

# اندازه گیری سطح آزاد جامدها از راه جذب گازها

نوشته‌ی

دکتر فرخ فرحان

استاد دانشکده‌ی فنی

یکی از مورد استعمالهای مهم جذب فیزیکی و اندازه‌گیری حجم گاز جذب شده بر سطح یک جامد جذب‌کن (درفشارهای متغیر) تعیین وسعت سطح آزاد آن جامد (جسم جاذب متخلخل یا گرد ریزجذب‌کن) میباشد و میدانیم که اندازه‌ی سطح آزاد اثر بسزائی روی خاصیت‌های فیزیکی و شیمیایی جسم دارد مثلاً گرافیت فرق بسیاری با گردزغال آکتیف دارد. نخست از پدیده‌ی جذب سطحی فیزیکی که این روش بر بنیاد آنست گفتگوی کوتاهی میکنیم.

## ۱ - پیشگفتار

هرگاه بخاری با سطح آزاد جسم مایع یا جامدی تماس گرفته و با آن متعادل شود همواره غلظت ملکولهای گاز در نزدیکی سطح بیشتر خواهد بود از غلظت ملکولها در فاز بخار زیرا اتمهای رویی جامد زیر اثر نیروهای موزانه نشده بوده بسوی درون کشاننده میشوند ولی پس از جذب کردن ملکولهای گاز قسمتی از این نیروهای سیر نشده از میان میرود. این پدیده را جذب سطحی یا adsorption نامند - اختلاف آن با جذب معمولی یا absorption در اینست که در جذب معمولی گاز جذب شده در همه‌ی نقاط درونی جامد یا مایع جذب‌کن راه خواهد یافت و این نفوذ بکمک دیفوزیون diffusion (یا پخش شدن) انجام خواهد گرفت. پس وجود دیفوزیون جذب معمولی را از جذب سطحی جدا میسازد - هنگامیکه از هر دو گونه جذب در کار باشد عمل را sorption گویند. خود جذب سطحی بردو گونه است :

۱ - جذب فیزیکی یا جذب van der Waals که علت آن نیروهای جاذبه‌ی میان ملکولها میباشد. درست شدن یک لایه از ملکولهای جذب شده بر سطح جامد همانند است با تراکم بخار و تبدیل آن به مایع. از اینرو گرمای ملکولی جذب فیزیکی نزدیک است به گرمای میعان بخار و نیز فاز جذب شده شبیه است به یک مایع دوبعدی (بوئزه اگر دارای چند لایه باشد).

بیشتر نیروهای وان دروالز از دسته‌ی نیروهای doispersion میباشد که London در ۱۹۳۰ آنها را شرح داده است. انرژی پتانسیلی موجود بین یک اتم جذب شده و یک اتم جذب‌کن را میتوان بصورت

انرژی دافعه است ( $r$  فاصله میان هسته های دو اتم است) دیده میشود که نیروهای dispersion در فاصله های بسیار کوچک و برد های کوتاه اثر میکنند.

۲ - جذب شیمیایی یا chemisorption که در آن اتمهای جاذب و جذب شده بایکدیگر الکترون مبادله میکنند و یک عمل شیمیایی بر روی سطح آزاد جسم جاذب انجام میگردد از اینرو گرمای ملکولی جذب شیمیایی بزرگتر است از جذب فیزیکی. برای پدیدهی جذب شیمیایی قانونهای زیادی در دست نیست زیرا تعبیر نتایج آزمایش دشوار است.

