كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة :السادسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

٦

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء



# الفصل الثالث

## السطوح البينية صلب- غاز

## THE SOLID-GAS INTERFACES

تتميز سطوح الأجسام الصلبة بقدرتها على امتزاز الغازات والأبخرة، وتعتمد الكمية الممتزة على واحدة الكتلة للجسم الماز وعلى ضغط الغاز ودرجة حرارة الجملة والمساحة التي يقدمها الصلب إلى الطور الغازي، وهذا يعتمد على حالة السطح وبصورة أكثر أهمية على مساميته (porosity). إنّ معالجة الامتزاز في الجمل صلب/غاز لا يتطلب معرفة دقيقة للمساحة السطحية للصلب، ولكن يتطلب معرفة عدد الجزيئات اللازمة لإكمال الطبقة الأحادية على العينة الصلبة، ولهذا السبب تستخدم العلاقات المستنتجة من مختلف نماذج الامتزاز صلب/غاز لحساب المساحة السطحية النوعية (specific surface area) للصلب.

الامتزاز الفيزيائي عملية ديناميكية، أي إنّ الجزيئة لا يمكن أن ترتبط بالسطح بصورة لا عكوسية، وبكلمة أخرى إنّ الجزيئات الممتزة تُمج من السطح ثم تمتز من جديد ... وهكذا. إذا كانت درجة حرارة الغاز الصادم للسطح $T_1$ ودرجة حرارة الغاز الممتز من جديد $T_3$ ودرجة حرارة الصلب $T_2$، فإنّ **معامل الإراحة** $\alpha$ يُعرّف بالعلاقة التالية:

$$\alpha = (T_3-T_1)/(T_2-T_1) \qquad (1\text{-}3)$$

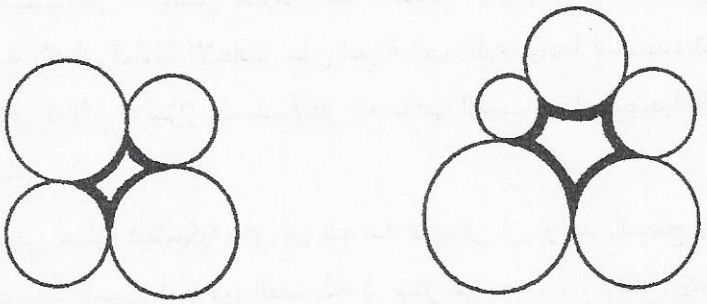
إذا كان الصدم بين الجزيئة الممتزة والسطح مرناً فإنّ $T_3 = T_1$، وعندئذٍ يكون $\alpha = 0$ ومن ثم ليس هناك امتزاز. أما إذا كان هناك تجاذب بين جزيئات الغاز والصلب فإنّ الجزيئة الممتزة ستمضي على السطح فترةً من الزمن تُعرف **بزمن الإقامة** ويرمز له بالرمز $\tau$، ومن أجل النموذج البسيط يكون:

$$\tau = \tau_o \exp(q/RT) \qquad (2\text{-}3)$$

حيث تمثل $\tau_o$ الزمن الذي تمضيه جزيئة غير ممتزة على السطح أي زمن الصدمة $\sim 10^{-13}$ s و q حرارة الامتزاز المولية للغاز. إذا كانت q صغيرة جداً بالنسبة إلى RT فإنّ $\tau = \tau_o$ ومن ثم يكون الامتزاز مهملاً، أما إذا كانت q معتبرة فإنّ $\tau$ تزداد ويكون الامتزاز قوياً. فمثلاً عند الدرجة 300K و $q \sim 20$ kJ/mol يكون $\tau \sim 3x10^{-10}$ s وفي هذه الحالة يكون تبادل الطاقة تاماً بين الجزيئة الصادمة والصلب وتكون $\alpha = 1$.

قبل الدخول في معالجة البيانات الامتزازية، من المناسب بيان كيف تنشأ المساحة السطحية والتركيب المسامي في الأجسام الصلبة؟ عندما يكون الجسم الصلب بشكل جسيمات ناعمة فإنّه يمتلك

