الباب الخامس
الكيمياء الإشعاعية للغازات

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب الخامس

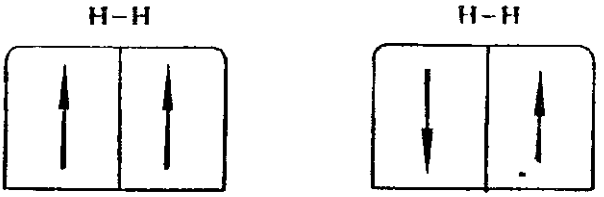
" الكيمياء الإشعاعية للغازات "

تتميز دراسة الكيمياء الإشعاعية للأنظمة الغازية بالبساطة نسبة إلي الأنظمة السائلة والصلبة بسبب الكثافة المنخفضة للغازات التي تختزل تأثير انتقال الطاقة الخطي اذ تنتج كل من دقائق ألفا وأشعة جاما نفس قيم (G) لنواتج الإشعاع للغاز وأن التأثير العام للإشعاع علي الغاز تكون أيونات موجبة والكترونات وحالات إثارة موزعه توزيعا أقل أو أكثر تجانسا خلال جزيئات الغاز .

وعلي خلاف ما يحدث في الحالة السائلة والصلبة اذ تتكون هذه الأصناف الكيميائية قريبة جدا من بعضها وعلي شكل مجموعات تسمي العناقيد. أما الأسلوب العملي المستعمل في الحالة الغازية فيختلف كثيرا عن المستعمل في الحالتين السائلة والصلبة إذ تضم القياسات في الحالة الغازية معرفة عدد التأينات الحاصلة في الغاز وتشخيص الايونات الموجبة المتكونة وحساب ثابت معدل سرعة تفاعلاتها بواسطة الطيف الكتلي وقياس قيمة (W) وقيمة (M/N) للغاز. وسنوضح ميكانيكية التحلل الإشعاعي لبعض الغازات البسيطة التركيب كأمثلة نموذجية للتحلل الإشعاعي في الحالة الغازية ودراسة بعض المؤثرات علي نتائج التحلل الإشعاعي وقيم – G .

1 – تحول البارا الي الأرثو هيدروجين :

يتواجد الهيدروجين بشكلين أو هيئتين الأولي : هيئة الأرثو الذي يكون البرم النووي للإلكترونات فيها متوازيا والثانية هيئة البارا الذي يكون البرم النووي فيها متعاكسا كما في الشكل التالي :



هيئة الأرثو
البرم النووي متوازي

هيئة البارا
البرم النووي متعاكس

وتكون هيئة البارا مستقرة بدرجات الحرارة المنخفضة ويحتوي خليط الموازنة بدرجة حرارة الغرفة علي 75 % من هيئة الارثو ويكون معدل سرعة التحول الداخلي بطيئا جدا بوجود عامل محفز مناسب مثل البلاتين الأسـود **(Platinum black)** أو بوجود عامل البدء **(Initiator)** مثل تسليط الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة المؤينة .

ولقد وجد بالتجربة أن تحول البارا هيدروجين إلي الارثو تحت تأثير دقائق ألفا يضم تفاعلا مسلسلا تتراوح طول سلسلته بين **700 – 1100** وبموجب نتائج الطيف الكتلي والنتائج الحرارية والحركية ومعاملة التفاعل نظريا فقد أثبت أنه يخضـع الـي الميكانيكية التالية :

2 – خطوات بدء التفاعل :

تولد ذرات الهيدروجين **(Initiation)** كما يلي :

$$H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^+$$

$$H_2 \longrightarrow H_2^*$$

$$H_2^* \longrightarrow 2H$$

$$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$$

$$H_3^+ + e^- \longrightarrow 3H$$

وهناك احتمالية قليلة لتفاعل آخر كما يلي :

$$H_2^+ + e^- \longrightarrow 3H$$

أما خطوة اتساع أو انتشار السلسلة (**Chain propagation**) فهي :

$$H + para - H_2 \longrightarrow ortho\text{-}H_2 + H$$

وخطوة النهاية **(Termination)**

$$H \longrightarrow \tfrac{1}{2} H_2$$

ويتم تفاعل خطوة النهاية بصورة رئيسة علي السطح الداخلي لوعاء الغاز ولكن عند حدوثه بوجود جسم ثالث **(M)** فان الناتج يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لمعدل الجرعة .

$$2H + M \longrightarrow H_2 + M$$

ونجد أن ذرات الهيدروجين المتولدة بالطرق الأخرى مثل التفكك الحراري للهيدروجين الجزيئي تحت درجات الحرارة العالية أو بالتفكك عن طريق انتقال الطاقة بوجود بخار الزئبق عند تعرضه لضوء طول موجته **NM (253.7)** (**Photo sensitized dissociation**) تستطيع أيضا أن تحول البارا هيدروجين الي الارثو-هيدروجين .

كما ان تفاعل التبادل بين الهيدروجين **(H_2)** والديوتريوم **(D_2)** لتكوين ديوتريد الهيدروجين **HD** (**Hydrogen deuteride**) يشبه الي درجة كبيرة تحول البارا الي الارثو هيدروجين

$$H_2 + D_2 \longrightarrow 2HD$$

وقد أظهر حدث التبادل بواسطة دقائق ألفا بأن التفاعل متسلسل وقد تصل قيمة ناتج المزدوج الأيوني فيه إلي حوالي (1000) عند الضغط الجوي ويقل قيمة الناتج عند هبوط الضغط، ولقد افترضت ميكانيكية الجذر الحر للتفاعل التي تشمل علي خطوات الاتساع التالية :

$$H. + D_2 \longrightarrow D. + HD$$

$$D. + H_2 \longrightarrow HD + H.$$

ويثبط التفاعل السلسلي بوجود مقدارا ضئيل من الأوكسجين الذي يتفاعل مع ذرات الهيدروجين كما يلي :

$$H. + O_2 \longrightarrow HO_2$$

وبتخليص النظام من الأوكسجين والمواد المثبطة الأخرى التي قد تتواجد فيه (مثل دهن تشحيم صنابير أنابيب التفريغ (Stopcoke grease) يرتفع ناتج التبادل بصورة ملحوظة اذ يصبح ناتج المزدوج الأيوني مساويا علي وجه التقريب إلي (60000) عند ضغط يعادل (276) مليمتر زئبق .

وتسبب إضافة كميات قليلة من غاز الكربتون وبالأخص غاز الزاينون إلي اختزال ناتج ديوتريد الهيدروجين اختزالا ملحوظا ، بينما لا تسبب إضافة كميات معتدلة (أقل من 2 %) من غاز الهيليوم أو النيون أو الآرجون إلي اختزال ملحوظ في ناتج ديوتريد الهيدروجين. ويثبط الكربتون والزينون ناتج ديوتريد الهيدروجين خلال تفاعل التبادل عن طريق انتقال الشحنة.وتبين ان الميكانيكية المقترحة لتفاعل التبادل كما يلي :

3 -خطوات التفاعل :

$$H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^-$$

$$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H.$$

خطوات الاتساع أو الانتشار :

$$H_3^+ + D_2 \longrightarrow HD_2^+ + H_2$$

$$HD_2^+ + H_2 \longrightarrow H_2D^+ + HD$$

$$H_2D^+ + D_2 \longrightarrow HD_2^+ + HD$$

وينتهي التفاعل المتسلسل بتعادل الأيون الموجب باحدي الطريقتين التاليتين : الأولي : علي السطح الداخلي لوعاء الخليط الغازي والثانية: بواسطة الإلكترون الحر بينما يشمل التثبيط بالكربتون والزاينون انتقال البروتون من الايون الموجب المتولد في خطوات الاتساع

$$H_3^+ + Xe \longrightarrow XeH^+ + H_2$$

وان الناتج العالي للتبادل ($\frac{M}{N}$ بحدود 10000) الذى يختزل بوجود الكربتون او الزينون يعزى الى التفاعل المتسلسل الايونى ، اما الناتج الذى وجد منخفضا فى الغازات الاقل نقاوة او بوجود الغازات النبيلة المثبطة ($\frac{M}{N}$ بحدود 10000) فيعزى الى التفاعل المتسلسل الجذرى .

