

# ترمودینامیک فاز مجذوب

نوشته

دکتر فرخ فرحان

استاد دانشکده فنی

خلاصه

همه‌ی متغیرهای شدتی (extensive) را که می‌توانند تغییر ترمودینامیکی در فاز مجذوب پدید آورند بررسی کرده تابع آنتالپی جدیدی را با در نظر گرفتن اینها تعریف کرده‌ایم. با استفاده از این تابع و تابع انرژی کلی  $E$  معادلات صحیحی برای گرمای تفاضلی جذب در حجم‌ها و سطح آزاد ثابت، و همچنین برای گرمای تفاضلی جذب در متغیرهای شدتی ثابت (فشار، فشار درونی و کشش سطحی ثابت) بدست آورده‌ایم.

## پیشگفتار

معنی فیزیکی حرارت‌های جذب که مستقیماً به توسط آزمایش اندازه می‌گیریم و گرمای isosteric که از روی ایزوترم‌های جذب حساب می‌کنیم به‌شتر اوقات دارای ابهام است و معادله‌ی دقیقی که بتواند رابطه‌ی میان مقادیر تجربی و توابع ترمودینامیکی شناخته شده را بخوبی نشان دهد همیشه در دست نیست. دشواری در اینست که در مجاورت سطح جاذب میدان نیرویی وجود دارد که در آنسوی لایه‌ی جذب شده نیز ادامه دارد اما همین میدان پتانسیلی جاذبه اساس پدیده‌های جذب سطحی را تشکیل می‌دهد و بدون وجود آن جذب فیزیکی منجر به یک اختلاط ساده خواهد شد. نا همگونی سطح جسم جاذب جامد نیز یکی از عللی است که محاسبه‌ی پتانسیل‌های شیمیایی  $\mu$  و کمیت‌های جزئی دیگر را دچار اشکال می‌سازد.

در بررسی ترمودینامیکی دقیق سیستم‌های جاذب مجذوب ناگزیر هستیم همه‌ی متغیرهای مطلق را که تغییرات محسوس در حالت فازهای مشکله (یعنی بخار جذب‌شده‌ی، مجذوب مایع آسا و جاذب جامد)

پدید می‌آورند بشمار آوریم. آشکار است که مهم‌ترین متغیری که باید در نظر آوریم شدت میدان جاذبه به موازات سطح جامد یا تابع نیروی میدان پتانسیلی است. نیروهای جرمی که در این میدانها پدیدار میشوند (نیروی جرمی یا body force بر مرکز جرم اثر میکنند برخلاف نیروهای سطحی مانند فشار هیدروستاتیک، زور stress و جزآن که بر سطح آزاد اعمال میشود) قابل مقایسه هستند با وزن جسمی که در میدان جاذبه‌ی زمین قرار میگیرد اما بردانها کوتاه‌تر بوده و این نیروها متناسب با  $r^{-2}$  میباشد (r فاصله است). در جاذب‌های جامد که سطح آزاد وسیع دارند (در حدود هزار متر مربع در گرم) و منفذها و سنجاری موئین بسیار ریز در خود دارند بعلت درهم رفتن یاروییهم قرار گرفتن پتانسیل سطحی یا بعلت وجود خود پتانسیل‌های متقابل میان دو دیواره، شدت میدان در منافذ افزایش میدهد و چون سطح آزاد بیرونی در این جاذب‌های فعال بخش کوچکی از سطح آزاد کلی را تشکیل میدهد\* عمل جذب بیشتر در منافذ باریک درونی که پتانسیل‌های بزرگتر دارد صورت میگیرد.

اگر  $X_i$  یک متغیر شدتی intensive و  $dx_i$  تغییر کوچک متغیر مقداری extensive وابسته به آن بوده باشد، کار کلی که سیستم هنگام تغییر  $x_i$  ها انجام میدهد برابر است با  $\sum X_i dx_i$ . پس اصل اول ترمودینامیک برای سیستم بسته بصورت زیرین خواهد بود:

$$(1) \quad dE = TdS - \sum X_i dx_i$$

از این رابطه برمیآید که  $dE$  برابر است با گرمای مبادله شده با خارج در فرآیندی (process) که طی آن همه‌ی متغیرهای مقداری ثابت مانده‌اند. هنگامیکه بجز  $T$  و  $P$  (فشار هیدروستاتیک) متغیرهای شدتی دیگر نیز در کارند باید افزایش آنتالپی  $dH$  را طوری تعریف کنیم که حرارت گرفته شده از خارج را برای فرآیندی که در آن همه‌ی متغیرهای شدتی (بجز  $T$ ) ثابت هستند نمایش دهد یعنی