مساحات كبيرة، إذ هناك تناسب عكسي بين المساحة السطحية النوعية، $S(m^2/g)$، وحجم الجسيمات. إذا فرضنا أنّ الجسيمة عبارة عن مكعب طول ضلعه $l$ فإنّ المساحة السطحية النوعية هي $S = 6/\rho l$، حيث تمثل $\rho$ كثافة الصلب، إذ إنّ حجم المكعب $V = l^3$ ومساحته $S = 6l^2$ و $\rho = m/V$. فمثلاً عندما يكون $\rho = 3\ g/cm^3$ و $l = 10^{-4}\ cm$ فإنّ المساحة السطحية النوعية تساوي $2x10^4\ cm^2/g = 2\ m^2/g$. ويجب التأكيد على أنّ الأجسام الحقيقية لا يكون حجم جسيماتها متماثلاً. عملياً تميل الجسيمات الناعمة لبودرة (الجسيمات الأولية) لِتُجّمع بعضها ببعض (الجسيمات الثانوية) ويحدث هذا التجمع بالالتصاق أو التماسك فقط تحت تأثير القوى السطحية. تتسرع عملية الالتصاق عند الدرجات العالية، وفي بعض الأحيان وخاصةً في الأكاسيد والأملاح اللاعضوية تلتحم الجسيمات مع بعضها البعض بواسطة الماء الممتز على السطح والذي يؤدي إلى تنقل الشوارد بالقرب من سطح الصلب، كما أنّ حبات الراسب غالباً ما تتجمع مع بعضها في جسيمات أكبر أثناء اصطدامها مع بعضها كما في السيليكا وأكسيد الحديد ...الخ، ونتيجةً لهذا التجمع تنشأ المسام (pores)، ويكون حجم هذه المسام متعلقاً بشكل الجسيمات الأولية نفسها. إذا كانت الجسيمات الأولية عبارة عن كرات فإنّ المسام تنشأ كما في الشكل (1-3).



**الشكل (1-3) يُبيّن تشكل المسام عند التصاق الجسيمات الأولية الكروية.**

ولكن إذا حُضر الصلب بطريقة مناسبة، كما في هلام السيليكا، فإنّ الجسيمات يكون لها الحجم عينه. عند تسخين الهلام الجاف (xerogel) إلى درجة مرتفعة يحدث التلبد الحراري (sintering) ويتناقص السطح النوعي بشكل كبير.

تنشأ السطوح النوعية العالية ليس فقط من تجمع الجسيمات الأولية، ولكن أيضاً من نزع جزء من الصلب الأصلي، وعندئذٍ تتشكل المسام وتكون جدرانها مُؤلّفة للمساحة السطحية للصلب الناتج. هذا وإنّ تشكيل الصلب الفعّال يمكن أن يتم بطرائق مختلفة. إذا كان الصلب الأصلي مركباً من عدة مواد فلدى تسخينه أو معالجته كيميائياً يتطاير أحد مكوناته، فمثلاً يُحضر نيكل ريني بمعالجة خليطة Al/Ni بالصود الكاوي الذي يذيب الألمنيوم فقط فتتشكل المسام، وعند التحكم بحرق الفحم يتشكل الفحم المُغرفت فتزداد مساحته بشكل كبير، وذلك لأنّ الاحتراق الجزئي يحدث على طول أقنية داخل الفحم فيزداد عمقها وتتوسع، وعند تنشيط الفحم الحيواني أو النباتي بالبخار يحدث تشكل المسام بالطريقة ذاتها، وفي كلتا الحالتين يكون السطح غير متجانس. تنشأ في بعض الحالات تشققات (cracks) كما

هي الحال عندما يتفكك جسم صلب إلى آخر ويطلق غازاً، كما أنّ التشققات تكون طبيعية نتيجة حدوث تشوهات في البلورة.

### 3-1: السطح الداخلي والسطح الخارجي: Internal and external surfaces

عند دراسة الخواص السطحية للأجسام الصلبة التي تمتلك مساحات نوعية عالية لا بد من التفريق بين السطح الداخلي والسطح الخارجي، بالرغم من أنّ التعريف اختياري إلا أنّه مفيد. يتكوّن السطح الداخلي من جدران جميع التشققات والمسام والثقوب التي تكون عميقة أكثر منها واسعة، ويشمل السطح الخارجي الثقوب والتشققات كافةً التي تكون واسعة أكثر منها عميقة.

تكون السطوح الداخلية للعديد من الأجسام الصلبة المسامية أكبر بعدة مرات من السطوح الخارجية، وبالتالي فإنّ السطح الكلي للصلب يكون بالغالب داخلياً. وعلى العكس من ذلك هناك بعض المواد الصلبة تكون سطوحها الخارجية أكبر بكثير من سطحها الداخلي. يمكن أن تكون المساحة الداخلية كبيرة 400-1500 $m^2/g$ والمساحة الخارجية في حدود 15-400 $m^2/g$.

### 3-2: تصنيف المسام: Classification of pores

يمكن أن تكون الأجسام المسامية بأنواع مختلفة، فالمسام تختلف كثيراً في الحجم والنوع والشكل وذلك ضمن صلب معيّن وأيضاً بين صلب وآخر. صنف **دوبينن** (Dubinin, 1960) المسام تبعاً لأنصاف أقطارها الوسطية، $r_a$، كما يلي:

- المسام الدقيقة (micropores) عندما يكون $r_a \leq 20Å$ or 2 nm.
- المسام الكبيرة (macropores) عندما يكون $r_a > 200Å$ or 20 nm.
- المسام الانتقالية أو الميزو (mesopores) عندما يكون $20< r_a <200$ Å.