در جذب فیزیکی بیشتر اوقات نتایج آزمایش را بصورت یک ایزوترم میدهند که باشیوهی زیر بدست میآید: مقداری گاز جذب شونده را بر روی وزن دانسته ای از جسم جاذب که آنرا بخوبی تخلیه کرده ایم وارد کرده چند گاهی صبر میکنیم تا تعادل برقرار شود، فشار تعادلی را میخوانیم و حجم  $v$  گاز جذب شده را از راه توزین مستقیم یا از راه سنجش حجمها (پیش از جذب و پس از آن) ویا بکمک ترازوی Mc Bain ویا به یک روش دیگری تعیین میکنیم. اندازهی  $v$  را بحسب cc در شرایط متعارفی (S.T.P) برای یک گرم از جاذب حساب میکنیم و با افزودن مقدارهای تازه ای از گاز جذب شونده و خواندن فشارهای تعادلی  $P$  خم  $v = f(p)$  را در درجهی حرارت ثابت رسم میکنیم - گاهی تغییرات حجم گاز جذب شده را در فشار ثابت بامتغیر درجهی حرارت میکشند و این خم را isobar نامند. و نیز میتوان برای مقدار ثابتی از گاز جذب شده منحنی تغییرات فشار تعادل را با درجهی حرارت رسم کرد که آنرا isoster گویند.

ایزوترم های بدست آمده از جذب فیزیکی ( بشرطیکه هیچگونه chemisorption در کار نباشد) بنابر رده بندی Brunauer برینچ گونه میباشد که آنها را در (شکل ۱) نمایانده ایم.

گونهی I هنگامیست که جسم جذب شده بصورت لایه ی یک ملکولی باشد و بیشتر در جامدهای متخلخل دیده میشود - آنرا نوع Langmuir نامند زیرا معادله ی لانگمیر در آن بخوبی صدق میکند - در گونه های دیگر جذب همواره چند لایه ای است - گونه ی II فراوان بوده در گرد های جذب کن بسیار پیش میآید. مدت ها نقطه ی B را مطابق با پوشش یک لایه ای گرفته و از آنجا سطح آزاد جامد را حساب کرده اند. گونه ی III کمیاب بوده هنگامی دیده میشود که گرمای جذب کمتر باشد از گرمای میعان (ویا مساوی باشد با آن). مثالی از آن جذب بخار برم است بر روی ژل سیلیس. در گونه های IV و V منحنی در نزدیکی فشار اشباعی ( $P_0$ ) تخت شده است و این بسبب پدیده ی تراکم موی capillary condensation میباشد که سهم بزرگی در جذب فیزیکی دارد.

در اینجا سزاوار است اندکی از تراکم مویین که نتیجه ای از کشش سطحی مایع است سخن رانده

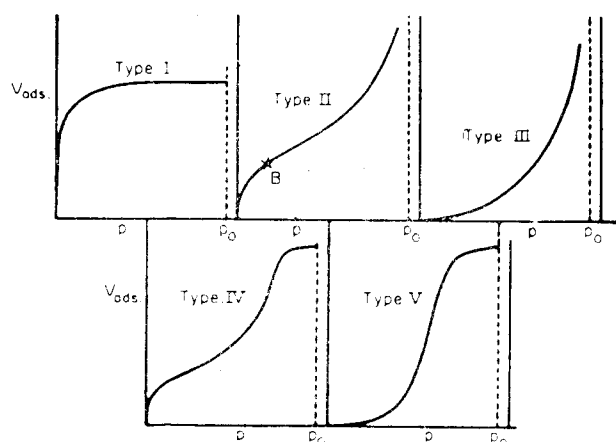
\* J. E. Lennard - Jones, *Physica*, Eindhoven 4, 441 (1937)

\*\* Brunauer et al. *J. Amer. chem. Soc.*, 62, 1723 (1940)

شود. میدانیم که فشار بخار بر روی قطره‌ی کوچکی از مایع فرق دارد با فشار تبخیر مایع (به مقدار زیاد) و از آن بیشتر است  $(\Delta p = \frac{2\gamma}{r})$  همچنین میدانیم که درون یک لوله‌ی سویی بقطر  $2r$  فشار بخار یک مایع ترکن بالای منیسک مقعر کمتر است از فشار تبخیر خود مایع و مقدار کاهش از معادله‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\text{Log} \frac{p_0}{p} = \frac{\gamma M \gamma}{R T r \rho}$$

