

*Preparation of the Catalyst
CuO- CoO
and its using in
the Photo Reactions*

A thesis

*Submitted to the College of Science
University of Babylon
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science in
Chemistry*

By

Ahmed Kadhem Abass Al- Hassnawi

Qadesia University .B. Sc

۱۹۹۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((يَا مَعْشَرَ الْجِنِّ وَالْإِنْسِ إِنَّ
اسْتَطَعْتُمْ أَنْ تَنْفُذُوا مِنْ أَقْطَارِ
السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ فَانفُذُوا لَا
تَنْفُذُونَ إِلَّا بِسُلْطَانٍ))

صدق الله العلي العظيم
سورة الرحمن آية (٣٢-٣٣)

تحضير العامل المساعد CuO- CoO واستعماله في التفاعلات الضوئية

رسالة مقدمة
إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء

من قبل
أحمد كاظم عباس الحسناوي
بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة القادسية
١٩٩٧

إقرار المشرفين

نشهد أن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع:
الإسم: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠٤/ /

التوقيع:
الإسم: د. عباس نور الشريفي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠٤/ /

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية في أعلاه المقدمة من الأساتذة المشرفين أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الراي فيها.

التوقيع:
الإسم: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠٤/ /

قرار لجنة المناقشة

نشهد باننا أعضاء لجنة التقويم و المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة و قد ناقشنا الطالب في محتوياتها و فيما له علاقة بها و ذلك بتاريخ / / ٢٠٠٤ ووجدنا أنها جديرة بالقبول بتقدير () لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:
رئيس اللجنة:
المرتبة العلمية:
العنوان:
التاريخ: ٢٠٠٤/ /

التوقيع:
عضو اللجنة:
المرتبة العلمية:

التوقيع:
عضو اللجنة:
المرتبة العلمية:

العنوان:

التاريخ: / / ٢٠٠٤

العنوان:

التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

عضو اللجنة(المشرف): د. عباس نور الشريفي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

عضو اللجنة(المشرف): د. قاسم حسن كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٤

مصادقة عمادة كلية العلوم – جامعة بابل
أصادق على ما جاء في قرار اللجنة في أعلاه

التوقيع:

الأسم: د. عودة مزعل الياسري

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٤

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين والخلق أجمعين محمد (ص) وعلى اله وصحبه المنتجبين.

في البداية، أتقدم بالشكر الجزيل وعظيم الامتنان لأساتذتي الأفاضل الأستاذ المساعد الدكتور **قاسم حسن كاظم** والأستاذ المساعد الدكتور **عباس نور الشريفي** لاقتراحهما موضوع البحث ولما ابدياه لي من مساعدة وملحوظات قيمة زيادة على الدعم والتشجيع خلال مدة البحث.

واقدم الشكر والتقدير إلى **الأخوة صالح هادي كاظم وكاظم عبيد سلمان وعلي سايب ناجي** لما قدموه لي من مساعدة عظيمة لانجاز هذا البحث.

كما أتقدم بالشكر والامتنان الى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء أساتذة ومنتسبين.

واتقدم بالشكر والاحترام لـ () لتقويمه الرسالة لغوياً. واخيراً، اقدم الشكر الجزيل للمدرس المساعد **لمى مجيد أحمد** لتعاونها في طباعة الرسالة.

المحتويات

رقم الصفحة	المحتويات	التسلسل
	الخلاصة	
٤٨-١	الفصل الأول المقدمة	-١
١	مقدمة عامة	١-١
١	العامل المساعد	١-١-١
١	تركيب العامل المساعد	٢-١-١
٣	التحفيز	٣-١-١
٥	نظريات التحفيز	٢-١
٦	تصنيف العوامل المساعدة	٣-١
٧	طرائق تحضير العوامل المساعدة	٤-١
٧	طريقة الترسيب	١-٤-١
٩	طريقة التحميل (التثريب)	٢-٤-١
١٠	طريقة الرش	٣-٤-١
١٠	طريقة المزج الرطب المشترك	٤-٤-١
١٠	الخصائص الفيزيائية للعامل المساعد	٥-١
١٠	المساحة السطحية	١-٥-١
١٢	المسامية	٢-٥-١
١٤	الحجم المسامي	٣-٥-١
١٥	كثافة العامل المساعد	٤-٥-١
١٦	الانتقائية	٥-٥-١

ج

١٧	الفاعلية	٦-٥-١
١٨	التسمم	١-٦-٥-١
١٨	التلبد	٢-٦-٥-١
٢٠	الانتساخ	٣-٦-٥-١
٢٠	عدد التحول	٤-٦-٥-١

٢٠	ميكانيكية العامل المساعد	٦-١
٢١	حركيات التفاعلات المحفزة	٧-١
٢٣	الإمتزاز	٨-١
٢٣	أنواع الامتزاز	١-٨-١
٢٣	الامتزاز الفيزيائي	١-١-٨-١
٢٣	الامتزاز الكيميائي	٢-١-٨-١
٢٤	الكيمياء الضوئية للعامل المساعد	٩-١
٢٦	الأكسدة الضوئية المحفزة	١-٩-١
٢٧	التحفيز الضوئي غير المتجانس	٢-٩-١
٢٩	الخصائص الإلكترونية لأشباه الموصلات	٣-٩-١
٣١	المتحسسات الضوئية	٤-٩-١
٣٣	مكونات العامل المساعد CuO-CoO	١٠-١
٣٣	النحاس	١-١٠-١
٣٣	الكوبلت	٢-١٠-١
٣٤	المسح في الأدبيات	١١-١
٤٨	الهدف من البحث	١٢-١
٧٠-٤٩	الفصل الثاني الجزء العملي	-٢
٤٩	المواد الكيميائية	١-٢
٤٩	المواد المجهزة من شركة Merk	١-١-٢
٤٩	المواد المجهزة من شركة Fluka	٢-١-٢
٤٩	المواد المجهزة من شركة Riedel-deHaën	٣-١-٢
٥٠	المواد المجهزة من شركة BDH	٤-١-٢
٥١	المواد المجهزة من شركة G.C.C	٥-١-٢
٥١	الأجهزة المستخدمة	٢-٢
٥٢	طريقة تحضير العامل المساعد	٣-٢
٥٣	تشكيل العوامل المساعدة	٤-٢
٥٥	اختيار درجة الحرارة المناسبة للتحميص	٥-٢
٥٥	اختيار الزمن المناسب للتحميص	٦-٢
٥٥	تشخيص العوامل المساعدة المحضرة	٧-٢

٥٥	التحليل الكيميائية	١-٧-٢
٥٦	تحليل حيود الأشعة السينية	٢-٧-٢
٥٦	قياس المساحة السطحية	٣-٧-٢
٦٠	قياس الكثافة الظاهرية	٤-٧-٢
٦١	قياس الكثافة الحقيقية	٥-٧-٢
٦٢	قياس المسامية	٦-٧-٢
٦٤	خلية التفاعل الضوئي	٨-٢
٦٥	قياس شدة الضوء	٩-٢
٦٧	التقدير الطيفي	١٠-٢
٦٩	التفاعلات غير الضوئية	١١-٢
٧٠	التفاعلات الضوئية	١٢-٢
٧٠	الدراسة الحركية للتفاعلات	١٣-٢
١٣٧-٧١	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	-٣
٧١	التحليل الكيميائية	١-٣
٧٢	الدراسة الحرارية	٢-٣
٧٣	تحليل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	٣-٣
٧٦	تأثير درجة الحرارة في المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة	٤-٣
٧٧	تأثير درجة حرارة في المسامية وحجم المسامات والكثافة للعوامل المساعدة	٥-٣
٨٤	تأثير درجة حرارة التخميص في حالة التبلور للعوامل المساعدة المحضرة بواسطة حيود الأشعة السينية	٦-٣
١٠١	دراسة تأثير تغير زمن التخميص في النسبة المئوية للوزن المفقود	٧-٣
١٠٢	تأثير زمن التخميص في المساحة السطحية للعوامل المساعدة	٨-٣
١٠٤	تأثير زمن التخميص في المسامية وحجم المسامات والكثافة للعوامل المساعدة	٩-٣
١١٢	تأثير زمن التخميص في حالة التبلور للعامل المساعد (٣) Cat بواسطة حيود الأشعة السينية	١٠-٣
١١٥	التطبيقات	١١-٣
١١٥	تحديد العامل المساعد الأمثل	١-١١-٣
١١٥	اختبار فاعلية العامل المساعد	٢-١١-٣
١١٥	تأثير وزن العامل المساعد	١-٢-١١-٣
١١٨	تأثير الظروف الجوية (الغاز، الضوء، الظلام)	٢-٢-١١-٣
١٢٠	اختيار المذيب المناسب	٣-٢-١١-٣
١٢٠	تأثير تركيز كحول ٢ -بيوتانول في سرعة التفاعل وبوجود العامل المساعد CuO-CoO	٤-٢-١١-٣
١٢٤	تأثير درجة الحرارة	٥-٢-١١-٣

٨١٢	تأثير تركيز صبغة السفرانين (O) في سرعة التفاعل الضوئي	٦-٢-١١-٣
١٣٠	تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل الضوئي باستعمال CuO-CoO المحسس.	٧-٢-١١-٣
١٣٢	طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج الأكسدة الضوئية	١٢-٣
١٣٤	ميكانيكية تفاعل الأكسدة الضوئي	١٣-٣
١٣٦	الاستنتاجات	١٤-٣
١٣٧	الأعمال المستقبلية	١٥-٣
١٣٨	المصادر	
A	Abstract	

قائمة المختصرات

الرمز المختصر	المعنى
A	مستقبل
A.P	المسامية الظاهرية
A.S.D	كثافة الجسم الصلب الظاهرية
ABS	الامتصاصية
ASTM	طريقة الفحص الأميركية القياسية
B.D	الكثافة الحجمية
BET	معادلة برونر-إمت-تالر
Cat.	عامل مساعد
C-B	حزمة التوصيل
Conc.	تركيز
D	مانح
d	المسافة بين المستويات البلورية في المادة
E_a	طاقة التنشيط
E_g	فجوة الطاقة
h	ثقب
K	ثابت معدل سرعة التفاعل
K_{ads}	ثابت الامتزاز
ρ_a	كثافة الجسم الحبيبي الظاهرية
P_p	كثافة الجسم الحبيبي
ppm	جزء بالمليون
S	متحسس
S.A	المساحة السطحية
T.P	المسامية الحقيقية
Temp.	درجة الحرارة
V-B	حزمة التكافؤ
W_a	وزن حبة العامل المساعد وهي جافة
W_b	وزن حبة العامل المساعد وهي مغمورة بالماء

ب

W_c	وزن حبة العامل المساعد وهي مشبعة بالماء
XRD	حيود الأشعة السينية
θ	زاوية حيود الأشعة السينية
ρ	الكثافة الحقيقية

$\bar{\rho}$	الكثافة الظاهرية
--------------	------------------

الخلاصة

تضمن البحث تحضير العامل المساعد CuO-CoO بنسب وزنية مختلفة، ودراسة الظروف المثلى للتحضير من درجة حرارة وزمن تحميم، ودراسة الخصائص الفيزيائية للعوامل المساعدة والمحفزة مثل المساحة السطحية، والمسامية، وحجم المسامات، و الكثافة كما شخّصت هذه العوامل المساعدة بوساطة تقنية حيود الأشعة السينية XRD والامتصاص الذري

وبينت النتائج بان درجة حرارة التفاعل ٣٣٣ كلفن ودرجة حرارة التحميم ٦٧٣ كلفن وزمن التحميم (٤.٥) ساعة ونسبة (٢٠ : ٨٠) والعائدة لأكاسيد الكوبلت والنحاس على التوالي هي من افضل الظروف لتحضير العامل المساعد والتي تعطي خصائص فيزيائية جيدة.

وتمت دراسة استعمال العامل المساعد المحضر في الاكسدة الضوئية لكحول ٢- بيوتانول بوجود صبغة السفرانين (O). وتم تقدير نتاج التفاعل (٢- بيوتانول) باستعمال الطريقة الطيفية وذلك بمتابعة النتاج من خلال تكوين المشتق ٢،٤- ثنائي نايتروفنيل هيدرازون الذي يتبع باضافة هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي الذي يعطي لوناً خمرياً من السهولة قياسه عند الطول الموجي ٤٨٠ نم بوساطة جهاز قياس الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وكذلك متابعة نتاج الأكسدة الضوئية وذلك من خلال طيف IR الذي اثبت وجود مجموعة الكربونيل في المركب الناتج.

من خلال الدراسة تم حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الامتزاز عند دراسة التفاعل الضوئي المحفز بوجود CuO- CoO لتراكيز مختلفة من الكحول. تم حساب طاقة تنشيط التفاعل بوجود CuO- CoO المجرد والمحسس وكانت بحدود (٢٨٩٥، ٢٢٥٢١، ٦٣٣٧، ١٧٩٣١) جول. مول^{-١} على التوالي.

Abstract

This study included the preparation of the catalyst CuO-CoO in different gravimetric ratios and study the ideal preparation conditions (temperature and period of calcination)

The physical properties of this catalyst, such as, surface area, porosity, pore volume and density, were also studied. These catalysts are determined by using the X-Ray Diffraction (XRD) and atomic absorption methods.

The results showed that the best preparation conditions for the catalyst that give good physical conditions are; the reaction temperature (333 K°) calcination temperature (673 K°), the calcination period (4.0 hr.), and the ratio of cobalt to copper oxides ($1:1$) respectively.

The usage of this catalyst in the photo oxidation of the γ - butanol in the presence of saffranine (O) dye, is also studied. The result of the reaction was estimated by using the spectrophotometric method, by following the result through the formation of γ, ξ -dinitrophenyl hydrazone from adding alcoholic potassium hydroxide that give wine color solution which can be measured easily at wave length 480 nm by using the spectrophotometric method. The result of the photo oxidation was pursued through the IR spectrum, which proved the presence of carbonyl group.

The study is also included the calcination of the reaction speed and the adsorption constants, during the study of the stimulant photo reaction in presence of CuO-CoO with different alcohol concentrations. The activation energy of the reaction was calculated in the presence of the absolute and sensitized CuO-CoO, and the values were around ($22021.2890, 17931.6337$) J. mol^{-1} respectively.

الفصل الأول

Chapter One

المقدمة

Introduction

الفصل الأول
Chapter One

المقدمة Introduction ١-١

١-١ مقدمة عامة General Introduction

١-١-١ العامل المساعد Catalyst

هو عبارة عن مادة كيميائية تعجل من سرعة التفاعل الكيميائي المعين وتوجهه الى حالة التوازن الثرموديناميكي، إذ يشترك في التفاعل دون أي تغيير يذكر بتركيبه الكيميائي^(١-١). ويمكن تعريفه كذلك على انه المادة التي تغير من الخصائص الحركية للنظام ولا تشارك في المعادلة الكيميائية^(٧).

ان العامل المساعد لا يبقى كما هو خلال التفاعل وانما يعاني تغيراً تركيبياً أو فراغياً عند المرحلة الوسيطة للتفاعل ولكن في نهاية التفاعل تبقى الكمية الكلية للعامل المساعد ثابتة^(١).
وهناك نوعان من العامل المساعد، هما العامل المساعد الموجب Positive Catalyst والعامل المساعد السالب Negative Catalyst. إذ ان الأول يزيد من سرعة التفاعل في حين يقلل الآخر من سرعة التفاعل في حالة استعماله في التفاعلات التي تتضمن تكوين أو اختفاء الجذور الحرة^(٢,٧).

١-٢-١ تركيب العامل المساعد Composition of Catalyst

بصورة عامة تتكون العوامل المساعدة من ثلاثة أنواع من المكونات سهلة التمييز^(٢,٤):-

١- المادة الفعالة Active Component

تكون هذه المواد موصله كهربائياً، وان الخطوة الأولى في تصميم العامل المساعد هي عملية اختيار المادة الفعالة؛ إذ انها تعطي معلومات حول ميكانيكة التحفيز على المواد المتنوعة، ولا توجد علاقة بين التوصيلية والتحفيز لكنهما يعتمدان على الترتيب الالكتروني للذرات^(٥). ويمكن ملاحظة ذلك في تفاعلات الاكسدة والاختزال وتفاعلات انتقال الشحنة مثل تفاعلات ازالة الهيدروجين Dehydrogenation وتفاعلات الهدرجة Hydrogenation، إذ يؤدي الامتزاز والتحفيز الى تغيير في انظمة التوزيع الالكتروني للذرات^(٤).

٢-الحامل Carrier

ويمثل النسبة الأكبر من بين مكونات العامل المساعد الاخرى ولا يتمتع الحامل بأي فعل مساعد وتوجد ثلاث انماط من الحوامل، النوع الأول ويعد ابسط الأنواع ويقتصر اثره على تخفيف حدة الفعل المساعد وتوزيعه على مساحة سطحية أوسع، وقد تبقى فاعلية العامل المساعد ثابتة بوجود مقادير كبيرة من الحامل مع العامل المساعد وقد تقل الفاعلية في هذه الحالة وهذا هو النوع الثاني ويوصف هذا التأثير بالتخفيف المتأخر Delay Dilution، وقد تسبب إضافة الحامل الى العامل المساعد زيادة ملحوظة في الفعل المساعد وذلك نتيجة لفعل المادة المضافة في إزالة بعض الخصائص السلبية للعامل المساعد^(١٠).

يكون الحامل ذا درجة انصهار أعلى من المادة الفعالة، ويلاحظ هذا في الاكاسيد التي تعد مواد سيراميكية مثل كاما الومينا ($\gamma - Al_2 O_3$). يفيد الحامل المضاف الى العامل المساعد في تحسين خصائصه الطبيعية وزيادة المساحة السطحية للمواد الفعالة فيه^(٥)، ويحدث تفاعل بين الحامل والمكون الفعال في العامل المساعد مما ينتج عنه تغيير ملحوظ في طبيعة العامل المساعد^(١٠).

٣-المركبات Promoters

هي المواد المضافة بكميات قليلة (اقل من عشرة بالمئة وزناً من تركيب العامل المساعد) الى العامل المساعد لغرض زيادة فاعليته، وتزداد هذه الفاعلية في هذه المواد الى الحد الاقصى عند بلوغ تركيز معين (تركيز حرج) من المرقبي في العامل المساعد، ثم تقل فاعلية العامل المساعد مع تزايد تركيز المرقبي حتى يختفي الفعل المساعد كلياً، أو يبقى الفعل المساعد عند حد معين وذلك على مدى من تركيز المرقبي^(١٠).

يضاف المرقي بكميات صغيرة في تحضير العامل المساعد لتؤثر في فاعليته المرغوب فيها مثل الانتقائية والاستقرارية ويكمن عمل المرقي على الحامل او المادة الفعالة هو للسيطرة على الاستقرارية ولكن معظم المرقيات تضاف الى الحامل لتثبيط الفاعلية Deactivation غير المرغوب فيها^(١٠,١١).
أما مرقي المادة الفعالة فانه يؤثر فيها كيميائياً من خلال تغييره التركيب الكيميائي للعامل المساعد او فيزيائياً إذ يثبط تلبد البلورات الدقيقة للعامل المساعد^(١١).

٣-١-١ التحفيز Catalysis

هو العملية التي يتم بوساطتها السيطرة على سرعة واتجاه التفاعل الكيميائي باستعمال مواد لا تظهر في المعادلة الكيميائية، وهذه المواد تسمى بالعوامل المساعدة^(١٢,١٣).
ويقسم التحفيز الى ثلاثة انواع رئيسية هي :-

١- التحفيز الانزيمي Enzyme Catalysis

يقصد به التحفيز الذي يتم بوساطة مركبات عضوية فلزية معقدة تدعى بالانزيمات موجودة عادة في الطبيعة وتساعد على اتمام التفاعل بدرجة حرارية واطئة مكونة ناتجاً واحداً وبدون تفاعلات جانبية ولهذا النوع اهمية في التطبيقات الصناعية^(١٤,١٥)، مثل تفكيك بيروكسيد الهيدروجين بوساطة انزيم Catalase^(١٦).

٢- التحفيز المتجانس Homogeneous Catalysis

في هذا النوع يكون العامل المساعد والمواد المتفاعلة في الطور نفسه سواء كان في الحالة الغازية او السائلة^(١٧,١٨). ويكون ذا انتقائية عالية تجاه تفاعلات معينة، اذ ان اغلب المضادات الحيوية في الوقت الحاضر تنتج بوساطة التحفيز المتجانس^(١).

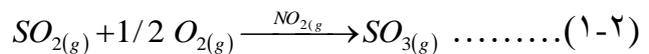
استخدم التحفيز المتجانس حديثاً بصورة خاصة للمحاليل التي تحتوي على مركبات عضوية فلزية يكون فيها الايون المركزي محاطاً بعدد من الذرات أو الجزيئات التي تدعى بالمخليات^(٢).

هنالك نوع من العمليات تدعى بالعمليات المتجانسة غير المحفزة يكون فيها المعقد المنشط متكوناً من جزيئات أولية أو ما يدعى بالوسطيات وتكون جميع هذه المواد في الطور نفسه ولكنها غير قابلة للتحفيز^(١٧).

من أمثلة التحفيز المتجانس تفاعلات الكربنة، Hydroformylation، وبلمره الاولفينات، وتحضير حامض الخليك من الميثانول وأول اوكسيد الكربون بوساطة معقد الروديوم^(٢).



وأكسدة ثاني اوكسيد الكبريت بوساطة الاوكسجين وبوجود ثاني اوكسيد النتروجين^(٥).

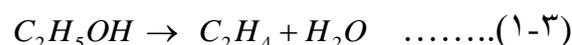


وهنالك نوع آخر من التحفيز المتجانس يسمى بتحفيز حامض- قاعدة Acid-Base Catalysis ويحدث في العديد من التفاعلات التي تتحفز بوساطة ايونات الهيدروكسيل والهيدروجين في

المحاليل مثل تفاعلات استرة الحوامض والكحولات، وانقلاب السكر، وهلجنة المركبات المحتوية على مجموعة الكاربونيل، وصوبنة الاسترات (١٤، ٦، ٧).

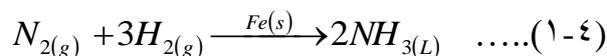
٣- التحفيز غير المتجانس Heterogeneous Catalysis

في هذا النوع يكون العامل المساعد والمواد المتفاعلة في اطوار مختلفة و يكون العامل المساعد عادة في الطور الصلب والمواد المتفاعلة في الطور السائل أو الغازي (١٠، ٩).
إن أول تفاعل تحفيزي غير متجانس هو ازالة الهيدروجين Dehydrogenation من كحول الاثيل على الطين المنشط Activated Clay.



في حين كانت العوامل المساعدة الفلزية Metal Catalysts هي أول ما استخدمت في تفاعل ازالة الهيدروجين من كحول الاثيل (٨).

كذلك تخليق الامونيا من تفاعل غازي الهيدروجين والنروجين باستعمال الحديد بوصفه عاملاً مساعداً (١٥).



٢-١ نظريات التحفيز Theories of Catalysis

توجد ثلاث نظريات تفسر عملية التحفيز (٢) هي:

١- النظرية التركيبية أو الهندسية Structural or Geometrical Theory

تفترض هذه النظرية وجود علاقة بين التوزيع الهندسي للذرات الفعالة على سطح العامل المساعد وتوزيع الذرات لجزء من الجزيئات المتفاعلة التي تمتز على سطح العامل المساعد (١).
إن الفائدة الكبيرة لهذه النظرية هي ملاحظة انتقائية التفاعل التي تتغير بصورة ملحوظة بعدد وتوزيع المواقع اللازمة للتفاعلات التنافسية، ويقود هذا الى مفاهيم عدة منها أهمية التجمع النوعي للذرات على سطح العامل المساعد وحساسية التركيب التي تكون متأثرة بالحجم الحبيبي، والتسبيك، وعوامل اخرى (٢).

٢- النظرية الالكترونية Electronic Theory

انبثقت هذه النظرية في الخمسينيات لتفسر حقيقة ان الامتزاز الكيميائي Chemisorption يتضمن اراحة الغيوم الالكترونية وهذا يؤدي الى ربط الفاعلية بالخصائص الإلكترونية للعامل المساعد.

ويمكن تحقيق ذلك إذا عدّنا بان التركيب الالكتروني للسطح عبارة عن فجوات، أو عبارة عن إلكترونيات دائرة حول الذرات المنفصلة.

إن نظرية انتقال الشحنة في التحفيز قد بينت بان سرعة التفاعل تكون مسيطرة بوجود وفرة من الالكترونات الحاملة للشحنة أو الفجوات في العامل المساعد وهذه الفجوات تكون غير موقعية أي وجود سيل من الالكترونات، ومن ثم فإن الامتزاز الكيميائي يكون مرتبطاً بالخصائص الالكترونية للعامل المساعد وخاصة الفلز وشبه الموصل^(٢).

٣- النظرية الكيميائية Chemical Theory

استخدمت هذه النظرية بكثرة عند الكيميائيين واعتماداً على هذه النظرية فإن الجزيئة المتفاعلة تكون معقد غير مستقر مع ذرة السطح للعامل المساعد وبعد ذلك تتفكك لتعطي النواتج أي يكون المعقد الذي يكونه العامل المساعد شبه مستقر^(١).

١-٣ تصنيف العوامل المساعدة Classification of Catalysts

يمكن تصنيف العوامل المساعدة بحسب التركيب الكيميائي الى نوعين^(١٠):

١- العوامل المساعدة الفلزية Metal Catalysts

وتكون بأشكال مختلفة كأن تكون شريطاً أو سلكاً من فلز، أو على هيئة غشاء فلزي رقيق. وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئة سبيكة بوصفه عاملاً مساعداً.

٢-العوامل المساعدة المركبة Compound Catalysts

وتتكون من مركب واحد أو مركبين أو أكثر الا ان الشائع هي ذات المركبين. كذلك يمكن تصنيف العوامل المساعدة اعتماداً على ما يأتي^(١٦):

أ- نوع الحامل المستخدم في التحفيز غير المتجانس

مثل حامل سليكا- ألومينا Silica-Alumina Support وعوامل مساعدة غير محمله، ويعود الفعل التحفيزي لهذا النوع من العوامل المساعدة الى الخصائص التركيبية للمادة الحاملة مثل الاستقرارية الحرارية والمساحة السطحية وحجم المسامات.

ب- نوع الاستعمال

مثل تفاعلات البلمرة، وتفاعلات الأكسدة – الأختزال، وتفاعلات الهدرجة وغيرها، وتستخدم أشباه الموصلات، والفلزات، والاكاسيد، والكبريتيدات لهذا الغرض^(٥).

ج- مصدر المواد الأولية Raw Materials Source

إذ يمكن تصنيف العوامل المساعدة بحسب المصدر فيمكن ان يحضر العامل المساعد من مواد طبيعية مثل البوكسايت Bauxite وأنواع من الاطيان Clays مثل الكاولين Kaoline والبننتونايت Bentonite. أو قد يكون مصنعاً من مواد كيميائية نقية مثل أكاسيد العناصر الفلزية.

١-٤-١ طرق تحضير العوامل المساعدة Preparation Methods of Catalysts

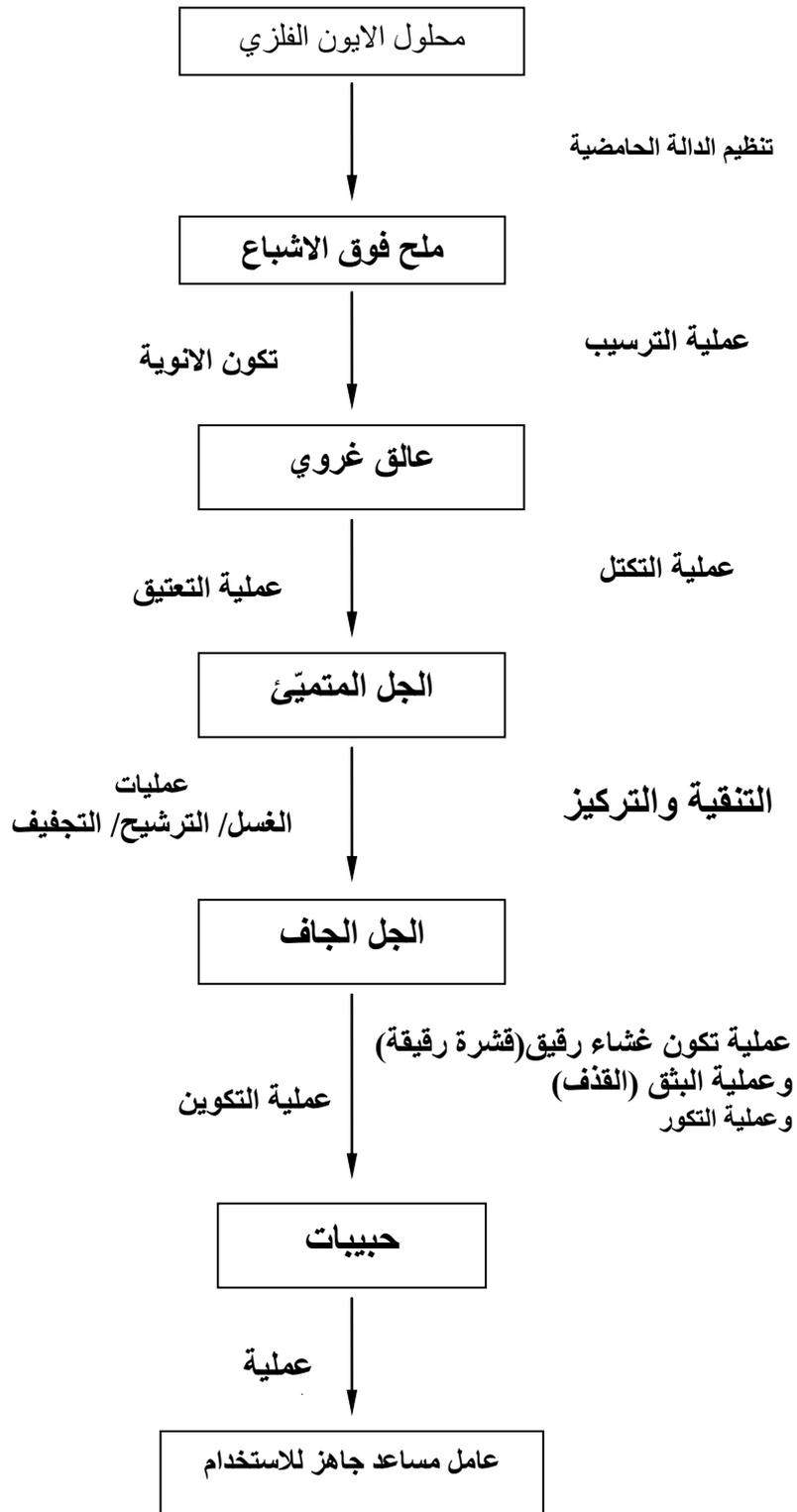
توجد عدة طرق لتحضير العوامل المساعدة^(١٦,١٧):

١-٤-١-١ طريقة الترسيب Precipitation Method

يستعمل في هذه الطريقة محلول لملاح فلزي بصورة عامة يكون على شكل (كلوريدات، أو كبريتات أو نترات) بوصفه مادة أولية، ويكون الترسيب على شكل هيدروكسيدات أو أكاسيد قاعدية ناتجة من اضافة محلول قاعدي أو محلول أمونيا^(١).
تتبع هذه العملية عمليتا الترشيح والغسل للراسب للتخلص من الايونات غير المرغوب فيها ثم بعد ذلك يجفف الراسب ويشكل باشكال مختلفة مثل كرات Spheres، أو اسطوانات Cylinders، أو حبات Tablets وبحسب الاستعمال^(١٦).

ويمكن ايجاز خطوات تحضير العامل المساعد كما هو المخطط الآتي^(٥):

٢-٤-١
طريقة
التحم
يل)
التشر
(ب
Imp
regn



الشكل (١-١): مخطط توضيحي لمراحل تحضير العامل المساعد بحسب طريقة الترسيب.

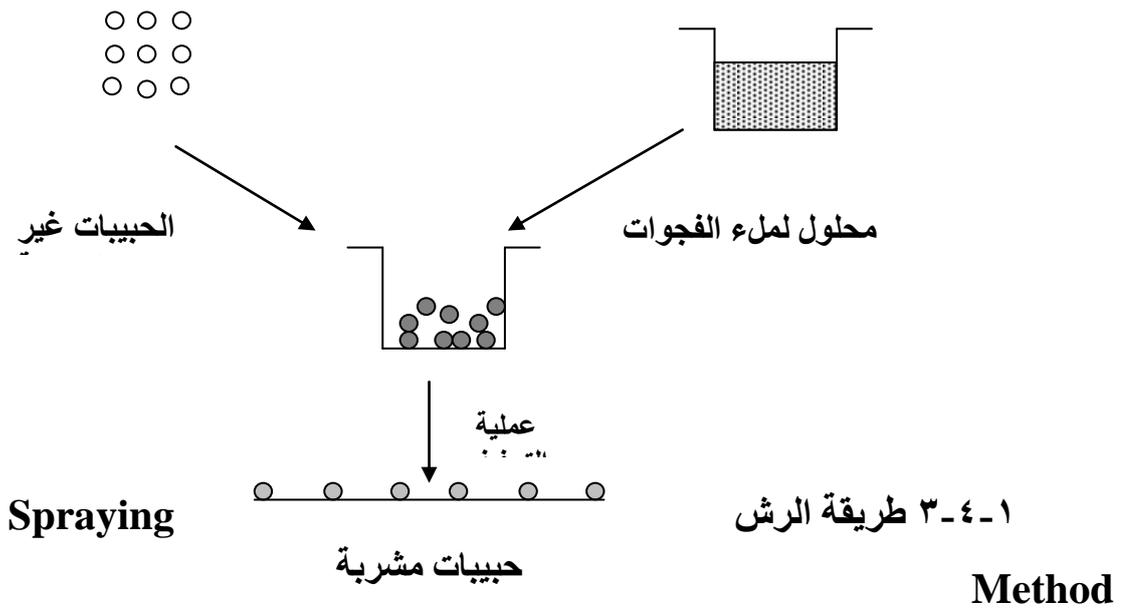
ation Method

تسمى هذه الطريقة أيضا بالتشرب الأولي Incipient Wetness وتعد من أبسط الطرائق المباشرة لتحضير العامل المساعد ويكون فيها الحامل من النوع المسامي^(٥١).

تتلخص هذه الطريقة بملء المسامات بمحلول ملح فلزي بتركيز كاف ليعطي التحميل الصحيح، ويسخن الحامل أو يفرغ لازالة الرطوبة الموجودة في المسامات ولا يعد هذا ضروريا ولكن لزيادة انتشار المادة داخل المسامات.

يجب أن يكون المحلول بكمية كافية لملء المسامات وتشرب السطح الخارجي للدقائق ويمكن قياس هذا من قياس الحجم المسامي. بعد ذلك يجفف المحلول لبلورة الملح في سطح المسامة ويحمص في درجات حرارة عالية لتحويل الملح الى اوكسيد أو فلز^(٥).

ويستعمل الماء بوصفه مذيباً وذلك لسهولة دخوله الى داخل المسامات بسبب الخاصية الشعرية له وكذلك لتوافره^(١). والشكل (١-٢): يمثل خطوات طريقة التحميل والتشرب^(٥).



في هذه الطريقة (المعكش) ^(١٧) يوضح الخطوات لعملية التحميل الحامل على وفق الحجم المسامي للحامل أو أقل قليلاً، مثال ذلك تحميل أوكسيد النحاس CuO على سطح كاما- ألومينا، إذ يرش محلول نترات النحاس المائية $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ على سطح الحامل بعدها تجري عملية التجفيف والتحميص في درجات حرارة اعلى من ٦٢٣ كلفن للحصول على العامل المساعد CuO/Al_2O_3 ^(١٧).

٤-٤-١ طريقة المزج الرطب المشترك Wet Comixing Method

تستخدم هذه الطريق لمزج مكونات العامل المساعد المترطبه بالماء إذ يمزج على شكل معجون Slurry مع التسخين لحين حصول التجانس ولكن لهذه الطريقة بعض العيوب منها ان عملية المزج لا تؤدي الى التجانس التام لأنه لا يوجد اتصال تام بين المكونات الا في درجات الحرارة العالية، بعدها تجري عملية التشكيل والتجفيف ومن ثم التحميص في درجات حرارة عالية^(١١).

٥-١ الخصائص الفيزيائية للعامل المساعد

Physical Properties of Catalyst

١-٥-١ المساحة السطحية Surface Area

إن الطريقة الأساس لقياس المساحة السطحية الكلية للتراكيب المسامية لأي عامل مساعد هي امتزاز مكونات جزيئية خاصة من الغاز أو السائل على السطح. وإذا كانت المساحة المغطاة بوساطة الجزيئة معروفة فإن كمية المادة الممتزة تعطي مباشرة المساحة السطحية الكلية للنموذج^(٢). يستعمل مبدأ الامتزاز الفيزيائي لقياس المساحة السطحية الكلية^(٢,٧)، ويختلف الامتزاز الفيزيائي عن الامتزاز الكيميائي، إذ إن القوى الموجودة في الامتزاز الفيزيائي هي قوى فاندرفالز والتأثر الذي يحدث مع السطح مشابه لذلك الذي يحصل لظاهرة تكثيف البخار لمادة على سطح السائل للمادة نفسها^(٥,١٨).

وتستخدم معادلة Brunauer-Emmett- Teller Equation (BET) لتوضيح منحنى الامتزاز:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \quad \dots\dots(١-٥)$$

إذ إن:

$V =$ عدد المولات عند ضغط التوازن P

$V_m =$ سعة الطبقة الممتزة الأولى من الغاز

$p =$ ضغط التوازن بين الغاز الممتز والغاز غير الممتز

$P_o =$ ضغط البخار المشبع للغاز الممتز عند درجة حرارة القياس

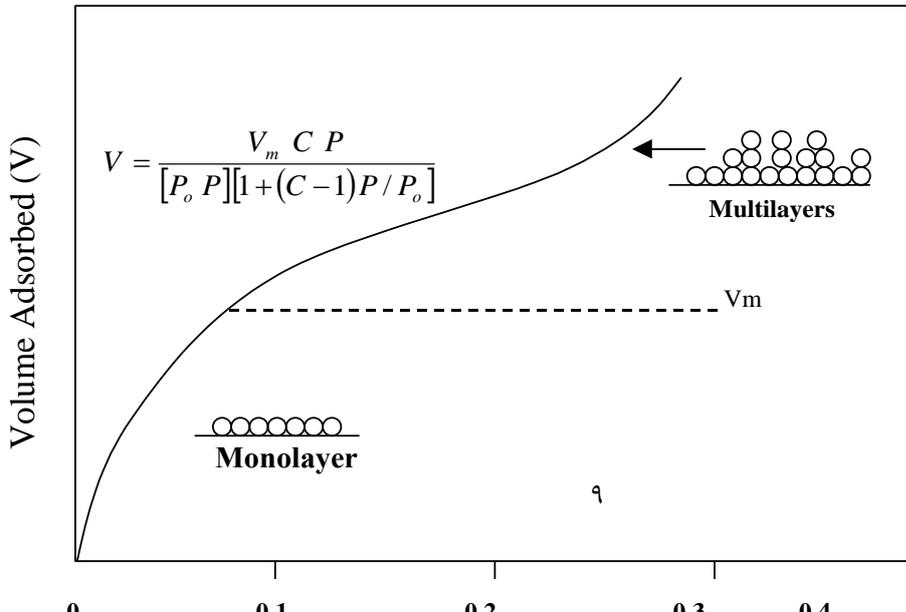
وإن C هي الفرق بين حرارة الامتزاز للطبقة الجزيئة الأولى q_1 وحرارة الامتزاز للتسييل q_L في الطبقات التالية^(٢,١) وتحسب كالاتي:

$$c = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad \dots\dots(١-٦)$$

إذ إن:

$R =$ ثابت الغاز، $T =$ درجة الحرارة المطلقة

ويمكن توضيح منحنى الامتزاز الفيزيائي الذي يستعمل لقياس المساحة السطحية كما هو الشكل (١-٣)



إذ يحدث توازن جديد بين الكمية الجديدة للامتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقي بحالة حرة ويستمر الامتزاز عند زيادة الضغط لحين تكوين طبقة تغطي السطح بالمادة الممتزة عند عدم افتراض حدوث تفاعل على السطح (١٨،٥،٢).

ويتضمن الشكل (٣-١) ثلاث مناطق: الطبقة الاحادية وتتكون عند الضغوط الواطئة، الطبقات المتعددة وتحدث عند زيادة الضغط فوق ٠.١ كيلوباسكال، طبقة التكتيف وتحدث عند ضغط أعلى من ٠.٣ كيلو باسكال إذ يبدأ السائل بالتكتيف (٥).

من علاقة BET يمكن حساب V_m و C ، إذ يمكن الحصول على V_m عند توافر قيم الضغط P/P_0 ، حجم الغاز عند الظروف القياسية، ووزن النموذج، وحرارة الامتزاز (٢٤). وبالإمكان حساب المساحة السطحية الفعلية للعامل المساعد من معرفة المساحة السطحية الفعلية لجزيئة الغاز التي تعاني الامتزاز على السطح (١١).

وبحسب نظرية الامتزاز يمكن تفسير الفعل المساعد للعامل المساعد، إذ إن المواد المتفاعلة تمتز على السطح وتتفاعل وتكون نواتج سرعان ما تبتز على السطح (١٩).

٢-٥-١ المسامية Porosity

تعرف المسامية على انها فراغات لها قياس وشكل وترتيب معين اعتماداً على ظروف عديدة وغالباً ما يكون هنالك اتصال أو تشابك بين الأكثرية منها (٢٠)، وتساوي مجموع الفراغات الهوائية أو المسامات الموجودة بين دقائق الجسم الصلب (٢١). وبحسب تصنيف [Washburn, ١٩٢٠] فهناك ستة أنواع من المسامات كما هو مبين في الشكل (٤-١) والجدول (١-١) (٢٢):

أ- المسامات المغلقة أو المحكمة **Closed and Sealed Pores**: التي تمثل بالحرف (a).

ب- المسامات الفتوائية المتصلة بالمسامات المعزولة **Channel Pores Connecting Separate Pores**: التي تمثل بالحرف (b).

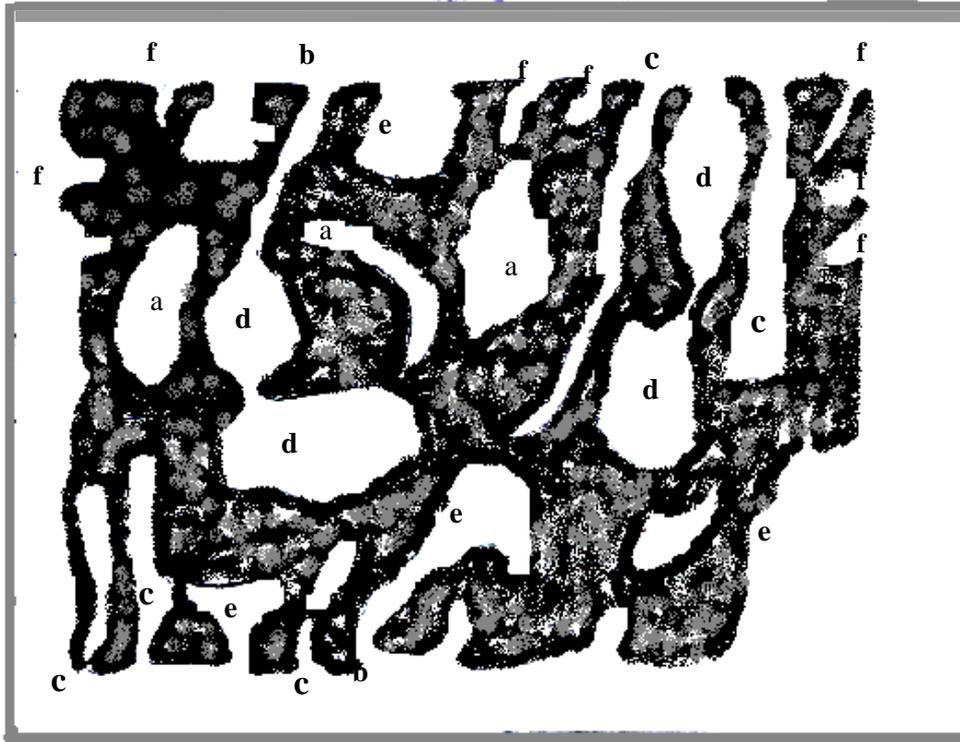
ج- المسامات غير النافذة **Blind-Alley Pores**: التي تمثل بالحرف (c).

د- المسامات العقدية **Loop Pores**: وتمثل بالحرف (d).

هـ- المسامات الحبيبية أو التجوفية المرتبطة بعضها مع بعض برقاب ضيقة **Pocket Pores Some With Narrow Necks**: وتمثل بالحرف (e).

و- المسامات الدقيقة **Micro Pores**: التي تكون صغيرة جداً لا تملأ بالماء أو أي سائل آخر وهناك نوع من المسامات يسمى بالمسامات المستمرة **Continuous Pores** التي تمتد بمسار معقد من أحد الاوجة الخارجية للجسم الى الوجه الآخر.

تعرف المسامات من (ب) الى (و) بالمسامات المفتوحة التي قد تكون متصلة أو منفصلة^(٢٣).
والشكل (٤-١) يوضح أنواع المسامات المذكورة آنفاً.



الشكل (٤-١): مخطط توضيحي بأنواع المسامات

يمكن تصنيف المسامات حسب الحجم والشكل كما هو في الجدول (١-١)^(٢٤, ١١, ٧).

الجدول (١-١): تصنيف المسامات بحسب الحجم والشكل.

Pore	Width
Macropores	$d > 50 \text{ nm}$
Mesopores	$50 \text{ nm} > d > 2 \text{ nm}$
Micropores	$d < 2 \text{ nm}$
Ultramicropores	$< \text{Typical Molecule Diameter of The Adsorptive } I \approx 0.6 \text{ nm}$
Classification of The Macropores	
Rough Pores	$d > 2 \text{ nm}$
Macro Capillaries	$2 \text{ nm} > d > 50 \mu\text{m}$
Capillaries	$50 \mu\text{m} > d > 2 \text{ nm}$
Micro Capillaries	$d < 2 \text{ nm}$

١-٥-٣ الحجم المسامي Pore Volume

يحدث عند تشكيل النموذج الصلب للعامل المساعد، إذ تتكون مسامات مختلفة ويعود سبب ذلك الى طرد الماء والغازات منه وذلك عند مرحلة عملية تجفيفه وتحميصه وأيضاً نتيجة للتكسر Cracking والتمدد Expansion اللذين يحصلان في اثناء عملية التجفيف والتحميص^(٢). ويمكن تقدير الحجم الكلي للمسامات بثلاث طرائق^(٢):-

١- طريقة زئبق- هليوم Mercury- Helium Method

تعتمد هذه الطريقة على حقيقة ان الزئبق لا يبيلل أغلب السطوح ولذلك لا ينفذ الى المسامات تحت الضغط الجوي الاعتيادي، وبصورة عامة فان امتزاز غاز الهليوم يعد مهماً تحت درجة حرارة الغرفة. تملأ حاوية ذات حجم معلوم $V(\text{cm}^3)$ بوزن معلوم من المسحوق $W(\text{g})$. بعد عملية التفريغ يسمح لغاز الهليوم بالنفاذ، وبحسب قوانين الغازات فانه يمكن حساب مجموع الحجم للفراغ بين الحبات v^- وحجم الاحتجاز داخل الحبات V_g . تعطى الكثافة الحقيقية للمادة الصلبة بحسب المعادلة:

$$P_T = \frac{W}{V - (v^- + V_g)} \quad \dots\dots(1-7)$$

بعد ذلك يسخن غاز الهليوم خارجاً وتتملأ الحاوية بالزئبق تحت الضغط الجوي. وهنا يكون الحجم مساوياً إلى حجم الفراغ بين الحبات V^- . وتعطى المسامية أو كسر الاحتجاز θ الذي يساوي حجم الاحتجاز بالسنتيمتر المكعب لكل سنتيمتر مكعب للحبات بالمعادلة الآتية:

$$1 - \theta = \frac{v - (V^- + V_g)}{V - V^-} \quad \dots\dots(1-8)$$

ويمكن حساب كثافة الحبات بحسب المعادلة:

$$\rho_p = \frac{W}{V - V^-} \quad g/cm^3 \quad \dots\dots(1-9)$$

وتعتمد هذه الطريقة على جهاز قياس المسامية الزئبقي^(٢) Mercury Porosimeter

٢- منحنى الامتزاز الفيزيائي Physical Adsorption Isotherm

يمكن حساب حجم المسامية الكلي للامتزاز من قياسات الامتزاز فيالنسبة للعوامل المساعدة ذات المساحة السطحية الكبيرة فان كمية الغاز الممتز على السطح الخارجي للدقائق تكون مهمة مقارنة بالغاز الذي يتكاثف في المسامات لذلك فان حجم الغاز المكافئ لكمية الغاز الممتز هو الحجم المسامي نفسه^(٢,٣).

٣- طريقة التشبييع بالوسائل Liquid Impregnation Method

تعتمد هذه الطريقة أساساً على الزيادة في وزن العامل المساعد عندما تملأ مساماته بوسائل معلوم الكثافة وذي وزن جزيئي صغير حتى يمكنه النفاذ الى داخل المسامات الدقيقة^(٢,٣).

١-٥-٤ كثافة العامل المساعد Density of the catalyst

تكون كثافة العامل المساعد على عدة أنواع منها الكثافة الحجمية Bulk Density، وكثافة الجسم الحبيبي Particle Density، وكثافة الجسم الحبيبي الظاهرية Apparent Particle Density والكثافة الحقيقية True Density^(٢٦). وتنتج الكثافة الحجمية ρ_b من تقسيم كتلة المسحوق على الحجم الكلي الذي يمثل حجم المادة الصلبة مع حجم الفراغات^(٢٧).

وتعتمد الكثافة الحجمية على عدة عوامل منها نوع المادة الأولية المستعملة، وطريقة التشكيل، والضغط المسلط عند الكبس، والمقاس والتوزيع الحبيبي، وكمية ونوعية المادة المضافة، ومعدل التسخين، ودرجة حرارة الحرق، وزمن الإنضاج^(٢٨-٢٩).

ويمكن ايجاد كثافة الجسم الحبيبي ρ_p من حاصل قسمة كتلة الجسم الحبيبي على حجمه متضمناً المسامات المغلقة فقط ويمكن حسابها بتطبيق قاعدة ارخميدس أما كثافة الجسم الحبيبي الظاهرية ρ_a فتساوي الكتلة مقسومة على الحجم متضمناً المسامات المفتوحة والمغلقة، أما الكثافة الحقيقية ρ_t فتعني حاصل قسمة كتلة الجسم الصلب الى حجمه بدون مسامات مغلقة أو مفتوحة^(٣٠). ويمكن حساب الكثافة بالطرق التقليدية بحسب المعادلة الآتية:

$$\rho(g/cm^3) = m(g) / V(cm^3)$$

إذ ان:

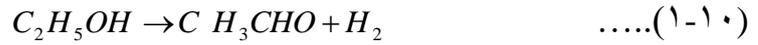
$$m = \text{كتلة النموذج بعد الحرق}$$

$$V = \text{حجم النموذج بعد الحرق}$$

ولكن وصف الكثافة اعتماداً على هذه العلاقة غير دقيق ويعود ذلك الى عدم انتظام ابعاد النماذج بعد الحرق ووجود المسامات التي تشغل حيزاً من حجم النموذج الكلي^(٢٠).

