



دانشگاه پیام نور

سطح «شیمی، فیزیک و فناوری»

گری اتارد کالین بارنز

مترجم علی لطفیانی

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتابهای دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف به صورت درسنامه، آزمایشی، قطعی، متون آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک درسی چاپ می شود. کتاب **درسنامه (د)** نخستین ثمره کوششهای علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصلهای مصوب تهیه می شود و پس از داوری علمی در گروههای آموزشی چاپ می شود. با دریافت بازخوردها و تجدید نظر صاحب اثر و اصلاح کتاب، درسنامه به صورت **آزمایشی (آ)** چاپ می شود. با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدید نظر می کند و کتاب به صورت **قطعی (ق)** چاپ می شود. در صورت ضرورت، در کتابهای چاپ قطعی نیز می تواند تجدیدنظرهای اساسی به عمل آید.

متون آزمایشگاهی (م) متونی است که دانشجویان با استفاده از آن و راهنمایی مربیان کارهای عملی آزمایشگاهی را انجام می دهند. **کتابهای فرادرسی (ف)** و **کمک درسی (ک)** به منظور غنی تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه می شوند. کتابهای فرادرسی با تأیید معاونت پژوهشی و کتابهای کمک درسی با تأیید شورای انتشارات تهیه می شوند.

مدیریت تولید مواد و تجهیزات آموزشی

فهرست

هفت	مقدمه
نه	پیشگفتار ویراستار
۱	فصل اول. جذب سطحی گاز بر سطوح جامد
۱	۱-۱ تعریف پایه
۲	۲-۱ همدمای جذب سطحی لانگمیر
۸	۳-۱ گرماهای جذب سطحی
۱۱	۴-۱ توضیح بیشتر در مورد همدماهای جذب سطحی
۱۱	۱-۴-۱ همدمای BET
۱۵	۲-۴-۱ همدمای تمکین
۱۶	۵-۱ تشکیل پیوند مولکول‌های جذب شونده با سطوح جامد
۱۶	۱-۵-۱ جذب فیزیکی
۱۷	۲-۵-۱ جذب شیمیایی
۱۹	۶-۱ سینتیک جذب سطحی
۳۰	۷-۱ مطالعه سطوح خوش ساختار (با حالت ساختاری و شیمیایی مشخص)
۳۱	۸-۱ سطوح تک‌بلوری
۴۰	۹-۱ تهیه و نگهداری سطوح پاک و عاری از آلودگی سایر اتم‌ها
۴۴	۱۰-۱ موضوع حساسیت سطح
۴۵	۱۱-۱ برهم‌کنش الکترون‌ها با ماده
۵۰	۱۲-۱ تحرک در دو بعد
۵۷	۱۳-۱ برهم‌کنش‌های جانبی (نیروهای موجود بین مولکول‌های جذب شونده)
۵۸	۱-۱۳-۱ برهم‌کنش‌های کولنی مستقیم
۶۰	۲-۱۳-۱ پیوند مستقیم کوالانسی فلزی
۶۰	۳-۱۳-۱ نیروهای واندروالس
۶۱	۴-۱۳-۱ برهم‌کنش‌های غیرمستقیم با واسطهٔ سوپرترا
۶۱	۱۴-۱ اثر برهم‌کنش‌های جانبی بر توزیع جذب شونده‌ها
۶۱	۱-۱۴-۱ برهم‌کنش‌های جاذبهٔ محض
۶۴	۲-۱۴-۱ برهم‌کنش‌های جانبی دافعهٔ اتم‌های جذب شده
۶۵	۱۵-۱ نامگذاری ساختارهای رولایه
۶۸	منابع فصل ۱
۶۹	فصل دوم. روش‌های طیف‌بینی در بررسی سطوح جامد
۷۱	۱-۲ طیف‌بینی فوتو الکترون‌های پرتو ایکس (XPS)
۸۰	۲-۲ طیف‌بینی الکترون اوژه (AES)
۸۷	۳-۲ پراش الکترون کم‌انرژی (LEED)

۱۰۶	۴-۲ میکروسکوپی‌های پیمایشی
۱۱۶	۵-۲ تغییرات تابع کار
۱۱۹	۱-۵-۲ جذب شونده‌های الکتروپوزیتیو
۱۲۰	۲-۵-۲ جذب شونده‌های الکترون‌گاتیو
۱۲۲	۶-۲ طیف‌بینی نشر نوری فرابنفش (UPS)
۱۲۴	۱-۶-۲ ساختار الکترونی سطوح پاک و عاری از ناخالصی
۱۲۷	۲-۶-۲ UPS به عنوان بررسی‌ای برای تشخیص جذب‌شونده‌های مولکولی
۱۳۴	۳-۶-۲ اندازه‌گیری تابع کار توسط UPS
۱۳۵	۷-۲ واجذبی (دفع) برنامه‌ریزی شده دمایی (TPD)
۱۴۰	۱-۷-۲ رفتار استثنایی در TPD
۱۴۲	۲-۷-۲ پوشاندگی‌های سطح از TPD
۱۴۴	۸-۲ پرتوهای مولکولی
۱۴۵	۱-۸-۲ پرتوهای گرمایی
۱۴۹	۲-۸-۲ پرتوهای فراصوتی
۱۵۰	۹-۲ طیف‌بینی ارتعاشی
۱۵۱	۱-۹-۲ طیف‌بینی انعکاسی - جذبی زیر قرمز (AIRS)
۱۵۱	۲-۹-۲ طیف‌بینی اتلاف انرژی الکترونی با حد تفکیک بالا (HREELS)
۱۵۲	منابع فصل ۲

