الباب الثاني
حركيات الاهتزاز والاهتزاز

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الثاني

" حركيات الامتزاز والابتزاز "

مقدمـــــة :

تفيد دراسة حركيات الامتزاز والابتزاز **Desorption** في معرفة حركـــة الارتباط الخاصة بالدقائق الممتزة على السطح، والفائدة هذه تبرر إجراء الدراسات الكثيرة الخاصة بحركيات الامتزاز والابتزاز لأنظمة الامتزاز المختلفة .

واستنادًا على النظرية الحركية للغازات فإنه يمكن التعبيـــر عـــن ســـرعة اصطدام جزيئات غاز بسطح عند ضغط **p** بدلالة عدد الجزيئـــات **n** المـــصطدمة بسنتمتر مربع واحد من السطح في الثانية الواحدة $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ حيث **m** تمثل كتلـــة الجزيئة الواحدة من الغاز :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2\pi m k T)^{1/2}} \qquad \dots (10)$$

على فرض أن **s** يمثل احتمالية الالتـــزاق **Sticking Probability** وهـــو احتمال أن الجزيئة المصطدمة بالسطح تعاني امتزازًا عليه وتؤثر احتمالية الالتزاق هذه على سرعة الامتزاز (r_a) كما في :

$$r_a = s \frac{p}{(2\pi m k T)^{1/2}} \qquad \dots (11)$$

وتتأثر احتمالية الالتزاق بعدة عوامل وهي كما يلي :

أولاً : إذا كانت عملية الامتزاز تحتاج إلى طاقة تنشيط فإن الجزيئات التـــي تعـــاني الامتزاز تقتصر على تلك التي تمتلك طاقة التنشيط .

ثانيًا : تعميـــق بعـــض صـــيغ وتراكيـــب المعقـــد المنـــشط حـــدوث الامتـــزاز على السطح رغـــم تـــوفر طاقـــة التنـــشيط اللازمـــة للامتـــزاز . وهـــذا

obeikandl.com

يعني أن تراكيبًا معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الامتزاز .

ثالثًا : تكون للجزيئة التي تصل إلى السطح طاقة حركية، وبالمقابل فإن امتزازها يكون مصحوبًا بانبعاث حرارة . لهذه الأسباب فإن الامتزاز يتم فقط إذا أمكن التخلص من الطاقة الفائضة بسرعة كافية، وبخلافه فإن الجزيئة تقلع ثانية من السطح وتعود إلى الحالة الغازية .

رابعًا : تكتسب احتمالية الالتزاق (s) قيمًا مختلفة على السطح غير المتجانس تبعًا لاختلاف مواقع الامتزاز عليه .

خامسًا : لابد للجزيئة المصطدمة بالسطح أن تجد موقعًا ملائمًا ليتم امتزازها عليه . وينطبق هذا بصورة خاصة على الامتزاز الكيميائي حيث تحتاج العملية إلى مثل هذه المواقع . والمواقع المعينة هنا هي تلك التي تكون مشغولة بالامتزاز والتي لها القدرة على امتزاز الدقائق عليها .

ويعبر عن احتمالية الالتزاق (s) بالنسبة للامتزاز الذي يحتاج إلى طاقة تنشيط وفق المعادلة :

$$s = \sigma(\theta)\, f(\theta)\, \exp[-\Delta E(\theta)/RT] \qquad \ldots (12)$$

حيث ($\Delta E(\theta)$) يمثل طاقة التنشيط ويمكن أن تكتب بشكل E و ($f(\theta)$) جزء السطح المناسب للامتزاز و ($\sigma(\theta)$) يمثل معامل التكثيف **Condensation Coefficient** . وتعتمد جميع هذه المقادير على مقدار تغطية السطح (θ) ، ولذا تكون سرعة الامتزاز :

$$r_a = \frac{p}{(2\pi m k T)^{1/2}}\, \sigma(\theta)\, f(\theta)\, \exp[-E/RT] \qquad \ldots (13)$$

