Photocatalytic Oxidation of benzyl Alcohol by using Titanium Dioxide

A Thesis
Submitted of the
Council of the college of Sciences
University of Babylon
In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Science in Chemistry

BY

Fatima AL- Zahra'a Gabbar Gassim

Sptember ٢٠٠٣

جامعة بابل
كلية العلوم

الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل بإستعمال ثاني أوكسيد التيتانيوم

رسالة مقدمة
إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء

من قبل
فاطمة الزهراء جبار جاسم
بكلوريوس علوم كيمياء - جامعة بابل
١٩٩٦

رجب ١٤٢٤ **ايلول ٢٠٠٣**

Abstract

The photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over the surface of naked (anatase) and sensitized titanium dioxide (TiO_2)by adding Sefranine O and Riboflavine dyes has been investigated by utilizing low pressure mercury lamp (١٢٥) Watt.

Spectrophotometry measurements have been used to determine Benzaldehyde formation by following ٢,٤,-dinitrophenyl hydrazone derivative formation followed by the addition of alcoholic potassium hydroxide yielding a wine colour which could be spectrophotometrically measured at a wavelength ٤٨٠ nm. High performance liquid chromatographic technique is used to follow the products formation.

Rate of reaction constant and adsorption constant have been measured by studying the photocatytic reaction at different concentrations of alcohol over the surface of naked TiO_2.

Effect of temperature on the rate of reaction has been studied and it shows that the activation energy of the reaction in the presence of naked and sensitized TiO_2 is of approximate value in the range ٢١ ± ١ kJ. Mol^{-1}.

The activation of Benzaldehyde formation with different sensitized catalysis follow the trend:

Riboflavin > Safranine O > TiO_2 (alone)

The work has also included the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol which has been studied by using sunlight and it has been found more efficient process for the formation of Benzaldehyde.

According to the kinetic data and other experinemtal results of thephoto oxidation reaction on nacked and sensitized TiO_2 has been proposed.

الخلاصة

تضمنت الدراسة الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل على سطح ثاني أو كسيد التيتانيوم المجرد (نوع الأنتيز) والمحسس بإضافة صبغتي الرايبوفلافين والسفرانين O وذلك باستخدام مصباح زئبقي واطي الضغط قدرته ١٢٥ واط.

استعملت القياسات الطيفية في تقدير البنزانال المتكون وذلك بمتابعته من خلال تكوين المشتق ٤,٢ ثنائي فنيل الهيدروزون الالديهايد متبوعا بإضافة هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي معطيا لون خمري يمكن قياسه طيفيا بطول موجي قدره ٤٨٠ نانومتر. كما تم استخدام تقنية لكروماتوغرافيا السائل ذي الأداء العالي performance liquid (High chromatography) لمتابعة تكوين الناتج.

تم حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الامتزاز من خلال دراسة التفاعل الضوئي المحفز لتراكيز مختلفة من الكحول على سطح TiO_2 المجرد.

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل وتبين أن طاقة تنشيط التفاعل بوجود **TiO_2** المجرد والمحسس الضوئي متقاربة وهي بحدود ٢١±١ كيلو جول.مول$^{-1}$.

وجد إن فعالية تكوين البنزانال بوجود المتحسسات الضوئية المستعملة مع العامل المساعد تقع وفق التسلسل آلاتي.

الرايبوفلافين > السفرانين O > TiO_2المجرد

تضمن البحث كذلك دراسة الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل باستعمال أشعة الشمس وتبين أنها ذات كفاءة أكبر في إنتاج البنزانال.

وعلى ضوء النتائج التجريبية الاخرى ،تم اقتراح ميكانيكية الاكسدة الضوئية المحفزة والغير محفزة على سطح **TiO_2.**

إقرار المشرف

أشهد أن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية العلوم/ جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

الإسـم: د. فلاح حسن حسين
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية العلوم ـ جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ:

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة إلى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأستاذ المشرف، أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

الإسـم: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم-جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ:

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة التقويم والمناقشة نشهد على أننا قد إطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك في تاريخ ٦ / ٩ / ٢٠٠٣ووجدنا إنها جديرة بالقبول بتقديـر (امتياز) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / فيزياوية.

التوقيع:
رئيس اللجنة:أ.د.صلاح محسن عليوي
المرتبة العلمية:أستاذ
العنوان:جامعة المستنصرية/كلية العلوم

التاريخ: ٦ / ٩ /٢٠٠٣

التوقيع:
عضو اللجنة:ا.م.سحر صالح عبد القادر
المرتبة العلمية:أستاذ مساعد
العنوان: جامعة المستنصرية/كلية العلوم
التاريخ: ٦/ ٩ /٢٠٠٣

التوقيع:
عضو اللجنة:م.د.صالح مهدي حداوي
المرتبة العلمية:مدرس
العنوان:جامعة كربلاء/كلية العلوم
التاريخ:٦ / ٩ /٢٠٠٣

التوقيع:
عضو اللجنة (المشرف): د. فلاح حسن حسين
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان:كلية العلوم ـ جامعة بابل
التاريخ: ٦ / ٩ /٢٠٠٣

مصادقة عمادة كلية العلوم ـ جامعة بابل

أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع:
الإسم: د. عودة مزعل
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم ـ جامعة بابل
التاريخ: / /٢٠٠٣

المحتويات

التسلسل	الموضوع	الصفحة
	شكر وتقدير	
	الخلاصة	
	المحتويات	
	قائمة بالرموز والمصطلحات الواردة	
	قائمة الجداول	
	قائمة الأشكال	
	الفصل الأول	١-٣٤
١	المقدمة	١
١-١	الأكسدة الضوئية المحفزة	٢
١-٢	خواص ثاني أوكسيد التيتانيوم	٤
١-٢-١	نظرة عامة	٤
١-٢-٢	البنية والهيئة البلورية	٤
١-٢-٣	الخواص الإلكترونية والتوصيلية	٦
١-٣	تحويرات السطح	٩
١-٣-١	إزدواج أشباه الموصلات	٩
١-٣-٢	ترسيب المعادن	٩
١-٣-٣	الطلاء العناصر الإنتقالية	١٠
١-٣-٤	المتحسسات الضوئية	١٠
١-٤	تأثير الدالة الحامضية	١٤
١-٥	تأثير وجود الايونات اللاعضوية	١٥
١-٦	الإمتزاز	١٦
١-٦-١	إمتزاز الأوكسجين	١٦
١-٦-٢	إمتزاز الكحولات	١٨
١-٧	التحفيز الضوئي على سطح TiO_2	٢٠
١-٧-١	الأكسدة الضوئية المحفزة للكحولات	٢١
١-٧-٢	الأكسدة الضوئية المحفزة للملوثات البيئية	٢٨
١-٧-٣	تفاعلات منتقاه على سطح TiO_2	٣٢
١-٨	الهدف من البحث	٣٤
٢	الفصل الثاني ـ المواد وطرائق العمل	٣٥-٤٢
٢-١	المواد الكيميائية	٣٥
٢-٢	الأجهزة	٣٥
٢-٣	خلية التفاعل الضوئي	٣٦
٢-٤	منظومة التشعيع	٣٧
٢-٥	قياس شدة التشعيع	٣٧
٢-٦	طرائق العمل	٤٠
٢-٦-١	الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل	٤٠
٢-٦-١-١	التجارب الأولية	٤٠
٢-٦-١-٢	تقدير تراكيز البنزانال النزرّه طيفيا"	٤٠
٢-٦-١-٣	التفاعلات غير الضوئية	٤٢

٢-٦-١-٤	التفاعلات الضوئية	٤٢
٢-٦-١-٥	الدراسة الحركيةللتفاعلات	٤٢
٢-٦-١-٦	تحاليل الطور العكوس لكروموتوغرافيا السائل عالي الأداء	٤٢
٣	الفصل الثالث-النتائج	٤٣-٦٤
٣-١	الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل	٤٣
٣-٢	التجارب الأولية	٤٣
٣-٢-١	تأثير وزن العامل المساعد	٤٣
٣-٢-٢	تأثير نوع الغاز	٤٥
٣-٢-٣	تأثير تركيز الكحول	٤٧
٣-٢-٣-١	إختيار المذيب المناسب	٤٧
٣-٢-٣-٢	الاكسدة الضوئية المحفزة بثاني اوكسيد التيتانيوم باستعمال تراكيز مختلفة من كحول البنزايل	٤٧
٣-٢-٤	تأثير درجة الحرارة	٥٠
٣-٣	الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل باستعمال TiO_2 المحسس.	٥٢
٣-٣-١	تأثير المتحسسات الضوئية	٥٢
٣-٣-٢	تأثير تركيز صبغة السفرانين O	٥٢
٣-٣-٣	تأثير تركيز صبغة الرايبوفلافين	٥٤
٣-٣-٤	تأثير درجة الحرارة في تفاعل الأكسدة الضوئية	٥٦
٣-٤	الأكسدة الضوئية المحفزة بوجود ضوء الشمس	٦٠
٣-٤-١	التفاعلات غير الضوئية	٦٠
٣-٤-٢	التفاعلات الضوئية بوجود ضوء الشمس	٦٠
٤	الفصل الرابع- المناقشة	٦٥-٨٧
٤-١	التجارب الأولية	٦٥
٤-١-١	تأثير وزن العامل المساعد	٦٥
٤-١-٢	تأثير نوع الغاز	٦٦
٤-١-٣	الطول الموجي اللازم لإحداث الإثارة	٦٦
٤-٢	الأكسدة الضوئية المحفزة بوجود TiO_2 المجرد	٦٧
٤-٢-١	تأثير التركيز الإبتدائي لكحول البنزايل	٦٧
٤-٢-٢	تأثير درجة الحرارة وحساب طاقة التنشيط	٦٨
٤-٣	الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل بوجود ثاني أوكسيد التيتانيوم والمتحسسات الضوئية	٦٩
٤-٣-١	تأثير وجود المتحسسات الضوئية	٧٠
٤-٣-٢	تأثير تركيز المتحسسات الضوئية	٧٢
٤-٣-٣	**تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الضوئي باستعمال TiO_2 والمتحسسات الضوئية**	٧٢
٤-٤	الأكسدة الضوئية تحت ظروف التجوية البيئية	٧٤
٤-٤-١	التفاعلات غير الضوئية	٧٥
٤-٤-٢	التفاعلات الضوئية بوجود ضوء الشمس	٧٥
٤-٥	آلية التفاعل المقترح	٧٦
٤-٥-١	باستعمال TiO_2 المجرد	٧٦

٤-٥-٢	باستعمال المتحسسات الضوئية	٧٧
٤-٦	الإستنتاجات	٧٨
٤-٧	التوصيات	٧٨

الاهداء

الى التي نذرت شبابها من اجلي ومن اجل اخوتي.....
من غير كلمات لا توفيها حقها ولو كانت ملىء البحر ...
أمي الحبيبة...

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين والخلق أجمعين محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين وأصحابه الغر المنتجبين.
أما بعـد ...
فإن واجب العرفان يدعوني لأن أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الدكتور(**فلاح حسن حسين**) لإقتراحُهموضوع البحث ولما أبداهُ لي من مساعدة وملحوظات قيمة خلال مدة البحث.
أتقدم بالشكر والإمتنان إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء أساتذة ومنتسبين.
كما أقدم شكري وتقديري إلى الاستاذ الدكتور صلاح محسن عليوي والدكتورة سحر عبد القادروالدكتور داخل ناصر طه والدكتور سامي وحيد راضي الحسناوي والسيد حسن عباس حبيب والسيد مثنى صالح مشكور والست ندى يحيى فيروز والست هناء عداي علي.

أقدم شكري الجزيل للأستاذ ظاهر محسن لتقويم الرسالة لغويا".

أشكر جميع زملائي طلبة الدراسات العليا وكل من شجعني على اكمال هذا البحث.
وفي الختام، أقدم شكري وتقديري للآنسة لمى مجيد أحمد لتعاونها في طباعة الرسالة.

والله ولي التوفيق

الباحثة

الفصل الأول

المقدمة Introduction

تعرف تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس بانها التفاعلات التي تستند على تشعيع العامل المساعد لتكوين مواقع مستقبلة وواهبة للالكترونات ، وتتم بين طورين مختلفين (صلب-سائل)[١].

كما ازداد الإهتمام باستعمال أشباه الموصلات (Semiconductors) بوصفها عوامل مساعدة في تفاعلات التحفيز الضوئي وتصميم أنظمة وفق مواصفات معينة؛ إذ تستعمل في إنتاج الطاقة من خلال الانشطار الضوئي للماء وانتاج الهيدروجين[٢] وكذلك من أكسدة الهيدروكاربونات[٣] والتكسير الضوئي (Potocraking) لجزيئات الهيدروكاربون طويلة السلسلة[٤] ، كما تستعمل هذه الأنظمة في التخلص من ملوثات الماء كالفينولات[٥] والمنظفات الصناعية ومبيدات الأعشاب والحشرات من خلال التجزئة الضوئية (Potodegradation) [٦].

يعدّالباحثان Bard و Frank [٧] أول من وضع أسس أنظمة التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال أشباه الموصلات بوصفها عوامل مساعده، إذ ينتقل الإلكترون من حزمة التكافؤ(Valance Band) إلى حزمة التوصيل (Conduction Band) في دقائق أشباه الموصلات عند سقوط الضوء بطول موجة مساو أو أعلى من طاقة فجوة الحزمة(Band gap) ويترك فراغا ذا شحنة موجبة يعرف بالثقب الموجب (h^+) .تتفاعل الإلكترونات والثقوب الضوئية المتولدة مع المواد الممتزة على سطح العامل المساعد لذلك فان حدوث التفاعل الضوئي غير المتجانس يعتمد بصورة أساسية على طول موجة الضوء الساقط وعلى طاقة فجوة الحزمة[٨] .

إن استعمال بعض الأصباغ العضوية بوصفها متحسسات ضوئية (Potosensitizers) يمكن أن يؤدي إلى تقليل الطاقة اللازمة لإنجاز التفاعلات الضوئية، إذ تتميز هذه المتحسسات بقابليتها على امتصاص الضوء المرئي، وعند إثارة جزيئاتها تحقن الإلكترونات من الحالة المهيجة للصبغة إلى حزمة توصيل شبة الموصل وهذا يؤدي إلى إزاحة الطول الموجي اللازم لإحداث الإثارة نحو النهاية الحمراء (Bathochromic Shift) وبهذا تزداد كفاءة تفاعلات التحفيز الضوئي [٩].

١-٢ الأكسدة الضوئية المحفزة : Photocatalytic Oxidation

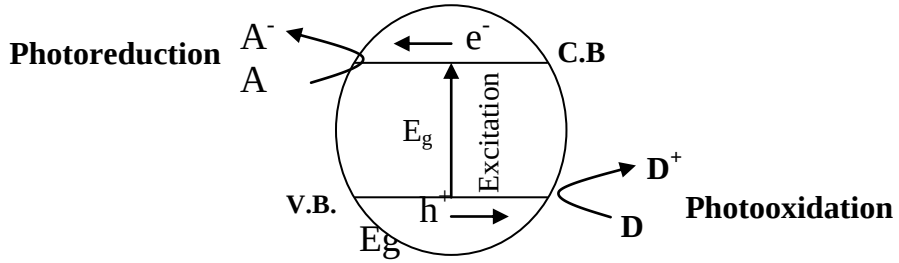
تعدّ تفاعلات الأكسدة الضوئية المحفزة من اكثر التفاعلات الضوئية إستعمالا"، إذ تستند على إثارة جزئية شبة الموصل لتكوين مواقع مستقبلة للإلكترونات (مؤكسدة) ومواقع واهبة للإلكترونات (مختزلة)[١٠].

تحتوي جزيئة شبة الموصل النقية على حزمة مملوءة بالإلكترونات تعرف بحزمة التكافؤ؛ وحزمة فارغة من الإلكترونات عند درجة الصفر المطلق تعرف بحزمة التوصيل [١١] وتسمى المنطقة الممتدة من أعلى حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة التوصيل بفجوة الحزمة. تثار دقيقة شبه الموصل عند تعرضها للضوء بتردد مساو أو أعلى من طاقة فجوة الحزمة، إذ ينتقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل تاركا فراغا موجب الشحنة في حزمة التكافؤ يُعرف بالثقب الضوئي، وحسب المعادلة آلاتية:

$$Sc \xrightarrow{h\nu \geq E_g} Sc\left(e^- / h^+\right) \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB} \qquad \text{.....(١-١)}$$

اذ ان Sc تمثل جزيئة شبة الموصل. أن ارتباط أجزاء الأكسدة والاختزال بقوة على سطح جزيئة شبة الموصل لـه أهمية كبيرة في زيادة الفعالية الكهروكيميائية في نظام التحفيز الضوئي[١٢]، إذ تعمل كمواسك للإلكترونات والثقوب الضوئية المتولدة في دقيقة شبه الموصل المثارة وعند غياب هذه المواسك يتحد الإلكترون بالثقب الموجب بعملية إعادة الارتباط (Recombination) [١٣].

يمثل مستوي الطاقة الذي يقع اسفل حزمة التكافؤ جهد اختزال الإلكترون الضوئي في حين يمثل الجزء الأعلى من مستوي طاقة حزمة التوصيل قابلية الثقب الضوئي للأكسدة[١٣]. ويوضح الشكل (١-١) عملية الأكسدة والاختزال على سطح جزيئة شبة الموصل.



الشكل(١-١): عملية الأكسدة والاختزال على سطح جزيئة شبة الموصل.

تعتمد تفاعلات الأكسدة الضوئية المحفزة على طاقة فجوة الحزمة لشبة الموصل وعلى جهود الاكسدة والاختزال العائدة للدقائق الواهبة والمستقبلة للإلكترونات على سطح العامل المساعد [١٤]، بحيث يجب إن يكون مستوى جهد تأكسد حزمة تكافؤ شبة الموصل أعلى من جهد تأكسد الدقائق الواهبة،(اكثر إيجابية)لذاتعدّأكاسيد وكبريتيدات الفلزات مثل **(TiO_2 ,SnO_2 ,ZnO_2,ZnO,Zns,Cds,....)** من افضل أشباة الموصلات المستخدمة كعوامل مساعدة في تفاعلات الأكسدة الضوئية، إذ تتراوح جهود أكسدتها من(- ١.٥٠ و-٤.٠٠) فولت مقابل قطب الهيدروجين القياسي (NHE) لذلك فان الأشعة المرئية والفوق البنفسجية تكون كافية لإثارة مثل هذه الجزيئات وإحداث عملية التحفيز الضوئي [١٥].

يعدّثاني اوكسيد التيتانيوم بهيأتيه(الروتايل والانتيز) من بين أشباه الموصلات الاوسع استعمالا" ويعود سبب ذلك إلى ثباته العالي اتجاه الضوء الحراره والحوامض والقواعد ورخص ثمنه وثباته العالي تجاه التآكل الضوئي(Photocorrosion)[١٦] زيادة" على إعتدال طاقة فجوته البالغة ٣.٠٠ إلكترون فولت للروتايل و٣.٢٢الكترون فولت للانتيز[١٧].

فعند إثارة دقيقة TiO_2 بوساطة الضوء يتكون ثقب موجب وإلكترون حسب المعادلة آلاتية:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2\left(e^- / h^+\right) \rightarrow e^- + h^+ \qquad \text{.....(١-٢)}$$

إذ يمتلك الثقب الموجب لدقيقة ثاني أوكسيد التيتانيوم المثارة جهد تأكسد يساوي تقريبا(٣.٠٠) إلكترون فولت وهذا الجهد له القدرة على تفكك جزيئات الماء الممتزة على سطوح العوامل الساعة ويؤدي ذلك إلى تكوين جذور الهيدروكسيل ($O^{\cdot}H$). وتمتاز هذه الجذور بفعاليتها العالية التي تؤدي إلى تجزئة المركبات العضوية الموجودة في الماء[١٨]، وفق التفاعل آلاتي:

$$TiO_{2(h^+)} + H_{2_{(ads)}} \rightarrow TiO_2 + O^{\cdot}H_{(ads)} + H^+ \qquad \text{.....(١-٣)}$$

$$O^{\cdot}H_{(ads)} + R \rightarrow \text{int}\,ermidiates \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{.....(١-٤)}$$

يعدّوجود الأوكسجين عاملا مهما في حدوث تفاعل الأكسدة الضوئية إذ يعمل كمواسك للإلكترونات الضوئية الموجودة في حزمة التوصيل مكونا" جذور أيونات السوبر أوكسايد($\bar{O}^{\cdot}{}_2$) [١٩]التي تتفاعل مع الجزيئات الممتزة على سطح العامل المساعد مكونة جذور حرة وفق التفاعل الأتي:

$$RH + O_2^{\cdot -} \rightarrow R^{\cdot} + O^- H \qquad \text{.....(١-٥)}$$

يستعمل بيروكسيد الهيدروجين كعامل مساعد، إذ وجد أن إضافة كميات محددة منه تزيد من سرعة تفاعل الأكسدة الضوئية٠ وهذا ما أثبته الباحث Feranandez وجماعته[٢٠] خلال دراسة الأكسدة الضوئية المحفزة لاصباغ الازو(Azo Dyes) على سطح TiO_2 ؛ إذ وجد أن إضافة H_2O_2 بتركيز يتراوح بين ٢-٦ ملي مول عند دالة حامضية ٣-٦ يمثل الظروف المثلى لإزالة هذه الأصباغ خلال مدة زمنية لا تتجاوز ٣٠ دقيقة باستعمال مصباح زئبقي يبث ضوء بطول موجي ٢٥٤ نانومتر.

١-٢ خواص ثاني أوكسيد التيتانيوم: Properties of Titanium Dioxide

١-٢-١ نظرة عامة: General View

يوجد ثاني أو كسيد التيتانيوم TiO_2 بشكل مسحوق أبيض يعدّمن أهم خامات معدن التيتانيوم، إذ ينتشر بنسبة ٠.٦٪ من القشرة الأرضية[٢١] ، إكتشف من قبل العالم الألماني Kaproth [٢٢] سنة ١٧٩٠، ولهذا الأوكسيد أهمية اقتصادية كبيرة إذ يستعمل كصبغ أبيض معطيا طبقة صقيلة غير منفذة عندما تغلف ألوانا" أخرى[٢٣] .

إن الترتيب الإلكتروني للحالة المستقرة للتيتانيوم هو $Ar^{18}\ 3d^2\ 4S^2$ وان أقصى حالات تاكسده (+٤) وأكثرها شيوعا لذا فان وجود الاوكسيد بصيغة TiO_2 يتطلب إزالة أربعة إلكترونات من طبقة التكافؤ وهذا يحتاج إلى مقدار كبير من الطاقة، إذ أن جهدي تأين إلكترونات 3d و4S هما ٥.٦ و٦.١ الكترون فولت على التوالي[٢٤] ٠كما يمتلك TiO_2 صفات دايا مغناطيسية[٢٥] .

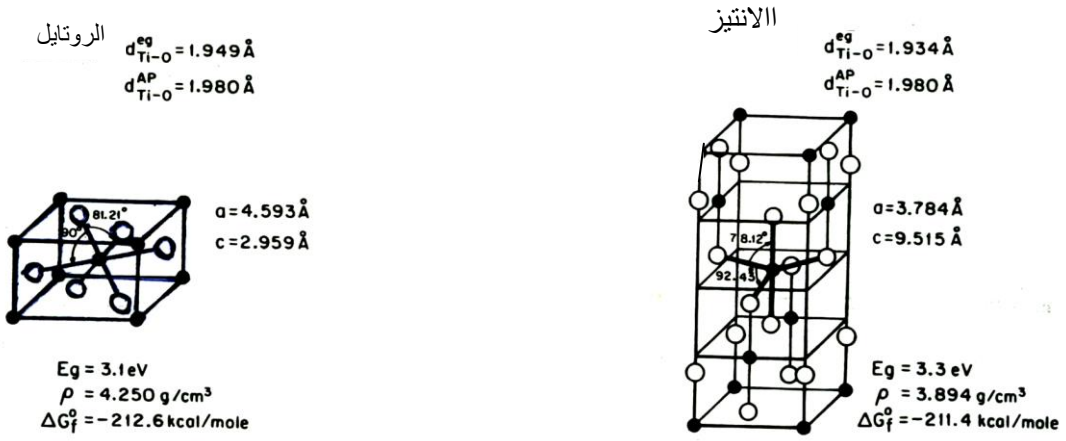
يوجد TiO_2 بثلاثة أشكال بلورية وهي الروتايل والانتيز والبروكايت[٢٦] . إذ تكون كثافة الروتايل ٤.٢٦ غم٠سم$^{-1}$ودرجة انصهاره ٢٠٠٣-٢١٢٣ كلفن، وكثافة الانتيز ٣.٨٤ غم٠سم$^{-1}$ وكثافة البروكايت ٤.١٧غم٠سم$^{-1}$ وينصهر عند ٢٠٩٨ كلفن[٢٧] .

يعدّTiO_2 مادة خاملة Inert كيميائيا" وحيويا" لذلك فهو مادة غير سامة[٢٨]، و يتميز بكونه غير ذائب بالماء والحوامض المخففة وحامض النتريك إلا أنه يذوب بصعوبة في حامض الكبريتيك المركز؛ وبسهولة في منصهر الفلز القلوي[٢٩] .

١-٢-٢ البنية والهيئة البلورية: Structure and Crystal Morphology

تكون هيأة الروتايل والانتيز رباعي السطوح Tetragonal، اما البروكايت فيمتلك هيأة المعين Orthorhombic وهي نادرة الوجود[٣٠].
يتصف الانتيز بصغر حجم الدقيقة ومساحته السطحية الكبيرة، إذ تبلغ ٥٥ م^2 ٠غم$^{-1}$ في حين تكون مساحة الروتايل مساوية إلى ٣.٦م^2 .غم$^{-1}$[٣١] ويكون الروتايل اكثر شيوعا بسبب استقراره العالي اذ دلت النتائج الدينمية الحرارية أن الفرق في طاقة الاستقرار بين الروتايل والانتيز هي ٨-١٢[٣٢] كيلو حول٠مول$^{-1}$.

يحاط أيون التيتانيوم Ti^{4+} بسته أيونات من الأوكسجين(O^{2-}) فيما يحاط كل أيون أوكسجين بثلاثة أيونات من التيتانيوم[٣٠] ، وينشا الاختلاف بين الروتايل والانتيز في الطريقة التي يرتبط بها ثماني الأوجهOctahedral مع بعضه البعض، ففي الانتيز كل ثماني اوجه يشارك بأربع حافات مع ثماني الاوجة الآخر، بينما في الروتايل تشارك حافتان منه فقط، ويبلغ طول اصرة Ti-Ti في الانتيز ٣.٠٤-٣.٧٩ انكستروم في حين أنها في الروتايل تساوي ٢.٩٦-٣.٥٧ انكستروم، ويبلغ طول آصرة Ti-O في الروتايل تساوي ١.٩٨٠-١.٩٤٩ انكستروم أما في الأنتيز فيتراوح طولها بين ١.٩٨٠-١.٩٣٤ انكستروم[١٤] . ويظهر الشكل(١-٢) تركيب وحدة الخلية لبلورتي الروتايل والانتيز.



الشكل (١-٢): تركيب وحدة الخلية لبلورتي الروتايل والأنتيز.

وجد إن تحضير الأنتيز النقي يتطلب تسخين روتايل لمدة ٢٦ ساعة عند ١٣٧٣ كلفن [٣٣] ، كما يمكن تحويل الأنتيز إلى روتايل في المدى الحراري ٨٠٠-١٠٠٠ كلفن [٣٤]. وقد استعمل طيف حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD) لتشخيص تحول الأنتيز إلى الروتايل إذ كان التحول بطيئا" تحت ٨٨٣ كلفن وسريعا" جدا" فوق ١٠٠٣ كلفن،و أثبت أن التحول يعتمد على الومن ودرجة الحرارة [٣٥].ولاحظ الباحث Bobyrenko وجماعته [٣٦] وجود إزاحة في الطول الموجي نحو النهاية الحمراء لحزمة إمتصاص الأنتيز عند دراسة تحوله إلى الروتايل.واستعمل طيف إمتصاص الأشعة السينية للتركيب الدقيق X-Ray Adsorption Fine Stracture [٣٧] في دراسة التركيب البلوري للأنتيز والروتايل.

تمكن الباحث Pottier وجماعته[٣٨] من تحضير البروكايت من خلال التحلل الحراري Thermolysis لرابع كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ في محلول حامض الهيدروكلوريك المركز، إذ يتكون المعقد $Ti(OH)_2(Cl_2)(OH_2)_2$ خلال عملية تكوين البروكيت، ويعدّوجود ايونات الكلوريد ضروريا" في زيادة إستقرارية دقائق البروكايت المحضر. وبالإعتماد على حامضية الوسط وظروف التفاعل تم الحصول على عدد من الأشكال البلورية للبروكايت تتراوح مساحتها بين ٩٧-١١٧ م^2.غم$^{-1}$في حين يبلغ قطرها ٥.٢ نانومتر.

حضّو TiO_2 الفعال ضوئيا" وذلك بتفاعل ($TiO(SO_4$ مع اليوريا وغسل الراسب عدّة مرات بالماء المقطر ثم تجفيفه عند ٢٩٨ كلفن.وكان الناتج عبارة عن دقائق صغيرة من TiO_2 والتي يتراوح قطرها بين ٤-٦ نانومتر وتبلغ مساحتها السطحية ٢٨٦ م^2.غم$^{-1}$ [٣٩] .

استعمل Diau وجماعته [٤٠] مادة البولي أثلين ثلاثي ديكل إيثر (Polyoxy Ethylentsridecyl Ether) سطحا لتحضير TiO_2 المسامي (Mesoporouse) إذ يتصف هذا النوع من TiO_2 بإستقراره العالي الذي يصل إلى أعلى من ٩٠٣ كلفن و مساحته السطحية الكبيرة البالغة ٤١٣ م^2 . غم$^{-1}$.

من خلال دراسة سطح الروتايل باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء IR [٤١]وجد إن السطوح الخارجية لبلورات الروتايل تحمل ماءا" ممتزا" جزئيا" كليكاند ومتناسقا" مع Ti^{4+}؛ كذلك شخص وجود إيونات الهيدروكسيل. كما وجد أن تركيز هذه الأيونات يزداد في الأوساط القاعدية مما يؤدي إلى زيادة كفاءة التحفيز الضوئي لـ TiO_2.

أوضح Straumains وجماعته[٤٢] أن TiO_2 المختزل (TiO_{2-n}) يعد غير محكم التركيب عند فقدان أيونات الأوكسجين لأكثر من ٠.٠٣٤ أيون لكل وحدة خلية ولتعويض النقص في الشحنة فان كمية مكافئة من Ti^{4+} ستتحول إلى Ti^{3+} .

١-٢-٣ الخواص الإلكترونية والتوصيلية:

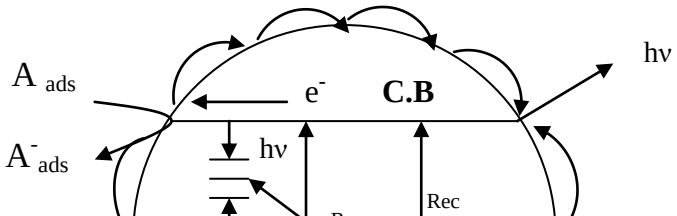
Conductance and Electronic Properties

إن قابيلة التوصيل الإلكتروني لأشباه الموصلات تقع بين قابلية توصيل الموصلات والعوازل [٤٣] ،فهي تتميز عن الموصلات التي تمتلك سلسلة من حزم الطاقة المستمرة بوجود منطقة فارغة تحتوي على مستويات طاقة تعرف حسب نظرية الحزمة بفجوة الطاقة الممنوعة Forbidden Energy Gap، وعند إمتصاص شبة الموصل للفوتون الضوئي تتهيج الإلكترونات وتنتقل من الاوربتالات الترابطية التي تقع في حزمة التكافؤ(VB) إلى الاوربتالات غير الترابطية في حزمة التوصيل(CB) تاركة فراغات موجبة الشحنة تعرف بالثقوب الضوئية (h^+) . وتفصل بين الحزمتين مسافة تدعى بفجوة الحزمة[٤٤]، وتعتمد طاقة فجوة الحزمة على قطر دقيقة شبه الموصل إذ تزداد طاقة الفجوة كلما قل قطر الدقيقة[١٣] .

