

## الفصل الثالث

### التفاعلات المتسلسلة (Chain Reactions)



## مقدمة

توجد إلى جانب التفاعلات المدروسة التي تتمتع بآلية بسيطة (تفاعلات وحيدة الجزيء وثنائية الجزيء وغيرها)، والتي تتحقق العملية فيها بنتيجة التأثير المتبادل بين الجزيئات في حالاتها العادية النسبة إلى الظروف المتوفرة، تفاعلات أخرى تسمى بالتفاعلات المتسلسلة حيث يتم التأثير المتبادل فيها بطريقة أعقد. ويعود الدور الأساسي في وضع الدراسة الحديثة حول التفاعلات المتسلسلة إلى أعمال ن. سيسيونوف و من. هينشلود الحائزين على جائزة نوبل في الكيمياء لعام 1956. وكما دلت الأبحاث في الفترة الأخيرة، فإن التفاعلات المتسلسلة واسعة الانتشار وتلعب دورا كبيرا في العديد من العمليات الهامة عمليا، مثل: احتراق الوقود في اسطوانات المحركات، وعمليات التكسير (cracking)، وعمليات البلمرة (polymerization) وغيرها.

إن السمة المميزة للتفاعلات المتسلسلة هي التالية: يؤدي تنشيط جسيم واحد بطريقة ما إلى أن هذا الجسيم لا يدخل وحده في التفاعل بل يتبعه عدد كامل من الجسيمات الأخرى المشابهة له. في التفاعلات المتسلسلة تتكون بنتيجة التأثير المتبادل بين جزيئات المواد الأصلية والجسيمات الفعالة (كالذرات الحرة والشقوق ذات التكافؤ غير المشبع وأيونات المثارة من قبل الجزيئات وما شابه ذلك) وعن طريق تفاعلات متوسطة مختلفة جزيئات النواتج النهائية وجسيمات فاعلة مماثلة للأولى. وهذه الجسيمات الأخيرة بتفاعلها مع جزيئات جديدة من جزيئات المواد الأصلية تؤمن استمرار التفاعل فيما بعد. يمكن ان تتحقق الإثارة الأولية لهذه السلسلة، أي تشكل الجسيمات الفعالة، بطرق مختلفة.

## تاريخ التفاعلات المتسلسلة

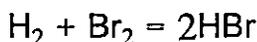
تم التوصل في النصف الثاني من القرن التاسع عشر، واعتمادا على المعطيات التجريبية، إلى نتيجة مفادها أن الذرات الحرة لبعض العناصر تتمتع بقدرة تفاعلية أكبر بكثير من القدرة التفاعلية عند الجزيئات ثنائية الذرات والمؤلفة من هذه الذرات نفسها. وهذا ما ثبت بشكل جيد عند الأيدروجين في لحظة انطلاقه. وبعد أن عمم أنجلز المعلومات المتوفرة أوضح الدور الكبير، الذي تلعبه الذرات الحرة  $O$ ،  $H$ ،  $N$  وغيرها (غير المشبعة تكافؤيا) أثناء التفاعلات الكيميائية وذلك بفضل قدرتها التفاعلية العالية. وبما أن هذه الذرات تملك طاقة أكبر، لذا فهي توجد في (حالة فعالة) وتدخل في التفاعل بسهولة.

وكان من نتيجة دراسة التفاعلات المتسلسلة أن ثبت أن الدور الهام فيها يعود غالبا إلى تلك الجسيمات غير الثابتة والتي تبقى من جراء ذلك فترة قصيرة جدا (كالشقوق والذرات الحرة غير المشبعة تكافؤيا والجزيئات المثارة وانمركات الوسطية وما شابه ذلك). وهذه الجسيمات، التي لاينعكس اشتراكها في التفاعل في معادلة هذا الأخير هي مع ذلك جسيمات ذات قدرة تفاعلية عالية وبالتالي فهي التي تؤمن التحولات الكيميائية لجزيئات المواد الأصلية.

