

الباب الرابع

الكيمياء الإشعاعية ومركباتها الوسيطة

obeikandi.com

الباب الرابع

" الكيمياء الإشعاعية ومركباتها الوسطية "

إن تفاعلات المركبات الشديدة الفعالية مع نفسها أو مع بعضها البعض أو مع جزيئات المحيط أو المذيب أي الجزيئات التي تتولد منها هذه المركبات الوسطية - الجزيئات الأم ، أو مع المواد الكاسحة المضافة الى النظام لتكون المركبات النهائية المستقرة تشكل ميكانيكية التحلل الإشعاعي للمادة المراد دراستها وفي هذا الباب سنذكر اهم طرق وكشف وتعيين هذه المركبات الوسطية وكذلك طرق تفاعلاتها مع بعضها أو مع المواد الكاسحة أو مع جزيئات المحيط .

1- الحالات المثارة : (Excited States)

يسبب امتصاص الضوء من قبل المادة في المنطقة فوق البنفسجية أو المنطقة المرئية من مناطق الضوء نشاطا كيميائيا لها وقد يؤدي الى انتقالها الى مستوى طاقة أعلى من الذى هي فيه عندئذ تكون الجزيئة في حالة تسمى الحالة المثارة و ان امتصاص طاقة إشعاعية غير كافية لان تسبب التأين للجزيئة قد يؤدي الى انتقالها الى الحالة المثارة أيضا وفي التحلل الإشعاعي لأي نظام تتكون الحالات المثارة نتيجة إحدى العمليتين التاليتين أو بكليهما ، أولا : بواسطة الإثارة المباشرة :-



تتولد حالات إثارة أحادية (singlet) عند تعرض المادة للأشعة الإلكترونية ذات الطاقة العالية بينما تتولد حالات إثارة ثلاثية (triplet) وأحادية عند تعرضه لأشعة إلكترونية ذات طاقة منخفضة . وثانيا تعادل الايون الموجب مع الإلكترون السالب :-

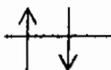
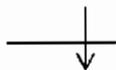


ويتولد نتيجة هذا التفاعل مزيج من حالات الإثارة الأحادية والثلاثية ويجب
أيضاح ما المقصود بحالات الإثارة الأحادية والثلاثية . حيث يثار احد إلكترونى
المزدوج الإلكتروني فى حالة الإثارة الأحادية للجزيئية الى الحالة المثارة بدون اى
تغير فى اتجاه برمه عندئذ تكون قيمة التعددية (**Multiplicity**) لهذه الحالة
مساوية الى واحدة .

وتحسب قيمة التعددية بواسطة القانون ($2s + 1$) ويمثل (s) قيمة البرم
الإلكترونى الكلى للمزدوج فعند عدم تغير برم الإلكترون (**Electron spin**) فى
حالة إثارته يكون مجموع البرم الإلكتروني للمزدوج يساوى $0 = -1/2 + 1/2$
وقيمة التعددية تصبح $1 = 2 \times 0 + 1$. اما فى حالة الإثارة الثلاثية للجزيئة
فيصاحب إثارة احد إلكترونى المزدوج تغير فى برمه ونتيجة لذلك تصبح قيمة البرم
الإلكترونى الكلى للمزدوج مساوية الى $1 = +1/2 + 1/2$ ومن ثم تأخذ التعددية
للحالة القيمة (**3**) كما يلى : $3 = 2 \times 1 + 1$. ويمثل الشكل التالى رسما تخطيطيا
يوضح تكون حالة الإثارة الأحادية والثلاثية فى الجزيئة .

وتفقد الحالة المثارة للجزيئة طاقتها الممتصة بعدة طرق ومن الأفضل التطرق
الى مخططات الطاقة الكامنة للجزيئة ولاسيما ان هذه المخططات لها شهرة واسعة فى
حقل الكيمياء الضوئية لتفسير تلك الطرق .

الحالة المثارة
المزدوج الإلكتروني
الحالة غير المثارة



بعد الإثارة

قبل الإثارة

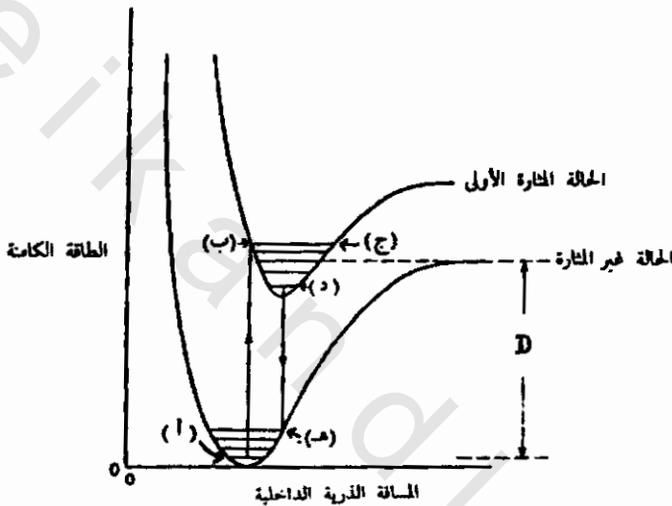
بعد الإثارة

قبل الإثارة

حالة الإثارة الثلاثية يصاحب الانتقال الإلكتروني
تغير فى اتجاه برم الإلكترون المثار

حالة الإثارة الثلاثية يصاحب الانتقال الإلكتروني
تغير فى اتجاه برم الإلكترون المثار

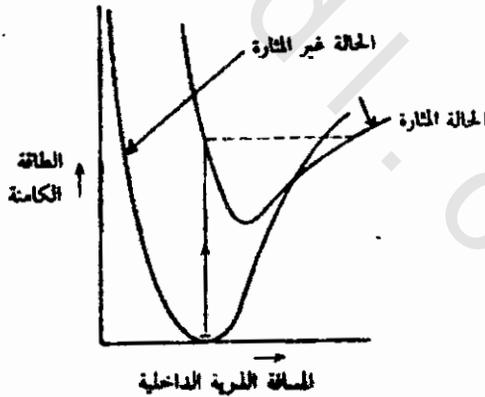
أولاً: يعمل امتصاص الطاقة الإشعاعية المسببة للإثارة من قبل الجزيئة على انتقالها من الموقع (أ) فى الحالة غير المثارة الى الموقع (ب) فى الحالة المثارة الأولى فى الشكل التالي الذى يمثل التغير فى الطاقة الكامنة مع المسافة الذرية الداخلية فى الجزيئة . وهناك عدة حالات إثارة للجزيئة ومنها الأولى والثانية والثالثة وهكذا وتأخذ عادة أقل هذه الحالات من ناحية الطاقة .



وتتنذب الجزيئة فى الحالة المثارة بمدى يمثل المسافة (ب ج) وبما ان طاقة التنذب فى الجزيئة محددة - بموجب نظرية الكم - بمستويات معينة (**Quantized**) فأنها تتمثل بالمسافة (ب ج) والمسافات بينها والى (د) ، تفقد الجزيئة طاقة تنذبها هذه بواسطة تصادمها مع الجزيئات الأخرى حتى تصل الى أعلى مستويات التنذب من ثم الى الموقع (د) الذى يسمى الحالة عديمة التنذب (**Vibration less state**) ثم تبقى الجزيئة فى هذا الموقع لمدة ليست بالقليلة اذ يكون مدى بقائها (**Lifetime**) حوالى 10^{-8} ثانية قبل ان تبعث فوتون حال رجوعها الى حالتها الأصلية - (غير المثارة) واحتلالها لأعلى مستوى التنذب اى (هـ) .

ويمثل (د هـ) انبعاث الأشعة المسماة النور اللففى او التفلور (Fluorescence) وبما ان (د هـ) اقصر من (أب) فان طول موجة الأشعة المنبعثة يجب ان يكون أطول (اقل طاقة) من طول موجة الأشعة الممتصة . تفقد الجزيئة طاقة تذبذبها الفائضة عند الموقع (هـ) بتصادمها مع جزيئات أخرى ومن ثم تعود الى موقعها الاصلى (أ) .

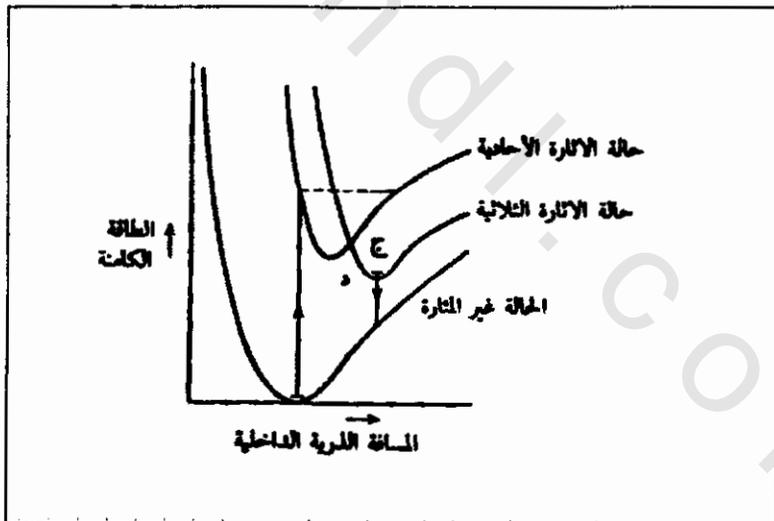
ثانياً : اذا كان منحى الطاقة الكامنة للحالة المثارة يأتى بالقرب او يقطع منحى الحالة غير المثارة للجزيئة كما هو موضح فى الشكل التالى الذى يمثل التحول الداخلى فبإمكان الحالة المثارة ان تعود الى الحالة غير المثارة مع انبعاث أشعة النور اللففى وتفقد الطاقة الفائضة بسرعة نتيجة التصادمات مع الجزيئات الأخرى مولدة طاقة حرارية ، تسمى هذه الحالة بالتحول الداخلى (Internal Conversion) ومن المحتمل ان تتفكك جزيئة الحالات المثارة ذات الطاقة العالية قبل ان تفقد طاقتها بواسطة التحول الداخلى وفى هذه الحالة تحمل نواتج التفكك الطاقة الفائضة .



ثالثاً : أما إذا كان منحى الطاقة لكامنة لحالة الإثارة الأحادية يقطع لو يعبر منحى الطاقة الكامنة لحالة الإثارة الثلاثية تسمى هذه الحالة عبور النظام البينى (intersystem crossing) كما هو مبين فى الشكل التالى الذى يمثل عبور

النظام البينى حيث يتم العبور فى النقطة (د) وتبدأ عندئذ الجزيئة المثاره بفقدان طاقة تنذبها كما ذكر سابقاً حتى تصل الى موقع الحالة عديمة التذبذب اى (ج) ثم تعود الى الحالة غير المثاره ويصاحب رجوعها انبعاث أشعة تسمى الفسفرة او الوميض الفسفورى (phosphorescence) بطول موجة أعلى من طول موجة اشعة التفلور .

ان امد بقاء الجزيئة فى حالة الإثارة الثلاثية يتراوح بين (0.0001-0.001) ثانية وفى بعض الأحيان يصل الى عدة ثواني . ويجب ان ننوه هنا بان طاقة حالة الإثارة الثلاثية اقل من طاقة حالة الإثارة الأحادية بسبب مستويات التذبذب المنخفضة فى الحالة الأولى وان انبعاث اشعة التفلور دلالة على وجود حالة الإثارة الأحادية بينما يدل انبعاث أشعة الوميض الفسفورى على وجود حالة الإثارة الثلاثية ، ان الانتقال من الحالة غير المثاره الى حالة الإثارة الثلاثية والانتقال من حالة الإثارة الثلاثية الى حالة الإثارة الأحادية غير مسموح بها بموجب قوانين الكيمياء الضوئية .



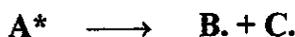
وتكتسب حالة الإثارة فى بعض الأحيان طاقة إضافية بسبب تصادمها مع الجزيئات الأخرى بحيث تكون كافية لرفعها الى مستوى التذبذب

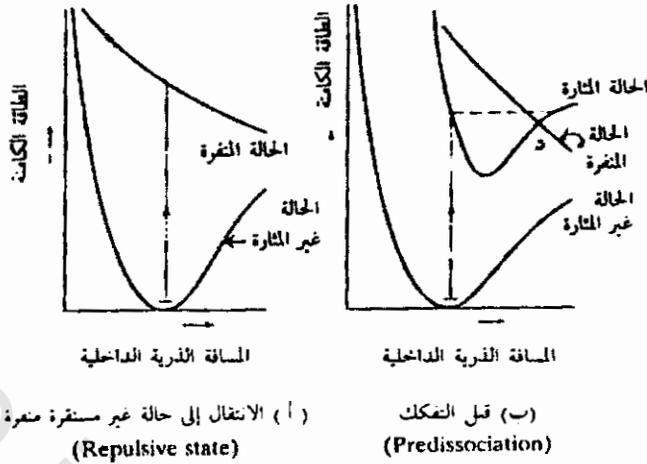
(**Vibrational Level**) في (د) عندئذ قد تعود الجزيئة الى حالتها الأولى وهى حالة الإثارة الأحادية ومن ثم تبعث التفلور بالطريقة العادية .

ومن الواضح ان التفلور فى هذه الحالة قد صرف بعض الوقت فى حالة الإثارة الثلاثية نتيجة العبور الأول لذلك سوف يكون انبعائه متأخرا عن التفلور العادي الذى ينبعث بصورة مباشرة من حالة الإثارة الاحادية التى لم تعبر مطلقا الى حالة الإثارة الثلاثية . وهذا النوع من التفلور يسمى التفلور المتأخر او البطئ (**Delayed Fluorescence**) . وتشجع عملية العبور من حالة الإثارة الثلاثية الى الأحادية بتسخين المحيط الذى يحتوى على جزيئات حالة الإثارة الثلاثية .

ولقد وجد ان مدى بقاء او استقرار حالة الإثارة الثلاثية فى المحيطات اللزجة والصلبة أطول منها فى باقي المحيطات الأخرى وليس بالامكان تعيين طيف أشعة الوميض الفسفورى فى المحاليل غير اللزجة بينما لا تتأثر حالة الإثارة الأحادية بطبيعة المحيط . ووجد ان جزيئات حالة الإثارة الثلاثية مهمة جدا فى الكيمياء الإشعاعية بسبب طول مدة استقرارها نسبيا فى المحيط ولتشابها مع الجذر الذى يحتوى على إلكترونين منفردين (**Diradical Charcter**) الذى يفضل التفاعل الكيميائي مع المواد المضافة او المتواجدة أصلا فى المحيط أكثر من ميله الى فقدان الطاقة عن طريق التحول الداخلي او انبعاث أشعة الوميض الفسفورى .

ربعا : يؤدى امتلاك حالة الإثارة لطاقة كافية الى تفكك الجزيئة من احد مواقع روابطها التساهمية مولدة الجذور الحرة ، وتعرف طاقة تفكك الرابطة (**Bond Dissociation Energy**) بأنها اقل طاقة إثارة (**excitation energy**) وتمنص من قبل المادة وتؤدى الى تفكك الجزيئة ، ويمثل الشكل التالي مخططا يوضح تفكك حالة الإثارة للجزيئة .





