

الباب التاسع :

كيمياء السطوح

الإمتزاز

أنواع الامتزاز

أنواع الامتزاز الكيميائي

الامتزاز الطبيعي والكيميائي

الامتزاز الموقعي وغير الموقعي

الامتصاص

أنواع الامتصاص

الامتصاص والامتزاز

طاقات الامتزاز

أولاً : قوى التشتت

ثانياً : قوى التداخل والتنافر

ثالثاً : تفاعل الشوائب القطبية

رابعاً : القوى الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئات الممتزة نفسها

الامتزاز في المحاليل

الشد السطحي

الخاصية الشعرية

شد السطح البيني

تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي
الضغط البخاري للقطرات ومعادلة كلفن
تركيب وطبيعة أغشية السطح
الامتزاز الكروموتوجرافي
طرق دراسة الإمتزاز
أولاً: باستخدام طيف تحت الحمراء
ثانياً: باستخدام الأشعة فوق البنفسجية
ثالثاً: باستخدام الرنين النووي المغناطيسي
رابعاً: باستخدام رنين البرم الالكتروني
خامساً: الطريقة البصرية لدراسة الامتزاز
قياسات التوصيل الكهربائي في عملية الامتزاز
أنواع الرقوق الفلزية المستخدمة في قياسات التوصيل الكهربائي
سادساً: باستخدام الكترونات الطاقة المنخفضة
سابعاً: باستخدام الفوتونات الزاخرة بالطاقة
ثامناً: باستخدام الحزم الأيونية
الأسئلة

الباب التاسع :

كيمياء السطوح

الإمتزاز :

الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى . والأمثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطوح دقائق الفحم . وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحي هذين الفلزين .

ويصحب الامتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة ΔG للسطح الذي يحدث عليه وكذلك في الانتروبي ΔS لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض درجات حرمتها قياساً بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز .

ويترتب على تناقص الطاقة الحرة ΔG والانتروبي ΔS في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري وتسمى المادة التي تعاني الامتزاز على سطح بالممتزة . كما ويسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز .

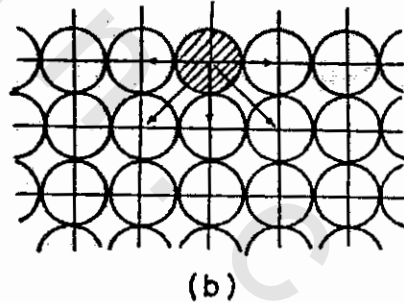
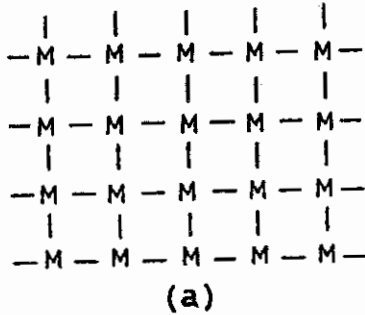
وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتسمى الظاهرة عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئية . ويشتمل الامتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز، أي أن طبقة الامتزاز تكون بسمك عدة جزيئات، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات .

أنواع الامتزاز:

تعتبر سطوح بعض المواد خاملة في عملية الامتزاز بسبب التشبع الالكتروني لذراتها وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها .

ويتم الامتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي ، على غرار القوى المسببة لحيود الغازات الحقيقية عن القوانين المثالية، وهي على نمط القوى التي تسبب إسالة الغازات .

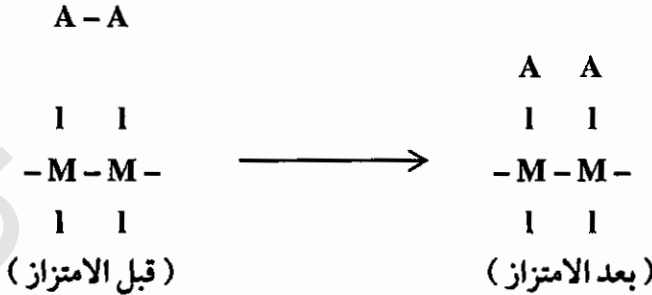
ويسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاند رفال . ويكون الامتزاز الطبيعي شبيهاً في طبيعته وميكانيته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل نفس المادة . وهناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الامتزاز لامتيازها بعدم تشبع ذراتها الكترونيا . وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة الكترونيا رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة . ويمكن توضيح هذا النوع من السطوح بدلالة الشكل التالي .



والشكل السابق يمثل مخطط عن ذرات مادة صلبة على بعدين حيث تبدو الذرات الواقعة على السطوح أقل ارتباطاً من الذرات الواقعة في الداخل . حيث (a) تمثل M ذرة الفلز ويلاحظ أن الذرات الواقعة على السطح تمتلك قوى غير مستغلة في تكوين الروابط . و (b) الذرة ممثلة بشكل دائرة والأسهم تشير إلى ارتباطها مع الذرات المجاورة .

ويميل مثل هذا السطح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح . ويسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الكيميائي . ويكثر حدوث هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد الصلبة .

ويمكن توضيح الامتزاز الكيميائي بالمعادلة التالية :



والامتزاز الطبيعي لا يمتاز بأية خصوصية لأن الذرة أو الجزيئة التي تعاني امتزازاً طبيعياً لا ترتبط كيميائياً بذرات السطح الماز ولكنها تشغل مساحة معينة من السطح وتعتمد المساحة المشغولة على حجم الذرات أو الجزيئات الممتزة وتفيد معرفة عدد الذرات أو الجزيئات الممتزة في إيجاد المساحة الفعلية للسطح الذي يحدث عليه الامتزاز . ولا بد من القول بأن للذرة أو الجزيئة التي يتم امتزازها بصورة طبيعية على سطح ما قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة على السطح ، وهذه القدرة هي أقل من قدرة الذرة أو الجزيئة على الحركة في الحالة السائلة .

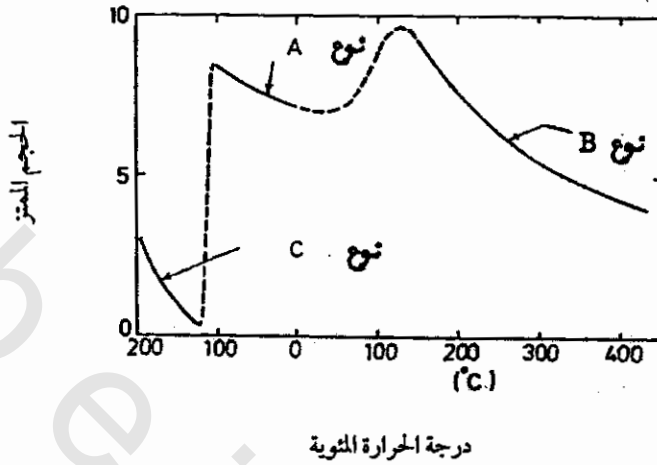
أنواع الامتزاز الكيميائي :

وتشير النتائج العملية إلى وجود ثلاثة أنواع من الامتزاز الكيميائي ، يرمز إليها بالحروف A , B , C . فالامتزاز من نوع A يشتمل على ارتباط قوى للمادة الممتزة بالسطح الماز، ويغلب حدوثه في درجات الحرارة المنخفضة والمعتدلة .

أما النوع B فإنه يكون مشابهاً للنوع A إلا إنه يحدث عادة في درجات الحرارة التي تزيد على 100 مئوية . أما النوع C فإنه امتزاز كيميائي أضعف من نوعي A و B ويحدث عادة في درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الامتزاز الطبيعي .

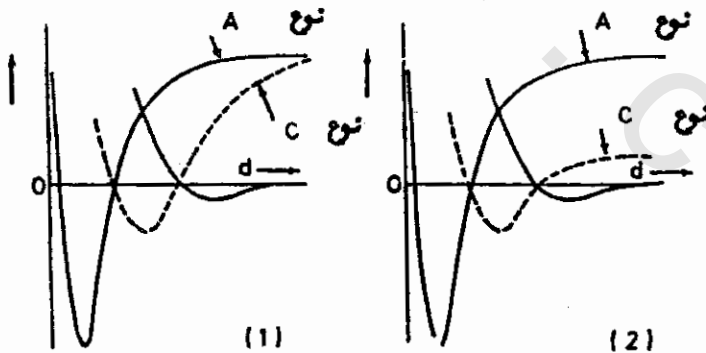
ويبين الشكل التالي الأنواع الثلاثة من الامتزاز الكيميائي بالنسبة لامتزاز الهيدروجين

تحت ضغط واحد جو على سطح الحديد المرقى .



آيزوبار الامتزاز لغاز الهيدروجين عند الضغط الجوي على الحديد المرقى حيث تبدو فيه الأنواع الثلاثة من الامتزاز

ويمكن التمييز بين نوعي الامتزاز الكيميائي A و C بصورة أوضح بدلالة مخططات الطاقة في الشكل التالي ويلاحظ في الشكل نمطان مختلفان من الامتزاز الكيميائي C ، يختلفان عن بعضهما في مقدار التنشيط اللازم لتهيئة وتحضير الجزيئة التي تعاني امتزازًا من نوع C .



نوعان من امتزاز C معبر عنها بمنحنيات الطاقة الكامنة

ويفترض في النمط الأول تفكك الجزيئة قبل الامتزاز، ولذا تحتاج العملية إلى تنشيط كبير نسبيًا . أما النمط الآخر فإنه يستلزم كون الجزيئة التي تعاني امتزاز C جزيئة متأينة جزئيًا

لوهب الكترونات من نوع S إلى حزمة d الحالية لسطح الفلز الذي يحدث عليه الامتزاز، ولذا فإنه تهيئة وتحضير الجزيئة للامتزاز تتطلب تنشيطاً قليلاً .

الامتزاز الطبيعي والكيميائي :

يختلف الامتزاز الطبيعي في بعض خواصه عن الامتزاز الكيميائي ، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه في تشخيص نوع الامتزاز الذي يحدث على سطح ما تحت ظروف معينة . وسيتم التطرق في الفقرات التالية إلى أهم الفروق في خواص نوعي الامتزاز مع التأكيد على أن أيًا منها لا يمكن أن يكون بحد ذاته معيارًا قاطعًا لتحديد نوع الامتزاز .

أولاً: تعتبر قيمة حرارة الامتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعي الامتزاز . فالروابط الكيميائية التي تتكون في الامتزاز الكيميائي تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الطبيعي، ولذا لا بد أن تكون حرارة الامتزاز الكيميائي أكبر من حرارة الامتزاز الطبيعي .

وتقدر حرارة الامتزاز الطبيعي ببضعة كيلوات جول للمول الواحد من المادة الممتزة ، وهذه الكمية من الحرارة تقرب من حرارة تسييل بعض الغازات . وبالمقابل فإن حرارة الامتزاز الكيميائي لغاز أول أو أكسيد الكاربون على بعض السطوح الفلزية تقدر بحوالي 85 كيلو جول للمول

ثانياً: نظرًا للترابط الموجود بين الامتزاز الطبيعي وإسالة الغاز، فإن الامتزاز الطبيعي يميل إلى الحدوث في درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب . أما الامتزاز الكيميائي فإنه يحدث عادة في درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة .

ثالثاً: يعتبر الامتزاز الكيميائي الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط، ويسير الامتزاز الكيميائي بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارية معينة . أما الامتزاز الطبيعي فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط كما هو الحال عند تكثيف بخار إلى سائل .

ويحدث الامتزاز الطبيعي بسرعة في درجات الحرارة التي تكون قريبة من درجة غليان الغاز الذي يعاني الامتزاز على السطح ويصعب التمييز أحياناً بين نوعي الامتزاز على أساس السرعة وذلك لسببين رئيسين :

(1) تمتاز الكثير من السطوح بدرجة عالية من عدم التشبع، ولذا فإنها تكون قادرة على امتزاز المواد حتى في درجات الحرارة المنخفضة وبسرعة كبيرة نسبياً . وقد يتم الامتزاز الكيميائي بسرعة كبيرة في درجة حرارة معينة بسبب صغر قيمة طاقة التنشيط .

(2) إذا كان السطح الماز مسامياً أو يحتوي على شعيرات دقيقة فإن نفوذ المادة الممتزة إلى داخل السطح يجري عادة بصورة بطيئة . وقد يؤدي مثل هذا النفوذ عندئذ إلى حدوث امتزاز كيميائي على السطوح الداخلية للمسامات أو الشعيرات .

رابعاً : الامتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية ، ولا يمتلك الامتزاز الطبيعي مثل هذه الخصوصية . فالامتزاز الكيميائي للمادة على سطح ما يحدث في ظروف معينة، وقد لا يحدث الامتزاز على سطح آخر عند نفس الظروف ، أو على نفس السطح عند تغير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

خامساً : تتكون في الامتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الامتزاز . ولم تتوفر دلائل حاليًا لحدوث امتزاز كيميائي بما يتجاوز الطبقة الواحدة إلا إذا كانت العملية متبوعة باندماج المادة الممتزة إلى داخل هيكل المادة المازة .

أما الامتزاز الطبيعي فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

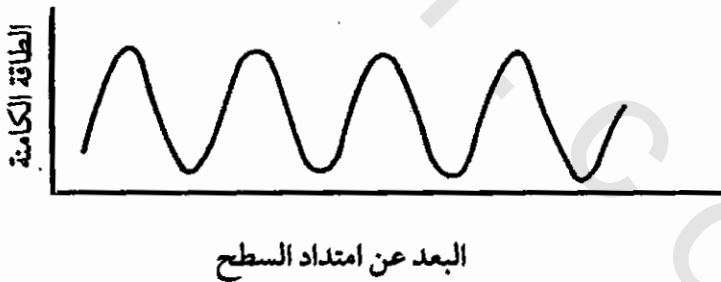
الامتزاز الموقعي وغير الموقعي :

تأرجح الطاقة الكامنة على أي سطح بتغير الواقع عليه، وعندما تكون تغيرات الطاقة محسوسة، فإن النقاط الصغرى للطاقة الكامنة تعبر عن مواقع الامتزاز ويعرف الامتزاز الذي يحدث على مثل هذه المواقع بالامتزاز الموقعي .

وعندما تكون تغيرات الطاقة على السطح صغيرة وغير محسوسة فإن السطح يعتبر عندئذ خاليًا من مواقع الامتزاز، ويسمى الامتزاز على السطح بالامتزاز غير الموقعي .