تزداد قابلية التوصيل الكهربائي في أشباه الموصلات بزيادة درجة الحرارة نتيجة زيادة عدد الإلكترونات المثارة بعكس الموصلات التي تقل توصيليتها بارتفاع درجة الحرارة. وتسهم كل من الإلكترونات والثقوب في عملية التوصيل الكهربائي، والتوصيل الذي يتم بوساطة إلكترونات حزمة التوصيل في شبة الموصل يسمى شبة الموصل نوع n (n-type) وعندما يكون التوصيل بوساطة الثقوب الموجبة لحزمة التكافؤ يسمى شبة الموصل نوع p (P-type) [٤٥]، ويؤدي الارتباط المباشر لهذين النوعين من أشباه الموصلات إلى تولد طبقة شحنة مزدوجة مكونة بذلك نوعا" ثالثا" من أشباه الموصلات الذي يعرف بالنوع n-p (n-p type).

تتضمن الخطوة الأولى من عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس للمركبات العضوية وغير العضوية باستعمال TiO_2 توليد الإلكترونات والثقوب الضوئية ثم فصلها عند تعرض العامل المساعد للضوء بتردد أعلى أو مساوٍ لطاقة فجوة الحزمة[٤٦] .

تتم عملية نزع الإثارة Deexcitation لدقيقة شبه الموصل عن طريق إنتقال الإلكترونات إلى الجزيئات العضوية وغير العضوية الممتزة على السطح إذ يتم اختزالها، في حين تتحرك الثقوب باتجاه سطح العامل المساعد لتتفاعل مع الدقائق الواهبة للإلكترونات مؤدية إلى أكسدتها، وفي حالة غياب عوامل الأكسدة والاختزال يميل الإلكترون للاتحاد مرّة أخرى بالثقب الموجب وتدعى عملية الاتحاد هذه بإعادة الارتباطRecombination [١٣] التي تتم إمّا بالارتباط المباشر للإلكترون بالثقب الموجب مؤديا إلى انبعاث فوتون أو حرارة مكافئة لطاقة فجوة الحزمة، أو أن يصطدم الإلكترون بماسك(Trap) ومن ثم يعود إلى حزمة التكافؤ ليصطدم بالثقب الموجب كما هو موضح في الشكل (١-٣):



الشكل(١-٣):العمليات الفيزياوية والكيمياوية التي تحصل على سطح بلورة TiO_2 عند امتصاصها للضوء.

لإخماد التفاعل الرجعي وزيادة (Charge Carrier Trapping) استعملت المواسك الحاملة للشحنة المدة الزمنية لفصل الإلكترون والثقب وبذلك تزداد كفاءة التفاعل. فماسكات الإلكترونات هي فراغات ، وتكون فترة مسك إلكترونات حزمة التوصيل قليلة Ti^{+4}أوكسجينية في الشبكية البلورية أو أيونات في [٤٧]جدا" عند موازنتها مع الثقوب الموجبة؛ إذ تتم عملية مسك الإلكترونات خلال ٣٠ بيكو ثانيه . إن إعادة إرتباط الإلكترونات الممسوكة [٤٨]حين أن مدة مسك الثقوب الضوئية هي ٢٥٠ نانو ثانية .[٤٩]بالثقوب الحرة أو الممسوكة تتم في (١٠-١١ ١٠-٦) من الثانية

بدراسة ديناميكية إنتقال الإلكترونات والثقوب الموجبة باستعمال[٥٠] وجماعتهDuonghong قام مستقبلات وواهبات للإلكترونات لها صفات لونية مختلفة في حالتي الأكسدة والاختزال، إذ استعمل في حين استعملت Mv^{+1} مستقبلا" إلكترونيا"؛ يعاني إختزال ضوئي سريع مكونا Mv^{+2}المثيل فايلوجين كواهب الكتروني. (SCN^-)أيونات الثايوسيانات

تختلف في مساحتها السطحية TiO_2 من تحضير خمسة أنواع من [٥١] وجماعته Selzer تمكن إذ بلغت (٨.٢٣، و٨.٨٨، و٩٥.٦٠، و٩٠.٣٠، و١٧٧.٢٠) م^2/غم على التوالي، باستعمال طرائق تحضير مختلفة، ومن خلال دراسة فعالية التحفيز الضوئي للعوامل المساعدة المحضرة وجد أن هذه الفعالية لا تزداد بزيادة المساحة السطحية مما يدل على أن هناك عوامل أخرى تؤثر في فعالية التحفيز في العامل المساعد أو ترسيب البلاتين على مواقع Forigen ionsالضوئي مثل وجود أيونات غريبة أو ارتباط جزيئات الماء بسطح العامل المساعد.TiO_2خاصة من سطح

٣-١ تحويرات السطح: Surface Modifications

تعدّعمليات تحوير السطح للعوامل المساعدة أحد أهم المجالات الفعالة في عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس؛ وذلك لتقليل التفاعل العكوس بين الإلكترونات والثقوب من خلال زيادة الفصل الضوئي للزوج (إلكترون- ثقب) مما يؤدي إلى زيادة كفاءة التحفيز الضوئي وانتقائية النواتج فضلا" عن مدّالطاقة اللازمة للإثارة من المنطقة فوق البنفسجية إلى المنطقة المرئية، مما يؤدي إلى أكبر إستفادة ممكنة من الطيف الشمسي [٥٢] ، وهناك طرائق عدّة تستعمل لتحوير سطح TiO_2 ، ومن أهم هذه الطرائق:

٣-١-١ إزدواج أشباه الموصلات : Coupled Semiconductors

تستعمل هذه الطريقة عندما تكون طاقة الضوء المستعمل في عملية التشعيع أقل من طاقة فجوة الحزمة لشبه الموصل المحفز ولكنها كافية لإثارة شبه موصل آخر ذي طاقة فجوة اقل. فعند ازدواج كبريتيد الكادميوم (CdS) ذي طاقة فجوة ٢.٥[٥٣] الكترون فولت على سطح TiO_2 ، إذ تثار جزيئة CdS ثم تنتقل الإلكترونات من حزمة توصيل CdS إلى حزمة توصيل TiO_2 ، وبهذا تزداد عملية فصل الشحنة وتمتد الطاقة اللازمة للإثارة إلى المنطقة المرئية ٥٥٠-٧٥٠ نانومتر.

١-٣-٢ ترسيب المعادن : Deposition of Metals

إن ترسيب المعادن على سطوح أشباه الموصلات يؤدي إلى تحسين فعاليتها التحفيزية من خلال تغيير الكثير من صفاتها الكيميائية والفيزيائية مثل زيادة المساحة السطحية والتوصيليه الضوئية. إذ يعمل المعدن المّرسب كمجمع (Sink) [١٢] للإلكترونات المتولدة وهذا يؤدي إلى تقليل التفاعل الرجعي بين الإلكترونات والثقوب الضوئية.
يضاف المعدن المراد ترسيبه بنسبة قليلة لا تتجاوز ٦ % من المساحة السطحية لشبه الموصل، ويعدّ ترسيب البلاتين على سطح TiO_2 من أكثر الأنظمة المستعملة في هذا المجال[٥٤].إذ تتكون آصرة بين البلاتين التيتانيوم تفوق في قوتها الآصرة (Pt-Pt) نفسها[٥٥]. وتوجد ثلاث طرائق لترسيب المعدن وهي: طريقة الترسيب الضوئي، وطريقة التشبيع، وطريقة التبادل.

١-٣-٣ الطلاء العناصر الإنتقالية Transition Metals Doping

وجد أن الطلاء بأيونات بعض العناصر الإنتقالية كالحديد Fe^{3+} والنحاس Cu^{2+} يؤثر على خواص التحفيز الضوئي لثاني أوكسيد التيتانيوم من خلال زيادة المساحة السطحية؛ كما يؤدي إلى مسك الإلكترونات وتثبيط Inhibition التفاعل العكوس بين الإلكترونات والثقوب الضوئية داخل دقيقة شبه الموصل فضلا" عن مدّالطاقة اللازمة للإثارة إلى المنطقة المرئية كما هو الحال في حالة إختزال CO_2 و N_2 [٥٦]، في حين وجد أن استعمال إيونات الكروم Cr^{3+} يؤثر سلبا" في كفاءة التحفيز الضوئي نتيجة زيادة التفاعل الرجعي بين الإلكترونات والثقوب.

١-٣-٤ المتحسسات الضوئية: Photosensitizers

يعدّ TiO_2 من بين أوسع أشباه الموصلات إستخداما" في تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس؛ وبسبب طاقة فجوته البالغة ٣.٢٢ إلكترون فولت فإنه يحتاج إلى طاقة عالية لإثارة دقيقته التي تقع ضمن المنطقة فوق البنفسجية ٣٨٧ نانومتر، ونتيجة" لخطورة التعرض لهذه الأشعة فضلا" عن كلفتها العالية إذ أن الطيف الشمسي لا يحتوي سوى ٥% من هذه الأشعة؛ فقد استعملت المتحسسات الضوئية لمدّالطاقة اللازمة لإحداث الإثارة وإزاحتها إلى منطقة الطيف المرئي[٥٧].

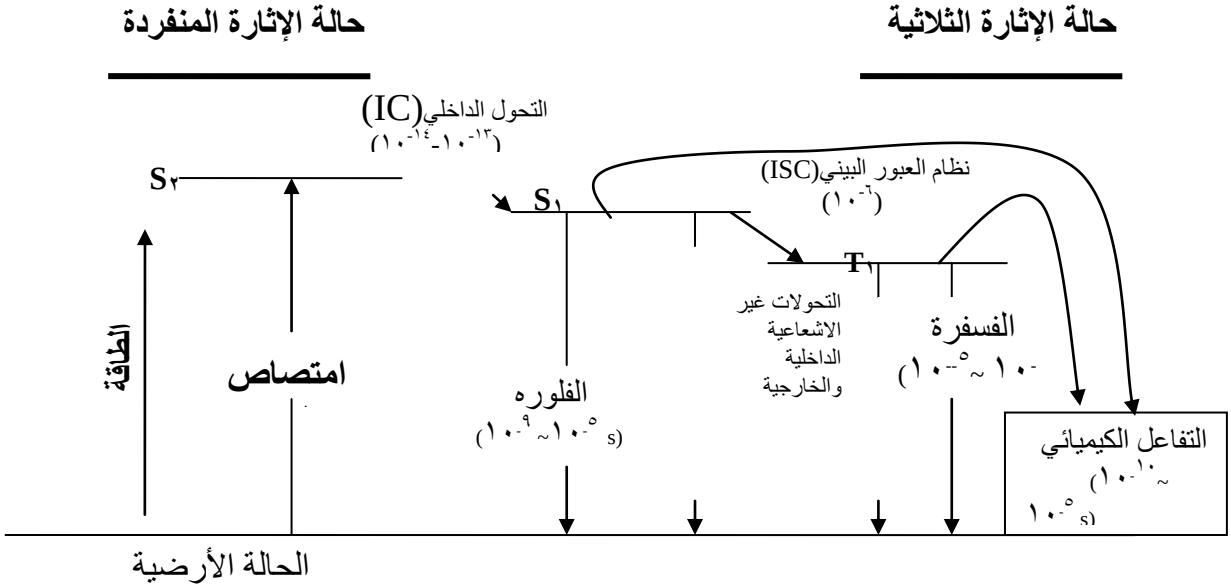
تعدّال صبغات العضوية من أفضل المتحسسات الضوئية المستعملة بشكل واسع في عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس وذلك لقابليتها على إمتصاص الضوء المرئي الذي يؤدي إلى إثارة جزيئات، ثم تحقن الإلكترونات من الحالة المثارة للمتحسس الضوئي (S^*) إلى حزمة توصيل شبه الموصل[٥٨]، الذي يقوم بدوره بنقل الإلكترونات إلى الجزيئة الممتزة الأخرى .

في عملية التحسس الضوئي تقوم جزيئة شبه الموصل بإخماد (Quanching) الحالة المثارة للمتحسس (S^*)، وتعتمد كفاءة عملية الإخماد على فرق الطاقة بين مستوى حزمة توصيل شبه الموصل وجهد تأكسد المتحسس المثار[١٢].
ولإنجاز تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال المتحسسات الضوئية بكفاءة عالية لابد من أن تمتلك الصبغة المحسسة الصفانت الآتية[٥٩]:
١-إستقرارية عالية تجاه الضوء والحرارة.
٢-تمتز بقوة على سطح العامل المساعد.

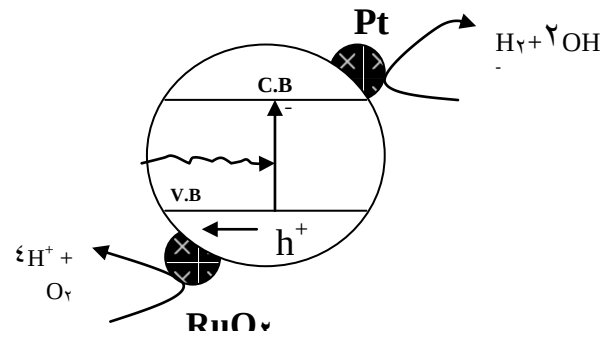
٣-تقع حزم إمتصاصها الأعظم ضمن منطقة الطيف المرئي وتتداخل بصورة جيدة مع حزم إمتصاص العامل المساعد المستعمل.
٤-أن يكون جهد تأكسدها أعلى من جهد تأكسد حزمة توصيل العامل المساعد.
٥-لها القدرة على نقل الإلكترونات إلى حزمة التوصيل بسرعة أكبر من تفاعلها الرجعي.
٦-أن يكون عمر الحالة المثارة طويل نسبيا".

لذا تتم إثارة الإلكترون في جزيئة المتحسس الضوئي، إما بالحالة المنفردة Singlet وإمّا ثلاثية Triplet.فعندما تمتز الصبغة بصورة قوية على سطح العامل المساعد تكون الحالة المنفردة هي الأكثر مشاركة، أما عندما يكون التداخل ضعيف فيمكن أن تشارك الحالة الثلاثية في عملية نقل الإلكترونات[٦٠]، والشكل(١-٤) يبين آلية تلك الحالتين.

الشكل(١-٤): عمليات الإثارة وإزالة الإثارة في الجزيئة.



وضعت النظريات الأساسية لاستعمال المتحسسات الضوئية في الأنظمة الضوئية غير المتجانسة في السبعينيات من القرن الماضي، ففي عام ١٩٧٢ استعمل Geriseher [٦١] الضوء المرئي في إثارة أقطاب أشباه الموصلات التي تمتلك طاقة فجوة عالية بوساطة المتحسسات الضوئيةبعدها استعمل العالم Gratizel [٦٢] عام ١٩٨٠ نظام المتحسسات الضوئية في توليد الهيدروجين والأوكسجين من تحلل الماء؛ إذ رّسب البلاتين وثاني أوكسيد الروثونيوم (RuO_2) على سطح TiO_2 وباستعمال كل من المتحسسات الضوئية (الروثونيوم II ترس ثنائي بريدايل وناقل الإلكترونات تراي إيثانول أمين سستين). ويوضح الشكل (١-٥) ميكانيكية عمل النظام.



الشكل (١-٥): التحلل الضوئي للماء وتوليد الهيدروجين والأوكسجين في آن واحد.

استعملت المتحسسات الضوئية بصورة واسعة في إنتاج مركبات بطاقة عالية على الرغم من أنها تمتاز بمحاصيل كم واطئة، ويعود سبب ذلك إلى إمتصاص جزء قليل من الطيف المرئي؛ و أن عملية فصل الشحنة أبطأ من التفاعل الرجعي زيادة على أن المتحسسات قد تتجمع بشكل دايمرات كيميائية بوجود الضوء[٦٣] .

تمكن كل من Dai و Radani [٦٤] من الحصول على تيارات ضوئية عالية الإستقرار بناتج كم أعلى من ٠.٥٢ باستعمال صبغات Anthocyanin الممتزة على سطح رقائق TiO_2 films.

تمت دراسة إمتزاز أصباغ السيانين على سطح TiO_2، وأثبتت النتائج أن استعمال تراكيز مختلفة من TiO_2 مع تثبيت تركيز الصبغة مما يؤدي إلى إزاحة حزمة الإمتصاص الأعظم مما يدل على أن الصبغة كانت ممتزة على السطح[٦٥]، وقد تم الحصول على أفضل حقن للإلكترونات عندما تمتز الصبغة على هيأة طبقة واحدة Monolayer التي تغطي سطح العامل المساعد وتنتشر ضمن منطقة واسعة منه.
استعمل نظام التحسس الضوئي بوجود أشباه الموصلات في إزالة الملوثات البيئية؛ إذ قام Dickman وجماعته[٦٦] بإزالة ٤-كلورو فينول بوجود TiO_2 المحسس بوساطة ٤-نايترو فينول؛ ووجد أن سرعة التجزئة الضوئية تزيد على ٢.٥ مرّة عنها عند استعمال TiO_2 المجرد تحت نفس الظروف.

أجريت دراسة ضوئية للبروبان – ٢-اول بوجود TiO_2 المحسس باستعمال الأيثروسين B الايوسين B والمثلين الأزرق؛ ووجد أن كمية البروبانون الناتجة تكون منخفضة قياسا" باستعمال TiO_2 المجرد نتيجة تعرض هذه الأصباغ إلى ظاهرة تدعى القصر الضوئي Photo-bleaching، إذ تتحول إلى صيغ عديمة اللون بعد مدة من التشعيع التي تختلف من صيغة إلى أخرى؛ إذ يختفي لون صبغة الايثروسين B بعد تسع دقائق من التشعيع والايوسين B بعد عشر دقائق والمثلين الأزرق بعد ثلاث دقائق، فعند إثارة جزيئة الصبغة فإنها تستلم أحد الإلكترونات مكونة بذلك جذور الأيون السالب (للصبغة) شبه المختزل Semireduced Radical Anion [٦٧] وحسب التفاعل الآتي:

$$S^* + e^- \longrightarrow S^- \qquad \text{.....(١-٦)}$$

وغالبا" ما تكون له ميول لأخذ بروتون (H^+) مكونا" صيغة عديمة اللون تدعى ليكو Leuco كما في المعادلة الآتية:

$$S^- + H^+ \longrightarrow SH \qquad \text{.....(١-٧)}$$

ورّبما تتحد الصيغة المؤكسدة للصبغة مكونة آيون سالب مجاور لتكوين ليكو غير ماص.

درس Tennakone وجماعته[٦٨] التحلل الضوئي للماء بوجود TiO_2 باستعمال صبغة المثلين الأزرق Methylen Blue؛ إذ درس سرعة التفاعل من خلال متابعة سرعة تحرر الأوكسجين وسرعة إختزال صبغة المثلين الأزرق لتتحول إلى صبغة عديمة اللون Leuco.
كما أجرى الباحث Jardim [٦٩] دراسة حول التجزئة الضوئية لصبغة المثلين في الأوساط المائية باستعمال TiO_2 وضوء الشمس.
درّست الأكسدة الضوئية المحفزة للمركب ٤-نايترو فينول على سطح TiO_2 المحسس بوجود الملوثات الأروماتية الملونة (صبغات الآزو) ومقارنتها مع تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس ؛ ووجد بأنها تكون أكبر في حالة استعمال صبغات الآزو بوصفها متحسسات ضوئية،و أن عمر الحالة

المثارة التي تكون في معظم الأحيان ثلاثية يتأثر بقطبية المذيب والدالة الحامضية للوسط المائي للتفاعل[٧٠].

يستعمل نظام التحسس الضوئي بوجود أشباه الموصلات عادة" لأزالة المواد العضوية الملوثة، إذ درس Vinodgopal وجماعته[٧١] التكسير الضوئي لصبغة ١،٣ داي فنيل آيزو بنزوفيوران التي تمتص بقوة في المنطقة المرئية عند ٤٢٥و ٤٨٠ نانومتر، إذ وجد أن هذه الصبغة فعالة جدا" في المحلول وعلى سطح TiO_2 وحدث الكسر بوساطة التحسس الذاتي Self- Sensitized Degradation للصيغة.

١-٤ تأثير الدالة الحامضية على التفاعلات الضوئية المحفزة باستعمال TiO_2:

Effect of pH on Photocatalytic Reactions by using TiO_2

تتم معظم التفاعلات الضوئية المحفزة في الأوساط المائية، وعلى هذا الأساس فلا بد أن يكون للدالة الحامضية تأثيرا" على سرعة التفاعل وبصورة عامة وجد أن السرعة الابتدائية للتفاعل الضوئي تقلّ بإزدياد الدالة الحامضية، إذ أن حجم الدقيقة ومواقع حافة الحزمة Band edge positions على سطح TiO_2 ترتبط إرتباطا" وثيقا" بدالة حموضة وسط التفاعل[٧٢]. تكون دقيقة TiO_2 متعادلة عندما تكون الدالة الحامضية للوسط مساوية إلى ٦، وتمثل هذه الدالة نقطة التعادل الكهربائي(PZC) Isoelectric point، في حين يصبح TiO_2 مشحونا" بالشحنة الموجبة في الوسط الحامضي (pH < ٦)، ويحمل شحنة سالبة في الوسط القاعدي (pH > ٦)[١٠] وحسب المعادلات الآتية:

$$TiOH_2^+ \longleftrightarrow TiOH + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots(١-٨)$$

$$>TiOH \longleftrightarrow TiO^- + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots(١-٩)$$

إن وجود الشحنة على سطح العامل المساعد يقلل من إمتزاز المواد المتفاعلة على سطح العامل المساعد ومن ثم تقل سرعة التفاعل. وهذا ما أثبته Palmer وجماعته[٧٣] عند دراسته للتكسير الضوئي المحفز لحامض الهيميك Humic acid؛ إذ حصل على أعلى سرعة تفاعل عند pH =٧ وأقل سرعة تفاعل في الوسطين الحامضي والقاعدي عند pH =٤ وpH =٩.

أجرى Wangوجماعته[٧٤] دراسة حول تأثير الدالة الحامضية على تفاعل التجزئة الضوئية لحامض أورثو مثيل بنزين O-Methyl benzoic acid في المحلول المائي بوجود TiO_2، إذ تمت عملية التشعيع بوساطة الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي ٣٦٥ نانومتر،ووجد أن سرعة التفاعل تزداد كلما قلت الدالة الحامضية وتم تفكيك الحامض بصورة تامة عند دالة حامضية مقدارها ٣ ولمدة ساعتين من التشعيع. ويعزى سبب هذا السلوك إلى وجود إيونات سالبة في المحلول فضلا" عن وجود الحامض.

أوضح كل من Mills وporter [٧٥] أن سرعة إنتاج الهيدروجين تعتمد على دالة الحموضة لمزيج التفاعل، إذ تم الحصول على أعلى سرعة في إنتاج الهيدروجين في الأوساط الحامضية (pH =٤)؛ وتقل سرعة التفاعل الضوئي عند إنخفاض الـ pH عند مدى (٤-١١) وبصورة خطية.

١-٥ تأثير وجود الايونات اللاعضوية على التفاعلات الضوئية المحفزة باستعمال TiO_2:

Effect of inorganic ions on the photocatalytic reactions by using TiO_2

وجد أن لبعض الإيونات المنتشرة بصورة شائعة في الطبيعة وفي المياه الملوثة ولاسيما (الكلوريدات والبروميدات والكبريتات والفوسفات) تأثيرا" مثبطا" (Inhibitive effect) على سرعة التفاعل الضوئي، إذ ترتبط هذه الإيونات بثاني أوكسيد التيتانيوم وتحيط بسطحه. وتتأثر هذه الإيونات

بالدالة الحامضية للمحلول؛ إذ تثبط الألفة الكيميائية Chemical affinity لهذه الأيونات عملية التكسير الضوئي لمختلف المركبات، فعند وجود إيونات الكلوريدات في المحاليل الحامضية عند (pH =٣) [٦٨] وحسب المعادلة (٨-١) يحمل سطح العامل المساعد شحنة موجبة لذلك ترتبط إيونات الكلوريد بالمواقع الفعالة من سطح العامل المساعد وبذلك تقل سرعة التكسير الضوئي.

أما في المحاليل القاعدية (pH =٩) فيصبح سطح العامل المساعد مشحون بالشحنة السالبة (TiO^-) مما يؤدي إلى تنافر إيونات الكلوريد عن سطح العامل المساعد وبهذا لا يظهر أي تأثير مثبط لهذه الإيونات على التفاعل الضوئي المحفز[٧٦].

وقد تم دراسة تأثير إضافة المحاليل المائية لكل من Na_2SO_4 و Na_2CO_3 و Na_3PO_4 على فعالية TiO_2 المجرد والمبلتن، إذ وجد أن سرعة تفاعل الأكسدة الضوئية للكحولات تقلّ بإضافة أملاح الصوديوم [٧٧] وحسب التسلسل الآتي:

الكبريتات < **الكربونات** < **الفوسفات**

ويعزى سبب ذلك إلى أن الأيونات السالبة لهذه الأملاح ترتبط بالمواقع الفعالة لسطح العامل المساعد بدلا" من إيونات الهدروكسيل وهذا يقلل من مواقع الهيدروكسيل المتوافرة لتتفاعل مع الثقوب الموجبة مما يؤدي إلى تقليل فعالية التحفيز الضوئي للعامل المساعد.

١-٦ الإمتزاز Adsorption

يعدّإمتزاز المواد على سطح دقائق أشباه الموصلات من أهم العوامل المؤثرة على تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال العوامل المساعدة ومن خلال علاقة لانكمير؛ وجد أن سرعة التفاعل تتناسب طرديا" مع التركيز الإبتدائي للمواد المتفاعلة مما يدل على أن الإمتزاز يلعب دورا" مهما" في تفاعل التحفيز الضوئي[٧٨].

تتأثر عملية الإمتزاز بدرجة الحرارة والضغط علاوة" على الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المازة (العامل المساعد) والممتزة (المواد المتفاعلة)[٧٩]، وبما أن هذه العملية تحدث على سطح العامل المساعد لذلك فان لمساحته السطحية وحجمه دورا" أساسيا" في فعالية العامل المساعد؛ واستعمال الروتايل كعامل مساعد في تفاعل التحفيز الضوئي يكون أقل كفاءة بكثير منه في حالة استعمال الأنتيز بسبب المساحة السطحية الصغيرة للروتايل التي تؤدي إلى زيادة التفاعل الرجعي بين الألكترونات والثقوب وقابليته الضعيفة على الإمتزاز[٨٠].

١-٦-١ إمتزاز الأوكسجين: Adsorption of oxygen

يعدّوجود الأوكسجين عاملا" أساسيا" في تفاعل التحفيز الضوئي؛ إذ يعمل كماسك لإلكترونات حزمة التوصيل في دفيفة شبه الموصل. فعند إمتزاز الأوكسجين على سطح العامل المساعد يتم إنتقال الإلكترونات من سطح المواقع الممتزة إلى جزيئات الأوكسجين، ففي تفاعلات الأكسدة الضوئية يعدّغاز الأوكسجين أهم العوامل المؤكسدة المستعملة؛إذ يعتقد بإمكانية تحوله إلى $O_2^{\cdot -}$ وO^- على سطح TiO_2 [٨١]، ويستعمل طيف ESR في تشخيص هذه الإيونات المؤكسدة حسب المعادلات الآتية:

$$O_{2(gas)} \longleftrightarrow O_{2(ads)} \qquad \text{.....(١-١٠)}$$

$$O_{2(ads)} \longleftrightarrow O_{2(ads)}^{-} \qquad \text{.....(١-١١)}$$

$$O_{2(ads)}^{-} \longleftrightarrow O^{-}_{(ads)} + O_{(ads)} \qquad \text{.....(١-١٢)}$$

إقترح Göpel وجماعته[٨٢] تكون O_2^- من خلال الإمتزاز الكيميائي للأوكسجين؛ وأوضح أن هذه الخطوة تحتاج إلى مواقع فعالة (Active sites) على سطح العامل المساعد. فمن الممكن زيادة كفاءة تفاعلات الأكسدة الضوئية بإضافة بعض المؤكسدات غير العضوية مثل بيروكسيد الكبريت وبيروكسيد

الهيدروجين. إذ وجد أن معاملة بلورات TiO_2 بمادة بيروكسيد الهيدروجين يؤدي إلى تكوين دقائق بارامغناطيسية[٨٣] شخصت باستعمال طف ESR حيث يتكون من تفكك H_2O_2.

بّين Bickleg [٨٤] أن الأوكسجين يمتز ضوئيا" على سطح TiO_2 عند تشعيعه بضوء ذي طول موجي أكبر من ٣٠٠ نانومتر على شكل إيونات سالبة هي O^- و O_2^- و O_3^- وقد في المعادلات الآتية:

$$O_2 + e^- \rightarrow O^-_{2(ads)} \quad .....(١-١٣)$$

$$O^{\cdot}H + O^-_{2(ads} \rightarrow HO^{\cdot}_2 + O^-_{(ads)} \quad .....(١-١٤)$$

$$HO^{\cdot}_2 + HO^-_2 \xrightarrow{h\nu} H_2O + O^-_{2(ads)} \quad .....(١-١٥)$$

لقد إكتشف وجود O_2^- و O_3^- و O^- بشكل ممتز بوساطة تقنية الرنين البارامغناطيسي EPR (Electron Paramagnetic Resonance) عند درجة حرارة ٧٧ كلفن، إذ استعمل النظير O_2^{17} في تقدير كثافة البرم لأشكال الأوكسجين المتكونة وحصل تبادل نظائر أدى إلى تكون O_3^- المستقر عند ٧٧ كلفن والمتفكك عند ١٣٧ كلفن[٨٧] وفق التفاعل الآتي:

$$O^-_{3(asd)} \xrightarrow{137K} O^-_{(ads)} + O_{2(g)} \quad .....(١-١٦)$$

أوضح الباحث Bickely وجماعته[٨٨] أن الثقوب الضوئية المتولدة من إثارة دقيقة شبه الموصل تمسك بوساطة مجاميع الهيدروكسيل المتكونة بحسب التفاعلات الآتية:

$$H_2O_{(g)} + O^{2-}_{(sur)} \rightarrow 2O^-H_{(sur)} \quad .....(١-١٧)$$

$$H_2O_{(g)} + O^{2-}_{(sur)} + O^{2-}_{(Lat)} \rightarrow 2O^-H_{(sur)} + O^{\cdot}H_{(Lat)} \quad .....(١-١٨)$$

$$2H_2O_{(g)} + 4O^{2-}_{Lat/sur} + 4Ti^{4+} \rightarrow 4O^-H_{Lat/sur} + 4Ti^{3+} + O_{2(g)} \quad .....(١-١٩)$$

$$O^-H + h^+ \rightarrow O^{\cdot}H_{(sur)} \quad .....(١-٢٠)$$

استعمل الإشعاع النبضي Pulse radiolysis لدراسة تفاعل جذور الهيدروكسيل ($O^{\cdot}H$) مع دقيقة TiO_2 .وقد وجد أن سرعة مسك $O^{\cdot}H$ على سطح TiO_2 حوالي ٦×١٠$^{-١}$ مول$^{-١}$. ثا$^{-١}$ ولا تتأثر هذه السرعة بوجود O_2. ففي حالة إمتزاز جزيئات الماء أو الهيدروكسيل على سطح TiO_2؛ تتم عملية مسك الثقوب الموجبة بإنتقال الإلكتروني لهذه الجزيئات إلى حزمة تكافؤ TiO_2 [٨٧]وفق المعادلات الآتية:

$$\{Ti^{IV} - O^{-2} - Ti^{IV}\} - O^-H + h^+ \rightarrow \{Ti^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}\} - OH \quad .....(١-٢١)$$

$$\{Ti^{IV} - O^{-2} - Ti^{IV}\} - OH_2 + h^+ \rightarrow \{Ti^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}\} - OH + H^+ \quad .....(١-٢٢)$$

وجد Mao وجماعته[٨٨] أن سرعة تفاعل الأكسدة الضوئية المحفزة للكلوروإيثان ترتبط بقوة الآصرة (C-H) الموجودة في المركب العضوي، مما يدل على أن تفاعل نزع ذرة الهيدروجين بوساطة جذور الهيدروكسيل $O^{\cdot}H$ يمثل عاملا" مهما" في الخطوة المحددة لسرعة تفاعل الأكسدة الضوئية.

١-٦-٢ إمتزاز الكحولات Adsorption of alcohols

اهتم العلماء بدراسة إمتزاز جزيئات الكحولات على سطوح أشباه الموصلات نظرا" لدورها المهم في تنفيذ التفاعلات الضوئية المحفزة، إذ لا بد من إمتزاز جزيئات الكحول على سطح العامل المساعد للتفاعل مع المواد الممتزة الأخرى وحصول الناتج النهائي.

