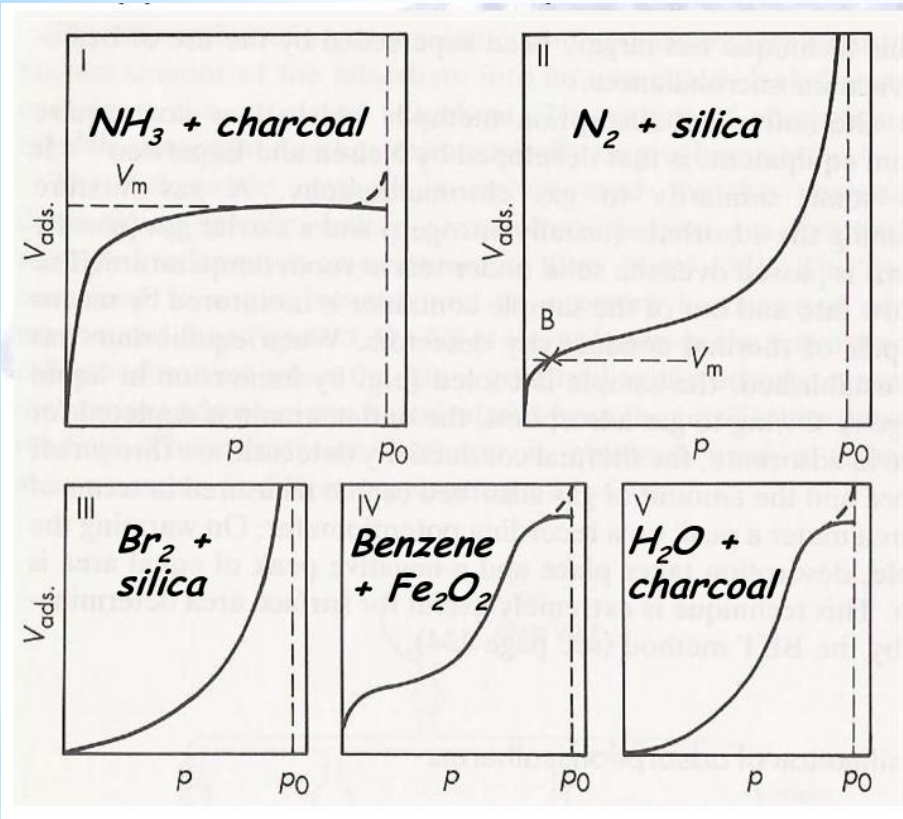
Surface Chemistry
كيمياء السطوح

المحاضرة الثامنة

د. حاتم بن محمد الطس

Adsorption الامتزاز

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms**



- اقترح مجموعة من العلماء نماذج ومعادلات لتفسير ايزوثيرمات الامتزاز في الشكل المقابل.
- بعض النماذج كانت مناسبة لتفسير الايزوثيرم عند الضغوط المنخفضة لكن عند الضغوط المرتفعة اظهرت بعض الحيود عن النماذج المقترحة.
- حيود النماذج عند الضغوط المرتفعة اوجد الحاجة لمزيد من النظريات لتفسير الايزوثيرمات.

Adsorption الامتزاز

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم فرندلش للامتزاز Freundlich Adsorption Isotherm

- اقترح العالم فرندلش في العام 1909الميلادي نموذج لتفسير الامتزاز الايزوثيرمي عن طرق معادلة تربط بين كمية الغاز الممتز على سطح الصلب والضغط وتسمى المعادلة بمعادلة فرندلش **Freundlich Equation**

$$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}} \text{ ..... Freundlich Equation}$$

Where:

x: is the mass of adsorbate كتلة المادة الممتزة

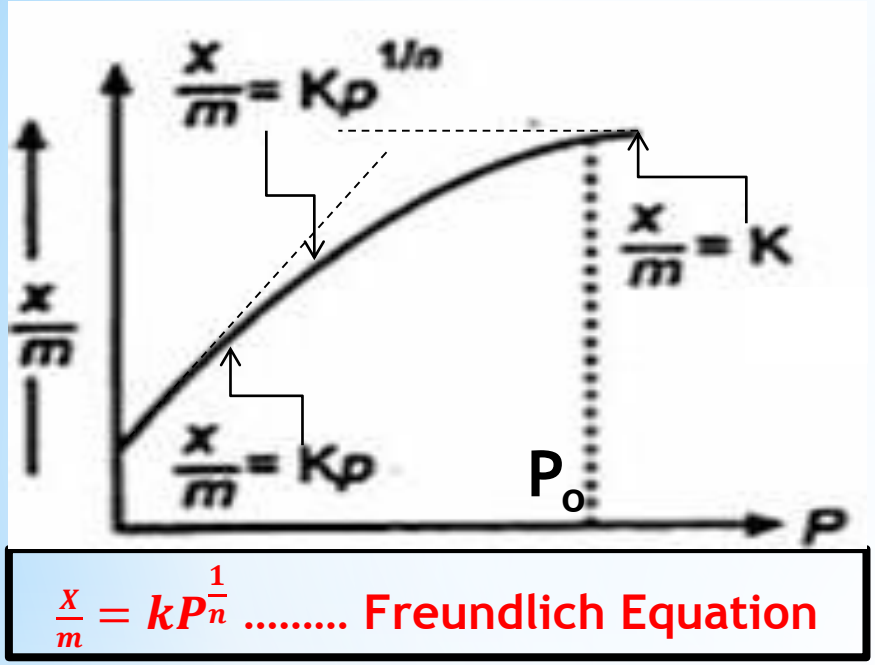
m: is the mass the adsorbent كتلة المادة المازة

