الباب السادس

الكيمياء الإشعاعية للسوائل العضوية

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب السادس

" الكيمياء الإشعاعية للسوائل العضوية "

1- الأسس العامة :

أ- حساسية المركبات العضوية :

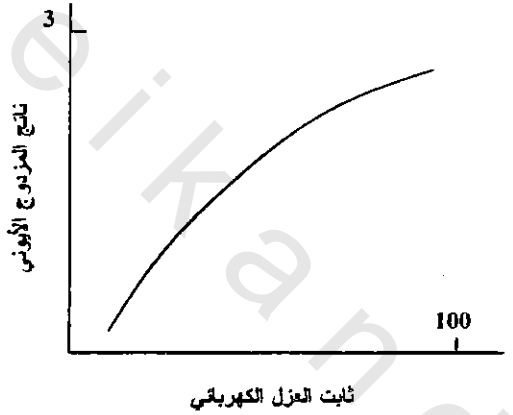
تختلف حساسية المركبات العضوية تجاه الأشعة المؤينة اختلافا كبيرا وبصورة عامة تقاوم الأنظمة الأروماتية الأشعة بشدة ، وبموجب ذلك تستعمل المركبات الأروماتية ذات الحلقات المنصهرة (**Fused ring**) كمواد مبردة **(Coolants)** في المفاعلات النووية وذلك لشدة مقاومتها للأشعة وعلى عكس ذلك نرى أن الأشعة تبدأ عمليات البلمرة في المركبات الأليفاتية غير المشبعة بميكانيكية متسلسلة .

وعلى عكس ما هو معروف في المحاليل المائية هناك نقطتان مهمتان في التحلل الإشعاعي للسوائل العضوية، الأولى: الاحتمالية الضعيفة لهروب الإلكترون من العناقيد والثانية: الاحتمالية العالية لتفاعل الأصناف الأولية (الابتدائية) المتولدة نتيجة التحلل الإشعاعي مع جزيئة المذيب (الجزيئة الأم) .

ب - هروب الإلكترون من العناقيد :

إن احتمالية هروب الإلكترون الملفوظ وخروجه من مجال جذب الأيون الموجب الذي تولد منه في السوائل العضوية قليل جدا بالمقارنة مع احتمالية هروبه في المحاليل المائية وذلك بسبب قيمة ثابت العزل الكهربائي العالية للماء وبمعنى أخر أن هناك احتمالية عالية لإعادة اتحاد المزدوج الأيوني (**Geminate recombination**) إذ أن النتائج قد أثبتت بأن الناتج الأولي

للإلكترونات يساوى على وجه التقريب **3~Ge** فى جميع الأنظمة ولكن القياسات العادية أعطت **1~Ge** للكحولات و**0.1~Ge** للمواد الهيدروكربونية ويمثل الشكل التالي تغير ناتج المزدوج الأيوني مع ثابت العزل الكهربي والسوائل العضوية .



وعند تعرض مادة هيدروكربونية سائلة للأشعة تتولد معظم الأيونات بشكل أزواج مزدوجة (**Geminate pairs**) إذ تبقى هذه الأيونات بشكل أزواج بسبب تجاذبيهما الكولومبي المشترك ولهذا تتحد مرة ثانية . ويكون عمر هذه الأيونات صغيرا جدا وتفاعلها مع المواد الكاسحة يتم فقط عند تراكيز عالية نوعا ما من المادة الكاسحة . ونستطيع أن نحسب الإلكترونات التى تتفاعل مع المادة الكاسحة بموجب المعادلة التالية :

$$G(P) = G_{fi} + G_{gi} \frac{(\alpha C)^{1/2}}{1 + (\alpha C)^{1/2}}$$

حيث يمثل : (G (p ناتج المادة المتكونة نتيجة تفاعل الالكترونات مع المادة الكاسحة لكل **(100)** الكترون فولت من الطاقة الممتصة

و(C) تركيز المادة الكاسحة

و(G_{fi}) ناتج الايون الحر

و(G_{gi}) ناتج الايون المزدوج

و(α) عامل يصف كفاءة العملية، ونستطيع كذلك أن نحصل على الناتج الكلى القابل للتفاعل مع المادة الكاسحة .

(G_T) إذ كان التركيز $>>\alpha^{-1}$ عندئذ تصبح المعادلة السابقة على النحو التالي :

$$G_T = G_{fi} + G_{gi}$$

ولقد حصل العالم شجولر(Schuler) وفريقه على قيمة G_{fi} ~0.1 وG_{gi}=3.8 فى سائل السايكلوهكسان وبذلك تصبح قيمة G_T = 3.9 . وفى كثير من الأحيان تستعمل المعادلة على النحو التالي :

$$G(P) - G_{fi} = G_{gi} \frac{(\alpha C)^{1/2}}{1 + (\alpha C)^{1/2}}$$

وبقلب المعادلة نحصل على :

$$\frac{1}{G(P) - G_{fi}} = \frac{1}{G_{gi}} \cdot \frac{1 + (\alpha C)^{1/2}}{(\alpha C)^{1/2}}$$

$$\frac{1}{G(P) - G_{fi}} = \frac{1}{G_{gi}} + \frac{1}{G_{gi}\,\alpha^{1/2}} \frac{1}{C^{1/2}}$$

ونجد في المواد الهيدروكربونية السائلة المعرضة لأشعة جاما التى تحتوى على بروميد البنزين كمادة كاسحة للالكترونات يتفاعل جزء من الالكترونات المتكونة مع بروميد البنزين مكونة ايونات البروميد وجذور الفينيل كما يلى :

obeikandl.com

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

$$C_6H_5Br + e^{-} \longrightarrow C_6H_5 + Br^{-}$$

ثم يسلب جذور الفينيل المتكون ذرة هيدروجين من جزيئة المذيب مكونا جزيئة البنزين وجذر المذيب :

$$C_6H_5 + RH \longrightarrow R + C_6H_6$$

بذلك يمثل ناتج البنزين قيمة G (P) فى المعادلتين (1.6) و(3.6) وتصبح المعادلة السابقة لهذا النظام على النحو التالي :

$$\frac{1}{G(C_6H_6) - G_{fi}} = \frac{1}{G_{gi}} + \frac{1}{G_{gi}\,\alpha^{1/2}} \cdot \frac{1}{[C_6H_5Br]^{1/2}}$$

ويحسب كل من (α) و(G_{gi}) من الرسم البياني للمعادلة بين طرفها الأيسر والحد الذي يضم تركيز بروميد البنزين فى طرفها الأيمن الذي يعطى خطا مستقيما ذو ميل يساوى الى $1/G_{gi}\ \alpha^{1/2}$ والمسافة المحصورة بين نقطة تقاطعة على محور الناتج الكيميائي للإشعاع ونقطة الأصل تمثل $1/G_{gi}$ ، وبتقسيم الميل على قيمة المسافة المحصورة نحصل على قيمة (α) . ويمثل الجدول التالي قيم كل من (α) و(G_{fi}) و(G_{gi}) و(G_T) لبعض المحاليل الاليفاتية الحاوية على بروميد البنزين المعرضة لأشعة جاما بدرجة (23) مئوى :

جـ - تفاعل الأصناف الأولية مع جزيئة المذيب :

تتفاعل الأصناف الأولية مع جزيئة المذيب باحتمالية عالية مكونة غاز الهيدروجين كناتج رئيسي لعملية التحلل الإشعاعي

قيم نواتج المزدوج الايوني وعامل الفعالية لبعض المحاليل الاليفاتية المحتوية على بروميد البنزين المعرضة لأشعة جاما

المركب الاليفاتي	Gn	G_{gi}	G_T	α مولار$^{-1}$
البنتان الاعتيادي	0.145	3.7	3.8	23.6
السايكلوبنتان	0.155	3.8	4.0	23.0
الهيكسان الاعتيادي	0.131	4.0	4.1	12.1
السايكلوهيكسان	0.148	4.0	4.1	10.6
3 ـ مثيل البنتان	0.146	4.0	4.1	13.5
3,2 ـ ثنائي مثيل البيوتان	0.192	4.0	4.2	13.7
2,2 ـ ثنائي مثيل البيوتان	0.304	4.0	4.3	13.4
4,2,2 ثلاثي مثيل البيوتان	0.332	4.1	4.4	13.3
الاوكتان الاعتيادي	0.124	4.1	4.2	12.7

للمواد الهيدروكربونية ، وتتولد هذه الأصناف الأولية من التفاعلين الرئيسين التاليين :

$$RH \longrightarrow RH^+ + e^-$$

$$RH \longrightarrow RH^*$$

ثم يتبعها تفكك الحالة المثارة والتفاعلات مع جزيئة المذيب كما يلي :

$$RH^* \longrightarrow R. + H.$$

$$RH^* \longrightarrow M + H_2$$

يمثل (M) مادة عضوية هيدروكربونية غير مشبعة .

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

$$\longrightarrow RH_2$$

$$R + R-R_2 \longrightarrow M + N$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

$$H + R \longrightarrow RH$$

$$\longrightarrow H_2 + M$$

وتشترك الايونات في تفاعلات التعادل والتفاعلات مع الجزيئة المتعادلة كما يلي :

$$RH^+ + e^- \longrightarrow RH^{**}$$

$$RH^+ + RH \longrightarrow H_2 + R_2^+$$

ويظهر الطيف الكتلي للمواد الهيدروكربونية عددا كبيرا من الايونات إذ تتراوح هذه الايونات في حالة الهيكسان العادي بين CH_3^+ و $C_5H_{11}^+$ وبامكان أي ايون من هذه الايونات أن يكون الايون الأولي RH^+ أو يتعادل مع الالكترون مكونا حالات اثاره ذات طاقة عالية التي بدورها تتفكك مولدة جذورا حرة وأصنافا كيميائية أخري .

