

الباب الأول

الامتزاز

الباب الأول

" الامتزاز "

مقدمة :

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 (Surface Free Energy) للسطح الذي يحدث عليه كما يرافقه في الانتروبي ΔS لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض درجات حرارتها قياساً بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز . ويترتب على تناقص الطاقة الحرة ΔG والانتروبي ΔS في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري ΔH , Heat Content بموجب العلاقة الثيرموديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معاً في درجة حرارة معينة T وهي كما يلي :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

وتسمى المادة التي تعاني الامتزاز على سطح بالممتزة **Adsorbate** ، كما ويسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز **Adsorbent** . وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتسمى الظاهرة عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئية **Unimolecular Adsorption** . ويشتمل الامتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز، أي أن طبقة الامتزاز

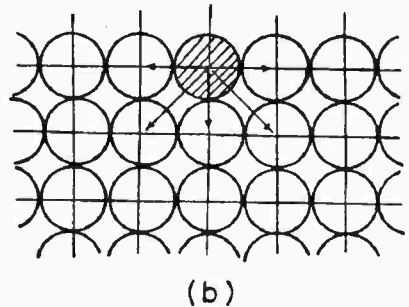
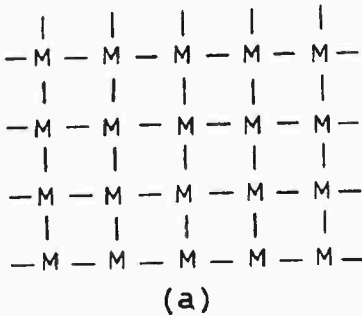
تكون بسمك عدة جزيئات، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات **Multimolecular Adsorption** .

أنواع الامتزاز : Types of Adsorption :-

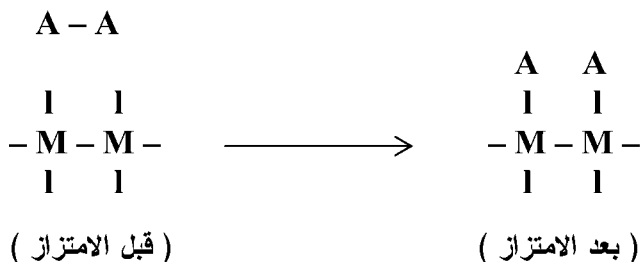
تعتبر سطوح بعض المواد خاملة في عملية الامتزاز بسبب التشبع الالكتروني لذراتها وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها ، ويتم الامتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي ، على غرار القوى المسببة لحيود الغازات الحقيقية عن القوانين المثالية، وهي على نمط القوى التي تسبب إسالة الغازات .

ويسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعي **Physical Adsorption** أو امتزاز فاند رفال **Van der Waals Adsorption** . 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 الكترونياً . وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة الكترونياً رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة . ويمكن توضيح هذا النوع من السطوح بدلالة الشكل التالي .



ويتضح في هذا الشكل العلاقة بين الطاقة الكامنة للجزيئة الممتزة على سطح وبعد الجزيئة عن السطح المار بغرض أن الجزيئة الممتزة هي ثنائية الذرة مثل A_2 وأن السطح الماز هو سطح الفلز M ، فإنه يمكن عندئذ توضيح الامتزاز الكيميائي بالمعادلة التالية :



ويلاحظ في الشكل السابق أن منحنى الطاقة الكامنة للامتزاز الطبيعي المعبر عنه بالرمز (p) يشتمل على تقعر ضحل، ويمتد هذا التقعر على مدى كبير نسبياً من المسافة المعبرة عن بعد الجزيئة عن السطح الماز .

وتبعد أقل نقطة في التقعر مسافة d_p عن السطح، وهي تمثل المسافة بين النقطة الدنيا للتقعر والنقطة الموازية لها على محور الطاقة الكامنة . ويعبر عمق التقعر الممثل بـ ΔH_p - عن حرارة الامتزاز الطبيعي

. Heat of Physical Adsorption

وهي حرارة قليلة تقرب من حرارة تسيل المادة A_2 من الحالة الغازية . ويعبر المقدار d_p عن مجموع نصفي قطري التساهم لذرة كل من A و M بالإضافة إلى سمك غلافي فان درفال المناظرين لهما، وتقدر قيمته بحوالي 3 - 4 انجستروم .

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 الفعالية للسطح الذي يحدث عليه الامتزاز . ولابد 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 .

