

ثانياً : كيمياء انسطوح



## الفصل الرابع: الإمتزاز

### الإمتزاز Adsorption :

وهو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئيات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى . مثل امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيوانى وفيه تتجمع جزيئيات الحامض على سطوح دقائق الفحم . وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد ، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحى هذين الفلزين . يصحب الإمتزاز عادة نقصان فى الطاقة الحرة (Surface Free Energy,  $\Delta G$ ) للسطح الذى يحدث عليه كما يرافقه نقص فى الانتروبي ( $\Delta S$ ) لأن الجزيئيات التى تعانى الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح ، وذلك تفقد بعض درجات حريرتها قياساً بالحالة التى كانت عليها قبل الإمتزاز . ويرتب على نقص الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) والانتروبي ( $\Delta S$ ) فى وقت واحد نقص المحتوى الحرارى ( $\Delta H$ ) حسب المعادلة التى تربط الكميات الثلاث معاً عند درجة حرارة معينة T :

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

تسمى المادة التى تعانى الإمتزاز على سطح بالمتزة (Adsorbate) ، كما يسمى السطح الذى يتم عليه الإمتزاز بالمالأ (Adsorbent) . وقد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ، وتدعى الظاهرة عندئذ بالإمتزاز آحادى الجزيئية (Unimolecular Adsorption) . ويشتمل الإمتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز ، أى أن طبقة الإمتزاز تكون بسبك عدة جزيئيات ، وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئيات (Multimolecular Adsorption) .

### أنواع الإمتزاز Types of Adsorption :

تعد سطوح بعض المواد خاملة فى عملية الإمتزاز بسبب التشبع الألكترونى لذراتها وذلك نتيجة للرباط التى ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها . يتم الإمتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعى ، على غرار القوى المسببة لحيود الغازات الحقيقية عن القوانين المثالية ، وهى على نمط القوى التى تسبب إسالة الغازات . يسمى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعى (Physical Adsorption) أو امتزاز فاندرفال (Van der Waals Adsorption) .



بالسطح الماز ، ويغلب حدوثه فى درجات الحرارة المنخفضة والمعتدلة . أما النوع B فإنه يكون مشابهاً للنوع A إلا أنه يحدث عادة فى درجات الحرارة التى تزيد على 100 مئوية . أما النوع G فإنه إمتزاز كيميائى أضعف من نوعى A و B ويحدث عادة فى درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . ويفترض فى النمط الأول تفكك الجزئية قبل الإمتزاز ، ولذا تحتاج العملية إلى تنشيط كبير نسبياً . أما النمط الآخر فإنه يستلزم كون الجزئية التى تعانى إمتزاز C جزئية متאיنة جزئياً لوهب ألكترولونات من نوع S إلى حزمة d الخالية لسطح الفلز الذى يحدث عليه الإمتزاز ، ولذا فإن تهيئة وتحضير الجزئية للإمتزاز تتطلب تنشيطاً قليلاً .

### الفرق بين الإمتزاز الفيزيائى والكيميائى :

يختلف الإمتزاز الفيزيائى فى بعض خواصه عن الإمتزاز الكيميائى ، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه فى تحديد نوع الإمتزاز الذى يحدث على سطح ماتحت ظروف معينة .

١ - تعتبر قيمة حرارة الإمتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعى الإمتزاز . فالروابط الكيميائية التى تتكون فى الإمتزاز الكيميائى تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الفيزيائى ، ولذا لا بد أن تكون حرارة الإمتزاز الكيميائى أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . تقدر حرارة الإمتزاز الفيزيائى ببضعة كيلوبات جول للمول الواحد من المادة الممتزة ، وهذه الكمية من الحرارة تقرب من حرارة تسيل بعض الفلزات .

٢ - نظراً للترابط الموجود بين الإمتزاز الفيزيائى وإسالة الغاز ، فإن الإمتزاز الفيزيائى يميل إلى الحدوث فى درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب . أما الإمتزاز الكيميائى فإنه يحدث عادة فى درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة .

٣ - يعتبر الامتزاز الكيميائى الخطوة الأولى فى التفاعل الكيميائى ، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، ويسير الإمتزاز الكيميائى بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارة معينة . أما الإمتزاز الفيزيائى فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط كما هو الحال عند تكثيف بخار إلى سائل . ويحدث الإمتزاز الفيزيائى بسرعة فى درجات الحرارة التى تكون قريبة من درجة غليان الغاز الذى يعانى الإمتزاز على السطح .

ويصعب التمييز أحياناً بين نوعى الإمتزاز على أساس السرعة وذلك لسببين :

( أ ) تمتاز الكثير من السطوح بدرجة عالية من عدم التشبع ، ولذا فإنها تكون قادرة على إمتزاز المواد حتى فى درجات الحرارة المنخفضة وبسرعة كبيرة نسبياً . وقد يتم الإمتزاز الكيميائى بسرعة كبيرة فى درجة حرارة معينة بسبب صغر قيمة طاقة التنشيط .

(ب) إذا كان السطح الماز مسامياً أو يحتوى على شعيرات دقيقة فإن نفوذ المادة الممتزة إلى داخل السطح الماز يجرى عادة بصورة بطيئة . وقد يؤدي مثل هذا النفوذ عندئذ إلى حدوث إمتزاز كيميائى على السطوح الداخلية للمسامات أو الشعيرات . وقد ينتج عن تسرب المادة إلى المسامات والشعيرات إمتزاز فيزيائى أو امتصاصى (Absorption) وعلى هذا فإنه ليس من السهولة بمكان تمييز ما يحدث على السطوح الداخلية بالاسناد على معيار السرعة وحده .

٤ - الإمتزاز الكيميائى يمتاز بالخصوصية (Specifity) ، ولا يمتلك الإمتزاز الفيزيائى مثل هذه الخصوصية . فالإمتزاز الكيميائى للمادة على سطح ما يحدث فى ظروف معينة ، وقد لا يحدث الإمتزاز على سطح آخر عند نفس الظروف ، أو على نفس السطح عند تغيير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

٥ - تتكون فى الإمتزاز الكيميائى طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الإمتزاز . ولم تتوفر دلائل حتى الآن لحدوث إمتزاز كيميائى بما يتجاوز الطبقة الواحدة . أما الإمتزاز الفيزيائى فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

#### الإمتزاز الموقعى والإمتزاز غير الموقعى :

تتأرجح الطاقة الكامنة على أى سطح بتغير المواقع عليه ، وعندما تكون تغيرات الطاقة محسوسة ، فإن النقاط الصغرى للطاقة الكامنة تعبر عن مواقع الإمتزاز (Adsorption Sites) . ويعرف الإمتزاز الذى يحدث على مثل هذه المواقع بالإمتزاز الموقعى (Localized Adsorption) وعندما تكون تغيرات الطاقة على السطح صغيرة وغير محسوسة فإن السطح يعتبر عندئذ خالياً من مواقع الإمتزاز ، ويسمى الإمتزاز على مثل هذا السطح بالإمتزاز غير الموقعى (Non-Localized Adsorption) .

والإمتزاز الكيميائي يكون موضعياً (Localized) لأنه يتم على مواقع الإمتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى . ويمتد تصنيف السطوح إلى متجانسة وغير متجانسة على طبيعة تغيرات الطاقة على السطح . فإذا كان فرق الطاقة بين أى موقعين على السطح مقداراً ثابتاً ، وكانت مواقع الإمتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة فإن السطح الناتج يكون منتظماً (Uniform) أو متجانساً (Homogeneous) . وعندما تتصف تغيرات الطاقة الكامنة بعدم الانتظام بسبب وقوع مواقع الإمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة ، فإن السطح الناتج يكون عندئذ غير منتظم (Non-Uniform) أو غير متجانس (Heterogeneous) . والسطوح المتجانسة تختلف في خواصها ودورها الحفزى 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 الاحادية حالات قريبة من السطوح المتجانسة . والدقيقة المتمتزة على سطح فى الإمتزاز غير الموقعى لا تجابه حاجز الطاقة (Energy Barrier) عند الانتقال من نقطة إلى أخرى على السطح ، إذ أن طاقتها الحرارية تكفى لتحريكها على السطح . والدقيقة المتمتزة على سطح فى الإمتزاز الموقعى تجابه حاجز طاقة ، ولن يكون بمقدورها الحركة إلا إذا امتلكت الدقيقة طاقة تزيد على حاجز الطاقة . وتقتصر انتقالية (Mobility) الدقيقة فى الإمتزاز الكيميائى على قفزات من موقع إلى آخر على السطح ، وتتطلب كل قفزة طاقة تنشيط ، وتكون هذه الطاقة ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس ومتغيرة فى حالة السطح غير المتجانس .

#### الإمتصاص Absorption :

عندما يلتقى طوران مختلفان لمادتين معاً فإن أحد الطورين يعانى إمتزازاً على الآخر . وقد يترتب على التقاء الطورين انتشار أحدهما فى الآخر ، وتسمى هذه الظاهرة بالامتصاص (Absorption) . وعندما يكون انتشار أحد الطورين فى الآخر متجانساً يتكون محلول (Solution) لإحدى المادتين فى الأخرى . وتوضح هذه الظاهرة عندما يكون الطور الذى يتم فيه الانتشار سائلاً .

## أنواع الإمتصاص :

**النوع الأول :** ويشتمل على انتشار وإمتزاز أحد الطورين فى الشعيرات الدقيقة للطور الآخر ، ولا يتطلب هذا النوع من الإمتصاص طاقة تنشيط . ويتحول هذا النوع فى نهاية الأمر إلى امتصاص من النوع الثانى .

**النوع الثانى :** وهو انتشار دقائق مادة ، وبصورة خاصة انتشار جزيئات غاز ، فى مادة صلبة بلورية من خلال فواصل الحبيبات البلورية وتحتاج هذه العملية (Crystal Grain Boundaries) إلى طاقة تنشيط .

**النوع الثالث :** الذى يشتمل على اختراق غاز للهيكال البلورى لمادة صلبة والوصول إلى الفراغات الموجودة بين الذرات المكونة للهيكال البلورى . وتزدى هذه العملية إلى انتشار الغاز بشكل جزيئات أو ذرات فى الفراغات البينية للهيكال البلورى ، ويكون الانتشار متجانساً وينتج منه محلول حقيقى للغاز فى المادة الصلبة .

ويتوقف نوع الإمتصاص الذى يحدث عند ظروف معينة على طبيعة المواد التى يشتمل عليها الإمتصاص والنوعان الثانى والثالث يحدثان فى الفلزات التى لا تكون مساماتها دقيقة . ويشتهر الكربون الصلب بالنوعين الأول والثانى من الإمتصاص وتعتمد كمية الإمتصاص التى تحدث فى مادة صلبة على طبيعة المادة . والمساحيق الصلبة تكون مسامية وتمتاز بحجم كبير قياساً إلى كتلتها . ولذا فإنها قادرة على إمتصاص كميات محسوسة من المواد . والأغشية الفلزية الرقيقة المحضرة بالتبخير والتكثيف على الزجاج أو الفلز لها مساحة سطحية كبيرة قياساً بكتلتها ، وبالنظر لعدم وجود مسامات فى مثل هذه الأغشية الفلزية فإنها تكون أقل قدرة على امتصاص المواد . ويجرى الإمتصاص فى درجات الحرارة العادية ببطء . وتزداد سرعة الإمتصاص بزيادة درجة الحرارة .

## الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز :

١ - الإمتصاص فى مادة صلبة والذى ينتج عنه تكوين محلول حقيقى يكون عادة مصحوباً بامتصاص حرارة ، وبهذا يتميز الإمتصاص عن الإمتزاز الذى يكون عادة مصحوباً بإنبعاث حرارة .

٢ - عندما تكون كمية المادة المنتشرة فى مادة أخرى صغيرة ، أى عندما يكون تركيز المادة المنتشرة فى المادة الثانية قريباً من الصفر ، فإن كمية الغاز المتص تناسب

طردياً مع الجذر التربيعي لزمان الإمتصاص . وتنطبق هذه العلاقة على حالات الإمتزاز البطيء فى ظروف خاصة .

٣ - الإمتزاز البطيء لمادة على سطح مادة أخرى يسير بسرعة تتوقف على اصطدامات جزيئات المادة التى تعانى الإمتزاز بالسطح ، وعندما تكون المادة الممتزة غازية فإن سرعة الإمتزاز البطيء تتناسب طردياً مع ضغط الغاز . أما سرعة الإمتصاص الذى يؤدي إلى تكوين محلول فإنها تتقرر بدلالة تركيز المادة الممتزة على السطح بإعتبار أن الإمتزاز خطوة وسطية فى عملية الإمتصاص . والمعروف أن تركيز المادة الممتزة لا يتوقف بالضرورة على ضغط المادة التى لم تبلغ بعد حالة الإمتزاز .

٤ - يكون امتصاص الغازات البسيطة كالهيدروجين مصحوباً بتفكك جزيئات الغاز إلى ذرات وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التى تمتص الغاز . وتناسب كمية الغاز الذى يعانى الإمتصاص عند الإمتزاز مع الجذر التربيعي لضغط الغاز ، وهذه العلاقة نادراً ما تصدق على الإمتزاز وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التى تمتص الغاز .

٥ - تخضع ألوع خاصة من الانتشار لقانون فك (Fick's law) ، ولذا فالعملية لا تتطلب طاقة تنشيط . وتناسب سرعة الانتشار مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة . أما الإمتزاز البطيء فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، وتتغير سرعة هذا النوع من الإمتزاز أسياً مع درجة الحرارة المطلقة .

٦ - عندما يؤدي امتصاص غاز فى مادة صلبة إلى تكوين مركب فإن عملية الامتصاص تستهلك كمية كبيرة من الغاز ، وهذه الكمية تزيد كثيراً على الكمية التى يمكن إمتزازها من قبل المادة الصلبة عند نفس الظروف . فالهيدروجين يعانى امتصاصاً فى فلزات البلاديوم والزركونيوم والتيتانيوم مع تكوين هيدريدات هذه الفلزات ، ولذا فإن كمية الإمتصاص تكون محسوسة .

#### طاقات الإمتزاز Energies of Adsorption :

هناك قوى متعددة مسؤولة عن التفاعل والارتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز ، وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التى تجمع ذرتين أو جزيهيتين معاً . والاختلاف الرئيسى فى الحالتين هو أن ذرة السطح ليست حرة لكونها موجودة ضمن الهيكل البلورى للسطح ، فهى مرتبطة بالذرات المحيطة بها ، ولذا فإنها لا تفقد هذه

الارتباطات عند اتصالها بالذرة أو الجزيئية المتمزة . وهذه القوى هي كما يلي :

١ - قوى التشتت (Dispersion Forces) التي تنشأ في كثافة السحب الألكترونية للذرتين المرتبطتين معاً وما تنتج عنها من تغيرات الشحنة والتي تؤدي إلى إحداث رنين (Resonance) ينتج عنه تجاذب الذرتين معاً .

٢ - قوى التداخل (Overlap) والتنافر (Repulsion) وتظهر هذه القوى عندما تقترب ذرتان من بعضهما حتى تتداخل مداراتها وتتكون رابطة بين الذرتين ، وتنشأ قوة التنافر بين الذرتين المترابطتين في حالة تناقص المسافة أكثر من الحد الذي بلغت الرابطة المتكونة .

أن نوعي القوى المذكورتين أعلاه مسئولتان عن الترابط بين الدقائق المتمزة والسطح الماز إذا كانت الدقائق أو السطح غير قطبية (Non-Polar) . أما إذا تميزت بالقطبية فإن قوى أخرى بجانب تلك المذكورة آنفاً ستظهر في تأثير الترابط ، وهذه القوى الإضافية هي :

٣ - تفاعل الثنائيات القطبية (Dipole Interaction) وتظهر هذه القوى إضافة إلى القوى السابقة عند إمتزاز دقيقة قطبية على سطح غير قطبي أو سطح قطبي ، وكذلك عند إمتزاز دقيقة غير قطبية على سطح قطبي . فالسطح القطبي يحدث عزماً كهربائياً في الجزيئية غير القطبية التي تعاني الإمتزاز على السطح .

٤ - القوى الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئيات المتمزة نفسها . وتظهر هذه القوى عند ازدياد تغطية السطح بالدقائق المتمزة حيث تتجاوز الدقائق ويزداد اقتراب بعضها عن البعض الآخر .

### حركيات الإمتزاز والإبتزاز Kinetics of Adsorption & Desorption :

تفيد دراسة حركيات الإمتزاز والإبتزاز (Desorption) في معرفة حالة الارتباط الخاصة بالدقائق المتمزة على السطح ، والفائدة هذه تبرر إجراء الدراسات الكثيرة الخاصة بحركيات الإمتزاز والإبتزاز لأنظمة الإمتزاز المختلفة .

