كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

اسئلة دوراات محلولة

سطوح وحفز

A 2 Z LIBRARY

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم (فيزياء ، كيمياء ، رياضيات ،علم الحياة)

بمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app) على الرقم TEL: 0931497960

جامعة طرطوس كلية العلوم قسم الكيمياء	امتحان مقرر كيمياء السطوح والحفز طلاب السنة الرابعة –الدورة الأولى 2024-2025	الطالب: الرقم الجامعي: المدة: ساعتان العلامة: 70 درجة
يسمح استخدام الآلة الحاسبة		

س1- ما المقصود بالتعابير التالية: **(10 درجات)**

السطح البيني، المج، الغشاوة المتموضعة، زمن الإقامة، الإنزيم

س2- أجب عن الأسئلة التالية: **(20 درجة)**

1. استنتج علاقة لانغمويز متساوي الدرجة في الامتزاز أحادي الطبقة المتموضع.
2. ماهو الحفز الإنزيمي، عبّر عن حدوثه وفق آلية ميشـــيليس ومينتن، وكيف يحدث الارتباط في المعقد المرحلي إنزيم/ الركازة؟

س3- قارن كلاً مما يلي: **(15 درجة)**

1- الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

2- تصنيفات سينغ لمناحي الامتزاز متساوية الدرجة للنموذجين I و IV.

س4- حل المسألتين التاليتين: **(25 درجة)**

1- يتبع التوتر الســـطحي لمزائج الايتانول/ماء العلاقة $\gamma = 72 - 0.5C + 0.2C^2$ حيث تمثل **C** تركيز الايتانول بواحدة **M**، فاحســـب الزيادة الســـطحية للايتانول بواحدة **mol/cm²** من أجل محلول تركيزه **0.5M** عند الدرجة **25°C**.

2- أنجز امتزاز النتروجين عند الدرجة **77 K** على هلام الســـيليكا وعولجت النتائج الامتزازية بين الضـغط النسـبي **p/p^o** والحجم الممتز **V(CCSTP/g)** وبرسـم منحني الامتزاز وتطبيق علاقة **BET** وجدت النتائج التالية:

والمطلوب: $Y = 83.666 + 1.4323x$

احسب V_m سعة الطبقة الأحادية والثابت C_{BET} و S_{BET} المساحة السطحية النوعية

مع تمنياتي لكم بالنجاح والتوفيق

/ 2 /2025

مدرّس المقرر

د. مروة رياح

A to Z

سلم تنقيط امتحان الفصل الثاني لمقياس السطوح والحفز

السنة الرابعة - الدورة الأولى - تخصص سدود 2025/2024

ج1- (10 نقاط)

- **السطح البيني:** يعرف بالتماس الحدودي بين طورين منه سن. 2
- **المحز:** هو عملية معاكسة للامتزاز وهو خروج الأنواع الممتزة من السطح إلى عمق الطور. 2
- **الغشاوة المتموضعة:** إذا كان AV أكبر بكثير من الطاقة الحرارية للجزيئة الممتزة فإنها ستمضي معظم وقتها على السطح في النهاية الصغرى أو حولها وبذلك عندئذ بأنها **متموضعة**. 2
- **زمن الإقامة:** إذا كان هناك تجاذب بين جزيئات الغاز والسطح فإن الجزيئة الممتزة ستمضي على السطح فترة من الزمن تعرف بزمن الإقامة ويرمز له بالرمز τ. 2
- **الأنزيم:** هو عبارة عن بنية بروتينية وزنها الجزيئي يتراوح بين 30000 - 12000 وحدة كتلة، وتتألف من مجموعات بنائية صغيرة تعرف بحموض أمينية (HOOC-CHR-NH2) كتلة كل مجموعة 200 - 75 وحدة كتلة. 2

ج2- (20 نقطة)

1- الحفز الإنزيمي هو احد أنواع التفاعلات الحفزية المتجانسة والتي يكون فيها الحفّاز عبارة عن انزيم. 2 يحدث الحفز الانزيمي وفق آلية ميشلين ومينتن التالية:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \qquad (1)$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad (2)$$

يحدث الارتباط في المعقد المرحلي لتيسير الركازة وفق عدة أنواع من الروابط:

1- **وفق ارتباط لاقطبي:** حيث يرتبط الطرف اللاقطبي من S مع الطرف الاقطبي من الإنزيم. 2

2- **وفق ارتباط شاردي:** يحدث ارتباط بين الانزيم والركازة وفق تجاذب كهرساكن. 2

3- **يمكن أن يحدث ارتباط بين الإنزيم والركازة من خلال رابطة هيدروجينية** بين المجموعات البنائية الوظيفية للركازة والإنزيم. 2

2- إن عدد الجزيئات التي تصطدم في الثانية الواحدة من سطح الماز في واحدة الحجوم تساوي Z_w وعدد المساحة من سطح الماز في ثانية واحدة أي تواتر الصدمات مع الجدار يعطى وفقا للنظرية الحركية بالعلاقة التالية:

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

حيث تمثل L عدد أفوجادرو و M الكتلة الجزيئية للغاز الممتز و T درجة حرارة الاتزان و P الضغط التوازني. فإذا كان θ_0 الكسر من السطح المعرض للجزيئات الغازية، أي الجزء العاري أو غير المشغول، فإن معدل التكاثف أو عدد الجزيئات التي تتكاثف على واحدة المساحة وفي ثانية يكون:

$$\frac{L}{(2\pi MRT)^{1/2}}P\alpha_1\theta_0 = KP\alpha_1\theta_0 \qquad (1)$$

حيث تمثل α_1 معامل التكثيف.

من أجل العملية المعاكسة، أي التبخير والتي تتطلب طاقة مهيجة، حيث إن الجزيئة الممتزة تحتاج إلى طاقة من السطح قدرها E_1 حتى تستطيع الفكاك من قوى التجاذب السطحية لكي تترك السطح، وبما أن الجزيئة الممتزة في حالة اهتزاز توافقي على السطح بتواتر قدره ω ولا يمكنها التبخر إلا إذا وصلت إلى الحالة الحدية، فإن احتمالية تبخر الجزيئة ستكون $\exp(-E_1/RT)$، حيث تمثل E_1 طاقة الاتزان من الطبقة الأولى. هكذا يكون عدد الجزيئات المتبخرة من مركز امتزازي معين في ثانية واحدة هو $\omega\exp(-E_1/RT)$ وبما أن عدد الجزيئات في المراكز المشغولة يساوي $Z_m\theta$، حيث تمثل Z_m عدد الجزيئات الممتزة في طبقة ممتلئة تماماً أو عدد المراكز الامتزازية الكلية في واحدة المساحات و θ الكسر المشغول من السطح، فإن عدد الجزيئات المتبخرة في ثانية واحدة من واحدة المساحة يساوي:

$$n_1 = Z_m\theta\omega\exp(-E_1/RT) \qquad (2)$$

وعند التوازن يكون $n_1 = n_2$، أي إن:

$$KP\alpha_1\theta_0 = Z_m\theta\omega\exp(-E_1/RT) \qquad (3)$$

وحيث إن $\theta_0 = 1-\theta$ فإن العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$KP\alpha_1(1-\theta) = Z_m\theta\omega\exp(-E_1/RT) \qquad (4)$$