ويكون الامتزاز الكيميائي موقعيًا لأنه يتم على مواقع الامتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى ويستند تصنيف السطوح إلى متجانسة وغير متجانسة على طبيعة تغيرات الطاقة على السطح .

فإذا كان فرق الطاقة بين أي موقعين على السطح مقدارًا ثابتًا، وكانت مواقع الامتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة فإن السطح الناتج يكون منتظمًا أو متجانسًا كما يتضح في الشكل التالي :



مخطط الطاقة الكامنة لسطح منتظم (متجانس) .

وعندما تتصف الطاقة الكامنة بعدم الانتظام بسبب وقوع مواقع الامتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة فإن السطح الناتج يكون عندئذ غير منتظم أو غير متجانس كما يتضح ذلك في الشكل التالي :

والسطوح المتجانسة تختلف في خواصها ودورها المساعد في التفاعلات عن السطوح غير المتجانسة . والذي نلمسه في الواقع هو أن جميع السطوح الصلبة متعددة البلورات تكون غير متجانسة ولكن بدرجات متفاوتة . وقد تعبر سطوح البلورات الأحادية حالات قريبة من السطوح المتجانسة .



مخطط الطاقة الكامنة لسطح غير منتظم (غير متجانس) .

والدقيقة المتمزة على سطح في الامتزاز غير الموقعي لاجابة حاجز طاقة عند الانتقال من نقطة إلى أخرى على السطح، إذ أن طاقتها الحرارية تكفي لتحريكها على السطح . والدقيقة المتمزة على سطح في الامتزاز الموقعي تجابة حاجز طاقة، ولن يكون بمقدورها الحركة إلا إذا امتلكت الدقيقة طاقة تزيد على حاجز الطاقة .

وتقتصر انتقالية الدقيقة في الامتزاز الكيميائي على قفزات من موقع إلى آخر على السطح، وتتطلب كل قفزة طاقة تنشيط، وتكون هذه الطاقة ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس ومتغيرة في حالة السطح غير المتجانس .

الامتصاص :

وجد أنه عندما يلتقي طوران مختلفان لمادتين معافان أحد الطورين يعاني امتزازًا على الآخر . وقد يترتب على التقاء الطورين انتشارًا أحدهما في الآخر وتسمى هذه الظاهرة بالامتصاص . وعندما يكون انتشار أحد الطورين في الآخر متجانسًا يتكون محلول لإحدى المادتين في الأخرى . وتوضح هذه الظاهرة عندما يكون الطور الذي يتم فيه الانتشار سائلًا .

أنواع الامتصاص :**النوع الأول :**

ويشتمل على انتشار وامتزاز أحد الطورين في الشعيرات الدقيقة للطور الآخر، ولا يتطلب هذا النوع من الامتصاص طاقة تنشيط . ويتحول هذا النوع في نهاية الأمر إلى امتصاص من النوع الثاني .

النوع الثاني :

وهو انتشار دقائق مادة، وبصورة خاصة انتشار جزيئات غاز، في مادة صلبة بلورية من خلال فواصل الحبيبات البلورية وتحتاج هذه العملية إلى طاقة تنشيط .

النوع الثالث :

الذي يشتمل على اختراق غاز للهيكال البلوري لمادة صلبة والوصول إلى الفراغات الموجودة بين الذرات المكونة للهيكال البلوري . وتؤدي هذه العملية إلى انتشار الغاز بشكل جزيئات أو ذرات في الفراغات البينية للهيكال البلوري ، ويكون الانتشار متجانسًا ويتبع منه محلول حقيقي للغاز في المادة الصلبة .

ويتوقف نوع الامتصاص الذي يحدث عند ظروف معينة على طبيعة المواد التي يشتمل عليها الامتصاص والنوعان الثاني والثالث يحدثان في الفلزات التي لا تكون مساماتها دقيقة . ويشتهر الكاربون الصلب بالنوعين الأول والثاني من الامتصاص وتعتمد كمية الامتصاص التي تحدث في مادة صلبة على طبيعة المادة .

الامتصاص والامتزاز :

يجري الامتصاص في درجات الحرارة العادية ببطء ، وتزداد سرعة الامتصاص بارتفاع درجة الحرارة ويمكن تمييز الامتصاص عن الامتزاز من خلال المؤشرات التالية :

1- الامتصاص في مادة صلبة والذي ينتج عنه تكوين محلول حقيقي يكون عادة مصحوبًا بامتصاص حرارة، وبهذا يتميز الامتصاص عن الامتزاز الذي يكون عادة مصحوبًا بانبعث حرارة .

- 2- عندما تكون كمية المادة المنشرة في مادة أخرى صغيرة، أي عندما يكون تركيز المادة المنتشرة في المادة الثانية قريباً من الصفر، فإن كمية الغاز الممتص تتناسب طردياً مع الجذر التربيعي لزمن الامتصاص . وتنطبق هذه العلاقة على حالات الامتزاز البطيء في ظروف خاصة .
- 3- الامتزاز البطيء لمادة على سطح مادة أخرى يسير بسرعة تتوقف على اصطدامات جزيئات المادة التي تعاني الامتزاز بالسطح، وعندما تكون المادة الممتزة غازية فإن سرعة الامتزاز البطيء تتناسب طردياً مع ضغط الغاز
- أما سرعة الامتصاص الذي يؤدي إلى تكوين محلول فإنها تتقرر بدلالة تركيز المادة الممتزة على السطح باعتبار أن الامتزاز خطوة وسطية في عملية الامتصاص . والمعروف أن تركيز المادة الممتزة لا يتوقف بالضرورة على ضغط المادة التي لم تبلغ بعد حالة الامتزاز .
- 4- يكون امتصاص الغازات البسيطة كالهيدروجين مصحوباً بتفكك جزيئات الغاز إلى ذرات وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلوري للمادة الصلبة التي تمتص الغاز . وتتناسب كمية الغاز الذي يعاني الامتصاص عند الاتزان مع الجذر التربيعي لضغط الغاز، وهذه العلاقة نادراً ما تصدق على الامتزاز وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلوري للمادة الصلبة التي تمتص الغاز .
- 5- تخضع أنواع خاصة من الانتشار لقانون فـك ، ولذا فالعملية لا تتطلب طاقة تنشيط . وتتناسب سرعة الانتشار مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة . أما الامتزاز البطيء فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط، وتتغير سرعة هذا النوع من الامتزاز أسياً مع درجة الحرارة المطلقة .
- 6- عندما يؤدي امتصاص غاز في مادة صلبة إلى تكوين مركب فإن عملية الامتصاص تستهلك كمية كبيرة من الغاز، وهذه الكمية تزيد كثيراً على الكمية التي يمكن امتزازها من قبل المادة الصلبة عند نفس الظروف . فالهيدروجين يعاني امتصاصاً في فلزات البلاديوم والزركونيوم والتيتانيوم مع تكوين هيدريدات هذه الفلزات، ولذا فإن كمية الامتصاص تكون محسوسة .

طاقات الامتزاز :

هناك قوى متعددة مسئولة عن التفاعل والارتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز ، وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التي تجمع ذرتين أو جزيئتين معًا .

والاختلاف الرئيسي في الحالتين هو أن ذرة السطح ليست حرة لكونها موجودة ضمن الهيكل البلوري للسطح، فهي مرتبطة بالذرات المحيطة بها، ولذا فإنها لا تفقد هذه الارتباطات عند اتصالها بالذرة أو الجزيئة الممتزة . ويمكن التطرق إلى أهم القوى المسؤولة عن الترابط بما يلي :

أولاً : قوى التشتت :

التي تنشأ في كثافة السحب الالكترونية للذرتين المرتبطتين معًا وما تنتج عنها من تغيرات الشحنة والتي تؤدي إلى إحداث رنين ينتج عنه تجاذب الذرتين معًا .

ثانياً : قوى التداخل والتنافر :

وتظهر هذه القوى عندما تقترب ذرتان من بعضهما حتى تتداخل مداراتهما معًا وتتكون رابطة بين الذرتين . وتنشأ قوة التنافر بين الذرتين المترابطتين في حالة تناقص المسافة أكثر من الحد الذي بلغتها الرابطة المتكونة .

كما أن نوعي القوى المذكورتين أعلاه مسؤولتان عن الترابط بين الدقائق الممتزة والسطح الماز إذا كانت الدقائق أو السطح غير قطبية . أما إذا تميزت بالقطبية فإن قوة أخرى بجانب تلك المذكورة أنفًا ستظهر في تأثير الترابط .

ثالثاً : تفاعل الثنائيات القطبية :

وتظهر القوى إضافة إلى المذكورة أنفًا عند امتزاز دقيقة قطبية على سطح غير قطبي أو سطح قطبي، وكذلك الحال عند امتزاز دقيقة غير قطبية على سطح قطبي . فالسطح القطبي يحدث عزماً كهربائياً في الجزيئة غير القطبية التي تعاني الامتزاز على السطح .

رابعاً : القوى الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئات المتمتزة نفسها :

وتظهر هذه القوى عند ازدياد تغطية السطح بالدقائق المتمتزة حيث تتجاوز الدقائق ويزداد اقتراب بعضها عن البعض الآخر .

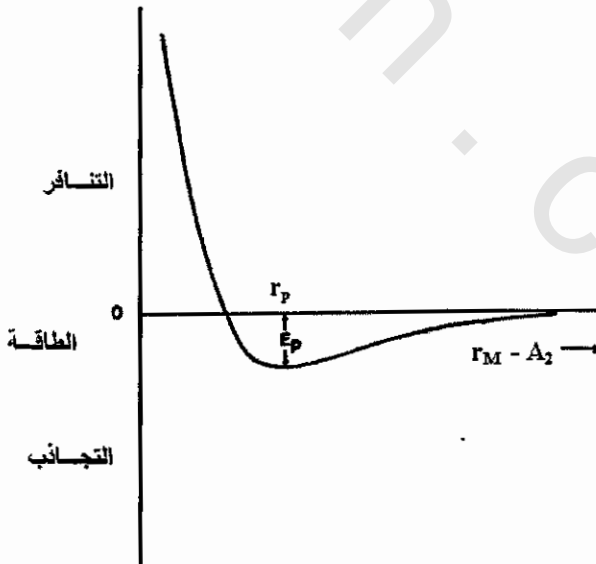
ولابد من التركيز في الامتزاز الطبيعي، ومناقشة تراكب قوة التجاذب مع قوة التنافر حيث يصبح بالإمكان تطبيق علاقة لينارد - جونس الخاصة بالترابط بين جزيئين غازيتين :

$$E = - ar^{-m} + br^{-n}$$

حيث E تعبر عن الطاقة الكامنة ، r المسافة بين الدقيقتين المتقاربتين .

فالكمية الأولى إلى اليسار تعبر عن طاقة التجاذب والثانية تمثل طاقة التنافر ويمكن بصورة تقريبية اعتبار $m = 6$ ، و $n = 12$ في حالة الامتزاز على السطوح الصلبة .

ويعبر الشكل التالي عن الطاقة الكامنة للامتزاز الطبيعي لجزيئة ثنائية الذرة (A_2) على سطح مادة صلبة (M) والطاقة صفر تعتبر للحالة عندما تكون الدقيئة المتمتزة على بعد ما لا نهاية من السطح ويعبر عمق التقمير (E_p) في الشكل التالي عن حرارة الامتزاز الطبيعي (ΔH_p) .



الطاقة الكامنة للامتزاز الطبيعي للجزيئة A_2 على سطح المادة الصلبة M .

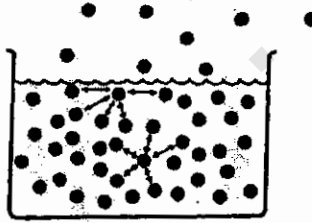
r_p البعد الفاصل عند الاتزان ، E_p الطاقة الكامنة عند ظروف الاتزان .

أما الشكل السابق عن منحنيات الطاقة الكامنة للاحتماالات المتوقعة عند تقاعل جزيئة ثنائية الذرة A_2 مع سطح الفلز فإنه يعبر عن الطاقة الكامنة للامتزاز الكيميائي . وغالبًا ما تعاني الجزيئة الممتزة تفككًا على السطح، ولذا فإن الجزيئة عندما تكون بعيدة عن السطح بما لا نهاية فإن منحنى الطاقة يعلو المحور الأفقي بمقدار يوازي طاقة تفكك الجزيئة (E_D) .

وقد تبين أن تحول الامتزاز الطبيعي إلى كيميائي يتم من خلال نقطة التقاء المنحنيين (P) و (C) في الشكل، وإن العملية تتطلب طاقة تنشيط تتوقف قيمتها على موقع نقطة الالتقاء بالنسبة للطاقة صفر . والجزيئات الممتزة التي تعاني التفكك على السطح تدخل في الهيكل البلوي للسطح، ولذا أضيفت منحنيات الطاقة الكامنة بالنسبة لمثل هذه الذرات إلى الشكل .

الامتزاز في المحاليل :

عندما يكون سائل كالماء في إناء بدرجة حرارة الغرفة كما في الشكل التالي فإن جزيئة السائل الواقعة ضمن هيكل السائل والبعيدة عن سطحه وعن جدران الإناء تكون عادة محاطة بجزيئات السائل من جميع الجهات، وهي تنجذب نحو الجزيئات المحيطة بها بصورة متساوية كما يلي :



قوي الفعل البيني لجزيئة سطح قياسيا بجزيئة داخل السائل

ف نجد أن الجزيئة الواقعة على سطح السائل المتعرض للهواء تنجذب من قبل جزيئات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل أكثر مما تنجذب نحو جزيئات بخار السائل الواقعة فوقها . والمعروف أن جزيئات بخار السائل الواقعة فوق سطح السائل تكون في المعدل أقل من جزيئات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل .

وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئات السائل لجزيئة السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئات البخار للجزيئة . ونتيجة لاختلاف محصلي الجذب هذه فإن سطح السائل يميل إلى الانسحاب نحو الداخل وإلى التقلص إلى أصغر مساحة ممكنة وهذا يفسر كون قطرات السائل وفقاعات الغاز بأشكال كروية، حيث تكون المساحة السطحية على أصغرها .

