4- كيمياء الاوزون في طبقة الستراتوسفير: ان طبقة (الستراتوسفير) وهي المنطقة الممتدة من 15-50 كم فوق سطح الارض حيث يتناقص الضغط و درجات الحرارة مع زيادة الارتفاع عن سطح الارض. يتكون الاوزون في هذه الطبقة نتيجة التفاعلات الكيموضوئية للاوكسجين وبطول موجي اعلى من 185 nm واقل من 220 nm حسب المعادلات الاتية

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

حيث M يمثل اي صنف موجود في جو الاوكسجين مثل الاوكسجين نفسه او غاز النتروجين والذي يساعد في امتصاص الطاقة الفائضة اثناء تكون الاوزون. وجد في العقود الاخيرة تناقص تركيز الاوزون الموجود في الستراتوسفير نتيجة بعض الملوثات مثل جزيئات الفلوروكلوروكاربون المستخدمة في اجهزة التكييف والتي تنتشر ببطء نحو الطبقة الوسطى من الستراتوسفير و تتفكك ضوئيا بواسطة الاشعة الفوق البنفسجية حسب المعادلة الاتية:

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl$$

حيث ان ذرة الكلور الناتجة من التفاعل لها القابلية على تحطيم الاوزون حسب المعادلة

$$Cl + O_3 \rightarrow Cl + O_2$$

ادى نضوب الاوزون الى زيادة كمية الاشعة فوق البنفسجية على سطح الارض وخاصة الاشعة ذات المدى 290-320 nm, ان التعرض لهذه الاشعة لفترات طويلة يسبب تأثيرات فسلجية للانسان مثل تحطم DNA اضافة الى الامراض السرطانية والجلدية التي تصيب الانسان خصوصا.

5- التصوير الضوئي: يتألف لوح او فيلم التصوير من هاليدات الفضة (كلوريد الفضة وبروميد الفضة خصوصا) اضافة الى حامض pyrogallic acid واسمه العلمي (1,2,3 tri hydroxy benzene) وعند تعرضهم للاشعاع الكهرومغناطيسي سواء كان من المنطقة المرئية او الفوق البنفسجية او منطقة تحت الحمراء ويؤدي الى حدوث التفاعل الضوئي حيث يتفكك مثلا بروميد الفضه الى ايونات الفضة الموجبة وايونات البروميد السالبة, حيث يتفاعل Ag^+ مع الالكترونات ليعطي الفضة Ag (تفاعل اختزال) والذي يكون فيلم التصوير اما ايونات البروميد Br^- تعاني عملية اكسدة وتتحول الى بروم Br_2 ويتم التخلص منه بأضافة محلول ثايوكبريتات الصوديوم لان تفاعله مرة ثانية مع الفضه يؤدي الى اسوداد فلم التصوير وان التخلص منه يؤدي الى ظهور الصورة وان تفاعل الاكسدة لايونات البروميد والاختزال لايونات الفضة تعرف بعملية تحميض الفلم. تكون هاليدات الفضة حساسة الى اشعاع الضوء المرئي و الاشعة فوق البنفسجية ولكن عند اضافة بعض الصبغات مثل صبغة dicyanin الزرقاء يجعل فلم التصوير حساسا حتى للاشعة تحت الحمراء

التحفيز الضوئي Photocatalysis:

التحفيز ضوئي photo catalysis هي كلمة مركبة من جزأين أساسيين وهما: الجزء الأول photo و تعني الضوء و الجزء الثاني catalysis وتعني التحفيز.

تعتمد عملية التحفيز الضوئي على مادة تسمى (photocatalst) اي المحفز الضوئي الذي يعتبر عامل مساعد يعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي الضوئي بدون ان يتأثر بالتفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل, وبالتالي فأن عملية التحفيز الضوئي عبارة عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة المحفزة التي سوف تعمل على زيادة معدل سرعة التفاعل الكيميائي الضوئي بدون أن يكون لها دور في التفاعل. وتعتبر عملية التحفيز الضوئي احد طرق الاكسدة المتقدمة التي تساهم في تقليل عملية التلوث في البيئة. وهناك نوعين من المحفزات الضوئية: المحفزات الضوئية الطبيعية والمحفزات الضوئية الصناعية.

