



شیمی سطح و حالت جامد

(رشته شیمی)

دکتر زهرا رستمی دکتر سعید عزیزیان

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشأن خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	نه
فصل اول. فصل مشترک جامد - گاز و جامد - مایع.....	۱
هدف کلی.....	۱
هدف‌های یادگیری.....	۱
مقدمه.....	۲
۱-۱ انواع جذب سطحی.....	۴
۱-۱-۱ جذب سطحی فیزیکی.....	۴
۱-۱-۲ جذب سطحی شیمیایی.....	۵
۲-۱ اندازه‌گیری مساحت سطح و اندازه حفره‌ها به روش حجم سنجی.....	۸
۳-۱ ترمودینامیک جذب سطحی.....	۹
۱-۳-۱ گرمای ایزوستری (هم‌پوشش) و گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی.....	۹
۲-۳-۱ اندازه‌گیری گرمای جذب سطحی.....	۱۲
۳-۳-۱ برخی روابط موجود بین پارامترهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی جذب سطحی.....	۱۴
۴-۱ انواع ایزوترم‌های جذب سطحی برای جذب از فاز گاز.....	۱۵
۱-۴-۱ ایزوترم جذب سطحی لانگمویر.....	۱۶
۲-۴-۱ ایزوترم جذب سطحی چندلایه BET.....	۲۱
۳-۴-۱ سایر ایزوترم‌های جذب سطحی.....	۲۴
۵-۱ جذب سطحی از محلول‌های مایع.....	۲۹
۱-۵-۱ ایزوترم‌های توصیف‌کننده جذب سطحی از فاز مایع.....	۳۰
۶-۱ تعیین مساحت سطح جامدات.....	۳۳
۷-۱ تعیین حجم حفره‌های کوچک (میکرو حفره‌ها).....	۳۵
۸-۱ سینتیک جذب سطحی.....	۳۷
۱-۸-۱ معادله شبه‌مرتبه اول.....	۳۸

۳۹	۱-۸-۲ معادله شبه مرتبه دوم
۴۱	۱-۸-۳ معادله الویج
۴۲	خودآزمایی تشریحی فصل اول
۴۵	منابع فصل اول
۴۷	فصل دوم. فصل مشترک مایع-گاز و مایع-مایع
۴۷	هدف کلی
۴۷	هدف‌های یادگیری
۴۸	مقدمه
۵۲	۱-۲ بررسی نیروهای درگیر در کشش سطحی و کشش بین سطحی
۵۴	۲-۲ زاویه تماس و ترشوندگی در فصل مشترک جامد-مایع
۵۶	۲-۲-۱ اندازه‌گیری زاویه تماس (نمودار زیسمن)
۵۸	۳-۲ مطالعه سطوح خمیده مایعات
۵۸	۲-۳-۱ سطوح خمیده
۶۱	۲-۳-۲ عمل موئینگی
۶۴	۲-۳-۳ اثر سطوح خمیده بر روی فشار بخار مایعات
۶۵	۲-۴ ترمودینامیک در فصل مشترک مایع-گاز و مایع-مایع
۷۱	۲-۵ وابستگی کشش سطحی مایع به دما
۷۵	۲-۶ روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی و کشش بین سطحی
۷۵	۲-۶-۱ روش صعود موئین
۷۷	۲-۶-۲ روش حلقه دونوی
۸۰	۲-۷ مواد فعال سطحی (سورفکتانت‌ها)
۸۳	۲-۷-۱ انواع سورفکتانت‌ها
۸۵	۲-۷-۲ تشکیل مایسل و غلظت بحرانی مایسل (CMC)
۸۷	۲-۷-۳ عوامل مؤثر بر غلظت بحرانی مایسل
۸۹	۲-۷-۴ کاربرد مایسل‌ها
۸۹	خودآزمایی تشریحی فصل دوم
۹۰	منابع فصل دوم
۹۳	فصل سوم. کاتالیزورهای ناهمگن
۹۳	هدف کلی
۹۳	هدف‌های یادگیری
۹۳	مقدمه
۹۴	۳-۱ چشم‌اندازی به کاتالیزورها در گذشته، حال و آینده
۹۷	۳-۲ طبقه‌بندی کاتالیزورها
۱۰۰	۳-۳ انواع مختلف راکتورهای کاتالیزوری
۱۰۴	۳-۴ روش‌های تهیه کاتالیزورها
۱۰۴	۳-۴-۱ روش بارورسازی

۱۰۵	۲-۴-۳ روش رسوبی
۱۰۶	۳-۴-۳ روش تهیه ژئولیت‌های دوعاملی
۱۰۷	۵-۳ فرایندهای کاتالیزوری ناهمگن
۱۰۷	۱-۵-۳ سنتز متانول
۱۰۸	۲-۵-۳ فرایند رفورمینگ با بخار آب
۱۱۰	۳-۵-۳ سنتز آمونیاک
۱۱۲	۴-۵-۳ کاتالیزورهای آگروز خودرو
۱۱۳	۵-۵-۳ فرایند کراکینگ کاتالیزوری
۱۱۷	۶-۳ جذب سطحی، مقدمه فرایند کاتالیزوری
۱۱۸	۷-۳ سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری
۱۱۹	۱-۷-۳ واکنش‌های تک‌مولکولی انجام‌شده بر روی سطح
۱۲۱	۲-۷-۳ واکنش‌های کاتالیزوری دومولکولی
۱۲۷	۸-۳ روش‌های دستگاهی مطالعه سطح جامدات
۱۲۷	۱-۸-۳ روش میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی و روش میکروسکوپ نیروی اتمی
۱۳۰	۲-۸-۳ روش طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس
۱۳۱	خودآزمایی تشریحی فصل سوم
۱۳۲	منابع فصل سوم

۱۳۳	فصل چهارم. پیوند و نقص‌های بلوری
۱۳۳	هدف کلی
۱۳۳	هدف‌های یادگیری
۱۳۳	مقدمه
۱۳۴	۱-۴ ساختار بلوری
۱۳۴	۱-۱-۴ صفحات بلور و اندیس‌های میلر
۱۳۶	۲-۴ نقص‌های بلوری
۱۳۸	۱-۲-۴ نقص‌های نقطه‌ای و الکترونی در جامدهای بلوری
۱۴۳	۳-۴ ترمودینامیک تشکیل نقص در بلورها
۱۴۳	۱-۳-۴ جمعیت تعادلی حفره‌های خالی در یک بلور تک‌اتمی
۱۴۸	۴-۴ اهمیت نقص‌های بلوری در فرایند جذب سطحی
۱۵۰	۵-۴ ارتباط بین غلظت نقص بلوری و فشار جزئی گازها
۱۵۰	۱-۵-۴ اکسیدهایی با فزونی فلز
۱۵۲	۲-۵-۴ اکسیدهایی با فزونی اکسیژن
۱۵۴	۶-۴ نظریه نوارهای انرژی
۱۵۴	۱-۶-۴ روش اوربیتال مولکولی برای تشکیل نوارهای انرژی
۱۵۹	۲-۶-۴ نارساها، نیمه‌رساناها و فلزات
۱۶۶	۷-۴ تأثیر عوامل الکترونی در جذب سطحی (نظریه لایه مرزی)
۱۷۰	خودآزمایی تشریحی فصل چهارم
۱۷۱	منابع فصل چهارم

