كيمياء السطوح والحفز

الجزء النظري

(ثلاث ساعات أسبوعياً)

سنة : الرابعة-كيمياء بحتة

سم : الكيمياء

لية العلوم- جامعة دمشق

منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم

كيمياء السطوح والحفز

(الجزء النظري)

الدكتور

عدنان الحبش

٢٠١٣ – ٢٠١٤ م

١٤٣٤ – ١٤٣٥ هـ

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المحتوى

الفصل أو الفقرة	الصفحة
المحتوى / الفهرس	٥
المقدمة	١٣
الباب الأول : السطوح	١٧
الفصل الأول – مدخل إلى كيمياء السطوح	١٩
١–١– تمهيد	١٩
١–٢– مفاهيم عامة – تعاريف أساسية	١٩
١–٣– تصنيف جمل الامتزاز	٢٣
١–٤– الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي	٢٥
١–٥– أهمية حوادث الامتزاز	٢٨
الفصل الثاني – الامتزاز على السطح الفاصل سائل/غاز	٢٩
٢–١- التوتر السطحي للسوائل	٢٩
٢–١–١– التوتر السطحي للمحاليل السائلة	٣٢
٢–١–٢– تأثير درجة الحرارة في التوتر السطحي للمحاليل	٣٨
٢–٢– الامتزاز على سطح المحلول	٤٠
٢–٢–١– مقدار زيادة السطح	٤٠
٢–٢–٢– طرائق التعبير عن مقدار فائض السطح	٤٤
٢–٢–٣– متساوي الدرجة لامتزاز جيبس	٥٠
٢–٢–٣–١– حساب الامتزاز باستخدام متساوي الدرجة لجيبس	٥٤
٢–٢–٣–٢– التحقق من معادلة جيبس تجريبياً	٥٧
٢–٢–٤– بنية طبقة الامتزاز السطحية	٥٨

الفصل الثالث – الامتزاز على السطح البيني صلب/غاز	٦٥
٣–١ مقدمة ووصف	٦٥
٣–٢ – توازن الامتزاز	٦٩
٣–٣ – امتزاز الغاز على السطح الماز المتجانس	٧١
٣–٣–١ – معادلة هنري	٧١
٣–٣–٢ – متساوي الدرجة لامتزاز فروبندليش	٧٥
٣–٣–٣ – نظرية لانغموير ومتساوي الدرجة الامتزازي	٧٧
٣–٣–٤ – نظرية كمون الامتزاز	٨٣
٣–٣–٥ – نظرية بروناور – إيميت – تيللر لامتزاز البخار متعدد الطبقة	٩١
٣–٤ – التفاعل الجزيئي في طبقة الامتزاز	١٠٤
٣–٥ – معادلة هاركنس – يورا	١٠٩
٣–٦ – مقارنة نظريات امتزاز الغاز والبخار	١١١
الفصل الرابع – الامتزاز من الطور الغازي على سطح ماز غير متجانس	١١٥
٤–١ – تمهيد	١١٥
٤–٢ – نماذج السطوح المازة اللامتجانسة	١١٦
٤–٣ – معادلة متساوي الدرجة للامتزاز التكاملية	١١٧
٤–٤ – بعض قضايا امتزاز الغاز (البخار) على السطوح المازة اللامتجانسة	١٢٢
٤–٥ – بعض طرق قياس امتزاز الغاز والبخار	١٢٥
٤–٦ – الامتزاز الكيميائي من الطور الغازي	١٢٩
٤–٦–١ – حركية الامتزاز من الطور الغازي	١٣٣
الفصل الخامس – ترموديناميك امتزاز الغاز والبخار	١٣٧
٥–١ – تمهيد	١٣٧
٥–٢ – العلاقات الترموديناميكية الأساسية	١٣٨
٥–٢–١ – طاقة جيبس الحرة لطبقة السطح	١٤٢

٥-٢-٢ تطبيق معادلة جيبس دوهيم على طبقة السطح	١٤٤
٥-٢-٣- الطاقة الداخلية وأنتالبية الامتزاز	١٤٧
٥-٢-٤- علاقة ثابت توازن الامتزاز بطاقة الامتزاز	١٥٣
٥-٣- التحقق التجريبي للخواص الترمودناميكية لطبقات الامتزاز	١٥٥
٥-٣-١- التوابع الترموديناميكية المحددة من متساويات الدرجة للامتزاز	١٥٥
٥-٣-٢- التوابع الترموديناميكية الناجمة عن حرارات الامتزاز	١٦٢
الفصل السادس- الأجسام المازة الصلبة - بنيتها وإنتاجها	١٦٣
٦-١- تمهيد	١٦٣
٦-٢- الأجسام المازة الصلبة غير المسامية	١٦٣
٦-٣- المازات المسامية	١٦٤
٦-٤- الألومينا والألومينا الفعّالة	١٧٢
٦-٤-١-هيدروكسيدات الألمينيوم	١٧٣
٦-٤-٢- الكربونات الفعالة	١٧٦
٦-٤-٣- المناخل الجزيئية	١٧٧
٦-٤-٤- الزجاج المسامي	١٨٣
٦-٥- تأثير الأبعاد الشعرية في امتزاز الأبخرة لدى ضغوط منخفضة نسبياً	١٨٥
٦-٦- تأثير الأبعاد الشعرية في امتزاز الأبخرة لدى ضغوط مرتفعة نسبياً	١٨٦
٦-٧- دراسة بنية الماز بطريقة الامتزاز	١٩٧
الفصل السابع- الامتزاز على السطح البيني سائل / صلب	٢٠٣
٧-١- تمهيد	٢٠٣
٧-٢- الامتزاز من محاليل غير كهرليتية وكهرليتية ضعيفة	٢٠٦
٧-٢-١- الامتزاز من مزائج ثنائية سائلة	٢٠٦
٧-٢-٢- توازن الامتزاز ومتساويات درجة الامتزاز الإفرادية	٢٠٧
٧-٢-٣- الكمون الكيميائي للامتزاز	٢١٠

٧-٢-٤- نماذج أخرى لمتساويات درجة الامتزاز الإفرادية	٢١٧
٧-٣- تصنيف متساويات الدرجة للامتزاز	٢٢٥
٧-٣-١- تصنيف إيزاغوير - أوستفالد لمتساويات الدرجة للامتزاز	٢٢٥
٧-٣-٢- تصنيف شوي -نوج لمتساويات الدرجة للامتزاز	٢٢٦
٧-٤- الامتزاز من المحاليل الثنائية لمواد محدودة الإمتزاج	٢٣٣
٧-٥- طرائق قياس الامتزاز من المحلول	٢٣٨
٧-٦- تأثير سطح الماز في الامتزاز من المحلول	٢٦٠
٧-٧- الامتزاز الكيميائي	٢٦٣
٧-٨- توجّه جزيئات الماز	٢٦٤
٧-٩- الامتزاز من محاليل متعددة المكونات	٢٦٧
٧-١٠- الامتزاز من محلول على سطوح مازات لامتجانسة	٢٧١
٧-١١- متساوي درجة الامتزاز التكاملي من المحلول	٢٧٤
الفصل الثامن - امتزاز التبادل الأيوني	٢٨١
٨-١- تمهيد وأساسيات	٢٨١
٨-٢- أنواع المبادلات الأيونية	٢٨٢
٨-٢-١- المبادلات الأيونية الطبيعية	٢٨٢
٨-٢-٢- المبادلات الأيونية نصف الاصطناعية	٢٨٣
٨-٢-٣- المبادلات الأيونية الاصطناعية	٢٨٤
٨-٣- عملية التبادل الأيوني	٢٨٦
٨-٤- النظرية التي تقوم عليها عملية التبادل الأيوني	٢٩١
٨-٤-١- العوامل المؤثرة في عملية التبادل الأيوني	٢٩٣
٨-٥- ترموديناميك الامتزاز من المحلول	٢٩٤
٨-٦- حركية الامتزاز من المحاليل	٣٠٩

الفصل التاسع – الامتزاز على السطح الفاصل سائل/سائل	٣١١
٩–١– تمهيد	٣١١
٩–٢– امتزاز المادة القابلة للانحلال في سائل واحد	٣١١
٩–٣– امتزاز المواد القابلة للانحلال في كلا السائلين	٣١٥
الفصل العاشر – طبيعة التفاعلات الجزيئية البينية في الامتزاز	٣١٩
١٠–١– تمهيد	٣١٩
١٠–٢– أنماط التآثرات (التفاعلات الجزيئية) البينية في الامتزاز	٣٢٠
١٠–٣– تصنيف الجزيئات والمازات وفقاً لتفاعلاتها البينية	٣٢١
١٠–٣–١– تصنيف الجزيئات	٣٢١
١٠–٣–٢– تصنيف المازات	٣٢٤
١٠–٤– التفاعلات البينية للامتزاز من الطور الغازي	٣٢٦
١٠–٤–١– التفاعلات البينية اللانوعية	٣٢٦
١٠–٤–٢– التفاعلات البينية النوعية	٣٢٩
١٠–٤–٢–١– التفاعلات البينية النوعية في مازات النمط –II	٣٢٩
١٠–٤–٢–٢– التفاعلات البينية النوعية في مازات النمط -III	٣٤٣
١٠–٥– التفاعلات البينية في الامتزاز من المحلول	٣٤٤
١٠–٦– طبيعة قوى الامتزاز في الامتزاز الكيميائي	٣٤٦
الباب الثاني : الحفز	٣٤٧
الفصل الحادي عشر – تصنيف الجمل الحفازية	٣٤٩
١١–١– تصنيف الجمل الحفازية	٣٤٩
١١–٢– التطبيقات الصناعية للتحفيز اللامتجانس	٣٥١
١١–٣– الخواص الرئيسة للجمل الحفزية	٣٥٢
١١–٤– طاقة التنشيط والتفاعلات المحفزة	٣٥٧

الفصل الثاني عشر – الأسس الكيميائية للتحفيز اللامتجانس	٣٦١
١٢–١– تصنيف الحفازات الصلبة	٣٦١
١٢–٢– أسباب امتزاز الجزيئات على السطوح الصلبة	٣٦٤
١٢–٣– الامتزاز الكيميائي	٣٦٧
١٢–٤– الفعالية الحفزية للمعادن	٣٧٢
١٢–٥– الفعالية الحفزية لأكاسيد المعادن	٣٨١
١٢–٥–١– أكاسيد أنصاف النواقل كحفازات	٣٨٣
١٢–٥–٢– الأكسدة الانتقائية بالأكاسيد المركبة	٣٨٨
١٢–٥–٣– سيليكات الألمينيوم كحفازات	٣٨٩
الفصل الثالث عشر – بعض مظاهر الامتزاز الكمي والتحفيز المتجانس	٣٩٣
١٣–١– متساويات درجة الامتزاز	٣٩٣
١٣–١–١– متساوي درجة امتزاز لانغموير	٣٩٥
١٣–١–٢– متساويات أخرى لدرجة الامتزاز	٤٠٤
١٣–٢– حركية التفاعلات اللامتجانسة	٤٠٦
١٣–٣– آلية الهدرجة بالوساطة المعدنية للهيدروكربونات غير المشبعة	٤١٢
الفصل الرابع عشر – بنية الحفازات اللامتجانسة	٤١٩
١٤–١– الأشكال الفيزيائية للحفازات اللامتجانسة وطرق استخدامها	٤١٩
١٤–٢– تركيب الحفازات المدعمة بالمعدن وبنيتها	٤٢٣
١٤–٢–١– داعمات الحفاز	٤٢٤
١٤–٢–٢– مسامية الداعمات	٤٢٧
١٤–٢–٣– خصائص الحفازات المدعمة بالمعادن	٤٣٠
١٤–٣– الحفازات المعززة	٤٣٤
١٤–٤– الحفازات غير المدعمة بالمعادن	٤٣٥

الفصل الخامس عشر – التحفيز المتجانس	٤٣٩
١٥–١– مبادىء التحفيز المتجانس	٤٣٩
١٥–٢– المعادلة الحركية العامة للتفاعل المحفز بشكل متجانس	٤٤٠
١٥–٣– تحفيز حمض – أسس	٤٤٢
١٥–٣–١– تفكك النتريت أميد – NH_2NO_2	٤٤٦
١٥–٣–٢– هلجنة الأسيتون	٤٤٧
١٥–٣–٣– الاستقطاب الدوراني للغلوكوز	٤٤٨
١٥–٣–٤– حلمهة الأستيرات	٤٥٠
١٥–٤– التحفيز المتجانس بأملاح المعادن والمعقدات	٤٥١
١٥–٤–١– أكسدة الإيتيلين إلى الأسيت ألدهيد	٤٥٣
١٥–٤–٢– هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة	٤٥٤
١٥–٤–٣– تفاعلات أخرى للهيدروكربونات غير المشبعة	٤٥٦
١٥–٥– التحفيز المتجانس في الطور الغازي	٤٥٧
المراجع	٤٥٩
الفهرس الأجنبي	٤٦٣

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم

يُعدّ كيمياء السطوح -Surface Chemistry أحد أهم الفروع الرئيسة في علم الكيمياء الفيزيائية. ويدرس هذا العلم الظواهر والحوادث التي تجري على السطوح الفاصلة - Interfaces بين طورين، سواء كانا متماثلين أو مختلفين. ومن هذه الظواهر والحوادث ظاهرة التوتر السطحي – Surface Tension وعملية الامتزاز - Adsorption Process وغيرهما من الظواهر كالالتصاق -Adhesion والتماسك . ويرتكز الحديث في هذا الكتاب بشكل عام على كلٍ من التوتر السطحي والامتزاز، نظراً إلى الصلة الوثيقة لأحدهما بالآخر.

ولقد ازدادت أهمية كيمياء السطوح منذ الخمسينات من القرن الماضي، نظراً لازدياد تطبيقاته العملية في مجالات شتى من الصناعات الكيميائية مثل الصناعات البتروكيميائية وعمليات تجهيز مياه الشرب، وطرائق الفصل النوعية بالإضافة إلى كلٍ من الصناعات الغذائية والدوائية وقضايا حماية البيئة.

يأتي كتاب كيمياء السطوح والحفز أول كتاب في هذا المجال بعد بضع سنوات من تدريس مواضيعه لطلاب السنة الرابعة في قسم الكيمياء اختصاص الكيمياء البحتة. وبحسب عنوان الكتاب؛ فإنه يتألف من بابين اثنين. يتناول الباب الأول منهما موضوع السطوح، ويتناول الباب الثاني موضوع الحفز -Catalysis. ويضم الباب الأول عشرة فصول تتحدث عن منظومات الامتزاز -Adsorption Systems المتنوعة والنظريات المتعلقة بها بالإضافة إلى المعالجة الترموديناميكية لها. أما الباب الثاني فيضم خمسة فصول تتكلم عن عمليات التحفيز وبعض الآليات التي تقوم عليها.

وقد لجأت إلى ذكر المصطلحات العلمية المستخدمة في هذا الكتاب باللغة الانكليزية إلى جانب الكلمة الموافقة في اللغة العربية الأم؛ وذلك ليعتاد الطالب على معرفتها وتعلمها، لتكون له ذخراً لغوياً علمياً في مسيرته العلمية. ودعّمت ذلك أيضاً بكتابة عناوين الفصول والفقرات باللغة الانكليزية إلى جانب لغتنا العربية التي نعتز بها. بالإضافة لذلك فقد أوردت في نهاية الكتاب قائمة بالمحتويات (الفهرس) باللغة الإنكيزية أيضاً. ولقد تعمّدت أسلوب التوضيح في طرح الأفكار وإغنائها بوافرٍ من الأمثلة التجريبية. وأودّ أن أنوّه إلى أن المصطلحات والرموز المستخدمة في هذا الكتاب مأخوذة من وتوصيات الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والبحتة – IUPAC في مجال كيمياء السطوح.

اتمنى أن أكون قد وفقت بعمل أول كتاب مختص في هذا المجال. وإني آمل أن أكون بذلك قد أضفت إلى المكتبة العربية لبنة جديدة من المعرفة العلمية يتزوّد بها طلابنا الأعزاء وينهلون من معينها الثرّ، لتكون لهم ذخراً وعوناً في بناء تكوينهم العلمي وتأهيلهم الأكاديمي في مجال تخصصهم الذي يدرسونه.

وأخيراً أرجو من الله تعالى أن يكون عملي هذا خالصاً لوجهه الكريم وينال من لدن طلابنا الأعزاء الرضى والقبول. كما اتمنى من زملائي الكرام ألا يضنوا عليّ بملاحظاتهم القيّمة حول هذا الكتاب، والتي ستكون موضع اهتمامي والحافز لي على تحسينه وتطويره.

والله ولي الأمر والتوفيق

دمشق في /٢٠١٤/٠٣/١٢/

د. عدنان صلاح الحبش

يُدرس مقرر كيمياء السطوح والحفز في الفصل الأول

لطلاب السنة الرابعة – كيمياء بحتة

بمعدّل ثلاث ساعات أسبوعياً

ويتألف هذا المقرر من جزأين :

الأول – نظري ودرجته 70%

الثاني – عملي ودرجته 30%

الإهداء :

*ربي أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ وعلى والديّ

وأن أعمل صالحاً ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين*

إلى رفيقة دربي في مشوار الحياة . . . . . زوجتي الحبيبة والعزيزة

إلى رفيقي دراستي للدكتوراة الغاليان . . . . . ابني علاء وابنتي ايمان

إلى رفيقي غربتي وكفاحي الحبيبان . . . . . ابنتي جمان وابني ضياء

Damascus University

Part – 1: الباب الأول

Surfaces: السطوح

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الأول: مدخل إلى كيمياء السطوح

Chapter - 1 : Preface into Surface Chemistry

١ – ١ – تمهيد 1.1- Introduction

تجري حوادث فيزيائية وكيميائية كثيرة على الحد الفاصل بين طورين أو ما يُسمّى السطح البيني -Interface. لذلك فإن فهم الظواهر الحاصلة على هذا الحدّ الفاصل يكون،على الأغلب، ضرورياً لشرح آليتها بشكل صحيح وملائم. وغالباً ما كان يستخف بدور الظواهر السطحية أو يُغفل دورها، بالرغم من أن السطوح تلعب دوراً مهماً في كثير من العلوم الطبيعية. من أجل ذلك فإن المعرفة المفصّلة للظواهر السطحية تكون أمراً ضرورياً لا يمكن الاستغناء عنه من أجل جميع ما يتعلق أو يتصل بهذه العلوم. ونظراً لأن الامتزاز -Adsorption أحد أهم الظواهر السطحية الأساسية فإننا سنركّز الاهتمام في هذا المقرر على وصفه بدقة وطرح النظريات المتعلقة به، وكذلك الطرائق المتبعة في التوصل إليها وتطبيقها.

١ – ٢ – مفاهيم عامة – تعاريف أساسية 1.2-General Terms - Principal Definitions

تعمل قوى فاندرفالس أو القوى الترابطية بين جزيئات جميع الأصناف الكيميائية، بغض النظر عن حالتها التجميعية. وتلاحظ هذه القوى فقط عندما لا تكون المسافة بين الجزيئات أكثر من بضعة نانومترات. ويدعى البعد الأعظمي بين الجزيئات بنصف قطر التفاعل الجزيئي، حيث لا تزال القوى الترابطية تؤثر بفاعلية.

تكون قوى التماسك بين الجزيئات متعادلة في مجمل الطور. وفي الأجسام الصلبة أو السائلة أو الغازية تظهر الذرات (Atoms) أو الأيونات (Ions) أو الجزيئات (Molecules) في الطبقة السطحية العائدة لكلا الطورين لتصنع قوى غير متوازنة بفعل كلا الطورين، وتعمل هذه القوى الناتجة بشكل طبيعي على حدود الطور (الحد الفاصل بين الطورين).

ومن أجل أي طور:

أ – تكون الجزيئات السطحية أو الذرات في حالة طاقية مختلفة مقارنة مع تلك في طور الحجم – Bulk Phase (يقصد بالطور العام الطور الذي يشكله باقي جملة الامتزاز، أي كامل جملة الامتزاز ما عدا طور الطبقة السطحية)؛ وتكون الطاقة المجمّعة والمعروفة بالطاقة السطحية مختلفة مقارنة مع تلك في طور الحجم.

ب – تتألف الطاقة الداخلية الكلية للطور العام (طور الجملة) من قسمين:

I – طاقة لكل وحدة كتلة بالنسبة لكل طور ويرمز لها بـ: u^m

II – طاقة لكل وحدة مساحة لطور السطح ويرمز لها بـ: u^s

وبذلك تعطى الطاقة الداخلية الكلية للطور المعنى (طور الجملة) بالعلاقة:

$$U = m.u^m + A.u^s \qquad (1)$$

حيث:

m- كتلة الطور و

A- مساحة سطحه.

$$(U/m) = U^m + (A/m)U^s \qquad (2)$$

تمثل النسبة (A/m) المساحة السطحية لكل وحدة كتلة (أي أنها تمثل السطح النوعي S). وفي حال الجمل ذات السطوح الصغيرة نسبياً تعطي النسبة (m/A) قيمة صغيرة جداً، لذلك فإن الحد الثاني من الطرف الأيمن للمعادلة (2) يمكن أن يهمل. وعندما يكون سطح الجملة متوسطاً في مقداره إلى حدّ كافٍ، فإن مساحة السطح النوعي تكون ذات قيمة كبيرة لا يمكن تجاهلها، وتكون الطاقة السطحية ذات تأثير هام في خواص الجملة المعنية.

تسبب القوى غير المتوازية المؤثرة في الحد الفاصل للطور، والتي تدعى بالقوة السطحية، تغيرات في عدد الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) على سطح الحد الفاصل مقارنة مع الأعداد الموافقة للأطوار المتجاورة سواء كانت غازية أم سائلة.

يُشار إلى التغير في التركيز عند السطح بالامتزاز ؛ ويمكن أن تجري حوادث الامتزاز الفيزيائية (امتزاز فيزيائي) نتيجة لقوى فاندرفالس أو نتيجة الروابط الهيدروجينية ..... إلخ. وكذلك يمكن أن تجري حوادث الامتزاز الكيميائية (امتزاز كيميائي) نتيجة لتشكل مركبات كيميائية. وفي كلتا الحالتين يحصل توازن للقوى عند السطح البيني بشكل تام أو جزئي.

ويلاحظ أن الامتزاز يكون متميزاً عن الامتصاص، ففي حين أن الامتصاص يتضمن اختراق للمادة من أحد الأطوار إلى طور الحجم الآخر بوساطة عملية الانتشار ؛ فإن الامتزاز لا يتعدى التوضع أو التكدس الجزئي لطور الحجم على طور السطح ليتشكّل طبقة امتزاز أو بضع طبقات على أبعد تقدير .

وبناءً عليه فإنه يجب على المرء أن يُميز دوماً وبوضوح بين مفهومي الامتزاز (Adsorption) والامتصاص (Absorption) وأن تستخدم التسمية الصحيحة والمناسبة عند الحديث عنهما. وعلى أي حال، فإنه وباستمرار عندما تجري حوادث الامتزاز والامتصاص بشكلٍ متزامن فإنه يكون من الصعب التحقق أياً منهما يكون المسيطر، وفي هذه الحال نستخدم المفهوم العام – Sorption.

ولفهم حوادث الامتزاز لا بدّ من إدخال التعاريف التالية:

أ – الجسم الماز - Adsorbent: وهو المادة الصلبة أو السائلة التي تقوم بعملية الامتزاز (أو التي يتوضع عليها الجسم الممتز).

ب – الجسم الممتز - Adsorbat: وهو المادة السائلة أو الغازية القابلة للامتزاز التي يمكن أن تتوضع على سطح الماز.

ت – الجسم الممزوز - Adsorbed : وهو المادة السائلة أو الغازية المتوضعة على سطح الماز بعد عملية الامتزاز.

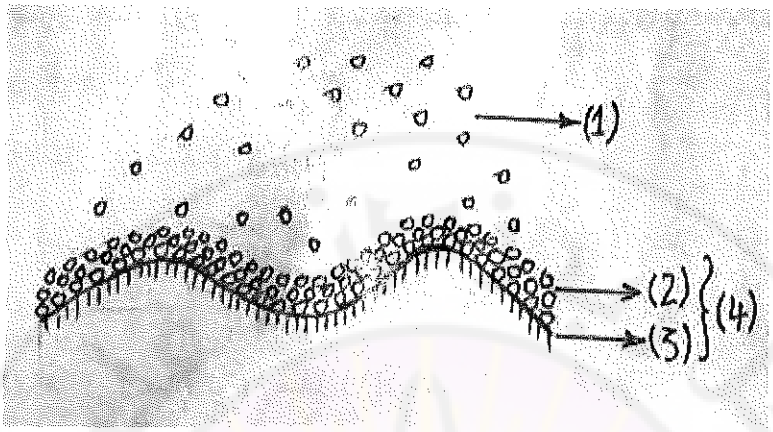
ث – معقد لامتزاز - Adsorption Complex أو Adsorpt: ويمثل التركيب الناتج عن اجتماع المادة المازة والمادة الممزوزة.

وهكذا يمكن فهم الامتزاز - Adsorption:

على أنه توضع (أو تكدس أو تراكم) لذرات (أو جزيئات أو أيونات) المادة القابلة للامتزاز على سطح الجسم الماز. وبتعبير آخر فإن الامتزاز هو أخذ أو قبول مادة سائلة أو غازية على السطح البيني Interface- لمادة أخرى صلبة أو سائلة.

ملاحظة –١– تدعى العملية المعاكسة لعملية الامتزاز بالانتزاز - Desorption.

ويوضّح الشكل-١- التالي رسماً تخطيطياً لحادثة الامتزاز.



الشكل-1- رسم تخطيطي لحادثة (جملة) الامتزاز:

(١) المادة القابلة للامتزاز -Adsorbat . (٢) المادة الممزوزة -Adsorbed .

(٣) المادة المازة -Adsorbent. (٤) معقد الامتزاز -Adsorption Complex.

١-٣- تصنيف جمل الامتزاز

1.3- Classification of Adsorption Systems

تصنّف جمل الامتزاز عادة وفقاً لنوع الطور المشكّل للسطح البيني ووفقاً لنمط القوى الفاعلة على هذا السطح. واعتماداً على نمط الأطوار المتلامسة نستطيع أن نأخذ بعين الاعتبار حوادث الامتزاز في الجمل التالية:

I- جملة امتزاز - سائل(١)/غاز(٢):

ويتمّ فيها امتزاز الغاز (أو البخار) على السائل. ومثال ذلك امتزاز أبخرة الأطعمة على الماء، وإعطاؤها المذاق غير المستحب للماء.

II- جملة امتزاز - صلب(١) / سائل(٢):

ويتمّ فيها امتزاز السائل (أو المحاليل السائلة) على الصلب. ومثال ذلك امتزاز البنزن على الفحم الفعال.

III- جملة امتزاز - صلب(١) / غاز(٢):

ويتمّ فيها امتزاز الغاز على الصلب. ومثال ذلك امتزاز غاز CO_2 على السيليكاجل.

IV- جملة امتزاز - سائل(١) / سائل(٢):

ويتمّ فيها امتزاز أحد السائلين على السائل الآخر. ومثال ذلك امتزاز البقع النفطية على سطح مياه البحار والأنهار والبحيرات.

إن جملة الثنائي غاز(١) / غاز(٢) لا يمكن عدّها جملة امتزاز لعدم امتلاكها لسطح فصل محدد - Interfase بين هذين الطوري.

كذلك جملة الثنائي صلب(١)/صلب(٢) فأيضاً لا يمكن عدّها جملة امتزاز بالمعنى الكامل بسبب طبيعة الجسم الصلب من الناحية العملية لحرية انتشاره.

ملاحظة-٢-

يُعتبر المكوّن (١) الجسم الماز والمكوّن (٢) الجسم الذي يُمتز على الماز.

وسنناقش في الفصول اللاحقة حوادث الامتزاز للجمل الثلاث الأولى وبشيءٍ من التفصيل.

١ – ٤ – الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي

1.4 - Physical-Chemical Adsorption

يُميّز عادة لدى دراسة حوادث الامتزاز المصادفة بين نوعين من الامتزاز، الامتزاز الفيزيائي–Physisorption والامتزاز الكيميائي– Chemisorption؛ وذلك بحسب طبيعة التأثير المتبادل بين جزيئات الممزوز والجسم الماز.

ويتعلق هذا التقسيم بالعوامل الآتية:

١– القوى البين جزيئية -Intermolecular Forces

حيث يتضمن الامتزاز الفيزيائي قوى فاندرفالس وروابط هيدروجينية؛ في حين يتضمن الامتزاز الكيميائي قوى تكافؤية لمساهمة الالكترونات من خلال الماز الصلب والمادة الممزوزة، وترتبط الحادثة الأخيرة بتكوّن مركب كيميائي مشكّلاً الجسم الماز والطبقة الأولية للمادة الممتزة. ويتعلق الأمر في حال الامتزاز الكيميائي بالروابط الكيميائية وبالتالي بالتأثيرات المتبادلة النوعية والقوية. وعلى عكس ذلك يكون الأمر بالنسبة للامتزاز الفيزيائي، حيث تنشأ تأثيرات متبادلة ذات خصائص نوعية وغير نوعية بشكلٍ عام.

٢– طاقة الامتزاز -Adsorption Energy

وتكون أنتالبية الامتزاز المولية سالبة في أغلب الأحيان، ويتعلق مقدارها بنوع روابط الامتزاز. ففي حالة الامتزاز الفيزيائي تكون حرارة الامتزاز صغيرة، وهي تقع في مجال حرارة التكاثف حيث تكون أصغر أو تساوي 50 KJ/mol .وفي حال الامتزاز الكيميائي تكون حرارة الامتزاز كبيرة، وهي تقع في مجال حرارة التفاعل؛ حيث تبلغ أنتالبية الامتزاز المولية الكيميائية 500 KJ/mol وقد تتجاوز ذلك.

٣- العكوسية Reversibility-

يمكن أن تنتقل المادة الممزوزة بسهولة من السطح عندما يسود الامتزاز الفيزيائي وتكون العكوسية في الطبقة الممتزة كيميائياً صعبة جداً وتتطلب شروطاً قاسية.

٤- عدد طبقات الامتزاز Number of Lyers-

خلال عملية الامتزاز تكون التأثيرات المتبادلة بين جزيئات مكوّنات الامتزاز (معقد الامتزاز - Adsorption Complex) في حال الامتزاز الفيزيائي أكثر أهمية مما في حال الامتزاز الكيميائي؛ حيث يمكن أن تتشكل طبقات امتزاز متعددة وذلك تحت شروط مناسبة من الحرارة والضغط؛ في حين أن الامتزاز الكيميائي يكون عادة مرتبطاً بامتزاز أحادي الطبقة فقط.

والفارق المميز بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي للغازات على المازات الصلبة لا يبدو عادة في اختلافات كبيرة.

وبشكل عام، يرتبط الامتزاز بخصائص كلٍ من الجسم الماز كالبنية المسامية وكبر السطح النوعي؛ وكذلك بخصائص المادة الممتزة كالتركيز (أو الضغط الجزئي) بالإضافة إلى درجة الحرارة.

وكلما كان السطح النوعي للجسم الماز كبيراً كان الامتزاز في وحدة الكتلة من الماز شديداً. وفي حال الامتزاز الفيزيائي تتناقص الكمية الممتزة مع ازدياد درجة الحرارة، بينما في حال الامتزاز الكيميائي يزداد مقدار الامتزاز بارتفاع درجة الحرارة، وذلك لأن تشكّل الروابط الكيميائية يسبق عملية التنشيط أثناء حادثة الامتزاز الكيميائي.

ويُلخّص الجدول-١- التالي مقارنة موجزة بين خصائص كلٍ من الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

الجدول-١- مقارنة بين خصائص نوعي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي.

الخاصيّة	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
طاقة الامتزاز	صغيرة وتوافق حرارة التكاثف $\Delta H \leq 50$ kJ/mol	كبيرة وتوافق أنتالبية التفاعلات الكيميائية $\Delta H \geq 500$ kJ/mol
طبيعة الروابط	ضعيفة وغير نوعية مثل قوى فاندرفالس و الروابط هيدروجينية	قوية ونوعية مثل القوى التكافؤية الموجهة
تأثير الحرارة	عكسي ، عملية الامتزاز ناشرة للحرارة ($\Delta H < 0$)	طردي ، عملية الامتزاز ماصة للحرارة ($\Delta H > 0$)
العكوسية	عملية الامتزاز عكوسة	عملية الامتزاز غير عكوسة
طبقات الامتزاز	امتزاز متعدد الطبقات	امتزاز أحادي الطبقة

١ – ٥ – أهمية حوادث الامتزاز

1.5- Importance of Adsorption Processes

من أهم المسائل العامة والكبرى المتصاعدة في حياتنا المعاصرة قضية الاستثمار المعقول للطاقة. ومن الطرائق المقتصدة للطاقة استخدام امتزاز طور السائل في الصناعات الكيميائية. وتكتسب هذه الطريقة أهمية متزايدة مقارنة بعمليات فصل المواد بالطرق الحرارية المسرفة في استهلاك الطاقة كعمليات التكرير والاستخلاص والتقطير.

ولقد طُبّق الامتزاز من الطور السائل بشكل واسع من أجل العديد من العمليات في الصناعة والأبحاث العلمية. ومن هذه العمليات على سبيل المثال: عمليات التجفيف وقضايا تجهيز مياه الشرب وعمليات النقنية الجارية في صناعة الأغذية والأدوية بالإضافة إلى مواضيع التحليل في كروماتوغرافيا السائلة. وأخيراً، وليس آخراً، فإن الامتزاز من الطور السائل يُستخدم في الطرق المتنوعة لصناعة البترول كطرق Barex و Molex و Olex.

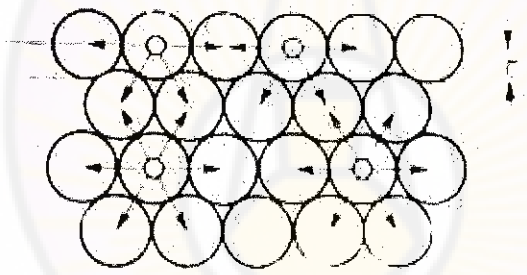
كما يستخدم الامتزاز من الطور الغازي في مجالات تقنية الغازات والهواء وحماية البيئة، كامتزاز الروائح والمخلفات الغازية وامتزاز مخلفات الاحتراق من وسائط النقل وفي مجال فصل الغازات مثل الأوكسجين والآزوت وكذلك فصل CO_2 من هواء تخزين الفواكه.

الفصل الثاني: الامتزاز على السطح الفاصل سائل/غاز

Chapter –2 : Adsorption at the Liquid / Gas Interface

٢ – ١ – ١ التوتر السطحي للسوائل 2.1.1- Surface Tension of Liquids

تتعلق خاصية التوتر السطحي للسوائل والمحاليل عموماً بالقوى الفاعلة بين الجزيئات المؤلفة لها، حيث تكون هذه القوى غير متوازنة عند الحد الفاصل للسطح. وفي حال السطح البيني سائل/غاز فإن القوة المحصلة الفاعلة على سطح الجزيئات من جهة السائل تفوق تلك المؤثرة من جانب الغاز، انظر الشكل –١.



الشكل–1– الطبقة السطحية على السطح البيني: سائل/غاز

(r – نصف قطر التفاعل البيني الجزيئي).

ونتيجة لذلك فإن السائل سوف ينضغط على طول كامل سطحه. ويبدد تأثير هذه القوى بحيث يبقى عدد الجزيئات في السطح السائل أصغرياً، الأمر الذي يؤدي إلى تصغير سطح السائل. وإذا رغبنا في تكبير السطح فإنه يجب علينا التغلب على هذه القوى من خلال بذل عمل.

وهكذا يُعرّف التوتر السطحي بإحدى الطريقتين الآتيتين:

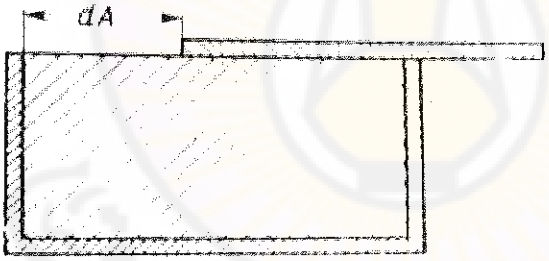
أ- التوتر السطحي هو القوة المؤثرة عمودياً على طول سطح السائل؛ أي أن:

$$\gamma = F / \ell \qquad (1)$$

ب- التوتر السطحي هو العمل اللازم بذله لزيادة سطح السائل بمقدار واحدة السطوح؛ أي أن:

$$\gamma = W / s \qquad (2)$$

وهكذا فإن السائل يميل لأن يقلل مساحته السطحية وازدياد تلك المساحة يتطلب عملاً يعاكس التوتر السطحي. ويوضح الشكل -٢ جملة افتراضية تحوي سائلاً يملأ حاوية تملك غطاء قابلاً للإنزلاق. ويمكن بزلق الغطاء أن نكشف جزءاً من سطح السائل تعادل مساحته dA.



الشكل-2- تشكّل سطح جديد للسائل.

وإذا ما أنجزت هذه العملية بشكل شبه سكوني وذلك بثبات درجة الحرارة والضغط، فإن العمل المبذول سوف يعادل ازدياد طاقة جيبس الحرة؛ أي أن:

$$dG^s = \gamma.ds \qquad (3)$$

حيث:

G^s هي طاقة جيبس الحرة اللازمة لتشكيل مساحة جديدة للسطح.

وبمكاملة العلاقة (3) نحصل بشكلٍ عام على:

$$G^s = \gamma . s \qquad (4)'$$

ومنه:

$$\gamma = G^s / s \qquad (4)$$

وهذا يؤدي إلى أن واحدات قياس التوتر السطحي تكون في جملة الواحدات الدولية – IS – إما بواحدة N/m أو J/m^2، وفي الجملة السغثية – CGS تكون إما بواحدة dyn/cm أو erg/cm^2.

ومن جديد فإن التوتر السطحي يمثل العمل اللازم بذله لتشكيل واحدة السطح الجديد وهي تكافئ الزيادة في طاقة جيبس الحرة الموافقة لتشكيل واحدة السطوح.

وبالمقارنة مع القانون الثاني في الترموديناميك، فإن طاقة جيبس الحرة تتجه نحو نهاية صغرى (تحت الشروط المعطاة من حرارة وضغط).

ونجد من العلاقة (4) أن طاقة السطح الحرة يمكن أن تتغير بإحدى طريقتين:

١ً – نتيجة للتغيرات في مساحة السطح A فقط، كما في حال السوائل النقية، حيث يرتبط التوتر السطحي بطبيعة السائل فقط.

٢ً – نتيجة لتغيّر كلٍّ من مساحة السطح والتوتر السطحي، كما في حال المحاليل السائلة.

٢ – ١ – ٢ – التوتر السطحي للمحاليل السائلة

2.1.2- Surface Tension of Liquid Solutions

١ – في حال المزائج المؤلّفة من سائلين لهما التوتر السطحي نفسه فإننا على الأغلب نلاحظ تغيراً خطياً للتوتر السطحي بدلالة التركيز.

٢ – أما في حال المحاليل العادية فيكون التوتر السطحي ممثلاً بالصيغة المستحصلة من قبل كلٍ من Prigogine و Defay التالية:

$$\gamma = \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2 - \beta\, x_1 x_2 \qquad (5)$$

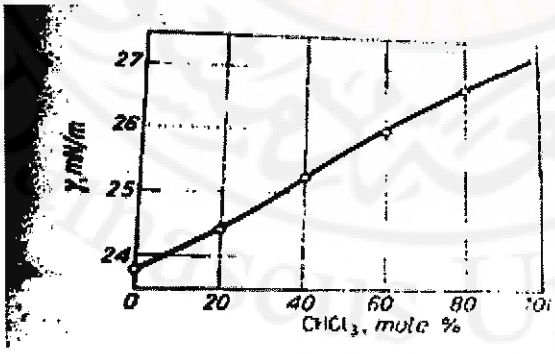
حيث:

γ_1 , γ_2 – هما التوتران السطحيان للسائلين النقيين، و

x_1 , x_2 – هما الكسران الموليان لهما، و

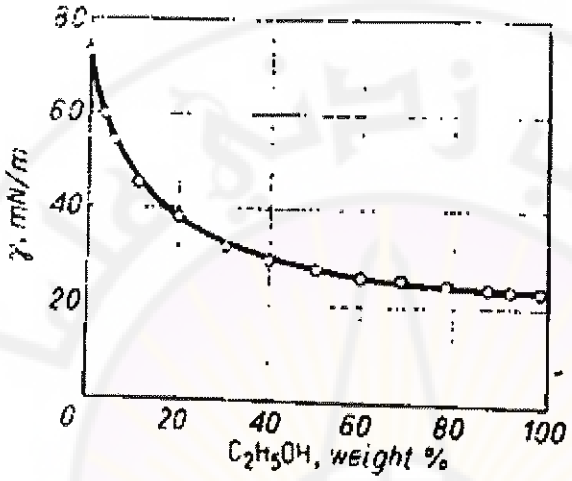
β – الثابتة شبه التجريبية (التي تعبر عن الانزياح عن الشروط المثالية).

من أجل المحاليل المثالية فإن الحد الثالث ($\beta\, x_1\, x_2$) في العلاقة (5) يجب أن يساوي الصفر على كامل مجال التركيز. وفي الشكل–٣ مثال أنموذجي يمثل جملة كلوروفورم / أسيتون.



الشكل–3 – تغير التوتر السطحي مع التركيب لجملة الكلوروفورم/ الأسيتون.

وإذا ما اختلف التوتر السطحي لكلا السائلين بشكل جوهري، فإن إضافة مقدار صغير للسائل المرتفع التوتر السطحي يخفّض عادة التوتر السطحي للمحلول بالمقارنة مع المحل ذاته، انظر الشكل-٤.



الشكل-4- تغير التوتر السطحي مع التركيب لجملة محلول مائي للإيتانول في درجة الحرارة 298 K.

تستخدم في حال المحاليل المائية الممددة لمواد عضوية ذات توتر سطحي عالٍ المعادلة التجريبية التالية، والتي تمّ التوصل إليها من قبل الباحث – Szyszkowski، حيث تصف هذه المعادلة العلاقة بين التوتر السطحي للمحل γ_o والتوتر السطحي للمحلول γ ذي التركيز C:

$$(\gamma_o - \gamma)/\gamma_o = B.\ell n(1 + C/A) \qquad (6)$$

وبإعادة ترتيبها:

$$(\gamma_o - \gamma) = \gamma_o.\ B.\ell n(1 + C/A) \qquad (7)$$

وبافتراض أن:

$$d = 1/A \qquad (8)$$

و:

$$b = \gamma_o . B \qquad (9)$$

يمكن كتابتها على الشكل التالي:

$$(\gamma_o - \gamma) = b.\ell n\,(1 + d.C) \qquad (10)$$

حيث:

B و b ثابتتان نوعيتان من أجل السلاسل المتجانسة المعطاة.

وتمثل النسبة: $(d = 1/A)$ الخاصة الشعرية النوعية الفعالة للمكون المعطى.

لقد توصل سيزكوفسكي إلى معادلتة أثناء أبحاثه على التوتر السطحي لمحاليل مائية للحموض الدسمة (ذات الجزيئات الحاوية على عدد من ذرات الكربون من C_3 إلى C_6). وتصلح هذه المعادلة فقط من أجل بعض الحالات البسيطة، ولكنها تؤخذ بعين الاعتبار بسبب تفسيراتها النظرية (انظر الفقرة ٢-٤).

تسبب المواد ذات التراكيز الصغيرة انخفاض التوتر السطحي للمحاليل، وهي متعلقة بالخاصة الشعرية والمواد الفعالة سطحياً.

وتوجد مواد كثيرة تكون فعالة سطحياً بما فيها الماء، ولكن توترها السطحي أخفض من التوتر السطحي للماء الذي يملك توتراً سطحياً مرتفعاً نسبياً. وهذا ما يلاحظ في المركبات العضوية كالكحولات والايتيرات والاستيرات والحموض الدسمة .....إلخ.

في عام ١٨٨٤ قام الباحث تراوبه - Traube بدراسة مكثفة لتغيرات التوتر السطحي بدلالة التركيز من أجل محاليل مائية لمواد ذات فعالية سطحية متباينة. ولقد وجد أن الفعالية الشعرية لطوائف مجموعات متجانسة تتزايد بانتظام مع طول السلسلة، كالمجموعة $-CH_2-$ التي تزيد بشكل إضافي كبير من الفعالية الشعرية بمقدار 3.2 مرة للمجموعة الواحدة.

وبتعبير آخر من أجل خفض التوتر السطحي في السلاسل المتجانسة بمقدار $\Delta\gamma$ على سبيل المثال، فإنه من المهم أن يستخدم المركب المفيد للسلسلة بتركيز أخفض بـ 3.2 مرة. يُعرف هذا الانتظام المنجز من أجل المحاليل الممددة بقاعدة تراوبه. وفي حال القيم المتكافئة $\Delta\gamma$ لمركبين من سلسلة متجانسة نستطيع أن نكتب وفقاً لمعادلة سيزسكوفسكي:

$$b_n.\ell n(1 + C_n/A_n) = b_{n+1}.\ell n(1 + C_{n+1}/A_{n+1}) \quad (11)$$

حيث:

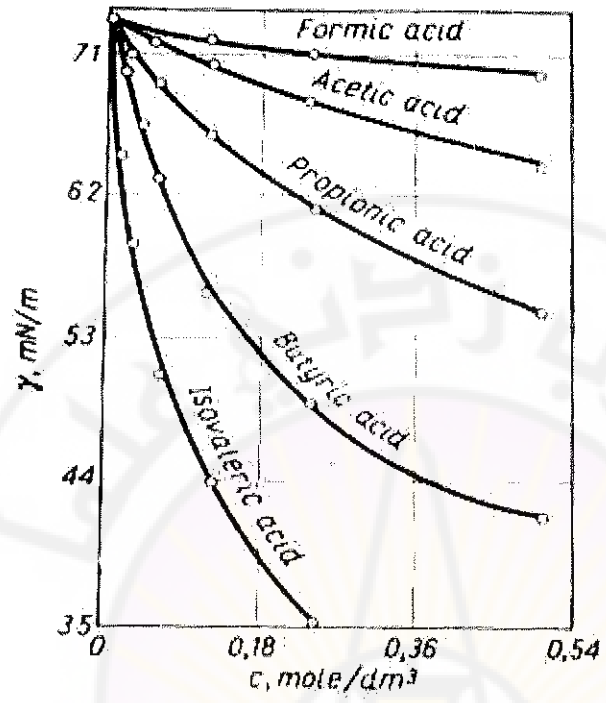
n- رقم التجانس في السلسلة.

وبما أن: $b_n = b_n + 1$

فإن قاعدة تراويه تأخذ الشكل:

$$A_n/ A_{n+1} = a_{n+1}/a_n = C_n/ C_{n+1} \quad (12)$$

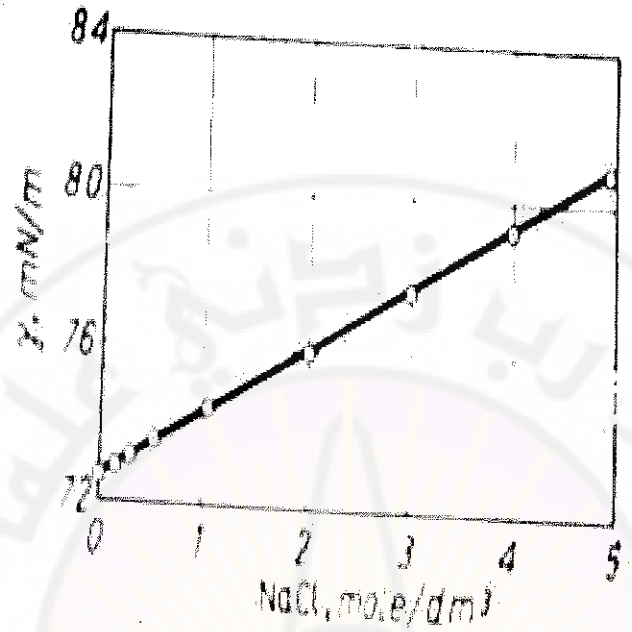
يمثل الشكل–٥ مجال متساويات درجات الحرارة للتوتر السطحي بتابعية التركيز لمحاليل مائية من الحموض الدسمة.



الشكل-5- متساويات درجات الحرارة لتغير التوتر السطحي مع التركيز لمحاليل المائية لحموض دسمة متنوعة.

ونلاحظ من الشكل-٥ أن متساوي درجة الحرارة يصبح أشد انحداراً مع ازدياد أعداد ذرات الكربون في السلسلة المتجانسة. فإذا كان المحل سائلاً ذا توتر سطحي منخفض، عندئذ فإن المواد التي تسبب انخفاض التوتر السطحي في المالحل المائية قد تؤدي إلى تزايده. وهكذا فإن هذه المحاليل لا تكون فعالة سطحياً.

لا تكون الفعالية السطحية للمواد المستخدمة تابعة لخواصها فقط وإنما تتبع أيضاً لخواص المحل كما يوضح الشكل-٦.

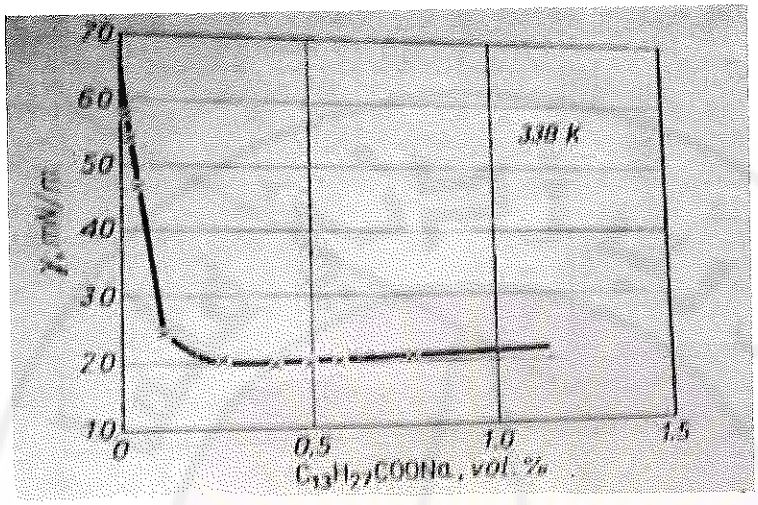


الشكل-6- تغير التوتر السطحي لمحلول مائي لكلور الصوديوم مع التركيز في درجة الحرارة 293 K.

ويكون التوتر السطحي للكهرليتات أعلى بعض الشيء من التوتر السطحي للماء النقي ويزداد مع التركيز.

تشكل الكهرليتات الغروية، على سبيل المثال ميريستات الصوديوم $C_{13}H_{27}COONa$، مجموعة منفصلة في محاليل الكهرليتات المائية. وهنا ينقص التوتر السطحي بسرعة من أجل التراكيز المنخفضة جداً لهذه المواد في المحلول، وبعد ذلك لا يكون لازدياد التركيز شأن يذكر في التوتر السطحي، انظر الشكل-٧.

يكمن تفسير هذه التابعية للتركيز في مقدرة الكهرليتات الغروية على استيعاب الموائع ذات الجزيئات الضخمة وشديدة التعقيد في المحاليل الأشد تركيزاً.



الشكل-7- تغير التوتر السطحي مع التركيز لميريستات الصوديوم في المحلول.

الأمر الذي يؤدي إلى أن تركيز المادة الفعالة سطحياً يزداد بسبب ازدياد التركيز العام في طور الحجم. وهكذا يصبح التوتر السطحي ثابتاً ومستقلاً عن التركيز.

٢-١-٣- تأثير درجة الحرارة في التوتر السطحي للمحاليل

2.1.3- Effect of Temperature on the Surface Tension

من المعروف أن التوتر السطحي للسوائل النقية يتناقص خطياً مع درجة الحرارة وفقاً لمعادلة أوتفوس – Eötvo:

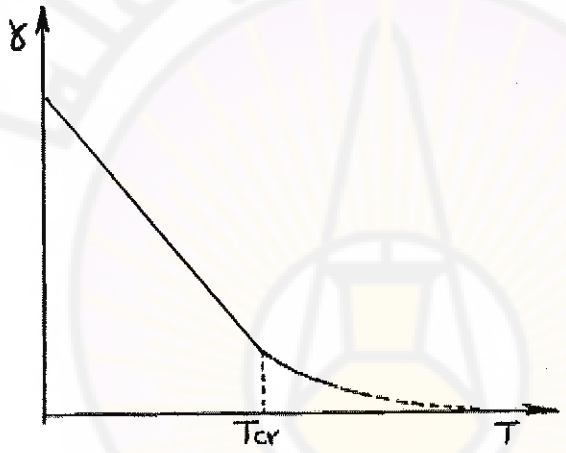
$$\gamma = k\,[(T_{cr} - 6) - T] \qquad (13)$$

حيث:

k– ثابت من أجل الكثير من السوائل وتساوي قيمته (2.1 أرغة/ كلفن.سم^{2})،

T_{cr}– درجة الحرارة الحرجة للسائل.

وتوضح العلاقة (13) أنه لدى ارتفاع درجة الحرارة يتمدد السائل الأمر الذي يؤدي إلى إضعاف قوى التآثر سواء بين الجزيئات الداخلية للسائل أم السطحية منها، وبذلك ينخفض التوتر السطحي للسائل بارتفاع درجة حرارته كما يُبيّن الشكل–٨.



الشكل–8– تابعية التوتر السطحي لدرجة الحرارة .

يتضح من التمثيل البياني للتوتر السطحي بدلالة درجة الحرارة، أن علاقة اويتفوس تكون صحيحة حتى جوار درجة الحرارة الحرجة فقط.

ولأن قيمة التوتر السطحي تصبح صفراً في درجة الحرارة الحرجة ، وهذا شيء منطقي، لإنه ابتداءاً من النقطة الحرجة لا يعود للسائل أي وجود، وهذا ما أثبته Mandalev- عام ١٨٦٠ (انعدام التوتر السطحي عند الدرجة الحرجة للمادة).

وعلى كل حالٍ، فإن تابعية التوتر السطحي إلى درجة الحرارة تكون مختلفة تماماً في حال محاليل المركبات الفعالة سطحياً؛ بحيث:

I- يتناقص التوتر السطحي بشكل خطي مع درجة الحرارة.

II- يتناقص مقدار زيادة السطح n^{σ} مع ازدياد درجة الحرارة، وتصبح الطبقة السطحية أقل في المكون الفعال سطحياً نتيجة تزايد التوتر السطحي.

٢-٢- الامتزاز على سطح المحلول

2.2 -Adsorption at the Surface of Solution

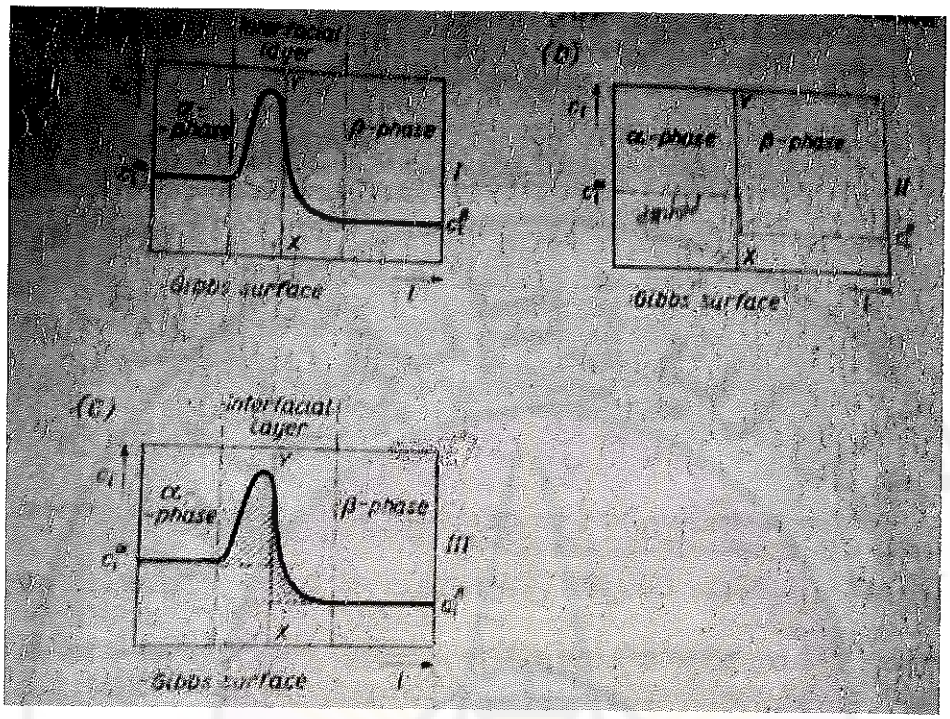
٢-٢-١- مقدار زيادة السطح 2.2.1- Surface Excess Amount

في عام ١٨٧٨ كان جيبس- Gibbs أول من درس بالتفصيل ترموديناميك الامتزاز على السطح البيني محلول/غاز. وسوف نستعرض نتائجه في سياق حديثنا. يوضّح الشكل-٩ جملتين متماثلتين I و II تضمّان الطورين α و β اللذين يفصل بينهما السطح xy ؛ ويمثّل n_i عدد مولات المادة i المقدمة إلى الجملة I والتي ستنتشر بين الطورين.

ويشار بـ C_i^{α} و C_i^{β} إلى تركيز المادة i في الطور α والطور β على الترتيب.

يأخذ تركيز الامتزاز الجانبي للمادة i كتابع للبعد عن السطح xy الشكل الموضح بالخط الغامق (البعد عن الحد الطوري xy يتغير أفقياً ويتغير التركيز عمودياً).

يختلف تركيز المادة i في منطقة حد الطور عن ذلك التركيز في أطوار الحجم عند مسافة كبيرة بشكلٍ كافٍ عن الحد الطوري xy. وتدعى منطقة الحد الطوري بالسطح البيني أو الطبقة البينية.



الشكل-9- الامتزاز على السطح البيني للطورين α - / β -:

(a) الجملة الحقيقية I ، يمثل الخط الغامق القطاع الجانبي للمادة i كتابع للمسافة عن سطح جيبس XY.

(b) جملة المرجع II ، حيث لا يحدث امتزاز؛ يمثل الخط المنقط القطاع الجانبي للمادة i كتابع للمسافة عن سطح جيبس XY.

(c) مقارنة الجملتين I و II مقدار فائض السطح n_i^{σ} من خلال المنطقة المظللة.

لنتصور الآن أنه لا يحدث امتزاز في الجملة II، وأنه يقُدم إلى الجملة المرجعية عدد من مولات المادة التي يؤدي انتشارها بين الطورين إلى أن يكون التركيزان في طوري الحجم C_i^{α} و C_i^{β} (أي الشيء نفسه كما في الجملة I).

وبسبب افتقار الامتزاز بتركيز المادة i ، الذي يتبع للبعد عن السطح xy ، فإن منظور الامتزاز يأخذ الشكل الموضح في الشكل-٩ بالخط المنقط.

في هذه الحال يبقى تركيز المادة i أسفل السطح xy دون تغيير في كلا الطورين. ويكون في تلك الجملة عدد مولات المادة i في الطور γ مساوياً إلى:

$$n_i^{\alpha} = V^{\alpha} \cdot C_i^{\alpha} \qquad (14)$$

وفي الطور β يكون مساوياً إلى:

$$n_i^{\beta} = V^{\beta} \cdot C_i^{\beta} \qquad (15)$$

حيث:

V^{α} و V^{β}- حجما الطورين α و β على الترتيب.

إذا بسط الشكلان-٩- أ و ٩- ب الواحد فوق الآخر فإنه ينشأ الشكل-٩- ج وذلك بالنسبة للجملة I (الجملة الحقيقية)، حيث يوجد زيادة محددة في مولات المادة i بالمقارنة مع عدد المولات في الجملة II (جملة المرجع).

في الشكل-٩- ج يكون مقدار الزيادة ممثلة بمساحة السطح المظللة والمعطاة بالعلاقة التالية:

$$n_i^{\sigma} = n_i(V^{\alpha} C_i^{\alpha} + V^{\beta} C_i^{\beta}) \qquad (16)$$

تمثل الكمية n_i^{α} مقدار زيادة (فائض) السطح أو ما يُسمى بامتزاز جيبس.

إذا قسمنا n_i^{α} على مساحة السطح A الذي يمثل السطح الحدي xy، فإننا نحصل على مقدار دُعي من قبل جيبس بالتركيز السطحي (مقاساً بواحدة المول/م^2) ويرمز له بـ Γ^{σ} ، حيث:

$$\Gamma^{\sigma} = n_i^{\sigma} / A \qquad (17)$$

وهو يُمثل في جميع الأحوال مقدار التركيز السطحي الكلي للمادة i في الطبقة السطحية والذي يعني في الحقيقة الفائض في التركيز السطحي، والذي يمكن أن يكون موجباً أو سالباً بالمعنى الرياضي.

وبشكل آخر فإنه يمكن تعيين مقادير فائض السطح لمواد أخرى موجودة في جملة الامتزاز.

يُعطى مقدار فائض السطح الكلي (التركيز السطحي الكلي) من خلال ما يلي:

$$n^{\sigma} = \sum n_i^{\sigma} \qquad (18)$$

أو:

$$\Gamma^{\sigma} = \sum \Gamma_i^{\sigma} \qquad (19)$$

ويمكن من حيث المبدأ تحديد موقع السطح الفاصل xy في الجملة بشكل كيفي، ويتعلق موقعه بعدد مولات المادة i في الجملة المرجعية (عند التراكيز المعطاة C_i^{α} و C_i^{β} في كلا الطورين) وكذلك أيضاً n_i^{σ} و Γ_i^{σ}.

لهذا السبب فإن مقادير فائض السطح، التي تكون تابعة لموضع السطح الحدي، تكون معرّفة بشكل جيد.

ملاحظة-١- إن سطح الحد الفاصل xy (سطح جيبس) الذي يفصل الطور α عن الطور β ليس بالحد الفاصل الحقيقي في حال السطح البيني: سائل/غاز و سائل/سائل؛ إذ لا يوجد مرحلة انتقال لكلا الطورين α و β أحدهما إلى الآخر.

وكما هو مبين في الشكل-٩-أ والشكل-٩- ج يوجد طبقة تمثل السطح البيني.

ويجب ألا يغيب عن بالنا أن سطح جيبس هو سطح افتراضي يقطع هندسياً تلك الطبقة الضرورية لتعريف حجوم الأطوار المتجاورة، ومن ثم لحساب الامتزاز وسائر زيادات السطح؛ وهذا ما سيتم توضيحه في سياق البند الآتي.

٢-٢-٢- طرائق التعبير عن مقدار فائض السطح

2.2. 2- Ways of Expressing Surface Excess Amount

لقد افترض جيبس من أجل اختيار موقع السطح البيني (الحد الفاصل بين الطورين) xy أن مقدار فائض السطح للماء (١) في المحاليل المائية يكون صغيراً. وهكذا فإن موقع سطح جيبس يماثل ذلك الذي في جملة المرجع (الجملة II) وعدد مولات المكون (١) هو ذاته في الجملة الحقيقية (الجملة I). وهذا يعطي مقدار فائض السطح للمكون i مع الأخذ بالحسبان المكون (١).

اشتق العلماء: Defay, Prigogine, Bellemans, Everett, Goodrich معادلة من أجل الامتزاز النسبي على الشكل التالي:

$$n_i^{\sigma(1)} = (n_i - V.\ C_i^{\alpha}) - (n_1 - V.\ C_1^{\beta}).[(C_i^{\alpha} - C_i^{\beta}) / (C_1^{\alpha} - C_1^{\beta})] \quad (20)$$

حيث:

V- هي الحجم الكلي للجملة،

n_i , n_1 - هي أعداد المكونات 1 , i،

C_i^{α} , C_i^{β} و C_1^{α} , C_1^{β} -هي تراكيز المكونات 1 , i في طواري الحجم α , β.

ووفقاً لغودريش نستطيع أن نكتب:

$$n_i^{\sigma(1)} = n_i - (C_i^{\alpha}.V^{\alpha(1)} + C_1^{\beta}.V^{\beta(1)}) \quad (21)$$

وفي حقيقة الأمر فإن المعادلة (21) تنتج عن المعادلة (20) بتحويل الطرف الأيمن، وبتعريف المقدارين الإضافيين التاليين:

$$V^{\alpha(1)} = (n_1 - V.\ C_1^{\beta}) / (C_1^{\alpha} - C_1^{\beta}) \quad (22)$$

$$V^{\beta(1)} = V - V^{\alpha(1)} = (n_1 - V.\ C_1^{\beta}) / (C_1^{\alpha} - C_1^{\beta}) \quad (23)$$

حيث:

$V^{\alpha(1)}$ و $V^{\beta(1)}$ هما الحجمان النسبيان للطورين α و β العائدان للمكون (1).

يكون الحجم $V^{\alpha(1)}$ مساوياً لحجم الطور α ذي الصفات التصوريّة والذي يكون فيه التركيز C_1^{α} ثابتاً حتى سطح جيبس؛ ويُعرّف الحجم $V^{\beta(1)}$ بأسلوبٍ مشابه.

وبتقسيم $n_i^{\alpha(1)}$ على مساحة سطح جيبس A نحصل على تركيز فائض السطح للمكون i:

$$\Gamma_i^{(1)} = n_i^{\sigma(1)} / A \qquad (24)$$

إن تركيز فائض سطح جيبس غير ملائم عملياً نظراً لأنه يفهم فيزيائياً من أجل تراكيز صغيرة فقط ومن أجل المواد القابلة للامتزاز بقوة.

لهذا السبب فقد عرّف كلٌ من Gogenheim و Adam قيمة أخرى لمقدار زيادة السطح، يدعى بالامتزاز المختزل بالنسبة للمكون i يعطى بالمعادلة التالية:

$$n_i^{\sigma(1)} = n_i^{\sigma} - n_i^{\sigma} [(C_i^{\alpha} - C_i^{\beta}) / (C^{\alpha} - C^{\beta})] \qquad (25)$$

حيث:

$$C^{\beta} = \sum C_i^{\beta} \quad و \quad C^{\alpha} = \sum C_i^{\alpha}$$

ويمكن أن يُعرّف المقدار $\Gamma_i^{\sigma(n)}$ بشكل مشابه بتقسيم $n_i^{\sigma(n)}$ على A مساحة السطح البيني:

$$\Gamma_i^{\sigma(n)} = n_i^{\sigma(n)} / A \qquad (26)$$

وبالرغم من أن الامتزاز المختزل لايتعلق بموقع سطح جيبس فإنه يمكن أن يدعى امتزاز جيبس للمكون i عندما يتموضع السطح xy في جملة الامتزاز المقترحة،

بحيث يصبح معه فائض السطح الكلي n^{σ} أو Γ^{σ} مساوياً إلى الصفر (انظر المعادتين 18 و17). وهذا يعني أن سطح جيبس قد تم اختياره بحيث إن جملة المرجع والجملة الحقيقية تحويان على العدد الكلي ذاته من مولات المكونات، وبالتالي فإنه يكون:

$$\sum n_i^{\sigma(n)} = \sum \Gamma_i^{\sigma(n)} = 0 \qquad (27)$$

ويمكن عندئذ أيضا أن يحسب الامتزاز المختزل من المعادلة التالية:

$$n_i^{\alpha(n)} = n_i - (C_i^{\alpha} V^{\alpha(n)} + C_i^{\beta} V^{\beta(n)}) \qquad (28)$$

حيث:

$$n = \sum n_i$$

و:

$$V^{\alpha(n)} = (n - V.C^{\beta}) / (C^{\alpha} - C^{\beta}) \qquad (29)$$

$$V^{\beta(n)} = (V.C^{\beta} - n) / (C^{\alpha} - C^{\beta}) \qquad (30)$$

وتعرّف مقادير أخرى لزيادة السطح $n_i^{\sigma(v)}$ و $\Gamma_i^{\sigma(v)}$ وكذلك $n_i^{\sigma(m)}$ و $\Gamma_i^{\sigma(m)}$ بشكل مشابه.

وفي حال $n_i^{\sigma(n)}$ و $\Gamma_i^{\sigma(n)}$، فإننا نقارن عدد مولات المادة i في الجملة الحقيقية مع تلك للمادة نفسها في جملة المرجع ذات الحجم الكلي ذاته وبالطبع عند ثبات درجة الحرارة. ولكي نحسب $n_i^{\sigma(m)}$ و $\Gamma_i^{\sigma(m)}$ فإننا نقارن عدد مولات المادة i في الجملة الحقيقية مع تلك للمادة نفسها في جملة المرجع ذات الكتلة الإجمالية.

ترتبط مقادير زيادة السطح المعطاة بحسب غوغن هايم – آدم من خلال المعادلة:

$$\sum P.\Gamma_i = 0 \qquad (31)$$

حيث:

P- ثابت يتعلق بتعريف مقدار زيادة السطح، أي باختيار سطح جيبس في الشكل٩.

فمن أجل:

$$P_i = n_i \rightarrow \Gamma_i^{(n)} \qquad (32)$$

ومن أجل:

$$P_i = M_i \rightarrow \Gamma_i^{(m)} \qquad (33)$$

وكذلك من أجل:

$$P_i = V_i \rightarrow \Gamma_i^{(v)} \qquad (34)$$

حيث:

M_i هو الوزن الجزيئي و V_i هو الحجم المولي للمكون i.

إن معادلة غوغن هايم – آدم (المعادلة (30)) مهمة لوصف امتزاز المحاليل؛ وهي تعبّر عن حقيقة أن عدد جزيئات المادة المعطاة يمكن أن يتزايد في الطبقة السطحية فقط على حساب عدد مساوٍ من جزيئات المكونات الأخرى للمحلول وبالعكس.

توجد علاقة بسيطة بين فائض سطح جيبس والعلاقة المشتقة من قبل كلٍ من غوغن هايم و آدم. ففي حال محلول مؤلف من مكونين يكون من السهل أن نكتب:

$$X_1 . \Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^{(n)} = (M/M_1) . \Gamma_2^{(m)} = (V/V_1) . \Gamma_2^{(v)} \qquad (35)$$

حيث:

X_1 (أو X_2) الكسر المولي للمكون المعطى في المحلول، و

M الوزن الجزيئي الوسطي للمحلول، بحيث:

$$M = X_1.M_1 + X_2.M_2 \qquad (36)$$

وتمثل V الحجم الجزيئي الوسطي للمحلول، بحيث:

$$V = X_1.V_1 + X_2.V_2 \qquad (37)$$

وعندما: $X_2 \rightarrow 0$

فإن كلاً من V/V_1 و M/M_1 و X_1 يتجه للتساوي .

وعندئذ يكون:

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^{(n)} = \Gamma_2^{(m)} = \Gamma_2^{(v)} = 0 \qquad (38)$$

ومن أجل محاليل ممددة بشكلٍ كافٍ فإن جميع مقادير زيادة السطح تبدي تابعية خطية للتركيز على النحو:

$$\Gamma_2 = k_2.X_2 \qquad (39)$$

وبشكلٍ مشابه ومن أجل المحلات، عندما: $X_1 \rightarrow 0$

فإننا نحصل على:

$$\Gamma_1^{(2)} = \Gamma_1^{(n)} = \Gamma_1^{(m)} = \Gamma_1^{(v)} = k_1.X_1 \qquad (40)$$

وفي الحالة المحددة حيث: $X_2 \rightarrow 0$

فإننا نحصل من أجل المادة المنحلة:

$$\Gamma_2^{(n)} = -\Gamma_1^{(n)} = -k_1.X_1 \qquad (41)$$

بالإضافة إلى:

$$\Gamma_2^{(m)} = -(M_1/M_2).\ \Gamma_1^{(m)} = -(M_1/M_2).\ k_1.X_1 \quad (42)$$

وكذلك فإن:

$$\Gamma_2^{(v)} = -(V_1/V_2).\ \Gamma_1^{(v)} = -(V_1/V_2).\ k_1.X_1 \quad (43)$$

وفي هذه الحالة المحددة فإن $\Gamma_2^{(1)}$ يُعبّر عن سلوك مختلف.

ونحصل من المعادلة (43) ومكافئتها من أجل $\Gamma_1^{(2)}$:

$$X_1.\ \Gamma_2^{(1)} = -X_2.\ \Gamma_1^{(2)} = -\Gamma_1^{(n)} \quad (44)$$

وعندما: $X_2 \rightarrow 1$

يصبح لدينا:

$$X_1.\ \Gamma_2^{(1)} = -k_1.X_1 \quad (45)$$

بالإضافة إلى:

$$\Gamma_2^{(1)} = -k_1 \quad (46)$$

وبشكل مشابه، عندما: $X_1 \rightarrow 1$

فإنه يكون لدينا:

$$\Gamma_1^{(2)} = -k_1 \quad (47)$$

وهذا يوضّح (وبشكل مغاير للحدس) أن المقدار $\Gamma_2^{(1)}$ لا يتناهي إلى الصفر عندما يتناهى تركيب المحلول إلى المنحل النقي.

٢-٢-٣- متساوي الدرجة لامتزاز جيبس

2.2.3- Gibbs Adsorption Isotherm

من أجل اشتقاق العلاقة بين الامتزاز على السطح البيني محلول/غاز وتركيب المحلول سوف نتأمل التوازن الترموديناميكي لمثل هذه الجملة.

دعنا نفترض أنه في الجملة الموضحة في الشكل-٩ يكون المحلول السائل هو الطور α والغاز (أو البخار) هو الطور β.

وإذا ما تأملنا أي تغير للمكونات في طبقة السطح، نستطيع أن نكتب وفقاً إلى تعريف طاقة هلمهولتز الحرة ($V^{\sigma} = 0$):

$$dF^{\sigma} = -s^{\sigma}.dT + \gamma.dA + \sum \mu_i.dn_i^{\sigma} \qquad (48)$$

لم تزوّد الكمونات الكيميائية بأي دليل علوي، وعند التوازن الترموديناميكي يكون الكمون الكيميائي لكل مكون في الجملة هو ذاته في كل طور، أي أن:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\sigma} = \mu_i \qquad (49)$$

ولدى ثبات درجة الحرارة والضغط تصبح المعادلة (31) على الشكل :

$$dF^{\sigma} = \gamma.dA + \sum \mu_i.dn_i^{\sigma} \qquad (50)$$

إذا كاملنا المعادلة (49) بين الحدين صفر والقيمة الحقيقية لمساحة السطح A (وهذا يكافئ لتزايد الطبقة من الصفر إلى A) لدى ثبات التركيب؛ فإننا نحصل:

$$F^{\sigma} = \gamma.\ A + \sum \mu_i.\ n_i^{\sigma} \qquad (51)$$

وبمفاضلة المعادلة (33) يكون لدينا:

$$dF^{\sigma} = \gamma.dA + A.d\gamma + \sum \mu_i.dn_i^{\sigma} + \sum n_i^{\sigma}.\ d\mu_i \qquad (52)$$

وبمقارنة المعادلة (51) مع المعادلة (49) نجد أن:

$$A.d\gamma + \sum n_i^{\sigma}.\ d\mu_i = 0 \qquad (53)$$

أو:

$$d\gamma = -\sum (n_i^{\sigma}/A).\ d\mu_i \qquad (54)$$

وفي مصطلحات تركيز سطح جيبس، تكتب المعادلة الأخيرة بالشكل:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i^{\sigma}.\ d\mu_i \qquad (55)$$

تعرف المعادلة (٥5) بمعادلة امتزاز جيبس، وهي تربط تغير التوتر السطحي بتغير تراكيز سطح جيبس وتغيرات الكمونات الكيميائية لمكونات المحلول.

ومن أجل جملة ثنائية المكون تأخذ المعادلة (55) الشكل:

$$d\gamma = -\ \Gamma_1^{\sigma}.\ d\mu_1\ -\ \Gamma_2^{\sigma}.\ d\mu_2 \qquad (56)$$

وعندما تكون الأطوار : الغاز (أو بخار) والمحلول (المؤلف من المكون1 و المكون2) متماسة ؛ وبافتراض أن المكون 1 هو المحل الذي يُظهر زيادة كبيرة في المحلول فإننا نحصل وفقاً لافتراض جيبس:

$$\Gamma_1^{\sigma} = 0 \qquad (57)$$

وهكذا فإن:

$$d\gamma = -\ \Gamma_2^{(1)}.\ d\mu_2 \qquad (58)$$

ولأن:

$$\mu_2 = \mu_2^{o} + RTd\ell n\, a_2 \qquad (59)$$

وبالتالي فإن:

$$d\mu_2 = RTd\ell n\, a_2 \qquad (60)$$

وبتعويض (60) في (58):

$$\Gamma_2^{(1)} = -(1/RT).(\partial\gamma/\partial\ell n\, a_2)_A \qquad (61)$$

أو:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(a_2/RT).(\partial\gamma/\partial a_2)_A \qquad (62)$$

تعرّف المعادلة (61) أو (62) بمعادلة جيبس، وهي تربط تركيز فائض السطح بالمتحولات من خلال فعالية المحل a_2.

ومن أجل المحاليل الممددة، يمكن أن نستبدل الفعالية X_2 بالتركيز a_2، حينئذ يكون لدينا:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(1/RT).(\partial\gamma/\partial \ell n\, X_2)_A \qquad (63)$$

أو:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(X_2/RT).(\partial\gamma/\partial X_2)_A \qquad (64)$$

إذا أعطي تركيز المنحل بواحدة المول/ليتر، فإننا نكتب:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(1/RT).(\partial\gamma/\partial \ell n\, C_2)_A \qquad (65)$$

أو:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(C_2/RT).(\partial\gamma/\partial C_2)_A \qquad (66)$$

والآن إذا شكّل المكون 1 الطور السائل (الماء) والمكون 2 الطور الغاز غير المنحل في السائل؛ عندئذ يبقى الكمون الكيميائي لطور السائل ثابتاً، أي:

$$d\mu_1 = 0 \qquad (67)$$

وفي هذه الحال يمكن أن نكتب المعادلة (55) بالشكل:

$$d\gamma = -\,\Gamma_2^{\sigma}.\, d\mu_2 \qquad (68)$$

وإذا سلك المكون 2 كغاز مثالي، حيث ضغطه الجزئي P_2، نكتب عندئذ:

$$d\mu_2 = RT\, d\ell n\, p_2 \qquad (69)$$

وبذلك يكون:

$$d\gamma = -\ \Gamma_2^{\sigma}.\, RT d\ell n\, p_2 \qquad (70)$$

وبالتالي فإن:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(1/RT).(\partial\gamma / \partial \ell n\ p_2)_A \qquad (71)$$

أو:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\,(p_2/RT).(\partial\gamma / \partial p_2)_A \qquad (72)$$

وهكذا حصلنا على متساوي امتزاز جيبس من أجل امتزاز غاز (أو بخار) على سطح سائل.

نستنتج من أجل متساوي درجة حرارة امتزاز جيبس ما يلي:

أ- إذا أدى ازدياد تركيز المنحل إلى خفض التوتر السطحي للمحلول، أي:

$$(\partial\gamma / \partial C_2)_A < 0 \quad \rightarrow \quad \Gamma_2^{(1)} > 0 \qquad (73)$$

وهذا يعني أن المركب يكون فعالاً سطحياً ويتكدس (أو يتراكم) في طور السطح، ونكون أمام امتزاز موجب.

ب- وإذا أدى ازدياد تركيز المحل إلى رفع التوتر السطحي للمحلول، أي:

$$(\partial\gamma / \partial C_2)_A > 0 \quad \rightarrow \quad \Gamma_2^{(1)} < 0 \qquad (74)$$

يؤدي ذلك إلى أن المركب المنحل يكون فعالاً سطحياً أيضاً ولكنه يتجنب السطح، ونكون أمام امتزاز سالب.

ج- أما إذا لم يؤثر المنحل في التوتر السطحي للمحلول، أي:

$$(\partial\gamma / \partial C_2)_A = 0 \quad \rightarrow \quad \Gamma_2^{(1)} = 0 \qquad (75)$$

فهذا يعني أنه إذا كان التركيز في طور السطح هو ذاته كما في الحجم المتبقي للمحلول فلا يلاحظ أي امتزاز، وعندئذ لا يكون المركب فعالاً سطحياً.

٢-٢-٣-١- حساب الامتزاز باستخدام متساوي درجة الحرارة لجيبس
2.2.3.1 - Calculation of Adsorption Using Gibb's Isotherm

نستطيع من سلوك التابع:

$$\gamma = F(C_2) \qquad (76)$$

أن نحسب ونحدد بيانياً التابع:

$$\Gamma_2^{(1)} = f(C_2) \qquad (77)$$

القائم على متساوي درجة امتزاز جيبس. ويمكن لهذه الحسابات أن تنجز بطرائق مختلفة.

وانطلاقاً من التابع:

$$\gamma = F(C_2)$$

يمكن أن نفاضل هذا التابع بالنسبة لـ C_2 ثم نمثل هذه التابعية بيانياً:

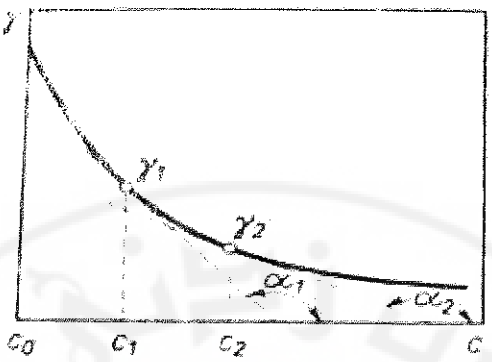
$$\gamma' = (\partial\gamma / \partial C_2)_A = F'(C_2) \qquad (78)$$

<u>ويمكن أن تنجز هذه التفاضلات بطريقتين:</u>

١- نرسم مماس المنحني: $\gamma = F(C_2)$ ، أي: $\gamma' = F'(C_2)$ الذي يزداد ميله مع محور السينات عند الزوايا α_1 ، α_2 ، α_3 ...، الشكل-١٠.

ويكون ميل هذه الزوايا ذا قيم معبرة عن المشتق: $(\partial\gamma / \partial C_2)_A$ وذلك من أجل تراكيز متعددة للمكون 2 في المحلول.

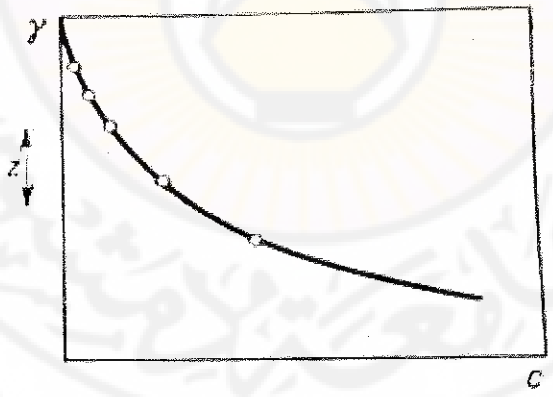
وبضرب قيم هذه المشتقات $(\partial\gamma / \partial C_2)_A$ بالعبارة الموافقة C_2/RT نحصل على تركيز فائض السطح المطلوب.



الشكل-10- الطريقة البيانية لتعيين متساوي الامتزاز: $\Gamma = f(C)$ من المنحني: $\gamma = F(C)$ (بتعيين ميول الزوايا التي تتقاطع بها المماسات مع محور السينات).

٢- نرسم مماس المنحني: $\gamma = F(C_2)$ ، أي: $\gamma' = F'(C_2)$

الذي يتزايد مع محور التراتيب، انظر الشكل -١١.



الشكل-11- الطريقة البيانية لتعيين متساوي امتزاز جيبس $\Gamma = f(C)$ من المنحني $\gamma = F(C)$ (بتعيين القاطع Z مع محور العينات).

ومن خلال نقاط المماسات المرسومة مع المنحني، نرسم خطوطاً مستقيمة موازية لمحور السينات لتقطع محور التراتيب. وبذلك فإن الميول والخطوط الموافقة والموازية لمحور السينات تعطي القواطع على محور العينات.

وبحسب المبادئ الهندسية يمكن أن نحصل من الرسم الهندسي على:

$$-(Z / C_2) = (\partial\gamma / \partial C_2)_A \qquad (79)$$

أو:

$$Z = -C_2 . (\partial\gamma / \partial C_2)_A \qquad (80)$$

وبتعويض هذه القيمة في المعادلة (65) نحصل على:

$$\Gamma_2^{(1)} = Z / RT \qquad (81)$$

بهذه الطريقة نستطيع أن نحسب تركيز فائض السطح $\Gamma_2^{(1)}$ المتعلق بتلك التراكيز من أجل الميول المرسومة للمنحني: $\gamma = F(C)$

ويمكن أيضاً أن نحسب تراكيز الزيادة $\gamma = F(C)$ إذا افترضنا أن:

$$(\partial\gamma / \partial C_2)_A = (\Delta\gamma / \Delta C_2) \qquad (82)$$

ومما يجدر قوله هنا، إن هذا الإجراء هو على كل حالٍ أقل دقة من ذلك القائم على الاستنتاج البياني.

ملاحظة :

إذا ما عبّرنا عن C_2 بـ mol/ℓ والتوتر السطحي γ بـ J/m^2 ، وعن قيمة الثابتة R بـ $8.314\ J/mol.k$ ، فإننا نحصل على $\Gamma_2^{(1)}$ بواحدة mol/m^2.

٢ – ٢ – ٣ – ٢ – التحقق من معادلة جيبس تجريبياً

2.2.3.2 - Checking the Gibbs Equation Experimentally

إن التحقق التجريبي لمعادلة جيبس ليس سهلاً، وخصوصاً لأن الفروق في تعيين تركيز زيادة السطح خاضعة للخطأ التجريبي.

استخدم ماك بان – Mc Bain وآخرون (ما بين ١٩٣٢ – ١٩٣٦) قاطع شرائح، وهو عبارة عن شفرة متحركة بسرعة تفوق ١١م/ثا. ويمكن لهذا القاطع أن يقطع شرائح من الطبقة السطحية بثخانة تتراوح ما بين 0.05 mm و 0.10 mm ، ثم تحلل هذه الشرائح. وقد أُعطيت بعض النتائج المستحصلة في الجدول –١.

الجدول–١: قيم تراكيز فائض السطح المحسوبة والتجريبية بطريقة ماك بان.

$\Gamma_2^{(1)}$ (g/cm^2) Exp.	Theo.	$C_2 \times 10^{-2}$ ($g/10^3 g\ H_2O$)	عدد التجارب	المنحل
6.1	5.2	1.85	11	p– التوليدين
4.6	4.9	1.63	29	الفينول
5.1	6.5	2.59	14	حمض الكابروئيك
4.1	4.8	2.18	18	البنزول
- 0.43	- 0.37	2.0 mol/ℓ	–	كلور الصوديوم

وعلى وجه العموم، فقد كانت النتائج التجريبية لتعيين تراكيز فائض السطح متوافقة (في حدود الأخطاء التجريبية) مع القيم المحسوبة من معادلة جيبس على أساس اختلاف قيم التوتر السطحي نتيجة تغيرات التراكيز.

طوّر الباحثان – سالي ودايكسون – Sally و Dixon بالإضافة إلى آخرين طريقة لقياس Γ^{σ} باستخدام تقنية الذرات المترابطة. حيث قاموا بوسم المادة المدروسة بنظير يُصدر بضعفٍ أشعة β (على سبيل المثال: ^{14}C و ^{35}S). ومن ثمّ وضعوا كاشف الإشعاع بجوار سطح المحلول. ونظراً لأن مجال أشعة بيتا المنبعثة عن المنبع يكون صغيراً، فإن النشاط الإشعاعي المقاس ينعكس عن منطقة السطح سوية مع طبقة رقيقة في الطور العام (سائر الجملة).

إن قيم تركيز فائض السطح المستحصلة بهذه الطريقة تكون متوافقة بتقريب أولي مع تلك المحسوبة على أساس متساوي درجة امتزاز جيبس.

٢-٢-٤-بنية طبقة الامتزاز السطحية

2.2.4 - Structure of the Adsorption Surface Layer

إذا أدى ازدياد تركيز المنحل إلى تناقص التوتر السطحي للمحلول، عندئذ ووفقاً لمتساوي درجة حرارة امتزاز جيبس فإن المنحل يُمتز على السطح البيني. تدعى أمثال هذه المواد بسطوح فعالة، وهي تملك جزيئات تحوي على بنية لا متناظرة من مجموعة قطبية أو أكثر (مثل: OH- و COOH- و NH_2- و HNO_3–) والتي تنحل بسهولة، ومن جزء لا قطبي (أي سلسلة هيدروكربونية).

لندرس الآن امتزاز مركبات فعّالة سطحياً وكذلك بنية الطبقات السطحية من أجل محاليل مائية بشيء من التفصيل. يكون التآثر بين جزيئات الماء في المحلول أكبر منه بين جزيئات الماء وجزيئات المنحل بشكل عام.

ونتيجة لذلك فإن جزيئات المنحل سوف تُدفع من طور الحجم العائد للمحلول إلى السطح، حيث يصبح تركيز فائض السطح: $\Gamma_2^{\sigma} > 0$

ويتسبب تكدس أو تراكم جزيئات المنحل على السطح بانقاص التآثرات بين الجزيئات في طبقة السطح وينخفض التوتر السطحي للمحلول مع تزايد التركيز C_2 (أو الفعالية). ونتيجة لازدياد السلسلة الكربونية (أي ازدياد حجم الجزء اللاقطبي) يزداد الجزء المنحل وبذلك ينخفض التوتر السطحي وبشكل ملحوظ من أجل التراكيز الصغيرة.

لقد سمّى ريبندر – Rebinder المقدار:

$$(\partial\gamma / \partial C_2)_{C2 \to 0} \qquad (83)$$

الفعالية السطحية للمادة المدروسة.

ولتحديد بنية طبقات الامتزاز السطحية بشكل أكثر تفصيلاً نعود من جديد إلى المعادلة (6) لسيزكوفسكي – Szyszkowiki:

$$(\gamma_o - \gamma)/\gamma_o = B.\ell n(1 + C/A)$$

وبمفاضلة هذه العلاقة بالنسبة لـ C_2 نحصل على:

$$(d\gamma/dC_2) = B.\gamma_o / (C_2 + A) \qquad (84)$$

وبتعويض المعادلة (83) في المعادلة (65) لمتساوي درجة امتزاز جيبس نجد :

$$\Gamma_2^{(1)} = (B.\gamma_o/RT) \,.\, [C_2/ (C_2 + A)] \qquad (85)$$

من أجل مواد ممتزة بشدة يكون $\Gamma_2^{(1)}$ كبيراً جداً حتى عند تراكيز C_2 منخفضة.

بهذا التبسيط نستطيع أن نكتب Γ_2 (بشطب الدليل العلوي) وبالتالي تأخذ المعادلة (85) الشكل التالي:

$$\Gamma_2 = \Gamma_2^{\infty} \,.\, [C_2/ (C_2 + A)] \qquad (86)$$

حيث:

Γ_2^{∞} توافق التغطية التامة للسطح البيني سائل/غاز بجزيئات المكون الممزوز.

وتساوي قيمة Γ_2^{∞} إلى:

$$\Gamma_2^{\infty} = (B.\gamma_o/RT) \qquad (87)$$

ويمكن أن تعطي الثابتة التجريبية B التفسير الذي يتوافق كمياً مع التجربة. من المعادلة (87):

$$B = RT.(\Gamma_2^{\infty} / \gamma_o) \qquad (88)$$

نجد أن القيم المعينة تجريبياً للثابتة B تتماثل بشكلٍ جيدٍ من أجل أجزاء السلاسل المتجانسة، وهذا يبدو مسوّغاً نظراً لأن قيم B في المعادلة (87) تتعلق بمساحة السطح الجزيئي على النحو:

$$\omega_m = 1/N_A.\ \Gamma_2^{\infty} \qquad (89)$$

حيث: N_A عدد أفوكادرو لكل جزيء من المادة الممزوزة.

إن قيمة ω_m المحسوبة من (88) و (87)، أي:

$$\omega_m = RT/B.N_A.\ \gamma_o \qquad (90)$$

تتراوح من أجل جزيئات مختلفة من nm^2 (0.4 $\rightarrow$ 0.2)، أي من ما بين A^2 (40 – 20). وهذا يتوافق بشكلٍ عام مع التوجه العمودي للجزيئات مع مراعاة السطح في طبقة الامتزاز المملوءة كلياً. ويكون هذا لأن جزيئات المواد الفعالة سطحياً تكون غير متناظرة وتتضمن جزءاً شغوفاً جداً بالماء في الوسط، كما نجد، في المجموعات الهيدروفيلية كـ OH– أو COOH- .

جمع Taubman معطيات تجريبية لقيم السطح الجزيئي ω_m في محاليل مائية لمركبات فعالة سطحياً ذات جزيئات صغيرة ومتوسطة، الجدول-٢.

الجدول-٢- المساحات السطحية الجزيئية ω_m (بواحدة nm^2) لكل جزيء.

ω_m	حموض	كحولات	أمينات
أليفاتية	0.305	0.285	0.300
أروماتية	0.300	0.285	0.280

عندئذ يصبح واضحاً كيف تكون قيم B الثابتة في معادلة سيزكوفسكي متشابهة حتى من أجل سلاسل متجانسة ذات أجزاء قطبية متباعدة. ومن جهة أخرى فإن قاعدة تراوبه - Traube تربط الفعالية السطحية بطول السلسلة.

ولقد قدّم لانغموير - Langmuir التفسير التالي لتلك القاعدة على النحو التالي: يكون العمل المطلوب لنقل مول واحد من مادة من طور الحجم (المحلول) إلى طبقة السطح في المفهوم الترموديناميكي مساوياً إلى W^s :

$$W^s = RT.\ell n(C^s/C) \qquad (91)$$

حيث:

C^s هو التركيز في الطبقة السطحية.

نكتب من أجل سلسلتين متجانستين تحوي الأولى n ذرة كربون والثانية n+1 ذرة:

$$W_n^s = RT.\ell n(C_n^s/C_n) \qquad (92)$$

و:

$$W_{n+1}^s = RT.\ell n(C_{n+1}^s/C_{n+1}) \qquad (93)$$

وبالتالي فإننا نحصل على:

$$W_{n+1}^s - W_n^s = RT.\ell n(C_n . C_{n+1}^s / C_n^s . C_{n+1}) \qquad (94)$$

ووفقاً لقاعدة تراوبه فإن التراكيز السطحية للمحاليل تكون متساوية إذا تحقق:

$$C_n / C_{n+1} = 3.2 \qquad (95)$$

وبالتالي فإنه عند T = 239 K، من أجل:

$$C_n^s = C_{n+1}^s \qquad (96)$$

فإنه ينتج:

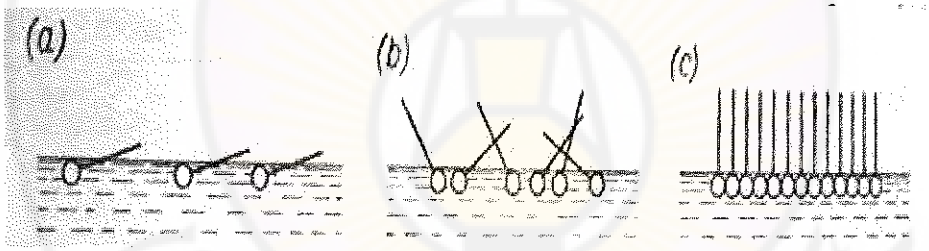
$$W_{n+1}^s - W_n^s = 8.314\ J.mol^{-1}.K^{-1} \times 239\ K\ \ell n3.2 = 2930\ J/mol$$

يجب أن ينظر باهتمام إلى القيمة 2930 J/mol كعمل لازم لنقل مجموعة واحدة من الزمرة $-CH_2-$ (بالمفهوم المولاري) من حجم المحلول إلى السطح. وتكون القيمة المرتبطة بكل مجموعة $-CH_2-$ مستقلة عن طول السلسلة. ويمكن القول (على الأرجح) إن جميع مجموعات $-CH_2-$ تملك مواقعاً متشابهة على السطح، أي أنها تتوضع منبسطة على سطح السائل.

تكون قاعدة تراوبه صحيحة فقط من أجل المحاليل شديدة التمديد، حيث تتناقص قيمة التوتر السطحي عموماً بشكل خطي مع تزايد تركيز المنحل.

وفي الخلاصة، فإننا نستطيع أن نبيّن أنه في حال المحاليل المائية ذات التراكيز المنخفضة تكون جزيئات المركب الفعال سطحياً متجهة مبدئياً بشكل أفقي على سطح المحلول؛ وبالتالي فإن المجموعات القطبية مثل: OH- و COOH– ليست فقط هي التي تتجاذب فيما بينها وإنما أيضاً المجموعات غير القطبية التي تتجاذب في الطور السائل أكثر مما في الطور الغازي (انظر الشكل –١٣– أ).

ومع تزايد تركيز المحلول فإن الجزيئات في الطبقة السطحية تمر بعملية ما قبل التوجه لتشكل طبقة محزومة بإحكام في مجموعاتها والتي تكون فيها مجموعاتها مغمورة في المحلول واللاقطبية منها تكون متوجهة عمودياً مائلة عن السطح (انظر الشكل–١٣– ب). وأخيراً فإنه تنشأ فرشاة جزيئية تغطي كامل سطح المحلول (انظر الشكل–١٣– ج).



الشكل–13– رسم توضيحي لبنية طبقات السطح عند السطح البيني محلول/ بخار:
(أ) من أجل محاليل شديدة التمديد ،
(ب) من أجل محاليل أعلى تركيزاً ،
(ج) من أجل تغطية تامة للطبقة السطحية.

وإذا كانت الأملاح اللاعضوية منحلة في الماء، فإن تفاعلات الماء – الأيون تكون أقوى من تلك التي بين جزيئات الماء.

ويكمن السبب في أنه:

لماذا تكون الأيونات منتشرة في حجم المحلول المائي. إن تركيز الماء في الطبقة السطحية يكون فعالاً فقط وبوضوح. وعلى كل حال، ونظراً لأن الأيونات تتغلغل في تلك الطبقة وتميهها بشدة (تنشأ تآثرات قوية بين الأيونات وجزيئات الماء).

تسبب المقدرة المتزايدة للتآثرات بين الجزيئات في الطبقة السطحية ازدياداً طفيفاً في التوتر السطحي للمحلول. ويكون الامتزاز (السالب) للأيونات صغيراً نوعاً ما.

Damascus University

الفصل الثالث : الامتزاز على السطح البيني صلب/غاز

Chapter – 3 : Adsorption at the Solid/Gas Interface

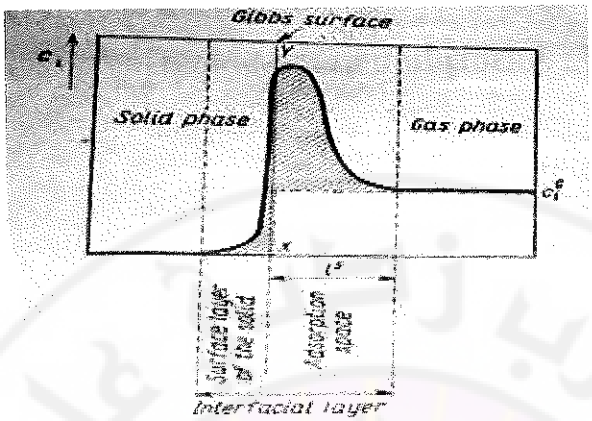
٣ – ١ – مقدمة ووصف 3.1- Introduction and Description

الامتزاز على السطح البيني (صلب – غاز) موضوع واسع الانتشار في حياتنا العملية، ويستحق المعالجة الشاملة في فصل متفرد. من أجل ذلك سوف نتناول في هذا الفصل النماذج الأساسية فقط والنظريات التي تصف هذه الظاهرة.

يتم امتزاز الغازات والأبخرة عموماً من قبل المواد الصلبة التي تتمتع بسطوح ذات امتزازية عالية. وإن لمساحة السطح من أجل كل واحدة كتلة (1 g) للمادة المازة أهمية تأخذ جزءاً في عمليات الامتزاز، والتي تدعى بالسطح النوعي ويرمز له بـ S وواحدته بـ m^2/g.

يمكن أن يوصف الامتزاز على السطح البيني محلول/غاز كتراكم أو تكدس للمادة المعطاة i على طبقة السطح . ففي جملة كهذه لايوجد سطح بيني حقيقي أو واقعي. لذلك فإن تعريف تركيز فائض السطح يتطلب افتراض سطح فصل افتراضي مثل سطح جيبس.

وفي حال الامتزاز على السطح البيني صلب/غاز، فإن سطح جيبس يكون مكافئاً لسطح الماز الصلب. وفي هذه الحال نستطيع أيضاً أن ندرس طبقة بينية تحوي منطقتين، انظر الشكل–١.



الشكل-1- المنطقة - I - تحوي الطور الغازي الكامن في حقل القوة لسطح الماز (حيز الامتزاز) والمنطقة - II - تحوي الطبقة السطحية للماز الصلب.

إن مقدار فائض السطح للغاز الممتز (امتزاز جيبس) n_i^{σ} يعني أن زيادة عدد المولات للمادة الموجودة في الجملة أكبر من عددها الموجود في جملة المرجع، حيث لا يحدث امتزاز عند الضغط التوازني نفسه للغاز، وهذا يعني أن:

$$n_i^{\sigma} = \int (C_i^s - C_i^g).dV \quad + \quad \int C_i^s \, dV \qquad (1)$$

حيز الامتزاز — الطبقة السطحية للماز

حيث:

C_i^s- هي التركيز المكاني للمادة i في الحجم العنصري dv من الطبقة السطحية،

C_i^g- هي تركيز تلك المادة في طور الغاز العام.

يُفترض الحد الثاني للمعادلة (1) عادة صفراً، وبذلك يكون:

$$n_i^{\sigma} = \int (C_i^s - C_i^g).dV$$

إن المخطط التمثيلي العادي لتركيز الغاز كتابع للمسافة عن سطح الماز موضّح في الشكل -١، حيث المساحة المظللة هي n_i.

ومن أجل مزيج غازي متعدد المكونات يعطى مقدار فائض السطح الكلي للمواد الممتزة بالعلاقة:

$$n^{\sigma} = \sum n_i^{\sigma} \qquad (3)$$

إذا كانت n_i هي فائض السطح للمادة i لكل غرام من المادة المازة حيث مساحة سطحها النوعية s ، فيكون لدينا عندئذ:

$$\Gamma_i^{\sigma} = n_i^{\sigma} / S \qquad (4)$$

وهكذا يمكن تعريف الكمية n_i بالعلاقة التالية:

$$n_i^{\sigma} = n_i - C_i^{g} . V^{g} \qquad (5)$$

حيث:

- n_i- هو العدد الكلي لمولات المادة i الموجودة في الجملة، و
- c_i^{g}- هي تركيزها في الطور الغازي، و
- v^{g}- هو حجم الغاز أثناء التوازن عند الماز.

شيء آخر يمكن أن يعيّن المقدار الكلي للمادة i في الطبقة السطحية منسوباً لغرام من المادة المازة هو n_i^{s} والذي يُعرّف كما يلي:

$$n_i^{s} = \int C_i^{s} \, dV^{s} \qquad (6)$$

مع:

$$V^{s} = S \, . \, \ell^{s}$$

حيث:

V^s- حجم الطبقة البينية (هنا حجم الطبقة الممتزة).

ℓ^s- ثخانة الطبقة الممتزة، و

S- مساحة السطح النوعي للمادة المازة.

ويمكن للمقدار n_i^s أن يُعرّف بشكلٍ مناسب كما يلي:

$$n_i^s = n_i^\sigma + C_i^g V^{s,g} \qquad (7)$$

حيث:

n_i^s – عدد المولات الممتزة في طبقة الامتزاز

$V^{s,g}$- حجم طبقة الامتزاز (انظر الشكل-١).

ولما كان امتزاز المادة i محسوساً وضغط توازنه صغيراً بشكلٍ كافٍ، فإن الحد الثاني من يمين المعادلة (7) يكون صغيراً لدرجة إهماله، وبذلك نحصل على:

$$n_i^s \approx n_i^\sigma \qquad (8)$$

يتحقق هذا التقريب في قياسات امتزاز الغازات والأبخرة تحت الضغوط المنخفضة العادية. ولقد استخدم الرمز n_i^s (بواحدة المول/غرام ماز) مؤخراً للإشارة إلى كمية الامتزاز.

وقد استخدمت في دراسات الامتزاز على السطح البيني صلب/غاز رموز مختلفة للدلالة على مقدار الامتزاز.

والرمز الأكثر مصادفة وتكرارية الذي يصادف في المراجع هو الرمز a الذي يستخدم للدلالة على مقدار المادة الممتزة (بواحدة المول/غرام).

وهكذا فإن الرمز v يستخدم للدلالة إلى حجم الغاز الممتز بواحدة (cm^3/g) لدى مناقشة النماذج الأساسية والنظريات المتعلقة بامتزاز الغاز.

وسوف نستخدم الرمز الأكثر شيوعاً، حيث يفترض أن:

$$n_i^s = a$$

سنركز الاهتمام في هذا الفصل على الوصف المظهري لامتزاز الغاز والبخار.

٣-٢- توازن الامتزاز 3.2- Adsorption Equilibrium

ينشأ توازن الامتزاز عقب التماس المباشر للغاز مع السطح الماز، ويمكن أن نمثل ذلك بالصيغة العامة الآتية:

$$f(a , p , T) = 0 \qquad (9)$$

حيث:

a- كمية المادة الممتزة في طبقة السطح بالنسبة لكل ١غ من الماز (مقدرة بواحدة المول لكل غرام).

p- الضغط التوازني للغاز في الطور العام.

T- درجة الحرارة التي يجري فيها الامتزاز.

ويمكن أن تكتب المعادلة (9) بالشكل:

$$a = f(p , T) \qquad (10)$$

ونظراً لأن المعادلة (10) تتعلق بثلاثة متحولات، فإننا سوف ندرس توازن الامتزاز في ثلاث حالات:

I- عندما يكون: $T = const.$

عندئذ يُمثل التوازن بمتساوي درجة الامتزاز : Adsorption Isotherm:

$$a = f(p)_T \qquad (11)$$

II- عندما يكون: $P = const.$

وعندئذ يوصف التوازن بمتساوي ضغط الامتزاز : Adsorption Isobar:

$$a = f(T)_P \qquad (12)$$

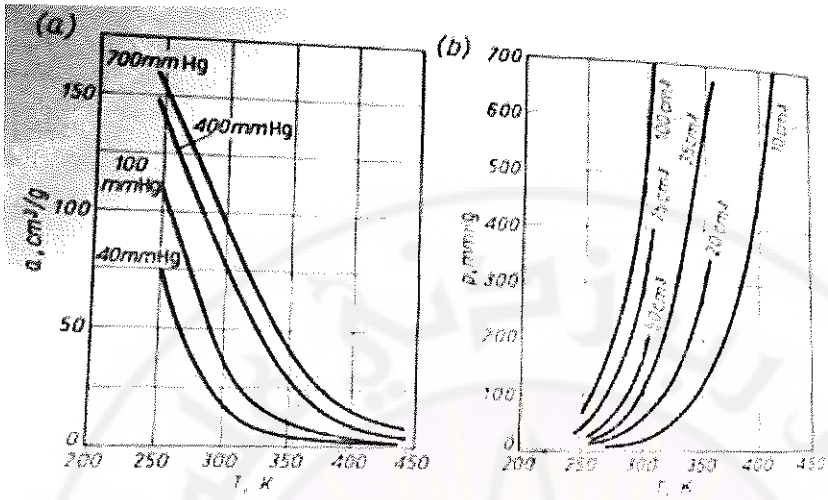
III- عندما يكون: $a = const.$

وعندها يوصف التوازن بمتساوي كمية الامتزاز : Adsorption Isoster:

$$P = f(T)_a \qquad (13)$$

لقد مثّلت في الشكل-٢ متساويات الضغط ومتساويات كمية الامتزاز من أجل النشادر على فحم عضوي (نباتي أو حيواني).

ومع ذلك فإن متساوي درجة الحرارة للامتزاز هو الأكثر شيوعاً واستخداماً في دراسات توازن الامتزاز.



الشكل-2:

أ- متساويات الضغط، ب- متساويات الكمية من أجل امتزاز النشادر/ فحم الخشب.