P: pressure الضغط

K and n: are constant at a particular temperature and for a particular adsorbent and adsorbate (gas).ثابتان يعتمدان على طبيعة المادة المازة والممتزة عند درجة حرارة معينة

Adsorption الامتزاز

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي** Theory of Adsorption Isotherms
- **ايزوثيرم فرندلش للامتزاز** Freundlich Adsorption Isotherm



$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}}$ ..... Freundlich Equation

يتضح من الشكل الاتي :

1. يزداد الامتزاز بزيادة الضغط حتى نصل الى مرحلة التشبع ويطلق عليها ضغط الاتزان P_o.

2. عند الضغط المنخفض: يتضح ان الامتزاز $\frac{x}{m}$ شبه خطي وله ميل وهذا يدل على ان تعتمد مباشرة على الضغط بشكل **طردي**

$$\frac{x}{m} \propto P$$

$$\frac{x}{m} = kP$$

where k is a constant ثابت.

3. عند الضغط المرتفع: بعد النقطة P_o لا يصبح للضغط أي اثر على $\frac{x}{m}$ ويمكن وصف الحالة كالتالي

$$\frac{x}{m} \propto P_o$$

$$\frac{x}{m} = kP_o$$

where k is a constant ثابت.

4. عند الضغط المتوسط: تكون العلاقة اسية بين $\frac{x}{m}$ والضغط وتكون قيمة n من صفر الى واحد

$$\frac{x}{m} \propto P^{\frac{1}{n}}$$

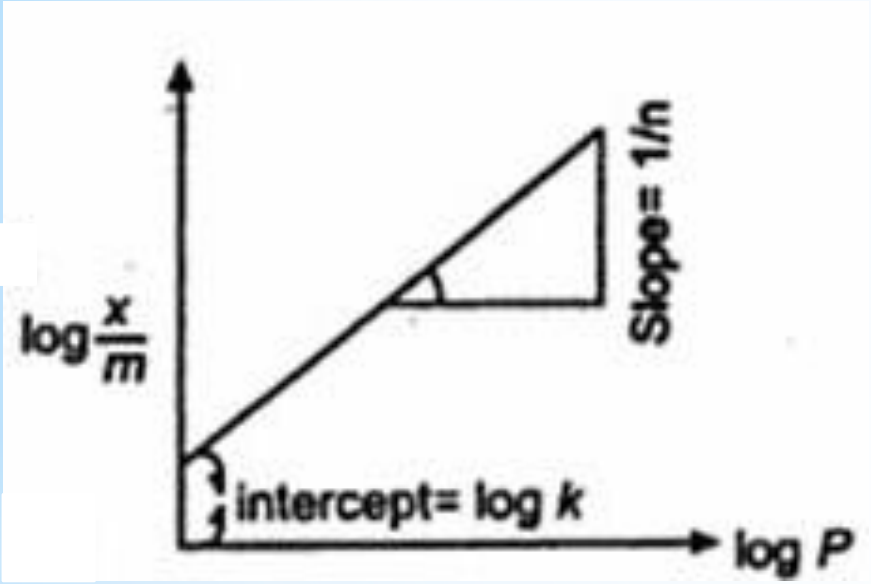
$$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}}$$

where k is a constant ثابت.

Adsorption الامتزاز

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم فرندلش للامتزاز Freundlich Adsorption Isotherm

$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}}$ ..... Freundlich Equation



- من اجل الحصول على قيمة K,n في معادلة فرندلش نقوم بأخذ اللوغاريتم الطبيعي لطرفي المعادلة لتصبح كالتالي:

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log P$$

- برسم العلاقة بين $\log\frac{x}{m}$ و $\log P$ نحصل علاقة خط مستقيم حيث تمثل:

log K: الجزء المقطوع من محور الصادات

الميل $slope: \frac{1}{n}$

يمكننا التعبير عن التركيز في معادلة فرندلش اذا استبدلنا الضغط بالتركيز ولكن يجب ان يكون التركيز بوحدة جرام جزئي/لتر فصبح المعادلة كالتالي:

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log C$$

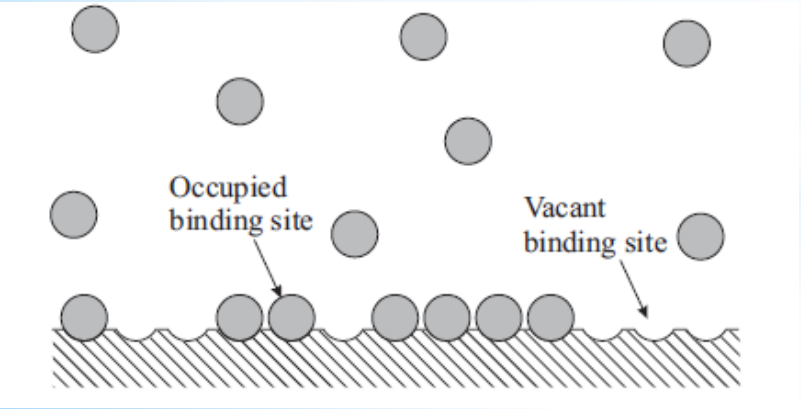
Adsorption الامتزاز

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي** **Theory of Adsorption Isotherms**
- **ايزوثيرم فرندلش للامتزاز** **Freundlich Adsorption Isotherm**