$$(2) \quad dH = TdS + \sum x_i dX_i .$$

اگر تعریف معمولی آنتالپی ( $H = E + PV$ ) را حفظ کنیم در آنصورت رابطه میان  $q$  گرمای مبادله شده و  $\Delta H$  به هنگامیکه تغییرات متغیرهای شدتی دیگر (بجز  $T$  و  $P$ ) قابل ملاحظه است ساده نخواهد بود (معمولاً  $\Delta H$  برابر است با حرارت گرفته شده در فشار ثابت بشرطیکه متغیرهای شدتی دیگر در کار نباشد).

انرژی آزاد هلمهلتز  $A$  و انرژی آزاد گیبس  $G$  را میتوان بطور همانندی تعریف کرد:

$$(3) \quad dA = -SdT - \sum X_i dx_i ,$$

\* سطح آزاد بیرونی و درونی یک جاذب جامد را میتوان با یکبار بردن توأم معادله‌ی  $n$  لایه‌ای PICKETT (2,3) و معادله‌ی  $\infty$  لایه‌ای BET (4) بدست آورد.

$$(4) \quad dG = -SdT + \sum x_i dX_i .$$

یک متغیر شدتی  $X_i$  یا نیرو را میتوان به دوراه زیرین از روی کمیت‌های سنجش پذیر تعریف کرد:

(الف)  $X_i$  برابراست با کار لازم برای تغییر دادن  $x_i$  بمقدار کوچک بشرطیکه  $T$  و  $x_j$  (یعنی همهی متغیرهای مقداری دیگر بجز  $x_i$ ) ثابت باشند (از روی معادله‌ی ۳)

$$(5) \quad X_i = - \left( \frac{\partial A}{\partial x_i} \right)_{T, x_j}$$

(ب)  $X_i$  مساویست با گرمای گرفته شده در تغییر کوچک و رورسیبلی که در آن انرژی کل و  $x_j$  ها ثابت مانده‌اند (از روی معادله‌ی ۱)

$$(6) \quad X_i = T \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{E, x_j}$$

یک متغیر شدتی که در بررسی جسم مجذوب مایع اهمیت دارد کشش سطحی مایع خالص  $\gamma$

میباشد و آن با رابطه‌ی

$$\gamma = - \left( \frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T, V} ,$$

تعریف میشود ( $\sigma$  سطح آزاد جسم است). اگر یک مل از مایعی را بصورت لایه‌ی نازکی ضخامت دو ملکول درآوریم انرژی کلی آن جسم به اندازه‌ی

$$\frac{N}{2} \times \sigma_m \times 10^{-16} \left( \gamma - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)$$

ارگ افزوده خواهد شد.  $\sigma_m$  سطحی است که یک ملکول اشغال میکند و بحسب انگسترم مربع داده میشود. اگر حرارت جذب را بطور تقریب انرژی واکنش میان اولین لایه و سطح جاذب بدانیم باید کم‌وزیاد شدن سطح آزاد مایع را به هنگام تشکیل لایه‌های جدید در نظر داشته باشیم.

### ترمودینامیک جسم مجذوب

چون بررسی ترمودینامیکی جاذب جامد در مقاله‌ی دیگری مورد بحث بوده است (1) در اینجا فقط

از خواص ترمودینامیکی فاز مجذوب در درجه‌ی حرارت پایین تر از نقطه‌ی بحرانی سخن میرانیم .

جسم مجذوب خاصیت یک لایه مایع را دارد که ضخامت آن از چند ملکول بیشتر نبوده و زیر اثر

میدان پتانسیلی نیروهای dispersion که کوتاه برد ولی شدیدند متعادل است. همچنین مایعی که درون

منفذها و مجرآهای بزرگ (macropore) بعلمت تراکم موئین (capillary condensation) بوجود آمده

است خواص همانندی دارد. برای مشخص کردن حالت ترمودینامیکی یک چنین فازی مهم‌ترین متغیرهای شدتی به‌قرار زیرند:

الف) کشش سطحی که با رابطه‌ی

$$\gamma = - \left( \frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T,V}$$

تعریف می‌شود و اندازه‌ایست از نیروهای بین ملکولی میان ملکولهای جسم مجذوب.

