الباب السابع
الكيمياء الإشعاعية للسوائل القطبية

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب السابع

" الكيمياء الإشعاعية للسوائل القطبية "

سنتناول في هذا الباب أمثلة نموذجية لبعض المذيبات القطبية ذات الأهمية البالغة في موضوع الكيمياء الإشعاعية مثل الماء وسائل الأمونيا. وهذين النظامين درسا بصورة مكثفة إذ أن نتائجها الكثيرة قد أسهمت كثيراً في دعم الركائز الأساسية لموضوع الكيمياء الإشعاعية وتأثير الأشعة المؤينة علي الأنظمة البايولوجية الحيوية .

أولاً : المـــــاء :-

نظراً لأهمية الماء والمحاليل المائية في العمليات الكيميائية والبايولوجية وتطورات الطاقة الذرية فقد درس هذا النظام بصورة مكثفة جداً وبدرجة تمكننا من معاملته بصورة نظامية وذلك لوفرة النتائج المعملية بالمقارنة مع نتائج الأنظمة الأخرى. و يختلف الماء اختلافا كبيراً عن المواد الأخرى إذ أن جزيئته في الحالة السائلة تكون علي قطبية عالية إذ تمنع تفاعل الأصناف الكيميائية حال تولدها بصورة مباشرة مع الجزيئة الأم أي جزيئة الماء .

ويرجع السبب في ذلك الي قوة طاقة الرابطة **H-OH** إذ أنها تساوي **(5.17)** إلكترون فولت حوالي **500** كيلو جول للمول . تتولد في البداية أيونات موجبة وإلكترون وحالات إثارة عند مرور أشعة مؤينة خلال جزيئات الماء وتكون عموماً معادلة التفكك علي النحو التالي :

$$H_2O \rightarrow e^{'}, H_2O^{+}, H_2O^{*} \rightarrow e_{aq}^{-}, H, H_2, H_2O_2, OH, H_3O^{+}$$

وسنتناول الآن عرض قيم الناتج الكيميائي للإشعاع لكل صنف ثم تفاعلاته مع الأصناف الأخرى ومع المواد الكاسحة وتكون النواتج الكيميائية النهائية المستقرة وتأثير نوع الإشعاع ومعل الجرعة وانتقال الطاقة الخطي ودرجة الحامضية علي قيم-G لهذه الأصناف والمركبات .

1- الأصناف الجذرية الأولية : (Primary Radical Species)

اتفق معظم العاملين في هذا المجال علي أن ثلاثة أصناف جذرية أولية تتولد خلال التحلل الإشعاعي للماء . وهي :

1- الألكترونات .
2- ذرات الهيدروجين .
3- جذور الهيدروكسيل .

وهناك جذور رابع (HO_2) قد شخص بأنه من الأصناف الأولية المتكونة خلال تعرض الماء للدقائق المشعة الثقيلة وبعدم وجود الأوكسجين . وتعتبر ذرات الهيدروجين والإلكترونات من العوامل المختزلة القوية جداً بينما جذور الهيدروكسيل هي عوامل مؤكسدة قوية جداً ولذلك فمن المحتمل تأكسد واختزال المواد القابلة للتأكسد والاختزال المتواجدة في النظام خلال التحلل الإشعاعي .

2- الإلكترونات المتميئة : (Hydrated electrons) :-

يلفظ الإلكترون من الجزيئة الأم حال تسليط الأشعة بطاقة عالية جداً وقد وضحنا سابقاً المراحل التي يمر بها الإلكترون منذ تحرره من الجزيئة الأم حتي يصبح متميئا وخاضعاً للتفاعلات الكيميائية ولقد تم الكشف عن وجود هذه الالكترونات كيميائياً بواسطة تجارب التأثر الحركي للملح وفيزيائياً بواسطة الطرق الطيفية .

وكما ورد سابقاً مما يثبت وجود الإلكترون المتميء في المحاليل المائية والذائبة في المحاليل القطبية المشابهة، وقد وضحنا من قبل الخواص الفيزيائية

العامة للإلكترونات المتميئة حيث تتفاعل الإلكترونات المتميئة في الماء مع نفسها مكونة غاز الهيدروجين وتتفاعل بصورة أبطأ مع الماء النقي وبصورة سريعة جداً مع الشوائب المتواجدة في النظام أو المواد المضافة إليه كما هو موضح في المعادلات التالية :

$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$e_{aq}^- + H_2O \longrightarrow H + OH^-$$

$$e_{aq}^- + S \longrightarrow S^- \qquad \text{(جزيئة المادة المضافة)}$$

أما تفاعل الإلكترون المتميء مع أيون الهيدروجين فقد أظهر حامضية ذرة الهيدروجين بواسطة دراسة هذا التفاعل في المحيطات الحامضية والقاعدية والمتعادلة بوجود حامض الكلوروخليك .

$$H^+ + e_{aq}^- \rightleftharpoons H$$

ونستنتج من ذلك تواجد كل من الإلكترونات المتميئة وذرات الهيدروجين هند **Ph=4-11** إذ تعتبر ذرات الهيدروجين الأصناف المختزلة الوحيدة عندما تكون دالة الحامضية أقل من **2** والإلكترونات المتميئة الأصناف المختزلة الوحيدة عندما تكون دالة الحامضية أعلى من **13** بسبب التفاعل التالي :

$$H + OH^- \longrightarrow e_{aq}^-$$

وتتفاعل الإلكترونات المتميئة مع المواد المضافة بصورة رئيسية عن طريق تفاعلات الالتصاق (**Electron attachment**) أي الاختزال، ولذلك يجب على المادة المضافة احتواء مدار الكتروني فارغ استعداداً لتقبل هذا الإلكترون بالإضافة إلى أن توازن الطاقة يجب أن يفضل تفاعل الإضافة .

ويتفاعل الإلكترون كذلك مع أغلبية الجذور الحرة عن طريق التفاعلات المنظمة بالتنافذ أو الانتشار **(Diffusion - controlled reaction)** كما يتفاعل الإلكترون المتميئ مع أوكسيد النتروز تفاعلا مهماً إذ يستعمل في كثير من الأحيان لحساب قيمة **G** للإلكترون المتميء في الماء وذلك بتحويلها لغاز النيتروجين ثم حساب كمية هذا الغاز، هذا من جهة ومن جهة ثانية تحويل هذه الالكترونات إلي جذور الهيدروكسيل في المحاليل المائية كما يلي :

$$N_2O + e_{aq}^- \longrightarrow [N_2O]^- \longrightarrow N_2 + O^-$$

$$O^- + H^+ \longrightarrow OH$$

$$[N_2O]^- + H^+ \longrightarrow N_2OH \longrightarrow N_2 + OH$$

ويتفاعل الإلكترون المتميء مع الأوكسجين بشدة لكونه جذراً ثنائياً وذلك لاحتوائه علي إلكترونين منفردين مكوناً (O_2^-) إذ يعتبر هذا الجذر مهماً جداً في الكيمياء الاشعاعية. ولا تتفاعل الإلكترونات المتميئة بسهولة مع المعادن القلوية والقلويات الترابية وأيونات الأمونيوم والسايانيد الحديدوزي وبعض معقدات **EDTA** (الخلات الرباعية للأثيلين داي أمين) ولكن تتفاعل بشدة مع أغلب ايونات المعادن أو معقدات المعادن منتجة أيونات ذات تكافؤ أقل أو صفر.

وتتفاعل أيضاً مع العوامل المؤكسدة القوية وبعض المركبات الكبريتية والهالوجينية ومركبات النايترو وأيونات النترات والنتريت ولكن ليس مع كثير من مركبات الفلور. وأما مع المركبات العضوية فتتفاعل الإلكترونات المتميئة مع الكترونات – π لعدة أوليفينات عدا الأثيلين ومع المركبات الكاربونيلية مثل الألدهايدات والكيتونات ، ومع كثير من المركبات البايولوجية والأروماتية إذ تعتمد فعاليتها تجاه الأخيرة علي كثافة إلكترون -π في الحلقة الأروماتية . يمثل الجدول التالي ثوابت معدل سرعة تفاعلات الإلكترون المتميئة مع الأصناف الجذرية الأولية ومع بعض المواد المضافة الي النظام .

ثوابت معدل سرعة تفاعلات الإلكترون المتمينة مع الأصناف الجذرية الأولية وبعض المواد المضافة إلي النظام في المحاليل المائية

المادة المتفاعلة	دالة الحامضية pH	ثابت معدل سرعة التفاعل مول$^{-1}$ ديسيمتر^{3} ثانية$^{-1}$
Ag^{+}	7	$3.2+10^{+10}$
Al^{3+}	6.8	2.0×10^{9}
Cd^{2+}	7	5.3×10^{9}
Co^{2+}	-	1.2×10^{10}
Cr^{3+}	6.9	4.2×10^{10}
Cu^{2+}	7	3.0×10^{10}
Fe^{2+}	5	1.2×0^{8}
K^{+}	-	<30000
La^{3+}	7	3.4×10^{8}
Ho^{3+}	5.9	2.4×10^{9}
Mn^{2+}	-	7.7×10^{7}
Zn^{2+}	7	1.5×19^{9}
Na^{+}	-	<100000
Ni^{2+}	7	2.9×10^{10}
Pb^{2+}	11.2	1.3×10^{10}
Sn^{2+}	11	3.4×10^{9}
Tl^{3+}	7	3.0×10^{10}
CO	7	1.0×10^{9}
CO_2	7	7.7×10^{9}
H	10.5	2.5×10^{10}

obeikandl.com

16	8.4	H_2O
<220	10	D_2O
1.23×10^{10}	7	H_2O_2
5.1×10^{10}	7	I_2
$<10^8$	-	N_2H_4
$<2\times10^7$	-	NH_2OH
5.6×10^9	7	N_2O
3.1×10^{10}	7	NO
3.0×10^{10}	10.5	OH
1.88×10^{10}	7	O_2
4.5×10^9	10.5	E_{aq}^-
5.5×10^9	13.3	E_{aq}^-
6×10^7	5	HF
8×10^{10}	11.1	$Ag(NH_3)_2^+$
1.5×10^9	10	$Ag(CN)_2^-$
$<10^6$	11.0	CN^-
1.3×10^6	11.0	CNO^-
$<10^6$	7	CNS^-
$<10^5$	10	Cl^-
1.2×10^7	7	ClO_4^-
8.15×10^{10}	6.5	$Co(NH_3)_6^{3+}$
4.1×10^9	10	$Co(CN)_6^{3-}$
6.0×10^{10}	7.0	$Cr(H_2O)_6^{3+}$
2.4×10^8	10	$Cr(NCS)_6^{3-}$
3.3×10^{10}	7	$Cr_2O_7^{2-}$
5.4×10^{10}	13	CrO_4^{2-}
1.8×10^{10}	11.1	$Cu(NH_3)_4^{2+}$