ووجد من خلال دراسة الكحول على سطح العامل المساعد؛ أن جزيئة الكحول ترتبط بالتكافؤ الحر لشبه الموصل مما يؤدي إلى إمتزاز كيميائي للجذور ($RO^{\cdot}$) وذرة الهيدروجين المستخلصة من جزيئة الكحول [٨٩].

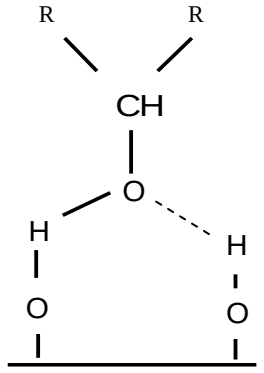
إقترح كل من Bickley وJayanty [٩٠] وجود نوعين من الإمتزاز لجزيئة الكحول على سطح الروتايل إحداهما وهو الأضعف إرتباطا" ناتج من الإمتزاز بصورة غير متفككة (Non-

(dissociative على سطح الروتايل،وينتج الأخير وهو الأقوى إرتباطا" منه الإمتزاز بصورة متفككة (Dissociative)، ووجد إن استعمال درجات الحرارة العالية يؤدي إلى إزالة جزيئة ماء من الكحول مكونا" الألكين المقابل بدلا" من الكيتون أو الألديهايد.

أجرى Premet وجماعته[٩١] دراسة حول إمتزاز حول إمتزاز الفينول على سطوح الروتايل والأنتيز باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)؛ ووجد أن مجموعة الهيدروكسيل العائدة للفينول ترتبط بقوة على سطوح دقائق شبه الموصل بوساطة التآصر الهيدروجيني. إذ يحدث الإمتزاز بصورة متفككة (Ti-O-Ti) مؤديا" إلى إزالة مجموعة الهيدروكسيل من الفينول.

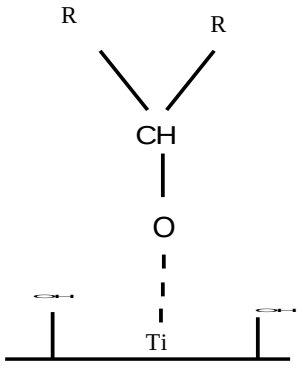
من خلال دراسة الأكسدة الضوئية للفينولات والكحولات التي تحتوي على حلقات أروماتية؛ وجد أن الكثافة الإلكترونية العالية للحلقة الأروماتية تؤدي إلى زيادة قوة الإمتزاز على المواقع الفعالة من $Ti^{٤+}$ التي تتصف بكونها مواقع باحثة عن الإلكترونات (Electrophylic site) مما يؤدي إلى زيادة مقدار ثابت الإمتزاز [٩٢].

إقترح Munuera وجماعته[٩٣] وجود نوعين من الإمتزاز لجزيئة الكحول أما بوساطة (O-



أ

إمتزاز جزيئة الكحول على مجاميع OH



ب

إمتزاز جزيئة الكحول على أيونات Ti المعزولة على السطح.

OH) وإمّا مواقع المعاضدات الفارغة على ذرات $TiO_٢$ المعزولة عن السطح، ووقد هو موضح في الشكل (١-٦).

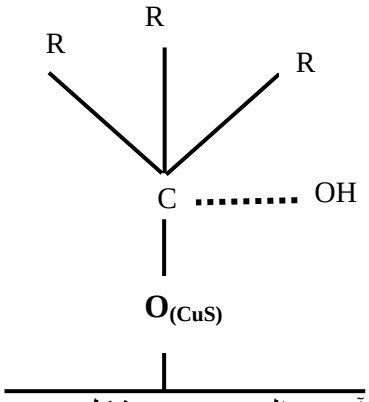
الشكل (١-٦): إمتزاز الكحول على سطح $TiO_٢$.

وجد من خلال دراسة الأكسدة الضوئية للكحول البنزيلي أن سرعة التفاعل الضوئي تتأثر بصورة كبيرة بتفاعلات الإستبدال التي تتم على الحلقة الأروماتية، إذ وجد أن الإستبدال بمجاميع واهبة للإلكترونات (Electron-donating group) يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل بسب زيادة قوة الإمتزاز بين هذه المجاميع والمواقع الفعالة ($Ti^{٤+}$)، في حين أن الإستبدال بمجاميع ساحبة للإلكترونات (Electron-withdrawing group) يقلل من سرعة التفاعل الضوئي المحفز [٩٤]، وهذا ما أثبته الباحث Mohamad وجماعته[٩٥] عند دراسته للأكسدة الضوئية لكحول ٤-كلوروبنزوهيدرول وكحول البنزوهيدرول على سطح $TiO_٢$ باستعمال الأشعة فوق البنفسجية،إذ أعطى الكحول ٤-كلورو بنزوهيدرول نسبة تحول أقل من الكحول الثاني نتيجة إستبدال مجموعة الكلور على الحلقة الأروماتية للكحول.

وقد وجد Cunningham وجماعته[٩٦] أن الأوكسجين غير مشبع التناسق (Coordinating unsaturated oxygen)، يهيئ مواقع الإمتزاز الكحولات على سطح Tiوالشكل (١-٧) يبين ذلك.

الشكل(١-٧): طبيعة تداخل الكحولات مع سطح TiO_2.

شخصت حالات الإمتزاز لكحول البروبان-٢-أول بوساطة الطيف الإهتزازي، ووجد بأن



الإمتزاز يحصل إما بوساطة آصرة الهيدروجين بشكل (OH---O) وإمّابوساطة آصرة تناسقية (Ti-O) مع الكحول غير المتفكك [٩٧].

١-٧ التحفيز الضوئي على سطح TiO_2: Photocatalysis on TiO_2 surface

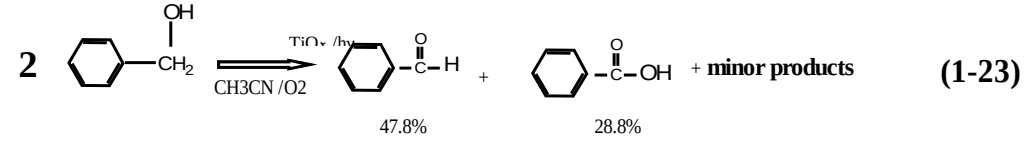
تستند تقنية التحفيز الضوئي غير المتجانس على تشعيع العامل المساعد الذي يثار ضوئيا" مكونا" أزواج من الإلكترونات والثقوب الموجبة، تستعمل هذه الأزواج في إنجاز الكثير من التفاعلات المطلوبة على سطح العامل المساعد، ونظرا" لما يتصف به ثاني أوكسيد التيتانيوم من قابلية تحفيز عالية فقد استعمل وبصورة واسعة في إجراء عدد كبير من تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس ولاسيما تفاعلات الأكسدة والإختزا ل. ويعدّالباحث Renz [٩٨] أول من درّس الخواص التحفيزية لثاني أوكسيد التيتانيوم عند أكسدة بعض المواد العضوية باستعمال الضوء.

وفي هذا الجانب سيتم التطرق إلى تفاعلات الأكسدة الضوئية المحفزة للكحولات والملوثات البيئية علاوة على دراسة التفاعلات الضوئية المنتقاه.

١-٧-١ الأكسدة الضوئية المحفزة للكحولات: Photocatalytic oxidation of alcohols

درّس الباحثان Cunningham وSrijaranais [٩٩]الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل المذاب في الماء تارة" وفي الأسيتونايترايل Acetonitrale تارة" أخرى على سطح TiO_2. تمت عملية التشعيع باستعمال الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي مقداره ٣٤٠ نانومتر، إذ تحول كحول البنزايل إلى البنزالديهايد بنسبه عالية تصل إلى ٧٠% من الكحول، وقد استعملت تقنية كروموتوكرافيا السائل عالية الإداء High per formance liquid chromatography في تقدير تركيز الناتج. ووجد الباحثان أن البنزالديهايد يمثل الناتج الضوئي الوحيد من الأكسدة الضوئية للكحول المذاب في الأسيتونايترايل خلال ساعتين من التشعيع في حين أن استعمال الماء في عملية التخفيف يؤدي إلى تكوين المركب ٤- هيدروكسي بنزالديهايد زيادة على تكون البنزالديهايد بعد مرور نصف ساعة من التشعيع.

تمت دراسة الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل على سطح الأنتيز باستعمال مصباح زئبقي متوسط الضغط Medium pressure Hg lamp قدرتة ١٢٥ واط، إذ وجد إن تشعيع ٠.٠١ مول.لتر$^{-1}$ من كحول البنزايل المذاب في الأسيتونايترايل لمدة ٦ ساعات يؤدي إلى أكسدة الكحول إلى البنزالديهايد وحامض البنزويك بنسبة ٤٧.٨% و٢٨.٨% على التوالي؛ زيادة على تكون نواتج ثانوية غير معروفة[٩٥] وفق المعادلة الآتية:



(1-23)

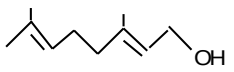
وقد تضمنت نفس الدراسة الأكسدة الضوئية لبعض الكحولات الأريلية Aryl alcohol منها ١- فنيل إيثانول والبنزوهيدرول والهيدروبنزوين و ٤,٤ ثنائي كلورو هيدروبنزوين على سطح TiO_2 وباستعمال الأشعة الفوق البنفسجية ودراسة نسبة تحولها إلى الألديهايدات والكيتونات المقابلة وإلى الحوامض الكاربوكسيلية.

من خلال دراسة مكونات وقود البقايا المتحجرة Fossil fuel component في مياه ميناء برمودا، إذ وجد الباحث Ehrahart [١٠٠] أن هذه البقايا تحتوي على عددا" كبيرا" من الكحولات الأروماتية الموجودة في الماء، إذ شخص الباحث عدد كبير من هذه الكحولات أهمها ٤-مثيل بنزايل و ٣-مثيل بنزايل (٣،٤- أثيل فنيل) إيثانول، ٢،٤-ثنائي مثيل بنزايل و ١- فنيل إيثانول و(١،٣-أثيل) فنيل إيثانول. و درس الباحث أيضا" الأكسدة الضوئية لهذه الكحولات باستعمال أشعة الشمس وصبغة الأنثراكوينون Anthraquinone كمتحسس ضوئي.

أجرى الباحث Richard وجماعته [١٠١] دراسة عن دور الثقوب الضوئية وجذور الهيدروكسيد $O^{\cdot}H$ في تفاعل الأكسدة الضوئية لكحول ٤-هيدروكسي بنزايل (HBA) على سطح TiO_2؛ إذ تحول الكحول إلى الهيدروكوينون (HQ) وثنائي هيدروكسي بنزايل (DHBA)، و ٤- هيدروكسي بنزالديهايد (HBZ)، إقترح Richarad أن (HQ) ينتج من الأكسدة المباشرة للكحول بوساطة الثقوب الموجبة (h^+) في حين يتكون (DHBA) وجذور الهيدروكسيل معا"، فعند إجراء تفاعل الأكسدة الضوئية للكحول (HBA) بوجود البروبان-٢-أول الذي يعمل كمخمد Quencher لجذور الهيدروكسيل مما أدى إلى تثبيط تكوين (DHBA) بصورة تامة زيادة على تثبيط تكوين HBZ وهذا ما أثبت صحة تفسير الباحث.

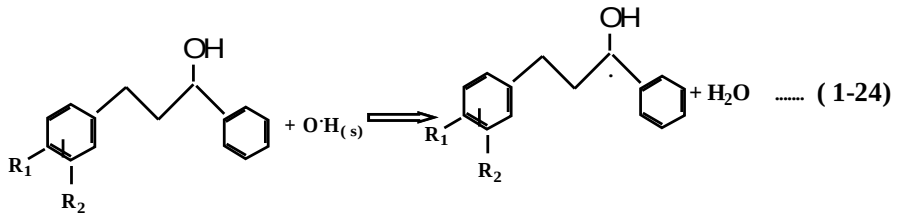
تمت دراسة الأكسدة الضوئية المحفزة لبعض الكحولات المذابة في البنزين بوجود TiO_2 المبلتن بنسبة ٠.٥% [١٠٢] عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن إذ تأكسدت الكحولات إلى ما يناضرها من الكيتونات والألديهايدات المقابلة بنسبه متفاوتة، وذلك باستعمال مصباح زئبقي ذي ضغط عال قدرته ٤٠٠ واط. استمرت عملية التشعيع لمدة تتراوح بين ٨-١٥ ساعة وكانت نسبة تحول الكحولات موضحة في الجدول(١-١):

الجدول (١-١): نسبة تحول الكحولات إلى الألديهايدات والكيتونات المقابلة.

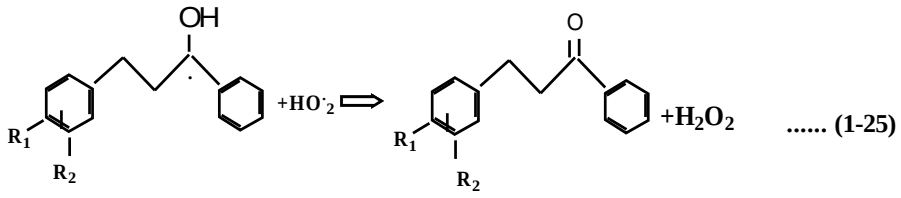
الكحول	نسبة التحول%
Ph_2CHOH	٩٨
$PhCH(OH)CH_3$	٨٣
$CH_2C=CH-CH_2-CH_2CH(OH)CH_3$	٢٩
	٧٥
$C_7H_{10}CH_2OH$	٧٠
	١١

درست الأكسدة الضوئية لمجموعة من الكحولات الأروماتية المذابة في البنزين بوجود TiO_2 بهيأتيه الروتايل والأنتيز باستعمال الأشعة فوق البنفسجية والأوكسجين عند درجة حرارة ٢٩٨كلفن، وكانت النسبة الوزنية للكيتونات المقابلة الناتجة من الأكسدة الضوئية للكحولات الثنائية الأروماتية التي تتراوح بين ٧٢-٨٢ %عند استعمال الروتايل و٨٦-٩١ % عند استعمال الأنتيز، وتم تفسير هذا الفرق في النواتج إلى خواص الحالة الصلبة لثاني أوكسيد التيتانيوم أكثر مما يعكس كيميائية تأكسد الكحولات الأروماتية المستعملة بمكانيكية الجذور الحرة [١٠٣]، وحسب المعادلات الآتية:

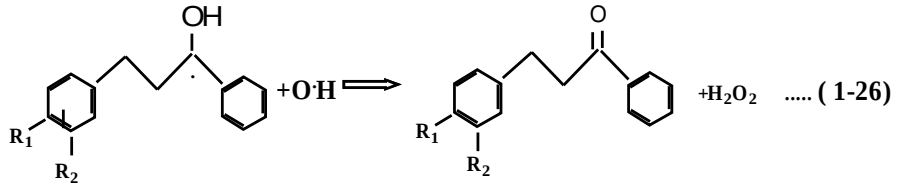
درّس الباحث Hussein وجماعته [١٠٤] التأكسد الضوئي لبعض الكحولات الكيتونية من نوع ألفا منها (بنزوين، و ٤-كلوروبنزوين، و ٤-ميثوكسي بنزوين، و ٤،٤- ثنائي مثوكسي بنزوين) إلى متشابهاتها من الكيتونات الثنائية (بنزايل، و٤- كلوروبنزايل، و٤-مثيل بنزل، و ٤- ميثوكسي بنزل، و٤،٤- ثنائي ميثوكسي بنزل) بوجود TiO_2 بهيأتيه الروتايل والأنتيز، إذ تمت عملية التشعيع باستعمال



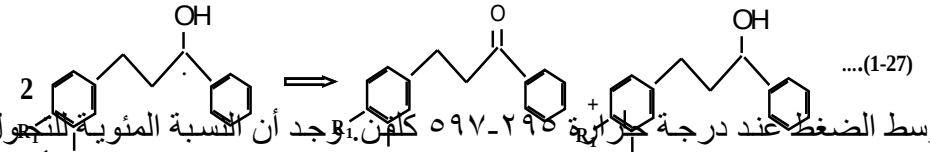
..... (1-24)



..... (1-25)

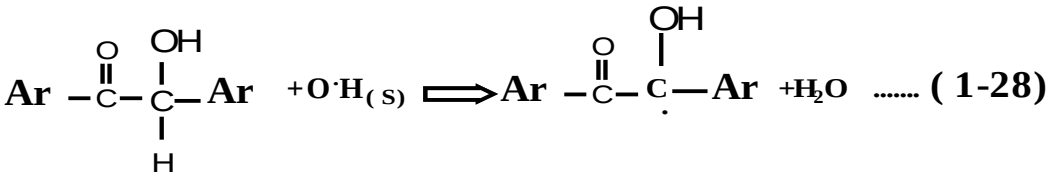


..... (1-26)

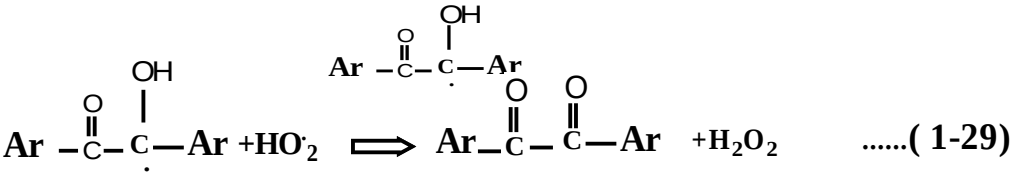


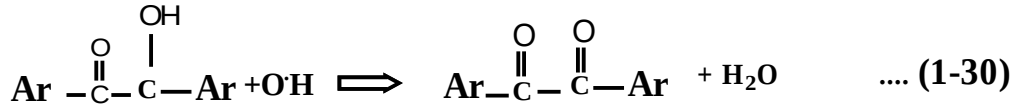
....(1-27)

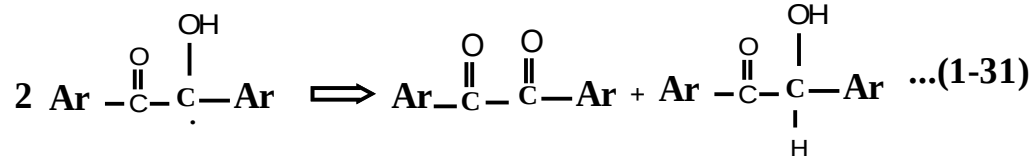
مصباح زئبقي متوسط الضغط عند درجة حرارة ٢٩٥-٥٩٧ كلفن.وجد أن النسبة المئوية للتحول إلى الكيتزنات الثنائية تتراوح بين ٧٧-٨٣ % عند استعمال الروتايل و ٨٨-٩٣ % عند استعمال الأنتيز، وقد إقترح الباحث ميكانيكية التفاعل وفق المعادلة الآتية:



وضح الباحث Valz وجماعته [١٠٥] إن الجذور $OH_{(s)}$ و HO_2 تمتلك فعالية عالية لها القابلية على تكوين الكيتونات الثنائية من ( ) وحسب التفاعل الآتي



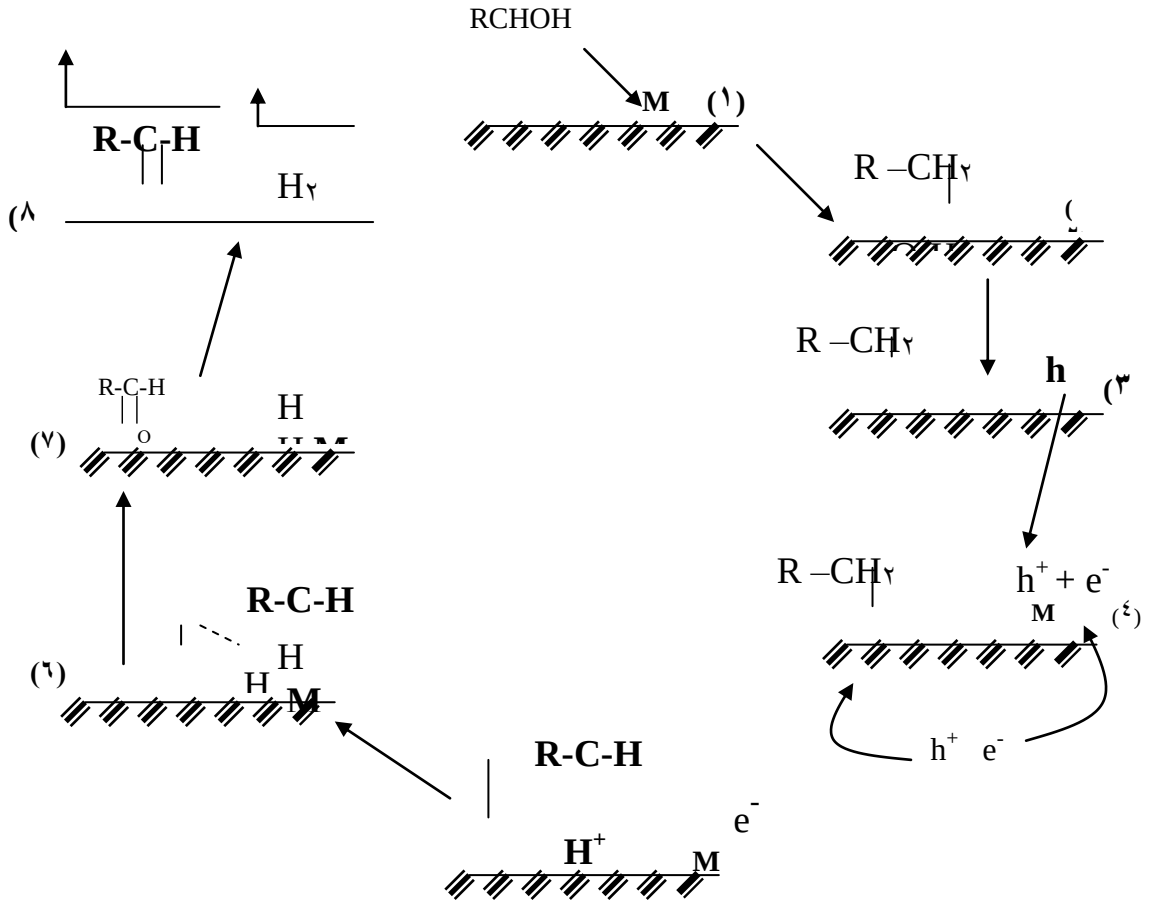




أجرى الباحث Del وجماعته [١٠٦] دراسة تضمنت الأكسدة الضوئية لبعض الكحولات البنزيلية المذابة في الأسيتونايترايل بوجود TiO_2 والأشعة فوق البنفسجية، إذ تم حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الإمتزاز من خلال تطبيق علاقة لانكمير باستعمال تراكيز مختلفة من الكحولات المذابة في المذيب العضوي.

ودرّس الباحث Herrmann [١٠٧] الأكسدة الضوئية المحفزة لبعض المركبات العضوية ومنعا الكحولات على سطح TiO_2 الممعدن بالبلاتين، والروثونيوم،و النيكل. وإقترح آلية أكسدة الكحولات ضوئيا" وكالآتي:

من خلال دراسة الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول مثيل بيوتأنول الاولي والثأنوي والثالثي على

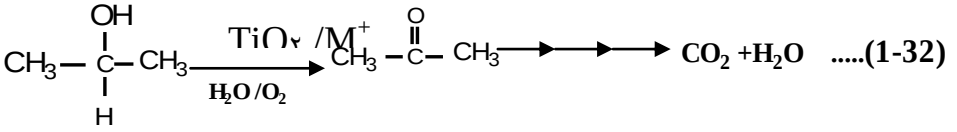


سطح TiO_2 بوجود الاوكسجين عند درجة حرارة ٢٦٨ كلفن، إذ وجد أن كفاءة التحفيز الضوئي للكحولات[١٠٨] تقع وفق التسلسل الآتي:

الثأنوي > الثالثي > الاولي

إذ تتكون الألكينات من تفاعل نزع جزيئة الماء Dehydration reaction من الكحول الثأنوي والثالثي ومن ثم يتم أكسدة هذه الألكينات إلى الألديهايدات والكيتونات، في حين لا يعأني الكحول الاولي من تفاعل نزع جزيئة الماء، إذ يتحول إلى الالديهايد بوساطة الاكسدة الضوئية المباشرة.

تمكن Yamashita وجماعته[١٠٩] من استعمال الطيف المرئي في تفاعل الاكسدة الضوئية لكحول بروبأن-٢-اول المخفف في الماء بوجود ايونات Fe وMn وV المصلبة لثأني اوكسيد التيتأنيوم عند درجة حرارة ٧٢٥ كلفن، فقد وجد أن استعمال هذه الايونات يؤدي إلى مد الطول الموجي اللازم لإثارة دقيقة TiO_2 نحو النهاية الحمراء (٤٥٠ نأنومتر) وبحسب المعادلة الآتية:



درس Kawai وجماعتة[١١٠] الأكسدة الضوئية لغاز الميثأنول باستعمال مزيج من الميثأنول والماء على سطح TiO_2 المبلتن، ويرى أن عملية تكوين CO_2 وH_2O ناتجة من تفاعل جذور $CH_3O^{\cdot}$ الممتزة مع جزيئات الماء الممتزة أيضا" على سطح العامل المساعد وفق التفاعل الآتي:

$$CH_3OH_{(g)} \rightarrow CH_3O_{(ads)}^{\cdot} + H_{(ads)} \quad \text{.....(١-٣٣)}$$

$$CH_3O_{(ads)}^{\cdot} + H_2O \rightarrow CO_2 + \tfrac{5}{2} H_2 \quad \text{.....(١-٣٤)}$$

وفي حالة غياب الماء يتحول الميثانول إلى الميثانال وغاز الهيدروجين بحسب المعادلة الآتية:

$$CH_3OH_{(ads)} \rightarrow HCOH + H_2 \quad \text{.....(١-٣٥)}$$

و إقترح Gundall وجماعتة[١١٢] وجود علاقة خطية بين سرعة التفاعل وشدة الضوء المسلط عندما تكون شدة الاضاءة قليلة؛ في حين تكون العلاقة خطية مع الجذر التربيعي لشدة الاضاءة عندما تكون شدة الاضاءة عالية.

تمكن الباحث Teratani [١١٣] من استعمال ضوء الشمس في أكسدة بعض الكحولات على سطح TiO_2 الممعدن ، إذ وجد أن الهيدروجين والكيتونات والالديهايدات المقابلة تمثل النواتج الرئيسية لتفاعل الأكسدة الضوئية.

ومن خلال دراسة الأكسدة الضوئية لبعض الكحولات باستعمال الضوء وTiO_2[١١٤] ،وجد أن سرعة التفاعل الضوئي تتبع التسلسل الاتي:

MeOH >Et-Glygol >Et-OH >Pr-OH >Pr-٢-OH >BuOH >Bu-٢-OH >MePro-٢-ol

و أجرى Naito وجماعته[١١٥] دراسة حول الاكسدة الضوئية لبعض الكحولات الاليفاتية بوجود TiO_2 الممعدن بـ Pt وRuO_2 ، واثبت أن سرعة التفاعل تقل مع زيادة R بحسب الترتيب الآتي :

MeOH > Et-OH > Pr-OH >Pr-٢-OH > BuOH

أجري تفاعل الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البروبأن-٢-اول باستعمال عالق مسحوق TiO_2 المجرد عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن بوجود بعض الاصباغ كمتحسسات ضوئية منها السفرانين O والرودامينG٦ والبنفسج البلوري(Cv) والايوسين B (EB) والمثيل الاحمر (MR) والريبوفلافين(RF) والايثروسين B (ERB) وأحمر كونجو(CR) والرودامينB (RB)وازرق المثلين(MB) والثايونين(TH)، باستعمال مصباح زئبقي من النوع الغاطس، وقد دلت النتائج على أن فاعلية المتحسس تعتمد على ثباته تجاه الضوء وعلى حزمة إمتصاصه للضوء المرئي[١١٥] .وكانت فاعلية المتحسسات الثابتة تجاة الضوء تقع وفق التسلسل الآتي:

الرايبوفلافين> السفرانينO > الرودامينG٦ > الرودامين B

استعمل Wu وجماعتة[١١٥] النظائر المشعة لمتابعة اكسدة كحول الميثأنول والماء الثقيل، وقام بدراسة تأثير الدالة الحامضية للمحلول وتركيز الكحول على نسبة الغاز المتحرر، ووجد أن المحلول المتعادل المحتوي على كسر مولي متساوٍ من الكحول والماء يعطي نسبة H/D مساوية إلى ٢.٨ وارتفعت النسبة عند الدالة الحامضية ١٢.

تمت دراسة الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البيوتأن-٢- اول[١١٧] بوجود TiO_2 المحسس بوساطة بعض الصبغات العضوية، وتم إجراء القياسات ضمن مدى حراري يتراوح بين ٢٨٧-٣٠٣ كلفن باستعمال الاشعة فوق البنفسجية، وقد وجد أن فعالية تكوين البيوتأنون بوجود المتحسسات الضوئية المستعملة مع العامل المساعد تقع وفق التسلسل الآتي:

الرايبوفلافين> السفرانينO > الرودامينG٦ > TiO_2 لوحدة > المثيل الأحمر > الايوسين B > البنفسج البلوري> أحمر كونجو> الثايونين > المثيل الاحمر

١-٧-٢ الأكسدة الضوئية المحفزة للملوثات البيئية:

Photocatalytic Oxidation of Environmental pollutants

يعدّاستعمال تفاعل التحفيز الضوئي غير المتجانس بوجود اشباه الموصلات في تنقية الماء والهواء من الملوثات البيئية من أكثر التطبيقات المستعملة في جميع أنحاء العالم ولأكثر من ٢٠ عاما" بسبب فعاليتها العالية في إزالة التأثير السمي لهذه الملوثات عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الاعتيادي[١١٨]. وتصنف الملوثات البيئية على ثلاثة أصناف رئيسية:

١- المواد العضوية: منها المخلفات النفطية والمنظفات الصناعية والفينولات والمبيدات الصناعية والصبغات العضوية وهاليدات الالكيل، وتؤدي معظم هذه المواد إلى تلون المياه زيادة علىكونها مواد سامة.
٢- المواد غير العضوية: مثل السيأنيدات والكبريتات والمنغنيز والزئبق والكادميوم والأنتيمون والبلاديوم وغيرها من المواد السامة.
٣- الاحياء المجهرية كالبكتريا والفيروسات.

كما هو الحال في جميع تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس، إذ يتم إثارة جزيئة شبه الموصل وتوليد الالكترونات والثقوب الضوئية وفق المعادلة الآتية:

$$Sc \xrightarrow{h\nu \geq E_g} e^- + h^+_{VB} \qquad \ldots\ldots\ldots (١-٣٥)$$

تقوم الثقوب الضوئية باكسدة جزيئات الماء او مجاميع الهيدروكسيل الممتزة على سطح المحفز الضوئي لتكوين جذور الهيدروكسيل[١١٩] بحسب التفاعل الآتي:

$$O^-H + h^+_{VB} \rightarrow O^{\cdot}H \qquad \ldots\ldots\ldots (١-٣٦)$$

تتميز جذور الهيدروكسيل بفعاليتها العالية في اكسدة معظم الملوثات العضوية.

$$O^{\cdot}H + R \rightarrow Intermedates \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \ldots\ldots\ldots (١-٣٧)$$

و تمتاز هذه الجذور بقدرتها على الإرتباط ببعض الاحياء المجهرية مؤدية في معظم الحالات الى ازالة فعالية الخلايا الحيوية [١٢٠] .