که در آن  $M$  جرم مولکولی مایع،  $\gamma$  کشش و  $\rho$  جرم ویژه است - مثلاً در  $20^\circ\text{C}$  فشار بخار آب درون لوله‌ای بشعاع  $10^{-3}\text{cm}$  یک درصد کمتر می‌باشد  $(p_0 - p = 0.01 p_0)$  از اینجا دیده میشود که در سنجاری سویی و منافذ بسیار ریزی که در جامدهای متخلخل وجود دارد بخار اجسام در فشارهای پایین تری مایع شده و



شکل ۱ - پنج گونه ایزوترمهای جذب

تراکم پیش از رسیدن به  $p_0$  انجام خواهد گرفت و از اینرو در ایزوترمهای گونه‌های IV و V قسمت تختی پیش از فشار اشباعی دیده میشود - تراکم سویی پدیده‌ی دیگری بنام hysteresis را بوجود می‌آورد که سبب ایرورسیبیل شدن عمل جذب می‌باشد و در جامدهای متخلخل فراوان دیده شده است .

اکنون چند کمیت مهم را تعریف میکنیم:  $\Sigma$  سطح آزاد ویژه‌ی یک جامد عبارت است از سطح آزاد واحد جرم آن و واحد آن متر مربع بر گرم است.  $v_m$  گنجایش یک لایه‌ای عبارت است از حجمی از گاز جذب شده که سطح جسم جاذب را از یک لایه از ملکولها بپوشاند و آنرا بحسب ccهای گاز بخش بر تعداد گرم جسم جاذب که به شرایط متعارفی (S.T.P.) در آورده ایم میدهند.  $\sigma$  سطحی است که یک ملکول جذب شده اشغال میکند و آن بستگی دارد به قطر حقیقی ملکول و طرز قرار گرفتن در جایگاه جذب، آنرا بحسب انگسترم مربع  $\text{Å}^2$  میسنجند - با واحدهای گزیده شده رابطه‌ی زیر همواره موجود است:

$$\Sigma = 0.269 \sigma v_m$$

اینک روشهای مهمی را که تاکنون برای اندازه گیری سطح آزاد جامدهای جذب کن بکار برده اند

بگوئیم شرح میدهم .

## ۲ - از روی معادله‌ی Langmuir

میدانیم که معادله‌ی لانگمیر بصورت زیر است :

$$v = \frac{A p}{1 + B p}$$

که در آن مانند همیشه  $v$  حجم گاز جذب شده و  $p$  فشار تعادل است - این معادله تنها برای جذب یک لایه‌ای که ایزوترمی از گونه‌ی I دارد صادق است و پیش از سال ۱۹۳۷ یگانه راه برای بدست آوردن  $v_m$  بوده است - اگر خم تغییرات  $\frac{P}{v}$  را بحسب  $p$  بکشیم باید بموجب رابطه‌ی بالا خط مستقیمی حاصل شود که ضریب زاویه‌ی آن برابر است با  $\frac{1}{v_m}$  زیرا معادله‌ی لانگمیر را بصورت دیگر نیز میتوان نوشت:

$$(A = Bv_m) \quad \frac{P}{v} = \frac{P}{v_m} + \frac{1}{Bv_m}$$

این روش تنها برای جامدهای متخلخل مانند زغال آکتیف و کابازیت (chabazite)، نوعی ژئولیت (جاذب) که ایزوترمی از نوع I دارند بکار میرود - مقدار  $\sigma$  از رابطه‌ی :