فصل پنجم. نفوذ و تغییر ترکیب در حالت جامد.....	۱۷۳
هدف کلی.....	۱۷۳
هدف‌های یادگیری.....	۱۷۳
مقدمه.....	۱۷۳
۱-۵ نفوذ.....	۱۷۴
۲-۵ مکانیسم‌های نفوذ در جامدات بلورین.....	۱۷۶
۱-۲-۵ نفوذ حفره.....	۱۷۶
۲-۲-۵ نفوذ بین‌شبه‌ای.....	۱۷۷
۳-۵ نفوذ در محیط‌های متخلخل.....	۱۷۹
۱-۳-۵ مکانیسم‌های نفوذ در محیط متخلخل.....	۱۷۹
۴-۵ نفوذ در فلزات (نفوذ هیدروژن در پالادیوم).....	۱۸۱
۵-۵ نفوذ در اکسیدها.....	۱۸۳
۶-۵ تغییر ترکیب ماده و ترکیبات غیراستوکیومتری.....	۱۸۷
۱-۶-۵ نمودارهای فازي.....	۱۸۷
خودآزمایی تشریحی فصل پنجم.....	۱۹۱
منابع فصل پنجم.....	۱۹۱
فصل ششم. خواص سطحی و عمقی نانو ذرات.....	۱۹۳
هدف کلی.....	۱۹۳
هدف‌های یادگیری.....	۱۹۳
مقدمه.....	۱۹۳
۱-۶ نانو ذرات.....	۱۹۴
۲-۶ اثرات سطح.....	۱۹۵
۱-۲-۶ کسر اتم‌های قرار گرفته بر روی سطح.....	۱۹۵
۲-۲-۶ مثال‌هایی از اثرات سطح.....	۱۹۷
۳-۶ اثرات کوانتومی در سیستم‌هایی با حالات الکترونی غیرمستقر.....	۲۰۱
۱-۳-۶ چگالی حالت‌ها.....	۲۰۱
۲-۳-۶ مثال‌هایی از اثر کوانتومی.....	۲۰۲
خودآزمایی تشریحی فصل ششم.....	۲۰۶
منابع فصل ششم.....	۲۰۶

پیشگفتار

پدیده‌های مرتبط با فصل مشترک دو فاز از دیرباز شناخته شده است. به عنوان مثال، فیلسوف‌های باستان از دو هزار سال پیش درباره فصل مشترک آب و روغن اظهار نظرهایی داشته‌اند. در قرن پانزدهم، لئوناردو وِسیِنی توانست صعود یک مایع از لوله موئین را توصیف کند. این مثال‌ها و دیگر مثال‌های مشاهده‌شده، در قالب علم سطح بیان می‌شوند که هدف آن‌ها درک صحیح از شیمی و فیزیک در فصل مشترک بین دو فاز می‌باشد.

در اغلب آزمایش‌ها فقط اتفاق‌هایی که در توده فازها رخ می‌دهند، مورد توجه قرار گرفته در حالی که اتفاق‌های رخ داده در فصل مشترک بین دو فاز کمتر مورد نظر بوده است. این در حالی است، که فصل مشترک بین دو فاز خواص غیر منتظره‌ای دارند که به‌طور مستقیم متأثر از خواص توده‌ای فازها نمی‌باشد. به عنوان مثال، جایگاه‌های فعال کاتالیزوری در فصل مشترک دو فاز می‌باشند، که اجازه می‌دهند تا واکنشی که در داخل توده فاز امکان پیشرفت ندارد، در آنجا رخ دهد.

فرایندهایی که در فصل مشترک بین دو فاز امتزاج‌ناپذیر رخ می‌دهند، برای زندگی بسیار اساسی می‌باشند، زیرا سلول‌ها به‌صورت غشاهای چرب دولایه‌ای هستند، که مایعات را از هم جدا کرده‌اند. در حقیقت فرایند تبدیل انرژی در ارگانسیم‌های زنده در این فصل مشترک رخ می‌دهد. خواص فصل مشترک مایع- مایع همچنین در صنایعی چون داروسازی، آرایشی- بهداشتی، رنگ، شوینده‌ها و استخراج نفت و معدن مهم می‌باشد.

بر خلاف اهمیت و جذابیت فصل مشترک مایع- مایع، این بحث کمتر در شیمی و زیست‌شناسی مورد بحث قرار گرفته است و شاید علت آن است که این زمینه علمی تا حدود زیادی جدید می‌باشد.

فرایندهای کاتالیزوری نیز جایگاه مهمی در علوم فیزیکی و زیستی دارند. این فرایندها نه تنها در صنایع شیمیایی بلکه در سنتزهای آزمایشگاهی و همچنین فرایندهای آنزیمی نقش مهمی دارند. فرایندهای کاتالیزوری که به طور عمده در سطح مشترک جامد- مایع و جامد- گاز رخ می دهند در سال های اخیر در بحث کنترل و کاهش آلودگی های اتمسفری و آلودگی های آب نقش مهمی پیدا کرده اند و یکی از موضوعات تحقیقاتی مورد توجه در دنیا می باشند. در مطالعه فرایندهای کاتالیزوری، علوم مختلفی از جمله علم سطح، شیمی حالت جامد، فیزیک حالت جامد، بیوشیمی، علم مواد، مهندسی شیمی و شیمی نظری نقش کلیدی دارند.

در این کتاب به معرفی مفاهیم پایه ای و اصول اولیه علم شیمی سطح به ویژه در فصل مشترک جامد- گاز، جامد- مایع و مایع- مایع پرداخته خواهد شد. در فصل اول، فصل مشترک جامد- گاز و جامد- مایع معرفی خواهد شد، و در فصل دوم مبحث فصل مشترک مایع- گاز و مایع- مایع مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در فصل سوم نیز کاتالیزورهای ناهمگن معرفی خواهند شد و در فصل چهارم مبحث پیوند و نقص های بلوری معرفی و مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. در فصل پنجم و ششم نیز به ترتیب مطالب مربوط به نفوذ و تغییر ترکیب در حالت جامد و خواص سطحی و عمقی نانو ذرات معرفی خواهند شد.

