

الباب السابع  
دراسة الامتزاز  
باستخدام الطرق  
الثيرموديناميكية والطيفية

obeikandi.com

# الباب السابع

## دراسة الامتزاز باستخدام الطرق

### الثيرموديناميكية والطيفية

#### أيزوثيرمات الامتزاز :

عندما يعاني غاز ما امتزازاً على سطح في درجة حرارة معينة، فإنه يحدث في الغالب اتزان بين كمية الغاز التي عانت الامتزاز على السطح والكمية التي بقيت في الحالة الغازية، يتضح من هذا أن كمية الامتزاز في درجة حرارة ثابتة تصبح في حالة اتزان مع ضغط الاتزان للغاز الذي لم يعان الامتزاز .

وعند تزايد الامتزاز يتحقق اتزان جديد في نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للامتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقي بحالة حرة . فهناك أذن ضغوط اتزان مختلفة مناظرة لكميات الامتزاز المتعاقبة على ذلك السطح في درجة حرارة معينة . يستدل من هذا أن كمية الامتزاز تعتمد على ضغط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة ، وأن مثل هذه الاعتمادية تسمى بالأيزوثيرم **Isotherm** .

والمشكلة تكمن في صعوبة قياس ضغط الاتزان **Equilibrium Pressure** في حالات كثر كذلك التي تتعلق بالامتزاز الكيميائي الذي يحدث بشدة، حيث يصبح ضغط الاتزان منخفضاً جداً، إضافة إلى التفكك الذي قد يصاحب الامتزاز الكيميائي سيماً في درجات الحرارة العالية . ويفيد الأيزوثيرم في استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة الامتزاز . وتفيد اعتمادية الأيزوثيرم على درجة الحرارة في الحصول على الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز .

والامتزاز الكيميائي يحدث عادة على السطح وأنه يجري في درجة حرارية معينة لحين اكتمال تغطية السطح بالمادة الممتازة على فرض أن التفاعل على السطح لا يشتمل على عملية اندماج **Incorporation** أما في حالة الامتزاز الطبيعي فقد يستمر الامتزاز لحين تكوين طبقة امتزاز بسمك عدة جزيئات . وهناك نقطة أخرى تخص حركية الدقائق الممتازة ، فقد تكون الدقيقة الممتازة حرة في الحركة على السطح أو تكون مقيدة بموقع الامتزاز، بحيث تنحصر حركتها في حدود الموقع نفسه .

والغاز الذي يعاني امتزازاً من النوع الأول، أي عندما تكون جزيئاته الممتازة حرة الحركة على السطح، فإنه يسلك على السطح سلوك غاز له القدرة على الحركة ضمن بعدين . وتقرر حالة الدقائق الممتازة على سطح نوع الأيزوثيرم الذي يمكن الحصول عليه عند الامتزاز . ويتم الحصول على أيزوثيرم الامتزاز عادة بعدة طرق منها :

- ١- دراسة حركية الامتزاز .
- ٢- من اعتبارات الاتزان .
- ٣- بمساعدة التيرموديناميك الإحصائي .

والامتزاز المحدد بطبقة جزيئية واحدة على السطح له أهمية خاصة، حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتازة في التغطية المنخفضة للسطح . أي أنه عندما يكون جزء صغير من السطح فقط مغطي بالمادة فإن الدقائق تكون عادة ممتازة على مواقع متبعثرة ومتباعدة عن بعضها البعض حيث يستبعد أن تتأثر الدقائق ببعضها البعض . والغاز الذي يعاني مثلاً هذا الامتزاز يسلك سلوك غاز له القدرة الحركية على بعدين، بحيث يصح كتابة :

$$\Theta A = nRT$$

$$\dots (1)$$

حيث  $\theta$  ضغط السطح **Surface Pressure** وهو ضغط الغاز على بعدين ،  $A$  المساحة التي يشغلها الغاز الممتز ،  $n$  عدد مولات الغاز الممتز ،  $R$  ثابت الغاز ،  $T$  درجة الحرارة المطلقة . ويمكن من هذه العلاقة التوصل إلى أيزوثيرم مناظر إلى قانون هنري الخاص بذوبان الغازات في السوائل ، ويسمى عندئذ بأيزوثيرم هنري للامتزاز **Henry's Adsorption Isotherm** ، والذي يعبر عنه بـ :

$$n = (\text{constant}) P \quad \dots (2)$$

حيث تتناسب كمية الامتزاز  $n$  مع ضغط الاتزان  $P$  .

ولقد استطاع لنجامير اشتقاق أيزوثيرم هنري للامتزاز من دراسة حركيات الامتزاز والابتزاز . وينطبق الأيزوثيرم المشتق على الامتزاز الموقعي المحدد بطبقة جزيئية واحدة، حيث تعاني الجزيئة امتزازاً على موقع واحد وتتحدد حركته في حدود الموقع، بحيث تكون سرعة الامتزاز  $(r_a)$  :

$$r_a = \sigma \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} (1 - \theta) \exp(-E_a / RT) \quad \dots (3)$$

حيث  $\sigma$  معامل التكيف،  $E_a$  طاقة تنشيط الامتزاز . وبالنظر لعدم اعتمادية كل من  $\sigma$  و  $E_a$  على مدى التغطية  $(\theta)$  . فإنه يصح الافتراض بعدم تأثر الدقيقة الممتزة الأخرى . وتكون سرعة الابتزاز  $(r_d)$  :

$$r_d = \delta \theta \exp(-E_d / RT) \quad \dots (4)$$

وعند حدوث الاتزان تصبح :  $\dots (5)$

$$\sigma (1 - \theta) \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \exp(-E_a / RT) = \quad \text{بحيث أن :}$$

$$\delta \theta \exp(-E_d / RT) \quad \dots (6)$$

فإذا جعل :

$$b = \frac{\sigma}{\delta(2\pi mkT)^{1/2}} \exp[-(E_a - E_d) / RT] \quad \dots (7)$$

فإنه يمكن التوصيل إلى العلاقة :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \dots (8)$$

ويمكن تعريف  $\theta$  بدلالة عدد المولات ( $n$ ) الممتازة عند التغطية  $\theta$  . والعدد

الكلي للمولات ( $n_m$ ) اللازمة لتكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح كما يلي :

$$\theta = \frac{n}{n_m} \quad \dots (9)$$

$$n = \frac{n_m P}{(1/b) + P} \quad \dots (10) \quad \text{أو أن :}$$

وعند الضغوط المنخفضة حيث  $1/b \gg P$  تتحول المعادلة (10)

$$n = n_m bP = (\text{constant}) P \quad \dots (11) \quad \text{إلى الشكل التالي :}$$

وبذلك يتحول أيزوثيرم لنجامير إلى أيزوثيرم هنري . أما في الضغوط

العالية حيث يكون :  $1/b \gg P$  فإن :

$$n = n_m \quad \dots (12)$$

ويمكن الحصول على معلومات أكثر عن الثابت  $b$  من الاشتقاق الإحصائي

حيث يكون :

$$b = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \cdot \frac{f_s}{f_g} \exp (q / RT) \quad \dots (13)$$

حيث  $f_g$  و  $f_s$  هما دالتا التجزئة للجزيئة في الحالة الممتازة وفي الحالة

الحررة على التوالي . ويعبر فرق الطاقة بين الحالتين عن حرارة الامتزاز  $q$  .

ويمكن تحديد ملامح أيزوثيرم لنجامير للامتزاز من العلاقات (10) إلى (12) كما

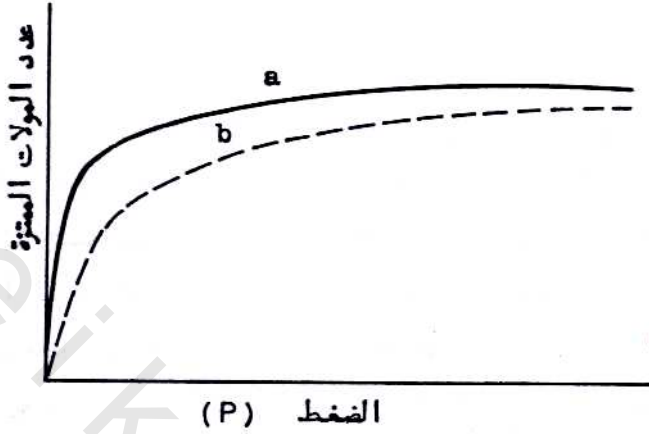
في الشكل التالي .

وتتقرر سرعة تصاعد أيزوثيرم لنجامير وفق المعادلتين (11) و (13) في

ضغوط الاتزان المنخفضة بدلالة حرارة الامتزاز ودرجة الحرارة . ويعبر الشكل

(a) عن امتزاز كيميائي قوي ( عندما تكون  $q$  كبيرة ) بينما الشكل (b) عن امتزاز

ضعيف . ويحدث التغير عن a إلى b في الشكل بالنسبة لأي نظام امتزاز وذلك بارتفاع درجة الحرارة .