obeikandl.com

3.0×10^{8}	10	$Cu(CN)_2^-$
4.5×10^{9}	OH^- مولار 3.0	$Cu(OH)_4^{2-}$
4.4×10^{9}	7	$Fe(CN)_6^{3-}$
2.36×10^{10}	4.0-5.0	H^+
3.5×10^{9}	13	HO_2^-
1.9×10^{8}	10	$Hg(CN)_4^-$
2.0×10^{10}	7	I_3^-
7.7×10^{9}	7	IO_3^-
1.1×10^{10}	7	IO_4^-
2.2×10^{10}	7	MnO_4^-
$<5.6\times10^{6}$	11	N_3^-
1.3×10^{6}	5.3	NH_4^+
4.6×10^{9}	7	NO_2^-
1.1×10^{10}	7	NO_3^-
5.5×10^{9}	11	$Ni(CN)_4^{2-}$
2.2×10^{10}	13	O^-
1.5×10^{7}	7-9	$H_2PO_4^-$
$<1.0\times10^{5}$	6.8	$H_2PO_2^-$
$<1.3\times10^{6}$	10	SO_3^{2-}
$<10^{6}$	7	SO_4^{2-}
6.1×10^{8}	7	$S_2O_3^{2-}$
1.56×10^{10}	7	$S_2O_8^{2-}$
7.4×10^{10}	-	UO_2^{2+}
4.9×10^{9}	11	VO_3^-
6.5×10^{8}	11.1	$Zn(NH_3)_4^{2+}$
1.8×10^{8}	10.5	$Zn(CN)_4^{2-}$
3.5×10^{9}	6-11	الأسيتالدهايد

obeikandl.com

الأسيتأمايد	10.9	1.7×10^{7}
أيون الخلات	10	$<10^{6}$
حامض الخليك	5.4	1.8×10^{10}
الأسيتون	7	5.9×10^{9}
سياتيد الأستيل	7.2	3.0×10^{7}
الأكريل أمايد	7	1.8×10^{10}
الألانين	6.4	5.9×10^{9}
الكحول الأليلي	11.5	$<10^{6}$
الأنيلين	11.9	2×10^{7}
البنزين	7	$<7\times10^{6}$
الكحول البنزيلي	11	1.3×10^{8}
بيوتادايين	7	8×10^{9}
ثاني كبريتيد الكربون	7.7	3.1×10^{10}
رابع كلوريد الكربون	7	3×10^{10}
الكلوروبنزين	11	5×10^{8}
الأيودوبنزين	11	1.2×10^{10}
البروموبنزين	11	4.3×10^{9}
الفلوروبنزين	11	6.1×10^{7}
الكلوروفورم	7	2×10^{10}
الداي اثيل إيثر	-	$<10^{7}$
الكحول الأثيلي	-	$<10^{5}$
خلات الأثيل	6.5	5.9
الأثيلين	-	$<2.5\times10^{6}$
حامض الفورميك	5	1.4×10^{8}
الكلوكوز	-	$\leq10^{6}$
الكلايسين	6.4	8.2×10^{6}
الميثان	-	$<10^{7}$

obeikandl.com

الكحول المثيلي	-	$<10^4$
النفثالين	11	5.4×10^9
الفينول	11	$<4\times10^6$
البريدين	7	3.7×10^9
البيرول	10.3	6.0×10^{-5}
الستايرين	7	1.5×10^{10}
الثايويوريا	6.4	3×10^9
الثايمين	6	1.7×10^{10}
التولووين	11	1.2×10^7
اليوراسيل	6.4	7.7×10^9
الـوريا	-	3×10^5
حامض اليوريك	5	$\sim6\times10^8$

3- ذرات الهيدروجيـــن :

تمتص ذرات الهيدروجين الضوء بضعف في المنطقة فوق البنفسجية المحصورة بين **nm240-200** ($\varepsilon_{200}=91.5m^2mol^{-1}$) كما شخصت في تجارب التحال بالنبض الإشعاعي لخليط يحتوي علي محلول حامض البركلوريك حوالي **10** مليمول ، وغاز الهيدروجين حوالي **27** مليمول ، في المحاليل المائية. تتحول الالكترونات المتميئة في المحاليل الحامضية إلي ذرات الهيدروجين .

بينما تتفاعل ذرات الهيدروجين في المحاليل القاعدية مع جذور الهيدروكسيل مكونة الإلكترونات المتميئة . وتتفاعل ذرات الهيدروجين تفاعلين رئيسيين هما اختزال أغلب المواد القابلة للاختزال بسهولة والسلب الهيدروجيني، وتتفاعل مع الأوكسجين مكونة جذر الهيدروبيروكسيل (HO_2) وهو الشكل الحامضي للجذر (O_2^-) الناتج من

تفاعل الإلكترونات المتميئة مع الأوكسجين، ويعتبر جذر الهيدروبيروكسيل من الأصناف الأولية عند تعرض الماء للدقائق المشعة النقيلة بعدم وجود الأوكسجين :

$$O_2 + H \longrightarrow HO_2$$

وتعتبر تفاعلات ذرة الهيدروجين مع أغلب المواد العضوية الحاوية علي ذرات هيدروجين من نوع السلب الهيدروجيني أو تفاعلات إضافة إلي الحلقة أو الرابطة المزدوجة كما يلي :

$$H. + RH. \longrightarrow H_2 + R.$$

$$C_6H_5H + H. \longrightarrow H^{\cdot}C_6H_5H$$

ويحدث السلب الهيدروجيني من المجموعات CH – و CH_2 – أسهل مما هو عليه من مجموعة CH_3– وكذلك من ذرات الهيدروجين التي في موقع ألفا من مجاميع COOH– و OH– كما يلي :

$$CH_3OH + H \longrightarrow H_2 + CH_2OH \qquad k=2\times10^6$$

$$CH_3CH_2OH + H \longrightarrow H_2 + CH_3CHOH \qquad k=2\times10^7$$

يمثل الجدول التالي ثوابت معدل سرعة تفاعلات ذرات الهيدروجين مع بعض المواد المضافة إلي النظام .

4- جذور الهيدروكسيل :-

لقد وجدت حزمة امتصاص في المنطقة فوق البنفسجية عند حوالي **nm230** نتيجة تحلل الماء النقي بالنبض الإشعاعي بعدم وجود الأوكسجين ووجدت نفس الحزمة في المحلول المائي لأوكسيد النتروز **2.0** مليمول ($\varepsilon_{200}=51m^2mol^{-1}$)، وإن قيمة ε القليلة تؤيد ضعف الامتصاص .

ثوابت معدل سرعة تفاعلات ذرات الهيدروجين مع بعض المواد المضافة الي النظام في المحاليل المائية المقاسة بواسطة التحلل بالنبض الإشعاعي

(Pulse Radiolysis)

المادة المتفاعلة	دالة الحامضية pH	ثابت معدل سرعة التفاعل مول-1 ديسيمتر3 ثانية – 1
Ag+	7	1.15 × 1010
Br2	-	~1010
CO2	5	<106
Cu2+	-	5.9 × 107
Fe2+	0.1-1	2 × 107
Fe3+	2	9 × 107
H	0.1-1	1.5 × 1010
HO2	حامضي	2 × 1010
H2O2	2	9 × 107
MnO4-	3	2.8 × 1010
O2	2	1.9 × 1010
OH	0.4-0.3	3.2 × 1010
OH-	-	2.3 × 107
حامض الخليك	1	2.5 × 105
الدايوكسان	-	4.6 × 106
الكحول الأثيلي	-	1.3 × 107
كلايكول الأثيلين	-	7.6 × 106
الكليسيرول	-	1.45 × 107
الكلايسين	-	1.7 × 107
الكحول المثيلي	2	1.6 × 106
الكحول البروبيلي الاعتيادي	-	1.4 × 107
الكحول البروبيل الثانوي	-	3.9 × 107

obeikandl.com

كما أن تأثير المواد الكاسحة على شدة الامتصاص أثبتت أن الطيف يرجع الي جذور الهيدروكسيل ولاسيما أن الشدة تقل بوجود مادة معروفة بفعاليتها تجاه جذور الهيدروكسيل وإن تحول الإلكترونات المتميئة الي جذور الهيدروكسيل بوجود أوكسيد النتروز يزيد من شدة الامتصاص في λ max . وبموجب هذه التجارب حسبت بعض ثوابت معدل سرعة تفاعلات جذور الهيدروكسيل بصورة مباشرة عند λ max ووجدت بأنها مطابقة لتلك المحسوبة بالطريق غير المباشر.

وتتكون جذور الهيدروكسيل من تفاعلين ، الأول تفاعل أيون الماء الموجب مع جزيئة الماء المتعادلة والثاني تفكك حالة جزيئة الماء المثارة :

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow OH + H_3O^+$$

$$H_2O^* \longrightarrow OH + H$$

وتعتبر جذور الهيدروكسيل من أقوي المركبات المؤكسدة ومن المعروف في الوقت الحاضر أن التفاعل الوحيد الذي تسلك فيه جذور الهيدروكسيل كعامل مختزل هو تفاعلها مع برمنجنات البوتاسيوم . ويتفكك جذر الهيدروكسيل بالمحيطات القاعدية بموجب التفاعل التالي:

$$PK_{OH}= 11.9 \qquad O^{\cdot}H \rightleftharpoons O^- + H^+$$

أو

$$^-OH + O^{\cdot}H \rightleftharpoons H_2O + O^-$$

إذ يتفاعل O^- بسرعة مع الأوكسجين والهيدروجين وبيروكسيد الهيدروجين علي عكس ما هو عليه جذر الهيدروكسيل تجاه هذه المركبات، أما تفاعلات السلب الهيدروجيني فإن O^- و OH متكافئان بسرعة تفاعلهما ، ويتفاعل جذر الهيدروكسيل أسرع من O^- مع أيونات الكربونات والثايوسيانات والسيانيد الحديدوزي. ومن أهم تفاعلات جذور الهيدروكسيل الانتقال الإلكتروني :

$$S^- + OH \longrightarrow S + OH^-$$

حيث يمثل S^- أيونات الهالوجينات وأيون الثايوسيانات ومن المعروف أن الجذر S يتفاعل مع المادة المذابة S^- لتكون الجذر الأيوني S_2^- ، وفي أغلب الأحيان يستعمل هذا التفاعل لحساب قيمة G– لجذور الهيدروكسيل إذ أن Cl_2^- و Br_2^- و I_2^- و $(SCN)_2^-$ تمتص الضوء عند **nm340** (ε=760m^2mol^{-1}) .