در اینجا لازم است، از جناب آقای دکتر محسن افتاده که ویرایش علمی و سرکار خانم خضرائی که ویرایش ادبی این کتاب را تقبل کرده اند و همچنین از خانم ها ستاره اریس و مریم خسروی (دانشجویان دوره دکتری شیمی فیزیک دانشگاه بوعلی سینا) و آقای نادر افشاری که در مراحل تألیف این کتاب همکاری صمیمانه ای داشته اند و نیز مسئولین گروه تدوین منابع آموزشی دانشگاه پیام نور (به ویژه خانم خواجه پور) که در مراحل تدوین کتاب ما را یاری نمودند قدردانی نماییم.

دکتر سعید عزیزیان

(استاد شیمی فیزیک دانشگاه بوعلی سینا)

دکتر زهرا رستمی

(استادیار شیمی فیزیک دانشگاه پیام نور)

فصل اول

فصل مشترک جامد - گاز و جامد - مایع

هدف کلی

در این فصل، دانشجو با مفهوم جذب سطحی، انواع ایزوترم‌های جذب سطحی در فازهای گاز و مایع و سینتیک جذب سطحی آشنا می‌شود.

هدف‌های یادگیری

دانشجو پس از مطالعه این فصل، باید بتواند:

۱. پدیده جذب سطحی را شرح دهد، انواع آن را نام ببرد، و ویژگی‌های هریک را به‌طور کامل توضیح دهد.
۲. روش تجربی اندازه‌گیری مساحت سطح و اندازه حفره‌ها را معرفی و شرح دهد.
۳. گرمای ایزوستری و گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی و روش اندازه‌گیری آن را توضیح دهد.
۴. روابط موجود بین پارامترهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی جذب سطحی را معرفی و آن‌ها را شرح دهد.
۵. انواع ایزوترم‌های جذب سطحی برای جذب از فاز گاز را معرفی و هریک را به‌طور کامل توصیف کند.
۶. جذب سطحی از محلول‌های مایع را شرح و ایزوترم‌های توصیف‌کننده آن را توضیح دهد.
۷. روش‌های تعیین مساحت سطح جامدات را توضیح دهد.
۸. چگونگی تعیین حجم حفره‌های کوچک (میکرو حفره‌ها) را شرح دهد.
۹. سینتیک جذب سطحی و معادلات شبه‌مرتبه اول و دوم را به‌طور کامل شرح دهد.

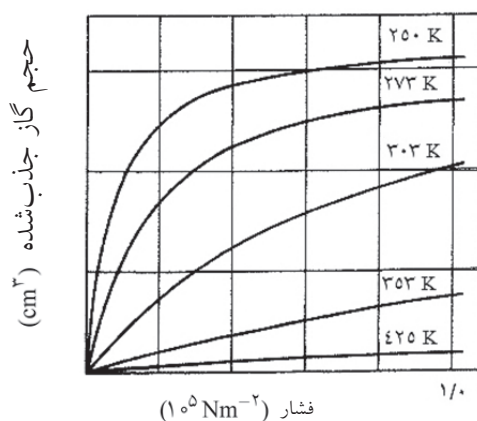
مقدمه

پدیده جذب شدن برخی مواد روی سطوح مایع یا جامد بسیار آشناست. روزانه شاهد جذب بسیاری از مواد روی سطوح مادی گوناگون هستیم. دود و گرد و غبار موجود در هوا به طور دائم روی دیوار و اشیای مختلف می نشیند. کربن فعال بسیاری از گازها را روی خود جذب می کند (مانند آنچه که در ماسک ها رخ می دهد). پلاتین نیز دوده، هیدروژن و گازهای دیگر را جذب می کند. در واقع تمام سطوح مادی که روزانه با آنها سر و کار داریم به دلیل جذب شدن مواد موجود در هوا یا محیط های دیگر بر روی آنها، کثیف می شوند. هنگامی که گاز یا بخار در تماس با یک سطح تمیز جامد قرار می گیرد، بخشی از آن به شکل یک لایه نازک جذب سطح جامد می شود. در این حالت به جسم جامد، جذب کننده^۱ یا جاذب و به گاز یا بخاری که بر روی سطح جسم جامد جذب شده است، جذب شونده^۲ می گویند. گاهی اوقات ممکن است جذب یکنواختی در داخل توده جامد نیز رخ دهد که این فرایند، جذب^۳ نامیده می شود. هرچند که این دو فرایند (جذب سطحی^۴ و جذب) گاهی از طریق روش های آزمایشگاهی قابل تشخیص نیستند، ولی از آنجایی که بیشتر موضوع مورد بحث در این کتاب، فرایند جذب سطحی است بنابراین، از این پس منظور از واژه جذب، جذب سطحی می باشد.

هر جسم جامد توانایی جذب سطحی مقدار مشخصی از یک گاز را دارد و این فرایند در حالت تعادل به عواملی مانند دما، فشار گاز و مساحت سطح مؤثر جسم جامد بستگی دارد. بنابراین، می توان به جامداتی که دارای خلل و فرج بسیار زیاد هستند، مانند زغال، سیلیکاژل و کربن فعال (دارای مساحت سطح ویژه بیش از $1000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) به عنوان جاذب های برجسته اشاره کرد. در یک دمای مشخص، رابطه بین مقدار تعادلی گاز جذب شده با فشار تعادلی را ایزوترم (همدمای) جذب سطحی^۵ می نامند. در شکل (۱-۱)، نمونه ای از ایزوترم جذب سطحی گاز آمونیاک بر روی سطح زغال در دماهای مختلف نشان داده شده است.

1. Adsorbent
2. Adsorbate
3. Absorption
4. Adsorption
5. Adsorption isotherm

فرایند جذب سطحی می‌تواند، عدم توازن در نیروهای جاذبه واقع بر روی سطح (ناشی از ناقص بودن عدد کوئوردیناسیون اتم‌های روی سطح) و در نتیجه انرژی آزاد سطح را کاهش دهد. این موضوع را می‌توان برای سطوح جامد با آنچه که در سطح مایع وجود دارد، تا حد زیادی یکسان در نظر گرفت. مهم‌ترین تفاوت بین سطوح جامد و مایع از این حقیقت ناشی می‌شود که سطح جامدات غیریکنواخت است در حالی که در سطح مایعات این امر کمتر به نظر می‌رسد.



شکل ۱-۱. ایزوترم‌های جذب سطحی آمونیاک بر روی زغال.

لازم به ذکر است، که پدیده‌های جذب سطحی و دانش شیمی سطح در بخش‌های مختلف صنعتی و غیرصنعتی از اهمیت فراوانی برخوردار است. برای مثال، واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن، روان‌کننده‌ها، پدیده خوردگی، چسب‌ها، پاک‌کننده‌ها، فرایند استخراج، شیمی مواد زیستی و واکنش در سلول‌های الکتروشیمیایی همگی متأثر از پدیده‌های جذب سطحی می‌باشند. واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن و پدیده‌های سطحی مربوط به آن یکی از مهم‌ترین مباحث مربوط به دانش شیمی سطح است؛ چراکه این‌گونه فرایندها در صنعت پتروشیمی و صنایع تبدیلی دیگر دارای اهمیت به‌سزایی هستند و همان‌طور که می‌دانیم، بخش عمده واکنش‌های شیمیایی در صنعت به کمک انواع کاتالیزورهای ناهمگن انجام می‌شود.

