



برجذبی گازها در پنبه کوهی*

توسط

دکتر فرخ فرحان (استاد) - دکتر غلامعلی بازرگان (استاد و رئیس دانشکده فنی)

خلاصه

دستگاه مخصوصی برای اندازه گیری میزان جذب گازها در اجسام جاذب در درجه حرارت اکسیژن مایع جوشان، و تعیین وسعت سطح آزادی که سلکولهای جذب شده میتواند بر آن قرار گیرد، ساخته و ایزوترم های برجذبی و درجذبی گازهای اکسیژن، ازت، کریپتن و بخار آب را در یک جسم نمونه مانند آسبست کریزوتیل ترسیم کرده از آنجا اندازه سطح آزاد آسبست در بیرون و درون ایاف و سکانیسم برجذبی و نیز اطلاعاتی از ساختمان منفذی جسم را بدست آورده ایم.

۱ - پیشگفتار

هروقت گازی در مجاورت جسم جامد یا مایعی قرار میگیرد پس از تعادل همواره غلظت ملکولهای گاز در نزدیکی سطح خارجی جسم از خود فاز گازی بیشتر است. این فزونی غلظت گاز در سطح آزاد جسم را جذب سطحی یا برجذبی Adsorption نامند. در هر جامد یا مایعی اتمها یا ملکولهایی از جسم که در سطح بیرونی آن قرار دارد زیر اثر نیروهای موازنه نشده بوده به اندرون فاز جامد یا مایع کشانده میشود. برجذبی ملکولهای گازها در سطح آزاد تا اندازه ای موازنه نیروها را تأمین میکنند.

باید میان برجذبی و درجذبی Absorption فرق قائل شد. درجذبی عبارت است از نفوذ ملکولهای گاز به درون ساختمان جسم جامد یا مایع به توسط پدیده دیفوزیون یا پخش شدن. پس عمل درجذبی از قانونهای دیفوزیون پیروی میکند، واژه جذب یا Sorption را برای موردهایی بکار میبریم که دو عمل بالا توأمآ انجام گیرد.

برجذبی یک گاز در یک جامد جاذب عملی است خود بخود و از اینرو همراه با کاهش انرژی آزاد سیستم میباشد. همچنین پس از اینکه ملکولهای گاز به حالت لایه ی جذب شده درآمدند برخی از درجه های آزادی

* گزارش کاری است از طرف آزمایشگاه شیمی فیزیک دانشکده فنی، دانشگاه تهران.

خود را از دست می‌دهند و آنتروپی آنها کم می‌شود. با استفاده از معادله هلمهولتز-گیبس:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

دیده می‌شود که پدیدهٔ برجذبی باید همیشه گرماده باشد و این نتیجه با عمل موافق است.

برجذبی فیزیکی و شیمیایی - پدیدهٔ برجذبی بحسب طبیعت نیروهایی که در آن دخیل است فیزیکی یا شیمیایی می‌باشد. برجذبی فیزیکی یا برجذبی وان دروالز از نیروهای بین ملکولی ببار می‌آید و می‌توان تشکیل لایهٔ مجذوب را در آن عمل مشابه با تراکم بخار بصورت مایع دانست از اینرو گرمای برجذبی فیزیکی در حدود گرمای حاصل از میعان است و لایه‌هایی که بطور فیزیکی جذب شده است مانند مایع دو بعدی رفتار میکنند. بالعکس برجذبی شیمیایی یا Chemisorption همراه است با مبادلهٔ الکترون بین جامد و گاز. در این گونه برجذبی همواره یک ترکیب شیمیایی میان گاز مجذوب و اتم‌های بیرونی جسم جامد در کار است و عمل شبیه است به یک واکنش شیمیایی که محدود به لایهٔ بیرونی جامد باشد.

اختلاف عمده میان این دو گونه برجذبی به قرار زیر است:

الف) گرمای برجذبی فیزیکی در حدود گرمای میعان جسم جذب شده می‌باشد و به ندرت از دوتاسه برابر آن فزونتر است. در حالیکه گرمای ملکولی برجذبی شیمیایی در حدود گرمای واکنش شیمیایی است که به درون جسم سرایت کرده با همهٔ اتم‌های جسم جامد انجام گیرد. در هر صورت گرمای جذب با پوشش سطح بستگی دارد زیرا نیروهای جانبی میان ملکولهای مجذوب و نامتجانس بودن سطح جاذب در مقدار آن مؤثر است.

ب) برجذبی فیزیکی مانند تراکم و میعان یک پدیدهٔ عمومی است و اگر درجهٔ حرارت و فشار مناسب باشد در هر سیستم متشکل از جامد و گاز صورت می‌گیرد. در حالیکه برجذبی شیمیایی به شرطی انجام پذیر است که میان گاز و اتم‌های بیرونی جامد میل ترکیبی موجود باشد.

