

الصيدلة الفيزيائية

ص. نور يوسف آغا

المواد الفعالة ضوئياً

المواد القادرة على
كسر الضوء هي:
جميع المركبات دون
استثناء

المواد الفعالة ضوئياً
(التي تحوي على
Chiral centre) هي
المواد القادرة على حرف
الضوء المستقطب.

المواد القادرة على
امتصاص أشعة UV هي:
المواد الحاوية على
مجموعة مولدة
للون (شفافة).

المواد القادرة على
امتصاص الأشعة المرئية
هي: المواد الملونة.

طرق التحليل الطيفي الضوئي

Spectrophotometric methods

التحليل الضوئي

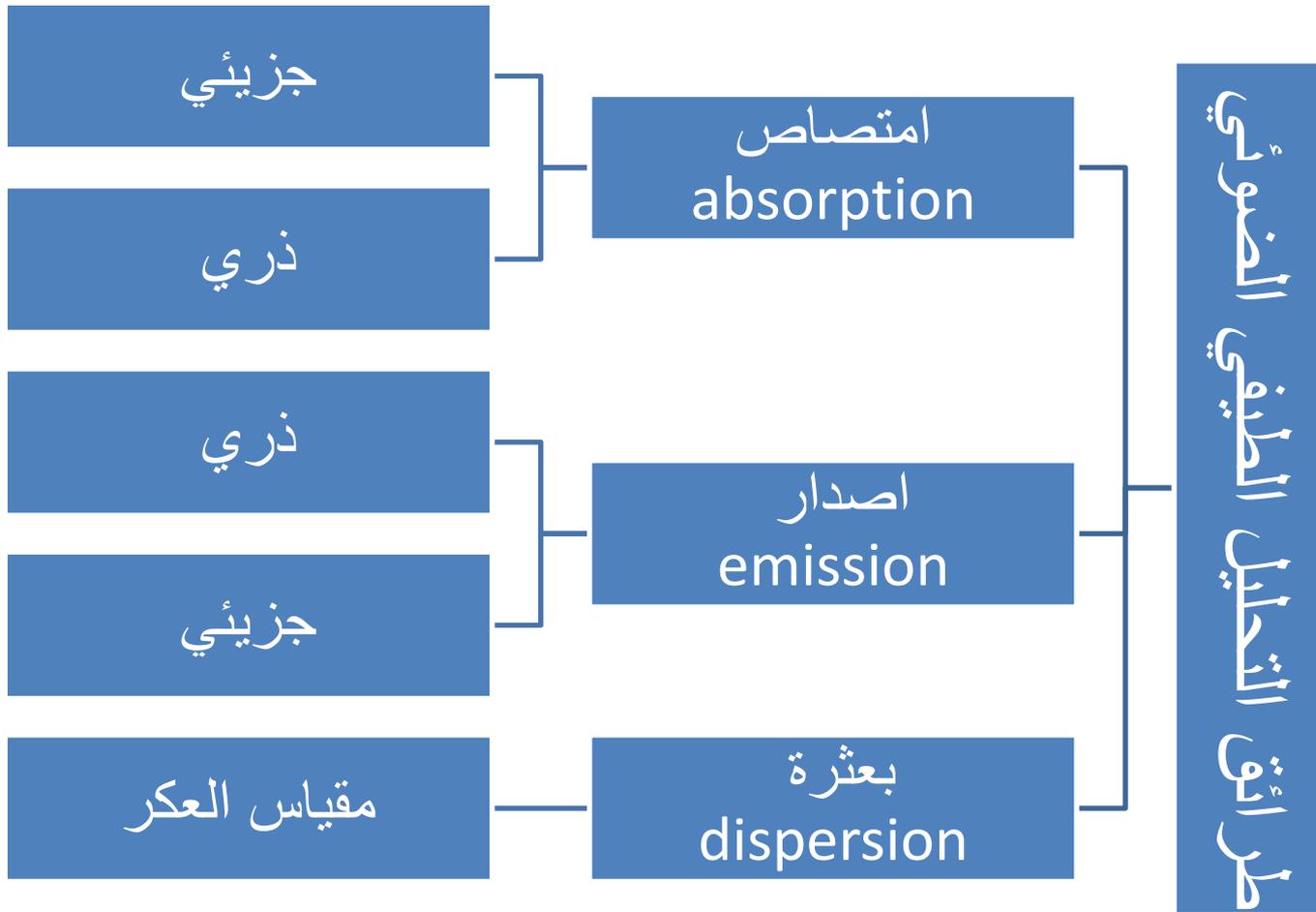
- هو واحد من أكثر طرق التحليل أهمية وهو يستخدم على نطاق واسع في الكيمياء الحيوية (معايرة سكر، شحوم، حمض البول، حمض البولة، فيتامينات...).

1. سهولة الاستخدام.
2. النتائج الدقيقة (قريبة من الحقيقية).
3. السرعة.
4. قلة التكلفة.
5. الحساسية العالية التي تتمتع بها.
(تسمح بتحليل كميات ضئيلة جداً من المواد البيولوجية الخاضعة للتحليل)

ويعتبر من الطرق المستخدمة وواسعة الانتشار بكل مخابر التحليل ومعامل الأدوية وذلك بسبب:

طرائق التحليل الطيفي الضوئي (الامتصاص، الإصدار، البعثة)

- عبارة عن طرق نستخدمها في القياس سواء كان القياس كيميائي أو كمي.



الامتصاص الضوئي Absorption

الامتصاص نوعان:

ذري: في حال كانت ذرات المادة هي التي تمتص الضوء وأكثر التجارب تكون على ذرات المعادن ففي هذه الحالة نستخدم جهاز Atomic Absorption الذي يستخدم في معايرة المعادن وذرات المعادن.

جزيئي: قد تكون الجزيئات (جزيئة كاملة) هي القادرة على امتصاص الضوء مثل: جزيئات المادة الدوائية بأكملها، جزيئة الجلوكوز في الدم، الشحوم جميعها عبارة عن جزيئات تقوم بامتصاص الضوء وإعطاء مؤشر على العلاقة بين الامتصاص والتركيز (يمكننا معرفة التركيز من خلال الامتصاص).