٣-٣- امتزاز الغاز على السطح الماز المتجانس

3.3- Gas Adsorption on Homogeneous Adsorbent Surface

٣-٣-١- معادلة هنري 3.3.1- Henry's Equation

يمكن أن يمثل توازن الامتزاز كما يلي:

جزيء على سطح الماز ↔ جزيء في الطور الغازي

(معقد الامتزاز)

وفي حال السطح المتجانس يكون التركيز في الطبقة السطحية ثابتاً على كامل سطح الماز؛ وهكذا يكون لدينا من أجل توازن الامتزاز:

$$K = C^s.f^s / C.f \qquad (14)$$

ومنه:

$$C^s = K.(f / f^s).C \qquad (15)$$

حيث:

C^s تركيز الممزوز adsorbat في الطبقة السطحية (أو التركيز السطحي).

C تركيز الممتز adsorped في الطور الغازي.

f^s,f معاملا الفعالية في الطورين المعنيين.

K ثابت التوازن (الذي يتبع إلى درجة الحرارة فقط).

تمثل المعادلة (15) (التي تربط C_s مع C بثبات درجة الحرارة) معادلة متساوي درجة حرارة الامتزاز؛ ولما كان f^s و f متعلقان بالتركيز، فإن متساوي الامتزاز الحراري غير خطي.

وعند تركيز منخفض لطور الغاز (ضغط الغاز بحدود $100kN/m_2$) يكون لدينا:

$$f \approx 1$$

ومن أجل قيم صغيرة لـ C^s يمكننا أن نفترض أيضاً أن:

$$f^s \approx f$$

وبناءً عليه ومن أجل غازات مثالية، حيث:

$$C = P/RT \qquad (16)$$

وبتعويض العلاقة (١٦) في العلاقة (15) نجد:

$$C^s = (K/RT).P \qquad (17)$$

ويُعبّر عن المقدار الكلي للمز وز في حجم الطبقة الرقيقة الممتزة منسوباً إلى 1g ماز بالمعادلة الآتية:

$$a = V^s.C^s \qquad (18)$$

ومن المعادلتين (18 و 17) نحصل على:

$$a = (V^s.K/RT).P \qquad (19)$$

أو:

$$a = K_{a,p}.P \qquad (20)$$

باعتبار:

$$K_{a,p} = V^s.K/RT \qquad (21)$$

حيث:

V^s و K يمثلان ثوابت تحت شروط الامتزاز المعطاة وبثبات درجة الحرارة.

ويمكن أن يُعبّر عن الامتزاز أيضاً بالكمية الممزوزة لكل وحدة سطح من الماز وذلك بقسمة طرفي العلاقة (20) على السطح S:

$$a/S = (K_{a,p}/S).P \qquad (22)$$

ومنه:

$$\alpha^s = (K_{a,p}/S).P \qquad (23)$$

حيث:

$$K_{\alpha s,p} = (K_{a,p}/S) \qquad (24)$$

لدى ضغط منخفض فإن قيمة a أو α^s تتناسب مع تركيز الغاز أو ضغطه في الطور الغازي. تكون العلاقة (23) مشابهة لمعادلة هنري التي تصف امتزاز الغازات في السوائل.

تشرح المعادلتان (17+24) الأشكال المختلفة لمتساوي امتزاز معروف كمعادلة هنري لمتساوي درجة الامتزاز، وتدعى الثابت الموافقة بثابت هنري.

لقد أنجزت متساويات الامتزاز تجريبياً لكل من الآرغون والنتروجين والأوكسجين على كلٍ من الكربون الفعال والسيلكاجل والتراب، في درجة حرارة الغرفة حيث لا يتعدى ضغط الغاز الضغط الجوي، فتبين أنها خطية.

تستخدم عادة الكمية θ عوضاً عن تركيز السطح C^s أو المقدار الكلي للمادة الممتزة a، والتي تكون أكثر ملاءمة، وهي تعبّر عن تغطية السطح الماز، وتعرّف بالعلاقة:

$$\theta = (C^s/C_m{}^s) \qquad (25\text{-a})$$

$$\theta = (a/a_m{}^s) \qquad (25\text{-b})$$

$$\theta = (\alpha^s/\alpha_m{}^s) \qquad (25\text{-c})$$

حيث:

$C_m{}^s$ ، $a_m{}^s$ ، $\alpha_m{}^s$ هي الكميات العائدة للتغطية التامة لسطح الماز بطبقة أحادية رقيقة للممزوز.

من العلاقات (16 و 19 و 21) ينتج أن متساوي درجة الامتزاز لهنري يمكن أن يُعبّر عنه في حدود التغطية السطحية:

$$\theta = (K / RT.\ C_m{}^s).P = (K_{a,p} / a_m{}^s).P = (K_{\alpha s,p} / \alpha_m{}^s).P \qquad (26)$$

وهذا يعني أن تغطية سطح الماز في منطقة هنري يتناسب مع ضغط المادة في الطور الغازي.

٣-٣-٢- متساوي درجة امتزاز فرويندليش

3.3.2- Freundlich's Adsorption Isotherm

لقد اقترح بوديكر – Boedecker عام ١٨٩٥ معادلة تجريبية من أجل متساوي درجة الامتزاز بالصيغة التالية:

$$a = k.P^{(1/m)} \qquad (27)$$

وباعتبار أن:

$$n = 1/m \qquad (28)$$

نكتب العلاقة (27) بالشكل:

$$a = k.P^{n} \qquad (29)$$

وبأخذ لغاريتم طرفي العلاقة (29) نجد:

$$\ell n\, a = \ell n\, k + n.\ \ell n\, P \qquad (30)$$

حيث:

n , k ثابتان محددان ذا مضمون معبّر؛ ففي حين يعبّر الثابت n عن عدد طبقات الامتزاز، فإن k يعبّر عن قوى الارتباط بين مكونات معقد الامتزاز (الماز والمزوز).

ويمكن تعيين قيمة الثابتتين k و n بيانياً برسم المنحني البياني التالي:

$$\ell n\, a = f(\ell n\, P) \qquad (31)$$

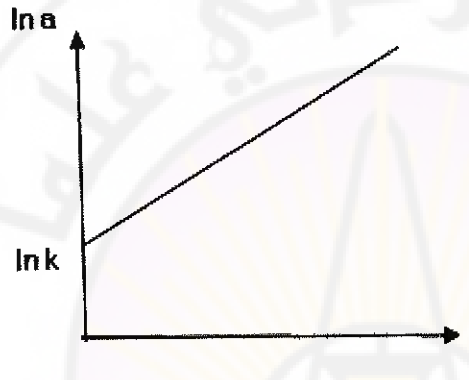
أي العلاقة الخطية الممثلة في المعادلة (30).

فتعيّن قيمة n من ميل المستقيم الناتج، أي:

$$n = \text{tag}\,\Theta$$

وتعيّن قيمة الثابتة k من قاطع المستقيم مع محور العينات، أي:

$$Z = \ell n\, k \;\rightarrow\; k = e^{Z}$$



الشكل-3- التمثيل البياني لمعادلة بوديكر (المعروفة بمعادلة فروندليش).

تعرف المعادلة الأخيرة (29) بمعادلة- Freundlich لمتساوي درجة حرارة الامتزاز، لأنه أولى تلك المعادلة أهمية كبيرة في الاستخدام والتطبيق.

وبالرغم من أن هذه المعادلة بسيطة ومناسبة فإنها لا تعطي معطيات تجريبية بشكل دقيق دوماً في مجال واسع من الضغوط؛ إلا هذه المعادلة تستخدم بشكل واسع كمعادلة تجريبية من أجل أغراض كيفية، وهي لاتملك أساساً نظرياً جذرياً.

وبعد مضي سنوات اشتق- Appel معادلة فرويندليش لمتساوي درجة حرارة الامتزاز باستخدام طرائق معيارية لآلية سكونية.

٣-٣-٣- نظرية لانغمويير ومتساوي درجة الامتزاز
3.3.3- Langmuir's Theory & Adsorption Isotherm

اشتق لاغموير – Langmuir ما بين ١٩١٦– ١٩١٨ نظرية الامتزاز في شكلها الحديث. وقد انطلق من فكرة وجود عدد محدد من المواقع الفعالة على سطح الماز يتناسب مع مساحة السطح؛ حيث تمتز جزيئات الممزوز عليها.

ويمكن أن يكون الارتباط مع الماز إما كيميائياً أو فيزيائياً بشرط أن يكون قوياً بشكل كافٍ لمنع إزاحة الجزيئات الممتزة على طول السطح. وهكذا فإنه ينشأ لدينا امتزاز متمركز ومتمايز عن الامتزاز غير المتباين، حيث يمكن للجزيئات الممزوزة أن تتحرك بحرية في أرجاء السطح الماز؛ بحيث يمكن أن تهمل التآثرات البينية بين الجزيئات الممزوزة في الطبقة الرقيقة الممتزة. وبالتالي فإنه يتشكل على السطح الماز طبقة امتزاز أحادية الجزيئة (امتزاز أحادي الطبقة).

وهكذا يمثل توازن الامتزاز على النحو التالي:

معقد امتزاز متموضع ↔ موقع فعال على سطح الماز + جزئ غاز

ويعطى ثابت التوازن من خلال التركيز السطحي α بالعلاقة:

$$K = \alpha^s / p.\alpha_0^s \qquad (32)$$

حيث:

α^s تركيز المواقع الفعالة المشغولة على السطح (التركيز السطحي للممزوز)، و

α_0^s تركيز المواقع الفعالة الحرّة على السطح الماز.

وبقسمة حدي الكسر في العلاقة (32) على α_m^s (تركيز المواقع الفعالة عند التغطية التامة لسطح الماز بطبقة أحادية) يكون لدينا:

$$K = \theta / p.\theta_0 \qquad (33)$$

حيث:

$$\theta_0 = \alpha_0^{\,s} / \alpha_m^{\,s} \qquad (34)$$

باعتبار θ_0 كسر السطح المغطى بالمواقع الفعالة الحرة.

وبالطبع فإنه يتحقق دوماً العلاقة التالية:

$$\alpha^s + \alpha_0^{\,s} = \alpha_m^{\,s} \qquad (35)$$

وبقسمة الطرفين من جديد على $\alpha_m^{\,s}$ نجد:

$$\theta + \theta_0 = 1 \qquad (36)$$

وبتعويض قيمة $\alpha_0^{\,s}$ من المعادلة (35) في المعادلة (32):

$$K = \alpha^s / p.(\alpha_m^{\,s} - \alpha^s) \qquad (37)$$

أو بتعويض قيمة θ_0 من المعادلة (31) في المعادلة (28) نستطيع أن نكتب:

$$K = \theta / p.(1 - \theta) \qquad (38)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (38) بدلالة θ نجد أن:

$$\theta = K.p / (1+ K.p) \qquad (39)$$

كما يمكن بإعادة ترتيب المعادلة (32) بدلالة α^s أن نجد:

$$\alpha^s = \alpha_m^{\,s} [K.p / (1+ K.p)] \qquad (40)$$

وبتعويض المعادلة (25) في المعادلة (39) نجد أن:

$$a = a_m [K.p / (1+ K.p)] \qquad (41)$$

تمثل المعادلات (39 و 40 و 41) أشكالاً مختلفة لمتساوي درجة حرارة امتزاز لانغمويز، والتي تصف الامتزاز الموضعي المتمركز على السطح المتجانس عندما لا تحدث تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.

لقد اشتق لانغمويز متساوي الامتزاز الحراري انطلاقاً من المفاهيم الحركية، ولكن يمكن أن يشتق أيضاً بشكل سكوني أو ترموديناميكي.

فمن أجل ضغوط منخفضة في الطور الغازي، أي عندما:

$$K.p \ll 1$$

فإننا نجد من (39) أن:

$$\theta \approx K.p \qquad (42)$$

ومن العلاقة (40) نجد أن:

$$\alpha^s \approx \alpha_m{}^s .K.p = K'.p \qquad (43)$$

حيث:

$$K' = K. \alpha_m{}^s \qquad (44)$$

ومن (41) نجد أن:

$$a = a_m .K.p \qquad (45)$$

حيث:

$$K'' = K. a_m \qquad (46)$$

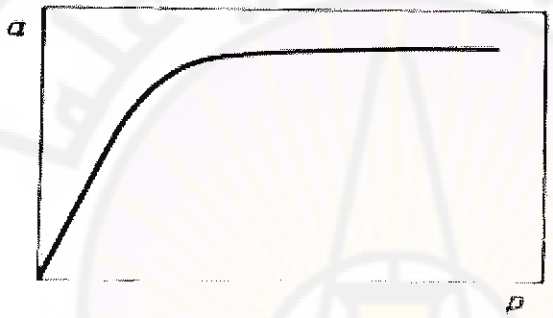
وهذا يوضح أن الامتزاز يكون متناسباً مع P، ولذلك فإنه من أجل مجال الضغوط المنخفضة فإن معادلة لانغمويز تؤول إلى معادلة هنري.

أما إذا كان ضغط الممزوز في الطور الغازي مرتفعاً بشكل كافٍ، أي: $K.p \gg 1$

فإننا نستطيع أن نهمل الواحد في مقام المعادلات (39 و40 و41) وهذا يؤدي:

$$\theta \to 1 \quad , \quad \alpha^s \to \alpha_m{}^s \quad , \quad a \to a_m \qquad (47)$$

لهذا فإن الامتزاز يتزايد خطياً مع الضغط، وعند ضغوط مرتفعة بشكل كافٍ فإنه يأخذ قيمة ثابتة؛ أي أن سطح الماز يصبح مشبعاً بجزيئات ممزوزة أحادية الطبقة (امتزاز متساوي الدرجة للانغمویر موضّح في الشكل -٤).



الشكل-4- متساوي الدرجة لامتزاز لانغمویر.

ويمكن لمعادلة متساوي درجة الحرارة لامتزاز لانغمویر، أي المعادلة (41)، أن تكتب بشكل معادلة خطية على النحو التالي:

$$(p/a) = (1/K.a_m) + (1/ a_m).p \qquad (48)$$

أو :

$$(a/p) = K.\ a_m - K.a \qquad (49)$$

أو:

$$(1/a) = (1/ am) + (1/K.a_m).(1/p) \qquad (50)$$

وتكون المحددات:

أ – P/a مقابل P:

$$(P/a) \rightarrow P \qquad (51)$$

أو:

ب– a/P مقابل a:

$$(a/P) \rightarrow a \qquad (52)$$

أو:

ج– 1/a مقابل 1/P:

$$(1/a) \rightarrow 1/P \qquad (53)$$

عندما تكون معادلة لانغمویر قابلة للتطبيق، فإن البياني المتعلق بنتائجها يُمثل خطوطاً مستقيمة تسمح بحساب الثوابت a_m و k.

فالمقدار a_m ، أي الكمية الممزوزة (بواحدة المول/غرام) والذي يغطي مساحة سطح الماز من الطبقة الرقيقة أحادية الجزيء، والتي تعرف كسعة أحادية الطبقة أو مقدار الاستيعاب.

وتستعمل هذه الكمية (a_m) دوماً لحساب مساحة السطح النوعي للماز، فإذا عرفنا السطح المشغول ω_m بالجزيء الواحد في الطبقة الأحادية بالعلاقة:

$$S = N_A \cdot \omega_m \cdot a_m \qquad (54)$$

حيث:

N_A- عدد أفوكادرو ذي القيمة $6.022\times10^{23}\ mol^{-1}$.

يملك متساوي لانغمير صيغة بسيطة مكافئة لصورة فيزيائية بسيطة، وهو يعطي توافقاً مقبولاً مع عدد كبير لمتساويات درجة الحرارة التجريبية. وهكذا فإن متساوي الدرجة لامتزاز لانغمير ربما يكون أفضل المتساويات المعروفة التي تصف الامتزاز، وغالباً ما يفيد كأساس لنظريات أكثر تطوراً وتفصيلاً.

وبالرغم من أن معادلة لانغمير غالباً ما تسمح بتفسير مقنع لمعطيات الامتزاز، إلا أن الدراسات الأكثر تقدماً تبدي تناقضات متعددة بسبب حدوث الامتزاز متعدد الطبقات عند خفض درجة الحرارة من جهة أولى وعدم تجانسية سطح الماز من جهة أخرى.

وبشكل عام، فإن متساوي امتزاز لانغمير يطبّق على أحسن ما يمكن في حال الامتزاز الكيميائي ومن أجل امتزاز من محلول لجزيئات كبيرة نسبياً كما في حال الأصبغة. وفي حال امتزاز الغازات من المزائج السائلة تحدث توازنات منفصلة للامتزاز بين مكونات المزيج والسطح الحر للماز.

وبالتالي يأخذ متساوي درجة حرارة الامتزاز للمكون i (حيث يتغطى جزء السطح بجزيئات المكون i) الشكل التالي:

$$\theta = K_i.p_i / (1 + \sum K_i.p_i) \qquad (55)$$

حيث:

p_i هي الضغوط الجزئية لمكونات المزيج و K_i هي ثوابت الامتزاز الموافقة.

وهكذا فإن الامتزاز للمكون المعطى لمزيج غازي متعدد المكونات يزداد مع تزايد ضغطه الجزئي ومع تناقص ضغوط المكونات المتبقية.

٣-٣-٤- نظرية كمون الامتزاز

3.3.4- Potential Theory of Adsorption

تقوم نظرية لانغمویر في الامتزاز على الافتراض الجوهري في أن طبقة المتزاز تكون أحادية الجزيء، حيث يتغطى سطح الماز بالكامل وبشكل منتظم ولايمكن عندها لعدد الجزيئات الممتزة أن تتعدى عدد المواقع الفعالة التي يمكن أن تشغلها. وهكذا فإن طبقة الامتزاز الأحادية تحجب مفعول قوى الامتزاز، وبذلك فهي تعيق تشكل الطبقة التالية لها. وبالرغم من أن نظرية لانغمویر قد وجدت الدعم والتأييد في مواضع عديدة وبشكل خاص في قياسات امتزاز الغاز عند ضغوط منخفضة، إلا أنها لاتشرح دوماً الظواهر الملاحظة والمصادفة بشكلٍ كافٍ يفي بالغرض.

وهكذا فإنه إلى جانب نظرية لانغمویر، فقد طوّرت من قبل Euchen نظرية كمون الامتزاز (أو ما يسمى بنظرية الامتزاز متعدد الطبقات)، والتي تفترض أن قوى الامتزاز تعمل على مسافات تتجاوز بشكل كبير الأبعاد الخاصة للجزيئات الافرادية؛ وهي لا تحجب بالكامل من خلال طبقة الممزوز الأولى.
ضمن هذا المفهوم فإن طبقة الامتزاز تملك طابعاً مبعثراً، وبالتالي فإن كثافتها تتغير مع المسافة عن سطح الماز.

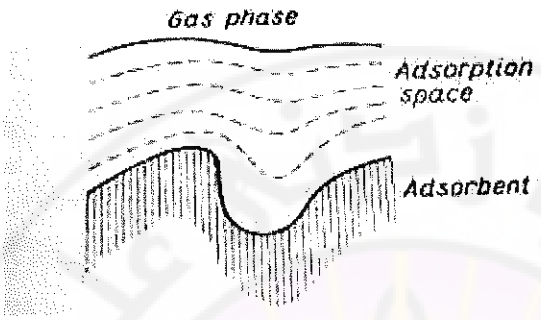
تعتمد نظرية الكمون على كمون الامتزاز ϵ وحجم الطبقة الممتزة V^s. ويتوافق كمون الامتزاز مع تغير الطاقة الحرة المولية المرتبطة مع تغير ضغط البخار السائد فوق طور السائل النقي P_o إلى ضغط التوازن P عند التغطية المعطاة لسطح الماز.

وهكذا نستطيع أن نكتب:

$$\epsilon = RT.\ \ell n(P_o/P) \qquad (56)$$

يوجد عند سطح الماز حقل قوى يعرف بحقل كمون الامتزاز.

ونستطيع في فضاء سطح الامتزاز أن نرسم سطح تساوي الكمون الذي يُدعى بمتساوي كمون الامتزاز، ويوضّح الشكل –٥ المقطع العرضاني لطبقة السطح.



الشكل –5– مقطع عرضي لطبقة السطح بحسب نظرية الكمون وفقاً لبروناور.

إن سطوح تساوي الكمون ممثلة بشكل خطوط متقطعة. وتعرَف الفراغات بين كل سطح تساوي كمون بالحجوم السطحية.

وبذلك يوجد علاقة بين كمون الامتزاز وحجم الطبقة السطحية V_s:

$$\epsilon = f(V^s) \qquad (57)$$

مع:

$$V^s = a.V_m \qquad (58)$$

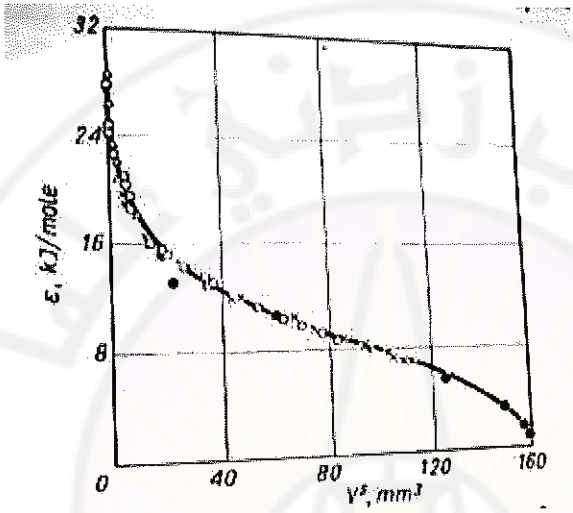
حيث:

a - الامتزاز (مقدراً بواحد المول/غرام)، و

V^m- الحجم المولي للسائل الذي امتزاز البخار (عند درجة حرارة التجربة).

ومع تزايد المسافة عن السطح يلاحظ ازدياد الحجم للطبقة السطحية وتناقص في كمون الامتزاز.

لقد سمّى Polanyi ذلك المنحني بمنحني الامتزاز المميّز والتابع $\epsilon = f(V^s)$ بتابع الامتـزاز المميـز. ويبـيّن الشـكل-٦ مثـالاً أنموذجيـاً لتـابع الامتـزاز المميـز: $\epsilon = f(V^s)$.



الشكل -6- المنحني المميز لامتزاز غاز CO_2 على الكربون (وفقاً لبروناور).

وقد افترض بولاني أن كمون الامتزاز يكون مستقلاً عن درجة الحرارة في مجال واسع من درجات الحرارة:

$$(\partial\epsilon/\partial T)_{Vs} = 0 \qquad (59)$$

أو:

$$\epsilon = RT_1.\ell n(P_{o,1}/P_1) = RT_2.\ell n(P_{o,2}/P_2) \qquad (60)$$

وهكذا فإن منحني الامتزاز المميز هو متحول لدرجة الحرارة (أي أنه منحنٍ متساوي الدرجة).

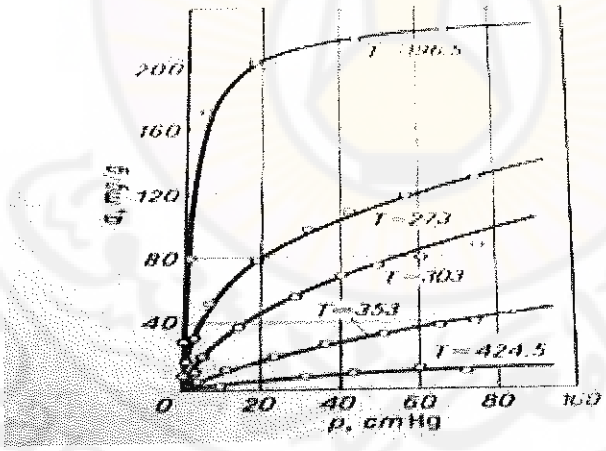
يقوم الاختبار التجريبي لنظرية الكمون على حساب المنحني المميز على أساس متساوي درجة الحرارة التجريبي، وبذلك يتم تحديد متساويات درجة الحرارة لدى درجات حرارة مختلفة.

يرتبط حجم الطبقة الممتزة V^s وكثافتها P_s ومقدار المادة الممتزة a بالعلاقة:

$$V^s = a/\rho_s \qquad (61)$$

إذا حددنا تجريبياً القيمتين a و ρ وعرفنا القيمتين ρ_s و P_s للغاز عند درجة الحرارة المعطاة، فإننا نستطيع أن نعبر عن ϵ كتابع لـ V_s، وبذلك نعيّن متساويات درجة الامتزاز عند درجات أخرى من الحرارة.

لقد أوضحت أبحاث Titoff – وحسابات Berenyi – أن متساويات درجة الحرارة من أجل امتزاز غاز CO_2 على الفحم الفعال السائد بهذه الطريقة تكون في توافق ممتاز مع التجربة، انظر الشكل-٧.



الشكل -7- متساويات امتزاز CO_2 على الكربون:

(١) الدوائر الفارغة تشير إلى النقاط التجريبية من قبل تيتوف.

(٢) الخطوط تمثّل المنحنات المحسوبة من وجهة بيريني.

ومن أجل مسافات متساوية عن سطح الماز تسود قيم متساوية لـ Vs، فإن نسبة كموني الامتزاز من أجل بخارين مختلفين ممتزين وماز وحيد معطى يكون ثابتاً:

$$\beta_a = (\epsilon / \epsilon_0)_{Vs} \qquad (62)$$

حيث:

ϵ_0- هو كمون الامتزاز للبخار الممزوز ، وβ_a- هو معامل التغطية للمنحنيات المميزة.

هناك خاصية أخرى لنظرية بولاني تستحق الانتباه والاهتمام. فإذا افترضنا أنه يمكن وصف حال طبقة الامتزاز من خلال معادلة فاندرفالس، عندئذ ولدى درجات حرارة منخفضة بشكلٍ كافٍ سيكون ممكناً أن نلاحظ ليس فقط تزايد تركيز الغاز؛ وإنما أيضاً تكاثفه على سطح الماز بالمعنى الحقيقي. وقد لانستطيع أن نميز مثل هذا التكاثف الشعري الذي يحدث فقط إذا امتلك الماز بنية مسامية.

ولقد وجد كلٌ من Dubinin و Radushkevic أن منحني الامتزاز المميز يكون مرتبطاً بالبنية المسامية للماز. فمن أجل الفحوم الفعالة ذات المسامات الضيقة تكون إمكانية تطبيق العلاقة (62) مؤكدة مراراً وتكراراً.

تعطى معادلة المنحنيات المميزة للمازات الميكرومسامية بعلاقة دوبينين – رادوشكيفتش (D-R) التالية:

$$V_s = V_0^s.\exp(- k\epsilon^2/\beta_a^2) \qquad (63)$$

حيث:

V_o^s- ما يُسمى الكمون المحدد عند كمون: $\epsilon = 0$ والذي يساوي تقريباً إلى حجم المسامات الميكروية، و

k- هو المعامل المعبّر عن المسامات ذات الحجم الموصوف بمتحولات التابع.

وباعتبار أن:

$$B = k / \beta_a^{\,2} \qquad (64)$$

فإننا نعيد كتابة المعادلة (63) بالشكل التالي :

$$V^s = V_0^{\,s}.\exp(-B.\epsilon^2) \qquad (65)$$

وبتعويض العلاقة (56) في (65) نستطيع أن نكتب متساوي امتزاز دوبينين – رادوشكيفتش (أي معادلة D-R) على النحو التالي:

$$V^s = V_0^{\,s}.\exp[-B\,(RT\ell nP_o/P)^2] \qquad (66)$$

وبافتراض أن:

$$D = B.\,(2.303\,RT)^2 \qquad (67)$$

يمكن تبسيط شكل المعادلة (65) من خلال تعويض المعادلة (66) فيها، حيث:

$$V_s = V_0^{\,s}.\exp[-D\,(\ell gP_o/P)^2] \qquad (68)$$

بتقسيم كلا طرفي المعادلة (68) على الحجم المولي للسائل الممزوج نجد:

$$a = a_0.\exp[-D\,(\ell gP_o/P)^2] \qquad (69)$$

حيث:

a_o- عدد مولات السائل الممزوج اللازمة لملء المسامات الميكروية لكل غرام ماز.

وبأخذ لغاريتم طرفي العلاقة (67 أو 68) نجد من أجل V^s:

$$\ell g\,V_s = \ell g\,V_0^{\,s} - D\,(\ell gP_o/P)^2 \qquad (70)$$

ومن أجل a نجد بأسلوب مشابه أن:

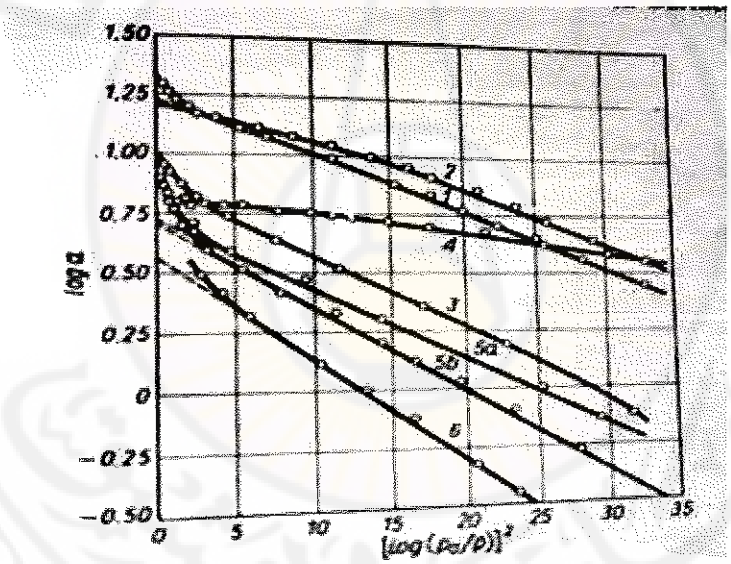
$$\ell g\,a = \ell g\,a_0 - D\,(\ell gP_o/P)^2 \qquad (71)$$

فإذا ما مثلت المعطيات التجريبية في صغية (ℓga أو ℓgV^s) مقابل $[\ell g(P_o/P)]^2$ نحصل على منحنٍ خطي مستقيمٍ ونجد من قاطعة ($\ell g\ a_o$)) ومن ميله نجد (D).

ومن أجل الحصول على قيمة ℓga_o (أو $\ell g\ V_o^s$) نجري عملية استقراء للقطعة المستقيمة المحددة لمتساوي الامتزاز وذلك من أجل:

$$\ell g(P_o/P) = 0 \quad \text{و} \quad (P/P_o) = 1$$

وهذا يبيّن أن قيم الثابتة B في معادلة متساوي امتزاز (D – R) ترتبط بالبنية المسامية للماز. ويوضّح الشكل-٨ مثالاً لمتساويات امتزاز الآزوت من أجل بضعة مازات مختلفة في الدرجة 67 K بحسب معادلة (D – R).



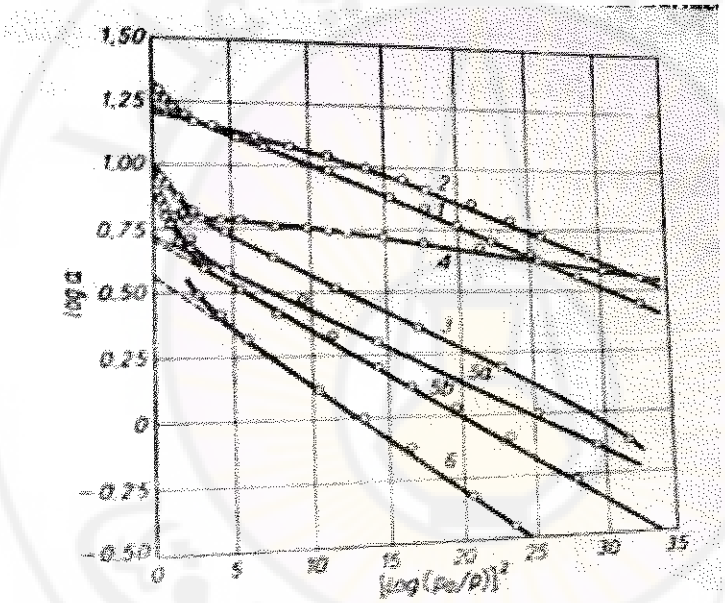
الشكل -8- متساويات امتزاز بخار الآزوت في الدرجة 67K على بضعة مازات محسوبة من معادلة D-R، وقد أعطي الامتزاز بـ (mmol/g):

(١) فحم لقشور جوز الهند. (٢) فحم فعال-SKT. (٣) سيلكاجل-200S.

(٤) Chabazite. (٥- أ) سيلكاجل-S204. (٥- ب) سيلكاإيروجل.

(٦) اكسيد الألمينيوم.

كما يمكن أن نشاهد أن متساويات الامتزاز الحرارية التي تمتاز بمستقيمات محدودة الطول محاطة بقطع منحنية فقط عند ضغوط توازنية للممزوز (من أجل قيم P/P_o تتراوح ما بين (0.01 – 0) وعند ضغوط مرتفعة للمزوز فإن متساويات الامتزاز تنحرف عن الخطية. ونلاحظ في الشكل –٩ متساويات الامتزاز الحرارية عند الدرجة 293K من أجل بخار البنزن على أنواع متعددة من الفحم الفعال المستحصل من السكر. وهي تحدد أيضاً في جملة D–R .



الشكل–9– متساويات الامتزاز الحرارية لبخار البنزن على بضعة أنواع من الكربون الفعال عند الدرجة 293K. ولقد أعطيت قيم الامتزاز بواحدة mmol/g (وفقاً لـ Dubinin – Zavrerina).

إن التوافق هنا بين التجربة والنظرية جيد جداً نظراً لأن متساويات الامتزاز الحرارية تكون خطية في هذه الجملة على كامل مجال الضغوط النسبية للمزوز.

٣-٣-٥- نظرية بروناور – إيميت – تيللر لامتزاز البخار متعدد الطبقة

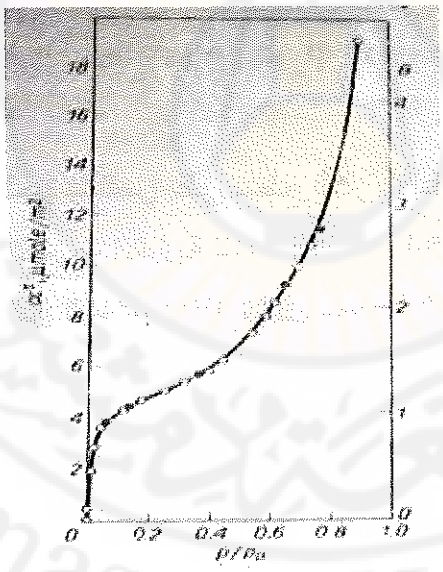
3.3.5- The Brunauer, Emmett and Teller Theory of Multilayer Vapour Adsorption

يمتاز امتزاز البخار بالتكاثف عند ضغط بخار مشبع، حيث يصبح امتزاز البخار المبلل لسطح الماز مرتفعاً بشكلٍ لا محدود. فإذا تناقص مقدار الامتزاز مع تزايد الضغط، وذلك في المنطقة التي يتم فيها الملء بطبقة أحادية (قطاع محدب لمتساوي الامتزاز)، وذلك عندما: $p \rightarrow p_o$

فيمكن أن يتزايد الامتزاز، وفي هذه الحال يصبح الامتزاز أكثر سماكة.

وعندما: $p = p_o$

يحدث تكاثف للحجم وبالتالي يصبح الامتزاز متعدد الطبقات، ويمر متساوي الامتزاز الحراري عبر نقطة الانعطاف. في الشكل-١٠ يتوضع متساوي الامتزاز الحراري للبنزن على الكربون الغرافيتي الأسود ذي السطح المتجانس عند الدرجة 273K.



الشكل-10- متساوي الامتزاز – الانتزاز الحراري للبنزن على الكربون الغرافيتي.

وكما يترآى لنا، يأخذ متساوي الامتزاز شكل حرف S ويكون عكوساً تماماً. وهذا يعني أن الامتزاز ينشأ على طول ذات المنحني. لا يمكن لمثل هذا الشكل (حرف S) لمتساوي الامتزاز التنبؤ به من قبل نظرية لانغمويز ولا يمكن وصفه بشكل دقيق من قبل نظرية بولاني.

وفي عام ١٩٣٨ طوّر كلّ من Brunauer و Emmet و Teller نظرية هامة للامتزاز متعدد الطبقات تدعى بنظرية -BET والتي تقوم على نظرية لانغمويز.

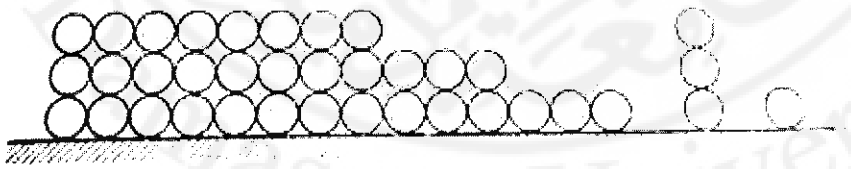
ويكمن الافتراض المبدئي لنظرية BET في أن معادلة لانغمويز تنسحب على كل طبقة الامتزاز وفق التصوّر الآتي:

إن الجزيء الذي يواجه موقعاً مشغولاً على سطح الماز لن يترك ذلك الموقع في الحال وإنما يشكل معقد امتزاز قصير الحياة (لفترة وجيزة).

ومع تزايد ضغط البخار، أي عندما:

$$P \rightarrow P_o$$

فإن عدد المواقع الحرة يتناقص على سطح الماز، ولذلك فإن عدد المواقع الفعالة المشغولة بجزيئات الممزوز الافرارية سوف تتناقص بالمثل بمقدار الضعف مرتين أو ثلاث مرات أو كذا من المرات، وهكذا تتشكل معقدات الامتزاز، انظر الشكل-١١.



الشكل-11- نموذج الطبقات المتعددة لامتزاز BET .

لقد درس كل من BET ، مثل لانغمویر، قوى الامتزاز في مفهوم النظرية الحركية واشتقوا متساوي امتزاز متعدد الطبقات، الذي يمكن أن يشتق أيضاً بطرق سكونية.

وفيما يلي المعادلة التي اشتقت من خلال تحليل توازن الامتزاز:

إذا أهملنا التفاعلات بين جزيئات الممزوز على طول سطح الماز، فإننا نستطيع دراسة الامتزاز المتعدد الطبقات للبخار على السطح المتجانس كسلسلة لخطوات توازن على النحو التالي:

معقد افرادي (١) ↔ مساحة سطح حر + بخار

معقد مضاعف (٢) ↔ معقد افرادي (١) + بخار

معقد مضاعف (٣) ↔ معقد مضاعف (٢) + بخار

وهكذا دواليك .... .

لتكن: θ' ، θ" ، θ'" ، ..... الكسور المولية لمساحة سطح الماز المغطاة بمعقدات الامتزاز الإفرادية والمضاعفة 2 والمضاعفة 3 ، .....إلخ.

يعطى المقدار الكلي للبخار الممتز بالعلاقة:

$$a = a_m.(\theta' + 2\theta'' + 3\theta''' + ...) \qquad (72)$$

حيث:

a_m- هي سعة الطبقة الأحادية.

وتعطى ثوابت التوازن المختلفة على النحو الآتي:

$$K' = \theta' / p.\ \theta_o \qquad (73\text{-a})$$

$$K'' = \theta'' / p.\ \theta' \qquad (73\text{-b})$$

$$K''' = \theta''' / p.\ \theta'' \qquad (73\text{-c})$$

حيث:

θ_o هو الكسر لمساحة سطح الماز غير المشغول بجزيئات الممزوز.

تكون قيمة 'K أعلى بكثير من قيمة "K ؛ أي أن تفاعل الماز – الممزوز يتناقص بسرعة مع ازدياد المسافة عن السطح. ولا تكون الثوابت"K و'''K متساوية، إلا أن فروقها تكون عادة أكثر تشابهاً من الفروق بين 'K و "K.

ولهذا السبب فقد افترض كلٌ من BET أن:

$$K'' \approx K''' \approx \ldots \approx K_L \qquad (74)$$

حيث:

K_L– هي ثابت توازن التكاثف من أجل الجملة:

تكاثف

سائل ⟷ بخار مشبع

تبخر

والذي يساوي:

$$K_L = 1/P_o \qquad (75)$$

وإذا تحقق من أجل التبخر التوازن:

تبخر

بخار مشبع ⟷ سائل

تكاثف

ويكون ثابت توازن التبخر من أجل الجملة العكوسة هو 'K، وتساوي قيمته:

$$K' = P_o \qquad (76)$$

وبالتالي تكون العلاقة بين الثابتين:

$$K_L = 1/K' = 1/P_o \qquad (77)$$

ووفقاً لذلك فإننا نحصل من المعادلات (73) على:

$$\theta' = K'.p.\ \theta_o \qquad (78\text{-a})$$

و:

$$\theta'' = K''.p.\ \theta' = K_L.p.\ \theta' = (p/p_o).\ \theta' = (p/p_o).\ K'.p.\theta_o \qquad (78\text{-b})$$

و:

$$\theta''' = K'''.p.\ \theta'' = (K_L.p)^2.\ \theta' = (p/p_o)^2.\ \theta' = (p/p_o)^2.\ K'.p.\theta_o \qquad (78\text{-c})$$

وهكذا.....

والآن بتعويض العبارات (78) في المعادلة (72) نحصل على:

$$a = a_m.[\ K'.p.\ \theta_o + 2(p/p_o).\ K'.p.\ \theta_o + 3(p/p_o)^2.\ K'.p.\ \theta_o + \dots\ ] \qquad (79)$$

أو:

$$a = a_m.K'.p.\ \theta_o\ [1 + 2(p/p_o) + 3(p/p_o)^2 + \dots\ ] \qquad (80)$$

ولكن:

$$\theta_o + \theta' + \theta'' + \theta''' + \dots = 1 \qquad (81)$$

وبالتالي فإن:

$$\theta_o\{1 + K'.p\ [1 + (p/p_o) + (p/p_o)^2 + \dots]\} = 1 \qquad (82)$$

إن الحدود التي ما بين القوسين المتوسطين في المعادلة (81) هي سلسلة هندسية، وإن مجموعها يساوي:

$$[1 + 2(p/p_o) + 3(p/p_o)^2 + \dots\ ] = (\ 1 - p/p_o\ )^{-2} \qquad (83)$$

حيث أن:

$$p/p_o \leq 1$$

وبالمثل فإن الحدود التي ما بين القوسين المتوسطين في المعادلة (82) هي سلسلة هندسية، وإن مجموعها يساوي:

$$[1 + (p/p_o) + (p/p_o)^2 + \ldots] = (1 - p/p_o)^{-1} \qquad (84)$$

وبتعويض العلاقة (83) في (80) نجد:

$$a = a_m.K'.p.\ \theta_o(1 - p/p_o)^{-2} \qquad (85)$$

وكذلك بتعويض العلاقة (84) في (82) نجد:

$$\theta_o[1 + K'.p\ (1 - p/p_o)^{-1}] = 1 \qquad (86)$$

وبالتالي فإن:

$$\theta_o = 1/[1 + K'.p\ (1 - p/p_o)^{-1}] \qquad (87)$$

والآن بتعويض قيمة θ_o من العلاقة (87) في العلاقة (85) نجد:

$$a = a_m.K'.p.\ (1 - p/p_o)^{-2} / [1 + K'.p\ (1 - p/p_o)^{-1}] \qquad (88)$$

وبضرب بسط ومقام العلاقة (88) بـ $(1 - p/p_o)^{+2}$ نجد أن:

$$a = a_m.K'.p.\ / (1 - p/p_o)^{+2}\ [1 + K'.p\ (1 - p/p_o)^{-1}] \qquad (89)$$

أو:

$$a = a_m.K'.p\ /\ [(1 - p/p_o)^{+2} + K'.p\ (1 - p/p_o)] \qquad (90)$$

أو:

$$a = a_m.K'.p\ /\ (1 - p/p_o).[(1 - p/p_o) + K'.p] \qquad (91)$$

وبتعويض المقدار المعرّف على النحو:

$$p = p_o.(p/p_o) = (1/K_L).(p/p_o) \qquad (92)$$

في العلاقة (91) نجد أن:

$$a = a_m.K'.(1/K_L)(p/p_o)/(1 - p/p_o).[(1 - p/p_o) + K'.(1/K_L)(p/p_o)] \qquad (93)$$

أو:

$$a = a_m.(K'/K_L)(p/p_o)\ /\ (1 - p/p_o).[(1 - p/p_o) + (K'/K_L)(p/p_o)] \qquad (94)$$

وباعتبار أن:

$$C = K'/K_L \qquad (95)$$

وبتعويض (95) في (94) نجد:

$$a = a_m.C.(p/p_o) / (1 - p/p_o).[(1 - p/p_o) + C.(p/p_o)] \qquad (96)$$

وأخيراً يكون لدينا:

$$a = a_m.C.(p/p_o) / (1 - p/p_o).[(1 + (C - 1).(p/p_o)] \qquad (97)$$

وبشكل مشابه نجد العلاقة بدلالة θ وذلك بالاستعانة بالعلاقة (25-b):

$$\theta = a / a_m = C.(p/p_o) / (1 - p/p_o).[(1 + (C - 1).(p/p_o)] \qquad (98)$$

تمثل المعادلة (97) أو (98) معادلة BET لمتساوي امتزاز البخار الحراري متعدد الطبقات. وترتبط الثابتة C بالفرق بين أنتالبية الامتزاز المولية $\Delta_a H_m^s$ للطبقة الأولى وأنتالبية التكاثف المولية ΔH_m^L ؛ ويمكن أن نكتب:

$$C = g_o.\exp[-(\Delta_a H_m^s - \Delta H_m^L) / RT] \qquad (99)$$

ويعطى معامل الأنتروبية g_o بالعلاقة:

$$g_o = \exp(\Delta_a S_m^s - \Delta S_m^L) / R \qquad (100)$$

يمثل الفرق $(\Delta_a H_m^s - \Delta H_m^L)$ أنتالبية الامتزاز المولية الصافية (النقية).

لقد سدّت معادلة BET، في واقع الأمر، فراغاً في نظرية الامتزاز وقد نالت القبول وأُقرّت كطريقة عامة من أجل تحديد مساحة سطح الماز انطلاقاً من معطيات الامتزاز.

وبالرجوع إلى المعادلة (97) فإنه يمكن لمعادلة BET أن تعاد كتابتها بالشكل الخطي التالي:

$$(p/p_o)/[a.(1-p/p_o)] = (1/a_m.C) + [(C-1)/a_m.C].(p/p_o) \qquad (101)$$

فإذا مثلنا متساوي الامتزاز الحراري لـ BET، الممثل بالمعادلة (101) في جملة إحداثيات ديكارتية آخذين بعين الاعتبار أن:

$$y = (p/p_o) / [a.(1- p/p_o)] \qquad (102)$$

و:

$$x = (p/p_o) \qquad (103)$$

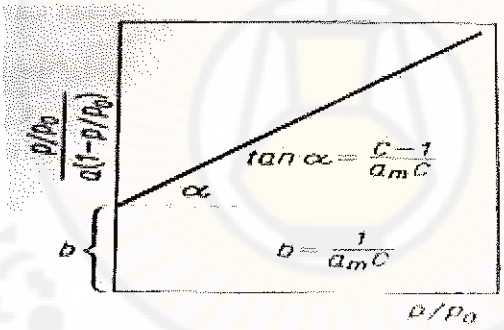
فإننا نحصل على مستقيم ميله:

$$tag\ \alpha = (C -1) / a_m.C \qquad (104)$$

وقاطعه على محور العينات:

$$\beta = 1 / a_m.C \qquad (105)$$

ويوضح الشكل-١٢ التمثيل البياني لمعادلة BET.



الشكل -12- تحديد ثابتتي معادلة BET بيانياً.

هكذا يمكن تعيين الثابتين a_m و C بالحل المشترك للمعادلتين (104) و (105) على النحو التالي:

$$tag\ \alpha = (C -1).\beta \qquad (10$$

وبالتالي يكون لدينا:

$$C = (\text{tag}\ \alpha / \beta) + 1 \qquad (107)$$

وبتعويض (107) في (105) نجد:

$$a_m = 1/ (\text{tag}\ \alpha + \beta) \qquad (108)$$

ومن ثمّ يمكن أن نحسب مساحة السطح النوعي للماز من المعادلة (54)، وذلك بعد حساب قيمة a_m معرفة قيمة ω_m.

وبشكل تقليدي، تجري قياسات مساحة السطح النوعي للماز BET باستخدام درجة حرارة منخفضة (K 78) لمتساوي امتزاز الآزوت؛ وبافتراض أن السطح الجزيئي (المشغول من قبل جزيء واحد من الممزوز) له يساوي: $\omega_m = 0.162\ nm^2 = 16.2x10^{-20}\ m^2$.

تطبيق-١: احسب السطح النوعي لماز صلب، إذا علمت أن المقدار الأعظمي من غاز الآزوت الممتز عليه بلغ 10 mmol/g.

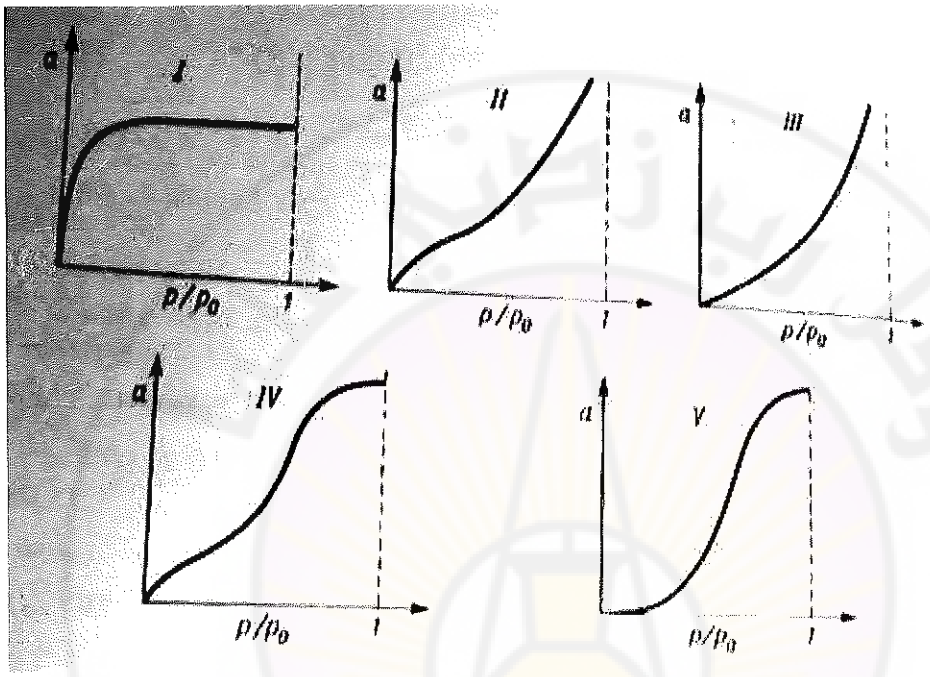
الحل:

بالتطبيق المباشر للمعادلة (54) نجد أن :

$$S = 6.022x10^{23}\ mol^{-1} \times 0.162x(10^{-9})^2 \times 10\ x10^{-3}\ mol.g^{-1} = 975.6\ m^2.g$$

إن تطبيق معادلتي لانغمويز و BET على الماز ذي السطح اللامتجانس يصبح صعباً إلى حدٍ ما، وباستخدام هاتين المعادلتين فإن الثابتة a_m تفقد أهميتها الفيزيائية. ولم يعط استعمال تلك الثابتة من أجل تعيين مساحة السطح النوعي لمثل هذه المازات نتائج صحيحة، حتى ولو كانت ممكنة لوصف الامتزاز على مازات ذات مسامات ضيقة.

ووفقاً لبروناور فإنه يُميز خمسة أنماط لمتساويات الامتزاز الحرارية من أجل الغازات والأبخرة الممتزة على الأجسام المازة الصلبة، انظر الشكل-١٣.



الشكل-13- أنماط متساويات امتزاز الغازات والأبخرة وفقاً لبروناور.

فالنمط -I- ينسجم مع متساوي امتزاز لانغموير ويمتاز بحقيقة أنه يتجه باطراد وعلى الوتيرة نفسها نحو امتزاز محدد والذي يعمل على الأرجح على إتمام الطبقة أحادية الجزيء.

والنمط -II- يكون شائعاً في حالات الامتزاز الفيزيائي، وربما يكون مرتبطاً مع تشكل طبقة امتزاز متعددة الجزيئات (انظر الشكل-١٠) من أجل امتزاز بخار البنزن على الفحم الغرافيتي.

والنمط **III**- غير مألوف إلى حدٍ بعيد ، ولكن يُضرب به المثل لدى امتزاز البروم على السيكاجل؛ وهو يظهر أن القيمة المطلقة لحرارة الامتزاز أكثر تشابهاً مع حرارة تكاثف الممزوز النقي.

أما متساويا امتزاز **النمطين IV و V**- فينسجمان مع النمطين II و III- مع فارق أن الامتزاز الأعظمي يكون متوضعاً عند ضغط أخفض من ذلك العائد للبخار المشبع p_0 ، ويعتقد أن كلاهما يُعبّر عن ظاهرة التكاثف الشعري.

تشمل معادلة BET أنماط متساويات الامتزاز الحرارية الثلاثة الأولى.

• فعندما تكون C كبيرة جداً، أي:

$$\left|\Delta_a H_m^s\right| >> \left|\Delta H_m^L\right|$$

وبالتالي تؤول معادلة BET الى الشكل :

$$a = a_m.C.(p/p_o) / (1 + C\, p/p_o) \qquad (109)$$

وهكذا نكون من جديد أمام متساوي امتزاز لانغمير الحراري، أي النمط-I لمتساوي الامتزاز.

• ومن أجل قيم C التي تتراوح قيمها ما بين (4 – 3) وحتى بضع مئات فإن معادلةBET تعطي متساويات حرارية وفقاً للنمط-II.

•• وإذا كان: $C \leq 1$

هذا يعني أنه إذا كان:

$$\left|\Delta_a H_m^s\right| << \left|\Delta H_m^L\right|$$

فإن معادلة BET تعطي وفقاً لبروناور متساويات حرارية حسب النمط-III.

وتلاحظ أمثال هذه المتساويات الحرارية في حال امتزاز الهالوجين على الكربون والسيكاجل وكذلك أيضاً من أجل امتزاز الماء والأبخرة العضوية على الزجاج.

إن متساوي امتزاز BET مناسب وملائم للاستخدام التجريبي، لأنه يمكن أن يكون ممثلاً بشكل خطي، ويتطلب اختيار متحولين فقط. وعلى أي حال فإن توافق هذه المعادلة مع المعطيات التجريبية في مجال ضيق نوعاً ما.

فعلى سبيل المثال في حال متساويات الامتزاز من النمط–II– المرسومة وفقاً لمعادلة BET بالشكل الخطي يكون ميل المستقيم معطى من أجل مجال لقيم P/P_0 من: (0.05 ← 0.30). أما في المجال (0.3 – 0.5) فلا تكون معادلة BET دقيقة ، لأن الفرق بين الثوابت : K" , K"' .....الخ يؤدي دوراً لا يمكن إهماله.

إن الامتزاز المتنبأ به عبر معادلة BET يكون عادة صغيراً جداً عند ضغوط منخفضة وكبيراً جداً عند ضغوط مرتفعة.

إذا كانت حوادث الامتزاز نتيجة لتحديد الطبقة السطحية، كما في الحالة الشعرية، بـ n طبقة فقط بدلاً عن العدد اللامحدود من الطبقات، فإن متساوي امتزاز BET يصاغ على الشكل:

$$a = a_m.Ch[1-(n+1)h^n + nh^{n+1}]/\{(1-h)[1+(C-1)h-Ch^{n+1}\} \quad (110)$$

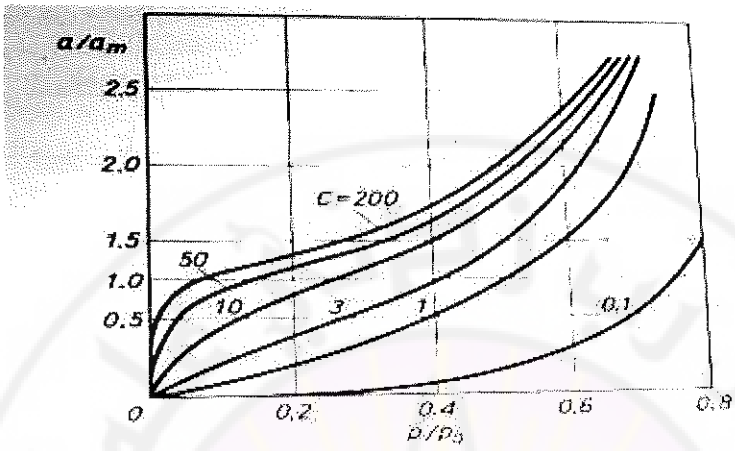
حيث: $h = p/p_o$

- وعندما:

$$n = 1$$

تؤول المعادلة (110) ومن أجل جميع قيم C إلى معادلة لانغمويز، مع افتراض أن: $K = C/p_o$

لقد رسمت في الشكل-١٤ متساويات BET من أجل قيم مختلفة للثابتة C.



الشكل-14- متساويات امتزاز BET من أجل قيم مختلفة لـ C وفقاً لبرناور.

▪▪ وإذا حدث الامتزاز على السطح الحر، أي عندما: $n \to \infty$

تؤول المعادلة (110) إلى المعادلة (97).

إضافة لذلك فإنه يوجد العديد من التعديلات لمعادلة BET منها معادلة Huttig التي تستحق الانتباه لأنها تمثل التعديل الجذري. فقد افترض هوتش أن جزيئات الممزوز يمكن أن تعاني الامتزاز حتى تغطى من قبل طبقة ثانية، ويمكن أن يكتب متساوي امتزاز هوتش بالشكل التالي:

$$a = a_m.C.h\,(1 + h) / (1 + C.h) \qquad (111)$$

والتي يمكن كتابتها بالشكل الخطي على النحو:

$$h(1 + h) / a = (1/C.a_m) + (1/a_m).h \qquad (112)$$

وعندئذ تصبح معادلتا BET وهوتش متكافئتين عندما: $h \to 0$

ولدى ضغوط توازنية عالية فإن معادلة BET تتنبأ بغاز فائض، بينما تكون القيم الموجودة من معادلة هوتش منخفضة جداً.

ويمكن للمعادلة (111) أن تدرس كمتساوي لانغمير مضروباً بالمعامل (1+h) ليأخذ بالحسبان الامتزاز في الطبقة الثانية وما يليها.

وإذا افترضنا الآن الامتلاء التام للطبقات الأحادية فإن المعامل (1+h) يؤثر بحيث أن متساوي الامتزاز يكون خطاً مستقيماً فوق نقطة الانعطاف (من أجل: $a \approx a_m$) وفي توافق مع التجربة. ومع ذلك، وبشكل عام، فإن تعديلي معادلة BET لم يجدا قبولاً مرضياً لدى دراسة حوادث امتزاز الغاز والبخار.

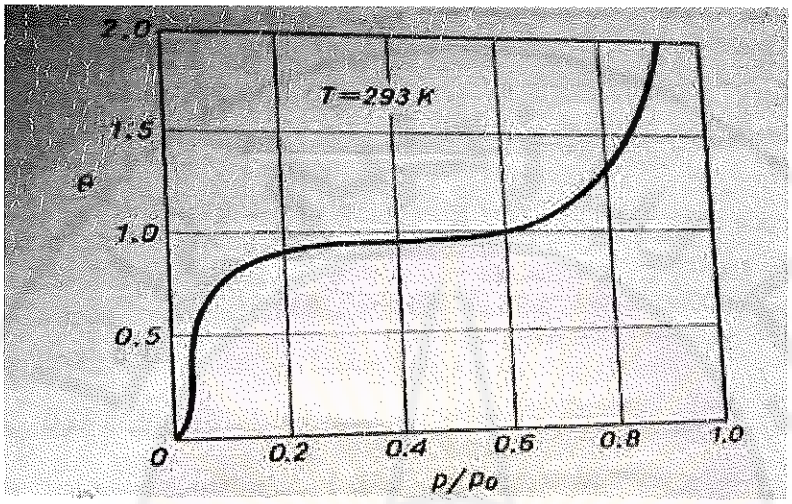
٣-٤- التفاعل الجزيئي في طبقة الامتزاز

3.4- Interaction of Molecules in the Adsorption Layer

لقد أهملت متساويات الامتزاز الحرارية لكل من هنري و لانغمير و BET التفاعلات الأفقية بين الجزيئات الممتزة في طبقة السطح.

ففي حين أخذت نظرية BET التفاعلات بين جزيئات الممزوز بالحسبان في الاتجاه المعامد لسطح الماز فقط، فإن النظرية الكمونية للامتزاز لم تميّز في الحقيقة بين التفاعلات لجزيئات الغاز أو البخار في الطور العام وطبقة الامتزاز. ويكون تأثير مثل هذه التفاعلات الأفقية في حوادث الامتزاز هاماً إلى حدٍ بعيد. فعلى سبيل المثال تكون التفاعلات الأفقية بالغة الأهمية أثناء حدوث الامتزاز على سطح لاقطبي لجزيئات ضخمة كما في: CCl_4 أو $C(CH_3)_4$، أو لجزيئات متشكلة من مركبات متشاركة عن طريق روابط هيدروجينية على سطح الماز.

تؤدي التفاعلات بين الممزوز – الممزوز (التفاعلات الأفقية) إلى توجهٍ متساوي الامتزاز نحو محور الضغط (انظر الشكل–١٥) من جهة وإلى تزايدٍ في حرارة الامتزاز على سطح الماز المتجانس بالتغطية منجهة أخرى، انظر المقطع ٣–٥.



الشكل–15– متساوي امتزاز رباعي كلو الكربون على الفحم الغرافيتي الأسود.

إن اشتقاق متساوي امتزاز حراري، يأخذ بالحسبان جميع التفاعلات الممكنة بين الجزيئات في طبقة الامتزاز يلاقي صعوبات كبيرة. لذلك فقد قدم الحل البسيط من قبل Kiselev من أجل حالة امتزاز بخار على سطح متجانس مثل الفحم الأسود الغرافيتي، والذي يستحق الانتباه والعناية الخاصة.

فقد افترض كيسيليف توازنين شبه كيميائيين من أجل طبقات امتزاز أحادية :

أ – معقد امتزاز أحادي ⟷ سطح حر + جزيء غاز

ب– معقد امتزاز أفقي ثنائي ⟷ معقد امتزاز أحادي + معقد امتزاز أحادي

ج– معقد امتزاز أفقي ثلاثي ⟷ معقد امتزاز ثنائي + معقد امتزاز أحادي

وهكذا فقد استطاع كيسيليف أن يشتق معادلة توازن الامتزاز التقريبية التالية:

$$h = \theta' / K_1'(1 - \theta').(1 + K_n\,\theta') \qquad (113)$$

وإذا وضعنا:

$$K_1 = K_1' / p_o \qquad (114)$$

يكون لدينا:

$$p = \theta' / K_1\,(1 - \theta').(1 + K_n\,\theta') \qquad (115)$$

حيث:

θ' هي التغطية أحادية الجزيء لسطح الماز ، و

K_1 هي ثابتة التوازن للتفاعل أ (تفاعل بيني ممزوز عمودي – ماز)،

K_n هي ثابتة التوازن للتفاعل ب (تفاعل بيني ممزوز أفقي – ممزوز).

تعود المعادلة (114) أو (115) إلى امتزاز لانغمویر عندما : $K_n = 0$.

ومن أجل مواد ذات امتزاز ضعيف، وعندما يؤخذ بالحسبان امتزاز غاز متعدد الطبقات، فسوف ندرس التوازن الاضافي التالي والذي يؤدي إلى معادلة امتزاز متعدد الطبقات تقريبية، والتي تأخذ بالحسبان التفاعل الأفقي في الطبقة الممزوزة الأولى:

$$h = \theta'(1 - h) / K_1'[(1 - \theta)\,(1 - h)].[(1 + K_n.\,\theta\,(1 - h)] \qquad (116)$$

وعندما: $K_n = 0$

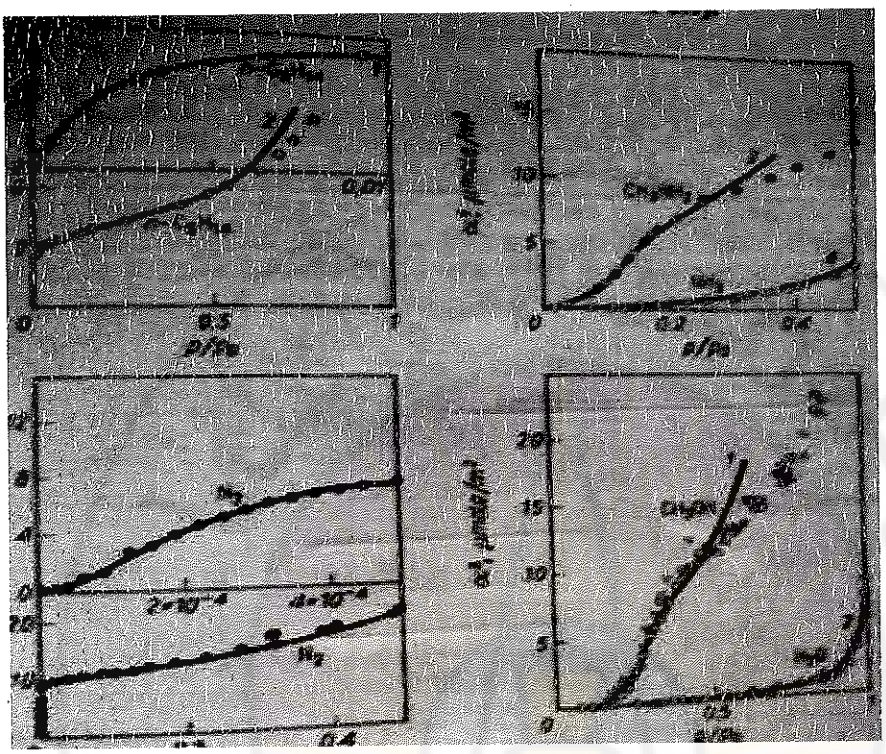
تأخذ المعادلة (116) شكل معادلة BET.

ينتج تجريبياً من أجل امتزاز البخار على الفحم الغرافيتي الأسود ووفقاً لمعادلات كيسيليف، وبما أن الامتزاز يحدث على سطوحٍ متجانسة، وحيث إن التأثيرات الأخرى تشارك مع التفاعل البيني: ممزوز أفقي – ممزوز (انظر الشكل–١٦ والجدول–٣).

الجدول–١– ثوابت المعادلة (116) من أجل الامتزاز على الكربون الغرافيتي وفقاً إلى كيسيليف.

الممتز	الحرارة (K)	سعة الطبقة الأحادية	K_1'	K_n	K_n/K_1'
نظامي الهكسان	293	3.1	500	0.5	0.001
النتروجين	78	10.3	1000	6	0.00
متيل الأمين	273	10.4	0.75	9.5	13
النشادر	194	14.6	0.09	4.6	50
الميتانول	293	10.4	0.10	35	350
الماء	303	15.6	0.005	250	50000

ويبيّن الشكل–١٦– نماذج امتزاز لأبخرة بعض المواد على الفحم الغرافيتي وفقاً إلى كيسيليف.



الشكل-16- متساويات الامتزاز لبعض أبخرة المواد العضوية على الكربون.

تصف معادلات كيسيليف الامتزاز المتوضع فقط، وهكذا فإن المحاولة لتضمين التفاعلات الأفقية في الطبقة الأحادية غير المتموضعة موصوفة من قبل كلٍ من Hill و De boer تستحق الذكر.

فقد اشتقا متساوي امتزاز حراري من أجل سطح متجانس على الشكل:

$$h = \theta / K_1 (1-\theta).\ Exp[\theta / (1-\theta) - K_2\ \theta] \qquad (117)$$

مع:

$$K_2 = a_2 / kT.b_2 \qquad (118)$$

حيث:

a_2 , b_2 ثابتان تعتمدان على بعدي ثابتتي معادلة فاندرفالس.

لقد اقترح هيل متساوي امتزاز متعدد الطبقات يفسر التفاعلات الأفقية في طبقة السطح.

٣-٥-معادلة هاركنس – يورا 3.5- Harkins – Jura Equation

اقترح كل من Harkins و Jura متساوي امتزاز حراري يقوم على تشكّل طبقة فلم رقيقة من الممزوز على سطح الماز والتي تأخذ الشكل:

$$\ell g(p/p_o) = B - A(1/v^2) \qquad (119)$$

حيث:

A , B ثابتان ، و v تمثل حجم الغاز الممتز.

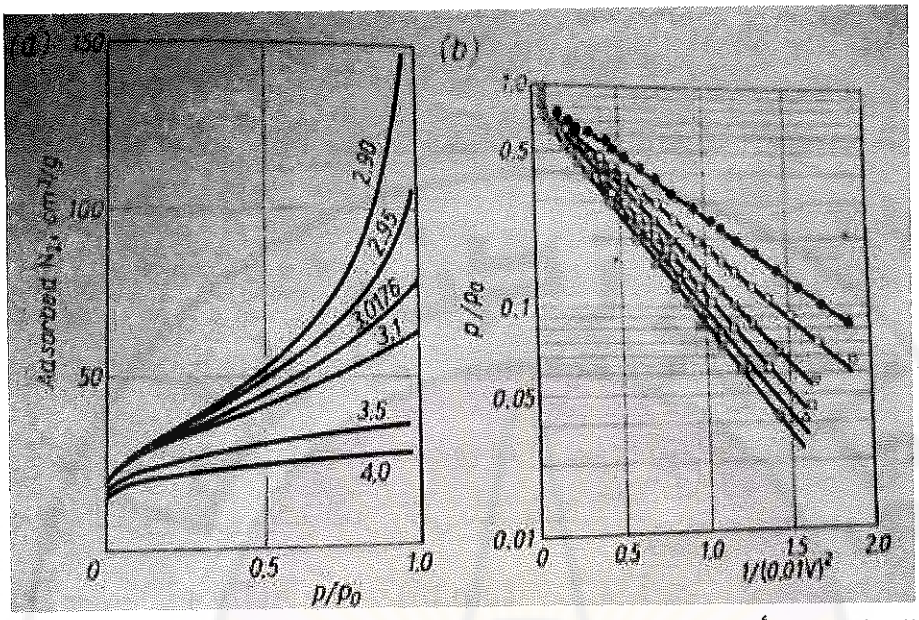
تمثل المعادلة (119) معادلة امتزاز هاركنس – يورا ويرمز لها اختصاراً H – J .

وهي تبين أن تمثيل ℓgP مقابل $1/v^2$ يعطي خطاً مستقيماً. وغالباً ما تكون متساويات الامتزاز الحرارية للنمط -II متوافقة مع تلك المعادلة (الشكل-١٧- ب).

يأخذ ميل المستقيم الثابتة A التي ترتبط بمساحة السطح النوعي للماز S وفق العلاقة:

$$S = k.A^{1/2} \qquad (120)$$

فمن أجل امتزاز الأزوت في الدرجة 77.2 K، وعندما تكون S بواحدة m^2/g يكون لدينا: $K = 4.06$



الشكل-17: أ- متساويات امتزاز هاركنس – يورا من أجل قيم مختلفة للثابتة B.

ب- منحنيات امتزاز N_2 على مازات مسامية مختلفة:

●321 ، ○365 ، V395 ، □401 ، Δ438 ، ○455 .

(تعطى السطوح النوعية بواحدة m^2/g).

تعطي معادلة H – J متساويات امتزاز حرارية من النمط -II- وهي متوافقة، بشكل عام، مع المتساويات الحرارية لـ BET.

إن مدى توافق معادلة H – J مع التجربة هو عادة أكبر من التوافق في معادلات BET. وفي بعض الأحيان يحتوي المسار على منحنيين مستقيمين، وفي هذه الحالة فإن المؤلفين أوصيا باستخدام الميل لجزء الضغط المنخفض.

٣-٦- مقارنة نظريات امتزاز الغاز والبخار

3.6- Comparison of Gas and Vapor Adsorption Theories

من أجل امتزاز الأبخرة والغازات المتنوعة، فإن نظرية Polanyi – في الكمون لاتزال مقبولة وسارية المفعول، وبالرغم من مرور أكثر من ستين عاماً على نشرها بسبب سماتها الترموديناميكية. لم تعرف هذه النظرية متساوي الامتزاز الحراري النوعي ولم تعط آلية محددة.

بالإضافة لنظرية الكمون في الامتزاز لـ Dubinin و Radushkevich من أجل مازات ميكرو مسامية فقد قادت بالإضافة لذلك إلى متساوي الامتزاز الحراري (معادلة D-R). إن تقديم افتراضات إضافية إلى نظرية Polanyi ، ومهما كانت، سوف يؤثر في طبيعتها الترموديناميكية الصرفة.

تقدم نظريات - Langmuir و BET مفهوم امتزاز الغازات (الأبخرة) أحادي ومتعدد الطبقات المتوضع. ولقد أخضع هذا المفهوم للتحقق الترموديناميكي.

وعلى أقل تقدير فإننا نأمل من أي نظرية قائمة أن تصف بدقة تغير الطاقة الحرة. وهذا يكون مرتبطاً بآثار تغير الأنتالبية والانتروبية على درجة التغطية المتفاوتة لسطح الماز.

تتوافق مساهمات الانتالبية والانتروبية الناتجة عن نظرية BET مع التجربة بأفضل ما يمكن لدى المقادير شبه الكمية. وتكون قيم الانتالبية المحسوبة صغيرة جداً بينما تكون قيم الانتروبية عالية جداً. لذلك يوجد شكّ خطير كما في إمكانية التطبيق على الصورة الفيزيائية المعطاة من نظرية BET (وكذلك نظرية Langmuir).

بالرغم من العيوب النظرية أعلاه فإن متساوي الامتزاز الحراري لـ BET قد قبل بشكل عام كأساس لطريقة قياسية لتعيين السطح النوعي للمازات (الامتزاز تحت حرارة منخفضة لبخار الآزوت)، وهذا متوقع لملاءمتها بشكل حسن إلى موقعها الخاص في مجموعة متساويات الامتزاز الحرارية.

تكون السطوح النوعية للمازات المحددة بمعادلة BET، في الأجسام الصلبة، ذات مساحة سطح مماثلة (للمازات عديمة الانتظام في الأبعاد) أكثر أو مشابه إلى أبعاد الجزيئات الممتزة التي تأخذ القيم النسبية المتوافقة مع مساحة السطح النوعي.

ويلفت بعض المؤلفين الانتباه إلى حقيقة أن معادلات BET و H-J تبين التقارب في حال أن وضع معطيات تناسب إحدى المعادلات، فإنه سيناسب الأخرى، وبخاصة من أجل متساويات الأمتزاز التي تكون فيها قيم C في معادلة BET مساوية 50 أو أكثر. ولكن هناك الكثير من الأفكار مهما كانت النظريتان متنافرتين أو متوافقتين.

وإنه ليعتقد أن طبقة الممتز ثنائية البعد على سطح الماز كما افترض من قبل نظرية H-J تكون على الأرجح أحد أفضل النماذج في منطقة تشكل الطبقة الأحادية ويبدو هذا النموذج ضرورياً ولا يستغنى عنه لشرح ظواهر التكاثف ثنائية البعد. فمن أجل قيم (p/p_o) أكبر من 0.1 تتجه خواص طبقة الماز الرقيقة نحو ذلك السائل العادي. وتظهر المقارنة أعلاه أنه بالرغم من أن نظرية امتزاز الغاز والبخار تغطي كامل مجال الضغوط: من: $(p/p_o) = 0$ إلى: $(p/p_o) = 1$ ؛ إلا أنها لم تكن كاملة بعد! وفيما بعد اشتق Jovanovic متساوي درجة امتزاز من أجل امتزاز غاز أحادي ومتعدد الطبقات.

فمن أجل امتزاز فيزيائي أحادي الطبقة تأخذ معادلة Jovanovic الشكل:

$$a = a_m[\ 1 - \exp(-a''h)] \qquad (121)$$

ومن أجل امتزاز متعدد الطبقات تصبح هذه المعادلة على الشكل :

$$a = a_m[\ 1 - \exp(-a"h)]\ \exp(b"h) \qquad (122)$$

حيث:

h– الضغط التوازني النسبي للغاز ، و

a", b"– ثابتتان تصفان الامتزاز على التوالي في الطبقة الأولى والطبقات المتتالية للمادة الممتزة، أي:

$$a" = \tau_1.B \qquad (123)$$

$$b" = \tau_2.B \qquad (124)$$

مع:

$$B = \omega_m.p_o(2\pi mkT)^{1/2} \qquad (125)$$

حيث:

τ_1, τ_2 – هما زمن المكوث لجزيئات الغاز في الطبقات الأولى والأبعد، و

ω_m – السطح الموضع للمودع (أو المترسب) من جزيئات الغاز ، و

m – هي كتلة جزيء الغاز ، و

k – ثابتة بولتزمان.

وبناءً على هذه المعادلة فقد ميّز Jovanovic ثمانية أنماط من متساوي الامتزاز الحرارية للغاز والبخار لا مجال لذكرها هنا.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الرابع : الامتزاز من الطور الغازي على سطح ماز غير متجانس

Chapter - 4 : Adsorption from the Gaseous Phase on to Heterogeneous Surface Adsorbent

٤ -١ – تمهيد 4.1- Introduction

تفترض نظريات الامتزاز من الطور الغازي عادة وجود التجانسية لسطح الماز. ففي الواقع، تكون معظم السطوح المازة غير متجانسة طاقياً. ولدى مناقشة اللاتجانسية الطاقية للسطوح المازة فإنها تصنّف إلى سطوح متجانسة وسطوح غير متجانسة. وعندما تكون طاقة لامتزاز (أو كمون الامتزاز ε) تابعاً فقط للبعد z عن سطح الماز، فإن سطح الماز يكون متماثلاً؛ ونقول بأنه متجانس.

أما إذا كان تابع الكمون $\varepsilon(x,y,z)$ عند بعد z معطى عن سطح الماز، فيكون التابع الدوري لمتجهة الانسحاب الموازية للسطح عند النقطة (x_o,y_o) المقابلة للموقع الفعّال (مركز الامتزاز)؛ وعندئذ يكون السطح غير متناسق ونقول بأنه غير متجانس.

كان لانغمویر أول من لفت الانتباه إلى اللاتجانسية الطاقية لسطوح المازات. فقد أعلن أن متساوي متزازه الحراري يمكن أن يطبّق من أجل أي عدد محدد من قطاعات سطح الماز ذات الطاقة المكافئة لكل موقع فعّال. ويمكن عندئذ أن تكتب صيغة متساوي الامتزاز الكلي على النحو:

$$a = \Sigma\, [a_{m,i} \,.\, K_i P \,/\, (\, 1 + K_i P\,)] \qquad (1)$$

وعندما يجري الامتزاز على سطوح غير بلورية، فإن K_i تختلف باستمرار ويجب إجراء عملية التكامل بدلاً من أخذ المجموع.

٤-٢- نماذج السطوح المازة اللامتجانسة

4.2-Models of the Heteregeneous Adsorbent Surface

نشر باحثون، بعد لانغموير، أعمالاً في كيفية التأثيرات لسطح الماز اللامتجانس طاقياً والتي يجب أن يسمح بها من أجل متساويات الامتزاز الحرارية.

ولقد عرضت أبحاث في اللاتجانسية الطاقية لسطح الماز حوالي عام ١٩٦٠ من قبل كلٍ من Crowell و Young.

وجاءت دراسات متطورة بشكلٍ سريع في الربع الأخير من القرن العشرين بيّنت أثر اللاتجانسية لسطح الأجسام الصلب على الامتزاز من لطور لغازي.

وقد ركّزت هذه الدراسات على نموذجين أساسيين للاتجانسية السطح :

I- التوزع الطبوغرافي المتفاوت لمراكز الامتزاز: وفيه يتكوّن سطح الماز من بقع متجانسة طاقياً في الداخل، والتي يجري الامتزاز فيها في شروط متماثلة. ويجب على كل قطاع أن يأخذ مساحة سطح كبيرة بشكلٍ كافٍ للسماح بإهمال التأثيرات لمتبادلة بين الجزيئات الممتزة عند البقع المتجانسة المتجاورة.

II- التوزع الطبوغرافي العشوائي لمراكز الامتزاز: وذلك بمقارنة كلا نموذجي السطح اللامتجانس مع المعطيات التجريبية القائمة على النمطية الاجمالية لامتزاز الغاز. وهكذا فقد انجزت دراسات جوهرية في هذا المجال من قبل كلٍ من Barker و Everett وآخرين الذين أظهروا المزايا العظيمة للوصف لاجمالي المعدّل لامتزاز الغاز على السطوح اللامتجانسة. ولقد سمحت هذه الدراسات بالتحري عن كلٍ من الحالة الكلية للسطح وتوزع مراكز الامتزاز على السطح. ولكن هذا يتطلب معرفة تابعية معطيات الامتزاز إلى درجة الحرارة.

٤ –٣– معادلة متساوي الامتزاز التكاملية

4.3- Integral Adsorption Isotherm Equation

تقوم معظم استقصاءات امتزاز الغاز على سطح الماز اللامتجانس على المعادلة التكاملية لمتساوي الامتزاز الحراري التي تشتق مباشرة من المعادلة (2) على النحو التالي:

$$\theta_t(p) = \int_\Omega \theta(p,\varepsilon).\, \chi(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (2)$$

حيث:

$\theta(p)$ امتزاز الغاز الكلي من حيث تغطية سطح الماز، و

$\theta(p,\varepsilon)$ المتساوي الحراري لامتزاز الغاز من أجل بقعة متجانسة مختارة عشوائياً لمساحة سطح ذي طاقة امتزاز (أو كمون) ε ومشار إليه كمتساوي امتزاز مكاني، Ω فاصل تغيرات طاقة الامتزاز المتاحة.

وانطلاقاً من الاعتبارات الفيزيائية نكتب :

$$\int \chi(\varepsilon)d\varepsilon = 1 \qquad (3)$$

وعندها يوصف الامتزاز الكلي بالتابع $\theta(p)$ الذي يجب أن يساوي سعة الطبقة الأحادية إذا حدد لامتزاز الكلي بالكمية $a(p)$. ويفترض أن مجال التكامل في العلاقة:

$$\Omega = (0,\infty) \qquad (4)$$

وتعدّ اللاتجانسية الطاقية لسطح لماز المقدرة بهذه الطريقة إلى الحل العددي مع أخذ التابع $\chi(\varepsilon)$ بالحسبان؛ وكذلك أخذ نموذج الامتزاز المكاني الذي يفترض امتزاز في مقطع سطح متجانس.

ويوصف الامتزاز الموضعي بشكلٍ عام من خلال معادلة لانغمویر بالصيغة التالي:

$$\theta(p,\varepsilon) = \int_{\Omega} [\ 1 + (K_H/P).\exp(-\varepsilon/RT)]^{-1} \qquad (5)$$

حيث:

K_H ثابتة ترتبط بتابع التوزع للجزيئات من أجل الامتزاز أحادي الطبقة.

ونحصل من العلاقة (5) على المعادلة التكاملية لمتساوي الامتزاز :

$$\theta(p) = [1 + (K_H/P).\exp(-\varepsilon/RT)]^{-1}.\chi(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (6)$$

هناك طريقتان أساسيتان لحل المعادلة (6) تحليلياً. وقد قدمت إحداها من قبل Sips، والتي تقوم على تحويل المعادلة (6) إلى شكل معادلة Stieltses.

ويتم ذلك بتحديد التوابع التحليلية لتوزعات طاقة لامتزاز المقابلة لمتساويات الامتزاز الكلية الوصفة بمعادلات كلٍ من فروندليش و دوبينين و رادوشكيفيتش. وتكون الطرق التحليلية الثانية بسيطة وذات نتائج جيدة وهي معروفة كطرق تقريب مكثفة. ويقرّب في هذه الطريقة متساوي الامتزاز الموضعي المدعو بمتساوي التكاثف الحراري على النحو التالي:

$$\theta_t(p,\varepsilon) = \begin{cases} 0 \rightarrow p \le p_c \\ 1 \rightarrow p > p_c \end{cases} \qquad (7)$$

حيث:

p_c هو الضغط الذي يبتدئ عنده تكاثف الغاز الممتز (أو البخار).

ومن أجل متساوي امتزاز حراري موضعي (العلاقة (7)) تأخذ المعادلة (5) الشكل:

$$\theta_t(p) = \int_{E(p)} \chi(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (8)$$

ويصبح تابع التوزع لطاقة الامتزاز :

$$\chi(E) = d\,\hat{\theta}_t(E) / dE \qquad (9)$$

وتحدد العلاقة بين الطاقة E والضغط p من أجل متساوي الامتزاز المكاني المعطى من العلاقة العامة المقترحة من قبل Cerofolini:

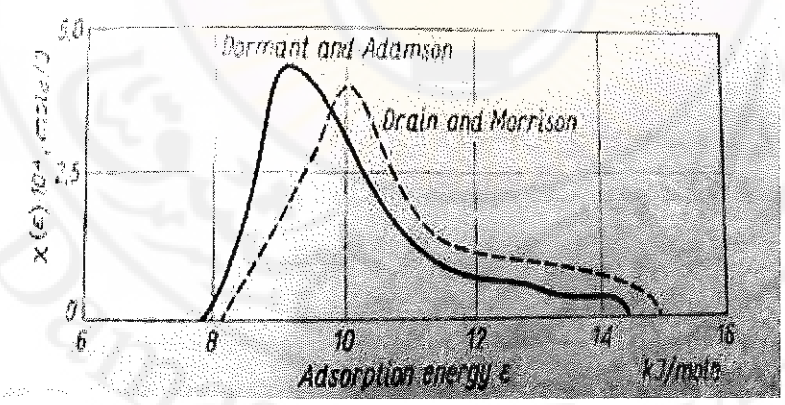
$$\hat{\theta}_t(E, p) = 1/2 \qquad (10)$$

ويُحدّد التابع $\hat{\theta}_t(E)$ على النحو :

$$\hat{\theta}_t(E) = \theta_t [\, P(E) \,] \qquad (11)$$

هناك العديد من الحلول المعروفة للمعادلة (11). وتعدّ طريقة Adamson التي تستخدم التقريبات البيانية المتتالية، الأكثر استخداماً بالرغم من أنها أكثر صعوبة.

وقد قورنت النتائج المستحصلة بهذه الطريقة مع التابع $\chi(E)$ المستحصل بطريقة حرارية من قبل كلٍ من Drain و Morrison من أجل امتزاز الآرغون على ثناني أكسيد التيتانيوم ذي الشكل البلوري الأحمر، انظر الشكل-١.



الشكل-1- تابع توزع طاقة لامتزاز الآرغون على الروتيل- Rutile.

لقد حسبت قيم $\chi(\varepsilon)$ بطريقة آدمسون وعينت كالوريمترياً بطريقة دارين – موريسون.

وتوجد طرق أخرى لحل المعادلة (2) تقوم على تمديد توابع ما تحت إشارة التكامل إلى سلسلة من التوابع الموحّدة (الموجّهة). وتكون الطرق الأخيرة أكثر سهولة من الطرق العددية، وهي تعطي نتائج جيدة.

من هذه الطرق طريقة Van Dongen التي تفترض كثير حدود أسي للتابع $\chi(\varepsilon)$؛ وكذلك طريقة Rudzinski التي تفترض الضم الخطي لمتساويات امتزاز فروينديلش الحرارية والتي تسترعي الانتباه وتستحق التقدير.

ويمكن أن يدرس تأثير لاتجانسية سطح الماز على امتزاز الغاز (أو البخار) باستخدام متساوي الامتزاز الحراري الأسي العام التالي:

$$\theta_t(p) = \exp\left[\Sigma_{i=1} B_i (RT\ell nP/P_m)^i\right] \qquad (12)$$

وذلك من أجل: $P \leq P_m$

حيث:

B_i و P_m متحولات، فـ P_m هو ضغط الغاز من أجل: $\theta_t(p) = 1$.

تمثل متساويات الامتزاز الحرارية لكلٍ من فروينديلش و دوبينين و رادوشكيفيتش حالات خاصة. ويمكن أن تأخذ الأشكال التحليلية لتابع توزع طاقة الامتزاز $\chi(\varepsilon)$ المماثلة للمعادلة (12) أشكالاً متباينة.

ويستحصل على الشكل التقريبي للتابع $\chi(\varepsilon)$ من المعادلة (8) من الفصل الثالث، وذلك بافتراض نموذج امتزاز لانغمويير المتموضع؛ وعندئذ نكتب:

$$\chi(\varepsilon) = \Sigma\, iB_i\, (E_m - E)^{i-1} \cdot \exp[\Sigma\, B_i\, (E_m - E)^i] \qquad (13)$$

مع:

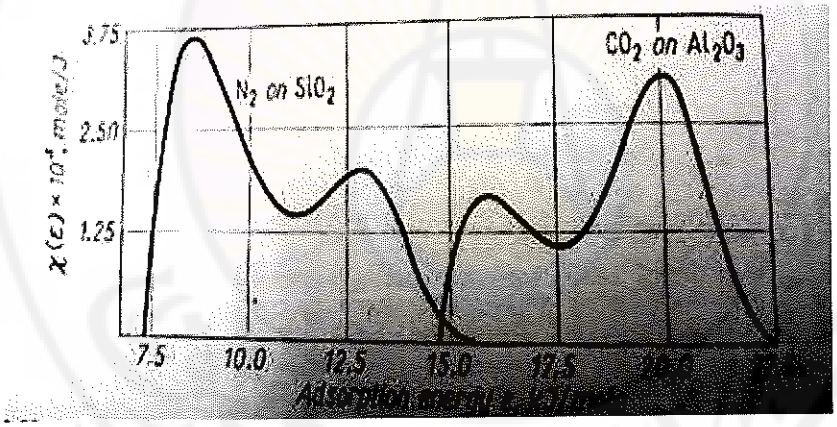
$$E = RT.\ell nK_H/P \qquad (14)$$

و:

$$E_m = RT.\ell nK_H/P_m \qquad (15)$$

لقد أثبتت الدراسات التجريبية فائدة معادلة متساوي الامتزاز الحراري (14) من أجل تعيين اللاتجانسية لسطح الماز.

يبيّن الشكل-٢ منحني تابع توزع طاقة الامتزاز كما حسبت من المعادلة (14) من أجل امتزاز الآزوت على السيليكاجل وامتزاز غاز ثنائي أكسيد الكربون على الألومنيا.



الشكل-2- تابع توزع طاقة الامتزاز من النتروجين على السيليكاجل وغاز CO_2 على الألومينا، وفقاً إلى Jaroniec.

ويلاحظ في كلتا الحالتين مجموعتان أساسيتان لمراكز الامتزاز ، يكون من أجلهما توزع مواقع الامتزاز مختلفاً.

٤ – ٤ – بعض قضايا امتزاز الغاز (البخار) على السطوح المازة اللامتجانسة

4.4- Some Problems of Gas (Vapor) Adsorption on Heterogeneous Adsorbent Surfaces

تتركز التقصيات المعاصرة حول تأثير لاتجانسية السطح الماز على مسألتين:

I– الامتزاز متعدد الطبقات على السطوح اللامتجانسة.

II– تأثير اختيار نموذج الامتزاز الموضعي على شكل تابع توزع طاقة الامتزاز.

يمكن أن يمثل المتساوي الحراري لامتزاز BET كجداء للتابع: f(P) ومتساوي امتزاز لانغمویر الحراري: $\theta_L(p,\varepsilon)$ ، وذلك على النحو التالي:

$$\theta_w(P) = f(P).\ \theta_L(p,\varepsilon) \qquad (16)$$

وبتعويض قيمتي التابعين نجد:

$$\theta_w(P)=\{1/[1-(P/P_o)]\}.[(P/K_H).\exp(\varepsilon/RT)]/\{[1+(P/K_H)].\exp(\varepsilon/RT)\} \qquad (17)$$

وذلك عندما: $C_{BET} >> 1$

وإذا ما استخدمنا هذه المعادلة كمتساوي امتزاز موضعي في المعادلة التكاملية، فإننا نحصل على العلاقة التالية:

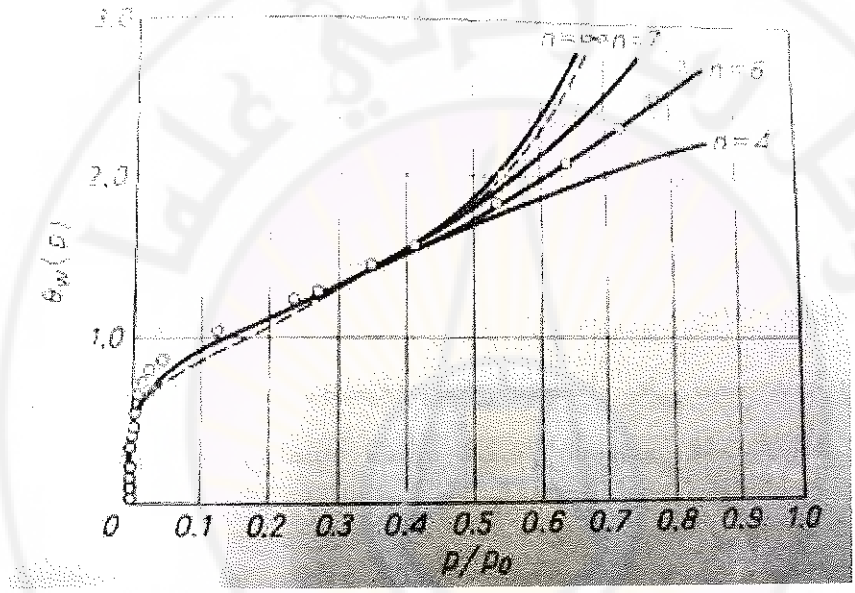
$$\theta_w(P) = f(P).\ \int_\Omega \theta_L(p,\varepsilon).\ \chi(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (18)$$

أو:

$$\theta_w(P) = f(P).\theta_t(P) \qquad (19)$$

وللحصول على معادلات متساويات الامتزاز من أجل امتزاز متعدد الطبقات يكون من الضروري ضرب معادلات متساويات الامتزاز أحادي الطبقة بالمعامل متعدد الطبقات f(P) . وهذا ما عممه Cerofolini على متساوي الامتزاز الحراري لمعادلة (D-R) من أجل الامتزاز أحادي الطبقة.

طوّرت هذه الأبحاث من قبل Rudzinski وآخرين، حيث استخدموا معادلة BET مفترضين تشكل عدد محدد من الطبقات في طور السطح، انظر المعادلة (110) من الفصل الثالث. ولقد أسفرت الحسابات العددية من أجل امتزاز الآرغون على أكسيد التيتانيوم (المدعو بـ Rutile) أن ست طبقات من الجزيئات الممزوزة (Adsorbate) تتشكل في طور السطح، انظر الشكل-٣.



الشكل-3- متساويات الامتزاز من أجل الآرغون على الروتيل (TiO_2) محسوبة من المعادلة (17)، بافتراض أعداد طبقات مختلفة (n) وفقاً لـ رادزنسكي؛ حيث تشير الدوائر المفتوحة إلى النقاط التجريبية، وفقاً إلى دراين و موريسن.

تتوافق هذه النتيجة مع دراسات بروناور وآخرين، حيث بيّنوا أن عدد الطبقات المتشكلة أثناء امتزاز الغاز متعدد الطبقات يكون عادة خمساً أو ستاً.

قام ميرزا -Mirsa بدراسة التأثير العام والشامل لشكل تابع توزع طاقة الامتزاز في اختيار متساوي الامتزاز الموضعي، وذلك باستخدام متساوي امتزاز Jovanovic ، انظر المعادلتين التاليتين:

$$a = a_m [1 - \exp(- a''h)] \qquad (20)$$

$$a = a_m [1 - \exp(- a''h)].\exp(b''h) \qquad (21)$$

ويعطي تطبيق هذه المعادلة في المعادلة التكاملية (134) تحوّل لابلاس – Laplace.

وبالفعل فقد طبّق كلّ من House و Jaycock طريقة آمسون أعلاه من أجل تعيين التابع $\chi(\varepsilon)$، ولقد استخدم هذان الباحثان معادلات لانغمويز وكل من Hill و De Boer كمتساويات امتزاز موضعية؛ ويمكن الحصول على نتائج هامة باستخدام التقريب المكثف. ويظهر اختيار متساوي الامتزاز الموضعي فقط تأثيراً في موضع التابع $\chi(\varepsilon)$، مع الأخذ بالحسبان محور الطاقة.

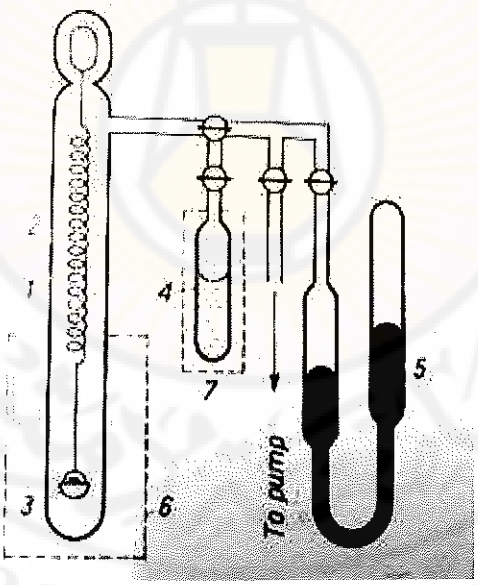
ولقد اقترح كلّ من Waksmundzki و Cerofolini معادلات تحليلية تسمح بتوقع التغيّر في اتجاه التابع $\chi(\varepsilon)$ المحسوب من معادلة لانغمويز كمتساوي امتزاز مكاني.

ولدى تعيين لاتجانسية سطح الماز، فإنه يُفترض نموذج الامتزاز الموضعي المناسب (على المقطع المتجانس لمساحة السطح). وهذا يعني أن الامتزاز يكون متموضعاً أو غير متموضع. ويمكن أن يقوم اختيار النموذج على دراسات ترموديناميكية.

٤ –٥ – بعض طرق قياس امتزاز الغاز والبخار

4.5- Some Methods of Measuring Gas & Vapour Adsorption

يمكن أن تعيّن المتساويات الحرارية لامتزاز الغازات والأبخرة على الأجسام المازة الصلبة بطرق سكونية – Static وطرق حركية – Dynamic. وتتألف الطريقة السكونية من غاز موضوع في جو الغاز أو البخار. وبعد تحقق التوازن يقاس ضغط المادة الممزوزة وكميتها، أو الفروقات بين الممزوز المدخل وتلك المتبقية في الطور الغازي (بطريقة حجم الغاز، وذلك بتبخر السائل من فراغ السحاحة الميكروية). وتطبّق الطريقة السكونية عادة لدى تعيين امتزاز الغازات (أو الأبخرة) الافرادية في فراغ الجهاز الذي يعرّض فيه الماز إلى تسخين مسبق تحت تخلية عالية؛ كي تنطلق المواد الممتزة على سطحه. ويبيّن الشكل–٤ جهازاً لقياس البخار بوساطة ميزان Mc Bain.

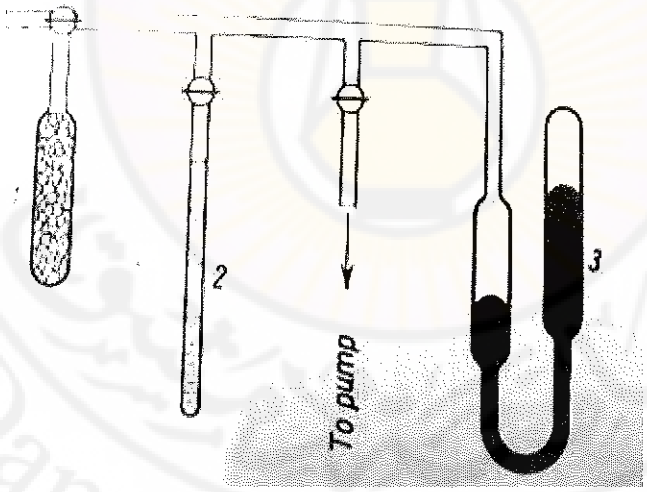


الشكل–4– رسم تخطيطي لجهاز قياس امتزاز الغاز (البخار) متضمناً ميزان مكبان.

وكما يتضح من الشكل-٤، تعلق الجفنة (٣) مع الكمية الموزونة من الماز في خطاف من الكوارتز (٢) في داخل أنبوب مغلق من الزجاج (١). ويحاط الجزء السفلي من الأنبوب بصندوق مثبّت حرارياً (٦). وبعد تقديم الغاز (أو البخار) إلى الجهاز يتحقق التوازن بين الغاز (أو البخار) الممتز وضغطه في الطور الغازي الذي يقاس بمقياس الضغط – Manometer (٥). وتقرأ الزيادة في وزن الماز من استطالة خطاف الكوارتز المدرّج.

وفي حال امتزاز البخار يكون من المناسب والمفيد جداً أن يزداد الضغط من خلال وصل أنبولةٍ (٤) إلى الجهاز ذات مادة سائلة. وتغمس الأنبولة في صندوق المثبت الحراري Thermostat- (٧) الذي يضبط درجة حرارته ضغط البخار في الجهاز.

ويوضح الشكل-٥ الجهاز مع سحاحة تخلية ميكروية (٢) التي منها تزوّد ببخار المادة السائلة إلى الأنبولة (١) ذات الماز.



الشكل-5- جهاز قياس امتزاز الغاز أو البخار باستخدام السحاحة الميكروية، وفقاً إلى Dreving و Eltekov.

وتقاس كمية المادة الممتزة من خلال نقصان السحاحة الميكروية، وتستمر كمية المادة المتبقية في الطور الغازي معروفة.

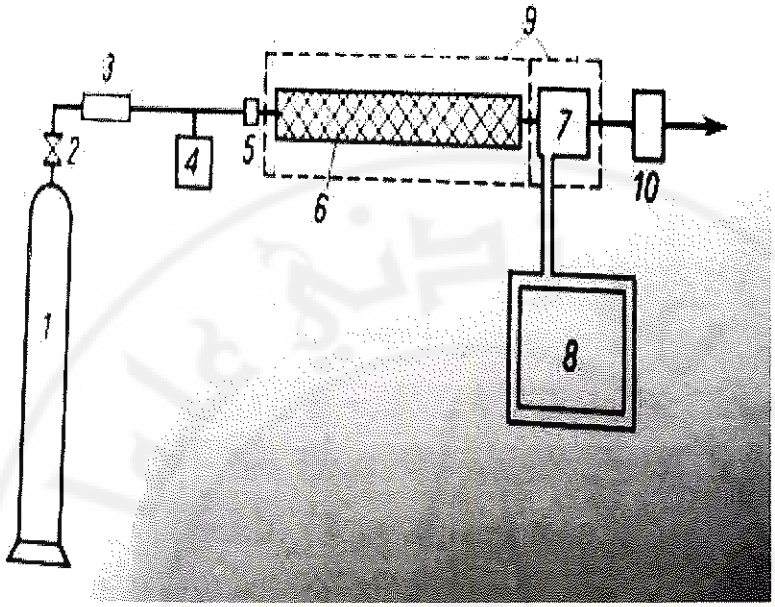
ويحدد حجم ما يُدعى بغاز محفظة الجهاز باستخدام الهليوم الذي يمكن أن يهمل امتزازه. ويقاس الضغط المكافئ للبخار الممتز بوساطة المانومتر (٣).

ومن أجل طريقة حجم الغاز، فإن مبدأ قياس الامتزاز يكون ذاته؛ ولكن سائل السحاحة الميكروية ينزاح من قبل غاز السحاحة.

لقد تزايدت أهمية الطرق الحركية لقياس امتزاز الغاز مؤدية بالتالي إلى تطوّر نظرية كروماتوغرافيا امتزاز الغاز. وتقوم الطريقة الكروماتوغرافية على امرار مزيج متغيّرٍ باستمرار للغاز الممتز وغاز خامل (على سبيل المثال He أو N_2 يُشار إليه كغاز حامل) في حوضٍ من الماز؛ بحيث تكون كمية الغاز الممتز كافية لدى ضغط جزئي مناسب. ثمّ يُحلل التزايد التدريجي لتركيز الغاز عند مخرج عمود الماز، فنحصل على ما يسمى بمنحنيات المخرج.

وهناك طريقة أخرى تقوم على تحليل التغيرات في تركيز الغاز الممتز المزال (المغسول) عن عمود الماز من خلال الغاز الحامل. ونظراً لأن الكثير من البيانيات أحادية الخط Monograph- التي ظهرت مؤخراً في حقل الكروماتوغرافيا الغازية فإننا نقدم هنا فقط الأساس التجريبي لهذه الطريقة. ويمثل الشكل-٦ مخططاً توضيحياً لجهاز الكروماتوغراف الغازي.

ويقوم مبدأ عمل الكروماتوغراف الغازي على إمرار الغاز الخامل من الأسطوانة (١) عبر الصمام (٢) والفلاتر (٣)، وظيفتها التطهير والتجفيف، وجهاز معدّل (٥) يضبط التدفق إلى العمود الحاوي على الماز (٦)؛ ويراقب ضغط الغاز بالمانومتر (٤).



الشكل–6– مخطط الكروماتوغراف الغازي .

وهكذا يدخل الغاز المغادر للعمود الكروماتوغرافي إلى الكاشف (٧) الذي يرصد ظهور المادة تحت الكشف؛ وتنقل الإشارة من الكاشف بعد تضخيمها إلى راسم بياني (٨). ويحاط عمود الكروماتوغراف والكاشف بوعاء ترموستات (٩). وتقاس سرعة جريان الغاز عند نهاية المخرج بوساطة مقياس التدفق (١٠).

ويسمح لنا تحليل المنحنيات المرسومة بالمسجل البياني بحساب امتزاز الغاز أو البخارالمعطى تحت الضغط المختار بشكلٍ مناسب؛ وبتعبير آخر، إيجاد متساوي الامتزاز الحراري. ومن الممكن أيضاً الحساب المباشر لحرارات الامتزاز التفاضلية للغاز من المعطيات الكروماتوغرافية (على سبيل المثال).

٤-٦- الامتزاز الكيميائي من الطور الغازي

4.6- Chemisorption from Gaseous Phase

نفهم الامتزاز الكيميائي على أنه عملية الامتزاز المرتبطة بتشكل روابط كيميائية بين الممتز (المادة القابلة للامتزاز) والسطح الصلب. ولا تختلف الروابط الكيميائية المتشكلة في الامتزاز الكيميائي من حيث المبدأ عن الروابط الكيميائية العادية.

ولكن الكثير من المركبات السطحية لا تملك تكافؤات في كيمياء المركبات ثلاثية الأبعاد نظراً لأن ذرات الماز المشاركة في الامتزاز الكيميائي تكون في ذات الوقت مكونات للشبكة البلورية.

يتموضع الامتزاز الكيميائي بقوة ويقتصر على الطبقة السطحية أحادية الجزيء، وهو يتعلق بحرارة امتزازٍ تتراوح ضمن المجال kJ/mol (650 - 80). ويكون الامتزاز الكيميائي عادة امتزاز منشط بشكلٍ متواصلٍ مباشرة بعد التنشيط التمهيدي للجملة. لذلك فإن التعرّف على الامتزاز الكيميائي ذي الامتزاز المنشط ليس صحيحاً نوعاً ما، نظراً لأن طاقة التنشيط ليست نوعية للامتزاز الكيميائي، وكامتزاز كيميائي يمكن أن يسير من دون طاقة التنشيط هذه. وتكون السمات المذكورة أعلاه للامتزاز الكيميائي في توافق جيد مع افتراضات نظرية امتزاز لانغمويز، وغالباً ما يستخدم متساوي امتزاز لانغمويز الحراري لوصف الامتزاز الكيميائي.

إن الافتراض بالمواقع المتوضعة لجزيئات الممزوز على السطح والطبقة السطحية أحادية الجزيء يبسط صورة الامتزاز الكيميائي لدى مقارنته مع الامتزاز الفيزيائي. ولكن في هذه الحالة فإن لاتجانسية السطح الصلب تصبح هامة جداً. ويفترض نموذج امتزاز لانغمويز تكافؤ المراكز الفعالة على سطح الماز واستقلالية طاقة الامتزاز على درجة التغطية θ.