٥-٥-١ الانتقائية Selectivity

تعرف الانتقائية على انها النسبة المئوية للمادة المتفاعلة المستهلكة والتي تكون الناتج المطلوب. وتعتمد على عدة عوامل منها الضغط، ودرجة الحرارة، وتركيب المادة المتفاعلة، ومدى التحول، وطبيعة العامل المساعد. ومن الأمثلة على انتقائية العامل المساعد أكسدة الكحول الايثيلي عند استخدام النحاس بوصفه عاملاً مساعداً سوف يحدث التفاعل الآتي:



أما عند استخدام الالومينا كعامل مساعد فيكون التفاعل كالاتي:



والانتقائية هنا مرتبطة بحقيقة ان النحاس يمتاز الهيدروجين في حين تمتاز الالومينا الماء^(٢).

٦-٥-١ الفاعلية Activity

تشير فاعلية العامل المساعد الى السرعة التي تسبب استمرار التفاعل الى حالة الاتزان الكيميائي. في المفاعلات الصناعية يستعمل مصطلح Space- Time Yield (STY) الذي يعني كمية الناتج المتكونة من خلال وحدة الزمن لكل وحدة حجم من المفاعل^(٢).

وتعتمد فاعلية العامل المساعد على عوامل عدة^(١٠):

- ١- التركيب الكيميائي للعامل المساعد.
- ٢- مساحته السطحية.
- ٣- نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه.
- ٤- تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال.

هناك عوامل اخرى تؤثر في فاعلية العامل المساعد وهي:

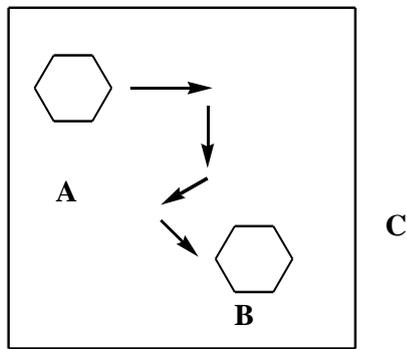
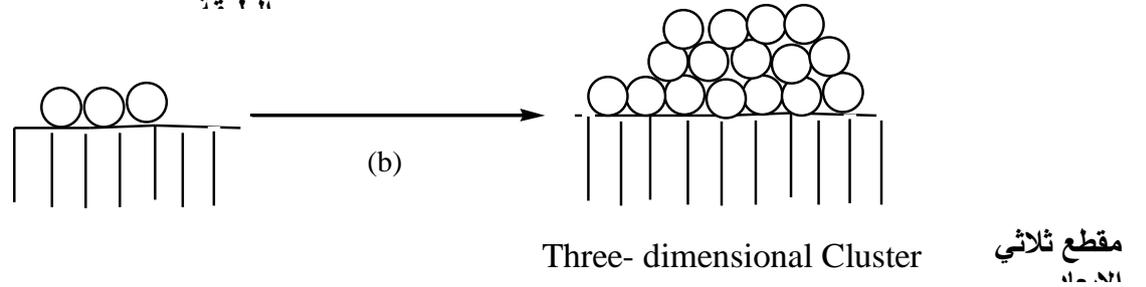
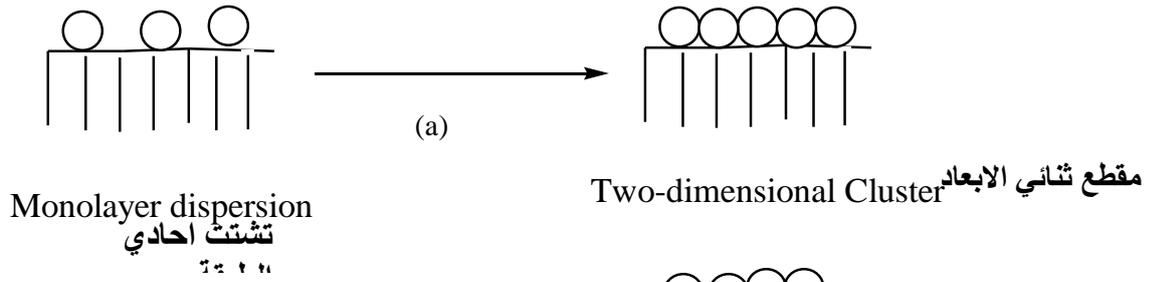
١-٦-٥-١ التسمم Poisoning

تتناقص فاعلية أي عامل مساعد بنسبة معينة من جراء الاستعمال. وعندما يكون التناقص ناجماً عن اضافة كمية قليلة من مادة أو مواد شائبة الى المواد المتفاعلة أو الى العامل المساعد فان العملية توصف بالتسمم Poisoning^(١). يحدث التسمم نتيجة امتزاز المادة السمية بشدة على سطح العامل المساعد فترتبط جزيئاتها أو ذراتها باواصر قوية بالمراكز الفعالة الموجودة على سطح العامل المساعد (١،١).

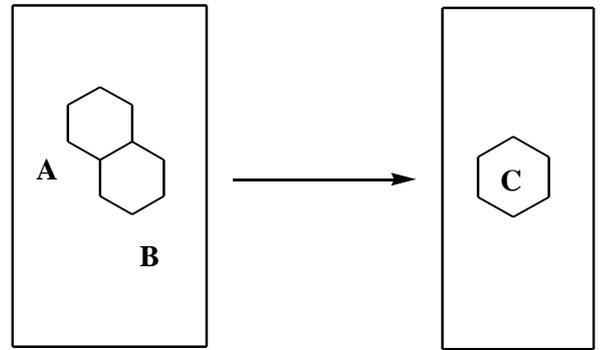
يمكن ازالة المواد المسببة للتسمم بوساطة عملية الابطزاز Desorption، والطرائق الاخرى تتضمن تكوين مركب متكون مع العامل المساعد وذلك بوساطة رفع درجة الحرارة أو استبدال غاز معين أو تحويله الى ناتج أكثر تطايراً بفعل تفاعل كيميائي^(٣). ومن الامثلة على تسمم العامل المساعد تفاعل الهدرجة للبلاتين، إذ إن التفاعل يتسم بوجود أكسيد الزرنيخ^(١).

٢-٦-٥-١ التلبد Sintering

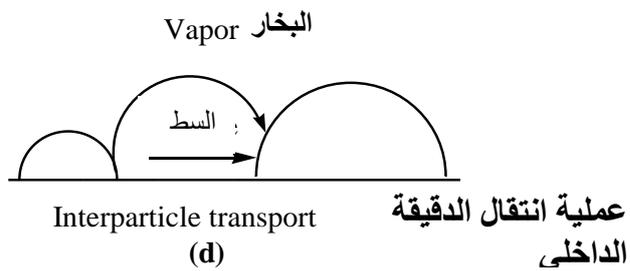
نتيجة ارتفاع درجة الحرارة يحدث انخفاض في المساحة السطحية للعامل المساعد، ويحدث انكماش المساحة السطحية نتيجة تناقص العيوب البلورية الواقعة على سطح العامل المساعد، وكذلك بسبب حركة الذرات والايونات الواقعة على سطح العامل المساعد الى مواقع اكثر استقراراً وثباتاً^(١). ويمكن توضيح المراحل المختلفة للتلبد التي اوضحها Wynblatt^(٢) كما هي في الشكل-٥ (١).



Three-dimensional Particles Migrating ,
Partical A \longrightarrow Partical B
هجرة الجسيمات ثلاثية الابعاد



Three-dimensional Particales Coalescing ,
 $A + B \longrightarrow C$
ارتباط الجسيمات ثلاثية الابعاد



الشكل (٥-١): مخطط توضيحي للمراحل المختلفة في تكوين ونمو الدقائق على السطح

١-٦-٥-٣ الاتساخ Fouling

هو ظاهرة تجمع البقايا الهيدروكاربونية على سطح العامل المساعد نتيجة اجراء بعض التفاعلات المشتتمة على الهيدروكاربونات أو المواد العضوية عليه^(١). ويمكن التخلص من الاتساخ واعدادة الفاعلية وذلك بتسخين العامل المساعد. ويحدث ايضاً من جراء ترسب مخلفات المفاعل على دقائق سطح العامل المساعد^(٥).

١-٦-٥-٤ عدد التحول Turnover Number

هو عدد الجزيئات المتكونة أو المتفاعلة خلال موقع فعال لكل ثانية^(٢). ولكن ليس من السهولة قياس عدد المواقع الفعالة لكل وحدة كتلة من العامل المساعد. بالنسبة للعوامل المساعدة الفلزية يمكن عدّ اعتبار جميع الذرات الموجودة على السطح فعالة وعدد التحول مساوياً الى عدد الجزيئات المتفاعلة خلال ذرة السطح لكل ثانية، ولكن لهذا التعريف تحديات بالنسبة للسطوح المشتتمة على مجموعة من الذرات^(١).

١-٦-١ ميكانيكية العامل المساعدة Mechanism of the catalyst

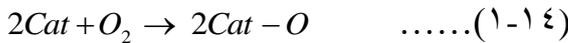
توجد عدة نظريات لتفسير عمل العامل المساعد منها:

١- نظرية الأكسدة والاختزال Redox Theory

أن تصرف أغلب العوامل المساعدة للأكسدة يمكن توضيحه من خلال ميكانيكية الأكسدة والاختزال. واعتماداً على هذه الميكانيكية فان التفاعل التحفيزي يتضمن خطوتين:
١- تفاعل العامل المساعد في الصيغة المؤكسدة Cat-O والهيدروكاربون R، والذي يكون به العامل المساعد في صيغته المختزلة كما هو في المعادلة الآتية:-



٢- يصبح العامل المساعد ذو الصيغة المختزلة Cat. بصيغة مؤكسدة مرة ثانية في الطور الغازي كما هو في المعادلة الآتية:-



واعتماداً على ظروف الحالة المستقرة Steady- State فان سرعتي الخطوتين تكون نفسها^(٢).

٢- نظرية الطبقة الحاجزة Boundary Layer Theory

يمكن أن يحدث انتقال للألكترون خلال الامتزاز الكيميائي من سطح العامل المساعد الى سطح الجزيئة الممتزة والعكس صحيح. مثال ذلك إن الاوكسجين يمكن أن يعاني امتزازاً كيميائياً على السطح مكوناً ايونات O⁻ أو O_٢⁻، وتترك هذه الايونات السطح مشحوناً بشحنة سالبة. ويلاحظ التأثير العكسي في الامتزاز الكيميائي لأول أوكسيد الكربون^(٢).

٣- نظرية وُلكنستين Wolkenstein's Theory

تعد من أفضل النظريات لتفسير الامتزاز الكيميائي والتحفيز على أشباه الموصلات التي طورها Wolkenstein^(١) اعتماداً على هذه النظرية فان الجزيئات الممتزة كيميائياً على السطح تعد عيوباً

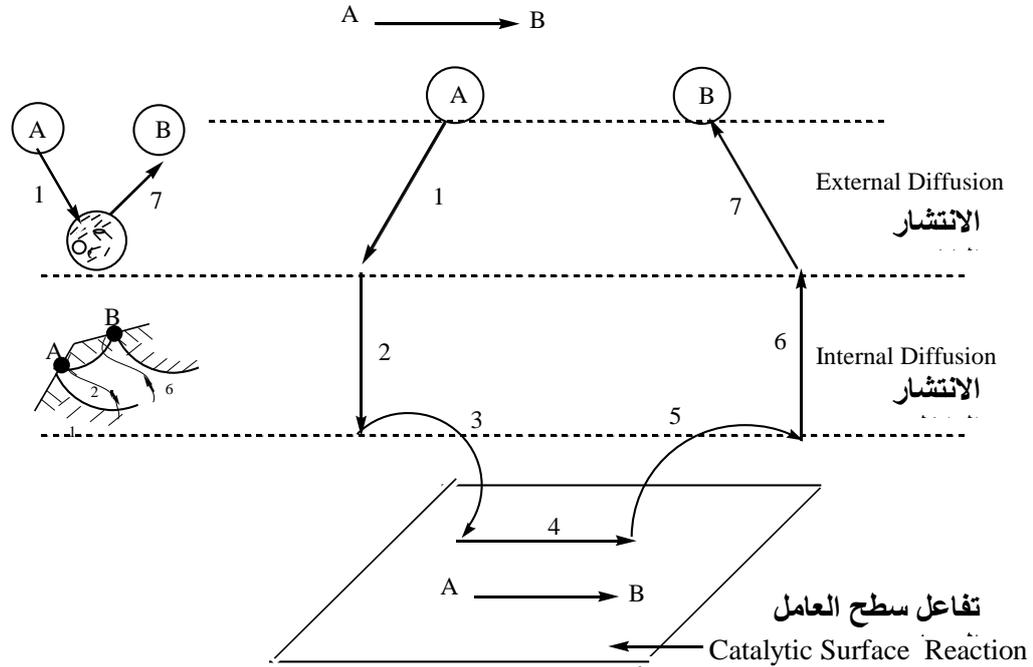
تركيبية لأشباه الموصلات. ويمكن أن يكون التداخل الكيميائي بين الجزيئة الممتزة والسطح الماز موقعياً Localized أو أن يكون غير موقعي Non-Localized.

٧-١ حركيات التفاعلات المحفزة Kinetics of Catalytic Reactions

يعد العامل المساعد وسيلة للتحويل الكيميائي حسب ما يصفه علماء المواد، وتتحول الجزيئات المتفاعلة الى جزيئات ناتجة بعد مرورها الى داخل هذه الوسيلة بعدها تمر الى الخارج، ويحصل تحرير أو استهلاك للطاقة في خلال هذه العمليات^(٣٥).

إن خطوات التفاعل التي تحصل على سطح العامل المساعد تكون بانتشار Diffuse المواد المتفاعلة من محيط التفاعل Bulk Fluid الى سطح العامل المساعد ثم الى فتحات مسامات العامل المساعد على السطح وامتزازها على السطوح الداخلية لهذه المسامات، حيث يحدث التفاعل بين المواد الممتزة على هذه السطوح الداخلية بعدها يبتز ناتج التفاعل من داخل المسامات الى فتحاتها الخارجية ثم تترك سطح العامل المساعد الى محيط التفاعل^(٣٣-٣١).

وضح Theile^(٣٤) و Damkohler^(٣٥) حركية انتقال الكتلة في ضمن تركيب مسامات العامل المساعد ويمكن توضيح خطوات التفاعلات المحفزة^(٣٣) في الشكل (٦-١):



الشكل (٦-١): خطوات التفاعلات المحفزة

١- انتشار خارجي للمواد المتفاعلة A من محيط التفاعل الى السطح الخارجي للعامل المساعد.

- ٢- انتشار داخلي للمواد المتفاعلة A من خلال فتحات المسامات الى السطح الداخلي القريب منها للعامل المساعد.
- ٣- امتزاز Adsorption المواد المتفاعلة A الى السطح الداخلي للمسامات.
- ٤- تفاعل المواد المتفاعلة A على هذه السطوح.
- ٥- ابتزاز ناتج التفاعل B من السطح الداخلي للمسامات.
- ٦- انتشار ناتج التفاعل B من داخل المسامات الى فتحاتها على السطح الخارجي للعامل المساعد.
- ٧- انتقال ناتج التفاعل من السطح الخارجي للعامل المساعد الى محيط التفاعل.

٨-١ الإمتزاز Adsorption

هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى، مثل امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني، حيث تتجمع جزيئات الحامض على سطوح دقائق الفحم وكذلك امتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد^(١٠).

تسمى المادة التي تعاني الامتزاز على سطحها بالمادة الممتزة Adsorbate، ويمكن ان تكون بالحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية، ويدعى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالمادة المازة Adsorbent ويكون اما صلباً أو سائلاً^(١١).

عندما يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على سطح الماء يسمى عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئية Unimolecular Adsorption، وعندما يشتمل على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز يسمى بالامتزاز متعدد الجزيئية Multimolecular Adsorption^(١٢).

١-٨-١ أنواع الامتزاز Types of Adsorption

١-٨-١-١ الامتزاز الفيزيائي Physical Adsorption

هو الامتزاز الذي يتكون بوساطة قوى التجاذب الثانوية (قوى فاندرفالز) مثل تجاذب ثنائي القطب Dipole-Dipole وثنائي القطب المحتث Induced Dipole^(٢)، ويكون شبيهاً بظاهرة تكثف جزيئات البخار على سطح السائل للتركيب نفسه^(١٣). إن القوى في الامتزاز الفيزيائي تشبه القوى المسببة لحرف الغازات الحقيقية عن قوانين الغاز المثالي^(١٤).

٢-١-٨-١ الامتزاز الكيميائي Chemical Adsorption:

يتضمن هذا النوع من الامتزاز تبادل الالكترونات بين السطح والمادة الممتزة مؤدياً الى تكوين أصرة بينهما^(٢١). ويحتاج الامتزاز الكيميائي الى عدم التشبع الألكتروني لذرات السطح ولا يعتمد فقط على درجة عدم التشبع وانما على ظروف أخرى مثل درجة الحرارة^(١٥). ويكثر هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد الصلبة^(١٦).

• ويختلف الامتزاز الفيزيائي عن الامتزاز الكيميائي بما يأتي:

١- تكون حرارة الامتزاز الكيميائي أكبر من حرارة الامتزاز الفيزيائي لأن الاواصر التي تتكون في الاول تكون أكبر من قوى التجاذب الضعيفة في الثاني^(١٧). ويكون الامتزاز الفيزيائي باعث للحرارة

Exothermic . أما الامتزاز الكيميائي فهو أيضاً باعث للحرارة ولكن يمكن أن يكون ماصاً للحرارة Endothermic حاله حال أي تفاعل كيميائي^(٢).

٢- يحتاج الامتزاز الكيميائي الى طاقة تنشيط بوصفه الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي، اما الامتزاز الفيزيائي فانه لا يحتاج الى طاقة تنشيط^(١٠،٢٠).

٣-يمتاز الامتزاز الكيميائي بالخصوصية Specificity، في حين لا يمتلك الامتزاز الفيزيائي اية خصوصية^(١٠)، حيث يحدث الامتزاز الكيميائي فقط عندما تكون المادة الممتزة قادرة على تكوين أصرة كيميائية مع المادة المازة، أما الامتزاز الفيزيائي فيحدث في كل الابخرة أو الغازات ومع جميع السطوح^(٢).

٤-تكون القوى في الامتزاز الكيميائي كبيرة جداً ومن ثم يكون الامتزاز غير عكسي، في حين يكون الامتزاز الفيزيائي عكسياً^(٢٠).

٥- يتضمن الامتزاز الكيميائي تكوين طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز، اما الامتزاز الفيزيائي فانه يتعدى تكوين طبقة واحدة الى عدة طبقات^(١٠).

٩-١ الكيمياء الضوئية للعامل المساعد Photochemistry of the catalyst

الكيمياء الضوئية هي العلم الذي يدرس امتصاص الاشعة من الجزيئة أو الذرة في المنطقتين البنفسجية والمرئية وهذا الامتصاص يؤدي الى تكوين حالات الاثارة الالكترونية للدقيقة الممتصة، وتسهم الكيمياء الضوئية في فهم التفاعلات الحيوية عند الكائن الحي وكذلك فهم ظاهرة التركيب الضوئي وتأثير الضوء في العوامل الوراثية... الخ^(٣٦).

وتؤدي الكيمياء الضوئية والتفاعلات الضوئية في الوقت الحاضر دوراً مهماً في النظر لمصادر طاقة جديدة و تعرف بالوقود النظيف أو الطاقة. وبوجود العوامل المساعدة فان للتفاعلات الضوئية اهتماماً كبيراً من حيث تطوير أنظمة الخزن والتحويل للطاقة الشمسية إلى طاقة كيميائية. إن هذه الأنظمة تستخدم لانتاج وقود جديد افضل من الوقود التقليدي، الذي سوف يستهلك مستقبلاً زيادة على تأثيراته الملوثة للبيئة^(٣٧).

إن من أكثر التفاعلات الضوئية شيوعاً هي تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس التي وجدت تطبيقات مهمة في الوقت الحاضر مثل تنقية المياه^(٣٨). واستخدمت أشباه الموصلات Semiconductors بوصفها عوامل مساعدة في تفاعلات التحفيز الضوئي في إنتاج الطاقة بوساطة الانشطار الضوئي للماء^(٣٩) ومن أكسدة الهيدروكربونات^(٤٠) والتكسير الضوئي Photo cracking لجزيئات النفط طويلة السلسلة^(٤١). كما تستخدم هذه الأنظمة في التخلص من ملوثات الماء كالفينولات^(٤٢).

يعد الباحثان Frank و Bard^(٤٣) أول من وضع أسس أنظمة التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال اشباه الموصلات بوصفها عوامل مساعدة، حيث ينتقل الإلكترون من حزمة التكافؤ Valance band الى حزمة التوصيل Conduction band في دقائق أشباه الموصلات عند سقوط الضوء بتردد مساوٍ أو أعلى من طاقة فجوه الحزمة Band gap تاركاً فراغاً موجب الشحنة يعرف بالثقب الموجب

(h⁺). وتتفاعل الثقوب الضوئية الموجبة المتكونة والالكترونات مع المواد الممتزة على سطح العامل المساعد^(٤٤).

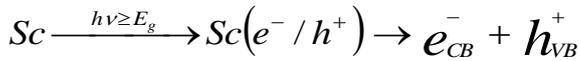
يمكن استعمال المتحسسات الضوئية Photo Sensitizers مثل الاصبغ لتقليل الطاقة اللازمة لاحداث التفاعلات الضوئية لأن لهذه المتحسسات القابلية على امتصاص الضوء المرئي فعند اثارها ترفع الالكترونات من الحالة المثارة للصبغة الى حزمة التوصيل لدقيقة شبه الموصل مما يؤدي الى ازاحة حمراء Bathochromic Shift للطول الموجي اللازم لاحداث الاثارة ومن ثم زيادة كفاءة عملية تحويل الطاقة^(٤٥).

١-٩-١ الأكسدة الضوئية المحفزة Photo Catalytic Oxidation

إن من أكثر التفاعلات الضوئية استعمالاً هي تفاعلات الأكسدة الضوئية المحفزة، إذ انها تستند على اثاره جزيئة شبه الموصل لتكوين مواقع مستقبلية للألكترونات (مؤكسدة) ومواقع واهبة للألكترونات (مختزلة)^(٤٦).

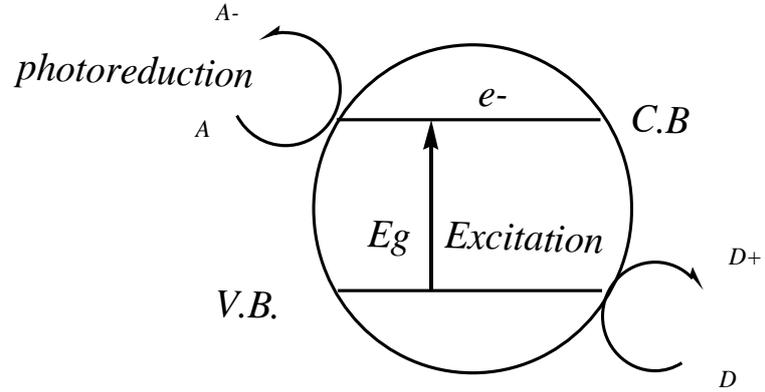
تتضمن دقيقة شبه الموصل النقية على حزمتين تعرف الحزمة الأولى بحزمة التكافؤ وهي حزمة مملوءة بالالكترونات والحزمة الثانية هي حزمة التوصيل^(٤٧) وتكون فارغة من الالكترونات والمنطقة المحصورة بينهما تسمى بفجوة الحزمة.

وعند تعرض دقيقة شبه الموصل لضوء كافٍ فان الالكترونون سوف ينتقل من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل تاركاً فراغاً موجب الشحنة في حزمة التكافؤ يعرف بالثقب الضوئي بحسب المعادلة الآتية:



تعمل اقطاب شبه الموصل كاقطاب مايكروية دواره قصيرة Circulated-Microelectrodes عند اثارها، اذ لها القابلية على اكسدة واختزال المواد الممتزة على سطحها. تزداد الفاعلية الكهروكيميائية في نظام التحفيز الضوئي عند ارتباط اجزاء الاكسدة والاختزال على سطح دقيقة شبه الموصل^(٤٨)، إذ تعمل بوصفها مواسك للألكترونات والثقوب الضوئية المتولدة في دقيقة شبه الموصل المثارة عند غياب هذه المواسك يتحد الالكترونون بالثقب بعملية إعادة الارتباط^(٤٩) Recombination.

*ويمكن توضيح عملية الأكسدة والاختزال على سطح دقيقة شبه الموصل كما هي في الشكل (٧-١):



الشكل (٧-١) : عملية الأكسدة والاختزال على سطح دقيقة شبه الموصل.

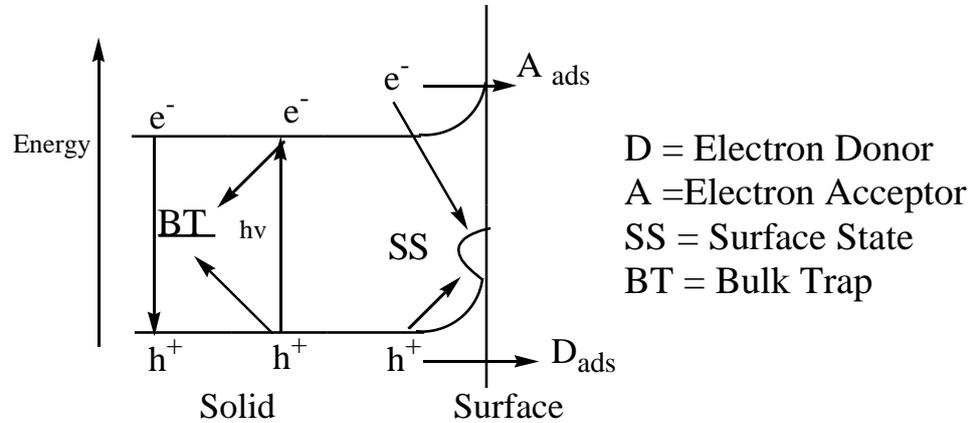
ويمثل مستوي الطاقة اسفل حزمة التكافؤ جهد اختزال الإلكترون الضوئي في حين يمثل الجزء الأعلى من مستوى طاقة التوصيل قابلية الثقب الضوئي للأكسدة^(٤٩).

يمكن للأوكسجين ان يدخل في التفاعلات الضوئية للمركبات الضوئية عند تعرضها للأشعة الضوئية بوجود محفز مكوناً نواتج تأكسدية. تجري عملية الاكسدة الضوئية المحفزة من خلال حالة الاثارة الثلاثية للمحفز إذ يعمل المحفز بطريقتين:
الأول عزل ذرة الهيدروجين عن المادة المضافة ليكون الجذور التي يمكن ان تتفاعل مع الاوكسجين مثل الاكسدة المحفزة بواسطة البنزوفينون للكحولات الثنائية، والآخر تفاعل الاوكسجين مع المادة العضوية المضافة^(٣٦).

٢-٩-١ التحفيز الضوئي غير المتجانس Heterogeneous Photo Catalysis

يعد العالمان Honda و Fujishima^(٤٠) أول من اكتشف ظاهرة التحفيز الضوئي غير المتجانس من خلال دراسة الانشطار الضوئي المحفز للماء على سطح TiO_2 .

يحدث امتصاص الفوتون المهيج Excited Photon بواسطة شبه الموصل والكترونات اشباه الموصلات المملوءة عند تكوين الفجوات الناقلة للطاقة والتي تكون حزمة فارغة عند القطب الموجب كما هو موضح في الشكل (٨-١).



الشكل (٨-١): توليد الشحنات المحمولة في اشباه الموصلات نوع (n-type) .

تتحد الإلكترونات الخاصة بازواج فجوات الطاقة بصورة مباشرة أو غير مباشرة من خلال بعض الطرائق الإشعاعية أو غير الإشعاعية، إذا كان موقع الإلكترونات محدداً جداً فيؤدي ذلك إلى زيادة الوقت اللازم بشكل يسمح للناقلات القيام بامتصاص الإلكترون الوهاب Donor أو القابل Acceptor، وتتكون كل النتائج الوسطية الخاصة بهذا التفاعل قبل ظهور الإلكترون الراجع، حيث يبدأ ظهور تفاعل التحفيز الضوئي^(٥٠).

• تقسم تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس إلى صنفين من العمليات:

١- **العمليات المتضمنة التحفيز الضوئي المحفز Catalyzed Photo Reaction:** في هذه العملية تكون الاثارة الأولية على الجزيئة الممتازة والتي تدخل بعد ذلك في تفاعل مع الحالة المستقرة Ground State للمادة الأساس للمحفز الضوئي.

٢- **العمليات المتضمنة التحفيز الضوئي المحسس Sensitized Photo Reaction:** وتكون الاثارة الأولية على المادة الأساس للمحفز الضوئي ومن ثم ينتقل الإلكترون أو الطاقة من المحفز المثار ضوئياً إلى الحالة المستقرة للجزيئة الممتازة.

بصورة عامة فان الاثارة الأولية للنظام تكون مصحوبة بانتقال الكتروني متعاقب أو انتقال طاقة، وتعاقب عمليات تبديد طاقة الاثارة لتؤدي إلى تفاعلات كيميائية في عملية التحفيز المتجانس^(٥١).

٣-٩-١ الخصائص الإلكترونية لأشباه الموصلات

Electronic Properties of Semiconductors

يمكن ان تصنف المواد الصلبة إلى ثلاثة أصناف هي:

* **الصنف الأول الموصلات $E_g > 1$ eV Conductors** وهي المواد التي تمتلئ حزماتها الخارجية بصورة جزئية بالإلكترونات كما هي في فلزات الصوديوم والنحاس والفضة ولما كانت الحزمة الهجينة غير مشبعة بالإلكترونات فان الإلكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائي المسلط مسببة ظاهرة التوصيل الكهربائي.

* **الصنف الثاني هو العوازل $E_g > 3$ eV Insulator** وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالإلكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كلياً من الإلكترونات، وتكون بعيدة عن الحزمة المليئة بحيث يتعذر انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية عند تسليط مجال كهربائي .

* **الصنف الثالث هو أشباه الموصلات $E_g > (1-4)$ eV Semiconductors** وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة الا ان فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة والخالية المتجاورتين يكون صغيراً بحيث يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية^(٥٢، ٥٤).

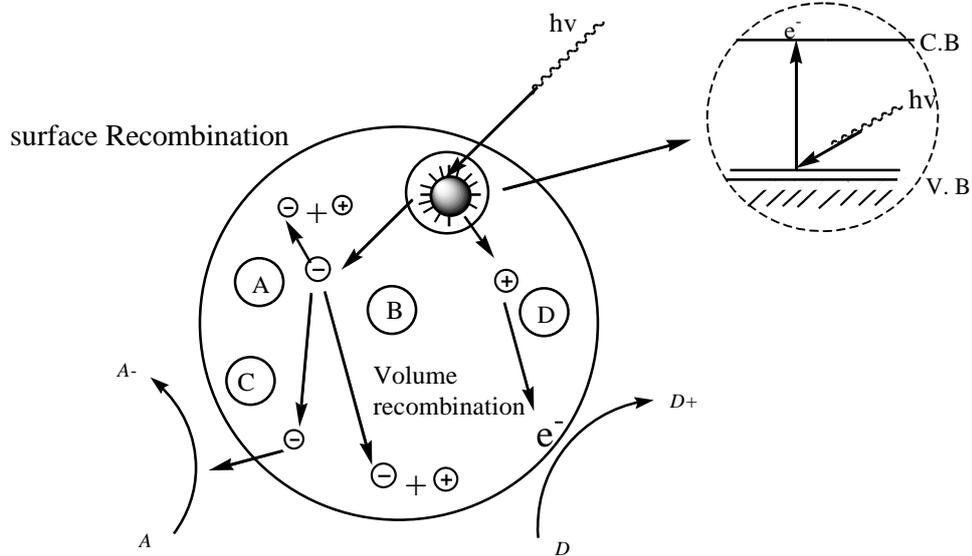
يسمى التوصيل بالإلكترونات في حزمة التوصيل (C. B) بالنوع (n) أما التوصيل بالفجوات الموجبة في حزمة التكافؤ (V. B) فيسمى بالنوع (P)^(٥٥). وتفسر نظرية الاوربييتال الجزيئي ظاهرة التوصيل الإلكتروني في المواد الصلبة من حيث قدرة الذرات على الإسهام في عدد هائل من الإلكترونات التي يمكن إعدادها بواسطة الضوء الساقط^(٦٥)، ويمكن عدّ نظرية الحزمة للمواد الصلبة الأنموذج الجيد لفهم التوصيل في أشباه الموصلات التي يقع توصيلها الإلكتروني بين الفلزات والعوازل^(٥٦، ٥٨).

وبحسب نظرية الحزمة فان هناك سلسلة من حزم الطاقة تكون مفصولة بعضها عن بعض بفجوات طاقة محددة تدعى بفجوات الطاقة الممنوعة Forbidden Energy Gap وفي حالة امتصاص الأشعة الضوئية بواسطة الدقائق تحدث إثارة للإلكترونات التي تنتقل بعد ذلك إلى حزمة التوصيل (C. B) التي تكافئ الأوربيبتال المضاد للترابط وتقع الأوربيبتالات الترابطية في حزمة التكافؤ (V. B) والمسافة الفاصلة بين الحزمتين تدعى بفجوة الحزمة (BG) ^(٥٩,٥٦).

وتكون حزمة التكافؤ (V. B) في أشباه الموصلات عند درجة الصفر المطلق Absolute Zero مملوءة بالإلكترونات في حين تكون حزمة التوصيل فارغة منها وتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل عند درجة حرارة فوق درجة حرارة الصفر المطلق ^(٦١,٦٠).

عند سقوط ضوء ذو تردد مساوٍ أو أعلى من طاقة فجوة الحزمة يحدث انتقال للإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل في أشباه الموصلات وتحدث هنا امتصاصية قوية في البلورة تدعى بحافة الامتصاص Absorption Edge ^(٦٢) وبسبب ضيق فجوة الحزمة في الموصلات فان الإلكترون لا يحتاج إلى طاقة كبيرة للانتقال. تنكسر الأصرة المكونة من زوج إلكترون من خلال امتصاص طاقة مكتمة وينتقل أحد الإلكترونات ويدعى بالإلكترون الضوئي ويرمز له (e^-) ويتضمن إلكترون في حزمة التكافؤ ويترك فراغاً موجباً الشحنة يعرف بالثقب الموجب ويرمز له (h^+) في موقع الإلكترون المثار في حزمة التكافؤ ^(٦٣).

وهذه المواقع المعينة على السطح تعاني تغيرات مختلفة مثل إعادة الترتيب (Recombination)، والاقتران (Trapping)، والمنافسة مع العمليات الأخرى مثل عمليات الأكسدة والاختزال الكيميائي (Redox Chemical Process) ^(٦٤). كما هو موضح في الشكل (٩-١)

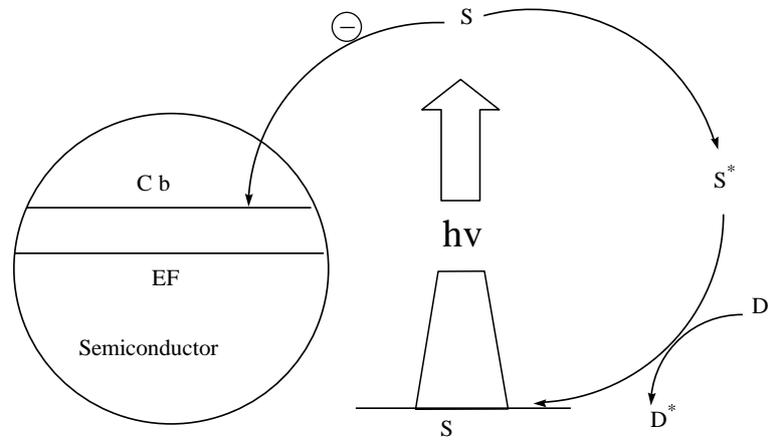


الشكل (٩-١): العمليات الحاصلة على شبه الموصل بعد الإثارة الضوئية.

٩-١-٤ المتحسسات الضوئية Photo-Sensitizes

لا تكون لجميع الجزيئات القابلية على امتصاص الضوء بصورة مباشرة من منطقة معينة من الطيف وفي هذه الحالة يمكن إجراء التفاعل الضوئي بصورة غير مباشرة وذلك باستعمال ما يسمى بالمتحسس Sensitizer وهو المادة التي لها القابلية على امتصاص الضوء عند طول موجي ملائم نتيجة لذلك فإنه يثار إلى حالة إلكترونية أعلى^(٦٥).

تسلك دقائق شبه الموصل في عملية التحسس الضوئي بوصفها وسطاً ناقلاً للشحنة بين جريئين ممزتين مختلفتين، حيث تقوم بإخماد Quenching الحالة المهيجة للمتحسس المثار (S^*) وتنتقل الإلكترونات إلى حزمة توصيل شبه الموصل، وتنتقل الحزمة فيما بعد إلى الجريئة الممتزة الأخرى كما هو في الشكل (١٠-١).



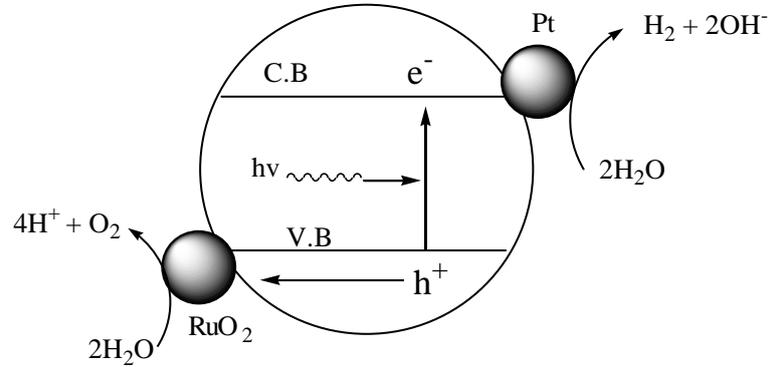
الشكل (١٠-١): آلية نقل الشحنة بين المتحسس ودقيقة شبه الموصل.

تعتمد كفاءة عملية الإخماد على فرق الطاقة بين مستوى حزمة توصيل شبه الموصل وجهد التأكسد للمتحسس المثار، ولا يعد المتحسس مؤثراً إلا إذا كان مستوى الحالة المهيجة أعلى من مستوى حزمة التوصيل لكي تكون عملية حقن الإلكترونات كفاءة، كذلك يجب ان يكون أوطاً امتصاص لشبه الموصل يقع في ضمن حزمة الامتصاص الأعظم للمتحسس^(٦٦,٥١). لكي يكون المتحسس مفيداً في تحضير عملية كيميائية ضوئية ما يجب ان يكون ثابتاً تجاه الضوء والحرارة، كذلك يجب ان تغطي حزمة الامتصاص الأعظم منطقة واسعة من الطيف المرئي مع انخفاض عملية فقدان الطاقة الممتصة ويجب ان يكون عمر الحالة المثارة طويلاً مع حاصل كم مرتفع لتنفيذ تلك العملية^(٦٧,٥١).

وفي السبعينات من القرن الماضي، وضعت النظريات الأساس لاستعمال المتحسسات الضوئية في الأنظمة غير المتجانسة، ففي عام ١٩٧٢ استعمل Gerischer^(٦٨) الضوء المرئي في إثارة أقطاب أشباه الموصلات التي تمتلك طاقة فجوة عالية بواسطة المتحسسات الضوئية.

بعد ذلك استعمل الباحث Gratzel^(٦٩) عام ١٩٨٠ نظام المتحسسات الضوئية في توليد الهيدروجين والأوكسجين من تحلل الماء، إذ رسب البلاتين وثاني اوكسيد الروثونيوم (RuO_2) على

سطح TiO_2 وباستعمال المتحسسات الضوئية (Ruthinium (II) tris bipyridyl) وناقل الالكترونات (tri ethanol ammine system)، ويمكن توضيح ذلك كما هو في الشكل (١١-١).



الشكل (١١-١): التحلل الضوئي للماء وتوليد الهيدروجين والاكسجين في آن واحد.

على الرغم من الاستعمال الواسع للمتحسسات الضوئية في انتاج الطاقة، الا انها تتميز بمحاصيل كم واطئة ويعود ذلك الى ان جزءاً قليلاً من الطيف المرئي يمكن ان يمتص أو يجمع، كذلك فان عملية فصل الشحنة أبطأ من عملية التفاعل الرجوعي بوجود الضوء (٧٠).

١٠-١ مكونات العامل المساعد CuO-CoO

١-١٠-١ النحاس Copper

هو فلز احمر غامق ولكنه لين، ويلى الفضة مباشرة في قابليته على التوصيل الكهربائي والحراري^(٧١). ويكون قابل للطرق والسحب ويقاوم التفاعل مع الهواء الجاف ويكون النحاس سبيكة البرونز Bronze مع الخارصين ودرجة انصهاره ١٣٥٦ كلفن وله حالتا تأكسد (+٢, +١) وتكون حالة التأكسد (+٢) هي الشائعة في العديد من مركباته المهمة. يتفاعل بتسخينه لدرجة الاحمرار مع الاوكسجين مكوناً اوكسيد النحاسيك CuO بحالة تأكسد (+٢) وبلون اسود، وعند الدرجات الأعلى مكوناً اوكسيد النحاسوز Cu₂O بحالة تأكسد (+١) وبلون أحمر^(٧٢,٧٣).

يأخذ اوكسيد النحاسيك بنية رباعية السطوح Tetrahedral بحسب ما اثبتته دراسات حيود الاشعة السينية، ويحضر بالتفكك الحراري لكاربونات النحاس القاعدية، ويستعمل بوصفه عاملاً مساعداً في العديد من تفاعلات الاكسدة والاختزال ويمكن استعماله بوصفه أصبغاً في صناعة الزجاج الاخضر وفي السيراميك والاقطاب الكلفانية^(٧٣).

٢-١٠-١ الكوبلت Cobalt

هو فلز صلب ذو لون ابيض مشوب بزرقة ينصهر في ١٧٦٦ كلفن ويغلي في ٣٣٧٣ كلفن ويوجد في الطبيعة دائماً مع النيكل والزرنيخ، من اهم خاماته السمالتييت (CoAs_٢) Smaltite

والكوبالتايت Cobaltite (CoAsS) ^(٧١). يكون الكوبلت ذوا طبيعة فيرومغناطيسية تفوق طبيعة الحديد ويستعمل بوصفه سبائك لصناعة المغناط القوية.

ويستعمل في المفاعل النووي بوصفه عنصراً مشعاً ^{٦٠}-Cobalt مفيداً في البحوث الطبيعية والفسولوجية ^(٧٤). من أهم أكاسيد الكوبلت هو CoO الذي يكون بحالة تأكسد (+٢) وهو مادة ذات لون اخضر زيتوني تحضر بسهولة بتسخين الفلز في الهواء وكاربوناته أو نتراتيه، وبتسخين CoO في جو من الاوكسجين وبدرجة حرارة عالية يتكون Co₂O₃ الذي يكون بحالة تأكسد (+٢,+٣) وهو اوكسيد مزدوج، حيث لا يوجد أي دليل على وجود Co₂O₃ بصورة منفردة ^(٧١).

١١-١ المسح في الأدبيات The literature Survey

في عام ١٩٨٥ قام العالم Angelov وجماعته ^(٧٥) بتحضير العامل المساعد $(0 < X < 1)$ Cu_xCo_{3-x}O₄ وقد اختبر العامل المساعد على اكسدة اول اوكسيد الكربون CO بتأثير وجود غاز ثاني اوكسيد الكبريت SO₂. و حضر العامل المساعد بالتفكك الحراري لمزيج من نترات النحاس والكوبلت وكانت نسب المزيج مشابهة لقيم x المختلفة، وسخن المزيج الى درجة حرارة K٥٠٣ وهي الدرجة الحرارية التي تنبعث عندها غازات النتروجين. ووجد بان معدل سرعة الاكسدة يزداد ببطء مع زيادة قيم x، في حين كانت مقاومة التسمم بغاز SO₂ تزداد بقيم x أعلى من ٠.٢.

و درس الباحثان Angelov و Bonchev ^(٧٦) امكانية تحضير العامل المساعد Cu_xCo_{3-x}O₄ باستعمال اوكسيد النحاسيك CuO التجاري وأوكسيد الكوبلت ذي الصيغة Co₂O₃ المحضر من التفكك الحراري لنترات الكوبلت المائية ((Co(NO₂)₂. ٦H₂O) ومزج اوكسيد النحاس والكوبلت بالنسبة ٠.٢:١ ليأخذ العامل المساعد الصيغة Cu_{٠.٢}Co_{٢.٨}O_٤ ووجد بان المقاومة ضد التسمم بغاز SO₂ تكون عند قيم $x \geq ٠.٨$.

وحضر الباحث Boot وجماعته ^(٧٧) العامل المساعد اوكسيد الكوبلت-اوكسيد المنغنيز المحمل على سطح (Zirconia) ZrO₂ وذلك باستعمال طريقة التشرب الرطب لقطع الحامل بمحاليل نترات المنغنيز والكوبلت المستعملة بوصفه محاليل اولية Precursor solutions، حيث تم تسخين قطع الحامل لدرجة ١١٢٣ كلفن في الهواء لمدة ١٦ ساعة وتم التحميل بنسبة مئوية وزنية (≥ 3) من الكوبلت أو المنغنيز. ووجد من نتائج الدراسات التي اجريت مثل الامتزاز بالنتروجين وحيود الأشعة السينية ان اسلوب أو تصرف التنشيط لأوكسيد الكوبلت المحمل مشابه لأوكسيد الحديد المحمل في حين ان التنشيط لأوكسيد المنغنيز المحمل يحدث بصورة تدريجية.

و درس الباحث Hocevar وجماعته ^(٧٨) تأثير اوكسيد النحاس CuO في فاعلية اوكسيد السيريوم CeO₂ تجاه الأكسدة المحفزة الرطبة CWO (Catalytic Wet Oxidation) للفينول بوصفه احد ملوثات البيئة. حيث حضر العامل المساعد CuO-CeO₂ بطريقتين هما طريقة الترسيب المشترك Coprecipitation وطريقة الجل، وقد وجد بان الفاعلية تجاه اكسدة الفينول تزداد بزيادة طور اوكسيد النحاس على اوكسيد السيريوم حسب طريقة الترسيب المشترك ولكن الفاعلية تزداد بمقدار اربع مرات والانتقائية تزداد بمقدار ٢٥٪ بحسب طريق الجل.

وقام الباحثان Joo و Jung ^(٧٩) بدراسة نوع الحامل على فاعلية اوكسيد النحاس CuO بوصفه عاملاً مساعداً في تفاعل ازالة الهيدروجين من الميثانول، وقد وجد بان تفاعل تحول الميثانول يتناسب مع المساحة السطحية للنحاس في CuO/ZnO ولا يعتمد على CuO/SiO₂, CuO/ZrO₂.

وحضر الباحث Jang وجماعته^(٨٠) العامل المساعد المتكون من اكاسيد الكوبلت والمنغنيز ذي الصيغة $(Co_xMn_{1-x})_2O_3$ وذلك من خلال طريقة الترسيب المشترك لمحاليل الاملاح المائية للكوبلت والمنغنيز $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ على التوالي واستخدم هيدروكسيد الليثيوم $LiOH \cdot H_2O$ بوصفه عاملاً مرسباً بدلاً من العوامل المرسبة الأخرى مثل هيدروكسيد الامونيوم، حيث رسبت محاليل النترات على شكل هيدروكسيدات $Co(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ ثم اكسدت المركبات الأخيرة للحصول على العامل المساعد المطلوب. ثم درست الحالة البلورية للاطوار المتكونة في خلال عملية التحضير، حيث اخذ المركب Mn_2O_3 شكل رباعي السطوح اما محلول الصلب $(Co_{0.75}Mn_{0.25})_2O_3$ فهو ذو تماثل مكعبي وكان المسحوق الناتج كروياً.

ودرس الباحثان Solomon و Reitz^(٨١) أكسدة البروبلين الى الاكرولين على سطح العامل المساعد اوكسيد النحاس، حيث سخن محلول النحاس الثلاثي $Cu(III)$ الى درجة ٦٠٠ كلفن ليعطي اوكسيد النحاسيك تحت ضغط (١) تور من الاوكسجين مدة عشرة دقائق، اما اوكسيد النحاسوز فينتج من تسخين اوكسيد النحاسيك الى درجة ٩٠٠ كلفن في الفراغ مدة ربع ساعة.

ودرس الباحث Chio وجماعته^(٨٢) الطبيعة الكهروكيميائية لاوكسيد النحاس CuO بوصفه قطباً في خلايا الليثيوم حيث يتم في هذه الخلايا التفاعل بين الليثيوم و CuO وتمت دراسة هذه العملية اعتماداً على Cu K-edge X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES). برهنت اطياف XANES للمركب Li_xCuO (x يمثل محتوى الليثيوم) ان التفاعل الاول يؤدي الى اختزال Cu^{2+} في الصيغة CuO ليعطي عنصر النحاس، اما التفاعل الثاني فيتضمن تحول دقائق النحاس المختزلة الى طور الاوكسيد Cu_2O .

وقام الباحث Richardson وجماعته^(٨٣) بدراسة كهروكيميائية لاكاسيد النحاس CuO , Cu_2O بوصفها اقطاب، حيث حضر اوكسيد النحاس الاحادي Cu_2O على الزجاج الموصل SnO_2/F بواسطة الاكسدة الانودية Anodic Oxidation لصفائح النحاس وفي الوقت نفسه يكون هناك تحول عكسي لـ Cu_2O الى اوكسيد النحاس الاسود الثنائي CuO في ضمن دورات بجهود انودية أعلى.

وحضر الباحث Rongcheng وجماعته^(٨٤) العامل المساعد $CuO-Fe_2O_3$ ذا المغناطيسية والمساحة السطحية العاليتين بطريقة الترسيب المشترك، وقد درست الطبيعة الامتزازية لهذا العامل المساعد ووجد بانه يعد مادة مازة ممتازة للمادة Acid Red B (ARB). ووجد بان وجود ايون الكلوريد لا يؤثر في عملية امتزاز ARB بعكس ايون الكبريتات، واثبتت الدراسة بانه بوجود العامل المساعد فان درجة حرارة التفكك تقل وان ARB تتأكسد كلياً وبدون مركبات عضوية متطايرة بوصفها نواتج عرضية.

