إعداد محاضرات الكيمياء الضوئية/ م٣

م.م. هند عبد الوهاب المرحلة الثالثة

المحاضرة الأولى: / /٢٠١٦

الكيمياء الضوئية

هو الحقل التطبيقي لامتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية من قبل الجزيئة أو الذرة في المنطقتين ما فوق البنفسجية والمرئية، ويهتم هذا النوع من الكيمياء بتفاعلات الضوء مع المادة (ذرة أو جزيئة) من الناحية الكيميائية إضافة إلى طرق توليده كذلك يساهم موضوع الكيمياء الضوئية في فهم التفاعلات الحيوية في الكائن الحي ويساعد في فهم ظاهرة التركيب الضوئي وتستخدم الكيمياء الضوئية في تحضير مصادر قوية لأشعة احادية الموجة يمكن تركيزها بنقطة معينة تعرف بأنظمة الليزر Laser وهذا المصطلح هو عبارة عن اختصار لما يلي: توسيع أو تضخيم الضوء بواسطة انبعاث الاشعة المحفز واستعملت هذه الأنظمة الاشعاعية ذات الفعالية القوية في الطب والصناعة واستعمالها كأسلحة فتاكة للأغراض العسكرية.

وقد وجد الباحثون دوافع أخرى لتطوير الكيمياء الضوئية وهي تحويل وحفظ الطاقة الشمسية (المصدر الطبيعي) بعد نفاذ مصادر الطاقة الأخرى مثل النفط والفحم الحجري.... .

لذلك لا بد من تعريف الضوء ومعرفة النظريات التي فسرت طبيعته وانتقاله في الفراغ أو في وسط مادي وعُرِّفَ الضوء من قبل نيوتن بأنه: جسيمات صغيرة تنتقل بخطوط مستقيمة وتعاني الانعكاس والانكسار والحيود.

ثم جاء هوبغنز وذكر بأن الضوء هو أمواج تنتشر في الفضاء بحيث أن كل نقطة من صدر الموجة تصبح بدورها منبع لموجة أخرى.

وأخيرا فسر الضوء بأنه عبارة عن امواج كهرومغناطيسية تنتشر في الفراغ بسرعة 300 مليون متر/ثانية والضوء كأي موجة له طول موجي وتردد. وان المكون الأساسي والأولي للشعاع الكهرومغناطيسي هو الفوتونات.

والفوتون هو جسيم أولي متناهي الصغر (بوزون) وهو المسؤول عن الظاهرة الكهرومغناطيسية وهو حامل الاشعاع الكهرومغناطيسي لكل أطوال الموجات والفوتون له خواص موجبة وخواص جسيمية في آن واحد. مثل الانكسار والتداخل (كموجة) وكجسيم عندما يتفاعل مع المادة عبر نقل كم من الطاقة.

.....

كيفية حساب الطاقة E؟

بما ان الضوء موجة كهرومغناطيسية ∴ تنتقل في الفراغ بسرعة (ν) وبتردد (u) لذا يمكن حساب طاقة الموجة الضوئية من المعادلة:

$E=h\nu$ ..... (1)

h = ثابت بلانك 6.626×10^{-34} Js^{-1}

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\therefore E = \frac{hc}{\lambda}$$

ومنه نجد ان الطول الموجي يتناسب عكسيا مع الطاقة وعلى هذا الأساس تعتم الاشعة الموجودة في الطبيعة إلى (حسب الطول الموجي)

Cosmic ray	6- ray	x- ray	U V ray	Visible	I R	Micro wave

وحدة قياس الطول الموجي هي الأنكتروم A^o وكذلك تقاس بوحدات النانوميتر.

الانكتروم $1A^o = 10^{-10}m$

نانوميتر = nm = $10^{-q}m$

مايكروميتر $=10^{-6}m$

يتراوح طول الموجة للمنطقة المرئية (700–400) نانوميتر.

ان لألوان الطيف الشمسي اطوال موجية مختلفة لذلك فان الضوء الأبيض عند تحليه بواسطة موشور يعطي الوان عدة:

البنفسجي 400 – 450 nm أكثر طاقة.