الشَّد السطحي :

إذا أريد تمديد وتوسيع مساحة السطح فإنه لابد من بذل شغل لغرض إخراج جزيئات السائل من داخل هيكل السائل إلى السطح وما يترتب على ذلك من مقاومة قوة الجذب الداخلية والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار وحدة المساحة يسمى بطاقة السطح أو الطاقة الحرة للسطح .

كما إن ميل سطح سائل للتقلص إلى أصغر مساحة ممكنة توضيح للطاقة الحرة للسطح، إذ أن هذه العملية التلقائية التي تتم عند ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة تكون عادة مصحوبة بنقص في الطاقة الحرة .

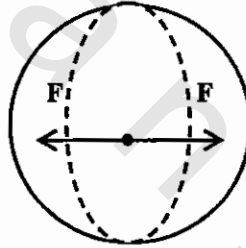
ونجد أن سطح أي سائل يكون في حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أي بعد على السطح فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معاً، وتناسب هذه القوة مع طول القطع . وتسمى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشد السطحي ويعبر عن الشد السطحي بالرمز γ ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزواية قائمة لأي بعد . وللشد السطحي نفس وحدات طاقة السطح ويعبر عنه بالجول على المتر المربع .

ونظراً للميل التلقائي لسطح سائل على التقلص فإنه يسلك كما لو كان غشاءً مطاطياً قابلاً للتمدد والتقلص . وهذا التشبيه يجب أن يستعمل بحذر لوجود الفرق الواضح بين سطح سائل والغشاء المطاطي . فالشد في غشاء يزداد عادة بزيادة مساحته السطحية، بينما يكون الشد السطحي مقداراً ثابتاً .

إضافة إلى هذا فإن تناقص المساحة السطحية لسائل ينجم كما ذكر سابقًا من انجذاب جزيئات السطح نحو الداخل، في حين يبقى عدد الجزيئات عند تقلص غشاء مطاطي مقدارًا ثابتًا، وإن التقلص يتم على حساب المسافات التي تفصل بين الجزيئات، إذ تصغر هذه المسافات مع عملية التقلص .

ويترتب على وجود الشد السطحي عند سطح سائل موضوع في إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط على المؤثر في الجهة المقعرة حدًا معينًا .

وتبين أن قوة الشد السطحي عند سطح السائل هي التي تقرر الاتزان عند السطح . فلو تصورنا فقاعة غاز كروية الشكل داخل السائل وبافتراض أن الفقاعة قد قطعت بواسطة مستوى خيالي إلى نصفين كما في الشكل التالي :



القوي داخل الفقاعة الكروية الشكل

فإذا كان ΔP يمثل زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية فسيكون هناك ميل لانفصال النصفين عن بعضهما وابتعادهما عن بعض بقوة F التي تساوي حاصل ضرب زيادة الضغط ΔP في مساحة الدائرة πr^2 باعتبار r نصف قطر الكرة، حيث :

$$F = (\Delta P) (\pi r^2)$$

وتوازن هذه القوة بواسطة الشد السطحي γ المؤثر على امتداد محيط الدائرة $2 \pi r$ والذي يعمل على جمع نصفي الكرة معًا، حيث يكون :

$$F = (\gamma) (2 \pi r)$$

وتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الاتزان، بحيث أن :

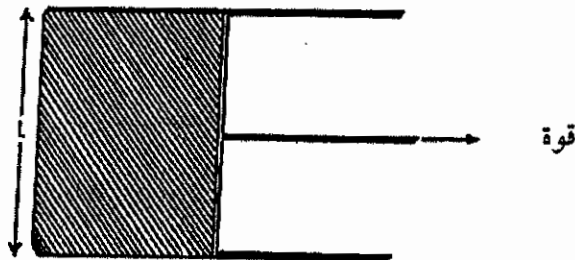
$$\Delta P = 2 \gamma / r$$

وهذه العلاقة تعبر عن زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية والمؤثرة في الجهة المقعرة، ويلاحظ أن فرق الضغط يتناسب عكسيًا مع نصف قطر الفقاعة، حيث أن فرق الضغط يكون كبيرًا جدًا داخل الفقاعات الصغيرة . وتعلل هذه الحقيقة ظاهرة التسخين الحارق والضربات الشديدة التي تحدث داخل السائل المسخن إلى درجة الغليان .

حيث تتكون فقاعات صغيرة جدًا تقرب من حجوم الجزيئات، ويكون الضغط اللازم لتكوين مثل هذه الفقاعات كبيرًا جدًا مما يؤدي إلى حدوث الضربات والحركات العنيفة داخل السائل . كما وترتفع حرارة السائل فوق درجة الغليان العادية كي يزداد الضغط البخاري للسائل إلى الحد الذي يساعد على تكوين الفقاعات الصغيرة جدًا .

وعندما تنمو الفقاعات في الحجم يحدث تمدد فجائي للبخار تنجم عنه الضربات والصدمات . وإذا وجدت سطوح خشنة داخل السائل فإنها تساعد على نمو الفقاعات قبل اجتياز السائل لدرجة غليانه العادية ، ويقل تبعًا لذلك فرق الضغط داخل الفقاعات وتقل بالتالي الضربات العنيفة داخل السائل .

يمكن استخلاص تعريف للشد السطحي بالاستعانة بالشكل التالي الذي يمثل إطارًا من سلك معدني مرتب بشكل مكعب، ويستخدم المكعب لغرض تمديد غشاء من الصابون .



سلك مكعب وهو يدعم غشاء صابونياً

حيث إن القوة اللازمة لتمديد الغشاء أو طبقة السائل المحصورة داخل الإطار تتناسب مع طول المكبس ℓ . وبالنظر لوجود سطحين للغشاء فإن الطول الكلي يكون 2ℓ ، وتكون القوة f اللازمة للتمديد :

$$f = \gamma (2\ell)$$

ويسمى ثابت التناسب γ بالشد السطحي . وينظر إلى γ بأنه القوة المؤثرة على سطح له وحدة الطول . والشغل اللازم لتحريك المكبس لغرض تمديد الغشاء مسافة dx هو $f dx$ ، أي $2\ell \gamma dx$ ويكون التغير في مساحة الغشاء $2\ell dx$ ، وعلى هذا فإن الشد السطحي

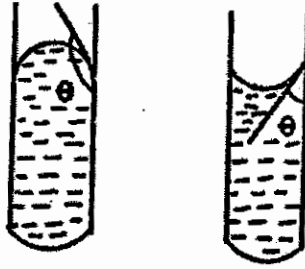
$$\gamma = \frac{2\ell \gamma dx}{2\ell dx} = \frac{\text{الشغل}}{\text{التغير في مساحة الغشاء}}$$

ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .

الخاصية الشعرية :

وجد أن جزيئات سائل موضوع في أنبوب شعري تميل إلى الانجذاب نحو جدران الأنبوب، سبباً بالنسبة للجزيئات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة للماء الموضوع في أنبوب شعري . أي أن جزيئات السائل الواقعة على سطح الأنبوب والقريبة من الجدران تنجذب نحو الجدران أكثر من انجذابها نحو جزيئات السائل المحيطة بها من الجانب والأسفل .

ولما كان سطح السائل يميل إلى التقلص بفعل الشد السطحي فإنه يترتب على هذا اقتصار هذا التقلص على جزيئات السطح البعيدة عن جدران الأنبوب الشعري . ونتيجة لانجذاب جزيئات سطح السائل نحو الداخل ولانجذاب جزيئات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوب فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج، حيث يلامس السطح بخار السائل .



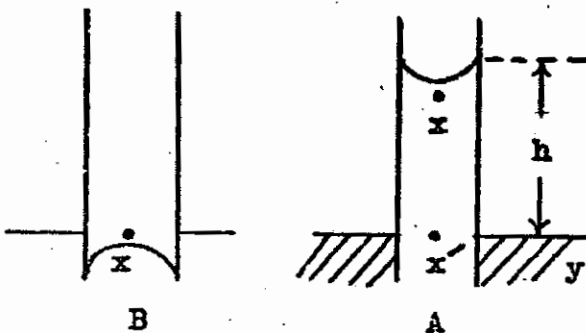
وعندما ينعدم ميل جزئيات السائل كما في حالة الزئبق نحو جدران الأنبوب الشعري فإن سطح السائل يتحدب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزئيات السطح نحو جدران الأنبوب الذي يحتوي على السائل .

وعند وجود ميل لجزئيات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبيل للجدار ويكون تقعر السطح نحو البخار والهواء الملامس للسطح .

ويشير انعدام ميل جزئيات السائل نحو جدران الإناء إلى عدم قدرة السائل لتبليل الجدران ويكون سطح السائل عندئذ محدباً كما في الشكل السابق، وتدون الزاوية المحصورة بين السائل وسطح الصلب في هذه الحالة أكبر من 90° في حين أن الزاوية في الحالة السابقة حيث يبيل السائل جدران الإناء أقل من 90° .

وإذا وضع سائل في أنبوب شعري فإن سطح السطح يكون منحنياً، ويكون نصف قطر الانحناء صغيراً . وعلى هذا ينشأ فرق في الضغط (ΔP) على جانبي الانحناء . بتصور أن الأنبوب الشعري مغمور في سائل من النوع الذي يبيل جدران الأنبوب كالماء . عند ذلك نجد أن سطح الماء في الأنبوب الشعري مقعراً نحو الأعلى حيث يلامس السطح بخار الماء كما في الشكل

التالي :



حيث يكون الضغط عند نقطة x الواقعة تحت السطح مباشرة (الشكل A) أقل مما في فضاء بخار الماء الواقع فوق التقعر مباشرة وذلك بمقدار $2\gamma / a$ حيث a نصف قطر الانحناء و γ الشد السطحي للسائل . أما عند نقطة y حيث يكون السطح أفقيًا ويكون نصف قطر الانحناء كبيرًا فسيكون هناك فرق صغير في الضغط عند جانبي السائل الموضوع في الإناء .

ولما كان الضغط في فضاء البخار فوق x يجب أن يكون مشابهًا للضغط فوق y ينتج إذن أن الضغط تحت سطح السائل عند y لابد أن يكون أكبر من الضغط عند x بمقدار $2\gamma / a$. ونتيجة لكون الضغط عند y أكبر مما عند x فإن السائل يندفع نحو الأعلى في الأنبوب الشعري .

ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل في الأنبوب الشعري على ارتفاع h فوق سطح السائل في الإناء . ويكون الضغط عند x' مشابهًا للضغط عند y بسبب عمود السائل فوق x' . والضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل h هو hgd باعتبار g عجلة الجاذبية الأرضية و d كثافة السائل . وهذا الضغط الهيدروستاتيكي يكافئ فرق الضغط بين x و y وبالباقي $2\gamma / a$ ، أي أن :

$$hgd = 2\gamma / a$$

$$\gamma = \frac{1}{2} hgda$$

وأن :

ويرتبط نصف قطر (a) انحناء سطح السائل بنصف قطر (r) الأنبوب الشعري بالعلاقة :

$$a/r = \cos \theta$$

حيث θ زاوية التماس المشار إليه سابقاً فإذا كان سطح السائل في أنبوب شعري زجاجي على شكل نصف كرة، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفرًا تقريبًا، ولذا فإن $\cos = \theta = 1$ ، وبذا تكون المعادلة كالآتي :

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd r$$

وتنطبق هذه المعادلة على ارتفاع الماء وبعض السوائل الأخرى في الأنابيب الشعرية . والسوائل التي لا تبلل جدران الأنبوب الشعري الزجاجي فإن سطحها يكون محددًا

نحو الأعلى، ويكون الضغط في السائل تحت التحدب مباشرة أكبر مما فوق التحدب . ويميل مستوى مثل هذه السوائل إلى النزول إلى أقل من مستوى السائل المحيط به .

والمعادلة السابقة تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل في الأنابيب الشعرية . ويعبر h عندئذ عن مقدار انخفاض مستوى السائل في الأنبوب الشعري عن مستوى السائل المحيط به في الإناء .

ويلعب الشد السطحي دورًا بارزًا ومهمًا في صعود ونزول السوائل في الأنابيب الشعرية، وظواهر الصعود والنزول المرتبطة بالشد السطحي تصنف في باب الخاصية الشعرية أو الفعل الشعري .

وتستخدم عملية صعود سائل في أنبوب شعري لقياس الشد السطحي للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل (h) في الأنبوب الشعري المغمور في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوب الشعري (r) وعرفت كثافة السائل (d) فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي للسائل .

ولغرض تفادي تقدير r واستعماله في المعادلة السابقة فإنه تجري مقارنة ارتفاع سائل في أنبوب شعري بارتفاع سائل آخر قياس كالماء أو البنزين الذي يكون شده السطحي معلومًا فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شده السطحي γ هو h وكثافته بدرجة حرارة معينة هي d فإن :

$$\gamma / \gamma_0 = hd / h_0 d_0$$

حيث d_0 كثافة السائل القياسي عند نفس درجة الحرارة والذي يبلغ شده السطحي γ_0 وارتفاعه في نفس الأنبوب الشعري هو h_0 .

وتستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة في تقدير الشد السطحي للسائل . إذ أن الكتلة m تتناسب مع الشد السطحي γ للسائل وتسمى هذه بطريقة وزن القطرة .