ولقد ثبت فيما بعد أنه عندما يجري تفاعل الكلور مع الأيدروجين بطريقة كيميائية ضوئية فإن كل كم ممتص من الضوء يدفع إلى التفاعل ليس فقط جزيئا واحدا من الكلور والأيدروجين وإنما عددا أكبر منها. وهذا يعني أن الطاقة، التي يمتصها في أول الأمر جزيء واحد تنتقل عن طريق نواتج التفاعل إلى جزيئ جديدة تصبح عندئذ ذات قدرة تفاعلية وهلم جرا. ولقد افترض في بادئ الأمر أن طاقة الإثارة تنتقل من جزيء إلى آخر عند اصطدامها أضف إلى ذلك أن الطاقة المتحررة أثناء التفاعل (من جراء كون العملية ناشرة للحرارة) تستخدم جزئيا لإثارة جزيئات جديدة. إلا أن الدراسة اللاحقة أدت إلى نتيجة مفادها أن هذ لسلاسل الطاقة

لا تلعب في أغلب الأحيان دورا هاما في العملية وأن الدور الأساسي في تفاعلات كهذه يعود إلى تشكل الذرات الحرة (أو الشقوق بوجه عام) ذات التكافؤ غير المشبع .

درس "بودنيتين" وآخرون غيره، حركية تفاعل البروم الغازي مع الأيدروجين والممثل بالمعادلة العادية الآتية:



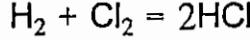
وبالنظر إلى أن تفكك جزيئات البروم أسهل بكثير من تفكك جزيئات الأيدروجين، فإن الحلقة الأولى هنا هي تفكك جزيئات البروم. أما التفاعلات التالية فتؤمن سير التفاعل فيما بعد وذلك نظرا لأن العملية بأكملها طاردة للحرارة. ومن هنا يتضح أنه يكفي أن يقوم فعل وحيد بإثارة التفاعل كي يستمر هذا الأخير بدون مساعدة من الخارج إلى أن يحدث قطع السلسلة إما من جراء إعادة اتحاد (recombination) ذرات البروم وتحولها إلى جزيء  $\text{Br}_2$  أو بطريقة أخرى. هذا وتتمتع تفاعلات الأيدروجين مع الكلور وأكسدة الهيدروكربونات والكثير من التفاعلات الأخرى بآلية مماثلة للآلية السابقة.

وحسب رأي "ن.سيمونوف" تجري التفاعلات المتسلسلة عادة من خلال تشكل وتفاعل الشقوق أو الذرات الحرة ذات التكافؤ غير المشبع. ويعتبر طريق التفاعل هذا هو الطريق الأفضل بالمقارنة مع تفاعل الجزيئات المشبعة تكافؤيا، وذلك لأن التكافؤ الحر يكسب للشق (الذرة) قدرة تفاعلية عالية جدا مما يمكنه من أن يجذب بسهولة إلى التفاعل الجزيئات المشبعة تكافؤيا.

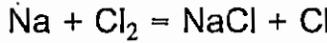
ومن وجهة النظر هذه تنشأ السلسلة دوما نتيجة تشكل ذرة أو شق ذي تكافؤ غير مشبع، كما هو الحال عند اصطدام جزيئين يتمتعان بطاقة زائدة أو أثناء اصطدام الجزيء بجدار الإناء، أو بشكل خاص عندما يتفاعل الجزيء كيميائيا مع ذرات أو أيونات (توجد على سطح الجدار أو في حجم الإناء) قادرة على تشكيل شق

عندئذ. وتلعب هذه الطريقة أو تلك الدور الأساسي في التفاعلات المختلفة وذلك تبعا للظروف ودرجة الحرارة وغير ذلك.