وإذا حدث امتزاز الجزيئة على موقع واحد فإن السطح الخالي يتناسب مع ($1-\theta$) باعتبار أن الجزء المغطي من السطح هو θ وعليه يكون احتمال امتزاز الجزيئة على السطح متناسبًا مع ($1-\theta$) ، أي أن :

$$f(\theta)\ \alpha\ (1-\theta) \qquad \ldots (14)$$

وقد تعاني الجزيئة الممتزة تفككًا عند السطح بحيث تشغل الدقائق الناتجة من التفكك موقعين على السطح، وعندئذ يكون احتمال امتزاز الدقائق الممتزة على المواقع الخالية :

$$f(\theta)\ \alpha\ (1-\theta)^2 \qquad \ldots (15)$$

وتبني المعادلة الأخيرة بافتراض أن الجزيئة الممتزة تستطيع الحركة على السطح حتى تجد موقعين متجاورين خاليين حيث يتم امتزاز الدقيقتين الناتجتين من التفكك عليهما . أما إذا كانت الجزيئة التي تعاني الامتزاز غير قادرة على الحركة على السطح ، فإن :

$$f(\theta)\ \alpha\ \frac{z}{z-\theta}\ (1-\theta)^2 \qquad \ldots (16)$$

حيث **z** يعبر عن عدد المواقع المجاورة لأي موقع خال على السطح .

وتعتمد قيمة **E** في المعادلة **(13)** على مدى التغطية **(θ)** . وتتغير قيمة **E** خطيًا مع **θ** بالنسبة للسطوح المتجانسة وفق المعادلة :

$$E = E_O + a\ \theta \qquad \ldots (17)$$

ولابد من تكامل المقدار الأخير على مدى توزيع طاقات التنشيط على السطح بالنسبة للسطوح غير متجانسة . ويصعب حساب معامل التكثيف **α** نظريًا ، إلا أن محاولات جرت لحساب قيمته في ضوء نظرية المعقد المنشط .

واستنادًا على هذه النظرية فإن الجزيئة الحرة **(A)** التي تعاني الامتزاز على سطح **(S)** لابد أن تكون معقدًا منشطًا **Activated Complex** مثل **$(AS)^*$** قبل أن تتحول إلى جزيئة ممتزة على السطح . ويفهم من هذا أن الجزيئة الحرة لابد لها أن تجتاز حاجزًا من الطاقة ارتفاعه **E** .

وتكون جزيئات المعقد المنشط في حالة اتزان مع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل . والمواد المتفاعلة هنا تتمثل في جزيئات المادة

(A) في الحالة الغازية ، وفي مواقع الامتزاز الخالية (S) التي تصلح للامتزاز عليها . أما ناتج التفاعل فإنه يتمثل بالجزيئة الممتزة . وعليه يمكن التعبير عن عملية الامتزاز في ضوء نظرية المعقد المنشط كما في :

$$A + S \rightleftharpoons (AS)^*$$

فتكون سرعة الامتزاز (r_a) كما في :

$$r_a = k^* c_A c_S \qquad \dots (17)$$

والتي تتمثل بسرعة تكوين المعقد المنشط باعتبارها الخطوة المقررة في عملية الامتزاز ، وعلى فرض تكوين طبقة ممتزة غير قادرة على الحركة .

ويعبر المقدار k^* عن ثابت السرعة النوعي للتفاعل المؤدي إلى تكوين المعقد المنشط، ويعبر عنه بـ :

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{{}^f(AS)^*}{{}^f A \, {}^f B} \exp(-E/RT) \qquad \dots (18)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان و h ثابت بلانك **Plank's Constant** و f هو دالة التجزئة **Partition Function** لجزيئة قياسًا بحالة الأساس **Ground State** وتكون سرعة الامتزاز :

$$r_a = c_A c_S \frac{kT}{h} \frac{{}^f(AS)^*}{{}^f A \, {}^f B} \exp(-E/RT) \qquad \dots (19)$$

ويتضح معنى معامل التكثيف (σ (θ عند مقارنة المعادلة **(12)** بالمعادلة الأخيرة **(19)** ، كما ويلاحظ من المقارنة أن دالة التجزئة للمعقد المنشط ${}^f(AS)^*$ تعبر عن خواص نوعية للمعقد المنشط والتي تتمثل بحرياته الاهتزازية والدورانية .