الأخضر 450 – 500 nm

الأحمر 625 – 760 nm أقل طاقة.

لذلك أي الالوان تستخدم في التصوير الفوتوغرافي لكي لا تؤثر على الفلم؟

ج/ اللون الاحمر لان طاقته قليلة.

المحاضرة الثانية: / /٢٠١٦

خصائص الضوء:

من خصائص الضوء:

١. الاستقطاب.

٢. الحيود.

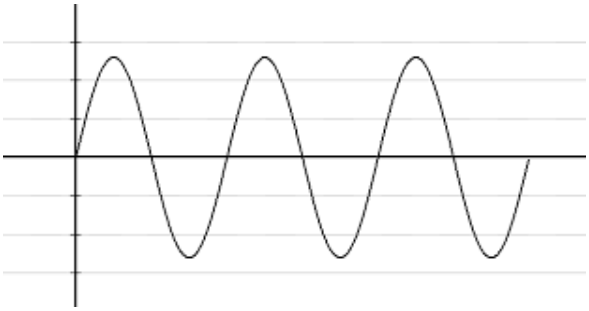
٣. التداخل.

٤. الانكسار والانعكاس.

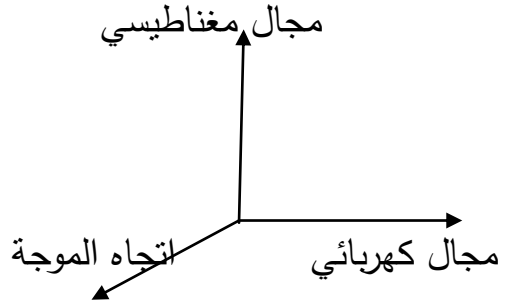
٥. الظاهرة الكهروضوئية.

الاستقطاب polarization: أثبتت النظرية الكهرومغناطيسية ان للضوء استقطاب، ويعتبر من أهم خصائص الموجات الكهرومغناطيسية لأنها موجات مستعرضة ومن الجدير بالذكر بأن الموجات الطولية لا يحدث بها استقطاب.

ولتوضيح الاستقطاب في الشكل التالي يمثل موجة مستعرضة تنتشر في حبل يهتز وهذه الموجة مستعرضة لأنها تنتشر على طول الحبل الَّذِي يهتز في اتجاه عمودي على اتجاه انتشار الموجة.



وان لضوء حركة مستعرضة نتيجة تغيرات دورية في المجال الكهربائي الَّذِي يرافقه تغير المجال المغناطيسي وأيضًا تذبذب كل منهم عمودي على الآخر، وعمودي على خط انتشار الموجة.



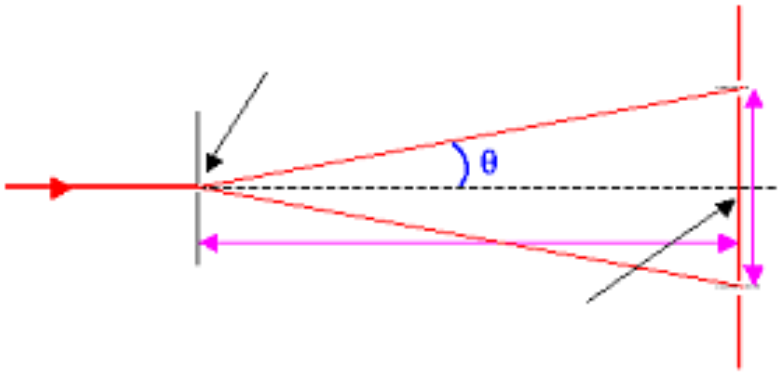
فإذا كان المجال الكهربائي أو تذبذبه مقتصرًا على اتجاه أو مستوى واحد قيل ان الضوء ذو استقطاب خطي، أو مستوي وهناك أنواع أخرى مثل دائري أو بيضاوي.

∴ اذن الاستقطاب هو تحديد اتجاه تذبذب المجال الكهربائي اموجة والذي يكون دليلاً على اتجاه الموجة.