وتبين انه اذا أثرت الجزيئة مباشرة الى الحالة المنفردة كما فى (أ) يتم التفكك فى وقت اقل من الوقت اللازم لتذبذب الجزيئة ذبذبة واحدة ويعادل زمن الذبذبة الواحدة للجزيئة حوالي 10^{-14} ثانية . اما فى (ب) فترتفع الجزيئة الى حالة إثارة مستقرة أولا ثم قد تعبر الى الحالة المنفردة عند النقطة (د) وليس من الضروري فى هذه الحالة ان تعبر جميع جزيئات حالة الإثارة المستقرة الى الحالة المنفردة ثم تفكك ولكن من الجائز ان يبقى قسما منها لا يعبر الى الحالة المنفردة وبذلك يبعث إشعاع النور للصفى بالطريق الاعتيادي .

وإذا كانت الطاقة الممتصة عالية جدا فمن الممكن إثارة الجذور الحرة نتيجة تفكك حالة الإثارة أيضا وقد تتحمل الجذور الحرة كمية لا بأس بها من الطاقة الحركية . وان الجذور الحرة المتولدة التى تحمل كمية من الطاقة الفائضة القليلة لا تستطيع ان تهرب فى المحيطات السائلة من مكان تولدها وتتأذى الى المحيط بسبب وجود وفرة من الجزيئات التى تحيط بها .

وتحت هذا الظرف تتحد الجذور الحرة فيما بينها مكونة الجزيئات التى تولدت منها مبعثرة طاقة الاتحاد على شكل حرارة ونتيجة لذلك لا يحدث اى تغيير كيميائى

نهائي في النظام . وظاهرة اتحاد الجذور الحرة وعدم تمكنها من التنافذ من مراكز تولدها الى المحيط في الأطوار المكثفة تسمى التأثير القفصى (Cage Effect) . اما فى طرق كشف وتفاعلا الجذور الحرة فهي موضحة بالتفصيل فى الفقرات التالية

خامسا : انتقال الطاقة بدون انبعاث أشعة (Non radiative energy transfer)

يتم انتقال الطاقة بدون انبعاث أشعة وبصورة عامة بواسطة التصادم المباشر بين الجزيئة المثارة والجزيئة التى لها استعداد لتقبل طاقة إثارة الجزيئة المثارة ، ففي التفاعل



تنتقل طاقة الإثارة اذا كانت الطاقة اللازمة لإثارة الجزيئة B تساوى او اقل من طاقة إثارة الجزيئة A ، اما B* فتتفكك او تعود الى حالتها الأولية (غير المثارة) ومثال ذلك إثارة ذرة الزئبق ثم انتقال طاقة الإثارة الى جزيئة غاز الهيدروجين كما يلى :



حالة إثارة ثلاثية



حيث تتفكك جزيئة الهيدروجين الى ذرتين وذلك لان طاقة الإثارة المنقولة لها 472.8 كيلو جول / مول أعلى من طاقة تفكك روابطها المساوية الى 431 كيلو جول مول⁻¹ .

وبصورة عامة يمثل الشكل التالي الطرق التى تفقد حالة الإثارة طاقتها - مخطط جابلونسكى .

الأدلة الطيفية التي تؤكد وجود حالات الإثارة :

يتميز طيف مادة الانتراسين المخففة في محلول الأسيتون والمعين بواسطة تجارب التحلل بالنبض الإشعاعي (**Pulse Radiolysis**) بذروتين امتصاص الأولى عند (400) nm والأخرى عند حوالي (425) nm وتتميز الثانية بشدة امتصاص عالية نسبة إلى الأولى .

ويمثل هذا الطيف ذلك تمامًا الذي يمثل حالة الإثارة الثلاثية لجزئية الانتراسين في محلول الأسيتون المعين بواسطة تجارب الومض الضوئي (**Flash Photoysis**) مما يثبت وجود حالة الإثارة هذه في التحلل الإشعاعي لمادة الانتراسين .

وتمتص كل الطاقة الإشعاعية المسالطة على المحلول بواسطة جزيئات الأسيتون ولذلك فمن المتوقع أن تتولد حالة الإثارة الثلاثية للأنتراسين خلال عملية انتقال الطاقة كما هو موضح في المعادلة الكيميائية التالية :

حالة الإثارة الثلاثية لجزئية الأسيتون + جزئية الانتراسين غير المثارة =
جزئية الأسيتون غير المثارة + حالة الإثارة الثلاثية لجزئية الانتراسين

ولقد تم أيضًا تشخيص حالة الإثارة الثلاثية لجزئية البنزين في التحلل بالنبض الإشعاعي للبنزين السائل وعين ناتج حالة الإثارة بواسطة :

(أ) تحول السس بيوتين إلى الترانس بيوتين بوجود حالة الإثارة الثلاثية لجزئية البنزين .

حالة الإثارة الثلاثية للبنزين + السس بيوتين =
 جزئية البنزين غير المثارة + حالة الإثارة الثلاثية للسس بيوتين
 الحالة الثلاثية للسس بيوتين = الترانس بيوتين

إن ناتج تحول السس الي ترانس خلال التحلل الإشعاعي المستمر لمحلول السس بيوتين في محلول البنزين يمثل قياسًا يقرب أن يكون كمياً لناتج حالة الإثارة الثلاثية للبنزين .

(ب) ولقد تم طيفياً تشخيص حالات إثارة ثلاثية خلال التحلل بالنبض الإشعاعي لمواد مضافة مثل النافثالين والبايفنيل إلى محلول البنزين بواسطة انتقال الطاقة من حالة إثارة البنزين الثلاثية لهذه المواد وبما أن ثابت الامتصاص المولاري لحالة الإثارة لكل مادة مذابة كمية معلومة بموجب نتائج دراسات الومض الضوئي لهذه التحاليل، لذلك نستطيع أن نشق نتائج حالة الإثارة الثلاثية للبنزين .

وتبين أن أمد بقاء أو حياة حالة إثارة البنزين الثلاثية في محلوله السائل تقدر بحوالي (2.3) نانو ثانية (النانو = 10^{-9}) . وليست هناك أدلة كافية ومباشرة تثبت وجود حالة الإثارة الأحادية في التحلل الإشعاعي ويرجع هذا إلى صعوبة التقنية العملية لتشخيص حالة الإثارة الأحادية ذات أمد البقاء القصير جدًا وليس بسبب عدم وجود هذه المركبات الفعالة جدًا في المحيط المعرض للأشعة المؤينة ذات الطاقة العالية، ولكن باستعمال نبض إشعاعي أمده حوالي النانو ثانية نستطيع أن نشخص حالة الإثارة الأحادية والثلاثية لمادة الانتراسين في محلول السايكلوهيكسان إذا توفرت التقنية المتطورة، إن طيف هاتين الحالتين يكون متشابهًا على الوجه التقريب .

3- الجذور الحرة : (Free Radicals)

تتكون الجذور خلال عملية التحلل الإشعاعي من تفكك الحالة المثارة أو تجزئ الأيون الموجب أو تفاعل الأيون الموجب مع الجزيئية المتعادلة أو من تفاعلات الجذور الحرة الأولية نفسها مع الجزيئات المتعادلة المتواجدة في المحلول .

وجزيئات الجذور الحرة إما أن تكون متعادلة الشحنة الكهربائية وتحمل إلكترون واحد منفرد أو أكثر مثل NH_2 و NH أو ذات شحنة موجبة أو سالبة مثل Cl^- و $(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ ويتراوح عمر نصف البعض منها حوالي المايكروثانية مثل Br_2^- و OH و CNS و NH_2 وتكون هذه الجذور ذات فعالية شديدة جدا جدا .

وأما البعض الآخر فيتسراوح عمر نصفه وقتا قد يصل إلى الدقيقة أو لعدة ساعات مثل جذر الترايفنيل بكريل هايدرازيل $\text{N} - \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ (DPPH) ولهذا الجذر أهمية بالغة في الكيمياء الإشعاعية إذ يستعمل كمادة كاسحة للجذور .

ونستطيع أن نقسم الجذور الحرة إلى قسمين من حيث حركيتها بعد تولدها مباشرة في المحيط المعرض للأشعة ، القسم الأول تلك الجذور التي تهرب من العناقيد (Spurs) - مواقع تولدها - وتتأخذ بين جزيئات المحيط والقسم الثاني تلك التي تتولد داخل العناقيد والتي تكون أعمار أنصافها أقل بكثير من أعمار أنصاف القسم الأول .

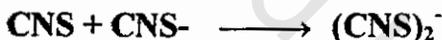
وتميل الجذور داخل العناقيد لأن تتحد فيها بينها مكونة مركبات كيميائية مستقرة تدعى بالنواتج الجزيئية (Molecular yields) أو من المحتمل تفاعلها مع إحدى مكونات المحلول كإحدى النواتج الجزيئية أو جزيئات المادة المذابة أو المذيبة أو قد تهرب من العنقود ثم تتأخذ بين جزيئات المحلول . تزداد احتمالية اتحاد الجذور

الحررة فيما بينها بازدياد تركيزها داخل العقود وبالطبع نقل عندئذ احتمالية تتافذها داخل المحلول بينها يسمى هذا التأثير بالتأثير القفصي .

وتتكون العناقيد قريبة جدًا من بعضها عندما تكون قيمة انتقال الطاقة الخطي للأشعة المسلطة عالية ومن المحتمل عندما تتداخل مع بعضها وبذلك أنذاك احتمالية تفاعل اتحاد الجذور الحررة وبالتالي يزداد الناتج الجزيئي للمادة الناتجة المستقرة وتقل الجذور المتنافذة أي نقل الجذور المتنافذة بازدياد انتقال الطاقة الخطي للإشعاع .

4- تأثير المواد الكاسحة: (Effect Of Scavengers)

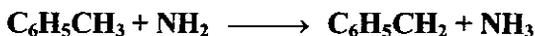
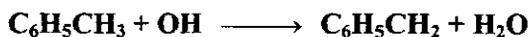
يشخص الجذر الحر خلال التحلل بالنبض الإشعاعي ويعين كمياً وذلك بتفاعله مع مادة كاسحة وتحوله إلى مركب ذو خواص طيفية معلومة فمثلاً تعين جذور NH_2 في الأمونيا السائلة بإضافة ثابوسيانات البوتاسيوم إلى نموذج الأمونيا المعرض للأشعة عندئذ يتم التفاعلين التاليين :



ونوضح هذه التفاعلات كيفية تحول الجذر NH_2 إلى الجذر $(CNS)_2^-$ إذ يمتص الأخير الضوء في محلول سائل الأمونيا عند طول الموجة 480 nm وإن امتصاصه من المحاليل المائية يتم عند طول الموجة 500 nm وبثابت امتصاص قدره $(110) \text{ متر}^2 \text{ مول}^{-1}$ ، فباستعمال ثابت امتصاصه في المحاليل المائية وتطبيقه في محلول سائل الأمونيا نستطيع أن نعين كمياً جذور NH_2 المتكونة خلال التحلل الإشعاعي للأمونيا السائلة .

ونستطيع بنفس الطريقة أن نعين كمياً جذوراً كثيرة في محاليل مختلفة مثل جذور (OH) في المحاليل المائية وجذور (N_2H_3) في محلول سائل الهيدرازين وذلك

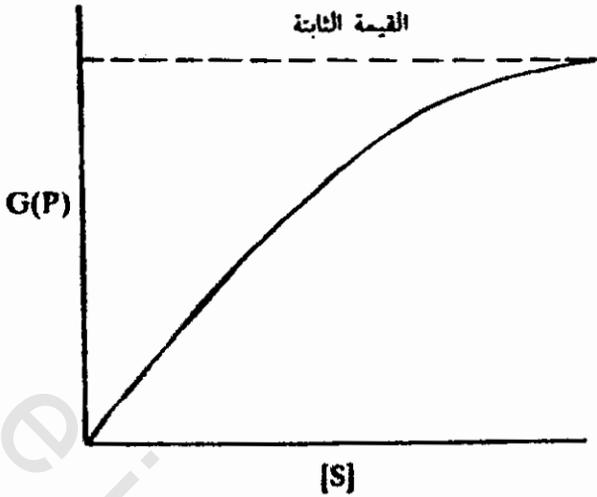
بملاحظة طيف جذور البنزال ($C_6H_5CH_2$) المتكون نتيجة إضافة مادة الطولوين إلى المحاليل المذكورة خلال تحللها الإشعاعي .



ويتم تعيين جذر البنزال كميًا في هذه المحاليل باستعمال ثابت امتصاص الجذر المعين في محلول السايكلوهيكسان والمساوي إلى (1200) متر² مول⁻¹ عند طول الموجة (317) nm ويولد التحلل بالنبض الإشعاعي لكوريد البنزال $C_6H_5CH_2Cl$ في مادة السايكلوهيكسان جذر البنزال الذي يمتص الضوء عند (306) و (317) nm بثابت امتصاص قدره (1200) متر² مول⁻¹ عند (317) nm .

وقد تم تشخيص الجذر أيضًا بواسطة التحلل الضوئي (Photolysis) لمادة الطولوين في محلول 3 - مثيل البنتان إذ وجد أن الجذر يمتص الضوء عند (258) و (318) nm وبصورة عامة عند تفاعل المادة الكاسحة (S) مع الجذر الحر (R) فإن زيادة تركيز المادة (S) يجب أن يتبعها زيادة في قيمة G - لنتائج التفاعل (P) وتستمر هذه الزيادة إلى أن تصل إلى قيمة ثابتة إذ تدل القيمة الثابتة على أن جميع الجذور المتنافذة قد تفاعلت مع المادة الكاسحة وأي ناتج جزيئي يرتفع بعد تفاعل الجذور المتنافذة يتولد نتيجة التفاعلات غير القابلة للتفاعل مع المادة الكاسحة .

ولا تستطيع المادة الكاسحة عند تراكيز منخفضة أن تتفاعل مع جميع الجذور الحرة بسبب وجود تفاعلات أخرى منافسة مثل تفاعل الجذور الحرة مع بعضها أو مع النواتج الجزيئية ولكن بإمكان المادة الكاسحة أن تتفاعل مع جميع الجذور الحرة المتنافذة عند التراكيز المتوسطة وبذلك نحصل على قيمة ثابتة لـ G(P) كما هو مبين في الشكل التالي الذي يوضح العلاقة بين قيمة G(P) وتركيز المادة الكاسحة .



أما عند التراكيز العالية فتتفاعل المادة الكاسحة مع الجذور الحرة المتواجدة داخل العناقيد وبذلك قيمة $G(P)$ الثابتة إلى قيمة أخرى أعلى من الأولى تمثل الناتج الكلي للجذور الحرة أي المتنافسة من العناقيد .