وبعزل θ وبعد الأخذ $n = \theta$ نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{KP}{KP + Z_m\omega\exp(-E_1/RT)} = \frac{BP}{1+BP} \qquad (5)$$

حيث يعرف B بثابت التغوير ويساوي إلى:

$$\frac{K}{Z_m\omega\exp(-E_1/RT)} = B \qquad (6)$$

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

$$\theta = V/V_m = x/x_m \qquad (7)$$

إذا أشرنا إلى الامتزاز بالنسبة إلى كتلة مقدارها 1 g من المصلب فإن Vm أو nm تدعى **بسعة الطبقة الأحادية**. وتأول العلاقة (8) إلى الشكل التالي

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{أو} \quad \frac{x}{m} = \frac{x_m bP}{1+bP} \qquad (8)$$

تمثل هذه العلاقة امتزاز لانغمير متساوي الدرجة أو معادلة **لانغمير الامتزازية**.

ج1- (15 نقطة)

1- المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي:

1- تُحدد طبيعة القوى بين الجزيئات الممتزة والسطح ... عملية الامتزاز. فيكون عندما تكون القوى من نمط فاندر فالس فنتكلم عندئذ عن الامتزاز الفيزيائي (physisorption) أو الادمصاص الفيزيائي، وعندما تكون القوى ناتجة عن روابط كيميائية (تساهمية أو مشتركة) بين الجزيئات الممتزة والسطح فإنها تؤدي إلى الامتزاز الكيميائي (chemical adsorption). إن الفروقات الأساسية بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي هي التالية: 2

2- تكون حرارة الامتزاز الفيزيائي صغيرة 20 kJ/mol أو أقل، أما في حالة الامتزاز الكيميائي فتكون كبيرة وبحدود 400-80 kJ/mol، تمتز كثير من الغازات مثل H_2 و CO وغيرها امتزازاً كيميائياً على سطوح المعادن والأكاسيد المعدنية، فمثلاً امتزاز ... على سطح النيكل يحرر طاقة قدرها 80-120 kJ/mol تبعاً لحالة النيكل، وامتزاز الإيثيلين على سطح ZnO يحرر طاقة قدرها 100 kJ/mol . يكون الامتزاز على السطوح النقية ... سائل وسائل/بخار فيزيائياً. 2

3- يمكن أن تُمسح (desorbed) الجزيئات الممتزة فيزيائياً بسهولة من السطح وذلك بإنقاص الضغط أو التركيز، وكذلك في حالة امتزاز غاز على سطح صلب فإن الجزيئات الممتزة تترك السطح بسرعة عند إنقاص الضغط. أما الجزيئات الممتزة كيميائياً فإنه لا يمكن إزالتها من السطح بسهولة وتتطلب درجات عالية من الحرارة وضغوط منخفضة جداً. 2

4- تكون البنيات الممتزة كيميائياً عادة أحادية الصفة في حين تكون الجزيئات الممتزة فيزيائياً متعددة الصفات. 2

2- المقارنة بين النموذجين I و IV وفقاً لتصنيف:

النموذج I: ينتج عن الأجسام الصلبة ... المسامية ذات مساحة خارجية صغيرة، ويتميز بوجود عدد ... مسامية جزيئية لصغيرة السطوح بحيث يمتلئ الأول منه إلى امتلاء المسام الضيقة جداً والتي يحدث عند الضغوط النسبية المنخفضة ... p/p0، ينتهي الامتزاز عند الضغوط المتوسطة، وتعتمد الكمية على حجم المسام المتوفر ... مرتفق مع أنشوطة ضيقة جداً وبالتالي فهو عكوسي. هذا النموذج خاص لامتزاز النتروجين ... درجة 77K على الفحوم النشطة. 3

النموذج II ينتج عن الأجسام المسامية المميزة بمسامات يتميز **بأنشوطة تخلفية** التي تنشأ عن التكاثف الشعري (تحول تلقائي من الطور الغازي إلى السائل) في المسام الأسطوانية، أي عدم انطباق فرع المج على فرع الامتزاز، وبالتالي هذه الصخور المسامية العديدة، وبتغير شكل الأنشوطة التخلفية تبعاً لشكل وحجم المسام الأسطوانية، يتبع الجزء الأول من المسار الطريق ذاته الموافق للنموذج **II** والذي يكون نتيجة الامتزاز أحادي الطبقة/متعدد الطبقات على جدران المسام.

ج4 – (0.5 نقطة)

– **حل المسألة الأولى:**

تكتب معادلة جيبس الامتزازية من أحد العلاقتين الممتدة التالية:

$$\Gamma^{(1)} = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC}$$

5 $d\gamma/dC = (\gamma_2 - \gamma_1)/(C_2 - C_1) = (0.4 - 0.5)/(0.4 - 0.5) = -0.3$

وبالتعويض في علاقة جيبس الامتزازية نحصل على:

5 $\Gamma^{(1)} = -\frac{0.5 \times (-0.3)}{8.314 \times 10^7 \times 298} = 0.06 \times 10^{-10}\ mol/cm^2$

– **حل المسألة الثانية:**

لحساب V_m و C_{BET} و S_{BET} نطبق:

2 $C_{BET} = e^{(E_1 - E_L)/RT}$ و $V_m = 1/(m + i)$

وبالتعويض ينتج لدينا:

2 $V_m = 10^3/(33.666 + 1.4323) = 1/7.1 \times 10^{-3} = 137.9\ cc/STP/g$

2 $C_{BET} = (83.666/1.4323) + 1 = 59.4$

2 $S_{BET} = 4.37 \times V_m = 4.37 \times 137.9 = 603.523\ m^2/g$

د. حروش رياض

جامعة طرطوس كلية العلوم قسم الكيمياء	امتحان مقرر كيمياء السطوح والحفز طلاب السنة الرابعة –الدورة الثانية 2024-2023	الطالب: الرقم الجامعي: المدة: ساعتان العلامة: 70 درجة
يسمح استخدام الآلة الحاسبة		

س1– ما المقصود بالتعابير التالية: **(10 درجات)**

الامتزاز، الغشاوة المتموضعة، التوتر السطحي، زمن الإقامة، الإنزيم

س2– أجب عن الأسئلة التالية: **(20 درجة)**

1. اذكر فرضيات نظرية BET وأهم عيوبها في الامتزاز متعدد الطبقات.
2. ماهو الحفز الإنزيمي، عبّر عن حدوثه وفق آلية ميشيليس ومينتن، وكيف يحدث الإرتباط في المعقد المرحلي إنزيم/ الركازة؟