ولكن المراكز الفعّالة أخيراً ليست متكافئة وتمتز كيميائياً جزيئات محددة بطاقات مختلفة. وهكذا فإن التوسع في نموذج امتزاز لانغمويير يفترض تابعية طاقة الامتزاز إلى تغطية السطح.

وبالتالي يصبح متساوي امتزاز لانغمويير:

$$\theta = K.p / (1 + K.p) \qquad (6)$$

ورأينا سابقاً أن:

$$K = g_o \exp(q_d/RT) \qquad (7)$$

حيث:

g_0 – هو معامل الانتروبية، و

g_d – الحرارة الجزيئية الجزئية للامتزاز.

وبحل العلاقة (6) بالنسبة لـ k_P نجد أن:

$$K.p = \theta / (1 - \theta) \qquad (8)$$

وبتعويض (7) في (8) نجد أن :

$$\theta / (1 - \theta) = g_o \exp(q_d/RT) \qquad (9)$$

وفي حال الامتزاز الكيميائي يستطيع المرء بالطبع أن يفترض أنماطاً مختلفة لتابعية q_d إلى تغطية السطح. لقد افترض العالم تمكين – Temkin التابعية التالية:

$$q_d = q^o_d (1 - a.\theta) \qquad (10)$$

حيث:

ثابت.

وبتعويض (10) في (9) نحصل على:

$$\theta/(1-\theta) = g_o.P.\exp[q_d^o((1-a.\theta)/RT] \qquad (11)$$

وبكتابة المعادلة (11) بدلالة 1/P نجد أن:

$$1/P = [\theta/(1-\theta)]^{-1}\, g_o.P.\exp[q_d^o((1-a.\theta)/RT] \qquad (12)$$

أو:

$$1/P = [\theta/(1-\theta)]^{-1}\, g_o.P.\exp(q_d^o/RT).\exp(-a.\theta.q_d^o/RT) \qquad (13)$$

أو:

$$1/P = [\theta/(1-\theta)]^{-1}\, C_o.\exp(-a.\theta\, q_d^o/RT) \qquad (14)$$

حيث:

$$C_o = g_o.P.\exp(q_d^o/RT) \qquad (15)$$

وبأخذ لغاريتم طرفي العلاقة (14):

$$\ell n(1/P) = \ell n[\theta/(1-\theta)]^{-1} + \ell nC_o - a.\theta.\,(q_d^o/RT) \qquad (16)$$

أو:

$$-\ell nP = -\ell n[\theta/(1-\theta)] + \ell nC_o - a.\theta.\,(q_d^o/RT) \qquad (17)$$

وبضرب طرفي المعادلة (17) بإشارة السالب نجد:

$$\ell nP = \ell n[\theta/(1-\theta)] - \ell nC_o + a.\theta.\,(q_d^o/RT) \qquad (18)$$

ومن أجل قيم لـ θ قريبة من 0.5 (ينعدم الحد الأول من الطرف الأيمن)، وبذلك نستطيع أن نكتب:

$$\ell nP = -\ell nC_o + a.\theta.\ (q_d^o / RT) \qquad (19)$$

أو:

$$\ell nP + \ell nC_o = a.\theta.\ (q_d^o / RT) \qquad (20)$$

أو:

$$\ell nPC_o = a.\theta\ (q_d^o / RT) \qquad (21)$$

ومنه:

$$\theta = (RT / a.\theta\ q_d^o).\ell nPC_o \qquad (22)$$

وأخيراً نجد بتعويض قيمة C_o من العلاقة (15) في العلاقة (22) أن :

$$\theta = (1/a) + (RT / aq_d^o).\ell nPg_o \qquad (23)$$

تشير المعادلة (22) أو (23)، التي تعطي تابعية التغطية θ، إلى لغاريتم ضغط الغاز لمتساوي امتزاز تيمكن. ولقد أوجدت هذه المعادلة الوصف الكافي للكثير من حوادث الامتزاز الكيميائي.

ويمكن في حالات كثيرة أن يستخدم متساوي امتزاز فروينديلش لوصف وتفسير الامتزاز الكيميائي. حيث يصف كلّ من متساويي امتزاز تيمكن و فرونيديلش المعطيات التجريبية على نحو كاف وبشكل خاص في حال التغطية السطحية المتوسطة.

٤-٦-١- حركية الامتزاز من الطور الغازي

4.6.1- Kinetics of Adsorption from the Gaseous Phase

إن جريان امتزاز الغاز على السطح المتجانس لمازات غير مسامية أو مسامية واسعة هو محصلة سرعتي امتزازه وانتزازه.

وتعطى الكمية a_t للمادة الممتزة من قبل غرام واحد من الماز في الزمن t من بداية العملية بالمعادلة:

$$a_t = a.(1 - e^{-Kat}) \qquad (24)$$

وتكون سرعة الامتزاز :

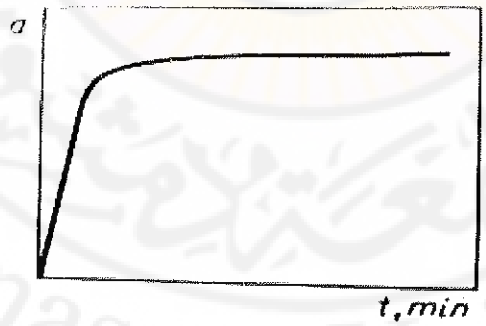
$$da_t / dt = a.K_a. e^{-Kat} \qquad (25)$$

حيث :

a- هو المقدار التوازني للمادة الممتزة عندما: $t \rightarrow \infty$ ، و

k- ثابت سرعة الامتزاز والتي تتعلق بطبيعة سطح الماز ودرجة الحرارة والضغط.

يوضح الشكل-٧ المنحني الموصوف بالمعادلة (خاصة لما يدعى بالمنحني الحركي).



الشكل-7- منحني سرعة الامتزاز (أي منحني حركية الامتزاز).

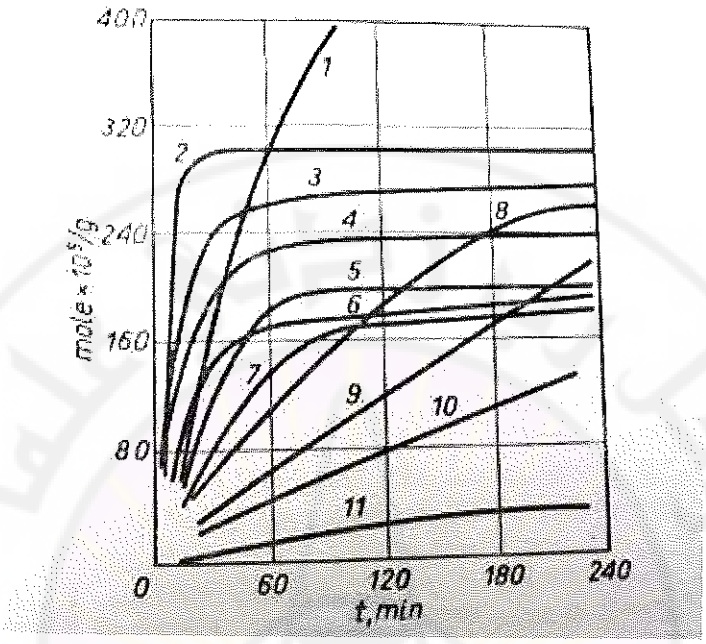
وبالرغم من أن: ($a_t = a$) من أجل الحالة : ($t \to \infty$) غير المختلفة بشكل واضح عن التوازن والتي تنشأ بعد 10^{-5} إلى 10^{-6} ثانية (تحت الضغط النظامي)؛ فقد بذلت محاولات لاستخدام المعادلة الحركية من المرتبة الأولى لوصف سرعة امتزاز الغاز على مازات مسامية:

$$da_t / dt = a.K_a.(a - a_t) \qquad (26)$$

تعتمد الثابتة k_a على الانتشارية D للغاز إلى داخل مسامات الماز. ويكون هذا الانتشار العملية الأبطأ بكثير من الامتزاز الحقيقي. ويتواصل انتقال المادة في الطور الغازي إلى المسام (انتشار جزيئي أو تكاثف – Knudsen) وعلى سطح الماز (انتشار سطحي). وتعتمد ضخامة الانتشارية الفعالة D على الخاصية المسامية للماز وعلى مساحة سطحه. وهي تتفاوت في مجال واسع من 10^{-3} cm/s من أجل مازات ذات مسامات واسعة إلى 10^{-8} cm/s من أجل الزيوليت.

ويبدو أنه سيكون من الصعب إيجاد معادلة من أجل سرعة الامتزاز التي تأخذ بالحسبان جميع المتغيرات، مثل الأثر الحراري المسبب لارتفاع درجة الحرارة للطبقة السطحية في المرحلة الأولى لعملية الامتزاز أو التغير في سرعة الانتشار بسبب تغير تدرج التركيز.

من أجل الأسباب المذكورة أعلاه، فإن المنحنيات الممثلة لاختلاف كمية المادة الممتزة مع زمن الامتزاز الذي يتطلب المعالجة الأكثر ملاءمة لتسجيل زمن المعطيات التجريبية من أجل حركية الامتزاز، انظر الشكل–٨.



الشكل-8- منحنيات سرعة الامتزاز لأبخرة مشبعة من مواد مختلفة على الكربون:

1- CH_3OH. 2- CS_2. 3- CH_3COCH_3. 4- CH_3COOCH_3. 5- C_2H_5I. 6- $CHCl_3$. 7- C_6H_6. 8- C_2H_5OH. 9- H_2O. 10- C_3H_7OH. 11- C_4H_9OH.

وفقاً إلى Trykorn و Wyatt.

الفصل الخامس : ترموديناميك امتزاز الغاز والبخار

Chapter – 5 : Thermodynamics of Gas and Vapor Adsorption

5.1- Introductory Considerations ٥-١- تمهيد

بدأ تطبيق الطرق الترموديناميكية للامتزاز الفيزيائي من أجل الغازات والأبخرة على مازات صلبة عام ١٩٤٠. وتعود بدايات التطورات المعاصرة في ترموديناميك حوادث الامتزاز وعلى الأخص الفيزيائي منها إلى كل من الباحثين : Hill , Everett , Schay و Kiselev .

ويجب أن تكون جمل الامتزاز مختارة ومعروفة بشكل مناسب قبل أن يطبق الترموديناميك على حوادث الامتزاز. وإحدى الأشياء ، مثلاً ، يمكن أن تختار جملة الامتزاز ذات الكمية المعلومة من الماز وكمية محددة من الغاز أو البخار عند ضغط توازني معطى.

إن المدخل الأكثر فائدة إلى الموضوع يفترض أن الانتقال من الغاز غير الممتز إلى الطبقة السطحية يجري بطريقة تدريجية شبه سكونية في الامتزاز الذي (في يتضمن أبسط جمل الامتزاز الترموديناميكية) الغاز الممتز المشكّل لطور فصل في توازن مع غاز غير ممتز (الطور العام).

إذا ما وصفنا حالة n^s مولاً من الغاز الممتز في شروط معطياة من الحرارة T والضغط P الخارجي في طور الحجم V^s والأنتروبية S^s ومساحة سطح الماز A والتوتر السطحي γ فيكون لدينا إذن ثمانية توابع ترموديناميكية مميزة.

٥-٢- العلاقات الترموديناميكية الأساسية
5.2- Basic Thermodynamic Relations

لنفترض مبدئياً أن الجملة الترموديناميكية تحتوي على n^s مولاً من الغاز الممتز في طبقة السطح في توازن مع الطور الغازي العام ذي الضغط P. ونفترض أيضاً أن الماز يكون حيادياً وأن مساحة سطحه A تتناسب مع كميته (أو عدد مولاته n).

إن تغير مساحة السطح dA تعني أن المقدار الملائم dn_a للماز تدخل إلى الجملة وتخرج منها بصورة متغيرة سكونية؛ ونعبّر عن ذلك من خلال تابع الطاقة الداخلية للجملة على النحو التالي:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \gamma dA + \mu^s dn^s \qquad (1)$$

ووفقاً لتعريف طاقة هلمهولتز الحرة:

$$F^s = U^s - TS^s \qquad (2)$$

فإننا نكتب:

$$dF^s = dU^s - TdS^s - S^s dT \qquad (3)$$

وبتعويض (1 في 3) نجد أن:

$$dF^s = -S^s dT - PdV^s + \gamma dA + \mu^s dn^s \qquad (4)$$

وهكذا تكون الطاقة الداخلية U^s للغاز الممتز تابعاً ممتزاً عند قيم ثابتة لكلٍ من:

S^s، V^s، A، n^s؛ في حين أن طاقة هلمولتز الحرة F^s يكون تابعها المميز عند قيم ثابتة لكل من: T، V^s، A، n^s ؛ نظراً لأن التوازن الترموديناميكي يتحقق تحت تلك الشروط: $dF^s = 0$; $dU^s = 0$

يُعتمد خواص الطبقة السطحية وعموماً الطبقة البينية (وبشكلٍ متباين عن الطور العام) زوجين من المتحولات الترموديناميكية: P و V^s و γ و A. وفي كل زوج يكون متحول واحد مقيداً (P أو γ) والآخر معمماً (V^s أو A).

إضافة لذلك فمن الممكن أن يكون هناك ثلاثة تعاريف للأنتالبية وثلاث تعاريف لطاقة جيبس الحرة في حال الطبقة السطحية، وهذا يعني أن:

أ- يعرّف تابع طاقة جيبس بالشكل:

$$h^s = U^s + PV^s \qquad (5)$$

أو:

$$dh^s = dU^s + PdV^s \; V^s dP \qquad (6)$$

وبتعويض (1) في (6) يكون :

$$dh^s = TdS^s + V^s dP + \gamma dA + \mu^s dn^s \qquad (7)$$

وهكذا تكون الأنتالبية h^s تابعاً مميّزاً لطبقة السطح عندما يكون كلٌ من: S^s و P و A و n^s ثابتاً.

ب- أو يعرّف تابع طاقة جيبس بالشكل:

$$H^s = U^s + PV^s - \gamma A \qquad (8)$$

أو:

$$dH^s = dU^s + PdV^s + V^s dP - \gamma dA - Ad\gamma \qquad (9)$$

وبتعويض (1) في (9) يكون:

$$dH^s = TdS^s + V^s dP - Ad\gamma + \mu^s dn^s \qquad (10)$$

وهكذا تكون الأنتالبية H^s تابعاً مميزاً لطبقة السطح عندما يكون كل من: S^s و P و γ و n^s ثابتاً.

ج- أو يعرّف تابع طاقة جيبس بالشكل:

$$H'^s = U^s - \gamma A \qquad (11)$$

أو:

$$dH'^s = dU^s - \gamma dA - Ad\gamma \qquad (12)$$

وبتعويض (1) في (12) يكون :

$$dH'^s = TdS^s - PdV^s - Ad\gamma + \mu^s dn^s \qquad (13)$$

وهكذا تكون الأنتالبية H'^s تابعاً مميزاً لطبقة السطح عندما يكون كل من: S^s و V^s و γ و n^s ثابتاً.

وتعطى التعاريف الثلاثة لطاقة جيبس الحرة بشكل مشابه على النحو التالي:

$$g^s = F^s + PV^s \qquad (14)$$

و:

$$G^s = F^s + PV^s - \gamma A \qquad (15)$$

و:

$$G'^s = F^s - \gamma A \qquad (16)$$

وتكون أشكالها التفاضلية:

$$dg^s = -S^s dT + V^s dP + \gamma dA + \mu^s dn^s \qquad (17)$$

و:

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP - Ad\gamma + \mu^s dn^s \qquad (18)$$

و:

$$dG'^s = -S^s dT - P dV^s - Ad\gamma + \mu^s dn^s \qquad (19)$$

وهكذا يكون g^s تابعاً مميزاً لطبقة السطح لدى ثبات كل T و P و A و n^s؛ وكذلك فإن G^s يكون تابعاً مميزاً لطبقة السطح لدى ثبات كل من T و P و γ و n^s؛ وكذلك أيضاً فإن G'^s يكون تابعاً مميزاً لطبقة السطح لدى ثبات كل من T و V^s و γ و n^s.

وفي حال طبقة السطح يكون لدينا من أجل أطوار الحجم ثمانية وليس أربعة توابع ترموديناميكية مميزة؛ ويكون التابعان H'^s و G'^s بشكلٍ عام نادري الاستعمال.

٥-٢-١- طاقة جيبس الحرة لطبقة السطح

5.2.1- Gibbs's Energy of Surface Layer

لنعرّف الآن طاقة جيبس الحرة لطبقة السطح وذلك بمفاضلة المعادلة (19) بالنسبة لـ n^s، حيث يكون:

$$(dg^s/n^s) = -(\partial S^s/\partial n^s)\, dT + (\partial V^s/\partial n^s)\, dP + (\partial\gamma/\partial n^s)\, dA + (\partial\mu^s/\partial n^s) dn^s \qquad (20)$$

وباعتبار المقادير التفاضلية المولية على النحو التالي:

$$S^s{}_m = (\partial S^s/\partial n^s)_{P,T,A} \qquad (21)$$

$$V^s_m = (\partial V^s/\partial n^s)_{P,T,A} \qquad (22)$$

$$G^s_m = (\partial g^s/\partial n^s)_{P,T,A} = d\mu^s \qquad (23)$$

وبتعويض كلٍ من (21), (22), (23) في (20) نجد:

$$d\mu^s = -S^s_m\, dT + V^s_m\, dP + (\partial\gamma/\partial n^s)\, dA + (\partial\mu^s/\partial n^s)\, dn^s \qquad (24)$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن تغير P و T من أجل كمية ثابتة للغاز الممتز ($dn^s=0$) على كمية ثابتة من الماز المعطى ذي مساحة السطح ($dA=0$) يكون لدينا إذن:

$$d\mu^s = -S^s_m\, dT + V^s_m\, dP \qquad (25)$$

لنطور الآن جملتنا الترموديناميكية متطلبين المزيد من طبقة السطح (أي الغاز الممتز). ويتم التوازن مع الطور العام للغاز عندما يتحقق:

$$d\mu^s = d\mu \qquad (26)$$

حيث:

μ – الكمون الكيميائي للغاز غير الممتز، والذي تعطى عبارته بالشكل:

$$d\mu = -S_m\, dT + V_m\, dP \qquad (27)$$

وبتعويض كلٍ من (27) و (25) في (26) نجد:

$$-S^s_m\, dT + V^s_m\, dP = -S_m\, dT + V_m\, dP \qquad (28)$$

أو:

$$(-S^s_m + S_m)\, dT = (V_m - V^s_m)\, dP \qquad (29)$$

حيث:

n– عدد مولات الغاز الممتز، و

$S_m = s/n$ الأنتروبية المولية للغاز في الطور العام، و

$V_m = v/n$ الحجم المولي للغاز في ذلك الطور.

وعادة ما يكون لدينا:

$$V_m >> V^s_m \qquad (30)$$

وبالتالي تصبح العلاقة (29) على النحو:

$$(-S^s_m + S_m)\, dT = V_m\ dP \qquad (31)$$

أو:

$$(S^s_m - S_m)\, dT = -V_m\ dP \qquad (32)$$

وباعتبار أن الأنتروبية التفاضلية المولية لامتزاز الغاز:

$$\Delta_a S^s_{m,A} = S^s_m - S_m \qquad (33)$$

نجد أن العلاقة (32) تصبح:

$$\Delta_a S^s_{m,A} = -V_m\ .\ dP/dT \qquad (34)$$

وبافتراض أن الغاز الممتز يسلك بشكل غاز كامل، فإن:

$$P\,V_m = RT \ \rightarrow\ V_m = RT/P \qquad (35)$$

وأخيراً نجد بتعويض (35) في (34) أن:

$$\Delta_a S^s_{m,A} = -RT.(\partial \ell nP/\partial T) \qquad (36)$$

يعبّر المقدار $\Delta_a S^s_{m,A}$ عن تغيّر الأنتربية نتيجة النقل الفعلي لمول واحد لمكون الغاز من الطور العام إلى سطح الماز أثناء عملية التوازن؛ بحيث يبقى تركيز سطح الغاز الممتز ثابتاً (n^s = const.) و (A = const.). وهكذا يكون تغيّر ذلك الأنتروبي محدداً من متساوي الامتزاز الكمي– Isoster.

٥-٢-٢ تطبيق معادلة جيبس دوهيم على طبقة السطح
5.2.2 - Application of Gibbs Duhem's Equation on Surface Layer

يمكن أن تكتب معادلة جيبس – دوهيم : Gibbs – Duhem على النحو التالي:

$$S^s dT - V^s dP + A d\gamma + n^s d\mu^s = 0 \qquad (37)$$

وبتقسيم المعادلة (37) على n^s وإدخال كل من المقادير التالية:

$$S^s_m = S^s/n^s \;\; ; \;\; V^s = V^s/n^s \;\; ; \;\; \alpha^s = n^s/A \qquad (38)$$

حيث:

α^s – التركيز السطحي للممتز (كمية الممتز لكل وحدة سطح من الماز)،

فإننا نجد:

$$S^s_m dT - V^s_m dP + (1/\alpha^s)\, d\gamma + d\mu^s = 0 \qquad (39)$$

وبالتالي يكون لدينا :

$$d\mu^s = - S^s_m dT + V^s_m dP - (1/\alpha^s)\, d\gamma \qquad (40)$$

وعند حصول التوازن الترموديناميكي يتحقق:

$$d\mu^s = d\mu \qquad (41)$$

وبتعويض كلٍ من (40) و (27) في (41) نحصل على:

$$- S^s_m dT + V^s_m dP - (1/\alpha^s)\, d\gamma = - S_m\, dT + V_m\, dP \qquad (42)$$

أو:

$$S^s_m dT - V^s_m dP - S_m\, dT + V_m\, dP + (1/\alpha^s)\, d\gamma = 0 \qquad (43)$$

أو:

$$d(\gamma)_T = \alpha^s (S_m - S^s_m)dT - \alpha^s (V_m - V^s_m) . d(P)_T \qquad (44)$$

لنناقش الآن المعادلة (44) في الحالتين التاليتين:

I- لدى ثبات الحرارة

أي: $T = const. \rightarrow dT = 0$

تصبح المعادلة الأخيرة على النحو:

$$d(\gamma)_T = - \alpha^s (V_m - V^s_m).d(P)_T \qquad (45)$$

تمثل المعادلة (45) معادلة متساوي الامتزاز الحراري لجيبس من أجل السطح غاز / صلب.

ويمكن أن نحدد γ من متساويات الامتزاز الحرارية: $\alpha^s = f(P)_T$

وإذا افترضنا أن:

$$V_m >> V^s_m \qquad (46)$$

فيكون لدينا بتعويض كلٍ من (47) و (35) في (45):

$$\gamma = - RT \int_0 \alpha^s . d\ell nP \qquad (47)$$

ويمكن إنجاز التكامل من معرفة تابعية α^s إلى P ، أي:

$$\alpha^s = f(P) \qquad (48)$$

II- لدى ثبات التوتر السطحي

أي: $\gamma = \text{const.} \rightarrow d\gamma = 0$

نستنتج من المعادلة (44) أن:

$$S^s_m dT - V^s_m dP - S_m\, dT + V_m\, dP = 0 \qquad (49)$$

وبالتالي يكون:

$$(S^s_m - S_m)\, dT + (V_m - V^s_m)\, dP = 0 \qquad (50)$$

ومن جديد إذا افترضنا أن:

$$V_m >> V^s_m \qquad (51)$$

و:

$$\Delta_a S^s_{m,\gamma} = S^s_m - S_m \qquad (52)$$

فيكون لدينا بتعويض (51) و (52) في (50):

$$\Delta_a S^s_{m,\gamma} = -RT.(\partial \ell nP/\partial T) \qquad (53)$$

وهكذا حصلنا من جديد على علاقة تشبه في الشكل العلاقة (69) من الفصل الثاني، ولكن مع اختلاف في المضمون.

حيث:

$\Delta_a S^s_{m,\gamma}$ الأنتروبية التفاضلية المولية لامتزاز الغاز لدى توتر سطحي ثابت، و

S^s_m الأنتروبية المولية للغاز الممتز، و

S_m الأنتروبية المولية للغاز في الطور العام (قبل الامتزاز).

Damascus University

ويعبّر المقدار $\Delta_a S^s_{m,\gamma}$ عن تغيّر الأنتربية نتيجة النقل الفعلي لمول واحد من الغاز من الطور العام إلى سطح الماز أثناء عملية التوازن؛ لدى ثابت التوتر السطحي، أي: $(\gamma = const.)$.

ويمكن أن تحدد قيمة مقدار التغيّر $\Delta_a S^s_{m,\gamma}$ من الاستخدام المناسب لمتساوي الامتزاز الحراري بوساطة العلاقة (45).

٥-٢-٣- الطاقة الداخلية وأنتالبية الامتزاز

5.2.3 - Internal Energy & Enthalpy of Adsorption

لنتأمل الآن انتقال الطاقة الداخلية إلى المحيط المتصل بامتزاز الغاز، أي حرارة الامتزاز. فكما في حال تغيرات الأنتروبية، فإننا ندرس حالة التوازن الترموديناميكي. وهكذا فإننا ندرس الآثار الحرارية المتعلقة بالانتقال الفعلي لمول واحد عند التوازن من طور الحجم إلى طبقة السطح ؛ حيث تبقى بعض المتحولات ثابتة. وتتطلب المقادير التفاضلية المولية تابعية العملية لبعض المتحولات.

فالامتزاز المتساوي حرارياً أو كمياً لمول من الغاز من أجل dn^s والذي يتطلب حرارة $d\Delta_a U^s$ ، بحيث:

$$\Delta_a U^s = U^s - U \qquad (54)$$

حيث:

U– الطاقة الداخلية للغاز غير الممتز.

وهكذا يمكن أن تعرّف الطاقة الداخلية التفاضلية المولية لامتزاز الغاز على النحو :

$$\Delta_a U^s_m = (\partial \Delta_a U^s / \partial n^s)_{T,A,Vs} \qquad (55)$$

لنفترض الآن كمية ثابتة للماز،أي أن: A = const. ؛ إضافة لذلك لنفترض أن الغاز مثالياً ، وباعتبار أن:

$$u = n.U_m \qquad (56)$$

وبملاحظة أن : $dn = - dn^s$

نستطيع عندئذ أن نكتب:

$$\Delta_a U^s_m = (\partial U^s / \partial n^s)_{T,A,Vs} - U_m \qquad (57)$$

أو:

$$\Delta_a U^s_m = U^s_m - U_m \qquad (58)$$

حيث:

U^s_m هي الطاقة الداخلية التفاضلية المولية للغاز الممتز، و

U_m هي الطاقة الداخلية المولية للغاز في الطور الغازي.

غالباً ما تمثل $\Delta_a U^s_m$ كحرارة تفاضلية للامتزاز، والتي تكون لازمة لنقل مول واحد من الغاز من الطور العام إلى السطح البيني لدى التوازن الترموديناميكي؛ وذلك عندما يكون كلٌ من V و V^s ومساحة السطح الممتز A ثابتاً.

لندخل الآن مفهوم – مكبس السطح من خلال dn^s مولاً من الغاز المنتقلة في عملية الامتزاز من الطور العام إلى طبقة السطح لدى ثبات γ ، أي أن:

$$\gamma = \text{const.} \rightarrow d\gamma = 0$$

وإذا كان ضغط التوازني P ودرجة الحرارة T ثابتان ، وبملاحظة أن: $dn = - dn^s$ ، فإن النقل الفعلي لمول واحد من الغاز من الطور العام إلى طبقة السطح يصاحب عادة بتغير في الانتالبية على النحو التالي:

$$\Delta_a H^s_m = (H^s/n^s) - (H/n) \qquad (59)$$

أو:

$$\Delta_a H^s_m = H^s_m - H_m \qquad (60)$$

حيث تعرّف الأنتالبية H^s بالعلاقة (8)؛ ويشير عادة تغير الانتالبية $\Delta_a H^s_m$ إلى أنتالبية (أو حرارة) الامتزاز عند التوازن.

ومن جهة أخرى تعطى العلاقة بين تغير الأنتالبية وتغير الأنتروبية بالعلاقة:

$$\Delta_a H^s_m = T\,\Delta_a S^s_m \qquad (61)$$

وبتعويض المعادلة (32) في (62) نحصل على عبارة من أجل تحديد $\Delta_a H^s_m$ من حالة متساويات الامتزاز الحراري المقاسة لدى درجات حرارة مختلفة:

$$\Delta_a H^s_m = T.(-RT.(\partial \ell nP/\partial T)_\gamma \qquad (62)$$

وبالتالي يكون:

$$\Delta_a H^s_m = -RT^2.(\partial \ell nP/\partial T)_\gamma \qquad (63)$$

أو:

$$\Delta_a H^s_m = R.[\partial \ell nP/\partial(1/T)]_\gamma \qquad (64)$$

إذا زوّدت جملة الامتزاز بمكبس فيمكن أن تعرّف الانتالبية التفاضلية المولية للامتزاز من أجل العملية المتساوية حرارياً، وفي الوقت نفسه المتساوية كمياً على النحو:

$$\Delta_a h^s{}_m = (\partial \Delta h^s / \partial n^s)_{T,p,A} \qquad (65)$$

حيث:

$$\Delta h^s = h^s - H \qquad (66)$$

(H أنتالبية الغاز في الطور العام)، وبالتالي فإن: $d\Delta h^s$ هي الانتالبية المطلوبة من أجل امتزاز dn^s مولاً من الغاز تحت الشروط المعطاة وذلك لدى:

$$A = \text{const.} \rightarrow \quad dA = 0$$

مع افتراض أن الغاز في الطور العام يكون مثالياً، أي: $H = nH_m$

وبملاحظة أن: $dn = dn^s$

فإنه يكون لدينا:

$$\Delta_a h^s{}_m = (\partial \Delta h^s / \partial n^s)_{T,p,A} - H_m \qquad (67)$$

أو:

$$\Delta_a h^s{}_m = H^s{}_m - H_m \qquad (68)$$

حيث:

$\Delta_a h^s{}_m$ هي الانتالبية المطلوبة لنقل لمول واحد من الغاز من الطور العام إلى طبقة السطح (عند التوازن) ولدى ثبات كلٍ من الحرارة والضغط ومساحة سطح الماز.

وعند التوازن يتحقق:

$$\Delta_a h^s{}_m = T.\, \Delta_a S^s{}_{m,A} \qquad (69)$$

وبمقارنة المعادلة (68) مع المعادلة (37) نستنتج من أجل الغاز المثالي أن:

$$\Delta_a h^s_m = -RT^2.(\partial \ell nP/\partial T)_{\alpha s} \qquad (70)$$

أو :

$$\Delta_a h^s_m = R.[\partial \ell nP/\partial(1/T)]_{\alpha s} \qquad (71)$$

وهكذا يمكن أن نحدد $\Delta_a h^s_m$ من متساويات كمية الامتزاز (مثلما : $\Delta_a S^s_{m,A}$). وتدعى هذه الكمية بحرارة الامتزاز المتساوي كمياً والتي يعبر عنها بـ q_{st} ، حيث:

$$\Delta_a h^s_m = q_{st} \qquad (72)$$

تشبه المعادلة (72) المعادلة (63) في كونها ترجمة لمعادلة Clapyron – Clausius والتي تعبّر عن تغيرات الطور الترموديناميكي.

ومن العلاقة الأساسية بين الطاقة الداخلية والأنتالبية يتبع أن:

$$\Delta_a h^s_m = (U_m{}^s + PV_m{}^s) - (U_m - PV_m) \qquad (73)$$

أو:

$$\Delta_a h^s_m = (U_m{}^s - U_m) + P(V_m{}^s - V_m) \qquad (74)$$

أو:

$$\Delta_a h^s_m = \Delta_a U_m{}^s + P(V_m{}^s - V_m) \qquad (75)$$

ومن جديد بافتراض أن: $V_m >> V^s_m$

ومع أخذ المعادلة (٣٥) بالحسبان، فإننا نحصل أخيراً على:

$$\Delta_a h^s_m = \Delta_a U_m{}^s - RT \qquad (76)$$

ويمكن بسهولة أن نوجد العلاقة بين $\Delta_a H^s_m$ و $\Delta_a h^s_m$ ، وذلك بإضافة المقدار $TS_m{}^{s'}$ إلى المعادلة (62) وطرحه منها مرة ثانية.

فانطلاقاً من المعادلة (62) نجد:

$$\Delta_a H^s_m = T\,\Delta_a S^s_m \qquad (77)$$

وباعتبار: $\Delta_a S^s{}_m = S^s{}_m - S_m$

نكتب:

$$\Delta_a H^s{}_m = TS_m{}^{s'} - TS_m + TS_m{}^{s'} - TS_m{}^{s} \quad (78)$$

ومنه:

$$\Delta_a H^s{}_m = T(S_m{}^{s'} - S_m) + T(S_m{}^{s} - S_m{}^{s'}) \quad (79)$$

وبتعويض المعادلة (68) في العلاقة (76) نحصل على:

$$\Delta_a H^s{}_m = \Delta_a h^s{}_m + T(S_m{}^{s} - S_m{}^{s'}) \quad (80)$$

وبمقارنة العبارات لـ $d\mu^s$ المعطاة بالمعادلتين (24) و(39) تنتج لدينا علاقة بين $S_m{}^s$ و $S_m{}^{s'}$ وذلك بثبات كلٍ من n, A, P.

عندما: $S_m{}^{s} = S_m{}^{s'}$

فإننا نحصل على:

$$S_m{}^{s} - S_m{}^{s'} = -(1/\alpha^s).(\partial\gamma / \partial T)_{p,\alpha s} \quad (81)$$

إن الفرق $(S_m{}^{s} - S_m{}^{s'})$ صغير جداً، وفي حالات محددة، يقترب هذا الفرق من الصفر؛ وعندئذ فإن كلاً من $\Delta_a H^s{}_m$ و $\Delta_a h^s{}_m$ يشيران إلى ذات حرارة الامتزاز وبذلك تكون حرارات امتزاز الغاز الموصوفة أعلاه متساوية حرارياً.

لقد عرّف كلٌ Aston و Kingion الحرارة التفاضلية الكظومة لامتزاز الغاز بالعلاقة التالية:

$$q_a = (C_o + n.C_{p,m} + n^s.C^s_{p,m}).(\partial T / \partial n^s)_{adiab.} \qquad (82)$$

حيث:

C_o السعة الحرارية لمقياس كمية الحرارة (الكالوري متر) والماز تحت ضغط ثابت، $C_{p,m}$ و $C^s_{p,m}$ هما السعتان الحراريتان الموليتان للغاز في طوري السطح والعام.

وتبعاً لذلك فإن q_a و q_{st} ترتبطان من خلال العلاقة التالية:

$$q_a = q_{st} + V.(\partial P / \partial n^s)_{adiab.} \qquad (83)$$

٥-٢-٤- علاقة ثابت توازن الامتزاز بطاقة الامتزاز

5.2.4 - The Relation between Equilibrium Constant and Energy of Adsorption

تسمح لنا الدراسات الترموديناميكية المبسطة بربط الثابتة K في متساوي امتزاز لانغمویر (أو الثابتة C في معادلة BET) بطاقات الامتزاز المتعلقة بها.

فمن أجل كل توازن يكون لدينا العلاقة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (84)$$

أو:

$$\Delta G = - RT\ell n\, K \qquad (85)$$

حيث:

K ثابت التوازن.

فمن أجل توازن الامتزاز الذي يستخدم نظرية لانغمویر، حيث يكون:

$$\Delta_a S^s_m = S^s_m - S_m \qquad (86)$$

$$\Delta_a H^s_m = H^s_m - H_m \qquad (87)$$

فإننا نحصل بتعويض العلاقتين (84) و (83) في العلاقة (85) على:

$$\Delta_a G_m{}^s = \Delta_a H^s_m - T\,\Delta_a S^s_m \qquad (88)$$

ومن ثمّ فإنه بتعويض العلاقة (87) في العلاقة (83) نجد:

$$\Delta_a G_m{}^s = -RT\ell n\,K \qquad (89)$$

وبالتالي فإن:

$$K = \exp\,(-\Delta_a G_m{}^s /RT) \qquad (90)$$

أو:

$$\exp(-\Delta_a G_m{}^s /RT) = \exp(\Delta_a S_m{}^s /R).\ \exp(-\Delta_a H_m{}^s /RT) \qquad (91)$$

وبادخال مفهوم معامل الأنتروبي المعرّف بالمقدار:

$$g_o = \exp(\Delta_a S_m{}^s /R) \qquad (92)$$

فإننا نستطيع أن نكتب:

$$K = g_o.\ \exp(-\Delta_a H_m{}^s /RT) \qquad (93)$$

ومن أجل توازن الامتزاز الذي يستخدم نظرية BET– :

$$C = K' / K_L \qquad (94)$$

حيث:

'K ثابت توازن الامتزاز من أجل الطبقة الأولى للمزوز و K_L هي ثابت التكاثف.

وبالتالي فإنه يكون لدينا بالمثل:

$$K' = g'_o.\ \exp(-\Delta_a H_m{}^s /RT) \qquad (95)$$

وكذلك يكون:

$$K_L = g_{o,L}.\ \exp(-\Delta_a H_m^{\ L} / RT) \qquad (96)$$

وباعتبار أن:

$$g_o = g'_o / g_{o,L} \qquad (97)$$

فيكون لدينا أخيراً:

$$C = g_o.\ \exp[-(\Delta_a H_m^{\ s} - \Delta_a H_m^{\ L}) / RT] \qquad (98)$$

٥-٣- التحقق التجريبي للخواص الترمودناميكية لطبقات الامتزاز

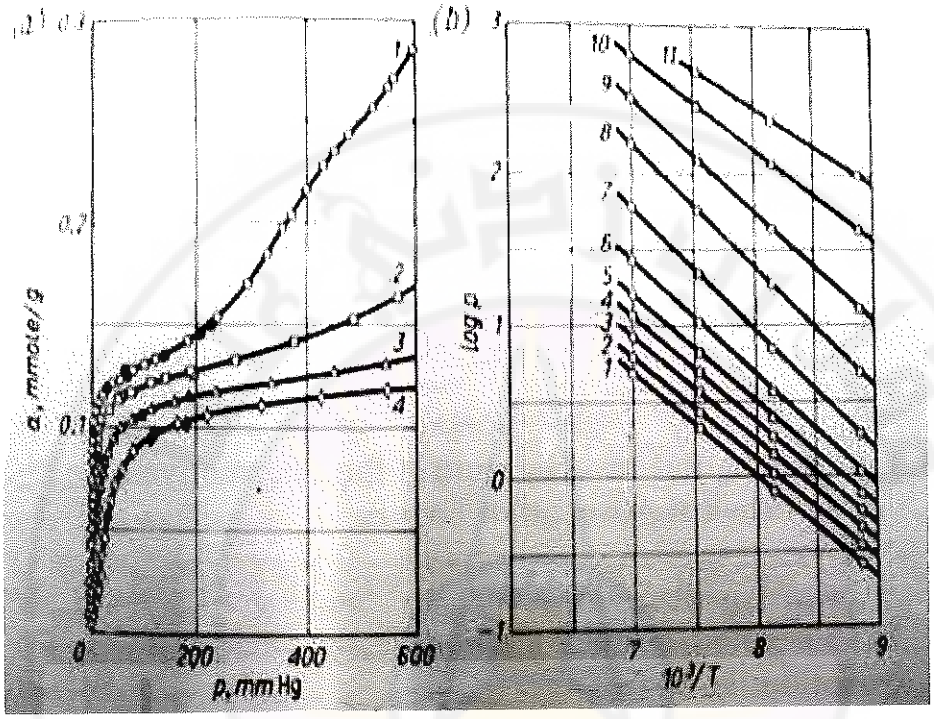
5.3- Experimental Investigation of the Thermodynamic Properties of Adsorption Layers

٥-٣-١- التوابع الترموديناميكية المحددة من متساويات الامتزاز الحرارية

5.3.1- Thermodynamic Functions Determined from Adsorption Isotherms

يمكن أن تحسب الأنتالبية التفاضلية المولية لامتزاز الغاز أو البخار (حرارة الامتزاز المتساوية كمياً) من متساويات الامتزاز الحرارية المستحصلة لدى ثلاث درجات حرارة مختلفة على الأقل. ويمكن من مثل هذه المتساويات الحرارية أن ترسم تابعية: ℓogP إلى $1/T$ من أجل قيم معطاة لتركيز السطح α، أو قيم معطاة لتغطية السطح θ (من أجل كمية ثابتة للماز أي: $A = const.$) انظر الشكل-١.

وتؤدي متساويات الامتزاز الكمية للغاز أو البخار الممثلة بيانياً إلى خطوط مستقيمة فوق مجال واسع من الضغوط ودرجات الحرارة.



الشكل–1:

(a) متساويات امتزاز الميتان على الكربون الأسود الغرافيتي عند:

١ً– 113 K ، ٢ً– 123 K ، ٣ً– 33 K ، ٤ً– 143 K ؛ وتشير النقط المطموسة إلى الانتزاز (وفقاً إلى كيسيلييف).

(b) متساويات كمية الامتزاز على الفحم الغرافيتي الأسود من أجل الامتزاز بواحدة mmol/g:

١ً– 0.0075 ، ٢ً– 0.010 ، ٣ً– 0.015 ، ٤ً– 0.020 ، ٥ً– 0.030 ، ٦ً– 0.050 ، ٧ً– 0.080 ، ٨ً– 0.100 ، ٩ً– 0.110 ، ١٠ً– 0.120 ، ١١ً– 0.130 .

ووفقاً للمعادلة (38) يمكن أن نكتب:

$$\Delta_a h^s_m = 2.303\ R.[\partial \ell gP/\partial(1/T)] \qquad (99)$$

يتناسب ميل الخط المستقيم (ظل زاوية الانحدار) مع $\Delta_a h^s_m$، ويتم الحصول على الأنتالبية التفاضلية المولية للامتزاز من المعادلة (68).

ولدى الحسابات العددية، يمكن أن تستخدم المعادلة (72) على الشكل:

$$(\Delta_a h^s_m / 2.303\ R) = \Delta(\ell ogP) / \Delta(1/T) \qquad (100)$$

ونستطيع أيضاً أن نحدد وبشكل مشابه الأنتالبية التفاضلية لامتزاز الغاز المتساوي حرارياً، وذلك باستخدام المعادلة (63) أو (64). ولتحديد قيمة γ يجب أن تستخدم المعادلة (44) أو (47) وتفيد في معرفة الضغط عند درجتي حرارة لدى ثبات γ .

إن معرفة قيمة γ بشكلٍ مطلق لا يكون ضرورياً، وإنما والآن بكتابة المعادلة (48) على الشكل التالي:

$$\gamma = -K_o RT \int_0 V^s.\ d(\ell nP)_T \qquad (101)$$

حيث:

V^s قيمة الغاز الممزوز على 1 غرام من الماز، و

K_o ثابتة تختار بحيث تحدد من أجل العلاقة التالية:

$$\alpha^s = V^s.\ K_o \qquad (102)$$

وتحدد قيمة $\Delta_a H^s_m$ على النحو التالي:

باستخدام المعادلة (48) أو (101) من خلال تمثيل (γ/K_oR) (أو γ) بدلالة P ، وذلك من أجل درجات حرارة مختلفة، حيث نحصل على منحنيات مختلفة.

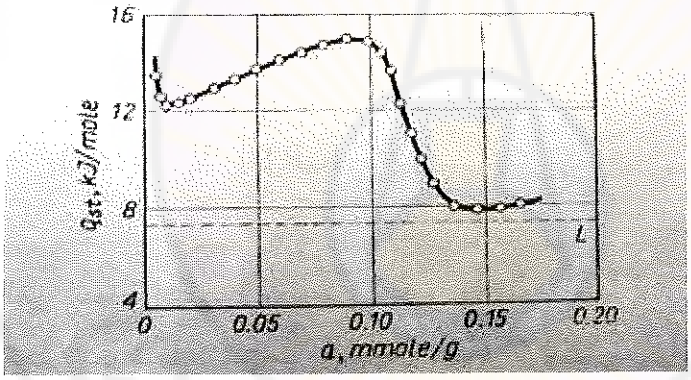
من هذه المنحنيات، وباستخدام العلاقة (99) يمكن أن تحدد $\Delta_a H^s_m$ من خلال ادراج قيم ℓogP كتابع إلى (1/T) لدى ثابت γ.

نستطيع في الحسابات العددية أن نمثل المعادلة (63) بشكل مماثل للمعادلة (99):

$$(\Delta_a H^s_m / 2.303\ R) = \Delta(\ell gP) / \Delta(1/T) \qquad (103)$$

تبين المعطيات التجريبية أن حرارة الامتزاز التفاضلية للغازات أو الأبخرة على الفحم الغرافيتي الأسود تتناقص بشكل مبدئي عند تغطية قليلة (منطقة التجانس السطحي) ومن ثم تتزايد لتصل قيمتها العظمى إلى: $\alpha^s = \alpha^s_m$ ، وفقاً لملء الطبقة الأحادية.

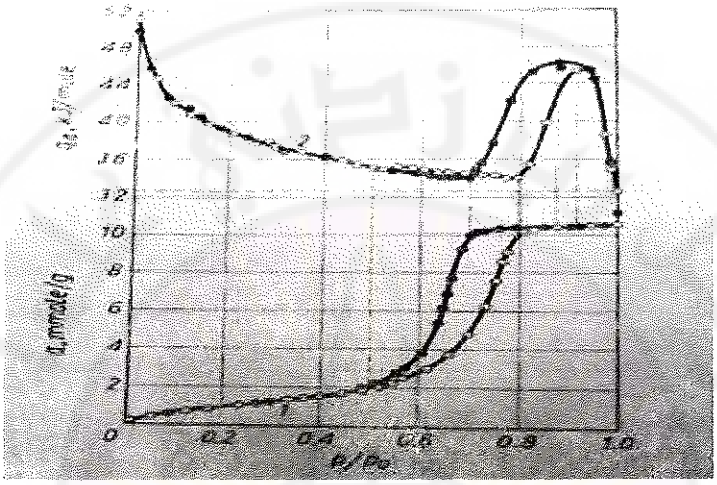
يمثل الشكل-٢ الرسم البياني (المستخدم مراراً وتكراراً) لحرارة الامتزاز المتساوية كمياً من أجل امتزاز غاز q_{st} مقابل تغطية الماز θ (أو α^s).



الشكل-2- تغير الحرارة التفاضلية المولية المتساوية كمياً q_{st} لامتزاز الميتان على الكربون الغرافيتي السود وفقاً لهاركنس - يورا.

ومع التزايد اللاحق في الامتزاز تتناقص q_{st} بسرعة متناهية حتى تصل إلى قيمة موافقة لحرارة التكاثف التفاضلية ($-\Delta H^L_m$ -). وتشير التقوسات على المنحنيات المتناقصة إلى تشكل طبقات الممزوز اللاحقة على سطح الماز.

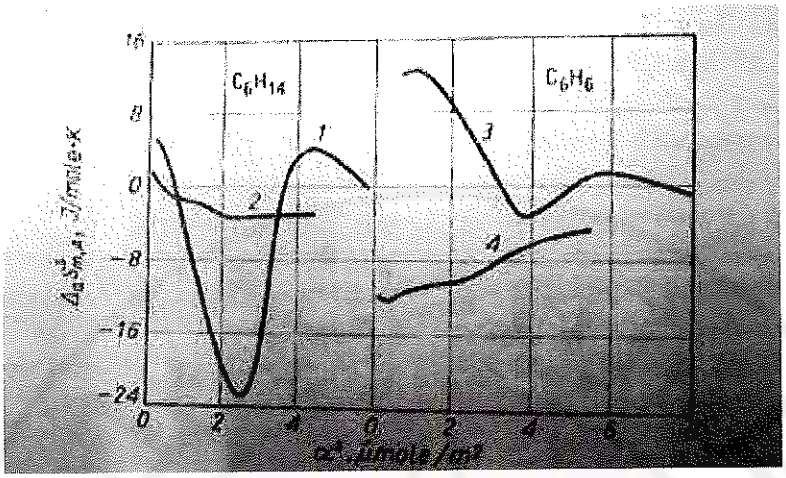
ويمكن لتزايد q_{st} أيضاً في حال تشكل الطبقة الأحادية الأولى أن يكون نتيجة للتفاعلات البينية الأفقية بين جزيئات الغاز الممتز. ويلاحظ التكاثف الشعري بوضوح على مخططات q_{st} مقابل α^s (انظر الشكل-٣).



الشكل-٣-: (١) متساويا امتزاز – انتزاز بخار البنزن و (٢) حرارة الامتزاز التفاضلية المولية؛ على السيليكاجل ذات المسامات الواسعة وفقاً لـ Isirikyan.

وغالباً ما تكون تابعية الأنتروبية التفاضلية المولية لامتزاز الغاز (أو البخار) إلى درجة التغطية θ (أو الكثافة السطحية α^s) الممثلة في الشكل-٤ صورة معبّرة عن ارتباط q_{st} بـ θ (لاحظ أن: $\Delta_a h^s_m = - q_{st}$).

ما قبل الامتزاز، وفي المراحل الأولى للامتزاز تسرح جزيئات الغاز (أو البخار) بحركية عالية؛ ونتيجة لذلك تكون أنتروبيتها كبيرة. أما أثناء الامتزاز فتتناقص القيمة المطلقة لـ $\Delta_a S^s_m$ بسرعة، وبعد مرورها بالعديد من النهايات الحدية (عادة نهايتين) فإنها تصل إلى الصفر؛ وهذا يعني أن وضع طبق لامتزاز يميل إلى ذلك السائل.



الشكل–4– الأنتروبية التفاضلية المولية لامتزاز:

ن– الهكسان (المنحنيان 1 و 2)، والبنزن (المنحنيان 3 و 4) على الكربون الغرافيتي الأسود (المنحنيان 1 و3) وعلى السيليكاجل (المنحنيان 2 و 4).

ويمكن للتوابع الترموديناميكية التي تصف الامتزاز أن تحسب أيضاً من متساوي امتزاز حراري وحيد، بشرط أن نعرف المعامل الحراري لتمدد حجم الممزوز. وبالتوافق مع نظرية كمون الامتزاز لبولاني، فإن كمون الامتزاز يبقى ثابتاً في مجالٍ واسع من درجات الحرارة، أي:

$$(\partial\varepsilon / \partial T) = 0 \qquad (104)$$

وهذا ما يبيّن أن منحني الامتزاز المميز لا يتعلق بدرجة الحرارة ، وأن كل متساوي امتزاز يحدد لوحده شكل المنحني. وبعد ذلك يمكن أن يحدد المعامل الحراري للامتزاز.

أصبح حساب التوابع الترموديناميكية للامتزاز من متساويات الامتزاز الحرارية حالياً ممكناً ومألوفاً، نظراً لأن كروماتوغرافيا امتزاز الغاز تعطي القياس الدقيق والسريع لمتساويات الامتزاز الحرارية تلك. ويمكن على سبيل المثال أن تحسب حرارة الامتزاز المولية التفاضلية مباشرة من معطيات الكروماتوغرافيا.

ملاحظة- تعطي العلاقات: (35) و (52) و (64) و (66) وغيرها توابع الامتزاز الترموديناميكية المولية التفاضلية من أجل درجة حرارة وضغط محددين، وبالتالي فإنه يكون:

$$\Delta a\acute{S}_m{}^s = 0 \; ; \quad \rightarrow \quad \Delta_a h^s{}_m = T.\Delta_a S^s{}_m \qquad (105)$$

وتمثل القيم المستنتجة لطاقة جيبس الحرة والأنتالبية والأنتروبية من أجل امتزاز الغاز على الأغلب بشكل فروق لـ: $G_m{}^s$ و $H_m{}^s$ و $S_m{}^s$ (أو $G'_m{}^s$ أو $H'_m{}^s$ أو $S'_m{}^s$)، والقيمة المولية الموافقة في حالة مرجعية (قياسية) محددة.

وفي حال امتزاز بخار فإنه يكون من المناسب اتخاذ البخار المعطى تحت ضغط مشبع P_o كمرجع.

وإذا افترضنا أن البخار يسلك كغاز مثالي فإننا نستطيع أن نكتب (باعتبار أن: $h = P/P_o$):

$$\Delta_a G^{s,po}{}_m = RT.\ell n\, h \qquad (106)$$

و:

$$\Delta_a S^{s,po}{}_m = \Delta_a S^s{}_m - R.\ell n\, h \qquad (107)$$

مع:

$$\Delta_a H^{s,po}{}_m = \Delta_a h^s{}_m \qquad (108)$$

ونظراً لأن البخار الممتز يشابه عادة السائل أكثر من الغاز عندما:

$$P \rightarrow P_o$$

حيث تتجه حرارة الامتزاز عندئذ نحو حرارة التكاثف) فإننا نستطيع الافتراض السائل كحالة مرجعية تحت ضغط بخاره المشبع P_o، وبالتالي يكون:

$$\Delta_a G^{s,L}{}_m = RT.\ell n\, h \qquad (109)$$

و:

$$\Delta_a S^{s,L}{}_m = \Delta_a S^{s}{}_m - \Delta S^{L}{}_m - R.\ell n\, h \qquad (110)$$

مع:

$$\Delta_a H^{s,L}{}_m = \Delta_a h^{s}{}_m - \Delta_a h^{L}{}_m \qquad (111)$$

حيث:

$\Delta_a S^{s,L}{}_m$ و $\Delta_a H^{s,L}{}_m$ هما الأنتروبية والأنتالبية المولية التفاضلية لدى الامتزاز و $\Delta S^{L}{}_m$ و $\Delta_a h^{L}{}_m$ هما الأنتروبية والأنتالبية المولية التفاضلية لتكاثف الممزوز.

٥-٣-٢- التوابع الترموديناميكية الناجمة عن حرارات الامتزاز

5.3.2- Thermodynamic Fuctions Arising from Heats of Adsorption

يمكن أن تستعمل نتائج القياسات الكالورمترية لحرارات الامتزاز من أجل حساب توابع الامتزاز الترموديناميكية. تملك هذه الطريقة ميزة تفوق الطرق المعروضة سابقاً في أنها تأخذ بالحسبان تحديد المقادير التكاملية بشكلٍ مباشر، وتعيين حرارات الامتزاز q_{ad} بدقة أكبر وفقاً للعلاقة (١١١) وكذلك باقي التوابع الترموديناميكية اللازمة.

الفصل السادس: الأجسام المازة الصلبة – بنيتها وإنتاجها

Chapter – 6 : Adsorbents – Their Structure and Production

٦–١ – تمهيد 6.1- Introduction

يتوفر الكثير من الأجسام المازة ذات الخواص الكيميائية المتفاوتة والبنى السطحية المختلفة هندسياً. وسوف نركّز الاهتمام هنا على قضايا أساسية تتعلق بتركيب الأجسام المازة الصلبة وبنيتها؛ وسوف نصنّف أنواع المازات الأكثر أهمية وشيوعاً.

٦–٢ الأجسام المازة الصلبة غير المسامية 6.2- Non-Porous Adsorbents

تستحصل الأجسام المازة الصلبة غير المسامية بترسيب المواد الراسبة مثل $BaSO_4$ أو سحق الزجاجيات أو المواد الصلبة البلورية.

وتكون مساحة السطح النوعي – Specific Surface Area لهذه المازات صغيرة، ونادراً ما تتجاوز $10\ m^2/g$؛ وغالباً ما تتراوح قيمتها ما بين m^2/g (0.1 – 1.0).

وأخيراً يمكن للمواد غير المسامية المجزأة، على سبيل المثال الحشوات المطاطية، أن تستحصل بالاحتراق غير الكامل للمواد العضوية (أسود الكربون) أو مركبات السيليكون العضوية (المدعوة بأسود الكربون الأبيض؛ وكذلك أيضاً بحلمهة Hydrolysis- رباعي بلاماءات الهالوجينات رباعية السيليكون (SiF_4, $SiCl_4$) في بخار مسخّن بشدة عالية، حيث نستحصل بهذه الطريقة على إيروجل السيلكا الذي يتكوّن من دقائق غير مسامية، ويأخذ سطحه النوعي مئات الأمتار المربعة لكل غرام. وتجد هذه المازات تطبيقاً واسعاً كمرشحات من أجل البوليميرات وزيوت التشحيم والأصبغة .... إلخ.

ويستحصل على الكربون الغرافيتي الأسود المدعو بهباب الفحم الأسود (الشحوار) – Grahitized Carbon Black بتسخين الكربون الأسود العادي في الخلاء إلى الدرجة $3000^{o}C$ بوجود غاز خامل أو جوٍ منخفض الضغط. ففي الدرجة $3000^{o}C$ تأخذ دقائق الكربون الأسود شكل كثير سطوح تتألف مستوياته من الغرافيت. وفي حال الأسوداد الحراري فإن السطح يتألف من مستويات أساسية من الغرافيت.

ونتيجة لذلك فإن الخواص الامتزازية للكربون الأسود المغرفت عند الدرجة $3000^{o}C$ تكون مشابهة تماماً لذلك السطح البدائي لبلورات الغرافيت المتجانس. ويصل السطح النوعي لأنواع هباب الفحم الأسود إلى بضع عشرات من الأمتار المربعة لكل غرام.

٦-٣ المازات المسامية 6.3- Porous Adsorbents

لتأكد من العمل الفعال للمازات في احتفاظها للغازات والأبخرة وكداعمات تحفيز لنزع الماء ، وكذلك أيضاً من أجل فصل مكونات المزائج بطريقة الامتزاز؛ فإنه تستخدم الأجسام المازة الصلبة ذات السطوح النوعية المتسعة، والتي تتراوح ما بين مئات وألف متر مربع لكل غرام.

وتستخدم أمثال هذه المازات في الشكل الحبيبي (الخرزي) نتيجة لمتانتها الكافية وقلّة مقاومتها للغاز أو بخار السائل . ويتراوح عادة حجم فتحة الشبكة للبلورات الصغيرة العائدة لهذه المازات ما بين nm (0.2 – 0.1). وتنجز أمثال هذه المتطلبات من خلال المازات ذات البنية المسامية الضيّقة بشكلٍ كافٍ.

يمكن أن تستحصل المازات المسامية ذات السطوح الكبيرة بطرق مختلفة. وهناك طريقتان أكثر أهمية من غيرهما.

الطريقة الأولى:

وتتألف من بناءٍ لهيكل مازٍ صلب ذي جسيمات غروية صغيرة؛ ويندمج الأخير منها عند مواضع التماس الناتجة عن الهيكل ويكون ذا مساحة سطح داخلية كبيرة جداً.

ومن بين هذه المازات الجيلات الجافة ذات البنية المشابهة لكريات الدم؛ مثل جيلات السيليكا وأكسيد الألمينيوم المائي والماغنيزا المنشطة .... إلخ.

ويمكن أن تكون الجسيمات المكوّنة لهذه المازات عديمة الشكل (غير بلورية)، وتملك عادة شكلاً كروياً كما في السيليكا وجيلات سيليكا الألمينيوم. ويمكن أن تكون الجسيمات المكونة للهيكل بلورات دقيقة (ناعمة). وتتوقف مساحة السطح النوعي للماز ذي كريات الدم على الحجم المتوسط للجسيمات المكونة للهيكل.

فعلى سبيل المثال تكون مساحة السطح النوعي للمازات المكونة للكريات المجاورة لحجوم متماثلة مساوية إلى الجداء $\pi d^2 n$ ؛ حيث d– قطر الكرية و n– عدد الكريات في غرام واحد من الماز. وهكذا يعطى الحجم V لغرام واحد من الماز بالعلاقة:

$$V = 1/\rho \approx d^2.n/6 \qquad (1)$$

حيث: ρ كثافة الجسيم.

وبالتالي يعطى السطح النوعي S بالعلاقة:

$$S \approx 6/\rho.d \rightarrow d \approx 6/\rho.S \qquad (2)$$

بهذا الأسلوب ومن معرفة مساحة السطح النوعي S نستطيع أن نخمّن الحجم الوسطي للجسيمات التي تشكّل الهيكل.

فإذا كان: $\rho \approx 2.2\ g/cm^3$ (كما في حال السيليكاجلات)

فإنه ينتج: $d \approx 2730 / S$

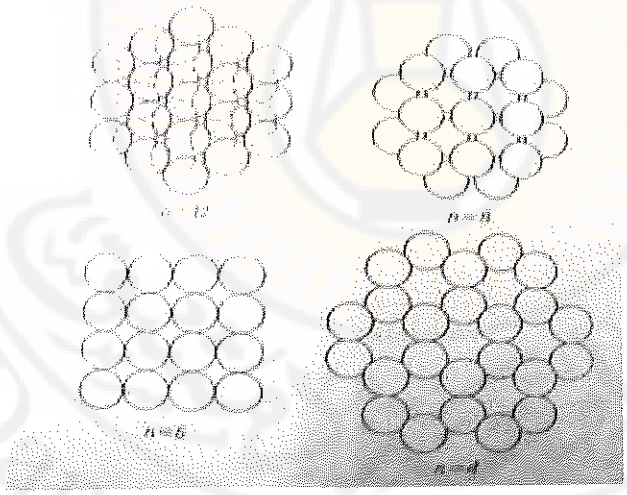
وعندما يكون: $S = 100\ m^2/g$ (السيليكاجلات منخفضة الفعالية)

فإنه ينتج: $d \approx 30\ nm$

أما إذا كان: $S = 800\ m^2/g$ (السيليكاجلات مرتفعة الفعالية)

فينتج: $d \approx 4\ nm$.

تكوّن المسامات الشعرية في الماز ذي بنية كريات الدم فراغات حرّة بين الجسيمات. وتعتمد حجوم هذه الشعريات على أبعاد الجسيمات وعلى اكتظاظها. وعندما تختلف فقط أبعاد الجسيمات بشكلٍ طفيف ويكون اكتظاظها قريباً من المثالي، فإنه يستحصل على بنى مسامية أكثر أو أقل تجانساً. ويبلغ متوسط عدد الكريات المتجاورة في السيليكاجلات المسامية الفعالة (ذات نفس الشكل) حوالي ستة، وهذا يوافق تقريباً للتحزم الموضعي البسيط، الشكل-١.



الشكل-1- النماذج البسيطة لبنى السيليكاجل المسامية المتماثلة ذات أعداد الكريات المتجاورة: 2, 6, 8, 12 .

الطريقة الثانية:

تقوم الطريقة الثانية، من أجل الحصول على مازات مسامية، على تعريض المواد ذات المسامات الواسعة أو غير المسامية (كفحم الكوك والزجاج) لتأثير الغازات الفعالة أو السوائل. فعلى سبيل المثال، لدى التأثير في الكربون غير الفعال بغازات مولّدة للأوكسجين (كـ CO_2 أو بخار الماء) عند درجة حرارة تتراوح ما بين (1123 – 1223)K، فإن جزءاً من الكربون يخضع للاحتراق ونحصل بالنتيجة على كربون فعال ذي سطح متطور بشكلٍ عالٍ، ويتراوح حجم المسامات فيه ما بين بضع آحاد وبضع عشرات النانومترات.

إن التأثير بالحموض في زجاج بور الصوديوم ينزع مكونات البور – صوديوم ويعطي زجاجاً مسامياً ذا أبعادٍ مماثلة لتلك التي يملكها الفحم الفعال. ويعتمد حجم المسامات على حرارة تكاثف الزجاج وعلى الغسل النهائي بالمحاليل المائية لـ NaOH أو KOH.

وفي كلتا الحالتين فإننا نحصل على أجسام صلبة مسامية بلورية أو لابلورية ذات مساحة سطح متطور كثيراً أم قليلاً. وغالباً ما تدعى مثل هذه البنى المسامية ذات الترتيب المعطى وتوجه الجسيمات المتجاورة والفراغات المفتوحة بينها بالنسيج الماز.

يمكن أن تملك المازات مسامية متفاوتة، حيث يمكن أن تختلف المسامات سواء في الحجم أو الشكل. ولكن، وفي حالات كثيرة، يكون لاتساع المسام السّمة الأكثر أهمية. وفي حال المسامات ذات الشكل الأسطواني، فإننا نتحدث عن أقطارها؛ أما إذا كانت المسامات على شكل شق فإننا نتحدث عن اتساعها (عرضها).

لقد صنّف العالم Dubinin- المسامات على النحو التالي:

I- المسامات الميكروية - Micropores وهي المسامات التي يقلّ نصف قطرها عن 2 نانومتراً، أي:

$$R < 2\ nm$$

II- المسامات الميزوية - Mesopores وهي المسامات التي يتراوح نصف قطرها بين 2 و 200 نانومتراً، أي:

$$R = (2 - 200)\ nm$$

III- المسامات الماكروية - Macropores وهي المسامات التي يزيد نصف قطرها عن 200 نانومتراً، أي:

$$R > 200\ nm$$

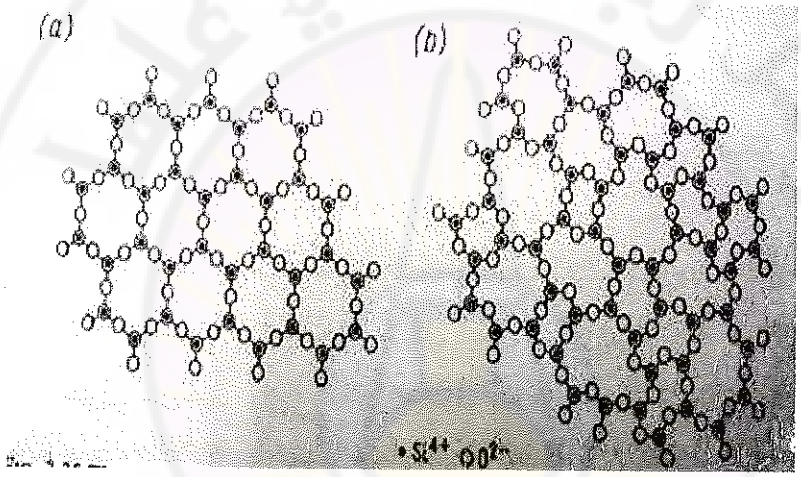
ووفقاً لـ De Boer فإن المسامات الماكروية تكوّن مسامات ذات اتساع أكبر من 50 nm.

السيليكاجل -Silica gel هو أحد أكثر المازات شيوعاً، وسنعالج خواصها وطرق إنتاجها. ويُستحصل على السيليكاجل بمعالجة سيليكات الصوديوم بالحمض حيث يتشكل راسب جيلاتيني لأكسيدالسيليسيوم اللابلوري SiO_2، الذي يدعى بالسيليكاجل Silica gel-. وبعد غسلها وتجفيفها نحصل على مادة عالية المسامية ذات استعمالات كثيرة ولاسيما في حوادث الامتزاز والتنقية. ولأنها تستطيع أن تمتص 40% من وزنها ماءً، فيمكن عدّها عاملاً مجففاً حيث توضع عادة مظروفات صغيرة من السيليكاجل في صناديق البضائع المغلقة أثناء تخزينها.

وعندما تلوّث بالمادة الكاشفة للرطوبة $(NH_4)_2CoCl_4$ فإن لونها يتنقلب من الأزرق (حالتها الجافة) إلى الأحمر الأرجواني (حالتها الرطبة عندما تميّه) .

كما تستخدم السيليكات لجعل الجعّة (البيرة) شفافة، وذلك بإمرارها على أرضية من السيليكاجل؛ حيث يتم إزالة الجسيمات الدقيقة التي تجعل الجعة ضبابية عبر امتزاز هذه الجسيمات على سطح السيليكاجل.

تملك السيليكاجل الصيغة العامة: $SiO_2.xH_2O$ ؛ وتظهر هذه الصيغة أشكالاً لابلورية تحتوي على المجموعة SiO_4 رباعية الوجوه متوضعة في شبكة فراغية غير منتظمة، انظر الشكل-٢ .



الشكل-٢- ترتيب المجموعة SiO_4 رباعية الوجوه في السيليكاجل :
(a) البلوري، (b) اللابلوري.

وتعتمد خواص هذا الماز على التوجه المتبادل لحواف سطح رباعي الوجوه مع زمر الهيدروكسيل المتحدة. ويتوافق الاستخدام الشائع للأنواع المختلفة للسيليكاجل مع حقيقة أنه من السهل إنتاجها، وكون خواصها السطحية (البنية الهندسية للمسامات والطبيعة الكيميائية للسطح) قابلة للتعديل.

وتستحصل السيليكاجلات من التكاثف المتكرر لحمض أورتو السيليسيك. ويُستحصل على المركب البسيط (Monomer) والمركبات المتضاعفة (Polymers) من خلال تعديل السيليكات المنحلة (الزجاج السائل) في الحموض اللاعضوية من خلال حلمهة (Hydrolysis) بعض المركبات كرباعي كلور السيليكون $SiCl_4$ أو رباعي إيزوكسي السيلان ($Si(CO_2H_5)_4$).

ويمكن أن يوضح التكاثف المتكرر لحمض السيليسيك على النحو التالي:

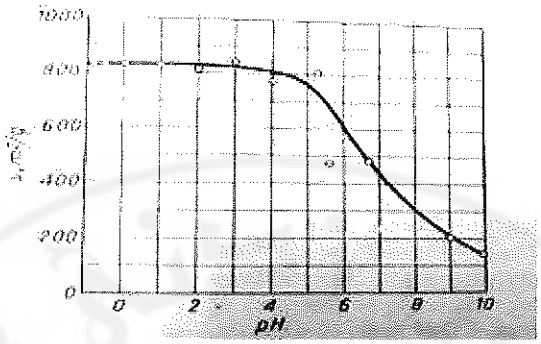
$$(HO)_3SiOH + HOSi(OH)_3 \rightarrow (HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O$$

أو بشكلٍ أكثر عموماً:

$$(SiO_pH_q)_n\text{–}SiOH + HOSi\text{–}(SiO_rH_t)_m \rightarrow (SiO_pH_q)_n\text{–}Si\text{–}O\text{–}Si\text{–}(SiO_rH_t)_m + H_2O$$

يعطي التفاعل أعلاه جزيئات ماكروية لحمض السيليسيك الذي ينمو تدريجياً (حيث تنمو سلاسل السيليكون – أوكسجين بشكلٍ أطول وتتفرع خاضعة للتحلّق)؛ وتزداد لزوجة المحلول تدريجياً. وينتج أخيراً محلول غروي للسيليكات؛ وتأخذ جسيمات المحلول الغروي شكلاً كروياً عندما تكون مساحة سطحها أصغر ما يمكن. ويختلف حجم جسيمات المحلول الغروي تبعاً لمتغيّرات العملية من nm (15 – 2).
وقد وجد أن سرعة التكاثف المتكرر لحمض السيليسيك تتأثر بشكلٍ كبير بدرجة pH وسط التفاعل، وتكون ذات أهمية خاصة.

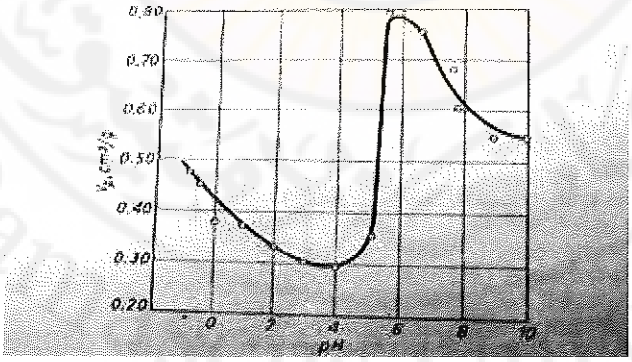
وتعود اللزوجة المتزايدة بشكلٍ تدريجي لمحاليل السيليكات الغروية المركزة إلى تشكّل مجاميع أكبر فأكبر لجسيمات المحلول الغروي. ونتيجة لربط هيدروكسيدات السطح، الأمر الذي يؤدي إلى تشكّل هلام مائي للسيليكا، والذي إذا جُفف أعطى الكسيروجل Xerogel-.



الشكل-3- تابعية مساحة السطح النوعي S للسيليكاجل إلى pH وسط حمض السيليسيك.

ويمكن أن يستحصل على تركيب محدد للسيليكاجل بطرق مختلفة. فقد بيّنت الدراسات المنهجية أنه يوجد علاقة بين بنية السيليكاجل وطريقة التحضير أو الإنتاج. ويتميّز تركيب المازات بشكلٍ مبدئي بمساحة سطحها النوعي وحجم مساماتها.

ولقد مُثلت هذه المتغيرات في الشكلين-٣ و-٤ من أجل السيليكاجل مع درجة pH وسط تكاثف حمض السيليسيك.



الشكل-4- تابعية حجم المسام V_p في السيليكاجل إلى pH وسط تكاثف حمض السيليسيك.

ويمكن تعديل التركيب الهندسي للكسيروجل -Xerogel بإخضاع الجل المائي (قبل التجفيف) إلى المعالجة بمحاليل الأملاح أو بمواد نازعة للماء، أو عوامل فعّالة سطحياً. وبذلك يتغيّر تحزّم (تراصّ) الجسيمات في هيكل الكسيروجل مع تغيّر القوى السطحية؛ التي إذا كانت متناقصة فإنه يُستحصل على الكسيروجل ذي المسامات الأوسع، أما إذا كانت متزايدة فتؤدي إلى الحصول على كسيروجل بمسامات ضيقة.

وهكذا يمكن أن يستحصل على السيليكاجلات ذات السطوح النوعية التي تتراوح ما بين بضع عشرات وبضع مئات الأمتار المربعة لكل غرام).

يستحصل عادة على السيليكاجلات ذات المسامات الواسعة جداً بالمعالجة الحرمائية (الحرارية المائية) للكسيروجيلات ضيقة المسامات. وتقوم هذه المعالجة على تعريض الهلام -Gel في محمّ (Autoglave) مغلق إلى تأثير البخار عند درجة حرارة عالية. ويستحصل بهذه الطريقة على سيليكاجلات ذات سطوح نوعية تتراوح ما بين $(5-10)\ m^2/g$.

٦-٤ الألومينا والألومينا الفعّالة 6.4- Alumina & Active Alumina

يخصّ مصطلح الألومينا مجالاً واسعاً من المركبات الحاوية بالإضافة إلى Al_2O_3 على كميات مختلفة من الماء وعلى الأغلب أكاسيد المعادن القلوية والقلوية الترابية.

ولقد اقترح أول تصنيف منهجي للألومينا من قبل العالم Ginsberg ومن ثم عُدّل من قبل Lippens. ويقوم هذا التصنيف على مجال درجة الحرارة التي تستحصل فيها الألومينا من الهيدروكسيدات.

ويوجد وفق هذا التصنيف نوعان من الألومينا:

I- المجموعة – γ وتخص أكاسيد الألومينيوم ذات درجات الحرارة المنخفضة $(Al_2O_3.xH_2O)$ ، حيث : $x = (0 - 0.6)$.

والتي تستحصل عند درجات حرارة أقل من 600°C؛ وتشمل هذه المجموعة أكاسيد الألومينيوم – ρ و χ و η و γ.

II- المجموعة – δ وتخص أكاسيد الألومينيوم ذات درجات الحرارة المرتفعة نسبياً (عملياً أكسيد الألمينيوم اللامائي)، حيث تستحصل في درجات حرارة تتراوح ما بين 900°C إلى 1000°C. وتشمل هذه المجموعة أكاسيد الألومينيوم – κ و θ و δ.

إلى جانب هذا التصنيف فإن ألفا الألومينا (α- Al_2O_3) تسترعي الانتباه، والتي تستحصل في الدرجة 1200°C ودرجات الحرارة الأعلى منها. فقد قدم العالم Krischner تصنيفاً للألومينات يقوم على بنيتها البلورية التي تتعلق بمدى اكتظاظ عناصر الشبكة البلورية. ولكن لدى الأخذ بالحسبان الأنواع الفعالة للألومينات فإن التصنيف المقدم من قبل ليبنز يستخدم بشكلٍ أكثر. وتستحصل الألومينات بشكلٍ رئيس عبر نزع الماء لهيدروكسيدات الألومينيوم المختلفة.

٦-٤-١ هيدروكسيدات الألمينيوم 6.4.1- Aluminiumhydroxides

تقود حلمهة الألومينات أو إضافة كربونات أو هيدروكسيدات معدن قلوي إلى محاليل أملاح الألومينيوم إلى تشكّل مواد تعرف كهيدروكسيدات الألومينيوم.

ولقد بيّنت دراسات أكثر شمولية وجود الألومينا المائية التالية:

الجبسيت – Gibbsite (أو هيدرارجيليت – Hydrargillit) وبايريت Bayerite- والنوردستراندیت – Nordstrandite تملك جميعها الصيغة العامة $Al_2O_3.3H_2O$.

أما الدياسبور-Diaspore والبوهميت -Boehmite فيملكان الصيغة العامة .$Al_2O_3.\ H_2O$-

وتستحصل الأكاسيد المائية عبر شروطٍ متخلفة من حرارة وتركيز ودرجة pH للألومينات أو بحلمهة أملاح الألومينات.

ويمكن أن توضح الآراء المتداولة حول تشكل الصيغ المختلفة للألومينا أثناء بلمهة الهيدروكسيدات تحت شروط مختلفة؛ على سبيل المثال:

I- البلمهة في الهواء:

$$Gibbsite \xrightarrow{250\ C^0} x \xrightarrow{900\ C^0} k \xrightarrow{1200\ C^0} \alpha - Al_2O_3$$

$$180\ C^o \Big| \quad Boehmite \xrightarrow{450\ C^0} \gamma - Al_2O_3$$

$$\xrightarrow{230\ C^0} \rightarrow \eta \xrightarrow{180\ C^o\ C^0} \theta \xrightarrow{1200\ C^0} \alpha - Al_2O_3$$

$$Nordstrandi$$

$$Boehmite \xrightarrow{300\ C^0}$$

$$\gamma \xrightarrow{900\ C^0} \delta \xrightarrow{1000\ C^0} \theta + \alpha \xrightarrow{1200\ C^0} \alpha - Al_2O_3$$

II – البلمهة في الخلاء :

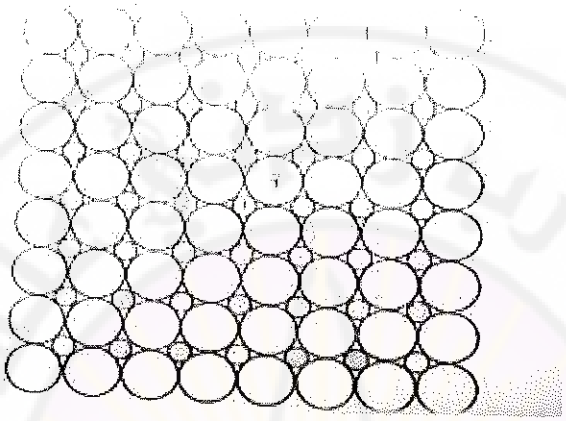
$$Gibbisite$$

$$Bayerite \quad \xrightarrow{0\ C^0} \theta \xrightarrow{1200\ C^0} \alpha - Al_2O_3$$

$$Nordstrandi$$

$$\Big| \xrightarrow{180\ C^o} Boehmite$$

إن شكل الألومينا الأكثر شيوعاً في الاستخدام كماز هو $\gamma-Al_2O_3$ ذي السطح النوعي الذي يتراوح ما بين $(100 - 200)m^2/g$. ووفقاً للعالمين ليبنز Lippens وبيري – Peri ، فإن γ– أكسيد الالمينيوم يملك البنية المبيّنة في الشكل–٥ .



الشكل–٥– نموذج بنية السطح لـ γ– أكسيد الالمينيوم:
1– عيوب سطحية ، 2– أيونات Al^{3+} ، 3– أيونات O^{2-} (وفقاً إلى ليبنز).

وفي سياق هذا النموذج فإن السطح يُبنى من أيونات الأوكسجين O^{2-} وأيونات الألمينيوم Al^{3+} مع فقط 3/4 من المواقع الخاصة بالألومنيوم تكون مشغولة، والتوازن المشكّل لعيوب السطح. ويمكن أن تحتوي الألومينيا على مقادير مختلفة من الهيدروكسيلات السطحية أو الماء الممتز.

ولقد وجد الكثير من المؤلفين الدارسين للبنية الميكرومسامية لألومينات مختلفة أنه بالاضافة إلى المسامات الميكروية الأسطوانية المنتظمة بقطر 2.9 mm، فإنه يوجد أيضاً مسامات غير منتظمة بأقطار كبيرة.

٦-٤-٢- الكربونات الفعالة 6.4.2- Active Carbons

الكربونات الفعالة هي أقدم المازات الأوسع استخداماً في عالم اليوم. وتستحصل الكربونات الفعالة على الأغلب وبكثرة بإزالة المواد البيتونية (القارية Bituminous) من الفحم الخام عبر الاحتراق الجزئي تحت الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية.

ويمكن للكربونات الفعالة أن تستحصل أيضاً عبر تشرّب مواد عضوية متنوعة مع أملاح مثل: K_2S و $ZnCl_2$ ..... الخ؛ متبوعة بتحميص في الخلاء وغسل الكربون الناتج بالماء. وتنسب الكربونات الفعالة إلى مجموعة المواد الغرافيتية. وتتكون بلوراتها الأولية من حلقات سداسية مرتبة بشكل غير منتظم، وتبلغ وحداتها الخلوية (البذرة البلورية Crystallite) الأبعاد 2.3 x 0.9 mm. ويتكون هيكل الكربونات الفعالة من هذه الوحدات الخلوية المرتبطة فيما بينها بشكل غير منتظم. واعتماداً على الترتيب المشترك لخلايا الوحدة، فإن جزءاً فقط من السطح الداخلي للكربون الفعال والذي يصل إلى 2000 m^2/g يكون تحت تصرف الامتزاز. وهكذا فإن الكربون الفعال ذا السطح النوعي المحدد بالدرجة الأولى من المسامات الميكروية يقع ضمن المجال من m^2/g (400 – 900).

ويكون سطح الكربون الفعال غير متجانس كيميائياً وهندسياً، ويمكن أن ترتبط مجموعات مختلفة مثل المركبات الحاوية على الهيدروجين والأوكسجين وغيرها إلى شبكة الكربون عند حواف الحلقات سداسية الكربون، وذلك تبعاً لطريقة إنتاج ومعالجة الكربون.

ويُميّز دوبنين نمطين حديّين للكربون الفعال:

١- نوع من الكربون تكون فيه المسامات السائدة بحدود nm (1 – 3).

٢- نوع من الكربون يملك كلا المسامات الميكروية والتي تزيد أقطارها على 3 nm.

٦ – ٤ – ٣ – المناخل الجزيئية 6.4.3- Molecular Sieves

تعمل ما تدعى بالبلورات المسامية كمناخل جزيئية، وهي هامة جداً ، وبشكل خاص الزيولتيات التي تكون معدناً قلوياً أو تكون سيليكات الألمونيوم لمعادن قلوية ترابية تحتوي رباعيات الوجوه AlO_4 و SiO_4 المتموضعة مكانياً.

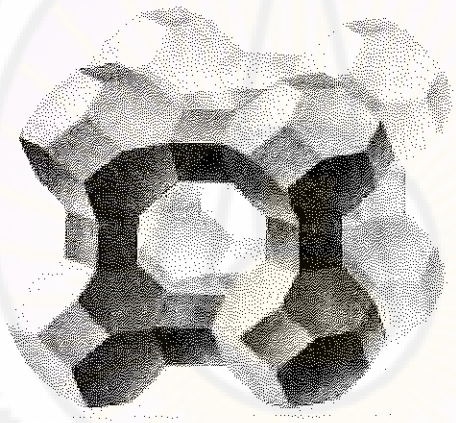
تتألف أنواع الصلصال من سيليكات الألمينيوم التي تحتوي كلاً من Al و Si. ولكن في بعض الأنواع تستبدل أيونات Si^{4+} بأيونات Al^{3+}. ولتعويض الشحنة الموجبة (+1) المفقودة من أجل كل Si^{4+} مستبدلة بـ Al^{3+} تنضاف أيونات موجبة مثل Na^{+} أو Mg^{2+}، والتي تتموضع بين صفيحات سيليكات الألمينيوم.

وهذا ما يعطي تلك المواد خواصاً هامة ، إحداها يكون في استخدامها في المواد الطبيّة. حيث تحوي بعض العلاجات من أجل التلبّك المعدي على صلصال منقّى بدرجة عالية؛ فهو يمتص فائض حموضة المعدة وكذلك البكيريا الضارة المحتملة وبالتالي يخلّص الجسم من سمّيتها من خلال تبادل الكاتيونات (العائدة للسمّيات العضوية) بين الصفيحة والصلصال.

وبالفعل فإن هذا العلاج مستمدّ من بعض المجتمعات القديمة التي كانت تتناول الصلصال في طعامها لأغراض طبيّة لفترة طويلة. ومن بين خامات سيليكات الألمينيوم الأخرى الأكثر شيوعاً الفيلسبار الذي يشكل حوالي 60% من القشرة الأرضية، بالإضافة إلى الزيوليت – Zeolite. ومن جديد فإن كلتا المادتين مكوّن من رباعي وجوه لـ SiO_4 مع بعض ذرات السيليكون المستبدلة بذرات الألمينيوم. ولأن ذرات السيليكون تحمل شكلياً (+4) تكافؤات وتستبدل من خلال أيونات Al^{3+}، فإنه يوجد أيونات موجبة أخرى من أجل التوازن الأيوني.

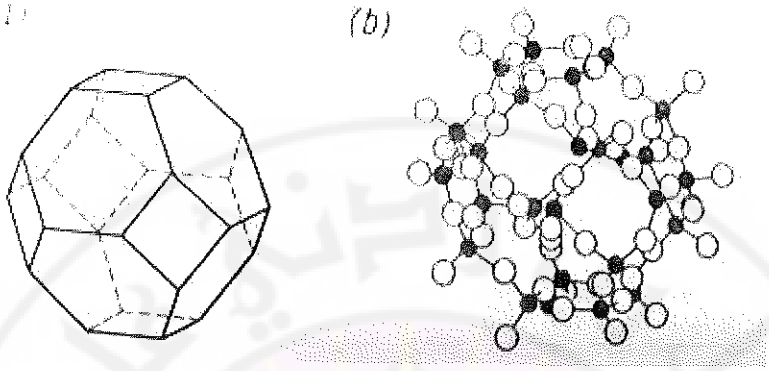
ومن الملاحظ أن كلاً من أيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية تخدم هذا الغرض. على سبيل المثال، فإن الزيوليت الاصطناعي Linde-A يملك الصيغة: $Na_{12}(Al_{12}SiO_{12}O_{48}).27H_2O$.

يختلف رباعي وجوه أوكسجين الألومينو عن أوكسجين السيليكون في خاصة واحدة فقط وهي الشحنة الكهربائية وباستبدال المجموعة SiO_4 بـ AlO_4 فإنه يدخل على الشبكة البلورية شحنة سالبة إضافية والتي تعدّل بالأيونات الموجبة (الكاتيونات): Na^+, K^+, Li^+, Ca^{++} ... المتموضعة في الشبكة والتي تظهر كياناً متحركاً. ويوضّح الشكل-٦ بنية الزيوليت الطبيعي بشكلٍ عام.



الشكل-6- الزيوليت الطبيعي عبارة عن شبكة بلورية مؤلفة من ذرات الألمينيوم والسيليكون والأوكسجين .

إحدى وعشرون وحدة من رباعيات الوجوه SiO_4 ووحدة واحدة من وحدات ثمانية الوجوه من AlO_4 الفراغية تتصل فيما بينها داخلياً في بلورات الزيوليت لتشكل الشبكة، انظر الشكل-٧.



الشكل-7- ثماني الوجوه المجسمي:

(a) الشكل النموذجي.

(b) الترتيب الموضعي لرباعيات الوجوه لتشكيل ثماني الوجوه.

تشير الدوائر المفتوحة إلى ذرات الأوكسجين، والدوائر المملوءة إلى Si و Al .

وهكذا فإن ثماني الوجوه الفراغي (ثمانية وجوه مكعبية الشكل) والذي تشكل رؤوسه أيونات Si^{4+} أو Al^{3+} المكونات البنوية لهذه الشبكات.

يمكن أن تكتب الصيغة الأكسدية العامة للزيوليتات على الشكل:

$$Me_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$$

حيث:

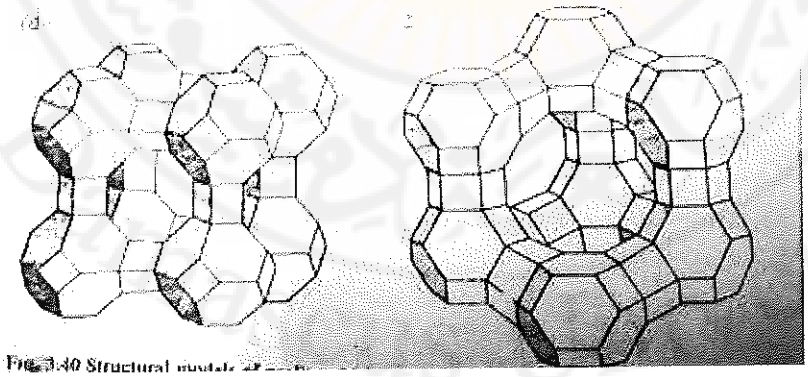
Me ذرة معدن و n تكافؤ هذا المعدن و m , p هما مميزان للزيوليت المعطى.

يُعرف حوالي أربعون نوعاً من الزيوليتات الطبيعية والاصطناعية، والأكثر شيوعاً ومعرفة منها هي زيوليتات الأنماط A و X و Y.

يملك الزيوليت ثماني الوجوه المكعبي ست خواتم رباعية الأضلاع لثماني وجوه متناظر وثمانية خواتم سداسية الأضلاع مشكّلة مجموعتين من رباعي الوجوه المتناظر على السطح (الشكل-٦).

في زيوليتات النمط A يتألف ثماني الوجوه المكعبي من $12SiO_4$ و $12AlO_4$ (رباعيات الوجوه) بالإضافة إلى عدد كاف من الأيونات الموجبة (المعدن). ويتصل كل ثماني وجوه مكعبي في هيكل الزيوليت A بثماني الوجوه المكعبي المجاور عبر أربعة خواتم. وتطوّق ثماني من ثمانيات الوجوه المكعبية من سيليكات الألمينيوم والمرتبطة داخليا بهذه الطريقة الفضاء الكروي الذي يمكن أن تنفذ إليه الجزيئات الممزوزة في عملية الامتزاز عن طريق ست نوافذ ثمانية الأضلاع (الشكل-٧).

يتكون ثماني الوجوه المكعبي في الزيوليت من النمط X من رباعيات الوجوه لكلٍ من: $14SiO_4$ و $10AlO_4$، ويرتبط كل ثماني وجوه مكعبي بأربع ثمانيات وجوه أخرى من خلال ست حلقات. ويحيط ثمانية من ثمانيات الوجوه المكعبية المتصلة داخلياً والمتشابكة بهذه الطريقة بفضاء كروي ذي أربع نوافذ اثنتي عشرية الأضلاع، انظر الشكل-٨.



الشكل-8- النماذج البنيوية للزوليتين: (a) الزيوليت -A. (b) الزوليت -X.

وتكون بنية الشبكة البلورية للزيوليت Y مشابهة للزيوليت X، ولكنه يتضمن زيادة من SiO_4 ؛ وبالتالي فإنه يبدي مقاومة أعلى لأثر درجة الحرارة من الأبخرة فوق المسخنة وكذلك الحموض والأسس، فمقاومته المتزايدة للحرارة تجعل منه مفيداً جداً في التطبيقات الصناعية. يتأثر حجم النوافذ التي تقود للفراغات الداخلية للشبكات البلورية للزيوليت أيضاً بشحنة وأبعاد الكاتيونات (الأيونات الموجبة) المتضمنة في هذه الشبكات. وفي حال الزيوليت الحاوي في صيغته على الصوديوم، وهو الزيوليت A (أو 4A)، تكون أقطار النوافذ حوالي 0.42 nm، وفي حال الزيوليت الحاوي على الكاليسيوم (وهو الزيوليت 5A) فتكون تلك الأقطار حوالي 0.48 nm.

أما في حال الزيوليت الحاوي في صيغته على البوتاسيوم–الصوديوم (الزيوليت 3A) فتكون هذه الأقطار حوالي 0.38 nm. وفي صيغة الزيوليت الصوديومي X (أو 13X) فتكون اقطار النوافذ بحدود 0.38 nm. وتكون في الشكل الكاليسيومي (10X) حوالي 0.7 nm. ويكون الوضع مشابهاً للأشكال المختلفة للزيوليت Y.

وتصنّف الزيوليتات المعروفة وفقاً لماير – Meier إلى سبع مجموعات، فالزيوليتات A و X و Y هي في هذا التصنيف المجموعة المدعوة فوياسيت – Foyasite.

يجري تصنيع الزيوليتات بشكل أكثر بالطريقة الحرمائية Hydrothermal عند درجات حرارة ابتدءً من الدرجة 100 C^o تحت الضغط الجوي، عندئذ تتبلور جلات سيليكات الألمينيوم في وسط قلوي. وتبعاً لنمط الزيوليت الناتج فإن تركيب المزيج المعّرض إلى البلورة الهيدروحرارية (من بضع ساعات حتى بضعة أيام) يتغير طبقاً لذلك. ويستحصل على المسحوق البلوري الناعم أبيض اللون ذي حجم الجسيمات من مرتبة µm (0.5 - 5.0) والذي يتطلب الدفع بقوة إلى الحبيبات مع عامل ارتباط (طين البنتونيت – bentonite المضاف بنسبة % (15 - 20) قبل الاستعمال).

وإلى جانب الجملة الابتدائية (شبه البلورية – intracystailine) للمسامات المتعلقة مباشرة ببنية الزيوليت توجد جملة المسامات الثانوية (ما بين بلوري - intercrystalline) في الحبيبات التي تظهر في عملية التحبحب (ارتباط بلورات الزيوليت أو الخواص البلورية بالعامل الرابط). وبالطبع فإن مقدرة المنخل الجزيئي على الامتزاز تعتمد على مسامات الجملة الابتدائية. فسرعة الامتزاز تتضبط، ولكن من خلال كلا مسامات الجملتين.

تعمل الزيوليتات كمناخل جزيئية عن طريق النفاذ أو عدم النفاذ عبر نوافذ جزيئات مختلف الممزوزات – Adsorbates، والتي تملك حجوماً وبنية مختلفة، إلى الفراغات الداخلية للشبكة البلورية للمناخل. وبالطبع فإن جزيئات ذلك الممزوز التي تنفذ إلى الزيوليتات هي التي تحتجز فقط.

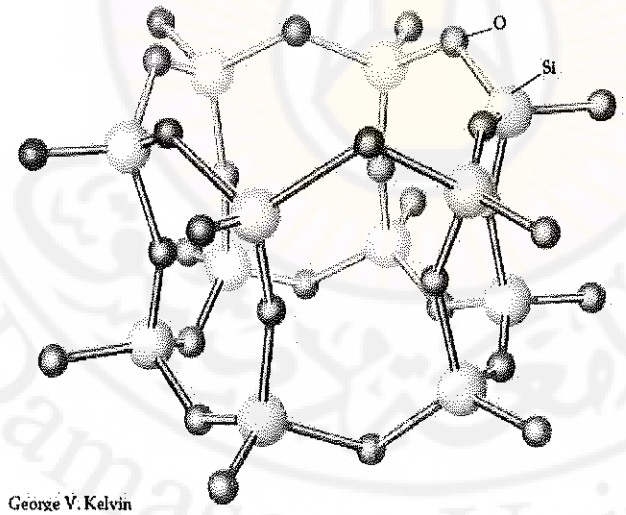
والسّمة الرئيسة لبنى الزيوليت هو قنواتها وتجاويفها المتشكلة بانتظام. وتتراوح أقطار الثقوب فيها ما بين pm(1000 – 300). وهكذا فإن جزيئات صغيرة مثل الماء يمكن أن تجد مكاناً كافياً في تجاويف الزيوليت. ولذلك يمكن أن يستخدم الزيوليت كعامل تجفيف؛ وذلك بامتزاز الماء بشكل انتقائي من الهواء أو المحلات. وتكفي كميات صغيرة منه تذرّ بين طبقتي زجاج نافذة لتبقي الهواء جافاً.

ويستخدم الزيوليت أيضاً كحفّاز – Catalyst ، فقد أُستخدم الزيوليت في صناعة مرشحات عوادم السيارات. وأخيراً تستخدم الزيوليتات كعوامل ملينة للماء (يزيل قساوة الماء) لأن أيونات الصوديوم العائدة للزيوليت يمكن أن تتبادل مع أيونات الكالسيوم المسببة لقساوة الماء ، مما يؤدي إلى إزالتها.

٦-٤-٤- الزجاج المسامي 6.4.4- Porous Glasses

يكتسب الزجاج المسامي الأهمية كماز بسرعة. ويستحصل هذا النوع من المواد من زجاج سيليكون البور- الصوديوم بالمعالجة الحرارية المناسبة والتآكل بالحموض، وذلك عندما تنحل فيها أكاسيد Na_2O و B_2O_3. تقاوم الروابط Si –O –Si في شبكة Si – O الانشطار، ويشكل هيكل السيلكا مادة الترابط للزجاج المسامي.

إن حقيقة أن ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2 صلب وذي درجة انصهار عالية تبلغ $1160\ ^oC$، تلفت الانتباه. فغاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2، أكسيد العنصر الذي يقع فوق السيليكون في الجدول الدوري؛ وهو غاز في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي النظامي يختلف كثيراً في الخواص عن ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2. فثنائي أكسيد الكربون مركب جزيئي ترتبط فيه ذرة الكربون إلى كل ذرة أوكسجين برابطة مضاعفة. أما ثنائي أكسيد السيليكون فهو على نقيض ذلك ، فذرة السيليكون فيه ترتبط مع ذرات الأوكسجين بشبكة عملاقة؛ انظر الشكل-٩.



الشكل-9- البنية العملاقة لأكسيد السيليكون SiO_2.

وتُفضّل هذه البنية الجزيئية البسيطة لأن طاقة رابطتين مضاعفتين Si = O أقل بكثير من طاقة أربع روابط أحادية Si-O. وفي الحقيقة، فإن الاختلاف بين السيليكون والأوكسجين يمثل ظاهرة أكثر عمومية؛ فالروابط المتعددة والتي غالباً ما تصادف بين عناصر الدور الثاني هي نادرة بين عناصر الأدوار السفلى.

يستخدم الكوارتز البلوري لضبط تواتر البثّ الراديوي والتلفزيوني. وتستخدم تلك التطبيقات الكثيرة جداً والمتعلقة بالكوارتز بحيث لم يعد الكوارتز الطبيعي كافٍ لتلبية الاحتياجات، وبالتالي يُلجأ إلى تصنيعه. ويصنّع الكوارتز اللابلوري بصهر رمل السيلكا النقي في بوتقة فولاذية، ويضاف إليها محلول مائي ممدد لهيدروكسيد الصوديوم NaOH؛ ثمّ توضع بذرة البلورة في المزيج لتنمو وتتكاثر. وعندما يُسخّن المزيج إلى فوق الدرجة الحرجة للماء (فوق درجة الحرارة 400 °C والضغط 1700 atm) ولبضعة أيام يتشكل الكوارتز المتبلور النقي.

وتعتمد البنية على الزجاج الأولي وشروط معالجته. وتجعل التغيرات في تكوين الزجاج الأولي ومعالجته الحرارية منه ممكناً للحصول على أنواع من الزجاج ذي مسامات الأقطار المطلوبة. ولدى اختلاف زمن الحفر بمحلول الحمض نستطيع ضبط عمق المسامات في الزجاج، وتبقى الأبعاد المتوسطة للمسامات غير متغيرة.

وللحصول على مسامات أوسع، يُعالج الزجاج المستحصل بطريقة الحفر بالحمض بإضافة محلول البوتاس الكاوي 0.5 M عند درجة الحرارة 293 K ولمدة من ساعة إلى ساعتين. وأخيراً تُحل السيليكا المقسمة وبالتالي يزداد الحجم الكلي للمسامات، بينما تنقص مساحة السطح النوعي. يتراوح اتساع المسامات في أنواع الزجاج من بضع عشرات إلى بضع مئات النانومترات.

وتتيح إمكانية ضبط بنية المسام في أنواع الزجاج المسامي الفرصة باستخدامه من أجل غايات تحليلية (التحليل الكروماتوغرافي) من أجل فصل المزائج وتنقية المواد.

ويمكن أيضاً لأنواع الزجاج المسامي ذي المسامات الضيقة جداًُ (بحدود نانومتر واحد فقط) أن تستخدم كمناخل جزيئية إلى جانب الزيوليتات. إن السلوك الكيميائي لسطوح أنواع الزجاج المسامي المغسولة بعناية هو ذاته كالذي لجيلات السيليكا.

٦-٥- تأثير الأبعاد الشعرية في امتزاز الأبخرة لدى ضغوط منخفضة نسبياً

6.5 - Effect of Capillary on the Adsorption of Vapours at low Relative Pressures

عندما تصبح الشعريات في الماز ضيقة، فإن قوى الامتزاز تمارس جهداً على جدرانها بشكل متزايد، الأمر الذي يمكن أن يزيد من طاقة الامتزاز. ويكون هذا التزايد هاماً بشكل مبدئي من أجل جزيئات الممزوز القابلة للاستقطاب بشكل كبير، كما في الجزيئات الهيدروكربونية ومشتقاتها. فعلى سبيل المثال، تزداد طاقة امتزاز بخار الهكسان أو البنزن على السيلكاجل بشكل ملحوظ في شعريات الماز ذات الأبعاد nm (5 - 4).

ومن أجل جزيئات صغيرة، كما في الآزوت أو الميتانول فإن طاقة الامتزاز تتغير مباشرة بشكل ملحوظ لدى أبعاد مسامية أصغر من 3nm. ومن أجل جزيئات أصغر، كما في الماء فإن تضيق الشعريات إلى (2.5 nm) لا يؤثر في طاقة الامتزاز. وفي حال المازات ذات المسامات الضيقة فإننا لا نستطيع الحديث حول امتلاء متماثل لطبقة الامتزاز بصورة متميزة عن الامتزاز على سطوح غير مسامية. فكمون الامتزاز يكون أكثر وضوحاً في الشعريات الضيقة من الواسعة.

ففي الشعريات الضيقة يحدث امتزاز قوي، ويكون تركيز الممزوز أعلى من التركيز على السطح للشعريات الواسعة.

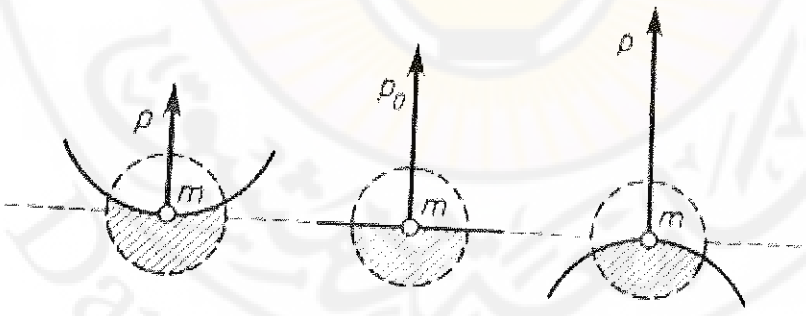
٦-٦- تاثير الأبعاد الشعرية في امتزاز الأبخرة لدى ضغوط مرتفعة نسبياً - والتكاثف الشعري

6.6- Effect of Capillary of Dimensions on the Adsorption of Vapors at High Relative Pressures – Capilary Condensation

في حال المازات المسامية، يتقدم الامتزاز عند قيم منخفضة لـ p/p_o على سطح الشعريات، تماماً كما في المواد غير المسامية باستثناء مناطق تضييقها الشديدة. وعند ضغوط بخار متسامٍ (قيم عالية لـ p/p_o) يحدث امتزاز متعدد الجزيئات.

ونظراً لأن أنتالبية الامتزاز تكون قريبة من أنتالبية التكاثف، فإن خواص جزيئات الممتز تكون مشابهة لجزيئات السائل. ومن أجل فهم الشروط التي تحتها يمكن أن يجري تكاثف البخار الممتز على شكل طبقة سائل رقيقة في الشعريات، يجب أن نحلل تابعية ضغط البخار على الانحناء لسطح السائل.

ويبيّن الشكل-١٠ القوى الفاعلة على جزيء السائل الممتد على سطوح السائل: المتقعر -Concave والمنبسط Flat والمتحدب -Convex.



الشكل-10- مخطط يوضح القوى الفاعلة على جزيء السائل المنبسط (في الوسط) والمتحدب (على اليمين) والمتقعر (على اليسار).

نستطيع أن نرى من الشكل-١٠ أن كرة قوى التفاعل الجزيئي لذلك الجزيء يمتد بشكل رئيسي في طور السائل والغاز في حالات السطح المتقعر والمتحدب على التوالي.

ونستنتج أن جزيئات السائل المتوضعة فوق السطح المتقعر ترتبط بقوة أكبر لدى طور السائل من حالة السطح المستوي. ونلاحظ التأثير المعاكس عندما يكون سطح السائل محدباً.

لذلك فإن ضغط البخار المشبع فوق السطح المقعر يكون متماثلاً، ويكون فوق السطح المحدب أكبر مقارنة مع السطح المستوي وتبدي القطرات الصغيرة للسائل دوماً ضغوط بخار أكبر من سطوح السائل الكبيرة التي تبخرت سابقاً بشكل سريع.

تملك طبقات الامتزاز المغطية للجدران الشعرية في الماز المسامي سطحاً مقعراً، ويكون ضغط البخار المشبع فوقها أخفض من الذي فوق السطح المستوي. لذلك فإن تكاثف البخار على تلك الطبقات المنحنية يحدث عند ضغوط أخفض من p_o للمادة الممزوزة.

وتشير ظاهرة تكاثف البخار في الشعريات عند ضغط أخفض من ضغط البخار المشبع P_o الحاصل فوق السطح المستوي إلى تكاثف شعري. ويسمح لنا التفكير الترموديناميكي الملي بربط ضغط البخار المشبع p و P_o فوق سطح السائل المنحني والمستوي على التوالي.

ولقد درست هذه العلاقة من قبل العالم - Kelvin الذي اشتق المعادلة التالية:

$$\ell n(p/p_o) = -(2\gamma/r_1).(V_m/RT) \qquad (3)$$

حيث:

γ – التوتر السطحي للسائل ، و

V_m – حجمه المولي، و

r_1 – نصف قطرإنحناء (تقوّس) السائل ، مقاساً من جهة طور الغاز.

فمن أجل السطح المتقعر - Concave يكون:

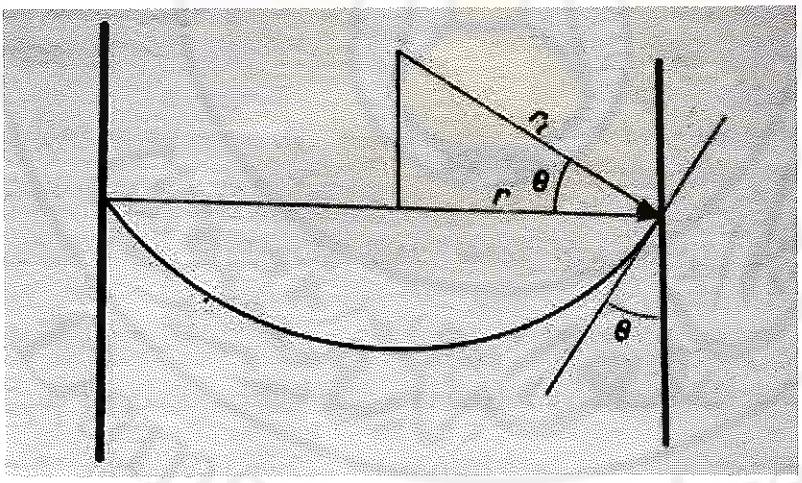
$$r_1 > 0$$

ومن أجل السطح المتحدّب -Convex يكون:

$$r_1 < 0$$

وتعرف العلاقة (3) بمعادلة كلفن.

ومن أجل سائلٍ موجودٍ في شعرية أسطوانية فإن نصف قطر الشعرية r يتعلق مباشرة بنصف قطر الإنحناء الهلالي r_1 ، انظر الشكل–١١.



الشكل–11– العلاقة بين نصف القطر الشعري r ونصف قطر انحناء السائل r_1.

نجد من الشكل-١١ أن:

$$r = r_1.\cos\theta \qquad (4)$$

حيث: θ - زاوية التبلل الحدية .

