

الأسطح البينية غاز – صلب Gas – Solid Interfaces

الامتزاز Adsorption

تراكم مادة ما (عادة أيونات أو غازات على هيئة ذرات أو جزيئات) على سطح سائل أو صلب ، الصنف الممتز adsorbed phase أو المادة الممتزة adsorbate : المادة المنجذبة إلى السطح المادة المازة adsorbent المادة التي حصل على سطحها الامتزاز .
التفريق بين مصطلح الامتزاز adsorption ومصطلح الامتصاص absorption :
تمركز المادة على السطح بينما الآخر يتضمن اختراق ودخول مادة إلى داخل جسم مادة أخرى إضافة إلى تمركزها على السطح .

ولكن كيف تنشأ ظاهرة الامتزاز ؟

تنشأ عملية الامتزاز نتيجة لظهور حالة عدم الإشباع أو عدم التوازن للقوى الجزيئية لسطوح السوائل والمواد الصلبة ... وعملية إشباع القوى تعرف بعملية الامتزاز .

امتزاز الغازات على السطوح الصلبة Adsorption of Gases by Solids

العوامل : طبيعة السطح ، ونوع الغاز الممتز ، ومساحة سطح الصلب ، ودرجة الحرارة ، وضغط الغاز ... مقارنة حجوم الغازات المختلفة والممتزة على سطح الفحم عند 15°C يتبين أن مدى الامتزاز لهذه الغازات يسير بشكل موازٍ للزيادة في درجة الحرارة الحرجة لإسالة الغاز زيادة مساحة سطح المادة المازة adsorbent يزيد من الكمية الكلية للغاز الممتز .
تنشأ حالة اتزان حقيقية بين الغاز في حالة تماس مع الصلب والغاز الموجود على سطح الصلب و عملية الاتزان تتأثر بشكل كبير بدرجة الحرارة ، ...ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض كمية المادة الممتزة .

حجوم الغازات المختلفة والممتزة

على سطح جرام واحد من الفحم عند 15°C

الغاز	حجم الغاز الممتز cm^3	درجة الحرارة الحرجة K
H ₂	4.7	33
N ₂	8.0	126
CO	9.3	134
CH ₄	16.2	190
CO ₂	48	304
HCl	72	324
H ₂ S	99	373

أنواع الامتزاز Types of Adsorption

1- الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption

امتزاز فاندرفالس Van der Waals adsorption .. القوى العاملة بين جزيئات سطح الصلب والغاز الممتز هي قوى فاندرفالس .. ويتميز هذا الامتزاز بتكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز .

2- الامتزاز الكيميائي Chemical adsorption (Chemisorption)

الامتزاز النشط activated ، ويتميز هذا النوع من الامتزاز بتكوين أواصر كيميائية بين السطح والذرات أو الجزيئات الممتزة عليه ، ويصاحب هذا النوع من الامتزاز تكون طبقة أحادية الجزيئة على السطح الماز ...