ويتكون بالإضافة إلي غاز الهيدروجين غاز الميثان خلال التحلل الإشعاعي للمواد الهيدروكربونية إذ يصبح ناتج هذا الغاز أقل أهمية كلما قل عدد مجاميع المثيل في نهاية سلسلة تركيب المادة العضوية كما في الجدول التالي :

obeikandl.com

قيم – G لنواتج غازي الهيدروجين والميثان لبعض المركبات الهيدروكربونية السائلة المشبعة المعرضة للاشعة

المادة الهيدروكربونية	التركيب	G(H2)	G(CH4)
السايكلوهيكسان	$(CH_2)_6$	5.7	0.09-0.1
البنتان	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	4.2	0.4
الهيكسان	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	5.0	0.15
الاوكتان	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	4.8	0.08
الدوديكان	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	4.9	0.05
2 ــ مثيل البنتان	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_2-CH_3$	4.0	0.50
2.2 ــ ثنائي مثيل البيوتان	$(CH_3)C-CH_2CH_3$	2.0	1.20

وتعين الجذور الحرة المتولدة خلال التحلل الإشعاعي للمواد الهيدروكربونية السائلة بواسطة إضافة اليود (I_2) ثم تشخيص الالكيل المتكون (RI) ، ويتم ذلك إما باستعمال اليود المشع وتشخيص اليوديد بطريقة التحليل التخفيفي للنظير (Isotopic dilution analysis) أو باستعمال اليود الاعتيادي (غير المشع) وتشخيص اليوديد بواسطة كروموتوكرافيا الغاز – السائل ويبين الجدول التالي قيم – G لأنواع اليوديدات المتكونة عند تعرض خليط الهيكسان الاعتيادي واليود للاشعة :

ونستنتج من هذه المعلومات أن جذور الهيكسيل الثانوي تتكون بنسبة عالية خلال التحلل الإشعاعي للهيكسان العادي وتتكون جذور الهيكسيل والبروبيل والبيوتيل العادية والاثيل بنسب أقل إضافة إلى كمية قليلة من جذور المثيل .

قيم – G ليوديدات الالكيل المتكونة عند تعرض خليط الهيكسان الاعتيادي واليود للاشعة المؤينة

يوديد الالكيل	G (RI)
يوديد الهيكسيل الاعتيادي	0.70
يوديد الهيكسيل الثانوي	2.60
يوديد البيوتيل الاعتيادي	0.30
يوديد البروبيل الاعتيادي	0.70
يوديد الاثيل	0.40
يوديد المثيل	0.10

وهناك توافق جيد بين هذه النتائج وتلك المستحصلة بواسطة طيف رنين البرم الالكتروني (E.S.R) التي تثبت أن المصدر الرئيسي لتولد الجذور الحرة هو انكسار رابطة (C–H) وليس انكسار رابطة (C–C) وقد حصل نفس الاستنتاج عند وجود الأوكسجين كمادة كاسحة خلال التحلل الإشعاعي وذلك بتشخيص بيروكسيدات الالكيل المتكونة كما يلي :

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

$$R. + O_2 \longrightarrow ROO.$$

$$H. + O_2 \longrightarrow HOO.$$

obeikandl.com

$$HOO. + .OOH \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$ROO. + R. \rightarrow ROOOR$$ بيروكسيد الالكيل

$$ROO. + ROO. \longrightarrow ROOR + O_2$$

$$H. + ROO. \rightarrow ROOH$$ بيروكسيد الالكيل الهيدروجيني

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

$$ROO. + RH \longrightarrow R. + ROOH$$

2 – الهيكسان العادي :

يمثل الجدول التالي قيم **G–** لنواتج التحلل الإشعاعي لبخار وسائل الهيكسان الاعتيادي عند تعرضهما للاشعة الالكترونية إذ عينت هذه القيم بعد تحلل **5%** من الهيكسان فقط .

ولا تتأثر هذه القيم بانتقال الطاقة الخطي **(LET)** لنوع الإشعاع ولكن تتأثر بتغير معدل الجرعة ولقد وجد بأن ناتج المركبات العضوية التي تحتوي على ثمان أو عشر ذرات كربون تزداد عندما يكون معدل جرعة الإشعاع عاليا. ويختزل ناتج الهيدروجين بوجود المواد الكاسحة إلى **60%** في حالة البخار والى **40%** في الحالة السائلة عندئذ تعتبر العمليات الجزيئية وهي المصدر الأساسي للهيدروجين لمتكون بوجود المواد الكاسحة .

obeikandl.com

قيم – G لنواتج التحلل الإشعاعي لبخار وسائل الهيكسان عند تعرضهما للاشعة الالكترونية

قيمة – G في البخار	قيمة – G في السائل	النـاتـــج
5.0	5.0	H_2
0.5	0.12	CH_4
0.3	—	C_2H_2
1.1	0.30	C_2H_4
1.0	0.30	C_2H_6
0.3	0.13	C_3H_6
2.3	0.42	C_3H_8
0.06	0.03	C_4H_8
2.20	0.50	C_4H_{10}
0.50	0	أيسو - C_4H_{10}
0.60	0.30	C_5H_{12}
0.10	1.20	ترانز - C_6H_{12}
0.30	0	أيسو - C_6H_{14}
0.50	0.15	C_7
1.10	0.53	C_8
0.47	0.45	C_9
0.14	0.43	C_{10}
0.10	0.02	C_{11}
0.40	2.0	C_{12}

obeikandl.com

وأما نواتج المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة ($C_3 - C_1$) والبنتان فتتأثر قليلا فى حالة البخار بوجود المواد الكاسحة ويعتقد بأن هذه المكونات تنشأ من التفاعلات اللاجذرية (**Nonradical reactions**) . وتهبط قيمة – **G** لغاز الهيدروجين عند تعرض الهيكسان للاشعة مدة طويلة بسبب تكون مركبات غير مشبعة من الهيكسان والتي تعمل كمواد كاسحة لذرات الهيدروجين بموجب التفاعل :

$$H + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{13} \longrightarrow \text{product}$$

وبذلك تمنع التفاعل الذي يقود الى تكون غاز الهيدروجين كما يلى :

$$H + C_6H_{14} \longrightarrow H_2 + C_6H_{13}$$

ولقد أثبتت التجارب بوجود المواد الكاسحة مثل اليود تواجد جذور المثيل والاثيل والبروبيل والبيونيل والهيكسيل العادي والثانوي . خلال التحلل الاشعاعى للهيكسان، ووجد فى تجارب أخرى أن قيمة –**G** ليوديد الهيدروجين **(HI)** تساوى على وجه التقريب **(2.5)** ولكن لا يمكن حسابه بدقة وذلك لسرعة تفاعل يوديد الهيدروجين مع المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة المتكونة خلال التحلل الاشعاعى .

وأما اذا أجرى التحلل الاشعاعى للهيكسان بوجود الأوكسجين فيتكون كل من أول وثاني اوكسيد الكربون والماء واحتمال تكون بعض البيروكسيدات هذا بالإضافة الى تكون 2 – هيكسانون و3– هيكاسنون أيضا وفى درجات الحرارة العالية يتكون 5.2 – ثنائي مثيل رباعي هيدروجين الفيوران **(2,5-dimethyltetrahydrofuran)** والأسيتون ويظهر فى خليط النواتج الكحول المثيلى أيضا .

وتتحلل ميكانيكية التحلل الاشعاعى المعقدة للهيكسان تكون عدد من الجذور الحرة والايونات الأولية ، إذ قد تم تشخيص ما لا يقل عن ثلاثة عشر ايونا أوليا فى طيفه الكتلى وجميعها تتولد من التفاعلات الأولية التالية :

$$C_6H^{\cdot}_{14} \longrightarrow C_6H_{14} \longrightarrow C_6H^{+\cdot} + e^- \longrightarrow C_6H^{\cdot}_{14}$$

$$C_6H^{\cdot}_{14} \longrightarrow C_6H_{13} + .H$$

$$\longrightarrow .C_5H_{14} + .H_3$$

$$\longrightarrow .C_4H_9 + .C_2H_5$$

$$\longrightarrow 2.C_3H_7$$

$$\longrightarrow C_6H_{12} + H_2$$

وتتكون المركبات العضوية المشبعة وغير المشبعة النهائية وغاز الهيدروجين نتيجة تفاعلات هذه الجذور الحرة مع نفسها أو مع بعضها أو مع جزيئة الهيكسان كما فى التفاعلات التالية :

$$H. + H. \longrightarrow H_2$$

$$H. + C_6H_{14} \longrightarrow .C_6H_{13} + H_2$$

$$H. + .CH_3 \longrightarrow CH_4$$

$$2.C_6H_{13} \longrightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$$

$$\longrightarrow C_{12}H_{26}$$

obeikandl.com

$$.C_6H_{13} + .C_3H_7 \longrightarrow C_9H_{20}$$

$$.C_4H_9 + .H \longrightarrow C_4H_{10}$$

$$.CH_3 + .C_3H- \longrightarrow C_4H_{10}$$

ويشترك الايون الموجب فى ميكانيكية التحلل الاشعاعى أيضا كما هو موضح فى التفاعلات التالية :

$$C_6H_{14}^{\bullet+} + C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_{15}^{+} + C_6H^{\bullet}_{13}$$

$$C_6H_{14}^{\bullet+} \longrightarrow C_2H_5^{+} + C_2H_4 + C_2H_5$$

$$C_6H_{14}^{\bullet+} \longrightarrow C_4H_8^{+} + C_2H_6$$

وقد افترض تفاعل إزالة جزيئة هيدروجين أو فى بعض الأحيان جزيئات صغيرة أخرى من الايون الموجب الأولى :

$$C_6H_{14}^{\cdot+} \longrightarrow C_6H_{12}^{\cdot+} + H_2$$

وتشمل تفاعلات الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة انتقال ايون الهيدريد أو ذرة هيدروجين أو جزيئة هيدروجين أو ايون الهيدروجين السالب أو بروتون أو انتقال الشحنة كما يلى :