۱۶۱	مثال‌ها و مساله‌های حل شده
-----	----------------------------

مقدمه

شیمی و فیزیک سطح موضوعی مهم با اهمیت روزافزون است. این اهمیت نتیجه کاربردهای متعدد در فناوری است که شیمی و فیزیک به آن می پردازند. از جمله این کاربردها می توان کاتالیز ناهمگن، خوردگی، چاپ، رنگریزی، پاک کننده ها و چسب را نام برد. مطالعه سطح همچنین سهم به سزایی در درک ما از حوزه های بنیادی علم مانند انتقال فاز، ساختمان الکترونی و پیوند شیمیایی دارد. به این دلیل، آشنایی شیمی دانان با مفاهیم پایه و اصول حاکم بر پدیده سطح مشترک ضروری است. به منظور نیل به این هدف، توضیح مقدماتی و خودآموز حاضر از موضوع علم سطح به علاقه مندان معرفی خواهد شد. ابتدا سعی خواهد شد رفتار یگانه سطوح فلزی در چارچوبی مبتنی بر چند پارامتر کلیدی و قابل اندازه گیری توضیح داده شود. سپس بر مفهوم جذب سطحی تأکید می شود و تعریف آن براساس ترمودینامیک و روش های طیف سنجی توضیح داده خواهد شد. الزاماً در کتابی مقدماتی با این اندازه قادر نبوده ایم تمام حوزه های تحقیقاتی جدید علم سطح را که مورد نظر بوده است، پوشش دهیم و هدف تنها این بوده است که اصول پایه مستحکمی برای مطالعات بعدی دانشجویان سال آخر کارشناسی و سال اول تحصیلات تکمیلی فراهم کنیم. خصوصاً یک فصل نیز که اختصاص به مسایل و مثال های نمونه دارد به منظور نشان دادن اطلاعات فیزیکی- شیمیایی مولکول ها با استفاده از یک رهیافت چندگانه در تحلیل سطح و روشن کردن مفاهیم معرفی شده در فصل های مقدماتی کتاب الحاق شده است.

سرانجام لازم است از دانشجویان گروه تحقیق (و همچنین جان فریمن در آکسفورد) به خاطر کمکشان در تهیه نمودارها و پات ریگان به خاطر تایپ سریع و بسیار خوب دست نوشته ها صمیمانه تشکر کنیم.

کاردیف - جی. اتارد

دوبلین - سی. بارنز

پیشگفتار ویراستار

کتاب‌های مقدماتی شیمی آکسفورد به منظور معرفی روشن و دقیق گستره‌ای وسیع از عنوان‌هایی که دانشجویان شیمی از بدو ورود تا فراغت از دانشگاه با آن‌ها مواجه می‌شوند طراحی شده‌اند. هدف این مجموعه در مورد شیمی فیزیک تهیه کتاب‌هایی است که به مطالب بنیادی موجود و مورد نیاز هر شیمی‌دان پردازند و همچنین کتاب‌هایی که جهت‌گیری‌هایی جدید و گرایش‌های تحقیقی در موضوع‌های مورد نظر را منعکس کنند و در نتیجه دوره‌های تحصیل دانشجویان را تکامل بخشند یا باعث تقویت آن شوند.

در این کتاب مقدماتی شیمی فیزیک گری اتارد و کولین بارنز توضیحاتی جالب، ساده و منطقی از مفاهیم بنیادی علم سطح و روش‌های مورد استفاده در تحقیق خواص سطوح مشترک را که از عناوین فعالیت‌های تحقیقاتی جدی هم در دانشگاه و هم در صنعت است، ارائه می‌دهند. این کتاب مقدماتی برای همه دانشجویان شیمی و مریبان آن‌ها جالب توجه خواهد بود.

ریچارد.جی. کامپتون
آزمایشگاه شیمی فیزیک و نظری دانشگاه
آکسفورد

فصل اول

جذب سطحی گاز بر سطوح جامد

پیشرفت‌های فناوری در ۸۰ سال گذشته (از لامپ‌ها تا مبدل‌های کاتالیزور سه‌راهی اتومبیل) انگیزه مطالعات متمرکزی بر سطوح مشترک گاز-جامد را ایجاد کرده است. اهمیت محوری این موضوع در بیشتر زمینه‌های تحقیقی محض و کاربردی (خوردگی، ساخت اسباب‌های الکترونیکی، کاتالیز ناهمگن) را نمی‌توان نادیده گرفت. در این فصل برخی از ایده‌های اصلی در مورد برهم‌کنش گاز با جامد توضیح داده خواهد شد.

۱-۱ تعاریف پایه

جذب سطحی^۱ برای توضیح فرآیندی به کار می‌رود که در آن یک مولکول (جذب شونده) با سطح جامد (جاذب) تشکیل پیوند می‌دهد. باید بین جذب سطحی و جذب^۲ که در آن تعدادی از مولکول‌ها وارد حجمی از سوبسترا می‌شوند تفاوت قائل شد. کسر پوشانندگی جذب شونده (که معمولاً با نماد θ نشان داده می‌شود) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\theta = \frac{(N_s) \text{ تعداد محل‌های موجود بر سطح که توسط جذب شونده اشغال شده‌اند}}{(N) \text{ تعداد کل محل‌های جذب سطحی موجود بر سوبسترا}} \quad (1-1)$$

N اغلب از نظر عددی برابر با تعداد کل اتم‌های سطحی سوبسترا است.

هرگاه θ برابر یک باشد، مجموعه جذب شونده یک تک‌لایه نامیده می‌شود.

1. adsorption
2. absorption

جذب سطحی تجمعی^۱ هنگامی روی می‌دهد که یک مولکول بدون جدا شدن بخشی از آن، از فاز گاز جذب سطح جامد شود. هرگاه مولکول تفکیک شود، این فرآیند جذب سطحی تفکیکی^۲ نامیده می‌شود. انواع برهم‌کنش‌های پیوندی بین مولکول‌های گاز و سطوح جامد و سرعت پرشدن محل‌های خالی جذب در بخش‌های (۵-۱) و (۶-۱) توضیح داده خواهند شد. در ادامه فصل، یک مدل ساده و روشن که بتواند تعادل بین فاز گاز و جذب‌شونده را توضیح دهد، بسط داده می‌شود. این مدل بر پایه ایده‌های پیشنهاد شده توسط یکی از معروف‌ترین پیشگامان علم سطح، ایروینگ لانگمیر^۳، بنا شده است.