هذه الحالة نستخدم الامتصاص في مجال الأشعة المرئية، Vis والأشعة فوق البنفسجية، UV والأشعة تحت الحمراء IR.

الإصدار الضوئي Emission

- الذرة أو الجزيئة تمتص جزء من الشعاع الضوئي فتنتقل إلى مستوى قدروي أعلى ولكن تكون بهذه الحالة غير مستقرة فتعود إلى المستوى القدروي السابق بعد أن تبتث الطاقة التي امتصتها على شكل إصدار ضوئي، نقيس هذا الضوء والذي يتناسب مع عدد الذرات أو الجزيئات فنعلم التركيز من خلال معرفة كمية الضوء الصادر.

الإصدار الضوئي Emission

وهناك نوعان للإصدار الضوئي:

ذري: حيث يمكن للذرة أن تصدر الضوء، ويتم قياس إشعاع الضوء الصادر بمقياس الطيف اللهبى
Flame photometry.

جزيئي: فالجزيئة تصدر الطاقة بعد تحريضها باستخدام الضوء ونستخدم في هذه الحالة جهاز يدعى مقياس التألّق، Fluorescence spectrophotometry تتم معايرة معادن الصوديوم والبوتاسيوم عليه.

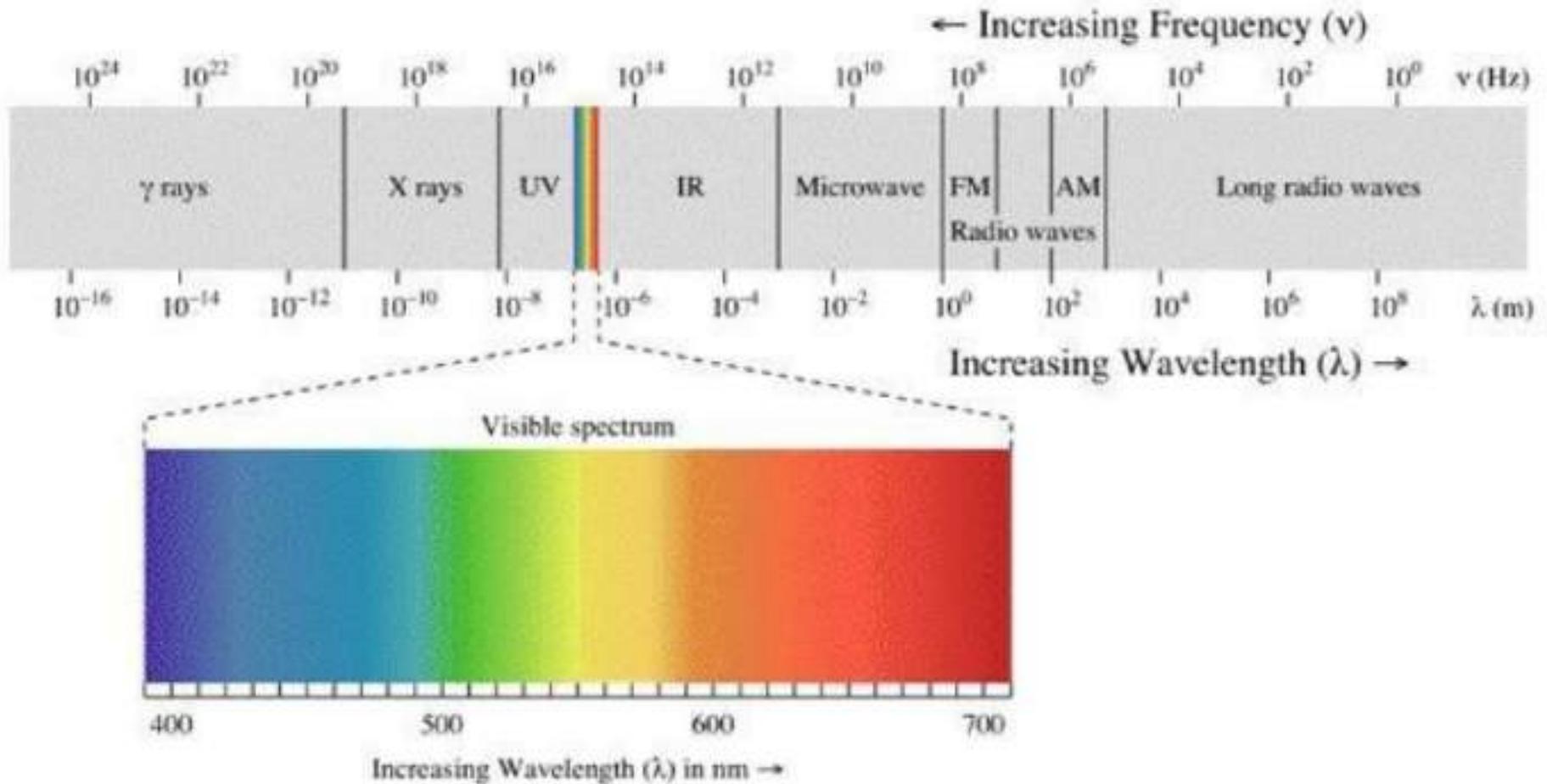
- في حالة الامتصاص: يتم الانتقال إلى مستوى قدروي أعلى.
- في حالة الإصدار: يتم الانتقال إلى مستوى قدروي أسفل.

ويوجد دائماً فرق في الطاقة بين المستويين القدرويين، في حالة الامتصاص أو الإصدار يعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

- E_2 : الطاقة في المستوى القدروي الأعلى.
- E_1 : الطاقة في المستوى القدروي الأدنى.
- h : ثابت بلانك ويعادل 6.624×10^{-34} جول/ثا.
- ν : تواتر الشعاع الضوئي. Frequency. (وهو عدد الأمواج الصادرة عن المنبع الضوئي في الثانية وواحدته هي الفرزل وهو يعادل 10^{12} موجة/ثا.)

طيف الأشعة الكهرطيسية



- يمتد طيف الأشعة الكهرطيسية من الأمواج فوق القصيرة حتى الأمواج الراديوية.
- مجال الأشعة الضوئية المرئية يحتل جزء صغير من طيف الإشعاعات الكهرطيسية، حيث يمتد بين 4000 إلى 7500 أنغستروم (400 ← 750 نانومتر)
- وهو يضم ألوان الطيف السبعة (بنفسجي - نيلى - أزرق - أخضر - أصفر - برتقالي - أحمر).
- حيث أن الأشعة المرئية تبدأ بالشعاع ذو طول الموجة 400nm (4000Å) وهو الشعاع **البنفسجي** وتنتهي بالشعاع ذو طول الموجة 700nm (7000Å) وهو الشعاع **الأحمر**.