وبتعويض العلاقة (4) في (3) نجد أن تابعية ضغط البخار المشبع فوق نصف قطر الشعرية تعطى بالعلاقة التالية:

$$\ell n(p/p_o) = -(2\gamma/r).(V_m/RT).\cos\theta \qquad (5)$$

ومن أجل سائل يبلل جدران الشعرية بشدة فإن:

$$\theta = 0 \rightarrow \cos\theta = 1$$

أي أن نصف قطر الشعرية يكون مساوياً إلى انحناء هلال (أو مرآة) السائل.

لقد اشتقت المعادلة (3) من أجل سطح سائل منحنٍ مشكّل من جزء لسطح كرة، هو من الخارج في حالة سطح محدب ومن الداخل في حالة سطح مقعر.

لذلك يمكن إعادة كتابة العلاقة (3) على النحو:

$$\ell n(p_{sph}/p_o) = -(2\gamma/r_{sph}).(V_m/RT) \qquad (6)$$

حيث:

p_{sph} ،r_{sph} يشيران إلى انحناء وضغط السائل المستحصل من السطح الكروي.

وإذا كانت مرآة السائل إسطوانية (سطح مقعر أو محدب) ، فإن المعادلة (3) تصبح:

$$\ell n(p_c/p_o) = -(\gamma/r_c).(V_m/RT) \qquad (7)$$

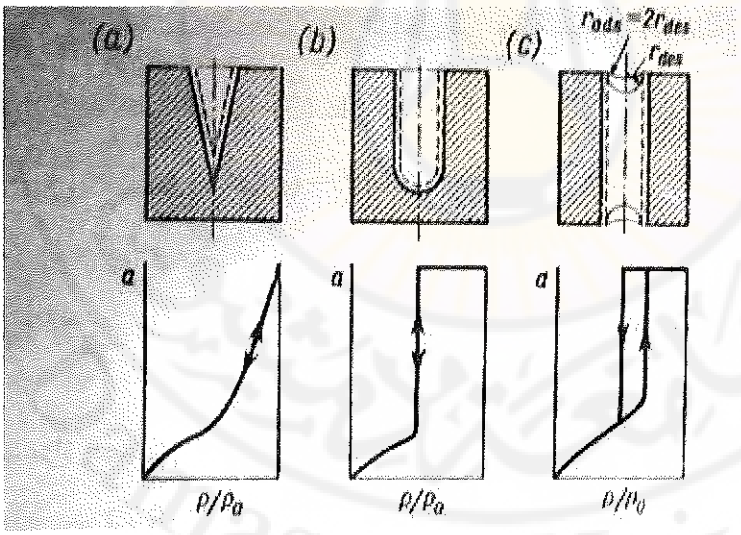
وتدعى المعادلة (7) بمعادلة Cohan -.

نستنتج من معادلة كوهان أن ضغط البخار المشبع فوق سطح السائل ذي الشكل الأسطواني المتقعر ينقص أقل مما فوق سطح السائل المقعر الذي يكوّن قطاعاً دائرياً، هذا يعني أن: $p_c > p_{sph}$

ويؤدي هذا إلى تكاثف شعري رجعي (بالتحديد: رجوعاً عكسياً)؛ حيث يكون مألوفاً جداً، ويرتبط بشكل عام مع شكل شعريات الماز.

لنتأمل الآن النموذج الأبسط للتكاثف الشعري المقترح من قبل Cohan، ولنفترض أن على سطح الماز يوجد شعريات بشكل مخروطي وشعريات أسطوانية مفتوحة من إحدى النهايتين وأخرى مفتوحة من كلتا النهايتين، انظر الشكل-١٢.

كنتيجة لامتزاز بخار السائل الذي يبلل سطح الماز ($\theta = 0$) فإن طبقة الامتزاز المنحنية (المقعرة) تشكل فوق جدران الشعرية المخروطية ، ويصل هذا السطح إلى انحنائه الأعظمي عند النهاية الأضيق للشعرية، حيث تتشكل مرآة السائل والتي تأخذ شكل سطح كروي ذي نصف قطر r_{sph}.



الشكل-12- تابعية شكل متساويات الامتزاز - الانتزاز إلى البنية المسامية للماز:

r_{ads} أنصاف أقطار المرايا الأسطوانية المتشكلة أثناء الامتزاز في الشعريات ذات النهايتين المفتوحتين؛ و

r_{des} أنصاف أقطار المرايا الأسطوانية المتشكلة في عملية الانتزاز.

وعندما يبلغ ضغط بخار الممزوز فوق هذا السطح قيمة ثابتة بالمعادلة (5)، هذا يعني أنه إذا تحقق:

$$\ell n\, p_{sph} = \ell n\, p_o - (2\gamma/r_{sph}).(V_m/RT) \qquad (8)$$

بعد ذلك يبدأ التكاثف موجهاً إزاحة مرآة السائل إلى الجزء الأوسع من الشعرية نحو الازدياد ، ليسمح فيما بعد بتكاثف البخار، الذي يجب أن يزداد ضغطه (انظر الشكل- ١٢- أ). وخلال الامتزاز يجري المسار نفسه ولكن بالجهة المعاكسة، وعلى هذا النحو فإن التكاثف الشعري يكون عكوساً في المسامات المخروطية (مستدقة الطرف).

كنتيجة للامتزاز في الشعرية الاسطوانية المغلقة عند إحدى نهايتها، بما يشبه أنبوب الاختبار، يتشكل سطح السائل الحاصل من السطح الكروي (كما في الشعرية المخروطية) عند النهاية المغلقة؛ وعندما يبلغ ضغط البخار القيمة p_{sph} المعطاة بالمعادلة (8) يبدأ التكاثف الشعري. يرتفع السائل في الشعرية ولكن نصف قطر تقوس مرآة السائل يبقى دون تغير. ويمتلىء كامل الشعرية بالسائل لدى ضغط ثابت قدره p_{sph}. وهكذا يعين المتساوي الحراري للتكاثف الشعري بالخط الشاقولي (الشكل- ١٢- ب) ويجري عندئذ الامتزاز بالجهة المعاكسة.

وإذا جرى امتزاز البخار في شعرية اسطوانية مفتوحة عند كلا النهايتين فإن شكل مرآة السائل لا تشكل جزءاً لسطح كروي؛ ويبدأ التكاثف الشعري على مرآة السائل لطبقة الممزوز المغطية لجدران الشعرية عند الضغط المحدد بمعادلة Cohan:

$$\ell n\, p_c = \ell n\, p_o - (\gamma/r_c).(V_m/RT) \qquad (9)$$

في هذه الحال فإن التكاثف يقود إلى تثخين الطبقة ، أي تناقص نصف القطر r_c.

لذلك عند ضغط p_c تمتلىء كامل الشعرية بالسائل. إن المتساوي الحراري للتكاثف الشعري الحاصل في طور الامتزاز سوف يكون عمودياً (كما هو من قبل).

وبما أن: $p_c > p_{sph}$

فإن الخط العمودي يتوضع في مجال ضغط البخار المرتفع (الشكل- ١٢-ج) إلا في الحالة السابقة. وبعد ملء الشعرية فإن مرآة السائل في الشكل الكروي تتشكل عند نهايتها تماشياً مع الضغط: $p_{sph} = p_c$

ووفقاً لنصف القطر: $r_{sph} = 2r_c$

وطبقاً لازدياد الضغط من p_c إلى p_o فإن انحناء تلك المرآة سوف يتناقص مع التكاثف (الكمية الاضافية الصغيرة للبخار). وتقوم عملية الامتزاز مبدئياً في الجهة المعاكسة، على تبخر كميات صغيرة من السائل، لتتشكل مرآة كروية؛ نتيجة لتزايد المنحني عند كلتا نهايتي الشعرية.

ومع ذلك فإنه عندما: $p_{sph} = p_c$

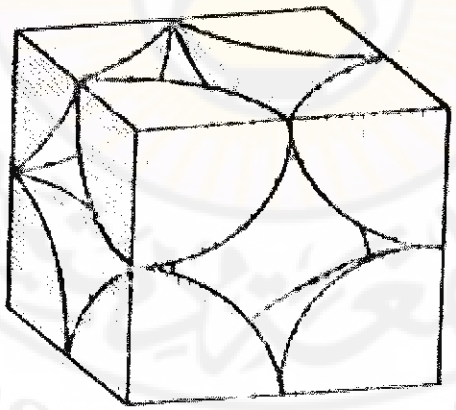
فإن المرآة لا يمكنها أن تتحطم بعد، ولذلك فإنه عند مثل ضغط البخار هذا تبقى الشعرية مليئة. ويتخلى فرع الانتزاز للمتساوي الحراري عندئذ عن فرع الامتزاز،

ويتابع نصف قطر المرآة بالتناقص عندما يتناقص ضغط البخار إلى p_{sph}، كالقيمة المحددة بالمعادلة (131)، حيث يعمل نصف القطر للمرآة الكروية r_{sph}، ويصبح مساوياً لنصف القطر r_c؛ وعندئذ يتبخر كامل السائل الذي تكاثف في الشعرية.

ولدى ضغط بخار p_{sph} (بحيث: $p_{sp} < p_c$) يسقط فرع الامتزاز شاقولياً على متساوي درجة الامتزاز متعدد الجزيئات العكوس، ونحصل على منحني أنشوطي ارتجاعي للتكاثف الشعري.

وفي المازات المستخدمة على صعيد الواقع، على سبيل المثال المازات ذات البنية الحبيبية (انظر الشكل-١٣) والتي تملك أعداداً كبيرة بشكلٍ كافٍ من رؤوس التماس الكروية، تتشكل الشعريات حول هذه الرؤوس المتداخلة؛ لذلك يكون التكاثف الشعري عكوساً في جوار رؤوس التماس للمرآة الكروية.

إلا أنه عند مسافة محددة عن هذه الرؤوس، حيث تصبح الشعريات مملوءة، تتكوّن المرآة من شكلٍ أسطواني (أو ما يقرب من شكل إسطواني).



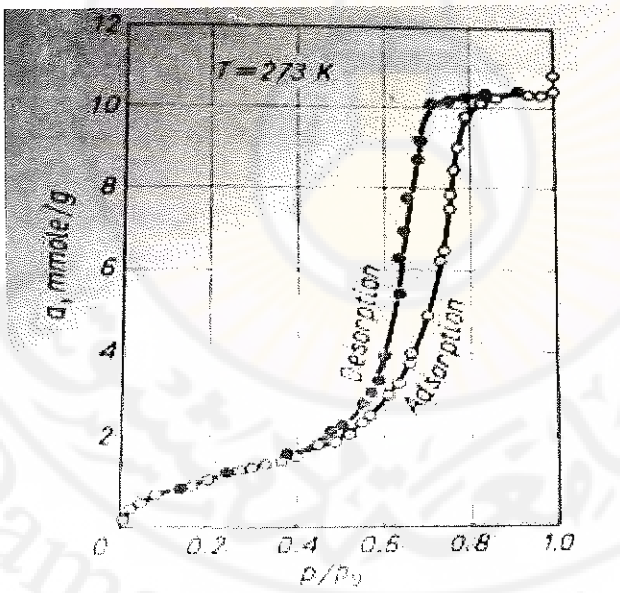
الشكل-13- شكل المسامات في المازات ذات البنية الكروية (يساوي عدد الكريات المتجاورة n=6).

يُملأ الفضاء بين الكريات تدريجياً بالسائل (كما في الشعرية الأسطوانية المفتوحة من الطرفين) لدى ضغط بخار p_c قريب من ذلك المعطى بالمعادلة (132).

في حال الامتزاز تتشكل المرآة الكروية عند المخارج المنتهية للشعريات وتنفجر هذه المرآة عندما ينخفض ضغط البخار إلى القيمة الحدية p_{sph} المعطاة بالمعادلة (131) أي عندما يكون: $p_{sph} < p_c$

وهذا يقود إلى تشكيل أنشوطة ارتجاعية للتكاثف الشعري.

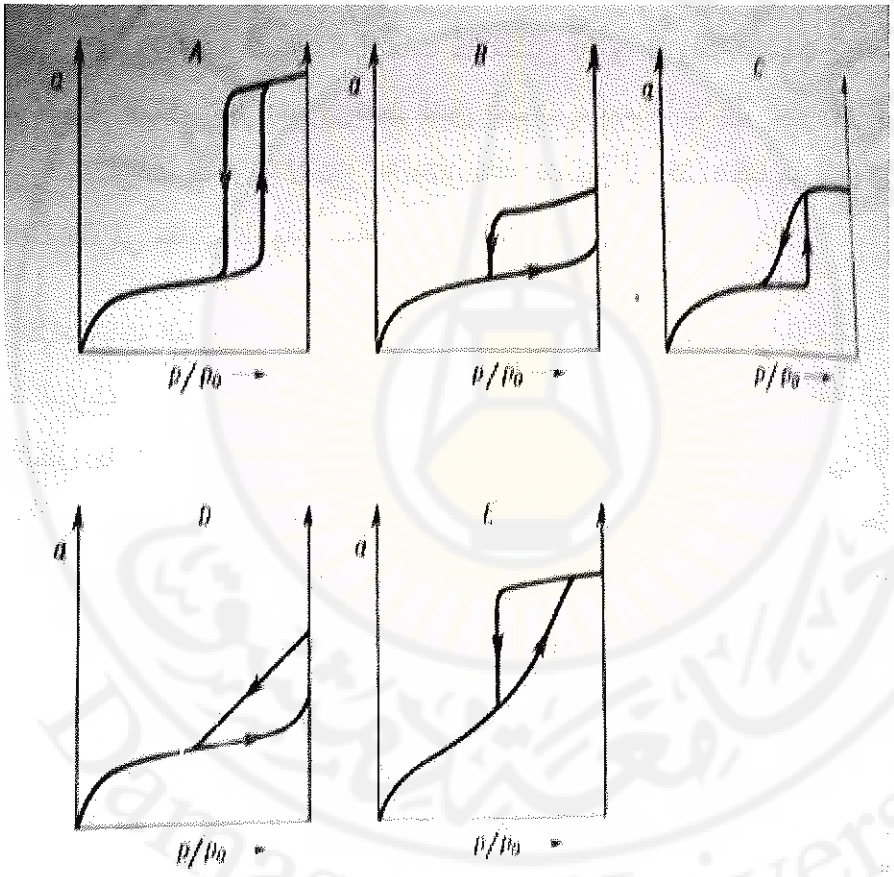
لا تملك المازات أبداً بنية متماثلة تماماً، ولذلك فإن شعرياتها لا تمتليء بشكل متزامن. وهذا يفسّر لماذا تأخذ الأنشوطة الارتجاعية انحداراً كما هو موضح بالشكل-١٤.



الشكل-14- متساويا امتزاز- انتزاز من أجل بخار البنزن والسيليكاجل ذات المسامات [illegible]، (وفقاً لكيسيليف وإيزيركيان).

وهكذا يظهر المتساوي الحراري لكلٍ من الامتزاز والانتزاز لبخار البنزن على السيلكاجل ذات المسامات المتماثلة الواسعة.

لقد صنف De Boer أنشوطات الارتجاع الشعرية بحسب أشكالها رابطاً ما ذكر أخيراً إلى حدوث المسامات للأنماط المعطاة. وبناءً عليه فقد ميّز ديبور خمسة أنماط من أنشوطات الارتجاع مع فرع واحد على الأقل عمودي أو شديد الانحدار (فرع للامتزاز وآخر للانتزاز)، انظر الشكل-١٥.

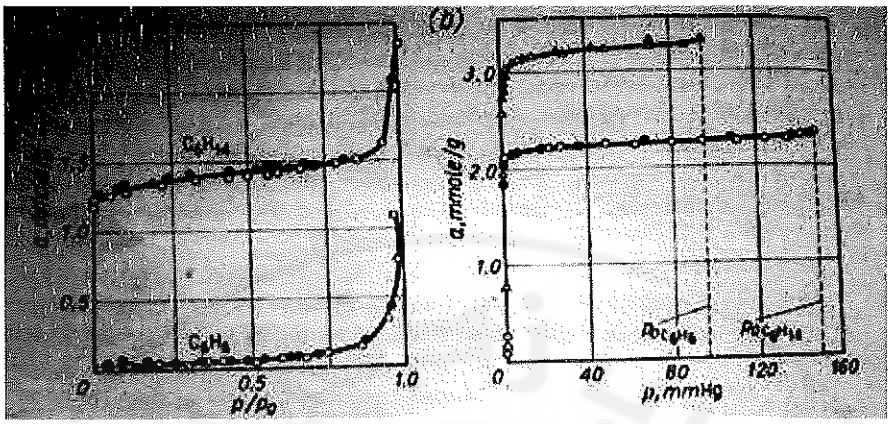


الشكل-15- تصنييف ديبور لأنشوطات التكاثف الشعري الإرتجاعية.

يلاحظ من الشكل-١٥ خمسة أنماطٍ من أنشوطات الارتجاع الشعرية بحسب ديبور، وأهمها الأنماط الثلاثة: A و B و E.

ووفقاً لـ De Boer تسود الأنشوطة الإرتجاعية A عندما تكون الشعريات أنشوطات نظامية أو غير نظامية أو أهرامات مفتوحة من النهايتين. ويُظهر النمط B متساوي درجة حرارة لامتزاز – انتزاز تكون فيه مسامات الماز منشقة طولياً بتوازٍ مع الجدار. يستحصل النمط E عندما تكون مسامات الماز على شكل قارورة أكبر أو تملك شكل أنبوبة مشوهة مع نهايتين ضيقتين وانقباضات (انكماشات) أخرى. ويتماشى النمطان الباقيان (C و D) مع أشكال المسامات كالنمطين A و B ولكن مشوّهان جزئياً، وعلى سبيل المثال تكون جدران نمط الشق الطولاني للمسامات غير متوازية. وهكذا تكون المتساويات الحرارية لامتزاز – انتزاز ضم نمطين أو أكثر؛ كما ميّزت من قبل De Boer في مفاهيم البنية المسامية غير المتجانسة للمازات.

إن المتساويات الحرارية لامتزاز غاز وبخار على الزيوليتات تسترعي الاهتمام، لأن هذه المازات تعمل كمناخل جزيئية، وبذلك يسير امتزاز الجزيئات مختلفة الحجوم والأشكال بأساليب مختلفة. ويمثل الشكل-١٦ متساوي الامتزاز الحراري لأبخرة البنزن و ن- الهكسان على الزيوليت-5A والزيوليت -13X. حيث يظهر أن جزيئات ن- الهكسان تخترق الفضاء الداخلي لكلا نوعي الزيوليت، ولذلك يختلف متساوي الامتزاز الحراري لأبخرته نوعاً ما. فمن أجل الزيوليت -5A ذي البنية الميكرومسامية لا نميّز بخار البنزن، لأن جزيئات البنزن كبيرة جداً تمرّ عبر منافذ شعريات الزيوليت. وعلى العكس فإن الفراغات الواسعة للزيوليت -13X يمكن أن تخترق من قبل جزيئات البنزن، وتتوضع أبخرة متساوي الامتزاز بشكلٍ أعلى لذلك العائد لنظامي الهكسان؛ لأن جزيئات البنزن تبدي تفاعلاً أقوى مع سطح الزيوليت.



الشكل-16- متساويات امتزاز - انتزاز أبخرة البنزن ونظامي الهكسان على:
(a) الزيوليت 5A ، و(b) الزيوليت 13X (وفقاً إلى كيسيليف وبافلوفا وزدانوف).

وتصبح شعريات المازات الميكرومسامية مملوءة من أجل ضغوط بخار صغيرة نسبياً، ويصل الامتزاز بسرعة إلى النهاية الحدية العظمى؛ ويشاهد هذا بوضوح في حال بلورات الزيوليت المسامية.

٦-٧- دراسة بنية الماز بطريقة الامتزاز

6.7 - Study of Adsorbent Structure by Adsorption Method

هناك طرق كثيرة لتحديد بنية المازات وسطوحها النوعية ومساميتها بطريقة الامتزاز. وقد نوقش بعضها في هذا الفصل في سياق الحديث عن نظريات لانغمور و BET و H-J في امتزاز الغاز والبخار. وتقود أمثال هذه الطرق إلى تحديد السطح النوعي ولكن بشرط أن يكون حجم جزيئات الغاز الممتز في كل حالة اصغر من الحجم الشعري. يمكن أن تدرس مسامية الأجسام المازة، أي سعة وحجم شعيرياتها من خلال التكاثف الشعري.

ونظراً لأن السطح الهلالي- meniscus الذي يظهر في الانتزاز يكون كروياً، بينما في الامتزاز يمكنه أن يكون كروياً أو أسطوانياً، وقد يسمح فرع الانتزاز لمتساوي الحرارة بقياس حجم الشعرية الفعال، أي أن الحجم الموافق للشعريات الأسطوانية. وكل نقطة من فرع الانتزاز لأنشوطة التراجع تعرّف الامتزاز a والضغط الموافق P/P_o.

وبضرب a بـ V_m (الحجم المولي للسائل) نحصل على الحجم V_p للشعيرات المملوءة بالسائل .

ومن الضغط P/P_o الموافق لذلك الحجم ومعادلة كلفن:

$$\ln(P/P_o) = -2\gamma V_m/r_1 RT \qquad (10)$$

فإننا نجد نصف القطر الفعال للسطح الهلالي الكروي r_{sph} في الشعيرية (حيث زاوية التبلل $\theta = 0$):

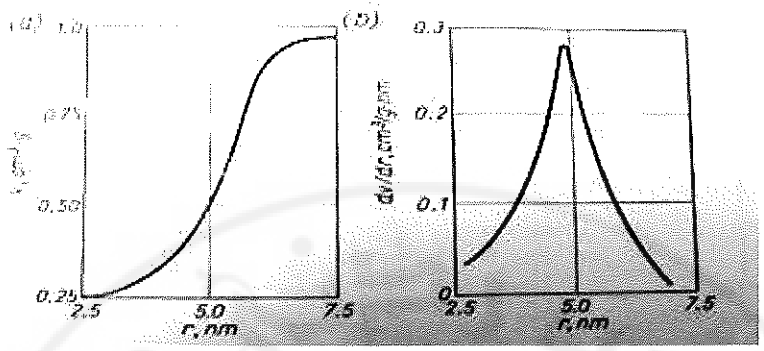
$$r_{sph} = -2\gamma Vm / RT\ell n(p/p_o) \qquad (11)$$

وينتج نصف قطر الشعيرية الفعال r بإضافة السماكة ℓ^s لطبقة الامتزاز إلى الامتزاز r_{sph} ، أي :

$$r_{sph} = r_{sph} + \ell^s \qquad (12)$$

يمكن إيجاد قيمة السماكة ℓ^s من متساوي امتزاز البخار لذات المادة على ماز غير مسامي أو مسامي ذي مسامات عريضة جداً ، ولمادة من ذات الطبيعة الكيميائية.

ومن العدد V_p وقيم r نستطيع أن نرسم المنحني البنيوي لـ V_p مقابل r من أجل الماز المعطى، كما هو موضح في الشكل-١٧.



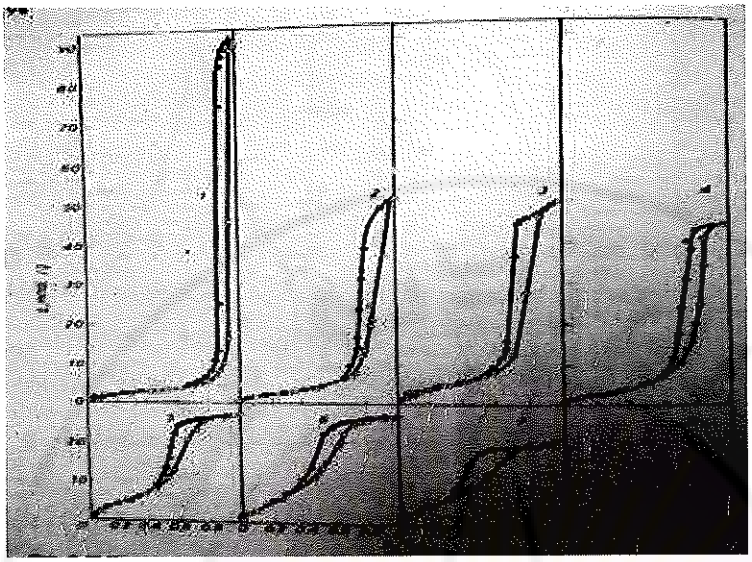
الشكل–17: (a) المنحني البنيوي.

(b) منحني توزع الحجم الشعري بحسب أنصاف أقطارها الفعالة.

وبالتفاضل البياني لهذا المنحني نحصل على منحني توزع حجم الشعرية الموافقة لأنصاف الأقطار الفعالة، (dv/dr) مقابل r، مما يسمح بتعيين مسامية الماز بالاستقصاء، (انظر الشكل–١٧– ب). ويبين منحني التوزع أن الماز يكون مسامساً موحّداً (ذي مسامات متماثلة) ويكون نصف القطر الفعال أكثر تشابهاً وهو من مرتبة 5 nm.

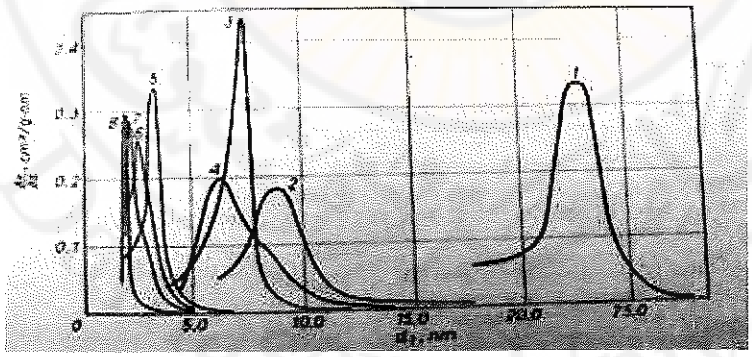
ومن أجل التقدير السريع لبنية الماز نستطيع أن نستعمل سلاسل مازات مسامية متوحّدة بحجم أو نصف قطرِ مسامٍ يتفاوت من كبير جداً (عشرات النانومترات) إلى صغير جداً وقريب من حجم الكثير من جزيئات الهيدروكربونات.

لقد اختار Kiselev و Neimark ثمانية مازات مرجعية من بين عدد كبير من السيليكاجيلات المختلفة والمتماثلة لمتساويات امتزاز – انتزاز بخار الماء تظهر في الشكل–١٨. وجميعها يظهر منحنيات ذات شكل انشوطة رجعية للتكاثف الشعري مع فروع امتزاز هابطة بانحدار شديد، وهذا ما يجعل تعيين حجم الشعرية من معادلة كلفن ممكناً.



الشكل-18- متساويات امتزاز - انتزاز بخار الماء من أجل سلسلة مرجعية من السيليكاجلات، وفقاً إلى Neimark و Sheinfain و Dzhygit.

ويمثل الشكل-١٩ منحنيات توزع الحجم الشعري من أجل سلسلة مرجعية من المازات تبعاً للقطر الشعري d_T كما حسبت من معادلة كلفن.



الشكل-19- منحنيات توزع الحجوم الشعرية لسلسلة مرجعية من السيليكاجلات بحسب أقطارها، (وفقاً إلى Neimark و Sheinfain و Dzhygit).

لقد قيست السطوح النوعية للمازات المرجعية بطريقة -BET باستخدام المتساويات الحرارية لامتزاز بخار النتروجين عند درجة الغليان. وتعطى الميزات البنيوية الرئيسة للسلاسل المرجعية للسيليكا جلات في الجدول-١.

الجدول-١- الخصائص البنيوية لسلاسل السيليكاجل المرجعية (حسب -Dzhigit).

الرقم	الحجم الكلي للشعريات	السطح النوعي	القطر الشعري	قطر الجسيم/الدقيقة
الواحدة	V_P : cm^2/g	S : m^2/g	d : nm	D : nm
1	1.70	315	21.0	8.7
2	0.92	350	10.2	8.0
3	0.90	430	8.2	6.3
4	0.80	390	7.5	7.0
5	0.49	575	3.8	4.7
6	0.49	625	3.1	4.5
7	0.39	490	2.9	5.6
8	0.25	540	2.2	5.1

يمكن تقدير (تخمين) بنية السيليكاجل أو أي ماز من طبيعة كيميائية مشابهة من معطيات الشكلين-١٨ و -١٩ وكذلك معطيات الجدول-١ وذلك بالتحرى عنه بدقة معقولة. ويكفي من أجل قياس المتساوي الحراري لامتزاز - انتزاز بخار الماء من أجل الماز المعطى ومقارنته مع متساويات الحرارة الممثلة في الشكل-١٨.

وللتحقق من بنية المازات الميكرومسامية نستطيع استعمال المتساوي الحراري لامتزاز دوبنيين - رادوشكيفتش الممثل للمعطيات التجريبية في جملة الاحداثيات المعطاة في الشكل-٨ (الفصل الثالث). ويسمح لنا هذا الإجراء بتحديد حجم المسام الميكروي في مجال الضغوط المنخفضة. ولدى اختيار ممتزات ذات جسيمات مختلفة الحجوم نستطيع تقدير توزع المسامات وفقاً لحجومها.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السابع : الامتزاز على السطح البيني سائل / صلب

Chapter -7 : Adsorption at Solid/Liquid Interface

٧-١- تمهيد 7.1- Introduction

يختلف الامتزاز من المحاليل عن الامتزاز للمواد الإفرادية (من غازات وأبخرة وسوائل نقية) في أن المحلول يحتوي على الأقل مكونين يمكنهما أن يشكلا طبقة مدمجة على السطح الماز. وينتج تغيّر في مقدار تركيز المكوّن المزاح المتبادل مع طبقة السطح ، والذي يُعدّ السمة المميزة الأهم للامتزاز من المحلول.

ونظراً لوجود فراغات في طبقة السطح ، فإنه من الممكن حدوث استبدال لجزيئات مكون واحد بجزيئات لمكون آخر. وبالطبع فإننا نستخدم من أجل طبقة السطح معادلة غوغين هايم – آدم (من الفصل الثاني : $\Sigma P_i \Gamma_i = 0$).

إن التعاريف الأساسية لزيادات السطح الموصوفة سابقاً تكون صالحة أيضاً من أجل الامتزاز على السطح البيني سائل (محلول)/صلب. يُمثل لامتزاز في هذه الحال بمخطط جيبس أيضاً ، بحيث يستعاض طور الغاز بطور السائل أو المحلول. إضاف لذلك فإنه من الممكن أن تهمل تغيرات التركيز في طبقة السطح على جانب الماز الصلب.

إن الامتزاز المختزل $n_i^{\sigma(n)}$ هو العدد الفائض من مولات لمكون i في الجملة لدى مقارنته مع عدد مولات ذلك المكون في جملة المرجع حيث لا يحدث امتزاز؛ والتي تحتوي على ذات العدد الكلي من عدد المولات لجميع المكونات في الطور السائل: $n = \Sigma n_i$ تركيز المكون i نفسه في ذلك الطور.

وهكذا نكتب:

$$n_i^{\sigma(n)} = n_i - nx_i \qquad (1)$$

حيث:

n_i العدد الكلي لمولات المكون i في جملة لامتزاز، و

x_i الكسر المولي لذلك المكون في المحلول أثناء التوازن مع الماز (أي في المحلول المتوازن).

وتشير n و n_i و $n_i^{\sigma(n)}$ إلى أعداد المولات الموافقة من أجل 1 g من الماز.

وبالتالي فإن:

$$\Gamma_i^{(n)} = n_i^{\sigma(n)} / S \qquad (2)$$

حيث:

S السطح النوعي للماز.

ويمكن أن تكتب عبارة فائض الامتزاز $n_i^{\sigma(v)}$ بالشكل:

$$n_i^{\sigma(v)} = ni - C_i V' \qquad (3)$$

مع:

$$V' = V - V_a \qquad (4)$$

حيث:

V' حجم الطور السائل، و V حجم جملة الامتزاز، و V_a حجم الماز الصلب، و $n_i^{\sigma(v)}$ فائض عدد مولات المكون i في الجملة المقارنة مع عدد مولات ذلك المكون في جملة المرجع الحاوية على حجم المحلول V' نفسه وبذات التركيز C_i.

وكذلك فإن الحجم V' ومقدار الزيادة $n_i^{\sigma(n)}$ ينسبان إلى 1 g من الماز، وبالتالي فإن:

$$\Gamma_i^{(v)} = n_i^{\sigma(v)} / S \qquad (5)$$

وبافتراض أن الحجم الجزيئي الجزئي V_i لمكونات المحلول تكون مستقلة عن التركيز والامتزاز، فإننا نستطيع أن نكتب:

$$\Sigma V_{m,i}\, n_i^{\sigma(n)} = 0 \qquad (6)$$

$$\Sigma V_{m,i}\, \Gamma_i^{(v)} = 0 \qquad (7)$$

ويمكن أن يعبّر عن العدد الكلي لمولات المكون i في طبقة السطح بالمعادلة التالية:

$$n_i^{s(n)} = n_i^{\sigma(n)} + X_i n^s = n_i^{\sigma(n)} + X_i \Sigma n_i^s \qquad (8)$$

أو:

$$n_i^{s(v)} = n_i^{\sigma(n)} + C_i V^s = n_i^{\sigma(n)} + C_i \Sigma n_i^s V^s_{m,i} \qquad (9)$$

مع أن العدد الكلي للمولات في طبقة السطح:

$$n^s = \Sigma n_i^s \qquad (10)$$

حيث:

V^s حجم طبقة السطح، و

X_i الكسر المولي للمكون i، و

C_i التركيز المولي للمكون i في المحلول المتوازن.

ويمكن تحديد قيم n_i^s فقط عندما تعيّن سماكة الطبقة السطحية ℓ^s. ويكون لدينا في حال طبقة الامتزاز المثالية والمحلول العام المتوازن مثالياً:

$$n_i^{s(n)} = n_i^{s(v)} = n_i^s$$

٧-٢- الامتزاز من محاليل غير كهرليتية وكهرليتية ضعيفة

7.2- Adsorption from Non -Electrolyte and Week Electrolyte Solutions

٧-٢-١- الامتزاز من مزائج ثنائية سائلة

7.2.1- Adsorption from Binary Liquid Mixtures

غالباً ما يستخدم متساوي الامتزاز الحراري لـ فروندليش وكذلك متساويات امتزاز لانغمور الحرارية (بشكليها بدلالة التغطية θ أو بدلالة كمية الامتزاز a) لوصف الامتزاز من محاليل ثنائية محددة المكونات.

وسوف نستبدل الضغط P بالتركيز C (أو X) وبذلك فإن المعادلات السابقة يمكنها أن تصف بشكلٍ كافٍ امتزاز المواد الممتزة بقوة.

ملاحظة-١ – لقد بذلت أيضاً محاولات لتطبيق نظرية الكمون لبولاني على الامتزاز من المحاليل.

لقد طوّر عدد من النظريات لمتساويات الامتزاز التي تصف الامتزاز من المحاليل على كامل مجال التركيز ولا يزال التطوير قائماً ومستمراً. ولقد أجريت دراسات مفصّلة في العقود الأخيرة من قبل كلٍ من:

Everett و Kipling و Schay و Laryonov و Sislova و Rusanov و Erdös .

لندرس الآن الامتزاز بتفصيل أكثر على سطح متجانس من مزيج ثنائي سائل مكونيه (١ و ٢) متمازجين مع بعضهما تماماً .

نستطيع أن نفترض أنه عند تحقق توازن الامتزاز يكون لدينا طوران لمحلولين هما:

محلول السطح (طور السطح) والمحلول العام (طور الحجم أو الجملة).

وعند التوازن الترموديناميكي يكون لدينا:

$$\mu_1^s = \mu_1 \quad , \quad \mu_2^s = \mu_2 \qquad (11)$$

حيث:

μ_1^s و μ_2^s الكمونان الكيميائيان للمكونين 1 و 2 في محلول السطح، و

μ_1 و μ_2 الكمونان الموافقان في الطور العام.

٧-٢-٢- توازن الامتزاز ومتساويات الامتزاز الإفرادي

7.2.2- Adsorption Equilibrium & Individual Adsorption Isotherms

بتبني أبسط المحاكمات الترموديناميكية لتوازنات الامتزاز المستخدمة بشكل آلي من قبل كلٍ من: Hassen و Bartell و Fu وباحثين آخرين، نستطيع أن نعيد كتابة شرط التوازن على الشكل التالي:

$$\mu_1^{\theta,s} + RT\ell nX_1^s f_1^s = \mu_1^{\theta} + RT\ell nX_1 f_1 \qquad (12)$$

$$\mu_2^{\theta,s} + RT\ell nX_2^s f_2^s = \mu_2^{\theta} + RT\ell nX_2 f_2 \qquad (13)$$

حيث:

$\mu_1^{\theta,s}$ و $\mu_2^{\theta,s}$ الكمونان الكيميائيان القياسيان للمكونين 1 و 2 في محلول السطح، و

μ_1^{θ} و μ_2^{θ} الكمونان الكيميائيان القياسيان للمكونين 1 و 2 في المحلول العام، و

X_i^s و X_i و f_i^s و f_i الكسران الموليان ومعاملا الفعالية للمكونين الموافقين على الترتيب في محلول السطح والمحلول العام.

وبالطبع فإن الكمونات الكيميائية القياسية للمكونين تعتمد على جملة المرجع المستخدمة.

نحصل من المعادلتين الأخيرتين (13) و (12) على:

$$(X_1^s/X_1) = (f_1/f_1^s).\exp[\ (1/RT)(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^{\theta})] \qquad (14)$$

$$(X_2^s/X_2) = (f_2/f_2^s).\exp[\ (1/RT)(\mu_2^{\theta,s} - \mu_2^{\theta})] \qquad (15)$$

وبتقسيم المعادلة (14) على (15) طرفاً على طرف نحصل على:

$$(X_1^s.\ X_2/\ X_1.\ X_2^s)=(f_1.\ f_2^s/\ f_1^s.\ f_2).\exp\{-\ (1/RT)[(\mu_1^{\theta,s}-\mu_1^{\theta}) - (\mu_2^{\theta,s}-\mu_2^{\theta})]\} \qquad (16)$$

لندخل الآن المقادير المعرّفة على النحو التالي:

$$\alpha = (X_1^s.\ X_2/\ X_1.\ X_2^s) \qquad (17)$$

و:

$$C = (f_1.\ f_2^s/\ f_1^s.\ f_2) \qquad (18)$$

و:

$$K = \exp\{-\ (1/RT)[(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^{\theta}) - (\mu_2^{\theta,s} - \mu_2^{\theta})]\} \qquad (19)$$

ملاحظة -٢- يمكن أن يستخدم الفرق $\Delta_a\mu_i^{\theta}$:

$$\Delta_a\mu_i^{\theta} = \mu_i^{\theta,s} - \mu_i^{\theta} \qquad (20)$$

كمقياس لامتزازية Adsorbability- للمادة i، أي مقدرة المادة i على الامتزاز في الجملة المعطاة : محل –ماز.

والآن بتعويض المعادلات (19, 18, 17) في المعادلة (16) نجد العبارة التالية:

$$\alpha = C.K = (X_1^s.\ X_2/\ X_1.\ X_2^s) \qquad (21)$$

ومن جهة ثانية نجد بحل المعادلة (17) بالنسبة لـ X_2^s، أن:

$$X_2^s = \alpha\, X_2 / (\alpha X_2 + X_1) \qquad (22)$$

وباعتبار أن:

$$X_1^s = 1 - X_2^s \qquad (23)$$

نكتب العلاقة (22) على النحو:

$$X_2^s = \alpha X_2 / [1 + (\alpha - 1)X_2] \qquad (24)$$

تمثل المعادلتان (23 , 24) متساوي الامتزاز العام من أجل المحاليل الثنائية، والذي يمثل مختلف تركيب المحلول السطحي X_2^s مع التركيب العام X_2. وبسبب ذلك فإنها غالباً ما تدعى بمتساوي الامتزاز الإفرادي للمكون 2 من المحلول الثنائي.

يدعى المقدار α في المعادلة (23) أو (24) والمعرّف بالمعادلة (17) بمعامل التوزع، وتعرف معادلته بتابع التوزع الذي يعتمد على تركيب المحلول.

ونتيجة لذلك لا يكون متساوي الامتزاز العام من أجل المحلول الثنائي امتزازاً متوازناً لدى سطح امتزاز موحّد يكون: $K = const.$.

وعندما يحدث الامتزاز من محلول مثالي ويكون المحلول السطحي مثالياً أيضاً، هذا يعني أن:

$$f_i = f_i^s = 1$$

وبالتالي يصبح:

$$C = 1$$

وهكذا يكون لدينا من المعادلة (21):

$$K = (X_1^s . X_2 / X_1 . X_2^s) \qquad (25)$$

حيث:

K_1 ثابت توازن الامتزاز.

وبحل المعادلة (25) بدلالة X_2^s مع الأخذ بعين الاعتبار أن:

$$X_1 = 1 - X_2 \quad و \quad X_1^s = 1 - X_2^s$$

نجد أن:

$$X_2^s = KX_2 / [1 + (K - 1)X_2] \qquad (26)$$

لقد اشتقت المعادلة (26) أيضاً من قبل إيفريت بطرق سكونية من أجل الحالة التي يتشكل فيها امتزاز مثالي أحادي الطبقة. وتستخدم هذه المعادلة بشكلٍ واسع في دراسة الامتزاز من المحاليل السائلة.

٧-٢-٣- الكمون الكيميائي للامتزاز

7.2.3- Chemical Potential of Adsorption

وفقاً لكلٍ من Rusanov, Everett, Butler، فإن التوازن الترموديناميكي للامتزاز في جملة محلول – صلب يمكن أن يوصف بطريق اختياري. ويمكن أن تكتب عبارة طاقة هلمهولتز الحرة للطبقة السطحية عند ثبات درجة الحرارة على الشكل:

$$df^{\sigma} = \gamma dA + \Sigma \mu_i dn_i \qquad (27)$$

حيث:

γ التوتر السطحي البيني محلول – صلب، و A مساحة سطح الماز.

وبمفاضلة العلاقة (27) بالنسبة لـ n_i نجد:

$$(\partial f^{\sigma}/\partial n_i)_{T,A,\, nj,vs} = \gamma.(\partial A/\partial n_i)_{T,\, \gamma,\, nj,vs} + \mu_i \qquad (28)$$

ونعلم أن:

$$\mu_i^s = (\partial f^{\sigma}/\partial n_i)_{T,A,\, nj,vs} \qquad (29)$$

وباعتبار أن:

$$a_i = (\partial A/\partial n_i)_{T,\ \gamma,\ nj,vs} \qquad (30)$$

وبتعويض كل من (29, 30) في (28) نجد أن:

$$\mu_i^s = \gamma.\ a_i + \mu_i$$

أو:

$$\mu_i = \mu_i^s - \gamma.\ a_i \qquad (31)$$

ومن جهة أخرى فإنه من المعلوم أن:

$$\mu_i^s = \mu_i^{\theta,s} + RT\ell nX_i^s f_i^s \qquad (32)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\theta} + RT\ell nX_i f_i \qquad (33)$$

وبتعويض المعادلتين (32, 33) في (31) نجد أن:

$$\mu_i^{\theta,s} + RT\ell nX_i^s f_i^s - \gamma.\ a_i = \mu_i^{\theta} + RT\ell nX_i f_i \qquad (34)$$

وإذا افترضنا أن المكونات النقية للمحلول الثنائي تكون جملة المرجع، فإننا نكتب علاقة مشابهة:

$$\mu_i^{0,s} + RT\ell nX_i^s f_i^s - \gamma^0.\ a_i = \mu_i^0 + RT\ell nX_i f_i \qquad (35)$$

وهكذا نستطيع أن نكتب توازن الامتزاز لكل مكون من المكونين على النحو التالي:

$$\mu_1^{\theta,s} + RT\ell nX_1^s f_1^s + (\gamma - \gamma_1^0)\ a_1 = \mu_1^{\theta} + RT\ell nX_1 f_1 \qquad (36)$$

$$\mu_2^{\theta,s} + RT\ell nX_2^s f_2^s + (\gamma - \gamma_2^0)\ a_2 = \mu_2^{\theta} + RT\ell nX_2 f_2 \qquad (37)$$

حيث:

γ_1^0 و γ_2^0 التوتران السطحيّان بين السطحين البينيين للأطوار لدى:

المكون النقي -1/الماز والمكون النقي -2 / الماز.

وبافتراض أن الكمونين الكيميائيين للمادتين النقيتين -1 و -2 متساويان في طبقة السطح وفي الطور العام، أي:

$$\mu_1^{\theta,s} = \mu_1^{\theta}$$

$$\mu_2^{\theta,s} = \mu_2^{\theta}$$

وبإجراء تحوير في العلاقتين (36 ,37) كما في المعادلتين (14 ,15) نستطيع أن نكتب العلاقة (36) على الشكل:

$$RT\ell n(X_1^s f_1^s / X_1 f_1) = (\gamma_1^0 - \gamma)\, a_1 \qquad (38)$$

ومنه:

$$(X_1^s f_1^s / X_1 f_1) = \exp(\gamma_1^0 - \gamma)\, a_1 / RT \qquad (39)$$

وكذلك الأمر بالنسبة للعلاقة (37):

$$RT\ell n(X_2^s f_2^s / X_2 f_2) = (\gamma_2^0 - \gamma)\, a_2 \qquad (40)$$

ومنه:

$$(X_2^s f_2^s / X_2 f_2) = \exp(\gamma_2^0 - \gamma)\, a_2 / RT \qquad (41)$$

وبتقسم العلاقة (39) على (41) نجد أن:

$$(X_1^s.X_2/X_1X_2^s).(f_1^s.f_2/f_1.f_2^s)\ \ xp\{(1/RT)[(\gamma_1^0 - \gamma)a_1 - (\gamma_2^0 - \gamma)a_2]\} \qquad (42)$$

وبالتالي يكون لدينا:

$$(X_1^s.X_2/X_1X_2^s) = f_1.f_2^s/f_1^s.f_2).\exp\{(1/RT)[\ (\gamma_1^0 - \gamma)a_1 - (\gamma_2^0 - \gamma)a_2]\} \qquad (43)$$

وبتعويض كلٍ من (18, 17) في (41) نجد:

$$\alpha = C.\exp\{(1/RT)[\ (\gamma_1^0 - \gamma)\, a_1 - (\gamma_2^0 - \gamma)\, a_2]\} \qquad (44)$$

وباعتبار أن: $a_1 = a_2 = a$

تصبح العلاقة (42) على النحو:

$$(\alpha/C) = \exp\{(1/RT)[(\gamma_1^0 - \gamma_2^0)\, a]\} \qquad (45)$$

وبتعويض العلاقة (21) في (43) نجد أخيراً أن:

$$K = \exp\{(1/RT)[(\gamma_1^0 - \gamma_2^0)\, a]\} \qquad (46)$$

إذا قارنا الآن الجانب الأيسر من المعادلات (37, 36, 13, 12) نجد أن صيغ الكمونات الكيميائية للطبقة السطحية تكون مختلفة من أجل وصفين ترموديناميكيين لتوازن الامتزاز. وبتقريب أولي، عندما تكون المادة النقية i هي جملة المرجع، فإننا نكتب:

$$\mu_i^s = \mu_i^{0,s} + RT\ell nX_i^s f_i^{s,*} \qquad (47)$$

وفي اعتبارات Butler وآخرين نجد:

$$\mu_i^s = \mu_i^{0,s} + RT\ell nX_i^s f_i^s - (\gamma - \gamma_i^0) \qquad (48)$$

بعد ذلك نستطيع أن نشتق العلاقة التالية بين معاملات الفعالية للمادة i في طبقة السطح المستخدمة في الوصفين الترموديناميكيين لتوازن الامتزاز:

$$f_i^{s,*} = f_i^s .\exp\{(1/RT)[(\gamma - \gamma_i^0)\, a_i]\} \qquad (49)$$

ونظراً لأن: $\gamma \neq \gamma_i^0$

فإن: $f_i^{s,*} \neq 1$ في الجملة المثالية.

ومن ناحية أخرى فإنه ليس من الممكن قياس γ و γ_i^0.

ويبدو أن استخدام الوصف الترموديناميكي الأول لتوازن الامتزاز يبرر لدى دراسة بعض مسائل الامتزاز. وفي حال الامتزاز من محلول غير مثالي، فإن قيمة C تتغير مع الكسر المولي X_1، ونتيجة لذلك فإن α تتغير أيضاً مع X_1؛ ومن أجل كل قيمة لـ α، عندما: $X_1 \rightarrow 0$ (بداية متساوي الامتزاز من أجل التركيز 1).

وهناك $[1+(\alpha-1)]$ قيمة، عندما: $X_1 \rightarrow 1$ وبالتالي يكون لدينا من العلاقة (17)

$$X_2 = X_2^S = 1 \rightarrow X_1^S = \alpha.X_1 \qquad (50)$$

وعندما يكون: $X_1 = 1$ (نهاية متساوي الامتزاز) ، وبالتالي فإن:

$$X_1 = X_1^S \rightarrow X_2^S = (1/\alpha).X_2 \qquad (51)$$

وهذا يعني أن طبقة السطح تتألف من المكون النقي 1.

لندرس الآن تأثير مقدار C و K في قيمة α. فإذا امتز المكون 1 بقوة، أي عندما يكون الفرق $(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^{\theta})$ كبيراً جداً، أي:

$$(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^{\theta}) >> 1$$

وأكبر من الجداء RT ، أي:

$$(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^{\theta}) >> RT$$

فيكون بالتالي: $K >> 1$

وفي هذه الحال يكون لدينا أيضاً: $\alpha >> 1$

إن الإنحرافات الطفيفة لقيمة C عن الواحد لا يمكنها أن تؤثر بشكلٍ ملحوظ (ذي بال)؛ أي أن: $\alpha >> 1$ من أجل جميع قيم X_1.

ويكون من أجل متساوي الامتزاز الحراري: $\alpha - 1 \approx \alpha$

وهكذا يمكننا أن نكتب انطلاقاً من العلاقة (17) بعد الأخذ بالحسبان أن:

$$\alpha = X_1^s(1-X_1) / X_1(1-X_1^s) \qquad (52)$$

$$X_1^s = \alpha X_1 / [1 + (\alpha - 1) X_1] \qquad (53)$$

بحيث:

$$X_2^s = 1 - X_1^s \quad , \quad X_2 = 1 - X_1$$

وباعتبار أن: $(\alpha - 1) \approx 1$

فإننا نكتب:

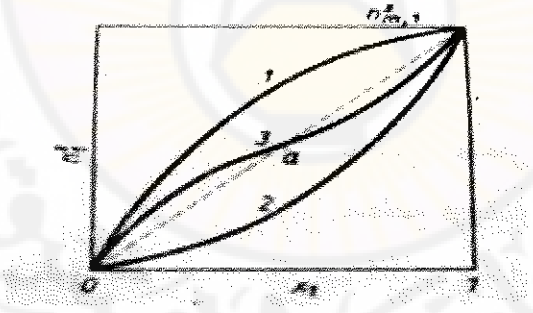
$$X_1^s \approx \alpha X_1 / (1 + \alpha X_1) \qquad (54)$$

تكون المعادلة الأخيرة (51) مشابهة لمعادلة لانغموير.

إذا كان: $\alpha >> 1$

وبالتالي فإنه من أجل قيم صغيرة لـ X_1 يكون: $\alpha X_1 >> 1$

ويكون عندئذ X_1^s قريباً من الواحد فوق مجال واسع من التركيز. ويُمثل هذا في الشكل-١ من خلال المنحني-1، الذي يبيّن أن المكوّن1 يتراكم في محلول السطح.



الشكل-1- متساويات الامتزاز الإفرادية من محلول ثنائي:

1- امتزاز موجب للمكون-1 فوق كامل مجال التركيز.

2- امتزاز سالب للمكون-1 فوق كامل التركيز.

3- امتزاز محدود لكلا مكوني المحلول، وتمثل a نقطة الامتزاز الإيزوتروبي.

إذا كان: $K << 1$

فإنه يكون لدينا من أجل انحرافات صغيرة لـ C عن الواحد: $\alpha << 1$ وذلك من أجل جميع قيم X_1. وفي تلك الحالة يكون لدينا في المعادلة (24): $(\alpha - 1) \approx -1$ ، وهكذا فإنه من أجل قيم صغيرة لـ X_1 نحصل على:

$$X_1^s \approx \alpha X_1 / (1 - X_1) \qquad (55)$$

وهذا يعني أن الكسر المولي X_1^s في محلول السطح يبقى صغيراً فوق مجال واسع من X_1. وعندما $X_1 \rightarrow 1$ فإن قيمة X_1^s تبدأ بالإزدياد بسرعة، كما هو ممثل بالمنحني-2 من الشكل-١.

وإذا كان: $K \approx 1$، أي عندما لا تختلف امتزازيات مكوني المحلول الثنائي بشكلٍ واضح عن بعضها بعضاً ؛ فإن قيمة α تكون مؤثرة في كلٍ من اللاتجانسية السطحية (K تتغير مع تزايد X_1^s و X_1) وانحراف محلول السطح والمحلول العام عن المثالية، أي انحراف قيمة C عن الواحد. وفي مثل هذه الحالات تكون قيمة α أكبر من الواحد من أجل قيم صغيرة لـ X_1، وأصغر من الواحد من أجل قيم أكبر لـ X_1(أحياناً يكون العكس ممكناً أو صحيحاً).

ويغيّر الفرق $(\alpha - 1)$ إشارته مع تزايد X_1 ، وهذا موضح بالمنحني-3 من الشكل-١ الذي يقطع المستقيم: $X_1^s = X_1$. وعند نقطة التقاطع a يتساوى تركيب محلول السطح مع تركيب المحلول العام. لقد دعيت هذه الظاهرة من قبل Schay بنقطة تساوي الامتزاز -Adsorption Azeotropy.

تمثل المنحنيات 1, 2, 3 في الشكل-١ جميع الأنماط الممكنة لمتساويات الامتزاز الحرارية من أجل محلول ثنائي.

٧-٢-٤- نماذج أخرى لمتساويات الامتزاز الإفرادية

7.2.4- Other Models of Individual Adsorption Isothermes

ومن الضروري التأكيد على أننا ندرس هنا المقدار الكلي للمادة المعطاة (معبراً عنها بمفهوم الكسر المولي) في طبقة السطح؛ و X^s هو مقدار يساوي على الأغلب إلى تغطية السطح θ (في حال الامتزاز أحادي الطبقة).

إذا رمزنا عند التوازن بـ n_1^s و n_2^s لأعداد المولات للمكونين في محلول السطح بالنسبة إلى 1 g من الماز، فإننا نستطيع أن نكتب:

$$n_i^{\sigma(n)} = n_1^s - (n_1^s + n_2^s).X_1 \qquad (56)$$

(لقد مرّ معنا اشتقاق هذه المعادلة في بداية هذا الفصل، وهي العلاقة (1)).

إذا رمزنا الآن بـ n^s_{m1} و n^s_{m2} للعدد الأعظمي لمولات المكونين اللذين يمكن أن يُمثلا في طبقة السطح بالنسبة إلى 1 g من الماز، فإننا نستطيع أن نكتب:

$$(n_1^s / n^s_{m1}) + (n_2^s / n^s_{m2}) = 1 \qquad (57)$$

وبالتالي نكتب:

$$n_2^s = n^s_{m2} [1 - (n_1^s / n^s_{m1})]$$

أو:

$$n_2^s = n^s_{m2} - (n^s_{m2} / n^s_{m1})\, n_1^s \qquad (58)$$

وباعتبار أن:

$$\beta = n^s_{m2} / n^s_{m1} \qquad (59)$$

وبتعويض (59) في (58) نجد:

$$n_2^s = n^s_{m2} - \beta\, n_1^s \qquad (60)$$

يمثل β معامل الانزياح السطحي للمكونين 1 و 2 ونستطيع أن نكتب أيضاً أن:

$$\beta = \omega_{m1} / \omega_{m2} \qquad (61)$$

حيث:

ω_{m1} و ω_{m2} المساحتان من سطح الماز المشغولتان بطبقة الامتزاز من قبل جزيئات مكوني المحلول.

ومن جهة أخرى نجد من تعريف الكسر المولي:

$$X_1^s = n_1^s / (n_1^s + n_2^s) \qquad (62)$$

أنه إذا عوضنا عبارة n_2^s من المعادلة (60) في (62) وأدخلنا العبارة الناتجة المستحصلة من أجل X_1^s في المعادلة (24) وبحل المعادلة الأخيرة بالنسبة لـ n_1^s، فإننا نحصل على متساوي الامتزاز الحراري للمحلول الثنائي.

وانطلاقاً من العلاقة (62) (وبعد تعويض قيمة n_2^s من المعادلة (60) في المعادلة (62)) نجد أن:

$$X_1^s = n_1^s/[n_1^s + (n^s_{m2} - \beta\, n_1^s)] = n_1^s/[n^s_{m2} + (1-\beta)\, n_1^s] \qquad (63)$$

وبمساواة (63) مع (24) نجد:

$$X_1^s = n_1^s/[n^s_{m2} + (1-\beta)\, n_1^s] = \alpha.X_1 / [1+ (\alpha - 1)\, X_1]$$

ومنه:

$$n_1^s[1+ (\alpha - 1)\, X_1] = \alpha.X_1[n^s_{m2} + (1-\beta)\, n_1^s]$$

أو:

$$n_1^s\, [1+ (\alpha\beta - 1)\, X_1] = n^s_{m2}.\ \alpha.X_1$$

وبالتالي فإن:

$$n_1^s = n^s_{m2}.\ \alpha.X_1/ [1+ (\alpha.\beta - 1)\, X_1] \qquad (64)$$

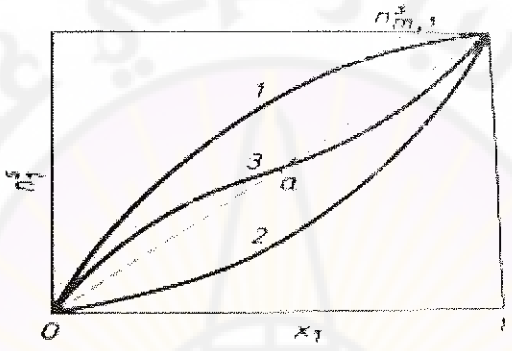
ولكن:

$$n^s_{m2} = \beta . n^s_{m1} \qquad (65)$$

وبتعويض (65) في (64) يكون لدينا أخيراً:

$$n_1^s = n^s_{m1} . \alpha.\beta.X_1 / [1+ (\alpha.\beta - 1) X_1] \qquad (66)$$

ويوضح الشكل-٢ متساوي الامتزاز الموصوف بالعلاقة (66).



الشكل-2- متساويات الامتزاز الإفرادية من محلول ثنائي:

1- امتزاز موجب للمكون 1- فوق كامل مجال التركيز.

2- امتزاز سالب للمكون 1- فوق كامل مجال التركيز.

3- امتزاز محدود لكلا مكوني المحلول؛ a هي نقطة الامتزاز الإيزوتروبي.

ويشار عادة إلى أعداد المولات n_1^s و n_2^s لمكوني المحلول في طبقة السطح بالنسبة إلى 1 g ماز كامتزازهما الحقيقي أو الإفرادي.

وبكتابة المعادلة (56) بالشكل:

$$n_1^\sigma = n_1^s(1- X_1) - n_2^s X_1 \qquad (67)$$

والآن بتعويض (60) في (67) نجد:

$$n_1^{\sigma} = n_1^{s}(1 - X_1) - (n^{s}_{m2} - \beta.n_1^{s})\, X_1 \qquad (68)$$

أو:

$$n_1^{\sigma} = n_1^{s}[(1 - X_1) + \beta.X_1] \; - n^{s}_{m1}.\beta.X_1 \qquad (69)$$

وبتعويض (66) في (69) نجد:

$$n_1^{\sigma} = \{n^{s}_{m1}.\alpha.\beta.X_1/[1+(\alpha.\beta-1)\,X_1]\}[(1-X_1)+\beta.X_1] - n^{s}_{m1}.\beta.X_1 \qquad (70)$$

أو:

$$n_1^{\sigma} = n^{s}_{m1}.\beta\,(\alpha-1)\,X_1.\,(1-X_1) \,/\, [1+(\alpha.\beta-1)\,X_1] \qquad (71)$$

وإذا عرفنا الآن المقدار:

$$\alpha^{s}_{m1} = n^{s}_{m1} \,/\, S \qquad (72)$$

فإننا نجد بتعويض (72) في (71) أن:

$$\Gamma_1^{\sigma} = \alpha^{s}_{m1}.\beta.\,(\alpha-1).X_1\;(1-X_1) \,/\, [1+(\beta.\alpha-1)\,X_1] \qquad (73)$$

إن: $\Gamma_1^{\sigma} = 0$ من أجل أي قيمة لـ α عندما: $X_1 = 0$ أو $X_1 = 1$ ؛ كذلك يكون الأمر صحيحاً من أجل n_1^{σ}.

وإذا كان: $\alpha = 1$

فإنه من أجل أي قيمة لـ X_1 يكون لدينا: $n_1^{\sigma(n)} = 0 \;,\; \Gamma_1^{(n)} = 0$

ومن أجل: $\alpha >> 1$

فإن المتساوي الحراري : $\Gamma_1^{(n)} = \varphi$

يرتفع في البداية بسرعة حتى يصل إلى ذروته الحدية ومن ثم يهبط بشكلٍ خطي إلى الصفر.

ونظراً لأنه من أجل قيم أكبر لـ X_1 و $\alpha >> 1$، فإن المعادلة (73) تصبح خطية على النحو:

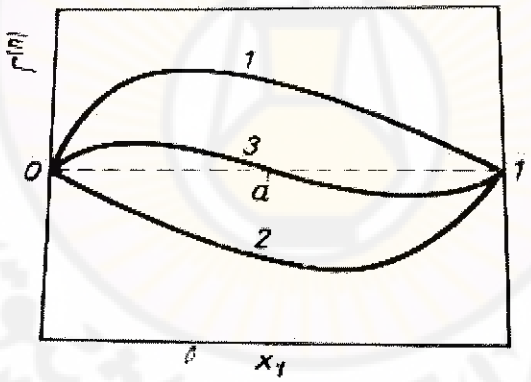
$$\Gamma_1^{(n)} \approx \alpha^s_{m1}.(1- X_1) \qquad (74)$$

وكذلك نجد بشكل مشابه أن :

$$n_1^{\sigma(n)} \approx \alpha^s_{m1}.(1- X_1) \qquad (75)$$

وعندما: $\alpha \approx 1$، فإن شكل متساوي الامتزاز الحراري يتحدد بقيمة وإشارة الفرق $(\alpha-1)$. وهذا يعني انحراف السطح عن التجانسية وانحراف محلول السطح والمحلول العام عن المثالية.

وعندما يغير الفرق $(\alpha - 1)$ إشارته فإن إشارة $\Gamma_1^{(n)}$ تتغير أيضاً؛ وتكون قيمته مساوية للصفر عند نقطة تغير الامتزاز (إيزوتروب الامتزاز). لقد مثلت جميع الحالات لمتساويات فائض الامتزاز السابقة أعلاه في الشكل-٣.



الشكل-3- متساويات فائض الامتزاز لمحلول ثنائي:

1- امتزاز موجب للمكون -1 فوق كامل مجال التركيز.

2- امتزاز سالب للمكون -1 فوق كامل مجال التركيز.

3- امتزاز محدود لكلا مكوني المحلول؛ a هي نقطة الامتزاز الإيزوتروبي.

يتبيّن لنا أنه يمكن تمثيل متساويات الامتزاز الحرارية للمحاليل الثنائية بالمعادلات الثلاث الموافقة (24 و64 و 7 أو 73) وذلك اعتماداً على كيفية التعبير عن الامتزاز.

وتتضمن جميع متساويات الامتزاز الحرارية المقدار α الذي يحدد شكل متساوي الامتزاز: من وجود نهاية حدية أو نهايات حدية متعددة وتموضعها، وكذلك أيضاً نقاط تغير الامتزاز (نقاط إيزوتروب الامتزاز).

ومن عبارة تحديد المقدار:

$$\alpha = C.K \qquad (76)$$

نرى أن امتزاز المكون المعطى من المحلول لا يعتمد على التفاعل الداخلي (التأثير المتبادل) بين جزيئات الممزوز مع الماز (K) ومع محلولي السطح والعام (C).
ونتيجة لذلك فإن الامتزاز من المحلول يكون بشكلٍ عام أصغر بكثير من الامتزاز على السطح البيني صلب /غاز.

والآن إذا ما أخذنا بالحسبان العلاقات (62, 56, 3) وباستخدام $\beta = n^s_{m2}/n^s_{m1}$ ، فإننا نحصل على العبارات التالية، والتي غالباً ما تكون مفيدة في الحسابات.

إنطلاقاً من العلاقة (55) نكتب:

$$n_1{}^{\sigma(n)} = n^s{}_1(1-X_1) - n^s{}_2X_1 \;\rightarrow\; n_1{}^{\sigma(n)} + n^s{}_2X_1 = n^s{}_1(1-X_1) \qquad (77)$$

ومن العلاقة (54) نجد أن:

$$n^s{}_1 = n^s{}_{m1}[1-(n^s{}_2/\,n^s{}_{m2})] \;\rightarrow\; n^s{}_1 = n^s{}_{m1} - n^s{}_2/\beta \qquad (78)$$

وكذلك الأمر:

$$n^s{}_2 = n^s{}_{m2}[1-(n^s{}_1/\,n^s{}_{m1})] \;\rightarrow\; n^s{}_1 = n^s{}_{m2} - \beta\, n^s{}_1 \qquad (79)$$

ونحصل على عدد المولات n^s_1 في الطبقة السطحية بتعويض (78) في (76):

$$n_1^{\sigma(n)} + (n^s_{m2} - \beta.n^s_1). X_1 = n^s_1(1- X_1) \qquad (80)$$

أو :

$$n^s_1= [\beta.n^s_{m1}X_1 + n_1^{\sigma(n)}] / [1+ (\beta -1)X_1] \qquad (81)$$

ونحصل على عدد المولات n^s_2 في الطبقة السطحية بتعويض (77) في (76):

$$n_1^{\sigma(n)} + n^s_2.X_1 = (n^s_{m1} - n^s_2/\beta)(1- X_1) \qquad (82)'$$

أو :

$$n^s_2. [(1- X_1) + \beta.X_1] = \beta n^s_{m1}(1- X_1) - \beta.n_1^{\sigma(n)} \qquad (82)$$

وبالتالي فإن:

$$n^s_2 = [\beta n^s_{m1}(1 - X_1) - \beta n_1^{\sigma(n)}] / [1+ (\beta -1).X_1] \qquad (83)$$

أو :

$$n^s_2 = [\beta.n^s_{m1}X_2 - \beta.n_1^{\sigma(n)}] / [1+ (\beta -1)X_1] \qquad (84)$$

وبأخذ المجموع:

$$n^s = n^s_1+ n^s_2 \qquad (85)$$

نجد أن:

$$n^s = [\beta n^s_{m1}X_1 + n_1^{\sigma(n)} + \beta n^s_{m1}X_2 - \beta\, n_1^{\sigma(n)}]/[1+ (\beta-1)X_1] \qquad (86)'$$

أو :

$$n^s = [\beta.n^s_{m1} - (\beta -1).n_1^{\sigma(n)}] / [1+ (\beta -1).X_1] \qquad (86)$$

ونجد عبارة ال كسر المولي X^s_1 في الطبقة السطحية من العلاقتين (86) و (81):

$$X^s_1 = (n^s_1/ n^s) = [\beta n^s_{m1}X_1 + n_1^{\sigma(n)}] / [\beta n^s_{m1} - (\beta -1)n_1^{\sigma(n)}] \qquad (87)$$

وكذلك نجد الكسر المولي X^s_2 في الطبقة السطحية من العلاقتين (86) و (84):

$$X^s_2 = (n^s_2/ n^s) = [\beta.n^s_{m1}.X_2 - \beta.n_1{}^{\sigma(n)}] / [\beta.n^s_{m1} - (\beta-1).n_1{}^{\sigma(n)}] \quad (88)$$

ومن العلاقتين الأخيرتين (80) و (81) نجد أن المجموع:

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (89)$$

يتحقق كما يلي:

$$X_1 + X_2=[(\beta.n^s_{m1}X_1 + n_1{}^{\sigma(n)}) + (\beta n^s_{m1}X_2 - \beta.n_1{}^{\sigma(n)})] / [\beta n^s_{m1} - (\beta-1)n_1{}^{\sigma(n)}]$$

$$X_1 + X_2 = [\beta.n^s_{m1} - (\beta-1).n_1{}^{\sigma(n)}] / [\beta.n^s_{m1} - (\beta-1).n_1{}^{\sigma(n)}] = 1 \quad (90)$$

وأخيراً يمكن إيجاد عبارة المقدار α المعرّف بالعلاقة (17) بضرب العلاقة (80) بـ X_2 وتقسيم الناتج على العلاقة (81) بعد ضربها بـ X_1 وذلك على النحو التالي:

$$X_1{}^s.X_2 = [\beta.n^s_{m1}.X_1.X_2 + X_2.n_1{}^{\sigma(n)}] / [\beta.n^s_{m1} - (\beta-1).n_1{}^{\sigma(n)}] \quad (91)$$

و:

$$X_2{}^s.X_1 = [\beta.n^s_{m1}.X_2.X_1 - \beta.X_1.n_1{}^{\sigma(n)}] / [\beta.n^s_{m1} - (\beta-1).n_1{}^{\sigma(n)}] \quad (92)$$

ومن ثمّ فإن:

$$\alpha = X_1{}^s.X_2 / X_2{}^s.X_1$$

$$\alpha = [\beta n^s_{m1}X_1\, X_2 + X_2\, n_1{}^{\sigma(n)}]/[\beta n^s_{m1}X_2\, X_1 - \beta.X_1 n_1{}^{\sigma(n)}] \quad (93)$$

أو :

$$\alpha = [(\beta.n^s_{m1}.X_1 + X_2.\, n_1{}^{\sigma(n)}).X_2]/[(\beta.n^s_{m1}.X_2 - \beta.X_1.n_1{}^{\sigma(n)}).X_1] \quad (94)$$

أو:

$$\alpha =(\beta.n^s_{m1}.X_1+X_2.n_1{}^{\sigma(n)}).(1-X_1)]/[(\beta.n^s_{m1}.X_2-\beta.X_1.n_1{}^{\sigma(n)}).X_1] \quad (95)$$

٧-٣- تصنيف متساويات الامتزاز

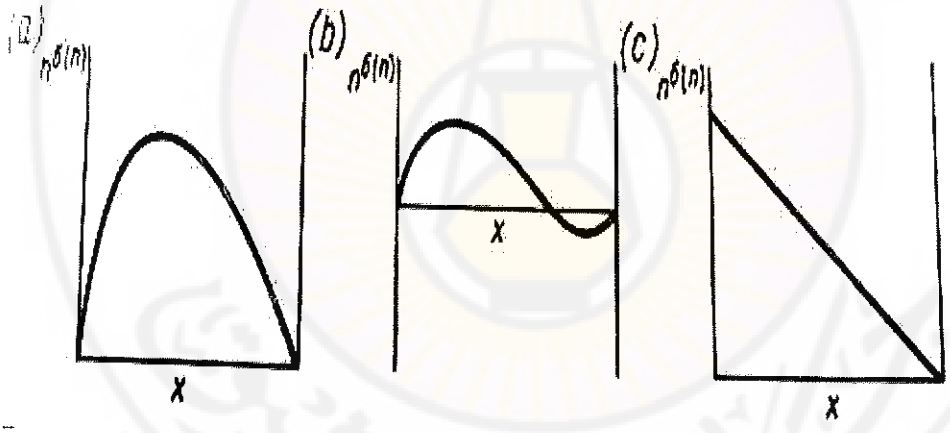
7.3- Classification of Adsorption Isotherms

٧-٣-١- تصنيف أوستفالد - إيزاغوير لمتساويات الامتزاز

7.3.1- Ostwald- Izaguirre's Classification of Adsorption Isotherms

من المفيد تصنيف متساويات فائض الامتزاز الحرارية. وقد قدّم العالمان الألمانيان Ostwald و Izaguirre أول تصنيف لها والموضح بالشكل-٤.

إن النموذجين الأولين من متساويات الامتزاز مألوفان نوعاً ما، وسيناقشان لاحقاً. أما متساويات الامتزاز الخطية والموافقة للحالة التي يستخدم فيها مناخل جزيئية كمازات، أي عندما يُمتز أو يحتجز فيها مكون واحد للمحلول.



الشكل-4- تصنيف متساويات الامتزاز من أجل محاليل ثنائية:

(a) متساوي الامتزاز ذي الشكل -U الذي يحتوي على جزء واحد.

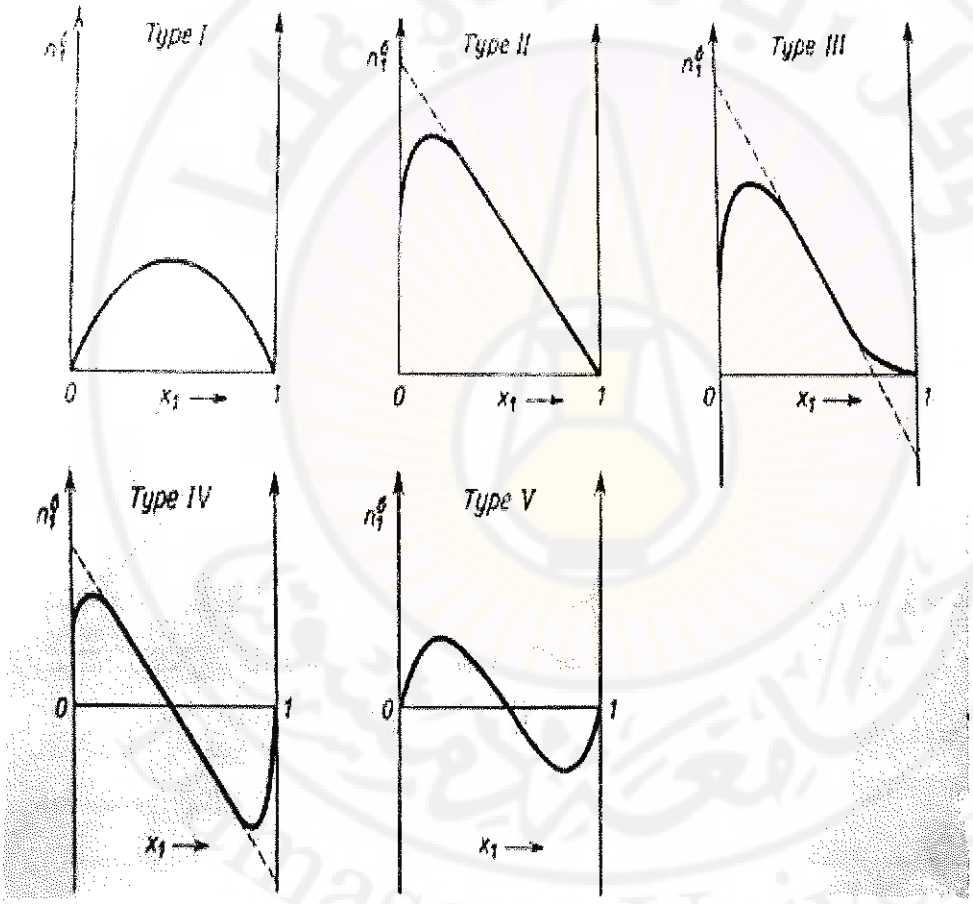
(b) متساوي الامتزاز ذي الشكل -S الذي يحتوي على جزأين: أحدهما للامتزاز الموجب والآخر للامتزاز السالب.

(c) متساوي امتزاز خطي. وفقاً لـ أوستفالد - إزاغويري.

٧-٣-٢- تصنيف شوي - نوج لمتساويات الامتزاز

7.3.2 - Schay - Nagy' s Classification of Adsorption Isotherms

ولقد قدِّم في عام ١٩٦٠ تصنيف أكثر تفصيلاً للنمطين الأولين لمتساويات فائض السطح من أجل الامتزاز من محلول ثنائي من قبل العالمين الهنغاريين Schay و Nagy، انظر الشكل-٥.



الشكل-5- تصنيف متساويات الامتزاز الحرارية من أجل محاليل ثنائية وفقاً إلى شوي و

وكما يتبيّن من الشكل–٥ فإنه يوجد خمسة أنماط رئيسة لمتساويات الامتزاز.

النمط الأول: ينتج لدى سلوك ترموديناميكي مثالي لطوري الحجم والسطح. ويأخذ فيه عامل الفصل (الذي يمثل في هذه الحالة ثابت التوازن الترموديناميكي) قيمة صغيرة، ويُمثل بيانياً بمنحنٍ متناظر بالنسبة للنقطة: $X = 0.5$.

النمط الثاني: وينتج لدى سلوك حقيقي لطور الحجم (السائل) ، حيث يُمتز فيه المكون–٢ بشكل مفضل وشديد؛ وذلك قبل أن يصل X_2^{ℓ} إلى القيمة 1.

النمط الثالث: يتميّز عن النمط الثاني بانحراف واضح عن الجزء الخطي للمنحني في منطقة التركيز المرتفع للمكون–٢ في طور السائل. وهذا يشير إلى تغير في الحالة الممزوزة، على سبيل المثال توجه آخر للجزيئات الممزوزة. وبالنسبة لهذا النمط يكون الكسر المولي لطور السطح X_2^{s} ثابتاً من أجل مجال محدد $X_2^{\ell} < 1$.

النمط الرابع: يُشكّل بين قمتين حديتين مجالاً خطياً يكون فيه X_2^{s} ثابتاً. ويُمتز فيه المكون–٢ بشكل مفضل حتى نقطة الأيزوتروب، وبعدها ينقلب الأمر؛ حيث يصبح المكون–١ هو الممتز بشكل مفضل.

النمط الخامس: يدلّ على ذات السلوك الموجود في النمط الرابع، ولكن يُفتقد هنا المجال الخطي بين القمتين الحديتين لمتساوي درجة الامتزاز. ويكون المنحني من حيث الشكل أكثر جيبية.

تتيح لنا متساويات فائض الامتزاز بملاحظة وجود تخمين موضع النهايات الحدية لهذه المتساويات الحرارية. فيمكن، على سبيل المثال، إيجاد موضع النهاية الحدية لفائض الامتزاز $n^{\sigma(n)}$ من الدراسة التحليلية للنهاية الحدية للتابع المحدد بالعلاقة (71).

بافتراض أن المقدارين α و β في هذه المعادلة مستقلان عن الكسر المولي X_1، فإنه يمكننا أن نحصل على الكسر المولي الموافق للنهاية الحدية من المشتق الأول للتابع (71) بعد انعدامه. وبناءً عليه، وإنطلاقاً من العلاقة (71) نجد ما يلي:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^s_{m1}.\beta.(\alpha-1).X_1\,(1-X_1) / [1+(\alpha.\beta-1).X_1] \qquad (96)$$

ولنفترض للتبسيط أن:

$$A = n^s_{m1}.\beta.(\alpha-1) \qquad (97)$$

$$B = \alpha.\beta - 1 \qquad (98)$$

وبالتعويض نجد:

$$n_1^{\sigma(n)} = A.X_1.(1-X_1) / (1+B.X_1) \qquad (99)'$$

أو:

$$n_1^{\sigma(n)} = A.(X_1 - X_1^2) / (1+B.X_1) \qquad (99)$$

وبمفاضلة (99) بالنسبة لـ X_1 نجد:

$$(n_1^{\sigma(n)})' = [A.(1-2X_1)\,(1+B.X_1) - B.A(X_1 - X_2) / (1+B.X_1)^2$$

أو:

$$(n_1^{\sigma(n)})' = [A(B.X_1^2 + 2X_1 - 1) / (1+B.X_1)^2 \qquad (100)$$

وعند النهاية الحدية يجب أن يكون:

$$(n_1^{\sigma(n)})' = 0 \qquad (101)$$

أي أن:

$$[A.(B.X_1^2 + 2X_1 - 1) / (1+B.X_1)^2 = 0 \qquad (102)'$$

وبالتالي فإن:

$$B.X_1^2 + 2X_1 - 1 = 0 \qquad (102)$$

وبحل المعادلة (102) بالنسبة للمتحول X_1 ، باعتبار أن:

$$a = B$$
$$b = 2$$
$$c = -1$$

فإن:

$$\Delta = b^2 - 4ac \rightarrow \quad X_1 = (-b \pm \sqrt{\Delta}) / 2a$$

وبالتالي نجد أن:

$$X_1 = (-1 + \sqrt{1+ B}) / B \qquad (103)$$

وبتعويض (89) في (94) نجد:

$$X_1 = 1 / (\sqrt{\alpha.\beta} + 1) \qquad (104)$$

ومن أجل المواد التي تمتز بقوة، أي:

$$\alpha.\beta >> 1$$

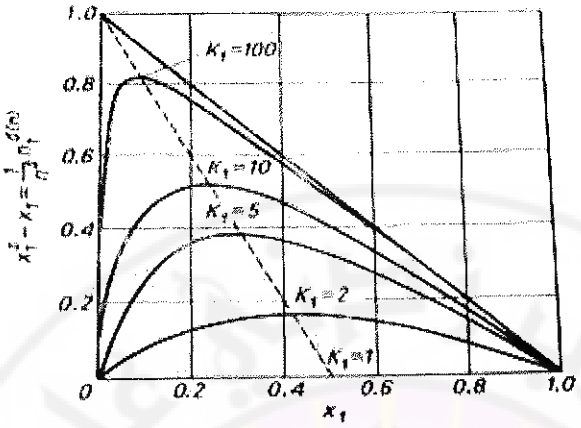
فإننا نستطيع أن نكتب العلاقة (113) على الشكل:

$$X_1 = 1 / \sqrt{\alpha.\beta} \qquad (105)$$

وبتعويض العلاقة (59) في (105) نجد:

$$X_1 = 1 / \sqrt{\alpha.n^s_{m2}/n^s_{m1}} = (n^s_{m1} / \alpha.n^s_{m2})^{1/2} \qquad (106)$$

ونرى من العلاقة (115) أنه مع تزايد α (أي مع تزايد طاقة الامتزاز) وتناقص n^s_{m1} (المرتبط بازدياد حجم الجزيئات الممزوزة للمكون –1)، فإن النهاية الحدية العظمى لمتساوي فائض الامتزاز الحراري تغيّر إشارتها نحو التراكيز التوازنية الأصغر للمحلول العام.



الشكل–6– متساويات فائض الامتزاز من أجل محاليل ثنائية مثالية عند قيم موجبة مختلفة لـ K (وفقاً إلى إفيريت).

ويوضح الشكل–٦ سير منحني متساوي فائض الامتزاز (أي تابعية العلاقة: $X^s_1 - X_1 = (1/n^s).\ n_1^{\sigma(n)}$ إلى X_1 لدى قيم مختلفة وموجبة لـ K).

لقد ناقش شوي ومن بعده إفيريت الامتزز من المحاليل الثنائية النظامية، بافتراض نموذج الشبكة من أجل المحلول، وتشكل امتزاز نظامي أحادي الطبقة. وقد توصل إفيريت إلى المعادلة التالية التي تصف توازن الامتزاز:

$$\ell n(X_1^s.X_2 / X_1X_2^s)=\ell nK + (\ell+m)(\upsilon/RT)(X_2 - X_1) + (\upsilon/RT)(X^s_1-X^s_2) \quad (116)$$

حيث:

K ثابت توازن الامتزاز (المعرّف بالعلاقة (25))، و

ℓ ، m مقادير مرتبطة بالنموذج الشبكي للسائل، و

υ ثابت يعتمد على طاقة التأثير المتبادل بين جزيئات مكوني المحلول.

ويمكن أن تحلّ المعادلة (116) ونحصل على X^s_1 كتابع لـ X_1 من أجل القيم المعطاة لـ K و υ.

فمن أجل الشبكة الفراغية الأكثر ملئاً بإحكام يكون لدينا:

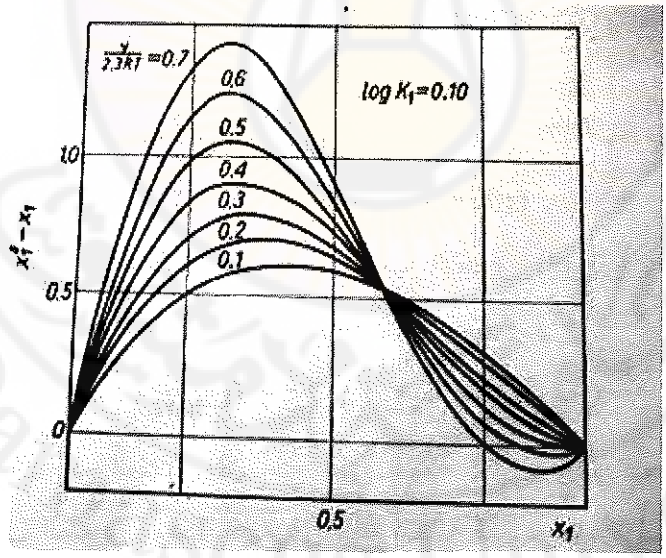
$$\ell = 1/2 \quad ; \quad m = 1/4$$

ولقد رسم التابع:

$$X^s_1 - X_1 = n_1{}^{\sigma(n)} / n^s = f(X_1) \qquad (117)$$

في الشكل–٧ بافتراض أن: K= 0.10 و υ/2.3RT واقعة في المجال (0.1– 0.7).

وقد حسبت من المعادلة (116) من أجل: K = 0.10 و = (υ/2.3RT) 0.1 → 0.7 (وفقاً إلى إيفريت).

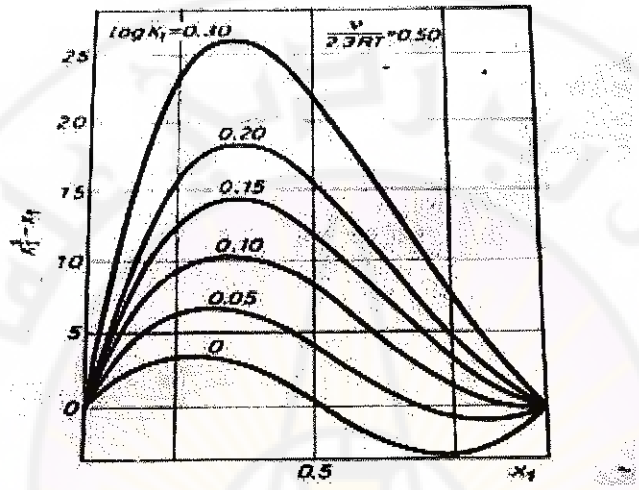


الشكل–7– متساويات فائض الامتزاز من أجل محاليل ثنائية نظامية، (وفقاً إلى إيفريت).

في حين أن الشكل–٨ يمثل البياني للتابع:

$$X^s_1 - X_1 = n_1{}^{\sigma(n)} / n^s = f(X_1)$$

من أجل: $\upsilon/2.3RT = 0.5$ و $\ell nK = 0 \rightarrow 0.3$.



الشكل–8– متساويات فائض الامتزاز من أجل محاليل ثنائية نظامية. (وفق إيفريت).

وقد حسبت من المعادلة (116) من أجل:

$(\upsilon/2.3RT) = 0.5 \rightarrow 0.7$ و $\ell nK = 0 \rightarrow 0.3$.

ومن أجل قيم محددة لـ υ نلحظ نقطة انقلاب الامتزاز (إيزوتروب الامتزاز) في مجالٍ محدد من قيم K:

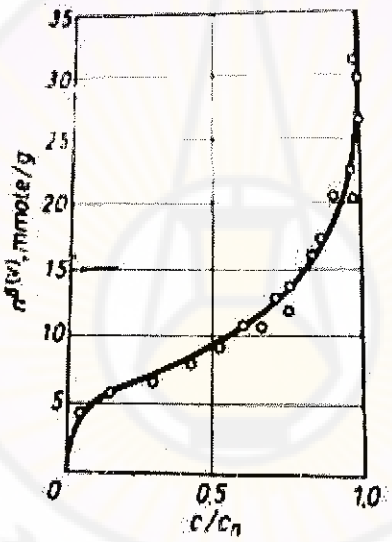
$$- (m\upsilon/RT) \leq \ell nK \leq + (m\upsilon/RT) \qquad (118)$$

وتقتصر قيمة υ في المحلول النظامي على القيمة 2RT، والتي يحدث عندها ما يسمى بالفصل الطوري. وهكذا فإنه في تلك الحالة تتحدد ظاهرة انقلاب الامتزاز للمزائج التي من أجلها لا تبتعد K كثيراً عن قيمة الواحد.

٧-٤- الامتزاز من المحاليل الثنائية لمواد محدودة المتزاج

7.4- Adsorption from Binary Solutions of Substances of Limited Miscibility

غالباً ما تأخذ متساويات الامتزاز الحرارية لمحاليل ثنائية لسوائل محدودة الامتزاج شكل الحرف S كما هوموضح بالشكل-٩، الذي يبيّن المنحني البياني لامتزاز الكحول الميتيلي من مزيجه مع الهبتان على السيليكاجل. ويجب أن نميّز بين هذا النوع من الامتزاز (ذي الشكل S) ومتساويات الامتزاز المستحصلة في حال الامتزاز من مزيج ثنائي ذي امتزاج محدود (ذات الشكل S أيضاً)، انظر الشكل-٩.



الشكل-9- متساوي فائض الامتزاز للميتانول على السيليكاجل من نظامي الهبتان.

ونرى من الشكل-٩ أن الامتزاز يزداد بسرعة عندما يكون حدّ انحلاليته متدنياً (يبيّن محور السينات التركيز النسبي C/C_n أي نسبة التركيز التوازني للمحلول C وتركيز المحلول المشبع C_n) ويتجه مقارباً للخط الموازي لمحور التراتيب (محور الامتزاز).

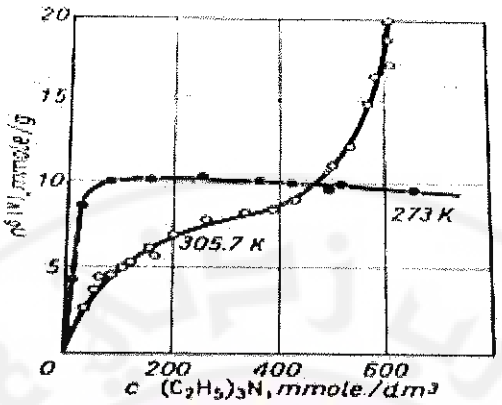
وإنه لمن الصعب جداً تعيين متساوي امتزاز عند تراكيز قريبة من الإشباع. فالإزدياد السريع للامتزاز عند هذه التراكيز يشير إلى أننا نتعامل مع امتزاز متعدد الطبقات.

ولقد بيّنت الدراسات الحديثة نسبياً أن الصعود السريع لمتساوي الامتزاز في مقطعه الأخير يعود إلى الفصل الطوري الذي يبدأ أبكر مما يحدث في الطور العام بسبب تأثير البنية المسامية للماز. وبسبب ذلك فإن هذه العملية تكون مشابهة لعملية للتكاثف الشعري الملاحظة في امتزاز البخار.

ويمكن أن يدرس الامتزاز عند درجات الحرارة التي تتجاوز حرارة الانحلال الحرجة (الأعلى والأخفض)، حيث تصبح انحلالية السائل في المحلول غير محدودة. ويمكن أن يوصف هذاالسلوك (على أساس أعمال Kiselev و Kulichenko) في إطار امتزاز ثلاثي إيتيل الأمين من محاليله المائية.

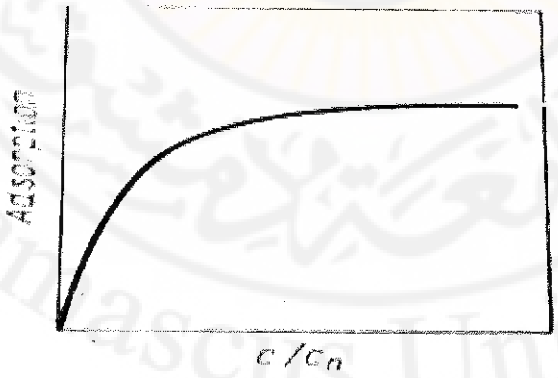
وتبلغ درجة الحرارة الإمتزاجية الأخفض من أجل ثلاثي إيتيل الأمين في الماء 291 K. ويكون متساوي درجة امتزازه من المحلول المائي على الفحم المنشط ذي المسامات الواسعة موضحاً في الشكل-١٠ من أجل درجتي حرارة، الأولى فوق نقطة الإمتزاج وتساوي 305 K، والثانية 273 K أسفل تلك النقطة.

ويوافق شكل متساوي امتزاز ثلاثي إيتيل الأمين أسفل درجة حرارة الامتزاج إلى متساويات امتزاز السوائل المتمازجة كلياً (أي بداية المنحني).



الشكل-10- متساويات فائض الامتزاز لثلاثي إيتيل الأمين على الكربون الفعال ذي المسامات الواسعة من محاليلها المائية في درجتي الحرارة: 305K و 273K، وفقاً إلى كيسيلف و كوليشينكو.

ويوضح الشكل-١١ نمط متساوي الامتزاز الأنموذجي والأكثر شيوعاً من أجل امتزاز المواد الصلبة من المحلول. ولقد وجد وبشكلٍ نادرٍ أن متساوي الامتزاز الحراري للمادة الصلبة من المحلول يسلك بشكلٍ مختلف.



الشكل-11- متساوي الامتزاز النمطي على الجسم الصلب من محلول ثنائي.

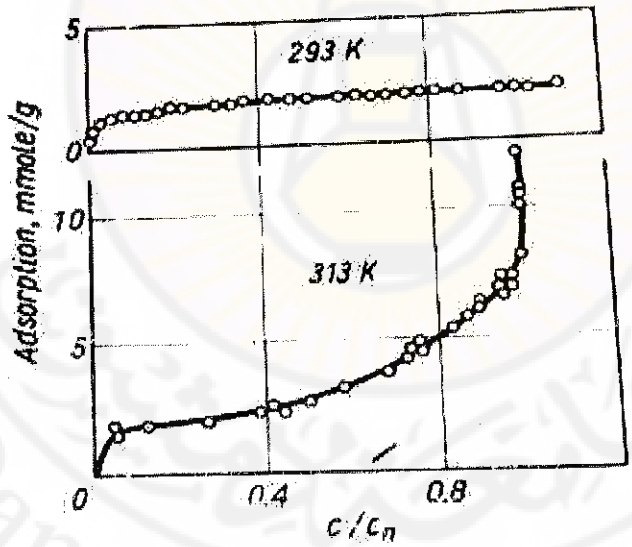
يبدي الجسم الصلب تفاوتاً في حدّ الامتزاز عند درجة حرارة مرتفعة بشكلٍ كاف.

ولذلك فإنه إذا درسنا الامتزاز عند درجتي حرارة أعلى وأخفض من درجة تجمد المادة التي يتم امتزازها فسوف نحصل على متساويي امتزاز:

I- متساوي امتزاز نمطي من أجل امتزاز الصلب من المحلول .

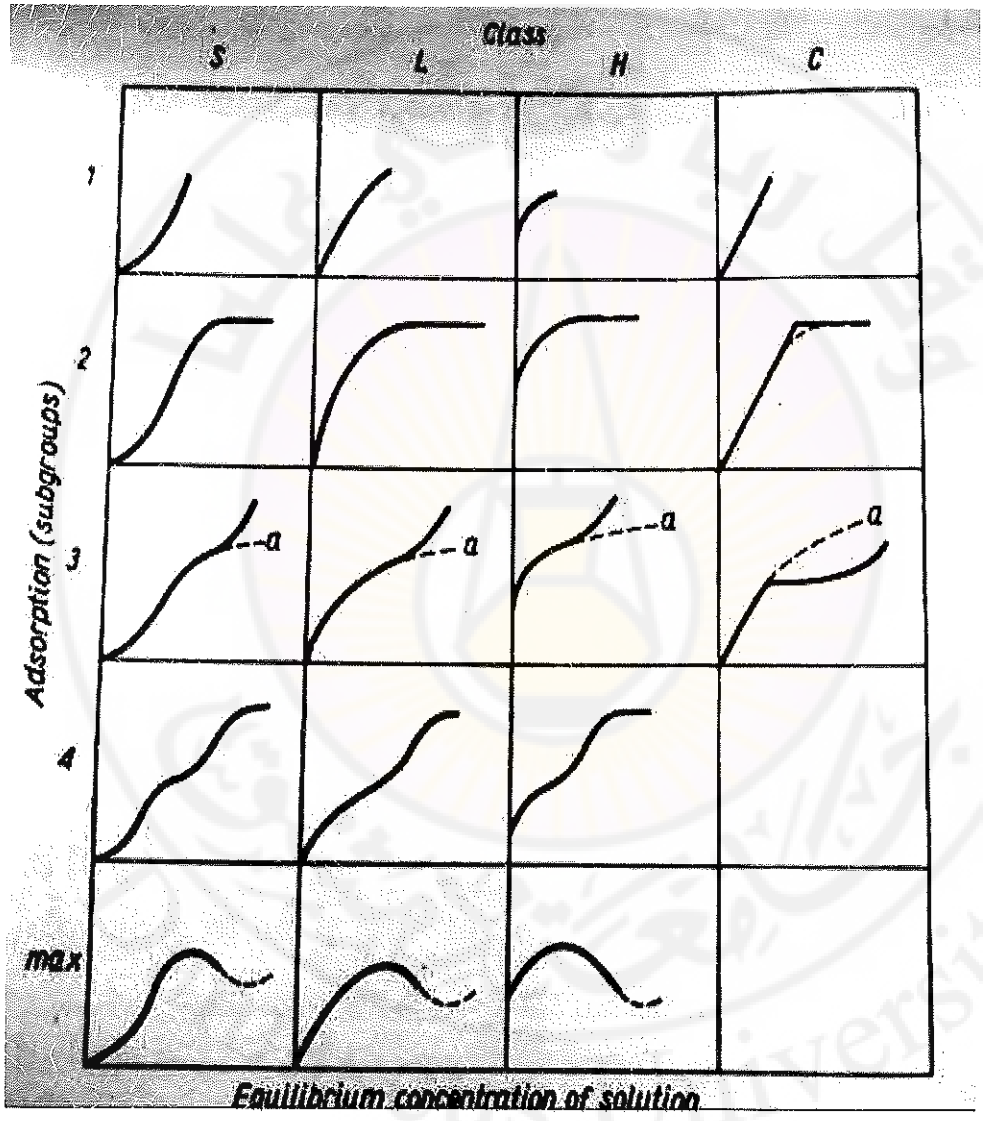
II- متساوي امتزاز على شكل حرف S وهو أنموذجي من أجل امتزاز سائل بانحلالية جزئية .

ويوضح الشكل-١٢ متساويات الامتزاز الحرارية من أجل امتزازالفينول من نظامي الهبتان على السيليكاجل ذي المسامات الواسعة عند درجتي الحرارة 293K و 313K وفق كلٍ من Kiselev و Krasilnikov.



الشكل-12- متساويات فائض امتزاز الفينول من نظامي- الهبتان على السيليكاجل ذي المسامات الواسعة عند درجتي الحرارة (313K , 293)K وفق كلٍ من Kiselev و Krasilnikov.

لقد صنفت متساويات درجة الامتزاز للأجسام المازة الصلبة من المحلول من قبل العالم Giles. وقد تمّ تمييز أربعة أصناف رئيسة لمتساويات الامتزاز الحرارية من ناحية مقاطعها الأولية، (انظر الشكل-١٣).



الشكل-13- تصنيف Giles لمتساويات الامتزاز من المحاليل .

والأصناف الأربعة هي:

الصنفان -S و -L (يوافقان إلى نمط امتزاز لانغمويز)،
والصنف -H (يعبّر عن إلفة عالية للامتزاز)،
والصنف -C (يصف التجزئة الثابتة للمادة بين الطبقة السطحية والطور العام).

ونلاحظ ضمن تلك الأصناف المحددة مجموعات فرعية: 1 و 2 و 3 و 4 والتي تظهر نهايات حدية عند تراكيز عليا لدى شكل متساويات الامتزاز كما هو موضح في الشكل-١٣. ولقد ربط غيليس توجه الجزيئات الممتزة بشكل متساوي الامتزاز. ففي حال متساوي الامتزاز من من الصنف -S تكون جزيئات الممزوز في طبقة السطح عمودية، وربما مائلة قليلاً.

وفي حال متساوي الامتزاز من الصنف -L يكون توجه جزيئات الممزوز على سطح الماز أفقياً (كما في السلاسل المستوية الهيدروكربونية أو الحلقات الأروماتية).

وتوافق متساويات الامتزاز من الصنف -H لامتزاز جزيئات كبيرة جداً كالبوليميرات أو متمازجات منحلة قابلة للامتزاز.
ويمكن في الحالة الأخيرة للامتزاز من الصنف -C أن يحدث امتزاز كيميائي أيضاً.

٧-٥- طرائق قياس الامتزاز من المحلول
7.5- Methods of Measurement of Adsorption from Solution

نستطيع قياس فائض سطح الامتزاز تجريبياً فقط باستخدام إحدى الطريقتين:

- الطريقة السكونية (Static Method) أو
- الطريقة الحركية (Dynamic Method).

ففي الطريقة السكونية نقيس فرق التركيز لأحد الكمونين ، المكون (1) مثلاً، في المحلول الابتدائي وفي المحلول المتوازن مع الماز. وتقوم عملية قياس الامتزاز من المحلول على غمر وزن معلوم من ماز في محاليل مختلفة التركيز في أوعية مغلقة. ويقاس تركيز المحلول فوق الماز عندما يتم استتباب توازن الامتزاز (يستغرق عادة من ساعة إلى بضع عشرات الساعات).

وإذا رمزنا للعدد الكلي لمولات المحلول المستخدم بالقياس بـ n^o (حيث: $n^o = n_1^o + n_2^o$) ولكتلة الماز المستخدم بـ m_a وللكسور المولية للمكون (1) في المحلول الابتدائي وفي محلول الامتزاز بـ X_1^o و X_1^ℓ على التوالي؛ فإنه يكون:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^o . (X_1^o - X_1^\ell) / m_a \qquad (119)$$

وبتقسيم طرفي العلاقة (119) على السطح النوعي للماز S نجد:

$$\Gamma_1^{(n)} = n^o . (X_1^o - X_1^\ell) / S.m_a \qquad (120)$$

حيث:

$$\Gamma_1^{(n)} = n_1^{\sigma(n)}/S \qquad (121)$$

ونستطيع بشكلٍ مشابه قياس فائض الامتزاز بوساطة التركيز المولي للمكون (1) والحجم الكلي للمحلول:

$$n_1^{\sigma(\upsilon)} = V . (C_1^o - C_1^\ell) / m_a \qquad (122)$$

أو :

$$\Gamma_1^{\sigma(\upsilon)} = V . (C_1^o - C_1^\ell) / S.m_a \qquad (123)$$

V حجم المحلول المستخدم ، و

C_1^o ، C_1^ℓ هما التركيزان الموليان (بواحدة المول/الليتر) للمكون (1) في المحلول الابتدائي والمحلول التوازني على الترتيب.

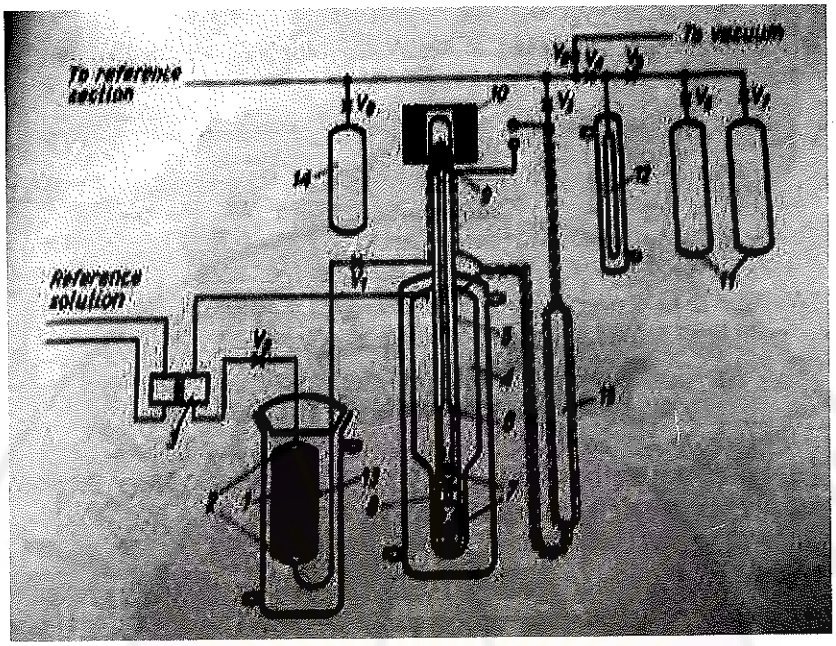
وإذا عُبّر عن عدد المولات n^o بالميلي ليتر والكتلة m_a بالغرام والسطح النوعي S بالمتر المربع لكل غرام، فإن $n_1^{\sigma(n)}$ و $n_1^{\sigma(\upsilon)}$ سوف يعطيان بواحدة mmol/g ويُعطى كلّ من $\Gamma_1^{(n)}$ و $\Gamma_1^{\sigma(\upsilon)}$ بواحدة $mmol/m^2$.

وبطريقة أكثر تعقيداً، يُضخ المحلول في دورة مغلقة عبر عمود يضم حبابة تحوي على الماز حتى الوصول إلى توازن الامتزاز، وبعدما يقاس تركيز المحلول نضيف إليه كمية من المادة الممتزة مقاسة بدقة (باستخدام سحاحة ميكروية)؛ وبذلك نستطيع حساب التركيز الابتدائي الجديد للمحلول، وبعد توازن الامتزاز نقيس تركيز المحلول من جديد. ويوضح الشكل-١٤ مخططاً لجهاز قياس الامتزاز بالطريقة الموصوفة.

يُملأ العمود بكمية معلومة من الماز ويخلى عند درجة حرارة مناسبة حتى الضغط 0.001 mmHg. ويدخل المحلول من الحاوية (4) عبر العمود الحاوي على الماز، وعبر إحدى خلايا التدفق لمقياس التداخل. ثم يمرر محلول من نفس التركيز، والذي يستحصل عليه باستخدام جهاز مشابه ولكن من دون حوض الماز، عبر الخلية الثانية لمقياس التداخل (وفقاً لـ Kurbanbekov).

ويوجد العديد من الطرق الديناميكية (ومنها الكروماتوغرافية) لقياس الامتزاز من المحاليل (أي لتعيين متساويات فائض الامتزاز الحرارية)، كما في حال السطح البيني صلب/غاز.

ويجري هذا عادة بالشكل الآتي: يمرر المحلول ذو التركيز C_1 (أو X_1) عبر عمود الماز ذي الكتلة m. فإذا تمّ امتزاز المكون (1) بقيت كمية أكبر من المكون (2)، ويبقى الأخير موجوداً في الغسالة.

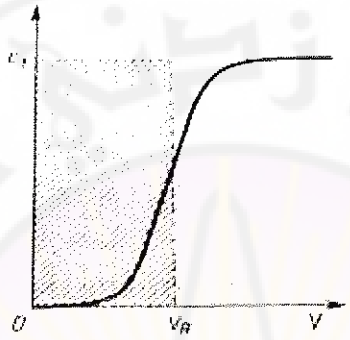


الشكل-14- جهاز قياس الامتزاز من المحلول بالطريقة السكونية: 1- عمود مع حوض الماز، 2- زجاج مسامي، 3- مقياس التداخل مع خلية جريان، 4- حاوية المحلول، 5- مضخة، 6- مكبس، 7- صمام زجاجي، 8- لبوس تفلون عازل، 9- قضيب حديدي مندمج بالزجاج، 10- وشيعة تدير المضخة، 11- أمبولتان لمكوني المحلول، 12- سحاحة لتحديد كمية مكوني المحلول لحجرة القياس، 13- فتح مختوم لملء العمود بالماز، 14- أمبولة فيها محل، 15- صمامات.

وعندما يصل حجم الغسالة إلى قيمة معينة V_R المشار إليها كحجم الاحتفاظ، فإن المكون (1) يصل تركيزه إلى C_1 (أو X_1). وذلك نظراً لانتشار التركيز أمام تركيز المكون (1) في مجرى الماز، والذي يتزايد تركيزه في الغسالة بشكل تدريجي حتى يدرك القيمة C_1 (أو X_1) على الأغلب.