۲-۱ هم‌دمای جذب سطحی لانگمیر

تعداد محل‌های موجود بر سطح که توسط مولکول‌های جذب‌شونده در حالت تعادل در یک دمای معین اشغال شده‌اند به فشار گاز، P ، بستگی دارد. بستگی θ به P در دمای ثابت هم‌دمای جذب سطحی نامیده می‌شود. در مقادیر نسبتاً کم P کلیه هم‌دمای جذب سطحی خطی اند و می‌توان فرض کرد که از قانون هنری پیروی می‌کنند:

$$P = \theta \times \text{ثابت} \quad (2-1)$$

هم‌دمای لانگمیر^۴ در تفسیر رفتار جذب سطحی تعدادی از سیستم‌ها و تعیین مساحت کل سطوح جامد، S_A خصوصاً جامدهای پر سطحی که اغلب به‌عنوان کاتالیزور ناهمگن به کار می‌روند به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است. در اینجا نیز همانند سایر مدل‌ها باید تقریب‌هایی در نظر گرفته شود که امکان دارد همواره نتوانند واقعیت موجود را منعکس سازند:

۱. سطح جامد یکنواخت است و تعدادی محل یکسان دارد که هر یک توسط یک مولکول جذب شونده اشغال شده است.

۲. یک تعادل پویا بین گاز (در فشار P) و لایه جذب شده در دمای ثابت برقرار است.

1. associative
2. dissociative
3. Irving Langmuir
4. Langmuir isotherm

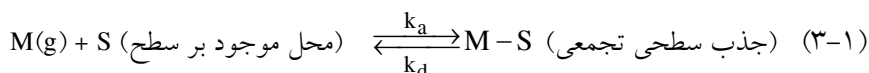
۳ جذب سطحی گاز بر سطوح جامد

۳. مولکول‌های جذب‌شونده فاز گاز به طور پیوسته با سطح برخورد می‌کنند. هرگاه این مولکول‌ها با یک محل خالی برخورد کنند، با سطح پیوند تشکیل می‌دهند و به آن می‌چسبند. در صورتی که با یک محل پرشده برخورد کنند به فاز گاز برمی‌گردند.

۴. مولکول‌های گاز پس از جذب در سطح مستقر می‌شوند (یعنی سد فعال‌سازی که مانع از مهاجرت به محل مجاور می‌شود بسیار بزرگتر از kT است، به بخش ۱-۱۲ مراجعه کنید) و آنتالپی جذب سطحی به ازای محل موجود صرف‌نظر از پوشاندگی ثابت می‌ماند.

$k = \text{ثابت بولتزمن}$	$T = \text{دمای مطلق}$
---------------------------	------------------------

ابتدا، فرض می‌کنیم مولکول‌های موجود در فاز گازی در تعادل پویا با سطح هستند،



k_a و k_d به ترتیب ثابت‌های سرعت مراحل جذب سطحی و واجذبی هستند. هرگاه P فشار و θ کسر پوشاندگی تک‌لایه سطحی توسط مولکول‌های جذب‌شونده باشد،

$$(۴-۱) \quad \text{سرعت جذب سطحی} = k_a P (1 - \theta)$$

$(1 - \theta)$ کسر پوشاندگی محل‌های اشغال نشده تک‌لایه توسط مولکول‌های جذب‌شونده است. معادله (۴-۱) بیان می‌کند که هرگاه k_a و P بزرگ و θ کوچک باشد، سرعت جذب سطحی زیاد خواهد بود. به همین ترتیب،

$$(۵-۱) \quad \text{سرعت واجذبی} = k_d \theta$$

توجه کنید که طبق معادله (۵-۱)، سرعت واجذبی مستقل از فشار است ولی به θ بستگی دارد. با این وجود P تعیین‌کننده θ است و در نتیجه به‌طور «غیرمستقیم» بر سرعت واجذبی مؤثر خواهد بود. در حالت تعادل سرعت‌های جذب سطحی و واجذبی برابرند.

$$(۶-۱) \quad k_a P (1 - \theta) = k_d \theta$$

و با بازآرایی معادله (۶-۱):

$$\theta = \frac{N_s}{N} = \frac{KP}{1 + KP} \quad \left(K = \frac{k_a}{k_d} \right) \quad (۷-۱)$$

K ثابت تعادل مربوط به معادله (۳-۱) است.

باید بین K و ثابت تعادل ترمودینامیکی $K^0 = KP^0$ که در آن P^0 فشار استاندارد است، تفاوت قائل شد.

معادله (۷-۱) همدمای جذب سطحی لانگمیر برای جذب سطحی تجمعی است و نحوه تغییر کسر پوشاندگی تک لایه جذب شونده را با P پیشگویی می کند. می توان معادله ای مشابه برای جذب سطحی تفکیکی به دست آورد.



$$\text{سرعت جذب سطحی} = k'_a P(1-\theta)^2 \quad (۹-۱)$$

$$\text{سرعت واجذبی} = k'_d \theta^2 \quad (۱۰-۱)$$

در حالت تعادل: سرعت واجذبی = سرعت جذب سطحی

$$k'_a P(1-\theta)^2 = k'_d \theta^2$$

$$\frac{\theta^2}{(1-\theta)^2} = \frac{k'_a P}{k'_d} = K'P \quad K' = \frac{k'_a}{k'_d} \quad (۱۱-۱)$$

- در مورد جذب سطحی تفکیکی دو محل در سطح لازم است و در نتیجه سرعت نسبت به $(1-\theta)$ از درجه دوم خواهد بود.
- دو محل جذب سطحی اشغال می شوند در نتیجه واجذبی به احتمال واکنش دو مولکول بر سطح بستگی دارد و سرعت برحسب θ از درجه دوم خواهد بود.
- K' ثابت تعادل واکنش (۸-۱) است.

$$\theta = \frac{(K'P)^{\frac{1}{2}}}{1 + (K'P)^{\frac{1}{2}}} \quad (۱۲-۱)$$

در معادله (۷-۱) باید به دو ویژگی توجه نمود:

هرگاه P به سمت صفر میل کند، آنگاه:

$$\frac{KP}{1+KP} = 0 \quad (13-1)$$

و در صورتی که $KP \ll 1$ (P فشار کم)، همان گونه که انتظار می رود:

$$\theta = KP / (1 + [\text{عدد کوچک}]) = KP \quad (14-1)$$

بستگی خطی θ و P (تقریب قانون هنری، معادله (۱-۲))

از طرف دیگر:

هرگاه P به سمت بی نهایت میل کند، آنگاه

$$KP / (1 + KP) = 1 = \theta \quad (15-1)$$

معادله (۱۵-۱) وضعیتی را نشان می دهد که در آن تمام محل های جذب سطحی با جذب شونده پر شده است و تک لایه به طور کامل تشکیل شده است. ثابت تعادل، K، تمایل یک مولکول خاص برای جذب در سطح را نشان می دهد. مقادیر بزرگ K، تشکیل پیوند قوی بین جذب شونده و سوبسترا را پیش بینی می کند در حالی که در مورد مقادیر کوچک K عکس آن درست است. چون K یک ثابت تعادل است می توان از آن برای محاسبه سایر داده های ترمودینامیکی مربوط به سیستم جذب سطحی استفاده کرد. شکل (۱-۱) ویژگی های اصلی همدمای جذب سطحی لانگمیر را به صورت تصویری خلاصه کرده است.

پوشاندگی θ را می توان علاوه بر نسبت تعداد مولکول ها و محل ها (معادله ۱-۱) بر حسب نسبت بین جرم ها و حجم ها نیز تعریف کرد:

$$\theta = \frac{N_s}{N} = \frac{m}{m_{\infty}} = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{KP}{1+KP} \quad (16-1)$$

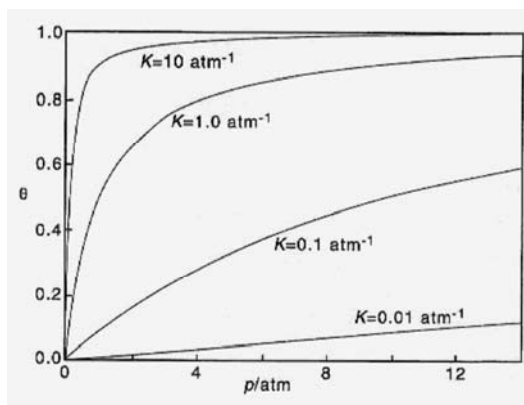
m جرم گاز جذب شده، m_{∞} جرم گاز جذب شده پس از اشغال تمام محل ها در تک لایه، V حجم گاز جذب شده در فشار ثابت، V_{∞} حجم گاز جذب شده در فشار ثابت P پس از اشغال تمامی محل های جذب سطحی است. با استفاده از معادله (۱-۷) و انجام عملیات ضرب:

$$NKP = N_s + N_s KP \quad (17-1)$$

$$\frac{P}{N_s} = \frac{1}{NK} + P\left(\frac{1}{N}\right) \quad (18-1)$$

معادله‌ای به شکل $y = c + mx$

واضح است که معادله (۱۸-۱) به صورت یک خط راست با شیب $\frac{1}{N}$ و عرض از مبدا $\frac{1}{NK}$ است. تعیین N_s به صورت تجربی (خصوصاً در مورد پودرهای پر سطح) بسیار مشکل است.



شکل ۱-۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های اصلی هم‌دمای جذب سطحی لانگمیر. برگرفته از منبع ۱

و در نتیجه معمولاً تغییر در جرم سوپسترا یا تغییر در حجم گاز جذب شده توسط سوپسترا پس از انجام جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از معادله (۱۶-۱) می‌توان معادله‌هایی خطی نظیر معادله (۱۸-۱) به دست آورد.

$$\theta = \frac{m}{m_\infty} \rightarrow \left(\frac{P}{m}\right) = \frac{1}{m_\infty K} + P\left(\frac{1}{m_\infty}\right) \quad (19-1)$$

ترسیم $\frac{P}{m}$ بر حسب P خط مستقیمی با شیب $\frac{1}{m_\infty}$ و عرض از مبدا $\frac{1}{m_\infty K}$ به دست می‌دهد.

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} \rightarrow \left(\frac{P}{V}\right) = \frac{1}{V_\infty K} + P\left(\frac{1}{V_\infty}\right) \quad (20-1)$$

ترسیم $\frac{P}{V}$ بر حسب P خط مستقیمی با شیب $\frac{1}{V_{\infty}}$ و عرض از مبدا $\frac{1}{V_{\infty}K}$ به دست می‌دهد.

معادله‌های (۱۸-۱) تا (۲۰-۱) مشابه هم هستند و تنها در پارامترهای مشخص‌کننده θ تفاوت دارند.

علاوه بر آن هریک از معادله‌های (۱۸-۱) تا (۲۰-۱) را می‌توان برای محاسبه مساحت کل سطح سوبسترا به کاربرد. هر گاه N ، تعداد کل محل‌های مربوط به تک‌لایه (یا V_{∞} حجم متناظر با آن، یا m_{∞} جرم متناظر با آن) معلوم باشد و مساحت یک مولکول (A_m) را از قبل بدانیم، مساحت کل سطح عبارت خواهد بود از:

$$S_A = N \times A_m \quad (21-1)$$

N را می‌توان از روی m_{∞} به دست آورد زیرا:

$\frac{m_{\infty}}{\Omega}$ برابر تعداد کل مول‌های مربوط به یک تک‌لایه یعنی n_m است که در آن Ω جرم مولی (گرم بر مول) جذب شونده است و: L عدد آووگادرو (mol^{-1}) است.

$$n_m = \frac{N}{L}$$

$$n_m = \frac{m_{\infty}}{\Omega} = \frac{N}{L}$$

$$N = \frac{m_{\infty} \times L}{\Omega} = \frac{N}{L} \quad (22-1)$$

به همین ترتیب، N را می‌توان از روی V_{∞} به دست آورد چون

$$PV_{\infty} = n_m RT \quad \text{در } P \text{ و } T \text{ ثابت}$$

$$n_m = \frac{PV_{\infty}}{RT}$$

$$N = \frac{PV_{\infty} L}{RT} \quad (23-1)$$

اگرچه می‌توان معادله (۲۱-۱) را برای تعیین مساحت سطح یک جامد به کار برد، برای مقایسه مساحت‌های سطح جامدهای مختلف بهتر است مساحت سطح، S_A ، نسبت به جرم سوبسترا بیان شود.