- الشعاع فوق البنفسجي UV (مجاله بين 200nm و 400 nmطاقته أعلى من البنفسجي وبالتالي طول موجته أقل).

- الشعاع تحت الأحمر IR (مجاله فوق ال 700nmطاقته أقل من الأحمر وبالتالي طول موجته أعلى).

- العلاقة بين طول الموجة والطاقة علاقة عكسية أي أنه كلما ازداد طول الموجة قلت طاقتها وكلما قل طول الموجة كبرت طاقتها .. لذلك يكون الشعاع فوق البنفسجي أغنى بالطاقة من الشعاع تحت الأحمر

الوحدات المستخدمة في قياس أطوال الأمواج

Angstrom	الأنغستروم A°
Nanometer	النانومتر nm
Micrometer	الميكرومتر μm
Centimeter	السنتمتر cm
Meter	المتر m

- $\text{Å} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-8} \text{cm} = 10^{-10} \text{m}.$
- $\text{nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10 \text{Å} = 10^{-9} \text{m}.$
- $\mu\text{m} = 10^4 \text{Å} = 10^{-6} \text{m}.$

- الإنغستروم والنانومتر تستخدم كثيراً في مجالي ال
UV وال Vis.

- بينما في مجال الأشعة تحت الحمراء R| تستخدم وحدات أكبر
بسبب ازدياد أطوال الأمواج.. لذلك
نستخدم واحدة الميكرومتر $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}.$

الطاقة الكلية التي يحملها أي
جزيء ناتجة عن مجموع
ثلاثة أنواع من الطاقة:

Rotational Energy
(E_r) طاقة دورانية
ناتجة عن دوران
الجزيء حول محوره.

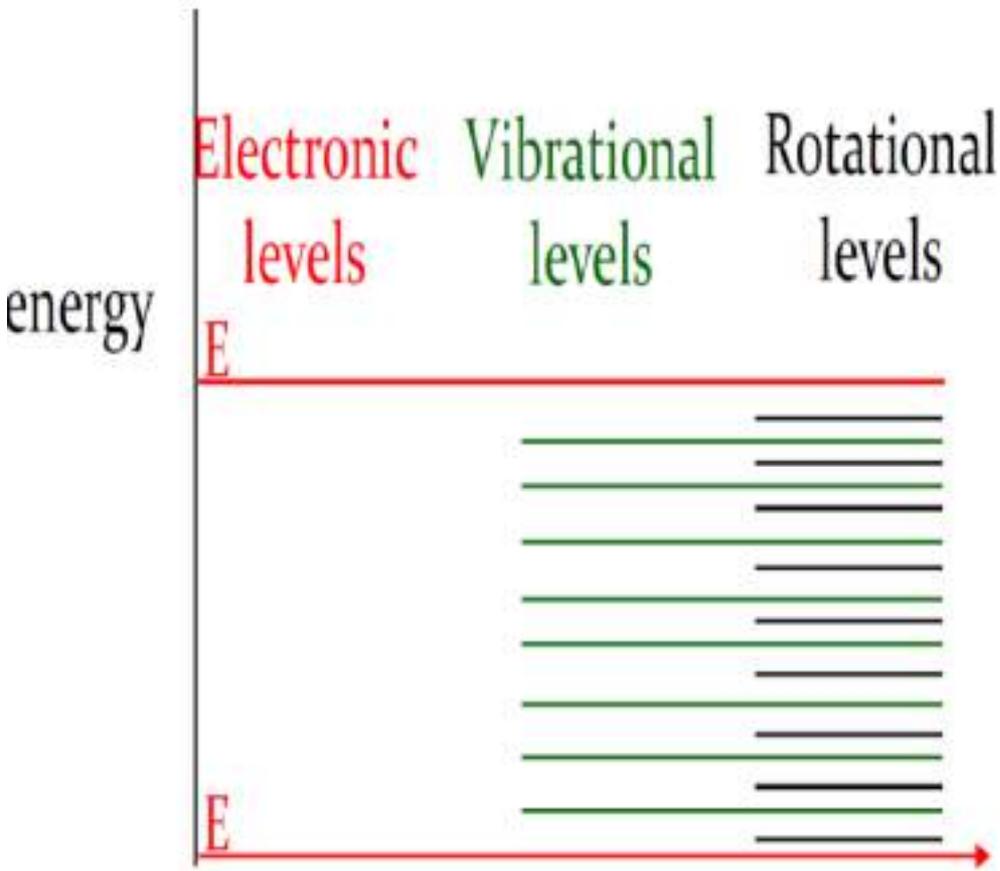
Vibrational Energy :
(E_v) طاقة اهتزازية
ناتجة عن اهتزاز
النواة.

Electronic Energy :
(E_e) طاقة إلكترونية
ناتجة عن توزيع
الإلكترونات على المدارات
المختلفة للذرة.

$$E_{tot} = E_e + E_v + E_r$$

- لكل جزيئة مجموعات من حالات الطاقة تسمى سويات الطاقة، تقسم إلى:

Electronic, Vibrational, Rotational.



- نلاحظ من الشكل التالي:
الفرق بين مستويين
الالكترونيين (باللون الأحمر)
كبير، لذلك يتطلب الانتقال من
مستوى إلكتروني أول إلى
مستوى إلكتروني ثاني
امتصاص كمية كبيرة من
الطاقة (امتصاص أشعة لها
طول موجة قصير).

- أما المستويات الاهتزازية (باللون الأخضر) أقرب إلى بعضها، أي كمية الطاقة التي يجب امتصاصها للانتقال بين مستويين اهتزازيين أقل من الطاقة اللازمة للانتقال بين مستويين الكترونيين.
- بينما المستويات الدورانية (باللون الأسود) فهي قريبة من بعضها جداً، لذلك تكون الطاقة التي يجب امتصاصها للانتقال بين المستويات الدورانية قليلة جداً.