وهكذا عندما يحفظ خليط من الأيدروجين والكلور في الظلام، فإن التفاعل:



لايجري عند درجة حرارة غير مرتفعة. إلا أن إضافة كميات ضئيلة جدا من أبخرة فلز الصوديوم إلى هذا اخليط تكفي لكي يجري هذا التفاعل بشكل عنيف وذلك لأنه يظهر في الوسط نتيجة تفاعل الصوديوم مع الكلور حسب المعادلة:



ذرات حرة من الكلور تعطي إثارة البدء للتفاعلات المتتالية.

إن إحدى الصفات الهامة عند التفاعلات المتسلسلة، والتي تؤثر تأثيرا شديدا على سرعة التفاعل هي طول السلسلة أي عدد جزيئات المادة الأصلية التي قد تفاعلت بنتيجة فعل واحد لنمو السلسلة. وبهذا الصدد تختلف التفاعلات عن بعضها البعض اختلافا واسعا جدا علما بأن طول السلسلة قد يتعلق كثيرا بظروف إجراء التفاعل. وتعرف تفاعلات ذات السلسلة القصيرة والمؤلفة من سلاسل مكونة من 2 - 3 حلقات فقط. وبالمقابل هناك تفاعلات يبلغ طول السلسلة فيها عدة آلاف (وأكثر) من الحلقات.

ويتوقف طول سلسلة تفاعل ما على النسبة بين عدد الجسيمات الفعالة المتكونة في وحدة الزمن وعدد الجسيمات، التي تتفق على تشكيل نواتج التفاعل وعلى عمليات أخرى. وبعبارة أخرى، فإن طول السلسلة يتعلق بالنسبة بين عدد السلاسل التي تظهر في وحدة الزمن وعدد السلاسل التي تختفي في تلك الفترة.

## كيف تحدث هذه الظاهرة

يمكن أن تستهلك الجسيمات الفعالة في عمليات ثانوية أهمها الاصطدام بجدار الوعاء أو بجزيئات المواد الخاملة الموجودة في الوعاء. وأثناء هذا الاصطدام تفقد الجزيئات الفعالة في أغلب الأحيان طاقتها الفائضة وتصبح غير فعالة، عندئذ يحدث ما أتفق على تسميته بقطع السلسلة. ومن الواضح أن كل قطع كهذا يقلل من إمكانية النمو اللاحق للتفاعل، وهذا قد يؤدي عند نسب غير ملائمة إلى إيقاف التفاعل كلياً. ولهذا يمكن أن تلعب بعض العوامل، مثل شكل وعاء التفاعل، دوراً هاماً في سير التفاعلات المتسلسلة وخاصة التفاعلات ذات السلاسل الطويلة. إذ نرى مثلاً أن تواتر اصطدام الجزيئات بالجدران واحتمال قطع السلاسل في أنابيب طويلة وضيقة أكبر منه في وعاء من نفس الحجم ولكنه ذو شكل كروي. ويساعد على قطع السلاسل أيضاً وجود مادة صلبة خاملة في الوعاء حتى ولو كانت هذه المادة مجرد غبار.

تتأثر التفاعلات المتسلسلة تأثيراً شديداً بتغيرات تركيز كلا من المواد المتفاعلة والغازات القريبة على حد سواء. وهذا ما يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار بوجه خاص عند دراسة عمليات احتراق الوقود في اسطوانات المحركات. وهناك تفاعلات متسلسلة يستطيع فيها جزيء فعال واحد أن تشكل جزيئين فعالين جديدين أو أكثر (وخاصة في العمليات الطاردة جداً للحرارة). ففي هذه الحالات تزيد سرعة التفاعل وتنتهي العملية عادة بانفجار. وتسمى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات ذات السلاسل المتفرعة.