ودرس الباحث Khodakov وجماعته^(٨٥) مسامية اوكسيد الكوبلت بوجود حامل السليكا، حيث حضرت العوامل المساعدة بطريقة التشرب الرطب لمحاليل نترات الكوبلت على قطع السليكا ذات الاحجام المسامية المختلفة. تم تجفيف النموذج بدرجة ٣٧٣ كلفن وحرقه بدرجة ٥٧٣ كلفن. ووجد من

خلال دراسات (XRD) على العامل المساعد $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ بان اقطار بلورات الاوكسيد Co_3O_4 تعتمد على الحجم المسامي للعامل المساعد.

و درس الباحث Kittka وجماعته^(٨٦) امكانية تحضير اوكسيد الكوبلت Co_3O_4 من التفكك الحراري لهيدروكسيد الكوبلت Co(OH)_2 ، حيث تم ملاحظة التفكك باستعمال عدة تقنيات منها امتزاز النتروجين وحيود الاشعة السينية، ولوحظ بان Co(OH)_2 ياخذ شكل طبقات ذات شكل الموزائيك ولكن بحجم مسامي مهمل. في الفراغ فان الـ O_2 ، غاز H_2O ، و Co(OH)_2 تتفكك مباشرة لتعطي Co_3O_4 بدرجة حرارة (٤٩٣ - ٥٣٣) كلفن.

واستعمل الباحث Helton وجماعته^(٨٧) اوكسيد الكوبلت لأكسدة الميثان، حيث يملك اوكسيد الكوبلت بوصفه عاملاً مساعداً ازدواجاً جهدياً Potential Coupling لتحويل الميثان الى مركبات عضوية ثنائية زائداً هيدروكربونات، ووضحت الحسابات الترموديناميكية بان طاقة جيبس الحرة لتكوين الهيدروكربونات العالية باستعمال اوكسيد الكوبلت مشابهة للطاقة الحرة المستحصل عليها من اوكسيد المغنيسيوم الثلاثي.

و درس الباحث Ito وجماعته^(٨٨) اكسدة المركبات العضوية المحتوية على الاوكسجين والنتروجين بواسطة Co_3O_4 تحت جو من الاوكسجين وبدرجة حرارة ٤٧٣ كلفن وتم قياس زمن تكوين غاز CO_2 . ووجد بان المركبات ذات الفاعلية المزدوجة اكثر استعداداً للأكسدة واعطاء غاز CO_2 من المركبات ذات الفاعلية المفردة، وكذلك فان الجزيئات المحتوية على النتروجين تتفكك بسهولة لتعطي الامونيا. وجد ايضاً بان حامض الخليك مادة وسطية مهمة في اكسدة المركبات العضوية الثنائية (C_2) والمركبات ذات الفاعلية المفردة العالية.

وحضر الباحث Itlieva وجماعته^(٨٩) العامل المساعد CoO-MgO بنسبة مولية مئوية ١٪ وتمت دراسة فاعلية العامل المساعد على اكسدة البروبلين ومتابعة التفاعل بواسطة الاشعة تحت الحمراء IR. ووجد بان سطح العامل المساعد ممتلئ بمجاميع الهيدروكسيل وجزيئات الماء.

و درس الباحث Andreev وجماعته^(٩٠) تأثير اوكسيد الكوبلت واوكسيد النحاس كمرقيات للعوامل المساعدة للحديد ووجد بان اضافة هذه الاكاسيد تزيد من سرعة التفاعل بازاحة درجة الحرارة نحو الأوطأ. اما اضافة اكاسيد الزنك والمغنيز فانها تقلل من سرعة التفاعل.

وقام الباحث Ren وجماعته^(٩١) بدراسة حرارية للعامل المساعد CuO ، إذ وجد أن في منطقة الضغوط ودرجات الحرارة العاليتين ($\geq 0.5 \text{ GPa}, \geq 1673 \text{ K}$)، يكون الناتج نحاساً فقط. اما في منطقة الضغوط ودرجات الحرارة الأوطأ ($< 0.5 \text{ GPa}, < 1373 \text{ K}$) فلا يحدث أي تفكك لـ CuO ويكون بين المنطقتين مزيج من Cu_2O , CuO أو مزيج Cu_2O , CuO .

وقام Salih^(٩٢) بتحضير العامل المساعد الثلاثي $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ وذلك باستعمال طريقة الترسيب المشترك لكاربونات الفلزات من محاليل نتراتهما المائية، إذ تم استعمال بيكاربونات الصوديوم بوصفه عاملاً مرسباً. وتمت دراسة تأثير درجة حرارة وزمن التحميص للملائمين لتكوين العوامل المساعدة المحضرة بنسب وزنية مختلفة فوجد بان افضل درجة حرارة وزمن تحميص هي (٧٢٣ كلفن و ٣.٥ ساعة) على التوالي. وتم اختيار فاعلية العامل المساعد في تفاعل اكسدة الايثانول حرارياً، إذ تم تحويله الى الاستلديهايد وتمت متابعة الناتج باستعمال تقنية كروموتوغرافيا الغاز عالي الأداء (HPLC).

وقام الباحث Liu وجماعته^(٩٣) بدراسة تأثير اوكسيد النحاس CuO في خصائص التحسس لأكسيد القصدير SnO₂ تجاه غاز كبريتيد الهيدروجين H₂S. حيث حضر مسحوق SnO₂ من SnCl₄ وذلك بمعادلة الاخير بمحلول الامونيا (٢٨٪)، تم غسل الراسب المتكون Stannic acid بالماء الخالي من الايونات وجفف بدرجة حرارة ٣٧٣ كلفن وحمص بدرجة حرارة ٨٧٣ كلفن لمدة خمس ساعات في الهواء. تم تحميل اوكسيد النحاس على اوكسيد القصدير وذلك باتباع طريقة التشريب بالسائل. وجد من خلال الدراسة بان اوكسيد النحاس هو المرقي الافضل من بين العديد من الاكاسيد المحملة مع SnO₂ (.....Cd, Zn, Ni, Sr, Ca) تجاه التحسس بغاز H₂S.

و درس الباحث Kundakovic^(٩٤) الخواص الاختزالية لأكسيد النحاس CuO في انظمة اكاسيد السيريوم والزركونيوم (CeO₂, ZrO₂). وشخص الاصناف البارزة للنحاس لتتكون دالة لمحتوى النحاس بوساطة مطيافية الالكترن الضوئي للاشعة السينية (XPS) وحيود الاشعة السينية (XRD)، ووجد انه عند نسبة تحميل للنحاس (< ١٥٪) فان طور النحاس يكون عبارة عن عناقيد صغيرة، وعند نسبة التحميل العالية (> ١٥٪) فزيادة على العناقيد توجد دقائق كبيرة لـ CuO، اما عند نسبة تحميل اقل من ٥٪ فان النحاس يوجد على هيئة عناقيد صغيرة جداً تتداخل بشدة مع انظمة (CeO₂, ZrO₂).

و درس الباحث Samih وجماعته^(٩٥) التأثير السمي لأكسيد الكوبلت Co₃O₄ على γ -AL₂O₃ و MgO من خلال عملية تفكك كحول الايزوبروبيل. اجريت الدراسة تحت درجة حرارة تحميص (٦٧٣ - ٩٧٣) كلفن، وكانت نسبة اوكسيد الكوبلت (٢٠ Wt%) وشخصت الاصناف بوساطة تقنية (XRD) ووجد بان γ -AL₂O₃/Co₃O₄ يكون انتقائياً تجاه تكوين البروبين في حين ان العامل المساعد Co₃O₄/MgO يكون انتقائياً تجاه تكوين الاسيتون.

وقام الباحث Purnama^(٩٦) بدراسة الخصائص التحفيزية لأكسيد النحاس المحمل على سطح ZrO₂ و ZnO/ Al₂O₃ في عملية اعادة تكوين البخار من الميثانول وتعد هذه الطريقة من افضل الطرائق التحضيرية لانتاج غاز الهيدروجين. كانت العوامل المساعدة المشخصة في هذا البحث هي CuO/ ZrO₂ وقد حضرت بانواع مختلفة من طرائق التحضير.

و درس الباحث Chusuei وجماعته^(٩٧) تأثير حجم الدقائق للعامل المساعد CuO في شدة الاهتزاز في مطيافية الالكترن الضوئي للاشعة السينية (XPS)، حيث استعملت هذه التقنية لتحليل اربعة انظمة للعوامل المساعدة Cu/SiO₂ باحجام مختلفة لدقائق CuO على السطح. واعطت التقنية اختلافاً في شدة ومساحات القمم لخطوط الاهتزاز الى المستويات الداخلية الرئيسية لاوربتالات p للنحاس.

وقام الباحث Sharma^(٩٨) بتحضير ٣٨ العامل المساعد LaCoO₃ الذي يستخدم في تنقية الغازات العادمة، وتمت طريقة التحضير باتباع طريقة الترسيب المشترك لمحاليل نترات عنصري الكوبلت واللانثانام (La) باستعمال هيدروكسيد الامونيوم بوصفه عاملاً مرسباً في (pH= ٧-٩). اوضحت النتائج بان الطور الاحادي للاوكسيد يمكن الوصول اليه بزمان تحميص ٢٤ ساعة وبدرجة حرارة تحميص اقل من ٨٧٣ كلفن.

درس الباحث Bennici وجماعته^(٩٩) تأثير العامل المساعد CuO في مختلف الحوامل مثل السليكا، والالومينا، والتيتانيا، والزركونيا، التي حضرت بوساطة طريقة Sol-gel. وكانت الدراسة حول تأثير ابعاد دقائق CuO وانتشار النحاس على الحامل. تمت الدراسة باستعمال تقنية الامتزاز

بالنتروجين لايجاد المساحة السطحية والمسامية وكذلك تقنية XRD لايجاد الابعاد البلورية لطور CuO.

وحضر الباحث Tsoncheva وجماعته^(١٠٠) العامل المساعد CuO- activated carbon باستعمال مختلف المواد الاولية للنحاس وطرائق التحضير في تفاعل تفكك الميثانول الى اول اوكسيد الكربون والهيدروجين، وتمت دراسة الفاعلية التحفيزية والاستقرارية للعوامل المساعدة، ودراسة المعقد المنشط ذي الخصيصة التحفيزية.

حضر الباحث Wang وجماعته^(١٠١) العامل المساعد CuO-ZrO₂ باستعمال طريقة الترسيب في محلول هيدروكسيد تترا ميثيل الومنيوم. وتمت عملية التحضير باستعمال طريقتين: الطريقة المباشرة و تتضمن مزج محلولي العنصرين ثم اعطاء العامل المساعد المطلوب، والطريقة الثانية هي الطريقة غير المباشرة وتتضمن خطوتين: الخطوة الاولى هي تفكك محلول فلز الزركونيوم لتكوين اوكسيد الزركونيوم والخطوة الثانية تضمنت اضافة محلول نترات النحاس الى اوكسيد الزركونيوم ثم اعطاء العامل المساعد المطلوب CuO- ZrO₂ وكانت المساحة السطحية ومكونات الطور مختلفة في الطريقتين.

وحضر الباحث Ando وجماعته^(١٠٢) الفلم Au- Co₃O₄ وذلك لاستعماله في عملية التحفيز الضوئي لاول اوكسيد الكربون والهيدروجين، وذلك بتغميس دقائق صغيرة من الذهب مباشرة على صفيحة زجاجية بطريقة التدفق. تمت تغطية الصفيحة بمحلول من التلوين و ١- بيوتانول الذي يحتوي على الكوبلت الحراري عند درجة حرارة ٦٥٣ كلفن في الهواء. ودلت النتائج على ان قياسات الامتصاص عند كل من ٦٠٠ و ٩٠٠ نم تجعل من الممكن تمييز H₂ من CO في الهواء.

كما حضر الباحث Caputo وجماعته^(١٠٣) العامل المساعد CuO- CeO₂ وذلك باستعمال طريقة التشرب الرطب باستعمال خلات النحاس بوصفها مادة اولية. وتم استعمال CeO₂ و CeO₂/ZrO₂ بوصفها مواد سائدة، واستعملت دقة العامل في اكسدة اول اوكسيد الكربون، واطهرت النتائج بان زيادة محتوى الزركونيوم في السائد يؤدي الى نقصان في الانتقائية. وكان %٥ Wt هو تركيز النحاس الامثل للعوامل المساعدة المسندة الى CeO₂ وعند النسب العالية لمحتوى النحاس فانه يتكون طور CuO غير الفعال مما يؤدي الى نقصان الانتقائية.

قام الباحث Naidu وجماعته^(١٠٤) بتحضير مزيج من العوامل المساعدة Cu, Co, Fe، تم مقارنة طريقة تحضير العوامل المساعدة المحضرة بوساطة محلول الفلز ومن الاكاسيد التجارية اعتماداً على طريقة Sol-gel/Oil-drop مع طريقة الترسيب التي تكون بها سرع التحول لـ CO/H₂ اقل من الطريقة الاولى.

ودرس الباحث Minhua وجماعته^(١٠٥) طريقة تحضير اكاسيد النحاس من Cu(OH)₂، حيث اعطى اختزاله بوساطة glucose و hydrazine hydrate عند درجة حرارة الغرفة كل من Cu و Cu₂O على التوالي في حين تنتج CuO من المعاملة الحرارية لـ Cu(OH)₂.

كما قام الباحث Martinez وجماعته^(١٠٦) بتحضير العامل المساعد CuO/ CeO₂ و CuO/ (Ce, M) O_x (M= Zr, Tb) باتباع طريقة التشرب ذات الترطيب الاولى للمواد السائدة مع محاليل نترات النحاس، حيث جفف الراسب في الهواء وحمص عند درجة حرارة ٧٧٣ كلفن. وكانت فاعلية التفاعل تتبع التسلسل Cu Ce > CuCe Zr > CuCe Tb.

وحضر الباحث Fujii وجماعته^(١٠٧) العامل المساعد اوكسيد الكوبلت على هيئة اغشية رقيقة بواسطة تقنية Plasma- Enhanced Metalorganic Chemical Vapour Deposition حيث حضر العامل المساعد بواسطة هذه التقنية على سطح الزجاج عند درجة حرارة (٦٧٣ - ٤٢٣) كلفن باستعمال كوبلت (I) اسيتل اسيتونيت بوصفه مادة اولية. الاغشية الرقيقة NaCl-type CoO تكونت عند سرعة جريان واطئة للاوكسجين ($٧ \text{ cm}^3/\text{min}$) وبدرجة حرارة (٤٠٠-١٥٠)م. اما عند سرعة الجريان العالية للاوكسجين ($٢٠-٥٠ \text{ cm}^3/\text{min}$) فتتكون اغشية Co_2O_3 ذات بلورات صغيرة جداً وبدرجة حرارة (٦٧٣ - ٤٢٣) كلفن.

كما قام الباحث Zsoldos وجماعته^(١٠٨) بتحضير اوكسيد الكوبلت بوجود ($x = ٠-٠.٦٧$) $\text{PtCo}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ وذلك باتباع طريقة التشرب المشترك للمحاليل المائية لـ PtCl_6 و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ المستعملة بوصفها مصادر اولية وشخصت الاصناف المختلفة بواسطة تقنية مطيافية الالكترن للاشعة السينية (XPES) من خلال عمليات متعاقبة للتحضير مثل التجفيف والتحميص والاختزال. ويحدث من خلال عملية التحميص تبادل ايوني بين ايونات الكلوريد وايونات الاوكسجين وكانت نسبة الـ Pt ثابتة على العكس من Co، حيث كانت نسبته متغيرة. وتم اختبار فاعلية العامل المساعد المحضر على تفاعل الهدرجة لاول اوكسيد الكربون، ووجد بان الفاعلية التحفيزية لـ $\text{PtCo}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ تتناسب مع البلاتين في حين ان انتقائية الناتج تكون مسيطرة بواسطة دقائق البلاتين على سطح الساند CoO المتكون حديثاً.

كما حضر Gazzoli وجماعته^(١٠٩) العامل المساعد CoO- MgO وذلك باستعمال طرائق تحضير مختلفة: التشريب الرطب، والتشريب الجاف، والترسيب المشترك. وعند اجراء عملية التحميص في الهواء لمحاليل الفلزات بدرجة حرارة تحميص ١١٧٣ كلفن تتكون اطوار ذات مساحة سطحية واطئة ($١٠-٢٠ \text{ m}^2/\text{g}$) اما التحميص عند درجة حرارة ١١٧٣ كلفن وبمعزل عن الهواء فانه يعطي اطواراً ذات مساحة سطحية عالية ($٢٠٠-٣٠٠ \text{ m}^2/\text{g}$).

وحضر الباحث Komova وجماعته^(١١٠) العامل المساعد CuO-TiO₂ وشخص بواسطة تقنية الاشعة تحت الحمراء ومطياف الاشعة السينية ومطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية وتقنية رنين البرم الالكتروني على سطح TiO₂، وان النسبة بين هذه الحالات تعتمد على تركيز النحاس وطريقة تحضير العامل المساعد.

درس الباحث Antolini^(١١١) امكانية استخدام اكاسيد الكوبلت مع الليثيوم (LiCoO_2 - LiCo_2O_4) في العديد من التطبيقات الصناعية مثل خلايا التحلل الكهربائي للماء وبطاريات الليثيوم التي يمكن اعادة شحنها وخلايا الوقود للكربونات المنصهرة والمتحسسات السيراميكية وغيرها.

قام الباحث Reddy^(١١٢) وجماعته بتحضير اوكسيد الكوبلت بطريقة كهروكيميائية، حيث ان الرقائق الفلزية تذوب عند الانود في حين تتكون الاملاح الفلزية بوصفها وسطيات مختزلة عند الكاثود مع تكوين العناقيد الفلزية التي تكون مستقرة بواسطة املاح تترال كيل امونيوم وتم تشخيص الالكترونات (XPS).

درس الباحث Eze^(١١٣) ترسيب اوكسيد الكوبلت CoO على هيئة افلام (اغشية رقيقة) كهربائياً. واستعملت العديد منظر لترسي اوكسيد الكوبلت الثنائي منها نمو الفلم وظروف المعامل حرارياً وتم ايجاد

معامل ر وسمك الافلام المحضرة. وتم تشخيص الافلام المحضرة بوساطة تقنية (XRD) وتقنية (XRF).

وحضر الباحث Dunand وجماعته⁽¹¹⁴⁾ العديد من العوامل المساعدة للعناصر الفلزية مثل (Cu, Mn, Co, Cr, V, Zn) بالاضافة الى الفلزات المهمة كمعاد سائدة مثل (Ru, Pd, Pt). في اغلب الحالات فان المكونات الفعالة تكون مسندة على الالومينا وتسلط العوامل المساعدة للنحاس اعلى فعالية من بقية العوامل المساعدة المحضرة. واستعملت هذه العوامل المساعدة في الاكسدة الرطبة لموثات الماء الصناعية مثل الفينول.

كما حضر الباحث Curtin وجماعته⁽¹¹⁵⁾ العامل المساعد $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ واستخدم في تفاعل اكسدة الامونيا الى النتروجين والماء. وكانت النواتج الثانوية في هذا النظام هي اوكسيد النتروز و اوكسيد النتريك ووجد بان اضافة ثاني اوكسيد الكبريت الى التفاعل يقلل من مستوى تحول الامونيا ولكنه في الوقت نفسه يكون انتقائياً للنتروجين، في حين ان اضافة بخار الماء يكون لها تاثير اقل في الفاعلية ولكن يكون انتقائياً ايضاً للنتروجين.

قام كل من Larsson و Andersson⁽¹¹⁶⁾ بتحضير العوامل المساعدة $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ اوكسيد الكربون وخلات الاثيل والايثانول. وجد من خلال النتائج بان فاعلية التفاعل تزداد بزيادة نسبة CuO_x وكذلك وجد بان العامل المساعد $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ فعال اكثر من العامل المساعد $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ في اكسدة اول اوكسيد الكربون ولكن يكون الاخير اكثر فاعلية تجاه احتراق خلات الاثيل والايثانول.

حضر الباحث Hansen وجماعته⁽¹¹⁷⁾ العامل المساعد Cu/CuO لاستعماله في الاختزال الكهروكيميائي لاول اوكسيد النتروجين والاكسجين على قطب النحاس المغطى بطبقة من CuO . لوحظ من النتائج بان اختزال NO على CuO يكون ممكناً عند فوق الفولتية الواطئة على العكس من اختزال الاوكسجين.

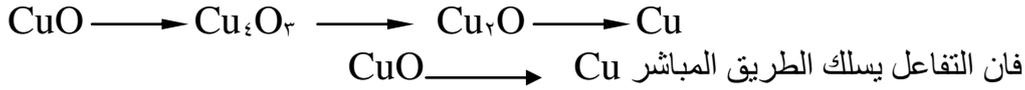
وحضر الباحث Zhu وجماعته⁽¹¹⁸⁾ العامل المساعد $\text{Activated Carbon-CuO}$ وذلك لاختزال اول اوكسيد النتروجين بوساطة الامونيا تحت درجة حرارة واطئة (303 – 323) كلفن، ودرست العوامل المؤثرة في التفاعل مثل درجة حرارة التفاعل وتأثير ثاني اوكسيد الكبريت في تركيب وفاعلية العامل المساعد. بينت النتائج بان العوامل المساعدة تمتلك اعلى فاعلية لاختزال NO بوساطة NH_3 بوجود O_2 عند درجة حرارة اعلى من 453 كلفن. كذلك اوضحت النتائج بان نسبة (5 Wt%) من النحاس في العامل المساعد ودرجة حرارة تحميص 523 كلفن تؤدي إلى أعلى فاعلية للعامل المساعد المحضر.

كما حضر الباحثان Ocana و Gonzalez- Elipe⁽¹¹⁹⁾ العامل المساعد المتكون من دقائق السليكا الكروية المتجانسة المغطاة بمركبات الكوبلت والنيكل وذلك بترسيب حلقات متجانسة من مركبات الكوبلت والنيكل على دقائق السليكا الكروية بتوزيع ذي حجم دقيق وذلك باجراء عملية التعتيق عند درجات الحرارة العالية (358 – 363) كلفن.

قام الباحث Maunula⁽¹²⁰⁾ وجماعته بدراسة ميكانيكية وحركية تفاعل الاختزال لـ NO_x بوساطة البروبين على سطح العامل المساعد $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. درس في هذا التفاعل تاثير طرائق

التحضير ونسبة الكوبلت في العامل المساعد بوجود كمية كافية من الاوكسجين، فوجد بان للكوبلت بطريقة Sol- gelgamma-alumina فاعلية اكثر من طريقة gamma alumina العادية. ومن خلال نتائج (XPS, XRD) وجد بان درجة حرارة التحميص المثلى هي ٩٧٣ كلفن ونسبة الكوبلت (٠.٨-١.٨%).

و درس الباحث Rodriguez وجماعته^(١٢١) اختزال CuO بواسطة الهيدروجين واستخدمت تقنية الاشعة السينية المعتمدة على الزمن وتقنية السطح لتشخيص النواتج، فوجد بان Cu^{+1} يكون وسطي غير مستقر ولذلك فانه بدلاً من التفاعل التتابعي:



وحضر الباحث Fortuny وجماعته^(١٢٢) العديد من العوامل المساعدة ثنائية الفلز وذلك من مشاركة العوامل المساعدة (CoO, Fe₂O₃, MnO, ZnO, CuO) باستعمال الهواء بوصفه عاملاً مؤكسداً وكاماً- الومينا بوصفها مادة سائدة لها في تفاعل الاكسدة الرطبة للفينول بوصفه ملوثاً بيئياً خطراً. ثم التفاعل بدرجة حرارة ٤١٣ كلفن وتحت ضغط ٩٠٠ Kpa من الاوكسجين وكانت نسبة تحول الفينول هي ٢٠٪ لـ CuO-MnO و ٤٠٪ لـ CuO-ZnO.

حضر الباحث Lok^(١٢٣) العوامل المساعدة للكوبلت والمستعملة في تفاعل فيشر-ترويش وذلك بواسطة طريقة التشرب بالترطيب الاولي باستخدام محلول مائي لنترات الكوبلت في (pH = ١-٣). حضر العديد من العوامل المساعدة المختلفة من الكوبلت بطريقة الترسيب من محلول كافٍ وذلك بعمل عجينة من مسحوق الالومينا مع كمية مناسبة من محلول كاربونات كوبلت امين. ووجد بان المساحة السطحية تزداد بزيادة محتوى الكوبلت (٣٠-٤٠) m²/g عند نسبة Co ٥٠٪ مقارنة الى (١٦-١٢) عند نسبة ٢٠ Wt% من الكوبلت المسند بواسطة الالومينا.

و درس الباحث Zhou وجماعته^(١٢٤) تاثير درجة الحرارة في اوكسيد النحاس Cu₂O وذلك باكسدة الاغشية الرقيقة لـ Cu(١٠٠) عند درجات حرارة تتراوح من (٤٢٣ - ١٢٧٣) كلفن وتمت مراقبة نشوء حجم وشكل المناطق على الشريحة الرقيقة من خلال تقنية Ultr High Vacuum Transmission Electron Microscop (UHV- TEM) بينت النتائج بان الاكسدة حين تكون درجات الحرارة واطنة (< ٦٧٣ K) فان مناطق الاوكسيد في الشريحة تاخذ الشكل المثلي في حين ان الاكسدة حين تكون درجة الحرارة أعلى من ٦٧٣ كلفن فان المناطق تاخذ شكلاً هندسياً أكثر تماثلاً وعند درجة حرارة ٨٧٣ كلفن يكون الشكل ذو البعد الاحادي هو الواضح.

كما درس الباحث Kesavan وجماعته^(١٢٥) اكسدة السايكلوهكسان بواسطة الاوكسجين الجزيئي بوجود أيزوبيوترالديهيد بوجود اكاسيد الحديد والكوبلت المسندة الى سطح التيتانيا (TiO₂). فعند استخدام Co₃O₄ بوصفه عاملاً مساعداً فان نسبة تحول السايكلوهكسان هي ٥-٤٪، حيث ان اوكسيد التيتانيوم يعد منشطاً للاوكسجين الفعال وفي الوقت نفسه يعد عاملاً للعوامل المساعدة للفلزات الانتقائية لزيادة الاستقرار والفاعلية بسبب تداخل الساند مع الفلز.

درس الباحث Bruce وجماعته^(١٢٦) امكانية استعمال اوكسيد الكوبلت بدلاً من اوكسيد الحديد بوصفه عاملاً مساعداً في تفاعل فيشر-ترويش حيث حضر الاوكسيد بطريقة الترسيب المشترك لأملاح الكوبلت مع مختلف المرقيات داخل اوكسيد الساند المعجون.

وقام الباحث Prokhorenko وجماعته^(١٢٧) بدراسة تفاعل هدرجة اول اوكسيد الكربون وتحويله الى هيدروكربونات بوساطة العوامل المساعدة للكوبلت والنيكل. ودرست الفاعلية والانتقائية لهذه العوامل المساعدة بوصفها مواد سائدة وتكون الانتقائية دالة للخصائص الحامضية – القاعدية للحامل.

حضر الباحث Verkey وجماعته^(١٢٨) اكاسيد الكوبلت CoO(OH) و Co_3O_4 بطريقة كيميائية بسيطة باستخدام شرائح رقيقة من كلوريد الكوبلت (II) والامونيا بوصفها مواد متفاعلة، حيث تمت عملية التحضير على صفائح الزجاج. شخصت هذه المواد اعتماداً على القياسات الضوئية والكهربائية، واوضحت اطياف الامتصاص بان CoO(OH) يمتلك فجوة حزمة مقدارها ٢.٣٦ إلكترون. فولت، اما Co_3O_4 فله فجوة حزمة مقدارها ١.٦٥ إلكترون. فولت.

وقام الباحث Jeffrey وجماعته^(١٢٩) بدراسة ثلاث سلاسل من العوامل المساعدة للاندثانام مع الالومينا والاندثانام والكوبلت مع الالومينا وهي $\text{La/ Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CoLa/ Al}_2\text{O}_3$ وتمت الدراسة بالاستعانة بمطيافية (XPS) و (XRD) ومطيافية رامان والامتزاز الكيميائي للهيدروجين. وحضرت العوامل المساعدة $\text{CoLa/ Al}_2\text{O}_3$ بطريقتين: الأولى تتضمن اجراء عملية التشرب للاندثانام متبوعة بالكوبلت والثانية تشرب الكوبلت متبوع بالاندثانام. وتمت مقارنة الطريقتين تجاه الفاعلية لتفاعل الهدرجة لاول اوكسيد الكربون.

كما درس الباحث Suda وجماعته^(١٣٠) تأثير الاندثانام في التوصيلية الكهربائية لاوكسيد النحاس CuO وذلك للسيطرة على تركيز الفجوات وتوضيح ميكانيكية الحث لاوكسيد النحاس الذي يملك توصيلية من نوع P-type. اوضحت النتائج بان اقصى كمية يمكن ان يذوب بها الاندثانام في اوكسيد النحاس هي (٠.٥ mol%) وذلك بوساطة تقنية (XRD)، كذلك من دراسات اعتمادية درجة الحرارة على التوصيلية، وجد بان للنحاس ميكانيكيتين عند معدل من درجات الحرارة (٣٢٣ – ١١٧٣) كلفن.

قام الباحث Gunther وجماعته^(١٣١) بدراسة امكانية الحصول على الفلزات ذات الطبيعة المسامية من خلال الاختزال الكهروكيميائي لأكاسيدها. في هذا البحث تم اختزال البلورات الاحادية لاكاسيد النحاس CuO , Cu_2O الى عنصر النحاس، ومن خلال قياسات مطيافية الالكترود و (XRD) تبين اعتماد التركيب الدقيق للفلز على ظروف وطريقة التحضير.

ورسب الباحث Ghosh وجماعته^(١٣٢) اكاسيد النحاس CuO , Cu_2O على سطوح بعض المواد عند درجات حرارة مختلفة. وشخصت الاطوار البلورية بحسب تقنية (GAXRD) Angle X- Ray Diffraction التي اوضحت بان طور Cu_2O هو البارز عند درجتي الحرارة ٣٠٣ كلفن و ٤٢٣ كلفن، اما طور CuO فيكون عند درجة حرارة ٥٧٣ كلفن.

وحضر الباحث Grygar وجماعته^(١٣٣) مزيجاً من العوامل المساعدة الثنائية وذلك بوساطة طريقة الترسيب من المحاليل المائية لـ $\text{ZnSO}_4 \cdot ٧\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot ٧\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot ٧\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot ٥\text{H}_2\text{O}$ باستعمال هيدروكسيد الصوديوم بوصفه عاملاً مرسياً واجراء عملية التعتيق عند درجة حرارة الغرفة مدة بضع ساعات والتحميص بدرجة حرارة ٩٠٠°م ومدة (٣-٥) ساعة وتم الحصول على الاكاسيد الآتية CuO - NiO , CuO - ZnO , NiO - ZnO , Mg - NiO . وجد من خلال النتائج بان الفاعلية النسبية لـ CuO , NiO , ZnO تتناقص بحسب الترتيب الآتي $\text{ZnO} > \text{CuO} > \text{NiO}$.

درس الباحث Moen وجماعته^(١٣٤) تفاعل اختزال العامل المساعد $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ المرقى بوساطة الرينيوم، تم الاختزال بوساطة ١٠٠% من الهيدروجين و ٥% من الهيدروجين في الهليوم وقد اعطى نتائج مختلفة، في حين ان الاختزال باستخدام الهيدروجين الخفيف النقي يكون دقائق الكوبلت الفلزية (40 \AA). وتم تحضير العامل المساعد المحتوي على نسبة ٢٦% من الكوبلت بطريقة التشرب ذات الترطيب الاولي لكاما- الومينا مع محلول مائي لنترات الكوبلت المائية وجفف النموذج من الماء عند درجة حرارة ٣٩٣ كلفن.

كما درس الباحث Jensen^(١٣٥) امكانية تحضير بعض العوامل المساعدة وذلك باستخدام المركب Acetylacetonate الفلزي بوصفه مادة اولية، فبعد تعريضه الى اللهب فانه يكون اكاسيد فلزية ذات مساحة سطحية عالية، ويستخدم بوصفه مادة اولية بسبب استقراره الحرارية العالية عند درجات حرارة اعلى من (٤٧٣ - ٥٢٣) كلفن و ١٠٥١ كلفن.

تكون المساحة السطحية، والتركيب البلوري للاكاسيد مسيطرة بتغيير درجة حرارة اللهب، ويستخدم $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (بوصفه عاملاً مساعداً لتكوين الميثانول) بوصفه نظاماً نموذجياً لتحضير المواد ذات الفاعلية التحفيزية $(\text{Co}/\text{CO}_2/\text{H}_2)$. وتم تحضير العوامل المساعدة MgAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 ويكون CuAl_2O_4 ذا فاعلية عالية في تفاعل نزع الهيدروجين من الكحول بسبب مساحته السطحية العالية.

و درس الباحث Park وجماعته^(١٣٦) تأثير اضافة العوامل المساعدة FeO , NiO , CoO الى العامل المساعد $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ حيث حضرت العديد من النماذج بطريقة التشرب لكاما-الومينا مع محلول مائي من $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ وكمية مناسبة من $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ التي اضيفت الى المحلول السابق بوصفها مصادر للفلز. ووجد ان الفعالية التحفيزية للعامل المساعد $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تزداد مع اضافة Ni , Fe , Co بحسب الترتيب $\text{Co} \approx \text{Ni} > \text{Fe}$.

كما حضر الباحثان Wang و Chen^(١٣٧) العوامل المساعدة للكوبلت باستخدام مواد سائدة مختلفة وهي الالومينا والزيولايت اذ تم تحضير العاملين المساعد Co/NaX , $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ لاستخدامها في تفاعل الهدرجة لاول اوكسيد الكربون عند ضغط ١ جو ودرجة حرارة (٤٩٣-٥٥٣) كلفن. وشخصت العوامل المساعدة المحضرة بالاعتماد على تقنية (XRD), (TPR) والامتزاز الكيميائي للهيدروجين. ووجد ان اوكسيد الكوبلت المسند على الالومينا هو اسهل الى الاختزال فيما اذا استخدم الزيولايت بوصفه سائداً، وذلك بسبب الحامضية القوية لـ HX والتوزيع العالي للكوبلت.

حضر الباحث Eliseev وجماعته^(١٣٨) العامل المساعد CuO/SiO_2 اعتماداً على طريقة Sol-gel، وتعتمد على تكاثف متعدد لمصدر السليكا (سليكات الصوديوم) بوجود محلول مائي لمعقد النحاس (II) مع بولي فينايل الكحول (PVA) وشخصت النواتج بحسب تقنية حيود الالكترين ويمتلك العامل المساعد الناتج مساحة سطحية كبيرة.

١٢-١ الهدف من البحث Aim of the work

يهدف البحث الى تحضير العامل المساعد CuO- CoO بنسبة وزنية مختلفة، وباستعمال طريقة الترسيب المشترك الأني Simultaneous Coprecipitation Method خلافاً للطرائق السابقة المتبعة في الأدبيات وهي استخدام طريقة التفكك الحراري لنترات الفلزات. حيث استعملت كاربونات الصوديوم بوصفها عاملاً مرسباً في عملية التحضير، و تحديد درجة حرارة وزمن التخميص اللذين يعطيان أفضل خصائص فيزيائية للعامل المساعد مثل حالة التبلور والمساحة السطحية والمسامية وحجم المسامة، ومن ثم تحديد افضل عامل مساعد يمتاز بهذه الخصائص ومن ثم استخدم هذا العامل المساعد أول مرة في دراسة الاكسدة الضوئية لكحول ٢-بيوتانول وبوجود الاصبغ العضوية.

وقد درس تأثير العوامل الآتية على سرعة التفاعل الضوئي.

- ١- وزن العامل المساعد في عملية الاكسدة الضوئية.
- ٢- تغير الظروف الجوية (الاوكسجين والنيتروجين).
- ٣- تغير تركيز الكحول.
- ٤- درجة الحرارة.
- ٥- وجود الصبغة بوصفها متحسناً في سرعة التفاعل.
- ٦- درجة الحرارة في التفاعل الضوئي بوجود CuO- CoO المحسس.
- ٧- حساب طاقة تنشيط التفاعل E_a .
- ٨- حساب ثابت الامتزاز k_{ads} .

الفصل الثاني

Two Chapter

الجزء العملي

Experimental Part

لفصل الثاني

Chapter Two

٢- الجزء العملي Experimental Part

١-٢ المواد الكيميائية Chemicals

إن جميع المواد الكيميائية المستعملة بدرجة عالية من النقاوة مجهزة من الشركات المبينة في الجداول (١-٢ — ٥-٢).

الجدول (١-٢): المواد الكيميائية المجهزة من شركة Merk

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	درجة النقاوة %
١	نترات الكوبلت المائية	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٩٩
٢	هكسان اعتيادي	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	٩٩
٣	نترات النحاس المائية	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	٩٩.٥
٤	المحاليل الدارئة ذات الدالة الحامضية = ٩, ٤		

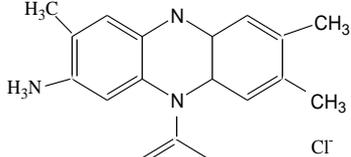
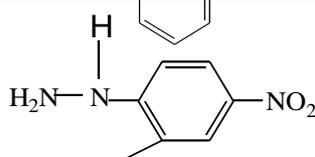
الجدول (٢-٢): المواد الكيميائية المجهزة من شركة Fluka

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	درجة النقاوة %
١	اوكزالات البوتاسيوم الحديديوزي	$\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	٩٩
٢	حامض الكبريتيك	H_2SO_4	٩٩

الجدول (٣-٢): المواد الكيميائية المجهزة من شركة Riedel-deHaën

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	درجة النقاوة %
١	كاربونات الصوديوم	Na_2CO_3	٩٩.٥

الجدول (٤-٢): المواد الكيميائية المجهزة من شركة BDH

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	درجة النقاوة %
١	حامض الهيدروكلوريك	HCl	٣٧
٢	٢-بيوتانول	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	٩٩.٥
٣	سفرانين O		٩٥
٤	٢،٤-داي نايتروفنيل هيدرازين		٨٥
٥	هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	٩٩
٦	١،١٠-فينانثرولين		٩٩
٧	خلات الصوديوم	CH ₃ COONa	٩٨
٨	كبريتات الحديدوز	FeSO _٤	٩٩.٥
٩	٢-بيوتانول	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	٩٩.٥

الجدول (٢-٥): المواد الكيميائية المجهزة من شركة G.C.C

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	درجة النقاوة %
١	الايثانول	CH _٣ CH _٢ OH	٩٩.٨

٢-٢ الأجهزة المستخدمة Apparatus

١-٢-٢ : جهاز قياس حيود الاشعة السينية X-Ray Diffraction

نوع PW ١٤١٠١٢٠ مجهز من شركة Holland- Philips

٢-٢-٢ : جهاز قياس الامتصاص الذري Atomic Absorption

نوع Atomic Absorption Spectrophotometer-٥٠٠٠, Perkin- Elmer(United States of America)

٣-٢-٢ : جهاز قياس المساحة السطحية

نوع ASAP ٢٠٠٠, VI. O_٣ مجهز من شركة Micromertics (United States of America)

- ٤-٢-٢ : جهاز الانبعاث الذري
Corning Flame Photometer, Ltd, HAL Stead ESSEX(England) نوع
- ٥-٢-٢ : مجهز قدرة Power Supply
Drossel Für Spektrallampen(England) نوع ١١٢٣ Phywe مجهز من شركة
- ٦-٢-٢ : مصباح زئبقي متوسط الضغط Middle Pressure Mercury Lamp
Drossel نوع
- ٧-٢-٢ : جهاز تنظيم الحرارة الدوار Circulating Thermostat
KV ٤٠٠, Kü HLWASSERVERSORGVNG نوع
- ٨-٢-٢ : جهاز الطرد المركزي Centerfuge مجهز من شركة
Universal ١١, Hettich(German)
- ٩-٢-٢ : ماصة مايكروية Micro Syring مجهز من شركة
Hamilton
- ١٠-٢-٢ : جهاز تجفيف Oven مجهز من شركة
England, Gallenkamp(England)
- ١١-٢-٢ : فرن التحميص Furnace مجهز من شركة
Muffle Furnace, Gallenkamp(England)
- ١٢-٢-٢ : ميزان حساس Sensitive Electronic Balance
BL ٢١٠٥, Sartorius
- ١٣-٢-٢ : جهاز قياس الاشعة المرئية وفوق البنفسجية U. V.-Visible Spectrophotometer
Cintra ٥, GBC Scientific Equipment نوع
- ١٤-٢-٢ : صفيحة تسخين مع محرك مغناطيسي Magnetic Stirrer Hot Plate
Magnetic Stirrer Hot Plate ٤٠٠, Gallenkamp(England) نوع
- ١٥-٢-٢ : محرك مغناطيسي Magnetic Stirrer
England-Abovolt نوع
- ١٦-٢-٢ : جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

٣-٢ طريقة تحضير العامل المساعد Preparation Method of The Catalyst

حضرت انواع مختلفة من العوامل المساعدة CuO – CoO بنسب وزنية مختلفة باتباع طريقة الترسيب المشترك لكاربونات فلزات النحاس والكوبلت من محاليل نتراتهما في كمية من الماء المقطر بحجم ٥٠٠ مل في دورق مخروطي سعته (١) لتر وذلك باضافة كاربونات الصوديوم بوصفه عاملاً مرسباً مع التسخين عند درجة حرارة ٣٣٣ كلفن والتحرك المستمر في أثناء الإضافة.

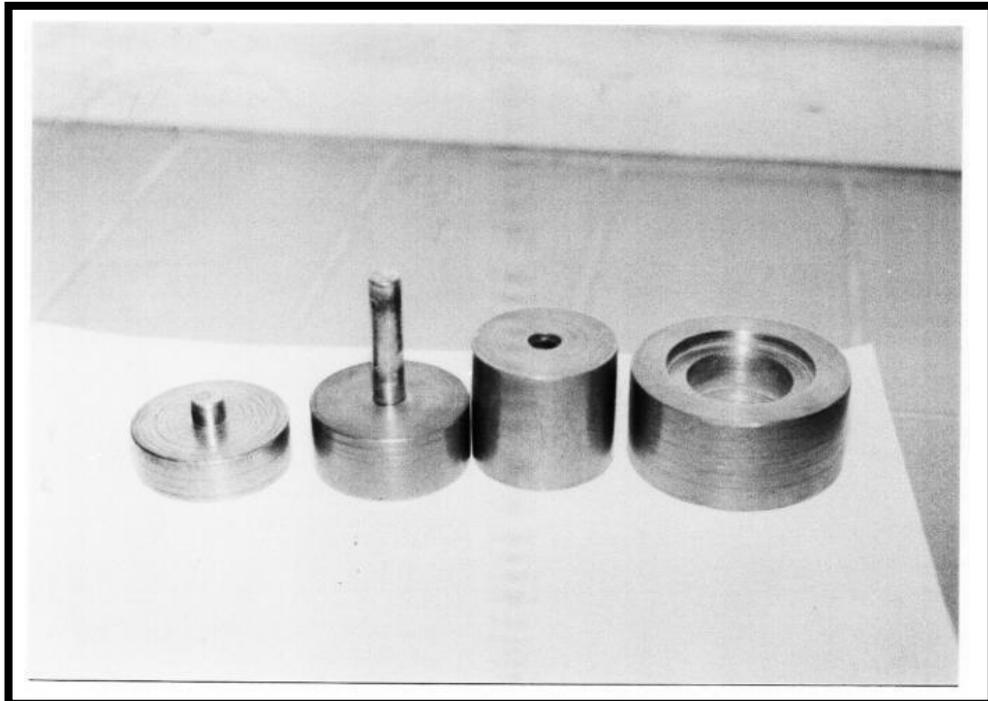
اجريت بعد ذلك عملية التعتيق Agging وذلك بترك المحلول مع الرج والتسخين عند درجة الحرارة نفسها مدة ساعتين لاكمال التفاعل والحصول على راسب كامل لكاربونات الفلزات. ثم رشح الراسب وغسل بالماء المقطر الساخن بدرجة ٣٣٣ كلفن عدة مرات الى ان اصبح محتوى الصوديوم في الراشح بتركيز اقل من ١٠٠ جزء بالمليون وقد قدر بجهاز الانبعاث الذري.

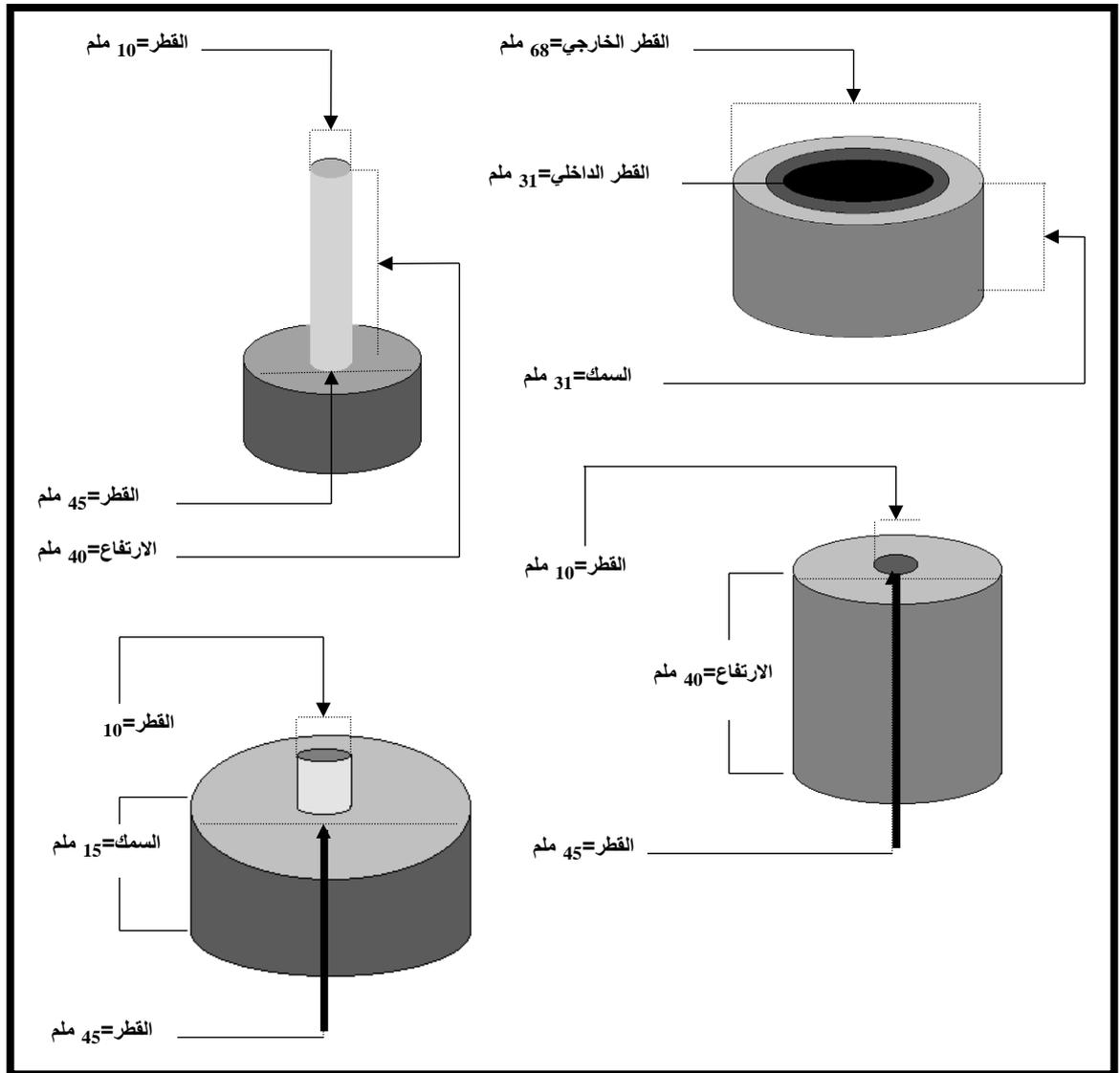
جفف الراسب عند درجة حرارة ٣٨٣ كلفن لمدة ٦ ساعة في فرن التجفيف ثم تم سحق الراسب الجاف ومزج جيداً مع ١% كرافيت بوصفه مادة رابطة Binder وذلك لغرض تشكيله على شكل حبات Tablets وبأبعاد (٤x١٠) ملم. ثم اجريت عملية التحميص للعوامل المساعدة المحضرة في درجات حرارة مختلفة^(١,٢).

٤-٢ تشكيل العوامل المساعدة Catalyst Forming

تم تشكيل العوامل المساعدة على هيئة حبات ذات أبعاد (٤x١٠) ملم باستعمال قالب صمم لهذا الغرض الموضح في الشكل (١-٢) مع أجزائه المبينة في الشكل (٢-٢)، حيث يوضع مسحوق كاربونات العامل المساعد داخل اسطوانة القالب ذات القطر (١٠) ملم بكميات متساوية ويسلط عليه ضغط (٦) طن بواسطة المكبس.

الشكل (١-٢): صورة لقالب الكبس المستعمل في تشكيل العوامل المساعدة





الشكل (٢-٢): مكونات قالب الكبس

٥-٢ اختيار درجة الحرارة المناسبة للتحميص

اجريت دراسة لبيان تأثير درجة حرارة التحميص Calcination Temp في الخصائص الفيزيائية للعوامل المساعدة المحضرة مثل المساحة السطحية والمسامية وحجم المسامات والكثافة واختيار درجة الحرارة المناسبة التي تعطي افضل خصائص فيزيائية للعوامل المساعدة المحضرة.

٦-٢ اختيار الزمن المناسب للتحميص

بعد اختيار درجة حرارة التحميص المثلى (٦٧٣) كلفن للعوامل المساعدة تم اختيار افضل زمن للتحميص (٤.٥) ساعة الذي يعطي افضل خصائص فيزيائية للعوامل المساعدة. وتم ذلك بتثبيت درجة الحرارة (٦٧٣) كلفن وإجراء عملية التحميص في خلال ازمدة تحميص مختلفة (٤.٥, ٥.٥) (١.٥, ٢.٥) ساعة.

٧-٢ تشخيص العوامل المساعدة المحضرة Characterization of Catalysts

شخصت العوامل المساعدة المحضرة بالطرائق الآتية :

١-٧-٢ التحاليل الكيميائية Chemical Analysis

درست النسب المئوية لمكونات العوامل المساعدة المحضرة بواسطة تقنية الامتصاص الذري، حيث تم إجراء تحاليل الامتصاص الذري للعوامل المساعدة المحضرة والموضحة في الجدول (٦-٢).

الجدول (٦-٢): العوامل المساعدة المحضرة والنسب المئوية للاكاسيد المكونة لها

العامل المساعد	النسب المئوية لأكاسيد النحاس والكوبلت المكونة للعامل المساعد CuO-CoO
Cat (١)	٨٠: ٢٠
Cat (٢)	٦٧: ٣٣
Cat (٣)	٥٠: ٥٠
Cat (٤)	٤٠: ٦٠
Cat (٥)	٣٣: ٦٧

٢-٧-٢ تحاليل حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Analysis

شخصت العوامل المساعدة المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) حيث يحضر النموذج بشكل مسحوق متجانس دقيق^(١٣٩) بكمية (١) غم وتحضر منه شريحة توضع في مسار الأشعة

السينية. بعدها يتم تسليط الأشعة السينية حيث يتم الحصول على مخططات لحيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة توضح فيها زوايا الحيود وفسحة d التي يستدل عليها من معادلة براك للحيود

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots(2-1)$$

حيث ان :

n = مضاعفات عددية لطول الموجة وتساوي ١, ٢, ٣, ٤, --- الخ.