يحدث ذلك في المحاليل المائية المشبعة بأوكسيد النتروز المحتوية على **0.01** مول ديسيمتر $^{-3}$ أيون الكلوريد (**pH=2**) والمعرضة للنبض الإشعاعي وعند **nm360** في المحاليل المائية الحاوية علي **0.4** مليمول بروميد الزئبقوز (**pH=1.1**) خلال التعرض للومض الضوئي وعند **nm370** في المحاليل المائية الحاوية على **0.1** مليمول IO^- بعدم وجود الأوكسجين (**pH=13.6**) خلال التعرض للومض الضوئي وعند **nm485** (ε=760m^2mol^{-1}) في المحاليل المائية لأيون الثايوسيانات عند التعرض للنبض الإشعاعي علي التوالي .

ويتحمل جذر الهيدروكسيل تفاعل السلب الهيدروجيني مع الكثير من المركبات الحاوية علي ذرات هيدروجين ويتفاعل أيضاً مع جذور الهيدروبيروكسيل في المحاليل المائية المعرضة للأشعة الألكترونية المعجلة وبمعدل جرعة عالية :

$$OH + HO_2 \longrightarrow H_2O_3$$

إذ يتفكك الجذر H_2O_3 الذي عمر نصفه **2** ثانية ، في المحاليل الحامضية أي **0.02** مول ديسيمتر $^{-3}$ H_3O^+ مكوناً جزيئة ماء وجزيئة أوكسجين. يمتص H_2O_3 الضوء بحزمة دون **nm200** بمعمل امتصاص مولاري يقدر بـ **10-20** متر^2 مول$^{-1}$ في المنطقة المحصورة بين **nm240-200** .

وإن وجود الأوكسجين في الماء خلال تحلله الإشعاعي ضروري جداً لتوليد هذا الجذر. لا يتفاعل جذر الهيدروكسيل مع الأوكسجين، ومع المواد العضوية تزداد فعالية الأحماض الثنائية تجاه جذر الهيدروكسيل

بازدياد عدد مجاميع (CH_2) في الحامض الثنائي وتزداد فعالية الكحولات تجاه جذر الهيدروكسيل بازدياد طول السلسة. أما الأسترات الأليفاتية فهي أقل فعالية من الكحولات المطابقة .

وبموجب هذا العرض المختصر نستطيع أن نقول أن ما نعرفه بخصوص جذر الهيدروكسيل أقل بكثير مما نعرفه حول الإلكترون المتميء وذلك بسبب طيفه الامتصاصي الضعيف وغير المعرف بدقة بالمقارنة مع طيف امتصاص الإلكترون المتميء هذا من جهة ومن جهة ثانية إن جميع المعلومات الخاصة بجذر الهيدروكسيل تأتي عن طريق دراسات المنافسة غير المباشرة مثل تعيين ثابت معدل سرعة التفاعل عن طرق حركية المنافسة (Competition kinetics) ويمثل الجدول التالي ثوابت معدل سرعة تفاعلات جذور الهيدروكسيل مع بعض المواد المضافة الي النظام .

ثوابت معدل سرعة تفاعلات جذور الهيدروكسيل مع بعض المواد المضافة إلي النظام المقاسة بطرق التحلل بالنبض الإشعاعي

المادة المتفاعلة	دالة الحامضية pH	ثابت معدل سرعة التفاعل مول$^{-1}$ ديسيمتر$^{3+}$ ثانية$^{-1}$
Cu^{2+}	7	3.5×10^{8}
Mn^{2+}	7	$>1.4\times10^{8}$
Tl^{+}	7	7.6×10^{9}
CO_2	5	$<10^{6}$
H_2	7	3.5×10^{7}
$H_2(O^{-}_{+})O_2$	13	2.6×10^{9}

4×10^{9}	7	OH
1.5×10^{10}	0.4-0.3	HO_2
4.5×10^{7}	7	H_2O_2
7×10^{8}	13	HO_2^-
1.9×10^{9}	10.7	PO_3^{3-}
3×10^{9}	7	SO_3^{2-}
3.6×10^{9}	7	NO_2^-
7×10^{9}	7	I^-
1.0×10^{9}	7	Br^-
6.6×10^{9}	2,7	CNS^-
2×10^{8}	10.7	CO_3^{2-}
1.0×10^{7}	6.5	HCO_3^-
4×10^{9}	0.4	Cl^-
1.07×10^{10}	3-10	$Fe(CN)_6^{4-}$
4.6×10^{9}	10.7	AsO_2^-
1.4×10^{7}	1	حامض الخليك
7.7×10^{7}	7	الأسيتون
1.9×10^{9}	-	الأكريل أمايد
4.6×10^{7}	5.5-6.0	الألانين
1.2×10^{9}	7	الكحول الأليلي

obeikandl.com

حامض الأسكوربيك	1	7.2×10^{9}
البنزين	7	3×10^{9}
حامض البزويك	3	2.1×10^{9}
الكحول البيوتيلي	7	2.2×10^{9}
حامض الستريك	1	3×10^{7}
داي أثيل الايثر	7	3.9×10^{9}
الدايوكسان	7	2.4×10^{8}
الكحول الأثيلي	7	7.2×10^{8}
كلايكول الأثيلين	7	8.6×10^{8}
خلات الأثيل	7	2.4×10^{8}
فورمات الأثيل	7	2.3×10^{8}
حامض الفورميك	1	1.4×10^{8}
الكلوكوز	7	1.0×10^{9}
الكليسيرول	7	9.5×10^{8}
الكلايسين	1	1.0×10^{7}
الكحول المثيلي	7	4.7×10^{8}
خلات المثيل	7	7×10^{7}
الفينول	7	1.06×10^{10}
الكحول البروبيلي الاعتيادي	7,10.7	1.5×10^{9}
الكحول البروبيلي الثانوي	7	1.7×10^{9}

obeikandl.com

خلات البروبيل الاعتيادي	7	8.2×10^{8}
الثايمين	1-7	3.1×10^{9}
التولووين	3	3×10^{9}
اليوراسيل	2	2.9×10^{9}

5- جذور الهيدبيروكسيل :

يعتبر جذر الهيدربيروكسيل HO_2 من الأصناف الأولية المتكونة عند تعرض الماء للدقائق المشعة الثقيلة بعدم وجود الأوكسجين ومن المحتمل تكونه نتيجة التفاعل التالي:

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2 \qquad k=3\times10^{7}$$

أما عند التحلل بواسطة الدقائق الخفيفة فيتكون HO_2 أو الهيئة المتأينة له O_2^- في المحاليل المائية بوجود الأوكسجين من تفاعل الإلكترونات المتميئة أو ذرات الهيدروجين مع الأوكسجين المذاب :

$$O_2 + H \longrightarrow HO_2 \qquad K = 2 \times 10^{10}$$

$$O_2 + e_{aq}^- \longrightarrow O_2^- \qquad K = 1.9 \times 10^{10}$$

ويعتبر HO_2 من الجذور الحامضية (pK=4.4) وفي المحاليل المتعادلة يتحول الي الهيئة المتأينة أي O_2^-. ويمتص جذر الهيدربيروكسيل الضوء في المنطقة فوق البنفسجية عند حوالي nm230 في المحاليل المائية الحاوية علي 0.01-0.5 مول ديسيمتر$^{-3}$ حامض البركلوريك والمحاليل المائية المشبعة بالأوكسجين الحاوية علي 5 مليمول فورمات الصوديوم والمحاليل المائية المشبعة بالأوكسجين (Ph=2-3.5) عند تعرض هذه المحاليل للنبض الإشعاعي .

6- النواتج الأولية (Primary Yields) وأصل تكونها :

تسمي الأصناف التي تهرب من مواقع تولدها بالأصناف الأولية ويمكن أن نعين نواتج هذه الأصناف بصورة منفصلة إذ تعتمد دقة القياسات علي النقاط الرئيسية التالية :

(أ) يجب حفظ التعادل الكهربائي في المعادلة .

(ب) عدد الأصناف المشحونة بشحنة كهربائية موجبة يجب أن يساوي عدد الأصناف المشحونة بشحنة كهربائية سالبة .

(جـ) الحفاظ علي موازنة الكتلة أي عدد ذرات الهيدروجين يجب أن يساوي ضعف عدد ذرات الأوكسجين في المعادلة.

وبذلك يجب أن يكون عدد الأصناف المختزلة $(G_e, G_H, 2GH_2)$ مساوياً الي عدد الأصناف المؤكسدة $(G_{OH}, 2GH_2O_2)$. لتكون جذر هيدروكسيل واحد يجب أن تتفكك جزيئة ماء واحدة ولكي تتكون جزيئة واحدة من بيروكسيد الهيدروجين يجب أن تتفكك جزيئتان من الماء أي :

$$G_{H_2O} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$$

وبصورة مماثلة نحصل علي :

$$G_{H_2O} = G_H + G_{eaq.} + 2G_{H_2}$$

وبذلك تصبح المعادلة النهائية علي النحو التالي:

$$G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = G_H + G_{eaq} + 2G_{H_2}$$

وتؤدي زيادة تركيز المادة المضافة (S) والمتفاعلة مع الصنف الأولي (R) إلي زيادة ناتج الصنف الأولي (G (P وتستمر الزيادة في الناتج حتي يتفاعل جميع (R) النافذ من مكان توليده الي المحيط، هذا وتستطيع تراكيز عالية جداً من (S) أن تتفاعل مع (R) في مكان تولدها أي قبل أن يتحد قسم منها فيها بينه.

وطبقـــا لتجـــارب المـــواد الكاســـحة للألكترونـــات المتميئـــة والجـــذور الحرة هذه حسب الناتج الكيميائي للإشعاع للأصناف الأوليـــة كمـــا هـــو مبـــين فـــي الجدول التالي :

الناتج الكيميائي للإشعاع للأصناف الأولية والنواتج الجزيئية للماء عند تعرضه لأشعة ذات انتقال طاقة خطي منخفض بالمحيطات القاعدية والمتعادلة والحامضية

pH			الصنف الأولي
13-14	4-11	0-2	
3.1	2.7		e_{aq}^-
0.54	0.55	3.65	H
2.9	2.8	2.95	OH
0.45	0.45	0.45	H_2
0.7	0.7	0.8	H_2O_2
	3.6		H_3O^+
	~1.0		OH^-
	~5.0	~5.0	$-H_2O$

7- النواتج أو المركبات الجزيئية : (Molecular Products) :-

تشمل النواتج الجزيئية غاز الهيدروجين وبيروكسيد الهيدروجين إلا أن الطريق المؤدي والمواد التي تكون هذه النواتج لم تحدد بدقة ولا تزال قيد البحث. وعند رســم الناتج الكيميائي للإشعاع للهيدروجين وبيروكسيد الهيدروجين بيانياً ضد الجذر التكعيبي لتركيز المواد الكاسحة للإلكترونات المتميئة وجذور الهيدروكســيل نحصــل خطــوط مستقيمة .

