كلية العلوم

القسم :**الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : **الثالثة/نظري/**

{{ A to Z مكتبة }}

معادلة الحالة ثنائية البعد للغاز المثالي والطبقة الأحادية غير المتموضعة المثالية:

The two-dimensional and the non-localized monolayer of perfect gas:

تعطى معادلة الحالة للغشاوة بالعلاقة التالية:

$$\pi a = NkT \tag{51-1}$$

حيث تمثل a مساحة الغشاوة وN عدد الجزيئات في الغشاوة وk ثابت بولتزمان. لقد فرضت هذه العلاقة بالمشابهة مع معادلة الحالة ثلاثية الأبعاد للغاز المثالي. هذا ويمكن استنتاجها بعدة طرائق وسنستخدم هنا الترموديناميك الإحصـــائي، كما فعل **فاولير** (Fowler) **وكوكينهايم**، وذلك للتعرّف على المبادئ الأساسية للنظرية الإحصائية.

يعطى تابع التوزع الانتقالي من أجل جزيئة صـــغيرة جداً كتلة كل منها m والتي يمكن أن توجد على سطح مساحته a وعند الدرجة T بالعلاقة التالية:

$$q_{tr} = 2\pi mkTa/h^2 \tag{52-1}$$

حيث h ثابت بلانك. يكتب تابع التوزع لدرجات الحرية الداخلية لجزيئة ممتزة، بما فيها الاهتزاز العمودي على السطح، بالشكل التالي j^{ads}، وإذا أشرنا إلى نقطة الطاقة الصفرية (zero point energy) الموافقة للمســتوي الداخلي لجزيئة معزولة في الطور الغازي، فإنّ تابع التوزع لدرجات الحرية الداخلية سـيكون بالشكل التالي: $j^{ads}\exp(V/kT)$، حيث تمثل V الطاقة الدنيا اللازمة لتحريك الجزيئة من أخفض سوية من السطح إلى العمق، ومن ثم فإنّ تابع التوزع الكلي لجزيئة على السطح يعطى بما يلي:

$$z = (2\pi mkT/h^2)a\, j^{ads}\exp(V/kT) = z_o a \tag{53-1}$$

إذا رمزنا إلى تابع هيلمهولتز الناتج عن الجزيئات الممتزة فقط بالرمز A^{ads}، يكون تابع هيلمهولتز الكلي للسطح عبارة عن A^{ads} بالإضافة إلى المساهمات الناتجة عن الجزيئات الأدنى، وإذا كانت الطبقة الأحادية تتألف من N جزيئة لا يتفاعل بعضُها ببعض، فإنّ تابع التوزع للطبقة الأحادية يكون:

$$Z^{ads} = \frac{1}{N!}(z)^{N} \tag{54-1}$$

ويعطى A^{ads} والضغط السطحي للجزيئات الممتزة بدلالة تابع التوزع بالعلاقات التالية:

$$A^{ads} = -kT \ln Z^{ads} \tag{55-1}$$

$$\pi = -(\partial A^{ads}/\partial a)_{T,V,N} = kT(\partial \ln Z^{ads}/\partial a)_{T,V,N} \tag{56-1}$$

بأخذ اللوغاريتم النيبري للعلاقة (54-1) ينتج لدينا:

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

ولكن وفقاً لتقريب ستيرلنغ (Stirling`s approximation)، $\ln N! = N\ln N - N$، فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

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

ونحصل بالتعويض في العلاقة (1-55) على ما يلي:

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

وبتعويض قيمة z من العلاقة (1-53) تصبح العلاقة السابقة بالشكل الآتي:

$$A^{ads} = NkT\ln(N/z_0 a) - NkT = NkT\ln N - NkT\ln z_0 - NkT\ln a - NkT \quad (57\text{-}1)$$

$A = \alpha \ln \frac{c}{a}$

مشتقها

$\frac{\partial A}{\partial a} = \frac{-\alpha}{a}$

وباشتقاق هذه العلاقة بالنسبة لـ a ينتج لدينا بعد الأخذ بالعلاقة (1-56) ما يلي:

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

أي إنّ:

$$\boxed{\pi a = NkT} \quad \mathbf{(58\text{-}1)}$$

تستنتج علاقة الامتزاز متساوية الدرجة بدءاً من A^{ads} بالطريقة التالية:

بما أنّ $\mu^{ads} = (\partial A^{ads}/\partial N)_{T,V,a}$، العلاقة (1-28)، وبالأخذ بالعلاقة (1-57) نحصل على ما يلي:

$$\mu^{ads} = \frac{\partial}{\partial N}[NkT\ln N - NkT\ln z - NkT] = kT\ln N/z$$

وبالتعويض عن z وفق العلاقة (1-53) نحصل على ما يلي:

$$\mu^{ads} = kT\ln\frac{N}{a}\frac{h^2}{2\pi mkT}\frac{1}{j^{ads}\exp(V/kT)} \quad \mathbf{(59\text{-}1)}$$

ولكن الكمون الكيميائي لغاز μ^g مثالي يعطى إحصائياً بالعلاقة التالية:

$$\mu^g = kT\ln\frac{p}{kT}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}\frac{1}{j^g} \quad \mathbf{(60\text{-}1)}$$

وعند التوازن يتساوى الكمونان، $\mu^{ads} = \mu^g$، أي أنّ:

$$kT\ln\frac{p}{kT}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}\frac{1}{j^g} = kT\ln\frac{N}{a}\frac{h^2}{2\pi mkT}\frac{1}{j^{ads}\exp(V/kT)}$$

ومنه ينتج الآتي:

$$p = \frac{NkT}{ah}\frac{(2\pi mkT)^{1/2}\, j^g}{j^{ads}\exp(V/kT)} = KN \quad \mathbf{(61\text{-}1)}$$

حيث يساوي الثابت K ما يلي:

$$K = \frac{kT}{ah}\frac{(2\pi mkT)^{1/2}\, j^g}{j^{ads}\exp(V/kT)}$$

تظهر العلاقة (1-61)، المشابهة لعلاقة **هنري** (Henry's Law)، **أنّه من أجل الامتزاز من الغاز المثالي إلى طبقة أحادية غير متموضعة مثالية تكون الكمية الممتزة متناسبة مباشرة مع الضغط.**

يصف الثابت K، الحاوي على الحد الطاقي V، مدى التأثير المتبادل ماز/ممتز العمودي على السطح، ويمكن التعبير عنه كما سنرى لاحقاً بدلالة الطاقة الحرة القياسية المرافقة للامتزاز.

يمكن أن نحوّل معادلة الحالة إلى معادلة الامتزاز متســـاوي الدرجة عن طريق علاقة جيبس الامتزازية. فمن أجل امتزاز مُكوّن واحد تُكتب علاقة جيبس، العلاقة (1-39)، بالشكل الآتي:

$$-d\gamma = \Gamma^{\sigma} d\mu \quad (62\text{-}1)$$

ويكون سـطح جيبس متوضـعاً بحيث تكون الزيادة السـطحية للطور الثاني (مثل الصـلب) معدومة، أي على سطح الصلب، وعند استخدام نموذج الطور السطحي فإنّ \`AA تكون متوضعة على سطح الصلب

والسطح`BB في الطور الغازي بالقرب من السطح، وعندما يكون ضغط الغاز منخفضاً فإنّ $\Gamma^{\sigma} \approx \Gamma^{s}$، وعندئذٍ يمكن كتابة العلاقة (1-62) بالشكل $d\mu$ -d $\gamma = \Gamma^{s}$، ولكن $\pi = \gamma_0 - \gamma$، ومن ثم يكون:

$$d\,\pi = -d\,\gamma = \Gamma^{s} d\mu = \Gamma^{s}\, RT \ln p \qquad (63\text{-}1)$$

ولكن التركيز السطحي يساوي:

$$\Gamma^{s} = N/aL \qquad (64\text{-}1)$$

حيث تمثل L عدد أفوغادرو، وبالتعويض في العلاقة (1-63) ينتج:

$$d\,\pi = (N/aL)\, RT\, d\ln p = (NkT/a)\, d\ln p \qquad (65\text{-}1)$$

وباشتقاق معادلة الحالة، العلاقة (1-58)، نحصل على ما يلي:

$$d\,\pi = (kT/a)\, dN \qquad (66\text{-}1)$$

وبمقارنة العلاقتين (1-65) و(1-66) نجد أنّ:

$$(kT/a)\, dN = (NkT/a)\, d \ln p \Rightarrow d \ln p = dN/N = d \ln N$$

وبالمكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$p = KN \qquad (67\text{-}1)$$

وهذه العلاقة ما هي إلا العلاقة (1-61).

إنّ ميزة استنتاج الامتزاز متساوي الدرجة إحصائياً يكمن في أنّ الثابت K يعطى بدلالة الخواص الجزيئية، بينما عندما تحوّل معادلة الحالة فإنّه يظهر كثابت التكامل.