$$\sigma = 3.464 \left( \frac{M}{4\sqrt{2} N \rho} \right)^{\frac{2}{3}}$$

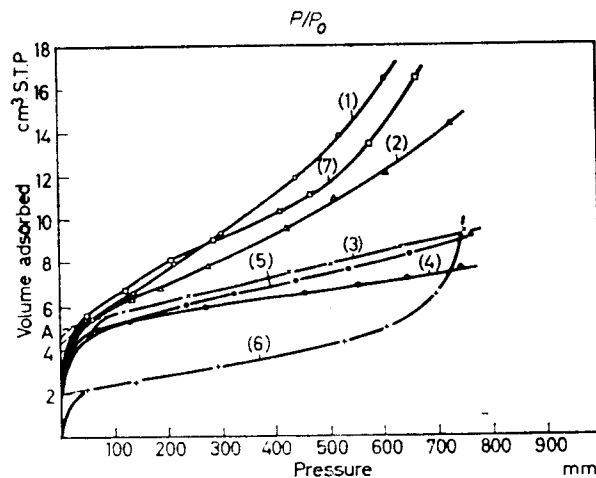
بدست می‌آید که در آن  $M$  جرم ملکولی،  $N$  عدد آوگادرو و  $\rho$  جرم ویژه بحالت مایع یا جامد میباشد و ترتیب چیده شدن ملکولها را بر رویهم به شکل هگزاگونال‌های چسبان (Hexagonal closest packing) گرفته‌ایم.

## ۳ - روش نقطه‌ی B

این روش برای اجسام جذب کنی که ایزوترمی از گونه‌ی II دارند بکار میرود - Emmet و Brunauer\* برای کاتالیزر آهن که مخلوطی از Fe احیا شده و  $Al_2O_3$  بوده در سنتز آسونیاک بکار میرود ایزوترم‌های جذب را با چندین گاز مختلف در حوالی نقاط جوشش آنها رسم کردند (۱۹۳۵) - شکل ۲ نتایج آزمایش آنها را نشان میدهد و دیده میشود که خم‌ها همه از گونه‌ی II بوده و قسمت مستقیمی در میانهای آنها موجود است - این دو عالم چنین فرض کردند که بخش مستقیم باید مطابق باشد با درست شدن لایه‌ی دوم جذب پس باید نقطه‌ی A محل برخورد امتداد خط با محور عرض گنجایش یک لایه‌ی  $v_m$  را نشان دهد . پس از دو سال Emmet and Brunauer\*\* نقاط دیگر ایزوترم را که ممکن بود نظیر با پوشش یک لایه‌ی باشند بررسی کرده نتیجه گرفتند که B نقطه‌ی آغاز قسمت مستقیم مطابقت بیشتری با  $v_m$  دارد و نتایج حاصل از آن نقطه‌های A و D (پایان قسمت مستقیم) بهتر است (شکل ۳) .

\* S. Brunauer and P. H. Emmet, *J. Amer. chem. Soc.*, 57, 1754 (1935)

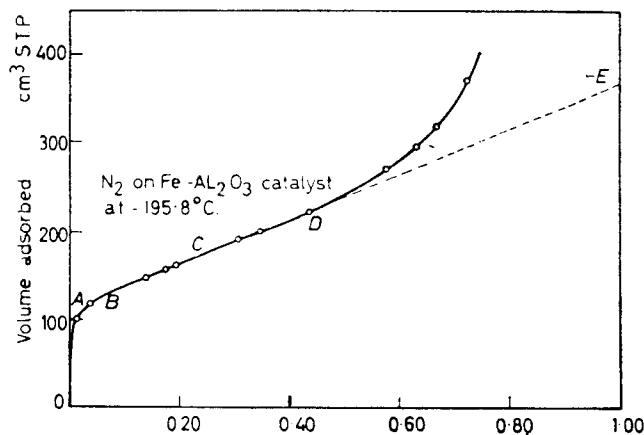
\*\* P. H. Emmet and S. Brunauer, *J. Amer. chem. Soc.*, 59, 1553 (1937)