ويمكن في هذه الحالة إيجاد حجم الاحتفاظ V_R من خلال استقراء انسياب المنحني (بتمديده)، انظر الشكل-١٥.

ويُحسب فائض الامتزاز باستخدام الصيغة التالية: (المكافئة لمساحة السطح المظلل في الشكل-١٥).



الشكل-15 تعيين حجم الاحتفاظ V_R بالطريقة التحريكية لقياس امتزاز المحلول.

$$n_1^{\sigma(\upsilon)} = (V_R / m_a) .C_1 \qquad (124)$$

أو:

$$n_1^{\sigma(n)} = (V_R / m_a.V_{m2}) .X_1 \qquad (125)$$

حيث:

V_{m2} الحجم المولي للمكون (2).

ومن معرفة السطح النوعي S نستطيع حساب كلٍ من $\Gamma_1^{\sigma(\upsilon)}$ و $\Gamma_1^{\sigma(n)}$.

هناك طرق ديناميكية أخرى موصوفة في المراجع تتطلب أجهزة أكثر تفصيلاً وتعقيداً سوف لن نتناولها هنا ضمن هذا السياق.

ومن أجل تطوير نظرية للامتزاز من المحلول تكون قادرة على وصف بنية طبقة الامتزاز، يكون من الضروري معرفة المحتوى الكلي لمكونات المحلول في تلك الطبقة؛ وهذا يعني معرفة الامتزازين الإفراديين n_1^s و n_2^s.

ووفقاً لتعريفي المعادلتين (8 , 9) لدى تقدير الامتزاز الإفرادي للمكون المعطى في المحلول، فإنه يكون من الضروري تحديد العدد الكلي لمولات جميع المكونات n^s في الطبقة السطحية والحجم V^s لتلك الطبقة. وإذا عرفنا السطح النوعي S للماز فيكون من الضروري قياس سماكة طبقة الامتزاز.

لقد طوّرت العديد من الطرق من أجل تعيين n^s و V^s، ويستحق بعضها العناية والانتباه بشكلٍ خاص. وقد عيّن Kiselev و Shcherbakova المقدار الكلي للمكون (1) في الطبقة السطحية من أجل 1g من الماز من المعادلة:

$$n_1^{s(\upsilon)} = n_1^{\sigma(\upsilon)} + V^s C_1 \qquad (126)$$

حيث :

V^s حجم الطبقة السطحية من أجل غرام واحد من الماز.

من معرفة السطح النوعي S للماز، نستطيع حساب سماكة الطبقة السطحية من العلاقة التالية:

$$\ell^s = V^s / S \qquad (127)$$

وبذلك تكون كمية المكون (1) لكل وحدة مساحة من سطح الماز:

$$\alpha_1^s = n_1^{s(\upsilon)} / S \qquad (128)$$

وهكذا نجد بتقسيم طرفي العلاقة (107) على S أن:

$$n_1^{s(\upsilon)}/S = n_1^{\sigma(\upsilon)}/S + (V^s/S)\, C_1 \qquad (129)$$

وبتعويض كلٍ من (128, 127, 6) في (129) نجد:

$$\alpha_1^{s} = \Gamma_1^{\sigma(\upsilon)} + \ell^{s}.C_1 \qquad (130)$$

وبالطبع يمكن لقيم $n_1^{s\,(\upsilon)}$ أو α^{s} أن تزداد مع ازدياد C_1 فقط حتى نهاية محددة؛ نظراً لأن متساوي الامتزاز:

$$n_1^{\sigma(\upsilon)} = f(C_1)$$

أو:

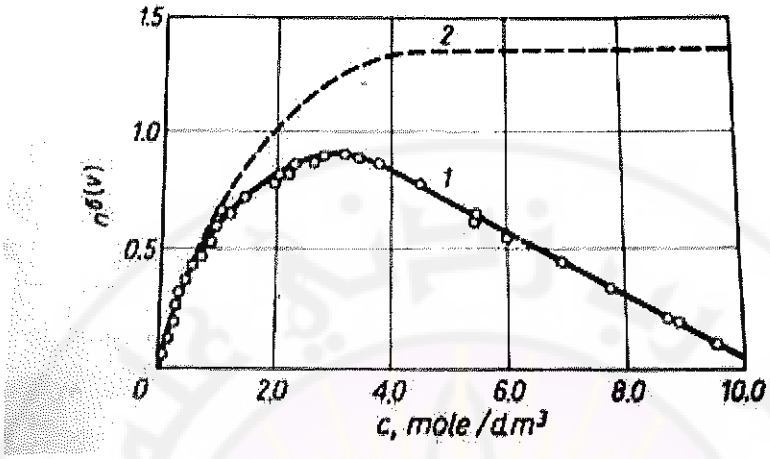
$$\Gamma_1^{\sigma(\upsilon)} = F(C_1)$$

يملك من أجل سوائل متمازجة كلياً نهاية حدية ومن ثم تتناقص بشكل خطي حتى القيمة صفر.

وعندما يُمتز المكون (1) بقوة والمكون (2) بشكلٍ ضعيف فقط ؛ فإن قيم $n_1^{s\,(\upsilon)}$ أو α^{s} تتجه نحو قيمة ثابتة موافقة للملء التام لطبقة الامتزاز بالمكون (1). ويعطي ميل الجزء المتناقص بشكل خطي من متساوي الامتزاز $n_1^{\sigma(\upsilon)}$ أو $\Gamma_1^{\sigma(\upsilon)}$ قيم V^{s} أو ℓ^{s} على النحو:

$$V^{s} = -(\partial n_1^{\sigma(\upsilon)}/\partial C_1)_{nm1s} \qquad (131)$$

ونستطيع أن نحدد من متساويات فائض الامتزاز الحرارية $\partial n^{\sigma(\upsilon)}$ أو $\Gamma_1^{\sigma(\upsilon)}$ قيم V^{s} أو ℓ^{s}، وبالتالي يمكن باستخدام المعادلتين (130, 126) حساب المقدار الكلي لمتساويات الامتزاز الحرارية من أجل المكون الممتز في طبقة السطح ($n_1^{s(\upsilon)}$ أو α^{s}) أي متساويات الامتزاز الإفرادية (العائدة لكل مكون). ويوضح الشكل-١٦ متساوي فائض الامتزاز الحراري للبنزن $n_1^{\sigma(\upsilon)}$ من نظامي الهبتان على نوع من السيليكاجل واسع المسامات، بالإضافة إلى متساوي الامتزاز الإفراردي على الماز نفسه ؛ حيث: $\ell^{s} = 0.375\ nm$



الشكل-16- (1) متساوي فائض الامتزاز، و (2) متساوي الامتزاز الإفرادي للبنزن من نظامي الهبتان على السيليكاجل واسع المسامات؛ وفقاً إلى Kiselev و Eltekov.

تعطى العلاقة بين فائض امتزاز المكون (1) من المحلول ثنائي التكوين والامتزازين الإفراديين n_1^s و n_2^s لمكوني المزيج بالمعادلة (56)، والتي يمكن أن تشتق على النحو الآتي:

إذا كان كلٌ من: n_1 و n_2 ، و n_1^s و n_2^s الأعداد المولية لمكوني المحلول العام ومحلول السطح من أجل غرام واحد من الماز على الترتيب؛ فإننا نستطيع أن نكتب:

$$n^{\ell} = n_1^{\ell} + n_2^{\ell} \qquad (132)$$

و:

$$n^s = n_1^s + n_2^s \qquad (133)$$

ويكون لدينا :

$$n^o = n^{\ell} + n^s \qquad (134)$$

أو :

$$n^{\ell} = n^{o} - n^{s} \qquad (135)$$

ونجد بتعويض (132) في (134) أن :

$$n^{\ell} = n^{o} - (n_1{}^{s} + n_2{}^{s}) \qquad (136)$$

ومن أجل توازن الكتلة في كلا الطورين، نضرب طرفي العلاقة (134) بـ X_1 فيكون:

$$n^{o}\, X_1{}^{o} = n^{\ell}\, X_1{}^{\ell} + n^{s}\, X_1{}^{s} \qquad (137)$$

حيث:

$X_1{}^{o}$ الكسر المولي للمكون (1) في المحلول الابتدائي (قبل الامتزاز) ،

والذي يعرّف:

$$X_1{}^{o} = n_1{}^{o} / (n_1{}^{o} + n_1{}^{o}) \qquad (138)$$

وبشكلٍ مشابه نكتب:

$$X_1{}^{\ell} = n_1{}^{\ell} / (n_1{}^{\ell} + n_1{}^{\ell}) \qquad (139)$$

$$X_1{}^{s} = n_1{}^{s} / (n_1{}^{s} + n_2{}^{s}) \qquad (140)$$

ومع بالأخذ بالحسبان أن: $m_a = 1$

نكتب وفقاً للعلاقة (130):

$$n_1{}^{\sigma(n)} = n^{o}(X_1{}^{o} - X_1{}^{\ell}) \qquad (141)$$

أو :

$$n_1{}^{\sigma(n)} = n^{o}.X_1{}^{o} - n^{o}.X_1{}^{\ell} \qquad (142)$$

وبتعويض (137) في (132):

$$n_1^{\sigma(n)} = n^{\ell}.X_1^{\ell} + n^{s}.X_1^{s} - n^{o}.X_1^{\ell} \qquad (143)$$

وبتعويض (123) في (143):

$$n_1^{\sigma(n)} = n^{\ell}.X_1^{\ell} + n^{s}.X_1^{s} - (n^{\ell} + n^{s})X_1^{\ell} \qquad (144)$$

ومنه:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^{s}.(X_1^{s} - X_1^{\ell}) \qquad (145)$$

وبتعويض (113) في (145):

$$n_1^{\sigma(n)} = n^{s}.X_1^{s} - (n_1^{s} + n_2^{s})\, X_1^{\ell} \qquad (146)$$

وبتعويض (140) في (146):

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^{s} - (n_1^{s} + n_2^{s})\, X_1^{\ell} \qquad (147)$$

أو:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^{s} - n_1^{s}.X_1^{\ell} - n_2^{s}\, X_1^{\ell} \qquad (148)$$

أو:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^{s}(1 - X_1^{\ell}) - n_2^{s}.X_1^{\ell} \qquad (149)$$

وبملاحظة أن: $X_2^{\ell} = 1 - X_1^{\ell}$ ، نجد أخيراً :

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^{s}.X_2^{\ell} - n_2^{s}.X_1^{\ell} \qquad (150)$$

تقود العلاقة (150) بعض الباحثين وعلى رأسهم Kipling لوصف متساويات فائض الامتزاز كمتساويات لمركب الامتزاز.

ولقد افترض Schay و Nagy من أجل القطاع المتناقص لمتساوي الامتزاز أن:

$$n_1^{\sigma(n)} = a - b.X_1^{\ell} \qquad (151)$$

وبمقارنة المعادلتين (147) و (151) نستنتج أن:

$$a = n_1^{s} \qquad (152)$$

$$b = n_1^{s} + n_2^{s} = n^{s} \qquad (153)$$

وبالتالي فإن:

$$b = a + n_2^{s} \qquad (154)$$

وجد كلّ Schay و Nagy أن افتراضهما يكون ساري المفعول من أجل الامتزاز الفيزيائي، عندما تكون أبعاد جزيئات مكوني المحلول متشابهة.

وتمثل الثابتتان a و b في المعادلة (131) المقدارين الأدنيين للمكونين في طبقة الامتزاز؛ إذا افترضنا أن تركيب تلك الطبقة يكون ثابتاً ضمن الجزء الخطي لمتساوي الامتزاز الحراري (عندما يكون خطياً ضمن 0.3 من الكسر المولي) على الرغم من تغيرات تركيب الطور العام. ومهما يكن، فإن هذا لا يكون صحيحاً بالكامل في مفاهيم الترموديناميك.

وتدل المعالجة التحليلية الأولية أن القيمة التجريبية لـ b تكون أصغر من المجموع $(n_1^{s} + n_2^{s})$.

ملاحظة – يفترض وفقاً لشوي ونوج أنه من أجل الجزء الخطي لمتساوي فائض الامتزاز يكون لدينا من المعادلة (151):

$$-(dn_1^{\sigma(n)}/dX_1^{\ell}) = b = n_1^{s} + n_2^{s} = a + n_2^{s} \qquad (155)$$

وبضرب طرفي المعادلة (150) بإشارة سالب نكتب :

$$-n_1^{\sigma(n)} = n_2^{s} X_1^{\ell} - n_1^{s} X_2^{\ell} \qquad (156)$$

وبمفاضلة المعادلة (156) نجد:

$$-(dn_1^{\sigma(n)}/dX_1^{\ell}) = n_1^{s} + n_2^{s} = X_1^{\ell}(dn_2^{s}/dX_1^{\ell}) - X_2^{\ell}(dn_1^{s}/dX_1^{\ell}) \qquad (157)$$

وبافتراض أن:

$$\Delta = X_1^{\ell}(dn_2^{s}/dX_1^{\ell}) - X_2^{\ell}(dn_1^{s}/dX_1^{\ell}) \qquad (158)$$

أو:

$$\Delta = -(dn_1^{s}/dX_1^{\ell})[X_2^{\ell} - X_1^{\ell}(dn_2^{s}/dn_1^{s})] \qquad (159)$$

وباعتبار أن:

$$\beta = dn_1^{s}/dn_2^{s} \qquad (160)$$

نجد بتعويض (160) في (159) أن:

$$\Delta = -(dn_1^{s}/dX_1^{\ell})[X_2^{\ell} - X_1^{\ell}.\beta^{-1}] \qquad (161)$$

لقد افترض شوي ونوج أن:

$$\Delta = 0 \qquad (162)$$

ونجد من المعادلتين (162) و (161):

$$\Delta = -(dn_1^{s}/dX_1^{\ell})[X_2^{\ell} - X_1^{\ell}.\beta^{-1}] = 0 \qquad (163)$$

وبضرب طرفي (163) بـ β يكون لدينا:

$$-(dn_1^{s}/dX_1^{\ell})[X_2^{\ell}.\beta - X_1^{\ell}] = 0 \qquad (164)$$

نستنتج من (164) أن:

$$X_2^{\ell}.\beta - X_1^{\ell} \neq 0 \qquad (165)$$

وبالتالي يكون:

$$dn_1^s/dX_1^\ell = 0 \qquad (166)$$

وكذلك فإن:

$$dn_2^s/dX_1^\ell = 0 \qquad (167)$$

ويكون أيضاً:

$$dX_1^s/dX_1^\ell = 0 \qquad (168)$$

تدلّ المعادلة (168) أنه عندما يتغيّر الكمون الكيميائي لمكونٍ في المحلول، فإن الكمون الكيميائي في طبقة الامتزاز يبقى ثابتاً.

ولقد درست هذه المسألة مطولاً من قبل كلٍ من: Serpinski, Bering, Rusanov، حيث وجدوا أن خطية المقطع المتناقص لمتساوي الامتزاز ترتبط فقط بالدقة التجريبية الضعيفة عند التراكيز المرتفعة للمحلول.

وبالرغم من الاشتراطات أعلاه، فإن طريقة شوي ونوج تقدم نتائج جيدة، وبشكلٍ خاص من أجل متساويات فائض الامتزاز من النمط II.

وهكذا فإنه من أجل: $X = 1$

فإن: $n^{\sigma(n)} = 0$

ويتحقق ذلك عندما يكون: $a = b$

وهكذا نجد من العلاقة (151) أن:

$$n_1^{\sigma(n)} = a - a.X_1^\ell \qquad (169)$$

أو:

$$n_1^{\sigma(n)} = a.(1 - X_1^\ell) \qquad (170)$$

أو:

$$n_1^{\sigma(n)} = a.X_2^\ell \qquad (171)$$

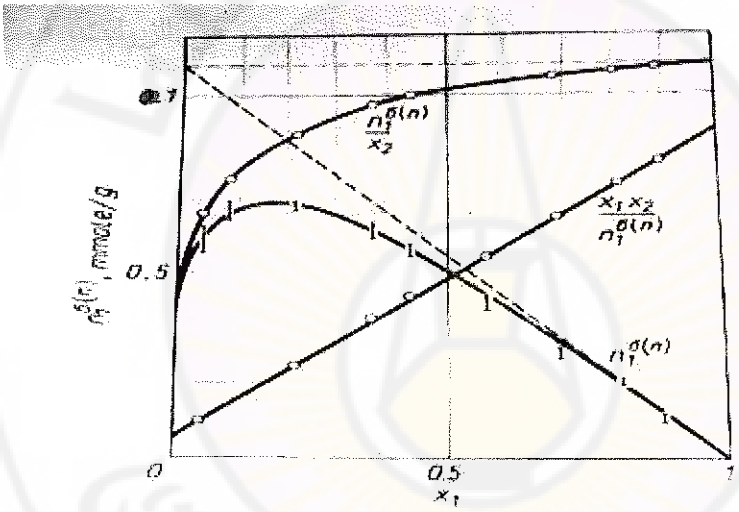
وبتعويض (152) في (171) نجد أن:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^{s}.X_2^{\ell} \qquad (172)$$

وعندما تتقارب أشكال جزيئات مكوني المحلول فإننا نستطيع أن نستنتج متساوي فائض الامتزاز النسبي:

$$n_1^{\sigma(n)}/ X_2^{\ell} = f(X_1^{\ell}) \qquad (173)$$

وهكذا فإنه إذا استقرأ متساوي الامتزاز بالاستكمال حتى القيمة $X_1^{\ell} = 1$، فإننا نحصل وفقاً شوي على القيم الحقيقية لـ n_{m1}^{s} في طبقة الامتزاز؛ انظر الشكل-١٧.



الشكل-17- متساوي امتزاز $n_1^{\sigma(n)} = f(X_1^{\ell})$ البنزن من حلقي الهكسان على السيليكاجل عند الدرجة 298K ؛ [المقدم من قبل شوي ونوج (المعادلة (151) وقبل إيفريت (المعادلة (153)]. وتكون نتائج كلتا الطريقتين في توافق جيد.

لقد اقترحت طريقة أخرى لحساب المحتوى لمكون في طبقة الامتزاز من قبل أيفريت، وهي ترجع إلى متساويات الامتزاز من النمطين I و II ، انظر الشكل-٥ السابق.

وإذا افترضنا في المعادلة (68) أن:

$$\beta = 1 \qquad (174)$$

فإننا نجد:

$$n_1^{\sigma(n)} = [n_{m1}^{s}.(\alpha - 1)\, X_1^{\ell}\, X_2^{\ell}] / [1 + (\alpha - 1)\, X_1^{\ell}] \qquad (175)$$

أو:

$$X_1^{\ell}\, X_2^{\ell} / n_1^{\sigma(n)} = (1/\, n_{m1}^{s})[1/(\alpha - 1) + X_1^{\ell}] \qquad (176)$$

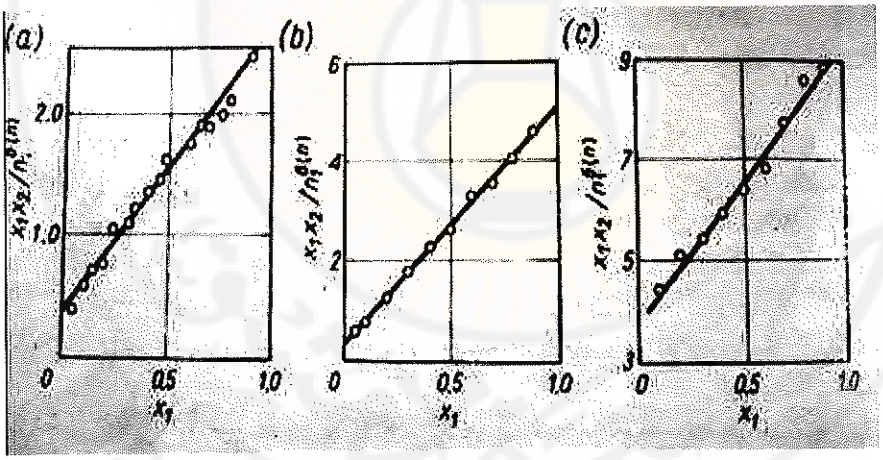
ويكون من أجل الامتزاز المثالي:

$$\alpha = K = \text{const.} \qquad (177)$$

وبالتالي فإن الطرف الأيسر من المعادلة (176) يكون تابعاً خطياً لـ X_1^{ℓ}، أي:

$$X_1^{\ell}\, X_2^{\ell} / n_1^{\sigma(n)} = f(X_1^{\ell}) \qquad (178)$$

ويوضح الشكل-١٨ المعطيات التجريبية لثلاث جمل امتزاز تؤيد دراسات إيفريت.



الشكل-18- معطيات الامتزاز التجريبية الممثلة وفقاً للمعادلة (154) وفقاً لإيفريت:

(a) امتزاز (البنزن - حلقي الهكسان)/السفيرون Spheron،

(b) (البنزن-حلقي الهكسان)/الكربون، (c) (البنزن-ثنائي كلور الإتيلين)/البوهميت.

يُمثل في الشكل–١٨ متساوي امتزاز البنزن من حلقي الهكسان على السيليكاجل عند الدرجة 298 K في جملة الاحداثيات الديكارتية؛ حيث مثلت التابعية: $n_1^{\sigma(n)} = f(X_1^{\ell})$ في تلك الاحداثيات كما أعطيت من قبل شوي ونوج (المعادلة 151) وكذلك وفقاً إلى إيفريت (المعادلة 154). وتكون نتائج كلتا الطريقتين في توافق جيد.

أما إذا كان:

$$\beta \neq 1 \qquad (179)$$

فإن المعادلة (71) تأخذ الشكل الآتي:

$$X_1^{\ell} X_2^{\ell} / n_1^{\sigma(n)} = (1/ n_{m1}^{s})\{1/\beta(\alpha-1) + [(\alpha-\beta-1)/(\alpha-1)]X_1^{\ell}\} \qquad (180)$$

ونلاحظ أن العبارة $X_1^{\ell} X_2^{\ell} / n_1^{\sigma(n)}$ تتبع إلى X_1^{ℓ} تقريباً بشكلٍ خطي، حتى عندما لا تكون α ثابتة؛ بشرط أن تكون α كبيرة بشكلٍ كافٍ. وهكذا يمكن للحد الأول ما بين القوسين الكبيرين أن يُهمل، وتساوي عندئذ أمثال X_1^{ℓ} الواحد تقريباً.

غالباً ما يحصل توافق جيد للمعطيات التجريبية مع معادلة إيفريت من أجل الجمل اللامثالية. ولكن يكون هذا التوافق شكلياً بين التجربة وتلك المعادلة، ولا تمثل النتائج المتعلقة بقيمة n_{m1}^{s} الواقع بالضرورة.

لقد حلل Laryonov طرق كلٍ من كيسيليف وشكيرباكوفا وشوي ونوج، ووجد أن كلّ طريقة يمكن أن تستخدم فقط في حال الامتزاز القوي لمكون في المحلول.

وبالتالي ينتج أن فائض الامتزاز الإجمالي والامتزازين الإفراديين يرتبطان من خلال العلاقة التالية:

$$-(\partial n_1^{\sigma(n)}/ \partial X_1^{\ell})_{x1\to 1} = n_{m1}^{s} (1 - \beta/K_L^{1/\beta}) \qquad (181)$$

حيث يُعرّف K_L بالعلاقة:

$$K_L = (X_1^s/X_2^s).(X_2^\ell/ X_1^\ell)^\beta \qquad (182)$$

وينتج من المعادلة (175) أن هذه الطرق تقدم نتائج جيدة عندما:

$$K >>1 \quad \text{(امتزاز قوي للمكون1)}$$

وبمعزل عن الطرق البيانية المذكورة أعلاه، نستطيع حساب n_{m1}^s من المعادلة:

$$(n_1^{\sigma(n)})_{X1\ell=(X1\ell)max} = n_{m1}^s[1 - 2(X_1^\ell)_{max}] \qquad (183)$$

حيث:

$(X_1^\ell)_{max}$ الكسر المولي للمكون (1) في المحلول المتوازن الموافق للقيمة العظمى لـ $n_1^{\sigma(n)}$.

ومن معرفة n_{m1}^s (أو n_{m2}^s) نستنتج متساويات الامتزاز الإفرادية وفق العلاقة (126) على سبيل المثال:

$$V^s = n_{m1}^s.V_{m1} \qquad (184)$$

حيث:

V_{m1} الحجم المولي للمكون (1).

يقوم حساب سعة طبقة السطح n^s المقترحة من قبل الباحثين الحاليين مثل Ościk ومعاونيه على الأفكار النظرية للامتزاز من المحاليل الثنائية على سطوح مازات غير منتظمة الشكل.

ويمكن عندئذ أن يوصف الامتزاز الإفرادي للمكون (1) سواء من طور الغاز أو من الطور السائل بمعادلة أساسية لمتساوي امتزاز D-R:

$$X_1^{\,s} = x_1^{\,\ell} + n_1^{\sigma(n)}/n^s \qquad (185)$$

أو:

$$X_1^{\,s} = \exp[\sum B_i.(RT\,\ell nX^{\ell}/X_o)^i] \qquad (186)$$

باعتبار:

$$X^{\ell} = X_1^{\,\ell}/X_2^{\,\ell} \qquad (187)$$

$$X_0 = X_{1,0} / X_{2,0} \qquad (188)$$

حيث:

X_o ثابت يتعلق بالفرق الأعظمي لطاقات الامتزاز لكلا مكوني المحلول:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{2,0} \qquad (189)$$

B_i ثوابت مميزة لجملة الامتزاز المعطاة.

ويمكن أن تعمم المعادلة (186) لتشمل جميع متساويات الامتزاز الإفرادية للمكون (1) من المحاليل الثنائية. ونظراً لأن الكسر المولي للمكون (1) في الطبقة السطحية هو: $X_1^{\,s} = n_1^{\,s}/n^s$، فإننا نستطيع أن نكتب المعادلة (186)؛ بعد أخذ لغاريتم طرفيها على الشكل:

$$n_1^{\,s} = n^s.\,\exp[\sum B_i.(RT.\ell nX^{\ell}/X_o)^i] \qquad (190)$$

وبأخذ لغاريتم طرفي العلاقة (190) نجد أن :

$$\ell nn_1^{\,s} = \ell nn^s + B_1\,\ell nX^{\ell}/X_0 + B_2(RT)^2.[\ell nX^{\ell}/X_0]^2 + \ldots + B_k(RT)^k.[\ell nX^{\ell}/X_0]^k \qquad (191)$$

وباعتبار أن:

$$B_0 = \ell nn^s \quad \rightarrow \quad n^s = e^{B0} \qquad (192)$$

وبتعويض (188) في (187) نجد:

$$\ell nn_1^s = B_0 + B_1\ell nX^\ell/X_0 + B_2(RT)^2.[\ell nX^\ell/ X_0]^2 +\ldots+ B_k(RT)^k.[\ell nX^\ell/X_0]^k \quad (193)$$

تمثل العلاقة (193) كثير حدود، تتحدد فيه عددياً قيم B_i ومن ثم B_0 من خلال فائض معطيات فائض متساوي الامتزاز الحراري المتقاربة تجريبياً (مع توافق مناسب لـ n^s) والذي يُعبّر عنه بالشكل الآتي:

$$y = \sum B_i'.Z^i \quad (194)$$

حيث:

$$B_i' = B_i(RT)^i \quad (195)$$

$$Z = \ell nX^\ell/ X_0 \quad (196)$$

$$y = \ell nn^s \quad (197)$$

ويكون التقريب بسيطاً ودقيقاً إذا ما انسحب الانتباه حول معايير اختيار أفضل كثير حدود يسمح لنا بالحصول على قيم موثوقة لسعة الطبقة السطحية . ويكون الاهتمام بشكلٍ خاص عندما:

$i = 1$ (متساوي الامتزاز الحراري لفروندلش)، و

$i = 2$ (متساوي الامتزاز الحراري لـ D-R) في المعادلة (186).

ويمكن للمرء باستخدام كثير الحدود (190) أن يقرّب المعطيات التجريبية من أجل جميع أنماط متساويات فائض سطح الامتزاز. ولقد أدرجت في الجدول-١ قيم n^s المحسوبة بهذه الطريقة من أجل العديد من جمل الامتزاز.

الجدول-1 قيم السعات n^s لطبقات السطح (عند الدرجة 303K):

جملة لامتزاز	السعة المحسوبة للطبقة السطحية (بواحدة : mmol/g)	
	وفقاً للمعادلة (164)	وفقاً للمعادلة (154)
بنزن-١/ حلقي الهكسان-٢ على السيليكاجل	2.880	2.777
بنزن-١/ حلقي الهكسان-٢ على الكربون الفعال	2.151	2.161
بنزن-١/ خلات الإيتيل-٢ على الكربون الفعال	1.603	1.616

ومن أجل المقارنة تعطى أيضاً قيم n^s المحسوبة بطريقة إيفريت. ويمكن أن تكون الطريقة أعلاه لحساب n^s مفيدة بشكلٍ خاص في الحال التي لا يمكن عندها تطبيق طريقة إيفريت وغيرها من الطرق.

ويمكن أن تفيد طرق حساب السعة n^s (وفي معظم الأحيان $n_{ml}{}^s$) لطبقة الامتزاز كأساس لتحديد السطح النوعي للمازات من معطيات الامتزاز من أجل المحاليل الثنائية التي تكون ممكنة عندما يتم تشكل طبقة امتزاز أحادية.

ولقد أوصى كلٌ من شوي ونوج باستخدام المعطيات من امتزاز البنزن من الهبتان (أو نظامي الهكسان) كأساس من أجل تعيين السطح النوعي لمازات الأكاسيد (كالألومينا والسيليكاجل وغيرها) عندما يستحصل على النمط II لمتساويات فائض الامتزاز.

ويفترض في مثل هذه القياسات أن تبلغ قيمة السطح النوعي للماز المشغول بـ 1 mmol من البنزن إلى $180\ m^2$.

ومن سعة الطبقة الأحادية $n^s_{m,C6H6}$ (بواحدة mmol/g) نحسب السطح النوعي للماز على النحو التالي:

$$S = 180\ (m^2)\ .\ n^s_{m,C6H6}(m^2/g) \qquad (198)$$

لقد بيّن كلٌ من شوي ونوج أن مساحة السطح النوعي لمازات الكربون يمكن أن تقوم على معطيات الامتزاز من أجل الكحولات الأليفاتية الدنيا (الميتانول أو الإيتانول أو نظامي البروبانول) من البنزن؛ وبالتالي فإننا نحصل على النمط II من متساويات فائض الامتزاز الحراري للكحولات.

وتكون مساحة سطح الماز المشغولة بالطبقة الأحادية لميلي مول واحد من الكحول مساوية لـ $95\ m^2$ من أجل الميتانول، و $120\ m^2$ من أجل الإيتانول و $161\ m^2$ من أجل نظامي البروبانول. ولقد حسبت مساحة السطح النوعي من أجل مازات الأكاسيد.

لقد قارن كلٌ شوي ونوج السطوح النوعية المستحصلة بطريقة BET مع تلك القائمة على أساس معطيات الامتزاز من محلول (بطريقة بيانية) لسلسلة من مازات الكربون والأكاسيد؛ ووجدا توافقاً جيداً، انظر الشكل-٢ والجدول-٢.

الجدول-2- مقارنة السطوح النوعية (بواحدة m^2/g) كقيمة مقاسة بطريقتي BET وشوي- نوج.

الماز	المحلول	نمط الامتزاز	S_{BET}	S_{S-N}
سيليكاجل-S1	بنزن + ن-هبتان	II	322	310
سيليكاجل-S2	بنزن + ن-هبتان	II	452	460
سيليكاجل-S3	بنزن + ن-هبتان	II	210	200
فحم -AII	إيتانول + بنزن	IV	770	807
فحم فعال	إيتانول + بنزن	IV	620	587

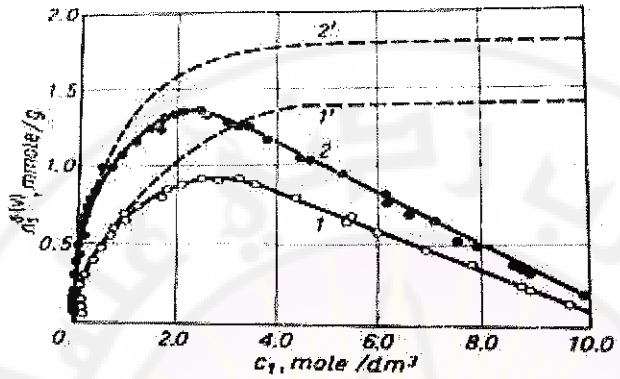
ووفقاً لباحثين آخرين، فإن امتزاز أبخرة مكوني المحلول تقدم الأساس الجيد لقياس n^s. حيث يُفترض أن سعات الامتزاز أحادي الطبقة من لور الغازي على الماز المعطى تماثل تلك السعات لطبقة الامتزاز في الامتزاز من المحاليل.

٧-٦- تأثير سطح الماز في الامتزاز من المحلول

7.6 - Efect of Adsorbent Structure on Adsorption from Solution

يزداد امتزاز المادة المعطاة من المحلول مع تناقص حجم شعريات الماز المتاحة، والتي يمكن لمكوني المحلول أن ينفذا من خلالها إلى الشعريات. وهكذا فإن المازات ذات المسامات الضيقة تملك مقدرة مازة أكبر.

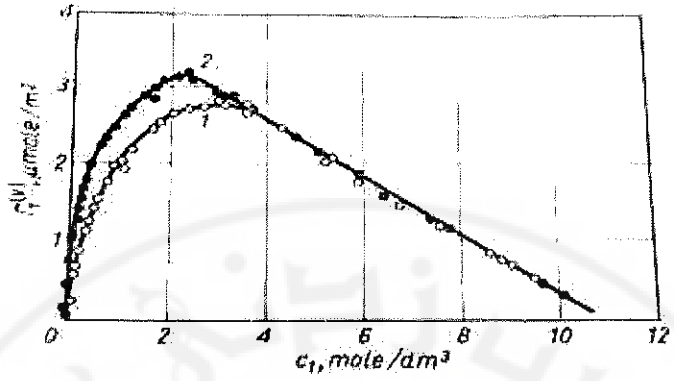
كما يمكن أن يرى من متساويات الامتزاز من أجل امتزاز البنزن من نظامي الهبتان على سيليكاجلات ذات مسامات واسعة (d = 10 nm ، و $S = 340\ m^2/g$)؛ وذات مسامات ضيقة (d=3.5 nm ، و $S=440\ m^2/g$) والممثلة في الشكل-١٩.



الشكل-19- متساويات فائض الامتزاز (الخطوط الموصلة) ومتساويات الامتزاز الإفرادية (الخطوط المقطعة) للبنزن من الهبتان على (وذلك وفقاً لكسيليف و إليكوف):
(1) مسامات واسعة، (2) مسامات ضيقة، من السيليكاجل ؛

ويوضح الشكل-١٩ أيضاً متساويات الامتزاز الإفرادية ، فالخطوط المنقطة محسوبة وفقاً لـ Kiselev و Shcherbakova. فمن أجل السيليكاجل ضيقة المسامات لا تكون متساويات فائض الامتزاز أعلى فقط ، وإنما تكون أيضاً منزاحة نحو تراكيز المحلول التوازنية الأخفض.

وإذا ما قارنا متساويات الامتزاز : $\Gamma_1^{(v)} = f(C)$ ، فإننا سوف نرى أن المقاطع الخطية المتناقصة تتراكب فوق بعضها مؤكدة أن الامتزاز أحادي الجزئ للبنزن من محلول نظامي الهبتان يحدث على كلا المازين، انظر الشكل-٢٠.



الشكل-20- متساويات فائض الامتزاز للبنزن من نظامي الهبتان على:
(1) مسامات واسعة، و (2) مسامات ضيقة ؛ من السيليكاجل. (فق وكسيليف وإليكوف)

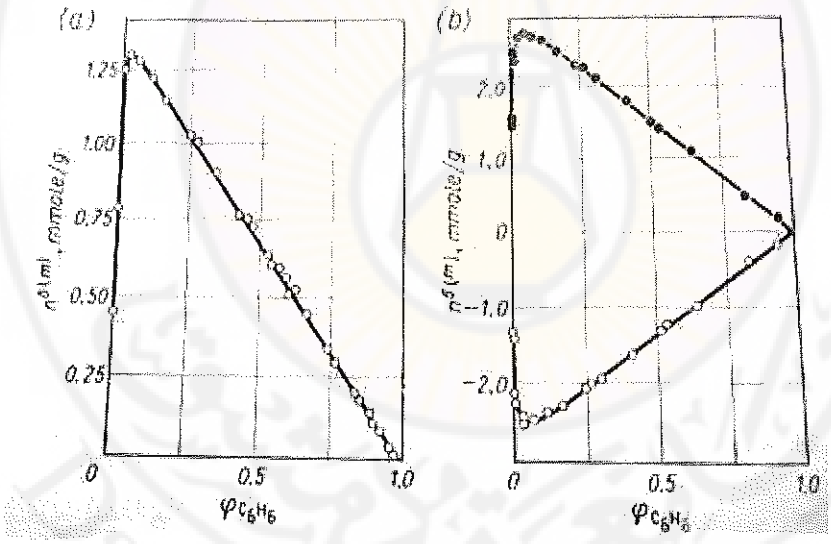
إذا أصبحت أبعاد الشعرية أصغر من حجم الجزيئات لأحد مكوني المحلول فإن امتزاز ذلك المكون يكون سالباً حتى إذا كانت طبيعة سطح الماز تفضل امتزازه القوي. ويمكن أن يلاحظ هذا من أجل امتزاز مكوني المحلول بنزن / ن- الهكسان على الزيوليتات المختلفة. ويبيّن الشكل-٢١- ب امتزاز البنزن بشكلٍ قوي جداً من محلول البنزن في نظامي الهكسان على الزيوليت من النمط -X ؛ بالرغم من أن القنوات إلى الفراغات الداخلية لهذا النوع من المنخل الجزيئي يكون كبيراً بشكلٍ كافٍ من أجل كلا نوعي الجزيئات (البنزن و ن- الهكسان).

إن الامتزاز القوي لجزيئات البنزن على سطح الزيوليت هو نتيجة لإلفته الكبيرة مع ذلك السطح (وهذا ما سنراه لاحقا).

ولكن إذا كانت أقطار قنوات الزيوليت أصغر من أبعاد جزيئات البنزن، وبالتالي فإن هذه الأخيرة لا يمكنها النفاذ إلى قنوات الزيوليت بغض النظر عن إلفتها العالية نحو سطح الماز.

ويتوضح هذا في الشكل-٢١- أ (حيث يمتز نظامي الهكسان بشكلٍ موجب، وليس البنزن) على الزيوليت -5A من محلول البنزن / ن- الهكسان؛ نظراً لأن الجزيئات الطولية لـ ن الهكسان يمكن أن تنفذ إلى داخل القنوات لذلك المنخل الجزيئي. وفي هذه الحال ينتج امتزاز سالب للبنزن لمجرد عوامل فراغية فقط.

يبين المثال السابق أعلاه أنه من أجل تحليل مزيج امتزاز فإن تأثير الماز كمنحل جزيئي يكون هاماً مثلما طبيعته أيضاً. ولهذا السبب فإن الزيوليتات المسامية الضيقة تستخدم من أجل عملية البلمهة (نزع الماء) الدقيقة للمحلات من الجزيئات الأصغر فقط وبشكلٍ خاص جزيئات الماء التي يمكن أن تنفذ إلى قنوات الماز، انظر الشكل-٢١.

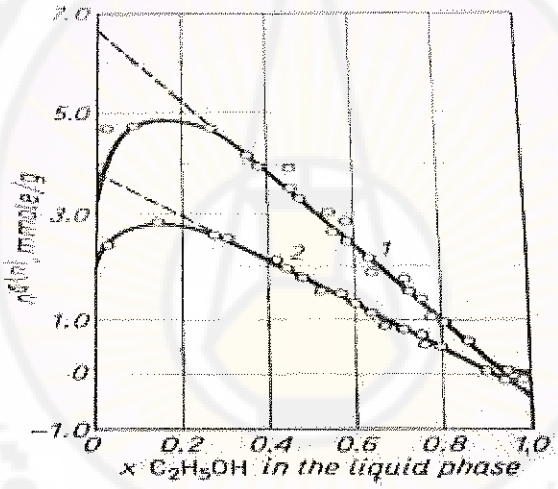


الشكل-21- متساويات فائض الامتزاز للبنزن (الدوائر المصمتة) ولنظامي الهكسان (الدوائر المفرغة) على مناخل جزيئية (حيث φ_{C6H6} الكسر الحجمي للبنزن): 5A (a) ، 13X (b).

٧-٧- الامتزاز الكيميائي 7.7- Chemisorption

لدى امتزاز المواد العضوية البسيطة من محلول عند درجة حرارة الغرفة فإننا نتوقع امتزاز فيزيائي فقط ولكن الامتزاز الكيميائي ممكن أيضاً عند تلك الدرجة من الحرارة.

يمثل الشكل-٢٢ متساويي فائض امتزاز الإيتانول من مزيج الإيتانول/البنزن على السيليكاجل عند الدرجة 298K. ويمثل المنحني 2 امتزاز الإيتانول على السيليكاجل المعالج معاجة أولية بالإيتانول النقي، وهكذا يحدث امتزاز فيزيائي فقط.



الشكل-22- متساويات فائض الامتزاز للإيتانول من البنزن على:
(1) الجل غير المعدل ، (2) الجل المعالج بالإيتانول النقي وفقاً إلى شوي.

ويظهر المنحني 1 الامتزاز الكلي للإيتانول المتضمن لكلا الامتزازين: الفيزيائي والكيميائي (حيث لم يُعدّل السيليكاجل قبل الامتزاز).

ونظراً لأن هذين المتساويين الحراريين يملكان مقطعين خطيين، فإن استعمال طريقة كلٍ من شوي – نوج تبدي حصول امتزازٍ متعدد الطبقات (حيث تمتز الطبقة الأولى كيميائياً)، وأن كمية الإيتانول الممتزة فيزيائياً تكون نوعاً ما أكبر من نصف الكمية الكلية الممتزة.

وعندما يحدث الامتزاز الكيميائي ، المعادلة (130) ، فإن تمثيل مقدار فائض السطح للمكون (1) كتابع إلى تركيب المحلول العام وعدد مولات كلا المكونين في محلول السطح يجب أن يُعدّل على النحو التالي:

$$n_1^{\sigma(n)} = [(n_1^s)_{chem.} + (n_1^s)_{phys.}]. X_2^{\ell} - n_2^s X_1^{\ell} \qquad (199)$$

حيث:

$(n_1^s)_{chem.}$ و $(n_1^s)_{phys.}$ عددا مولات المكون (1) الممتز كيميائياً وفيزيائياً (لكل وحدة كتلة ماز).

إن الحد $(n_1^s)_{chem.}$ مستقل عن تركيب المحلول العام؛ بينما $(n_1^s)_{phys.}$ هو تابع لـ X_1^{ℓ} ، كما نعلم من خلال المعادلتين (66, 64).

٧-٨-توجّه جزيئات الماز 7.8- Orientation of Adsorbed Molecules

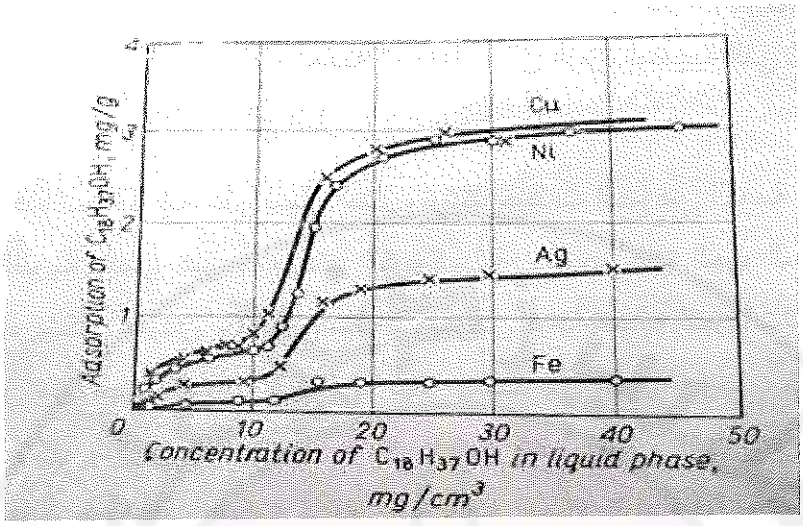
يعتمد توجه الجزيئات الممتزة (الجزيئات المشكلة للسطح) على كلٍ من طبيعة التأثير المتبادل بين سطح الماز وتلك الجزيئات وطبيعة التفاعلات المتبادلة للجزيئات المشكلة للمحلول العام. وسوف تعالج التفاعلات الجزيئية المتبادلة في الامتزاز بشكل منفصل في فصل لاحق. وسنركز هنا فقط على توجه الجزيئات الممتزة في محلول الامتزاز.

ففي الامتزاز الكيميائي لا يمثل توجه الجزيئات في طبقة السطح أي مشكلة. وبشكلٍ خاص من أجل الجزيئات الممزوزة أحادية الوظيفة ؛ فإن الزمرة الوظيفية التي تكون جزءاً من الجزيء التي تلازم سطح الماز.

وفي مثل هذه الحالة، فإنه على سبيل المثال، ترتبط جزيئات الحموض الدسمة ذات السلاسل الطويلة بالماز عبر مجموعتها الكربوكسيلية؛ ويتوجه عادة الجزء المتبقي من الجزيء بشكلٍ عمودي بالنسبة للسطح. ويفترض توجه مشابه للجزيئات على سطح الماز من أجل الامتزاز الفيزيائي، بينما يحدث في الحقيقة توجه مختلف للجزيئات بشكل متكرر. فعلى سبيل المثال عندما يُمتز حمض السيتريك على الكربون الفعال من حلقي الهكسان، فإن الجزيئات الممتزة تترتب موازية لسطح الماز.

ولقد وجد كلٌ من Kipling و Wright أن ترتيب جزيئات حموض دسمة أخرى على عدد من مازات لاقطبية يكون متشابهاً. ويعود هذا الترتيب إلى تشكل متماكبات – Dimers (مركب مزدوج الصيغة الجزيئية) في مثل هذه المحلات كالبنزن؛ ولا يملك الماز اللاقطبي قوة مازة كافية لشطر هذه المتماكبات. وعلى المازات القطبية كالألومينا والتيتانيا تترتب جزيئات الحمض الدسم الموجودة بشكل عمودي بالنسبة لسطح الماز. وتتخذ االكربوهيدرات الأليفاتية دوماً توجهاً موازياً لسطح الماز.

وقد كشفت دراسات Daniel إمكانية تغير توجه جزيئات الممزوز على سطح الماز مع تغير تركيز المحلول المتوازن. وتبيّن متساويات امتزاز الأوكتاديكانول من البنزن على المعادن المسحوقة انعطافات شديدة، انظر الشكل-٢٣.



الشكل-23- متساويات امتزاز الأوكتاديكانول من البنزن على المعادن المسحوقة، وفقاً إلى دانييل.

ويشير شكل هذه المتساويات الحرارية إلى أنه عند تراكيز منخفضة للمحلول (تغطية صغيرة لسطح المحلول بجزيئات الكحول) فإن جزيئات الكحول الممتزة تتوضع بشكل موازٍ؛ وعند تراكيز منخفضة (تغطية أكبر لسطح الماز) فإنها تتوضع بشكل عمودي إلى سطح الماز. ولكن وجد أنه على مازات أخرى (كالسيليكاجل) فإن جزيئات الأوكتانول الممتزة تتوجه أيضاً موازية للسطح عند تراكيز توازنية مرتفعة للمحلول.

وهكذا فإن العوامل الحاسمة من أجل هذا النوع من التوجه أو ذاك لتوجه جزيئات الممزوز أثناء الامتزاز من المحلول تكون معقدة جداً. وفي غياب المعرفة المفصلة لطبيعة التأثيرات الجزيئية المتبادلة بين سطح الماز وجزيئات مكوني المحلول لا يكون توضيح توجه الجزيئات في محلول السطح.

٧-٩- الامتزاز من محاليل متعددة المكونات
7.9 - Adsorption from Multi- component Solutions

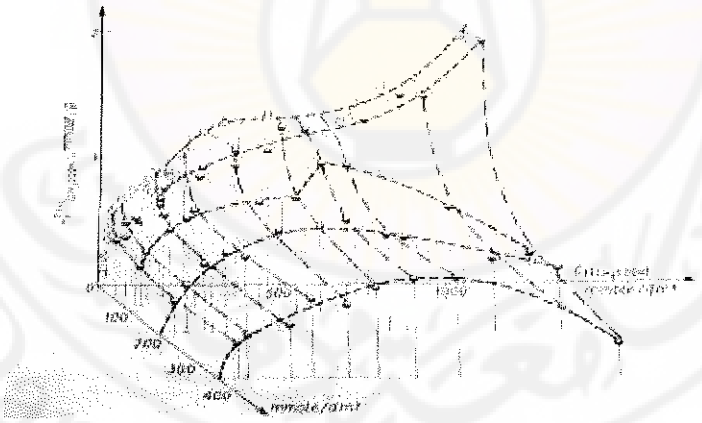
يكون الامتزاز من محاليل متعددة المكونات عملية معقدة جداً، وتظهر صعوبات كثيرة. ويمكن أن تتمّ بطريقتين اثنتين هما:

أ - كامتزاز لمادة معطاة من محل متعدد المكونات.

ب- كامتزاز لمواد كثيرة من محل معطى.

وسوف ندرس هنا الطريقة الأولى فقط، لأنها الأكثر انتشاراً في المراجع المختصة.

لقد درس العالم Gryazev- الامتزاز من جمل ثلاثية بشكل تجريبي فوق مجال واسع نوعاً ما من التركيز. ولقد وضحت بالرسم في الشكل-٢٤ متساويات الامتزاز الفراغية لحمض الخل من المحلول الثلاثي لـ: حمض الخل- حمض اللوريك - السيتان على صخور الفولغا Volga- المستحصلة من هذه الدراسات.



الشكل-24- متساويات الامتزاز الكروية لحمض الخل من المحلول الثلاثي لحمض الخل- حمض اللوريك - السيتان على صخور الفولغا الفعالة؛ تشير الدوائر نصف الممتلئة إلى امتزاز حمض الخل من الجملة الثلاثية وفق كرايسيف.

لقد درس الباحث أوشيك Ościk- ترموديناميك الامتزاز من المحاليل متعددة المكونات. وقد وجد أنه من أجل الجمل المثالية والنظامية، عندما تكون نسبة الكسور المولية (أو الحجمية) لمكوني المحلول الثنائي (k+i) تحت شروط الامتزاز، مساوية إلى نسبة الكسور المولية لنفس المكونين في المحلول متعدد المكونات $\sum_i$ ؛ أي عندما:

$$(X_k/X_i)_{i,k} = (X_k/X_i)_{\sum i} \qquad (200)$$

ومن ثم فإن نسب الكسور المولية (أو الكسور الحجمية) لهذين المكونين في الطبقة السطحية تكون متساوية أيضاً؛ أي:

$$(X_k^s/X_i^s)_{i,k} = (X_k^s/X_i^s)_{\sum i} \qquad (201)$$

وينتج من ذلك أنه إذا تحقق الشرط (178) فإنه يكون لدينا:

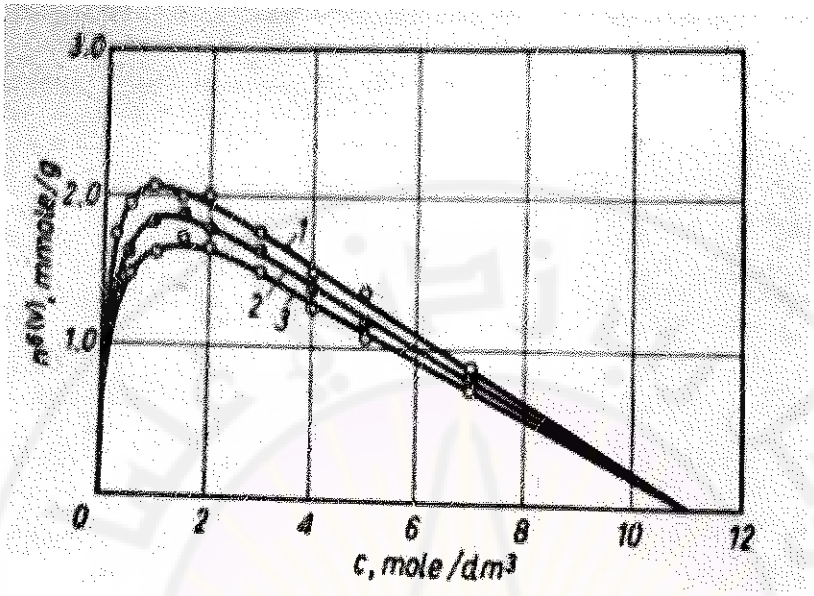
$$(X_k^s)_{\sum I} = [\sum (X_k^s)^{-1}_{i,k} - (n-2)]^{-1} \qquad (202)$$

حيث:

n عدد مكونات المحلول متعدد المكونات.

تسمح لنا المعادلة (202) بحساب الكسر المولي للمادة الممتزة من المحلول متعدد المكونات المثالي أو النظامي في الطبقة السطحية على أساس متساويات امتزازه الحرارية من المحاليل الثنائية المناسبة .

يمثل الشكل-٢٥ متساويات الامتزاز الحرارية، المقاسة والمحسوبة وفقاً للمعادلة المحوّل شكلها (202) لفائض امتزاز الأنيلين على السيليكاجل من المحلول الثلاثي: أنيلين – رباعي كلور الكربون – الكلوروفورم من أجل ثلاث نسب حجمية مختلفة.



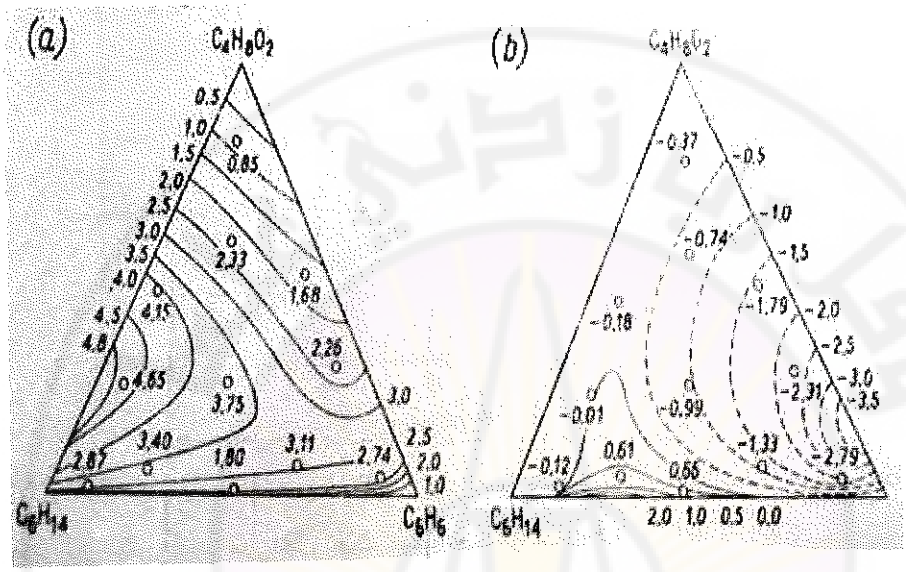
الشكل-25- متساويات فائض امتزاز الأنيلين من محلول ثلاثي: الأنيلين – رباعي كلور الكربون- الكلوروفورم من أجل ثلاث نسب حجمية مختلفة لـ $CCl_4/CHCl_3$:
١- 3/1 و ٢- 1/1 و ٣- 1/3. تمثل الخطوط الموصلة المتساويات الحرارية المحسوبة من المعادلة (84) وتمثل الدوائر النقاط التجريبية.

لقد درس كيسيليف الامتزاز من المحلول ثلاثي المكون: الديوكسين – نظامي الهكسان – البنزن على ماز من السيليكاجل. وقد نظمت هذه الدراسة بطريقة سكونية مستخدمة كروماتوغرافيا الغاز من أجل تحليل تركيب محلول الامتزاز المتوازن.

ويُمثل فائض متساوي امتزاز المكون المعطى من المحلول الثلاثي بمساحة السطح في جملة الإحداثيات : امتزاز – تركيب المحلول المتوازن.

ويمكن أن تمثل مساحة السطح كمسقط لخط الامتزاز المتساوي على مثلث جيبس.

ولقد مثل امتزاز الديوكسين والبنزن في تلك الجملة في الشكلين-٢٦-أ -ب .



الشكل-26- امتزاز المحلول الثلاثي: الديوكسين -نظامي الهكسان - البنزن على السيليكاجل، وفقاً لكيسيليف. (a) الديوكسين ، (b) البنزن.

ولقد أخذت الإسقاطات لمتساويات الامتزاز المكانية من مثلث جيبس ، ويمثل الخط المتواصل الامتزاز الموجب والخط المتقطع الامتزاز السالب.

ويعطى تركيب المحلول المتوازن بالكسر الوزني، ويعطى فائض الامتزاز بالمقدار $\Gamma_i^{(m)}$.

ولقد أجريت تقصيات مشابهة من أجل جملة: البنزن - الهبتان -- حلقي الهكسان مع السيليكاجل ماز.

لقد درس كلّ من Minka و Myers الامتزاز من محلول ثلاثي بشكل نظري، وقد ربطا نتائج دراستهم تلك بمعطيات الامتزاز من المحاليل الثنائية ذات الصلة آخذين بالحسبان خصائص المحلول الثلاثي (تابع التوزع، أو الإنتشارية α).

لقد ربطت دراسات تجريبية الامتزاز على الفحم الفعال من محلول ثلاثي للبنزن– خلات الإيتيل – حلقي الهكسان. وقد مثلت متساويات فائض الامتزاز للمكون A في المحلول (A+B+C) ككسور مولية مساوية للمكونات المتبقية في المحلول المتوازن: $X_B = X_C$. ولقد قورنت النتائج مع المعطيات التجريبية ومع متساويات فائض الامتزاز ذات الصلة للمكون A من المحاليل الثنائية (A+B) و (A+C).

وقد أدى تعقيد عملية الامتزاز من المحاليل متعددة المكونات إلى صعوبات ضخمة، مما جعل النتاج العلمي في هذا المضمار قليلاً نسبياً.

٧ – ١٠ – الامتزاز من محلول على سطوح مازات لامتجانسة

7.10- Adsorption from Solution on Heterogeneous Adsorbent Surfaces

إن أغلبية دراسات الامتزاز من المحلول تفترض، من أجل التسهيل النظري، أن يكون سطح الماز متجانساً طاقياً. وقد قدّم أول وصف كمي للامتزاز من المحاليل على سطوح غير متجانسة من قبل العالم Schuchowitzky. فقد حصل باستخدام النظرية الكمونية للامتزاز من مزيج غازي (وبادخال نموذج امتزاز لانغمويز) على متساوي فائض الامتزاز الحراري. والذي تمّ اشتقاقه مؤخراً ضمن افتراضات مختلفة عما افترضه لانغمويز، انظر المعادلة (68) والتي يمكن إعادة كتابتها عندما (β=1) على الشكل التالي:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^s.X_1^{\ell}.X_2^{\ell}\,(\alpha - 1) / (\alpha.X_1^{\ell} + X_2) \qquad (203)$$

حيث :

α تابع التوزع المعرّف بالعلاقة:

$$\alpha = C.\exp(\varepsilon/RT) \qquad (204)$$

ويعطى ε بالفرق:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \qquad (205)$$

حيث:

ε_1 و ε_2 كمونا الامتزاز لمكوني المحلول (2, 1).

ملاحظة – لقد أُوضِح سابقاً أن:

$$\alpha = C.\exp[-(1/RT).(\Delta_a\mu_1^{\Theta} - \Delta_a\mu_1^{\Theta})] \qquad (206)$$

باعتبار:

$$\Delta_a\mu_1^{\Theta} = \mu_1^{\Theta,s} - \mu_1^{\Theta} \qquad (207)$$

و:

$$\Delta_a\mu_2^{\Theta} = \mu_2^{\Theta,s} - \mu_2^{\Theta} \qquad (208)$$

حيث:

$\Delta_a\mu_1^{\Theta}$ و $\Delta_a\mu_2^{\Theta}$ هما الكمونان الكيميائيان القياسيان للامتزاز (طاقتا جيبس الحرة الجزيئية الجزئية للامتزاز) لمكوني المحلول الثنائي.

وينتج عن ذلك أن:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \Delta_a\mu_1^{\Theta} - \Delta_a\mu_2^{\Theta} \qquad (209)$$

إن الفرق، المعطى في المعادلة (186) أعلاه، هو بالطبع ثابت ومميز للجملة المعطاة في حال السطح المتجانس للماز.

لقد افترض سكوشوفيتسكي أنه يوجد نمطان للمراكز الفعالة على سطح الجسم الماز، واللذين يُمتزان عندهما المكونان (1) و (2). ونتيجة لذلك يمكن كتابة متساوي فائض الامتزاز على شكل معادلة من حدين:

$$n_1^{\sigma(n)} = R_1(\alpha_1-1)X_1^{\ell}.X_2^{\ell}/(\alpha_1.X_1^{\ell} + X_2) + R_2.(\alpha_2-1)X_1^{\ell}\,X_2^{\ell}/(\alpha_2.X_2^{\ell} + X_1) \quad (210)$$

حيث:

R_1 و R_2 هما عددا مراكز الامتزاز للنمطين 1 و 2 لكل وحدة كتلة من الماز.

وبمطابقة المعادلة (210) مع المعطيات التجريبية نستطيع تحديد البارامترين المتحولين α_1 و α_2 بالإضافة إلى R_1 و R_2.

لقد اقترح سكوشوفيتسكي أيضاً أن إشارة متساوي فائض الامتزاز تكون مرتبطة بلاتجانسية سطح الماز.

ولقد اشتق كلّ من Šiskova و Erdős المعادلة (203) من شرط التوازن الترموديناميكي. ومثلما سكوشوفيتسكي، فقد افترضا أنه يحدث نمطان لمراكز الامتزاز على سطح الماز المحسوبة من كسر مساحة السطح المرتبطة بكموني الامتزاز ε_2 و ε_1.

ولقد أكد إيفريت أيضاً على أهمية دور لاتجانسية سطح المازات في الامتزاز من المحاليل. وقد بيّن كلّ من Coltharp و Hakerman بشكلٍ تجريبي في دراستيهما للامتزاز من المحاليل على الكربون الفعال، أن لاتجانسية سطح الماز قد تكون السبب لتغير إشارة فائض الامتزاز لأحد مكوني المزيج السائل.

كما درس Kagiya الامتزاز على السيليكاجلات، وأثبت أن وجود ثلاثة أنماط للمواقع الفعالة على سطوح هذه المازات؛ والتي تحدد المساهمات الكمية لعملية الامتزاز.

تؤثر دراسات لا تجانسية سطح الماز على الامتزاز من المحاول بشكل كيفي فقط أو شبه كمي. لا يوجد نظرية كمية كاملة ، ولا يمكن التنبؤ بالأثر المتوقع على المعطيات التجريبية للامتزاز.

٧-١١- متساوي الامتزاز التكاملي من المحلول

7.11- Integral Adsorption Isotherm from Solution

ابتدأت دراسات جديدة لآلية الامتزاز من المحلول على سطوح لا متجانسة لأجسام صلبة من قبل العالم Oščik ومعاونيه. ولقد طبق متساوي الامتزاز التكاملي على الامتزاز من المحلول بافتراض نموذج البقعة للاتجانسية سطح الماز. ولوصف عملية الامتزاز من المحلول، سوف ندرس حالة مزيج سائل ثنائي المكون، ذي حجوم متكافئة المولارية لكلا المكونين تقريباً.

تحدد أهمية وانتقائية الامتزاز بالإضافة إلى تأثير التركيب الطاقي لسطح الماز على الامتزاز بفرق طاقة الامتزاز: $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$.

فإذا رمزنا للطرف الأيسر من المعادلة (203) بـ $n_1^{\sigma(n)}(X_1^{\ell}, \varepsilon)$ فإنه يمكن أن ينظر إليه كمتساوي فائض الامتزاز للمكون (1) على البقعة المتجانسة لسطح الماز. وبالتالي فإننا نكتب n_1^{s} للدلالة إلى سعة الامتزاز أحادي الطبقة على البقعة المعتبرة.

ونستطيع باستخدام متساوي الامتزاز التكاملي أن نكتب:

$$n_1^{\sigma(n)}.(X_1^{\ell},\varepsilon) = \int_{\Delta}[(\alpha_1 - 1).X_1^{\ell}.X_2^{\ell}/(\alpha_1.X_1^{\ell} + X_2)].\chi(\varepsilon)d\varepsilon \quad (211)$$

حيث:

$$\Delta = (-\infty , +\infty)$$

وتسير إلى مجال توزع ε.

وفي المعادلة (211) يحقق تابع توزع الطاقة $\chi(\varepsilon)$ شرط التنظيم (التطبيع) التالي:

$$\int \chi(\varepsilon).\, d\varepsilon = n^s \quad (212)$$

ملاحظة – تؤخذ المقادير n_1^s في المعادلة (211) من خلال التابع: $\chi(\varepsilon)\, d\varepsilon$.

ويمكن أن يكتب متساوي الامتزاز الإفرادي للمكون (1) (المعادلة 23 أو 24) على الشكل:

$$X_1^s = [1 + \alpha^{-1}.\, (X_2^{\ell}/ X_1^{\ell})] \quad (213)$$

وبأخذ المعادلة (182) بالحسبان وكتابة:

$$C' = 1 / C \quad (214)$$

و:

$$X^{\ell} = X_1^{\ell}/ X_2^{\ell} \quad (215)$$

نحصل على:

$$X_1^s = [1 + (C'/ X^{\ell}).\exp(-\varepsilon/RT)]^{-1} \quad (216)$$

ومن أجل الامتزاز أحادي الجزيئة ، فإن التغطية Θ توافق X_1^s. وإذا ما أشرنا إلى الطرف الأيسر من المعادلة (216) بـ $\Theta(P, \varepsilon)$، فإنه يمكننا أن نعدّه كمتساوي امتزاز إفرادي مكاني للمكون (1) على الواجهة المتجانسة من سطح الماز.

وبالتالي فإن متساوي الامتزاز التكاملي يأخذ الشكل:

$$\Theta_1(X_\ell, \varepsilon) = \int_\Delta [1 + (C'/X^\ell).\exp(-\varepsilon/RT)]^{-1}.\chi(\varepsilon).d\varepsilon \quad (217)$$

تشبه المعادلة الأخيرة شكلياً متساوي الامتزاز التكاملي من أجل الامتزاز من الطور الغازي. لاحظ أن هذا التابع منتظم بالنسبة للواحد.

تقدم المعادلة (217) مجالاً لإمكانية دراسة تأثيرات لاتجانسية سطح الماز على الامتزاز من المحلول. وتسمح لنا على سبيل المثال ، بالحصول على الشكل التحليلي للتابع $\chi(\varepsilon)$. كما تسمح أيضاً بدراسة تفاوت تابع التوزع $\chi(\varepsilon)$ بالشكل المفترض لمتساوي الامتزاز.

وأخيراً فإنه من الممكن لحصول على الحل العددي لتابع التوزع $\chi(\varepsilon)$ عبر التوسع السلسلي للتوابع $\Theta_1(X^\ell)$ و $\Theta_1(X_\ell, \varepsilon)$ و $\chi(\varepsilon)$ في مصطلحات مجموعة متكاملة ومتعامدة للتوابع المولّدة.

لقد أوضح أوشيك ومعاونوه أن الشكل الأغلب لمتساوي الامتزاز الإفرادي للمكون (1) يمكن أن يكتب كما يلي:

$$\Theta_1(X^\ell) = \exp[\sum B_i(RT.\ell nX^\ell/X_o)i] \quad (218)$$

حيث:

X_o بارامتر (متحول) يرتبط بالفرق الأعظمي لطاقات الامتزاز للمكونين (2,1).

ومن أجل: $X^\ell << X_o$ ، فإن: $\varepsilon_o = \varepsilon_{1,o} - \varepsilon_{2,o}$

B_i هي ثوابت مشابهة لثوابت D-R.

ينظر إلى المعادلة المشابهة شكلياً للمعادلة التي تصف الامتزاز من الطور الغازي كمتساوي امتزاز لنمط D-R مع اعتبار:

$$\varepsilon_o = RT.\ell n(C'/X_o) \qquad (219)$$

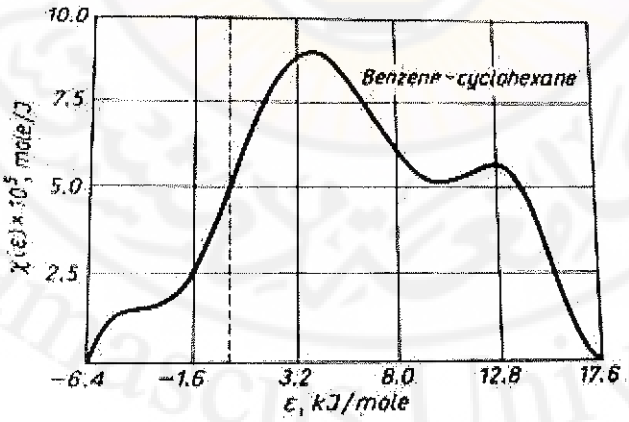
وللحصول على التابع الموافق للمعادلة (218) يجب أن ترجع إلى تحوّل Stieltjes من خلال تعويضات مناسبة. وباستخدام الصيغة المعروفة fo1 المعاكسة لتحوّل Stieltjes نحصل على تابع توزع طاقة الامتزاز التحليلية التالية:

$$\chi(\varepsilon) = [\sum i.B_i(\varepsilon_o - \varepsilon)^{i-1}].\ \exp[\sum B_i(\varepsilon_o - \varepsilon)^i] \qquad (220)$$

يمكن أيضاً اشتقاق المعادلة (198) باستخدام إجراءات مخالفة يُقرّب فيها متساوي الامتزاز الموضعي $\Theta_{1,i}(X_\ell,\varepsilon)$ بتابع مرحلي مع أخذ المعادلة (203) بالحسبان.

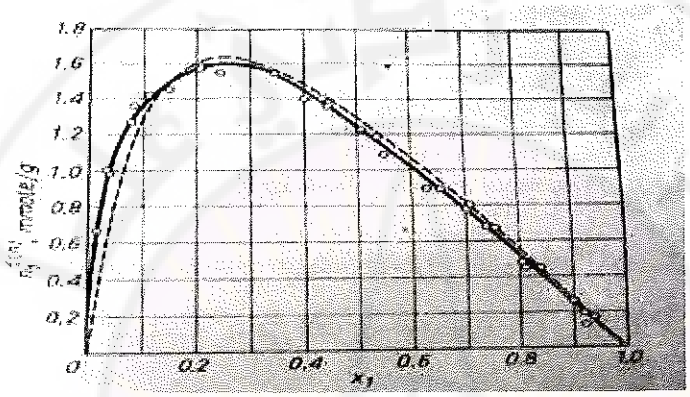
تحسب B_i من معطيات متساوي فائض الامتزاز التجريبي بالإضافة إلى القيمة العددية لسعة الطبقة السطحية n^s في الطريقة الموصوفة في الفقرة ٤-٢-٣.

تتيح لنا معرفة هذه الكميات بالعودة لتعيين تابع توزع الطاقة $\chi(\varepsilon)$ ومتساويات الامتزاز الفردية النظرية للمكون المعطى في المحلول. ونوضّح في الشكل-٢٧ تابع توزع طاقة الامتزاز $\chi(\varepsilon)$.



الشكل-27- منحني تابع توزع طاقة الامتزاز لجملة الهكسان/السيليكاجل وفقاً لأوشيك.

لاحظ توافق متساوي فائض الامتزاز النظري للبنزن مع التجربة، بافتراض لاتجانسية سطح السيليكاجل؛ ويكون التوافق مع التجربة أفضل في الجزء الأول لمتساوي الامتزاز. وهذا يعني أنه في المنطقة التي يكون فيها تأثير لاتجانسية سطح الماز على الامتزاز كبيراً.



الشكل–28– متساويات فائض الامتزاز للبنزن من حلقي الهكسان على السيليكاجل. يُمثل الخط الموصل متساوي الامتزاز المحسوب من المعادلة (211) وفقاً لأوشيك. ويشير الخط المتقطع إلى متساوي الامتزاز المحسوب من قبل كلٍ من سيكار ومايرز بافتراض التجانسية الطاقية لسطح الماز. وتمثل الدوائر النقاط التجريبية.

نرى في الشكل–٢٨ متساوي فائض الامتزاز النظري من أجل جملة بنزن – حلقي الهكسان / السيليكاجل المدروسة من قبل كلٍ من Sircar و Myers ، بافتراض أن سطح الماز متجانس.

ويشير الرسم البياني للتابع $\chi(\varepsilon)$ إلى وجود نمطين رئيسيين للمواقع الفعالة على سطح السيليكاجل (قمتين). ويمتد الجزء الأعظم من المنحني البياني $\chi(\varepsilon)$ في مجال القيم الموجبة لـ ε ، رابطة الامتزاز الأقوى البنزن على السيليكاجل.

ويقع جزء من الرسم البياني لتابع توزع الطاقة في المجال السالب لقيم ε الذي يشير إلى وجود مواقع فعالة لسطح الماز، حيث يكون امتز الهكسان هو الأقوى.

ملاحظة – لتجنب أي التباس ، يجب التأكيد على أن الفرق بين طاق لامتزاز ($\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$) وطاقة سطح الماز ($E = \varepsilon_0$) ؛ حيث تشير q_0 إلى الحالة الأساسية.

لقد تبيّن أن طاقة سطح الماز ترتبط بدرجة حرارة معالجة الماز وخواص الماز ذاته بالإضافة ولاتجانسية سطحه . وبالمقابل، فإن الطاقة E تكون مستقلة عن طبيعة المزيج الثنائي السائل الذي يكون على تماس مع الجسم الصلب. وهناك علاقة بين نوعي الطاقة ε و E، والتي يمكن أن تمثل أحياناً بشكلٍ تقريبي.

تشكل الطرق الحديثة لدراسة لا تجانسية سطح الماز جزءاً ممتداً من دراسات أكثر تعمقاً، وبالأخص، على سبيل المثال التشابه بين الامتزاز على سطوح المازات اللامتجانسة من الطورين الغازي والسائل؛ بالإضافة إلى آلية الامتزاز متعدد الطبقات على أمثال سطوح المحاليل .

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثامن : امتزاز التبادل الايوني

Chapter – 8 : Ion Exchange Adsorption

٨-١ – تمهيد وأساسيات 8.1- Introductions - Fundamentals

وجد لأكثر من قرن مضى أن بعض الفلزات الطبيعية مثل سيليكات الألمينيوم من مجموعة الزيوليت بالإضافة إلى عجائن فخارية متنوعة من البنتونيت Bentonite أو المونتموريل لونيت Montmoril-lonite تملك القدرة على التبادل الأيوني في المحاليل. وتحدث عملية التبادل الأيوني على السطح البيني للجسم الصلب/ المحلول الكهرليتي، ولذلك يُشار إليها كامتزاز تبادل أيوني.

تعرف الأجسام الصلبة غير المنحلة في الماء والكثير من المحلات الأخرى التي تكون قادرة على التبادل الأيوني مع المحلول كمبادلات أيونية. فهي تتبادل الأنيونات (الأيونات السالبة) أو الكاتيونات (الأيونات الموجبة) والتي تدعى بالمبادلات الأنيونية أو المبادلات الكاتيونية. ويدعى عدد الأيونات التي تتبادل لكل وحدة كتلة أو وحدة حجم من المبادل الأيوني بسعة التبادل معبّراً عنها بالمكافئات الغرامية لكل 1 kg أو بالميلي مكافئات غرامية لكل 1 g من المبادل الأيوني. وتكون سعة التبادل الكلية هي عدد الميلي مكافئات غرامية للأيونات التي يمكن أن تتبادل تحت معظم الشروط الملائمة من أجل أيونات أخرى من قبل وحدة كتلة أو وحدة حجم من المبادل.

وتعدّ سعة التبادل الفعالة هي القيمة العملية التي تكون دوماً أصغر من سعة التبادل الكلية والمميزة لعملية التبادل المعطاة، نظراً لأنها تعتمد على كلٍ من تركيز المحلول وطبيعة الأيونات المشاركة ودرجة الحرارة وزمن تماس المحلول مع المبادل ... إلخ.

ويمكن لعملية التبادل الأيوني أن تتم أيضاً على السطح البيني للمحلول المائي / السائل العضوي، عندما يميل السائل العضوي لتشكيل روابط مع الأيونات الموجودة في المحلول المائي. ففي الطور العضوي يمكن لأحدهم أن يحلّ المواد القادرة على انتاج مركبات معقدة مع الأيونات اللاعضوية. وتدعى أمثال هذه الأطوار العضوية أو المواد العضوية السائلة بالمبادلات الأيونية.

٨-٢- أنواع المبادلات الأيونية 8.2- Types of Ion Exchangers

إن أبسط الطرق لتصنيف المبادلات الأيونية يكون تبعاً للتطور التاريخي أو وفقاً لمنشائها. وبناءً عليه يوجد مبادلات أيونية:

١- طبيعية ، ٢- نصف اصطناعية ، ٣- اصطناعية.

٨-٢-١- المبادلات الأيونية الطبيعية 8.2.1- Natural Ion Exchangers

إن أولى المبادلات الأيونية التي وجدت التطبيق العملي في إزالة عسارة الماء هي المبادلات الكاتيونية (الشرجبية) للفلزات طبيعية المصدر كالزيوليتات. وتكون الزيوليتات بالدرجة الأولى عبارة عن كالسيوم وسيليكات الألمينيوم الصوديومية، وهي تسلك بشكل مشابه للحموض السيليسية الحرة.

ويملك الزيوليت الصيغة العامة:

$$(Me^{2+}, Me_2^{+})O\ ;\ Al_2O_3.nSiO_2.mH_2O \qquad (1)$$

وتتضمن هذه الصيغة مجموعة فلزات Analcime و Chabazite و Natrolite و Scolecite ... إلخ. وهي تملك شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد من SiO_4 و AlO_4 كعناصر أساسية لهيكل رباعي الوجوه.

تتكاثف رباعيات الوجوه لتشكل خواتم رباعية أو سداسية الأعضاء. وكمثال على بنية الزيوليت، انظر الشكل-٧ من الفصل السادس؛ حيث تحاط أيونات الألمينيوم الحاملة لشحنة ثلاثية موجبة في رباعي الوجوه بأيونات الأوكسجين ذات الشحنة الثنائية السالبة أو مجموعات OH^- ذات الشحنة الأحادية السالبة. وهكذا فإن هيكل سيليكات الألمينيوم يملك زيادة من الشحنات السالبة التي تتوازن مع أيونات المعدن القلوي Me^+ أو القلوي الترابي Me^{2+} غير المتضمنة في الهيكل، وإنما تتجه بشكل سائب إلى أقنية الشبكة البلورية. ويمكن لهذه الأيونات أن تستبدل بأيونات معاكسة ؛ لذلك فهي تستعاض بأيونات أخرى مثل تلك الأيونات الموجودة في المحلول المحيط. وبالعودة إلى ترتيب الأقنية المفتوحة الموجودة في الزيوليت، فيمكنها ان تجعل الزيوليت يعمل كمنخل جزيئي كما وجدنا في الفصل السادس.

ومن بين المبادلات الأيونية الطبيعية الأخرى المونتموريلونيت Montmorillonite والغلاوكونيت Glauconite والفرتيلسيلز Fertile Scils، والتي غالباً ما تعمل كمبادلات أيونية أمفوتيرية (ذات خواص حامضية وقلوية معاً).

٨-٢-٢- المبادلات الأيونية نصف الاصطناعية

8.2.2- Semisynthatic Ion Exchangers

هي مبادلات أيونية ذات منشأ طبيعي أُخضعت لمعالجة كيميائية مناسبة. وتدعى هذه المجموعة من المبادلات بالفحوم المسلفنة؛ ويستحصل عليها بسلفنة (إضافة الكبريت) الفحم الطبيعي بحمض الكبريت المركّز أو المدخن. وقد وجد أن المبادلات الكاتيونية ذات المقدرة العالية جداً على التبادل يمكن أن يستحصل عليها من أنواع محددة من الفحم. وتسوّق الفحوم المسلفنة تحت أسماء تجارية مثل: Zeo - Karb-H و Permutit-H و Escarbo-H و Wolfatit-Z.

٨-٢-٣-المبادلات الأيونية الاصطناعية 8.2.3 - Synthatic Ion Exchangers

يتمّ الحصول على المبادلات الكاتيونية الاصطناعية الأولى بالتصنيع اللاعضوي؛ وكانت من نوع سيليكات الألمينيوم، ولكن بتركيب كيميائي مختلف يعتمد على طبيعة الفلزات الخام المستعملة وعملية الانتاج المطبقة. وتملك مثل هذه الألومينا سيليكات التركيب العام التالي:

$$Al_2O_3.(SiO_2)_x.(Na_2O)_y.(H_2O)_z \qquad (2)$$

ومن بين المبادلات الأيونية المتواترة مؤخراً وأكثرها قيمة تلك التي تستحصل بالتصنيع العضوي وتمثلها الريزينات Resins الاصطناعية. والريزينات الاصطناعية غير منحلة في الماء والكثير من المحلات العضوية كالكحولات والايتيرات والكربوهيدرات وغيرها. إن مقاومتها الكبيرة للشدّ وكذلك مقاومتها الكيميائية بالإضافة إلى مقدرتها العالية على التبادل تجعل منها ملائمة من أجل مختلف التطبيقات العملية. وتختلف الريزينات ذات المقدرة على التبادل الأيوني عن البلاستيك نظراً لأنه أُدخل فيها إلى هيكل البوليمير مجموعات وظيفية فعالة كيميائياً. وتملك هذه المجموعات روابط أيونية، في حين تكون الروابط في هيكل الرزين الماكروجزيئي ذرية. ويمكن أن يُمثل تركيب رزين التبادل الأيوني كالتالي:

$$\underset{\text{مبادل كاتيوني}}{R-A^-Me^+} \qquad \underset{\text{مبادل أنيوني}}{R-B^+X^-} \qquad (3)$$

حيث:

R الهيكل البوليميري، و

A^- المجموعة الأنيونية (الحمضية مثل: $-COO^-$) المرتبطة بالبوليمير برابطة ذرية

Me^+ الأيون الموجب (أيون المعدن أو H^+) المرتبط بالمجموعة A برابطة أيونية

B^+ المجموعة الكاتيونية (القلوية مثل: $=NH_2^+$) المرتبطة بالبوليمير برابطة ذرية،
X^- الأيون السالب (مثل: OH^-) المرتبطة بالمجموعة B برابطة أيونية التأين.

ومن أجل التبسيط، فقد وضحت مجموعة وظيفية واحدة فقط مثل $A\ Me^+$ – أو – $B\ X^-$ في الصيغة أعلاه؛ بينما يحتوي هيكل الريزين من الناحية العملية الكثير من أمثال هذه المجموعات. ولذلك تكون المبادلات الأيونية إلكتروليتات متعددة، يتركب فيها نوع أول من الأيونات من هيكل غير قابل للانحلال في شكل الجل المسامي؛ ونوع ثانٍ من الأيونات ذي إشارة معاكسة يكون متحركاً وقادراً على الانتشار (فوق مسافة محددة) بسبب تبادله المستمر مع أيونات أخرى.

• المبادلات الكاتيونية:

تملك المبادلات الكاتيونية عادة المجموعات النوعية التالية:

السلفونية: $(-SO_3H)^-\ H^+$

الكربوكسيلية: $(-COO)^-\ H^+$

الفينولية: $(-O)^-\ H^+$

التيوفينولية: $(-S)^-\ H^+$

•• المبادلات الأنيونية:

تكون المجموعات الوظيفية الأكثر شيوعاً في المبادلات الأنيونية هي:

الأمينات الأولية: $(-NH_3)^+\ OH^-$

الأمينات الثانوية: $(=NH_2)^+\ OH^-$

الأمينات الثالثية: $(=NH)^+\ OH^-$

الأمينات الرابعية: $(=N)^+\ OH^-$

تملك المبادلات الأيونية ذات المصدر العضوي سطحاً متطوراً بشكلٍ عالٍ. ويمكن للمحلات والأيونات أن تنتشر بحرية من المحلول المحيط إلى سائر شبكة المبادل وتتفاعل مع أيونات المجموعات الوظيفية.

٨-٣- عملية التبادل الأيوني 8.3- Ion Exchange Process

يمكن للتبادل الأيوني الجاري على مبادل كاتيوني (RMe_2) أن يُمثل بالصيغة التالية:

$$RMe_2 + Me_1X \leftrightarrow RMe_1 + Me_2X \qquad (4)$$

حيث:

R هو ريزين التبادل الأيوني مع المجموعة الوظيفية، و

Me_2 هو الكاتيون المتحرك المعرّض للتبادل، و

Me_1X هو الالكتروليت في المحلول.

ويجري تفاعل التبادل المشابه على مبادل أنيوني وفقاً للصيغة:

$$RHX_2 + MeX_1 \leftrightarrow RHX_1 + MeX_2 \qquad (5)$$

حيث:

RH هو المبادل الأنيوني مع المجموعة الوظيفية، و

X_2 هو الأنيون المتحرّك المتعرّض للتبادل.

وبذلك فإن التبادل الأيوني هو تفاعل عكوسي، واعتماداً على التركيز وخواص الأيونات وطبيعة المبادل؛ يمكن أن تجري عملية التبادل الأيوني في أحد الاتجاهين.

وعندما يجري التبادل الأيوني في جملة ساكنة فإن التوازن يتحقق بين الأيونات في الطور الصلب والأيونات في المحلول. ويتوافق هذا التوازن، المتماشي مع قانون فعل الكتلة، مع متساويات الامتزاز الحرارية لكلٍ من لانغمويز و فرويندلش.

ويمكن للتفاعلين الأخيرين (4 , 5) أن يُكتبا على النحو التالي:

$$R - M_2 + M_1 \leftrightarrow R - M_1 + M_2 \qquad (6)$$

ووفقاً لقانون فعل الكتلة نستطيع أن نكتب:

$$K = a_{M2i} \cdot a_{M1} / a_{M1i} \cdot a_{M2} \qquad (7)$$

حيث:

a_{M1i} و a_{M2i} هما فعاليتا الأيون M_1 و M_2 في المبادل الأيوني، و

a_{M1} و a_{M2} هما الفعاليتان للأيونين نفسهما في المحلول.

تعطى فعالية الأيونين في المبادل الأيوني وفقاً لعدد الأيونين لكل وحدة كتلة (أي عدد المكافئين الغراميين للأيونين). وهذا يتيح لنا حساب الكسور المكافئة X_{M1i} و X_{M2i} في داخل طور المبادل الأيوني (على اعتبار أن: $X_{M1i} + X_{M2i} = 1$).

ونتيجة لذلك تصبح المعادلة (7) على النحو:

$$(X_{M2i} / X_{M1i}).(C_{M1} / C_{M2}).(f_{M1} / f_{M2}) = K. (f_{M1i} / f_{M2i}) \qquad (8)$$

حيث:

C_{M1}, C_{M2} و f_{M1}, f_{M2} التركيزان ومعاملا الفعالية للأيونين M_1 و M_2 في المحلول.

ويمكن لجميع المقادير على يسار المعادلة (8) أن تحدد تجريبياً من أجل افتراضات عملية.

ولكن من المفيد إدخال ثابت التوازن الظاهري (K_a – Appatent Constant) المعرّف بالشكل التالي:

$$(X_{M2i} / X_{M1i}).(C_{M1} / C_{M2}).(f_{M1} / f_{M2}) = K_a \qquad (9)$$

وبمقارنة العلاقتين (8) و (9)، نجد أن:

$$K_a = K. (f_{M1i} / f_{M2i}) \qquad (10)$$

والآن إذا أهملنا معاملي فعالية الأيونين في المحلول (باعتباره محلولاً مثالياً)، أي:

$$f_{M1} = f_{M2} = 1$$

فإننا نحصل على العبارة التالية:

$$K_c = (X_{M2i} / X_{M1i}).(C_{M1} / C_{M2}) \qquad (11)$$

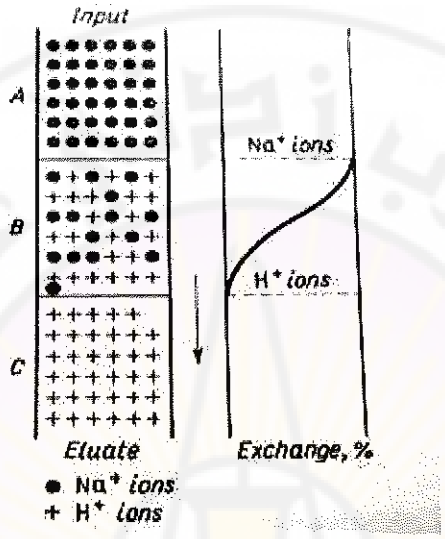
ومن أجل تراكيز أيونية في المحلول منخفضة يكون لدينا:

$$K_a = K_c \qquad (12)$$

تبيّن المعطيات التجريبية المستحصلة من قبل عدد كبير من الباحثين أن K_a لا تكون ثابتة عندما تتغيّر النسبة (X_{M2i} / X_{M1i}). وهذا يوضّح أن طور المبادل الأيوني الداخلي لا يمكن أن يُنظر إليه على أنه محلول مثالي وإنما يمكن الافتراض بأن K_a ثابتة فقط فوق مجال محدد من التركيز.

تملك عملية التبادل الأيوني الجارية في جملة ديناميكية طبيعة مختلفة. فهنا يمكن للأيونات المغادرة لوسط التفاعل أن تقود إلى إزالة تامة للأيونات التي تقفز في البداية إلى المبادل الأيوني أثناء عملية التبادل. وعادة ما تجري عملية التبادل الديناميكية في حوض المبادل الأيوني، حيث يُمرر خلاله المحلول الحاوي على الأيون ليتمّ تبادلها.

وإذا مُرّر محلول كلور الصوديوم عبر حوض مبادل كاتيوني فتستعاض فيه المجموعات الوظيفية بأيونات الهيدروجين. ونتيجة لذلك فإننا نستطيع أن نميّز ثلاث مناطق جانبية في الحوض، انظر الشكل-١.



الشكل-1- مخطط التبادل الأيوني في عمود المبادل الكاتيوني.

المنطقة العليا: مستبدلة بأيونات الصوديوم Na^+ ، وتدعى منطقة عمود التبادل (A)؛

والمنطقة الوسطى: يجري فيها التبادل (حيث يرتبط كلا الأيونين Na^+ و H^+ إلى المجموعات الوظيفية للمبادل) وتدعى بمنطقة التبادل (B)؛

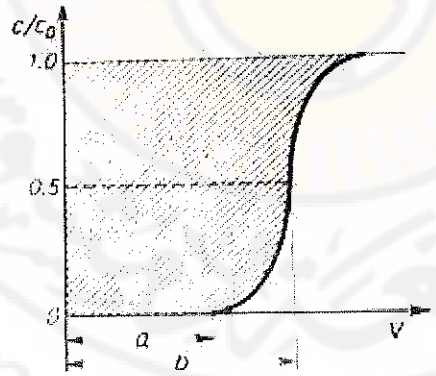
والمنطقة السفلى: وهي المنطقة الأخفض (غير مدركة بعد من قبل محلول NaCl) ويشار إليها كمنطقة ما قبل التبادل (C).

يتواجد في منطقة التبادل (B) للحوض كلا نوعي أيونات الصوديوم والهيدروجين لكلٍ من المبادل والمحلول. ولكن يتغيّر تركيز محدود عند مواقع مختلفة لتلك

المنطقة؛ بحيث يكون تركيب المحلول تابعاً للمسافة عن قمة حوض التبادل وتكون النسبة C/C_o (النسبة المئوية للتبادل) ممثلة كتابع لتلك المسافة خلال الزمن المعطى، (والمسمى بمتساوي زمن التبادل)، في الشكل-١ أيضاً.

وتكون الغسالة (ناتج الغسل أو ما يدعى بالمصل) خالية من أيونات الصوديوم، وستحتوي على عدد مكافئ من أيونات الهيدروجين حتى لا تؤدي كمية المحلول المارة عبر الحوض إلى أي تغيير من منطقة التبادل إلى أسفل قعر حوض التبادل الأيوني. وبعد أن تمر كمية محددة من المحلول عبر الحوض، يتم بلوغ لحظة الاختراق (بلوغ الهدف الرجوع) عندما تبدأ أيونات الصوديوم بالظهور في الغسالة.

ويزداد عادة عدد أيونات H^+ في الغسالة بشكلٍ سريع، وعندما يصبح المبادل مليئاً بشكلٍ مشبع بهذه الأيونات فإن محلول NaCl يمر في الحوض دونما تغيرٍ. ويمكن لهذه العملية أن تشرح بيانياً من خلال المنحنيات التي تمثل النسبة C/C_o (أي نسبة تركيز الغسالة C إلى تركيز الدخول C_o) كتابع للزمن أو حجم الغسالة. وتدعى هذه المنحنيات بمتساويات السطح أو منحنيات الحسم ، وهي موضّحة في الشكل-٢.



الشكل- 2- منحني الحسم المقطع: تمثل المساحة المظللة سعة التبادل الكلية للحوض.
a حجم نفوذ العمود تحت الشروط المعطاة؛ b التبادل الكلي للعمود.

وتكون هذه السعة من أجل منحنيات الحسم (الوصول إلى الهدف) المتناظرة مساوية إلى القيمة b على محور السينات الموافقة للنقطة: $C/C_o = 0.5$.

وحتى عندما تنحرف المنحنيات عن التناظرية فيمكن للقطعة b أن تستخدم في معظم الحالات كقيمة تقريبية للسعة الكلية. وتوافق القطعة a لحجم الحسم (النفوذ أو الاختراق) للحوض تحت شروط التشغيل المعطاة.

٨-٤- النظرية التي تقوم عليها عملية التبادل الأيوني

8.4- Theory Underlying the Ion Exchange Process

لقد بذلت محاولات كثيرة لايجاد شرح مناسب لعملية التبادل الأيوني على أساس المعطيات التجريبية المتوفرة والتأملات النظرية. ولكن لا يوجد حتى الآن نظرية متطورة بالكامل من أجل آلية التبادل الأيوني.

ونظراً لأن عملية التبادل الأيوني تتصاحب مع عدد من العمليات الأخرى كالامتزاز والامتصاص والتفاعلات الحفزية، فمن السهل أن نرى أن النظرة أحادية الجانب لعملية التبادل الأيوني قد تكون غير دقيقة وتقود إلى تفسير خاطئ. وقامت وجهات نظر متغايرة لباحثين مختلفين بشرح عملية التبادل الأيوني؛ والتي عزيت مبدئياً إلى استخدامها للمبادلات الأيونية المختلفة وتقنيات البحث المختلفة. ولقد شرحت عملية التبادل الأيوني في المبادلات اللاعضوية من خلال تبادل الأيونات داخل الشبكة البلورية. ويعتمد أثر التبادل على القوى الرابطة في الشبكة والتركيز والشحنات في المحلول وأنصاف الأقطار الأيونية.

واستخدمت نظريات الامتصاص – الامتزاز ومتساويات درجة الحرارة التجريبية الناجمة عنها من أجل التفسير والتحليل الكيفي لعملية التبادل باستخدام معادلتي فرويندلش ولانغموير المعدلتين بشكل مناسب وملائم.

وقد عُدّت المبادلات الأيونية أيضاً كجيلات مشابهة بنيوياً للاكتروليتات الغروية؛ وتقوم المظاهر الكمية لتوازن التبادل على نظرية توازن لـ Donnan-. ولا تتعارض هذه النظرية مع نظرية الشبكة البلورية، ولكنها تمثل ظاهرة التبادل الأيوني بمصطلحات رياضية.

ولقد أفادت نظرية دونان كأساس لنظرية الانتفاخ المقترحة من قبل كل من Procter و Wilson والتي تعاطت مع جيل المبادلات الأيونية كخلية أسموزية (حلولية) ذات طبقة مرنة ورقيقة؛ ويتحدد فيها توزع الأيونات بين الطور الصلب والمحلول من معادلة دونان.

وقد اقترحت نظرية انتفاخ مستقلة من قبل Gregor- الذي تعامل مع المبادلات الأيونية كجلات لكهرليتات متعددة ومميهة. وافترض أن انتفاخها هو نتيجة للضغط الأسموزي الناشئ. ووفقاً لهذه النظرية، فإن انتفاخ الجيلات يحدث نتيجة لمقدرة المجموعات الوظيفية للمبادل الأيوني على التميّه؛ وتتحدد هذه المقدرة بالقوى المرنة للبوليمير.

ونظراً لوجود أيونات ماكروية ملحقة (مصاحبة) لمصفوفة (قالب) البوليمير، والتي تكون غير قادرة على الانتشار وتحدث بالتالي تراكيز كهرليتية مختلفة في كلا الطورين (الجل والسائل) فإنه ينشأ ضغط حلولي بين هذين الطورين يسمح للماء والأيونات المميهة بالنفوذ إلى طور الجل.

٨ – ٤ – ١ – العوامل المؤثرة في عملية التبادل الأيوني
8.4.1- Factors Affecting the Exchange Process

يعتمد التبادل الأيوني إلى حدٍّ بعيد على صفات المبادل الأيوني وعلى خواص الأيونات الخاضعة للتبادل. وتعتمد إلفة أي أيون نحو المبادل الأيوني المعطى (أي مقدرة الأيون على التبادل) بشكل مبدئي على الشحنة الكهربائية للأيون وعلى نصف القطر الأيوني ودرجة التميّه. وكلما كانت شحنة الأيون أكبر كانت القوة التي تتجاذب بها مع المجموعات الوظيفية المعاكسة لها بالإشارة؛ وبالتالي تكون سعة تبادله أكبر. وهذا يعني أن الصعوبة الأكبر في التحريك خلال عملية استرجاع المبادل. وفي حال الأيونات المتكافئة فإن أهمية أنصاف أقطارها يكون حاسماً من أجل مقدرتها على التبادل. ويكوّن الحجم الأكبر للأيون حقلها الكهربائي في المحلول؛ وهكذا فإن درجة تميّهها تكون أصغر.

إن ما يسمى بأنصاف الأقطار الهيدروديناميكية (تخص قوة المائع) للأيون تتناقص مع تزايد الوزن الذري، وبالتالي تزداد طاقة تبادلها (أي الطاقة التي ينقل بها الأيون من المحلول إلى المبادل الأيوني. وهكذا نستنتج القاعدة التالية:

إن مقدرة تبادل الكاتيونات تتناسب عكساً مع نصف قطر الأيون المميهة. ولكن هذه القاعدة لا تصمد من أجل أيونات العناصر الانتقالية. ويجب أن يلاحظ أن درجة تميّه الأيون تعتمد على تركيز المحلول ودرجة الحرارة ووجود الملوّنات وعوامل أخرى مشابهة، ولذلك تكون هذه الكمية في متناول اليد.

ويمكن أن ترتب الأيونات في سلسلة بحسب طاقة تبادلها. ولقد أُنشئت هذه السلسلة من أجل الكاتيونات والأنيونات؛ بحيث يعتمد ترتيب الأيونات في السلسلة المعطاة بشكلٍ على خواص المحلول (كالتركيز ودرجة الـ pH بالإضافة إلى طبيعة المحل).

وتعطى السلسلة الكاتيونية من أجل المبادلات الأيونية للريبين الفينولي المسلفن على النحو التالي أدناه:

$$Na^{+}<NH_4^{+}<K^{+}<Sr^{2+}<Cs^{+}<Mg^{2+}<Ca^{2+}<Co^{2+}<Al^{3+}<Fe^{3+} \quad (13)$$

و لدينا من أجل مبادلات أنيونية أساسية بشكلٍ ضعيف السلسلة التالية للأنيونات:

$$OH^{-}>SO_4^{2-}>Citrate>NO_3^{-}>PO_4^{3-}>Acetate>I^{-}>Br^{-}>Cl^{-}>F^{-} \quad (14)$$

وتعتمد مقدرة الأيونات على التبادل بشكلٍ كبير على درجة pH المحلول. وهنا تتنافس ظاهرتان هامتان بشكل رئيسي هما درجة تأين المجموعات الوظيفية للمبادل الأيوني ووجود أيونات الـ H^{+} و OH^{-} في المحلول؛ اللتان تتنافسان مع الأيونات الأخرى التي يتم تبادلها. ويعتمد التأين الحمضي أو الأساسي للكهرليتات العضوية على pH المحلول. وتعتمد تبادلية الأيونات أيضاً على تركيز المحلول كما يتضح من المعادلة التي تصف توازن التبادل.

٨-٥- ترموديناميك الامتزاز من المحلول

8.5- Thermodynamics of Adsorption from Solution

لقد بُدِئ بدراسة التأثيرات الحرارية للمازات الصلبة المبللة بالسوائل النقية ومحاليها في مطلع ثلاثينات القرن العشرين الماضي. وبذلت محاولات لتقصي الامتزاز عند السطح الفاصل محلول/صلب بأسلوب منهجي؛ وصدرت بعد الحرب العالمية الثانية في منشورات. وأُيدت تلك المحاولات خلال العقود الخمس الأخيرة ودُعّمت بأعمال هامة في مجال الامتزاز من المحاليل لكلٍ من: Kiselev و Everett و Schay و Sircar و Myers و Rusanov. ولكن برغم الدراسات المكثفة لم يُحلّ بعد موضوع التفسير الترموديناميكي للامتزاز من المحاليل بشكلٍ كامل.

كان كيسيليف أول من درس ترموديناميك الامتزاز من المحاليل باستخدام مفاهيم فائض السطح. وقد استنتج أن المقدار الكلي للمادة الممتزة في طبقة السطح يجب أن تؤخذ بالحسبان بدلاً من مقدار فائض السطح. وفي النهاية، فإن جميع جزيئات المزوز تتفاعل مع سطح الماز، وليس فقط مع مقدار فائض السطح المحسوب مع اعتبار جملة المرجع (التي لا يوجد من أجلها امتزاز).

ويُشار لتغير طاقة جيبس الحرة في تشكل الطبقة السطحية في الامتزاز من المحاليل الثنائية، لدى ثبات درجة الحرارة والضغط، إلى أعمال كلٍ من Kiselev و Pavlova المنشورة عام ١٩٦٢.

يُصاحب غمر غرام واحد من الماز ذي السطح النوعي $S(m^2/g)$ في n_2^o من مولات المكون -2 (المحِل) بتغيّر في طاقة جيبس الحرة للجملة يساوي $\Delta_w G_2^o$ ، بحيث:

$$\Delta_w G_2^o = W_{w,2}^o \qquad (15)$$

حيث: $W_{w,2}^o$ هو عمل التبلل.

ويتناسب المقدار $\Delta_w G_2^o$ طرداً مع مساحة السطح النوعي للماز.

وبادخال n_1^o من مولات المكون1 (المنحل) إلى جملة السائل/الماز تنسب إزاحة من الطبقة السطحية لعدد من مولات المكون2 من خلال الجزيئات الممتزة من المكون1.

وعند توازن الامتزاز يكون لدينا:

- في طبقة الامتزاز : n_1^s عدد مولات المكون -1 و n_2^s عدد مولات المكون -2 .

-- في الطور العام: $n_1 (= n_1^o - n_1^s)$ عدد مولات المكون-1 و

$n_2 (= n_2^o - n_2^s)$ عدد مولات المكون -2

وبافتراض أن جملة المرجع متناظرة من أجل محلولي السطح والعام، فإن تغيّر طاقة جيبس الحرة تكون نتيجة العملية أعلاه:

$$\Delta G_{1,2} = \int_0^{n1} RT(\ell nX_1 f_1 - \beta \ell nX_2 f_2)dn_1 + n_1 RT\ell nX_1 f_1 + n_2 RT\ell nX_2 f_2 \quad (16)$$

حيث:

x_1 ، x_2 ، f_1 ، f_2 هما الكسران الموليان ومعاملا الفعالية للمكونين 1 و 2 في المحلول العام عند توازن الامتزاز، و $\beta = n_{m2}^{\ s}/n_{m1}^{\ s}$ هو معامل الازاحة.

ويشير المقدار $\Delta G_{1,2}$ إلى التغيّر الكلي لطاقة جيبس الحرة المؤلفة من مساهمتين:

الأولى – نتيجة إزاحة مولات المكون-2 $(n_{m2}^{\ s} - n_2^{\ s})$ من طبقة السطح بوساطة $n_1^{\ s}$ من مولات المكون-1.

والثانية – نتيجة مزج n_1 مولاً من المكون -1 مع n_2 مولاً من المكون -2.

ويكون تغير طاقة جيبس الحرة نتيجة لمزج مكوني المحلول:

$$\Delta G_1 = n_1 RT\ell nX_1 f_1 + n_2 RT\ell nX_2 f_2 \quad (17)$$

وبمقارنة المعادلتين (16, 17) نجد أن التغير في طاقة جيبس الحرة نتيجة الازاحة من طبقة السطح لجزيئات المكون-2 التي تتم لجزيئات المكون-1؛ أي أن طاقة جيبس الحرة للامتزاز (أو عمل الامتزاز) في المحلول تكون:

$$\Delta_a G_1^{\ s} = \int_0^{n1s} RT(\ell nX_1 f_1 - \beta \ell nX_2 f_2)dn_1^{\ s} \quad (18)$$

ونستطيع أيضاً حساب طاقة جيبس الحرة المولية التفاضلية للامتزاز:

$$\Delta_a G_{m1}^{\ s} = (\partial \Delta_a G_1^{\ s} / \partial n_1^{\ s}) \quad (19)$$

من العلاقة التالية:

$$\Delta_a G_{m1}^{\ s} = RT(\ell nX_1 f_1 - \beta \ell nX_2 f_2)_{n1s} \quad (20)$$

ومن أجل محلول مثالي (في الطور العام) نكتب المعادلة (20) على الشكل:

$$\Delta_a G_{m1}^{\ s} = RT[\ell n X_1/(1-X_1)^{\beta}]_{n1s} \qquad (21)$$

تكون طاقة امتزاز جيبس الحرة المولية التفاضلية مكافئة للعمل الضروري لإدخال مول واحد من المكون-1 إلى الطبقة السطحية عند التوازن. ويحدث هذا مع الأزاحة المتزامنة لـ β مولاً من المكون-2 من تلك الطبقة.

ونظراً لأن العملية تجري عند التوازن (إزاحة افتراضية) فلا يتغير التركيز التوازني للمحلول العام ولا يمكن أن يتغير تركيب الطبقة السطحية. ونستطيع أن نتخيّل هذا في جملة ذات حجم كبير للمحلول وسطح نوعي كبير للماز (من أجل كتلة كبيرة بشكل كاف للماز). وعلاوة على ذلك نفترض أن الماز غمر بداية في المكون-2 السائل ثم أضيف إليه المكون-1.

ولكن إذا غمرنا 1 g من الماز بشكل مباشر في محلول ذي التراكيز التوازنية: $X_1^{\ 0}$ و $X_2^{\ 0}$ للمكونين الحاويين على $n_1^{\ 0}$ و $n_2^{\ 0}$ مولاً من هذين المكونين.

ومن ثمّ فإن طاقة جيبس الحرة لتبلل الماز بالمحلول تكون مساوية إلى المجموع:

$$\Delta_w G = \Delta_w G_2^{\ o} + \Delta_a G_1^{\ s} + \Delta G_1 - \Delta G_1^{\ o} \qquad (22)$$

حيث:

$\Delta_w G_2^{\ o}$ هي طاقة جيبس الحرة لتبلل الماز بالمكوّن 2 النقي، و

$\Delta G_1^{\ o}$ هو تغيّر طاقة جيبس الحرة للجملة المرتبطة بتشكلّ المحلول الابتدائي من المكونين النقيين 1 و 2، والتي تعطى بالعلاقة:

$$\Delta G_1^{\ 0} = n_1^{\ 0} RT\ell n\ X_1^{\ o} f_1^{\ o} + n_2^{\ 0} RT\ell n\ X_2^{\ o} f_2^{\ o} \qquad (23)$$

تشير المعادلة (22) بشكلٍ واضح وجلي إلى أنه يمكن قبل الامتزاز أن نجزئ المحلول الأصلي إلى مكونيه النقيين منجزين بذلك عملاً قدره:

$$W_1^{o} = \Delta G_1^{0} \qquad (24)$$

ونستطيع أن نكتب وفقاً لمعادلة جيبس –دوهيم:

$$\Delta_a H_1^{s} = \Delta_a G_1^{s} - T(\partial \Delta_a G_1^{s}/\partial T)_{n1s} \qquad (25)$$

حيث:

$\Delta_a H_1^{s}$ هو تغيّر الأنتالبية الناشئ عن إزاحة $(n_{m2}^{s} - n_2^{s})$ مولاً من المكون 2 من طبقة السطح من خلال n_1^{s} مولاً من المكون1؛ وبالتالي فإنها تدعى بأنتالبية الامتزاز (أو حرارة الامتزاز) من المحلول.