نجد في الطبيعة مثلا مادة الكلوروفيل في النباتات هي محفز ضوئي طبيعي، ويكمن الفرق بين الكلوروفيل والمحفز الصناعي في أن الكلوروفيل يقوم بامتصاص ضوء الشمس لتحويل الماء H_2O وثاني أكسيد الكربون CO_2 إلى أوكسجين O_2 وكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ ،أما المحفز الصناعي يعتبر عامل مؤكسد قوي جدا يعمل على كسر الاواصر الموجودة في المواد العضوية السامة والبكتيريا عند تعرضه لضوء الشمس أو الضوء العادي ويحولها إلى ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O كمرحلة نهائية.

تقسم تفاعلات التحفيز الضوئي الى قسمين رئيسين:

1- تفاعلات التحفيز الضوئي المتجانس: وفي هذا النوع من التفاعلات يكون العامل المحفز الضوئي والمواد المتفاعلة بنفس الطور. في التفاعلات الضوئية المتجانسة يتم تكوين نواتج ثانوية غير مستقرة بين العامل المحفز والمواد المتفاعلة والتي يحدث عندها التفكك ويعاد استرجاع المحفز الضوئي مرة ثانية, ومن العوامل المؤثرة على سرعة هذه التفاعلات هي تركيز المواد المتفاعلة وتركيز العامل المحفز الضوئي و درجة الحرارة والضغط.

2- تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس: وفي هذا النوع من التفاعلات يكون العامل المحفز الضوئي والمواد المتفاعلة بأطوار مختلفة. وتحدث هذه التفاعلات على سطح العامل المحفز الضوئي والذي هو عبارة عن أشباه موصلات مثل ثنائي أوكسيد التيتانيوم(TiO_2) و كبريتيد الكادميوم (CdS) و أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) وغيرها من المحفزات الضوئية الاخرى ويعتبر اوكسيد التيتانيوم اهم عامل محفز ضوئي يستخدم على نطاق واسع في هذا النوع من التفاعلات لأسباب متعددة سوف تذكر لاحقا.

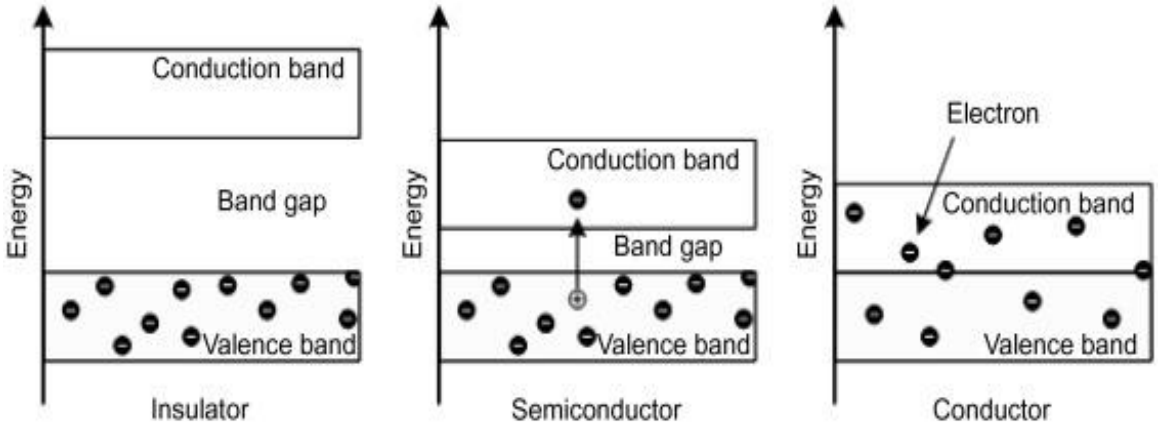
وبالتالي يمكن تعريف المحفزات الضوئية عبارة عن مادة لها القدرة على تحفيز التفاعل الكيميائي الضوئي أو التغيير في معدل سرعته دون أن يحدث تغيير في تركيبه اثناء التفاعل الكيميائي الضوئي من خلال امتصاص فوتونات الضوء ونجد أنه معظم المحفزات الضوئية عبارة عن أشباه موصلات بحكم البنية الالكترونية التي تمتلكها أشباه الموصلات والتي تتكون من حزمة

توصيل فارغة LUMO وحزمة تكافؤ مملوءة بالالكترونات HOMO, وان الفرق في الطاقة بين حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ تسمى فجوة الطاقة للمحفز الضوئي.