شکل ۲ - ایزوترمهای جذب چندلایه‌ای بر روی کاتالیزر آهن

- |  |   |
|--|---|
| ۱ - اکسیژن در $-183^{\circ}\text{C}$     | ۵ - انیدرید کربنیک در $0^{\circ}\text{C}$ و $-78^{\circ}\text{C}$ |
| ۲ - آرگن در $-183^{\circ}\text{C}$       | ۶ - بوتان در صفر درجه   |
| ۳ - اکسید کربن در $-183^{\circ}\text{C}$ | ۷ - آزت در $8^{\circ}\text{C}$ و $-190^{\circ}\text{C}$           |
| ۴ - آزت در $-183^{\circ}\text{C}$        |   |

پس میتوان برای ایزوترمهای گونه‌ی II مقدار  $v_m$  را از روی عرض نقطه‌ی B که نقطه‌ی آغاز قسمت مستقیم ایزوترم است بدست آورده و از آنجا  $\Sigma$  را حساب کرد - عیب این روش در اینست که رسم کردن قسمت بزرگی از منحنی لازم است.



شکل ۳ - ایزوترم جذب آزت بر روی کاتالیزر آهن در  $8^{\circ}\text{C}$  و  $-190^{\circ}\text{C}$

#### ۴ - روش BET

سه‌مین شیوه برای اندازه‌گیری سطح آزاد جامدهای گردی شکل است و برای جذب چندلایه‌ای میباشد. معادله‌ی BET بصورت زیر است:

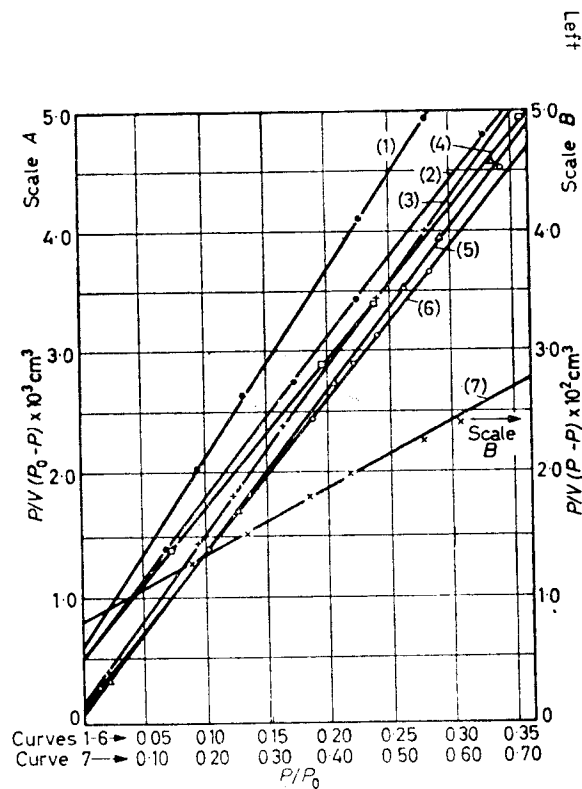
$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \left( \frac{c-1}{v_m c} \right) \frac{p}{p_0}$$

$v$  حجم گاز جذب‌شده در درجه‌حرارت ثابت آزمایش است (که آنرا به شرایط متعارفی درآورده‌ایم)،

$\frac{P}{P_0}$  فشار نسبی تعادل ،  $P_0$  فشار بخار سیرشده ،  $c$  ثابتی است که هم به جاذب و هم به جذب شده بستگی دارد و  $v_m$  حجم گاز مطابق با گنجایش یک لایه ای است - پس اگر خم تغییرات کسر  $\frac{P}{v(P_0 - P)}$  را بحسب فشار نسبی بکشیم باید خط مستقیم بدست آید و از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا این خط میتوان  $v_m$  و نیز ثابت  $c$  را حساب کرد زیرا همواره داریم :

$$c - 1 = \frac{\text{ضریب زاویه}}{\text{عرض از مبدا}} = \frac{1}{v_m} \times \text{عرض از مبدا} + \text{ضریب زاویه}$$