ب) نیروهای جرمی که از میدان پتانسیلی سطح جاذب بوجود می‌آیند. برای واحد جرم مجذوب

مقدار آن برابر است با  $\frac{-\partial U}{\partial z}$  (انرژی پتانسیلی میدان و  $z$  فاصله از سطح است). این متغیر با نیروهای

بین ملکولی میان سطح جاذب و ملکولهای جاذب شده بستگی دارد.

ج) درجه‌ی حرارت  $T$  که طرز توزیع آن باید با «با تعادل حرارتی» و با متغیرهای شدتی دیگر

سازگار باشد.

د) پتانسیل شیمیایی  $\mu$  که تابعی است از فشار و تغییرات آن در نقاط مختلف جسم مجذوب باید با

«تعادل diffusive» و با متغیرهای شدتی دیگر سازگار باشد.

و اما فشار هیدروستاتیک  $P$  که از فاز بخار منتقل می‌شود درون فاز متراکم مقدار آن نسبت به نیروهای

داخلی بیشتر اوقات ناچیز است، بویژه درون منفذهای بسیار ریز (micropore) که در آنها فشارهای داخلی

در حدود چند هزار اتمسفر برقرار است. بطور کلی قبول می‌کنند که فزونی فشار داخل یک قطره مایع به شعاع

$r$  مساویست با  $\frac{2\gamma}{r}$  و درون یک مجرای موئین استوانه‌ای برابر است با  $\frac{\gamma}{r}$ . اگر این دو رابطه یا

معادله‌ی  $KELVIN$  که نتیجه مستقیم آنهاست برای لوله‌های موئین بسیار باریک که قطری در حدود ابعاد

ملکولها دارند صادق باشد\* میتوان فزونی فشار را درون مجاری یک کربن بسیار فعال (قطر متوسط منافذ،

۲ انگستر) (7) حساب کرد. کشش سطحی کربن را حداقل ۷۰ دین بر سانتیمتر گرفته (سه برابر انرژی

سطحی میلیکال) و پیدا میکنیم که

$$\text{اتمفر } 7000 \text{ — باری } 7,0 \times 10^9 = \frac{700}{10 \times 10^{-8}} = \pi \text{ فشار درونی}$$

بعلمت وجود این فشارهای درونی بزرگ فاز مجذوب بسیار شبیه است به یک مایع فشرده شده و همچنین خود

جامد جاذب در یک حالت تغییر شکل تراکمی (compressive strain) شدید میباشد (8).

پس میتوان پذیرفت که برای فازهای کندانسه،  $PdV$  جمله‌ی مربوط به فشار هیدروستاتیک ناچیز

\* آزمایش‌های جدید (6) نشان میدهد که کاهش فشار بخار جسم در بالای یک سطح کاو (آب) ۷ تا ۸۰

برابر بیشتر است از آنچه که معادله کلونین بما میدهد.

بوده و میتوان از آن در برابر کار فشارهای درونی صرف نظر کرد و از اینرو اصل اول ترمودینامیک برای فاز مجذوب به شکل زیر خواهد بود:

$$(۷) \quad dE = T dS - \gamma d\sigma - fdz + \mu dm$$

$f$  تابع نیروی میدان پتانسیلی است و شدت نیروی جرمی (body force) را نشان میدهد که بر مرکز جرم حجم کوچک در نظر گرفته شده اثر میکند. برای حجم بسیار کوچک  $dV$  میتوان بجای  $f$  مقدار  $\pi$  را نهاد که در آن  $\pi$  نیروی وارد بر واحد سطح و  $dV = \sigma dz$  است پس داریم

$$(۸) \quad dE = T dS - \gamma d\sigma - \pi dV + \mu dm .$$

برای اجسام غیرقطبی که بر روی جاذب‌های جامد غیرهادی جذب شده‌اند متغیرهای شدتی دیگر از قبیل میدان الکتروستاتیک یا میدان مغناطیسی بی‌اهمیت میباشد. همچنین تغییرات  $g$  شدت میدان ثقل برای سیستم‌هایی به ابعاد کوچک ناچیز است. میدانیم که اگر همه متغیرهای مطلق را که در حالت سیستم مورد بررسی مؤثرند در معادله (۸) بشمار نیاوریم برای فاز مجذوب  $dE$  دیفرانسیل کامل نخواهد بود و  $\int dE$  برای یک مدار مسدود برابر صفر نخواهد شد. از سوی دیگر عده‌ی متغیرهای مقداری اختیار شده که هر کدام با متغیر شدتی مربوط مزدوج هستند باید می‌نیم باشد (شرط استقلال متغیرها). مثلاً  $V$  متغیر  $\sigma$  و  $z$  تنها دو تا را میتوان بدلیخواه اختیار کرد ( $dV = \sigma dz$ ).