بالاعتماد على فجوة الطاقة يمكن تقسيم المواد الى ثلاث فئات كما موضح بالشكل ادناه

1- المواد العازلة Insulator, 2- اشباه الموصلات Semiconductor,

3- المواد الموصلة Metal or Conductor



- metal or conductor: Eg < 1.0 eV
- semiconductor: Eg < 1.1–3.8 eV
- insulator: Eg > 5.0 eV

وما يهمنا في دراستنا في الكيمياء الضوئية هي اشباه الموصلات لأنها تستخدم كمحفزات ضوئية.

اشباه الموصلات: وهي عبارة عن مواد بلورية او غير بلورية تمتلك خصائص وسط بين المواد الموصلة والمواد العازلة حيث تكون مواد عازلة عند درجة الصفر المئوي وتصبح مواد موصلة عند رفع درجة حرارتها ويكون فرق الطاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل صغير.

خصائص المحفزات الضوئية الجيدة

- نشط ضوئيا
- خامل بايولوجيا وكيميائيا
- مستقر ضوئيا وحراريا
- سريع التأثر بوجود الاشعة الفوق البنفسجية
- غير مكلف وغير سام

امثلة لبعض المحفزات الضوئية :

1- **أكاسيد المعادن**: مثل ثناني أوكسيد التيتانيوم(TiO_2) ، وأوكسيد الزنك(ZnO) ، وأوكسيد الحديد(Fe_2O_3) ، وأوكسيد التنكستن (WO_3) تُستخدم هذه المحفزات الضوئية على نطاق واسع لأنها متوفرة ورخيصة ومستقرة ومتعددة الاستخدامات. يمكنها امتصاص الضوء فوق البنفسجي وبعض الضوء المرئي اعتمادًا على فجوة الطاقة.

2- **كبريتيدات المعادن**: مثل كبريتيد الكادميوم (CdS) وكبريتيد الزنك (ZnS) وكبريتيد النحاس (Cu_2S)، وكبريتيد الموليبدينوم (MoS_2). تُستخدم أيضًا كمحفزات ضوئية على نطاق واسع لأنها تحتوي على فجوات طاقة اصغر من أكاسيد المعادن ويمكنها امتصاص الضوء المرئي بشكل أكبر.

3- **نتريدات المعادن:** مثل نتريد التيتانيوم (TiN) ونتريد البورون (BN) وهي عبارة عن محفزات ضوئية تحتوي على فجوات طاقة متوسطة بين أكاسيد المعادن وكبريتيدات المعادن ويمكنها امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي.

4- **المواد العضوية الخالية من المعادن:** مثل نتريد الكربون الكرافيتي ($g\text{-}C_3N_4$) ونتريد الكربون البوليمري (PCN).وهي عبارة عن محفزات ضوئية جديدة ويمكنها امتصاص الضوء المرئي.

ويعتبر اوكسيد التيتانيوم من اكثر اشباه الموصلات المستخدمة كعامل محفز ضوئي غير متجانس.

اوكسيد التيتانيوم TiO_2: وهو عبارة عن مسحوق ابيض صلب صيغته الكيميائية (TiO_2) ويمتلك فجوة طاقة تساوي (3.2 eV) ويستخدم على نطاق واسع في تفاعلات التحفيز الضوئي للأسباب الآتية:

- ✓ ذات خصائص ميكانيكية قوية
- ✓ مستقر كيميائيا
- ✓ شبه موصل مثالي
- ✓ غير سام وغير مكلف
- ✓ اقل كلفة اقتصادية

آلية التحفيز الضوئي:

عند سقوط الضوء المرئي او الاشعة الفوق البنفسجية على سطح العامل المحفز الضوئي مثلا TiO_2 سوف يتم امتصاص الضوء بطول موجي مناسب من قبل المحفز الضوئي ويتولد زوج من الالكترونات السالبة الشحنه والفجوات او الثقوب الموجبة الشحنة وتعرف هذه الازواج ايضا بالاكسيتون, حيث ينتقل الالكترون المثار(e^-) من حزمة التكافؤ في المحفز الضوئي الى حزمة التوصيل مما يؤدي الى تكوين فجوة او ثقب ذو شحنة موجبة (h^+) وتعرف هذه المرحلة بالاثارة الضوئية للمحفز الضوئي حسب المعادلة الاتية:

$$\boldsymbol{TiO_2}+ hv \rightarrow \boldsymbol{h}^{+} + \boldsymbol{e}^{-} \text{.....(1)}$$