4 - غاز الأوكسجين :

ان من أولى المشاهدات التي رافقت إجراء التفاعلات بواسطة الكيمياء الإشعاعية تصاعد رائحة شبيهة برائحة الكبريت التي تظهر عند حدوث البرق والتي تشم أيضا بجانب الأجهزة الكهربائية ذات الفولتية العالية وعند تعرض الهواء لأملاح

الراديوم ، ويرجع السبب فى ظهور هذه الرائحة خلال هذه الظواهر إلى تكـــون غـــاز الأوزون (O_3) .

وكانت أول تجربة إشعاعية أجريت على غاز الأوكسجين للعالم لنـــد **(Lind)** الذي قاسى خلالها ناتج الأوزون المتكون عند تعرض تيار بطيء من غاز الأوكسجين إلى دقائق ألفا ووجد أن ناتج المزدوج الايونى يساوى تقريبا **(0.5)** ، أما فـــي النظـــام المستقر فان ناتج الأوزون يكون قليلا جدا وفي النظام الجاري يعتمد الناتج على معدل سرعة التدفق **(Rate of flow)** وعكسيا على معدل الجرعة الإشعاعية وقـــد اقتـــرح العالمان ماجى **(Magee)** وبيرتن **(Burton)** الميكانيكية التالية لتكون الأوزون فـــى الأوكسجين المعرض للأشعة :

$$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^-$$
$$O_2 \longrightarrow O_2^*$$
$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$$

ثم يتبعها احد التفاعلات التالية (او أكثر) :

$$O_2^+ + O_2^- \longrightarrow O + O_3$$
$$\longrightarrow O_2 + O_2^*$$
$$\longrightarrow 2O. + O_2$$

وفى التفاعل الأخير تكون إحدى ذرتي الأوكسجين او كلاهما فى حالة إثارة .
بالإضافة الى حدوث التفاعلات التالية :

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$$
$$O_2^* \longrightarrow 2O.$$
$$O_2^* + O_2 \longrightarrow O + O_3$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$$

فى حالة الاوكسجين النقى $O_2 = M$.

ويتفكك الأوزون بتفاعل متسلسل اذا أبدل التفاعل الأخير جزئيا بالتفاعل التالي :

$$O + O_3 \longrightarrow 2O. + O_2$$

وتجرى هذه التفاعلات أيضا فى طبقات الجو العليا عند تفكك الأوكسجين بواسطة أشعة الشمس كما يلي :

$$O_2 + h\upsilon \longrightarrow 2O.$$

ومن ثم التفاعلين التاليين :

$$O_3 + h\upsilon \longrightarrow O_2 + O^{\cdot}$$

$$2O. + M \longrightarrow O_2 + M$$

ويتكون الأوزون أيضا عند تعرض الأوكسجين المسال أو خليط من الأوكسجين والنتروجين المسالين أو الأوكسجين والغازات النبيلة المسالة للأشعة المؤينة وعند تعرض الأوكسجين المسال لأشعة جاما الصادرة من عنصر الكوبلت –60 . ووجد ان تعرض الأوكسجين المسال لأشعة يسبب بعض الإخطار التى تنشا نتيجة إسالة غاز الأوزون (درجة الغليان = – 112 مئوي) الذي يبقى فى الحالة السائلة حتى عند تبخر كل من الأوكسجين المسال (درجة الغليان = – 183 مئوي) .

ونرى أن الأوزون المسال يسبب إنفجارات خطرة عند التماسه بالمواد العضوية وتتكون أيضا اكاسيد النيتروجين إضافة إلى الأوزون عند تعرض خليط من الأوكسجين والنيتروجين للأشعة وان تكون هذه الأكاسيد – ثم حامض النتريك بوجود الرطوبة – يؤدى الى التآكل (Corrision) والى بعض المشاكل الصحية بالقرب من المفاعل النووية ومعجلات الدقائق عند تعرض الهواء لجرع إشعاعية عالية ، وقد تؤدى هذه

التفاعلات أيضا الى احتمالية تحول نيتروجين الجو الى شكل يستفاد منه تجاريا مثـل أسمدة النترات . وتتمثل ميكانيكية التفاعل فى خليط غازي الأوكسـجين والنيتـروجين المعرض للأشعة بالخطوات التالية (لا تشمل الميكانيكية تفاعلات الأوزون) :

$N_2 \rightarrow 2N$ قيمة G = 4-5

$O_2 \rightarrow 2O$ قيمة G = 8

$$N + O_2 \longrightarrow O + NO$$
$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
$$N + NO_2 \longrightarrow 2NO$$
$$\longrightarrow O + N_2O$$
$$\longrightarrow 2O + N_2$$
$$N + NO \longrightarrow O + N_2$$

بالإضافة إلى احتمالية التفاعلات الأيونية التالية :

$$NO + M^+ \longrightarrow NO^+ + M$$
$$NO^+ + e^- \longrightarrow N + O$$
$$\longrightarrow NO + h\upsilon$$

وهناك اقتراح آخر لميكانيكية ثانية يعتقد بأنهـا تمثـل التفـاعلات الأكثـر احتماليـة وكما يلي :

$$N_2^+ + O_2 \longrightarrow NO^+ + NO$$

$$(N_2^+)^* + O_2 \longrightarrow NO_2^+ + N$$

$$N + O_2 \longrightarrow O + NO$$

$$N + O_2 + M \longrightarrow NO_2 + M$$

obeikandl.com

وبغض النظر عن الميكانيكية المفصلة هناك حالة موازنة يصل إليها خليط الغازات الجافة في النهاية بين تكون وتفكك اكاسيد النيتروجين ، وبوجود الرطوبة يكون الناتج الرئيسي حامض النتريك الذي يستمر بتكونه إلى ان ينتهي بخار الماء كليا .

5 – تفاعلات الهيدروجين والهالوجين :

يتفاعل غاز الهيدروجين مع الهالوجين مثل غاز البروم او الكلور تحت تأثير الأشعة ليكون هاليد الهيدروجين بموجب التفاعل التالي :

$$H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$$

وتؤكد قيم (G) لتكون HBr (≈ 9) و HCl ($\approx 10^5$) على ان التفاعل يجب ان يكون متسلسلا . ويتفاعل خليط الهيدروجين والهالوجين أيضا بالطرق الحرارية والضوئية مما يثبت أن ميكانيكية التحلل الإشعاعي تتضمن تكون الجذور الحرة ، فمثلا تشمل ميكانيكية تكون بروميد الهيدروجين تفكك الهيدروجين الى ذرات بسلسلة من التفاعلات ويعطى البروم ذرات البروم بتفاعلات مماثلة وبخطوات أيونية أيضا نظرا لألفة البروم الالكترونية العالية وكما يلي :

$$Br + e^- \longrightarrow Br^{\cdot} + Br^-$$

$$^{+}Br + Br_2 \longrightarrow Br_3^+$$

$$Br_3^+ + Br^- \longrightarrow 4Br^{\cdot}$$

ولا تستطيع ذرات البروم ان تتفاعل مع الهيدروجين او بروميد الهيدروجين بدرجة حرارة الغرفة بمقدار يمكن إدراكه وذلك بسبب متطلبات الطاقة العالية للتفاعل ، ولهذا فان التفاعلات التالية ستكون هى المسئولة عن تكون بروميد الهيدروجين :

