كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : السابعة /نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

5-3: نظرية لانغموير-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 لانغموير للامتزاز أحادي الطبقة ونظرية BET من أجل الامتزاز متعدد الطبقات.

تقوم معالجة لانغموير على الفرضيات التالية:

1) إن سطح الصلب عبارة عن صفوف أو مجموعات مرتبة من المراكز الامتزازية، وكل مركز امتزازي قادر على امتزاز جزيئة واحدة فقط.
2) عندما تصدم جزيئة غازية مركزاً امتزازياً فارغاً فإنها ستتكاثف عليه، وتبقى لمدة من الزمن τ (زمن الإقامة) ومن ثم ستتبخر، وهنا سيكون الامتزاز متوضعاً بصورة مثالية.
3) إنّ السطح متجانس طاقياً، أي إنّ جميع المراكز الامتزازية لها القوة الامتزازية ذاتها.
4) ليس هناك تأثيرات متبادلة بين الجزيئات الممتزة، أي التأثيرات الجانبية مهملة.
5) هناك توازن ديناميكي بين الجزيئات الممتزة والمتبخرة، أي إنّ عدد الجزيئات الممتزة على واحدة المساحة خلال ثانية يساوي عدد الجزيئات المتبخرة من واحدة المساحة خلال ثانية.

بدءاً من هذه الفرضيات استطاع لانغموير استنتاج علاقته الشهيرة كما يلي: إنّ عدد الجزيئات التي تصل من الطور الغازي إلى واحدة المساحة من سطح الماز في ثانية واحدة، أي تواتر الصدم مع الجدار، يعطى وفقاً للنظرية الحركية للغازات بالعلاقة التالية:

$$Z_w = \frac{L}{(2\pi MRT)^{1/2}} P$$

حيث تمثل L عدد أفوغادرو وM الكتلة الجزيئية للغاز الممتز وT درجة حرارة الامتزاز وP الضغط التوازني. فإذا كان θ_o الكسر من السطح المعرض للجزيئات الغازية، أي الجزء العاري أو غير المشغول، فإنّ معدل التكاثف أو عدد الجزيئات التي تتكاثف على واحدة المساحة وفي ثانية يكون:

$$n_1 = \frac{L}{(2\pi MRT)^{1/2}} P a_1 \theta_o = K P a_1 \theta_o \qquad (11\text{-}3)$$

حيث تمثل a_1 معامل التكثيف، وقد أُدخل ليُبيّن أنّ هناك بعض الجزيئات الصادمة للسطح وليس كلها ستتكاثف في مركز امتزازي فارغ، وفرضه لانغموير مساوياً للواحد.

من أجل العملية المعاكسة، أي التبخير والتي تكون أصلاً مهيجة، حيث إنّ الجزيئة الممتزة تحتاج إلى طاقة من السطح قدرها E_1 حتى تستطيع التغلب على قوى التجاذب السطحية لكي تترك السطح، وبما أنّ الجزيئة الممتزة في حالة اهتزاز عمودي على السطح بتواتر قدره υ_1 ولا يمكنها التبخر إلا إذا وصلت إلى الحالة الحدية، فإنّ احتمالية تبخر الجزيئة سيكون $\exp(-E_1/RT)$، حيث تمثل E_1 طاقة الامتزاز من الطبقة الأولى، وهكذا يكون عدد الجزيئات المتبخرة من مركز امتزازي معين في ثانية واحدة هو $\upsilon_1\exp(-E_1/RT)$، وبما أنّ عدد الجزيئات في المراكز المشغولة يساوي $Z_m\theta$، حيث تمثل Z_m عدد الجزيئات الممتزة في طبقة ممتلئة تماماً أو عدد المراكز الامتزازية الكلية في واحدة المساحة، و θ الكسر المشغول من السطح، فإنّ عدد الجزيئات المتبخرة في ثانية واحدة من واحدة المساحة يساوي:

$$n_2 = Z_m\theta\, \upsilon_1\exp(-E_1/RT) \qquad (12\text{-}3)$$

وعند التوازن يكون $n_2 = n_1$، أي إنّ:

$$Kpa_1\, \theta_o = Z_m\theta\, \upsilon_1\exp(-E_1/RT) \qquad (13\text{-}3)$$

وحيث إنّ $\theta_o = 1\text{-}\theta$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$Kpa_1(1-\theta) = Z_m\theta\, \upsilon_1\exp(-E_1/RT) \qquad (14\text{-}3)$$

وبعزل θ وبعد الأخذ $a_1 = 1$ نحصل على العلاقة التالية:

$$\theta = \frac{KP}{KP + Z_m\nu_1\exp(-E_1/RT)} = \frac{BP}{1+BP} \qquad (15\text{-}3)$$

حيث يعرف B بثابت لانغموير ويساوي إلى:

$$B = \frac{K}{Z_m\nu_1\exp(-E_1/RT)} = B_o e^{E_1/RT} \qquad (16\text{-}3)$$

ولكن الكسر المغطى من السطح، θ، يساوي النسبة بين عدد الجزيئات الكلية إلى عدد الجزيئات الممتزة في الطبقة الأحادية الممتلئة تماماً، وهذه بدورها تساوي النسبة بين حجم أو كمية الغاز الممتز/حجم أو كمية الغاز الممتز في الطبقة الأحادية، أي إنّ:

$$\theta = Z/Z_m = V/V_m = x/x_m \qquad (17\text{-}3)$$

إذا أشرنا إلى الامتزاز بالنسبة إلى كتلة مقدارها 1 g من الصلب فإنّ V_m أو x_m تدعى **بسعة الطبقة الأحادية** (monolayer capacity)، وتؤول العلاقة (3-15) إلى الشكل التالي:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{BP}{1+BP} \Rightarrow x = \frac{x_m BP}{1+BP} \qquad \mathbf{(18\text{-}3)}$$

تمثل هذه العلاقة امتزاز لانغموير متساوي الدرجة أو **علاقة لانغموير الامتزازية.**

يتضح من هذه العلاقة أنه عند الضغوط المنخفضة يكون $1+BP\sim1$، وتؤول العلاقة (3-18) إلى ما يلي:

$$x \approx x_m BP \qquad (19\text{-}3)$$

وما هذه العلاقة إلا أحد أشكال **علاقة هنري** (Henry's Law)، $P = K'\theta$، والتي تمثل علاقة خطية تمر من المبدأ، أي إنّ الامتزاز يتناسب طرداً مع الضغط. أما عند الضغوط المرتفعة فإنّ $BP \sim BP + 1$ وتؤول العلاقة (3-18) إلى ما يلي:

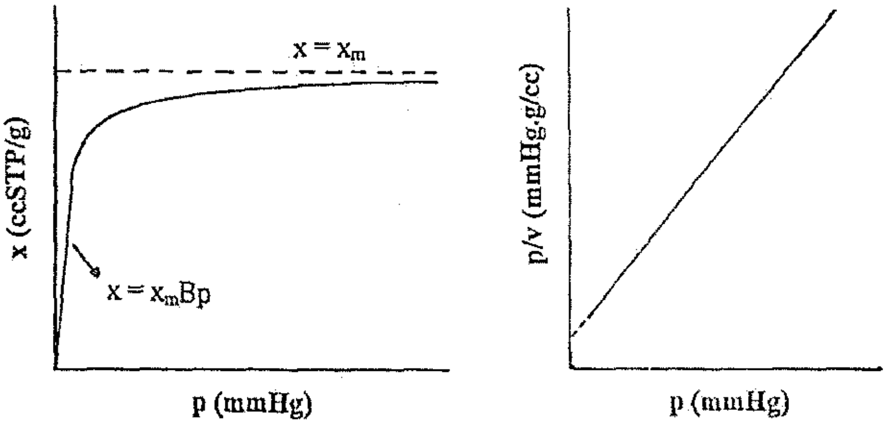
$$x \approx x_m \qquad (20\text{-}3)$$

أي إنّ الامتزاز عند الضغوط العالية يميل إلى القيمة الحدية x_m، سعة الطبقة الأحادية، ويكون منحني الامتزاز موازٍ لمحور الضغوط، كما يُبيّن الشكل (3-8)، وهكذا فإنّ علاقة لانغموير يمكن أن تمثّل مناحي الامتزاز من النوع I أو النموذج اللانغمويري.