وقد أهملت الحرية الانتقالية من المعقد المنشط بالافتراض، عند وضع المعادلة **(18)** كما أن طبقة الامتزاز غير قادرة على الحركة . ويلاحظ من المعادلة (**19**) أن سرعة الامتزاز تكون كبيرة إذا كانت

onelikanal.com

قريبة من الصفر، وإن عملية الامتزاز تعتمد عندئذ على السرعة التي تنتقل بها الجزيئات في الحالة الغازية .

أما طاقة تنشيط الابتزاز **Desorption** فإنها تساوي طاقة الابتزاز الكيميائي E_c أو طاقة الابتزاز الطبيعي E_p وذلك في حالة الامتزاز غير المنشط . أما في حالة الامتزاز المنشط لهذا تساوي $E_c + \Delta E$.

وتعتمد سرعة الابتزاز r_d على تركيز الدقائق المرتبطة بالسطح، أي تتناسب مع مدى التغطية θ ، وبصورة أدق مع $f(\theta)$ ، وعليه تكون :

$$r_d = \sigma(\theta)\, f^{\setminus}(\theta)\, \exp(\Delta E^{\setminus}(\theta) / RT) \qquad \ldots (20)$$

ويسمى المقدار $\sigma(\theta)$ بمعامل الابتزاز **Desorption Coefficient** . ويمكن كتابة طاقة تنشيط الابتزاز بشكل $E^{\setminus}$.

الميكانيكا الإحصائية للامتزاز والابتزاز :

يعبر عن الاتزان بين مادتين **A** و **B** في المعادلة : $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$ بدلالة نسبة تركيز أحداهما إلى الأخرى . والنسبة هذه تساوي نسبة احتمال وجود الجزيئات بحالة **B** إلى احتمال وجودها بحالة **A** ، أي بدلالة نسبة دالة التجزئة للمادة **B** (f_B) إلى دالة التجزئة للمادة **A** (f_A) كما في :

$$K_c = \frac{C_B}{C_A} = \frac{f_B}{f_A} \qquad \ldots (21)$$

حيث K_c ثابت الاتزان للتفاعل بدلالة التراكيز ونفترض هذه المعادلة أن تكون مستويات الطاقة لجزيئات **A** و **B** مقدرة قياسًا إلى نفس مستوى طاقة الصفر . فالمعروف أن يجري قياس الطاقة نسبة إلى طاقات الجزيئات عند الصفر المطلق .

وبتطبيق هذا المبدأ ، وباعتبار **E** حاصل طرح الطاقة E_B من

الطاقة E_A للجزيئات **A , B** عند الصفر المطلق، فإنه يمكن كتابة المعادلة **(21)** بالشكل التالي :

$$K_c = \frac{C_B}{C_A} = \frac{f_B}{f_A}\, e^{-E/RT} \qquad \text{... (22)}$$

وتنتج المعادلة **(22)** بسبب إدخال المقدارين $e^{-E_A/RT}$ و $e^{-E_B/RT}$ في دالتي التجزئة f_A و f_B على التوالي .

ويمكن التعبير عن دالة التجزئة لجزيئة بدلالة الدوال المنفصلة المعبرة عن درجات الحرية الانتقالية (f_T) والدورانية (f_R) والاهتزازية (f_y) كما في :

$$f = f_T\, f_R\, f_y \qquad \text{... (23)}$$

ويجري تعريف دالة التجزئة الانتقالية **Translational Partition Function** بالنسبة للجزيئة التي تمتلك درجة واحدة من الحرية الانتقالية وعلى امتداد محور واحد وفق المعادل :

$$f_{T1} = \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h}\ \ell_1 \qquad \text{... (24)}$$

حيث **m** كتلة الجزيئة، **L1** المسافة على المحور الذي قد تتحرك الجزيئة على امتداده . وعندما تكون الحركة الانتقالية ضمن مجال محدد بثلاثة أبعاد متعامدة تصبح دالة التجزئة حصيلة الدوال على الأبعاد الثلاثة $\ell_1 . \ell_2 . \ell_3$ كما في :

$$f_T = \frac{(2\pi m k T)^{3/2} V}{h^3} \qquad \text{... (25)}$$

حيث $V = \ell_1 . \ell_2 . \ell_3$ الذي يمثل حجم الإناء الذي قد تتحرك فيه الجزيئة .