أيزوثيرم الامتزاز من نوع لنجامير

وقد يكون الامتزاز الكيميائي مصحوبًا بالتفكك كما هو الحال عند امتزاز الهيدروجين على الفلزات الانتقالية، ويصبح أيزوثيرم لنجامير للامتزاز في مثل هذه الحالات كما في:

$$n = \frac{n_m (bP)^{1/2}}{1 + (bP)^{1/2}} \quad \dots (14)$$

وينتج هذا بسبب اشتراك موقعين لامتزاز أو ابتزاز الجزيئة الغازية الواحدة، حيث يصبح المقداران  $(1 - \theta)$  و  $\theta$  مساويين إلى  $(1 - \theta)^2$  و  $\theta^2$  على التوالي في المعادلتين (3) و (4) . ولغرض معرفة فيما إذا كانت الجزيئة الممتزة تخضع لأيزوثيرم لنجامير المعبر عنه بالمعادلة (10) أو كما في (14) فإنه يمكن كتابة المعادلتين بأسلوب آخر كما في :

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{P}{n_m} \quad \dots (15)$$

بالنسبة للجزيئة التي تعاني تفككًا عند الامتزاز، وكما في :

$$\frac{P^{1/2}}{n} = \frac{1}{n_m b^{1/2}} + \frac{P^{1/2}}{n_m} \quad \dots (16)$$

وتكون العلاقة بين قيم  $P/n$  و  $P$  في الحالة الأولى (المعادلة 15)

خطية بينما تتحقق مثل هذه العلاقة الخطية من رسم قيم  $P^{1/2} / n$  مقابل  $P^{1/2}$  وفق المعادلة (15) .

وقد يتم امتزاز الجزيئات على سطح معين بحالتين مختلفتين، بالحالة الجزيئية والمتفككة في آن واحد، فإنه يمكن استخلاص معادلة عامة لوصف الأيزوثيرم وفق المعادلة التالية :

$$n = \sum_i \frac{n_{mi} b_i P_i}{1+b_i P} + \sum_j \frac{n_{mj} (b_j P)^{1/2}}{1+(b_j P)^{1/2}} \quad \dots (17)$$

حيث  $n_{mi}$  و  $n_{mj}$  تعبران عن كميات الابتزاز بالحالتين  $i$  و  $j$  على التوالي

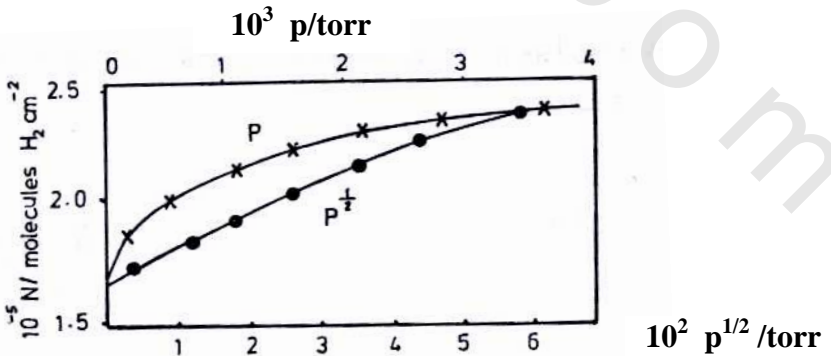
بحيث أن مجموع الكمتين يؤلف طبقة جزيئية واحدة على السطح،  $b_j$  و  $b_i$  تعبران عن حالي الامتزاز بحراري امتزاز مختلفين .

فالهيدروجين الممتز على النيكل يعاني نوعين من الامتزاز الجزيئي

والمفكك . فإذا رسمت مولات الغاز الممتز ( $n$ ) على رق النيكل في 273° مطلقاً

مقابل الجذر التربيعي للضغط الماتزان  $P$  تظهر علاقة خطية في الضغوط

المنخفضة ( $P < 3 \times 10^{-3}$  torr) كما في الشكل التالي :



أيزوثيرم الامتزاز لنظام  $H_2 / N_2$  في درجة 273° مطلقاً



ويفترض عند وضع المعادلة (17) عدم تجانس سطح الامتزاز ووجود مواقع مختلفة الطاقة على السطح، ومع ذلك فإن للمواقع المختلفة حرارة امتزاز ثابتة . وقد تختلف حرارة الامتزاز بالنسبة للمواقع المختلفة مما يترتب عليها تغير قيمة  $b$  في المعادلة (17) ، وعندئذ يجب إبدال حاصل الجمع بتكامل .

وقد تختلف حرارة الامتزاز مع المواقع وتغطية السطح، كأن تقل حرارة الامتزاز بصورة لوغاريتمية، حيث عند تكامل المعادلة (17) يمكن الحصول على العلاقة :

$$n = a P^{1/m} \quad \dots (18)$$

والتي تم التوصل إليها من قبل فرندلج ، ولذا يسمى فرندلج للامتزاز ( Freundlich Adsorption Isotherm ) . وقد تكون العلاقة بين حرارة الامتزاز  $q$  ومدى التغطية  $\theta$  خطية كما في المعادلة :

$$q = q_0 ( 1 - \alpha \theta ) \quad \dots (19)$$

فإذا عوض عن المقدار  $q$  في المعادلة (7) بما يساويه من المعادلة (19) وجعل  $q = - ( E_a - E_d )$  .

$$b_0 = \frac{\sigma}{\delta (2\pi mkT)^{1/2}} \quad \dots (20)$$

فإننا نحصل على :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 P \exp [ q_0 ( 1 - \alpha \theta ) / RT ] \quad \dots (21)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة تنظيم المعادلة نحصل على :

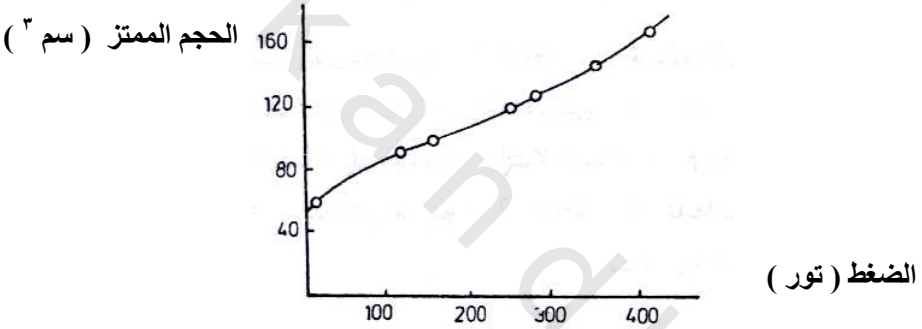
$$\ln P = - \ln [ b_0 \exp ( q_0 / RT ) ] + \frac{q_0 \alpha \theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad \dots (22)$$

وتكون قيمة المقدار الوسطي في الجهة اليمنى من المعادلة (22) كبيرة بينما تكون قيمة المقدار الأخير قريبة من الصفر . وإذا عوض عن الجزء المحصور بين

القوسين في المعادلة (22) بـ  $A_0$  فإن بالإمكان تحويل المعادلة إلى أيزوثيرم تيمكين للامتزاز **Temkin Adsorption Isotherm** كما في :

$$n = n_m \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln ( A_0 P ) \quad \dots ( 23 )$$

والمعادلة الأخيرة تعبر عن العلاقة اللوغارتمية بين التغطية  $\theta$  وضغط الاتزان  $P$ . ويحدث غالبًا في الامتزاز الطبيعي أن يستمر الامتزاز مع التغطية لحين تكوين طبقة متعددة الجزئيات على سطح الامتزاز. وعندما يرسم  $n$  مقابل  $P$  فإن الامتزاز يبدو كما لو كان قد وصل حد الثبوت أول الأمر ثم لا يلبث أن يزداد ثانية. ويبين الشكل التالي مثل هذا السلوك بالنسبة لامتزاز النتروجين على السليكا.



امتزاز النتروجين على السليكا بدرجة ٧٧ مطلقه

وقد استطاع العلماء برونر ( Brouauner ) وإيميت ( Emmett ) وتيلر ( Teller ) إيجاد أيزوثيرم لامتزاز متعدد الجزئيات وسمي بأيزوثيرم بي . أي . تي ( BET Isotherm ) والذي يستفاد منه في إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية ويبني الأيزوثيرم على عدد من الافتراضات :

أولاً : إنه محاولة لتعميم العلاقة الخاصة بالامتزاز الموقعي المحدد في طبقة جزيئية واحدة .

ثانياً : يكون السطح الذي يتم عليه الامتزاز متجانساً ولا تحدث تداخلات وتفاعلات بين الدقائق الممتزة على السطح .

**ثالثاً :** يتكون عمود من جزيئات الغاز أو المادة الممتزة على الموقع الخالي الواحد، ولا تتداخل أو تتفاعل الأعمدة المختلفة مع بعضها البعض . وتكون حرارة الامتزاز في الطبقة الثانية أو العليا في حدود حرارة التكتيف (  $q_L$  ) .