ج) می‌توان لایه‌ای را که بطور فیزیکی بر سطح جامد جذب شده است با کم کردن فشار در همان درجه حرارتی که برجذبی صورت گرفته به آسانی پس گرفت. اگرچه این عمل گاهی بعلت پدیدهٔ دیفوزیون آهسته است همواره می‌توان گاز مجذوب را با عمل تخلیه بیرون آورد. اما پس گرفتن لایه‌ای که بطور شیمیایی جذب شده است (بویژه در سطوح جاذب فلزی) اعمال شدیدتری لازم دارد مانند حرارت دادن زیاد یا بمباران با اشعهٔ مثبت. مثلاً جذب اکسیژن بر روی زغال فعال آنقدر شدید است که واکنش desorption آن در درجات بالا مخلوطی از CO و CO_2 می‌دهد.

د) اگر فشار و درجهٔ حرارت مناسب باشد در برجذبی فیزیکی لایه‌هایی به ضخامت چند ملکول ایجاد می‌شود در حالیکه برجذبی شیمیایی پس از درست شدن یک لایهٔ تک ملکولی کامل پایان می‌یابد.

ه) چون برجذبی فیزیکی با عمل میعان یا تراکم شباهت دارد در درجات و فشارهایی بیشتر صورت می‌گیرد که برای میعان گاز مناسب است. اگر p فشار تعادلی لایهٔ مجذوب و p_0 فشار بخار سیر شده در درجه حرارت عمل باشد در فشار نسبی کمتر از ۰.۰۱ $\left(\frac{p}{p_0} = 0.01\right)$ برجذبی ناچیز است. در صورتیکه برجذبی

شیمیایی در فشارهای کمتر و درجات بالاتری نیز انجام پذیر است.

و) گاهی اوقات دو گونه برجذبی را میتوان از روی سرعت عمل تمیز داد. برجذبی فیزیکی طبیعتاً آبی و بیدرنک انجام میگیرد ولی پدیده دیفوزیون بویژه در جامدهای متخلخل آنرا آهسته تر میسازد. در حالیکه برجذبی شیمیایی بیشتر اوقات مستلزم گرفتن مقداری انرژی بنام انرژی اکتیواسیون است تا ملکولهای گاز قابلیت جذب شدن را دارا شوند.

اندازه گیری برجذبی - در بررسی برجذبی از میان منحنی های T ، v ، p ایزوترم ها مهمتر است. بیشتر اوقات نتایج اندازه گیری حجم های جذب شده v را بصورت تابعی از فشار نسبی در درجه حرارت ثابت نمایش میدهند و این منحنی را ایزوترم برجذبی نامند. ایزوترم های بدست آمده در حقیقت نمایش تغییرات انرژی آزاد بصورت تابعی از مقادیر جذب شده میباشد. شکل ریاضی آنها اطلاعاتی درباره نوع برجذبی، نسبت پوشش سطح و وسعت سطح آزاد جسم جامد و حتی ساختمان منافذ بامیدهد.

Brunauer ایزوترم های برجذبی را که در درجه حرارت پایین تر از نقطه بحرانی گاز مجذوب بدست میآید به پنج گروه تقسیم کرده است (1) این پنج گونه ایزوترم را سابقاً شرح داده ایم (2). گونه I متعلق به اجسام جاذبی است که در آنها برجذبی از یک لایه تک ملکولی تجاوز نمیکند. چهار گونه دیگر همه نمایش جذب چند لایه ای است. گونه های چهارم و پنجم ویژه ای اجسام بسیار متخلخل بوده و پله موجود در فشارهای زیاد بعلت پدیده تراکم مویین میباشد.

موارد کاربرد - پدیده برجذبی کاربردهای فراوان دارد و در موارد بسیاری دارای اهمیت عملی است. در تهیه نقاب ضد گاز و در صنایع شیمیایی (تصفیه قند، تهیه بنزین از گاز طبیعی، تهیه گازهای کمیاب هوا و غیره) مورد استفاده است. در واکنش های کاتالیزی و در شیمی کلوئیدی برجذبی نقش مهم دارد و برخی روش های تجزیه بر اساس آن میباشد (کرماتوگرافی، اندیکاتورهای جذبی، تجزیه لمسی).

از نظر علمی مهمترین کاربرد برجذبی فیزیکی اندازه گیری سطح آزاد جامدها (متخلخل، گردی، معمولی) میباشد. داشتن یک روش دقیق و ساده و عمومی برای اندازه گیری سطح آزاد یک جامد برای عالم و مهندسان ارزش فراوان دارد زیرا سطح آزاد و درشتی ذرات جسم پارامتر مهمی در همه اعمال شیمیایی و فیزیکی که جامد در آن شرکت میکند بشمار میآید. جسم فعال جامدی را گویند که به وسایل مختلف سطح آزاد یا سطح مجاورتی آنرا افزایش داده اند. هر چند شیوه های دیگری برای اندازه گیری درشتی ذرات و وسعت سطح بیرونی یا درونی جامد موجود میباشد، طریقه جذب گازها ساده ترین و حتی دقیق ترین آنها میباشد.

