

أسس كيمياء السطوح

أ.د. محمد مجدي واصل

٢٠٠٧ م

الأكاديمية الحديثة للكتاب والكتاب الجامعي

حياة النيل العربية للنشر والتوزيع

المقدمة

تتعرض الجزيئات في الطبقات الداخلية من المادة لجذب متساوي وسطياً في جميع الاتجاهات تسببه الجزيئات المحيطة ، أما جزيئات الطبقة السطحية فتخضع لجذب غير متساوي من قبل الطبقات الداخلية للمادة والوسط المتاخم لطبقة السطحية .

فمثلاً نري علي السطح الفاصل بين السائل والهواء أن جزيئات السائل الموجودة في الطبقة السطحية تخضع الي جذب من قبل الجزيئات المجاورة والعائدة للطبقات الداخلية للسائل أكبر من جذب جزيئات الغاز لها .

ولهذا فان خواص الطبقات السطحية للمادة تختلف دائماً بعض الشيء عن خواص الأجزاء الداخلية للمادة . وتؤثر الخواص السطحية علي الخواص الأخرى للمادة . إذ يظهر هذا التأثير ضعيفاً عندما يكون سطح المواد غير كبير نسبياً ، ولكن كلما ازداد السطح من جراء ارتفاع درجة تفتت المواد ، أو ازدياد مساميتها اشتد تأثير الخواص السطحية حيث يصبح كبيراً عندما تتمتع هذه المواد بسطح كبير .

ولقد أضحت كيمياء السطوح حالياً علماً بالغ الأهمية ، حيث لا يكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا من عمليات الامتزاز ، وبكفي الإشارة الي صناعات البترول والزيوت والألبان والأصباغ التي تعتمد علي هذه العمليات ويتوقف نموها وتطورها علي الامتزاز والعامل الحافز .

ويعتبر الامتزاز الخطوة الأولى في أي تفاعل كيميائي غير متجانس وعليه فإنه لغرض تفهم مثل هذا التفاعل فإنه لابد من البحث عما يحدث عند الامتزاز وفهم العوامل التي تتحكم فيه . وللامتزاز والعامل الحافز دور عظيم في تحضير العديد من المركبات بجانب تحضير مشتقات البترول الرئيسية . ويعود الفضل في ثبات الغرويات والمستحلبات وسير عمليات الفصل الكروموتوجرافي والتبادل الأيوني الي دور الامتزاز علي السطوح . كما أن للامتزاز فعله المباشر في تآكل الفلزات والمعادن .

مما سبق تتضح الأهمية الكبرى في التعمق في دراسة الكيمياء والسطوح . وهذا الكتاب الذي أضعه بين أيدي القراء الكرام من أوائل الكتب باللغة العربية في هذا المجال . آملاً أن يحقق الغاية المرجوة ويصبح عوناً في تفهم وإدراك هذا الموضوع وأن يكون بالمكتبة العربية علاجاً للنقص الواضح بها في هذا المجال . حيث يعالج الكتاب مجموعة مختلفة من المواضيع تصب جميعها في اطار الموضوع الأساسي للكتاب وهو كيمياء السطوح ، ويحتوي علي سبعة أبواب وهي : (الامتزاز - حركات الامتزاز والابتزاز - الامتزاز والاندماج - الامتزاز في المحاليل - طرق دراسة الامتزاز - دراسة الامتزاز باستخدام دالة الشغل - دراسة الامتزاز باستخدام الطرق الثيرموديناميكية والطيفية) ، وأسأل الله العلي القدير أن أكون قد وفقت ، وأن ينتفع بهذا الجهد الرواد الأعظم من طلاب الجامعة والدارسين والباحثين والعاملين في مجال الصناعات الكيميائية التي تعتمد علي كيمياء السطوح .

والله ولي التوفيق .

أ.د. محمد مجدي واصل

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 بالامتزة **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

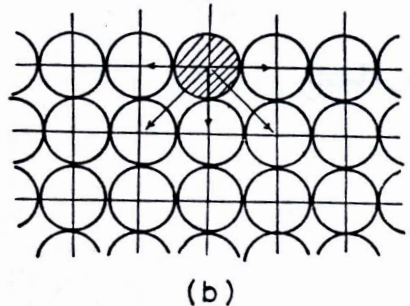
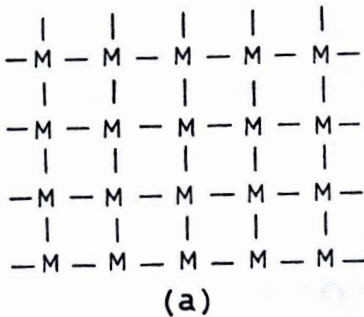
تكون بسمك عدة جزيئات، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات **Multimolecular Adsorption** .

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 .



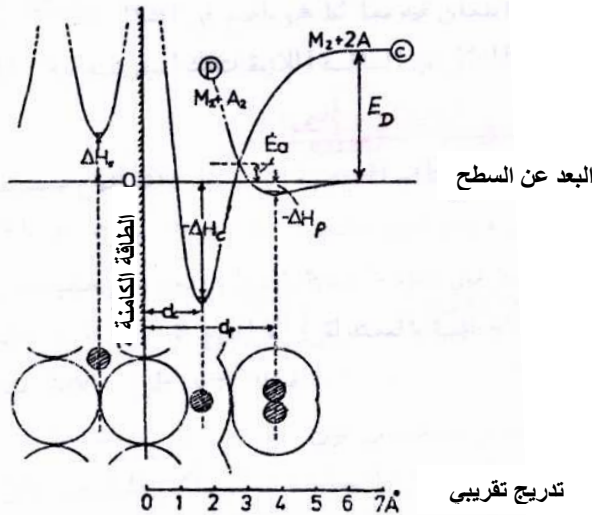
الشكل يمثل مخطط عن ذرات مادة صلبة على بعدين حيث تبدو الذرات الواقعة على السطوح أقل ارتباطاً من الذرات الواقعة في الداخل .

(a) تمثل M ذرة الفلز ويلاحظ أن الذرات الواقعة على السطح تمتلك قوى غير مستغلة في تكوين الروابط .

(b) الذرة ممثلة بشكل دائرة والأسهم تشير إلى ارتباطها مع الذرات المجاورة .

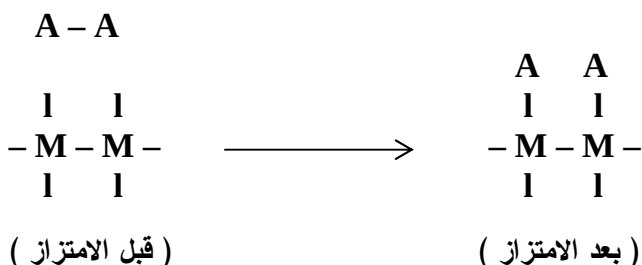
ويميل مثل هذا السطح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح . ويسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الكيميائي **Chemisorption** . ويكثر حدوث هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد الصلبة .

ولزيادة توضيح نوعي الامتزاز، ولغرض التمييز بينهما بشكل أوضح وأدق يستعان بمخطط الطاقة الكامنة للامتزاز **Potential Energy Diagram of Adsorption** المبين في الشكل التالي :



منحنيات الطاقة الكامنة للاحتمالات المتوقعة عند تفاعل جزيئة ثنائية
الذرة A_2 مع سطح فلز

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 .

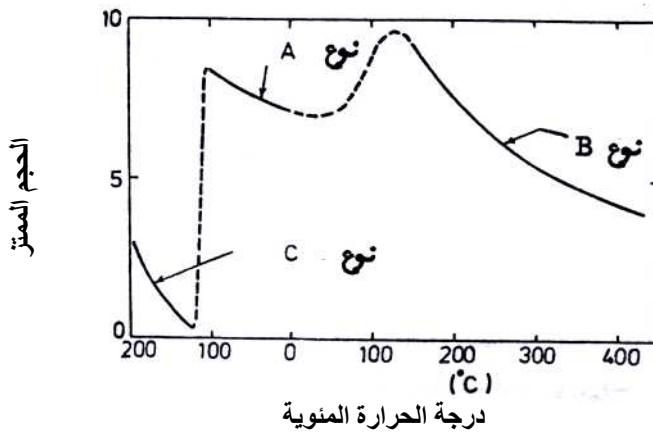
أنواع الامتزاز الكيميائي :

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 .

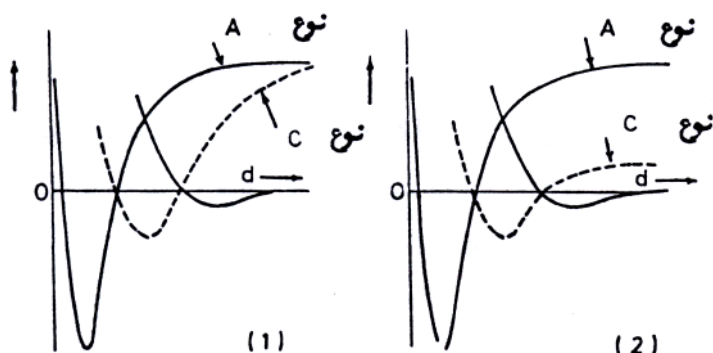
أما النوع B فإنه يكون مشابهاً للنوع A إلا إنه يحدث عادة في درجات الحرارة التي تزيد على 100 مئوية . أما النوع C فإنه امتزاز كيميائي أضعف من نوعي A و B ويحدث عادة في درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الامتزاز الطبيعي .

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



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

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

ثانياً : نظراً 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 .

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

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

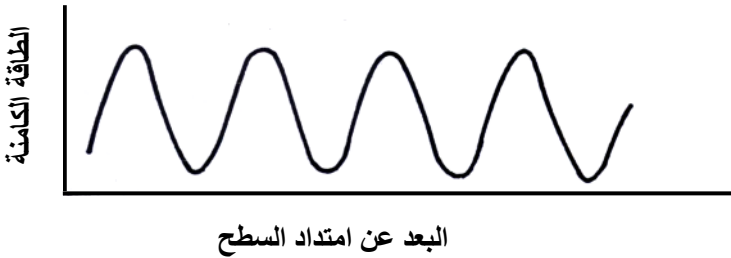
أما الامتزاز الطبيعي فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

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** .

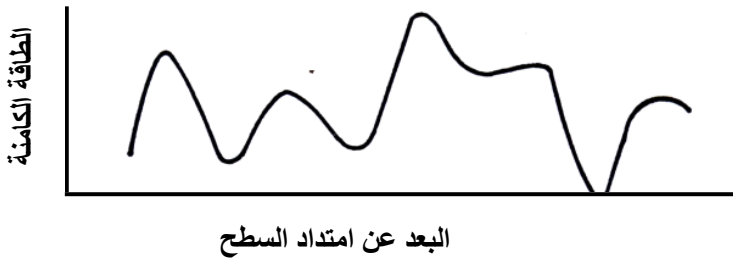
ويكون الامتزاز الكيميائي موقعيًا **Localized** لأنه يتم على مواقع الامتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى ويستند تصنيف السطوح إلى متجانسة وغير متجانسة على طبيعة تغيرات الطاقة على السطح . فإذا كان فرق الطاقة بين أي موقعين على السطح مقدارًا ثابتًا، وكانت مواقع الامتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة 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 . وتوضح 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 بال نوعين 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 أسيًا 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 لابد 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

الامتزة 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 المرتبطين 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 أنفاً ستظهر في تأثير الترابط .

ثالثًا : تفاعل الثنائيات القطبية : Dipole Interaction -

وتظهر القوى إضافة إلى المذكورة أنفاً 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 :

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

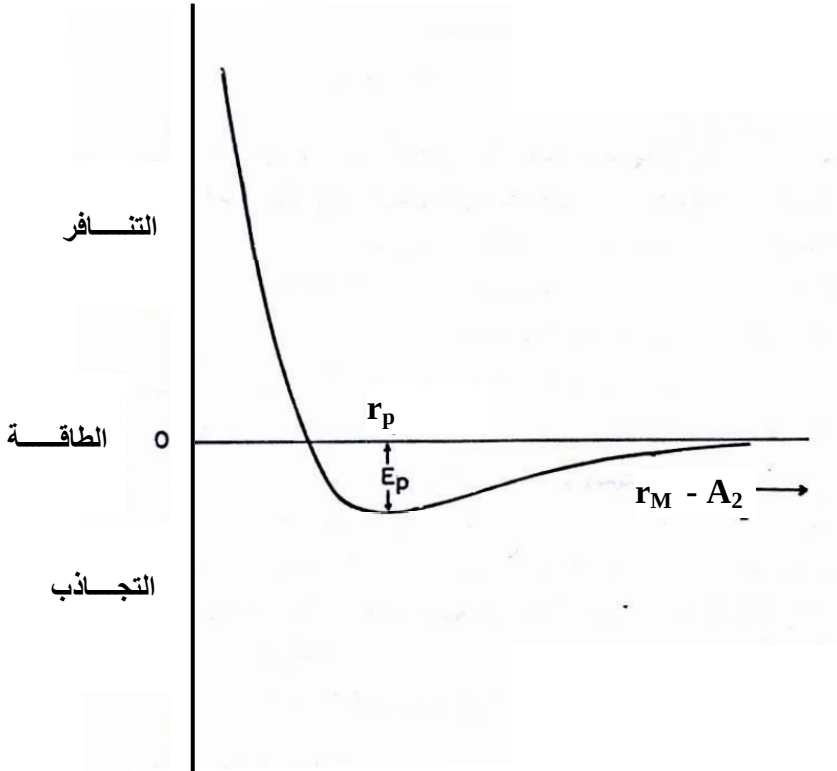
حيث E تعبر عن الطاقة الكامنة .

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 التقمير (E_p) في الشكل التالي عن حرارة الامتزاز الطبيعي (ΔH_p) .



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

r_{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 للاحتمالات 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 منحني 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 .

الباب الثاني

حركات الإمتزاز والإستزاز

الباب الثاني

" حركات الامتزاز والابتزاز "

مقدمة :

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

واستنادًا على النظرية الحركية للغازات فإنه يمكن التعبير عن سرعة اصطدام جزيئات غاز بسطح عند ضغط p بدلالة عدد الجزيئات n المصطدمة بسنتيمتر مربع واحد من السطح في الثانية الواحدة $\left(\frac{dn}{dt} \right)$ حيث m تمثل كتلة الجزيئة الواحدة من الغاز :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad \dots (10)$$

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

$$r_a = s \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad \dots (11)$$

وتتأثر احتمالية الالتزاق بعدة عوامل وهي كما يلي :

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

ثانيًا : تعميق بعض صيغ وتراكيب المعقد المنشط حدوث الامتزاز على السطح رغم توفر طاقة التنشيط اللازمة للامتزاز . وهذا

يعني أن تراكيباً معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الامتزاز .

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

رابعاً : تكتسب احتمالية الالتزاق (s) قيمةً مختلفة على السطح غير المتجانس تبعاً لاختلاف مواقع الامتزاز عليه .

خامساً : لا بد للجزيئة المصطدمة بالسطح أن تجد موقعاً ملائماً ليتم امتزازها عليه . وينطبق هذا بصورة خاصة على الامتزاز الكيميائي حيث تحتاج العملية إلى مثل هذه المواقع . والمواقع المعنية هنا هي تلك التي تكون مشغولة بالامتزاز والتي لها القدرة على امتزاز الدقائق عليها .

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

$$s = \sigma (\theta) f (\theta) \exp [- \Delta E (\theta) / RT] \quad \dots (12)$$

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

$$r_a = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \sigma (\theta) f (\theta) \exp [- E / RT] \quad \dots (13)$$

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

$$f(\theta) \propto (1 - \theta) \quad \dots (14)$$

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

$$f(\theta) \propto (1 - \theta)^2 \quad \dots (15)$$

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

$$f(\theta) \propto \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2 \quad \dots (16)$$

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

وتعتمد قيمة E في المعادلة (13) على مدى التغطية (θ) . وتتغير قيمة E

خطياً مع θ بالنسبة للسطوح المتجانسة وفق المعادلة :

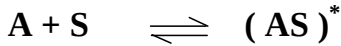
$$E = E_0 + a \theta \quad \dots (17)$$

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

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

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

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



فتكون سرعة الامتزاز (r_a) كما في :

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

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

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

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{f(AS)^*}{f_A f_B} \exp (- E / RT) \quad \dots (18)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان و h ثابت بلانك Plank's Constant و f هو

دالة التجزئة Partition Function لجزيئة قياساً بحالة الأساس Ground State وتكون سرعة الامتزاز :

$$r_a = c_A c_S \frac{kT}{h} \frac{f(AS)^*}{f_A f_B} \exp (- E / RT) \quad \dots (19)$$

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

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

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

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

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

$$r_d = \sigma(\theta) f'(\theta) \exp(-\Delta E'(\theta) / RT) \quad \dots (20)$$

ويسمى المقدار $\sigma(\theta)$ بمعامل الابطزاز **Desorption Coefficient** . ويمكن كتابة طاقة تنشيط الابطزاز بشكل E' .

الميكانيكا الإحصائية للامتزاز والابطزاز :

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

$$K_c = \frac{C_B}{C_A} = \frac{f_B}{f_A} \quad \dots (21)$$

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

وبتطبيق هذا المبدأ ، وباعتبار E حاصل طرح الطاقة E_B من

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

$$K_c = \frac{C_B}{C_A} = \frac{f_B}{f_A} e^{-E/RT} \quad \dots (22)$$

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

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

$$f = f_T f_R f_y \quad \dots (23)$$

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

$$f_{T1} = \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \ell_1 \quad \dots (24)$$

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

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

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

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

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

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

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

وعندما يكون ν صغيراً بحيث أن $h\nu \ll kT$ فإن f_ν يقترب من المقدار $kT/h\nu$ أما إذا كان ν كبيراً بحيث أن $h\nu > kT$ فإن f_ν يقترب من الواحد الصحيح .

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

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

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

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

$$r_a = \nu C^* \quad \dots (28)$$

$$r_d = \nu C^* \quad \dots (29)$$

ويتم التعبير عن νC^* بدلالة دوال التجزئة المختلفة .

سرعة الامتزاز :

١ - معقد منشط قادر على الحركة والتنقل :

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

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

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

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

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

$$K^* = \frac{C^*}{C_g C_s} = \frac{N^*}{(N_g / V) N_s} = \frac{f^*}{(f_g / V) f_s} \quad \dots (30)$$

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

$$\frac{C^*}{C_g C_s} = \frac{f^*}{F_g f_s} e^{-E/RT} \quad \dots (31)$$

حيث E طاقة تنشيط الامتزاز .

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

المكافئ للاهتزاز العمودي من f^* يكون :

$$\frac{C^*}{C_g C_s} = \frac{kT}{hv} \frac{f^*}{f_g f_s} e^{-E/RT} \quad \dots (32)$$

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

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

ويمكن تبسيط المعادلة (33) في ضوء ما يلي :

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

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

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

(٤) يصبح المقدار F_g ، بعد فصل دالة التجزئة الانتقالية لوحدة الحجم

$$F_g = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} b_g \quad \text{منه كما في :}$$

حيث b_g يمثل دالة التجزئة للحركتين الدورانية والاهتزازية .

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

وإن كسرا مقداره $f(\theta)$ من هذه المواقع صالح للامتزاز

الكيميائي ، فيكون : $C_s = n_s, f(\theta)$

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

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

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

$$\sigma = \frac{n_s h^2}{2 \pi m k T b_g} \quad \text{حيث :}$$

حيث σ هو معامل التكتيف . وتبلغ قيمة n_s في الحالة الاعتيادية حوالي

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

٢- معقد قادر على الحركة والتنقل :

هناك نوعان متطرفان من قدرة الحركة والتنقل على سطح . فقد تكون

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

وهذا النوع من القدرة الحركية ضمن مساحة الموقع الواحد مع إمكان القفز

إلى موقع مجاور ينطبق على الامتزاز الكيميائي ، وفي هذه الحالة يمكن اختصار

المعادلة (33) في ضوء المعلومات التالية :

$$C_g kT = P, f_s = 1, C_s = n_s \cdot f(\theta) \quad (1)$$

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

(٢) وعندما يمتلك المعقد المنشط درجتين من الحرية الانتقالية ضمن مساحة

الموقع الواحد البالغة A سنتمتر مربع حيث $A = 1/n_s$ ، وعندما تكون الحرية

الدورانية والاهتزازية للمعقد المنشط مشابهة لها للجزيئة الغازية تصبح :

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

بحيث أن سرعة الامتزاز تكون :

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

وبمقارنة هذه المعادلة بالمعادلة (35) يتضح أن σ يساوي

الواحد الصحيح .

٣ - الامتزاز المصحوب بالتفكك :

بافتراض أن الجزيئة R_2 تعاني امتزازًا على سطح مصحوبًا بالتفكك

وتكوين جذرين كل منهما R متصل بموقع S على السطح بحيث أن :



وبافتراض أن تكوين المعقد المنشط $R_2S_2^*$ يمثل الخطوة البطيئة

في العملية تكون سرعة الامتزاز :

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

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

سرعة الابتزاز :

لكي يمكننا التعبير عن سرعة الابتزاز نفترض أن الاتزان الإحصائي بين الجزيئات الممتزة والمعقدات المنشطة . والمعقد المنشط يعاني اهتزازاً عمودياً على السطح بتردد ν الذي يساوي التردد الذي يتفكك به المعقد المنشط . ولا تلعب مواقع السطح دوراً في هذا التوازن . يعبر عن ثابت الاتزان K^* بـ :

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

حيث f^* و f_a دالتا التجزئة للمعقدات المنشطة وللجزيئات الممتزة على التوالي ، و C^* ، C_a التركيزان المناظران . وبعد فصل طاقات نقطة الصفر من f^* يكون المقدار $\frac{kT}{h\nu}$ معبراً عن الاهتزاز العمودي على السطح بحيث أن :

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

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

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

يفرض أن $f(\theta)$ يمثل كسر المواقع التي يتم منها الابتزاز وإن n_s هو العدد الكلي للمواقع على (1) سنتمتر مربع من السطح فإن $C_a = n_s \cdot f^*(\theta)$. وبإدخال العلاقة الأخيرة في المعادلة (40) ينتج أن :

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

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

ويتبين لنا حالتان هما كما يلي :

الحالة الأولى :

عندما تكون للمعقدات المنشطة وللجزيئات الممتزة نفس درجات

$$\sigma = n_s \frac{kT}{h} \quad : \quad f^* = f_a \text{ الحرية}$$

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

الحالة الثانية :

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

الابتزاز المصحوب بالاتحاد :

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

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

وتكون سرعة الابتزاز :

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

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

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

وتظهر هنا ثلاث حالات :

الأولى : إذا كان كل من المعقد المنشط والجزيئة الممتزة غير قادرتين على الحركة

والتنقل على السطح، يكون المقدار $f^* / f_a = 1$ وإن $\sigma = n_s kT / n$.

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

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

" الأسئلة "

١- " تفيد دراسة حركات الامتزاز والابتزاز في معرفة حركة الارتباط الخاصة بالدقائق الممتزة علي السطح " اشرح ذلك شرحاً وافياً مستعيناً بالمعادلات الرياضية .

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

٣- " يعبر عن الاتزان بين مادتين A, B بالمعادلة $A \rightleftharpoons B$ بدلالة نسبة تركيز احدهما الي الأخرى " بين كيف يمكن تطبيق الميكانيكا الاحصائية للامتزاز والابتزاز .

٤- اشرح شرحاً وافياً كيف يمكن ايجاد سرعة الامتزاز لمعد نشط قادر علي الحركة والتنقل . وكذلك معد قادر علي الحركة والتنقل : ثم الامتزاز المصحوب بالتفكك ؟

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

الباب الثالث

الامتزاز والانتماج

الباب الثالث

"الامتزاز والاندماج"

مقدمة :

تهدف دراسات الامتزاز إلى معرفة مدى التفاعل والارتباط الذي يحدث بين مادة وسطح معين . والدارسات الحديثة تركز على دراسة امتزاز الغازات والأبخرة بصورة خاصة، أما امتزاز السوائل والمواد الصلبة على السطوح فإنه يلقي اهتماماً أقل . والسطوح المستعملة في قياسات الامتزاز لابد أن تكون نظيفة ونقية وخالية من طبقات الأوكسجين والمواد الأخرى .

كما إن أي سطح متعرض للجو يكون عادة مغطى بكمية قليلة أو كبيرة من الأوكسجين، بالإضافة إلى المواد الأخرى . ولابد من تخليص السطح من الأوكسجين والمواد الغريبة الأخرى قبل البدء بقياسات الامتزاز . ويمكن الحصول على السطوح النقية، وكذلك الاحتفاظ بها في أجهزة تفرغ إلى ضغوط منخفضة جداً . وللتعرف على أهمية الفراغ الجزئي بالنسبة لدراسات الامتزاز يستعان بالمعادلة التالية :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{(2 \pi m kT)^{1/2}}$$

وهي تعبر عن عدد جزيئات الغاز أو الهواء التي تصطدم بواحد سنتنتر مربع من سطح ما في الثانية الواحدة في درجة الحرارة المطلقة (T) . فإذا كان السطح معرضاً لضغط غاز الأوكسجين في حدود $P = 10^{-6} \text{ torr}$ فإن عدد جزيئات الغاز التي تصطدم بواحد سنتنتر مربع من السطح أي المقدار dn / dt يكون في حدود 10^{15} جزيئة .

ولما كانت احتمالية التراق (S) الأوكسجين بالسطوح تكون عمومًا في حدود الواحد الصحيح، إذن فإن السطح المعنى سيغطي بطبقة واحدة من الأوكسجين خلال ثانية واحدة فقط . ولذا كان تقليل الضغط الذي يتعرض له السطح عاملاً مهماً للحفاظ على نقاوته لفترة طويلة نسبياً . ويصل الضغط في أجهزة الامتزاز المستعملة حالياً إلى حوالي 10^{-10} تور .

ووجد أن أجهزة التفريغ تصنع إما من الحديد المقاوم للصدأ **Stainless Steel** أو من الزجاج ، ولغرض تخليصها من الغازات والأبخرة الممتزة والذائبة فيها تسخن الأولى إلى حوالي 25° مئوية والثانية إلى حوالي 400° 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 .

وتستعمل المضخات للحصول على الضغوط المنخفضة . وهناك أنواعاً مختلفة من هذه المضخات منها الميكانيكية الدوارة **Rotary Mechanical Pump** ومضخات الانتشار **Diffusion Pumps** التي تعبأً أما بالزئبق أو بزييت مناسب لتقوم بمهامها عند التسخين، ومضخات الاقتصاص **Getter Pumps** التي تستعمل مواداً لها القدرة العالية على الامتزاز لغرض تنظيف الجهاز مما يحتوي من الغازات والأبخرة .

وتستعمل حالياً مضخات اقتصاص أيونية **Ion Getter Pumps** التي تقوم بمهمتها من خلال تأين الجزيئات الغازية واصطياد الأيونات الناتجة . وهناك نوع آخر من المضخات جرى استعماله مؤخراً ويسمى بمضخات التيتانيوم المتسامى **Titanium Suplimation Pumps** . ويفيد هذا النوع من المضخات في بلوغ الضغوط التي تصل إلى 4×10^{-11} تور .

ويُقاس ضغط الغاز في جهاز الامتزاز والابتزاز أو الامتصاص بواسطة مقياس الضغط **Pressure Gauge** . وهناك أنواع مختلفة من مقاييس الضغط منها المانومترات ومقياس الفراغ الستاتيكي **Vacustat Gauge** ومقياس ماكلاود **McLeod Gauge** . والمانومترات تقيس ضغوطاً تتراوح من الضغط الجوي واحد تور .

أما الضغوط التي تقل عن تور ولغاية 10^{-6} فيمكن قياسها بواسطة مقياس الفراغ الستاتيكي أو مقياس ماكلاود . وتعمل هذه الأنواع من المقاييس وفق قانون بويل . وهناك أنواع أخرى من مقاييس الضغط منها مقياس بيراني (**Pirani Gauge**) الذي يقيس الضغوط الغازية التي تتراوح بين 10^{-4} تور و عدة تورات .