عيوب معادلة فرندلش **Freundlich equation** disadvantages of:

1. غير صالحة للعمل عند الضغوط والتراكيز المرتفعة بسبب الحيود الذي يحدث في منحى الامتزاز.
2. قيم الثوابت k,n تعتمد فيها على درجة الحرارة.
3. تعتبر معادلة افتراضية وليس لها اساس نظري اشتقت منه.

- **الكسر من السطح الكلي المغطى بالمادة الممتزة (الجزء المغطى من السطح)**
  Fractional coverage of adsorbate (θ)



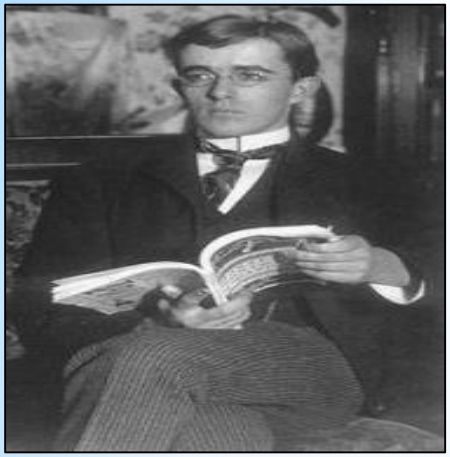
$$\theta = \frac{N_s}{N}$$

حيث تمثل: Ns عدد المناطق المناسبة للامتزاز في السطح و المغطاة بالمادة الممتزة و N عدد المناطق المناسبة للامتزاز في السطح

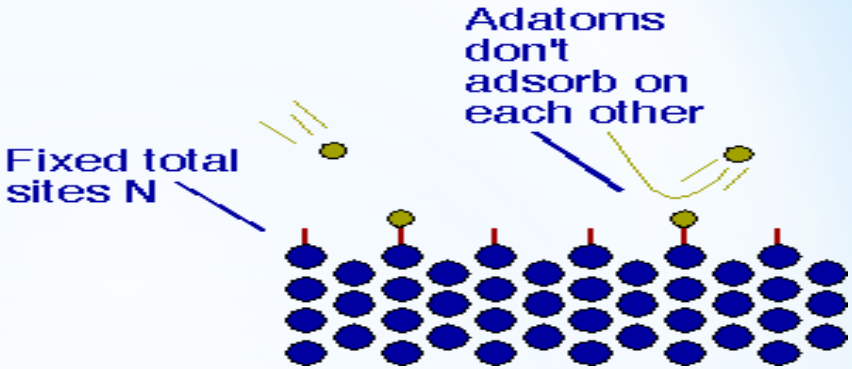
θ=1
يتغطى كامل السطح بالمادة الممتزة

الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm



Irving Langmuir 1881-1957



وضع العالم لانجمير في العام 1916 ميلادي نموذجا لعملية الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي حيث ادى لاستنتاج نظري وبسيط هام للايسوثرم الامتزاز يتلافى العيوب الموجودة في ايزوثيرم فرندلش, وقد بنى هذا النموذج على الفروض التالية:

1. جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
2. الغازات الممتزه على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحده .
3. الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب.
4. جزيئات الغاز الممتز تحل محل ذرات البلورة.
5. استمرار البلورة فى النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه الى فراغات امتزازية ثابتة.
6. **عملية الامتزاز تعتبر حالة امتزاز ديناميكى تحتوى على عمليتين متعاكستين.**

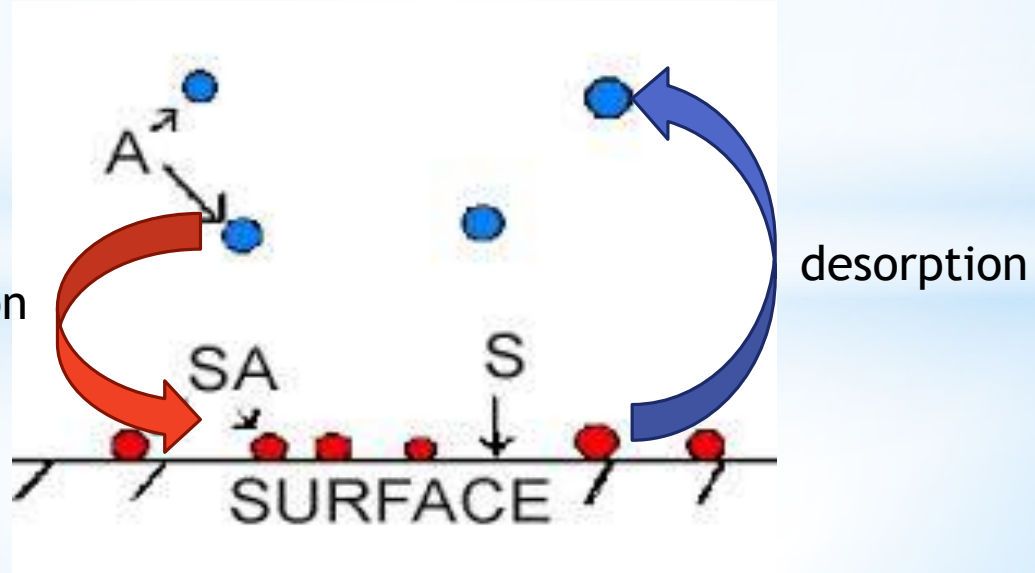
الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm

عملية الامتزاز تعتبر حالة امتزاز ديناميكى تحتوى على عمليتين متعاكستين

التكثيف او الالتصاق

عملية التبخير



الامتزاز Adsorption

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms**
- **ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm**
- **عملية التكثيف او الالتصاق وتتم هذه العملية بالطريقة التالية:**

1. اصطدام الجزيئات من الوسط الغازي بالسطح والالتصاق والامتزاز على الصلب.
2. يتم الاصطدام بالجزء الغير مغطى من السطح بالغاز واذا تم الاصدام بالجزء المغطى من السطح يرتد الجزيء الى الحالة الغازية.
3. تبدأ عملية الامتزاز سريعة ثم تبطئ كلما قلت المساحة المتاحة نظرا لشغل المراكز النشطة في السطح بالجزيئات الممتزة.

- مما سبق يمكننا ان نستنتج ان معدل الامتزاز يتناسب مع زيادة الضغط والمساحة الخالية من سطح الامتزاز والتي يمكن تمثيلها رياضياً على الشكل التالي:

Rate of adsorption $\alpha(1-\theta)$ P.....1

Rate of adsorption= $k_1P(1-\theta)$ 2

Where:

k_1 : rate constant of adsorption ثابت سرعة الامتزاز

P: pressure of gas ضغط الغاز

الامتزاز Adsorption

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms**
- **ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm**
- **عملية التبخر للجزيئات من السطح وعودتها الى الحالة الغازية يتم بالطرقة التالية:**

يكون معدل التبخر أو معدل نزع الغاز صغيراً نظرا لوجود الكثير من الاماكن الشاغرة في أول عملية الالتصاق ثم يزداد معدل التبخر كلما أصبح السطح مشبعا ويكون متناسب مع الكسر المغطى من السطح.

- مما سبق يمكننا ان تستنتج ان معدل التبخر يزداد كلما زادت مساحة السطح المغطى بالمواد الممتزة دون أي تأثير لعامل الضغط ويمكننا ان نمثل ذلك رياضياً على النحو التالي:

$$\text{Rate of desorption } \alpha\ \theta \quad .....3$$

$$\text{Rate of desorption} = k_2\ \theta \quad .....4$$

Where:

k_1 : rate constant of desorption ثابت سرعة الامتزاز

P: pressure of gas ضغط الغاز

Adsorption الامتزاز

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm
- عند الاتزان فان معدل سرعة الالتصاق يساوي معدل سرعة التبخر

Rate of adsorption = Rate of desorption

$$k_1P\,(1-\theta) = k_2\theta \ldots\ldots 5$$

$$k_1P - k_1P\,\theta = k_2\theta \ldots. 6$$

$$\theta = \frac{k_1P}{k_2+k_1P} \ldots.. 7$$ اخذ عامل مشترك

$$\theta = \frac{\frac{k_1P}{k_2}}{\frac{k_2}{k_2}+\frac{k_1P}{k_2}} \ldots\ldots\ldots 8$$ بقسمة البسط والمقام على k_2

$$\text{Where } \frac{k_1}{k_2} = b \ldots\ldots\ldots 9$$

$$\text{so } \theta = \frac{bP}{1+bP} \quad \ldots\ldots\ldots 10$$

الامتزاز Adsorption

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms**
- **ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm**
- وحيث ان كمية الغاز (x) الممتزة على كتله (m) من السطح الماز تتناسب طردياً مع الكسر المغطى من السطح (θ) والتي يمكن تمثيلها كالتالي:

$$\frac{x}{m} \alpha\theta \quad \ldots\ldots..11$$

$$\frac{x}{m} = K\theta \quad \ldots\ldots..12$$

Where K = constsant ثابت

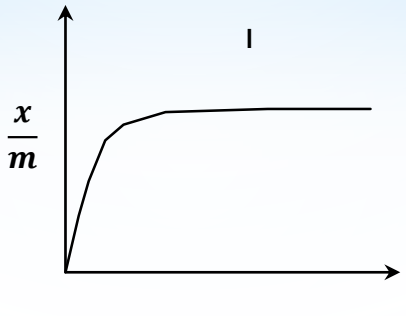
بالتعويض عن قيمة θ من المعادلة 10 في المعادلة 12 نحصل على التالي:

$$\boldsymbol{\frac{x}{m} = K\frac{bP}{1+bP}} \quad \boldsymbol{\ldots\ldots..13}$$