سطح آزاد ویژه جسم جامد Σ عبارت است از وسعت سطح آزاد یک گرم از آن جسم. معمولاً آنرا بحسب متر مربع بر گرم میدهند. ظرفیت یک لایه ای v_m حجمی از گاز مجذوب را گویند که برای پوشاندن همه نقاط سطحی جسم از یک لایه تک ملکولی کافی باشد. باید در تعریف v_m دقیق باشیم. زیرا ممکن است گاهی اوقات پیش از پر شدن و تکمیل لایه اول در برخی نقاط لایه دوم و سوم نیز تشکیل شود. و یا به دیگر سخن هنگامی که مقدار عددی جذب برابر v_m میشود ممکن است لایه تک ملکولی کامل نباشد ولی در لایه های

دوم و سوم مقدار کافی از ملکولهای جذب شده برای اشغال همه نقاط خالی موجود است.

معمولاً ظرفیت تک‌لایه‌ای v_m را مانند خود حجم‌های جذب شده v ، بحسب cm^3 های گاز جذب

شده در شرایط متعارفی (S. T. P.) برای یک گرم از جسم جامد می‌دهند. با استفاده از عدد آوگادرو و میان Σ و v_m با واحدهای گفته‌شده رابطه زیر موجود است:

$$\Sigma = 0.296 [\sigma_m v_m]$$

در این فرمول σ_m بحسب انگ‌گسترده مربع سطحی را نشان می‌دهد که یک ملکول از گاز جذب شده

اشغال می‌کند. مثلاً در $183^\circ - \sigma_m$ برای اکسیژن ۱۴ و برای ازت ۱۷ انگ‌گسترده مربع است.

همچنین میتوان قطر منافذ و توزیع آنها را از روی معادله Kelvin که برای تراکم موبین صدق

می‌کند بدست آورد و باین منظور بیشتر شاخه واجذبی ایزوترم و یاراه بازگشتی ایزوترم ازت و اکسیژن را بکار

می‌برند. میدانیم که بعلت پدیده پسماند یا Hysteresis شاخه واجذبی برشاخه اصلی (برجذبی) منطبق نبوده

به طرف چپ منحرف است و این بیشتر در جامداتی دیده میشود که منافذهای بزرگ دارند. اگر ساختمان منفذی

جسم با مدل‌های ساده‌ای تطبیق نکند محاسبه ابعاد منافذ و توزیع آنها از روی معادله کلوین دارای تردید

خواهد بود (3,4).

برای مطالعه بیشتر در سباحت فوق رجوع شود به منابع (1,3,5).

در این مقاله ما دستگاهی را که برای بررسی جذب سطحی گازها در جامدات و ترسیم ایزوترم‌های

کامل، ساخته و تکمیل کرده‌ایم گزارش می‌دهیم. به عنوان مثال جسم جاذب پنبه کوهی (حلاجی‌شده)

را اختیار کرده، شیوه بدست آوردن ایزوترم‌های چند گاز معروف مانند اکسیژن، ازت، کریپتن را در درجه

حرارت اکسیژن جوشان و نیز ایزوترم بخار آب در درجه معمولی را به‌مراه محاسبات لازم شرح می‌دهیم.

کریستالوگرافی با پرتو ایکس نشان داده است که الیاف آسبست به شکل لوله‌های میان تهی بوده این جسم

همانند است با انبوهی از لوله‌های موبین بسیار باریک (6,7).

۲- شیوه کار و اسباب عمل

روش معمولی در اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده در یک جامد جاذب براینست که حجمی از گاز

به فشار معلوم و درجه حرارت ثابت را اختیار کرده حاصل ضرب فشار در حجم $p \times v$ را پیدا می‌کنند. سپس شیر

حباب محتوی جسم جاذب را باز کرده گاز را با آن مجاور می‌کنند. پس از اینکه جذب انجام گرفت و کاهش

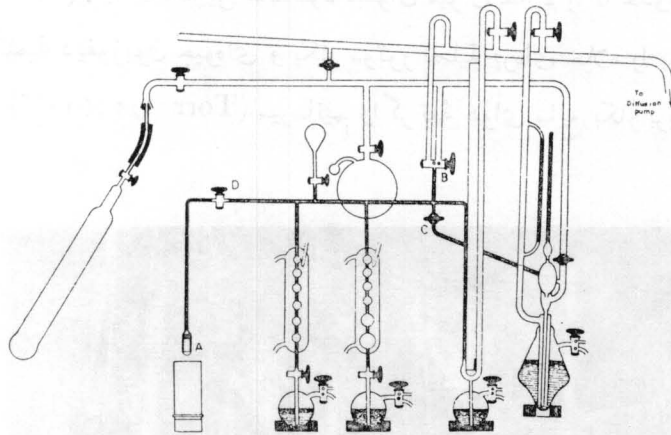
فشار اتمام یافت فشار جدید را خوانده $p \times v$ کنونی را حساب می‌کنند. تفاضل این دو متناسب است با مقدار

ملکولهای گاز جذب شده و چون بیشتر اوقات مقدار جذب را بحسب v حجم گاز در شرایط متعارفی می‌دهند باید

تفاضل نامبرده یا $p \times v$ های کم شده را ضرب کرد در $\frac{1}{760} \times \frac{273.16}{273.16 + t}$ تا حجم جذب شده در صفر درجه

سانتیگراد و فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه بدست آید.