واستناداً إلى النظرية الحركية للغازات فإنه يمكن التعبير عن سرعة اصطدام جزيئيات غاز بسطح عند ضغط  $p$  بدلالة عدد الجزيئيات  $n$  المصطدمة بستيمتر مربع واحد من السطح في الثانية الواحدة (  $\frac{dn}{dt}$  ) حيث  $m$  تمثل كتلة الجزيئية الواحدة من الغاز :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

بافتراض أن  $s$  يمثل احتمالية الإلتزاق (Sticking Probability) وهو احتمال أن الجزيئية المصطدمة بالسطح تعاني امتزازاً عليه وتؤثر احتمالية الإلتزاق هذه على سرعة الإمتزاز ( $r_a$ ) كما في :

$$r_a = s \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

وتتأثر احتمالية الرلتزاق بعدة عوامل هي :

١ - إذا كانت عملية الإمتزاز تحتاج إلى طاقة تنشيط فإن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تقتصر على تلك التي تمتلك طاقة التنشيط .

٢ - تعيق بعض صيغ وتراكيب المعقد المنشط حدوث الإمتزاز على السطح رغم توفر طاقة التنشيط اللازمة للإمتزاز . وهذا يعني أن تراكيباً معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الإمتزاز .

٣ - تكون للجزيئية التي تصل إلى السطح طاقة حركية ، وبالمقابل فإن إمتزازها يكون مصحوباً بإنبعث حرارة . لهذه الأسباب فإن الإمتزاز يتم فقط إذا أمكن التخلص من الطاقة الزائدة بسرعة كافية ، وبخلافه فإن الجزيئية تنقلع ثانيةً من السطح وتعود إلى الحالة الغازية .

٤ - تكتسب احتمالية الإلتزاق ( $s$ ) قيماً مختلفة على السطح غير المتجانس تبعاً لاختلاف مواقع الإمتزاز عليه .

٥ - لا بد للجزيئية المصطدمة بالسطح أن تجد موقعاً ملائماً ليتم إمتزازها عليه . وينطبق هذا بصورة خاصة على الإمتزاز الكيميائي حيث تحتاج العملية إلى مثل هذه المواقع ، والمواقع المعنية هنا هي تلك التي تكون غير مشغولة بالإمتزاز والتي لها القدرة على إمتزاز الدقائق عليها .

ويعبر عن احتمالية الإلتزاق ( $s$ ) بالنسبة للأمتزاز الذي يحتاج إلى طاقة تنشيط وفق

$$s = \sigma (\theta) f (\theta) \exp [ - \Delta E (\theta) / RT] \quad (3) \quad \text{المعادلة :}$$

حيث  $\Delta E (\theta)$  يمثل طاقة التنشيط ويمكن أن تكتب بشكل  $E$  و  $f (\theta)$  جزء

السطح المناسب للإمتزاز و  $\sigma (\theta)$  يمثل معامل التكثيف (Condnsation Coefficient).

وتعتمد جميع هذه المقادير على مقدار تغطية السطح ( $\theta$ ) ، ولذا تكون سرعة الإمتزاز :

$$r_a = \frac{P}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \sigma(\theta) f(\theta) \exp[-E/RT] \quad (4)$$

وإذا حدث إمتزاز الجزيئية على موقع واحد فإن السطح الخالي يتناسب مع  $(1-\theta)$  بإعتبار أن الجزء المغطى من السطح هو  $\theta$  وعليه يكون احتمال إمتزاز الجزيئية على السطح متناسباً مع  $(1-\theta)$  ، أى أن :

$$r_a = f(\theta) \alpha (1 - \theta) \quad (5)$$

وقد تعانى الجزيئية الممتزة تفككاً عند السطح بحيث تشغل الدقائق الناتجة من التفكك موقعين على السطح ، وعندئذ يكون احتمال إمتزاز الدقائق الممتزة على المواقع الخالية :

$$r_a = f(\theta) \alpha (1 - \theta)^2 \quad (6)$$

وتبنى المعادلة الأخيرة بافتراض أن الجزيئية الممتزة تستطيع الحركة على السطح حتى تجد موقعين متجاورين خاليين حيث يتم إمتزاز الدقيقتين الناتجتين من التفكك عليهما . أما إذا كانت الجزيئية التى تعانى الإمتزاز غير قادرة على الحركة على السطح ، فإن :

$$f(\theta) \alpha \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2 \quad (7)$$

حيث  $z$  تعبر عن عدد المواقع المجاورة لأى موقع خال على السطح .

وتعتمد قيمة  $E$  فى المعادلة (4) على مدى التغطية  $(\theta)$  . وتتغير قيمة  $E$  خطياً مع  $\theta$  بالنسبة للسطوح المتجانسة وفق المعادلة :

$$E = E_0 + a\theta \quad (8)$$

ولابد من تكامل المقدار الأخير على مدى توزيع طاقات التنشيط على السطح بالنسبة للسطوح غير متجانسة . ويصعب حساب معامل التكتيف  $\theta$  نظرياً ، إلا أن محاولات جرت لحساب قيمته فى ضوء نظرية المعقد المنشط . واستناداً على هذه النظرية فإن الجزيئية الحرة (A) التى تعانى الإمتزاز على سطح (S) لا بد أن تكون معقداً منشطاً (Activated Complex) مثل (AS)\* قبل أن تتحول إلى جزيئية ممتزة على السطح . ويفهم من هذا أن الجزيئية الحرة لا بد لها أن تجتاز حاجزاً من الطاقة ارتفاعه  $\Delta E$  . وتكون جزيئيات المعقد المنشط فى حالة إتران مع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل ، والمواد المتفاعلة هنا تمثل فى جزيئيات المادة (A) فى الحالة الغازية . وفى مواقع الإمتزاز الخالية (S) التى تصلح للإمتزاز عليها . أما ناتج التفاعل

فإنه يمثل بالجزئية المتزة . وعليه يمكن التعبير عن عملية الإمتزاز في ضوء نظرية المعقد النشط كما في :



فكون سرعة الإمتزاز ( $r_R$ ) كما في :

$$r_a = k^* C_A C_s \quad (9)$$

والتي تمثل بسرعة تكوين المعقد النشط بإعتبارها الخطوة المقررة في عملية الإمتزاز ، وعلى فرض تكوين طبقة ممتزة غير قادرة على الحركة . ويعبر المقدار  $k^*$  عن ثابت السرعة النوعي للتفاعل المؤدى إلى تكوين المعقد النشط ، ويعبر عنه بـ :

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{f_{(AS)}^*}{f_A f_B} \exp(-E/RT) \quad (10)$$

حيث  $k$  هو ثابت بولتزمان و  $h$  ثابت بلانك (Plank's Constant) و  $f$  هي دالة التجزئة (Partition Function) لجزئية قياساً بحالة الأساس (Ground State) . وتكون سرعة الإمتزاز :

$$\sigma k^* = C_A C_s \frac{kT}{h} \frac{f_{(AS)}^*}{f_A f_B} \exp(-E/RT) \quad (11)$$

وينصح معنى معامل التكثيف ( $\theta$ ) عند مقارنة المعادلة (3) بالمعادلة الأخيرة (11) ، كما ويلاحظ من المقارنة أن دالة التجزئة للمعقد النشط  $f_{(AS)}^*$  تعبر عن خواص نوعية للمعقد النشط والتي تشمل بحرياته الاهتزازية والدورانية . وقد أهملت الحرية الإنتقالية من المعقد النشط بالافتراض ، عند وضع المعادلة (8) أن طبقة الإمتزاز غير قادرة على الحركة . ويلاحظ من المعادلة (11) أن سرعة الإمتزاز تكون كبيرة إذا كانت قريبة من الصفر ، وأن الإمتزاز يعتمد عندئذ على السرعة التي تنقل بها الجزئيات في الحالة الغازية . أما طاقة تنشيط الإمتزاز (Desorption) فإنها تساوى طاقة الإمتزاز الكيميائي  $E_c$  أو طاقة الإمتزاز الطبيعي  $E_p$  وذلك في حالة الإمتزاز غير النشط . أما في حالة الإمتزاز النشط لهذا تساوى  $E_c + \Delta E$  . وتعتمد سرعة الإمتزاز  $r_R$  على تركيز الدقائق المرتبطة بالسطح ، أى تتناسب مع مدى التغطية  $\theta$  ، وبصورة أدق مع  $f(\theta)$  ، وعليه تكون :

$$r_d = \delta(\theta) f(\theta) \exp(\Delta E^-(\theta)/RT) \quad (12)$$

ويسمى المقدار  $\delta$  بمعامل الإمتزاز Desorption Coefficient . ويمكن كتابة طاقة تنشيط الإمتزاز بشكل  $E^*$  .

### قياسات الإمتزاز والإبتزاز والامتصاص :

تهدف دراسات الإمتزاز إلى معرفة مدى التفاعل والارتباط الذى يحدث بين مادة وسطح معين . والدراسات الحديثة تركز على دراسة إمتزاز الغازات والأبخرة بصورة خاصة ، أما إمتزاز السوائل والمواد الصلبة على السطوح فإنه يلقى اهتماماً أقل . والسطوح المستعملة فى قياسات الإمتزاز لا بد أن تكون نظيفة ونقية وخالية من طبقات الأوكسجين والمواد الأخرى . إن أى سطح متعرض للجو يكون عادة مغطى بكمية قليلة أو كبيرة من الأوكسجين ، بالإضافة إلى المواد الأخرى . ولا بد من تخليص السطح من الأوكسجين والمواد الغريبة الأخرى قبل البدء بقياسات الإمتزاز . ويمكن الحصول على السطوح النقية ، وكذلك الاحتفاظ بها فى أجهزة تفرغ إلى ضغوط منخفضة جداً . وللتعرف على أهمية الفراغ الجزئى بالنسبة لدراسات الإمتزاز يستعان بالمعادلة (1) :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

التي تعبر عن عدد جزيئيات الغاز ( أو الهواء ) التى تصطدم بواحد سنتيمتر مربع من سطح فى الثانية الواحدة فى درجة الحرارة المطلقة (T) . ولما كانت احتمالية التزاق (S) الأوكسجين بالسطوح تكون عموماً فى حدود الواحد الصحيح ، إذن فإن السطح المعنى سيفطى بطبقة واحدة من الأوكسجين خلال ثانية واحدة فقط . ولذا كان تقليل الضغط الذى يتعرض له السطح عاملاً مهماً للحفاظ على نقاوته لفترة طويلة نسبياً . ويصل الضغط فى أجهزة الإمتزاز المستعملة فى يومنا هذا إلى حوالى  $10^{-10}$  تور .

وتصنع أجهزة التفريغ إما من الحديد المقاوم للصدأ (Stainless Steel) أو من الزجاج ، ولغرض تخليصها من الغازات والأبخرة المتزعة والذائبة فيها تسخن الأولى إلى حوالى  $25^{\circ}C$  مئوية والثانية إلى حوالى  $400^{\circ}C$  مئوية . والأجهزة الزجاجية أكثر شيوعاً واستعمالاً بالنظر لإمكان تخليصها من الغازات الذائبة فيه بسهولة وسرعة أكبر ، إضافة إلى كون الزجاج أقل ميلاً للتفاعل مع المواد قياساً بالفلزات والمعادن .

تستعمل المضخات للحصول على الضغوط المنخفضة . وهناك أنواع مختلفة من هذه المضخات منها الميكانيكية الدوارة (Rotary Mechanical Pump) ومضخات التنافذ (Diffusion Pumps) التي تعبأ إما بالزئبق أو بزيت مناسب لتقوم بمهامها عند التسخين ، ومضخات الإقتناص (Getter Pumps) التي تستعمل مواداً لها القدرة العالية على الإمتزاز لغرض تنظيف الجهاز مما يحتوى من الغازات والأبخرة . وتستعمل فى يومنا هذا مضخات اقتناص أيونية (Ion Getter Pump) التي تقوم بمهمتها من خلال تأين الجزيئات الغازية واصطياد الأيونات الناتجة . وهناك نوع آخر من المضخات جرى استعماله مؤخراً ويسمى بمضخات التيتانيوم المتسامى (Titanium Sublimation Pumps) . ويفيد هذا النوع من المضخات فى بلوغ الضغوط التي تصل إلى  $4 \times 10^{-11}$  تور .

ويقاس ضغط الغاز فى جهاز الإمتزاز أو الإبتزاز أو الامتصاص بواسطة مقياس الضغط (Pressure Gauge) ، وهناك أنواع مختلفة من مقاييس الضغط منها المانومتيرات ومقياس الفراغ الستاتيكي (Vacustat Gauge) ومقياس ماكلود (McLeod Gauge) . والمانومتيرات تقيس ضغوطاً تتراوح من الضغط الجوى ولحد تور . أنا الضغوط التي تقل عن تور ولغاية  $10^{-6}$  تور فيمكن قياسها بواسطة مقياس الفراغ الستاتيكي أو مقياس ماكلود . وتعمل هذه الأنواع من المقاييس وفق قانون بويل . وهناك أنواع أخرى من مقاييس الضغط منها مقياس بيرانى (Pirani Gauge) الذى يقيس الضغوط الغازية التي تتراوح بين  $10^{-4}$  تور وعدة تورات وهو مقياس غير مباشر إذ يعتمد فى عمله على تغيير مقاومة سلك ساخن نتيجة لاصطدام جزيئات الغاز به ، إذ يتوقف مقدار الحرارة المفقودة من السلك ، وبالتالي مقدار التغير فى مقاومة السلك ، على عدد جزيئات الغاز ، أو ضغط الغاز ، فى الجهاز ، وعندما يراد قياس الضغوط المنخفضة جداً فإنه يستعان بمقياس التأين (Ionization Gauge) الذى تصل حدود قياساته إلى  $10^{-11}$  تور . ويعتمد هذا المقياس فى عمله على تأين جزيئات الغاز الموجود فى الجهاز بواسطة تيار من الإلكترونات المنبعثة من سلك ساخن ومن ثم قياس تيار الأيونات المتولدة . فالمقاييس الثلاثة الأولى تتأثر فقط بالغازات الحقيقية . أما المقاييس الأخيرين فإنهما يتأثران بالغازات الحقيقية وغير الحقيقية .

ويجرى نقل الغاز أو البخار من موقع إلى آخر فى جهاز التفريغ من خلال فتح وغلق الصنابير (Taps) التي يشتمل عليها الجهاز ، أو من خلال رفع أو خفض مستوى

الزئبق في الفواصل الزئبقية (Mercury Cut - offs) الموجودة في جهاز التفريغ . ويفضل عدم استعمال الصنابير التي تعمل بالشحم (Grease Taps) وذلك تفادياً لأبخرة الشحم المستعمل في تدهين الصنابير والتي تتسرب إلى داخل جهاز التفريغ وتسبب تلوث سطح الإمتزاز بالإضافة إلى تلوث الجهاز نفسه . والصنبور الشحمي يسمح في كثير من الأحيان بتسرب الهواء من خلاله إلى داخل جهاز التفريغ . ويصعب الحصول على الضغوط المنخفضة والاحتفاظ بها عند استعمال الصنابير الشحمية في أجهزة التفريغ . أما الفواصل الزئبقية فإنها أكثر شيوعاً من الصنابير ، إلا أن هناك خطر بخار الزئبق الذي يتسرب إلى سطح الإمتزاز ويسبب أنواعاً من المشاكل أثناء القياسات ويمكن التقليل من التأثير الضار للزئبق من خلال استعمال المصائد (Traps) . والمصيدة هنا تمثل جزءاً صغيراً من الجهاز يمكن تبريده إلى درجة حرارة منخفضة بحيث يتسنى تكثيف بخار الزئبق فيه ومنع وصول البخار إلى سطح الإمتزاز . وتستعمل الصمامات المغناطيسية (Magnetic Valves) في أجهزة التفريغ التي يراد بها بلوغ الضغوط المنخفضة ، ويمكن تسخين هذه الصمامات مع جهاز التفريغ قبل إجراء القياسات لغرض إبعاد الغازات الدائبة في الجهاز وفي الصمامات .

وتكون السطوح المستعملة في تجارب الإمتزاز على أنواع :

١ - **المساحيق الصلبة** : وتمتاز المساحيق عادة بالمسامية وبالمساحة السطحية العالية بحيث يتسنى لها إمتزاز كميات كبيرة من المواد . والمشكلة الكبيرة مع المساحيق الصلبة تكمن في صعوبة تنقيتها وتنظيفها من الأكاسيد والشوائب قبل استعمالها في تجارب الإمتزاز أو الإمتصاص . يوضع المسحوق عادة في إناء التفاعل ويجرى تنظيفه بالتفريغ لساعات طويلة . وقد يستعان بالتسخين إذا لم يكن التفريغ وحده كافياً لإزالة الأكاسيد والشوائب . وقد تدعو الحاجة إلى إمرار تيار من غاز الهيدروجين في المسحوق أثناء عملية التفريغ وذلك لإزالة الأكاسيد على هيئة بخار الماء الذي يتم طرده بالتفريغ ويجرى أحياناً قصف السطح الملوث بأيونات غاز حامل ، وتساعد هذه العملية على إزالة الأكاسيد القوية من سطح المسحوق .