Where Kb = a

$$\boldsymbol{\frac{x}{m} = \frac{aP}{1+bP}} \quad \boldsymbol{\ldots\ldots..14}$$

- حيث (a,b) ثوابت تعتمد على صفات النظام المدروس وقيمتها تعتمد على درجة الحرارة.
- برسم العلاقة بين $\frac{x}{m}$ والضغط P نحصل على الايزوثيرم الاول الوضح في الشكل



الامتزاز Adsorption

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms**
- **ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm**
- ولإيجاد قيمة الثوابت a, b واثبات صحة معالجة لانجمير نقوم بالاتي:
  - نأخذ مقلوب المعادلة 14 :

$$\frac{x}{m} = \frac{aP}{1+bP} \quad \ldots\ldots 14$$

فتصبح كالتالي:

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{aP} + \frac{\cancel{bP}}{\cancel{aP}} \quad \ldots\ldots 15$$

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{aP} + \frac{b}{a} \quad \ldots\ldots 16$$

وبضرب طرفي المعادلة في P نحصل على:

$$\frac{P}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{\cancel{P}}{a\cancel{P}} + \frac{b}{a}P \quad \ldots\ldots 17$$

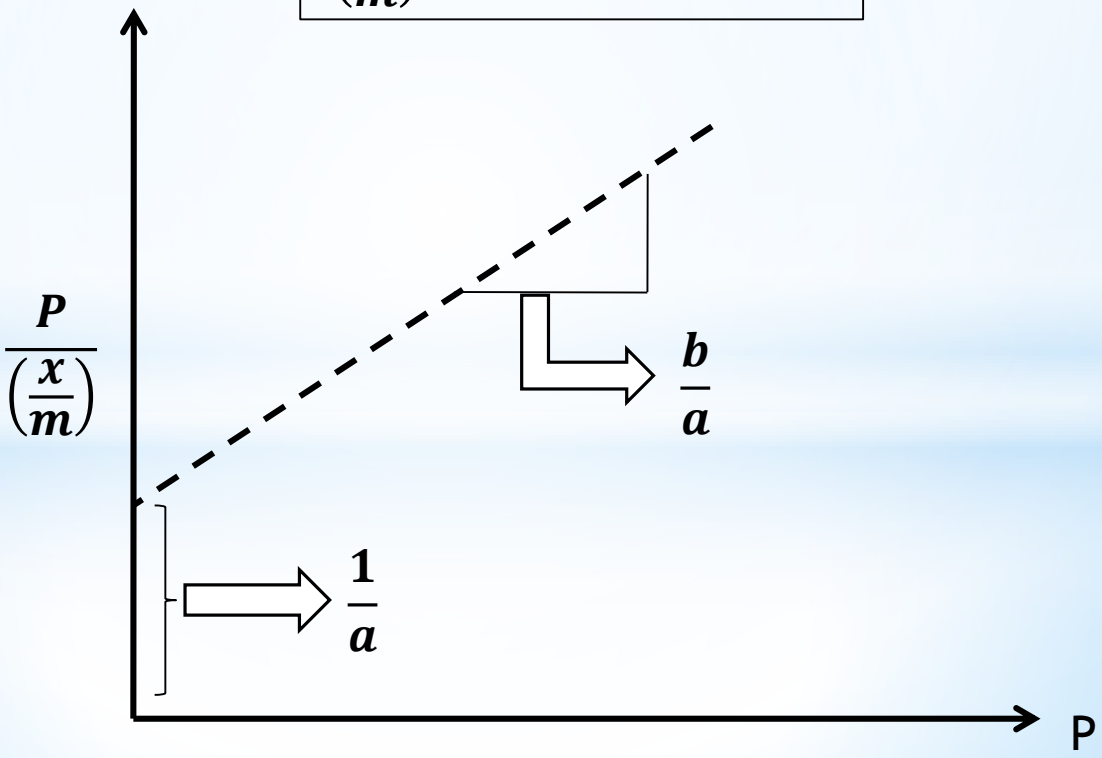
$$\frac{P}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}P \quad \ldots\ldots 18$$

الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm

الان بتطبيق المعادلة 18ورسم العلاقة بين $\frac{P}{\left(\frac{x}{m}\right)}$ و P نحصل على علاقة خط مستقيم ميله يساوي $\frac{b}{a}$ والجزء المقطوع من محور الصادات يساوي $\frac{1}{a}$

$$\frac{P}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}P \quad \ldots\ldots 18$$



الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm

1- عند الضغوط المنخفضة جدا:-

-عند هذه الحالة فإن المقدار(bP) في المعادلة 14

$$\frac{x}{m} = \frac{aP}{1 + bP} \quad \ldots\ldots 14$$

يصبح صغير بالنسبة للواحد الصحيح ويؤول المقدار (1 + bP) الى الواحد الصحيح وتصبح المعادلة في الصورة المختصرة التالية:

$$\frac{x}{m} = \text{ap} \ldots\ldots 19$$

والمعادلة توضح ان كمية الغاز الممتزة تتغير خطيا مع الضغط

2- عند الضغوط العالية :-

فى هذه الحالة نجد ان المقدار (1 + bP) فى المعادلة 14يؤول الى (bP) و يمكن اختصار المعادلة الى الصورة التالية:

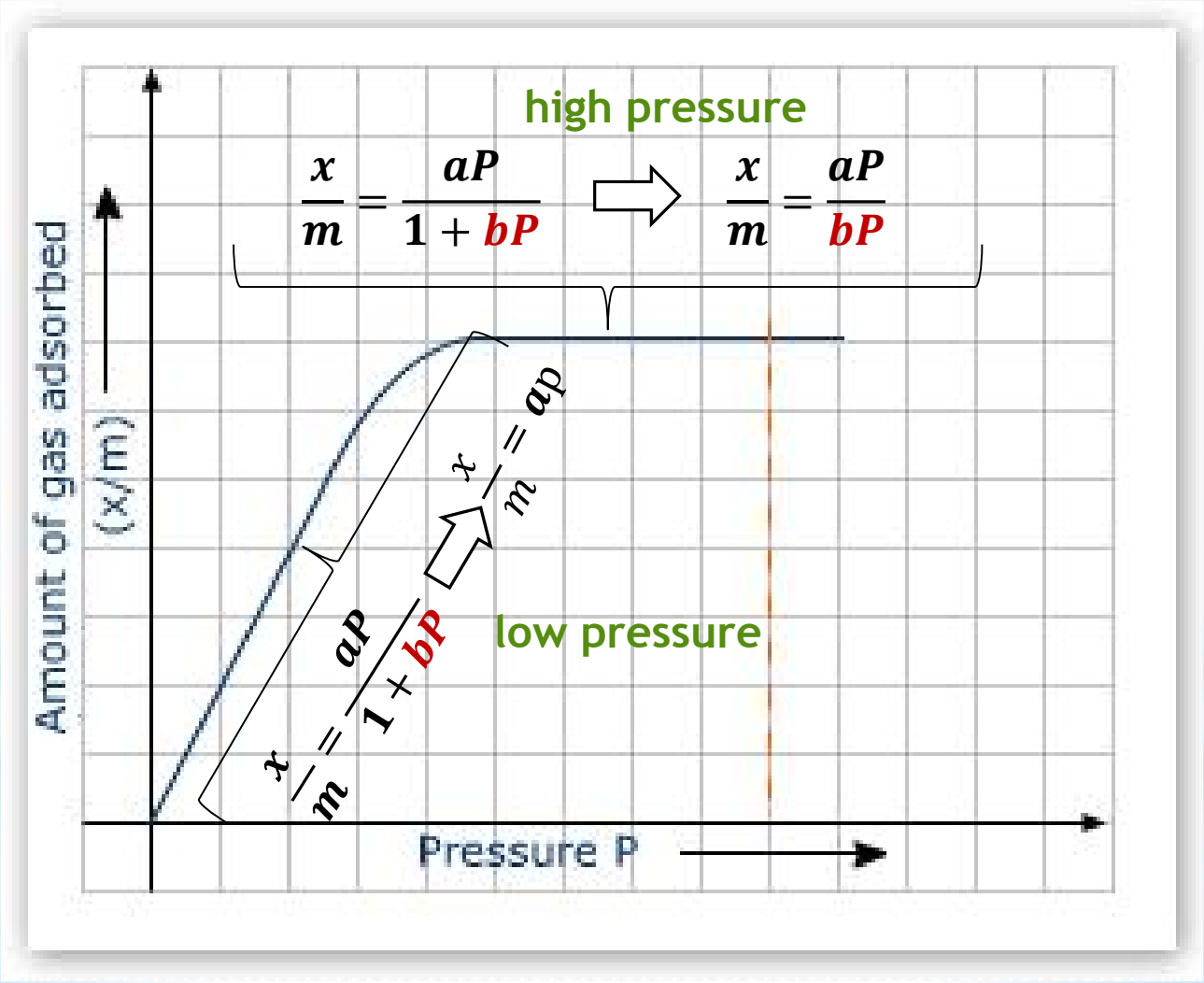
$$\frac{x}{m} = \frac{aP}{bP}$$

where $\frac{a}{b}$ = K constant 13

هذا يعنى ان زيادة الضغط في كمية الغاز الممتزه تصل الى قيمة ثابته وهى التي عندها يكتمل تكون طبقة واحدة كاملة للغاز.

Adsorption الامتزاز

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- ايزوثيرم لانجمير للامتزاز Langmuir Adsorption Isotherm



Adsorption الامتزاز

- **نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms**
- **نظرية الامتزاز متعدد الطبقات The BET Equation for Multilayer Adsorption**

❖ اهم جوانب القصور او محدودية في ايزوثرم لانجمير هو انه لا يتطرق الى الحقيقة التي تتمثل في ان سمك الطبقة الممتزة في بعض الاحيان اكبر من طبقة احادية أي تكون عدة طبقات على سطح المادة المازة.

The three scientists of the B.E.T. equation, from the left, Paul Emmett, Stephen Brunauer, and Edward Teller.