لاختبار صحة علاقة لانغموير مع البيانات الامتزازية التجريبية تحوّل العلاقة (3-18) إلى الشكل الخطي، وذلك بقلبها وضرب الطرفين بـ P، فنحصل على ما يلي:

$$\frac{P}{x} = \frac{1}{x_m B} + \frac{P}{x_m} \qquad \textbf{(21-3)}$$

فإذا رسمنا P/x بدلالة P فإننا نحصل على خط مستقيم ميله $m=1/x_m$ وتقاطعه مع المحور هو $i = 1/Bx_m$، ومن الميل والتقاطع يمكن حساب x_m و B. أثبتت التجربة أنّ معظم البيانات الامتزازية لجمل مختلفة وخاصة في حالة الأجسام المازة الميكرومسامية والتي تبدي منحنيات امتزاز من النموذج I تتبع علاقة لانغموير بشكل مرضٍ.



الشكل (3-8) يُمثّل منحني الامتزاز اللانغمويري والرسومات الخطية لها.

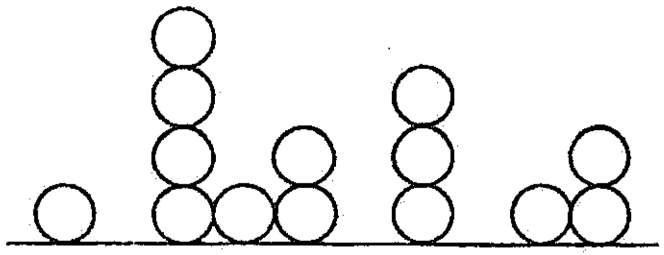
3-6: نظرية BET–الامتزاز متعدد الطبقات:

BET Theory-Multilayer Adsorption

بما أنّ الامتزاز الفيزيائي هو نتيجة لقوى فاندر فالس، وأنّ هذه القوى هي الفاعلة في تمييع الغازات، فإنّ الامتزاز يجب أن لا يتوقف عند إتمام الطبقة الأحادية وأن يستمر الامتزاز إلى غشاوة متعددة الطبقات، وفي الحقيقة فإنّ تشكل الطبقات المتعددة، والتي تكون أساساً ذات طبيعة سائلة، تكون كثيرة الشيوع. وبما أنّ نظرية الحالة السائلة معقدة وغير كاملة حتى الآن، لذا فإنّ معالجة الغشاوة السائلة في حقل قوى الماز الصلب لم تحل بعد، ولا بد عند معالجتها من إدخال بعض الافتراضات التبسيطية.

تقوم معالجة برناور (Brunauer) وايمت (Emmett) وتيلر (Teller) واختصاراً BET عام 1938 على فرضيات لانغموير، إذ وسعوا آلية لانغموير لتشمل الطبقة الثانية والطبقات الأعلى. يُعدّل

نموذج لانغموير للامتزاز كما يلي: عندما تصـــدم جزيئة غازية جزيئة ممتزة على ســـطح الصـــلب فإنها تتكثف عليها، أي إنّ الجزيئة الممتزة في طبقـة تعتبر كمركز امتزازي للطبقـة التي تليها...وهكذا، كما في الشكل (9-3). وإنّ عملية التكثيف/التبخير يمكن أن تطبق على الطبقات الأعلى. ويصبح



الشكل (9-3) يمثل نموذج BET للامتزاز متعدد الطبقات.

التوازن الديناميكي بحيث يكون عدد الجزيئات المتبخرة في ثانية من الطبقة i مســـاوياً عدد الجزيئات المتكاثفة في الثانية في الطبقة الأدنى مباشـــرة (i-1)، وهكذا يكون من أجل الطبقة الأولى وتبعاً لآلية لانغموير، العلاقة (13-3)، ما يلي:

$$Kpa_1\,\theta_o = Z_m\theta_1\,\upsilon_1 \exp(-E_1/RT) \qquad (22\text{-}3)$$

ويكون من أجل الطبقة الثانية ما يلي:

$$Kpa_2\,\theta_1 = Z_m\theta_2\,\upsilon_2 \exp(-E_2/RT) \qquad (23\text{-}3)$$

ومن أجل الطبقة i يكون:

$$Kpa_i\,\theta_{i-1} = Z_m\theta_i\,\upsilon_i \exp(-E_i/RT) \qquad (24\text{-}3)$$

ويكون عدد الجزيئات الممتزة على واحدة المساحة من الماز مساوياً ما يلي:

$$Z = Z_m(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \cdots + i\theta_i) \qquad (25\text{-}3)$$

ويكون عدد الجزيئات الممتزة من أجل 1 g صلب مساوياً ZS ومن ثم فإنّ:

$$\frac{Z}{Z_m} = \frac{ZS}{Z_m S} = \frac{V}{V_m} = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \cdots + i\theta_i \qquad (26\text{-}3)$$

يجب التأكيد على أنّ θ_1 وθ_2 وθ_3...الخ لا تكون تابعة للضـــغط فقط وإنما أيضـــاً إلى تواترات الاهتزاز υ_1 وυ_2 وυ_3...الخ وحرارات الامتزاز E_1 وE_2 وE_3 ...الخ ومعـاملات التكثيف a_1 وa_2 وa_3 ...الخ، ومن ثم لا يمكن إجراء الجمع للطرف الأيمن للعلاقة (26-3) إلا بفرض بعض التبســيطات التي توضح العلاقة بين υ وa وE. ولهذا الغرض فرضوا الفرضيات التبسيطية التالية:

أ- إنّ حرارات الامتزاز في جميع الطبقات فيما عدا في الطبقة الأولى تكون متســاوية وتسـاوي إلى حرارة تكثيف المادة الممتزة، L_c أوΔH_c، أي إنّ:

$$E_2 = E_3 = \cdots = E_i = L_c$$

ب- تكون ثوابت التبخير/التكثيف في كافة الطبقات عدا الطبقة الأولى متماثلة، أي:

$$\upsilon_2/a_2 = \upsilon_3/a_3 = \cdots = \upsilon_i/a_i$$

ج- عندما يســاوي الضــغط إلى الضــغط الإشـباعي لبخار المادة الممتزة عند درجة حرارة الامتزاز $P=P_o$، فإنّ بخار المادة الممتزة ســيتكاثف كالســوائل العادية في الغشــاوة الممتزة، ومن ثم فإنّ عدد الطبقات الممتزة سيكون غير محدود على السطح.

يمكن بدءاً من هذه الافتراضات حساب المجموع في الطرف الأيمن للعلاقة (3-26) كما يلي: من العلاقة (3-22) نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$\frac{\theta_1}{\theta_o}=\frac{Ka_1P}{Z_m\nu_1}e^{E_1/RT}=\alpha \Rightarrow \theta_1=\alpha\theta_o \qquad (27\text{-}3)$$

ويمكن من العلاقة (3-23) أن نكتب ما يلي:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1}=\frac{Ka_2P}{Z_m\nu_2}e^{L_c/RT}=\beta \Rightarrow \theta_2=\beta\theta_1=\alpha\beta\theta_o \qquad (28\text{-}3)$$

وهكذا يكون لدينا:

$$\theta_i=\alpha\beta^{i-1}\,\theta_o \qquad (29\text{-}3)$$

وبفرض أنّ $C=\alpha/\beta$ فإنه ينتج مباشرة أنّ:

$$\theta_i=C\beta^i\theta_o \qquad (30\text{-}3)$$

نجد من العلاقتين (3-27) و(3-28) أنّ الثابت C والذي يعرف بثابت BET يعطى بالعلاقة التالية:

$$C=\frac{a_1\nu_2}{a_2\nu_1}e^{(E_1-L_c)/RT} \qquad (31\text{-}3)$$

وبتعويض العلاقة (3-30) في العلاقة (3-26) نحصل على ما يلي:

$$\frac{V}{V_m}=\frac{Z}{Z_m}=C\theta_o(\beta+2\beta^2+\cdots+i\beta^i)=C\theta_o\sum_i^{\infty}(i\beta^i) \qquad (32\text{-}3)$$

وحيث إنّ $i\beta^i=\beta\, d(\beta^i)/d\beta$ فإنّه ينتج مباشرة أنّ:

$$\sum_i^{\infty}i\beta^i=\beta\frac{d}{\beta}[\sum_i^{\infty}(\beta^i)]=\frac{\beta}{(1-\beta)^2} \qquad (33\text{-}3)$$

حيث إنّ المجموع ضمن القوسين المتوسطين ما هو إلا سلسلة هندسية لانهائية قيمتها تساوي $\beta/(1-\beta)$، وبالتعويض في العلاقة (3-32) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{V}{V_m}=C\theta_o\frac{\beta}{(1-\beta)^2} \qquad (34\text{-}3)$$