وتعطي دالة للتجزئة الدورانية **Rotational Partition Function f_R** بالنسبة للجزيئة المستقيمة التي تمتلك درجتين من الحرية الانتقالية بالمعادلة :

$$f_R = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \qquad \dots (26)$$

حيث **I** هو عزم القصور الذاتي **Moment of Imertia** كما ويعبر عن دالة التجزئة الاهتزازية **Vibrational Partition Function** عندما يكون الاهتزاز بتردد ν بالمعادلة :

$$f_y = (1 - e^{-h\nu / kT})^{-1} \qquad \dots (27)$$

وعندما يكون ν صغيرًا بحيث أن $h\nu << kT$ فإن $f\nu$ يقترب من المقدار $kT / h\nu$ أما إذا كان ν كبيرًا بحيث أن $h\nu > kT$ فإن $f\nu$ يقترب من الواحد الصحيح .

وقد ذكرنا سابقًا أن انتقال الجزيئة من حالة غازية إلى حالة جزئية ممتزة على السطح لابد أن تتم ، وفق نظرية المعقد المنشط، من خلال تكوين المعقد المنشط واجتياز الجزيئة الغازية لحاجز من الطاقة يتمثل بطاقة تنشيط الامتزاز . كما وبينا أن الجزيئات المنشطة التي توجد عند قمة حاجز الطاقة تكون في حالة إتزان مع الجزيئات الغازية ومع المواقع الخالية على السطح .

ويفترض أن يعاني المعقد المنشط اهتزازًا بتردد ν وباتجاه عمودي على السطح وهذا النوع من الاهتزاز له مميزات غير مألوفة، إذ تقل الطاقة الكامنة للجزيئة المنشطة عند اقترابها من السطح أو عند ابتعادها عنه وتصبح عندئذ في حالة أكثر استقرارًا مما كانت عليها .

وعلى عكس الاهتزازات الطبيعية . فإن الاهتزاز المشار إليه هنا لا ينطوي على القوة التي تعمل على إعادة الجزيئة إلى حالتها السابقة، وأن كل اهتزاز في المعقد المنشط يسبب إما امتزازًا على السطح أو ابتزازًا عنه . ولذا يعتبر ν التردد الذي يتفكك به المعقد المنشط .

فإذا كان C^* يمثل تركيز المعقد المنشط في السنتمتر المربع الواحد من السطح فإن سرعة الامتزاز على وحدة السطح (r_a) تكون :

$$r_a = \nu C^* \quad \text{... (28)}$$

وتكون سرعة الابتزاز r_d :

$$r_d = \nu C^* \quad \text{..... (29)}$$

ويتم التعبير عن νC^* بدلالة دوال التجزئة المختلفة .

سرعة الامتزاز :

١ – معقد منشط قادر على الحركة والتنقل :

نفترض أن N_S يمثل عدد جزيئات مادة بحالة غازية في حجم V سنتمتر مكعب، وأن N_S و N^* يمثلان على التوالي عدد المواقع الخالية وعدد المعقدات المنشطة على S سنتمتر مربع من سطح . وعلي ذلك يمكن تعريف الأنواع المختلفة من التراكيز كما في :

$\frac{N_g}{V} = C_g$ جزيئات الغاز في السنتمتر المكعب .

$\frac{N_s}{S} = C_S$ عدد المواقع الخالية في السنتمتر المربع الواحد من السطح .

$\frac{N^*}{S} = C^*$ عدد المعقدات المنشطة في السنتمتر المربع الواحد من السطح .

وعندما يحل الاتزان على سطح متجانس بين المعقدات المنشطة وجزيئات الغاز والمواقع الخالية على السطح ، فإنه يعبر عن ثابت الاتزان K^* بالعلاقة :

$$K^* = \frac{C^*}{C_g C_S} = \frac{N^*}{(N_g / V) N_S} = \frac{f^*}{(f_g / V) f_S} \quad \text{... (30)}$$

حيث f يعبر عن دالة التجزئة الكاملة للدقائق المختلفة . وإذا رمز لدالة تجزئة الغاز في وحدة الحجم f_g / V بـ F_g ، وبعد فصل طاقات نقطة الصفر من دوال التجزئة تصبح :

$$\frac{C^*}{C_g C_S} = \frac{f^*}{F_g f_S} e^{-E/RT} \quad \text{... (31)}$$

obeikandl.com

حيث **E** طاقة تنشيط الامتزاز .