$$H. + Br_2 \longrightarrow Br. + HBr$$

$$2Br. + M \longrightarrow Br_2 + M$$

أما الميكانيكية التالية فتمثل تفكك بروميد الهيدروجين إشعاعيا :

$$HBr \longrightarrow HBr^{+} + e^{-}$$

$$HBr \longrightarrow HBr^{*}$$

$$HBr^{*} \longrightarrow H. + Br.$$

$$HBr + e^{-} \longrightarrow H. + Br^{-}$$

$$HBr^{+} + Br^{-} \longrightarrow H. + 2Br.$$

ثم يتبعها التفاعلين التاليين :

$$H. + HBr \longrightarrow Br. + H_2$$

$$2Br + M \longrightarrow Br_2 + M$$

وهناك احتمالية تكون الايون H_2Br^{+} وتعادله أيضا كما يلي :

$$HBr^{+} + HBr \longrightarrow H_2Br^{+} + Br.$$

$$H_2Br^{+} + Br^{-} \longrightarrow 2H. + 2Br.$$

والفرق العالي بين ناتج المزدوج الأيوني لتكون كلوريد الهيدروجين وناتج المزدوج الايوني لتكون بروميد الهيدروجين يرتفع نتيجة شدة فعالية ذرات الكلور بالمقارنة مع فعالية ذرات البروم إذ أن ذرة الكلور تستطيع ان تتفاعل مع جزيئة الهيدروجين حتى بدرجة حرارة الغرفة بينما لا تستطيع ذرة البروم ان تتفاعل مع الهيدروجين الا بدرجات الحرارة العالية (من 200-300 مئوي) ويصبح التفاعل السلسلي بين الكلور والهيدروجين ممكنا بخطوات الاتساع التالية :

$$Cl. + H_2 \longrightarrow H. + HCl$$

$$H. + Cl_2 \longrightarrow Cl. + HCl$$

obeikandi.com

6 – بخار الماء :

تؤدى إثارة جزيئات الماء الى تكـون جـذور (H) و (OH) و (O) وغـاز الهيدروجين ويحمل قسم من هذه الجذور طاقة حركية او الكترونية فائضة .

$$H_2O \longrightarrow H + OH$$

$$H_2O \longrightarrow H_2 + O$$

ويتكون أيضا الايون الموجب الرئيسي (H_2O^+) بموجب التفاعل التالي :

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e^-$$

ولقد شخص وجود الجذر $^{\bullet}OH$ بواسـطة الطيـف الكتلـى بنسـبة تعـادل **18 %** ولذلك فمن المرجح تكونه خلال التحلل الإشعاعي أيضا. ولقد وجد ان نـاتج الإثـارة يساوى **(G = 4)** بينما تكون قيمة المزدوج الايونى مساوية إلى **G = 3.3** التي تحسب من قيمة **(W)** .

ويتفاعل **(H_2O^+)** عند كل تصادم مع جزيئة الماء وكما اظهر ذلـك الطيـف الكتلى مكونا ايون الهيرونيوم الذي قد يجذب عددا من جزيئات المـاء حولـه مكونـا العناقيد الايونية **(Ion-clusters)** ويعتمد ذلك على درجة الحرارة والضغط وقد تـم تشخيص هذه العناقيد بالطيف الكتلى ، و ان تركيـب هـذه العناقيـد يشـبه تركيـب الالكترونات الذائبة فى السوائل القطبية.

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + {}^{\bullet}OH$$

وبوجود كميات قليلة من بعض المركبات العضوية مثل الكحـول المثيلـى او السايكلوهيكسان يرتفع ناتج الهيدروجين فى بخار الماء المعرض للأشعة إلى حـوالي **G~7.5** ويرجع السبب إلى التفاعل التالي :

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

ويمثل الجدول التالي الايونات التي تتكون خلال التحلل الاشعاعى وتفاعلات تكونها لبخار الماء بموجب تحليلها بالطيف الكتلى . ولقد عينت الشدة النسبية لهذه الايونات باستعمال جهد تأين مقداره (50) و (100) إلكترون فولت ، ويوضح الجدول أن الايونات الأكثر وفرة هي (H_2O^+) و(H_3O^+) و(OH^-) و(H^+) اذ تمثل هذه الايونات المركبة الوسطية الرئيسية للتحلل الاشعاعى لبخار الماء .

الايونات الرئيسية المتكونة فى جهاز الطيف الكتلى لبخار الماء

تفاعل تكون الايون	الشدة النسبية		جهد الظهور	الايون
	100 فولت	50 فولت	بالفولت	
$H_2O + e^- \rightarrow H^+ + OH$	0.6		4.8	H^-
$H_2O + e^- \rightarrow O^- + 2H$	0.15		7.4	O^-
$\rightarrow O^- + H_2$				
$H_2O + e^- \rightarrow H_2O^+ + 2e^-$	100	100	12.61	H_2O^+
$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$		20	12.67	H_3O^+
$H_2O + e^- \rightarrow OH^+ + H + 2e^-$	23	20	18.10	^+OH
$H_2O + O^- \rightarrow O^+ + H_2 + 2e^-$	2	2	18.50	O^+
$H_2O + e^- \rightarrow H^+ + OH + 2e^-$	5	20	19.60	H^+
$H_2O + e^- \rightarrow O^+ + 2H + 2e^-$			29.15	O^+

إما حالات الإثارة (H_2O^*) فليس بالامكان تشخيصها بهذه الطريقة . ولقد وجد أن شدة ذروة (H_3O^+) تتناسب مع مربع ضغط بخار الماء فى المصدر الايونى فى جهاز الطيف الكتلى ولذلك فان الايون يتكون بتفاعل ثنائي الجزيئة (**Bimolecular**) ثانوي (بتفاعل الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة) .

أما الايونات السالبة فبالاستطاعة تشخيصها في جهاز الطيف الكتلى وذلك بعكس أقطاب المجال المغناطيسي وجهد التعجيل . ونظرا لقلة الايونات السالبة يبدو جليا ان اغلب الالكترونات المتولدة فى بخار الماء نتيجة التأين تتفاعل بواسطة تعادل الايون الموجب بصورة مباشرة بالإضافة إلى احتمالية التفاعلات التالية :

$$H_2O^+ \longrightarrow e^- H. + OH$$

$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow 2H. + OH$$

$$H^+ + e^- + H_2O \longrightarrow 2H. + OH$$

$$OH^- + e^- + H_2O \longrightarrow H. + 2OH$$

وبعدم وجود المواد الكاسحة للجذور تتفاعل الجذور الحرة فيما بينهما على السطح الداخلي لوعاء الخليط او بوجود جزيئات الماء :

$$H. + .OH \longrightarrow H_2O$$

$$2H. \longrightarrow H_2$$

$$2OH \longrightarrow H_2O_2$$

ثم تتفاعل هذه النواتج الجزيئية اى غاز الهيدروجين وبيروكسيد الهيدروجين بدورها مع الجذور الحرة كما يلي :

$$H. + H_2O_2 \longrightarrow .OH + H_2O$$

$$OH + H_2 \longrightarrow .H + H_2O$$

ونجد ان النتيجة النهائية لتحلل بخار الماء إشعاعيا هي تكون تركيز موازنة (Equilibrium concentration) قليل جدا من الهيدروجين وبيروكسيد الهيدروجين او الأوكسجين فى بخار الماء.

7 – أكاسيد الكربون CO و CO_2 :

بالمقارنة مع الغازات الأخرى يكون غاز أول اوكسيد الكربون مادة بوليمرية صلبة عند تعرضه للأشعة بالإضافة الى الكربون والنواتج الغازية (مثل ثاني اوكسيد الكربون) تمتلك تلك المادة الصلبة صيغة تجريبية (Empirical formula)

تطـــابق صـــيغة تحـــت اوكســـيد الكـــاربون وتركيـــب هـــذه الصيغة $(C_3O_2)_n$ - Suboxide of carbon .