واستخدام الجذر التكعيبي للتركيز لا يعنـــي شـــيئاً مهمـــاً الا أنـــه يســـتعمل تجريبياً للحصول علي تقدير تقريبي للناتج و من المعـــروف أن غـــاز الهيـــدروجيني

خامل كيميائياً ويتنافذ من مكان تولده بسرعة ولكنه يتفاعل مع جـذور الهيدروكسـيل عند بقائه في المحلول :

$$H_2 + {}^{\cdot}OH + H_2O + H$$

وعند هروبه من المحلول يجب ان يتكون الأوكسجين بكميات مكافئة $(2H_2+O_2)$ وكما يلي:

$$H_2O_2 + {}^{\cdot}OH \longrightarrow H_2O + HO_2$$

$$HO_2 + HO^{\cdot}_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$HO_2 + {}^{\cdot}OH \longrightarrow H_2O + O_2$$

وعلي غاز الهيدروجين يبقي بيروكسيد الهيدروجين فـي المحلـول مـتحملاً التفاعلات التالية مع الأصناف المختزلة:

$$H_2O_2 + e_{aq}^- \longrightarrow {}^{\cdot}OH + OH^-$$

$$H_2O_2 + H. \longrightarrow {}^{\cdot}OH + H_2O$$

هذا وبالإضافة الي هذه التفاعلات يتحمل بيروكسـيد الهيـدروجين تفـاعلات أخري مع المواد المضافة.

8- أصل تكون الأصناف الأولية والمركبات الجزيئية :

يلفظ الإلكترون من جزيئة الماء نتيجة تعرضها للأشعة المؤينة بطاقـة عاليـة ويسير بمراحل متعددة إذ يفقد طاقته العالية ويصبح بالنهاية متميئاً :

الإلكترون السريع ← الإلكترون الحراري ←
الإلكترون المتمركز ← الإلكترون المتميء

وتتكون ذرات الهيدروجين نتيجة التفاعلين التاليين :

$$H_2O^* \longrightarrow H^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$$

$$e_{aq}^- + H_3O^+ \longrightarrow H^{\cdot} + H_2O$$

أما ناتج غاز الهيدروجين فيقل بزيادة المواد الكاسحة للألكترونات المتميئة ويعتقد بأنه يتكون من التفاعل التالي :

$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \xrightarrow{2H_2O} H_2 + 2OH^-$$

ويتكون غاز الهيدروجين أيضاً ولكن باحتمالية قليلة من تفاعل الإلكترون المتميئة وذرات الهيدروجين.

$$e_{aq}^- + H \xrightarrow{2H_2O} H_2 + OH^-$$

أما مساهمة التفاعل التالي بتكون غاز الهيدروجين فتعتبر قليلة جداً :

$$H + H \longrightarrow H_2$$

وإن إضافة أية مادة كاسحة للإلكترون المتميء بتركيز عالي يجب أن تختزل قيمة G_{H_2} اختزالاً كبيراً وهذا ما حدث بوجود أيون النترات عند تركيز **2.0** مولار فقط قل G_{H_2} الي **12%** أي أصبح حوالي **0.054** بينما قل G_H الي **50%** مما يؤيد أن تفاعل الإلكترون المتميء مع أيون الهيدرونيوم يمثل أحد المصادر الرئيسية لتكون ذرات الهيدروجين، ولقد وجد أن قيمة G_{H_2} تعتمد تماماً علي تركيز المادة الكاسحة للإلكترون المتميء في المحلول .

وإن هذه التجارب تؤيد الاستنتاج القائل بأن الحالة المثارة لجزيئة الماء (H_2O^*) تعتبر مصدراً رئيسياً لتكون ذرات الهيدروجين ولكن ليس للهيدروجين الجزيئي .

وهناك حجة مباشرة تثبت تكون غاز الهيدروجين من تفاعل الإلكترونات المتميئة مع بعضها. ففي المحيط القاعدي للماء الثقيل D_2O الحاوي علي C_2H_5OD يتكون D_2 مباشرة من تفاعل الإلكترونات المتميئة مع بعضها بينما يتكون HD فقط من تفاعل ذرات D مع ذرات H للكحول الأثيلي C_2H_5OD، لذلك فإذا كان الماء الثقيل لا يعطي هيدروجيناً جزيئياً ولكن ذرتين D فإن G(HD) يجب أن يكون عالي :

$$G(HD) = G_D + G_{eaq}^- > 3.6$$

و $G_{D_2}=G(D_2)\approx 0.5$. أما إذا أعطي تفاعل الدرجة الثانية المنظور تجريبياً في هذا النظام (تفاعل الإلكترونات المتميئة مع بعضها) الهيدروجيني الجزيئي مباشرة فإن ناتج الهيدروجين يجب أن يكون عالياً :

$$G(D_2)=GD_2 + \tfrac{1}{2}G_{eaq} \approx 2 \qquad G(HD) \approx G_D \approx 0.6$$

والقيم التجريبية المقاسة $G(D_2)$ و G(HD) في هذا النظام تساوي 1.96 و 0.63 علي التوالي مما يثبت صحة تكون الهيدروجين الجزيئي نتيجة تفاعل الإلكترونات المتميئة مع بعضها. كما يعتقد أن أصل تكون جذر الهيدروكسيل ينحصر وبشكل قليل جداً في التفاعلات التالية:

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow OH + H_3O^+$$

$$H_2O^* \longrightarrow OH + H$$

إذ يعتبر تفاعل الأيون الموجب مع الجزيئة المتعادلة مصدراً رئيسياً لتولد H_3O^+ بنفس الوقت ويحدث هذا التفاعل في 1.6×10^{-14} ثانية. وتتكون أيضاً جذور هيدروكسيل أخري نتيجة التفاعلات التالية :

$$H_2O_2 + H \longrightarrow H_2O + {}^{\cdot}OH$$

$$H_2O_2 + e_{aq} \longrightarrow OH^- + {}^{\cdot}OH$$

ويعتبر جذر الهيدربيروكسيل من الأصناف من الأصناف الأولية المتكونة عند تعرض الماء للدقائق المشعة الثقيلة بعدم وجود الأوكسجين كما ذكر قبلاً ويعتبر جذراً ثانوياً في التحلل الإشعاعي للمحاليل المائية. إذ وجد أن قيمة G_{HO_2} تقترب من قيمة الخطأ التجريبي عند تعرض المحاليل المائية لأشعة ذات انتقال طاقة خطي منخفض .

حيث تزداد هذه القيمة من **0.026** في حالة أشعة جاما الصادرة من ^{60}Co **1.0** مليون إلكترون فولت، الي **0.25** في حالة استعمال أشعة ألفا (**5.4** مليون إلكترون فولت) وينفذ أن تكونه بعدم وجود الأوكسجين يرجع الي التفاعل التالي :

$$HO_2 + OH \longrightarrow H_2O + HO_2$$

أما الناتج الأولي (**Primary yield**) لبيروكسيد الهيدروجين فليس هناك تضارب كبير في تعيينه كما هو الحال في الهيدروجين الجزيئي . إن زيادة تركيز أية مادة كاسحة وكفوءة لجذور الهيدروكسيل تقود الي التقليل في $G_{H_2O_2}$ مما يؤيد أن المصدر الأكثر احتمالاً لتكون بيركسيد الهيدروجين هو اتحاد جذرين هيدروكسيليين .

وإن زيادة تركيز أيونات البروميد والكلوريد واليوديد والنتريت والسيروز الكاسحة لجذور الهيدروكسيل في المحاليل المائية المعرضة للأشعة تؤدي جميعها الي التقليل في قيمة $^{G}H_2O_2$ المقاسة تجريبياً في هذه المحاليل .

وهناك جذور أيونية أخري قد أقترح تكونها خلال تحلل المحاليل المائية اشعاعياً في المحيطات الحامضية $H_2O_{aq}^+$ و H_2^+ بموجب التفاعلين التاليين :

$$H_{aq}^+ + OH \longrightarrow H_2O_{aq}^+$$

$$H + H_3O^+ \longrightarrow H_2^+ + H_2O$$

9- تأثير بعض العوامل المختلفة علي قيم – G للنواتج الأولية:

أولاً : تأثير دالة الحامضية :

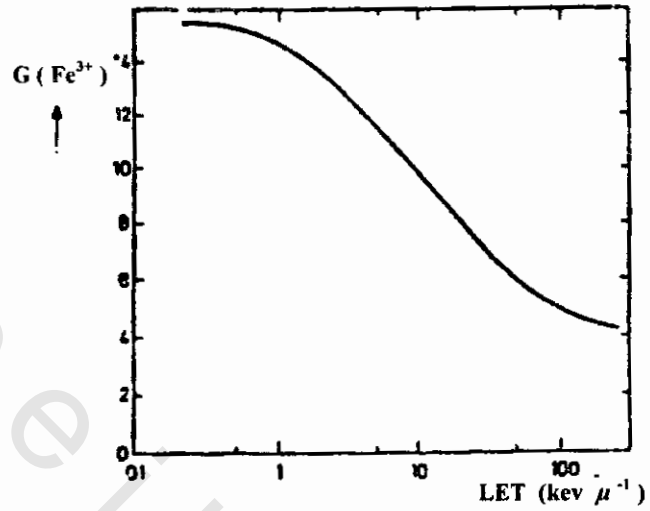
من المعروف لدينا الآن تحول الإلكترونات المتميئة في المحيط الحامضي لذرات الهيدروجين وتحول جذور الهيدروكسيل في المحيط القاعدي لجذور O^- . لذلك فمن المحتمل تأثر الناتج الأولي للجذور G_R والناتج الأولي للنواتج الجزيئية G_M عند اختلاف دالة الحامضية بسبب التواجد النسبي لذرات الهيدروجين وجذور الهيدروكسيل بالمقارنة مع الإلكترونات المتميئة وجذور O^- علماً بأن النتائج المعملية تؤيد بأن الاختلاف قليل وبصورة عامة نستطيع أن نستنتج أن النواتج الأولية لا تعتمد كثيراً علي دالة الحامضية .