ويعبر المنحني C في الشكل السابق عن الامتزاز الكيميائي . ويمتاز هذا المنحني بالعمق والحدة وبكونه أقرب إلى محور الطاقة الكامنة من المنحني P . ويلاحظ في الشكل كذلك أن المحور العمودي يمر بمراكز نوي ذرات السطح الماز .

ويعبر عمق النقع في المنحني C عن حرارة الامتزاز الكيميائي ΔH_C Heat of Chemisorption وتعتبر المسافة بين النقطة الدنيا للنقع والنقطة المقابلة لها على محور الطاقة الكامنة، ويرمز لها بـ d_C ، عن مجموع نصفي قطري التساهم للذرة أو الجزيئة الممتزة وذرة السطح M ، والتي تقدر عادة بحوالي 1.5 – 3.0 انجستروم .

ويتقاطع المنحنيان P و C في نقطة تعلو بمقدار E_a عن المحور الأفقي ، حيث يعبر E_a عن طاقة تنشيط الامتزاز الكيميائي Activation Energy of Chemisorption ، وهي أقل طاقة يجب أن تمتلكها الجزيئة الممتزة طبيعياً لكي يصبح امتزازها كيميائياً .

وتتوقف قيمة E_a على شكل المنحنيين P و C والموقع الذي يتقاطعان فيه معاً كما هو واضح في الشكل السابق . وتعتبر قيمة E_D في الشكل عن الطاقة اللازمة لتفكك الجزيئة A_2 إلى الذرتين المكونتين لها .

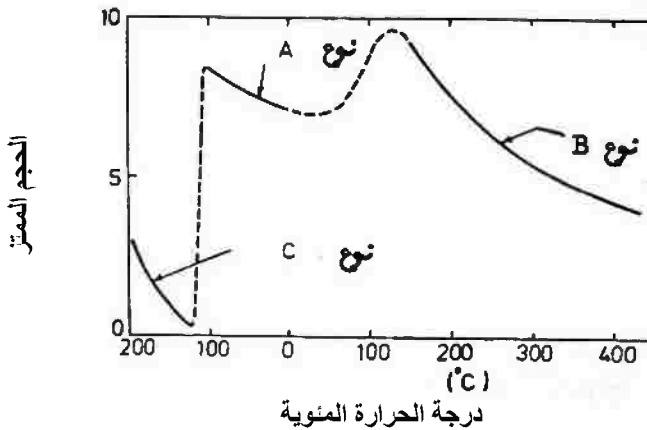
أنواع الامتزاز الكيميائي :

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 .

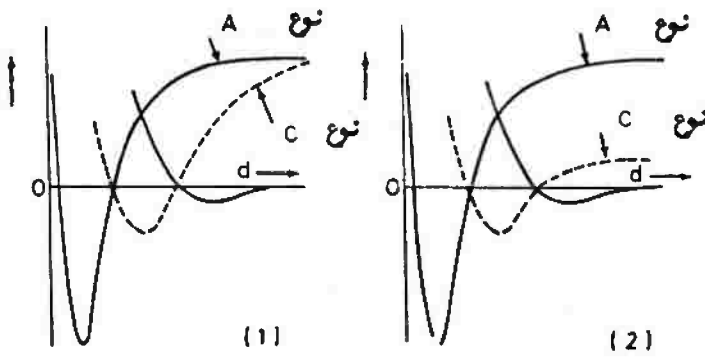
أما النوع B فإنه يكون مشابهاً للنوع A إلا إنه يحدث عادة في درجات الحرارة التي تزيد على 100 مئوية . أما النوع C فإنه امتزاز كيميائي أضعف من نوعي A و B ويحدث عادة في درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الامتزاز الطبيعي .

ويبين الشكل التالي الأنواع الثلاثة من الامتزاز الكيميائي بالنسبة لامتزاز الهيدروجين تحت ضغط واحد جو على سطح الحديد المرقى Promoted Iron .



آيزوبار الامتزاز لغاز الهيدروجين عند الضغط الجوي علي 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 امتزازاً من نوع C .



نوعان من امتزاز C معبر عنهما بمنحنيات الطاقة الكامنة

ويفترض في النمط الأول تفكك الجزيئة قبل الامتزاز، ولذا تحتاج العملية إلى تنشيط كبير نسبياً . أما النمط الآخر فإنه يستلزم كون الجزيئة التي تعاني امتزاز C جزيئة متأينة جزيئاً لوهب الكترونات من نوع S إلى حزمة d الخالية 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 معياراً قاطعاً 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 لابد 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 أكسيد الكربون على بعض السطوح الفلزية تقدر بحوالي 85 كيلو جول للمول .