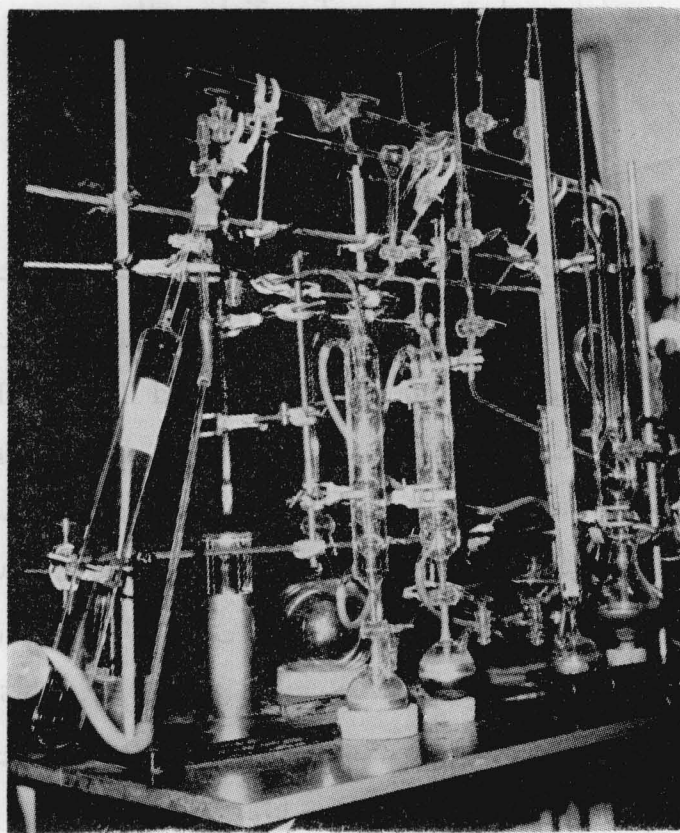
برای اینکه دقت اندازه‌گیری v کافی باشد باید مقدار $p \times v$ پس از جذب کاهش قابل ملاحظه داشته باشد. عبارت دیگر اگر v از تفاضل دو مقدار خیلی بزرگتر از آن بدست‌آید نتیجه دقیق نخواهد بود. بدین منظور اولاً لازم است حجم درونی اسباب آزمایش را به حداقل برسانیم. از اینرو لوله‌های موئین بکار برده و حباب محتوی جسم مورد آزمایش را کوچک‌اختیار میکنیم و حتی با قراردادن میله‌های شیشه‌ای از حجم درونی میکاهیم. برای ثابت ماندن درجه حرارت آزمایش کافی است که اطراف حباب‌های گازی را پر از آب کنیم و تا حد امکان از لوله‌های شیشه‌ای با دیواره ضخیم استفاده کنیم تا نوسانات درجه حرارت بیرون را تقلیل دهد.



شکل ۱ - شمای دستگاه اندازه‌گیری میزان جذب گازها در جسم جاذب

اسباب آزمایش مطابق شمای شکل ۱ بوده عکس ۲ منظره خارجی آنرا نشان میدهد. و شبیه دستگاهی است که در روش (Brunauer, Emmet and Teller) BET برای اندازه‌گیری سطوح به کار میرود. این اسباب تشکیل یافته است از حباب محتوی جسم جاذب (A) که بوسیله لوله‌های موئین به دو تابورت گازی و یک فشارسنج ساده جیوه‌ای و همچنین یک سنجنده مک لئود (McLeod Gauge) برای اندازه‌گیری فشارهای کم مربوط شده است. هر بورت درست شده است از شش حباب کروی که حجم آنها از بالا به پایین زیاد میشود. حجم ۱ حباب به نسبت‌های ۳، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ سانتیمتر مکعب است و برای اینکه با مقدار ثابتی گاز بتوان نقاط آزمایشی بیشتری داشت باید مقدار حباب‌ها را بیشتر گرفت. فاصله میان حباب‌ها از لوله موئین ضخیم است که خط‌نشان‌های دورتا دور آن حک شده است. حجم موجود بین دو خط نشان را توسط توزین دقیق جیوه خارج شده از شیری که موقتاً به حباب‌ها وصل میشود معلوم کرده‌ایم و دقت تعیین حجم ± 0.03 سانتیمتر مکعب است. با وارد کردن هوا در مخزن زیرین بورت جیوه، حباب‌ها را یک به یک پر میکنیم و اگر سطح منیسک محدب جیوه را دقیقاً با خط‌نشان منطبق کنیم حجم گاز موجود در بورت به مقدار کاملاً معینی تغییر یافته است. با این شیوه میتوان با هر مقدار گاز وارد شده در اسباب ۱، ۲ نقطه آزمایشی از ایزوترم جذب را بدست آورد. حباب‌های بورت گازی از آب احاطه شده است و لوله‌ای شیشه‌ای برای گذاشتن مخزن