٢ - **الأشرطة أو الأسلاك الفلزية أو المعدنية** : وتكون المساحة السطحية لهذه المواد صغيرة ، وأن ما يحدث من الإمتزاز على مثل هذه السطوح يكون نسبياً

قليل . وتمتاز الأشرطة والأسلاك بسهولة تنقيتها وتنظيفها من خلال تسخينها الكهربائي في جهاز التفريغ ، حيث يمكن رفع درجة حرارة الأشرطة والأسلاك الفلزية والمعدنية إلى درجات حرارية تقل قليلاً عن درجات انصهارها بحيث يتسنى تخليص الجزء الأكبر من الغازات الممتزة عليها أو الذائبة فيها . وقد يكون السلك على هيئة بلورة منفردة (Single Crystal) أو تلحم به البلورة المنفردة ، وبذا يمكن دراسة ظاهرة الإمتزاز على المستويات البلورية المحددة لمثل هذه البلورة .

٣ - الرقوق الفلزية (Metal Films) : يحضر السطح الفلزي لأغراض الإمتزاز بطريقة التبخير والتكثيف اللاحق للبخر الناتج . إذ يبخر سلك فلزي بإمرار تيار كهربائي مناسب فيه ، ثم يكثف البخار الناتج على سطح أناء التفاعل وذلك بغمر الأناء في سائل النتروجين ( $-195.6^{\circ}\text{C}$ ) أو سائل الأوكسجين ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) أو أى سائل آخر مناسب ، فيتكون غشاء فلزي رقيق يبلغ سمكه حوالى  $10^{-4}$  سنتيمتر . وتتخذ الإجراءات اللازمة للأبقاء على ضغط منخفض (  $10^{-8}$  تور أو أقل ) أثناء التبخير والتكثيف . ولا بد من تخليص السلك المستعمل للتبخير من الغازات الذائبة فيه بالتفريغ والتسخين وذلك قبل البدء بالتبخير . وتمتاز هذه الطريقة بكونها وسيلة مهمة لتحضير سطح فلزي بصورة نقية وتبلغ مساحته الفعلية مئات أو آلاف المرات بقدر مساحته الظاهرة .

والرق الفلزي أو المعدني المحضر كما سبق شرحه لا يكون مستقراً بالنظر لاحتوائه على العيوب البلورية (Crystal Defects) بكميات كبيرة ، ولذا تتغير مساحة الرق مع الزمن ودرجة الحرارة . ولما كان ثبات الرق مهماً لتقدير كمية الإمتزاز ، فإنه يلزم تسخين الرق الفلزي عقب تحضيره إلى درجة حرارة أعلى من تلك التي يتم الوصول إليها في التجربة . وتساعد الحرارة على استقرار الرق والإبقاء على مساحته السطحية ، وتسمى هذه العملية اللازمة للانكماش والاستقرار بالتلبد (Sintering) .

تتطلب دراسات الإمتزاز معرفة المساحة السطحية للسطح المستعمل في الإمتزاز وذلك لمعرفة مقدار ما يتغطى من السطح في عملية الإمتزاز أو الإمتصاص . وهناك طرق مختلفة لإيجاد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة ولعل أسهلها وأكثرها عملياً هي طريقة الإمتزاز الطبيعي للغازات الخاملة . حيث أن لذرة الغاز الحامل مساحة مقطع معلومة ، وأن من معرفة عدد ذرات الغاز التي تعاني الإمتزاز على سطح صلب

يمكن تقدير مساحة السطح بدقة مناسبة . ويطرد الغاز الحامل بعد ذلك بالتفريع تمهيداً لاستعمال السطح في تجربة الإمتزاز أو الإمتصاص . ويعامل السطح المراد قياس مساحته ، عملياً بغاز الكربتون في درجة غليان سائل النتروجين ( $-195^{\circ}\text{C}$ ) ، حيث يعانى الغاز امتزازاً طبيعياً على سطح المادة ، ويمكن معرفة حجم الغاز الممتز ومنه تعرف مساحة السطح . ويستعمل غاز الزينون إذا كانت مساحة السطح صغيرة ويستعمل النتروجين والغازات الأخرى بالنسبة للمساحات الكبيرة .

وهناك طرق مختلفة لقياس كمية الإمتزاز :

(أ) الطريقة الحجمية : وتعتمد على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة للإمتزاز ، أو من تزايد ضغط الغاز عقب الإبتزاز من السطح المغطى بالغاز الممتز ، أو من تغير الضغط في أنظمة الإنسياب (Flow Systems) .

(ب) الطريقة الوزنية : ويجرى فيها قياس التغير في وزن السطح عقب الإبتزاز باستعمال أجهزة تفريغ تشتمل على موازين تتأثر بـ ( $10^{-18}$ ) جم من المادة الممتزة .

(ج) الطرق الفيزيائية : ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الإمتزاز مع كمية الإمتزاز الذى يتم عليه . ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيل الكهربائى وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التمغنط .

ويتم معرفة كمية الإمتزاز بالسماح للغاز من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى فى الجهاز والوصول إلى سطح الإمتزاز . ويتم التعرف على مقدار الإمتزاز بدلالة تغير الضغط والحجوم التى يتمدد خلالها ولا بد من التأكد أن الغاز لا يعانى امتزازاً أو امتصاصاً على جدران جهاز الإمتزاز . وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فإنه لا بد عندئذ معرفة تأثير الإنسياب الجزئى الحرارى (Thermomolecular flom Effect) .

وعندما يكون سطح الإمتزاز على شكل شريط أو سلك فلزى فإنه يستعان بطريقة الإبتزاز لمعرفة كمية الإمتزاز . إذ أنه وعقب حصول الإبتزاز فى الجهاز يسخن الشريط أو السلك بشكل مفاجئ إلى درجة حرارية عالية بحيث يتم ابتزاز جميع الجزيئات الغازية الممتزة عليه ، ويقاس عندئذ التغير الذى يحدث فى الضغط نتيجة التسخين المفاجئ فى حجم معين من الجهاز . ويمكن تقدير كمية الإمتزاز بالطريقة

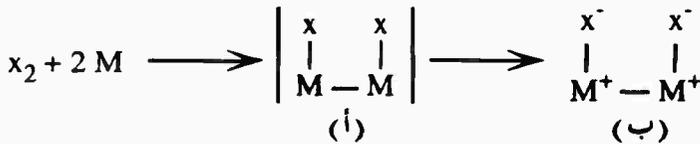
الديناميكية ، وذلك بالسماح للغاز بالانتشار من الخزان الذي يُحفظ فيه إلى الجهاز من خلال أنبوبة شعيرية دقيقة . ويكون قطر الأنبوب الشعري صغيراً قياساً بمعدل المسار الحر ( Mean Free Path ) لجزيئات الغاز بحيث تتناسب كمية الانتشار في وحدة الزمن مع فرق الضغط في نهايتي الأنبوب الشعري . ولما كان :

$$\frac{d(pv)}{dt} = f (P_1 - P_2) \quad (14)$$

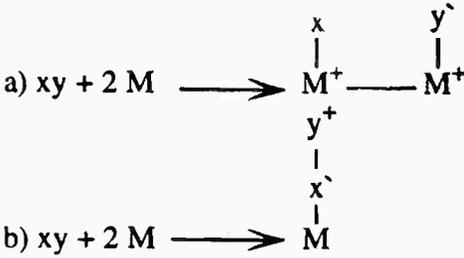
حيث  $P_1$  الضغط عند مدخل الأنبوب الشعري و  $P_2$  عند خروج الغاز من الأنبوب . ويستحصل على كمية الإمتزاز الكلية من تكامل هذه المعادلة .

### الإمتزاز وعلاقته بالاندماج :

يعتبر الإمتزاز الكيميائي المرحلة الأولية في التفاعل الكيميائي ، فالإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح فلز النيكل يعتبر المرحلة الأولى في تفاعل أكسدة فلز النيكل ، إذ أن عملية الأكسدة تتم عقب حدوث الإمتزاز الكيميائي على سطح الفلز . ويشتمل الإمتزاز الكيميائي عموماً على انتقال الإلكترونات بين سطح الفلز والغاز الذي يعانى الإمتزاز على السطح ، ولو أن هذا الانتقال يكون جزئياً في غالب الأحيان . أما اتجاه انتقال الإلكترونات من الفلز إلى جزيئات أو ذرات الغاز . وينجم عن انتقال الإلكترونات تكوين دقائق ثنائية القطب (Dipoles) على سطح الفلز ، وتكون شحنة الدقيقة سالبة في جهتها البعيدة عن الفلز . لتوضيح ذلك يفرض إمتزاز غاز ثنائي الذرة مثل  $x_2$  كيميائياً على سطح الفلز M كما في :



والجزيئية  $x_2$  تعانى امتزازاً كيميائياً على سطح الفلز M في الخطوة ( أ ) ثم لا تلبث أن تتكون الدقائق ثنائية القطب كما في ( ب ) نتيجة انتقال الإلكترونات من الفلز إلى الذرات المنتزة . ويلاحظ أن x حاملة لشحنة سالبة نتيجة هذا الانتقال بينما تتركز الشحنة الموجبة على الذرة الفلزية القريبة منها . ويمكن القول هنا بأن الجزيئية  $x_2$  عانت امتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك على سطح الفلز M مع تكوين دقائق ثنائية القطب على السطح . وقد تكون الجزيئية ثنائية الذرة غير متجانسة مثل xy وعندئذ يشتمل إمتزازها الكيميائي على حالتين :



والواضح أن الجزئية xy التي تعاني إمتزازاً كيميائياً كما في الحالة (a) تتفكك إلى نوعين من الدقائق ثنائية القطب . يشتمل النوع الأول على x والآخر على y . وقد يكون ارتباط أحد النوعين أقوى بالفلز من النوع الآخر عندما تكون حرارة امتزازه أكبر قياساً بحرارة امتزاز النوع الثاني . وعندما يحدث مثل هذا الاختلاف في حرارة الإمتزاز وبالتالي في قوة الارتباط بسطح الفلز ، فإن الدقيقة التي تمتاز بارتباط أقوى تعمل على إزاحة الدقائق الممتزة من النوع الذي يمتاز بارتباط أضعف وتحل محلها . ويمكن توضيح ذلك بإمتزاز HCl على سطح الحديد ، حيث تعاني جزيئات HCl إمتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك وتكون دقائق  $H^+$  و  $Cl^-$  على سطح الحديد . ولما كانت حرارة امتزاز الكلور أكبر مما للهيدروجين فإن للكلور ميل أقوى للارتباط بالسطح وتعمل ذرات الكلور على إزاحة ذرات الهيدروجين الممتزة على السطح والإحلال محلها . فالعامل المهم في موضوع تفاعل الإزاحة هذا على السطح هو الاختلاف في حرارة الإمتزاز . وينشأ مجال كهربائي شدته F ( فولت على السنتيمتر ) على سطح الفلز بسبب تكوين الدقائق ثنائية القطب ، وتوقف شدة هذا المجال على جهد السطح v ( بالفولت ) وسمك طبقة الإمتزاز x ( بالسنتيمتر ) ، حيث أن :

$$F = v/x \dots\dots\dots (15)$$

ويلاحظ في هذه العلاقة أنه عند ثبوت قيمة v تزداد قيمة F كلما قلت قيمة x ، أى أن المجال الكهربائي يكون شديداً عندما يكون سمك طبقة الإمتزاز الكيميائي قليلاً . وقد درس العاملان كابريرا وموط عام 1948 دور مثل هذا المجال الكهربائي في أكسدة الفلزات . إذا أن مثل هذا المجال يعمل على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل . وأن التفاعل يسير بسرعة أكبر بوجود مثل هذا المجال .

يقصد بالاندماج (Incorporation) التفاعل الذي يلي الإمتزاز الكيميائي لغرض تكوين أكثر من طبقة من ناتج الإمتزاز . إن اندماج الأوكسجين في الحديد يلي الإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح الحديد وينتج عنه تكوين أوكسيد الحديد الذي

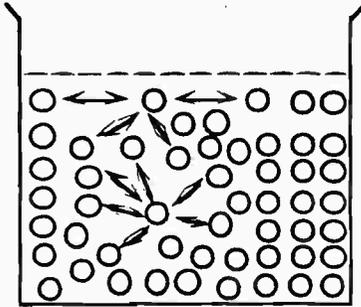
يزيد سمكه على سمك طبقة الإمتزاز الكيميائى . ويحدث الاندماج الكيميائى بسبب انتقال الكاتيونات الفلزية ومن خلال طبقة الإمتزاز إلى السطح كى تتعرض إلى الغاز . وقد يحدث أيضاً وبنطاق أقل من خلال انتقال الغاز إلى داخل الفلز عبر طبقة الإمتزاز . الكاتيونات عموماً أصغر من الأيونات ، ولذا كان انتشار وانتقال الكاتيونات أسهل من الأيونات . ويمكن توضيح هذه النقطة بالاستعانة بالإمتزاز الكيميائى للأوكسجين على فلز النيكل . ونظراً ليل الأوكسجين الكبير نحو الفلز فإن تفاعل هذا الغاز لا يقتصر على الإمتزاز الكيميائى وتكوين طبقة الأوكسجين المتمزة على سطح الفلز ، بل أن التفاعل يستمر وبشدة لتكوين أوكسيد النيكل بسمك عدة طبقات . ولما كان نصف قطر أيون النيكل  $Ni^{2+}$  هو 0.7 انكستروم ونصف قطر الأوكسجين  $O^{2-}$  هو 1.4 انكستروم لذا كان انتشار كاتيونات النيكل ضمن الهيكل البلورى لأوكسيد النيكل أسهل من انتشار وانتقال أيونات الأوكسيد .

وتتسرب أيونات النيكل من خلال طبقة الأوكسيد إلى سطح الأوكسيد المتعرض لغاز الأوكسجين حيث يعمل هذا الانتقال الأيونى على استمرارية التفاعل . فالعملية بالنسبة للأوكسجين هى اندماج رغم أنها تتم من خلال انتشار كاتيونات النيكل ، وأن أيونات الأوكسجين المتكونة تستقر فى المواقع الطبيعية لهيكل أوكسيد النيكل البلورى . وتتطلب عملية الإندماج الكترولونات تصل هى الأخرى إلى المنطقة التى يجرى فيها التفاعل . والواضح إذن أن الاندماج المشتمل على تكوين أوكسيد النيكل يتطلب نقل الكاتيونات والإلكترونات من داخل الفلز والأوكسيد إلى السطح الذى يتم فيه التفاعل الذى يتمثل بسطح الأوكسيد المتعرض للأوكسجين . وتفيد دراسة حركية الإمتزاز والاندماج فى معرفة أى الخطوتين تكون هى المقررة لسرعة التفاعل .

## الفصل الخامس: الإمتزاز في المحلول

### الشّد السطحي Surface Tension

عندما يكون سائل كالماء في إناء بدرجة حرارة الغرفة كما في الشكل (١) فإن جزيئية السائل الواقعة ضمن هيكل السائل والبعيدة عن سطحه وعن جدران الأناء تكون عادة محاطة بجزيئيات السائل من جميع الجهات ، وهي تنجذب نحو الجزيئيات المحيطة بها بصورة متساوية . أما الجزيئية الواقعة على سطح السائل المتعرض للهواء فإنها تنجذب من قبل جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل أكثر مما تنجذب نحو جزيئيات بخار السائل الواقعة فوقها . والمعلوم أن جزيئيات بخار السائل الواقعة فوق سطح السائل تكون في المعدل أقل من جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل . وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئيات السائل لجزيئية السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئيات البخار للجزيئية : ونتيجة لاختلاف محصلتي الجذب هذه فإن سطح السائل يميل إلى الانسحاب نحو الداخل وإلى التقلص إلى أصغر مساحة ممكنة . وهذا يفسر كون قطرات السائل وفقااعات الغاز بأشكال كروية ، حيث تكون المساحة السطحية على أصغرها .



شكل (١) قوى التجاذب لجزيئية السطح  
قياساً بجزيئيه داخل السائل

وإذا أريد تمديد وتوسيع مساحة السطح فإنه لا بد من بذل شغل لفرض إخراج جزيئيات السائل من داخل هيكل السائل إلى السطح وما يترتب على ذلك من مقاومة قوة الجذب الداخلية . والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار وحدة المساحة يدعى بطاقة السطح (Surface Energy) أو الطاقة الحرة للسطح (Surface Free Energy) .

حيث أن 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 .