بما أن الطاقة الممتصة كبيرة نسبياً بأطيف الـ UV و الـ Vis فهذا يعني أنها تسبب تغيراً في الحركات الالكترونية (تنقلات الكترونية) يرافقها حركات اهتزازية وحركات دورانية ذلك لأن طاقتها عالية.

الامتصاص في المجال تحت الأحمر القريب تكفي طاقته ليسبب انتقالاً بين مستوي اهتزازي أول ومستوي اهتزازي ثانٍ وهو يسبب انتقالات دورانية أيضاً.

الامتصاص في المجال تحت الأحمر البعيد طاقته صغيرة جداً تكفي لانتقال صغير مثل الانتقال بين مستوى دوراني أول ومستوى دوراني ثانٍ

الخلاصة

- عند تغيير المستوى الإلكتروني (أو عند حدوث انتقال إلكتروني) نحتاج إلى **طاقة تمتلكها ال UV و Vis** لأنها قادرة على أن تسبب انتقال للإلكترونات، بينما **الأشعة تحت الحمراء** طاقتها قليلة فإما أن تسبب انتقال اهتزازي أو دوراني
- **والأشعة تحت الحمراء البعيدة** (أطوال موجاتها عالية جداً) تسبب فقط انتقال دوراني...
- ونستنتج مما سبق أن تغير الحركة الإلكترونية يكون بسبب **الأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية فقط!**

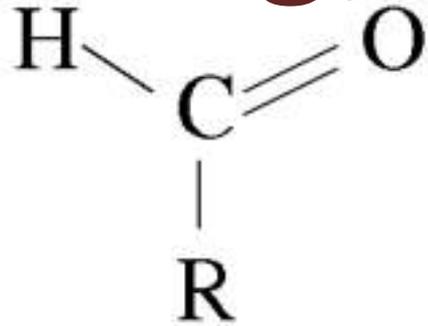
- نسمي اشعة VIS و UV **Electronic Spectroscopy**
- وذلك لأنها قادرة على أن تسبب تغيير في السويات الإلكترونية.
- امتصاص المجال تحت الأحمر **أكثر نوعية** من امتصاص المجال UV و Vis!؟
- لأن مجال ال **UV و Vis** تتغير الحركات الثلاثة للجزيئة (الإلكترونية والاهتزازية والدورانية) مما يؤدي إلى الفوضى وبذلك لا نستطيع تمييز الحركة الجزيئية.
- بينما عند امتصاص أشعة **IR** تتغير فيه إما الحركة الدورانية أو الحركة الاهتزازية ، أما امتصاص الأشعة تحت الحمراء البعيدة يؤدي إلى تغير الحركة الدورانية فقط مما يدل على النوعية العالية للمجال تحت الأحمر..
- حيث نستطيع معرفة الذرة التي تحركت (دارت) ← وبالتالي تحديد بنية المادة

- **بنية المادة:** تعني الوظائف التي تمتلكها (CH₃ – OH – CO) وذلك لأن ال OH تهتز بطول موجة مختلف عن ال CO.. على سبيل المثال: الاهتزاز بطول موجة 1600 عائد لوظيفة OH مثلاً.
- عند رؤية الطيف نستطيع معرفة بنية المركب، لذلك يستخدم الطيف تحت الأحمر في التحاليل الكيفية (لمعرفة بنية المادة)
- بينما الطيف UV و Vis لا نستطيع استخدامه لمعرفة بنية المادة لأنه لا يعطي حركة نوعية، حيث **نستفيد منه في التحاليل الكمية**

أنواع الأشعة ومجالها والتغيرات التي تحدثها

نوع الأشعة	طول الموجة	طبيعة الانتقالات التي تحدثها
أشعة غاما	أصغر من 0.01n.m	انتقالات نووية وهذا يعني أن طاقتها عالية جداً
أشعة x	(0.01-10)n.m	انتقالات للإلكترونات الداخلية
Uv البعيدة	(10-200)n.m	انتقالات للإلكترونات الخارجية
Uv القريبة	(200-380)n.m	
Visible	(380-780)n.m	
IR	(0.78-4) μ m	تغيرات اهتزازية ودورانية للجزيء
Microwave	(0.04-3)c.m	دوران جزيئي ومغزلي للإلكترونات
Radiowave	أكبر من 3c.m	تغيرات في الدوران المغزلي لنواة الذرة

الامتصاص في مجال الطيف المرئي وفوق البنفسجي



- تحدث الانتقالات ضمن مجالات الطاقة عندما يمتص المركب (الجزيء) ليكن لدينا مركب الفورم ألدهيد التغيرات التي تحدث عندما يمتص طاقة

من الناحية الكيميائية يمتلك المركب روابط أحادية σ وروابط ثنائية π و أزواج من الإلكترونات الحرة..
فعندما يمتص الجزيء الطاقة (يتهيج) \leftarrow تنتقل ال e الموجودة في الرابطة σ إلى مستوي قدروي أعلى σ^*
الإلكترونات الموجودة في الرابطة الثنائية تنتقل من مدار π إلى مدار مُهَيَّج أكثر وهو π^*

- يوجد لدينا نوعين من التقلات الحرة:
(1) انتقال من النوع $n-\sigma^*$: يحدث عندما يكون بجانب الذرة n رابطة أحادية σ
(2) انتقال من النوع $n-\pi^*$: يحدث عندما يكون بجانب الذرة n رابطة ثنائية π .

