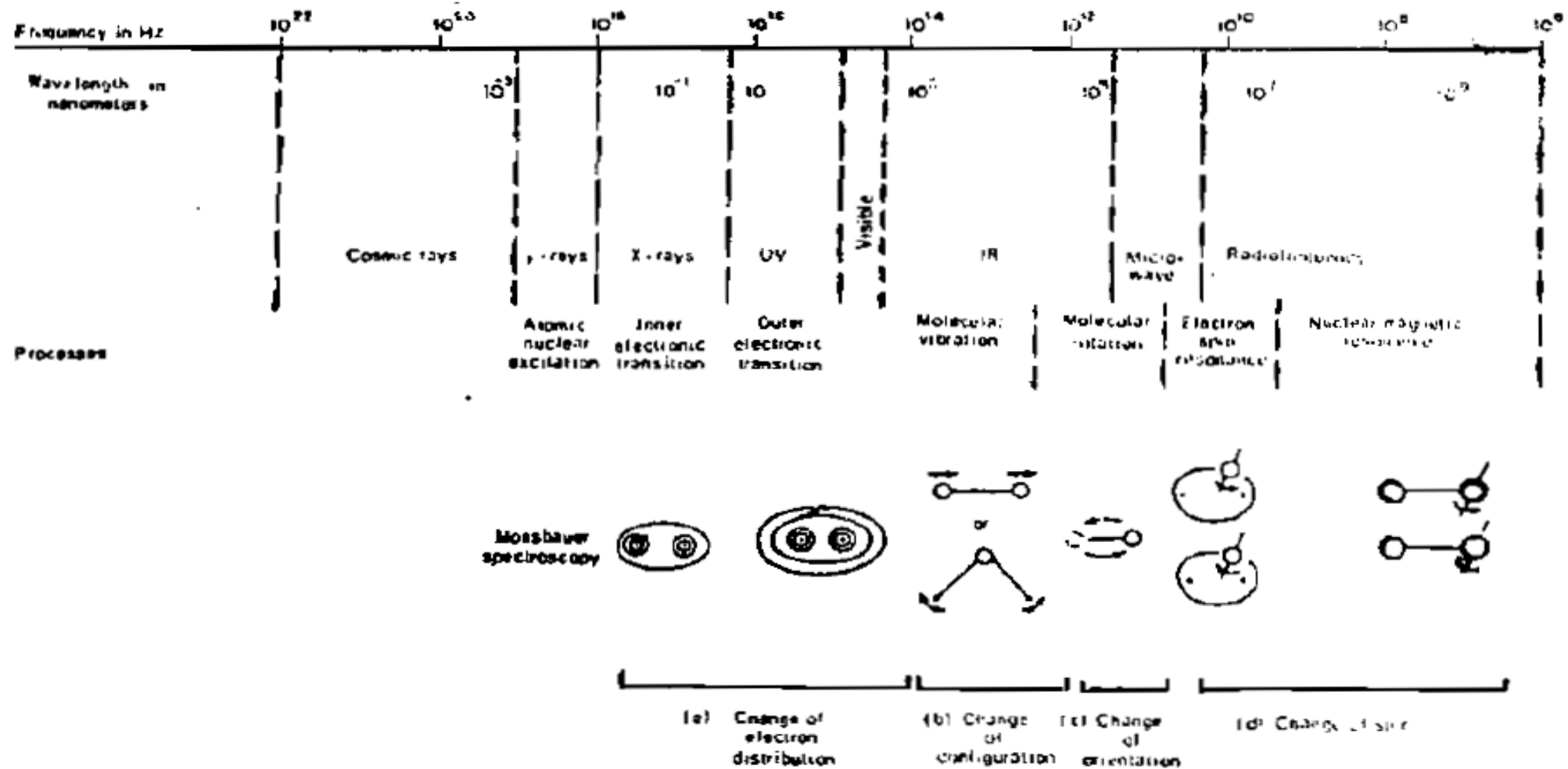
## خصائص الضوء والمادة

### التفاعل بين المادة والضوء

يعتبر التفاعل بين الضوء والمادة هو الأساس للحياة في هذا العالم. كذلك معلوماتنا لطبيعة العالم تكون موضوعة على مثل تلك التفاعلات، ولكي نفهم المادة نحن تحدث استعمال الضوء ونفهم الضوء يجب إدخال المادة. فبواسطة الضوء نحن نقصد الطيف العامل للأشعة الكهرومغناطيسية من شعاع الفاعلية إلى موجات الراديو، من هنا كلا من الضوء والإشعاع يستخدمان كمترادفان شكل (١).

فمثلا نحن نستخدم أشعة (X)، وذلك لتفسير التركيب للجزيئات في حالتها البلورية وكذلك استخدامه للمساعدة في أنواع أخرى مختلفة لطرق التحليل المطيافية ولأجل فهم الشكل المعقد البنائي للذرة والجزئ. وبمعنى آخر. فلو رغبتنا لدراسة طبيعة الضوء، لذا فإننا سوف نسلطه على المادة حيث ينعكس أو ينفذ أو يشتت أو يمتص ثم بعد ذلك نفهم سلوكه. فمثلا: حزم الضوء لا تراها إلا إذا اعترها اجسام أخرى لكي نعكس هذا الضوء فتشتته. كما في تجربة تنبدال. والمجهر سوف يبين الجسم فقط عندما يشتت الضوء الساقط وذلك بواسطة وضعه كصورة من خلال فتحة الإدراك العيني. وكل القياسات الضوئية توضع على مثل تلك التفاعلات، في بعض تلك التفاعلات الضوئية يمكن أن يسلك مسلك الجسم وفي البعض الآخر يأخذ سلوك حركة الموجة. لهذا للحصول لفهم الأساس لتفاعل المادة والضوء فيجب أولا أن نفهم طبيعة الإشعاع وطبيعة المادة.





شكل (1): الطيف الكامل للإشعاع المغناطيسي



# المصادر

1. الداينمك الكيمياء والكيمياء الضوئية ، د. جلال محمد صالح و د. باسل هاشم الصدر الطبعه الأولى ، جامعه بغداد، مطبعه كليه العلوم، 1980
2. الكيمياء الفيزياويه ، د. علي عبد الحسين سعيد، د. صفاء صالح العمر، الطبعه الأولى، جامعه البصره، 1986
3. اساسيات الكيمياء الضوئية، د. عبد العليم سليمان، دار الفجر للنشر والتوزيع، 2005
4. مبادئ الكيمياء الضوئية، د. محمد مجدي واصل، دار النشر للجامعات ، 2009