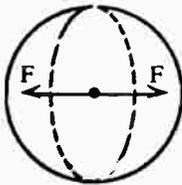
وأن سطح أى سائل يكون في حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أى بُعد على السطح

فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معا ، وتناسب هذه القوة مع طول القطع . وتدعى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشد السطحي ويعبر عن الشد السطحي (Surface Tension) بالرمز  $\gamma$  ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة لأى 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 سابقاً من انجذاب جزيئات السطح نحو الداخل ، فى حين يبقى عدد الجزيئات عند تقلص غشاء مطاطي مقداراً ثابتاً ، وأن التقلص يتم على حساب المسافات التى تفصل بين الجزيئات ، إذ تصغر هذه المسافات مع عملية التقلص .

ويترتب على وجود الشد السطحي عند سطح سائل موضوع فى إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة (Concave Side) أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة (Convex Side) للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط المؤثر فى الجهة المقعرة حداً معيناً ، وأن قوة الشد السطحي عند سطح السائل هى التى تقرر التوازن عند السطح . بتصور فقاعة غاز كروية الشكل داخل السائل أو بافتراض أن الفقاعة قد قطعت بواسطة مستزى خيالى إلى نصفين كما فى الشكل (٢) . فإذا كان  $\Delta P$  يمثل زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية فسيكون هناك ميل لانفصال النصفين عن بعضهما وابتعادهما عن بعض بقوة  $F$  التى تساوى ضرب زيادة الضغط  $\Delta P$  فى مساحة الدائرة  $\pi r^2$  باعتبار  $r$  نصف قطر الكرة ، حيث :

$$F = (\Delta P) (\pi r^2) \quad (1)$$



وتتوازن هذه القوة بواسطة الشد السطحي  $\gamma$  المؤثر على امتداد محيط الدائرة  $2 \pi r$  والذى يعمل على جمع نصفى الكرة معاً ، حيث يكون :

$$P = (\gamma) (2 \pi r) \quad (2)$$

شكل (٢) القوى داخل الفقاعة الكروية الشكل

وتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الإتزان ، بحيث أن :

$$\Delta P = 2 \gamma / r \quad (3)$$

وهذه العلاقة تعبر عن زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية والمؤثرة في الجهة المقعرة ، ويلاحظ أن فرق الضغط يتناسب عكسياً مع نصف قطر الفقاعة ، حيث أن فرق الضغط يكون كبيراً جداً داخل الفقاعات الصغيرة . وتعلل هذه الحقيقة ظاهرة التسخين الحارق (Super Heating) والاضربات الشديدة (Eumping) التي تحدث داخل السائل المسخن إلى درجة الغليان . إذ تكون فقاعات صغيرة جداً تقرب من حجوم الجزيئات ، ويكون الضغط اللازم لتكوين مثل هذه الفقاعات كبيراً جداً مما يؤدي إلى حدوث الضربات والحركات العنيفة داخل السائل . كما وترتفع درجة حرارة السائل فوق درجة الغليان العادية كى يزداد الضغط البخارى للسائل إلى الحد الذى يساعد على تكوين الفقاعات الصغيرة جداً . وعندما تنمو الفقاعات فى الحجم يحدث تمدد فجائى للبخار تنجم عنه الضربات والصدمات . وإذا وجدت سطوح خشنة داخل السائل فإنها تساعد على نمو الفقاعات قبل اجتياز السائل لدرجة غليانه الاعتيادية ، ويقبل تبعاً لذلك فرق الضغط داخل الفقاعات ونقل بالتالى الضربات العنيفة داخل السائل .

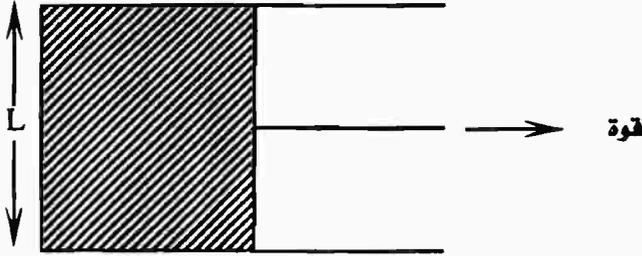
يمكن استخلاص تعريف للشد السطحي بالاستعانة بالشكل (3) الذى يمثل اطاراً من سلك معدنى مرتب بشكل مكعب ، ويستخدم المكعب لغرض تمديد غشاء من الصابون . أن القوة اللازمة لتمديد الغشاء أو طبقة السائل المحصورة داخل الاطار تتناسب مع طول المكعب l . وبالنظر لوجود سطحين للغشاء فإن الطول الكلى يكون 2 l ، وتكون القوة f اللازمة للتمديد :

$$f = \gamma (2 l) \quad (4)$$

ويسمى ثابت التناسب  $\gamma$  بالشد السطحي (Surface Tension) . وينظر إلى  $\gamma$  بأنه القوة المؤثرة على سطح له وحدة الطول . والشغل اللازم لتحريك المكعب لغرض تمديد الغشاء مسافة dx هو  $f dx$  ، أى  $2 l \gamma dx$  ويكون التغير فى مساحة الغشاء  $2 l dx$  ، وعلى هذا فإن الشد السطحي :

$$\gamma = \frac{2 l \gamma dx}{2 l dx} = \frac{\text{الشغل}}{\text{التغير فى مساحة الشغل}}$$

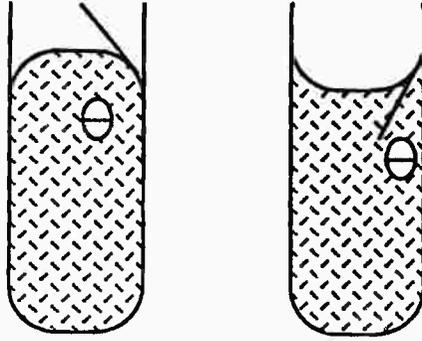
ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .



شكل (٢) سلك مكبس وهو بدعم غشاء صابون

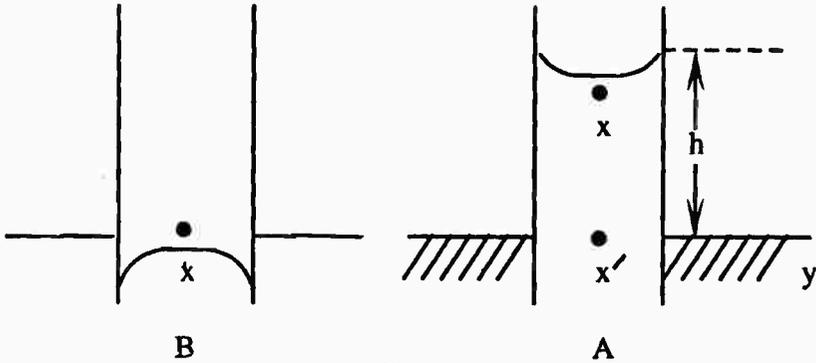
### الخاصية الشعرية Capillarity :

تميل جزيئات سائل موضوع في أنبوبة شعرية إلى الإنجذاب نحو جدران الأنبوب ، سيما بالنسبة للجزيئات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة للماء الموضوع في أنبوبة شعرية . 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 الأنبوبة الشعرية . ونتيجة لإنجذاب جزيئات سطح السائل نحو الداخل ولإنجذاب جزيئات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوبة فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج ، حيث يلامس السطح بخار السائل . وعندما ينعدم ميل جزيئات السائل كما في حالة الزئبق نحو جدران الأنبوبة الشعرية فإن سطح السائل ينجذب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزيئات السطح نحو جدران الأنبوبة الذي يحتوى على السائل . وعند وجود ميل لجزيئات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبيل (Wet) الجدار : ويكون تقعر السطح نحو البخار والبهاء الملامس للسطح . ويشير انعدام ميل جزيئات السائل نحو جدران الإناء إلى عدم قدرة السائل لتبلييل وترطيب الجدران ويكون سطح السائل عندئذ محدباً كما في الشكل ( ٤ ) ، ونجد الزاوية المحصورة بين السائل وسطح الصلب في هذه الحالة أكبر من  $90^\circ$  في حين أن الزاوية في الحالة السابقة حيث يبيل السائل جدران الإناء أقل من  $90^\circ$  .



شكل (٤)

إذا وضع سائل في أنبوب شعري فإن السطح يكون منحنياً ، ويكون نصف قطر الإنحناء صغيراً . وعلى هذا ينشأ فرق في الضغط ( $\Delta P$ ) على جانبي الانحناء . وعند تصور أن الأنبوية الشعرية مغمور في سائل من النوع الذي يبلل جدران الأنبوية كالماء . يكون سطح الماء في الأنبوية الشعرية مقعراً نحو الأعلى حيث يلامس السطح بخار الماء كما في الشكل (٥) .



شكل (٥) الخاصية الشعرية

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 الإنحناء و  $\gamma$  الشد السطحي للسائل . أما عند نقطة  $y$  حيث يكون السطح أفقياً ويكون نصف قطر الإنحناء كبيراً فسيكون هناك فرق صغير في الضغط عند جانبي السائل الموضوع في الإناء . ولما كان الضغط في فضاء البخار فوق  $x$  يجب أن يكون مشابهاً 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 من الضغط عند  $x$  فإن السائل يندفع نحو الأعلى في الأنبوبة الشعرية . ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل في الأنبوب الشعري على ارتفاع  $h$  فوق سطح السائل في الإناء . ويكون الضغط عند  $x'$  مشابهاً للضغط عند  $y$  بسبب عمود السائل فوق  $x'$  . والضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل  $h$  هو  $hgd$  باعتبار  $g$  عجلة الجاذبية الأرضية و  $d$  الكثافة . وهذا الضغط الهيدروستاتيكي يكافئ فرق الضغط بين  $x$  و  $y$  والبالغ

$$hgd = 2\gamma/a \quad (5) \quad \text{أى أن : } 2\gamma/a$$

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd \quad (6) \quad \text{وأن}$$

ويرتبط نصف قطر  $(a)$  إنحناء سطح السائل بنصف قطر  $(r)$  الأنبوب الشعري

$$a/r = \cos \theta \quad (7) \quad \text{بالعلاقة :}$$

حيث  $\theta$  زاوية التماس (Contact Angle) المشار إليها في الشكل (٤) فإذا كان سطح السائل في أنبوبة شعرية زجاجية على شكل نصف كرة ، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفرًا تقريباً ، ولذا فإن  $\cos \theta = 1$  ، وبذا تكون المعادلة (6)

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd \quad (8) \quad \text{كالاتى :}$$

وتنطبق هذه المعادلة على ارتفاع الماء وبعض السوائل الأخرى في الأنابيب الشعرية .

والسوائل التي لا تبلل جدران الأنبوبة الشعرية الزجاجية فإن سطحها يكون محدباً 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 ( الحالة B ) في الشكل (5) . والمعادلة (8) تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل في الأنابيب الشعرية . ويتغير  $h$  ننتأذ عن مقدار انخفاض مستوى السائل في الأنبوبة الشعرية عن مستوى السائل المحيط به في الإناء . ويلعب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الأنابيب الشعرية ، وهذه هي الخاصية الشعرية Capillarity وتستخدم عملية صعود سائل في أنبوبة شعرية لقياس الشد السطحي للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل  $(h)$  في الأنبوبة الشعرية المغمور في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوبة الشعرية  $(r)$  وعرفت كثافة السائل  $(d)$  فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي للسائل باستخدام العلاقة (5) .

ولغرض تفادى تقدير  $r$  واستعماله فى المعادلة (8) فإنه تجرى مقارنة ارتفاع سائل فى أنبوبة شعيرية بارتفاع سائل آخر قياسى كالماء أو البنزين الذى يكون شده السطحي معلوماً . فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شده السطحي  $\gamma$  هو  $h$  وكثافته بدرجة حرارة معينة هى  $d$  فإن :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{hd \cdot}{h_0 d_0} \quad (9)$$

حيث  $d_0$  كثافة السائل القياسى عند نفس درجة الحرارة والذى يبلغ شده السطحي  $\gamma_0$  وارتفاعه فى نفس الأنبوب الشعري هو  $h_0$  .

وتستخدم كتلة ( $m$ ) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة فى تقدير الشد السطحي للسائل . إذ أن الكتلة  $m$  تتناسب مع الشد السطحي  $\gamma$  للسائل . وتدعى هذه بطريقة وزن القطرة (Drop Weight Method) . وتقارن كتلة قطرة سائل ( $m_1$ ) المراد إيجاد شده السطحي  $\gamma_1$  بكتلة قطرة من سائل قياس ( $m_2$ ) الذى يعرف شده السطحي  $\gamma_2$  عند نفس الظروف ، حيث :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (10)$$

فإذا كان أحد السائلين قياسياً كالماء أو البنزين فإنه بالإمكان الاستعانة بشده السطحي وبكتلة قطرة منه فى إيجاد الشد السطحي لسائل آخر ، وذلك من معرفة كتلة قطرة من هذا السائل .

### تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي :

يقبل الشد السطحي لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وبين العالم أوتفوس العلاقة بين طاقة السطح المولارية (Molar Surface Energy) ودرجة الحرارة وهى مبنية على فكرة اخالات المتناظرة . فإذا كان  $v$  يمثل الحجم المولى لسائل ( أى مقلوب كثافته ) و  $M$  وزنه الجزيئى فإن  $Mv$  يمثل الحجم المولارى (Molar Volume) فإذا اعتبر السائل كروياً فإن مساحة الكرة تتناسب مع المقدار  $Mv$  ، وحاصل ضرب المساحة السطحية المولارية هذه بالشد السطحي  $\gamma$  للسائل يعبر عن طاقة السطح المولارية للسائل  $(Mv)^{2/3} \gamma$  . واستناداً إلى Botvos فإن هذه الكمية تتغير خطياً مع درجة الحرارة وفق المعادلة :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = a - kt \quad (11)$$

حيث  $a$  و  $k$  ثابتين و  $t$  درجة الحرارة المثوية . وتقدر قيمة  $a$  بناءً على أنه عند درجة الحرارة الحرجة  $t_c$  عندما يختفى السطح الفاصل بين سائل وبخاره المشبع يصبح الشد السطحي مساوياً للصفر ، وتصبح العلاقة الأخيرة في هذه الدرجة الحرارية كما في :

$$0 = a - kt_c$$

$$a = kt_c \quad (12) \quad \text{وأن :}$$

وبذلك تتحول المعادلة (11) إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t) \quad (13)$$

### تركيب وضيعة أغشية اسطح :

إذا فرضنا أن مقداراً قليلاً من حامض الستيريك (Stearic Acid)  $CH_3 (CH_2)_{16} COOH$  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 مغطى بغشاء رقيق من حامض الستيريك . وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائي بين المجموعة وجزيئية الماء . أما السلسلة الهيدروكربونية في جزيئية حامض الستيريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء المحيط بسطح الماء. وهكذا تنتظم جزيئات حامض الستيريك فوق سطح الماء ، بحيث تكون النهايات الهيدروكربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجاميع الحامضية بجزيئات الماء الواقعة أو القريبة من السطح . وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئات حامض الستيريك المرتبة على سطح الماء بغشاء السطح أو رق السطح (Surface Film) وتمتاز الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . والواقع أن السلسلة الهيدروكربونية للحامض تعيق ذوبان الحامض في الماء . أما الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكربونية 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 لابد أن تكون تلك التي تمتلك فعالية السطح (Surface Activity) . ويمكن الاستفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح في التعرف على الأبعاد الجزيئية للمواد المختلفة التي تمتاز بفعالية السطح .

وهكذا فإن حركة جزيئات حامض الستيريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح ، وزيادة رص جزيئات الحامض فى هذا الغشاء . وتحسب مساحة الجزيئية الواحدة من حامض الستيريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزيئات حامض الستيريك الموجودة فى الغشاء . وتقدر مساحة غشاء السطح بالاستعانة بالتدرجات الموجودة على حافات الخوض : أى الأبعاد اغصورة بين الحاجز الثابت والحاجز القابل للحركة . أما عدد جزيئات حامض الستيريك فيتم تقديره إما من وزن أو من حجم الحامض وكثافته فى درجة حرارة القياسات .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزيئات حامض الستيريك . فإذا افترض أن الحجم الذى يشغله عدد افوكادو من جزيئات حامض الستيريك مكافئاً لحجم مول من سائل حامض الستيريك ، فإن :

$$\text{حجم } N \text{ من جزيئات حامض الستيريك} = \frac{M}{d} = \frac{284}{0.85} = 330 \text{ سم}^3$$

باعتبار  $M$  الوزن الجزيئى الغرامى (284) لحامض الستيريك و  $d$  كثافة الحامض 0.85 جم / سم<sup>3</sup> فى درجة الحرارة الاعتيادية . وهكذا فإن حجم جزيئية واحدة من

$$\text{حامض الستيريك} : \frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} = 550 \text{ Å}^2$$

وتحتوى السلسلة الهيدروكربونية فى جزيئية حامض الستيريك على (17) ذرة كربون وإذا افترض أن قطر كل ذرة فى السلسلة فى حدود 1.25 انكستروم ، فإن طول السلسلة الهيدروكربونية يكون فى حدود :

$$A = 1.25 \cdot 17 = 21$$

وعلى فرض أن مجموعة الحامض (COOH-) تكون غير ظاهرة وتنغمر فى الماء ، فإن مساحة المقطع العرضى لجزيئية حامض الستيريك تكون :

$$A^2 = \frac{550}{21} = 26$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئى الغرامى والكثافة والأبعاد الذرية تتفق إلى حد كبير مع القيمة 20.5 المستخرجة عملياً بطريقة ميزان السطح .