۱-۱ انواع جذب سطحی

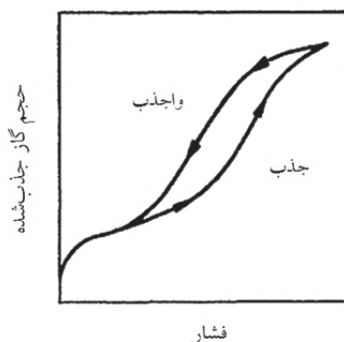
اغلب، جذب سطحی بر روی جامدات را با توجه به نوع نیروهای درگیر در پیوند بین مولکول‌های (یا اتم‌های) جذب‌شونده با مولکول‌های (یا اتم‌های) سطح جسم جامد تقسیم‌بندی می‌کنند. بر این اساس، جذب سطحی به دو دسته جذب سطحی فیزیکی^۱ و جذب سطحی شیمیایی^۲ تقسیم می‌شود که این دو در ادامه معرفی خواهند شد.

۱-۱-۱ جذب سطحی فیزیکی

در جذب فیزیکی، نیروهای پیوندی از نوع نیروهای به نسبت ضعیف واندروالس یا لاندنی می‌باشد. از آنجایی که در این فرایند هیچ گونه پیوند کووالانسی یا یونی ایجاد نمی‌شود، بنابراین، اشتراک یا تبادل الکترون بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب رخ نمی‌دهد. جذب فیزیکی، همواره گرمازا است و انرژی آزادشده در طی فرایند جذب را آنتالپی جذب، H_{ads} می‌نامند. برقراری تعادل در جذب فیزیکی، سریع و مقدار ΔH_{ads} کم و به طور معمول در گستره ۱۰- تا ۴۰- کیلوژول بر مول می‌باشد. کاهش دما باعث کاهش انرژی جنبشی ذرات و در نتیجه باعث افزایش میزان جذب سطحی فیزیکی می‌شود. بنابراین، جذب فیزیکی اغلب برای گازهایی که در دمای پایین تر از دمای بحرانی قرار دارند، قابل توجه است. برای مثال می‌توان به جذب قابل توجه گازهای نیتروژن، متان و یا گازهای نجیب مانند آرگون و کریپتون بر روی سطح جسم جاذب جامد در دماهای بسیار پایین اشاره کرد.

با افزایش فشار، ذرات بیشتری بر روی سطح جامد جذب می‌شوند تا اینکه در نهایت، یک تک‌لایه کامل تشکیل می‌شود که تمامی سطح جسم جاذب را پوشش می‌دهد. زمانی که تک‌لایه تشکیل می‌شود، θ (کسری از سطح جاذب که توسط ذرات جذب‌شونده پوشیده شده است)، برابر با یک خواهد شد. برهمکنش‌های ضعیف جاذب- جذب‌شونده باعث می‌شود که فرایند جذب فیزیکی برگشت‌پذیر باشد و در نتیجه با کاهش فشار گاز، مولکول‌های جذب‌شده به راحتی از سطح جامد جدا شوند و به فاز گازی بروند. پس از تشکیل تک‌لایه، افزودن فشار گاز جذب‌شونده موجب انباشته شدن تدریجی لایه‌ها بر روی یکدیگر و تشکیل چندلایه می‌شود. حال چنانچه

فشار گاز کاهش یابد، فرایند واجذب^۱ رخ می‌دهد و چندلایه‌ها از بین خواهند رفت. هنگامی که حفره‌های ریزی بر روی سطح جامد وجود داشته باشد، تشکیل چندلایه با تراکم موئینگی همراه خواهد بود. فرایند اخیر توسط معادله کلوین توصیف می‌شود. این معادله ارتباط بین فزونی فشار گاز (یا فشار تعادلی) با اندازه حفره‌ها را برای نگهداری گاز متراکم شده مشخص می‌کند. از مشخصه‌های دیگر جذب فیزیکی این است که چنانچه فشار گاز جذب‌شونده به حالت اشباع برسد، تمامی حفره‌ها توسط مولکول‌های جذب‌شونده پُر خواهند شد. بنابراین، با دانستن چگالی ماده جذب‌شده می‌توان حجم اشغال‌شده و در نهایت حجم کل حفره‌های موجود در نمونه را محاسبه کرد. اگر در این مرحله با بازگشت مقدار مشخصی از ماده جذب‌شده به فاز گاز، فرایند جذب معکوس شود، می‌توان ایزوترم‌های واجذب را به دست آورد. در مورد جاذب‌های متخلخل، ایزوترم‌های جذب و واجذب به‌ندرت بر روی هم قرار می‌گیرند که این امر منجر به تشکیل حلقه پسماند^۲ (شکل ۱-۲)، می‌شود. از روی شکل این حلقه‌ها می‌توان اطلاعاتی درباره شکل حفره‌ها به دست آورد.



شکل ۱-۲. حلقه پسماند در جذب فیزیکی.

۱-۲-۱ جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی شیمیایی می‌تواند از تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین سطح جاذب و مولکول‌های (یا اتم‌های)، جذب‌شونده از طریق مبادله و یا اشتراک‌گذاشتن