(۲۴-۱) جرم سوپسترا S_A = مساحت سطح ویژه (مساحت سطح در واحد جرم)

مساحت سطح ویژه یک کمیت بنیادی برای مقایسه فعالیت کاتالیزوری مواد مختلف است. از آنجا که عمل کاتالیزور ناهمگن عموماً در سطح جامد انجام می‌شود، برای مقایسه^۱ 'نظریه نظیر' باید مساحت‌های سطح یکسان مورد استفاده قرار گیرد (به ازای جرم معینی از کاتالیزور، مساحت زیاد یک کاتالیزور 'به وضوح' سرعت بیشتری نسبت به مساحت کم کاتالیزور دیگر را سبب خواهد شد، حتی اگر از نظر خصوصیت کاتالیزوری ضعیف‌تر باشد).

۱-۳ گرمای جذب سطحی

جذب سطحی گاز بر روی جامد فرآیندی گرماده^۱ است. به علاوه، اندازه و نحوه تغییر گرمای آزاد شده هر دو به هر دو صورت تابعی از پوشاندگی جذب‌شونده در طی فرآیند جذب سطحی می‌تواند اطلاعاتی در مورد نوع پیوند جذب‌شونده با سطح و همچنین برهم‌کنش‌های جانبی^۲ بین گونه‌های جذب شده به دست دهد. بنابراین برخی از تعریف‌های مربوط به انواع گرمای جذب سطحی که در مطالعات سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند در اینجا ارائه خواهد شد.

گرمای جذب سطحی که از روش‌های گرماسنجی به دست می‌آیند شامل اندازه‌گیری گرمای آزاد شده (که معمولاً بر اساس افزایش دما در جامد اندازه‌گیری می‌شود) به هنگام جذب شدن مقدار معینی از گاز بر سطح پاک و غیرآلوده جامد می‌باشند.

گرمای جذب سطحی انتگرالی^۳ در حجم ثابت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$q_i = (Q_i/n)_V \quad (25-1)$$

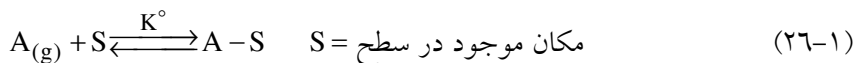
که در آن Q_i = گرمای آزاد شده؛ n = تعداد مول‌های گاز جذب شده می‌باشد.

با تکرار این فرآیند برای مقادیر مختلف گاز جذب شده می‌توان نموداری از Q_i بر حسب n در حجم و دمای ثابت رسم کرد (شکل ۱-۲). با وجود این، نمی‌توان الزاماً

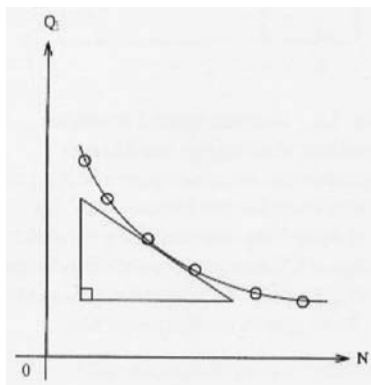
1. exothermic
2. lateral interactions
3. integral

۹ جذب سطحی گاز بر سطوح جامد

نتیجه گرفت که گرمای جذب سطحی مستقل از پوشانندگی است. با نزدیکتر شدن مولکول‌های جذب‌شونده بر روی سطح در طی افزایش پوشانندگی، برهم‌کنش‌های جانبی (بخش ۱-۱۳) اجتناب‌ناپذیر می‌شود و گرمای جذب سطحی تغییر خواهد کرد. بنابراین لازم است تابع جدیدی تعریف شود که تغییرات احتمالی در گرمای جذب سطحی را به صورت تابعی از θ منظور کند. در حالت تعادل:



$$\Delta G^\circ_{AD} = -RT \log_e K^\circ = \Delta H^\circ_{AD} - T\Delta S^\circ_{AD} \quad (27-1)$$



شکل ۱-۲ شیب این منحنی گرمای جذب سطحی دیفرانسیلی $q_D = \left(\frac{\delta Q_i}{\delta n} \right)_{V,T}$ نامیده می‌شود.

$$\log_e K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ_{AD}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{AD}}{R} \quad (28-1)$$

K^0 = ثابت تعادل ترمودینامیکی برای جذب سطحی A روی محل موجود در سطح S: ΔG°_{AD} ، ΔH°_{AD} و ΔS°_{AD} به ترتیب انرژی آزاد استاندارد گیبس، آنتالپی و آنتروپی جذب سطحی می‌باشند.

با مشتق‌گیری از معادله (۱-۲۸) نسبت به T در θ ثابت با فرض اینکه ΔH°_{AD} و ΔS°_{AD} به دما بستگی نداشته باشند، داریم:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K^\circ) \right]_\theta = \frac{\Delta H^\circ_{AD}}{RT^2} \quad (29-1)$$

ولی با نوآرایی هم‌دمای جذب سطحی لانگمیر (معادله ۷-۱):

$$KP = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (30-1)$$

و گرفتن لگاریتم طبیعی از دو طرف معادله (۳۰-۱):

$$\log_e K + \log_e P = \log_e \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (31-1)$$

با مشتق‌گیری از معادله (۳۱-۱) نسبت به T در θ ثابت خواهیم داشت:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K) \right]_\theta = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K^\circ) \right]_\theta = - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e P) \right]_\theta \quad (32-1)$$

با قرار دادن معادله (۳۲-۱) در معادله (۲۹-۱) داریم:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e P) \right]_\theta = \frac{-\Delta H'_{AD}}{RT^2} \quad (33-1)$$