وهذا المقياس السابق يعتبر مقياس غير مباشر إذ يعتمد في عمله على تغير مقاومة سلك ساخن نتيجة لاصطدام جزيئات الغازية، إذ يتوقف مقدار الحرارة المفقودة من السلك، وبالتالي مقدار التغير في مقاومة السلك، على عدد جزيئات الغاز، أو ضغط الغاز، في الجهاز، وعندما يراد قياس الضغوط المنخفضة جداً فإنه يستعان بقياس التاين **Ionization Gauge** الذي تصل حدود قياساته إلى 10^{-11} تور .

ويعتمد هذا المقياس في عمله على تأين جزيئات الغاز الموجود في الجهاز بواسطة تيار من الالكترونات المنبعثة من سلك ساخن ومن ثم قياسه تيار الأيونات المتولدة . فالمقاييس الثلاثة الأولى تتأثر فقط بالغازات الحقيقية . أما المقاييس الأخرين فإنهما يتأثران بالغازات الحقيقية وغير الحقيقية .

ويجري نقل الغاز أو البخار من موقع إلى آخر في 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 الامتزاز بالإضافة إلى تلوث الجهاز نفسه كما أن صنوبر الشحم يسمح في كثير من الأحيان بتسرب الهواء من خلاله إلى داخل جهاز التفريغ .

ويصعب الحصول على الضغوط المنخفضة والاحتفاظ بها عند استعمال الصنابير المشحمة في أجهزة التفريغ . أما الفواصل الزئبقية فإنها أكثر شيوعاً من الصنابير، إلا أن هناك خطر وهو بخار الزئبق الذي يتسرب إلى سطح الامتزاز 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 لنا تكثيف بخار الزئبق فيه ومنع وصول البخار إلى سطح الامتزاز . 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 أبعاد الغازات الذائبة في الجهاز وفي الصمامات .

أنواع السطوح المستعملة في تجارب الامتزاز :

أولاً : المساحيق الصلبة :

وتمتاز المساحيق عادة بالمسامية وبالمساحة السطحية العالية بحيث يتسنى لها امتزاز كميات كبيرة من المواد . والمشكلة الكبيرة مع المساحيق الصلبة تكمن في صعوبة تنقيتها وتطهيرها من الأكاسيد والشوائب قبل استعمالها في تجارب الامتزاز أو الامتصاص . حيث يوضع المسحوق عادة في إناء التفاعل ويجري 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 ويجري أحياناً قصف السطوح الملوثة بأيونات غاز خامل، وتساعد هذه العملية على إزالة الأكاسيد القوية من سطح المسحوق .

ثانياً : الأشرطة أو الأسلاك الفلزية أو المعدنية :

وتكون المساحة السطحية لهذه المواد صغيرة، وإن ما يحدث من الامتزاز على مثل هذه السطوح تكون نسبياً قليلة . وتمتاز الأشرطة والأسلاك بسهولة تنقيتها وتنظيفها من خلال تسخينها كهربائياً 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 الامتزاز على المستويات البلورية المحددة لمثل هذا البلورة .

ثالثاً : الرقوق الفلزية :

يحضر السطح الفلزي لأغراض الامتزاز بطريقة التبخير والتكثيف اللاحق للبخر الناتج . إذ يبخر سلك فلزي بإمرار تيار كهربائي مناسب فيه، ثم يكتفد البخار الناتج على سطح إناء التفاعل وذلك بغمر الإناء في سائل النتروجين (195.6°C -) أو سائل الأوكسجين (183°C -) أو أي سائل آخر مناسب . فينتكون غشاء فلزي رقيق يبلغ سمكه حوالي 10^{-4} سنتمتر .

وتتخذ الإجراءات اللازمة للإبقاء على ضغط منخفض أي 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 مستقرًا بالنظر لاحتوائه على العيوب البلورية **Crystal Defects** بكميات كبيرة، ولذا تتغير مساحة الرق مع الزمن ودرجة الحرارة . ولما كان ثبات الرق مهمًا لتقدير كمية الامتزاز، فإنه يلزم تسخين الرق الفلزي عقب تحضيره إلى درجة حرارة أعلى من تلك التي يتم الوصول إليها في التجزئة . وتساعد الحرارة على استقرار الرق والإبقاء على مساحته السطحية، وتسمى هذه العملية اللازمة للانكماش والاستقرار بالتبلد **Sintering** .

وتتطلب دراسات الامتزاز معرفة المساحة السطحية للسطح المستعمل في الامتزاز ولذلك لمعرفة مقدار ما يغطي من السطح في عملية الامتزاز أو الامتصاص . وهناك طرق مختلفة لإيجاد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة ولعل أسهلها وأكثرها عمليًا هي طريقة الامتزاز الطبيعي للغازات الخاملة .

حيث إن لذرة الغاز الخامل مساحة مقطع معلومة، وإن من معرفة عدد ذرات الغاز التي تعاني الامتزاز على سطح صلب يمكن تقدير مساحة السطح بدقة مناسبة . ويطرد الغاز الخامل بعد ذلك بالتفريغ تمهيدًا لاستعمال السطح في تجربة الامتزاز أو الامتصاص .

ويعامل السطح المراد قياس مساحته، عمليًا بغاز الكربتون في درجة غليان سائل النيتروجين (-195°C) ، حيث يعاني الغاز امتزازًا طبيعيًا على سطح المادة، ويمكن معرفة حجم الغاز الممتز ومنه تعرف مساحة السطح . ويستعمل غاز الزنون إذا كانت مساحة السطح صغيرة ويستعمل النيتروجين والغازات الأخرى بالنسبة للمساحات الكبيرة .

ولابد أن تكون المواد المستعملة في الامتزاز غاية في النقاوة . ويتم في الغالب تحضير هذه المواد داخل أجهزة الامتزاز المفرغة وبطرق سريعة . فالنتروجين يتم تحضيره بنقاوة جيدة من تسخين أزيد الصوديوم في جزء من جهاز الامتزاز، ويتم تحضير الأوكسجين من بيروكسيد الباريوم أو من برمنجنات البوتاسيوم .

أما أول أوكسيد الكربون فإنه يحضر من تسخين أوكزالات الكالسيوم . وتتم تنقية الهيدروجين وإدخاله إلى جهاز الامتزاز من خلال نفاذ الغاز خلال البلاديوم المسخن **Heated Palladium** حيث يسمح بنفاذ الهيدروجين النقي من خلاله بينما يمنع نفاذ الغازات الأخرى .

طرق قياس كمية الامتزاز :

١ - الطريقة الحجمية :-

وتعتمد على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة للامتزاز، أو من تزايد ضغط الغاز عقب الابتزاز من السطح المغطي بالغاز الممتز، أو من تغير الضغط في أنظمة الانسياب **Flow Systems** .

٢ - الطريقة الوزنية :-

ويجري فيها قياس التغير في وزن السطح عقب الابتزاز باستعمال أجهزة تفريغ تشتمل على موازين تتأثر بـ (10^{-8}) جم من المادة الممتزة .

٣ - الطرق الفيزيائية :-

ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الامتزاز مع كمية الامتزاز الذي يتم عليه . ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيلة الكهربائية وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التملغظ .

ويتم معرفة كمية الامتزاز بالسماح للغاز من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى في الجهاز والوصول إلى سطح الامتزاز . ويتم التعرف على مقدار الامتزاز بدلالة تغير الضغط والحجم التي يتمدد خلالها .

ويجب الإشارة إلي أنه لابد من التأكد أن الغاز لا يعاني امتزازاً أو امتصاصاً على جدران جهاز الامتزاز . وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فإنه لابد عندئذ معرفة تأثير الانسياب الجزيئي الحراري **Thermomolekular Flow Effect** .

وعندما يكون سطح الامتزاز على شكل شريط أو سلك فلزي فإنه يستعان بطريقة الابتزاز لمعرفة كمية الامتزاز . إذ إنه وعقب حدوث الاتزان في الجهاز يسخن الشريط أو السلك بشكل مفاجئ إلى درجة حرارية عالية بحيث يتم ابتزاز جميع الجزيئات الغازية الممتزة عليه، ويقاس عندئذ التغير الذي يحدث في الضغط نتيجة التسخين المفاجئ في حجم معين من الجهاز .

ويمكن تقدير كمية الامتزاز بالطريقة الديناميكية، وذلك بالسماح للغاز بالانتشار من الخزان الذي يحفظ 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 :

$$\frac{d(PV)}{dt} = f (P_1 - P_2) \quad \dots (43)$$

حيث P_1 الضغط عند مدخل الأنبوب الشعري و P_2 عند خروج الغاز من الأنبوب . ويستحصل على كمية الامتزاز الكلية من تكامل هذه المعادلة . ولابد من الإيضاح أن المعلومات المتنوعة التي وردت

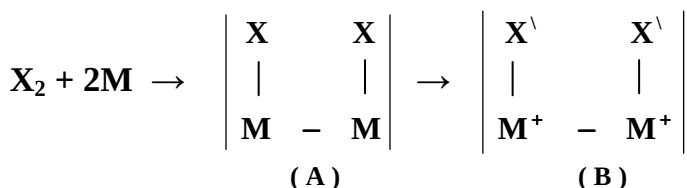
في إطار قياسات الامتزاز تنطبق إلى حد كبير على قياسات الابتزاز والامتصاص .

الامتزاز وعلاقته بالاندماج :

يعتبر الامتزاز الكيميائي المرحلة الأولية في التفاعل الكيميائي ، فالامتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح فلز النيكل يعتبر المرحلة الأولى في تفاعل أكسدة فلز النيكل، إذ أن عملية الأكسدة تتم عقب حدوث الامتزاز الكيميائي على سطح الفلز .

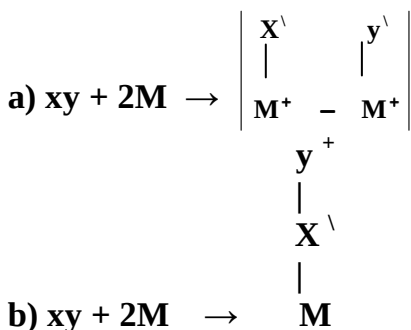
ويشتمل الامتزاز الكيميائي عمومًا على انتقال الإلكترونات بين سطح الفلز والغاز الذي يعاني الامتزاز على السطح، ولو أن هذا الانتقال يكون جزيئًا في غالب الأحيان . أما اتجاه انتقال الإلكترونات فإنه يتوقف على طبيعة كل من الفلز والغاز، رغم أن السائد هو انتقال الإلكترونات من الفلز إلى جزيئات أو ذرات الغاز .

وينجم عن انتقال الإلكترونات تكون دقائق ثنائية القطب **Dipoles** على سطح الفلز، وتكون شحنة الدقيقة سالبة في جهتها البعيدة عن الفلز . لتوضيح ذلك يفرض امتزاز غاز ثنائي الذرة مثل X_2 كيميائيًا على سطح الفلز **M** كما في :



والجزيئة X_2 تعاني امتزازًا كيميائيًا على سطح الفلز **M** في الخطوة (A) ثم لا تلبث أن تتكون الدقائق ثنائية القطب كما في (B) نتيجة انتقال الإلكترونات من الفلز إلى الذرات الممتزة . ويلاحظ أن **X** حاملة لشحنة سالبة نتيجة هذا الانتقال بينما تتركز الشحنة الموجبة على الذرة الفلزية القريبة منها .

ويمكن القول هنا بأن الجزيئة X_2 عانت امتزازًا كيميائيًا مصحوبًا بالتفكك على سطح الفلز M مع تكوين دقائق ثنائية القطب على السطح وقد تكون الجزيئة ثنائية الذرة غير متجانسة مثل xy وعندئذ يشتمل امتزازها الكيميائي على حالتين :



والواضح أن الجزيئة xy التي تعاني امتزازًا كيميائيًا 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 الامتزاز 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 بامتزاز HCl على سطح الحديد، حيث تعاني جزيئات HCl امتزازًا كيميائيًا مصحوبًا بالتفكك وتتكون دقائق H^+ و Cl^- على سطح الحديد .

ولما كانت حرارة امتزاز الكلور أكبر مما للهيدروجين فإن الكلور 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 الامتزاز .

وينشأ مجال كهربائي شدته F فولت على السننتر على سطح الفلز بسبب الدقائق ثنائية القطب، وتتوقف شدة هذا المجال على جهد السطح V بالفولت وسمك طبقة الامتزاز x بالسننتر، حيث أن :

$$F = V / x \quad \dots (44)$$

ويلاحظ في هذه العلاقة أنه عند ثبوت قيمة V تزداد قيمة F كلما قلت قيمة x ، أي أن المجال الكهربائي يكون شديداً عندما يكون سمك طبقة الامتزاز الكيميائي قليلاً . وقد درس دور مثل هذا المجال الكهربائي في أكسدة الفلزات . إذ أن مثل هذا المجال يعمل على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، وإن التفاعل يسير بسرعة أكبر بوجود مثل هذا المجال .

ويقصد بالاندماج **Incorporation** أي التفاعل الذي يلي الامتزاز الكيميائي لغرض تكوين أكثر من طبقة من ناتج الامتزاز . أن اندماج الأوكسجين في الحديد يلي الامتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح الحديد وينتج عنه تكون أوكسيد الحديد الذي يزيد سمكه على سمك طبقة الامتزاز الكيميائي .

ويحدث الاندماج الكيميائي بسبب انتقال الكاتيونات الفلزية ومن خلال طبقة الامتزاز إلى السطح كي تتعرض إلى الغاز، وقد يحدث أيضاً وب نطاق أقل من خلال انتقال الغاز إلى داخل الفلز عبر طبقة الامتزاز والكاتيونات عموماً أصغر من الأيونات، ولذا كان انتشار وانتقال الكاتيونات أسهل مما للأنيونات .

ويمكن توضيح هذه النقطة بالاستعانة بالامتزاز الكيميائي للأوكسجين على فلز النيكل . ونظراً لميل الأوكسجين الكبير نحو الفلز فإن تفاعل هذا الغاز لا

يقتصر على الامتزاز الكيميائي وتكوين طبقة الأوكسجين الممتزة على سطح الفلز، بل أن التفاعل يستمر وبشدة لتكوين أوكسيد النيكل بسمك عدة طبقات .

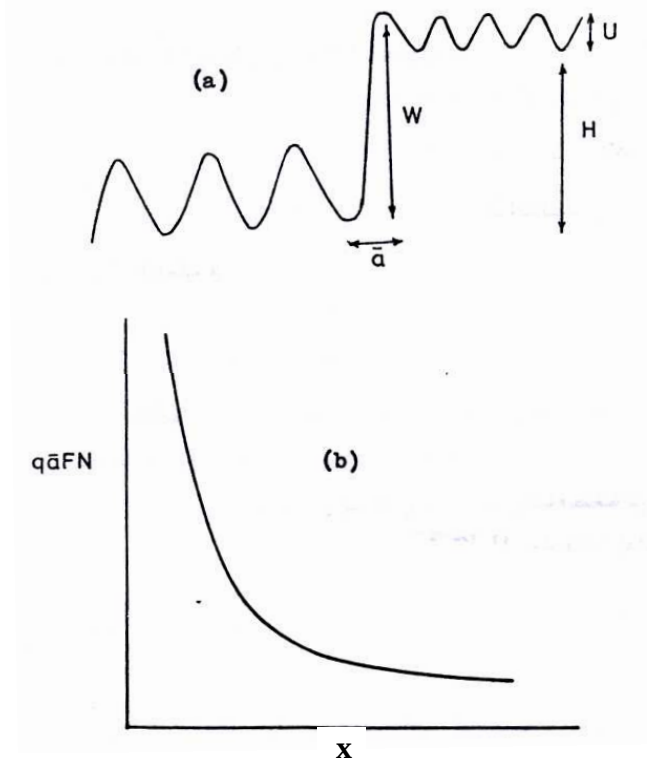
ولما كان نصف قطر أيون النيكل Ni^{2+} هو 0.7 انجستروم ونصف قطر الأوكسجين O^{2-} هو 1.4 انجستروم لذا كان انتشار كاتيونات النيكل ضمن الهيكل البلوري لأوكسيد النيكل أسهل من انتشار وانتقال أنيونات الأوكسيد .

وتتسرب أيونات النيكل من خلال طبقة الأوكسيد إلى سطح الأوكسيد المتعرض لغاز الأوكسجين حيث يعمل هذا الانتقال الأيوني على استمرارية التفاعل . فالعملية بالنسبة للأوكسجين هي اندماج رغم أنها تتم من خلال انتشار كاتيونات النيكل ، وإن أيونات الأوكسجين المتكونة تستقر في المواقع الطبيعية لهيكل أوكسيد النيكل البلوري .

وتتطلب عملية الاندماج الكترونات تصل هي الأخرى إلى المنطقة التي يجري فيها التفاعل . والواضح إذن أن الاندماج المشتمل على تكوين أوكسيد النيكل يتطلب نقل الكاتيونات والالكترونات من داخل الفلز والأوكسيد إلى السطح الذي يتم فيه التفاعل الذي يتمثل بسطح الأوكسيد المتعرض للأوكسجين . وتفيد دراسة حركية الامتزاز والاندماج في معرفة أي الخطوتين تكون هي المقررة لسرعة التفاعل .

إن الكاتيونات المنقلة من خلال طبقة الأوكسيد تواجه حاجزاً من الطاقة، ولا بد للكاتيونات اجتياز هذا الحاجز كي تصل إلى طبقة السطح . ويعمل المجال الكهربائي الناشئ من جراء تكوين الدقائق ثنائية

الشحنة على السطح على التقليل من مقدار حاجز الطاقة . وقد وجد أن حاجز الطاقة ينخفض بمقدار $q \bar{a} NV / x$ كيلو جول للمول حيث q شحنة الكاتيون، N عدد أفوجادرو، $\bar{a}$ البعد بين موقع الكاتيون في الأوكسيد وقمة حاجز الطاقة كما بالشكل التالي :



حاجز الطاقة (W) مستهل تفاعل الاندماج .

تناقص حاجز الطاقة (W) بتأثير المجال الكهربائي F عند سطح الفلز بمقدار $q \bar{a} FN$.

يلاحظ هنا تناقص المقدار $q \bar{a} FN$ مع تزايد

السُمْك x لناتج التفاعل

حركيات الاندماج : Kinetics of Incorporation :

لقد ثبت علمياً أن حاجز الطاقة (W) في مستهل عملية الاندماج يكون كبيراً ، إلا أن هذا الحاجز يتأثر بفعل المجال الكهربائي الذي ينشأ عند السطح

والذي يعمل على التقليل من حدة حاجز الطاقة . كما وجد أن دخول الكاتيونات إلى طبقة ناتج التفاعل يكون بمثابة الخطوة المقررة للسرعة **Rate Determining Step** في تفاعل الاندماج الذي يؤدي إلى تكوين طبقات رقيقة من ناتج التفاعل كالأوكسيد أو الكبريتيد أو الهاليد أو النتريد أو غيره من هذه المركبات .

ويبين الشكل السابق ارتفاع حاجز الطاقة في مستهل تفاعل الاندماج . وهو يمثل تغيرات الطاقة الكامنة للكاتيونات المنقلة عند مغادرة الفلز وعقب دخولها في طبقة ناتج التفاعل وعند الانتشار إلى سطح الطبقة للالتقاء بالغاز الذي يعاني الامتزاز والاندماج . ويعبر عن سرعة الاندماج بدلالة ازدياد سمك طبقة الناتج مع الزمن كما في :

$$\frac{dx}{dt} = N \cdot \nu \exp \left[\frac{q \bar{a} FN - W}{RT} \right] \quad \dots (45)$$

حيث :-

N عدد المواقع الخاصة في وحدة السطح (سنتيمتر مربع) من الفلز التي تنتقل منها الكاتيونات إلى طبقة ناتج التفاعل .

W يساوي $U + H$ حيث H يمثل حرارة المحلول الناتجة من ذوبان الكاتيون في طبقة الناتج، إما H فإنه يمثل طاقة التنشيط لعملية انتقال الكاتيونات خلال طبقة الناتج . ويعبر عن المقدارين H و U بالكيو جول للمول . ويكون W بمثابة حاجز الطاقة الذي لابد للكاتيونات اجتيازه عند الانتقال من مواقعها الخاصة في الفلز إلى مواقع بينية **Interstitial Positions** في الهيكل البلوري لناتج تفاعل الاندماج .

q = يعبر عن شحنات الكاتيون المنقل في طبقة الناتج بوحدات الشحنة الالكترونية .

$\bar{a}$ = المسافة التي يجب أن يقطعها الكاتيون عقب مغادرة موقعه في الفلز للوصول إلى قمة حاجز الطاقة (بالسنتيمترات) .

$\cap$ = يمثل حجم طبقة ناتج التفاعل بالنسبة لكل كاتيون (بالسنتيمتر المكعب) .

ν = وهو تردد اهتزاز الكاتيون في درجة الحرارة T (المطلقة) .

ويكاد يكون المقدار $(N^1 \cap y)$ ثابتاً في درجة حرارة معينة وعند ثبوت

ضغط الغاز الذي يعاني الامتزاز . ويعبر عن طاقة التنشيط (E_x) لتفاعل الاندماج بالعلاقة :

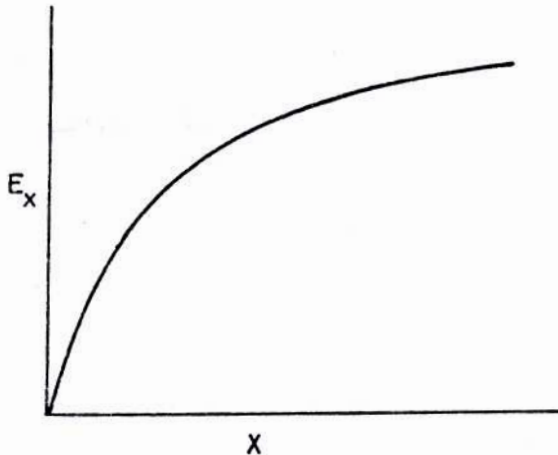
$$E_x = W - q \bar{a} V N / x \quad \dots (46)$$

وتزداد قيم E_x مع ازدياد سمك طبقة ناتج التفاعل كما في الشكل التالي

وذلك عند اعتبار المقدارين $(q \bar{a} V N)$ و (W) ثابتين . وتصبح قيمة المقدار

$(q \bar{a} V N)$ صفراً عندما يبلغ x المالا لنهاية $(x = \infty)$ ، وعنده

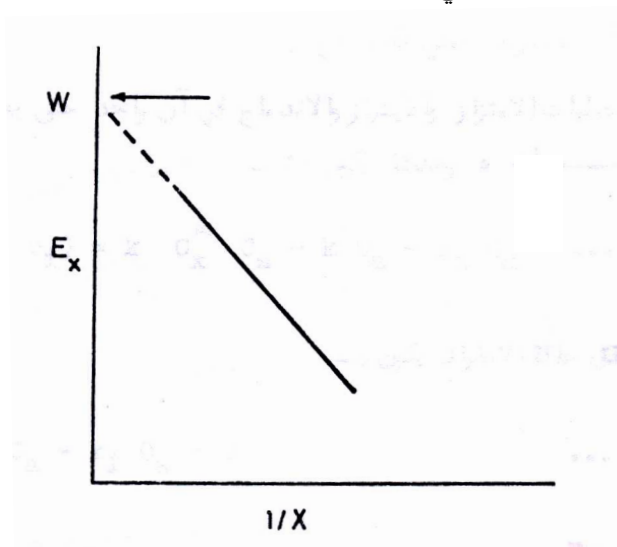
تتحقق العلاقة $E_x = W$.



علاقة طاقة التنشيط E بالسمك (x) لطبقة الاندماج

ويتم الحصول عملياً على القيمة القصوى لطاقة التنشيط E_x (أي W) من رسم علاقة بيانية بين قيم E_x مقابل $1/x$ وتمديد العلاقة الخطية الناتجة كي تلقي بالمحور الذي يعبر عن قيم E_x النقطة التي تكون فيها قيمة $1/x$ مساوية للصفر) .

ويكون ميل الخط الناتج مساوياً $N \bar{a} V q$ (بالكيلو جول مول) ، وعند معرفة قيم q ، $\bar{a}$ يصبح بالإمكان التعرف على قيمة جهد السطح V كما بالشكل التالي :



علاقة طاقة التنشيط E بمقلوب سمك $(1/X)$ طبقة الاندماج

والمعادلة (45) تعتبر تقريبية، إذ أنها في القيم العالية للمجال الكهربائي F تتحول إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = N \cap \nu \exp \left(-\frac{W}{RT} \right) \sin \left(\frac{q \bar{a} F}{RT} \right) \quad \dots (47)$$

أما بالنسبة للقيم العالية لسمك طبقة الناتج (X) وعندما يكون المجال الكهربائي (F) صفرًا، تصبح المعادلة كما في :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\text{constant}}{xT} \exp \left(-\frac{W}{RT} \right) \quad \dots (48)$$

ولا يحدث الاندماج عادة بمعزل عن الامتزاز والابتزاز، وإن العمليات الثلاث تحدث دائماً معاً . وعندما تعتمد سرعة الامتزاز (r_a) على تركيز (c_x) أو ضغط الغاز فإنه يكون :

$$r_a = k c_x^\alpha c_s \quad \dots (49)$$

حيث α اعتمادية التركيز أو الضغط Pressure Dependence و c_s عدد المواقع الخالية في السنتمر المربع الواحد من السطح، k ثابت السرعة النوعي للامتزاز، ويعبر عن سرعة الابتزاز (r_d) كما في:

$$r_d = k' c_a \quad \dots (50)$$

حيث k' ثابت السرعة النوعي للامتزاز c_a تركيز الدقائق الممتزة على وحدة السطح . أما سرعة الاندماج (r_i) فإنها تعطي بـ :

$$r_i = k_i c_a \quad \dots (51)$$

وتجري عمليات الامتزاز والابتزاز والاندماج في آن واحد حتى يصل التفاعل إلى حالة اطراد، وعندئذ يكون :

$$r_a - (r_d + r_i) = k c_x^\alpha c_s - k' c_a - k_i c_a \quad \dots (51)$$

أو إنه عند تحقق حالة الاطراد يكون :

$$k c_x^\alpha - k' c_a - k_i c_a = 0 \quad \dots (52)$$

$$C_s = \frac{C_a (k' + k_i)}{k c_x^\alpha} \quad \dots (53) \quad \text{بحيث أن :}$$

وبإضافة المقدار C_a إلى طرفي المعادلة (53) ينتج أن :

$$C_a + C_s = N = \frac{C_a (k' + k_i)}{k c_x^\alpha} + C_a \quad \dots (54)$$

$$N = \frac{C_a (k' + k_i + k C_x^\alpha)}{k c_x^\alpha} \quad \dots (55)$$

$$C_a = \frac{N k C_x^\alpha}{k C_x^\alpha + k' + k_i} \quad \dots (56) \quad \text{بحيث أن :}$$

وبالتعويض عن C_a في المعادلة (53) نحصل على :

$$C_s = \frac{N (k' + k_i)}{k c_x^\alpha + k' + k_i} \quad \dots (57)$$

فإذا عبر عن السرعة العامة للتفاعل بـ r فإن :

$$r = r_a - r_d = k C_x^\alpha C_s - k' C_a \quad \dots (58)$$

وبالتعويض عن C_s و C_a من المعادلتين (56) و (53) وإعادة تنظيم

المعادلات الناتجة نحصل على :

$$r = \frac{k k_i N C_x^\alpha}{k c_x^\alpha + k' + k_i} \quad \dots (59)$$

وإذا كانت سرعة الاندماج أكبر من سرعتي الامتزاز والابتزاز

$$\text{فإن : } K_i > (k' + k c_x^\alpha) .$$

$$r = N k C_x^\alpha \quad \dots (60) \quad \text{ويكون :}$$

والمعادلة (60) تشير إلى أن الامتزاز يكون عندئذ الخطوة المقررة

للتفاعل . وعندما يكون :

$$k C_x^\alpha > (k' + k_i)$$

$$r = N k_i \quad \dots (61) \quad \text{فإن :}$$

ويكون الاندماج عندئذ الخطوة المقررة لسرعة التفاعل . وتتحقق الحالة

الموضحة بالمعادلة (60) في التراكيز أو الضغوط المنخفضة للمادة التي تعاني

الامتزاز، بينما تتحقق المعادلة (61) في التراكيز أو الضغوط العالية .