λ = الطول الموجي للأشعة السينية

d = المسافة البينية بين السطوح في البلورة.

θ = زاوية الحيود

٣-٧-٢ قياس المساحة السطحية Surface Area Measurment

استخدمت طريقة BET^(١٤٠,٢) لدراسة المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة، التي وضحها Emmett^(١٤١) بشكل واضح باستخدام جهاز قياس المساحة السطحية. ويتم ذلك بقياس حجم غاز النتروجين الممتز على سطح العامل المساعد مع تزايد الضغط وبتطبيق معادلة BET معادلة (١-٥)

حيث يتم رسم العلاقة بين $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ مقابل $\frac{P}{P_0}$ حيث يتم الحصول على علاقة خطية ميلها يساوي

$\frac{(C-1)}{V_m C}$ والمقطع يساوي $\frac{1}{V_m C}$ ومنها يمكن حساب قيمة V_m ومن معرفة قيمة المساحة لجزئية

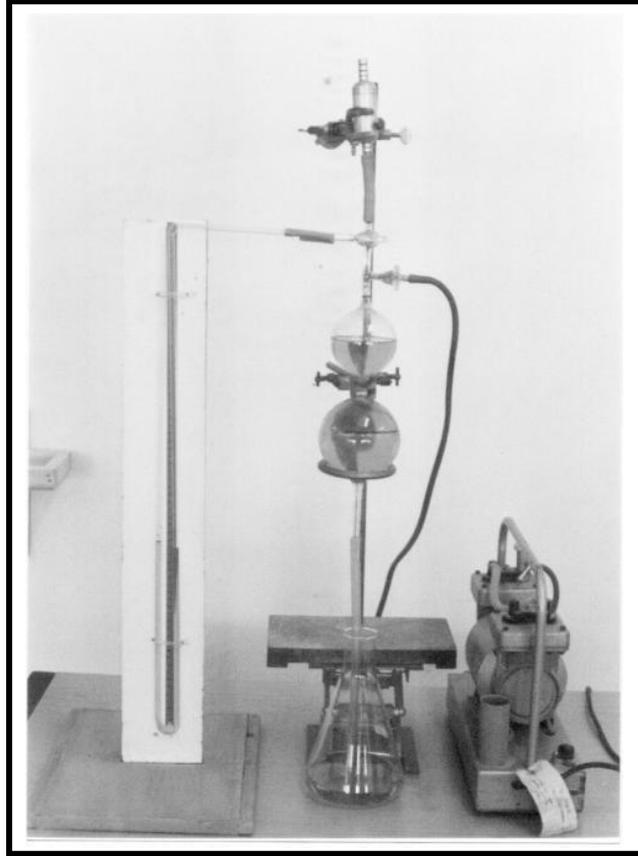
النتروجين (A) ووزن العامل المساعد يمكن ايجاد المساحة السطحية (S.A) من العلاقة الاتية^(١):

$$S.A.(m^2) = V_m (m^3) \times \frac{N_A}{V_A} (molecules / m^3) \times A (m^2 / molecules) \quad \dots\dots(2-2)$$

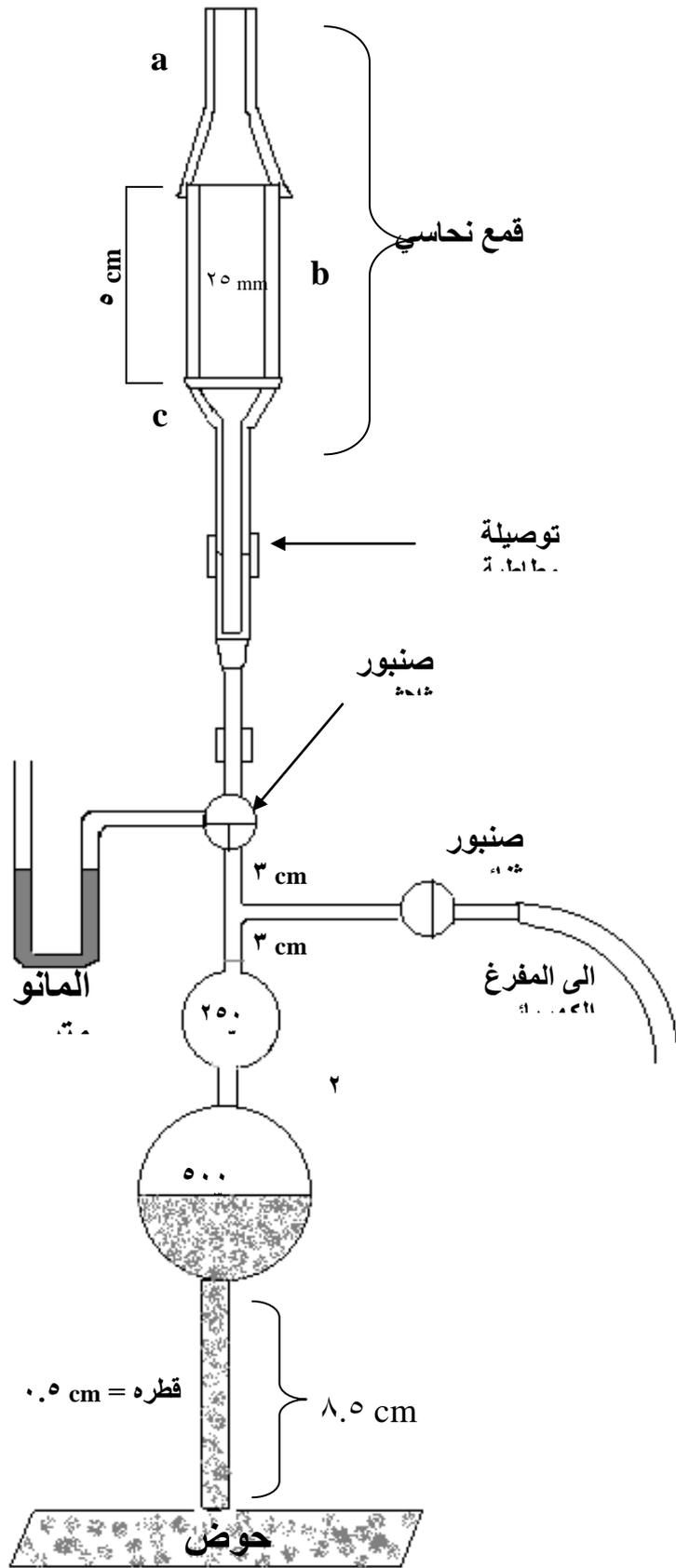
إذ إن:

$$\frac{N_A}{V_A} = \text{يمثل عدد افوكادرو لكل وحدة حجم الغاز.}$$

كما تم دراسة المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة باستخدام جهاز صمم لهذا الغرض^(١٤٢) وهو الموضح في الشكل (٣-٢).



الشكل (٣-٢): صورة للجهاز المستخدم لقياس المساحة السطحية
للعوام ، المساعدة



الشكل (٢-٤): مكونات الجهاز المستخدم لقياس المساحة السطحية

حيث توزن كمية معينة من المادة، ويثبت المنخل (C) جيداً داخل القمع (a) وتوضع عليه قطعة ترشيح مدوره من نوع ٥٨٩/٣ - N° "Schull" and "Schleicher" حتى يكون سطح المنخل النحاسي مغطى كلياً، بعدها يسمح للمادة المراد فحصها بالانسياب تدريجياً الى داخل الخلية من خلال القمع، وفي هذه الحالة يجب مسك الخلية من الخارج لكي يكون انسياب المادة تدريجياً بصورة شاقولية منتظمة، بعدها توضع المادة (المسحوق) داخل الخلية، يجب وزن الكمية المزاحة من المادة في اثناء اضافتها من خلال القمع وان الفرق بين الوزنين يمثل وزن المادة داخل الخلية. يفتح الجزء (b) وتضاف قطعة ترشيح مدورة على سطح المادة. بعد ذلك يغلق الصمام ذو المسارات الثلاثة ويفتح الصمام ذو المسارين لدفع الماء داخل الانتفاخ بواسطة جهاز التفريغ.

بعد امتلاء الانتفاخ العلوي، يغلق الصمام ذو المسارين، ويفتح الصمام ذو المسارات الثلاثة. تفتح ساعة التوقيت لحظة تماس مستوى الماء مع العلامة (على نقطة الانتقال من الانتفاخ الصغير الى الانتفاخ الكبير)، يقرأ الاختلاف في الضغط عندما يكون مستوى الماء النازل على العلامة التي تمثل نزول نصف كمية الماء في الانتفاخ الكبير السفلي. وتغلق ساعة التوقيت عندما يكون مستوى الماء عند العلامة السفلية على مدخل الانتفاخ الكبير. وتقاس المساحة السطحية اعتماداً على المعادلة الآتية:

$$S.A = \frac{14}{\rho^-} \left(\frac{A}{V\eta} \cdot \frac{T\Delta P}{H} \cdot \frac{E^3}{(1-E)^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(٢-٣)$$

حيث إن:

$$\frac{\rho^-}{\rho} = E$$

$\frac{G}{V} = \rho^-$ وتعبّر عن الكثافة الظاهرية للمادة حيث إن G يمثل وزن المادة المأخوذ (g) و V حجم المادة داخل الخلية مقاس بـ cm^٣.

ρ = الكثافة البلورية (الكثافة الحقيقية).

V = حجم الانتفاخ (بين العلامتين)، = ٥٠٠ cm^٣ ويكون ثابت للجهاز.

T = زمن النزول (s)

η = لزوجة الهواء (g. s/ cm^١).

ΔP = اختلاف الضغط (g / cm^١).

H = مستوى المادة في الخلية.

وحيث ان الكمية $14 \sqrt{\frac{A}{v\eta}}$ تكون ثابتة ومقدارها ١٠٣.١٨ لذلك تصبح المعادلة (٢-٣) كالآتي:

$$S.A = 103.18 \times \frac{1}{S^-} \times \sqrt{\frac{T.\Delta P.E^3}{H(1-E)^2}} \quad cm^2 / g \quad \dots\dots(٢-٤)$$

٢-٧-٤ قياس الكثافة الظاهرية Apparent Density Measurement

تم قياس الكثافة الظاهرية للعوامل المساعد^(١٤٣) اعتماداً على الجهاز الموضح في الشكل (٥-٢)



الشكل (٥-٢): جهاز قياس الكثافة الظاهرية.

الشكل (٦-٢): مكونات جهاز قياس الكثافة الظاهرية.

الذي يمكن توضيح مكوناته كما في الشكل (٦-٢) حيث توزن الاسطوانة ذات الحجم المعلوم وهي فارغة وتوزن وهي مملوءة بالعامل المساعد والفرق بين الوزنين يمثل وزن العامل المساعد وبقسمة الوزن على الحجم نحصل على كثافة العامل المساعد الظاهرية.

$$\rho^- = \frac{W_2 - W_1}{V} \quad \dots\dots(٢-٥)$$

إذ إن:

$$\begin{aligned} \rho^- &= \text{الكثافة الظاهرية (g/cm}^3\text{)} \\ W_1 &= \text{وزن الاسطوانة فارغة (g)} \\ W_2 &= \text{وزن الاسطوانة مع المادة (g)} \\ V &= \text{حجم الاسطوانة (cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

٥-٧-٢ قياس الكثافة الحقيقية True Density Measurement

استخدمت طريقة البكنوميتر Pycnometer Method^(١٤٤) لحساب الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة وحسب الخطوات الآتية:

- ١- يوزن بكنوميتر نظيف وجاف (a).
 - ٢- يوضع مقدار (١) غم من المادة المراد فحصها داخل البكنوميتر ويوزن (b).
 - ٣- يوزن البكنوميتر مع سائل لا يمتزج مع المادة المراد فحصها (C).
 - ٤- يوزن البكنوميتر مع المادة والسائل (d).
- يمثل المقدار (a) - (c) كتلة المادة الصلبة، ويمثل المقدار [(b) - (a)] - [(d) - (c)] كتلة السائل المزاج. اما حجم السائل المزاج فيمكن ايجاده بقسمة كتلته على كثافته.

وحسب قاعدة ارخميدس فان حجم المادة الصلبة يمثل حجم السائل المزاح وبما ان كثافة السائل (الماء) هي (1 g/cm³) فيمكن إيجاد الكثافة الحقيقية للعامل المساعد بحسب المعادلة الآتية:

$$\rho = \frac{[(c) - (a)]}{[(b) - (a)] - [(d) - (c)]} \quad \dots\dots(٢-٦)$$

حيث إن:

a = وزن البكنوميتر وهو فارغ.

b = وزن البكنوميتر مع المادة.

c = وزن البكنوميتر مع السائل.

d = وزن البكنوميتر مع المادة والسائل.

٢-٧-٢ قياس المسامية Porosity Measurement

تم تقدير المسامية وبقية الخصائص المسامية الأخرى باستخدام طريقة التشبيح بالسائل^(٢،٤٥) بواسطة الجهاز الموضحة صورته في الشكل (٧-٢) مع اجزائه الموضحة في الشكل (٨-٢) وتتضمن تجفيف حبات العامل المساعد ثم توزن (W_a) وتغمر في ماء مغلي مدة (٥) دقائق لكي يدخل الماء الى داخل المسامات، يوضع البيكر الذي يحتوي الماء وحبات العامل المساعد في حمام مائي بارد لغرض التبريد التدريجي، بعدها تنتقل الحبات الى قطعة قماش وتلف بها لازالة الزيادة في الماء بحيث تنشف ثم توزن (W_c).

تعلق الحبات في الماء بوضعها في مشبك معدني (Mesh) متصل بذراع ميزان حساس الكتروني ويقاس الوزن (W_b) بحسب الأشكال (٧-٢ و ٨-٢)، ومن الأوزان الثلاثة في أعلاه يمكن حساب ما يأتي:

$$١- = Bulk Density \frac{W_a}{W_c - W_b} . D \quad \dots\dots(٢-٧)$$

D = كثافة السائل (كثافة الماء 1 g/cm³)

$$٢- Apparent Solid Density = \frac{W_a}{W_a - W_b} . D \quad \dots\dots(٢-٨)$$

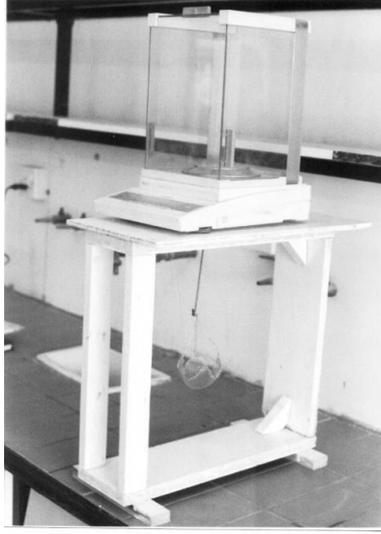
$$٣- Apparent Porosity \% = 100 \left(1 - \frac{\text{bulk density}}{\text{Apparent Solid Density}} \right) \quad \dots\dots(٢-٩)$$

$$٤- True Porosity \% = 100 \left(1 - \frac{\text{bulk density}}{\text{True density}} \right) \quad \dots\dots(٢-١٠)$$

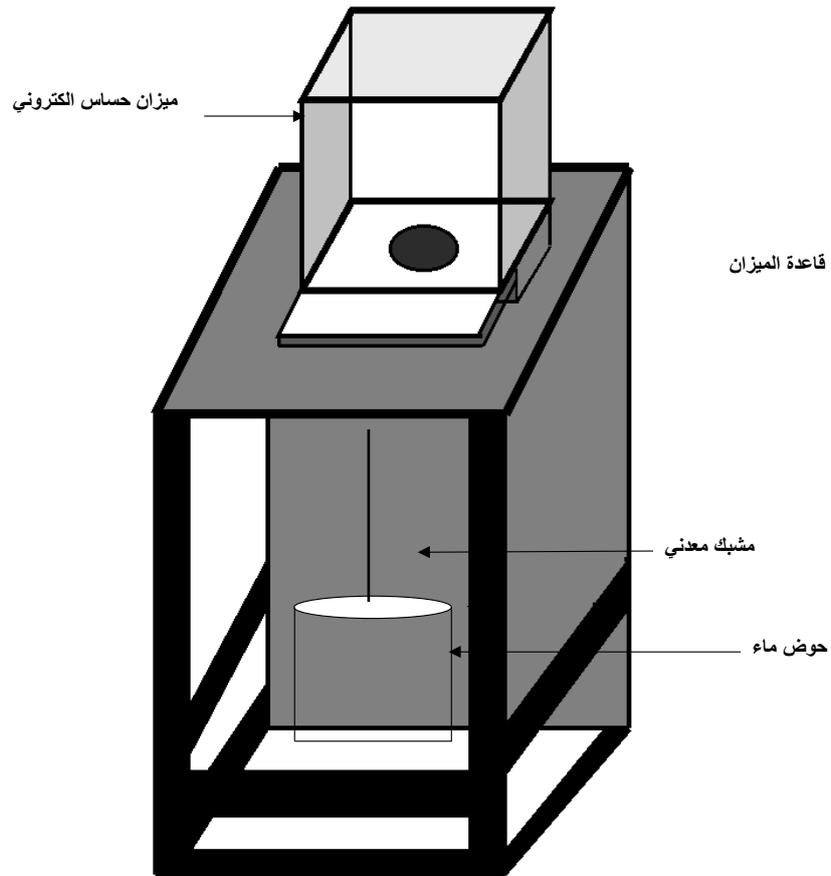
$$٥- Sealed Porosity \% = 100 . \text{bulk density} \left(\frac{1}{\text{Apparent Solid Density}} - \frac{1}{\text{True density}} \right) \quad \dots(٢-١١)$$

$$٦- Pore Volume = \frac{W_c - W_a}{W_a . D} \quad \dots\dots(٢-١٢)$$

$$٧- Water Absorption \% = 100 \left(\frac{W_c - W_a}{W_a} \right) \quad \dots\dots(٢-١٣)$$



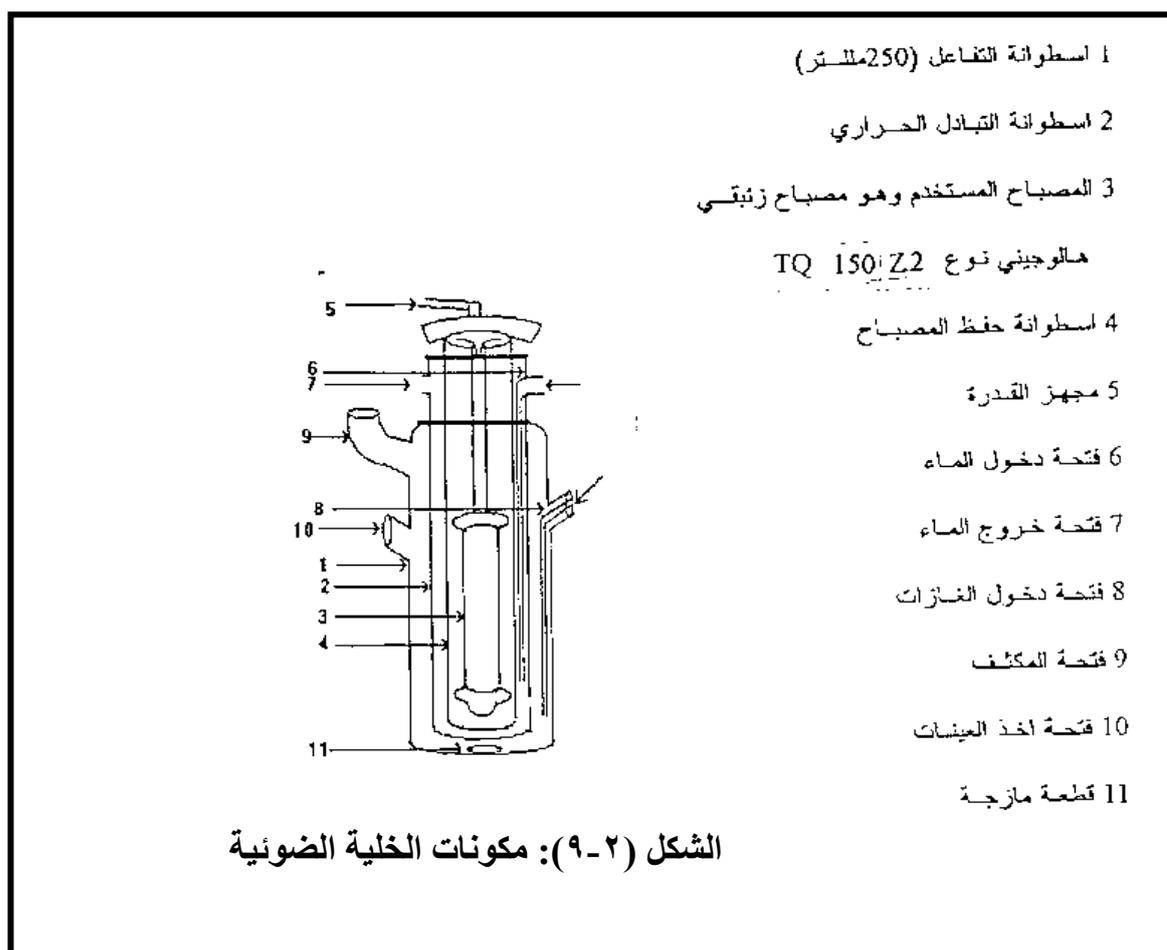
الشكل (٧-٢): يوضح صورة لجهاز قياس المسامية



الشكل (٨-٢): مكونات جهاز المسامية

٨-٢ خلية التفاعل الضوئي Photolysis Cell

تم استعمال خلية التفاعل (١٤٦) الموضحة في الشكل (٩-٢) وهي مصنوعة من زجاج البايركس ذات سعة ٢٥٠ مللتر ومزود بمصباح من نوع الغاطس Immersion وتتكون من اسطوانتين، الاسطوانة الخارجية (١) وتضم محتويات التفاعل والاسطوانة الداخلية (٢) وهي عبارة عن محيط مائي لغرض التبريد تحوي المصباح المستعمل في التشعيع (٣) والمحاط باسطوانة واقية من زجاج البايركس (٤) والمرتبطة بمجهز الطاقة Power Supply وترتبط الاسطوانة الداخلية بمنظم درجة الحرارة Thermostat إذ يدخل الماء من الموقع (٦) ويخرج من الموقع (٧) ويتم امرار الغاز من الموقع (٨) وتخرج من فتحة المكثف (٩) وتؤخذ العينات من الموقع (١٠) ويحرك عالق التفاعل بواسطة قطعة مازجة (١١).



٩-٢ قياس شدة الضوء Light Intensity Measurement

استعملت فيرو اوكلات البوتاسيوم Potassium Ferro Oxalate بوصفها محلولاً أكتينومترياً لقياس شدة الضوء، حيث تم تحضير المحلول بتركيز 6×10^{-4} مول.لتر⁻¹ وذلك بإذابة ٢.٩٤٧ غم من مادة $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ في ٨٠٠ مللتر ماء مقطر بعدها اضيف ١٠٠ مللتر حامض الكبريتيك المحضر بتركيز (٢) مول.لتر⁻¹ ثم اكمل الحجم الى (١) لتر بالماء المقطر، يمتص المحلول الاكتينومتري بنسبة ١٠٠ % من الضوء الساقط عند طول موجي ٣٦٥ نم (١٤٧).

تم حساب شدة الضوء باستعمال طريقة Parker و Hantchard^(١٤٨). حيث تتضمن هذه الطريقة تشعيع المحلول الاكثيومتري مدة ثلاث دقائق بعد امرار غاز النتروجين على المحلول مدة ١٥ دقيقة عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن وذلك لضمان جو خالٍ من الاوكسجين.

وضع (١) ملتر من المحلول الاكثيومتري المشع في قنينة حجمية ذات سعة ٥٠ ملتر و اضيف اليه ٢ ملتر من محلول او ١٠- فينانثرولين و ٥ ملتر من المحلول المنظم لخلات الصوديوم، ثم اكمل الحجم إلى ٥٠ ملتر بالماء المقطر. تم تحضير المحلول الصوري باخذ ١ ملتر من المحلول الاكثيومتري غير المشع و اضافة المكونات السابقة نفسها وترك المحلول المشع و غير المشع في مكان مظلم لمدة ٣٠ دقيقة بعدها تم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي ٥١٠ نم.

حضرت تراكيز مختلفة من كبريتات الحديدوز FeSO_٤ ذات تركيز ٤ x ١٠^{-٤} مول. لتر^{-١} و اضيف الى كل من المحاليل المحضرة ٢ ملتر من محلول ١٠،١- فينانثرولين (حضر باذابة ٠.١ غم من الكاشف في ١٠٠ ملتر من الماء المقطر) و ٥ ملتر من المحلول المنظم (حضر من مزج ٦٠٠ ملتر من خللات الصوديوم بتركيز (١) مول. لتر^{-١} مع ٣٦٠ ملتر من H₂SO₄ بتركيز (٢) مول. لتر^{-١} ثم خفف المزيج الى (١) لتر بالماء المقطر. لجعل المزيج حامضياً تم اضافة ١٠ ملتر من H₂SO₄ بتركيز ٠.٢ مول. لتر^{-١} و اكمل الحجم إلى ٥٠ ملتر. تم تغليب المحاليل المحضرة بصفيحة الالومنيوم و تركت في الظلام لمدة ٣٠ دقيقة، يحتوي المحلول الصوري على المكونات السابقة نفسها باستثناء محلول FeSO₄.

تم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي ٥١٠ نم، ثم رسمت العلاقة بين الامتصاصية مقابل تركيز الحديد (II) عند الطول الموجي ٥١٠ نم. تم الحصول على خط مستقيم من منحنى المعايرة تمثل قيمة الميل فيه الممتصية المولارية (E) لمحلول FeSO₄ وكانت قيمتها ٠.٠٨٦٥ x ١٠^٥ لتر. مول^{-١} سم^{-١}. كما هو موضح في الجدول (٧-٢) والشكل (١٠-٢) بعد ذلك تم حساب شدة الضوء باستعمال المعادلة الاتية^(١٤٩):

$$I_o = \frac{A.V_1}{(\epsilon.t.\theta_\lambda.V_2)} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \dots\dots(٧-١٤)$$

إذ إن:

I_o = شدة الضوء الساقط.

A = الامتصاصية عند الطول الموجي ٥١٠ نم

V₁ = الحجم النهائي ٥٠ ملتر

E = معامل الامتصاص المولاري = ميل منحنى المعايرة ٠.٠٨٦٥ x ١٠^٥ لتر. مول^{-١} سم^{-١}

θ_λ = ناتج الكم عند الطول الموجي ٥١٠ نم = ١.٢ (١٥٠)

t = زمن التشعيع (s)

V₂ = الحجم المأخوذ من المحلول المشع (١) ملتر.

الجدول (٧-٢): منحنى المعايرة لـ FeSO₄ لحساب معامل الممتصية المولاري.

Conc. x ١٠ ^٥ mol.L ^{-١}	ABS
٠	٠
٠.١	٠.٠٠٦٤
٠.٦	٠.٠٦٤٦
١.٢	٠.١٠٠٠

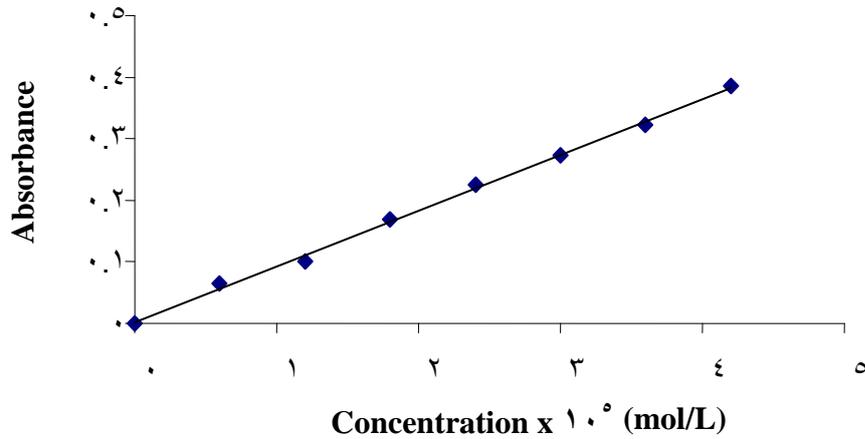
١.٨	٠.١٦٨٥
٢.٤	٠.٢٢٥٠
٣.٠	٠.٢٧٢٣
٣.٦	٠.٣٢٢٢
٤.٢	٠.٣٨٦١

$$A=0.0104$$

$$\text{Slope}=0.0865 \times 10^{\circ}$$

$$I_0=0.0104I \times 50/0.0865 \times 10^{\circ} \times 3 \times 6.0 \times 1.2$$

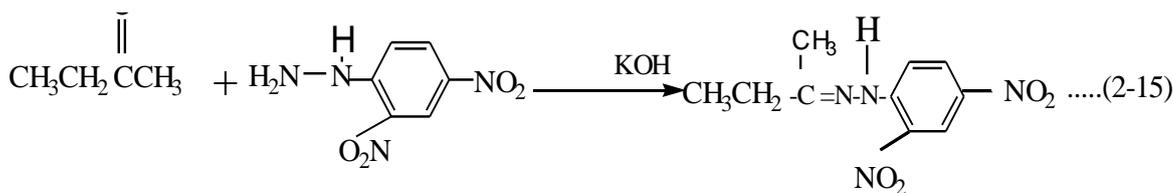
$$I_0=2.7831 \times 10^{-7}$$



الشكل (١٠-٢): منحنى معايرة FeSO_4 عند ٥١٠ نم.

١٠-٢ التقدير الطيفي

استعملت الطريقة الطيفية لتقدير تركيز ٢- بيوتانول والناتج من الاكسدة الضوئية لكحول ٢- بيوتانول، وتعتمد هذه الطريقة على تكوين المشتق ٢، ٤- ثنائي نايتروفنيل هيدرازون ويتبع باضافة KOH الكحولي معطياً لوناً خمرياً Wine Colour تقاس امتصاصيته عند الطول الموجي ٤٨٠ نم (١٥٢) حسب التفاعل الآتي:



ت
م أخذ
ه
ملتر

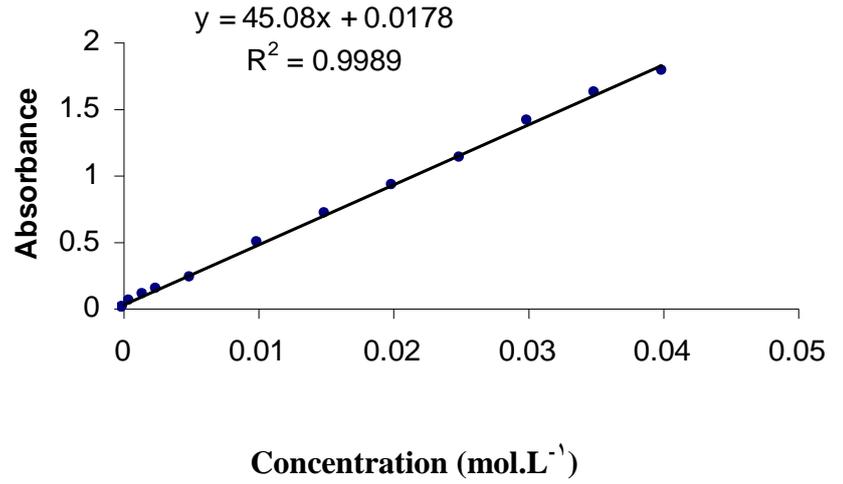
من مزيج الهكسان والايثانول النقيان المحضر بنسبة (٧:٣) ملتر واضيف ٠.١ ملتر من مزيج التفاعل بعد اضافة العامل المساعد. اضيف بعد ذلك ٢ ملتر من الكاشف ٢،٤-ثنائي نايترو فقل هيدرازين (حضر باذابة ٠.٢ غم من الكاشف في ٥٠ ملتر من الايثانول وحرك المزيج مدة ٥ دقيقة اضيف بعدها ٢.٥ ملتر من حامض HCl المركز) ووضع في حمام مائي بدرجة ٣٢٨ كلفن لمدة ٣٠ دقيقة بعدها تم تبريد المزيج بسرعة الى درجة حرارة المختبر وخفف الى ٥٠ ملتر من محلول KOH الكحولي (المحضر باذابة ١١.٨ غم من KOH في ٥٠ ملتر ماء مقطر واكمل الحجم الى ٢٠٠ ملتر من الايثانول) ثم قيست الامتصاصية عند طول موجي ٤٨٠ نم بعد مرور ٣٠ دقيقة من عملية التخفيف.

حضرت سلسلة من المحاليل المحتوية على تراكيز نزره من ٢- بيوتانون في كحول ٢- بيوتانون وذلك لعمل منحنى معايرة ويتم من خلاله تحديد تركيز ٢- بيوتانون الناتج من التفاعل الضوئي. وقيست امتصاصية المحاليل عند ٤٨٠ نم باستعمال الطريقة الطيفية. والنتائج موضحة في الجدول (٨-٢) والشكل (١١-٢).

الجدول (٨-٢) : منحنى معايرة ٢-بيوتانون.

Abs	Butanone Conc. x ١٠ ^٢ mol.L ^{-١}
٠.٠٠٠٠	٠.٠٠٠٠
٠.٠٠٠٧	٠.٠٠٠٥
٠.٠٠٣٤	٠.٠٠١٠
٠.٠٥٢٣	٠.٠٥٠٠
٠.١٠٠٣	٠.١٥٠٠
٠.١٤١٥	٠.٢٥٠٠
٠.٢٢٦١	٠.٥٠٠٠
٠.٤٩٠٩	١.٠٠٠٠
٠.٧٠٦٦	١.٥٠٠٠
٠.٩١٨٤	٢.٠٠٠٠

١.١٢٦٨	٢.٥٠٠٠
١.٤٠٣٢	٣.٥٠٠٠
١.٦١٥٩	٣.٥٠٠٠
١.٧٨٠٥	٤.٥٠٠٠



الشكل (١١-٢): منحنى معايرة ٢-بيوتانون عند ٤٨٠ نم.

١١-٢ التفاعلات غير الضوئية Dark Reactions

اجريت مجموعة من التجارب بغياب الضوء وباستعمال ٥٠ مللتر من الكحول مع التحريك المستمر بدرجة ٢٩٨ كلفن بوجود CuO-CoO وامرار غاز O₂ لمدة ٧٥ دقيقة وقد تضمنت بعض هذه التجارب وجود صبغة سفرائين O مع CuO-CoO ووجود محلول الصبغة وحده وتم الكشف عن ٢-بيوتانون طيفياً، ومن هذه التجارب تبين عدم حصول تفاعل في غياب الضوء للحالات المذكورة جميعها.

١٢-٢ التفاعلات الضوئية Photo Reactions

تم اجراء سلسلة من التجارب بوجود الضوء وغياب العامل المساعد وذلك بتشجيع ٥٠ مللتر من كحول ٢- بيوتانول عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن لمدة ٧٥ دقيقة مع التحريك المستمر وامرار غاز O_2 ، وكانت النتيجة سلبية عند الكشف الطيفي ل-٢- بيوتانول مما يدل على عدم حصول تفاعل بغياب العامل المساعد.

١٣-٢ الدراسة الحركية للتفاعلات The Kinetic Study of Reactions

تم أخذ ٠.٥ مللتر من عالق التفاعل بين فتره وأخرى وتم فصل العامل المساعد ثم استخدام الرائق لكشف وتقدير تركيز ٢- بيوتانول باستعمال الطريقة الطيفية، حيث تم فيها حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الامتزاز وطاقة تنشيط التفاعل.

الفصل الثالث

Chapter Three

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

الفصل الثالث
Chapter Three
النتائج والمناقشة
Results and Discussion
التحاليل الكيميائية
Chemical Analysis

تم تحديد النسب المئوية لأكاسيد النحاس والكوبلت المكونة لنماذج العوامل المساعدة المحضرة بواسطة إجراء التحاليل الكيميائية وبالاعتماد على تقنية الامتصاص الذري^(١٥٣). إذ يبين الجدول (١-٣) النتائج المستحصلة من هذه المحاليل.

الجدول (٣-١): الامتصاص الذري للعوامل المساعدة مع نسب العناصر والاكاسيد.

التسلسل	العامل المساعد	تركيز الكوبلت (ppm)	النسبة المئوية للكوبلت	النسبة المئوية لأكسيد الكوبلت	تركيز النحاس (ppm)	النسبة المئوية للنحاس	النسبة المئوية لأكسيد النحاس	النسبة المئوية الكلية للاكاسيد	وزن العامل المساعد (gm)
١	Cat(١)	١٥٥.٠٠٠	١٥.١٢٧٧	١٩.٢٣٥٠	٦٥١.٠٠٠	٦٣.٣٧٤٢	٧٩.٣٣٠	٩٨.٥٦٥	٠.١٠٢٧
٢	Cat(٢)	٢٥٩.٠٠٠	٢٥.٧٠٨١	٣٢.٦٨٨١	٥٣٥.٠٠٠	٥٣.١٣٦٣	٦٦.٥١٥	٩٩.٢٠٣	٠.١٠٠٦
٣	Cat(٣)	٤١٠.٥٠٠	٣٨.٤٣٩٤	٤٨.٨٧٦٠	٤١٧.٠٠٠	٣٩.٠٨٦٢	٤٨.٩٢٧	٩٧.٨٠٣	٠.١٠٦٨
٤	Cat(٤)	٥٠٦.٠٠٠	٤٦.٣٦٢٢	٥٨.٩٤٩٩	٣٤١.٤٠٠	٣١.٢٦٦٨	٣٩.١٣٩	٩٨.٠٨٩	٠.١٠٩٢
٥	Cat(٥)	٥٣١.٠٠٠	٥٢.٤٤١٦	٦٦.٦٧٩٩	٢٦٢.٠٠٠	٢٥.٨٩٩٦	٣٢.٤٢٠	٩٩.١٠٠	٠.١٠١٣

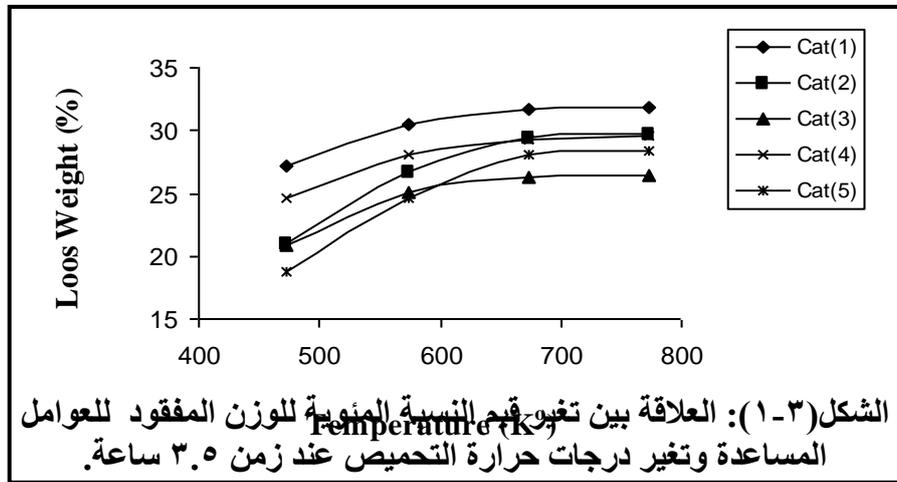
تبين أنه من نتائج الامتصاص الذري للعوامل المساعدة المحضرة يتم الحصول على النسب المئوية للاكاسيد المكونة لكل عامل مساعد مطلوب تحضيره وبشكل مقارب جداً للنسب النظرية، ويعود الفرق القليل بين النسب المئوية العملية والنظرية في نسب هذه الاكاسيد إلى فقدان كميات من الماء وغاز ثاني اوكسيد الكربون وكميات قليلة من الشوائب الموجودة مع المواد الاولية في اثناء عملية التحضير والتحميص لنماذج العوامل المساعدة (١٥٤، ١٥٥).

٣-٢ الدراسة الحرارية

أجريت دراسة حرارية وزنية لنماذج العوامل المساعدة المحضرة بنسب وزنية مختلفة في درجات حرارة التحميص (٤٧٣-٧٧٣) كلفن لمدة ٣.٥ ساعة، وتبين النتائج الموضحة في الجدول (٣-٢) بان النسبة المئوية للوزن المفقود من العوامل المساعدة تزداد بزيادة درجة الحرارة، حيث تثبت النسب تقريباً عند درجتي الحرارة (٦٧٣، ٧٧٣) كلفن وبفارق قليل جداً وهذا يكون في ضمن الحدود المسموح بها (١٥٦) (لا يتجاوز عن ٠.٣) ويمكن تفسير هذا الفارق على انه يمثل نسبة متبقية غير متحولة من الكربونات إلى الاكاسيد المقابلة ويمكن توضيح ذلك في الجدول (٣-٢).

الجدول (٣-٢): قيم النسب المئوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.

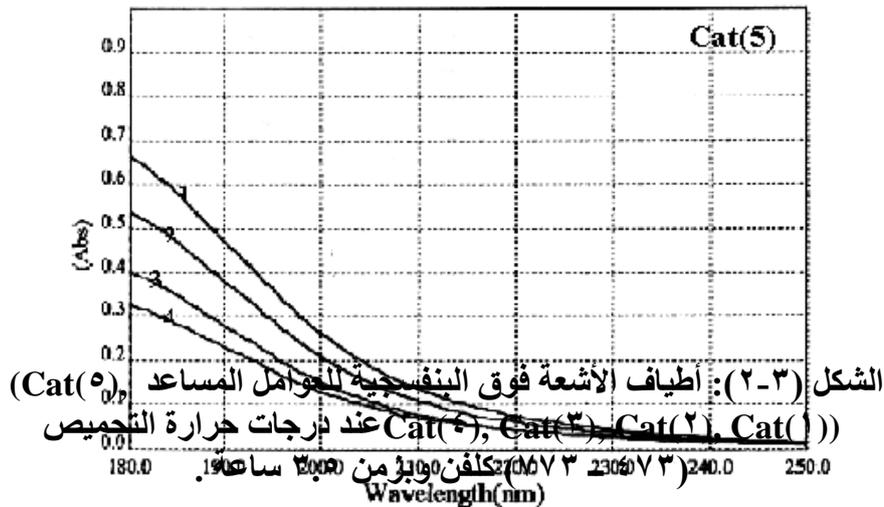
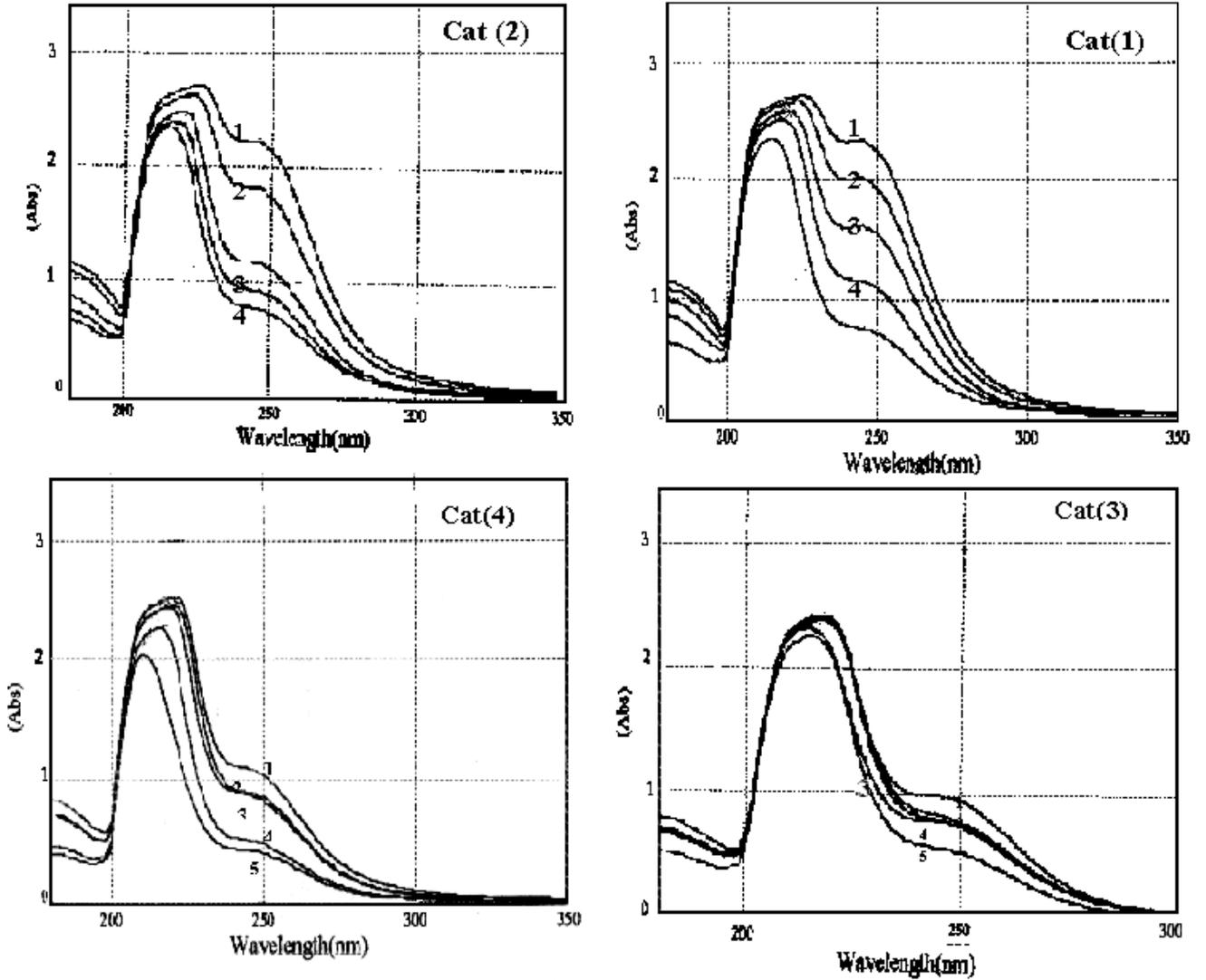
Matter	%(Loss)	Temp/ (C°)	الفرق بين النسب المنوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة عند درجة (٦٧٣, ٧٧٣) كلفن
Cat(١)	٢٧.١٩٧٩	٤٧٣	٠.١٣٢٦
	٣٠.٥٠٩٢	٥٧٣	
	٣١.٦٨٠٩	٦٧٣	
	٣١.٨١٣٥	٧٧٣	
Cat(٢)	٢١.٠٤٢٥	٤٧٣	٠.٢٩٢١
	٢٦.٧٢٨٩	٥٧٣	
	٢٩.٤٩١١	٦٧٣	
	٢٩.٧٨٣٢	٧٧٣	
Cat(٣)	٢٠.٩١٤١	٤٧٣	٠.١٠٥٨
	٢٥.٠٤٤٦	٥٧٣	
	٢٦.٢٥٧٩	٦٧٣	
	٢٦.٣٦٣٧	٧٧٣	
Cat(٤)	٢٤.٦٥٣٨	٤٧٣	٠.١٨٠٥
	٢٨.١٤٠٢	٥٧٣	
	٢٩.٣٣٣٠	٦٧٣	
	٢٩.٥١٣٥	٧٧٣	
Cat(٥)	١٨.٨٠٠٤	٤٧٣	٠.٢٦١٣
	٢٤.٦٩٥٩	٥٧٣	
	٢٨.١١١٣	٦٧٣	
	٢٨.٣٧٢٦	٧٧٣	

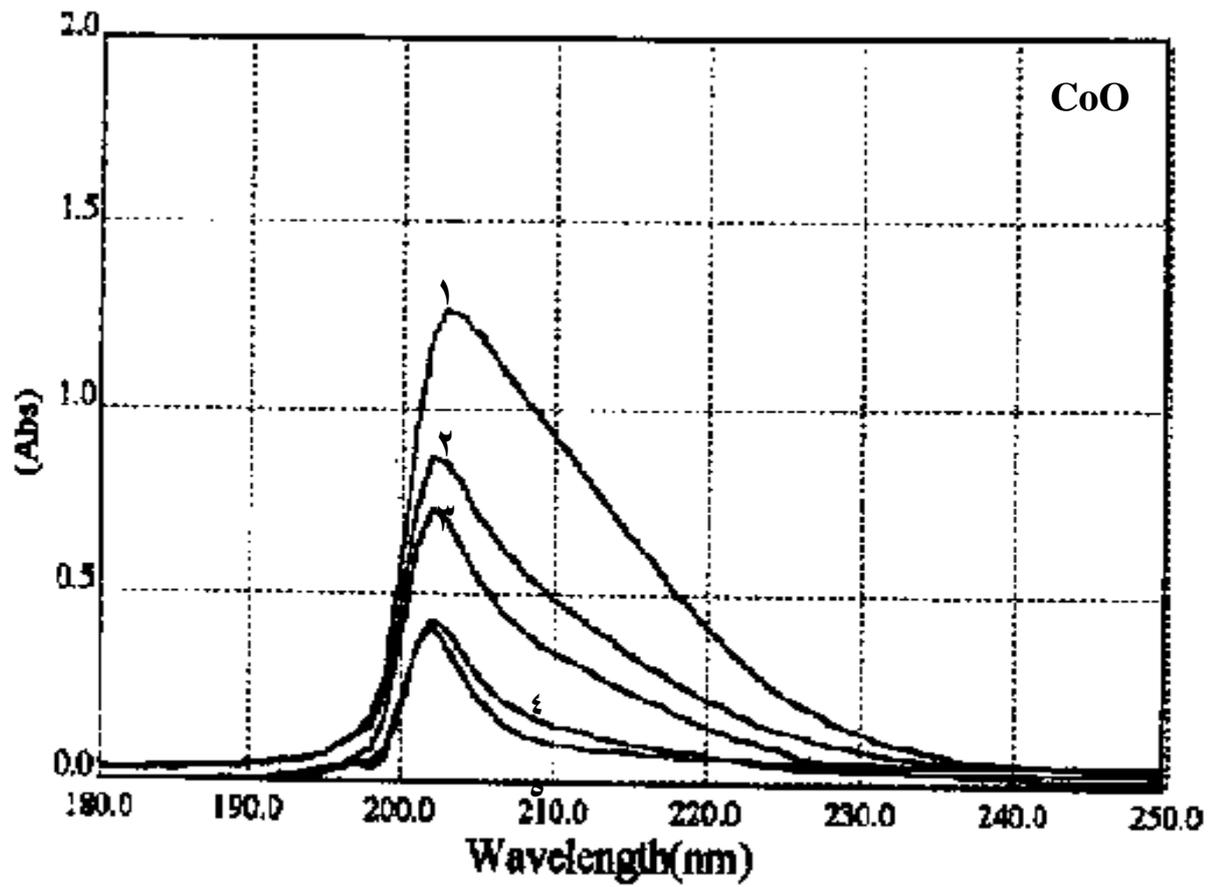
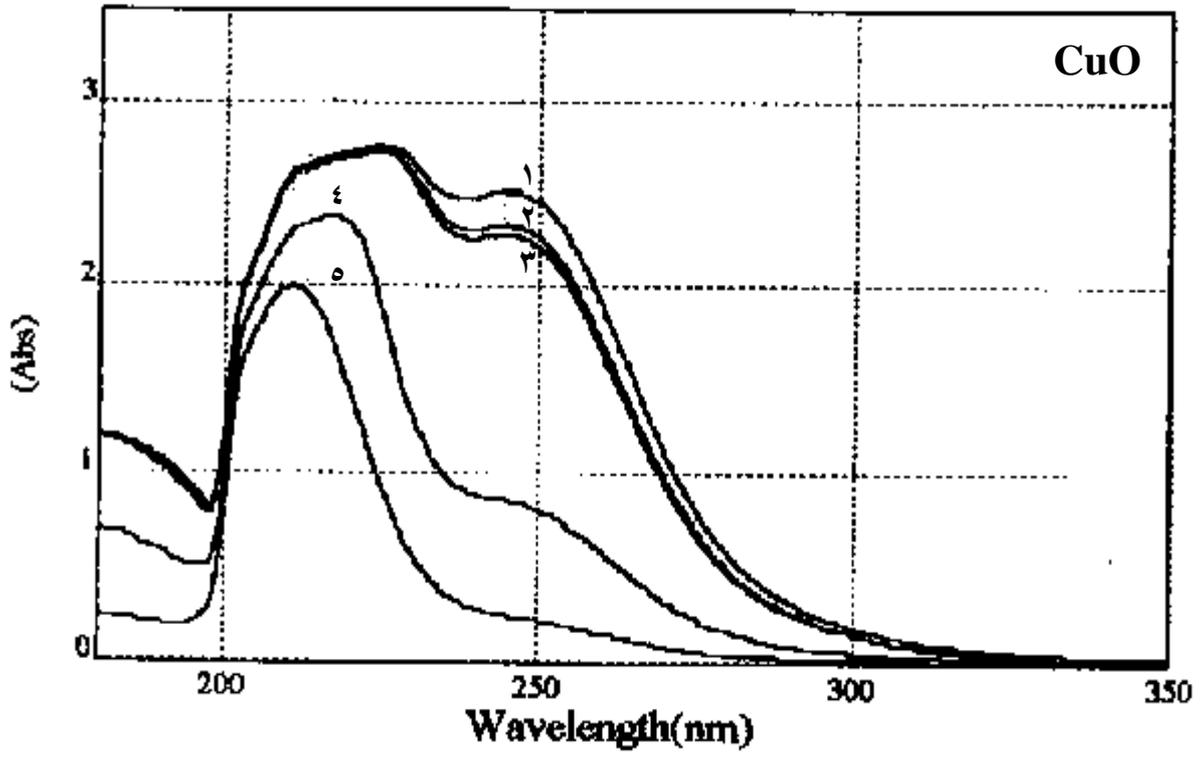


و من الشكل في أعلاه لوحظ ارتفاع تدريجي للوزن المفقود للعوامل المساعدة المحضرة بزيادة درجات حرارة التحميص المختلفة، ما عدا كونها تثبت تقريباً عند درجتي حرارة (٧٧٣, ٦٧٣) كلفن، حيث تكون هنالك نقطة تحول تام (في درجة حرارة ٦٧٣ كلفن) من الكربونات إلى الاكاسيد المقابلة مع فارق قليل بين هاتين الدرجتين الحراريتين لكل العوامل المساعدة (Cat(١), Cat(٢), Cat(٣), Cat(٤), Cat(٥)) وتكون على التوالي (٠.١٣٢٦, ٠.٢٩٢١, ٠.١٠٥٨, ٠.١٨٠٥, ٠.٢٦١٣).