ويمكن اشتقاق معادلة الأيزوثيرم من دراسات الحركيات أو بالطرق الإحصائية ، حيث نحصل على :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} - \frac{P}{P_0} \quad \dots (24)$$

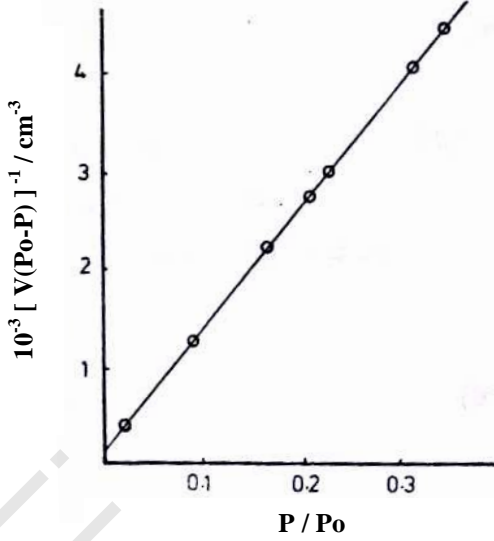
حيث  $n$  عدد مولات الامتزاز عند ضغط الاتزان  $P$  ، و  $n_m$  عدد مولات الامتزاز في الطبقة الجزيئية الأولى و  $P_0$  ضغط البخار المشبع للغاز الممتز في درجة حرارة القياس . ويشتمل الثابت  $C$  على الفرق بين حرارة الامتزاز للطبقة الجزيئية الأولى  $q_1$  وحرارة الامتزاز في الطبقات التالية  $q_L$  كما في :

$$C = \exp [ ( q_1 - q_L ) / RT ] \quad \dots (25)$$

وتكون العلاقة بين قيم  $P / [ n ( P_0 - P ) ]$  مقابل قيم  $P / P_0$  خطية عند انطباق المعادلة (24) . ونحصل من العلاقة الخطية على قيم  $n_m$  و  $C$  . ويبين الشكل التالي علاقة بيانية وفق المعادلة (24) بالنسبة لامتزاز النتروجين على السليكا . ويمكن الاستعاضة عن  $n$  في المعادلة (24) بحجم الغاز الممتز  $v$  ، فتصبح المعادلة عندئذ كما في :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} - \frac{P}{P_0} \quad \dots (26)$$

حيث  $v_m$  هو حجم الغاز اللازم لتكوين طبقة جزيئية على السطح في درجة حرارة القياسات . والعلاقة وفق المعادلة تكون خطية عادة في المدى  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  .



وحتى يمكن إيجاد المساحة السطحية الفعلية من المقدار  $v_m$  ( أو  $n_m$  ) لابد من معرفة المساحة السطحية الفعلية لجزيئة الغاز التي تعاني الامتزاز على السطح . ولغرض حساب مساحة الجزيئية الممتزة يفترض تراص الجزيئات في طبقة الامتزاز وفق نظام تراص المسدس ( Hexagonal Close Packed ) وتكون كثافة الغاز الممتز نفس كثافة الغاز المتصلب ( Solidified Gas ) .

وتظهر عدم الدقة في تقديرات المساحة السطحية للمواد الصلبة وفق العلاقة (26) بسبب عدم الدقة في تقدير مساحة مقطع الجزيئة الممتزة . وهناك مشكلة تكمن في صعوبة تقدير المساحة السطحية الصغيرة كما هي الحالة مع المساحة السطحية للرقوق الفلزية Metal Films .

وهذه الصعوبة تنتج بسبب كون كمية الامتزاز على مثل هذه المساحة مقارنة لكمية الغاز الضائعة في أجزاء الجهاز وذلك من جراء تمدد الغاز في جهاز التجربة من المصدر الذي يحفظ فيه الغاز إلى الإناء يوضع فيها الرق الفلزي المراد قياس مساحته السطحية . ويمكن التغلب على المشكلة إلى حد ما يجعل غاز الامتزاز ذي ضغط بخار مشبع منخفض في درجة حرارة القياس أي عادة 77° مطلقة .

## حرارة الامتزاز : Heat of Adsorption :-

تفيد حرارة الامتزاز في معرفة قوة الرابطة المتكونة في عملية الامتزاز . ويمكن إيجاد حرارة الامتزاز من حساب اعتماد ضغط الاتزان في عملية الامتزاز على درجة الحرارة . ويمكن كذلك قياس حرارة الامتزاز عملياً باستعمال المسعر **Calorimeter** .

وتستعمل أنواع مختلفة من المساعِر في قياسات حرارة الامتزاز . فالمعروف أن كمية الحرارة المتبادلة في نظام معين مع المحيط الخارجي تتوقف على الظروف وعلى طريقة قياس التبادل الحراري لأن الحرارة كما هو معروف من دراسة قوانين التيرموديناميك ليست دالة للحالة .

وتتحرر عادة كمية من الحرارة عند امتزاز  $n_s$  جزيئة لمادة ما على مقدار معين من سطح الامتزاز أي جرام واحد مثلاً، وتسمى هذه الحرارة بحرارة التكامل للامتزاز **Integral Heat of Adsorption** ويرمز إليها بـ  $q_{int}$  . والواقع أن حرارة التكامل للامتزاز تعبر عن الفرق بين طاقة الغاز ( $E_g$ ) وطاقة الجزيئات الممتزة ( $E_s$ ) ، ولذا فإنه على فرض عدم حدوث شغل خارجي في عملية الامتزاز، فإن :

$$q_{int} = n_s ( E_s - E_g ) \quad \dots (27)$$

وتقاس حرارة الامتزاز بالكيلو جول للمول أو للجرام ، ولذا يتضح من المعادلة (27) أنها تتناسب مع كمية الامتزاز  $n_s$  . والآن إذا زادت كمية الامتزاز بمقدار  $dn_s$  بحيث تتحرر كمية إضافية من الحرارة مقدارها  $dq_{int}$  .

$$q_{diff} = \left( \frac{dq_{int}}{dn_s} \right) \quad \dots (28)$$

وتسمى  $q_{diff}$  الحرارة التفاضلية للامتزاز **Differential Heat of Adsorption** وعندما يتم الامتزاز في درجة

حرارة ثابتة ودون حدوث تغير محسوس في العدد الكلي للجزيئات فإن شغلاً معيناً ينتج من العملية . إذ يختفي حجم  $dv$  من الغاز عند ضغط  $P$  والذي يناظر إلى  $dn_s$  من الجزيئات الممتزة فإن الشغل المنجز باعتبار الحالة المثالية يكون :

$$Pdv = dn_s RT \quad \dots (29)$$

ويكون الشغل المنجز من قبل الجزيئة الواحدة  $RT$  . ويتحول هذا الشغل إلى حرارة تضاف إلى حرارة الامتزاز التفاضلية  $q_{diff}$ . لتكون الحرارة الناتجة كما في :

$$q_{iso} = q_{diff} + RT \quad \dots (30)$$

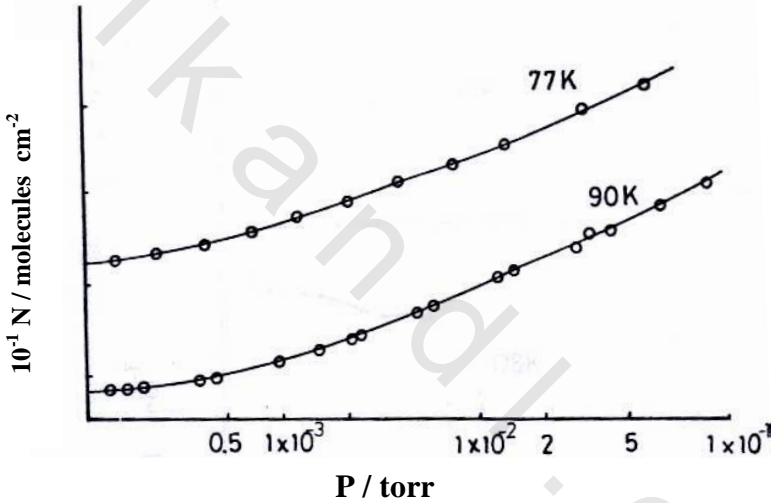
وتسمى  $q_{iso}$  بحرارة الامتزاز الأيزوستيرية **Isosteric Heat of Adsorption** ويمكن الحصول على قيمة  $q_{iso}$  من تطبيق معادلة كلاسيوس - كلايرون على أيزوثيرمات مستحصلة عند نفس كمية الامتزاز، بحيث أن:

$$q_{iso} \cdot RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta \quad \dots (31)$$

ويتوقف نوع الحرارة المقاسة أثناء الإضافات القليلة من الغاز على سطح الامتزاز على مقدار الحرارة المنتقلة إلى المسعر من جراء حدوث الشغل الخارجي . فإذا لم يحصل أي انتقال حراري من جراء الشغل الخارجي فإن الحرارة المقاسة تعبر عن  $q_{diff}$  . أما إذا حدث انتقال تام للحرارة الناجمة من الشغل الخارجي إلى المسعر فإن الحرارة المقاسة هي  $q_{iso}$  لأن  $q_{iso}$  تزيد على  $q_{diff}$  وفق المعادلة (30) بمقدار  $RT$  الذي يعبر عن أقصى شغل منجز من قبل الغاز وباعتبار الحالة المثالية . والواقع أن الحرارة المقاسة عملياً هي ليست  $q_{diff}$  ولا هي  $q_{iso}$  وإنما تعبر عن قيمة وسط بين الحرارتين وتدعى الحرارة التفاضلية المسعرية للامتزاز .