ثانياً : تأثير انتقال الطاقة الخطي للأشعة :

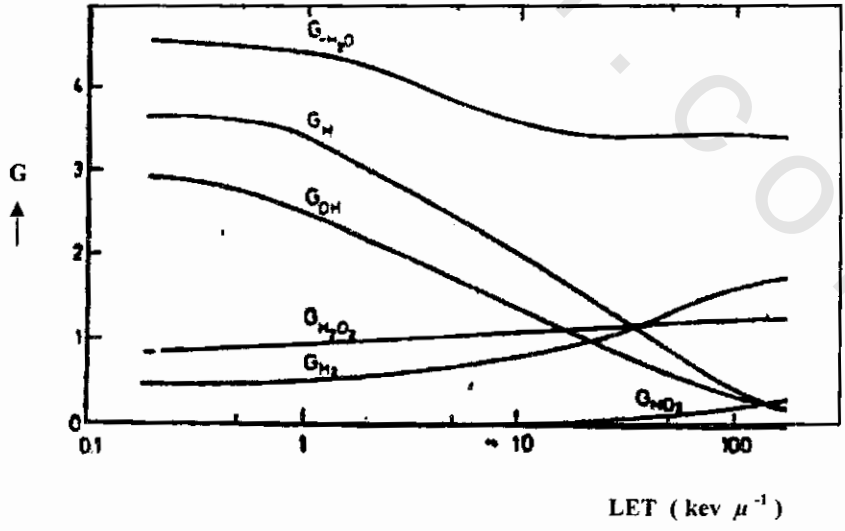
تؤدي بصورة عامة زيادة انتقال الطاقة الخطي للأشعة المستعملة في التحلل الإشعاعي إلي زيادة كثافة الأصناف الأولية بوحدة الفراغ ووحدة الزمن مما يشجع تفاعل إعادة إتحاد الأصناف الأولية (**Primary species recombination**) إذ في هذه الحالة تزداد قيمة G_M وتقل قيمة G_R وإذا كان الناتج النهائي **(P)** يتكون بصورة رئيسية من تفاعل المادة المضافة مع الجذور الحرة (OH , H , e_{aq}^-) ففي هذه الحالة تقل قيمة $G(P)$. لقد علمنا أن أيون الحديدوز في المحلول المائي لحامض الكبريتيك بوجود الأوكسجين يتأكسد نتيجة التعرض للأشعة بواسطة جذور الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيل وبيركسيد الهيدروجين إلي أيون الحديديك بموجب المعادلة التالية :

$$G(Fe^{3+}) = 3\,(G_{eaq} + G_H) + G_{OH} + 2GH_2O_2$$

ويبين الشكل التالي اعتماد $G(Fe^3)^{3+}$ علي انتقال الطاقة الخطي للأشعة، ويوضح نقصان $G(Fe)^{3+}$ أي $G(P)$ عند ازدياد انتقال الطاقة الخطي للأشعة :

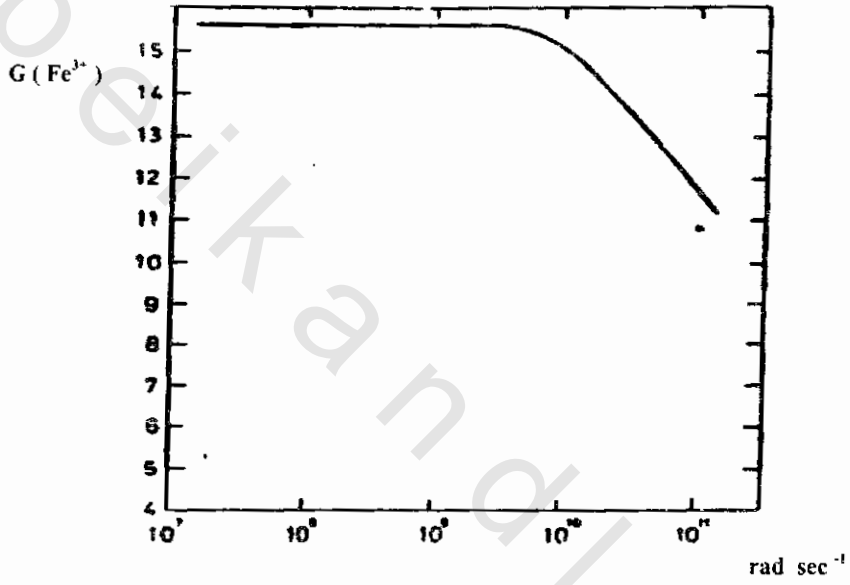


وإن نتائج مشابهة لنتائج نظام فرك قد حصل عليها في بعض الأنظمة الأخرى وبصورة دقيقة لا يزال تأثير انتقال الطاقة الخطي علي كل من $G_{H_2O_2}$ و G_{H_2} و Ge_{aq}- و G_{OH} و G_H غير محدد . يمثل الشكل التالي اعتماد النواتج الجزيئية والجذرية الأولية خلال التحلل الإشعاعي للماء علي انتقال الطاقة الخطي للأشعة :



ثالثاً : تأثير معدل الجرعة :

تؤثر الزيادة في معدل الجرعة علي قيم – G بطريق يشبه ذلك الذي تتأثر به قيم – G بازدياد انتقال الطاقة الخطي لأن كلا الزيادتين تتضمن الزيادة في كثافة الأصناف الأولية وهذا يعني زيادة G_M ونقصان G_R، ويبين الشكل التالي النقصان في $G(Fe^{3+})$ بازدياد معدل السرعة :



رابعاً : تأثير درجة الحرارة :

من المحتمل أن تؤدي زيادة درجة الحرارة الي انتشار الأصناف الأولية انتشاراً واسعاً وبذلك تزداد قيمة G_R وتقل قيمة G_M إذ يبين الجدول التالي تأثير درجة الحرارة علي النواتج الجذرية والجزيئية الأولية عند تحلل محلول حامض الكبريتيك (**0.4** مولار) الحاوي علي أيونات الحديدوز أو أيونات السيريك إشعاعياً تحت تأثير أشعة جاما. نري من الجدول ان زيادة درجة الحرارة تؤدي بالفعل إلي زيادة قيمة G_R ونقصان قيمة G_M.

obeikandl.com

تأثير درجة الحرارة علي قيم G_M وG_R

الصنف الأولي	قيمة – G		
	2° م	23° م	65° م
$H+e_{aq}^-$	3.59	3.67	3.82
OH	2.80	2.91	3.13
H_2	0.38	0.37	0.36
H_2O_2	0.78	0.75	0.70
$-H_2O$	4.35	4.41	4.54

خامساً : تأثير الضغط :-

ان زيادة الضغط الجوي الي 6.4 كيلوبار ليس له تأثير علي ناتج الأصناف الأولية مع أنه يؤثر علي قيمة – G لبعض النواتج المستقرة قيد الدرس . ففي المحلول المائي لحمض الكبريتيك (0.4 مولار) الحاوي علي كبريتات الحديدوز بوجود الأوكسجين (0.00024 مولار) تؤدي الزيادة بالضغط من صفر الي 6.34 كيلوبار الي زيادة $G(H_2)$ من 0.44 الي 0.80 ونقصان $G(Fe)^{3+}$ من 15.6 الي 14.68 ونقصان $G(-O_2)$ من 3.66 الي 3.24 . ان تحليل النتائج المعملية يبين أن المجاميع التالية للنواتج المقاسة لا تعتمد علي الضغط .

$$G(H_2) + G(-O_2) = 4.1$$

$$G(Fe)^{3+} + 2G(H_2) = 16.3$$

وأما التحليل الحركي (Kinetic analysis) للعمليات فيبين أن التعبير الأول مساوٍ الي G_H+GH_2 والتعبير الثاني مساوياً الي $4(G_H+GH_2)$ ولهذا فليس هناك تأثير للضغط علي ناتج الأصناف المختزلة أي ذرات الهيدروجين الجزيئي .

obeikandl.com

ودرس تأثير الضغط علي أنظمة أخري في المحاليل المائية مثل اختزال أيونات السيريك في محلول حامض الكبريتيك (0.4 مولار) وكانت النتيجة هي نفسها أي ليس هناك تأثير للضغط علي ناتج الأصناف الأولية. علي الرغم من عدم إثبات أي تأثير للضغط علي نواتج الأصناف الأولية نري أن ثوابت معدل سرعة بعض التفاعلات تتأثر بصورة ملحوظة عند تغير الضغط .

فمثلا المعلومات التي تخص الزيادة في$G(H_2)$ والنقصان في $G(-O_2)$ بازدياد الضغط تشير الي تأثير الضغط علي التفاعلين المتنافسين التاليين :

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2$$

$$H + H_3O^+ + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2$$

وإن قيمة نسبة k_1 الي k_2 تهبط من 1000 تحت الضغط الجوي الي 80 فقط عند ضغط 6.34 كيلو بار ، من هذه القياسات حسب الفرق بين حجم تنشيط التفاعل الأول والثاني $\Delta V_2^* - \Delta V_1^* = 11$ ملليلتر مول$^{-1}$. إن اعتماد لزوجة الماء علي الضغط تسمح بحساب ΔV_1^* الذي يساوي 2 ملليلتر مول$^{-1}$ عندما تصبح قيمة ΔV_2 مساوية الي (-9) ملليلتر مول$^{-1}$.

وهذه القيمة مطابقة للافتراض القائل بأن التفاعل الثاني يكون أولاً FeH^{2+} ثم يتفاعل مع H_3O^+ لتكون النواتج المستقرة وهي الهيدروجين الجزيئي وأيون الحديديك. وفي التحلل الإشعاعي للمحاليل المائية لأيون الكاربونات الحامضية التي تحتوي علي كحول البروبيل الثانوي تؤدي زيادة الضغط الي 6.4 كيلو بار إلي زيادة ملحوظة في قيمة $G(H_2)$ ويعتقد بأن هذه الزيادة ناتجة عن تأثير الضغط علي التفاعلين المتنافسين التاليين :

$$e_{aq}^- + CO_2 \longrightarrow CO_2^-$$

$$e_{aq}^- + HCO_3^- \longrightarrow H + CO_3^{2-}$$

كما إن الزيادة في الضغط تشجع التفاعل الرابع ويتكـــون منـــه الهيـــدروجين الجزيئي وذلك بتفاعل ذرات الهيدروجين مع كحول البروبيل الثانوي.

$$H + HR \longrightarrow H_2 + R$$

ومن حجم تنشيط البروتون $V_0(H^+)$ المساوي إلي -5.4 مليلتر مول$^{-1}$ يكون في المستطاع حساب تنشيط الألكترون المتميئ $V_0(e_{aq}^-)$ إذ أن قيمته محصورة بين -5.5 إلي -1.1 مليلتر مول$^{-1}$. يحسب حجم التنشيط من المعادلة التالية :

$$\ln k = \frac{-\nabla V^*}{RT} P + \ln k_O$$

حيث **k** و k_0 يمثلا ثابتا معدل سرعة التفاعل عند الضغط **P** والضغط صـــفر (k_0 يمثل ثابت معدل سرعة التفاعل الذي يقارب القيمة المقاسة عند الضغط الجـــوي) و**R** ثابت الغاز و**T** درجة الحرارة المطلقة و ΔV^* حجم التنشيط.