" الأسئلة "

- ١- تكلم بالتفصيل عن كلا من الامتزاز والاندماج .
- ٢- اشرح شرحاً وافياً أنواع السطوح المستعملة في تجارب الامتزاز .
- ٣- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
 - أ- المساحيق الصلبة .
 - ب- الأشرطة والاسلاك الفلزية أو المعدنية
 - ج- الرقوق الفلزية .
- ٤- اذكر مع الشرح الوافي طرق قياس الامتزاز .
- ٥- وضح العلاقة الوثيقة بين الامتزاز والاندماج . مبيناً ذلك الكترونياً .

٦- تكلم بالتفصيل عن حركات الاندماج .

الباب الرابع

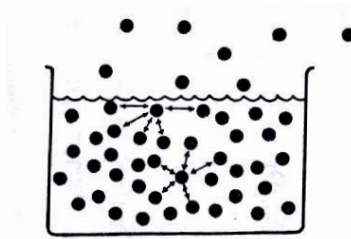
الامتزاز في المحاليل

الباب الرابع

"الامتزاز في المحاليل"

مقدمة :

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



قوي الفعل البيني لجزيئة سطح قياسيا بجزيئة داخل السائل

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

وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئات السائل لجزيئة السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئات البخار للجزيئة . ونتيجة لاختلاف 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 .

الشـد السطحي : Surface Tension :

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

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

ونجد أن سطح أي سائل يكون في حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أي بعد على السطح فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معاً، وتتناسب هذه القوة مع طول القطع .

وتسمى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشـد السطحي **Surface Tension** ويعبر عن الشد السطحي بالرمز γ ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة لأي بعد . وللشد السطحي نفس وحدات طاقة السطح ويعبر عنه بالجول على المتر المربع .

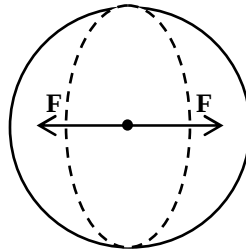
ونظراً للميل التلقائي لسطح سائل على التقلص فإنه يسلك كما لو كان غشاءً مطاطياً قابلاً للتمدد والتقلص . وهذا التشبيه يجب أن يستعمل بحذر لوجود

الفرق الواضح بين سطح سائل والغشاء المطاطي . فالشد في غشاء يزداد عادة بزيادة مساحته السطحية، بينما يكون الشد السطحي مقداراً ثابتاً .

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

ويترتب على وجود الشد السطحي عند سطح سائل موضوع في إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة **Concave Side** أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة **Convex Side** للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط على المؤثر في الجهة المقعرة حداً معيناً .

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



القوى داخل الفقاعة الكروية الشكل

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

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

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

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

وتتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الاتزان، بحيث أن :

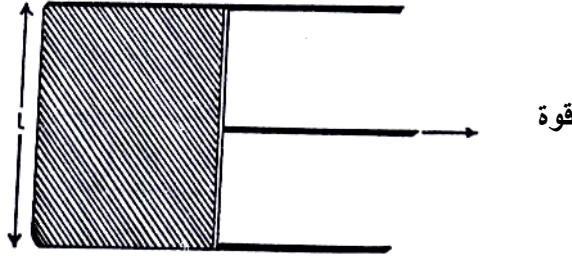
$$\Delta P = 2\gamma / r \quad \dots (3)$$

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

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

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

يمكن استخلاص تعريف للشد السطحي بالاستعانة بالشكل التالي الذي يمثل إطاراً من سلك معدني مرتب بشكل مكبس، ويستخدم المكبس لغرض تمديد غشاء من الصابون .



سلك مكبس وهو يدعم غشاء صابونيا

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

$$f = \gamma (2\ell) \quad \dots (4)$$

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

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

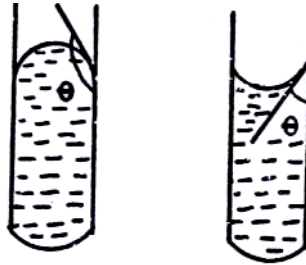
ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .

الخاصية الشعرية : Capillarity :-

وجد أن جزيئات سائل موضوع في أنبوب شعري تميل إلى الانجذاب نحو جدران الأنبوب، سيما بالنسبة للجزيئات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة

للماء الموضوع في أنبوب شعري . أي أن جزيئات السائل الواقعة على سطح الأنبوب والقريبة من الجدران تتجذب نحو الجدران أكثر من انجذابها نحو جزيئات السائل المحيطة بها من الجانب والأسفل .

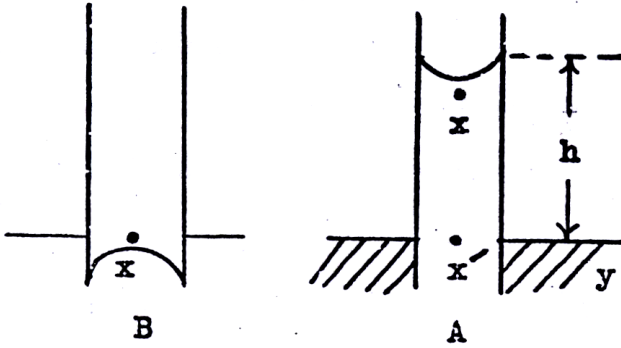
ولما كان سطح السائل يميل إلى التقصص بفعل الشد السطحي فإنه يترتب على هذا اقتصار هذا التقصص على جزيئات السطح البعيدة عن جدران الأنبوب الشعري . ونتيجة لانجذاب جزيئات سطح السائل نحو الداخل ولانجذاب جزيئات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوب فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج،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



وعندما ينعدم ميل جزيئات السائل كما في حالة الزئبق نحو جدران الأنبوب الشعري فإن سطح السائل يتحدب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزيئات السطح نحو جدران الأنبوب الذي يحتوي على السائل . وعند وجود ميل لجزيئات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبيل (Wet) الجدار ويكون تقعر السطح نحو البخار والهواء الملامس للسطح .

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

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



حيث يكون الضغط عند نقطة x الواقعة تحت السطح مباشرة (الشكل A) أقل مما في فضاء بخار الماء الواقع فوق التقرع مباشرة وذلك بمقدار $2\gamma / a$ حيث a نصف قطر الانحناء و γ الشد السطحي للسائل . أما عند نقطة y حيث يكون السطح أفقياً ويكون نصف قطر الانحناء 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 مما عند x فإن السائل يندفع نحو الأعلى في الأنبوب الشعري .

ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل في الأنبوب الشعري على ارتفاع h فوق سطح السائل في الإناء . ويكون الضغط عند x' مشابهاً للضغط عند y

بسبب عمود السائل فوق x' . والضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل h هو hgd باعتبار g عجلة الجاذبية الأرضية و d كثافة السائل . وهذا الضغط الهيدروستاتيكي يكافئ فرق الضغط بين x و y والبالغ $2\gamma / a$ ، أي أن :

$$hgd = 2\gamma / a \quad \dots (5)$$

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

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

$$a/r = \cos \theta \quad \dots (7)$$

حيث θ زاوية التماس **Contact Angle** المشار إليه سابقاً فإذا كان سطح السائل في أنبوب شعري زجاجي على شكل نصف كرة، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفراً تقريباً، ولذا فإن $\cos \theta = 1$ ، وبذا تكون المعادلة (5) كالآتي :

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd \quad \dots (8)$$

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

والسوائل التي لا تبلل جدران الأنبوب الشعري الزجاجي فإن سطحها يكون محدباً نحو الأعلى، ويكون الضغط في السائل تحت التحذب مباشرة أكبر مما فوق التحذب . ويميل مستوى مثل هذه السوائل إلى النزول إلى أقل من مستوى السائل المحيط به (الحالة **B** في الشكل السابق) .

والمعادلة (8) تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل في الأنابيب الشعرية . ويعبر h عندئذ عن مقدار انخفاض مستوى السائل في الأنبوب الشعري عن مستوى السائل المحيط به في الإناء .

ويلعب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الأنابيب الشعرية، وظواهر الصعود والنزول المرتبطة بالشد السطحي

تصنف في باب الخاصية الشعرية **Capillarity** أو الفعل الشعري **Capillary Action** .

وتستخدم عملية صعود سائل في أنبوب شعري لقياس الشد السطحي للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل (h) في الأنبوب الشعري المغمور في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوب الشعري (r) وعرفت كثافة السائل (d) فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي للسائل باستخدام العلاقة (8) .

ولغرض تقادي تقدير r واستعماله في المعادلة (8) فإنه تجري مقارنة ارتفاع سائل في أنبوب شعري بارتفاع سائل آخر قياس كالماء أو البنزين الذي يكون شده السطحي معلوماً فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شده السطحي γ هو h وكثافته بدرجة حرارة معينة هي d فإن :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{hd}{h_0d_0} \quad \dots (9)$$

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

وتستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة في تقدير الشد السطحي للسائل . إذ أن الكتلة m تتناسب مع الشد السطحي γ للسائل وتسمى هذه بطريقة وزن القطرة **Drop Weight Method** . وتقارن كتلة قطرة لسائل m_1 المراد إيجاد شده السطحي γ_1 بكتلة قطرة من سائل قياس m_2 الذي يعرف شده السطحي γ_2 عند نفس الظروف، حيث :

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

فإذا كان أحد السائلين قياساً كالماء أو البنزين فإن بالإمكان الاستعانة بشده السطحي وبكتلة قطرة منه في إيجاد الشد السطحي لسائل آخر، وذلك من معرفة

كتلة قطرة من هذا السائل . وهناك طريقة أخرى لقياس الشد السطحي تعتمد على الضغط اللازم لإحداث فقاعة عند نهاية أنبوب له نصف قطر معلوم ومغمور في السائل المراد قياس شده السطحي .

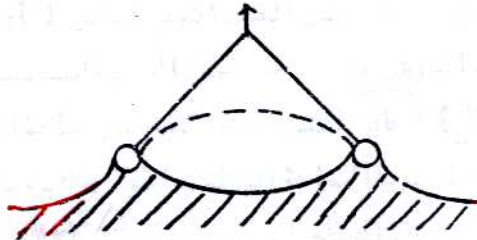
إن يزداد ضغط الهواء على قمة أنبوب له نصف قطر كبير نسبياً ومغمور في السائل المراد إيجاد شده السطحي γ^0 إلى عمق x حتى تتكون فقاعة عند نهاية الأنبوب المغمورة في السائل . وعندما يصبح نصف قطر الفقاعة المتكونة بقدر نصف قطر الأنبوب (r) فإن ضغط الهواء داخل الفقاعة يبلغ أقصاه ($P_{\max}$) وإن الفقاعة تتعرض عندئذ إلى الانفجار، فيكون :

$$P_{\max} = xgd + 2 \gamma / r \quad \dots (11)$$

والمقدار xgd في هذه المعادلة يعبر عن الضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل الذي يبلغ ارتفاعه x ، أما المقدار $2 \gamma / r$ فإنه يعبر عن زيادة الضغط في الجهة المقعرة من الفقاعة .

وتستخدم طريقة دونوي (du Nouy) لإيجاد الشد السطحي لسائل كما في الشكل التالي ويستخدم في هذه الطريقة سلك حلقي من البلاتين يبلغ قطره حوالي ستة سنتيمترات، ويركب بشكل أفقي على أحد ذراعي ميزان . تغمر الحلقة البلاتينية في السائل المراد قياس شده السطحي γ .

الي الميزان



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

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

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

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

شد السطح البيني : Interface Tension :-

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

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

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

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

وفي هذه الطريقة تملأ ماصة بالسائل الأكثر كثافة، وتغمر نهاية الماصة بعد ذلك في السائل الآخر ثم يسمح بعد ذلك بإسقاط بضعة قطرات من سائل

الماصة في السائل الآخر الموضوع داخل إناء . ويحسب معدل حجم القطرة من معرفة حجم السائل المتساقط من الماصة وعدد القطرات المتكونة .

ثم يحسب معدل وزن القطرة من معرفة كثافة السائلين d_1 و d_2 ومعدل حجم القطرة v من العلاقة $v (d_1 - d_2)$. وتستخدم بعد ذلك المعادلة (10) لحساب شد السطح البيني γ_{AB} كما في :

$$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_o} = \frac{v(d_1 - d_2)}{m_o} \quad \dots (12)$$

حيث m_o معدل كتلة قطرة من سائل قياس يعرف شدة السطح γ_o بدقة .

تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي :

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

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

$$\gamma (Mv)^{2/3} = a - kt \quad \dots (13)$$

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

$$0 = a - kt_c$$

$$a = kt_c \quad \dots (14) \quad \text{و أن :}$$

وبذلك تتحول المعادلة (13) إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t) \quad \dots (15)$$

وقد درس العالمان Ramsay و Shields معادلة Eotvos (المعادلة 15

و 13) وقاما بتعديلها إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - 6 - t) \quad \dots (16)$$

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

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

وتوصل فاندرفالز Van der waals إلى المعادلة التالية: $\gamma = \gamma^0 (1 - T / T_c)^n$ والدرجات الحرارية العادية والحرارة المستخدمة في هذه المعادلة تكون على المقياس المطلق . حيث تبلغ قيمة n حوالي (11 / 9) بالنسبة للسوائل العضوية، وتكون القيمة في حدود الواحد الصحيح بالنسبة للفلزات . كما استخدم العالم سوجن Sugden العلاقة التالية :

$$P_a = M\gamma^{1/4} / \Delta d \quad \dots (18)$$

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

الضغط البخاري للقطيرات ومعادلة كلفن :

The Vapour Pressure of Droplets and Kelvin Equation :-

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

$$dG = (dn) RT \ln P / P_0 \quad \dots (19)$$

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

$$\frac{Mdn}{d} = 4 \pi r^2 dr \quad \dots (20)$$

$$dr = \frac{M}{4 \pi r^2 d} dn \quad \dots (21)$$

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

$$dG = \gamma dA \quad \dots (22)$$

$$= \gamma [4 \pi (r + dr)^2 - 4 \pi r^2] \quad \dots (23)$$

$$= 8 \pi \gamma r dr \quad \dots (24)$$

وبالتعويض عن dr من المعادلة (21) فإننا نحصل على :

$$dG = 8 \pi \gamma r \frac{M}{4 \pi r^2 d} dn \quad \dots (25)$$

$$dG = \frac{2 \gamma M}{dr RT} dn \quad \dots (26)$$

وبمقارنة المعادلتين (١٩) و (٢٦) ينتج أن :

$$Dn RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \gamma M}{dr RT} dn \quad \dots (27)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma M}{drRT} \quad \text{أو أن : (28) ...}$$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة كلفن **Kelvin Equation** . وتربط هذه العلاقة الضغط البخاري **P** لقطيرة أو لمقدار صغير من سائل له سطح منحنى بالضغط البخاري للسائل نفسه . إن وجود **r** في مقام معادلة كلفن بين اعتماد الضغط البخاري للقطيرة على حجم القطيرة ولما كان $v = 1/d$ وباعتبار $Mv = V$ الحجم المولي، تصبح معادلة كلفن بالشكل التالي :

$$RT \ln (P / P_0) = 2 \gamma V / r \quad \text{... (29)}$$

ولقد وجد أنه بالنسبة للماء، يكون المقدار P / P^0 مساوياً **1.001** إذا كان نصف قطر القطيرة 10^{-4} سنتمتر وتصبح قيمة $1.001 P / P^0$ عندما يقل نصف قطر القطيرة إلى 10^{-5} سنتمتر، وأن P / P^0 يصل إلى **1.114** عندما يصغر نصف قطر القطيرة إلى حد 10^{-6} سنتمتر .

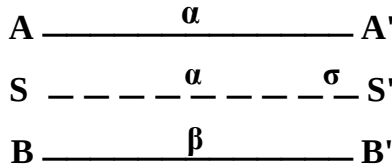
وقد تحققت الزيادة في الضغط البخاري للقطيرة نسبة إلى الضغط البخاري للسائل عملياً بالنسبة لسوائل كثيرة كالماء وثنائي بيوتيل الفثالات والزئبق وبعض السوائل الأخرى عندما يكون نصف قطر القطيرة في حدود 10^{-6} سنتمتر . وتفسر هذه النتيجة قدرة الأبخرة على التشبع الخارق **Supersaturation** .

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

صياغة جيبس لثيرموديناميك الامتزاز :

Gibbs Formulation of Thermodynamics of Adsorption :-

بتصور طورين α و β لسائل يلتقيان ببعضهما من خلال المنطقة المحصورة بين المتوازيين AA' و BB' بافتراض أن عدد مولات مكون مثل i في طور α هو n_i^α وفي طور β هو n_i^β . أما في منطقة التقاء الطورين، فإن تركيز المكون i سيتغير من التركيز الخاص بطور α عند AA' إلى التركيز المتعلق بطور β عند BB' .



والواقع أن سمك طبقة الالتقاء بين الطورين لا يتعدى عشرة أقطار جزيئية بسبب محدودية تأثير القوى العاملة بين الجزيئات . بفرض أن السطح SS' الموازي لكل من AA' و BB' يفصل بين الطورين α و β ، ويرمز لهذا الطور الفاصل بـ σ ولتكن مساحته A .

ولنفرض أن تغيراً عكوساً **Reversible** وطيفياً قد حدث في طاقة المنظومة مقداره dE يمكن كتابته :

$$dE = dE^\alpha + dE^\beta + dE^\sigma \quad \dots (30)$$

حيث عبر عن تغير الطاقة في المنظومة بدلالة التغيرات الطيفية التي تحدث في الأطوار α ، β و σ والتي تقدر بـ dE^α ، dE^β و dE^σ على التوالي ويمكن كتابته (بالاستعانة بالمعلومات الثيرموديناميكية) ما يلي :

$$dE = TdS^\alpha + \sum m_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + TdS^\beta + \sum m_i dn_i^\beta - P^\beta dV^\beta + TdS^\sigma + \sum m_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad \dots (31)$$

على اعتبار أن :

$$dE^a = TdS^a + \sum m_i dn_i^a - P^a dV^a \quad \dots (32)$$

$$dE^b = TdS^b + \sum m_i dn_i^b - P^b dV^b \quad \dots (33)$$

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum m_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad \dots (34)$$

حيث dS تغير الانتروبي و m_i الجهد الكيميائي (Chemical Potential) للمكون i ، γ الشد السطحي و dA تغير المساحة السطحية . فإذا افترضنا أن الطاقة والانتروبي تزدادان من صفر إلى قيمة معينة، وذلك عند ثبوت درجة الحرارة T والمساحة A وعدد مولات المكون i ، فإن المعادلة (34) تتحول إلى :

$$E^\sigma = TS^\sigma + \sum m_i n_i^\sigma + \gamma A \quad \dots (35)$$

وبتفاضل هذه المعادلة نحصل على :

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum m_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma dm_i + \gamma dA + Ad\gamma \quad \dots (36)$$

وبمقارنة المعادلتين (34) و (36) نحصل على :

$$0 = S^\sigma dT + \sum n_i^\sigma dm_i + Ad\gamma \quad \dots (37)$$

$$\Gamma^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad \dots (38) \quad \text{ولذا اعتبر أن :}$$

حيث Γ^σ كمية امتزاز المكون i على السطح الفاصل σ بدلالة عدد مولات المكون i على وحدة السطح . تصبح المعادلة (37) كما في :

$$d\gamma = -S^\sigma dT - \sum \Gamma^\sigma dm_i \quad \dots (39)$$

وإذا كانت المنظومة مؤلفة من مكونين (1) و (2) ، تصبح المعادلة (39) عند ثبوت درجة الحرارة بالشكل الآتي :

$$d\gamma = -\Gamma_1^\sigma dm_1 - \Gamma_2^\sigma dm_2 \quad \dots (40)$$

والواقع أن Γ_1^σ و Γ_2^σ قد جرى تعريفهما نسبة إلى سطح فاصل σ ، ويمكن جعل السطح الفاصل بشكل يجعل Γ_1^σ صفراً، وعندئذ يكون :

$$\Gamma_2^1 = -(\delta\gamma / \delta m_2)_T \quad \dots (41)$$

تسمى هذه بايزوثيرم جيبس النسبي (Relative Gibbs Isotherm) ويمكن لمحلل المثالي كتابة :

$$m_2 = m_2^0 + RT \ln a \quad \dots (42)$$

حيث a الفعالية ، m^0 الجهد الكيميائي القياس m الجهد الكيميائي عند فعالية المحلول المساوية a . ولذا تصبح المعادلة (41) بالنسبة لمحلل مثالي كما في :

$$\Gamma_2^1 = - \frac{a}{RT} \left(\frac{d\gamma}{da} \right) \quad \dots (43)$$

وعندما يكون المحلول مخففاً وعند تركيز C ، تصبح المعادلة :

$$\Gamma_2^1 = - \frac{C}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dC} \right) \quad \dots (44)$$

لاحظ العالم جيبس Gibbs أن تركيز مادة مذابة في سائل يمكن أن يكون على سطح السائل أكثر مما في داخل السائل . والعلاقة التيرموديناميكية التي تصف هذا السلوك معبر عنها بالمعادلتين (43) أو (44) التي تسمى بمعادلة جيبس (Gibbs Equation) .

و Γ_2 في المعادلة (43) أو (44) يعبر عن زيادة فعالية تركيز المذاب في وحدة الساحة من سطح السائل قياساً بداخل المحلول . ويعبر المقدار ($d\gamma / dC$) عن سرعة تزايد الشد السطحي للمحلل مع تزايد تركيز المادة المذابة . واستناداً إلى المعادلة (44) ، فإن المادة المذابة التي تقلل الشد السطحي للسائل، أي عندما يكون المقدار ($d\gamma / dC$) سالباً، فإن تركيز المادة المذابة يصبح أكبر في سطح السائل قياساً بداخل السائل .

إذ أن قيمة Γ تصبح عندئذ موجبة . وعموماً، فإن المادة التي تقلل الشد السطحي لسائل تميل إلى التجمع على سطح السائل أكثر من توزعها داخل السائل نفسه . وإذا وجدت مادة مذابة في مزيج سائلي لا يمتزجان أو يكون امتزاجهما

جزئياً، فإن المادة تتركز في السطح البيئي الذي يفصل بين السائلين أكثر من توزعه داخل أي من السائلين .

ويحدث ذلك إذا كانت المادة المذابة تقلل الشد السطحي البيئي **Interfacial Tension** لمزيج السائلين . ونستنتج من هذا أن امتزاز مادة على سطح سائل يتم فقط إذا كانت المادة تقلل من الشد السطحي للسائل، كما وأن امتزاز المادة على سطح بيئي في مزيج سائلين لا يمتزجان ببعضهما يتم إذا كانت المادة تقلل الشد السطحي البيئي لمزيج السائلين .

أما إذا كانت المادة المذابة تزيد من الشد السطحي لسائل، أو كانت تزيد من الشد السطحي البيئي لمزيج سائلين لا يمتزجان فإن تركيزه يكون أقل عند السطح أو عند السطح البيئي قياساً بتركيزه داخل المحلول، وإن قيمة Γ تكون عندئذ سالبة . وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز السالب **Negative Adsorption** .

وتصنف المواد المذابة من حيث خاصيتها الشعرية إلى صنفين :

الأولى : المواد الفعالة شعرياً (Capillary Active)

الثانية : والمواد غير الفعالة شعرياً (Capillary Nonactive)

وهذا التصنيف مبني على فعل المواد في الشد السطحي . فالمواد الفعالة شعرياً تشتمل على المواد التي تقلل الشد السطحي ، فالالكترولونات غير العضوية ، وأملاح الحوامض العضوية والقواعد ذات الأوزان الجزيئية القليلة وبعض المواد غير الالكتروليتية غير المتطايرة كالسكر والجلسرين ليست فعالة شعرياً بالنسبة للماء .

أما المواد المذابة كالاحماض العضوية والكحولات والاسترات والايثيرات والامينات والكيونونات تقلل الشد السطحي للماء وهي تعتبر من المواد الفعالة شعرياً . ويعتبر الصابون والمنظفات من مواد الصنف الأول ولها القدرة على خفض الشد السطحي للماء، ولذا فإنها تتجمع على السطوح البيئية، مثل سطوح دقاق الأوساخ فيسهل بذلك فصل هذه الدقائق في عملية الفصل .

تركيب وطبيعة أغشية السطح :

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

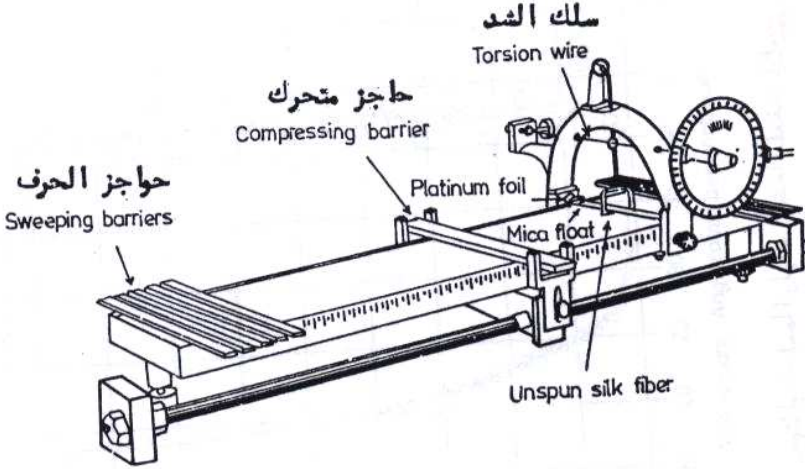
وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائي بين المجموعة وجزيئة الماء . أما السلسلة الهيدروكاربونية في جزيئة حامض الستيريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء المحيط بسطح الماء . وهكذا تنظم جزيئات حامض الستيريك فوق سطح الماء، بحيث تكون النهايات الهيدروكاربونية 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 هيدروكاربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء والواقع أن السلسلة الهيدروكاربونية للحامض تعيق ذوبان الحامض في الماء .

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

ولقد استخدم لنجامير (Lengmuir) ميزان السطح Surface Balance لدراسة أغشية السطوح . ولا يزال هذا الميزان بعد تطويره مستعملاً لدراسة هذه الظواهر، والشكل التالي يبين أهم تقاطيع ميزان السطح المطور .



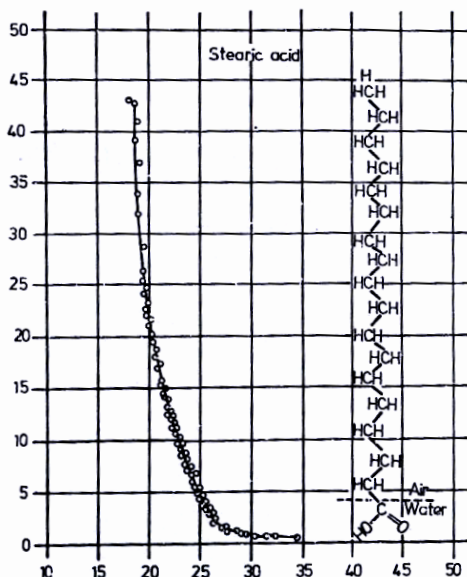
ويشتمل الميزان على حوض يملأ عادة بسائل كالماء . ولا بد أن يكون بحالة تامة النقاوة، ثم تنتشر على سطحه كمية معلومة من حامض الستيريك . يحضر الحامض المضاف على مساحة معينة من السطح تتحدد بحاجز ثابت **Fixed Barrier** وحاجز قابل للحركة **Movabable Barrier** يرتكزان على حافتين من حافات الحوض .

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

ويحرك الحاجز القابل للحركة تدريجياً باتجاه الحاجز الثابت، وتساعد هذه الحركة على رصد جزئيات حامض الستيريك المرتبطة بجزئيات الماء الواقعة على السطح، وتندفع جزئيات حامض الستيريك مع تزايد مقدار الرصد باتجاه الحاجز

الثابت وتسلب بذلك ضغطاً على قطعة المايكا وينعكس تأثير هذا الضغط في قيمة الشد في الجهاز المرتبط من خلال السلك بقطعة المايكا .

وهكذا فإن حركة جزيئات حامض الستيريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح، وزيادة رص جزيئات الحامض في هذا الغشاء . ترسم القوة أو الضغط التي يسجلها جهاز الشد مقابل مساحة السطح للجزيئة الواحدة في حامض الستيريك كما في الشكل التالي .