الفروق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي

الامتزاز الفيزيائي الامتزاز الكيميائي

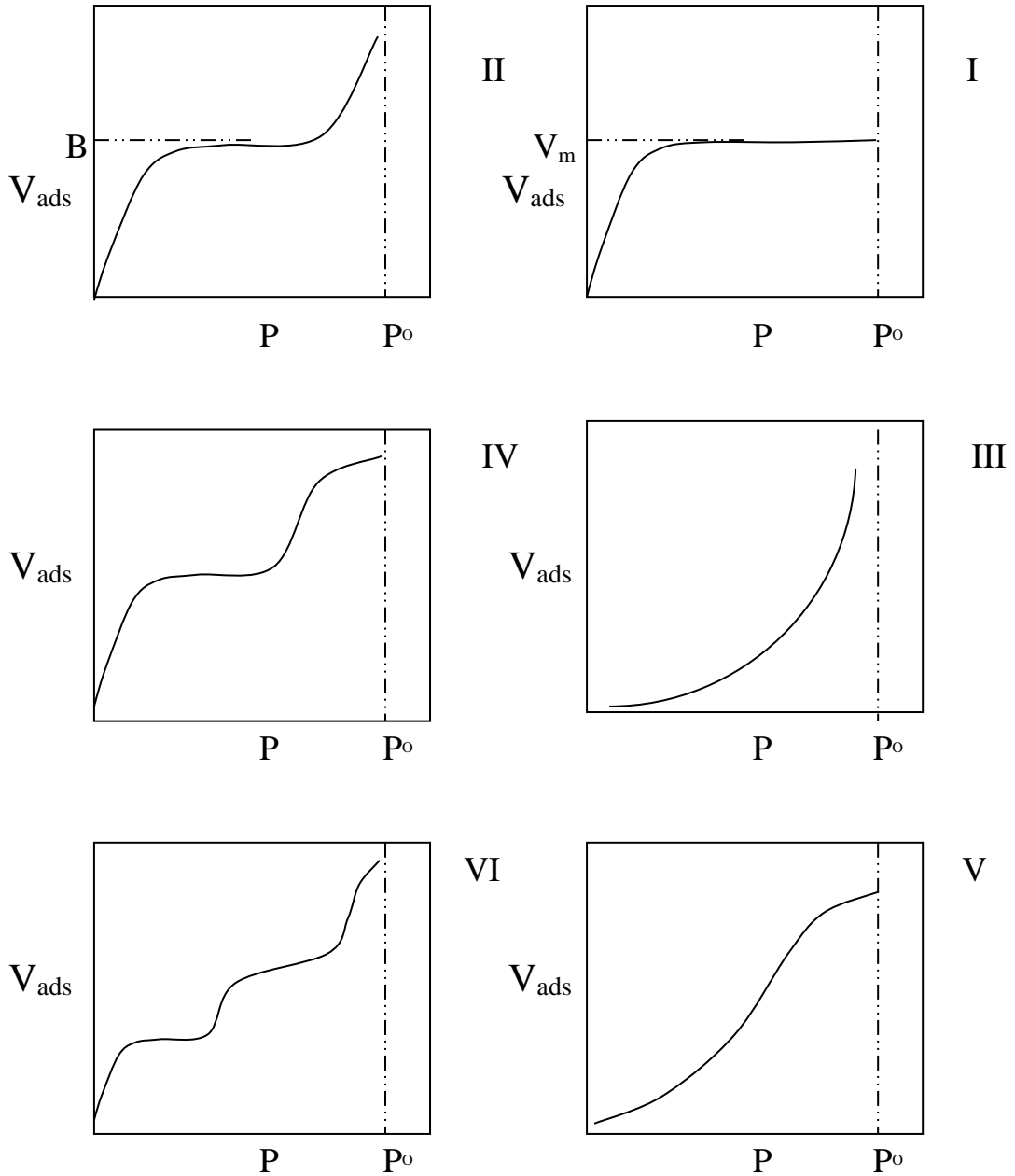
- القوى بين المادة المازة والمادة الممتزة من نوع قوى التجاذب الجزيئية (قوى فاندرفالس) وتشبه قوى إسالة الغاز .
- حرارة الامتزاز منخفضة (أقل من 40kJmol^{-1} في بعض التقديرات) وهي تقترب من حرارة تسييل بعض الغازات ، فحرارة الامتزاز الفيزيائي لغازي CO و H_2 على سطوح بعض الفلزات هي على التوالي 25kJ mol^{-1} و 9kJ mol^{-1} .
- طاقة التنشيط منخفضة باعتبار أن عملية الامتزاز هنا عكسية حيث يمكن فصل المادة الممتزة برفع درجة الحرارة أو خفض الضغط بشكل معتدل .
- تتكون أكثر من طبقة واحدة ممتزة إذ يحدث الامتزاز على هيئة طبقات جزيئية متعددة.
- تنخفض كمية الغاز الممتز بارتفاع درجة الحرارة وتزداد مع الزيادة في ضغط المادة الممتزة .
- لا تتأثر المادة الممتزة كيميائياً ، إذ يمكن أن تنفصل دون أن تتغير كيميائياً .
- قوى التجاذب هنا من نوع الروابط الكيميائية التي بين الذرات وهي أقوى من قوى فاندرفالس .
- حرارة الامتزاز عالية (أكبر من 80kJ mol^{-1}) وتصل إلى حجم حرارة التفاعل الكيميائي... ($100 - 20\text{ kcal m}^{-1}$) فحرارة امتزاز غازي CO و H_2 على سطوح بعض الفلزات هي على التوالي 85kJ mol^{-1} و 65kJ mol^{-1} .
- طاقة التنشيط هنا أعلى بكثير من مثيلتها في الامتزاز الفيزيائي ، فعملية الامتزاز هنا غير عكسية ، إذ من الصعب فصل المادة الممتزة إلا باستخدام ضغوط عالية أو استخدام طرق التحليل الكهربائي .
- يؤدي الامتزاز هنا - في الغالب - إلى تكوين طبقة واحدة فقط إذ يحدث الامتزاز على هيئة ذرات وبطاقة كافية لكسر الرابطة الجزيئية .
- تزداد كمية الغاز الممتز بارتفاع درجة الحرارة وتنخفض بزيادة الضغط .
- تتأثر المادة الممتزة كيميائياً، فمثلاً : يمتز غازا H_2 ، N_2 على سطح Ni على هيئة أمونيا NH_3 وينفصل O_2 عن الفحم على هيئة CO ، CO_2 .