$C_2H_5^{+} + C_6H_{14} \rightarrow C_2H_6 + C_6H_{13}^{+}$ انتقال ايون الهيدريد (H^-)

$C_6H_{14}^{\cdot+} + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_6H_{12}^{\cdot+}$ انتقال جزيئة هيدروجين (H_2)

$C_4H_8^{\cdot+} + C_6H_{14} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}^{\cdot+}$ انتقال ايون الهيدروجين السالب (H_2^-)

$C_4H_8^{\cdot+} + C_6H_{14} \rightarrow C_4H_8 + C_6H_{14}^{\cdot+}$ انتقال الشحنة (e^-)

وهناك بعض الأدلة التى تؤيد تفاعل الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة فقد استعملت جزيئة الامونيا كمادة كاسحة للايونات الموجبة ونتج عن ذلك ازدياد النواتج غير المشبعة .

$$C_3H_7^+ + NH_3 \longrightarrow C_3H_6 + NH_4^+$$

3- سائل السايكلوهيكسان :

تمتلك الالكينات الحلقية صفة تكافؤ جميع ذرتها الهيدروجينية من ناحية الخواص الكيميائية إذ أن فقدان اى منها يؤدى الى نفس الناتج وبذلك يكون عدد النواتج النهائية فى الخليط محدودا مما يسهل عملية التشخيص والدراسة وفى دراسة التحلل الاشعاعى للسايكلوهيكسان أهمية وذلك بسبب علاقته التركيبية مع البنزين . وفى الجدول التالي قيم $G-$ لنواتج التحلل الاشعاعى لسائل السايكلوهيكسان :

ومن أهم النواتج التى تتكون عند تعرض سائل السايكلوهيكسان النقي للاشعة هي غاز الهيدروجين والسايكلوهيكسين (مادة غير مشبعة) وثنائي السايكلوهيكسايل كما هو مبين فى الجدول وتفسر عملية التحلل الاشعاعى بصورة مبسطة بواسطة التفاعلات التالية :

$$.C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11} + H$$

تكون السايكلوهيكسين : $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + H_2$ (يتم بحوالى 15%)

$$H. + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{1i} + H_2$$

تكون ثنائي السايكلوهيكسايل : $2C_6H_{11} \rightarrow C_{12}H_{22}$

تكون السايكلوهيكسين : $\rightarrow C_6H_{12} + C_6H_{10}$

قيم – G لنواتج التحلل الإشعاعي لسائل السايكلوهكسان عند تعرضه لأشعة جاما

الناتـــــج	قيمة – G
الهيدروجين	5.6
السايكلوهيكسين	3.2
ثنائي السايكلوهيكسايل	1.76
1 ــ هيكسين	0.40
الاثيلين	0.21-0.14
مثيل السايكلوبنتان	0.15
سايكلوهيكاسيل هيكسين	0.12
الهيكسان الاعتيادي	0.08
مركب يحتوي علي C_{12} غير مشخص تماما	0.05~
أثيل السايكلوهيكسان	0.04~
الميثان	0.09-0.021
الإيثان	0.025
الاستيلين	0.011
سايكلوهيكسايل السايكلوهيكسين	0

obeikandl.com

وهناك بعض التفاعلات التي تتكون نتيجة انكسار الرابطة C—C في حلقة السايكلوهيكسان التي تساهم في تكون النواتج القليلة الاخري خلال التحلل الإشعاعي .

وعلي أسس توازن المادة (Material balance) تكون العلاقة بين النواتج الكيميائية للإشعاع للمركبات الرئيسية الناتجة خلال التحلل الإشعاعي كما يلي :

$$G(H_2) = G(C_6H_{10}) + G[(C_6H_{12})_2]$$

إن انكسار الرابطة C—H بموجب الميكانيكية السابقة تتوافق مع تشخيص الايون $C_6H_{12}^+$ ذات الاستقرارية العالية بواسطة الطيف الكتلى ، ولكن عند جرعات إشعاعية عالية تتكون نواتج بوليمرية تحتوي علي C_{18} و C_{24} وغيرها بسبب تفاعل جذور السايكلوهيكسايل مع السايكلوهيكسين المتكون في المراحل الأولية من التحلل الإشعاعي، وقد شخص أيضا جذر السايكلوهيكسايل في طيف (E.S.R.) للسايكاوهيكسان المعرض للاشعة .

ولا تعتمد قيمة G– لغاز الهيدروجين في سائل السايكلوهيكسان علي انتقال الطلقة الخطي (LET) للاشعة المؤينة ولا يعتمد أيضا علي درجة الحرارة ولذلك فقد اقترح من قبل البعض أن تعيين هذا الناتج يستعمل كمقياس لجرعة الإشعاع وتختزل المواد الكاسحة مثل اليود والبنزين والأوكسجين ناتج الهيدروجين والسايكلوهيكسين ولكن لا تزيليهما نهائيا مما يدل علي أن هذين الناتجين يتكونان بالطرق الجذرية (Radical) إذ يختزلان بوجود المواد الكاسحة وقسم قليل بالطرق الجزيئية (Molecular) الذي لا يختزل بوجود المواد الكاسحة كما هو مبين في ميكانيكية التحلل الإشعاعي ويوضح الجدول التالي تأثير وجود اليود لنواتج التحلل الإشعاعي :

تأثير اليود علي قيم G- لنواتج التحلل الإشعاعي لسائل السايكلوهكسان عند تعرضه لأشعة جاما

الناتج	قيمة - G
الهيدروجين	3.9
السايكلوهيكسين	1.9
ثنائي السايكلوهيكسايل	0.3
يوديد الهيدروجين	2.0
يوديد الهيكسيل	0.3
يوديد السايكلوهيكسيل	3.7

أما اذا جري التحلل الإشعاعي بوجود الأوكسجين فتكون أهم النواتج هي كحول السايكلوهيكسايل **(Cyclohexanol) G=3.7** وكيتون السايكلوهيكسايل **G=3.5 (Cyclohexanone)** وبيرو كسيد السايكلوهيكسايل الهيدروجيني **G=1.0 (Cyclohexyl hydroperoxide $C_6H_{11}OOH$)** وكميات قليلة جدا من الدايمر وتختزل قيمة - G للسايكلوهيكسين إلي **0.7** ولم يشخص بيرو كسيد الهيدروجيني في نواتج الخليط. وتتكون النواتج الرئيسية بوجود الأوكسجين بموجب التفاعلات التالية :

$$H + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11} + H_2$$

$$C_6H_{11} + O_2 \longrightarrow C_6H_{11}OO$$

$$2C_6H_{11}OO \longrightarrow C_6H_{11}OH + C_6H_{10}O + O_2$$

ووجد أن التفاعل المباشر لذرات الهيدروجيني مع جزيئة السايكلوهيكسان يمنع تفاعلاهما مع الأوكسجين لتكوين جذور HO_2

وحتى بوجوده مما يفسر عدم تكوين بيرو كسيد الهيدروجين .

ويؤثر غاز اوكسيد النتروز علي التحلل الإشعاعي لسائل السايكلوهكسان إذ يزداد ناتج غاز النيتروجين ويقل الهيدروجين بازدياد تركيز الغاز ويرجع السبب إلي تفاعل الالكترونات عند تولدها مع اوكسيد النتروز مكونه غاز النيتروجين كما يلي :

$$e^- + N_2O \longrightarrow N_2 + O^-$$

ويمنع هذا التفاعل تفاعلات اعادة اتحاد المزدوج الايوني (Geminate recombination) بين الالكترون والايون الموجب المؤدية إلي تكون غاز الهيدروجين ، ويوضح الجدول التالي هذه النتائج :

تأثير اوكسيد النتروز علي التحلل الإشعاعي لسائل السايكلوهكسان عند تعرضه لأشعة جاما

التركيز المولاري لاوكسيد النتروز	$G(N_2)$	$G(H_2)$
0.004	1.14	4.95
0.02	2.20	3.80
0.05	3.00	3.57
0.10	3.75	2.78
0.2	4.26	2.78

وتدل هذه النتائج علي أن ناتج المزدوج الايوني الحر قد يصل إلي حوالي G~4 في السوائل الهيدروكربونية عند استعمال تركيز كافي من غاز النتروز بحيث يمكنه من أن يتفاعل مع جميع الالكترونات قبل تفاعلها مع الايون الموجب .

4 – السوائل الهيدروكربونية الاليفاتية غير المشبعة:

تتميز المواد الهيدروكربونية غير المشبعة عن المشبعة باحتوائها على الكترونات – π التى تسبب للجزيئة قيما منخفضة لجهد تأينها بالإضافة الى تقبل التفاعلات الإضافية للجذور الحرة والايونات ويؤدى تعرض المواد الهيدروكربونية غير المشبعة للاشعة المؤينة الى تكون بوليمرات ذات أوزان جزئية منخفضة .