ضغط الغشاء مقابل المساحة والتوجه الجزيئي لحامض الستريك

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

وبلاحظ في الشكل تناقصاً طفيفاً في القوة التي يسجلها جهاز الشد مقابل التغير المحسوس في مساحة السطح للجزئية الواحدة . والعملية هذه تشتمل على زيادة رص الجزئيات لغرض تكوين غشاء متراس على سطح الماء . تبدأ القوة المسجلة على جهاز الشد بعد ذلك بالتزايد، وأن بداية الصعود على المنحني تشير إلى اكتمال تكوين غشاء السطح على الماء الموجود في الحوض .

أما التناقص القليل التالي نتيجة لزيادة القوة بمقدار كبير محسوس فإنه يعكس انضغاط الغشاء نفسه . والغشاء يحتمل قوة معينة ينهار في حالة اجتيازها، ويلاحظ هذا في الجزء الأعلى من المنحني في الشكل السابق ويمكن التثبيت من صحة هذه التفسيرات للتغيرات الملحوظة في منحني الشكل السابق .

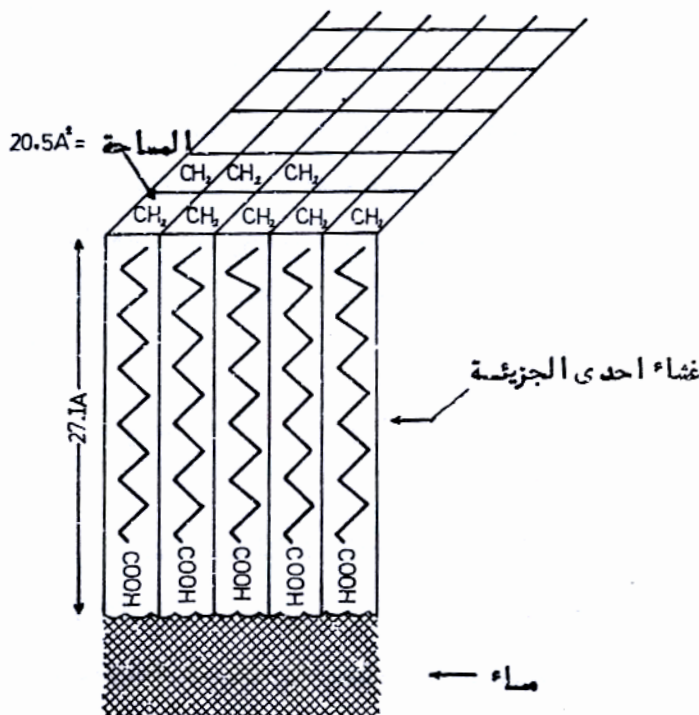
حيث وجد إن النقطة الأولى في التزايد المحسوس للقوة المسجلة على جهاز الشد تتناظر على المحور الأفقي إلى تكوين طبقة جزئية متكاملة من حامض الستيريك فوق سطح الماء . وقد وجد عملياً أن المساحة المناظرة لجزئية حامض الستيريك عند اكتمال تكوين الطبقة الجزئية على سطح الماء تساوي 20.5 انجستروم مربع، وهذه القيمة تتفق تماماً مع المساحة المقدرة بالطرق الأخرى لمقطع جزئية حامض الستيريك .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزئيات حامض الستيريك وهي مرتبة كما في الشكل التالي .

فإذا افترض أن الحجم الذي يشغله عدد أفوجادرو من جزئيات حامض الستيريك مكافئاً لحجم مول من سائل حامض الستيريك، فإن :

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

باعتبار M الوزن الجزيئي الجرامي (284) لحامض الستيريك و d



غشاء سطح احادي الجزيئة من حامض الستريك علي الماء

كثافة الحامض 0.85 جم / سم³ في درجة الحرارة العادية . وهكذا فإن حجم جزيئة واحدة من حامض الستريك :

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

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

$$(1.25) (17) = 21 \text{ Å}$$

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

$$550 / 21 = 26 \text{ Å}^2$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئي الجرامي 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 البيني أكثر مما في المحلول، وذلك تحقيقاً لما تنتبأ به معادلة جيبس . ويعني هذا إمتزاز المادة على السطح البيني أو سطح السائل . وقد يكون مقدار الامتزاز كافياً لتكوين غشاء على سطح السائل بسمك جزيئة على امتداد مساحة السطح .

إن مثل هذه الطبقة الأحادية الجزيئية على سطح السائل أو عند السطح بين سائلين تسلط ضغطاً π يسمى بضغط الغشاء **Film Pressure** تقدر كميته بالعلاقة :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad \dots (45)$$

حيث γ_0 الشد السطحي للسائل النقي و γ الشد السطحي للمحلول ، أي للسائل بعد إذابة مادة معينة فيه . ويكون هذا الضغط ذا بعدين **Two-Dimensional** أي أن تأثيره يقتصر على بعدين، وهما بعدى السطح ، بعكس الضغط العادي الذي تسلطه جزيئات غاز الذي يمتد تأثيره إلى ثلاثة أبعاد في الفضاء .

وتكون وحدة ضغط الغشاء π بدلالة النيوتن على المتر، بينما تكون وحدة الضغط لغاز هي النيوتن على المتر المربع . وقد لوحظ عند شرح ميزان لجمامير كان هذا الضغط يؤثر على قطعة المايكا العائمة على سطح الماء ، وإن هذا الضغط كان يقاس بدلالة القوة المسجلة على جهاز معين مرتبط بالميزان .

ويمكن إهمال التفاعلات التي قد تحدث بين دقائق المادة المذابة بالنسبة للمحاليل المخففة وبصورة خاصة عندما تكون المادة المذابة غير الألكتروليزية . وقد وجد أن مقدار التغير في الشد السطحي لمثل هذه المحاليل يرتبط خطياً مع تركيز C المحلول كما يلي :

$$\gamma_0 - \gamma = bC \quad \dots (46)$$

وبربط العلاقتين (45) و (46) يتضح أن :

$$\pi = bC \quad \dots (47)$$

ويمكن كتابة معادلة جيبس (44) كما يلي :

$$- (d\gamma / dC) = \Gamma RT / C \quad \dots (48)$$

وقد أهملت في هذه المعادلة الرموز التي توضع عادة على المقدار Γ وذلك لغرض التبسيط . وبمقارنة المعادلتين (47) و (48) فإن :

$$- (d\gamma / dC) = b \quad \dots (49)$$

$$b = \Gamma RT / C \quad \text{بحيث أن :} \quad \dots (50)$$

أو أنه بعد التعويض في المعادلة (47) يكون :

$$\pi = \Gamma RT \quad \dots (51)$$

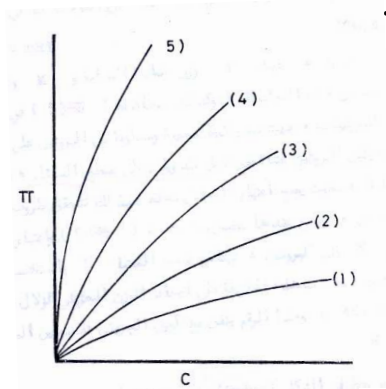
وإذا اعتبر Γ هو حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة في وحدة السطح، وعندما تكون كمية المذاب مولاً واحداً فإن $\Gamma = 1 / A$ حيث A مساحة السطح أي أن :

$$\pi A = RT \quad \dots (52)$$

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

ونستنتج من المعادلة السابقة أن غشاء السطح المتكون على سطح سائل في المحاليل المخففة يخضع لمعادلة الحالة **State Equation** المعبرة عن غاز مثالي على بعدين **Two-Dimensional Ideal Gas** ويبين الشكل

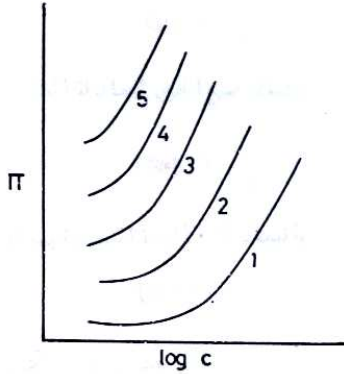
التالي تزايد ضغط الغشاء بالنسبة لسلسلة من محاليل الكحولات المائية مع تزايد تركيز C للكحولات .



علاقة ضغط الغشاء بالتركيز بالنسبة لكحولات ذائبة بالماء

- ١- الكحول البيوثيلي ٢- الكحول الأميلي ٣- الكحول الهكسيلي
٤- الكحول الهبتيلي ٥- الكحول الأوكتيلي

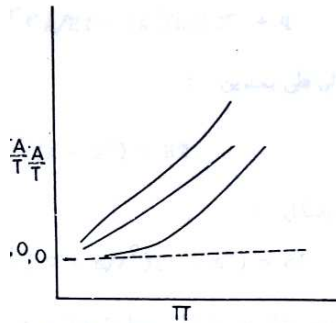
والشكل التالي يبين علاقة ضغط الغشاء بـ $\log c$ لنفس الكحولات .



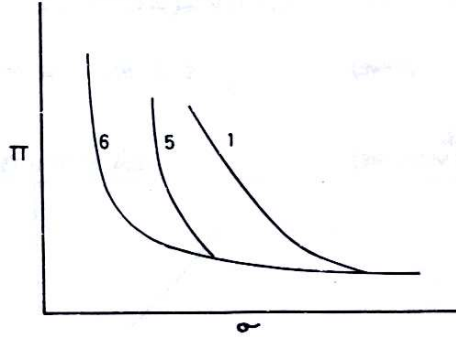
أما الشكل التالي فإنه يبين تغير ضغط الغشاء مع المقدار $\pi A / RT$. ويمكن كتابة المعادلة (52) بالنسبة لجزيئة واحدة كما يلي :

$$\pi \sigma = kT$$

... (53)



حيث σ تشير هنا إلى المساحة التي تشغلها الجزيئة الواحدة في غشاء السطح أما A فكانت تشير إلى المساحة التي تنتج من مول واحد من الجزيئات في غشاء السطح . ويبين الشكل التالي علاقة الضغط π بـ σ .



ويمكن كتابة المعادلة (52) بالنسبة لـ n من المولات كما في :

$$\pi A = nRT \quad \dots (54)$$

ولما كان $n = W / M$ ، حيث W وزن المادة المذابة و M وزنها الجزيئي فإنه يفاد من هذه المعادلة، وكذلك المعادلة (53) في تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات، حيث تنتشر كمية صغيرة ومعلومة من البروتين على سطح سائل، بحيث يكون البروتين غشاء غير قابل للذوبان على سطح السائل .

فإذا كان وزن البروتين قليلاً، بحيث يصبح اعتبار المحلول مخففاً، وبذلك تتحقق ظروف الغاز المثالي على بعدين، ويصح عندها تطبيق المعادلة (54) واعتبار A مساحة غشاء السطح و W وزن البروتين ، ويقاس ضغط الغشاء π باستخدام ميزان السطح، وقد ساعدت هذه النظرية على إيجاد الوزن الجزيئي لزال البيض والبالغ 40.000 ، وهذا الرقم يتفق مع الوزن الجزيئي للألبومين المستخرج الطرق الأخرى .

ويلاحظ في الشكل السابق 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 π مما يدل على الحيود عن السلوك المثالي .
حيث إن سلوك غشاء السطح كغاز مثالي ذي بعدين يكون فقط في القيم المنخفضة للضغط π حتى تقترب القيمة من الصفر .

ويحدد السلوك الغازي لغشاء السطح عن المثالية بتزايد ضغط السطح π .
والأشكال المبينة في الشكل السابق نتيجة رسم علاقة π مع σ شبيهة بسلوك الغازات في الضغوط العالية والدرجات الحرارية التي تزيد على الدرجة الحرجة .
وهذا الشبه يتيح صياغة العلاقة التالية بالنسبة للسلوك غير المثالي :
$$\pi (A - A^0) = qET \quad \dots (55)$$

باعتبار A^0 له مفهوم المساحة المستتناة للمول الواحد وأن q مقياس لقوى التجاذب . ويمكن كتابة هذه المعادلة كما في :

$$\pi A / RT = (A^0 / RT) \pi + q \quad \dots (56)$$

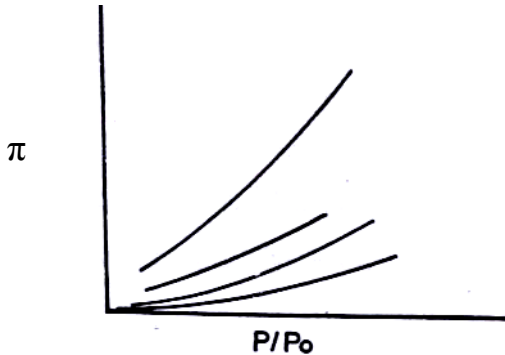
وهناك صيغ أخرى لمعادلة الغاز غير المثالي على بعدين :

$$\pi (A - A^0) = RT \quad \dots (57)$$

والمعادلة التالية الشبيهة بمعادلة فاندرفال :

$$(\pi + a / A^2) (A - A^0) = RT \quad \dots (58)$$

وقد يحدث الامتزاز على سطح سائل من الحالة البخارية بدلاً من المحلول . ويبين الشكل التالي تزايد قيم π ، أو انخفاض الشد السطحي، عند تعويض الماء في أبخرة الهيدروكربونات .

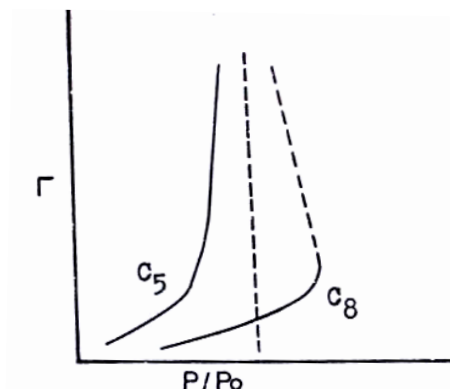


وبفرض أن P^0 ضغط البخار المشبع للهيدروكربون السائل و P ضغط البخار المناظر للشد السطحي γ . ويمكن على هذا الأساس التعبير عن معادلة كيبز بدلالة العلاقة :

$$- d \gamma = d \pi = \Gamma RT d \ln P \quad \dots (59)$$

$$\Gamma = (1 / RT) d \pi / d \ln p \quad \dots (60) \quad \text{وأن :}$$

والشكل التالي يبين ازدياد ضغط السطح وانخفاض الشد السطحي للماء في 15° مئوية بسبب امتزاز هيدروكربونات مختلفة على سطحه ويمكن كذلك رسم المعلومات بدلالة علاقة Γ مقابل P/P_0 كما في الشكل التالي :



أيزوثيرم الامتزاز للبنتان والاوكتان في ١٥° مئوية

الامتزاز الكروموتوجرافي :

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

كما وجد أن الحزمة الملونة تتحلل إلى سلسلة من الحزم وتتحرك الحزم هذه نحو أسفل العمود بسرعة مختلفة . والصبغة

الكلوروفيلية تشتمل على عدة مكونات ، وأن كل مكون من هذه المكونات بسبب حزمة خاصة به، ويمكن استخلاصها بصورة نقية ، وذلك بطريقة قطع العمود إلى عدة مقاطع واستخلاص الحزمة من المقطع المناسب لمادة العمود .

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

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

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

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

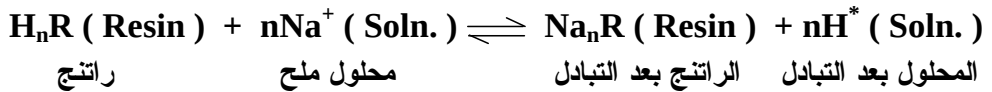
راتنجات التبادل الأيوني : Ion Exchange Resins :-

عرف منذ القدم بأن التراب وبعض المواد المعدنية كالزئوليت Zeolites لها القدرة على تبادل بعض كاتيوناتها مع كاتيونات موجودة في المحاليل . والراتنجات المخلقة Synthetic Resins هي بوليمرات عضوية وتشتمل على مجاميع حامضية مثل -COOH ، $\text{-SO}_2\text{H}$ و -OH لها القدرة على التبادل الكاتيوني Cationic Exchange .

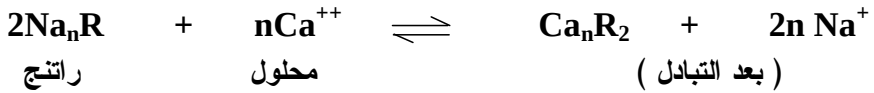
وإذا احتوى البوليمر على مجموعة قاعدية مثل -NR_2 ، فيصبح عندئذ بمقدوره تبادل أنيوناته مع أنيونات موجودة في المحلول . وراتنج التبادل الكاتيوني Cation Exchange Resin يحتوي على عدد من أيونات الهيدروجين القابلة للتبادل مع الكاتيونات، وترتبط أيونات الهيدروجين بالمادة الراتنجية عن طريق الامتزاز .

وعند وضع المادة الراتنجية في محلول ملح، فإن بعض أيونات الهيدروجين للراتنج ستدخل المحلول، وبالمقابل فإن كميات مكافئة كهربائياً من حيث كمية الشحنات من كاتيونات الملح في المحلول سيتم امتزازها من قبل المادة الراتنجية . وعملية التبادل الأيوني تعتبر كيميائياً عكسية Reversible .

ويعبر في المعادلة التالية عن تبادل أيونات الهيدروجين لراتنج مع أيونات الصوديوم في محلول ملح كما في :



وتجري عملية التبادل حتى يتحقق الاتزان بين الراتنج والمحلول، كما ويمكن للراتنج الذي يحتوي على أيونات صوديوم التبادل مع أيونات أخرى مثل أيونات الكالسيوم :



ويكون عدد أيونات الكالسيوم التي تعاني الامتزاز على الراتنج بقدر نصف عدد أيونات الصوديوم المزاحة من الراتنج وبحيث يتحقق التعادل الكهربائي في النظام .

وتعتمد قابلية أية مادة راتنجية على امتزاز كاتيونات مختلفة على شحنة وحجم الكاتيونات الموجودة في المحلول المائي . ويزداد الامتزاز مع زيادة شحنة الأيون، ويقل مع زيادة حجم الأيون .

ولقد استخدمت طريقة التبادل الأيوني لفصل سلسلة الفلزات الارضية النادرة التي يصعب فصلها بالطريقة الأخرى .

وطريقة التبادل الأيوني شبيهة إلى حد كبير بطريقة الفصل الكروموتوغرافي، والفرق الأساسي بين الطريقتين يكمن في إمكان وصف عمليات الامتزاز **Adsorption** والابتزاز **Desorption** بدلالة الاتزان الكيميائي . والمحلول الذي يشتمل على مزيج الأملاح الفلزية يسكب عادة في عمود مملوء بدقائق راتنج التبادل الأيوني .

" الأسئلة "

- ١- بين بالشرح مع الاستعانة بالرسم قوي الفعل البيئي لجزيئة سطح قياساً بجزيئه داخل السائل ؟
- ٢- وضح مفهوم الشد السطحي ثم بين قوة الشد السطحي عند سطح السائل مبيناً القوي داخل الفقاعة الكروية الشكل ثم استنتج القوي عند السطح عند بلوغ الاتزان ؟
- ٣- بين ما يحدث عند وجود اطار من سلك معدني مرتب بشكل مكبس ، ويستخدم المكبس بهدف تحديد غشاء من الصابون ، ثم استنتج ثابت الشد السطحي ؟
- ٤- اشرح شرحاً وافياً الخاصية الشعرية ، مع الاستعانة بالرسم ، ومتي يحدث البلل ، ثم بين كيف يكون سطح السائل داخل الأنبوبة الشعرية منحنيّاً الي أعلى أو الي أسفل ؟
- ٥- وضح مع الشرح والرسم كيف نصل الي المعادلة التالية : $\gamma = \frac{1}{2} h g d r$
- ٦- " يغلب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الانابيب الشعرية " اشرح هذه العبارة مبيناً كيف يمكن ايجاد الشد السطحي لسائل مجهول بمعلومية سائل آخر ؟
- ٧- " يقل شد السطح البيئي كلما قل التجاذب بين جزيئات السائلين عند سطح الالتقاء ببعضها " اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً .
- ٨- يقل الشد السطحي لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وهناك علاقة بين دالة السطح المولالية ودرجة الحرارة ، وهي مبنية علي فكرة الحالات المتناظرة " وضح ذلك مستعيناً بالمعادلات .
- ٩- تكلم بالتفصيل عن الضغط البخاري للقطيرات ومعادلة كلن ؟
- ١٠- مستعينا بالمعادلات الرياضية وضح صياغة جبس للثيرموديناميك الامتزاج مع استنتاج ايزوثيرم جبس النسبي ومعادلة جبس .

- ١١- تكلم عن تركيب وطبيعة أغشية السطح ، ثم اشرح ميزان السطح الذي يستخدم لدراسة أغشية السطوح .
- ١٢- أكتب مذكرات علمية وإفية عن كل مما يأتي :
- أ- ضغط الغشاء والقوانين الغازية .
- ب- الامتزاز الكروموتوجرافي .
- ج- راتنجات التبادل الأيوني .

الباب الخامس

طرق دراسة الامتزاز

الباب الخامس

" طرق دراسة الامتزاز "

دراسة الامتزاز باستخدام الطرق الطيفية والبصرية :

بالرغم من أهمية تقدير الدوال الثيرموديناميكية في تطوير مفهومها لعملية الامتزاز، فإن مثل هذه القياسات ظلت غير قادرة على تزويدنا بالمعلومات الكافية التي تخص نوع الرابطة التي تنشأ بين سطح مادة صلبه والدقائق الممتزة عليه . وإن مثل هذا العجز في الحصول على المعلومات التي تخص الارتباط الحاصل في عملية الامتزاز الذي دعا إلى أجزاء قياسات مباشرة لتغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الامتزاز وللدقائق الممتزة عليه عسى أن تنفع مثل هذه القياسات في الحصول على المعلومات المنشودة .

والواقع أن الطرق الطيفية والبصرية تعتبر مهمة في متابعة التغيرات الكيميائية والفيزيائية المصاحبة لعملية الامتزاز، ولذا سيتم التطرق في هذا الموضوع إلى أهم الطرق الطيفية المستخدمة حالياً لدراسة طبيعة الامتزاز .

أولاً : الدراسة باستخدام طيف تحت الحمراء :-

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

وتفيد هذه المعلومات بالتالي في تفهم طبيعة الرابطة في معقد الامتزاز Adsorption Complex . والأكثر من هذا، فإن مطياف تحت الحمراء يمكن أن

يكون أداة مفيدة في التمييز بين الامتزاز الطبيعي والامتزاز الكيميائي . كما أن ظهور حزم جديدة في طيف الامتزاز دليل على حدوث الامتزاز الكيميائي، إلا أن عدم ظهور مثل هذه الحزم قد لا يشير إلى حدوث الامتزاز الطبيعي .

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

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

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

وقد حلت هذه المشكلة من خلال استعمال أوكسيد المغنسيوم في عمل شبك النفاذ إذ بإمكان أوكسيد المغنسيوم الالتحام بسهولة بزجاج الصودا العادي ، ومن

خلال بعض المواد الوسطية بزجاج البايركس وغيره من أنواع الزجاج .

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

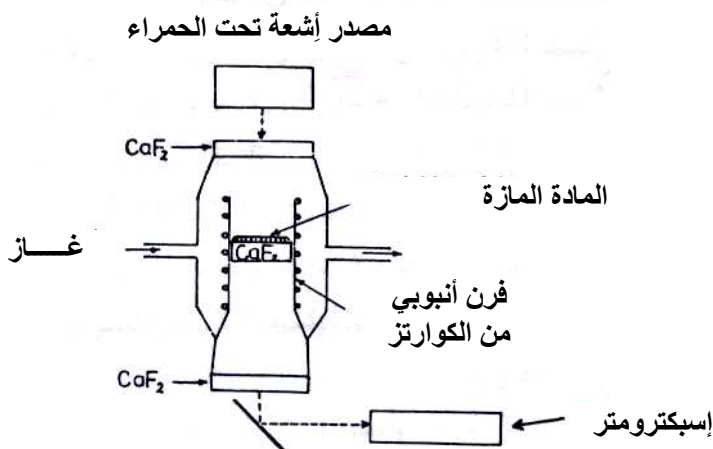
(أ) الدقائق الناعمة، أو حوامل السطوح .

(ب) الأقراص .

(ج) الرقوق الفلزية .

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

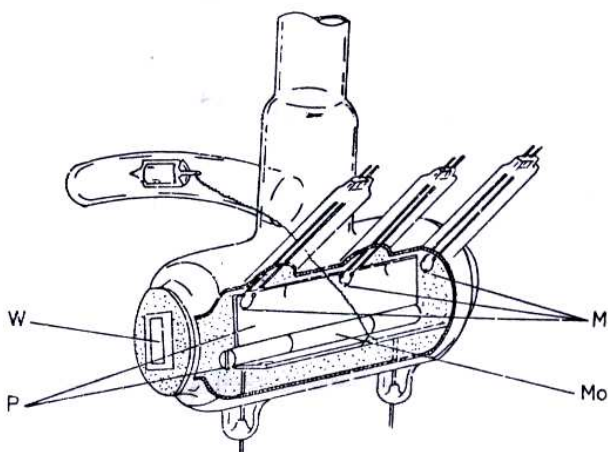
وأتاح هذا الرابط المعلومات المستفادة من دراسة طيف تحت الحمراء على المواد المسندة بمعقد الامتزاز لوحده دون تداخل من الحامل . وكانت الخلية المستخدمة في القياسات كما في الشكل التالي .



خلية لقياس أطياف تحت الحمراء عند امتزاز الغازات علي السطوح

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

واستخدم الباحثون أسلوب الانعكاس المضاعف باستخدام الخلية الموضحة في الشكل التالي .

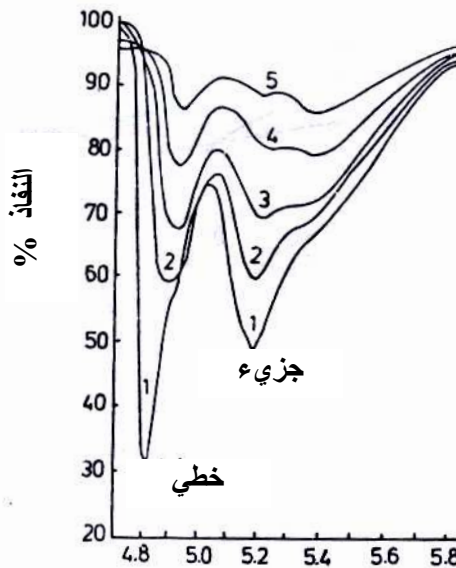


خلية انعكاس لتسجيل أطياف تحت الحمراء للغازات الممتازة علي الرقوق الفلزية .
 Mo مفصل من الموليديوم ، M سلك فلز للتبخير لغرض تحضير رق الفلز ،
 W شبك مايكا ، P اللوح الذي يتم عليه الترسيب

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

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

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



طيف الامتصاص للنظام المشتمل علي امتزاز CO
علي Ni-SiO_2 كدالة للتغطية

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

طيف الامتصاص كما في المنحني (3) بعد (2.5) ساعة من التفريغ عند ضغط 10^{-4} تور .

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

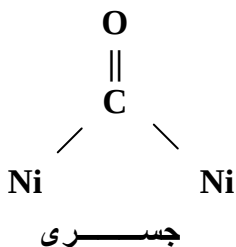
ويمكن ربط حزم الامتصاص في الشكل السابق باهتزازات الرابطة C-O . وتمتاز جزيئة أحادي أكسيد الكربون بنهاية امتصاص عليًا **Absorption Maximum** عند طول موجي 4.67 مايكرومتر (μm) بسبب اهتزاز الرابطة في الجزيئة الحرة . ويظهر طيف الامتصاص في الجزيئة الحرة كمزدوج عند 4.6 و 4.72 مايكرومتر بسبب الدوران المركب للجزيئة .

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

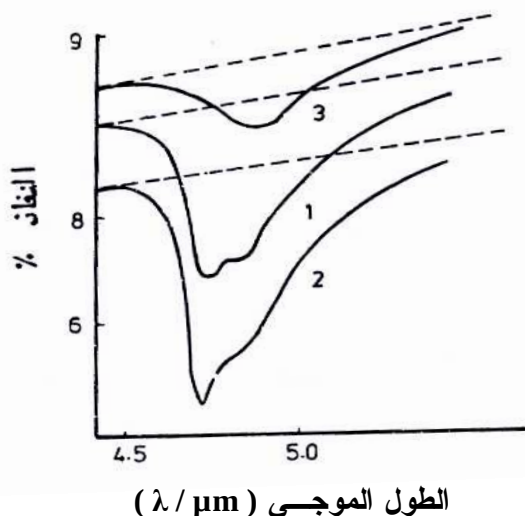
ويلاحظ في الشكل نهايتي صغرى للنفاذ احدهما عند طول موجي أعلى والأخرى عند طول موجي أقل من (5) مايكرومتر . والنهاية الأولى تتناظر تكوين رابطة بين جزيئة CO وذرة واحدة من الفلز . أما النهاية الثانية المقابلة للطول الموجي الأقل فإنها تتناظر تكوين رابطة بين جزيئة CO وذرتين من الفلز .