ويكون ثاني اوكسيد الكربون الناتج الرئيسي الآخر اذ يتكون بقيمة (G) تساوى (2) بينما تكون قيمة (G) لاضمحلال CO مساوية الى G (−CO) = 8 ولا تتكـون المادة الصلبة بوجود الأوكسجين اذ يحدث تفاعل سلسلي يكون فى النهاية ثاني اوكسيد الكربون ويعتقد بان ميكانيكية هذا التفاعل المتسلسل هي أيونية وتمثل الميكانيكية التالية تحلل غاز أول اوكسيد الكربون إشعاعيا :

$$CO \longrightarrow C + O$$

$$CO + C + M \longrightarrow C_2O + M$$

$$C_2O + CO + M \longrightarrow C_3O_2 + M$$

$$C_3O_2 + O \longrightarrow C_2O + CO_2$$

$C \rightarrow$ graphite
$C_2O, C_3O_2 \rightarrow$ polymer
وعلى جدران الوعاء الداخلية

ويشكل تفكك غاز ثاني اوكسيد الكربون بواسطة الحث الإشعاعي أهمية كبرى في المفاعل النووي اذ يستعمل كمادة ناقلة للحرارة فى عدد من المفاعلات ذات القدرة الإنتاجية وفى المفاعلات الكربونية (Graphite) المعتدلة التي تبرد بواسطة تـدوير ثاني اوكسيد الكربون يكون التفاعل التالي وثيق الصلة بالموضوع

$$CO_2 + \text{graphite} \rightleftharpoons CO$$

وهناك اقتراح يبين أن جو كوكب الزهرة السيار يحتوى بصورة رئيسية علـى ثاني اوكسيد الكربون ونسب قليلة من اول اوكسيد الكربون إضافة الى مادة بيضـاء - مصفرة تتواجد على شكل غيوم وفى حالة موازنة نتيجة الحث الإشعاعي ، وتتواجـد

الكمية القليلة من اول اوكسيد الكاربون فى حالة موازنة مع الأتربة الدقيقة لبوليمرات تحت اوكسيد الكربون الأبيض – المصفر.

كما وشخص بخار الماء فى جو (**Cytherean**) وهذا التشخيص يضعف من نظرية تواجد تحت اوكسيد الكربون لان الماء يتفاعل مع هذه الاكاسيد مكونا حامض المالونيك (**Malonic acid**) وهناك اعتقاد كبير يؤيد بان الماء يمثل حقيقة تلك الغيوم .

أما غاز ثاني اوكسيد الكربون فلا يتأثر عمليا بالأشعة المؤينة ولكنه يتفكك فى الحالة الصلبة والسائلة مكونا أول اوكسيد الكربون والأوكسجين بقيم ($G - CO_2$) مساوية الى (5) ويعزى استقرار ثاني اوكسيد الكربون بالحالة الغازية (عندما يكون الضغط اقل من **10** جو) إلى التفاعل التالي :

$$CO + O_3 \longrightarrow CO_2 + O_2$$

ومع أن هذا التفاعل باعث للحرارة ويملك طاقة تنشيط تساوى أكثر من **(117.2)** كيلو جول لكنه بطيء جدا بدرجة حرارة الغرفة . ولقد شخص بواسطة جهاز الطيف الكتلى كل من الايونات الرئيسية CO_2^+ و CO^+ و C^+ و O^+ و CO_3^+ وكل منهم بنتائج اقل من **10 %** من ناتج CO_2^+ ، ويؤدى تفكك حالات الإثارة بصورة رئيسية الى تكون أول اوكسيد الكربون وذرات الأوكسجين ويحتمل أيضا تكون ذرات الكربون . والميكانيكية المقترحة لتحلل ثاني اوكسيد الكربون النقي كما يلي :

$$CO_2 \rightarrow CO + O \qquad (\text{قيمة } G - 8)$$

وعلى نطاق ثانوي :

$$CO_2 \longrightarrow C + 2O$$

ثم تتبعها التفاعلات التالية :

$$CO + C + M \longrightarrow C_2O + M$$
$$C_2O + CO + M \longrightarrow C_3O_2 + M$$
$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$$
$$C_3O_2 + O \longrightarrow C_2O + CO_2$$
$$C_3O_2 + O_3 \longrightarrow C_2O + CO_2 + O_2$$
$$CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$$

ونرى من هذه الميكانيكية ان التفاعل العكسي بين أول اوكسيد الكربون والأوكسجين او الأوزون يحفز بواسطة C_2O ، ومن المحتمل تنافذ او تناشر قسم من C_2O و C_3O_2 نحو جدران وعاء التفاعل لتكون نتائج بوليمرية . وتتحد ذرات الأوكسجين الجزيئى او مع ذرات الكربون لتكون أول اوكسيد الكربون :

$$2O \longrightarrow O_2$$
$$O + C \longrightarrow CO$$

هذا بالإضافة إلى ان تفاعلات الايونات مع الجزيئات المتعادلة تعتبر ذات أهمية فى تعيين الكيمياء الإشعاعية لثاني اوكسيد الكربون وهى كما يلى :

$$CO^+ + CO_2 \longrightarrow CO_2^+ + CO$$
$$CO_2^+ + O_2 \longrightarrow CO_2 + O_2^+$$
$$CO_2^+ + CO_2 \longrightarrow C_2O_4^+$$
$$CO + O^- \longrightarrow CO_2 + e^-$$
$$CO + O_2^- \longrightarrow CO_2 + O^-$$
$$CO_2 + O_2^- \rightleftharpoons CO_4^-$$
$$CO_2 + O^- \rightleftharpoons CO_3^-$$

وليست هناك حجه مباشرة تثبت تفاعل الإلكترون مع CO_2 في الحالة الغازية علما بان الايون CO_2^- قد شخص فى المحاليل المائية لثاني اوكسيد الكربون المعرضة للأشعة ، فبوجود الأوكسجين يتم تفاعل الانتقال الالكتروني بين O_2 و CO_2^- بكفاءة عالية :

$$CO_2^- + O_2 \longrightarrow CO_2 + O_2^-$$

وتستطيع كميات قليلة من ثاني اوكسيد النيتروجين إن تمنع التفاعل العكسي الذى يكون ثاني اوكسيد الكربون وذلك بتفاعلها مع ذرات الأوكسجين وذرات الكربون كما يلى :

$$O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$$

$$C + NO_2 \longrightarrow NO + CO$$

ومن ثم :

$$2NO + O_2 \longrightarrow .2NO_2$$

8 - غاز اوكسيد النتروز:

تمت دراسة غاز اوكسيد النتروز إشعاعيا بصورة مكثفة جدا وذلك بسبب أهميته كنظام يستعمل لقياس جرعة الإشعاع وتشمل نواتج تحلله الاشعاعى الابتدائية على غاز النيتروجين وغاز الأوكسجين وغاز اوكسيد النتريك ويتكون غاز ثاني اوكسيد النيتروجين أيضا كناتج ثانوي بواسطة تفاعلات ما بعد التعرض للاشعة بين غازي الأوكسجين واوكسيد النتريك وذلك عند تجميد خليط الغازات بدرجة - 196 مئوى.

وليس هناك اتفاق بين الباحثين على قيمة الناتج الابتدائي لغاز النيتروجين المتكون وأفضل متوسط لهذه القيمة يكون مساويا إلى $G(N_2) = 11 \pm 1$ بضغط

obeikandl.com

(600) الى (50) تور له تأثير قليل على ناتج النيتروجين او ناتج التفكك الأولى لغاز اوكسيد النتريك ولكن يسبب زيادة فى الناتج الأولى لاوكسيد النتريك ونقصان فى الناتج الأولى للأوكسجين .