ومن المعروف أن الاوليفينات لا تتبلمر عن طريق الجذور الحرة بل بواسطة التفاعلات الأيونية ويعتبر تبلمر الاثيلين الذي يتم بواسطة ميكانيكية الجذور الحرة حالة خاصة . وتشمل المواد الناتجة لتفكك الاوليفينات تحت تأثير الاشعة بصورة عامة :

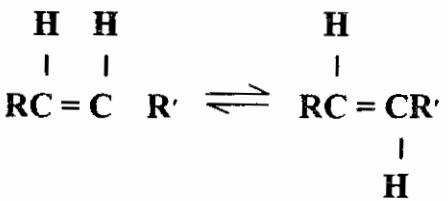
1– بوليمرات تتكون بصورة رئيسية من مونيمر اوليفينى إذ أن الروابط التى تربط وحدات المونيمر تتكون بين ذرات الكربون التى ترتبط أساسا بالرابطة المزدوجة فى المونيمر كما هو مبين فى المعادلات التالية :

$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n}^{+} + e^{-}$$

$$C_nH_{2n}^{+} + C_nH_{2n} \longrightarrow C_{2n}H_{4n}^{+}$$

$$C_{2n}H_{4n}^{+} + e^{-} \longrightarrow C_{2n}H_{4n}$$

2– أيسو مرات السز – ترانس



3- الالكينات (المركبات الاليفاتية المشبعة) التى تتكون من تشبع الاصرة المزدوجة بالهيدروجين .

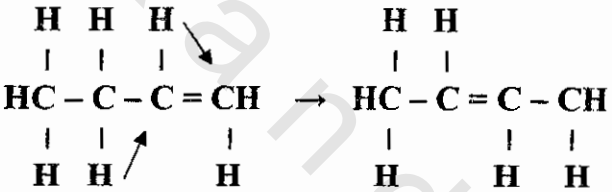
$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n} + {}_2$$

4- تكون الاوليفينات الثنائية او المركبات الاستيلينية اذ تتكون عند فقدان ذرات الهيدروجين من ذرات الكربون المجاورة .

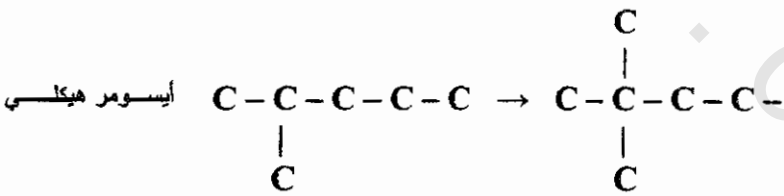
$$RCH = CHR' \longrightarrow RC{=}CR^{+} + H_2$$

$$RCH_2CH_2CH = CHR' \rightarrow RCH = CH{-}CH = CH - R' + H_2$$

5 - تكون اوليفين مجاور بسبب هجرة ذرة هيدروجين كما يلى :



6 - تكون الايسومر الهيكلى (Skeletal isomer)



هذا وبالاضافة الى تكون نواتج شظوية او كسرية (Fragmentary products) قليلة نتيجة قابلية الرابطة المزدوجة للتفاعل مع الجذور الحرة ، ويبين الجدول التالى طبيعة نواتج التحلل الاشعاعى وقيم G- للسايكلوهيكسين عند تعرضه لاشعة جاما .

نواتج التحلل الاشعاعي للسايكلوهيكسين عند تعرضه لاشعة جاما

الناتـــــج	قيمة – G الابتدائية
الهيدروجين	1.28
السايكلوهيكسان	0.95
2.2 - ثنائي السايكلوهيكسنيل	1.94
3 - سايكلوهيكسايل السايكلوهيكسين	0.60
ثنائي السايكلوهيكسايل	0.23
دايمر غير مشخص	0.22
بوليمر ذو وحدات C_6	2.3

5 – هاليدات الالكيل :

ويتميز التحلل الاشعاعى لهاليدات الالكيل بمظاهر معينة اضافة الى حساسية هذه المركبات تجاه الاشعة المؤينة فمثلا سلب ذرة يود من يويد الالكيل يكون سهلا جدا نظرا لضعف رابطة C–I (قوتها = 129كيلو جول مول $^{-1}$) بالمقارنة مع قوة رابطة C – C (334 كيلو جول مول$^{-1}$) وقوة C – F (448كيلو جول مول $^{-1}$) على التوالى .

وتتواجد ظاهرة تكون الايسومرات فى التحلل الاشعاعى لهاليدات الالكيل فيتولد كل من كلوريد البيوتيل الثانوى وكلوريد الايسوبروبيل خلال التحلل الاشعاعى لكل من كلوريد البوتيل وكلوريد البروبيل العاديين على التوالى ، ويدل ناتج الايسومر العالى على وجود تفاعل متسلسل ولقد اقترح بان تكون الايسومر يتم وفقا للتفاعلات التالية :

$$CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2 + Cl$$

$$CH_3CH_2CH_2 \longrightarrow CH_3CHCH_3$$

ويميل جذر الالكيل بصورة عامة ان يكون تركيبيا الايسومر الاكثر استقرارا وفى هذه الحالة يكون جذر الايسوبروبيل .

$$CH_3CHCH_3 + CH_3CH_2CH_2Cl \rightarrow (CH_3)_2CHCl + CH_3CH_2CH_2$$

اولا : يوديد المثيل ويوديد الاثيل :

تحرر يوديدات المواد الهيدروكربونية بصورة عامة اليود عند تعرضها للاشعة المؤينة الذى يتفاعل بدوره مع الجذور الحرة الوسطية المتكونة خلال التحلل الاشعاعى مكونا يوديدات متماثلة وهذا ما يفسر قلة الناتج الكيميائى للاشعاع لنواتج تحلل يوديد المثيل والاثيل كما هو مبين فى الجدول التالى :

نواتج التحلل الاشعاعى لسائلى يوديد المثيل والاثيل الخاليين من الاوكسجين عند تعرضهما لاشعة جاما الصادرة من ^{60}Co

الناتج	قيمة G -	
	يوديد المثيل	يوديد الاثيل
الهيدروجين	0.060	0.23
الميثان	0.77	0.01
الاستيلين	-	0.09
الاثيلين	0.081	2.20
الايثان	1.11	1.92
البيوتان	-	0.33
اليود	1.26	2.12
يوديد الهيدروجين	0.01~	0.33

ويعتبر المثيل والاثيل الجذور الحرة الرئيسية التى تتكون خلال التحلل الاشعاعى ليوديد المثيل والاثيل كما هو موضح فى المعادلتين التاليتين :

$$CH_3I \longrightarrow CH_3 + I$$

$$C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5 + I$$

وتتكون ثلاثة نواتج رئيسية فى حالة يوديد المثيل هى يوديد المثيل والايثان واليود كما قد تم تشخيص الايونات الموجبة المعروضة فى الجدول التالى خلال التحلل الاشعاعى ليوديد المثيل بواسطة الطيف الكتلى وتفاعلات الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة .

الايونات الموجبة وتواجدها النسبى فى يوديد المثيل

الايـــــون	النسبة المئوية للتواجد النسبى Relative abundance
CH_3I^+	100
I^+	53
CH_3^+	28
CH_2I^+	14
Cl^+	5

اما الجزيئات او الذرات المتعادلة المتكونة والمطابقة للايونات I^+ وCH_3^+ وCH_2I^+ وCl^+ فهى جذور المثيل وذرات اليود والهيدروجين و($H + H_2$) على التوالى كما هو موضح فى تفاعلات الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة المقترحة التالية :

$$CH_3I^+ + CH_3I \longrightarrow C_2H_6I^+ + I^\cdot$$

$$CH_3^+ + CH_3I \longrightarrow C_2H_6I^+(CH_3ICH_3^+)$$

$$CH_2I^+ + CH_3I \longrightarrow I_2^+ + C_2^\cdot H_5$$

$$I^+ + CH_3I \longrightarrow I_2^+ + .CH_3$$

ولقد أظهرت تجارب الطيف الكتلي الاخري التفاعل التالي أيضا :

$$e^- + CH_3I \longrightarrow .CH_3 + I^-$$

الذي يتبعه تفاعلا التعادل التاليين :

$$C_2H_6I^+ + I^- \longrightarrow 2.CH_3 + 2I^\cdot$$

$$I_2^+ + I^- \longrightarrow 3I.$$

ويشمل التأثير الكلي لهذه التفاعلات الايونية علي تكون جذور المثيل وذرات اليود حيث تتكون الذرات الاخيرة من تفكك الحالة المثارة ليوديد المثيل ، مع عدد قليل من ذرات الهيدروجين وجذور الاثيل. يتكون خلال التحلل الاشعاعي ليوديد المثيل كل من يوديد المثيل والميثان والايثان والاثيلين وفقا للتفاعلات التالية :

$$2CH_3 + 2I. \longrightarrow CH_3I + .CH_3 + I. \longrightarrow 2CH_3I$$

$$\longrightarrow C_2H_6 + 2I.$$

$$H. + CH_3I \longrightarrow .CH_3 + HI \longrightarrow CH_4 + I.$$

$$.C_2H_5 + I. \longrightarrow C_2H_4 + HI$$

obeikandl.com

أما الهيدروجين فيتكون نتيجة تفكك الايون الأم CH_3I^+ كما يلي :

$$CH_3I^+ \longrightarrow Cl^+ + H_2 + H.$$

واضافة اليود خلال التحلل الاشعاعي ليوديد المثيل تسبب اختزالا لناتج الميثان والايثان وأما تأثيرها علي ناتج الهيدروجين فقليل جدا. أما يوديدات المركبات الهيدروكربونية العالية فتتحلل اشعاعيا بطرق مشابهة لتحلل يوديد المثيل ولكن هناك تفاعلات اضافية تقود الي تكون مركبات هيدروكربونية غير مشبعة فمثلا يرتفع ناتج الاثيلين خلال التحلل الاشعاعي ليوديد الاثيل من تفاعل جذور الاثيل مع ذرات اليود :

$$.C_2H_5 + I. \longrightarrow C_2H_4 + HI$$

الذي يتنافس مع التفاعل الاضافي للجذرين

$$.C_2H_5 + I. \longrightarrow C_2H_5I$$

ويتكون الايثان نتيجة تفاعل جذور الاثيل مع يوديد الهيدروجين

$$.C_2H_5 + HI \longrightarrow C_2H_6 + I.$$

الذي يتكون من تفكك الحالة المثارة ليوديد الاثيل كما أقترح من قبل بعض الباحثين

$$C_2H_5I^* \longrightarrow HI + C_2H_4$$

ثانيا : بروميدات وكلوريدات البيوتيل :

وتوضح أمثلة التحلل الاشعاعي لبروميدات وكلوريدات البيوتيل تفاعلات اعادة ترتيب التركيب بواسطة الحث الاشعاعي (**Radiation-induced rearrangement**) ولكن ليست جميع البروميدات والكلوريدات تخضع لهذه التفاعلات ويبين الجدولين التاليين قيم **G** – لنواتج التحلل الاشعاعي لمختلف بروميدات وكلوريدات البيوتيل .