ولكن الجزء العاري من السطح يساوي بعد الأخذ بالعلاقة (3-30) إلى:

$$\theta_o=1-(\theta_1+\theta_2+\cdots+\theta_i)=1-\sum_i^{\infty}\theta_i=1-C\theta_o[\beta/(1-\beta)$$

وبعزل θ_o نحصل على ما يلي:

$$\theta_o=\frac{1}{1+C\beta/(1-\beta)} \qquad (35\text{-}3)$$

وبالتعويض في العلاقة (3-34) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{V}{V_m}=\frac{C\beta}{(1-\beta)^2[1+C\beta/(1-\beta)}=\frac{C\beta}{(1-\beta)(1-\beta+C\beta)} \qquad (36\text{-}3)$$

وبالأخذ بالفرضية (ج) أي إنّه عندما $P=P_o$ فإنّ البخار سيتكثف كأنه سائل، أي إنّ $V/V_m=Z/Z_m=\infty$ ومن ثم فإنّ $\beta=1$ ومنه نحصل على ما يلي:

$$\beta=P/P_o \qquad (37\text{-}3)$$

وبالتعويض في العلاقة (3-36) ينتج لدينا:

$$\frac{V}{V_m}=\frac{x}{x_m}=\frac{C(P/P_o)}{(1-P/P_o)[1+(C-1)P/P_o]} \qquad \textbf{(38-3)}$$

تمثل هذه العلاقة **علاقة BET الامتزازية.**

لاختبار علاقة BET على البيانات الامتزازية التجريبية، تُحوّل إلى الشكل الخطي التالي:

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)}=\frac{P}{V(P_o-P)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\frac{P}{P_o} \qquad \textbf{(39-3)}$$

تُوضح هذه العلاقة أنّه عند رسم $P/V(P_o-P)$ بدلالة P/P_o سينتج خط مستقيم ميله يساوي $m = (C-1)/CV_m$ وتقاطعه $i = 1/CV_m$، ومنهما يحسب كل من V_m وC. وُجد تجريبياً أنّ علاقة BET تنطبق على البيانات الامتزازية لمنحنيات الامتزاز من النوع II وIII. أي من أجل الأجسام المازة غير المسامية، وخاصة في المجال **$0.04 \leq P/P_o \leq 0.35$**. كما أنها تنطبق، كما سنرى لاحقاً، على الأجسام الصلبة ذات المسام الانتقالية.

يتعلق الثابت C بحرارة الامتزاز، وذلك كما يتضح من العلاقة (3-31)، أي:

$$C = (a_1\upsilon_2/a_2\upsilon_1)\exp[(E_1-L_c)/RT] \qquad (31\text{-}3)$$

تمثل (E_1-L_c) حرارة الامتزاز الصافية، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$(E_1-L_c) = RT\ln C - RT\ln(a_1\upsilon_2/a_2\upsilon_1) \qquad (40\text{-}3)$$

وجد كيمبال (Kemball) وشرايبنر (Schriener) أنّ قيمة العامل $a_1\upsilon_2/a_2\upsilon_1$ تقع في المجال $10\text{-}10^{-5}$ معتمدة على الجملة المدروسة. وعلى كلٍ فإنّ a_i وυ_i وحتى نسبها لا يمكن تقديرها من خواص الماز والممتز. ولهذا يستخدم الشكل المبسط كثيراً، باعتبار أنّ $a_1 = a_2$ و$\upsilon_2 = \upsilon_1$، لحساب حرارة الامتزاز الصافية، حيث تؤول العلاقة(3-40) إلى الشكل المبسط التالي:

$$E_1-L_c = RT\ln C \qquad (41\text{-}3)$$

لا تخلو أيّة نظرية من العيوب وذلك لاعتمادها على فرضيات مبسطة، ومن أهم **عيوب نظرية BET** نذكر ما يلي:

1- إنّ افتراض أنّ السطح متجانس طاقياً، أي جميع المراكز الامتزازية متكافئة، غير واقعي لأنّ معظم الأجسام الصلبة غير متماثلة من الوجهة الطاقية، وهي تحوي على عيوب متعددة، حتى وإنّ فشل علاقة BET عند تطبيقها على البيانات التجريبية عند الضغوط المنخفضة $P/P_o<0.04$ يعود إلى عدم تجانس السطح.

2- إهمال التأثير المتبادل الجانبي (الأفقي) بين الجزيئات الممتزة والأخذ فقط بالتأثيرات العمودية، أيضاً يؤدي إلى الشك في التطبيق وخاصةً عند الضغوط المتوسطة والعالية عندما تكون الجزيئات الممتزة قريبة من بعضها بعضاً.

3- إنّ إهمال التأثيرات الجانبية يتعارض مع اعتبار أنّ حرارة الامتزاز في الطبقة الثانية والطبقات الأعلى متساوية ومساويةً إلى حرارة التكثيف L_c، وذلك لأنّه في عمق السائل تحاط كل جزيئة بإثني عشرة جزيئة مباشرة وسطياً، بينما في الطبقة الممتزة كما فرض BET هناك جزيئتان مجاورتان

عموديتان فقط إحداهما في الأعلى والثانية في الأسفل. وهكذا نجد أنّه تبعاً للنموذج والافتراضات التي قامت عليها نظرية BET فإنّ حرارة الامتزاز لن تتعدى في أفضل الأحوال نصف حرارة التكثيف للمادة الممتزة.

4- إنّ افتراض كون جميع الجزيئات بعد الطبقة الأولى متماثلة يدعو للتساؤل؟ فمن المتوقع أن يتناقص مجال قوى الامتزاز بسرعة بازدياد المسافة عن السطح.

5- اعتبار أنّه عند الضغط الاشباعي سيكون عدد الطبقات الممتزة غير محدودٍ غير واقعي وخاصة من أجل الأجسام الصلبة المسامية حيث أثبتت التجارب في الكثير من الأمثلة أنّ عدد الطبقات الممتزة يكون محدوداً حتى ولو تعرّض الصلب إلى بخارٍ مشبع، ولهذا تُعدّل في بعض الحالات علاقة BET لتأخذ الشكل التالي:

$$\frac{V}{V_m}=\frac{CP/P_o}{1-P/P_o}\frac{1-(n+1)(P/P_o)^n+n(P/P_o)^{n+1}}{1+(C-1)(P/P_o)-C(P/P_o)^{n+1}} \quad (38b\text{-}3)$$

تستنتج هذه العلاقة بإجراء الجمع في العلاقة (3-32) إلى n وليس إلى ∞. وتعتبر هذه العلاقة عامة، حيث تؤول إلى علاقة BET بوضع $n=\infty$ وإلى علاقة لانغموير عندما $n = 1$.

7-3: حساب المساحة السطحية النوعية من سعة الطبقة الأحادية:

Calculation of specific surface area from monolayer capacity

تُحدّد سعة الطبقة الأحادية عدد المولات الممتزة على واحدة الكتلة للماز n^s(mol/g)، وذلك كما يلي: إذا حسبت V_m بواحدة ccSTP/g فإنّ عدد المولات الممتزة من أجل 1 g صلب تساوي n^s $=V_m/22414$، حيث تمثل 22414cc الحجم المولي لأي غاز عند الشروط النظامية، أما إذا حسبت x_m بواحدة g/g فإنّ $n^s = x_m/M$ حيث تمثل M الكتلة الجزيئة للغاز الممتز. ويكون عدد الجزيئات الممتزة على 1 g صلب هي n^sL، حيث تمثل L عدد افوغادرو، وباعتبار سطح مقطع الجزيئة الممتزة هو A_m فإنّ:

$$S = n^sL\,A_m \quad (42\text{-}3)$$

تقدر S بواحدة m²/g و A_m بواحدة Å^2 ($1\text{Å}^2=10^{-16}cm^2$) وبالتالي تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$S\,(m^2/g) = (x_m/M)L\,A_m.10^{-20} \quad (43\text{-}3)$$

$$S\,(m^2/g) = (V_m/22414)L\,A_m.10^{-20} \quad (44\text{-}3)$$

تحسب A_m للغازات والأبخرة من العلاقة التالية:

$$\mathbf{A_m\,(\text{Å}^2) = f\,(M/\rho L)^{2/3}.10^{16}} \quad \mathbf{(45\text{-}3)}$$

حيث يمثل f عامل التحزيم ويساوي 1.09 من أجل 12 جزيئة مجاورة في عمق السائل وست جزيئات في المستوي، و ρ كثافة المادة الممتزة بشكلها السائل. عند استخدام النتروجين مادة ممتزة عند الدرجة 77K فإنّ $\rho = 0.808$ g/cm³، ومن ثم يكون سطح مقطع جزيئة النتروجين وفقاً للعلاقة (3-45) هو:

$$A_m= 1.091(28.014/0.808x6.0225x10^{23})^{2/3}x10^{16} = 16.27\ \text{Å}^2$$

وهي القيمة المعترف فيها في المراجع.