از این رو، آنتالپی جذب سطحی هم‌آرایه فضایی (پوشاندگی ثابت) ΔH°_{AD} را می‌توان با اندازه‌گیری P و T در پوشاندگی ثابت θ تعیین کرد زیرا با انتگرال‌گیری معادله (۳۳-۱) خواهیم داشت:

$$\left[\log \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \right]_\theta = \frac{\Delta H^\circ_{AD}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (34-1)$$

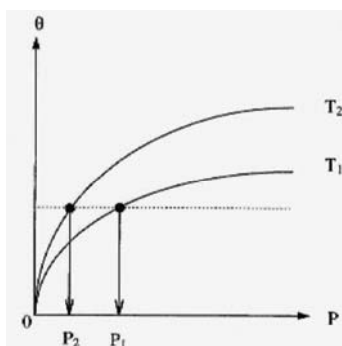
T_2, T_1, P_2, P_1 را می‌توان از روی هم‌دمای به‌دست آمده در دو دمای مختلف تعیین کرد (شکل ۳-۱).

رابطه بین آنتالپی جذب سطحی هم‌آرایه فضایی، ΔH°_{AD} ، گرمای هم‌آرایه فضایی^۲، q_{ST} ، و گرمای دیفرانسیلی، q_D ، به‌صورت زیر است:

$$q_{ST} = -\Delta H^\circ_{AD} = q_D + RT \quad (35-1)$$

گرمای هم‌آرایه فضایی جذب اغلب در بحث تعادل گاز-جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند. در جدول (۱-۱) مقادیر q_{ST} برای نیتروژن و آرگون آورده شده است.

1. isosteric (constant coverage) enthalpy of adsorption
2. isosteric heat



شکل ۱-۳ اندازه‌گیری هم‌آرایه‌های فضایی. توجه داشته باشید که در تمامی مراحل باید تعادل بین لایه جذب شده و فاز گاز برقرار باشد ($T_1 > T_2$). خط چین مقدار ثابت θ را نشان می‌دهد. محل تلاقی خط چین و خطوط پر مقدار مناسب P_2, T_2, P_1, T_1 لازم برای استفاده در معادله (۱-۳۴) را به دست می‌دهد.

۱-۴ توضیح بیشتر در مورد هم‌دماهای جذب سطحی

۱-۴-۱ هم‌دمای BET

یک محدودیت بسیار مهم در استفاده از هم‌دماهای جذب سطحی لانگمیر این است که امکان تشکیل فیلم جذب شونده با ضخامت بیش از یک تک‌لایه در آن وجود ندارد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، هنگام تشکیل چندلایه، گرمای جذب یک مولکول جذب شده بر سوبسترای عاری از سایر ذرات، با گرمای جذب یک مولکول جذب شده بر لایه‌ای از جذب شونده‌ها تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارد (قدرت پیوند جذب شونده-جاذب با قدرت پیوند جذب شونده-جذب شونده تفاوت دارد).

جدول ۱-۱ گرمای هم‌آرایه جذب سطحی برای نیتروژن و آرگون بر سطوح جامد مختلف [۲]

مساحت سطح BET * (مترمربع بر گرم)	گرمای هم‌آرایه، q_{ST} در $\theta = 0.5$		جاذب
	نیتروژن (کیلوژول بر مول)	آرگون (کیلوژول بر مول)	
۱۲۰-۶۴	۱۱/۳	۱۱/۳	سیاه‌کربن
۱۱-۱۲	۱۴/۲	-	اناتاز
۶-۸	۱۳/۴	۱۰/۵	روتیل
۱۴۰-۱۸۰	۹/۲	۸/۸	سیلیس
۱-۷۰	۱۳/۴	۱۰/۵	آلمین‌آلفا
۱۸۰-۲۴۰	۱۱/۳	۸/۴	آلمین‌گاما

* به بخش ۱-۴ مراجعه شود

مورد جذب شونده- جذب شونده را می توان کاملاً شبیه به تراکم و تبدیل بخار به مایع دانست و اندازه گرمای جذب در این حالت نیز نظیر گرمای تبخیر جذب شونده است. همدمای بروناتر، امت و تله (BET)^۱ با استفاده از چند فرض ساده کننده، مدل تک لایه لانگمیر را برای جذب سطحی چند لایه تعمیم می دهد. این فرض ها به صورت زیر هستند:

۱. جذب سطحی اولین لایه جذب شونده بر آرایه ای از مکان های موجود در سطح با انرژی یکنواخت صورت می گیرد (فرض های لانگمیر).
۲. جذب سطحی دومین لایه بر روی اولین لایه، سومین لایه بر روی لایه دوم، چهارمین لایه بر روی سومین لایه و به همین ترتیب صورت می گیرد. هرگاه $P = P_0$ (فشار بخار اشباع جذب شونده P_0) باشد، تعداد نامعینی لایه تشکیل خواهد شد.
۳. در حالت تعادل، سرعت تراکم و تبخیر برای هر لایه جداگانه یکسان است.
۴. وقتی تعداد لایه ها به دو یا بیش از دو می رسد، ثابت های تعادل K^0 یکسان و مقدار متناظر ΔH^0_{AD} با $-\Delta H^0_{VAP}$ (معادله ۱-۲۹) برابر خواهد بود. در اولین لایه جذب شده آنتالپی جذب سطحی به همان صورت لانگمیر برابر ΔH^0_{AD} است. جمع بندی مقادیر جذب شده در کلیه لایه ها معادله BET را به دست می دهد که معادله ای خطی است و به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{NC} + \frac{(C-1)}{NC} \times \frac{P}{P_0} \quad (1-36 \text{ الف})$$

N و N_s معانی مشابه با معادله (۱-۱۱) دارند و

$$Y=c+mx$$

$$C \approx e^{(\Delta H^0_D - \Delta H^0_{VAP})/RT} \quad \Delta H^0_D = \text{آنتالپی واجذبی} = -\Delta H^0_{AD}$$

برای بررسی کاملتر در مورد نحوه به دست آوردن معادله (۱-۳۶ الف) منبع (۱) را ببینید.