الکترون‌ها حاصل شود. ماهیت این پیوند، بین پیوندهای یونی و کووالانسی قرار می‌گیرد. از روش‌های طیف‌سنجی می‌توان برای ارزیابی ماهیت پیوندهای تشکیل‌شده بر روی سطح استفاده کرد. جذب سطحی شیمیایی ممکن است سریع و یا آهسته باشد و همچنین در بالاتر و یا پایین‌تر از دمای بحرانی گاز جذب‌شونده رخ دهد. گرمای آزادشده در اثر جذب شیمیایی، بزرگتر از جذب فیزیکی است و ΔH_{ads} به‌طور معمول در گستره ۱۰۰- تا ۴۰۰- کیلوژول بر مول قرار دارد. به‌علت وجود پیوند قوی، فرایند جذب شیمیایی به سختی معکوس می‌شود و لایه تشکیل‌شده حاصل از جذب شیمیایی، نسبت به فرایند واجذب حتی در دماهای بالا و فشارهای بسیار کم مقاوم است. ولی چنانچه فرایند واجذب رخ دهد، به احتمال زیاد با تغییرات شیمیایی بر روی سطح جاذب همراه خواهد بود. به‌عنوان مثال، در فرایند واجذب اکسیژن از سطح کربن که با گرمادهی و در دمای بالا رخ می‌دهد، مخلوطی از گازهای CO_2 و CO سطح را ترک می‌کنند و در نتیجه مقداری از کربن جسم جاذب مصرف می‌شود. جذب شیمیایی تفاوت‌های چشم‌گیری با جذب فیزیکی دارد؛ نخست انتخابی‌بودن آن است و دیگر اینکه تنها می‌تواند بین گونه‌های خاصی از جاذب و جذب‌شونده رخ دهد. جذب شیمیایی هنگامی اتفاق می‌افتد که جاذب در تماس مستقیم با مولکول‌های جذب‌شونده قرار گیرد. بنابراین، اغلب به‌صورت تک‌لایه می‌باشد. همچنین، هر دو فرایند جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی می‌توانند به‌طور همزمان بر روی سطح جاذب رخ دهند، به این‌صورت که لایه‌های بعدی مولکول‌ها، بر روی مولکول‌های لایه اول که به‌طریق شیمیایی جذب سطحی شده‌اند، به‌صورت فیزیکی جذب شوند. حالت دیگری نیز برای یک گاز وجود دارد که در آن، ابتدا گاز به‌صورت فیزیکی بر روی سطح جذب می‌شود و سپس بسیار آهسته با سطح جسم جامد به‌صورت شیمیایی واکنش می‌دهد. در دماهای پایین، احتمال رخ‌دادن جذب شیمیایی بسیار کم است و تنها جذب فیزیکی اتفاق می‌افتد، ولی با بالا رفتن دما و در نتیجه افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های جذب‌شونده، احتمال جذب سطحی فیزیکی بسیار پایین می‌آید و جذب سطحی شیمیایی رخ می‌دهد. برای مثال، در دمای ۷۷ K که نیتروژن به‌صورت مایع است، گاز نیتروژن به‌صورت فیزیکی جذب سطح آهن می‌شود ولی در دمای ۸۰۰ K، این گاز به‌صورت شیمیایی جذب سطح شده و نیتريد آهن تشکیل می‌شود.

بر خلاف جذب سطحی فیزیکی، در جذب سطحی شیمیایی، پیوندهای قوی بین مولکول‌های جذب‌شونده و جایگاه‌های خاصی از سطح جاذب که جایگاه‌های فعال^۱ نام دارند، تشکیل می‌شود. در مورد جاذب‌های بلورین، میزان قدرت جذب به اینکه کدام سطح در معرض عمل جذب قرار گرفته است، بستگی دارد. بنابراین، می‌توان از جذب سطحی شیمیایی برای تخمین تعداد جایگاه‌های فعال سطح، به‌منظور ارتقاء عملکرد سطح جاذب (مانند آنچه که از کاتالیزورها انتظار می‌رود) نیز استفاده کرد. به‌عنوان مثال، با استفاده از ایزوترم‌های جذب سطحی شیمیایی گازهای هیدروژن، مونوکسید کربن و اکسیژن می‌توان مساحت جایگاه‌های فعال فلزی کاتالیزورهای ناهمگن را تعیین کرد. به‌طریقی مشابه، تعداد جایگاه‌های اسیدی یا بازی یک ماده را می‌توان از طریق جذب سطحی شیمیایی گازهای بازی یا اسیدی (به‌ترتیب مانند گازهای آمونیاک و دی‌اکسید کربن)، مشخص کرد.

هنگامی که جذب شیمیایی اتفاق می‌افتد، به‌طور معمول ساختار مولکولی ماده واکنش‌دهنده تغییر می‌کند و در همان زمان ممکن است، بازسازی بر روی سطوح جامدات کووالانسی و فلزی رخ دهد. به‌محض انجام فرایند جذب سطحی شیمیایی بر روی سطح جاذب، قسمت اعظم درجه آزادی انتقالی و تا حدودی هم درجه آزادی چرخشی کاهش پیدا می‌کند و نظم سیستم افزایش می‌یابد و در نتیجه تغییرات آنتروپی در اثر فرایند جذب سطحی منفی می‌شود $\Delta S_{ads} < 0$. به‌بیان دیگر، در طی عمل جذب سطحی، مولکول‌ها از فاز نامنظم توده سیال به حالتی با نظم بیشتر می‌رسند، زیرا در حالت جذب‌شده، حرکت مولکول‌ها بر روی سطح و یا در منافذ آن به‌شدت محدود شده‌است. در سیستم‌هایی که جذب سطحی به‌صورت خودبه‌خود انجام می‌شود، انرژی آزاد گیبس کاهش می‌یابد، به عبارت دیگر، $\Delta G_{ads} < 0$. از آنجایی که دما بر حسب کلوین، T ، همواره مثبت است، بنابراین، با توجه به معادله (۱-۱)، می‌توان رابطه (۲-۱) را نوشت.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (1-1)$$

$$\Delta H_{ads} = (\Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads}) < 0 \quad (2-1)$$

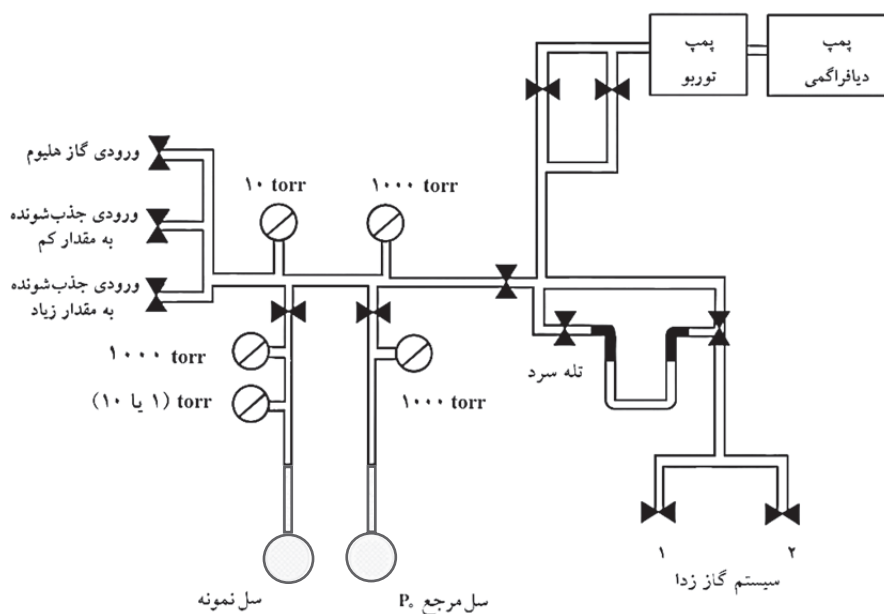
با استفاده از رابطه (۱-۲)، می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات آنتالپی در اثر فرایند جذب سطحی (ΔH_{ads}) منفی است و در نتیجه فرایند مذکور گرمازا می‌باشد. بنابراین، همان‌گونه که در شکل (۱-۱)، مشخص است، میزان جذب یک گاز (تحت شرایط تعادلی) با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۱-۲ اندازه‌گیری مساحت سطح و اندازه حفره‌ها به روش حجم‌سنجی

به کمک روش‌های حجم‌سنجی و وزن‌سنجی می‌توان مقدار ماده جذب‌شده را به عنوان تابعی از فشار گاز جذب‌شونده تعیین کرد. به طور کلی، روش حجم‌سنجی برای مطالعه سطوح دارای حفره‌های کوچک، تعیین مساحت سطح و نیز تجزیه و تحلیل اندازه حفره‌ها بر مبنای ایزوترم‌های جذب سطحی نیتروژن و یا آرگون که به ترتیب در دمای نیتروژن مایع (دمای ۷۷/۳۵ کلوین) و یا آرگون مایع (دمای ۸۲/۲۷ کلوین) به دست آمده‌اند، بنا شده است. از آنجایی که شکل ایزوترم‌های جذب و واجذب به عواملی مانند اندازه حفره‌ها، دما و ناهمگنی هندسی و شیمیایی مواد متخلخل مورد آزمایش بستگی دارد، روش جذب سطحی برای شناسایی ماهیت مواد متخلخل بسیار مفید است.