6) إذا قدرت سـعة الطبقة الأحادية بواحدة ccSTP/g فإنّ العلاقة (3-44) تؤول من أجل امتزاز النتروجين إلى الشكل التالي:

$$S\,(m^2/g) = 4.37V_m\,(ccSTP/g) \qquad (46\text{-}3)$$

7) إذا قدرت سعة الطبقة الأحادية بواحدة g/g فإنّ العلاقة (3-43) تؤول من أجل امتزاز النتروجين إلى الشكل التالي:

$$S\,(m^2/g) = 3.498\,x_m\,(g/g) \qquad (47\text{-}3)$$

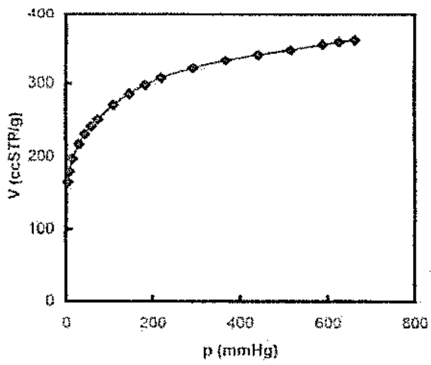
مثال 1: عند إجراء امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على الفحم الفعال بالطريقة الحجمية حصل على البيانات الامتزازية المبينة في الجدول التالي.

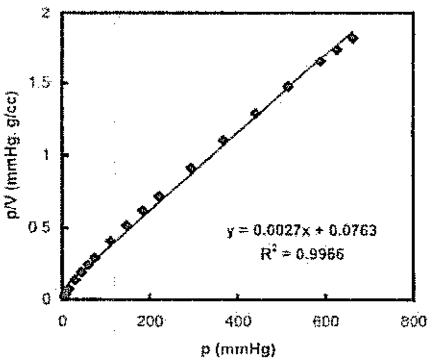
P (mmHg)	V (ccSTP/g)	P/V (Torr.g/cc)	P (mmHg)	V (ccSTP/g)	P/V (Torr.g/cc)
3.72	164.726	0.02258	183.85	297.920	0.61711
7.40	179.502	0.04123	220.61	307.530	0.70736
14.77	196.605	0.07513	294.05	321.601	0.91433
29.49	216.460	0.13624	367.58	332.797	1.10452
44.17	230.453	0.19167	441.04	340.914	1.29370
58.90	241.713	0.24368	514.48	348.080	1.47805
73.63	251.349	0.29294	587.95	356.385	1.64976
110.39	270.855	0.40756	625.17	359.895	1.73709
147.13	285.888	0.51464	661.46	363.263	1.82088

والمطلوب: ارسم منحني الامتزاز متساوي الدرجة وطبق علاقة لانغموير الخطية لحساب V_m و B والمساحة السطحية النوعية.

الحل: يُبيّن الشكل منحني امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على الفحم الفعال، ويلاحظ أنه من النموذج I. نحسب P/V ونسجلها في الأعمدة 3 و 6 من الجدول السابق ثم نطبق علاقة لانغموير الخطية، العلاقة (3-21)، التالية:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m B} + \frac{P}{V_m}$$





نجد من الرسم الخطي أنّ الميل يساوي 0.0027 والتقاطع يساوي 0.0763 وبالتالي يكون لدينا:

$$m = 1/V_m \;\rightarrow\; V_m = 1/m = 1/0.0027 = 370.37\ ccSTP/g$$

$$i = 1/BV_m = m/B \rightarrow B = m/i = 0.0027/0.0763 = 0.035\ Torr^{-1}$$

لحساب السطح النوعي نطبق العلاقة (3-46) التالية:

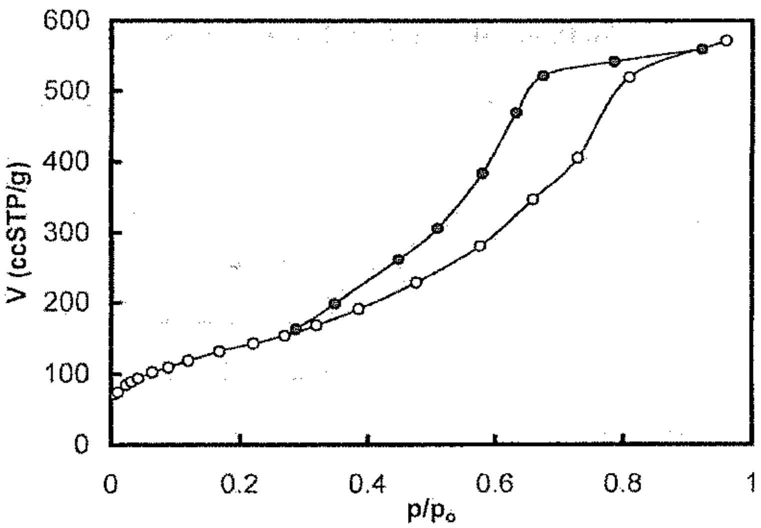
$$S = 4.37\ V_m = 4.37 x 370.37 = 1618.5\ m^2/g$$

مثال 2: أنجز امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على هلام السيليكا فوجدت النتائج التالية:

P/P_o	V (ccSTP/g)	P/P_o	V (ccSTP/g)	P/P_o	V (ccSTP/g)
0.0065	71.13	0.2699	153.18	Desorption	
0.0104	73.84	0.3192	168.36	0.9220	559.42
0.0234	84.43	0.3850	190.87	0.7850	541.91
0.0312	88.85	0.4754	226.97	0.6740	521.76
0.0416	93.75	0.5754	280.33	0.6316	468.41
0.0637	102.52	0.6590	346.99	0.5795	383.80
0.0884	109.26	0.7288	405.51	0.5096	305.79
0.1196	118.58	0.8083	519.63	0.4480	260.79
0.1677	131.18	0.9590	571.70	0.3480	198.35
0.2210	142.40			0.2877	162.51

ارسم منحني الامتزاز وبيّن نوعه، ثم أحسب V_m و C_{BET} و S_{BET}.

الحل:

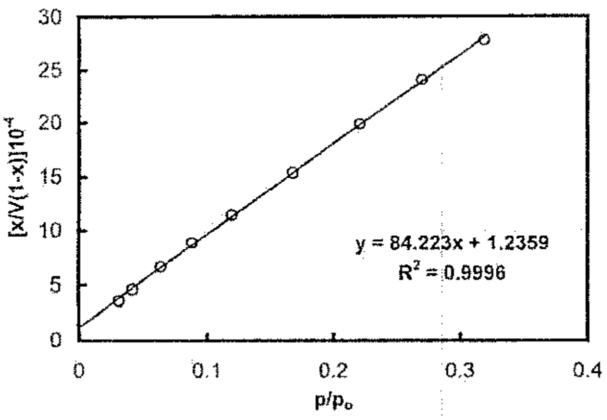


يُبيّن الشكل السابق منحني الامتزاز متساوي الدرجة للعينة المدروسة ويلاحظ أنّه من النموذج IV المميّز للأجسام الميزو مسامية. ولحساب V_m و C_{BET} و S_{BET} نطبق علاقة BET الخطية التالية:

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)} = \frac{P}{V(P_o-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_o} \qquad \textbf{(39-3)}$$

لهذا يجب حساب الحد $(P/P_o)/V(1-P/P_o)$ من البيانات الامتزازية في مجال الضغط النسبي $0.0312<P/P_o<0.3192$، والموضحة في الجدول التالي:

P/P_o	$[(P/P_o)/V(1-P/P_o)]10^4$	P/P_o	$[(P/P_o)/V(1-P/P_o)]10^4$
0.0312	3.6246	0.1677	15.3598
0.0416	4.6299	0.2210	19.9225
0.0637	6.6361	0.2699	24.1334
0.0884	8.8875	0.3192	27.8487
0.1196	11.4562		