٢. الحيود (Diffraetion)

إذا مر شعاع ضوئي خلال شق ضيق فان الشعاع ينحاد عند حافات الشق إلى منطقة تسمى بالظل ال ضوئي.

فظاهرة انحناء الضوء عن الخط المستقيم الحاد لحاجز معتم واقع امام المصدر المضيء يسمى بالحيود وتحدث ظاهرة الحيود في الموجات الصوتية والضوئية.... .



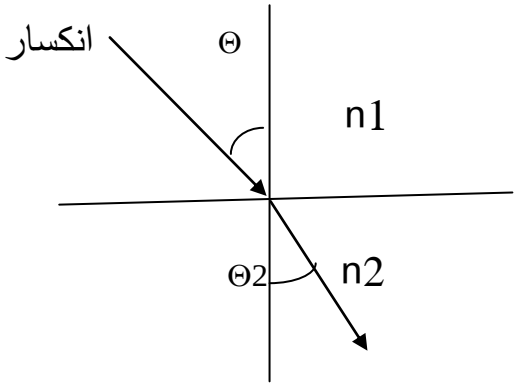
٣. التداخل inter ference

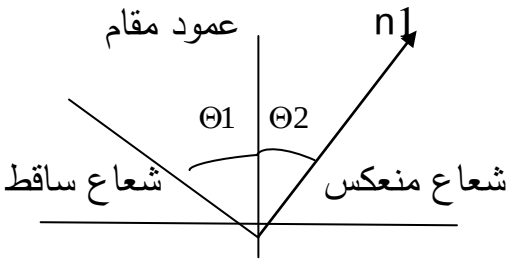
هو اندماج موجتين ضوئيتين وتراكبهما معا ومثال على التداخل هو تجربة يونك (تتداخل الاشعة النافذة من شقين ضوئيين) وهناك نوعين من تداخل بناء (تداخل ينتج المناطق المضيئة) والاتلافي (تداخل ينتج المناطق المظلمة).

ملاحظة: يكون التداخل بناء عندما يكون فرق المسار بين الموجتين مساويًا إلى عدد صحيح من الطول الموجي.

٤. الانكسار والانعكاس Reflection and Rrefraction

الانكسار هو تغير اتجاه الموجات بسبب تغير سرعتها عند انتقالها من وسط لآخر مختلف في الكثافة مثل انتقاله من الهواء إلى الماء واذا ارتد الشعاع الساقط على السطح إلى نفس الوسط الَّذِي قدم منه تسمى هذه الظاهرة الانعكاس.





قانون ستيل يطبق في الانعكاس والانكسار

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$$

٥. الظاهرة الكهروضوئية photoelectric effect

هي ظاهرة انبعاث الالكترونات من سطح معدن عند سقوط الضوء عليه مثل عمل الخلايا الشمسية وتحدث هذه الظاهرة بشروط وتبين عدد من الحقائق منها:

١. لا يحصل انبعاث كهروضوئي الا إذا كان تردد الموجة الضوئية الساقطة (ν) أعلى من التردد الحرج للمادة (ν_o) والذي يسمى بتردد العتبة (وهو أقل تردد يستطيع فيه الالكترون ان يتحر من المادة ويختلف تردد العتبة من مادة إلى اخرى).

٢. الطاقة الحركية للإلكترون المنبعثة (Ek) لا تعتمد على شدة الضوء الساقط وانما تعتمد على التردد من المعادلة العامة للطاقة

$$Ek\delta\nu \Rightarrow Eh\vartheta$$

٣. زيادة شدة الضوء تؤدي إلى زيادة عدد الالكترونات المنبعثة فقط.

٤. لا توجد فترة زمنية طويلة تبين سقوط الضوء وانبعاث الالكترونات حيث أن: طاقة العتبة w= هي اقل طاقة لازمة (شغل لازم) يحتاجه الالكترون للإفلات من الذرة (سطح المادة) وهذه تعتمد على طبيعة المادة (المعدن).

.....

نظريات تفسير الضوء.