ويشتمل f^* على مقدار يخص الاهتزاز العمودي على السطح . ولما كان الاهتزاز هذا يؤدي إما إلى حالة الامتزاز أو إعادة الجزيئة المنشطة إلى حالتها العادية فإن الاهتزاز العمودي يكون ذا تردد منخفض ، وتكون قيمته في دالة التجزئة مساوية $\frac{kT}{h\nu}$. وعند فصل المقدار المكافئ للاهتزاز العمودي من f^* يكون :

$$\frac{C^*}{C_g C_S} = \frac{kT}{h\nu} \frac{f^*}{f_g f_S} e^{-E/RT} \quad \ldots (32)$$

حيث f^* في المعادلة الأخيرة لا يشتمل على المقدار الخاص بالاهتزاز العمودي . وتكون سرعة الامتزاز الكيميائي r_a :

$$r_a = \nu C^* = C_g C_S \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^*}{f_g f_S} e^{-E/RT} \quad \ldots (33)$$

ويمكن تبسيط المعادلة **(33)** في ضوء ما يلي :

(١) يكون $kT = p$ بالنسبة للغاز المثالي .

(٢) طالما أن المعقد المنشط غير قادر على الحركة والتنقل فإن f^* لا يشتمل على مقادير تخص الانتقال أو الدوران بل يشتمل فقط على مقادير تتعلق بالاهتزازات الداخلية . ويكون تردد الاهتزاز بالنسبة للجزيئة العادية عاليًا بحيث أن $f^* = 1$.

(٣) الاهتزازات الخاصة بالسطح الصلب تكون بترددات عالية بحيث أن $f_S = 1$.

(٤) يصبح المقدار F_g ، بعد فصل دالة التجزئة الانتقالية لوحدة الحجم منه كما في : $F_g = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} b_g$

حيث b_g يمثل دالة التجزئة للحركتين الدورانية والاهتزازية .

(٥) إذا كان المجموع الكلي للمواقع على سطح معين هو n_S

وإن كسرا مقداره $f(\theta)$ من هذه المواقع صالح للامتزاز الكيميائي ، فيكون : $C_S = n_S , f(\theta)$

وبإدخال المعلومات من **(1)** إلى **(5)** أعلاه في المعادلة **(33)** ينتج :

$$r_a = \frac{n_S h^2}{2\pi m k T b_g} \frac{P}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} f(\theta)^{-E/RT} \quad \ldots (34)$$

أو أن :

$$r_a = \frac{\delta P}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} f(\theta) e^{-E/RT} \quad \ldots (35)$$

حيث :

$$\sigma = \frac{n_S h^2}{2\pi m k T b_g}$$

حيث σ هو معامل التكثيف . وتبلغ قيمة n_S في الحالة الاعتيادية حوالي 10^{15} موقعًا للسنتمتر المربع من السطح، كما وتكون قيمة المقدار $h^2 / 2\pi m kT$ في درجة حرارة الغرفة بالنسبة للجزيئات الصغيرة في حدود 10^{-16} ، كما وأن قيمة b_g تكون في حدود 10^4 ويمكن من هذه الأرقام الحصول على قيمة $\sigma = 10^{-5}$. وعندما تكون الدقيقة التي تعاني الامتزاز بحالة ذرية، كما هو الحال مع أبخرة الفلزات، فإنها لا تمتلك طاقة دورانية أو اهتزازية، ولذا فإن $b_g = 1$ ، وعليه تكون قيمة σ في درجة الحرارة العادية حوالي 10^{-1} .

٢ – معقد قادر على الحركة والتنقل :

هناك نوعان متطرفان من قدرة الحركة والتنقل على سطح . فقد تكون الجزيئة قادرة على الحركة على عموم السطح ، أو أن تقتصر على الحركة ضمن مساحة الموقع الواحد (موقع الامتزاز حيث تلتصق الجزيئة به) ولكن الجزيئة تكون في الحالة الأخيرة قادرة على القفز من موقع إلى آخر .