ومنهما نحصل على ما يلي: $m = (C-1)/V_mC$; $i = 1/V_m$

$C_{BET} = (m/i) + 1$ و $V_m = 1/(m + i)$ (48-3)

وبالتعويض ينتج لدينا:

$V_m = 10^4/(84.215+1.238) = 117.0234$ ccSTP/g
$C_{BET} = (84.215/1.238) + 1 = 69$
$S_{BET} = 4.37xV_m = 4.37x117.0234 = 511.39\ m^2/g$

3-8: طرائق المناحي القياسية: Methods of Standard Isotherms

وجدنا أنّ الامتزاز الفيزيائي معقد وحافل بالتداخلات، وبيّنا أنّ علاقة لانغموير لا تفسر إلا نوعاً واحداً من مناحي الامتزاز، النوع I، كما أنّ علاقة BET الخطية لا تنطبق إلا على مجال محدود من الضغط النسبي. لذلك قامت محاولات عديدة لتحليل منحنيات الامتزاز الفيزيائي وذلك بالاعتماد على نتائج الامتزاز القياسية المأخوذة لمواد غير مسامية واتخاذها مواد مرجعية، ومن ثم مقارنة البيانات الامتزازية للمواد قيد الدراسة مع المواد المرجعية، وبحيث توضح آليات الامتزاز الفيزيائي الثلاث: تغطية أحادية الطبقة/متعددة الطبقات والتكاثف الشعري وملء المسام الدقيقة، مما يؤدي إلى تفسير مقنع لتحليل البيانات الامتزازية ومن ثم الوصول إلى قيم صحيحة لمساحة السطح الكلية ومساحة السطح الخارجي وكذلك مساحة المسام الدقيقة وحجمها.

اعتمدت بعض المناقشات على أن يكون الثابت C_{BET} للعينات المدروسة مقارباً للثابت C_{BET} للمنحني المرجعي، كما في طريقة رسومات- t الذي أوجدها دي بور ورفاقه (1964) ورسومات- n للكلاوكس (Lecloux, 1979)، واعتمدت مناقشات أخرى، وهي الآن الأكثر قبولاً، ضرورة أن يكون هناك تشابه كيميائي بين المادة المرجعية والمادة المطلوب دراستها،كما في طريقة رسومات-α_s لسينغ (Sing, 1987). فمثلاً يؤخذ منحني امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على سطح السيليكا غير المسامية كمرجع لتحليل منحنيات امتزاز النتروجين على أنواع السيليكا والسيليكات المختلفة، وعلى سطح الألومينا غير المسامية من أجل أنواع الألومينا والمواد المماثلة، وعلى الفحم غير المسامي من أجل المواد الكربونية والفحوم الفعّالة الأخرى.

تمتاز هذه الطرائق ليس فقط لتحديد المساحة السطحية النوعية وإنما لكشف المسامية ونوعها، وتحديد السطح الخارجي وحجم المسام الدقيقة كما سنجد لاحقاً. وسنكتفي هنا بطريقتي رسومات– t ورسومات – α_s لأنها الأكثر شهرةً واستخداماً لتحليل البيانات الامتزازية.

1-8-3:طريقة رسومات– t: The t-plots Method

تقوم هذه الطريقة أساساً على نظرية أو فرضية المنحني القياسي لامتزاز النتروجين عند الدرجة 77K. فلقد وجد عدة باحثين مثل شـول (Shull, 1948) وبيرس (Pierce) وغيرهما من أجل مناحي امتزاز النتروجين (77K) على عدد من الأجسام الصلبة غير المسامية وعندما لا يظهر تكاثف شعري بأنه عند رسم النسبة V/V_m بدلالة الضغط النسبي P/P_o (أو x) ينتج تقريباً منحن واحد يدعى بالمنحني القياسي (standard isotherm)، وبمساعدة هذا التابع يمكن حساب سماكة الطبقة الممتزة كتابع للضغط النسبي إذا عُرفت السماكة عند نقطة ما من منحني الامتزاز. فرض شول أنّ السماكة عند الطبقة الأحادية، أي عندما $V/V_m=1$، تكون مساوية إلى قطر جزيئة النتروجين، ولقد فرض شول أنّ الجزيئات عبارة عن كرات متراصة وحسب قطر جزيئة النتروجين اعتماداً على نموذج BET للامتزاز، أي إنّ الطبقات المتتابعة في الامتزاز متعدد الطبقات ترتّص بحيث تكون الجزيئة في الطبقات التالية تتوضع فوق الجزيئة الموجودة في الطبقة الأدنى، وكانت 4.3Å. بيّن ليبنز ودي بور ورفاقهما (Lippens & deBoer et al, 1964) أنّ هذا التراص لا يوافق النموذج المتراص والذي يستخدم لحساب قطر جزيئة النتروجين في سائل النتروجين.

فرض دي بور ورفاقه لحساب t أنّ كثافة النتروجين في الطبقات الممتزة تكون كما هي الحال في سائل النتروجين العادي والبالغة $0.808\ g/cm^3$، وقدّروا ما يسمى بالسماكة الإحصائية (statistical thickness) والتي تُعرّف بالعلاقة التالية:

$$t\,(Å) = 10^4 x/S = 10^4 M V_{sp} V_a / 22414S \qquad (49\text{-}3)$$

حيث تُمثل t السماكة الإحصائية للطبقة الممتزة (Å)، و x الحجم الممتز بشكله السائل ml، و S المساحة السطحية النوعية للماز (m^2/g) تبعاً لطريقة BET و M الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة و V_{sp} الحجم النوعي للمادة الممتزة (ml/g) و V_a الحجم الممتز بواحدة ccSTP/g، ومن أجل النتروجين كمادة ممتزة حصلوا على القيمة التالية:

$$\mathbf{t\,(Å) = 15.47\, V_a/S} \qquad \mathbf{(50\text{-}3)}$$

وباستخدام الطريقة التي اتبعها BET لحساب S، أي $S_{BET} = 4.37V_m$، حيث $A_m=16.27Å^2$، وتعويضها في العلاقة السابقة نحصل على ما يلي:

$$t\,(Å) = 3.54\, V_a/V_m \qquad (51\text{-}3)$$

نجد جلياً من هذه العلاقة أنّه عندما $V_a=V_m$ يكون $t = 3.54Å$، وهذه القيمة تختلف كثيراً عن القيمة التي حصل عليها شول، أي 4.3Å.

حسب دي بور قيم t من أجل عدة منحنيات امتزاز على عينات مختلفة منتقاة بدقة مثل $Al(OH)_3$ و Al_2O_3 و TiO_2 و $BaSO_4$ و ZrO_2 و MgO و SiO_2 (ايروسيل aerosil) وأنواع من الفحم

الأســود المغرفت و Ni– أنتي فورايت وذلك تبعاً للعلاقة (3-51)، فوجد أنّ منحنيات t بدلالة P/P_0 من أجــــــــل TiO_2 و$BaSO_4$ وZrO_2 وMgO و Ni – أنتي فورايت تكون متماثلة تماماً ومماثلة للمنحني المقيس من أجل $Al(OH)_3$ وAl_2O_3 حتى الضــغط النســبي 0.75، وبعدها يحدث انحراف نتيجة حدوث التكاثف الشــعري. وأكثر من ذلك، وجد أنّه ليس هناك تأثير كبير لطبيعة السطح على سماكة الطبقة الممتزة بالرغم من توقع ذلك وخاصة لأنّ هناك بنى مختلفة. أما من أجل الســـيليكا فوجد انحرافاً في قيم t عندما $P/P_0>0.15$، وعزى ذلك إلى وجود مسامية واضحة في السيليكا.

وهكذا وجد دي بور ورفاقه أنّ سماكة الطبقة الممتزة من N_2 والمحسوبة من العلاقة (3-51) تكون مســتقلة تقريباً عن طبيعة الماز غير المســامي، لذلك اســتنتجوا أنّه في حالة غياب التكاثف الشــعري فإنّ تغيرات ســماكة الطبقة الممتزة مع P/P_0 تعطي منحنيا واحداً يســـمى **منحني – t العام** (Universal t-curve)، ويُبيّن الجدول (1–3) قيم t بدلالة الضــغط النســبي والمحســوبة من العلاقة (3-51). وضــعت منحنيات قياسية أخرى تبعاً لقيم C_{BET} والموضحة في الجدول (1–3).