1-11: الطبقة الأحادية المتموضعة المثالية: Ideal localized monolayers

تأخذ علاقة الامتزاز المستنتجة من افتراض الطبقة الأحادية المتموضعة المثالية شكل علاقة لانغموير (Lanqmuir) متساوية الدرجة. هذا ولقد استنتجت علاقة لانغموير أصلاً (1918) من الافتراضات الحركية والتي ستمر معنا لاحقاً. تستخدم هذه العلاقة بشكل واسع لوصف النتائج التجريبية للامتزاز متساوي الدرجة للغازات والأبخرة على سطوح الأجسام الصلبة، إلا أنّه وُجد عملياً أنّ معالجة لانغموير لا تنطبق على كثير من الجمل، إلا أنّها تكون مناسبة جداً لمعالجة الجمل التي تظهر الامتزاز الكيميائي. تأتي أهمية علاقة لانغموير ومعالجته بأنّها تعتبر نقطة البداية لاستنباط مناحي الامتزاز متساوية الدرجة متعددة الطبقة للغازات على السطوح الصلبة، كما في نموذج بروناور – ايميت– تيلر (BET)، وسنهتم هنا بالاستخراج الإحصائي لعلاقة لانغموير.

عندما يكون سطح الماز متجانساً، وفي تماس مع غاز وحيد المُكوّن، وكان هناك N_s مركز امتزازي متماثل على واحدة سطح الصلب، فإذا كان هناك N مركز امتزازي مشغول بجزيئات غازية غير متفاعلة مع بعضها وبحيث يمتز كل مركز امتزازي جزيئة واحدة فقط، فإنّه يتبقى $(N_s - N)$ مركزاً غير مشغول. يكون تابع التوزع من أجل الجزيئة الممتزة على السطح هو:

$$z = j^{ads} \exp(V/kT) \qquad (80\text{-}1)$$

ويكون تابع التوزع الكلي للطبقة الأحادية هو:

$$Z^{ads} = [\text{عدد الطرق لترتيب } N \text{ جزيئة على } N_s \text{ مركز}](z)^{N} \qquad (81\text{-}1)$$

إنّ عدد الطرق الممكنة لترتيب N جزيئة على N_s موضع هو: $N_s!/N!(N_s-N)!$ وتؤول العلاقة (1-81) إلى الشكل الآتي:

$$Z^{ads} = [N_s!/N!(N_s-N)!](z)^{N} \qquad (82\text{-}1)$$

بأخذ اللوغاريتم النيبري وباستخدام تقريب ستيرلينغ تؤول هذه العلاقة إلى ما يلي:

$$\ln Z^{ads} = N_s \ln N_s - N \ln N - (N_s - N)\ln (N_s - N) + N \ln z \qquad (83\text{-}1)$$

وبالتعويض في العلاقة (1-55)، $A^{ads} = -kT \ln Z^{ads}$، ينتج لدينا ما يلي:

$$A^{ads} = kT[-N_s \ln N_s + N \ln N + (N_s - N)\ln (N_s - N) - N \ln z] \qquad (84\text{-}1)$$

ومن تعريف الكمون الكيميائي للمادة الممتزة في الطبقة الأحادية، العلاقة (1-29)، ينتج لدينا ما يلي:

$$\mu^{ads} = (\partial A^{ads}/\partial N)_{T,V,a} = kT\,[\ln N - \ln ((N_s - N) - \ln z] = kT \ln [N/(N_s - N)z]$$

وبإدخال تعبير الجزء المغطى $\theta = N/N_s$ تؤول العلاقة السابقة إلى ما يلي:

$$\mu^{ads} = kT \ln [\theta/(1-\theta)z] \qquad (85\text{-}1)$$

يعطى الكمون الكيميائي للمادة الممتزة في الطور الغازي المثالي بالعلاقة التالية:

$$\mu^g = kT \ln \frac{p}{kT} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{j^g} \qquad (86\text{-}1)$$

وعند التوازن يتساوى الكمونان، $\mu^{ads} = \mu^g$، أي أنّ:

$$\frac{p}{kT} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{j^g} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{z}$$

وبإعادة الترتيب نحصل على التالي:

$$p = K_3 \frac{\theta}{1-\theta} \qquad \mathbf{(87\text{-}1)}$$

حيث K_3 ثابت ويعطى بعد الأخذ بالعلاقة (1-80) بالعلاقة التالية:

$$K_3 = \frac{kT}{h^3} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}\, j^g}{j^{ads} \exp(V/kT)} \qquad (88\text{-}1)$$

تمثل العلاقة (1-87) **علاقة لانغموير متســاوية الدرجة**، ويمثل الحد $\theta/(1-\theta)$ حد البنية والذي يأتي من افتراض الطبقة الأحادية المتموضعة.