س2– أجب عن أحد السؤالين التاليين: **(10 درجات)**

أ– استخرج علاقة جيبس الامتزازية العامة علماً أنّ:

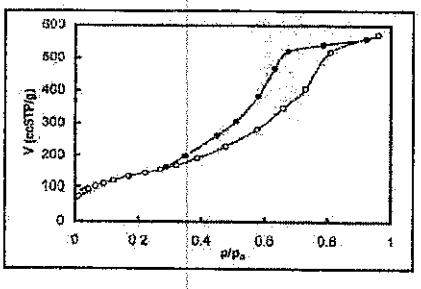
$$dA^{\sigma} = -S^{\sigma}dT - PdV^{\sigma} + \gamma da + \sum i\mu_i dn_i^{\sigma}$$

ب– استنتج علاقة لانغمویر متساوي الدرجة في الامتزاز أحادي الطبقة المتموضع.

س4– حل المسألتين التاليتين: **(30 درجة)**

1– عُيّن التوتر السطحي لسائل بطريقة وزن القطرة باستخدام رأس قطره الخارجي $12x10^{-4}$ m وقطره الداخلي $4x10^{-5}$ m، فوجد أنّ وزن عشرين قطرة يبلغ $16x10^{-4}$ kg، فإذا علمت أنّ كثافة السائل تساوي $950\ kg/m^3$ وأنّ السائل يبلل الرأس باستخدام عامل التصحيح المناسب $f = 0.9212$ احسب التوتر السطحي لهذا السائل علماً أنّ $g = 9.807\ m/s^2$.

2– أنجز امتزاز النتروجين عند الدرجة 77 K على هلام السيليكا وعُولجت النتائج الامتزازية بين الضغط النسبي p/p^{σ} والحجم الممتز V(CCSTP/g) وبرسم منحني الامتزاز



وتطبيق علاقة BET وجدت النتائج التالية:

$Y = 93.344 + 1.3565$ والمطلوب:

1– بين نوع منحني الامتزاز ونوع المسام وبماذا يتميّز المنحني؟

2- احسب V_m و C_{BET} و S_{BET}

مع تمنياتي لكم بالنجاح والتوفيق

مدرّس المقرر

د. مروة رياح

2024/ 7 /18

مكتبة A to Z

سلّم تصحيح امتحان النظري لمقرّر السطوح والحفز

السنة الرابعة – الدورة الثانية – للعام الدراسي 2024/2023

ج1- (10 درجات)

الامتزاز: هو عملية جذب للأنواع من عمق الطور إلى السطح, أو هو توزّع للأنواع الكيميائية بين طور والسطح البيني. 2

الغشاوة المتموضعة: إذا كان ΔV أكبر بكثير من الطاقة الحرارية للجزيئة الممتزة فإنّها ستمضي معظم وقتها على السطح في النهاية الصغرى أو حولها ويقال عندئذٍ بأنّها **متموضعة**. 2

التوتر السطحي: القوة المؤثرة بصورة موازية للسطح على خط طوله واحدة الأطوال. 2

زمن الإقامة: إذا كان هناك تجاذب بين جزيئات الغاز والصلب فإنّ الجزيئة الممتزة ستمضي على السطح فترةً من الزمن تُعرف بزمن الإقامة ويرمز له بالرمز τ. 2

الأنزيم: هو عبارة عن بنية بروتينية وزنها الجزيئي تتراوح بين **40000 - 12000** وحدة كتلة، وتتألف من مجموعات بنائية صغيرة تعرف بحموض أمينو ($HOOC-CHR-NH_2$) كتلة كل مجموعة **75 - 200** وحدة كتلة. 2

ج2- 10 درجات لكل سؤال:

1) فرضيات نظرية BET:

أ- إنّ حرارات الامتزاز في جميع الطبقات فيما عدا في الطبقة الأولى تكون متساوية وتساوي إلى حرارة تكثيف المادة الممتزة، L_c أو ΔH_c، أي إنّ: 2

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

ب- تكون ثوابت التبخير/التكثيف في كافة الطبقات عدا الطبقة الأولى متماثلة، أي: 1

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

ج- عندما يساوي الضغط إلى الضغط الإشباعي لبخار المادة الممتزة عند درجة حرارة الامتزاز $P=P_o$، فإنّ بخار المادة الممتزة سيتكاثف كالسوائل العادية في الغشاوة الممتزة، ومن ثم فإنّ عدد الطبقات الممتزة سيكون غير محدود على السطح. 2

عيوب نظرية BET:

1- إنّ افتراض أنّ السطح متجانس طاقياً، أي جميع المراكز الامتزازية متكافئة، غير واقعي لأنّ معظم الأجسام الصلبة غير متماثلة من الوجهة الطاقية. 1

2- إهمال التأثير المتبادل الجانبي (الأفقي) بين الجزيئات الممتزة والأخذ فقط بالتأثيرات العمودية. 1

صيغة A to Z

3- إنّ إهمال التأثيرات الجانبية يتعارض مع اعتبار أنّ حرارة الامتزاز في الطبقة الثانية والطبقات الأعلى متساوية ومساويةً إلى حرارة التكثيف L_c. 1

4- إنّ افتراض كون جميع الجزيئات بعد الطبقة الأولى متماثلة يدعو للتساؤل؟ فمن المتوقع أن يتناقص مجال قوى الامتزاز بسرعة بازدياد المسافة عن السطح. 1

5- اعتبار أنّه عند الضغط الاشباعي سيكون عدد الطبقات الممتزة غير محدودٍ غير واقعي وخاصة من أجل الأجسام الصلبة المسامية. 1

2) الحفز الإنزيمي هو أحد أنواع التفاعلات الحفزية المتجانسة والتي يكون فيها الحفّاز عبارة عن إنزيم 2. يحدث الحفز الإنزيمي وفق آلية ميشيليس ومينتن التالية:

2 $$S+E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E+P$$

يحدث الارتباط في المعقد المرحلي إنزيم/ الركازة وفق عدة أنواع من الروابط:

1- **وفق ارتباط لاقطبي:** حيث يرتبط الطرف اللاقطبي من S مع الطرف الاقطبي من الانزيم. 2

2- **وفق ارتباط شاردي:** يحدث ارتباط بين الإنزيم والركازة وفق تجاذب كهرساكني. 2

3- **يمكن أن يحدث ارتباط بين الإنزيم والركازة من نوع رابطة هيدروجينية** بين المجموعات الببتيدية الوظيفية للبروتين والإنزيم. 2

ج3- 10 درجات للاستنتاج المطلوب:

أ- وجدنا أنّ تابع **هيلمهولتز** للسطح البيني بشكله المتكامل وعندما تكون الخواص الشدية (T, p,...) ثابتة، تأخذ الشكل الآتي:

1 $$A^\sigma = -pV^\sigma + \gamma a + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \qquad (1)$$

إذا فاضلنا هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

1 $$dA^\sigma = -pdV^\sigma - V^\sigma dp + \gamma da + ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \qquad (2)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة $dA^\sigma = -S^\sigma dT - pdV^\sigma + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$ نحصل على الآتي: 1

1 $$S^\sigma dT - V^\sigma dp + ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \qquad (3)$$

ومن أجل جميع الأغراض العملية أو باستخدام اصطلاح **جيبس** يكون $V^\sigma dp = 0$ 2 أو مهملاً، وهكذا وعند درجة حرارة ثابتة تؤول العلاقة (3) إلى الشكل الآتي:

1 $$ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

وبالتقسيم على a ينتج لدينا ما يلي:

1 $$d\gamma + \sum_i (n_i^\sigma / a) d\mu_i = 0 \qquad (4$$

مكتبة A to Z

ولكن $n_i^\sigma / a = \Gamma_i$ 1 ما هو إلا التركيز السطحي أو الزيادة السطحية للمكون i، وتؤول العلاقة (4) إلى الشكل الآتي:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (5)$$ 1

تُعدّ هذه العلاقة الشكل العام **لعلاقة جيبس الامتزازية**، وتستخدم كثيراً لدراسة الامتزاز.

ب- إنّ عدد الجزيئات التي تصل من الطور الغازي إلى واحدة المساحة من سطح الماز في ثانية واحدة، أي تواتر الصدم مع الجدار، يعطى وفقاً للنظرية الحركية للغازات بالعلاقة التالية:

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

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

$$n_1 = \frac{L}{(2\pi MRT)^{1/2}} P a_1 \theta_o = KP a_1 \theta_o \quad (1)$$ 1

حيث تمثل a_1 معامل التكثيف.

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

$$n_2 = Z_m\theta\, \upsilon_1 \exp(-E_1/RT) \quad (2)$$ 1

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

$$Kpa_1\, \theta_o = Z_m\theta\, \upsilon_1 \exp(-E_1/RT) \quad (3)$$ 1

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

$$Kpa_1(1-\theta) = Z_m\theta\, \upsilon_1 \exp(-E_1/RT) \quad (4)$$ 1

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

$$\theta = \frac{KP}{KP + Z_m \nu_1 \exp(-E_1/RT)} = \frac{BP}{1+BP} \quad (5)$$ 2

A to Z مكتبة

حيث يعرف B بثابت لانغمویر ویساوي إلى:

$$B = \frac{K}{Z_m \nu_1 \exp(-E_1 / RT)} = B_o e^{E_1/RT} \quad (6)$$ 1

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

$$\theta = Z/Z_m = V/V_m = x/x_m \quad (7)$$ 1

إذا أشرنا إلى الامتزاز بالنسبة إلى كتلة مقدارها 1 g من الصلب فإنّ V_m أو x_m تدعى **بسعة الطبقة الأحادية** وتؤول العلاقة (5) إلى الشكل التالي:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{BP}{1+BP} \Rightarrow x = \frac{x_m BP}{1+BP} \quad (8)$$ 1

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

ج4-

- المسألة الأولى: (22 درجة)

نطبق العلاقة التالية: $\gamma = mg / 2\pi rf$ 5

حيث يكون وزن القطرة الواحدة هو: $m = 16x10^{-4}/20 = 8x10^{-5}$ kg 5

وبما أنّ السائل يبلل الرأس فيؤخذ نصف القطر الخارجي للرأس: $r = 6x10^{-4}$ m 5 ، بالتعويض بالعلاقة السابقة نجد:

$$\gamma = mg / 2\pi rf = (8x10^{-5}kg)(9.807m/s^2)/2x3.14(6x10^{-4}m)x0.9212$$ 5

$$\gamma = 0.22603\ kg/s^2 (= N/m) = 226.03\ Mn/m\ (=dyne/cm)$$ 2

- المسألة الثانية: (8 درجات)

يلاحظ من المنحني أنّه من النموذج IV 2 المميّز للأجسام الميزو مسام 1 التي تتميّز بالأنشوطة التخلفية 1 ، ولحساب V_m و C_{BET} و S_{BET} نطبق:

$$V_m = 1/(m+i) \quad \text{و} \quad C_{BET} = (m/i) + 1$$ 1

وبالتعويض ينتج لدينا:

1 $V_m = 10^4/(93.344+1.3565) = 105.596$ ccSTP/g

1 $C_{BET} = (93.344/1.3565) + 1 = 69.8$

1 $S_{BET} = 4.37 X v_m = 4.37x105.596 = 461.45\ m^2/g$

مدرس المقرر

د: مروة رباح

مكتبة A to Z

جامعة طرطوس كلية العلوم قسم الكيمياء	امتحان مقرر كيمياء السطوح والحفز طلاب السنة الرابعة –الدورة الأولى 2023-2024	الطالب: الرقم الجامعي: المدة: ساعتان العلامة: 70 درجة
يسمح استخدام الآلة الحاسبة		

س1- ما المقصود بالتعابير التالية: (8 درجات)

الطاقة الحرة البينية الزائدة، الضغط السطحي، الحفّاز، التوتر السطحي.

س2- أجب عن الأسئلة التالية: (24 درجة)

1. قارن بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.
2. ماهو الفرق بين الغشاوات المتموضعة وغير المتموضعة.
3. عدد طرق قياس التوتر السطحي.

س3-استنتج علاقة كلفن في القطرات وفي الفقاعات (10 درجة)

حيث تُعد علاقة كلفن تعبيراً ترموديناميكياً لتغيّر ضغط البخار بين سطح منحن وبين انحنائية السطح (1/r).

س4- حل المسألتين التاليتين: (28 درجة)

1- يتبع التوتر السطحي لمزائج الايتانول/ماء العلاقة $\gamma = 72 - 0.5C + 0.2C^2$ حيث تمثل C تركيز الايتانول بواحدة M، فاحسب الزيادة السطحية للايتانول بواحدة mol/cm^2 من أجل محلول تركيزه 0.6M عند الدرجة 25°C.

2- عند قياس التوتر السطحي للبنزن عند الدرجة 20° C باستخدام أنبوب شعري نصف قطره $r_1 = 0.08$ cm وجد أنّ ارتفاع البنزن داخل الأنبوب يساوي 1.811cm، فإذا علمت أنّ كثافة البنزن تساوي $0.8785\ g/cm^3$ وكثافة الهواء $0.0014\ g/cm^3$، فاحسب التوتر السطحي للبنزن بالجملة السغثية والجملة الدولية. علماً أنّ $g=980,7\ cm/s^2$.