الجدول (1–3) يُبيّن قيم t بدلالة P/P_0 عند قيم مختلفة للثابت C_{BET}.

P/p_0	20-30 ميخائيل	60-90 دي بور	110 سينغ	C>150 كرانستون
0.060	2.20	3.35	2.90	3.60
0.080	2.50	3.51	3.40	3.85
0.100	2.74	3.68	3.68	4.10
0.150	3.19	4.03	4.00	4.55
0.200	3.54	4.36	4.32	4.90
0.250	3.89	4.70	4.60	5.25
0.300	4.25	5.01	4.85	5.65
0.350	4.60	5.34	5.13	6.00
0.400	5.04	5.71	5.42	6.35
0.450	5.49	6.10	5.66	6.72
0.500	6.02	6.50	5.95	7.05
0.550	6.15	6.90	6.23	7.43
0.600	6.37	7.36	6.38	7.75
0.650	6.90	7.90	6.47	8.31
0.700	7.43	8.57	7.47	8.60
0.750	7.97	9.40	7.97	9.50
0.800	8.67	10.57	8.78	10.30
0.850	9.84	12.25	9.77	11.50
0.900	12.74	14.94	12.46	12.70
0.950	21.54	18.70	20.00	14.50

بيّن دي بور ورفاقه أنّ منحني – t العام لامتزاز النتروجين (77K) متعدد الطبقات في مجال الضــغط النسبي 0.75≥ يُوصف بشكل مرضٍ جداً بعلاقة **هاركينز – جورا** التالية:

$$t = [13.99/(0.034- \log P/P_0)] \quad (52\text{-}3)$$

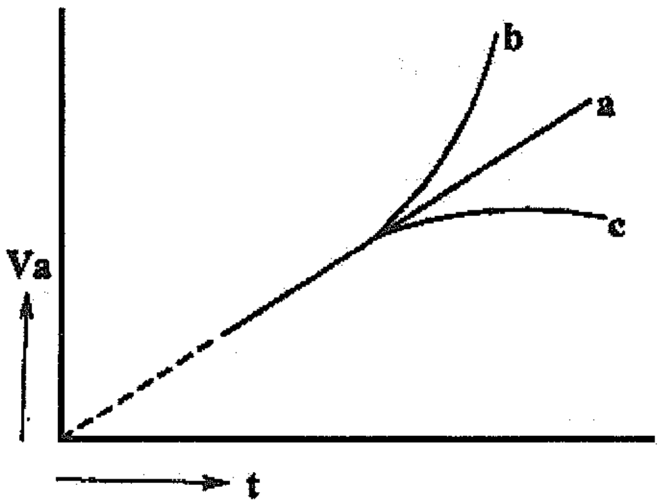
عمليــاً تُحوّل قيم V وبواحــدة ccSTP/g والتــابعــة لـ P/P_0 وبمســـــاعــدة الجــدول (1–3) كتــابع لـ t. عند رســم V بدلالة t لجســم ماز مجهول فإنه يمكن الحصــول على خط مســتقيم يمر من المبدأ إذا كان

الامتزاز متعدد الطبقات غير معاق، كما في الشكل (10–3)، ومن ميل هذا الخط يمكن حساب المساحة السطحية النوعية S_t، إذ نلاحظ من العلاقة (3-50) أنّ:

$$S_t\ (m^2/g) = 15.47\ dV/dt \qquad (53\text{-}3)$$

أي نضرب الميل dV/dt مباشرة بالثابت 15.47 فنحصل على S_t بواحدة m^2/g.

لا تساوي قيم S_t دوماً قيم S_{BET} وذلك لأنّه في طريقة BET تتأثر قيمة S_{BET} بقيمة الثابت C_{BET}، بينما في طريقة دي بور ورفاقه فإنّ قيم t حُسبت بأخذ متوسط قيم C_{BET}، وهذا لا يُؤثر على قيم S_t فحسب وإنّما عند الضغوط المنخفضة عندما يكون تأثير الثابت C_{BET} كبيراً على شكل المنحني ربما يحدث انحراف في مرور الخط المستقيم من المبدأ.



الشكل (10–3) يُبيّن الانحرافات عن الخطية في رسومات V-t .

وُجد في كثير من الحالات أنّ الجزء الأول من رسم V بدلالة t يكون خطاً مستقيماً يمر من المبدأ ومنه تحسب S_t كما ذكرنا، إلا أنّه عند الضغوط النسبية المرتفعة، أي عند قيم t العالية، يمكن أن يحدث انحراف عن الخطية، وهنا نميز الحالات الثلاث التالية:

أ– ليس هناك انحراف عن الخط المستقيم المار من المبدأ: يكون السطح في هذه الحالة متقبلاً بحرية حتى الضغوط العالية، ويكون تشكّل الطبقات المتعددة ممكناً على جميع أجزاء السطح دون إعاقة، ويكون فرع الامتزاز له شكل منحني – t بالكامل، أي رسم V-t يكون مستقيماً. توافق هذه الحالة الأجسام الصلبة غير المسامية التي لا تبدي أي انحراف عن الخطية في رسومات V-t حتى القيم العالية لـ t، كما في المنحني a من الشكل (10–3).

ب– عند ضغط نسبي معيّن يحدث انحراف للمنحني نحو الأعلى، كما في المنحني b من الشكل (10–3)، عند هذا الضغط النسبي (بداية الانحراف) يحدث التكاثف الشعري في المسام ذات الأشكال المعينة والأبعاد المعينة، وستكون الكمية الممتزة التي يأخذها الماز أكبر من الكمية الموافقة للامتزاز المتعدد الطبقات، ويقع فرع الامتزاز في هذه الحالة فوق المنحني – t، ويزداد ميل

المنحني. توافق هذه الحالة الأجسام الصلبة ذات المسام الانتقالية (ميزو) والمتميزة بالتكاثف الشعري.

ج- ينحرف المنحني عند ضغط نسبي معين نحو الأسفل، كما في المنحني c من الشكل السابق، ويحدث هذا نتيجة الامتلاء المفاجئ للمسام الدقيقة والذي يحدث عادةً عند الضغوط النسبية المنخفضة، $P/P_0<0.2$، وبالتالي فإنّ السطح لا يتقبل الامتزاز بشكل كبير إلا في سطحه الخارجي، وتلاحظ هذه الانحرافات عموماً في الأجسام الصلبة دقيقة المسام وكذلك في بعض الحالات عندما تكون المسام بشكل شق طولي أو مستطيل حيث يحدث في هذه الحالات تكاثف شعري إلا أنه عند لحظة معينة تمتلئ المسام تماماً بالمادة الممتزة على جانبي جدران المسام. هذا وإنّ الميل الصغير عندما $t>10$ يوافق إلى المساحة الخارجية، والتي تكون عموماً صغيرة.

2-8-3: طريقة رسومات α_s- The α_s -plots method

اعتبرت طريقة دي بور ورفاقه طريقة سهلة ومباشرة لتفسير منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة لغاز النتروجين، إلا أنّها لا تخلو من بعض العيوب التي ناقشها ولخصها سينغ ورفاقه (Sing et al, 1968-1970) كما يلي:

- تقوم طريقة رسومات V-t على ما يسمى بالمنحني t - والذي لا ينطبق على جميع السطوح.
- إنّ طريقة دي بور غير مستقلة عن طريقة BET حيث تعتمد على V_m وC_{BET}.
- لا يمكن توسيعها وتطبيقها على منحنيات الامتزاز عندما تكون قيم الثابت C_{BET} صغيرة.

لتفادي هذه الصعوبات عدّل سينغ طريقة V-t كما يلي: يُحوّل الامتزاز متساوي الدرجة على جسم صلب غير مسامي منتقى بعناية (أي الجسم الشاهد أو المرجع) إلى ما يسمى **بالمنحني الامتزازي القياسي المختزل** (reduced standard isotherm)، وذلك برسم $(V/V_x)_s$ أو α_s بدلالة P/P_0، حيث تمثل V_x الحجم الممتز عند ضغط نسبي معين ومنتقى $(P/P_0)_x$، وهكذا فإنّ المنحني القياسي المختزل للعينة المرجعية غير المسامية يمكن الوصول إليه بطريقة تجريبية وليس عن طريق V_m. هذا وإنّ قيمة $(P/P_0)_x$ لا تكون مختارة بشكل اعتباطي، فلقد وجد سينغ من أجل عدد من الأبخرة والغازات ومنها النتروجين بأنّ وضع α_s $= (V/V_x)_s = 1$ عند الضغط النسبي 0.4 يبدو منطقياً وذلك لأنّ التغطية وحيدة الطبقة وامتلاء المسام الدقيقة يحدثان عند ضغوط نسبية أقل من 0.4، بينما يحدث التكاثف الشعري عموماً عند $P/P_0>0.4$.