أما إلكترونات حزمة التوصيل فأنها تقوم باختزال الملوثات غير العضوية الى عناصر متعادلة $M_{(s)}$ وبحسب المعادلة الآتية:

$$M^{n+}_{aq} + ne^-_{CV} \xrightarrow{Sc/h\nu} M_{(s)} \qquad \ldots\ldots\ldots (١-٣٨)$$

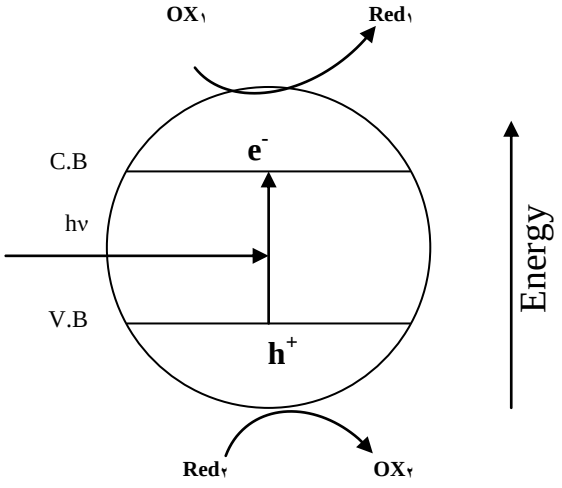
و في اختزال ايونات $Pb^{+٢}$ الذائبة[١٢٢] في الماء،وفق المعادلة الآتية:

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb \qquad \ldots\ldots\ldots (١-٣٩)$$

أو تتحول من حالة تاكسد إلى حالة تاكسد اخرى و في نظام تحول $Cr^{+٣}$ الى $Cr^{+٢}$ الذي تكون أكاسيدة غير ذائبة في الماء[١٢٣] وبحسب التفاعل الآتي :

$$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+} \qquad \ldots\ldots\ldots (١-٤٠)$$

ويبين الشكل (١-٨) التفاعلات التي تتم على دقيقة شبة الموصل؛ إذ تمثل $OX_١$ الملوثات غير العضوية مثل $Pb^{+٢}$ في حين تمثل $Red_٢$ المادة العضوية او الاحياء المجهرية.



الشكل(١-٨):تفاعلات الأكسدة والإختزال التي تتم على دقيقة شبه الموصل المثارة

تمت دراسة التجزئة الضوئية لبعض الأصباغ العضوية منها صبغة المثيل الأحمر (MR) والثايونين وصبغة المثيل الزرقاء وأصباغ الآزو المسرطنة والخطرة بيئيا" باستعمال TiO_2 وضوء الشمس[١٢٣].

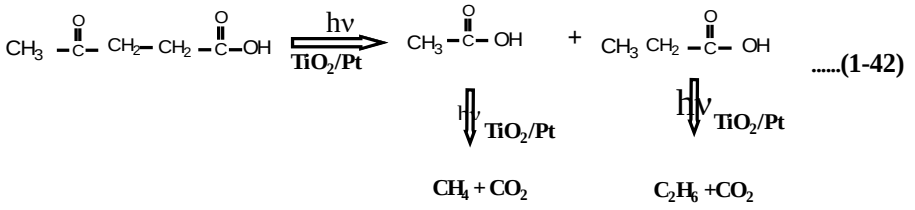
وكوسيلة لإزالة مركبات الكلور العضوية الخطرة بيئيا"؛ قام Pruden [١٢٤] بدراسة التجزئة الضوئية للمركب ثلاثي كلورو أثلين (TCE) باستعمال الضوء وثأني اوكسيد التيتأنيوم.

أجرى الباحث Serpone وجماعته[١٢٥] تفاعل الإزالة الضوئية للفينول و٢،٤ ثنائي كلورو فينول و٢،٤،٥، ثلاثي كلور فينول بوجود TiO_2 ، إذ تحول إلى CO_2 وHCl بحسب المعادلة الآتية:

$$Cl_3C_6H_2OH + 5\tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{h\nu/TiO_2} 6CO_2 + 3HCl \qquad \text{.....(١-٤١)}$$

أجرى الباحث Chum وجماعته[١٢٦] دراسة حول التجزئة الضوئية لحامض ٤-اوكسوبنتأن (٤-Oxopentanic acid) الموجود في المياه الصناعية بوجود TiO_2 المبلتن، تمت عملية التشعيع باستعمال مصباح الزنون وتضمنت عملية التجزئة أنشطار الآصرة C - C الموجودة في الحامض مؤدية إلى تكوين حامض البروبأنويك وحامض الخليك؛ ثم تفقد مجموعة الكاربوكسيل بشكل غاز CO_2 مكونا" غاز الإيثأن والميثأن على التوالي، وبحسب التفاعل الآتي :

و تضمنت الدراسة تأثير الدالة الحامضية وتركيز الحامض والمساحة السطحية لشبه الموصل على



.....(1-42)

سرعة تفاعل التجزئة الضوئية.

استعمل Dunlop وجماعته[١٢٧] قطبTiO_2 لإزالة فعالية بكتريا E-Coil من مياه الشرب، وتمت عملية التشعيع باستعمال مصباح الزنون . وقد استعمل TiO_2 المحسس لقتل Photokilling بعض أنواع البكتريا والفيروسات .

قام Taki-M [١٢٨] بإزالة فعالية الأحياء المجهرية في الأوساط المائية باستعمال TiO_2 والأشعة فوق البنفسجية وبدون إضافة أي مركب كيميائي.

استعمل TiO_2 بشكل رقائق لإزالة أكاسيد النيتروجين NO_2 من الهواء وكانت كفاءة التجزئة الضوئية لهذه الأكاسيد عالية جدا" تصل الى ٩٧% عند استعمال الأشعة فوق البنفسجية في عملية التشعيع، واستعملت أشعة الشمس في عملية الإزالة مع بقاء ناتج الكم عاليا"[١٢٩] .

وكوسيلة لإزالة الملوث الصناعي مثيل فنيل كيتون (MVK) استعمل عالق TiO_2 بتركيز ١ غم.لتر$^{-1}$ وأشعة ذات طول موجي ٢٩٠ نأنومتر عند درجة حرارة ٣٠٣ كلفن، إذ تحول الى CO_2 وكأنت العلاقة بين زمن التشعيع وكمية MVK المزالة خطية[١٣٠].

قام كل من Skubal وMeshkov [١٣١] باختزال أيونات الزئبق Hg^{2+} من الماء باستعمال TiO_2 وصبغة الارجنين Arginene ، إذ تم إزالة ٩٩.٩% من التركيز الإبتدائي للزئبق والمساوي إلى ١٠ جزء بالمليون خلال ١٢٨ دقيقة.

تـم إختـزال أيونـات المنغنيـز والكـروم والحديـد مـن أملاحهـا $KMnO_4$ و$K_2Cr_2O_4$ و$Fe(SO_4)$ الـى MnO وCr وFe بالترتيب باستعمال TiO_2 والأشعة فوق البنفسجية على يد الباحث Miyake [١٣٢] .
و تمت دراسة الأكسدة الضوئية لأيونات السيأنيد (CN^-) بوجود TiO_2 تحت جو خامل من النيتروجين باستعمال مصباح الزينون الذي تبلغ قدرته ٤٥٠ واط [١٣٣] و في المعادلة الآتية:

$$CN^- + 2O^-H + 2h^+ \rightarrow CNO^- + H_2O \qquad .....(١-٥٤)$$

تمكن Augugliara وجماعته[١٣٤] من استعمال أشعة الشمس بدلا" من الأشعة فوق البنفسجية في التخلص من أيونات السيأنيد الحرّة وذلك باضافة الفينول أو بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد للمحلول المائي لعالق TiO_2 . وجد أن سرعة تفاعل الأكسدة الضوئية يعتمد على تركيز ايونات السيأنيد والعامل المؤكسد زيادة على كمية TiO_2 ، في حين وجد أن حركية التفاعل تعتمد على تركيز العامل المؤكسد المستخدم ولا تعتمد على التركيز الابتدائي للايونات أو كمية العامل المساعد.
وأجرى Das وجماعته[١٣٥] دراسة تضمنت التجزئة الضوئية المحفزة للهيدروكاربونات المتعددة الحلقات الاروماتية منها النفثالين والأنثراسين والفلورين على سطح TiO_2 ،وتمت عملية التشعيع باستعمال ضوء الشمس ، وتضمن البحث أيضا" دراسة ميكأنيكية التفاعل الضوئي المحفز.

١-٧-٣ تفاعلات منتقاة على سطح TiO_2 :

Selected Reaction Over TiO_2 Surface

ان اول دراسة للتحلل الضوئي للماء على سطح TiO_2 البلاتين من قبل Fujishima وhunda [١٣٦] ، وتم الحصول على غاز الهيدروجين والأوكسجين بحسب المعادلات الآتية:

$$TiO_2 + 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+ \qquad .....(١-٤٤)$$
$$2h^+ + H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ \qquad .....(١-٤٥)$$
$$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2 \qquad .....(١-٤٦)$$

نظرا" لأهمية الهيدروجين عند استعماله بديلا" لمصادر الطاقة التقليدية علاوة" على وجود كميات هائلة من الماء على سطح الكرة الارضية؛ فقد إزداد الاهتمام بتفاعلات التحلل الضوئي للماء، إذ استعملت تقنية البرم الإلكتروني ESR لدراسة نواتج التحلل الضوئي للماء على سطح TiO_2 المجرد والممعدن[١٣٧] . وقد الحصول على كميات قليلة من الهيدروجين الناتج من تحلل الماء ضوئيا بوجود TiO_2 وTiO_2/ RuO_2 [١٣٨] وباستعمال الطاقة الشمسية، في حين تمكن Sayama [١٣٩] من استعمال الضوء المرئي لأنجاز تفاعل التحلل الضوئي للماء إلى H_2 وO_2 باستعمال عالق مكون من مزيج Pt-WO_3 وTiO_2 Pt-Sr- في المحلول المائي ليوديد الصوديوم.
تمكن الباحثأن Bickly وVishwanathan [١٤٠] من تخليق الأمونيا NH_3 والهيدرازين N_2H_4 من غاز النيتروجين وبخار الماء بالتحفيز الضوئي لثأني اوكسيد التيتأنيوم والاشعة فوق البنفسجية من الميثأن والأمونيا والماء[١٤١] ، وفق المعادلة الآتية :

$$N_2 + 3H_2O \xrightarrow{h\nu/TiO_2} 2NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \qquad .....(١-٤٧)$$
$$N_2 + 2H_2O \xrightarrow{h\nu/TiO_2} N_2H_4 + O_2 \qquad .....(١-٤٨)$$

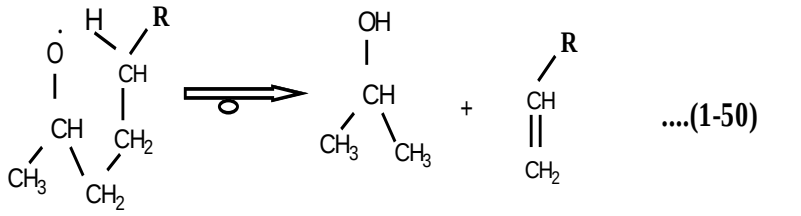
تم تكوين بعض الحوامض الأمينية باستعمال TiO_2 الممعدن والأشعة فوق البنفسجية من الميثأن والأمونيا والماء[١٤١]، وفق المعادلة الآتية:

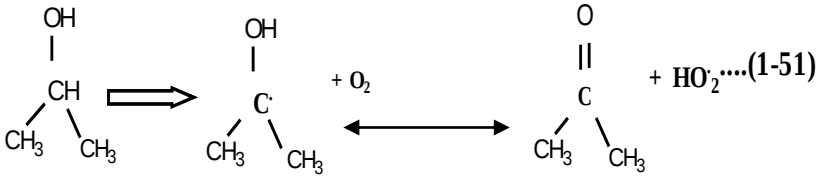
$$2CH_4 + NH_3 + 2H_2O \rightarrow H_2NCH_2COOH + 5H_2 \quad \ldots\ldots(١-٤٩)$$

وقد درس الباحث Fox [١٤٢] الأكسدة الضوئية للامينات الاليفاتية الاولية والثأنوية باستعمال TiO_2 المجرد والممعدن.

تمكن Natsumoto وجماعته[١٤٣] من أكسدة الكبريت ضوئيا على سطح TiO_2 وبوجود الاوكسجين والماء الى حامض الكبريتيك باستعمال ضوء طوله الموجي أقل من ٤٠٠ نانومتر.

درس الباحثـأن Ehrhardt وWebe [١٤٤] عمليـة تكـوين مركبـات الكاربونيـل ذات الأوزان الجزيئية الواطئة منها الميثأنال والإيثأنـال والبروبـأنون من الأكسدة الضوئية للهيدروكاربونات الأليفاتية الموجودة في مياه البحر بوجود صبغة الأنثراكوينون كمتحسس ضوئي، إذ تمت عملية التشعيع باستعمال أشعة الشمس وإقترح الباحثأن عملية تكوين هذه المركبات بحسب المعادلات الآتية:





وتمكن Serpone وجماعته [١٤٥] من إسترجاع الذهب من محاليل حاوية على إيونات السيانيد، إذ تم إختزال إيونات الذهب على سطح TiO_2 المحفز بوساطة الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي أكبر من ٢١٠ نـأنومتر أو بوسـاطة ضـوء الشمس عنـد طـول مـوجي أكبر مـن ٣٦٠ نـأنومتر بوجـود H_2O_2، والتفاعل العام و يأتي:

$$4Au^{4+} + 6H_2O \xrightarrow{TiO_2/h\nu} 4Au^0 + 12H^+ + 3O_2 \quad \ldots\ldots\ldots(١-٥٢)$$

استعمل Noguchi وجماعتـه[١٤٦] تفـاعلات التحفيز الضـوئي غيـر المتجـأنس بوجـود TiO_2في إختزال أيونات البرومات BrO_3^- المتكونـة نتيجـة الأوزنـة Ozonation فـي الميـاه المعدنيـة التـي تحتـوي علـى أيونـات البروميـد Br^-. و قـام بدراسـة تـأثير الدالـة الحامضـية للمحلـول علـى سـرعة التفاعل، ففـي المحلول الحامضي يزداد إمتزاز البرومات على سطح TiO_2الذي يصبح مشحونا"بشحنة موجبة ممـا يـدل على أن لشحنة العامل المساعد دورا" مهما" في زيادة سرعة إختزال البرومات على سطحه.

و درس الباحث Viswanath وجماعتـه [١٤٧] التحليل الضـوئي المحفز للكلـور وذلـك باسـتعمال نوعين من الخلايا الدقيقة Micro cells، إذ يحتـوي النـوع الأول علـى TiO_2 الممعدن بـRuO_2,Pt، أمـا النوع الآخـر فهـو (NO_2O_5:RuO_2:Pt) بوجـود الأشـعة فـوق البنفسـجية، ووجـد أن سـرعة التحلـل تعتمـد على تركيز المركب الهيدروكاربوني وعلى طبيعة العامل المساعد، التفاعل العام للتحلل الضـوئي المحفز الذي يمثل هذه الأنظمة هو و يأتي:

$$C_6H_{12}O_6 + 24O^-H + 24e^- \rightarrow 2CO_2 + 18H_2O \quad \ldots\ldots..(١-٥٣)$$

ويتكون جذر الهيدروكسيد المذكور في المعادلة أعلاه من التحلل الضوئي للماء على البلاتين وبحسب المعادلات الآتية:

شبة الموصل$+ h\nu \rightarrow e^- + h^+$ .....(١-٥٤)

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2O^-H$ .....(١-٥٥)

وأثبت الباحث أن فعالية الخلية الدقيقة الأولى كبيرة جدا" قياسا" بفعالية الخلية الثانية.

وحديثا" تم تطبيق التفاعلات الضوئية المحفزة بوجود TiO_2في المجالات الحيوية Biology والطبية Medical، إذ درس Niwa وجماعته [١٤٨] تأثير TiO_2 على خلايا اللبائن Mammalian المصابة بالسرطأن وذلك بزرع هذه الخلايا على رقائق TiO_2 المرسبة على SnO_2 المغطى بالزجاج ولاحظ أن الخلايا المصابة بالسرطان تقتل فقط وبفعالية عالية عند تشبع رقائق TiO_2 Films بالضوء.

١-٨ الهدف من البحث The Scope Of present work

إن الهدف الرئيسي من البحث الحالي هو دراسة الاكسده الضوئيه المحفزه لكحول البنزايل باستعمال TiO_2 المجرد والمحسس باستعمال الاصباغ العضوية. ويهدف البحث الى دراسة تأثير العوامل الآتية على سرعة التفاعل.

١ _ تأثير استعمال غازات مختلفة على فعالية تكوين البنزالديهايد.

٢ - تأثير تغيير كمية العامل المساعد ودرجة الحرارة.

٣ - تأثير استعمال تراكيز مختلفة من الاصباغ العضوية كمتحسسات ضوئية.

٤ - تأثير استعمال تراكيز مختلفة من الكحول باستعمال مذيب عضوي مناسب ومنه يتم حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الامتزاز.

٥-تأثير تركيز المتحسس الضوئي على التفاعل.

و يهدف البحث الى استغلال الطاقة الشمسية في التخلص من الملوثات البيئية .

الفصل الثاني
المواد وطرائق العمل

٢-١المواد الكيميائية المستعملة: Chemical Material

NO.	Chemicals	Purity %	company Supplied
١	Benzyl	< ٩٩	BDH
٢	Benzaldehyd	< ٩٩	BDH
٣	٢,٤-Dinitrophynyl hydrazine	٩٩.٠٠	BDH
٤	Potassium Hydroxide	٨٥.٠٠	BDH
٥	Safranine O	٩٥.٠٠	BDH
٦	Riboflavin	٩٨.٠٠	BDH
٧	Hydrochloric acid	٣٧.٠٠	BDH
٨	١,١٠-Phenanthroline hydrate	٩٩.٠٠	BDH
٩	Ferric chloride anhydrous	٩٩.٠٠	BDH
١٠	P-Xylene	٩٩.٠٠	BDH
١١	Ferrous sulfate	٩٨.٠٠	BDH
١٢	Sodium acetate	٩٩.٠٠	BDH
١٣	Sulfuric acid	٩٩.٠٠	Fluka
١٤	Potassium Oxalate	٩٩.٠٠	Fluka
١٥	Ethanol	٩٩.٨٠	G.c.c
١٦	n-Hexane	٩٩.٠٠	Merk
١٧	TiO_2(anatase)	٩٩.٩٩	Degussa

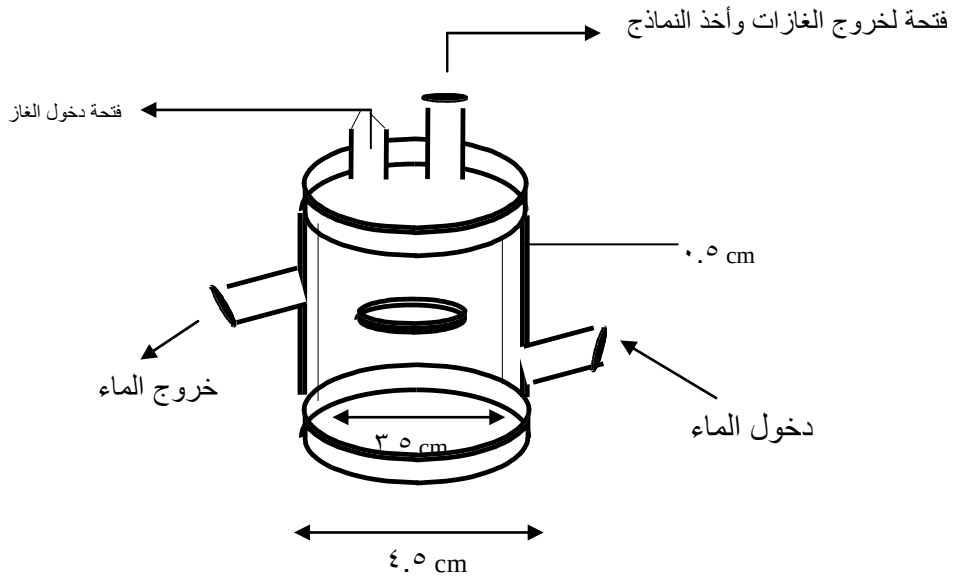
٢-٢ الأجهزة: Appartus

No.	Equipment	Company
١	Mercury lamp	Osram-١٢٥ w
٢	Power supply	Philips
٣	Cyclarating thermostate	Desaga
٤	Center fuge	Hettich
٥	Water Bath	Tecam
٦	Drying Oven	Gallenhamb
٧	Micro syringe	Hamilton
٨	Electronic balance	Stanton ٤ ,١AN
٩	Magnetic stirrer	Abovolt
١٠	Compresser	Vickers Medical
١١	Flow meter	Rota
١٢	Uv-Visible Spectrophotometer	Sp٨-١٠٠ pye Unicam
١٣	High Performance liquid chromatography	HPLC Shimadzu ٦A

٢-٣ خلية التفاعل الضوئي: Photolysis Cell

يبين الشكل(١-٢)انموذجا تخطيطيا لخية التفاعل المستعملة في الجانب العملي من البحث مصنوعة من زجاج البايركس Pyrex Glass سعتها ٣٥ مللتر مزودة بنافذة من الكوارتز، تتكون من اسطوانة داخلية تحتوي من جهتها العليا على فتحتين احداهما لدخول الغاز في حين تستعمل الفتحة الاخرى لخروج الغاز كما تستعمل كذلك لسحب النماذج، ويحيط بهذه الاسطوانة اسطوانة خارجية تبلغ المسافة بين الاسطوانتين ٠.٥ سم.

تحتوي الاسطوانة الخارجية على فتحتين جانبيتين عليا وسفلى،يمر من الفتحة السفلى تيار ماء تنظم درجة حرارته بوساطة منظم حراري، والفتحة العليا لخروج الماء،وقد تم تغليف خلية التفاعل برقائق الالومنيوم العاكسة وذلك لضمان عدم تشتت الضوء الساقط على خلية التفاعل.

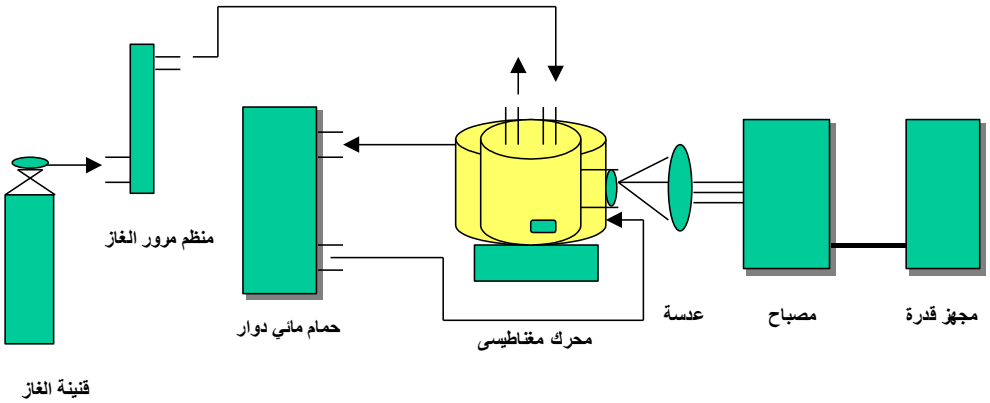


الشكل(٢-١): أجزاء خلية التفاعل الضوئي٠

٢-٤ منظومة التشعيع: Irradiation System

تتكون منظومة التشعيع من مصباح زئبقي قدرته ١٢٥ واط مزود بعدسه لامه يبلغ بعدها البؤري ٥ سم توضع على بعد ٥ سم من خلية التفاعل الضوئي تستعمل لتنظيم سقوط الاشعة بصورة متوازية باتجاه نافذة خلية التفاعل ، وتثبت خلية التفاعل على جهاز تحريك مغناطيسي يستعمل لتحريك مزيج التفاعل بوساطة القطعة المازجة الموجودة داخل خلية التفاعل .

يتم تثبيت درجة حرارة التفاعل بوساطة جهاز تدوير المياه Circulating Thermostat،حيث تتالف منظومة التشعيع من اسطوانة غاز الاوكسجين (او النيتروجين) مزودة بمنظم مرور الغاز Flow Meter والشكل(٢-٢) يوضح مكونات منظومة التشعيع.



الشكل (٢-٢): مكونات منظومة التشعيع.

٢-٥ قياس شدة الضوء : Light Intensity Measurement

تم استعمال فيرو أوكزالارت البوتاسيوم Potassium Ferro Oxalate كمحلولا اكتينومتريا لقياس شدة الضوء، اذ حضر المحلول بتركيز ٦ x ١٠$^{-3}$ مول٠لتر$^{-1}$ وذلك باذابة ٢.٩٤٧ غم من $K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O$ في ٨٠٠ مل من الماء المقطر بعدها اضيف ١٠٠ مل من حامض الكبريتيك المحضر بتركيز ١ نورمالي ثم اكمل الحجم الى ١ لتر بالماء المقطر، يمتص المحلول الاكتينومتري بنسبة ١٠٠% من الضوء الساقط عند طول موجي ٣٦٥ نانومتر[١٥١] .

استعملت طريقة Parker وHautchard [١٥٢] لحساب شدة الضوء وتتضمن هذه الطريقة تشعيع المحول الاكتينومتري لمدة ثلاث دقائق بعد امرار غاز النيتروجين على المحلول لمدة ١٥ دقيقة عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن وذلك لضمان جو من التفاعل خال من الاوكسجين.

تم وضع ١ مللتر من المحلول الاكتينومتري المشعع في قنينة حجمية سعتها ٢٥ مللتر واضيف اليه ٢ مللتر من محلول ١٠.١ فينانثرولين (Phenanthroline ١.١٠) و ٥ مللتر من المحلول المنظم لخلات الصوديوم، ثم اكمل الحجم الى ٢٥ مللتر بالماء المقطر٠ تم تحضير المحلول الصوري باخذ ١ مللتر من المحلول الاكتينومتري غير المشعع واضافة نفس المكونات السابقة وترك المحلول المشعع وغير المشعع

في مكان مظلم لمدة ٣٠ دقيقة بعدها قيست الامتصاصية عند الطول الموجي ٥١٠ نانومتر.

تم الحصول على منحني المعايرة بتحضير تراكيز مختلفة من محلول Fe^{+2} ،إذ حضرت باخذ كميات مختلفة من $FeSO_4$ ذات تركيز مولاري ٤ x ١٠$^{-٤}$ واضيف الى كل من المحاليل المحضرة ٢ مللتر من محلول ١٠.١فينانثرولين (حضر باذابة ٠.١ غم من الكاشف في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر) و ٥ مللتر من المحلول المنظم (حضر من مزج ٦٠٠ مللتر من خلات الصوديوم بتركيز ١ نورمالي مع ٣٦٠ مللتر من H_2SO_4 بتركيز ١ نورمالي ثم خفف المزيج الى ١ لتر من الماء المقطر). ولجعل المزيج حامضي اضيف ١٠ مللتر من H_2SO_4 بتركيز ٠.١ نورمالي واكمل الحجم الى ٢٥ مللتر بالماء المقطر. غلفت المحاليل المحضرة بصفيحة الالومنيوم وتركت في الظلام لمد ٣٠ دقيقة، يحتوي المحلول الصوري على نفس المكونات السابقة باستثناء محلول $FeSO_4$.تم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي ٥١٠ نانومتر، ثم رسمت العلاقة بين الامتصاصية مقابل تركيز الحديد(II) عند الطول الموجي ٥١٠ نانومتر.

تم الحصول على خط مستقيم من منحني المعايرة تمثل قيمة الميل فيه الممتصيه المولارية (ε) لمحلول $FeSO_4$ وكانت قيمتها ٠.٩ x ١٠^{٦}مول٠لتر$^{-١}$ ٠سم كما هو موضح في الجدول (٢-١) والشكل (٢-٣). بعد ذلك تم حساب شدة الضوء باستعمال المعادلة الاتيه:

$$I_o = \frac{AV_1V_3}{\varepsilon t Q_\lambda V_2} = Einstein.Sec^{-1} \qquad \text{.....(٢-١)}$$

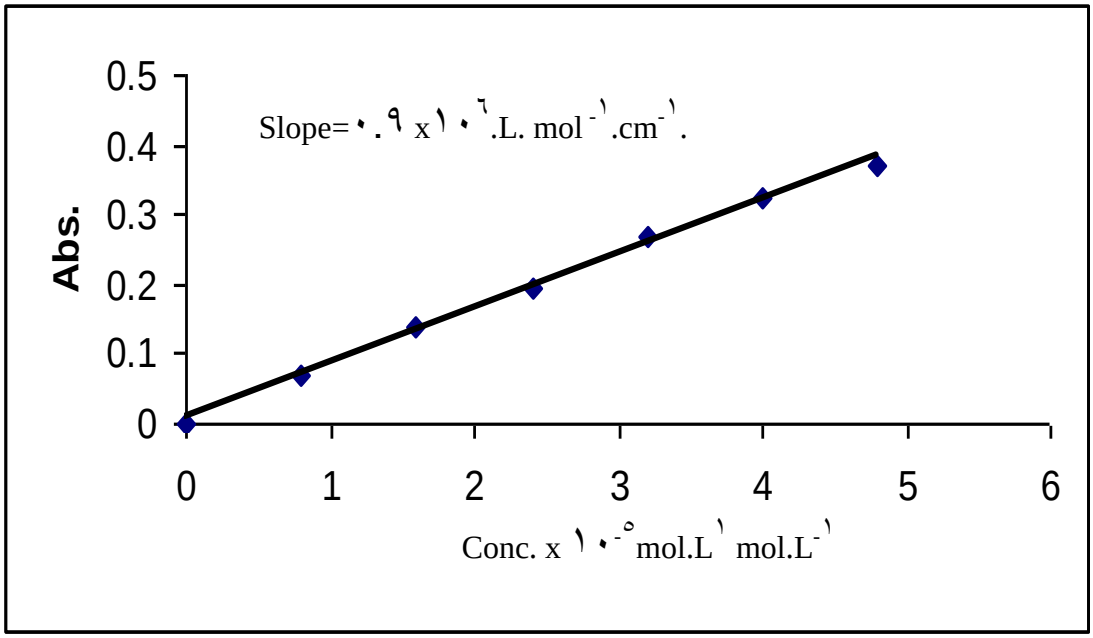
إذ ان
I. = شدة الضوء الساقط.
A= الامتصاصية عند الطول الموجي ٥١٠ نانومتر.
V_1= الحجم النهائي ٢٥ مللتر٠
V_3=حجم المحلول المشعع الكلي (٢٥ مللتر).
ε = الممتصية المولارية قيمة الميل لمنحني المعايرة.
t = زمن التشعيع٠
Q =الناتج الكمي = ١.٢١ عند الطول الموجي ٥١٠ نانومتر.
V_2 = حجم المحلول المشعع (١ مللتر).

$$I_0 = \frac{1.36\times25\times25}{0.9\times10^6 3\times60\times1.2\times1}$$

$$I_0 = 4.33\times10^{-6}\, Enstine.Sec^{-1}.$$

جدول(٢-١): يبين منحني المعايرة لـ $FeSO_4$ لحساب معمل الممتصية المولاري.

Conc.x١٠$^{-٥}$ Mol.L$^{-١}$	ABS
٠.٠	٠.٠٠
٠.٨	٠.٠٧
١.٦	٠.١٣٩
٢.٤	٠.١٩٤
٣.٢	٠.٢٦٩
٤.٠	٠.٣٢٦
٤.٨	٠.٣٧٠



الشكل (٢-٣): منحني المعايرة للـ($Fe^{+٢}$) عند التشعيع في الطول الموجي ٥١٠ نانومتر.

٢-٦ طرائق العمل: Methodologies

٢-٦-١ الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل:

Potocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol.

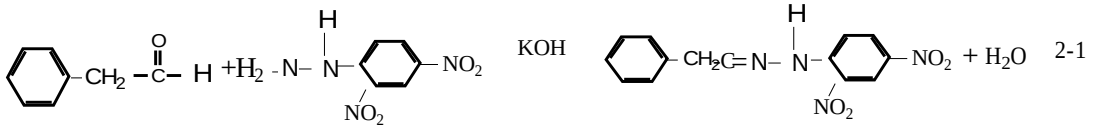
٢-٦-١-١ التجارب الاولية: Preliminary Experiments

تم اجراء سلسلة من التجارب لغرض تحديد الظروف المثلى التي تؤدي الى اكسدة اكبر كمية ممكنة من الكحول،وتم الكشف عن تركيز البنزانال باستعمال الطريقة الطيفية.