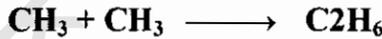
5- تأثير معدل الحرارة :

هناك بعض الجذور الحرة ذات استقرار عالية إذ أن هذه الميزة تجعل تركيزها يأخذ بالازدياد خلال التحلل الإشعاعي إلى حد قد تبدأ فيه بالتنافس مع المواد المذابة للتفاعل مع المركبات الابتدائية المتولدة خلال المراحل الأولية من التحلل الإشعاعي أو مع جزئية المذيب وهذا يمنع سلسلة التفاعلات الاعتيادية التي تكون النواتج النهائية المستقرة .

وتظهر هذه التفاعلات تأثيرًا بتغيير قيم معدل الجرعة الممتصة من قبل المحلول أي بتغيير قيمة G للمركب الناتج بتغيير معدل الجرعة الممتصة . ويبين اعتماد ناتج المادة المتكونة على معدل الجرعة تنافسًا بين تفاعلات الدرجة الثانية أي تفاعلات اتحاد الجذور الحرة التي تعتمد على مربع تركيز الجذر الحر وتفاعلات الدرجة الأولى

المستعارة أي تفاعلات الجذور مع جزيئات المذاب التي تعتمد على القوة الأولى لتركيز الجذر الحر .

فمثلاً يعتمد ناتج المواد الغازية ومادة الأثيل مئيل كيتون المتكونة خلال التحلل الإشعاعي لمادة الأسيتون على كل من معدل الجرعة وانتقال الطاقة الخطي للإشعاع فتزداد قيمة G لغاز الإيثان ولمادة الأثيل مئيل كيتون بازدياد معدل الجرعة وانتقال الطاقة الخطي للإشعاع لأن كلا المادتين يتكونان نتيجة تفاعلات اتحاد الجذور كما يلي :



بينما تقل قيمة ناتج غاز الميثان $G(\text{CH}_4)$ بازدياد معدل الجرعة وانتقال الطاقة الخطي للإشعاع . تمثل المعادلة التالية تفاعل الجذر الحر مع جزيئة الأسيتون .

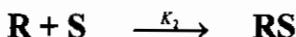


ولذلك تزداد سرعة تفاعلات اتحاد الجذور الحرة أي تفاعلات الدرجة الثانية ، ونقل سرعة تفاعلات الجذور الحرة مع جزيئة المذيب أي تفاعلات الدرجة الأولى المستعارة بازدياد معدل الجرعة وانتقال الطاقة الخطي للإشعاع .

6- نظرية حركية تنافذ الجذور الحرة :

تتمركز الجذور الحرة حال تولدها في المحيط المعرض للأشعة في مناطق تسمى العناقيد وتتكون النواتج الجزيئية نتيجة اتحاد هذه الجذور الحرة فيما بينها

وتتنافس تفاعلات اتحاد الجذور مع تفاعلاتها مع جزيئات المادة المذبذبة كما في التفاعلين التاليين :



حيث يمثل (k_1) و (k_2) ثابتاً معدل سرعة التفاعل الأول والثاني و (R) الجذر الحر و (S) جزيئية المادة الكاسحة و (RS) المركب الناتج من تفاعل الجذر الحر وجزيئية المادة الكاسحة . إذا كانت جزيئات الجذر الحر والمادة الكاسحة موزعة توزيعاً متجانساً في المحلول فإن قوانين الحركة الكيميائية العادية تطبق لاشتقاق معادلة معدل سرعة التفاعل $(d[R]/dt)$ كما يلي :

$$\frac{d[R]}{dt} = -K_1[R]^2 - K_2[R][S]$$

ولكن تحت ظروف التحلل الإشعاعي لا تتوزع جزيئات الجذر الحر توزيعاً متجانساً في المحلول لذلك يجب أخذ تغير تركيز الجذر الحر في كل عنقود بنظر الاعتبار ويتم ذلك بواسطة إدخال التعبير الرياضي لقانون التنافذ للعالم فك (Fick) .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i^2 \quad \text{قانون التنافذ لفك}$$

حيث يمثل (C_i) تركيز الصنف الكيميائي (i) بعد مرور وقت (t) و (D_i) ثابت التنافذ (Diffusion Constant) و (∇^2) عامل لابلاس (Laplacian Operator) الذي يعرف بموجب المعادلة التالية :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{a}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}$$

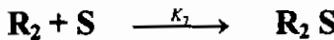
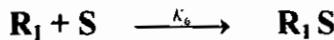
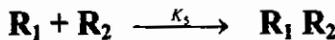
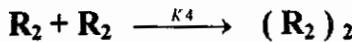
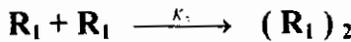
حيث يمثل (r) بعد الصنف الكيميائي (i) عن مركز العنقود الدائري في حالة الإشعاع ذي انتقال الطاقة الخطي الواطي وفي هذه الحالة $\alpha = 2$ ، ويمثل (r) بعد الصنف الكيميائي (i) عن مركز الاسطوانة في حالة الإشعاع ذي انتقال الطاقة الخطي العالي إذ في هذه الحالة $\alpha = 1$. وبعد إدخال قانون فك نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{\partial [2]}{\partial t} = D_R \nabla^2 [R] - K_1 [R]^2 - K_2 [R][S]$$

حيث يمثل (D_R) ثابت الجذر الحر (R) . وبما أن تركيز المادة الكاسحة يختزل اختزالاً ملحوظاً بسبب التركيز العالي للجذور الحرة في مركز العنقود أو على طول محور المسار الاسطواني لذلك فإن التغير في تركيز المادة الكاسحة يجب أن يأخذ بنظر الاعتبار وكما يلي :

$$\frac{\partial [S]}{\partial t} = D_S \nabla^2 [S] - K_2 [R][S]$$

حيث يمثل (D_S) ثابت تنافذ المادة الكاسحة . وإذا فرضنا بان هناك جذرين حرين تتواجد في المحلول المعرض للأشعة إضافة إلى المادة الكاسحة فإن التفاعلات التالية يجب أن تأخذ بنظر الاعتبار :



وإن المعادلات الحركية للتنافذ ستكون على النحو التالي :

$$\frac{\partial [R_1]}{\partial t} = D_{R_1} \nabla^2 [R_1] - K_3 [R_1]^2 - K_5 [R_1][R_2] - K_6 [R_1][S]$$

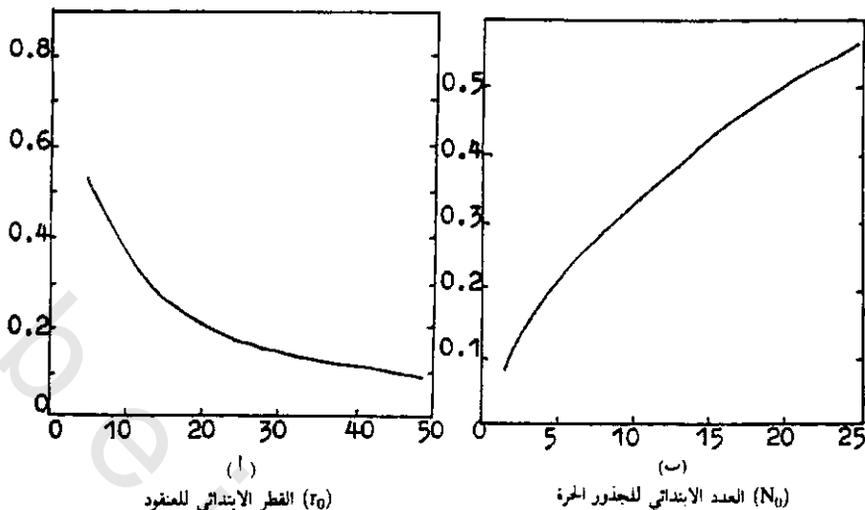
$$\frac{\partial [R_2]}{\partial t} = D_{R_2} \nabla^2 [R_2] - K_4 [R_2]^2 - K_5 [R_1][R_2] - K_7 [R_2][S]$$

$$\frac{\partial [S]}{\partial t} = D_S \nabla^2 [S] - K_6 [R_1][S] - K_7 [R_2][S]$$

ولحل المعادلات التفاضلية يجب علينا معرفة قيم كل من (K) و (D) و (N₀) و (r₀) . ثم يعين ثابت معدل سرعة التفاعل (K) طيفياً ويعين ثابت التنافذ (D) بموجب الطرق الفيزيائية المتبعة سابقاً ، وأما معرفة قيم N₀ (عدد الجذور أي القطر الابتدائي للعنقود) و r₀ (التوزيع الحيزي أو الفراغي لهذه الجذور أي القطر الابتدائي للعنقود) فلا تزال وراء نطاق البراهين التجريبية وهذه تمثل النقاط الضعيفة في حسابات حركية تنافذ الجذور الحرة .

إن تأثير قيم (r₀) و (N₀) على حسابات النتائج يوضح على النحو التالي :

يعرف الناتج الجزيئي التجزيئي (Fractional molecular yield) بأنه الجزء من العدد الابتدائي للجذور الحرة المتحددة، يزداد هذا الجزء بازدياد (N₀) ويقل بازدياد (r₀) كما هو موضح في الشكل التالي الذي يمثل تغير (N₀) و (r₀) مع الجزء المتحد من الجذور الحرة .



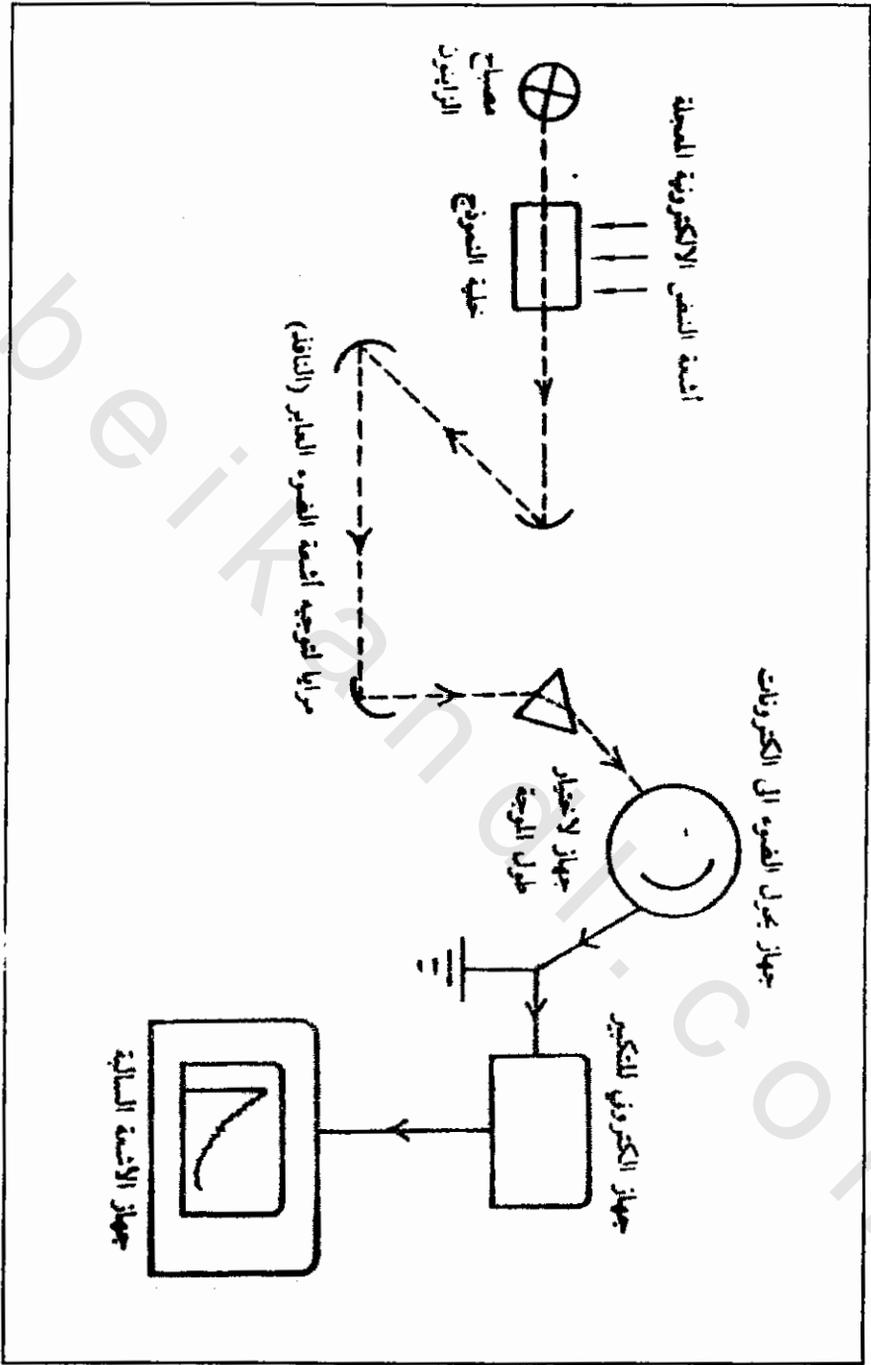
ويؤكد الشكل (أ) بأن الجزء من الجذور الحرة الذي يخضع لتفاعل اتحاد الجذور يقل كلما زاد قطر العنقود الذي يحتوي على هذه الجذور أي يقل اتحاد الجذور الحرة مع بعضها كلما زاد تناقضاها داخل المحلول، وأما الشكل (ب) فيدل على أن اتحاد الجذور الحرة مع بعضها يزداد كلما زاد العدد الابتدائي للجذور الحرة .

7- كفيية قياس ثابت معدل سرعة تفاعل الجذر الحر :

(1) الطرق الطيفية :

يمثل الشكل التالي رسماً تخطيطياً يوضح كفيية تشخيص طيف الجذر الحر وكفيية قياس ثابت معدل سرعة تفاعله من خلال أجهزة التحلل بالنبض الإشعاعي والأجهزة الضوئية للتحليل السريع .

وتلخص العمليات التي تجرى في أجهزة التحليل الموضحة في الشكل السابق كما يلي : يسقط ضوء من مصباح الزينون على خلية النموذج خلال تعرضها للأشعة الإلكترونية المعجلة والمؤينة ثم يوجه الضوء غير الممتص من قبل النموذج (الضوء العابر أو النافذ) (Transmitted) بواسطة مجموعة من المرايا إلى جهاز لاختيار طول موجة التحليل (Monochromator) .



بعدئذ تدخل الأشعة الضوئية إلى جهاز إلكتروني يحول الضوء الساقط إلى إلكترونيات يسمى (Photomultiplier) ثم تضخم هذه الإشارة الإلكترونية بواسطة جهاز إلكتروني يسمى (Amplifier) وذلك للتوضيح وتقليل الخطأ التجريبي في الحسابات ثم تعرض الإشارة الإلكترونية المكبرة على شاشة جهاز الأشعة السالبة (Cathode-ray-oscilloscope) وتصور بواسطة كاميرا إلكترونية .