إلا أنّ دوبينن نفسه عدّل عام 1974 هذا التصنيف ليصبح كما يلي: المسام الدقيقة $r_a \leq 15Å$ والمسام الكبيرة $r_a > 1000Å$ والمسام ميزو $15< r_a <1000$ Å، كما أدخل تعبير **المسام فوق الدقيقة** (super micropores) لتشمل المسام ذات الأبعاد $12< r_a <30$ Å. أقر المؤتمر الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) في عام 1972 التصنيف التالي والمعمول به حالياً: المسام الدقيقة عندما يكون $r_a \leq 2$ nm والمسام الكبيرة عندما يكون $r_a \geq 50$ nm والمسام الانتقالية عندما يكون $2< r_a <50$ nm.

### 3- 3: قوى الامتزاز: Adsorption forces

يشمل الامتزاز الفيزيائي قوى التشتت ذات الطبيعة التجاذبية، وقوى التدافع وذلك بالإضافة إلى بعض القوى الأخرى عندما تكون الجزيئات الممتزة قطبية. عُرفت قوى التشتت من قبل **لندن** (London) وهي تنتج عن التغيّر السريع في الكثافة الإلكترونية في الذرة أو الجزيئة والتي تؤدي إلى نشوء عزم مُتحرّض في الجزيئة أو الذرة المجاورة وهذا بدوره يؤدي إلى التجاذب بين الذرتين. تعطى الطاقة الكامنة الناتجة عن هذه القوى بالعلاقة التالية:

$$U_A = -C/r^6 \qquad (3\text{-}3)$$

حيث تمثل r البعد بين الذرتين أو الجزيئتين، ويتعلق الثابت C باستقطابية الذرتين $\alpha_1$ و$\alpha_2$ بالعلاقة التالية: $C = 3\alpha_1\alpha_2 h\upsilon_1\upsilon_2/2(\upsilon_1+\upsilon_2)$، حيث تمثل $\upsilon_1$ و$\upsilon_2$ التوترات المميزة لمنحى التشتت الضوئي للذرتين.

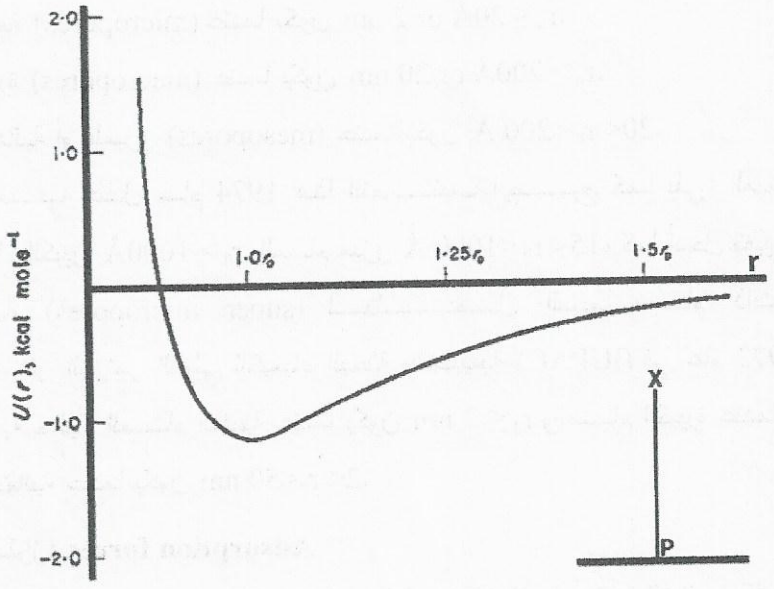
تصبح قوى التدافع واضحة عندما تكون المسافة بين الذرتين أو الجزيئتين قصيرة جداً، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$U_R = b/r^m \qquad (4\text{-}3)$$

حيث تمثل m ثابت وعادة يأخذ القيمة 12 و b ثابت من الصعب تحديده، لهذا تعتبر قوى التدافع 40%~من $U_A$. وتكون الطاقة الكامنة الكلية للذرتين أو الجزيئتين هي:

$$U_t = \frac{b}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \qquad (5\text{-}3)$$

لتطبيق هذه الفكرة على الامتزاز فإنّنا نعتبر سطح الصلب مؤلفاً من ذرات أو شوارد (A) والجزيئات الغازية (B). تتناقص الطاقة الكامنة بسرعة مع المسافة، لذا سنأخذ فقط بعض الذرات (A) من السطح. يكون منحني الطاقة الكامنة عادةً كما في الشكل (2–3)، كما من أجل KCl وغاز الآرغون. تمثل r المسافة من نقطة محددة على السطح الصلب P إلى مركز الذرة الغازية X، ويكون الخط PX عمودياً على السطح. تكون القوة عند أية نقطة من العمود PX هي $F = dU/dr$، وتنعدم هذه القوة