٢-٦-١-٢ تقدير تراكيز البنزانال النزره طيفيا:

Determination of Trace Benzanal Concentrations Spectorscpic Technology

تم تقدير تركيز البنزانال الناتج من الاكسدة الضوئية لكحول البنزايل باستعمال الطريقة الطيفية التي تعتمد اساسا على تكوين المشتق ٢.٤-ثنائي نايترو فنيل هيدرازون ٤,٢ Dinitro phenyl Hydrozone الذي يتبع باضافة KOH الكحولي معطيا لون خمريWine تقاس امتصاصيته عند الطول الموجي ٤٨٠ نانومتر[١٥٤-١٥٣] ،والتفاعل موضح وفق المعادلة الاتيه:



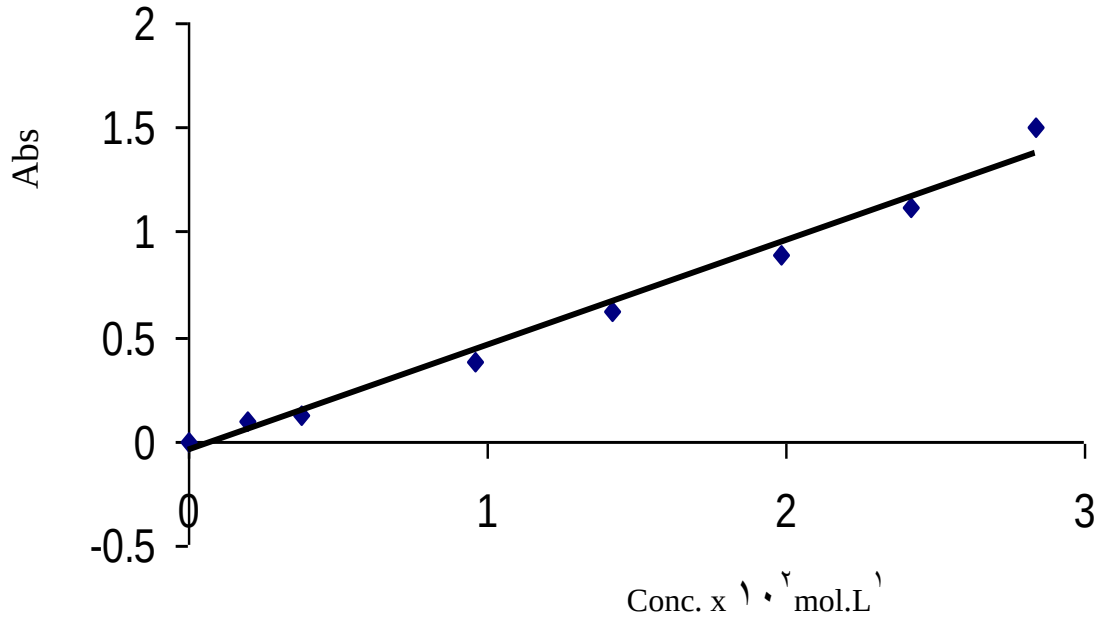
تم اخذ ٥ مللتر من مزيج الهكسان والايثانول النقيان الحضر بنسبة(٧:٣) مل واضيف ٠.١ مللتر من مزيج التفاعل بعد ازالة العامل المساعد. ثم اضيف ٢ مل من الكاشف ٢.٤-ثنائي نايترو فنيل هيدرازين (حضر باذابة ٠.٢ غم من الكاشف في ٥٠ مللتر من الايثانول وحرك المزيج مدة ٥ دقائق بعدها اضيف ٢.٥ مللتر من حامضHCl المركز) ووضع في حمام مائي درجة حرارته ٣٢٨ كلفن لمدة ٣٠ دقيقة،بعدها تم تبريد المزيج بسرعه الى درجة حرارة المختبر،وخفف الى ٢٥ مللتر من محلولKOH الكحولي (حضر باذابة ١١.٨ غم من KOH في ٥٠ مللتر من الماء المقطر واكمل الحجم الى ٢٠٠ مللتر بالايثانول) ثم قيست الامتصاصية عمد ٤٨٠ نانومتر بعد مرور ٣٠ دقيقة من عملية التخفيف.

تم تحضير سلسله من المحاليل تحتوي على تراكيز نزرة من البنزانال في كحول البنزايل وذلك لعمل منحني المعيرة Calibration curve يتم من خلاله تحديد تركيز البنزانال الناتج من التفاعل الضوئي.حيث قيست امتصاصية المحاليل عند ٤٨٠ نانومتر باستعمال الطريقة الطيفية.وقد اعيد عمل هذا المنحني لعدة مرات لتحاشي أي خطا ناجم من تغيير ظروف عمل او حساسية جهاز المطياف،والنتائج موضحة في الجدول(٢-٢) والشكل(٢-٤).

جدول (٢-٢): يبين منحني المعايرة القياسي للبنزانال في كحول البنزايل باستعمال الطريقة الطيفية.

Benzanal Conc.x١٠$^{-٢}$ Mol.L$^{-١}$	Abs
٠.٠٠٠	٠.٠٠٠

٠.٠٩٨	٠.١٩٨
٠.١٢٠	٠.٣٨٠
٠.٣٨١	٠.٩٦١
٠.٦٢٥	١.٤٢٠
٠.٨٩١	١.٩٨٠
١.١٢٠	٢.٤٢٠
١.٦٤٠	٢.٨٤٠



الشكل (٢-٤) : منحني المعايرة وعلاقة الامتصاصية بتركيز البنزانال.

٢-٦-١-٣ التفاعلات غير الضوئية : Dark Reactions

تم اجراء سلسلة من التجارب بغياب الضوء وباستعمال ٢٥ مللتر من الكحول مع التحريك المستمر وبمدى حراري يتراوح بين (٢٩٣-٣٢٠) كلفن بوجود TiO_2 وامرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر٠دقيقه$^{-1}$ ولمدة ٦٠ دقيقة.

كما تضمنت بعض من هذه التجارب وجود صبغتي السفرانين O والرايبوفلافين معTiO_2 وO_2 وكذلك وجود محاليل الصبغتين لوحديهما وتم الكشف عن البنزانال طيفيا،ومن هذه التجارب تم التوصل الى حقيقة عدم وجود تفاعل في الحالات المذكوره جميعا بغياب الضوء.

٢-٦-١-٤ التفاعلات الضوئية: Photo Reactions

اجريت مجموعة من التجارب بوجود الضوء وغياب العامل المساعد وذلك بتشعيع ٢٥ مللتر من كحول البنزايل عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن لمدة ٦٠ دقيقة مع التحريك المستمر وامرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر٠دقيقة$^{-1}$ ، وأعطى الكشف الطيفي للبنزانال نتيجة سلبيه مما يؤكد عدم حصول التفاعل بغياب العامل المساعد.

٢-٦-١-٥ الدراسة الحركية للتفاعلات: Kinetic Study of Reations

بين آونة واخرى تم اخذ ٠.٥ مللتر من عالق التفاعل ،بعد فصل العامل المساعد، تم استعمال الرائق للكشف وتقدير كمية البنزانال باستعمال الطريقة الطيفية.

٢-٦-١-٦ تحاليل الطور العكوس لكروماتوكرافيا السائل عالي الاداء :
High Performance Liquid Chromatography Analysis

استعملت هذه التقنية لمتابعة تكوين البنزانال الناتج من تفاعل الاكسدة الضوئية المحفزة على سطح TiO_2 المجرد ، وحددت ظروف عمل الجهاز كالاتي:

ا- عمود الفصل ODS: (Shim-Pack CLC-ODS) (I.d ٤.٦mm ×٢٥٠)
ب- الطور المتحرك :- فوسفات البوتاسيوم ٥٤% ، ميثانول ٦٠%
ج- سرعة جريان الطور المتحرك :- ١ مللتر٠دقيقة$^{-1}$
د- الكاشف : SPD-٦A UV- ٢٥٤ nm
ه- حجم الحقن : ٢٠ مللتر.

تم اذابة ٠.٠٥ مللتر من كحول البنزايل والبنزانال في ٠.٨ مللتر من الميثانول وتحليله بتقنية لكروماتوكرافيا السائل للطور العكوس بعد ازالة الاوكسجين من الطور المتحرك بجهاز الامواج فوق الصوتيه Altrasonic.إذ اجريت هذه العملية بدرجة حرارة المختبر.

الفصل الثالث
النتائج

٣-١ الأكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل :
Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol .

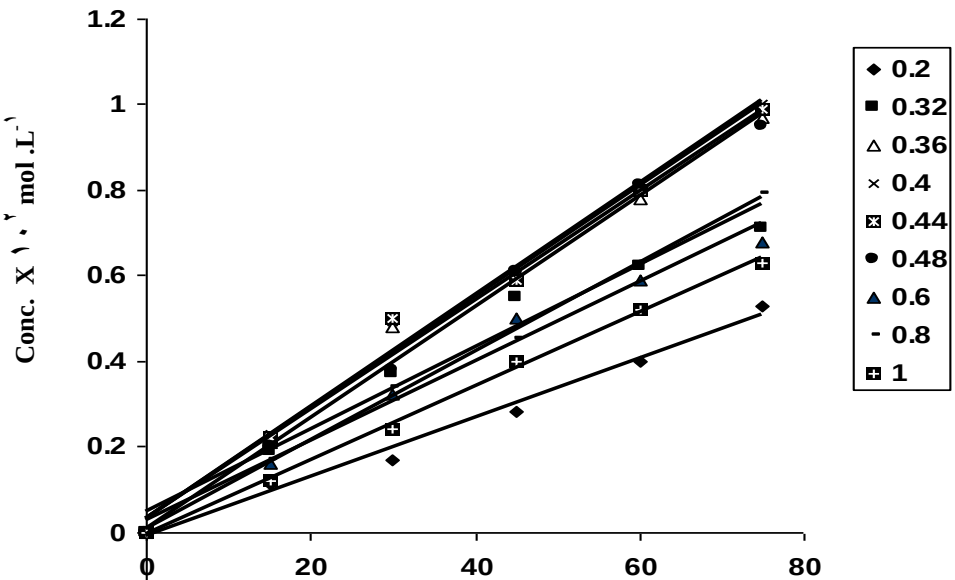
٣-٢ التجارب الأولية: Preliminary Experiments

٣-٢-١ تاثير وزن العمل المساعد : Effect of Catalyst Weight

تم اجراء سلسلة من التجارب تضمنت تشعيع ٢٥ مللتر من الكحول بدرجة حرارة ٢٩٣ كلفن بامرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-1}$ وباستعمال اوزان مختلفة من TiO_2 وذلك لتحديد الوزن الأمثل (Ideal Weight) من العامل المساعد الذي يؤدي الى احداث اعلى سرعة تفاعل باتجاه تكوين البنزالديهايد، ومن خلال رسم العلاقه بين سرعة التفاعل مقابل الاوزان المستعملة من الجدول(٣-١)، كما في الاشكال (٣-١)و (٣-٢) امكن ملاحظة ان اعلى تغير في سرعة التفاعل يكون عند الوزن ٠.٤ غم٠لتر$^{-1}$ منTiO_2 عند التشعيع لمدة ٧٥ دقيقة.

جدول(٣-١) : سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال كميات مختلفة من TiO_2 عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.

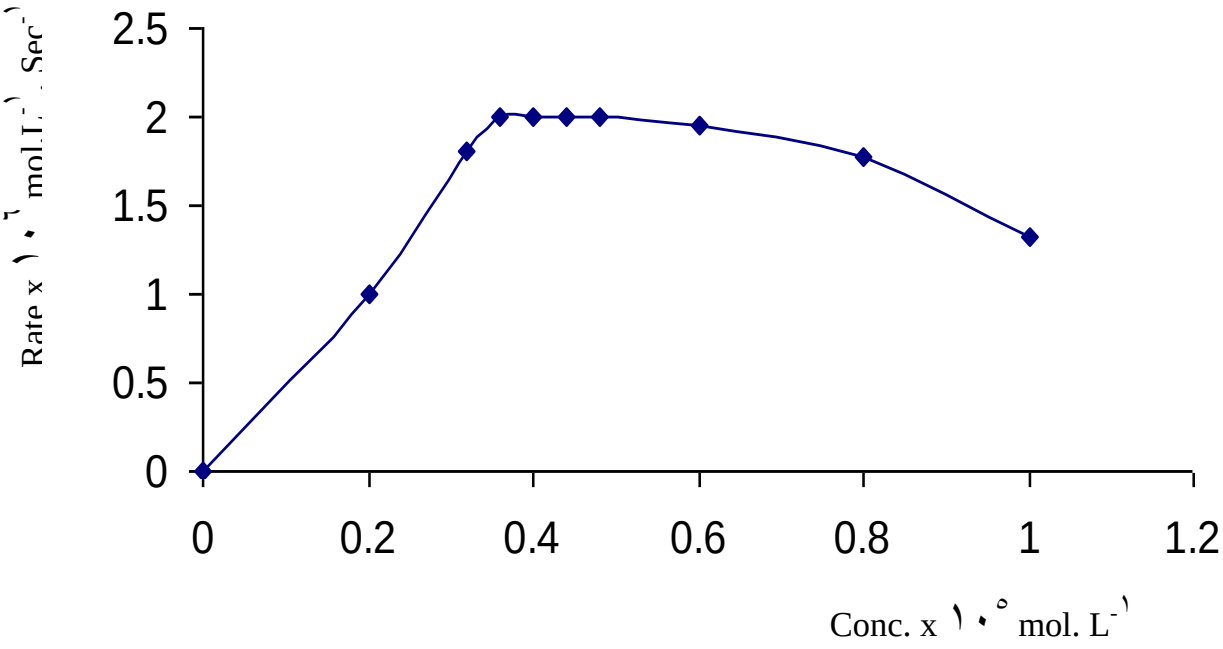
Irradiation Time (min)	Amount of TiO_2 ($g.L^{-1}$)								
	Benzaldehyde Conc.x10^{-2} $Mol.L^{-1}$								
	٠.٢٠	٠.٣٢	٠.٣٦	٠.٤٠	٠.٤٤	٠.٤٨	٠.٦	٠.٨	١.٠
٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠
١٥	٠.١١	٠.١٩	٠.٢١	٠.٢٣	٠.٢٢	٠.٢٠	٠.١٧	٠.١٦	٠.١٢
٣٠	٠.١٧	٠.٣٤	٠.٤٨	٠.٤٩	٠.٤٧	٠.٣٨	٠.٣٤	٠.٣٢	٠.٢٤
٤٥	٠.٢٨	٠.٥٥	٠.٦١	٠.٦٠	٠.٥٩	٠.٦١	٠.٥٠	٠.٤٥	٠.٤٠
٦٠	٠.٤٠	٠.٦٢	٠.٧٨	٠.٨١	٠.٨٠	٠.٨١	٠.٦٣	٠.٥٩	٠.٥٢
٧٥	٠.٥٣	٠.٧١	٠.٩٧	١.٠٠	٠.٩٨	٠.٩٥	٠.٧٩	٠.٦٨	٠.٦٣



الشكل (٣-١): سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال كميات مختلفة من TiO_2 عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.

جدول(٣-٢) :العلاقة بين سرع تكوين البنزالديهايد وكمية TiO_2 .

Amount of TiO_2 ($g.L^{-1}$)	**Rat of reaction x ١٦ $^{-٦}$ $mol.L^{-1}Sec^{-1}$**
٠.٠٠	٠.٠٠
٠.٢٠	١.٠٠
٠.٣٢	١.٨٠
٠.٣٦	١.٩٧
٠.٤٠	٢.٠٠
٠.٤٤	١.٩٨
٠.٤٨	١.٩٦
٠.٦٠	١.٩٥
٠.٨٠	١.٧٧
١.٠٠	١.٣٣



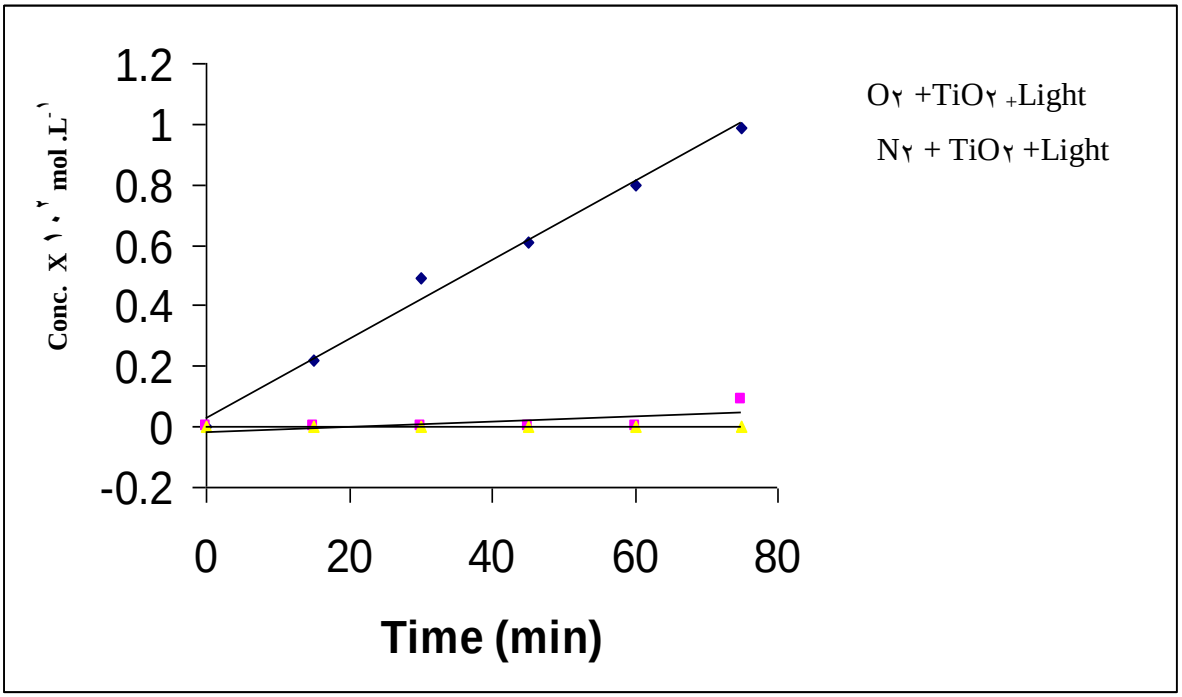
الشكل (٣-٢): سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال كميات مختلفة من TiO_2 عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.

٣-٢-٢ تاثير نوع الغاز: Effect of Gas Type

تم تشعيع ٢٥ مللتر من الكحول بدرجة حرارة ٢٩٣ كلفن وبوجود ٠.٣ غم.لتر$^{-١}$من $TiO_٢$ مع التحريك المستمر وامرار غاز $N_٢$ لمدة ٧٥ دقيقة.عند تقدير البنزالديهايد طيفيا كان تركيزه لا يتجاوز ٩×١٠ $^{-٥}$ مول.لتر$^{-١}$ وهي نتيجة غير ايجابية اذا ما قيست في حال استعمال غاز $O_٢$ تحت نفس الظروف التفاعل الاخرى.والنتائج موضحة في الجدول (٣-٣) والشكل (٣-٣).

جدول(٣-٣): سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال$TiO_٢$ عند ظروف جوية مختلفة.

Irradiation Time (min)	Benzaldehyde Conc.x١٠$^{-٢}$ Mol.L$^{-١}$			
	Light + $O_٢$	Light + $N_٢$	$O_٢$ .Dark	$N_٢$ .Dark
٠.٠٠	-	-	-	-
١٥	٠.٢٢	-	-	-
٣٠	٠.٤٩	-	-	-
٤٥	٠.٦١	-	-	-
٦٠	٠.٨٠	-	-	-
٧٥	٠.٩٩	[illegible]		



الشكل(٣-٣): سرع تكوين البنزالديهايد مع زمن تشعيع مختلف باستعمالTiO_2 عند ظروف جوية مختلفة.

٣-٢-٣ تاثير تركيز كحول البنزايل: Effect of Benzyl Alcohol Concentration

٣-٢-٣-١ اختيار المذيب المناسب:

إن عملية اختيار المذيب المناسب لكحول البنزايل في التفاعل الضوئي تعتمد على قابلية الكحول على الذوبان في المذيب بصورة تامة وبتراكيز مختلفة وكذلك على عدم حدوث اكسدة ضوئية للمذيب تؤدي الى تكوين مجاميع كاربونيل مما يؤدي الى حدوث تداخل مع مجاميع الكاربونيل الموجودة في البنزالديهايد الناتج من الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل.

بعد اجراء سلسلة من الأختبارات على المذيبات العضوية منها(الايثر، البنزين ،الهبتان، التولوين ، البارازايلين) وجد ان مادة البارازايلين P-Xylen تمتزج مع الكحول وبتراكيز مختلفة.

تم تشعيع ٢٥ مللتر من البارازايلين بوجود ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ من TiO_2 وامرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-1}$مع التحريك المستمر عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن وبعد مرور ٧٥ دقيقة من التشعيع تم الكشف عن مجاميع الكاربونيل باستعمال الطريقة الطيفية فكانت النتائج سلبية مما يؤكد عدم حصول اكسدة ضوئية للبارازايلين. وعلى هذا الاساس تم اختيار البارازايلين مذيبا مناسبا لكحول البنزايل.

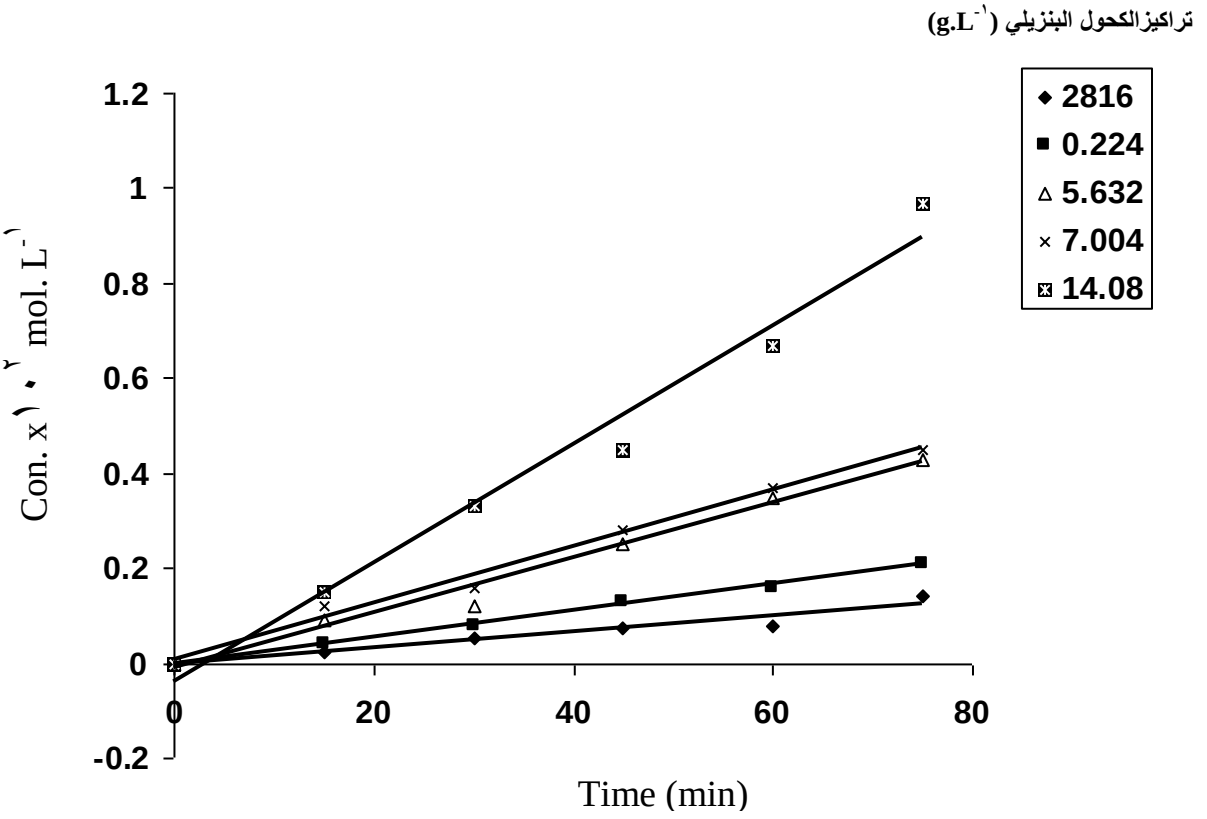
٣-٢-٣-٢ الاكسدة الضوئية المحفزة بثاني اوكسيد التيتانيوم باستعمال تراكيز مختلفة من كحول البنزايل:

تم اجراء سلسلة من التجارب تضمنت تشعيع تراكيز مختلفة من كحول البنزايل حضرت بأخذ حجوم مختلفة وهي (٥ ، ٧.٥ ، ١٠ ، ١٢.٥) مللتر من الكحول وخفف الى ٢٥ مللتر بالبارازايلين، بوجود ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ من TiO_2 وامرار غاز O_2 مع التحريك المستمر لمدة ٧٥ دقيقة عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن، وتم الكشف عن تركيز البنزالديهايد طيفيا.

من خلال معادلة لانكمير هنشل وود امكن حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الامتزاز والنتائج موضحة في الشكل (٣-٤) وفي الجدولين (٣-٤)و(٣-٥).

جدول (٣-٤): تغير تراكيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال ٠.٤غم.لتر$^{-1}$ TiO_2 وتراكيز مختلفة من كحول البنزايل عند ٢٩٣ كلفن.

Alcohol Conc.mol.L^{-1}	Benzaldehyde Conc.x10^{-2} Mol.L^{-1} Irradiation Time (min)						Rat of reaction x 10^{-1} mol.L^{-1}Sec^{-1}
	٠.٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	
٢.٨١٦	٠.٠٠	٠.٠٢	٠.٠٥	٠.٠٧	٠.٠٨	٠.١٥	٠.٤٢
٢.٢٢٤	٠.٠٠	٠.٠٦	٠.١٢	٠.١٣	٠.١٦	٠.٣٣	٠.٦٦
٥.٦٣٢	٠.٠٠	٠.٠٩	٠.١٥	٠.٢٥	٠.٣٥	٠.٤٥	١.٠٠
٧.٠٤٠	٠.٠٠	٠.١٢	٠.١٦	٠.٢٨	٠.٣٧	٠.٦٧	١.١٧
١٤.٠٨	٠.٠٠	٠.١٥	٠.٣٣	٠.٤٥	٠.٦٧	٠.٩٧	١.٩٠

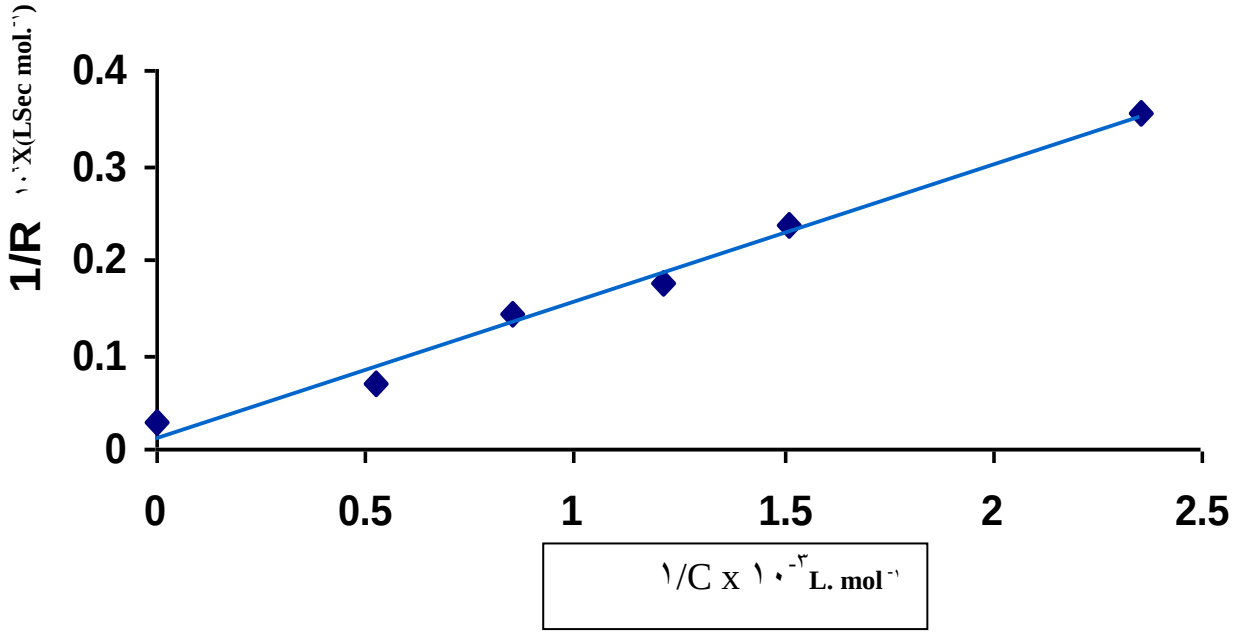


الشكل (٣-٤): تغير تراكيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ TiO_2 وتراكيز مختلفة من كحول البنزايل عند ٢٩٣ كلفن.

جدول (٣-٥): العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تركيز الكحول.

VmL	C mol.L^{-1}	١/C x ١٠$^{-٣}$ L.Mol^{-1}	Rat x ١٠$^{-٦}$ mol.L^{-1}Sec^{-1}	١/Ratx١٠^{٦} L.Sec.Mol^{-1}
٢٥.٠	١٤.٠٨	٠.٠٧١	١.٩٠	٠.٥٢
١٢.٥	٧.٠٤	٠.١٤	١.١٧	٠.٨٥
١٠.٠	٥.٦٣	٠.١٧	١.١٠	١.٢٠
٧.٥	٤.٢٢	٠.٢٣	٠.٦٦	١.٥١
٥.٠	٢.٨١٦	٠.٣٥	٠.٤٢	٢.٣٥

الشكل (٣-٥): العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تركيز كحول البنزويل عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.



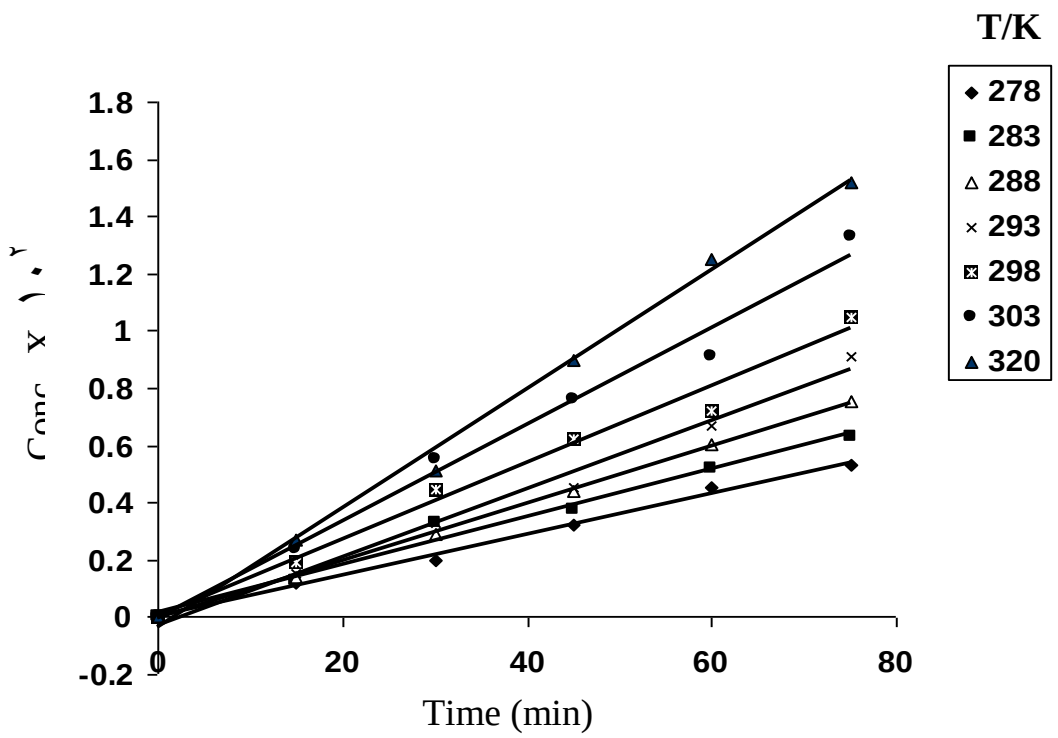
Intercept =٠.٠٢٧ x ١٠^{٦} =١/k
k =٣.٧ x١٠^{٤} sec$^{-١}$
Slope =٧ x١٠^{٣}
Slope = ١/(k. K_{ads})
٧ x١٠^{٣} =١/ (٣.٧ x١٠$^{-٤}$ x K_{ads})
K_{ads} = ٠.٣٨٦

٣-٢-٤ تأثير درجة الحرارة : Effect of Temperature

تم اجراء مجموعة من التجارب تضمنت تشعيع ٢٥ مللتر من الكحول بوجود ٠.٤ غم.لتر$^{-١}$ من $TiO_٢$ وامرار غاز $O_٢$ بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-١}$ مع التحريك المستمر ضمن مدى حراري (٢٧٨-٣٢٠) كلفن، وتم تقدير البنزالديهايد الناتج وحساب سرعة التفاعل ،والنتائج موضحة في الجدول (٣-٦) وفي الشكل (٣-٧).