ترموتر و خواندن درجه حرارت موجود است. شاخه چپ فشارسنج و همه لوله‌های ارتباطی از لوله موئین است. در پایین شاخه چپ فشارسنج یک نشانه ثابتی موجود است (نقطه صفر) و موقع خواندن فشار سنج همیشه جیوه را در شاخه چپ به محاذات نشانه میرسانیم (با وارد یا خارج کردن هوا از مخزن زیرین فشارسنج). برای سنجش فشارهای کمتر از ۲ میلی‌متر جیوه یک سنجدۀ ماک‌لئود به دستگاه افزوده‌ایم. این ماک‌لئود ساختمان ویژه‌ای داشته بما اجازه میدهد که گاز مورد اندازه‌گیری را بدون تلفات دوباره به سیستم بازگردانیم. حجم حباب‌های ماک‌لئود را توسط توزین جیوه دقیقاً اندازه گرفته از آنجا نسبت‌های تراکم را حساب میکنیم (برای نشانه اول $10^{-2} \times 362$ ، برای نشانه دوم $10^{-2} \times 10$ ، برای نشانه سوم $10^{-3} \times 108$ و برای یک میلی‌متر آخری $10^{-3} \times 30$ ره). به کمک این ماک‌لئود میتوان میزان خلاء را تا حدود فشار تبخیر جیوه اندازه گرفت. به توسط یک تلمبه دیفوزیون جیوه‌ای و یک موتور تخلیه پره‌ای خلاء را به حدود فشار بخار جیوه در درجه حرارت معمولی ($10^{-3} \times 102$ Torr) میرسانیم و اگر تله هوای مایع بکار بریم خلاء به آسانی تا پایین 10^{-6} Torr میرسد.



شکل ۲ - دستگاه اندازه‌گیری میزان جذب گازها در جسم جامد. پس از سوار کردن دستگاه باید حجم اندکی را که میان بالاترین نشانه دوپورت و نقطه صفر فشار سنج و شیر دو راه B و شیر D مربوط به جسم جاذب و شیر C مربوط به ماک‌لئود موجود است به دقت سنجش کرد. باین منظور از گاز هلیوم بهره‌مند میشویم که پیروی آن از قانون گازهای کامل بهترین است و مقدار جذب

آن درجسم جاذب ناچیزاست. مقداری هلیوم را وارد دستگاه کرده جیوه را به تدریج در حباب‌ها بالا میبریم فشار افزایش مییابد و برای هر خط نشانه یک بار فشار سنج را میخوانیم. چون $p \times v$ برای هلیوم ثابت است از آنجا مقادیرهای متعددی برای حجم درونی بدست میآید. مثلاً در آزمایشی برای حجم درونی مقادیر: ۱۰۵، ۱۰۷، ۱۰۹، ۱۱۱، ۱۱۳، ۱۱۵، ۱۱۷، ۱۱۹، ۱۲۱ سانتیمتر مکعب بدست آمده که، معدل آنها ۱۱۳٫۳ را برای حجم درونی اختیار کردیم. حجم حباب جسم A و نیز لوله اتصالی میان مالکئود و شیر C را نیز بوسیله انبساط هلیوم به داخل آنها با چند بار خواندن فشار سنج پیدا میکنیم و چون حجم حباب‌های بورت و جسم درونی به دقت معلوم است از آنجا این دو حجم مجهول بدست میآید ولی باید در این اندازه‌گیری‌ها حباب جسم (A) را در اکسیژن مایع (یا ازت مایع) قرارداد زیرا آزمایش اصلی در درجه حرارت اکسیژن جوشان انجام میگیرد.

در تجربه اصلی حباب‌های مدرج را از جیوه خالی کرده دستگاه را به مدت چند ساعت به خوبی تخلیه میکنیم سپس شیر D را باز کرده جسم مورد آزمایش را که در حباب A میباشد چند ساعت تخلیه میکنیم و شیر جسم را می‌بندیم. بهتر است حین تخلیه جسم جاذب را تا 100°C گرم کنیم (حمام پارافین) تا گازها و ناخالصی‌های جذب شده سریعاً خارج شود، سپس از بالن بزرگ E که مخزن گاز است کمی اکسیژن (یا گاز دیگر) به بورت وارد میکنیم و شیر دو راه B را می‌بندیم. فشار گاز را میخوانیم و حجم آن از روی حباب‌هایی که تهی مانده است معلوم است و از آنجا $p \times v$ را حساب میکنیم. درجه حرارت آب اطراف بورت را یادداشت کرده تا آخر آزمایش ثابت نگه میداریم. سپس شیر D را باز کرده جسم را که حباب محتوی آن در فلاسک اکسیژن مایع فرورفته است در معرض گاز جذب شونده میگذاریم. فشار کاهش مییابد. پس از حصول تعادل فشار جدید را میخوانیم $p \times v$ جدید بدست میآید آنرا از $p \times v$ قبلی تفریق کرده مقدار v جذب شده را حساب میکنیم. سپس گلوله بعدی را تا نشانه پرمیکنیم گاز متراکم شده مقدار بیشتری از آن جذب میشود. دوباره فشار تعادلی را میخوانیم. باین ترتیب با یک برداشت اکسیژن (یا گاز جذب شدنی دیگر) دوازده نقطه از ایزوترم بدست میآید.