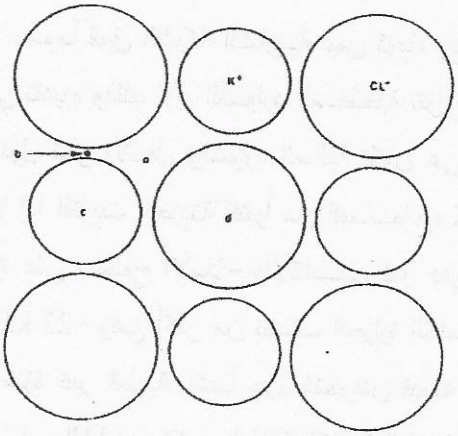

**الشكل (2–3) يُبيّن نموذجاً لمنحني الطاقة الكامنة.**

عند النهاية الصغرى من منحني الطاقة الكامنة، وتمثل بالوضع $r_o$، وضع التوازن، وفي حالة KCl وAr يكون $r_o \sim 0.3$ nm أي من أبعاد قطر الجزيئة، وتمثل الطاقة الكامنة عند النهاية الصغرى ($-U_o$) بصورة تقريبية طاقة الامتزاز. لا يتغيّر شكل منحني الطاقة الكامنة من نقطة إلى أخرى على السطح، ولكن قيم $U_o$ و$r_o$ تعتمد بشكل كبير على موضع النقطة P بالنسب للشوارد $K^+$ أو $Cl^-$ ، أي تعتمد على

مكان موضع الامتزاز. لنوضح ذلك: عند حساب قيمة $U_o$- من أجل النقاط a وb وc وd على سطح البلورة والموضحة في الشكل (3-3)، وجدت القيم التالية:

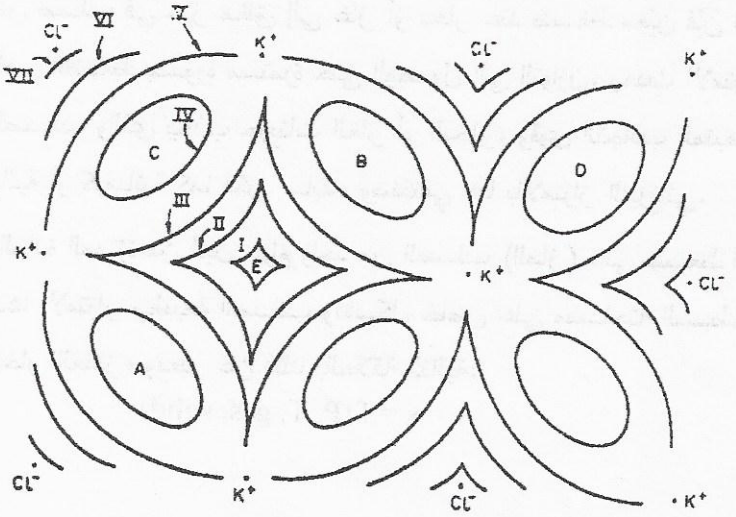
- فوق مركز الخلية البلورية، أي النقطة a، 6.653 kJ/mol.
- فوق منتصف طرف الخلية، أي النقطة b، 5.481 kJ/mol.
- فوق مركز $K^+$، أي النقطة c، 6.067 kJ/mol.
- فوق مركز $Cl^-$، أي النقطة d، 5.314 kJ/mol.

أي أنّ القيمة العظمى للطاقة الكامنة، أي الامتزاز الأقوى يكون فوق النقطة a (مركز الخلية البلورية)، والقيمة الصغرى فوق $Cl^-$. تمثل تغيرات $U_o$ مع P بالمخطط الحدودي المبين في الشكل (4-3)، حيث إنّ الخط الحدودي يربط بين كل النقاط P التي لها القيمة $U_o$- ذاتها، ويلاحظ من هذا الشكل أنّ هناك قمماً فوق $Cl^-$ ونهايات صغرى بينها.




**الشكل (3-3) تمثيل بلورة KCl.**

تستطيع الجزيئة الممتزة التحرك بحرية على طول الخط الحدودي، ولكنها تستطيع التحرك بحرية تامة فوق كل السطح إذا كانت الطاقة الحرارية المتوسطة (RT~) تزيد عن أعلى حاجز طاقي، أي أعلى من الحاجز بين النقطتين C وE في الشكل (4-3)، حيث تكون قيم $U_o$- هي 5.167 kJ /mol و6.055 على التوالي، أي إنّ الحاجز الطاقي 1.088 kJ/mol~، ومن الجدير ذكره أنّ حاجز الكمون يمكن أن



الشكل (4-3) يُمثل الخطوط الحدودية على البلورة KCl.

يصـــل إلى 2 kJ~. عند الدرجة العادية يكون RT ~ 2.50 kJ/mol وبالتالي فإنّه عند هذه الدرجة تكون الجزيئات متنقلة بحرية على كامل الســـطح. يعتمد الحاجز الطاقي على الجملة المدروســـة، أي طبيعة الصلب والمادة الممتزة. وبما أنّ قوى التجاذب تتناقص بسرعة مع المسافة وأنّ $r_o \sim 0.3$ nm فإنّ الطبقة الأولى سترتبط بقوة إلى السطح أكثر بكثير من الطبقة الثانية أو الطبقات الأعلى.