مع تمنياتي لكم بالنجاح والتوفيق

2024/ 1 /24

مدرّس المقرر

د. مروة رياح

مكتبة A to Z

سلم تصحيح امتحان مقرّر السطوح والحفز

السنة الرابعة - الدورة الأولى - 2023/2024

ح1: (8)

- الطاقة الحرة السطحية الزائدة:
هي الطاقة الحرة اللازمة لتشكيل سطح بيني جديد. 2
- الضغط السطحي: يُرمز له بالرمز π ويُعرّف بالعلاقة التالية
$\pi = \gamma_0 - \gamma$
حيث: γ_0 قيمة التوتر السطحي عندما لا يكون هناك امتزاز 2
γ " " " يكون هناك امتزاز
- الحفّاز: هو كل مادة تغيّر من سرعة التفاعل بتأثيرها على المواد المتفاعلة وتخرج مع نواتج التفاعل دون أن تحدث لها تغيّر 2
- التوتر السطحي: 2
هو القوة المؤثرة بصورة موازية للسطح على خط طوله واحدة الأطوال

ح2: (8)

① قارن بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي: 2

1- قوى فاندرفالس	1- روابط كيميائية (شاردية أو مشتركة)
2- حرارة الامتزاز صغيرة 2 0-20 KJ/mol	2- حرارة الامتزاز كبيرة 80-400 KJ/mol
3- تبقى الجزيئات فيزيائياً 2 بسهولة بانقاص الضغط أو التركيز.	3- لا تبقى الجزيئات بسهولة فهي بحاجة لدرجات عالية من الحرارة أو ضغوط منخفضة جداً
4- الامتزاز الفيزيائي يكون 2 متعدد الطبقات	4- الامتزاز الكيميائي يكون أحادي الطبقة

مكتبة A to Z

(8)

(2) - ماهو الفرق بين العشائر المتوضعة وغير المتوضعة

إذا كان ΔV (عمق حاجز الكمون) أكبر بكثير من الطاقة الحرارية للجزيئة المتحدة فإنها ستمضي معظم وقتها على السطح في النزلات الصغرى أو حولها ويقال عندئذٍ بأنها متوضعة. أما إذا كان ΔV أقل أو يقارن مع الطاقة الحرارية للجزيئة فإنها تستطيع التحرك بسهولة على طول السطح من مركز اقتراني إلى آخر، ويقال عندئذٍ بأنها غير متوضعة أو متنقلة.

(8)

(3) - عدد طرق قياس التوتر السطحي

1- طريقة الارتفاع في الأنابيب الشعرية
2- طريقة وزن القطرة
3- طريقة ضغط الفقاعة الأعظمي
4- طريقة الحلقة
5- طريقة صفيحة ويلهلمي

وكتبة A to Z

ويكفي أن يذكر أربعة من الطرق

ج 3: استنتاج علاقة كلفن في القطرات وفي الفقاعات حيث تعد علاقة كلفن تعبيراً ترموديناميكياً لتغير ضغط البخار بين سطح منحن وبين السطح المستوي (1/r).

(10)

$$dG = -SdT + VdP + \gamma da + \sum \mu_i dn_i$$

حيث الكمون الكيميائي لمكون نعرف بالعلاقة التالية $\mu_i = (dG/dn_i)_{T,P,n_j,a}$

فمن أجل قطيرة صغيرة فإن انتقال المادة سيؤدي بالضرورة إلى تغير في المساحة وهكذا فعند إضافة dn_i مول من المكون i إلى القطيرة فإن حجمها سيتغير بالمقدار $dV = \sum V_{m,i}\, dn_i$ حيث $V_{m,i}$ الحجم المولي الجزيئي i في السائل، وعلماً أن حجم القطيرة التي نصف قطرها r هو $4\pi r^3/3$ فإن $dV = 4\pi r^2 dr$

وبالتالي يكون تغير المساحة السطحية للقطيرة هو $da = 8\pi r\,dr$

$$\Rightarrow da = \frac{2dV}{r} = \sum_i \frac{2V_{m,i}}{r} dn_i$$

وبالتعويض نجد:

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \gamma \sum_i (2V_{m,i}/r)dn_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_i [2V_{m,i}/r) + \mu_i] dn_i$$

حيث نلاحظ أن الكمون الكيميائي للمكون i في القطيرة $\bar{\mu}$ هو:

$$\bar{\mu} = (dG/dn_i)_{T,P,n_j} = \frac{2V_{m,i}\gamma}{r} + \mu_i$$

$$\Rightarrow \bar{\mu} - \mu = \frac{2V_{m,i}\gamma}{r}$$

ولكن $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i^\circ$ حيث P_i° ضغط بخار المكون i فوق السطح المستوي وأيضاً $\bar{\mu} = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$ حيث P_i ضغط بخار المكون i فوق السطح المنحني ⇐ بالتعويض

$$\ln \frac{P_i}{P_i^\circ} = \frac{2V_{m,i}\gamma}{rRT}$$

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{2V_m\gamma}{rRT}$$ ⇐ وهو أجل مكون وحيد

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = -\frac{2V_m\delta}{rRT}$$ ⇐ وهو أجل فقاعة بخار

مكتبة AtoZ

ج: 4

(14) حل المسألة الأولى:

$C = 0,6\ M$ ، $\gamma = 72 - 0,5C + 0,2C^2$

$T = 25\ ^\circ C$ الايثانول عند الدرجة

حيث نكتب علاقة جيبس الامتزازية من أجل المحاليل المدروسة

4 $\Gamma_2^{(1)} = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC}$

$\Rightarrow d\gamma/dC = -0,5 + 0,4C$

4 $\Rightarrow d\gamma/dC = -0,5 + 0,4 \times 0,6 = -0,26$

وبالتعويض في علاقة جيبس الامتزازية:

4 $\Rightarrow \Gamma_2^{(1)} = \frac{-0,6(-0,26)}{8,314 \times 10^7 \times 298} = 6,2964 \times 10^{-12}\ mol/cm^2$ 2

(14) حل المسألة الثانية:

بتطبيق العلاقة التالية لقياس التوتر السطحي حيث:

4 $\gamma = r_t\, g\, h\, (\Delta\rho)/2$

وبالتعويض بالمعطيات:

ρ للبنزن $= 0,8785\ g/cm^3$ $r_t = 0,08\ cm$ $20\ ^\circ C$

ρ للهواء $= 0,0014\ g/cm^3$ $h = 1,811\ cm$ $g = 980,7\ cm/s^2$

مكتبة A to Z

$\Rightarrow \delta = (0,8785 - 0,0014\ g/cm^3)(980,7\ cm/s^2)$

$\times (1,811 \times 0,08\ cm^2)/2 = 62,31\ g/s^2$ 4

$\Rightarrow \delta = 62,31\ dyne/cm\ (erg/cm^2)$ 1 بالجملة التخمينية

($dyne = g.cm/s^2 \Rightarrow g/s^2 = dyne/cm$) حيث إنّ

أمّا النتيجة بالجملة الدولية:

$\delta = (878,5 - 1,4\ kg/m^3)(9,807\ m/s^2)$

$\times (0,01811 \times 0,0008\ m^2)/2$ 4

$\delta = 0,06231\ N/m\ (or\ J/m^2) = 62,31\ mN/m$ 1

A to Z مكتبة

د: مروة رباح

سلم تصحيح مقرر السطوح والحفز - الدورة التكميلية -
السنة الرابعة - كيمياء حيوية - 2022-2023
د: مروة رباح

ج1: المز: هو عملية معاكسة للامتزاز وهو خروج الأنواع الكيميائية من السطح إلى عمق الطور. 2

الغشاوة المتموضعة: إذا كان 5Å عمق حاجز الكمون أكبر بكثير من الطاقة الحرارية للجزيئة الممتزة أثناء اهتزازها بالمركز الامتزازي فإنها ستمضي معظم وقتها على السطح في النواحي المجاورة أو حولها ويقال عندئذ بأنها متموضعة. 2

التوتر السطحي: القوة المؤثرة بصورة موازية للسطح على خط طوله واحدة الأطوال 2

الحفاز: هو كل مادة تغير من سرعة التفاعل بتأثيرها على الموازنة المتفاعلة وتخرج مع نواتج التفاعل دون أن تحدث لها تغير. 2

ج2: (1): الفرق بين السطح الداخلي والسطح الخارجي:

السطح الداخلي يتكون من جدران جميع التشققات 2 والمسام والثقوب التي تكون عميقة أكثر منها واسعة ويشمل السطح الخارجي الثقوب 2 والتشققات كافة التي تكون واسعة أكثر منها عميقة. تكون السطوح الداخلية للعديد من الأجسام المسامية أكبر بعدة مرات من السطوح الخارجية، وبالتالي يكون السطح الكلي للصلب يعالج داخلياً. المساحة الداخلية كبيرة $400-1500\ m^2/gr$ 2 والمساحة الخارجية في حدود $0.5-4\ m^2/gr$ 2.

(2): قارن بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي:

2 قوى ڤاندرفالس	روابط كيميائية (شاردية أو مشتركة)
2 حرارة الامتزاز صغيرة	حرارة الامتزاز كبيرة
0 - 20 KJ/mol	80 - 400 KJ/mol
2 تخلى الجزيئات فيزيائياً بسهولة بارتفاع الضغط أو التركيز	لا تتم بسهولة بدرجات عالية من الحرارة أو بضغوط منخفضة جداً
2 متعددة الطبقات	أحادية الطبقة

(3): طُرق قياس التوتر السطحي:

1- طريقة الارتفاع في الأنابيب الشعرية، 2- طريقة وزن القطرة، 3- طريقة حلقة الفقاعة الأعظمي، 4- طريقة حلقة، 5- طريقة صفيحة ويلهلمي ..

الحل: استنتاج معادلة الحالة ثنائية البعد للغاز المثالي والصفة الأحادية غير الموضعة المثالية:

تابع التوزع الانتقالي $q_{tr} = 2\pi m kT a/h^2$ (1)

" " الكلي $Z = (2\pi m kT/h^2) a j^{ads} \exp(V/kT) = z_{0a}$ (1)

تابع التوزع للصفة الأحادية: $Z^{ads} = \frac{1}{N!}(z)^N$ (1)

تابع التفزع A^{ads}

$A^{ads} = -kT \ln Z^{ads}$ (1)

$\pi = -(\partial A^{ads}/\partial a)_{T,V,N} = kT(\partial \ln Z^{ads}/\partial a)_{T,V,N}$ (1)

$\ln Z^{ads} = N \ln z - \ln N!$

$\ln N! = N \ln N - N$ (1) وفقاً لتقريب ستيرلنغ

$\Rightarrow \ln Z^{ads} = N \ln z - N \ln N + N$

$\Rightarrow A^{ads} = -NkT \ln z + NkT \ln N - NkT = NkT \ln(N/z) - NkT$ (1)

وبتعويض قيمة $z \Leftarrow$

$A^{ads} = NkT \ln(N/z_{0a}) - NkT = NkT \ln - NkT \ln z_0 - NkT \ln a$

$-NkT$ (1)

وبالاشتقاق بالنسبة لـ $a \Leftarrow$

$(\partial A^{ads}/\partial a)_{T,V,N} = -NkT/a = -\pi$ (1)

$\Rightarrow \boxed{\pi a = NkT}$ (1)

ج4: حل المسألة الأولى:

$C = 0,5\,M$ $\qquad r = 72 - 0,5C + 0,2C^2$

$T = 25\,C^\circ$ عند الايتانول

الحل: نكتب علاقة جيبس الامتزازية من أجل المحاليل الممددة:

4 $\qquad \Gamma_2^{(1)} = -\frac{C}{RT}\frac{dr}{dC}$

5 $\Rightarrow dr/dC = -0,5 + 0,4C = -0,5 + 0,4 \times 0,5 = -0,3$

وبالتعويض في علاقة جيبس الامتزازية $\Leftarrow$

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{-0,5(-0,3)}{8,314 \times 10^7 \times 298} = 6,05 \times 10^{-12}\ mol/cm^2$$

5

حل المسألة الثانية:

$T = 293,15\,K$ $\qquad V_m = 18,05 \times 10^{-6}\ m^3/mol$

$\gamma = 72,88 \times 10^{-3}\ N/m \Leftarrow$ $\qquad \gamma = 72,88\ mN/m$

$r = 10^{-6}\ cm = 10^{-8}\ m$

4 $\qquad \ln\frac{P}{P_0} = \frac{2 V_m \gamma}{r R T}$

$$\Rightarrow \ln\frac{P}{P_0} = \frac{2 \times 72,88 \times 10^{-3} \times 18,05 \times 10^{-6}}{8,314 \times 293,15 \times 10^{-8}} = 0,107948$$

5

5 $\Rightarrow P/P_0 = e^{0,107948} = 1,114$

د: مودة رباح

جامعة طرطوس كلية العلوم قسم الكيمياء	امتحان مقرر كيمياء السطوح والحفز طلاب السنة الرابعة –الفصل الدراسي الثاني 2023-2022	الطالب: الرقم الجامعي: المدة: ساعتان العلامة: 70 درجة
يسمح استخدام الآلة الحاسبة		

س1– ما المقصود بالتعابير التالية: (8 درجات)

الامتزاز، السطح البيني، التوتر السطحي، زمن الإقامة.

س2– أجب عن أحد السؤالين التاليين: (10 درجة)

أ– استخرج علاقة جيبس الامتزازية العامة علماً أنّ:

$$dA^{\sigma} = -S^{\sigma}dT - PdV^{\sigma} + \gamma da + \sum i\mu_i dn_i^{\sigma}$$

ب–تُعد علاقة كلفن تعبيراً ترموديناميكياً لتغيّر ضغط البخار بين سطح منحن وبين انحنائية السطح (1/r) استنتج علاقة كلفن في القطرات وفي الفقاعات.