مقدار جسم را طوری برداشته‌ایم که نظیر با ۳ تا ۵ مترمربع از سطح جاذب باشد و آنرا با دقت ۱ میلی‌گرم توزین کرده، در حباب A نهاده، پس از قراردادن میله شیشه‌ای (برای کاستن حجم داخلی) حباب را از زیر مسدود کرده‌ایم.

با دو یا سه بار گرفتن گاز در سیستم میتوان ایزوترم کاملی رسم کرد. همینکه فشار تعادلی برابرد با فشار بخار سیره شده p (فشار بخار در حضور مایع آن) به انتهای ایزوترم رسیده‌ایم. در تهران در درجه حرارت اکسیژن جوشان فشار اشباعی گاز اکسیژن برابر با فشار جو است (مثلاً مقدار متوسط روز $740/101325$ ، $750/101325$ میلی‌متر جیوه بوده است). ولی فشار اشباعی ازت مایع در همین درجه حرارت 240 میلی‌متر جیوه و فشار اشباعی کریپتن جامد 113 میلی‌متر جیوه میباشد (8).

با این دستگاه هم ایزوترم کامل برجذبی را میتوان رسم کرد و هم سطح آزاد جسم جاذب را میتوان اندازه گرفت. چون محاسبه مجموع حجم‌های جذب شده تا فشار تعادلی p در شرایط متعارفی (S. T. P)

و نیز بدست آوردن ظرفیت تک لایه ای v_m به روش گرافیک BET مستلزم حساب های عددی طولانی است به ناچار از ماشین حساب الکتریکی بهره مند شده ایم.

جسم مورد آزمایش عبارت است از الیاف پنبه کوهی "Woolly Asbestos" ساخت شرکت Baird & Tatlock انگلستان*. در سالهای اخیر مورفولوژی کریستالوگرافیک Chrisotile Asbestos بخوبی بررسی (7) و معلوم شده است که کریستالیت های این جسم به شکل لوله های میان تهی بر روی هم چیده شده است و الیاف (Fibrils) در حقیقت لوله های موئین باریکی هستند و از اینرو عمل جذب سطحی و تراکم بخار هم درون الیاف میان تهی و هم در فاصله بین آنها انجام خواهد گرفت و چون قطر داخلی الیاف در حدود چند صدانگستر است فضای کافی برای بر جذب چند لایه ای موجود است و قسمت بیشتر جذب در فشارهای بالا و حوالی اشباع صورت خواهد گرفت. آزمایش های ما این پیش بینی را تأیید کرده و ایزوترم های بدست آمده از نوع II است که شاخه بلندی برای $p = p_0$ دارد و منحنی بر این خط مماس است.

برای آزمایش پنبه کوهی را با منگنه مخصوص به شکل قرص های سبکی در می آوریم. بحالت قرص هم توزین دقیق آسانتر است و هم تلفات به هنگام تخلیه ناچیز است.

۳- ایزوترم اکسیژن و اندازه گیری سطح آزاد

برای اینکه مقدار بر جذب شایان توجه باشد باید عمل را در درجه حرارتی پایین تر از نقطه سه گانه گاز مجذوب انجام داد تا بتواند به حالت مایع در منافذ متراکم شود. از اینرو برای اکسیژن و گازهای کمیاب بیشتر اوقات در درجات حرارت هوای مایع عمل میکنند. ما برای کار خود اکسیژن مایع خالص را اختیار کرده ایم که در تهران بطور متوسط در حرارت 18.4°C - سانتیگراد میجوشد.

در شکل ۳ یک ایزوترم بر جذب گاز اکسیژن را در آبست پنبه ای در 18.4°C - نشان داده ایم. دیده میشود که منحنی از نوع II بوده شاخه اشباعی بلند دارد. پراکنندگی نقاط آزمایشی نسبت به منحنی از ۳.۴٪ کمتر است و این مقدار، ما کزیمم خطای ترسیم ایزوترم میباشد. منحنی در وسط قسمت مستقیمی دارد که به منزله نقطه عطف است. پیش از این قسمت منحنی محدب و نظیر با جذب یک لایه ای است و پس از آن منحنی مقعر بوده جذب چند لایه ای را نمایش میدهد.