### ضغط الغشاء والقوانين الغازية ،

قد ينخفض الشد السطحي لسائل نتيجة ذوبان مادة معينة فيه ، والمادة المذابة تتركز عندئذ على السطح أو السطح البينى أكثر مما فى المحلول . ويعنى هذا امتزاز المادة على سطح ( أو سطح البينى ) السائل . وقد يكون مقدار الإمتزاز كافياً لتكوين

غشاء على سطح السائل بسمك جزئية على امتداد مساحة السطح . إن مثل هذه الطبقة الأحادية الجزئية على سطح السائل ( أو عند السطح بين سائلين ) تسلط ضغطاً  $\pi$  يدعى بضغط الغشاء (Film Pressure) تقدر كميته بالعلاقة :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (14)$$

حيث  $\gamma_0$  الشد السطحي للسائل النقي و  $\gamma$  الشد السطحي للمحلول ، أى للسائل بعد إذابة مادة معينة فيه . ويكون هذا الضغط ذا بعدين (Two-Dimensional) أى أن تأثيره يقتصر على بعدين ، وهما بعدى السطح ، بعكس الضغط الاعتيادى الذى تسلطه جزيئات غاز الذى يمتد تأثيره إلى ثلاثة أبعاد فى الفضاء . وتكون وحدة ضغط الغشاء  $\pi$  بدلالة النيوتن على المتر ، بينما تكون وحدة الضغط لغاز هى النيوتن على المتر المربع ( أو الداين على السنتيمتر المربع حسب النظام القديم ) .

وإذا اعتبر هو حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة فى وحدة السطح ، وعندما تكون كمية المذاب مولاً واحداً فإن  $1/A =$  حيث  $A$  مساحة السطح أى أن :

$$\pi A = RT \quad (15)$$

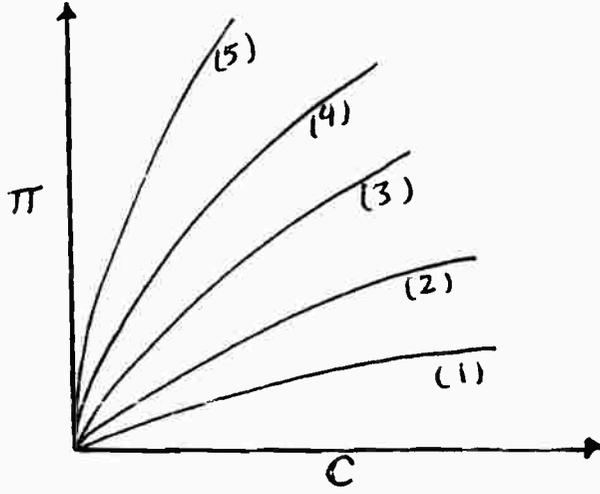
وهذه المعادلة شبيهة بقانون الغازات  $PV = RT$  بالنسبة لمول واحد من غاز مثالى .

يستنتج من المعادلة (15) أن غشاء السطح المتكون على سطح سائل فى المحاليل المخففة يخضع لمعادلة الحالة (State Equation) المعبرة عن غاز مثالى على بعدين (Two-Dimensional Ideal Gas) ويبين الشكل (6) تزايد ضغط الغشاء بالنسبة لسلسلة من محاليل الكحولات المائية مع تزايد تركيز  $C$  للكحولات .

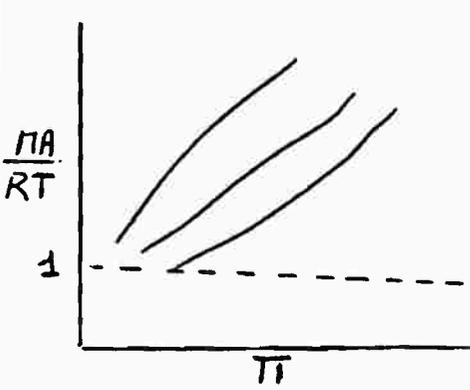
والشكل (7) يبين علاقة ضغط الغشاء بلوغارتم التركيز لنفس الكحولات . أما الشكل (8) فإنه يبين تغير ضغط الغشاء  $\pi$  مع المقدار  $A/RT$  . ويمكن كتابة المعادلة

$$\pi \sigma = kT \quad (16)$$

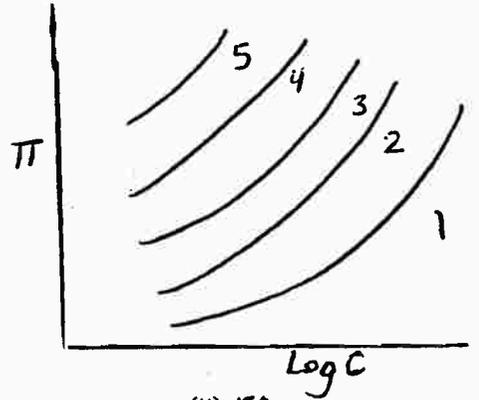
حيث  $\sigma$  تشير هنا إلى المساحة التى تشغلها الجزئية الواحدة فى غشاء السطح أما  $A$  فكانت تشير إلى المساحة التى تنتج من مول واحد من الجزيئات فى غشاء السطح . ويبين الشكل (9) علاقة الضغط  $\pi$  بـ  $\sigma$  .



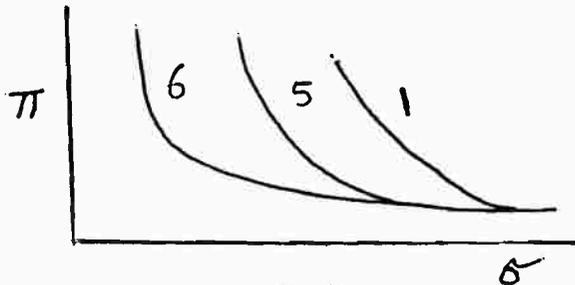
شكل (٦) علاقة ضغط الغشاء بالتركيز  
بالنسبة لكحولات ذائبة بالماء:  
(١) كحول بيوثيريلي (٢) كحول اميلي (٣) كحول هكسيل  
(٤) كحول هبثيريلي (٥) كحول اوكتيلي



شكل (٨)



شكل (٧)



شكل (٩)

ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لـ  $n$  من المولات كما في :

$$\pi A = nRT \quad (17)$$

ولما كان  $n = W/M$  ، حيث  $W$  وزن المادة المذابة و  $M$  وزنها الجزيئي فإن يفاد من هذه المعادلة ، وكذلك المعادلة (16) في تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات . حيث تنشر كمية صغيرة ومعلومة من البروتين على سطح سائل ، بحيث يكون البروتين غشاء غير قابل للذوبان على سطح السائل . فإذا كان وزن البروتين قليلاً ، بحيث يصح اعتبار المحلول مخففاً ، وبذلك تتحقق ظروف الغاز المثالي على بعدين ، ويصح عندها تطبيق المعادلة (17) واعتبار  $A$  مساحة غشاء السطح و  $W$  وزن البروتين ، ويقاس ضغط الغشاء  $\pi$  باستخدام ميزان السطح . وقد ساعدت هذه الطريقة على إيجاد الوزن الجزيئي لزالال البيض والبالغ 40.000 ، وهذا الرقم يتفق مع الوزن الجزيئي للالبرومين المستخرج الطرق الأخرى .

يلاحظ في الشكل (8) أن قيمة  $\pi A/RT$  تقترب من الواحد الصحيح في الضغوط المنخفضة القريبة من الصفر ، بينما تزداد قيم المقدار  $\pi A/RT$  مع تزايد الضغط  $\pi$  مما يدل على التحيد عن السلوك المثالي . أن سلوك غشاء السطح كغاز مثالي ذي بعدين يكون فقط في القيم المنخفضة للضغط  $\pi$  حتى تقترب القيمة من الصفر ، ويحدد السلوك الغازي لغشاء السطح عن المثالية بتزايد ضغط السطح  $\pi$  . والأشكال البيانية في الشكل (9) نتيجة رسم علاقة  $\pi$  مع  $\sigma$  شبيهة بسلوك الغازات في الضغوط العالية والدرجات الحرارة التي تزيد على الدرجة الحرجة . وهذا الشبه يتبع صياغة العلاقة التالية بالنسبة للسلوك غير المثالي :

$$\pi (A - A^\circ) = qRT \dots\dots\dots (18)$$

باعتبار  $A^\circ$  له مفهوم المساحة المستثناة للمول الواحد وأن  $q$  مقياس لقوى التجاذب . ويمكن كتابة هذه المعادلة كما في :

$$\pi A/RT = (A^\circ/RT) \pi + q \dots\dots\dots (19)$$

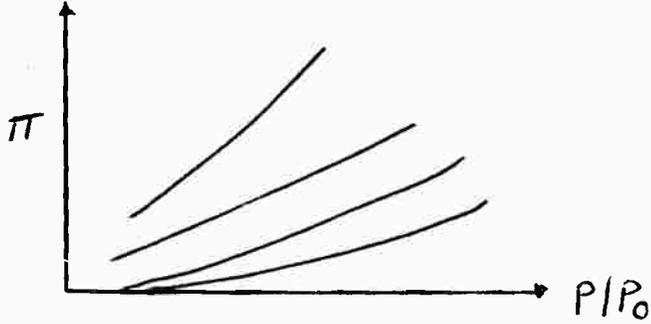
وهناك صيغ أخرى لمعادلة الغاز غير المثالي على بعدين :

$$\pi (A - A^\circ) = RT \dots\dots\dots (20)$$

والمعادلة التالية الشبيهة بمعادلة فاندرفال :

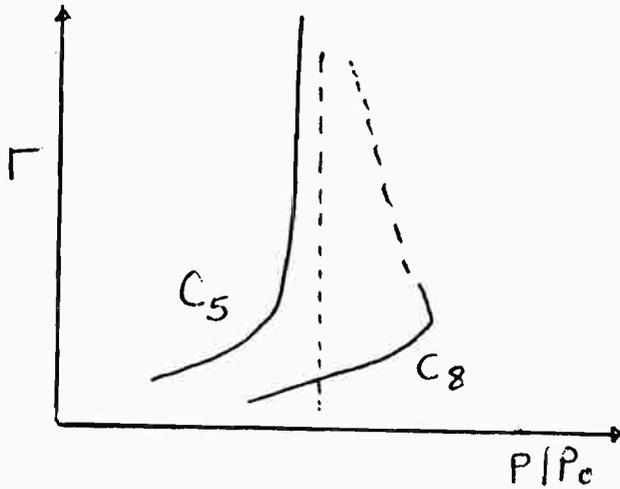
$$(\pi + a/A^2) (A - A^\circ) = RT \dots\dots\dots (21)$$

وقد يحدث الامتزاز على سطح سائل من الحالة البخارية بدلاً من المحلول . ويبين الشكل (10) تزايد قيم  $\pi$  ، أو انخفاض الشد السطحي عند تعويض الماء إلى أبخرة الهيدروكربونات ، باعتبار  $P^\circ$  ضغط البخار المشبع للهيدروكربون السائل و  $P$  ضغط البخار المناظر للشد السطحي  $\gamma$  .



شكل (١٠) ازدياد ضغط السطح وانخفاض الشد السطحي للماء في 15° مئوية بسبب إمتزاز هيدروكربونات مختلفة على سطحه

ويمكن كذلك رسم المعلومات بدلالة علاقة  $\Gamma$  مقابل  $P/P^\circ$  كما في الشكل (11).



شكل (١١) آيزوثيرم الإمتزاز للبيتان والاكثان في 15° مئوية

## الفصل السادس :دراسة الإمتزاز

### آيزوثيرمات الإمتزاز :

عندما يعانى غاز ما امتزازاً على سطح فى حرارة معينة ، فإنه يحدث فى الغالب إتران بين كمية الغاز التى عانت الإمتزاز على السطح والكمية التى بقيت فى الحالة الغازية ، يتضح من هذا أن كمية الإمتزاز فى درجة حرارة ثابتة تصبح فى حالة إتران مع ضغط الإتران للغاز الذى لم يعان الإمتزاز . وعند تزايد الإمتزاز يتحقق توازن جديد فى نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للإمتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقى بحالة حرة . فهناك إذن ضغط إتران مختلفة ماطرة لكميات الإمتزاز المتعاقبة على ذلك السطح فى درجة حرارة معينة . يستدل من هذا أن كمية الإمتزاز تعتمد على ضغط الإتران عند ثبوت درجة الحرارة ، وأن مثل هذه العلاقة تسمى بالآيزوثيرم والمشكلة تكمن فى صعوبة قياس ضغط الإتران فى حالات كثيرة كذلك التى تتعلق بالإمتزاز الكيميائى الذى يحدث بشدة ، حيث يصبح ضغط التوازن منخفضاً جداً ، إضافة إلى التفكك الذى قد يصاحب الإمتزاز الكيميائى سيما فى درجات الحرارة العالية . ويفيد الآيزوثيرم فى استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة الإمتزاز . وينبذ اعتماد الآيزوثيرم على درجة الحرارة فى الحصول على الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الإمتزاز .

الإمتزاز الكيميائى يحدث عادة على السطح وأنه يجرى فى درجة حرارة معينة لحين اكتمال تغطية السطح بالمادة الممتزة على فرض أن التفاعل على السطح لا يشمل على عملية اندماج (Incorporation) أما فى حالة الإمتزاز الطبيعى فقد يستمر الإمتزاز حين يحوي طبقة إمتزاز بسمت عدة جزئيات . وهناك نقطة أخرى تحس حركية الدقائق الممتزة ، فقد تكون الدقيقة الممتزة حرة فى الحركة على السطح أو تكون مقيدة بموقع الإمتزاز ، بحيث تنحصر حركتها فى حدود الموقع نفسه . والغاز الذى يعانى امتزازاً من النوع الأول ، أى عندما تكون جزئياته الممتزة حرة الحركة على السطح ، فإنه يسلك على السطح سلوك غاز له القدرة على الحركة ضمن بعدين . وتقرر حالة الدقائق الممتزة على سطح نوع الآيزوثيرم الذى يمكن الحصول عليه عند الإمتزاز .

والإمتزاز المحدد بطبقة جزيئية واحدة على السطح له أهمية خاصة ، حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة فى التغطية المنخفضة للسطح . أى أنه عندما يكون جزء صغير من السطح فقط مغطى بالمادة فإن الدقائق تكون عادة ممتزة على مواقع متبعثرة ومتباعدة عن بعضها البعض بحيث يستبعد أن تتأثر الدقائق ببعضها البعض . والغاز الذى يعانى مثل هذا الإمتزاز يسلك سلوك غاز له القدرة الحركية على بعدين ، بحيث يصح كتابة :

$$\phi A = nRT \quad (1)$$

حيث  $\phi$  ضغط السطح وهو ضغط الغاز على بعدين ،  $A$  المساحة التى يشغلها الغاز الممتز ،  $n$  عدد مولات الغاز الممتز ،  $R$  ثابت الغاز و  $T$  درجة الحرارة المطلقة . ويمكن من هذه العلاقة التوصل إلى أيزوثيرم مناظر إلى قانون هنرى الخاص بدوبان الغازات فى السوائل ، ويدعى عندئذ بأيزوثيرم هنرى للإمتزاز والذى يعبر عنه ب :

$$n = P \cdot \text{ثابت} \quad (2)$$

حيث تتناسب كمية الإمتزاز  $n$  مع ضغط الإمتزاز  $p$  .