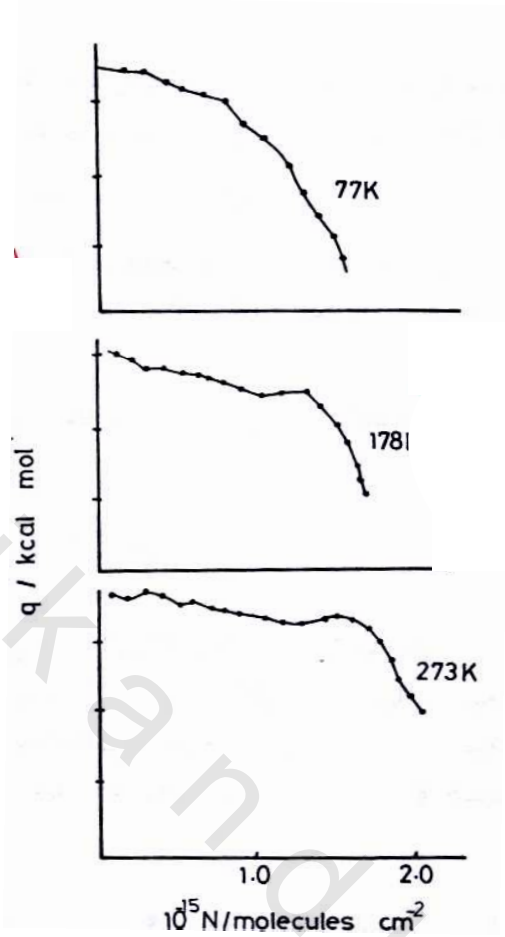
ويمكن الحصول على  $q_{iso}$  حسابياً من أيزوثيرم الامتزاز في درجتين حراريتين كما في الشكل التالي . إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الامتزاز على المحور العمودي، وتستخدم قيمتان للضغط الماتزان  $P$  ( $P_2$  ,  $P_1$ ) في درجتين الحرارة  $T_1$  و  $T_2$  على الأيزوثيرمين، ثم تعرض هذه القيم في معادلة كلاسيوس - كلايرون المتكاملة كما في :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{iso.}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \dots (32)$$



أيزوثيرم الامتزاز في درجتين 77 K و 90 K للنظام المشتمل على امتزاز CO على مسحوق النحاس .

وحرارة الامتزاز عادة مع تزايد كمية الامتزاز كما في الشكل التالي، ويعزي تناقص حرارة الامتزاز على هذا النحو إلى عدم تجانس سطح الامتزاز . فهناك مواقع فعالة ترتبط بحرارة امتزاز عالية ومواقع أخرى فعالية وتمتاز بحرارة امتزاز أقل . يضاف إلى هذا العامل عامل التنافر الذي ينشأ بين الدقائق الممتزة ويزداد هذا التنافر مع تزايد كمية الامتزاز نتيجة لاقتراب الدقائق الممتزة مع بعضها البعض .



تأثير درجة الحرارة علي العلاقة بين الحرارة التفاضلية للامتزاز والتغطية بالنسبة لامتماز الهيدروجين علي رفوق النيكل

ويمكن تقدير حرارة الامتماز حسابياً بالنسبة للامتزاز الذي يشتمل على تكوين روابط أيونية أو روابط تساهمية بين الدقائق الممتزة وسطح الامتماز . ويمكن مقارنة القيم الحسابية مع القيم المستحصلة عملياً بالنسبة للتغطية (0) الصغيرة القريبة من الصفر، حيث يفترض عندئذ عدم وجود تفاعل بين الدقائق الممتزة .

ويمكن تصور تكوين رابطة أيونية في عملية الامتماز بخطوتين - الخطوة الأولى تشمل على انتقال إلكترون من جزيئة الغاز إلى ذرة السطح، ومن ثم يقترب



الأيون الغازي من ذرة السطح المتأينة حتى تكون المسافة بينهما مساوية للمسافة الماتزاة للزوج الأيوني المستقر .

ويتشمل انتقال الإلكترون من جزيئة الغاز إلى ذرة السطح على اكتساب طاقة مقداراه  $(e_0\emptyset - e_0I)$  حيث  $e_0\emptyset$  يعبر عن دالة الشغل ( **Work Function** ) و  $e_0I$  جهد التأين ( **Ionization Potential** ) وتبلغ طاقة التجاذب اللازمة لتقريب الأيونين إلى المسافة الماتزاة  $r_0$  المقدار  $e_0^2 / 4r_0$  . وتكون حرارة الامتزاز ( $q_0$ ) عندئذ مساوية إلى :

$$q_0 = N ( e_0 \emptyset - e_0I + \frac{e_0^2}{4r_0} ) \quad \dots ( 33 )$$

حيث  $N$  يمثل عدد أفوجادرو . ويبين الجدول التالي حرارة الامتزاز المحسوبة وفق المعادلة (33) والقيم العملية المناظرة .  
حرارة الامتزاز الكيميائي للأنظمة المشتملة .

على روابط أيونية ( الكميات في كل عمود معبر عنها بالكيلو سعر للمول ) .

q <sub>0</sub> exp.	q <sub>0</sub> calc.	Ne <sub>0</sub> <sup>2</sup> / 4r <sub>0</sub>	Ne <sub>0</sub> I	Ne <sub>0</sub> ∅	النظام
32.0	30.5	44.5	118	104	W / Na
-	40.3	35.9	99.6	104	W / K
64	45.7	31.1	89.4	104	W / Cs

ويلاحظ من الجدول السابق أنه بالنسبة لامتزاز الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والسييزيوم على سطح التنجستن فإن حرارة الامتزاز المحسوبة في ضوء المعادلة (33) قابلة للمقارنة مع حرارة الامتزاز المقاسة عملياً .

ولا يمكن الحصول على نتائج معقولة باستخدام المعادلة (33) في حالة امتزاز بعض الغازات كالهيدروجين والأوكسجين على السطوح الفلزية . ولذا يلزم اعتبار الروابط المتكونة في هذه الحالات على أنها روابط تساهمية .

ويمكن توضيح الصورة بدلالة امتزاز غاز الهيدروجين  $H_2$  على سطح فلز



والمعادلة هذه لا تصور بصورة دقيقة الحالة التي نحن بصددھا لأن الامتزاز الكيميائي لا يشتمل عملياً على كسر الرابطة بين الذرات الفلزية (Me - Me) أثناء عملية الامتزاز .

ويعبر عن حرارة الامتزاز بافتراض تكوين الرابطة التساهمية عند الامتزاز وفق المعادلة :

$$q_0 = 2E_{Me-H} - E_{H-H} \quad \dots (34)$$

حيث  $E_{Me-H}$  و  $E_{H-H}$  تمثلان طاقة الرابطة بالنسبة للهيدروجين الممتز وللهيدروجين الغازي على التوالي . والصعوبة التي تواجهنا لحساب حرارة الامتزاز  $q_0$  تكمن في معرفة قيمة المقدار  $E_{Me-H}$  . وقد جرت العادة على حساب  $E_{Me-H}$  من علاقة بولنج Pauling Relationship كما في :

$$E_{Me-H} = \frac{1}{2} (E_{Me-Me} + E_{H-H}) + 23.06 (X_{Me} - X_H)^2 \quad \dots (35)$$

والمقدار الأخير  $23.06 (X_{Me} - X_H)^2$  يشتمل على السالبية الكهربائية **Electronegativity X** . ويستحصل على قمة المقدار  $E_{Me-Me}$  من حرارة تصعيد الفلز .  $U_{sub}$  . من العلاقة:

$$E_{Me-Me} = \frac{2}{12} U_{sub} \quad \dots (36)$$

والمعادلة (36) موضوعة بالنسبة للفلز الذي يمتاز بهيكل بلوري من النوع المكعب المركزي الوجه ( Face Centered Cubic ) حيث تكون الذرة الواحدة محاطة بـ (12) ذرة مجاورة . ويمكن الحصول من المعادلتين (34) و (35) على المعادلة :

$$q_0 = E_{Me-Me} + 46.12 (X_{Me} - X_H)^2 \quad \dots (37)$$

وقد استخدمت طريقتان للحصول على الفرق في السالبية الكهربائية  $(X_{Me} - X_H)$

**الأولى:** بواسطة العزم القطبي  $M$  للرابطة  $Me-H$ . ويمكن حساب  $M$  من قياسات جهد السطح ولو أن الطريقة ليست سهلة لأن هناك صعوبات مختلفة بخصوص تقدير  $M$ .

**الثانية:** من قيمة دالة الشغل وباستخدام العلاقة  $X_{Me} = 0.355 e_0 \emptyset$  لحساب السالبة الكهربائية للفلز بينما يمكن الحصول على قيمة  $X_H$  من المراجع.

ويبين الجدول التالي بعض القيم المحسوبة والعملية لحرارة امتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات.

حرارات الامتزاز المحسوبة والعملية لبعض الأنظمة بالكيلو سعره للمول.

النظام	$q_0$ exp	$q_0$ cal	$q_0$ exp
	(بدلالة دالة الشغل)	(بدلالة العزم القطبي)	
Ta / H <sub>2</sub>	50	33.5	45
W / H <sub>2</sub>	46	36.7	45
Cr / H <sub>2</sub>	24	16.2	45
Ni / H <sub>2</sub>	29	18.6	42-18
Fe / H <sub>2</sub>	32	19.0	32

### السعة الحرارية المولارية وانتروبي الامتزاز :

إن الوصف التيرموديناميكي المتكامل لنظام لنظام الامتزاز يستوجب أيضاً الإلمام بالسعة الحرارية المولارية **Molar Heat Capacity** وكذلك الإلمام بانتروبي الامتزاز. وتفيد المعلومات الخاصة بالسعة الحرارية المولارية والانتروبي في التعرف على حالة الامتزاز وقدرة الدقائق الممتزة على الحركة. وتكون هذه المعلومات مفيدة بصورة خاصة بالنسبة للامتزاز الطبيعي.