جدول(٣-٦): سرع تفاعل تكوين البنزالديهايد باستعمال$TiO_٢$المجرد عند درجات حرارية مختلفة.

	Benzaldehyde Conc.x١٠$^{-٢}$ Mol.L$^{-١}$						Rat of reaction x١٠$^{-٦}$ mol.L$^{-١}$Sec$^{-١}$
	Irradiation Time (min)						
	٠.٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	
٢٧٨	٠.٠٠	٠.١٢٠	٠.٢٠١	٠.٣٢١	٠.٤٥١	٠.٥٣٠	١.٢٠
٢٨٣	٠.٠٠	٠.١٢٥	٠.٢٣٠	٠.٣٧٢	٠.٥٢٢	٠.٦٣١	١.٤٤
٢٨٨	٠.٠٠	٠.١٤١	٠.٢٩٠	٠.٤٤٠	٠.٦٠١	٠.٧٥١	١.٧٣
٢٩٣	٠.٠٠	٠.١٥٠	٠.٣٣١	٠.٤٥١	٠.٦٧٢	٠.٩١٢	٢.٠٠
٢٩٨	٠.٠٠	٠.١٩١	٠.٤٥٢	٠.٩٢١	٠.٧٢٠	١.٠٥١	٢.٢١
٣٠٣	٠.٠٠	٠.٢٤٠	٠.٥٥٠	٠.٧٦٢	٠.٩١١	١.٣٣١	٢.٧١
٣٢٠	٠.٠٠	٠.٢٧٢	٠.٥١٠	٠.٩٠١	١.٢٥٠	١.٥٢٠	٤.٠٠

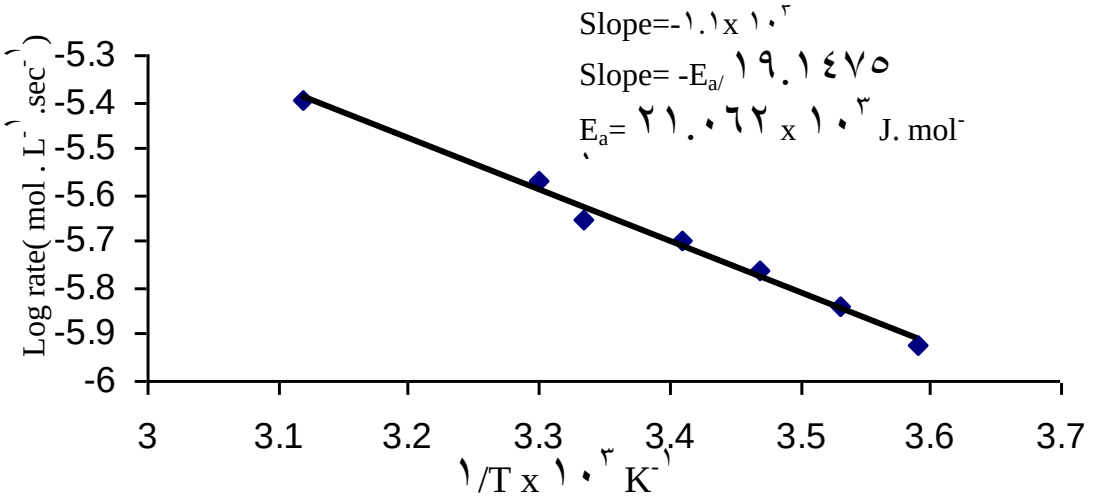


الشكل(٣-٦): تغير تراكيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال ٠.٤غم.لتر$^{-١}$ $TiO_٢$ عند درجات حرارية مختلفة.

ومن خلال رسم علاقة أرينيوس أمكن حساب طاقة التنشيط، والنتائج موضحة في الجدول (٣-٧) وفي الشكل (٣-٧).

جدول (٣-٧): العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال $TiO_٢$ المجرد.

T K	١/ T x ١٠^{٣} K$^{-١}$	Rat x ١٠$^{-٦}$ mol.L$^{-١}$Sec$^{-١}$	Log Rat **mol . L$^{-١}$.sec$^{-١}$**
٢٧٨	**٣.٥٩**	**١.٢٠**	-٥.٩٢
٢٨٣	**٣.٥٣**	**١.٤٤**	-٥.٨٤١
٢٨٨	**٣.٤٧**	**١.٧٣**	-٥.٧٦١
٢٩٣	**٣.٤١**	**٢.٠٠**	-٥.٦٩٨
٢٩٨	**٣.٣٣**	**٢.٢١**	-٥.٦٥٥
٣٠٣	**٣.٣٠**	**١.٧٠**	-٥.٥٦٨
٣٢٠	**٣.١٢**	**٤.٠٠**	-٥.٣٩٧



الشكل (٣-٧): العلاقة بين سرعة تكوين البنزالديهايد مع مقلوب درجة الحرارةا باستعمال TiO_2 المجرد.

٣-٣ الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل باستعمال TiO_2 المحسس:

٣-٣-١ تاثير المتحسسات:

تم تشعيع ٢٥ مللتر من كحول البنزايل عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن وامرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-1}$ مع التحريك المستمر وبوجود ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ منTiO_2 وتركيز معين من صبغة السفرانين O وقد بينت التجارب ان استخدام هذه الصبغة مع العامل المساعد يؤدي الى زيادة تركيز البنزالديهايد الناتج من اكسدة الكحول ضوئيا.

اعيدت نفس التجربة باستعمال صبغة الرايبوفلافين فوجد أن سرعة التفاعل كانت اكبر مما هي في حالة استخدام TiO_2 المجرد والمحسس بوساطة صبغة السفرانينO .

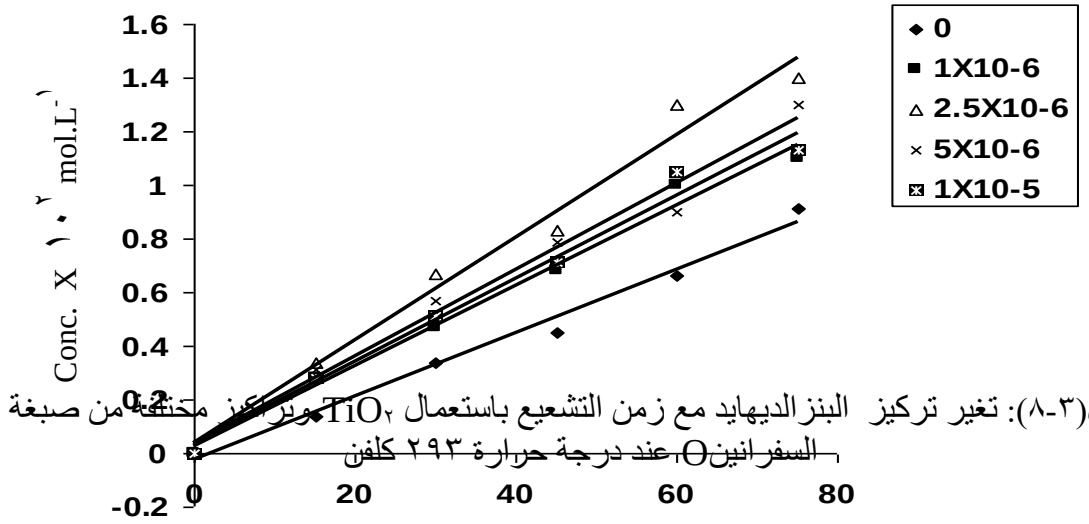
٣-٣-٢ تاثير تركيز صبغة السفرانينO في التفاعل الضوئي المحفز :

اجريت سلسلة من التجارب تضمنت استعمل تراكيز مختلفة من صبغة السفرانين O في ٢٥ مللتر من الكحول وامرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-1}$ عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن لمدة ٧٥ دقيقة. وقد أوضحت النتائج ان اعلى تغير في تركيز البنزالديهايد يحدث عند تركيز ٢.٥ × ١٠$^{-6}$ مول.لتر$^{-1}$ من الصبغة والنتائج موضحة في الجدول (٣-٨) والشكل (٣-٨).

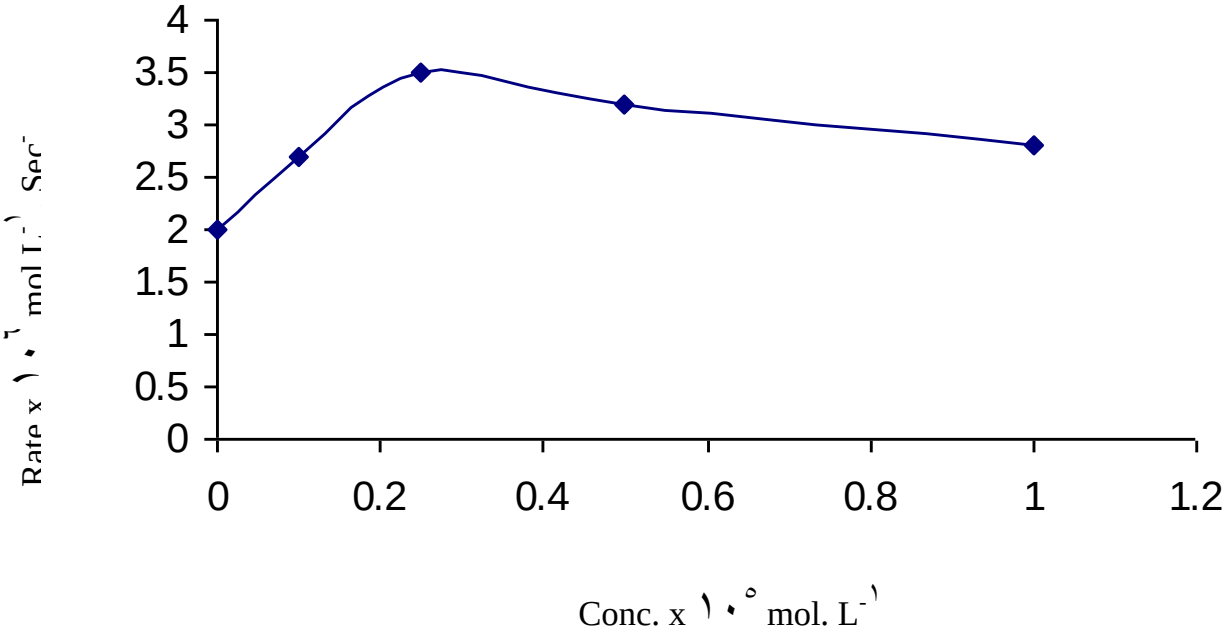
جدول(٣-٨): سرع تفاعل تكوين البنزالديهايد باستعمال TiO_2 وصبغة السفرانينO عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن

Irradiation Time	Benzaldehyde Conc.x١٠$^{-2}$ Mol.L^{-1}

(min)	Safranine O Comc. X ١٠$^{-٥}$ Mol.L$^{-١}$				
	٠.٠٠	٠.١٠	٠.٢٥	٠.٥٠	١.٠٠
٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠
١٥	٠.١٤	٠.٢٩	٠.٣٤	٠.٣١	٠.٢٨
٣٠	٠.٣٤	٠.٤٧	٠.٦٧	٠.٥٧	٠.٥١
٤٥	٠.٤٥	٠.٦٨	٠.٨٣	٠.٧٩	٠.٧١
٦٠	٠.٦٦	١.٠٠	١.٣٠	٠.٩١	١.٠٥
٧٥	٠.٩١	١.١٠	١.٤١	١.٣٠	١.١٣
Rat of reaction x ١٠^{٦} mol.L$^{-١}$Sec$^{-١}$	٢.٠٠	٢.٧٠	٣.٥٠	٣.٢٠	٢.٨٠



الشكل(٣-٨): تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 وتراكيز مختلفة من صبغة السفرانين O، عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن



الشكل (٣-٩): علاقة سرعة تكون البنزالديهايد الناتج من تفاعل الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل بالتراكيز المختلفة من صبغة السفرانين O.

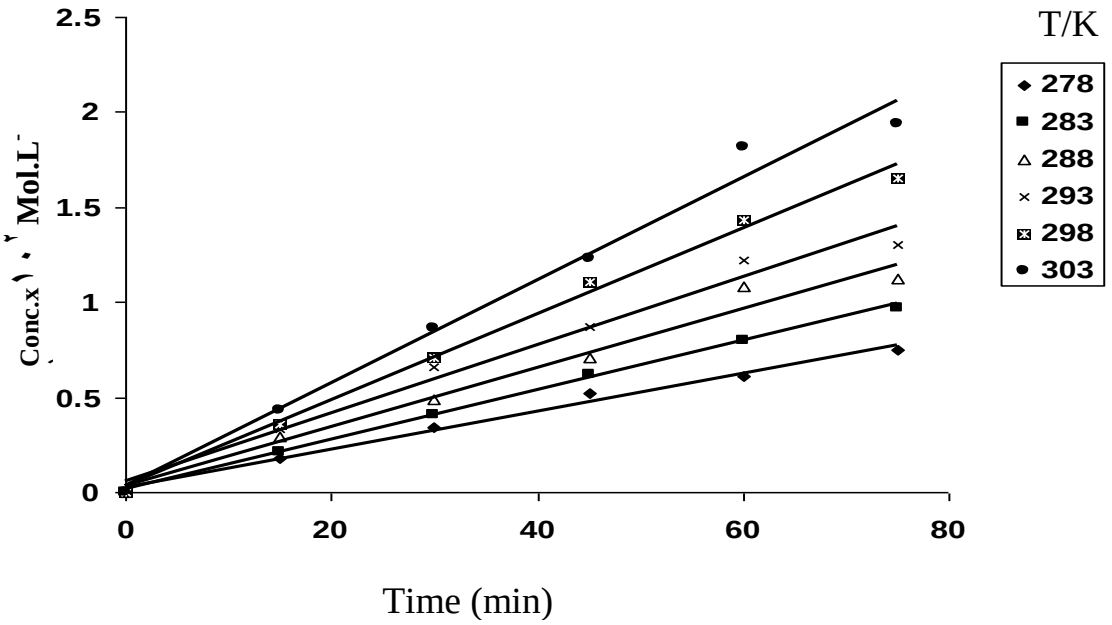
٣-٣-٣ تاثير تركيز صبغة الرايبوفلافين في التفاعل الضوئي المحفز:

تم استخدام تركيز مختلفة من صبغة الرايبوفلافين مع ٠.٤ غم.لتر$^{-١}$ من$TiO_٢$ في ٢٥ مللتر من كحول البنزايل،وجدول (٣-٩) والشكل (٣-١٢) يبينان أن اعلى سرعة تفاعل تحدث عند تركيز ٥ × ١٠$^{-٦}$ مول.لتر$^{-١}$.

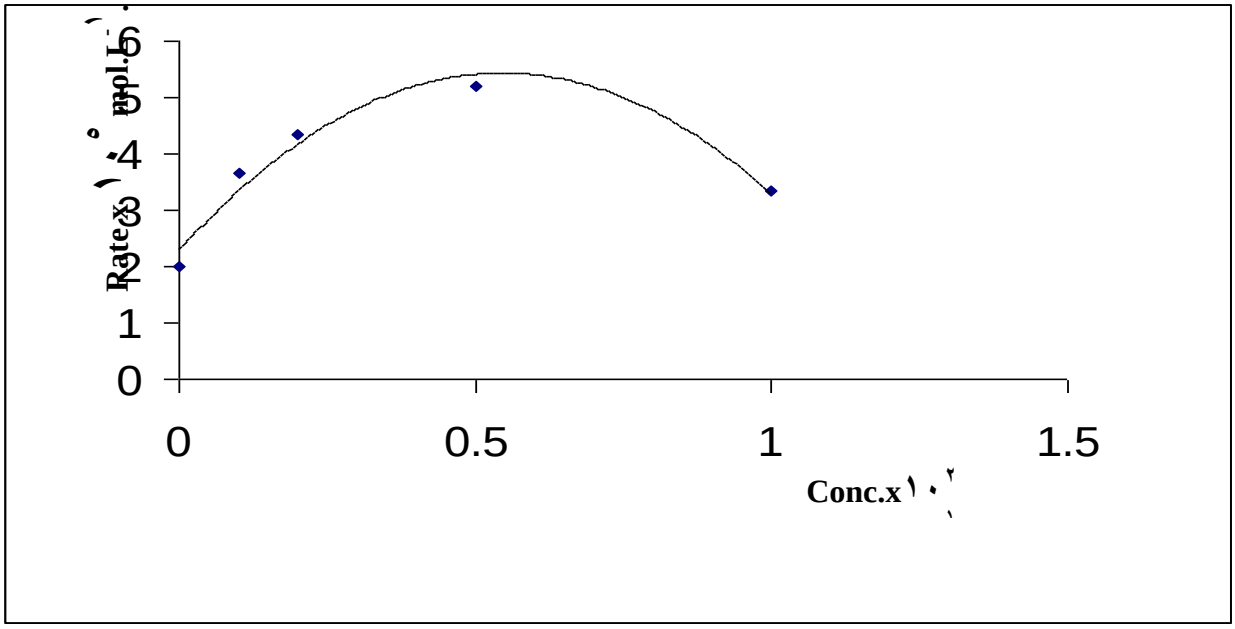
اجريت كافة التجارب في درجة حرارة ٢٩٣ كلفن وامرار غاز $O_٢$ بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-١}$ مع التحريك المستمر.

جدول(٣-٩): تغير تركيز البنزالديهايد المتكون مع زمن التشعيع باستعمال $TiO_٢$ وتراكيز مختلفة من صبغة الرايبوفلافين عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن

Irradiation Time (min)	Benzaldehyde Conc.x١٠$^{-٢}$ Mol.L$^{-١}$				
	Riboflaven Comc. X ١٠$^{-٥}$ Mol.L^{--}				
٠.٠٠	٠.٠٠	٠.١	٠.٢	٠.٥	١.٠٠
١٥	٠.١٥	٠.٢١	٠.٣١	٠.٥٠	٠.٢٩
٣٠	٠.٣٢	٠.٥٢	٠.٧٥	٠.٩٢	٠.٦٦
٤٥	٠.٤٧	٠.٨٣	١.٢١	١.٥٢	٠.٩٠
٦٠	٠.٦٥	١.٠٦	١.٥٢	١.٩٣	١.٣٥
٧٥	٠.٩٥	١.٢٨	١.٤٨	٢.٣٠	١.٦٢
Rat of reaction x ١٠$^{-٦}$ mol.L$^{-١}$Sec$^{-١}$	١.٩٩	٣.٣٣	٤.٣٣	٥.٢	٣.٦٦



الشكل(٣-١٠): تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 وتراكيز مختلفة من صبغة الرايبوفلافين عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.



الشكل (٣-١١): علاقة تركيز البنزالديهايد الناتج من تفاعل الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل بالتراكيز المختلفة من صبغة الرايبوفلافين

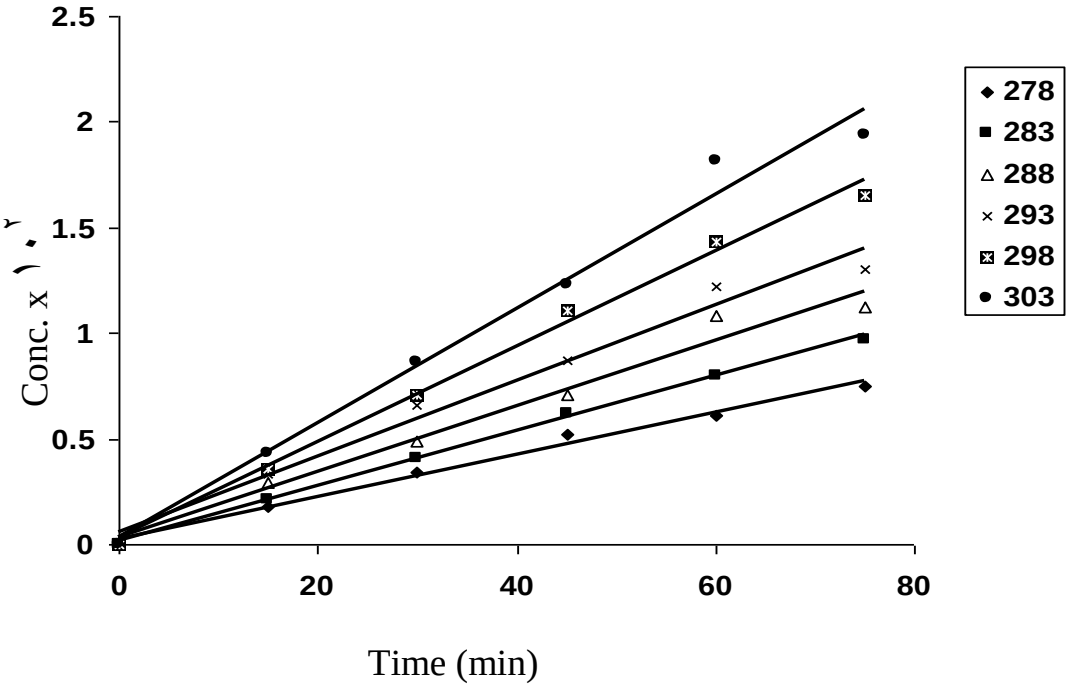
٣-٣-٤ تاثير درجة الحرارة في تفاعل الاكسدة الضوئية بوجود TiO_2 والمتحسسات الضوئية :

يبين الجدول (٣-١٠) والشكل (٣-١٣) وجود زيادة في تركيز البنزالديهايد المتكون بوجود ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ من TiO_2 ومحلول صبغة السفرانين O في كحول البنزايل بتركيز ٢.٥ × ١٠$^{-6}$مول.لتر$^{-1}$ وإمرار غاز O_2. اذ وجد ان سرعة التفاعل تزداد بارتفاع درجة الحرارة.

تم اعادة نفس السلسلة من التجارب تحت نفس الظروف السابقة لكن باستعمال محلول صبغة الرايبوفلافين في كحول البنزايل بتركيز ٥ × ١٠$^{-٦}$مول.لتر$^{-١}$.وقد أوضحت النتائج زيادة سرعة التفاعل الضوئي بزيادة درجة الحرارة، والنتائج موضحة في الجدول (٣-١٠) والشكل (٣-١٥).

جدول (٣-١٠): تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 و صبغة السفرانينOعند درجة حرارية مختلفة.

T/K	Benzaldehyde Conc.x١٠$^{-٢}$ Mol.L$^{-١}$ Irradiation Time (min)						
	٠.٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	**Rat of reaction x ١٠^{٦} mol.L$^{-١}$Sec$^{-١}$**
٢٧٨	٠.٠٠	٠.١٨	٠.٣٤	٠.٥٢	٠.٦١	٠.٧٥	١.٠٨٣
٢٨٣	٠.٠٠	٠.٢١	٠.٤١	٠.٦٢	٠.٨٠	٠.٩٧	٢.٠٠
٢٨٨	٠.٠٠	٠.٢٩	٠.٤٩	٠.٧١	١.٠٨	١.١٢	٢.٨٠
٢٩٣	٠.٠٠	٠.٣٣	٠.٦٧	٠.٨٦	١.٢٢	١.٣٠	٣.٥٠
٢٩٨	٠.٠٠	٠.٣٦	٠.٧١	١.١١	١.٤٣	١.٦٥	٣.٩٠



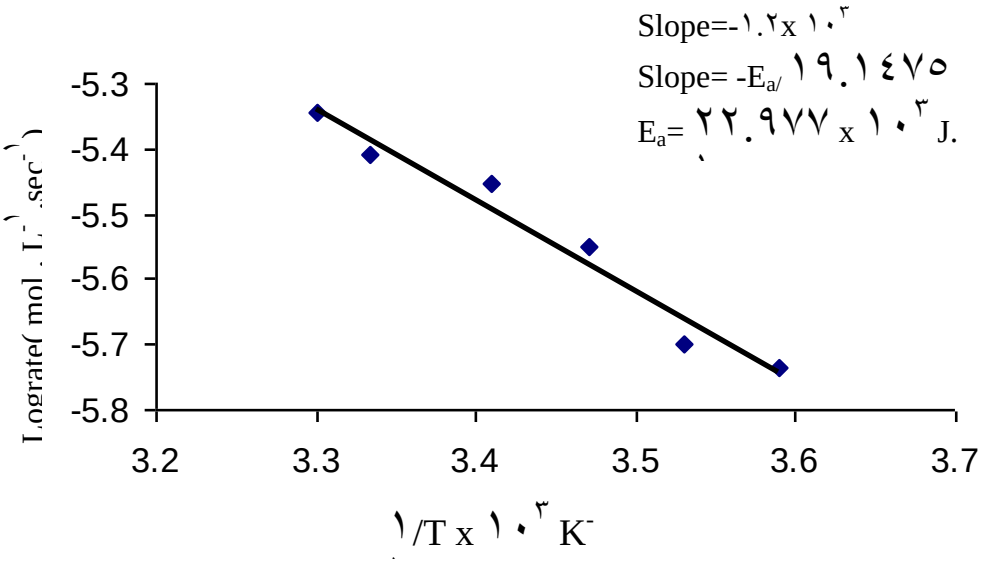
٣٠٣	٠.٠٠	٠.٤٣	٠.٨٦	١.٢٣	١.٨٢	١.٩٤	٤.٥٠

الشكل (٣-١٢): تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 ووجود صبغة السفرانينO بتركيز ٢.٥ × ١٠$^{-٦}$مول.لتر$^{-١}$ عند درجات حرارية مختلفة.

من خلال رسم العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة السفرانين O تم حساب طاقة التنشيط. والنتائج موضحة فـــي الجدول (٣-١١) والشكل (٣-١٣).

جدول (٣-١١): العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة السفرانين O.

T K	$1/T\ K^{-1} \times 10^3$	Rat $\times 10^{-6}$ mol.L^{-1}Sec^{-1}	Log Rat mol . L^{-1}.sec^{-1}
٢٧٨	٣.٥٩	١.٨٣	-٥.٧٣٧
٢٨٣	٣.٥٣	٢.٠٠	-٥.٦٩٨
٢٨٨	٣.٤٧	٢.٨٠	-٥.٥٥٢
٢٩٣	٣.٤١	٣.٥٠	-٥.٤٥٥
٢٩٨	٣.٣٣	٣.٩٠	-٥.٤٠٨
٣٠٣	٣.٣٠	٤.٥٠	-٥.٣٤٦

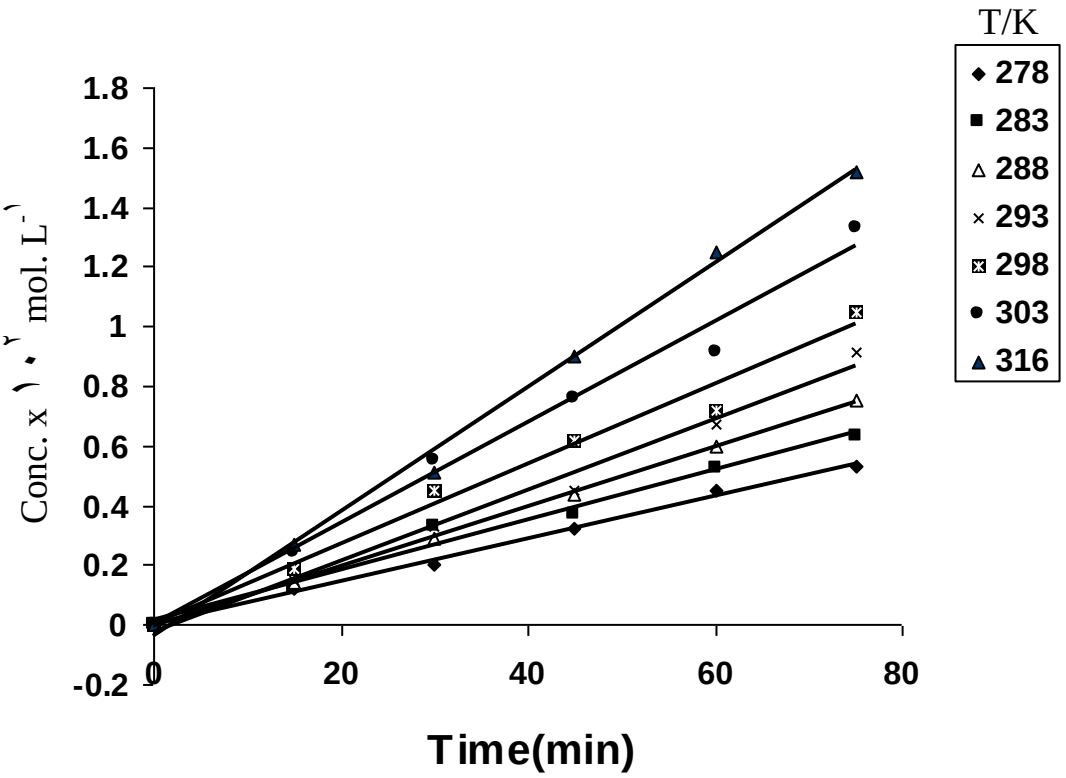


الشكل (٣-١٣): لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة السفرانين O.

جدول (٣-١٢): تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين عند درجات حرارية مختلفة.

T / K	Benzaldehyde Conc.x10^{-2} mol.L^{-1}	Rat of reaction x 10^{-6}
	Irradiation Time (min)	

	٠.٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	mol.L^{-1}Sec^{-1}
٢٧٨	٠.٠٠	٠.٣٠	٠.٦٠	٠.٨٣	١.١٠	١.٣٢	٢.٦٦
٢٨٣	٠.٠٠	٠.٣٨	٠.٧٢	١.٠٠	١.٥٠	١.٧٨	٣.٨٠
٢٨٨	٠.٠٠	٠.٤٠	٠.٨٢	١.٣٠	١.٦١	٢.١٠	٤.٤٤
٢٩٣	٠.٠٠	٠.٤٩	٠.٩٢	١.٥٤	١.٩٧	٢.٤٠	٥.٢٠
٢٩٨	٠.٠٠	٠.٥٣	١.٣١	١.٧٦	٢.٤٠	٢.٧٠	٥.٥٠
٣٠٣	٠.٠٠	٠.٥٥	١.٤٢	١.٨٠	٢.٦٥	٢.٨٧	٥.٩٠
٣١٦	٠.٠٠	٠.٥٨	١.٥٠	٢.١٠	٢.٩٠	٣.٧٥	٨.٣٣



الشكل (٣-١٤): تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين بتركيز ٥ × ١٠$^{-٦}$ مول.لتر$^{-1}$ عند درجات حرارية مختلفة.

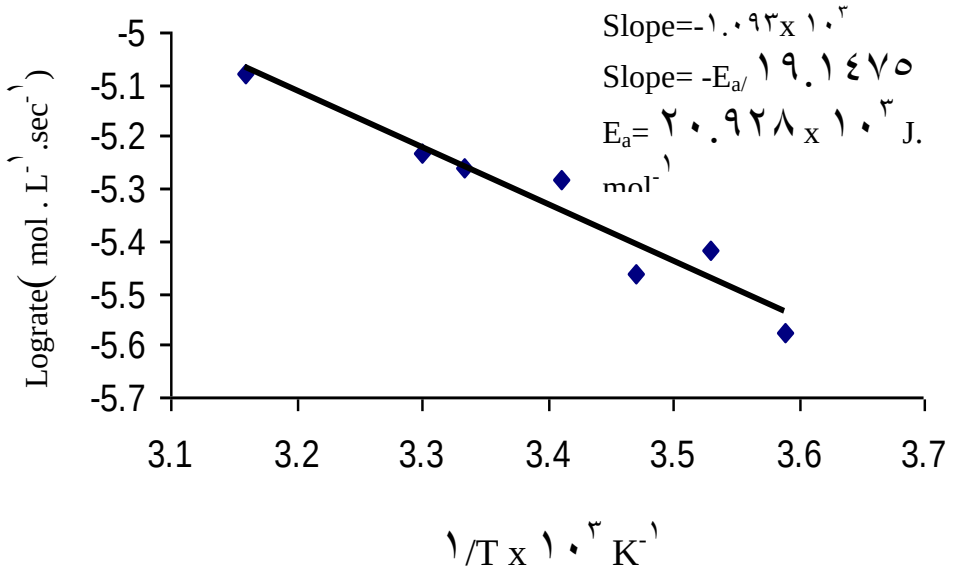
تم حساب طاقة التنشيط العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين. باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين، والنتائج موضحة في الجدول (٣-١٣) والشكل (٣-١٥).

جدول (٣-١٣): العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين.