وقد استطاع لنكماير اشتقاق أيزوثيرم هنرى للإمتزاز من دراسة حركيات الإمتزاز والإبتزاز . وينطبق الأيزوثيرم المشتق على الإمتزاز الموقعى المحدد بطبقة جزيئية واحدة ، حيث تعانى الجزيئية إمتزازاً على موقع واحد وتتحدد حركته فى حدود الموقع ، بحيث تكون سرعة الإمتزاز ( $r_a$ ) :

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

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

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

وعند حدوث الإمتزاز تصبح : (5)

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

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

فيذا جعل :

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

فإنه يمكن التوصل إلى العلاقة : (8)

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

ويمكن تعريف  $\theta$  بدلالة عدد المولات ( $n$ ) الممتزة عند التغطية  $\theta$  . والعدد الكلي للمولات ( $n_m$ ) اللازمة لتكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح كما في :

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

أو أن :

$$n = \frac{n_m P}{(1/b) + P} \quad (10)$$

وعند الضغوط الواطئة حيث  $1/b \gg p$  تتحول المعادلة (10) إلى الشكل التالي :

$$n = n_m bp = P \text{ (ثابت)} \quad (11)$$

وبذلك يتحول ايزوثيرم لنكماير إلى ايزوثيرم هنرى . أما في الضغوط العالية

حيث يكون  $1/b \ll p$  فإن : (12)

$$n = n_m$$

ويمكن الحصول على معلومات أوفى عن الثابت  $b$  من الاشتقاق الاحصائي حيث

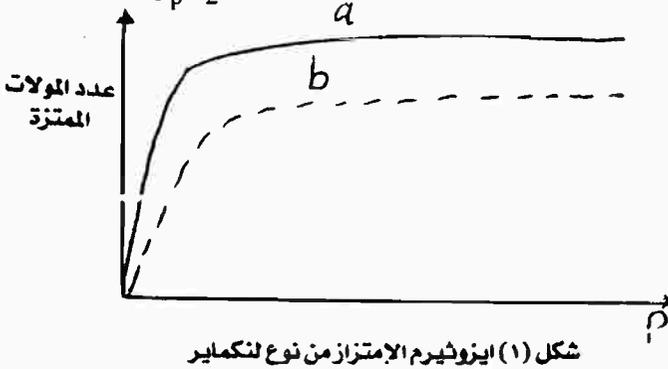
يكون :

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

حيث  $f_g$  و  $f_s$  هما دالتا التجزئة للجزيئية في الحالة الممتزة وفي الحالة الحرة على التوالي . ويعبر فرق الطاقة بين الحالتين عن حرارة الإمتزاز  $q$  . ويمكن تحديد ملامح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز من العلاقات (10) إلى (12) كما في الشكل (1) . وتتقرر سرعة تصاعد ايزوثيرم لنكماير وفق المعادلتين (11) و (13) في ضغوط الإمتزاز المنخفض بدلالة حرارة الإمتزاز ودرجة الحرارة . ويعبر الشكل (1 - a) عن إمتزاز كيميائي قوى ( عندما تكون  $q$  كبيرة ) بينما الشكل (1 - b) عن إمتزاز ضعيف . ويحدث التغير عن  $a$  إلى  $b$  في الشكل (1) بالنسبة لأي نظام إمتزاز وذلك بارتفاع درجة الحرارة .

وقد يكون الإمتزاز الكيميائي مصحوباً بالتفكك كما هو الحال عند إمتزاز الهيدروجين على الفلزات الانتقالية ، ويصبح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز في مثل هذه الحالات كما في :

$$n = \frac{n_m (b_p)^{\frac{1}{2}}}{1 + (p_p)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$



وينتج هذا بسبب اشترك موقعين لإمتزاز أو إبتزاز الجزئية الغازية الواحدة ، حيث يصبح المقداران  $(1 - \theta)$  و  $\theta$  مساويين إلى  $(1 - \theta)^2$  و  $\theta^2$  على التوالي في المعادلتين (3) و (4) . ولغرض معرفة فيما إذا كانت الجزئية الممتزة تخضع لايزوثيرم لنكماير المنعبر عنه بالمعادلة (10) أو كما في (14) فإنه يمكن كتابة المعادلتين بأسلوب آخر كما في :

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

بالنسبة للجزئية التي تعاني تفككاً عند الإمتزاز ، وكما في :

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

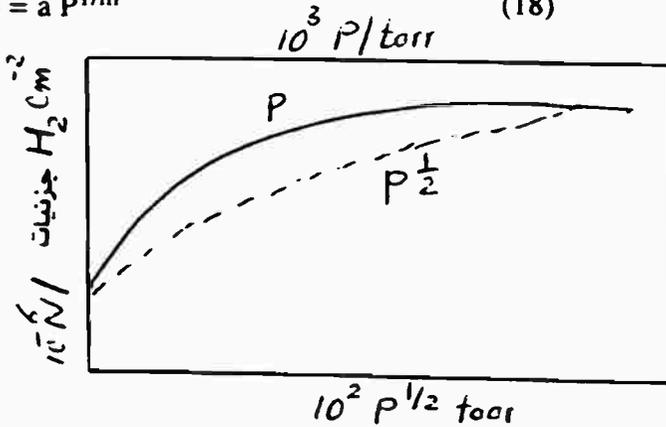
وتكون العلاقة بين قيم  $p$  و  $p/n$  في الحالة الأولى ( المعادلة 15 ) خطية بينما تتحقق مثل هذه العلاقة الخطية من رسم قيم  $P^{\frac{1}{2}}/n$  مقابل  $P^{\frac{1}{2}}$  وفق المعادلة (15) .

وقد يتم إمتزاز الجزئيات على سطح معين بحالتين مختلفتين ، بالحالة الجزئية والتفككة في آن واحد ، فإنه يمكن استخلاص معادلة عامة لوصف الأيزوثيرم وفق المعادلة التالية :

$$n = \sum_i \frac{n_{m_i} b_i P_i}{1 + b_i P} + \sum_j \frac{n_{m_j} (b_j P)^{\frac{1}{2}}}{1 + (b_j P)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

حيث  $n_{m_j}$  و  $n_{m_i}$  تعبران عن كميات الإمتزاز بالحالتين  $i$  و  $j$  على التوالي بحيث أن مجموع الكميتين يؤلف طبقة جزيئية واحدة على السطح ،  $b_j$  و  $b_i$  تعبران عن حالتى الإمتزاز بحرارتى إمتزاز مختلفتين . فالهيدروجين المتز على النيكل يعانى نوعين من الإمتزاز الجزئى والتفكك . فإذا رسمت مولات الغاز المتز ( $n$ ) على رق النيكل فى  $273^\circ$  مطلقه مقابل الجذر التربيعى للضغط المتوازن  $P$  تظهر علاقة خطية فى الضغوط المنخفضة ( $P < 3 \times 10^{-3}$  torr) كما فى الشكل (2) . ويفترض عند وضع المعادلة (17) عدم تجانس سطح الإمتزاز ووجود مواقع مختلفة الطاقة على السطح ، ومع ذلك فإن للمواقع المختلفة حرارة إمتزاز ثابتة . وقد تختلف حرارة الإمتزاز بالنسبة للمواقع المختلفة مما يترتب عليها تغير قيمة  $b$  فى المعادلة (17) ، وعندئذ يجب إبدال حاصل الجمع بتكامل . وقد تختلف حرارة الإمتزاز مع المواقع وتغطية السطح ، كان تقل حرارة الإمتزاز بصورة لوغاريتمية ، حيث عند تكامل المعادلة (17) يمكن الحصول على العلاقة :

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



الشكل (٢) أيزوثيرم الإمتزاز لنظام  $H_2/Ni$  فى درجة  $٢٧٣$  مطلقه

والتي تم التوصل إليها من قبل فرنديلج ، ولذا يدعى الأيزوثيرم بأيزوثيرم فرنديلج للإمتزاز . وقد تكون العلاقة بين حرارة الإمتزاز  $q$  ومدى التغطية  $\theta$  خطية كما فى المعادلة :

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

فإذا عوض عن المقدار  $q$  فى المعادلة (7) بما يساويه من المعادلة (19) وجعل

$$q = -(E_a - E_d)$$

وباعتبار أن :

$$b_0 = \frac{\sigma}{\delta (2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

فإنه يستحصل على :

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

ويأخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة تنظيم المعادلة يستحصل على :

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

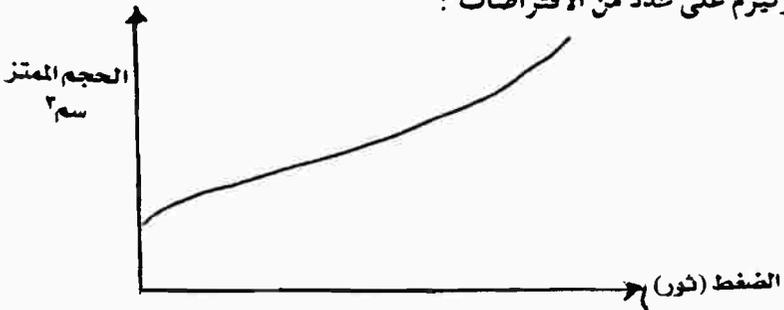
وتكون قيمة المقدار الوسطى فى الجهة اليمنى من المعادلة (22) كبيرة بينما تكون قيمة المقدار الأخير قريبة من الصفر . وإذا عوض عن الجزء المحصور بين القوسين فى المعادلة (22) بـ  $A_0 P$  فإن بالإمكان تحويل المعادلة إلى ايزوثيرم يمكن للإمتزاز كما فى :

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

والمعادلة الأخيرة تعبر عن العلاقة اللوغاريتمية بين التغطية  $\theta$  وضغط الإمتزاز  $P$  .

ويحدث غالباً فى الإمتزاز الطبيعى أن يستمر الإمتزاز مع التغطية لحين تكوين طبقة متعددة الجزيئات على سطح الإمتزاز . وعندما يرسم  $n$  مقابل  $P$  فإن الإمتزاز يبدو كما لو كان قد وصل حد الثبات أول الأمر ثم لا يلبث أن يزداد ثانية . ويبين الشكل (3) مثل هذا السلوك بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا .

وقد استطاع العلماء برونر (Bronrauer) وايميت (Emmett) وتيلار (Teller) إيجاد ايزوثيرم لإمتزاز متعدد الجزيئات وسمى بايزوثيرم بى . أى . تى . والذي يفاد منه (PET Isotherm) فى إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية . ويبنى الايزوثيرم على عدد من الافتراضات :



الشكل (٣) إمتزاز النتروجين على السليكا بدرجة 77 مطلقاً

(١) أنه محاولة لتعميم العلاقة الخاصة بالإمتزاز الموقعي المحدد فى طبقة جزئية واحدة .  
 (٢) يكون السطح الذى يتم عليه الإمتزاز متجانساً ولا تحدث تداخلات وتفاعلات بين الدقائق الممتزة على السطح .

(٣) يتكون عمود من جزيئات الغاز أو المادة الممتزة على الموقع الخالى الواحد ، ولا تتداخل أو تتفاعل الزعمدة المختلفة مع بعضها البعض . وتكون حرارة الإمتزاز فى الطبقة الثانية أو العليا فى حدود حرارة التكثيف ( $q_L$ ) .

ويمكن اشتقاق معادلة الايزوثيرم من دراسات الحركيات أو بالطرق الاحصائية ، حيث يستحصل على :

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

حيث  $n$  عدد مولات الإمتزاز عند ضغط التوازن  $P$  و  $n_m$  عدد مولات الإمتزاز فى الطبقة الجزئية الأولى و  $P_0$  ضغط البخار المشبع للغاز الممتز فى درجة حرارة القياس .

ويشتمل الثابت  $C$  على الفرق بين حرارة الإمتزاز للطبقة الجزئية الأولى ( $q_1$ ) وحرارة الإمتزاز فى الطبقات التالية ( $q_L$ ) كما فى :

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

وتكون العلاقة بين قيم  $\frac{P}{[n(P_0 - P)]}$  مقابل قيم  $\frac{P}{P_0}$  خطية عند انطباق

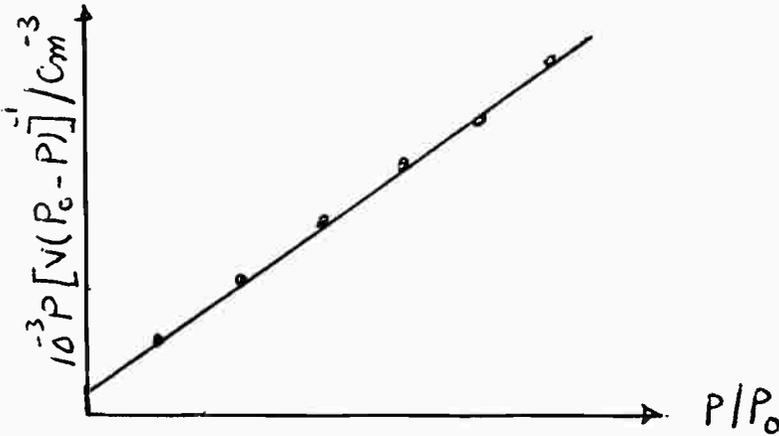
المعادلة (24) . ويستحصل من العلاقة الخطية على قيم  $n_m$  و  $C$  ، ويبين الشكل (4) علاقة بيانية وفق المعادلة (24) بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا . ويمكن الاستعاضة عن  $n$  فى المعادلة (24) بحجم الغاز الممتز  $v$  ، فتصبح المعادلة عندئذ كما فى :

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

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

ولغرض إيجاد المساحة السطحية الفعلية من المقدار  $v_m$  ( أو  $n_m$  ) لابد من معرفة المساحة السطحية الفعلية لجزئية الغاز التى تعانى الإمتزاز على السطح . ولغرض حساب مساحة الجزئية الممتزة يفترض تراص الجزئيات فى طبقة الإمتزاز وفق نظام تراص المسدس (Hexagonal Close Packed) وتكون كثافة الغاز الممتز نفس كثافة

الغاز المتصلب (Solidified). وتظهر عدم الدقة في تقديرات المساحة السطحية للمواد الصلبة وفق العلاقة (26) بسبب عدم الدقة في تقدير مساحة مقطع الجزيئية الممتازة. وهناك مشكلة تكمن في صعوبة تقدير المساحة السطحية الصغيرة كما هي الحالة مع المساحة السطحية للرقائق الفلزية (Metal Films). وتنجم الصعوبة بسبب كون كمية الإمتزاز على مثل هذه المساحة مقارنة لكمية الغاز الضائعة في أجزاء الجهاز وذلك من جراء تمدد الغاز في جهاز التجربة من المصدر الذى يحفظ فيه الغاز إلى الإناء الذى يوضع فيه الرق الفلزي المراد قياس مساحته السطحية. ويمكن التغلب على المشكلة إلى حد ما يجعل غاز الإمتزاز ذى ضغط بخار مشبع منخفض فى درجة حرارة القياس ( عادة 77° - مطلقة ).



شكل (٤) إمتزاز النتروجين على جل السليكا جل بدرجة 77 مطلقة حسب علاقة بي أى تى

### حرارة الإمتزاز Heat of Adsorption :

تفيد حرارة الإمتزاز فى معرفة قوة الرابطة المتكونة فى عملية الإمتزاز. ويمكن إيجاد حرارة الإمتزاز من حساب اعتماد ضغط الإمتزاز فى عملية الإمتزاز على درجة الحرارة. ويمكن كذلك قياس حرارة الإمتزاز عمليا باستعمال المسعر (Calorimeter) وتستعمل أنواع مختلفة من المساعِر فى قياسات حرارة الإمتزاز. فالمنعروف أن كمية الحرارة المتبادلة فى نظام معين مع المحيط الخارجى تتوقف على الظروف وعلى طريقة قياس التبادل الحرارى لأن الحرارة كما هو معروف من دراسة قوانين التيرموديناميك ليست دالة للحالة.

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

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

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

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

وتسمى  $q_{diff}$  الحرارة التفاضلية للإمتزاز (Differential Heat Adsorption) . وعندما يتم الإمتزاز في درجة حرارة ثابتة ودون حدوث تغير محسوس في العدد الكلي للجزيئات فإن شغلاً معيناً ينتج من العملية . إذ يخفى حجم  $dv$  من الغاز عند ضغط  $P$  والذي يناظر إلى  $dn_s$  من الجزيئات الممتزة فإن الشغل المنجز باعتبار الحالة المثالية يكون :

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

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

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

وتسمى  $q_{iso}$  بحرارة الإمتزاز الأيزوستيرية (Isosteric Heat of Adsorption) . ويمكن الحصول على قيمة  $q_{iso}$  من تطبيق معادلة كلايوس - كلايرون على أيزوثيرمات مستحصلة عند نفس كمية الإمتزاز ، بحيث أن :

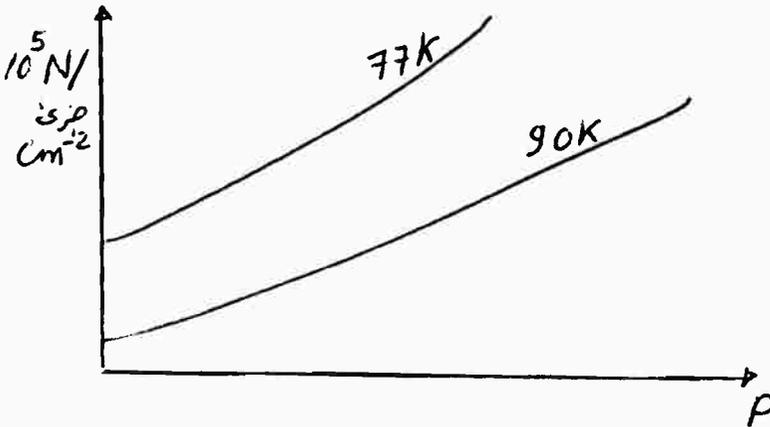
$$q_{iso} = RT_2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta \quad (31)$$

ويتوقف نوع الحرارة المقاسة أثناء الإضافات القليلة من الغاز على سطح الإمتزاز على مقدار الحرارة المنتقلة إلى المسعر من جراء حدوث الشغل الخارجي . فإذا لم يحصل أى انتقال حراري من جراء الشغل الخارجي فإن الحرارة المقاسة تعبر عن  $q_{diff}$  . أما إذا

حدث انتقال تام للحرارة الناجمة من الشغل الخارجى إلى المسعر فإن الحرارة المقاسة هي  $q_{iso}$ . لأن  $q_{iso}$  تزيد على  $q_{diff}$  وفق المعادلة (30) بمقدار  $RT$  الذى يعبر عن أقصى شغل منجز من قبل الغاز وباعتبار الحالة المثالية . والواقع أن الحرارة المقاسة عملياً هي ليست  $q_{diff}$  ولا هي  $q_{iso}$  وإنما تعبر عن قيمة وسط بين الحاريتين وتسمى الحرارة التفاضلية المسعرة للإمتزاز .