إنّ قوى التشتت عامة لكل الجزيئات والذرات وموجودة مهما كانت طبيعة السطح أو الغاز. ولكن إذا كان السطح شاردياً وكانت الجزيئة قطبية، أي لها عزم قطبي دائم $\mu$، فإنّ القوى التجاذبية الكهرساكنة ستسهم في الطاقة الكامنة. تعطى هذه المساهمة بالعلاقة التالية:

$$U_\mu = -F\,\mu\cos\theta \qquad (6\text{-}3)$$

حيث تمثل $\mu$ العزم القطبي و F شدة المجال الكهرساكن و $\theta$ الزاوية بين محور العزم ثنائي القطب والمجال الكهرساكن.

يكون المجال الكهرساكن عموماً فوق الشبكة الشاردية ليس قوياً، ويتناقص بسرعة بازدياد المسافة عن السطح. وهناك صعوبة في تقديره وذلك لأنّ الشوارد السطحية تنزاح نوعاً ما عن الترتيب المنتظم داخل البلورة، فالشوارد الموجبة تنزل نحو الأسفل والشوارد السالبة تكون هي الغالبة على السطح، ومن ثم فإنّ $U_\mu$ لا يأخذ قيمة معتبرة إلا إذا اقتربت الجزيئة كثيراً من الســـطح، كما يحدث في الماء والأغوال والنشـادر...الخ، والتي تمتز بقوة على سطوح الأملاح والأكاسيد. قدر دي بور قيمة $U_\mu$ في حالة بلورة KCl والقطب OH لتكون 23 kJ/mol~ وهي أكثر من نصف الحرارة الكامنة لتبخر الماء.

عندما تكون الجزيئات الممتزة غير قطبية ينشـأ عزم مُتحرض قيمته $F\alpha$، وعندما توضـع الجزيئة في المجال الناشئ عن سطح الصلب الشاردي تكون الطاقة الكامنة الناشئة عن التحريض هي:

$$U_{in} = -F^2\alpha/2 \qquad (7\text{-}3)$$

حيث تمثل F قيمة الحقل عند المسافة r و $\alpha$ استقطابية الجزيئة غير القطبية. تكون هذه المساهمة عادة صغيرة، وتُؤخذ دوماً 4%~ فقط من قوى التشتت.

### 4-3: مناحي الامتزاز متساوية الدرجة: Adsorption Isotherms

عندما يتعرض صـلب في حيّز مغلق إلى غاز أو بخار عند ضـغط معيّن فإنّ الصـلب يبدأ في امتزاز الغاز، ويتناقص الضغط بصورة مستمرة حتى الوصول إلى التوازن. يحدث الامتزاز نتيجة لمجال القوة عند سـطح الصـلب والذي يجذب جزيئات الغاز أو البخار، وقوى التجاذب المنبعثة من الصـلب يمكن أن تكون فيزيائية أو كيميائية كما ذكرنا سابقاً، وسنكتفي هنا بالامتزاز الفيزيائي.

تعتمد كمية المادة الممتزة من أجل غرام واحد من الصـلب (الماز) على ضـغط التوازن P ودرجة الحرارة التي يتم عندها الامتزاز وطبيعة الصـلب وبشـكل خاص على مسـاحته السـطحية ومسـاميته، وطبيعة الغاز أو البخار الممتز، ويعبر عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$x = f(P, T, \text{gas}, \text{solid}) \qquad (8\text{-}3)$$

إذا تم الامتزاز عند درجة ثابتة ومن أجل مادة ممتزة معينة على صـــلب معين، فإنّ الكمية الممتزة تتبع الضغط ويكون بالتالي:

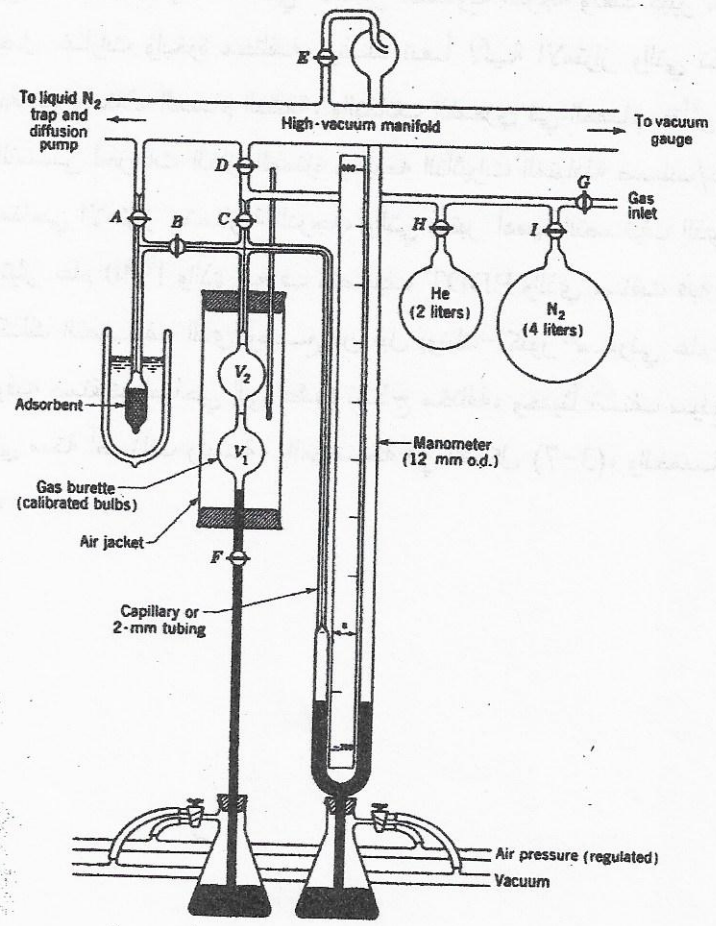
$$x = f(P)_{T,g,s} \qquad (9\text{-}3)$$