د – تأثير المواد المضافة والمجال الكهربائي :

ان إضافة غاز الهيدروجين او غاز الميثان له تاثير قليل على ناتج النيتروجين ولكنه يسبب نقصانا فى نواتج غازات الأوكسجين واكاسيد النيتروجين ، بينما يشجع وجود كل من الزاينون والكربتون تفكك الغاز بصورة عامة وتنتقل الطاقة بكفاءة من الزاينون الى اوكسيد النتروز علما بان جهد تأين اوكسيد النتروز (12.63 إلكترون فولت) أعلى من جهد تأين الزينون (12.13 إلكترون فولت) .

ووجد أنه عند تسليط المجال الكهربائي يسبب نقصانا فى ناتج غاز النيتروجين وغاز اوكسيد النتريك اذا كانت قوة المجال منخفضة وإذا كانت عالية وذات فولتية غير كافية لان تسبب تاين ثانوى تزداد قيم G – لنواتج التفكك ولقد سبق أن أوضحنا ميكانيكية التحلل الاشعاعي لغاز أوكسيد النتروز .

9 – غـــاز الأمونيا :

هناك تشابه كبير بين العمليات الابتدائية (الأولية) التي تحدث عقب امتصاص غاز الامونيا وبخار الماء للأشعة المؤينة ولكن أظهرت كيميائيا خواصها الإشعاعية – بعدم وجود مواد كاسحة – فروق ملحوظة وبالمقارنة مع بخار الماء النقي المستقر تجاه الأشعة ذات الطاقة العالية لا تحقق الأمونيا الموازنة بينها وبين نواتجها خلال التحلل الاشعاعى اى غاز الهيدروجين والنيتروجين حتى تتفكك بنسبة تتراوح بين 85-97 % .

وهناك توافق عام اجمع عليه معظم الباحثين وهو ان نواتج تفكك غاز الامونيا الجزيئية – بعدم وجود المواد الكاسحة – هى الهيدروجين والهيدرازين (فى الحالة

المتدفقة) وتزداد قيم – G لهذه النواتج زيادة ذات أهمية بازدياد درجة الحرارة ويعتقد أن سبب الزيادة يرجع إلى التفاعل التالي :

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

وتتكون نفس تلك النواتج عند تحلل الامونيا ضوئيا او عند تفككها داخل أنبوب التفريغ الكهربائي . ووجد ان الايونات الموجبة الرئيسية فى الامونيا التي شخصت فى جهاز الطيف الكتلى تشمل على $^+NH_3$ و$^+NH_2$ و^+NH و^+N وتتواجد نسبيا كما هو مبين فى الجدول التالي هذا بالإضافة الى تشخيص كميات قليلة من الهيدريدات الأخرى مثل ^+N_2H و$^+N_2H_2$ و$^+N_2H_3$ و$^+N_2H_4$ و$^+N_2H_5$.

التواجد النسبى للايونات فى غاز الامونيا

الأيـــــون	التواجـــد النسبـــي
$^+NH_3$	0.53
$^+NH_2$	0.43
^+NH	0.04
^+N	0.013

ونجد ان الايونين الأكثر تواجدا هما $^+NH_3$ و$^+NH_2$ اللذان يتكونان بنواتج يتمثل بالنسبة **4:5** على التوالي ، لذلك فان $^+NH_3$ و$^+NH_2$ يمثلان الايونين المهمين المتكونين خلال التحلل الإشعاعي لغاز الامونيا وقد أظهرت النتائج ان تحت الضغط العالي يكون الايون السائد وبالحقيقة الوحيد هو ايون الامونيوم المتمذوب بجزيئات الامونيا $NH_4^+(NH_3)_n$ المتكون نتيجة التفاعل التالي :

$$nNH_3 + {}^+NH_4 \rightleftharpoons {}^+NH_4(NH_3)_n$$

obeikandl.com

أما مصدر الايون NH_4^+ فيرجع للتفاعل التالي :

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

وعلى عكس مصير الايون NH_2^+ فهناك احتمال انه يخضع لتفاعل انتقال الشحنة (**Charge transfer**)

$$^+NH_2 + NH_3 \longrightarrow NH_2 + {}^+NH_3$$

واحتمال آخر هو اختفاءه بواسطة تفاعل البروتون على النحو التالي :

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

ولكن العالم هانترس **(Huntress)** وجد أن كلا التفاعلين للايون NH_2^+ يحدثان بطاقة حرارية متساوية الاحتمالية ، وبازدياد الطاقة الحركية يزداد معدل سرعة تفاعل انتقال الشحنة على حساب تفاعل انتقال البروتون وفي نفس الوقت اقترح العالم لاندمان ان المساهمة الرئيسية لزيادة كثافة ايون الامونيوم ترتفع من تفاعل جزيئة الامونيا مع ايون الامونيا $(NH_3)^+$ والمساهمة الرئيسية لزيادة كثافة ايون الامونيا ترتفع من تفاعل الايون NH_2^+ مع جزيئة الامونيا المتعادلة . اما تعادل ايون الامونيوم بواسطة الإلكترون فيتم بواسطة التفاعلات الباعثة للحرارة التالية :

$$^+NH_4 + e^- \longrightarrow NH_3 + H.$$

$$^+NH_4 \longrightarrow NH_2 + 2H.$$

$$^+NH_4 + e^- \longrightarrow {}^{\cdot}NH_2 + H_2$$

والتفاعلان الأول والثالث طاردان للحرارة بمقدار **(464)** كيلو جول مول $^{-1}$ والثاني طارد للحرارة بمقدار **(29)** كيلو جول مول $^{-1}$ وتدل نتائج التحلل الضوئي لغاز الامونيا على تكون غاز الهيدروجين والهيدرازين كنواتج مستقرة .

obeikandl.com

ولقد تم فى هذه التجارب أيضا تشخيص الجذر الحر NH_2 (يمتص الضـــوء فى λ_{max} = nm690–570) والجذر الحر NH (يمتص الضوء فـــي = nm336 λ_{max}) مما يؤكد تولد جذور NH_2 و NH خلال عملية التحلل الضوئي الأولية للامونيا كما يلي :

$$NH_3 \longrightarrow NH + H_2$$

$$NH_3 \longrightarrow NH + H + H$$

$$NH_3 \longrightarrow NH_2 + H$$

كما ان التحلل الضوئي لغاز الامونيا بوجود الاثيلين او البروبان يكون أمـــين الاثيل وثنائي أمين الاثيلين وأمين البروبيل وأمين الايسوبروبيل مما يؤكـــد أكثـــر أن عملية التحلل الضوئي الأولية لغاز الامونيا تشمل على تولد جذور NH_2 كما هو مبين فى التفاعل أعلاه .

وان زيادة الضغط الجزيئى للبروبان يؤدى الى نقصان فى نـــاتج الهيـــدرازين بسبب تفاعل جذور البروبيل مع جذور NH_2

$$NH_2 + C_3H_7 \longrightarrow C_3H_7NH_2$$

وبذلك تختزل كمية الهيدرازين المتكونة نتيجة اتحاد جذرين من NH_2

$$NH_2 + NH_2 \longrightarrow N_2H_4$$

وتبقى فقط تلك الكمية من الهيدرازين المتكونة من التفاعل

$$NH + NH_3 \longrightarrow N_2H_4$$

لذلك فمن المتوقع تولد الايونات $^+NH_2$ و$^+NH_3$ و$^+NH_4$ والجـــذر H و NH وNH_2 وغاز الهيدروجين والنيتروجين والهيدرازين خلال التحلـــل الإشـــعاعي لغـــاز الامونيا.