در آزمایش BET بیشتر اوقات عمل در  $183^\circ$  - نقطه‌ی جوشش اکسیژن مایع یا در  $196^\circ$  - نقطه‌ی جوشش آزت مایع صورت میگیرد و باید فشار نسبی میان ۰.۰۳ تا ۰.۳ باشد تا خم بالا کاملاً مستقیم در آید (شکل ۴) این روش را هم برای ایزوترم‌های گونه‌ی II و هم برای ایزوترم‌های III میتوان بکار برد



شکل ۴ تغییرات  $\frac{P}{v(P_0 - P)}$  بحسب  $\frac{P}{P_0}$  برای جذب سطحی اجسام زیر

- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| برروی ژل سیلیس :           | ۴ - $O_2$ در $183^\circ C$ |
| ۱ - $CO_2$ در $78^\circ C$ | ۵ - $CO$ در $183^\circ C$  |
| ۲ - $A$ در $183^\circ C$   | ۶ - $N_2$ در $195^\circ C$ |
| ۳ - $N_2$ در $183^\circ C$ | ۷ - بوتان درصد درجه        |

پس برای جامدات متخلخل قابل استفاده نیست - در اندازه گیری‌های سطح آزاد گردها معمولاً آزت را در  $196^\circ$  - بکار میبرند و سطح ملکولی آنرا  $2A^2$  یا  $16 \sigma$  میگیرند (این مقدار با گرفتن جرم ویژه‌ی آزت مایع از روی فرمول بند ۲ بدست آمده است).

معادله‌ی BET را Emmet, Brunauer و Teller\* با استدلال ساده‌ای بر بنیاد فرض‌های زیر پیدا کرده‌اند:

۱ - در سطح جاذب جایگاه‌های جاذب ثابت و دارای انرژی‌های یکسان بوده و جذب در یکی از آنها بر دیگر نقاط بی اثر است (عیناً مانند تئوری لانگمیر).

۲ - سلکول‌های جاذب شده می‌توانند تشکیل لایه‌های دوم و سوم ... و n ام را بدهند و سطح موجود برای لایه‌ی n ام برابر است با سطح موجود برای لایه‌ی (n-1) ام.

۳ - انرژی جذب در لایه‌ی یکم  $E_1$  در همه نقاط سطح یکسان است و انرژی لایه‌های بعدی برابر است با  $E_L$  انرژی میعان گاز.

چون معادله‌ی BET با پذیرفتن فرض‌های بالا بدست آمده است در همه‌ی فشارها و برای همه‌ی سیستم‌ها صادق نمی‌باشد - بویژه یکنواخت نبودن سطح جاذب و نبودن تئوری درست برای سایعات از دشواری‌های مهم هستند همچنین انباشته شدن سلکول‌ها بر رویهم و درست شدن n لایه در فضای محدودی ناممکن است - با وجود این روش BET یکی از بهترین شیوه‌ها برای تعیین سطح آزاد گردهای جاذب می‌باشد.

می‌توان نشان داد که در رابطه‌ی بالا ثابت c مساوی با  $ke^{\frac{E_1-E_L}{RT}}$  اکنون اگر  $E_1$  انرژی جذب در لایه‌ی یکم بزرگتر باشد از  $E_L$  ثابت c مقدار بزرگی پیدا کرده و در آن صورت:

$$\frac{1}{v_m c} \rightarrow 0 \quad \frac{c-1}{c} \rightarrow 1$$

شده معادله‌ی BET بشکل زیر درمی‌آید:

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m} \times \frac{p}{p_0}$$

یعنی خط نمایش آن از مبدأ می‌گذرد و دانستن یک نقطه از ایزوترم برای محاسبه ضریب زاویه

بسمتده خواهد بود.  $\left(\frac{1}{v_m}\right)$

### ۵ - اصلاح معادله‌ی BET

معادله‌ی BET که با پذیرفتن تعداد بینهایتی از لایه‌های جذب بدست آمده با گذاشتن  $\frac{p}{p_0} = x$