قيم ــ G لنواتج تحلل بروميدات البيوتيل اشعاعيا

الناتـــــج	قيـــــم ــ G			
	البروميد الاعتيادي $CH_3(CH_2)_3Br$	البروميد الثانوي $CH_3CH_2CHBrCH_3$	بروميد الايسو $(CH_3)_2CHCH_2Br$	البروميد الثالثي $(CH_3)_3CBr$
الهيدروجين	قليل جدا لايمكن تقديره	قليل جدا لايمكن تقديره	قليل ممكن تقديره	قليل ممكن تقديره
البيوتان	3.4	6.2	0	0
أيسو بيوتان	0	0	6.2	9.0
بروميد البيوتيل الاعتيادي	—	0.9	0	0
بروميد البيوتيل الثانوي	0.2	—	0	0
بروميد الايسو بيوتيل	0	0	—	1.8
بروميد البيوتيل الثالثي	0	0	4.5	—
ثنائي بروميد البيوتانات	1.2	2.2	2.0	3.0

الناتـــــج	قيم ــ G لنواتج تحلل كلوريدات البيوتيل اشعاعيا			
	قيم ــ G			
	الكلوريد الاعتيادي $CH_3(CH_2)_3Cl$	الكلوريد الثانوي $CH_3CH_2CHClCH_3$	كلوريد الايسو $(CH_3)_2CHCH_2Cl$	الكلوريد الثالثي $(CH_3)_3C\text{-}Cl$
الهيدروجين	1.4	1.0	0.9	0.6
كلوريد الهيدروجين	1.0	1.1	—	0.2
البيوتان	6.9	5.6	0	0
الايسو بيوتان	0	0	6.9	3.7
كلوريد البيوتيل الاعتيادي	—	0	0	0
كلوريد البيوتيل الثانوي	60	—	0	0
كلوريد الايسو بيوتيل	0	0	—	1.6
كلوريد البيوتيل الثالثي	0	0	24	—
ثنائي كلوريد البيوتانات	1.5	1.0	2.2	1.5

وتتفاعل البروميدات والكلوريدات ذات السلاسل المستقيمة بصورة متماثلة وكذلك تتفاعل بروميدات وكلوريدات السلاسل المتفرعة بصورة متماثلة اذ يمثل البيوتان الناتج الرئيسى فى الحالة الاولى والايسو بيوتان الناتج الرئيسى فى الحالة الثانية وتكون العملية الايسومرية (**Isomerization**) هى المهمة فى حالة كلوريد البيوتين العادى اذ ان تحوله الى كلوريد البيوتين الثانوى بناتج عال يدل على تكونه بتفاعل متسلسل وكذلك الحال عند تحول كلوريد الايسوبيوتين بناتج عال الى كلوريد البيوتين الثالثى .

وتحدث العملية الايسومرية في هاليدات البيوتين بدون تغير او اعادة فى ترتيب الهيكل الكربوني كما يلى :

$$C-C-C-C^{*} \rightarrow C-C-C^{*}-C$$

تشمل ميكانيكية التحلل الاشعاعى لكلوريد البيوتين الاعتيادى الخطوة الابتدائية التالية :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2 + Cl$$

ثم يتبعها تفاعل متسلسل يضم خطوات الاتساع والانتشار التالية :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2C^{\cdot}HCH_3$$

$$CH_3CH_2C^{\cdot}HCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2CHClCH_3 + CH_3(CH_2)_2C^{\cdot}H_2$$

ثالثا : رابع كلوريد الكاربون :-

لقد وجد أن ناتجين فقط يتكونان عند تحلل رابع كلوريد الكاربون النقي اشعاعيا وهما الكلور (G = 0.66) وسادس كلوريد الايثان (**Hexachloroethane**) وفقا للتفاعلات الجذرية التالية :

$$CCl_4^* \longrightarrow .CCl_3 + Cl.$$

$$.CCl_3 + Cl \longrightarrow CCl_4$$

$$.CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + Cl.$$

$$2CCl_3 \longrightarrow C_2Cl_6$$

$$2Cl. \longrightarrow Cl_2$$

ويرجع سبب تكون هذين الناتجين الي أن عدد الجذور الحرة المتكونة خلال التحلل الاشعاعي لرابع كلوريد الكاربون محدود جدا . ويتم التفاعل الرئيسي (تكون ذرات الكلور وجذور CCl_3) بصورة مباشرة وذلك نتيجة تفكك حالة رابع كلوريد الكاربون المثارة أو بصورة غير مباشرة وذلك بالطريق الايوني التالي :

$$CCl_4 + e^- \longrightarrow CCl_3^+ + Cl^- + e^-$$

$$\longrightarrow CCl_3 + Cl^-$$

وبذلك يكون تفاعل التعادل الرئيسي كما يلي :

$$CCl_3^+ + Cl^- \longrightarrow .CCl_3 + Cl.$$

كما تتكون كمية من الكلور الجزيئي (Cl_2) بواسطة تفاعلات قد تعطي نواتج ثانوية مثل الجذور الموجبة CCl^+ و $.CCl_2^+$. وقد قدر عدد جذور CCl_3 الهاربة من العناقيد وذلك باضافة نظير الكلور المشع وقياس ناتج رابع كلوريد الكاربون المشع المتكون نتيجة تفاعل CCl_3 مع جزيئة الكلور المشع اذ قد وجد أن قيمة – G مساوية الي (G=3.5) .

وذلك يدل علي أن ناتج الجذور ($CCl_3 + Cl$) يساوي علي وجه التقريب (7) . كما قد استعمل ايضا جذر (ثنائي فينيل بكريل الهايدرازيل **DppH** ($(NO_2)_3C_6H_2N\text{-}N(C_6H_5)_2$ كمادة كاسحة للجذور الحرة وللحالات المثارة في هذا النظام كالاتي :

حالات اثارة (M^*) وجذور حرة :

$$CCl_4 \longrightarrow (R)$$

$$M^* + DppH \longrightarrow R. + Products$$

$$R. + DppH \longrightarrow Products$$

ووجد أن ناتج الحالات المثارة لرابع كلوريد الكاربون يساوي $G = 10$ وناتج الجذور الحرة مساويا الي $G_{CCL_3 + Cl} = 2.9$ ويتحلل رابع كلوريد الكاربون اشعاعيا بوجود الاوكسجين مكونا كلوريد الكاربونيل ($G(COCl_2) = 12.1$) والكلور ($G(Cl_2). = 3.6$) وسادس كلوريد الايثان بالاضافة الي نواتج أخري بموجب الميكانيكية التالية :

$$CCl_4 \longrightarrow .CCl_3 + Cl$$

$$.CCl_3 + O_2 \longrightarrow CCl_3O_2^{\cdot}$$

$$CCl_3O_2^{\cdot} \longrightarrow OCl + COCl_2$$

$$\longrightarrow COCl + Cl_2O$$

$$OCl + CCl_4 \longrightarrow CCl_3 + Cl_2O$$

$$2\dot{C}l \longrightarrow Cl_2$$

$$C_2Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6$$

obeikandl.com

رابعا : الكلوروفورم :-

يمثل الجدول التالي قيم – G لنواتج التحلل الاشعاعي للكلوروفورم بعد استخلاص الرطوبة والاوكسجين جيدا من النموذج .

قيم – G لنواتج التحلل الاشعاعي للكلوروفورم

الناتج	قيمة – G
كلوريد الهيدروجين HCl	5.60
كلوريد المثيلين CH_2Cl_2	0.90
رابع كلوريد الاثيلين $CCl_2 = CCl_2$	0.15
ثالث كلوريد الايثان Cl_2CHCH_2Cl	0.57
رابع كلوريد الايثان $Cl_2CHCHCl_2$	1.10
خامس كلوريد الايثان Cl_2CHCCl_3	1.20
سادس كلوريد الايثان Cl_3CCCl_3	3.10

وذلك لان تحلله يتأثر كثيرا بوجود هاتين المادتين اذ أنهما يحثان تفاعل التحلل السلسلي الذي يعطي عددا وافرا من النواتج النهائية المستقرة ، حيث تتغير قيم – G لنواتج التحلل الاشعاعي المبينة في الجدول السابق بعض الشئ بتغير جرعة الاشعاع الممتصة وتضم ميكانيكية التحلل الاشعاعي للكلوروفورم التفاعلات التالية :

$$CHCl_3 \longrightarrow .CHCL_3 + C^{\cdot}l$$

$$CHCl_3 \longrightarrow :CCl_2 + HCl$$

$$CCl_2 + CHCl_3 \longrightarrow Cl_2C = CCl_2 + HCl$$

$$.CHCl_2 + CHCl_3 \longrightarrow .CCL_3 + CH_2Cl_2$$

$$\longrightarrow Cl_2CHCHCl_2 + Cl.$$

$$^{\cdot}Cl + CHCl_3 \longrightarrow .CCl_3 + HCl$$

$$^{\cdot}CHCl_2 + .CCl_3 \longrightarrow Cl_2{}^{\cdot}CHCCl_3$$

$$\longrightarrow Cl_2C = CCl_2$$

$$2\dot{C}HCl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2$$

$$2.CCl_3 \longrightarrow C_2Cl_6$$

$$\dot{C}HCl_2 + CH_2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CH_2Cl + Cl.$$

