2025 الفصل الأول

① $A + h\nu \longrightarrow D_1 + D_1$ $2\delta_1 I_a$ العملية الأولية

② $D_1 + B \longrightarrow C + D_2$ k_2 نمو السلسلة

③ $D_2 + A \longrightarrow C + D_1$ k_3

انهاء السلسلة في الوسط المتجانس

④ $D_1 + S \longrightarrow A$ k_4 (A)

" " بإعادة الارتباط المتجانس في حجم التفاعل

⑤ $D_1 + D_1 + M \longrightarrow A + M$ k_6

$$\frac{dc}{dt} = k_2[D_1][B] + k_3[D_2][A]$$

من أجل طاقة ④ $k_2 \ll k_3$ وبالتالي k_2 تحدد لسرعة التفاعل

نطبق مبدأ الحالة المستقرة على D_1

$$2\delta_1 I_a + k_3[D_2][A] = k_2[D_1][B] + k_4[D_1][S]$$

نطبق مبدأ الحالة المستقرة على (D_2)

$$k_2[D_1][B] = k_3[D_2][A]$$

بالجمع

$$2\delta_1 I_a = k_4[S][D_1]$$

$$[D_1] = \frac{2\delta_1 I_a}{k_4[S]}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[D_1][B] + k_3[D_2][A]$$

$$= 2k_2[D_1][B]$$

$$= \frac{4 k_2 \delta_1 I_a [B]}{k_4[S]}$$

$$\delta_c = \frac{1}{I_a}\frac{d[C]}{dt}$$

$$\delta_c = \frac{4 k_2 \delta_1 [B]}{k_4[S]}$$

معادلة من مرتبة الصفر بالنسبة لـ B و 1 بالنسبة لـ k_2 هو ثابت سرعة التفاعل

[S] تابع لمقلوب الكبريت ولسرعة التفاعل

ارتباط السلسلة بإعادة الترابط المتجانس في حجم التفاعل

$$5\quad D_1 + D_1 + M \longrightarrow A + M \qquad k_6$$

نطبق مبدأ الحالة المستقرة على D_1

$$2\delta_1 I_a + k_3[D_2][A] = k_2[D_1][B] + 2k_6[D_1]^2[M]$$

نطبق مبدأ الحالة المستقرة بالنسبة لـ D_2

$$k_2[D_1][B] = k_3[D_2][A]$$

$$[D_1] = \left[\frac{\delta_1 I_a}{k_6[M]}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2[D_1][B] + k_3[D_2][A] = 2k_2[D_1][B]$$

$$= 2k_2\left[\frac{\delta_1 I_a}{k_6[M]}\right]^{\frac{1}{2}}[B]$$

$$\delta_c = \frac{dc}{I_a \cdot d[\ ]} \Rightarrow \delta_c = \frac{2k_2}{I_a}\left[\frac{\delta_1 I_a}{k_6[M]}\right]^{\frac{1}{2}}[B]$$

$$\delta_c = 2k_2\left[\frac{\delta_1}{I_4 \cdot k_6[M]}\right]^{\frac{1}{2}}[B]$$

من ① و ⑤ هو مقدار $I_a^{\frac{1}{2}}$

إذا تناسب سرعة الهدرة مع $I_a^{\frac{1}{2}}$ فتكون العلة لإنهاء السلسلة بإعادة الترابط

" " " " δ_c تكون " " " " " "

" " " " I_a تكون " " " " " "

تفاعلات الإثارة طاقة ضوئية ثارة

1- الفلورة $A^* \longrightarrow A + h\nu$

2- الإصطدام $A^* + M \longrightarrow A + M$

3- تفكك $A^* \longrightarrow D_1 + D_2$

4- اصطدام بجسيم أخرى $A^* + M \longrightarrow D_1 + D_2 + M$

5- إعادة ترابط $A^* \longrightarrow B$

6- تفاعل مع جزيئات $A^* + B \longrightarrow C$

التفاعلات الثلاثية

إعادة الإتحاد $D_1 + D_2 + M \longrightarrow A + M$

تفاعلات صنع وسط تكونه A $\delta_2 < 1$

$D_1 + B \longrightarrow A + C$ $\delta_2 < 1$

تفاعلات غير سلسلة بدون اشتراك A

$D_1 + D_2 \longrightarrow B + C$ $\delta_2 = 1$

$D_1 + D_2 \longrightarrow B$

$D_1 + D_2 \longrightarrow C$

$D_1 + B \longrightarrow C$

تفاعلات غير سلسلية تشمل جزيئات A

$D_1 + A \longrightarrow B + C$ $\delta_2 = 2$ و 3

تفاعلات سلسلة بدون اشتراك جزيئات A

$D_1 + B \longrightarrow E + D_2$ $\delta_2 > 1$

$D_2 + C \longrightarrow E + D_1$

تفاعلات سلسلة باشتراك جزيئات A

$A \longrightarrow B + D_2$ $\delta_2 >> 1$

$A \longrightarrow C + D_1$

والفرق في المعادل الكيمي المهم
كعامل التفاعل الضوئي

D_2 نعوض عن التركيز

$$k_2[D_1][B] = k_3[D_2][A] \quad (1)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2[D_1][B] + k_3[D_2][A] = 2k_2[D_1][B] \quad (2)$$

نعيد التفاعل المهم منفرداً ونظن منه ناتج بسرعة D_1

$$2k_1[A][M] + k_3[D_2][A] = k_2[D_1][B] + 2k_6[D_1]^2[M] \quad (3)$$

بالتعويض في (1)

$$k_2[D_1][B] = k_3[D_2][A]$$

$$2k_1[A][M] = 2k_6[D_1]^2[M]$$

$$D_1 = \left\{\frac{k_1[A]}{k_6}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

بالتعويض في (2)

$$\frac{dc}{dt} = 2k_2\left\{\frac{k_1[A]}{k_6}\right\}^{\frac{1}{2}}[B] \quad (4)$$

ناتج حالة السير المتوازن للتفاعلين الضوئي والحراري

$$2\gamma_1 I_a + 2k_1[M][A] + k_3[D_2][A] = k_2[D_1][B] + 2k_6[D_1]^2[M]$$

بالتعويض في (1)

$$[D_1] = \left\{\frac{\gamma_1 I_a}{k_6[M]} + \frac{k_1}{k_6}[A]\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\frac{dc}{dt} = 2k_2\left\{\frac{\gamma_1 I_a}{k_6[M]} + \frac{k_1}{k_6}[A]\right\}^{\frac{1}{2}}[B]$$

أو

بمقارنة (2) مع 6

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{dc}{dt}\right) - \left(\frac{dc}{dt}\right) = 2k_2\left\{\frac{\gamma_1 I_a}{k_6[M]}\right\}^{\frac{1}{2}}[B]$$

في الظلام — متفاعل