ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 13 **Η ισόθερμη BET**

Υποθέτουμε ότι υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ των μορίων στο αέριο και εκείνων που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια, και ότι ο αριθμός των θέσεων στην επιφάνεια είναι $N_{\text{θέσεων}}$. Στην ισορροπία, ένα κλάσμα θ_0 εκείνων των θέσεων δεν είναι κατειλημμένες, ένα κλάσμα θ_1 των θέσεων είναι επικαλυμμένες με ένα μονόστρωμα, ένα κλάσμα θ_2 είναι επικαλυμμένες με ένα διπλόστρωμα, κ.ο.κ. Ο αριθμός των προσροφηθέντων μορίων είναι επομένως

$$N = N_{\text{θέσεων}}(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \cdots)$$

Βήμα 1 *Θεωρούμε τον ρυθμό προσρόφησης και εκρόφησης από κάθε στρώμα*

Το πρώτο στρώμα έχει $N_{\text{θέσεων}}\theta_0$ κενές θέσεις, έτσι ο ρυθμός προσρόφησης είναι $N_{\text{θέσεων}}k_{\text{a},0}p\theta_0$ και ο ρυθμός εκρόφησης είναι $N_{\text{θέσεων}}k_{\text{d},0}\theta_1$. Σημειώστε ότι ο ρυθμός εκρόφησης εξαρτάται από τον αριθμό των επικαλυμμένων από μονόστρωμα θέσεων, $N_{\text{θέσεων}}\theta_1$. Με άλλα λόγια, η υπόθεση είναι ότι τα προσροφημένα μόρια μπορούν να διαφύγουν μόνο από το πρώτο στρώμα από θέσεις χωρίς υπερκείμενα στρώματα. Στην ισορροπία, οι δύο αυτοί ρυθμοί είναι ίσοι: $k_{\text{a},0}p\theta_0 = k_{\text{d},0}\theta_1$.

Από τις επιφανειακές θέσεις, $N_{\text{θέσεων}}\theta_1$ είναι επικαλυμμένες από ένα μονόστρωμα, έτσι ο ρυθμός προσρόφησης σε αυτές τις θέσεις για τον σχηματισμό ενός δεύτερου στρώματος είναι $N_{\text{θέσεων}}k_{\text{a},1}p\theta_1$. Ο ρυθμός εκρόφησης από αυτές τις θέσεις είναι $N_{\text{θέσεων}}k_{\text{d},1}p\theta_2$. Όπως και για το πρώτο στρώμα, η υπόθεση είναι ότι μόνο μόρια σε θέσεις χωρίς υπερκείμενα μόρια μπορούν να εκροφηθούν. Στην ισορροπία, $k_{\text{a},1}p\theta_1 = k_{\text{d},1}\theta_2$.

Το ίδιο επιχείρημα χρησιμοποιείται για το επόμενο στρώμα, δίνοντας τη σχέση $k_{\text{a},2}p\theta_2 = k_{\text{d},2}\theta_3$ κ.ο.κ. για όλα τα ακόλουθα στρώματα. Σημειώστε ότι καταρχήν οι σταθερές ταχύτητας για προσρόφηση και εκρόφηση είναι διαφορετικές για κάθε στρώμα.

Βήμα 2 *Απλουστεύουμε το μοντέλο κάνοντας τη διάκριση μεταξύ του πρώτου και όλων των επόμενων στρωμάτων*

Απλουστεύουμε το μοντέλο υποθέτοντας ότι οι σταθερές ταχύτητας για προσρόφηση του δεύτερου και των επόμενων στρωμάτων είναι όλες ίδιες, και ομοίως οι σταθερές ταχύτητας για εκρόφηση του δεύτερου και των επόμενων στρωμάτων είναι ίδιες. Τα στρώματα αυτά σχηματίζονται όλα πάνω από ένα υπάρχον στρώμα προσροφηθέντων μορίων, έτσι είναι λογικό να αναμένουμε οι αλληλεπιδράσεις να είναι παρόμοιες. Αντίθετα, το πρώτο στρώμα σχηματίζεται πάνω στο στερεό υπόστρωμα, με το οποίο η αλληλεπίδραση είναι διαφορετική. Το αποτέλεσμα αυτής της απλούστευσης είναι ότι $k_{\text{a},i} = k_{\text{a},1}$ και $k_{\text{d},i} = k_{\text{d},1}$ για $i = 1, 2, 3 \ldots$.