ويمكن أن تحول بعد تحليلها بواسطة جهاز يسمى (Transient analyzer) إلى جهاز آخر للأشعة السالبة إذ تعرض على شاشته بصورة ثابتة لكي يتسنى للعامل تحليلها ويتكون الجذر الحر أو الصنف الكيميائي الفعال بسبب تعرض النموذج لأشعة النبض الإلكترونية المعجلة عند امتصاصه لقسم من الضوء المسلط من مصباح الزينون ويسبب إشارة ضوئية تحول إلى إشارة إلكترونية تثبت أو تصور كما ذكرنا .

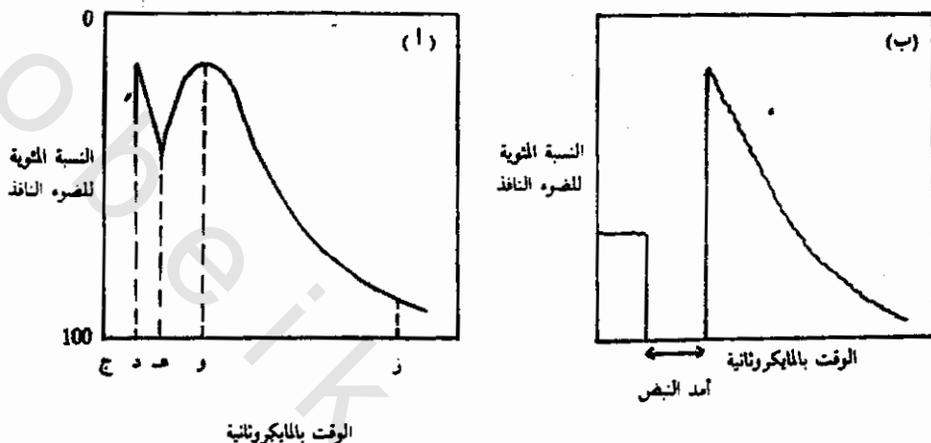
وعند إطلاق جهاز الأشعة السالبة الأول يتم قياس النسبة المئوية للضوء العابر ومنه تحسب كثافة الضوء الممتص من قبل الجذر الحر عند طول موجة معينة وبتكرار هذه العملية في أطوال موجية مختلفة نستطيع أن نحصل على عدة قراءات يرسم بواسطتها طيف الجذر الحر . ونستطيع كذلك أن نثبت الجهاز على طول الموجة لأعلى امتصاص (λ_{max}) وذلك لقياس :

(أ) كثافة الضوء الممتص في طول الموجة هذا لحساب قيمة الناتج الكيميائي للجذر الفعال أي قيمة G .

(ب) التغير في كثافة الضوء الممتص مع الوقت ثم حساب ثابت معدل سرعة تفاعل الجذر الفعال .

ومن الواضح أن هذه الطريقة تستعمل لتشخيص المركبات الوسيطة ذات مدد الحياة المقاربة لأمد نبض الأشعة الإلكترونية فقط. ويمثل الشكل التالي المنحني النموذجي لتغير النسبة المئوية للضوء العابر مع الوقت لأي مركب وسطي فعال في

طول موجة معينة إثر تسجيله على شاشة جهاز الأشعة السالبة ويبين الشكل المنحنيات النموذجية للمركب الوسطي أثر تسجيلها على شاشة جهاز الأشعة السالبة .

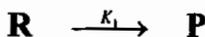


حيث تمثل المسافة (ج د) في الشكل (أ) أمد النبض الإشعاعي و (د هـ) مدة اضمحلال الجذر الأولى و (هـ و) مدة ظهور ناتج تفاعل الجذر الحر مع جزيئات المادة الكاسحة و (و ز) مدة اضمحلال ناتج التفاعل وعادة يظهر المنحني في الشكل (أ) على الشاشة كما هو مبين في الشكل (ب) .

ويتم حساب ثابت معدل سرعة تفاعل الجذر الحر او المركب الوسطي أو الإلكترون الحر من هذه المنحنيات كما يلي:

أولاً : في تفاعلات الرتبة الأولى (First order reactions) :-

يمتص الجذر الفعال الضوء ثم يضمحل مكوناً مركباً مستقرًا وجذرًا حرًا آخر كما في المعادلة التالية :



ويكون معدل سرعة اضمحلاله مساويًا إلى:

$$-\frac{d[R]}{dt} = K_1 [R]$$

بعد تكامل المعادلة وتطبيق الشروط الابتدائية وهي $[R] = [R_0]$ عندما

يكون $t = 0$ وترتيب المعادلة الناتجة نحصل على :

$$\ln \frac{[R_0]}{[R]} = K_1 t$$

حيث يمثل $[R_0]$ التركيز الابتدائي للجذر الفعال

$[R]$ تركيزه بعد مرور وقت

$[t]$ على الاضمحلال

$[K_1]$ ثابت معدل سرعة اضمحلاله. وبإدخال قانون لامبرت - بيرز في

المعادلة السابقة نحصل على :

$$[R] = \frac{0.D}{\epsilon.l} = K_1 t$$

$$\ln \frac{[0.R]_0}{\frac{\epsilon.l}{\epsilon.l}} = K_1 t$$

$$-\ln(0.D) = K_1 t - \ln(0.D)_0$$

حيث تمثل (OD_0) و (OD_t) كثافة الضوء الممتص الابتدائية وبعد مرور

وقت معين للجذر الفعال . ويعطي الرسم البياني للمعادلة السابقة بين $-\ln OD_t$ والوقت

(t) خطأ مستقيماً ذا ميل مساو إلى (k₁) وتمثل المسافة المحصورة بين نقطة تقاطعه على محور الكثافة الضوئية ونقطة الأصل الكمية -lnOD₀

وباختيار عدد من النقاط التي تمثل التغير في كثافة الضوء الممتص مع الوقت من المنحني في الشكل السابق ثم رسمها بيانياً بموجب المعادلة السابقة نحصل على قيمة (k₁) من ميل الخط المستقيم. ونستدل من عدم إعطاء الرسم البياني للمعادلة السابقة خطأ مستقيماً أن التفاعل لا يخضع إلى تفاعلات الرتبة الأولى ويجب اختبار معادلة ثانية .

ثانياً- في تفاعلات الرتبة الأولى الكاذبة (Pseudo-first order) :

يتفاعل الجذر الفعال مع جزيئات المادة المذبذبة أو المادة الكاسحة ويتم امتصاص الضوء من قبل الجذر الفعال أو ناتج التفاعل وتتمثل المعادلة التفاضلية على النحو التالي :



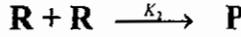
$$\frac{d[R]}{dt} = K_1 [R][S] = K_1 [R]$$

وبما أن تركيز المادة المذبذبة أو الكاسحة [S] عالي جداً نسبة إلى تركيز الجذر الفعال في تفاعلات الدرجة الأولى الكاذبة لذلك يعتبر التغير في تركيزها خلال التفاعل قليلاً جداً بحيث يمكن إهماله واعتبار التركيز ثابتاً عندئذ يصبح التفاعل من الرتبة الأولى العادية .

ثم يتبع نفس طريق تفاعلات الرتبة الأولى لحساب قيمة (k₁) ، وبعد تقسيم (k₁) على [S] نحصل على ثابت معدل السرعة الحقيقي (k₁) للتفاعل الذي يحمل نفس وحدات ثابت معدل سرعة التفاعل من الرتبة الثانية .

ثالثاً- في تفاعلات الرتبة الثانية (Second order reaction) :-

يتفاعل الجذر الفعال مع نفسه أو مع جذر آخر متواجد في المحلول ذي تركيز مساو إلى تركيز الجذر الأول وكما يلي :



ونأخذ المعادلة التفاضلية لهذه الحالة الشكل التالي:

$$\frac{d[R]}{dt} = K_2 [R]^2$$

بعد تكامل المعادلة السابقة وتطبيق الشروط الابتدائية وإدخال قانون لامبرت - بيرز وترتيب المعادلة النهائية نحصل على المعادلة التالية :

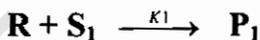
$$\frac{1}{(0.D)_t} = \frac{k_2 t}{\epsilon \cdot l} + \frac{1}{(0.D)_0}$$

حيث يتم حساب (k_2) بموجب المعادلة السابقة إذ أن الرسم البياني بين ($1/OD_t$) والوقت (t) يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي ($K_2 / \epsilon \cdot l$) والمسافة المحصورة بين نقطة تقاطعه مع محور الكثافة الضوئية ونقطة الأصل تمثل القيمة ($1/OD_0$) .

ومن المهم أن نذكر بأن ثابت الامتصاص (ϵ) للمادة الممتصة للضوء في طول الموجة لأعلى امتصاص يجب أن يكون معلوماً في هذه الحالة لكي نحصل على قيمة (k_2) وخلافاً لذلك تبقى قيمة ثابت معدل السرعة بدلالة ثابت الامتصاص وهو أمر مقبول في الكيمياء الإشعاعية. وتتبع نفس هذه الطرق لحساب ثابت معدل سرعة تفاعل المركب الوسطي الذي يخضع إلى درجات أخرى غير التي ذكرت .

2- طرق حركية المنافسة: (Competition Kinetics)

تستعمل هذه الطريقة لحساب النسبة بين ثابتي معدل سرعة تفاعل جذر فعال يتفاعل مع مادتين مذابتين في المحلول يجري التنافس بينهما حوله. وتعتمد الطريقة أساسًا على قياس قيمة الناتج الكيميائي للإشعاع (قيمة G) لأحد المركبات النهائية المستقرة فقط ولذلك فهي تطبق على الأنظمة التي تحلل بالنبض الإشعاعي (Pulse Radiolysis) أو التي تحلل إشعاعيًا بالحالة المستقرة (Steady-State Radiolysis) وذلك لاعتمادها على نتائج المركبات المستقرة. في التفاعلات التالية :



يمثل جزء الجذور (R) الذي يتفاعل معه المادة الكاسحة (S_t) بالكمية التالية :

$$\frac{K_1 [S_1]}{K_1 [S_1] + K_2 [S_2]}$$

عندئذ تكون قيمة الناتج الكيميائي للإشعاع للمادة الناتجة (P_1) مساوية إلى :

$$G(P_1) = G_R \times \frac{K_1 [S_1]}{K_1 [S_1] + K_2 [S_2]}$$

حيث يمثل (G_R) الناتج الكيميائي للإشعاع للجذر (R) و (S_1) و (S_2) تركيز كل من المادتين المتنافستين على الجذر الفعال وبقلب المعادلة السابقة وترتيب المعادلة الناتجة نحصل على :

$$\frac{1}{G(P_1)} = \frac{1}{G_R} \left[1 + \frac{K_2 [S_2]}{K_1 [S_1]} \right]$$

ووجد أن الرسم البياني للمعادلة السابقة بين $\frac{1}{G(P_1)}$ و $\frac{[S_2]}{[S_1]}$ يعطي خطاً مستقيماً ميله مساو إلى $(\frac{1}{G_R} \cdot \frac{K_2}{K_1})$ وتمثل المسافة المحصورة بين نقطة تقاطعه مع محور الناتج الكيميائي للإشعاع ونقطة الأصل الكمية $\frac{1}{G_R}$ وبتقسيم الميل على القيمة $\frac{1}{G_R}$ نحصل على قيمة النسبة بين ثابتي معدل سرعة تفاعل الجذر الحر مع المادتين (S_1) و (S_2) وكما يلي :

$$\frac{\frac{1}{G_R} \cdot \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{G_R}} = \frac{K_2}{K_1}$$

8- طرق التشخيص الأخرى :

بالإضافة إلى طريقة قياس طيف المركبات الوسطية الفعالة وتشخيصها وقياس ثوابت معدل سرعة تفاعلاتها بواسطة امتصاص الضوء في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية (**Optical Absorption Spectroscopy**) فهناك طرق أخرى تستعمل لنفس الأغراض أو لبعضها وأهمها قياس طيف الجذر الحر أو الإلكترون الحر وتشخيصه بواسطة رنين البرم الإلكتروني (**Electron Spin Resonance E.S.R**) التي تعد ذات أهمية كبرى في تشخيص الجذر في الكيمياء الإشعاعية .

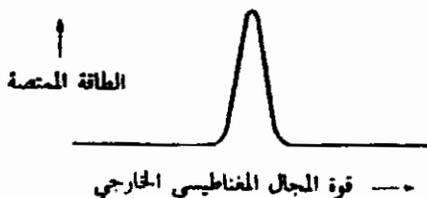
حيث تكشف هذه الطريقة الإلكترونات غير المزدوجة التي يتراوح تركيزها في المحلول أقل من (10^{-8}) مولار إذا أجريت التجربة تحت شروط مناسبة . وتعتمد هذه الطريقة على الخواص المغناطيسية للإلكترون غير المزدوج فلو وضع الإلكترون الحر أو الجذر الحر الذي يحمل الإلكترون غير المزدوج تحت تأثير مجال مغناطيسي ذي شدة عالية فإن الإلكترون يتوجه إما باتجاه متواز (**Parallel**) (طاقة منخفضة) .

ووجد أن الفرق بين طاقة هاتين الحالتين عادة قليل ويحث الانتقال من مستوى طاقة إلى آخر بواسطة أشعة المايكروويف ونتيجة لهذا الانتقال نحصل على ذروة امتصاص (Absorption Peak). أما شدة هذه الامتصاص فتناسب مع الفرق بين عدم البرم (Number of Spins) في كل مستوى طاقة ويزداد بدرجات الحرارة المنخفضة ولكن بصورة عامة تتناسب الشدة في أية درجة حرارية مع العدد الكلي للبرم. ويعادل فرق الطاقة بين هذين المستويين كما هو مبين في المعادلة التالية:

$$\Delta E = g \beta H$$

حيث تمثل (ΔE) فرق الطاقة بين المستويين و (H) شدة المجال المغناطيسي بوحدة الجاوس و (B) كمية ثابتة تدعى مغنيتون بور (Bohr Magneton) وتساوي (0.927×10^{-20}) إرك كاوس⁻¹ و (g) ثابت الفصل الطيفي (Spectroscopic Splitting Factor) وهي كمية مجردة من الوحدات وتعتمد قيمتها على الظروف المحيطة بالإلكترون غير المزدوج (قيمة g في حالة الإلكترون الحر مساوية إلى 2.0023).

ويعطي طيف الإلكترون الحر المنفرد في E.S.R ذروة امتصاص واحدة كما هو موضح في الشكل التالي :



وتشخص هذه الطريقة الأنواع التالية من المركبات الوسطية:

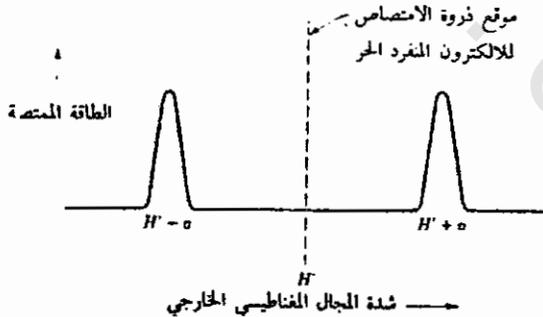
- 1- الإلكترونات المنفردة الحرة .
- 2- وذرات الهيدروجين .

3- جذور المركبات اللاعضوية .