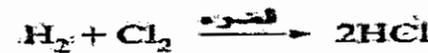
وهذه التفاعلات واسعة الانتشار جداً، إذ نرى مثلاً أن العديد من تفاعلات أكسدة الأيدروكربونات وخاصة التفاعلات الهامة من الناحية الصناعية كتفاعلات تحضير الألدهيدات والكحولات والأحماض والكيبتونات والبيروكسيدات وغيرها يمكن أن تتحقق حسب الآلية المتسلسلة. ولقد بين "ن. سيميونوف" أن الكثير من

خصائص عمليات احتراق الوقود في اسطوانات المحركات ذات الاحتراق الداخلي يتوقف على الآلية المتسلسلة للعملية. كما أن عمليات البلمرة، التي تلعب دورا هاما في تشكيل البوليمرات تجري في أغلب الأحيان على شكل تفاعلات متسلسلة. وتلعب التفاعلات المتسلسلة دورا كبيرا في العمليات البيولوجية. ومن المعروف جيدا أن عمليات الإنشطار (fission) النووى يمكن أن تجري من الناحية الحركية على شكل تفاعلات متسلسلة.

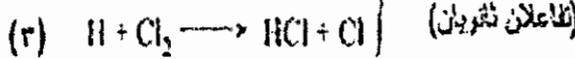
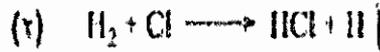
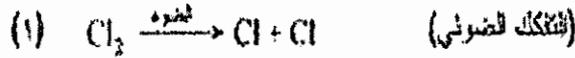
إن العامل المهم أثناء إجراء التفاعل المتسلسل هو إثارة السلاسل. ولقد بين ن. إيمانويل أنه بالإمكان تحقيق التفاعلات المتسلسلة على مرحلتين. ففي المرحلة الأولى تتشكل السلاسل بواسطة إضافات فعالة ما تضاف إلى المتفاعلات. أما في المرحلة الثانية، فيجري التفاعل بدون إضافات، وهنا تستخدم السلاسل التي تكونت في المرحلة الأولى، كما يجري التفاعل في ظروف توافق النتيجة المطلوبة. ولقد أثبت ن. إيمانويل أيضا إمكانية استخدام بعض المواد المشعة كإضافات فعالة أو التأثير بإشعاع من الخارج بغية إثارة السلاسل.

إذا أدت العملية الكيمياوية الأولية إلى تفكك جزيء وتحوله إلى جذور، فالعملية الثانوية قد تؤدي إلى تفاعل متسلسل. والتفاعل المتسلسل هو عملية حلقة حيث يهاجم جذرّ فعال جزيئاً فينتج جذر غير فعال آخر. وهذا الجذر الجديد يهاجم جزيئاً آخر فيترمم بذلك الجذر الأصلي، وتبدأ الحلقة من جديد.

وتفاعل الهروجين مع الكلور هو مثال على التفاعل المتسلسل. وإن التفاعل الكلي الحاصل بين غازي الهروجين والكلور بوجود الأشعة فوق البنفسجية هو تكوّن كلوريد الهروجين HCl :



يجري هذا التفاعل في الواقع حسب الخطوات الآتية:



فحسب هذه الآلية، يفكك كم مناسب من الضوء جزيء الكلور (الخطوة 1) إلى ذرتين، وتهاجم ذرة الكلور جزيء الهيدروجين فيتكون كلوريد الهيدروجين وذرة هيدروجين (الخطوة 2). ثم تهاجم ذرة الهيدروجين الفعالة جزيء كلور فتتكون ذرة كلور (الخطوة 3). تتفاعل ذرة الكلور الفعالة هذه ثانية مع جزيء هيدروجين آخر من جديد (الخطوة 2) فتبدأ بذلك حلقة خطوات جديدة. تجري الخطوات 2 و3 مرات كثيرة إلى أن تستهلك إحدى المادتين المتفاعلتين  $\text{H}_2$  و  $\text{Cl}_2$  أو إلى أن يهاجم جذر H أو جذر Cl مادة جديدة أدخلت إلى حجرة التفاعل.