بصورت زیر درمی‌آید:

$$(1) \quad \frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

\* S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Am. chem. Soc.*, 60, 309 (1938)

اکنون اگر لایه های جذب بینهایت نبوده بلکه محدود به  $n$  لایه باشد میتوان اثبات کرد \*\* که :

$$(2) \quad \frac{v}{v_m} = \frac{cx}{1-x} \times \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{(n+1)}}{1 + (c-1)x - cx^{(n+1)}}$$

Pickett\* با استدلال مشابهی نشان داد که هرگاه لایه های جذب  $n$  تا باشد رابطه ساده ی زیر

درست تر است :

$$(3) \quad \frac{v}{v_m} = \frac{cx(1-x^n)}{(1-x)(1-x+cx)}$$

رابطه اخیر با نتایج آزمایشی توافق بیشتری داشته بویژه میتوان آنرا برای جامدات متخلخل بکار برد زیرا در اینها شماره ی لایه های جذب محدود است به بزرگی منافذها - برای اجسامی که هم سطح آزاد بیرونی (جذب  $\infty$  لایه ای) و هم سطح آزاد درونی (جذب  $n$  لایه ای) دارند میتوان رابطه ی اصلی (۱) را با رابطه ی Pickett (۳) جمع کرد و در معادله ی بدست آمده چهار مجهول  $(v_m)_{ex}$ ،  $(v_m)_{in}$ ،  $c$  و  $n$  را با داشتن دست کم چهار نتیجه ی آزمایشی معلوم کرد و  $\sum_{in}$  و  $\sum_{ex}$  را حساب کرد. ما این شیوه را برای تعیین سطح آزاد میلله های زغال آکتیف بکار برده و اثبات کرده ایم که انقباض های مشاهده شده در این زغالها همواره پیش از تشکیل لایه ی یک ملکولی کامل حاصل میشوند.

#### ۶ - روش Harkins - Jura \*\*\* از روی حرارت ترشدن .

این روش یکی از طرق مهم اندازه گیری سطح آزاد جامد ها است که نیازی به  $\sigma$  سطح ملکولی ندارد. درین روش نخست جامد متبلور جاذب را که بخوبی تخلیه کرده اند در بخار سیرشده ی جسم جذب شونده آویزان میکنند تا همه سطح آن پوشیده شود از یک فیلم جسم مجذوب. پس لایه ای از مجذوب که سطحی برابر با سطح آزاد مورد اندازه گیری دارد درست میشود. هنگامیکه تعادل برقرار شد فشار تبخیر جسم جذب شده با مایع آن یکی شده انرژی سطحی مایع موجود بر روی ذرات جامد با انرژی سطحی مایع آزاد یکسان میگردد. اکنون جامد سیرشده از بخار را در مایع فرو میبریم تا همه ی فیلم جسم مجذوب از میان رود گرمائی معادل با از بین رفتن این سطح تولید شود که آنرا با کالری متر دقیقی اندازه میگیریم. چون آنتالپی سطحی مایع در هر  $cm^2$  از رابطه ی  $H_s = \gamma - T \left( \frac{\delta \gamma}{\delta T} \right)_P$  در دست است از آنجا سطح آزاد جامد بدست میآید. برای آب انرژی کلی سطحی برابر  $116.2$  ارگ بر سانتیمتر مربع میباشد.

همچنین میتوان سطح آزاد جامد های جذب کن را بروش های گوناگون دیگر مانند روش Fu and Bartell، روش اندازه گیری نفوذ پذیری permeability، روش particle size analysis زیر میکروسکوپ و شماره ی زیادی از طرق دیگر نیز بدست آورد که هر کدام شرح جداگانه دارد.

فرخ فرحان - ۲ اسفند ۱۳۴۳

\* G. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1958, (1945)

\*\* S. Brunauer, L.S. Deming, W. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940)

\*\*\* W.D. Harkins and G. Jura, *J. Chem. Phys.*, 11, 430 - 560 (1943)