قاس سينغ ورفاقه مناحي امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على هلام السيليكا وعلى هلام الألومينا ووضعوا قيم α_s بدلالة P/P_0، كما في الجدول (2-3). كما قام كاروت ورفاقه (Carrot et al, 1987) بإيجاد المنحني القياسي المختزل لنوعين من الفحوم غير المغرفته والموضحة في العمود الثالث من الجدول (2-3)، كما حضر سيليس بيرز ومارتين مارتينيز (Selles-Perez and Martin-Martinez, 1991) فحماً غير مسامي ومحضر من نوى الزيتون بتنشيطه بغاز الفحم حتى نسبة حرق 6% وذلك عند الدرجة 2037K في جو من الآرغون، واستنتجا منحنياً مختزلاً قياسياً هو الأكثر استخداماً لتحليل بيانات امتزاز النتروجين على مختلف أنواع الفحوم والفحوم الفعالة، والموضحة في الجدول (2-3).

تُعيّن المساحة السطحية النوعية تبعاً لطريقة α_s -V، أي S^{α}، برسم الحجم الممتز V بواحدة

بدلالة قيم α_s عند الضغوط النسبية الموافقة ويُحدّد الخط المستقيم المار من المبدأ، ويضرب الميل ccSTP/g $dV/d\alpha_s$ بالثابت المناسب والمحدد بالعلاقات التالية:

$S^{\alpha}(m^2/g) = 2.89\ dV/d\alpha_s$ من أجل السيليكا

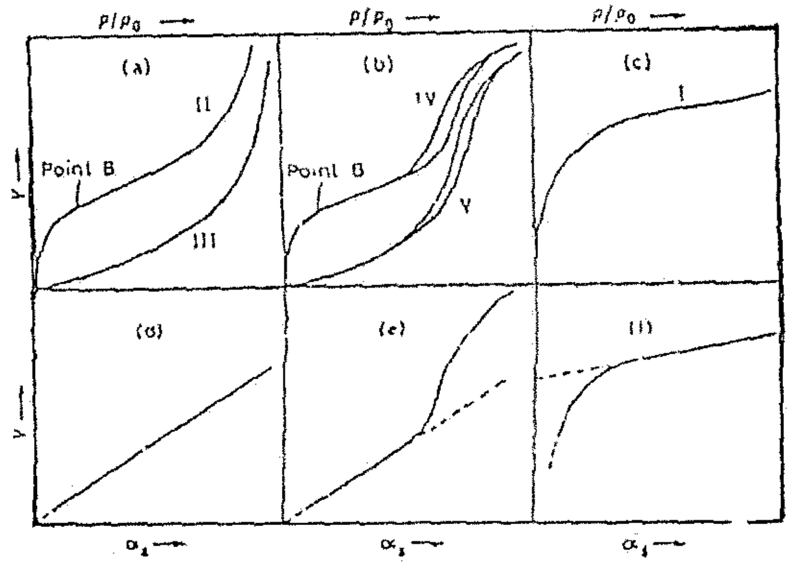
$S^{\alpha}(m^2/g) = 2.87\ dV/d\alpha_s$ من أجل الألومينا

$S^{\alpha}(m^2/g) = 2.814\ dV/d\alpha_s$ من أجل الفحم

الجدول (2-3) يُبيّن قيم α_s بدلالة الضغط النسبي.

P/p_0	سيليكا Sing	كربون Carrott etal	كربون Selles &Martin
0.005	----	0.373	0.46
0.010	----	0.403	0.51
0.020	0.54	0.463	0.54
0.040	0.56	0.537	0.59
0.060	0.62	0.589	0.62
0.080	0.65	0.633	0.65
0.100	0.68	0.666	0.68
0.150	0.74	0.734	0.74
0.200	0.80	0.791	0.79
0.250	0.85	0.844	0.84
0.300	0.90	0.896	0.89
0.350	0.95	0.948	0.94
0.400	1.00	1.000	1.00
0.450	1.05	1.055	1.04
0.500	1.10	1.111	1.12
0.600	1.22	1.246	1.26
0.700	1.38	1.421	1.42
0.750	1.47	1.539	1.51
0.800	1.62	1.695	1.62
0.850	1.81	1.912	1.77
0.900	2.40	2.233	2.02

يعتمد شكل منحنيات $V-\alpha_s$ على شكل منحني الامتزاز متساوي الدرجة، كما يوضح الشكل (11-3)، إذ هناك ثلاثة نماذج لأشـــكال منحنيات $V-\alpha_s$ وهي d و e و f المناظرة على التوالي لمنحنيات الامتزاز الرئيسة a و b و c. تكون رسومات $V-\alpha_s$ في النموذج d بشكل خطي عند مختلف قيم α_s وهذا يكون نتيجة الامتزاز على سـطح صـلب غير مسـامي والذي يبدي منحنيات امتزاز من النموذجين II و III ويمكن أن يتكوّن على السطح امتزاز أحادي الطبقة/متعدد الطبقات وحتى امتزاز لعدد غير محدود من الطبقات. يُظهر النموذج e تكاثفاً شـعرياً في المســام الانتقالية وينتج غالباً من تحليل منحنيات الامتزاز من النموذجين IV و V، إذ يتمثل ذلك بالانحراف عن الخطية نحو الأعلى عندما $\alpha_s>1$. ينتج النموذج f عن تحليل منحنيات الامتزاز من النوع I أو منحنيات امتزاز متراكبة من النوعين I و II، ويتميز بحدوث انحراف نحو الأسـفل مما يدل على وجود مسامية دقيقة في الصلب.



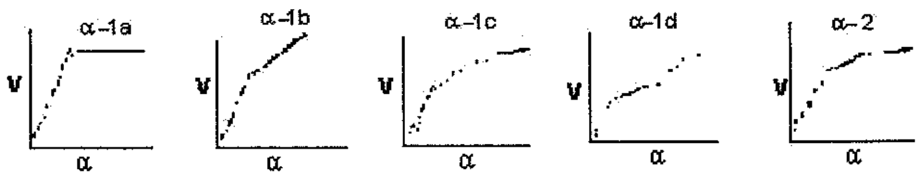
الشكل (3-11) يُبيّن نماذج رسومات $V\text{-}\alpha_s$ تبعاً لنماذج منحنيات الامتزاز.

تتميز طريقة α_s ليس فقط بتحديد السطح النوعي وتبيان نوع المسامية الغالبة، وإنما أيضاً تُمكّن من حساب حجم المسام الدقيقة V_o^α وتحديد المساحة السطحية غير المسامية، **المساحة الخارجية**، S_n^α أو S_n.

يتم حساب V_o^α من تقاطع الخط المستقيم عندما $\alpha_s>1$ مع محور V، كما يتضح في النموذج f من الشكل (3-11)، وبضرب ميل هذا الخط بالثابت المناسب نحصل على S_n.

لوحظ أنّ رسومات $V\text{-}\alpha_s$ تبدي نماذج مختلفة عن تلك الموضحة في الشكل (3-11)، وخاصة من أجل امتزاز النتروجين على أنواع مختلفة من الفحوم الفعالة، لهذا صنّف سيليس بيرز ومارتن مارتينيز عام 1991 رسومات $V\text{-}\alpha_s$ لامتزاز النتروجين على الفحوم الفعالة في خمس مجموعات والموضحة في الشكل (3-12).

يتميز **النموذج α -1a** بوجود خط مستقيم موازٍ لمحور السينات (α_s) ويبدأ عند قيم $\alpha_s\sim1$ وهذا السلوك مميز للفحوم التي تمتلك مسام ضيقة متماثلة، ومساحة خارجية صغيرة جداً، كما في الفحوم المنشطة بكلوريد الزنك عند نسبة منخفضة.



الشكل (3-12)

يُبيّن تصنيف رسومات $V\text{-}\alpha_s$ لامتزاز النتروجين (77K) على الفحوم الفعالة.