4- جذور المركبات الأليفاتية والأروماتية وتكون هذه الجذور إما متعادلة أو سالبة أو موجبة .

ويعتمد عدد احتمالات توجيه الإلكترون في الجذر الحر بتأثير المجال المغناطيسي على قيمة البرم النووي (Nuclear Spin) للذرة التي تحمله ويساوي البرم النووي مجموع العزم الزاوي المسداري والعزم الزاوي البرمي كما في الجدول التالي .

وتحسب هذه الاحتمالات بموجب القانون ($2I+1$) عندما تمثل (I) المجموع الكلي للعزم الزاوي للذرة فمثلاً البرم النووي لذرة الهيدروجين يساوي ($1/2$) وبذلك يكون عدد الاحتمالات مساوياً إلى $2 = 2 \times 1/2 + 1$ أي هناك ذروتاً امتصاص في طيف ذرة الهيدروجين كما هو مبين في الشكل التالي :



ولذلك فإن المجال المغناطيسي النووي (a) يكون باتجاهين إما (+a) أو (-a)

البرم النووي لبعض ذرات العناصر

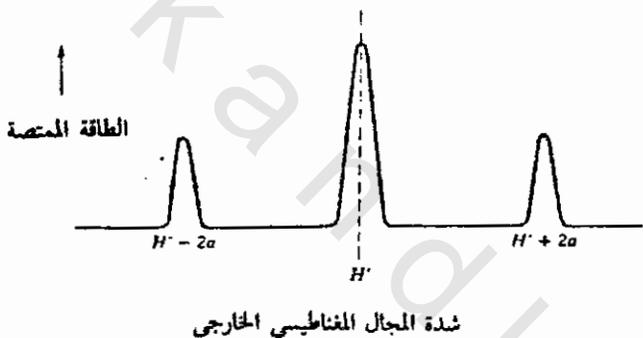
البرم النووي	الذرة
$\frac{1}{2}$	الهيدروجين -1
$\frac{1}{2}$	الكربون -13
$\frac{1}{2}$	الفلور -19
1	الهيدروجين -2 (الديوتريوم)
1	النيتروجين -14
$\frac{3}{2}$	الكلور -35
$\frac{3}{2}$	الكلور -37
$\frac{5}{2}$	الأوكسجين -17
0	الهيليوم -4
0	الكربون -12
0	الأوكسجين -16
0	الكبريت -32

ولذلك فإن المجال المغناطيسي النووي (a) يكون باتجاهين إما ($+a$) أو ($-a$) وإن المجال المغناطيسي الذي يمارسه الإلكترون في هذه الحالة يكون ($H-a$) و ($H+a$) إذ أن (H) يمثل قيمة المجال المغناطيسي الخارجي لأعلى امتصاص للإلكترون المنفرد الحر وتعني ذروتي الامتصاص بأن هناك قيمتين للمجال المغناطيسي (H) توافق المعادلة الأخيرة وكل منهما يعطي أعلى امتصاص للطاقة .

وتبين أنه عند تواجد الإلكترون بين ذرتين البرم النووي لكل منهما يساوي ($\frac{1}{2}$) والمسافة بين كل منهما والإلكترون متساوية تكون هناك أربع حالات لاتحاد المجال المغناطيسي الخارجي والمجال المغناطيسي النووي كما يلي :

$$\begin{array}{ccc}
 & & \mathbf{H + a + a} \\
 \mathbf{H + 2a} & & \mathbf{H + a - a} \\
 2(\mathbf{H + a - a}) & \text{أو} & \mathbf{H - a + a} \\
 \mathbf{H - 2a} & & \mathbf{H - a - a}
 \end{array}$$

ويجب أن يعطي هذا الاتحاد ثلاث ذرات امتصاص تكون مساحة أحدهما ضعف أي من الذرتين الأخرتين وكما هو مبين في الشكل التالي الذي يبين ذرات امتصاص E.S.R لألكترون واقع بين ذرتين البرم النووي لكل منهما يساوي (1/2) والمسافة بين كل منهما والإلكترون متساوية كما يلي :



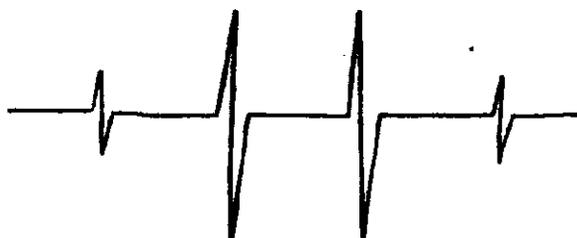
وفي حالة وجود أكثر من ذرة واحدة ذات برم نووي يساوي (1/2) والمسافة بين كل ذرة منهم والإلكترون المنفرد متساوية تحسب عدد ذرات الامتصاص في طيف (E.S.R) من عدد الحدود التي يعطيها مفكوك المقدار التالي $(1+x)^n$ إذ تمثل (n) عدد الذرات ، فإذا كانت (n=1) فإن مفكوك المقدار يحتوي على أربع حدود $1 + 3x + 3x^2 + x^3$ أي هناك أربع ذرات امتصاص .

والمساحة النسبية لهذه الذرات تتمثل بالمعاملات العددية لكل حد أي 1:3:3:1 ونتوقع أن نحصل على سبع ذرات امتصاص في طيف E.S.R لجذر حامض 1- مثيل بروبيونيك $(\text{CH}_3)_2\text{CCOOH}$ وذلك لوجود ست ذرات هيدروجين متساوية

البعد عن ذرة الكربون التي تحمل الإلكترون المنفرد، وفي هذه الحالة يحتوي مفكوك المقدار $(1+x)^6$ على سبعة حدود وبشدة نسبية قدرها 1:6:15:20:15:6:1. وتهمل مساهمة ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل للحقل المغناطيسي وذلك لبعدها عن مركز الإلكترون المنفرد وأما ذرات الكربون والأوكسجين فلا تساهمان مطلقاً لأن برمهما النووي يساوي صفرًا .

ويحضر هذا الجذر من تعرض بلورات حامض الألفا - أمينو أيسو البيوتريك $(CH_3)_2C(NH_2)COOH$ للأشعة المؤينة ثم فقدان جذور الأمينو نتيجة التحلل الإشعاعي وتطبيق هذه التعليمات لحساب عدد ذرات امتصاص E.S.R فقط عندما يكون البرم النووي للذرة مساوياً إلى $(\frac{1}{2})$ واليبعد بين الذرات والإلكترون متساوي، ويصبح طيف E.S.R أكثر تعقيداً إذا كانت المسافات بين الذرات وموقع الإلكترون المنفرد غير متساوية .

وإن الذرات ذات البرم النووي الأعلى من $(\frac{1}{2})$ تعطي عدد ذرات امتصاص أكثر فمثلاً يحتوي طيف ذرة الديوتريوم ($I=1$) على ثلاثة ذرات امتصاص متكافئة ويحتوي طيف الإلكترون المنفرد الواقع بين ذرتين ديوتريوم متساويتي البعد عنه على خمس ذرات امتصاص وبشدة نسبية قدرها 1:2:3:2:1 بينما يحتوي الطيف على تسع ذرات امتصاص إذا كان بعد الذرتين عن الإلكترون غير متساو. ويحتوي طيف جذر الميثيل (CH_3) المتكون نتيجة تعرض الميثان السائل للأشعة الإلكترونية على أربع ذرات امتصاص وبشدة نسبية قدرها 1:3:3:1 وذلك بسبب وجود ثلاث ذرات هيدروجين في الجذر متساوية البعد عن موقع الإلكترون المنفرد كما بالشكل التالي :



ووجد أن جذر الدايفنيل بكريل هيدرازيل (DPPH) مستقر جدًا وذو أهمية كبيرة في الكيمياء الإشعاعية . إذ يستعمل كمادة كاسحة للجذور ويتوقع أن يحتوي طيفه على تسع ذرات امتصاص لاسيما أن أقرب ذرتين للإلكترون المنفرد هي النيتروجين (البرم النووي = 1) ولكن في الحقيقة يحتوي طيفه على خمس ذرات امتصاص بشدة نسبية قدرها 1:2:3:2:1 مما يؤكد بأن الإلكترون المنفرد غير متمركز على ذرة واحدة بل يتراوح بين ذرتي النيتروجين وكلاهما متكافئ؛ بموجب هذا الطيف .

ووجد إن الصعوبة الأساسية التي تعترض دراسة الوسطية خلال التخلل الإشعاعي هي أن مدد حياة (Life time) هذه المركبات قصير جدًا بالإضافة إلى أن تركيز الحالة المستقرة لها يكون عادة منخفض جدًا لكي تدرس بواسطة رنين البرم الإلكتروني أو امتصاص الضوء في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية. وإن الطريق الذي نستطيع به أن نتغلب على هذه المشكلة هي تعويق حركة (Trapping) وتنافذ هذه المركبات بتجميد محتويات المحيط بدرجات حرارة منخفضة جدًا بحيث تصبح لا تستطيع التفاعل أو التنافذ وتسمى هذه العملية (Matrix isolation)، ولاختزال تركيز هذه المركبات في المحيط يستعمل التسخين أو الإحماء (Annealing) أو التعرض للأشعة الضوئية أي القصر الضوئي Photo bleaching لرفع سبب تعويق التنافذ .

ويتم التجميد في محيط النيتروجين المسال 77 كلفن (-196 مئوي) أو الهيليوم المسال 4 كلفن (-269 مئوي) وإن طيف E.S.R للمواد الصلبة بصورة عامة يكون أكثر تعقيدًا من طيف المواد السائلة (Less resolved) وذلك لأن قمة ذرات الامتصاص أو خطوط الرنين (Resonance lines) تكون أعرض (Broader) في الحالة الأولى منها في الحالة الثانية وبدل عرض هذه الخطوط على قلة كفاءة عملية التراخي (Relaxation) أي الرجوع من الحالة المثارة إلى الحالة غير المثارة

وبالإمكان زيادة دقة تحليل هذه الخطوط وذلك برفع درجة حرارة النموذج بواسطة الإحماء وإعطاء حرية أكثر لتحرك هذه المركبات الوسطية وتتاؤها في المحيط .

كما تعطي الإلكترونات في محيطات هاليدات الألكيل المجمدة في فراغات الأيون السالب (مركز - F) ذروة امتصاص أحادية في طيف E.S.R، وعند تعرض عدد مواد عضوية زجاجية (المادة الزجاجية هي المادة العضوية السائلة أو الغازية التي عند تجمدها في النيتروجين أو الهيلوم المسال تبقى الكتلة المتجمدة شفافة كمادة الزجاج) .

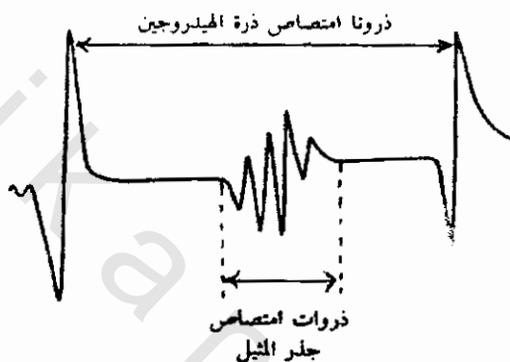
وكثيراً من المحاليل اللاعضوية تكون عند التجميد مواداً زجاجية أيضاً وللأشعة يتكون لون أزرق غامق يقصر عند تعرضه للأشعة الضوئية وتعطي ذروة امتصاص منفردة في طيف E.S.R ويعزى اللون الأزرق إلى الإلكترونات المجمدة أو المصادة المعوقة عن الحركة (Trapped electrons) وقد حصلت نفس هذه النتيجة عند تعرض محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي الزجاجي للأشعة بدرجة 77 كلفن .

ولكن ذرات الهيدروجين الفعالة فقد تم تشخيصها بدرجة (4) كلفن في خليط الميثان والهيدروجين المعرض للأشعة المؤينة وكما ذكرنا يعطي طيف E.S.R لذرة الهيدروجين ذرتي امتصاص متشابهتين (Doublet) ويلاحظ نفس الطيف غالباً ما في المواد العضوية الزجاجية المعرضة للأشعة بدرجة (77) كلفن ولكن بتراكيز منخفضة ويرجع السبب في ذلك إلى أن ذرات الهيدروجين تمتص من قبل سطح خلية النموذج المصنوعة من مادة السيليكا .

وبالاستطاعة توليد ذرات هيدروجين مستقرة وذلك يتعرض مادة جل السيليكا للأشعة بدرجة حرارة الغرفة، وبالإمكان أيضاً جعل استقرارية ذرات الهيدروجين عالية بواسطة الأيونات السالبة القاعدية من خلال الرباط الهيدروجيني إذ تعوق ذرات

الهيدروجين عن الحركة بتجميد الأحماض الأوكسجينية المعرضة للأشعة في الحالة الصلبة مثل حامض الفسفوريك والكبريتيك والبركلوريك .

ويمثل الشكل التالي طيف E.S.R للميثان الصلب المعرض لأشعة جاما بدرجة (4) كلفن، ويظهر الشكل ذروات الامتصاص الأربع لجذر الميثيل (CH_3) والذروتان المتشابهتان لذرات الهيدروجين المتكونة نتيجة التحلل الإشعاعي .



وهناك طريقة فيزيائية أخرى تستعمل لتشخيص وقياس ثابت معدل سرعة تفاعل الجذر الحر وهي تعيين الطيف الكتلي للنموذج (Mass spectrum) .

9- الإلكترون الحر (Free electron) :-

إن الإلكترونات السريعة الحركة المتكونة نتيجة التأثير الكهروضوئي واستطارة كومبتون وإنتاج مزدوج الإلكترون والبوزترون تتفاعل مع المادة الممتصة بواسطة التداخل الكولومبي منتجة التأين وذلك بلفظ الإلكترون المداري في الجزيئة إذا كان مسار الإلكترون السريع قريباً جداً من الإلكترون المداري وتكون الطاقة المنتقلة للإلكترون المداري في هذه الحالة أعلى من جهد تأين الجزيئة لذلك الإلكترون ، أو مكونة حالات إثارة إذا كان مسار الإلكترون السريع قريباً نوعاً ما من الإلكترون المداري .

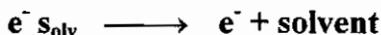
ويحمل الإلكترون المفلوظ كمية كبيرة من الطاقة الحركية إذ باستطاعته أن يكون حالات إثارة وجزينات متأنية على طول مساره وتستمر هذه العملية منتجة عناقيد وخطوطاً فرعية من جزينات متأنية وحالات إثارة موزعة توزيعاً عشوائياً وذات أحجاماً تعتمد على طاقة الإلكترونات الثانوية عندئذ نقل طاقة الإلكترون حتى نصل إلى حد لا يستطيع بها أن يكرن حالات إثارة أو جزينات متأنية . وفي هذه المرحلة نستطيع أن نصنف الإلكترونات من حيث طاقتها المحمولة إلى أصناف ثلاث وهي :

أولاً: تلك الإلكترونات التي تكون طاقتها الحركية أعلى من أقل جهد تأين أو مستوى إثارة إلكتروني لأحدى مكونات المحيط الرئيسية وتستطيع هذه الإلكترونات أن تأين أو تكون حالات إثارة وبإمكانها أيضاً أن تنتج إلكترونات ثانوية سريعة وفي الحالة الأخيرة يجب أن تكون الطاقة الحركية تساوي أو أعلى من 100 إلكترون فولت .