ويطلق على الامتزاز الناجم من الارتباط بذرة واحدة من الفلز بـ "الخطي" **Linear** وعلى الامتزاز من النوع الأخير بـ " الجسري " **Bridged** . وعمومًا

فإن ظهور حزم امتصاص متعددة لدليل على وجود جزيئات ممتزة مرتبطة بأشكال مختلفة بالمواقع السطحية كما يلي :



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

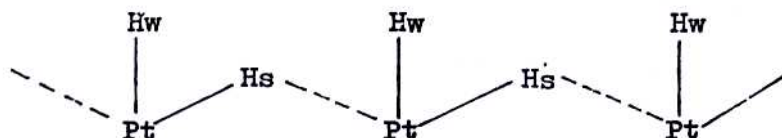


طيف تحت الحمراء للهيدروجين الممتز على البلاتين

- المنحني (١) عند ضغط هيدروجيني ٧٠٠ تور ودرجة ٣٥ ° م
- المنحني (٢) عند ضغط هيدروجيني ٧٠٠ تور ودرجة ٥٠ ° م
- المنحني (٣) عند ضغط هيدروجيني ٧٠٠ تور ودرجة -٥٠ ° م

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

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



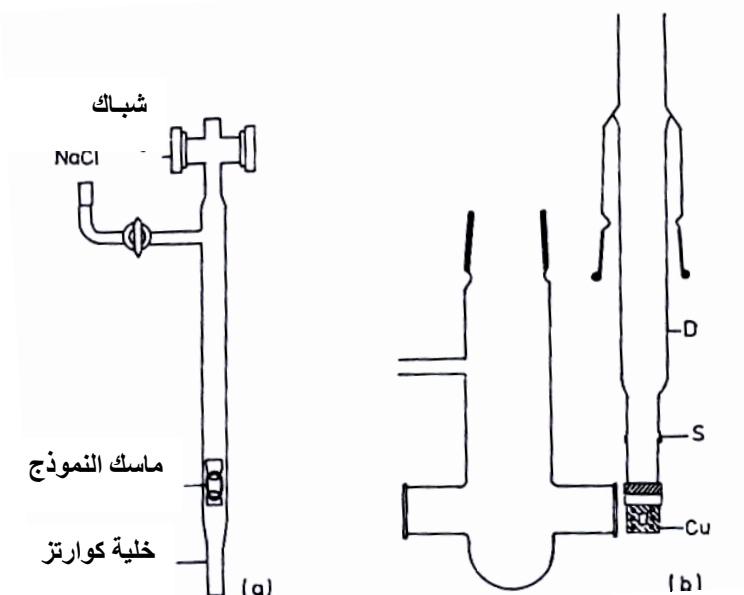
ثانياً : الدراسة باستخدام الأشعة فوق البنفسجية :

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

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

ولقد وصف أحد العلماء خلية امتزاز تصلح للاستعمال باستخدام الأشعة فوق الحمراء وفوق البنفسجية في وقت واحد . ويبين الشكل التالي المادة المستخدمة

كسطح امتزاز وهي بشكل كتلة قابلة للحركة نحو الأعلى والأسفل، والتي يمكن تسخينها واختزلها وتفرغها إلى ضغوط منخفضة كما يلي :



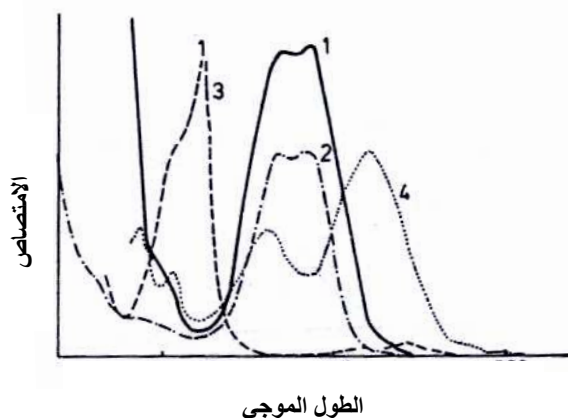
(a) خلايا الامتزاز لتسجيل أطياف فوق البنفسجية

(b) خلية لقياس تأثير درجة الحرارة على أطياف الامتزاز فوق البنفسجية

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

ويتم تفسير طيف الامتصاص لطور امتزاز وذلك بالمقارنة بطيف معروف . ولتوضيح ذلك لابد من الإشارة إلى الدراسة التي تمت لامتزاز ثلاثي فنيل الميثان على بعض العوامل المساعدة . فالمنحني (1) في الشكل التالي يبين طيف الامتصاص لثلاثي فنيل الميثان الممتز على سطح الألومنيا - السليكا وهو

على نفس نمط المنحني (2) المستحصل لثلاثي فنيل الكربونيل المذاب في حامض الكبريتيك المركز .



أطياف الامتصاص لـ :

- (١) ثلاثي فينيل الميثان $(C_6H_5)_3 CH$ الممتز علي سليكا - الألومينا .
- (٢) $(C_6H_5)_3 COH$ في حامض الكبريتيك المركز .
- (٣) $(C_6H_5)_3 C$ في الايثر .
- (٤) $(C_6H_5)_3 C^+$

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

ثالثاً : الدراسة باستخدام الرنين النووي المغناطيسي :

يمكن دراسة الحالة الممتزة على سطح باستخدام جهاز الرنين النووي المغناطيسي (NMR) . فالرابطة التي تتكون عند الامتزاز تسبب إزاحة (Shift) تردد الرنين (Resonance Frequency) الخاص بالجزيئة الحرة إلى تردد

الجزئية المتميزة . ويعبر مقدار التحول في التردد عن نوع ومقدار الرابطة المتكونة في عملية الامتزاز .

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

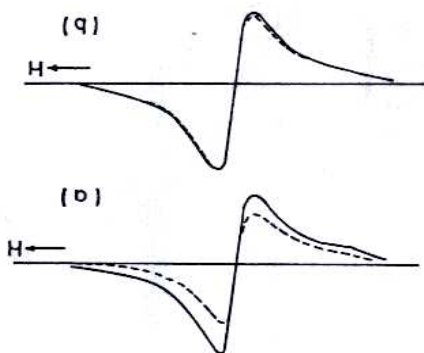
ونحن نعلم أن الضعف في قوة الرابطة لطور الامتزاز ينعكس في التغير النسبي لتردد الرنين . ويزداد عرض الخطوط في إشارة Signal الرنين القوي المغناطيسي نتيجة التفاعل مع سطح الامتزاز . ويزداد مثل هذا التأثير مع ازدياد الإعاقة في حركة الجزيئات المتميزة وباشتداد التفاعل المغناطيسي مع الشوائب البارامغناطيسية في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

رابعاً : الدراسة باستخدام رنين البرم الالكتروني :-

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

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

ويبين الشكل التالي إشارة ESR للنكل بالسليكا $\text{Ni} - \text{SiO}_2$ وتبدو كخط مستمر، وكذلك الإشارات الناتجة بعد امتزاز الهيدروجين الحالة a والنروجين الحالة b وتبدو كخطوط متقطعة . Broken Lines



إشارة ESR مستحصلة من العامل المساعد Ni-SiO_2 في درجة ٢٥ م

(a) عند ضغط هيدروجين ٤٥٠ تور (الخط المنقط)

(b) عند ضغط ميتروجين ٣٥٠ تور (خط منقط)

الخطوط المستمرة تعبر عن الإشارات المستحصلة بعد التفريغ .

فالهيدروجين يبدو من الشكل بأنه يترك تأثيراً واضحاً بعكس النروجين الذي لا يسبب أي تغيير في الإشارة . وتدل هذه الاستنتاجات بأن الهيدروجين يعاني امتزازاً كيميائياً على النكل المحمول على السليكا، بينما يكون امتزاز النروجين على مثل هذا السطح من النوع الطبيعي الضعيف .

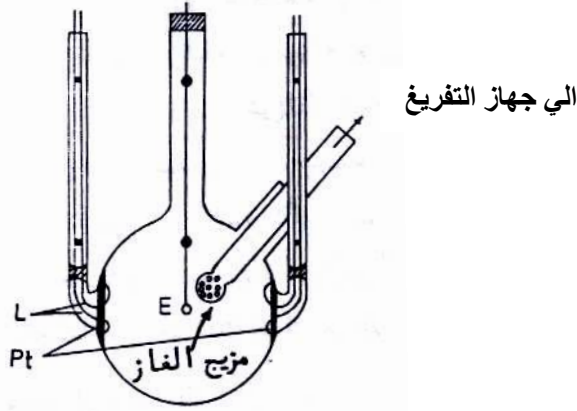
خامساً : استخدام الطريقة البصرية لدراسة الامتزاز :

ذكرنا فيما سبق الطرق الطيفية التي تشتمل على امتصاص الإشعاعات الالكرومغناطيسية من قبل طور الامتزاز . وتقيد هذه الطرق في الحصول على معلومات تخص طبيعة الرابطة المتكونة في طور الامتزاز . وقد استخدمت في السنين الأخيرة طريقة بصرية تدعى الاليسومتريّة (Ellipsometry) لدراسة الامتزاز .

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

قياسات التوصيل الكهربائي في عملية الامتزاز :

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



إناء التفاعل لغرض متابعة تغيرات المقاومة الكهربائية

لرق فلزي في عملية الامتزاز

وتقاس المقاومة الكهربائية بين حلقتي بلاتين تتصلان بالجدران الداخلية لإناء التفاعل وبالرق الفلزي الذي يغطي الجدران (Pt في الشكل) . وتتصل كل حلقة بلاتين بسلكين (L) يتصلان بجهاز قياس المقاومة الكهربائية . ويتصل بإناء التفاعل أنبوب يتصل بجهاز التفريغ من جهة وبمجموعة ثقوب في نهايته الأخرى . وتعمل هذه الثقوب على توزيع جزيئات الغاز التي تمر من خلالها وتوجيهها إلى عموم سطح الرق الفلزي .

أنواع الرقوق الفلزية المستخدمة في قياسات التوصيل الكهربائي :

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

النوع الأول : ويمتاز برقة متناهية وبتركيب شبيه بالجزر . ويلعب تأثير النفق (Tunnel Effect) دوراً مهماً في قابلية هذا النوع من الرقوق على التوصيل الكهربائي .

النوع الثاني : ويكون شبيهاً في خواصه بالفلز الصلب العادي . ويعتمد التوصيل النوعي لهذا النوع على سمك الرق الفلزي بسبب ما يسمى " تأثير المسار الحر " (Free Path Effect) .

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

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

حيث m كتلة الإلكترون، W_F طاقة مستوى فيرمي، n عدد الكترونات التوصيل في السنتيمتر المكعب من الفلز، e شحنة الإلكترون، ℓ_0 معدل المسار الحر لالكترونات التوصيل وقد عدلت هذه المعادلة لغرض إيجاد المقاومة النوعية ρ في أية درجة حرارة بالنسبة لرق فلزي سمكه d باستخدام العلاقة :

$$\rho = \rho_0 f(\ell_0 / d) \quad \dots (2)$$

وتتغير المقاومة الكهربائية لأي فلز عند امتزاز مادة معينة على سطحه . ولكي يكون مقدار التغير في المقاومة الكهربائية ملحوظاً جرت العادة على تحضير

الفلز على هيئة رق بمساحة سطحية واسعة قياسًا إلى سمكه كي يكون بمقدوره امتزاز كمية كبيرة من مادة على سطحه . ويعني هذا أن قياسات المقاومة الكهربائية في تجارب الامتزاز تستلزم جعل الفلز رق واسع المساحة .

وتتغير المقاومة الكهربائية للرق الفلزي عقب تحضيره في نفس درجة حرارة التحضير بسبب حركة الذرات القلقة فيه إلى مواقع أكثر استقرارًا . وقد عرفت هذه الظاهرية بالتبلد **Sintering** . ولابد أن يكون الفلز المستخدم في تجارب قياس المقاومة مستقرًا كي تبقى مساحته السطحية ثابتة أثناء قياسات المقاومة الكهربائية .

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

$$R = \frac{A f (\ell_0 / d)}{n \ell_0 d} \quad \dots (3)$$

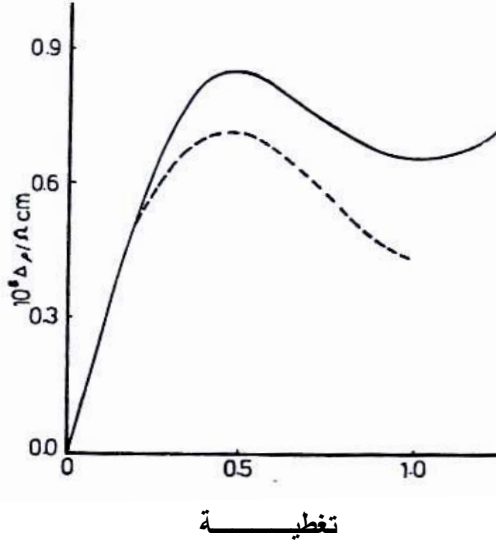
حيث ℓ_0 هو معدل المسار الحر لالالكترونات حزمة التوصيل في ارق الفلزي ويشير **f** إلى الدالة . فالمقاومة **R** كما يبدو من هذه المعادلة هي حصيلة المتغيرات المختلفة التي تشتمل عليها المعادلة . ويعبر عن المقاومة النوعية ρ للفلز النقي عند تغطية منخفضة لسطحه بالمادة الممتزة بدلالة العلاقة :

$$\rho = \rho_F + \Delta\rho \quad \dots (4)$$

حيث ρ_F المقاومة النوعية للرق الفلزي النقي و $\Delta\rho$ هو تغير المقاومة النوعية الناجم عن امتزاز المادة على سطح الفلز .

$$\Delta\rho = k n_s / d \quad \dots (5) \quad \text{وقد وجد أن :}$$

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



تغير المقاومة النوعية $\Delta\rho$ فوق النيكل بسمك ٨٠ انجستروم عند امتزاز الهيدروجين (عند ضغط 10^{-4} تور) عليه .

المنحني المستمر يعبر عن التغير بدرجة ٧٧ مطلقة والمنحني المنقط بدرجة ٢٧٣ مطلقة

وقد فسرت الزيادة في المقاومة النوعية ($\Delta\rho$) نتيجة الامتزاز على أساس أن الكثرونات حزمة التوصيل تعاني انعكاساً عند سطوح الرق الفلزي . ويمكن للجزيئات الممتزة على السطح أن تعمل كمراكز تشتيت للكثرونات التوصيل بنفس الطريقة التي تعمل بها الذرات الغريبة التي قد توجد داخل فلز صلب . والعملية هذه تصحبها عادة زيادة في المقاومة النوعية .

ويفاد من قياسات التوصيل الكهربائي والمقاومة الكهربائية في دراسات الامتزاز والابتزاز والحركات الخاصة بهذه العمليات . كما

يمكن التعرف بطبيعة الدقائق المتميزة من المعلومات التي تحصل عليها من هذه الدراسات .

الخواص المغناطيسية :

إن تكوين روابط في عملية الامتزاز الكيميائي يؤثر ليس فقط في الخواص الكيميائية لسطح الامتزاز، بل كذلك في خواصه المغناطيسية . ويحدث هذا عادة نتيجة التغير في عدد الالكترونات غير المزدوجة من جراء الامتزاز . ويتحقق ذلك عندما يرتبط غاز بارامغناطيسي **Paramagnetic Gas** بمادة صلبة كما هو الحال عند امتزاز غاز NO على سطح مادة صلبة .

وينتج أيضاً من حركة الالكترونات غير مزدوجة لمادة صلبة باراً أو فيرومغناطيسية إلى الحالة المتميزة . ويفهم من هذا أن التأثير يحدث فقط على السطح . فإذا أريد دراسة تغيرات الخواص المغناطيسية نتيجة الامتزاز، فإنه من المهم جعل المساحة السطحية للمادة الصلبة كبيرة قياساً بكتلتها .

ويفسر هذا أهمية الدراسات التي تتم على المواد الصلبة المكونة من دقائق صغيرة كالعوامل المساعدة المسندة حيث تمتلك مثل هذه الدقائق مساحة سطحية كبيرة . فإذا وضع جسم في مجال مغناطيسي شدته **H** فإن يتمغنط، والحث المغناطيسي **B** (**Magnetic Induction**) المؤثر داخلياً هو مجموع **H** والتمغنط **M** (**Magnetization**) وفق المعادلة :

$$B = H + 4 \pi M \quad \dots (6)$$

ويتناسب التـمغنط **M** مع شدة المجال المغناطيسي **H** كما في :

$$M = kH \quad \dots (7)$$

حيث **k** القابلية المغناطيسية (**Magnetic Susceptibility**) بالنسبة لوحدة الحجم . ويمكن الحصول على القابلية المغناطيسية **X** بالنسبة للجرام الواحد من المادة الصلبة بدلالة كثافة المادة **d** باستخدام العلاقة :

$$X = k / d \quad \dots (8)$$

أنواع المواد المغناطيسية :

ويمكن بالاستناد إلى قيمة X تقسيم المواد إلى ثلاثة أنواع :

١- ثنائي المغناطيسية (Diamagnetic) حيث $X < 0$

٢- البارامغناطيسية (Paramagnetic) $X > 0$

٣- الفيرومغناطيسية (Ferromagnetic) $X \gg 0$

وتبين إن غالبية المواد المعروفة في الطبيعة مواد ثنائية المغناطيسية، وتظهر البارامغناطيسية حيث وجدت الإلكترونات غير مزدوجة في المادة . ولا تعتمد قابلية الثنائية المغناطيسية (Diamagnetic Susceptibility) على شدة المجال ودرجة الحرارة . كذلك لا تعتمد البارامغناطيسية على شدة المجال المغناطيسي ، إلا أنها تعتمد على درجة الحرارة .

ويعبر عن القابلية البارامغناطيسية لمول واحد من الذرات A ، ويرمز لها

بـ X_A بدلالة العلاقة :

$$X_A = \frac{N \mu_A^2 B}{3kT} \quad \dots (9)$$

حيث N عدد أفوكادرو و μ_A العزم المغناطيسي (Magnetic Magneton) للذرة الواحدة بوحدة مغنيتون بور B Bohr Magneton ، K ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة المطلقة ويتضح من هذه المعادلة أن القابلية البارامغناطيسية تعتمد عكسيًا على درجة الحرارة .

ويمكن تمييز المواد الفيرومغناطيسية من المواد البارامغناطيسية من حيث أنها :

(١) تتمغنط بشدة في درجات الحرارة المعتدلة، وأن يصل التمنغط إلى قيمة قصوى

يسمى التمنغط المشبع بازدياد شدة المجال المغناطيسي .

(٢) تحتفظ المادة بالتمنغط بعد زوال المجال الخارجي عنها .

٣) تقل الفيرومغناطيسية فوق درجة حرارية معينة والتي تعرف بدرجة كيوري Curie Temperature .

وتتلخص طريقة فراداي في قياس الخواص المغناطيسية بتعليق كتلة m من مادة في مجال مغناطيسي قوي، بحيث يكون للمجال انحدار في اتجاه z العمودي . وبعد تسليط المجال المغناطيسي على المادة تجري متابعة انحراف المادة عن المجال باستخدام مجهر . وتكون القوة المؤثرة F على المادة :

$$F = m \times H \left(\frac{dH}{dz} \right) \quad \dots (10)$$

ويتم إيجاد قيمة x بدلالة منحنى التعبير (Calibration Curve) ويتم الحصول على التمغنط بالنسبة للجزئية الواحدة بمقارنة التمغنط المشبع Saturation Magnetization للمادة قبل وبعد امتزاز كمية معينة من غاز على سطحها .

فإذا عبر عن مقدار المادة الممتزة A بـ N_A وهو عدد ذرات المادة الممتزة في السنتيمتر المكعب من كمية الامتزاز، وإذا كان معدل العزم المغناطيسي للذرات الممتزة $\mu_A \beta$ فإنه يصبح بالإمكان التعبير عن التمغنط المشبع μ_0 في درجة الصفر المطلق بدلالة العلاقة :

$$\mu_0 = N_A \bar{u}_A \beta \quad \dots (11)$$

فالمقدار المعبر عنه بالمعادلة السابقة يشير إلى مقدار التمغنط المشبع في المادة التي تعاني الامتزاز قبل عملية الامتزاز . أما التغير الفعلي للتمغنط $\Delta \mu_0$ بنتيجة الامتزاز فإنه يعطي بـ :

$$\Delta \mu_0 = \Delta (N_A \bar{u}_A \beta) \quad \dots (12)$$

فيكون التغير النسبي في التمغنط من جراء الامتزاز :

$$\frac{\Delta \mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta (N_A \bar{u}_A \beta)}{N_A \bar{u}_A \beta} \quad \dots (13)$$

وإذا كان ϵ يمثل التغير الظاهري في قيمة $\bar{u}_A$ بسبب امتزاز جزيئة واحدة من المادة لكل ذرة من سطح الامتزاز فإن :

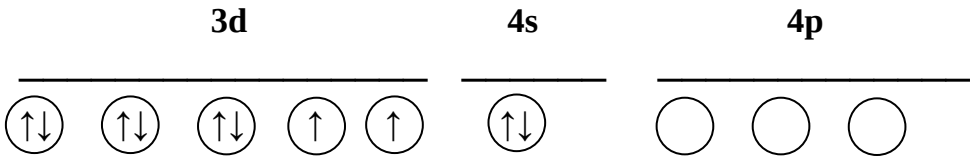
$$\Delta (N_A \bar{u}_A) = \epsilon N_S \quad \dots (14)$$

حيث N_S عدد الجزيئات الممتزة في السنتمتر المكعب من كمية الامتزاز .
وبربط هذه المعادلة مع المعادلة (13) يكون :

$$\epsilon = \frac{(\Delta\mu_o / \mu_o) N_A \bar{\mu}_A}{N_S} \quad \dots (15)$$

إذا كان العزم المغناطيسي للمادة الممتزة ناجمًا عن البرم الالكتروني **Electron Spin** فقط فإن $\bar{u}_A$ يساوي من حيث العدد عدد الالكترونات غير المزدوجة .

تجري الدراسات المغناطيسية عادة على العناصر الانتقالية لاحتواء هذه العناصر على الكترونات غير مزدوجة . تحتوي ذرة النيكل مثلاً على ثمانية الكترونات في مستويات 3d كما في :



ويلاحظ في التوزيع أن ثلاثة فقط من مستويات 3d الخمسة مشبعة بالالكترونات بينما يحتوي مستويان من نوع 3d على إلكترون غير مزدوج أي منفرد . كما يلاحظ تشبع مستوى 4s بإلكترون مزدوج بينما تبقى مستويات 4p خالية تماماً من الالكترونات .

والظاهر أن الخواص المغناطيسية في ذرة النيكل تنجم من الالكترونين غير المزدوجين في مستويين من نوع 3d ، أما في فلز النيكل الصلب حيث تتداخل مستويات 3d ، 4s ، 4p لتكوين حزمة

هيجنة فإن ذرة النيكل تحتوي على معدل 0.61 من الإلكترونات غير المزدوجة .

وتعزي الخواص المغناطيسية في فلز النيكل إلى هذا المقدار من الإلكترونات غير المزدوجة . وهذا المقدار من الإلكترونات غير المزدوجة يدخل في تكوين روابط كيميائية ينجم عنه نقصان في القابلية المغناطيسية للنيكل .

ويتألف الجهاز المستعمل في قياسات القابلية المغناطيسية من ميزان ذي كفتين، وتكون إحدى الكفتين معلقة بين قطبين معدنيين يمكن بواسطة إمرار تيار كهربائي توليد مجال مغناطيسي بينهما . وتكون الكفة الثانية للميزان بعيدة عن المجال المغناطيسي وتوضع فيها الأثقال اللازمة لمعادلة الكفة الأولى عند الحاجة .

وتشتمل الكفة الأولى على إناء التفاعل الذي يملأ عادة بالمادة المراد دراسة خواصها المغناطيسية . ويؤلف هذا الإناء جزءاً من جهاز التفاعل الذي يمكن تفريغه من الهواء باستعمال مضخات خاصة . حيث يعاير الميزان قبل تسليط المجال البعيدة، وتعاد معادلة الميزان بعد تسليط المجال المغناطيسي .

وقد يسبب المجال جذب إناء التفاعل، ويجب في هذه الحالة وضع أثقال إضافية على الكفة البعيدة حتى تتم معادلة الميزان . وتعاد معادلة الميزان بعد امتزاز كمية من غاز مثلاً على سطح المادة الموضوعية في إناء التفاعل، وبهذا يمكن الحصول على تغير الوزن المناظر لعملية الامتزاز . ويستخدم هذا الفرق الوزني في حساب عدد الإلكترونات المشتركة في عملية الامتزاز .

وتستلزم الدراسات المغناطيسية استخدام مادة لها مساحة سطحية كبيرة كي يمكن الحصول على تغير ملحوظ في القابلية المغناطيسية بنتيجة لامتزاز . وقد وجد أنه بارتفاع درجة الحرارة، تقل قابلية الدقائق والقطع الصغيرة من المادة في

المساهمة بخواصها المغناطيسية . وتقتصر القابلية المغناطيسية في درجات الحرارة العالية على الدقائق الكبيرة في الحجم .

ودلت الدراسات المغناطيسية على أن القابلية المغناطيسية لفلز البلاديوم تقل عند امتزازه لثنائي مثيل الكبريتيد $(CH_3)_2S$ من جراء مساهمة الالكترونات غير المزدوجة للفلز في تكوين روابط كيميائية مع المادة الممتزة على سطحه، كما وجد أنه عند امتزاز كبريتيد الهيدروجين H_2S على فلز النيكل تنخفض القابلية المغناطيسية للفلز بمقدار يساوي ضعف ما تسببه نفس الكمية من الهيدروجين عند امتزازها على النيكل .

ويدل هذا على أن امتزاز كبريتيد الهيدروجين على فلز النيكل يتم مع تكوين رابطتين من نوع $Ni-H$ ورابطة مزدوجة من نوع $Ni=S$ ، أي تتكون أربع أواصر عند امتزاز جزيئة H_2S على سطح النيكل، بينما تتكون رابطتان من نوع $Ni-H$ عند امتزاز الهيدروجين على الفلز عند نفس الظروف .

ويتوقف مقدار التغير في القابلية المغناطيسية عند امتزاز الأثيلين على النيكل على درجة الحرارة، يتم امتزاز الأثيلين على الفلز في درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق امتزازاً جزيئياً مع تكوين ارتباط بالفلز بواسطة رابطة مزدوجة . أما في درجات الحرارة العالية، فإن التناقص في القابلية المغناطيسية يقدر بثلاثة أضعاف ما يسببه نفس المقدار من الهيدروجين .

ويفسر هذا بأن الأثيلين يعاني تفككاً عند الامتزاز على النيكل في هذه الدرجات الحرارية مع تكوين ذرتين من الهيدروجين ترتبط كل منها بذرة نيكل على السطح، ويفقد النيكل خواصه المغناطيسية في درجات الحرارة العالية جداً بسبب تحوله إلى كاربيد النيكل من جراء تهشم الجزيئات الممتزة .

دراسة الامتزاز باستخدام الكترونات الطاقة المنخفضة :

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

ويمكن حصر المعلومات التركيبية المستخلصة في طبقات السطح للمادة الصلبة وذلك باستخدام الكترونات بطاقة أقل في حدود 18 – 25 كيلو إلكترون فولت . ويتم إسقاط الحزمة الالكترونية على سطح المادة الصلبة بصورة غير عمودية تجنبًا لاختراقها بعمق كبير في المادة الصلبة . تسمى هذه الطريقة بحيود الانعكاس لالكترونات الطاقة العالية (**Reflection High Energy Electron Diffraction**) .