Βήμα 3 *Εξάγουμε εκφράσεις για το ποσοστό επιφανειακής επικάλυψης κάθε στρώματος*

Για το πρώτο στρώμα είναι $k_{\text{a},0}p\theta_0 = k_{\text{d},0}\theta_1$, έτσι έπεται ότι $\theta_1 = (k_{\text{a},0}/k_{\text{d},0})p\theta_0$. Όπως και στο βιβλίο, γράφουμε τον λόγο των σταθερών ταχύτητας για προσρόφηση και εκρόφηση ως $\alpha_0 = k_{\text{a},0}/k_{\text{d},0}$· επομένως, $\theta_1 = \alpha_0 p\theta_0$.

Για το δεύτερο στρώμα, $k_{\text{a},1}p\theta_1 = k_{\text{d},1}\theta_2$, έτσι $\theta_2 = (k_{\text{a},1}/k_{\text{d},1})p$. Όπως και για το πρώτο στρώμα, $\alpha_1 = (k_{\text{a},1}/k_{\text{d},1})$, έτσι $\theta_2 = \alpha_1 p\theta_1$. Κάνουμε τώρα την αντικατάσταση $\theta_1 = \alpha_0 p\theta_0$, οπότε προκύπτει $\theta_2 = \alpha_1 p\alpha_0 p\theta_0 = \alpha_0\alpha_1 p^2\theta_0$.

Για το τρίτο στρώμα $k_{\text{a},2}p\theta_2 = k_{\text{d},2}\theta_3$. Ωστόσο, σύμφωνα με το Βήμα 2, οι σταθερές ταχύτητας της προσρόφησης για το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα είναι όλες ίδιες, και παρόμοια για τις σταθερές ταχύτητας εκρόφησης, έτσι η έκφραση γίνεται $k_{\text{a},1}p\theta_2 = k_{\text{d},1}\theta_3$. Έπεται ότι $\theta_3 = (k_{\text{a},1}/k_{\text{d},1})p\theta_2 = \alpha_1 p\theta_2$. Κάνουμε τώρα την αντικατάσταση $\theta_2 = \alpha_0\alpha_1 p^2\theta_0$, οπότε προκύπτει $\theta_3 = \alpha_1 p\alpha_0\alpha_1 p^2\theta_0 = \alpha_0\alpha_1{}^2 p^3\theta_0$. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τα επόμενα στρώματα.

Βήμα 4 *Συνδυάζουμε τις εκφράσεις για το ποσοστό επικάλυψης κάθε στρώματος, και βρίσκουμε έτσι μια έκφραση για το θ_0*

Το κλάσμα της επιφάνειας που έχει επικαλυφθεί από ένα μονόστρωμα είναι θ_1, το κλάσμα που είναι επικαλυμμένο από ένα διπλόστρωμα είναι θ_2 κ.ο.κ. Ένα κλάσμα θ_0 δεν είναι επικαλυμμένο, οπότε έπεται ότι $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \cdots = 1$. Τότε, αντικαθιστώντας τις εκφράσεις από το Βήμα 3, έχουμε

$$\begin{aligned}\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \cdots &= \theta_0 + \alpha_0 p\theta_0 + \alpha_0\alpha_1 p^2\theta_0 + \alpha_0\alpha_1^2 p^3\theta_0 + \cdots \\ &= \theta_0 + \alpha_0 p\theta_0(1 + \alpha_1 p + \alpha_1^2 p^2 + \cdots)\end{aligned}$$

Ο όρος στις παρενθέσεις έχει τη μορφή της γεωμετρικής σειράς $1 + x + x^2 + \cdots$, η οποία συγκλίνει στο $1/(1-x)$ υπό την προϋπόθεση ότι $|x| < 1$. Επομένως, εφόσον $|\alpha_1 p| < 1$,

$$\begin{aligned}\theta_0 + \alpha_0 p\theta_0(1 + \alpha_1 p + \alpha_1^2 p^2 + \cdots) &= \theta_0 + \alpha_0 p\theta_0 \frac{1}{1-\alpha_1 p} \\ &= \theta_0\left(\frac{1-\alpha_1 p + \alpha_0 p}{1-\alpha_1 p}\right)\end{aligned}$$

Η έκφραση ισούται με τη μονάδα, έτσι

$$\theta_0 = \frac{1-\alpha_1 p}{1-(\alpha_1 - \alpha_0)p}$$

Βήμα 5 *Βρίσκουμε μια έκφραση για τον ολικό αριθμό προσροφηθέντων μορίων*

Γράφουμε τον ολικό αριθμό προσροφηθέντων μορίων N συναρτήσει του ποσοστού επικάλυψης κάθε στρώματος, και αντικαθιστούμε στις εκφράσεις για τα θ_i από το Βήμα 3.