ونلاحظ أن حرارة الامتزاز الكيميائي لامتزاز الهيدروجين على نفس السطوح تقدر بحوالي 65 كيلو جول للمول في حين تبلغ حرارة الامتزاز الطبيعي لهذين الغازين 25 و 9 كيلو جول للمول على التوالي . وقد أثبتت الدراسات الحديثة أن حرارة الامتزاز الكيميائي للهيدروجين على بعض السطوح تكون في حدود 15 كيلو جول للمول .

ثانيًا : 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 .

ولكي يتغذى القسط الأوفر من سطح مادة يتعرض إلى غاز عند ضغط P بدرجة حرارة معينة، في عملية امتزاز طبيعي فإنه لابد أن يكون المقدار (P / P_0) أكبر من 0.01 ، حيث P_0 ضغط البخار المشبع للمادة الممتزة في حالتها السائلة .

ثالثًا : يعتبر الامتزاز الكيميائي الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط، ويسير الامتزاز الكيميائي بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارة 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 أحيانًا بين نوعي الامتزاز على أساس السرعة وذلك لسببين رئيسيين :

(١) 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 .

(٢) 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 .

وقد ينتج عن تسرب المادة إلى المسامات والشعيرات امتزاز طبيعي أو امتصاص **Absorption** وعلى هذا فإنه ليس من السهولة بمكان تمييز ما يحدث على السطوح الداخلية بالاستناد على معيار السرعة وحده .

رابعاً : الامتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية **Specifity** ، 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 حالياً لحدوث امتزاز كيميائي بما يتجاوز الطبقة الواحدة إلا إذا كانت العملية متبوعة باندماج **Incorporation** المادة الممتزة إلى داخل هيكل المادة المازة .

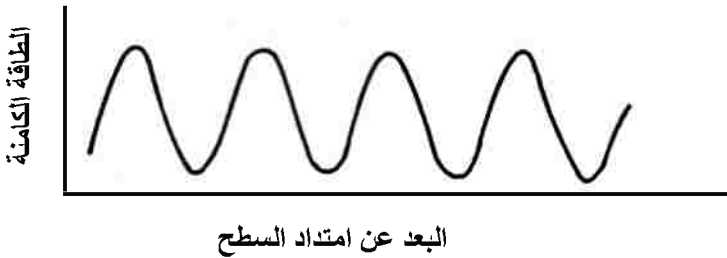
أما الامتزاز الطبيعي فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

الامتزاز الموقعي والامتزاز غير الموقعي :

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

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

ويكون الامتزاز الكيميائي موقعيًا **Localized** 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 **Uniform** أو متجانسًا **Homogeneous** 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 **Non-Uniform** أو غير متجانس **Heterogeneous** 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 لاتجابه حاجز طاقة **Energy Barrier** عند الانتقال من نقطة إلى أخرى على السطح، إذ أن طاقتها الحرارية تكفي لتحريكها على السطح . والدقيقة المتمزة على سطح في الامتزاز الموقعي تجابه حاجز طاقة، ولن يكون بمقدورها الحركة إلا إذا امتلكت الدقيقة طاقة تزيد على حاجز الطاقة .

وتقتصر انتقالية **Mobility** 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 : Absorption :-

وجد أنه عندما يلتقي طوران مختلفان لمادتين معافان أحد الطورين يعاني امتزازاً على الآخر . وقد يترتب على التقاء الطورين انتشاراً أحدهما في الآخر وتسمى هذه الظاهرة بالامتصاص **Absorption** . وعندما يكون انتشار أحد الطورين في الآخر متجانساً يتكون محلول **Solution**

لإحدى المادتين في الأخرى . وتتضح هذه الظاهرة عندما يكون الطور الذي يتم فيه الانتشار سائلاً .

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 **Crystal Grain Boundaries** وتحتاج هذه العملية إلى طاقة تنشيط .

النوع الثالث :

الذي يشتمل على اختراق غاز للهيكل البلوري لمادة صلبة والوصول إلى الفراغات الموجودة بين الذرات المكونة للهيكل البلوري . وتؤدي هذه العملية إلى انتشار الغاز بشكل جزيئات أو ذرات في الفراغات البينية للهيكل البلوري ، ويكون الانتشار متجانساً وينتج 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 الكربون الصلب بالنوعين الأول والثاني من الامتصاص وتعتمد كمية الامتصاص التي تحدث في مادة صلبة على طبيعة المادة .