وتدل كلمة الانعكاس الواردة في تسمية هذه الطريقة على أن الحزمة الالكترونية الساقطة على سطح المادة الصلبة بزواوية معينة تعاني انعكاسًا من السطح . كما ويمكن دراسة الطبقة العليا لذرات السطح عن طريق حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (**Low Energy Electron Diffraction**) .

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

وفي الجهاز المستخدم في طريقة حيود الكترونات الطاقة المنخفضة

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

وهذا الترتيب يماثل إلى حد بعيد محزرتي حيود متقاطعتين **Crossed diffraction gratings** . وتظهر البقع المضيئة على الشاشة عندما تحدث حالة الحيود على الاتجاهين في أن واحد . ويكون حيود نسبة كبيرة من الالكترونات الساقطة على السطح بصورة غير مرنة (Inelastically Scattered) وتسبب هذه النسبة من الالكترونات خلفية منيرة على الشاشة الفلورسينية .

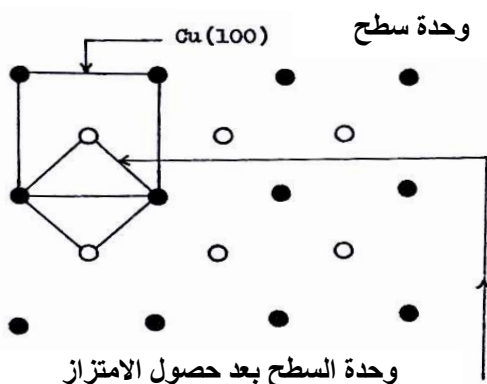
ولغرض منع وصول هذه الالكترونات إلى الشاشة يوضع عدد من المشابك المعيقة **Retarding Grids** ، التي تشحن بجهود معيقة، أمام الشاشة الفلورسينية . والالكترونات التي تعاني حيوداً مرناً **Elastic Scattering** من قبل السطح الصلب تستطيع المرور من خلال حواجز الطاقة الممثلة بالمشابك المعيقة وتصل بسهولة إلى الشاشة مولدة صورة واضحة عليها .

ولغرض استخلاص معلومات واضحة ومفيدة من دراسات طريقة حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (LEED) لابد من اقتران هذه الدراسات بدراسات أخرى مثل قياسات دالة الشغل وجهد السطح وطيف الابتزاز وغيرها . ولفهم تركيب سطح المادة الصلبة في دراسات LEED لابد من معرفة جملة أمور تتلخص في معرفة نوع المادة المستخدمة في الدراسة وتعيين المستوى البلوري الذي تجري عليه الدراسة . وتحدد وحدة الشبكة (Unit mesh) لسطح البلورة بتقسيم السطح إلى وحدات متشابهة ذات بعدين .

ويتم تحديد وحدات السطوح على اختلاف أنواعها بخمس شبكات فقط **Five nets** وذلك استنادًا إلى تسمية **Wood** . ويقسم السطح في هذه التسمية استنادًا إلى ترتيب ذراته إلى ما يلي من الوحدات: مربع، مستطيل، مستطيل ذو ذرة مركزية، شكل رباعي فيه كل ضلعين متوازيين ومتساويين والزاوية بين ضلعين متجاورين فيه غير قائمة ولا تساوي 60 أو 120 درجة ويسمى مثل هذا الشكل الرباعي **Oblique** ، وأخيرًا الشكل السداسي **Hexagonal** .

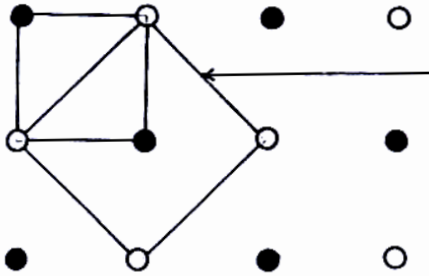
وبالرجوع إلى هذه القاعدة يسمى سطح بلورة النحاس الأحادية (100) والذي تشكل فيه ذرات السطح أشكالاً مربعة بـ (1×1) - $\text{Cu} (100)$ وبصورة مماثلة يسمى سطح بلورة النحاس الأحادية (111) والذي تشكل فيه ذرات السطح أشكالاً سداسية بـ (1×1) - $\text{Cu} (100)$. يعني أن أبعاد وحدة السطح هي وحدة واحدة بالاتجاهين على مستوى السطح .

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



يبين الوحدات الأساسية لسطح بلورة النحاس $\text{Cu} (100)$ كما ممثل بالبقع السوداء أما البقع البيضاء فتمثل البقع الإضافية التي تظهر على الشاشة نتيجة امتزاز الأوكسجين على السطح بالأبعاد المعكوسة **Reciprocal Space** .

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



وحدة السطح بعد حصول الامتزاز

(**Real Space**)

$Cu (100) - \sqrt{2} \times \sqrt{2} R 45^\circ - 0$

الأبعاد الحقيقية لوحدة السطح قبل وبعد
عملية الامتزاز

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

وعند استمرار عملية امتزاز الأوكسجين على سطح بلورة النحاس

$Cu (100)$ يظهر تركيب سطحي جديد هو **$Cu (100) - (\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ - 0$**

. ولأجل تحويل أبعاد وحدة الشبكة من الحالة العكسية **Reciprocal Space** إلى

الحالة الحقيقية **Real Space** يؤخذ بنظر الاعتبار البعد والاتجاه والزواوية .

فلو افترضنا وجود وحدة شبكة أبعادها **a** و **b** والزواوية بينهما θ في الحالة

الحقيقية، فإن هذه الأبعاد ستتحول إلى **a*** و **b*** والزواوية بينهما θ في الحالة

العكسية . وبعد الرجوع إلى مبدأ المتجهات يظهر أن :

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

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

كما أن :

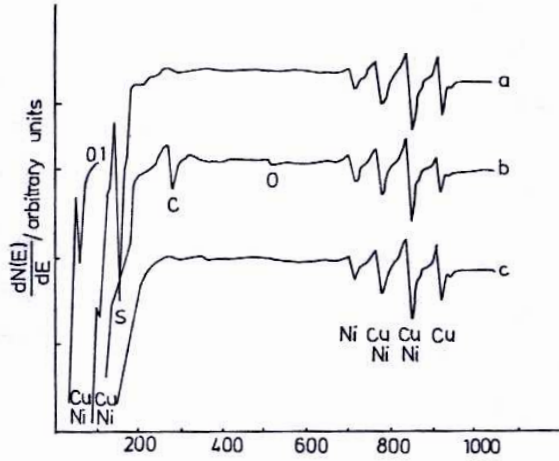
وعندما تسقط الكترونات ، طاقتها بحدود، 2-3 كيلو إلكترون فولت على مادة صلبة، فإنها تؤين الكترونات الأغلفة الداخلية للذرات، وتسقط عندئذ الكتروناتها أغلفتها الخارجية في الفراغات الحادثة من جراء الانتقال والعملية هذه تؤدي إما إلى :

١- انبعاث أشعة سينية من المادة .

٢- أو إلى انتقال الطاقة الفائضة إلى الكترونات أخرى في الذرة، وتسمى هذه بتأثير أوجر (Auger Effect) . وتكون مثل هذه الالكترونات أحادية الطاقة (Monoenergetic) ، وتتميز الذرة المعينة عندئذ بطيف خاص يسمى بطيف أوجر (Auger Spectrum) .

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

وقد يستلم إلكترون أوجر من غلاف L_{111} هذه الطاقة وتكون طاقته الحركية عندئذ $E_{L111} - (E_K - E_{L1})$ ، ويمكن دراسة الطيف الذي يرافق هذه العملية كما بالشكل التالي . وتجري عمليًا دمج دراسة LEED مع دراسة أوجر، وتستخدم الطريقة لدراسة السطوح وامتزاز المواد عليها، إضافة إلى استعمالها كوسيلة تحليلية نوعية وكمية للمواد الممتازة على السطوح .



طيف أوجر للمستوى البلوري (110) لسبيكة Cu - Ni المشتتة على النحاس بنسبة ذرية توازي 5.5. (a) بعد تنظيف جهاز التفريغ الخارق، (b) بعد إزالة طبقة الذرات العليا وذلك بالقصف بالأرجون، (c) السطح النقي بعد تلييد البلورة .

دراسة الامتزاز باستخدام الفوتونات الزاخرة بالطاقة:

إن الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة تزيد الاهتزاز في ذرات السطح لمادة صلبة . والفوتونات في مدى الطيف المرئي أو فوق البنفسجية تهيج الجزيئات الممتزة على سطح صلب إلى مستويات طاقة إلكترونية أعلى . وبزيادة طاقة الفوتونات يحدث انبعاث الإلكترونات كظاهرة إضافية .

والاستمرار في زيادة طاقة الفوتونات يؤدي إلى ابتزاز الدقائق الممتزة ، تسمى الظاهرة عندئذ بالابتزاز الفوتوني (Photo - desorption) . ومن المعلوم أن الأشعة السينية تسبب طرد إلكترونات داخلية من الذرات، والإلكترونات المطرودة تكون أحادية الطاقة (Monoenergetic) ، ويكون طيف هذه الإلكترونات صفة مميزة للذرة المعينة ولحالة تكافؤها .

وتمرر أشعة سينية أحادية الطاقة في المادة الصلبة، فتسبب طرد إلكترونات داخلية (1s , 2s . 2p) وتكون طاقة للإلكترون المطرود $\epsilon_i - \epsilon_0$ حيث ϵ_0 طاقة الكم للأشعة السينية و ϵ_i طاقة الكم للإلكترون المطرود من نوع I . ويتم تقدير

طاقة الالكترونات المطرودة بواسطة مطياف إلكتروني، وذلك بالحصول على طيف الالكترونات التي تمتص فوتونات الأشعة السينية بالإضافة إلى طيف الكترونات أوجر .

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

دراسة الامتزاز باستخدام الحزم الأيونية :

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

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

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Back-Scattering of Ions | أ) إعادة تشتت الأيونات |
| Secondary Ion Emission | ب) انبعاث أيوني ثانوي |
| Ion Neutralization | ج) تعادل الأيونات |
| Photo Emission | د) انبعاث فوتونات |
| Secondary Electron Emission | هـ) انبعاث الكترونات ثانوية |

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

" الأسئلة "

- ١- كيف يفاد من طيف تحت الحمراء في دراسة ظاهرة الامتزاز الكيميائي علي سطح ؟ أذكر الصعوبات التجريبية للحصول علي أطيف تحت الحمراء للامتزاز .
- ٢- اشرح استخدامات الأشعة فوق البنفسجية في دراسات الامتزاز علي السطوح . أذكر أهمية الدراسات المشتمة علي الرنين النووي المغناطيسي ورنين البرم الالكتروني في هذا المجال .
- ٣- ما أهمية قياسات التوصيل الكهربائي بالنسبة لدراسة الامتزاز ؟ كيف تفسر الزيادات العملية الملحوظة في المقاومة النوعية عند امتزاز مادة علي سطح فلزي ؟ كيف تختلف هذه التفسيرات عن سابقتها ؟
- ٤- ما معني الخواص المغناطيسية وكيف يفاد منها في دراسات الامتزاز ؟
- ٥- ما المقصود بالكترونات الطاقة المنخفضة ، وما أهميتها في دراسة الامتزاز ؟ وضح الطرق العملية المختلفة المستخدمة في الوقت الحاضر .
- ٦- اشرح تأثير أوشر ، وكيف يجب أن تقترن دراسات أوشر مع دراسات **LEED** عند متابعة عملية الامتزاز .
- ٧- وضح أهمية استخدام الفوتونات والحزم الأيونية والكتل الأيونية الثانوية بالنسبة لدراسات الامتزاز .
- ٨- أذكر أهمية المقادير التي تشتمل عليها معادلة فيرمي - ديراك وما هي حدود تطبيق المعادلة ؟ اذكر تأثير درجة الحرارة علي تغيرات قيمة dn_E . كيف يتحول توزيع التوزيع الي توزيع ماكسويل .
- ٩- اشرح أهمية الانبعاث الأيوني والانبعاث الكهروضوئي في ايجاد دالة الشغل . كيف تتغير دالة الشغل مع الامتزاز ؟ كيف يستخدم الفرق في جهد التماس لايجاد دالة الشغل ؟

١٠- الانبعاث الالكتروني المجالي ادارة مهمة لمتابعة الامتزاز علي المستويات البلورية المختلفة لسطح الامتزاز . اشرح هذا المنطوق وبين كيفية تنفيذه عملياً .

الباب السادس

دراسة الامتزاز

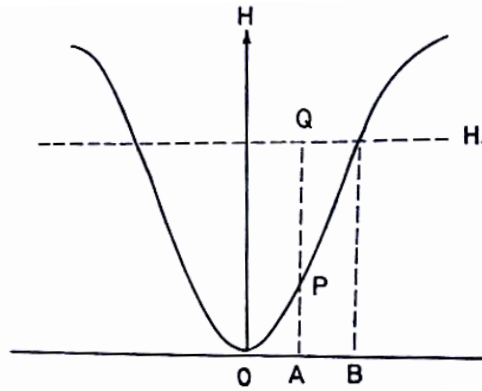
باستخدام دالة الشغل

الباب السادس

"دراسة الامتزاز باستخدام دالة الشغل"

مقدمة :-

لكي يتم تصور وفهم حركة الالكترونات في مادة صلبة فإنه يستعان بمخطط الطاقة الكامنة وباعتبار حركة الالكترونات هذه أشبه بحركة دقائق في مجال قوة . فإن أبسط حالة يتم من خلالها تصور تغير طاقة الإلكترون مع حركته هي إزاحة كرة البندول، حيث تتغير الطاقة الكامنة مع إزاحة كرة البندول كما في الشكل التالي :

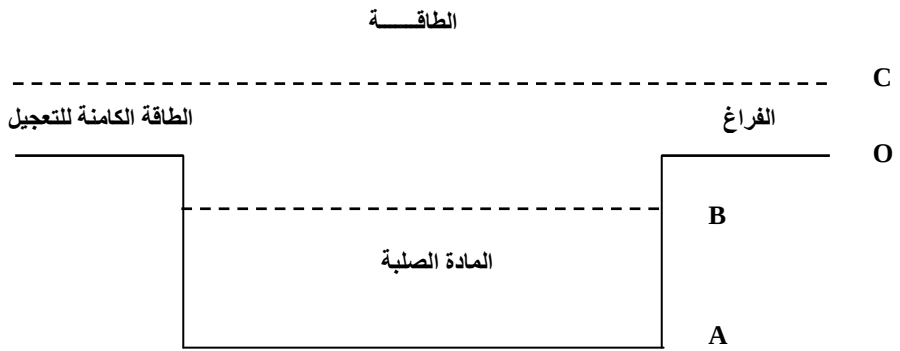


الازاحة

كرة بندول مزاحة

فالدقيقة التي تمتاز بطاقة كلية H_1 تكون لها طاقة كامنة H_1 وطاقة حركية تساوي الصفر عندما تكون إزاحة الدقيقة بقدر OB . وتبلغ الطاقة الحركية أقصاها وهي H_1 عندما تكون إزاحتها صفراً . وتتناسب الطاقة الكامنة مع المقدار AP عند القيم المتوسطة OA للإزاحة . والدقيقة إذن تكون قادرة على الحركة فقط عند المدي الذي تكون فيه قيمة الطاقة الكامنة للدقيقة بمقدر أو أقل من الطاقة الكلية H_1 .

ويحتاج تحرير الإلكترونات من المادة الصلبة إلى تجهيز المادة بالطاقة الكافية . ويمكن أن تكون هذه الطاقة على هيئة حرارة أو شعاع ساقط أو بواسطة قصف المادة بالإلكترونات أو الدقائق الأخرى . ولغرض تصور عملية تحرير الإلكترونات من المادة الصلبة فإنه يستعان بمخطط الطاقة الكامنة وفق الشكل التالي .



التعبير عن مادة صلبة

حيث تمثل نقطة **O** مستوى الطاقة الكامنة خارج المادة الصلبة ، أما نقطة **A** فإنها تتأخر مستوى أقل للإلكترونات في المادة الصلبة . وباعتبار الإلكترون كدقيقة وفق الميكانيكا الكلاسيكية، فإن الإلكترون يبقى في حالة حركة داخل المادة الصلبة عندما تكون طاقتها الحركية في المدى من صفر إلى **AO** ، كأن تكون بقدر **AB** .

وعندما تصبح الطاقة الحركية للإلكترون بقدر **AC** فإن الإلكترون يكون قادراً على الهرب من المادة الصلبة وستكون طاقتها الحركية خارج المادة الصلبة بقدر **OC** . وتكون الطاقة الكلية لعدد ضئيل من الإلكترونات عند درجات الحرارة العادية أكبر من المقدار **AO** ولكن هذا العدد يزداد مع ازدياد درجة حرارة المادة الصلبة مسبباً ما يسمى الانبعاث الحراري الأيوني (**Thermoionic Emission**).

ويحدث هذا عندما يتفاعل ضوء أو دقائق ساقطة مع إلكترون في مادة صلبة مسبباً زيادة طاقته الحركية AB إلى AC مما ينتج عنها هرب الإلكترون من المادة الصلبة، وتسمى هذه العملية بالانبعاث الكهروضوئي (Photoelectric Emission) في حالة الضوء المتفاعل مع الإلكترون ، وتسمى بالانبعاث الثانوي (Secondary Emission) بالنسبة للدقائق الساقطة على الإلكترون .

أولاً : إحصائيات فيرمي - ديراك :-

يمكن توزيع الطاقة على الكثرونات المادة الصلبة بالاستناد إلى إحصاء فيرمي - ديراك (Fermic - Dirac - Statistic) المستند على مبدأ الاستثناء (Exclusion Principle) المعبر عنه رياضياً بالمعادلة :

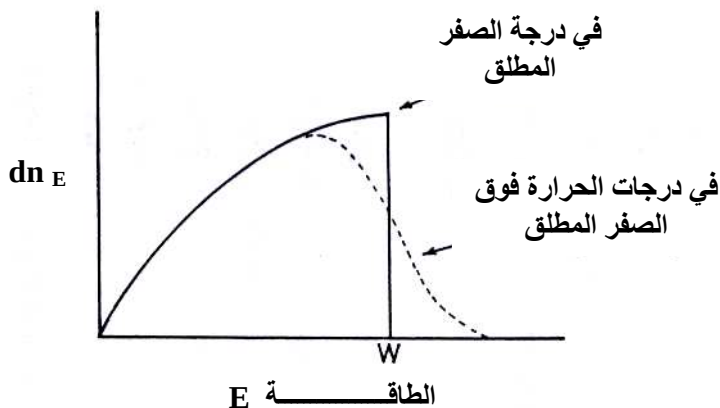
$$dn_E = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} - \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-W)/kT} + 1} \quad \dots (1)$$

حيث dn_E يعبر عن عدد الالكترونات في وحدة الحجم والذي تتراوح طاقته من E إلى $E + dE$ ، m كتلة الإلكترون h ثابت بلانك، k ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة المطلقة، أما W فسيتم التطرق إليه لاحقاً . كما ويمكن التعبير عن توزيع فيرمي - ديراك بدلالة الضخم p كما يلي :

$$dn_p = \frac{8\pi}{h^3} \frac{P^2 dP}{e^{(E-W)/kT} + 1} \quad \dots (2)$$

حيث dn_p يمثل هنا عدد الالكترونات بضغط من P إلى $P + dp$ وتبلغ قيمة dn_E صفراً في درجة الصفر المطلق عندما تكون E أكبر قيمة من W بينما تساوي قيمة dn_E في درجة الصفر المطلق المقدار : $\frac{4\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3}$ عندما تكون قيمة E أصغر من قيمة W .

وعلى هذا تكون W القيمة النهائية (Limiting Value) للطاقة والتي لا يمكن تجاوزها في درجة الصفر المطلق . يبدو من هذا أن دالة التوزيع تتبع قانون الأس النصفى (A Half Power Law) حتى تصبح قيمة E بقدر W حيث تنخفض قيمة dn_E عند ذاك وبصورة مفاجئة إلى الصفر كما يتضح ذلك في الشكل التالي :



توزيع طاقة فيرمي - ديراك

ويكون مسار دالة التوزيع في درجات الحرارة التي تزيد على الصفر المطلق كما في المنحني المنقط مبيئاً أن عدداً قليلاً من الإلكترونات يكون بطاقة أكبر من المقدار W . فإذا فرضنا أن n يمثل عدد الإلكترونات في السنتيمتر المكعب الواحد، تكون قيمة W عندئذ :

$$W = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad \dots (3)$$

ومن المناسب استعمال وحدة الإلكترون فولت للتعبير عن الطاقة . وعندما تكون قيمة n بقدر 10^{21} تصبح قيمة $W = 0.38$ إلكترون فولت، وتصل القيمة إلى 8.2 إلكترون فولت عند ازدياد قيمة n إلى 10^{23} . وواضح إذن أن قيمة W بالنسبة للفلزات المختلفة تكون في مثل هذا الحدود من الإلكترون

فولت، حيث أن قيمة W تعتمد على كثافة الالكترونات في وحدة الحجم من المادة الصلبة بالإضافة إلى اعتمادها على المسافات البينية الذرية (Interatomic Distances) وعلى التكافؤ .

كما وأنه من المهم بمكان القول إنه عندما تكون E أكبر من W فإن توزيع فيرمي - ديراك يقترب من توزيع ماكسويل (Maxwell) الذي يطبق على الدقائق الكلاسيكية، وتتحول المعادلة (1) إلى :

$$dn_E = \frac{4(2\pi m)^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{e^{W/kT} E^{1/2}}{h^3} e^{-E/kT} dE \quad (4)$$

وبتكامل هذه المعادلة وجعلها مساوية n تصبح قيمة المقدار $e^{-W/kT}$ مساوية $\frac{2(2\pi m kT)^{3/2}}{nh^3}$.
وعنده نحصل على :

$$dn_E = \frac{2\pi n}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad \dots (5)$$

وهذا هو توزيع ماكسويل المطبق على غاز في درجة الحرارة المطلقة T ، وهو يمثل الحالة المتوقعة عندما تكون T كبيرة أو n صغيرة .

يتضح مما سبق أن مادة صلبة كفلز تشتمل في درجة الصفر المطلق على الكترونات بطاقة حركية بقدر W كما هو واضح في الشكل التالي، وإن كسرًا صغيرًا من الالكترونات يكتسب طاقة أعلى في درجات الحرارة التي تزيد على الصفر المطلق . والالكترونات لا تتبعث تلقائيًا من المواد الصلبة في درجات الحرارة المنخفضة، ولذا فإن قيمة W أصغر من AO في الشكل التالي .

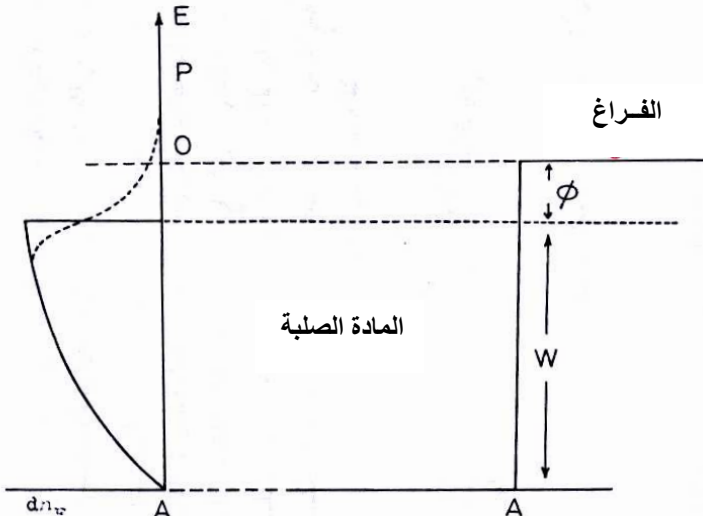


المستويات الالكترونية في مادة صلبة بدرجة الحرارة الاعتيادية

وعندما يكتسب إلكترون المادة الصلبة في درجة الصفر المطلق طاقة مقدارها ϕ_0 والتي تساوي $(AO - W)$ فإنه يصبح قادراً على الهروب من المادة الصلبة وتكون طاقته الحركية عند الانطلاق والتحرر صفراً . ويعبر عن قيم المقدار $(AO - W)$ في درجات الحرارة التي تزيد على الصفر المطلق بـ ϕ أو ϕ_e ، ويطلق عليها دالة الشغل (**Work Function**) وتقاس بالإلكترون - فولت .

ثانياً : الانبعاث الأيوني الحراري :-

لكي يتم توضيح تأثير درجة الحرارة على طاقة الإلكترون في مادة صلبة يمكن الاستعانة بمخطط واحد يجمع بين الشكلين السابقين مع جعل تدريج الطاقة على المحور العمودي في المخطط وتكون زيادة الطاقة في التدريج نحو الأعلى . ويتضح من الشكل الجديد التالي إن الإلكترونات القادرة على الهروب من المادة الصلبة هي تلك التي تقع عند ذيل التوزيع الممثل بـ **OP** . فالإلكترونات التي تبلغ طاقتها الحركية **AP** تستطيع الهروب من المادة الصلبة وتكون طاقتها عقب الهرب بقدر **OP** .



توزيع الطاقة في مادة صلبة في درجة الصفر المطلق وبدرجات الحرارة العالية

فإذا اعتبر العزم الكلي P مجموع المتجهات P_x ، P_y ، P_z فإن عدد الالكترونات في وحدة الحجم بضغط يتراوح من P إلى $P + dp$ معطي بالعلاقة :

$$dn_p = \frac{8\pi}{h^3} \frac{P^2 dp}{e^{(E-W)/kT} + 1} \quad \dots (6)$$

والمعلوم إنه لغرض التحول من إحداثيات قطبية إلى إحداثيات متعامدة فإنه لابد من إحلال المقدار $4\pi P^2 dp$ في المقدار المتكامل بدلاً من حاصل الضرب $dp_x dp_y dp_z$ وعلي نفس الشاكلة فانه عند التعامل مع بعدين علي مستوي فإن حاصل الضرب $dp_x dp_z$ يمكن إحلاله بالمقدار $2\pi r dr$ حيث r محصلة العزم في المستوى yz ، أي $r^2 = P_y^2 + P_z^2$. وبذا يمكن التعبير عن المقدار dn_x بـ :

$$dn_x = \frac{2dP_x}{h^3} \int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{e^{(E-W)/kT} + 1} \quad \dots (7)$$

ويمكن اختصار الحسابات على الحالة التي تكون فيها درجة الحرارة T كبيرة جداً والمقدار $(E - W)$ أكبر من kT بحيث يصح إهمال الواحد الصحيح من مقام المعادلة (7) ولما كان :

$$2mE = r^2 + P_x^2 \quad \text{فإن} \quad 2mE = r^2 + P_x^2$$

$$dn_x = \frac{4\pi}{h^3} dP_x e^{W/kT} e^{-P_x^2/2mkT} \int_0^\infty e^{-r^2/2mkT} r dr \quad \dots (8)$$

$$dn_x = \frac{4\pi}{h^3} e^{W/kT} mkT e^{-P_x^2/2mkT} dP_x \quad \dots (9)$$

وهذا يمثل عدد الالكترونات في وحدة الحجم يعزم من P_x إلى $P_x + dP_x$ مع قيم محصلة العزم في المستوى yz في المدى من صفر إلى ما لانهاية .

ويتم الحصول على العدد الكلي للالكترونات (n^*) التي تستطيع الهرب في الثانية الواحدة من خلال وحدة السطح وفي اتجاه عمودي على الاتجاه x وذلك بضرب المقدار dn_x في السرعة V_x وبتكامل المقدار الناتج في المدى من صفر إلى ما لانهاية .

والإلكترونات التي تستطيع الهرب هي تلك التي تمتلك عزماً أكبر من P ،

حيث $P^2 = 2m \cdot OA$. وهكذا يمكن التعبير عن n^* كما في :

$$n^* = \frac{4\pi}{h^3} e^{W/kT} \int_0^\infty e^{-P_x^2/2mkT} \frac{P_x}{m} dP_x \quad \dots (10)$$

وبذا نحصل على التيار I من المعادلة :

$$I = \frac{4\pi mk^2 T^2}{h^3} (e) e^{W/kT} e^{-P_x^2/2mkT} \quad \dots (11)$$

$$I = \frac{4\pi me k^2 T^2}{h^3} e^{-\theta/kT} \quad \dots (12) \quad \text{أو أن :}$$

$$I = A_0 T^2 e^{-\theta/kT} \quad \dots (13)$$

$$A_0 = \frac{4\pi me k^2}{h^3} \quad \dots (14) \quad \text{حيث}$$

وتبلغ قيمة A_0 120 أمبيراً . وتعتبر المعادلة (13) عن الانبعاث الأيوني

الحراري . وإنه من الضروري قياس كل من المقدارين θ و (kT) بنفس الوحدات، كأن يستعمل الإلكترون فولت للتعبير عن الكميتين، حيث قيمة k بدلالة الإلكترونين فولت هي 8.62×10^{-5} لكل درجة .