وضع العلماء الثلاثة (باول ايميت و ستيفن برينر و ادوارد تيلر) نظرية لتفسير الامتزاز المتعدد الطبقات اطلق عليها (BET isotherm) معتمدين على عدد من الفرضيات وهي كما يلي:

1. ان يكون امتزاز الطبقة الاولى الممتزة على مجموعة من مواقع السطح ذات طاقة متساوية.
2. يتم امتزاز الطبقة الثانية فوق الطبقة الاولى, والثالثة فوق الثانية والرابعة فوق الثالثة...الخ.
3. عند الاتزان تكون سرعتي التكثيف والتبخر متساوية.
4. حرارة الامتزاز لكل طبقة بعد الطبقة الأولى مساوية لحرارة التبخر او التميع ، حرارة الامتزاز للطبقة الأولى مساوية لحرارة الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي.

Adsorption الامتزاز

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- نظرية الامتزاز متعدد الطبقات The BET Equation for Multilayer Adsorption

$$\frac{P}{V(P^o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right).\frac{P}{P^o}$$

Where:

P: partial vapour pressure of adsorbate gas in equilibrium with the surface in pascals الضغط البخاري للغاز الممتز الموجود في حالة اتزان مع سطح الامتزاز

P^o: saturated pressure of adsorbate gas, in pascals . ضغط الغاز عن الشروط القياسية

V: volume of gas adsorbed at standard temperature and pressure (STP) [273.15 K and atmospheric pressure (1.013×10^5 Pa)], in millilitres حجم الغاز الممتز عند الشروط القياسية

V_m:volume of gas adsorbed at STP to produce an apparent monolayer on the sample surface, in millilitres حجم الغاز الممتز عندما يتغطى السطح بطبقة كاملة أحادية الجزيئة من الغاز

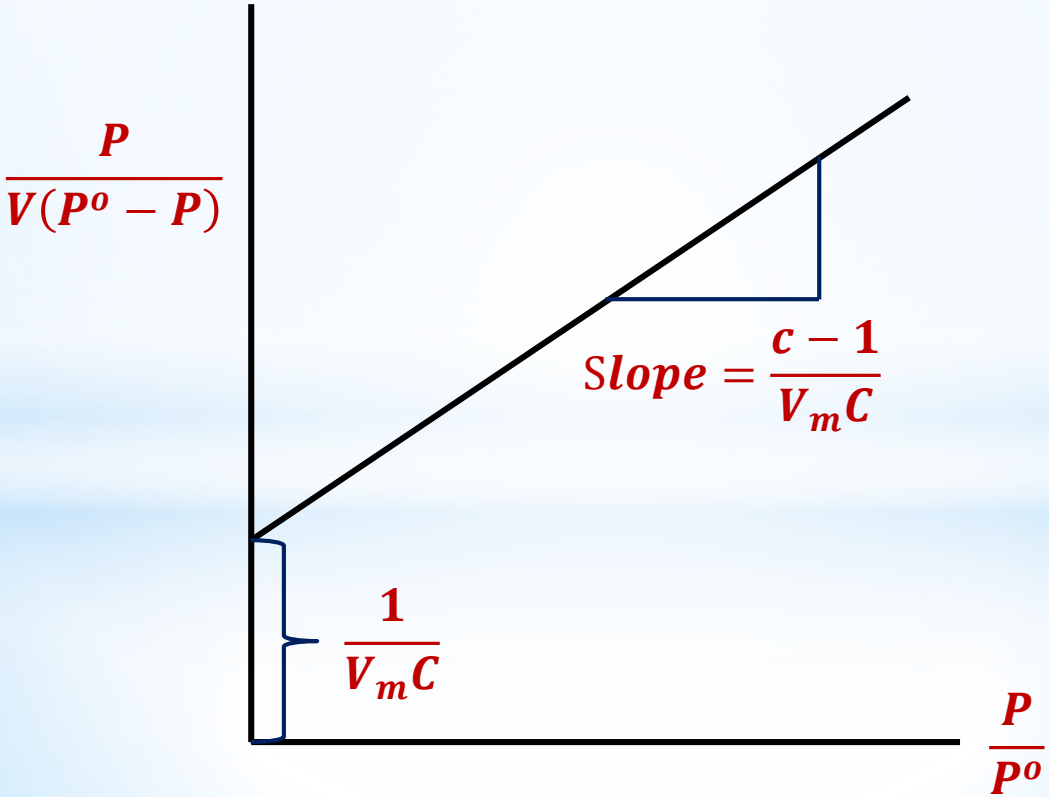
C: dimensionless constant that is related to the enthalpy of adsorption of the adsorbate gas on the powder sample. ثابت عند أي درجة حرارة معطاة

الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- نظرية الامتزاز متعدد الطبقات The BET Equation for Multilayer Adsorption

❖ تمثيل ايزوثيرم BET بيانياً و ايجاد قيم Vm و C

$$\frac{P}{V(P^o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{c-1}{V_m C}\right) \cdot \frac{P}{P^o}$$



Adsorption الامتزاز

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- نظرية الامتزاز متعدد الطبقات The BET Equation for Multilayer Adsorption
- العلاقة بين حرارة الامتزاز وشكل المنحى