والمساحيق الصلبة تكون مسامية وتمتاز بحجم كبير قياساً إلى كتلتها ولذا فإنها قادرة على امتصاص كميات محسوسة من المواد . والأغشية الفلزية الرقيقة

المحضرة بالتبخير والتكثيف على الزجاج أو الفلز لها مساحة سطحية كبيرة قياساً بكتلتها، وبالنظر لعدم وجود مسامات في مثل هذه الأغشية الفلزية فإنها تكون أقل قدرة على امتصاص المواد .

الامتصاص والامتزاز :

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

١- الامتصاص في مادة صلبة والذي ينتج عنه تكوين محلول حقيقي يكون عادة مصحوباً بامتصاص حرارة، وبهذا يتميز الامتصاص عن الامتزاز الذي يكون عادة مصحوباً بانبعاث حرارة .

٢- عندما تكون كمية المادة المنتشرة 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 .

٣- 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 .

٤- 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 نادرًا ما تصدق على الامتزاز وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلوري للمادة الصلبة التي تمتص الغاز .

٥- تخضع أنواع خاصة من الانتشار لقانون فك **Fick's law** ، 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 أحيانًا مع درجة الحرارة المطلقة .

٦- عندما يؤدي امتصاص غاز في مادة صلبة إلى تكوين مركب فإن عملية الامتصاص تستهلك كمية كبيرة من الغاز ، وهذه الكمية تزيد كثيرًا على الكمية التي يمكن امتزازها من قبل المادة الصلبة عند نفس الظروف . فالهيدروجين يعاني امتصاصًا في فلزات البلاديوم والزركونيوم والتيتانيوم مع تكوين هيدريدات هذه الفلزات، ولذا فإن كمية الامتصاص تكون محسوسة .

الامتزاز والديناميكا الحرارية :

لدراسة الخواص الثيرموديناميكية لعملية امتزاز لا بد من معرفة بعض الكميات الثيرموديناميكية مثل إنثالبي وانتروبي الامتزاز . ويمكن الاستعانة بالثيرموديناميكا الإحصائية لإيجاد هذه الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز . وتقارن عادة مثل هذه النتائج الحسابية مع تلك التي تستخلص من التجارب العملية ، ويمكن عندئذ استنتاج بعض المعلومات التي تخص حالة الدقائق الممتزة على السطح .

والعلاقات الرياضية المتداولة قابلة للتطبيق على نظام امتزاز بسيط مكون من طور غازي ذي مكون واحد يمثل المادة التي تعاني الامتزاز، وطور صلب يشتمل على مكون واحد يمثل السطح الذي يحدث

عليه الامتزاز . وبتطبيق معادلة متشابهة لمعادلة كلاوسيوس - كلايرون على مثل هذا النظام نحصل على :

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Theta} = \frac{S_G - \bar{S}_s}{RT} = \frac{h_G - \bar{h}_s}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad \dots (1)$$

ويعبر P في هذه المعادلة عن الضغط المتوازن عند التغطية Θ (coverage) . ويعبر S_G و h_G على التوالي عن الانتروبي المولاري والحرارة المولارية للدقائق الممتزة في حالتها الحرة قبل الامتزاز . أما S'_s و h'_s فانهما يعبران على التوالي عن الانتروبي المولاري الجزئي **Partial Molar Entropy** والانتالبيين المولاري الجزئي **Partial Molar Entropy** للدقائق الممتزة في حالتها المقيدة على سطح الامتزاز أي بعد أن تعاني الامتزاز .

أما q_{st} فإنها حرارة الامتزاز الأيزوستيرية **Isosterio Heat of Adsorption** أي حرارة الامتزاز عند حدوث كمية ثابتة من الامتزاز عند حدوث كمية ثابتة من الامتزاز على السطح . واستعملت عبارة الأيزوستيرية لأن المعادلة تشتمل على اعتمادية الضغط المتوازن على درجة الحرارة عند تغطية ثابتة .

ويتم الحصول على عادة على المقدار q_{st} من القياسات المسعرية، وهذا يعني أن بالإمكان إيجاد الانتروبي المولاري الجزئي للدقائق المقيدة من معرفة q_{st} باستعمال المعادلة (1) .