T K	١/ T K^{-1} x ١٠^{٣}	Rat x ١٠$^{-٦}$ mol.L^{-1}Sec^{-1}	Log Rat mol . L^{-1} .sec^{-1}

-٥.٥٧٥	٢.٦٦	٣.٥٩	٢٧٨
-٥.٤٢	٣.٨٠	٣.٥٣	٢٨٣
-٥.٤٦٣	٣.٤٤	٣.٤٧	٢٨٨
-٥.٢٨٣	٥.٢٠	٣.٤١	٢٩٣
-٥.٢٥٨	٥.٥١	٣.٣٣	٢٩٨
-٥.٢٢٩	٥.٩٠	٣.٣٠	٣٠٣
-٥.٠٧٩	٨.٣٣	٣.١٦	٣١٦

الشكل (٣-١٥): العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة



الرايبوفلافين

٣-٤ الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل بثاني اوكسيد التيتانيوم باستعمال اشعة الشمس.

٣-٤-١ التفاعلات غير الضوئية :

تم وضع ٢٥ مللتر من كحول البنزايل في خلية التفاعل وإضافة ٠.٤ غم.لتر$^{-١}$ من TiO_2 مع امرار غاز O_2 بسرعة ١٥ مللتر.دقيقة$^{-١}$ مع التحريك المستمر عند درجة حرارة ٣١٦ كلفن بغياب الضوء لمدة ٧٥ دقيقة واعطى الكشف الطيفي عن البنزالديهايد نتائج سلبية بغياب الضوء.

أعيدت نفس التجربة ولكن باستعمال ٢٥ مللتر من محلول صبغة الرايبوفلافين بتركيز ٥ × ١٠$^{-٦}$ مول.لتر$^{-١}$ من كحول البنزايل بدرجة حرارة ٣٢٠ كلفن فكانت نتائج الكشف عن البنزالديهايد سلبية ايضا.

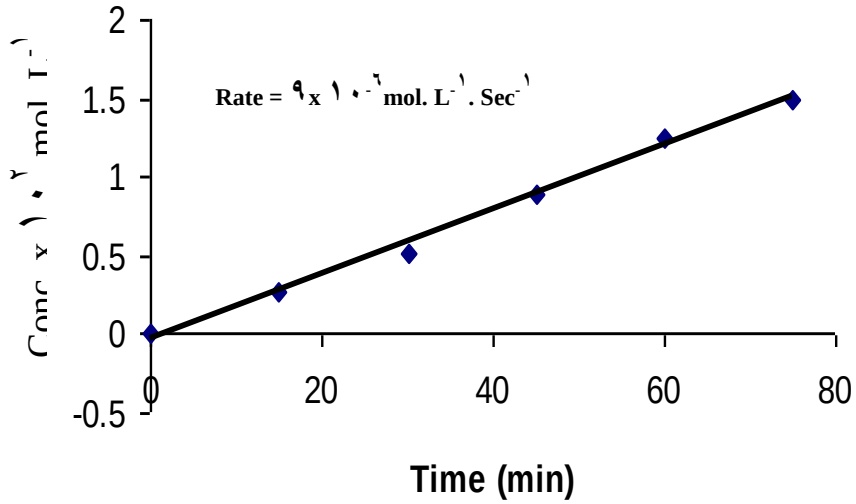
٣-٤-٢ التفاعلات الضوئية بوجود ضوء الشمس :

تم تشعيع ٢٥ مللتر من كحول البنزايل في بيكر سعته ١٥٠ مللتر بوجود ٠.٤ غم.لتر$^{-١}$ من $TiO_٢$ وباستعمال عدسة لامة ذات بعد بؤري مقدار ١٠ سم مع التحريك المستمر عند درجة حرارة ٣٢٠ كلفن. والنتائج موضحة في الجدول (٣-١٤) والشكل (٣-١٥) .

اعيدت نفس التجربة باستعمال صبغة الريبوفلافين المذابة في كحول البنزايل بتركيز ٥ × ١٠$^{-٦}$مول.لتر$^{-١}$ بدرجة حرارة ٣١٦ كلفن، إذ أجريت هذه التجارب على سطح قسم الكيمياء - كلية العلوم- جامعة بابل؛ عند الساعة الثانية عشرة والنصف بتاريخ ٢٠ أيلول ٢٠٠٢. والجدول (٣-١٥) والشكل (٣-١٦) يبينان نتائج الكشف الطيفي للبنزالديهيد.

جدول (٣-١٤) : سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال $TiO_٢$ المجرد واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣٢٠ كلفن.

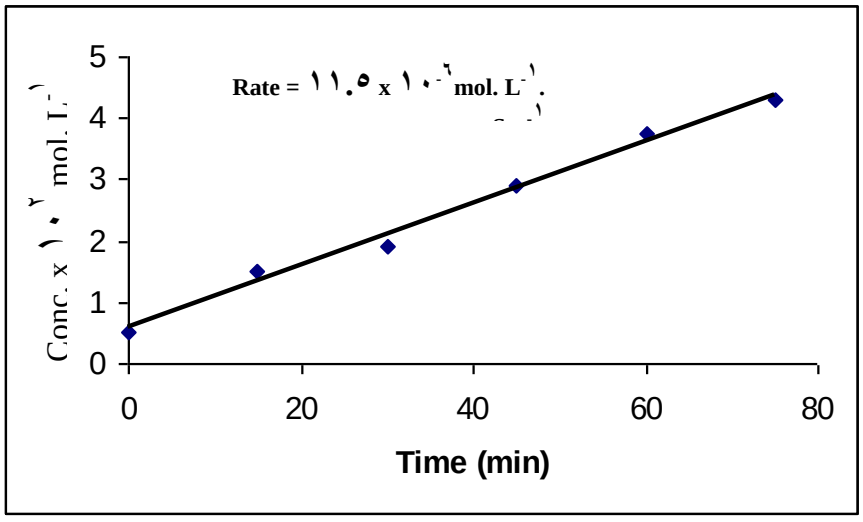
Irradiation Time (min)	Benzaldehyde Conc.x١٠$^{-٢}$ Mol.L$^{-١}$
٠	٠.٠٠
١٥	٠.٢٧
٣٠	٠.٥١
٤٥	٠.٩٠
٦٠	١.٢٥
٧٥	١.٥٠



الشكل (٣-١٦) ـة حرارة ٣٢٠

جدول (٣-١٥): سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣١٦ كلفن

Irradiation Time (min)	Benzaldehyde Conc.x10^{-2} $Mol.L^{-1}$.
٠	٠.٠٠
١٥	٠.٥١
٣٠	١.٩٢
٤٥	٢.٩١
٦٠	٣.٧٥
٧٥	٤.٣٠



الشكل (٣-١٧): يبين سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣١٦ كلفن.

كما اوضحت تحاليل الطور العكوس لكروماتوكرافيا السائل عالي الاداء (HPLC) في الكشف عن تكوين البنزالديهايد، حيث يبين الشكل (٣-٢٢) ظهور حزمة واضحة جدا عند زمن احتجاز مقدارة ٤.٦٦ دقيقة تعود الى البنزالديهايد الناتج من الاكسدة الضوئية لكحول البنزايل باستعمال اشعة الشمس في حين أن هذه الحزمة غير موجودة قبل تشعيع الكحول وحسب ما هو موضح في الشكل (٣-١٩).

الفصل الرابع
المناقشة

٤-١ التجارب الأولية:

دلت جميع التجارب التي أجريت بغياب الضوء ووجود العامل المساعد والأوكسجين أهمية وجود الضوء بانه عامل أساس في إحداث تفاعل أكسدة الكحول،إذ أعطى الكشف الطيفي للبنزال نتائج سلبية تؤكد عدم الحصول التفاعل بغياب الضوء.

كما كانت نتائج التجارب التي أجريت بوجود الضوء والأوكسجين وغياب العامل المساعد سلبية أيضا" مما يؤكد حتمية وجود العامل المساعد في التفاعل الضوئي المحفز.

أكدت التجربة التي أجريت بغياب الأوكسجين ووجود العامل المساعد والضوء أهمية وجود الأوكسجين في تفاعل الأكسدة الضوئية، إذ كانت نتائج الكشف الطيفي للبنزال غير إيجابية؛ لذلك فإن وجود الضوء و TiO_2 والأوكسجين هي عوامل أساسية لإحداث تفاعل الأكسدة الضوئية. وهذه النتائج تأتي متوافقة مع ما هو مجرب سابقا"[١٤٥,١١٥].

٤-١-١ تأثير وزن العامل المساعد:

وجد من خلال ملاحظة نتائج استعمال كميات مختلفة TiO_2، إن هنالك تباينا" كبيرا" في تركيز البنزالديهايد المتكون مع تباين الأوزان المختلفة لثاني أوكسيد التيتانيوم، ومن خلال النتائج المبينة في الجدول (٣-١) والشكل (٣-١) والموضحة في الشكل (٣-٢)؛ وجد أن سرعة التفاعل تتناسب طرديا" مع وزن TiO_2 ضمن المدى ٠.٢-٠.٣٦ غم.لتر$^{-1}$، ثم تميل الى الثبات عند الوزن ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ وعند زيادة الوزن عند مدى ٠.٦-١.٠غم.لتر$^{-1}$؛ يكون تأثير الزيادة عكسيا" على سرعة التفاعل.

يعزى سبب هذا التباين في تركيز البنزالديهايد أو سرعة التفاعل الى أن جزيئات TiO_2 المستلمة للضوء عند استعمال الأوزان الخفيفة تكون قليلة مع العدد الكبير من الفوتونات الساقطة، وبحسب القانون الثاني للكيمياء الضوئية (Einstein Law) الذي ينص على إن " إن كل جزيئة أو ذرة تمتص فوتونا" واحدا" لتصبح مثارة إلا في حالات نادرة "، لذلك تكون الفوتونات الممتصة قليلة وتنفذ معظمها من العالق من دون الإستفادة منها في عملية التحفيز الضوئي مما يؤدي الى قلة كمية البنزالديهايد الناتجة [١٤٥].

أما في حالة استعمال أوزان كبيرة من العامل المساعد؛ يكون الجزء المواجه للمصدر الضوئي من العالق متأثرا" بالضوء إذ لا ينفذ الضوء الى كافة أرجاء العالق بسبب حجب دقائق TiO_2 للضوء، حيث تسلك كمرشح داخلي Inner Filter تقوم بإمتصاص معظم الفوتونات وتشتت الأخرى. وبهذا يقل عدد الفوتونات الممتصة من قبل TiO_2 التي تمتز عليها جزيئات الكحول.

وبحسب القانون الأول في الكيمياء الضوئية Grothuse-Draper Law الذي ينص على إن "الضوء الممتص فقط يؤدي الى إحداث تغيرات كيميائية "، وبهذا تقل كفاءة الأكسدة الضوئية للكحول وهذا التفسير مشابه لتفسير الباحث Serpone [١٥١].

ومن خلال الجدول (٣-١) والشكل (٣-٢)، وجدّأن الوزن ٠.٤ غم .لتر$^{-1}$ من TiO_2 يمثل الوزن المثالي Optimum Weight الذي يتم عنده إمتصاص أكبر عدد من الفوتونات الساقطة لتؤدي الى أكسدة أكبر كمية ممكنة من الكحول. وهذا ما أثبتته كافة التجارب اللاحقة في هذا البحث.

٤-١-٢ تأثير نوع الغاز:

إن استعمال غاز N_2 بدلا" من O_2 في تفاعل الأكسدة الضوئية يؤدي الى تكوين كمية قليلة جدا" من البنزالديهايد لا تتجاوز ٩×١٠$^{-5}$ مول .لتر$^{-1}$ خلال ٦٠ دقيقة من التشعيع بالإضافة الى تحول TiO_2 من اللون الأبيض الى اللون الرمادي بعد عملية التشعيع؛ وهذه النتيجة تتوافق مع ماحصل عليه Buss وجماعته[١٥٢].

أن تحول لون TiO_2 الى اللون الرمادي يدل على إن أوكسجين سطح العامل المساعد يشارك في التفاعل(مؤديا" الى إختزال Ti^{+4} الى Ti^{+3} إذ يستهلك أوكسجين السطح بمرور الوقت ومن ثم يقل عدد ذرات الأوكسجين التي تشارك قي مسك الإلكترونات وإحداث الأكسدة الضوئية[١٥٣].

٤-١-٣ الطول الموجي اللازم لإحداث الإثارة:

من المعروف إن طاقة فجوة الحزمة لثاني أوكسيد التيتانيوم (الأنتيز) تكون مساوية إلى ٣.٢٢ الكترون فولت، ويمكن تحويل هذه الطاقة الى الطول الموجي المكافئ بالإعتماد على علاقة بلانك:

$$E_{(J)} = \frac{hc}{\lambda} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (٤-١)$$

حيث أن h يمثل ثابت بلانك و C تمثل سرعة الضوء ،وباستعمال التحويلات المناسبة وجد أن الطول الموجي المكافئ لطاقة فجوة حزمة الأنتيز هو ٣٨٧ نانومتر. أما بالنسبة للروتايل فالطول الموجي المكافئ لطاقة فجوة حزمته البالغة ٣.٠١إلكترون فولت [٧٣] يكون مساويا" الى ٤١٢ نانومتر. وبالإعتماد على هذه النتائج فأن كل من الأنتيز والروتايل يثار في المنطقة فوق البنفسجية القريبة زيادة على إمتصاصات طفيفة عند ٥٤٠[١٥٦] نانومتر.

وبما إن الطول الموجي للأشعة المنبعثة من المصباح الزئبقي المستعمل يكون بحدود (٣٦٠ نانومتر) فإن هذا الطول يمتلك طاقة كافية لإحداث تفاعل الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل.

٤-٢ الأكسدة الضوئية المحفزة بوجود TiO_2 المجرد:

يتهيج إلكترون جزيئة شبه الموصل عند تعرضه الى الأشعة اللازمة،إذ ينتقل الإلكترون المكتسب لطاقة الإشعاع الساقط من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل تاركا" فراغا" موجب الشحنة يعرف بالثقب الموجب،وهذا الإنتقال يجعل من دقيقة شبه الموصل مستقطبة، إذ أن إنتقال الإلكترون الى حزمة التوصيل ليجعلها أكثر سالبيه وتركه لحزمة التكافؤ ليجعلها تعاني من نقص إلكتروني (ذات شحنة موجبة) وهذا السلوك يجعل من شبه الموصل عاملا" مساعدا".وإن بقاء هذا الإستقطاب لمدة طويلة يؤدي إلى إنجاز مثل هذه التفاعلات بوجود العامل المساعد لوحده إذ يتحرك الإلكترون والثقب الموجب الى السطح واللذان من الممكن أن يساهما في تفاعلات الأكسدة والإختزال الضوئية على السطح[٧٥].

إن الألكترون الضوئي سرعان مايعاني إنحلالا" فاقدا" الطاقة التي إكتسبها من جراء التشعيع على شكل حرارة أو ضوء متحدا" مع الثقب الموجب في عملية نزع الإثارة إذ لم يوجد مايمسكه لما قبل مدة دخوله التفاعل المراد إجرائه وبحسب المعادلة الآتية:

$$h^+ + e^- \rightarrow h\nu \qquad \ldots\ldots\ldots (٤-٢)$$

لذلك فإن وجود الأوكسجين يعدّضروريا" إذ بعمل كما سك للإلكترونات في حزمة التوصيل ومنع التفاعل العكسي بينها وبين الثقوب الموجبة من خلال قابليته الجيدةعلى الإمتزاز الكيميائي على سطوح أشباه الموصلات المحفزة ضوئيا"[١٥٧]، كما تقوم مجاميع الهدروكسيل بمسك الثقوب الضوئية وفق المعادلتين الآتيتين:

$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O^-_{2(ads)} \qquad \ldots\ldots\ldots (٤-٣)$$

$$O^-H_{(s)} + h^+ \rightarrow O^{\cdot}H_{(s)} \qquad \ldots\ldots\ldots (٤-٤)$$

٤-٢-١ تأثير التركيز الإبتدائي لكحول البنزايل:

إن حركية تفكك المركبات الممتزة على سطح العامل المساعد تتبع ميكانيكية لانكمير هنشل وود Langmuir –Hinshdwood إذ تتناسب سرعة التفاعل طرديا" مع جزء السطح المغطى بالمادة المتفاعلة الممتزة على السطح [١٥٨] وبحسب المعادلة الآتية:

$$R = k\theta = k\left(\frac{K_{ads}C}{1+K_{ads}C}\right) \qquad \text{.....(٤-٥)}$$

إذ أن: k يمثل ثابت سرعة التفاعل ،و K_{ads} يمثل ثابت إمتزاز المادة على سطح العامل المساعد ،وC يمثل تركيز المادة المتفاعلةو تمثل جزء السطح المغطى.

في حالة المحاليل المخففة يصبح المقدار K_{ads} C صغير جدا" (K_{ads} C<<١) بحيث يمكن إهماله وبهذا يصبح التفاعل من الدرجة الأولى، في حين إن استعمال تراكيز عالية منه يؤدي إلى بلوغ سرعة قيمتها التفاعل القصوى ويصبح التفاعل من المرتبة الصفرية[١٠٩]. وباخذ مقلوب المعادلة (٤-٥) نحصل على المعادلة الخطية الآتية:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k.K_{ads}C_0} \qquad \text{.....(٤-٦)}$$

يوضح الجدول (٣-٤) نتائج سرعة التفاعل الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل باستعمال تراكيز مختلفة منه. ومن خلال رسم العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب التركيز الإبتدائي لكحول البنزايل يتم الحصول على خط مستقيم يمثل القاطع فيه ثابت سرعة التفاعل k الذي يساوي٣.٧×١٠$^{-٤}$.أما إنحداره فيكون مساويا" إلى (١/k K_{ads}) وبتعويض ثابت سرعة التفاعل في معادلة الميل إذ تم الحصول على ثابت الإمتزاز K_{ads} وهو مساويا" لـ ٠.٣٨٦ كما هو مبين في الشكل (٣-٦).اذ إن ثابت سرعة التفاعل لا يتأثر بالتركيز الإبتدائي للمواد المتفاعلة وإنما يعتمد بالدرجة الأساس على مرتبة التفاعل. وهذه النتائج تأتي متوافقة مع ماهو مجرب سابقا"[٩٣-٩٧].

إن القيمة العالية لثابت الإمتزاز تعزى الى الكثافة الإلكترونية العالية للحلقة الأروماتية التي تمثل المجموعة الواهبة للإلكترونات Electron donating group التي تؤدي الى حدوث إمتزاز قوي لمواقع $Ti^{٤+}$ الباحثة عن الإلكترونات Electron with drowing العائدة الى سطح $TiO_٢$. وهذا ما أثبته الباحثان Cumingham وSedlak [١٠٨] من خلال دراسة التجزئة الضوئية للحوامض الأروماتية، إذ أكد الباحثان على إن القيمة العالية لثابت الإمتزاز ناتجة من وجود الحلقة الأروماتية، وقد تضمنت الدراسة نفسها؛ تأثير الدالة الحامضية الـ pH لوسط التفاعل على ثابت الإمتزاز،إذ حصلا على أعلى قيمة لثابت الإمتزاز؛ عندما كانت الدالة الحامضية للمحلول مساوية لـ ٥.٥.

ودرس الباحث Koster وجماعته[١٥٩] تأثير المجاميع المعوضة في الحلقة الأروماتية على قيمة ثابت الإمتزاز؛ ووجد إن إستبدال المجاميع الدافعة للإلكترونات (كالكلور مثلا") في الحلقة الأروماتية يضعف الإمتزاز على سطح $TiO_٢$ ومن ثم يقلّ مقدار ثابت الإمتزاز.

٤-٢-٢ تأثير درجة الحرارة وحساب طاقة التنشيط:

تتناسب قابلية توصيل شبه الموصل مع عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل التي بدورها تتناسب مع معامل بولتزمان ($e^{-Ea/RT}$) ومن ثم تزداد قابلية توصيل شبه الموصل أُسيا" بإزدياد درجة الحرارة. وهذا ما أثبتته نتائج التجارب التي أجريت في المدى الحراري ٢٩٣-٣٢٠ كلفن، إذ وجد أن لزيادة درجة الحرارة تأثير واضح في زيادة تركيز البنزالديهايد الناتج من أكسدة كحول البنزايل. كما تم حساب طاقة التنشيط إعتمادا" على نتائج درجات الحرارة المختلفة وبحسب ما هو موضح في الجدول (٣-٧) والشكل (٣-٧) بإعتبار إن تفاعل الأكسدة الضوئية للكحولات يتبع قوانين المرتبة الأولى [١٦٠]ويعبر عن سرعة التفاعل بالمعادلة الآتية:

$$Rate = \frac{d[Benzaldehyde]}{dt} = K[Benzaldehyde] \qquad \text{.....(٤-٨)}$$

إذ أن K يمثل ثابت سرعة التفاعل (ثا$^{-١}$).

ولغرض حساب طاقة التنشيط؛ يمكن الإستعانة بمعادلة أرينيوس Arrhenis Eqution

$$K = Ae^{-E_a / RT} \qquad \text{.....(٤-٩)}$$

إذ أن:

A يمثل عامل التردد Frequency Factor و E_a تمثل طاقة التنشيط بوحدة (كيلوجول.مول$^{-١}$).

R ثابت الغازات العام (٨.٣١٤ جول.كلفن$^{-١}$.مول$^{-١}$) و T درجة الحرارة بوحدة (كلفن).

وعند التعويض عن المقدار K من المعادلة (٤-٨) بما يساويه في المعادلة (٤-٩) وبعد التبسيط تم الحصول على العلاقة الآتية:

$$LogRate = LogA[Benzaldehyde] - \frac{E_a}{2.303RT} \qquad \text{.....(٤-١٠)}$$

وعند رسم العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة المطلقة ولوغاريتم سرعة التفاعل ينتج خط مستقيم؛ تكون قيمة الميل له مساوية إلى $\frac{-E_a}{2.303RT}$ ومنه تم حساب طاقة التنشيط وكانت مساوية للمقدار ٢١.٠٦٢ كيلوجول. مول$^{-١}$ وحسب ما هو موضح في الشكل (٣-٧).

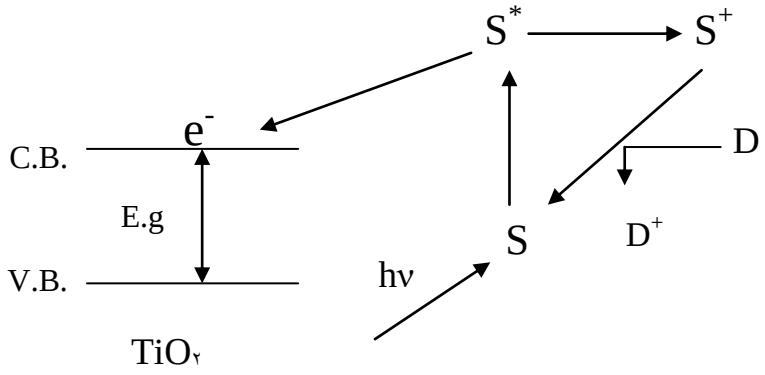
٤-٣ الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل بوجود ثاني أوكسيد التيتانيوم والمتحسسات الضوئية:

تعتمد تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس على طاقة فجوة الحزمةلدقيقة شبه الموصل وعلى تردد الإشعاع الساقط عليها،ونظرا" لما تتصف به بعض أشباه الموصلات ولاسيما $TiO_٢$ من إستقرارية عالية ومساحة سطحية كبيرة إلا أن فجوة حزمتها تكون كبيرة نسبيا"، أي إنها تحتاج الى طاقة إشعاع عالية،ويمكن تقليل الطاقة اللازمة لإحداث الإثارة عن طريق استعمال الأصباغ كمتحسسات ضوئية[١٦٢].

تقوم الأصباغ التي يتداخل إمتصاصها للضوء مع أقل طاقة من طيف إمتصاص العامل المساعد بحقن إلكتروناتها المثارة الى حزمة توصيل شبه الموصل؛ في حين تتولد الثقوب الضوئية من خلال الأكسدة الضوئية المباشرة للصيغة المختزلة للصبغة بطريقة الإنتشار خلال الطبقة المزدوجة للسطح البيني وبذلك يتم توليد الإلكترونات والثقوب الضوئية بطريقة غير مباشرة وباستعمال أشعة الشمس نتيجة وجود الأصباغ كمتحسسات ضوئي[١١٢]. والشكل (٤-١) يوضح عملية الإثارة ونقل الشحنة بين المتحسس ودقيقة شبه الموصل.

$$\xrightarrow{h\nu} \quad S \quad S^* \qquad \text{.....(٤-١١)}$$

$$\longrightarrow \quad S^* + TiO_٢ \quad S^+ + TiO_٢\ (e^-) \qquad \text{.....(٤-١٢)}$$



الشكل(٤-١): عمليات الإثارة ونقل الشحنة بين المتحسس وجزيئة شبه الموصل

٤-٣-١ تأثير وجود المتحسسات الضوئية:

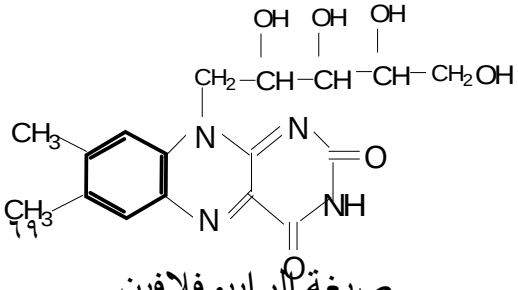
وجد أن استعمال صبغتي الرايبوفلافين والسفرانين O بوجود TiO_2 والأوكسجين يزيد من فعالية الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل بالقياس مع استعمال TiO_2 المجرد، إذ كانت فعالية التفاعل تقع وفق التسلسل الآتي:

الرايبوفلافين > السفرانين O > TiO_2 المجرد

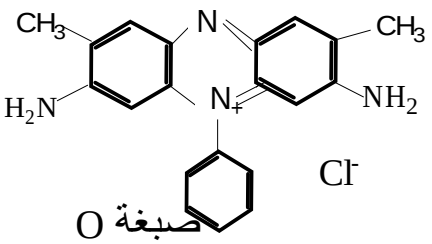
إن من أهم الشروط الواجب توافرها في الصبغة لتكون متحسسا" ضوئيا" يزيد من كفاءة عمل شبه الموصل بوصفها عاملا" مساعدا"هي: ثبات الصبغة العالي تجاه الضوء؛ وأن تغطي حزم إمتصاصها منطقة واسعة من الطيف المرئي وتداخل تلك الحزم مع طيف العامل المساعد، وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث Vlachopulos وجماعته [١٥٦] ، إذ أوضح إن الصيغة الفعالة يجب أن تكون حزمة إمتصاصها ضمن أوطأ طاقة من طيف إمتصاص شبه الموصل.

تمتد حدود الإمتصاص لصبغة الرايبوفلافين بين (٣٠٠-٥٢٠ نانومتر) وتقع حزمة الإمتصاص الأعظم عند الطول الموجي (λ_{max} =٤٤٥ نانومتر)، في حين تمتد حدود الإمتصاص لصبغة السفرانين O بين (٤٠٠-٥٨٠ نانومتر)، أما حزمة الإمتصاص الأعظم فتظهر عند الطول الموجي ٥٣٠ نانومتر، وبحسب ماورّد سابقا" بأن ثاني أوكسيد التيتانيوم يمتلك إمتصاص طفيف عند الطول الموجي ٥٤٠ نانومتر الذي يتصاعد تدريجيا" بإتجاه المنطقة فوق البنفسجية القريبة زيادة" علىذلك فإن طيف إمتصاص الصبغتين يغطي منطقة واسعة من الطيف المرئي وهذا يفسر الدور المنشط لهتين الصبغتين في عمل TiO_2 بوصفه عاملا" مساعدا"[٦٧] .

يعود الإختلاف في فعالية الأصباغ في زيادة نشاط الفعالية الضوئية لثاني اوكسيد التيتانيوم عادة" الى عدة أسباب : منها إختلاف المجاميع المسؤولة عن اللون في الصبغة ومن ثم تتغير قدرة الصبغة على إمتصاص الفوتونات وحقن الإلكترونات الى حزمة توصيل دقائق العامل المساعد لما له من دور مهم في زيادة كفاءة عملية التحفيز الضوئي، وهذا ما يظهر في الصبغتين المستعملين في البحث، إذ تمتز صبغة الرايبوفلافين بقوة على سطح TiO_2 بسب طبيعة تركيب الصبغة الموضحة في الشكل (٤-٢) وإحتواءها



صبغة الرايبوفلافين



صبغة O

على أربع مجاميع هيدروكسيل في الجزء الألفاتي منها التي من الممكن إن تتآصر هيدروجينيا" مع ذرات أوكسجين سطح العامل المساعد. و إن إحتواء الصبغة على مجاميع مشحونة أو مستقطبة لـه دور مهم في كميتها الممتزة على سطح TiO_2 العالق في الكحول؛ إذ تميل الأصباغ الموجبة Cation للأمتزاز بقوة على سطوح الأكاسيد[١٦٢]. وهذا ماينطبق على صبغة السفرانين O التي تحمل شحنة موجبة، وبحسب ماهو موضح في الشكل (٤-٢).

الشكل (٤-٢) يوضح تركيب صبغتي الرايبوفلافين والسفرلنينO .

٤-٣-٢ تأثير تركيز المتحسسات الضوئية:

أوضحت نتائج تجارب استعمال تجارب استعمال تراكيز مختلفة من صبغة السفرانينO بوجود TiO_2 والأوكسجين تباينا" كبيرا"في كمية البنزالديهايد الناتج مع تغير تركيز صبغة السفرانينO، ففي التراكيز العالية كانت سرعة التفاعل منخفضة، ويرجع سبب ذلك إلى أن التراكيز العالية تؤدي الى حجب الضوء عن باقي أجزاء الخلية الأخرى، إذ تسلك جزيئات الصبغة المواجهة للمصدر الضوئي كمرشحات ضمنية مما يؤثر على كفاءة عملية التحفيز الضوئي.

بلغت أقصى سرعة تفاعل عند التركيز ٢.٥×١٠^{-٦} مول.لتر$^{-١}$ الذي يمثل التركيز المثالي Optimum Concentration الذي يعطي أعلى ناتج من البنزالديهايد ويتم عنده الإستغلال الأمثل للفوتونات الضوئية المؤثرة من قبل الصبغة والعامل المساعد. ولكن عند استعمال التراكيز الأكثر تخفيفا" من الصبغة يؤدي الى نفاذ قسم كبير من الضوء المسلط عبر الخلية أو عدم إستغلال الضوء المؤثر في الصبغة بالكامل بسبب النقص في تركيزها مما يؤثر سلبيا" في كمية البنزالديهايد الناتجة من أكسدة الكحول.

إن استعمال تراكيز مختلفة من صبغة الرايبوفلافين والموضحة في الجدول (٣-٩) والشكل (٣-٢١) ليتبين إن التركيز ا لمثالي للصيغة هو ٥×١٠^{-٦} مول.لتر$^{-١}$، فيما كان لاستعمال التركيز الأعلى والأوطأ من التركيز المثالي تأثير سلبي على سرعة التفاعل الضوئي المحفز مقارنة مع استعمال التركيز ٥×١٠^{-٦}مول. لتر$^{-١}$، وهذه النتائج تأتي متوافقة مع ما توصل إليه الباحث Aittia [١١٧] ومنها تم الإستنتاج أن لكل صبغة تركيز مثالي خاص بها والسبب يرجع الى خواص الصبغة اللونية التي ترتبط بطبيعتها التركيبية.

٤-٣-٣ تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الضوئي باستعمال TiO_2 والمتحسسات ا لضوئية:

من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على تفاعلات الأكسدة الضوئية على سطح TiO_2 المحسس بوساطة صبغتي السفرانين O والرايبوفلافين، إتضح أن سرعة التفاعل تتناسب طرديا" مع درجة الحرارة.