10- ميكانيكية التحلل الإشعاعي :

لقد أظهرت نتائج الطيف الكتلي والكيمياء الضوئية وكما رأينا ان أكثر الأصناف الكيميائية أهمية هي NH_2 و H و NH_4^+ التي تتكون نتيجة تفاعل الايونات الأولية مع جزيئة الامونيا المتعادلة هذا بالإضافة إلى أن الجذور الثانوية NH_4 و N_2H_2 و N_2H_3 و N_2H_5 قد تم الكشف عنها أيضا .

وان النواتج الأولية التي تتكون عند تعرض غاز الامونيا للأشعة المؤينة تمثل **58.8 %** ايونات موجبة (و**0.4%** ايونات سالبة) و**40.8 %** جذور حرة وتعتبر تفاعلات الايون الموجب مسئولة عن **54 %** من غاز الهيدروجين المتكون و **65 %** من غاز النيتروجين المتكون ، هذا وبالإضافة الى العمليات الأولية التى ذكرت هناك تفاعلات تعقبها وكما يلي :

$$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$$
$$H + NH_2 \longrightarrow NH_3$$
$$NH_2 + NH_2 \longrightarrow N_2H_4$$
$$NH_2 + NH_2 \longrightarrow NH_3 + NH$$
$$H + N_2H_4 \longrightarrow NH_3 + NH_2$$
$$H + N_2H_4 \longrightarrow H_2 + N_2H_3$$
$$NH + NH_3 \longrightarrow 2NH_2(\text{or } N_2H_4)$$
$$NH + NH \longrightarrow N_2 + H_2$$
$$2N_2H_3 \longrightarrow N_2H_4 + N_2 + H_2$$
$$H + NH_3 \longrightarrow NH_2 + H_2$$
$$NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow NH_3 + N_2H_3$$

وعند تعرض غاز الامونيا في الحالة المستقرة للأشعة لا يتكون الهيدرازين كما هو الحال في الأمونيا السائلة وذلك بسبب تفاعله السريع مع جذور NH_2 وذرات

obeikandl.com

الهيدروجين واستهلاكه بموجب تفاعلات الميكانيكية أعلاه ولكن تم عزل الهيدرازين فى الحالة المتدفقة لغاز الامونيا من المنطقة المعرضة للأشعة ويعتمد ناتج الهيدرازين فى هذه الحالة على معدل سرعة تدفق الغاز.

ومن خلال قيم – G : نجد أن هناك توافقا عاما يبين ان نواتج تفكك غاز الامونيا بعدم وجود مواد مضافة إلى النظام هى غاز الهيدروجين والنيتروجين بنسبة 1:3 كما يلي : $G(H_2)=6$ و $G(N_2)=2$ و $G(-NH_3)=4$ إذ يزداد هذا الناتج بازدياد درجة الحرارة ثم يثبت بدرجات الحرارة العالية فمثلا تثبت قيمة – G لغاز الهيدروجين عند درجات الحرارة العالية وتتراوح هذه القيمة بين (14.5) و(15) ، ويمثل الجدول التالي قيم – G لغاز الهيدروجين والنيتروجين وتفكك الامونيا بمختلف درجات الحرارة ومختلف أنواع الأشعة .

قيم – G لنواتج تحلل غاز الامونيا إشعاعيا

نوع الإشعاع	درجة الحرارة المئوية	$G(-NH_3)$	$G(H_2)$	$G(N_2)$
الكترونات معجلة ـ	حرارة الغرفة	4-3	6-4.5	2-1.5
مليون الكترون	100	4.8	7.2	2.6
فولت	150	7.0	10.2	3.6
	200	8.4	12.8	4.4
	250	9.6	14.5	4.9
	300	10	15	5
جاما ـ كوبلت 60	حرارة الغرفة	4.2	6.3	2
	أعلي من200	9.6	14.4	4.6
بيتا	137	–	6.2	2.1
ألفا	18	3.0	4.5	–
	108	6.0	9.0	–
	220	8.8	13.2	–
	315	9.6	14.4	–

obeikandl.com

أما النواتج الابتدائية لتفكك جزيئة الامونيا وجذور NH_2 والهيدروجين الجزيئي في حالة الالكترونات المعجلة ذات طاقة المليون إلكترون فولت فهي كما يلي : $G(NH_2)=13.2$ و $G(H) = 11.1$ و $G(H_2)=0.75$. و ان إضافة الزينون والكربون (جهد التأين يساوي **12.1** و **13.9** إلكترون فولت علي التوالي) يزيد من نواتج التفكك الغازية بسبب انتقال الشحنة إلي جزيئة الامونيا المتعادلة وتولد الايون $^+NH_3$ الذي يسبب الزيادة في ناتج الغازات كما ذكر من قبل.

$$Xe^+ + NH_3 \longrightarrow {}^+NH_3 + Xe$$

$$Kr^+ + NH_3 \longrightarrow {}^+NH_3 + Kr$$

ويزيد ناتج الهيدرازين أيضا ولكن بصورة غير مباشرة اذ يمنع تكون ذرات الهيدروجين التي تهاجم الهيدرازين المتكون وتنقص من كميته ولقد ثبت هذا الاستنتاج عند إضافة غاز الاثيلين كمادة كاسحة لذرات الهيدروجين وتبينت فعلا زيادة ناتج الهيدرازين. ولكن بوجود النيون (جهد التأين يساوي **21.6** ألكترون فولت) يكون انتقال الشحنة مصحوبا بالتفكك بسبب جهد تأين النيون العالية :

$$Ne^+ + NH_3 \longrightarrow Ne + {}^+NH_2 + H$$

وهذا التفاعل يختزل ناتج الهيدرازين ويقلل قيمة – **G** .

11- تكـــون الامونيـــا :

ان تعرض خليط من غازي النيتروجين والهيدروجين للأشعة المؤينة يقود إلي تكون غاز الامونيا ولكن بناتج منخفض فمثلا $G(NH_3)=0.7–1.1$ عند تعرض الخليط إلي أشعة ألفا و **(0.7)** عند تعرضه لأشعة جاما الصادرة من الكوبلت – **60** . وقد درس تأثير كل من الضغط وتغير نسبة (H_2/N_2) في الخليط ووجود الغازات الخاملة. وتبين أن الطاقة الإشعاعية الممتصة ابتدائيا من قبل الهيدروجين لا تساهم مساهمة فعلية في تكون غاز الامونيا في الخليط وان وجود

الغازات الخاملة يشجع تكون غاز الامونيا بصورة عامة. وقد اقترح نتيجة هذه الدراسات أيضا بأن العمليات الرئيسية التي تقود الي تكون الامونيا تشمل حالات الإثارة المتعادلة لأصناف النيتروجين وتعتبر أيونات النيتروجين هي المسئولة الوحيدة لتولد هذه الأصناف المتعادلة.

12 – غاز الميثان :

لقد درس التحلل الإشعاعي لغاز الميثان بصورة مفصلة بحيث أصبحت ميكانيكية تحلله الإشعاعي في الوقت الحاضر علي درجة من المعرفة لا بأس بها وقد تأيدت هذه الميكانيكية من قبل نتائج التحلل الضوئي والطيف الكتلي لغاز الميثان.