وقد صممت مسعرات دقيقة لقياس السعة الحرارية المولارية لنظام الامتزاز، وتعمل هذه المسعرات عادة بصورة أدبياتيكية. ويمكن كذلك التعرف

على السعة الحرارية المولارية من اعتماد حرارة الامتزاز على درجة الحرارة بالاستناد إلى المعادلة :

$$C_S = C_G + \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_0 \quad \dots (38)$$

حيث  $C_S$  السعة الحرارية المولارية للدقائق الممتزة و  $C_G$  السعة الحرارية المولارية للدقائق الغازية الحرة، ويمكن معرفة الانتروبي من اعتمادية السعة الحرارية على درجة الحرارة . ويمكن إيجاد انتروبي الامتزاز ( $S_S$ ) من حرارة الامتزاز الماتزان  $\Delta H$  باستخدام المعادلة (1) إذا أمكن قياس ضغط السطح  $\emptyset$  .

وتستخدم أيضاً الحرارة الأيزوستيرية للامتزاز في إيجاد انتروبي الامتزاز . وتحتاج الطريقتان إلى الإلمام بضغط الاتزان . والقيمة المستخرجة بإحدى الطرق المذكورة أنفاً يمكن مقارنتها مع القيمة النظرية للانتروبي المبنية على افتراضات معينة عن حالة الامتزاز على السطح . وتحسب القيمة النظرية للانتروبي الامتزاز عادة من الثيرموديناميك الإحصائي عن طريق الإلمام بدوال التجزئة .

وتعتمد الطريقة النظرية على حساب درجات الحرية التي تفقدها الدفيقة من جراء عملية الامتزاز . ولا بد من أخذ مقدار انتروبي التكوين أو الترتيب **Configuration Entropy** في حالة كون الامتزاز موقعياً، إذ يؤخذ بنظر الاعتبار الأنماط المختلفة لتوزيع الدقائق على المواقع المختلفة من السطح . ويمكن الاستدلال من القيمة النهائية للانتروبي الامتزاز على طبيعة الامتزاز ومدى حركية الدقائق المرتبطة بالمواقع المختلفة على السطح .

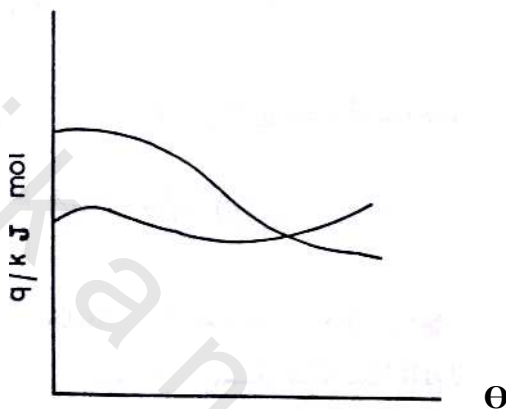
وقد كان امتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل مجال بحث من قبل العديد من الباحثين، الذين تمكنوا من استخراج الحرارة الأيزوستيرية ( $q_{iso}$ ) من العلاقات

$$\log R_{H_2} = f ( 1/T ) \quad : \quad \text{البيانية ( الأيزوستيرات )}$$

وترسم النتائج بشكل بياني على غرار الشكل التالي الذي يربط علاقة حرارة الامتزاز  $q$  مع تغطية السطح  $(\theta)$  . ويتم تكامل الحرارة الأيزوستيرية بيانياً لغرض الحصول على حرارة الامتزاز المولارية وفق العلاقة :

$$(h_{S,\theta} - h_G) = \frac{1}{\theta} \int_0^\theta (h'_{S,\theta} - h_G) d\theta \quad \dots (39)$$

باعتبار أن :  $q_{iso} = (h_G - h'_S)$



اعتمادية حرارة الامتزاز على تغطية السطح

وتفيد حرارة الأيزوستيرية في تقدير الانتروبي المولاري الجزئي ( Partial Molar Entropy ,  $S_S$  ) ويربط نوعاً الانتروبي معاً باستخدام المعادلة :

$$S'_{S,\theta} = \left( \frac{\partial S_{S,\theta}}{\partial (n\theta)} \right)_T = \left[ \frac{\partial (n\theta s)}{\partial (n\theta)} \right]_T = \theta \left( \frac{\partial S_{S,\theta}}{\partial \theta} \right)_T + S_{S,\theta} \quad \dots (40)$$

$$S_{S,\theta} = \frac{1}{\theta} \int_0^\theta S'_{S,\theta} d\theta \quad \dots (41) \quad \text{وإن :}$$

بافتراض أن كمية صغيرة جداً من غاز في درجة حرارة  $T$  وضغط واحد جو قد تحولت إلى الحالة الممتزة في نفس درجة الحرارة بحيث أصبح ضغط الاتزان  $P$  . ويكون تغير الطاقة الحرة  $(\Delta G)$  لهذا النظام :

$$\Delta G = (h'_{s,0} - h_G) - T (S'_{s,0} - S_G) \quad \dots (42)$$

$$\Delta G = RT \ln P \quad \dots (43) \quad \text{وإن}$$

بحيث يمكن التوصل من العلاقتين الأخيرتين إلى:

$$S'_{s,0} = S_G - R \ln P + \frac{1}{T} (h'_{s,0} - h_G) \quad \dots (44)$$

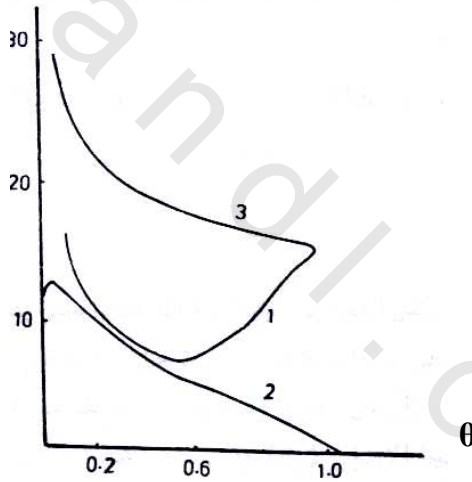
فإذا عوضت العلاقة (44) في المعادلة (41) نحصل على الانتروبي

المولاري للحالة الممتزة كما يلي :

$$S_{s,0} = S_G - \frac{R}{\theta} \int_0^\theta \ln P d\theta + \frac{1}{T} (h'_{s,0} - h_G) \quad \dots (45)$$

ويعبر المنحني ( a ) في الشكل التالي عن قيم الانتروبي المولاري

للهدروجين الممتز على النيكل مع تغير قيم  $\theta$  .



أنتروبي الهيدروجين الممتز على النيكل بدرجة ٢٥ مئوية .  
 المنحني ( ١ ) القيم المستحصلة عملياً للانتروبي المولاري .  
 المنحني ( ٢ ) الأنتروبي الخاص بالامتزاز الموقعي لذرات الهيدروجين  
 المنحني ( ٣ ) الأنتروبي الانتقالي

وعند افتراض أن امتزاز الهيدروجين على رق النيكل يتم مع التفكك إلى

ذرتين، ويكون نوع الامتزاز موقعيًا بحيث أن الذرة الممتزة بموقع معين لا تمتلك درجات حرية انتقالية أو دورانية أو اهتزازية، وإنما تمتلك الذرات الممتزة أنتروبي

ترتيب (  $S_{config}$  ) نتيجة لتوزيع الذرات الممتزة بطرق مختلفة على السطح .  
 واستطاع الباحث إيفريت تقدير قيمة هذا الانتروبي:

$$S_{S,config} = -2R \ln \theta - 2R \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) \ln (1 - \theta) \quad \dots (46)$$

وتتضح علاقة قيم الانتروبي هذه بـ (  $\theta$  ) كما في المنحني ( b )  
 في الشكل السابق . وعندما يمتاز طور الامتزاز بالحركية والقدرة  
 على الحركة على بعدين فإن انتروبي الانتقال (  $S_{S,trans}$  ) من دراسات  
 الباحث كمبل معطي بالعلاقة :

$$S_{S,trans} = R \ln ( M T a ) + 65.8 \quad \dots (47)$$

ويعبر  $M$  هنا عن الوزن الجزيئي للمادة الممتزة ،  $a$  المساحة بالسنتمتر  
 المربع التي تشغلها الجزيئة الممتزة، وتبلغ قيمتها في النيكل  $6.56 \times 10^{-16}$  سنتمتر  
 مربع لكل موقع ، ويمكن حساب قيم انتروبي الانتقال لامتراز الهيدروجين باستخدام  
 المعادلة (47) كما في :

الحالة ( أ ) : عندما تتفكك جزيئة الهيدروجين عند الامتراز وعندما يتم امتزاز  
 ذرتي التفكك على موقع واحد عند  $\theta = 1$  .

$$S_{S,trans} = 15.1 - 9.16 \log \theta$$

الحالة ( ب ) : عندما يتم امتزاز كل ذرة من الذرات الناتجة من التفكك  
 على موقع واحد بحيث تغطي الجزيئة الممتزة على موقعين . فتكون قيمة  
 الانتروبي عند  $\theta = 1$  .

$$S_{S,tran} = 17.9 - 9.16 \log \theta$$

الحالة ( ج ) : عند حدوث الامتراز الجزيئي على موقع واحد، فتكون قيمة  
 الانتروبي عند  $\theta = 1$  كما في :

$$S_{S,trans} = 8.9 - 4.58 \log \theta$$

الحالة ( د ) : عند امتزاز الجزيئة على موقعين، فتكون قيمة الانتروبي عند  $\theta = 1$   
 كما في :

$$S_{S,trans} = 10.3 - 4.58 \log \theta$$

ويبين المنحني (3) في الشكل السابق تغيرات قيم الانتروبي الانتقالي مع تغيرات  $\theta$  بتطبيق الحالة (أ) .