اولین کاربرد این ایزوترم محاسبه سطح آزاد آبست به روش BET است. میدانیم که معادله BET که برای بر جذب چند لایه ای صادق است بصورت زیر میباشد:

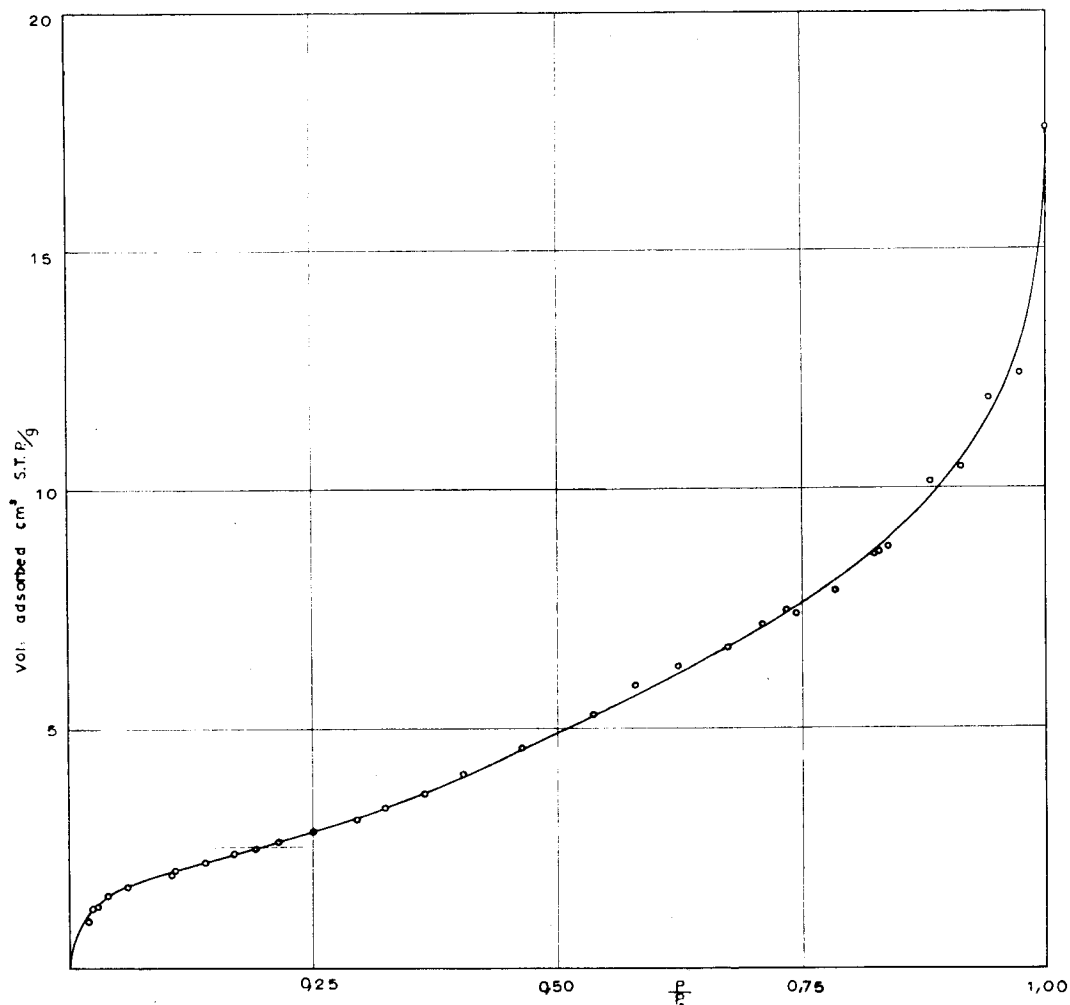
$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0}$$

که در آن v مجموع حجم گاز جذب شده (در S. T. P.) تا فشار تعادلی p است. c ثابت BET است که

* از پرفسور S. G. Gregg استاد دانشگاه Exeter که موضوع کار را داده است و راهنمایی های ایشان

سپاسگزار هستیم.

تقریباً برابر با $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$ میباشد و $E_1 - E_L$ تفاضل میان حرارت جذب در لایه اول و حرارت میعان گاز بوده net heat of adsorption خوانده میشود. c متناسب است با ضریب زاویه منحنی در مبداء بشرطی



شکل ۳- ایزوترم برجذبی اکسیژن در پنبه کوهی در ۱۸۴ر۴ - سانتیگراد .