وهذا النوع من القدرة الحركية ضمن مساحة الموقع الواحد مع إمكان القفز إلى موقع مجاور ينطبق على الامتزاز الكيميائي ، وفي هذه الحالة يمكن اختصار

المعادلة **(33)** في ضوء المعلومات التالية :

$$C_g\, kT = P \,,\; fs = 1 \,,\; Cs = n_S \,.\, f(\theta) \qquad (1)$$

$$F_g \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} b_g$$

(٢) وعندما يمتلك المعقد المنشط درجتين من الحرية الانتقالية ضمن مساحة الموقع الواحد البالغة **A** سنتمتر مربع حيث $A = 1/n_S$ ، وعندما تكون الحرية الدورانية والاهتزازية للمعقد المنشط مشابهة لها للجزيئة الغازية تصبح :

$$f^* = \frac{2\pi m kT}{h^2} \cdot \frac{1}{n_S} b_g$$

بحيث أن سرعة الامتزاز تكون :

$$r_a = \frac{P}{(2\pi m kT)^{\frac{1}{2}}} f(\theta)\, e^{-E/RT} \qquad \ldots (36)$$

وبمقارنة هذه المعادلة بالمعادلة **(35)** يتضح أن **σ** يساوي الواحد الصحيح .

٣- الامتزاز المصحوب بالتفكك :

بافتراض أن الجزيئة R_2 تعاني امتزازًا على سطح مصحوبًا بالتفكك وتكوين جذرين كل منهما **R** متصل بموقع **S** على السطح بحيث أن :

$$R_2 + S_2 \rightarrow R_2S_2^* \rightarrow 2RS$$

وبافتراض أن تكوين المعقد المنشط $R_2S_2^*$ يمثل الخطوة البطيئة في العملية تكون سرعة الامتزاز :

$$r_a = C_g C_{S_2} \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_g f_S} e^{-E/RT} \qquad \ldots (37)$$

وهذه المعادلة شبيهة بالمعادلة **(33)** بحيث أن **σ** يبقى غير متأثر بالتفكك .

سرعـــــة الابتـــــزاز :

لكي يمكننا التعبير عن سرعة الابتزاز نفترض أن الاتزان الإحصائي بين الجزيئات الممتزة والمعقدات المنشطة . والمعقد المنشط يعاني اهتزازًا عموديًا على السطح بتردد ν الذي يساوي التردد الذي يتفكك به المعقـد المنـشط . ولا تلعـب مواقع السطح دورًا في هذا التوازن . يعبر عن ثابت الاتزان K^* بـــ :

$$K^* = \frac{C^*}{C_a} = \frac{f^*}{f_a} \qquad \dots (38)$$

حيث f^* و f_a دالتا التجزئة للمعقدات المنشطة وللجزيئات الممتـزة علـى التوالي ، و C^* , C_a التركيزان المناظران . وبعد فصل طاقـات نقطـة الـصفر من f^* يكون المقدار $\frac{kT}{h\nu}$ معبرًا عن الاهتزاز العمودي على السطح بحيث أن :

$$\frac{C^*}{C_a} = \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_a} e^{-E'/RT} \qquad \dots (39)$$

حيث E طاقة تنشيط الابتزاز . كما وتصبح سرعة الابتزاز r_d :

$$r_d = \nu C^* = C_a \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_a} e^{-E'/RT} \qquad \dots (40)$$

يفرض أن $f(\theta)$ يمثل كسر المواقع التي يـتم منهـا الابتـزاز وإن n_S هو العدد الكلي للمواقع على **(1)** سنتمتر مربع من السطح فإن $C_a = n_S \cdot f'(\theta)$. وبإدخال العلاقة الأخيرة في المعادلة **(40)** ينتـج أن :

$$r_d = \delta f'(\theta) e^{-E'/RT} \qquad \dots (41)$$

$$\delta = n_S \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^*}{f_a}$$

ويتبين لنا حالتان هما كما يلي :

الحالـــة الأولـــى :

عندما تكون للمعقدات المنـشطة وللجزيئـات الممتـزة نفـس درجـات الحرية $f^* = f_a$ يصبح أن : $\sigma = n_S \frac{kT}{h}$

حيث يلاحظ أن σ يتناسب طرديًا مع درجة الحرارة المطلقة T . وعندما تكون $n_S = 10^{15}$ في **(1)** سنتمتر مربع تكون قيمة $\sigma = 6.24 \times 10^{-27}$ على السنتمتر المربع في الثانية الواحدة في درجة حرارة الغرفة، بينما تصبح قيمة σ في حدود 2.08×10^{28} في **1000** درجة مطلقة .