والثيرموديناميكا الإحصائية يساعد على حساب الانتروبي المولاري للدقائق الممتزة وليس الانتروبي المولاري الجزئي لمثل هذه الدقائق، وعليه لا يمكن استخلاص معلومات كثيرة حول الدقائق الممتزة المقيدة من خلال قيمة الحرارة الأيزومتيرية للامتزاز .

ولغرض التعرف على حالة الدقائق الممتزة لابد من إيجاد اعتمادية الضغط

المتوازن على درجة الحرارة عند ضغط سطح Surface Pressure ثابت $\emptyset$ ، ويساعد مثل هذا المقدار في إيجاد حرارة الامتزاز المتوازن ΔH ، حيث تتحول المعادلة (1) إلى المعادلة :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right) \emptyset = \frac{S_G - S_S}{RT} = \frac{hG - hS}{RT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (2)$$

وليس بالمستطاع إيجاد ضغط السطح $\emptyset$ بصورة مباشرة، ولكن بالإمكان حسابه من الضغوط المتوازنة عند قيم n باستخدام العلاقة التالية عند ثبوت درجة الحرارة :

$$\emptyset = RT \int_0^P n d \ln p \quad \dots (3)$$

حيث n يعبر عن عدد مولات الدقائق الممتزة مقسومة على مساحة السطح التي يتم عليها الامتزاز .

والسعة الحرارية المولارية Molar Heat Capacity تمثل كمية ثرموديناميكية أخرى يمكن الإفادة منها للاستدلال على الخواص الثرموديناميكية للدقائق الممتزة، ويمكن إيجادها من تطبيق معادلة كيرجوف، كما في حالة التفاعل الكيميائي :

$$\frac{q_{int}}{T} = C_S - C_G \quad \dots (4)$$

ولما كانت السعة الحرارية المولارية للدقائق الممتزة في حالتها الغازية الحرة C_G معروفة، فإنه يمكن حساب السعة الحرارية المولارية للدقائق الممتزة المقيدة C_S من اعتمادية حرارة الامتزاز التكاملية Integral Heat of Adsorption q_{int} على درجة الحرارة .

ويمكن وصف المعادلة الحرارية للحالة Thermal Equation of State على ثلاثة أبعاد بدلالة علاقة التساوي الحراري الايزوثيرم The Isotherm وعلاقة تساوي الضغط الأيزوبار The Isobar وعلاقة تساوي كمية الامتزاز (الأيزوستير The Isothera) من الدالة :

$$n_s = f(P, T) \quad \dots (5)$$

وتكتب هذه العلاقة الموحدة على هيئة ثلاث علاقات منفصلة كما في :

علاقة التساوي الحراري للامتزاز (عند ثبوت درجة الحرارة T)

$$n_s = f(P) \quad \dots (6)$$

وعلاقة تساوي الضغط (عند ثبوت الضغط P)

$$n_s = f(T) \quad \dots (7)$$

وعلاقة تساوي كمية الامتزاز (عند ثبوت مقدار الامتزاز n_s)

$$p = f(T) \quad \dots (8)$$

ومن بين هذه العلاقات الثلاث فإن علاقة التساوي

الحراري للامتزاز (6) هي الأكثر أهمية، إذ أن بالإمكان إيجاد هذه العلاقة على أساس نظري بالنسبة لنظام امتزاز ومن ثم مقارنة الهيكل الناتج مع العلاقة المستخلصة عملياً ، وهذه المقارنة تساعد بالتالي على التعرف على حالة الامتزاز .

طاقات الامتزاز : Energies of Adsorption :-

هناك قوى متعددة مسئولة عن التفاعل والارتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز ، وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التي تجمع ذرتين أو جزيئتين معاً . 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 (Dispersion Forces) :-

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

ثانيًا : قوى التداخل (Overlap) والتنافر (Repulsion) :

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 بلغت الرابطة المتكونة .

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

ثالثًا : تفاعل الثنائيات القطبية : - Dipole Interaction -

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 عزمًا كهربائيًا في الجزيئة غير القطبية التي تعاني الامتزاز على السطح .