• ملاحظة: كل تنقل في الطيف يعطي قمة للامتصاص

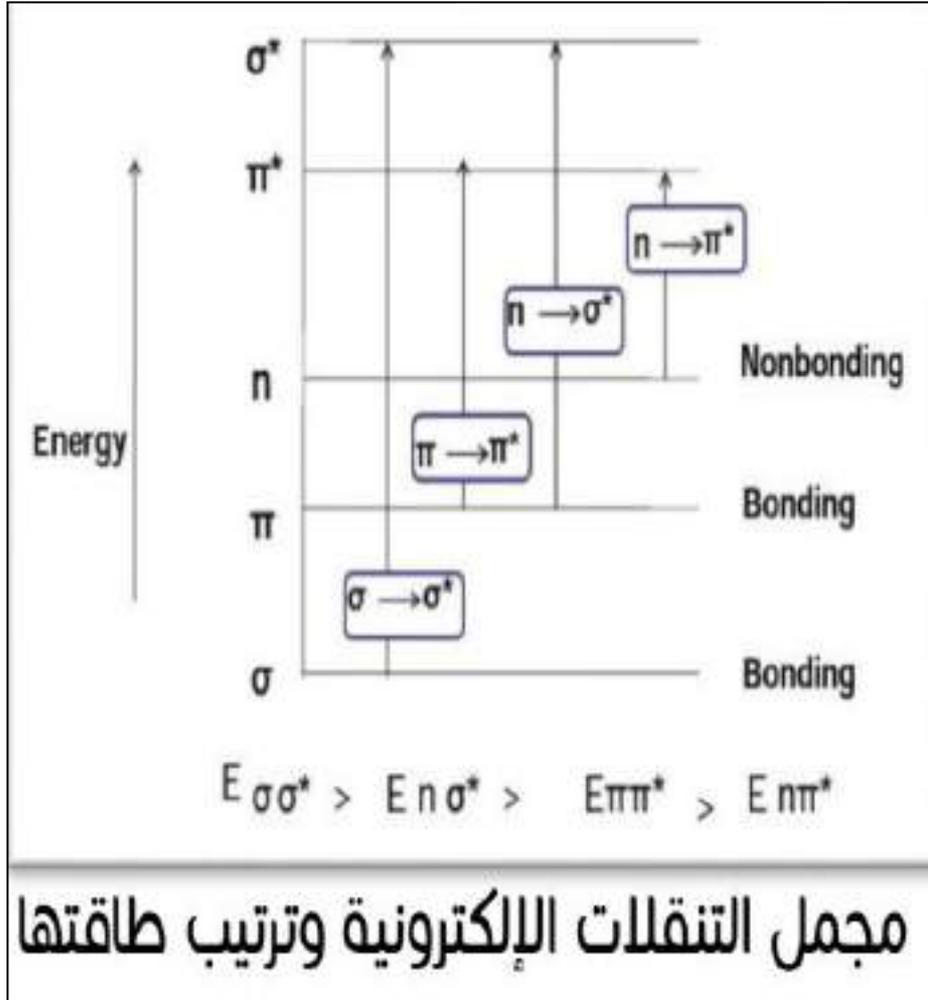
• يوجد أربعة أنواع من التتقلات التي تحدث عندما يمتص مركب ما طاقة وكل نوع يحدث بطول موجة معين ويحتاج لطاقة مادة معينة أيضاً..

(1) $\sigma - \sigma^*$ (رابطة أحادية.)

(2) $n - \sigma^*$ (إلكترونات حرة وبجانبها رابطة أحادية.)

(3) $\pi - \pi^*$ (رابطة مضاعفة.)

(4) $n - \pi^*$ (إلكترونات حرة وبجانبها رابطة مضاعفة)



- نلاحظ من المخطط المجاور أن:
- التنقل من النوع $\sigma - \sigma^*$ يحتاج لطاقة عالية جداً (وبالتالي يكون طول الموجة عنده قصير).
- الطاقة اللازمة لتنقل النوع $n - \sigma^*$ أقل من طاقة $\sigma - \sigma^*$
- طاقة التنقل لكل من
- $n - \pi^*$ و $\pi - \pi^*$ تكون أقل من طاقة $n - \sigma^*$ و $\sigma - \sigma^*$

- وبالتالي يكون ترتيب التنقلات حسب حاجتها للطاقة هو:

$$E\sigma - \sigma^* > E n-\sigma^* > E \pi-\pi^* > E n - \pi^*$$

- التنقل من النوع $\sigma - \sigma^*$ يحتاج لطاقة أكبر من طاقة ال UV لذلك إذا المركب يحوي روابط أحادية فقط لا يمكن معايرته بمجال ال UV

ملاحظات

- 1. الروابط الأحادية * $\sigma - \sigma$ لا تحدث بمجال الـ UV.
- 2. الروابط الثنائية أو الثلاثية * $\pi - \pi$ أو * $n - \pi$ (e حرة مع روابط مضاعفة) تحدث بمجال الـ UV.
- 3. أحياناً بعض التنقلات من النوع * $n - \sigma$ يكون قسم منها يحتاج لأشعة طاقتها أعلى من طاقة الـ UV والقسم الآخر منها يتم بمجال الـ UV.

وبذلك نتوصل إلى النتيجة التالية:
التنقلات التي نراها بالامتصاص
في مجال UV والمرئي هي:

$$\pi - \pi^* (1)$$

$$n - \pi^* (2)$$

$$(3) \text{ قسم من تنقلات } n - \sigma^*$$

أمثلة	مجال طول الموجة	نوع التنقل
C—C , C—H	150 >	$\sigma\sigma^*$
CH ₃ OH, CH ₃ Cl	150 - 260	$n\sigma^*$
C=C, C=O, C=N	180 - 500	$\pi\pi^*$
C=O, C=N, N=N, N=O	225 - 600	$n\pi^*$

- إن الانتقال $\sigma - \sigma^*$ يحتاج لطاقة كبيرة أكبر من طاقة الشعاع المرئي أو فوق البنفسجي لذلك **لاستطيع رؤية هذا التنقل نهائياً في مجال الـ UV** فهو يحتاج لطاقة كطاقة أشعة غاما أو X.
- قسم من المركبات التي تحوي **ذرة تحمل إلكترونات حرة** وبجانبها **رابطة أحادية** تبدي امتصاصاً للضوء في المجال UV.

مثال

• لدينا المركبات الهالوجينية المتشابهة التالية هي تبدي جميعها تنقلات من نوع $n\sigma^*$:



• علل المركبان (2) و (3) يمتصان الأشعة في مجال الـ UV بينما المركب (1) لا يمتص؟

- إن أحد الشروط الهامة حتى يكون للمركب انتقالات في مجال الـ UV هو أن يحتوي على رابطة مضاعفة، أو على ذرة تحمل الكترولونات حرة وبجانبها رابطة مضاعفة

- ما هي المركبات القادرة على امتصاص أشعة الـ UV؟

• **1. القمة الأولى هي $\pi - \pi$:**

لأنه يحتاج لطول موجة أقل
وطاقة أعلى من $n - \pi$ فسيكون
امتصاصه للطاقة كبير وبالتالي
تكون القمة عالية.