وبافتراض أن المعامل β يتغير بشكل طفيف فقط مع درجة الحرارة، فإننا نحصل بتعويض المعادلة (18) في المعادلة (25) على:

$$\Delta_a H_1^{s} = RT^2 \int_0^{n1s} [\beta(\partial \ell nX_2 f_2/\partial T)_{n1s} - (\partial \ell nX_1 f_1/\partial T)_{n1s}] \qquad (26)$$

أو:

$$\Delta_a H_1^{s} = R \int_0^{n1s} [(\partial/\partial T^{-1})(\ell nX_1 f_1 - \beta \ell nX_2 f_2)]_{n1s}\, dn_1^{s} \qquad (27)$$

ويمكن لأنتالبية الامتزاز المولية التفاضلية (الحرارة المولية التفاضلية للامتزاز $\Delta_a H_{m1}^{s}$) أن تحسب من المحلول كما يلي:

$$\Delta_a H_{m1}^{s} = (\partial \Delta_a H_1^{s}/\partial n_1^{s}) = R\,[(\partial/\partial T^{-1})(\ell nX_1 f_1 - \beta \ell nX_2 f_2)]_{n1s} \qquad (28)$$

ومن أجل محاليل قريبة من المثالية، (حيث: $f_1 = f_2 = 1$) نستطيع أن نكتب:

$$\Delta_a H_{m1}^{s} = R\,[(\partial/\partial T^{-1})(\ell nX_1 - \beta \ell nX_2)]_{n1s} = (\partial/\partial T^{-1})\, \ell n[(X_1/(1-X_1)^{\beta}]_{n1s} \qquad (29)$$

وباستخدام المعادلة (28) أو (29) نستطيع حساب الأنتالبية المولية التفاضلية للامتزاز من أجل محلول ثنائي التكوين، وذلك انطلاقاً من متساويات الامتزاز الكمية (Adsorption Isosters) أو متساويات الامتزاز الحرارية الإفرادية (المقاسة عند درجات حرارة مختلفة للتابع $(n_1^s = f(X_1)$.

ولذلك فإن هذه الكمية تكون مشابهة للحرارة متساوية الكمية لامتزاز الغاز أو البخار فوق الجسم الصلب، (حيث يكون: $\Delta_a H_{m1}^s = q_{st}$ راجع الفصل الخامس).

ملاحظة – في حال الامتزاز من المحلول يكون تأثير درجة الحرارة أصغر بكثير مما هو عليه الأمر من الطور السائل. ولذلك فإنه من الضروري قياس متساوي الامتزاز عند درجات الحرارة والتي تتراوح، على سبيل المثال ما بين $(20\text{-}30)^oC$.

ومن الجدير ذكره أن الحدّ $\Delta_a H_{m1}^s$ يمثل تغيّر الأنتالبية المرتبط بالإزاحة الافتراضية لمولٍ واحد من المكون-1 من المحلول إلى طبقة الامتزاز المصاحبة بالإزاحة من هذه الطبقة إلى المحلول العام من أجل β مول من المكون-2. وبالطبع فإنه عند التوازن لا يمكن أن يتغير تركيب طبقة الامتزاز ولا تركيب المحلول المتوازن معها.

والآن إذا قسنا، باستخدام جهاز كمية الحرارة، أنتالبية الامتزاز للمكون -1 المضاف إليه 1g من الماز المبلل مسبقاً بالمكون-2؛ فإننا نحصل بالتالي على تغيّر الأنتالبية المعطى بالمجموع:

$$\Delta H_{1,2} = \Delta_a H_{m1}^s + \Delta H_1 \qquad (30)$$

حيث:

$\Delta H_{1,2}$ هو أنتالبية تشكل المحلول المتوازن من مكونيه (حرارة تشكل المحلول).

ويكون تغير الأنتالبية المتعلق بغمر غرام واحد من الماز في المحلول، والمسمى بأنتالبية التبلل مساوياً (الذي يملك تأثيراً هاماً على المتساويات الحرارية):

$$\Delta_w H = \Delta_w H_2^{\circ} + \Delta_a H_1^{s} + \Delta H_1 - \Delta H_1^{\circ} \qquad (31)$$

حيث:

$\Delta_w H_2^{\circ}$ أنتالبية التبلل لغرام واحد من الماز بالمكون-2 النقي، و

ΔH_1 و ΔH_1° هما أنتالبيتا التشكل لمحلولي التوازن الابتدائي؛ والمقداران الآخران ($\Delta_a H_1^{s}$, $\Delta_w H$) هما أنتالبيتا المزيج، ويمثل الفرق($\Delta H_1 - \Delta H_1^{\circ}$) أنتالبية التمديد.

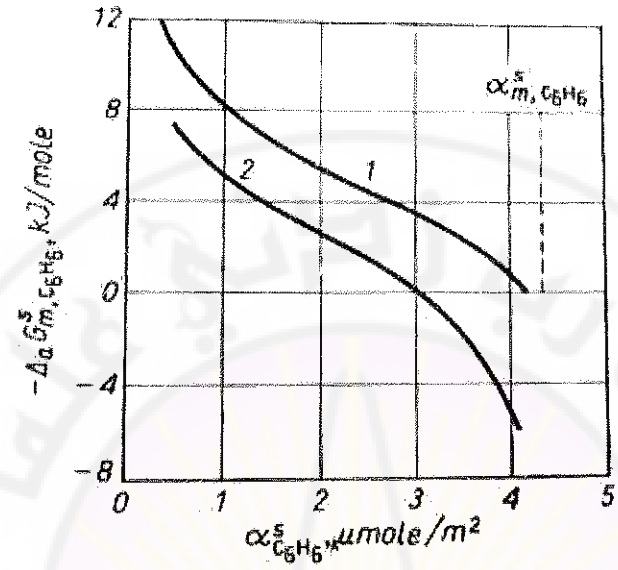
لقد قاس كلٌ من كيسيليف وبافلوفا متساويات فائض الامتزاز للبنزن من نظامي الهكسان على السيليكا جلات SG و SDG-2 (سيليكاجل ذي سطح منزوع الماء) عند درجتي الحرارة 253 K و 293 K ؛ وعيّنا من المعطيات التجريبية متساويات الامتزاز الإفرادية للبنزن:

$$\alpha^s = f(X_{C6H6})$$

علماً بأن:

$$\alpha^s = n^s_{C6H6}/S$$

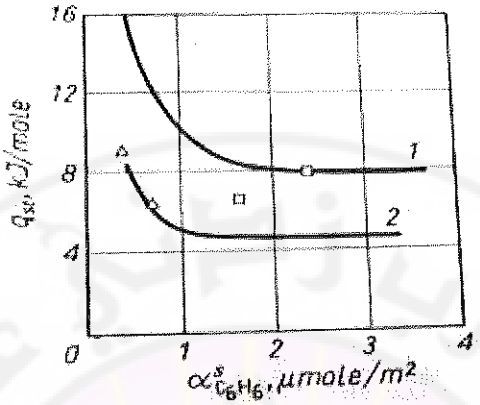
ومن ثم فقد حسبا باستخدام المعادلة (20 أو 21) طاقة جيبس الحرة لامتزاز البنزن من نظامي الهكسان عند الدرجة 293K. ويوضح الشكل-٣ النتائج التي حصلا عليها من بياني تابعية $\Delta_a G_{m,C6H6}$ بدلالة α^s_{C6H6}.



الشكل-3 – تغيرات طاقة جيبس الحرة التفاضلية المولية لامتزاز البنزن من نظامي الهكسان على سيليكاجلات ذات التركيز السطحي مثل؛ وفقاً إلى كيسيلوف وبافلوفا: (١) السيليكاجل SG و (٢) السيليكاجل SDG-2.

وقد حسبت حرارات الامتزاز المولية التفاضلية متساوية الكمية للبنزن من نظامي الهكسان على نوع من السيليكاجل باستخدام المعادلة (28) أو (29) .

ويوضح الرسم البياني لـ q_{st} مقابل α^s في الشكل-٤، حيث يلاحظ أن الحرارة المولية التفاضلية للامتزاز من المحلول تتباين فقط عند قيم صغيرة جداً للامتزاز وعند قيم أعلى تكون تقريباً ثابتة؛ وفقاً إلى كيسيلوف وبافلوفا.



الشكل–4– تغير الطاقة التفاضلية المولية لامتزاز البنزن على السيليكاجلات ذات التركيز السطحي مثل: (١) السيليكاجل SG و (٢) السيليكاجل SDG-2.

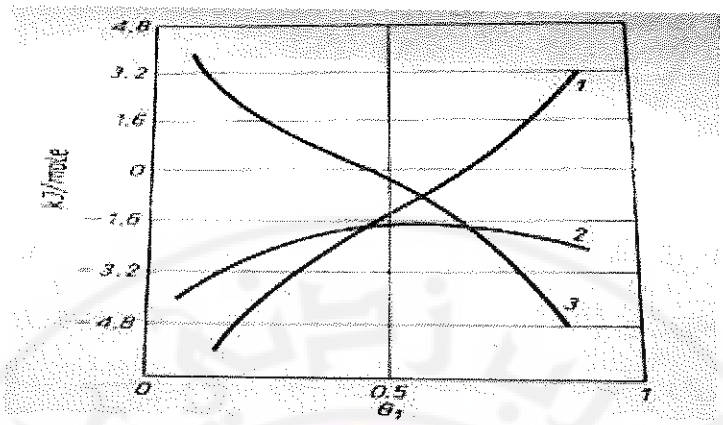
لقد درس Laryonov امتزاز رباعي كلور الكربون والبنزن من ايزو الأوكتان على الفحم المنشط عند درجتي الحرارة 303 K و 338 K.

وقد حدد لاريونوف وآخرون باستخدام معادلة R – D (التي تقوم على امتزاز الأبخرة) ومن أجل درجتي الحرارة المعطتين (وباعتبار أن: $\theta = 1$)، قيم $n_{ml}{}^s$ المستحصلة (لدى: $n_{m,CCl4} = 3.61, 3.45$ mmol/g) فكانت قيم كلٍ من:

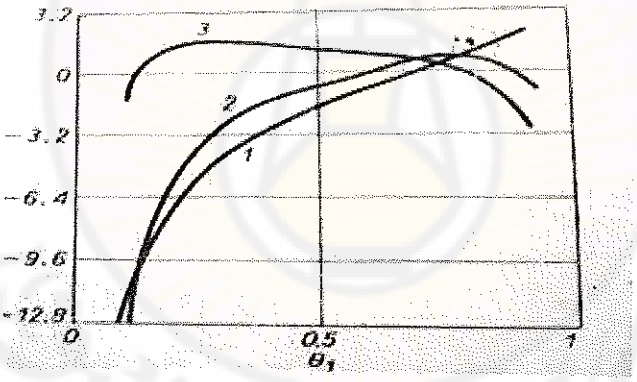
$$n^s_{m,iso\text{-}octane} = 2.15, 2.08 \text{ mmol/g}$$

و $n_{m,C6H6} = 4.32$ mmol/g.

ولقد أتاحت لهم نتائجهم التجريبية دراسة الفروقات $\Delta_a G^s_{m,i}$ و $\Delta_a H^s_{m,i}$ و $T\Delta_a S^s_{m,i}$ من أجل رباعي الكربون والبنزن الممتزين من إيزو الأوكتان مع اختلاف درجة تغطية الماز θ، انظر الشكلين–٥ و٦.



الشكل-5- تغير التوابع الترموديناميكية التفاضلية لامتزاز CCl_4 من إيزو الأوكتان على الكربون المنشط ذي التغطية السطحية θ_1 (وفقاً إلى لاريونوف).



الشكل-6- تغير التوابع الترموديناميكية التفاضلية لامتزاز البنزن من إيزو الأوكتان على الكربون المنشط ذي التغطية السطحية θ_1 (وفقاً إلى لاريونوف):

1 - طاقة جيبس الحرة ($\Delta_a G^s_m$)،

2- الأنتالبية ($\Delta_a H^s_m$)،

3- الأنتروبية ($T.\Delta_a S^s_{m,CCl4}$).

لقد حلّل إيفريت أنتالبية التبلل (حرارة التبلل أو حرارة الانغماس) لسطح متماثل من أجل غرام من الماز بمحلول مثالي وجد العلاقة التالية:

$$\Delta_w H = X_1^s \Delta_w H_1^o + X_2^s \Delta_w H_2^o \qquad (32)$$

حيث:

$\Delta_w H_1^o$ و $\Delta_w H_2^o$ هما أنتالبيتا التبلل لسطح غرام واحد من الماز بالسائلين النقيين 1 و 2 ، ويمكن أن يتعلق هذان المقداران (مثلما $\Delta_a G_1^s$ و $\Delta_a G_2^s$) بمول واحد من المادة عندما يمثلان الأنتالبيّتين لمول واحد من المادة في طبقة السطح وفي طور السائل العام ومن ثمّ نستطيع استخدام الرمزين $\Delta_w H_{m1}^o$ و $\Delta_w H_{m2}^o$.

يمثل المقدار $\Delta_w H$ الفرق في الأنتالبية لوسطي مولات المحلول في الطبقة السطحية وذات وسطي مولات المحلول في الطور العام السائل، ويشار لهذا الفرق بـ $\Delta_w H_m$.
وبأخذ المعادلة التالية أدناه بعين الاعتبار:

$$X_1^s = K_1 X_1 / [1 + (K_1 - 1)X_1] \qquad (33)$$

نستطيع أن نكتب :

$$X_1^s - X_1 = X_1 X_1 / [X_1 + (K_1 - 1)^{-1}] \qquad (34)$$

ونحصل من المعادلتين (33 ,34) على:

$$\Delta_w H - (X_1^s \Delta_w H_1^o + X_2^s \Delta_w H_2^o) = \{X_1 X_1 / [X_1 + (K_1 - 1)^{-1}]\}(\Delta_w H_1^o - \Delta_w H_2^o) \qquad (35)$$

ومن معرفة القيم المقاسة لأنتالبية التبلل : $\Delta_w H$ و $\Delta_w H_1^o$ و $\Delta_w H_2^o$ نستطيع أن نتحرى باستخدام المعادلة الأخيرة (35) الصلاحية الترموديناميكية لنموذج إيفيريت في الامتزاز من المحاليل.

يعطي التمثيل البياني لـ: $\Delta_w H - (X_1{}^s\Delta_w H_1{}^o + X_2{}^s\Delta_w H_2{}^o)$

مقابل: $\{X_1\ X_1/[X_1 + (K_1 - 1)^{-1}]\}$

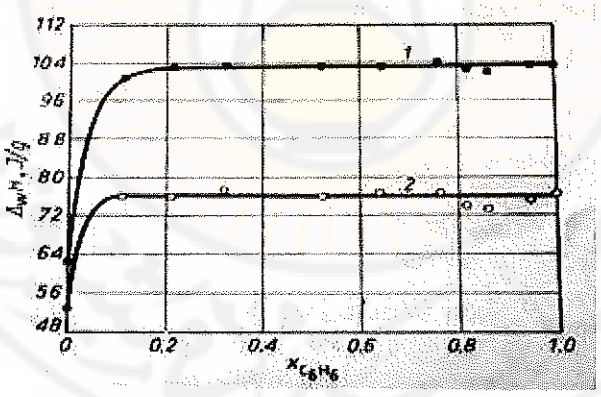
خطاً مستقيماً ميله: $(\Delta_w H_1{}^o - \Delta_w H_2{}^o)$.

لقد طبقت المعادلة (35) من قبل Wright في دراسات الامتزاز من محاليل ثنائية، وقد أدرجت نتائجه في الجدول-١.

الجدول-١ المعطيات النظرية والتجريبية لحرارات التبلل حسب رايت:

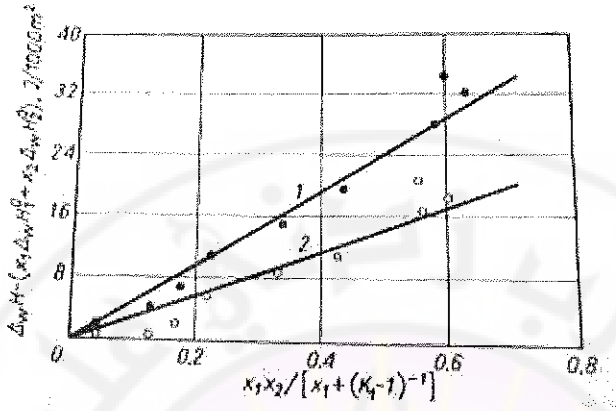
جملة الامتزاز البنزن – حلقي الهكسان	$(\Delta_w H_1{}^o - \Delta_w H_2{}^o)$: J/g محسوباً من المعادلة (34)	$(\Delta_w H_1{}^o - \Delta_w H_2{}^o)$: J/g مقاساً تجريبياً
على الكربون shell	50.208	42.89 ± 6.28
على الكربون مزيل اللون	29.874	24.77 ± 6.28

ويبين الشكل-٧ البياني لامتزاز البنزن من حلقي الهكسان على أنواع من الفحوم.



الشكل-7- تغيّر حرارات التبلل لأنواع منشطة من الكربون مع تركيز البنزن في حلقي الهكسان؛ وفقاً لرايت: I – كربون Shell ، II- الكربون المزيل للون.

ويوضح الشكل–٨ التوافق الجيّد بين النتائج التجريبية والتوقعات النظرية للجملتين.



الشكل–8– حرارات التبلل بمحلول البنزن– حلقي الهكسان لأنواع من الكربون المنشط في جملة احداثيات المعادلة(34)؛ وفقاً لرابيت: I– كربون Shell II– الكربون المزيل للون.

لقد اشتق إيفريت أيضاً المعادلة التالية لأنتالبية التبلل من أجل محلول غير مثالي:

$$\Delta_w H - (X_1^s \Delta_w H_1^o + X_2^s \Delta_w H_2^o) = \Delta X_1 (\Delta_w H_1^o - \Delta_w H_2^o) + \Delta H_1 + \Delta H_1^s + H_1^o \quad (36)$$

مع:

$$\Delta X_1 = X_1^o - X_1 \quad (37)$$

حيث:

X_1^o الكسر المولي للمكون (1) في المحلول الابتدائي، و

ΔH_1^s أنتالبية تشكل محلول السطح على غرام واحد من الماز.

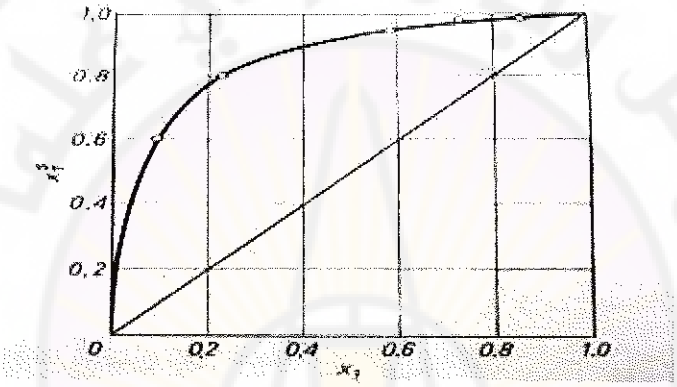
ويمكن للمعادلة (36) أن تكتب على النحو الآتي:

$$\Delta_w H - (X_1^s \Delta_w H_1^o + X_2^s \Delta_w H_2^o) = \Delta H_1^s + \Delta H_1 - \Delta H_1^o \quad (38)$$

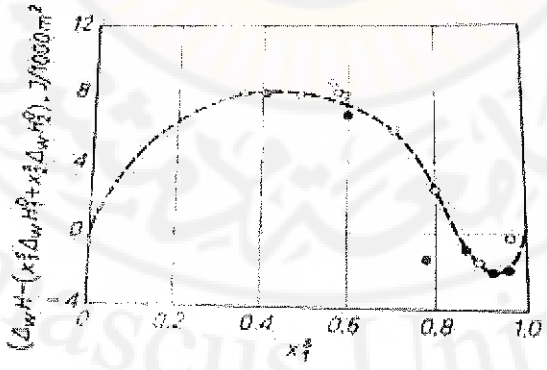
إن الطرف الأيمن من المعادلة (38) يساوي الصفر من أجل المحلول المثالي.

وهكذا من أجل المحلول اللامثالي فإن الحد في الطرف الأيمن يمثل حرارة التبلل.

لقد تحرى كلّ من Lu و Lama عن هذا المقدار في حال انغماس ثلاثة أنماط من السيليكاجل في مزيج ثنائي من البنزن وحلقي الهكسان عند الدرجة 298K، وقاسا بشكلٍ متزامن امتزاز البنزن من حلقي الهكسان على مازات متنوعة؛ وقد أوجدا تابعية المنحني البياني: $X^s_{C6H6}=f(X_{C6H6})$. وتعطى نتائجهما في الشكلين-٩ و ١٠.



الشكل-9- متساوي الامتزاز الافرادي للبنزن من حلقي الهكسان على السيليكاجل I-



الشكل-10- مقدار حرارة التبلل كتابع للكسر المولي للبنزن (وفقاً إلى لو و لاما) .

I– الدوائر المفرغة تمثل السيليكاجل ، II– والدوائر المطموسة تمثل السيليكاجل.
وكانت السطوح النوعية للسيليكاجلات المستخدمة على النحو التالي:
(I = 666 , II = 575 , 483 بواحدة m^2/g.

ولقد حسبت حرارات فائض التبلل لكل 10^3 m^2 من السطح النوعي للماز. فإذا عملنا على استخدام القيم ΔH_1 و ΔH_1^o المقاسة من قبل Lundberg، كان من الممكن حساب ΔH_1^s التي ثبت أنها أكبر بكثير من ΔH_1 (من أجل ذات التركيب لكلٍ من محلول السطح والمحلول العام).

ملاحظة – إذا ما قارنا المعادلات التي يصف أنتالبية التبلل للماز بالمحلول والمشتقة من قبل كيسيليف وبافلوفا (انظر المعادلة (٣١)) ومن قبل إيفويت (انظر المعادلة (٣٨)) فإننا نحصل على المعادلة:

$$\Delta_w H_2^o + \Delta_a H_1^s = X_1^s \Delta_w H_1^o + X_2^s \Delta_w H_2^o + \Delta H_1^s \qquad (39)$$

وبعد التحويل نستطيع كتابة المعادلة (39) على الشكل:

$$\Delta_a H_1^s = X_1^s (\Delta_w H_1^o - \Delta_w H_2^o) + \Delta H_1^s \qquad (40)$$

غالباً ما تجري أبحاث الامتزاز من المحاليل عند تراكيز منخفضة (من أجل الأجزاء البدائي لمتساويات الامتزاز الحرارية) .
ويمكن بالتالي حساب طاقة جيبس الحرة المولية التفاضلية لامتزاز المكون (i) من المحلول من المعادلة :

$$\Delta_a G^s_{mi} = - RT. \ell n(X_i^s/X_i) \qquad (41)$$

وبافتراض أن المحلول ممدد بشكل لانهائي كحالة عيارية، فإننا نحصل على عبارة

من أجل الأنتالبية الحرة المولية التفاضلية لامتزاز المكون (1) من المحلول الذي هو معيار لإلفته الامتزازية في جملة الماز/المحل المعطاة.

$$\Delta_a G^{\theta,s}_{mi} = \Delta\mu^{\theta}_i = -RT.[\lim_{x_i \to 0} \ell n(X_i^s/X_i)] \qquad (42)$$

ومن أجل حساب $\Delta_a G^{\theta,s}_{mi}$ نستطيع أيضاً أن نستخدم الثابتة K من متساوي امتزاز لانغمير التي يستعاض فيها عن الضغط P_i بالتركيز (بسلم الكسر المولي) X_i الذي زوّد به المحلول الابتدائي لمتساوي الامتزاز الإفرادي: $X_i^s = f(X_i)$ ؛ والذي يمكن أن يوصف بتلك المعادلة.

لقد حسب كلٌ من Wright و Powell ؛ باستخدام المعادلة (41)، على سبيل المثال، قيم $\Delta_a G^s_{mi}$ من أجل بعض الهيدروكربونات الأروماتية الممتزة من حلقي الهكسان على أنواع من الفحوم المنشطة مثل Graphon و Spheron-6.

إن التراكيز المولية للهيدروكربونات الأروماتية في المحاليل المتوازنة لا تتجاوز 0.15 . ولقد افترض الباحثان أيضاً أنه من أجل المحاليل الممددة يكون:

$$\Delta_a H^s_{mi} = X^s_i \, \Delta_w H^o_{mi} \qquad (43)$$

حيث: $\Delta_w H^o_{mi}$ الأنتالبية المولية للتبلل بالمكون النقي i .

وباستخدام معادلة جيبس– دوهيم نستطيع أن نحسب $\Delta_a S^s_{mi}$ بشكلٍ آخر:

$$\Delta_a S^s_{mi} = (\Delta_a H^s_{mi} - \Delta_a G^s_{mi})/T \qquad (44)$$

يمكن لطريقة رايت – بايول، وفي حالات كثيرة، أن تكون مفيدة من أجل تقدير التفاعلات البينية في عملية الامتزاز من المحاليل.

٨-٦- حركية الامتزاز من المحاليل

8.6- Kinetics of Adsorption from Solution

تعتمد سرعة الامتزاز من المحلول على عوامل كثيرة. وهنا تكون الأهمية بالدرجة الأولى لكلٍ من الحجم وبنية الجزيئات الممتزة وطبيعة المحل بالإضافة إلى مسامية الماز.

تتألف عملية الامتزاز (مثل أى عملية لامتجانسة إلى حد بعيد) من مرحلتين متتاليتين:

I- انتقال الجزيئات القابلة للامتزاز -Adsorbat من الطور العام إلى سطح الماز.

II- الامتزاز على سطح الماز.

وتعتمد الخطوة الأولى على طبيعة المحل والجزيئات القابلة للامتزاز، وتتحدد بقانوني فيك الأول والثاني في الانتشار.

استنتج كلّ من Pouchly و Erdös، لدى دراستهم حركية الامتزاز من المحاليل، أن هذه الخطوة بذاتها يجب أن تميز بين:

• انتشار الجزيئات القابلة للامتزاز إلى السطح الخارجي للماز (انتشار خارجي) و

•• انتشار الجزيئات القابلة للامتزاز إلى شعيرات الماز (انتشار داخلي).

ووفقاً لهذين الباحثين، فإن عملية الامتزاز ذاتها تكون سريعة جداً بحيث أنه من الصعب تحديد زمن ديمومتها (استغراقها).

ولقد كشفت المعطيات التجريبية أنه في كلا الامتزاز من الطور الغازي ومن المحلول فإن معظم المادة الممتزة تمر إلى الطبقة السطحية للماز في زمن قصير نسبياً. ولكن توازن الامتزاز يستغرق زمناً أطول ليستتب.

الفصل التاسع : الامتزاز على السطح الفاصل سائل/سائل

Chapter -9 : Adsorption at the Liquid/liquid Interface

9.1- Introduction ٩ – ١ – تمهيد

بالرغم من أن السطح الفاصل في هذه الحالة قد يبدو أبسط من السطح البيني سائل/صلب، فإن التحريات عن ذلك السطح تواجه بعض الصعوبة. فعندما تدخل السوائل النقية يصبح السطح البيني متجانساً، ويكون توجه جزيئات كلا السائلين على سطح التماس غير مؤكدٍ . وإنما يكون توجه الجزيئات على كلا جانبي السطح البيني في منطقة التركيب الموجّه في جوار ذلك السطح.

وهنا يُلاحظ نمطان من الامتزاز على السطح الفاصل سائل /سائل:

I– المادة القابلة للانحلال في سائل واحد (طور سائل واحد) فقط.

II– المادة القابلة للانحلال في كلا السائلين (كلا الطورين السائلين) .

٩ – ٢ – امتزاز المادة القابلة للانحلال في سائل واحد

9.2- Adsorption of a Substance Soluble in One Liquid

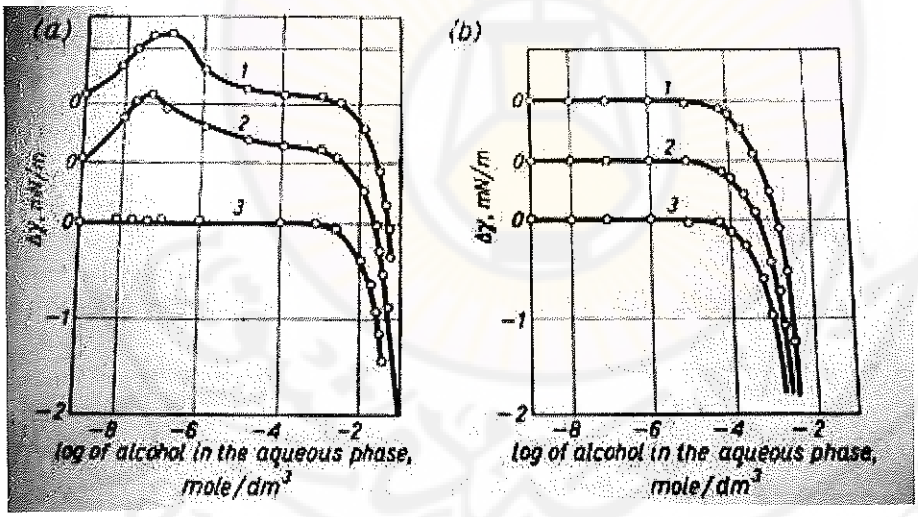
إن الامتزاز عند السطح البيني سائل /سائل لمادة قابلة للانحلال في سائل واحد يكون فقط مشابهاً للامتزاز عند السطح البيني سائل/صلب. وهنا فإن الجملة لمؤلفة من طورين سائلين، والتي يكون فيها الماء (على الأغلب) أحد هذين الطورين، تكون هامة بشكلٍ خاص. ونتيجة لذلك فإنه يلاحظ توتر سطحي بيني مرتفع جداً، وبشكلٍ خاص عندما يكون السائل الآخر غير قطبي كهيدروكربون.

ومن جهة أخرى، فإن خواص الماء السائل النقي تكون نوعاً ما معقدة وغير مفهومة بالكامل؛ وهذا ينطبق بشكل خاص عند السطح الفاصل.

ولقد وضّحت هذه الحالة بشكلٍ جيد بالرسم البياني لتغير التوتر السطحي البيني $\Delta\gamma$ كتابع إلى لغاريتم التركيز (logC) من أجل جملة الهكسان/(الماء – الإيتانول) الممثلة في الشكل–١– أ، (ويلاحظ الأثر ذاته من أجل الميتانول والبروبانول).

ويلاحظ من الشكل أنه عند تراكيز منخفضة للكحول في الطور المائي وجود ارتفاع حاد لقيمة التوتر السطحي عند الدرجة 283 K (المنحني– ١) وعند الدرجة 298K (المنحني–٢). ولدى ازدياد إضافي في التركيز يحصل انخفاض في التوتر السطحي، ولا يلاحظ أي تزايد انتقالي للتوتر السطحي عند الدرجة 313 K (المنحني–٣).

وعندما يتواجد البوتانول في هذه الجملة، فإنه لا نجد تزايد شاذ للتوتر السطحي عند أي من أجل درجات الحرارة المعطاة انظر الشكل–١– ب.

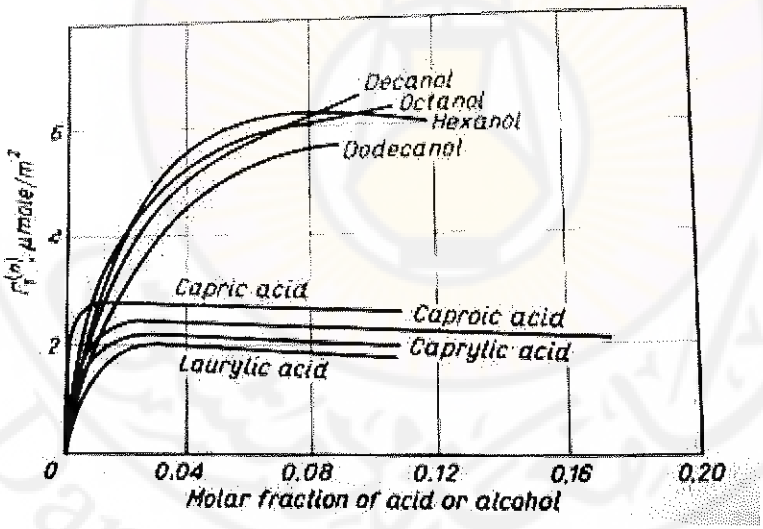


الشكل–1– تغير التوتر السطحي البيني $\Delta\gamma$ كتابع لـ logC (وفقاً إل غراهام):
(a) في جملة الهكسان/(الماء – الإيتانول) و(b) جملة الهكسان/(الماء – البوتانول)
(1) عند الدرجة 283K و (2) عند الدرجة 298K و (3) عند الدرجة 313K .

ويحدث تغيّر في تركيب الماء فوق مجال درجات الحرارة ذاك، كما هو بادٍ للعيان من خلال الانخفاض الحاد للتوتر السطحي عند السطح البيني ماء/ هكسان في غياب المواد المنحلة.

إن التزايد الشاذ للتوتر السطحي الذي أعطي من خلال الكحولات هو ربما نتيجة لتدافع (أو تنافر) جزيئاتها من خلال تغير طبقة الماء البينية التي تتحطم فقط عند تراكيز عالية للكحول. وعند درجات حرارة مرتفعة تكون طبقة الماء السطحية أقل تغيراً، ويكون تأثير الكحولات على التوتر السطحي عادياً.

لقد حسب Hutchinson امتزاز الحموض الدسمة العليا والكحولات الأليفاتية من البنزن على السطح البيني ماء/بنزن على أساس متساوي امتزاز جيبس ، الشكل-٢.



الشكل-2- متساوي فائض الامتزاز من أجل الحموض الدسمة العليا والكحولات الأليفاتية عند السطح البيني ماء/بنزن وفقاً إلى هوتشنسون.

ولقد قادته حساباته، التي تسترعي ضخامة السطح النوعي المشغول بجزيء الكحول الأليفاتي على السطح غاز/سائل (حوالي $0.2\ nm^2$) من أجل تغطية سطحية تامة، إلى أن الجزيئات تترتب عمودياً على ذلك السطح. ولكن مساحات السطح المشغولة بالحموض الدسمة المختبرة تكون أكبر بكثير (متساويات امتزاز أكثر انخفاضاً).

ولقد بيّنت الحسابات أنه من أجل هكذا مواد تكون هذه المساحات حوالي $0.41\ nm^2$ لكل جزيء. وهذا يشير إلى أن جزيئات الحمض تترتب موازية للسطح البيني على شكل ديميرات -Dimers (مركبات مزدوجة الصيغة الجزيئية)، بحيث ترتبط الجزيئات فيها بروابط هيدروجينية قوية.

يتمثل تأثير المحل ذي البينة اللاقطبية على التوجه الجزئي بشكل جيد بامتزاز حمض الكبريليك من نظامي رباعي الديكان أو البنزن على سطح الماء. ويكون امتزاز هذا الحمض أكبر بكثير من أجل نظامي رباعي الديكان من الامتزاز من أجل البنزن. ويمكن لامتزاز حمض الكبريليك أن يتعلق ببنية طبقة الامتزاز المتشكلة. وفي حال نظامي رباعي الديكان تترتب السلسلة الأليفاتية للمحل والحمض موازية لبعضها بعضاً. ويُنتج التفاعل البيني القوي نوعاً ما بين المجموعات الكربوكسيلية للحمض مع الماء توجهاً عمودياً لكل من جزيئات المحل والمنحل.

وتتوضع جزيئات البنزن، بسبب إلكترونات Π فيها، بشكل مسطح (مستوي) فوق سطح الماء معطية توجهاً موازياً لجزيئات الحمض الدسم؛ والتي تشكل ديميرات في محلول البنزن. وتظهر الكحولات الأليفاتية ميلاً أضعف لتشكيل ديميرات بالمقارنة مع الروابط الهيدروجينية القوية المتشكلة من خلال الحموض مع سطح الماء.

٩ –٣ – امتزاز المواد القابلة للانحلال في كلا السائلين

9.3- Adsorption of Substances in Both Liquids

لقد فُسرت دراسات امتزاز جزيئات قطبية ذات سلاسل كربوهيدراتية قصيرة على سطح الماء / إيثر البترول باستخدام معادلة لانغمور للحالة:

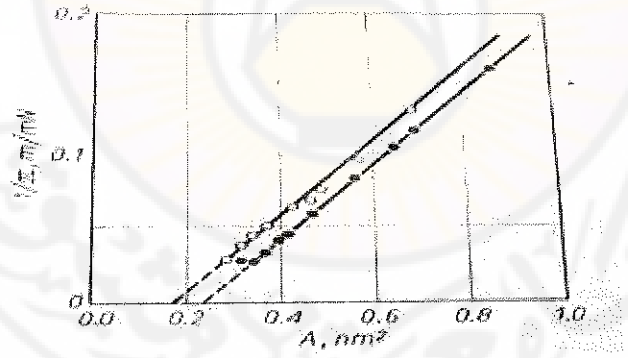
$$\Pi(A - A_o) = kT \qquad (1)$$

حيث: Π ضغط السطح، و

A مساحة السطح المشغول بجزيء واحد عند الضغط السطحي Π، و

A_o أصغر مساحة سطح مشغولة بجزيء واحد على السطح الحدي، و k ثابتة .

ويوضح الشكل–٣ المنحني البياني لـ $(1/\Pi)$ مقابل A من أجل ن– حمض البوتريك ومن أجل كحول نظامي البوتيل، حيث تأخذ A_o القيمتين $0.215\ nm^2$ و $0.185\ nm^2$ على التوالي؛ ويستنتج أن الجزيئات الممتزة تتوجه عمودياً على السطح البيني.



الشكل–٣– تغيّر $(1/\Pi)$ مع A من أجل نظامي حمض الزبدة (الدوائر المملؤة) ونظامي كحول البوتيل (الدوائر المفرغة) على السطح البيني الماء/إيثر البترول (وذلك وفقاً إلى Haydoa و Taylor).

ويمكن أن يكتب متساوي الامتزاز الموافق للمعادلة (1) على الشكل:

$$A_o/(A - A_o).\exp[A_o/(A - A_o)] = a.\exp(\Delta_a G_m^s/RT) \qquad (2)$$

حيث:

a فعالية المادة المنحلة في طور الماء، و

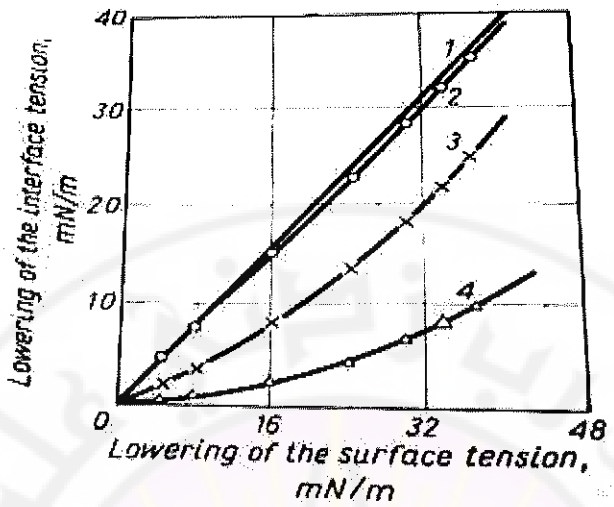
$\Delta_a G_m^s$ طاقة جيبس الحرة المولية للامتزاز.

وتستخدم هذه المعادلة من أجل طبقة الامتزاز المتحركة.

لقد بيّن Bartell أن امتزاز حمض نامي الزبدة والكحولات الأليفاتية الدنيا يكون ذاته على السطح ماء/بارافين والسطح ماء/هواء. وتقوم هذه الإفادة على مقارنة التوتر السطحي البيني وانخفاض التوتر السطحي لدى تركيز معطى للمادة المنحلة.

ويمثل الشكل-٤ نتائج مقارنة الإنخفاض في التوتر السطحي البيني بوساطة الإيتانول على سطوح بينية مختلفة لجملة الماء/الهواء التي تستخدم كمرجع. ويكون امتزاز المادة المنحلة أصغرياً عندما يبدي الطور اللامائي توتراً سطحياً أخفض نحو الماء. فعلى سبيل المثال، يكون التوتر السطحي 34.3 mN/m من أجل البنزن، و 12.5 mN/m من أجل نظامي أميل الكيتون؛ انظر الشكل-٤ .

إن أغلبية الامتزاز المتكافئ على السطوح البينية ماء/هبتان (50.9 mN/m). ويرتبط الماء/هواء بطاقة جيبس الحرة لامتزاز المادة المنحلة، والتي تكون ثابتة بشكل خاص من أجل السطوح البينية الواردة أعلاه.



الشكل–4– إنخفاض التوتر السطحي البيني (وفقاً إلى Bartell و Davis) عند السطوح البينية لـ:

1– الماء / هواء، 2– الماء / ن– الهبتان،

3– الماء / البنزن، 4– الماء / ميتيل ن– أميل الكيتون.

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل العاشر : طبيعة التفاعلات الجزيئية البينية في الامتزاز
Chapter-10 : Nature of Molecular Interractions in Adsorption

١٠-١- تمهيد 10.1- Introduction

ناقشنا في الفصول السابقة ظواهر الامتزاز على السطوح البينية المختلفة. ولقد أنجزت دراسات على السطوح البينية: سائل/غاز أو سائل/سائل من قبل عدد كبير من الباحثين لسنوات عديدة؛ والتي تمّ فيها شرح الآلية الجزيئية للامتزاز بشكلٍ جيد إلى حدٍ ما من أجل تلك الحالتين: سائل/غاز أو سائل/سائل.

إن الوضع مختلف نوعاً ما فيما يخص الآلية الجزيئية للامتزاز على السطوح البينية: غاز/صلب وسائل/غاز. ولا يوجد حتى الآن جواب محدد للسؤال المطروح عن طبيعة التفاعلات البينية بين جزيئات المادة القابلة للامتزاز وسطح الماز، أي:
ما طبيعة قوى الامتزاز؟

لقد طوّرت نظريات الامتزاز المعروفة جيداً في بداية القرن الماضي، وقد ساهمت النظريات المحدّثة في العشرينات والثلاثينات من القرن الماضي بعض الشيء في فهمنا للتفاعلات البينية الجزيئية في حوادث الامتزاز. وهذا الوضع هو بشكلٍ رئيسٍ نتيجة للافتقار إلى المعرفة المفصلة لطرق الحصول على مازات ذات بنية هندسية معينة بدقة وسطح ذي طبيعة كيميائية محددة.

وفي الخمسينات والستينات من القرن العشرين ظهر فقط عدد من الأعمال التي ألقت الضوء الشديد على على هذه المسألة. ولقد أتاحت هذه المساهمات من التعبير عن امتزازية الكثير من الأجسام الصلبة بشكل كميات فيزيائية وكيميائية معتمدة فقط على التفاعلات بين الماز والمادة القابلة للامتزاز.

ويُميّز ما بين التفاعلات البينية في الامتزاز والتفاعلات البينية الجزيئية في الغازات بحقيقة أن المسافات بين جزيئات المادة القابلة للامتزاز - Adsorbat والجسيمات (ذرات أو جزيئات أو أيونات) الموجودة على سطح الماز - Adsorbent تكون صغيرة بالمقارنة مع المسافات بين جزيئات الغاز.

وهكذا تكون التفاعلات البينية ماز – مادة قابلة للامتزاز مشابهة للتفاعلات الجزيئية البينية في الأوساط المتكاثفة (كالمحاليل). لذلك فإن ظواهر الامتزاز تملك الكثير من التشابه على غرار التجمع أو الانحلال الأيوني في السوائل.

إن التحري عن قوى الامتزاز ذو أهمية عظمى ليس فقط من أجل الظواهر السطحية الكيميائية والفيزيائية، وإنما من أجل الاختبار التجريبي لنظرية التفاعلات البينية للجزيئات ذات البنية الأكثر تعقيداً وبشكلٍ خاص في المحاليل.

وسوف نناقش بالدرجة الأولى هنا التفاعلات البينية الجزيئية الحاصلة في الامتزاز الفيزيائي؛ في حين أن القوى التي تسيطر على الامتزاز الكيميائي سوف تعالج فقط باختصار عند نهاية هذا الفصل.

١٠-٢- أنماط (التآثرات) التفاعلات الجزيئية البينية في الامتزاز

10.2- Types of Molecular Interractions in Adsorption

تحدد الصفات الكيميائية لسطح الماز طبيعة وطاقة التفاعل بين الجزيئات القابلة للامتزاز (وبشكل أكثر شمولاً جزيئات الطبقة السطحية) والجسم الصلب.

إن طبيعة التفاعلات الجزيئية البينية هي من حيث المبدأ ميكانيكية كوانتية؛ ولا يوجد حتى الآن نظرية كاملة لهذه التفاعلات الجزيئية البينية، ولا يوجد عبارة عامة من أجل كمونات هذه التفاعلات عند مسافات صغيرة.

وبالتالي فإنه يُعبّر عن هذا الكمون بمجموع المساهمات المستقلة المتشتة للتفاعلات الكيميائية والكهربائية الساكنة. وتعتمد الأنماط المختلفة للتفاعل التي تحدث على نمط الجزيئات الممتزة وطبيعة سطح الماز. ولقد صنّف كلٌ من كيسيليف وإيفريت وبارير تلك التفاعلات البينية بشكلٍ كيفي كتفاعلات نوعية وتفاعلات لانوعية:

• التفاعل البيني اللانوعي هو تفاعل هام يحدث بين أي صنف؛ ويكون بالدرجة الأولى تفاعل تشتت مرتبط بحركة منسّقة للإلكترونات في داخل الجزيء.

•• أما التفاعل البيني النوعي فهو نتيجة التوزع الخاص للكثافة الإلكترونية الخارجية (السطحية) في الجزيئات، ولإرتباطها بالتراكيز الموضعية للشحنات الكهربائية الموجبة والسالبة داخل الجزيء.

ولكن التفاعل البيني النوعي ليس بالتفاعل الكهراكدي التقليدي، ويعزى فقط في حال المسافات الأكبر بين الجزيئات إلى التفاعل الكهراكدي. وتكون الرابطة الهيدروجينية مثالاً لهذا التفاعل الجزيئي النوعي. ومع ذلك فإن التفاعل البيني الأقوى، على سبيل المثال كالتفاعل الذي يتطلب انتقال شحنة كاملة بين الزوج مانح – مستقبل لرابطة التنسيق، يقود إلى فقدان التفردية الكيميائية للجزيئات المتفاعلة فيما بينها.

١٠-٣- تصنيف الجزيئات والمازات وفقاً لتفاعلاتها البينية

10.3 - Classification of Molecules and Adsorbents According to their Molecular Interactions

١٠-٣-١- تصنيف الجزيئات 10.3.1- Classification of Molecules

بذلت محاولات من قبل عدة باحثين لتصنيف المواد وفقاً إلى مقدرة جزيئاتها على التفاعل فيما بينها. فقد اقترح كلٌ من Ewell و Harrison و Berg تصنيفاً يقوم على أساس مقدرة الجزيئات على تشكيل روابط هيدرووجينية.

وقد استخدموا تصنيفهم هذا بشكلٍ مبدئي لتمييز المحلات، انظر الجدول -١.

الجدول-١- تصنيف المحلات وفق Ewell و Pimentel و McClellan.

الصنف	المزايا العامة	المحلات
AB^* -١	تشكيل شبكة مكعبة لروابط هيدروجينية	الماء - الغليكول - الغليسيرين - الكحولات الأمينية - الأميدات - الفينولات الآزوتية - حموض الهيدروكسي - الأمينات
AB -٢	وجود ذرات H فعّالة وكذلك F, N, O التي تبدي صفات مانح الكترون، والتي تشكل روابط هيدروجينية ضعيفة.	الكحولات - الحموض - الفينولات - الأمينات الأولية والثانوية - الأوكسيمات - NH_3 - HF - HCN .
B -٣	وجود ذرات ذات خواص مانح للالكترون مثل (O,N,F). ولا وجود لذرات H فعّالة.	الإيتيرات - الكيتونات - الألدهيدات - الأستيرات - الأوليفينات - مركبات النترو والنتريلات - الأمينات الرباعية والبيريدين.
A -٤	وجود ذرات H فعّالة. غياب مانحات الإلكترون.	CH_3CHCl_2 - CH_2Cl_2 - $CHCl_3$ ..... إلخ
N -٥	نفص المقدرة على تشكيل روابط H فعّالة.	الكربوهيدرات الأليفاتية - المركبتانات - المشتقات الكلورية.

لقد ألحق كلٌ من Pimentel و McClellan ذلك التصنيف برموز قائمة على نظرية لويس Lewis (B- أساسي و A- حمضي و AB- مذبذب و N- حيادي).

طور كيسيليف تصنيفاً أكثر تعميماً وشمولاً بناءً على التغيّر في توزع الكثافة الإلكترونية السطحية للروابط ومناطق الجزيئات.

وقد ميّز كيسيليف بين أربع مجموعات للجزيئات هي:

المجموعة – A :

وتشمل جزيئات ذات ذات طبقات الكترونية متناظرة كروياً وهي مشابهة للغازات النبيلة؛ نذكر على سبيل المثال الجزيئات الكربوهيدراتية المشبعة (التي تتضمن روابط σ فقط).

المجموعة – B :

تتركز الشحنة السالبة على الحدود الخارجية للرووابط أو تجمعات الذرات. على سبيل المثال الكربوهيدرات المشبعة والأروماتية وجميع الجزيئات الحاوية روابط -π (مثل N_2). بالإضافة إلى المجموعات الوظيفية الأيونية الحاوية على أزواج إلكترونية (كما في جزيئات الإيثر والكيتون والأمين الرباعي والنتريل والسولفيد ..... إلخ).

المجموعة – C :

وفيها يظهر التركيز المكاني للشحنة الموجبة، ويتوزع فائض الشحنة السالبة بشكلٍ منتظم فوق باقي الجزيء؛ على سبيل المثال المركبات العضوية المعدنية.

المجموعة – D :

تحتوي على مجموعات وظيفية تتركز فيها الشحنة الموجبة في أحد الأجزاء والسالبة في الجزء الآخر، ومثالها المجموعات الوظيفية OH – و $-NH_2$ و >NH. وتصنف في هذه المجموعة جزيئات الماء والكحول والأمينات الأولية والثانوية.

وبطبيعة الحال فإنه يمكن للجزيئات متعددة العناصر أن تصنف وفقاً إلى مجموعتين من المجموعات الواردة أعلاه. وهذا ينطبق بالدرجة الأولى على الجزيئات ذات العدد الكبير من المجموعات الوظيفية وروابط النمط – π.

تتفاعل جزيئات المجموعة -A فقط عبر التفاعل البيني العام غير النوعي . ويُكمّل التفاعل الجزيئي اللانوعي عندما يمكن للجزيئات المتفاعلة أن تصنف في المجموعات B أو C أو D.

وبالطبع تكشف مقارنة التصنيفين السابقين أعلاه تشابه الجزيئات.

١٠-٣-٢- تصنيف المازات 10.3.2- Classification of Adsorbents

يوضح تصنيف المازات إلى قطبية ولا قطبية عدم القناعة عندما يُأخذ بالحسبان طبيعة قوى الامتزاز. ولقد أصبح معلوماً في السنوات الأخيرة بأن المازات تتألف ليس فقط من بنية هندسية سطحية متجانسة، وإنما أيضاً من بنية ذات طابع كيميائي.

فبإدخال مجموعات وظيفية مناسبة إلى سطح السيليكاجل القطبي نستطيع تغيير خواصه الامتزازية بشكل واسع؛ بحيث يمكن أن تصبح هذه الخواص مشابهة لخواص المازات اللاقطبية، عندما تستعاض المجموعات الفعالة OH- على سطح السيليكاجل بمجموعات غير فعالة مثل OCH_3 – . لذلك فإنه يكون من المعقول والأكثر منطقياً أن تصنف المازات وفقاً للطبيعة الكيميائية لسطحها؛ وبشكلٍ خاص إذا ما أخذنا بالحسبان توزع الشحنة الالكترونية على سطحها.

وتبعاً إلى كيسيليف يمكن للمرء أن يميّز ثلاثة أنماط من المازات:

I – المازات غير النوعية:

وهي المازات التي لا يوجد على سطحها مجموعات وظيفية أو أيونات قابلة للتبادل، مثل الكربون الأسود الغرافيتي والكربوهيدرات المشبعة والبوليميرات (بولي إيتيلين).

II – المازات النوعية الموجبة:

وهي المازات التي تملك على سطحها مجموعات OH ذات الخواص الحمضية؛ على سبيل المثال السطوح الهيدروكسيلية للأكاسيد الحمضية وبشكلٍ خاص nH_2O و SO_2 . حيث تتحول ذرات الهيدروجين في سطح المجموعات OH بشدة إلى بروتونات نتيجة لوجود مدار -d خالٍ من ذرة السيليكون. إن توزعاً للشحنة مشابه يكون أيضاً ممكناً في غياب المجموعات OH الحمضية. وفي هذه الحال، فإن المجموعات الحمضية منزوعة البروتونات؛ أو الكاتيونات ذات الأقطار الصغيرة يجب أن تظهر على سطح الماز. ومن ثمّ توزع الشحنة السالبة المعوّضة فوق الروابط الداخلية للأنيون المعقد الضخم. على سبيل المثال الزيوليتات التي يستعاض فيها عن الشحنة الموجبة للكاتيون السطحي القابل للتبادل بالشحنة السالبة المتوزعة داخل الأنيونات (AlO_4^-).

III – المازات النوعية السالبة:

تملك هذه المازات على سطحها روابط أو مجموعات لذرات ذات شحنة سسالبة متركزة على سطوحها الخارجية؛ وغالباً ما يستحصل عليها بالترسيب على سطح الماز اللانوعي (مثل مازات النمط -I)، بشكلٍ محدد على سطح الكربون الأسود الغرافيتي، فإن الطبقة أحادية الجزيء أو الطبقة ذات الجزيئات الكبيرة تخصّ المجموعة -B. ويستحصل على هذه المازات أيضاً بإدخال مجموعات وظيفية مناسبة مثل CN- وبتعديل كيميائي مناسب للسطح أو للمازات الأخرى.

١٠-٤- التفاعلات البينية الجزيئية للامتزاز من الطور الغازي

10.4- Molecular Interactions in Adsorption from the Gaseous Phase

١٠-٤-١- التفاعلات البينية اللانوعية 10.4.1- Non-Specific Interactions

تحدث التفاعلات البينية اللانوعية في الامتزاز إذا استخدم النمط I- للمازات اللانوعية، ويمكن عندئذ أن تأخذ الجزيئات الممتزة أي تركيب إلكتروني. إن التفاعل البيني اللانوعي هو بشكلٍ رئيس نتيجة لحدوث قوى تشتت، ترتبط بالحركة المنسقة للإلكترونات في الجزيئات المتفاعلة والترتيب الهندسي للجزيئات القابلة للامتزاز مع أخذ سطح الماز بالحسبان. وعند تغطية السطح المنخفضة للمازات ذات النمط I- ، فإن طاقة التفاعل المتبادلة ما بين الماز والمادة القابلة للامتزاز تزداد بشكلٍ خطي مع حجم الجزيئات الممتزة من أجل سلسلة متجانسة.

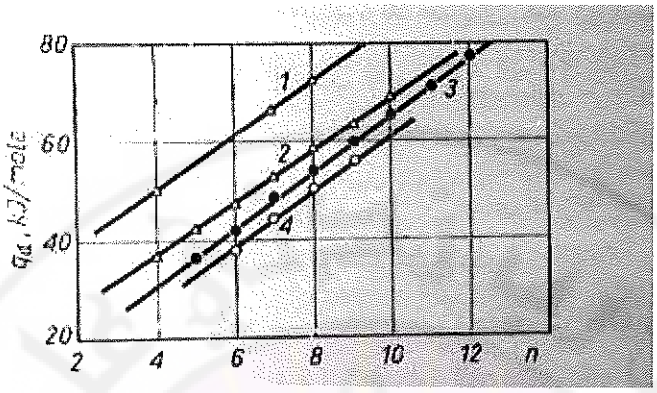
يُغرفت الماز اللانوعي ذي السطح النوعي المتجانس الصغير (6–30) m^2/g حرارياً في الدرجة 3273 K تقريباً. وتكون حبيبات الكربون الأسود على شكل رباعي وجوه؛ وتكوّن وجوه المستوية الجدران الخارجية لشبكة الغرافيت البلورية.

ويوضح الشكل–١ تغيّر الحرارة المولية التفاضلية للامتزاز (q_a) على هذا الفحم الأسود ذي عدد ذرات الكربون (n) في الجزيئات الأعضاء في السلسلة المتجانسة. ونرى من الشكل–١ أنه عند تغطية سطحية منخفضة، فإن حرارات الامتزاز المولية التفاضلية لمشتقات الأكانات النظامية تختلف بمقدار ثابت عن حرارات الامتزاز من أجل الأكانات النظامية نفسها ذات الأعداد المساوية من ذرات الكربون.

تكون حرارات الامتزاز المولية التفاضلية q_a من أجل الألكانات النظامية ومشتقاتها مقادير تجميعية، وهكذا فإن:

$$[q_{a(CH3)} = 8.79\ ,\ q_{a(CH2)} = 6.69,\ q_{a(OH)} = 8.79,\ q_{a(ethers)} = 5.44,\ q_{a(COOH)} = 25.94]\ kJ/mol$$

وذلك في مجالٍ من درجات الحرارة يتراوح ما بين K(473–323).

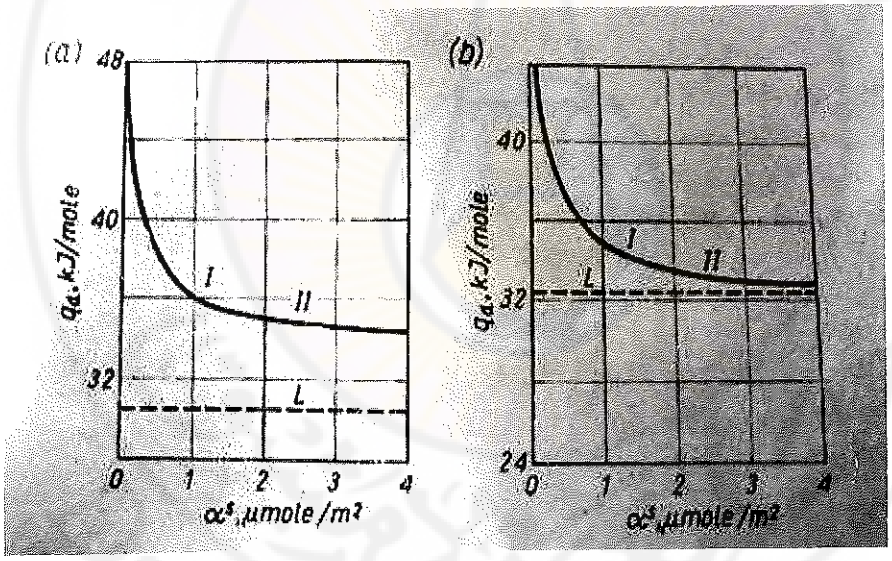


الشكل–١– تغير الحرارات التفاضلية المولية للامتزاز ذي عدد ذرات الكربون لسلاسل متجانسة (وفق Belakova و Kiselev) ؛ الماز: الكربون الغرافيتي الأسود والسلاسل الهيدروكربونية؛ في الدرجة K 383: ١– الحموض النظامية، ٢– الكحولات النظامية، ٣– الألكانات النظامية، ٤– نظامي ألكيلات البنزين.

ولدى تغطيات أعلى للكربون الغرافيتي الأسود فإن كثيراً ما يحدث تفاعل بيني متبادل ما بين جزيئات المادة القابلة للامتزاز. وهذا يقود إلى تزايد حرارة الامتزاز التفاضلية، ويحدث بشكلٍ محدد ازدياد مرتفع لتلك الحرارة. وعندئذ فإن الجزيئات الممتزة يمكن أن تشكل مع بعضها روابط هيدروجينية (على سبيل المثال الجزيئات المصنفة في المجموعة D).

يمكن للتفاعل البيني اللانوعي أن يجري أيضاً عندما تستخدم مازات النمطين II و III، وتتبع الجزيئات الممتزة للمجموعة A (المجموعات N وفق العالمين McClellan و Pimentel). ويمكن أيضاً للتفاعلات البينية أن تجري على سطوح المازات.

ولا يكون هذا ممكناً في حال جزيئات المادة القابلة للامتزاز غير القطبية (حيث تكون طاقة التفاعل البيني المحرّضة صغيرة). ولقد تبيّن أن هذا هو الحال من أجل امتزاز نظامي الهكسان ورباعي كلور الكربون على سطح السيليكاجلات التي تزال عنها مجموعات OH نتيجة للتسخين تحت ضغط مرتفع. ويوضّح الشكل-٢ نتائج قياسات حرارة الامتزاز التفاضلية. ويبدو من التمثيل البياني أن طاقات التفاعل المتبادل بين السيليكاجل مع السطح الذي توضع عليه جذر الهيدروكسيل-Hydroxylated (I) وذلك المنزوع من مجموعات OH (II) وجزيئات المادة القابلة للامتزاز ذات البنية الإلكترونية المتناظرة، والتي لا تملك فقط روابط -π تكون عملياً متساوية.



الشكل-٢- تغير الحرارات التفاضلية المولية لامتزاز(وفقاً إلى كيسيليف):

(a) نظامي الهكسان، و (b) رباعي كلور الكربون؛

مع تغطية سطح الماز (L) التي تكون فيها حرارة التكاثف:

(I) - للسيليكاجل المضاف إليها OH، و (II)- للسيليكاجل المنزوعة OH.

١٠-٤-٢- التفاعلات البينية النوعية 10.4.2- Specific Interactions

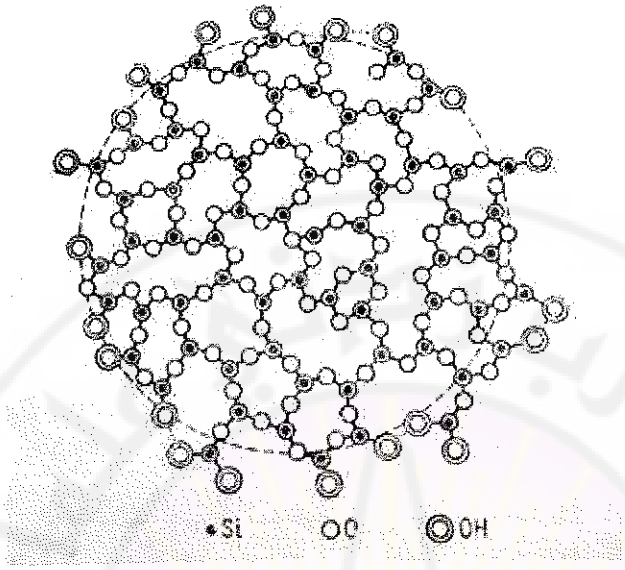
يمكن بشكلٍ عام أن تتأثر التفاعلات المتبادلة الجزيئية النوعية بالتحريض أو قوى التوجيه أو الروابط الهيدروجينية، أو تشكل معقدات جزيئية أو التأثر بالروابط الذرية أو الأيونية. ويحدث تفاعل التبادل النوعي مع ماز من النمط II أو III وجزيئات مادة قابلة للامتزاز ذات مجموعات وظيفية مناسبة؛ أو جزيئات تحوي إلكترونات π تخصّ مجموعات كيسيليف B أو C أو D أو تخص مجموعات بيمينتيل-مكليلان A و B و AB.

١٠-٤-٢-١- التفاعلات البينية النوعية على مازات النمط II
10.4.2.1- Specific Interaction on Type- II Adsorbent

إن مازات النمط-π هي الأكثر شهرة في التطبيق، وما يمثلها بشكل أنموذجي هو السيليكاجلات وأكاسيد الألمينيوم بالإضافة إلى الزيوليتات ذات السطوح الكاتيونية. ويجب أيضاً لدى مناقشة التفاعلات المتبادلة الجزيئية في الامتزاز على هذه المازات الصلبة أن يؤخذ بالحسبان التركيب الكيميائي لسطوحها.

يتألف السيليكاجل من كريات مؤلفة، بشكلٍ غير منتظم، من رباعي وجوه من SiO_4 انظر الشكل-٣.

وتتشكل هذه الكريات أثناء تكاثف حمض أورثو السيليسيك، ولا تتفاعل مجموعات OH الموجودة على سطح الكريات. وتعتمد الخواص الامتزازية للسيليكاجل على التوجه المشترك لحواف سطح رباعي الوجوه SiO_4 إلى مجموعات الهيدروكسيل التي يرتبط بها.



الشكل–٣– مخطط التشكل الكروي للسيليكاجل وفقاً لكسيليف.

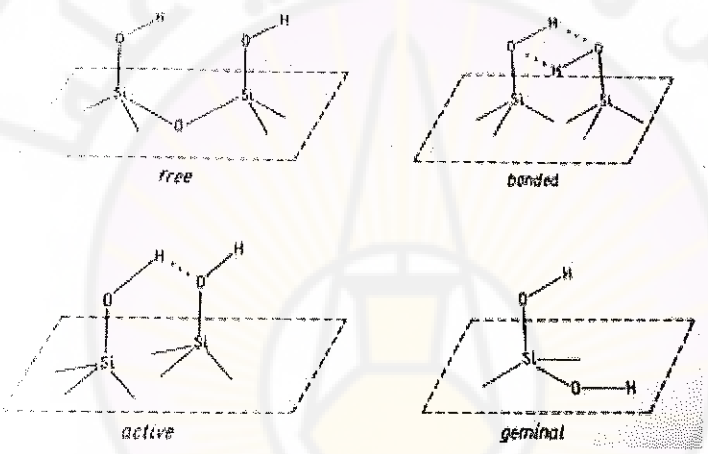
ونظراً للترتيب غير المنتظم لسطح رباعي الوجوه SiO_4، فإن المجموعات السطحية OH المرتبطة إلى ذرات السيليكون (لتشكل مجموعات السيلانول: Si – OH–) لا تكون متكافئة بما يخص امتزازيتها -Adsorptivity. وبالرغم من أن مجموعات السيلوكال (–Si – O – Si–) فإنه يحدث أيضاً على سطح السيليكاجل؛ مع ذلك فإن تفاعل الامتزاز المتبادل النوعي يعتمد على عدد مجموعات OH وتوزعها من أجل كل وحدة مساحة من الماز (α_{OH}^{s}).

ولقد أوضحت دراسات كلٍ من: Kiselev, Snyder, Ward, McDoland, Egorov, Low Cusumano, وآخرين غيرهم أنه يوجد من حيث المبدأ نوعان من مجموعات الهيدروكسيل على سطح السيليكاجل:

I– مجموعات الهيدروكسيل OH الحرة، وهي مراكز فعالة للنمط A. وهنا تكون المسافة عن زمر OH بحدود nm (0.50 – 0.52).

II– مجموعات الهيدروكسيل OH المرتبطة، وهي مراكز فعالة للنمط B، والتي تعود إلى ذرات السيليكون المجاورة.

وهنا تكون المسافة بين زمر OH الأقرب بحدود nm (0.25 – 0.26)؛ وهكذا فإنها تستطيع أن تتفاعل عن طريق الروابط الهيدروجينية، انظر االشكل–٤.



الشكل–4– أنماط مجموعات الهيدروكسيل الحاصلة على سطح السيليكاجل. تحدث مجموعات OH المرتبطة والفعالة عندما تتشوه الشبكة البلورية أو ينثني السطح.

ويمكن للعدد الكلي لزمر OH على سطح السيليكاجل أن يُحدد بوساطة الامتزاز الكيميائي لـ HMDS [$(CH_3)_3 - Si - NH - Si(CH_3)_3$].

لقد وجد Davydov، من حيث المبدأ، أنه في التفاعل مع $ClSi(CH_3)_3$ تتشارك فيها فقط زمر الهيدروكسيل الحرة.

وقد اعتقد Snyder و Ward أن تفاعلات السيلانات مع الهيدروكسيل تتم في خطوتين:

الأولى (وهي الأهم) يكون التفاعل فيها سريعاً جداً، ويجب من أجله أن تكون مراكز الامتزاز الفعالة مسؤولة أكثر عن مجموعات الهيدروكسيل الحرة الأخرى؛ ويشار إلى هذه المراكز كزمر OH فعالة.

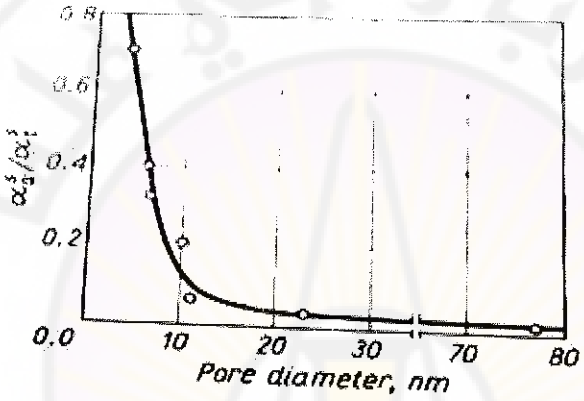
ووجد كلّ ساندر و وارد أن مثل هذه المراكز للامتزاز تحدث في بعض الأنواع لمراكز النمط B، التي يتشارك فيها أحد بروتوني زمرة االهيدروكسيل المرتبطة في الرابطة الهيدروجينية بسبب ترتيبها الموضعي. ولذلك فإن فعالية هذه الزمر من OH المرتبطة يكون أكبر من تلك للزمر الحرة. ولقد وجدا أن زمر OH الفعالة تكون مستقرة وأكثر مقاومة لعملية نزع الماء من السيليكاجل من زمر OH المرتبطة.

وقد ميّز سنايدر نمطاً رابعاً لمجموعة هيدروكسيلية مرتبط بالسيليكون (مجموعات أو زمر OH تدعى بـ Gemminal). ولقد أُعلن مراراً أن التركيز السطحي لزمر OH في السيليكاجلات المميهة يعتمد على درجة حرارة معالجة الجل، وليس على مساحة سطح الماز النوعية. فمن أجل سيليكاجلات ذات مسامات واسعة، وبعد تخلية شديدة عند درجة حرارة تتراوح ما بين (473 – 423) ، فإن التركيز السطحي لزمر OH (α^s_{OH}) يكون ثابتاً تقريباً وتساوي حوالي 4.6 لكل متر مربع من مساحة سطح الزمر OH.

وقد وجد Armistead أن حوالي (0.1 ± 1.4) من سطح الزمر OH (104 من مراكز الامتزاز ذات النمط A) لكل nm^2 تكوّن زمراً حرة لـ OH و (302 من زمر OH 0.1 ± 1.6 من مراكز الامتزاز ذات النمط B) لكل نانو متر مربع تكون زمراً مرتبطة.

ويكون عدد زمر الهيدروكسيل الحرة المرتبطة على سطح السيليكاجل مرتبطاً بشكل وثيق بالأبعاد المسامية. فالسيليكاجلات ذات المسامات الواسعة تحوي على زمر OH الحرة بشكلٍ أكثر. في حين تسود زمر OH المرتبطة والفعالة على السيليكاجلات ذات المسامات الضيّقة.

ويبين الشكل–٥ تابعية التركيز النسبي لزمر OH الفعال (α_a^s/α_t^s) .



الشكل–5– تغيّر التركيز النسبي α_a^s/α_t لمجموعات الهيدروكسيل الفعالة مع البنية الميكرومسامية للسيليكاجل، وفقاً إلى سنايدر.

حيث:

α_a^s هو تركيز الزمر الفعالة، و

α_t^s هو تركيز جميع زمر OH السطحية في قطر المسام.

وكما وضح كلّ من Peri و Hensley فإن الإماهة التامة للسيليكاجلات تؤدي إلى تركيز لزمر OH بحدود 7.9 لكل nm^2 1. ولكن زمر OH التوأمية تتصل فيما بينها بروابط هيدروجينية مع زمر هيدروكسيلية لذرات السيليكون المتجاورة.

تمتز جزيئات المادة القابلة للامتزاز متعددة الوظيفة بالإضافة إلى الجزيئات التي تملك روابط -π على الأغلب بقوة على زمر الهيدروكسيل القوية. في حين أن الجزيئات أحادية الوظيفة تمتز بقوى متساوية على زمر الهيدروكسيل الحرة والفعالة.

ونستنتج بشكل عام بأن طاقة امتزاز زمر الهيدروكسيل السطحية تتزايد بالترتيب:

زمر مرتبطة < زمر حرة < زمر فعالة

عملت التقصيّات الكالورومترية والطيفية الشاملة للتفاعلات البينية لزمر OH على سطح السيليكاجل مع الجزيئات المختلفة للمادة القابلة للامتزاز من قبل Keselev و Curthoys. فالجزيئات ذات الزمرة المازة بقوة وحيدة فقط تتفاعل مع زمر الهيدروكسيل الحرة أو الفعالة للسيليكاجل، ويقال امتزاز متموضع. وإذا كان لدينا زمر وظيفية عديدة عوضاً عن جزيئات المادة القابلة للامتزاز.

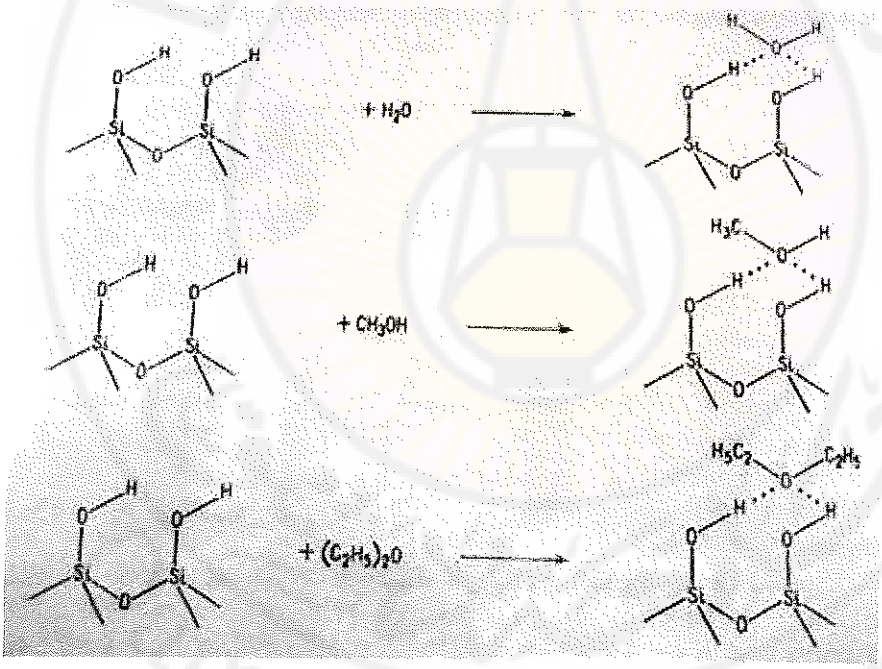
وبالتالي، واعتماداً على بنية الجزيء ونمط الزمر الوظيفية الموجودة، فإنه يكون هناك موضعان ممكنان بالنسبة إلى أقرب المواقع الفعالة على سطح الماز وذلك:

I- عندما لا يوجد أي زمرة وظيفية فإن طاقة التفاعل مع المواقع الفعالة للماز ؛ حيث يمكن لكل زمرة أن تشغل موضعاً أكثر ملاءمة بالنسبة لأقرب زمرة OH، ويقال عنه امتزاز شبه متموضع.

II- عندما يحتوي الجزيء العديد من الزمر الوظيفية التي تتفاعل بطاقات مختلفة مع زمر OH؛ وبالتالي فإن واحدة فقط من هذه الزمر سوف تتموضع، وتملك بقية الزمر إمكانية محدودة جداً لشغل الموقع الأكثر تميّزاً بالنسبة للمواقع الفعالة الأقرب للماز.

تكشف طيوف فوق البنفسجي أو تحت الحمراء للمواد الممتزة عن تشوهات (أو إعادة تشكّل). ويوضح هذا أنه من أجل تفاعلات الامتزاز النوعية مع الهيدروجين المبرتن (المحوّل إلى بروتون) لزمر OH حيث تحدث انتقالات الإلكترونية إلى امتطاطات مختلفة في الجزيء الذي يتم امتزازه.

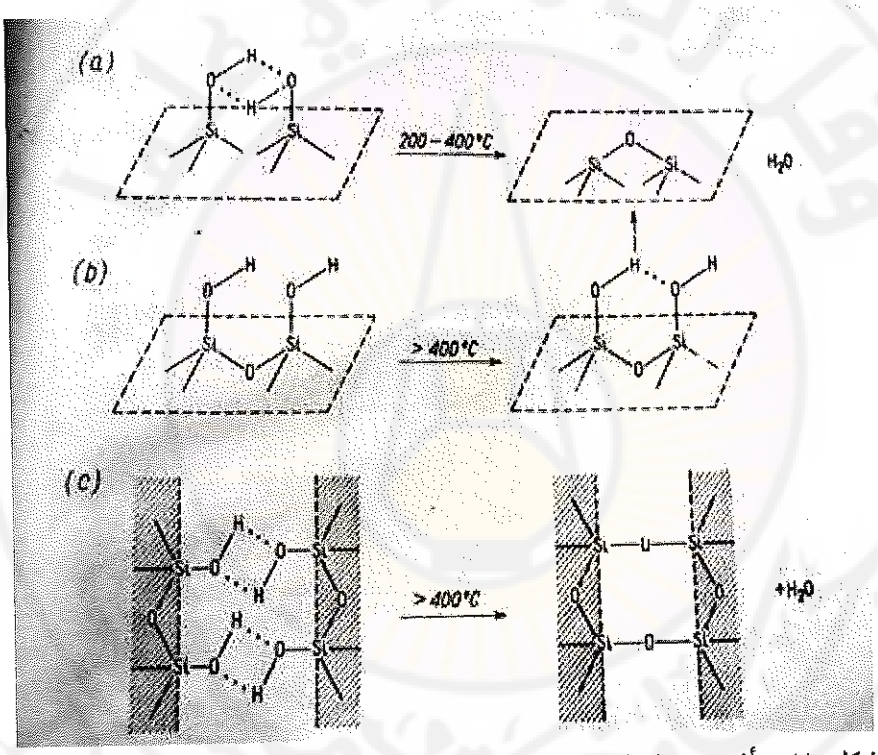
إن الرابطة الهيدروجينية، أو في حال الكربووهيدرات غير المشبعة أو الأروماتية التي تشكل المعقدات π يمكن أن تكون في أغلب الأحيان مسؤولة عن مثل هذا التفاعل المتبادل النوعي. وعلى سبيل المثال، تمتز جزيئات المجموعة D (ماء، كحولات، ... إلخ) على سطح السيليكاجل المهدركس (المثبت عليه جذر OH) و تتشكل روابط هيدروجينية. ويوضّح الشكل-٦ مخططاً لتشكل الروابط الهيدروجينية.



الشكل-٦- امتزاز جزيئات النمط-D على سطح السيليكاجل المهدركس (الحاوية على زمر الهيدروكسيل OH)، (وفقاً لكيسيليف).

ونظراً لأن سطح الزمر الهيدروكسيلية تكون مسؤولة عن الامتزاز النوعي على السيليكاجل، فإن سطح الجيلات المستخدم كمازات يجب أن يُميه إلى أقصى درجة.

إن تنشيط هذه المازات، عند درجة حرارة تتراوح $(150 - 200)^{o}C$، يكون كافياً نوعاً ما؛ لأن معظم جزيئات االماء تمتز من دون تأثير لعدد زمر OH السطحية. ويقلل التنشيط في درجات الحرارة الأعلى فعالية السيليكاجل بسبب إزالة زمر الهيدروكسيل السطحية، انظر الشكل-٧.



الشكل-٧- تأثير درجة الحرارة على سطح السيليكاجل المهدركس، وفقاً لسايندر.

وبسبب التنشيط عند درجات الحرارة من $(200 - 400)^{0}C$ إلى تكاثف معظم زمر OH المرتبطة (والمتوأمة) وفقاً للشكل-٧- أ.

وفوق تلك الدرجة من الحرارة ($400^{o}C$) تخضع الزمر الفعالة للتكاثف (الأسهم الموجهة نحو الأعلى في الشكل-٧- ب)). وكنتيجة للتكاثف تتحد جزيئات الماز أيضاً مع الماء المتحرر وتتناقص المساحة السطحية ، انظر الشكل-٧-ج.

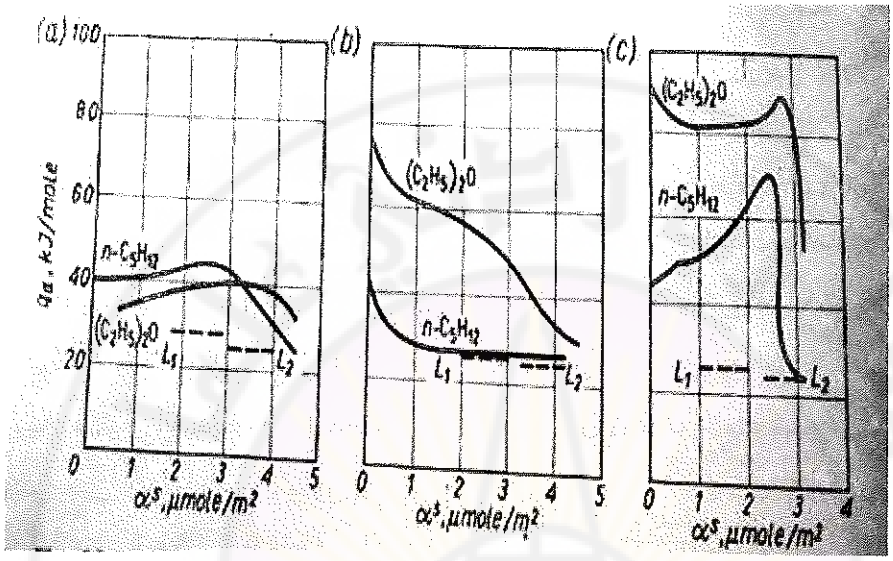
وعند درجات الحرارة العالية تتبلمه السيليكاجل بشكلٍ تام، وبذلك تحرمه من مقدرته على امتزاز جزيئات المادة القابلة للامتزاز، سواء منها القطبية وغير المشبعة.

وتتضمن المازات النوعية الموجبة سطوحاً ذات كاتيونات مثل الزيوليتات؛ حيث تبنى جدران قنواتها من رباعيات وجوه SiO_4 و AlO_4. وتتوزع الشحنة السالبة فوق جميع روابط $Al - O$ من داخل الأنيون المعقد الضخم وتعوّض من قبل الشحنة الموجبة للكاتيونات التي تبرز على سطح الزيوليت. وتكون مثل هذه البنية السطحية مشابهة للبنية المهدركسة (الحاوية على زمر OH) ذات الهيدروجين المبرتن (الهيدروجين المحوّل إلى بروتون).

وعندما تمتز الجزيئات الحاوية على ذرات ذات ازواج إلكترونية حرة أو روابط من النمط -π فإننا نتوقع تشابهاً كيفياً بين امتزازها النوعي على زمر هيدروكسيلية لسطح السيليكاجل وعلى السطح الحاوي على كاتيونات قنوات الزيوليت. وبسبب الأبعاد الكاتيونية الأكبر يمكن للتأثيرات الكولونية التقليدية المتبادلة أن تساهم بشكلٍ كبير بطاقة التفاعل النوعي بين الزيوليت وتلك الجزيئات القابلة للامتزاز.

ونصادف من أجل مثل هذه المازات، وفي آن واحد، تفاعلات بينية قوية نوعية وغير نوعية لجدران قنوات الزيوليت مع جزيئات المادة القابلة للامتزاز. ونتيجة لترابطها مع كاتيونات السطح، فإنها تشبه الروابط الهيدروجينية. ويُعطى الدليل على هذا التفاعل المتبادل النوعي بمقارنة تغيّر حرارة الامتزاز التفاضلية لإيتيل الإثير ونظامي البنتان على الكربون الغرافيتي الأسود والسيليكاجل المهدركس وزيوليت النوع X- عند التركيز α^{s}، انظر الشكل-٨.

تتضمن مازات النمط -π (النوعية والموجبة) أكسيد الألمينيوم أيضاً. فنمط الأكسيد المستعمل باستمرار هو γ– أكسيد الألمينيوم ذو السطح النوعي $(100–200)\ m^2/g$



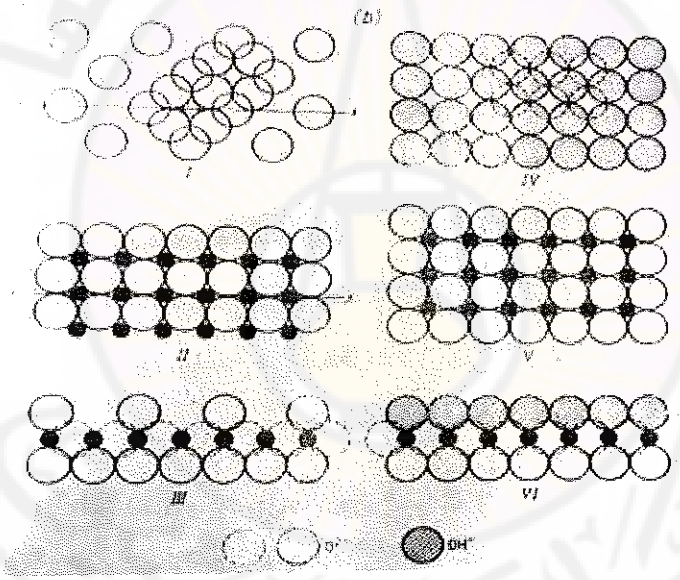
الشكل–٨– تغيّر حرارة الامتزاز التفاضلية لإيتيل الإثير و ن– البنتان المتبخر بتركيز سطحي α^s من أجل (وفقاً إلى كيسيليف):

(a) الكربون الغرافيتي الأسود، (b) السيليكاجل المهدركس،(c) زيوليت النوع -X ؛

لقد طوّر Peri بناءً على دراساته الذاتية واقتراح Lippens نموذجاً لبنية الطبقة السطحية لـ γ-Al_2O_3، انظر الشكل–٥ من الفصل السادسٍ؛ ووفقاً إليه تبنى الطبقة الأعلى من أيونات الأوكسجين O^{2-} وتحتوي الطبقة التالية الأخفض على أيونات الألمينيوم Al^{3+}. وتشغل فقط حوالي ثلاثة أرباع المواقع المخصصة لـ Al^{3+} بينما توجد المواقع المتبقية في توازن كعيوب سطحية (نقص أو خلل في السطح).

وقد أُجريت في السنوات الأخيرة تقصيات شاملة للبنية السطحية لأكسيد الألمينيوم من قبل بيري، وتقوم تلك التقصيات على معطيات تجريبية وزنية ومطيافية تحت الأحمر.

ويوضح الشكل-٩ نموذج بيري لسطح أكسيد الألمينيوم. فعند سطح أكسيد الألمينيوم المبلمه يكون لدينا أيونات الأوكسجين، انظر الشكل-٩- أ. ويمكن لدى درجات حرارة منخفضة وبوجود بخار الماء أن تتشكل طبقة أحادية مكتملة لأيونات OH^- على سطح Al_2O_3 ، انظر الشكل-٩-ب.

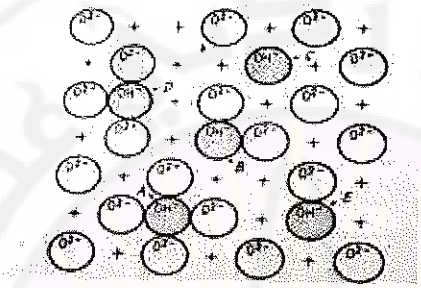


الشكل-٩- نموذج سطح أكسيد الألمينيوم للنمط الشوكي المقدم من قبل بيري:

(a) سطح Al_2O_3 المبلمه: I- سطح شبكة أيونات الأوكسجين بعدما إزالة الماء، II- الطبقة التالية الأخفض، III- الجزء القاطع عمودياً السطح.

(b) السطح المميه لـ Al_2O_3: IV- طبقة السطح لأيونات OH^-، V- الطبقة التالية الأخفض، VI- الجزء القاطع عمودياً للسطح.

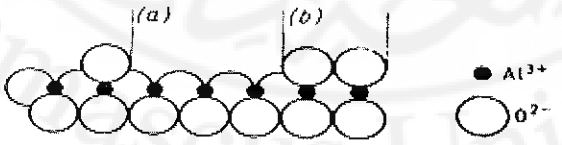
وأثناء البلمهة تتحد أيونات OH^- المتجاورة، ولكن ثلثي هذه الأيونات يمكن أن ينزع كبخار ماء دونما أن يتأثر الترتيب الموضعي. وتسبب البلمهة المتتالية توزعاً غير منتظمٍ لأيونات الأوكسجين على سطح Al_2O_3. وبعدما تنزع جميع أزواج الأيونات OH^- نحصل على السطح المبيّن في الشكل-١٠.



الشكل-١٠- نموذج سطح أكسيد الألمينيوم بعد البلمهة الشديدة ، وفقاً لبيري .

وتغطي أيونات الهيدروكسيل المتبقية حوالي 10% من سطح أكسيد الألمينيوم؛ وهي تشكل مع أيونات الأوكسجين المجاورة خمسة أنواع من المراكز الفعالة: E,D,C,B,A. وكما هو موضح في الشكل-١٠، فإن النوع A يكون أكثر أساسية، بينما يكون النوع C أكثر حامضية.

لقد افترض Flockhardt وجود نوعين من فجوات (التي تمثل العيوب) على سطح أكسيد الألمينيوم المسخّن إلى درجة حرارة تتجاوز 773K ، انظر الشكل-١١.



الشكل-١١- فجوات السطح لأكسيد الألمينيوم المسخن للدرجة 773K: فجوات (a) مانحة للإلكترونات، (b) مستقبلة للإلكترونات، وفقاً إلى فلوكهاردت.

ويحدث:

النوع الأول-

عندما يوجد نقص بأيوني أوكسجين أو أكثر في الطبقة السطحية. وتظهر في هذه المواقع أيونات الألمينيوم على السطح بطريقة شاذة، انظر الشكل-١١- أ. وبسبب تراكم الشحنات الموجبة يصبح مثل هذه المواقع السطحية مستقبلاً للإلكترونات (حمض لويس).

والنوع الثاني-

نتيجة لشغل المواقع السطحية بأيوني أوكسجين أو أكثر ، انظر الشكل-١١- ب. وتكون أمثال هذه الفجوات للنوع المانح للإلكترونات (أساس لويس).

يمكن في كثير من الحالات أن تستبدل أيونات الألمينيوم بأيونات الهيدروجين عندما يحدث نقص في بروتونات السطح. وعندما يُضاف الماء إلى أكسيد الألمينيوم يتمّ تشكلّ طبقة ممتزة كيميائياً يرتبط فيها كلّ جزيء ماء إلى ذرتي أوكسجين على السطح. وعند درجة الحرارة 573K يُنتزع الكثير من الماء الممتز وتتفاعل جزيئات الماء المتبقي مع السطح مشكلة زمراً هيدروكسيلية سطحية مؤينة.

ويستمر أكسيد الألمينيوم المسخن تحت التخلية للدرجة 673 K يملك حوالي ستة أيونات OH^- لكل $1nm^2$ من مساحة سطحه. ويُسبب التسخين الزائد إلى الدرجة 1073K فأعلى إلى نزع جميع أيونات OH^- من سطح أكسيد الألمينيوم. ويُستحصل عند درجات حرارة أعلى من 1273 K على شكل لأكسيد الألمينيوم هو α-Al_2O_3 غير الفعال ذي السطح النوعي $1\ m^2/g$.

ويلاحظ من الدراسات أربعة أنواع من المواقع الفعالة على سطح أكسيد الألمينيوم: I– أيونات الـ Al^{3+} الحامضية. II – أيونات الـ O^{2-} الأساسية. III – زمر الهيدروكسيل المؤينة الأساسية. IV – نقصان البروتونات مستقبلات الإلكترونات.

تُمتز معظم المواد على أيونات الـ Al^{3+} التي يوجد حولها حقل كهربائي قوي. حيث تُمتز الجزيئات المعرّضة للاستقطاب (كالكربوهيدرات الأروماتية وغير المشبعة) بشكل محدود وبقوة. وإن تموضعها الضعيف على أكسيد الألمينيوم يؤدي إلى انتقائية أكبر في الامتزاز لمختلف الكربوهيدرات الأروماتية.

والتموضع الضعيف لمثل هذه المواد على أكسيد الألمينيوم هو بسبب تركيب طبقتها السطحية؛ حيث فيما يخص جزيئات المادة القابلة للامتزاز، تترتب المواقع القوية والضعيفة في مجموعات منتظمة على السطح، انظر الشكل–٩. وهكذا فإن الجزيئات التي لا تملك زمراً متموضعة تُمتز على طول خطوط المواقع الفعالة على سطح أكسيد الألمينيوم متفاعلة مع جميع المواقع الأقرب. ونتيجة لذلك، تتوضع الجزيئات الخطية بشكلٍ أقوى على سطح أكسيد الألمينيوم ومن ثمّ الجزيئات اللاخطية.

تُمتز الجزيئات التي تملك زمرة حمضية أو أكثر على الموقع ذي الطابع الأساسي نظراً لأن الزمر الحامضية تتموضع بقوة على هذه المواقع. وتُمتز أمثال هذه الجزيئات على السطح الذي عنده نقص بالبروتونات.

تؤدي زمر الهيدروكسيل على سطح أكسيد الألمينيوم دوراً ثانوياً في الامتزاز، كما يؤكد حقيقة أن الخواص المازة لأكسيد الألمينيوم تتزايد مع تزايد درجة حرارة التنشيط من 273 K إلى 1273 K؛ في حين أنه يلاحظ عند الدرجة 1073 K نقص كامل في زمر الهيدروكسيل السطحية.

١٠-٤-٢-٢- التفاعلات البينية النوعية في مازات النمط -III

10.4.2.2- Specific Interactions on Type -III Adsorbents

يمكن أن تكتسب معرفتنا للمازات النوعية السبيل لتعديل كيميائي أو امتزازي – انتزازي لسطح الماز. ولقد وصف كيسيلوف [ ] الماز النوعي السالب المستحصل من السيليكاجل ذي المسامات الواسعة بالتعديل الكيميائي لسطحها باستخدام مركبات السيليكون العضوية الحاوية على زمر النتريل.

وهكذا فقد استحصل كيسيلوف على ماز يُغطي سطحه بزمر CN بدلاً من OH.

يؤدي وجود زمر CN مع إلكترونات متمركزة على محيطها الخارجي على سطح ماز إلى امتزاز نوعي قوي مع جزيئات قابلة للامتزاز من النمط -D (تشكل روابط هيدروجينية). وبسبب عزم ثنائي القطب المرتفع لزمرة CN، فإن الجزيئات ذات ثنائي العزم المرتفع (التي لا تستطيع أن تشكل روابط هيدروجينية مع تلك الزمر) تتفاعل بقوة مع سطح الماز المغطى بزمر CN (كالنتريلات ومشتقات النترو، أي الجزيئات التي تتبع للزمرة B)؛ وتُمتز جزيئات المجموعة C بقوة على هذه السطوح.

لقد عدّل كيسيلوف سلوك امتزاز سطح أسود الكربون الـ Graon من خلال ترسيب طبقة أحادية من غليكول بولي الإتيلين عليه.

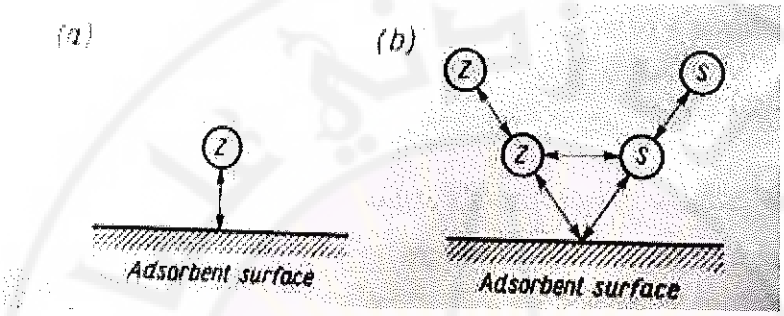
ويُعدّ هذا السطح مميز لمازات النمط -III، لأنه يحتوي زمراً من $-CH_2CH_2O-$ مع ذرات أوكسجين الإيتر ذات الزوجين الإلكترونيين الحرّين. ويتفاعل مثل هذا الماز بقوة وبشكل متميّز مع جزيئات المجموعة -D.

ويكون تفاعله مع مشتق النترو وجزيئات النتريل ضعيفاً نظراً لأن ثنائيات القطب لمجموعات بولي إيتيلين غليكول الإيتر تكون أصغر بكثير من تلك لمجموعة CN للسيليكاجل المعدّل كيميائياً ذي المسامات الواسعة.

١٠-٥- التفاعلات البينية في الامتزاز من المحلول

10.5- Molecular in Adsorption Interactions from Solution

في الامتزاز على السطح البيني غاز/صلب ذي التغطية المنخفضة للسطح (ولدى ضغط منخفض لجزيئات الغاز االقابل للامتزاز) تعتمد الآلية فقط على طبيعة القوى الفاعلة بين الماز وجزيئات المادة القابلة للامتزاز، انظر الشكل-١٢.



الشكل-١٢- مخطط التفاعل الحاصل في الامتزاز:

(a) من الطور الغازي ، (b) من المحلول الثنائي

Z- الجزيء القابل للامتزاز و S- جزيء المحل.

I- القوى الفاعلة بين جزيئات المادة القابلة للامتزاز (Z) وسطح الماز.

II- القوى الفاعلة بين جزيئات المحل وسطح الماز.

III- القوى الفاعلة بين جزيئات مكونات المحلول (S, Z) الموجودين في طبقة السطح والطور العام.

تصادف تقصيّات الآلية الجزيئية للامتزاز على السطح البيني محلول/صلب صعوبات كثيرة بسبب تعقيد الجملة. ومن بين الطرق المستخدمة التي تستحق الاهتمام طريقة كروماتوغرافيا امتزاز السوائل.

لقد بيّن كلٌ من Snyder و Os'cik و Soczewinski و Golkiewicz أن التفاعل الجزيئي المتبادل يمكن أن يخمّن من العلاقة بين المعطيات الكروماتوغرافية المحددة من جهة ونوع الماز والأطوار المتحركة والمواد المستعملة من جهة أخرى.

ونتيح لنا العلاقة بين المعطيات الكروماتوغرافية (على سبيل المثال R_M) وتوابع الامتزاز الترموديناميكية تخمين ثوابت توازن الامتزاز وتوضح أهمية التفاعلات بين الجزيئات. ومن ناحية أخرى إذا افترضنا نموذجاً جزيئياً بسيطاً لكروماتوغرافيا الامتزاز، فإنه من الممكن تحديد طريق الامتزاز الذي تتفاعل فيه الجزيئات مع الماز وكيفية توجه الجزيئات على سطح الماز.

يجب التأكيد على أن المحل يملك (على الأغلب) تأثيراً حاسماً في الامتزاز من المحلول. وتُطبّق التفاعلات البينية أيضاً بين الماز وجزيئات المادة القابلة للامتزاز خلال الامتزاز من الطور الغازي لجزيئات المحل. فالتفاعلات المتبادلة النوعية القوية لجزيئات المحل مع سطح الماز تسدّ مواقعه الفعالة، وتخفض امتزاز المادة المنحلة إلى حدٍ كبير.

وبشكلٍ عام أيضاً، تملك التفاعلات البينية القوية بين مكونات المحلول في الطور العام تأثيراً سلبياً هاماً على تفاعلها المتبادل مع سطح الماز. وهكذا فإن الانحلالية المرتفعة ترتبط عادة بامتزاز ضعيف. ويجب أن يُشدد على أن التفاعلات الجزيئية البينية في الجمل المتكاثفة (وبالتالي في الجملة سائل / صلب) تختلف عن التفاعلات المتبادلة في الطور الغازي نظراً للمسافات الأصغر بكثير بين الجزيئات المتفاعلة.

١٠-٦- طبيعة قوى الامتزاز في الامتزاز الكيميائي

10.6- Nature of Adsorption Forces in Chemisorption

نستطيع أن نميّز، كما أشرنا سابقاً (في الفصلين الأول والثالث) بين نوعين للامتزاز: الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي، بين سطح الماز وجزيئات المادة القابلة للامتزاز. ودرسنا حتى الآن الامتزاز الفيزيائي.

يحدث الامتزاز الكيميائي عندما يكون لدينا ارتباط كيميائي لجزيئات المادة القابلة للامتزاز مع سطح الماز. وكما في كل مركب كيميائي، تشارك الروابط الكيميائية الامتزازية بقوى تساهمية مع مشاركة أكبر أو أصغر من القوى الأيونية.

وبشكلٍ عام، نستطيع القول أنه في حال الامتزاز الكيميائي تشكل الجزيئات الممتزة والماز جملة متجانسة. في حين أنه في حال الامتزاز الفيزيائي يُنظر إلى الجزيئات الممتزة والماز كجملتين مستقلتين.

الجزء الثاني: Part - 2

الحفز: Catalysis

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الحادي عشر: تصنيف الجمل الحفازية

Chaptre -11 : Catalytic Systems

١١-١- تصنيف الجمل الحفازية

11.1- Classification of Catalytic Systems

الحفّاز هو مادة تزيد السرعة التي يقترب بها التفاعل من حالة التوازن ومن دونه يتابع التفاعل سيره بشكلٍ دائم الحدوث. ويمكن للتفاعل الكيميائي أن يسير سواء في الطور الصلب أو السائل أو الغاز؛ أو يمكنه بدلاً من ذلك أن يسير عند السطح البيني لطورين. وعندما يجري التفاعل داخل أي طور فإنه يُدعى بالتحفيز المتجانس -Homogeneous Catalysis؛ وعندما يحدث التفاعل عند السطح البيني لطورين فإنه يُدعى بالتحفيز غير المتجانس -Heterogeneous Catallysis.

ويوضح الجدول-١ مجاميع الأطوار الأكثر أهمية التي يوجد فيها كلا نوعي التحفيز.

أ- تحفيز متجانس :

ضمّ الأطوار	مثال
L + L	حلمهة الإسترات محفزة بالحموض والأسس
G + G	أكسدة ثنائي أكسيد الفوسفور محفزة بأكسيد الآزوت
L + L + S	حلمهة السيليلوز محفزة بالحموض
S + S + G	تفكك كلورات البوتاسيوم محفزاً بثنائي أكسيد المنغنيز

ب- تحفيز لا متجانس :

ضمّ الأطوار	مثال
L + G	بلمرة الألكانات محفزة بحمض الفوسفور
S + L	تحويل حلقي الهكسن إلى البنزن وحلقي الهكسان محفزاً بـ Pd
S + G	أكسدة أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي الأكسيد محفزاً بـ ZnO
S + L + G	هدرجة البنزن إلى حلقي الهكسان محفزاً بـ Ni

تُعرَف مجموعة هامة جداً من العوامل المحفزة باسم الأنزيمات -Enzymes، والتي لا تنسجم بشكلٍ منتظم مع التصنيف السابق أعلاه.

فالأنزيمات هي المسؤولة عن التحفيز في الجمل البيولوجية. وهي تحتوي في مجملها (أو جزء منها) على جزيء البروتين الذي، بسبب حجمه الكبير، لا يمكنه أن يدخل في محلول حقيقي؛ ونتيجة لذلك فهو يُشكل جملة غروية محبة للوسط. ونتيجة لذلك فإن التحفيز بالأنزيمات إما أن يكون متجانساً أو غير متجانس، ولكن بسبب طبيعتها المتوسطة فإنها تبدي السمات لكليهما. وقد أُخذ هنا بالحسبان التحفيز المتجانس والتحفيز غير المتجانس؛ ويكون التفكير المليء بتحفيز الأنزيمات إلى أبعد مداه.

١١-٢- التطبيقات الصناعية للتحفيز اللامتجانس

11.2- Industrial Applications of Heterogeneous Catalysis

تمّ التنبه إلى دراسة التحفيز اللامتجانس بشكل كبير من خلال أهميته الصناعية. وتعتمد أجزاء كثيرة من الصناعات الكيميائية والصناعات ذات الصلة بها على عمليات تكون الحفازات أساسية وهامة من أجلها.

وبالفعل فقد وجد أخيراً في أمريكا أن زهاء ١٨ % من جميع البضائع المصنّعة فيها تتطلب استخدام الحفازات في بعض مراحلها. وسنرى أمثلة قليلة تأثيرها العام المنتشر في كل مكان. فصناعة الكيمياويات اللاعضوية الثقيلة تعتمد على عملية Haber-Boush من أجل تحويل النتروجين الجوي إلى النشادر باستخدام حفاز من الحديد؛ ومن ثمّ أكسدتها اللاحقة، باستخدام حفاز من البلاتين والروديوم، من أجل اصطناع حمض الآزوت. وإن أكسدة ثنائي أكسيد الفوسفور إلى ثلاثي أكسيد الفوسفور باستخدام خماسي أكسيد الفاناديوم هو المرحلة الأساسية في صناعة حمض الكبريت. وإن التحوّل من الفحم إلى زيت النفط كمادة خام أساسية للصناعة الكيميائية العضوية الثقيلة لدى الصناعات البتروكيميائية ذات العمليات الحفزية الوفيرة من أهم الأمثلة على ذلك؛ ومن هذه العمليات المعهودة أكسدة الإيتيلين باستخدام حفاز من الفضة، وكذلك أكسدة الإيتيلين بحمض الخل إلى خلات الفينيل باستخدام البالاديوم.

إن جميع هذه العمليات السابقة بالإضافة إلى تكسير الزيت الفلزي إلى هيدروكربونات أخفض باستخدام حفاز من سيليكات الألمينيوم، وتحسينها لاحقاً إلى وقود مرتفع الأوكتان باستخدام البلاتين يعني التوصل إلى إلى وقود جديد عبر عمليات جديدة وأكثر فاعلية لتصنيع الهيدروجين (تحسيين بخار الهيدروكربونات باستخدام حفاز من النيكل).

ويكون التطبيق التقليدي للحفازات في عملية التصلب لدى هدرجة الزيوت النباتية والحيوانية إلى دسم صالح للآكل (أي المارغرين) وذلك باستخدام حفاز من النيكل.

وغالباً ما تؤدي المراحل الحفزية أيضاً دوراًهاماً في تصنيبيع المنتجات الصيدلانية ومواد الصباغة وهنا يجد كل من النيكل والمعادن النبيلة التطبيق المناسب. ويكون المجال الأكثر تطوراً للتحفيز في السيطرة على تلوّث الجو.

١١-٣- الخواص الرئيسة للجمل الحفزية

11.3- Fundamental Properties of Catalytic Systems

يمكن أن تصنّف الجمل الحفزية إلى:

I- جمل متجانسة، و

II- جمل غير متجانسة، و

III- جمل غروية.

وبالرغم من أن الآلية التي تؤثر بها الحفازات تختلف بشكل واسع من جملة إلى أخرى، فإن بعض المبادىء الأساسية التي تكون مكافئة للتطبيق في جميع الأصناف الثلاثة والتي يجب مناقشتها هنا.

يحتوي التعريف البسيط للحفاز المعطى في البند-١ عدداً من التضمينات الهامة. ويعني أولها أنه طالما يزيد الحفاز من سرعة الاقتراب إلى حالة التوازن فقط فيجب على التفاعل أن يكون قابلاً على السير ، ولكن بشكل بطيء بغيابه. ولذلك يجب أن يكون التفاعل ذاته من أجل التغير الذي تكون فيه طاقة جيبس الحرة سالبة.