وفى وجود الاوكسجين فمن المحتمل تكون الهيدروبيروكسيد **(CCl_3OOH)** بكمية كبيرة نسبيا وقد وجد أن ناتج حامض الهيدروكلوريك بعد التحلل المائي لنواتج التحلل الاشعاعي بحدود العدة مئات هذا مع العلم أن جميع النواتج تتأثر بشدة بوجود الشوائب وبتغير درجات الحرارة ومعدل جرعة الاشعاع أيضا.

$$.CCl_3 + O_2 \longrightarrow CCl_3O_2$$

$$CCl_3O_2 + CHCl_3 \longrightarrow CCl_3 + CCl_3OOH$$

ووجد أن أغلب نواتج التحلل الاشعاعي تتحلل مائيا مكونة حامض الهيدروكلوريك وكما يلي :

$$CCl_3OOH + H_2O \longrightarrow 3HCl + CO_2 + ½\ O_2$$

$$COCl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + CO_2$$

خامسا : الفلوريدات :

فى هذه المركبات تكون رابطة الفلور – كربون قوية جدا والذى يحدث هو انشطار رابطة الكربون – كربون بصورة عامة خلال تحلل الفلوريدات العضوية اشعاعيا . وتؤدى مهاجمة الجذور الحرة المتكونة الفلوريدات نفسها الى تفاعلات السلب الهيدروجينى بدلا من السلب الفلورينى .

6- الكحـــولات :

تشبه الكحولات الماء من حيث التركيب الكيميائى ولهذا فمن المتوقع ان تكون الكيمياء الاشعاعية لهما متشابهة ، وتعتبر الكحولات الاليفاتية مركبات قطبية معتدلة اذ انها اقل من قطبية الماء بكثير واعلى من قطبية السوائل الهيدروكربونية وايضا فإن ثوابت معدل سرعة تفاعلات هذه الالكترونات الذائبة فى الكحولات مع مختلف المواد المذابة تكون متماثلة مع ثوابت معدل سرعة تفاعلاتها مع نفس المواد المذابة فى الماء .

وتشمل النواتج النهائية لتحلل الكحولات النقية اشعاعيا الهيدروجين والهيدروكربونات والماء واول اوكسيد الكاربون والجلايكولات **(Glycols)** والالدهايدات او الكيتونات ، لان الكحولات الاولية تتاكسد الى الالدهايدات والكحولات الثانوية الى خليط من الالدهايدات والكيتونات واما الكحولات الثلاثية فتتاكسد الى الكيتونات فقط . ويكون ناتج الهيدروجين عالى فى الكحولات ذات السلاسل المستقيمة ولكن يقل بازدياد تفرع السلسلة الهيدروكربونية بينما يكون ناتج المواد الهيدروكربونية عاليا فى الكحولات ذات السلاسل المتفرعة .

اولا : الكحول المثيلي :-

تتلاقي أوجه الشبه بين التحلل الاشعاعي للكحول المثيلي والماء في تأثير دالة الحامضية **(pH)** وانتقال الطاقة الخطي **(LET)** علي نواتج التحلل الاشعاعي وكذلك في تأثير المواد الكاسحة للجذور الحرة اذ بواسطتها يكون من الممكن التمييز بين

العمليات الجذرية (Radical processes) والجزيئية (Molecular processes) في الكحول المثيلي وكما هو الحال في الماء .

ولقد شخص كل من الجذور الايونية التالية CH_3OH^+ و CH_2OH^+ و CHO^+ و $CH_3OH_2^+$ و CH_3^+ و CH_3OH^- و CH_3O^- خلال التحلل الاشعاعي للكحول المثيلي وبالاضافة الي الجذور الحرة المتعادلة H و CH_2OH و CH_3 و OH وتشمل النواتج النهائية الرئيسية الهيدروجين والفورمالدهايد وجلايكول الاثيلين. ويمثل الجدول التالي قيم - G لنواتج التحلل الاشعاعي للكحول المثيلي.

قيم - G لنواتج التحلل الاشعاعي للكحول المثيلي بوجود بعض المواد المذابة عند تعرضه لاشعة جاما الصادرة من ^{60}Co					
المذاب	$G(H_2)$	G(CO)	$G(CH_4)$	G(HCHO)	$G(C_2H_6O_2)$
—	5.39	0.11	0.54	1.84	3.63
اليود (0.04 مولار)	2.02	0.14	0.19	0.36	0.09
حامض الكبريتيك (أعلي من 0.01 عياري)	6.05	0.12	0.60	2.55	3.80
ميثوكسيد الصوديم (0.01 عياري)	5.50	0.11	0.87	2.05	3.90

تتولد الجذور الايونية من تفاعل الالكترون مع جزيئة الكحول المثيلي كما يلي :

$$CH_3OH + e^- \longrightarrow CH_3OH^+ + 2e^-$$
$$\longrightarrow CH_2OH^+ + H. + 2e^-$$
$$\longrightarrow CHO^+ + H_2 + H. + 2e^-$$

كما وتتفاعل هذه الايونات مع جزيئة الكحول المثيلي المتعادلة مكونة جـذور متعادلة وأيونية ومركبات مستقرة وفقا للتفاعلات التالية :

$$CH_3OH^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + CH_2OH\ (CH_3O\ \text{أو})$$

$$CH_2OH^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + HCHO$$

$$CHO^+ + CH_3OH \longrightarrow CO + CH_3OH_2^+$$

$$\longrightarrow CH_2OH^+ + HCHO$$

$$\longrightarrow CH_3^+ + CO + H_2O$$

$$CH_3^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_2OH^+ + CH_4$$

ومن المحتمل تفاعل الالكترون مع الايون الموجب $CH_3OH_2^+$ كالاتي :

$$CH_3OH_2^+ + e^- \longrightarrow CH_3OH + H.$$

$$\longrightarrow CH_3O. + H_2$$

$$\longrightarrow .CH_3 + H_2O$$

ووجد أن خلاصة جميع هذه التفاعلات الايونية هي تكـون الجـذور الحـرة والمركبات الجزيئية المستقرة، وفي الكحول المثيلي النقي هناك تفاعلات جذرية أخري محتمله وأهمها :

$$H. + CH_3OH \longrightarrow \dot{C}H_2OH + H_2$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3OH \longrightarrow .CH_2OH + CH_4$$

$$2\dot{C}H_2OH \longrightarrow (CH_2OH)_2$$

وأن حدوث التفاعلين التاليين يكون محتملا أيضا :

$$CH_3O. + CH_3OH \longrightarrow .CH_2OH + CH_3OH$$

$$2CH_3O. \longrightarrow CH_3OH + HCHO$$

وهناك ميكانيكية ثانية تفسر تكون الجذور الحرة CH_2OH وذرات الهيدروجين وقد أقترحت هذه الميكانيكية وفقا لتلك المثبتة للتحلل الاشعاعي للماء والمحاليل المائية كما يلي :

$$CH_3OH^+ \longrightarrow \dot{C}H_2OH + H^+$$

$$CH_3OH^- \longrightarrow CH_3O^- + H.$$

$$CH_3OH + H^+ \longrightarrow CH_3OH + H.$$

$$CH_3O^- + H^+ \longrightarrow CH_3OH$$

وتثبت تجارب تحلل الكحول المثيلي بوجود كبريتات الحديديك المحمضة بحامض الكبريتيك نقصان ناتج جلايكول الاثيلين وزيادة ناتج الفورمالدهايد بكمية مكافئة اذ يرجع السبب في ذلك الي تفاعل أيون الحديديك مع جذر CH_2OH .

$$Fe^{3+} + .CH_2OH \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HCHO$$

كما يعتبر ناتج أيون الحديدوز مقياس لناتج الجذر الكلي وذلك لان كل من ذرات الهيدروجين وجذور المثيل تتفاعل مع جزيئة الكحول المثيلي مكونة جذور CH_2OH . وعند تراكيز عالية من كلوريد الحديديك تستطيع جميع ذرات الهيدروجين أن تتفاعل مع أيون الحديديك بصورة مباشرة كما يلي :

$$H. + Fe^{3+} \longrightarrow H^+ + Fe^{2+}$$

أما ناتج الهيدروجين المتبقي فيعتبر مقياسا للهيدروجين المتكون من العمليات الجزيئية (**Molecular processes**) . وأما التغيرات في النواتج التي تحدث عند وجود اليود خلال التحلل الاشعاعي للكحول المثيلي فترجع الي تفاعلات اليود مع الالكترونات مكونة أيون اليوديد والجذور الحرة معا .

ثانيا: الكحول الإثيلي :

يشبه التحلل الاشعاعي للكحول الاثيلي بمظاهره الرئيسية ةالي حد كبير جدا التحلل الاشعاعي للكحول المثيلي الا أن عددا أكبر من النواتج النهائية الثانوية تتكون في الحالة الاولي كما هو مبين في الجدول التالي :

قيم – G لنواتج التحلل الاشعاعي للكحول الاثيلي عند تعرضه لاشعة جاما بدرجة 20 مئوي

الناتـــــج	قيم – G
الهيدروجين	4.87
الميثان	0.58
الاستيلين	قليلا جدا
الاثيلين	قليل جدا
الايثان	قليل جدا
أول اوكسيد الكاربون	0.26
الاستالدهايد	3.14
3,2 - ثاني كحول البيوتان $(CH_3CHOHCHOHCH_3)$	1.67

ان تكون النواتج الرئيسية في الكحول الاثيلي يدل علي أن ميكانيكية التحلل الاشعاعي تبدأ من العمليات الاولية التي يصاحبها فقدان ذرة الهيدروجين من موقع الالفا في جزيئة الكحول الاثيلي :

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3\dot{C}HOH + H.$$

ثم تفاعل الجذور الحرة المتكونة كما يلي :

$$.H + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3\dot{C}HOH + H_2$$

$$2CH_3\dot{C}HOH \longrightarrow CH_3CHOHCHOHCH_3$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3CHO$$

ويؤيد طيف E.S.R للكحول الاثيلي المجمد والمعرض للاشعة بأن الجذر CH_3CHOH هو الجذر العضوي السائد المتكون خلال التحلل الاشعاعي. أما بوجود الاوكسجين فتتكون جذور البيروكسي التي تتفاعل مع بعضها مكونة بيروكسيد الهيدروجين والاسيتالدهايد .

$$HO_2^{\cdot} + CH_3CH(O_2^{\cdot})OH \longrightarrow H_2O_2 + CH_3CHO + O_2$$

وتحت هذه الشروط تصبح قيمة G- للاسيتالدهايد (6.4) وتكون قيمة G - لبيروكسيد الهيدروجين مساوية الي (4.62) .