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

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

ولابد من التركيز في الامتزاز الطبيعي، ومناقشة تراكب (Superposition) قوة التجاذب مع قوة التنافر حيث يصبح بالإمكان تطبيق علاقة لينارد - جونز الخاصة بالترابط بين جزيئتين غازيتين :

$$E = - ar^{-m} + br^{-n} \quad \dots (9)$$

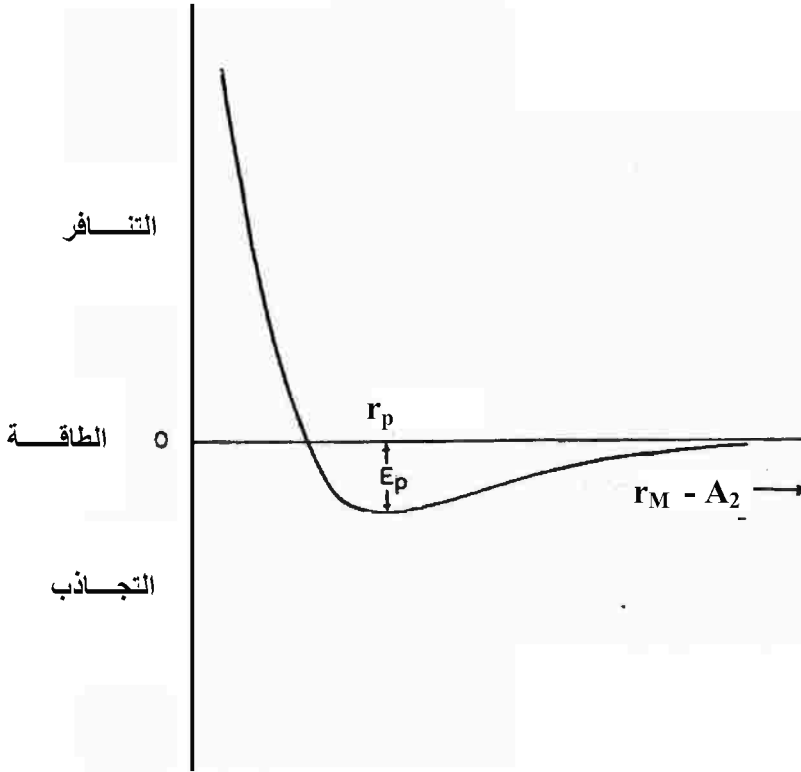
حيث E تعبر عن الطاقة الكامنة .

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 الدقيقة الممتزة على بعد ما لا نهاية من السطح ويعبر عمق التقعر (E_p) في الشكل التالي عن حرارة الامتزاز الطبيعي (ΔH_p) .



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

r_{M-A_2} المسافة بين A_2 و M .

r_p البعد الفاصل عند الاتزان .

E_p الطاقة الكامنة عند ظروف الاتزان .

أما الشكل السابق عن منحنيات الطاقة الكامنة للاحتماالات المتوقعة عند
تفاعل جزيئة ثنائية الذرة A_2 مع سطح الفلز فإنه يعبر عن الطاقة الكامنة للامتزاز
الكيميائي . وغالبًا ما تعاني الجزيئة الممتزة تفككاً 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 .

" الأسئلة "

- ١- " الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات علي سطح مادة أخرى " اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً مبيناً ما يحدث لكل من ΔS , ΔG ؟
- ٢- تكلم بالتفصيل مع الرسم عن أنواع الامتزاز ؟
- ٣- مستعيناً بمخطط الطاقة الكامنة للامتزاز بين كيف يمكن التمييز بين أنواع الامتزاز ؟
- ٤- يوجد ثلاثة أنواع من الامتزاز الكيميائي . وضح هذه الأنواع وكيف يمكن التمييز بينهما مستعيناً بامتزاز غاز الهيدروجين علي الحديد المرقى ؟
- ٥- بين الفرق بين الامتزاز الطبيعي والكيميائي ؟
- ٦- اشرح الامتزاز لموقعي والامتزاز غير الموقعي مستعيناً برسم مخطط الطاقة الكامنة لسطح متجانس و سطح غير متجانس ؟
- ٧- هناك ثلاثة أنواع من الامتصاص . اشرح كل نوع منها بالتفصيل ، ثم بين كيف يمكن التمييز بين الامتصاص والامتزاز .
- ٨- بين كيف يمكن ايجاد حرارة الامتزاز الأيزوستيرية ؟ وكذلك حرارة الامتزاز التفاضلية ؟
- ٩- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
 - أ- قوي التشنت .
 - ب- قوي التداخل والتنافر .
 - ج- تفاعل الثنائيات القطبية .
 - د- القوي الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئات الممتزة نفسها .
- ١٠- ارسم منحنى الطاقة الكامنة للامتزاز الطبيعي للجزيئة A_2 علي سطح المادجة الصلبة M . ثم اشرح ذلك شرحاً وافياً .