$$N = N_{\text{θέσεων}}\theta_1 + 2N_{\text{θέσεων}}\theta_2 + 3N_{\text{θέσεων}}\theta_3 + \cdots$$
$$= N_{\text{θέσεων}}\overbrace{\alpha_0 p\theta_0}^{\theta_1} + 2N_{\text{θέσεων}}\overbrace{\alpha_0\alpha_1 p^2\theta}^{\theta_2} + 3N_{\text{θέσεων}}\overbrace{\alpha_0\alpha_1^2 p^3\theta}^{\theta_3} + \cdots$$
$$= N_{\text{θέσεων}}\alpha_0 p\theta_0(1 + 2\alpha_1 p + 3\alpha_1^2 p^2 + \cdots)$$

Ο όρος στις παρενθέσεις είναι μια σειρά της μορφής $1+2x+3x^2+\cdots$, η οποία συγκλίνει στο $1/(1-x)^2$ υπό την προϋπόθεση ότι $|x| < 1$. Επομένως, εφόσον $|\alpha_1 p| < 1$,

$$N = \frac{N_{\text{θέσεων}}\alpha_0 p\theta_0}{(1-\alpha_1 p)^2}$$

Βήμα 6 *Συνδυάζουμε τις εκφράσεις για το θ_0 και για τον ολικό αριθμό προσροφηθέντων μορίων*

Σε αυτό το σημείο, αντικαθιστούμε την έκφραση για το θ_0 από το Βήμα 4 στην έκφραση για το N που προέκυψε στο Βήμα 5 και βρίσκουμε

$$N = \frac{N_{\text{θέσεων}}\alpha_0 p}{(1-\alpha_1 p)^2} \times \overbrace{\frac{1-\alpha_1 p}{1-(\alpha_1-\alpha_0)p}}^{\theta_0} = \frac{N_{\text{θέσεων}}\alpha_0 p}{(1-\alpha_1 p)\{1-(\alpha_1-\alpha_0)p\}}$$

Βήμα 7 *Ξαναγράφουμε την έκφραση για το N συναρτήσει του προσροφηθέντος όγκου, και συσχετίζουμε το α με την τάση ατμών*

Ο λόγος $N/N_{\text{θέσεων}}$ είναι ίσος με τον λόγο $V/V_{\text{μον}}$, όπου V ο ολικός προσροφηθείς όγκος και $V_{\text{μον}}$ ο όγκος που πρέπει να προσροφηθεί για να σχηματιστεί ένα πλήρες μονόστρωμα.

Για όλα τα στρώματα εκτός από το πρώτο, η ισορροπία μεταξύ των προσροφηθέντων στρωμάτων και του αερίου είναι η ίδια με εκείνη για το κυρίως υγρό και το αέριο. Αυτή η δυναμική ισορροπία μπορεί να γραφτεί ως $k_\text{d} = k_\text{a}p^\star$, όπου $k_\text{a}p^\star$ είναι ο ρυθμός προσρόφησης των μορίων από το αέριο σε πίεση $p^\star$ προς το υγρό, και k_d είναι ο ρυθμός εκρόφησης από το υγρό προς το αέριο· $p^\star$ είναι η τάση ατμών πάνω από το καθαρό υγρό. Μπορούμε τώρα να αναγνωρίσουμε τον λόγο k_a/k_d ($= 1/p^\star$) ως τον λόγο $k_{\text{a},1}/k_{\text{d},1}$, και έτσι $\alpha_1 = k_{\text{a},1}/k_{\text{d},1} = 1/p^\star$.

Βήμα 8 *Συνδυάζουμε τα αποτελέσματα από τα Βήματα 6 και 7*

Διαιρούμε την έκφραση για το N από το Βήμα 6 με το $N_{\text{θέσεων}}$, και έπειτα χρησιμοποιούμε τη σχέση $N/N_{\text{θέσεων}} = V/V_{\text{μον}}$ για να πάρουμε

$$\frac{N}{N_{\text{θέσεων}}} = \frac{V}{V_{\text{μον}}} = \frac{\alpha_0 p}{(1-\alpha_1 p)\{1-(\alpha_1-\alpha_0)p}$$

Κάνουμε τώρα τρεις αντικαταστάσεις. Ορίζουμε το $c = \alpha_0/\alpha_1$, που συνεπάγεται ότι $\alpha_0 = c\alpha_1$ και επομένως ότι

$$\frac{V}{V_{\text{μον}}} = \frac{c\alpha_1 p}{(1-\alpha_1 p)\{1-(1-c)\alpha_1 p\}}$$

Έπειτα, χρησιμοποιούμε την $\alpha_1 = 1/p^\star$:

$$\frac{V}{V_{\text{μον}}} = \frac{cp/p^\star}{(1-p/p^\star)(1-(1-c)p/p^\star)}$$

Τέλος, γράφουμε $z = p/p^\star$, οπότε προκύπτει η ισόθερμη BET

$$\frac{V}{V_{\text{μον}}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}}$$