ويلاحظ في الشكل السابق أن سلوك المنحني (2) شبيهة بسلوك المنحني (1) لحين  $\theta = 0.4$  مما يدل على أن ذرات الهيدروجين الممتازة في درجة 278 مطلقة لا تمتلك حركة ويختلف سلوك المنحنيين عند قيمة  $\theta$  أكبر من 0.4 نتيجة لاكتساب الذرات الممتازة قدرة على الحركة في التغطيات العالية .

وعندما تصبح قيمة  $\theta = 1$  فإن قيمة انتروبي الترتيب تصل إلى 15 سعر للدرجة للمول، مما تدل بالاستناد إلى الحالة (أ) على كون الامتزاز بحالة نرية . ولا بد من الأخذ بعين الاعتبار الانتروبي الانتقالي والتربيعي عند المدى  $0.4 < \theta < 1$  . كما ويجب التأكد من وجود مساهمات في الانتروبي بسبب الحريات الدورانية والاهتزازية .

### أطياف الابتزاز الحراري : Thermal Desorption Spectra :-

ذكرنا سابقاً أن حرارة الامتزاز تقل عادة مع ازدياد تغطية (  $\theta$  ) السطح بالمادة الممتازة بسبب عدم تجانس السطح من جهة ونشوء قوة تافر بين الدقائق المتجاوزة من جهة أخرى . وتساعد دراسة أطياف الابتزاز الحراري في التمييز بين العاملين المسببين لتناقص حرارة الامتزاز مع تزايد قيم  $\theta$  . وترتبط طاقة تنشيط الابتزاز (  $E_d$  ) بطاقة تنشيط الامتزاز (  $E_a$  ) وحرارة الامتزاز (  $q_0$  ) بالعلاقة: (48) ...

وإن قيمة  $E_d$  تعكس القوة التي ترتبط بها الدقائق الممتازة بذرات السطح . وعندما يتم تسخين سطح مغطي بدقائق ممتازة إلى درجة حرارية عالية فإن الدقائق المرتبطة بالسطح تبدأ بالابتزاز وإن الدرجة الحرارية التي يتم عندما الابتزاز تكون مقياساً مباشراً لطاقة تنشيط الابتزاز (  $E_d$  ) .



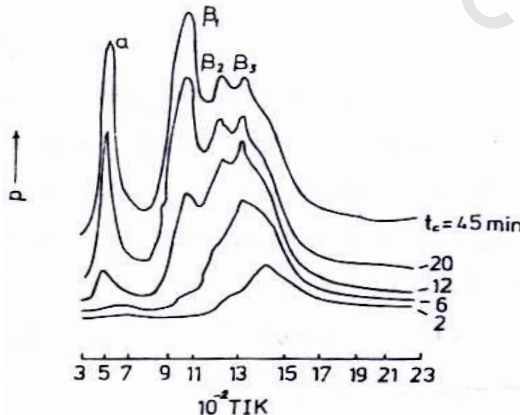
ويزداد الضغط داخل جهاز الامتزاز كنتيجة لعملية الابتزاز، حيث تتسرب الدقائق المبتزة إلى الحالة الغازية، ويمكن تفريغ الغاز المتحور تدريجياً من الجهاز . وعندما يتم تسجيل ضغط الغاز المتحرر مع الزمن فإنه يلاحظ ظهور نهايات عليا ( Maxima ) في العلاقة البيانية الناتجة . ويتناسب ارتفاع النهاية العليا في العلاقة البيانية مع كمية الغاز الناتج من جراء عملية الابتزاز .

ولقد استخدمت ثلاثة أنواع من الطرق لتسجيل أطياف الابتزاز الحراري : أولاً : طريقة توهج الخيط **Flash Filament Method** التي يكون فيها الخيط سلكاً أو شريطاً فلزياً .

ثانياً : الطريقة العامة لابتزاز الدقائق الممتزة من الرقوق الفلزية بالتسخين .  
ثالثاً : الابتزاز من مواد الامتزاز المسامية .

ويتم تسخين السلك أو الشريط الفلزي بطريقة توهج الخيط عند إمرار تيار كهربائي فيه بسرعة مناسبة . ويتم تقدير درجة حرارة السلك أو الشريط من قياس المقاومة الكهربائية ويقاس ضغط الغاز الناجم من الابتزاز بواسطة مقياس التآين .

ويستخدم مسجل من نوع ( **x - y Recorder** ) لتسجيل أطياف الابتزاز الحراري وذلك بتسخين درجة حرارة السلك أو الشريط على محور التالي أطياف الابتزاز الحراري لغاز CO الممتز على التنجستن .



أطياف الابتزاز لاحادي أكسيد الكربون الممتز على التنجستن بدرجة ٣٠٠ مطلقه

وتشير الأرقام المدونة على المنحنيات في الشكل السابق إلى الأزمنة المختلفة للامتزاز، وهي الأزمنة التي يتعرض خلالها سلك التنجستن إلى غاز CO تحت ضغط منخفض ودرجة الحرارة 300 مطلقة . فالأزمنة إذن تتناسب مع كميات الامتزاز، ويشير المنحني الأعلى في الشكل السابق إلى حالة التشبع، أي عندما يتم تعريض سلك التنجستن لمدة كافية 45 دقيقة إلى غاز أول أكسيد الكربون .

ويكون ضغط الغاز المامتز في عملية الامتزاز  $5 \times 10^{-9}$  تور . والضغط القصوى المناظرة للنهيات العليا ( Maxima ) في الشكل السابق هي :

أولاً : النهاية العليا  $\alpha$  (  $\alpha - \text{Maximum}$  ) التي تظهر عند درجة حرارة 500 مطلقة .

ثانياً : النهايات العليا المعروفة بنهايات  $\beta$  العليا (  $\beta - \text{Maxima}$  ) وتظهر في درجات الحرارة من 900 إلى 1400 مطلقة وتتأخر عددًا من الضغوط القصوى .

وعندما يكون مدى تغطية السطح قليلاً أي المنحني المؤشر بدقيقتين فإن هناك نوعاً واحداً من نهاية  $\beta$  العليا وتسمى بالنهاية العليا (  $\beta_3 - \text{Maximum}$  )  $\beta_3$  وهي تظهر في درجة حرارية عالية في منحني الضغط - درجة الحرارة في الشكل السابق . وتظهر النهايات العليا من نوع  $\beta_2$  ،  $\beta_1$  و  $\alpha$  في درجات حرارة أقل قياساً بالدرجة الحرارية التي يظهر عندها  $\beta_3$  .

ويلاحظ ازدياد وضوح النهايات العليا وبصورة خاصة يتعلق بالنهايات العليا  $\beta_2$  ،  $\beta_1$  و  $\alpha$  مع تزايد كميات الامتزاز على سلك التنجستن . وتدل النتائج المستحصلة في الشكل السابق على أن امتزاز CO على التنجستن يتم من خلال قوى ارتباط متباينة، حيث يحدث الامتزاز عند التغطية المنخفضة على مواقع السطح التي تمتاز بقوى ارتباط عالية ولذا فإن الابتزاز يستوجب درجات حرارية عالية .

ويمكن تقدير طاقة تنشيط الابتزاز من قياس سرعة الابتزاز والدرجة الحرارية المناظرة للنهاية العليا . وتفيد مثل هذه الطاقة في الحصول على قيمة تقريبية لانتالبي الامتزاز . وقد كان بالإمكان وباستخدام مثل هذا الأسلوب، الحصول على القيم المدرجة أدناه من طاقات تنشيط الابتزاز المناظرة للنهايات العليا المختلفة :

- ١- الطاقة المناظرة للنهاية العليا  $\alpha$  كانت 29 كيلو سعره للمول .
- ٢- الطاقة المناظرة للنهاية العليا  $\beta_1$  كانت 61 كيلو سعره للمول .
- ٣- الطاقة المناظرة للنهاية العليا  $\beta_2$  كانت 69 كيلو سعره للمول .
- ٤- الطاقة المناظرة للنهاية العليا  $\beta_3$  كانت 74 كيلو سعره للمول .

ويمكن كذلك إيجاد رتبة التفاعل ( **Order of the Reaction** ) من دراسة اعتمادية تغير الحرارة على الزمن .

### تبادل النظير : Isotope Exchange :-

تختلف قوة ارتباط النظائر المختلفة لعنصر معين بمواقع السطح في عملية امتزاز كما هو الحال مع نظائر الهيدروجين مثلاً . ويمكن استخدام مثل هذا التباين في قوى الارتباط السطحية في تمييز أنواع الدقائق الممتزة، ولتشخيص عدم التجانس في الروابط المتكونة في عملية الامتزاز . وهناك طرق مختلفة لإجراء مثل هذه الدراسات .