ويمثل الجدول التالي نواتج التحلل الإشعاعي لغاز الميثان :

قيم – G لنواتج التحلل الإشعاعي لغاز الميثان عند تعرضه لأشعة جاما أو الأشعة الالكترونية المعجلة

الناتـــــــج	قيمة ـــ G
الهيدروجين H_2	6.4
الأثيلين C_2H_4	0.13
الايثان C_2H_6	2.10
البروبان C_3H_8	0.26
البيوتان $n\text{-}C_4H_{10}$	0.13
الأيسوبيوتان $i\text{-}C_4H_{10}$	0.06
الأيسوبنتين $i\text{-}C_5H_{10}$	0.06

ولقد تم تشخيص وتقدير الجذور الحرة المتكونة خلال التحلل الإشعاعي لغاز الميثان النقي وذلك باستعمال اليود كمادة كاسحة للجذور الحرة إذ وجد أن الجذور الحرة الرئيسية المتولدة تشمل جذور المثيل وذرات الهيدروجين وجذور المثيلين وجذور الأثيل بنسب **70 : 8.5 : 8.5 : 4.5** وقد شخصت بواسطة يوديداتها المتكونة وكما هو مبين في الجدول التالي :

نتائج التحلل الإشعاعي لغاز الميثان بوجود اليود

الناتج	الكميات النسبية للنواتج
يوديد الهيدروجين HI	8.5
يوديد المثيل CH_3I	70
يوديد الأثيل C_2H_5I	4.5
يوديد البروبيل C_3H_7I	—
يوديد البيوتيل C_4H_9I	—
يوديد المثيلين CH_2I_2	8.5

ويعتقد أن وجود أوكسيد النتريك بدلا من اليود يعطي تقديرا أفضل لنواتج الجذور الحرة وذلك لتفاعله مع ذرات الهيدروجين بكفاءة أعلى من اليود علماً بأن اليود أفضل من أوكسيد النتريك إذا استعمل لتشخيص الجذور الحرة المتواجدة فقط ، ويوضح الجدول التالي قيم – G لنواتج التحلل الإشعاعي لغاز الميثان بوجود أوكسيد النتريك :

قيم – G لنواتج التحلل الاشعاعي لغاز الميثان بوجود أوكسيد النتريك

الناتـــــج	قيمـــة – G
الهيدروجين	3.6
الأثيلين	0.64
الايثان	0.32
البروبين	0.03
البروبان	0.01
البيوتان	0
الأيسوبيوتان	0
الأيسوبنتين	0

وبموجب هذه النتائج تعتبر التفاعلات الأيونية وتفكك الأيونات وحالات الإثارة إلي النواتج الجزيئية هي المسئولة عن قيم – G في الجدول السابق وتدعي نواتج العمليات اللاجذرية (العمليات التي لا تتم عن طريق الجذور الحرة).

وتبين ان تعرض غاز الميثان لدقائق ألفا بوجود زيادة من الأوكسجين يؤدي إلي تحول الميثان كلية إلي ثاني أوكسيد الكربون والماء، وتتكون نفس النواتج بوجود كميات قليلة من الأوكسجين بالإضافة الي نواتج غازية وسائلة مختلفة من ضمنها الهيدروجين وأول أوكسيد الكربون والفورمالدهايد وحامض الفورميك وبعض الكحولات والبيروكسيدات مثل بيروكسيد المثيل الهيدروجيني CH_3OOH.

13- غـــاز الإيثان :

إن التحلل الإشـعاعي لغـاز الإيثـان والغـازات الأخـرى التـي تحتـوي علي عدد أعلـي مـن ذرات الكربـون يشـابه كثيـرا التحلـل الإشـعاعي لغـاز الميثـان إذ تشـمل نـواتج التحلـل الإشـعاعي الرئيسـية علـي غـاز الهيـدروجين والمركبـات غيـر المشـبعة ونـواتج دايمريـة ويبـين الجـدول التـالي نـواتج التحلـل الإشـعاعي لغـاز الإيثـان وقـيم – G التابعـة لهذه النواتج .

قيم – G لنواتج التحلل الإشعاعي لغاز الإيثان عند تعرضه لأشعة جاما

الناتج	قيمة – G
الهيدروجين	6.8
الميثان	0.61
الأثيلين	0.05
البروبان	0.54
البيوتان	1.00
الأيسوبيوتان	0.03
الأيسوبنتين	0.54

ولقد أظهر الطيف الكتلي لغاز الإيثان الأيونات الموجبة التالية المرتبة حسـب النقصان في نسـب تواجـدها $C_2H_4^+$ و $C_2H_3^+$ و $C_2H_6^+$ و $C_2H_5^+$و $C_2H_2^+$و C_2H^+ والتي تتكون بموجب التفاعلات التالية :

$$C_2H_6 + e^- \longrightarrow {}^+C_2H_6 + 2e^-$$
$$\longrightarrow {}^+C_2H_5 + H + 2e^-$$
$$\longrightarrow {}^+C_2H_4 + H_2 + 2e^-$$
$$\longrightarrow {}^+C_2H_3 + H_2 + H + 2e^-$$
$$\longrightarrow {}^+C_2H_2 + 2H_2 + 2e^-$$
$$\longrightarrow {}^+C_2H + H_2 + 3H + 2e^-$$
$$\longrightarrow {}^+C_2H + 5H + 2e^- \quad \text{أو}$$

أما عند وجود بخار اليود خلال تعرض الايثان للأشعة المؤينة فقد كشف عن ذرات الهيدروجين وجذور الأثيل والمثيل وكميات قليلة من جذور المثيلين والبيوتيل والبروبيل وذلك بواسطة يوديداتهم .

14- غـــاز الأثيلين :

يظهر أن لغازي الأثيلين والاستيلين حساسية أكثر مما يظهر غاز الإيثان تجاه الأشعة المؤينة إذ يتحولان بصورة رئيسية الي مواد بوليمرية بالإضافة الي قلة نـاتج غاز الهيدروجين بالمقارنة مع الأيثان ، ويحتل غاز الأثيلين مركزا وسطيا بين الإيثان والأستيلين من ناحية ناتج غاز الهيدروجين والي مواد بوليمرية بالإضافة الي قلة ناتج غاز الهيدروجين بالمقارنة مع الأيثان ، ويحتل غاز الأثيلين مركزا وسطيا بين الإيثان والأستيلين من ناحية ناتج غاز الهيدروجين وإنتاج المادة البوليمرية .

ولقد بينت حجج التحلل الضوئي لغاز الأثيلين أن حالات إثارته تنتج عند تفككها غاز الأستيلين C_2H_2 وجذور الفينايل C_2H_3 (Vinyl) والهيدروجين الجزيئي وذرات الهيدروجين، أما طيفه الكتلي فقد أثبت تواجد الأيون ${}^+C_2H_4$ بنسـبة 38% والأيسون ${}^+C_2H_3$ بنسبة 23% والأيون ${}^+C_2H_2$ بنسبة 22% وكميات قليلة جدا من الأيونـات ${}^+C_2H$ و ${}^+C_2$ بالإضافة إلي تكون ذرات الهيدروجين وغاز الهيدروجين بنفس الوقت .

ويبين الجدول التالي قيم G لنواتج التحلل الاشعاعي لغاز الأثيلين .

قيم – G لنواتج التحلل الإشعاعي لغاز الأثيلين عند تعرضه لأشعة الالكترونات المعجلة

الناتـــــج	قيمـــــة – G
C_2H_4-	15.5
الهيدروجين	1.28
الميثان	0.12
الأستيلين	1.46
الأيثان	0.27
البروبين	0.23
البروبان	0.11
البيوتينات	0.40
البيوتانات	0.48
البنتانات	0.06
الهيكسانات	0.13
بوليمر	حوالي 11.0

وإن تبلمر الأثيلين بالحث – الإشعاعي له أهمية كبري فضلا من أنـــه يتبلمـــر بواسطة طرق أخري أيضا مكونا بوليمر البولي الأثيلين ذات الأهمية التجارية، فعنـــد الضغط الجوي ودرجة حرارة الغرفة يتبلمر غاز الأثيلين مكونا بوليمرا سائل .