وإذا كانت درجة الحرارة التي يتم عندها الامتزاز أقل من الدرجة الحرجة للمادة الممتزة فإنّ الكمية الممتزة تتبع الضغط النسبي ويكون بالتالي:

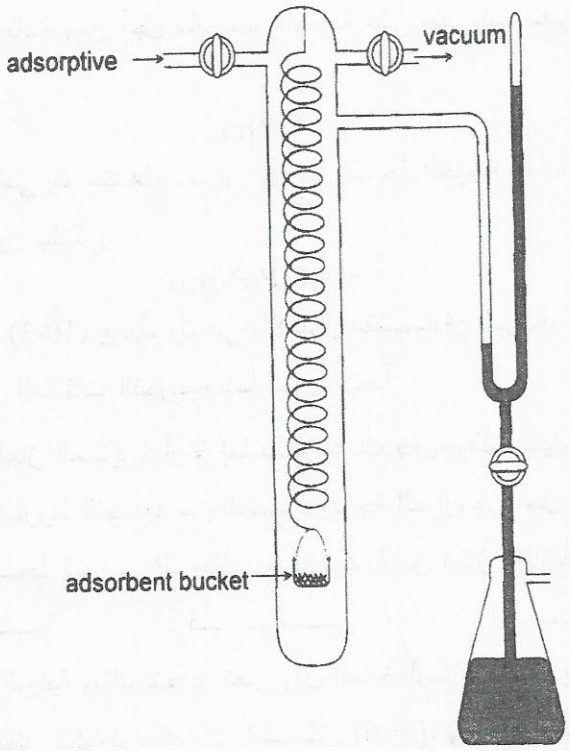
$$x = f(P/P_o)_{T,g,s} \qquad (10\text{-}3)$$

تمثل العلاقات (3-8) – (3-10) بيانياً، وتدعى **بالامتزاز متســاوي الدرجة**، وقد اســتنتج التابع f (P) نظرياً كما اقترحت بعض العلاقات التجريبية كما سنرى لاحقاً.

يتم تحديد كمية الغاز الممتزة x أو V إما بالطريقة الحجمية وذلك بقياس حجم الغاز الممتز معبراً عنه بواحدة $cm^3$ عند الشروط النظامية من الضغط ودرجة الحرارة من أجل غرام واحد من الصلب أي ccSTP/g والموافقة للضـغط التوازني P، وذلك بإدخال كمية من الغاز والانتظار إلى أن يثبت الضـغط، كمـــــــا فـــــــي الشـــــــكـــــــل (3 -5)، وإما بالطريقة الوزنية وذلك بتحديد تغير وزن المادة الممتزة عند تعرضـــها لغاز عند ضـــغط معين من اســـتطالة نابض الكوارتز، كما في الشـــكل (3-6). وفي كلتا الحالتين يجب أن يحاط وعاء الامتزاز بحمام ذي درجة حرارة ثابتة.