الحالة الثانية :

يكون المعقد المنشط مرتبطًا عادة بقوة أضعف من ارتباط الجزيئة الممتزة ، وعليه فإن المعقد المنشط يمتلك حرية أكبر على الحركة والتنقل ، وأن f^* / f_a يكون أكبر من الواحد الصحيح . وفي الحالة القصوى عندما يمتلك المعقد المنشط حرية انتقالية ودورانية ، بينما تفتقرا الجزيئة الممتزة إلى مثل هاتين الحريتين يكون المقدار f^* / f_a حوالي 10^3 إلى 10^4 ، وتكون قيمة σ عندئذ أكبر من القيمة المذكورة في الحالة الأولى بمثل هذا المقدار .

الابتزاز المصحوب بالإتحاد :

نفرض أن جذرين ممتزين من نوع R يتحدان عند الابتزاز من موقعيهما S على السطح لتكوين R_2 يكون :

$$2RS \rightarrow R_2S_2^* \rightarrow R_2 + S_2$$

وتكون سرعة الابتزاز :

$$R_d = \frac{kT}{h} C_a^2 \frac{f^*}{f_a^2} e^{-E'/RT} \qquad \dots (42)$$

ولما كان : $C_a^2 = n_S \cdot f^{\backslash}(\Theta)$ يكون :

$$\sigma = n_S \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_a^2}$$

وتظهر هنا ثلاث حالات :

الأولى : إذا كان كل من المعقد المنشط والجزيئة الممتزة غير قادرتين على الحركة والتنقل على السطح، يكون المقدار $f^* / f_a = 1$ وإن $\sigma = n_S kT / n$.

obeikandl.com

الثاني : يمتلك المعقد المنشط أحياناً قدرة على الحركة والتنقل، بينما يفتقر الجذر الممتز إلى مثل هذه القدرة، ولذا يكون $f_a = 1$ بينما تكون قيمة f^* أكبر من الواحد الصحيح . عليه يكون الابتزاز أسرع مقارنة بالحالة الأولى .

الثالث : عندما يمتلك كل من المعقد المنشط والجذور الممتزة قدرة على الحركة والتنقل . فإن درجتين من الحرية الانتقالية تختفيان نتيجة لتكوين المعقد المنشط ويصبح المقدار f^* / f_a^2 أصغر من الواحد الصحيح . وقد يتم تعويض ذلك بجعل دالة التجزئة الدورانية للمعقد المنشط مقداراً محسوساً في الوقت الذي لا تتجاوز قيمة هذه الدالة بالنسبة للجزيئة الممتزة على الواحد الصحيح . والتأثير الأول يكون عادة أكبر من التأثير الثاني مما يجعل الابتزاز أبطأ قياساً بالحالة الأولى .

obeikandl.com

" الأسئلـــــة "

١- " تفيد دراسة حركيات الامتزاز والابتزاز في معرفة حركة الارتباط الخاصـــة بالدقائق الممتزة علي السطح " اشرح ذلك شرحا وافياً مـــستعيناً بالمعـــادلات الرياضية .

٢- مستعيناً بالمعادلات الرياضية ، بين كيف يمكن ايجاد معامل الابتزاز ؟

٣- " يعبر عن الاتزان بين مادتين $\mathbf{B , A}$ بالمعادلـــة $\mathbf{A \rightleftharpoons B}$ بدلالـــة نـــسبة تركيز احداهما الي الأخري " بين كيف يمكن تطبيق الميكانيكـــا الاحـــصائية للامتزاز والابتزاز .

٤- اشرح شرحاً وافياً كيف يمكن ايجاد سرعة الامتزاز لمعقد نشط قـــادر علـــي الحركة والتنقل . وكذلك معقد قادر علي الحركة والتنقـــل : ثـــم الامتـــزاز المصحوب بالتفكك ؟

٥- اشرح شرحا وافياً كيف يمكن ايجاد سرعة الابتزاز وكذلك الابتزاز المصحوب بالاتحاد .

obeikandl.com