ثانياً : سائل الأمونيا :-

بدأ الاهتمام في دراسة التحلل الإشعاعي لسائل الأمونيا وذلك لتشابه مع المـــاء في كثير من الخواص منها الخواص القطبية ودرجة إذابتها الجيدة لكثير من المركبات الكيميائية، لذلك كان من المتوقع أن يشبه التحلل الإشعاعي لسائل الأمونيا وإلي حد ما التحلل الإشعاعي للماء هذا وبالإضافة إلي أن ظهور اللون الأزرق الغامق في ســـائل الأمونيا نتيجة إضافة المعادن القلوية قد أعزي لاستقرار الإلكترونات الذائبة (e_{am}^-) في سائل الأمونيا.

وعلي عكس ما هو الحال في الماء إذ تتفاعل الإلكترونات المتميئة (e_{aq}^-) فيما بينها بسرعة عالية مكونة غاز الهيدروجين. هذا مما جعل الاهتمام في دراسة التحلـــل الإشعاعي لسائل الأمونيا يزداد وذلك لمعرفة الخواص الفيزيائية والكيميائية لإلكترونات الذائبة في السوائل القطبية ومقارنتها بالإلكترونات المتميئة في المحاليل المائية. ولقـــد

اتفق الكثير من الباحثين أنه عند تعرض سائل الأمونيا يتكون غاز النتروجين والهيدروجين والهيدرازين كنواتج جزيئية بالإضافة الي أن البعض قد شخص حامض الهيدرازويك **(Hydrazoicacid)** عند معدلات جرعة عالية.

وقد فسر تكون هذه المركبات الجزيئية نتيجة لتفاعلات الأصناف الأولية المتكونة عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة إذ تشمل الأصناف الأولية ذرات الهيدروجين والإلكترونات الذائبة e_{am}^- وجذور NH_2 وجذور **NH** وأيونات الأمونيوم NH_4^+ والهيدروجين والهيدرازين الجزئيين.

1- الإلكترونات الذائبة في سائل الأمونيا (e_{am}^-) وخواصها :

إن أولي التجارب التي أثبتت وجود الإلكترون الذائب في سائل الأمونيا المعرض للأشعة تجربة (ويلارد) وفريقه عندما وجد تغير في قابلية التوصيل الكهربائية قبل وبعد التعرض للأشعة وذلك بعد فشل محاولة روبرتز وألن بهذا الخصوص، عندئذ قدر (ويلارد) أن قيمة – **G** لهذه الإلكترونات تقترب من **3.0** .

أما تجارب تحلل سائل الأمونيا بالنبض الإشعاعي أي بالإلكترونات المعجلة، فقد أثبتت أن الدقائق المشحونة بشحنة كهربائية سالبة في محاليل سائل الأمونيا – المعادن القلوية هي دقائق متماثلة مع تلك المتكونة عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة مما أدي إلي الاعتقاد بأنها الكترونات ذائبة .

أما العالمة بيلوني فقد أشارت إلي ظهور اللون الأزرق عند تعرض سائل الأمونيا الحاوي علي أيون (NH_2^-) وغاز الهيدروجين وذلك بسبب زيادة تركيز الإلكترونات الذائبة في هذا الخليط بموجب التفاعل التالي :

$$\frac{1}{2} H_2 + NH_2^- \rightleftharpoons e_{am}^- + NH_3$$

$$K = \frac{[KNH_2]\,P(H_2)^{1/2}}{[e^-_{am}]} = 5 \times 10^4 \qquad (atm)^{1/2}$$

ووجد إن ثبات اللون دلالة علي استقرار الإلكترونات الذائبة في سائل الأمونيا يمتص الإلكترون الذائب في سائل الأمونيا عند **nm1370** بدرجة حرارة الغرفة وعند **nm1440-1400** بدرجة – **60** مئوي وقد قدرت قيمة – **G** للإلكترونات الذائبة (G_{eam}^-) من قبل الكثير من الباحثين بتجارب مختلفة ومنفصلة وبصورة عامة .

ولقد وجد بأنها تتراوح بين **3.3-2.1** وهذا يدل علي أن هناك تباين في قيمة – **G** لهذه الإلكترونات في سائل الأمونيا، وحديثاً أثبتت أن ($G_{eam} + G_H$) = **3.3 ± 0.3** (وذلك عند تعرض سائل الأمونيا الحاوي علي كلوريد البنزين للأشعة وقياس كمية أيون الكلوريد المتحرر **G(Cl⁻)** بموجب التفاعل التالي :

$$C_6H_5Cl + e_{am}^- \longrightarrow C_6H_5 + Cl^-$$

وبنفس الدراسة أثبتت أن $G_H \geq$ **0.3** وذلك عند وضع مادة الهيدرازين الكاسحة لذرات الهيدروجين بتركيز أعلي بمرتين ونصف من تركيز كلوريد البنزين إذ لم تتغير كمية أيون الكلوريد المتحررة تغيراً مهماً بل وجد أن مقدار التغير يقع ضمن حدود الخطأ التجريبي أي **0.3** .

ولقد وجد أن قيمة – **G** للإلكترون الذائب عند تعرض سائل الأمونيا الحاوي علي كمية كافية من أوكسيد النتريك أو كمية كافية من أيون الفضة للنبض الإشعاعي أي الإلكترونات المعجلة ، مساوياً إلي **4.5 ± 0.4** وهي أعلي بكثير من القيمة المبينة أعلاه .

ومن المعروف أن أوكسيد النتريك وأيون الفضة من المواد الكاسحة للإلكترون ذات الكفاءة العالية وعند تراكيز عالية يكون بالامكان تفاعلهما مع المجموع الكلي للإلكترونات المتحررة نتيجة التعرض للأشعة – قبل أن تصبح هذه الإلكترونات ذائبة – والمجموع الكلي للإلكترونات يمثل ناتج الإلكترونات الجافة (**dryelectrons**) ويتفاعل الإلكترون مع أوكسيد النتريك علي النحو التالي:

$$e^- + NO \longrightarrow NO^-$$

$$NO^- + 2NO \longrightarrow N_3O_3^-$$

$$N_3O_3^- \longrightarrow N_2O + NO_2^-$$

ويمتص الجذر الأيوني $N_3O_3^-$ الضوء في سائل الأمونيا عند λ_{max}=**430nm** وقد استعمل في حساب قيمة – **G** التقريبية ثابت الامتصاص المولاري للجذر الأيوني $N_3O_3^-$ في الماء = **388** متر^2 مول$^{-1}$. أما تفاعل الإلكترون مع أيون الفضة فيكون علي النحو التالي :

$$Ag_{am}^+ + e^- \longrightarrow Ag^0_{am}$$

$$Ag_{am}^0 + Ag^+ \longrightarrow Ag_2^+{}_{(am)}$$

ويمتص $Ag_2^+{}_{(am)}$ الضوء في سائل الأمونيا عند λ_{max} = **320nm** وقد استعمل في حساب قيمة – **G** التقريبية ثابت الامتصاص المولاري للجذر Ag_2^+ في الماء = **1900** متر^2 مول$^{-1}$ عند λ_{max} =**310nm** . وتتفاعل الإلكترونات الذائبة في سائل الأمونيا مع جذور NH_2 بتفاعل سريع مقدار ثابت معدل سرعته مساو إلي **2.5** × **10**^{10} مول$^{-1}$ ديسيمتر^3 ثانية$^{-1}$ بدرجة حرارة الغرفة مكونة ايونات $(NH_2)^-$، وتتفاعل كذلك مع الهيدرازين بثابت معدل سرعة مقداره **10**^{5} مول$^{-1}$ ديسيمتر^3 ثانية$^{-1}$ علي النحو التالي :

$$e_{am}^- + N_2H_4 \longrightarrow NH_2 + NH_2^-$$

وتتفاعل مع أيون الفضة في سائل الأمونيا بثابت معدل سرعة مقداره $(k/\varepsilon)=2.8\times10^{7}$ سم ثانية$^{-1}$، وتتفاعل أيضاً مع أيون الأمونيوم بثابت معدل سرعة مقداره أقل من 10^{7} مول$^{-1}$ ديسيمتر^{3} ثانية$^{-1}$

$$e_{am}^{-} + NH_4^{+} \longrightarrow NH_3 + H$$

وبالمقارنة مع سرعة تفاعل الإلكترونات المتميئة مع بعضها في المحاليل المائية تتفاعل الإلكترونات المتمذوبة في سائل الأمونيا مع بعضها بتفاعل بطئ جداً .

ويدل تكون e_2^{2-} واستقرار اللون الأزرق في محاليل العناصر القلوية في سائل الأمونيا وفي محاليل سائل الأمونيا الحاوية على أيون الأميد والمشبعة بغاز الهيدروجين المعرضة للأشعة دلالة واضحة على مدي استقرار الإلكترونات المتمذوبة في سائل الأمونيا ومن ذلك نستطيع أن نستنتج أن التفاعل التالي يجب ان يكون بطئ جداً أيضاً .

$$e_{am}^{-} \longrightarrow H + NH_2^{-}$$

2- ذرات الهيدروجين:

إن أهم تفاعلات ذرات الهيدروجين في سائل الأمونيا المعرض للأشعة بعدم وجود المواد الكاسحة هي كما يلي :

$$H + NH_3 \longrightarrow H_2 + NH_2$$

$$H + N_2H_4 \longrightarrow H_2 + N_2H_3$$

$$H + N_2H_4 \longrightarrow NH_3 + NH_2$$

وقد أثبتت تجارب المواد الكاسحة بأن قيمة – G لذرات الهيدروجين تكون عادة قليلة جداً (~0.3) بالمقارنة مع ناتج الإلكترونات الذائبة هذا من جهة ثانية تجعل قلة النتائج المعملية في هذه المضمار من الصعب التوصل إلي استنتاج قاطع بخصوص قيمة – G لذرات الهيدروجين بصورة منفصلة ويتحفظ الباحثون في هذا المجال إذ يستعملون بصورة عامة التعبير $G_{eam^-} + G_H$.

