كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : الثامنة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

١١

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

3-9: نظرية امتلاء المسام الدقيقة:

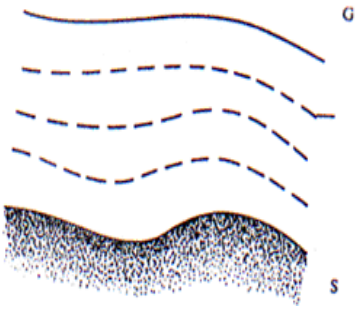
Theory of volume filling of micropores

إذا احتوى ماز صلب على مسام شعرية دقيقة والتي تكون أقطارها بضع أبعاد جزيئية فإنّ سلوكاً معقداً سيسود مقارنة بالمواد الصلبة غير المسامية أو تلك التي تحوي على مسام كبيرة. إذ إنّ حقول القوى المنبعثة من جدران المسام الدقيقة المتقابلة تتداخل مؤدية إلى تعاظم حقول الامتزاز ومن ثم ازدياد كمون الامتزاز، وهذا بالطبع يختلف عن الامتزاز على سطح مفتوح والسائد في الأجسام الصلبة غير المسامية أو تلك التي تحوي على مسام واسعة. قد يكون كمون الامتزاز في المسام الدقيقة كبيراً بحيث يؤدي إلى امتلاء هذه المسام بالجزيئات والتي تكون متقاربة كما في السائل، وعلى هذا فإنّه من المقنع اعتبار الامتزاز في المواد دقيقة المسام قائماً على أساس نظرية ملء المسام التي وضعها دوبينن ورفاقه (Dubinin et al) معتمدين على نظرية المنحني المميز لبولاني.

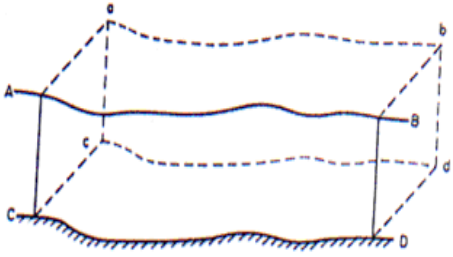
3-9-1: نظرية كمون بولاني للامتزاز:

Polanyi Potential Theory of Adsorption:

استنتج بولاني عام 1918 نظرية ترموديناميكية لامتزاز الغاز على الأجسام الصلبة. تقوم نظريته على الفكرة الأساسية التالية:" هناك مجال قوة حول الصلب والذي يؤثر على جزيئات المادة الممتزة، وهذه القوى ذات مجال طويل والذي يتناقص مع المسافة من السطح"، وتبعاً لهذه النظرية يكون فضاء الامتزاز (adsorption space) بالقرب من سطح الصلب متميز بسلسلة من السطوح متساوية الكمون، كما في الشكل (3-13).



الشكل (3-13) الطبقة الممتزة وفقاً لبولاني.



الشكل (3-14) يمثل فضاء الامتزاز بالقرب من السطح.

يُعرّف كمون الامتزاز، ε، بأنّه العمل الذي تقوم به قوى الامتزاز لنقل جزيئة ممتزة من عمق الغاز إلى نقطة في الطور السطحي. وبما أنّ قوى التجاذب تتناقص مع المسافة من السطح فإنّ ε يتناقص أيضاً وتكون قيمته العظمى عند سطح الصلب. إذا كان حجم المادة الممتزة المحصورة بين سطح الصلب والسطوح متساوية الكمون ε_1 وε_2 وε_3 ... الخ هو V_1 وV_2 وV_3...الخ، كما يتضح من الشكل (3−14)، حيث V_i تمثل حجم المادة الممتزة المحصور بين سطح الصلب CDcd والسطح متساوي الكمون ABab، فإنّه من الطبيعي أنه كلما ازداد V_i تناقص ε_i. يعبر عن العلاقة بين ε_i وV_i بالعلاقة التالية:

$$\varepsilon_i = f(V_i) \qquad \text{أو} \qquad V_i = f(\varepsilon_i) \qquad (54\text{-}3)$$

فرض بولاني أنّ ε_i مستقلة عن درجة الحرارة، ومن أجل جملة معينة فإنّ المنحني الممثل بالعلاقة السابقة يدعى بالمنحني المميز (characteristic curve)، أي أنّه من أجل جملة معينة صلب/بخار فإنّ جميع منحنيات الامتزاز سوف تعطي التابع المميز نفسه عند درجات حرارة مختلفة. عند حدوث امتزاز غاز عند درجة حرارة أقل من درجته الحرجة فإنّ الغشاوة الممتزة تكون بشكل سائل وغير قابلة للانضغاط، وبما أنّ ε_i هو العمل اللازم لضغط الغاز عند درجة ثابتة من الضغط P إلى ضغط البخار المشبع P_o للسائل الممتز عند الدرجة ذاتها فإنّ كمون الامتزاز من أجل مول يكون عند السطح متساوي الكمون i ممثلاً بالعلاقة التالية:

$$A_i = \varepsilon_i L = RT \ln P_o/P \qquad (55\text{-}3)$$

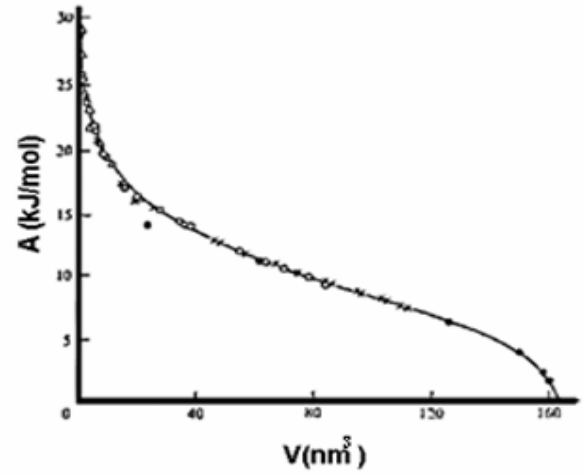
ويكون حجم السائل الممتز V_i هو:

$$V_i = x/\rho \qquad (56\text{-}3)$$

حيث تمثل x كتلة المادة الممتزة عند الضغط التوازني P وتقدر بالغرام و ρ كثافة المادة الممتزة السائلة عند درجة حرارة الامتزاز T بواحدة g/ml.

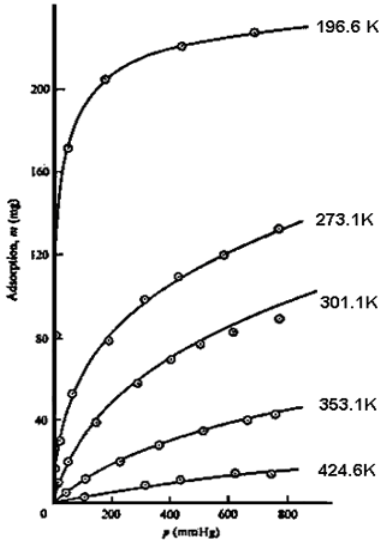
يمكن من العلاقة (3-55) حساب A_i ومن العلاقة (3-56) حساب V_i الموافقة، ومن ثم نرسم A بدلالة V فينتج المنحني المميز، كما في الشكل (3−15) الذي يمثل المنحني المميز لغاز الفحم الممتز على الفحم الحيواني عند درجات مختلفة، ونلاحظ من هذا الشكل أنّ جميع النقاط وعند درجات الحرارة المختلفة تقع على المنحني ذاته.

يكمن نجاح هذه النظرية في قدرتها على التنبؤ بمناحي الامتزاز عند أية درجة من النتائج التي يمكن الحصول عليها عند درجة حرارة واحدة، ويتم ذلك بأخذ قيم A_i وV_i ونوجد x و P من العلاقتين (3-55) و(3-56) وذلك باستخدام القيم المناسبة لكل من ρ وP_o. ونسوق على سبيل المثال المناحي الامتزازية المعينة من المنحني المميز عند الدرجة 273.1K لامتزاز CO_2 على الفحم والممثلة في الشكل (3−16)، ويلاحظ تطابقها الجيد مع القيم التجريبية.



الشكل (3–15) يُبيّن المنحني المميز لامتزاز CO_2 على الفحم الحيواني.

● 196; x 273.1; ○ 3033.1; □ 353.1; Δ 424.6K



الشكل (3–16) يُبيّن مناحي امتزاز CO_2 على الفحم (النقاط تمثل البيانات التجريبية والخطوط المنحنيات المحسوبة من نظرية الكمون عند الدرجة 273.1K).

استخدمت نظرية كمون بولاني لدراسة الأجسام الصلبة ذات المسامية الدقيقة من قبل دوبينن ورفاقه لحساب حجم المسام الدقيقة ومن قبل كاكنر (Kaganer) لحساب المساحة السطحية النوعية.

3–9–2: تحديد حجم المسام الدقيقة: Determination of Micropore Volumes

طوّر دوبينن ورفاقه نظرية بولاني من أجل إيجاد علاقة تُمكّن من تحديد المسامية الدقيقة للأجسام الصلبة وذلك كما يلي: يكون كمون الامتزاز الناتج عن قوى التشتت والقوى القطبية بين الصلب وجزيئات البخار الممتز مستقلاً عن درجة الحرارة ولكنه يتغير تبعاً لطبيعة الصلب والمادة الممتزة، وحيث إنّ قوى التشتت والقوى القطبية تتعلق باستقطابية الجزيئات الممتزة α، فإنّه عندما

يكون لدينا مادتان ممتزتان تملآن الحجم ذاته V من فضاء الامتزاز على صلب معين فإنّ نسبة الكمونات الامتزازية بعضها إلى بعض تكون ثابتة مهما كانت قيمة V، أي إنّ:

$$A_1 / A_2 = \alpha_1/\alpha_2 = \beta$$

سمى دوبينن الثابت β بمعامل الإلفة (affinity coefficicient) وهو مستقل عن درجة الحرارة وعن المسامية ويميز قابلية امتزاز بخار معين على ماز معين بالنسبة لبخار قياسي، ولقد اختار دوبينن البنزن كبخار قياسي (β=1). إذا كانت المادة الممتزة 2 هي المادة القياسية فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$\frac{A}{A_o} = \frac{\alpha}{\alpha_o} = \beta \Rightarrow A_o = \frac{A}{\beta} \qquad (57\text{-}3)$$

وحيث إنّ المنحني المميز للمادة القياسية يعطى بالعلاقة V = f (ε) فإنّ العلاقة (57-3) تؤول إلى الشكل التالي:

$$V = f\,(A/\beta) \qquad (58\text{-}3)$$

فرض دوبينن أنّ حجم فضـــاء الامتزاز يمكن التعبير عنه كتابع غوصـــي (Gauscian)، كما في الشكل (14−3)، لكمون الامتزاز الموافق، أي من أجل البخار القياسي يكون:

$$V = V_o \exp[-(A_o/E_o)] \qquad (59\text{-}3)$$

حيث تمثل V_o الحجم الكلي لجميع المســـام الدقيقة وE_o الطاقة المميزة للامتزاز وهي تابعة للبنية المسامية للماز، وبتعويض A_o وفق العلاقة (57-3) ينتج لدينا:

$$V = V_o \exp[-(A/\beta E_o)] \qquad (60\text{-}3)$$

وبأخذ اللوغاريتم النيبري (الطبيعي) نحصل على ما يلي:

$$\ln V = \ln V_o - (A/\beta E_o) \qquad (61\text{-}3)$$

وبالتعويض عن A وفق العلاقة (55-3) والتحويل إلى اللوغاريتم العشري ينتج لدينا:

$$\log V = \log V_o - 2.303(RT/\beta E_o)^2(\log P_o/P)^2 = \log V_o - D\log^2 P_o/P \qquad (62\text{-}3)$$

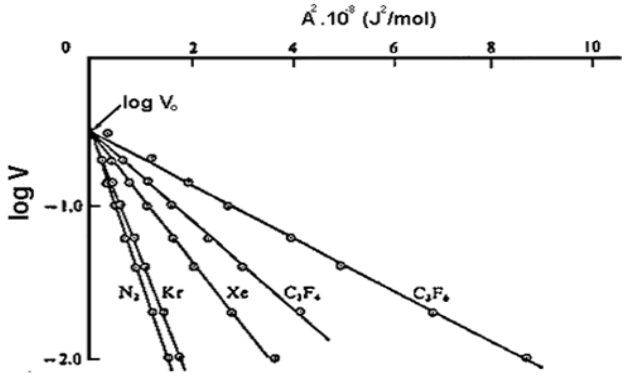
المعروفة بعلاقة **دوبينن− رادوشكيفتش** (Radushkevich) أو اختصاراً علاقة DR ويُعرف الثابت D بثابت دوبينن ويُعطى بالعلاقة التالية:

$$D = 2.303(RT/\beta E_o)^2 \qquad (63\text{-}3)$$

تبين علاقة DR أنّه إذا رســمنا log V بدلالة $\log^2 P_o/P$ فإنّه ينتج خط مســتقيم ميله -D وتقاطعه مع $\log V_o$ ومن التقاطع نحســـب V_o حجم المســـام الدقيقة. وجد دوبينن من أجل امتزاز النتروجين والبنزن والهيدروكربونات المشبعة وغيرها أنّ العلاقة (62-3) محققة في المجال $1x10^{-5} \le P/P_o \le 0.2$ وذلك من أجل الأجسام الصلبة ذات المسامية الدقيقة. إذا كنا نُعيّن الحجم الممتز V بواحدة ccSTP/g عند الضـــغوط النســـبية المختلفة فإنّنا نرســـم log V بدلالة $\log^2 P_o/P$ ونوجد

التقاطع $\log V_o$ ومنه نحسب V_o ثم نحوّل الحجم V_o إلى واحدة ml.l/g بضربه بثابت، وفي حالة امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K نضربه بالعدد 0.001547.

يمكن الحصول على V_o من العلاقة (61-3) وذلك برسم $\log V$ بدلالة A^2 ويكون التقاطع هو $\log V_o$ ، كما يوضح الشكل (17−3) الذي يمثل امتزاز N_2 و Kr و Xe و C_2F_4 و C_3F_6 على الفحم الفعال.



الشكل (17−3) يُبيّن رسومات العلاقة (61-3) لغازات مختلفة على الفحم الفعال.

عند استخدام النتروجين عند الدرجة 77K يكون $\beta = 0.34$ وتؤول العلاقة (63-3) إلى الشكل التالي:

$$D = 8.1465/E_o^2 \quad E_o = 2.8574/D^{1/2} \qquad (64\text{-}3) \Rightarrow$$

إذا استخدمنا مواد ممتزة مختلفة الحجم بشكل كبير كما في البنزن عند الدرجة 298K (حجمها $148Å^3$) والنتروجين عند الدرجة 77K (حجمها $58Å^3$) فإنّه يمكن إيجاد المسام التي تكون كبيرة بالنسبة للنتروجين وصغيرة بالنسبة للبنزن وذلك برسم المنحنيات وفقاً لعلاقة DR وحساب V_o من أجل المادتين الممتزتين ويكون حجم المسام المطلوب هو $V_o(N_2) - V_o(C_6H_6)$.

عدّل كاكنر طريقة دوبينن وبحيث استطاع حساب المساحة السطحية النوعية للأجسام الميكرومسامية من المناحي الامتزازية، وركّز الانتباه على مجال الطبقة الأحادية أي المجال الذي يحقق علاقة هنري، وفرض أنّ:

$$\theta = \exp(-k_1 A^2) \qquad (65\text{-}3)$$

حيث تمثل $\theta = V/V_m$ الكسر من الطبقة الأحادية المغطى بالجزيئات الممتزة و k_1 ثابت يميز التوزع الغوصي و A كمون الامتزاز، وبالأخذ بالعلاقة (55-3) نحصل على ما يلي:

$$V = V_m \exp[-k_1(RT \ln P_o/P)^2$$

ومنه ينتج:

$$\log V = \log V_m - D_1 \log^2 P_o/P \qquad (66\text{-}3)$$

وهذه العلاقة هي علاقة DR ذاتها، وهنا يعتبر $V_m=V_o$ أي إنّ حجم المســـام الدقيقة بواحدة ccSTP/g تمثل سعة الطبقة الأحادية، ومنها يمكن حساب السطح النوعي للصلب S^K أو S^{DR} من العلاقة (3-44) والتي تكتب بالشكل التالي:

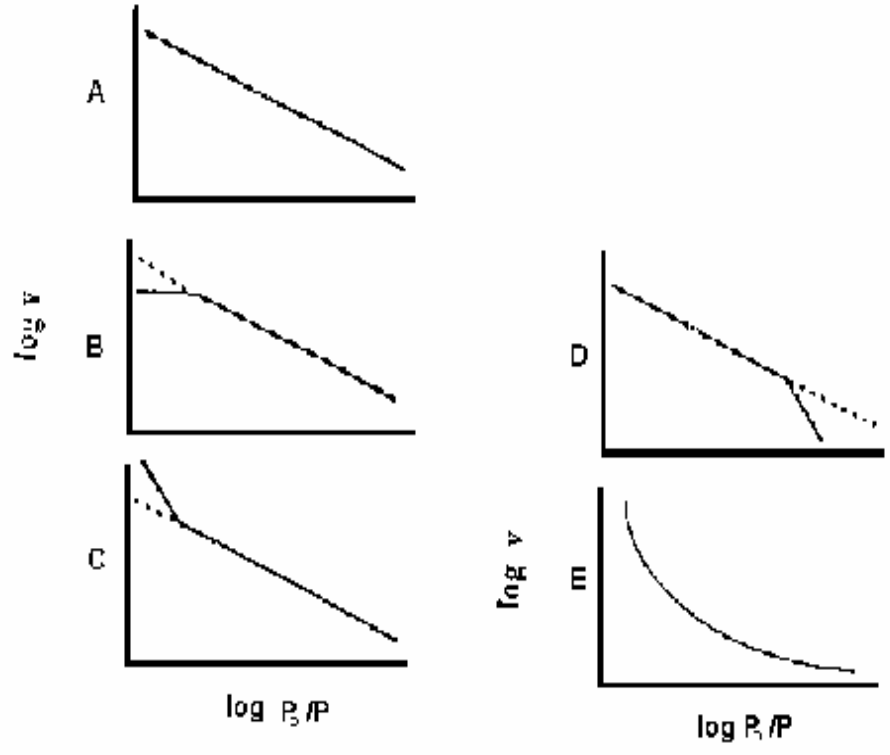
$$S^{DR}\ (m^2/g) = (V_m/22414)\ LA_m x10^{-20}$$

ويجب التأكيد على أنّ طريقة كاكنر قابلة للتطبيق عندما $P/P_o \leq 10^{-4}$.

تعطي علاقة DR علاقة خطية تغطي، في حالة المواد المازة التي تبدي منحنيات امتزاز من النموذج I، مجالاً واسعاً من الضغط النسبي، ولهذا استخدمت بنجاح كبير لحساب الحجم الكلي للمسام الدقيقة وخاصة لعينات الفحوم المختلفة. إلا أنّه يحدث في بعض الأحيان انحراف عن العلاقة الخطية، صــنف هذه الانحرافات كل من مارش وراند (Marsh & Rand, 1987) كما في الشكل (18–3).

النموذج A: لا يوجد أي انحراف عن الخطية، وهذا يدل على أنّ الامتزاز يخضـــع لنظرية ملء المسام الدقيقة وبحيث تمتلئ المسام بشكل متتابع من الأضيق إلى الأوسع إلى أن تمتلئ المسام عندما $\log^2 P_o/P = 0$.

النموذج B: يحدث في الفحوم دقيقة المسام، ويُظهر انحرافاً نحو الأسفل عند الضغوط المرتفعة مما يدل على غياب المسام الدقيقة الواسعة الحجم أو أنّ جميع توزع المسامية الدقيقة تمتلئ عند ضغط نسبي $P/P_o<1$.



الشكل (18–3) تصنيف الانحرافات عن علاقة DR وفقاً لمارش وراند.

النموذج C: يُظهر انحرافاً نحو الأعلى عند ضغوط نسبية عالية، أي إنّ الكمية الممتزة تكون أعلى مما هو متوقع، وهذه يمكن أن تعود إلى امتلاء المسام فوق الدقيقة أو المسام الانتقالية أو حدوث امتزاز متعدد الطبقات على السطح غير المسامي، ويعطي امتداد الخط المستقيم حجم المسام الدقيقة.

النموذج D: يُظهر انحرافاً سلبياً عند الضغوط النسبية المنخفضة جداً، ويعود ذلك إلى الانتشار المنشّط أو تأثيرات المنخلة الجزيئية، أي إنّ المسام تكون دقيقة وضيقة جداً.

النموذج E: حيث يظهر انحرافاً كاملاً عن الخطية، ويعود هذا إلى وجود مسام دقيقة ضيقة بالإضافة إلى مسام أخرى، أي هناك توزع حجوم مسام مختلط أو أنّ الامتزاز لا يكون في حالة توازن.

ترتبط الطاقة المميزة للامتزاز E_o مع أبعاد المسام الدقيقة، ولهذا وضعت عدة علاقات تجريبية توضح هذا الارتباط، ونذكر منها العلاقات التالية:

ستوكلي وباليرني	$L\ (nm) = 10.8\ /2(E_o-11.4)$	
ستوكلي	$L\ (nm) = 16.5/E_o$	(68-3)
دوبينن	$L\ (nm) = k/E_o\ ;\ k = 13.028-1.53x10^{-5}\ E_o^{3.5}$	

حيث تمثل L نصف عرض المسام. تكون قيم E_o من أجل المواد دقيقة المسام في المجال = E_o 15.0-33.0 kJ/mol والتي توافق أنصاف عرض المسام الوسطي1.5 nm - 0.6 = L. تحسب مساحة المسام الدقيقة S_{mic} وذلك بافتراض أنّ المسام أسطوانية مفتوحة الطرفين أو ذات شكل شقي من العلاقة التالية:

$$S_{mic}\ (m^2/g) = 2000V_o(ml.l/g)/\ L(nm) \qquad (69-3)$$

3-10: معالجة التكاثف الشعري ترموديناميكياً:

Thermodynamic Treatment of Capillary Condensation

لنفترض سائلاً ضمن المسام في حالة توازن مع بخاره، فإذا انتقل dn مول من السائل خارج المسام ضغطه التوازني P_o إلى داخل المسام حيث الضغط التوازني P فإنّ ازدياد الطاقة الحرة خلال هذه العملية dG يمكن اعتباره مؤلفاً من الخطوات الثلاث التالية:

أ- تبخر dn مول من السائل إلى بخار عند الضغط P_o، وتكون الطاقة الحرة المرافقة هي dG_1.

ب-تمدد dn مول من البخار من الضغط P_o إلى الضغط P، وتكون الطاقة الحرة المرافقة هي dG_2.

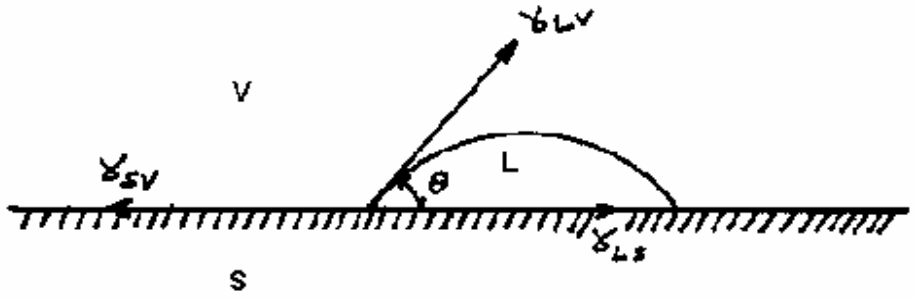
ج- تكاثف dn مول من البخار إلى سـائل عند الضـغط P، وتكون الطاقة الحرة المرافقة هي dG_3.

ومن ثم يكون: $dG = dG_1 + dG_2 + dG_3$، وحيث إنّ عمليتي التبخير والتكثيف تتم عند درجة حرارة وضـغط ثابتين فإنّ $dG_1 = 0$ و $dG_3 = 0$، وكذلك تكون الطاقة الحرة المرافقة لعملية التمدد، الخطوة ب، هي $dG_2 = (dn)\ RT \ln P/P_o$ أي إنّ:

$$dG = dG_2 = (dn)\ RT \ln P/P_o \qquad (70\text{-}3)$$

عندما يتكاثف سائل في المسام فإنّ مساحة السطح البيني صلب/بخار يتناقص بالمقدار da ويزداد السـطح البيني صـلب/سـائل بالمقدار ذاته، ويكون تغير الطاقة الحرة المرافق لهذه العملية هو:

$$dG` = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})da \qquad (71\text{-}3)$$



الشكل (19-3) يُبيّن قطرة من سائل متوازنة على سطح صلب مستوٍ في جو من البخار.

ويمكن حسـاب الفرق $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$ من ملاحظة أنّه إذا كان لدينا قطرة من سـائل ممتزة ومتوازنة على سطح صلب مستوي، فإنّ التوترات السطحية للأطوار الثلاثة تكون كما هو موضح في الشكل (19-3). ومنه نجد أنّ:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}\cos\theta \quad \Rightarrow \gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \qquad (72\text{-}3)$$

تعرف هـذه العلاقـة بعلاقـة **يـانغ - دوبري** (Young-Dupre Eq.)، وبـالتعويض في العلاقـة (71-3) نحصل على ما يلي:

$$dG` = -\gamma_{LV}\cos\theta(da) \qquad (73)$$

وعند التوازن يكون dG = dG` وبالتالي ينتج لدينا:

$$RT \ln \frac{P}{P_o} dn = -\gamma_{LV}\cos\theta(da) \qquad (74\text{-}3)$$

ولكن $\gamma_{LV} = \gamma$ التوتر السـطحي للسـائل و $dn = dV/V_m$ حيث تمثل V_m الحجم المولي للمادة الممتزة في حـالتهـا السـائلـة و dV الحجم المتكـاثف من السـائـل، وتؤول العلاقـة

(74-3) عندئذٍ إلى الشكل التالي: $(dV/V_m)\ RT \ln P/P_o = -\gamma\cos\theta\ da$ وبالترتيب نحصل على ما يلي:

$$\frac{dV}{da} = -\frac{V_m\gamma\cos\theta}{RT\ln P/P_o} = \frac{V_m\gamma\cos\theta}{RT\ln P_o/P} \qquad \textbf{(75-3)}$$

تعتبر هذه العلاقة **العلاقة الأساسية في التكاثف الشعري**، ومنها يمكن أن نستنتج ما يلي:

1ً- إذا كان السائل بشكل قطرة فإنّها تتخذ الشكل الكروي، ويكون حجمها $V=4\pi\ r^3/3$ وسطحها $a = 4\pi r^2$ حيث تمثل r نصف قطر القطرة، وعند تغير نصف قطرها بالمقدار dr يترافق ذلك بتغير في الحجم وقدره $dV = 4\pi r^2 dr$ وتغير في السطح قدره $da = 8\pi r dr$، ومن ثم يكون: $dV/da = 4\pi r^2 dr/8\pi r dr = r/2$ وتؤول العلاقة (75-3) إلى علاقة كيلفن التالية:

$$\ln P/P_o = -2V_m\gamma\cos\theta/rRT \qquad (76\text{-}3)$$

يمثل r هنا نصف قطر المسام أو نصف قطر الأنبوب الشعري.

2ً- إذا كانت المسام أسطوانية مفتوحة الطرفين، وبحيث يكون نصف قطر المسام r وطولها *l*، فيكون حجمها $V = \pi r^2 l$ وسطحها $a = 2\pi r l$، وعندما يتكاثف السائل في هذا النوع من المسام فإنّ نصف قطر المسام الداخلي يتناقص بالمقدار dr ومن ثم فإنّ حجم السائل المتكاثف يساوي dV $= 2\pi r l dr$ وتتناقص في الوقت عينه المساحة السطحية للسطح البيني سائل/بخار بالمقدار $da = 2\pi l dr$، ومن ثم يكون:

$$dV/da = 2\pi r l dr/2\pi l dr = r$$

وتؤول العلاقة (75-3) إلى علاقة **كوهان** (Cohan) التالية:

$$\ln P/P_o = -V_m\ \gamma\cos\theta/rRT \qquad (77\text{-}3)$$

والتي تستخدم لتفسير الاختلاف بين فرع الامتزاز وفرع المج.

3ً- إذا كان سطح السائل منحنياً فإنّ هناك الضغط الزائد ΔP الذي يقيس فرق الضغط بين جانبي السطح المنحني، وهذا الفرق يتعلق بالتوتر السطحي للسائل وأنصاف أقطار الانحناء، وكما وجدنا في الفقرة (2-2) فإنّه يعطى بعلاقة يانغ – لابلاس التالية:

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad (78\text{-}3)$$

والتي تستخدم لشرح التكاثف في الأنابيب الشعرية، يترافق ΔP بين جانبي الهلال مع تغير الطاقة الحرة للسائل ΔG، وبما أنّ $(\partial G/\partial P)_T = V_m$ حيث V_m الحجم المولي للسائل، ومن ثم يكون لدينا:

$$\Delta G = V_m\Delta P = V_m\gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad (79\text{-}3)$$

عندما يكون السطح منحنياً فإنّ السائل يكون في حالة توازن مع بخاره عند الضغط P، كما في الحالة a من الشكل (3–19)، وعندما يكون السائل في سطح مستوي فإنه يتوازن مع بخاره عند الضغط P_o، b من الشكل (3–19)، والتغير في الطاقة الحرة عند كل سطح منهما عندما يحدث تبخير أو تكاثف سوف يكون مساوياً للصفر. إنّ الفرق في الطاقة الحرة المولية بين السائل في a والسائل في b يكون مساوياً تغيّر الطاقة الحرة للتبخير، أي إنّ $\Delta G = RT \ln P_o/P$، وبالتعويض في العلاقة (3-79) نحصل على ما يلي:

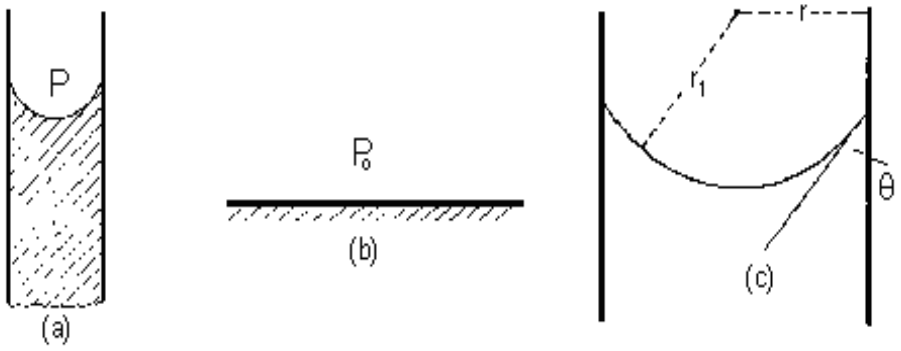
$$RT \ln \frac{P_o}{P} = V_m \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (3\text{-}80)$$

– إذا كان سطح السائل في الأنبوب الشعري(المسام) نصف كروي،أي $r_1 = r_2 = r$، فإنّ العلاقة (3-80) تؤول إلى علاقة كيلفن عندما تكون زاوية التماس $\theta = 0$:

$$\ln P_o/P = 2V_m\gamma/rRT \quad (3\text{-}81)$$

ولكن عندما $\theta \neq 0$، كما في الحالة c من الشكل (3–20)، فإنّ $r = r_1 \cos\theta$، حيث r_1 نصف قطر الانحناء و r نصف قطر الأنبوب أو المسام، عندئذٍ تؤول العلاقة (3-80) إلى الشكل التالي:

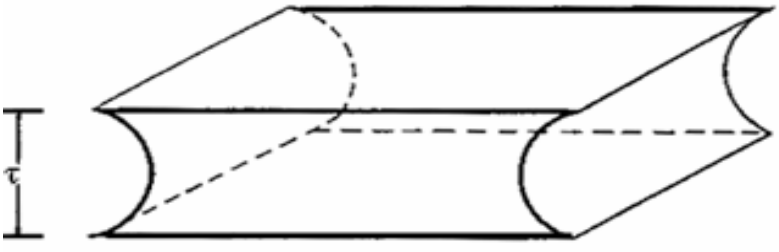
$$\ln P_o/P = 2V_m\gamma\cos\theta/rRT \quad (3\text{-}82)$$



الشكل (3–20) يُبيّن حالات توازن سائل مع بخاره.

– إذا حدث التكاثف بين صفيحتين أو مستويين البعد بينهما τ، فإنّ $r_1 = \tau$ و $r_2 = \infty$ و $\theta = 0$ (التبلل كامل)، الشكل (3–21)، فإنّ العلاقة (3-80) تؤول إلى الشكل التالي:

$$\ln P_o/P = V_m\gamma/\tau RT \quad (3\text{-}83)$$

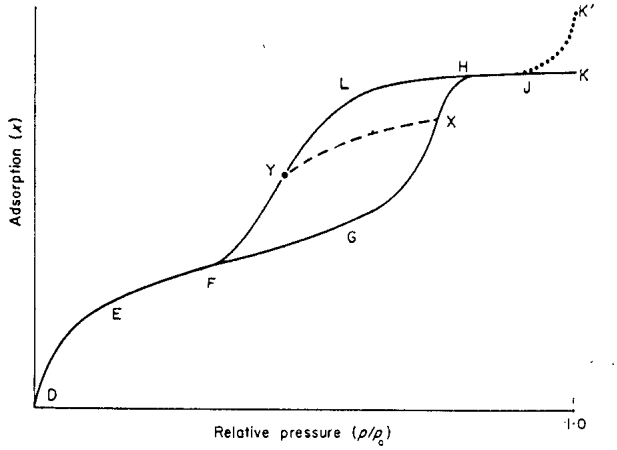


الشكل (3–21) يُبيّن التكاثف بين سطحين مستويين.

3-11: منحنيات امتزاز الغازات على الأجسام الصلبة المسامية:

The Adsorption Isotherms of Gases on Porous Solids:

وجدنا أنّه عندما يحدث امتزاز الغازات على الأجسام غير المسامية فإنّ الامتزاز يكون متعدد الطبقات، وتُبنى الطبقات عندما يتعرض سطح الماز إلى ضغط بخار مرتفع، وتكون سماكة الطبقة الممتزة غالباً غير محدودة السماكة، أي يحدث تكاثف سائلي عند الضغط الاشباعي. إلا أنّه عندما يكون الماز مسامياً (يمتلك سطحاً داخلياً) فإنّ سماكة الطبقة الممتزة تكون بالضرورة محدودة إلى عرض المسام، ويتعدّل عندئذٍ منحني الامتزاز ليصبح من النموذج IV عوضاً عن النموذج II ومن النموذج V عوضاً عن النموذج III. يكون النموذج IV شائعاً لامتزاز الأبخرة على المواد الهلامية الجافة (xerogels) مثل السيليكا وأكسيد الحديد...الخ عندما تمتلك مساماً في مجال المسام الانتقالية. يمثل الشكل (22-3) منحني امتزاز متساوي الدرجة من النموذج IV، وهو يتميز بما يلي:

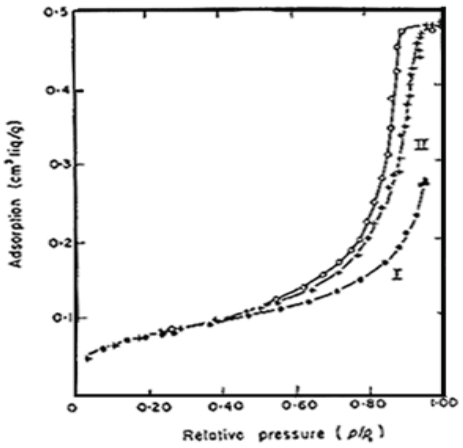


الشكل (22-3) يُمثل منحني امتزاز من النموذج IV.

1- الفرع DEF عند الضغوط المنخفضة: يماثل هذا الجزء منحني الامتزاز من النوع II عند الضغوط المنخفضة، وهناك نقطة انعطاف، ويحدث خلاله امتلاء الطبقة الأحادية على جدران المسام، وتكون العملية في هذا الجزء عكوسية تماماً، وتكون نقطة امتلاء الطبقة الأحادية في موضع بين النقطتين E و F. تنطبق على هذا الجزء معالجة BET والطرائق الأخرى المستخدمة لتعيين المساحة السطحية النوعية، وبما أنّ السطح في هذه الحالة يكون في الغالب داخلياً فإنّه يتألف من جدران المسام، وعندئذٍ لا يمكن تعيين المساحة السطحية النوعية بالطرائق المباشرة مثل الطرق الطيفية أو الإلكترونية. إلا أنّ هناك طرائق أخرى غير مباشرة تدعم بقوة تطبيق طريقة BET والطرائق الأخرى المستخدمة لتحديد السطح النوعي للأجسام الصلبة غير المسامية.

يمكن تحويل منحني الامتزاز من النموذج II في بعض الجمل إلى النموذج IV بتراص الصلب (compacting) بالانضغاط، فمثلاً امتزاز CF_2Cl_2 (-33.1°C) على بودرة السيليكا ليند

وامتزاز النتروجين (77K) على السيليكا ذات الجسيمات الكروية وامتزاز الهكسان على الفحم الأسود...الخ تعطي جميعها النموذج II أولاً ولكن بعد التراص تعطي النموذج IV، كما يتضح من الشكل (23-3)، وتبيّن جميع هذه الأمثلة أنّ الجزء الأول من المنحني عند الضغوط المنخفضة قبل وبعد التراص تكون متطابقة، وبالتالي فإنّنا نستنتج النتيجة المهمة التالية:" يوافق الفرع DEF للنموذج IV امتزاز الطبقة الأحادية ويحدث بطريقة مماثلة للتي تحدث في الأجسام غير المسامية، فالتراص ينقص فقط الفجوات الداخلية بين الجسيمات إلى أن تصبح صغيرة بشكل كافٍ لحدوث التكاثف الشعري عند الضغوط النسبية المتوسطة". لذا تكون طريقة BET المطبقة على النموذج II لحساب السطح النوعي قابلة للتطبيق تماماً على النموذج IV.

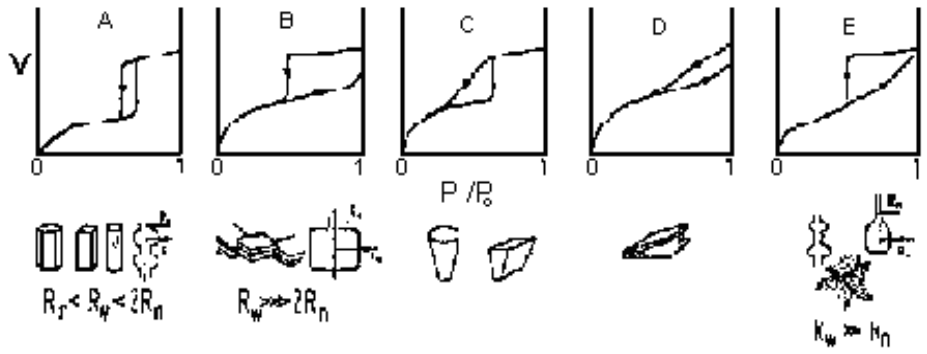


الشكل (23-3) يُبيّن امتزاز النتروجين (77K) على السيليكا كروية الجسيمات.

I –بودرة، II – بعد التراص.

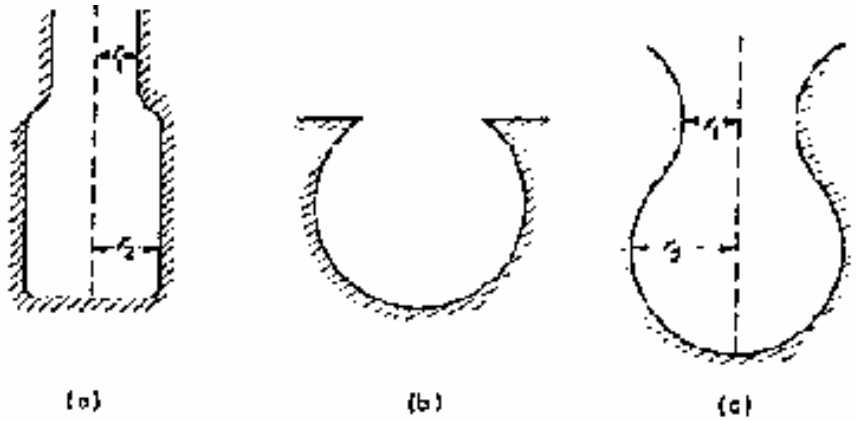
2- الفرع FGH (التكاثف الشعري): تبدأ في هذا الجزء الطبقات المتعددة في البناء على جدران المسام. إذا كانت المسام ذات جدران متقابلة فإنّ الامتزاز يحدث على كلا الجدارين وتتناقص قوى التأثير المتبادل بين الصلب والبخار مع ازدياد المسافة عن السطح، وعندما تزداد السماكة على الجدران تقترب الغشاوة الممتزة على كلا الجدارين بعضُها من بعض وينشأ تأثير متبادل بينها، ويحدث الشيء نفسه إذا كانت المسام أسطوانية، ومن ثم فإنّ الامتزاز في المسام يكون مفضلاً أكثر من السطوح المستوية وستمتلئ المسام بالسائل عند ضغوط أقل من P_o، أي يحدث تكاثف شعري. إذا كانت المسام مختلفة الأقطار، كما يصادف عملياً، فإنّه عند ضغط معين وليكن P ستمتلئ كافة المسام التي أنصاف أقطارها تساوي أو أقل من قيمة معينة (r) والتي تحددها العلاقة (3-75) أو المشتقة منها، ويكون فرع التكاثف الشعري كما هو في الفرع FGH من الشكل (23-3). أما إذا كانت المسام جميعها متماثلة الأقطار وأسطوانية مفتوحة الطرفين فيكون فرع التكاثف الشعري شاقولياً كما في الشكل (24-3-A)، وإذا كانت المسام تنشأ عن صفائح متوازية أو شقوق أو عنق ضيق جداً فإنّ الفرع FGH يكون كما في الشكل (24-3-B)، وإذا

كانت المسام ذات عنق أضيق من جسم المسام كما في الشكل (25-3) فإن الفرع FGH يكون كما في الشكل (E-3-24)، أما إذا كانت المسام ذات فتحات أعرض من عمق المسام أو صفائحية متقاطعة فإنّ الفرع FGH يكون كما في الشكل (24-3- C وD)، عندما تمتلئ المسام تماماً بالسائل نصل إلى النقطة H.

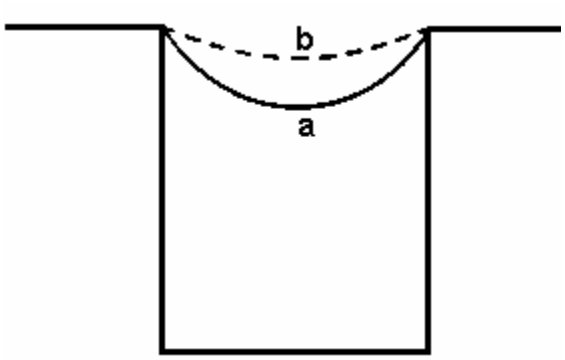


الشكل (24-3) يُبيّن تصنيف دي بور لشكل التكاثف الشعري والأنشوطة التخلفية تبعاً لنوع المسام.

3- الفرع HJK: يحدث الامتزاز في هذا الفرع على السطح الخارجي لجسم المسام، إذ تكون جميع المسام قد امتلأت بالسائل وبالتالي فإنّ هذا الفرع يزداد ببطء شديد وسيكون تقريباً بشكل موازٍ للمحور P/P_o، وفي بعض الحالات يمكن أن يرتفع كما في الفرع `HJK وعندئذٍ يحث تكاثف سائلي على سطوح حرة (غير مسامية). يعود الارتفاع الطفيف في الكمية الممتزة في الفرع HJK إلى امتلاء منحني المسام من الهلال من الوضع a إلى الوضع b في الشكل (26-3).



الشكل (25-3) يُبيّن المسام التي لها فتحة ضيقة.(a) مسام زجاجة الحبر، (b) و(c) ثقوب كروية.



الشكل (26–3) يُبيّن امتلاء المسام.

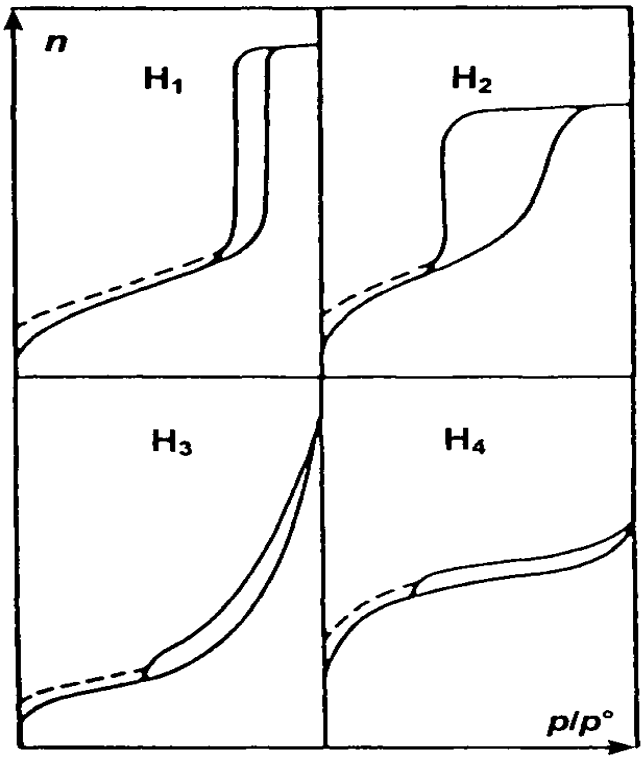
4– الأنشـوطة التخلفية (hysteresis loop): وهي ميزة هامة تتميز بها جميع منحنيات الامتزاز من النموذج IV، فبعد إجراء عملية الامتزاز والوصول إلى الضغط الاشباعي أو بالقرب منه وعند إنقاص الضـغط لإعطاء فرع المج فإنّه وعند النقطة H، الشكل (22–3)، يبدأ المنحني بالانفتاح، أي لا يكون فرع المج منطبقاً على فرع الامتزاز، إلى أن نصـــل إلى النقطـة F حيث ينغلق المنحني من جديد وينتج معنا الفرع HLF، ونقول عندئذٍ بأنه تشـكلت الأنشـوطة التخلفية. وهنا نلاحظ أنّه من أجل كمية ممتزة معينة (V) يكون هناك قيمتان للضـــغط النســـبي إحداها لفرع الامتزاز والثـانيـة لفرع المج وبحيـث يكون دومـاً $P_d/P_o<P_a/P_o$. ومن الجـدير التـأكيـد على أنّ الأنشوطة يمكن إعادتها (reproducible)، أي إنّ النتائج ستكون ذاتها بشرط أن نكون قد وصلنا إلى نقطـة أعلى من H. ولكن إذا وصـــلنا إلى نقطـة أخفض من H مثل X فإنّ الانشـــوطـة ستتقلص. يختلف شكل الأنشوطة التخلفية من ماز إلى آخر تبعاً لنوع المسام الموجودة فيه، كما يدل الشكل (24–3).

إنّ الأنشـــوطة التخلفية التي تظهر في مجال الامتزاز متعدد الطبقات في مناحي الامتزاز الفيزيائي تكون ناتجة عن التكاثف الشعري في المسام الانتقالية، وبيّن بور (1958) وسينغ ورفاقه (1985) أنّ معظم المواد المازة ذات المســـام الانتقالية تعطي أنشـــوطات تخلفية مختلفة ويمكن إعادتها (reproducible) إذا وصـــلنا إلى نقطة امتلاء المســـام. وتبعاً لقوانين الترموديناميك فإنّ الكمية الممتزة يتحكم بها الكمون الكيميائي للمادة الممتزة، وبناءً عليه فإنّ فرعي الأنشـــوطة لا يمكن كلاهما أن يحققا متطلبات العكوسـية الترموديناميكية، فظهور الأنشـوطة القابلة للاسـتعادة والثابتة يتضمن وجود حالات شبه مستقرة معرفة جيداً.

ظهرت عدة أشـــكال من الأنشـــوطة التخلفية للامتزاز الفيزيائي على الأجســـام الصـــلبة الميزومسامية والتي صنفها دي بور كما ذكرنا سابقاً، إلا أنّ النماذج الأساسية للأنشوطة التخلفية والتي أعتمدت من قبل المؤتمر الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية عام 1985 هي التي وضـــعها سينغ ورفاقه والتي تظهر في الشكل (27–3).

– **النموذج H_1** (والذي عرف أصلاً بالنموذج A في تصنيف دي بور) يتميز بأنشوطة ضيقة حادة وعالية ويكون فرعا الامتزاز والمج متوازية تقريباً، وهو يظهر عندما تكون المسام أسطوانية متماثلة المقطع ومفتوحة الطرفين ويكون توزع حجم المسام ضيقاً للمسام المتماثلة.

– **النموذج H_2** (والذي يعرف سابقاً بالنموذج E) يكون واسعاً ويتميّز بهضبة طويلة ومسطحة وبفرع مج حاد، وينتج لكثير من هلامات الأكاسيد اللاعضوية، وتكون البنية المسامية معقدة وتتضمن شبكة مسامية متصلة ومختلفة الحجوم والأشكال.



الشكل (27–3) يُبيّن تصنيف أشكال الأنشوطة التخلفية تبعاً لسينغ ورفاقه (1985).

– **النموذج H_3** (وهو قريب من النموذج B) ينتج عن تجمع جسيمات صفيحية المسام أو عن مازات تحوي مسام شقية.

– **النموذج H_4** ينتج أيضاً عندما يحوي الماز على مسام شقية كما في حالة الفحم الفعال، ولكن توزع حجم المسام يكون عادةً في مجال المسام الدقيقة. ويتضح من الشكل أنّ النموذجين H_3 و H_4 لا تنغلق الأنشوطة فيهما إلا عند الضغوط النسبية العالية والقريبة من الإشباع، ومن ثم فإنّ شكل فرع المج يعتمد على الضغط الأعظمي الذي يُبلغ قبل عملية المج.

تحدث عمليات التكاثف الشعري والتبخير (المج) من حيث المبدأ بصورة عكوسية في المسام متناقصة العرض (tapering pores)، وعند الضغوط النسبية المنخفضة تكون تراكيز المادة الممتزة معززة في النهاية الضيقة للمسام، أي هناك تأثير ملء المسام الدقيقة، كما في الشكل (28–3)، وعند ضغط نسبي معين يبدأ تشكل الهلال والذي يتحرك بصورة مستمرة نحو

مدخل المســـام بازدياد الضـــغط النســـبي. ويحدث التبخير (المج) باتجاه معاكس ولكن باتجاه معاكس وبحيث يتضـمن الخطوات ذاتها، أي صـورة الهلال، وبالتالي فإنّ جميع منحني الامتزاز يكون عكوسياً.

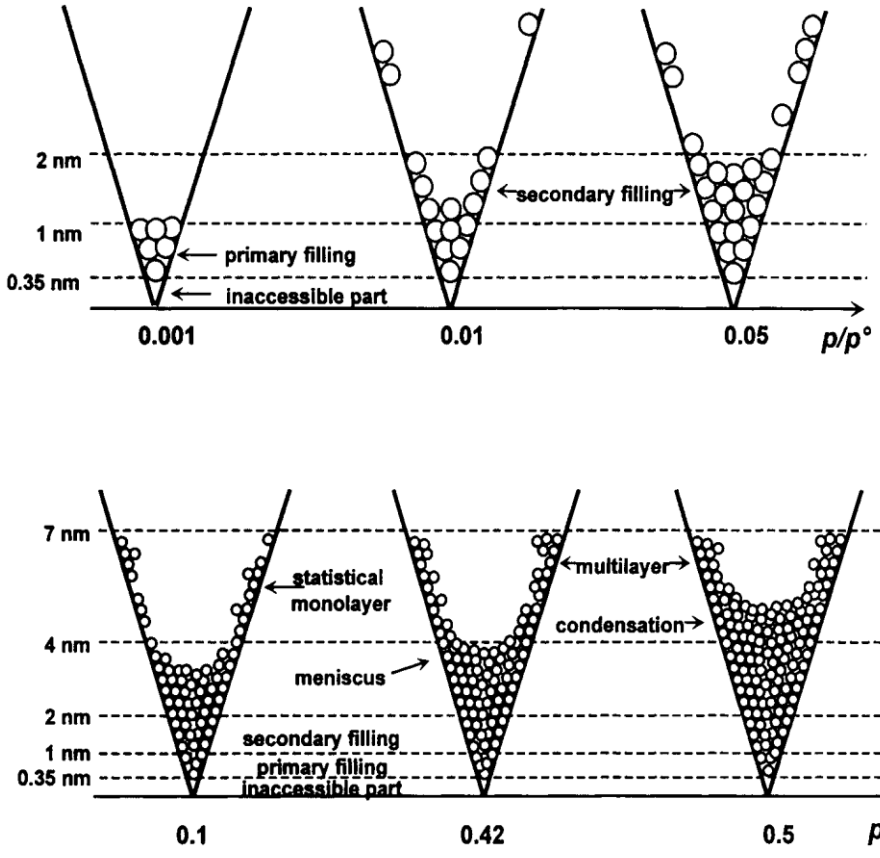
إنّ السؤال الذي يطرح نفسه هنا هو أيّة قيمة للضغط النسبي P_a/P_o أو P_d/P_o يجب تبديلها في العلاقة العامة (3-75)، أو في علاقة كيلفن (3-76)، لحســـاب قيمة r الموافقة لقيمة الامتزاز المناسبة؟ حتى نجيب على هذا السؤال لا بد من إعطاء تفسير مقبول لشرح الفرق الواضـح في حالة الممتز على طرفي الأنشوطة. هناك تفسيرات كثيرة لشرح هذا الفرق وسنكتفي هنا بأهمها:

1- فرضية زجاجة الحبر لكريمير وماكبن (Kreamer & McBain) وتبعاً لهما تتصف المسام بعنق ضيق بنصف قطر قدره r_1 بينما نصف قطر جسم المسام يكون r_2، كما في الشكل (3-25). يحدث التكاثف على طول فرع الامتزاز في جسم المسام أولاً عندما يكون:

$$P_2/P_o = \exp(-2\gamma V/r_2RT) \qquad (3\text{-}84)$$

بينما في فرع المج لا يمكن أن يحدث التبخير عند الضغط P_2 وذلك لأنّ عنق المسام عند هذا الضغط يكون ممتلئاً ومسدوداً بهلال والذي يتبخر فقط عندما ينخفض الضغط إلى القيمة:

$$P_1/P_o = \exp(-2\gamma V/r_1RT) \qquad (3\text{-}85)$$



الشكل (3-28) يُبيّن الخطوات الرئيسة لامتلاء المسام الدقيقة والميزو بشكل متتابع أثناء الامتزاز.

وعندئذ ستتفرغ المسام كلها دفعة واحدة، وهكذا سيكون الضغط خلال الامتزاز أكبر منه في حالة المج وذلك من أجل كمية معينة ممتزة، وتبعاً لهذه الفرضية يكون فرع الامتزاز هو الذي يمثل التوازن.

2- **فسر كوهان** وغيره الأنشوطة التخلفية بدلالة أشكال الهلال المختلفة خلال الامتزاز والمج.

يفترض على طول فرع الامتزاز أنّ الهلال ذو شكل أسطواني مفتوح الطرفين، الشكل (29-3 -a)، ويكون عندها:

$$\ln P_a/P_o = - \gamma V/rRT \qquad (86\text{-}3)$$

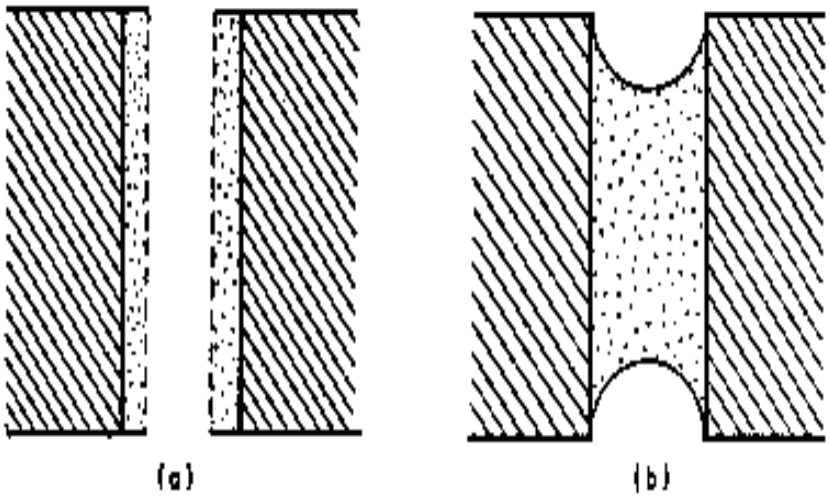
أما على طول فرع المج فتفترض آلية كيلفن (الهلال نصف كروي)، الشكل (29-3b) وعندها يكون:

$$\ln P_d/P_o = - 2\gamma V/rRT \qquad (87\text{-}3)$$

أي إنّ الامتزاز سيحدث عند ضغط أعلى من الضغط الذي يحدث عنده المج، ومن أجل قيمة محددة لـ r. نحصل من العلاقتين (3-86) و(3-87) على ما يلي:

$$(P_a/P_o)^2 = (P_d/P_o) \qquad (88\text{-}3)$$

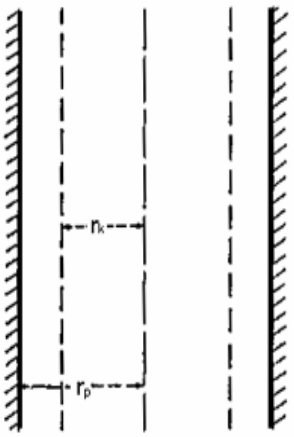
وهذا ما وجد تجريبياً في أغلب الأحيان. تعود الانحرافات إلى الاختلاف في شكل المسام عن الشكل الأسطواني. وسع كوهان فرضيته على المسام المغلقة وفرض أنّ الهلال الأسطواني سوف يتشكل على العنق خلال الامتزاز عند ضغط نسبي يعطى بالعلاقة (3-86) وأنّ جسم المسام سوف يمتلئ عند ضغط أعلى يعطى بعلاقة كيلفن.



الشكل (29-3) يُوضح فرضية كوهان للأنشوطة التخلفية.

قبل حدوث التكاثف الشـــعري، في أي نوع من المســـام، هناك طبقة ممتزة على جدران المســـام، ومن ثم فإنّه عند حدوث تبخير الســـائل المتكاثف في المســـام فإنّ هذه الطبقة الممتزة ستبقى على جدران المسام وبالتالي سينطبق فرع الامتزاز على فرع المج عند النقطة F.

ً3- **فرضية فوستر (Foster):** أثناء عملية الامتزاز (الفرع FGH) يبدأ الامتزاز متعدد الطبقات على جدران كل مسامة وفي النهاية ستبلغ وسطها، وعندما يحدث ذلك في جميع المسام نصل إلى النقطة H على منحني الامتزاز، وتكون جميع المسام ممتلئة بالممتز بشكله السائل. عندما يحدث المج فإنّ التبخير يتم على سائل من هلال كروي، ويعطى الضغط التوازني بعلاقة كيلفن، بينما يمكن حساب الضغط، ليس بالضرورة صحيحاً، من الامتزاز متعدد الطبقات (معادلة BET). وتبعاً لهذه الفرضية تنشأ الأنشوطة التخلفية عن تأخر تشكل الهلال. في الحقيقة فإنّه حالما يصل نصف القطر الفعال للاسطوانة الداخلية القيمة r_k، كما في الشكل (30-3)، والتي تحسب من علاقة كيلفن، تصبح الغشاوة الممتزة غير ثابتة ترموديناميكياً بالنسبة للتكاثف الشعري، والغشاوة مع ذلك توجد بحالة شبه مستقرة، طالما أنّ نوى الطور السائل نفسها غير موجودة في المسام، ومباشرة عندما يتناقص r_k بازدياد الضغط النسبي تمتلئ المسام بالسائل لحدوث التكاثف الشعري حتى نصل إلى النقطة H، وسيتشكل في كل مسامة سائل مع هلاله، وأثناء المج سيحدث التبخر الشعري من الهلال.



الشكل (30-3) يُبيّن أسطوانة شعرية نصف قطرها r_p.

بما أنّ الضغط النسبي الموافق لامتزاز معين يكون أخفض في فرع المج منه في فرع الامتزاز فإنّه من الوجهة الترموديناميكية سيكون الكمون الكيميائي للممتز أخفض في فرع المج منه في فرع الامتزاز ومن ثم فإنّ فرع المج يكون موافقاً أكثر لحالة التوازن الحقيقي للجملة.

3-12: توزع حجم المسام: Pore Size Distribution

يمكن تقدير توزع حجم المسام في صلب ومن ثم تعيين نصف قطر المسام الغالب بطريقتين هامتين، الأولى باستخدام مقياس المسامية الزئبقي والثانية باستخدام البيانات الامتزازية وخاصة لفرع المج.

تمارين:

1- انجز علايا ورباح امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على الحفاز 5SA-550 فحصـــل على النتائج التالية:

P/Po	V(ccSTP/g)	P/Po	V(ccSTP/g)	P/Po	V(ccSTP/g)
0.0051	36.424	0.2503	75.764		Desorption
0.0101	40.162	0.3003	81.463	0.9218	308.346
0.0201	44.784	0.3504	87.550	0.8756	307.327
0.0401	49.961	0.4003	94.302	0.8206	306.335
0.0602	53.540	0.5003	111.258	0.7806	305.203
0.0802	56.498	0.6004	139.184	0.7206	303.436
0.1003	59.113	0.7004	192.469	0.6506	199.556
0.1204	61.498	0.8007	293.920	0.5507	124.293
0.1503	64.892	0.8504	306.069	0.4506	101.284
0.1703	67.074	0.9006	307.600	0.3506	86.094
0.2003	70.328	0.9504	308.725	0.2806	77.429

ارسم منحني الامتزاز الكامل ورسومات V-t و$V-\alpha_s$ واحسب S_{BET} وS_t وS_α وناقش النتائج. واحسب توزع حجم المسام.

2- انجز علايا ورباح امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على الحفاز 20SA-550 فحصل على النتائج التالية:

P/Po	V(ccSTP/g)	P/Po	V(ccSTP/g)	P/Po	V(ccSTP/g)
0.0051	37.556	0.2503	77.708		Desorption
0.0101	41.367	0.3003	83.515	0.9218	272.219
0.0201	46.110	0.3504	89.990	0.8756	271.108
0.0401	51.321	0.4003	96.749	0.8206	269.336
0.0602	54.999	0.5003	113.258	0.7806	267.236
0.0802	57.950	0.6004	138.856	0.7206	254.453
0.1003	60.577	0.7004	187.269	0.6506	208.381
0.1204	63.071	0.8007	243.933	0.5507	136.563
0.1503	66.564	0.8504	264.674	0.4506	106.830
0.1703	68.836	0.9006	270.010	0.3506	90.165
0.2003	72.172	0.9504	272.371	0.2806	81.291

ارسم منحني الامتزاز الكامل ورسومات V-t و$V-\alpha_s$ واحسب S_{BET} وS_t وS_α وناقش النتائج. واحسب توزع حجم المسام.

3- وجد علايا ورباح عند إجراء امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K على حفاز هلام أكســـيد القصدير المعالج عند الدرجة 473K فحصلا على النتائج التالية:

P/Po	V(ccSTP/g)	P/Po	V(ccSTP/g)	P/Po	V(ccSTP/g)
0.0051	24.190	0.2503	47.731		Desorption
0.0101	27.114	0.3003	49.073	0.9218	51.961
0.0201	30.308	0.3504	50.053	0.8756	51.938
0.0401	34.133	0.4003	50.702	0.8206	51.902
0.0602	36.790	0.5003	51.373	0.7806	51.847
0.0802	38.910	0.6004	51.648	0.7206	51.801
0.1003	40.600	0.7004	51.803	0.6506	51.756
0.1204	41.973	0.8007	51.866	0.5507	51.669
0.1503	43.671	0.8504	51.909	0.4506	51.448
0.1703	44.672	0.9006	51.945	0.3506	50.181
0.2003	45.971	0.9504	51.965	0.2806	48.713

ارســـم منحني الامتزاز الكامل ورســـومات V-t وα_s-V واحســـب S_{BET} وS_t وS_α وناقش النتائج.

واحسب V_o وفقاً لعلاقة DR ثم S^{RD} وقارنها معS_{BET} وS_t وS_α.

مكتبة A to Z