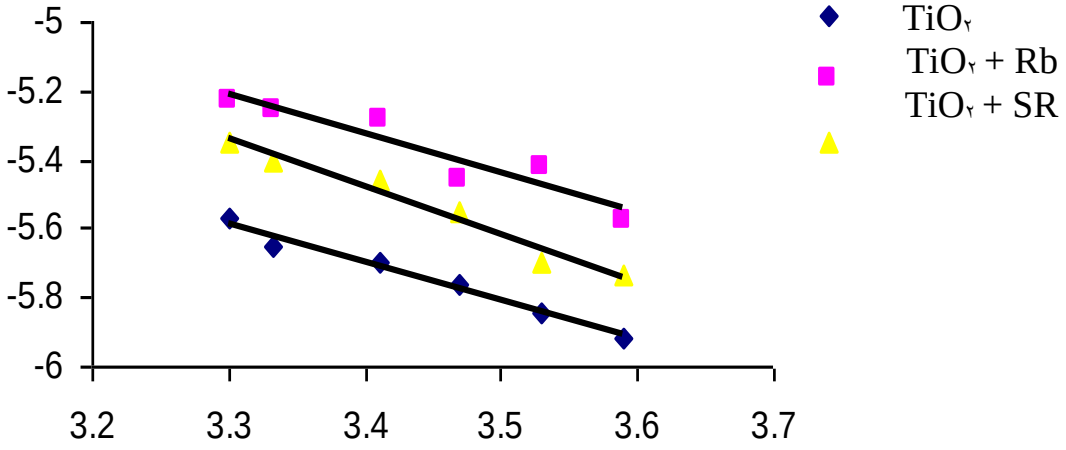
وقد تم حساب طاقة التنشيط من خلال رسم العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل مقابل مقلوب درجة الحرارة ومن الجدول (٤-١) والشكل (٤-٣) يبين أن قيمة طاقة التنشيط متقاربة جدا"عند استعمال TiO_2 المجرد وTiO_2 المحسس بوساطة صبغتي السفرانين O والرايبوفلافين على الرغم من زيادة سرعة التفاعل بوجود الصبغتين عنها في حالة عدم وجودها مع العامل المساعد للدرجة الحرارية نفسها. وهذه النتائج تأتي متوافقة مع ما تم إيجاده سابقا"[١٤٥].

يمكن تفسير ذلك على أن ا لزيادة في سرعة التفاعل هي نتيجة" لمساهمة الصبغة في التفاعل الضوئي عن طريق زيادة الإستقطابية لجزيئات TiO_2، أما التفاعل الرئيسي فيحصل نتيجة إنتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، وبصورة عامة يعتقد بأن طاقة التنشيط ليس لها علاقة

بكيميائية الكحول[١٠٢-١١٥] وإنما تكون مرتبطة بإنتقال الألكترونات زالثقوب داخل دقيقة شبه الموصل وتتغير تبعا" لتغير مصدر TiO_2 وهيأة ونوع وكمية التشوهات المندمجة داخل البلورة[١٦٥].

الجدول (٤-١): سرع التكوين البنزالديهايد وطاقات التنشيط باستعمال ٠.٤ غم .لتر$^{-1}$ من TiO_2 المجرد والمحسس.

Reaction	Rate of reaction *١٠$^{-٦}$ Mole.L^{-1}.sec^{-1}.	Activation energy ِ KJ.MoL^{-1}
Naked TiO_2	٢	٢١.٠٦
TiO_2+ Safrain O	٣.٥	٢٢.٩
TiO_2 + Ribofliven	٥.٢	٢.٩٢



الشكل (٤-٣): العلاقة بين لوغاريتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة بوجود TiO_2 المجرد والمحسس

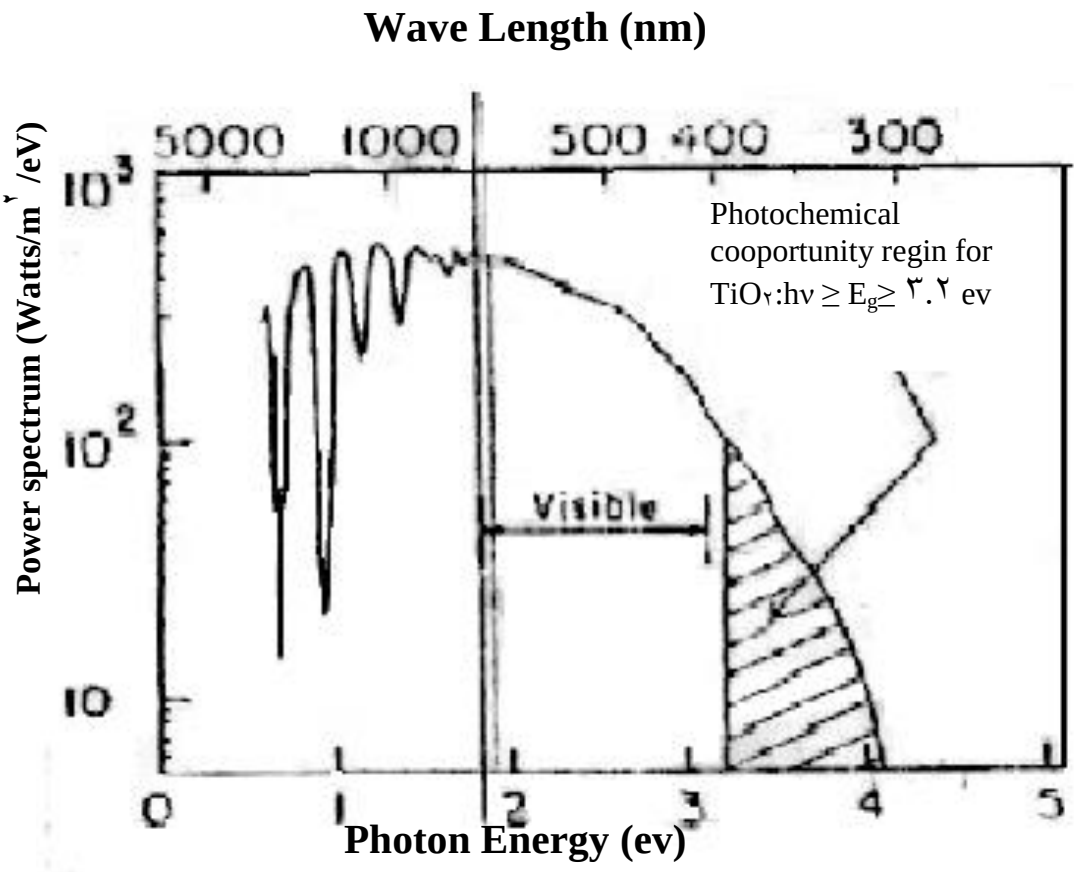
٤-٤ الأكسدة الضوئية تحت ظروف التجوية البيئية:

إن من أهم الدوافع التي وجهت العلماء لتطوير أبحاث الكيمياء الضوئية هي تحويل وحفظ الطاقة الشمسية التي تعدالمصدر الوحيد المتوافر طبيعيا" في الكرة الأرضية، إذ أصبح من المتوقع نفاذ مصادر الطاقة الأخرى مثل النفط والغاز الطبيعي والفحم الحجري، و يعتقد إن الطاقة الشمسية التي يتعرض لها كيلو متر مربع واحد من الأرض تعادل ٣٠٠٠٠ طن من مادة الفحم الحجري[١٦٤].

تعد تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس على سطح TiO_2 باستعمال الإشعاع الشمسي من أفضل الوسائل المستخدمة لإزالة الملوثات البيئية؛ إذ تبلغ طاقة فجوة الحزمة لثاني أوكسيد التيتانيوم نوع الأنتيز ٣.٢٢ إلكترون فولت؛لذلك فإن دقيقة TiO_2 تثار في المنطقة فوق البنفسجية القريبة زيادة على وجود إمتصاصات طيفية تقع ضمن المنطقة المرئية من الطيف الشمسي،و إن الطيف الشمسي يحتوي على الأشعة فوق البنفسجية بنسبة تصل إلى ٥%، لذلك استعمل الإشعاع الشمسي وTiO_2 لتجزئة عدد كبير من الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة في الماء[١٦٥]. والشكل (٤-٤) مقدار إمتصاص دقيقة TiO_2 من الطيف الشمسي.

الشكل (٤-٤): مخطط الطيف الشمسي بصورة عمودية عند مستوى سطح البحر.

استعملت المتحسسات الضوئية ولاسيما الصبغات العضوية على نطاق واسع لمدّالطاقة اللازمة لإثارة



جزيئات العامل المساعد إلى المنطقة المرئية؛ مما يؤدي إلى أكبر إستفادة ممكنة من الطاقة الشمسية[١٦٦].

٤-٤-١ التفاعلات غير الضوئية:

أوضحت جميع التجارب التي أجريت بغياب الضوء ووجود الأوكسجين و TiO_2 المجرد والمحسس باستعمال صبغة الرايبوفلافين أهمية وجود الضوء لإحداث تفاعل الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل، إذ أعطى الكشف الطيفي للبنزالديهايد نتائجا غير إيجابية تأكد على عدم حصول التفاعل بغياب الضوء على الرغم من إرتفاع درجة الحرارة إلى ٣٢٠ كلفن بوجود TiO_2 المجرد وإلى ٣١٦ كلفن بوجود TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين.ومن ذلك نستنتج إن جميع التفاعلات اللاحقة التي تمت بوجود الإشعاع الشمسي عند درجة حرارة ٣١٦ كلفن و٣٢٠ كلفن هي تفاعلات ضوئية وليست حرارية.

٤-٤-٢ التفاعلات الضوئية بوجود ضوء الشمس:

وجد من خلال ملاحظة نتائج استعمال الإشعاع الشمسي بدلا" من المصباح الزئبقي في تفاعلات الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل إنها ذات كفاءة أكبر ي تكوين البنزالديهايد، إذ بلغت سرعة التفاعل الضوئي من دون استعمال أشعة الشمس و TiO_2 المجرد ٩×١٠$^{-٦}$ مول .لتر$^{-١}$.ثا$^{-١}$، في حين كانت سرعة التفاعل باستعمال المصباح و TiO_2 المجرد مساوية إلى ٢×١٠$^{-٦}$ مول .لتر$^{-١}$.ثا$^{-١}$ عند درجة حرارة٣٢٠ كلفن،ووجد إن سرعة تفاعل الأكسدة الضوئية لكحول البنزايل باستعمال أشعة الشمس و TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين أكبر منه عندما تتم عملية التشعيع بوساطة المصباح الزئبقي عند نفس الدرجة الحرارية وبحسب النتائج الموضحة في الجدول الآتي:

الجدول(٤-٢): سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال أشعة الشمس والمصباح الزئبقي.

	Rate *١٠^{٦} by using sun light Mole.L$^{-١}$.sec$^{-١}$	Rate *١٠^{٦} by using Lamp light Mole.L$^{-١}$.sec$^{-١}$	T k
TiO_2	٩.٠	٢.٠	٣٢٠
TiO_2 +Riboflavin	١١.٥	٥.٢	٣١٦

من المعروف أن شدة التفاعل الضوئي المحفز تتناسب طرديا" مع شدة الإشعاع الساقط على مزيج التفاعل،وعلى هذا الأساس يمكن تفسير الزيادة الحاصلة في سرعة تكوين البنزالديهايد باستعمال الإشعاع الشمسي، إذ أن شدة الإشعاع الساقط من أشعة الشمس أكبر بكثير من شدة الأشعاع الساقط من المصباح الزئبقي والبالغة قيمتها ٤.٣٣× ١٠ $^{-٦}$ أنشتاين. ثا$^{-١}$المحسوبة باستعمال الطريقة الأكتينومترية.

٤-٥آلية التفاعل المقترحه Proposed Mechanism

٤-٥-١ باستعمال ٢ TiO المجرد.

تتضمن الخطوة الأولى من التفاعل الضوئي غير المتجانس والمحفز باستعمال ثاني اوكسيد التيتانيوم عاملا" مساعدا" توليد الإلكترونات والثقوب الضوئيه ومن ثم فصلها بحسب المعادلة الاتية.

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2 (e^- + h^+) \longrightarrow e^- + h^+$$

تميل الثقوب الموجبه للحركه نحو السطح اذ يمسك بوساطة مجاميع الهيدروكسيل في حين تمسك الالكترونات بوساطة غاز الأوكسجين الممتز على سطح العامل المساعد [١٦٧].

$$e^- + O_{2(ads)} \rightarrow O^-_{2(ads)} \qquad \ldots\ldots\ldots (٤-١٤)$$

$$O^-H_{(s)} + h^+ \rightarrow OH(s) \qquad \ldots\ldots\ldots (٤-١٥)$$

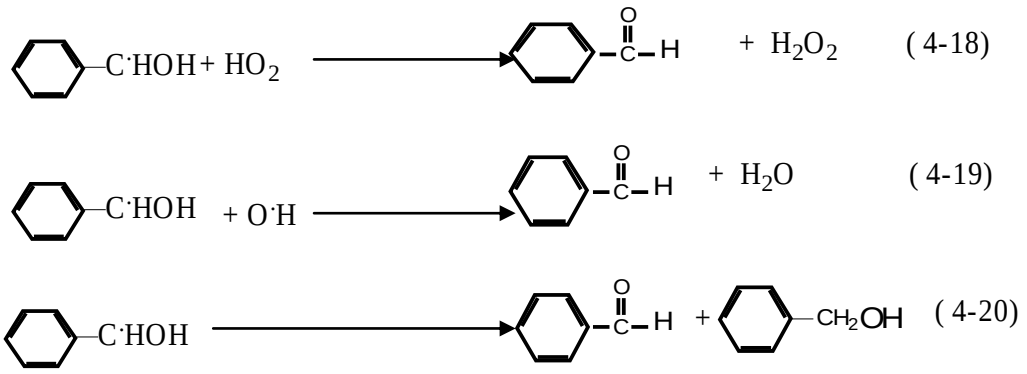
ثم تدخل هذه الجذور في خطوات لاحقه تتضمن نزع البروتونات من الكحول.

$$O^{\cdot}H_{(s)} + \bigcirc\!\!-CH_2OH \longrightarrow \bigcirc\!\!-C^{\cdot}HOH + H_2O \qquad (4\text{-}16)$$

$$O_{2(ads)}^{-} + H_2O \rightarrow \bar{O}H + H\dot{O}_2$$

.....(٤-١٧)

ويرى الباحث Bickly وJayanty [٨٦] ان الجذور $HO_2^{\cdot}, OH$ هي الأجزاء الفعالة في أكسدة الكحول الى الألديهايد المقابل وبحسب المعادلات الآتية:



(4-18)

(4-19)

(4-20)

ويقترح الباحث Cundall وجماعته [١٦٨] ان البيروكسيد المتكون من المعادله (٤-١٨) يتكون ايضا من تفاعل جذور HO_2 مع بعضها وبحسب المعادلة الاتيه.

$$2HO_2^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \ldots(٤-٢١)$$

او يتكون من التفاعل الاتي.

$$\text{١/٢ } H_2O_2 \longrightarrow \text{١/٢ } O_2 + H + e \qquad \ldots.(٤-٢٢)$$

ويفضل الالكترون الانتقال الى H_2O_2 بحسب المعادله الاتيه.

$$OH_{(S)} + OH \longrightarrow H_2O_2 + e \qquad \ldots(٤-٢٣)$$

حيث تستهلك الجذور على سطح العامل المساعد وكما هو موضح في المعادلات السابقة.

٢ - باستعمال المتحسسات الضوئية

تتضمن الخطوة الاولى من هذه الاليه هي اثارة جزيئة المتحسس الضوئي بوساطة الضوء.

$$S \xrightarrow{hv} S^* \qquad \ldots.(٤-٢٤)$$

وتسلك دقائق العامل المساعد كوسط ناقل للشحنه حيث تقوم باخماد الحاله المثارة(Quenching) للمحسس المثار وتنتقل الالكترونات الى حزمة توصيل TiO_2

$$S^* + TiO_2 \longrightarrow S^+ + TiO_2 (e^-) \qquad \ldots.(٤-٢٥$$

تستخدم هذه الالكترونات في اختزال جزيئات الأوكسجين الممتزة على سطح أيونات السوبر أوكساید كما هو الحال عند استعمال TiO_2 المجرد والاختلاف هنا هو عدم وجود الثقوب الموجبة لكي ترتبط مع الالكترونات المتواجدة في حزمة التوصيل،إذ يتم توليد الثقوب الضوئية من خلال الأكسدة المباشرة

للصيغة المختزلة للصبغة تحت تأثير الانتشار خلال الصيغة المزدوجة للسطح البيني وبذلك يتم توليد الألكترونات والثقوب الضوئية بطريقة غير مباشرة.
يمكن ان يتم التفاعل الرجوعي بين الصيغة المؤكسدة للصبغة (S^*) والألكترونات المتواجدة في المحلول أو على سطح العامل المساعد مؤديا" الى التقليل من كفاءة عملية الأكسدة الضوئية.كذلك يستخدم واهبا" مناسبا" للألكترونات لزيادة كفاءة عملية التحفيز الضوئي إذ تثار جزيئات الواهب الألكتروني ثم تقوم باختزال الصيغة S^+ للمتحسس الى الصيغة S بحسب المعادلة الآتية:

$$S^+ + D \longrightarrow S + D^+ \qquad \ldots\ldots\ldots(٤-٢٦)$$

٤-٦ الاستنتاجات : Conclusions

من النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث تم استنتاج ما يلي :-
١-ان الضوء والعامل المساعد $TiO_٢$ عاملان اساسيان في تفاعل الاكسدة الضوئيه للكحول .

٢١-أهمية وجود الاوكسجين كماسك للالكترونات على سطح $TiO_٢$ مما يؤدي الى التقليل من التفاعل الرجوعي مع الثقوب الموجبه .
٣-انعدام الفعاليه تقريبا في حالة امرار غاز $N_٢$ بوجود$TiO_٢$ المجرد في سائل الكحول .

٤-الحصول على قيم متقاربة جدا" من طاقة التنشيط في حالة استعمال $TiO_٢$ المجرد والمحسس بوساطة صبغتي الريبوفلافين والسفرانين O
٥- التاثير الكبير للحلقة الارماتية في زيادة امتزاز الكحول على سطح العامل المساعد؛ لما هذه الحلقة من كثافة الكترونية عالية .
٦-امكانية استعمال الاشعاع الشمسي في احداث تفاعل الاكسده الضوئيه باستعمال $TiO_٢$المجرد وكذلك المحسس باستعمال الاصباغ العضويه مما يؤكد ان $TiO_٢$ له امتصاصات تقع ضمن المنطقه المرئيه زيادة" على امتصاصه في المنطقه فوق البنفسجيه .

٤-٧ التوصيات :-

١-دراسة استعمال محاليل اصباغ اخرى ذات اطياف امتصاص تغطي منطقه واسعه من الطيف المرئي وتتداخل بصوره جيده مع طيف $TiO_٢$
٢-ادخال مجاميع معوضه على الحلقه الاروماتيه ودراسة تاثيرها على سرعة التفاعل .
٣-استعمال مركبات عضويه اخرى وخاصه الفينولات والكحولات الثانويه التي تحتوي على حلقات اروماتيه .
٤-دراسة استعمال ضوء ذي طول موجي منفرد لانجاز مثل هذه التفاعلات .
٥-امكانية استعمال $TiO_٢$ واشعة الشمس في التخلص من الملوثات ولاسيما المخلفات النفطيه .
٦-استعمال $TiO_٢$ بشكل رقوق سواء في النظام المستخدم في هذا البحث او الانظمه الاخرى .

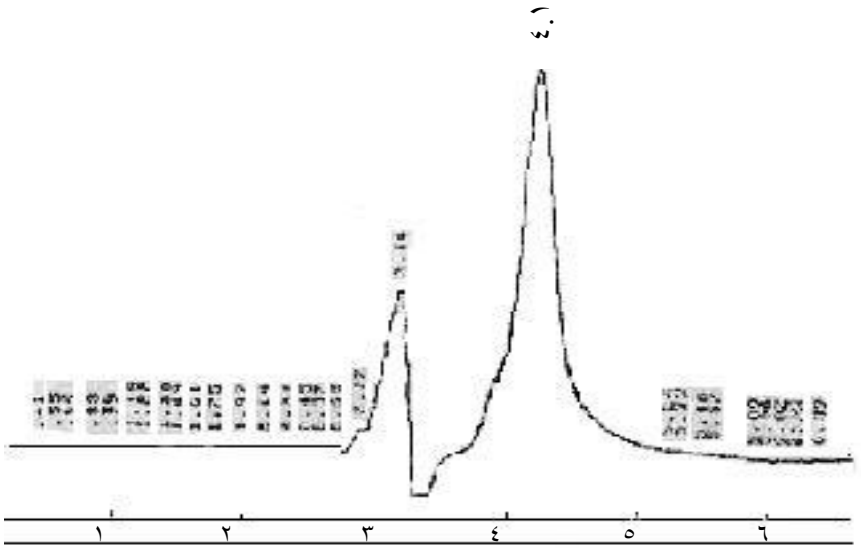
قائمة الجداول

رقم الجدول	الموضوع	الصفحة
١-١	نسبة تحول الكحولات إلى الألديهايدات والكيتونات المقابلة	٢٢
١-٢	منحني معايرة الـ $FeSO_4$ لحساب معامل الممتصية المولاري	٣٩
٢-٢	**منحني المعايرة القياسي للبنزالدهايد في كحول البنزايل بإستعمال الطريقة الطيفية**	٤١
١-٣	**سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال كميات مختلفة من TiO_2 عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.**	٤٣
٢-٣	العلاقة بين سرع تكوين البنزالديهايد وكمية TiO_2	٤٤
٣-٣	سرع تكوين البنزالديهايد باستعمالTiO_2 عند ظروف جوية مختلفة.	٤٦
٤-٣	**تغير تراكيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال ٠.٤ غم.لتر$^{-1}$ TiO_2 وتراكيز مختلفة من كحول البنزايل عند ٢٩٣ كلفن.**	٤٨
٥-٣	**العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تركيز الكحول.**	٤٩
٦-٣	سرع تفاعل تكوين البنزالديهايد باستعمالTiO_2المجرد عند درجات حرارية مختلفة.	٥٠
٧-٣	**العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 المجرد.**	٥١
٨-٣	**سرع تفاعل تكوين البنزالديهايد باستعمال TiO_2 وصبغة السفرانينO عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن**	٥٢
٩-٣	تغير تركيز البنزالديهايد المتكون مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 وتراكيز مختلفة من صبغة الرايبوفلافين عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن	٥٤
١٠-٣	تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 و صبغة السفرانينOعند درجة حرارية مختلفة.	٥٦
١١-٣	**العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة السفرانين O.**	٥٧
١٢-٣	تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين عند درجات حرارية مختلفة.	٥٨
١٣-٣	العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين.	٥٩
١٤-٣	**سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال TiO_2 المجرد واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣٢٠ كلفن.**	٦١
١٥-٣	سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال TiO_2 وصبغة الرايبوفلافين واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣١٦ كلفن	٦٢
١-٤	سرع التكوين البنزالديهايد وطاقات التنشيط باستعمال ٠.٤ غم .لتر$^{-1}$ من TiO_2 المجرد والمحسس.	٧٣
٢-٤	**سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال أشعة الشمس والمصباح الزئبقي.**	٧٥

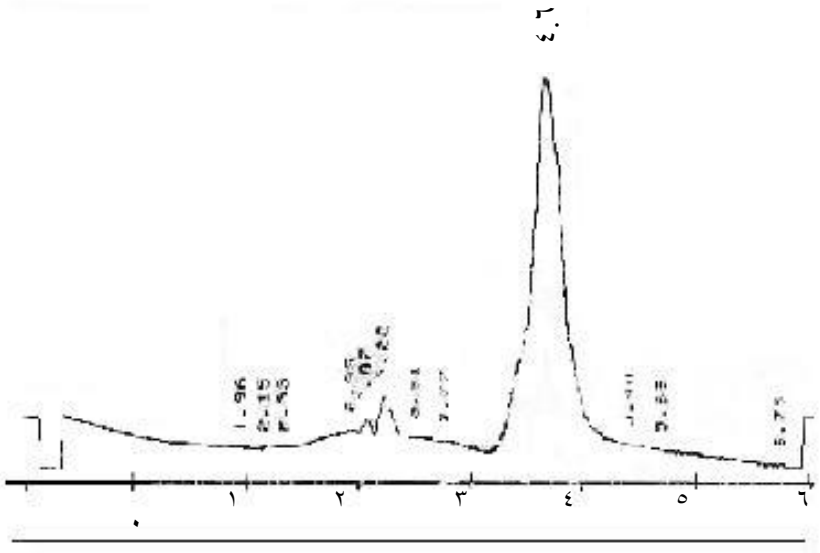
قائمة الأشكال

رقم الشكل	الموضوع	الصفحة
٢-٢	منحني المعايرة للـ $Fe^{+٢}$ عند التشعيع في طول موجي ٥١٠ نانومتر	٣٩
٢-٤	منحني المعايرة وعلاقة الإمتصاصية بتركيز البنزالديهايد	٤١
٣-١	سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال كميات مختلفة من $TiO_٢$ عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.	٤٤
٣-٢	سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال كميات مختلفة من $TiO_٢$ عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.	٤٥
٣-٣	سرع تكوين البنزالديهايد مع زمن تشعيع مختلف باستعمال$TiO_٢$ عند ظروف جوية مختلفة.	٤٦
٣-٥	العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تركيز كحول البنزويل عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.	٤٩
٣-٦	تغير تراكيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال ٠.٤ غم.لتر$^{-١}$ $TiO_٢$ وتراكيز مختلفة من كحول البنزايل عند ٢٩٣ كلفن.	٥٠
٣-٧	العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تركيز كحول البنزويل عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن.	٥١
٣-٨	تغير تراكيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال ٠.٤ غم.لتر$^{-١}$ $TiO_٢$ عند درجات حرارية مختلفة.	٥٣
٣-٨	العلاقة بين سرعة تكوين البنزالديهايد مع مقلوب درجة الحرارة باستعمال $TiO_٢$ المجرد.	٥٣
٣-٩	علاقة سرعة تكون البنزالديهايد الناتج من تفاعل الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل بالتراكيز المختلفة من صبغة السفرانين O.	٥٥
٣-١٠	تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال $TiO_٢$ وتراكيز مختلفة من صبغة الرايبوفلافين عند درجة حرارة ٢٩٣ كلفن	٥٥
٣-١١	علاقة تركيز البنزالديهايد الناتج من تفاعل الاكسدة الضوئية المحفزة لكحول البنزايل بالتراكيز المختلفة من صبغة الرابيوفلافين	٥٦
٣-١٢	**تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال $TiO_٢$ ووجود صبغة السفرانينO بتركيز ٢.٥ × ١٠$^{-٦}$مول.لتر$^{-١}$ عند درجات حرارية مختلفة.**	٥٧
٣-١٣	لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال $TiO_٢$ وصبغة السفرانين O.	٥٧
٣-١٤	تغير تركيز البنزالديهايد مع زمن التشعيع باستعمال $TiO_٢$ وصبغة الرايبوفلافيـن بتركيز٥ × ١٠$^{-٦}$مول.لتر$^{-١}$عند درجات حرارية مختلفة.	٥٨
٣-١٥	العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة باستعمال $TiO_٢$ وصبغة الرايبوفلافين	٥٩
٣-١٦	سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال $TiO_٢$ المجرد واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣٢٠ كلفن.	٦٢
٣-١٧	سرع تكوين البنزالديهايد باستعمال $TiO_٢$ وصبغة الرايبوفلافين واشعة الشمس عند درجة حرارة ٣١٦ كلفن.	٦٣
٣-١٨	كروماتوكرام تحليل لكحول البنزايل النقي (زمن الإحتجاز٤.١٧ دقيقة)	٦٣
٣-١٩	كروماتوكرام تحليل HPLC للبنزانال النقي (زمن الإحتجاز ٤.٦٥ دقيقة)	٦٤
٣-٢٠	كروماتوكرام تحليل HPLC لمزيج من كحول البنزايل والبنزالديهايد	٦٤

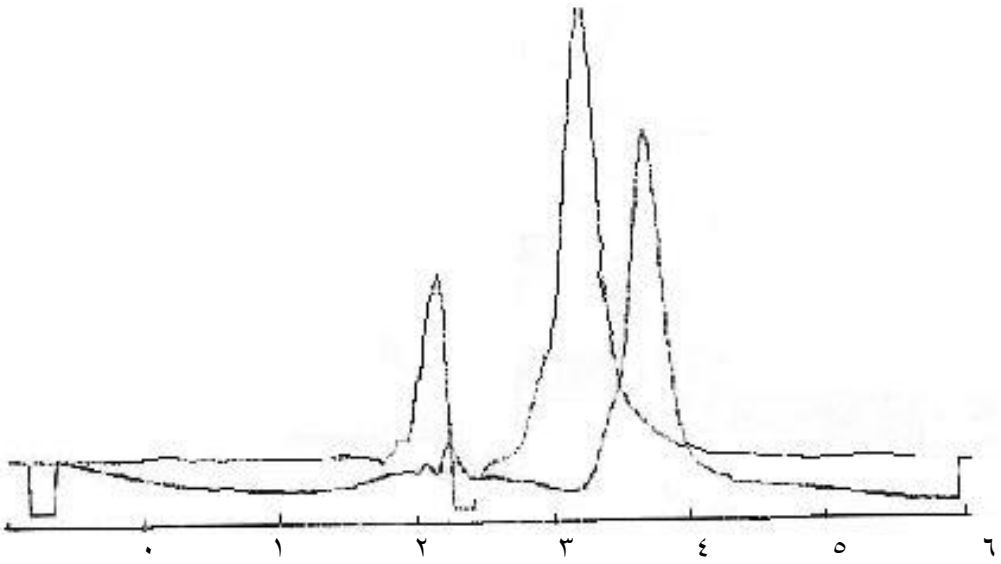
٣-٢١	كروماتوكرام تحليل HPLC للأكسدة الضوئية لكحول البنزايل إلى البنزالديهايد بإستعمال TiO_2 المجرد وأشعة الشمس	٦٤
٤-١	عملية الإثارة ونقل الشحنة بين المتحسس ودقيقة شبه الموصل	٧٠
٤-٢	تركيب صبغتي الرايبوفلافين والسفرانين O	٧١
٤-٣	العلاقة بين لوغاريتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة بوجود TiO_2 المجرد والمحسس	٧٣
٤-٤	مخطط الطيف الشمسي عند مستوى سطح البحر وبصورة عمودية	٧٤



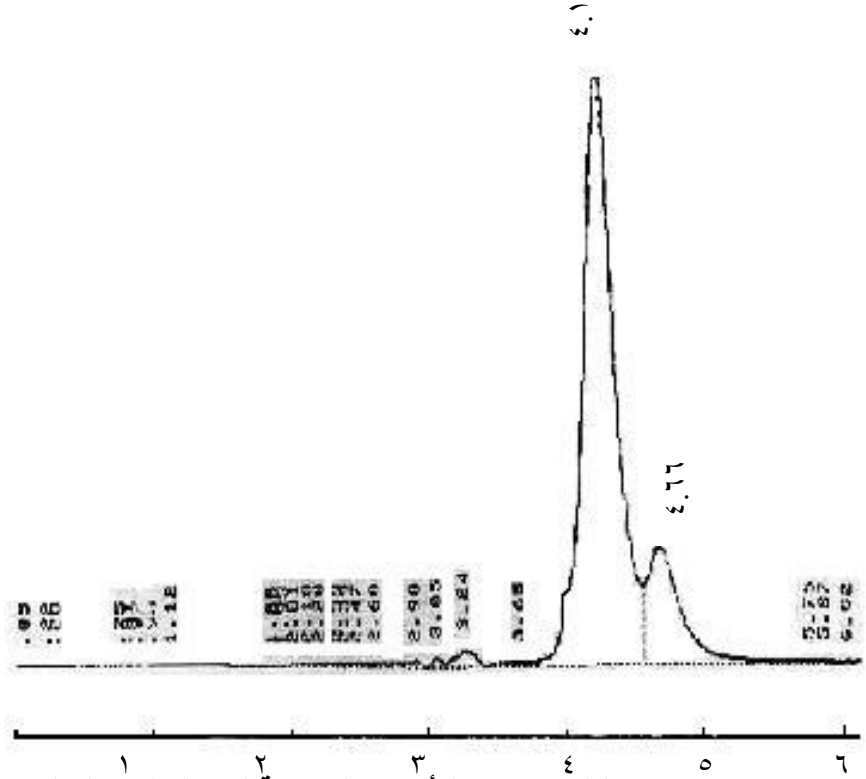
الشكل (٣-١٨): كروماتوكرام تحليل HPLC لكحول البنزايل النقي.



الشكل (٣-١٩): كروماتوكرام تحليل HPLC للبنزالديهايد النقي.



الشكل (٣-٢٠): كروماتوكرام تحليل HPLC لمزيج من كحول البنزايل والبنزالديهايد .



الشكل (٣-٢١): كروماتوكرام تحليل HPLC للأكسدة الضوئية لكحول البنزايل إلى البنزالديهايد باستخدام TiO_2. المجرد وأشعة الشمس.