Adsorption Isotherms

منحنيات الامتزاز الايزوثيرمي

يقاس حجم الغاز الممتز بواسطة كمية معلومة من المادة المازة أو بقياس التغير في وزن السطح الماز عند تعريضه للغاز عند ضغط معلوم ... وتسمى العلاقة بين كمية الغاز الممتزة حجماً أو وزناً بواسطة كتلة معلومة من السطح الماز وضغط الاتزان أو التركيز عند درجة حرارة ثابتة بالامتزاز الايزوثيرمي.

تصنيف بروناور لمنحنيات الامتزاز منحنيات الامتزاز الخمسة المشهورة



معادلة لانجمير للامتزاز ذي درجة الحرارة الثابتة

The Langmuir Adsorption Isotherm Equation

الفروض :

عملية الامتزاز الكيميائي للغازات على السطوح الصلبة تؤدي إلى تكوين طبقة أحادية الجزيئة فوق السطح الماز....

أ- يحتوي سطح الصلب على عدد معين من مراكز الامتزاز النشطة

ب- كل مركز امتزاز يمتز جزيئاً واحداً فقط .

ج- كل المراكز متكافئة من ناحية الطاقة

د- لا يوجد تفاعل بين الجزيئات الممتزة على هذه المراكز .

تتألف عملية الامتزاز حسب نظرية لانجمير للامتزاز الكيميائي من حدثين متضادين :

1- تكثف الغاز على السطح الصلب .

2- تبخر أو انفصال جزيئات الغاز عن السطح راجعة إلى جسم الغاز .

$$\theta = \frac{P}{a+P} \quad \text{معادلة لانجمير للامتزاز الايزوثيرمي}$$

θ جزء السطح المغطى بجزيئات الغاز الممتزة في أية لحظة ،

$$a = K_2 / K_1$$

K_1 ثابت التناسب للتكثف أو الامتزاز

K_2 ثابت التناسب للتبخر أو الانفصال .

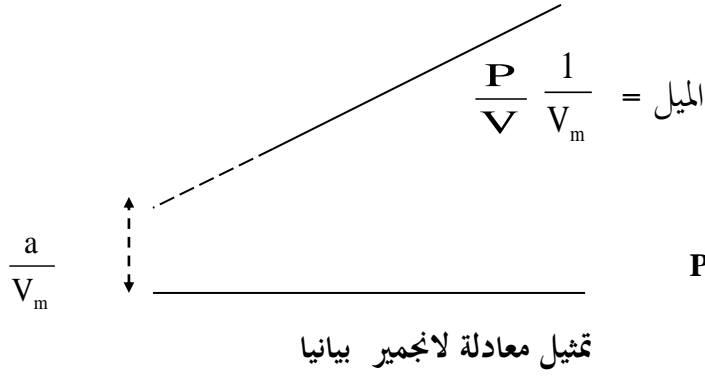
P تمثل الضغط عند الاتزان .

تعتمد قيمة الثابت a فقط على درجة الحرارة ولا تتأثر بالسطح ...

V حجم الاتزان للغاز الممتز لكل وحدة كتلة من المادة المازة عند الضغط P ، V_m

حجم الغاز اللازم لتغطية وحدة الكتلة من السطح الماز بطبقة كاملة أحادية الجزيئة

$$\begin{aligned} &= \frac{P}{V_m} + \frac{a}{V_m} \frac{P}{V} \\ \theta &= \frac{V}{V_m} \end{aligned}$$



معادلة BET للامتزاز متعدد الطبقات

The BET Equation for Multimolecular Adsorption

الفرضيات :

كل جزيء في طبقة الامتزاز الأولى يستخدم كموقع site لامتزاز جزيئة جديدة في الطبقة الثانية وبشكل متتابع للطبقات الأخر حالة اتزان ديناميكية لكل طبقة جزيئية تماماً كما هو الحال في نظرية لانجمير لامتزاز طبقة واحدة (كيميائي) ... حرارة الامتزاز لكل طبقة بعد الطبقة الأولى مساوية لحرارة التبخر او التميع ، حرارة الامتزاز للطبقة الأولى مساوية لحرارة الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي .

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P^0} \dots$$

V : حجم الغاز الممتز عند الشروط القياسية STP .

P⁰ : الضغط البخاري للغاز او السائل المشبع الممتز عند درجة الحرارة T ، ويمثل الحد الأعلى

للضغط ، وعند هذا الضغط يرتفع منحنى الامتزاز رأسياً حيث يحدث التكثيف .