٣-٣ تحاليل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

تُوس طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للعوامل المساعدة المحضرة وعند درجات حرارة تجميع مختلفة ومقارنتها مع طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لا وكسيدي النحاس والكوبلت عند درجات حرارة التجميع نفسها بعد إذابتها بحامض الهيدروكلوريك المركز الساخن كما هو موضح في الأشكال (٢-٣) و (٣-٣) .
 لوحظ حدوث تغيير في شكل الطيف لهذه العوامل المساعدة وبكافة درجات حرارة التجميع مما يدل على حدوث التفاعل بين هذين الاوكسيدين وتحضير العوامل المساعدة المطلوبة.





الشكل (٣-٣): أطياف الأشعة فوق البنفسجية للعوامل المساعد CuO , CoO عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة.

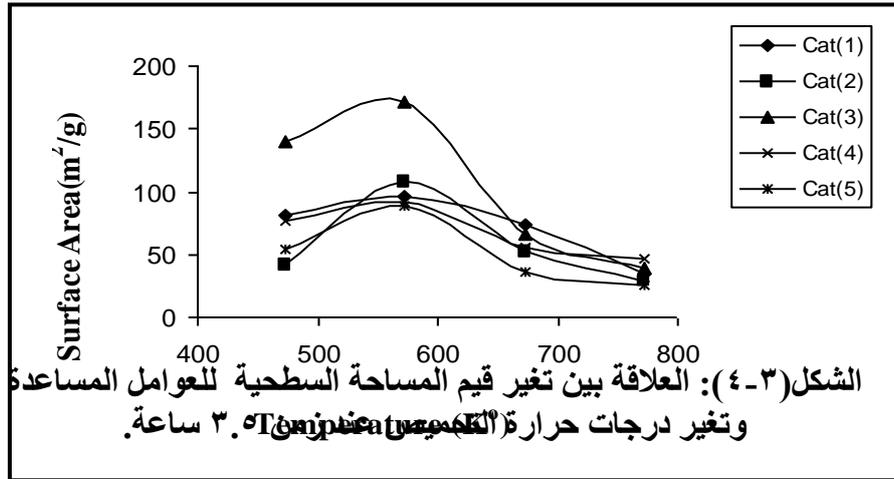
٤-٣ تأثير درجة الحرارة في المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة

تم دراسة تأثير درجة حرارة التخميص في المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة .

واستخدمت طريقة BET^(١٤٠) وجهاز قياس المساحة السطحية الذي صمم لهذا الغرض^(١٤٢) لقياس المساحة السطحية لهذه العوامل المساعدة المحضرة.

الجدول (٣-٣): قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة .

Catalyst	Surface Area (m ² /g)			
	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	٨١.٧٩٩٠	٩٦.٨٥٢١	٧٣.١٩٩٩	٣٤.٦٣٥٥
Cat(٢)	٤١.٤٠٣١	١٠٨.٩٤٨١	٥٣.٣٢٥٣	٢٩.٢٨١٤
Cat(٣)	١٤٠.٤٤٩٤	١٧٠.٨٩٩٢	٦٥.٦٦٥٠	٣٩.٤٤٨٦
Cat(٤)	٧٦.٣٣٠٨	٩١.٤١٦١	٥٦.٠٨٢٩	٤٦.٤٨٣٨
Cat(٥)	٥٤.٧٠٠٨	٨٩.٣٣٩٣	٣٥.٩٥٧٩	٢٥.٧٩٧٨



حيث وجد بان المساحة السطحية للعوامل المساعدة تزداد عند زيادة درجة حرارة التخميص من (٤٧٣ - ٥٧٣) كلفن الجدول (٣-٣) والشكل (٤-٣) يوضحان ذلك.

إن سبب زيادة المساحة السطحية للعوامل المساعدة عند درجة حرارة التخميص ٥٧٣ كلفن، يمكن تفسيره على انه عند هذه الدرجة الحرارية لا يحصل تحول تام لكاربونات الفلزين إلى أكاسيدهما المقابلة وتحضير العامل المساعد.

اما عند درجة حرارة التخميص ٧٧٣ كلفن فنحصل على اقل مساحة سطحية للعوامل المساعدة المحضرة وهذا ناجم عن تناقص حجم المسامات نتيجة الانكماش الحاصل في المساحة السطحية الذي يكون مصحوباً بتناقص انصاف اقطار المسامات^(١٥٧, ١٥٨). وعليه تكون درجة حرارة التخميص (٦٧٣) كلفن هي المفضلة في تحضير العوامل المساعدة لانها تعطي افضل تحول للكاربونات الى

العامل المساعد (الاوكسيد) و تعطي اكبر حجم للمسامات وبالتالي افضل مساحة سطحية مع افضل تبلور وهذا موضح في طيف حيود الاشعة السينية الذي سيأتي ذكره فيما بعد.

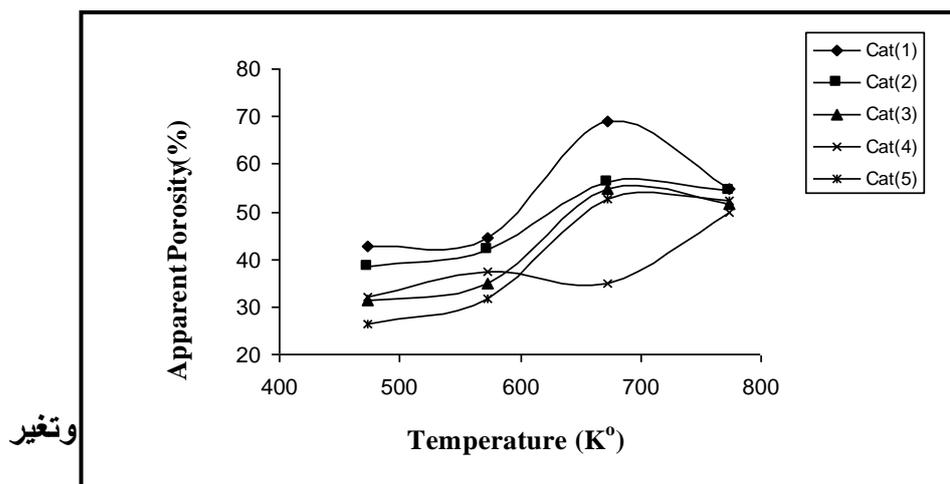
٥-٣ تأثير درجة حرارة التحميص في المسامية وحجم المسامة والكثافة للعوامل المساعدة

استخدمت طريقة التشبيح بالسائل^(١٦٨، ١٦١، ٢) لقياس المسامية الظاهرية، والمسامية الحقيقية، والمسامية المغلقة، والحجم المسامي، والكثافة الحجمية، كما استخدمت طريقة الانسياب المنتظم لقياس الكثافة الظاهرية.

أما طريقة البيكnomيتر فقد استخدمت لقياس الكثافة الحقيقية وتم الحصول على النتائج الموضحة في الجداول (٤-٣ - ١٠-٣) والأشكال (٥-٣ - ١١-٣) على التوالي للعوامل المساعدة المحضرة عند درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن.

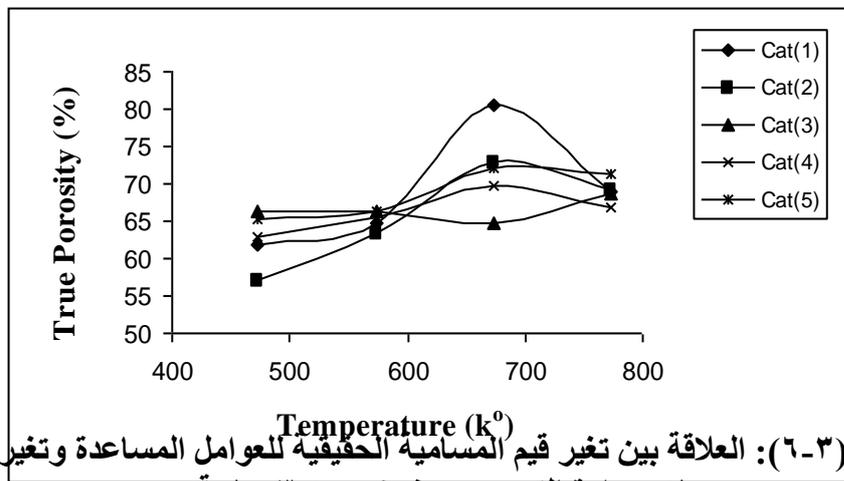
الجدول (٤-٣): قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة

Apparent Porosity %				
Catalyst	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	٤٢.٥٥٠ ٧	٤٤.٥٤٢ ٨	٦٨.٩٠٨٥	٥٤.٦٥٩ ٤
Cat(٢)	٣٨.٣٥٩ ٨	٤٢.١٦٦ ٧	٥٦.٣٢١٥	٥٤.٤٠٥ ٤
Cat(٣)	٣١.٤٢٩ ٧	٣٤.٨٠٨ ٥	٥٤.٩٤٧٨	٥١.٧٣٢ ٣
Cat(٤)	٣٢.١٣٨ ٤	٣٧.٤٨٠ ٥	٣٤.٨٢٣٩	٤٩.٧٦٣ ٢
Cat(٥)	٢٦.٢٥٥ ٩	٣١.٦٥٢ ٣	٥٢.٥٢٩٥	٥٢.٣٠٨ ٦



الجدول (٣) -
٥) قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة

Catalyst	True Porosity %			
	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	٦١.٧١٢٣	٦٤.٧٤٤٥	٨٠.٥٤٢٧	٦٨.٨٥٧٦
Cat(٢)	٥٧.١٥٠٤	٦٣.٥٠٤٨	٧٢.٨٢٨٦	٦٩.٢٧٧٦
Cat(٣)	٦٦.٣٠٥٤	٦٦.٣٣٣٢	٦٤.٦٣٦٩	٦٨.٧٥٨٦
Cat(٤)	٦٢.٩٣٦٩	٦٥.٤٠٦٠	٦٩.٧٦٢٢	٦٦.٩٥٢٢
Cat(٥)	٦٥.٢٢٤٩	٦٦.٣٨٧٨	٧٢.٢٣٤٨	٧١.١٨٩٦



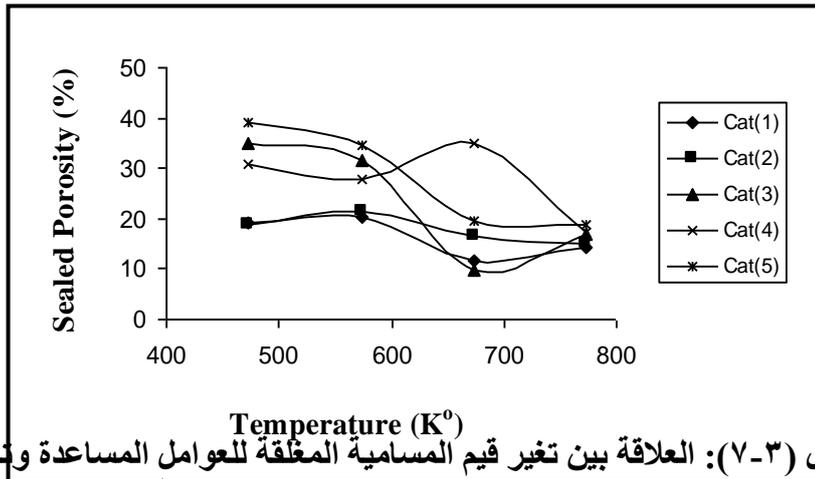
الشكل (٦-٣): العلاقة بين تغير قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التحميص عند زمن ٣.٥ ساعة.

الجدول (٣)-

(٧٧٣ - ٤٧٣)

٦): قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة.

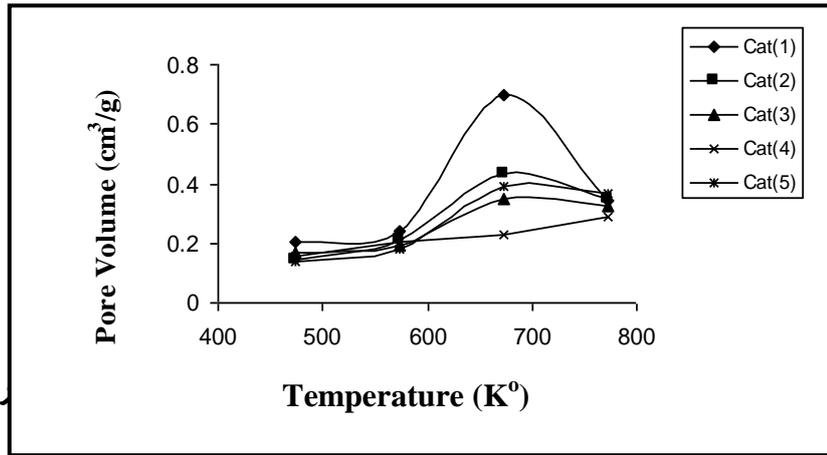
Catalyst	Sealed Porosity %			
	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	١٩.١٦١ ٧	٢٠.٢٠١ ٧	١١.٦٣٤٢	١٤.١٩٨ ٢
Cat(٢)	١٨.٧٩٠ ٦	٢١.٣٣٨ ١	١٦.٥٠٧١	١٤.٨٧٢ ٢
Cat(٣)	٣٤.٨٧٥ ٧	٣١.٥٢٤ ٧	٩.٦٨٩١	١٧.٠٢٦ ٣
Cat(٤)	٣٠.٧٩٨ ٥	٢٧.٩٢٥ ٥	٣٤.٩٣٨٣	١٧.١٨٩ ٠
Cat(٥)	٣٨.٩٦٩ ٠	٣٤.٧٣٥ ٤	١٩.٧٠٥٣	١٨.٨٨١ ٠



الشكل (٧-٣): العلاقة بين تغير قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التحميص عند زمن ٣.٥ ساعة.

الجدول (٧-٣): قيم الحجوم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص (٧٧٣ - ٤٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة.

Pore Volume (cm ³ /g)				
Catalyst	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	٠.٢٠٧٠	٠.٢٣٨٠	٠.٦٩٦١	٠.٣٤٤٨
Cat(٢)	٠.١٤٦٣	٠.٢٠٩٧	٠.٤٣١٣	٠.٣٥٠٦
Cat(٣)	٠.١٦٧٩	٠.١٩٢٤	٠.٣٤٥٩	٠.٣٢٥٦
Cat(٤)	٠.١٥٦٠	٠.٢٠٢٣	٠.٢٢٩٦	٠.٢٨٨٠
Cat(٥)	٠.١٤٠٦	٠.١٧٨٦	٠.٣٩٠٥	٠.٣٦٩٣

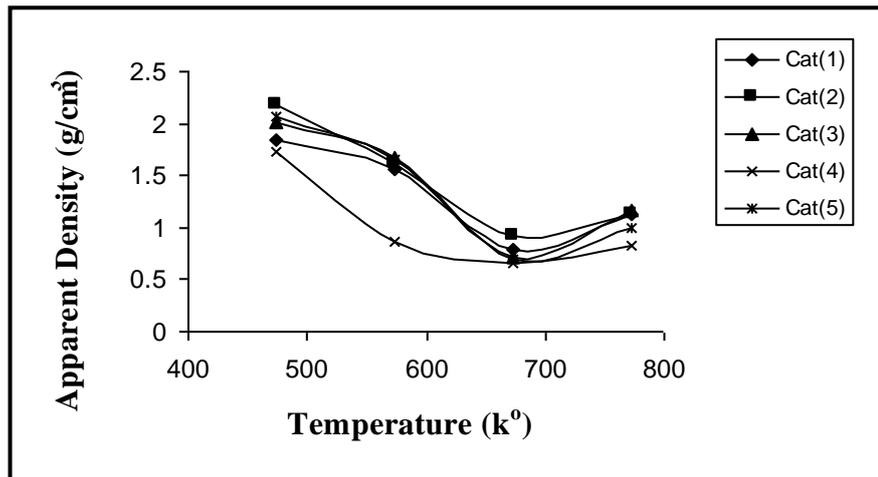


الشكل

الجدول

(٣-٨): قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.

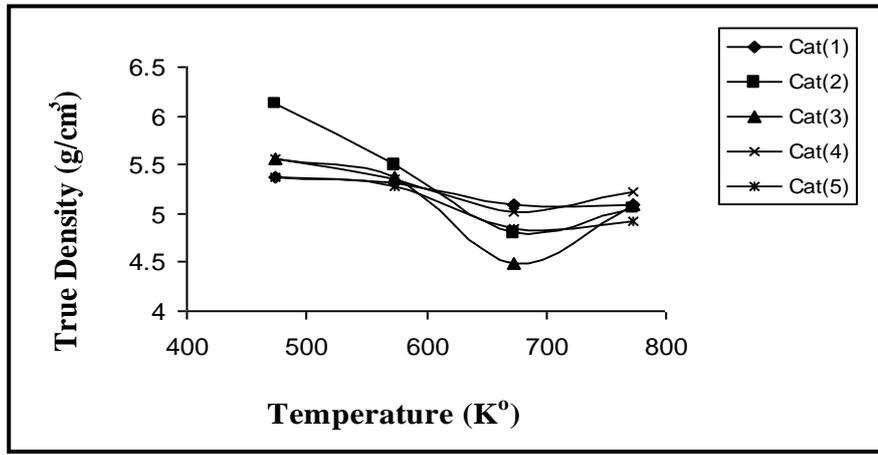
Apparent Density (g/cm ³)				
Catalyst	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	١.٨٣٧١	١.٥٥٩٣	٠.٧٨١٥	١.١٢٠٢
Cat(٢)	٢.١٨٢٦	١.٦٢٣٦	٠.٩٢٠٢	١.١١٨٥
Cat(٣)	٢.٠١٠١	١.٦٦٤٦	٠.٧١٦٨	١.١٥٩٣
Cat(٤)	١.٧٣٠٢	٠.٨٧١٢	٠.٦٤٩٨	٠.٨٣٥١
Cat(٥)	٢.٠٧٥٣	١.٦٥٨٥	٠.٦٩٩٣	١.٠٠٤٧



الشكل (٩-٣): العلاقة بين تغير قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التحميص عند زمن ٣.٥ ساعة.

الجدول (٩-٣): قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.

True Density(g/cm ^٣)				
Catalyst	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	٥.٣٧٢٠	٥.٣٠٨٩	٥.٠٨٨١	٥.٠٨٨٧
Cat(٢)	٦.١٢٣٣	٥.٥١١٠	٤.٨٠٥٩	٥.٠٥١٩
Cat(٣)	٥.٥٥٦٤	٥.٣٧١٨	٤.٤٨٩٩	٥.٠٨٥١
Cat(٤)	٥.٥٦٠٤	٥.٣٥١٨	٥.٠١٦٩	٥.٢٢٧٨
Cat(٥)	٥.٣٦٦٤	٥.٢٧٢٠	٤.٨٤٥٢	٤.٩١٦٥

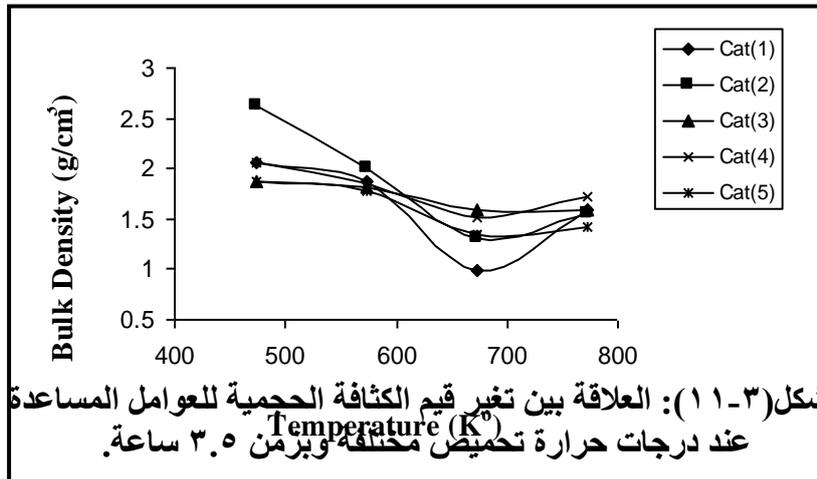


الجدول (٣)-
قيم (١٠)

الشكل (٣-١٠): العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.

الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.

Bulk density (g/cm³)				
Catalyst	٤٧٣	٥٧٣	٦٧٣	٧٧٣
Cat(١)	٢.٠٥٦٨	١.٨٧١٧	٠.٩٩٠٠	١.٥٨٤٧
Cat(٢)	٢.٦٢٣٨	٢.٠١١٣	١.٣٠٥٨	١.٥٥٢١
Cat(٣)	١.٨٧٢٢	١.٨٠٨٥	١.٥٨٧٨	١.٥٨٨٧
Cat(٤)	٢.٠٦٠٩	١.٨٥١٤	١.٥١٧٠	١.٧٢٧٧
Cat(٥)	١.٨٦٦٢	١.٧٧٢٠	١.٣٤٥٣	١.٤١٦٥



الشكل (٣-١١): العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.

ومن النتائج المستحصلة من هذه الجداول و الأشكال؛ لوحظ إن درجة حرارة الترميم ٦٧٣ كلفن تعطي أكبر قيمة للمسامية الظاهرية، وحجم المسامية، والمسامية الحقيقية. وسبب ذلك هو حصول تحول تام للكربونات إلى الأكاسيد المقابلة مما يؤدي إلى إزالة غاز ثاني أكسيد الكربون وماء الترابط والأيونات الموجبة غير المرغوب فيها التي تنتج مسبقاً زيادة على أن الأيونات السالبة غير المستقره والمتطايرة والتي تترك فسحاً ومسامات بعد مغادرتها مما يؤدي إلى زيادة المسامية (الظاهرية والحقيقية) وكذلك الحجم المسامي^(١١،١٢).

أما في درجتي حرارة التحميص (٤٧٣، ٥٧٣) كلفن فإنه يحدث العكس تماماً لما هو في درجة ٦٧٣ كلفن وذلك لعدم حصول تحول تام للكربونات إلى الأكاسيد المقابلة. وعند درجة حرارة التحميص (٧٧٣) كلفن يحدث انكماش في المساحة السطحية مما يؤدي إلى تناقص أنصاف أقطار المسامات، ولذلك عند رفع درجة الحرارة إلى أكثر من ٦٧٣ كلفن يحصل تشقق Shrinkage وانهار Collapse في تركيب العامل المساعد (١١١,١١).

كذلك تعطي درجة حرارة التحميص ٦٧٣ كلفن اقل كثافة (حجمية، وظاهرية، وحقيقية) للعوامل المساعدة المحضرة وسبب ذلك هو زيادة المسامية الحاصلة مما يؤدي إلى تناقص وزن حبة نموذج العامل المساعد نسبة إلى حجمه وبالتالي نقصان كثافته. وتحصل زيادة ملحوظة في كثافة العامل المساعد عند درجات حرارة التحميص العالية (٧٧٣) كلفن بسبب تناقص المساحة السطحية الذي يؤدي إلى تناقص حجم حبة العامل المساعد نسبة إلى وزنه.

من ملاحظة الجدول (٦-٣) والشكل (٧-٣) وجد بان المسامية المغلقة تتناقص بزيادة درجة حرارة التحميص وتصل أعلى قيمة لها في درجة ٤٧٣ كلفن وأقل قيمة في درجة ٧٧٣ كلفن وسبب ذلك هو زيادة عدد المسامات ومن ثم زيادة حجم المسامية ضمن هذا المدى من درجات الحرارة وهذا يؤدي إلى انخفاض المسامية المغلقة. لذا تكون درجة حرارة التحميص ٦٧٣ كلفن هي المفضلة لتحضير العوامل المساعدة لأنها تعطي أفضل مسامية وأكبر حجم للمسامة وأقل كثافة.

٦-٣ تأثير درجة حرارة التحميص في حالة التبلور للعوامل المساعدة المحضرة بواسطة حيود الأشعة السينية:

استعملت تقنية حيود الأشعة السينية XRD لدراسة حالة التبلور للعوامل المساعدة المحضرة بدرجات حرارة تحميص مختلفة (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة، حيث تبين الجداول (١١-٣ - ١٧-٣)، والأشكال (١٢-٣ - ١٨-٣) مخططات حيود الأشعة السينية وقيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d والشدة النسبية لقيم الامتصاص للعوامل المساعدة (Cat(٥)، (Cat(٤)، CoO, CuO) على التوالي.

بالنسبة للعامل المساعد Cat(١) المحضر بدرجة حرارة تحميص ٦٧٣ كلفن، لوحظ بان قيم d- التي تم حسابها بحسب معادلة براك للحيود (١١٣) والتابعة لأكسيد النحاس في العامل المساعد المحضر وهي (٢.٥٣٣، ٢.٣٣٦، ١.٨٧٠) ولأكسيد الكوبلت (٢.٤٥٣، ١.٥٩٠، ٢.٨٨٩) التي يوضحها الجدول (١٣-٣) والشكل (١٤-٣)، يحدث لها انحراف عند مقارنتها مع قيمها لأكاسيد النحاس والكوبلت القياسيين وهي على التوالي (٢.٥٤٠، ٢.٣٤١، ١.٨٨٢)، (٢.٨٤٦، ٢.٤٣٣، ١.٥٥٨) كما في الجدولين (١١-٣) و (١٢-٣) والشكلين (١٢-٣) و (١٣-٣) على التوالي. وكذلك يحدث الانحراف في قيم زوايا الحيود (2θ) لأكسيد النحاس في العامل المساعد Cat(١) وهي (٣٥.٤، ٣٨.٥، ٤٨.٧) ولأكسيد الكوبلت هي (٣١، ٣٦.٦، ٥٨) عن قيمها القياسية وهي على التوالي (٣٥.٣، ٣٨.٤، ٤٨.٣) و (٣١.٤، ٣٦.٩، ٥٩.٣).

لوحظ أيضاً حدوث انخفاض في الشدة النسبية للأكسيدات في العامل المساعد عن الحالة القياسية. كذلك لوحظ الانحراف في قيم الحيود (2θ) وفسحة d- بالنسبة لدرجات حرارة التحميص (٤٧٣، ٥٧٣، ٧٧٣) كلفن ولكافة العوامل المساعدة المحضرة.

إن حصول حالة تأثر بين الأكاسيد المكونة للعامل المساعد (1) Cat المحضر بعضها مع بعض يؤدي إلى الانحراف في قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- وانخفاض الشدة النسبية لقمم الامتصاص. ويمكن حدوث حزم امتصاص الأشعة السينية للأكاسيد المكونة للعامل المساعد في مواقع مشابهة لزوايا الحيود للأكاسيد القياسية المنفردة (2).

يتضح من مخططات حيود الأشعة السينية للعوامل المساعدة المحضرة في درجات الحرارة (473 — 773) كلفن وجود بقايا لكاربونات الكوبلت والنحاس في درجات الحرارة (473, 573) كلفن، حيث لوحظ أن الحزم تكون عريضة وحالة التبلور غير مكتملة ويتضح هذا من خلال الانخفاض في الشدة النسبية لقمم الامتصاص وعرض الحزم. بينما لوحظ في درجة حرارة 673 كلفن وضوح الحزم وتميزها بشكل دقيق وارتفاع في قمم الامتصاص وهذا يدل على اكتمال حالة التبلور للعوامل المساعدة المحضرة.

أما في درجة حرارة 773 كلفن فلوحظ عدم وضوح الحزم بشكل جيد وانخفاض في قمم الامتصاص وهذا يعود إلى انتشار أطوار الأكاسيد CoO و CuO بعضها في بعض فتبدو الحزم متداخلة وغير واضحة (12).

فبالنسبة للعامل المساعد (1) لوحظ وجود بقايا لكاربونات النحاس والكوبلت في المواقع 2θ (35, 36.5, 38.5, 45, 48.3). وللعامل المساعد (2) في المواقع 2θ (23, 31, 34.5, 36, 37.5, 38, 47, 58) وللعامل المساعد (3) في المواقع 2θ (35, 36.5, 38.5, 45, 48.3)، أما بالنسبة للعامل المساعد (4) فتظهر بقايا الكاربونات في المواقع 2θ (31, 36.5, 38.5, 44.5, 48.3, 52). وبالنسبة للعامل المساعد (5) تظهر بقايا كاربونات الكوبلت والنحاس في مواقع 2θ (36.5, 38.3, 44.8, 53).

الجدول (٣-١١): قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد CuO المحضر في درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة

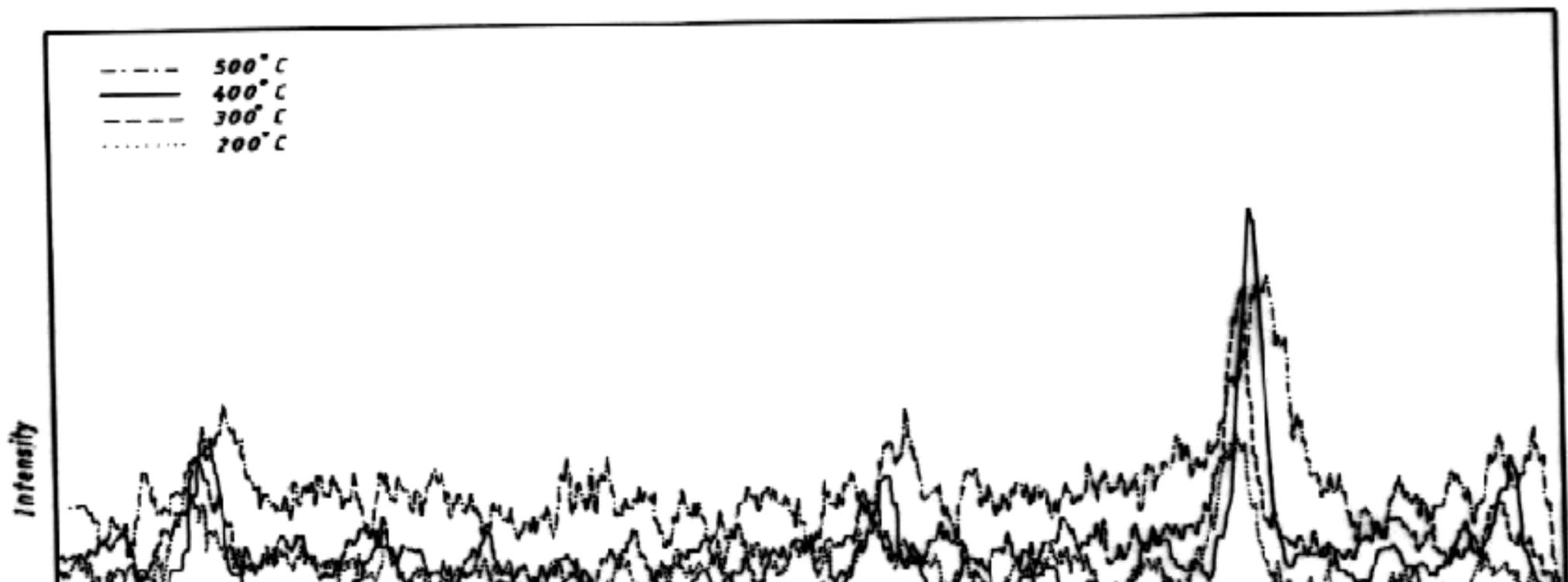
CuO / ٧٧٣			CuO / ٦٧٣			CuO / ٥٧٣			CuO / ٤٧٣		
I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)
٨%	٢.٧٦٨	٣٢.٣	٨%	٢.٧٦٠	٣٢.٤	٦%	٢.٧٥٢	٣٢.٥	١٠.٨%	٢.٧٢٧	٣٢.٨
CuO			CuO			CuO			CuO		
١٠٠%	٢.٥٤٦	٣٥.٢	٩٧%	٢.٥٤٠	٣٥.٣	٩٨%	٢.٥١٩	٣٥.٦	٩١.٦%	٢.٥١٩	٣٥.٦
CuO			CuO			CuO			CuO		
٩٨%	٢.٣٣٦	٣٨.٥	١٠٠%	٢.٣٤١	٣٨.٤	١٠٠%	٢.٣١٨	٣٨.٨	١٠٠%	٢.٣١٨	٣٨.٨
CuO			CuO			CuO			CuO		
٢١.٩%	١.٨٧٨	٤٨.٤	٨٢.٥%	١.٨٨٢	٤٨.٣	١٢.٧%	١.٨٧٠	٤٨.٧	٢١.٦%	١.٨٧٠	٤٨.٧
CuO			CuO			CuO			CuO		
٨%	١.٧٢٦	٥٣	٩.٧%	١.٥٩٣	٥٧.٨	٤٢%	١.٧١٦	٥٣.٤	٥%	١.٥٨٣	٥٨.٣
CuO			CuO			CuO			CuO		
٨%	١.٥٩١	٥٧.٩	٢٥%	١.٥١٩	٦٠.٩	٦٨.٥%	١.٥٨٣	٥٨.٣	٨%	١.٥٠٨	٦١.٥
CuO			CuO			CuO			CuO		

----- 500°C
 ————— 400°C
 - - - - - 300°C
 200°C

الجدول (٣-١٢) : قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد CoO المحضر في درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة

CoO / ٧٧٣			CoO / ٦٧٣			CoO / ٥٧٣			CoO / ٤٧٣		
I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)
٢٥%	٢.٨٢٠	٣١.٧	٢٩%	٢.٨٤٦	٣١.٤	١٧%	٢.٨٢٠	٣١.٧	٣٦%	٢.٨٠٣	٣١.٩

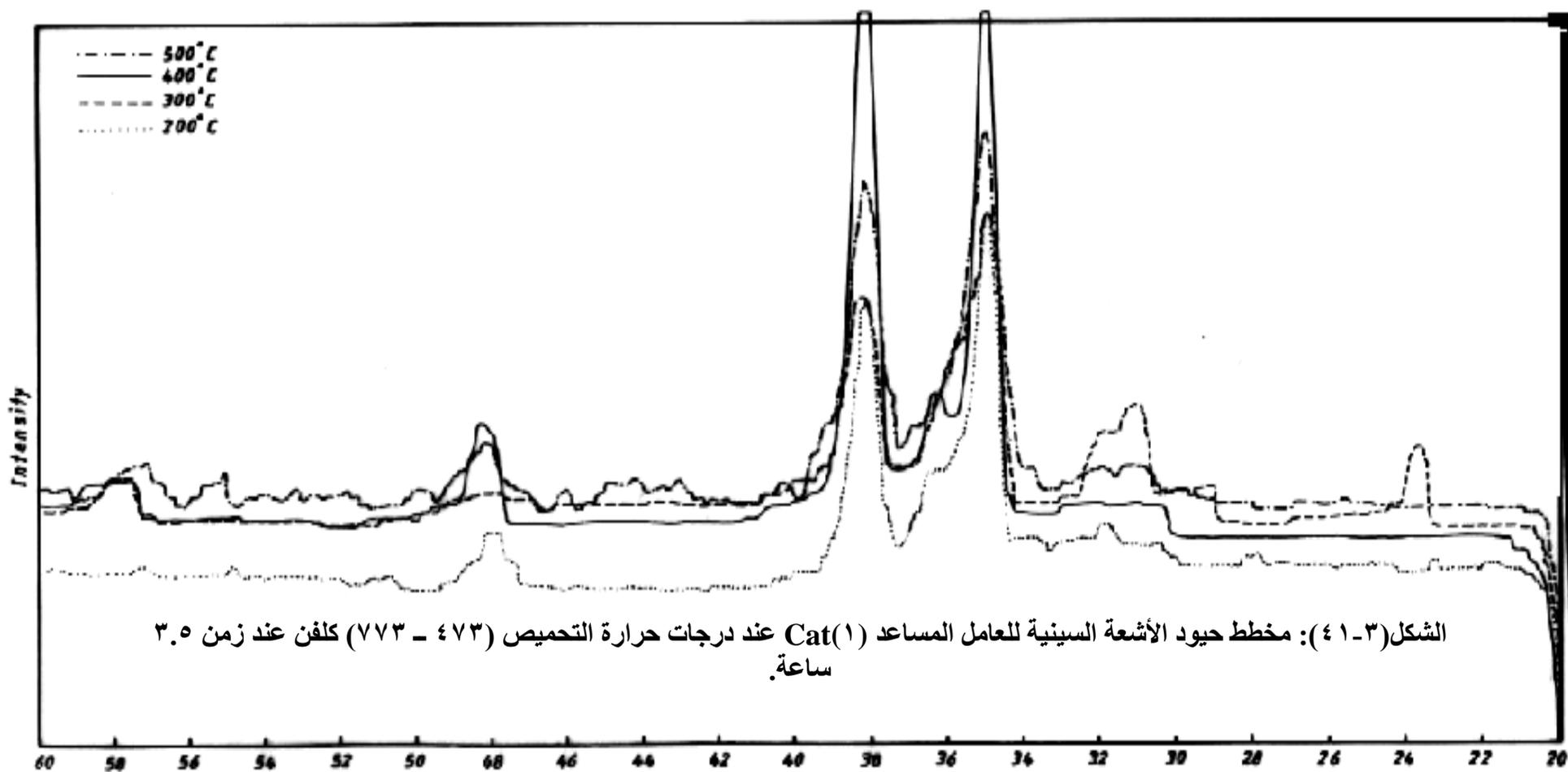
Co ₂ O ₃											
100%	2.453	37.7	100%	2.433	37.9	100%	2.427	37	100%	2.408	37.3
Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃		
70%	2.036	44.0	12%	2.301	39.1	17%	2.010	40.1	33%	2.000	40.2
Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃		
47%	1.066	09.0	26%	2.019	44.9	46%	1.006	09.4	0%	1.046	09.8
Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃		
20%	1.011	71	17.9%	1.700	00.7						
Co ₂ O ₃			Co ₂ O ₃								
			38%	1.008	09.3						
			Co ₂ O ₃								



الجدول (٣١-٣) : قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(١) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ – ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة

Cat(١) /٧٧٣			Cat(١) /٦٧٣			Cat(١) /٥٧٣			Cat(١) /٤٧٣		
I/I _٠	d	(2θ)	I/I _٠	d	(2θ)	I/I _٠	d	(2θ)	I/I _٠	d	(2θ)
١٠٠% CuO	٢.٥٤٠	٣٥.٣	٧.٢% Co _٣ O _٤	٢.٨٨٩	٣١	٢٦.٧% Co _٣ O _٤	٣.٧٣٥	٢٣.٨	١٠٠% CuO	٢.٥٦١	٣٥
٧٥% CuO CuCoO _٢	٢.٣٣٠	٣٨.٦	١٠٠% CuO	٢.٥٣٣	٣٥.٤	٢٦% CuCoO _٢	٢.٨٦٤	٣١.٢	٧٢% CuO	٢.٣٥٩	٣٨.١
١٦.٦% CuO	١.٨٩٩	٤٧.٩	١٥.٥% Co _٣ O _٤	٢.٤٥٣	٣٦.٦	٢٥% CuO	٢.٧٨٥	٣٢.١	١٦.٩% CuO	١.٨٩٥	٤٨

١٠.٥%	١.٦٦٤	٥٥.٢	١٠.٥%	٢.٣٣٦	٣٨.٥	١٠.٥%	٢.٥٥٤	٣٥.١			
Co ₃ O ₄			CuO			CuO					
١٣%	١.٥٩٥	٥٧.٨	١٩.٥%	١.٨٧٠	٤٨.٧	٥٨.٩%	٢.٣٤٢	٣٨.٤			

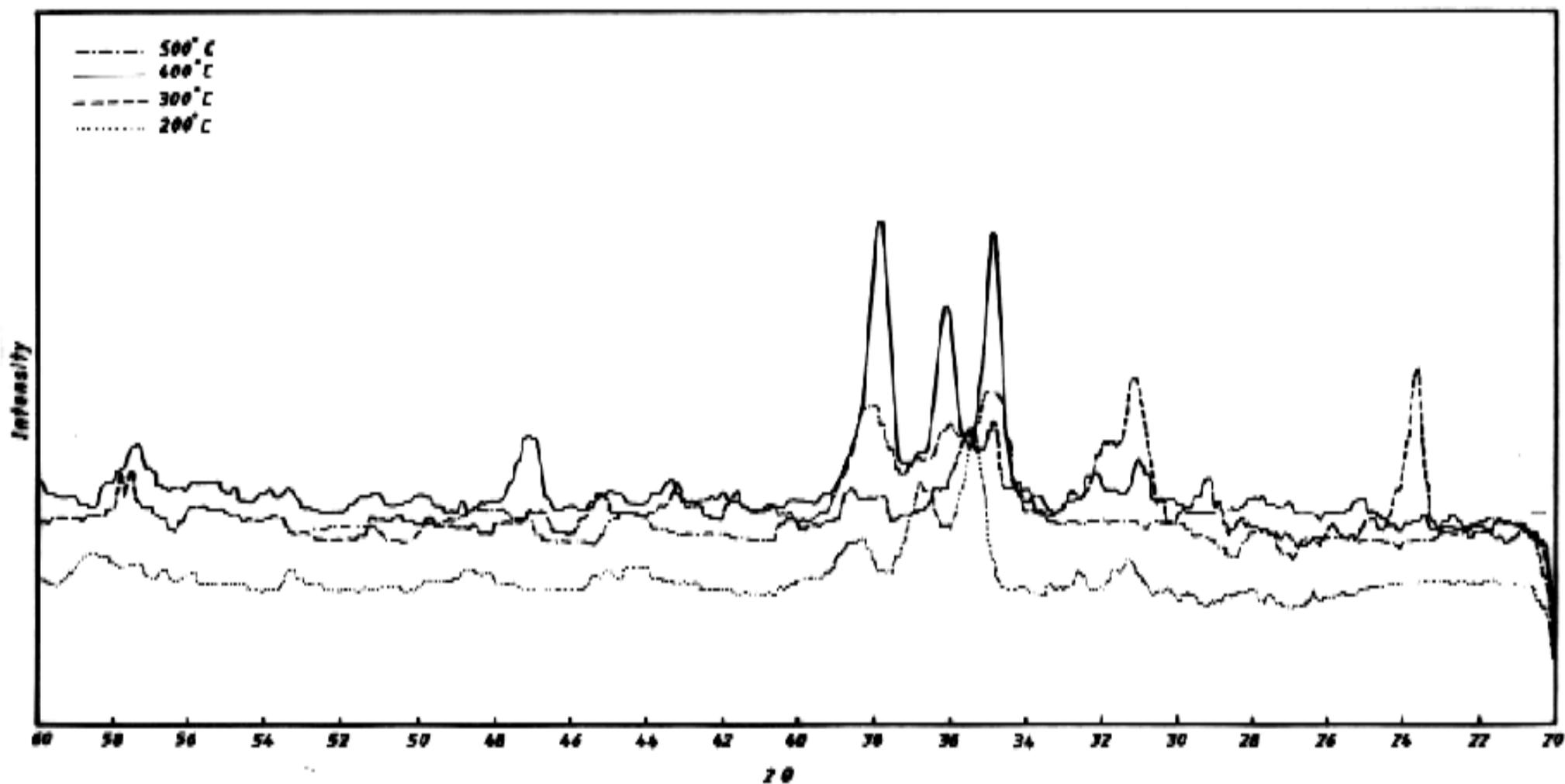


الشكل (٣-٤): مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(١) عند درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة.

قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(2) المحضر في درجات حرارة التخميص (473 - 773) كلفن عند زمن 3.5 ساعة

Cat(2) / 773			Cat(2) / 673			Cat(2) / 573			Cat(2) / 473		
I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)
100%	2.5	35.	82%	2.54	35.	100.7%	3.72	23.9	71%	2.51	35.7
Cu ₂ CoO ₃	40	3	CuO	7	2	Co ₃ O ₄	0		CuO	2	
7539	2.4	36.	66%	2.45	36.	28%	3.03	29.5	32%	2.41	37.2
Cu ₂ CoO ₃	66	4	Co ₃ O ₄	9	5	Co ₃ O ₄	5		Co ₃ O ₄	4	
52%	2.2	38.	100%	2.34	38.	89%	2.83	31.5	21%	2.30	39
Cu ₂ CoO ₃	85	4	CuCoO ₂	2	4	Co ₃ O ₄	7		CuO	7	
			12%	2.03	44.	34%	2.77	32.2	32%	1.86	48.9
			CuCoO ₂	6	5	CuCoO ₃	7		CuO	3	
			29%	1.87	48.	43%	2.54	35.3	21%	1.55	59.4
			CuO	7	5	CuO	0		Co ₃ O ₄	6	
			16%	1.56	58.	39%	2.49	35.9			
			CuO	8	9	Co ₃ O ₄	9				

						19%	2.30	39		
						CuO	7			
						CuCoO ₂				
						23%	2.07			



الجدول (٣-٥١) : قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(٣) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ – ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة

Cat(٣) / ٧٧٣			Cat(٣) / ٦٧٣			Cat(٣) / ٥٧٣			Cat(٣) / ٤٧٣		
I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)	I/I _o	d	(2θ)
١٣% CuO	٢.٥٢٦	٣٥.٥	٢٠% CuCoO _٢	٢.٨٢٠	٣١.٦	٦.٦% CuO	٢.٥٢٦	٣٥.٥	-	-	-
٤٠% Co _٢ O _٤	٢.٤٢٧	٣٧	٧٢% CuO	٢.٥١٢	٣٥.٧	١٠٠% Co _٢ O _٤	٢.٤٣٣	٣٦.٩	-	-	-
١٠٠% CuO CuCoO _٢	٢.٣١٨	٣٨.٨	٨٠% Co _٢ O _٤	٢.٤٣٣	٣٦.٩	٣٣% CuCoO _٢	٢.٣١٨	٣٨.٨	-	-	-
			١٠٠% CuCoO _٢	٢.٣٠٧	٣٩				-	-	-
									-	-	-
									-	-	-

----- 500° C
 ————— 600° C
 - - - - - 300° C
 200° C

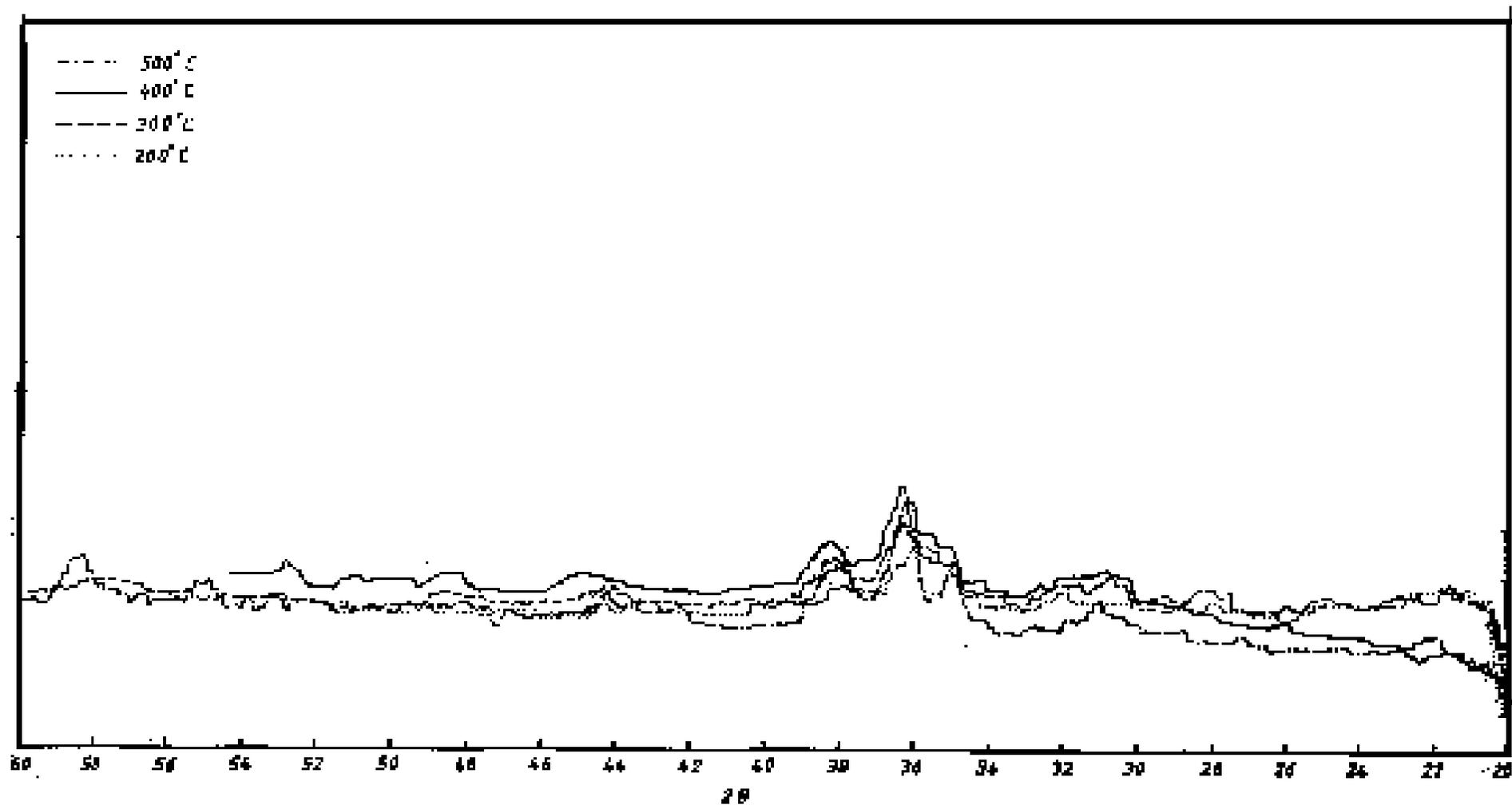
الجدول (٣) - الشكل (٣-١٦): مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٣) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة. قيم زوايا الحيود (٢٠)

وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(٤) المحضر في درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة

Cat(٤) / ٧٧٣			Cat(٤) / ٦٧٣			Cat(٤) / ٥٧٣			Cat(٤) / ٤٧٣		
I/I _٥	d	(٢٠)	I/I _٥	d	(٢٠)	I/I _٥	d	(٢٠)	I/I _٥	d	(٢٠)
١٦% Co _٢ O _٤	٢.٨٥ ٥	٣١.٣	١٣% CuO	٢.٥٤٠	٣٥.٣	١٠٠% Co _٢ O _٤	٢.٤٢٧	٣٧	١٠٠% Co _٢ O _٤	٢.٤٧٩	٣٦.٢
٤٣%	٢.٥٤	٣٥.٣	١٠٠% Co _٢ O _٤	٢.٤٤٦	٣٦.٧	٤٦% CuCoO _٢	٢.٣١٨	٣٨.٨	-	-	-

CuO	.											
100% CorO ₂	2.40 3	36.6	40% CuO	2.324	38.7					-	-	-
02% CuO CuCoO _r	2.33 6	38.0								-	-	-
21.7% CorO ₂	1.60b	00.0								-	-	-
43% CuO	1.43 7	64.9								-	-	-

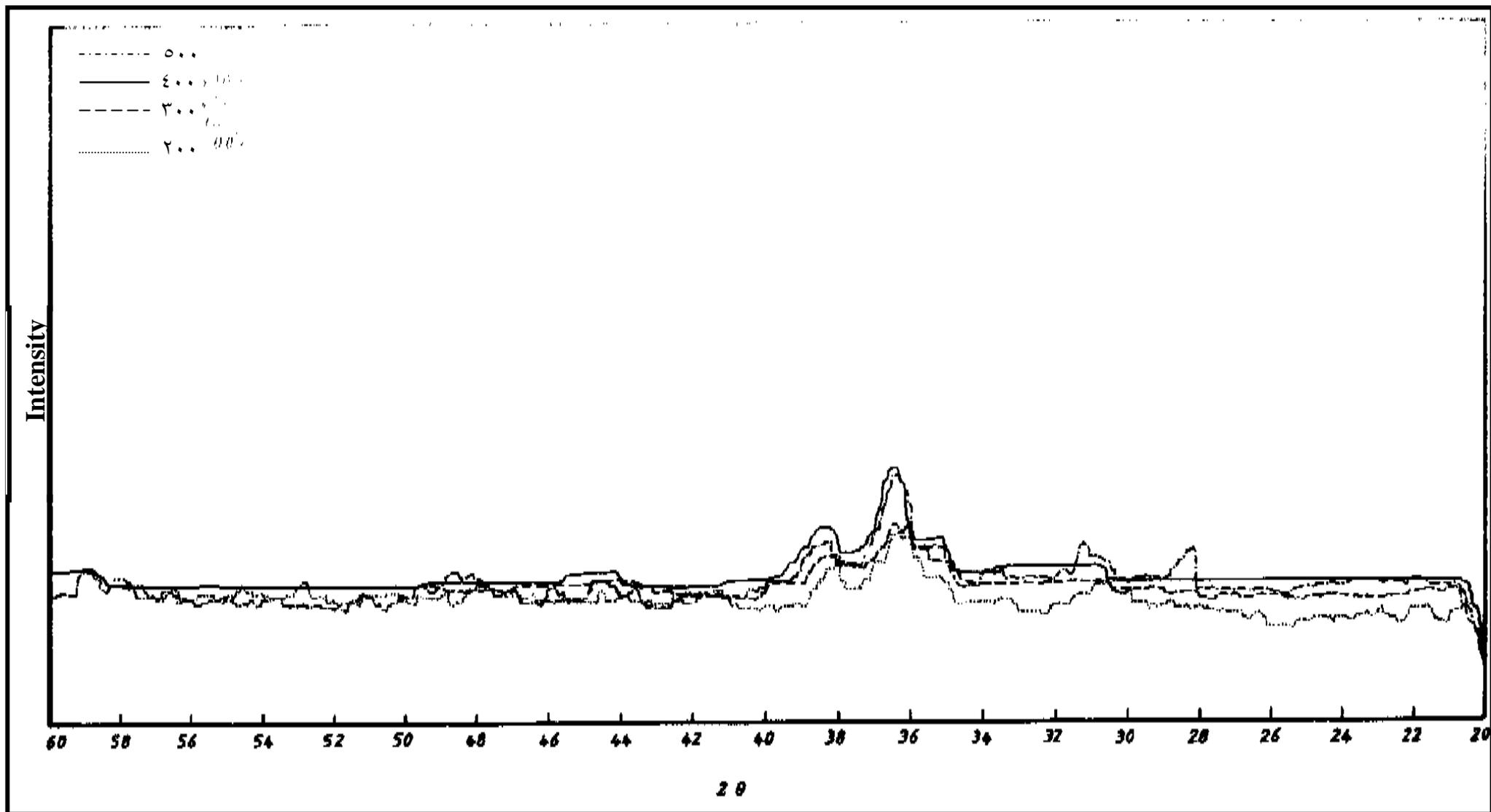
Intensity



الشكل (٣-١٧): مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٤) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة.

الجدول (١٧-٣): قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat($^{\circ}$) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ – ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة

Cat($^{\circ}$) /٧٧٣			Cat($^{\circ}$) /٦٧٣			Cat($^{\circ}$) /٥٧٣			Cat($^{\circ}$) /٤٧٣		
I/I ₀	d	(2θ)	I/I ₀	d	(2θ)	I/I ₀	d	(2θ)	I/I ₀	d	(2θ)
٣٣% Co ₃ O ₄	٢.٨٩٠	٣١.٤	١٣% CuO	٢.٥٢٦	٣٥.٥	١٠٠% CuO	٢.٤٤٠	٣٦.٨	٢٧% Co ₃ O ₄	٢.٨٨٢	٣١.٤
١٣% CuO	٢.٥٣٣	٣٥.٤	١٠٠% Co ₃ O ₄	٢.٤٣٣	٣٦.٩	٣٧% CuCoO ₂	٢.٣٣٠	٣٨.٦	٩% CuO	٢.٥٣٣	٣٥.٤
١٠٠% Co ₃ O ₄	٢.٤٤٦	٣٦.٧	٣٣% CuCoO ₂	٢.٣١٨	٣٨.٨				١٠٠% Co ₃ O ₄	٢.٤٤٦	٣٦.٧
٤٦% Co ₃ O ₄	٢.٤٥٣	٣٨.٦							٣٦% CuCoO ₂ CuO	٢.٣٢٤	٣٨.٧
									-	-	-
									-	-	-



الشكل (٣-١٨): مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(5) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة.

الجدول (٣- ١٨): ملخص متغيرات x-ray على العوامل المساعدة (CoO, CuO, Cat(١), Cat(٢), Cat(٣), Cat(٤), Cat(٥)) عند درجة حرارة تحميص ٦٧٣ كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة.

CoO			CuO			Cat(١)			Cat(٢)			Cat(٣)			Cat(٤)			Cat(٥)		
I/I _٥	d	(٢θ)	I/I _٥	d	(٢θ)	I/I _٥	d	(٢θ)	I/I _٥	d	(٢θ)	I/I _٥	d	(٢θ)	I/I _٥	d	(٢θ)	I/I _٥	d	(٢θ)
٨٪ CuO	٢.٧٦	٣٢.٤	٢٩٪ Co _٣ O _٤	٢.٨٤ ٦	٣١.٤	٧.٢٪ Co _٣ O _٤	٢.٨٨ ٩	٣١	٨٢٪ CuO	٢.٥٤ ٤٧	٣٥.٢	٢٠٪ CuCoO _٢	٢.٨٢٠	٣١.٦	١٣٪ CuO	٢.٥٤ ٤٠	٣٥.٣	١٣٪ CuO	٢.٥٢ ٦	٣٥.٥
٩٧٪ CuO	٢.٥٤	٣٥.٧	١٠٠٪ Co _٣ O _٤	٢.٤٣ ٣	٣٦.٩	١٠٠٪ CuO	٢.٥٣ ٣	٣٥.٤	٦٦٪ Co _٣ O _٤	٢.٤٥ ٥٩	٣٦.٥	٧٧٪ CuO	٢.٥١٢	٣٥.٧	١٠٠٪ Co _٣ O _٤	٢.٤٤ ٤٦	٣٦.٧	١٠٠٪ Co _٣ O _٤	٢.٤٣ ٣	٣٦.٩
١٠٠٪ CuO	٢.٣٤	٣٨.٤	١٢٪ Co _٣ O _٤	٢.٣٠ ١	٣٩.١	١٥.٥٪ Co _٣ O _٤	٢.٤٥ ٣	٣٦.٦	١٠٠٪ CuCoO _٢	٢.٣٤ ٤٢	٣٨.٤	٨٠٪ Co _٣ O _٤	٢.٤٣٣	٣٦.٩	٤٠٪ CuO	٢.٣٤ ٢٤	٣٨.٧	٣٣٪ CuCoO _٢	٢.٣١ ٨	٣٨.٨
٨٢.٥٪ CuO	١.٨٨ ٨٢	٤٨.٣	٢٦٪ Co _٣ O _٤	٢.٠١ ٩	٤٤.٩	١٠٠٪ CuO	٢.٣٣ ٦	٣٨.٥	١٢٪ CuCoO _٢	٢.٠٤ ٣٦	٤٤.٥	١٠٠٪ CuCoO _٢	٢.٣٠٧	٣٩						
٩.٧٪ CuO	١.٥٩ ٩٣	٥٧.٨	١٦.٩٪ Co _٣ O _٤	١.٦٥ ٠	٥٥.٧	١٩.٥٪ CuO	١.٨٧ ٠	٤٨.٧	٢٩٪ CuO	١.٨٨ ٧٧	٤٨.٥									

۲۰٪ CuO	۱.۰ ۱۹	۶.۰ ۹	۳۸٪ Co _۳ O _۴	۱.۰۰ ۸	۰۹. ۳	۷.۱٪ Co _۳ O _۴	۱.۰۹ ۰	۰۸	۱۶٪ CuO	۱.۰ ۶۸	۰۸ ۹								
------------	-----------	----------	---------------------------------------	-----------	----------	--	-----------	----	------------	-----------	---------	--	--	--	--	--	--	--	--

٧-٣ دراسة تأثير تغير زمن التحميص في النسبة المئوية للوزن المفقود

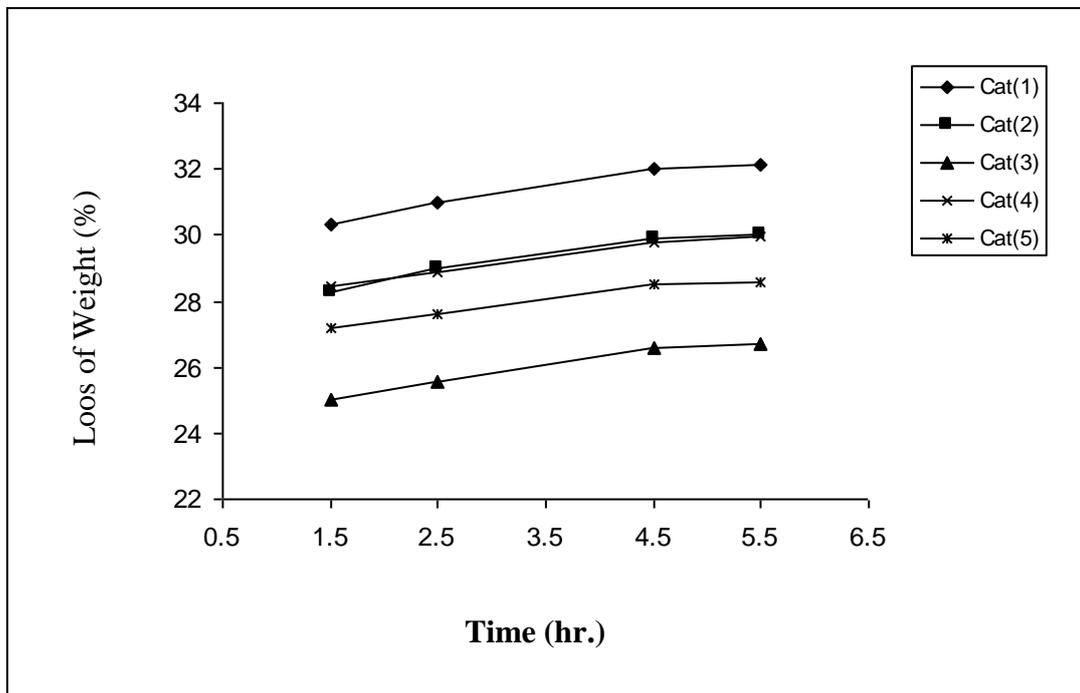
تُوس تأثير زمن التحميص في فقدان الوزن للعوامل المساعدة المحضرة عند ازمان التحميص (١.٥, ٢.٥, ٤.٥, ٥.٥) ساعة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن ، ووجد بان النسبة المئوية للوزن المفقود تزداد بازدياد زمن التحميص وبحسب (الجدول ٣-١٩ والشكل ٣-١٩).

وجد ايضاً بان النسبة المئوية لفقدان الوزن للعوامل المساعد المحضرة تثبت تقريباً عند زماني التحميص (٤.٥ و ٥.٥) ساعة وبفارق قليل جداً وهذا يكون ضمن الحدود المسموح بها (١١٠) ولا يتجاوز عن ٠.٣) ويمكن تفسير هذا الفارق على انه يمثل نسبة متبقية غير متحولة من الكربونات إلى الاكاسيد المقابلة .

الجدول (٣-١٩): قيم النسب المئوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة عند ازمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

Matter	%(Loss)	Time/hr.	الفرق بين النسب المئوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة عند (٤.٥, ٥.٥) ساعة
Cat(١)	٣٠.٢٩١ ٨	١.٥	٠.١١٠٩
	٣٠.٩٩٠ ٠	٢.٥	
	٣١.٩٩١ ٣	٤.٥	
	٣٢.١٠٢ ٢	٥.٥	
Cat(٢)	٢٨.٢٩٣ ٢	١.٥	٠.٦١٣٥
	٢٨.٩٨١ ٣	٢.٥	
	٢٩.٨٩٧ ٣	٤.٥	
	٣٠.٠١٠ ٨	٥.٥	
Cat(٣)	٢٥.٠١٠ ٣	١.٥	٠.٠٨٦٩
	٢٥.٥٧٣ ٨	٢.٥	
	٢٦.٦١١ ٢	٤.٥	
	٢٦.٦٩٨ ١	٥.٥	
Cat(٤)	٢٨.٤٤٠ ٢	١.٥	٠.١٩٥

	٢٨.٨٨٤ ٦	٢.٥	
	٢٩.٧٥٠ ٢	٤.٥	
	٢٩.٩٤٥ ٢	٥.٥	
Cat(°)	٢٧.١٨٩ ٤	١.٥	٠.٥.٥
	٢٧.٦٢٢ ٩	٢.٥	
	٢٨.٥٢٣ ٩	٤.٥	
	٢٨.٥٧٤ ٤	٥.٥	



الشكل (٣-٩١) : العلاقة بين تغير قيم الأوزان المفقودة للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن..

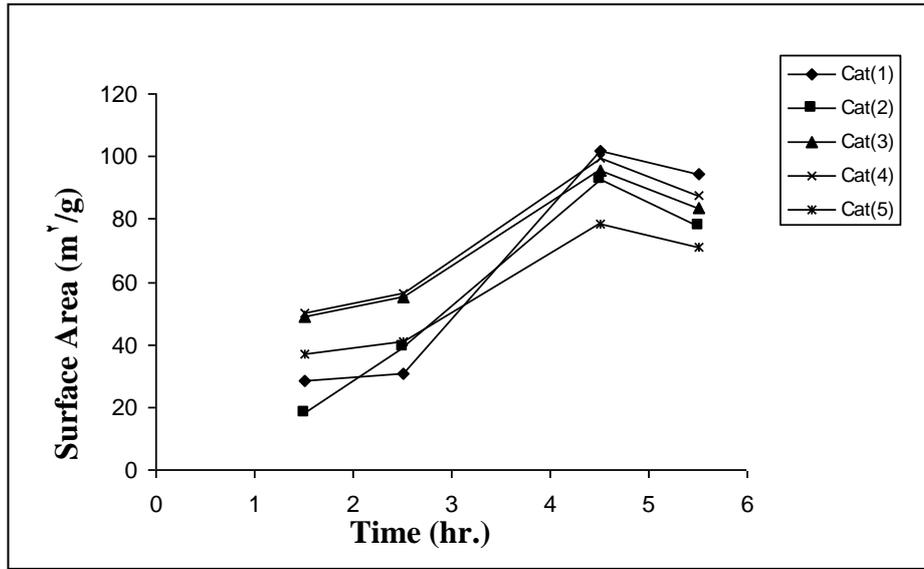
٨-٣ تأثير زمن التحميص في المساحة السطحية للعوامل المساعدة

تم دراسة تأثير زمن التحميص في المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة عند أزمان التحميص (١.٥-٥.٥) ساعة وبدرجة حرارة التحميص (٦٧٣) كلفن، حيث وجد بان المساحة السطحية للعوامل المساعدة تزداد عند زيادة زمن التحميص من (١.٥-٤.٥) ساعة بعدها تقل عند زمن التحميص (٥.٥) ساعة بحسب (الجدول ٣-٢٠).

ان سبب الزيادة في المساحة السطحية للعوامل المساعدة المحضرة عند زمن (١.٥-٤.٥) ساعة يمكن ان يعود الى الزيادة في انصاف اقطار المسامات مما يؤدي الى زيادة الحجم المسامي حيث تبلغ اعلى مساحة سطحية للعوامل المساعدة عند زمن التحميص ٤.٥ ساعة حيث يكون هنا اكبر حجم مسامي للعوامل المساعدة عند هذا الزمن. أما عند زمن التحميص (٥.٥) ساعة فوجد انخفاض المساحة السطحية بسبب نقصان انصاف أقطار المسامات ومن ثم نقصان الحجم المسامي. يمكن تفسير ذلك بأنه عند زمن التحميص ٥.٥ ساعة يحدث اندماج أو اتحاد لدقائق العوامل المساعد وهذا يؤدي إلى نقصان في حجم المسامات بين هذه الدقائق ومن ثم انخفاض المساحة السطحية. لذلك وجد بان زمن التحميص ٤.٥ ساعة هو الزمن المفضل لتحضير العوامل المساعدة لانه يعطي نسبة فقدان كبيرة بالوزن وأعلى مساحة سطحية وفضل تبلور للعوامل المساعدة المحضرة.

الجدول(٣-٢٠): قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

Catalyst	Surface Area(m ² /g)			
	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٢٨.٤٧٥٤	٣٠.٥٧٢٧	١٠٢.٠٧٧٥	٩٤.٤٠١٠
Cat(٢)	١٨.٠٦٢٤	٣٩.٠٩٧٥	٩٢.٥٠٥٣	٧٧.٦٥٥٠
Cat(٣)	٤٨.٩٣٦٢	٥٥.٤١٣١	٩٥.٥٧٦٩	٨٣.٤٥٩٤
Cat(٤)	٥٠.٢٥٥٤	٥٦.٣٣٣٩	٩٩.٦١٥٣	٨٧.٥٢٢٠
Cat(٥)	٣٦.٦٨٨١	٤١.٠٦٠٠	٧٨.٧٢٩٠	٧١.٢٢٤٣



الشكل (٣-٢٠): العلاقة بين تغير قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

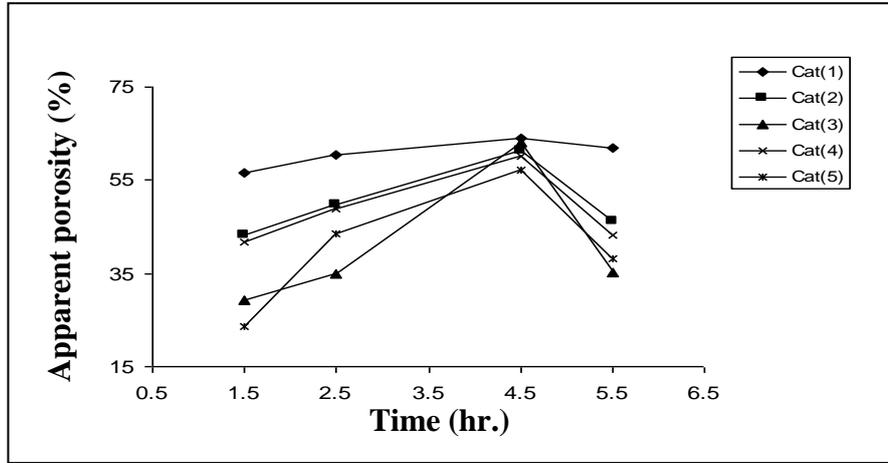
٩-٣ تأثير زمن التحميص على المسامية وحجم المسامية والكثافة للعوامل المساعدة

تم دراسة تأثير زمن التحميص (١.٥-٥.٥) ساعة وبدرجة حرارة تحميص ٦٧٣ كلفن على كل من المسامية الظاهرية، والمسامية الحقيقية، والحجم المسامي، والمسامية المغلقة، والكثافة الظاهرية، والكثافة الحقيقية، والكثافة الحجمية، وكانت النتائج موضحة في الجداول (٣-٢١ - ٣-٢٧) على التوالي.

الجدول (٣-٢١): قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة ٦٧٣ كلفن.

Apparent Porosity (%)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٥٦.٦٧٧ ١	٦٠.٣٥٤ ٤	٦٤.١٣٦ ٨	٦١.٩٦٥ ٨
Cat(٢)	٤٣.٣٤٠ ٩	٤٩.٧٧١ ٠	٦١.٢٩٧ ٦	٤٦.٢٨٤ ٦
Cat(٣)	٢٩.٢٦١ ٧	٣٤.٧٦٧ ٩	٦٣.٢٠٤ ٣	٣٥.٢٨٠ ٠
Cat(٤)	٤١.٥٩١ ٧	٤٨.٨٩٦ ٦	٦٠.٠٥٣ ٢	٤٣.١٦٥ ٥

Cat(٥)	٢٣.٧١٨ ٥	٤٣.٦٢١٢	٥٧.٢١٦ ٠	٣٨.٣١٥ ٣
--------	-------------	---------	-------------	-------------



-٣)

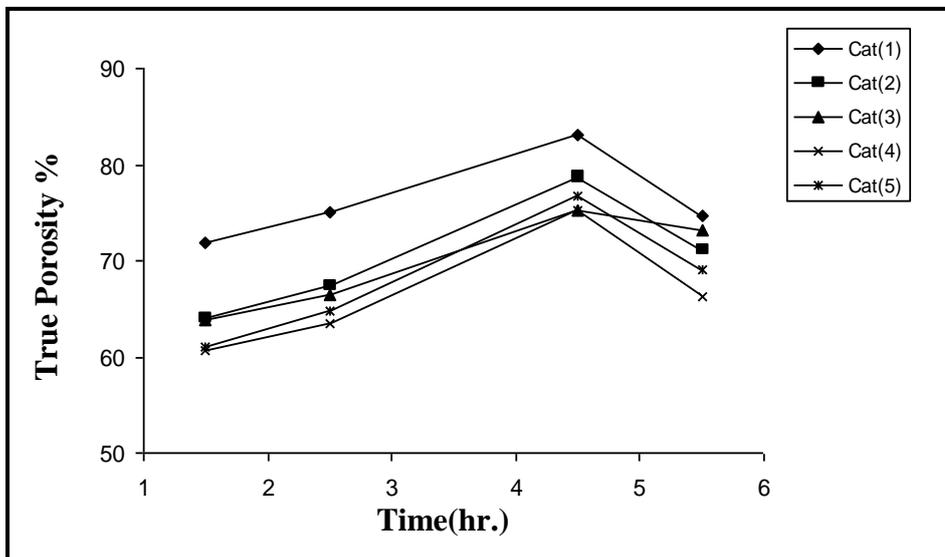
الشكل

(٢١)

العلاقة بين تغير قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

الجدول (٢٢-٣): قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة ٦٧٣ كلفن.

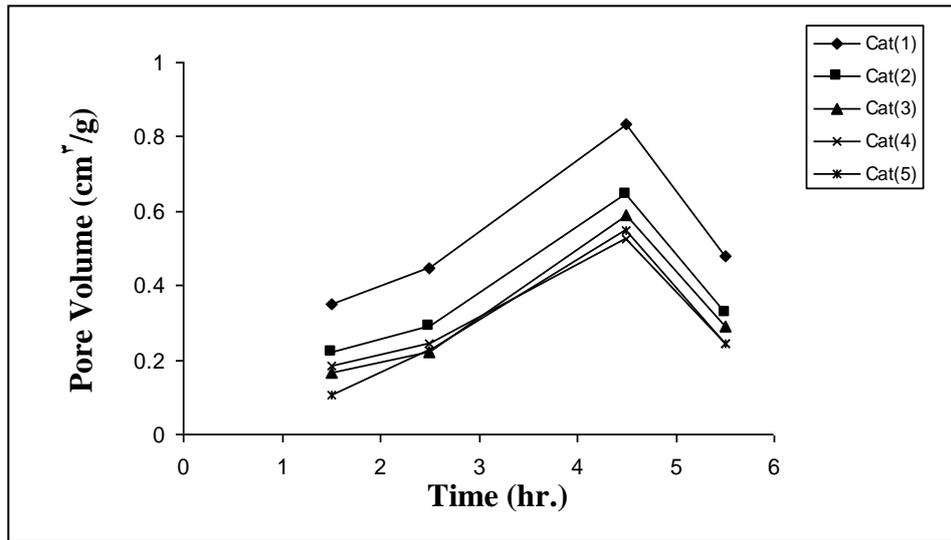
True Porosity (%)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٧١.٨١٧ ٥	٧٥.٠١١ ٨	٨٣.١٠٦ ٥	٧٤.٦٠٣٠
Cat(٢)	٦٤.١٠١ ٧	٦٧.٢٩٢ ١	٧٨.٦٣٩ ٣	٧١.٢١٢٢
Cat(٣)	٦٣.٨٣٢ ١	٦٦.٤٧٦ ١	٧٥.١٨٦ ٥	٧٣.٢١٢٦
Cat(٤)	٦٠.٧٢٠ ٨	٦٣.٤٤٨ ٤	٧٥.٣٢٠ ٣	٦٦.٢٩٤٣
Cat(٥)	٦١.٠٠٣ ٩	٦٤.٧٤٦ ٢	٧٦.٦٩٠ ٤	٦٩.١٥٤٦



الشكل (٣-٢٢): العلاقة بين تغير قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

الجدول (٣-٢٣): قيم الحجوم المسامية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

Pore Volume (cm ³ /g)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٠.٣٤٩٧	٠.٤٤٤٨	٠.٨٣٥٢	٠.٤٨٠٣
Cat(٢)	٠.٢٢١١	٠.٢٩٢٥	٠.٦٤٤٨	٠.٣٢٧١
Cat(٣)	٠.١٦٧٤	٠.٢٢٣١	٠.٥٩٠٥	٠.٢٩٢٥
Cat(٤)	٠.١٨٣٧	٠.٢٤٢٥	٠.٥٢٣٦	٠.٢٤٢٦
Cat(٥)	٠.١٠٥٤	٠.٢٢٦١	٠.٥٤٧١	٠.٢٤٢٥



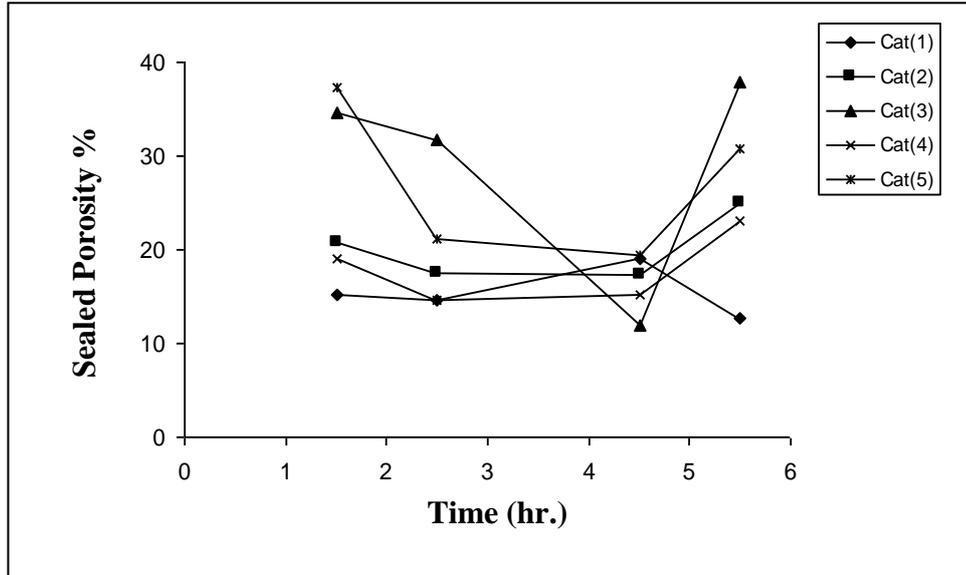
الشكل (٣-٢٣):
العلاقة بين

تغير قيم الحجوم المسامية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

الجدول (٣-٢٤): قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

Sealed Porosity (%)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	١٥.١٤٠ ٤	١٤.٦٥٧ ٤	١٨.٩٦٩ ٧	١٢.٦٣٧٢

Cat(٢)	٢٠.٧٦٠ ٨	١٧.٥٢١ ٠	١٧.٣٤١ ٨	٢٤.٩٢٧٦
Cat(٣)	٣٤.٥٧٠ ٣	٣١.٧٠٨ ٢	١١.٩٨٢ ٢	٣٧.٩٣٢٥
Cat(٤)	١٩.١٢٩ ١	١٤.٥٥١ ٨	١٥.٢٦٧ ٠	٢٣.١٢٨٨
Cat(٥)	٣٧.٢٨٥ ٤	٢١.١٢٤ ٩	١٩.٤٧٤ ٤	٣٠.٨٣٩٣

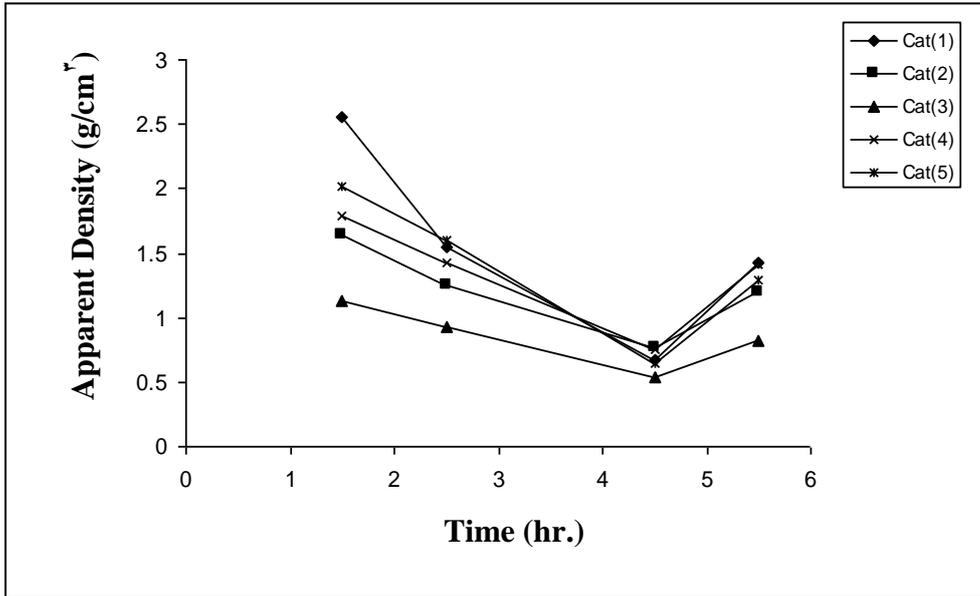


الشكل (٣-٤): العلاقة بين تغير قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

الجدول (٣-٥): قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

Apparent Density (g/cm ^٣)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٢.٥٥٠٣	١.٥٤٢٦	٠.٦٦٨٩	١.٤٢٨٢
Cat(٢)	١.٦٤٦٠	١.٢٥٣٣	٠.٧٦١١	١.١٩٤٠

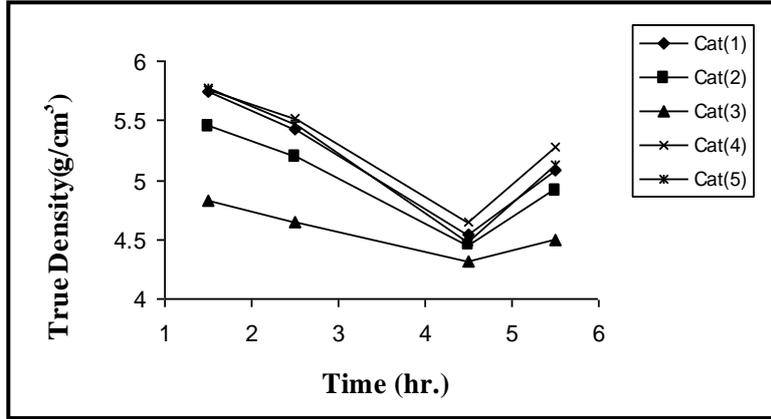
Cat(٣)	١.١٣٢١	٠.٩٢٤٠	٠.٥٣٦٨	٠.٨٢١٩
Cat(٤)	١.٧٩٣٥	١.٤٢٥٦	٠.٧٥٧٨	١.٤١٧٨
Cat(٥)	٢.٠٢٢٧	١.٦٠٦٣	٠.٦٤٩٦	١.٢٨٩٦



الشكل (٣-٥): العلاقة بين تغير قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

الجدول (٣-٦): قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

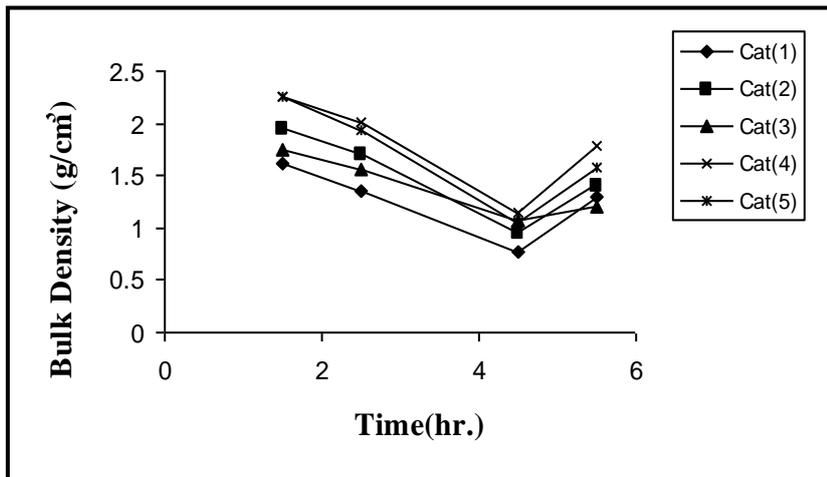
True Density (g/cm³)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٥.٧٥٠٧	٥.٤٢٩٧	٤.٥٤٥٩	٥.٠٧٩٦
Cat(٢)	٥.٤٦٠٢	٥.٢٠١٥	٤.٤٥٠٧	٤.٩١٤٨
Cat(٣)	٤.٨٣٣٩	٤.٦٤٩١	٤.٣١٣٧	٤.٥٠٣٣
Cat(٤)	٥.٧٦٤٧	٥.٥١٦٧	٤.٦٤٧٠	٥.٢٧٩٩
Cat(٥)	٥.٧٧١٦	٥.٤٧٣١	٤.٤٨٦٧	٥.١٢١٧



الشكل (٢٦-٣): العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

الجدول (٧٢-٣): قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن

Bulk density (g/cm ³)				
Catalyst	١.٥	٢.٥	٤.٥	٥.٥
Cat(١)	٢.٠٥٦٨	١.٨٧١٧	٠.٩٩٠٠	١.٥٨٤٧
Cat(٢)	٢.٦٢٣٨	٢.٠١١٣	١.٣٠٥٨	١.٥٥٢١
Cat(٣)	١.٨٧٢٢	١.٨٠٨٥	١.٥٨٧٨	١.٥٨٨٧
Cat(٤)	٢.٠٦٠٩	١.٨٥١٤	١.٥١٧٠	١.٧٢٧٧
Cat(٥)	١.٨٦٦٢	١.٧٧٢٠	١.٣٤٥٣	١.٤١٦٥



الشكل (٢٧-٣): العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التحميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

من ملاحظة الجداول (٢١-٣ - ٢٣-٣) والأشكال (٢١-٣ - ٢٣-٣) وجد بان المسامية الظاهرية، والمسامية الحقيقية، وحجم المسامة تزداد بازدياد زمن التحميص وتكون أعلى قيمة لهذه الخصائص الفيزيائية عند زمن التحميص ٤.٥ ساعة وسبب ذلك هو إزالة ماء الترابط وغاز ثاني اوكسيد الكربون والمواد المتطايرة الاخرى، إذ ان هذه المواد تترك بعد تطايرها فتحات ومسامات كثيرة تؤدي إلى زيادة المسامية الظاهرية والمسامية الحقيقية والحجم المسامي. ويكون زمن التحميص ١.٥ ساعة هو الزمن الذي تحصل عنده أقل قيمة للخصائص المذكورة لعدم حصول تحول تام من الكربونات إلى الاكاسيد المقابلة. ولكن سرعان ما تنخفض هذه الخصائص الفيزيائية عند زمن التحميص ٥.٥ ساعة نتيجة انكماش المساحة السطحية الذي يولد نقصاناً في أقطار المسامات بسبب حدوث التشقق وانهييار التركيب في حبات العامل المساعد.

يعطي زمن التحميص ٤.٥ ساعة أقل كثافة (حجمية، وظاهرية، وحقيقية) للعوامل المساعدة والسبب هو زيادة المسامية مما يؤدي إلى تناقص وزن حبة العامل المساعد نسبة إلى حجمه وهذا بدوره يؤدي إلى نقصان الكثافة، ويكون العكس عند زمن التحميص ١.٥ ساعة، إذ انه يعطي أكبر كثافة.

تتناقص المسامية المغلقة للعوامل المساعدة كما هي في الجدول (٢٤-٣) والشكل (٣-٢٤) ابتداءً من زمن التحميص ١.٥ ساعة إلى زمن التحميص ٣.٥ ساعة وذلك لزيادة المسامية والحجم المسامي ولكن سرعان ما ترتفع ارتفاعاً تدريجياً عند زمن التحميص (٤.٥ إلى ٥.٥) ساعة بسبب انخفاض حجم المسامة على الرغم من ان زمن التحميص (٤.٥) ساعة يعطي أعلى قيمة لحجم المسامة والمسامية. لذا يعد زمن التحميص ٤.٥ ساعة هو المفضل لتحضير العوامل المساعدة.

٣-١٠ تأثير زمن التحميص في حالة التبلور للعامل المساعد (٣) Cat بواسطة حيود الاشعة السينية

يتضح من مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد (٣) المحضر في أزمان مختلفة (١.٥-٥.٥) ساعة، ان افضل زمن يحدث فيه تحول تام لكربونات الكوبلت والنحاس إلى الاكاسيد المقابلة وحصول حالة التبلور الكاملة هو ٤.٥ ساعة، حيث لوحظ في زمن (١.٥)، (٢.٥، ٣.٥) ساعة ظهور بقايا لكربونات النحاس والكوبلت غير متحولة بشكل تام الى الاكاسيد

ويتضح هذا في المواقع ٢٠ (٣١.٨، ٣٦، ٣٧.٥، ٣٩، ٤٤، ٤٨) ويتضح هذا بشكل جيد من خلال عرض الحزم وانخفاض الشدة النسبية لقمم الامتصاص.

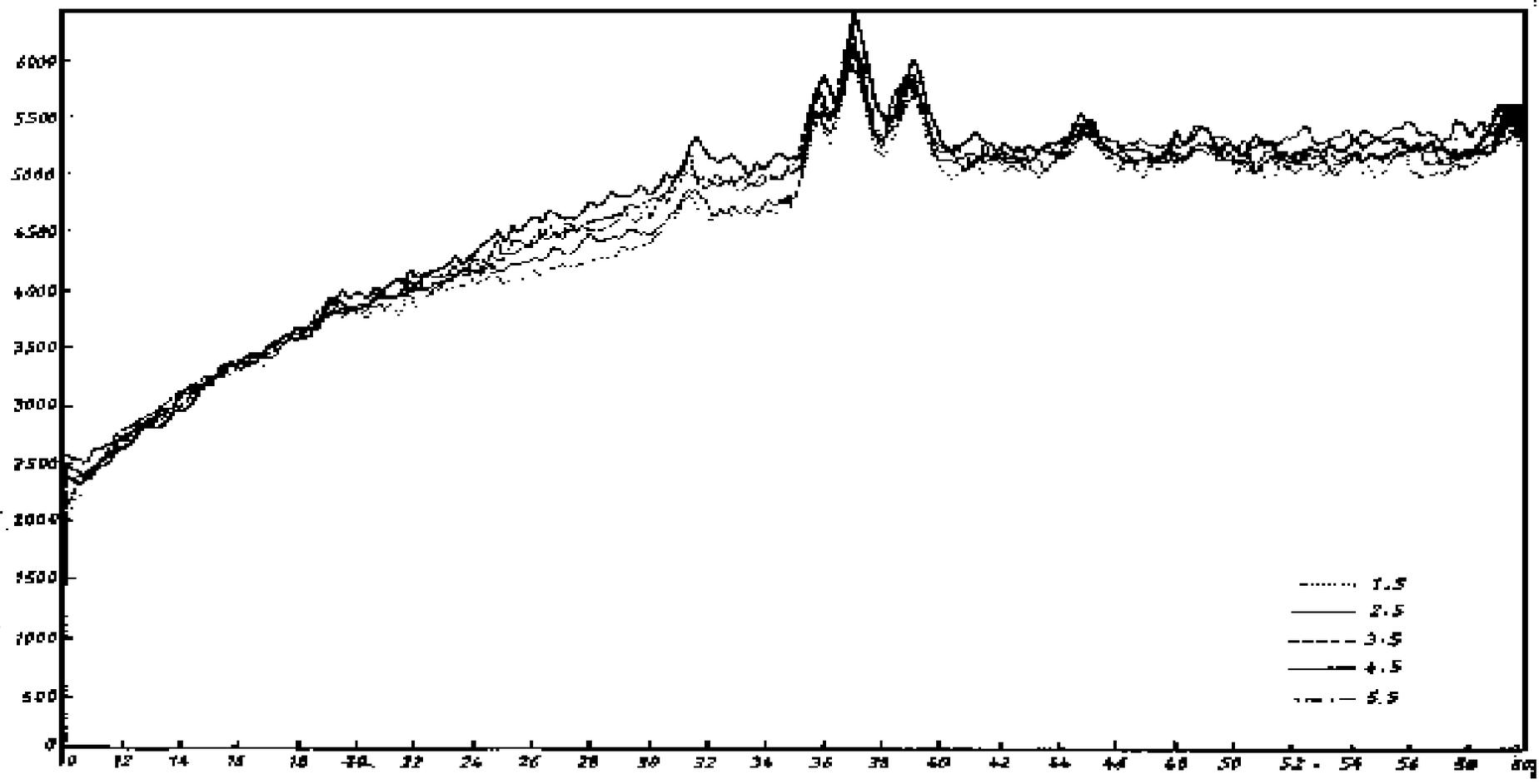
أما في زمن ٥.٥ ساعة فتكون الحزم غير واضحة بشكل جيد وقيم الامتصاص منخفضة، إذ تكون متداخلة وغير مميزة ويتضح هذا في المواقع ٢٠ (٤٩، ٤٤.٥، ٣٨.٧، ٣٦.٧، ٣٥.٧، ٣١.١).

الجدول (٣-٢٨): قيم زوايا الحيود (2θ) وقيمة d والشدة النسبية للعامل المساعد $\text{Cat}(3)$ المحمص عند أزمان تحميص (١.٥-٥.٥) ساعة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.

Cat(3)/ ٥.٥			Cat(3)/ ٤.٥			Cat(3)/ ٣.٥			Cat(3)/ ٢.٥			Cat(3)/ ١.٥		
Y	X	D	Y	X	D	Y	X	D	Y	X	D	Y(I) الشدة	X (2θ) زاوية الحيود (2θ)	D (d) المسافة البينية $\times 10^{\wedge}4$
٥٢٥٤	٣١.٣	٢.٨٦ ٨	٤٣١٣	١٩.٥	٤.٥٢ ٦	٥٢٩٤	٣١.١	٢.٨٥ ١	٤١٥٦	١٩	٤.٦٤ ٧	٥٢٥٤	٣١.٢	٢.٨٦٢
٥٩٢١	٣٥.٧	٣٥.٧ ٨	٢.٨٦ ٨	٣١.١	٢.٨٣ ١	٥٢٩٤	٣٢.٢	٢.٧٧ ١	٥٠٩٨	٣١.١	٢.٨٦ ٩	٥٨٤٣	٣٥.٥	٢.٥٢٠
٦٤٣١	٣٦.٧	٢.٤٤ ٣	٥٤٥٠	٣٢.٦	٢.٧٣ ٨	٥٩٢١	٣٥.٦	٢.٥١ ٧	٥٦٨٦	٣٥.٦	٢.٥١ ٤	٦٤٣١	٣٦.٧	٢.٤٤٤
٦٠٧٨	٣٨.٧	٢.٣١ ٨	٦٠٧٨	٣٥.٨	٢.٥٠ ٢	٦٣١٣	٣٦.٧	٢.٤٤ ١	٦٣١٣	٣٦.٨	٢.٤٣ ٥	٥٥٦٨	٤٠.٨	٢.٢٠٦
٥٤٩٠	٤٠.٣	٢.٢٣ ٢	٦٦٢٧	٣٦.٩	٢.٤٢ ٩	٦١٩٦	٣٨.٧	٢.٣٢ ٣	٦١٥٦	٣٨.٧	٢.٣٠ ٣	٥٨٤٣	٤٤.٧	٢.٠٢٠
٥٣٣٣	٤٣.١	٢.٠٩ ٥	٦٣١٣	٣٩.٠	٢.٣٠ ٥	٥٦٤٧	٤٤.٧	٢.٠٢ ١	٥٥٢٩	٤٣.٥	٢.٠٧ ٦	٥٥٢٩	٤٦.٢	١.٩٥٩
٥٦٠٧	٤٤.٥	٢.٠٢ ٩	٥٦٤٧	٤١.٠	٢.١٩ ٦	٥٥٦٨	٥٥.٥	١.٦٥ ١	٥٧٦٤	٤٤.٥	٢.٠٢ ٥	٥٦٤٧	٤٨.٧	١.٨٦٥
٥٣٧٢	٤٩.٠	١.٨٥ ٥	٥٧٢٥	٤٤.٩	٢.٠١ ٣	٥٧٢٥	٥٩.١	١.٥٥ ٩	٥٦٤٧	٤٦.٦	١.٩٤ ٤	٥٥٦٨	٥٣.٤	١.٧١٢
٥٧٦٤	٥٩.٠	١.٥٦ ٢	٥٦٠٧	٤٧.٩	١.٨٩ ٥				٥٧٦٤	٤٨.٦	١.٨٦ ٧	٥٦٨٦	٥٥.٥	١.٦٥١

			٥٦٨٦	٤٨.٨	١.٨٦ ٣				٥٦٠٧	٥٢.٢	١.٧٥ ٠	٦.٣٩	٥٩.٥	١.٥٥١
			٥٦٤٧	٥٠.٦	١.٧٩ ٩				٥٦٨٦	٥٥.٨	١.٦٤ ٣			
			٥٨٨٢	٥٩.٤	١.٥٥ ٣				٥٨٤٣	٥٩.٠	١.٥٦ ٢			

Intensity



$\gamma\theta$

١١-٣ التطبيقات

١-١١-٣ تحديد العامل المساعد الأمثل

تم اختيار أحد العوامل المساعدة المحضرة المختلفة الذي يمتاز بخصائص فيزيائية جيدة مثل المساحة السطحية، والمسامية، وحالة التبلور بوصفه عاملاً مساعداً ملائماً في تفاعلات الأكسدة والاختزال، إذ تم اختيار العامل المساعد (1) Cat لأنه يتصف بمساحة سطحية كبيرة (٧٣.١٩٩٩) غم/م^٢ مسامية عالية (٦٨.٩٠٨٥) %، ويمتلك أكبر حجم للمسامات (٠.٦٩٦١) غم/سم^٣، ويعطي أفضل حالة تبلور أثبتتها نتائج حيود الأشعة السينية لذا تم إجراء امكانية استعماله بوصفه عاملاً مساعداً في تفاعل نزع الهيدروجين من الكحول واكسدته الى الكيتون المقابل بوجود الأشعة فوق البنفسجية.