نمونه‌ای از یک دستگاه جذب سطحی حجمی تجاری در شکل (۱-۳)، نشان داده شده است. این دستگاه مجهز به یک مبدل فشار در قسمت تزریق نمونه می‌باشد. این مبدل‌ها بسیار دقیق عمل می‌کنند در نتیجه، میزان فشار گاز در سل نمونه (P) با دقت اندازه‌گیری خواهد شد. همچنین، سل نمونه در طول فرایند رسیدن به تعادل، به طور کامل مجزا می‌باشد. بنابراین، حجم اتلاف‌شده کمینه خواهد شد و در نتیجه، اندازه‌گیری بسیار دقیق مقدار ماده جذب‌شده امکان‌پذیر می‌باشد.

فشار بخار ماده جذب‌شونده در دمایی که آزمایش جذب سطحی انجام می‌شود (P_0) نیز با استفاده از یک مبدل فشار اشباع در سرتاسر فرایند اندازه‌گیری می‌شود. این روش موجب ایجاد صحت و دقت بالا در تعیین فشار نسبی ($x = P / P_0$) و محاسبه اندازه حفره‌ها می‌شود. لازم به ذکر است، که در سیستم خلاء دستگاه جذب سطحی حجمی تجاری استاندارد از یک پمپ دیافراگمی استفاده می‌شود تا دستگاه به طور کامل عاری از بخار روغن باشد. در نهایت، با اندازه‌گیری مقدار گاز جذب‌شده در واحد جرم جاذب بر حسب فشار نسبی ($x = P / P_0$) و با استفاده از معادلات تأییدشده می‌توان مساحت سطح و توزیع اندازه حفره‌ها را به دست آورد.



شکل ۳-۱. شمایی از یک دستگاه جذب سطحی حجمی استاندارد.

۳-۱ ترمودینامیک جذب سطحی

۳-۱-۱ گرمای ایزوستری (هم پوشش) و گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی

همان گونه که در بخش های قبلی بیان شد، جذب سطحی یک فرایند گرمازا است که با کاهش دما مطلوب تر می شود. در این قسمت، گرمای جذب سطحی ایزوستری یعنی گرمای جذب سطحی در حالتی که مقدار ماده جذب شده ثابت است، معرفی خواهد شد. معادله اساسی ترمودینامیک برای توده یک سیستم باز به صورت معادله (۳-۱) است.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3-1)$$

در معادله (۳-۱)، کمیت U (انرژی درونی سیستم)، S (آنتروپی)، V (حجم)، T (دما)، μ_i (پتانسیل شیمیایی) و n_i (تعداد مول های اجزاء تشکیل دهنده سیستم) می باشند.

در این قسمت، ماده جاذب و گاز جذب شده بر روی آن به صورت سیستم aA در نظر گرفته می شود. با استفاده از این تعریف، می توان معادله اساسی ترمودینامیک را برای سیستم aA به صورت رابطه (۴-۱)، ارائه داد.

$$dU_{aA} = TdS_{aA} - PdV_{aA} + \mu_a dn_a + \mu_A dn_A \quad (۴-۱)$$

که در آن U_{aA} (انرژی درونی)، S_{aA} (آنترپی) و V_{aA} (حجم) سیستم aA و μ_a و μ_A نیز به ترتیب معرف پتانسیل شیمیایی جذب شونده a و جاذب A می باشند. همچنین، n_A و n_a به ترتیب به تعداد مول های جذب شونده و جاذب در سیستم aA اشاره دارند.

حال اگر کمیت Γ به صورت $\Gamma = \frac{n_a}{n_A}$ تعریف شود، در نتیجه μ_a به شکل $\mu_a = \mu_a(T, P, \Gamma)$ و $\mu_A = \mu_A(T, P)$ در خواهد آمد. در نتیجه رابطه (۵-۱)، به دست می آید.

$$d\mu_a = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} \right)_{T,P} d\Gamma \quad (۵-۱)$$

در معادله (۵-۱)، $\bar{S}_a$ و $\bar{V}_a$ به ترتیب نشان دهنده آنترپی مولی جزئی و حجم مولی جزئی ماده جذب شونده در سیستم aA می باشند. در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی ماده جذب شونده در فاز aA و فاز گاز برابر است، بنابراین، رابطه (۶-۱)، حاصل می شود.

$$d\mu_a = d\mu_g = -\bar{S}_g dT + \bar{V}_g dP \quad (۶-۱)$$

سپس با در نظر گرفتن شرط ثابت Γ ، که شرط اصلی برای معرفی گرمای جذب سطحی ایزوستری می باشد، رابطه (۷-۱)، به دست می آید.

$$\left[\frac{d \ln P}{dT} \right]_{\Gamma} = \frac{\bar{H}_g - \bar{H}_a}{RT^2} = \frac{q_{iso}}{RT^2} \xrightarrow{\text{پس از انتگرال گیری}} \ln P = -\frac{q_{iso}}{RT} + cte \quad (۷-۱)$$

که در آن $\bar{H}_g$ و $\bar{H}_a$ آنتالپی های مولی جزئی ماده جذب شونده به ترتیب در فاز گاز و سیستم aA می باشند. حال می توان به کمک معادله (۷-۱)، آنتالپی جذب سطحی ایزوستری را معرفی کرد (معادله ۸-۱).

$$\Delta H(n_a) = -(\bar{H}_g - \bar{H}_a) = -q_{iso} \quad (۸-۱)$$

که در آن q_{iso} آنتالپی جذب یا گرمای جذب ایزوستری است و نشان‌دهنده مقدار گرمای جذب سطحی به ازای مقدار مشخصی از جذب‌شونده می‌باشد. گرمای جذب ایزوستری را می‌توان به کمک داده‌های ایزوترم جذب سطحی محاسبه کرد. به‌طوری‌که براساس معادله (۷-۱)، از رسم نمودار $\ln p$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خطی با شیب $\frac{-q_{iso}}{R}$ به‌دست می‌آید. یکی از مهم‌ترین کاربردهای گرمای (آنتالپی) جذب سطحی ایزوستری، تشخیص ماهیت جذب سطحی (فیزیکی یا شیمیایی) است. گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی (q_{diff}) به‌صورت تغییرات گرمای جذب سطحی به ازای تغییر جزئی در تعداد مول‌های جذب‌شونده (Δn_a) تعریف می‌شود (معادله ۹-۱).

$$q_{diff} = \frac{\Delta Q}{\Delta n_a} \quad (9-1)$$

در این معادله، ΔQ گرمای آزادشده به ازای افزایش جزئی در تعداد مول‌های جذب‌شونده (Δn_a) می‌باشد. q_{diff} را می‌توان به‌صورت تقریبی نیز به‌دست آورد (معادله ۱۰-۱).

$$q_{diff} \approx q_{iso} - RT \quad (10-1)$$

مثال ۱. با توجه به معادله‌های (۵-۱) و (۶-۱)، معادله (۷-۱) را به‌دست آورید.