V_m : حجم الغاز الممتز عندما يتغطي السطح بطبقة كاملة أحادية الجزيئة من الغاز .

C : ثابت عند أي درجة حرارة معطاة ، ويساوي تقريباً :

$$C = \exp^{(\Delta H_{ads} - \Delta H_{liq})/RT}$$

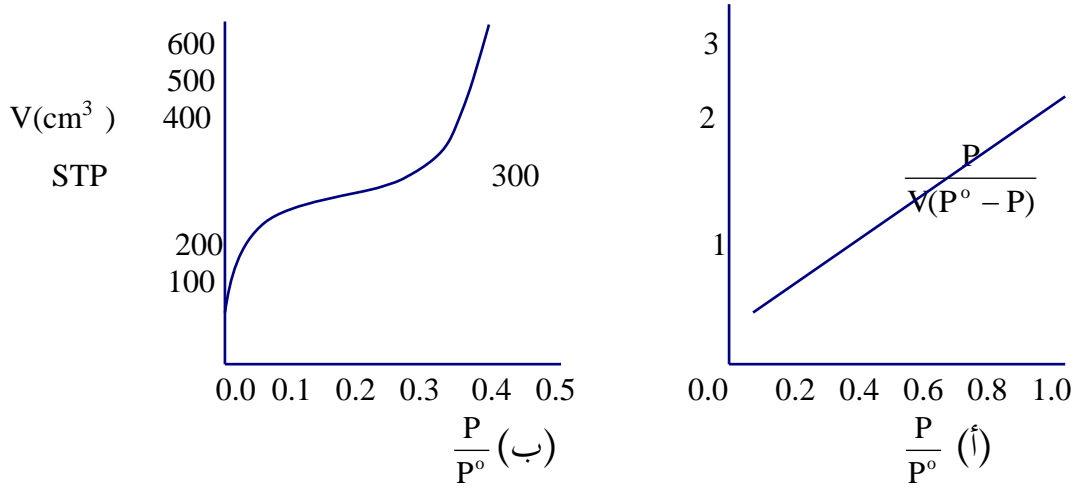
ΔH_{ads} : حرارة امتزاز الطبقة الأولى ، ΔH_{liq} حرارة تميع أو إسالة الغاز .

في حالة الامتزاز من النوع II تكون : $\Delta H_{ads} > \Delta H_{liq}$

في حالة الامتزاز من النوع III تكون : $\Delta H_{liq} > \Delta H_{ads}$

وتصبح : $m = \frac{C-1}{CV_m}$ (الميل) و $b = \frac{1}{CV_m}$ (التقاطع)

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad \text{و} \quad C = +1 \frac{m}{b}$$



منحنى الامتزاز الايسوثيرمي لغاز النيتروجين على السليكا غير المسامية عند 77K (أ) وبحسب المعادلة الخطية لنموذج BET (ب).

تقدير المساحة السطحية Determination of Surface Area

تقدير المساحة السطحية النوعية (specific surface area) المساحة السطحية لكل وحدة كتلة من السطح الماز (

في حالة الامتزاز الفيزيائي الذي يتبعه منحنى الامتزاز الايزوثيرمي II ، تكون نقطة B على هذا المنحنى متعلقة بحجم الغاز الممتز واللازم لتكوّن طبقة أحادية الجزيئة للغاز على السطح ، والقيمة عندها تساوي قيمة V_m في العلاقة والتي تقابل قيمة V_m في معادلة لانجمير الخطية ،

وعند تحديد هذه القيمة عملياً تصبح مساحة السطح النوعية Σ ؛ أي المساحة لكل جرام من المادة المازة والمتاحة للارتباط بالمادة الممتزة :

$$\Sigma = V_m \sigma^0 \cdot S$$

S عدد جزيئات الغاز الممتز لكل وحدة حجم cm^3 عند درجة الحرارة المستخدمة في التجربة مع ملاحظة أنه في العادة يتم تصحيح قيم الضغط والحجم الممتز إلى ضغط 1 atm ودرجة حرارة 273K باستخدام معادلة الغاز المثالي وذلك قبل قياس V_m ، وتكون قيمة S دائماً مساوية $10^{23} \text{ molecules} / 22414 \text{ cm}^3 = 2.68 \times 10^{19} \text{ molecules cm}^{-3} \times 6.02$
 σ^0 مساحة السطح المشغولة بجزيئة غاز واحدة فقط .

Heat of Adsorption

حرارة الامتزاز

غاز (Gas) + صلب (Solid) \longrightarrow طبقة ممتزة (adsorbed layer) + حرارة (Heat)