### التفاعلات الأولية والثانوية

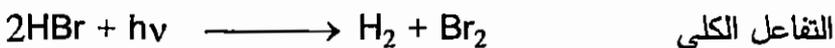
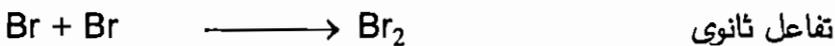
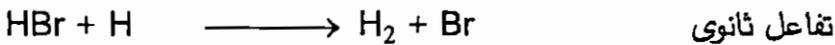
تشتمل التفاعلات الكيميائية الضوئية على نوعين من التفاعلات، وهما:

(أ) التفاعل الأولي (ب) التفاعلات الثانوية

ويحدث التفاعل الأولي بامتصاص الطاقة الضوئية، أما التفاعلات الثانوية فتسمى

التفاعلات الحرارية؛ وهي تحدث وتلى التفاعل الأولي.

فعلى سبيل المثال ينحل بروميد الهيدروجين بالضوء، كما يلي:



وفي الحقيقة، فإن التفاعل الأولي يخضع لقانون المكافئ الكيميائي الضوئي (القانون الثاني للكيمياء الضوئية والمسمى بقانون "شتارك - أينشتين)، بينما نجد أن التفاعلات الثانوية لا تتبع هذا القانون.

### منتج الكم أو كفاءة الكم

من الواضح أن التفاعلات الكيميائية الضوئية لا تتبع بالضرورة قانون أينشتين، وذلك لأن عدد الجزيئات المتكونة أو المنحلة تكون في الغالب مختلفة عن عدد الفوتونات أو الكوانتا المنبعثة في الوقت المحدد للتفاعل. ويسمى عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة لكل فوتون ضوئي ممتص بمسمى منتج الكم أو كفاءة الكم، ويعبر عنه بالتالي:

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتكونة أو المتفاعلة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

وفي التفاعل الذي يخضع لقانون أينشتين ينحل جزيء واحد لكل فوتون ممتص، وبالتالي فإن منتج الكم يساوي واحد:  
أي أن:

$$\phi = 1$$

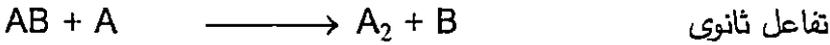
وعندما ينحل أو يتكون جزيئين لكل فوتون ممتص، فإن:  $\phi > 1$ ، ويكون التفاعل ذات منتج كم عالي. أما إذا قل عدد الجزيئات المنحلة أو المتكونة عن واحد لكل واحد فوتون، فإن التفاعل يكون ذات منتج كم منخفض.

الأسباب التي تؤدي إلى منتج كم عالى (مرتفع)

عندما يتسبب واحد فوتون فى تكسير أو تكوين أكثر من جزيء واحد، فإن منتج الكم:  $\phi > 1$  ، ويقال أن منتج الكم مرتفع القيمة وتكون الأسباب الرئيسية لارتفاع منتج الكم، هى:

( أ ) التفاعلات التي تلى التفاعل الأولى

عندما يتسبب الفوتون الممتص الواحد فى العملية الأولية فى تفكك جزئى واحد من المتفاعلات، تبدأ الذرات المثارة الناتجة فى تفاعلات ثانوية والتي فيها ينحل جزيئات أخرى. فعلى سبيل المثال:



تسبب الفوتون الممتص فى تكسير جزيئين من المتفاعلات، أحدهما فى التفاعل الأولى، والثانى فى التفاعل الثانوى. وعليه يكون قيمة:  $\phi = 2$

(ب) تفاعل السلسلة ينتج فيه العديد من الجزيئات لكل فوتون

عندما يشتمل التفاعل على متفاعلين أو أكثر، ينحل جزيء منهم نتيجة امتصاص فوتون واحد (التفاعل الأولى).

وتبدأ الذرة المثارة الناتجة فى تفاعل سلسلة ثانوى، كما يتضح من المثال التالي:



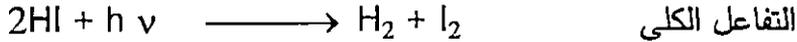
ووجد أن A المستهلك فى التفاعل (2) ينتج فى تفاعل (3)، ويستمر التفاعل المتسلسل فى تكوين جزيئين كل مرة. وبالتالي، فإن عدد الجزيئات AB المتكونة

فى التفاعل لكل فوتون واحد يكون عالىاً؛ وبالتالى تكون قيمة منتج الكم عالية جداً.