١. نظرية نيوتن الدقائقية:

فرض العالم نيوتن ان الضوء هو عبارة عن جسيمات صغيرة جدًا تنبعث من مواد متآلفة وتسير في خطوط مستقيمة في الوسط المتجانس وبجميع الاتجاهات وهذا ما يدعى بقانون الانتشار بخطوط مستقيمة وهذه النظرية فسرت الظاهرة الكهروضوئية ولم تفسر ظواهر أخرى كالحيود والاستقطاب...

٢. النظرية الموجية لماكسويل:

لقد وضع العالم جيمس ماكسويل نظريته الضوئية والتي تنص بأن الضوء عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تنطبق عليها الخصائص الموجية. ووجد بأن سرعة الموجة في الفراغ تساوي سرعة الضوء

$$C = (\frac{1}{\sqrt{N\Sigma}}) = \frac{1}{417\times10^{-7}(\frac{Hz}{m}).(\delta - \delta 54\times10^{-12})}$$

$$N \qquad \frac{E}{\downarrow}$$

تسمى السماحية الفراغية أو ثابت العزل الكهربائي.

وبفضل علاقة ماكسويل عرف الضوء المرئي بأنه شكل من اشكال الطاقة الكهرومغناطيسية والتي تدعى موجات كهرومغناطيسية وفسرت هذه النظرية معظم الظواهر مثل الاستقطاب والحيود والانعكاس ..... .

٣. نظرية أينشتاين للفوتون:

كان تفسير أينشتاين من أهم التفسيرات لسلوك الضوء مستفيدا من دراسة العالم بلانك الَّذِي درس الطاقة الاشعاعية المنبعثة من الجسم الاسو\ واستطاع حسابها من القانون التالي:

$$E=hV$$

E= الطاقة الاشعاعية.

V= تردد الضوء المنبعث.

h= ثابت بلانك $6.63 \ x10^{-34}J.s$ وفسر الضوء على انه سيل من الفوتونات.

المحاضرة الثالثة: **/ /٢٠١٦**

المرحلة الثالثة الضوئية

امتصاص الطاقة الضوئية:

كما مر سابقا من ان طاقة الموجة تحتسب من:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

وهي طاقة كهرومغناطيسية بتردد معين ممتصة تعود وتبعثها المادة بشكل شعاع.

ففي سنة ١٩١١ وضع رذرفورد نظريته الذرية على أساس ان الذرة تتكون من نواة مركزية موجبة الشحنة تحيط بها غيمة سالبة الشحنة من الالكترونات.

وفي سنة ١٩١٣ فسر بور ظاهرة الامتصاص بذرة الهيدروجين H2 على اعتبارها أصغر وأبسط ذرة (الكترون وبروتون واحد).

واقترح أن مدار الالكترون يحدد بمجالات محددة الطاقة ولا يمكن أخذ غيرها وأنها تأخذ مدارات معينة وعند انتقال الإلكترونات بين المدارات (من المدارات العليا إلى احد المدارات السفلى) فان فرق الطاقة بين المدارين سوف يبعث طاقة على شكل فوتونات وتحسب من معادلة أينشتاين:

$$\Delta E = E2 - E1 = h\nu$$

حيث ان:

E1 = طاقة المدار الأول (السفلي).

E2 = طاقة المدار العلوي (المتهيج).

ΔE = فرق الطاقة بين المدارين وهي الطاقة الممتصة أو المنبعثة عند انتقال الالكترون بين المستويين.

* وهذه تعتمد على طاقة المدارات وسعة الجزيئة.

مثال:

احسب الطاقة الممتصة من قبل جزيئة Na^+ لطول موجي مقداره 340 Nm

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{6.62\times10^{-34}\times3\times10}{340\times10^{-6}}$$

$$= 5.88\times10^{-28} J$$

هذه الطاقة لجزيئة واحدة

إذا كان المطلوب حساب الطاقة الممتصة لـ gm واحد من Na^+ نضرب الطاقة بعدد أفوكادرو 6.23×10^{23} $\frac{\text{مول}}{\text{جزيئة}}$ وهو عدد الجزيئات في المول الواحد. لذا فأن الطاقة تكون:

$$E = 5.88\times10^{-22}\times6.023\times10^{23}$$
$$= 3.5\times10 J = 35 J$$

طاقة تهيج أو امتصاص.