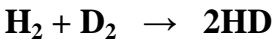
أولاً : امتزاز النظائر المختلفة على السطح بالتتابع في درجة حرارة معينة، ومن ثم إزالة الدقائق الممتزة من السطح باستعمال التسخين وخفض ضغط الطور الغازي . ويتم تحليل الغازات الناتجة في عملية الابتزاز للتعرف على طبيعة النظائر الموجودة .

ويدل تباين تركيب الطور الغازي في عملية الابتزاز عما كان عليه عند الامتزاز على عدم التجانس في الروابط المتكونة أثناء عملية الابتزاز .

وإن من عيوب هذه الطريقة استخدام التسخين العالي للسطح لغرض الحصول على مقدار محسوس من الأبتزاز .

**ثانياً :** والطريقة الثانية تشتمل على تغطية السطح بنظير معين ثم إمرار النظير الآخر على السطح المنتشع بالنظير الأول ومن ثم يجري قياس مقدار النظير الأول في الحالة الغازية . ويمكن توضيح هذه النظرية بتغطية سطح رق النيكل بدرجة حرارة مناسبة بالهيدروجين (  $H_2$  ) ثم يمرر غاز الديوتيريوم (  $D_2$  ) على السطح .

ويتم بعد ذلك تحليل الغازات الموجودة في الطور الغازي لمعرفة مدى التبادل الذي يتم بين النظيرين . فإذا حصل التبادل التام بين الهيدروجين الممتز والديوتيريوم الغازي فإن ناتج التبادل يشتمل على :



وإن الطور الغازي لا بد أن يشتمل على  $HD$  و  $D_2$  أي غير الممتز و  $H_2$  أي المزاح من السطح .

ويحدث هذا التبادل إذا كان الامتزاز الكيميائي على السطح ضعيفاً . حيث يتم توزيع النظائر المختلفة على السطح توزيعاً متزاناً . وتكون سرعة التبادل عادة من الرتبة الأولى ( **First - Order** ) . ويدل غياب التبادل على كون ارتباط الدقائق الممتزة بالسطح وثيقاً .

وقد وجد عند دراسة تبادل كبريتيد الهيدروجين الممتز على سطح رق النيكل في درجة (  $-80$  ) مئوية بالديوتيريوم الغازي أن عملية التبادل تتم بسرعة فائقة إذا كانت تغطية السطح بالهيدروجين صغيرة، وتتبع سرعة التبادل معادلة الرتبة الأولى . وتقل سرعة التبادل مع تزايد تغطية السطح بكبريتيد الهيدروجين . فالدقائق الممتزة عند التغطية المنخفضة لها القدرة في الحركة على السطح والدخول في تفاعل التبادل مع الديوتيريوم .

ولقد لوحظ تبادل جزئي للهيدروجين الممتاز على التجستن في درجات الحرارة المنخفضة وهذا يدل على وجود عدم تجانس في الروابط التي ترتبط بها الدقائق بمواقع السطح، وأن للهيدروجين القادر على التبادل قدرة على الحركة بعكس الهيدروجين الذي لا يتبادل مع الديوتيريوم فإنه يكون غير قادر على الحركة على السطح .

**ثالثاً :** تتناول الطريقة الثالثة إمرار نسبة تركيزية من نظيرين على سطح الامتزاز ومن ثم تسجيل سرعة التبادل الماتزان . وقد وجد بهذه الطريقة حدوث امتزاز مصحوب بالتفكك للهيدروجين على سطوح فلزات المجموعة ( IB ) في الجدول الدوري وذلك في درجات الحرارة الاعتيادية، كما كان بالإمكان تقدير حرارة الامتزاز من دراسة حركية الامتزاز .

وتتوسع دراسة التبادل النظير في الوقت الحاضر وبشكل ملحوظ من أجل دراسة أنظمة الامتزاز المختلفة على السطوح الفلزية والمركبات المختلفة . واستعملت هذه الدراسة في التوصل إلى ميكانيكية الامتزاز لمثل هذه الأنظمة بالإضافة إلى الفوائد الأخرى العلمية .

### احتماليات الالتزاق : Sticking Probabilities :-

يمكن التعبير عن احتمالية الالتزاق ( S ) بدلالة حاصل قسمة يشتمل البسط فيه على عدد اصطدامات جزيئات الغاز بسطح الامتزاز، على أن يقتصر الاحتماب هنا على تلك الاصطدامات التي تؤدي فعلاً إلى حدوث الامتزاز . أما المقام فإنه يتمثل بالعدد الكلي للاصطدامات الحاصلة خلال نفس الفترة وبغض النظر فيما إذا كانت تسبب في حدوث الامتزاز أم لا ؟ وبناء عليه فإن :

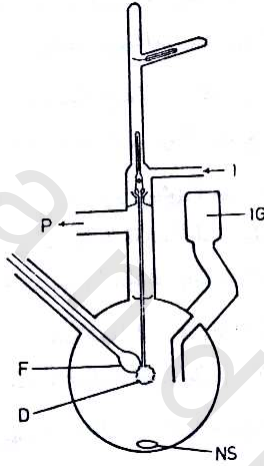
$$\frac{dn_{ads}./dt}{P/(2\pi mkT)^{1/2}} = S$$

العدد الكلي للاصطدامات - عدد الاصطدامات التي لا تؤدي إلى الامتزاز

أو أن :  $S = \frac{\text{العدد الكلي للاصطدامات}}{\text{العدد الكلي للاصطدامات}}$

حيث  $dn_{ads} \cdot / dt$  تمثل سرعة الامتزاز على السننتر المربع الواحد من السطح .

ويتم قياس احتمالية الالتزاق باستخدام إناء تفاعل كالمبين في الشكل التالي . إذ يمرر الغاز الخارج من خزان ذي ضغط ثابت (  $P_1$  ) خلال أنبوب شعري يتصل بإناء التفاعل ويتم بتخير رق فلزي على السطح الداخلي لإناء التفاعل الكروي الشكل . ويجري تبخير هذا الرق على سطح الإناء بواسطة التسخين الكهربائي لسلك فلزي (  $F$  ) .



إناء التفاعل لقياس احتماليات الالتزاق I - مدخل للغاز ، ؛ موقع لربط الإناء بمضخات التفريغ ، D لغرض نفاذ الغاز وتوزيعه ، F سلك الفلز للتبخير وتحضير رق الفلز ، IG مقياس التأين لغرض قياس ضغط الغاز ، NS وافي من النيكل يعمل مغناطيسيا

ويتم اختيار الأنبوب الشعري ، بحيث يستطيع الغاز الخارج منه خلال زمن معين من عشر إلى ألف دقيقة . تكون طبقة كاملة من الدقائق الممتزة على سطح الرق . وينتهي الأنبوب الشعري في مركز إناء التفاعل من خلال كرة زجاجية مثقبة كي يتم توزيع الغاز بصورة متساوية على سطح الرق . ويربط إناء التفاعل بمقياس للضغط من نوع مقياس التأين لغرض الوقوف على ضغط الغاز في إناء التفاعل (  $P_2$  ) .

وتتناسب كمية الغاز المار من خلال الأنبوب الشعري في وحدة الزمن  $Q_1$  طردياً مع فرق الضغط في نهايتي الأنبوب الشعري، وكذلك مع توصيلية الأنبوب الشعري (  $F$  ) .

$$Q_1 = F ( P_1 - P_2 ) \quad \dots (49)$$

فإذا كان الابتزاز صغيراً،  $P_2$  منخفضاً فإن  $Q_1$  تكون مناظرة إلى سرعة الامتزاز  $A [ ( dn_{ads.} / dt ) ]$  . وينتج هذا بسبب المعدل العالي للمسار الحر، إذ أن كل دقيقة تدخل إناء التفاعل تصطدم بسطح الرق .

وقد لا تعاني الجزيئة المصطدمة بالسطح امتزازاً على سطحه . إذ تصطدم بالسطح أيضاً جزيئات الغاز التي لا تستطيع الامتزاز في الاصطدام، ويعبر عن كمية هذه الجزيئات المصطدمة بوحدة السطح بـ  $Q_2$  .

كما إن هذه الجزيئات تكون وحدها المسؤولة عن الضغط  $P_2$  الذي يسجله مقياس التآين المرتبطة بإناء التفاعل . فإذا كانت  $A$  المساحة السطحية للرق، فإن :

$$Q_2 = P_2 A ( 2 \pi mkT )^{1/2} \quad \dots (50)$$

وللتعبير عن احتمالية الالتزاق تربط المعادلتان (49) و (50) معاً فينتج :

$$S = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2 A (2\pi mkT)^{1/2}} \quad \dots (51)$$

ولقد وجد العلماء أن احتمالية التزاق الهيدروجين على النيكل تعتمد على درجة الحرارة بالإضافة إلى تركيز الطور الغازي . ولاحظ بعض التعرجات في العلاقة البيانية الناجمة من رسم احتمالية الالتزاق مقابل التغطية .

وكانت قيمة احتمالية الالتزاق 0.5 في درجة 77 مطلقة عندما كانت تغطية السطح صغيرة، وقلت هذه القيمة إلى 0.37 عند درجة 273 المطلقة . وقلت احتمالية الالتزاق بصورة خطية مع تناقص السطح . وبمقارنة نقاط التعرج في البياني المشار إليه أعلاه مع الحرارة الأيزوستيرية للامتزاز

وجد أن هذه النقاط تتناظر قيم تغطية السطح التي تتناقص فيها الحرارة الأيزوستيرية بصورة حادة .