ثانياً: تلك الإلكترونات التي تكون طاقتها الحركية أقل من أقل جهد تأين أو مستوى إثارة إلكتروني لإحدى مكونات المحيط الرئيسية ولكن أعلى من الطاقة الحرارية، تسمى هذه الإلكترونات بالإلكترونات التي لا تستطيع تكوين حالات الإثارة (**Sub-Excitation Electrons**) وتعمل هذه الإلكترونات على فقدان طاقتها بواسطة إثارة الذبذبة الجزئية أو تعادل الأيون الموجب المتواجد في المحيط أي إن بقاء هذه الإلكترونات يقدر بمدة زمنية أمدها أقل من (10^{-11}) ثانية وتستطيع أن تتحمل التفاعلات الكيميائية قبل أن تصل طاقتها إلى الطاقة الحرارية أي 0.025 إلكترون فولت .

ثالثاً: تلك الإلكترونات التي تكون طاقتها الحركية تعادل على وجه التقريب الطاقة الحرارية ، تتفاعل هذه الإلكترونات مع الجزئية المتعادلة مكونة الأيون السالب أو تعادل الأيون الموجب أو تتحول إلى الإلكترونات ذائبة (**Solvated electrons**) e_{solv} بعد أن تصاد أو تحاط بجزينات المذيب

القطبي ومن المحتمل أن يصحب تفاعل الإلكترون والأيون الموجب أو الجزئية المتعادلة تفكك الجزئية كما يلي :



وتسمى الإلكترونات التي طاقتها لا تسمح لأن تكون حالات إثارة (**Sub-Excitation Electrons**) وتلك التي تقترب طاقتها من الطاقة الحرارية بالإلكترونات الجافة (**Dry Electrons**) وذلك لتمييزها عن الإلكترونات الذائبة ومن المعتقد أن باستطاعة الإلكترونات الجافة أن تتحمل بعض التفاعلات الكيميائية مع بعض المواد الكاسحة .

إن معدل سرعة تعادل الإلكترون يدرس غالبًا ما بدلالة معدل سرعة تنافذ الشحنة السالبة أو الشحنة الموجبة أي يكون خاضعًا تمامًا إلى التفاعلات المنظمة بالتنافذ (**Diffusion-Controlled Reactions**). وفي هذه التفاعلات يمثل التقارب بين شحنات المواد المتفاعلة خطوة تعيين معدل سرعة التفاعل وتستهمل المعادلة الثالثة لحساب ثابت معدل السرعة .

$$K_2 = \frac{4 \pi N Z_A Z_B e^2 (D_A + D_B)}{10^3 \epsilon K T (e^Z A^Z B e^{2, kTr} AB - 1)}$$

حيث يمثل (r_{AB}) مجموع أنصاف أقطار الأصناف المتفاعلة بالسنتيمتر و (D_A) و (D_B) ثابتا التنافذ للصفين (A) و (B) بالسنتيمتر² ثانية⁻¹ و (N) عدد أفجاردو و (k) ثابت بولتزمان بالأرج جزئية⁻¹ درجة⁻¹ و (ϵ) ثابت العزل الكهربائي للمحيط و ($Z_A e$) و ($Z_B e$) الشحنة الكهربائية على كل من (A) و (B) و (e) شحنة الإلكترون بالوحدة الالكتروستاتيكية (esu) .

وإذا كانت إحدى المواد المتفاعلة غير مشحونة - أي متعادلة - يصبح الحد

$$\frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon KTr_{AB}} \text{ صغيراً ويكون مفكوك المقدار } e^{Z_A Z_B e^2 / \epsilon KTr_{AB}} \text{ مساوياً}$$

الي $1 + \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon KTr_{AB}} - 1$ ومن ثم تختزل المعادلة السابقة الي ما يلي :

$$K_2 = \frac{4 \pi r_{AB} N (D_A + D_B)}{10^3}$$

ويمكن تطبيق المعادلة السابقة أيضاً على تفاعلات انتقال البروتون الخاضعة

للتفاعلات المنظمة بالتنافذ مثلاً نستطيع أن نحسب ثابت معدل سرعة تفاعل الهيدرونيوم كما يلي: تختزل المعادلة السابقة بعد تعويض الثوابت آخذين بنظر الاعتبار قيمة $r_{AB} = 0.75$ نانومتر إلى ما يلي :

$$K_2 = 8.8 \times 10^{14} (D_A + D_B)$$

وبإدخال قيمة ثابتي تنافذ أيون الهيدرونيوم 9.28×10^{-5} سم² ثانية⁻¹ وأيون

الهيدروكسيل 5.08×10^{-5} سم² ثانية⁻¹ نحسب قيمة (k_2) للتفاعل :



إذ تكون قيمته مساوية إلى :

$$k_2 = 8.8 \times 10^{14} \times (19.28 \times 10^{-5} + 5.08 \times 10^{-5})$$

$$= 1.26 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

علمًا بأن قيمة (k_2) لهذا التفاعل المقاسة بالتجربة مساوية

إلى 1.4×10^{11} مول⁻¹ ديسيمتر³ ثانية⁻¹ .

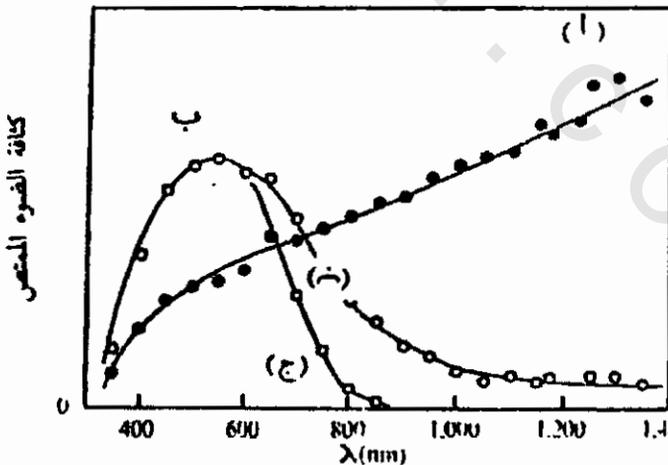
ونرى من هاتين النتيجةين التجريبية والنظرية أن التوافق بينهما

جيد وإن إتباع هذه الطريقة لقياس ثابت معدل سرعة تفاعل الإلكتروليت

الحر في الكيمياء الإشعاعية أقل شيوعاً من الطريقة الطيفية المباشرة إذ تتميز الطريقة الطيفية بأنها مباشرة وسريعة ولا تحتاج إلى ثوابت التقايف في الحسابات ولكن تحتاج إلى ثابت الامتصاص في حالة اشتراك الإلكترون الحر بتفاعل من الدرجة الثانية ولا تحتاجه إذا اشترك بتفاعل من الدرجة الأولى وبالإضافة إلى معرفة طول الموجة لأعلى امتصاص لحزمة الإلكترون في المحيط قيد الدرس ويتم ذلك بتعيين طيفه .

وبينت النتائج الحديثة أن بعد مرور (2) بيكو ثانية (البيكو يعادل 10^{-12}) من تولد الإلكترونات في محلول سيانيد البوتاسيوم الحديدي يظهر امتصاص ضوئي في المنطقة تحت الحمراء للإلكترونات المتمركزة (Localized Electrons) بطول موجة لأعلى امتصاص قدره (1.06) مايكرون أي (1060) نانومتر .

ويتم هذا الامتصاص بعد وصول طاقة الإلكترونات إلى الطاقة الحرارية ولكن قبل أن تحاط بجزيئات المذيب وتصبح ذائبة. ولقد شخصت الإلكترونات المتمركزة أيضاً في محيط كحول البروبان الاعتيادي (n-propanol) بدرجة 152 كلفن كما هو مبين في طيفها بالشكل التالي :



حيث أن (أ) طيف الإلكترون المتمركز بعد التعرض لنبض إشعاعي أمده (5) نانوثانية .

و (ب) طيف الإلكترون بعد التعرض لنبض أمده (0.2) مايكروثانية .

و (ج) طيف الإلكترون بعد التعرض لنبض أمده مايكروثانية واحدة والطيف الأخير يمثل حزمة امتصاص الإلكترون المتمذوب الاعتيادية .

وإن طيف امتصاص الإلكترون المتميئ (في حالة الماء كمنذوب يسمى الإلكترون الذائب بالإلكترون المتميئ) يظهر عادة بعد مرور (4) بيكوثانية من تولد الإلكترونات ، ويبين الشكل السابق أن بعد مرور (5) نانوثانية تبدأ λ_{max} بالإزاحة نحو طول موجة أقصر (أعلى طاقة) وفي الحالة الأخيرة يكون الطيف متشابهًا لطيف الإلكترون المتمذوب نتيجة التعرض لنبض إشعاعي يتراوح أمده بحدود المايكروثانية مما يؤكد أن (ج) يمثل طيف الإلكترون الذائب .

وإن حالة الإزاحة هذه توضح بواسطة نموذج ((الدقيقة داخل الصندوق)) **Particle in a Box** إذا اعتبرنا أن الدقيقة هي الإلكترون فيموجب ميكانيك الكم تكون طاقة الإلكترون في هذا الحيز مساوية إلى :

$$E = \frac{h^2}{2 \lambda^2 m} = \frac{n^2 h^2}{8 mL^2}$$

حيث تمثل (m) كتلة الإلكترون

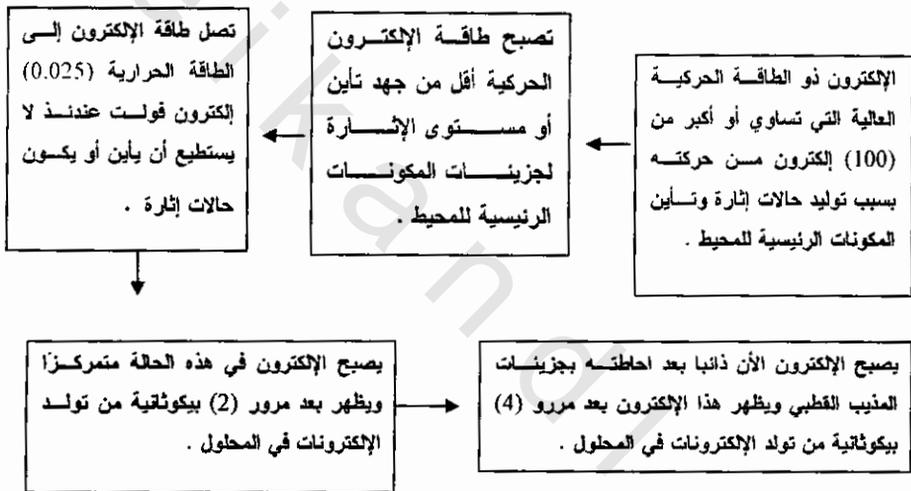
و (λ) طول الموجة

و (L) طول ضلع الصندوق أو الحيز الذي يشغله الإلكترون .

فكلما كبر حجم الصندوق كلما قلت طاقة الإلكترون أي يصبح أقل تمركزًا

وتمتص الإلكترونات الذائبة الضوء بطول أقصر من طول موجة أقصر من طول الموجة الذي تمتص فيه الإلكترونات المتمركزة لأن الأولى تكون محاطة بجزيئات المذيب وتعتبر هذه الجزيئات بمثابة الصندوق للإلكترون لذلك تصبح أكثر تمركزاً وتحتاج إلى طاقة أعلى للانتقال .

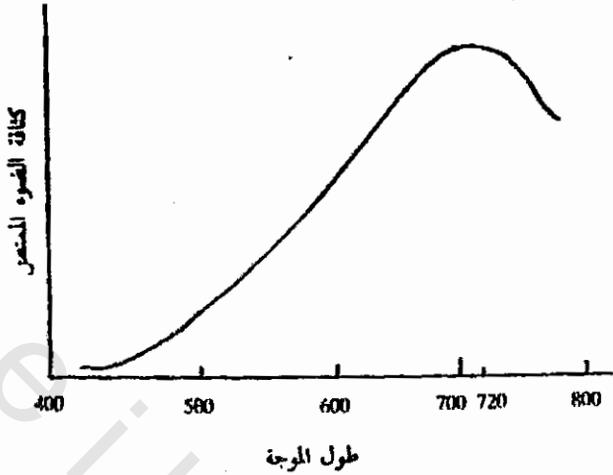
وبعد هذا العرض المفصل لأنواع الإلكترونات ومصير الإلكترونات الأولية السريعة الحركة نستطيع أن نلخص وضع الإلكترون منذ بداية تكونه إلى أن يصبح متمذوب كما يلي :



10- الأدلة التي تثبت وجود الإلكترون المتميم في المحاليل المائية والذائب في

المحاليل القطبية المشابهة:

أولاً: يعتبر قياس طيف الإلكترون في المحاليل المائية المعرضة للنبض الإشعاعي من الأدلة المباشرة التي تثبت وجود الإلكترون المتميم في المحاليل المائية وكما هو مبين في الشكل التالي :

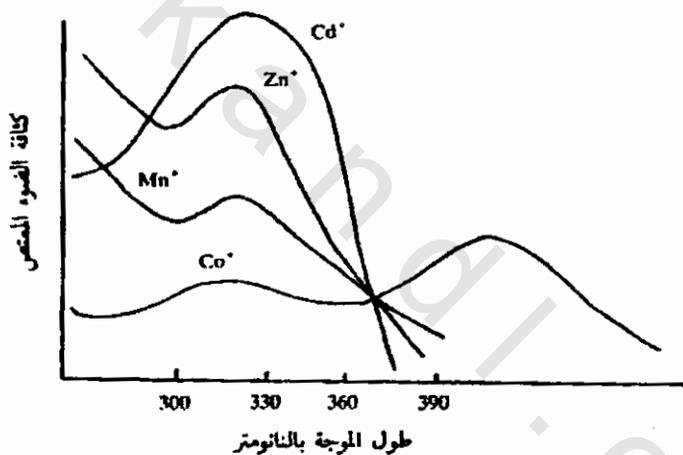


وقد اعتمد هذا التشخيص على ما يلي :

(أ) تشابه الطيف المتمثل في الشكل السابق مع ذلك المعين للإلكترونات الذائبة في محلول سائل الأمونيا (e^-_{am}) الحاوي على المعادن القلوية مثل عنصر الصوديوم أو البوتاسيوم ويكون اللون الأزرق الغامق لهذه التحاليل ومحاليل العناصر القلوية في بعض الأمنيات الأولية دليلاً على وجود الإلكترونات الذائبة ، أما محاليل العناصر القلوية في سائل الهيدرازين فتكون ذا لون أخضر وذلك بسبب وجود أزيد الصوديوم (N_2N_3) الأصفر اللون .