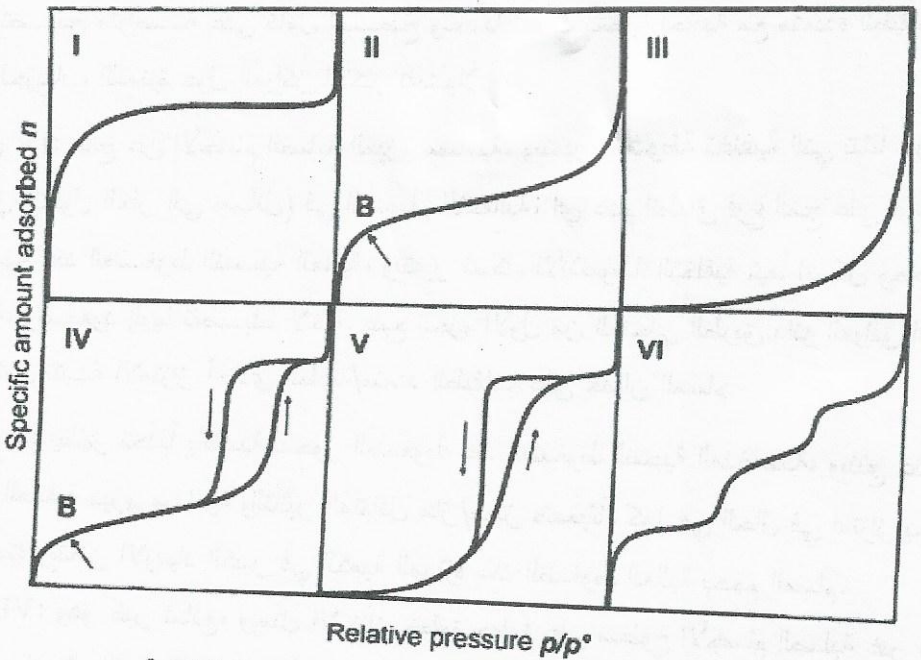



الشكل (3-5) يُبيّن طريقة امتزاز الغازات بالطريقة الحجمية.




الشكل (6-3) يُبيّن طريقة امتزاز الغازات بالطريقة الوزنية.

نتجت تجريبياً أشكالاً متنوعة لمناحي الامتزاز متساوية الدرجة ولعدد كبير من الأجسام الصلبة المختلفة ومن أجل غازات وأبخرة مختلفة، وذلك تبعاً لآلية الامتزاز والتي تكون: امتزاز أحادي الطبقة/متعدد الطبقات، وامتلاء المسام الدقيقة، والتكاثف الشعري في المسام. تتأثر آلية الامتزاز بشكل المسام والحجم النسبي لجزيئات الغاز الممتزة وطبيعة التأثيرات المتبادلة صلب/غاز. قامت محاولات عديدة لتصنيف مناحي الامتزاز متساوية الدرجة، والتي يعتبر أهمها التصنيف الذي وضعه بروناور- ديمنك- تيلر عام 1940 والذي يعرف بتصنيف BDDT والذي صنفت فيه المناحي إلى خمسة نماذج رئيسة، وكذلك التصنيف الذي وضع من قبل بونيك- كنور-سيرني عام 1974 والذي يعرف بتصنيف PKC وفيه صنفت المناحي إلى عشرة نماذج مختلفة، وحديثاً صنف سينغ ورفاقه عام 1985 مناحي الامتزاز إلى ستة أصناف رئيسة، والموضحة في الشكل (7-3)، والخمسة الأولى منها تماثل تصنيف BDDT.




الشكل (7-3) يُبيّن تصنيف سينغ ورفاقه لمناحي الامتزاز متساوية الدرجة.

**النموذج I:** ينتج عن الأجسام الصلبة ذات المسامية الدقيقة والتي تمتلك مساحة خارجية صغيرة، ويتميز بوجود عتبة أو هضبة (plateau) موازية لمحور الضغوط. يوافق الجزء الأول منه إلى امتلاء المسام الضيقة جداً والذي يحدث عند الضغوط النسبية المنخفضة $p/p_o<0.1$ وينتهي الامتزاز عند الضغوط المتوسطة، وتعتمد العتبة على حجم المسام المتقبلة، ولا يترافق مع أنشوطة تخلفية (hysteresis loop) وبالتالي فهو عكوسي. هذا النموذج شائع لامتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على الفحوم الفعّالة. إذا احتوى الصلب على مسام ضيقة جداً ذات أبعاد جزيئية يكون منحني الامتزاز حاداً في جزئه الأول ولا يتضمن تدوّر في الركبة ويقال عندئذٍ أنه حدث امتلاء المسام الدقيقة الأولي، ويشار إليه عادةً بالنموذج Ia. أما إذا كانت المسام الدقيقة واسعة نوعاً ما فيحدث امتلاء للمسام تعاوني (cooperative filling) ويمتاز المنحني بركبة واضحة، ويشار إليه بالنموذج Ib.

**النموذج II:** ينتج عن الأجسام الصلبة غير المسامية أو ذات المسام الكبيرة، وتحدث فيه تغطية أحادية الطبقة يتبعها امتزاز متعدد الطبقات غير مقيد عند الضغوط النسبية المرتفعة. يمكن أن تُظهر بعض منحنيات الامتزاز من هذا النموذج **نقطة انعطاف** (inflection point) واضحة يرمز لها عادة بالرمز B وهي نقطة تُوضّح استكمال تغطية السطح بطبقة أحادية وبداية تكوّن الامتزاز متعدد الطبقات، ويشار إليه بالنموذج IIa، أما في حالة عدم ظهور النقطة B فإنّ هذا يدل على تداخل الامتزاز أحادي الطبقة مع الامتزاز متعدد الطبقات، ويمكن في هذه الحالة أن تظهر أنشوطة تخلفية، ويشار إليه بالنموذج IIb. يعتمد تدوّر ركبة المنحني على مدى التأثير المتبادل ماز/ممتز.