يمكننا الحصول على قيم لثابت C عن طرق المعادلة التالية:

$$C = exp\left(\frac{(\Delta H_{ads} - \Delta H_{liq})}{RT}\right)$$

Where

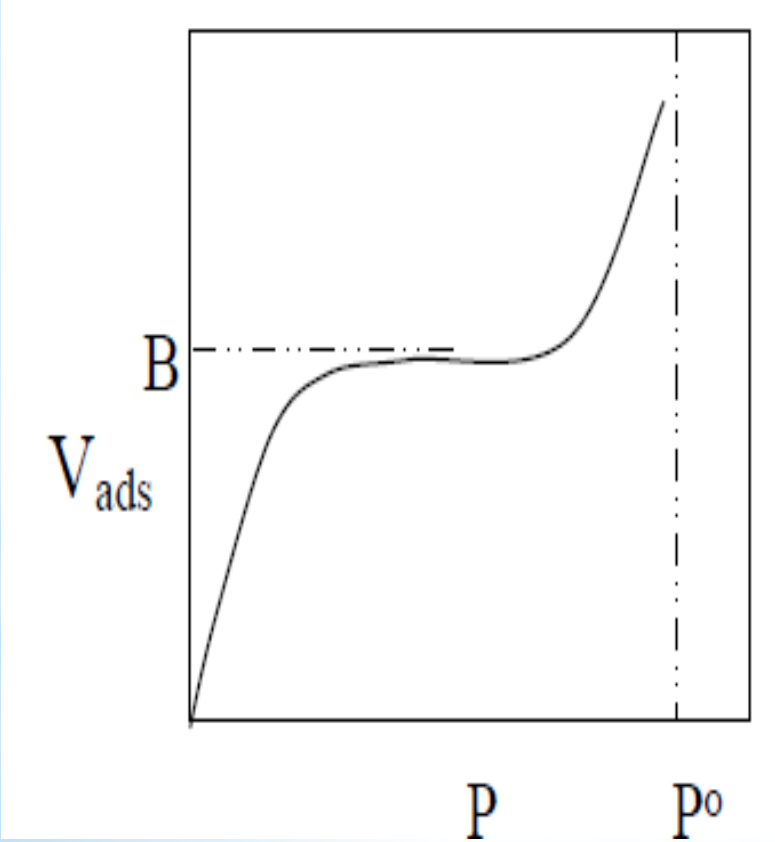
ΔH_{ads}: heat of adsorption 1st layer حرارة الامتزاز للطبقة الاولى

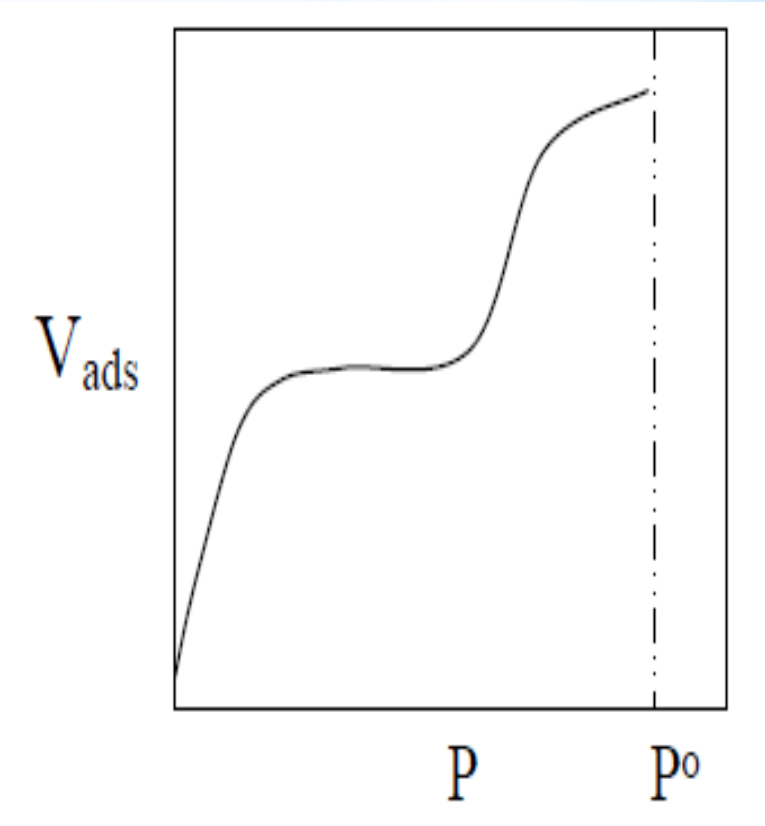
ΔH_{liq}: حرارة اسالة الغاز

الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- نظرية الامتزاز متعدد الطبقات The BET Equation for Multilayer Adsorption

❖ في حالة ΔH_{ads} اكبر من ΔH_{liq} يحدث الامتزاز من النوع الثاني والرابع الذي تتكون فيه الطية العلوية بعد تشبع الطبقة السفلية.





الامتزاز Adsorption

- نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theory of Adsorption Isotherms
- نظرية الامتزاز متعدد الطبقات The BET Equation for Multilayer Adsorption

❖ في حالة ΔH_{ads} اصغر من ΔH_{liq} يحدث الامتزاز من النوع الثالث والخامس الذي تتكون فيه الطبقات العاليا قبل تشبع الطبقات السفلية.