اگر کمیت‌های جزئی ملکولی (یا چندی‌های تفاضلی ویژه) را با خطی در بالای حرف نشان دهیم

و مثلاً  $\bar{S} = \frac{\partial S}{\partial m}$  باشد. پس از بخش کردن طرفین معادله‌ی (۸) بر  $dm$  خواهیم داشت

$$(۹) \quad \bar{E} = T\bar{S} - \gamma\bar{\sigma} - \pi\bar{V} + \mu ,$$

$$(۱۰) \quad \mu = E - T\bar{S} + \gamma\bar{\sigma} + \pi\bar{V} .$$

معادله‌ی (۱۰) که فقط برای جرم  $dm$  صادق است با عبارتی نظیر

$$\mu = E - TS + \gamma\sigma + \pi V$$

که برای یک مل از جسم بوده جهت تعریف پتانسیل شیمیایی  $\mu$  بکار میرود فرق بزرگ دارد. علت اینست که در سیستم‌های جاذب - مجذوب خواص مقداری معمولاً توابع متجانس درجه یک از جرم‌ها نمیباشند. یعنی اینکه بهنگام افزوده شدن جرم کوچک  $dm$  بر فاز مجذوب نمیتوان همه‌ی متغیرهای شدتی  $T$ ،  $\gamma$  و  $\pi$  را ثابت نگهداشت. دلیل این امر اولاً ناهمگونی سطح جاذب (خود پتانسیل جذبی در نقاط مختلف سطح جاذب متفاوت است)، و ثانیاً وجود میدان پتانسیلی متقابل میان جاذب و مجذوب است (پتانسیل متقابل با پتانسیل ذاتی INTRINSIC هر کدام از سازنده‌ها فرق دارد). از اینرو معمولاً نمودار مجذوب (با استفاده از یک منبع مناسب) در غلظت ثابت (نسبت ثابت جرمها) یا در متغیرهای شدتی ثابت ناممکن است. و این هم

ارز است با اینکه بگوئیم معادله‌ی GIBBS - DUHEM

$$\sum x_i dX_i \equiv 0 \quad (\text{برای تغییرات ایزوترم})$$

هنگامیکه جاذب و مجذوب رویهم دیگر اثر میکنند برای هیچکدام صادق نیست (I) بطور کلی میتوان گفت که معادله‌ی گیبس دوهم برای سیستمی که در آن نیروهای آنیزوتروپ مؤثرند درست نیست و در موارد دیگر نیز صادق آن موکول به اثبات تجربی است.

شرایط انتگراسیون-اگر  $dE$  دیفرانسیل کامل باشد باید بتوان طی یک راه رورسیبل از آن انتگرال گرفت.

از این قابلیت انتگراسیون شش رابطه‌ی زیر بدست میآید (شرایط EULER):

$$(11) \quad \begin{cases} a) \frac{\partial T}{\partial \sigma} = \frac{-\partial \gamma}{\partial S} & b) \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{-\partial \pi}{\partial S} & c) \frac{\partial T}{\partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial S} \\ d) \frac{\partial \gamma}{\partial V} = \frac{\partial \pi}{\partial \sigma} & e) \frac{\partial \gamma}{\partial m} = \frac{-\partial \mu}{\partial \sigma} & f) \frac{\partial \pi}{\partial m} = \frac{-\partial \mu}{\partial V} \end{cases}$$

در گرفتن مشتق نسبت به هر یک از متغیرها طبق معمول متغیرهای دیگر ثابت هستند. روابط بالا شبیه

معادلات MAXWELL هستند و نباید آنها را تفنن ریاضی پنداشت بلکه از روی آنها میتوان گرادیان چندی‌های شدتی را داخل فاز مجذوب پیمایش بینی کرد. جسم مجذوبی که زیر اثر میدانهای پتانسیلی جاذبه و میدانهای متقابل میباشد قابل مقایسه است با جو زمین که زیر اثر میدان ثقل زمین متعادل گردیده و بطوریکه میدانیم متغیرهای شدتی آن از قبیل فشار، چگالی و درجه حرارت همه توابعی از فرازای نقطه  $(z)$  میباشد. اگر از معادلات (11) در غلظت ثابت (و متغیرهای مقداری ثابت) انتگرال بگیریم معادله گیبس دوهم بدست میآید ولی مجاز بودن این انتگراسیون باید بدقت معلوم شود.