ثالثاً : الانبعاث الكهروضوئي :-

نعلم أن الكترونات فلز مثلاً يمكن أن تتحرر في درجة الصفر المطلق متي ما أصبحت لها طاقة θ_0 إضافة إلى المقدار W . ولما كانت طاقة الضوء تساوي $h\nu$ باعتبار γ تردد الضوء، لذا فإن الضوء الساقط على مادة صلبة يمكن أن يكون وسيلة لتحرير الكترونات من المادة الصلبة عندما يكون تردده مساوياً أو أكبر من المقدار γ_0 بحيث يكون :

$$h \gamma_0 = \theta_0 \quad \dots (15)$$

وعندما يكون التردد أكبر من γ_0 فإن الإلكترونات المتحررة تكون بطاقة

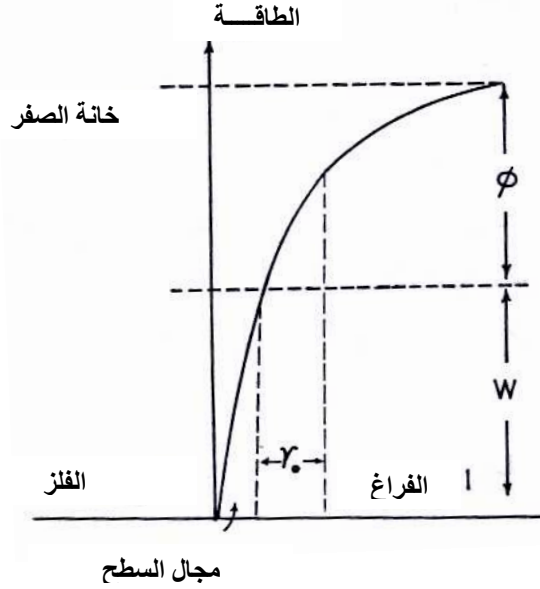
حركية أكبر من الصفر باعتبار أن الطاقة الحركية تكون صفراً عند التردد γ_0 .

رابعاً : دالة الشغل :

عندما يتم سحب إلكترون خارج فلز فإن الفلز يعاني استقطاباً وتنشأ قوة بين الإلكترون المسحوب والفلز وهي ممثلة بقوة التجاذب التي تنشأ بين الإلكترون وصورته في المرآة (**Mirror Image**) وذلك إذا شبه الفلز بمرآة . وعندما يكون الإلكترون على بعد x من سطح الفلز فإن صورته في المرآة تكون أيضاً على عمق x من سطح الفلز نحو الداخل، وتكون الصورة هذه حاملة لشحنة موجبة مكافئة لشحنة الإلكترون .

ويفترض هنا أن يكون x كبيراً قياساً بالمسافة البينية الذرية وصغيراً بالقياس بمساحة السطح . ويعبر عن قوة التجاذب بين الإلكترون وصورته في المرآة بالمقدار $e^2 / 4x^2$ باعتبار أن $2x$ تعبر عن البعد بين الإلكترون وصورة المرآة . نستنتج من هذا أن $e^2 / 2r_0$ لابد أن تعبر عن الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون من الفلز إلى ما لانهاية، حيث r_0 المسافة البينية الذرية . وتؤخذ مثل هذه الطاقة على أنها مكافئة لدالة الشغل ϕ . وبهذا الاعتبار تكون قيمة ϕ كبيرة بالنسبة للفلزات والمواد الصلبة التي تمتاز بكثافة عالية .

كما أن الطاقة الكامنة للإلكترون في مادة صلبة أو فلز قياساً بالطاقة صفر في المالا لانهاية هي ليست ϕ بل $(\phi + W)$ ويحدث التغير في قيمة W عند المرور من خلال المجال الكهربائي للسطح (**Surface Electrical Field**) وينجم مثل هذا المجال الكهربائي بسبب اختلاف القوة المؤثرة على ذرات السطح قياساً بالقوى المؤثرة على الذرات الواقعة ضمن المادة الصلبة ويبدو هذا التغير في قيمة W عند المرور من خلال مجال السطح في الشكل التالي .



تفاصيل الطاقة الكامنة بالقرب من سطح الماء

وتتغير المسافة البينية الذرية للمادة الصلبة مع تغير درجة الحرارة، وهذا

التغير يؤثر بدوره على قيمة ϕ . فإذا فرضنا أن التغير خطي، يكون :

$$\phi = \phi_0 + \alpha T \quad \dots (16)$$

وبذا تتحول معادلة الانبعاث الأيوني الحراري (12) كما في :

$$I = \frac{4\pi e m k^2}{h^3} T^2 e^{-(\phi_0 + \alpha T) / kT} \quad \dots (17)$$

$$= A_0 T^2 e^{-\alpha / k} e^{-\phi_0 / kT} \quad \dots (18)$$

وتكون العلاقة بين $\ln (I / T^2)$ و $(1 / T)$ خطية ، ويكون ميل الخط

الناتج مساوياً ϕ_0 . ويمكن كتابة العلاقة (18) كما في :

$$I = A T^2 e^{-\phi / kT} \quad \dots (19)$$

باعتبار A أقل بكثير من A_0 .

خامساً : الطبقة الممتزة :

يتطابق مركز الثقل بالنسبة للشحنة الموجبة في ذرة أو أيون

مع مركز ثقل شحنتها السالبة ، إلا أن المركزين لا يتطابقان في

وجود مجال كهربائي كالمجال الموجود عند سطح مادة صلبة . ويسبب عدم انطباق مركزي الشحنتين ظهور شحنتين متخالفتين في الذرة كل منها Q وتبعدان عن بعضهما مسافة X ، ويبلغ عزم ثنائي القطب M :

$$M = QX \quad \dots (20)$$

وعندما يكون المجال الكهربائي صغيراً، فإن عزم ثنائي القطب (M) للذرة أو الجزيئة يتناسب طردياً مع شدة المجال المسلط (F) ، حيث :

$$M = \alpha F \quad \dots (21)$$

حيث α هو استقطابية (Polarizability) الذرة أو الجزيئة أو الأيون .

عندما تقترب ذرات أو جزيئات متعادلة من سطح مادة صلبة فإن القوى الكهربائية عند سطح المادة الصلبة تحدث في الذرات أو الجزيئات ينتج عنه تكوين الثنائيات القطبية (Dipoles) على السطح، ويكون ثنائي القطب مشحوناً بشحنتين متخالفتين متكافئتين تبعدان عن بعضهما مسافة X . وقد ينتج من الامتزاز تكوين طبقة من الأيونات على السطح .

وتؤلف هذه الأيونات مع صورة المرآة الناجمة عنها ثنائيات قطبية على السطح . وقد تكون الدقائق التي تعاني الامتزاز على سطح صلب جزيئات مستقطبة أصلاً، ويلعب سطح الامتزاز دوراً في توجيه الجزيئات الممتزة وترتيبها على السطح وفق نسق معين كأن تكون نهاياتها السالبة متجهة نحو الخارج أو بالعكس .

وتلعب الثنائيات القطبية على سطح صلب دوراً كبيراً في تغيير الطاقة الكامنة للإلكترونات التي تمر من خلالها . حيث إن القوة المسلطة على إلكترون شحنته e بالقرب من لوح مستوى كثافة شحنته σ هي $2\pi\sigma$. وتكون القوة بين لوحين مستويين يحملان شحنتين متضادتين ، ولكن لكل منهما نفس كثافة الشحنة، $4\pi\sigma d$ في الوقت الذي تكون القوة خارج اللوحين صفراً .

ويبلغ فرق الجهد بين اللوحين $4 \pi \sigma d$ باعتبار d المسافة الفاصلة بين اللوحين . ويناظر اللوحان المشحونان إلى طبقة من ثنائيات القطب يشتمل السنتمتر المربع منها على n من الثنائيات القطبية، ويحمل ثنائي القطب شحنة سالبة وأخرى موجبة كل منها بشدة e وتبعدان عن بعضهما مسافة d بحيث يكون عزم (M) ثنائي القطب $M = ed$.

ولما كانت كثافة الشحنة σ تساوي ne فإن فرق الجهد بين اللوحين يبلغ $4 \pi nM$ وعلى هذا، فإن الثنائيات القطبية الناجمة عن الامتزاز على سطح صلب تحدث تغييراً في دالة الشغل لسطح الامتزاز بمقدار $4 \pi neM$ ، ويكون هذا التغيير بالزيادة أو النقصان بحسب نسق انتظام الثنائيات القطبية على السطح .

ووجد أن دالة الشغل تزداد بالمقدار $4 \pi neM$ عندما تكون النهايات السالبة للثنائيات القطبية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح المادة الصلبة . وتقل دالة الشغل لسطح صلب عندما تكون النهايات الموجبة للثنائيات القطبية متجهة نحو الخارج، والحالتان موضحتان في الشكل التالي، حيث يلاحظ تغير مستوى الصفر نسبة للفلز الصلب من O إلى O' نتيجة لتكوين الثنائيات القطبية على سطح الفلز .

سادساً : حواجز الجهد : Potential Barriers :-

ذكرنا بأن حركة الدقيقة تتحصر في المنطقة التي تكون فيها الطاقة الكلية (H) أكبر من الطاقة الكامنة (V) لتلك الدقيقة ، وتبقى الدقيقة متأرجحة عند نفس المدى طالما كانت $H > V$. ويبقى هذا الافتراض صحيحاً طالما نظر إلى الإلكترون نظرة كلاسيكية بحتة من حيث أنه دقيقة .

وتختلف الصورة عندما تكون هناك صفة موجبة للإلكترون، حيث أن حركة الإلكترون لا تتقيد عندئذ وبصورة كلية بالمنطقة التي تكون فيها $H > V$

حيث سيكون هناك بعض التسرب **Leakage** إلى خارج المنطقة رغم كون الطاقة الكامنة للإلكترون أقل من طاقته الكلية .

وتكون للدقيقة ذات الكتلة m التي تتحرك بسرعة v صفة موجبة، حتى يبلغ الطول الموجي λ .

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(H - V)}} \quad \dots (22)$$

وتظهر هذه الصفة الموجية من حل معادلة شرودنجر :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (H - V) \Psi = 0 \quad \dots (23)$$

وبالنسبة للحالة على بعد واحد . وعندما يكون $(H - V)$ مقداراً ثابتاً موجباً كما هو الحال بالنسبة للإلكترون متحرك في مادة صلبة فإن حل المعادلة (23) يكون :

$$\Psi = A \cos \pi \frac{X}{\lambda} + B \sin 2 \pi \frac{X}{\lambda} \quad \dots (24)$$

الذي ينطوي على هيئة موجية جيبية وجيب تمامية . وتعتبر قيمة المقدار Ψ^2 عن احتمالية إيجاد الدقيقة في أية نقطة ضمن المنطقة التي تكون فيها $H > V$. وينطبق هذا الإلكترون في المادة الصلبة عندما تكون طاقته الكلية H أكبر من طاقته الكامنة V داخل المادة الصلبة .

وعند اجتياز سطح المادة الصلبة تصبح الطاقة الكامنة للإلكترون أكبر من طاقته الكلية (أي $V > H$) فإن المقدار $(H - V)$ في المعادلة (23) يكون ثابتاً وسالباً، ولذا يصبح حل المعادلة (23) كما في :

$$\Psi = Ce^{-kx} + De^{kx} \quad \dots (25)$$

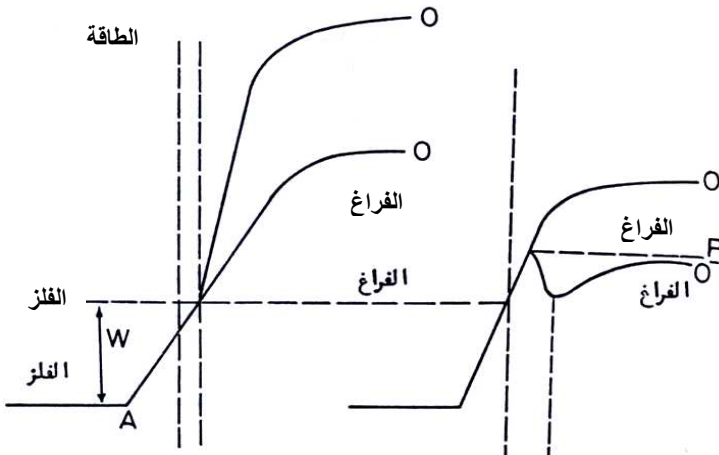
حيث k معطي بالعلاقة :

$$k = \frac{2\pi}{n} \sqrt{2m(V - H)} \quad \dots (26)$$

والحل المعبر عنه بالمعادلة (25) ، لابد أن يكون D صفراً عندما يكون x مقداراً موجباً، وعندئذ يلاحظ تناقص Ψ أسياً في المنطقة التي تكون فيها $V > H$. وكلما كان k كبيراً يحدث التناقص بصورة أسرع وأشد . وسيكون هناك بعض التسرب للمقدار Ψ^2 من خلال طبقة السطح حيث يتغير المقدار $(H - V)$ في الإشارة .

ويظهر عندئذ احتمال محدود لإيجاد الإلكترون خارج السطح . وإذا كانت قيمة المقدار $(V - H)$ إلكترون فولت واحد تصبح قيمة المقدار e^{-kx} حوالي 10% على بعد 2.5 انجستروم خارج السطح، وهي تعبر عن قيمة Ψ^2 واحتمالية تسرب الإلكترون خارج السطح يسمى مثل هذا التسرب بتأثير " النفق " Tunnel Effect .

وتتطبق هذه الفكرة على امتزاز السطح عندما تعمل طبقة الامتزاز على تقليل دالة الشغل لسطح الامتزاز كما في الشكل التالي - b - وتكون الطبقة الممتزة القطبية في مثل هذه الحالة بسمك جزيئة أو ذرة . ويكون تل أو حاجز الطاقة خارج سطح الامتزاز مباشرة وعلى بعض بضعة انجسترومات منه . وعلى هذا يلاحظ اختراق ملحوظ من الالكترونات لسطح الامتزاز .



(a) طبقة الامتزاز - السالب نحو الخارج

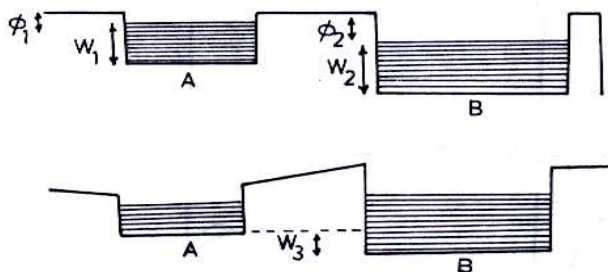
(b) طبقة الامتزاز - الموجب نحو الخارج

وتقل دالة الشغل عندئذ ليس بالمقدار من P إلى O ، حيث P يعبر عن قمة
 تل الطاقة، بل بمقدار أكبر يمتد من O' إلى O . ويستطيع عدد صغير من
 الالكترونات والتي تتراوح طاقتها من AO' إلى AP اختراق تل الطاقة والتحرر
 من السطح بينما تعاني غالبية الالكترونات المصطدمة بالسطح انعكاساً عنه إلى
 داخل المادة الصلبة ثانية . وعلى هذا تكون قيمة الثابت A في المعادلة (19) أقل
 مما في حالة السطوح النقية .

سابعاً : جهد التماس : Contact Potential :-

يكون لكل فلز مستوى فيرمي (Fermi-Level) ودالة شغل تختلف عما
 للفلزات الأخرى . فإذا قرب فلز من آخر بحيث تصبح المسافة بينهما في حدود
 بضعة انجسترومات أضحى هناك ميل للهرب وانتقال بعض الالكترونات من فلز
 إلى آخر وذلك عندما تكون درجة الحرارة فوق الصفر المطلق . ويتوقف اتجاه
 انتقال الالكترونات على مستوى فيرمي ودالة الشغل للفلزين .

ويبين الشكل التالي الفلزين A و B عندما تكون المسافة بينهما في
 الحدود المذكورة أنفاً مقارنة بحالتهم قبل حلول التقارب . ويلاحظ انتقال عدد
 قليل من الالكترونات من الفلز الأيسر A إلى الفلز الأيمن B ، ويحدث في نفس
 الوقت انتقال عدد أصغر من الالكترونات من الفلز B إلى الفلز A . والأعداد
 النسبية للالكترونات المنتقلة تتوقف على قيمة دالة الشغل (ϕ_1) للفلز A
 ودالة الشغل (ϕ_2) للفلز B .



فلزان A ، B علي تماس مع بعضهما

وعندما تكون المسافة بين الفلزين في حدود بضعة انجشترومات يحدث تسرب محسوس يتوقف مقداره على قيمة $(V - H)$ حيث H الطاقة الكلية للإلكترون الذي يصطدم بحاجز الطاقة الواقع خارج سطح الفلز . ويكون التسرب أكبر من الفلز A إلى الفلز B بالنظر لوجود عدد أكثر من الإلكترونات التي تمتاز بـ $(V - H)$ صغيرة .

ويترتب على هذا الانتقال اكتساب الفلز A لشحنة موجبة والفلز B لشحنة سالبة، وبذا ينشأ فرق جهد بين الفلزين يسمى بجهد التماس **Contact Potential** . ويزداد فرق الجهد هذا حتى تخف حدة تسرب الإلكترونات من الفلز A إلى الفلز B ويصبح التسرب عندئذ في كلاً الاتجاهين مقداراً ثابتاً .

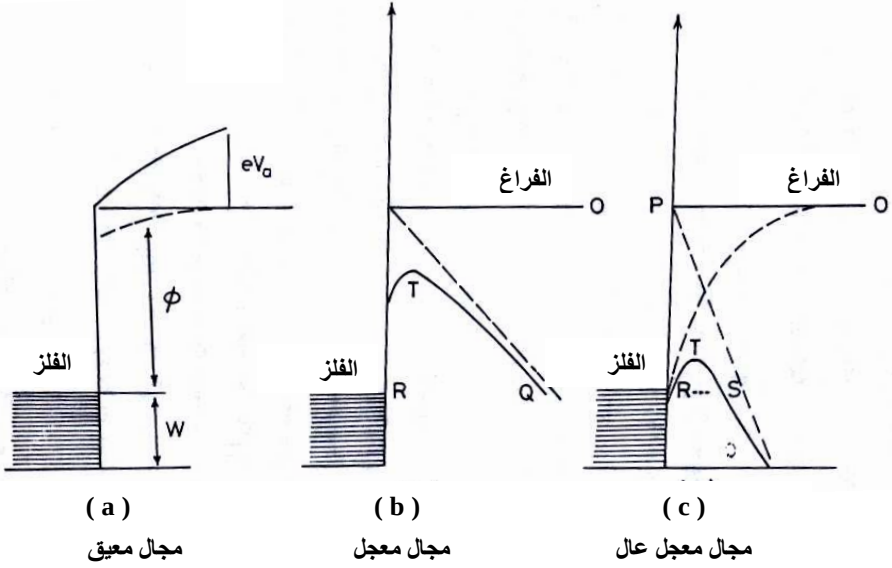
ثامناً : تأثير الجهد المسلط : - The Effect of Applied Field :-

يطلق أسم " الباعث **Emitter** " على السطح الذي يستطيع تحرير الإلكترونات عند التأثير عليه بفعل مجال كهربائي بتصور تسليط مجال كهربائي معيق **Retarding Electric Field** على باعث، كما هو الحال عندما يسلط جهد سالب (V_a) على قطب .

فالطاقة اللازمة لإيصال الإلكترونات إلى سطح القطب في مثل هذه الحالة تزيد بمقدار eV_a على الطاقة اللازمة عندما يكون المجال المسلط صفراً، وهذا واضح في الشكل التالي :

إذن لابد من بذل جهد لغرض تحريك إلكترون إلى سطح قطب سالب . وتبلغ شدة التيار (I_r) عند القطب على فرض عدم وجود شحنة الفضاء، معطي بـ :

$$I_r = I_0 e^{-eV_a / kT} \quad \dots (27)$$



وعندما يكون المجال المسلط على القطب معجلاً جداً موجباً
 (Accelerating) فإن الحالة تكون كما في الشكل السابق (b) حيث يسبب ذلك
 تناقصاً في دالة الشغل بالمقدار $\Delta\phi$ حيث :

$$\Delta\phi = e^{3/2} F^{1/3} \quad \dots (28)$$

حيث F المجال المسلط، وبذا تصبح شدة التيار (I_a) كما في :

$$I_a = I_0 e^{e^{3/2} F^{1/2} / kT} \quad \dots (29)$$

وتسمى هذه بمعادلة شوتكي (Sckottky Equation) وعندما يكون
 المجال المعجل كبيراً جداً فإن الحالة تكون كما في الشكل السابق (c) ويلاحظ
 في هذا الشكل أن دالة الشغل لا تصبح صفراً وإن قيمة T تبقى أكبر من
 قيمة R وإن سمك الحاجز RS يصبح صغيراً جداً بحيث يتسنى لبعض الإلكترونات
 اختراقه بتأثير النفق .

وينجم عن ذلك انبعاث مجالي (Field Emission) عال لا يعتمد مقداره
 على درجة الحرارة . يتضح من هذا الجهد المعجل يمكن أن يؤدي إلى تأثير النفق

وينجم عنه اختراق الالكترونات للسطوح . والحالة الحرجة تستلزم تناقص المقدار RS إلى عرض في حدود 10 انجستروم . ولما كان PR في حدود (5-2) فولت ، لذا يكون الجهد اللازم لإحداث الانحدار PQ في حدود $(2-5) \times 10^7$ فولت على السنتيمتر .

تاسعاً : شحنة الفضاء Space Charge :-

عندما يكون فلز في تماس مع فراغ أو مع عازل وكان المجال المسلط عليه صفراً فإن الالكترونات التي تمتلك طاقة أكبر من المقدار $(W + \emptyset)$ تبدأ بالهرب من الفلز إلى الفراغ المحيط به مسببة سحابة الكترونية (Electron Cloud) فيه . وتقل سرعة التسرب تدريجياً لحين بلوغ حالة الانتظام عندما يكون عدد الالكترونات المنتقلة من السحابة إلى الفلز في نفس وحدة الزمن .

فإذا وضعنا قطباً بجهد يوازي جهد الفلز في الفراغ المحيط بالفلز فإنه يعمل على جمع تلك الالكترونات المتسربة من الفلز والتي تمتلك طاقة كافية تؤهلها المرور من خلال السحابة الالكترونية، فالقطب الجامع Collecting Electrode يعمل على تخفيف حدة السحابة الالكترونية بالعمق . تدعى السحابة الالكترونية المتكونة في الفراغ المحيط بالفلز بشحنة الفضاء .

" الأسئلة "

- ١- عند دراسة الامتزاز باستخدام دالة الشغل يستعان بمخطط الطاقة الكامنة . بين بالشرح ما يحدث لكرة بندول مزاحة مع الرسم ؟
- ٢- اشرح شرحاً وافياً كيفية توزيع الطاقة علي الكثرونات المادة الصلبة بالاستعانة باحصاء فيرمي-ديراك . ثم بين بالرسم توزيع طاقة فيرمي-ديراك ؟
- ٣- " يمكن توضيح تأثير درجة الحرارة علي طاقة الاكترون في مادة صلبة أي ظاهرة الانبعاث الأيوني الحراري بشرح توزيع الطاقة في مادة صلبة عند درجة الصفر المطلق وعند درجات حرارة عالية " بين ذلك .
- ٤- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :
 - أ- الانبعاث الكهروضوئي .
 - ب- دالة الشغل .
 - ج- الطبقة الممتزة .
- ٥- أشرح شرحاً وافياً كل مما يأتي :
 - أ- حواجز الجهد .
 - ب- جهد التماس .
 - ج- تأثير الجهد المسلط .
 - د- شحنة الفضاء .

الباب السابع
دراسة الامتزاز
باستخدام الطرق
الثيرموديناميكية والطيفية

الباب السابع

دراسة الامتزاز باستخدام الطرق

الثيرموديناميكية والطيفية

أيزوثيرمات الامتزاز :

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

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

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

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

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

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

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

$$pA = nRT$$

$$\dots (1)$$

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

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

حيث تتناسب كمية الامتزاز n مع ضغط الاتزان P .

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

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

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

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

وعند حدوث الاتزان تصبح : $\dots (5)$

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

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

فإذا جعل :

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

فإنه يمكن التوصيل إلى العلاقة :

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

ويمكن تعريف θ بدلالة عدد المولات (n) الممتزة عند التغطية θ . والعدد

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

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

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

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

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

وبذلك يتحول أيزوثيرم لنجامير إلى أيزوثيرم هنري . أما في الضغوط

العالية حيث يكون : $1/b \gg P$ فإن :

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

ويمكن الحصول على معلومات أكثر عن الثابت b من الاشتقاق الإحصائي

حيث يكون :

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

حيث f_g و f_s هما دالتا التجزئة للجزيئة في الحالة الممتزة وفي الحالة

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

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

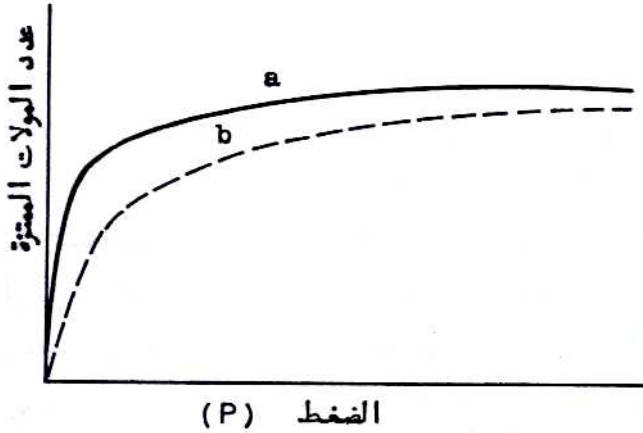
في الشكل التالي .