ويمكن الحصول على  $q_{iso}$  حسابياً من آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتين حراريتين كما فى الشكل (5) . إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الإمتزاز (على المحور العمودى) وتستخدم قيمتان للضغط المتوازن  $P$  ( $P_1$  و  $P_2$ ) فى درجتى الحرارة  $T_1$  و  $T_2$  (على الآيزوثيرمين) ، ثم تعوض هذه القيم فى معادلة كلايوسوس - كلايرون المتكاملة كما فى :

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



شكل (5) - آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتى 77 K و 90 K للنظام المشتمل على إمتزاز CO على مسحوق النحاس .

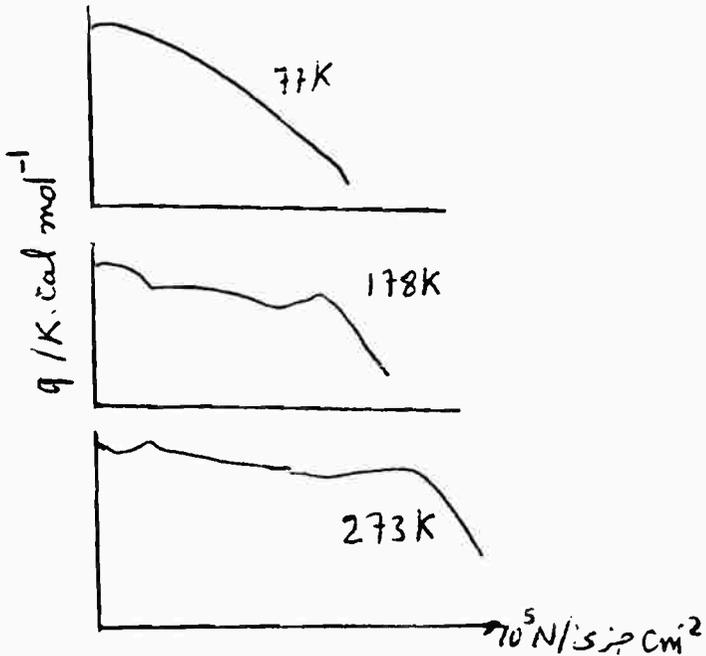
وتتناقص حرارة الإمتزاز عادة مع تزايد كمية الإمتزاز كما فى الشكل (6) ، ويعزى تناقص حرارة الإمتزاز على هذا النحو إلى عدم تجانس سطح الإمتزاز . فهناك مواقع فعالة ترتبط بحرارة إمتزاز عالية ومواقع أخرى أقل فعالية وتمتاز بحرارة إمتزاز أقل . يضاف إلى هذا العامل عامل التنافر الذى ينشأ بين الدقائق الممتزة ويزداد هذا التنافر مع تزايد كمية الإمتزاز نتيجة لاقتراب الدقائق الممتزة من بعضها البعض . ويمكن تقدير حرارة الإمتزاز حسابياً بالنسبة للإمتزاز الذى يشتمل على تكوين روابط

أيونية أو روابط تساهمية بين الدقائق المتزة و سطح الإمتزاز . ويمكن مقارنة القيم الحسابية مع القيم العملية بالنسبة للتغطية ( $\theta$ ) الصغيرة القريبة من الصفر ، حيث يفترض عندئذ عدم وجود تفاعل بين الدقائق المتزة .

ويمكن تصور تكوين رابطة أيونية في عملية الإمتزاز بخطوتين - الخطوة الأولى تشمل على انتقال إلكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح ، ومن ثم يقترب الأيون الغازي من ذرة السطح المتأينة حتى تكون المسافة بينهما مساوية للمسافة المتوازنة للزوج الأيوني المستقر . ويشتمل انتقال الإلكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح على اكتساب طاقة مقدارها  $(e \phi - e_0 I)$  حيث  $e_0 \phi$  يعبر عن دالة الشغل و  $e_0 I$  جهد التأين (Ionization Potential) . وتبلغ طاقة التجاذب اللازمة لتقريب الأيونين إلى المسافة المتوازنة  $r_0$  المقدار  $e_0^2 / 4 r_0$  . وتكون حرارة الإمتزاز ( $q_0$ ) عندئذ مساوية إلى :

$$q_0 = N (e_0 \phi - e_0 I + \frac{e_0^2}{4 r_0}) \quad (33)$$

حيث  $N =$  عدد أفوجاڤور



الشكل (٦) تأثير درجة الحرارة على العلاقة بين الحرارة التفاضلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رفوق النيكل

ولا يمكن الحصول على نتائج معقولة باستخدام المعادلة (33) في حالة إمتزاز بعض الغازات كالهيدروجين والأوكسجين على السطوح الفلزية . ولذا يلزم اعتبار الروابط المتكونة في هذه الحالات على أنها روابط تساهمية . ويمكن توضيح الصورة بدلالة إمتزاز غاز الهيدروجين  $H_2$  على سطح فلز مثل Me كما فى :



والمعادلة هذه لا تصور بصورة دقيقة الحالة التى نحن بصدددها لأن الإمتزاز الكيميائى لا يشتمل عملياً على كسر الرابطة بين الذرات الفلزية (Me - Me) أثناء عملية الإمتزاز . ويعبر عن حرارة الإمتزاز بافتراض تكوين الرابطة التساهمية عند الإمتزاز وفق المعادلة :

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

حيث  $E_{Me-H}$  و  $E_{H-H}$  تمثلان طاقة الرابطة بالنسبة للهيدروجين الممتز وللهيدروجين الغازى على التوالى . والصعوبة التى تواجهنا لحساب حرارة الإمتزاز  $q_0$  تكمن فى معرفة قيمة المقدار  $E_{Me-H}$  . وقد جرت العادة على حساب  $E_{Me-H}$  من علاقة بولنج (Pauling Relationship) كما فى :

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

والمقدار الأخير  $23.06 (X_{Me} - X_H)^2$  يشتمل على السالبة الكهربائية (Electronegativity) . ويستحصل على قيمة المقدار  $E_{Me-Me}$  من حرارة تصعيد

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

والمعادلة (36) موضوعة بالنسبة للفلز الذى يمتاز بهيكل بلورى من النوع المكعب المركزى الوجه (Face Centered Cubic) حيث تكون الذرة الواحدة محاطة بإثنى عشر (12) ذرة مجاورة . ويمكن الحصول من المعادلتين (34) و (35) على

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

وقد استخدمت طريقتان للحصول على الفرق فى السالبة الكهربائية  $(X_{Me} - X_H)$  .  
 (١) بواسطة العزم القطبى M للرابطة Me - H . ويمكن حساب M من قياسات جهد السطح ولو أن الطريقة ليست سهلة لأن هناك صعوبات مختلفة بخصوص تقدير M .

(٢) من قيمة دالة الشغل وباستخدام العلاقة  $X_{Me} = 0.355 e_0 \phi$  لحساب السالبة الكهربائية للفلز بينما يمكن الحصول على قيمة  $X_H$  من المراجع .

أسئلة عامة



## أسئلة عامة

- ١ - ما هي أنواع العوامل الحفازة ، وما هي الأسس التي يقوم عليها العوامل الحفازة ، وما هي العوامل التي تؤثر في فاعلية العامل الحفاز ؟
- ٢ - ما هي أهم الخطرات التي يمكن إتباعها في تحضير العوامل الحفازة ؟
- ٣ - وضح كيف تتحول مستويات الطاقة الذرية لفلز ما إلى حزم طاقة في حالة الفلز الصلب ؟
- ٤ - اشرح أهمية حزم الطاقة في تقسيم المواد إلى موصلات وعوازل وأشباه موصلات ؟
- ٥ - اشرح أنواع العيوب البللورية ، وبين أهميتها في النشاط الحفزي للعوامل الحفازة ؟
- ٦ - وضح كيف يمكنك التفرقة بين المادة المرقاة والعامل الحفاز العادي ؟
- ٧ - بين بالشرح الفروق بين التسمم والإعاقة والإتساخ . ثم وضح كيف يمكن التخلص من سلبات هذه الظواهر في التفاعل الكيميائي ؟
- ٨ - بين أوجه الشبه واختلاف بين المرقى والحامل ؟
- ٩ - اشرح العلاقة بين النشاط الحفزي وميكانيكية التفاعل الكيميائي الغير متجانس ؟
- ١٠ - وضح الفرق بين حركية التفاعل الحفزي الغير متجانس والتفاعل الحفزي المتجانس ؟
- ١١ - تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الإمتزاز ؟
- ١٢ - بين بالشرح والرسم أنواع الإمتزاز ؟
- ١٣ - أذكر الفرق بين إمتزاز الفيزيائي والكيميائي ؟
- ١٤ - اشرح كل من الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي ؟
- ١٥ - وضح الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز ؟
- ١٦ - اكتب مذكرات وافية عن :  
( أ ) طاقات الإمتزاز .  
( ب ) حركيات الإمتزاز والإبتزاز .
- ١٧ - تكلم عن قياسات الإمتزاز والإبتزاز والإمتصاص ؟

- ١٨- اشرح العلاقة بين الإمتزاز والاندماج ؟
- ١٩- تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الشد السطحي ؟ وبين كيف يمكن تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح ؟
- ٢٠- بين مع الرسم والمعادلات الخاصة الشعيرية ؟
- ٢١- وضح باختصار تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي ؟
- ٢٢- تكلم عن ضغط الغشاء والقوانين الغازية ؟
- ٢٣- وضح رياضياً بالمعادلات معنى ايزوثيرمات الإمتزاز ؟
- ٢٤- اكتب مذكرات وفيه عن حرارة الإمتزاز ؟
- ٢٥- اشرح مع الرسم منحنيات تأثير درجة الحرارة على العلاقة التفصيلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل ؟

# المراجع



## المراجع

### المراجع العربية :

- ١ - الكيمياء الفيزيائية : ف. كيريف ، دار مير للطباعة والنشر ، ١٩٨٠ .
- ٢ - كيمياء السطح والعوامل المساعدة : أ.د. جلال محمد صالح ، جامعة دمشق . ١٩٨٠ .
- ٣ - الكيمياء الفيزيائية : جوردن بارو ، الدار الدولية للنشر والتوزيع ، دار ماكجروهيل للنشر ١٩٩٠ .
- ٤ - الكيمياء الحركية والكهربية : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، دار النشر للجامعات ٢٠٠٣ .
- ٥ - أسس الكيمياء الفيزيائية : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، (تحت الطبع) .

### المراجع الأجنبية :

1. G. C. Bond, "Catalysis by Metals" Academic Press, New York, 1962.
2. T. B. Grimley, "Chemisorption" edited by W. F. Garner, Butterworths, London 1957.
3. T. I. Taylor, "Catalysis" edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1957.
4. G. A. Somerjei, "Principles of surface chemistry" Prentice-Hall, Engkewood cliffs, New Jersey, 1972.
5. K. J. Laidler, "Catalysis" edited by P. H. Emmet Rwdinhold, New York, 1954.
6. P. H. Emmett, "Catalysis" Redinhold, New York, 1954.
7. H. Pines and J. Manassen, "Advances in Catalysis", 1966.
8. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of surfaces" John wiley and sons, New York, 1976.
9. A. I. N. Keulemans and G. C. A. Schuit, "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis" Elsevier, Amsterdam, 1960.

10. P. G. Ashmore, "Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" Butterworths, London, 1963.
11. G. Wedler, "Chemisorption; An Experimental Approach", Butterworths, London, 1976.
12. H. Moesta, "Chemisorption and Ionization in Metal-Metal Systems" Springer-Verlag, Berlin, 1968.
13. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962.
14. J. H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption" Oxford Univ, Press, 1953.
15. S. Ross and J. P. Oliver, "On Physical Adsorption Interference", New York, 1964.
16. R. H. Griffith and J. D. F. Marsh, "Contact Catalysis" Oxford Univ, Press, 1957.
17. N. Taylor and R. Creasy, "Adsorption Desorption Phenomena" Academic Press, London, 1972.
18. S. Glasstone and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry" MacMillan & Co. Ltd, 1962.
19. G. M. Barrow, "Physical Chemistry" McGraw-Hill Co, 1973.
20. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley & Sons, 1976.
21. P. A. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford Univ, Press, Oxford, 1978.

# المصطلحات العلمية



## المصطلحات العلمية

Promiter	مرقى	Activated Complex	معقد منشط
Retardation	إعاقة	Active Centers	مراكز فعالة
Swmi-Conductor	شبه موصل	Carrier	حامل
Sintering	تلبد	Catalyst	عامل حفز
Support	سند	Catalyst Compound	عامل حافظ مركب
Supported	مسند	Catalyst Metal	عامل حافز فلزي
Vacaneies	فراغات	Compensation effect	تأثير التعويض
Absorption	إمتصاص	Conductar	موصل
Absorbate	متمز	Corner atoms	ذرات الأركان
Absorbent	إمتزاز	Cracking	تكسير
Localized	موقعى	Cracks	شقوق
Chemisorption	إبتزاز كيميائى	Crystal defect	عيب بللورى
Coverage	تغطية	Dislocation	انخلاع
Crystal	بلورة	Dislocation edge	انخلاع حافة
Defect	عيب	Dislocation Screw	انخلاع لولبى
	فواصل الحبيبات البللورية	Electron Diffraction	حيود الإلكترون
Crystal Grain Boundaries		Energy Bands	حزمة الطاقة
Desorption	إبتزاز	Fouling	اتساخ
Desorption Coefficient	معامل إبتزاز	Frequency factor	عامل التردد
Dispersion Forces	قوى التشتت	Impusity Levels	مستويات الشوائب
Energy Barrier	حاجز الطاقة	Isulator	عازل
Flow System	نظام إنسياب	Interstitial	بينى
Gauge	مقياس	Poisoning	تسمم
Gauge ionization	مقياس التأين	Pores	مسامات
Ground state	حالة الأساس	Positive Holes	ثقوب موجبة
Heat Content	محتوى حرارى	Preferential Adsorption	إمتزاز مفضل

Non-Polar	غير قطبي	Heterogeneous	غير متجانس
Pamp	مضخة	Homogeneous	متجانس
Resonance	رنين	Incorporation	إندماج
Sticking Probability	احتمالية الالتزاق	Isobar	علاقة تساوى الضغط - ايزوبار
Surface free energy	الطاقة الحرة للسطح	Isochore	علاقة تساوى الإمتزاز - ايزوكور
Valancy Forces	قوى التكافؤ	Isostere	علاقة تساوى الحرارة - ايزوثيرم
Calorimeter	مسعر	Mean Free Path	معدل المسار الحر
Electronegativity	السالبية الكهربائية	Metal Films	رقوق فلزية
Isotherm	ايزوثيرم	Mobility	انتقالية
		Moment of Inertia	عزم القصور الذاتي

الملاحق



جدول رقم (١)

تصنيف الفلزات وأشباه الفلزات على أساس قدرتها  
على وامتزاز بعض الغازات من تجارب ترابنال Trapnall

الفلزات							الفلزات	المجموعة
N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
A	A	A	A	A	A	A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, HF, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re	A
NA	A	A	A	A	A	A	Ni, Co	B <sub>1</sub>
NA	NA	A	A	A	A	A	Pd, Rh, Ir, Pt	B <sub>2</sub>
NA	NA	NA	A	A	A	A	Mn, Al, Au, Cu	C
NA	NA	NA	NA	NA	A	A	.K	D
NA	NA	NA	NA	NA	NA	A	Ag, Mg, Cd, Zn	E
NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Te, Se	F

حيث :

A : يعنى أن الغاز يعانى إمتزازاً على سطح العنصر الفلزى .