٢-١١-٣ اختبار فاعلية العامل المساعد

بعد اختيار العامل المساعد (1) Cat الذي يتصف بخصائص فيزيائية جيدة من بين العوامل المساعدة المحضرة تم اختبار فاعليته في تفاعل ازالة جزيئة الهيدروجين من كحول ٢- بيوتانول بوجود الضوء. وقد استعملت الطريقة الطيفية لتحديد تراكيز ٢-بيوتانول الناتجة من التفاعل الضوئي زيادة على استعمال تقنية IR لتشخيص مجموعة الكاربونيل C=O الناتجة بوجود هذا العامل المساعد. وقد تم تحديد الظروف الفضلى أو المناسبة لأكسدة الكحول الى الكيتون بوجود هذا العامل المساعد زيادة على الضوء وهي كما يأتي :

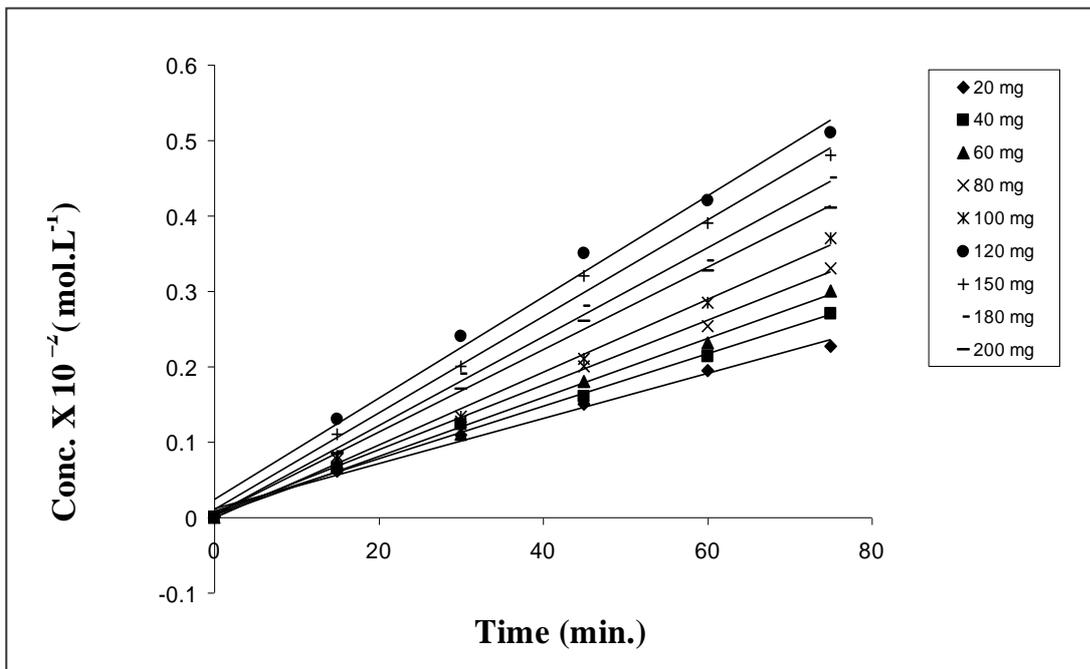
١-٢-١١-٣ تأثير وزن العامل المساعد

تم تشيع ٥٠ مل من كحول ٢-بيوتانول بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن وذلك بامرار الاوكسجين الجوي باستعمال اوزان مختلفة من العامل المساعد CuO- CoO لتحديد الوزن الامثل من العامل المساعد الذي يمكن ان يعطي اعلى سرعة تفاعل باتجاه تكوين ٢-بيوتانول، ومن خلال رسم العلاقة بين سرعة التفاعل والاوزان المستعملة، وجد بان اعلى تغير في سرعة التفاعل يكون عند الوزن ١٢٠ ملغم من CuO-CoO عند تشيع الكحول لمدة ٧٥ دقيقة. والجدول (٢٩-٣) و الشكل (٢٩-٣) يوضحان ذلك.

الجدول (٣- ٢٩)-سرعة تكوين ٢-بيوتانول عند أوزان مختلفة من CuO-CoO .

Rate of reaction x ١٠ ^٨ mol .L ^{-١} s ^{-١}	Butanone Conc.x١٠ ^٢ mol.L ^{-١}						Weight/ mg
	Irradiation Time /(min)						
	٧٥	٦٠	٤٥	٣٠	١٥	٠.٠٠٠	
٤.٦١٨٣	٠.٢٢٧٠	٠.١٩٤٠	٠.١٥٠٠	٠.١٠٩٠	٠.٠٦١٠	٠.٠٠٠	٢٠
٥.٣٦١٧	٠.٢٧٠٠	٠.٢١٣٠	٠.١٦٠٠	٠.١٢٣٠	٠.٠٦٦٠	٠.٠٠٠	٤٠
٦.٠٠٦٧	٠.٣٠٠٠	٠.٢٣١٠	٠.١٨٠٠	٠.١١٠٠	٠.٠٧٢٠	٠.٠٠٠	٦٠

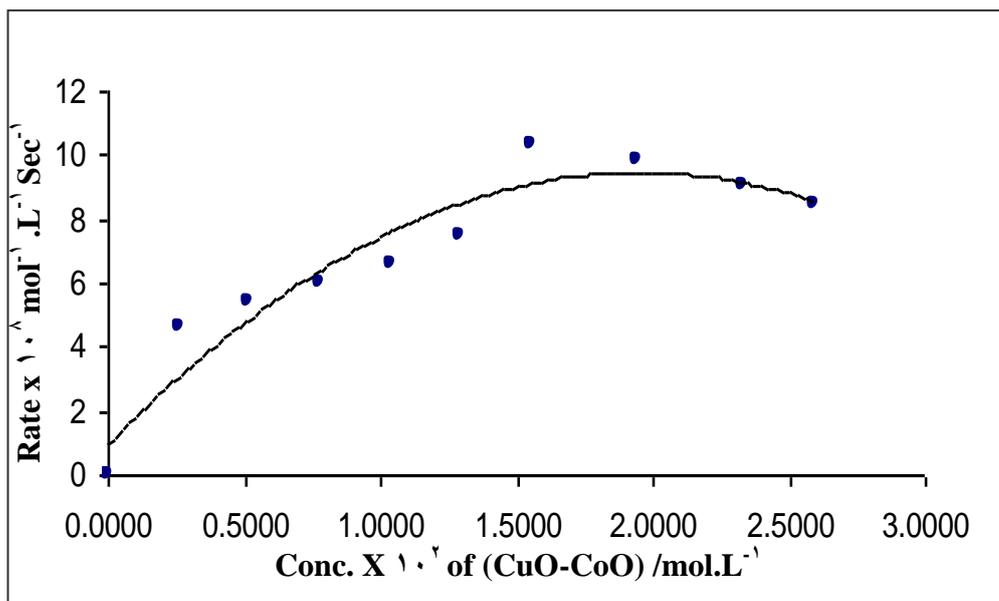
٦.٦٠٥٠	٠.٣٣٠٠	٠.٢٥٣٠	٠.٢٠٠٠	٠.١٢٧٠	٠.٠٧٧٠	٠.٠٠٠٠	٨٠
٧.٤٥٠٠	٠.٣٧٠٠	٠.٢٨٥٠	٠.٢١٠٠	٠.١٣٣٠	٠.٠٨١٠	٠.٠٠٠٠	١٠٠
١٠.٣٥٨٣	٠.٥١٠٠	٠.٤٢٠٠	٠.٣٥٠٠	٠.٢٤٠٠	٠.١٣٠٠	٠.٠٠٠٠	١٢٠
٩.٨٦٠٠	٠.٤٨٠٠	٠.٣٩٠٠	٠.٣٢٠٠	٠.٢٠٠٠	٠.١١٠٠	٠.٠٠٠٠	١٥٠
٩.٠٩١٧	٠.٤٥٠٠	٠.٣٤٠٠	٠.٢٨٠٠	٠.١٩٠٠	٠.٠٨٧٠	٠.٠٠٠٠	١٨٠
٨.٤١٨٣	٠.٤١٠٠	٠.٣٢٧٠	٠.٢٦٠٠	٠.١٧٠٠	٠.٠٨٤٠	٠.٠٠٠٠	٢٠٠



الشكل (٣-٢٩): تغير تركيز المادة الناتجة ٢-Butanone بوجود أوزان مختلفة للعامل المساعد

الجدول (٣ - ٣٠):-سرعة تفاعل نزع الهيدروجين الضوئي من كحول ٢-بيوتانول بوجود تراكيز مختلفة من (CuO-CoO)

Order	Conc. x ١٠ ^٢ of (CuO-CoO) mol.L ⁻¹	Rate of reaction x ١٠ ^٤ mol ⁻¹ .L ⁻¹ s ⁻¹
١	٠.٢٥٠٠	٤.٦١٨٣
٢	٠.٥١٧٦	٥.٣٦١٧
٣	٠.٧٧٦٥	٦.٠٠٦٧
٤	١.٠٣٥٣	٦.٦٠٥٠
٥	١.٢٩٤٢	٧.٤٥٠٠
٦	١.٥٥٣٠	١٠.٣٥٨٣
٧	١.٩٤١٢	٩.٨٦٠٠
٨	٢.٣٢٩٥	٩.٠٩١٧
٩	٢.٥٨٨٣	٨.٤١٨٣



الشكل (٣-٣٠): سرعة تفاعل نزع الهيدروجين الضوئي من كحول ٢-بيوتانول بوجود تراكيز مختلفة من (CuO-CoO).

بمراجعة النتائج في الجدولين (٢٩-٣ و ٣٠-٣) والشكلين (٢٩-٣ و ٣٠-٣) وجد ان هنالك تبايناً كبيراً في تركيز ٢-بيوتانون المتكون مع اختلاف الاوزان المختلفة للعامل المساعد CuO- CoO.

إذ ان سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع وزن CuO- CoO ضمن المدى (٢٠-١٢٠) ملغم ثم تقل عند استعمال الوزن اعلى من (١٢٠) ملغم ، حيث يكون تأثير الزيادة عكسياً في سرعة التفاعل .

ان سبب هذا الاختلاف في سرعة التفاعل هو انه عند استعمال الاوزان القليلة نسبياً للعامل المساعد فان جزيئاته المستلمة للضوء تكون قليلة العدد نسبة الى العدد الكبير من الفوتونات الساقطة، إذ ان كل جزيئة أو ذرة تمتص فوتوناً واحداً فقط لتصبح مثارة، لذلك تكون الفوتونات الممتصة قليلة ويمرّ معظمها مع العالق دون الاستفاده منها في عملية التحفيز الضوئي مما يؤدي الى انخفاض سرعة التفاعل (١٦٢)

إما في حالة استعمال الاوزان العالية من العامل المساعد فيكون الجزء الاكبر المواجه للضوء من العالق متأثراً بالضوء، إذ ان الضوء لا ينفذ الى جميع اجزاء العالق وذلك بسبب حجب دقائق CuO- CoO للضوء، حيث تسلك كمرشح داخلي تقوم بامتصاص معظم الفوتونات ويشتت الاخرى، وبهذا يقل عدد الفوتونات الممتصة من CuO- CoO التي تمتاز عليها جزيئات الكحول.

كما ان الضوء الممتص فقط هو الذي يؤدي الى حدوث تغيرات كيميائية، ولهذا تقل كفاءة الأكسدة الضوئية للكحول. لذا يعد الوزن ١٢٠ ملغم (١.٥٥٣٦) مول . لتر^{-١} هو الوزن الامثل للعامل المساعد لانه يعطي اكبر امتصاص للفوتونات الساقطة ومن ثم اعلى ناتج اكسدة ضوئية.

٣-١١-٢-٢ تأثير الظروف الجوية (الغاز، الضوء، الظلام)

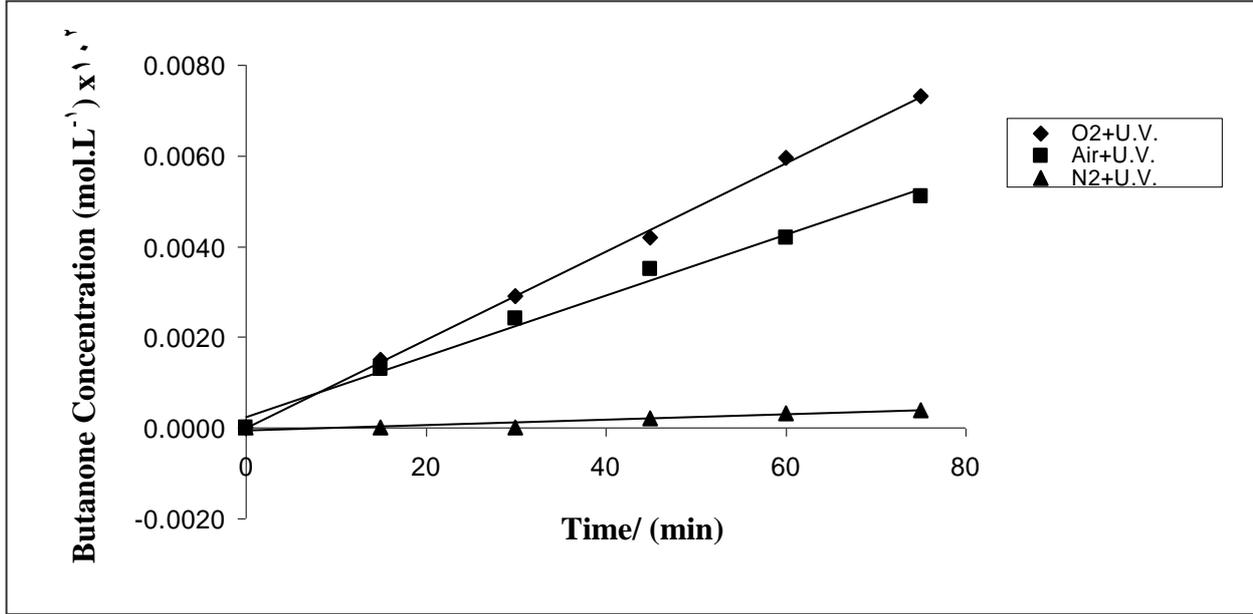
شُع ٥٠ مل من كحول ٢-بيوتانون باستعمال ١٢٠ ملغم من CuO- CoO وبدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن مع التحريك المستمر وامرار غاز النتروجين N_٢ لمدة ٧٥ دقيقة بدلاً من غاز الاوكسجين .

الجدول (٣-٣١) والشكل (٣-٣١) يوضحان النتائج المستحصلة من هذه الدراسة إذ تبين ان كمية ٢-بيوتانون قليلة جداً مقارنة مع امرار غاز الاوكسجين لذا يفضل وجود الاوكسجين بدلاً من النتروجين في تفاعل الأكسدة الضوئية.

الجدول (٣-٣١) :-سرعة تكوين ٢-بيوتانون عند ظروف جوية مختلفة .

Condition	Butanone Conc. x 10 ^٢ mol.L ^{-١}						Rate of reaction x 10 ^٨ mol.L ^{-١} s ^{-١}
	Irradiation Time/ (min)						
	٠.٠٠٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	
O _٢ +U.V	٠.٠٠٠٠	٠.١٥٠٠	٠.٢٩٠٠	٠.٤٢٠٠	٠.٥٩٥٠	٠.٧٣٠٠	١٤.٨٨٨٣
Air+U.V	٠.٠٠٠٠	٠.١٣٠٠	٠.٢٤٠٠	٠.٣٥٠٠	٠.٤٢٠٠	٠.٥١٠٠	٩.٦٦٦٧
N _٢ +U.V	٠.٠٠٠٠	—	—	٠.٠١٩٩	٠.٠٣١٦	٠.٠٣٩١	١.٠٥٥٠
O _٢ +Dark	٠.٠٠٠٠	—	—	—	—	—	—

Air+Dark	٠.٠٠٠٠	—	—	—	—	—	—
N ₂ +Dark	٠.٠٠٠٠	—	—	—	—	—	—



الشكل (٣ - ٣١): العلاقة بين تغير تراكيز ٢-بيوتانون وتغير الظروف الجوية.

أما عند استعمال اوكسجين الهواء فكانت النتيجة مقبولة نسبة الى استعمال الاوكسجين النقي من انبوبة الغاز اذا ما قورن مع غاز N₂ . ان حدوث التفاعل الضوئي مع غاز N₂ بسرعة تفاعل قليلة جداً يعود الى عدم وجود مصدر للاوكسجين اللازم للاكسدة الضوئية وفي هذه الحالة يكون اوكسجين سطح العامل المساعد CuO- CoO هو المصدر الوحيد في التفاعل مؤدياً الى اختزال الفلز من M²⁺ الى M¹⁺ بمرور الزمن ومن ثم انخفاض عدد ذرات الاوكسجين التي تشارك في مسك الالكترونات واحداث الأكسدة الضوئية^(١٦٣) .

٣-٢-١١-٣ اختيار المذيب المناسب

ان المذيب المستعمل في اذابة الكحول يجب ان يمتلك صفات تؤهله بان يكون مناسباً بحيث لا يتأكسد ضوئياً معطياً نواتج يمكن ان تتداخل مع مجاميع الكاربونيل أو المجاميع الاخرى لنواتج تفاعل الأكسدة الضوئية للكحول قيد الدراسة.

لذا أجريت سلسلة من الاختبارات على مجموعة من المذيبات العضوية (بنزين، والايثر، وتولوين، وهبتان، وبارازايلين، وسايكلوهكسان، وكلوروفوم) ووجد بان الهبتان هو المذيب المناسب لانه يمتزج مع الكحول وبجميع النسب.

٣-١١-٢-٤ تأثير تركيز كحول ٢-بيوتانول في سرعة التفاعل بوجود العامل المساعد CuO- CoO

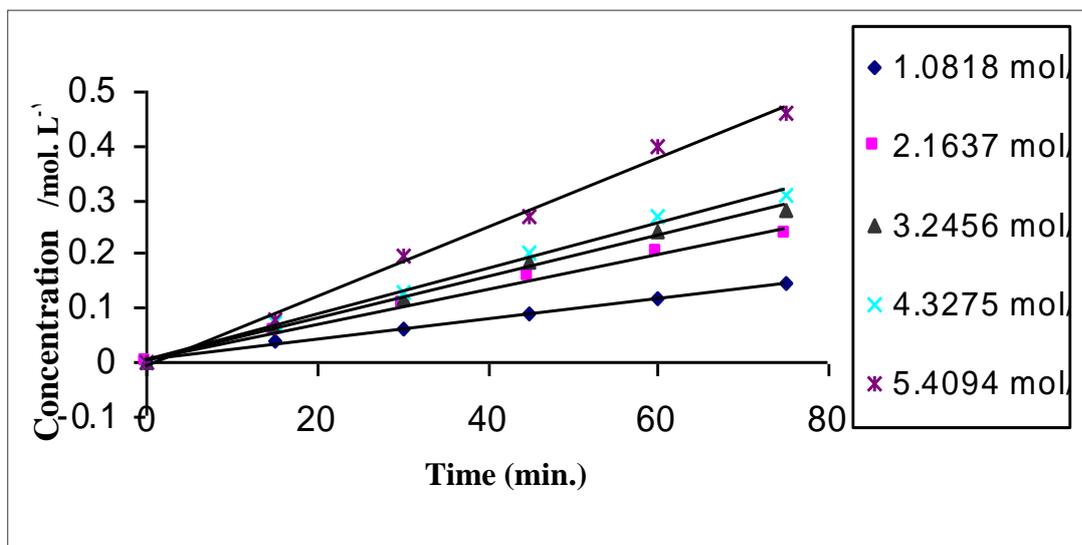
تم اجراء سلسلة من التجارب تضمنت تشيع ٥٠ مل من تراكيز مختلفة من كحول ٢-بيوتانول وذلك باخذ حجوم مختلفة (٥, ١٠, ١٥, ٢٠, ٢٥) مل من الكحول وخففت الى ٥٠ مل من الهبتان بوجود ١٢٠ ملغم من CuO- CoO وامرار اوكسجين الهواء مع التحريك المستمر لمدة ٧٥ دقيقة عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن وتم تقدير البيوتانول طيفياً.

تم حساب ثابت سرعة التفاعل وثابت الامتزاز من خلال معادلة لانكمير هنشل وود بحسب النتائج الموضحة في الجدولين (٣-٣٢ و ٣-٣٣) والشكل (٣-٣٣).

الجدول (٣-٣٢) : سرع تكوين ٢-بيوتانول عند تراكيز مختلفة من كحول ٢-بيوتانول.

Rate of reaction $\times 10^4$ $\text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$	Butanone Conc. $\times 10^2$ mol.L^{-1}						Concentration mol.L^{-1}
	Irradiation Time/ (min)						
	٧٥	٦٠	٤٥	٣٠	١٥	٠.٠٠٠٠	
٢.٩٢٦٧	٠.١٤٩٣	٠.١١٦	٠.٠٨٩٠	٠.٠٦١٠	٠.٠٤١	٠.٠٠٠٠	١.٠٨١٨
٤.٩٣٥٠	٠.٢٣٨٠	٠.٢٠٣	٠.١٦٠٠	٠.١٠٦٠	٠.٠٥٧	٠.٠٠٠٠	٢.١٦٣٧
٥.٨٥٥٠	٠.٢٨٠٦	٠.٢٤٢	٠.١٨٨٠	٠.١٢٠٠	٠.٠٦٧	٠.٠٠٠٠	٣.٢٤٥٦
٦.٤٩٠٠	٠.٣١٠٩	٠.٢٧١	٠.٢٠٠٠	٠.١٣٠٠	٠.٠٧٥	٠.٠٠٠٠	٤.٣٢٧٥
٩.٨٣٥٠	٠.٤٦٢٧	٠.٤٠٠	٠.٢٧٠٥	٠.١٩٥٠	٠.٠٧٩	٠.٠٠٠٠	٥.٤٠٩٤

$$V_{\text{٢-butanol}} = ٥, ١٠, ١٥, ٢٠, ٢٥ / (\text{mL})$$



الشكل (٣-٣٢): سرعة تفاعل تكوين ٢-بيوتانول عند تراكيز مختلفة من كحول ٢-بيوتانول عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

الجدول (٣-٣٣): العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تراكيز كحول ٢-بيوتانول.

Order	V/ mL	C mol.L ⁻¹	1/C L.mol ⁻¹	K x 10 ⁴ mol ⁻¹ .L ⁻¹ .s ⁻¹	1/K mol.Ls
١	٥	١.٠٨١٨	٠.٩٢٤٤	٢.٩٢٦٧	٣٤١٦٨١٧٦
٢	١٠	٢.١٦٣٧	٠.٤٦٢٢	٤.٩٣٥٠	٢٠٢٦٣٤٢٥
٣	١٥	٣.٢٤٥٦	٠.٣٠٨١	٥.٨٥٥٠	١٧٠٧٩٤١٩
٤	٢٠	٤.٣٢٧٥	٠.٢٣١١	٦.٤٩٠٠	١٥٤٠٨٣٢٠
٥	٢٥	٥.٤٠٩٤	٠.١٨٤٩	٩.٨٣٥٠	١٠١٦٧٧٦٨

$$\text{Intercept} = 4 \times 10^6$$

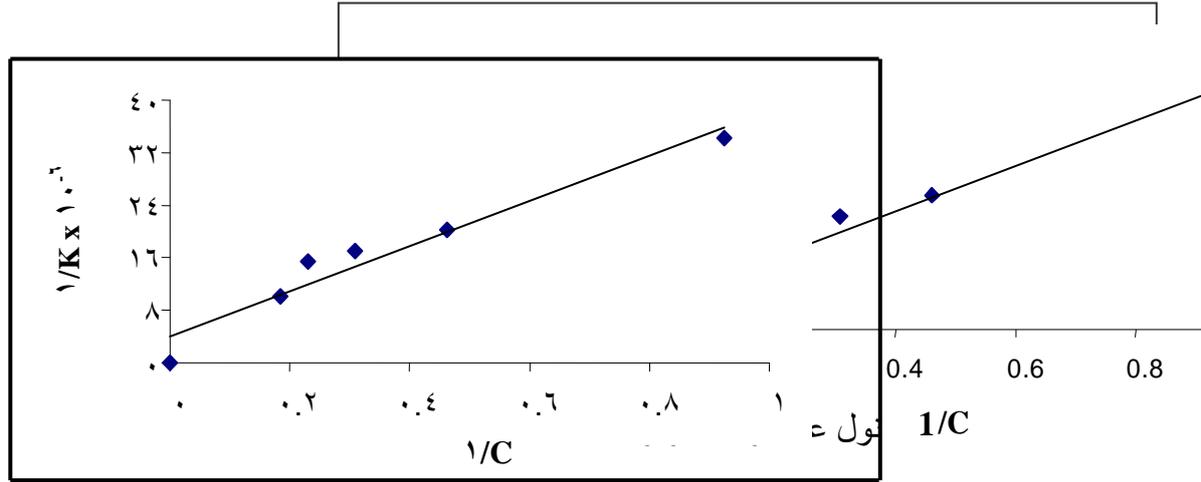
$$\text{Intercept} = 1/K$$

$$K = 0.25 \times 10^{-6}$$

$$\text{Slope} = 3.6407 \times 10^7$$

$$\text{Slope} = 1 \times K^{-1} \times K_{\text{ads}}^{-1}$$

$$K_{\text{ads}} = 0.1098 \text{ s}^{-1}$$



الشكل (٣-٣): العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تراكيز ٢-بيوتانول عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

إن حركية تفكك المركبات التي تمتاز على سطح العامل المساعد تتبع ميكانيكية لانكمير هينشل وود Langmuir hinshlwood ، إذ تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع الجزء المغطى للسطح بالمادة المتفاعلة الممتزة^(١٦٤) بحسب المعادلة الآتية:

$$R = k\theta = k \left(\frac{k_{ads} C}{1 + k_{ads} C} \right) \quad \dots(٣-١)$$

إذ إن:

k = ثابت سرعة التفاعل

k_{ads} = ثابت الامتزاز

C = تركيز المادة المتفاعلة وتمثل جزء السطح المغطى.

ويصبح المقدار $k_{ads} C$ صغير جداً ($k_{ads} C \ll 1$) في حالة المحاليل المخففة بحيث يمكن إهماله ولذلك يصبح التفاعل في هذه الحالة من الدرجة الأولى. في حين إن استعمال تراكيز عالية منه يؤدي إلى سرعة قصوى للتفاعل ويصبح التفاعل من المرتبة الصفرية^(١٦٢) عند قلب المعادلة (٣-١) يتم الحصول على المعادلة الآتية:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K} + \frac{1}{K.K_{ads} C_o} \quad \dots(3-2)$$

من ملاحظة الجدول (3-3) وعند رسم العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب التركيز الابتدائي لكحول ٢-بيوتانول يتم الحصول على خط مستقيم يمثل القاطع فيه ثابت سرعة التفاعل k الذي يساوي 0.25×10^{-1} أما ميله فيكون مساوياً الى $\frac{1}{k k_{ads}}$ وبتعويض ثابت سرعة التفاعل في معادلة الميل يتم الحصول على ثابت الامتزاز k_{ads} الذي يساوي 0.1098 .

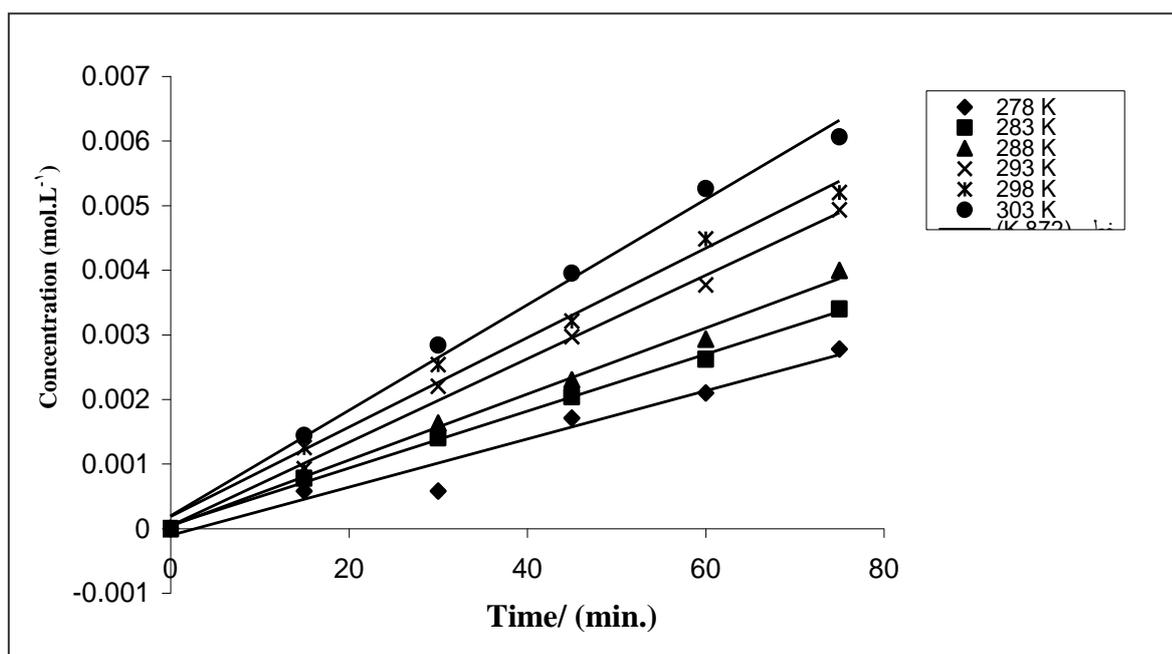
إن ثابت سرعة التفاعل لا يتأثر بالتركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة وإنما يعتمد أساساً على مرتبة التفاعل.

٣-١١-٢-٥ تأثير درجة الحرارة

اجريت سلسلة من التجارب تضمنت تشيع ٥٠ مل من كحول ٢-بيوتانول بوجود ١٢٠ ملغم من $CuO-CoO$ وامرار اوكسجين الهواء مع التحريك المستمر ضمن مدى حراري (٣٠٣-٢٧٨ كلفن)، وتم تقدير كمية البيوتانول الناتج مع تفاعل الأوكسدة الضوئية وحساب سرعة التفاعل كما يوضحه (الجدول ٣-٣٤ والشكل ٣-٢٤)

الجدول (٣-٣٤): سرعة تكوين ٢-بيوتانول عند درجات حرارة مختلفة.

Temp./K	Butanone Conc. $\times 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$						Rate of reaction $\times 10^4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	Irradiation Time/ (min)						
	٠.٠٠٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	
٢٧٨	٠.٠٠٠٠	٠.٠٥٨٠	٠.١٠٣٠	٠.١٨٠٠	٠.٢١٠٠	٠.٢٧٨٠	٥.٦١٥٠
٢٨٣	٠.٠٠٠٠	٠.٠٧٧٦	٠.١٤٠٠	٠.٢٠٤٠	٠.٢٦٩٩	٠.٣٤٠٠	٦.٧٩٨٣
٢٨٨	٠.٠٠٠٠	٠.٠٨٥٩	٠.١٦٣٠	٠.٢٣٠٠	٠.٢٩٠٠	٠.٣٩٩٤	٧.٨٧٨٣
٢٩٣	٠.٠٠٠٠	٠.٠٩٢٣	٠.٢٢٧٠	٠.٢٩٦٨	٠.٣٧٧١	٠.٤٩٣١	٩.٩٦٦٧
٢٩٨	٠.٠٠٠٠	٠.١٢٥٥	٠.٢٥٣٧	٠.٣٢١١	٠.٤٤٨١	٠.٥٢٠١	١٠.٦٦٨٣
٣٠٣	٠.٠٠٠٠	٠.١٤٤٠	٠.٢٩٥٠	٠.٣٨٥٠	٠.٥٣٦٠	٠.٦٠٦٠	١٢.٥٨١٧



الشكل (٣-٣٤): العلاقة بين تغير تراكيز ٢-بيوتانون وتغير درجات الحرارة عند أزمان تشيع مختلفة .

كما تم حساب طاقة التنشيط للتفاعل اعتماداً على رسم علاقة ارينيبوس الموضحة في الجدول (٣-٣٥) والشكل (٣-٣٥).

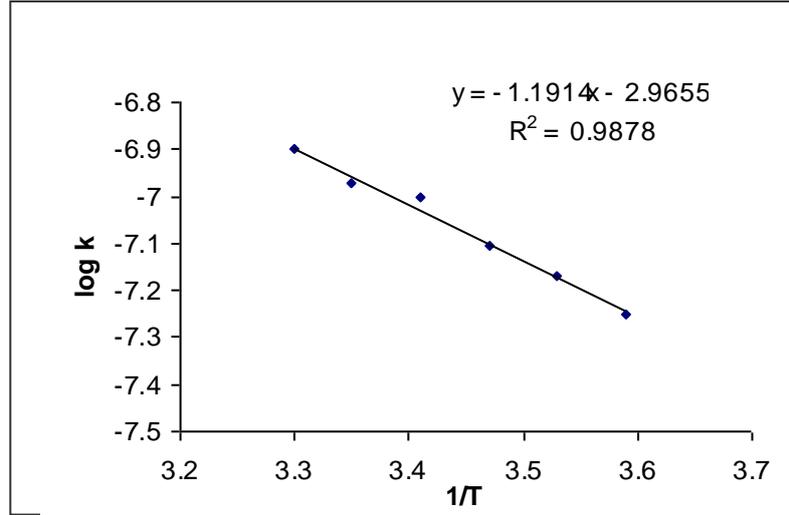
الجدول (٣-٣٥): تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل بوجود CuO-CoO لحساب طاقة التنشيط.

Log K	K x 10 ^٨	1/T K ^{-١} x 10 ^٣	T/ K
-٧.٢٥٠٧	٥.٦١٥٠	٠. ٣٥٩٧	٢٧٨
-٧.١٦٧٦	٦.٧٩٨٣	٠. ٣٥٣٤	٢٨٣
-٧.١٠٣٦	٧.٨٧٨٣	٠. ٣٤٧٢	٢٨٨
-٧.٠٠١٤	٩.٩٦٦٧	٠. ٣٤١٣	٢٩٣
-٦.٩٧١٩	١٠.٦٦٨٣	٠. ٣٣٥٦	٢٩٨
-٦.٩٠٠٣	١٢.٥٨١٧	٠. ٣٣٠٠	٣٠٣

$$\text{Slope} = -1176.2$$

$$\text{Slope} = -E_a / 19.1475$$

$$E_a = 22521.2895 \text{ J.mol}^{-1}$$



الشكل (٣-٥): يوضح علاقة سرعة التفاعل بوجود CuO-CoO مع مقلوب درجة الحرارة.

يتبين من النتائج المستحصلة من الجدول (٣-٣) والشكل (٣-٣) بان لزيادة درجة الحرارة تأثيراً واضحاً في زيادة سرعة التفاعل الضوئي ويعود ذلك الى الزيادة الحاصلة في عدد الالكترونات المحتثة الى حزمة التوصيل التي من خلالها يمتاز الاوكسجين بتأثير العامل المساعد على السطح في نزع الهيدروجين من الكحول. واعتماداً على نتائج تأثير درجات الحرارة المختلفة تم حساب طاقة تنشيط التفاعل كما هي في الجدول (٣-٣) والشكل (٣-٣) على أساس ان تفاعل الأوكسدة الضوئية لكحول ٢-بيوتانول يتبع حركية التفاعل من المرتبة الأولى^(١٦) بحسب المعادلة الآتية:

$$Rate = \frac{d[2 - bu \tan one]}{dt} = k[2 - bu \tan one] \quad \dots(٣-٣)$$

إذ إن:

k = ثابت سرعة التفاعل) ثا^{-١}، ويمكن حساب طاقة التنشيط بحسب معادلة أرينيوس:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \dots(٣-٤)$$

إذ إن:

E_a = طاقة التنشيط) جول. مول^{-١}

T = درجة الحرارة بالكلفن

R = ثابت الغاز العام (٨.٣١٤ جول. كلفن^{-١}. مول^{-١})

A = معامل ما قبل الأس

وعند تعويض قيمة k من معادلة (٣-٣) بما يساويه في المعادلة (٣-٤) وبعد التبسيط يتم الحصول على المعادلة الآتية:

$$\log Rate = \log A [2 - bu \tan one] - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad \dots(٣-٥)$$

وعند رسم العلاقة بين لوغارتم سرعة التفاعل $\log k$ المستخرجة في الجدول (٣-٣) مقابل درجة الحرارة $(1/T)$ ، تم الحصول على خط مستقيم ميله يساوي $-\frac{E_a}{2.303 R}$ كما هو

في الشكل (٣-٣) ومنه تم حساب طاقة تنشيط التفاعل وكانت مساوية إلى 22521.2895 جول .مول⁻¹.

تم حساب قيمة A من المقطع $(\log A)$ وكانت مساوية إلى $10^{-8} \times 10$ ومنه تم حساب قيمة التغير في الانتروبي (ΔS) حسب المعادلة الآتية:

$$A = kT/h e^{\Delta S/R} \dots\dots\dots(3-6)$$

وكانت مساوية إلى (-375.5402) جول . مول⁻¹. كذلك أمكن حساب قيمة المحتوى الحراري (ΔH) من المعادلة الآتية:

$$K = kT/h e^{-\Delta H/RT} \dots\dots\dots(3-7)$$

وكانت مساوية إلى (112755.3027) جول . مول⁻¹، ومن قيمة ΔS وقيمة ΔH تم حساب التغير في طاقة جيبس الحرة (ΔG) التي كانت مساوية إلى (224666.2823) جول . مول⁻¹ حسب المعادلة الآتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(3-8)$$

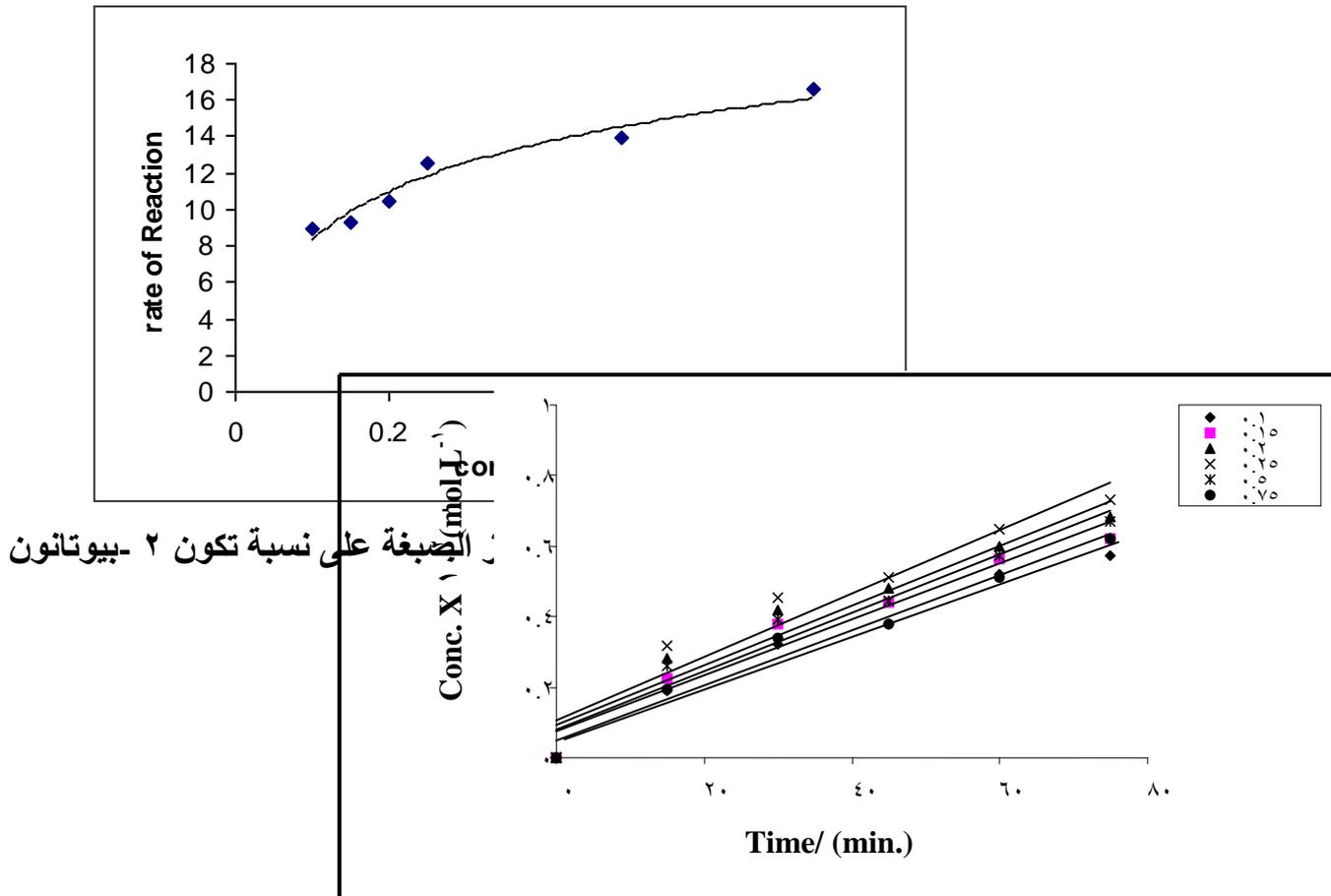
إن طاقة تنشيط التفاعل تعتمد على انتقال الإلكترونات والثقوب داخل دقائق شبه الموصل وليست لها علاقة بكميائية الكحول^(١٦٦, ١٦٢).

٣-١١-٢-٦ تأثير تركيز صبغة السفرانين (O) في سرعة التفاعل الضوئي

تم إجراء سلسلة من التجارب تضمنت استعمال تراكيز مختلفة من صبغة (O) السفرانين في ٥٠ مل من الكحول وامرار اوكسجين الهواء عند درجة ٢٩٨ كلفن لمدة ٧٥ دقيقة. ودلت النتائج المستحصلة بان التركيز الأمثل للصبغة الذي يعطي أعلى تركيز لمنتوج الأوكسدة الضوئية هو (٠.٢٥ x ١٠^{-١}) مول ل^{-١} لتر الذي يوضحه (الجدول ٣-٣٦ والشكل ٣-٣٦).

الجدول (٣-٣٦): سرع تكوين ٢ -بيوتانون عند تراكيز مختلفة من صبغة السفرانين (O) عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

Dye Conce. x ١٠ ^٥ mol.L ^{-١}	Butanone Conc. x ١٠ ^٢ mol.L ^{-١}						Rate of reaction x ١٠ ^٤ mol.L ^{-١} s ^{-١}
	Irradiation Time / (min)						
	٥	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	
٠.١٠٠٠	٠.٠٠٠٠	٠.١٨٨٠	٠.٣٢١١	٠.٣٨٠٨	٠.٥٢٠٠	٠.٥٧٢٢	١١.٥٠٠٠
٠.١٥٠٠	٠.٠٠٠٠	٠.٢٢٤٠	٠.٣٨٠٩	٠.٤٣٩٧	٠.٥٦٤٠	٠.٦٢٠١	١٢.٣٠٠٠
٠.٢٠٠٠	٠.٠٠٠٠	٠.٢٧٩٨	٠.٤١٩٦	٠.٤٧٨٠	٠.٦٠٠٦	٠.٦٨٣٣	١٣.٠٠٠٠
٠.٢٥٠٠	٠.٠٠٠٠	٠.٣١٥٧	٠.٤٥٤٦	٠.٥١٢٣	٠.٦٤٩٤	٠.٧٣٢٠	١٣.٩٠٠٠
٠.٥٠٠٠	٠.٠٠٠٠	٠.٢٥٨٥	٠.٣٩٠٣	٠.٤٤٣٨	٠.٥٧٤٠	٠.٦٧٠٦	١٢.٠٠٠٠
٠.٧٥	٠.٠٠٠٠	٠.١٩٤٤	٠.٣٣٨٠	٠.٣٨٠٦	٠.٥١٢٢	٠.٦٢٣١	١٢.١٠٠٠



الشكل (٣-٧٣): سرعة تفاعل تكوين كحول ٢-بيوتانول عند تراكيز مختلفة من صبغة (سفرانين O) .

ومن خلال نتائج التجارب المستحصلة وجد أن هناك تبايناً في كمية البيوتانول الناتج مع تغير تركيز صبغة السفرانين(O) وزمن التفاعل وإن سرعة التفاعل تنخفض عند استعمال تراكيز عالية من الصبغة وهذا يعود الى ان التراكيز العالية تسبب حجب الضوء عن باقي أجزاء الخلية الأخرى، إذ تسلك جزيئات الصبغة المواجهة لمصدر الضوء كمرشحات ضمنية وهذا يؤثر في كفاءة التحفيز الضوئي. كانت أعلى سرعة تفاعل عند التركيز 0.25×10^{-1} مول . لتر⁻¹ ، وهذا يمثل التركيز الأمثل Optimum Concentration الذي يعطي أعلى سرعة تفاعل وعنده يتم الاستغلال الأمثل للفوتونات الضوئية المؤثرة من قبل الصبغة والعامل المساعد.

وفي حالة استعمال التراكيز الأكثر تخفيفاً من الصبغة يؤدي إلى مرور قسم كبير من الضوء المسلط عبر الخلية أو انه لا يحدث استغلال كامل للضوء المؤثر في الصبغة ويعود ذلك إلى نقص في تركيز الصبغة مما يؤثر سلبياً في سرعة التفاعل الضوئي.

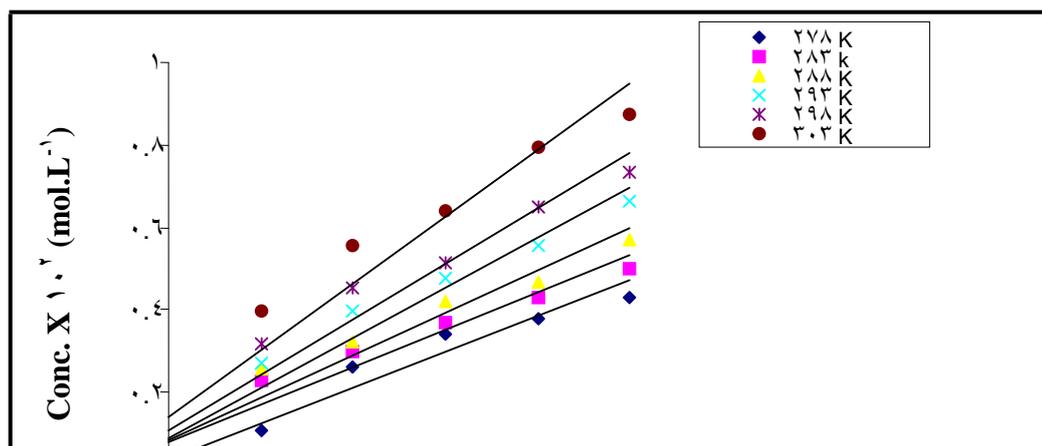
٣-١١-٢-٧ تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل الضوئي باستعمال

CuO - CoO المحسس.

إن الزيادة في سرعة التفاعل هي نتيجة إسهام الصبغة في التفاعل الضوئي عن طريق زيادة الاستقطابية لدقائق CuO- CoO ، أما التفاعل الرئيس فيحدث نتيجة لانتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل.^(١٦٧)

الجدول (٣-٧٣): سرعة تكوين ٢-بيوتانول عند درجات حرارة مختلفة باستعمال CuO-CoO المحسس بوجود صبغة سفرانين (O).

Temp./K	Butanone Conc. $\times 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$						Rate of reaction $\times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$
	Irradiation Time/ (min)						
	٠.٠٠٠٠	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	
٢٧٨	٠.٠٠٠٠	٠.١٠٨٠	٠.٢٦٣٠	٠.٣٤٠٠	٠.٣٨٠٠	٠.٤٣٠٠	٨.٩٠٠٠
٢٨٣	٠.٠٠٠٠	٠.٢٢٧٦	٠.٣٠٠٠	٠.٣٧٠٤	٠.٤٢٩٩	٠.٥٠١٠	٩.٣٠٠٠
٢٨٨	٠.٠٠٠٠	٠.٢٥٥٩	٠.٣٢١٣	٠.٤٢٠٣	٠.٤٦٩٠	٠.٥٧٠٩	١٠.٥٠٠٠
٢٩٣	٠.٠٠٠٠	٠.٢٧٢٣	٠.٣٩٦١	٠.٤٧٨٩	٠.٥٥٧٣	٠.٦٦٣٤	١٢.٥٠٠٠
٢٩٨	٠.٠٠٠٠	٠.٣١٥٧	٠.٤٥٤٦	٠.٥١٢٣	٠.٦٤٩٤	٠.٧٣٢٠	١٣.٩٠٠٠
٣٠٣	٠.٠٠٠٠	٠.٣٩٦١	٠.٥٥٨٣	٠.٦٣٨٥	٠.٧٩٤٦	٠.٨٧٥٨	١٦.٦٠٠٠



الشكل (٣-٨): العلاقة بين تركيز البيوتانون الناتج مع درجة الحرارة بوجود CuO-CoO المحسس.
Time/ (min.)

من خلال الجدول (٣-٣٨) تم رسم العلاقة بين لوغاريتم سرعة التفاعل مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة لحساب طاقة التنشيط الذي يمثلها الشكل (٣-٣٩).

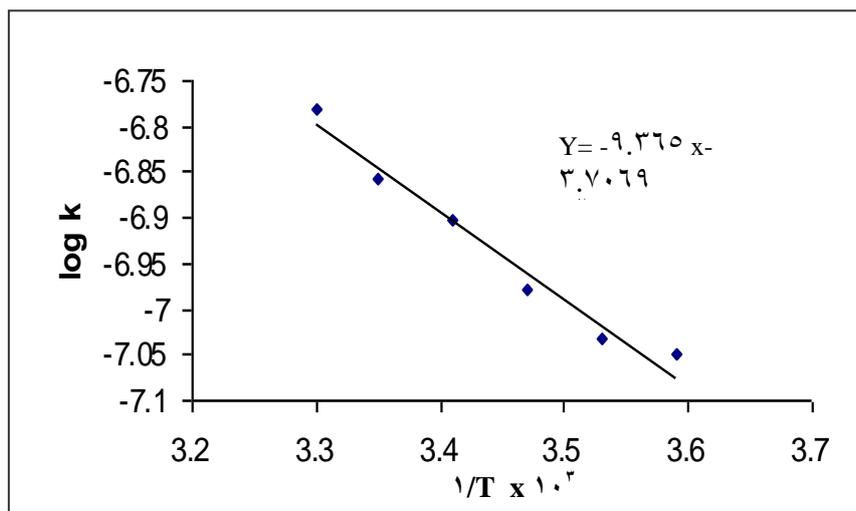
الجدول: (٣-٣٨) تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل الضوئي بوجود CuO-CoO المحسس بوجود صبغة السفرانين (O).