وأما عند الضغوط العالية (حوالي 21 ضغط جو) وتحت تأثير أشـــعة جامـــا يتحول غاز الأثيلين إلي مادة صلبة شمعية بقيمـــة $G(-C_2H_4)\approx 160$ ويـــزداد نـــاتج البوليمر بازدياد درجة الحرارة ويكون الناتج سائلا تحت درجات الحرارة العالية .

obeikandl.com

ولقد اقترح البعض أن تكون الناتج الجزيئي للهيدروجين يرجع اساسا الي عمليات التأين الأولية التالية :

$$C_2H_4 + e^- \longrightarrow C_2H_2 + H_2 + 2e^-$$

$$\longrightarrow {}^+C_2H + H_2 + H + 2e^-$$

وتكون الناتج الجزيئي للأستيلين يرجع إلي تفاعل الايون الموجب التالي مع الجزيئة المتعادلة :

$$C_2H_2^+ + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4^+ + C_2H_2$$

أما حالة الأثيلين المثارة فتتفكك كما يلي :

$$C_2H_4^* \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$

$$C_2H_4^{**} \longrightarrow C_2H_4 + 2H$$

تعني $C_2H_4^{**}$ الحالة المثارة التي تحمل طاقة فائضة كبيرة بالمقارنة مع الحالة المثارة العادية $C_2H_4^*$. أما تكون الهيدروجين والأستيلين والايثان والبيوتان فيفسر بموجب التفاعلين الأخريين أعلاه إضافة إلي تفاعلات الجذور الحرة التالية :

$$H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5$$

$$2C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$$

$$\longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$$

كما أن وجود 5% من غاز أوكسيد النتريك كمادة كاسحة للجذور الحرة خلال التحلل الإشعاعي لغاز الأثيلين يثبط من تكون غاز الإيثان ولكن لا يؤثر علي قيم $G -$ للهيدروجين والأستيلين والبيوتان مما يؤكد أن تكون غاز الأيثان يتم بعمليات تشترك بها الجذور الحرة (العمليات الجذرية) فقط .

obeikandl.com

15- غـــاز الأستيلين:

يكون غاز الأستيلين عند تعرضه للأشعة المؤينة البنزين ومواد بوليمرية تسمي الكوبيرن $C_{40}H_{40}$ **(Cuprene)** ، أما النواتج الغازية فتكون قليلة جداً أو معدومـــة . يتبلمر الأستيلين بالحث الإشعاعي أو بطرق أخري مكوناً الكوبرين إذ تعتمد خصائصه علي طريقة تكونه وهو عبارة عن مسحوق أصفر لا يذوب في المذيبات المعروفة ولا ينصهر أو يتسامى . والمعروف عن خواصه الكيميائية قليلا جداً وهو قابل للاشـــتعال ويمتص الأوكسجين بحدود **25%** وزناً عند تعرضه للهواء.

وتتأثر نواتج التبلمر بدرجة كبيرة بتغير شروط التفاعل ولهذا لا يعتبر تبلمـــر الأستيلين تفاعلا متسلسلاً نموذجياً إذ أن ناتج المزدوج الأيوني ثابت والمقـــدرة علـــي إعادة الحصول علي قيمة متساوية من تجربة الي أخري ممكن جداً، ولا يعتمـــد نـــاتج المزدوج الأيوني علي معدل الجرعة والضغط ودرجـــة الحـــرارة. ويتكـــون بـــوليمر الكوبرين بموجب التفاعلات التالية :

$$C_2H_2 \longrightarrow C_2H_2^+ + e^-$$

$$C_2H_2^+ + 19C_2H_2 \longrightarrow (19C_2H_2, C_2H_2^+)$$

$$(19C_2H_2, C_2H_2^+) + e^- \longrightarrow C_{40}H_{40}$$

وإن تكون بوليمر الكوبرين في النهاية يساعد علي إعادة الحصول علـــي قـــيم ثابتة للمزدوج الأيوني وحتي بوجود بعض الغازات الخاملة مثل النيتروجين والغازات النبيلة، وهناك اقتراح ثاني لتكون الكوبرين كما يلي:

$$C_2H_2 \longrightarrow C_2H_4^+ + e^- \longrightarrow C_2H + H$$

$$C_2H_2 \longrightarrow C_2H_2^* \longrightarrow C_2H + H$$

ثم تضاف ذرات الهيدروجين وجذور C_2H إلي جزيئة الأستلين المتعادلة لكي تبدأ التفاعل المتسلسل الذي يؤدي الي تكون بوليمر الكوبرين علي النحو التالي :

$$H + C_2H_2 \longrightarrow CH_2 = CH \longrightarrow C_{40}H_{40}$$

$$C_2H + C_2H_2 \longrightarrow HC \equiv C - CH = CH \longrightarrow C_{40}H_{40}$$

ويفسر التفاعل الأول عدم تكون غاز الهيدروجين خلال التحلل الإشعاعي للأستيلين وذلك لاستهلاك ذرات الهيدروجين في تفاعل غير تكون الهيدروجين. وأما تكون البنزين خلال تحلل الأستيلين إشعاعيا فيتم من تكون الحالة المثارة الثلاثية للأستيلين كما يلي :

$$C_2H_2 \longrightarrow C_2H_2^*$$

$$C_2H_2^* + C_2H_2 \longrightarrow (C_2H_2)_2^* \xrightarrow{C_4H_6} C_6H_6$$

وتعتبر الحالة المثارة الثلاثية للأستيلين $C_2H_2^*$ غير تلك المقترحة خلال تكون بوليمر الكوبرين أي $C_2H_2^*$.

وتتألف الأيونات المتكونة نتيجة قصف الأستيلين بالأشعة الالكترونية في جهاز الطيف الكتلي (يتم التأين بواسطة الكترونات معجلة بمقدار 75 فولت) من $C_2H_2^+$ و C_2H^+ و C_2^+ و CH^+ و C^+ بتواجد نسبي قدره **100 : 20.7 : 5.7 : 4.4 : 1.0** علي التوالي وتشمل تفاعلات الأيون الموجب مع الجزيئة المتعادلة الآتي :

$$C_2H_2^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_4H_4^+$$

$$\longrightarrow C_4H_3^+ + H$$

$$CH^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+$$

وأما تلك التي تتبع التفاعلات المتسلسلة فتكون من النوع التالي :

$$C_mH_n^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_{m+2}H_{n+2}^+$$

obeikandl.com

ويقل ناتج بوليمر الكوبرين عند تواجد بخار البنزين في الأسـتيلين المعـرض لأشعة ألفا ويرجع السبب الي تفاعل انتقال الشحنة مع جزيئة الأستيلين إلـي جزيئـة البنزين كما يلي :

$$C_2H_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_2H_2 + C_6H_6^+$$

وبذلك يتوقف التفاعل المتسلسل الذي يبدأ بتفاعل $C_2H_2^+$ مع جزيئة الأستيلين المتعادلة C_2H_2 لتكون الكوبرين .

obeikandl.com

الأسئلـــــــة

1- تكلم عن خطوات التفاعل لتحول البارا الي الأرثوهيدروجين بواسطة البرم النووي .

2- اشرح بالتفصيل التجربة الإشعاعية علي غاز الأوكسجين وميكانيكيتها .

3- وضح كيف يمكن حدوث تفاعلات للهيدروجين مع الهالوجين تحت تأثير الأشعة ؟ مع بيان الميكانيكية وشرحها .

4- اكتب مذكرات وافية عن التأثير الإشعاعي علي كل من :

أ- بخار الماء ب- أكاسيد الكربون

ج- غاز أوكسيد النتروز د- غاز الأمونيا

5- بين بالشرح الوافي أهم العوامل المؤثرة علي تحلل غاز أوكسيد النتروز إشعاعيا وعلي قيم **G** - لنواتجه الجزيئية .

6- اذكر مع الشرح ميكانيكية التحلل الإشعاعي لغاز الأمونيا .

7- تكلم بصورة مفصلة عن التحلل الإشعاعي لكل من :

أ- غاز الميثان .

ب- غاز الإيثان .

ج- غاز الايثلين .

د- غاز الاستيلين .

obeikandl.com