3- جذور NH وجذور NH_2 وخواصهما وأيون الأمونيوم NH_4^+ :

لقد وجد في الطيف الإلكتروني لسائل الأمونيا المعرض للأشعة امتصاص ضعيف عن λ_{max} =600nm وفي تجربة أخري منفصلة وجد أنه عند 530nm بثابت امتصاص مقداره 8.1 متر^2 مول$^{-1}$ وقد أعزي هذا الامتصاص لجذور NH_2 علي أساس أن هذه الجذور تمتص قرب هذه المناطق في غاز الأمونيا المعرض للأشعة (عند λ_{max}=690-570nm) .

أما جذور NH فليس هناك من يشير إلي امتصاصه الإلكتروني في سائل الأمونيا ولكنه يمتص عند λ_{max}=336nm في الحالة الغازية. يعتقد بأن جذور NH_2 و NH تتكون بصورة رئيسية من تفاعل الأيون الموجب مع الجزيئة المتعادلة وتفاعل تفكك حالة الأمونيا المثارة كما يلي :

$$NH_3^* \longrightarrow NH + H_2$$

$$\longrightarrow NH_2 + H$$

$$NH_3^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + NH_2$$

$$NH_2^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + NH$$

ويعتبر التفاعلين الأخيرين المصدر الرئيسي لتكون أيون الأمونيوم ، يتفاعل أيون الأمونيوم مع الإلكترونات الذائبة بتفاعل بطئ. ولقد اختلف الباحثون في تقدير قيم – G لجذور NH و NH_2 في

سائل الأمونيا المعرض للأشعة فمنهم من أقترح بأن $G_{NH} = 0.35$ وفي تجارب أخري أقترح البعض بأنه مساو إلي **0.5** وأما قيمة G_{NH_2} فإن التباين بها كبير .

ومن المعروف أن أيون الثايوسيانات يتفاعل مع جذور الهيدروكسيل في المحاليل المائية المعرضة للأشعة بكفاءة عالية مكوناً الجذر الأيوني $(SCN)_2^-$ الذي يمتص الضوء عند **nm490-480** بثابت امتصاص قدره **735** متر^2 مول$^{-1}$ ، وبما أن جذور **NH** و NH_2 تتكون خلال التحلل الإشعاعي لسائل الأمونيا فمن الممكن تفاعل هذه الجذور مع أيونات الثايوسيانات لتكون الجذر الأيوني $(SCN)_2^-$ بموجب التفاعلات التالية :

$$SCN^- + NH_2 \longrightarrow SCN + NH_2^-$$

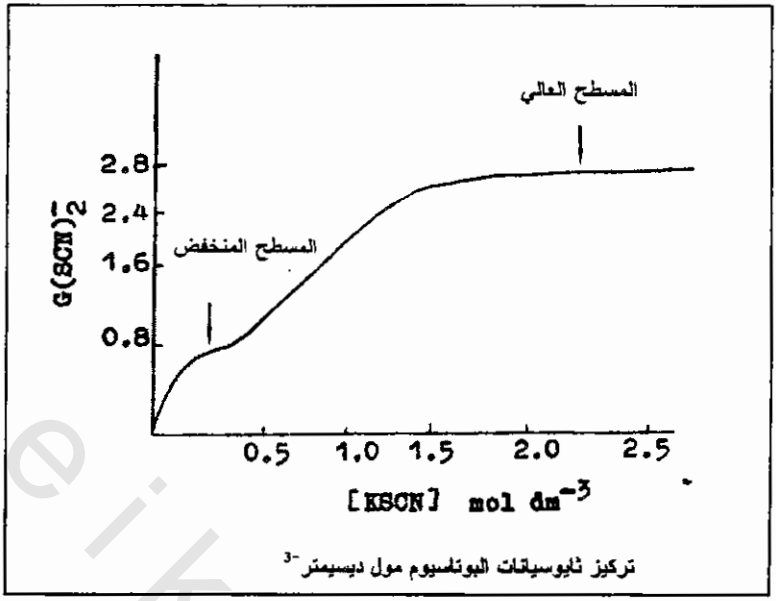
$$SCN^- + NH \longrightarrow SCN + NH^-$$

$$SCN^- + SCN \longrightarrow (SCN)_2^-$$

ولقد وجد أن الجذر الأيوني $(SCN)_2^-$ يمتص الضوء في سائل الأمونيا عند λ_{max} =**nm485** وقد حسبت قيمة – **G** لهذا الجذر باستعمال قيمة ثابت امتصاصه المولاري في الماء. ويمثل الشكل التالي قيم $G(SCN)_2^-$ عند تراكيز مختلفة لثايوسيانات البوتاسيوم .

ويظهر الشكل مسطحين **(Plateau)** الأول عند تراكيز. **0.1-0.3** والثاني عند تراكيز **1.2-2.5** مول ديسيمتر$^{-3}$ مما يعتقد بأنه عند التركيز العالي يتم التفاعل بين أيون الثايوسيانات وجميع الجذور (**NH** و NH_2) بصورة كاملة أي:

$$G(SCN)_2^- = 2.82 = 2G_{NH} + GNH_2$$



وتضم المعادلة التعبير $2G_{NH}$ لأن كل جذر واحد من **NH** يولد جذرين من $(SCN)_2^-$ علي النحو التالي:

$$SCN^- + NH \longrightarrow SCN + NH^-$$

ويتفاعل الجذر **SCN** مع أيون الثايوسيانات مولداً الجذر الأيوني $(SCN)_2^-$ ويتفاعل NH^- مع جزيئة الأمونيا مكوناً جذر NH_2 الذي يتفاعل بدوره مع أيون الثايوسيانات مولداً جذراً أيونياً آخر كما ذكر من قبل.

$$NH^- + NH_3 \longrightarrow NH_2 + NH_2^-$$

أما المسطح الثاني عند التراكيز المنخفضة فقد اقترح بأن أيون الثايوسيانات قد يتفاعل مع أحد الجذرين عند هذه التراكيز وعلي ضوء النواتج النسبية لجذور **NH** و NH_2 في سائل الأمونيا فلقد اعتبرت قيمة $G(SCN)_2^-$ عند هذا المسطح مقياساً لقيمة G_{NH} أي :

$$G(SCN)_2^- = G_{NH} = 0.70$$

وبذلك تصبح قيمة GNH_2 كما يلي:

$$2.82 = 2 \times 0.7 + GNH_2$$

$$GNH_2 = 1.42$$

وتختزل قيمة $G(SCN)_2^-$ عند التراكيز العالية لأيون الثايوسيانات (عند المسطح العالي في الشكل السابق) بوجود كمية كافية من الهيدرازين كمادة كاسحة (2.0 مول ديسيمتر$^{-3}$) ومنافسة لأيون الثايوسيانات لجذور NH وNH_2 إلي قيمة المسطح المنخفض 0.7 (أي قيمة G_{NH}) مما يدل علي أن الهيدرازين ينافس أيون الثايوسيانات للتفاعل مع جذور NH_2 وليس مع جذور NH أي أن التفاعل الثاني لا يحدث مطلقاً.

$$NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + NH_3$$

$$NH + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + NH_2$$

أما عند التراكيز العالية لأيون الثايوسيانات وبوجود كلوريد البنزين تقل قيمة $G(SCN)_2^-$ بمقدار 0.7 وعند التراكيز المنخفضة لأيون الثايوسيانات وبوجود كلوريد البنزين تصبح قيمة $G(SCN)_2^-$ صفراً مما يدل علي أن كلوريد البنزين ينافس أيون الثايوسيانات للتفاعل مع جذور NH^5 فقط .

وتتفاعل جذور NH و NH_2 في سائل الأمونيا مع كثير من المواد الكاسحة للجذور منها أيون اليوديد والطولوين مكونة الجذر الأيوني I_2^- (يمتص الضوء عند 380nm) وجذر البنزايل $C_6H_5CH_2$ (يمتص الضوء عند 315nm) .

وفي عدم وجود المواد الكاسحة فتتفاعل جذور NH_2 مع الإلكترونات الذائبة ومع نفسها تفاعلاً سريعاً بثابت معدل سرعة مقداره 2.5×10^9 مول$^{-1}$ ديسيمتر^3 ثانية$^{-1}$ مكونة الهيدرازين الجزيئي . وتتفاعل جذور NH مع جزيئات الأمونيا تفاعلاً سريعاً ثابت معدل سرعته 10^{10} مول$^{-1}$ ديسيمتر$^{+3}$ ثانية$^{-1}$ مكونة الهيدرازين الجزيئي أيضاً .

$$NH_2 + NH_2 \longrightarrow N_2H_4$$

$$NH + NH_3 \longrightarrow N_2H_4$$

حيث يعتبر هذان التفاعلان المصدر الرئيسي لتكون الهيدرازين الجزيئي في سائل الأمونيا المعرض للأشعة. تتفاعل جذور NH_2 أيضاً مع الهيدرازين نفسه تفاعلاً بطيئاً بثابت معدل سرعة مقداره 10^5 مول$^{-1}$ ديسيمتر^3 ثانية$^{-1}$ كما يلي :

$$NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + NH_3$$

أما جذور NH فمن المحتمل تفاعلها مع نفسها مكونة النيتروجين الجزيئي أو تفاعلها مع جذور NH_2 مكونة جذور N_2H_3 علماً بأنه لا توجد معلومات طيفية أو حركية تثبت وجود الجذر N_2H_3 في سائل الأمونيا أو مقدار $G_{N_2H_3}$ عدا تفاعله مع الجذر الأيوني $(SCN)_2^-$ عند تواجد أيون الثايوسيانات والهيدرازين خلال التحلل الإشعاعي لسائل الأمونيا ويقدر ثابت معدل سرعة التفاعل بـ 1.8×10^{12} مول$^{-1}$ ديسيمتر^3 ثانية$^{-1}$.

$$N_2H_3 + (SCN)_2^- \longrightarrow N_2H_3^- + (SCN)_2$$

ويعتقد بأن الجذر N_2H_3 هو أحد الأصناف المهمة جداً التي تؤدي إلى تكون النيتروجين الجزيئي في سائل الأمونيا المعرض للأشعة .