وبالنتيجة، فإن الحفاز يمكن فقط أن يُسرّع التفاعل الذي يكون جاهزاً للتطبيق من الناحية الترموديناميكية. وهو لا يمكن أن يبدأ تفاعلاً لا يكون ترموديناميكياً ممكناً للحدوث أصلاً (أي يستحيل من الناحية الترموديناميكية).

ويمتد الاستثناء الواضح إلى هذه القاعدة في ملاحظة أن الأنواع المختلفة للمواد الحفزية يمكن أن تسبب أحياناً تفاعلاً يعطي منتجات مختلفة نوعاً ما.

والمثال الجيد لذلك هو تفكك الإيتانول:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{[Al_2O_3/570K]} C_2H_4 + H_2O$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{[Al_2O_3/(530\text{-}570)K]} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{[Cu/(470\text{-}570)K]} CH_3CHO + H_2$$

ملاحظة – إن ما بين القوسين المتوسطين هو الحفاز ودرجة الحرارة المستخدمين.

الذي يستمر تفككه الحراري المتجانس عند حوالي 870 K. وبالرغم من أن نزع الهيدروجين ليعطي الأسيت ألدهيد تكون العملية المهيمنة، فإن الكميات الضخمة من أحادي أكسيد الكربون والميتان يتم تشكلها أيضاً. حيث يوجد إما ثنائي إيتيل الإيثر أو خلات الإيتيل.

بعدئذ يبرز السؤال التالي: هل تبتدىء أو تبتكر الحفازات عمليات جديدة ؟

في الحقيقة لا ؛ وذلك بسبب العاملين التاليين:

أ – تبيّن الحسابات الترموديناميكية أن كلاً من التفاعلات المحفزة الواردة أعلاه تملك تغير طاقة حرة سالبة عند درجة الحرارة الخاصة بالتفاعل الموافق، وبالتالي يكون التفاعل ممكن الحدوث.

ب – قد يعطي التفاعل المتجانس بشكل جيد تلك المنتجات التي كانت قادرة على الاستمرار في ذات المجال من الحرارة كالتفاعلات المحفزة. ويُفسرغياب بعضها من منتجات التفاعل المتجانس عند الدرجة 870K بعدم ثباتها الحراري عند هذه الدرجات المرتفعة من الحرارة.

ويكون التنويه الهام الثاني المتضمن في تعريف الحفاز في أن التوازن الذي يتمّ إدراكه بحضور الحفاز يكون ذاته كالذي قد يُستحصل عليه في النهاية في غياب الحفاز ؛ وهذا ما يلاحظ بسهولة ويُسرٍ.

من أجل أي تفاعل يكون هناك قيمة واحد فقط لتغيّر طاقة جيبس الحرة القياسية (ΔG^o) تعطى بالعلاقة:

$$-\Delta G^o = RT\ell n\, K_p \qquad (1)$$

حيث:

K_p ثابت التوازن المعبّر عنه بواحدات الضغط، و تمثل فقط إحدى ثوابت التوازن.

وهذا يعني (بربط كميات الحرارة الثابتة لقانون هيس) فإن تغير الأنتالبية القياسية ΔH^o وتغير الأنتروبية القياسية ΔS^o سوف لن يتغير من قبل الحفاز.

ونتيجة لذلك يكون من الممكن باستخدام الحفاز تعيين مقدار حرارة التفاعل في مجال محدد من درجات الحرارة؛ حيث يكون مقياس كمية الحرارة الـ Calorimeter- سهل الاستخدام في مجال الحرارة K(370 - 290).

تكون مثل هذه القياسات غير ممكنة بطريقة أخرى؛ إما بسبب البطء الشديد في سرعة التفاعل لدى درجات الحرارة المنخفضة أو بسب صعوبة عمل القياسات الأدياباتية عند درجات الحرارة العالية، حيث يكون التفاعل سريعاً بشكلٍ كافٍ.

لقد تمّ بالاستعانة بالحفازات قياس عدد ضخم من حرارات هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة. ويبيّن الجدول-٢ الدليل الواضح على التوافق الحاصل بالمقارنة مع طرق أخرى.

الجدول-٢- مقارنة قيم كمية حرارة هدرجة الإيتيلين بطرق مختلفة (الدرجة 298K):

الطريقة المتبعة	كمية الحرارة: ΔH_h(kJ/mol)
التعيين الكالومتري في الدرجة 355K	-136.3
الحساب من كميات حرارة الاحتراق	-137.1
الحساب من ثابت التوازن في 670K	-136.6

من المحتمل أن يكون إيجاد الطاقة بالطريقة الكالومترية المباشرة أكثر دقة من الطريقة غير المباشرة القائمة على حرارات الاحتراق التي تتطلب طرح كميتين كبيرتين من الطاقة.

وتكون ثابتة التوازن K مساوية إلى حاصل قسمة ثابتتي السرعة لكلا التفاعلين المباشر Forward والعكوس Reverse:

$$K = K_f / K_r \qquad (2)$$

ونظراً لأنه لا يمكن توزيع ثابت توازن الجملة عبر الحفاز ولتعريف الحفاز ذاته، فإن الحفاز يزيد سرعة التفاعل وبالتالي ثابت سرعة التفاعل الأمامي، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة ثابت سرعة التفاعل الخلفي بالمعدّل نفسه بحيث لا يتغير ثابت التوازن.

وهكذا فإن الحفاز يُسرّع بشكل متساوٍ معدّل التفاعلين الأمامي والخلفي في أي تحوّل كيميائي بسيط لا تساهم فيه السرعتان (الأمامية والخلفية) ترموديناميكياً وتملك هذه القاعدة تطبيقاً هاماً.

لنفترض أننا نبحث عن حفاز فعال (ذي كفاءة عالية) من أجل تفاعل تكون التراكيز التوازنية لمنتجاته صغيرة، وربما تكون قابلة للكشف بشكل سهل عند درجة حرارة منخفضة أو ضغط مرتفع. وربما نبحث عوضاً عن الحفاز الذي يكون فعالاً من أجل التفاعل العكوس والذي يكون قابلاً للقياس بسهولة؛ ويجب على هذا الحفاز في حال وجوده أن يُحفز Catalyse التفاعل الأمامي بشكلٍ فعال.

ويكون المغزى الثالث والأخير في تعريف الحفاز هو أنه بالرغم من أن الحفاز لا يصبح مشاركاً بشكلٍ دائم في التفاعل، فإنه مع ذلك قد يصبح مشاركاً بشكلٍ مؤقت؛ وربما لدى التشكل مع المتفاعل فإن أنواعاً وسطية يكون تحولها إلى المنتج أسهل بكثير مما للمتفاعل ذاته.

هناك الكثير من الإثباتات الموجودة على ذلك، وبالتالي فإن تعميمين هامين يمكن أن يقومان واللذان يتصلان بشكل متساوٍ إلى الأصناف الثلاثة للجملة الحفازية:

يكمن دور الحفاز في:

أ- تحويل المتفاعلات إلى شكل يسهل فيه التغيير إلى منتجات.

ب- في عمل كهذا، فإن الحفاز يُزوّد التفاعل الجديد ممراً يكون من الناحية الطاقية أكثر تفضيلاً من ذلك الذي كان في متناول اليد سابقاً.

١١-٤- طاقة التنشيط والتفاعلات المحفزة

11.4- Activation Energy of Catalysed Reactions

يمكن للعملية الإجمالية في أي تفاعل محفز أن تدخل في خمس خطوات مؤلفة من:

١- نقل المتفاعلات إلى الحفاز.

٢- امتزاز المتفاعلات على الحفاز.

٣- التفاعل بين المتفاعلات الممتزة.

٤- نزّ -Desorbe (نزع الممتز) المنتج من الحفاز.

٥- نقل المنتج بعيداً عن الحفاز.

لا تساهم الخطوات الخمس في تغييرات كيميائية، بالرغم أنه من الناحية العملية تكون على الأغلب محدودة السرعة وبشكل خاص مع الحفازات المسامية العالية.
ويتجلى التغير الكيميائي المقدم من إحدى هذه الخطوات؛ ويكون التفاعل المحدد السرعة تابعاً لمعادلة أرينيوس -Arrhenius:

$$K = A.\exp(-E / RT) \qquad (3)$$

حيث:

K ثابت سرعة التفاعل.

A معامل تناسب.

E طاقة التنشيط.

وبأخذ لغاريتم طرفي العلاقة (٣) نجد أن:

$$\ell n\, K = \ell n\, A - (E/R).(1/T) \qquad (4)$$

يظهر من العلاقة (٤) أن A هي القيمة الافتراضية لثابت السرعة عند درجة حرارة معينة. ولكن من جهة أخرى، وبحسب نظرية التصادم، فإن A يمكن أن تكون مساوية أيضاً إلى ناتج عدد التصادمات Z والمعامل الفراغي P (الذي يعبّر عن أثر التوزع الفراغي للجزيئات).

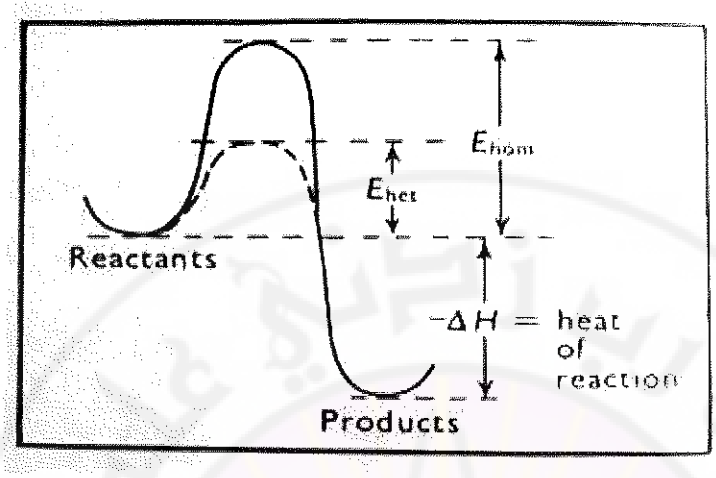
ومن أجل التبسيط، إذا لوحظ في التفاعل أحادي الجزيء تشكّل معقد المتفاعل – الحفاز المرحلة الأبطىء فإن عدد التصادم Z المشار إليه يمثل عدد التصادمات لكل وحدة زمن بين المواقع الحفازية أو الأنواع الحفزية وجزيئات المتفاعل.

ويكون التركيز السابق عادة صغيراً جداً، وبالتالي ستكون التصادمات المتعلقة به أكثر صغراً(من مرتبة 10^{-12}) من عدد التصادمات بين جزيئات المتفاعل لوحده؛ والتي يكون عددها متعلقاً بالتفاعل غير المحفز ، ولكن لا علاقة بالتفاعل المحفز.

وإذا كان التفاعل المحفز نتيجة إلى التنافس الفعال مع تفاعل غير محفز، فإن الحدّ الأسي يجب أن يكون أكبر بمرتبة 10^{12} مرة من الحالة السابقة عن الحالة الأخيرة. وإذا كان العامل اللازم مساوياً تماماً 10^{12} يجب عندئذ أن تكون طاقة التنشيط من أجل التفاعل المحفز أقل بحوالي 67 kJ/mol من التفاعل غير المحفز إذا كلاهما متساويين في السرعة عند درجة حرارة الغرفة. وبالكاد يمثل هذا التحفيز الفعال، الذي يجب من أجله أن يتجاوز فرق طاقة التنشيط حاجز 83 kJ/mol.

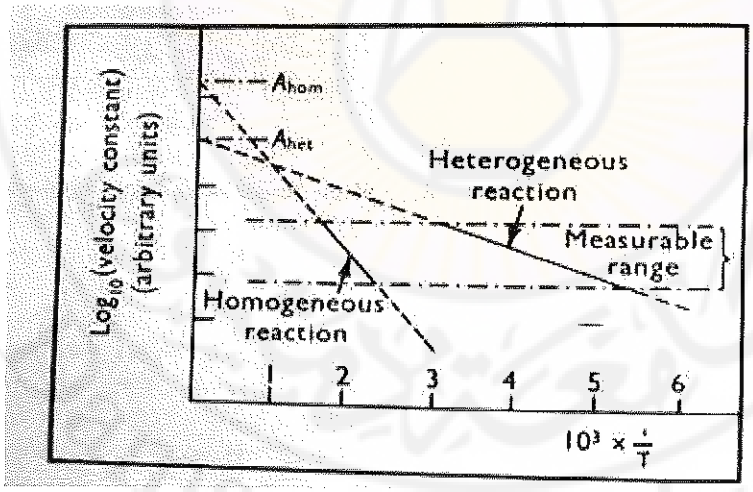
تتوافق هذه العبارة بدقة مع الحكم الاصطلاحي للبند السابق (المتوصّل إليه لدى أقل دقة وأكثر بداهة) في أن دور الحفاز يكون في تقديم طريق جديد للتفاعل أكثر تفضيلاً من الناحية الطاقية.

ويتوضح هذا بيانياً في الشكلين-١ و-٢.



الشكل–1– مخطط الطاقة الكامنة لتفاعل ناشر للحرارة:

الخط المستمر ممر متجانس، والخط المتقطع ممر غير متجانس.



الشكل–2– تابعية السرعة إلى درجة الحرارة من أجل تفاعلات متجانسة وغير متجانسة، مرسومة وفقاً لمعادلة أرينيوس.

تعطى طاقة التنشيط لأي من التفاعلين بالعلاقة:

$$E_a = 2.303\ R \times Slope \qquad (5)$$

ويعطي الجدول-٣ التالي بعض القيم التجريبية من أجل طاقات التنشيط لتفاعلات محفزة وغير محفزة.

الجدول-٣- طاقات التنشيط لتفاعلات محفزة وأخرى غير محفزة بواحدة kJ/mol.

التفاعل	الحفاز	E (محفز)	E (غير محفز)
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	Au Pt	105 59	184
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	Au Pt	121 134	245
التفكك الحراري لثنائي إيتيل الإيثر	$I_2(g)$	144	224

وأما عن تبيان كيفية قيام التفاعلات الجديدة فسوف يتمّ عرضه في الفصول التالية.

الفصل الثاني عشر : الأسس الكيميائية للتحفيز اللامتجانس
Chapter - 12 : Chemical Basis of Heterogeneous Catalysis

١٢ – ١ – تصنيف الحفازات الصلبة 12.1- Classification of Catalysts

أشير إلى الأهمية الكبيرة للحفازات اللامتجانسة في الصناعات الكيميائية والصناعات ذات الصلة بايجاز في الفصل السابق. ولقد بيّنت الأمثلة القليلة أن المواد المختلفة بشكل واسع تملك خواصاً حفازية، وبالتالي تصبح الأهمية القصوى لها مرتبطة بالعمليات الصناعية الجديدة المصممة لاستيعاب الأسس الكيميائية للتحفيز اللامتجانس.

ولحسن الحظ فقد وجد بشكل عام أنه من أجل كل تفاعل يوجد مادة أو مجموعة صغيرة من المواد التي تملك فعالية عظمى. ولكن الفعالية ليست هي المعيار الوحيد لاختيار الحفاز من أجل عملية صناعية ما؛ بل هناك اعتبارات أخرى كالثمن والوفرة والعمر الفاعل المفيد بالإضافة إلى الانتقائية والتي جميعها عوامل مهمة.

وهكذا، وعلى سبيل المثال، فإنه لدى الكثير من عمليات الهدرجة يكون البلاتين هو الحفاز الأكثر فاعلية من النيكل؛ ولكن وبسبب كونه أغلى بحوالي خمسين مرة من النيكل فإن استخدامه يكون مسوّغاً فقط عندما تكون هناك شروط محددة. وحيثما يكون هناك خيار، فإن الحفاز الموظف في العملية يجب أن يقلل كلفة الإنتاج للمنتج النهائي المراد إلى الحد الأدنيِ.

لقد بيّنا في الفصل الحادي عشر أن أنواعاً مختلفة كيميائياً للحفازات يمكن أن تدير التفاعل في مسارين مختلفين. وقد استخدم كمثال تفكك الإيتانول فوق النحاس وفوق الألمينيوم. وهذا يعني أن الطبيعة الكيميائية للسطح تحدد الطريق المتبع، وأن الخاصية الحفزية للسطح تكمن في خواصه الكيميائية السطحية.

وهكذا تنطوي المسألة على فكرتين:

١- ماهية الخصائص الكيميائية النوعية للسطوح، وكيف تحدد هذه الخصائص مسار التفاعل ؟ ويهتم السياق التالي المتبقي لهذه الفقرة الجواب على هذا السؤال.

٢- ما هي العوامل التي تحدد الفاعلية العظمى للتفاعل المعطى ضمن النمط الكيميائي؟

وتأتي الإجابة عن هذا السؤال الكبير جداً في سياق ما تبقى من هذا الفصل.

من المفيد أولاً تصنيف الحفازات اللامتجانسة إلى مجموعات بناء على تطبيقاتها الأكثر أهمية، ويتم ذلك في الجدول-٤. وتعطى التطبيقات الأقل أهمية باستمرار ضمن أقواس.

الجدول-٤- تصنيف الحفازات اللامتجانسة:

الصنف	نوع الناقلية	الوظائف	أمثلة
المعادن	نواقل	هدرجة ونزع هيدروجين تفكك بالهيدروجين	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
أكاسيد المعادن والكباريت	أشباه نواقل	أكسدة وإرجاع هدرجة ونزع هيدروجين تحليق – نزع سلفنة	NiO , ZnO , CuO , WS_2 Cr_2O_3
أكاسيد معدنية	عوازل	نزع هيدروجين بلمرة	MgO, SiO_2 Al_2O_3
الحموض	----	بلمرة – تماكب تفاعل ألكلة	H_2SO_4, H_3PO_4 SiO_2, Al_2O_3

يُطبّق مصطلح التحطيم بالهيدروجين Hydrogenolysis على عمليات من النوع:

$$-C-X + H_2 \rightarrow -CH + HX$$

تعمل الحفازات الحمضية عبر تمثيل أيون الكربونيوم، وكون آلية التفاعل قريبة من تلك المساهمة في التحفيز الحمضي المتجانس فإن هذا الصنف لا يبرز أي مسألة هامة من حيث المبدأ.

تكون المعادن مؤثرة بشكل خاص من أجل التفاعلات التي تشارك في الإضافة إلى أو الاستخلاص من لجزيء أو اكثر من جزيئات الهيدروجين. ويعود ذلك لأن المعادن تأيّن بسهولة الهيدروجين الجزيئي إلى ذرات الهيدروجين وتحفز أيضاً العملية المعاكسة. وهناك معادن قليلة جداً يمكنها أن تعمل كحفازات أكسدة، لأنه وكما هو معلوم عموماً، فإن عمليات الأكسدة المحفزة تتطلب درجات حرارة عالية لتسريع أكسدة المعدن إلى أكسيد المعدن. وتقاوم فقط المعادن النفيسة الأكسدة، حيث يُستخدم كلٌ من Ag و Pt كحفازات أكسدة.

وتصنّف الأكاسيد إلى صنفين:

الصنف الأول –

يتألف من تلك الأكاسيد التي عندما تُسخّن لأيّ الهواء فإنها تكسب أو تخسر الأوكسجين من شبكتها الفراغية، ولهذا السبب فإنها تملك ناقلية كهربائية صغيرة؛ وتدعى نتيجة لذلك بالأكاسيد غير الاستكيومترية أو شبه الناقلة. وتشكل معظم المعادن في السلاسل الانتقالية الثلاث والفصائل التالية لها أكاسيداً لهذا النمط. وتملك كباريت هذه العناصر خواصاً متشابهة. وتكوّن هذه الأكاسيد (تمييز بعلامة لأكسجينها) حفازات جيدة من أجل التفاعلات التي يجب على الأوكسجين فيها أن يُضاف إلى أو يُزال من جزيء آخر.

وتحفز كباريت محددة نقل أو إزالة الكبريت من مركبات الكبريت العضوية. وتحفز بعض الأكاسيد القابلة للإرجاع بشكل أقل سهولة، مثل الكروميا- Cr_2O_3 والسبينيل- $CuCr_2O_4$، بعض العمليات عموماً؛ وبخاصة نزع الهيدروجين من الحلقات التي تكون مفضلة ترموديناميكياً إلى مدى ملحوظ لدى درجات حرارة التي يتفكك عندها الجزيء الأصل ويترسب الكربون إذا استخدم حفاز معدن.

الصنف الثاني –

يتألف من الأكاسيد المعدنية التي لا يمكنها أن تتسبب بفقدان أو اكتساب الأوكسجين بالحرارة أو غيرها؛ ويُشار إليها كأكاسيد استكيومترية. وبسبب استكيومتريتها الكاملة تكون هذه الأكاسيد ذات ناقلة منخفضة للكهرباء وبالتالي فهي عازلة جيدة.

فالمعادن التي تشكل الأكاسيد تظهر قبل السلاسل الانتقالية، وبالتالي فهي لا تملك إلكترونات-d ولا تملك المقدرة على اظهار حالات تكافؤ متعددة. فالأكاسيد الأكثر أهمية هي Al_2O_3 و SiO_2 و MgO؛ ولكونها لا تتأثر كيميائياً بالحرارة فهي تجد استخداماً كمواد مقاومة للصهر (مقاومة للحرارة)، وتملك سطوحها إلفة كبيرة للماء وتكوّن حفازات هامة نازعة (ساحبة) للماء.

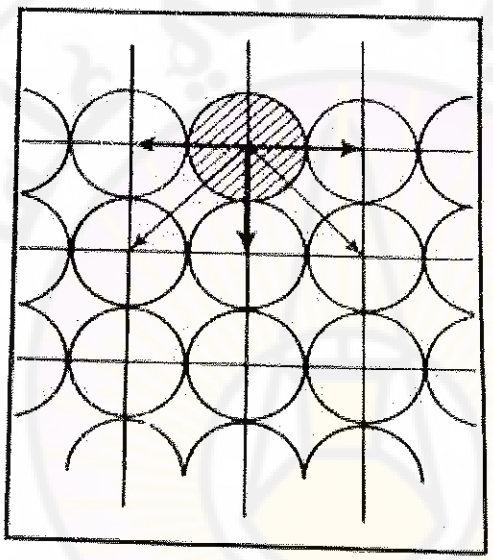
١٢-٢- أسباب امتزاز الجزيئات على السطوح الصلبة

12.2- Causes of Adsorption of Molecules on Solid Surfaces

نتيجة لما تقدم، نرى أن الخواص الحفزية النوعية للسطوح الصلبة تأخذ أصلها في مقدرة كل سطح على التفاعل البيني عبر الامتزاز وهو الوسيلة الذي بموجبه تتشكل أنواع أو أصناف كيميائية جديدة ؛ وطرق تفاعل جديدة تجعله ممكناً.

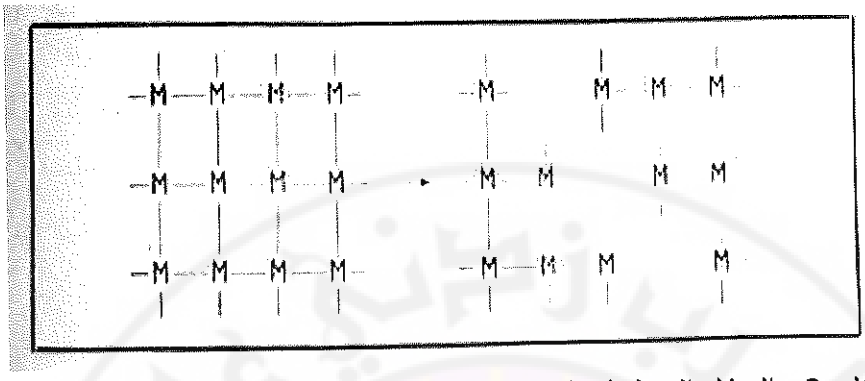
ويقوم الآن سؤال يتعلق بالجزيئات التي تتسبب بالتفاعل مع السطوح الصلبة.

لنتأمل أولاً جسماً صلباً متكافئاً مثل الألماس أو أي معدن. فأي ذرة على السطح تكون محاطة بذرات اخرى في ذات المستوي أو المستوي الأخفض منه والذي ينجذب إليه ولكن ليس الأعلى منه؟ انظر الشكل-١.



الشكل-1- التمثيل التخطيطي لطاقة سطح جسم صلب متكافيء.

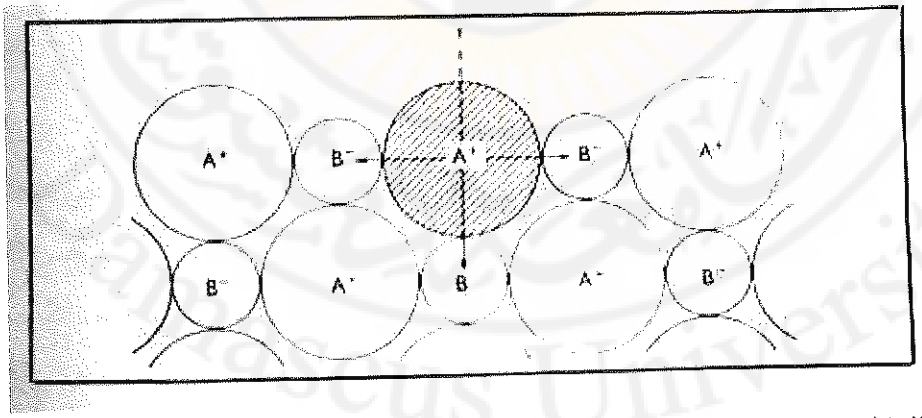
وهكذا يوجد محصلة قوى تؤثر نحو الداخل، ونتيجة لذلك فإن الأجسلم الصلبة تملك طاقة سطحية متشابهة، ولكن أقوى بكثير من التوتر السطحي للسوائل.
يأخذ كل سطح ذرة احتياجاته التكافؤية بالكامل ، وبالتالي تملك الذرة تكافؤاً حراً أو أكثر. وهذا يعني أنه يجب أن يكون واضحاً أن تؤخذ السمة الإفرادية للبلورة الصلبة بعين الاعتبار، انظر الشكل-٢.



الشكل-2- التمثيل التخطيطي لسمة الجسم الصلب المتكافئ مع تشكل تكافؤات حرة.

تتحطم الروابط التكافؤية في العملية الموافقة ونتيجة لذلك يجب على التكافؤات الحرة أن تقوم على الذرات السطحية.

وتكون حالة الجسم الصلب الأيوني مشابهة، فكل شحنة لكل أيون سطحي تنجذب نحو الداخل من قبل فائض الشحنة المعاكسة، انظر الشكل-٣؛ وتتحقق بذلك احتياجاته التكافؤية. وهكذا يملك كل أيون سطحي بعض التكافؤ الكهرساكني الحر.



الشكل-3- التمثيل التخطيطي للطاقة السطحية للجسم الصلب الأيوني.

لا تتأثر القوة التي تقود الجزيئات ببعضها بعضاً من أجل أن تمتز من قبل السطوح الصلبة؛ بحيث يكون التوجه لتلك التكافؤات الحرة سواء المتعادلة أو الكهرساكنة لتصبح مشبعة.

يدعى نوع الامتزاز الذي تتشكل فيه روابط كيميائية جديدة بالامتزاز الكيميائي عموماً لتمييزه عن الشكل الأقل للامتزاز والمدعو بالامتزاز الفيزيائي، الذي تكون فيه القوى الجاذبة للجزيئات نحو السطح من ذات النوع كتلك التي تربط جزيئات السائل ببعضها بعضاً (قوى فاندرفالس). ويكون النوع الثاني للامتزاز غير نوعي كلياً وذو أهمية صغيرة في التحفيز، بالرغم من أنه يملك خاصية هامة ستتوضح فيما يلي.

١٢-٣- الامتزاز الكيميائي 12.3- Chemisorption

بما أن الامتزاز الكيميائي جوهرياً للتفاعل الكيميائي فيمكن للعملية أن تحدد المعطيات الحركية والترموديناميكية. وتعطى ثابتة السرعة k_a من أجل الامتزاز بالعلاقة التالية:

$$k_a = \sigma.Z.\exp(-E_a/RT) \qquad (1)$$

حيث:

E_a طاقة التنشيط للامتزاز، و

Z عدد التصادمات بين الجزيئات والجزء غير المتغطي من السطح لكل وحدة زمن،

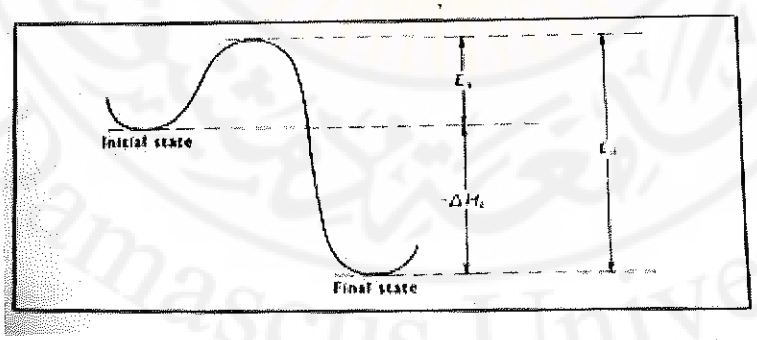
σ احتمالية التصادمات التي ستقود إلى الامتزاز، ويدعى بمعامل التكاثف.

تتفاوت طاقات التنشيط من أجل الامتزاز الكيميائي بشكل كبير جداً. فمن أجل بعض الجمل (وبخاصة الهيدروجين-معدن) تكون طاقات التنشيط قريبة من الصفر.

وبالتالي فإن الامتزاز سيتقدم بسرعة عند درجات حرارة منخفضة (بحدود 70 K)؛ بينما من أجل جمل أخرى تكون قيم طاقات التنشيط ملحوظة وبالتالي فإن الامتزاز يحدث فقط عند سرعة قابلة للقياس لدى درجة حرارة الغرفة أو ما فوقها.

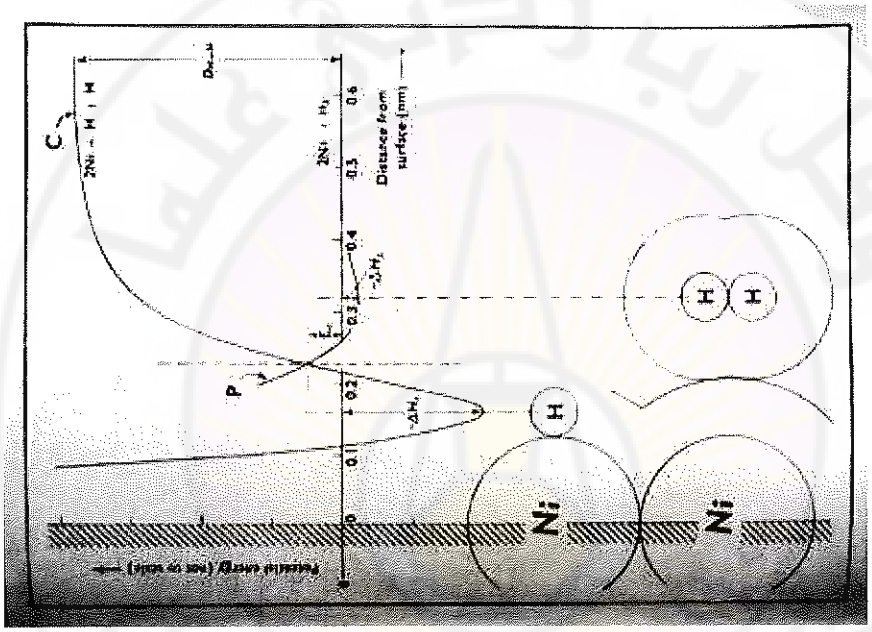
يكون امتزاز الجزيئات على السطوح المعدنية عادة عكوساً، وهذا يعني أنه في العملية المعاكسة للامتزاز (الانتزاز -Desorpotion) تسترجع الجزيئات إلى وضعها الأصلي. ويكون هذا صحيحاً أيضاً في حال امتزاز الجزيئات البسيطة على أكاسيد المعادن عند درجات حرارة منخفضة. ولكن عند درجات حرارة مرتفعة يمكن أن تؤكسد الغازات المرجعة جزئياً من خلال الأكسيد (يؤكسد على سبيل المثال الهيدروجين إلى الماء ويؤكسد أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون). ويدعى مثل هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز اللاعكوس.

إن مفهوم قوة الامتزاز هام إلى حد بعيد، ومن الممكن أن ينظر إليه بالحسبان كمياً أو نوعياً. ويتم الكلام بشكل نوعي عن قوة الامتزاز إذا عرّضت المادة تحت ضغط منخفض ($\sim 0.133\ Nm^{-2}$) أو تركيز منخفض ($\sim 5x10^{-8}\ mol/\ell$) على الماز ليلتصق معظمها بالسطح. وبذلك يكون الامتزاز عملية ناشرة للحرارة -Exothermic، وتكون كمية الحرارة المتحررة في الامتزاز الحد الأدنى اللازم للعملية المعاكسة في تحطم رابطة الامتزاز الكيميائي؛ انظر الشكل-٤.



الشكل-4- طاقة الامتزاز (الحرارة المولية للامتزاز) المعبّرة عن قوة الامتزاز.

وتكون الأهمية القصوى هنا للحرارة المولية للامتزاز التي يمكن أن تؤخذ كمقياس كمي لقوة الامتزاز. وستستخدم فكرة قوة الامتزاز في الفقرة التالية، ولكن يجب أولاً أن نأخذ فكرة أوضح عن طاقة الامتزاز في جملة بسيطة وهي جملة امتزاز الهيدروجين على النيكل (العملية الوساطية في تفاعلات تثبيت الهيدروجين) كما هو موضّح في الشكل-٥



الشكل-5- مخطط الطاقة الكامنة لامتزاز الهيدروجين على النيكل .

يمثل الخط الأفقي الطاقة الكامنة صفر؛ ومن الذهاب فوق هذا الخط يجب أن تزوّد الجملة بالطاقة، في حين أن الذهاب أسفل الخط يؤدي إلى تحرر الطاقة.

ويمثل الخط الشاقولي السطح أي المسار عبر نوى الذرات السطحية ؛ فلدى السير من اليسار إلى اليمين فإننا نتحرك مبتعدين عن السطح.

ويمثل المنحني P الطاقة الكامنة من أجل عملية الامتزاز الفيزيائي:

$$H_2 + 2Ni \rightarrow H_2....2Ni$$

ويتسم هذا المنحني بنهاية حدية سطحية صغيرة وهذا يعني أن حرارة الامتزاز الفيزيائي تكون صغيرة؛ وفي الحقيقة فهي ليست أكبر بكثير من حرارة إسالة الهيدروجين. Liquefecation- وهذا يعني أن الهيدروجين الممتز فيزيائياً يُمتز بسهولة ولا يكون مستقراً عند درجة حرارة أعلى من 100 K أو فوق درجة غليانه النظامية (20 K). وتبعد النهاية الحدية الصغرى عن السطح بحدود 0.3 nm، وتمثل هذه المسافة مجموع نصف القطر الذري للنيكل (0.125 nm)، وتكون أنصاف أقطار فاندرفالس كلٍ من النيكل والهيدروجين بحدود 0.08 nm، ويكون نصف القطر التكافؤي للهيدروجين 0.035 nm. ولا يوجد حاجز كموني للامتزاز الفيزيائي الذي يمكن أن يحدث من دون عائق عند درجات الحرارة الأخفض.

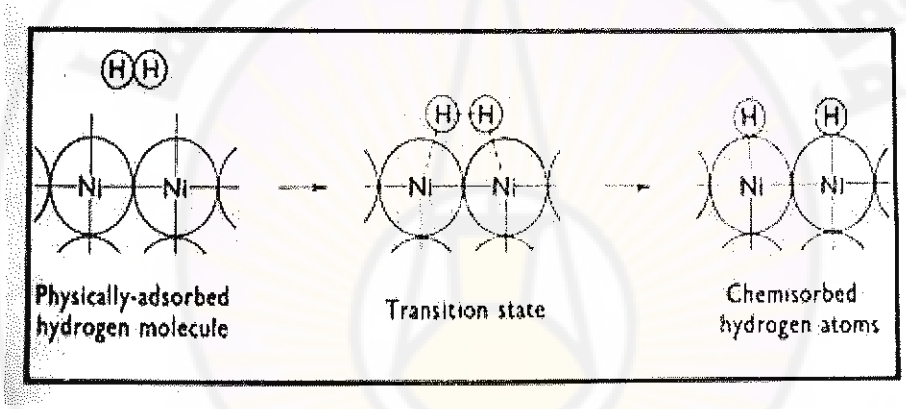
ويمثل المنحني C عملية الامتزاز الكيميائي:

$$H_2 + 2Ni \rightarrow H_2—2Ni$$

وبالنتيجة طالما يتأين جزيء الهيدروجين في عملية الامتزاز إلى ذرتي هيدروجين ممتزتين، حيث لم يعد جزيء الهيدروجين يملك المقدرة على الربط؛ ويكون منحني الطاقة الكامنة هو المنحني الممثل للجملة H+H+2Ni.

ولهذا السبب فإنه يبدأ عند اليمين، حيث تكافئ المسافة D_{H-H} 434 (434 kJ). ويتميز هذا المنحني بحوض عميق يوافق حرارة امتزاز ΔH_a مرتفعة (~ 125 kJ) عند تغطية سطحية صفر؛ والنهاية الصغرى الكائنة على بعد بحدود 0.16 nm عن السطح.

والآن يجب أن تكون أهمية وجود الامتزاز الفيزيائي واضحة وجلية. فهي تمكّن الجزيء القابل للامتزاز من أن يقترب من السطح عند طاقة كامنة منخفضة، وإذا لم تتوفر هذه الحالة فالسبيل الوحيد لجزيء الهيدروجين يمكن أن يصبح ممتزاً بشكلٍ ذري، وهذا يتطلب أكثر من 430 kJ من الطاقة المقدمة من البداية. وعند المسافة المبينة بالخط المركزي المتقطع يكون من الممكن للجزيء أن ينتقل من المنحني P إلى المنحني C. وهذا يمثل الحالة الانتقالية حيث يرتبط كل هيدروجين بشكل متساوٍ إلى هيدروجين آخر ومن ثمّ إلى ذرة نيكل، انظر الشكل-٦.

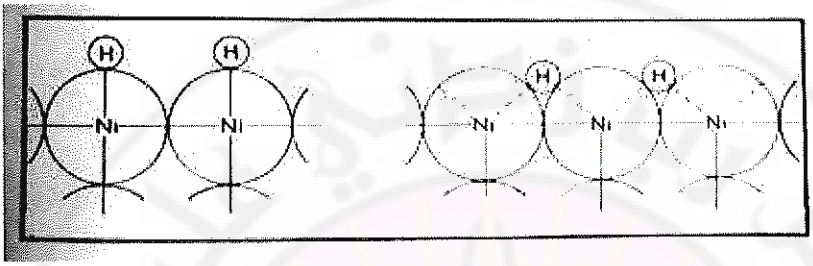


الشكل-6- الامتزاز الكيميائي لجزيء الهيدروجين الداخل في تغيّر بحالة انتقالية.

إن الطاقة الأصغرية اللازمة لتحقق هذه الحالة هي طاقة التنشيط E_a التي تكون أقل بكثير من طاقة التأين لجزيء الهيدروجين.

وبالطبع فإن قيمة طاقة التنشيط E_a في أي حالة تعتمد على الأشكال الواضحة والمواضع النسبية لكلا منحنيي الطاقة الكامنة. ويجب أن نؤكد على أن هذا التمثيل لعملية الامتزاز يكون مبسطاً بهدف الفهم السهل.

وهكذا فإنه لم يثبت فيما إذا كانت ذرة الهيدروجين ترتبط خصيصاً مع ذرة نيكل واحدة، أو إذا كانت ترتبط جزئياً مع ذرتين، انظر الشكل-٧؛ حيث يصبح الدليل من أجل الشبكة تدريجياً.



الشكل-7- التمثيل البديل لجزيء الهيدروجين الممتز كيميائياً على سطح النيكل.

١٢-٤- الفعالية الحفزية للمعادن 12.4-The Catalytic Activities of Metals

يلاحظ أن الفعالية الحفزية للسطوح المعدنية تمتد من خلال مقدرة السطح على تنشيط الجزيء بأسلوب مناسب.

وهناك طريقتان للتنشيط:

- الامتزاز التفككي -Dissociative Adsorption، و
- الامتزاز الترابطي - Associative Adsorption.

ففي الطريقة الأولى – وكما وجدنا مع الهيدروجين، فإن الجزيء يُعطل الامتزاز.

ومثال آخر يمكن أن يُقدم من قبل الميتان الذي يمكن أن يُمتز فقط على المعادن كما يلي:

$$CH_4 + 2M \rightarrow CH_3 - M + H - M$$

ومن جهة أخرى فإن الجزيئات غير المشبعة يمكنها أن تصبح ممتزة بفتح رابطتها المضاعفة وتشكيلها رابطتين تكافؤيتين جديدتين. فعلى سبيل المثال:

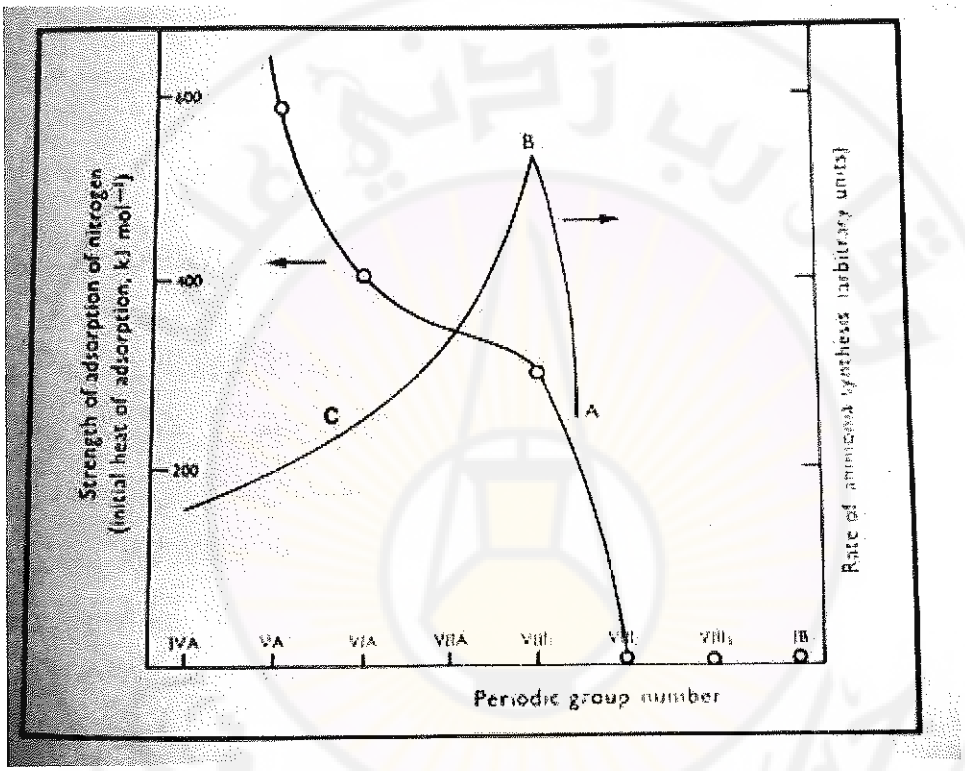
$$C_2H_4 + 2M \rightarrow \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ -M- \quad M- \\ | \quad\quad | \end{matrix}$$

الذي يُشار إليه كامتزاز ترابطي.

وفي كثير من الحالات لا تكون الطبيعة الدقيقة للحالة الممزوزة معروفة بأي دقة؛ وبالفعل فإنه يعتقد أن بعض الجزيئات، على سبيل المثال أحادي أكسيد الكربون، تكون قادرة على أن تمتز باستمرار بطرق عديدة مختلفة. وفي حالات الأوكسجين والنتروجين فإن الأنواع الفاعلة حفازياً تكون على الأغلب ذرات ممتزة. وعادة ما تكون الروابط بين الأنواع الممتزة والمعدن تكافؤية بشكل كبير جداً باستثناء روابط المعدن – الأوكسجين، التي بسبب الفرق الكبير في كهرسلبيتها تملك ثنائيات قطب ذات عزوم كبيرة.

والآن يجب أن يكون هناك علاقة بين قوة الامتزاز لتلك الأنواع وتفاعليتها في التحفيز. ولتوضيح هذا لنتأمل ذرات الآزوت الممتزة والتي تشكل مع ذرات الهيدروجين جزيء النشادر. فإذا ما امتزت ذرات الآزوت بشدة كبيرة جداً فسوف تكون غير فعالة وقد تشكل حافزاً سمياً. وإذا ما امتزت بشكل ضعيف؛ بحيث يوجد فقط القليل منها على السطح، فإن سرعة تركيب النشادر ستكون أيضاً منخفضة.

ولدى قوة امتزاز بحدود المتوسطة ستكون سرعة تشكل النشادر عظمى؛ وسيحدث ذلك عندما تكون قوة الامتزاز لذرات الآزوت في اضطراد ضعيف يمكن تغطية جزء كبير لحدٍ كافٍ من السطح. ولقد مثلت هذه الحالة بيانياً في الشكل–٨.



الشكل–8– سرعة تشكل النشادر كتابع لعدد المجموعة الدورية.

تتزايد السرعة على طول المسار AB لأن التغطية المتزايدة للسطح من قبل ذرات الآزوت؛ وتتناقص السرعة على طول BC لأن ذرات الآزوت تصبح ممتزة بقوة أكبر بشكل متزايد. ونتيجة لذلك فإننا نصل إلى تعميم هام بأن الفعالية الحفازية تكون مرتبطة بشكل عكوسي مع قوة امتزاز المتفاعل أو المنتجات.

إن الخطوة الهامة في فهم لماذا تختلف المعادن في فعاليتها من أجل تفاعل معطى، ولماذا يكون المعدن أكثر فعالية من أجل تفاعل ما وليس من الضروري أن يكون أكثر فعالية من تفاعل آخر، يجب أن يكتشف لماذا تختلف المعادن في مقدرتها على الامتزاز الكيميائي للغازات.

لقد وجد من أجل كل معدن تمّ استقصاؤه إلى حد بعيد باستثناء وحيد للذهب، أن قوة امتزاز هذه الغازات التي تسلك الامتزاز الكيميائي تتبع التسلسل التالي:

$$O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$$

والآن فإن بعض المعادن التي يكون كمونها مرتفعاً جداً من أجل الامتزاز الكيميائي سوف تمتز جميع تلك الغازات، وبعضها الآخر يكون فاعلاً لامتزاز الأوكسجين فقط والذي يملك قوة الامتزاز الأعلى. ونتيجة لذلك فإن المعادن يمكن أن ترتبط بمجموعات وفقاً إلى عدد هذه الغازات التي يمكن أن تمتز كيميائياً. وهذا هو الأساس للجدول-٥ الذي يُلخص مقدرة المعادن على الامتزاز الكيميائي.

الجدول-٥- تصنيف المعادن وفقاً لمقدرتها على الامتزاز الكيميائي.

المجموعة	المعادن	الغازات						
		O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe	+	+	+	+	+	+	+
B_1	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	−
B_2	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	−	−
C	Al, Mn*, Cu*, Au	+	+	+	+	−	−	−
D	K	+	+	−	−	−	−	−
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	−	−	−	−	−	−

فالمعادن في المجموعة A تمتز النتروجين وهكذا فإن فعاليتها في تركيب النشادر تنحصر في هذه المجموعة. وتتطلب فعالية الهدرجة امتزاز الهيدروجين وبالتالي فهو يقتصر على المجموعات A و B_1 و B_2.

والسؤال التالي الذي يبرز هو: لماذا تقع المعادن في هذه المجموعات ؟

سوف نتحقق من أن جميع أعضاء المجموعة A هي عناصر انتقالية ؛ بالرغم من أن معادن المجموعة $VIII_2$ والمجموعة $VIII_3$ تقع في المجموعتين B_1 و B_2. وأعضاء المجموعات من C إلى E إما أن تسبق أو تلي السلاسل الانتقالية. وتعود المقدرة العالية للامتزاز الكيميائي نتيجة لذلك بشكل كبير إلى المعادن داخل السلاسل الانتقالية.

فماذا تملك؟ وما الذي لا تملكه المعادن الأخرى؟
والجواب على ذلك هو إلكترونات -d غير المتزاوجة.

ووفقاً لإحدى نظريات الحالة المعدنية، فإن إلكترونات التكافؤ لذرة معدن انتقالي تكون موجودة جزئياً في المدارات المهجنة -dsp التي يشكل تراكبها روابط معدن – معدن وبشكل جزئي في المدارات الذرية -d التي تكون مسؤولة عن الخواص المغناطيسية.

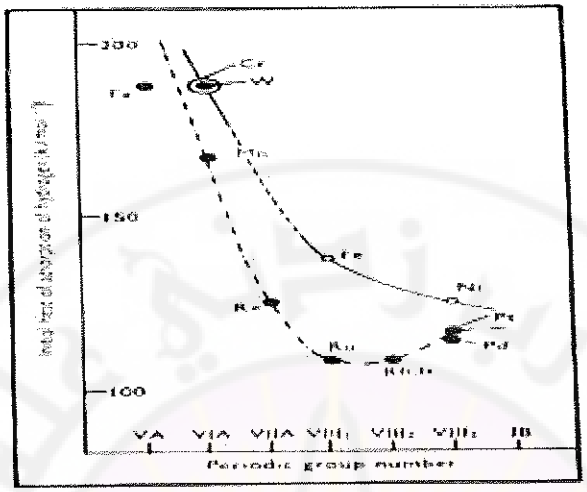
وهكذا تكون التكافؤات الحرة للمدارات المهجنة -dsp على سطح المعادن المشار إليها سابقاً مشغولة جزئياً. ولكن يبدو أن التكافؤات في المدارات الذرية -d تكون ضرورية بشكل عام من أجل الامتزاز الكيميائي. وإنه من غير المؤكد حالياً فيما إذا كان الامتزاز الكيميائي يساهم في تزاوج الإلكترون المنتمي إلى الأنواع الممتزة ذات الالكترون -d غير المتزاوج، أو فيما إذا كان هذا مجرد مرحلة تمهيدية هامة لدخول الإلكترون إلى المدار -dsp غير المكتمل ليشكل الحالة النهائية المرتبطة بقوة.

في معادن المجموعات من C إلى E إما أنه لا يوجد الكترونات-d، أويوجد طبقات-d ممتلئة كلياً؛ أي أن الرابطة معدن–معدن تساهم إما في مدارات-s صافية أو مهجنة-sp.

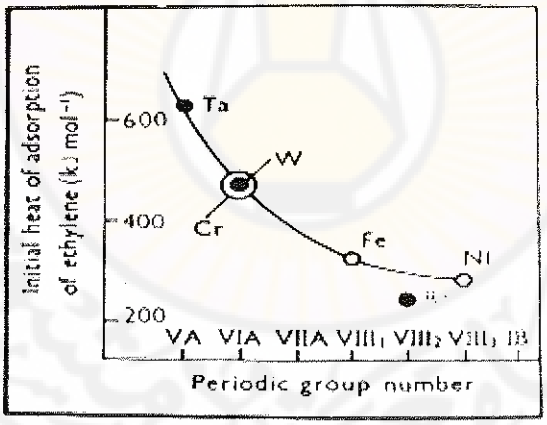
يظهر أن الأوكسجين، وربما بسبب كهرسلبيته العالية أو طبيعته ثنائية الجذر، يمكنه أن يتفاعل مع هكذا مدارات عندما يظهر على السطوح من غير ضرورة لامتلاك مدارات -d شاغرة.

إنه لمن الهام معرفة أن معادن المجموعتين $VIII_2$ و $VIII_3$ (أي المجموعتين B_1 و B_2) لا يمكنها أن تمتز كيميائياً النتروجين كذرات. ويمكن أن يُشرح ذلك ببساطة إلى حد ما بالقول إنه طالما أن ذرة النتروجين هي ثلاثية التكافؤ، فإنه يلزم على الأقل ثلاث تكافؤات من المدارات -d لكل ذرة قبل أن يكون الامتزاز الكيميائي ممكناً في حين أن المجموعتين $VIII_2$ و $VIII_3$ لا تملك الكفاية لذلك. ولسوء الحظ فإن البنى الالكترونية لذرات المعادن الصلبة لا تكون ذاتها كتلك للذرات المعزولة؛ وبالتالي فإن الشبكة البلورية لا يمكن أن تستخدم كأساس للترتيبات المفصلة.

لنفترض أننا أقررنا تلك الأفكار، فإننا سنعود إلى اختبارها بشكل كمي فيما بعد. والآن إذا ما أخذنا حرارة الامتزاز عند تغطية منخفضة كمقياس كمي لقوة الامتزاز فسنجد أنه مع الهيدروجين والإيتيلين يكون على الأقل من أجل المجموعة VIII للمعادن الثمينة فإنه أعلى قليلاً من السطر الأول لهذه المجموعة لا تزال المعادن أعلى من المجموعتين V و VI، انظر إلى الشكلين: –٩ و –١٠.



الشكل–9– الحرارات الابتدائية لامتزاز الهيدروجين على سلاسل المعادن الانتقالية.

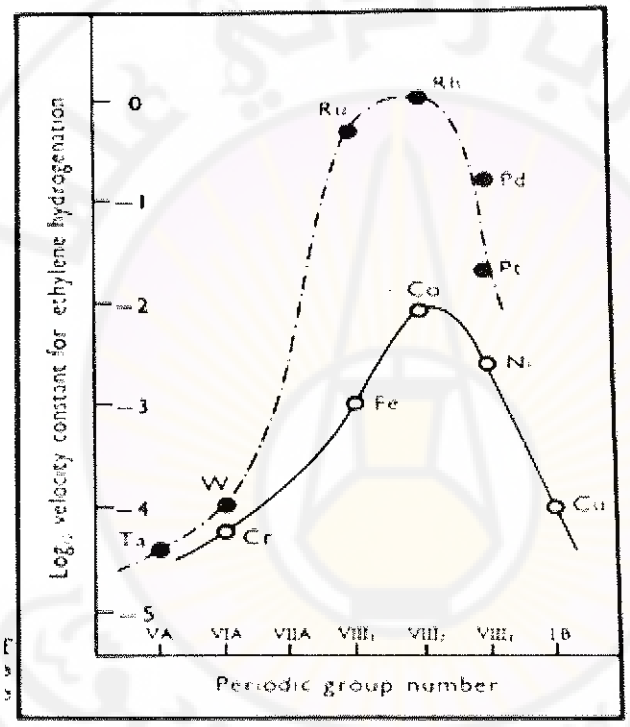


والشكل–10– الحرارات الابتدائية لامتزاز الإيتيلين على سلاسل المعادن الانتقالية.

وفي كلا الشكلين–٩ و ١٠ تشير الدوائر المفتوحة إلى معادن المجموعة–I والمغلقة إلى معادن المجموعة–II.

يجب علينا الآن، بسبب العلاقة غير العكسية بين قوة الامتزاز والفعالية الحفزية، أن نتوقع وجود المعادن Pt, Pd, Rh, Ru، وهكذا فإن هذه المعادن هي الأكثر فعالية من أجل هدرجة الإيتيلين ، والمعادن الأقل فعالية في هدرجته هي Ni, Co, Fe ؛ في حين تكون المعادن: Ta, W, Cr أقل فعالية بكثير.

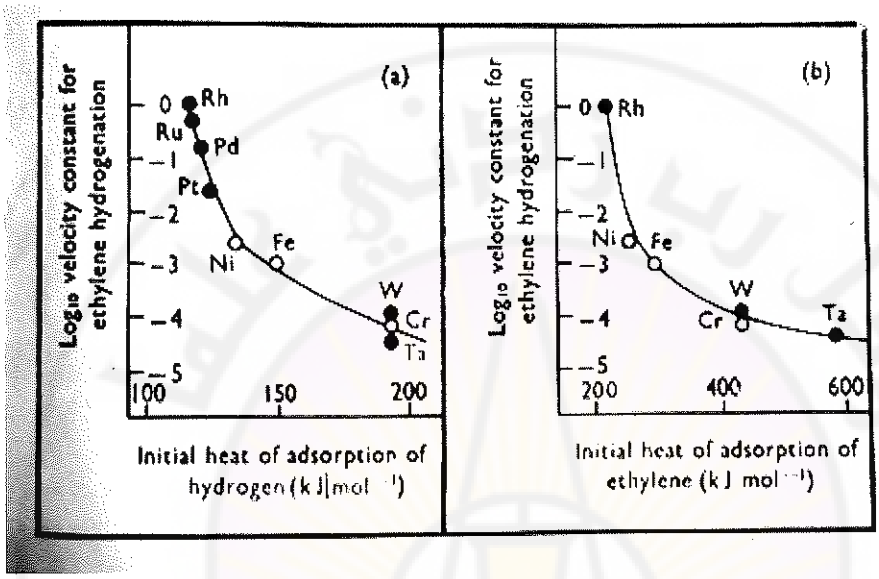
ويوضح الشكل-١١ ما يحدث بالضبط.



الشكل-11- تفاوت فعالية المعادن الانتقالية لهدرجة الإيتيلين مع رقم المجموعة.

إن الهبوط الكبير في الفعالية من النيكل إلى النحاس يلفت الانتباه وجدير بالاهتمام بشكل خاص.

وتلاحظ العلاقة غير العكوسة بين قوة الامتزاز والفعالية الحفزية بشكلٍ واضح جداً من خلال الرسم البياني المباشر لحرارة الامتزاز (سواء للهيدروجين أو الإيتيلين) مقابل سرعة هدرجة الإيتيلين، انظر الشكل-١٢.



الشكل-12- لغاريتم سرعة هدرجة الإيتيلين كتابع للحرارة الأولية لامتزاز:
(a) الهيدروجين، (b) الإيتيلين.

يؤيد الشكل البياني التعديلات الزهيدة من أجل هدرجة ألكِنات أخرى، ومن أجل هدرجة ألكينات، وأيضاً من أجل جمل أروماتية حلقية. ولكن يوجد فروق هامة في هدرجة المجموعة C = O < ومجموعات أخرى غير مشبعة.

إن مثال الفعالية المحتذى به والمختلف نوعاً ما موضح في الاصطناع بنزع الهيدروجين للهيدروكربونات، على سبيل المثال تحوّل الإيتان إلى الميتان، وهنا تبين الفعالية العظمى في المجموعة $VIII_1$.

بالرغم من أن جميع المعادن (تقريباً) تمتز الهيدروجين ، فإن قليلاً جداً منها يكوّن حفازات أكسدة فاعلة؛ لأن الأوكسجين يمتز عادة بشكلٍ قوي لكي يشكّل حفازاً ساماً حتى إذا كانت الشروط لطيفة بشكلٍ كافٍ لمنع الأكسدة العامة للمعدن.

إن حيّز الفعالية يقتصر بشكل كبير على البالاديوم والبلاتين والفضة طالما تكون هذه نبيلة بشكل كافٍ لتقاوم الأكسدة. ويُعدّ البالاديوم حفاز أكسدة انتقائي فعال من أجل الألكِنات، وكذلك بالمثل يكون الفضة الذي يؤكسد الإيتيلين بشكل انتقائي (إلى حد ما) إلى أكسيد الإيتيلين. وبشكل رئيس يكون للبلاتين تطبيقات ذات أهمية في درجات الحرارة المرتفعة كأكسدة النشادر. وبالرغم من أن الذهب لا يمتز الأوكسجين بشكل محسوس وهام، فإنه مع ذلك يستطيع أن يُحفز الهدرجة التأكسدية، لأن الأوكسجين يتفاعل مع ذرات الهيدروجين المتولدة بعملية الهدرجة.

١٢ – ٥ – الفعالية الحفزية لأكاسيد المعادن

12.5- The Catalytic Activity of Metal Oxides

رأينا أن أكاسيد المعادن يمكن أن تقسم وفقاً إلى ثباتيتها الحرارية إلى مجموعتين:

الأولى أكاسيد استكيومترية ثابتة -Stable Stoichiometric :

لا تدخل في عمليات كيميائية هامة ونحتاج للتحدث عنها أكثر قليلاً.

والثانية أكاسيد لا استكيومترية -Non Stoichiometric

تكون هامة لكثرتها ؛ وستؤخذ بداية العلاقة بين الناقلية وتركيب الحالة الصلبة بالحسبان.

لقد طوّرت من قبل الفيزيائيين دراسات نظرية لتشكّل الأجسام الصلبة، وهي خارج نطاق هذا العرض لمناقشة نتائجه.

ولكن من الممكن ومن أجل فهم المبادىء من وجهة النظر الكيميائية الصرفة، ونظراً لأن خواص الجسم الصلب (كما في الواقع، وإلى حد بعيد، بالنسبة لجزيء وحيد) يقوم تساؤل عن كيفية سلوك إلكترونات التكافؤ. ويكون قياس الناقلية الكهربائية هاماً هنا لأنها تدّل على حركة الإلكترونات.

تقع الأجسام الصلبة في أربع مجموعات رئيسة على أساس ناقليتها الكهربائية، انظر الجدول-٦.

الجدول-٦- تصنيف الناقلية الكهربائية للأجسام الصلبة:

الصنف	الناقلية $(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	أمثلة
الناقلية الفائقة Superconductors	$10^{15} - 10^{36}$	بعض المعادن والخلائط عند درجات حرارة منخفضة جداً
المعادن Metals	$10^{4} - 10^{6}$	كل المعادن المعروفة الكثيرة
أنصاف النواقل Semiconductors	$10^{1} - 10^{-5}$	أكاسيد المعادن (Ge,Si) ، أكاسيد غير استكيومترية ، أكاسيد وكباريت مثل: $(NiO, Cu_2O, ZnS, ...$
العوازل Insulators	$10^{-10} - 10^{-20}$	أكاسيد استكيومترية مثل: $Al_2O_3, SiO_2, ...$

١٢-٥-١- أكاسيد أنصاف النواقل كحفازات

12.5-1-Semiconducting Oxides as Catalysts

يوجد صنفان لأنصاف النواقل:

I- أنصاف النواقل الأصيلة -

وتكون بشكلٍ عام العناصر النقية أو الخلائط المعدنية (سبائك -Alloys) مثل: As+In و Ge+Si .

وتعني ناقليتها المنخفضة أن الاكترونات لا تتحرر بسهولة من الذرات التي تتبع لها.

II- أنصاف النواقل الدخيلة (أو المشوبة) -

وتمثلها أكاسيد المعادن والكباريت التي يمكن أن تتسبب بسهولة بالتخلي عن الاستكيومترية، وتكون ناقليتها نتيجة للشوائب أو العيوب التي تحويها.

ولقد ذكر سابقاً أن الأكاسيد غير الإستكيومترية إما أن تكسب أو تفقد الأوكسجين أثناء التسخين؛ فعلى هذا الأساس تقسم (فيما بعد) أكاسيد أنصاف النواقل إلى أقسام أصغر؛ انظر الجدول-٧.

الجدول-٧- تصنيف أكاسيد المعادن نصف الناقلة.

تأثير التسخين	التصنيف	أمثلة
فقدان الأوكسجين	سالب (النمط -n)	ZnO, CdO, Fe_2O_3
اكتساب الأوكسجين	موجب (النمط -p)	NiO, CoO, Cu_2O

ويمكن أن يُشرح السبب الكامن وراء هذا التصنيف كيميائياً بالشكل التالي:

فمن أجل نصف ناقل من النمط -n مثل ZnO ، يمكن أن يُمثل فقدان الأوكسجين على النحو الآتي:

$$2Zn^{2+} + 2O^{2-} \rightarrow 2Zn^{2+} + O_2 + 4e \rightarrow 2Zn + O_2$$

تعود شبه الناقلية لأكسيد الزنك إلى الصنف السالب، ونعني بذلك الإلكترونات المرتبطة بذرة الزنك والآتية أصلاً من أيون الأكسيد. وتشرح تلك الناقلية المنخفضة من خلال:

أ – التركيز المنخفض لذرات الزنك.

ب– الإلكترونات المتحركة بصعوبة عكس الحقل السالب لأيونات الأكسيد.

تعطي طرق أخرى لمناقشة أكسيد الزنك ذات التأثير؛ وهكذا فإن التعرّض للغازات المرجعة، مثل H_2 أو CO، عند درجة حرارة الغرفة يؤدي إلى انتقال طفيف في أيونات الأكسيد مع ارتفاع متتالٍ بالناقلية. ويزيد أيضاً تعرّض أكسيد الزنك إلى بخار الزنك من ناقليته من دون فقدان الأوكسجين؛ وهذا يعني أن ذرات الزنك لاتستطيع أن تشغل ذات المواضع كالتي تشغلها أيونات الزنك ، وبدلاً من ذلك إنها تتحرك إلى المواقع الخلالية (بين الفجوات) في الثقوب ثمانية الوجوه.

ومن أجل شبه الناقل من النمط -p فيمكن أن يُمثل اكتساب الأوكجين على النحو:

$$4Ni^{2+} + O_2 \rightarrow 4Ni^{3+} + 2O^{2-}$$

وهكذا فإنه من أجل كل أيون لأكسيد جديد متشكل ينتج $4Ni^{3+}$ ويملك كل منها فائضاً من الشحنة الموجبة؛ وهو يُشكل ثقباً موجباً. وتكون الناقلية عبر انتقال هذا الثقب الموجب وهجرته في اتجاه واحد يكافيء هجرة الالكترون في الاتجاه المعاكس. وتكون الناقلية منخفضة من أجل ذات النوع للأسباب السابقة التي أعطيت أعلاه.

من الهام أن المعدن في الأكسيد ذي النمط -p يكون في أخفض حالات أكسدته المتعددة الممكنة؛ في حين تكون حالة الأكسدة الأعلى (Cu^{2+}, Co^{3+}, Ni^{3+}) في متناول اليد. وبالنسبة للأكاسيد ذات النمط -n يوجد إما تكافؤ وحيد ممكن فقط من

أجل المعدن (كما في Cd, Zn) أو يكون المعدن في أعلى حالات أكسدته (كما في Fe_2O_3).

من المهم أن يتغير تركيز الثقوب الموجبة في أكاسيد النمط -p عبر التثبيط -Doping أو بشكل أكثر لطافة عبر التحريض التكافؤي -Valence Induction من أجل تقديم كميات صغيرة من أكسيد تكون كاتيوناته بتكافؤات متفاوتة. وهكذا إذا كان لدينا محلول صلب، وليكن تركيزه 1% من Li_2O في أكسيد النيكل، فسيكون هناك فائض في أيونات الأكسيد.

في الحقيقة يتشكل أيون واحد من Ni^{3+} مقابل كل أيونٍ موجودٍ من Li^{+}. وبذلك فإن تركيز الثقوب الموجبة سيتزايد. وبشكل عكسي، إذا حلّت أيونات Cr^{3+} أو Ga^{3+} مكان أيونات Ni^{2+} فسيكون هناك نقص في أيونات الأكسيد ولسوف يشغل الأوكسجين الإضافي مكاناً من دون أن يشكّل الأيون Ni^{3+}، ونتيجة لذلك سيضعف تركيز الثقوب الموجبة.

نعود الآن إلى العلاقة بين نمط شبه الناقلية والسلوك الحفزي؛ فامتزاز الغازات على الأكاسيد يكون من حيث المبدأ أكثر غموضاً من امتزازها على المعادن نظراً لأن الجزيء يمكن أن يصبح مرتبطاً إما بأيون المعدن أو بأيون الأكسيد.

ولكن إذا كان الأوكسجين متفاعلاً أو منتجاً (وبسبب ذلك فإنه يغطي معظم الحالات الهامة التي نحصر فيها اهتمامنا إلى تلك الحالة) فإن صنف الأكسيد سوف يرتبط من دون شكٍ إلى أيون المعدن لإصلاح الخلل في توازن القوى؛ بالرغم من أنها قد تكون موجودة لـ O^{-} الممتز أكثر من O^{2-}.

والآن وبسبب أن أكاسيد النمط -p تميل لكسب الأوكسجين فإنها يمكن أن تتخلى بسرعة عن الإلكترونات من أجل هذا الغرض.

ويمكن أن نتوقع أن التفاعل:

$$\frac{1}{2} O_2 + e \rightarrow O^- \text{ (ممتز)}$$

يستمر بسرعة في الاتجاه الأمامي متفوقاً على الاتجاه الخلفي، ويكون هذا ممكناً حتى في درجة حرارة الغرفة؛ ولا يسير التفاعل العكسي بشكل محسوس وهام عند درجة حرارة أخفض من 670 K . ومن ناحية أخرى، فإن أكاسيد النمط -n لا يتوقع أن تمتز الأوكسجين بسرعة، بسبب أنها تميل فقط لفقدان الأوكسجين.

يُحدد سلوك كلا الصنفين من الأكاسيد في تفاعلات الأكسدة والارجاع من خلال الحقيقة البسيطة التي تنشأ مباشرة عن كيميائيتهما.

وسيوضح هذا بشكل مختصر بذكر الأمثلة التالية:

أ- تفكك تحت أكسيد الآزوت -Nitrous Oxide :

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

ب- أكسدة أحادي أكسيد الكربون -Carbon Monooxide :

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

ففي التفاعل الأول تكون المرحلة الأولية هي تحطم الرابطة N-O، ويكون تحفيز هذا التفاعل بسبب قبول الأكسيد لذرة الأوكسجين خلال التفاعل التالي:

$$N_2O + e \rightarrow N_2 + O^- \text{ (ممتز)}$$

ويكون هذا التفاعل مشابهاً جداً لذلك التفاعل من أجل الامتزاز الكيميائي للأوكسجين:

$$\frac{1}{2} O_2 + e \rightarrow O^- \text{ (ممتز)}$$

وبما أن الآزوت لم يُمتز فإن هذا التفاعل المتأخر يحدث في أكاسيد النمط -p، لذلك فإنه ليس مفاجئاً أن نجد أن أكاسيد النمط -p تحفز تفكك أكسيد الآزوتي بين الدرجة 470 K والدرجة 570 K.

وتنقل أيونات الأكسيد الممتزة بإحدى التفاعلات التالية:

$$2O^- \text{ (ممتز)} \rightarrow O_2 + 2e$$

$$N_2O + 2O^- \text{ (ممتز)} \rightarrow N_2 + O_2 + e$$

وتكون أكاسيد النمط -n أقل فعالية بكثير، حيث يلزم درجات حرارة مرتفعة تتراوح ما بين K (1020 - 820) بسبب عدم قابليتها على قبول الأوكسجين. وتكون أكاسيد العوازل فعالة في مجال متوسط من درجات الحرارة.

تكون أكسدة أحادي أكسيد الكربون أكثر تعقيداً نوعاً ما، نظراً لأن كلاً من المتفاعلات والمنتج يمكن أن يتم امتزازهم كيميائياً.

ومرة أخرى، فإن أكاسيد أكاسيد النمط -p تكون فعالة على الأغلب، وسوف يحفز بعضها التفاعل حتى عند درجة حرارة الغرفة؛ يُحتمل أن تكون الآلية التالية فوق هذه الأكاسيد:

$$\frac{1}{2} O_2 + e \rightarrow O^- \text{ (ممتز)}$$

$$O^- \text{ (ممتز)} + CO \rightarrow CO_2 + e$$

تكون أكاسيد النمط -n فعالة أيضاً عند درجات حرارة أخفض من أجل هذا التفاعل، ولكن نظراً لأن الامتزاز الكيميائي المباشر للأوكسجين يكون ممكناً، فمن الضروري أولاً إرجاع السطح بـ CO على النحو:

$$CO + 2O^{2-} \rightarrow CO_3^{2-} + 2e$$

وهكذا فإن الإلكترونين المتحررين يمكّنان الغاز $\frac{1}{2}O_2$ من إعادة أحد أيونات الأكسيد للشبكة:

$$\frac{1}{2}O_2 + e \rightarrow O^{2-}$$

ويتشكل الآخر بالتفاعل :

$$CO_3^{2-} \rightarrow CO_3 + O^{2-}$$

ونتيجة لذلك تعمل أيونات الأكسيد في الشبكة ذات الأكاسيد من النمط -n بشكل حفازي. ونظراً لأنه لا يكون أي صنف للعملية ممكناً مع أكاسيد العوازل، فإنها توجد عموماً لتكون حفازات غير فعالة من أجل أكسدة أحادي اكسيد الكربون.

١٢-٥-٢- الأكسدة الانتقائية بالأكاسيد المركبة

12.5.2- Selective Oxidation with Compound Oxides

إن وصول الألكِنات كمادة خام رخيصة من أجل الصناعات الكيميائية العضوية أثار قدراً كبيراً من العمل إلى أكسدتها الجزئية أو الانتقائية إلى منتجات ذات قيمة أعلى. ويمتد الكثير من هذه الأعمال المدفونة في طيات الكتب وغير المنتشرة في المراجع. ومن الممكن فقط الإشارة هنا إلى بعض أجزائها البارزة.

إن الكثير من الحفازات التي وجدت فعالة هي الأكاسيد المركبة، أي مركبات مكوّنة من أكسيدين نقيين. وربما يكون المثال الأفضل هو جملة موليبدات البزموت التي تحتوي على العديد من المركبات التي تأخذ بوضوح نسباً مختلفة لـ Bi_2O_3 MoO_3.

فالأول يملك مقادير ذرية متقاربة لمعدنين ظاهرين ليكونا الأكثر فاعلية وانتقائية؛ ويمكنهما أن يحفزا أكسدة البروبين إلى ألدهيد الأكريل (الأكرولين):

$$CH_3CH=CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2=CHCHO + H_2O$$

وأكسدة البروبيلين بوجود النشادر إلى نتريل الأكريل عند درجة حرارة بحدود 720K

$$CH_3CH=CH_2 + 3/2O_2 + NH_3 \rightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$$

تكون الأكسدة المركبة لليورانيوم والأنتموان فعالة من أجل هذه التفاعلات. وتظهر آلية أكسدة البروبين في مساهمة الامتزاز للألكِن كجذر أللِيل، ويكون الإرجاع المتلاحق والأكسدة – إرجاع لسطح الحفاز فعالة أيضاً. وتؤكسد أكاسيد مركّبة أخرى البروبين (باستخدام SnO_2/MoO_3) إلى الأسيتون وإلى حمض الأكريليك (باستخدام As_2O_3/MoO_3). ويمكن لنواتج كثيرة هامة أن تتوقع في هذا الإطار.

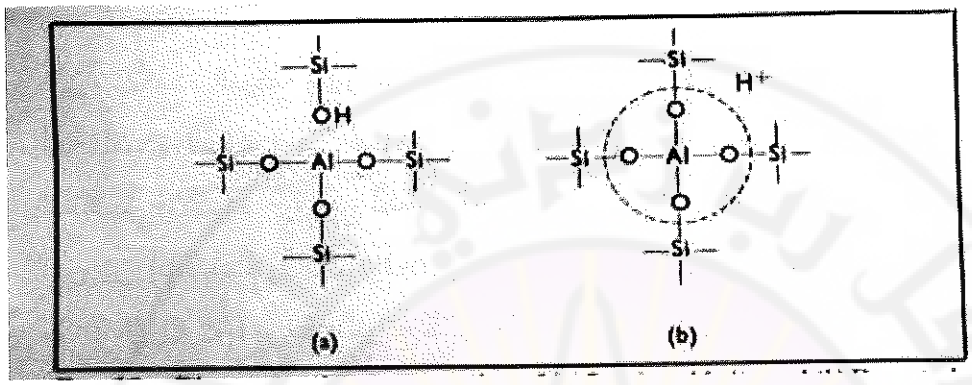
١٢-٥-٣- سيليكات الألمينيوم كحفازات

12.5.3- Aluminosiliicates as Catalysts

يقدم مثال آخر حاوي على معلومات مفيدة للتآزر (التعاون بالدعم) بين أكسيدين هو جملة السيلكا وأكسيد الألمينيوم. وتستعمل هذه الجملة كحفاز ملائم من أجل تحطيم جزيئات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة إلى منتجات ذات وزن جزيئي أخفض ملائمة للاستخدام كوقود في المحركات النفاثة ومحركات الاحتراق الداخلي؛ وتتعلق فعاليتها في مقدرتها على تقديم بروتونات لتوليد أيونات الكربونيوم.

والآن ليس لأن الألومينا (أكسيد الألمينيوم) ولا السيلكا (أكسيد السيليسيوم) تملك خواصاً حامضية، ولكن لدى تحضير مادة يكون فيها 10% ألومينا فإن مادة السيلكا الرابطة تختفي من أولها لآخرها وتبرز الحموضة.

ونظراً لكون السيليكون رباعي التكافؤ، فإنه يُحاط بأربع ذرات أوكسجين موزعة على شكل رباعي وجوه، ولدى استبدال ذرة السيليكون بذرة الألمينيوم ثلاثية التكافؤ تنشأ البنية الموضحة في الشكل-١٣-أ.



الشكل-13- التمثيل التخطيطي لموضع حمض: (a) لويس، و (b) برونستد في الحفاز المصدِّع بالسيليكا - ألومينا.

لكن الألمينيوم يُستمال بشدة ليصبح رباعي التساند بالانتقال إلى البنية الموضحة بالشكل-١٥-ب. حيث تكتسب ذرة الألمينيوم شحنة سالبة، ولكن من المحتمل أن يُزال تموضعها فوق ذرات الأوكسجين الأربع كما هو موضح في الشكل-١٥.

وهكذا فإن البروتون المتحرر من المجموعة Si – OH يكون في متناول اليد نتيجة لتوليد أيونات الكربونيل.

تكون أمثال هذه السيليكا – ألومينا غير بلورية، ولكن المهم هو نموها في سيليكات الألمينيوم البلورية آخذة الصيغة العامة $M_w(AlO_2)_x(SiO_2)_y.zH_2O$ والمعروفة بالزيوليتات Zeolites.

ويمكن أن تكون M إما كاتيون أحادي التكافؤ كـ (NH_4^+ أو Na^+)، وفي هذه الحال يكون w=x أو كاتيون ثنائي التكافؤ كـ (Ca^{2+} أو Mg^{2+}) وعندئذ يكون w=x/2. وتقوم بناها على رباعي وجوه منتظم مرتب بحسب SiO_4^{4-} أو AlO_4^{2-}.

وقد تمّ التعرّف على صنفين هامين للزيوليتات، وذلك اعتماداً فيما إذا كانت وحدات الصود المشكلة من رباعي الوجوه هذا مرتبطة عبر وجوهها المربعة أو عبر وجوهها السداسية. فإذا كان (y/x = 1) نحصل على الزيوليت A وإذا كان (y/x = 1.25) فإننا نحصل على الزيوليت X، أما إذا كان (y/x =1.5 $\rightarrow$ 3) فإننا نحصل على الزيوليت Y؛ وجميعها يملك بنى أكثر انتفاخاً.

تكمن الفكرة الهامة حول الزيوليتات في أنها تملك مساحات سطحية داخلية كبيرة جداً تنشأ عن المسامات الهندسية التي تتغلغل داخلها.
ويُزال الماء من الزيوليتات بيسر وسهولة عبر التسخين المباشر، حيث تصبح الزيوليتات بعد ذلك عوامل تجفيف رائعة. ولأن هندستها المسامية ثابتة فيمكن للزيوليتات أن تمتز بشكل انتقائي جزيئات صغيرة بشكلٍ كافٍ لتدخل إلى بنيتها وتمنع الجزيئات الكبيرة التي لا تستطيع الدخول؛ وتعرف هذه المقدرة للزيوليتات بفعل المنخل الجزيئي -Molecular Sieve Action.

يعتمد قطر المسام الفعال الوسطي على طبيعة الكاتيون، وهكذا ففي السلسلة A يعطي الكاتيون K^+ قطراً وسطياً بحدود 0.3 nm والكاتيون Na^+ بحدود 0.4 nm والكاتيون Ca^{2+} بحدود 0.5 nm. تملك الزيوليتات خواصاً حفزية، وبشكلٍ خاص في تحطم وتماكب الهيدروكربونات. وبالتالي فإن الزيوليتات تكون مفيدة بالمعيار الصناعي.

الفصل الثالث عشر : بعض مظاهر الامتزاز الكمي والتحفيز المتجانس

Chapter – 13 : Some Quantitative Aspects of Adsorption and Heterogeneous Catalysis

١٣-١- متساويات درجة الامتزاز 13.1- Adsorption Isotherms

درست في الفصل السابق فقط السمات العريضة للامتزاز المتجانس اللامتجانس، وكانت المفاهيم والمصطلحات المستخدمة عادة كيفية. وإن موضمع هذا الفصل هو التحري أو البحث عن تلك الظواهر بشكل أكثر دقة من وجهة نظر الحركية الكيميائية وفحص أو اختبار أهمية هذا البحث.

وتكون نقطة الانطلاق لهذا التحري هي الصلة بين كمية الغاز الممتزة من قبل الماز الصلب وضغط الغاز P الموجود فوق الجسم الصلب عندما تدرك حالة التوازن؛ وتدعى العلاقة بين كمية الغاز والضغط بمتساوي الامتزاز الحراري، لأن القياسات تجرى عند درجة حرارة ثابتة. ويمكن أن تلاحظ علاقة مشابهة في الشكل لامتزاز منحل من المحلول، ولكن وجود المحل يربك التفسير النظري.
وبالرغم من أن أشكالاً أخرى لمتساويات الامتزاز الحرارية تلاحظ في امتزاز الأبخرة (المقابلة للغازات)، فإن متساوي الامتزاز الحراري للغاز يكون دوماً على الشكل الموضح في التمثيل البياني للشكل-١-أ.

إن الكمية الممتزة (بعدد الجزيئات أو المولات أو الغرامات) ترتفع في البداية مع الضغط بشكل سريع، ولكن في النهاية عندما يُغطّى السطح المتاح بشكل كامل فلا يمكن للكمية الممتزة أن تزداد أكثر وتكون عندئذ مستقلة عن ضغط التوازن.

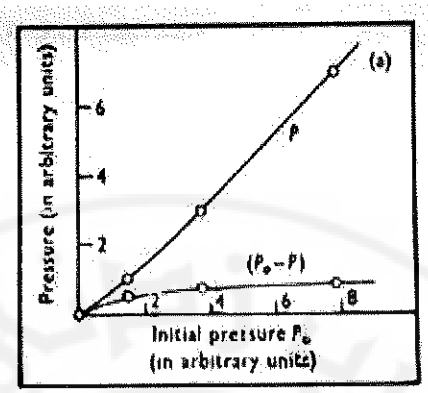
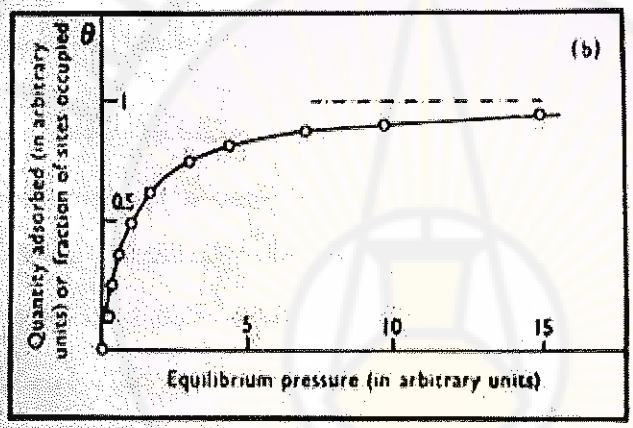


FIG. 16(a). The dependence of equilibrium pressure, P, on initial pressure P_o. (b) A plot of $(P_o - P)$ against P gives the adsorption isotherm



الشكل–1– : (a) تابعية الضغط التوازني P للضغط الإبتدائي P_o.

(b) الرسم البياني لـ $(P_o–P)$ مقابل P يعطي متساوي الامتزاز الحراري.

ومن الممكن فقط ايجاز الطرق المستخدمة تجريبياً للحصول على متساوي الامتزاز الحراري. فالكمية الممتزة يمكن أن تقاس وزنياً بوساطة نابض يتمدد بحساسية عالية، أو بطريقة حجمية باستخدام حاقنة مدرّجة بدقة (سرينغ ميكرو ليتري).

١٣-١-١- متساوي درجة امتزاز لانغموير

13.1.1- The Langmuir Isotherm

إذا أدخلت كمية معلومة من غاز في إناء مخلى معلوم الحجم ويحتوي على الماز الصلب، وإذا كان الضغط السائد قبل الامتزاز P_o وبعد توازن الامتزاز P؛ عندئذ يكون عدد من مولات الغاز المحددة لدى تغير الضغط (Po-p) قد تمّ امتزازه. وهكذا إذا كررت العملية مع كميات مختلفة من الغاز (ذات قيم مختلفة لـ P_o) فإن منحنيات من الشكل الموضح الشكل-١- أ تنتج عندما ترسم كل من P و (P_o-P) مقابل P_o، ويُستحصل على متساوي درجة الحرارة لدى رسم (P_o-P) مقابلP كما في الشكل-١-ب.

لا نزال نحتاج إلى فهم الصيغة الرياضية لمتساوي الامتزاز، ولكن يمكن الحصول عليه بدراسة وضع التوازن. من اجل ذلك دعنا نفترض أن كل $1\ cm^2$ من السطح الخاضع للدراسة يمكنه أن يُقسّم إلى n موقعاً فعالاً. وفوق كلٍ منها جزيء واحد فقط من الغاز A القابل للامتزاز والذي يمكنه أن يسكن في أحد هذه المواقع. إن جميع المواقع تكون متكافئة، وهذا يعني أن الحرارة المتحررة في عملية الامتزاز تكون ذاتها من أجل جميع المواقع. والتوازن هو بالطبع من النوع الحركي، ويتم الحصول على متساوي الامتزاز الحراري بصياغة سرعة الامتزاز والانتزاز بالمساواة بينهما.

وبناءً على ما تقدم يمكن تمثيل حالة التوازن على النحو التالي:

$$A + M \underset{k_d}{\overset{k_a}{\longleftrightarrow}} A-M \qquad (1)$$

حيث:

M تمثل موقعاً ما، و k_a و k_d ثابتا سرعتي الامتزاز والانتزاز على التوالي.

عندئذ، وبحسب قانون فعل الكتلة Low of Mass Action-، تعطى سرعة كل من الامتزاز υ_a والانتزاز υ_d على النحوالتالي:

$$\upsilon_a = k_a\,[A].[M] \qquad (2)$$

$$\upsilon_d = k_d\,[A-M] \qquad (3)$$

يمكن أن يستعاض عن تركيز الغاز [A] بالضغط التوازني P، أي:

$$[A] = P \qquad (4)$$

يُمثل [M] تركيز المواقع الشاغرة، والآن إذا عرّفنا θ على أنه كسر المواقع التي تكون مشغولة (أي كسر التغطية) وبالتالي يكون لدينا عدد المواقع في واحدة السطح

$$[M] = n\,(1-\theta) \qquad (5)$$

و:

$$[A-M] = n.\theta \qquad (6)$$

وبتعويض كل من (٤ و ٥) في (٢) وكذلك تعويض (٦) في (٣) نجد أن:

$$\upsilon_a = k_a.P.\,n\,(1-\theta) \qquad (7)$$

و:

$$\upsilon_d = k_d.\,n.\theta \qquad (8)$$

وعند التوازن تتساوى سرعتا الامتزاز والانتزاز، أي يكون:

$$\upsilon_a = \upsilon_d \qquad (9)$$

ومن جديد نجد بتعويض كل من (٧ و ٨) في (٩) أن:

$$k_a.P.\,n\,(1-\theta) = k_d.\,n.\theta \qquad (10)$$

أو:

$$k_a.P.\,n = (k_a.P.n + k_d.\,n)\theta \qquad (11)$$

أو:

$$\theta = n.P.\,k_a / (n.P.\,k_a + n.\,k_d) \qquad (12)$$

وبتقسيم بسط ومقام العلاقة (١٢) على k_a وبافتراض أن:

$$b = k_a / k_d \qquad (13)$$

نجد أخيراً أن:

$$\theta = b.P / (b.P + 1) \qquad (14)$$

تدعى الثابتة b بمعامل امتزاز المكوّن A على الماز الصلب في حال حدوثه. وتبدو قيمة n أنها غير متعلقة بالامتزاز، ولكن عندما يكون:

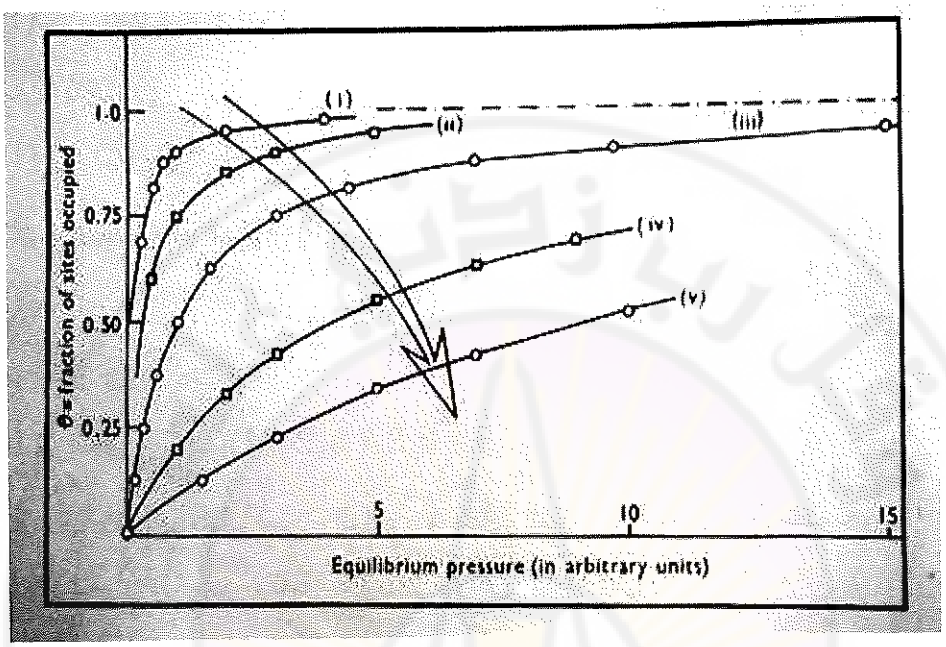
$$k_a > k_d \qquad (15)$$

تصبح قيمتها كبيرة، وعندئذ يمتد التوازن بشكل ملحوظ نحو اليمين حيث يُمتز الغاز A بقوة، والعكس يكون أيضاً صحيحاً.

لقد اشتقت المعادلة (١٤) لأول مرة من قبل Irving Langmuir-، وهي تعرف بشكل عام بمتساوي امتزاز لانغمور الحراري. ويبيّن الشكل-٢ السلوك الشكلي لعدد من متساويات الامتزاز، ويدلّ السهم على اتجاه تناقص قيم b.

الآن وبسبب فقدان الأنتروبية تتناقص الطاقة الحرة أثناء الامتزاز، فيجب أن تكون عملية الامتزاز ناشرة للحرارة دوماً. ونتيجة لمبدأ لوشاتولية Le Chatelier- يجب أن تتناقص b دوماً مع ازدياد درجة الحرارة.

وهكذا فإن السهم في الشكل-٢ يشير في الوقت نفسه إلى جهة تزايد درجة الحرارة.



الشكل-2- متساويات امتزاز لانغموير من أجل قيم مختلفة للثابتة b:

(i) b =10 ، (ii) b =3 ، (iii) b =1 ، (iv) b =0.25 ، (v) b =0.10.

تعطي المعلومات الأكثر تفصيلاً عن الثابتة b وعن كيفية تعلقها بدرجة الحرارة حرارة الامتزاز. فمن أجل تفاعل متجانس ثنائي الجزيء، يكون لدينا عبارة سرعة التفاعل التالية:

$$\upsilon_a = [A].[B].P.Z.\exp(-E_a/RT) \qquad (16)$$

ويعبّر عن سرعة الامتزاز بشكل مشابه على النحو الآتي:

$$\upsilon' = P.n(1-\theta).\sigma(2\pi mkT)^{-1/2} \exp(-E/RT) \qquad (17)$$

يوضح الجدول-٨ التشابهات ومغزى المصطلحات في المعادلة الأخيرة.

الجدول-٨- مقارنة المصطلحات مابين معادلة الامتزاز ومعادلة التفاعل الكيميائي.

المصطلح في معادلة التفاعل الكيميائي	المصطلح الموافق في معادلة الامتزاز	المعنى في معادلة سرعة المتزاز
[A]	P	ضغط الغاز القابل للامتزاز
[B]	$n(1-\theta)$	تركيز المواقع الشاغرة بواحدة cm^{-2}
P	σ	احتمالية الالتصاق أو التحميل
Z	$(2\pi mkT)^{-1/2}$	عدد التصادمات لكل واحدة سطح في الزمن في واحدة الضغط و m كتلة الجزيء
$\exp(-E/RT)$	$\exp(-E_a/RT)$	اللحظة التي يمتلك فيها الجزيء طاقة أكبر من أو تساوي طاقة التنشيط E_a للامتزاز

وتكون معادلة سرعة الامتزاز:

$$\upsilon_d = A_d.n.\theta.\ \exp(-E_d/RT) \qquad (18)$$

حيث:

A_d معامل ماقبل الأس، E_d طاقة تنشيط الامتزاز.

وعند التوازن تتحقق لدينا من جديد المعادلة (٩)، وبتعويض كلٌ من (١٨،١٧) في (٩) نجد:

$$P.n(1-\theta).\sigma.(2\pi mkT)^{-1/2}\ \exp(-E_a/RT) = A_d.n.\theta.\ \exp(-E_d/RT) \qquad (19)$$

ومنه:

$$\theta/P.\ (1-\theta) = \sigma.(2\pi mkT)^{-1/2}\ \exp(-E_a/RT)/\ A_d.n.\theta.\ \exp(-E_d/RT) \qquad (20)$$

وباعتبار أن:

$$b = \theta / P.(1-\theta) \qquad (21)$$

فإننا نستطيع أن نكتب :

$$b = \sigma.(2\pi mkT)^{-1/2} \exp(-E_a/RT)/ A_d.n.\theta. \exp(-E_d/RT) \qquad (22)$$

أو:

$$b = (\sigma/A_d) . (2\pi mkT)^{-1/2} \exp[-(E_a - E_d - E_a)/RT] \qquad (23)$$

وبافتراض أن:

$$V = (\sigma/A_d) . (2\pi mkT)^{-1/2} \qquad (24)$$

وأن:

$$\Delta H_a = -(E_d - E_a) = E_a - E_d \qquad (25)$$

فإننا نجد بتعويض كل من (٢٥ ، ٢٤) في (٢٣) أن:

$$b = V. \exp(\Delta H_a/RT) \qquad (26)$$

وبأخذ لغاريتم طرفي العلاقة (٢٦) يكون:

$$\ell n\, b = \ell n\, V + (\Delta H_a/R).(1/T) \qquad (27)$$

وبالتالي فإن التمثيل البياني: $\ell n\, b = f(1/T)$ للعلاقة (٢٧)

نحصل على مستقيم ميله: $m = \Delta H_a/R$ (28)

وقاطعه: $Z = \ell n\, V$ (29)

تكون العلاقة (٢٧) مشابهة جداً لمعادلة Vant Hoff- التي تعطي تابعية ثابت سرعة التفاعل الكيميائي إلى درجة الحرارة من أجل تفاعل متساوي الحجم.

وهكذا فإذا ما حددت متساويات الامتزاز الحرارية تجريبياً عند درجتي حرارة أو أكثر، انظر الشكل-٣، فإننا نجد من متساوي امتزاز لانغمویر قيم b بشكل سريع فعندما:

$$\theta = 0.5 \quad \rightarrow \quad b = 1/P \qquad (30)$$

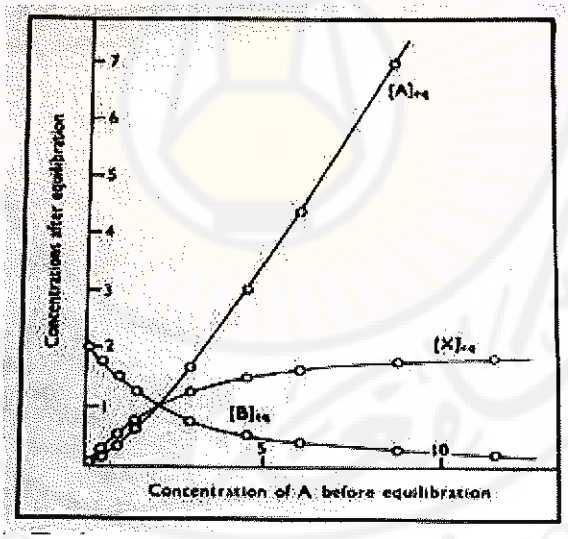
إنه لمن المفيد تتبع خطة التشابه بين التوازن في الامتزاز والجمل الكيميائية الاعتيادية. فمن أجل الجملة الكيميائية التالية:

$$A + B \leftrightarrow X$$

يرتبط ثابت التوازن بالتراكيز التوازنية $[A]_{eq}$ ..... بالعبارة التالية:

$$[X]_{eq} = K.\,[A]_{eq}.\,[B]_{eq} \qquad (31)$$

وإذا حسبنا التراكيز النهائية الحاصلة عندما نأخذ مزائج مختلفة تحتوي تركيز ابتدائي ثابت من المكون B وتراكيز ابتدائية مختلفة للمكون A ، فإننا نحصل على النتائج الموضحة في الشكل-٣.



الشكل-3- تابعية التراكيز التوازنية في الجملة الكيميائية إلى التركيز الإبتدائي لـ A.

ويكون هذا الشكل مشابهاً تماماً إلى الشكل-١-أ، وبالتالي فإنه يمكن اشتقاق متساوي درجة حرارة كيميائي على النحو التالي:

باستبدال العلاقة:

$$[B]_{eq} = 1 - [X]_{eq} \qquad (32)$$

(حيث يفترض أن التركيز الابتدائي لـ B يكون واحداً) في المعادلة الأخيرة، وباعادة ترتيبها نجد:

$$[X]_{eq} = K[A]_{eq} / (1 + K[A]_{eq}) \qquad (33)$$

هناك ثلاث نقاط أخرى تخص متساوي امتزاز لانغمويز من المفيد الإشارة إليها.

١- إذا انشطر الجزيء A في عملية الامتزاز إلى x شظية، وشغلت كل شظية موقعاً، فإن متساوي الامتزاز يصبح:

$$\theta = bP^{1/x} / (1 + bP^{1/x}) \qquad (34)$$

٢- إذا تمّ امتزاز الغازين A و B بشكل متزامن على ذات السطح من دون تشرد، بحيث يشغل كل جزيء موقعاً واحداً، وإذا لم يوجد تفاعل أو تأثير متبادل بينهما فإنه يتضح بسهولة أن كسر السطح المشغول بكل منهما يعطى بالعبارة الموافقة:

$$\theta_A = b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B) \qquad (35)$$

و:

$$\theta_B = b_B P_B / (1 + b_A P_A + b_B P_B) \qquad (36)$$

حيث:

كلٌ من θ_A و b_A و P_A هي على التوالي كسر السطح المغطى بـ A ومعامل امتزازه والضغط؛ ونفس الشيء يكون بالنسبة لـ B.

وبشكل عام إذا وجد أنواع من جزيئات مختلفة تمتز على ذات السطح فإنه يمكن التعبير عن امتزاز إحداها (وليكن A) بالعلاقة العامة:

$$\theta_A = b_A P_A / (1 + \Sigma b_i P_i) \qquad (37)$$

وعندما: $P_A = P_B$

فإن النسبة: θ_A / θ_B

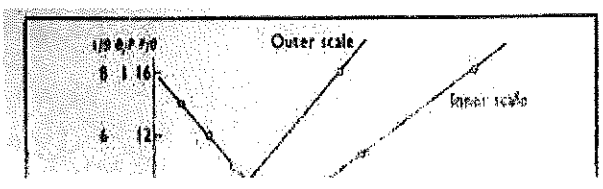
تعطى من خلال: b_A / b_B

٣- يمكن أن يُغيّر شكل متساوي لانغمويز الحراري إلى أحد الأشكال الخطية العديدة، من أجل غرض اختبار انطباقيتها على النتائج التجريبية، انظر الجدول-٩.

الجدول-٩- الأشكال الخطية لمتساوي امتزاز لانغمويز.

الشكل	التمثيل البياني	الميل	القاطع
$(P/\theta)=(1/b) + P$	$(P/\theta) = f(P)$	1	1/b
$(\theta/P) = b - b.\theta$	$(\theta/P) = f(\theta)$	- b	b
$(1/\theta)=1 + 1/b.P$	$(1/\theta) = f(P)$	1/b	1

إن الشكل الخطي الثاني هو الأكثر ملاءمة لأن النقاط تتوزع في الفضاء بشكلٍ مستوٍ، وتستحصل الثابتة b من كلا الميل والقاطع، انظر الشكل-٤. وتكون المعادلتان الأخيرتان أقل إرضاءً، ففي المعادلة الأولى ونظراً لأن b تكون عادة كبيرة، فإن 1/b تصبح صغيرة ؛ وبالتالي فإن القاطع لا يمكن أن تعرف قيمته بدقة. وفي المعادلة الثالثة تنحصر النتائج باتجاه إحدى نهايتي الخط فقط ، ولذلك فإن قياس الميل 1/b وبالتالي b يكون من جديد غير واقعي.



الشكل-4- التمثيل البياني لمتساوي الامتزاز الحراري الموضح في الشكل- 1b-
وفقاً لبعض الأشكال الخطية المعطاة في الجدول-٩.

١٣-١-٢-متساويات أخرى لدرجة لامتزاز 13.1.2- Other Isotherms

إن أحد الافتراضات التي يُشتق بناءً عليها أساس متساوي لانغمويير الحراري لا يكون صحيحاً في التطبيق العملي. ويخصّ هذا الافتراض التكافؤ الطاقي لجميع مواقع السطح. ولقد اشتقت متساويات حرارية أخرى غير مساهمة في هذا الافتراض ومنها معادلة متساوي درجة الامتزاز لفرويندلش -Freundlich التالية:

$$\theta = k.\ P^{1/n} \qquad (38)$$

حيث:

k و n ثابتان.

ولكون $n > 1$ فقد نشأت العلاقة (٣٨) كعلاقة تجريبية بين θ و P؛ ولكنها منذ أن اشتقت فإنها تأخذ استخدام الافتراض بأن حرارة الامتزاز تتناقص أسياً مع تزايد θ.

وينبىء متساوي الامتزاز الحراري هذا، كما هو واضح للعيان، بعدم وجود قيمة محددة لـ θ ؛ وهذا غير واقعي إلى هذا المدى. ولكن وجد أنه يمكن تمثيله عندما تقع قيمة θ في المجال من (0.2 – 0.8). ويلاحظ أنه فوق المجال المحدد لـ P يتحقق التقريب التالي:

$$b.P/(1 + b.P) \approx k.\ P^{1/n} \qquad (39)$$

حيث:

n تكون أكبر من الواحد، وهي تعتمد على القيمة الرئيسة لـ bP.

ولقد وجد في متساوي امتزاز آخر تطبيق جدير بالملاحظة وهو متساوي درجة الامتزاز لـ تمكين -Temkin الذي يأخذ الصيغة التالية:

$$\theta = k_1 \ell n(k_2.b.P) \qquad (40)$$

حيث:

k_1 و k_2 ثابتان وهما تابعان إلى كمية الحرارة الابتدائية للامتزاز.

وتقوم المعادلة على الانخفاض الخطي لحرارة الامتزاز مع التغطية المتزايدة.
وبالرغم من أن متساوي الدرجة لامتزاز لانغمور ليس بلا عيوب، فهو يستخدم بسهولة كمعين في استيعاب المبادىء الحاكمة لحركية التفاعلات غير المتجانسة.

١٣-٢- حركية التفاعلات اللامتجانسة

13.2- Kinetics of Heterogeneous Reactions

في البداية سنأخذ بالحسبان حركية التفكك أحادي الجزيء بسيط محفزاً بسطح صلب. فالجزيء A سوف يُمتز من دون تشرد، وبعد ذلك إما أن يُنتز أو يتفكك على النحو التالي:

$$A \rightarrow X$$

ولنفترض أولاً أن X لا يُمتز. إن سرعة التفكك ستحدد من خلال تركيز المكون الممتز A الذي يرتبط على التعاقب مع ضغط A خلال معادلة لانغمور، أي:

$$- dP_A/dt = k.\theta_A = k.b_A.P_A/(1 + b_A.P_A) \quad (41)$$

حيث: k تمثل ثابت السرعة .

والآن لنأخذ بالحسبان الشرطين المحددين:

I- عندما يكون θ_A صغيراً، تنشأ هذه الحالة إما عندما تمتز A بشكل ضعيف، وهذا يعني عندما تكون b_A صغيراً ؛ أو عندما يكون P_A ذا قيمة منخفضة، وعندئذ يكون: $b_A.P_A << 1$

وبالتالي تصبح العلاقة (٤١) على الشكل :

$$- dP_A/dt = k.\theta_A = k.b_A.P_A \quad (42)$$

وهكذا فإن التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A .

II- عندما يكون $\theta_A \approx 1$ ، تنشأ هذه الحالة إما عندما تمتز A بشكل قوي (أي تكون قيمة b_A كبيرة) ؛ أو عندما يكون P_A كبيراً ، وعندئذ يكون : $b_A P_A >> 1$

وبالتالي تصبح العلاقة (٤١) على الشكل:

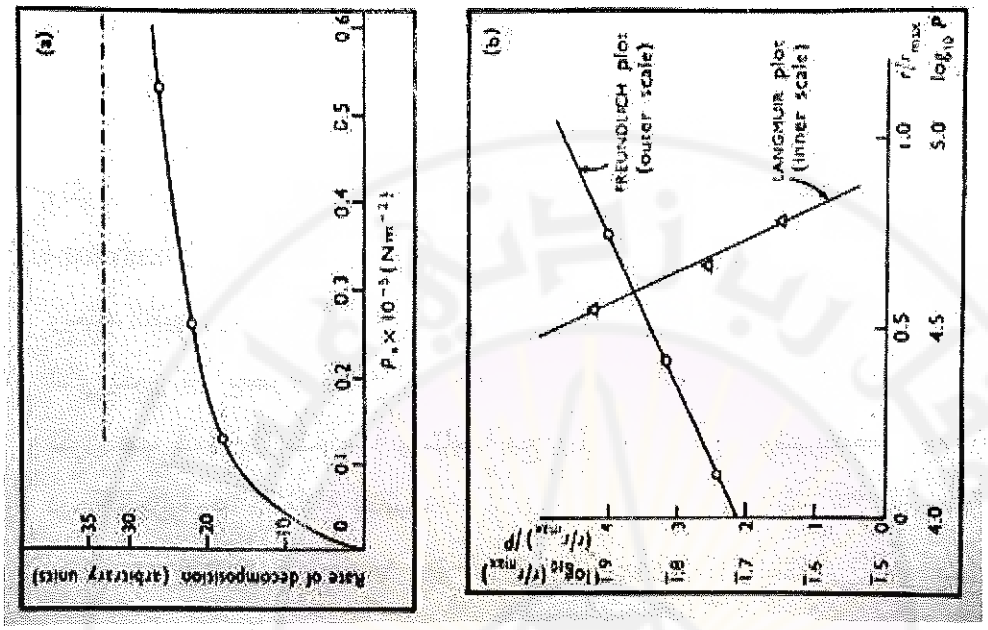
$$- dP_A/dt = k.\theta_A = k \quad (43)$$

وهكذا فإن التفاعل يكون من المرتبة صفر بالنسبة إلى A.

تنطبق ذات الاستنتاجات عندما يتيأن المتفاعل في الامتزاز، ولكن مساهمة معطياتها تكون أكثر قليلاً. يُعرف الكثير من الأمثلة لكلا التفككين ذوي المرتبة الأولى والصفر.

ولكن غالباً، وإلى حد ما لا ينطبق أياً من من هذه الشروط الحدية المقيدة، وعندما يكون: $b_A.P_A \approx 1$

يجب أن تستخدم العبارة الكاملة، انظر الشكل–٥.



الشكل–5– تشكّل بود الهيدروجين فوق سلك الذهب في درجة الحرارة 978 K .

ولكن وكما نوّه أعلاه، فإن متساوي درجةامتزاز فرويندلش ينطبق فوق مجال محدد من الضغط، وقد يبدي التفاعل ليأخذ مرتبة كسرية، انظر الشكل–20b.