پاسخ: با توجه به معادله (۶-۱)، می‌توان نوشت:

$$-\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dP = -\bar{S}_g dT + \bar{V}_g dP$$

$$(\bar{V}_g - \bar{V}_a) dP = (\bar{S}_g - \bar{S}_a) dT$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_\Gamma = \frac{\bar{S}_g - \bar{S}_a}{\bar{V}_g - \bar{V}_a}$$

با چشم‌پوشی از $\bar{V}_a$ در مقابل $\bar{V}_g$ و همچنین با فرض ایده‌آل بودن گاز می‌توان رابطه زیر را بیان کرد:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_\Gamma = \frac{P(\bar{S}_g - \bar{S}_a)}{RT} \rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_\Gamma = \frac{(\bar{S}_g - \bar{S}_a)}{RT} \rightarrow \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_\Gamma = \frac{(\bar{S}_g - \bar{S}_a)}{RT}$$

همان گونه که از مباحث شیمی فیزیک ۱ به خاطر داریم، تغییرات آنتروپی ناشی از انتقال فاز مطابق رابطه زیر به دست می آید:

$$\Delta S_{\text{انتقال فاز}} = \frac{\Delta H_{\text{انتقال فاز}}}{T}$$

با در نظر گرفتن رابطه بالا می توان معادله زیر را بیان کرد:

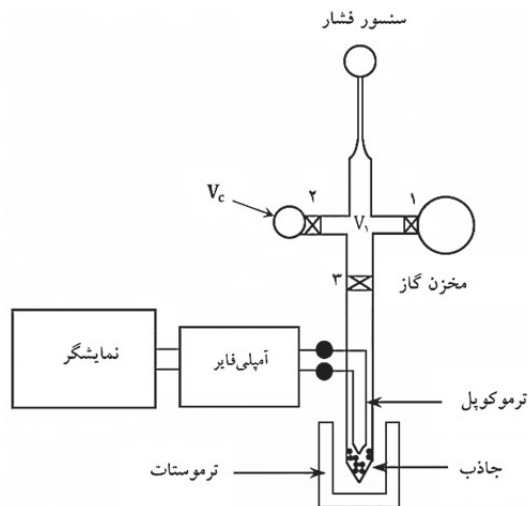
$$\bar{S}_g - \bar{S}_a = \frac{\bar{H}_g - \bar{H}_a}{T}$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_T = \frac{\bar{H}_g - \bar{H}_a}{RT^2}$$

۱-۳-۲ اندازه گیری گرمای جذب سطحی

همان گونه که گفته شد، هنگامی که یک جذب شونده در تماس با یک جاذب قرار می گیرد، مقداری گرما آزاد می شود که می توان آنرا به کمک تغییر دمای ایجاد شده و توسط یک ترموکوپل که در کنار ماده جاذب قرار گرفته است، اندازه گیری کرد (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴. نمای شماتیک از یک کالریمتر به همراه یک سیستم حجم سنجی.

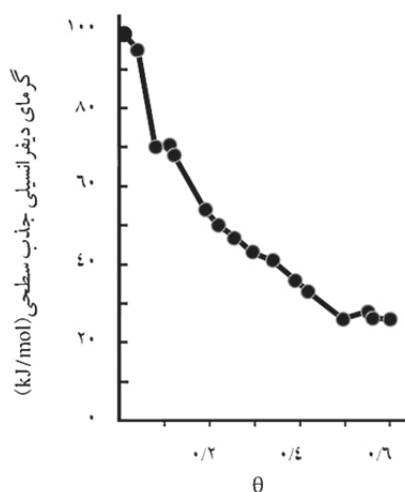
حال می توان مقدار گرمای انتگرالی جذب سطحی را با استفاده از کالریمتر نشان داده شده در شکل (۴-۱) و با کمک رابطه (۱۱-۱) به دست آورد.

$$\Delta Q = \kappa \int \Delta T dt \quad (11-1)$$

که در آن ΔQ گرمای آزاد شده انتگرالی جذب سطحی، κ ثابت کالیراسیون، ΔT تفاوت بین دمای ترموستات و دمای نمونه در طول فرایند جذب و t زمان است.

دستگاه کالریمتر مذکور همچنین شامل یک سیستم خلاء با قدرت بالا برای اندازه گیری های جذب سطحی است که در روش حجم سنجی به کار می رود. عمل کالبره کردن کالریمتر که در واقع همان تعیین ثابت κ است، با استفاده از اطلاعات موجود در منابع که در مورد جذب سطحی آمونیاک بر روی زئولیت Na-X در دمای ۳۰۰ K گزارش شده است، صورت می گیرد.

گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی به کمک معادله (۹-۱)، محاسبه می شود. خطای اندازه گیری در q_{diff} برابر با $\pm 2 \text{ kJ/mol}$ می باشد. در شکل (۵-۱)، نمودار گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی (q_{diff}) در مقابل کسر پوشیده شده سطح (θ)، برای جذب سطحی CO_2 بر روی زئولیت طبیعی به نام MP نشان داده شده است.



شکل ۵-۱. نمودار تغییرات q_{diff} بر حسب θ برای جذب CO_2 بر روی زئولیت MP در دمای ۳۰۰ K.

داده‌های شکل (۵-۱)، نشان می‌دهد که فرایند جذب CO_2 بر روی زئولیت MP به صورت ناهمگن است و گرمای جذب، تابعی نزولی از θ می‌باشد. در نمودار q_{diff} بر حسب θ ، دو مرحله خود نمایی می‌کنند؛ یکی 70 kJ/mol و دیگری در حدود 90 kJ/mol که بیانگر مقادیر به نسبت بالای گرمای جذب سطحی است و نشان می‌دهد که مولکول‌های CO_2 از طریق چهارقطبی‌های لحظه‌ای خود به شدت با ساختار زئولیت برهمکنش دارند.