يتفاعل الالكترون مع جزيء الاوكسجين والذي بدوره يعتبر من اكثر الجزيئات التي تعمل كمستقبلات للالكترونات ليعطي جذر اوانيون السوبر اوكسيد super oxide حسب المعادلة:

$$O_2 + \boldsymbol{e}^{-} \rightarrow \boldsymbol{O_2^{-}} \text{.....(2)}$$

عند انخفاض الاس الهيدروجيني في الوسط المائي تتنافس البروتونات لالتقاط الالكترونات المتولدة ضوئيا مما يقلل من دور الاوكسجين كمستقبل للالكترونات حسب المعادلة:

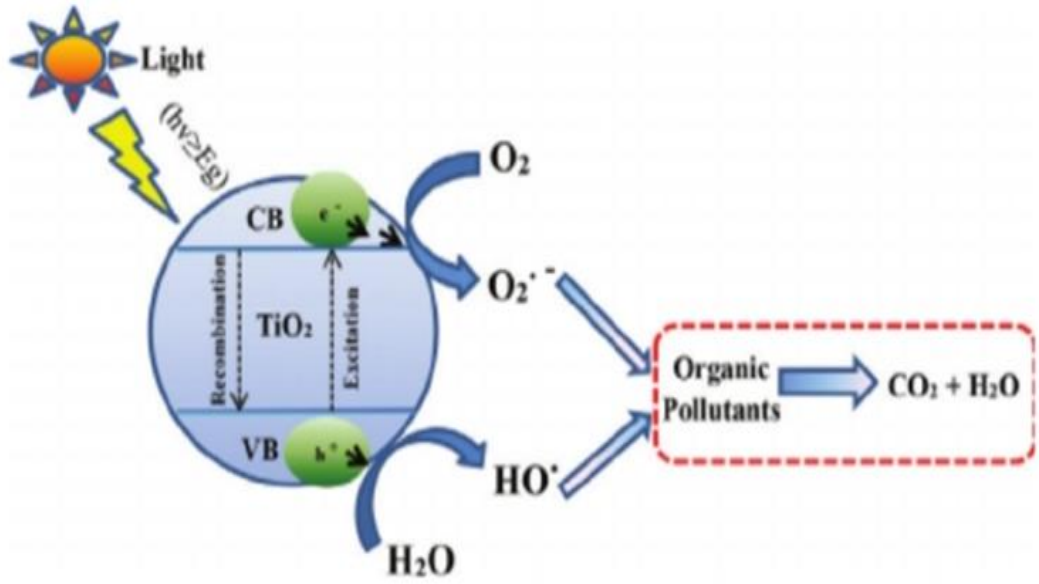
$$H^{+} + e^{-} \rightarrow H^{\bullet} \text{.....(3)}$$

اما الفجوات الموجبة في المحفز الضوئي فأنها تهاجم جزيئات الماء لتعطي غاز الهيدروجين مع جذور الهيدروكسيل الحرة ($OH^{\bullet}$). وتستمر عملية انتاج الهيدروجين و جذور الهيدروكسيل طالما هناك توفر للضوء حسب المعادلة العامة الاتية:

$$TiO_2 + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^{+} + OH^{\bullet} \text{.....(4)}$$

ان هذه الجذور الحرة لها دور كبير في مهاجمة الملوثات العضوية السامة الموجودة في الماء وتحويلها الى مركبات غير سامة.

الشكل ادناه يوضح ميكانيكية التحفيز الضوئي بوجود المحفز الضوئي (TiO_2)



Mechanism of photocatalysis

العوامل المؤثرة في سرعة التفاعلات المحفزة ضوئيا

1- تركيز المادة المحفزة: تزداد سرعة التفاعلات الضوئية بزيادة تركيز المحفز الضوئي.

2- الاس الهيدروجيني (pH) المحلول: تؤثر حامضية المحلول في تغيير خصائص سطح العامل المحفز الضوئي وان افضل قيمة للحامضية لحصول التفاعلات المحفزة ضوئيا تتراوح من 5.6 الى 6.4

3- ضغط الاوكسجين المذاب: حيث تزداد سرعة التفاعل الضوئي بزيادة ضغط الاوكسجين.

4- درجة الحرارة

5- التدفق الضوئي

6- تركيز الملوث: اذا كان تركيز الملوث قليل تصبح سرعة التفاعل الضوئي من المرتبة الاولى اما في حالة التراكيز العالية تكون السرعة من المرتبة الصفرية.