Photochemistry الكيمياء الضوئية

المصادر:

1- Atkins, physical chemistry,8ed., Peter Atkins and Julio de Paula, W. H. Freeman and Company,New York.

2- Principles and Applications of Photochemistry ,2009,Brian Wardle, John Wiley & Sons, Ltd.

3- Essentials of physical chemistry,1999, Arun Bahl and V.K.Bhatia, S. Chand and Company Ltd.

4- مفاهيم وتطبيقات الكيمياء الفيزيائية, تأليف د. محسن عريبي الدخيلي,2013.

5- مبادئ الكيمياء الضوئية, تأليف ا.د. محمد مجدي واصل, كلية العلوم- جامعة الازهر,2009.

نتمنى لكم الموفقية والنجاح

اساتذة المادة

ا.م.د. منى عبد الرسول كاظم

م.د. اسراء شكيب **م.د. نوار جمال**

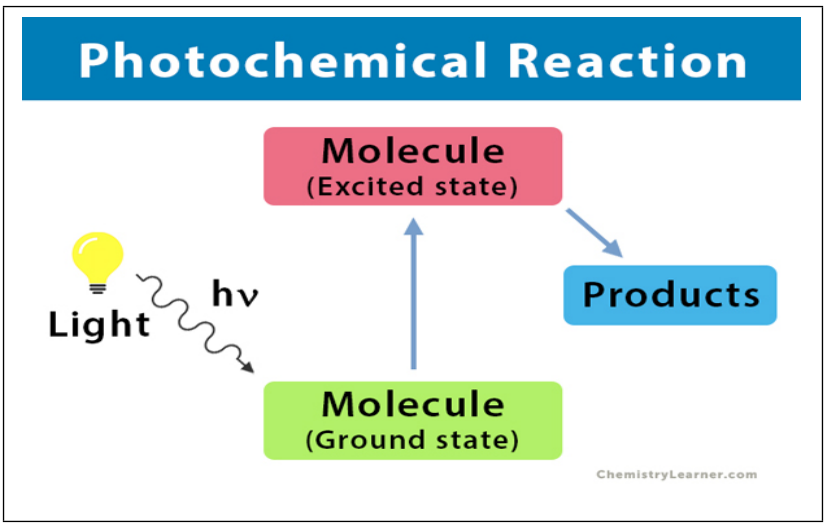
الكيمياء الضوئية Photochemistry

من المعروف ان التفاعلات الحرارية تحصل على طاقة التنشيط نتيجة التصادم العشوائي المستمر بين الجزيئات ويصاحب هذه التفاعلات نقصا في الطاقة الحرة(ΔG سالبة) اي انها تفاعلات تلقائية. اما التفاعلات التي يصاحبها زيادة في الطاقة الحرة تسمى بالتفاعلات الغير تلقائية (ΔG موجبة) وهذه التفاعلات لا تحدث بالتنشيط الحراري فقط وهناك طريقة اخرى لاكتساب طاقة التنشيط وهي عن طريق امتصاص الضوء ويطلق على هذه التفاعلات بالتفاعلات الكيميائية الضوئية او المحفزة ضوئيا حيث ان الضوء الممتص يؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي مما يؤدي الى احداث تغيير كيميائي في التفاعلات التلقائية اي يعمل كمحفز فقط بينما في التفاعلات الغير تلقائية يعمل الضوء على تغيير الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة لتصبح كمية سالبة. وهنا تلعب الكيمياء الضوئية دور مهم في حياتنا ولا سيما ان الضوء يعتبر مصدر طبيعي للطاقة في الكون.

الكيمياء الضوئية : وهي فرع من فروع الكيمياء والتي تعتمد في حدوث التفاعل الكيميائي على امتصاص الضوء وقد يحدث هذا الامتصاص في المنطقة المرئية او منطقة الاشعة الفوق البنفسجية (يتراوح الطول الموجي بين 200-800 nm) حيث ان الذرة او الجزيئة عندما تمتص فوتونات الضوء(طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي من طيف الاشعة المرئية او فوق البنفسجية) سوف تثار الكترونيا نتيجة لاكتسابها طاقة التنشيط اللازمة لحدوث الاثارة وعندها يحدث ما يسمى بالتفاعل الكيميائي الضوئي.

مبادئ الكيمياء الضوئية

عندما تمتص الجزيئة مقدار معين من الطاقة الضوئية والتي تدعى بالفوتون سوف يؤدي ذلك الى اثارة احد الالكترونات الموجودة في المدار الخارجي للانتقال من الحالة المستقرة الى مدار اعلى طاقة وتسمى بالحالة المثارة وتكون الجزيئة اكثر فعالية لذلك عند عودة الالكترون الى المدار الاصلي سوف يحرر الطاقة الممتصة بشكل ضوء او حرارة وهذا يعرف **بالتألق الضوئي** ومثال عليها تألق بعض الاجسام في الظلام و في بعض الاحيان قد تنقل الجزيئة هذه الطاقة الممتصة الى جزيئة اخرى قبل عودتها الى الحالة المستقرة اي تدخل في تفاعلات تختلف كليا عن التفاعلات التي تدخلها قبل الاثارة مما يؤدي الى حدوث تفاعل كيميائي.

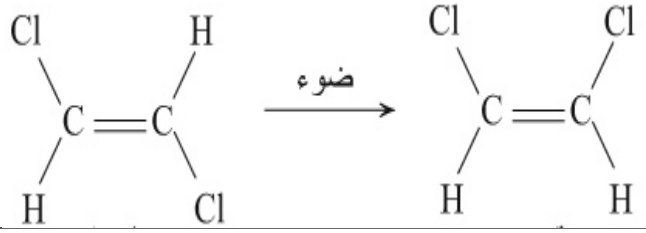


لذلك هناك نوعين من العمليات التي تحدث في الكيمياء الضوئيه:

1- العمليات الفيزيوضوئية :وفي هذه العمليات عند امتصاص الجزيئة للضوء لا يحدث اي تفاعل كيميائي, وانما تتخلص الجزيئة المتهيجة الكترونيا من طاقة تهيجها بطرق مختلفة مثال عليها عمليتي الفلورة والفسفرة. وتكون العمليات الفيزيائية نوعان:

- **العمليات الفيزيائية الضوئية التي يصاحبها اشعاع ضوئي (hV)ويطلق عليها بالعمليات الاشعاعية.**
- **العمليات الفيزيائية الضوئية التي لا يصاحبها اشعاع ضوئي وانما تفقد الجزيئة المتهيجة الفائض من طاقتها على هيئة حرارة الى المحيط وتعرف هذه العمليات بالعمليات غير الاشعاعية.**

2- العمليات الكيموضوئية: وفي هذه الحالة عند امتصاص الجزيئة للضوء قد يحدث تفاعل كيميائي ,مثال عليها التأين و التفكك والاضافة والتناظر وغيرها كما هو موضح في الجدول ادناه:

العملية	الشكل العام	المثال
التأين	$A^* \rightarrow A^+ + e^-$	$NO^* \rightarrow NO^+ + e^-$
التفكك	$A^* \rightarrow B + C$ $A^* + B-C \rightarrow A + B + C$	$+ O\ O_2 \xrightarrow{1180nm} O_3^*$ $Hg^* + CH_4 \xrightarrow{245nm} Hg + CH_3 + H$
الاضافة	$2A^* \rightarrow B$	$2Ethene \xrightarrow{230nm} cyclobutane$
التناظر	$A^*(trans) \rightarrow A^*(cis)$	

امتصاص الضوء:

عندما يمر الضوء خلال وسط ما فأن جزء من الضوء سوف يمتص وهذا يؤدي الى حدوث التفاعل الضوئي.

هناك قانونين اساسيين في الكيمياء الضوئية والقانون الثالث يجمع بين القانونين الاول والثاني:

القانون الاول: يعرف بقانون لامبرت وينص هذا القانون على ان امتصاص الضوء يتناسب طرديا مع طول المسار للوسط الممتص للضوء.

القانون الثاني: يعرف بقانون بيير وينص على ان امتصاص الضوء يتناسب طرديا مع التركيز

قانون بيير-لامبرت: وينص هذا القانون على ان امتصاص الضوء يتناسب طرديا مع طول المسار وتركيز الوسط الممتص للضوء.

$$A = \varepsilon L c = -\log I_t / I_o = -\log T\% = \log 1/T$$

حيث A: تمثل الامتصاصية(Absorbance) وهي مقدار خالي من الوحدات

I_o: شدة الضوء الساقط

I_t: شدة الضوء النافذ

ε: يمثل معامل الامتصاصية المولارية ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) واحيانا يكتب a ويعرف بالامتصاصية النوعية وتكون وحداته($L.g^{-1}.cm^{-1}$)

L: طول مسار الضوء خلال الوسط (cm.)

c: تركيز المحلول (M)

T: تمثل نفاذية الضوء خلال الوسط

مثال: اذا كانت نفاذية الضوء خلال محلول تساوي 20% وكان طول المسار للضوء يساوي 2.5 cm احسب تركيز المحلول اذا كان معامل الامتصاصية المولارية يساوي 12000 $.dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}$

$$A = -\log T\% = -\log 20/100 = -\log 0.2 = 0.698$$

$$A = \varepsilon bc$$

$$c = A/ \varepsilon b = 0.698/ 12000 \times 2.5 = 2.33 \text{ X } 10^{-5} \text{ mol / } dm^3$$

قوانين الكيمياء الضوئية

من المعلوم ان الضوء هو احد صور الطاقة و يمكن تفسير خواصه من خلال نظرية الموجة و نظرية الكم. وطبقا لنظرية الكم, فأن الطاقة الممتصة او الطاقة المنبعثة من الجزيئة هي كمية ثابتة تعرف بالفوتون او الكونتا ويمكن التعبير عن طاقة الفوتون بالمعادلة الاتية:

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \text{ , where } c = \nu\lambda \text{ and } \bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$$

حيث ان:

C: **تمثل سرعة الضوء($3\times 10^{10}\ cm.s^{-1}$)**

h : ثابت بلانك (6.625×10^{-27} erg.s او 6.625×10^{-34} Joule.s)

ν : يمثل تردد الاشعاع

λ:الطول الموجي للاشعاع

$\bar{\upsilon}$: العدد الموجي للاشعاع

وتعرف طاقة المول الواحد من الفوتونات بالاينشتاين , اي ان مقدار الطاقة في الاينشتاين الواحد يساوي :

$$Ei = \frac{NhC}{\lambda} = N \times \text{طاقة الفوتون } (\frac{hC}{\lambda})$$

Ei:تمثل طاقة الاينشتاين الواحد

N:يمثل عدد افوكادرو (6.03×10^{23})

هناك قانونين اساسيين في الكيمياء الضوئية

القانون الاول في الكيمياء الضوئية : وضع هذا القانون كل من العالمين كروثرس و دريبير, وينص هذا القانون على ان الضوء الممتص من قبل الجزيئة فقط ممكن ان يؤدي الى حدوث تغير في تلك الجزيئة اي يحصل التفاعل الكيميائي الضوئي.

ولكن لكل قاعدة شواذ حيث ان ليس كل ضوء ممتص ممكن ان يؤدي الى حدوث تغيير كيميائي والسبب ان جزء من الضوء ممكن يسبب هذا التغيير والجزء الاخر يتبدد بشكل حرارة او اشعاع ضوئي.

القانون الثاني في الكيمياء الضوئية : ويعرف بقانون ستارك- اينشتاين وينص هذا القانون على ان كل جزيئة متفاعلة تمتص طاقة فوتون واحد فقط والتي تؤدي الى حدوث التفاعل الكيميائي الضوئي وتكوين الناتج وفق خطوات اولية وثانوية .ويمكن توضيح هذه العملية بالمثال الاتي

مثال :تفكك HBr يحصل حسب سلسلة من التفاعلات

$HBr + h\nu \rightarrow H^{\bullet} + Br^{\bullet}$ **(تفاعل اولي)**

$HBr + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + Br^{\bullet}$ **(تفاعل ثانوي)**

$Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \rightarrow Br_2$

$2HBr + h\nu \rightarrow H_2 + Br_2$ **(التفاعل النهائي)**

في هذا التفاعل الضوئي يحدث نوعين من العمليات وهي:

1- العمليات الاولية (primary processes):وتشمل عملية امتصاص

الضوء التي يؤدي الى اثارة الجزيئة الكترونيا, وتشمل هذه العمليات عمليات تبديد الطاقة او التهيج او التحول الكيميائي للجزيئة المتهيجة والتي تنتهي بأختفاء الجزيئة وتحولها الى حالة غير فعالة.

2– العمليات الثانوية (Secondary processes): وتشمل هذه العمليات الفصائل الغير المستقرة الناتجة من العمليات الاولية مثل الجذور الحرة والمركبات الوسطية غير المستقرة.