ووجد أن احتمالية التزاق غاز أحادي أكسيد الكربون على سطح النيكل في التغطيات المنخفضة كانت قريبة من الواحد الصحيح، ولم تكن قيم احتمالية الالتزاق تعتمد على درجة الحرارة . وإزداد مدى التغطية الذي كانت احتمالية الالتزاق عنده ثابتة، وذلك بانخفاض درجة الحرارة .



## " الأسئلة "

- ١- كيف يستحصل على أيزوثيرم الامتزاز ؟ وكيف يفاد منه عملياً ؟
- ٢- أذكر كيف يمكن الحصول على أيزوثيرم هنري من أيزوثيرم لنجامير ؟  
اشتق العلاقة الرياضية التي تتفق مع السرد النظري للموضوع ؟
- ٣- اشتق أيزوثيرم لنجامير بالنسبة للامتزاز المصحوب بالتفكك . كيف تتوصل إلى معادلة فرندلج من الأيزوثيرم للامتزاز المتفكك ؟
- ٤- اكتب العلاقة الرياضية لأيزوثيرم بي أي تي ، ثم بين أهمية الكميات التي تشتمل عليها العلاقة . كيف يمكن الإفادة من العلاقة في إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة ؟
- ٥- ما هي أنواع حرارة الامتزاز، وما العلاقة التي تربط الأنواع المختلفة ببعضها البعض ؟ أذكر طريقة حسابية لإيجاد حرارة الامتزاز .
- ٦- كيف يمكن إيجاد حرارة الامتزاز من طاقات الروابط والسالبية الكهربائية ؟ كيف تختلف القيم الحسابية عن القيم التجريبية ؟
- ٧- ما أهمية المعلومات الخاصة بالسعة الحرارية المولارية والانتروبي في التعرف على حالة الامتزاز وقدرة الدقائق الممتزة على الحركة على السطح الماز ؟
- ٨- أذكر أهمية أطيف الابتزاز الحراري في فهم أنواع الدقائق الممتزة على سطح ماز . أشرح الأسس العملية للحصول على أطيف الابتزاز ؟
- ٩- ما أهمية تبادل النظير في فهم حركية الامتزاز والابتزاز ؟ ما الطرق العملية المختلفة لتبادل النظير ؟
- ١٠- ما احتمالية الالتزاق ؟ وما فائدتها في فهم عملية الامتزاز ؟ وضح الطريقة العملية في تقدير احتمالية الالتزاق ؟

obeikandi.com

المصطلحات العلمية

obeikandi.com

## المصطلحات العلمية

Absorption	امتصاص
Activated Complex	معقد منشط
Activation Energy	طاقة تنشيط
Adsorbate	ممتز
Adsorbent	ماز
Adsorption	امتزاز
Adsorption Site	موقع امتزاز
Energy of Adsorption	طاقة امتزاز
Integral Heat of Adsorption	الحرارة التكاملية للامتزاز
Kinetics of Adsorption	حركيات الامتزاز
Localized Adsorption	امتزاز موقعي
Multimolecular Adsorption	امتزاز متعدد الجزيئات
Non Localized Adsorption	امتزاز غير موقعي
Physical Adsorption	امتزاز طبيعي
Unimolecular Adsorption	امتزاز أحادي الجزيئة
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Heat of Adsorption	حرارة امتزاز كيميائي
Coverage	تغطية
Crystal	بلورة

Defect	عيب بلوري
Crystal Grain Boundaries	فواصل الحبيبات البلورية
Desorption	إبتزاز
Desorption Coefficient	معامل إبتزاز
Activation Energy of Desorption	طاقة تنشيط الإبتزاز
Dipole Interaction	تفاعل الثنائيات القطبية
Dispersion Forces	قوى التشتت
Energy Barrier	حاجز طاقة
Flow System	نظام انسياب
Gauge	مقياس
Ionization – Gauge	مقياس التأين
McLeod Gauge	مقياس ماكلاود
Pirani Gauge	مقياس بيراني
Pressure Gauge	مقياس ضغط
Vacustat Gauge	مقياس الفراغ الستاتيكي
Grease	كريس
Ground State	حالة الأساس
Heat Content	محتوى حراري
Heated Palladium Thimble	كشيتبان البالاديوم المسخن
Heterogeneous	غير متجانس
Homogeneous	متجانس
Incorporation	اندماج
Interstitial Positions	مواقع بينية

Isobar	علاقة تساوي الضغط، ايزوبار
Isochore	علاقة تساوي الامتزاز، ايزوكور
Isostere	علاقة تساوي درجة الحرارة، ايزوثيرم
Magnetic Valve	صمام مغناطيسي
Mean Free Path	معدل المسار الحر
Mercury Cut-offs	الفواصل الزئبقية
Metal Films	رقوق فلزية
Mobility	انتقالية
Molar Heat Capacity	السعة الحرارية المولارية
Moment Of Inertia	عزم القصور الذاتي
Non Polar	غير قطبي
Partial Molar Entropy	الانتروبي المولاري الجزئي
Partition On Function	دالة تجزئة
Rotational Partition On Function	دالة تجزئة دورانية
Translational Partition On Function	دالة تجزئة انتقالية
Vibrational Partition On Function	دالة تجزئة اهتزازية
Potential Energy Diagram	مخطط الطاقة الكامنة
Pressure	ضغط
Pressure Dependence	اعتمادية الضغط
Promoted	مرقي
Pump	مضخة
Diffusion Pump	مضخة تنافذ
Ion Getter Pump	مضخة اقتناص أيونية

Rotary Pump	مضخة دوارة
Resonance	رنين
Sintering	تأبّد
Specifity	خصوصية
Sticking Probability	احتمالية الالتزاق
Surface Free Energy	الطاقة الحرة للسطح
Tap	صنبور
Thermomolecular Flow	الانسياب الحراري الجزيئي
Trap	مصيدة
Valancy Forces	قوى التكافؤ
Van Der Waals Adsorption	امتزاز فاندرفال
Van Der Waals Forces	قوى فاندرفال
Maximum	نهاية عليا
Molar Heat Capacity	السعة الحرارية المولارية
Sticking Probability	احتمالية الالتزاق
Surface Pressure	ضغط السطح
X-Y Recorder	مسجل من نوع Y-X
Emission	انبعاث
Emitter	باعث
Fermi Level	مستوى فيرمي
Ferromagnetic	فيرومغناطيسي
Field Electron Emission	الانبعاث الالكتروني المجالي
Field Ion Emission	الانبعاث الأيوني المجالي



Fluorescent Screen	شاشة فلورسينية
Half Power Law	قانون الأس النصفية
Interatomic Distances	المسافات البينية الذرية
Leakage	تسرب
Linear	خطي
Low Energy Electron Diffraction	حيود الكترونيات الطاقة الواطئة
Magnetic Induction	الحث المغناطيسي
Magnetic Suceptibility	القابلية المغناطيسية
Magnetization	تمغنت
Mirror Image	صورة المرآة
Multiplie Reflection	الانعكاس المضاعف
Multiplie Transmission	النفوذ المضاعف
Paramagnetic	بارامغناطيسية
Photodesrption	ابتزاز فوتوني
Photoelectric Emission	انبعاث كهروضوئي
Photon Emission	انبعاث فوتوني
Polarizability	استقطابية
Potential Barrier	حاجز طاقة
Retarding Electric Field	مجال كهربائي معيق
Saturation Magntization	التمغنت المشبع
Secondary Ion Emission	انبعاثي أيوني ثانوي
Signal	إشارة
Signal Crystal	بلورة منفردة

Space Charge	شحنة الفضاء
Supported Catalyst	عامل مساعد مسند
Transmission Minimum	النهاية الصغرى للنفاذ
Tunnel Effect	تأثير النفق
Calorimeter	مسعر
Configuration Entropy	انتروبي الترتيب
Electronegativity	السالبية الكهربائية
Equilibrium Pressure	ضغط التوازن
Face Centered Cubic	مكعب مركزي الوجه
Flask Filament Method	طريقة توهج الخيط
Froundlich Adsorption Isotherm	أيزوثيرم فرنديلج للامتزاز
Heat Of Adsorption	حرارة الامتزاز
Differential Heat Of Adsorption	الحرارة التفاضلية للامتزاز
Integral Heat Of Adsorption	الحرارة التكاملية للامتزاز
Isotheric Heat Of Adsorption	الحرارة الأيزوستيرية للامتزاز
Henry's Adsorption Isotherm	أيزوثيرم هنري للامتزاز
Ionization Potential	جهد التأين
Isotope Exchange	تبادل النظير
Isotherm	أيزوثيرم
Absorption Maximum	نهاية امتصاص عليا
Adsorption Complex	معقد الامتزاز
Atomic Packing	الرص الذري
Auger Effect	تأثير أوشر

Back Scattering	إعادة تشتت الأيونات
Band	حزمة
Body Centered Cubic Crystal	بلورة مكعبه مركزية الجسم
Bridged	جسري
Chemical Shift	إزاحة كيميائية
Contact Potential	جهد التماس
Curie Temperature	درجة حرارة كيوري
Diamagnetic	ثنائي المغناطيسية
Diffraction	حيود
Dipoles	ثنائي القطبية
Electrolytic	الحفر الالكتروليتي
Electromagnet	مغناطيس كهربائي
Electron Spin Resonance	رنين البرم الالكتروني