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

ضغوط الاتزان المنخفضة بدلالة حرارة الامتزاز ودرجة الحرارة . ويعبر الشكل

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

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



أيزوثيرم الامتزاز من نوع لنجمير

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

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

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

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

بالنسبة للجزيئة التي تعاني تفككًا عند الامتزاز، وكما في :

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

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

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

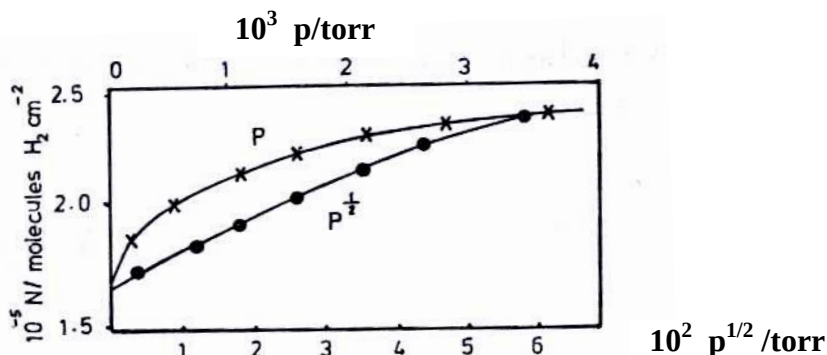
وقد يتم امتزاز الجزيئات على سطح معين بحالتين مختلفتين، بالحالة الجزيئية والمتفككة في آن واحد، فإنه يمكن استخلاص معادلة عامة لوصف الأيزوثيرم وفق المعادلة التالية :

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

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

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

فالهيدروجين الممتز على النيكل يعاني نوعين من الامتزاز الجزيئي والمتفكك . فإذا رسمت مولات الغاز الممتز (n) على رق النيكل في 273° مطلقه مقابل الجذر التربيعي للضغط الماتزان P تظهر علاقة خطية في الضغوط المنخفضة ($P < 3 \times 10^{-3}$ torr) كما في الشكل التالي :



أيزوثيرم الامتزاز لنظام H_2 / N_2 في درجة ٢٧٣ مطلقه

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

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

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

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

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

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

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

فإننا نحصل على :

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

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة تنظيم المعادلة نحصل على :

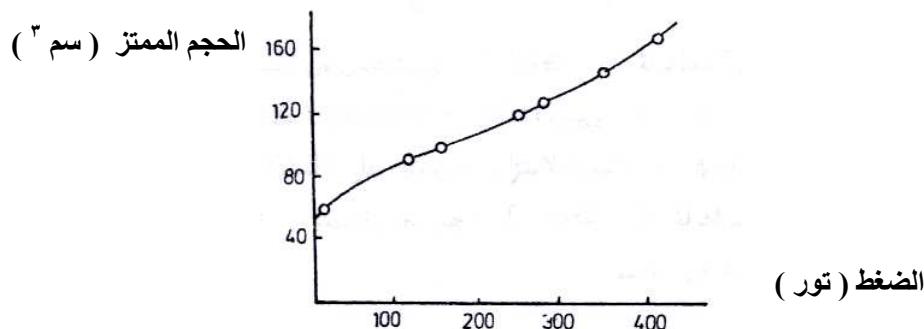
$$\ln P = - \ln [b_0 \exp (q_0 / RT)] + \frac{q_0 \alpha \theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad \dots (22)$$

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

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

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

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



امتزاز النتروجين علي السليكا بدرجة ٧٧ مطلقه

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

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

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

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

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

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

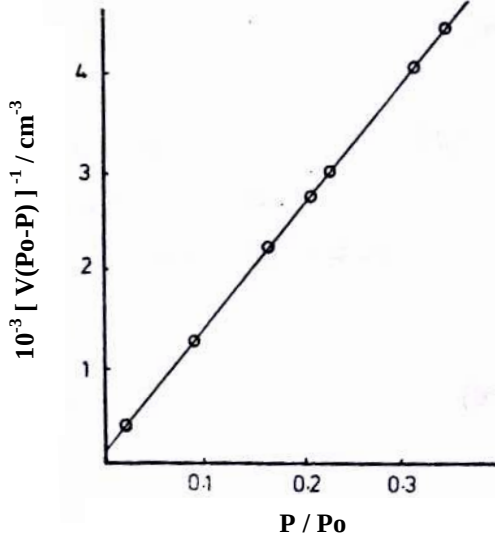
حيث n عدد مولات الامتزاز عند ضغط الاتزان P ، و n_m عدد مولات الامتزاز في الطبقة الجزيئية الأولى و P_0 ضغط البخار المشبع للغاز الممتز في درجة حرارة القياس . ويشتمل الثابت C على الفرق بين حرارة الامتزاز للطبقة الجزيئية الأولى q_1 وحرارة الامتزاز في الطبقات التالية q_L كما في :

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

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

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

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



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

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

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

حرارة الامتزاز : Heat of Adsorption :-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

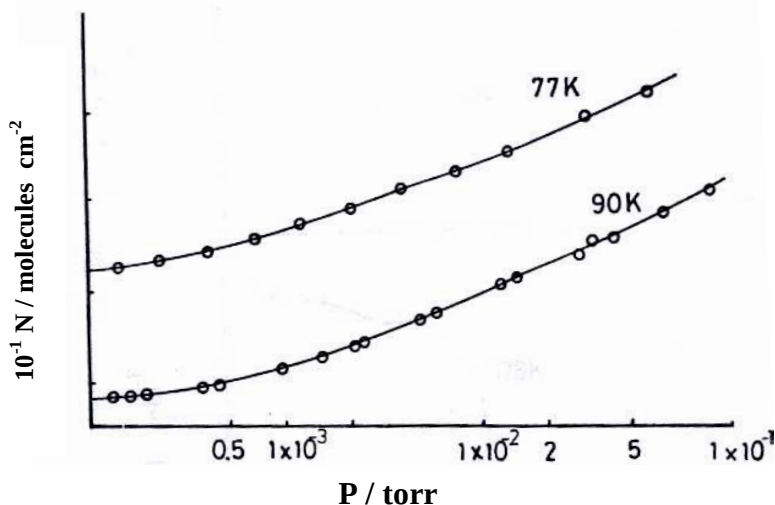
وتسمى q_{iso} بحرارة الامتزاز الأيزوستيرية **Isosteric Heat of Adsorption** ويمكن الحصول على قيمة q_{iso} من تطبيق معادلة كلاسيوس - كلايرون على أيزوثيرمات مستحصلة عند نفس كمية الامتزاز، بحيث أن:

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

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

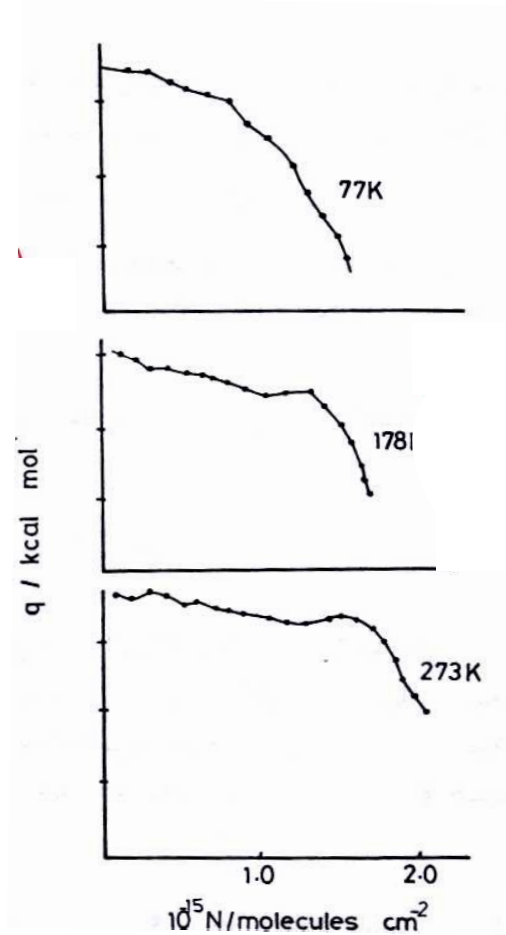
ويمكن الحصول على q_{iso} حسابياً من أيزوثيرم الامتزاز في درجتين حراريتين كما في الشكل التالي . إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الامتزاز على المحور العمودي، وتستخدم قيمتان للضغط الماتزان P (P_2 , P_1) في درجتين الحرارة T_1 و T_2 على الأيزوثيرمين، ثم تعرض هذه القيم في معادلة كلاسيوس - كلايرون المتكاملة كما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

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



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

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



تأثير درجة الحرارة علي العلاقة بين الحرارة التفاضلية للامتزاز والتغطية بالنسبة لامتزاز الهيدروجين علي رقوق النيكل

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

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

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

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

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

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

حرارة الامتزاز الكيميائي للأنظمة المشتملة .

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

النظام	$Ne_0\emptyset$	Ne_0I	$Ne_0^2 / 4r_0$	q_0 calc.	q_0 exp.
W / Na	104	118	44.5	30.5	32.0
W / K	104	99.6	35.9	40.3	-
W / Cs	104	89.4	31.1	45.7	64

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

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

ويمكن توضيح الصورة بدلالة امتزاز غاز الهيدروجين H_2 على سطح فلز



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

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

$$q_0 = {}^E Me-H - {}^E H-H \quad \dots (34)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

الثانية: من قيمة دالة الشغل وباستخدام العلاقة $X_{\text{Me}} = 0.355 e_0 \text{ \AA}$ لحساب السالبية الكهربائية للفلز بينما يمكن الحصول على قيمة X_{H} من المراجع .

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

حرارات الامتزاز المحسوبة والعملية لبعض الأنظمة
بالكيلو سعره للمول .

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

السعة الحرارية المولارية وانتروبي الامتزاز :

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

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

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

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

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

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

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

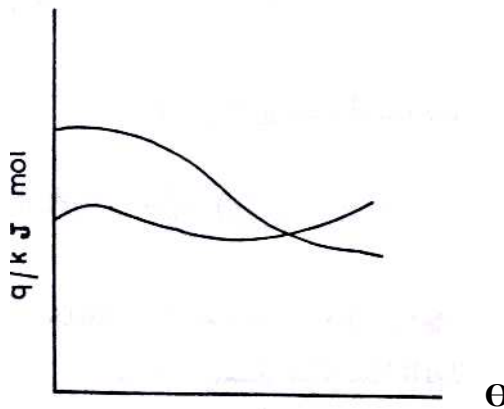
وقد كان امتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل مجال بحث من قبل العديد من الباحثين، الذين تمكنوا من استخراج الحرارة الأيزوستيرية (q_{iso}) من العلاقات البيانية (الأيزوستيرات) :

$$\log R_{H_2} = f (1/T)$$

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

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

باعتبار أن : $q_{iso} = (h_G - h'_S)$



اعتمادية حرارة الامتزاز على تغطية السطح

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

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

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

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

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

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

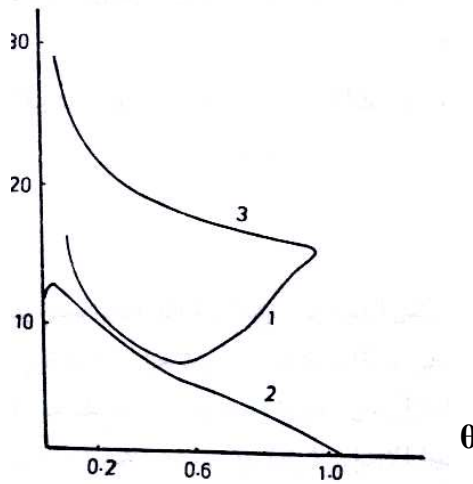
بحيث يمكن التوصل من العلاقتين الأخيرتين إلى:

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

فإذا عوضت العلاقة (44) في المعادلة (41) نحصل على الانتروبي المولاري للحالة الممتزة كما يلي :

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

ويعبر المنحني (a) في الشكل التالي عن قيم الانتروبي المولاري للهيدروجين الممتز على النيكل مع تغير قيم θ .



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

وعند افتراض أن امتزاز الهيدروجين على رق النيكل يتم مع التفكك إلى ذرتين، ويكون نوع الامتزاز موقعياً بحيث أن الذرة الممتزة بموقع معين لا تمتلك درجات حرية انتقالية أو دورانية أو اهتزازية، وإنما تمتلك الذرات الممتزة انتروبي

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

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

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

$$S_{S,trans.} = R \ln (MTa) + 65.8 \quad \dots (47)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

أطياف الابتزاز الحراري : Thermal Desorption Spectra :-

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

$$E_d = q_0 + E_a \quad \dots (48)$$

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

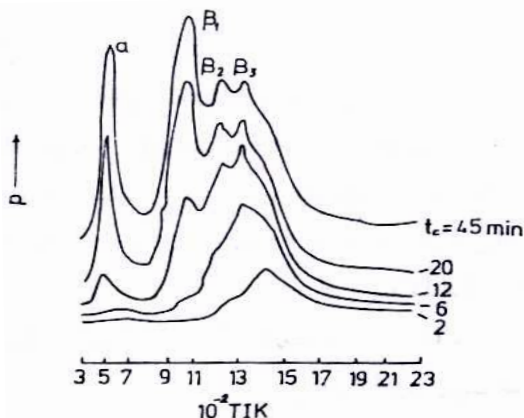
ويزداد الضغط داخل جهاز الامتزاز كنتيجة لعملية الابتزاز، حيث تتسرب الدقائق المبتزة إلى الحالة الغازية، ويمكن تفريغ الغاز المتحور تدريجيًا من الجهاز . وعندما يتم تسجيل ضغط الغاز المتحرر مع الزمن فإنه يلاحظ ظهور نهايات عليا (Maxima) في العلاقة البيانية الناتجة . ويتناسب ارتفاع النهاية العليا في العلاقة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

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

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

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

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



أطياف الابتزاز لغاز CO الممتز على التنجستن بدرجات ٣٠٠ مطلقة

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

ويكون ضغط الغاز الماتزان في عملية الامتزاز 5×10^{-9} تور . والضغط القصوى المناظرة للنهايات العليا (Maxima) في الشكل السابق هي :

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

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

وعندما يكون مدى تغطية السطح قليلاً أي المنحني المؤشر بدقيقتين فإن هناك نوعاً واحداً من نهاية β العليا وتسمى بالنهاية العليا ($\beta_3 - \text{Maximum}$) β_3 وهي تظهر في درجة حرارية عالية في منحنى الضغط - درجة الحرارة في الشكل السابق . وتظهر النهايات العليا من نوع β_2 ، β_1 و α في درجات حرارة أقل قياساً بالدرجة الحرارية التي يظهر عندها β_3 .

ويلحظ ازدياد وضوح النهايات العليا وبصورة خاصة يتعلق بالنهايات العليا β_2 ، β_1 و α مع تزايد كميات الامتزاز على سلك التجسستن . وتدل النتائج المستحصلة في الشكل السابق على أن امتزاز CO على التجسستن يتم من خلال قوى ارتباط متباينة، حيث يحدث الامتزاز عند التغطية المنخفضة على مواقع السطح التي تمتاز بقوى ارتباط عالية ولذا فإن الابتزاز يستوجب درجات حرارية عالية .

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

١- الطاقة المناظرة للنهاية العليا α كانت 29 كيلو سعره للمول .

٢- الطاقة المناظرة للنهاية العليا β_1 كانت 61 كيلو سعره للمول .

٣- الطاقة المناظرة للنهاية العليا β_2 كانت 69 كيلو سعره للمول .

٤- الطاقة المناظرة للنهاية العليا β_3 كانت 74 كيلو سعره للمول .

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

تبادل النظير : Isotope Exchange :-

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

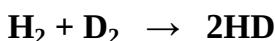
أولاً : امتزاز النظائر المختلفة على السطح بالتتابع في درجة حرارة معينة، ومن ثم إزالة الدقائق الممتزة من السطح باستعمال التسخين وخفض ضغط الطور الغازي . ويتم تحليل الغازات الناتجة في عملية الابتزاز للتعرف على طبيعة النظائر الموجودة .

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

احتماليات الالتزاق : Sticking Probabilities :-

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

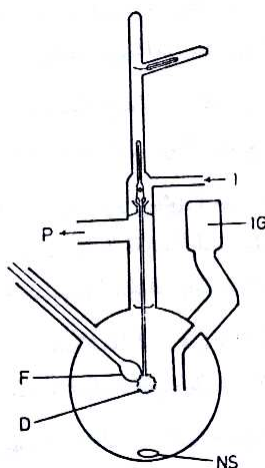
$$\frac{dn_{ads}./dt}{P/(2\pi mkT)^{1/2}} = S$$

العدد الكلي للاصطدامات - عدد الاصطدامات التي لا تؤدي إلى الامتزاز

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

حيث dn_{ads} / dt تمثل سرعة الامتزاز على السنتمتر المربع الواحد من السطح .

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



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

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

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

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

فإذا كان الابتزاز صغيراً، P_2 منخفضاً فإن Q_1 تكون منازرة إلى سرعة الامتزاز $A [(dn_{ads} / dt)]$. وينتج هذا بسبب المعدل العالي للمسار الحر، إذ أن كل دقيقة تدخل إناء التفاعل تصطدم بسطح الرق .
وقد لا تعاني الجزيئة المصطدمة بالسطح امتزازاً على سطحه . إذ تصطدم بالسطح أيضاً جزيئات الغاز التي لا تستطيع الامتزاز في الاصطدام، ويعبر عن كمية هذه الجزيئات المصطدمة بوحدة السطح بـ Q_2 .

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

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

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

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

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

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

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

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

" الأسئلة "

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

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

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

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

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

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

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

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

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

الملاحق

جدول (١) " قيم الشد السطحي لبعض المواد "

المادة	درجة الحرارة (كلفن)	الشد السطحي (دالين علي السنتمتر)
الماء	٢٩٣	٧٢,٨٨
	٢٩٨	٧٢,١٤
	٣٠٣	٧١,٤٠
يوديد الميثيلين	٢٩٣	٩٧,٠٠
ثنائي ميثيل السلفوكسيد	٢٩٣	٤٣,٥٤
كاربونات البروبلين	٢٩٣	٤١,١٠
ثنائي ميثيل الأنيلين	٢٩٣	٣٦,٥٦
النتروميثان	٢٩٣	٣٢,٦٦
البنزين	٢٩٣	٢٨,٨٨
	٣٠٣	٢٧,٥٦
الطولوين	٢٩٣	٢٨,٥٢
الكلوروفورم	٢٩٨	٢٦,٦٧
حامض البروبيونيك	٢٩٣	٢٦,٦٩
حامض البيوتيريك	٢٩٣	٢٦,٥١
رابع كلوريد الكربون	٢٩٨	٢٦,٤٣
أستات البيوتيل	٢٩٣	٢٥,٠٩

تابع جدول (١)

٢٢,٥٠	٢٩٣	الميثانول
٢٢,٣٩	٢٩٣	الأيثانول
٢١,٥٥	٣٠٣	
٢١,٦٢	٢٩٣	الأوكتان
٢٠,١٤	٢٩٣	الهبتان
٢٠,١٤	٢٩٨	الأيثر
٠,٣٦٥	١	الهيليوم
٢,٠١	٢٠	الهيدروجين
٣,٥٤	٢٠	الديوتيريوم
٩,٤١	٧٥	النتروجين
١١,٨٦	٩٠	الأرجون
١٣,٧١	١١٠	الميثان
١٤,٨٤	٨٥	الفلور
١٦,٤٨	٧٧	الأوكسجين
١٦,٦٣	١٨٠,٦	الأيثان
١٨,٦٠	١٦٣	الزينون
٢٤,٢٦	١٨٢,٥	أوكسيد النتروز
٢٥,٥٦	٢٤٣	الكلور

تابع جدول (١)

٣١,٩٠	٢٩٣	البروم
٤٨٦,٥	٢٩٢	الزئبق
٤٨٥,٥	٢٩٨	
٤٨٤,٥	٣٠٣	
١٩٨	٤٠٣	الصوديوم
٢٢٦	٩٩٣	الباريوم
٨٧٨,٥	١٣٧٣	الفضة
١٣٠٠	درجة الانصهار	النحاس
١٨٠٠	درجة الانصهار	البلاتين
١٨٨٠	درجة الانصهار	الحديد
١٢٩	٦٠١	نترات الصوديوم
١٣٤,٨	٦٧٠	ثنائي كرومات البوتاسيوم

جدول (٢) " قيم الشد السطحي البيني لبعض المواد "

المادة	درجة الحرارة (كلفن)	الشد السطحي (دايين علي السنتيمتر)
الماء - كحول البيوتيل	٢٩٣	١,٨
الماء - أسيتات الأثيل	٢٩٣	٦,٨
الماء - البنزالديهايد	٢٩٣	١٥,٥
الماء - النيتروبنزين	٢٩٣	٢٥,٢
الماء - البنزين	٢٩٣	٣٥,٠
الماء - رابع كلوريد الكربون	٢٩٣	٤٥,٠
الماء - الهبتان	٢٩٣	٥٠,٢
الزئبق - الماء	٢٩٣	٤١٥
الزئبق - الماء	٢٩٨	٤١٦
الزئبق - الهبتان	٢٩٣	٣٧٨
الزئبق - البنزين	٢٩٣	٣٥٧-
الزئبق - الأيثانول	٢٩٣	٣٨٩
الزئبق - الهكسان	٢٩٣	٣٧٨
بوليمر الفلوروكاربون - البنزين	٢٩٨	٧,٨
بوليمر الفلوروكاربون - الماء	٢٩٨	٥٧

جدول (٣) " معامل النشر في ٢٩٣ كلفن لبعض السوائل

(B) علي الماء (A) أو علي الزئبق (A) "

معامل النشر $S_{B/A}$	السائل (B)	السائل (A)
٤٤,٠	كحول الأيزواميل	الماء
٣٥,٧	كحول الأوكثيل	الماء
٣٢,٢	هبتا ألديهيد	الماء
٢٤,٦	حامض الأولييك	الماء
٢٠,٩	نونيلاات الأثيل	الماء
٨,٨	البنزين	الماء
٦,٨	الطولوين	الماء
٩,٤	الأيزوبنتان	الماء
٣,٨	النترولبنزين	الماء
٣,٤	الهكسان	الماء
٠,٢	الهبتان	الماء
٣,٢	ثنائي بروميد الأثيلين	الماء
٨,٢	ثنائي كبريتيد الكربون	الماء
٨,٧	الأبيود وبنزين	الماء
٩,٦	البروموفورم	الماء

تابع جدول (٣)

٢٦,٥	يوديد المثليل	الماء
١٣٥	يوديد الأثيل	الزئبق
١٢٢	حامض الأوليئيك	الزئبق
١٠٨	ثنائي كبريتيد الكربون	الزئبق
١٠٢	كحول الأوكثيل	الزئبق
٩٩	البنزين	الزئبق
٧٩	الهكسان	الزئبق
٦٠	الأسيتون	الزئبق
٣	الماء	الزئبق

جدول (٤) " حرارة الغمر في ٢٩٨ كلفن "

حرارة الغمر في بعض السوائل (بالسعر على السنمتر المربع)			الصلب
الماء	الأيثانول	رابع كلوريد الكربون	
٥٥٠	٤٠٠	٢٤٠	TiO ₂
٦٠٠-٤٠٠	-	-	Al ₂ O ₃
٦٠٠-٤٠٠	-	٢٧٠	SiO ₂
٤٩٠	-	٢٢٠	BaSO ₄
٦	-	-	تفلون (٦)

جدول (٥) وحدات النظام الدولي الأساسية

الرمز	اسم الوحدة	الكمية
m	متر	البعد
Kg	كيلو جرام	الكتلة
s	ثانية	الزمن
A	أمبير	التيار الكهربائي
K	درجة كلفن	درجة الحرارة
mol	مول	كمية المادة

جدول (٦) الوحدات المشتقة من الوحدات الأساسية

الكمية	اسم الوحدة	الرمز
المساحة	متر مربع	m^2
الحجم	متر مكعب	m^3
الكثافة	كيلو جرام للمتر المكعب	$Kg\ m^{-3}$
السرعة	متر في الثانية	ms^{-1}
السرعة الزاوية	رايدان في الثانية	$rad\ s^{-1}$
التعجيل	متر لمربع الثانية	ms^{-2}
القوة	نيوتن	$N = Kg\ ms^{-2} = Jm^{-1}$
الضغط	نيوتن للمتر المربع	Nm^{-2}
الطاقة	جول (J)	$J = Kg\ m^2s^{-2} = Nm$
القدرة	واط (W)	$Kg\ m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	كولوم (C)	$C = As$
فرق الجهد الكهربائي	فولت (V)	$V = Kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-1} = JA^{-1}s^{-1}$
شدة المجال الكهربائي	فولت للمتر	Vm^{-1}
المقاومة الكهربائية	أوم (Ω)	$\Omega = Kg\ m^2s^{-3}A^{-2} = VA^{-1}$
المتسعة الكهربائية	فاراد (F)	$F = A^2s^4kg^{-1}m^{-2} = AsV^{-1}$

جدول (٧) أمثلة لوحدات لا تدخل ضمن وحدات النظام الدولي

الكمية	اسم الوحدة	الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولي
البعد	أنجستروم ($\text{\AA}$) أنج (in) قدم (ft) ميل	10^{-10} m 0.0254 m 0.3048 m 1.609
الحجم	لتر	10^{-3} m^3
الكتلة	الباوند (lb)	0.45359 Kg
القوة	الداين (dyn) الباوندال	10^{-5} N 0.138255 N
الضغط	الجو (atm) تور (mmHg) بار	101.325 Nm^{-2} 133.322 Nm^{-2} 10^5 Nm^{-2}
الطاقة	ارك السعرة (cal) الكترن فولت (eV)	10^{-7} J 4.1840 J $0.16021 \times 10^{-18} \text{ J}$
القدرة	قوة الحصان (hp)	745.700 W
اللزوجة	بويس (η)	$10^{-1} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$
عزم ثنائي القطب	ديباي	$3.338 \times 10^{-30} \text{ mc}$

جدول (٨) الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

البادئة	الرمز	القيمة
تيرا	T	10^{12}
جيجا	G	10^9
ميغا	M	10^6
كيلو	K	10^3
دسي	d	10^{-1}
سنتي	c	10^{-2}
ميلي	m	10^{-3}
مايكرو	M	10^{-6}
نانو	n	10^{-9}
بركو	p	10^{-12}

جدول (٩) عوامل التحويل

المقدار	المكافئ في وحدات SI
(١) أنجستروم	10^{-10} m
(١) لتر	10^{-3} m^3
(١) جو	101.325 Nm^{-2}
(١) أرك	10^{-7} J
(١) سرعة	4.1840 J
(١) إلكترون فولت	$0.16022 \times 10^{-18} \text{ J}$

جدول (١٠) بعض الثوابت الفيزيائية

الكمية	الرمز	القيمة حسب وحدات
سرعة الضوء	c	$2.997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
ثابت بلانك	h	$6.62620 \times 10^{-34} \text{ JS}$
عدد أفوجادرو	N	$6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
كتلة الإلكترون عند السكون	m	$9.10956 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
كتلة البروتون عند السكون	m _p	$1.66053 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
ثابت فراڊاي	F	$9.64867 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
نصف قطر بور	a ₀	$5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$
ثابت الغاز	R	$8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ثابت بولتزمان	K	$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$
الضغط الجوي	1 atm	101.325 Nm^{-2}

جدول (١١) الألقاب الأغريقية

A	α	ألفا
B	β	بيتا
Γ	γ	جاما
Δ	δ	دلتا
E	ϵ	ايبسون
Z		زيتا
H	η	أيتا
θ		ثيتا
I	L	أوتا
K	k	كابا
	λ	لامدا
N	ν	نيو
Σ		أكس
o	o	أوميكرون
π	π	باي
P	ρ	رو
Σ	σ	سيجما
T	τ	تاو
Y	U	اوبسلون
Φ	$\emptyset$	فاي
X	x	جا
ψ	ψ	بسي
Ω	w	أوميغا

المراجع

المراجع

- ١- " الكيمياء الفيزيائية " ف.كرينيف - دار مير للطباعة والنشر ١٩٨٠ .
- ٢- " الكيمياء الفيزيائية " جوردن بارد - الدار الدولية للنشر والتوزيع دار ماكجروهيل للنشر ١٩٩٠ .
- ٣- " أسس الكيمياء الفيزيائية " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع مصر ٢٠٠٤ .
- ٤- " كيمياء الحفز والسطوح " أ.د. محمد مجدي واصل دار النشر للجامعات - مصر - ٢٠٠٤ .
- ٥- " الكيمياء الفيزيائية " أ.د. أحمد محمد عزام - الدار الدولية للنشر والتوزيع ١٩٩١ .
- ٦- " كيمياء السطح والعوامل المساعدة " أ.د. جلال محمد صالح - جامعة دمشق ١٩٨٠ .
- ٧- " الكيمياء الحركية والكهربية " أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل - دار النشر للجامعات - مصر - ٢٠٠٣ .
- ٨- " أسس الكيمياء الحركية " أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبية للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية - مصر ٢٠٠٦ .
- ٩- " أسس الكيمياء الغروية " أ.د. محمد مجدي واصل مجموعة النيل العربية - مصر - ٢٠٠٦ .

١٠- " أسس الكيمياء الصناعية " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر ٢٠٠٥ .

١١- " كيمياء البوليمرات " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر ٢٠٠٥ .

12- G.A. Somerjei " Principles of Surface Chemistry " Prentice – Hall , Engkewood cliffs , New Jersey , 1992 .

13- T.B.Grimley " Chemisorption " edited by W.F.Garner Butterworths , London , 1997

14- H.Freundlich " Colloid and Capillary Chemistry " Methuen , London , 1996 .

15- N.K. Adam " The Physics and Chemistry of Surfaces " Oxford Univ. Press 1990 .

16- C.B.F. Yonng and K.W. Coons " Surface Active Agents " Chemical Publishing Company , New York 1995 .

17- J.Th . G.Over beek " Colloid Science " Elsevier Amsterdam 1992 .

18- A.W. Adamson "Physical Chemistry of Surfaces " Wiles , New York 1998 .

19- S.J. Gregg and K.S.W. Sing " Adsorption , Surface Area and Proosity " Academic Press , London 1997 .

20- R.E.Johnson and R.H. Dettre " Surface and Colloid " vol.2 , Wiley Interscience New York 1999 .