مراجعه به معادله (۱-۱۶) (تمام نمادها معانی عام خود را دارند) این تصور به وجود می آورد که معادله (۱-۳۶ الف) ممکن است بر حسب حجم (در فشار ثابت) و جرم نیز نوشته شود:

$$\frac{P}{m(P_0 - P)} = \frac{1}{m_\infty C} + \frac{C-1}{m_\infty C} \times \frac{P}{P_0} \quad (ب-۳۶)$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_\infty C} + \frac{C-1}{V_\infty C} \times \frac{P}{P_0} \quad (ج-۳۶)$$

بنابراین، ترسیم $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ برحسب $\frac{P}{P_0}$ ، یک خط راست به دست می‌دهد که عرض از مبدأ آن $\frac{1}{V_\infty C}$ و شیب آن $\frac{C-1}{CV_\infty}$ است و از روی آن می‌توان C و V_∞ هر دو را تعیین کرد. با در دست داشتن V_∞ و استفاده از معادله‌های (۱-۲۱) و (۱-۲۳) مساحت کل سطح سوپسترا، S_A به دست می‌آید. متأسفانه در اینجا نیز مانند سایر هم‌دم‌ها معمولاً گستره خطی بودن نمودار BET محدودیت دارد:

$$0.05 < P/P_0 < 0.3$$

(حد پایین پیش‌بینی جذب سطحی در فشار پایین)

(حد بالای پیش‌بینی جذب سطحی در فشار بالا)

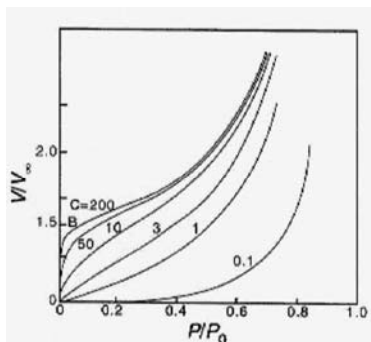
شکل هم‌دم‌های مختلف ایجاد شده بر اساس معادله (ج-۳۶) در شکل (۱-۴) [۲] نشان داده شده است.

در شکل (۱-۴) باید به دو نکته توجه کرد: نکته اول وجود یک «زانو» در نقطه B در تعدادی از هم‌دم‌هاست که متناظر با کامل شدن اولین تک‌لایه است. نکته دوم اینکه با بزرگ شدن C ، هم‌دم‌ها به هم‌دمای جذب سطحی لانگمیر میل می‌کند که روال افزایش آن در نقطه B در مقایسه با افزایش سریع در $P/P_0=0$ تدریجی است و با نزدیک شدن به $P/P_0=1$ بیشتر می‌شود.

در حالت حد با میل کردن C به بی‌نهایت ($\Delta H_{AD}^\circ \gg \Delta H_{VAP}^\circ$)، معادله (ج-۳۶)

به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\frac{V}{V_\infty} = \frac{1}{1 - P/P_0} \quad (۱-۳۷)$$



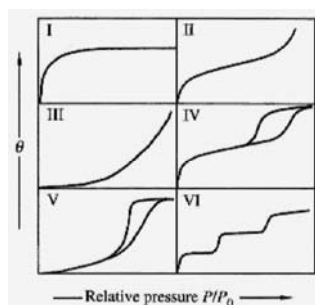
شکل ۱-۴. خلاصه ویژگی‌های اصلی هم‌دمای BET. توجه داشته باشید که وجود «زانو» در نقطه B نشان‌دهنده کامل شدن تک‌لایه است. بر اساس منبع ۳.

شکل (۱-۵) انواع مختلف هم‌دهاها را به دست آمده توسط سطوح حقیقی را نشان می‌دهد. [انواع I تا V توسط بروناتر، دنینگ، و تِلر (BDDT)^۱ طبقه‌بندی شده‌اند.] نوع VI در طبقه‌بندی اصلی وجود نداشته است و این نوع رفتار در این اواخر با پیدایش سوبستراهای تک‌بلور با حالت و ساختار مشخص مشاهده شده است [۲]. نمونه‌های جامدی که این هم‌دهاها را به دست می‌دهند به قرار زیرند:

نوع I را می‌توان با رفتاری بسیار نزدیک به هم‌دمای «لانگمیر» تفسیر کرد. ولی در عین حال پرشدن حفره‌های ریز درون جامد نیز به جای جذب سطحی تک‌لایه در آن دخالت دارد. تعدادی از زغال‌های فعال، سیلیکاژل‌ها و به‌ویژه «الک‌های مولکولی» ژئولیت‌ها رفتاری نظیر نوع I از خود نشان می‌دهند. نوع II را می‌توان به‌صورت جذب سطحی نامحدود تک‌لایه-چندلایه بر سوبسترای ناهمگن در نظر گرفت. از این رو آن را می‌توان در محدوده یک هم‌دمای BET برای پیدا کردن مساحت سطح و اطلاعات ترمودینامیکی به‌سهولت تفسیر کرد. مثال‌هایی از آن جذب نیتروژن بر پودرهای غیر متخلخل و متخلخل با حفره‌های بزرگ (قطر حفره‌ها بزرگتر از ۵۰ نانومتر) نظیر کربن‌ها و اکسیدها در ۷۷K می‌باشند. رفتار نوع III نسبتاً نادر است و در تمام موارد، برهم‌کنش‌های جذب شونده-جاذب در آن ضعیف‌اند. جذب H_2O بر کربن‌های گرافیت‌دار شده یا پلی‌اتیلن رفتاری نظیر نوع III از خود نشان می‌دهد.^۲ حلقه هیستریزس^۳ مشخصه سیستم‌های نوع IV نشان‌دهنده وجود حفره‌های باریک (۲ تا ۵

1. Brunauer, Denning, Denning and Teller

نانومتري) است که باعث سهولت تراکم می‌شوند. در صورت پهن‌تر شدن این حفره‌ها رفتار نوع II مشاهده می‌شود. جاذب‌های صنعتی و کاتالیزورها اغلب رفتار نوع IV از خود نشان می‌دهند. رفتار نوع V نادر و تفسیر آن دشوار است ولی رفتار نوع VI در جذب سطحی گازهای نادر بر جامدهای یکنواخت با حالت و ساختار مشخص نظیر گرافیت پیرولیتی کاملاً جهت‌دار (HOPG)^۱ به سهولت ایجاد می‌شود. پله‌های موجود در هم‌دما با کامل شدن تک‌لایه‌های اول، دوم، سوم و غیره متناظر هستند.