NA : يشير إلى عدم إمكان تحقق الإمتزاز .

المجموعة : يقصد بها الفلزات المدرجة تحت حقل ه الفلزات ، والتي تبدى ظاهرة

الإمتزاز أو عدم الإمتزاز .

جدول رقم (٢)

بعض الخواص الطبيعية للفلزات في السلاسل الثلاث الطويلة من الجدول الدوري . تجد التفاصيل عن الرموز والوحدات الخاصة بها بعد الجدول مباشرة .

فلزات السلسلة الطويلة

M	l	r	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	L <sub>s</sub>	$\phi$	d	p	E°	x
K	b.c.c.	2.31	63	760	21.5	2.15	0.86	6.6	-2.92	+0.52
Ca	f.c.c.	1.96	850	1440	46	2.76	1.55	4.24	-2.84	+1.10
So	c.p.h.	1.66	1400	3900	93	3.3	-	-	-	-
Ti	c.p.h.	1.46	1660	3535	112	3.95	4.51	47.8	-1.75	+1.25
V	b.c.c.	1.31	1900	3000	121	4.12	6.11	24.8	-1.5	+1.4
<u>Cr</u>	b.c.c.	1.25	1550	2482	94	4.58	7.14	13.0	-0.71	+3.08
<u>Mn</u>	A 6	10.29	1245	2097	68	3.83	7.44	-	-1.05	+11.8
<u>Fe</u>	b.c.c.	1.24	1540	2735	99	4.48	7.87	10	-0.44	-
<u>Co</u>	f.c.c.	1.25	1493	3550	102	4.41	8.90	5.67	-0.27	-
<u>Ni</u>	f.c.c.	1.24	1455	2732	101	4.50	8.90	7.8	-0.23	-
Cu	f.c.c.	1.27	1083	2595	81	4.64	8.96	1.72	+0.34	-0.09
Zn	c.p.h.	1.33	419	906	30	3.66	7.14	5.8	-0.76	-0.16
Ga	A 11	1.33	29.7	1983	66	3.80	5.97	56.8	-0.52	-0.24

(تابع) جدول رقم (٢)  
فلزات السلسلة الثانية

M	l	r	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	L <sub>s</sub>	φ	d	p	E°	x
Nb	b.c.c.	2.43	39	679	20.5	2.13	1.53	12.0	-2.98	+0.21
Sr	f.c.c.	2.15	770	1380	39.2	2.35	2.6	23	-2.89	-0.20
Y	c.p.h.	1.80	1452	4100	103	3.3	4.34	-	-	+5.3
Zr	c.p.h.	1.58	1852	5000	142	3.60	6.55	45	-	+1.28
Nb	b.c.c.	1.43	2468	3300	185	3.99	8.57	13.2	-	+1.5
Mo	b.c.c.	1.36	2622	4800	155	4.48	10.2	5.78	-0.2	+0.04
Tc	c.p.h.	1.36	2140	-	140	4.4	11.50	-	-	+6.3
Ru	c.p.h.	1.62	2400	4900	160	4.52	11.90	7.4	-	+0.50
Rh	f.c.c.	1.34	1966	4500	138	4.65	12.44	4.51	+0.6	+1.11
Pd	f.e.c.	1.37	1554	3980	91	4.49	12.02	10.8	+0.83	+5.4
Ag	f.c.c.	1.44	960	2212	68	4.44	10.49	1.59	+0.80	-0.20
Cd	c.p.h.	1.48	321	767	26.5	4.00	8.65	6.83	-0.40	-0.18
In	A 6	1.62	156	2000	58	-	7.31	9	-0.34	-0.11
Sn	A 5	1.50	232	2337	70	4.09	7.3	11.5	-0.14	-0.25

(تابع) جدول رقم (٢)  
فلزات السلسلة الثالثة

M	l	r	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	L <sub>s</sub>	φ	d	p	E°	x
Cs	b.c.c.	2.26	30	690	18.8	1.89	1.90	19.0	-2.92	-0.22
Ba	b.c.c.	2.27	710	1500	42	2.28	305	60	-2.92	+0.9
<u>La</u>	c.p.h.	1.86	835	4242	93	3.3	6.2	-	-2.4	-
Hf	c.p.h.	1.57	2130	5400	170	3.53	13.36	32.4	-	-
Ta	b.c.c.	1.43	2996	5300	185	3.96	16.6	12.4	-	+0.87
<u>W</u>	b.c.c.	1.37	3410	5900	202	4.56	19.3	5.48	-	+0.28
Re	c.p.h.	1.37	3167	5900	189	4.74	21.4	21	-	+0.37
Os	c.p.h.	1.33	3045	5500	174	4.55	22.48	9.5	-	+0.05
Ir	f.c.c.	1.35	2454	5300	165	4.57	22.5	4.9	+1.0	+0.15
Pt	f.c.c.	1.38	1773	4530	135	4.52	21.45	10.6	+1.2	+1.10
Au	f.c.c.	1.44	1063	2966	84	4.46	19.3	2.44	+1.42	-0.15
Hg	A 10	1.50	-39	357	14.5	4.52	13.55	96	+0.80	-0.17
Tl	c.p.h.	1.70	303	1457	43	3.84	11.85	18	-0.33	-0.24
Pb	f.c.c.	1.75	327	1750	46.3	3.94	11.3	22	-0.13	-0.12

M = رمز الفلز ، والخط أسفل الرمز يدل علي وجود صور ثابتة ومستقرة للعنصر .

l = يبين التركيب الطبيعي للشبكة حسب درجة الحرارة والضغط :

f.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الوجه ، c.p.h. يرمز إلى مجسم

سداسي ، b.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الجسم ، A 5 مجسم رباعي

مركزي الجسم ، A 6 مجسم رباعي مركزي الوجه ، A 10 معيني ، A 11

مكعب مركزي الجسم مشوه .

T<sub>m</sub> = درجة الإنصهار

r = نصف القطر الذري بالأنجستروم

L<sub>s</sub> = حرارة التصعيد الكافية

T<sub>b</sub> = درجة الغليان

d = الكثافة بالجرام / سم<sup>٣</sup>

φ = دالة الشغل بالإلكترونى فولت

E° = جهد القطب القياسي بالفولت

v = المقاومة النوعية

x = القابلية المغناطيسية للفلز x 10<sup>6</sup>

جدول رقم (٣)

قيم السالبية الكهربية للعناصر على قياس بولتاك

العنصر	السالبية الكهربية	العنصر	السالبية الكهربية	العنصر	السالبية الكهربية
Ti	1.38	U	2.20	H	2.04
Er	1.55	Mn	0.98	Li	1.24
C	1.17	Sm	0.93	Na	2.55
Si	1.36	Np	0.82	K	1.90
Ge	1.83	Fe	0.82	Rb	2.01
Sn	2.28	Rh	0.97	Cs	1.96
Pb	2.20	Ir	1.57	Be	2.33
Th	1.20	Gd	1.31	Mg	1.25
N	1.91	Co	1.00	Ca	3.04
P	1.90	Ni	0.95	Sr	2.19
As	2.20	Pd	0.89	Ba	2.18
Sb	2.28	Pt	1.39	So	2.05
Bi	1.65	Cu	1.22	Y	2.02
Yb	1.97	Ag	1.10	La	-
O	2.54	Au	1.12	Ce	3.44
S	1.22	Dy	1.54	Ti	2.58
Se	1.81	Zn	1.53	Zr	2.55
Te	1.69	Cd	-	Hf	-
Lu	2.00	Hg	1.13	Pr	1.27
F	1.23	Ho	1.63	V	2.98
Cl	2.04	B	1.14	Nd	3.16
Br	1.61	Al	1.66	Cr	2.96
I	2.01	Ga	2.16	Mo	2.66
	1.78	In	2.36	W	

جدول رقم (٤)

خواص بعض الروابط الكيميائية

معدل البعد بين الذرتين $r_o$	البعد بين الذرتين $r_e$ (الأنجستروم)	طاقة الرابطة (كيلوسعر) E	طاقة التفتك (كيلوسعر) D	الرابطة	
0.7509	0.7417	104.18	103.24	H-H	
1.130	1.120	81	80	C-H	ثنائي الذرة
-	-	-	124	CH-H	
-	-	98.4	88	CH <sub>2</sub> -H	
1.093	-	99.3	101	CH <sub>3</sub> -H	
1.08	-	98.7	-	C-H	عام
1.060	1.064	-	<121	HC $\equiv$ C-H	
1.080	-	-	102	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	
1.059	1.066	-	114	H-CN	
-	-	-	28	H-CO	
-	-	-	76	H-CHO	
1.073	-	-	90	CCl <sub>3</sub> -H	
1.048	1.038	-	85	NH	
1.014	-	93.4	102	NH <sub>2</sub> -H	
0.980	0.971	-	101.5	OH	
0.957	0.958	110.6	117.5	HO-H	
1.010	-	-	90	H-OOH	
0.926	0.917	135	134	HF	
1.901	1.887	-	47	NaH	
1.658	1.646	-	67	AlH	
1.480	-	76	-	Si-H (in SiH <sub>4</sub> )	
1.419	-	77	-	P-H (in PH <sub>3</sub> )	
1.334	-	83	90	H-SH	
1.35	1.34	-	66-93	SH	
1.284	1.275	103.1	102.2	HCl	
1.486	1.475	-	60	Ni-H	

(تابع) جدول رقم (٤)

$r_o$	$r_e$	E	D	الرابطة
1.475	1.463	-	66	CuH
1.610	1.595	-	19.6	ZnH
1.523	-	59	-	As-H (in AsH <sub>3</sub> )
1.471	-	66	-	Se-H (in H <sub>2</sub> Se)
1.423	1.414	87.4	86.5	HBr
1.626	1.617	-	58	AgH
1.535	1.524	-	72	AuH
1.766	1.740	-	8.6	HgH
1.852	1.839	-	42	PbH
1.315	1.312	-	150	C-C (in C <sub>2</sub> )
1.54	-	82.6	-	C - C (عام)
1.30	-	145.8	-	C = C (عام)
1.21	-	199.6	-	C ≡ C (عام)
1.207	1.201	194.3	230	HC ≡ VH
1.359	-	142.9	125	H <sub>2</sub> C = CH <sub>2</sub>
-	1.543	-	83	H <sub>3</sub> C - CH <sub>3</sub>
1.131	1.128	-	255.8	CO
1.163	1.162	192	127	O = CO
-	-	85.5	-	C - O (عام)
1.22	-	176	-	C = O (الديهيد)
1.21	-	179	-	C = O (كيتون)
1.21	-	166	-	H <sub>2</sub> C = O
-	1.41	-	90	HCO - OH
1.43	-	80.2	90	CH <sub>3</sub> - OH
1.43	-	-	90	CH <sub>3</sub> CO - OH
-	-	83.5	90	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - OH
1.537	1.534	-	166	CS
-	-	65	-	C - S (عام)

(تابع) جدول رقم (٤)

$r_o$	$r_e$	E	D	الرابطة
1.554	-	128	-	C = S (in CS <sub>2</sub> )
1.82	-	-	70	CH <sub>3</sub> - SH
1.81	-	65	69	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - SH
1.82	-	65	73	CH <sub>3</sub> - SCH <sub>3</sub>
-	-	125	-	OC = S
1.76	-	81	-	O - Cl (in CCl <sub>4</sub> )
1.761	-	78.2	80	CH <sub>3</sub> - Cl
1.21	-	-	72	O - NO
-	-	48	-	H <sub>2</sub> N - OH
-	-	53	-	NO (في النترات والنتريت)
-	-	145	-	N = O (نتريت)
1.211	1.207	119.1	117.96	O = O (in O <sub>2</sub> )
1.48	-	35	50	HO - OH
-	1.610	-	138	AlO
1.43	-	119	-	S = O (SO <sub>2</sub> )
1.43	-	104	-	S = O (SO <sub>3</sub> )
-	-	-	92	Fe O
-	-	-	<99	NiO
-	-	-	113	CuO
-	-	-	<92	ZnO
-	-	-	32	AgO
-	-	-	94	PbO
-	1.922	-	98	ZnS
2.399	-	-	78	PbS
-	-	-	69	FeCl
-	-	95	-	Fe - Cl (Fe Cl <sub>2</sub> )
-	-	81	-	Fe - Cl (Fe Cl <sub>3</sub> )
-	-	-	115	NiCl
-	-	-	88	CuCl
-	-	-	72	AgCl

جدول رقم (٥)  
وحدات النظام الدولي

اسم الوحدة	اسم الوحدة	الكمية
m	متر	البعد
kg	كيلوجرام	الكتلة
s	ثانية	الزمن
A	أمبير	التيار الكهربائي
k	درجة كلفن	درجة الحرارة
mol	مول	كمية المادة
m <sup>2</sup>	متر مربع	المساحة
m <sup>3</sup>	متر مكعب	الحجم
kg m <sup>-3</sup>	كيلوجرام للمتر المكعب	الكثافة
ms <sup>-1</sup>	متر في الثانية	السرعة
ms <sup>-2</sup>	متر لمربع الثانية	التعجيل
N = kg ms <sup>-2</sup> = Jm <sup>-1</sup>	نيوتن	القوة
Nm <sup>-2</sup>	نيوتن للمتر المربع	الضغط
J = kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> = Nm	جول (J)	الطاقة
kg m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> = J s <sup>-1</sup>	واط (W)	القدرة
C = As	كولوم (C)	الشحنة الكهربائية
V = kgm <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup> = JA <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	فولت (V)	فرق الجهد الكهربائي
Vm <sup>-1</sup>	فولت للمتر	شدة المجال الكهربائي
$\Omega = \text{kgm}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2} = \text{VA}^{-1}$	أوم ( $\Omega$ )	المقاومة الكهربائية
F = A <sup>2</sup> s <sup>4</sup> kg <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> = AsV <sup>-1</sup>	فاراد (F)	المتسعة الكهربائية

جدول رقم (٦)  
وحدات لا تدخل ضمن وحدات النظام الدولي

الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولي	الاسم	الكمية
$10^{-10}$ m	انكستروم ( $\text{\AA}$ )	البعـد
0.0254 m	انـج (in)	
0.3048 m	قـدم (ft)	
1.609 m	مـيل	
$10^{-3}$ m <sup>3</sup>	لـتر	الحـجم
0.45359 kg	البـاونـد (lb)	الـكـتـلـة
$10^{-5}$ N	الـدائـن (dyn)	القـوـة
0.138255 N	البـاونـدال	
101.325 Nm <sup>-2</sup>	الجـو (atm)	الـضـفـط
133.322 Nm <sup>-2</sup>	تـور (mmHg)	
$10^5$ Nm <sup>-2</sup>	بـار	
$10^{-7}$ J	ارـك	الـطـاقـة
4.1840 J	السـعـر (cal)	
$0.16021 \times 10^{-18}$ J	الـكـتـرون فولت (eV)	
745.700 W	قـوة الحصان (hp)	الـقـدـرة
$10^{-1}$ kgm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	بـويز ( $\eta$ )	الـلزـوجـة
$3.338 \times 10^{-30}$ mC	دـيـبـاي	عـزـم ثـنائـي القـطـب

جدول رقم (٧)

الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

الاسم	الرمز	القيمة
تيرا	T	$10^{12}$
كوكا	G	$10^9$
ميكا	M	$10^6$
كيلو	k	$10^3$
دسي	d	$10^{-1}$
سنتي	c	$10^{-2}$
ميلي	m	$10^{-3}$
مايكرو	$\mu$	$10^{-6}$
نانو	n	$10^{-9}$
بيكو	p	$10^{-12}$

جدول رقم (٨)

عوامل التحويل

المقدار	المكافئ في وحدات SI
(1) انكستروم	$10^{-10}$ m
(1) لتر	$10^{-3}$ m <sup>3</sup>
(1) جو	101, 325 Nm <sup>-2</sup>
(1) أرك	$10^{-7}$ J
(1) سعر	4.1840 J
(1) الكترون فولت	$0.16021 \times 10^{-18}$ J

جدول رقم (٩)  
بعض الثوابت الفيزيائية

القيمة	الرمز	الكمية
$2.997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	$c$	سرعة الضوء
$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$	$e$	شحنة الإلكترون
$6.62620 \times 10^{-34} \text{ JS}$	$h$	ثابت بلانك
$6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$N$	عدد أفوجادرو
$9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg}$	$m$	كتلة الإلكترون عند السكون
$1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$m_p$	كتلة البروتون عند السكون
$9.64867 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	$F$	ثابت فراداي
$5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$	$a_0$	نصف قطر بوهر
$8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$R$	ثابت الغاز
$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$	$k$	ثابت بولتزمان
$101.325 \text{ Nm}^{-2}$	$1 \text{ atm}$	الضغط الجوي