**النموذج III:** يظهر تحدباً بالنسبة لمحور الضغوط، وينتج عندما تكون الأجسام الصلبة غير مسامية ويكون التأثير المتبادل ماز/ممتز ضعيفاً جداً. تكون كثافة الطبقة الأحادية غير منتظمة وتتوضع الجزيئات الممتزة على المساحات الأكثر فعالية، وعند ارتفاع الضغط تزداد سعة الطبقة الأحادية ولكن

قبل أن تصبح متراصة على كامل السطح وعندها تحدث تغطية أحادية مع متعددة الطبقات وبحيث تتجمع الجزيئات الممتزة حول المراكز الأكثر تفضيلاً.

**النموذج IV:** ينتج عن الأجسام الصلبة الميزو مسامية، ويتميز **بأنشوطة تخلفية** التي تنشأ عن التكاثف الشعري (تحول الغاز إلى سائل) في المسام الانتقالية، أي عدم انطباق فرع المج على فرع الامتزاز، وبالهضبة عند الضغوط النسبية العالية، ويتغيّر شكل الأنشوطة التخلفية تبعاً لشكل وحجم المسام الانتقالية، وسنعود إليها تفصيلياً لاحقاً. يتبع الجزء الأول من المنحني الطريق ذاته الموافق للنموذج II والذي يكون نتيجة الامتزاز أحادي الطبقة/متعدد الطبقات على جدران المسام.

**النموذج V:** يظهر تحدباً بالنسبة لمحور الضغوط عند الضغوط النسبية المنخفضة، وينتج عندما تكون الأجسام الصلبة ميزو مسامية والتأثير المتبادل ماز/ممتز ضعيفاً، كما هي الحال في امتزاز بخار الماء على الفحم، ويتعلق الازدياد الكبير في الكمية الممتزة عند الضغوط العالية بحجم المسام.

**النموذج VI:** وهو غير شائع، ويمثل الامتزاز خطوة خطوة على سطوح الأجسام الصلبة غير المسامية المتجانسة مثل الفحم المُغرفت، وتُحدد ارتفاع الخطوة سعة كل طبقة ممتزة والتي تكون ثابتة عادةً لطبقتين أو ثلاث، ومن الأمثلة الهامة على هذا النموذج امتزاز غاز الكريبتون على الفحم الأسود عند الدرجة 90K.

لا تستطيع أي نظرية معروفة للامتزاز من إعطاء تفسير رياضي لمنحني الامتزاز التجريبي في كامل مجال الضغط النسبي، ويعود ذلك إلى تعقيدات الامتزاز الفيزيائي وإلى الطبيعة غير المثالية لمعظم السطوح الصلبة. ومع ذلك تستخدم بشكل واسع طريقتان مختلفتان لتحليل البيانات الامتزازية. تعتمد الطريقة الأولى على تطبيق علاقة رياضية أو تقوم على نموذج بسيط جداً كما في نظرية لانغمير ونظرية BET، وتستخدم الطريقة الثانية المقارنة بين منحني الامتزاز التجريبي ومنحني امتزاز قياسي لعينات شاهدة غير مسامية منتقاة بعناية كما في طريقة دي بور (رسومات V-t) وطريقة سينغ (رسومات $V-\alpha_s$).

### 3-5: نظرية لانغمير-الامتزاز أحادي الطبقة المتموضع: Langmuir Theory

ذكرنا أنّ معالجة الامتزاز متساوي الدرجة في الجمل صلب/غاز يتطلب معرفة عدد الجزيئات اللازمة لإكمال الطبقة الأحادية على سطح الصلب، $Z_m$، ومنها يمكن حساب سعة الطبقة الأحادية، $x_m(ccSTP/g)$، ومن ثم المساحة السطحية النوعية للجسم الماز، $S\ (m^2/g)$. هناك عدة طرائق لتعيين سعة الطبقة الأحادية ولكننا سنكتفي هنا بشرح أهم نظريتين تستخدمان لهذا الغرض، وهما نظرية لانغمير للامتزاز أحادي الطبقة ونظرية BET من أجل الامتزاز متعدد الطبقات.

تقوم معالجة لانغمير على الفرضيات التالية:

-إن سطح الصلب عبارة عن صفوف أو مجموعات مرتبة من المراكز الامتزازية، وكل مركز امتزازي قادر على امتزاز جزيئة واحدة فقط.

- عندما تصـــدم جزيئة غازية مركزاً امتزازياً فارغاً فإنها ســتتكاثف عليه، وتبقى لمدة من الزمن $\tau$ (زمن الإقامة) ومن ثم ستتبخر، وهنا سيكون الامتزاز متوضعاً بصورة مثالية.
- إنّ السطح متجانس طاقياً، أي إنّ جميع المراكز الامتزازية لها القوة الامتزازية ذاتها.
- ليس هناك تأثيرات متبادلة بين الجزيئات الممتزة، أي التأثيرات الجانبية مهملة.
- هنـاك توازن ديناميكي بين الجزيئـات الممتزة والمتبخرة، أي إنّ عـدد الجزيئـات الممتزة على واحـدة المساحة خلال ثانية يساوي عدد الجزيئات المتبخرة من واحدة المساحة خلال ثانية.