۳-۳-۱ برخی روابط موجود بین پارامترهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی جذب سطحی همان گونه که در بخش (۱-۱-۲)، گفته شد، تغییرات انرژی آزاد گیبس در دمای T در طول فرایند جذب، از معادله (۱-۱)، به دست می‌آید. علاوه بر این، رابطه بین آنتالپی جذب (ΔH_{ads}) و گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی (q_{diff}) در سیستم‌های متخلخل را می‌توان به صورت معادله (۱-۱۲)، نشان داد.

$$\Delta H_{\text{ads}} \approx -q_{\text{diff}} - RT + \frac{T}{\Gamma} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_{\Gamma} \quad (12-1)$$

همان‌طور که گفته شد، $\Gamma = \frac{n_a}{n_A}$ است که در آن، n_a و n_A به ترتیب تعداد مول‌های جذب‌شونده و جاذب در سیستم aA می‌باشند و پارامتر ϑ نیز به صورت معادله (۱-۱۳)، بیان می‌شود.

$$\vartheta = RT \int_0^P \Gamma d \ln P \quad (13-1)$$

حال فرض کنید، که تغییرات آنتروپی جذب در مقایسه با سایر کمیت‌های ترمودینامیکی معادله (۱-۱)، قابل چشم‌پوشی باشد و نیز بتوان تغییرات انرژی آزاد گیبس مولی جذب سطحی (ΔG_{ads}) را به صورت معادله (۱-۱۴)، بیان کرد.

$$\Delta G_{\text{ads}} = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (14-1)$$

و همچنین معادله (۱-۱۵)، که q_{diff} را براساس انرژی‌های برهمکنش بیان می‌کند، در نظر بگیرید.

$$-q_{\text{diff}} \approx U_0 + U_a \quad (15-1)$$

که در آن، U_o و U_a به ترتیب بیانگر انرژی‌های برهمکنش بین جذب‌شونده-جاذب و جذب‌شونده-جذب‌شونده می‌باشند. در نهایت با استفاده از معادلات (۱-۱)، (۱۲-۱)، (۱۴-۱) و (۱۵-۱)، رابطه (۱۶-۱)، حاصل می‌شود.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) + \left(RT - \frac{T}{\Gamma} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right) \right) = U_o + U_a \quad (16-1)$$

حال، چنانچه فاز جذب‌شونده ایده‌آل فرض شود، یعنی $\Gamma = KP$ (K ثابت جذب است)، با استفاده از تعریف $\mathcal{G}$ (معادله ۱۳-۱)، رابطه (۱۷-۱)، به دست خواهد آمد.

$$\mathcal{G} = RT \int_0^P \Gamma d \ln P = RTK \int_0^P \frac{P dP}{P} = RTKP \quad (17-1)$$

در نتیجه، به کمک معادلات (۱۶-۱) و (۱۷-۱)، رابطه (۱۸-۱)، به دست می‌آید.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) + \left(RT - \frac{T}{\Gamma} (R\Gamma) \right) = U_o + U_a \quad (18-1)$$

که در نهایت رابطه (۱۹-۱)، حاصل می‌شود.

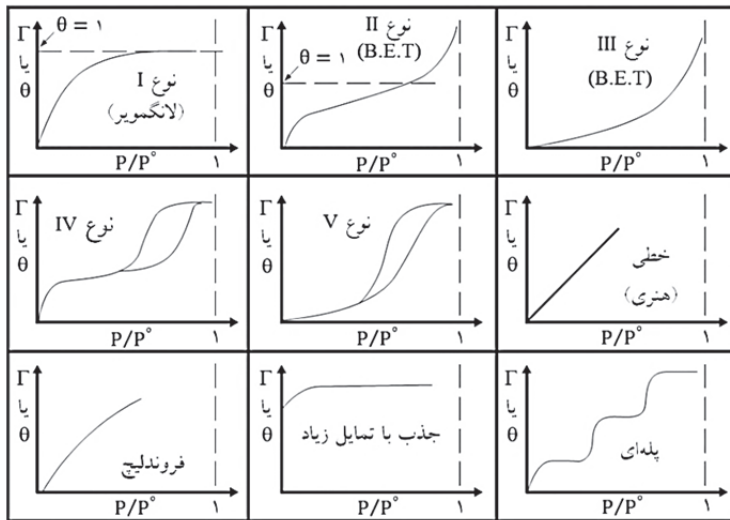
$$RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = U_o + U_a \quad (19-1)$$

در رابطه (۱۹-۱)، ارتباط بین کمیت‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی جذب سطحی به‌طور کامل مشهود است.

۴-۱ انواع ایزوترم‌های جذب سطحی برای جذب از فاز گاز

ایزوترم‌های جذب و واجذب فیزیکی و شیمیایی به دلیل قابلیت مشخص کردن سطح کل جسم جاذب بسیار مهم هستند. تغییر در شکل ایزوترم‌های به دست آمده نشان‌دهنده تغییر در ویژگی‌های سطح می‌باشد. ایزوترم‌های جذب دارای شکل‌های مختلفی هستند که به‌طور معمول به صورت مقدار گرم گاز جذب‌شده (m^s)، غلظت در سطح (Γ) و یا کسر پوشیده‌شده (θ) بر حسب فشار تعادلی گاز جذب‌شونده (P) و یا فشار نسبی (P/P°) رسم می‌شوند. به علاوه، m^s گاهی اوقات به صورت مقدار گرم گاز جذب‌شده به ازای هر گرم ماده جاذب (m^s/w) و یا تعداد مول‌های گاز جذب‌شده

به ازای هر گرم ماده جاذب (n^s / w) بیان می‌شود (در مورد جذب از فاز مایع، در محور طولی نمودار از غلظت تعادلی در فاز مایع، c به جای P استفاده می‌شود). در مراجع علمی، منحنی‌های ایزوترم جذب سطحی تجربی به شکل‌های مختلفی گزارش شده‌است ولی تمامی آن‌ها به احتمال زیاد به یکی از نه دسته ایزوترم معرفی‌شده در شکل (۱-۶) تعلق دارند.



شکل ۱-۶. انواع مختلف ایزوترم‌های جذب سطحی.

۱-۴-۱ ایزوترم جذب سطحی لانگمویر

ایزوترم جذب سطحی لانگمویر^۱ در سال ۱۹۱۶، توسط ایروینگ لانگمویر بر مبنای اصول سینتیکی به‌منظور توصیف وابستگی کسر پوشیده‌شده سطح به فشار گاز قرارگرفته در بالای سطح جسم جاذب در دمای ثابت ارائه شده‌است. ایزوترم جذب سطحی لانگمویر توسط والمر^۲ براساس جنبه‌های ترمودینامیکی و توسط فولر^۳ براساس جنبه‌های مکانیک آماری دوباره اثبات شده‌است. نظریه اصلی لانگمویر بر مبنای فرض‌های زیر استوار است:

1. Langmuir Adsorption Isotherm
2. Volmer
3. Fowler