س3– أجب عن الأسئلة التالية: (24 درجة)

1– قارن بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

2– عدد فرضيات لانغمور في الامتزاز أحادي الطبقة ثم اذكر التعديلات التي ادخلها BET على هذه الفرضيات من أجل الامتزاز الفيزيائي متعدد الطبقات.

3– عرّف الحفّاز موضحاً كيفية تأثيره على التفاعلات الحفزية وماهو الفرق بين الحفز الخاص حمض– أساس وبين الحفز العام حمض– أساس.

س4– حل المسألتين التاليتين: (28 درجة)

1–إذا علمت أنّ الحجم المولي للماء عند الدرجة 20°C يبلغ $18.05x10^{-6}m^3/mol$ وأن توتره السطحي يساوي 72.88 mN/m والمطلوب:

أوجد الضغط النسبي p/p_o عندما يساوي قطر القُطيرة 10^{-6} cm.علماً أنّ R=8.314 J/mol .k

2– عند قياس التوتر السطحي للبنزن عند الدرجة 20° C باستخدام أنبوب شعري نصف قطره r_t = 0.04 cm وجد أنّ ارتفاع البنزن داخل الأنبوب يساوي 1.611cm، فإذا علمت أنّ كثافة البنزن تساوي $0.8785\ g/cm^3$ وكثافة الهواء $0.0014\ g/cm^3$، فاحسب التوتر السطحي للبنزن بالجملة السغثية والجملة الدولية. علماً أنّ $g=980,7\ cm/s^2$.

مع تمنياتي لكم بالنجاح والتوفيق

2023/7/27

مدرّس المقرر

د. مروة رياح

A to Z

سلم تصحيح كيمياء السطوح والحفز

السنة الرابعة – الدورة الثانية – للعام الدراسي 2022/2023

ج1- **الامتزاز**: هو عملية جذب للأنواع من عمق الطور إلى السطح، أو هو توزّع للأنواع الكيميائية بين طور والسطح البيني.

السطح البيني: يُعرف بالمجال الحدودي بين طورين متماسين.

التوتر السطحي: القوة المؤثرة بصورة موازية للسطح على خط طوله واحدة الأطوال.

زمن الإقامة: إذا كان هناك تجاذب بين جزيئات الغاز والصلب فإنّ الجزيئة الممتزة ستمضي على السطح فترة من الزمن تُعرف **بزمن الإقامة** ويرمز له بالرمز **τ**.

ج-2

أ- وجدنا أنّ تابع **هيلمهولتز** للسطح البيني بشكله المتكامل وعندما تكون الخواص الشدية (T, p,...) ثابتة، تأخذ الشكل الآتي:

$$A^\sigma = -pV^\sigma + \gamma a + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \qquad (1)$$

إذا فاضلنا هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

$$dA^\sigma = -pdV^\sigma - V^\sigma dp + \gamma da + ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \qquad (2)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة $dA^\sigma = -S^\sigma dT - pdV^\sigma + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$ نحصل على الآتي:

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \qquad (3)$$

ومن أجل جميع الأغراض العملية أو باستخدام اصطلاح **جيبس** يكون $V^\sigma dp = 0$ أو مهملاً، وهكذا وعند درجة حرارة ثابتة تؤول العلاقة (3) إلى الشكل الآتي:

$$ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

وبالتقسيم على a ينتج لدينا ما يلي:

$$d\gamma + \sum_i (n_i^\sigma / a) d\mu_i = 0 \qquad (4$$

ولكن $n_i^\sigma / a = \Gamma_i$ ما هو إلا التركيز السطحي أو الزيادة السطحية للمكون i، وتؤول العلاقة (4) إلى الشكل الآتي:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i \qquad (5)$$

تُعدّ هذه العلاقة الشكل العام لعلاقة **جيبس الامتزازية**، وتستخدم كثيراً لدراسة الامتزاز.

ب- علاقة كلفن:

A to Z

تُعدّ علاقة كلفن تعبيراً ترموديناميكياً لتغيّر ضغط البخار فوق سطح منحن وبين انحنائيـــة السطح (1/r). ويمكن استنتاجها كما يلي: إذا لم يتغير γ مـــع الانحناء فإنّ علاقة الطاقة الحرة التفاضلية لسطحٍ مستوٍ هي التالية:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (9\text{-}2)$$

يمكن تطبيقها على الســـطوح المنحنية. وحيث إنّ الكمون الكيميائي لمُكوّن يعرف بالعلاقة التالية: $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j,a}$ فإنّ هذا التعريف يكون مناســـباً للعملية التي يمكن أن يتغيّر n_i بثبات a، كما عند انتقال المادة عبر ســـطح بيني مســـتوٍ. ولكن من أجل قُطيرة صـــغيرة فإنّ انتقال المادة ســـيؤدي بالضـــرورة إلى تغيّر في المســـاحة، وهكذا فعند إضـــافة dn_i مول من المُكوّن i إلى القُطيرة فإنّ حجمها سيتغير بالمقدار dV:

$dV = \sum_i V_{m,i} dn_i$ حيث تمثّل $V_{m,i}$ الحجم المولي الجزئي للمُكوّن i في الســـائل. وبما أنّ حجم القُطيرة التي نصف قطرها r هو $4\pi r^3/3$ فإنّ $dV = 4\pi r^2 dr$ ويكون تغيّر المساحة السطحية للقُطيرة هو $da = 8\pi r dr$، ومن ثم يكون لدينا:

$$da = \frac{2dV}{r} = \sum_i \frac{2V_{m,i}}{r} dn_i \qquad (10\text{-}2)$$

وبالتعويض في العلاقة (9-2) ينتج لدينا:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma \sum_i (2V_{m,i}/r) dn_i + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i [(2V_{m,i}/r) + \mu_i] dn_i \qquad (11\text{-}2)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أنّ الكمون الكيميائي للمُكوّن i في القُطيرة، $\bar{\mu}$، هو:

$$\bar{\mu} = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j} = \frac{2V_{m,i}\gamma}{r} + \mu_i \qquad \bar{\mu} - \mu = \frac{2V_{m,i}\gamma}{r} \Rightarrow \qquad (12\text{-}2)$$

ولكن $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i^o$، حيث تمثّل p_i^o ضـــغط بخار المُكوّن i فوق الســـطح المســـتوي، وأيضـــاً $\bar{\mu} = \mu_i^o + RT \ln p_i$، حيث تمثّل p_i ضـــغط بخار المُكوّن i فوق الســـطح المنحني. وبالتعويض في العلاقة (12-2) نحصل على ما يلي:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^o} = \frac{2V_{m,i}\gamma}{rRT} \qquad (13\text{-}2)$$