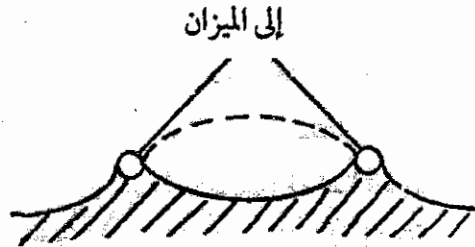
وتقارن كتلة قطرة لسائل m_1 المراد إيجاد شده السطحي γ_1 بكتلة قطرة من سائل قياس m_2 الذي يعرف شده السطحي γ_2 عند نفس الظروف، حيث :

$$\gamma_1 / \gamma_2 = m / m_2$$

فإذا كان أحد السائلين قياسًا كالماء أو البنزين فإن بالإمكان الاستعانة بشده السطحي وبكتلة قطرة منه في إيجاد الشد السطحي لسائل آخر، وذلك من معرفة كتلة قطرة من هذا السائل . وهناك طريقة أخرى لقياس الشد السطحي تعتمد على الضغط اللازم لإحداث فقاعة عند نهاية أنبوب له نصف قطر معلوم ومغمور في السائل المراد قياس شده السطحي . إذ يزداد ضغط الهواء على قمة أنبوب له نصف قطر كبير نسبيًا ومغمور في السائل المراد إيجاد شده السطحي γ إلى عمق x حتى تتكون فقاعة عند نهاية الأنبوب المغمورة في السائل . وعندما يصبح نصف قطر الفقاعة المتكونة بقدر نصف قطر الأنبوب (r) فإن ضغط الهواء داخل الفقاعة يبلغ أقصاه (P_{max}) وإن الفقاعة تتعرض عندئذ إلى الانفجار، فيكون :

$$P_{max} = xgd + 2 \gamma / r$$

والمقدار xgd في هذه المعادلة يعبر عن الضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل الذي يبلغ ارتفاعه x ، أما المقدار $2 \gamma / r$ فإنه يعبر عن زيادة الضغط في الجهة المقعرة من الفقاعة . وتستخدم طريقة دونوي (du Nouy) لإيجاد الشد السطحي لسائل كما في الشكل التالي ويستخدم في هذه الطريقة سلك حلقي من البلاتين يبلغ قطره حوالي ستة سنتيمترات، ويركب بشكل أفقي على أحد ذراعي ميزان . تغمر الحلقة البلاطينية في السائل المراد قياس شده السطحي γ .



وتضاف أثنال في الكفة الثانية للميزان أو تستخدم قوة ميكانيكية عند الكفة الثانية .

حتى تفقد حلقة البلاطين تماسها مع سطح السائل . ولما كان انفصال حلقة البلاطين من سطح السائل يجب أن يتم بالنسبة للمحيطين الداخلي والخارجي للحلقة، لذا فإن القوة F اللازمة لتحقيق ذلك معطاة بالعلاقة:

$$F = 2 \times 2 \pi b \gamma$$

حيث $2 \pi b$ يمثل محيط الحلقة التي يبلغ نصف قطرها b فإذا قيست القوة F أصبح بالإمكان إيجاد الشد السطحي γ .

شد السطح البييني :

تسمى القوة ، المكافئة للشد السطحي، الموجود عند السطح الفاصل بين سائلين، لا يمتزجان أو يكون امتزاجهما جزئياً بين شد السطح البييني . فالشد γ_{AB} عند تماس السائلين A و B اللذين يبلغ شداهما السطحي γ_A و γ_B على التوالي معطي بالعلاقة :

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A$$

ولما كان الشد السطحي، وكذلك الشد ما بين الوجوه مقداراً موجباً إن شد السطح البييني لا بد أن يكون أصغر من أكبر الشدين γ_A و γ_B . ويتتج هذا بسبب كون التجاذب عند سطح التقاء السائلين، أي التجاذب بين جزيئات السائل A مع جزيئات السائل B ، سبباً في تقليل قوة انجذاب جزيئات كل سائل نحو جزيئات السائل نفسه .

ويقل شد السطح البييني كلما قل التجاذب بين جزيئات السائلين عند سطح الالتقاء ببعضهما . ويمكن استخدام طريقة الصعود في الأنبوب الشعري وطريقة وزن القطرة لقياس شد السطح البييني . والطريقة الثانية أكثر استعمالاً، وفيها يجري تقدير معدل وزن، أو معدل حجم، قطرة أحد السائلين عند تكوينها في السائل الآخر .

وفي هذه الطريقة تملأ ماصة بالسائل الأكثر كثافة، وتغمر نهاية الماصة بعد ذلك في السائل الآخر ثم يسمح بعد ذلك بإسقاط بضعة قطرات من سائل الماصة في السائل الآخر الموضوع داخل إناء . ويحسب معدل حجم القطرة من معرفة حجم السائل المتساقط من الماصة وعدد القطرات المتكونة .

ثم يحسب معدل وزن القطرة من معرفة كثافة السائلين d_1 و d_2 ومعدل حجم القطرة v من العلاقة $v (d_1 - d_2)$. ولحساب شد السطح البيني γ_{AB} كما في :

$$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_0} = \frac{v(d_1 - d_2)}{m_0}$$

حيث m_0 معدل كتلة قطرة من سائل قياس يعرف شدة السطح γ_0 بدقة .

تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي :

يقبل الشد السطحي لسائل عمومًا مع تزايد درجة حرارته . وهناك علاقة بين دالة السطح المولالية ودرجة الحرارة وهي مبنية على فكرة الحالات المتناظرة . فإذا كان v يمثل الحجم النوعي لسائل (أي مقلوب كثافته) و m وزنه الجزيئي فإن Mv يمثل الحجم المولاري .

فإذا اعتبر السائل كرويًا فإن مساحة الكرة تتناسب مع المقدار Mv ، وحاصل ضرب المساحة السطحية المولارية هذه بالشد السطحي γ للسائل يعبر عن طاقة السطح المولارية للسائل $\gamma (Mv)^{2/3}$. واستنادًا إلى Eotvos فإن هذه الكمية تتغير خطيًا مع درجة الحرارة t وفق المعادلة :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = a - kt$$

حيث a و k ثابتين و t درجة الحرارة المثوية . وتقدر قيمة a على ضوء حقيقة مفادها أنه عند درجة الحرارة t_c عندما يختفي السطح الفاصل بين سائل وبخاره المشبع يصبح الشد السطحي مساويًا للصفر، وتصبح العلاقة الأخيرة في هذه الدرجة الحرارية كما في :

$$0 = a - kt_c$$

$$a = kt_c \quad \text{وأن :}$$

وبذلك تتحول المعادلة قبل السابقة إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t)$$

وقد درس العالمان Ramsay و Shields معادلة Eotvos (المعادلة السابقة) وقاما

بتعديلها إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - 6 - t)$$

وتنطوي هذه المعادلة على أن الشد السطحي لسائل يبلغ الصفر عند درجة حرارة t التي تقل عن درجته الحرجة t_c بست درجات . وتفسر هذه النتيجة ظاهرة اختفاء الانحناء الحادث في سطوح بعض السوائل وذلك في درجات الحرارة التي تقل ببضعة درجات عن الدرجة الحرجة للسائل .

وإذا رسمت قيم المقدار $\gamma^{2/3}$ (Mv) مقابل t ينتج خط مستقيم يبلغ ميله k ، لذا فإن k هو معامل درجة الحرارة لطاقة السطح المولارية . وتبلغ قيمة الثابت k حوالي 2.12 بالنسبة للسوائل التي لا تميل إلى التجمع . وتقل القيمة عن 2.12 بالنسبة للسوائل المتجمعة كالسوائل التي تحتوي على مجاميع هيدروكسيلية، كما وأن k تتغير في هذه الأحوال مع تغير درجة الحرارة .

وتوصل فاندرفالز إلى المعادلة التالية: $\gamma = \gamma^0 (1 - T / T_c)^n$

والدرجات الحرارية العادية والحرجة المستخدمة في هذه المعادلة تكون على المقياس المطلق . حيث تبلغ قيمة n حوالي (11 / 9) بالنسبة للسوائل العضوية، وتكون القيمة في حدود الواحد الصحيح بالنسبة للفلزات . كما استخدم العالم سوجن العلاقة التالية :

$$P_a = M\gamma^{1/4} / \Delta d$$

على اعتبار أن Δd الفرق بين كثافة سائل وكثافة بخاره و γ الشد السطحي للسائل، ويسمى P_a بالباراكور وهو بمثابة الحجم المولاري بعد تصحيحه بالنسبة لعوامل الانضغاط الناجمة عن القوى بين الجزيئات .

الضغط البخاري للقطيرات ومعادلة كلفن :

عند تحول dn مول من سائل إلى سطح مستوى إلى قطيرة نصف قطرها الأولى r . فإذا كان الضغط البخاري العادي للسائل هو P_0 والضغط البخاري للقطيرة P ، فإن تغير الطاقة لهذه العملية يعطي بالعلاقة :

$$dG = (dn) RT \ln P / P_0$$

ويمكن حساب تغير الطاقة الحرة dG من تغير طاقة سطح القطيرة الناجم عن زيادة المساحة السطحية بسبب إضافة dn مول أو Mdn/d حجم . وإن إضافة مثل هذا الحجم من السائل تسبب غلافًا كرويًا تبلغ مساحته $4\pi r^2$ وحجمه $4\pi r^2 dr$ ، ولذا فإن :

$$\frac{Mdn}{d} = 4\pi r^2 dr \quad \therefore \quad dr = \frac{M}{4\pi r^2 d} dn$$

وتكون مقدار الزيادة في طاقة السطح γ مرة بقدر الزيادة في المساحة السطحية الناجمة عن ازدياد نصف قطر القطرة بمقدار dr ، أي أن :

$$dG = \gamma dA = \gamma [4\pi (r + dr)^2 - 4\pi r^2] = 8\pi \gamma r dr$$

وبالتعويض عن dr فإننا نحصل على :

$$dG = 8\pi \gamma r \frac{M}{4\pi r^2 d} dn \quad dG = \frac{2\gamma M}{dr RT} dn$$

$$Dn RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma M}{dr RT} dn \quad \text{وبمقارنة النتائج السابقة ينتج أن :}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma M}{dr RT} \quad \text{أو أن :}$$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة كلفن . وترتبط هذه العلاقة بالضغط البخاري P لقطيرة أو لمقدار صغير من سائل له سطح منحنى بالضغط البخاري للسائل نفسه .

إن وجود r في مقام معادلة كلفن بين اعتماد الضغط البخاري للقطيرة على حجم القطيرة ولما كان $v = 1/d$ وباعتبار $Mv = V$ الحجم المولي، تصبح معادلة كلفن بالشكل التالي :

$$RT \ln (P/P_0) = 2\gamma V/r$$

ولقد وجد أنه بالنسبة للماء، يكون المقدار P/P_0 مساويًا 1.001 إذا كان نصف قطر

القطيرة 10^{-4} ستمت وتصبح قيمة $1.001 P/P_0$ عندما يقل نصف قطر القطيرة إلى 10^{-5}

ستتمتر، وأن P/P^0 يصل إلى 1.114 عندما يصغر نصف قطر القطيرة إلى حد 10^{-6} ستتمتر .

وقد تحققت الزيادة في الضغط البخاري للقطيرة نسبة إلى الضغط البخاري للسائل عملياً بالنسبة لسوائل كثيرة كالماء وثنائي بيوتيل الفثالات والزنثيق وبعض السوائل الأخرى عندما يكون نصف قطر القطيرة في حدود 10^{-6} ستتمتر . وتفسر هذه النتيجة قدرة الأبخرة على التشبع الخارق .

كما إن تكوين طور السائل يتم بعدة مراحل ابتداءً بتكوين عناقيد تنمو بدورها وتتجمع إلى قطيرات والتي تنمو بعد ذلك إلى الحجم الذي يمكن مشاهدته بالعين المجردة . وتحدث هذه المراحل عند وجود التراب أو الغبار أو السطوح الغريبة وبعكسه فإن العملية تحتاج إلى طاقة تنشيط كبيرة .

تركيب وطبيعة أغشية السطح :

بافتراض أن مقداراً قليلاً من حامض الستريك $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ قد أضيف إلى كمية من الماء الموضوع في إناء . تنتشر جزيئات الحامض على سطح الماء، وإذا كان مقدار الحامض المضاف كافياً لتغطية سطح الماء بصورة كاملة، فإن سطح الماء يصبح مغطي بغشاء رقيق من حامض الستريك .

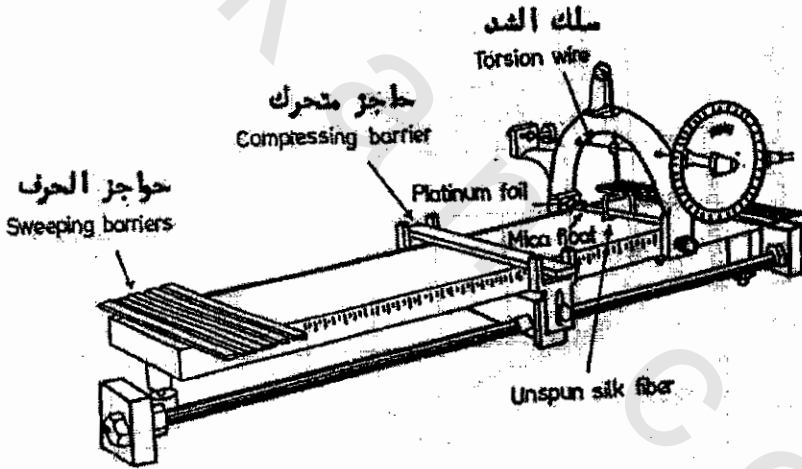
وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائي بين المجموعة وجزيئة الماء . أما السلسلة الهيدروكاربونية في جزيئة حامض الستريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء المحيط بسطح الماء . وهكذا تنظم جزيئات حامض الستريك فوق سطح الماء، بحيث تكون النهايات الهيدروكاربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجموع الحامضية بجزيئات الماء الواقعة أو القريبة من السطح .

وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئات حامض الستريك المرتبة على سطح الماء بغشاء السطح أو رق السطح وتمتاز الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكاربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء والواقع أن السلسلة الهيدروكاربونية للحامض تعيق ذوبان الحامض في الماء .

أما الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكاربونية قصيرة فإنها عادة تذوب في الماء، ولذا فإنها لا تمتلك القدرة على تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . وعموماً فإن المواد التي يقع عليها الاختيار لتكوين أغشية السطح لا بد أن تكون تلك التي تمتلك فعالية السطح .

ويمكن الاستفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح في التعرف على الأبعاد الجزيئية للمواد المختلفة التي تمتاز بفاعلية السطح .

ولقد استخدم لنجائير ميزان السطح لدراسة أغشية السطوح . ولا يزال هذا الميزان بعد تطويره مستعملاً لدراسة هذه الظواهر، والشكل التالي يبين أهم تقاطيع ميزان السطح المطور .



ويشتمل الميزان على حوض يملأ عادة بسائل كالماء . ولا بد أن يكون بحالة تامة النقاوة، ثم تنتشر على سطحه كمية معلومة من حامض الستريك . يحضر الحامض المضاف على مساحة معينة من السطح لتحديد بحاجز ثابت وحاجز قابل للحركة يرتكزان على حافتين من حافات الحوض .