شکل ۱-۵. طبقه‌بندی برونائر، دنینگ، دنینگ، تالر (BDDT) در مورد انواع همدمای حاصل از سطوح حقیقی. برای جزئیات بیشتر متن کتاب را ببینید.

نوع دوم انحراف از جذب سطحی ایده‌آل لانگمیر از فرض مستقل و هم‌ارز بودن محل‌های جذب سطحی ناشی می‌شود. در صورتی‌که این فرض صدق نکند (به‌عنوان مثال، در مواردی که دو یا چند محل جذب سطحی با انرژی‌های متفاوت وجود دارد یا محل‌های مناسب از نظر انرژی قبلاً اشغال شده‌اند)، انحراف از لانگمیر به صورت تغییراتی در ΔH°_{AD} به‌عنوان تابعی از θ بازتاب پیدا می‌کند. برای منظور کردن این اثر، دو نوع هم‌دمای جدید به اختصار توضیح داده می‌شوند.

۱-۴-۲ هم‌دمای تمکین^۲

در این هم‌دما فرض می‌شود آنتالپی جذب سطحی نسبت به فشار به‌صورت خطی تغییر می‌کند و با استفاده از ثابت‌های C_1 و C_2 که به طور تجربی تعیین می‌شوند داریم:

1. highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)
2. Temkin

$$\theta = C_1 \log_e (C_2 P) \quad (38-1)$$

۱-۴-۳ همدمای فروندلیچ^۱

در این همدمای فرض می‌شود تغییرات آنتالپی جذب سطحی نسبت به فشار لگاریتمی است و با استفاده از ثابت‌های تجربی C_2 و C_1 داریم:

$$\theta = P \frac{1}{C_2} \quad (39-1)$$

نکته اصلی که در مورد همه همدمای جذب سطحی صدق می‌کند این است که هیچ‌کدام از همدمای قادر به توضیح رفتار در تمامی گستره‌های θ و P نیستند. با وجود این، در فاصله محدود، هریک از همدمای توضیح داده شده در بالا کم و بیش قابل استفاده است و می‌توان از آن برای جمع‌آوری داده‌های مهم در مورد مساحت سطح جامد و ترمودینامیک واکنش‌های گاز-جامد استفاده نمود.

مجدداً تأکید می‌شود که مساحت سطح جامد که با استفاده از معادله (۱-۲۱) تعیین می‌شود، همواره وابسته به فرض انباشته شدن نزدیک مولکول‌های جذب‌شونده (جدایی‌های بین مولکولی از مرتبه قطر واندروالسی ذرات) در تک‌لایه‌ای که کل سطح جامد را پوشش می‌دهد متکی است.

۱-۵-۵ تشکیل پیوند بین مولکول‌های جذب‌شونده و سطوح جامد

بسته به بزرگی آنتالپی‌های جذب سطحی دو دسته پیوند را می‌توان مشخص کرد: جذب فیزیکی^۲ و جذب شیمیایی^۳.

۱-۵-۱ جذب فیزیکی

در جذب فیزیکی، برهم‌کنش‌های پیوندی بین جذب‌شونده و جاذب گسترده ولی ضعیف و همراه با برهم‌کنش‌های نوع واندروالسی است. از این رو، مشخصه پیوند، توزیع مجدد چگالی الکترونی در اطراف مولکول‌های جذب‌شونده و جاذب به طور

1. Freundlich
2. physisorption
3. chemisorption

جداگانه است. مبادله الکترون قابل اغماض بوده و مقدار ΔH°_{AD} از مرتبه تراکم ΔH° برای جذب شونده است ($35 \text{ kJ/mol} < \Delta H^\circ$ جذب فیزیکی -).

به عنوان مثالی از جذب فیزیکی می توان جذب مولکولی گازهای نادر و متان را نام برد. اینکه ΔH°_{AD} به طور ثابت قدری از (تراکم ΔH°) بزرگتر است به خاطر این واقعیت است که همواره یک پتانسیل سطح در فصل مشترک فازهای مختلف و خصوصاً در فصل مشترک گاز-جامد وجود دارد که سبب 'سرریز' بار اضافی الکترون از جامد به گاز می شود و به عدم توازن چگالی الکترون در دو طرف فصل مشترک می انجامد (بخش ۲-۵ را ببینید). پتانسیل سطح حاصل سبب ایجاد یک برهم کنش اضافی (ϵ) می شود که با افزایش قطبش پذیری^۲ جذب شونده اهمیت بیشتری پیدا می کند.

$$\epsilon = -\frac{1}{\alpha_P} E^2 \quad (40-1)$$

α_P = قطبش پذیری جذب شونده

E = قدرت میدان الکتریکی که متناسب با ΔV ، پتانسیل سطح، است (بخش ۲-۵)

از آنجا که پیوند در سیستم های جذب فیزیکی ضعیف است، جذب فیزیکی به صورت برگشت پذیر عمل می کند، به این معنی که همواره یک حالت تعادل بین مولکول های گاز موجود در فاز گاز و لایه جذب شونده موجود است. به این ترتیب، مولکول های گاز جذب شده به صورت فیزیکی نظیر آرگون و کریپتون، وسیله های ایده آلی در تعیین مساحت سطح از طریق هم دماهای لانگمیر و BET محسوب می شوند.

۱-۵-۲ جذب شیمیایی

جذب شیمیایی را معمولاً می توان براساس بزرگی ΔH°_{AD} ($35 \text{ kJ/mol} > \Delta H^\circ$ جذب شیمیایی -) از جذب فیزیکی متمایز ساخت.

1. overspill
2. polarizability