يتميز **النموذج α -1b** بوجود خط مستقيم ذي ميل معتبر يبدأ عند $\alpha_s\sim1$، مما يدل على وجود مسام انتقالية متطورة، وتكون المساحة الخارجية عالية ($>300m^2/g$). تحدد حجوم المسام الدقيقة من تقاطع هذا الخط مع محور V، وتتوافق القيمة الناتجة مع تلك المعينة من امتزاز CO_2 عند الدرجة 273K.

يكون **النموذج α -1c** منحنياً بشكل كبير وبحيث يكون الجزء الخطي ضعيفاً عند قيم α_s العالية $\alpha_s>1.7$، وفي هذه الحالة تكون المسامية متطورة بشكل كبير كما هي الحال عند التنشيط بـ CO_2 أو H_3PO_4

لبعض المخلفات الزراعية، وتكون المساحة الخارجية المعينة من الخط المستقيم عند α_s العالية صغيرة 100 m^2/g، حتى إنّ النقاط الأولى عند الضغوط المنخفضة لا تمر من المبدأ.

يتميز **النموذج α-1d** بوجود خط مستقيم اعتباراً من $\alpha_s\sim1$ وحتى $\alpha_s\sim1.7$، ويحدث في الوقت ذاته تكاثف شعري عند الضغوط النسبية العالية ($\alpha_s>1.7$). يقيس تقاطع هذا الخط مع محور V حجم المسام الدقيقة. تؤدي زيادة التنشيط إلى تعزيز المسامية الانتقالية وإلى زيادة المساحة الخارجية.

يكون **النموذج α-2** أكثر النماذج شيوعاً وذلك عندما يكون تنشيط الفحوم الفعالة متوسطاً وعالياً وخاصة عند استخدام CO_2 عامل تنشيط، ويتميز هذا النموذج بوجود جزأين مستقيمين، يبدأ الأول عند $\alpha_s\sim1$ والثاني عند $\alpha_s\sim1.5$. تكون قيمة V_o^α المعينة من الخط الأول مماثلة لقيم V_o المعينة بطريقة دوبينن، علاقةDR، لامتزاز النتروجين وغاز الفحم، وتكون المسامية الدقيقة ضيقة والمساحة الخارجية صغيرة 100> m^2/g.

مثال 3: أجري امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على الألومينا المعالجة عند الدرجة 873K بالطريقة الحجمية فحصل على البيانات الامتزازية التالية:

P/P_o	V(cc/g)	P/P_o	V(cc/g)	P/P_o	V(cc/g)	P/P_o	V(cc/g)
0.005	15.0	0.300	33.0	0.800	73.2	0.700	90.1
0.010	17.2	0.350	35.2	0.850	82.7	0.650	84.0
0.020	18.7	0.400	37.8	0.900	93.5	0.600	77.2
0.040	20.3	0.450	40.1	0.950	100.8	0.550	67.5
0.060	21.8	0.500	42.8	Desorpt.		0.500	53.0
0.080	23.0	0.550	46.0	0.920	100.7	0.470	45.5
0.100	24.2	0.600	49.7	0.900	100.5	0.430	40.7
0.150	26.7	0.650	54.0	0.850	99.5	0.380	36.5
0.200	28.8	0.700	59.0	0.800	98.0	0.340	34.8
0.250	30.8	0.750	65.3	0.750	94.5	0.300	33.0

والمطلوب: ارسم منحني الامتزاز متساوي الدرجة، واحسب المساحة السطحية النوعية S_{BET}، ثم ارسم رسومات V-t و $V\text{-}\alpha_s$، واحسب S_t و S^α وقارن بين القيم الناتجة.

الحل: يُبيّن الشكل (a) منحني الامتزاز متساوي الدرجة ويلاحظ أنّه من النموذج IV مع وجود أنشوطة تخلفية واضحة دلالة على أنّ الألومينا المدروسة تمتلك مسامية انتقالية واضحة. لحساب السطح النوعي S_{BET} نطبق علاقة BET الخطية، أي نحسب x/V(1-x) ثم نرسمها بدلالة الضغط النسبي كما يلي:

P/P_o= x	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
$[x/V(1-x)]10^3$	1.09	2.053	2.928	3.781	4.591	6.609	8.681	10.823	12.99

ويُبيّن الشكل (b) رسم علاقة BET الخطية، ونلاحظ أنّ المستقيم ينطبق في المجال: $0.02\le P/P_o\le0.30$، ومن الرسم نجد أنّ $m = 41.965x10^{-3}$ و $i = 0.3539x10^{-3}$ ومنهما نحصل على ما يلي:

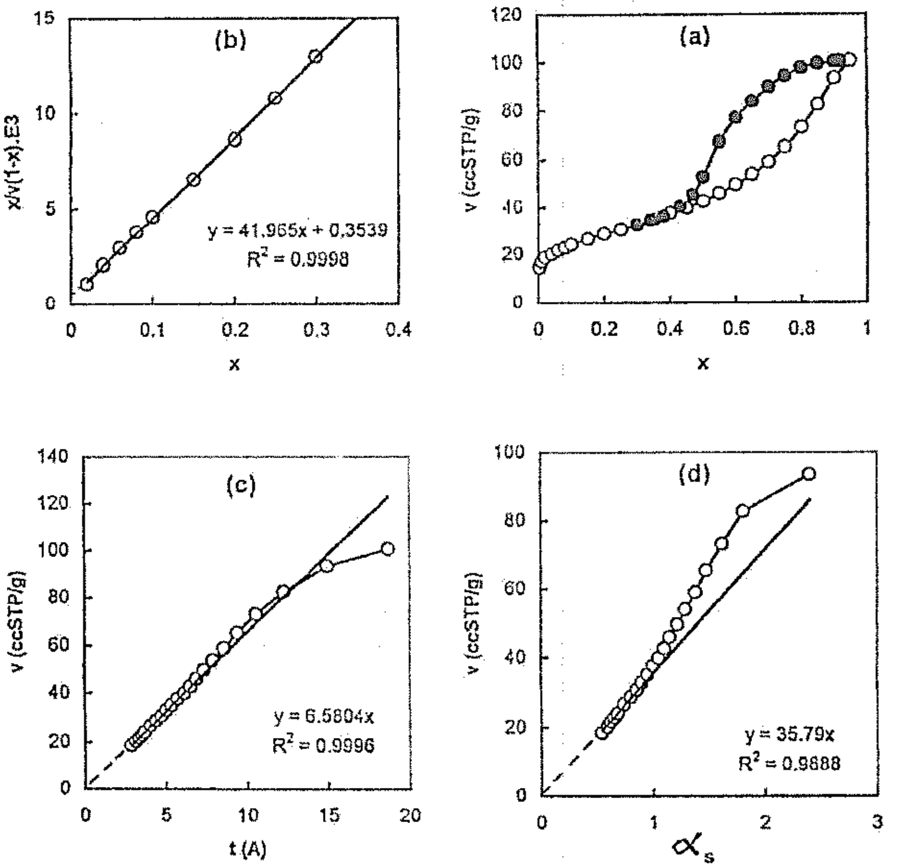
$$C_{BET} = \frac{m}{i}+1 = \frac{41.965x10^{-3}}{0.3539x10^{-3}}+1 = 120$$

$$V_m = \frac{1}{m+i} = \frac{10^3}{41.965+0.3539} = 23.63 \ \text{ccSTP/g}$$

ومن ثم يكون: $S_{BET} = 4.37\ V_m = 4.37x23.63 = 103.26\ m^2/g$

نرسم منحني V-t بأخذ قيم t وفقاً لدي بور والموضحة في الجدول (1−3)، فنحصل على الشكل (c)، ويلاحظ أنّ امتداد الخط المستقيم يمر من المبدأ ويكون ميله 6.58 ومن ثم فإنّ:

$S_t = 15.47 dV/dt = 15.47x6.58 = 101.8\ m^2/g$



نرسم منحني $V\text{-}\alpha_s$ بأخذ قيم α_s وفقاً لسينغ والموضحة في الجدول (2-3)، فنحصل على الشكل (d)، ويلاحظ أنّ امتداد الخط المستقيم يمر من المبدأ وميله $m = 35.79$ ومن ثم فإنّ: $S^\alpha = 2.87\ dV/d\alpha_s = 2.87x35.79 = 102.2\ m^2/g$

نجد أنّ هناك تطابقاً جيداً جداً بين قيم السطح النوعي المُعيّن بالطرائق الثلاث، كما يلاحظ أيضاً من الشكل (d) وجود انحراف واضح عن الخطية نحو الأعلى مما يعني حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية.