Ministray of Higher Education
&Scietific Research
AL-Qadisiya Universty
Science college
Section chemistry

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الامتزاز على السطح الصلب والمحاليل

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم/قسم الكيمياء كجزء من متطلبات نيل شهادة

البكالوريوس في علوم الكيمياء للعام الدراسي ٢٠١٥-٢٠١٦

اعداد الطالب

علـــــــي محسن غـــا فل

بأشراف الدكتورة

زينـــــب طارق ابـــــراهيم

٢٠١٦م ١٤٣٧هـ

الإهداء

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب
إلى مـــــن كلّت أنامله لـــــيقدم لنـــــا لحظة سعادة
إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم
والـــــدي العزيز إلى القلب الكبير

إلى مـــــن أرضعتني الحب والحنان
إلى رمـــــز الحب وبلسم الشفـــــاء
إلى القلب الناصع بالبياض والدتي الحبيبة

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي إخوتي

إلـــى الأجساد التي ســكنت تحت تراب الوطـــن الحبيب المعفرة بدماء الشهادة

الآن تفتح الأشرعة وترفع المرساة لتنطلق السفينة في عرض بحر
واسع مظلم هو بحر الحياة وفي هذه الظلمة لا يضيء إلا
قنديل الذكريات ذكريات الأخوة البعيدة إلى الذين
أحببتهم وأحبوني أصدقائي

إلى الذين بذلوا كل جهدٍ وعطاء لكي أصل إلى هذه اللحظة أساتذتي الكرام ولا
سيما الدكتورة الفاضلة زينب طارق ابراهيم

إليكم جميعاً أهدي هذا العمل

لا يسعنا بعد الانتهاء من اعداد هذا البحث الا ان اتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى استاذي الفاضل

الدكتور

مرتضى عبد علي فرحان

الذي تفضل بالاشراف على هذا البحث ، حيث قدم لي كل النصح والارشـــــاد طيلة فترة الاعـــداد فله مني كـــل الشـــكر والتقدير.....

كما لا يفوتني ان اتقدم بجزيل الشكر والعـــــرفان لكل من الدكتور عبد الامير والدكتور فائق والدكتور قحطان الخفاجي والدكتـــــور مـــــقداد ارحيم والدكتور خـــــالد العـــادلي والدكتورة اوراس وكل اصدقائي وزملائي فـــي داخل الحرم الجامعي وخارجه لهم مني كل الشكر والتقدير. . . . . .

المحتويات

الامتزاز تعريفه وتصنيفه	The Adsorpation
انواع الامتزاز	Type of Adsorpation
الامتزاز الفيزيائي	Physical Asoption
الامتزاز الكيميائي	Chemical Adsorption
العوامل المؤثرة في الامتزاز	Factors Affecting on Adsorption

الفصل الاول

الفصل الثاني

الامتزاز على سطح الاجسام الص	
ايسزوثيرم الامتزاز – التكاثف	
معادلة لانكماير	
الامتزاز في المحاليل	

التطبيق العملي للامتزاز	

الفصل الثالث

﴿الامتزاز﴾

الفصـــل الاول

المقدمة:

أصبحت عملية ازالة او تقليل المواد الســـــــامة الناتجة من تراكـــــم الفضلات المطروحة والناتجة من العمليات الصناعية المختلفة من اهم واخـــطر التحديات التي تواجه البـــــــيئة والمجتمع في عالمنا المعاصر هذه الايـــام ، وطبقا للمســـح الاستعراضي الاجمـــالي الحديث للادبيات نجدان من اكـــــثر الملوثات للموارد المائية والمثبتة عمليا هي التلوث بايونـــات الفلزات الثقيلة وبسبب المخاطر الكبيرة التي يمكن ان تحدثها عناصر هذه الايونات الفلزية بسبب سميتها العالية لجميـــع البيئة من تربة ومياه ولاسيما الحيوان والانسان ، سواء عند وجـــــودها بـــــــتراكـــــــيز قليـــــــــلة او عالية ، فقد اصبحت عملية البحث عن تقنيات لازالة هـــــذه الملوثات من المهام الحيوية .

وقد تطور خطر هذه المواد مع التطور التكنولوجي الكبير ومع زيادة الحاجة وتنوع استخدام هذا النوع من الفلزات سواء كانت وقد دفع ذلك بشكل خامات او غيرها في الصناعات الحديثة ، الهيئات والمنظمات التي تعنى بالحفاظ على البيئةالى فرض قيود

صارمة على المعامل والمصانع المختلفة واجبرتهم وقوانين على ايجاد سبل لمعالجة الفضلات الصناعية قبل طرحها الى هذا البيئة بحيث لا تتجاوز المواد السامة فيها الحدود المسموحة الامر حث العاملين في هذا المجال على تشجيع الباحثين لتكريس جهودهم في ايجاد طرائق فعالة وغير مكلفة اقتصاديا بقدر الامكان لازالة خطر هـــــذا النـــــــوع من الملـــــــوثات متجاوزيـــــــــن بـــــــــــــذلك الطرائق التقليدية المألوفة التي يتطلب استخدامها عادة توفر ويعد الامتزاز على سطوح .تقنيات متطورة وباهضة الثمن المواد الصلبة من الطرائق الفعالة في هذا النوع من المعالجات ويعد الكاربون المنشط من المواد الكفـــوءة والمنـــافسة في هذا المجال الا ان كـــــــــلفة لا زالـــــــت انتاجـــــــه تعد

عالية ولاسيما في بلدان العالم الثالث، لذلك بدأ العديـــــــد من العاملين في هذا المجال من البحث عن بدائل كمواد مازة جيدة وكفوءة معتمدين على ما هو متوفر مواد طبيعية في منـــاطق تواجدهم ، وتعد الاطيان من المواد البديلة والكفوءة التي يمكن استخدامها لازالة ايونات الفلزات الثقيلة من الانظمة المائية.

Adsorption : الامتــزاز

Definition and classification/ تعريفه وتصنيفه

هو ظاهرة تجمع مادة غازية او سائلة بشكل جزيئات او ذرات او ايونات لمادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة (adsorbate) على سطح مادة اخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة (adsorbent) ، ويكون الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز اما من الضعيـــــفة (Vander waals) خلال قوى فاندرفالز فيســـــــمى (امـــــــــتزازا فيزيائـــــيا)

او من خلال تكوين اواصر كيميائية مع المواقع الفعالة على السطح ، فيطلق عليه امتزازا كيميائيا .ويعد الامتزاز مـــــن التقنيات الكفوءة والواسعة الاستخدام حتى لا يكاد تخلو أي صناعة في الوقت الحاضر من وحدة المعالجة وتنقية مياه الفضلات قبل طرحها الى البيئة بواسطة الامتزاز ، وتمتلك عدد من المواد المتوفرة تجاريا(١٥) مواصفات تؤهـــــلها للاستخدام كمواد مازة جيدة مثل الفحم المنشط وهلام السليكا والزيولايت والاطيان المسامية ويصحب عملية الامـــــــتزاز عـــــادة نـــــقصان فـــــــي الطاقـــــــة الحـــــــرة

للسطح الذي يحدث عليه، **(Surface Free Energy)** لان الجزيئات التي (DS) كما يرافقه نقص في الانتروبي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة لارتباطها بالسطح الماز وبذلك تفقد درجات حريتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل (DG) الامتزاز ، ويترتب على نقصان الطاقة الحرة في وقت واحد تناقصا في المحتوى (DS) والانتروبي بموجب العلاقة التي تربط **(DH) Heat ,,,,,,** الحراري الكميات الثلاث معا عند درجة حرارية معينة

G = DH- TDS D

وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزئية واحدة على السطح الماز، وتدعى هذه الظاهرة عندئذ بالامتزاز احادي ويشمل **UnimoleculaAdsorption**الطبقة الامتزاز احيانا على تكوين طبقات جزئية عدة على السطح **Multimolecular Adsorption** الماز وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات وكثيرا ما يرافق حدوث عملية الامتزاز تغلغل المادة الممتزة في المسامات الموجودة على السطح الماز فيكون تسمية الامتزاز في هذه الحالة مضللا وليس دقيقا ويطلق عليه وغالبا ما تحدث هذه العملية على **(Sorption)** حينئذ بـ السطوح الصلبة المسامية ويكون انثالبي هذه العملية موجبا على الاكثر لحاجة الانتشار داخل طور السطح الماز الى **(Endothermic)** الطاقة فتكون العملية ماصة للحرارة

وهذه الحالة تشير الى ان عملية الامتصاص اكبر من عملية الامتزاز.

Types of adsorption انواع الامتزاز

يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات او ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني . وعليه يمكن ان يصنف الامتزاز على نوعين

1- Physical adsorption الامتزاز الفيزيائي

ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي او امتزاز فاندرفالز وهو عبارة عن **(Vander waals adsorption)** قوى تجاذب طبيعية (على نمط القوى التي تسبب اسالة الغاز) تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته نتيجة للاواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات او الايونات التي يتم امتزازها على سطح الذرات المجاورة للمادة نفسها . وتعد قيمة حرارة الامتزاز من احسن المعايير المستخدمة للتمييز بين نوعي الامتزاز

وعليه فهو يحدث في الظروف الفيزيائي والكيميائي الاعتيادية وعند الدرجات الحرارية المنخفضة أي ان طاقة تنشيطه واطئة ، وتكون للذرة او الجزيئة الممتزة على السطح في هذا النوع قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة ويمكن

ان تتجمع المادة الممتزة بطبقات عدة على السطح الصلب ويسمى بذلك امتزاز متعدد الجزيئات كما تم ذكره مسبقا.

1- Chemical adsorption الامتـــــزاز الكيميائي يحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح النشطـــــة غير المشبعة الكترونيا ، اذ تميل فيه السطوح الى تكويـن اواصر كيميائية مع الذرات او الجزيئات او الايونات التـــــــي يتم امتزازها على السطح ، ويمتاز الامتزاز الكيميـــائي بكونه اذ انه يمكن **(Specific)** اكـــــــثر خصـــــوصـــيا ان يحدث في ظروف معينة ولا يحدث على سطـــح اخر عند الظروف نفسها او انه قد لا يحدث على السطح نفســـه عند تغير هذه الظروف وتصل حرارة الامتزاز الكيميائي الى اكثر من (80 KJ / mol) ويعد هذا النوع مـــن الامتـــزاز الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي لذا فانه يحتاج الى طاقة تنشيط عالية وتحتاج الدقائق الممتزة امتزازا كيميائيـــا الى طاقة تنشيـــط ثابتـــة بالنسبـــــة للسطـــــح المتجانس **(Homogeneous)**في حين يمكن ان تتفاوت قيمة طاقة التنشيط من موقع الى اخر على نفس السطح المـــاز عندما يكون غير متجانس طاقيا **(Heterogeneous)** وتتكون في الامتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة عـــلى السطح كحد اقصى ويسمى هذا النوع من الامتـــزاز باحادي الجزئية. وبناءا على ما تقدم فان الامتزاز الفيزيائي يمكن ان

يحدث في درجات حرارة تقترب او تقل من درجة غليان المادة الممتزة عند توفر الظروف المناسبة .

اما الامتزاز الكيميائي فيحدث في درجات حرارة تزيـــــــد عن درجة غليان المادة الممتزة ، أي ان درجة الحرارة تؤدي دورا مهما في حـــدوث عملية الامتزاز اذ يمكن ان يحدث امتزاز فيزيائي فـــي درجة حرارة واطئة يتبعه حدوث امتزاز كيميائي عند درجـــــــات الحرارة العالية

﴿ منحنيات الامتزاز﴾

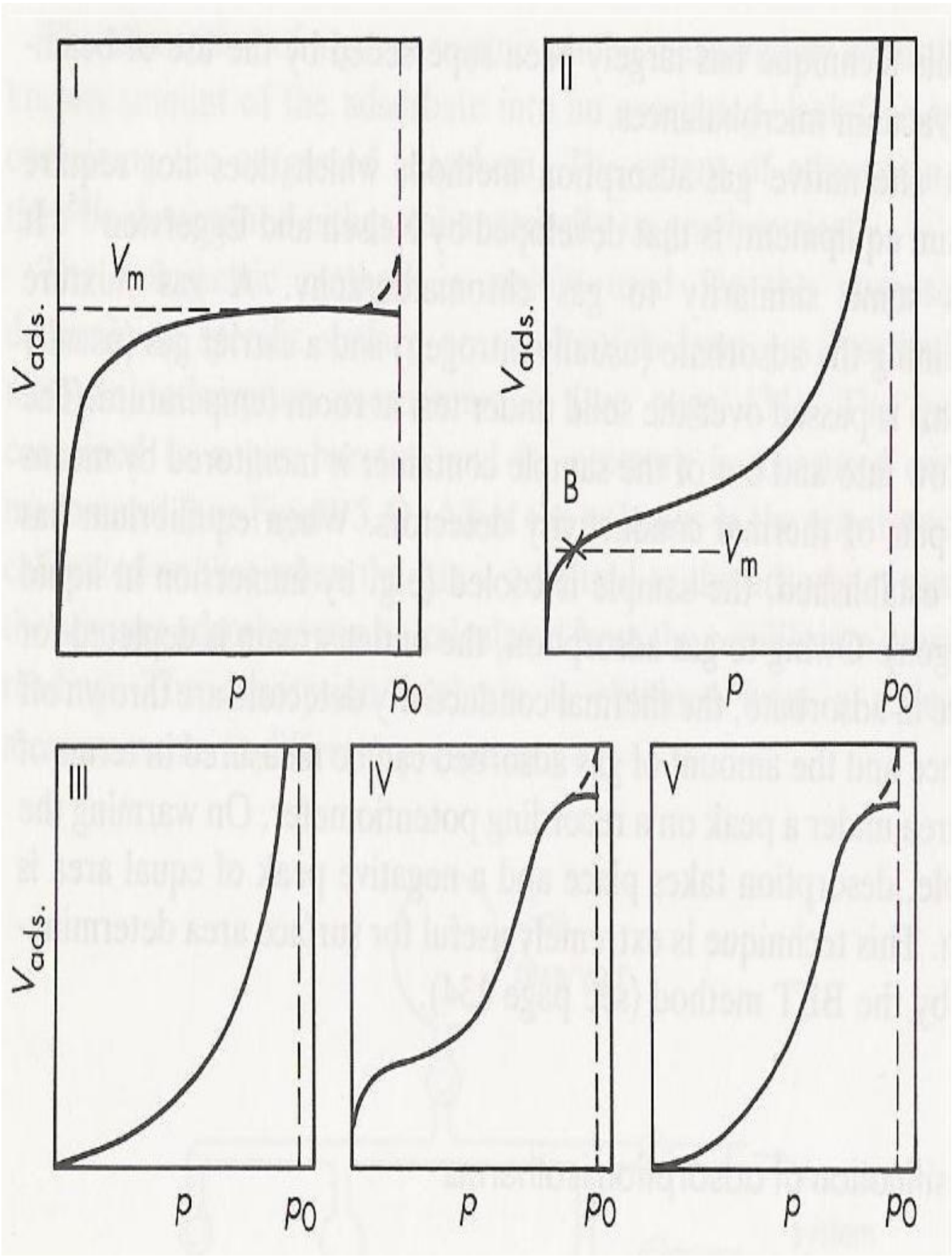
منحنيات الامتزاز الأيسوثرمي: توضح العلاقة بين كمية الغـــاز الممتزة وضغطه عند درجة حرارة ثابتة.

وتحدد كمية الغاز الممتزة بأخذ كمية معينة من المادة المـــازة وبمعلومية التغير في وزنها بعد الامتزاز يمكن نعرفة وزن الغاز الممتز.

وهناك خمس أنواع من المنحنيات على حسب سمـــــك الطبقة الممتزة حيث أنه يوجد نوعان إما أن تكون طبقة واحدة أو عدة طبقات ..

يعرف بمنحنى لانجمير حيث تزداد كمية المادة المنحنى الأول الممتزة سريعا بزيادة الضغط إلى أن يصل إلى قيمـــــة ثابتة

(الضغط البخاري للمادة الممتزة) عندما يكون السطح قد اكتمل بالمادة الممتزة مكونا طبقة واحدة وهو يحدث في الكيميائي



العوامل المؤثرة على عمليه الامتزاز :

١- طبيعة الغاز الممتز:

الغازات سهلة الإسالة تكون أكثر قابلية للإمتزاز ويزداد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة الحرجة للغاز.

تزداد عملية الامتزاز بزيادة ضغط الغاز (تركيزه) ويكون معدل الزيادة سريع في البداية ثم يحدث بطء تدريجي كلما تغطى السطح بجزيئات الغاز.

٢- طبيعة السطح الماز:

إذا كانت مساحة السطح كبيرة كان فعالية الامتزاز كبيرة.

يعتبر الفحم النباتي والسيليكا جل سطوحا مازة جيدة لأنها ذات تركيب مسامي يزيد من مساحة السطح.

٣- درجة الحرارة:

تتناسب كمية الغاز الممتزة تناسبا عكسيا مع الحرارة.

زيادة درجة حرارة الفحم من (350-1000 C)يزيد من نشاطه السطحي.

الفصل الثاني
الامتزاز على سطح الأجسام الصلبة

تستطيع الأجسام الصلبة دوما أن تمتص على سطحها (تمتز) بهذه الدرجة أو تلك جزيئات أو ذرات أو أيونات من الوسط المحيط بها . ولقد كان ت. لوفيتس (١٧٨٥) أول من اكتشف ودرس ظاهرة امتصاص الفحم للمواد المذابة من المحاليل . ويستخدم مبدئيا العديد من المحاكمات الواردة في البنود السابقة ، وذلك من أجل فهم الظواهر ، التي تحدث على السطح الفاصل بين الجسم الصلب والغاز ، أو بين الجسم الصلب والسائل .

فامتزاز الغاز أو المادة المذابة على سطح الجسم الصلب (الماز adsorbent) هو عملية تجرى تلقائيا عندما يخفض الامتزاز الجهد الايسوباري للسطح .وبتعبير آخر ، تمتز على سطح الماز المواد ، التي واستنادا إلى المعطيات تخفض توتره السطحي بالنسبة إلى الوسط المحيط. التجريبية ، يلاحظ في العديد من الجمل أن أفضلية الامتزاز على السطح الفاصل بين طورين تعود إلى تلك المواد ، التي تحتل من حيث القطبية مكانا وسطا بين المواد المكونة لهذين الطورين . فالكحول مثلا يمتز جيدا على السطح الفاصل بين الماء والهواء ، ولكن امتزازه ضعيف على سطح يفصل بين فلز وماء . وعلى العكس ، تمتز أيونات الأملاح على الفلزات ولكنها لا تمتز على السطح الفاصل بين لاماء والهواء.

ومن الواضح أنه في حالة تساوي الظروف الأخرى بالنسبة إلى الجسم الماز والغاز الممتز ، تزداد كمية المادة الممتزة كلما ازداد سطح الامتزاز . وعلى هذا ، فإنه للحصول على أثر امتزازي كبير يجب أن يكون سطح الماز أكبر ما يمكن .

فالمازات الجيدة هي فقط المواد التي تملك سطحا كبيرا جدا . وهذا ما تتصف به المواد ذات البنية المسامية أو الأسفنجية والمواد الموجودة في حالة تفتيت (دقيق عالية التشتت).

تحتل أنواع مختلفة من الفحم تحضر خصيصا لعملية الامتزاز – فحم الخشب (bone charcoal) والفحم العظمي (blood charcoal) ، والفحم الدموي (charcoal) – المكان الأول بين المواد المازة المستخدمة عمليا . فهي تتمتع بمسامية عالية جدا وبالتالي فإن سطح المسامات فيها كبير جدا . إذ نرى مثلا أن السطح الداخلي للمسامات في جرام واحد من فحم جيد الامتزاز (الفحم المنشط) يبلغ ٤٠٠ – ٩٠٠ م^2 . وبالإضافة إلى وجوب توفر مسامية عالية في المادة تلعب طبيعة المسامية ، أي النسبة بين كمية المسامات ذات المقاطع المختلفة ، دورا ملموسا في عملية الامتزاز . ولقد وضع م . ذوبينين ومساعدوه طرقا لدراسة البنية الدقيقة لماسمات المواد المازة كما بينوا الدور الكبير الذي تلعبه هذه البنية في القدرة على الامتزاز في ظروف مختلفة.

وإلى جانب أنواع الفحم المنشط تستخدم كمواد مازة ولأغراض مختلفة أيضا بعض المواد الأخرى التي غالبا ما تكون مسامية أو عالية التشتت ، مثال ذلك حامض السليسيك (السليكاجل) والألومينا والكاولين وبعض (gel) جل السليكات الألومنيومية.

ايسوثرم الامتزاز – التكاثف الشعري

تتعلق كمية الغاز أو المادة المذابة ، التي تمتزها كمية معينة من الماز ، بنوع الغاز أو المحلول وبظروف سير العملية وخاصة ضغط الغاز أو تركيز المادة المذابة ودرجة الحرارة . ويمكن تمثيل تأثير ضغط أو تركيز الغاز على الكمية الممتزة منه عند تساوي الظروف الأخرى بمنحنيات الشكل ١٣١ .

وتسمى هذه المنحنيات بايسوثرمات الامتزاز . وأكثرها نموذجية المنحنى. تزداد كمية الغاز الممتزة ، كقاعدة عامة ، بارتفاع العلوي على الشكل ١٣١ ضغطه . ولكن هذا التأثير ليس واحدا في جميع نقاط ايسوثرم الامتزاز . فهو يظهر بوضوح في مجال الضغوط المنخفضة من الأيسوثرم حيث تتناسب كمية الغاز الممتزة تناسبا طرديا مع ضغطه.

وعندما يرتفع الضغط بعد ذلك تزداد كمية الغاز الممتزة أيضا ولكن بدرجة أقل منها في المرحلة الأولى من الأيسوثرم ثم يؤول المنحنى الممثل لهذه العلاقة إلى خط مستقيم مواز لمحور السينات وهذا يوافق الإشباع التدريجي لسطح الماز . وعندما يحصل الإشباع لن تؤثر عمليا الزيادة اللاحقة في الضغط أو التركيز على كمية الغاز الممتز.

وفي الأنابيب الشعرية الضيقة ، يكون سطح السائل ، الذي يبلل جيدا جدران هذه الأنابيب ، مقعرا دائما . ويكون ضغط البخار المشبع في هذه الحالة أقل من ضغط البخار المشبع فوق سطح المستوى (البند ١٤١) . وبنتيجة ذلك فإن البخار الذي لم يبلغ بعد ضغط الإشباع بالنسبة إلى السطح المستوى يمكن أن يكون مشبعا ، وحتى مفرط الإشباع ، بالنسبة إلى الطور السائل الموجود في الأنابيب الشعرية الضيقة ، حيث يتكاثف فيها ويملأها تدريجيا.

وتسمى هذه العلمية بالتكاثف الشعري . وعند الاقتراب من ضغط البخار ينحني بشدة ايسوثرم الامتزاز ثم يرتفع إلى الأعلى كما هو Psat المشبع واضح على الشكل ١٣٢ . ويتعلق وضع المنحنى بطبيعة مسامات المادة المازة . وتوجد في العديد من المواد الطبيعية والاصطناعية (التربة والأحجار الجيرية الرخوة والفحم وغيرها) جملة من الثقوب الشعرية والمسامات كبيرة جدا حيث يمكن أن تتكاثف فيها أبخرة الماء أو السوائل الأخرى التي لاتعتبر مشبعة بالنسبة إلى السطح المستوي.

تستخدم للتعبير تحليليا عن ايسوثرم الامتزاز معادلات مختلفة أكثرا انتشارا كمية a حيث (XI. 6) a= kp 1 n بوجه خاص معادلة فريندليخ التجريبية بارامتران n و kضغط الغاز عند بلوغ التوازن ، p الغاز الممتزة ، تجريبيان ثابتان من أجل الماز والغاز عند درجة حرارة معينة.

لاتعكس هذه المعادلة تلك الخصائص ، التي أشرنا إلهيا أعلاه بالنسبة إلى مجالي الضغوط المنخفضة والعالية ، ولكنها تتفق جيدا مع المعطيات التجريبية عند مجال واسع من الضغوط المتوسطة .

تطبق هذه المعادلة عادة في الإحداثيات اللوغاريتمية نظرا لأنها بعد إجراء اللوغاريتم تأخذ الشكل التالي : (XI.7) 1og 10 a – 1og 10 k + 1 1og 10P n

1og 10P بـ ١ 1og 10a أي أنها معادلة مستقيم في رسم بياني يمثل علاقة ١ يمكن ويحتاج تعيين هذا المستقيم ، كأي مستقيم آخر ، إلى نقطتين فقط . بالاستناد إلى النظرية الجزيئية الحركية إيجاد معادلة أخرى لايسوثرم

الامتزاز : معادلة لانجماير

(XI. 8) a = k bp 1 + bp

تعكس هذه المعادلة جيدا مقداران ثابتان يخصان هذا الأيسوثرم b و k حيث خاصيتي الآيسوثرم المذكورتين أعلاه وذلك في مجالي الضغوط المنخفضة والعالية (ولكنها لاتعبر دائما بشكل جيد عن العلاقة في مجال الضغوط bp صغيرة جدا يصبح الحد p المتوسطة) . والحقيقة ، أنه عندما تكون قيمة أصغر بكثير من الواحد ويمكن عندئذ اهماله في المقام دون أن يؤثر ذلك بشدة ويعبر هذا kbp = a على دقة المعادلة ، التي تأخذ في هذه الحالة الشكل الشكل عن تناسب طردي بين كمية الغاز الممتز وضغطه .

وهذا ما يظهر في الحقيقة ، كما أشرنا أعلاه ، في مجال الضغوط الصغيرة في مجال الضغوط العالية أكبر بكثير من bp جدا . على العكس ، يصبح الحد الواحد حيث يمكن عندئذ اهمال الرقم ١ في المقام . وبالنتيجة تأخذ المعادلة الذي يدلل على أن كمية الغاز الممتز لاتتغير أثناء تغير a = k : الشكل التالي الضغط . وهذا يوافق ، بالفعل ، أيسوثرم الامتزاز عندما يرتفع الضغط يرمز إلى تلك الكمية K لدرجة كافية . ونرى في نفس الوقت أن الثابت العظمى من الغاز التي تمتزها كمية معلومة من الماز عند ارتفاع الضغط لدرجة كافية.

الامتزاز من المحاليل

إن أيسوثرمات امتزاز المواد المذابة من المحلول تشبه من حيث الشكل أيضا عندما (X. 7) ايسوثرمات امتزاز الغاز ، وتنطبق علهيا المعادلة في المحلول . إلا أن c بتركيز المادة المذابة p يستبدل فيها ضغط الغاز الامتزاز من المحاليل أعقد بكثير من الامتزاز الغازي . ويعود سبب ذلك على الأقل إلى أن امتزاز المادة المذابة على سطح الماز قد يرافقه امتزاز المذيب نفسه . ولهذا تكثر هنا الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للايسوثرم

ندرج في الجدول ٣٢ قيم امتزاز حامض الخليك من المحاليل المائية على الفحم المنشط وامتزاز حامض البنزويك من المحاليل البنزولية على الفحم بتركيز المادة a المنشط أيضا . وتوضح هذه المعطيات علاقة قيمة الامتزاز. كما تظهر بيانيا على الشكلين ١٣٢ و ١٣٤ في إحداثيات عادية c المذابة ولوغاريتيمية.

على الفحم الفعال (c) من محاليل مختلفة التركيز (a) الجدول ٣٢ الامتزاز عند الدرجة ٢٥° م امتزاز حامض الخليك من محلول مائي امتزاز حامض البنزويك من محلول بنزولي.

علاقة الامتزاز بدرجة الحرارة ونوع الغاز

إن علاقة الامتزاز الغازي بدرجة الحرارة ليست معقدة نسبيا . فبارتفاع درجة الحرارة تنخفض ، كقاعدة عامة ، كمية الغاز الممتز عند ضغط ثابت ، في حين تزداد عند انخفاض درجة الحرارة . ومن هنا يمكن أن نستنتج استنادا إلى مبدأ انزياح التوازنات ، أن الامتزاز يرافقه انطلاق حرارة .

وهذا ما تؤكدة تماما المعطيات التجريبية المباشرة . أما العلاقة بين درجة الحرارة والامتزاز من المحاليل ، فتختلف عن العلاقة السابقة . إذ غالبا ما يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى اشتداد امتزاز المادة المذابة ، كما أن العلاقة الحرارية هنا ليست كبيرة جدا عادة.

وبخصوص علاقة الامتزاز بنوع الغاز يمكن أن نشير إلى قاعدة تقريبة تسري على مجال الامتزاز عندما تكون تراكيز الغاز عالية نسبيا . وتنص هذه القاعدة على أن الغازات ، التي تتكاثف بسهولة متحولة إلى سائل ، والتي تتمتع في الحالة المميعة بدرجة غليان أعلى ، هي التي تمتز أكثر من غيرها عند تساوي الظروف الأخرى . وهناك علاقة قانونية شبيهة بهذه القاعدة تخص الامتزاز من المحاليل . وبمقارنة محاليل مواد مختلفة ذات تركيز واحد يمكن القول بأن المواد ، التي تتمتع بذوبانية أقل في مذيب معين تمتز عادة أكثر من غيرها من المحلول.

طبيعة الظواهر الامتزازية / التبادل الأيوني

كان من نتيجة دراسة طبيعة العمليات الامتزازية تم التوصل إلى استنتاج مفاده أن التأثيرات المتبادلة الفيزيائية والكيميائية بين الماز والمادة الممتزة تلعب دورا في مختلف حالات الامتزاز.

وهذا يظهر بشكل واضح أثناء امتزاز الغازات . عند امتصاص الدفعات الأولى من الغاز يظهر غالبا أثر القوى الكيميائية على السطح النقي للماز .

فامتصاص الدفعات الأولى من الأوكسجين مثلا من قبل الفحم والعديد من الفلزات يرافقه تشكل مركبات له من أكثر ذرات سطح الماز فاعلية.

ولفهم هذه العملية فهما صحيحا ينبغي الأخذ بعين الاعتبار أن ذرات الطبقة السطحية للماز لا توجد أبدا في ظروف متساوية . فسطح الجسم الصلب ، وخاصة سطح الماز الجيد ، ليس سطحا أملس ، وإنما يحتوي على عدد كبير من الفجوات والنتوءات الدقيقة جدا . وتختلف درجة إشباع القوى التكافؤية للذرات الواقعة في مناطق مختلفة على لاسطح ، وبالتالي فإن قدرتها على التفاعل مع ذرات وجزيئات الغاز المحيط ليست واحدة . هذا وأن أكثر أقسام السطح فاعلية هي التي تمتز بنشاط جزيئات الغاز أو البخار علما بأن نوع الغاز وخواصه الكيميائية تلعب الدور الأول هنا ، أي أن الامتزاز في هذه الحالة امتزاز نوعي . ويرافق الامتزاز عندئذ انطلاق كمية كبيرة من الحرارة تفوق كثيرا حرارة التكاثف وتوافق الآثار الحرارية للعمليات الكيميائية . ويسمى مثل هذا الامتزاز بالامتزاز الكيميائي.

يمكن أن تتغير كثيرا خواص الغاز الممتص نفسه في عمليات كهذه .

وحتى عندما لايشكل الغاز مركبات كيميائية ثابتة مع ذرات الماز فإن الجزيئات الممتزة يمكن أن تتشوه إلى حد ما وتتغير خواصها الكيميائية بعض الشيء ، وذلك تحت تأثير أجزاء السطح الأكثر فاعلية . وتلعب مثل هذه الآثار ، على ما يبدو ، دورا محسوسا في كثير من الحالات ، التي ترد أثناء الحفز الغازي اللامتجانس ، ولقد تم التأكد من ذلك مباشرة عن طريق التجربة في العديد من التفاعلات.

تدل الدراسة الميكانيكية الكمية لعملية تفاعل جزيء الغاز مع سطح البلورة على أن مثل هذا التفاعل قد يختلف سواء من حيث طبيعة الرابطة المتكونة ومتانتها أو من حيث تغير خواص الجزيء في الحالة الممتزة وذلك تبعا لنوع

كل من الجزيء والشبكة البلورية . ومن الممكن أن تشترك في تشكيل الرابطة الكترونات أو ثقوب (فراغات) من الشبكة البلورية (البند ٥٥) .
وتتشكل الرابطة ليس فقط على حساب التكافؤات الحرة الموجودة عند الذرات السطحية ، وإنما تتكون أيضا على حساب التكافؤات ، التي تظهر أثناء تفاعل الذرات السطحية مع جزيء الغاز . وفي الحالة الامتزازية الكيميائية يستطيع الجزيء أن يظهر من جديد في حالة مشبعة تكافؤيا أو أن يتحول إلى شق أو إلى شكل شقي أيوني . وفي كثير من الحالات قد تتغير حالة الجزيء وطبيعة الرابطة بينه وبين سطح البلورة وطاقة هذه الرابطة من خلال فترة وجوده في الحالات الامتزازية الكيميائية . فبالنسبة إلى المواد المازة شبه الموصلة يمكن أن يؤثر إدخال شرائب مانحه أو متقلبة للاكترونات على طبيعة العمليات الامتزازية الكيميائية إذ يسبب تغيرا في نسبة المستويات الطاقية الخاصة بالالكترونات البلورة . وتقوم بمثل هذا التأثير أيضا العيوب البنيوية المختلفة الموجودة على السطح.

تتضاءل شدة هذه التأثيرات أثناء امتصاص الدفعات التالية من الغاز تحت ضغوط أعلى . وتكون السيطرة عندئذ للعوامل الفيزيائية . ففي الحالة الأخيرة يحدث امتزاز جزيئات الغاز نظرا لأن الذات السطحية أو أيونات المادة المازة تخلق في الطبقة السطحية مجال قوة يتم فيه تكاثف جزيئات الغاز المحيط بشكل أسهر بكثير منه في حال غياب هذا المجال.

يتوقف الامتزاز الفيزيائي على المركبات الثلاثة للتجاذب بين الجزيئات وهي : التأثير المتبادل المشتت والتأثير المتبادل الموجه والتأثير المتبادل الحي

يلعب التأثيران المتبادلان الموجه والحثي دورا أساسيا في عملية الامتزاز الفيزيائي على سطح البلورات الأيونية ، بينما نرى أثناء الامتزاز على الفحم والمواد الأخرى المشابهة أن عملية الامتزاز تتعين بالتأثير المتبادل المشتت.

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن شدة العلمية هنا أقل وعكوسيتها كاملة وأن الأثر الحراري أقل أيضا ، أمكن التأكيد على أن الامتزاز في هذا المجال من الضغوط هو عملية فيزيائية صرفة . ففي هذه الحالة بالذات يتعين التباين في قدرة مختلف الغازات على الامتزاز باختلاف قدرتها على التكاثف ، أما التأثيرات الأخرى المرتبطة بالخصائص الذاتية للغازات فتظهر عادة بشكل يمكن أن يحدث أثناء الامتزاز من المحاليل امتزاز الأيونات ضعيف.
الموجوةدة في المحلول وذلك إلى جانب امتصاص الجزيئات المتعادلة . وتنجم عن ذلك بعض الظواهر الخاصة . فنرى مثلا أن المادة الصبغية القاعدية (من حيث خواصها الكيميائية) التي يكون فيها الأيون الملون مشحونا بشحنة موجبة تمتز في الغالب على المازات السالبة كهربائيا (ذات الطابع الحمضي) ، وبالعكس .

وتسمى مثل هذه العمليات بالامتزاز القطبي ، ويرافقها عادة تبادل بالأيونات (التبادل الأيوني) بين الماز والمحلول وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز التبادلي المادة الصبغية القاعدية (methylene blue) . وهكذا فإن أزرق الميثيلين (من حيث الخواص الكيميائية) يمتز على جل مشحون بشحنة سالبة وخاصة على حامض السليكون ، ولكن ينتقل عندئذ إلى حامض السليسيك أيون المادة الصبغية المشحون بشحنة موجبة في حين يبقى الأيون السالب (أيون الكلور) في المحلول .

ويتم تكافؤ شحنتي هذين الانيونين بحيث ينتقل من حامض السليسيك إلى المحلول أيون الصوديوم الذي يوجد دائما بكمية قليلة في جل حامض السليسيك وذلك أثناء تحضير هذا الأخير بالطرق العادية.

وفي بعض الحالات تشترك في عمليات تبادل الأيونات ليس فقط طبقات الماز السطحية وإنما الأيونات الموجودة في طبقاته الداخلية أيضا . وهناك مثلا بعض الألومينوسليكات (الزيوليتات) ، التي تستبدل بسهولة نسبيا وبشكل عكوس ايونات الصوديوم الموجودة فيها بأيونات الكالسيوم في الأملاح الكالسيومية المذابة في الماء المحيط (أنظر البند ٤٩) . وتطبق عمليا هذه بواسطة (water softening) الظاهرة في عمليات إزالة عسرة الماء وهو نوع من الألومينو سليكات يحضر (permutit) مايسمى بالبرموتيت اصطناعيا . وعلى أية حال ، فإن هذه العمليات ، التي لاتمس الطبقات السطحية فحسب بل والطبقات الداخلية للماز أيضا ، لاتعتبر عمليات امتزازية.

ازدادت في السنوات الأخيرة تشكيلة المواد المستخدمة في التبادل الأيوني (تسمى الآن بالأيونيتات) . وتتسطيع بعض الأيونيتات ، التي تسمى بالكاثيونيتات (كأنواع الفحم المسلفنة والراتينجات المرافقة ذات التبادل الأيوني) استبدال الكاثيونات الموجودة في المحلول بأيونات الآيدروجين.

أما الأيونيتات الأخرى والمسماة بالأنيونيتات (كنواتج تكاثف فنيلين ثنائي أمين مع الفورمالدهيد) مختلف الأنيوتات بايونات الأيدروكسيل . ويساعد استخدام هذين النوعين من الأيونيتات بصورة متوالية على نزع المعادن من الماء نزعا كاملا تقريبا دون اللجوء بغسلها (demineralizing) بمحلول حامض ، في حين تتجدد الأيونيتات بمحاليل مادة قلوية أو بمحاليل

الصودا) . هذا وتستخدم الأيونيتات أيضا في التحليل الكروماتوغرافي بغية فصل الأيونات القريبة من بعضها البعض.

الفصل الثالث

التطبيق العملي للامتزاز

يطبق الامتزاز في مختلف المجالات . فقد أشرنا سابقا إلى أن عملية امتزاز المواد المتفاعلة بواسطة مادة حفازة صلبة تلعب الدور الرئيسي في الحفز اللامتجانس الذي يجري سواء في المحاليل أو في وسط غازي . وتستخدم المازات الصلبة بشكل واسع أيضا في مختلف عمليات تنقية الغازاة أو المحاليل من الشوائب والأوساخ غير المرغوب فيها . ويدخل ضمن هذا المجال ، بنوع خاص ، استخدام الفحم المنشط في الأقنعة ويدخل ضمن هذا المجال ، بنوع خاص ، استخدام الفحم المنشط في الأقنعة الواقية من الغازات حيث تحقق ذلك بنتيجة أعمال ن. زيلنسكي وتم بفضله إنقاذ حياة مئات الألوف من البشر . وينطبق ذلك أيضا على العديد من عمليات تنقية وتجفيف الغازات المختلفة في الظروف الصناعية وعمليات تصفية المحاليل في صناعة كل من (decolorization) وتنصيل (clarification) . السكر والجلوكوز والمنتجات البترولية وبعض المستحضرات الصيدلانية وغيرها

تستخدم عملية الامتزاز أحيانا من أجل استخلاص ناتج هام ما يوجد على شكل (recuperation) شائبة في الغاز أو المحاليل كما هو الحال في عمليات استعادة المذيبات الطيارة إذ يمرر الهواء ، الذي يحوي أبخرة المذيب الهام (كالبنزول والأسيتون وغيرها) خلال طبقة الفحم المنشط أو السليكاجل الذي يمتز هذه الأبخرة . وبالإمكان فصل المذيبات في حالة نقية عن طريق تسخين الماز فيما بعد أو نفخه . ببخار الماء

تلعب الظواهر الامتزازية دورا كبيرا في عمليات الصباغة أيضا . فعند صباغة الصوف يتم عادة أول الأمر امتزاز الصبغة ثم يتبعه تفاعل كيميائي في الطبقة الامتزازية.

قد تتغير خواص الكثير من المواد الذرورية ، وخاصة مواد البناء المناظرة ، تغيرا ملموسا عندما تمتز على سطحها مواد أخرى .

وتعتمد علـــــــــــى هذه الظاهـــــــــرة مثلا عمليـــــة تصميد الأسمنت للماء (hydrophobization)عند معالجته بمحاليل أملاح الأحماض العضوية العالية الجزيئات وغيرها . وتمتز التربة مواد مذابة مختلفة من المياه الطبيعية . ووجد ب. ربيندر أن العمليات الامتزازية قد تؤدي إلى انخفاض متانة بعض المواد (كالفلزات والصخور) مما يسمح بزيادة شدة عمليات معالجتها الميكانيكية . وبالنظر إلى أن أبعاد الجسيمات في الجمل الغروية صغيرة جدا فإن هذه الجمل تتمتع بسطح فصل كبير لدرجة أن العمليات الامتزازية تجري فيها بصورة شديدة جدا

1. Sameer M.J.,Hussein K.A.H and Saadoon A.Isa "The Ability of Attapulgite Clay as a physical Antidote in Adsorption of some Drugs from Solution ",***J. Iraqi .Sci.***, 2001, 80-98.
2. Ganjan F.,Cutie A.J.and Jochsberger T."In-vitro Adsorption studies of Cimitidine " ***J.phrm.Sci***., 1980, **69(3)**, 352.
3. Osick J.and Copper I.L. " Adsorption ",John Willey and Sons , Inc .,, New York ,p:126 (1982) .
4. Giles C.H,and Smith D. "A General Treatment and Classification of solute Adsorption Isotherm " , ***J. Colloid and Interface Science***, 1974, **47**, 3, 755.
5. Vinod V.P. and Anirudham T.S. "Adsorption of Tannic Acid on Zirconium pillared clay " , ***J.Chem. Technol.Biotechnol***., 2001, **77**, 92.
6. Yavus et al "Removal of Copper , Nickel , Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite " ,water Res. , 2003, **37**, 948.
7. Hors fall et al "Removal of Cu(II) and Zn(II) ions from waste water by Cassava (Manihot Esculenta Cranz)waste Biomass " ***Afr .J.Biotechnol.*** , 2003, **2(10)**, 360.
8. Kapoor K.L. "A Text Book of Physical Chemistry ", ***Macmillam India Limited*** , India, 1994, 449-481.
9. Ravi V.P. ,Jasra R.V.and Bhat T.S.G. , ***J.chem. Technol. Biotechnol***., 1998, **71**, 173.
10. Adamson A. "Physical Chemistry of Surfaces " 4th edition Wiley –Interscience Pub. ,pp:369-398 (1984) .
11. Wangger K.and Schul Z.S. " Adsorption of phenol ,chlorophenol and dithdroxybenzen onto Unfunctionalized polymeric Resins at temperatures from 294.15k to 310.15k" ***J.chem.Eng.***, 2001, **46**, 322.
12. Gaikwad R.W "Removed of cd(II) from a Aqueous solution by Activated charcoal Derived from coconut shell " ***electronic Journal of envirounmental . Agricultural and Food chemistry (EJEAFche)***, 2004, **3(4)**, 702.

13. Robert L.pecosk et al ."Modren method of chemical analysis " ,2nd edition ,John wiley and sons Inc.,NEWYOURK .pp:54-55(1976)
14. Hussein K.A.H.,Sameer M.J. and Saadon A. Isa ."Adsorption of some drugs from solution on Koalin clay surface ",sent for puplication (2001)
15. Gadeer R."Adsorption of Ruthenium ions on Activated Charcoal :Influence of Temperature on the kinetics of the Adsorption process "***J.Zhejiang Univ.SCI*** , 2005, **6B(5)**, 353 .
16. John Mc Murry and Robert C.Fay "Chemistry" 3rd ed ,Prentice –Hall, Inc. New Jersey , p:433-511 (2001).
17. John W.H and Bates T.R., ***J.pharm.Sci.***, 1972, **61(5)**, 730.
18. Gathiram et al ., ***J.Surg.Res.***, 1988, **45**,187.
19. Thomson J. ,Weeb G.and Winfield J,M."Chloride Effect on Surface Area and pore volume of Alumina "***J.Mol.Cotal***., 1991, **68**, 347.
20. Martin and El-Bahrani K.S., water Res. , 1978, **12**,829.
21. البرزنجي ،كوثر احمد "دراسة استخدام بعض الاطيان العراقية كمواد مازة لمركبات دوائية من محاليلها المائية "رسالة ماجستير ،التربية ابن الهيثم – جامعة بغداد (٢٠٠١) .