وتوجد إلى جوار الحاجز الثابت قطعة من المايكا وهي تطفو فوق سطح الماء، وتتصل قطعة المايكا بسلك يتصل بمقياس للشد في السلك . ويزداد الشد في السلك وبالتالي في المقياس المرتبط به كلما ازداد الضغط على قطعة المايكا .

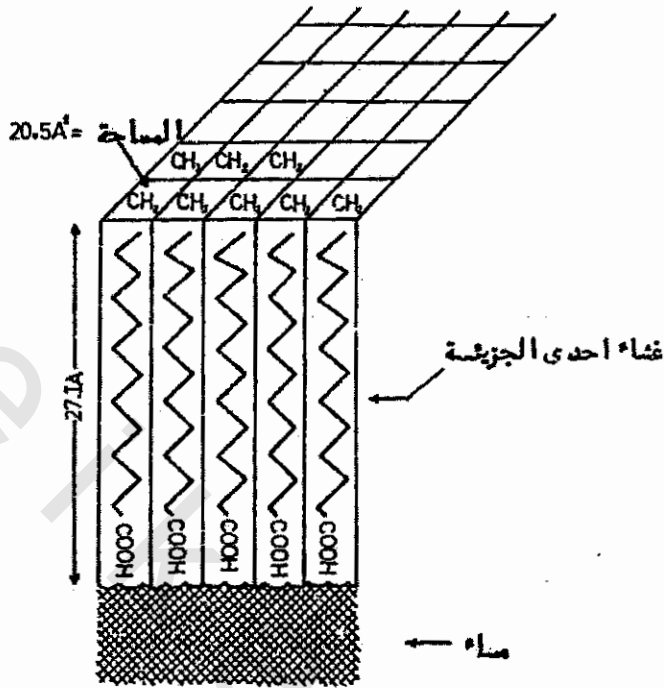
ويحرك الحاجز القابل للحركة تدريجيًا باتجاه الحاجز الثابت، وتساعد هذه الحركة على رص جزيئات حامض الستريك المرتبطة بجزيئات الماء الواقعة على السطح، وتندفع جزيئات حامض الستريك مع تزايد مقدار الرص باتجاه الحاجز الثابت وتسلط بذلك ضغطًا على قطعة المايكا وينعكس تأثير هذا الضغط في قيمة الشد في الجهاز المرتبط من خلال السلك بقطعة المايكا .

وتحسب مساحة الجزيئة الواحدة من حامض الستريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزيئات حامض الستريك الموجودة في الغشاء . وتقدر مساحة غشاء السطح بالاستعانة بالتدرجات الموجودة على حافات الحوض، أي الأبعاد المحصورة بين الحاجز الثابت والحاجز القابل للحركة . أما عدد جزيئات حامض الستريك فيتم تقديره أما من وزن أو من حجم الحامض وكثافته في درجة حرارة القياسات .

وقد وجد عمليًا أن المساحة المناظرة لجزيئة حامض الستريك عند اكتمال تكوين الطبقة الجزيئية على سطح الماء تساوي 20.5 انجستروم مربع، وهذه القيمة تتفق تمامًا مع المساحة المقدرة بالطرق الأخرى لمقطع جزيئة حامض الستريك .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزيئات حامض الستريك وهي مرتبة كما في الشكل التالي .

فإذا افترض أن الحجم الذي يشغله عدد أفوجادرو من جزيئات حامض الستريك مكافئًا لحجم مول من سائل حامض الستريك، فإن :



غشاء سطح احادي الجزيئة من حامض الستريك على الماء

حجم N من جزيئات حامض الستريك = $\frac{M}{d} = \frac{284}{0.85} = 330$ سم³ باعتبار M الوزن الجزيئي الجرامي (284) لحامض الستريك و d كثافة الحامض 0.85 جم / سم³ في درجة الحرارة العادية . وهكذا فإن حجم جزيئة واحدة من حامض الستريك :

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} = 550 A^2$$

وتحتوي السلسلة الهيدروكاربونية في جزيئة حامض الستريك على 17 ذرة كربون وإذا افترض أن قطر كل ذرة في السلسلة في حدود 1.25 أنجستروم ، فإن طول السلسلة الهيدروكاربونية في حدود :

$$(17) (1.25) = 21 A$$

وعلى فرض أن مجموعة الحامض (COOH -) تكون غير ظاهرة وتتخمر في الماء، فإن مساحة المقطع العرضي لجزيئة حامض الستريك تكون :

$$550 / 21 = 26 A^2$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئي الجرامي والكثافة والأبعاد الذرية تتفق إلى حد كبير مع القيمة 20.5 المستخرجة عمليًا بطريقة ميزان السطح .

الامتزاز الكروموتوجرافي :

قام العالم سويت بإمرار محلول الكلوروفيل المستخلص من الأوراق النباتية الخضراء خلال عمود يحتوي على مادة مناسبة، ثم قام بعد ذلك بغسل مادة العمود المذيب المستعمل لاستخلاص الكلوروفيل فوجد أن المادة الصبغية في الكلوروفيل تبدأ بالنزول من أعلى العمود نحو أسفله .

كما وجد أن الحزمة الملونة تتحلل إلى سلسلة من الحزم وتتحرك الحزم هذه نحو أسفل العمود بسرعات مختلفة . والصبغة الكلوروفيلية تشتمل على عدة مكونات ، وأن كل مكون من هذه المكونات بسبب حزمة خاصة به، ويمكن استخلاصها بصورة نقية ، وذلك بطريقة قطع العمود إلى عدة مقاطع واستخلاص الحزمة من المقطع المناسب لمادة العمود .

ولقد استعملت هذه الطريقة بعد ذلك لفصل المواد التي يصعب فصلها عن بعضها بالطرق الأخرى والمواد التي توضع في العمود بهذه الطريقة كثيرة منها الألومينا والمغنيسيا ومسحوق الزجاج والفحم وبعض المواد الأخرى . وقد نجحت هذه الطريقة في التحليل لفصل عناصر التربة النادرة عن بعضها البعض والحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة .

وطريقة الفصل اشتملت على تحضير محلول من سترات الأمونيوم برقم هيدروجيني معين . ويحتوي المحلول على عدد من عناصر التربة النادرة . يجري سكب المحلول على عمود يشتمل على مادة راتنجية عضوية فيتم امتزاز عناصر التربة النادرة على مواقع مختلفة من المادة الراتنجية .

ويجري بعد ذلك إزالة العناصر المتمزة على العمود بصورة تدريجية من خلال غسل مادة العمود بمحلول سترات الأمونيوم . كما إن عمليات الاتزان وسرع الامتزاز والتفاعل بعد ذلك مع سترات الأمونيوم ستختلف بالنسبة للعناصر المختلفة، بحيث تتباين سرع حركة هذه العناصر نحو أسفل العمود .

ويمكن استخدام ورقة الترشيح لدعم طور مائي عند السماح لمذيب عضوي بالجريان خلال العمود، وأن السرعة التي يتم بها حمل المادة المذابة ستعتمد جزئياً على معامل التوزيع بين الطورين غير القابلين للامتزاج .

طرق دراسة الإمتزاز :

أولاً : باستخدام طيف تحت الحمراء :

أعطيت أهمية خاصة بالدراسات التي تتناول استخدام طيف تحت الحمراء . والواقع أنه من المعتذر بمكان قياس حزم طيف تحت الحمراء العائدة إلى الرابطة التي تتكون بين سطح والدقيقة المتمزة عليه . فالتغيرات الطيفية تفيد في تشخيص حالة الدقيقة المتمزة على السطح قياساً إلى ما كانت عليه قبل الامتزاز .

وتفيد هذه المعلومات بالتالي في تفهم طبيعة الرابطة في معقد الامتزاز . والأكثر من هذا، فإن مطياف تحت الحمراء يمكن أن يكون أداة مفيدة في التمييز بين الامتزاز الطبيعي والامتزاز الكيميائي . كما أن ظهور حزم جديدة في طيف الامتزاز دليل على حدوث الامتزاز الكيميائي، إلا أن عدم ظهور مثل هذه الحزم قد لا يشير إلى حدوث الامتزاز الطبيعي .

ولقد مرت دراسة الدقائق المتمزة باستخدام طيف تحت الحمراء بصعوبات . وكانت الدراسة في السابق تتطلب إمرار الأشعة الحمراء من خلال طبقة امتزاز سميكة، كما وأن دراسة الامتزاز على الفلزات استوجبت استخدام فلزات مسندة على مواد أخرى ولم تكن المعلومات المستقاة من دراسة الفلزات المسندة جديدة بسبب مساهمة المادة الحاملة في تشتيت الضوء بجانب معقد الامتزاز .

وقد أمكن التغلب على مشكلة الفلزات المسندة عندما أصبح بالإمكان تحضير رقوق فلزية في جو من الغاز المراد دراسة امتزازه على الفلز . كما وساعد تحضير الفلز بالتبخير على تهيئة طبقة سميكة من معقد الامتزاز عليه . وحصل تقدم آخر في فن استخدام مطياف تحت الحمراء مع الرقوق الفلزية وذلك باستعمال أسلوب الانعكاس المضاعف أو النفاذ المضاعف .

وظهرت صعوبات جديدة من جراء القيام بدراسة الامتزاز بواسطة الأشعة تحت الحمراء في ظروف التفريغ الخارق وقد كان من العسير بمكان ترتيب الشباك الخاص بنفاذ الأشعة تحت الحمراء المكون من NaCl أو KBr على الخلية المستخدمة في جهاز التفريغ الخارق . على الرغم من تعذر تعريض مثل هذه الخلية إلى التسخين الذي تتطلبه عملية الامتزاز .

وقد حلت هذه المشكلة من خلال استعمال أكسيد المغنسيوم في عمل شبك النفاذ إذ بإمكان أكسيد المغنسيوم الالتحام بسهولة بزجاج الصودا العادي ، ومن خلال بعض المواد الوسطية بزجاج الباريكس وغيره من أنواع الزجاج .

وتشتمل دراسات طيف تحت الحمراء للدقائق الممتزة على استخدام مختلف المواد كسطوح امتزاز، منها :

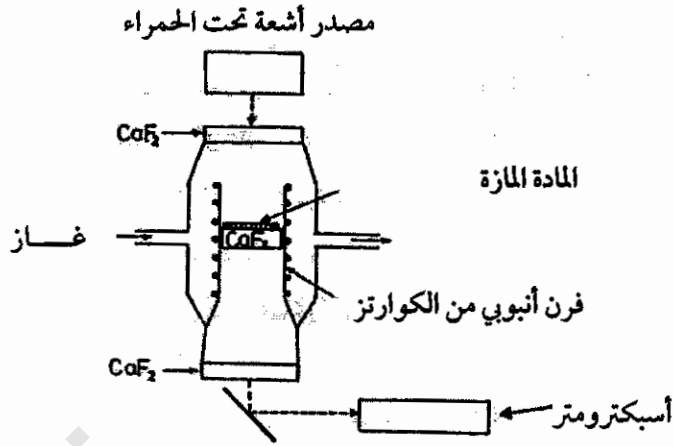
(أ) الدقائق الناعمة، أو حوامل السطوح .

(ب) الأقراص .

(ج) الرقوق الفلزية .

وكانت الدراسات السابقة للامتزاز بواسطة الأشعة تحت الحمراء تتم على سطوح العوامل المساعدة المسندة واستخدمت مادة السليكا غير المسامية لحمل العامل المساعد، وكان الحجم الصغير لدقائق هذه المادة يفيد في تقليل تشتت الأشعة منها إلى أدنى حد ممكن .

وأتاح هذا الرابط المعلومات المستفادة من دراسة طيف تحت الحمراء على المواد المسندة بمعقد الامتزاز لوحده دون تداخل من الحامل . وكانت الخلية المستخدمة في القياسات كما في الشكل التالي .



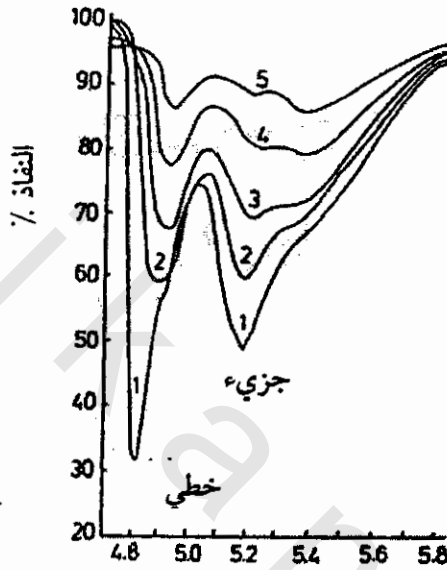
خلية لقياس أطياف تحت الحمراء عند امتزاز الغازات على السطوح

وهذه الخلية مؤلفة من هيكل زجاجي من البايركس أو الكوارتز، وتشتمل الخلية على شبك فلوريد الكالسيوم. وكان الأنبوب الداخلي المشتمل على الخلية محاطاً بأنبوب آخر يلف حوله سلك معدني يمكن من خلال إمرار تيار كهربائي فيه تسخين أنبوب الغلاف والأنبوب الداخلي المشتمل على خلية فلوريد الكالسيوم إلى حد 500 درجة مئوية .

وتشتمل الخلية على لوحين زجاجيين P كل منهما بمساحة 6 × 2 سنتيمتر مربع، يتصلان بمفصل من عنصر الموليدنوم Mo. ويمكن فيه تثبيت أحد اللوحين وتحريك اللوح الآخر بطريقة مغناطيسية. ويتم تبخير فلزي على اللوحين عندما يكونان منفرجين وذلك من خلال إمرار تيار كهربائي في ثلاث ملفات (M). وتبقى مسافة 0.9 ملليمتر بين اللوحين بعد انطباقهما على بعض .

ويتم إمرار الأشعة تحت الحمراء من خلال شبك المايكا W ويتم دخول الأشعة بزواوية معينة بحيث تعاني ثمانية إلى تسعة انعكاسات . واستطاع الباحثون معها الحصول على أطياف تحت الحمراء بعد إمرار الأشعة من خلال رق فلزي مغطي بطبقة من الدقائق الممتزة . وكان بإمكان الباحثين تبريد نموذج الامتزاز إلى 113° مطلقاً .

وتمت دراسة امتزاز أحادي أوكسيد الكاربون على سطح فلز النيكل باستضافة باستعمال مطياف تحت الحمراء ويلاحظ في الشكل التالي أطياف الامتصاص لأحادي أوكسيد الكاربون على سطح الفلز المحلول على السليكا وذلك عند تغطيات مختلفة لسطح الفلز بالغاز .



طيف الامتصاص للنظام المشتمل على امتزاز CO على $Ni-SiO_2$ كدالة للتغطية

وقد أمكن الحصول على المنحني (1) عند ضغط 0.1 تور من أحادي أوكسيد الكاربون في 298° مطلقاً . والمنحني (2) يمثل طيف الامتصاص بعد (12) دقيقة من خفض ضغط الغاز إلى 10^{-4} تور، وأصبح طيف الامتصاص كما في المنحني (3) بعد (2.5) ساعة من التفريغ عند ضغط 10^{-4} تور .

وحتى يتم الإسراع في ابتزاز غاز أحادي أوكسيد الكاربون الممتز على فلز النيكل فقد استمر تعريض الفلز إلى التفريغ عند درجة 100 مئوية فكان طيف الامتصاص كما في المنحني (4) ، وأصبح كما في المنحني (5) عند جعل التسخين إلى 150° مئوية .

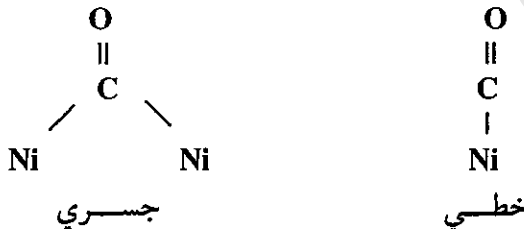
ويمكن ربط حزم الامتصاص في الشكل السابق باهتزازات الرابطة C-O . وتمتاز جزيئة

أحادي أكسيد الكربون بنهاية امتصاص عليًا عند طول موجي 4.67 مايكرومتر (μm) بسبب اهتزاز الرابطة في الجزيئة الحرة . ويظهر طيف الامتصاص في الجزيئة الحرة كمزدوج عند 4.6 و 4.72 مايكرومتر بسبب الدوران المركب للجزيئة .

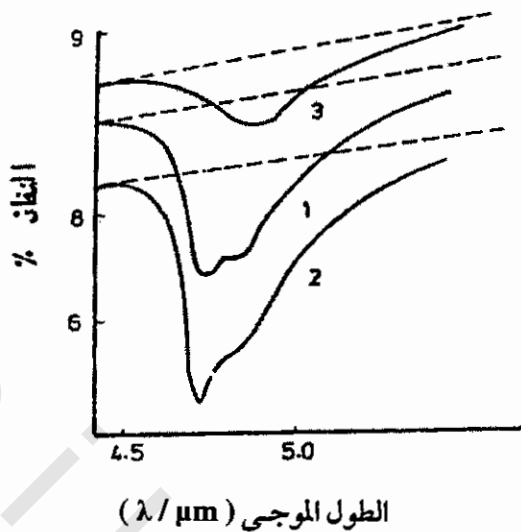
ولقد وجد أنه من الضروري أن يزحف طيف الامتصاص إلى طول موجي أكبر بالنسبة لجزيئة CO الممتزة على السطح نتيجة للضعف الذي يصيب الرابطة C-O من جراء ارتباط الجزيئة بسطح الامتزاز . ويلاحظ في الشكل السابق أن طيف الامتصاص معبر عنه بدلالة النهاية الصغرى للنفوذ .

ويلاحظ في الشكل نهائي صغرى للنفوذ احدهما عند طول موجي أعلى والأخرى عند طول موجي أقل من (5) مايكرومتر . والنهاية الأولى تناظر تكوين رابطة بين جزيئة CO وذرة واحدة من الفلز . أما النهاية الثانية المقابلة للطول الموجي الأقل فإنها تناظر تكوين رابطة بين جزيئة CO وذرتين من الفلز .

ويطلق على الامتزاز الناجم من الارتباط بذرة واحدة من الفلز بـ "الخطي" وعلى الامتزاز من النوع الأخير بـ "الجسري" . وعمومًا فإن ظهور حزم امتصاص متعددة لدليل على وجود جزيئات ممتزة مرتبطة بأشكال مختلفة بالمواقع السطحية كما يلي :



ولم يكن بالإمكان لمدة طويلة من الزمن ، رغم الجهود المضنية ، الحصول على طيف تحت الحمراء للهيدروجين الممتز على السطوح . وكان أحد العلماء قد حصل على مثل هذا الطيف بالنسبة للهيدروجين الممتز على البلاتين كما هو واضح في الشكل التالي :

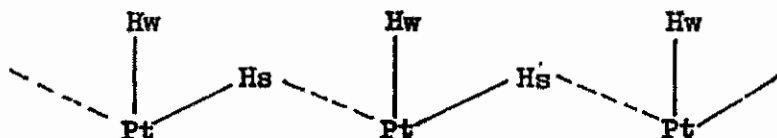


طيف تحت الحمراء للهيدروجين الممتز على البلاتين

- المنحني (1) عند ضغط هيدروجيني 700 تور ودرجة 35° م
 المنحني (2) عند ضغط هيدروجيني 700 تور ودرجة 50° م
 المنحني (3) عند ضغط هيدروجيني 700 تور ودرجة -50° م

ونري في الشكل حزمتان أحدهما عند 4.74 مايكرومتر والأخرى عند 4.86 مايكرومتر .
 وتحتفي الحزمة الأولى عند تعويض السطح المغطي بالهيدروجين إلى التفريغ في نفس الوقت
 الذي تشتد فيه الحزمة الثانية .

ولقد وجد أن الحزمة الأولى تناظر الهيدروجين الممتز بحالة ضعيفة وهو الذي يرمز له
 بـ Hw على البلاتين بينما الحزمة الثانية تقابل الهيدروجين الممتز بقوة على الفلز أي Hs وقد
 أكد الباحثين بأن الهيدروجين ضعيف الارتباط هو الذي يتصل بذرة واحدة من البلاتين، أما
 الهيدروجين قوي الارتباط فإنه يرتبط بذرتين من الفلز ويحتل موقعًا بينهما كما يلي :



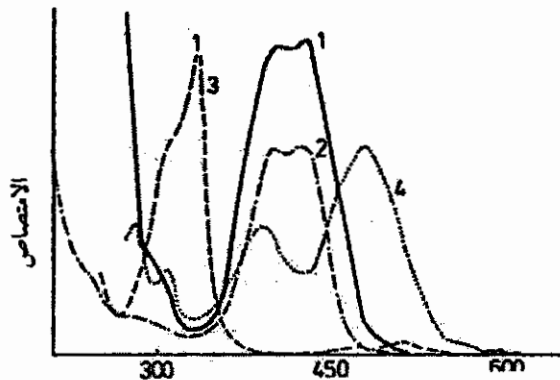
ثانياً : باستخدام الأشعة فوق البنفسجية :

اقتصرت استعمال مطياف تحت الحمراء على دراسة الجزيئات البسيطة . أما دراسة المركبات المعقدة الناجمة من امتزاز المركبات العضوية على السطوح فإنها تتطلب استعمال الأشعة فوق البنفسجية . والواقع أن استخدام هذه الأشعة في دراسات معقدات الامتزاز قليل جداً رغم أهميته وفائدة مثل هذه الدراسات .

فالأشعة فوق البنفسجية استعملت في تشخيص المركبات الوسطية الناجمة عن الامتزاز في التفاعلات المشتملة على العوامل المساعدة . وتعزي قلة استخدام الأشعة فوق البنفسجية في دراسات الامتزاز إلى الصعوبات التجريبية المتعلقة بتحضير النماذج الشفافة .

وعندما يقلب وضع الخلية يخرج النموذج من الجزء المشتمل على شبك الكوارتز ويدخل في الجزء المشتمل على شبك كلوريد الصوديوم، وبهذا تتاح الفرصة لدراسة نفس النموذج باستخدام الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية، ويتم بذلك التغلب على صعوبات تحضير نماذج متشابهة للدراسة بالأشعة تحت الحمراء .

ويتم تفسير طيف الامتصاص لطور امتزاز وذلك بالمقارنة بطيف معروف . ولتوضيح ذلك لابد من الإشارة إلى الدراسة التي تمت لامتزاز ثلاثي فينيل الميثان على بعض العوامل المساعدة . فالمنحني (1) في الشكل التالي يبين طيف الامتصاص لثلاثي فينيل الميثان الممتز على سطح الألومينا - السليكا وهو على نفس نمط المنحني (2) المستحصل لثلاثي فينيل الكربونيل المذاب في حامض الكبريتيك المركز .



الطول الموجي

أطياف الامتصاص لـ :

(1) ثلاثي فينيل الميثان $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (المتز على سليكا - الألومينا).

(2) $\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ في حامض الكبريتيك المركز.

(3) $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ في الايثر.

(4) $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

وليس هناك تماثل بين المنحني (1) والمنحني (3) الخاص بطيف جذر ثلاثي فينيل المثيل أو المنحني (4) لأيون ثلاثي فينيل الميثان. وتبين من هذه المقارنة بأن امتزاز ثلاثي فينيل الميثان على الألومينا - السليكا يتم على هيئة أيون الكاربونيوم.

ثالثاً : باستخدام الرنين النووي المغناطيسي :

يمكن دراسة الحالة المتمزة على سطح باستخدام جهاز الرنين النووي المغناطيسي (NMR). فالرابطة التي تتكون عند الامتزاز تسبب إزاحة تردد الرنين الخاص بالجزيئة الحرة إلى تردد الجزيئة المتمزة. ويعبر مقدار التحول في التردد عن نوع ومقدار الرابطة المتكونة في عملية الامتزاز.

ولقد جرت دراسة بخار الماء المتمز على السليكا، وكذلك دراسة السايكلوهكسان المتمز على السليكا بواسطة جهاز (NMR) وملاحظة تغير التردد في كل حالة. ووجد أن التغير كان أكبر بالنسبة لامتزاز بخار الماء، وهذا يتفق مع النموذج الذي يشتمل على ارتباط قوي لجزيئات H_2O بمجموع OH في السليكا قياساً بارتباط أضعف لجزيئات السايكلوهكسان غير القطبية بالسليكا.

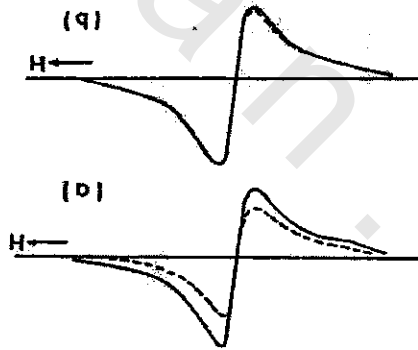
ونحن نعلم أن الضعف في قوة الرابطة لطور الامتزاز ينعكس في التغير النسبي لتردد الرنين. ويزداد عرض الخطوط في إشارة الرنين القوي المغناطيسي نتيجة التفاعل مع سطح الامتزاز. ويزداد مثل هذا التأثير مع ازدياد الإعاقة في حركة الجزيئات المتمزة وباشتداد التفاعل المغناطيسي مع الشوائب البارامغناطيسية في سطح الامتزاز.

رابعاً : باستخدام رنين البرم الالكتروني :

يمكن تطبيق رنين البرم الالكتروني ESR على دراسات ومشاكل الامتزاز فالجذور الناتجة عن امتزاز الجزيئات على السطوح، كما هو الحال عند امتزاز الهيدروجين على الفلزات، يمكن دراستها باستخدام رنين البرم الالكتروني . وتناسب شدة إشارة مع كمية الجذور المتكونة في طور الامتزاز .

ولذا فإنه بالإمكان متابعة التفاعلات الكيميائية المشتمة على الجذور في طور الامتزاز من قياسات تغير الإشارة مع الزمن، ويمكن استخدام ESR لدراسة المعقدات المشتمة على انتقال الشحنة المتكونة عند امتزاز الأيونات البارامغناطيسية على السطوح .

ويبين الشكل التالي إشارة ESR للنكل بالسليكا $Ni - SiO_2$ وتبدو كخط مستمر، وكذلك الإشارات الناتجة بعد امتزاز الهيدروجين الحالة a والنروجين الحالة b وتبدو كخطوط متقطعة .



إشارة ESR مستحصلة من العامل المساعد $Ni-SiO_2$ في درجة 25 م

(a) عند ضغط هيدروجين 450 تور (الخط المنقط)

(b) عند ضغط ميتروجين 350 تور (خط منقط)

الخطوط المستمرة تعبر عن الاشارات المستحصلة بعد التفريغ .

فالهيدروجين يبدو من الشكل بأنه يترك تأثيراً واضحاً بعكس النروجين الذي لا يسبب أي تغيير في الإشارة . وتدلل هذه الاستنتاجات بأن الهيدروجين يعاني امتزازاً كيميائياً على

النيكل المحمول على السليكا، بينما يكون امتزاز التروجين على مثل هذا السطح من النوع الطبيعي الضعيف .

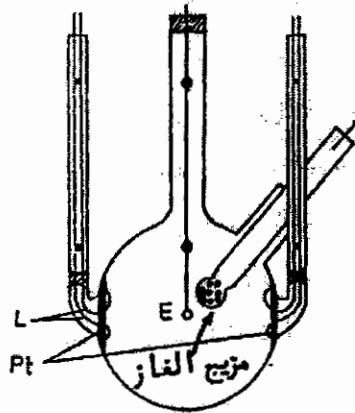
خامساً : الطريقة البصرية لدراسة الامتزاز :

ذكرنا فيما سبق الطرق الطيفية التي تشتمل على امتصاص الإشعاعات الإلكترومغناطيسية من قبل طور الامتزاز . وتفيد هذه الطرق في الحصول على معلومات تخص طبيعة الرابطة المتكونة في طور الامتزاز . وقد استخدمت في السنين الأخيرة طريقة بصرية تدعى الاليسومترية لدراسة الامتزاز .

وتعتمد هذه الطريقة على التغيرات التي تحدث في استقطاب الضوء بعد انعكاسه من سطح الدقائق الممتزة، وبذا يمكن تقدير الثوابت البصرية لسطح الامتزاز واستخلاص التغيرات التي تحدث من جراء الامتزاز .

قياسات التوصيل الكهربائي في عملية الامتزاز :

أهتم العديد من الباحثين بقياسات التوصيل الكهربائي في عمليات الامتزاز . ويبين الشكل التالي إناء التفاعل الذي يستخدم في قياسات التوصيل الكهربائي أثناء عملية الامتزاز إذ يجري تبخير فلز (E) من سلك على الجدران الداخلية لإناء التفاعل الكروي الشكل كما يلي :



إناء التفاعل لغرض متابعة تغيرات المقاومة الكهربائية لرق فلزي في عملية الامتزاز

وتقاس المقاومة الكهربائية بين حلقتي بلاطين متصلان بالجدران الداخلية لإناء التفاعل وبالرق الفلزي الذي يغطي الجدران (Pt في الشكل) . وتتصل كل حلقة بلاطين بسلكين (L) يتصلان بجهاز قياس المقاومة الكهربائية .

ويتصل بإناء التفاعل أنبوب يتصل بجهاز التفريغ من جهة وبمجموعة ثقب في نهايته الأخرى . وتعمل هذه الثقوب على توزيع جزيئات الغاز التي تمر من خلالها وتوجيهها إلى عموم سطح الرق الفلزي .

أنواع الرقوق الفلزية المستخدمة في قياسات التوصيل الكهربائي :

ولقد ظهرت تفسيرات متعددة لما يجري في عملية الامتزاز في مجال تغير الوصيل الكهربائي . ويعتقد الآن أن الرقوق الفلزية المستخدمة في قياسات التوصيل الكهربائي تكون على نوعين :

النوع الأول : ويمتاز بركة متناهية وبتركيب شبيه بالجزر . ويلعب تأثير النفق دورًا مهمًا في قابلية هذا النوع من الرقوق على التوصيل الكهربائي .

النوع الثاني : ويكون شبيهًا في خواصه بالفلز الصلب العادي . ويعتمد التوصيل النوعي لهذا النوع على سمك الرق الفلزي بسبب ما يسمى " تأثير المسار الحر " .

والواقع أن هذا التأثير يستند إلى نظرية مفادها: " إن رق الفلز يمثل سطحًا يمتد إلى ما لا نهاية على بعدين ولكنه يتحد في بعده الثالث مع مستويين متوازيين " والسائد أن الكترونات التوصيل تعاني انعكاسًا عند مستويي الحدود . ويعبر عن المقامة النوعية ρ_0 لأي فلز :

$$\rho_0 = \frac{(2m W_F)^{1/2}}{n e^2 \ell_0}$$

حيث m كتلة الإلكترون، W_F طاقة مستوى فيرمي، n عدد الكترونات التوصيل في السنتيمتر المكعب من الفلز، e شحنة الإلكترون، ℓ_0 معدل المسار الحر للكترونات التوصيل

وقد عدلت هذه المعادلة لغرض إيجاد المقاومة النوعية ρ في أية درجة حرارة بالنسبة لرق فلزي سمكه d باستخدام العلاقة :

$$\rho = \rho_0 f (\ell_0 / d)$$

وتتغير المقاومة الكهربائية لأي فلز عند امتزاز مادة معينة على سطحه . ولكي يكون مقدار التغير في المقاومة الكهربائية ملحوظاً جرت العادة على تحضير الفلز على هيئة رق بمساحة سطحية واسعة قياساً إلى سمكه كي يكون بمقدوره امتزاز كمية كبيرة من مادة على سطحه . ويعني هذا أن قياسات المقاومة الكهربائية في تجارب الامتزاز تستلزم جعل الفلز رق واسع المساحة .

وتتغير المقاومة الكهربائية للرق الفلزي عقب تحضيره في نفس درجة حرارة التحضير بسبب حركة الذرات القلقة فيه إلى مواقع أكثر استقراراً . وقد عرفت هذه الظاهرة بالتبدل . ولا بد أن يكون الفلز المستخدم في تجارب قياس المقاومة مستقرًا كي تبقى مساحته السطحية ثابتة أثناء قياسات المقاومة الكهربائية .

ويكون امتزاز مادة على سطح رق فلزي مصحوبًا بتغير مقاومته الكهربائية . وكانت التفسيرات السابقة لتغيرات المقاومة الكهربائية مبنية على انتقال جزئي أو كلي للإلكترونات من الغاز إلى الرق الفلزي أو بالعكس . وقد ثبت الآن أن تغير المقاومة الكهربائية لفلز في عملية امتزاز هو حصيلة جملة من العوامل . فالمقاومة الكهربائية R لرق فلزي سمكه d معطي بـ :

$$R = \frac{A f (\ell_0 / d)}{n \ell_0 d}$$

حيث ℓ_0 هو معدل المسار الحر للإلكترونات حزمة التوصيل في ارق الفلزي ويشير f إلى الدالة . فالمقاومة R كما يبدو من هذه المعادلة هي حصيلة المتغيرات المختلفة التي تشتمل عليها المعادلة . ويعبر عن المقاومة النوعية ρ للفلز النقي عند تغطية منخفضة لسطحه بالمادة الممتزة بدلالة العلاقة :

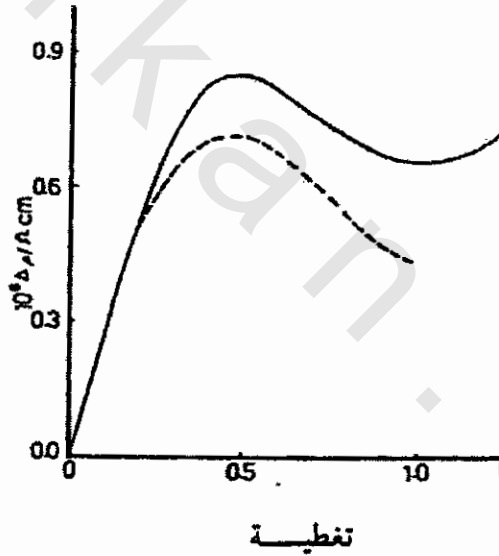
$$\rho = \rho_F + \Delta\rho$$

حيث p_F المقاومة النوعية للرق الفلزي النقي و Δp هو تغير المقاومة النوعية الناجم عن امتزاز المادة على سطح الفلز .

وقد وجد أن :

$$\Delta p = k n_s / d$$

حيث k ثابت ، n_s عدد الجزيئات الممتزة على وحدة السطح، d سمك الرق الفلزي .
ويبين الشكل التالي تغيرات المقاومة النوعية لرقوق النيكل التي يتراوح سمكها من 100 إلى 1000 انجستروم، وذلك عند امتزاز غازي H_2 و CO على سطحها عند ضغط متوازن يقدر بـ 10^{-4} تور .



تغير المقاومة النوعية Δp فوق النيكل بسمك 80 انجستروم عند امتزاز الهيدروجين (عند ضغط 10^{-4} تور) عليه .

المنحني المستمر يعبر عن التغير بدرجة 77 مطلقة والمنحني المنقط بدرجة 273 مطلقة

وقد فسرت الزيادة في المقاومة النوعية (Δp) نتيجة الامتزاز على أساس أن الكترونات حزمة التوصيل تعاني انعكاساً عند سطوح الرق الفلزي. ويمكن للجزيئات الممتزة على السطح

أن تعمل كمراكز تشتيت للإلكترونات التوصيل بنفس الطريقة التي تعمل بها الذرات الغريبة التي قد توجد داخل فلز صلب . والعملية هذه تصحبها عادة زيادة في المقاومة التوعوية .

ويفاد من قياسات التوصيل الكهربائي والمقاومة الكهربائية في دراسات الامتزاز والابتزاز والحركات الخاصة بهذه العمليات . كما يمكن التعرف بطبيعة الدقائق الممتازة من المعلومات التي تحصل عليها من هذه الدراسات .

سادساً : باستخدام الكترونات الطاقة المنخفضة :

تجري دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة عادة باستخدام الأشعة السينية . فالأشعة السينية التي تمر في مادة صلبة تعاني حيوداً ، وإن دراسة الحزمة السينية المخترقة في المادة الصلبة أو المنعكسة منها تفيد في الحصول على معلومات تخص الهيكل البلوري للمادة الصلبة . وتبلغ طاقة الإلكترونات للأشعة المستخدمة في مثل هذه الدراسات حوالي 100-50 كيلو إلكترون فولت (Kev) .

ويمكن حصر المعلومات التركيبية المستخلصة في طبقات السطح للمادة الصلبة وذلك باستخدام الكترونات بطاقة أقل في حدود 18 - 25 كيلو إلكترون فولت . ويتم إسقاط الحزمة الإلكترونية على سطح المادة الصلبة بصورة غير عمودية تجنباً لاختراقها بعمق كبير في المادة الصلبة . تسمى هذه الطريقة بحيود الانعكاس للإلكترونات الطاقة العالية

وتدل كلمة الانعكاس الواردة في تسمية هذه الطريقة على أن الحزمة الإلكترونية الساقطة على سطح المادة الصلبة بزواوية معينة تعاني انعكاساً من السطح . كما ويمكن دراسة الطبقة العليا للذرات السطح عن طريق حيود الكترونات الطاقة المنخفضة .

وفي هذه الطريقة تسلط حزمة الكترونية بطاقة منخفضة نسبياً وبحدود 20 - 250 إلكترون فولت وتسقط بصورة عمودية على السطح وبطول موجي واحد وتمتاز هذه الطريقة بحساسيتها وملاءمتها لدراسة السطوح نظراً لعدم قابلية هذه الإلكترونات اختراق المادة بعمق، حيث لا يتعدى الاختراق بضعة أبعاد ذرية .

وفي الجهاز المستخدم في طريقة حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (LEED) . تمرر حزمة الكترونات منبعثة من مصدر الكترونات بصورة عمودية في نموذج لبلورة منفردة والالكترونات التي تمحيد عن السطح تسير باتجاه شاشة فلورسينية وتصطدم بها مولدة صورة على الشاشة . أما الأساس الفيزيائي لعملية الحيود التي تتم على السطح فيقوم على اعتبار أن الذرات مرتبة بشكل هندسي منتظم وباتجاهين على مستوى السطح .

وهذا الترتيب يماثل إلى حد بعيد محززي حيود متقاطعتين . وتظهر البقع المضئية على الشاشة عندما تحدث حالة الحيود على الاتجاهين في أن واحد . ويكون حيود نسبة كبيرة من الالكترونات الساقطة على السطح بصورة غير مرنة وتسبب هذه النسبة من الالكترونات خلفية منيرة على الشاشة الفلورسينية .

ولغرض منع وصول هذه الالكترونات إلى الشاشة يوضع عدد من المشابك المعيقة ، التي تشحن بجهود معيقة ، أمام الشاشة الفلورسينية . والالكترونات التي تعاني حيودًا مرئًا من قبل السطح الصلب تستطيع المرور من خلال حواجز الطاقة المثلة بالمشابك المعيقة وتصل بسهولة إلى الشاشة مولدة صورة واضحة عليها .

ولغرض استخلاص معلومات واضحة ومفيدة من دراسات طريقة حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (LEED) لابد من اقتران هذه الدراسات بدراسات أخرى مثل قياسات دالة الشغل وجهد السطح وطيف الابتزاز وغيرها .

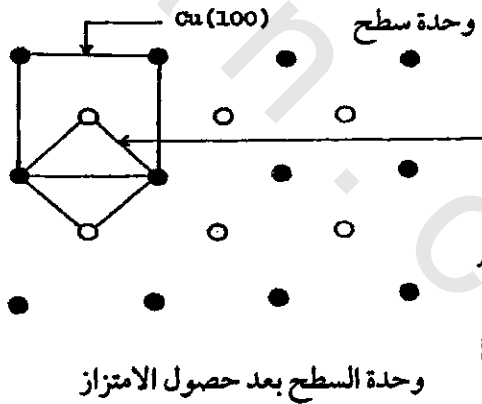
ولفهم تركيب سطح المادة الصلبة في دراسات LEED لابد من معرفة جملة أمور تلتخص في معرفة نوع المادة المستخدمة في الدراسة وتعيين المستوى البلوري الذي تجري عليه الدراسة . وتحدد وحدة الشبكة لسطح البلورة بتقسيم السطح إلى وحدات متشابهة ذات بعدين .

ويتم تحديد وحدات السطوح على اختلاف أنواعها بخمس شبكات فقط وذلك استنادًا إلى تسمية . ويقسم السطح في هذه التسمية استنادًا إلى ترتيب ذراته إلى ما يلي من الوحدات: مربع، مستطيل، مستطيل ذو ذرة مركزية، شكل رباعي فيه كل ضلعين متوازيين متساويين

والزاوية بين ضلعين متجاورين فيه غير قائمة ولا تساوي 60 أو 120 درجة ويسمى مثل هذا الشكل الرباعي ، وأخيرًا الشكل السداسي .

وبالرجوع إلى هذه القاعدة يسمى سطح بلورة النحاس الأحادية (100) والذي تشكل فيه ذرات السطح أشكالاً مربعة بـ (1 x 1) - Cu (100) وبصورة مائلة يسمى سطح بلورة النحاس الأحادية (111) والذي تشكل فيه ذرات السطح أشكالاً سداسية بـ (1 x 1) - Cu (100) . و (1 x 1) يعني أن أبعاد وحدة السطح هي وحدة واحدة بالاتجاهين على مستوى السطح .

وعند حدوث امتزاز فقد يتغير تركيب السطح، وكمثال على ذلك امتزاز الأوكسجين على سطح بلورة النحاس الأحادية Cu (100) بدرجة حرارة المختبر . ويحدث التغير في تركيب السطح بظهور بقع إضافية مضيئة على الشاشة في مراكز الوحدات المربعة للسطح كما موضح في الشكل التالي .

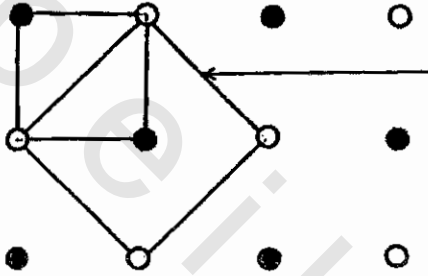


يبين الوحدات الأساسية لسطح بلورة النحاس (100) Cu كما يمثل بالبقع

السوداء أما البقع البيضاء فتمثل البقع الإضافية التي تظهر على الشاشة نتيجة

امتزاز الأوكسجين على السطح بالأبعاد المعكوسة Reciprocal Space .

وبما أن الأبعاد على الشاشة الفلورسينية تكون معكوسة (Reciprocal Space) فيمكن ملاحظة الأبعاد الحقيقية لوحدة السطح بعد امتزاز الأوكسجين بعد الرجوع إلى الشكل التالي . وتسمى وحدة السطح الجديدة بـ $0 - 45^\circ R (\sqrt{2} \times \sqrt{2}) - \text{Cu} (100)$.



وحدة السطح بعد حصول الامتزاز
(Real Space)
 $\text{Cu} (100) - \sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ - 0$

الأبعاد الحقيقية لوحدة السطح قبل وبعد عملية الامتزاز

وتشير الأبعاد $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ إلى أن وحدة السطح الجديدة بعد الامتزاز بها أبعاد مقدارها $\sqrt{2}$ مرة تقدر وحدة السطح الأصلية بأحد الاتجاهين و $\sqrt{2}$ مرة أيضاً بالاتجاه الآخر ، كما يشير $45^\circ R$ إلى دوران وحدة السطح الجديدة بزاوية 45° عن الوحدة الأصلية ، ويدل 0 على امتزاز الأوكسجين على السطح .

وعند استمرار عملية امتزاز الأوكسجين على سطح بلورة النحاس $\text{Cu} (100)$ يظهر تركيب سطحي جديد هو $0 - 45^\circ R (\sqrt{2} \times \sqrt{2}) - \text{Cu} (100)$. ولأجل تحويل أبعاد وحدة الشبكة من الحالة العكسية إلى الحالة الحقيقية يؤخذ بنظر الاعتبار البعد والاتجاه والزواية . فلو افترضنا وجود وحدة شبكة أبعادها a و b والزواية بينهما θ في الحالة الحقيقية ، فإن هذه الأبعاد ستتحول إلى a^* و b^* والزواية بينهما θ^* في الحالة العكسية . وبعد الرجوع إلى مبدأ المتجهات يظهر أن :

$$a \cdot b^* = b \cdot a^* = 0 \quad , \quad a \cdot a^* = b \cdot b^* = 1$$

$$\theta + \theta^* = 180^\circ$$

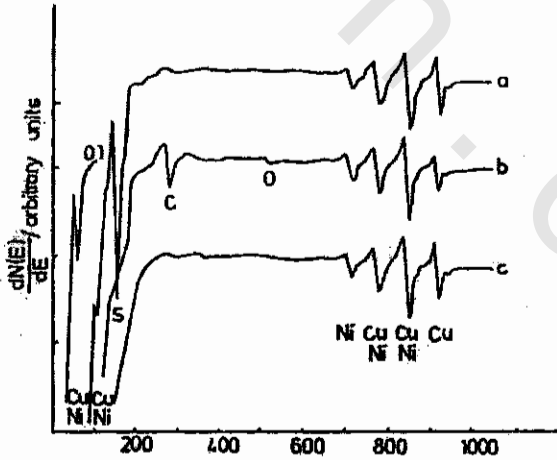
كما أن :

وعندما تسقط الكترونات ، طاقتها بحدود، 2-3 كيلو إلكترون فولت على مادة صلبة، فإنها تؤين الكترونات الأغلفة الداخلية للذرات، وتسقط عندئذ الكتروناتها أغلفتها الخارجية في الفراغات الحادثة من جراء الانتقال والعملية هذه تؤدي إما إلى :

1- انبعاث أشعة سينية من المادة .

2- أو إلى انتقال الطاقة الفائضة إلى الكترونات أخرى في الذرة، وتسمى هذه بتأثير أوجر . وتكون مثل هذه الالكترونات أحادية الطاقة ، وتميز الذرة المعينة عندئذ بطيف خاص يسمى بطيف أوجر .

وتقدر طاقة الكترون أوجر بدلالة طاقات ارتباط الالكترونات الخاصة بالعملية . بافتراض أن إلكترونًا من نوع K قد تم طرده باستخدام حزمة الكترونية أو أشعة أسينية، وإن إلكترونًا من نوع L_1 قد سقط في الفراغ الذي حدث في غلاف K . فالطاقة $(E_K - E_{L1})$ تكون فائضة في العملية .



طيف أوجر للمستوى البلوري (110) لسبيكة Cu - Ni المشتملة على النحاس بنسبة ذرية توازي 5 . 5 . (a) بعد تنظيف جهاز التفريغ الحارق، (b) بعد إزالة طبقة الذرات العليا وذلك بالقصف بالأرجون، (c) السطح النقي بعد تلييد البلورة .

وقد يستلم إلكترون أوجر من غلاف L_{111} هذه الطاقة وتكون طاقته الحركية عندئذ $E_{L_{111}} - (E_K - E_{L_1})$ ، ويمكن دراسة الطيف الذي يرافق هذه العملية كما بالشكل التالي . وتجري عملياً دمج دراسة LEED مع دراسة أوجر، وتستخدم الطريقة لدراسة السطوح وامتزاز المواد عليها، إضافة إلى استعمالها كوسيلة تحليلية نوعية وكمية للمواد الممتازة على السطوح .

سابعاً : باستخدام الفوتونات الزاخرة بالطاقة

إن الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة تزيد الاهتزاز في ذرات السطح لمادة صلبة . والفوتونات في مدى الطيف المرئي أو فوق البنفسجية تهيج الجزيئات الممتازة على سطح صلب إلى مستويات طاقة الكترونية أعلى . وزيادة طاقة الفوتونات يحدث انبعث الالكترونات كظاهرة إضافية .

والاستمرار في زيادة طاقة الفوتونات يؤدي إلى ابتزاز الدقائق الممتازة ، تسمى الظاهرة عندئذ بالابتزاز الفوتوني . ومن المعلوم أن الأشعة السينية تسبب طرد الكترونات داخلية من الذرات، والالكترونات المطرودة تكون أحادية الطاقة ، ويكون طيف هذه الالكترونات صفة مميزة للذرة المعينة وحالة تكافؤها .

وتمرر أشعة سينية أحادية الطاقة في المادة الصلبة، فتسبب طرد الكترونات داخلية ($1s, 2s, 2p$) وتكون طاقة لإلكترون المطرود $\epsilon_i - \epsilon_0$ حيث ϵ_0 طاقة الكم للأشعة السينية و ϵ_i طاقة الكم للإلكترون المطرود من نوع I . ويتم تقدير طاقة الالكترونات المطرودة بواسطة مطياف إلكتروني، وذلك بالحصول على طيف الالكترونات التي تمتص فوتونات الأشعة السينية بالإضافة إلى طيف الكترونات أوجر .

والطريقة تكون أدق من طريقة طيف أوجر، ولهذا فإنه يلاحظ أن إلكترونات من نوع معين له طاقة تعتمد على حالة تكافؤ الذرة . فهناك إزاحة كيميائية لالكترونات $1s$ في الكبريت في حدود (5) فولت وأن طاقة التآين تزداد بحسب تغير حالة التكافؤ للكبريت من -2 إلى +6 .

ثامناً : باستخدام الحزم الأيونية :

تتفاعل حزم الدقائق مع السطوح النقية أو السطوح المغطاة بمواد ممتزة بطرق مختلفة وتفيد هذه العملية في التعرف على السطوح والحالة الامتزازية عليها . والدقائق المستخدمة قد تشتمل على ذرات أو جزيئات أو أيونات، وقد أنصب الاهتمام مؤخراً على دراسة تأثيرات الحزم الأيونية .

والحزم الأيونية ذات الطاقة الكافية تساعد في التعرف على تركيز السطح لمادة صلبه إلى عمق كبير، أما الحزم الأيونية التي تمتلك طاقة منخفضة فإنها تساعد على دراسة طبقات السطح . والتأثيرات المختلفة التي تنتج من تفاعل أيونات بطاقة منخفضة مع سطوح صلبه تشتمل على :

(أ) إعادة تشتت الأيونات

(ب) انبعاث أيوني ثانوي

(ج) تعادل الأيونات

(د) انبعاث فوتونات

(هـ) انبعاث الكترونات ثانوية

وإعادة تشتت أيونات الطاقة المنخفضة التي بلغت طاقتها قبل الاصطدام بالسطح من 0.5 إلى 2 كيلو إلكترون فولت تساعد في التعرف على تركيب الطبقة الأولى أو الطبقتين الأولى والثانية من ذرات السطح . والطريقة هذه ناجحة تماماً مع العناصر إلى تكون كتلتها الذرية منخفضة أو معتدلة .

الأسئلة

- 1- " الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى " اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً مبيناً ما يحدث لكل من $\Delta S, \Delta G$ ؟
- 2- تكلم بالتفصيل مع الرسم عن أنواع الامتزاز ؟
- 3- مستعيناً بمخطط الطاقة الكامنة للامتزاز بين كيف يمكن التمييز بين أنواع الامتزاز ؟
- 4- يوجد ثلاثة أنواع من الامتزاز الكيميائي . وضح هذه الأنواع وكيف يمكن التمييز بينهما مستعيناً بامتزاز غاز الهيدروجين على الحديد المرقى ؟
- 5- بين الفرق بين الامتزاز الطبيعي والكيميائي ؟
- 6- اشرح الامتزاز لموقعي والامتزاز غير الموقعي مستعيناً برسم مخطط الطاقة الكامنة لسطح متجانس وسطح غير متجانس ؟
- 7- هناك ثلاثة أنواع من الامتصاص . اشرح كل نوع منها بالتفصيل ، ثم بين كيف يمكن التمييز بين الامتصاص والامتزاز .
- 8- بين كيف يمكن إيجاد حرارة الامتزاز الأيزوستيرية ؟ وكذلك حرارة الامتزاز التفاضلية ؟
- 9- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
 - (أ) قوي التشتت .
 - (ب) قوي التداخل والتنافر .
 - (ج) تفاعل الثنائيات القطبية .
 - (د) القوي الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئات الممتزة نفسها .
- 10- ارسم منحني الطاقة الكامنة للامتزاز الطبيعي للجزيئة A_2 على سطح المادة الصلبة M . ثم اشرح ذلك شرحاً وافياً .
- 11- كيف يفاد من طيف تحت الحمراء في دراسة ظاهرة الامتزاز الكيميائي على سطح ؟ أذكر الصعوبات التجريبية للحصول على أطيف تحت الحمراء للامتزاز .

- 12- اشرح استخدامات الأشعة فوق البنفسجية في دراسات الامتزاز على السطوح . أذكر أهمية الدراسات المشتمة على الرنين النووي المغناطيسي ورنين البرم الالكتروني في هذا المجال .
- 13- ما أهمية قياسات التوصيل الكهربائي بالنسبة لدراسة الامتزاز ؟ كيف تفسر الزيادات العملية الملحوظة في المقاومة النوعية عند امتزاز مادة على سطح فلزي ؟ كيف تختلف هذه التفسيرات عن سابقتها ؟
- 14- ما معني الخواص المغناطيسية وكيف يفاد منها في دراسات الامتزاز ؟
- 15- ما المقصود بالكترونات الطاقة المنخفضة ، وما أهميتها في دراسة الامتزاز ؟ وضح الطرق العملية المختلفة المستخدمة في الوقت الحاضر
- 16- اشرح تأثير أوشر ، وكيف يجب أن تقترن دراسات أوشر مع دراسات LEED عند متابعة عملية الامتزاز .
- 17- وضح أهمية استخدام الفوتونات والحزم الأيونية والكتل الأيونية الثانوية بالنسبة لدراسات الامتزاز .
- 18- أذكر أهمية المقادير التي تشتمل عليها معادلة فيرمي - ديراك وما هي حدود تطبيق المعادلة ؟ اذكر تأثير درجة الحرارة على تغيرات قيمة dn_E كيف يتحول توزيع التوزيع إلى توزيع ماكسويل .
- 19- اشرح أهمية الانبعاث الأيوني والانبعاث الكهروضوئي في ايجاد دالة الشغل . كيف تتغير دالة الشغل مع الامتزاز ؟ كيف يستخدم الفرق في جهد التماس لايجاد دالة الشغل ؟
- 20- الانبعاث الالكتروني المجالي ادارة مهمة لمتابعة الامتزاز على المستويات البلورية المختلفة لسطح الامتزاز . اشرح هذا المنطوق وبين كيفية تنفيذه عملياً .
- 21- بين بالشرح مع الاستعانة بالرسم قوي الفعل البيني لجزئته سطح قياساً بجزئته داخل السائل ؟
- 22- وضح مفهوم الشد السطحي ثم بين قوة الشد السطحي عند سطح السائل مبيناً القوي داخل الفقاعة الكروية الشكل ثم استنتج القوي عند السطح عند بلوغ الاتزان ؟

- 23- بين ما يحدث عند وجود اطار من سلك معدني مرتب بشكل مكبس ، ويستخدم المكبس بهدف تحديد غشاء من الصابون ، ثم استنتج ثابت الشد السطحي ؟
- 24- اشرح شرحاً وافياً الخاصية الشعرية ، مع الاستعانة بالرسم ، ومتي يحدث البلل ، ثم بين كيف يكون سطح السائل داخل الأنبوبة الشعرية منحنياً إلى أعلي أو إلى أسفل ؟
- 25- وضح مع الشرح والرسم كيف نصل إلى المعادلة التالية $\gamma = \frac{1}{2} h g d r$
- 26- " يغلب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الانابيب الشعرية " اشرح هذه العبارة مبيناً كيف يمكن ايجاد الشد السطحي لسائل مجهول بمعلومية سائل آخر ؟
- 27- " يقل شد السطح البيني كلما قل التجاذب بين جزيئات السائلين عند سطح الالتقاء ببعضها " اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً .
- 28- يقل الشد السطحي لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وهناك علاقة بين دالة السطح المولالية ودرجة الحرارة ، وهي مبنية على فكرة الحالات المتناظرة " وضح ذلك مستعيناً بالمعادلات .
- 29- تكلم بالتفصيل عن الضغط البخاري للقطيرات ومعادلة كلفن ؟
- 30- مستعينا بالمعادلات الرياضية وضح صياغة جيبس للثيرموديناميك الامتزاز مع استنتاج ايزوثيرم جيبس النسبي ومعادلة جيبس .
- 31- تكلم عن تركيب وطبيعة أغشية السطح ، ثم اشرح ميزان السطح الذي يستخدم لدراسة أغشية السطوح .
- 32- أكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
- (أ) ضغط الغشاء والقوانين الغازية .
- (ب) الامتزاز الكروموتوجرافي .
- (ج) راتنجات التبادل الأيوني .