• **2. القمة الثانية هي $n - \pi$:**

لأنه يحتاج لطاقة أقل وبالتالي
طول موجة أكبر

يحدث تنقلات من النوع $\pi\pi$ و $n\pi$
وتكون القمتان عبارة هما:

كلما كان
الامتصاص أكبر
كانت القمة أكبر

• لا يحدث تنقل من
النوع $\sigma\sigma$ لأنه
يحتاج لطاقة أكبر
من طاقة UV ولا
تكفيها طول الموجة
200

• هو دراسة
العلاقة بين
الامتصاص
وطول الموجة

طيف الامتصاص
لأي مركب:

كيف نرى المادة ملونة؟

وشرط امتصاص المادة
للضوء في المجال المرئي

شرط امتصاص المادة للضوء
في المجال UV

أن تكون ملونة.

أن تحوي المادة مجموعة

مولدة للون

Chromophores

الضوء الأبيض هو مجموع سبعة ألوان (ألوان الطيف) وعند سقوط الضوء على مادة معينة فإنها ستمتص أحد ألوان الطيف السبعة فقط والألوان الستة الباقية لن تمتصها. ويكون اللون الناتج عن مجموع ألوان الطيف الستة غير الممتصة هو اللون الذي نراه للمادة ويدعى

باللون **color** واللون الذي تم امتصاصه يدعى باللون المتمم

Complementary Color

مثال

- كبريتات النحاس تظهر بلون أزرق عند إضافة الماء لها ..
علل؟

لأنه عند إسقاط الضوء الأبيض عليها (ضوء الشمس) تقوم بامتصاص لون واحد فقط وهو اللون الأصفر (وهو اللون المتمم) color ويكون مجموع الألوان الباقية غير الممتصة هو اللون الأزرق (وهو اللون) أي أن الأصفر هو اللون الناقص من ألوان الطيف لكي تكتمل الألوان للأبيض

الاستنتاجات و خلاصة

الأخضر هو ألوان الطيف كاملة
ناقص منها الأحمر.
إذاً المادة تمتص اللون المتمم
حتى نقوم برؤية اللون

الأزرق هو ألوان الطيف
كاملة ناقص منها الأصفر.
الأحمر هو ألوان الطيف كاملة
ناقص منها الأخضر.
الأصفر هو ألوان الطيف
كاملة ناقص منها الأزرق.

المواد التي تعابر بالمجال
المرئي $(750-400)\text{nm}$
يجب أن تكون ملونة.

المواد التي تمتص الأشعة المرئية هي
المواد (المحاليل) الملونة، وكل محلول
يمتص اللون المتمم لذلك عندما نريد
دراسة أي مادة على جهاز
Spectrophotometer يتم اختيار طول
الموجة حسب لونها المتمم.

Wavelength absorbed (A)	Color observed (transmitted)
4000 (violet)	Greenish yellow
4250 (dark blue)	Yellow
4500 (blue)	Orange
4900 (blue-green)	Red
5100 (green)	Purple
5300 (yellow-green)	Violet
5500 (yellow)	Dark blue
5900 (orange)	Blue
6400 (red)	Bluish green
7300 (purple)	Green

• إذا كل مادة تمتص اللون المتمم، فعندما نريد دراسة أي مادة على جهاز Spectrophotometer نختار طول الموجة بحسب لونها المتمم. (نحفظ اللون واللون المتمم).
فمثلاً:

• المادة الخضراء تمتص الأحمر، لذلك لقياسها نمرر ضوء أحمر طول موجته nm 750

ويجب اختيار طول الموجة الأعظمي الذي يقابل أعلى امتصاص، ولتحديده بدقة نقوم بإجراء مسح طيفي.

هناك مواد ملونة بطبيعتها مثل: (اليود: بني، كبريتات النحاس: أزرق، برمنغنات البوتاسيوم : بنفسجي) فإمكاننا معايرتها مباشرة باستخدام جهاز Spectrophotometer.

أما المواد التي لا لون لها نقوم بإضافة كاشف يتفاعل معها ويشكل ناتج ملون.

أمثلة

- **شوارد الحديد** (لا يحوي مجموعات مولدة للون) نقوم بمفاعلتها مع مادة **10، 10** **فنتولين** فينتج معقد أحمر اللون، وتزداد شدة لون المعقد بازدياد تركيز شوارد الحديد (شدة اللون الناتج متعلقة بتركيز المادة التي نقوم بمعابرتها).
- **فينول فتالين** (شفاف) قمنا بإضافة فحمات الكالسيوم له فأصبح بلون زهري.
- **معايرة الغلوكوز في الدم:**
الغلوكوز لا لون له، يتم إضافة مادة غلوكوز أوكسيدات التي يحوّل الغلوكوز إلى حمض الغلوكاغون (ملون) نسمي هذه الطريقة (تلوين المادة غير الملونة) **بالاشتقاق**.

طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max}

- طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} : هي القيمة التي تستطيع عندها المادة أن تبدي أفضل امتصاص.
- الامتصاص يختلف من مركب لآخر حسب تركيز لونه (لون فاتح-غامق،) فمثلاً إذا كانت المادة حمراء نعلم أنها ستبدي امتصاصاً في مجال طول الموجة ، 450-550 فنقوم بمسح طيفي (قياس امتصاص) بأطوال أمواج مختلفة ضمن هذا المجال لمعرفة λ_{max} ، وعندما نجد طول الموجة الذي يحصل عندها أفضل امتصاص نكمل عملنا عليها لحساب التركيز

الفائدة من اختيار طول الموجة λ_{max} الذي يبدي أفضل امتصاص

- λ_{max} نوعية للمادة المدروسة، فإذا وجدت مواد أخرى في الوسط تمتص الضوء في هذا المجال لن يكون امتصاصها للضوء عند طول الموجة λ_{max} كامتصاص المادة المدروسة، أي أننا ألغينا تأثير بقية المواد على الامتصاص وبقي تأثير المادة المدروسة فقط.

1. تخفيف
الأخطاء وإلغاء
التداخلات

- عند طول الموجة λ_{max} تبدي المادة أفضل امتصاص، أي أننا لو استخدمنا أقل كمية ممكنة من المادة فستبدي المادة امتصاصاً للضوء.