واجب/ مثال: احسب الطاقة الممتصة من قبل 2gm لـ H2، إذا سقط ضوء عليه طوله الموجي 450×10^{-9}m وبسرعة $3\times10^{6}ms^{-1}$. احسب الطاقة الممتصة أو طاقة التهيج.

.....

أساسيات امتصاص الطاقة:

١. **أساس درابر Draper:** وينص على ان الضوء الساقط على الجزيئة ليس كله مؤثر على فعاليتها وانما فقط الجزء الممتص منه. والذي يقوم على أساس ان الجزيئات غير متساوية في امتصاص كمية الطاقة وهذا يعتمد على سعة الجزيئة الحراري.

٢. **أساس ستارك اينشتاين:** وينص على ان الجزيئة تمتص كما واحدا من الطاقة ومحددا بمقدار سعتها للطاقة ويعتمد على ان النواة هي الأساس في امتصاص الطاقة.

.....

من قوانين امتصاص الطاقة:

قانون بير – لامبرت: Beer – Lambert Law: هو علاقة تجريبية تربط امتصاص الضوء بخصائص المادة التي يعبر الضوء من خلالها.

ونص القانون هو وجود ارتباط لوغاريتمي بين نفاذية الضوء T خلال المادة وحاصل ضرب معامل امتصاص المادة a، والمسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة b، ويمكن لمعامل الامتصاص بدوره ان يكون حاصل ضرب أما الامتصاصية المولية E، وتركيزc المادة الماصة، أو مساحة المقطع العرضي للامتصاص، وكثافة (عدد) N جزيئات المادة الماصة

$$\mathrm{A} = \log \frac{I_0}{I_1} = abc$$

حيث A = الامتصاصية، I_0= شعاع ساقط، I_1 = شعاع نافذ.

a= معامل الامتصاص، b= المساحة، c= التركيز.

$$T = \log \frac{I}{I_0}$$

I= شعاع نافذ، I_0= شعاع ساقط.

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$A = \log \frac{1}{T}$$

ملاحظة: قانون لامبرت نص على ان الامتصاص يتناسب مع طول السلك الضوئي.

اما قانون بير: نص على ان الامتصاص يتناسب مع تركيز الجزيئات الماصة في الجزيئة.

هناك خمس شروط لتطبيق قانون بير – لامبرت:

١. يجب على المواد الماصة في المحلول أن تتصرف بصورة منفصلة عن بعضها.
٢. يجب ان يكون وسط الامتصاص موزعا بتجانس أي لا يبعثر الاشعاع.
٣. يجب على الاشعاع الساقط أن يتألف من أشعة متوازية كل منها تقطع نفس المسافة في الوسط الماص.
٤. يجب على الضوء الساقط ان يكون احادي اللون.
٥. يجب على التدفق الساقط ان لا يؤثر على الذرات والجزيئات أي لا يسبب استنزاف الاشعاع.

إذا أخل بأي شرط من هذه الشروط يحدث انحراف عن قانون بير (+ انحراف موجب)، أو (– انحراف سالب).

- ان المادة التي تمتص جميع الاطوال الموجية الساقطة عليها بصورة متساوية تكون مادة ماصة مثالية وهذه قليلة الوجود إذ ان معظم المواد تظهر امتصاص لأطوال موجية معينة دون غيرها، أي ان المادة تظهر امتصاص اختياري Selective absorption فان جميع المواد الملونة يعزى تلونها إلى الامتصاص الاختياري لأجزاء من الطيف المرئي. لذا فكل جزيئة لها قابلية امتصاص اطوال موجية محددة.
- بما ان الضوء الممتص من قبل الجزيئة هو فقط الَّذِي يُحدث التفاعل الكيميائي وهذا مهم في دراسة الجزيئات دون الحاجة إلى تفكيكها أي دراستها من خلال طيف الامتصاص.