7- الأيثـــرات (اثير داي اثيل):

تتفكك الايثرات اشعاعيا الي مدي يتماثل مع المدي التي تتفكك به الكحولات علما بأن الايثرات تظهر استقرارا تجاه أي مادة كيميائية كاشفة تتفاعل مع الكحولات. وتشمل النواتج الرئيسية لتحلل ايثر داي أثيل ($C_2H_5OC_2H_5$) بواسطة دقائق ألفا علي الهيدروجين (G=3.62) والاثيلين (G=1.07) والايثان (G=0.62) بالاضافة الي كميات قليلة من الاستيلين وأول اوكسيد الكربون والميثان وبعض الالكينات والاوليفينات الاخري .

وخلال التحلل الاشعاعي لبعض الايثرات قد تتكون الكحولات ومركبات كاربونيلية وبوليمرية. أما أهم الايونات الموجبة التي تم تشخيصها في الطيف الكتلي لايثر داي أثيل فهي CH_2OH^+ و $C_2H_5^+$ و $C_2H_5OCH_2^+$ بتواجد نسبي قدره (100) و (62) و (41) علي التوالي وان هذه الايونات تقود الي تكون الاثيلين والجذور العضوية بموجب الميكانيكية التالية :

$$C_2H_5OC_2H_5 + e^- \longrightarrow CH_2OH^+ + C_2H_4 + .CH_3 + 2e^-$$
$$\longrightarrow C_2H_5^+ + C_2H_5O. + 2e^-$$

وبوجود الاوكسجين تتكون كميات كبيرة من المركبات الكاربونيلية (Carbonyl Compounds) (قيمة – G حوالي 30) والبيروكسيدات (قيمة – G حوالي 15) خلال التحلل الاشعاعي لايثر داي أثيل ويعتقد بأن هذه المركبات ترتفع نتيجة التفاعل المتسلسل .

8- الاحماض العضوية :-

حامض الخليك :

يظهر حامض الخليك فقدان جزيئة ثاني اوكسيد الكربون عند تعرضه للاشعة مكونا مركبات هيدروكربونية مختلفة بالاضافة الي الماء ويبين الجدول التالي قيم – G لنواتج التحلل الاشعاعي :

ويعتقد بأن ميكانيكية التحلل الاشعاعي لحامض الخليك تشتمل علي المراحل الاولية التالية :

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO. + H.$$
$$\longrightarrow CH_3CO. + OH$$
$$\longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}OOH$$

قيم G- لنواتج التحلل الاشعاعي لحامض الخليك عند تعرضه لاشعة جاما ودقائق ألفا

الناتج	قيمة G- لدقائق ألفا	قيمة G - لاشعة جاما
الهيدروجين	0.52	0.35
الماء	2.15	—
الميثان	1.38	3.34
الايثان	0.85	0.62
أول اوكسيد الكربون	0.38	0.73
ثاني أوكسيد الكربون	4.04	6.00
الاسيتون	—	0.45

ثم تتبع هذه المراحل تفاعلات تفكك الجذور الاولية المتكونة كما يلي :

$$CH_3COO. \longrightarrow \dot{C}H_3 + CO_2$$

$$CH_3CO. \longrightarrow \dot{C}H_3 + CO$$

$$.COOH \longrightarrow \dot{H} + CO_2$$

ولقد وجد بأن ناتجا أول وثاني اوكسيد الكربون لايتغيرا بوجود المواد الكاسحة للجذور مما يؤدي تكونهما من تفكك الجذور الاولية، ووجد أيضا أن ناتج الايثان لا يتأثر بوجود المواد الكاسحة للجذور. أما الميثان والهيدروجين فيتكونا بواسطة التفاعلات التالية:

$$.CH_3 + CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + \dot{C}H_2COOH$$

$$CH_3COOH^* \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

$$H. + CH_3COOH \longrightarrow \dot{C}H_2COOH + H_2$$

ويعتقد بموجب تجارب اضافة المواد الكاسحة - بأن 20% من ناتج الميثان يتكون من العمليات الجزيئية أي تفكك حالة حامض الخليك المثارة . ولقد لوحظ أن الاحماض العضوية التي تحتوي على عدد منفرد من ذرات كربون وغير متفرعة تعطي قيما أقل لناتج ثاني اوكسيد الكربون من تلك التي تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون .

وبصورة عامة يقل ناتج ثاني اوكسيد الكربون بأزدياد طول سلسلة الاحماض وتعطي الاحماض ذات السلاسل المتفرعة ناتجا أعلى لثاني اوكسيد الكربون من الاحماض ذات السلاسل المستقيمة اذ يعطي حامض الايسوبيوتريك $(CH_3)_2CHCOOH$ ناتجا عاليا لثاني اوكسيد الكربون **(G=14.4)** بالمقارنة مع ناتج ثاني اوكسيد الكربون الذي يعطيه حامض البيوتريك العادي $CH_3CH_2CH_2COOH$ **(G=5.0)**.

9- الأسترات (خلات المثيل) :

تتفكك خلات المثيل اشعاعيا تحت تأثير أشعة جاما مكونة الهيدروجين **(G=0.76)** والميثان **(G=2.03)** والايثان **(G=0.34)** والأسيتون **(G=0.15)** وأول اوكسيد الكربون **(G=1.64)** وثاني اوكسيد الكربون **(G=0.95)** بالاضافة الى الفورمالدهايد **(G=0.42)** وستة عشر مركبا سائلا من بينها الاكثر تواجدا الكحول المثيلي **(G=0.8)** وحامض الخليك **(G=0.5)** .

ويفسر تكون نواتج التحلل الاشعاعي لخلات المثيل بدلالة تفاعلات الجذور الحرة وانكسار جميع روابط الجزيئة عدا الرابطة C=O اذ تتمثل المراحل الاولية للتحلل بالتفاعلات التالية :

$$CH_3.COOC H_3 \rightarrow CH_3.CHO + OCH_3 \rightarrow CH_3.CO + OCH_3$$

$$\longrightarrow .CH_3 + CH_3COO(COOCH_3 \text{ أو }) \longrightarrow 2\dot{C}H_3 + CO_2$$

$$\longrightarrow H. + .CH_2COOCH_3 \ (\ CH_3COO\dot{C}H_2 \text{ أو })$$

ولقد تم أيضا تشخيص التفاعلين الاوليين عند تحلل خلات المثيل ضوئيا وتكون الجذور الوسطية CH_3CO و CH_3COO (أو $COOCH_3$) علما بأن التفاعل الاول يجري بنسبة أعلي بكثير من التفاعل الثاني. وبسبب استقرار الجذر CH_3CO تجاه تفاعل التفكك يتفاعل هذا الجذر بنسبة كبيرة مكونا الاسيتالدهايد والأسيتون والداي أستيل ($CH_3COCOCH_3$) ، اذ يعتبر المصدر الرئيسي لتكون هذه المركبات .

وبما أن ناتج هذه المركبات في خلات المثيل قليل جدا فلقد أقترح البعض بأن هذا الجذر قد يتكون بطاق كافية تستطيع أن تفككه في الحال بموجب المرحلة الاولي المبينة اعلاه. تشمل تفاعلات الجذور الحرة المتكونة نتيجة المراحل الاولية الخطوات التالية :

$$.CH_3 + CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2COOCH_3 \ (CH_3COO\dot{C}H_2 \text{ أو})$$

$$.H + CH_3COOCH_3 \rightarrow H_2 + \dot{C}H_2COOCH_3 \ (CH_3COO\dot{C}H_2 \text{ أو})$$

$$.CH_3 + \dot{O}CH_3 \longrightarrow CH_3OCH_3$$

$$\longrightarrow CH_4 + HCHO$$

$$.H + \dot{O}CH_3 \longrightarrow H_2 + HCHO$$

$$2\dot{O}CH_3 \longrightarrow CH_3OH + HCHO$$

$$2\dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

وبمساعدة تجارب اضافة المواد الكاسحة نستطيع أن نميز بين تكون النواتج الجزيئية المتكونة من تفاعلات الجذور الحرة داخل العناقيد وتلك المتكونة من تفكك الحالة المثارة فمثلا يتكون الايثان بواسطة أحد التفاعلين التاليين أو كلاهما :

$$2\dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

$$CH_3COOCH_3^* \longrightarrow C_2H_6 + CO_2$$

فبوجود اليود كمادة كاسحة للجذور الحرة لا يختزل ناتج الايثان كثيرا (G=0.27) عندئذ نستطيع القول بأن الايثان يتكون بواسطة أي من التفاعلين المقترحين بينما في حالة التحلل الاشعاعي لبخار خلات الميثيل (قيمة – G للايثان = 0.43) يختزل الايثان اختزالا ملحوظا بوجود اليود G = 0.04) .