اگر درجه‌ی حرارت یکنواخت باشد شرایط  $(a)$ ،  $(b)$  و  $(c)$  ایجاب میکنند که آنتروپی نتواند بطور مستقلی از  $\gamma$  و  $\pi$  و  $\mu$  تغییر کند. واگر پتانسیل شیمیایی  $\mu$  یکنواخت باشد شرایط  $(e)$  و  $(f)$  ایجاب میکنند که  $\pi$  و  $\gamma$  نیز در همه‌ی نقاط یکسان باشد

### حرارت جذب

میتوان با بکار بردن معادله‌ی دیفرانسیلی (10) که پتانسیل diffusive جرم  $dm$  را نشان میدهد

شرایط تعادل میان بخار جذب شدنی و فاز مجذوب را بدست آورد (9):

$$\mu_a = \mu_G$$

$$\bar{E}_a - T\bar{S}_a + \pi\bar{V}_a + \gamma\bar{\sigma} = E_G - TS_G + PV_G$$

$$T(\bar{S}_a - S_G) = (\bar{E}_a - E_G) + \pi\bar{V}_a + \gamma\bar{\sigma} - PV_G$$

$$(12) \quad T\Delta\bar{S} = \Delta\bar{E} + \pi\bar{V}_a + \gamma\bar{\sigma} - \mathbf{RT}$$

افزایش آنتروپی را به هنگامیکه جرم  $dm$  بطور رورسیبل از فاز گازی به فاز مذبذب منتقل میشود نشان میدهد و همواره منفی است (فاز بخار را با اندیس  $G$  و فاز مذبذب را با اندیس  $a$  نمایش میدهیم). همچنین  $\Delta \bar{E} = \bar{E}_a - E_G$  تغییر انرژی داخلی میباشد به هنگامیکه جرم  $dm$  بطور رورسیبل بر مذبذب افزوده میشود. مجموع همه جمله‌های دیگر در معادله‌ی (۱۲) برابر است با  $\Delta A -$  کارماکزیم حاصل در فرآمد رورسیبل.

در  $V_a, V_G$  و  $\sigma$  ثابت همه‌ی جملاتی که کارهای جزئی را نشان میدهند صفر بوده و  $T(\bar{S}_a - S_G)_{V_G, V_a, \sigma} = \Delta \bar{E}$  برابر است با حرارت تفاضلی جذب (differential heat of adsorption) در حجم‌ها و سطح آزاد ثابت (معادله‌ی ۱).

واگر فشار، فشار درونی و کشش سطحی ثابت باشد عبارت

$$T(\bar{S}_a - S_G)_{V_G, V_a, \sigma} + (\pi \bar{V}_a + \gamma \sigma - \mathbf{RT})$$

مقدار عددی  $\Delta \bar{H}$  حرارت تفاضلی جذب در فشارها و  $\gamma$  ثابت را می‌نماید و اینرا گاهی گرمای isosteric نامند (معادله‌ی ۲)

## مراجع

### Literature Cited

1. Flood, E. A., and Farhan, F. M., *Can. J. Chem.*, 41, 1703 (1963).
2. Pickett, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1958 (1945).
3. Anderson, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 686 (1946).
3. Dellyes, R., *J. Chim. Phys.*, 60, 1008 (1963).
5. Aston and Fritz, "Thermodynamics and Statistical Thermodynamics", John Wiley and Sons, New York, 1959, chapt. 15.
6. Shereshefsky, J. L., and Carter, C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3682 (1950).
7. Emmett, P. H., *Chem. Reviews*, 43, 69 (1948).
8. Yates, D. J. C., *Advan. Catalysis*, 12, 265 (1960).
9. Young and Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962, chapt. 3.

خلاصه به انگلیسی

### Abstract

All intensive variables capable of producing a change in the thermodynamic state of the adsorbate phase are considered, and the enthalpy function is accordingly redefined. Using these quantities, exact expressions for the differential heat of adsorption at constant volumes and surface ( $\Delta E$ ), or at fixed intensive variables ( $\Delta \bar{H}$ ) are formulated.

خلاصه به فرانسه

### Sommaire

Les variables intensives qui ont une influence sur l'état thermodynamique de l'adsorbat sont étudiées et une nouvelle fonction d'enthalpie est définie. En utilisant ces quantités, les expressions exactes des chaleurs différentielles d'adsorption à volumes et surface constants ( $\Delta \bar{E}$ ), ou aux variables intensives constantes ( $\Delta \bar{H}$ ) sont proposées.