### أمثلة على تفاعلات ذات منتج كم عالى القيمة

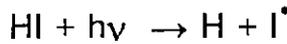
#### 1- تكسر يوديد الهيدروجين

ينحل يوديد الهيدروجين إذا تعرض لضوء ذات طول موجى أقل من  $4000\text{\AA}$ . فى التفاعل الأولى يمتص جزئى يوديد الهيدروجين واحد فوتون وينحل إلى هيدروجين ويود. ويتبع ذلك خطوات (تفاعلات) ثانوية، كما يلى:



فى التفاعل الكلى، ينحل جزيئان من يوديد الهيدروجين لكل فوتون ممتص ( $h\nu$ ). وعليه فإن منتج الكم:  $\phi = 2$

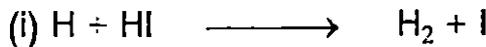
#### ( أ ) العملية الأولى

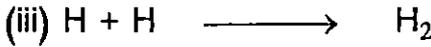
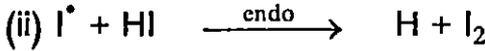


بمعنى أن جزئى من HI يمتص واحد فوتون وينحل إلى ذرة هيدروجين عادية وذرة يود مثارة.

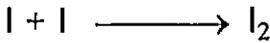
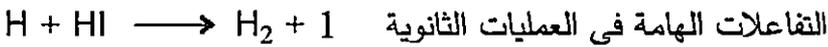
#### (ب) العملية الثانوية

نواتج العملية الأولى ستساهم فى العمليات الثانوية، كما يلى:





كل هذه العمليات الثانوية البسيطة ذات أهمية، والتفاعلين (iii) و (v) تفاعلات طاردة للحرارة. والحرارة المنطلقة ستتسبب في تكسير نواتج هذه التفاعلات. ونجد أن التفاعل (ii) هو تفاعل ماص للحرارة، وبالتالي يحدث ببطء. وعليه تكون العمليات الثانوية ذات الأهمية تظهر في التفاعلين (i)، (iv). فإذا أعدنا كتابة التفاعل، فإننا نكتب التفاعل على هيئة التفاعل الأولي ثم التفاعلين (i)، (iv) في العمليات الثانوية، هكذا:



بإضافة الثلاث معادلات السابقة نحصل على التفاعل التام:



لكل فوتون ممتص ينحل جزيئان من HI ، وبالتالي يكون:  $\phi = 2$

**تدريب:**

- ناقش التحلل الضوئي لمركب بروميد الهيدروجين، لما بأن منتج الكم لهذا التفاعل هو 2 ، وآلية التفاعل تشبه إلى حد كبير تحلل يوديد الهيدروجين.

- ناقش عملية تخليق HBr من الهيدروجين والبروم.

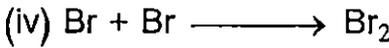
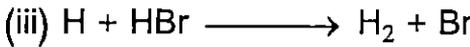
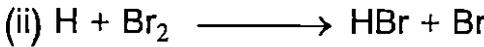
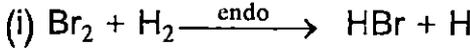
يمكن كتابة التفاعل كما يلي:

(a) العملية الأولية:

هي اتحاد البروم مع الضوء الساقط، طبقاً للمعادلة التالية:



(b) العمليات الثانوية:



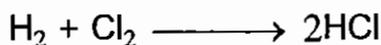
ذرة الهيدروجين الناتجة من تفاعل (i) سوف تهاجم جزيء البروم  $\text{Br}_2$  تبعاً للتفاعل (ii) منتجة  $\text{HBr}$ ، وذرة البروم  $\text{Br}$ . تهاجم ذرة البروم الناتجة المزيد من جزيئات الهيدروجين تبعاً للتفاعل رقم (i) ليعطى ذرة هيدروجين مرة ثانية. نتيجة لذلك سوف يتكرر التفاعل (i)، (ii) عدة مرات وسوف ينشأ بالتالي تفاعل متسلسل، وبالتالي يكون منتج الكم للتفاعل ذات قيمة عالية جداً. ولكن في الحقيقة فإن منتج الكم تكون منخفضة جداً. ويمكن تفسير ذلك بالتالي:

التفاعل (i) تفاعل ماص للحرارة ويحدث ببطء ويمكن أن لا يحدث بالمرّة، والتفاعلين (ii)، (iii) يعتمدان على تكوين ذرات الهيدروجين في التفاعل (i). وبالتالي يكون كل من التفاعل (ii)، (iii) بطيئاً جداً. وبالتالي يكون التفاعل ذات الأهمية في العمليات الثانوية هو تفاعل (iv) وهو نفسه عكس العملية الأولية. وبالتالي فإن ذرة البروم المكونة في العملية الأولية لا تتحد لتكون جزيء  $\text{HBr}$ ، وبدلاً من ذلك فإنها تتفاعل مع بعضها البعض لتعطي جزيء  $\text{Br}_2$ . ونتيجة لذلك فإن قيمة منتج الكم سوف ينخفض جداً عند درجة الحرارة العادية.

ولقد وجد أن منتج الكم للتفاعل يزداد بزيادة درجة الحرارة، وذلك بسبب أن التفاعل (i) ماص للحرارة ويحتاج طاقة تنشيط عالية يكون سريعاً عند درجات الحرارة العالية، وذلك لأن الطاقة اللازمة للتنشيط سوف تزداد عند درجات الحرارة العالية. وينتج التفاعل المزيد من ذرات الهيدروجين، وبالتالي تزيد سرعة التفاعلين (ii)، (iii) أيضاً.

## 2- تكوين كلوريد الهيدروجين من الهيدروجين والكلور

هذا التفاعل الذي يصل منتج الكم له إلى قيمة عالية تراوح بين  $10^4$  إلى  $10^6$  ويمكن كتابته كالتالي:



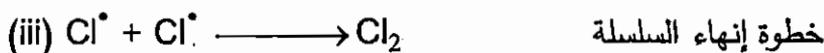
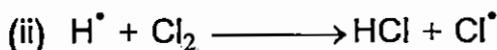
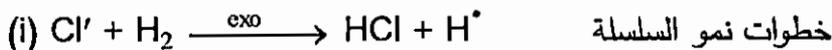
ويمكن تفسير الزيادة في منتج الكم لهذا التفاعل على أنه من التفاعلات المتسلسلة الهامة. ويتبع التفاعل الخطوات التالية:

### (a) العملية الأولية



وفي هذه الخطوة يتم امتصاص جزئ الكلور لواحد فوتون ضوئي وتفككه إلى ذراتي كلور

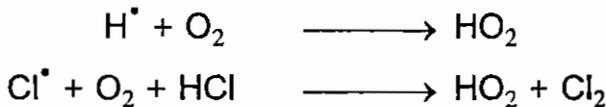
### (b) العمليات الثانوية



تهاجم ذرات الهيدروجين الناتجة في التفاعل (i) جزيئات الكلور تبعاً للتفاعل (ii) معطية كلوريد هيدروجين وذرة كلور. وتهاجم ذرة الكلور الناتجة المزيد من جزيئات

الهيدروجين تبعاً للتفاعل (i) معطية ذرات الهيدروجين مرة أخرى. وبهذه الطريقة يتكرر التفاعل (i)، (ii) إلى أن يتم تفاعل الكلور و الهيدروجين لتكوين كلوريد الهيدروجين HCl، ويتوقف التفاعل عندما تتحد ذرات الكلور مع بعضها البعض لتكوين جزئ الكلور تبعاً للتفاعل رقم (iii). وهذا التفاعل الأخير، يتم في الغالب على جدران الوعاء الحادى للخليط. ويلاحظ في هذا التفاعل أن التفاعل رقم (i) في العمليات الثانوية الذى يلى العملية الأولية هو طارد للحرارة، ولذلك يحدث بسرعة كبيرة. وبالتالي، فإن التفاعل المتسلسل يتم فى سهولة ويسر. أما فى تحضير بروميد الهيدروجين بالتفاعل الضوئى فإن التفاعل (i) فى العمليات الثانوية يكون ماص للحرارة، وبالتالي يكون له ميل بسيط للحدوث.