10 – المواد الكاربونيلية (الأسيتون) :

تتألف نواتج التحلل الاشعاعي الرئيسية للأسيتون من الهيدروجين (G =0.88) والميثان (G=2.62) والايثان (G=0.48) وأول اوكسيد الكربون (G =0.84) وتشمل النواتج الغازية الثانوية (قيمة – G أقل من 0.02) علي الاستيلين والاثيلين ومثيل الاستيلين والبروبان والبروبين. وتتمثل المراحل الاولية لتحلل الاسيتون اشعاعيا بالمعادلات التالية :

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}O + \dot{C}H_3 \rightarrow 2\dot{C}H_3 + CO$$
$$\longrightarrow H. + \dot{C}H_2COCH_3$$

ويدل تأثير المادة الكاسحة علي نواتج التحلل الاشعاعي للأسيتون علي أن حوالي 85 % من ناتج الميثان يتكون بموجب التفاعل التالي :

$$\dot{C}H_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + .CH_2COCH_3$$

أما الباقي فيتكون من تفاعل جذور المثيل الساخنة التي تتفاعل بنفس الطريقة أعلاه أو من تفاعل الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة كما يلي :

$$CH_3COCH_3^+ + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3COCH_4^+ + .CH_2COCH_3$$

$$CH_3COCH_4^+ + e^- \longrightarrow CH_3CO^{\cdot} + CH_4$$

أما نقصان ناتج الهيدروجين بوجود المادة الكاسحة فيكون قليلا نسبيا مما يؤيد اقتراح تكون الهيدروجين نتيجة تفاعلات ذرات الهيدروجين مع جزيئة الأسيتون أي السلب الهيدروجيني .

$$H. + CH_3COCH_3 \longrightarrow H_2 + .CH_2COCH_2$$

ومن المحتمل تفاعل ذرات الهيدروجيني بنفس الوقت تفاعلا اضافيا مع جزيئة الأسيتون كما في المعادلة التالية قد يكون هذا التفاعل منافسا للتفاعل أعلاه .

$$H. + CH_3COCH_3 \longrightarrow C^{\cdot}HOHCH_3$$

فلذلك يجب أن تكون هناك أحتمالية ثانية لتكون غاز الهيدروجين غير تفاعل ذرات الهيدروجين مع جزيئة الأسيتون. أما ناتج غاز الايثان فلا يتغير بوجود المادة الكاسحة ومن المحتمل تكونه من تفاعل جذور المثيل داخل العناقيد . كما وقد وجد أن النواتج الغازية وناتج $CH_3CH_2COCH_3$ تعتمد علي انتقال الطاقة الخطي (LET) ومعدل جرعة الاشعاع ان ناتج كل من الايثان و $CH_3CH_2COCH_3$ النسبي يزداد بازدياد LET ومعدل جرعة الاشعاع بينما يقل ناتج الميثان بزيادتهما.

فبازدياد انتقال الطاقة الخطي تشجع تفاعلات الجذور الحرة المتكونة في العناقيد المتجاورة علي نفس مسار الدقيقة الاشعاعية فيما بينها وبازدياد معدل جرعة الاشعاع

تزداد تفاعلات الجذور الحرة المتكونة في العناقيد علي المسارات المختلفة للدقيقة الاشعاعية. لذلك فان تفاعلات تكون الايثان و $CH_3CH_2COCH_3$ تنافس بقوة تفاعل الجذر الحر مع جزيئة الأسيتون لتكون الميثان بقيم عالية لمعدل جرعة الاشعاع وانتقال الطاقة الخطي للاشعة المستعملة في التحلل الاشعاعي .

$$2.CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

$$.CH_3 + .CH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COCH_3$$

11- السوائل الأروماتية (البنزين ومشتقاته) :-

تظهر المركبات الاروماتية استقرارا تجاه الاشعة المؤينة بالمقارنة مع المركبات الأليفاتية وذلك بسبب وجود مدارات π - في نظام حلقة البنزين التي تختزل أحتمالية تفكك الحالة المثارة أو الحالة الايونية للجزيئة الأروماتية اذ تفضل بعثرة الطاقة بطرق أخري غير تفككها ويؤيد ذلك الطيف الكتلي للايونات الأروماتية التي تظهر ميلا قليلا للتفكك الي أجزاء أصغر. ويبين الجدول التالي قيم G - المنخفضة لنواتج التحلل الاشعاعي للبنزين .

قيم -G لنواتج تحلل البنزين عند تعرضه للأشعة الألكترونية

الناتج	قيمة G -
الهيدروجين	0.036
الأستيلين	0.020
* مواد بوليمرية	0.75

كما ان الناتج الرئيسي لتحلل البنزين عبارة عن مادة سائلة ولزجة صفراء ويعتقد بأنها تحتوي علي مركبات ذات ذرات كربون مساوية الي 12 (ثنائي الفنيل $C_{12}H_{10}$ وفنيل السايكلوهيكسادايين $C_{12}H_{12}$ وفنيل السايكلوهيكسين $C_{12}H_{14}$ ومركبات ثنائية الحلقة غير أروماتية) .

ومركبات ذات ذرات كربون مساوية الي 18 ومواد أخري ذات أوزان جزيئية عالية ويزداد معل الوزن الجزيئي للخليط بازدياد جرعة الاشعاع الممتصة. لم تحدد ميكانيكية تحلل البنزين بدقة لحد الآن ويعتقد بأنها تشمل علي التفاعلات التالية :

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6^+ + e^- \longrightarrow C_6H_6^*$$

$$\longrightarrow C_6H_6^*$$

$$C_6H_6 + C_6H_6^* \longrightarrow 2C_6H_6$$

$$C_6H_6^* \longrightarrow \dot{C}_6H_5 + H.$$

$$\longrightarrow C_2H_2 + ?$$

$$H. + C_6H_6 \longrightarrow \dot{C}_6H_7$$

$$2H. \longrightarrow H_2$$

$$\dot{C}_6H_5 + \dot{C}_6H_7 + C_6H_6 \longrightarrow \text{polymer}$$

$$C_6H_6^* + C_6H_6 \longrightarrow \text{polymer}$$

وقد أثبتت تجارب اضافة المواد الكاسحة للجذور مثل اليود تكون

الجذور الحرة خلال تحلل البنزين اشعاعيا اذ تقدر قيمة – G لهذه الجذور بحوالي (0.4) أو (0.7) وتعتبر هذه الجذور من المصادر الرئيسية التي تكون المواد البوليمرية. أما الهيدروجين فيعتقد تكونه بالتفاعلين التاليين :

$$C_6H_6^* + C_6H_6^* \longrightarrow H_2 + C_6H_{10}$$

$$\longrightarrow H_2 + \text{radicals}$$

ولقد أقترح تكون الهيدروجين بموجب التفاعلين السابقين أيضا من قبل العالم بيرنز وذلك لتفسير التغير في قيمة – G للهيدروجين بتغير انتقال الطاقة الخطي للأشعة كما هو مبين في الجدول التالي :

تأثير انتقال الطاقة الخطي على قيم – G لنواتج تحلل البنزين بدرجة 25م

الناتج	قيم – G			
	أشعة جاما بدرجة 35م	الكترونات معجلة مليون الكترون فولت	أشعة المفاعل النووية	النويات المرتدة $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$
الهيدروجين	0.039	0.04	0.14	0.57
الأستيلين	0.019	0.02	0.07	0.26
C_6H_6–	0.94	0.85	1.3	2.1

وتتحلل الكيلات البنزين اشعاعيا بطرق مماثلة لتحلل البنزين وبقيم – G واطئة لنواتج التحلل كما هو موضح في الجدول التالي :

قيم – G لنواتج تحلل بعض الكيلات البنزين السائلة عند تعرضها للأشعة الألكترونية المعجلة

المركب	قيـــم – G			
	الغاز الكلي	الهيدروجيني	الميثان	البوليمر
السايكلوهيكسان	6	5.7	0.05	4.5
البنزين	0.056	0.036	0	0.75
التولووين	0.14	0.13	0.008	1.10
الميسيتيلين	0.26	0.24	0.20	.....
$C_6H_3(CH_3)_3$				
أثيل البنزين $C_6H_5C_2H_5$	0.21	0.18	0.03	.....
أيسوبروبيل البنزين				
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	0.03	0.18	0.09	1.7
ثالثي بيوتيل البنزين				
$C_6H_5C(CH_3)_3$	0.19	0.11	0.07	.....

obeikandl.com

الأسئلـــــــة

1- أكتب مذكرات وافية عن ما يأتي :

أ- حاسبة الالكترونات العضوية .

ب- هروب الالكترون من العناقيد .

ج- تفاعل الأصناف الأولية مع جزيئة المذيب .

2- وضح نواتج التحلل الاشعاعي لبخار وسائل الهكسان العادي عند تعرضهما للأشعة الالكترونية .

3- بين بالمعادلات ميكانيكية التحلل الاشعاعي للهيكسان .

4- اذكر مع الشرح عملية التحلل الاشعاعي لسائل السيكلوهكسان .

5- اشرح بالمعادلات عملية التحلل الاشعاعي للسوائل الهيدروكربونية الأليفاتية غير المشبعة .

6- وضح مع الشرح ما الذي يحدث عند تسليط الأشعة المؤينة علي كل مما يأتي .

أ- يوديد الميثيل ويوديد الأيثيل .

ب- بروميدات وكلوريدات البيوتيل .

ج- رابع كلوريد الكربون

د- الكلوروفورم .

7- " تتلاقي أوجه الشبه بين التحلل الاشعاعي للكحول الميثيلي والماء "
اشرح العبارة السابقة شرحاً وافياً .

8- بين تأثير الأشعة والتحلل الاشعاعي لكل من الكحول الايثيلي والايثيرات والأحماض العضوية والاسترات والكيتونات والبنزين .

obeikandl.com