4- الهيدرازين الجزيئي:

يعتبر الهيدرازين أحد النواتج الجزيئية عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة ويتكون بصورة رئيسية من تفاعل جذور NH_2 فيما بينها أو تفاعل جذور NH مع جزيئات الأمونيا. ومن المعروف أن الهيدرازين مادة كاسحة جيدة لجذور NH_2 وذرات الهيدروجين ولكن ليس لجذور NH في سائل الأمونيا إذ يتفاعل مع NH_2 و H كما يلي :

$$NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + NH_3$$

$$H + N_2H_4 \longrightarrow H_2 + N_2H_3$$

$$\longrightarrow NH_3 + NH_2$$

وهناك تباين كبير في قيمة $G(N_2H_4)$ المقاسة في سائل الأمونيا المعرض للأشعة بعدم وجود المواد الكاسحة إذ أن القيم **0.12** و **0.18** و **0.25** و **0.35** قد اقترحت من قبل فريق من الباحثين ويعزي هذا التباين إلي سببين مهمين :

الأول: يعتمد ناتج الهيدرازين علي مقدار جرعة الأشعة إذ يقترب ناتج الهيدرازين من الصفر عند جرعات إشعاعية أعلي من 3×10^{19} إلكترون فولت مليلتر$^{-1}$.

الثاني: حساسية الطريقة الطيفية الكمية لتحليل الهيدرازين المتكون . وعند معدل جرعة يتراوح بين $(10.03\text{-}1.44) \times 10^{20}$ إلكترون فولت لتر$^{-1}$ دقيقة$^{-1}$ $(2.53\text{-}0.37)\times 10^4$ راد ثانية$^{-1}$) تكون قيمة $G(N_2H_4)$ مساوية إلي **0.12** وبما أن المصدر الرئيسي لتكون الهيدرازين هي جذور **NH** و NH_2 فلذلك يقلل وجود أية مادة كاسحة للجذور قيمة – $G(N_2H_4)$ ، تصبح قيمة $G(N_2H_4)$ مساوية إلي **0.054** بوجود أيون الثايوسيانات عند تركيز مقداره **0.3** مول ديسيمتر$^{-3}$ وتصبح صفراً عند تركيز مقداره **1.4** مول ديسيمتر$^{-3}$.

كما ان وجود أوكسيد النتريك بأقل التراكيز في سائل الأمونيا المعرض للأشعة يعدم تكون الهيدرازين نهائياً أي ($G(N_2H_4) \approx 0$) لأن أوكسيد النتريك مادة كاسحة ذات كفاءة عالية للإلكترونات والجذور الحرة معاً

5- الهيدروجين الجزئي :

يعتبر غاز الهيدروجين أحد النواتج الجزيئية عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة ويتكون بصورة رئيسية من التفاعلات التالية :

$$NH_3^* \longrightarrow H_2 + NH$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

$$H + N_2H_4 \longrightarrow H_2 + N_2H_3$$

$$H + NH_3 \longrightarrow H_2 + NH_2$$

وليس هناك تباين في قيمة $G(H_2)$ المساوية الى **0.81 – 0.85** المقاسة في سائل الأمونيا المعرض للأشعة بعدم وجود المواد الكاسحة بدرجة حرارة الغرفة . ولكن بوجود المواد الكاسحة تختزل هذه القيمة الى مقدار ثابت فمثلاً تختزل قيمة $G(H_2)$ بوجود كمية كافية من كلوريد البنزين والهيدرازين واوكسيد النتريك وأيون الثايوسيانات على التوالي في سائل الأمونيا المعرض للأشعة مما يدل على أن معدل القيمة **6.6** تمثل قيمة GH_2 ناتج الهيدروجين الجزيئي الأولي المتكون من الأصناف الأولية التي لا تؤثر عليها المواد الكاسحة **(Non scavengable hydrogen)** أي من الحالة المثارة لجزيئة الأمونيا .

6- النيتروجين الجزيئي :

يعتبر غاز النيتروجين أحد النواتج الجزيئية عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة بعدم وجود المواد الكاسحة اذ تبلغ قيمة $G(N_2)$ **0.24** ، وتتراوح القيمة المقاسة من بين **0.18-0.24** ولكن هناك تباين كبير في ميكانيكية تكون النيتروجين الجزيئي عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة وفي الخطوات الرئيسية المؤدية الي تكونه . وفيما يلي الميكانيكية المقترحة لتكون غاز النيتروجين مع مناقشاتها بنوع من التفصيل . فمن المعروف لدينا الآن أن الهيدرازين لا يتفاعل مع جذور **NH** وتفاعله مع الالكترونات المتمذوبة بطيئاً لذلك يكون تفاعله في الخطوات المبكرة خلال التحلل الإشعاعي لسائل الأمونيا كما يلي :

$$N_2H_4 + NH_2 \longrightarrow N_2H_3 + NH_3$$

$$N_2H_4 + H \longrightarrow N_2H_3 + H_2$$

$$N_2H_4 + H \longrightarrow NH_2 + NH_3$$

ونري من هذه التفاعلات أن هناك تزايد في تركيز جذور N_2H_3 في النظـام نتيجة مهاجمة الجذور الحرة لمادة الهيدرازين . ومن المتوقع أن تتفاعل جذور N_2H_3 وفقاً للتفاعلات التالية :

$$2N_2H_3 \longrightarrow N_4H_6 \longrightarrow N_2 + 2NH_3$$

$$2N_2H_3 \longrightarrow N_2H_2 + N_2H_4$$

$$N_2H_2 \longrightarrow N_2 + H_2$$

$$2N_2H_2 \longrightarrow N_2 + N_2H_4$$

$$N_2H_3 + R \longrightarrow RH + N_2H_2$$

$$N_2H_3 + NH \longrightarrow N_2H_2 + NH_2$$

ويبين الجدول التالي أن ناتجي الهيدروجين والنيتروجين يزيدان بازدياد تركيز الهيدرازين ويصبحان بنسبة **1:2** عند أعلي تركيز لمادة الهيدرازين. وقد حصل فريق ثالث علي زيادة في ناتج النيتروجين بازدياد تركيز الهيدرازين المضاف بينما يقل ناتج الهيدروجين عن قيمته في سائل الأمونيا بعدم وجود الهيدرازين.

تأثير تركيز الهيدرازين علي $G(H_2)$ و $G(N_2)$ في سائل الأمونيا المعرض للأشعة

$G(N_2)$	$G(H_2)$	تركيز الهيدرازين مول ديسيمتر$^{-3}$
0.34	0.89	0.001
0.41	0.94	0.01
0.49	0.99	0.1

وبما أن إضافة الهيدرازين بتراكيز عالية لا يزيد من ناتج الهيدروجين فيجب إهمال كل تفاعل منتج لغاز الهيدروجين ومساهماً في ميكانيكية تولد النيتروجين، والجدول التالي يبين تأثير تركيز الهيدرازين المضاف علي قيم $G(H_2)$ و $G(N_2)$ في سائل الأمونيا المعرض للأشعة :

تأثير تركيز الهيدرازين علي قيم $G(H_2)$ و $G(N_2)$ في سائل الأمونيا المعرض للأشعة

تركيز الهيدرازين مول ديسيمتر$^{-3}$	$G(H_2)$	$G(N_2)$
0.001	0.76	0.33
0.01	0.74	0.34
0.10	0.68	0.36
1.00	0.68	0.45
3.00	0.65	0.47

وتسبب إضافة كلوريد البنزين (**0.04** مول ديسيمتر$^{-3}$) لمحاليل سائل الأمونيا الحاوية علي **0.5** مول ديسيمتر$^{-3}$ من مادة الهيدرازين زيادة في ناتج النيتروجين إلي قيمة محدودة كما هو مبين في الجدول التالي :

تأثير كلوريد البنزين علي قيم $G(N_2)$ و $G(H_2)$ في محاليل سائل الأمونيا الحاوية علي مادة الهيدرازين

تركيز كلوريد البنزين مول ديسيمتر-3	تركيز الهيدرازين مول ديسيمتر-3	$G(N_2)$	$G(H_2)$	G(Cl)
0.04	0.1	1.6	0.61	3.1
0.04	0.5	1.5	0.70	

ويتفاعل كلوريد البنزين مع جذر NH مكوناً جذراً أو جزيئة قد تكون فعالة وقد تكون غير فعالة تجاه كما يلي :

$$C_6H_5Cl + NH \longrightarrow C_6H_5ClNH$$

ويتفاعل كلوريد البنزين أيضاً مع الإلكترونات الذائبة في سائل الأمونيا مكوناً أيون الكلوريد وجذر الفنيل ، ومن المحتمل أن يتفاعل جذر الفنيل مع الهيدرازين بسرعة مكوناً بالنهاية غاز النيتروجين من خلال تكون جذور N_2H_3 .

$$C_6H_5Cl + e_{am}^- \longrightarrow Cl^- + C_6H_5$$

$$C_6H_5 + N_2H_4 \longrightarrow C_6H_6 + N_2H_3$$

7- الناتج الأولي للهيدرازين GN_2H_4 :

يمثل الجدول التالي خلاصة قيم – G للأصناف الكيميائية الأولية عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة .

قيم – G للأصناف الكيميائية الأولية عند تعرض سائل الأمونيا للأشعة

الصنف الأولي	قيمة – G (G_M أو G_R)
H_2	0.66
NH	0.70
NH_2	1.42
$e_{am}^- + H$	3.30
$^-e_{total} + H$	4.50
N_2H_4	0.90

من هذه القيم نستطيع أن نشتق قيمة GN_2H_4 بموجب المعادلة التالية :

$$2G_{NH} + 2GN_2H_4 + GNH_2 = G_H + G_{eam} + 2GH_2$$

$$2GN_2H_4 + 2 \times 0.7 + 1.42 = 3.3 + 2 \times 0.66$$

$$2GN_2H_4 = 4.62 - 2.82$$

$$GN_2H_4 = 0.90$$

obeikandl.com

الأسئلـــــــة

1- تناول بالشرح والتحليل التحلل الاشعاعي للماء حيث أنه من المذيبات القطبية .

2- وضح بالشرح عند تحلل الماء بالنبض الاشعاعي ما الـــذي يحـــدث لـــذرات الهيدروجين وجذور الهيدروكسيل وجذور الهيدبيروكسيل .

3- اكتب مذكرات وافية عن تأثير العوامل المختلفة علي قيم – **G** للنواتج الأوليـــة وهذه العوامل مثل :

أ- تأثير دالة الحامضية .

ب-تأثير انتقال الطاقة الخطي للأشعة .

ج- تأثير معدل الجرعة .

د- تأثير درجة الحرارة .

هـــ- تأثير الضغط .

4- تكلم بالتفصيل عن الالكترونات الذائبة في سائل الأمونيا وخواصها وكذل جزر **NH** وجذور NH_2 وخواصها وأيون الألمونيوم .

5- عند تعرض سائل الأونيا للأشعة . وضح بالمعادلات النواتج الجزيئية مثل :

أ- الهيدروجين الجزئي .

ب- النيتروجين الجزئي .

obeikandl.com