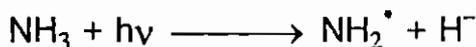
وفى تفاعل هيدروجين/كلور فإن منتج الكم يقل إذا كان الوعاء يحتوى على كميات قليلة من الأكسجين، وذلك لأن الأكسجين يتسبب فى إنهاء التفاعل وذلك بالتفاعل التالى:



### 3- التحلل الضوئى للأمونيا

هذا مثال للتفاعل الكيمياءى الضوئى ذات منتج كم منخفض تصل قيمته إلى 0.25 عند درجات الحرارة والضغط العاديين. وتعتمد آلية التفاعل على الخطوات التالية:

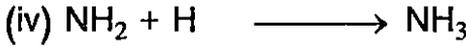
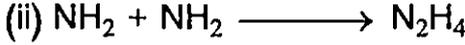
#### ( أ ) العملية الأولية:



ولقد تم التأكد من وجود ذرات الهيدروجين.

## (ب) العمليات الثانوية

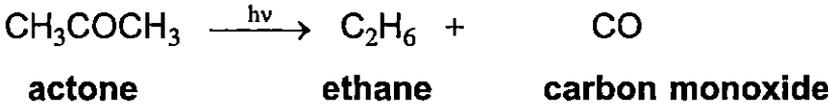
تتضمن نواتج التفكك الضوئي للأمونيا كلا من النيتروجين، والهيدروجين، والهيدرازين، وبالتالي فإن التفاعلات الثانوية المقترحة هي:



وحيث أن التفاعل يكون منتج الكم له منخفض جداً، فإن التفاعلات من (i) إلى (iii) تحدث بمدى بسيط، ويكون التفاعل الثانوي هو التفاعل رقم (iv) فقط، وهو عكس العملية الأولية وتسبب في انخفاض قيمة  $\phi$ .

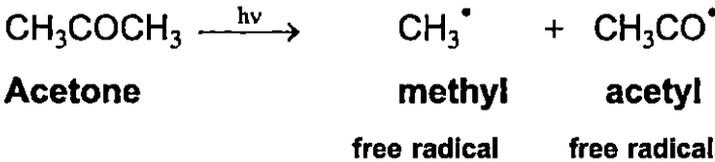
## 4- انحلال الأستون بالضوء

يمكن تمثيل التفاعل كالتالي:



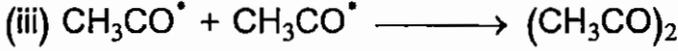
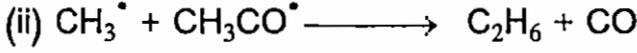
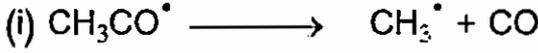
والنواتج الأساسية للتفكك الضوئي للأستون هي الإيثان، وأول أكسيد الكربون، ولكن توجد كمية قليلة من الميثان ( $\text{CH}_4$ ) وكميات كبيرة من ثنائي الأستيل  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ . ويصل منتج الكم لهذا التفاعل تقريباً إلى الوحدة. جميع هذه الملاحظات تؤدي إلى آلية التفاعل المتوقعة.

## (أ) العملية الأولية:



(ب) العمليات الثانوية:

توجد مجموعة من التفاعلات الثانوية، وبعضها يكون كالتالي:



وعليه فلا يوجد تفاعل متسلسل في هذه الحالة، وتتفاعل الشقوق الحرة مع بعضها

البعض، وبالتالي يكون منتج الكم يصل إلى الوحدة:  $\phi = 1$ .