2. رفع انتقائية
أوحساسية
الطريقة

قوانين الامتصاص

قانون لامبير-بيير

- $\text{Log} \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot L \cdot C$

قانون بيير

- قام بيير بتثبيت مسار الضوء وتغيير التركيز.
- كلما زاد التركيز كان الضوء النافذ أقل والامتصاص أكبر.

قانون لامبير

- عندما يجتاز شعاع ضوئي وحيد اللون شدته اسماً معيناً في وسط من محلول متجانس لمادة لها خواص ضوئية (قادرة على امتصاص الضوء) فإن جزءاً من هذه الحزمة يُمتص من قبل هذا الوسط ويكون هذا الامتصاص متناسباً طردياً مع مسار الضوء.

قانون لامبير

- الضوء وحيد اللون يعني مثلاً تكون طول موجته واحدة إما أزرق أو أحمر إلخ
- درس لامبير العلاقة بين الضوء الوارد والضوء النافذ ووجد أنه يحدث لدينا تناقص في الضوء النافذ ← درس العلاقة بين تناقص شدة الضوء النافذ وطول مسار الضوء.
- **كلما كانت سماكة المحلول (طول مسار الضوء) أكبر يكون الامتصاص أكبر وبالتالي التناقص أكبر**
- طول مسار الضوء في أجهزتنا هو عرض المحفد
- هذا يعني أن شدة الحزمة الضوئية | تتناقص دوماً بنفس المقدار dI عندما تجتاز نفس السمك dL .

$$\frac{dI}{dL} = -k'I$$

- I: شدة الضوء .
- L: مسار الضوء.
- K: عامل الامتصاص Absorption Coefficient تتعلق قيمته بطبيعة الوسط.
- di: التغير في الشدة الضوئية.
- نجعل العلاقة بالشكل:

$$\frac{dI}{I} = -k' \cdot dL$$

• بأخذ تكامل الطرفين:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^L k' \cdot dL$$

لنتخلص من إشارة (-) نقاب الكسر $I \setminus I_0$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k'L$$

نستعمل اللوغاريتم العشري بدلاً من اللوغاريتم الطبيعي فنجد

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k' \cdot L}{2.303}$$

• قانون لامبير:

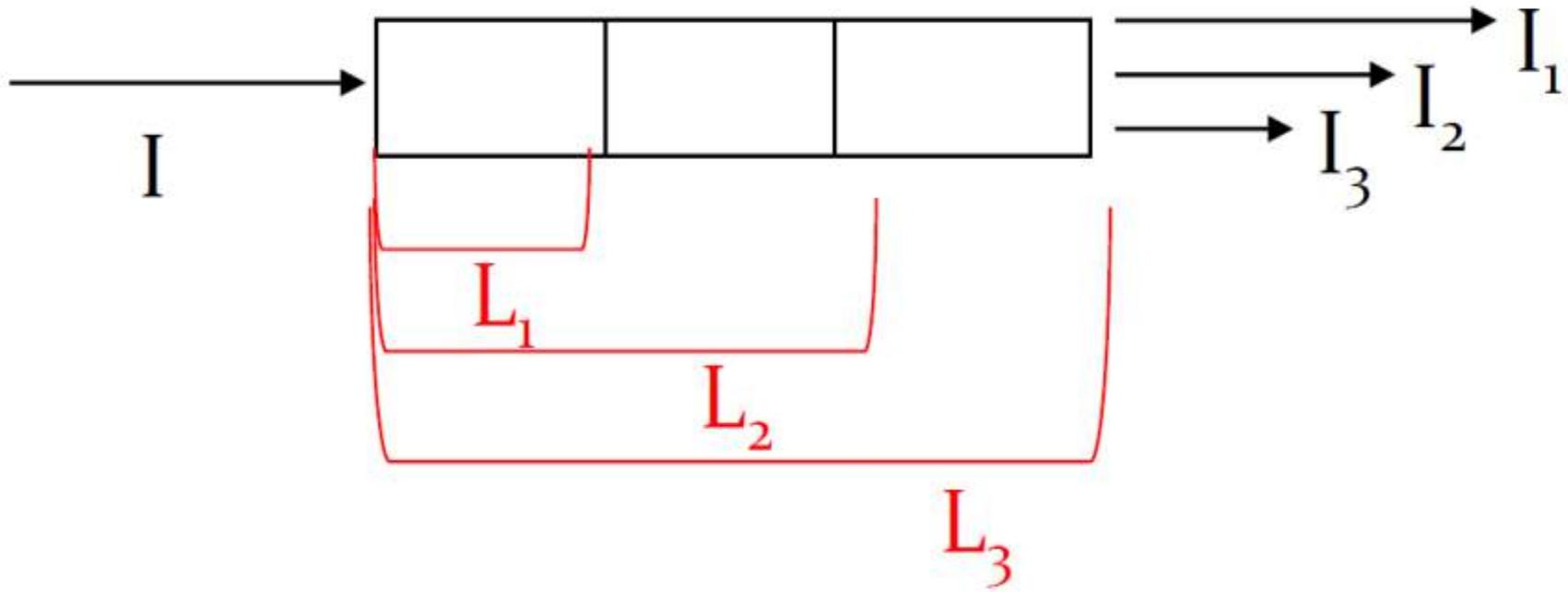
$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L$$

I_0 : شدة الضوء الوارد.

I : شدة الضوء النافذ.

ϵ : (أوبسيلون) هي عامل الانطفاء Extinction Coefficient وتساوي $\frac{k'}{2.303}$.

قانون لامبير درس العلاقة بين الامتصاص وطول مسار الضوء.



قانون بيير

قام بيير بتثبيت مسار الضوء وتغيير التركيز.