ويكون من أجل جملة وحيدة المُكوّن ما يلي:

A to Z

$$\ln \frac{p}{p^{o}} = \frac{2V_m\gamma}{rRT} \qquad (14\text{-}2)$$

حيث تمثل V_m الحجم المولي للسائل. تمثل العلاقة (14-2) أحد أشكال **علاقة كلفن**. بينما من أجل فقاعة بخار في سائل فإنّ نصف قطر الانحناء يأخذ إشارة معاكسة وبالتالي يكون لدينا ما يلي:

$$\ln \frac{p}{p^{o}} = -\frac{2V_m\gamma}{rRT} \qquad (15\text{-}2)$$

ج3-

1- تُحدد طبيعة القوى بين الجزيئات الممتزة والسطح نوع عملية الامتزاز. فهكذا عندما تكون القوى من نوع فاندر فالس فإنها تؤدي إلى الامتزاز الفيزيائي (physical adsorption)، وعندما تكون القوى ناشئة عن روابط كيميائية (شاردية أو مشتركة) بين الجزيئات الممتزة والسطح فإنها تؤدي إلى الامتزاز الكيميائي (chemical adsorption). إنّ الفروقات الأساسية بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي هي التالية:

1- تكون حرارة الامتزاز الفيزيائي صغيرة 0-20 kJ/mol، أما في حالة الامتزاز الكيميائي فتكون كبيرة وبحدود 80-400 kJ/mol. تمتز كثير من الغازات مثل H_2 و CO وغيرها امتزازاً كيميائياً على سطوح المعادن والأكاسيد المعدنية، فمثلاً امتزاز H_2 على سطح النيكل يحرر طاقة قدرها 80-120 kJ/mol تبعاً لحالة النيكل، وامتزاز الايثلين على سطح ZnO يحرر طاقة قدرها 100 kJ/mol . يكون الامتزاز على السطوح البينية سائل/سائل وسائل/بخار فيزيائياً.

2- يمكن أن تمح (desorbed) الجزيئات الممتزة فيزيائياً بسهولة من السطح وذلك بإنقاص الضغط أو التركيز، وكذلك في حالة امتزاز غاز على سطح صلب فإنّ الجزيئات الممتزة ستترك السطح بسرعة عند إنقاص الضغط. أما الجزيئات الممتزة كيميائياً فإنه لا يمكن إزاحتها من السطح بسهولة وتتطلب درجات عالية من الحرارة وضغوط منخفضة جداً.

3- تكون الجزيئات الممتزة كيميائياً عادة أحادية الطبقة، في حين تكون الجزيئات الممتزة فيزيائياً متعددة الطبقات (multilayer).

2- تتم معالجة لانغمور على الفرضيات التالية:

- إن سطح الصلب عبارة عن صفوف أو مجموعات مرتبة من المراكز الامتزازية، وكل مركز امتزازي قادر على امتزاز جزيئة واحدة فقط.
- عندما تصدم جزيئة غازية مركزاً امتزازياً فارغاً فإنها ستتكاثف عليه، وتبقى لمدة من الزمن τ (زمن الإقامة) ومن ثم ستتبخر، وهنا سيكون الامتزاز متوضعاً بصورة مثالية.

A to Z

-إنّ السطح متجانس طاقياً، أي إنّ جميع المراكز الامتزازية لها القوة الامتزازية ذاتها.

-ليس هناك تأثيرات متبادلة بين الجزيئات الممتزة، أي التأثيرات الجانبية مهملة.

-هناك توازن ديناميكي بين الجزيئات الممتزة والمتبخرة، أي إنّ عدد الجزيئات الممتزة على واحدة المساحة خلال ثانية يساوي عدد الجزيئات المتبخرة من واحدة المساحة خلال ثانية.

تقوم الجزيئة الممتزة على مركز امتزازي مقام المركز الامتزازي وهكذا تبنى الطبقات المتعددة.

- التوازن الديناميكي: عدد الجزيئات المتبخرة في ثانية من الطبقة i يساوي عدد الجزيئات المتكاثفة في الثانية في الطبقة الأدنى مباشرة (i – 1).
- إنّ حرارات الامتزاز في جميع الطبقات عدا الأولى تكون متساوية وتساوي حرارة التكثيف.
- تكون ثوابت التبخير / التكثيف في جميع الطبقات عدا الأولى تكون متساوية.
- عندما $P = P_o$ ستتكثف المادة الممتزة بشكل سائل ويكون عدد الطبقات الممتزة غير محدود.

3- الحفاز هو كل مادة تغير من سرعة التفاعل بتأثيرها على المواد المتفاعلة وتخرج مع نواتج التفاعل دون أن يحدث لها تغير. يمكن لهذه المادة أن تزيد من سرعة التفاعل فتدعى بالحفازات الإيجابية أما إذا أدى وجودها في مزيج المواد المتفاعلة إلى تناقص في سرعة التفاعل فتدعى بالحفازات السلبية أو الكابحة. عندما تلعب شوارد الهيدروجين أو شوارد الهيدروكسيل الدور الأساسي في الحفز فيدعى بتفاعل الحفز الخاص حمض- أساس أو الوساطة حمض-أساس النوعية. في حين عندما يؤثر على هذا التفاعل باقي الشوارد الموجودة في وسط التفاعل فيدعى بتفاعل الحفز حمض- أساس العام.

ج4-

المسألة الأولى:

الحل: نطبق علاقة كلفن، حيث $2r = 10^{-6}\ cm = 10^{-8}\ m$

و $T=293.15K$ و $\gamma = 72.88\times10^{-3}\ N/m$، نحصل على ما يلي: $V_m = 18,05\times10^{-6}\ m^3/mol$

$$\ln\frac{P}{P_o} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \Rightarrow \ln\frac{P}{P^o} = \frac{2\times72.88\times10^{-3}\times18.05\times10^{-6}}{8.314\times293.15\times0.5\times10^{-8}} = 0.215896$$

$$p/p^o = e^{0.215896} = 1.24097$$

المسألة الثانية:

$$\gamma = r\,g\,h\,(\Delta\rho)/2 = g\,(\Delta\rho)a^2/2$$

$$\gamma = (0.8785-0.0014\ g/cm^3)(980.7\ cm/s^2)(1.611\times0.04\ cm^2)/2 = 27.71\ g/s^2$$

A to Z

$\gamma = 27.71$ dyne/cm(erg/cm^2)

(dyne = g.cm/s^2 $\Rightarrow$ g/s^2 = dyne/cm حيث إنّ)

أما في الجملة الدولية فيكون:

$\gamma = (878.5-1.4 \text{ kg/m}^3)(9.807 \text{ m/s}^2)(0.01611 \times 0.0004 \text{ m}^2)$

$\gamma = 0.02771$ N/m (or J/m^2) = 27.71 mN/m

A to Z