Log K	$K \times 10^4$	$T/K^{-1} \times 10^3$	K/T
٧.٠٥٠٦-	٨.٩٠٠٠	٠.٣٥٩٧٠	٢٧٨
٧.٠٣١٥-	٩.٣٠٠٠	٠.٣٥٣٤٠	٢٨٣
٦.٩٧٨٨-	١٠.٥٠٠٠	٠.٣٤٧٢٠	٢٨٨
٦.٩٠٣١-	١٢.٥٠٠٠	٠.٣٤١٣٠	٢٩٣
٦.٨٥٧٠-	١٣.٩٠٠٠	٠.٣٣٥٦٠	٢٩٨
٦.٧٧٩٩-	١٦.٦٠٠٠	٠.٣٣٠٠٠	٣٠٣

$$\text{Slope} = -936.5$$

$$\text{Slope} = -E_a/19.1475$$

$$E_a = 17931.6337 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



الشكل (٣-٣٩) العلاقة بين لوغاريتم سرعة التفاعل ومقلوب درجة الحرارة

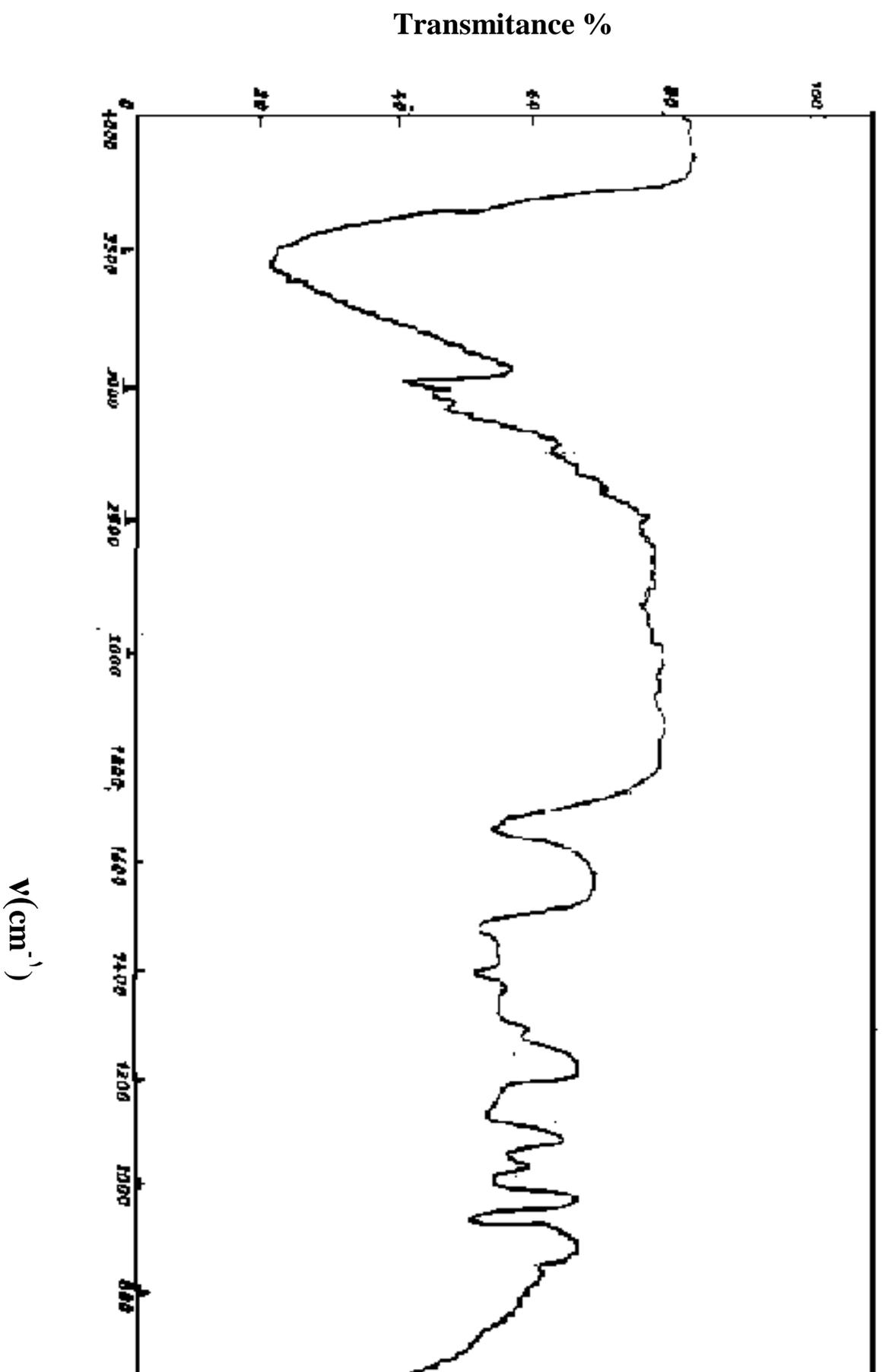
المطلقة باستخدام $\text{CoO} - \text{CuO}$ المحسّن بوجود صبغة السفرانين (٠.٨٩). من المقطع $(\log A)$ تم حساب قيمة (A) التي كانت مماثوية إلى 2.089×10^9 . واعتماداً على المعادلات (٣-٦، ٣-٧، ٣-٨) تم حساب قيم (ΔS) ، (ΔH) ، (ΔG) وكانت قيمها على التوالي $(-372.7857, -112.099.7071, 223189.8457)$ جول.مول^{-١}.

١٢-٣ طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج الأكسدة الضوئية

تم اخذ طيف الأشعة تحت الحمراء لمزيج التفاعل بعد تشعيع ٥٠ مل من كحول ٢- بيوتانول وامرار اوكسجين الهواء بوجود ١٢٠ ملغم من $\text{CuO} - \text{CoO}$ لمدة ٧٥ دقيقة. ومن ملاحظة الشكل (٣-٤٠) لوحظ وجود حزمة امتصاص مميزة عند الموقع ١٦٥٠ سم^{-١} مما يدل على وجود مجموعة الكربونيل في مركب كيتوني، إذ ان هذه الحزمة لا تظهر ضمن مركبات الالديهيدات ووجود حزمة كبيرة وواسعة عند الموقع ٣٤٥٠ سم^{-١} ايضاً تدل على وجود مجموعة الهيدروكسيل في المركب.^(١٦٨)

إن وجود مجموعة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) عائدة الى المركب ٢- بيوتانول كما هو موضح في طيف IR للمركب كما هو في الشكل (٣-٤٠)، ووجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) عائدة الى المركب ٢- بيوتانول كما هو موضح في طيف IR للمركب في الشكل (٣-٤٠).

يدل هذا على حدوث تحول لمجموعة (OH) الى مجموعة ($\text{C}=\text{O}$) أي حدوث أكسدة ضوئية للكحول ٢- بيوتانول الى ٢- بيوتانول.



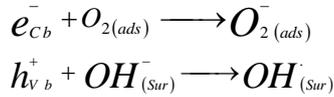
الشكل (٤٠-٣): طيف الأشعة تحت الحمراء لنتائج الأكسدة الضوئية

١٣-٣ ميكانيكية تفاعل الأكسدة الضوئي

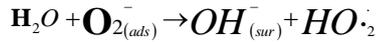
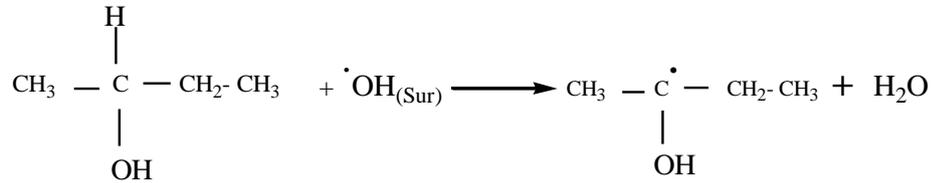
تتضمن الخطوة الأولى في تفاعل التحفيز الضوئي باستعمال العوامل المساعدة توليد الثقوب الموجبة (h^+) والإلكترونات السالبة (e^-) ثم فصلهما بحسب المعادلة الآتية:



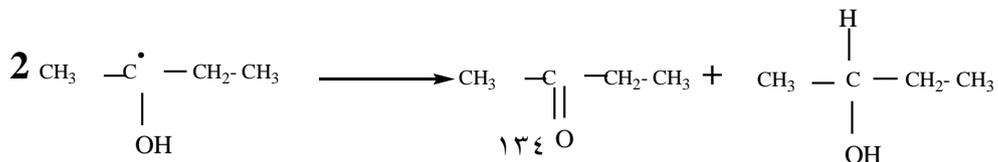
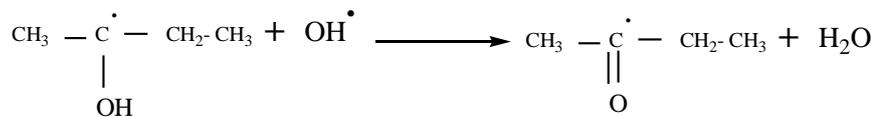
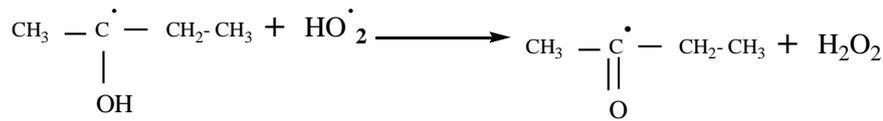
يتم مسك الإلكترونات الضوئية e_{Cb}^- بواسطة غاز الأوكسجين الموجد على السطح، أما الثقوب الموجبة h_{Vb}^+ فيتم مسكها بواسطة مجاميع هيدروكسيل السطح $OH_{(Sur)}^-$ ^(١٦٩) بحسب المعادلات الآتية:



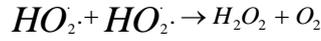
هذه الجذور تشترك في خطوات لاحقة تتضمن نزع البروتونات من جزيئات الكحول كما يقترح ذلك الباحث حسين وجماعته بحسب ما يأتي ^(١٧٠):



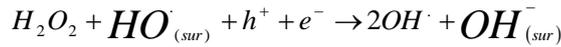
ويقترح الباحثان Jayanty, Bickley ^(١٧١) تولد الكربونيل كما يأتي:



البيروكسيد المتكون في أعلاه قد يتولد من تفاعل جذور $HO_2\cdot$ بعضها مع بعض، كما يرى ذلك الباحث Cundall وجماعته^(١٧٢):



والإلكترون يفضل الانتقال إلى H_2O_2 لكونه عاملاً مؤكسداً قوياً جداً.



هذه الجذور تستهلك مرة أخرى على سطح العامل المساعد وبهذه الحالة يبقى السطح كما هو في بداية التفاعل.

٣-١٤ الاستنتاجات

- ١- من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث يمكن أن نستنتج ما يأتي:
 إن أفضل درجة حرارة وزمن للتحميص لتحضير العوامل المساعدة هي ٦٧٣ كلفن و (٤.٥) ساعة على التوالي. حيث تعطي مساحة سطحية جيدة ومسامية عالية وحجم مسامات كبيراً وتبلوراً تاماً، علماً أنه في درجات الحرارة العالية يحصل تناقص في المساحة السطحية وحدث حالة الانكماش (التلبد).
- ٢- عند رفع درجة الحرارة من (٤٧٣-٦٧٣) كلفن تقل كل من الكثافة الحجمية، والكثافة الظاهرية، والكثافة الحقيقية ولكنها تزداد عند درجة حرارة تحميص أعلى من ٦٧٣ كلفن.
- ٣- إن أفضل نسب للأكاسيد في العامل المساعد المحضر CuO-CoO هي على التوالي (٨٠:٢٠) لأنها تعطي مسامية عالية وحجم مسامات كبيراً ومساحة سطحية كبيرة.
- ٤- تؤدي زيادة زمن التحميص من (١.٥-٤.٥) ساعة إلى زيادة كل من المساحة السطحية، والمسامية الظاهرية، والمسامية الحقيقية، والحجم المسامي للعوامل المساعدة المحضرة.
- ٥- تقل كل من الكثافة الحجمية، والكثافة الظاهرية، والكثافة الحقيقية، والمسامية المغلقة عند زيادة زمن التحميص من (١.٥-٤.٥) ساعة ولكنها تزداد عند زمن التحميص (٥.٥) ساعة.
- ٦- ثبوت نسبة فقدان بالوزن للعوامل المساعدة المحضرة عند درجة حرارة التحميص (٦٧٣) كلفن وزمن تحميص (٤.٥) ساعة.

- ٧- إن وجود كل من الضوء والعامل المساعد CuO-CoO يؤثران بشكل أساسي في تفاعل الأكسدة الضوئية لكحول ٢-بيوتانول.
- ٨- إن افضل وزن للعامل المساعد اللازم للأكسدة الضوئية للكحول هو ١٢٠ ملغم بوجود الأوكسجين.
- ٩- تزداد عملية الأكسدة الضوئية للكحول عند استعمال صبغة السفرانين (O) مع العامل المساعد بوصفها متحسناً ضوئياً.
- ١٠- طاقة التنشيط للتفاعل بوجود العامل المساعد المجرد أعلى من طاقة التنشيط للتفاعل بوجود العامل المساعد المحسس.

٣-١٥ الأعمال المستقبلية

- ١- دراسة تأثير نوعية وكمية المادة الرابطة في خصائص العامل المساعد.
- ٢- دراسة تأثير ضغط الكبس في خصائص العامل المساعد.
- ٣- دراسة تأثير استجابة العامل المساعد إلى أنواع أخرى من المتحسسات الضوئية مثل صبغة الراييوفلافين والكلوروفيل ومثيل البرتقالي.
- ٤- دراسة تأثير ضوء الشمس في التفاعل الضوئي بوجود العامل المساعد.
- ٥- دراسة إمكانية استخدام العامل المساعد في تفاعلات كيميائية أخرى، مثل تفاعل أكسدة أول اوكسيد الكربون.
- ٦- دراسة تأثير شدة الضوء في سرعة التفاعل الضوئي بوجود العامل المساعد.

الأشكال

رقم الصفحة	الأشكال	التسلسل
٨	مخطط توضيحي لمرحل تحضير العامل المساعد بحسب طريقة الترسيب	الشكل (١-١)
٩	يوضح خطوات عملية التحميل	الشكل (٢-١)
١١	منحني الامتزاز الفيزيائي	الشكل (٣-١)
١٣	مخطط توضيحي بأنواع المسامات	الشكل (٤-١)
١٩	مخطط توضيحي للمراحل المختلفة في تكوين ونمو الدقائق على السطح	الشكل (٥-١)
٢٢	خطوات التفاعلات المحفزه	الشكل (٦-١)
٢٧	عملية الأكسدة والاختزال على سطح دقيقة شبه الموصل	الشكل (٧-١)
٢٨	توليد الشحنات المحمولة في أشباه الموصلات نوع (n-type)	الشكل (٨-١)
٣٠	العمليات الحاصلة على شبه الموصل بعد الإثارة الضوئية	الشكل (٩-١)
٣١	آلية نقل الشحنة بين المتحسس ودقيقة شبه الموصل	الشكل (١٠-١)
٣٢	التحلل الضوئي للماء وتوليد الهيدروجين والأوكسجين في آن واحد	الشكل (١١-١)
٥٣	صورة لقالب الكبس المستعمل في تشكيل العوامل المساعدة	الشكل (١-٢)
٥٤	مكونات قالب الكبس	الشكل (٢-٢)
٥٧	صورة للجهاز المستخدم لقياس المساحة السطحية للعوامل المساعدة	الشكل (٣-٢)

د

٥٨	مكونات الجهاز المستخدم لقياس المساحة السطحية	الشكل (٤-٢)
٦٠	جهاز قياس الكثافة الظاهرية	الشكل (٥-٢)
٦٠	مكونات جهاز قياس الكثافة الظاهرية	الشكل (٦-٢)
٦٣	يوضح صورة لجهاز قياس المسامية	الشكل (٧-٢)
٦٣	مكونات جهاز المسامية	الشكل (٨-٢)

٦٤	مكونات الخلية الضوئية	الشكل (٩-٢)
٦٧	منحني معايرة FeSO _٤	الشكل (١٠-٢)
٦٩	منحني معايرة ٢-بيوتانون عند ٤٨٠ نم	الشكل (١١-٢)
٧٣	العلاقة بين تغير قيم النسبة المئوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة.	الشكل (١-٣)
٧٤	أطياف الأشعة فوق البنفسجية للعوامل المساعدة (Cat(٥), Cat(٤), Cat(٣), Cat(٢), Cat(١)) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٢-٣)
٧٥	أطياف الأشعة فوق البنفسجية للعوامل المساعد CuO, CoO عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٣-٣)
٧٦	العلاقة بين تغير قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٤-٣)
٧٨	العلاقة بين تغير قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٥-٣)
٧٩	العلاقة بين تغير قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٦-٣)
٧٩	العلاقة بين تغير قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٧-٣)
٨٠	العلاقة بين تغير قيم الحجوم المسامية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٨-٣)
٨١	العلاقة بين تغير قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير درجات حرارة التخميص عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٩-٣)
٨٢	العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تخميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٠-٣)
٨٢	العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تخميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١١-٣)
٨٧	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد CuO عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٢-٣)
٨٩	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد CoO عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٣-٣)
٩١	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(١) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (٤١-٣)

٩٣	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٢) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٥-٣)
٩٥	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٣) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٦-٣)
٩٧	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٤) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٧-٣)
٩٩	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٥) عند درجات حرارة التخميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الشكل (١٨-٣)
١٠٢	العلاقة بين تغير قيم الأوزان المفقودة للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٩١-٣)
١٠٣	العلاقة بين تغير قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٢٠-٣)
١٠٤	العلاقة بين تغير قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٢١-٣)
١٠٥	العلاقة بين تغير قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٢٢-٣)
١٠٦	العلاقة بين تغير قيم الحجوم المسامية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٢٣-٣)
١٠٧	العلاقة بين تغير قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٤٢-٣)
١٠٨	العلاقة بين تغير قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٥٢-٣)
١٠٩	العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٢٦-٣)
١٠٩	العلاقة بين تغير قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة وتغير أزمان التخميص عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الشكل (٢٧-٣)
١١٤	مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد Cat(٣) عند أزمان التخميص (١.٥-٥.٥) ساعة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	شكل (٢٨-٣)
١١٦	تغير تركيز المادة الناتجة ٢-Butanone بوجود أوزان مختلفة للعامل المساعد	الشكل (٢٩-٣)
١١٧	سرعة تفاعل نزع الهيدروجين الضوئي من كحول ٢-بيوتانول بوجود تراكيز مختلفة من (CuO-CoO)	الشكل (٣٠-٣)
١١٩	العلاقة بين تغير تراكيز ٢-بيوتانول وتغير الظروف الجوية	الشكل (٣١-٣)

١٢١	سرعة تفاعل تكوين ٢-بيوتانون عند تراكيز مختلفة من كحول ٢-بيوتانول عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن	الشكل (٣-٣٢)
١٢٢	العلاقة بين مقلوب سرعة التفاعل ومقلوب تراكيز ٢-بيوتانول عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن	الشكل (٣-٣٣)
١٢٤	العلاقة بين تغير تراكيز ٢-بيوتانون وتغير درجات الحرارة عند أزمان تشعيع مختلفة	الشكل (٣-٣٤)
١٢٥	يوضح علاقة سرعة التفاعل بوجود CuO-CoO مع مقلوب درجة الحرارة	الشكل (٣-٥٣)
١٢٨	علاقة تأثير تركيز الصبغة على نسبة تكون ٢-بيوتانون	الشكل (٣-٣٦)
١٢٩	سرعة تفاعل تكوين كحول ٢-بيوتانول عند تراكيز مختلفة من صبغة (سفرانين O)	الشكل (٣-٧٣)
١٣٠	العلاقة بين تركيز البيوتانون الناتج مع درجة الحرارة بوجود CuO-CoO المحسس	الشكل (٣-٨٣)
١٣١	تأثير سرعة التفاعل باستعمال CuO-CoO المحسس بوجود صبغة السفرانين (O)	الشكل (٣-٣٩)
١٣٣	طيف الأشعة تحت الحمراء لنواتج الأكسدة الضوئية	الشكل (٣-٤٠)

الجداول

رقم الصفحة	الجداول	التسلسل
١٤	تصنيف المسامات بحسب الحجم والشكل	الجدول (١-١)
٤٩	المواد الكيميائية المجهزة من شركة Merk	الجدول (١-٢)
٤٩	المواد الكيميائية المجهزة من شركة Fluka	الجدول (٢-٢)
٤٩	المواد الكيميائية المجهزة من شركة Riedel-deHaën	الجدول (٣-٢)
٥٠	المواد الكيميائية المجهزة من شركة BDH	الجدول (٤-٢)
٥١	المواد الكيميائية المجهزة من شركة G.C.C	الجدول (٥-٢)
٥٦	العوامل المساعدة المحضرة والنسب المئوية للاكاسيد المكونة لها	الجدول (٦-٢)
٦٦	منحني المعايرة لـ $FeSO_4$ لحساب معامل الممتصية المولاري	الجدول (٧-٢)
٦٨	منحني معايرة ٢-بيوتانون	الجدول (٨-٢)
٧١	الامتصاص الذري للعوامل المساعدة مع نسب العناصر والاكاسيد.	الجدول (١-٣)
٧٢	قيم النسب المئوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة.	الجدول (٢-٣)
٧٦	قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٣-٣)
٧٨	قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٤-٣)
٧٨	قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٥-٣)

هـ

٧٩	قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٦-٣)
٨٠	قيم الحجم المسامية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٧-٣)
٨٠	قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٨-٣)
٨١	قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة ترميم مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٩-٣)

٨٢	قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة عند درجات حرارة تحميص مختلفة وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١٠-٣)
٨٦	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد CuO المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١١-٣)
٨٨	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد CoO المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١٢-٣)
٩٠	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(١) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٣١-٣)
٩٢	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(٢) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١٤-٣)
٩٤	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(٣) المحضر في درجات حرارة التحميص ٣.٥ ساعة (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (٥١-٣)
٩٦	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(٤) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١٦-٣)
٩٨	قيم زوايا الحيود (2θ) وفسحة d- والشدة النسبية للعامل المساعد Cat(٥) المحضر في درجات حرارة التحميص (٤٧٣ - ٧٧٣) كلفن عند زمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١٧-٣)
١٠٠	ملخص متغيرات x-ray على العوامل المساعدة (Cat(٥), Cat(٤), Cat(٣), Cat(٢), Cat(١), CoO, CuO) عند درجة حرارة تحميص ٦٧٣ كلفن وبزمن ٣.٥ ساعة	الجدول (١٨-٣)
١٠١	قيم النسب المئوية للوزن المفقود للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (١٩-٣)
١٠٣	قيم المساحة السطحية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٢٠-٣)
١٠٤	قيم المسامية الظاهرية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٢١-٣)
١٠٥	قيم المسامية الحقيقية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٢٢-٣)
١٠٥	قيم الحجم المسامية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٢٣-٣)
١٠٦	قيم المسامية المغلقة للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٢٤-٣)
١٠٧	قيم الكثافة الظاهرية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٥٢-٣)
١٠٨	قيم الكثافة الحقيقية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة	الجدول (٦٢-٣)

	وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	
١٠٩	قيم الكثافة الحجمية للعوامل المساعدة عند أزمان تحميص مختلفة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٧٢-٣)
١١٣	قيم زوايا الحيود (2θ) وقيمة d والشدة النسبية للعامل المساعد (٣) Cat المحمص عند أزمان تحميص -٥.٥) (١.٥ ساعة وبدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن	الجدول (٢٨-٣)
١١٦	سرع تكوين ٢-بيوتانون عند أوزان مختلفة من CuO-CoO	الجدول (٢٩-٣)
١١٧	سرعة تفاعل نزع الهيدروجين الضوئي من كحول ٢-بيوتانول بوجود تراكيز مختلفة من (CuO-CoO)	الجدول (٣٠-٣)
١١٩	سرع تكوين ٢-بيوتانون عند ظروف جوية مختلفة	الجدول (٣١-٣)
١٢١	سرع تكوين ٢-بيوتانون عند تراكيز مختلفة من كحول ٢-بيوتانول	الجدول (٣٢-٣)
١٢٢	العلاقة بين مقلوب سرع التفاعل ومقلوب تراكيز كحول ٢-بيوتانول	الجدول (٣٣-٣)
١٢٤	سرع تكوين ٢-بيوتانون عند درجات حرارة مختلفة	الجدول (٣٤-٣)
١٢٥	تأثير درجة الحرارة في سرع التفاعل بوجود CuO-CoO لحساب طاقة التنشيط	الجدول (٣٥-٣)
١٢٨	سرع تكوين ٢-بيوتانون عند تراكيز مختلفة من صبغة السفرانين O عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن	الجدول (٣٦-٣)
١٣٠	سرع تكوين ٢-بيوتانون عند درجات حرارة مختلفة باستعمال CuO-CoO المحسس بوجود صبغة سفرانين (O)	الجدول (٧٣-٣)
١٣١	تأثير درجة الحرارة في سرع التفاعل الضوئي بوجود CuO-CoO المحسس بوجود صبغة السفرانين (O)	الجدول (٣٨-٣)

References

- ١- D.K.Chakrabarty, **Adsorption and Catalysis by Solid**, Wiley Eastern Limited, India, ١٩٩١, pp ١.
- ٢- C. N. Satterfield, **Heterogeneous Catalysis in Practice**, Mc Graw-Hill Book Company, New York, ١٩٨٠, pp ١.
- ٣- E. K. Rideal, **Concepts in Catalysis**, Academic Press, Inc. (London) Ltd, London, ١٩٦٨, pp ٤.
- ٤- F. Daniels, **Physical Chemistry**, John Wiley and Sons, Inc., New York, ١٩٨٥, pp ١٢.
- ٥- J. T. Richardson, **Principles of Catalyst Development**, Plenum Press, New York, ١٩٨٩, pp ١.
- ٦- M. Bowker, **The Basic and Heterogeneous Catalysis**, Oxford University Press Inc., New York, ١٩٩٨, ٣, ٣.
- ٧- Y.A. Gerasimov, **Physical Chemistry**, English Translation, Inter Science Publishers Inc., ١٩٧٤, pp ٢.
- ٨- W. B. Inner, **Catalysis Carrier, Promoter, Acceleration, Poisons and Inhibitors, Catalysis**, ١st edition, Reinhold, New York, ١٩٥٤, pp ٢٤٥.
- ٩- G. C. Bond, **Catalysis by Metals**, Academic Press, New York, ١٩٦٢, pp ٥٤.
- ١٠- جلال محمد صالح، **كيمياء السطح والعوامل المساعدة**، الطبعة الاولى، جامعة بغداد، ١٩٨٠، ص ٢٦٧.
- ١١- C.N. Satterfield, **Chemical Engineering Series**, ١٩٨٠, pp ٩٤.

١٢-J. F. Lepage, J. F. J. Cosyns, P. Country, E. Freund, J. P. Franck, Y. Yacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martion, J. Miquel, R. Montranal, a. Sugier and H. Vanlandghem, **Applied Heterogeneous Catalysis**, Editions Technip, Paris, ١٩٨٧, pp٢.

١٣-G. P. Roger, **J. Cat. Rev.**, ١٩٨٠, ٢٢, ٣٣٠.

١٤-M. Baker, R. Jerry and L. L. Murell, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٩٠, ١١, ٦٤.

١٥-I. R. Shannon, C. Kimbal and D. A. Dowden, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٧٨, ٢, ٢٨.

١٦-G. W. Higginson, **J. Chem. Eng**, ١٩٧٤, ٣٠, ٩٤.

١٧-D. S. McIver, H. H. Tobin and R. T. Barth, **J. Cat.**, ١٩٦٣, ٢, ٤٨٥.

١٨-H. S. Fogler, **The Elements of Chemical Kinetics and Reactor Calculations**, Prentice- Hall Inc., New Jersey, ١٩٧٤, pp١٨٩.

١٩-فلاح حسن حسين، علي عبد الحسين وسائد اكرم شاكر، **كيمياء السطح والدينامية الحرارية للسوائل والمحاليل**، بغداد، ١٩٩٣، ص١٣٩.

٢٠-S. Kenneth, **Refractories and their Uses**, ١st Ed., Ernestbeem, Ltd, London, ١٩٧٢, pp٢٧٣.

٢١-A. B. Searle and r. W. grimshow, **The chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials**, ٣rd edition, inter Science publishers Inc., New York, ١٩٥٩, pp٣٩٨.

٢٢-S. Grim, **The Chemistry and Physics of clays and Allied Ceramic Material**, ٤th Ed., Ernestbeem, Ltd, London, ١٩٧١, pp١٨٨.

٢٣-W. kingery, **Introduction to Ceramics**, John Wiley and sons, Inc., New York, ١٩٧٦, pp٧٧.

٢٤-B. K. Meyer, **J. Phys.**, ١٩٩٥, ٧٢(٣), ١٠٨.

٢٥-A. A. Dyaltov and V. E. Ostrovskii, **J. Kinetic, Cat.**, Part ٢, No.١, ١٩٨٤, ٢٥, ١٢٩.

٢٦-W. Judd and Shakoor, **Density and Physical Properties of Rocks, and Minerals**, Mc Graw-Hill Book Company, New york, ١٩٨١, pp٢٦٥.

٢٧-S. Lowell and J. Shields, **Powder Surface Area and Porosity**, ٢nd Ed., Chapman and Hall Ltd., New York, ١٩٨٤, pp٨٦.

٢٨-R. Rud, A. Yatina and V. Bulakh, **J. Refractories**, ١٩٨١, ٢٢(١), ٢٢٢.

٢٩-S. Maschio, O. Sbaizero and S. Mariani, **J. Inter. Ceram**, ١٩٩٥, ٤٤(٢), ٧٦.

٣٠-T. Allen, **Particle Size Measurement**, ٣rd Ed., Chapman and Hall Ltd., New York, ١٩٨١, pp١٤٠.

٣١-J. M. Smith, **Chemical Engineering Kinetics**, ٣rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, ١٩٨١, pp٣٥٢.

٣٢-C. N. Satterfield and T. K. Sherwood, **The Role of Diffusion in Catalysis**, Adisson- wesley Series, ١٩٦٣, pp ٤٥.

٣٣-D. James, A. Dale, F. Rudd, L. M. Afaricio and J. E. Rekoske, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٩٣, ٩٧, ٤٢.

٣٤-E. W. Thiele, **J. Ind. Eng. Chem.**, ١٩٣٩, ٣١, ٩١٦.

٣٥-G. Damkohler, **J. Chem. Eng.**, ١٩٣٧, ٣, ٤٣٠.

٣٦-علي عبد الحسين سعيد وصفاء صالح العمر، **الكيمياء الفيزيائية**، الطبعة الاولى، جامعة الموصل، ١٩٨٦، ص ٣٩٠.

٣٧-A. Fujishima and K. Honda, **J. Nature**, ١٩٧٢, ٣٧, ٣٢٨.

٣٨-R. V. Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muñoz and j. Marugan, **J. Photobiol. A: Chem.**, ٢٠٠٢, ١٤٨, ٣١٥.

٣٩-K. Sayama, K. Mukasa, R. Yuab, Y. Abe and h. Arakawa, **J. Photo. Chem. Photobiol. A: Chem.**, ٢٠٠٢, ١٤٨, ٧١.

٤٠-M. Ehrhardt and G. Peterick, **J. Mar. Chem.**, ١٩٨٥, ١٦, ٢٢٧.

٤١-F. J. Al- Imarah, F. H. Hussein, **J. Arab. Ind.**, ٢٠٠١, ٤, ٦٧٥.

٤٢-U. Stafford, K. A. Gray and P. V. Kamat, **J. Phys. Chem.**, ١٩٩٤, ٩٨(٢٥), ٦٣٤٥.

٤٣-S. N. Frank and A. J. Bard, **J. Am. chem. Soc.**, ١٩٧٧, ٩٩, ٣٠٣.

٤٤-L. R. Skubal, N. K. Meshkov and M. C. Vogt, **J. Photo chemi. Photobiol. A: Chem.**, ٢٠٠٢, ١٤٨, ١٠٣.

٤٥-A. J. Attia and F. H. Hussein, **Nati. J. Chem.**, ٢٠٠١, ٢, ٢٣٠.

٤٦-S. P. Parra, **Ph. D. Thesis**, Chemist, Universidad OCL Valle, Coli Colomble, ٢٠٠١, pp٦.

٤٧-R. Alberty, **Physical Chemistry**, John Wiley and Sons, ٧th edition, New York, ١٩٨٧, pp٨٧٣.

٤٨-P. V. Kamat, **The spectrum**, Chapman and Hall Ltd., New York, ١٩٩٣, pp١.

٤٩-D. Dounghong, E. Borgare and M. Gratzel, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٨١, ١٠٤, ٢٩٧٧.

٥٠-G. Ertl, H. Knözinger, W. Kamp, **J. Appl. Catal.**, ١٩٩٧, ٤, ٢١١١.

٥١-A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Rates, **J. Chem. Rev.**, ١٩٩٥, ٩٥, ٧٣٥.

٥٢-T. Surina, C. Herrick, **Semiconductor Electronics**, Holt and Winsion, Inc., London, ١٩٦٤, pp ٤.

٥٣-Y. N. Al-Jammal, **Solid State Physics**, Mc Graw-Hill Book Company, New York, ١٩٩٠, pp٢٦٧.

٥٤-M. J. Hill, **Semiconductor Devices and Applications**, New York, Toranto, London, II, ١٩٦١, pp٢٣.

٥٥-P. W. Atkins, **Physical Chemistry**, ٣rd edition, Oxford University Press, London, ١٩٨٦, pp٣٩٩.

٥٦-D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langfrd, **Inorganic Chemistry**, ١st edition, Oxford university Press, ١٩٩٠, pp٩٢.

٥٧-G. T. Bender, **Principles of Chemical Instrumentation**, ١st edition, W. B. Saunder comp., ١٩٨٧, pp٣٢٦.

٥٨-V. Kireev, **Physical Chemistry**, ٣rd edition, Mir Publishings, ١٩٧٧, pp ١٢٦.

٥٩-M. N. Rudden and J. Wilson, **Elements of Solid State Physics**, ٢nd edition, John wiley and sons, ١٩٨٤, pp٨١, ٨٥.

٦٠-J. C. Slalter, **Insulators semiconductors and Metals**, Mc Graw- Hill Book Company, New York, ١٩٦٧, pp٨.

٦١-R. A. Alberty, **Physical Chemistry**, ٦th edition, John wiley and Sons, New York, ١٩٨٣, pp٨٥.

٦٢-M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson and D. S. Ginley, **J. Am.Chem. Soc.**, ١٩٧٠, ٩٨, ٢٧٧٤.

٦٣-N. Akhmeto, **General and Inorganic Chemistry**, ٣rd edition, Mir Publishings, ١٩٨٧, pp١٢٤.

٦٤-N. Serpone, **J. Adv. Oxide. Tech.**, ١٩٩٧, ٢, ٢٠٣.

٦٥-A. Al- Debak and B. A. Akrawi, **kinetics and Electrochemistry, Mosul University**, ١٩٩٢, pp٢٦٢.

٦٦-M. Matsumura, Y. Nomura and H. Tsubomura, **J. Bull. Chem. Jpn.**, ١٩٧٧, ٥٠, ٢٥٣٣.

٦٧-P. V. Kamat and K. Vinodgopal, **Photo Catalytic Purification and Trestment of Water and Air**, Elsevier Science Publishings, ١٩٩٣, pp٨٣.

٦٨-R. I. Bickley, **J.Chem. Phys. Solids and their Surf.**, S. P. R., ١٩٧٨, ٧, ١١٨.

٦٩-M. Gratzel, **J. Disc., Faraday Soc.**, ١٩٨٠, ٧٠, ٣٥٧.

٧٠-A. J. Abdul- Ghani and S. Abdul- Kareem, **J.Int. J. Hydrogen Energy**, ١٩٨٩, ١٤, ٣٠٣.

٧١-نعمان سعد الدين النعيمي، **الكيمياء اللاعضوية**، الطبعة الاولى، جامعة بغداد، ١٩٨٠، ص ٢٧١.

٧٢-K. Othmer, **Zinc Compounds Encyclopedia of Chemical Technology**, ٢nd edition, America, ١٩٧٠, ٢٢, ٦٠٩.

٧٣-K. Othmer, **Copper Compounds Encyclopedia of Chemical Technology**, ٧nd edition, America, ١٩٦٥, ٦, ٢٧٥.

٧٤-R. B. Brownlee, R W. Fuller, W. J. Hancock, M. D.. Sohon and J. E. Whitsit, **Elements of Chemistry**, Allyn and bacon, Inc., U. S. A, ١٩٦٢, pp ٣٣٥.

٧٥-S. Angelov, D. Mehandjiev, B. Piperov, V. Zarkov, A. Terlecki-Baricevic, D. Jovanovic and Z. Jovanovic, **J.Appl. Catal.**, ١٩٨٥, ١٦, ٤٣١.

٧٦-S. A. Angelov and R. P. Boncher, **J.Appl. Catal.**, ١٩٨٦, ٢٤, ٢١٩.

٧٧-L. A. Boot, M. H. Kerkohoffs, B. T.Linden, A. J. Dillen, O. W. Geus and F. R. Buren, **J.Appl. Catal. A: General**, ١٩٩٦, ١٣٧, ٦٩.

٧٨-S. Hocevar, U. O. Krasovec, B. O. Antonino, S. Arico and H. Kim, **J. Appl. Catal. B: Environmental**, ٢٠٠٠, ٢٨, ١١٣.

٧٩-K. Jung and O. Joo, **J.Bull. Korean Chem. Soc.**, ٢٠٠٢, ٢٣(٨), ١١١٣.

٨٠-Y. Jang, H. Wang and Y. Chiang, **J. Mater. Chem.**, ١٩٩٨, ٨, ٢٧٦١.

٨١-G.Reitz and J. B. Solomon, **J. Cat.**, ١٩٩٣, ١٤٣, ٤٦٤.

٨٢-H. Choi ,Y. M. Jung and S. B. Kim, **J. Nanoscience**, ٢٠٠٢, ١(٥, ٦), ١.

٨٣-T. J. Richardson, J. L. Slack and M. D. Rubin, **J. Elect.Chem. Acta**, ٢٠٠١, ٤٦, ٢٢٨١.

٨٤-W. Rongcheng, Q. Jiuhui, H. Hong and Y. Bo, **J.Chinese Science Bulletin ISSN: ١٠٠١-٦٥٣٨**, ٢٠٠٣, ٤٨(٢١), ٢٣١١.

٨٥-A. Khodakov, A. Griboval, R. Bechara and F.Villain, **Andrei. Khodakov @ al- lille fr.**

٨٦-Kittaka, Shigeharu, Uchida, Naoki, Miyashita, Iwao, Wakayama and Takaya, **J.Colloids and Surfaces**, ١٩٨٩, ٣٧, ٣٩.

٨٧-M.Helton, E.Terry ,C. Gadalla, A. M. Anthony and G. Rayford, **J.Am. Inst. Chem. Eng.**, ١٩٨٨, ٦, ٤٣٠.

٨٨-I. Masato, K. Kazuyuki and I. Hakuai, **J.Ind. Eng. Chem.**, ١٩٨٩, ٤, ٨٩٤.

٨٩-L.Itlieva, V.Matyshak, N.kotsev, A.Kadushin and D.Shopov,**J. Appl. Catal.**, ١٩٨٩, ٥٠(١), ٣٧.

٩٠-A.Andereev, V.Idakiev, D.Mihajlova and D.Shopov, **J.Appl. Catal.**, ١٩٨٦, ٢٢(٢), ٣٨٥.

٩١-G. Ren, T. Zhang, X. Wang, H. Ma, X.GUO, J.Liu and G. Zou, **J. Phys.**, ٢٠٠٢, ١٤, ١١١٧٧.

٩٢-S. H. Kadhim, **Msc. Thesis**, Babylon University ,٢٠٠١.

٩٣-J. Liu, X. Huang, G. Ye, W. Liu, Z. Jiao, W. Chao, Z. Zhou ang Z. Yu, **J. Sensors**, ٢٠٠٣, ٣, ١١٨.

٩٤-L. Kundakovic and M. F. Stephanopoulos, **J. Appl. Catal. A: General**, ١٩٩٨, ١٧١, ١٣.

٩٥-A. H. Samih, M. A. Mohamed and F. Suzan, **J.Collec. Czechoslovak Chem. Commun.**, ١٩٩٥, ٦٠(١٢), ٢٠٥٧.

٩٦-H. Purnama, **Ph. D. Thesis**, Technical University of Berlin, Germin (٢٠٠٣).

٩٧-C. C. Chusuei, M. A. Brookshier and D. W Goodman, **J. Langmuir**, ١٩٩٩, ١٥(١), ٢٨٠٦.

٩٨-A. K. Sharma, **J. Cat.**, ٢٠٠٤, ٨٤, ٨٣.

٩٩-S. Bennici, A. Gervasini and V. Ragaini, **J. Ultrason. Sonochem.**, ٢٠٠٣, ١٠, ٦١.

100-T. Tsoncheva, R. Nickolov, S. Vaankova and D. Mehandjiev, **Can. J. Chem.**, 2003, 81(10), 1100.

101-Y. Wang and R. A. Caruso, **J. Mater. Chem.**, 2002, 12(9), 1442.

102-M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima and M. Haruta, **J. Mater. Chem.**, 1997, 7(9), 1779.

103-T. Caputo, R. Pirone and G. Russo, **J. Cat.**, 2003, 213, 130.

104-S. V. Naidu, U. Siriwardane and A. N. Murty, 9th **Inter American Congress on Electron Microscopy**, 2003, 9(2), 49.

105-M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo and E. Wang, **J. Chem. Commun.**, 2003, 10, 1884.

106-A. Martinez, A. B. Hungria, M. Fernandez, J. C. Conesa and G. Munuera, **J. Phys. Chem.**, 2003, B 107, 2667.

107-E. Fujii, H. Torii, A. Tomozawa, R. Takayama and T. Hirao, **J. Meter. Scie.**, 1990, 30(22), 6013.

108-Z. Zsoldos, F. Garin, L. Hiliare and L. Guzzi, **J. Molec. Catal. A-Chem.**, 1996, 111(1-2), 113.

109-D. Gazzoli, M. Occhiuzzi, A. Cimino, D. Cordischi, G. Minelli and F. Pinzari, **J. Chem. Soc. Farad. Trans.**, 1996, 92(22), 4067.

110-O. Komova, A. Simakov, V. Rogov, D. Kochubei and G. Odegova, **J. Mol. Catal. A-Chem.**, 2000, 171(1-2), 191.

111-E. Antolini, **J. European Ceram. Soc.**, 1998, 14(10), 1400.

112-E. Reddy, T. Rojas, J. C. Sanchez, M. Dominguez and E. Roldan, **J. Nanostruct. Mater.**, 1999, 12(1-4), 61.

113-F. Eze, **J. Phys. D-Appl. Phys.**, 1999, 32(5), 033.

114-N. Dunand, L. Kiwi-Minsker and A. Renken, **J. Appl. Catal. B: Environ.**, 2002, 36, 183.

115-T. Curtin, F. Regan, C. Deconinck, N. Knuttel and BK. Hodnett, **J. Catal. Today**, 2000, 55(1-2), 189.

116-P. Larsson and A. Andersson, **J. Appl. Catal. B-Environ.**, 2000, 24(3-4), 170.

117-KK. Hansen, H. Christen, EM. Skou and SV. Skaarup, **J. Appl. Electrochem.**, 2000, 30(2), 193.

118-Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, N. T. Hu, T. Liu and Y. Xie, **J. Appl. Catal. B- Environ.**, 2000, 26(1), 20.

119-M. Ocana and A. Gonzalez-Eliphe, **J. Colloid Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.**, 1999, 107(1-2), 310.

- 120-T. Maunula, J. Ahola and H. Hamada, **J. Appl. Catal. B-Environ.**, 2000, 27(3), 173.
- 121-J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. Frenkel, J. Y. Kim and M. Perez, **J. Cat. Letters**, 2003, 17(3-4), 247.
- 122-A. Fortany, C. Bengod, J. Font and A. Fabregat, **J. Hazardous Mater.**, 1999, B 74, 181.
- 123-C. M. Lok, **J. Studies in Surface Science and Catalysis**, 2002, 107, 103.
- 124-G. Zhou and J. C. Yang, **J. Mater. At High Temp.**, 2003, 20(3), 247.
- 125-V. Kesavan, D. Dhar, Y. Kolytyn, N. Perkas, O. Palchik, A. Gedanken and S. Chandrasekaran, **J. Pure. Appl. Chem.**, 2001, 73(1), 80.
- 126-L. Bruce, J. Takos and T. W. Turney, **J. Am. Chem. Soc.**, 1989, 111(3), 502.
- 127-E. V. Prokhorenko, N. V. Pavlenko, G. I. Golodets, **J. Kine. Cat.**, 1989, 29(4), 702.
- 128-A. Varkey and A. Fort, **J. Solar Energy Materials and Solar Cells**, 1993, 31(2), 277.
- 129-S. L. Jeffrey, H. Marwan, P. Andrew, M. H. David and P. Leonidas, **J. Phys. Chem.**, 1989, 93(14), 7770.

130-S. Suda, T. Aoyama, K. Kanamura and T. Umegaki, **Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Notes Rev. Pap.**, 2000, 39(1A), 3066.

131-W. Gunther, N. Pfander, G. Weinberg, R. Liedtke, J. Nissen and R. Sxhlogl, **J. Mater. Sci.**, 2000, 35(17), 3963.

132-S. Ghosh, D. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya and W. Assmann, **J. Vacuum**, 2000, 24(4), 377.

133-T. Grygar, Z. Salatova and P. Vorm, **J. of Ceramics-Silikaty**, 2001, 45(4), 121.

134-A. Moen, D. G. Nicholson, M. Ronning and H. Emerich, **J. Mater. Chem.**, 1998, 8(11), 2033.

135-J. R. Jansen, **Ph. D. Thesis**, Technical University of Denmark, Denmark(2002).

136-J. N. Park, J. H. Kim and H. I. Lee, **J. Bull. Korean Chem.Soc.**, 2000, 21(12) 1233.

137-W. J. Wang and Y. W. Chen, **J. Appl. Catal.**, 1991, 77, Issue 1, 21.

138-A. Eliseev, A. Lukashin, A. Vertegel, L. Heifets, A. Zhirov and Y. Tretyakov, **J. Mater. Res. Innov.**, 2000, 3(5), 308.

139-R. Jenkins and J. L. Davies, **X-Ray Diffractometry**, Printed in the Netherlands, eindhoven- Holland.

- 140-S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, **J. Am. Chem. Soc.**, 1938, 70, 309.
- 141-P. H. Emmett, **J.Cat.**, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, 1(2), 31.
- 142-Dirprom, DP-1, Beograd, ((Milan Blagojevic)), Lucani- Yugoslavia.
- 143-ASTM D 1890 Methods 0.1 A-B-C.
- 144-H. W. Salzberg, **Physical Chemistry Laboratory**, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1978, PP 77.
- 145-W. E. Washburn, **J. Am. Ceram. Soc.**, 1921, 4, 918.
- 146-M. Miyake, H. Yoneyama and H. Tamura, **J. Cat.**, 1979, 51, 22.
- 147-H. J. Kuhn, S. E. Brasl, A. Vaky and R. S. Chmidt, **J.Pure and Appl. Chem.**, 1989, 2, 187.
- 148-C. G. Hartchard and C. A. Parker, **J.E. J. Bowen**, 1906, 19, 018.
- 149-J. G. Calvert and J. N. Pitts, **Photochemistry**, John Wiley and Sons, Inc., New York 1966, PP 08.
- 150-C. G. Hatchard and C. A. Parker, **J.Proc. Roy. Soc. A**, 1906, 230, 018.
- 151-F. T. Weiss, **Determination of Organic compounds: Method and Procedures**, Oxford University Press, London 1900, PP 91.
- 152-P. E. Toren and B. J. Henrich, **J.Anal. Chem.**, 1900, 27, 1986.
- 153-P. J. White side, **Pye Unicam Atomic Absorption Data Book**, 2nd edition, Cambridge, England, 1976, PP 7.
- 154-R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn and J. B. B. Bulko, **J. Cat.**, 1979, 57, 407.
- 155-G. Vlaic, J. C. Bart, W. Cavigiolo, B. Piazola and S. Mobilio, **J. Cat.**, 1980, 97, 310.

١٥٦-V. Bolis, B. Fabini and E. Giamello, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** ١, ١٩٨٩, ٨٥٤, ٨٥٥.

١٥٧-C. N. Satterfield, **Chemical Engineering series**, John Wiley and Sons, New York, ١٩٧٦, pp٧٥.

١٥٨-C. L. Thomas, **Catalytic Process and Proven catalysts**, Academic Press, New York, ١٩٧٠, pp٦٨.

١٥٩-J. M. Church and H. K. Joshi, **J.Ind. Eng. Chem.**, ١٩٥١, ٤٣(١), ١٨٠٤.

١٦٠-محمد أحمد عبود الجبوري وكمال نصر عبد النور، **الفيزياء الحديثة**، الجامعة المستنصرية ١٩٨٣، ص ١٧٧.

١٦١-سامي مظلوم صالح، **فيزياء الحديد**، بغداد، ١٩٨٢، ص ٦٠.

١٦٢-G. A. El-Shobaky, G. A. Fagal, A. S. Ahmed and M. Mokhtar, **J. Ads. Sci and Techn.**, ١٩٩٨, ١٥(٩), ٧٧

١٦٣-S. W. Rad. **MSc. Thesis**, Salah Al-Den University, Iraq , ١٩٨٩.

١٦٤-N. Sepone, **J.EPA Newsletter**, ١٩٩٧, ٣٤٢, ٦٧٨٣.

١٦٥-M. Bekbolet, A. S. Suphanday and C. S. Uyguner, **J. Photo Chem.Photobiol A: Chem.**, ٢٠٠٢, ١٤٨, ١٢٣.

١٦٦-H. Yamashita, M. Hara, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikene and M. Anpo, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, ٢٠٠٢, ١٤٨, ٢٥٧.

١٦٧-A. H. Ibrahim and S. A. Shakir, **J.Zanco**, ١٩٨٩, ٢, ٧٣.

١٦٨-H. A. Habeeb, **J. Al- Qadisia**, ٢٠٠٠, ١, ٣.

١٦٩-في . ام . بارخ ، **أطياف امتصاص الجزيئات العضوية** ترجمة عبد الحسين خضير شربه، محمد احمد العراقي وجاسم محمد علي الراوي،الموصل، ص ١٦١، ١٧٠.

١٧٠-R. I. Bickley, G. Munuera and F. Strone, **J. Cat.**, ١٩٨٧, ٣١, ٣٩٨.

١٧١-A. H. Ibrahim and R. K. Jamel, **Iraq. J. Chem.**, ١٩٩٠, ١٥, ١٣٣.

١٧٢-R. I. Bichley and R. K. Jayanty, **J.Disc. Faraday. Soc.**, ١٩٧٤, ٥٨, ١٩٤.

١٧٣-R. B. Cundall, R. Rudham and M. Salim, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. ١**, ١٩٧٦, ٧٢, ١٦٤٢.