يدل ظهور اللون الأزرق في هذه المحاليل على أن الإلكترونات الذائبة تمتص الضوء في النهاية الحمراء للطيف المرئي، ويدل استقرار اللون الأزرق في هذه المحاليل تحت الضغط المنخفض على أن تفاعلات الإلكترونات الذائبة تكون بطيئة جداً في هذه المحاليل وعلى عكس ما هي عليها في المحاليل المائية للمعادن القلوية إذ لا يظهر لونها الأزرق وذلك لشدة فعاليتها في المحاليل المائية .

(ب) تختفي حزمة امتصاص الإلكترون الذائب في المحاليل القطبية بوجود مواد كاسحة للإلكترون مثل أيون الهيدرونيوم وأوكسيد التتروز والسيلين والبايفنيل والنفثالين وأميد الأكريل وأيونات المعادن مثل Ag^+ و Cu^{2+} و Cd^{2+} و Zn^{2+} و Co^{2+} و Mn^{2+} و Pb^{2+} و Fe^{2+} و Ni^{2+} ، وتظهر عند اختفاء حزمة امتصاص الإلكترون حزمة ثانية نتيجة تفاعل الإلكترون الذائب مع المادة الكاسحة وكما هو موضح في الشكل التالي الذي يوضح حالات غير مستقرة لبعض أيونات العناصر المتكونة نتيجة تفاعل الإلكترون المتميئ مع الحالات المستقرة للأيونات في المحاليل المائية .



ويتم تكون الحالات غير المستقرة بموجب التفاعل التالي :

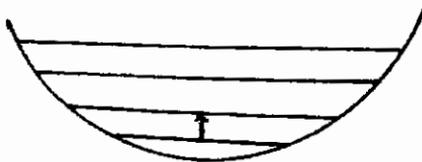


يمثل الجدول التالي λ_{max} لحزمة الإلكترون المتمنوب في عدد من المذيبات القطبية .

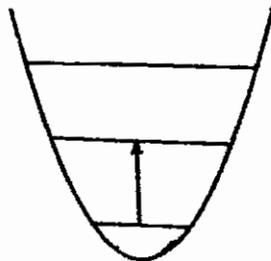
Max λ لحزمة الإلكترون المتمذوب وطاقة الامتصاص في عدد من المذيبات القطبية

طاقة الانتقال بالإلكترون فولت	λ max (nm)	المذيب
2.13	580	كلايكول الأثيلين $(CH_2)_2(OH)_2$
2.06	600	الكحول المثيلي CH_3OH
1.73	720	الكحول الإيثيلي CH_3CH_2OH
1.73	720	الماء H_2O
1.57	820	سائل الهيدرازين N_2H_4
0.92	1350	ثنائي أمين الأثيلين $(CH_2)_2(NH_2)_2$
0.88	1400	سائل الأمونيا NH_3
0.59	2100	ثنائي أثيل الأيثر $(C_2H_5)_2O$
5.60	200-240	الأنظمة المترادفة مثل $-C=C-C=C-C-$

ويتضح من هذا الجدول أن طاقة انتقال الإلكترون المتمذوب تختلف باختلاف المذيب القطبي فمثلاً طاقته في الماء أعلى منها في الأمونيا ويرجع السبب إلى أن الماء مذيب يتحد بقوة من خلال الرابطة الهيدروجيني ولذلك فإن طاقة التوتر السطحي التي تصاحب تكون الصندوق أو بشر الجهد التي يقع فيها الإلكترون أعلى منها في حال الأمونيا إذ من المعقول جداً في هذه الحالة أن نستنتج بأن بشر جهد الإلكترون في حالة الماء تكون أصغر منها في حالة الأمونيا ولكن أعمق كما هو موضح في الشكل التالي الذي يبين المقارنة بين كبير وعمق بشر جهد للإلكترون في سائل الماء والأمونيا كما يلي :



بئر جهد الإلكترون المطلوب
في الأمونيا وانتقاله



بئر جهد الإلكترون المطلوب
في الماء وانتقاله

وطبقاً لميكانيك الكم فكلما صغر حجم بئر الجهد كلما أصبح الإلكترون أكثر مركزاً ويحتاج طاقة أعلى للانتقال (λ max منخفضة) بينما يدل كبر حجم بئر الجهد على قلة تمركز الإلكترون عندئذ يحتاج الإلكترون إلى طاقة أقل للانتقال (λ max عالية) .

وأما في حالة الأنظمة المترادفة فتكون طاقة انتقال الإلكترون عالية جداً بالمقارنة مع الأنظمة الأخرى في الجدول السابق أي يحتاج الإلكترون إلى طاقة أعلى من احتياجه لها في حالة الماء وذلك لأن استقرار الإلكترون في الأنظمة المترادفة يكون عاليًا جداً وذلك بسبب عدم تمركزه (**Delocalization**) على الرابطة المزدوجة . ويمثل الجدول التالي الخصائص الفيزيائية للإلكترون المتميئ .

ثانياً : دراسة تأثير الملح الخامل على ثابت معدل السرعة: (**Kinetic Salt Effect**) ، ولقد تم بهذه الطريقة اكتشاف تولد صنف كيميائي شحنته الكهربائية أحادية سالبة عند تعرض المحاليل المائية للأشعة المؤينة وكما يلي : تبين معادلة برونستد المعادلة التالية أن ثابت معدل سرعة التفاعل يزداد بازدياد القوة الأيونية للمحلول (μ) .

الخواص الفيزيائية للإلكترون المتميئ

الوحدة	القيمة	الخاصية
نانومتر (الكترن فولت)	720 (1.73)	أعلى طاقة للامتصاص
متر ² مول ⁻¹	0.00185	ثابت الامتصاص المولاري
فولت	~2.8	جهد الأكسدة والاختزال
-	-1	الشحنة
أوم ⁻¹ سم ²	190	قابلية التوصيل المكافئة
-	2.0023	عامل g- في E.S.R (ثابت الفصل الطيفي)
بيكو ثانية	~4	الوقت اللازم للتذبذب
نانومتر	0.3	نصف قطر توزيع الشحنة
سم ² ثانية ⁻¹	4.25×10^{-5}	ثابت التنافذ
جول مول ⁻¹	~170	طاقة التميئ

$$\text{Log } K = 1.02 Z_A Z_B \frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - \log K_0$$

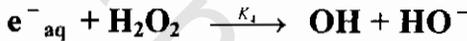
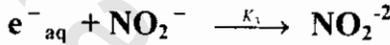
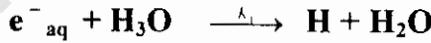
حيث (k) و (k₀) ثابتي معدل سرعة التفاعل بوجود المادة المضافة وبعدم وجودها على التوالي .

و (Z_A) و (Z_B) شحنتا المواد المتفاعلة (A) و (B) .

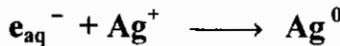
ولقد وجد إن قياسات (log K) بقيم مختلفة للقوة الأيونية تعطي بياناً بموجب المعادلة السابقة خطأً مستقيماً ذو ميل مساو إلى (1.02Z_AZ_B) ، فإذا كانت شحنة المادة المتفاعلة المضافة معلومة فإن شحنة المادة المجهولة والمتولدة خلال التحلل الإشعاعي تحسب مباشرة من قيمة الميل. فلو أضفنا المواد H₃O⁺ و O₂ و NO₂⁻ و H₂O₂ إلى المحلول المائي المعرض للأشعة بتجارب منفصلة وقسنا ثابت معدل سرعة التفاعل في كل حالة كما هو مبين في التفاعلات أدناه لوجدنا

أن (k_2/k_4) لا يتأثر بالقوة الأيونية للمحلول بسبب الشحنة المتعادلة للمادة المضافة في التفاعل الثاني .

وكذلك نستنتج أن يقل (k_1/k_4) تقل بامتداد القوة الأيونية لأن حاصل ضرب $(Z_A Z_B)$ كمية سالبة بينما يزداد (k_1/k_4) بازدياد القوة الأيونية لأن $(Z_A Z_B)$ كمية موجبة، وإن ميل الخط المستقيم يكون مساوياً إلى (-1) و $(+1)$ للتفاعلين الأول والثالث مما يؤكد بأن المادة المتواجدة في المحلول المائي المعرض للأشعة المتفاعلة مع المواد المضافة أعلاه ذات شحنة مساوية إلى (-1) .



ولقد وجد بدراسة أخرى وذلك بإضافة أيون الفضة (Ag^+) للمحلول المائي ذات درجة الحمضية المساوية إلى (2) والمعرض للأشعة المؤينة أن ميل الخط المستقيم في معادلة برنستد للتفاعل الآتي يساوي (1.1) ، ونتيجة لذلك تكون شحنة الصنف المتولد في المحلول المعرض للأشعة مساوية إلى (-1) .



ثالثاً : أصبح من المعلوم أن هناك أصنافاً كيميائية مختزلة تتولد في المحاليل المائية المعرضة للأشعة المؤينة إذ تختلف ثوابت معدل سرعة تفاعلاتها في المحيط الحمضي عن تلك في المحيط المتعادل وتكون تفاعلاتها مع الأوكسجين وبيروكسيد الهيدروجين في المحاليل المتعادلة أسرع بحوالي خمس مرات من تفاعلاتها مع نفس المواد في المحاليل الحمضية .

ويدل ذلك على أن الأصناف المختزلة ليست متشابهة في الحالتين. ففي التحلل الإشعاعي للمحلول المائي الحامضي لحمض الكلوروخلنيك يكون غاز الهيدروجين الناتج الرئيسي بينما يكون أيون الكلوريد الناتج الرئيسي في المحاليل المائية خلال تعرضها للأشعة المؤينة، وهي ذرات الهيدروجين والإلكترونات المتميئة. وتمثل المعادلات التالية تفاعلاتهما مع حامض الكلوروخلنيك :



ولقد وجد إن قيمة pk_a المساوية إلى (9.7) تعني أن في حالة الموازية تتواجد كميات متساوية من الإلكترونات المتميئة وذرات الهيدروجين عندما تكون دالة حامضية المحلول مساوية إلى (9.7) وتزداد نسبة الإلكترونات المتميئة بازدياد دالة الحامضية إذ تصبح الصنف المختزل الوحيد في المحلول ذات الأهمية عند pH أعلى من (13) وبموجب المعادلة التالية :



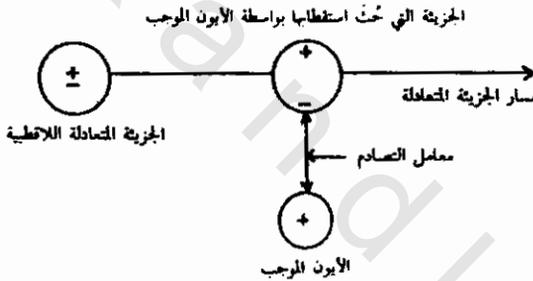
فذلك يكون غاز الهيدروجين الناتج الرئيسي في المحيط الحامضي لمحلول حامض الكلوروخلنيك بينما يحتل أيون الكلوريد هذا المركز في المحاليل المتعادلة. أما ذرات الهيدروجين فتكون الصنف المختزل الوحيد ذات الأهمية عندما تكون قيمة دالة الحامضية أقل من (2) .

ولقد وجد في تجربة أخرى أن هبوط قيمة $G(\text{H}_2)$ بازدياد دالة الحامضية للمحلول المائي الذي يحتوي على كحول البروبان الثانوي (Isopropanol) دلالة على تحول ذرات الهيدروجين إلى إلكترونات متميئة بازدياد دالة الحامضية وإعاقة التفاعل الذي يولد غاز الهيدروجين .

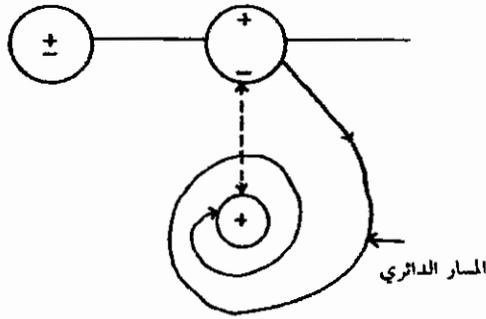
11- الأيون الموجب: (Positive Ion) :-

إن من أهم تفاعلات الأيون الموجب تفاعله مع الجزيئة المتعادلة إذ تتميز هذه التفاعلات بسرعتها العالية ويكون ثابت معدل سرعتها في بعض الحالات أعلى من (10^{10}) مول⁻¹ ديسيميتر³ ثانية⁻¹ وعلى عكس واقعها الفيزيائي إذ يتميز التفاعل بين دقيقتين أحدهما مشحونة والأخرى متعادلة بالبطء عادة .

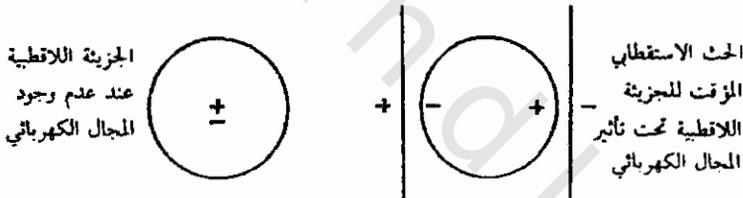
وتدرس هذه التفاعلات بواسطة قياس الطيف الكتلي ويرجع سبب سرعة هذه التفاعلات إلى حيث استقطاب الجزيئة المتعادلة اللاقطبية بواسطة الأيون الموجب عند اقترابه منها كما هو موضح بالشكل التالي الذي يبين كيفية حدث استقطاب الجزيئة المتعادلة بواسطة الأيون الموجب كما يلي :



ويولد هذا الحث قوة تجاذب وعند اقتراب الأيون من الجزيئة اقترابًا كافيًا تؤدي قوة التجاذب إلى تداخلهما نتيجة ترتيب الذرات والشحنات في مواقع تساعدها على الوصول إلى حالة مستقرة. وبحيث الأيون الموجب عند اقترابه بمسافة تقارب معامل التصادم من الجزيئة المتعادلة استقطابها عندئذ تتجذب الجزيئة إلى الأيون الموجب نتيجة التجاذب الكولومبي بينه وبين طرف الجزيئة المستقطبة السالب بمسار دائري كما هو مبين في الشكل التالي الذي يبين تفاعل الأيون الموجب مع الجزيئة المتعادلة ذات الحث المستقطب كما يلي :



وتبين إن استقطاب الجزيئة المتعادلة بواسطة الأيون الموجب يشبه تمامًا استقطاب الجزيئة اللاقطبية تحت تأثير المجال أو الحقل الكهربائي كما في الشكل التالي الذي يوضح الحث الاستقطابي للجزيئة اللاقطبية تحت تأثير المجال الكهربائي .



تستعمل المعادلة التالية لحساب المقطع العرضي σ (Cross-Section) لتفاعل الأيون الموجب مع الجزيئة المتعادلة .

$$\sigma = \frac{2 \pi e}{V_0 \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2}}$$

حيث يمثل (V_0) السرعة النسبية للأيون والجزيئة و (e) الشحنة الإلكترونية

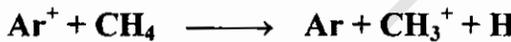
و (μ) الكتلة المختزلة للجزيئية والأيون (Reduced Mass) وتساوي
 ($m_1 m_2 / m_1 + m_2$)
 و (m_1) و (m_2) الوزن الجزيئي للأيون والجزيئية على التوالي
 و (α) قابلية الاستقطاب (Polarizability) .

ويمثل انتقال الشحنة (انتقال الإلكترون) أبسط تفاعلات الأيون الموجب مع
 الجزيئية المتعادلة ويعتبر تفاعلاً نموذجياً من تفاعلات الجذور الحرة كما يلي :



ويتم هذا التفاعل فقط إذا كانت الألفة الإلكترونية (Electron Affinity)
 لأيون الأرجون الموجب (15.76 إلكترون فولت) أعلى من جهد تأين جزيئية الميثان
 (12.7 إلكترون فولت)، وتثبت هذه الأرقام أن التفاعل باعث للحرارة
 بمقدار (30.06) إلكترون فولت (70 كيلو سعر حرارة للمول) .

أما إذا كان انتقال الشحنة مصحوباً بطاقة فائضة وعلى سبيل المثال الإثارة
 المحمولة من قبل الأيون الأم يكون الانتقال مصحوباً آنذاك بالتفكك التالي:



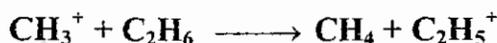
وإن التفاعل النموذجي الآخر للأيون الموجب مع الجزيئية المتعادلة هو انتقال
 ذرة الهيدروجين كما يلي :



ويسمى الأيون $(\text{CH}_5)^+$ بحامض برونستد (Bronstead Acid) المطابق
 للقاعدة CH_4 إذ يفقد هذا الحامض بروتونه إذ كانت الألفة البروتونية
 (Proton Affinity) للمادة المستقبلية للبروتون أعلى من الألفة البروتونية للجزيئية
 المتعادلة المتولدة أو الجذر الحر المتعادل المتولد من حامض برونستد بعد منحه
 البروتون :



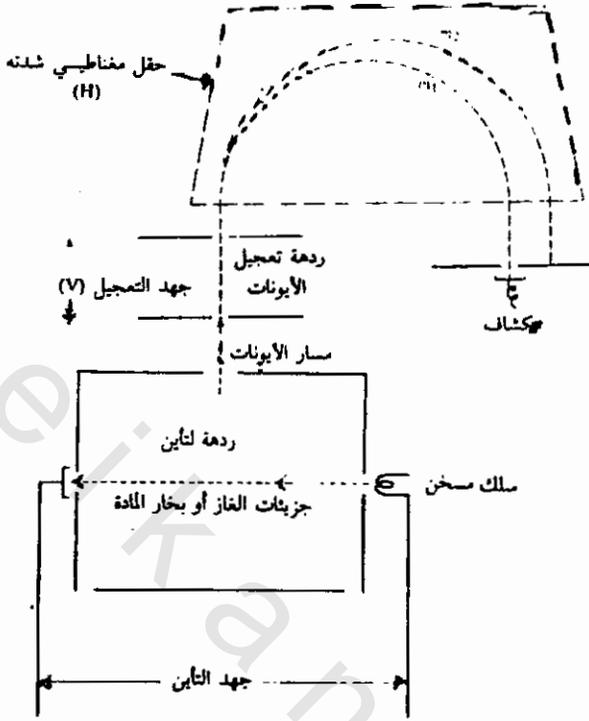
ونرى إن الألفة البروتونية لجزئية البروبين (C_3H_6) تساوي (7.4) إلكترون فولت ولجذر المثيل تساوي (5.2) إلكترون فولت وبذلك يكون التفاعل باعثاً للحرارة بمقدار (2.2) إلكترون فولت وإن سلب ذرة هيدروجين وإلكترون معاً من الجزئية المتعادلة أو تكون رابطة كربون - تمثل نموذجاً آخر من تفاعلات الأيون الموجب مع الجزئية المتعادلة :



وهناك تفاعلات أخرى تشمل انتقال جزئية هيدروجين متعادلة (H_2) أو سالبة (H_2^-) قد تم تشخيصها بواسطة الطيف الكتلي. أما إذا كان الأيون الموجب غير قادر على تحمل التفاعلات الكيميائية مع الجزئية المتعادلة عندئذ يجعل جزيئات المحيط تتعقد حوله تسمى هذه بتفاعلات الأيون - الجزيئات المتعقدة (**Ion-Clusters Reactions**) وقد تم تشخيصها أيضاً بالطيف الكتلي وتشبه هذه التفاعلات تمذوب الإلكترونات في السوائل القطبية .

12- كيفية تشخيص الأيون الموجب بالطيف الكتلي :

يتألف جهاز الطيف الكتلي من ردهة لتأين الغاز أو بخار المادة المراد قياس الطيف الكتلي له ويتم ذلك داخل الردهة إذ يتأين الغاز بواسطة قصفه بأشعة إلكترونية تتولد من سلك مسخن إلى الاحمرار ثم توجه الأيونات المتولدة إلى ثقب يؤدي إلى ردهة ثانية تعجل فيها بواسطة مجالاً مغناطيسياً شدته (H) حيث يأخذ كل أيون مساراً دائرياً نصف قطره (r) يعتمد على كتلة وشحنة الأيون كما في الشكل التالي :



ويجب أن يكون الضغط داخل الجهاز بحدود 10^{-5} - 10^{-7} تور وذلك لمنع التفاعلات التي تنشأ من تصادم الأيونات فيما بينها أو تصادم الأيونات مع الجزيئات المتعادلة إذ أن التفاعل العام الذي يتم داخل درهة التأين يكون على النحو التالي :



كما تكتسب الأيونات المعجلة بفعل جهد التعجيل (V) طاقة مقدارها (Ve) إذ تعادل هذه الطاقة الحركية الدقيقة (mv^2) وكما يلي :

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2$$

حيث يمثل (e) شحنة الدفيقة . يسير الأيون داخل المجال المغناطيسي بمسار دائري نصف قطره (r) ويعرف كما هو موضح في المعادلة التالية :

$$\frac{e}{m} = \frac{V}{Hr}$$

وبدمج المعادلتين السابقتين نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{e}{m} = \frac{V}{Hr}$$

وعند ثبوت قيمة (H) نستطيع الدقائق التي تملك قيمةً مختلفةً لـ (m/e) أن تتجمع ثم يقاس (r) لكل أيون بواسطة الكشاف وذلك بتغير قيمة (V) أو بتثبيت قيمة (V) وتغير (H) ، وبذلك يعطي الرسم البياني بين قيم الشدة (**Intensity**) وقيم (V) أو (H) سلسلة من الذورات وكل ذرورة تمثل (m/e) لأيون معين .

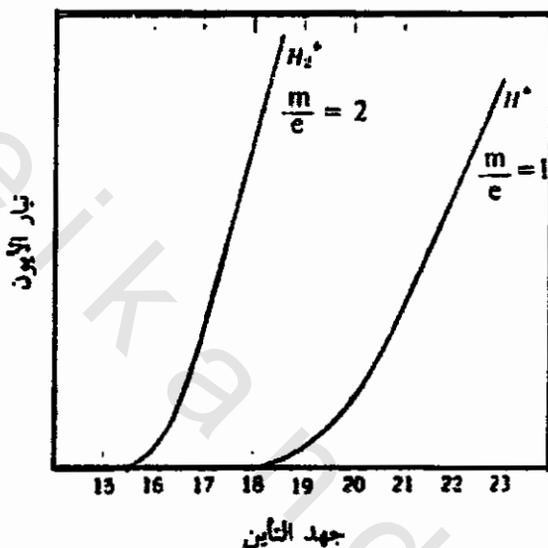
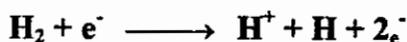
في حالة غاز الهيدروجين هناك ذروتان الأولى تمثل الأيونات التي تكون كتلتها مساوية إلى 2 (أي H_2^+) والثانية تمثل الأيونات التي تكون كتلتها مساوية إلى واحد (أي H^+) وكما هو مبين في الشكل التالي الذي يوضح الطيف الكتلي لغاز الهيدروجين حيث تظهر الأيونات H_2^+ و H^+ كما يلي :

ولقد ثبت أن الأيونات (H_2^+) لا تستطيع أن تتولد ما لم تصل قيمة جهد التأين إلى (15.4) إلكترون فولت وتمثل هذه القيمة كمية الطاقة الممتصة من قبل التفاعل :



وبذلك يكون جهد تأين جزئية غاز الهيدروجين يساوي (15.4) إلكترون فولت. يزداد تيار الأيون بازدياد جهد التأين ثم يستوي عند وصول قيمة الأخير إلى (50) إلكترون

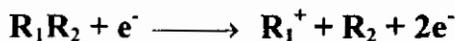
فولت، ومن المحتمل تفكك جزيئية الهيدروجين إلى ذرتين إذا كانت طاقة الإلكترون أعلى بقليل من جهد التأين كما يلي :



ولا نستطيع أن نتولد أيونات (H^+) ما لم يصل جهد التأين إلى (18.05) إلكترون فولت ويسمى هذا الجهد بجهد ظهور أيون الهيدروجين (Appearance Potential). ويعادل جهد الظهور طاقة الرابطة $\text{H} - \text{H}$ مضافاً إليها جهد تأين ذرة الهيدروجين كما هو موضح في التفاعلات التالية علماً بأن المواد المتفاعلة والنااتجة يجب أن تكون في الحالات غير المثارة .

$\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}$	طاقة تفكك الرابطة = 4.45 إلكترون فولت
$\text{H} + e^- \longrightarrow \text{H}^+ + 2e^-$	جهد التأين = 13.60 إلكترون فولت
$\text{H}_2 + e^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{H} + 2e^-$	جهد ظهور الأيون H^+ = 18.05 إلكترون فولت

ويمكن حساب جهد الظهور لأي أيون فمثلاً في التفاعل العام التالي :



بحسب جهد ظهور الأيون (R_1^+) كما يلي :

$$A.P(R_1^+) = \Delta H = \Delta H_f(R_1^+) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2)$$

حيث يمثل (A.P) جهد الظهور

و (ΔH_f) المحتوى الحراري للتكوين

و (ΔH) المحتوى الحراري للتفاعل ، ونستطيع أن نحسب جهد الظهور

أيضاً من قيم طاقة تفكك الرابطة وجهد التأين للجذر كما يلي :

$$A.P(R_1^+) = D(R_1 - R_2) + I.P(R)$$

حيث يمثلان (D) و (I.P) طاقة تفكك الرابطة وجهد التأين .

وعند زيادة الضغط داخل جهاز الطيف الكتلي نستطيع أن ندرس

تفاعلات الأيون الموجب مع الجزيئية المتعادلة عندئذ يكون الجهاز غير قادراً

على تشخيص الأيونات أو الجذور الحرة وبيّن الجدول التالي الألفة الإلكترونية

والبروتونية وطاقات تفكك الأواصر لبعض الجزيئات العضوية واللاعضوية والذرات

والجذور الحرة :

قيم الألفة الإلكترونية والبروتونية لبعض الذرات والجذور الحرة والجزيئات

بالإلكترون فولت

الألفة البروتونية	الألفة الإلكترونية	الجذر أو الذرة أو الجزيئية
2.6	0.8	H
4.5	1.5	O
3.4	3.5	F
5.3	3.7	Cl
5.7	3.5	Br
6.1	3.1	I
-	2.1	S
4.6	-	Kr
4.9	-	Xe
3.0	-	H ₂
6.1	1.8	HO
7.7	1.1	NH ₂
5.4	3.0	HO ₂
7.0	-	SH
4.7	0.9	NO
7.2	-	H ₂ O
9.1	-	NH ₃
5.1	1.1	CH ₃
6.2	1.0	C ₂ H ₅
7.1	0.4	CH ₃ O
6.7	0.7	n-C ₃ H ₇
8.8	2.2	C ₆ H ₅
-	1.1	C ₆ H ₅ CH ₂
6.7	- 1.7	C ₂ H ₄
6.5	- 1.5	C ₆ H ₆

قيم طاقات تفكك بعض الروابط بالإلكترون فولت

طاقة التفكك	الرابطة
4.52	H-H
4.6	D-D
2.69	H-H
4.44	H-O
4.17	H-OH
2.09	H-O ₂
3.84	H-O ₂ H
4.47	H-Cl
3.8	H-Br
3.09	H-I
5.82	H-F
4.60	H-NH ₂
4.0	H-SH
3.7	H-CH ₂
1.57	F-F
2.51	Cl-Cl
2.00	Br-Br
1.57	I-I
9.79	N-N
2.61	H ₂ N-NH ₂
2.23	HO-OH
3.50	H ₃ C-Cl
2.90	H ₃ C-Br
4.66	H ₃ C-F
2.31	H ₃ C-I
2.66	H ₅ C ₆ -I

طاقة التفكك	الرابطة
2.22	H_5C_2-I
3.96	H_3C-OH
2.96 \geq	$H-CH_2OH$
4.48	H_3C-CN
3.26	H_3C-CHO
3.13	$H_3C-COCH_3$
4.44	H_5C_6-H
4.27	H_5C_2-H
4.14	$N-H_7C_3-H$
3.61	H_3C-CH_3
3.6	$H_5C_6CH_2-H$
2.7	$H_5C_6CH_2-CH_3$
3.45	$H_5C_2-C_2H_5$

الأسئلة

- 1- اذكر مع الشرح الوافي الطرق المختلفة التي تستخدم لكي تفقد الحالة المثارة طاقتها الممتصة . مع رسم مخططات لذلك .
- 2- اشرح مع الرسم مخطط جابلونسكي .
- 3- اكتب مقالاً علمياً عن الأدلة الطيفية التي تؤكد وجود حالات الاثارة
- 4- اكتب مذكرات وافية عن كل مما يأتي :
 - أ- الجذور الحرة من خلال عملية التحلل الاشعاعي .
 - ب- تأثير المواد الكاسحة .
 - ج- تأثير معدل الجرعة .
- 5- وضح مع الشرح بالاستعانة بالمعادلات نظرية حركية تتأخذ الجذور الحرة .
- 6- أذكر بالتفصيل كيفية قياس ثابت معدل سرعة تفاعل الجذر الحر .
 - أ- تفاعلات الرتبة الأولى .
 - ب- تفاعلات الرتبة الأولى الكاذبة .
 - ج- تفاعلات الرتبة الثانية .
 - د- طرق حركية النافسة .
 - هـ- طرق التشخيص الأخرى .
- 7- اشرح بالتفصيل أنواع الالكترونات من حيث طاقتها المحمولة . مستعيناً بالمعادلات .
- 8- اذكر الادلة التي تثبت وجود الالكتران المتميئ في المحاليل المائية والذائب في المحاليل القطبية المشابهة .
- 9- تكلم عن الأيون الموجب ثم وضح كيفية تشخيصية بالطيف الكتلي .