يتعلق الثابت K_3، كالثوابت K وK_1 وK_2، بالفرق في الكمونات القياسية للمادة الممتزة في الطور الغازي وفي السطح. لنوضح ذلك: تكتب علاقة الكمون الكيميائي للطبقة الأحادية من أجل مول، العلاقة (1-85)، بالشكل الآتي:

$$\mu^{ads} = RT \ln \theta/(1-\theta) - RT \ln z \qquad (89\text{-}1)$$

وحيث أنّ الحد $\theta/(1-\theta)$ يتعلق بالكمية الممتزة على السطح، والحد $RT \ln z$ مستقل عن θ ولكنه يتعلق بدرجة الحرارة، من ثم يمكن اعتباره الكمون الكيميائي القياســـي أي $-\mu_o^{ads}$، وتؤول العلاقة إلى الشـكل الآتي:

$$\mu^{ads} = \mu_o^{ads} + RT \ln \theta/(1-\theta) \qquad (90\text{-}1)$$

ويعطى الكمون الكيميائي لغاز كما نعلم بالعلاقة التالية:

$$\mu^g = \mu_o^g + RT \ln p \qquad (91\text{-}1)$$

ونحصل عند التوازن، $\mu^{ads} = \mu^g$، على ما يلي:

$$\mu_o^{ads} - \mu_o^g = RT \ln \frac{p}{\theta/(1-\theta)} \Rightarrow \exp(\frac{\mu_o^{ads} - \mu_o^g}{RT}) = \frac{p}{\theta/(1-\theta)} \qquad (92\text{-}1)$$

ولكن من العلاقة (1-87)، علاقة لانغموير، نستطيع أن نكتب: $K_3 = p/ [\theta/(1-\theta)]$

ومن ثم يكون لدينا التالي:

$$K_3 = \exp(\frac{\mu_o^{ads} - \mu_o^g}{RT}) = \exp(\Delta_a \mu_o / RT) \qquad (93\text{-}1)$$

حيث تمثل $\Delta_a\mu_o$ التغير في الكمون الكيميائي القياسي عند حدوث الامتزاز.

إذا فرضنا أنّ $\theta = 1/2$ فإن $\ln \theta/(1-\theta) = 0$، وتؤول العلاقة (1-90) إلى: $\mu^{ads} = \mu_o^{ads}$، **لذلك تُعدّ الحالة القياسية هي عند واحدة الضغط للغاز الممتز ونصف التغطية في السطح.**

تشتق معادلة الحالة السطحية لطبقة أحادية متموضعة مثالية من العلاقة (1-84) لتعطي ما يلي:

$$\pi = -(\frac{\partial A^{ads}}{\partial a})_{T,V,N} = kT(\frac{\partial \ln Z^{ads}}{\partial a})_{T,V,N} = \frac{kT}{a_o^{\cdot}} \ln \frac{a^{\cdot}}{a^{\cdot} - a_o^{\cdot}} \qquad (94\text{-}1)$$

حيث $a^{\cdot} = a/N$.

لدى مقارنة العلاقتين (1-87) و(1-94) مع العلاقتين (1-76) و(1-70) يتأكد لنا مباشرة أنّ الحد الأسي في العلاقة (1-76) يأتي من عدم توضع الجزيئات في الطبقة الأحادية، وعندما $a^{\cdot} >> a_o^{\cdot}$ فإنّ العلاقة (1-70)، $\pi(a^{\cdot} - a_o^{\cdot}) = kT$، تؤول مباشرة إلى $\pi a = NkT$.