- كلما زاد التركيز كان الضوء النافذ أقل والامتصاص أكبر.
- في السوائل و الاجسام الصلبة تكون عوامل الانطفاء و الامتصاص ثابتة، أما في المحاليل فهناك عامل آخر يؤثر على الامتصاص هو التركيز ((تأثير عدد جزيئات المادة، حيث يزداد الامتصاص بازدياد التركيز،)) فاستنتج بيير قانون:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon C$$

حيث:

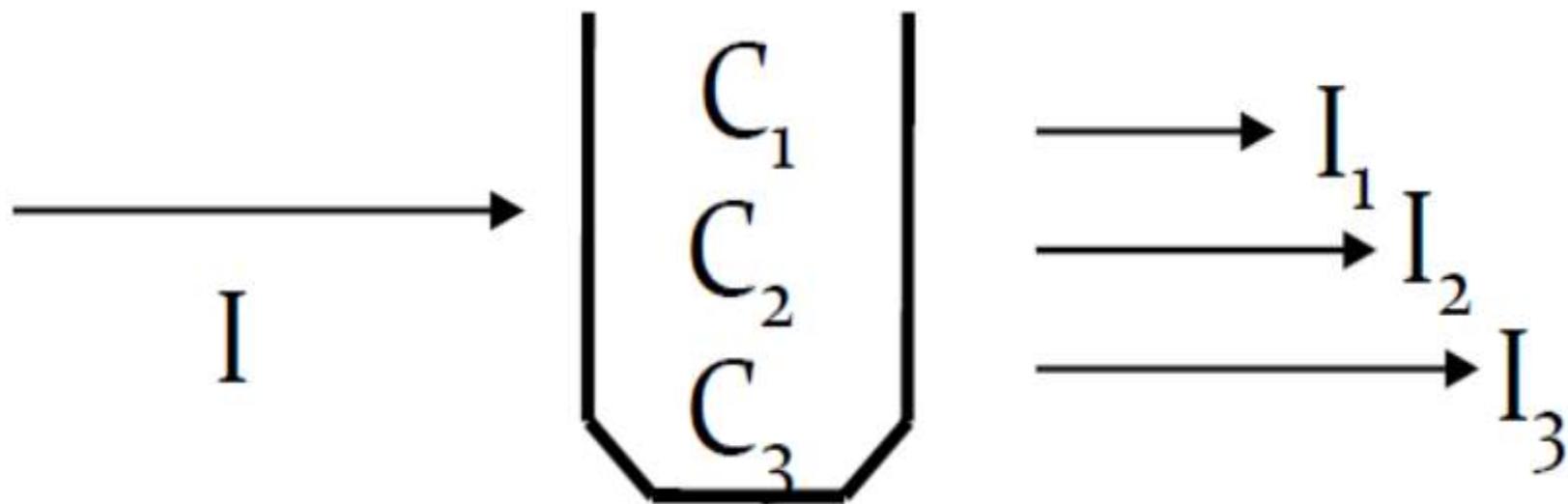
I_0 : شدة الضوء النافذ.

I : شدة الضوء الوارد.

ϵ : (أوبسيلون) هي عامل الانطفاء **Extinction Coefficient** وتساوي $\frac{k'}{2.303}$.

C : التركيز.

- قانون بيير درس العلاقة بين الامتصاص وتركيز المادة



قانون لامبير-بيير

- ينتج عن جمع القانونين السابقين:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

حيث:

C: التركيز.

ε: عامل الانطفاء.

L: سماكة المحفد وهي غالباً 1cm .

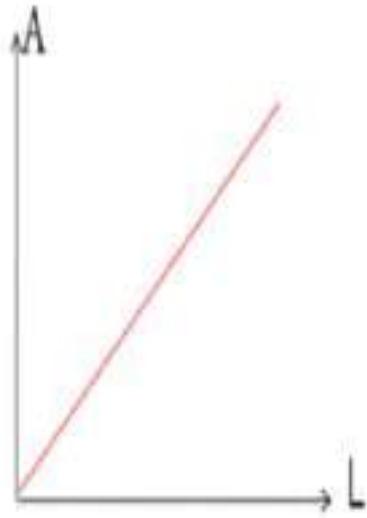
- نسمي $\log \frac{I_0}{I}$ بالامتصاص الضوئي (Optical Absorption) ونرمز له بالرمز A . أو نسميه الكثافة الضوئية (Optical Density) ونرمز له بالرمز OD.

عامل الانطفاء

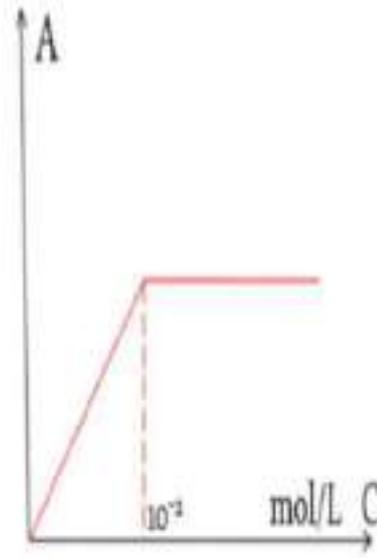
نوعي (مئوي)
(يكون التركيز المستخدم
عندها غ/ 100 مل)

جزيئي
(يكون التركيز المستخدم
عندها مول/ل)

- إن قانون لامبير المتعلق بسماكة المحفد قابل للتطبيق دوماً (أي أن العلاقة خطية بشكل دائم). بينما لا يبقى كعلاقة خطية في حالة التراكيز العالية فهو خطي لحدود معينة حتى التركيز (2-10 mol/l) عندما تصبح التراكيز أعلى منه تصبح الألوان غير متدرجة لذلك نلجأ للتمديد.



Lambert law applies always



Beer's law

Transmittance النفاذ

- إن جهاز ال-Spectrophotometer الذي نستخدمه في المخبر يقيس النفاذ بالإضافة لقياسه الامتصاص.

- النفاذ: هو النسبة المئوية للضوء النافذ على الضوء الوارد (تعبّر عن الضوء النافذ كنسبة مئوية) ويرمز له بـ T .

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

- العلاقة بين النفاذ والامتصاص هي علاقة عكسية ولو غاريمية:

$$\log \frac{I_0}{I} = -\log T = \epsilon \cdot L \cdot C$$

- عندما تكون قيمة النفاذ **0%** هذا يعني أن الامتصاص كامل.
- عندما تكون قيمة النفاذ **100%** هذا يعني أنه لا يوجد امتصاص. (وهذا يحدث عندما نضع الماء في الجهاز.)
- العلاقة بين النفاذ والتركيز علاقة ليست خطية وإنما علاقة لوغاريتمية.