إذا ما امتزج المنتج X بقوة وبشكلٍ كافٍ، فسوف يشغل الجزء الأكبر للسطح بشكلٍ تدريجي عندما يجري التفاعل. ونتيجة لذلك سوف يتناقص θ_A بسرعة أكبر من ذي قبل، وبالتالي سوف تتناقص السرعة. وبناءً عليه تصبح معادلة السرعة على النحو:

$$- dP_A/dt = k.\theta_A \qquad (44)$$

أو:

$$- dP_A/dt = k.b_A.P_A/(1 + b_A.P_A + b_X.P_X) \qquad (45)$$

وإذا كان b_X كبيراً جداً، فإن:

$$(1 + b_A.P_A) << b_X$$

وبالتالي تصبح المعادلة (٤٤) على النحو:

$$- dP_A/dt = k.\theta_A = k.b_A.P_A / b_X.P_X \qquad (46)$$

وتكون السرعة متناسبة عكساً مع ضغط المنتج P_X، وتعمل X كسم قوي أو مثبّط Inhibitor-.

ويعتمد تأثير درجة الحرارة على السرعة المقاسة لتفاعل أحادي الجزيء على المدى الذي يكون فيه تغطية السطح θ_A تعتمد على درجة الحرارة ذاتها. وفي الشروط التي تكون فيها قيمة θ_A منخفضة ومتناسبة مع b_AP_A فإن θ_A سوف تتناقص مع تزايد درجة الحرارة وفقاً للمعادلة التالية:

$$\theta_A = b_A.P_A = P_A.V.\exp(\Delta H_a/RT) \qquad (47)$$

ونظراً لأن السرعة تعطى بدلالة $k\theta_A$، بحيث:

$$k = A.\exp(- E_{true}/RT) \qquad (48)$$

وتعطى السرعة المقاسة الحقيقية True- من خلال:

$$r = P_A VA.\exp[(\Delta H_a - E_{tru})/RT] \qquad (49)$$

وتكون السرعة المقاسة الظاهرية Apparent-:

$$r_{app} = P_A.V.A.\exp[(\Delta H_a - E_{tru})/RT] \qquad (50)$$

وهكذا تعطى طاقة التنشيط الظاهرية بالعلاقة:

$$- E_{app} = \Delta H_a - E_{tru} \qquad (51)$$

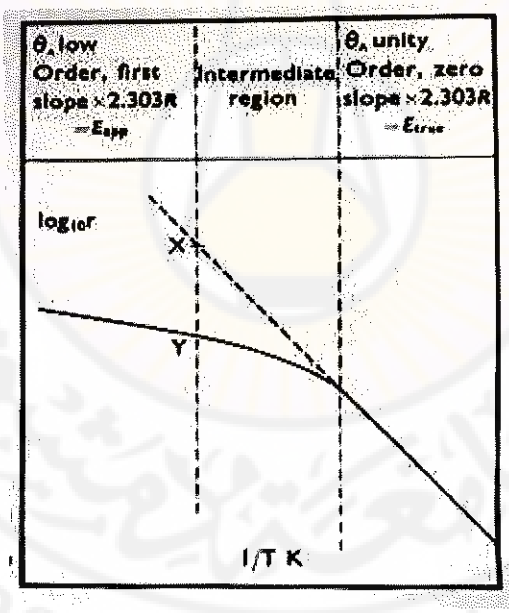
أو:

$$E_{tru} = E_{app} + \Delta H_a \qquad (52)$$

وهكذا يُستحصل على طاقة التنشيط الحقيقية E_{tru} بإضافة حرارة الامتزاز ΔH_a إلى طاقة التنشيط الظاهرية E_{app}.

ولكن عندما تكون قيمة θ_A قريبة من الواحد ضمن مجال درجة الحرارة المستخدم، فسوف لن تكون θ_A تابعة إلى درجة الحرارة؛ وبالتالي فإنه يلاحظ حركية من المرتبة صفر عندما يتحقق: $E_{tru} = E_{app}$

ومن الممكن تصوّر دراسة تغطي مجالاً واسعاً من درجات الحرارة. وتلخّص الأوضاع كما هو موضّح في الشكل-٦.



الشكل-6- العلاقة بين طاقات التنشيط الحقيقية والظاهرية .

وكما يتبيّن من الشكل-٦ فإن السرعة عند النقطة X هي درجة الحرارة التي يمكن أن تلاحظ والتي أخذت تغطية سطحية لا تقل عن الواحد لدى ارتفاع درجة الحرارة عبر المنطقة المتوسطة حيث أن السرعة عند النقطة Y هي ذات الدرجة التي تلاحظ.

لنعد الآن لدراسة حركية التفاعلات السطحية ثنائية الجزيء.

إن الصياغة العامة لها هي:

$$A + B \rightarrow X$$

وإذا افترضنا أن التفاعل يحدث بين A و B فقط عندما يُمتزان على مواقع متجاورة، فإن السرعة ستكون متناسبة مع المنتج $\theta_A.\theta_B$.

ولقد أوجدت عبارتان من أجل θ_A و θ_B في البند السابق؛ وبالتالي فإن:

$$dP_x/dt = k\,\theta_A.\theta_B = k.b_A.P_A.b_B.P_B/(1+b_A.P_A+b_B.P_B) \quad (52)$$

وتكون السرعة في أعلى قيمتها عندما:

$$\theta_A = \theta_B \quad (53)$$

وبتعبير آخر فإن السرعة تكون أعلى ما يمكن عندما :

$$b_A.P_A = b_B.P_B \quad (54)$$

وهكذا إذا تغيّر الضغط الإبتدائي لـ A في حين بقي الضغط الابتدائي لـ B ثابتاً، فإن النسبة؛ P_A/P_B تعطي القيمة b_B/b_A عند السرعة العظمى. ويتوضح هذا السلوك بتفاعل الهدروجين مع ثنائي أكسيد الكربون على سلك مسخن من البلاتين.

ويمكن أن يوضع العديد من الشروط المقيدة الحدية، وسوف نقدم منها شرطين اثنين:

١- إذا كان كلا المتفاعلين يُمتز بشكلٍ ضعيف، وهذا يعني أن:

$$(b_A.P_A / b_B.P_B) << 1 \qquad (55)$$

فإن مقام الكسر في العلاقة (٥٢) عندئذ يساوي إلى الواحد، ويكون التفاعل من المرتبة الأولى لكل متفاعل.

٢- إذا امتز A بشكل ضعيف وامتز B بشكل قوي، وهذا يكافىء أن:

$$b_A.P_A << 1 << b_B.P_B \qquad (56)$$

وبالتالي فإن:

$$dP_x/dt = k.\theta_A.\theta_B = k.b_A.P_A/b_A.P_A \qquad (57)$$

وهذا يعني أن التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة لـ A والمرتبة (1-) بالنسبة لـ B الذي يُثبّط التفاعل بقوة.

لقد اعتمد في هذا البند افتراضان: الأول هو أنه على كلا التفاعلين أن يُمتزا قبل أن يتفاعلا ؛ وأن مثل هذين التفاعلين:

$$A \text{ (غازي)} + B \text{ (ممتز)} \rightarrow X$$

أو:

$$A \text{ (ممتز)} + B \text{ (غازي)} \rightarrow X$$

لا يحدثان، ولكن يوجد دليل على أن هذين التفاعلين يكونان هامين في بعض الجمل.

والافتراض الثاني هو أن المتفاعلات تتحول إلى منتجات في مرحلة واحدة، وأن الأنواع الوسطية لا وجود لها.

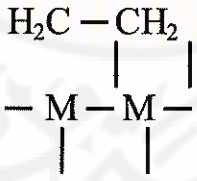
إن الهدف المرجو هو الوصول إلى المعالجة الحركية بشكل صرف، ويقدم البند التالي صورة أكمل لآلية صنف محدد من التفاعلات وهو هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة فوق المعادن.

١٣-٣- آلية الهدرجة بالوساطة المعدنية للهيدروكربونات غير المشبعة
13.3- Mechanism of the Metal-Catalysed Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons

سنتناول في هذا البند مجموعة من التفاعلات كمثال على تعقيد العمليات الحفزية، حتى ندلّ على قيمة المعلومات التي لا تكون ظاهرة بقياسات السرعة البسيطة؛ بالإضافة إلى تحديد ملامح الطرق التحليلية المختلفة التي يمكن أن تستخدم لمعالجة هذه المسألة.

ومن المزايا الهامة لهذه المجموعة احتواؤها على عدد ضخم لكميات المتحولات وغناها بالنتائج المتنوعة التي يمكن ملاحظتها.

يمكن أن تشرح آلية هدرجة الألكانات الأحادية ومنها الإيتيلين إلى ١- بوتن. فإذا درسنا الإيتيلين أولاً فإنه يُعتقد أن جزيء الإيتيلين يُمتز على ذرتي معدن متجاورتين مع فتح الرابطة π ليعطي البنية التالية:



ويفترض أن يُمتز الهيدروجين بشكل متأين بالتنافس مع الإيتيلين مما يؤدي إلى إلتصاق ذرتي هيدروجين بوقت متزامن إلى الإيتيلين الممتز، ويكون:

$$- dP_{C2H4}/dt = k.\theta^2_H\theta_{C2H4} / k.P^x_{H2}.P^y_{C2H4} \qquad (58)$$

ومن أجل معدن النيكل يكون:

$$x = 1 \quad , \quad y = 0$$

وهذا يقترح أن تكون θ_H صغيرة وأن θ_{C2H4} تكون قريبة جداً من الواحد.

يتماشى الفرق الضمني بين قوى الامتزاز مع الفرق المعلوم بين حرارت امتزازه الإبتدائية. وإن تحليل الآلية لا يمكن أن يقنع أكثر من دون اللجوء إلى تقنيات تسبر بشكلٍ أكثر عمقاً، ومن بينها استخدام النظير المستقر الديتريوم الذي يفيد بشكلٍ رائع. فعندما يتفاعل الإيتيلين مع الديتريوم فوق حفاز من النيكل، فإن المنتج المتشكل ($C_2H_4D_4$) لا يكون سهلاً أو مسيطراً عليه؛ ولكن يكون في بمعظمه C_2H_6 في المراحل الأولى للتفاعل. ويُلاحظ بشكل عام جميع الإيتان المتحد مع الديتريوم والذي يتضمن C_2D_6 في نهاية التفاعل.

بالإضافة إلى ذلك، فإن ذرات الهيدروجين في الإيتيلين يمكن أن تستبدل بذرات الديتريوم في الوقت المحدد؛ ويكون جميع الإيتلين المدرتم مشغولاً (أي يتضمن C_2D_6 بشكل نهائي) ويظهر أيضاً HD و H_2.

ويسهل شرح هذه الملاحظات بافتراض أن ذرات الهيدروجين والديتريوم تنضاف في الوقت المحدد إلى الإيتيلين المتتز مشكلة في البداية جذراً ممتزاً على النحو:

$$C_2H_4(\ ) \text{ ----------} \rightarrow C_2H_5(\ ) \text{ ----------} \rightarrow C_2H_6$$

ويحتاج ظهور الإيتيلين المستبدل إلى تشكل جذر الإيتيل ليكون عكوساً، وبالتالي فإن تفاعل الإيتيلين مع الديتريوم يجب أن يكون على النحو:

ومن ثمّ فإن C_2H_3D قد يُنتز ؛ وبالمرور المتكرر عبر الدورة نفسها يمكن أن يصبح $C_2H_2D_2$ و C_2HD_3 و C_2D_4 بشكلٍ متعاقب.

يمكن أن تنضاف ذرة هيدروجين إلى C_2H_4 الممتز لتعطي C_2H_5 الممتز، وقد يعطي التفاعل مع ذرة هيدروجين أخرى C_2H_6 من دون ذرات ديتريوم.

يشرح تفاعل ذرة الهيدروجين أو الديتريوم مع جذور الإيتيل المدترم المتباينة تشكل جميع الإيتان المدترم. فيمكن لذرة الهيدروجين أن تتحد مع ذرة ديتريوم لتعطي HD أو تتحد مع ذرة هيدروجين أخرى لتعطي H_2. وهكذا تفسّر جميع المنتجات.

تتغير مقدرة المعادن على تحفيز استبدال الإيتيلين بشكل واسع جداً، وبشكلٍ خاص مع حفازات النيكل والبالاديوم والروتينيوم . فالأليفينات المتبادلة هي منتجات رئيسة في حين أنها لا تتشكل بجميع الأحوال مع حفازات البلاتين والإيريديوم. ومع الألكانات التي تحوي أربع ذرات كربون أو أكثر فقد عُرِف منذ زمنٍ بعيد أن الرابطة المضاعفة يمكن أن تهاجر على طول سلسلة الكربون عبر الهدرجة الحفزية.

ويشرح التوسع في مفهوم التشكل العكوس لجذر الألكيل الوسطي هذه الملاحظات بشكل دقيق. ففي حال ١- بوتن إذا أدت إضافة الذرة الأولى من الهيدروجين إلى جذر ٢- بوتن.

ويمكن لذرة الهيدروجين أن تفقد من ذرة الكربون الثانوية الأخرى معطية الشكل سيز -cis أو الشكل ترانس -trans على النحو التالي:

وتفسر بشكل مشابه البلمرة الملاحظة تجريبياً لـ سيز-٢- بوتن إلى ترانس -٢- بوتن؛ حيث يتشكل البوتن بتفاعل جذر البوتيل مع ذرة الهيدروجين.

يتقصى وجود مثل هذه الأنواع الوسطية بقياسات السرعة لوحدها. ويكون التحليل التام للمنتجات باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية ومطياف الكتلة ضرورياً من أجل الفهم التام لطبيعة الهدرجة الحفزية للألكانات.

عندما يحوي جزيء هيدروكربوني رابطة ثلاثية (كما في الأستيلين) أو رابطتين مضاعفتين أو أكثر (البوتادين مثلاً) فيمكن أن تحدث الهدرجة على مراحل معلومة جيداً مع تشكل إلكن بمردود مرتفع، على سبيل المثال:

$$\underset{\text{أستيلين}}{C_2H_2} \rightarrow \underset{\text{إيتيلين}}{C_2H_4} \rightarrow \underset{\text{إيتان}}{C_2H_6}$$

وتعرف درجة فصل طورين بالانتقائية، و تعطى من أجل هدرجة الأستيلين بالعلاقة:

الانتقائية = ناتج الإيتيلين / (ناتج الإيتيلين + ناتج الإيتان)

وإنه لمن المفيد أن نأخذ بالحسبان وبشكلٍ مختصر كيفية حدوث ذلك. حيث يمتز الأستيلين كيميائياً وبقوة كبيرة مع معظم المعادن، وتقوم ذرات الهيدروجين بإضافة تركيز منخفض على مرحلتين:

والآن يمتز الأستيلين المتفاعل بقوة أكبر من الإيتيلين الناتج الذي يُزاح نتيجة لذلك من السطح قبل أن يأخذ الفرصة لأن يهدرج من جديد.

اسم الحمض	العدد	نمط الروابط المضاعفة	المواقع

هناك حالة مشابهة جداً مع البوتادين، ولكن توجد معه نتائج هامة مؤكدة. فالمعادن أمثال البالاديوم والنيكل والنحاس قادرة على اظهار انتقائية قريبة من الواحد. وتستخدم حفازات البالاديوم بشكل صناعي لإزالة آثار الأستيلين من الإيتيلين بعملية الهدرجة وليستخدم لاحقاً في عملية البلمرة.

تسمح معرفة هذه التفاعلات مع الهيدروكربونات البسيطة غير المشبعة بفهم الحالة الأكثر تعقيداً لعملية الهدرجة أو تقسية الزيوت الغليسيريدية النباتية منها أو الحيوانية من أجل انتاج دُسمٍ صالحة للأكل كالمرغرين.

وتشكل الزيوت الغليسيريدية تنوعاً من الأستيرات المتشكلة من تكاثف الحموض الدسمة طويلة السلسلة (تتراوح ما بين C_{16} و C_{18}) مع الغليكول trihydric alcohol glycerol -.

وتملك الحموض الأولية C_{18} الخصائص البنيوية المبيّنة في الجدول-١٠ .

الجدول-١٠- الخصائص البنيوية لبعض الحموض ذات ذرات الكربون ١٨.

9,12,15	الجميع سيز	3	Linolenic
9,12	كلاهما سيز	2	Linoleic
9	سيز	2	Oleic
9	ترانس	1	Elaidic
--	---	0	Stearic

حيث تكون ذرات الكربون مرقمة اعتباراً من كربون الهيدروكسيل الذي يأخذ الرقم ١ وهو الرقم الذي يدل على بداية الرابطة المضاعفة. وهكذا فإن حمض الأوليك يملك رابطة مضاعفة بين ذرتي الكربون التاسعة والعاشرة.

ويتغير تركيب الدسم الغليسيريدية بشكل كبير اعتماداً على كلٍ من المصدر والمسبب.

إن مساويء المواد الفجّة (النيّئة) من الأطعمة هي:

١- عدم ثباتيتها تجاه عوامل الأكسدة الجوية (فهي تزنخ على سبيل المثال).

٢- طعمها غير السائغ أوالشهي.

٣- تأثيراتها الفيزيولوجية الممكنة.

٤- حالته الفيزيائية غير الرضية مقارنة مع الأطعمة الطازجة (المطهوّة) كالزبدة.

ويمكن إرجاع آثار جميع هذه المساويء إلى وجود تجمعات كثيرة غير مشبعة.

والشيء الإيجابي لعملية التصلب يكون بالهدرجة الإنتقائية لتلك التجمعات غير المشبعة إلى مجموعات الأوليل ذات التشكل الأصغري لمجموعات الستيريك (التي لا تكون قابلة للهضم بسهولة) أو مجموعات الإيديل من خلال التماكب؛ حيث تضفي مجموعات الإيديل خصائص فيزيائية غير مستحبة.

إن هذا الهدف صعب التحقق، ونظراً لأن تلك المعادن تبدي الانتقالية الأمثل، فإنها أيضاً تكون ميالة أكثر إلى التماكب سيز – ترانس المحفز. ويكون النحاس أكثر انتقائية من النيكل، ولكن آثاراً من النحاس متروكة في المنتج تحفز الآلية السريعة؛ ولم يُبتكر بعد الحفاز الكامل لهذه العملية.

الفصل الرابع عشر: بنية الحفازات اللامتجانسة

Chapter – 14 : The Structure of Heterogeneous Catalysts

١٤-١ – الأشكال الفيزيائية للحفازات اللامتجانسة وطرق استخدامها

14.1. The Physical forms of Heterogeneous Catalysts and their Methods of Use

وطدت الفصول الثلاثة السابقة وشرحت بعض المبادىء التي تحدد فعل طبقة الحفازات اللامتجانسة؛ ولكن لم يُذكر أي شيء يخص الطرق التي تستخدم فيها هذه الحفازات في الصناعة، وكذلك لم يُعرف أي شيء عن شكل الحفازات وبنيتها التي تجد تطبيقات عملية متزايدة يومياً.

يعتمد الشكل الذي يتخذه الحفاز كلياً على السبب يقوم على استخدامه وعلى نوع الجملة الكيميائية التي يُستخدم فيها هذا الحفاز. وبناءً على ذلك يمكن أن نميّز في البداية بين الأجسام الصلبة ذاتها التي تستخدم من أجل الدراسات المبدئية للامتزاز والتحفيز وتلك التي تستخدم في العمليات الصناعية. وبالنسبة للعمليات الأساسية فإن الأكثر أهمية منها تلك العمليات التي يكون فيها الحفاز بسيطاً ومعروف التركيز ؛ بالإضافة إلى أن يكون سطحه نظيفاً أو أن يُحوّل بسرعة إلى الحالة النقية.

وفي مجال التحفيز بالمعادن، على سبيل المثال ، فقد أجريت عمليات هامة باستخدام الأسلاك المعدنية. حيث تفرّغ تلك الأسلاك من الهواء بالتسخين الكهربائي وتنظف بعد ذلك بالقنبلة الأيونية. ولقد استخدمت أيضاً وبشكلٍ واسع الطبقات الرقيقة المتشكلة لدى تبخر المعدن من سلك مفرغ من الهواء بشكلٍ جيد لدى تسخينه إلى جوار درجة انصهاره كما استخدمت بلورات المعادن الإفرادية في ذلك.

إن الصفة المألوفة لجميع هذه الأشكال المعدنية والتي يمكن أن يستحصل كلٌ منها بحالة نظيفة وقابلة للإرجاع مع تلك الأشكال التي تكون ممكنة التطبيق على عدد من التقنيات الفيزيائية ذات الطاقة العالية من أجل دراسة البنية في المعايير الذرية وطبيعة الأصناف الممتزة عليها كيميائياً.

والطرق الأكثر أهمية في هذا المجال هي حقل الإصدار Field Emission- والحقل المجهري الأيوني Field Ion Microscopy-، والحيود الإلكتروني ذي الطاقة المنخفضة – Low Energy Electron Diffraction : (LEED).
لسوء الحظ فإنه ليس من الممكن مناقشة هذه الطرق بشكل مفصل في هذا السياق.
ويتفاوت الاحتياج للحفازات من أجل استخدامها في العمليات الصناعية بشكلٍ كبير جداً. وهنا تكون العوامل الاقتصادية في غاية الأهمية.

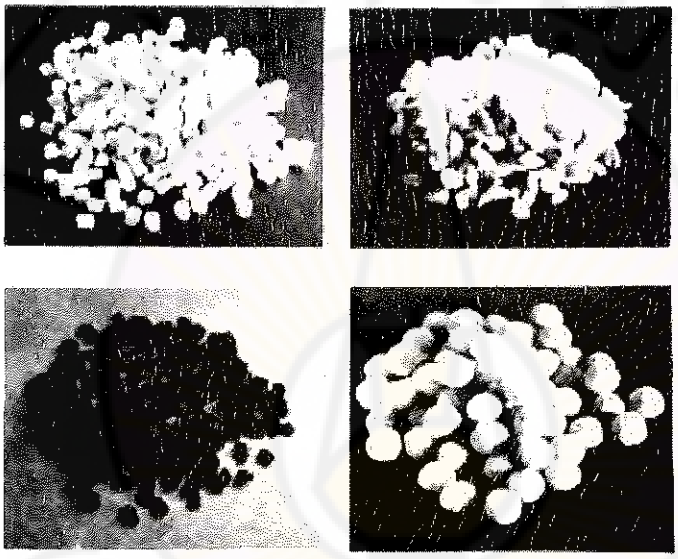
والمعايير الرئيسة للحفاز الناجح عملياً هي:

١- مقدرته على انجاز المطلوب بشكل فعال تحت شروط مناسبة من T و P .
٢- كلفته الأولية.
٣- عمره ضمن شروط التشغيل، والتي تحدد كم يساهم الحفاز في كلفة العملية.

لا يزال الوصول إلى الحفازات من أجل الاستخدام الصناعي ممكن بوسائل تجريبية متكررة؛ بالرغم من أن تطبيق المعايير المذكورة أعلاه تقلل باستمرار المضمون العملي لانتقائية الحفاز. ولكن صلاحية الحفاز للدراسة الجوهرية ليست مقياساً من أجل الحفاز الناجح اقتصادياً، حيث تملك بعض الحفازات عادة العديد من المكونات الكيميائية الأمر الذي يعطيها مفهوماً سيئاً لبنيتها.

إن الحقيقة بإن الكثير من الحفازات العملية تتلاءم بشكل رديء مع الدراسات البدائية المقامة ترتبط طبعاً مع تنامي فهمنا لعملها؛ ولكننا سنرى لاحقاً في هذا الفصل مدى التقدم الذي تمّ في هذا المجال الصعب.

يحدد الشكل الفيزيائي المفضل للحفاز العملي فيما إذا كانت المتفاعلات في الحالة الغازية أو السائلة. إن التفاعلات التي تشارك فيها الغازات تقاد عادة من خلال حزم أو تعليب برج من الحفاز وإجبار الغازات على السير بسرعة عالية عبر حوض الحفاز. وهنا يكون الحفاز عادة ذا دقائق ضخمة، أي أنها تحتوي على فتحات لكريات أو حبيبات بحدود mm (5 – 3) وهذا يعني أنه يوجد فراغ بين الجسيمات كافٍ لتدفق الغازات بشكلٍ حرّ نوعاً ما، انظر الشكل-١.



الشكل-1- نماذج من دعائم حفازية ذات مكونات ماكروية:(a) كبسولات من γ- الألومينا (0.5 x 0.5) in. (b) حبيبات γ-الألومينا (8 – 4).
(c) حبيبات الشاركول (8 – 4). (d) كريات الألومينا ذات المسامات المكروية.

ونتيجة لذلك فإن الحفاز لا يتحرك ويشار إلى الجملة كمفاعل حوض ثابت.

وتكون الجملة المشابهة التي يكوّن فيها الحفاز حوض لشبك معدني منسوج بشكل ناعم تجبر خلاله الغازات تحت ضغط معين. ويستخدم هذا النوع من الجمل

الحفازية على سبيل المثال في أكسدة النشادر إلى أكسيد الآزوت من أجل صناعة حمض الآزوت.

ولكن من الممكن تعليب البرج بالحفاز بشكل مسحوق ناعم. وعندما تجبر الغازات عبر هذا الحوض فإن الحوض يتمدد ويصبح مضطرباً؛ وإذا كانت سرعة الغاز عالية بشكل كافٍ فيسلك الجسم الصلب كسائل ومن ثمّ يغلي. وتعرف عندئذ الجملة كمفاعل حوض متميّع وتستخدم بشكل واسع في عمليات تحسين البترول.

حيثما يلزم أن يعمل الحفاز في جملة تملك متفاعل واحد على الأقل في الحالة السائلة (سواء كسائل نقي أو كصلب في المحلول) فإن الإجراء العادي يكون بوضع الحفاز والمحلول المتفاعل معاً في وعاءٍ يُحرّض، عادة، بالتحريك بعنف. وإذا كان الإناء مكيّفاً بالضغط (أي يمكن تعديل الضغط فيه) فإنه يُعرف كمحمٍّ مغلق Closed Autoclave-.

والآن، ولأن الانتشار في السوائل يكون أبطأ بكثير جداً مما في الغازات، فمن الضروري أن يكون الحفاز جسيمياً ضخماً؛ وهذا يعني أنه يجب أن يكون الحفاز بشكل جسيمات صغيرة بشكلٍ كافٍ لتحتفظ بسهولة على الفصل المؤقت لتشكيل معلقات في الطور السائل، ولكن ليست صغيرة جداً لا يمكن فصلها بالترشيح.

وبهذه الطريقة تتعاظم منطقة التماس بين الحفاز وطور السائل وتصبح في ذروتها؛ وبذلك تزداد أيضاً سرعة التفاعل. وإذا كان أحد المتفاعلات في الطور الغازي، كما هو الحال في الهدرجة الحفزية على سبيل المثال، فتكون درجة التحريض أكثر تأثيراً نظراً لأن انتشار الغاز المنحل يمكن أن يصبح بسهولة المرحلة المحددة للسرعة والسماكة الرئيسة لطبقة السائل التي من خلالها يجب أن ينتشر الغاز لتقلل إلى الحد الأدنى من التحريض الجديد. ولكن وبوجود طريقة واحدة يمكن أن يستخدم فيها

الحفاز الجسيمي في التفاعل المشارك فيه المتفاعلات السائلة والغازية. وإذا ما غلّف الحفاز في عمود من أجل متفاعلات غازية فقط فإن المتفاعل السائل يمكن أن يقطّر ببطء خلال حوض الحفاز، بينما يتدفق المتفاعل الغازي عكس التيار كأداة تدعى مفاعل عمود التقطير.

١٤-٢- تركيب الحفازات المدعمة بالمعدن وبنيتها
14.2- Composition and Structure of Supported Metal Catalysts

تقسّم الحفازات المستعملة في العمليات الصناعية إلى ثلاث مجموعات:

I- حفازات مدعمة بالمعادن.

II- حفازات غير مدعمة بالمعادن.

III- حفازات غير معدنية.

تحتوي المجموعة الأولى على بعض أكثر الحفازات الصناعية أهمية، ويُعدّ فهم بنيتها تحديث مهارة الفيزيائيين والكيميائيين لسنوات طويلة. لذلك فقد كُرّست هذه الفقرة من أجل استعراض الأعمال الحديثة نسبياً والتي تقدم أمثلة على تطبيق التقنيات الفيزيائية في دراسة بنية الحفاز.

يملك الحفاز المدعم بالمعدن ما بين % (20 – 0.01) من وزنه على شكل جسيمات صغيرة جداً من المعدن التي تتشتت على أو داخل العنصر الخامل الذي يكون عادة مادة مسامية ذات مساحة سطح عالية تدعى بالداعم.

وعلينا أن ندرس أولاً لماذا يكون من الضروري دعم جسيمات المعدن بشكلٍ عام ؟

ففي المرتبة الأولى، ولطالما أنه يجب أن يكون الحفاز جسيمياً كبيراً لدى التعامل مع تفاعلات حوض ثابت فإن الجسيمات المعدنية الصغيرة التي لا يمكن بذاتها أن تعالج تشكل حفاز قابل للتطبيق عندما يلحق بداعم جسيمي كبير. وبالطبع فإن الحفازات المدعمة تستخدم أيضاً لدى وجود طور سائل، وتكون المادة الجسيمية الكبيرة مناسبة؛ بالرغم من أنه من الممكن لاستخدام جسيمات معدنية صغيرة غير مدعمة (على سبيل المثال المعدن الغروي) كحفازات في مثل هذه الجمل. ويسهل فصل هذا المعدن من السائل بشكل كبير إذا كان الداعم موجوداً.

وربما نلاحظ في سياق الكلام أن جسيمات المعدن الصغيرة تلزم لزيادة المساحة المعرّضة لوزن معطى من المعدن إلى الحد الأعظمي. وفي حال المعادن الثمينة كالبلاتين يكون هذا الأخذ بالحسبان هاماً جداً.

والسبب الآخر لاستخدام الداعمات هو أن جسيمات المعدن تنفصل فيما بعد عن بعضها بعضاً، وبذلك تقلل من مخاطر التلبّد (أو التكتل فوق بعضها). فعلى سبيل المثال، تكون جسيمات البلاتين المدعمة على الألومينا المنشطة ثابتة ابتداءً من الدرجة 770K (على الأقل)، في حين أن الجسيمات غير المدعمة لذات الجسم تبدأ بالتلبّد عند الدرجة حوالي 370K.

١٤-٢-١- داعمات الحفاز 14.2.1- Catalyst Supports

إن الجسم الداعم ليس بالجسم الخامل دوماً، حيث يوجد عدد من الحالات المثبتة جيداً والتي تشير إلى أن فعالية الحفاز تعتمد بصورة نهائية على اختيار الداعم المناسب للمعدن؛ لأن الداعم يساهم كيميائياً وبشكل جوهري في العملية بأكملها.

وتدعى مثل هذه الحفازات بحفازات وظيفية مزدوجة، والمثال الأفضل لها هو البلاتين على الألومينا الحمضية (سواء كسيلكا أو كألومينا مقدّمة كحمض بوجود أيون الفلور).

إن عملية الضم لهدرجة المعدن الفعالة ونزع الهدرجة والدعامة الحمضية التي يمكن أن تولّد أيون الكادميوم تشكل حفازاً أكثر حيوية من أجل تحين الكربوهيدرات بتماكب جزيئات ذات سلسلة خطية إلى جزيئات ذات سلسلة متفرّعة وتشكيل حلقات أروماتية لبعضٍ منها، وبالتالي تحسين معدّل الأوكتان للوقود. ويستخدم هذا النوع من الحفازات بشكلٍ واسع في صناعة البترول، حيث تصنّع بمعايير كبيرة جداً.

ويُعرف أيضاً في بعض الحالات أنه يمكن أن يوجد ناقل إلكترونات بين المعدن والداعم؛ وهذا يمكن أن يُعدّل سلوك المعدن كحفاز. ومن الممكن أن يُفسِرهذا لماذا يكون النحاس المدعّم حفاز هدرجة فعال بينما يكون المعدن غير المدعم غير فعال!

تحضّر الحفازات المدعمة بالمعادن بشكل اعتيادي بطريقة التشريب (السقي حتى الاشباع)، حيث يعالج الحفاز بمحلول الملح للمعدن قيد المستخدم؛ وهنا يمتز الملح الداعم (أو يتفاعل معه في بعض الحالات) ويرجع بالنتيجة إلى المعدن. ونظراً لأن هذه الطريقة سهلة جداً لجعل جسيمات المعدن صغيرة فإنه يشكّل سبباً إضافياً لاستخدام الداعم . ويوجد أسباب أخرى أيضاً، ولكن تلك هي الأكثر أهمية.

وقبل المتابعة من المفيد ذكر أمثلة أنموذجية عنها وعن بعض مميزاتها.

توجد الألومينا في عدد من الأطوار المختلفة والأكثر أهمية منها هو γ-Al_2O_3 و α-Al_2O_3 ويشار إلى الأوكسيد الأول (γ-Al_2O_3) كألومينا منشطة؛ وهي عبارة عن مادة مسامية تأخذ سطحاً نوعياً بحدود $250\ m^2g^{-1}$، ويُحضّر هذا الأوكسيد بنزع الهيدروكسيد من ماء التميؤه عند درجة حرارة معتدلة.

وفوق الدرجة 1270 K فإنه يتحوّل إلى α-Al_2O_3 الذي يملك سطحاً نوعياً أقل من $10\ m^2g^{-1}$ وهو على الأغلب غير مسامي. ويتوفر كلا الأوكسيدين على شكل خردقات وحبيبات غير منتظمة أو على شكل مسحوق.

يتواجد الكربون كما هو معلوم في ثلاثة أشكال متآصلة -Allotropic هي:

الألماس والغرافيت والكربون اللابلوري -Ammorphous الذي هو هباب الفحم المعروف باسم الشاركول Charcoal. ويُستخدم الأخير منها فقط كداعم للحفاز؛ حيث يستخدم بشكل واسع على هيئة مسحوق ناعم كداعم للحفازات، يستخدم في تفاعلات الطور الغازي.

وهباب الفحم مادة ذات تنوّع غير محدود؛ وهو يُحضّر بنزع الماء من بعض المواد الطبيعية مثل الخشب المواد النباتية نصف المتفحمة كـ -Peat، ومن ثمّ يُنشط بالمعالجة عبر البخار أو بطرق كيميائية.

وتبعاً للإجراء المتبع بدقة فإنه يمكن أن يبدي سطحاً نوعياً ما بين (500 – 1500) m^2g^{-1} ، كما يمكن أن يملك خواصاً سطحية مختلفة كيميائياً.

وتتضمن السيلكا والسيلكا – ألومينا داعمات أخرى مستعملة بشكل شائع في جمل بالطور الغازي، في حين تستخدم كربونات الكالسيوم في جمل بالطور السائل.

١٤-٢-٢- مسامية الداعمات 14.2.2- Porousity of Supports

لقد أُعلن لأزمنة طويلة سابقة أن الداعمات هي مواد مسامية ذات سطوح نوعية عالية. وسنوضح الآن العلاقة الوثيقة بين تلك الخصائص.

نظراً لأن التفاعلات الحفزية تجري فقط على سطح الحفاز ، فإن التفاعلات الحفزية الأكثر حدوثاً هي التي تصادف السطح النوعي الأكبر، حيث تظهر فعالية الحفاز

المقدم بشغله كامل السطح بشكل مفيد. ويوجد عملياً تحديد للمدى الذي يمكن أن تتزايد فيه المساحة السطحية عبر الانقسام المتعاقب للمادة الداعمة. وقد عُدّ أن 1 g من من مادة الحفاز الداعم تملك كثافة ($3\ g/cm^3$) على شكل جسيمات كروية منتظمة ذات قطر 50 nm. كما عُدّ أن كتلة كل جسيم كروي تكون $2x10^{-16}$ g وأن عدد الجسيمات في الغرام الواحد هو $5x10^{15}$ والمساحة السطحية لكل منها $8x10^{-}$؛ وبالتالي فإن المساحة الكلية هي $4x10^5\ cm^2$ أو $40\ m^2$ وهذه هي مساحة متواضعة جداً من أجل حفاز داعم. وهذا يكون من أجل جسيمات أدنى من الحجم الذي يستعمل.

والطريقة الأخرى التي يمكن أن يستحصل فيها مساحات سطح كبيرة هي من خلال مدخل المسات في الجسم الصلب. فإذا ما أخذنا بالحسبان، على سبيل المثال مكعباً من مادة، طول حرفه ℓ cm، والذي يمر خلاله عدد من الأقنية اللامتقاطعة أو المسات الدائرية الموحدة عرضانية المقطع، نصف قطرها r cm ؛ وهكذا يكون:

حجم المسام الكلي: $V = \pi . nr^2\ell$

مساحة المسام الكلي: $S = 2\pi . nr\ell$

حيث: n عدد المسامات.

وبإهمال المساحة الخارجية للجسم نجد أن:

$$r = 2V/S$$

وهكذا نستنتج أن القيمة التقريبية لنصف قطر المسام الرئيسي يمكن أن يستحصل من القيم المقاسة لحجم المسام ومساحة السطح.

والمثال الأنموذجي المعهود هو فحم الشاركول، حيث:

$$V = 1\ cm^3/g \quad , \quad S = 1000\ m^2/g$$

وبناءً عليه يكون:

$$r = (2x1\ cm^3.g^{-1}/1000\ m^2.g^{-1}) = 2x10^{-9}\ m = 2\ nm$$

وعملياً، هناك توزع لكل أنصاف الأقطار المسامية.

وإضافة لذلك تقسّم المسامات وفقاً لحجمها إلى ثلاث فئات هي:

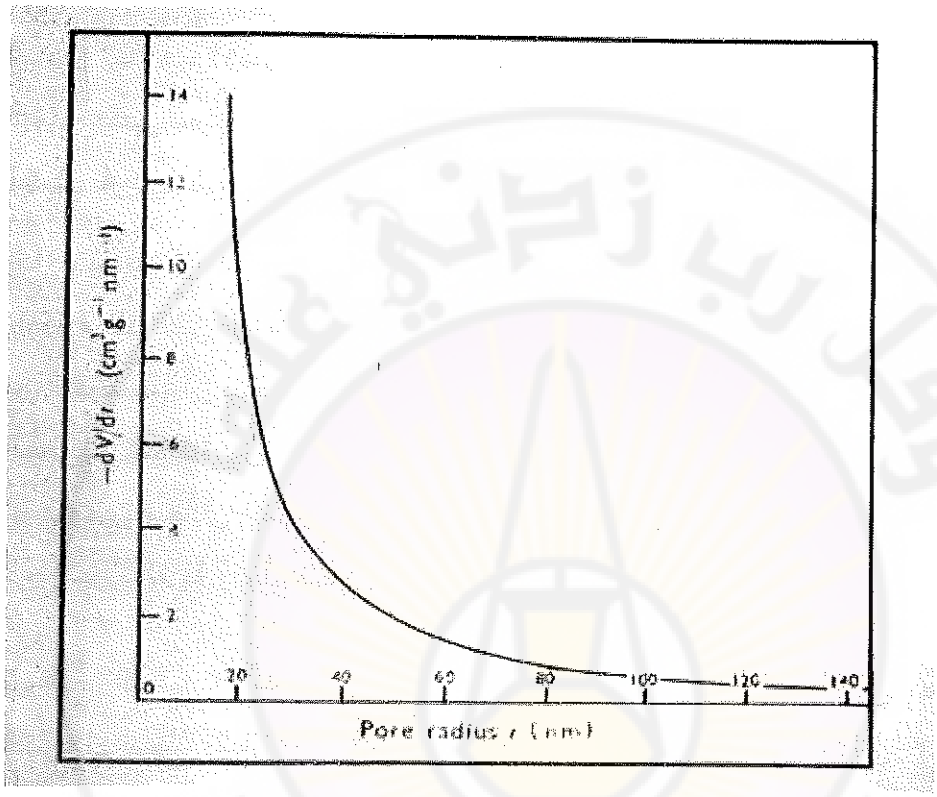
- مسامات تفوق أنصاف أقطارها 100 nm ، ويدعى اتساعها بالمسامات الميكروية Macropores-.

- مسامات تتراوح أنصاف أقطارها ما بين (2 – 100) nm، ويدعى اتساعها بالمسامات الميزوية Mesopores-.

- مسامات تقلّ أنصاف أقطارها عن 2 nm، ويدعى اتساعها بالمسامات المايكروية Micropores-.

وعادة ما تكوّن المسامات الميكروية والميزوية الفراغات بين الجسيمات الأولية للجسم الصلب، في حين أن المسامات المايكروية تمثل الشروخ للأبعاد شبه الذرية داخل الجسيمات الأولية؛ ويعتمد حجمها بصورة حاسمة على طريقة تنشيط الجسم الصلب. ويمكن أن يُستحصل على توزع حجم المسام من متساويات الدرجة لامتزاز وانتزاز الآزوت على الجسم الصلب عند درجة حرارة الآزوت السائل.

ويوضّح الشكل-٢ منحني توزع الحجم المسامي النموذجي من أجل فحم الشاركول .



الشكل-2- منحني توزع حجم المسام التفاضلي النموذجي لفحم الشاركول المنشط.

وفي هذه الحال فإن أقل من 10% من مساحة السطح الكلي البالغ 1110 m^2/g ناتج عن مسامات بنصف قطر أكبر من 2 nm.

١٤-٢-٣- خصائص الحفازات المدعّمة بالمعادن

14.2.3- Characteristics of Supported Metal Catalysts

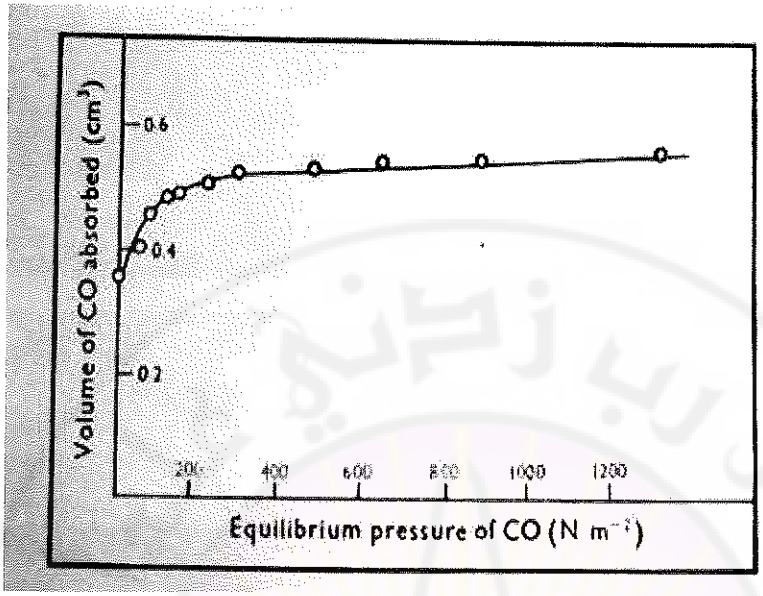
من الهام جداً نظرياً وعملياً معرفة الشكل الذي يوجد فيه الداعم في الحفازات المدعمة بالمعادن، وبخاصة الشكل والحجم الوسطي وتوزع حجم جسيمات المعدن. إن مثل تلك هذه الأمور لا تحدد بوسائل سهلة، ولكن من أجل الكثير من الأهداف العملية يكفي معرفة حجمها الوسطي. وعندما تكون الوسائل سهلة القياس نوعاً ما (بشكل تقريبي على الأقل) فسوف نتعامل معها أولاً.

وإذا استطعنا أن نجد الشروط التي تحتها سيُمتز الغاز على المعدن لوحده فقط وليس مطلقاً على الداعم؛ حينئذ فإنه يمكن لحجم الغاز الممتز (الحاوي على عدد من الجزئيات) أن يتحوّل إلى حيّز مساحة المعدن إذا ما عرف عدد ذرات المعدن السطحية المغطاة من قبل جزيء الغاز الممتز. وللتحقق من ذلك فإن امتزاز الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون يحدث بشكل خاص على جسيمات المعدن عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط بحدود $1.33\ kN/m^2$.

ويوضح الشكل-٣ متساوي الامتزاز النموذجي لأحادي أكسيد الكربون على الشاركول المحفز بالبالاديوم (قارن مع الشكل-١-ب من الفصل-٣ أو الشكل-٢).

ويلزم الحرص والانتباه في اختيار الغاز الأفضل بالاستخدام من أجل كل معدن.

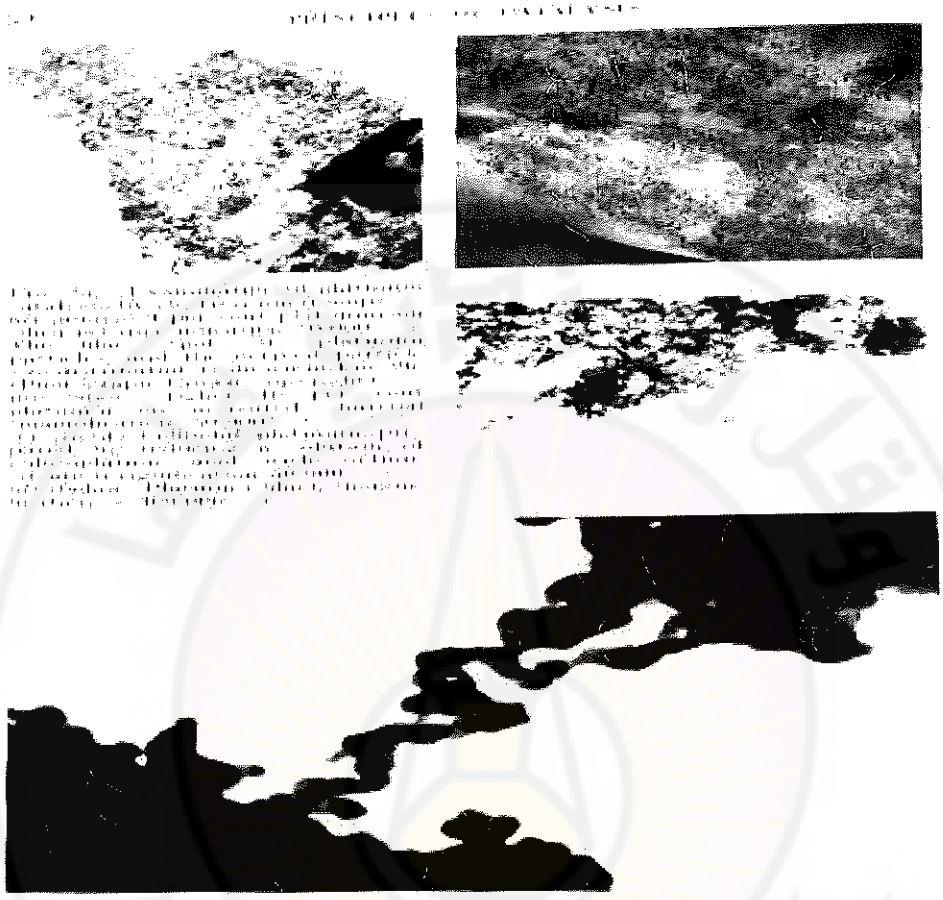
وهكذا فإن أحادي CO لا يمكن أن يستخدم مع النيكل بسبب مخاطر تشكل كربونيل النيكل والهيدروجين، كما يجب ألا يستعمل مع البالاديوم بسبب الحالة التي يجري معها الانحلال.



الشكل-3- متساوي امتزاز أحادي أكسيد الكربون على 0.3 g بنسبة 3% من البالاديوم على فحم الشاركول: تقدّر مساحة المعدن بـ $7.9\ m^2$ لكل غرام من الحفاز.

ولكن مع الجمل المختارة بشكل مناسب، فإن وجود دقائق المعدن التي يكون متوسط قطرها ضمن المجال nm (5 – 1) غالباً ما تظهر انظر الشكل-٤.

هناك تقنية أخرى مفيدة نوعاً ما ولكنها محدودة المدى من أجل قياس حجوم الجسيمات الوسطية باستخدام خطوط أشعة اكس العريضة. فمن أجل جسيمات أصغر من 1000 nm فإن تشتت (أو حيود) أشعة اكس يُوسع أكثر من العرض الاعتيادي اللازم للجهاز ؛ ويمكن باستخدام طريقة شرار Scherrar الحصول على حجم الجسيم الوسطي من درجة التعريض. ولسوء الحظ فإن الجسيمات الأكبر بحوالي 5 nm فقط هي التي يتم تحسسها بهذه الطريقة.



الشكل-4- تفحص حفازات البلاتين بالمجهر الإلكتروني:

(a) من الأعلى اليسار 3% بلاتين على السيليكاجل بتكبير 50000 مرة، والبقع السوداء هي جسيمات البلاتين وتوزع حجم الجسيم موضح في الشكل-٥ .

(b) من الأعلى اليمين 10% بلاتين على الشاركول المنشط بتكبير 50000 مرة.

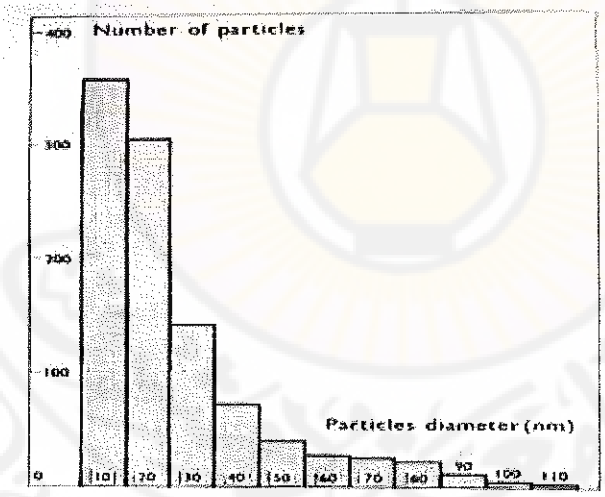
(c) في الوسط البلاتين الغروي المحضّر بإرجاع محلول كلور البلاتيني بمحلول السيترات بتكبير 50000 مرة.

(d) من الأسفل أسود البلاتين بتكبير 300000 مرة.

والتقنية الأكثر فعالية من أجل فحص الحفازات المدعمة بالمعدن هي المطيافية الإلكترونية Electro Microcopy-. لأن الإلكترونات تملك أطوالاً موجية أكثر بكثير من فوتونات الضوء المرئي، فإن تحللاً للضوء أعلى بكثير يكون ممكناً في المطيافية الإلكترونية مما يكون عليه الأمر في المطيافية الضوئية Optical Microscopy- ؛ ويمكن لوحدات مستقلة أقل بالحجم من 0.5 nm أن تميّز بالوسائل الحديثة.

ويتضمن الشكل-٤ صورة بالمجهر الإلكتروني لتبعثر غروي للبلاتين، حيث تكون الدقائق بحجم يتراوح ما بين (2 – 1.5) nm.

ويتمّ تفحّص الحفازات المدعمة على أفضل ما يمكن بالنفاذ، وذلك باستخدام مقاطع رقيقة من المادة ؛ وبالتالي فإن المعدن (وبسبب عدم شفافيته أو عدم نفوذيته للإلكترونات الأكبر) يبدي مناطق مظلمة على الصورة المجهرية.



الشكل-5- توزع حجم 1000 دقيقة من البلاتين في Pt 3% على حفاز من السيليكا المبين في الشكل-٤-أ.

ولدى القياس فإن حجم عدد كبير من الدقائق يكون ممكناً جعله منحني توزع حجم الدقائق من الصورة المجهرية. وكمثال موضّح في الشكل-٥ المأخوذ من إحدى الصور المجرية الإلكترونية في الشكل-٤، يجري التحري عن الجسيمات التي تتراوح حجومها ما بين nm (11 – 1) والتي تكون كروية الشكل تقريباً.

ونتيجة لذلك يُعتقد بأن الحفاز المدعّم بالمعدن يتألف من دقائق المعدن ذات حجم يتراوح ما بين nm (10 – 1) وتتبعثر تلك الدقائق على السطح الداخلي للمادة عالية المسامية والتي تدعم جسيمات المعدن وتحافظ عليها من التلبّد، وتمكنها للاستخدام بشكلٍ مناسب في الجمل التطبيقية.

١٤-٣- الحفازات المعززة 14.3- Promoted Catalysts

شكلٌ آخر للحفاز المعدني يجد تطبيقاً صناعياً واسعاً هو الحفاز المعزز بالمعدن. ويحوي هذا الحفاز عادة على أغلبية من المكون المعدني بنسبة تتراوح ما بين nm (95 – 75) مع مقادير متفاوتة من مكونات أخرى، تكون عادة أكاسيد تدعى معززات الحفاز -Prpmoters. وعلى ما يبدو فإن وظيفتها الرئيسة هي تقديم القوة أو المتانة الميكانيكية والثباتية ضدّ عملية التلبّد -Sintering التي تضمن عمراً أطول. وكمثال لهذا الصنف من الحفازات هو الحديد المعزز لاصطناع النشادر.

تحضّر الحفازات الاقتصادية بإرجاع المغناتيت الاصطناعي (Fe_3O_4) الذي يُضاف إليه كميات صغيرة من أكاسيد أخرى. على سبيل المثال، فإن الحفاز المدعو Triply-Promoted Iron (ICI)- يحتوي على Al_2O_3- 2.5% و - CaO 2.0% و K_2O- 0.8% و MgO- 0.3% و SiO_2- 0.4% وآثارٍ من أكاسيدٍ أخرى.

تنحلّ الماغنيزيا (MgO) والألومينا (Al_2O_3) في المغنتيت، ولكن الإرجاع اللاحق الذي ينجم عن الانحلال يحمي بلورات الوحدة الخلوية للحديد ذات الأبعاد (20-40) nm من التلبّد. ويُستعمل النيكل المعزز بالبخار في تحسين الهيدروكربونات.

كما يستعمل النيكل الإسفنجي كحفاز، والذي يستعمل في التفاعلات الحفزية ذات الطور السائل؛ ويجب أن ينظر إليه كحفاز نيكل معزز بسبب الألومينا المتبقية.

١٤ – ٤ – الحفازات غير المدعّمة بالمعادن

14.4- Unsupported Metals as Catalysts

كما ذكر أعلاه، يمكن للمعادن غير المدعمة أن تستعمل إما بشكل جسيمات مايكروية في الجمل ذات الطور السائل أو بشكل جسيمات ماكروية في الجمل ذات الطور الغازي. فالجسيمات الصغيرة غير المدعمة بالمعدن يمكن أن تولد بعدة طرق. فالبلاتين الغروي، على سبيل المثال، يُحضّر بسهولة من خلال الإرجاع المضبوط لمحلول ممدد من حمض كلور البلاتين – Chloroplatinic Acid (صورة مجهر إلكتروني للناتج موضحّة في الشكل–٤).

ويُحضر البلاتين الأسود بتفاعل أشد عنفاً لحمض كلور البلاتين باستخدام، على سبيل المثال، الفورم ألدهيد كعامل مرجع. ويُستحصل أيضاً على التبعثر الناعم للبلاتين بإرجاع ثنائي أكسيد البلاتين أحادي الماء (أسيد بلاتين آدم) بالهيدروجين.

وهناك شكل آخر مألوف للمعدن غير المدعم هو Raney أو الشكل الهيكلي - Skeletal Form وغالباً ما يُستخدم النيكل في هذه الطريقة. وهو يُحضر بخلط المعدن المعني مع الألومينيوم باستخدام أوزان متساوية تقريباً من كل معدن.

وتكون الخليطة هشة يمكن أن تنسحق بسهولة، وبمعالجة المسحوق بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن ينحلّ الألمينيوم ويتبقى المعدن الحفزي آخذاً بنية ذات فتحات كثيرة جداً شبيهة بالإسفنج أو البنية الهيكلية الخلالية. ويستخدم نيكل راني بشكل واسع (على سبيل المثال لتصلب المواد الدسمة) وهو فعال كحفاز لحدّ بعيد.

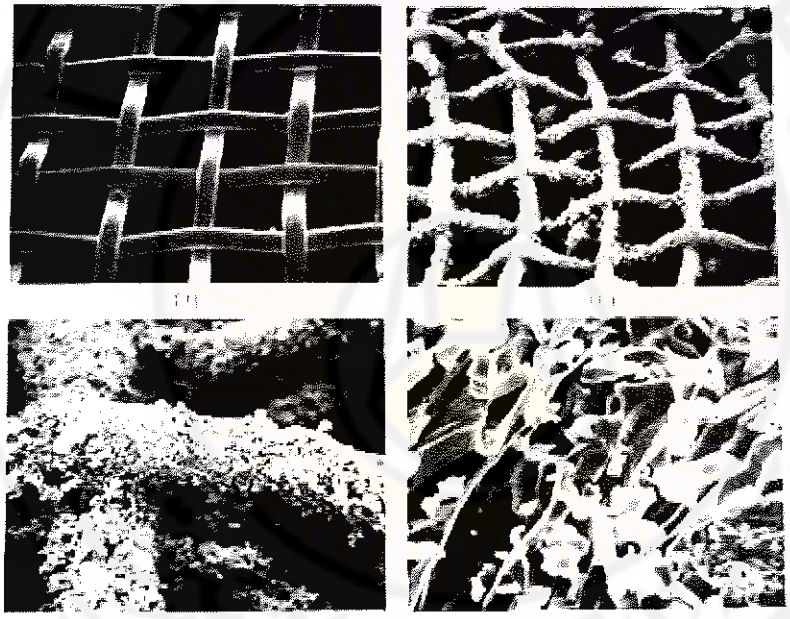
إن التطبيق الأكثر أهمية للمعدن الجسيمي الماكروي هو في أكسدة النشادر إلى حمض الأزوت، حيث يستعمل كحفاز حوض الشاش المؤلف من خليطة البلاتين – الروديوم (عادة تكون بنسبة: 10% - Rh , 90% - Pt). ويتألف الغاز المتفاعل من حوالي 10% نشادر و 90% هواء؛ الذي يُعاد تسخينه إلى حوالي 570 K ومن ثمّ يُمرر عبر حوض الشاش بسرعة عالية. ويكون التفاعل ناشراً جداً للحرارة، حيث تسخن حرارة التفاعل الشاش لحوالي 1120 K. ويتجاوز تحوّل النشادر إلى أكسيد الآزوت عادة بنسبة 95% ويتحوّل أكسيد الآزوت بعد ذلك إلى حمض الآزوت.

ويُصنع قاع الحوض من سلك بقطر 76 μm وتكون 80 mesh (أي 80 سلكاً إلى 2.54 cm). وفي بداية وضعه في المفاعل يكون الشاش غير فعال، ولكن بعد مضي بضعة أيام يصبح تدريجياً أكثر فعالية فأكثر حتى يعمل أخيراً بكفاءته العظمى. ويصبح سطح الأسلاك خلال هذه الفترة خشناً، ويكون التزايد في فعاليته مرتبطاً بشكل واضح مع تزايد المساحة السطحية. ولكن مما يدعو للأسف أن هذه العملية تستمر مما يؤدي لأن تجرف دقائق المعدن من السطح عبر التدفق السريع للغاز. وفي النهاية يصبح الشاش ضعيفاً جداً بحيث يجب استبداله.

تثبّت في الشكل-٦ مجموعة من الصور الفوتوغرافية المستحصل عليها بتكبيرات مختلفة بالمجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope-، والتي توضّح بنية سطح الشاش عند نهاية عمره المفيد وإلى جانبها قطع طازجة للمقارنة.

إن سبب هذه التغيرات البنيوية الشديدة غير مفهوم بشكل جيد. فمن الممكن لهذه الأصناف الممتزة أن تضِعف كثيراً ارتباط الذرات السطحية إلى مجاوراتها الأخفض، بحيث تحدث هجرة سطحية بسهولة.

ولكن من الممكن أيضاً أن تكون درجة حرارة السطح الحقيقية أعلى بكثير من درجة الحرارة المتوسطة لحوض الشاش، مما يجعل الانتشار السطحي الحاصل لذرات المعدن الأكثر تشابهاً من أي حالة قد تكون.



الشكل-6- الصورة الماكروية بالماسح الإلكتروني لشاش المؤلف من خليطة Rh/Pt:
(a) شاش غير مستخدم مكبّر ٤٠ مرة. (b) شاش مستخدم مكبّر ٣٧.٥ مرة.
(c) شاش مستخدم مكبّر ٢٢٥ مرة. (d) شاش مستخدم مكبّر ٢٠٧٥ مرة.

الفصل الخامس عشر: التحفيز المتجانس

Chapter – 15 : Homogeneous Catalysis

١٥-١ – مبادىء التحفيز المتجانس

15.1- Principles of Homogeneous Catalysis

رأينا سابقاً كيف تعمل الحفازات بافتتاح ممرات أو طرق جديدة للتفاعل بطاقات أخفض تمضي خلالها المواد المتفاعلة إلى المنتجات. وينشأ الممر الجديد في حال التحفيز المتجانس كنتيجة للتفاعلات المنشطة باستمرار عبر الامتزاز على السطح الصلب. ويكون المبدأ في حال التحفيز المتجانس متشابهاً؛ فالممر الجديد يصبح في متناول اليد عندما يتشكل المعقد بين المتفاعل (أو أحد المتفاعلات) أو الأنواع الحفزية. ويتفكك هذا المعقد إلى المنتج مع إعادة توليد الحفاز:

$$\underset{\text{متفاعل}}{R} + \underset{\text{حفاز}}{C} \quad \leftrightarrow \quad \underset{\text{معقد}}{X} \quad \rightarrow \underset{\text{منتج}}{P} + \underset{\text{حفاز}}{C} \qquad (1)$$

يكون التحفيز المتجانس بالأساس أكثر بساطة من التحفيز اللامتجانس الذي يكون فيه المعقد في الحالة الأولى قابلاً للتعرف عليه بسهولة والأنواع القابلة للدراسة تكون تراكيزها أو أي خواص أخرى سهلة المنال.

من المفيد أن تصنّف المادة الفاعلة للحفاز المتجانس وفقاً إلى أنواع حفازية مشاركة بشكل أعمق من أن تصنف وفقاً إلى نمط التفاعل، وهذا ما تمّ في الجدول –١١.

الجدول–١١– تصنيف التفاعلات المحفزة بشكل متجانس.

صنف النوع الحفازي	أمثلة	أنماط التفاعل المحفزة
الأنواع الحامضية والأساسية	H_3O^+, OH^-, HOAc, NH_3	الحلمأة والأكسدة والإرجاع والتماكب وتحطيم البلمرة
أملاح المعادن والمركبات التساندية	$PdCl_2$, $CuCH_3COOH$, $Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_3$	أكسدة الإتيلين ، بلمرة الألكِنات
التحفيز الغازي	I_2 , NO	تفكك الميتانول (I_2) أكسدة SO_2 (NO)

لنبدأ بدراسة أسلوب فعل الأصناف الحامضية والأساسية وبالتالي إعطاء الانتباه إلى التحفيز بأملاح المعادن والمعقدات التساندية؛ نظراً لأن هذا المجال يتطور بسرعة لأهميته العلمية والصناعية. وأخيراً سوف نبحث عن بعض الحفازات الغازية.

١٥ -٢ – المعادلة الحركية العامة للتفاعل المحفز بشكل متجانس

15.2- General Kinetic Equation for a Homogeneously Catalysed Reaction

لقد طورت المعالجة الحركية البسيطة التالية بشكل جذري لتفسير حركية التفاعلات الأنزيمية، ولكن طالما أنها تقوم على النهج العام للتفاعلات:

$$R + C \leftrightarrow X \rightarrow P + C \qquad (2)$$

هذا التفاعل قابل للتطبيق بشكلٍ متساوٍ من أجل أي تفاعل محفز بشكل متجانس.

سوف نستخدم تركيز الحالة كرمز من الأسفل وهكذا فان:

R_o- هو التركيز الابتدائي للمتفاعل، و R- هو تركيز الحالة عند الزمن t ؛...إلخ

ولنفترض أن: $K_1 >> K_2$ ، وبالتالي فان التوازن بين المتفاعل والحفاز والمعقد يكاد لا يتوزع (حتما لا يتوزع) عبر الانتقال البطيء في شكل المعقد الى المنتج.

والآن إذا كان أيضا: $K_1 >> K_{-1}$، وبالتالي فان التوازن سوف يمتد بعيدا إلى جانب المعقد؛ واذا كان: $S_o >> C_o$ (كما هو العادة)، فان المقدار الضخم للحفاز سوف يساهم في تشكيل تركيز الحالة المطّردة للمعقد.

وهكذا فإنه بعد زمن قصير جداً يكون تركيز الحفاز C يساوي:

$$C = (C_o - x)$$

ويكون تركيز المتفاعل R:

$$R_o \approx (S_o - x)$$

وبالتالي فان ثابت التوازن K يعطى بالعلاقة:

$$K = (K_1/K_{-1}) = x/(C_o - x).R_o \qquad (3)$$

أو:

$$X = K.C_o.R_o/(K.R_o + 1) \qquad (4)$$

وتعطى سرعة تشكل المنتج بالعلاقة:

$$+(dP/dt) = -(dR/dt) = K_2.x \qquad (5)$$

أو:

$$+(dP/dt) = K.K_2.C_o.R_o/(K.R_o + 1) \qquad (6)$$

أو:

$$+(dP/dt) = K.b.P/(b.P + 1) \qquad (7)$$

يشار إلى هذه العبارة كمعادلة Menten – Michaelis ويكون شكلها مماثلا للمعادلة من أجل التحفيز بالأجسام الصلبة، المتضمنة أعلاه للمقارنة.

وهكذا فإنه من السهل أن نرى أن الشروط المحددة المماثلة سوف تنطبق إذا كان KR_o كبيراً (إذا كان الترابط في المعقد قوياً أو كان التركيز الأولي للمتفاعل كبيراً):

$$+(dP/dt) = K_2C_o \qquad (8)$$

فإن السرعة تعتمد فقط على تركيز الحافز وليس على تركيز المتفاعل. ومن ناحية أخرى إذا كان kR_o صغيراً إذا وقع التوازن بعيداً عن المعقد أو إذا كان تركيز المتفاعل منخفضاً:

$$+(dP/dt) = K_2.K.C_o.S_o \qquad (9)$$

فإن التفاعل من المرتبة الثانية وتتناسب سرعته طرداً مع التراكيز الابتدائية لكلا الحفاز والمتفاعل. ويكون الشرط الأخير عادة الأكثر مصادفة في التطبيق العملي.

١٥-٣- تحفيز حمض – أساس 15.3- Acid – Base Catalysis

عدد كبير من التفاعلات يكون سريع التأثير بالتحفيز عبر الحموض والأسس، وبعض من هذه التفاعلات تمّ التعرّف عليه منذ سنوات طويلة. والآن بالرغم من أن أنواعاً أخرى معلومة، غير H_3O^+ و OH^-، يمكنها أن تعمل بشكل حفازي فإن هذه تكون عموماً الأكثر فعالية وأهمية.

وبالفعل فإن بعض التفاعلات يمكنها فقط أن تتحفز بـ OH^- ، H_3O^+ وبعضها يمكنها أن تتحفز فقط إما بـ OH^- أو H_3O^+ وهذه تعامل على أنها أمثلة للتحفيز النوعي حمض – أساس وسوف تدرس أولاً.

توضح الأعمال المبكرّة لأوستفالد و أرينيوس على عمليات الحلمأة المحفزة حمضياً لكل من السكروز وخلات الميتيل أن السرعة تتحدد بتركيز أيونات الهيدروجين كمشعرٍ لدى الناقلية المكافئة للحمض المستخدم، ولا علاقة لطبيعة الأنيون فيها.

وهكذا يمكننا أن نكتب:

$$V = k[S].[H_3O^+].[H_2O] \qquad (10)$$

أو:

$$V = k'[S].[H_3O^+] \qquad (11)$$

حيث:

$$k' = k\,[H_2O] \qquad (12)$$

لأن الماء يكون موجوداً عادة بفائض كبير.

وتسمى الثابتة 'K بالثابتة الحفزية من أجل الحمض، ويبقى التفاعل من المرتبة الأولى لأن تركيز الحمض يكون ثابتاً خلال التفاعل.

ولكن في الحالة العامة يمكن للتفاعل أن يتحفز بـ OH^- أو بـ H_3O^+، وبالإضافة لذلك يمكن أن تكون السرعة غير المحفزة كبيرة جداً.

ونتيجة لذلك سوف تتألف العبارة العامة للسرعة من ثلاثة حدود:

$$V = k_o[S] + k_A[H^+].[S] + k_B[OH^-].[S] \qquad (13)$$

ويعطى عندئذ ثابت السرعة k بـ:

$$k = k_o + k_A[H^+] + k_B[OH^-] \qquad (14)$$

ولكن من عبارة الجداء الأيوني للماء:

$$[H^+].[OH^-] = k_W = 10^{-14} \qquad (15)$$

يكون لدينا:

$$[OH^-] = k_W / [H^+] \qquad (16)$$

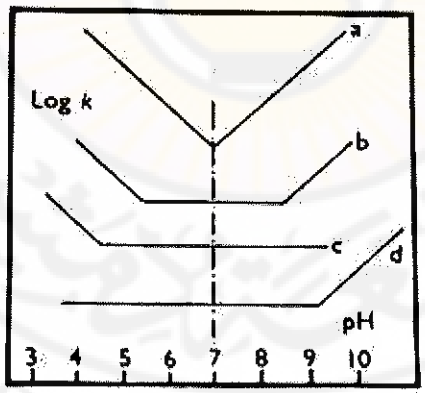
وبتعويض (١٦) في (١٤) نجد:

$$k = k_o + k_A[H^+] + k_B (k_W / [H^+]) \qquad (17)$$

والآن إذا كان $K_A \approx K_B$ (وهذا ما يتحقق عادة) يكون الحد الأخير غير هام لأنه إذا كان تركيز الحمض (0.1 N) فإن الحد الأخير يكون أصغر بـ 10^{12} مرة من الحد الثاني، وبالعكس إذا كان المحلول (0.1 N) في القلوي فإن الحد الثاني يكون أصغر بـ 10^{12} مرة من الحد الأخير ولا يكون له أي قيمة وبالتالي يمكن إهماله.

إن التحفيز بـ H_3O^+ غير هام في القلويات القوية وكذلك فإن التحفيز بـ OH^- في الحموض القوية غير ضروري. وهكذا يمكن أن تحسب قيم K_A و K_B بشكل منفصل بقياس السرعة على التعاقب في المحاليل القوية الحامضية و الأساسية.

تميّز أربعة أنواع في التحفيز النوعي حمض–أساس كما هو موضح في الشكل–١:



الشكل–1– الأشكال المتنوعة لتابعية logk إلى الـ pH في التحفيز حمض–أساس.

١- يتحفز التفاعل بكلا H_3O^+ و OH^-، والسرعة الصغرى الجارية عند PH = 7 إذا كان: $K_A=K_B$ ، وتكون السرعة المحفزة بعيدة المنال (يتعذر الوصول إليها) ؛ والمثال على ذلك حلمهة الأستر.

٢- مثل (١) ولكن السرعة غير المحفزة تكون سهلة المنال وتكون السرعة (وبالتالي K) مستقلة عن PH في المجال الذي تكون فيه K_0 الحد الرئيسي؛ ومثال ذلك التحوّل في مستوي الاستقطاب الدوراني للغلوكوز.

٣- يتحفز التفاعل بـ H_3O^+ فقط، ومثال ذلك حلمهة أورتوخلات الألكيل.

٤- يتحفز التفاعل بـ OH^- فقط، ومثال ذلك تفكك النتريت أميد NH_2NO_2.

نعود الآن للتساؤل عن الفعالية الحفزية للأنواع الأخرى. فوفقاً للتعريف الحديث للحموض والأسس، فالحمض هو المادة التي تميل لأن تفقد بروتوناً بينما الأساس هو المادة التي تميل لأن تكسب بروتوناً.

بهذا التعريف فإن الأنواع مثل حمض الخل و أيون الأمونيوم وكذلك H_3O^+ هي جميعها حموض؛ والأنواع مثل أيون الخلات والأمونيوم وكذلك أيضاً OH^- جميعها أسس. ووفقاً لهذا التعريف فإن الماء يكون مذبذباً -Amphoteric.

وتتناسب قوة أي نوع كالحمض عكساً مع القوة الأساسية المرافق (المبادل) والعكس بالعكس. وهكذا يكون أيون الخلات أساساً قوياً نوعاً ما، لأن حمض الخل هو حمض ضعيف إلى حد ما. ويكون النشادر أساساً ضعيفاً نوعاً ما لأن NH_4^+ تكون حمضاً قوياً إلى حد ما. ويكون أيون الكلور أساساً ضعيفاً جداً لأن حمض كلور الهيدروجين يكون حمضاً قوياً جداً.

يقال عن التفاعلات التي تتحفز بالأنواع الحامضية والأساسية غير H_3O^+ و OH^- أنها سريعة التأثير (أو حساسة) بالتحفيز بنسبة وجود البروتونات بغض النظر عن مصدرها.

والتفاعلات التي تتسرع عندما يفقد المتفاعل بروتوناً سوف تتحفز عبر أي أساس (قلوي) بالتناسب مع مقدرتها على قبول البروتونات.

وسندرس الآن بإيجاز عدداً من الأمثلة للتحفيز العام والنوعي حمض – أساس.

١٥-٣-١- تفكك النتريت أميد NH_2NO_2

15.3.1- Decomposition of Nitramide – NH_2NO_2

هذا مثال على التحفيز العام باستخدام الأساس. فعندما تستخدم أيون الهيدروكسيل تكون سلسلة التفاعل:

$$NH_2NO_2 + OH^- \rightarrow NHNO_2^- + H_2O \qquad (18)$$

$$NHNO_2^- \rightarrow N_2O + OH^- \qquad (19)$$

ولكن هذا يكون معادلاً تماماً لـ:

$$NH_2NO_2 + AcO^- \rightarrow NHNO_2^- + HOAc \qquad (20)$$

$$NHNO_2^- + HOAc \rightarrow N_2O + H_2O + AcO^- \qquad (21)$$

15.3.2- Halogenation of Acetone ١٥-٣-٢- هلجنة الأسيتون

هذا مثال للتحفيز العام حمض – أساس، يحفز بتفاوت كبير لكلا النوعين الحمضي والأساسي. ويلاحظ أن سرعة التفاعل تتناسب طرداً مع تركيز الأسيتون والحفاز، لكنها تكون مستقلة عن تركيز الهالوجين المستخدم وحتى عن طبيعته.

وهذا يقترح أن المرحلة المحددة للسرعة هو تحول الأسيتون إلى الشكل الإينولي تابعاً لسرعة إضافة الهالوجين إلى الإينول (enol).

إن سرعة التغير إلى الشكل الإينولي تتسرع من خلال كلا الحموض والأسس:

$$CH_3COCH_3 + HA \leftrightarrow CH_3C - CH_3 + A^- \quad (22)$$

$$CH_3C - CH_3 + A^- \leftrightarrow CH_3C = CH_2 + HA \quad (23)$$

$$CH_3COCH_3 + B \leftrightarrow CH_3C - CH_2^- + BH^+ \quad (24)$$

$$CH_3C - CH_2^- \leftrightarrow CH_3C = CH_2 \text{ ------} \rightarrow CH_3C = CH_2 + B \quad (25)$$

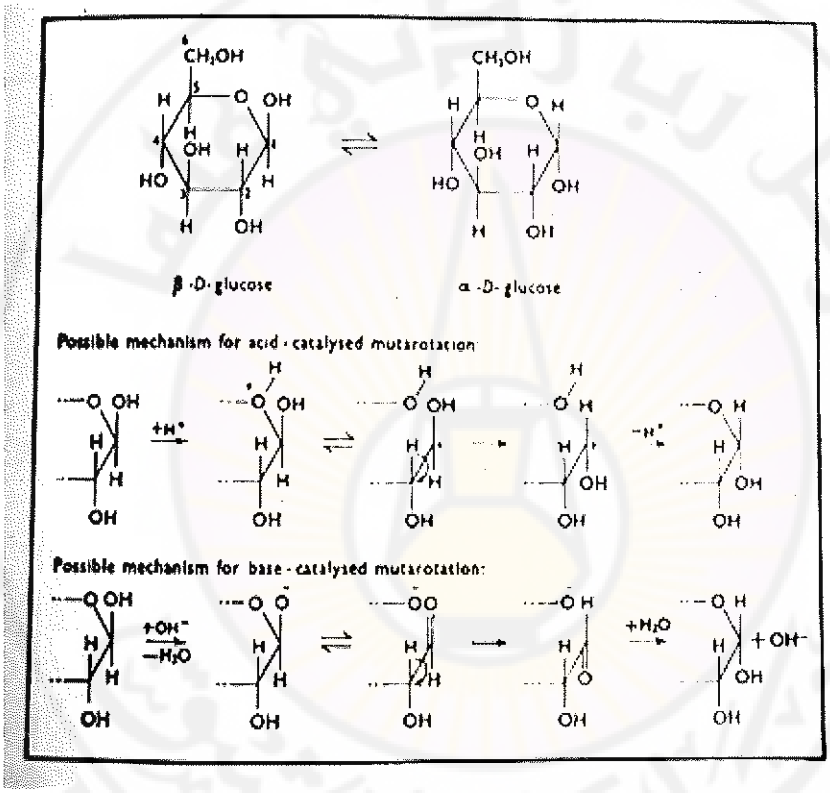
ثم يتفاعل الهالوجين X_2 بسرعة كما:

$$X_2 + CH_3C = CH_2 \rightarrow CH_3C - CH_2X \rightarrow CH_3CO - CH_2X + HX \quad (26)$$

١٥-٣-٣- الاستقطاب الدوراني للغلوكوز

15.3.3- Mutarotation of Glucose

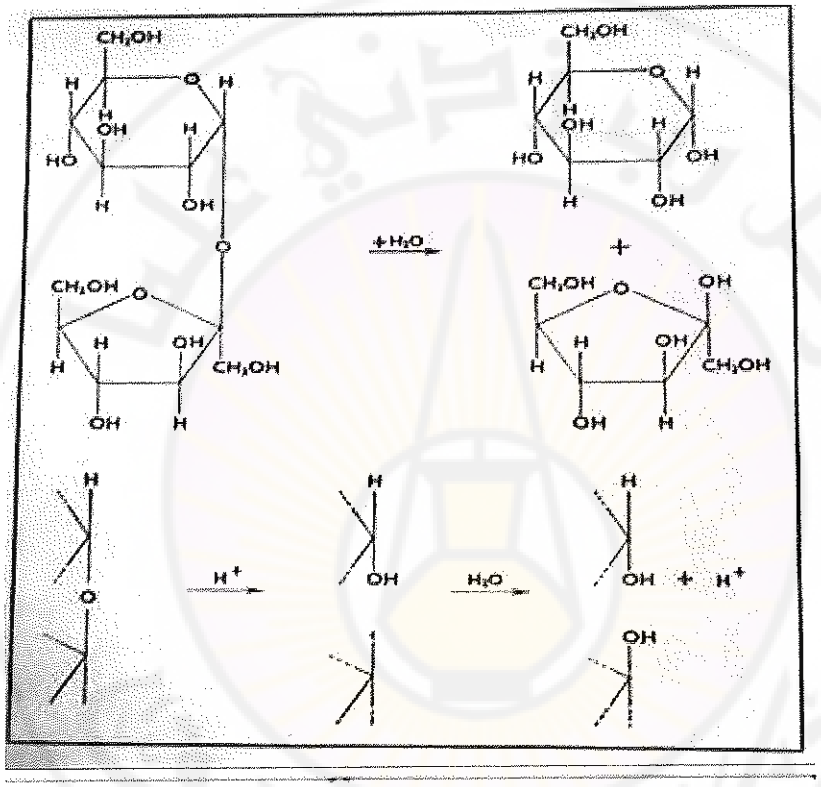
مثال آخر للتحفيز العام حمض – أساس. يتواجد جزيء D– الغلوكوز في شكلين مختلفين يسميان α و β واللذين يختلفان في التوزع حول ذرة الكربون ١، الشكل–٢.



الشكل–2– بنية الشكلان α و β لـ D– الغلوكوز وآلية انقلابهما المحفز حمض – أساس.

لم تناقش الآلية الفعلية للتحفيز، لكن المقترحات المأخوذة من الشكل–٢ تشير إلى بعض الإمكانات. فعملية الحلمهة أو انقلاب السكروز هي مثال على التحفيز الحمضي النوعي.

فالسكروز الذي يشار إليه على أنه α- غلوكوبيرانوز -١، ٢- فروكتوفورانوز يتحلمه بسهولة إلى مزيج من الغلوكوز والفروكتوز، انظر الشكل-٣ ؛ ويتصاحب التفاعل باستمرار بتغيّر كبير في التدوير الضوئي للمحلول.



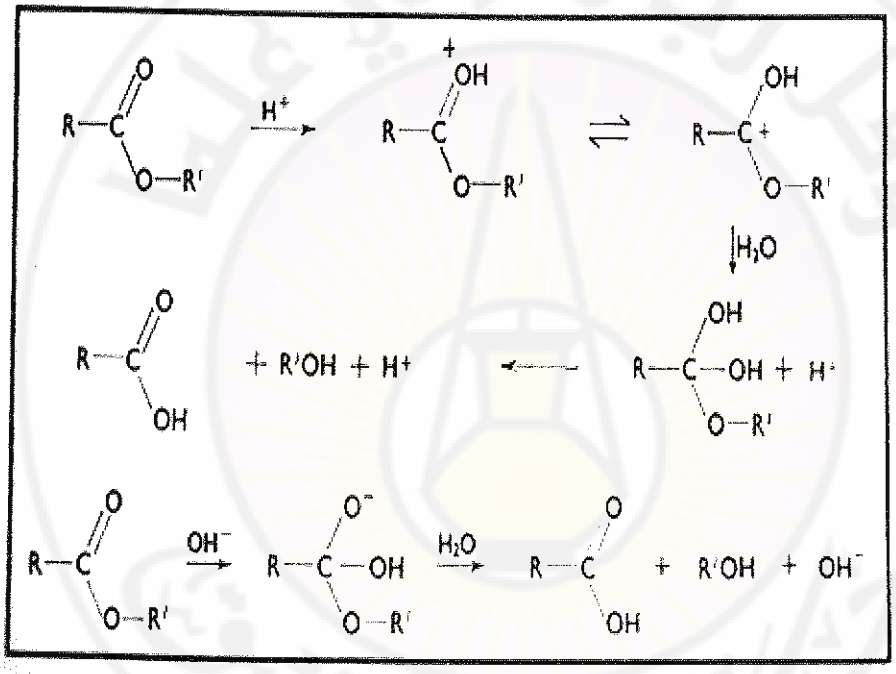
الشكل-٣- حلمهة السكرروز الحمضية المحفزة.لاحظ انقلاب الفروكتوز إلى الغلوكوز.

ومن جديد فإن الآلية لم تناقش بعد ولكنها مشابهة للآلية التي ابتكرت بمهاجمة البروتون على ذرة الأوكسجين الواصلة بشكل جسر (الشكل-٣).

ومن المحتمل لعملية الحلمهة المحفزة للبولي سكاريدات (النشاء ، السيليلوز ....) أن تجري بالآلية نفسها.

15.3.4- Hydrolysis of Ester ١٥-٣-٤- حلمهة الأستيرات

هذا مثال على التحفيز النوعي حمض – أساس حيث تعمل فيه الآلية المحتملة والموضحة في الشكل-٤.



الشكل-4- آلية حلمهة الإستر المحفزة بحمض – أساس.

وتترتبط ثابتتا التحفيز k_a و k_b بثابتتي تشرد كلٍ من الحمض والأساس K_a و K_b من خلال علاقتي برونستد -Bronsted التاليتين:

$$k_a = G_a.K_a^{\alpha} \qquad (27)$$

$$k_b = G_b.K_b^{\beta} \qquad (28)$$

حيث:

α و β و G_a و G_b هي ثوابت نوعية للتفاعل.

تتماشى هاتان العلاقتان في مجال واسع من الشروط بشكلٍ مدهش وملفت للنظر. يسترعي الانتباه عند التحفيز المتجانس للتفاعلات بين الأيونات في المحلول إلى وجود الجو الأيوني الذي تصنعه، ويعود هذا إلى ازدياد أثر الملح الأولي الذي ينسجم مع نطاق البحث.

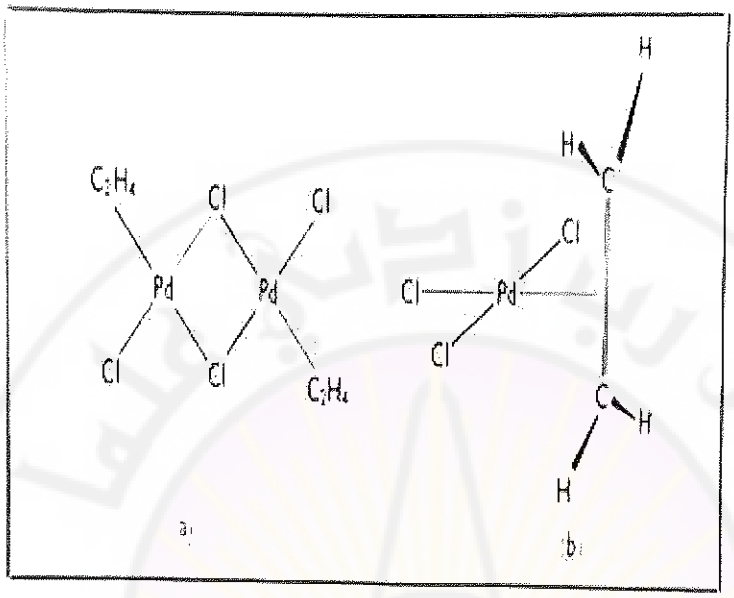
١٥ – ٤ – التحفيز المتجانس بأملاح المعادن والمعقدات

15.4- Homogeneous Catalysis by Metal Salts and Complexes

اكتشف في السنوات الأخيرة عدد من التفاعلات التي تحفز من قبل أملاح المعادن أو المعقدات في المحلول. وقد انصبّ الاهتمام على أكسدة وهدرجة الألكينات البسيطة وأملاح ومعقدات عناصر الروتينيوم -Ru والروديوم -Rh والإيريديوم -Ir والبالاديوم -Pd؛ التي أثبتت الفعالية العظمى.

تكمن المعالم الرئيسة المألوفة لهذه التفاعلات في أن الألكن يُهاجم من قبل أنواع أخرى ويُربط إلى ذات ذرة المعدن.

ولدى السماح للإتيلين بالتفاعل مع محلول كلور البالاديوم في محلول عضوي، يُحضر بسهولة المركب $Pd_2Cl_4(C_2H_4)_2$؛ والذي يأخذ البنية الموضحة في الشكل–٥–ب، ويكون مستوى جزيء الإيتلين موازٍ للمحور $Cl - Pd - Cl$.



الشكل-5- : (a) بنية $Pd_2Cl_4(C_2H_4)_2$.

(b) أسلوب ارتباط الإيتيلين إلى البالاديوم في هذا المعقد.

وبالمعالجة بحمض كلور الهيدروجين ينشطر الصنف الواصل كجسر، كما هو موضح في المعادلة (٢٩):

$$[Pd_2Cl_4(C_2H_4)_2] + 2HCl \rightarrow 2PdCl_3(C_2H_4)^- + 2H^+ \qquad (29)$$

وتتشكل أنواع مشابهة مع كلوريدات الروديوم والإيريديوم .

١٥-٤-١- أكسدة الإيتيلين إلى الأسيت ألدهيد

15.4.1- Oxidation of Ethylene to Acetaldehyde

يُحفز هذا التفاعل بمحلول كلور البالاديوم في حمض كلور الهيدروجين المائي. ويتم ذلك بنفخ مزيج الإيثلين والهواء عبر المحلول عند حوالي الدرجة 360 K، ويُقطّر الأسيت ألدهيد باستمرار خارج المفاعل؛ بحيث تجري العملية بشكل اقتصادي.
وتمثل العمليات الممكنة الحدوث بالمعادلات التالية:

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 \rightarrow PdCl_3(C_2H_4)^- + Cl^- \quad (I)$$

$$PdCl_3(C_2H_4)^- + H_2O \rightarrow PdCl_2(OH)(C_2H_4)^- + Cl^- + H^+ \quad (II)$$

$$PdCl_2(OH)(C_2H_4)^- \rightarrow PdCl(CH_2CH_2OH) + Cl^- \quad (III)$$

$$PdCl(CH_2CH_2OH) \rightarrow Pd^0 + CH_3CHO + Cl^- + H^+ \quad (IV)$$

من المحتمل أن المرحلة الأبطئ في التفاعل هي مهاجمة أيون الهيدروكسيل المنسّقة على الإيتيلين المنسّق معطية جذر ٢- هيدروكسيل (المرحلة III) ثمّ يترتب هذا الجذر من جديد بسرعة إلى الأسيت ألدهيد (المرحلة IV). والآن يُرجع البالاديوم خلال هذه العملية من البالاديوم الثنائي إلى البالاديوم الحر الذي لا يمكن إعادة أكسدته في الهواء.
ولكن إذا وجد بعض أيونات النحاس فإنها تستطيع إعادة أكسدة البالاديوم الحر إلى البالاديوم الثنائي على مرحلتين مرجعة النحاس إلى درجة الأكسدة 1^+. ونظراً لأن النحاس يؤكسَد عبر الهواء بسهولة إلى النحاس؛ فيمكن أن تجعل العملية الإجمالية محفزة بأيونات النحاس فاعلة كحوامل أوكسجين. وإذا ما أُكسد الإيتيلين بشكلٍ مشابه بوجود حمض الخل وأيون الخلات فينتج خلات الفينيل. وهذا يُفيد كعملية مربحة، ولكن على ما يبدو أقل بكثير من العملية المقابلة باستخدام حفاز البالاديوم المدعّم.

١٥-٤-٢- هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة

15.4-2- Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons

تحفز هذه العملية بعدد من المعقدات الحاوية على المعادن، والتي تكون قادرة على تأين الهيدروجين الجزيئي. ويمكن أن تشرح هذه العملية بمثالين:

▪ يتفاعل خماسي سيان الكوبالت $Co(CN)_5^{3-}$ المائي بسهولة مع الهيدروجين وفقاً:

$$2Co(CN)_5^{3-} + H_2 \rightarrow 2HCo(CN)_5^{3-}$$

وتكون الأيون $HCo(CN)_5^{3-}$ قادراً على هدرجة الألكادينات والألكِنات الأحادية متضمنة رابطة مضاعفة منشطة (على سبيل المثال: السيترين وحمض السيانواميك)، وذلك عبر المراحل التالية :

[حيث يمثل A الجزيء غير المشبع ويمثل Co و CoH الأيونين: $Co(CN)_5^{3-}$ و $HCo(CN)_5^{3-}$ على التوالي] :

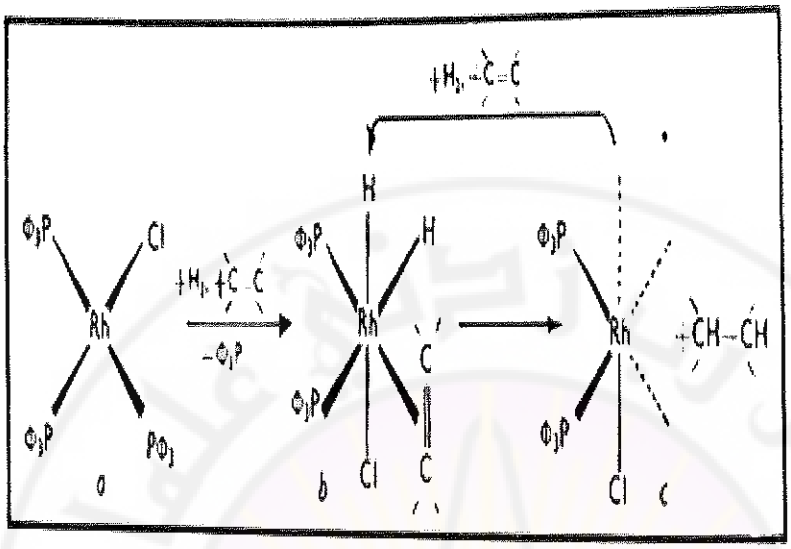
$$CoH + A \rightarrow Co + HA^* \quad (I)$$

$$CoH + HA^* \rightarrow Co + H_2A \quad (II)$$

$$Co + HA^* \leftrightarrow CoAH \quad (III)$$

إن الصنف HA^* هو جذر حر وبالتالي يمكنه أن يتفاعل بشكل عكوس مع الأيون $Co(CN)_5^{3-}$ المرحلة (III) ليشكل الصنف الممثل كـ CoAH ، ولكنه لا يمكن أن يعطي المنتج النهائي.

▪▪ يكون معقد الروديوم المستوي التربيعي ترايس -Tris (ثلاثي فينيل الفوسفين) مع كلور الروديوم: $RhCl(Ph_3P)_3$، الحفاز المعروف والأكثر تأثيراً في هدرجة الألكِنات انظر الشكل-٦-أ.



الشكل–6– التمثيل التخطيطي لهدرجة الألكِنات مع $RhCl(Ph_3P)_3$ كحفاز .

ويتفاعل معقد الروديوم في المحلول مع الهيدروجين ليشكل ثماني وجوه ويفقد جزيء ثلاثي فينيل الفوسفين الذي يستبدل بجزيء الألكن ، انظر الشكل–٦–ب.

ويتشارك جزيء الألكن مع ذرة الروديوم كما هو مبيّن في الشكل–٥–ب. وعندئذ تهاجم ذرتا الهيدروجين الألكن المتساند ويتشكل النتج المشبع. ويتفاعل ما تبقى (الفضلة) مع الألكن والهيدروجين لمتابعة التحفيز. وهناك أعداد هائلة أخرى من معقدات الروديوم والروتينيوم والبلاتين والإيريديوم تكون قادرة على تأيين الهيدروجين والعمل كحفازات هدرجة متجانسة .

١٥–٤–٣– تفاعلات أخرى للهيدروكربونات غير المشبعة

15.4.3- Other Reactions of Unsaturated Hydrocarbon

تعرف الكثير من المعقدات التي تبتدأ البلمرة للمركبات الهيدروكربونية غير المشبعة، بالرغم من أنه ليس هناك حفازات بالتعريف الدقيق المضبوط. والحفازات المعروفة أكثر من غيرها، والتي من بينها حفازات Ziegler – Natta التي تحفز بانتظام البلمرة المجسمة للألكِنات تحت شروط معتدلة نوعاً ما. ويوجد بشكل أساسي معقدات لثلاثي كلور البلاتين مع ثلاثي ألكيل الألمينيوم، لا مجال لدراستها هنا.

إن أملاحاً عديدة أخرى ومعقدات يمكن أن تبتدىء عملية البلمرة، على سبيل المثال فإن أيون الروديوم الثلاثي Rh^{3+} في نترات الروديوم $[Rh(NO_3)_3]$ أو كلور الروديوم $RhCl_3$ سوف تسبب بلمرة البوتادين إلى ترانس – ١، ٤ – بولي بوتادين. وتتكربن معقدات الألكِنات مع كلور البالاديوم بسهولة في تفاعل غير محفز، على سبيل المثال حيث يتمّ التفاعل التالي:

$$1/2[(C_2H_4)PdCl_2]_2 \rightarrow CH_2ClCH_2COCl + Pd$$

يمكن أن يتفاعل معدن البالاديوم مع حمض كلور الهيدروجين HCl بشكل تحفيزي في هذا المركب والتفاعلات المرتبطة به، ولكن ليس من الواضح فيما إذا كان التفاعل متجانساً أو غير متجانس !

وتحفز معقدات الروديوم والروتينيوم الـ Hydroformylation للألكِنات، على سبيل المثال:

$$C_2H_4 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$$

أو :

$$C_2H_4 + CO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$

وقد عُرِف هذا التفاعل لفترة طويلة يُحفز بكربونيل الكوبالت- $Co_3(CO)_8$، ويُحفز اليوم بـ $HCo(CO)_4$ والمعروف في مجالٍ واسع تحت مسمى عملية -OXO.

ولكن الألكِنات الأعلى تعمل مع معقدات المعادن النبيلة تحت شروط ألطف معطية نواتج أعلى من الألدهيدات والكحولات.

١٥-٥- التحفيز المتجانس في الطور الغازي

15.5- Homogeneous Catalysis in the Gas Phase

كما هو موضح في الجدول-١١، فإن مواداً مثل NO و I_2 تكون قادرة على العمل كحفازات متجانسة في التفاعلات المائية. ولم تفهم بعد طريقة فعل هذه الحفازات بشكل جيد ؛ ولكن تأثير NO يقوم على الأغلب وبشكل شبه مؤكد على مقدرته في عملية الأكسدة والإرجاع بشكلٍ ناجح، وهكذا فإن:

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2 \ : \ NO_2 + \text{مصدر للأوكسجين} \rightarrow NO$$

على سبيل المثال:

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2 \ : \ NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

تمّ بحمد الله تعالى

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المراجع

Litiratures

1. Introduction To SURFACE CHEMISTRY AND CATALYSIS - by : Gabor A. Somorjai .

2. Physical Chemistry of Surfaces (Sixth Edition) - by : ARTHUR W. ADAMSON , Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California – 1997 .

3. Adsorption (English Edition - 1982) - by : J Ościk, Maria Curie-Sklodowska University, Lublin, Poland .

4. Adsorption Organischer Verbindungen An Elektroden, Herausgegeben von: Prof. Dr. Ing. Habil. Kurt Schwabe, Meinsberg – Germany, 1975 .

5. Physisorption Kinetics – by Hans J. Kreuzer, Zbigniew Wojcieh Gortel, 1986 .

6. Colloid Journal of the USSR. Tom 53, wydnia 4-5 1991 .

7. Gas-und Flössigadsorptionchromatographie, von A. V. Kiselev und I. Jašin, Höthig Verlag, Heidelerg – Germany, 1979 .

8. Adsorption binärer Flössiger Nichelektrolytmischungen an Modell-adsorbentien zur Untersuchung der Adsorbat-Adsorbens-Wechsel-wirkungen. DISSERTATION zur Erlangung des akademischen Grades, Dr. rer. Nat. Universitaet Leipzig, Germany, von A. Al-Habach, 1989 .

9. Colloid Journal of the USSR. Tom 53, Wydina 4-5, 1991 .

10. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Richard I. Masef – 1996 .

11. Struktur und Bindung-Aggregierte Systeme und Stoff-systimatik. Autorenkolektiv, Lehrbuch-2 . VEB Deutscher Verlag för Grund-stoffindustrie Leipzig, 1983 .

12. Impact of Surface Science on Catalysis, Bruce C. Gates – 2000.

13. Surface Science of Catalysis, Daniel J. Dwyer, Friedrich M. Hoffmann – 1992 .

14. Catalysis: Principles, Types and Applications, Minsuh Song – 2002 .

15. Catalysis: selected Applications, B. Viswanthan – 2009 .

16. Heterogeneous Catalysis, D. K. CHakrabart, B. Viswanthan – 2009 .

17. Catalysis and Surfaces: Characterization Techniques, B. Viswanthan, S. Kannan, R. C. Deka -2010 .

18.Kinetics, Catalysis and Mechanism of Chemical Reactions, Regina M. Islamova, Sergei V. Kolesov – 2010 .

19. Adsorption, Li. Zhou – 2004 .

20. Physisorption Kinetics, Hans J. Kreuzer, Zbigniew W. Gortel-1986 .

21. Surface Chemistry and Catalysis, Carly, A. F, Davides, P. Hutchings, G. J, Spencer, M, M. New York-2002 .

22. BASIC GAS CHROMATOGRAPHY, by: H.M. McNair, E.J. Bonell .

ترجمة وزارة التعليم العالي – ١٩٧٩ .

Contents

Chapter / Paragraph	Page
Contents	5
Preface	13
Part – I : Surfaces	17
Chapter – 1: Preface into Surface Chemistry	19
1.1- Introduction	19
1.2- General Terms-Principal Definitions	19
1.3- Classification of Adsorption Systems	23
1.4- Physical-Chemical Adsorption	25
1.5- Importance of Adsorption Processes	28
Chapter – 2 : Adsorption at the Liquid / Gas Interface	29
2.1- Surface Tension of Liquids	29
2.2- Surface Tension of Liquid Solutions	32
2.3- Effect of Temperature on the Surface Tension	38
2.4- Adsorption at the Surface of Solution	40
2.4.1- Surface Excess Amount	40
2.4. 2- Ways of Expressing Surface Excess Amount	44
2.4.3- Gibbs Adsorption Isotherm	50
2.4.3.1- Calculation of Adsorption Using the Gibbs Isotherm	54
2.4.3.2- Checking the Gibbs Equation Experimentally	57
2.6- Structure of the Adsorption Surface Layer	58
Chapter – 3 : Adsorption at the Solid/Gas Interface	65
3.1- Introduction and Description	65
3.2- Adsorption Equilibrium	69
3.3- Gas Adsorption on Homogeneous Adsorbent Surface	71
3.3.1- Henry's Equation	71
3.3.2- Freundlich's Adsorption Isotherm	75
3.3.3- Langmuir's Theory & Adsorption Isotherm	77
3.3.4- Potential Theory of Adsorption	83
3.3.5- The Brunauer, Emmett and Teller Theory of Multilayer Vapor Adsorption	91

3.4- Interaction of Molecules in the Adsorption Layer	104
3.5- Harkins – Jura Equation	109
3.6- Comparison of Gas and Vapor Adsorption Theories	111
Chapter - 4 : Adsorption from the Gaseous Phase on Heterogeneous Surface Adsorbent	115
4.1- Introduction	115
4.2- Models of the Heterogeneous Adsorbent Surface	116
4.3- Integral Adsorption Isotherm Equation	117
4.4- Some Problems of Gas (Vapor) Adsorption on Heterogeneous Adsorbent Surfaces	122
4.5- Some Methods of Measuring Gas & Vapor Adsorption	125
4.6- Chemisorption from Gaseous Phase	129
4.6.1- Kinetics of Adsorption from the Gaseous Phase	133
Chapter – 5 : Thermodynamics of Gas and Vapor Adsorption	137
5.1- Introductory Considerations	137
5.2- Basic Thermodynamic Relations	138
5.2.1- Gibbs's Energy of Surface Layer	142
5.2.2 - Application of Gibbs Duhem's Equation on Surface Layer	144
5.2.3 - Internal Energy & Enthalpy of Adsorption	147
5.2.4 - The Relation between Equilibrium Constant and Energy of Adsorption	153
5 5.3- Experimental Investigation of the ThermodynamicProperties of Adsorption Layers	155
5.3.1- Thermodynamic FunctioDetermined from Adsorption Isotherms	155
5.3.2- Thermodynamic Functions Arising from Heats of Adsorption	162
Chapter – 6 : Adsorbents – Their Structure and Production	163

6.1- Introduction	163
6.2- Non-Porous Adsorbents	163
6.3- Porous Adsorbents	164
6.4- Alumina & Active Alumina	172
6.4.1- Aluminiumm-Hydroxides	173
6.4.2-Active Carbons	176
6.4.3- Molecular Sieves	177
6.4.4- Porous Glasses	183
6.5 - Effect of Capillary on the Adsorption of Vapors at low Relative Pressures	185
6.6- Effect of Capillary of Dimensions on the Adsorption of Vapors at High Relative Pressures	186
6.7 - Study of Adsorbent Structure by Adsorption Method	197
Chapter -7 : Adsorption at Solid/Liquid Interface	203
7.1- Introduction	203
7.2- Adsorption from Non-Electrolyte and Week Electrolyte Solutions	206
7.2.1- Adsorption from Binary Liquid Mixtures	206
7.2.2- Adsorption Equilibrium& Individual Adsorption Isotherms	207
7.2.3- Chemical Potential of Adsorption	210
7.2.4- Other Models of Individual Adsorption Isotherms	217
7.3- Classification of Adsorption Isotherms	225
7.3.1- Ostwald–Izaguirre's Classification of Adsorption Isotherms	225
7.3.2 - Schay-Nagy' s Classification of Adsorption Isotherms	226
7.4- Adsorption from Binary Solutions of Substances of Limited Miscibility	233
7.5- Methods of Measurement of Adsorption from Solution	238
7.6 - Effect of Adsorbent Structure on Adsorption from Solution	260
7.7- Chemisorption	263

7.8- Orientation of Adsorbed Molecules	264
7.9 - Adsorption from Multi- component Solutions	267
7.10- Adsorption from Solution on Heterogeneous Adsorbent Surfaces	271
7.10.1- Integral Adsorption Isotherm from Solution	274
Chapter – 8 : Ion Exchange Adsorption	281
8.1- Introductions - Fundamentals	281
8.2- Types of Ion Exchangers	282
8.2.1- Natural Ion Exchangers	282
8.2.2- Semisynthatic Ion Exchangers	283
8.2.3 - Synthatic Ion Exchangers	284
8.3- Ion Exchange Process	286
8.4- Theory Underlying the Ion Exchange Process	291
8.4.1- Factors Affecting the Exchange Process	293
8.5- Thermodynamics of Adsorption from Solution	294
8.6- Kinetics of Adsorption from Solution	309
Chapter -9 : Adsorption at the Liquid/liquid Interface	311
9.1- Introduction	311
9.2- Adsorption of a Substance Soluble in One Liquid	311
9.3- Adsorption of Substances in Both Liquids	315
Chapter-10 : Nature of Molecular Interactions in Adsorption	319
10.1- Introduction	319
10.2- Types of Molecular Interactions in Adsorption	320
10.3 - Classification of Molecules and Adsorbents According to their Molecular Interactions	321
10.3.1- Classification of Molecules	321
10.3.2- Classification of Adsorbents	324
10.4- Molecular Interaction in Adsorption from the Gaseous Phase	326
10.4.1- Non-Specific Interaction	326
10.4.2- Specific Interaction	329
10.4.2.1- Specific Interaction on Type- II Adsorbent	329
10.4.2.2- Specific Interaction on Type-III Adsorbents	343

10.5- Molecular in Adsorption Interactions from Solution	344
10.6- Nature of Adsorption Forces in Chemisorption	346
Part – II : Catalysis	347
Chapter -11 : Catalytic Systems	349
11.1- Classification of Catalytic Systems	349
11.2- Industrial Applications of Heterogeneous Catalysis	351
11.3- Fundamental Properties of Catalytic Systems	352
11.4- Activation Energy of Catalysed Reaction	357
Chapter - 12 : Chemical Basis of Heterogeneous Catalysis	361
12.1- Classification of Catalysts	361
12.2- Causes of Adsorption of Molecules on Solid Surfaces	364
12.3- Chemisorption	367
12.4- The Catalytic Activity of Metals	372
12.5- The Catalytic Activity of Metal Oxides	381
12.5-1-Semiconducting Oxides as Catalysts	383
12.5.2- Selective Oxidation with Compound Oxides	388
12.5.3- Aluminosiliicates as Catalysts	289
Chapter – 13 : Some Quantitative Aspects of Adsorption and Heterogeneous Catalysis	393
13.1- Adsorption Isotherms	393
13.1.1- The Langmuir Isotherm	395
13.1.2- Other Isotherms	404
13.2- Kinetics of Heterogeneous Reactions	406
13.3- Mechanism of the Metal-Catalysed Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons	412
Chapter – 14 : The Structure of Heterogeneous Catalysts	419
14.1. The Physical forms of Heterogeneous Catalysts and their Methods of Use	419

14.2- Composition and Structure of Supported Metal Catalysts	423
14.2.1- Catalyst Supports	424
14.2.2- Porousity of Supports	427
14.2.3- Characteristics of Supported Metal Catalysts	430
14.3- Promoted Catalysts	434
14.4- Unsupported Metals as Catalysts	435
Chapter – 15 : Homogeneous Catalysis	439
15.1- Principles of Homogeneous Catalysis	439
15.2- General Kinetic Equation for a Homogeneously Catalysed Reaction	440
15.3- Acid – Base Catalysis	442
15.3.1- Decomposition of Nitramide	446
15.3.2- Halogenation of Acetone	447
15.3.3- Mutarotation of Glucose	448
15.3.4- Hydrolysis of ester	450
15.4- Homogeneous Catalysis by metal Salts and Complexes	451
15.4.1- Oxidation of Ethylene to Acetaldehyde	453
15.4-2- Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons	454
15.4.3- Other Reactions of Unsaturated Hydrocarbon	456
15.5- Homogeneous Catalysis in the Gas Phase	457
References	461
Contents	463

Damascus University

لجنة الانتاج العلمي :

أ.د. علي غوتوق – أ.د. جمال الخطيب – أ.م.د. أحمد الفلاح

المدقق اللغوي :

د. برهان أبو عسلي

حقوق الطبع والترجمة والنشر

محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات

في جامعة دمشق

وقل رب زدني علما
Damascus University