1-12: الطبقة الأحادية المتموضعة غير المثالية:

Non-ideal localized monolayer:

إذا أخذنا بعين الاعتبار التأثيرات المتبادلة الجانبية بين الجزيئات الممتزة في الطبقة الأحادية المتموضعة، فإنّ تابع التوزع للجزيئة على السطح يأخذ الشكل التالي:

$$z = j^{ads} \exp(V/kT) \exp(-cV` a_o^{\cdot} / 2akT) \qquad (95\text{-}1)$$

حيث تمثل $V`$ طاقة التأثير المتبادل بين زوج من الجزيئات في المراكز المتجاورة مباشرة على السطح وc عدد المراكز المجاورة مباشرة لكل مركز. وتؤول عندئذٍ معادلة الحالة إلى ما يلي:

$$\pi = \frac{kT}{a_o^{\cdot}} \ln \frac{a^{\cdot}}{a^{\cdot} - a_o^{\cdot}} + \frac{cV` a_o^{\cdot}}{2(a^{\cdot})^2} \qquad (95\text{-}1)$$

وعلاقة الامتزاز متساوي الدرجة إلى ما يلي:

$$p = K_4 \frac{\theta}{1-\theta} e^{cV`\theta/kT} \qquad (96\text{-}1)$$

1-13: الكمونات الكيميائية القياسية للامتزاز:

Standard chemical potential of adsorption:

يكون تغيّر الكمون الكيميائي، $\Delta_a\mu$، عند امتزاز مول واحد من الأنواع تابعاً لكمية المادة الممتزة أو مدى الامتزاز ولتغير الانتروبية للمادة الممتزة مع التغطية السطحية ومع الضغط أو تركيز العمق. إضافةً إلى ذلك، إذا كانت هناك تأثيرات متبادلة جانبية في الغشاوة فإنّ التأثيرات ستتغير مع التغطية θ، وبالتالي فإنّ $\Delta_a\mu$ ستتأثر، وهكذا فإنّ $\Delta_a\mu$ تتألف من مساهمات التأثير العمودي والجانبي للسطح.

لنفترض أنّ هناك مولاً واحداً من غاز عند الدرجة T ضغطه القياسي p_o ، يمتز بصورة متساوية الدرجة. إذا كانت الحالة الممتزة معرّفة بدلالة الضغط التوازني p والسطح المغطى θ، فإنّ $\Delta_a\mu$ تعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta_a\mu = RT \ln p/p_o \qquad (97\text{-}1)$$

وحيث أنّ $p = k\, f(\theta)$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل التالي:

$$\Delta_a\mu = RT \ln p/p_o + RT \ln f(\theta) \qquad (98\text{-}1)$$

يمكن تبديل $f(\theta)$ بقيمتها تبعاً لحالة الطبقة الأحادية الممتزة فنحصل على تعبير تغيّر الكمون الكيميائي. فمثلاً في حالة الطبقة الأحادية غير المتموضعة وهناك تأثير متبادل بين الجزيئات الممتزة، وبالأخذ بالعلاقة (1-79) فإنّ العلاقة (1-98) تؤول إلى ما يلي:

$$\Delta_a\mu = RT\ln\frac{K_2}{p_o} + RT\ln\frac{\theta}{1-\theta} + RT\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\theta}{a_o kT}\right) \qquad (99\text{-}1)$$

حتى نقارن بين قيم $\Delta_a\mu$ لمختلف الجمل لابد من الأخذ بالحالة القياسية للامتزاز، أي $\theta = 1/2$ و $p = 1$ ، عندئذ تؤول العلاقة (1-99) إلى الشكل التالي:

$$\Delta_a\mu^o = RT \ln K_2 + RT = RT(\ln K_2 + 1) \qquad (100\text{-}1)$$

ومن ثم فإنّ قيمة الثابت K_2 تكون:

$$K_2 = \exp\left(\frac{\Delta_a\mu}{RT} - 1\right) \qquad (101\text{-}1)$$

وهكذا تكتب العلاقة (1-79) كما يلي:

$$\frac{\theta}{1-\theta}\exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\theta}{a_o kT}\right) = p\exp\left(1 - \frac{\Delta_a\mu^o}{RT}\right) \qquad (102\text{-}1)$$

أما في حالة الطبقة المتموضعة المثالية، فإنّ علاقة لانغموير، العلاقة (1-87)، أي $p = K_3\, \theta/(1-\theta)$، ومن ثم يمكن التعبير عن الثابت K_3 بدلالة الكمونات القياسية إذا أخذنا الحالة القياسية أي $\theta = 1/2$ و $p_o = 1$، وبإتباع المعالجة السابقة ذاتها نجد أنّ جمع العلاقتين (1-87) و (1-97) يؤدي إلى ما يلي:

$$\Delta_a\mu^o = RT \ln K_3 \Rightarrow K_3 = \exp(\Delta_a\mu^o/RT) \qquad (103\text{-}1)$$

وهي العلاقة (1-93) عينها.

د. مروة رباح