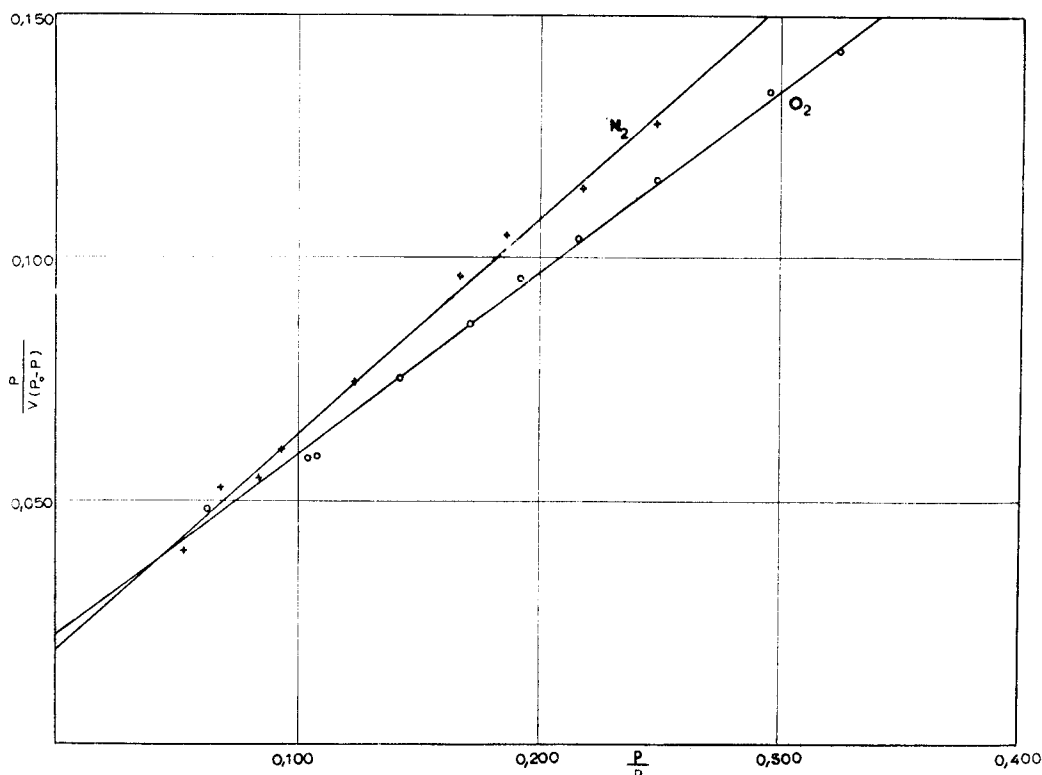
که مقدار $\frac{v}{v_m}$ را روی محور عرض ببریم. درحقیقت معادله BET یک طریقه تحلیلی برای پیدا کردن نقطه عطف است. از اثبات تئوریک معادله BET در اینجا بحثی نمی کنیم (۱).

اگر کسر $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ را برای هر آزمایش جذب حساب کرده و بصورت تابعی از فشار نسبی $\frac{p}{p_0}$ رسم کنیم شکل ۴ برای اکسیژن وازت بدست میاید. دیده میشود که برای فشارهای نسبی بین ۰.۵ تا ۰.۳. نقاط بر روی خط مستقیم بوده و رابطه BET صادق است. ضریب زاویه و عرض از مبداء دو خط مستقیم را با خط کش اندازه میگیریم و با کمک دو رابطه زیرین :

$$\frac{1}{v_m} = \text{عرض از مبدأ} + \text{ضریب زاویه}$$

$$\frac{\text{ضریب زاویه}}{\text{عرض از مبدأ}} = c - 1$$

دو پارامتر v_m و c را بدست میآوریم و Σ یا سطح آزادیک گرم از آسبست را از روی $v_m \sigma_m = 0.269$ حساب



شکل ۴- ترسیم خطهای BET برای جذب اکسیژن و ازت در پنبه کوهی .

میکنیم. σ_m بحسب انگسترم مربع سطحی است که یک ملکول از گاز جذب شده اشغال میکند. میتوان آنرا از روی حجم ملکولی وعدد اوگادرو با استفاده از رابطه :

$$\sigma_m = 3.464 \times 10^{16} \left(\frac{M}{\sqrt{2}Nd} \right)^2$$

حساب کرد. M جرم ملکولی، N عدد آگادرو و d چگالی مایع در 18.4°C است و چیده شدن ملکولها را برابر باصفحه فشردهترین تراکم ذرات جامد (Closest packing) گرفته ایم. باین ترتیب برای σ_m اکسیژن مایع در 18.4°C مقدار ۱۴۱ و برای σ_m ازت مایع مقدار ۱۷۰ انگسترم مربع بدست میآید.

بااختیار دو مقدار بالا سطح آزاد یک گرم از پنبه کوهی با گاز اکسیژن ۵۶۳ مترمربع بر گرم و با ایزوترم ازت در 18.4°C ، ۷۸۰ مترمربع بر گرم بدست آمده است. دقت اندازه گیری در حدود ۲٪ وحتى بایک گاز تنها بهتر از این است. چون در روش BET با ترسیم خط مستقیم نقاط آزمایشی تا اندازه ای

تصحیح شده است دقت اندازه گیری سطح از دقت ترسیم ایزوترم بر جذبی بیشتر است .
 مقدار پارامتر c بستگی زیاد به جنس گاز مجذوب دارد. از دو خطر رسم شده (شکل ۴) c برای اکسیژن برابر ۱۷۰۸۸ و برای ازت مساوی ۹ و ۲ می باشد. و برای هر جسم جذبی c برای ازت بزرگتر است از اکسیژن .
 میتوان c را بر روش دیگر حساب کرد: اگر در معادله BET v را مساوی v_m بگیریم خواهیم داشت:

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

چون ظرفیت تک لایه ای v_m را پیدا کرده ایم آنرا روی منحنی ایزوترم برده فشار نسبی نظیر را بدست می آوریم و c را از رابطه فوق حساب میکنیم. ولی چون این روش بر اساس ترسیم منحنی ایزوترم است دقت کمتری دارد .

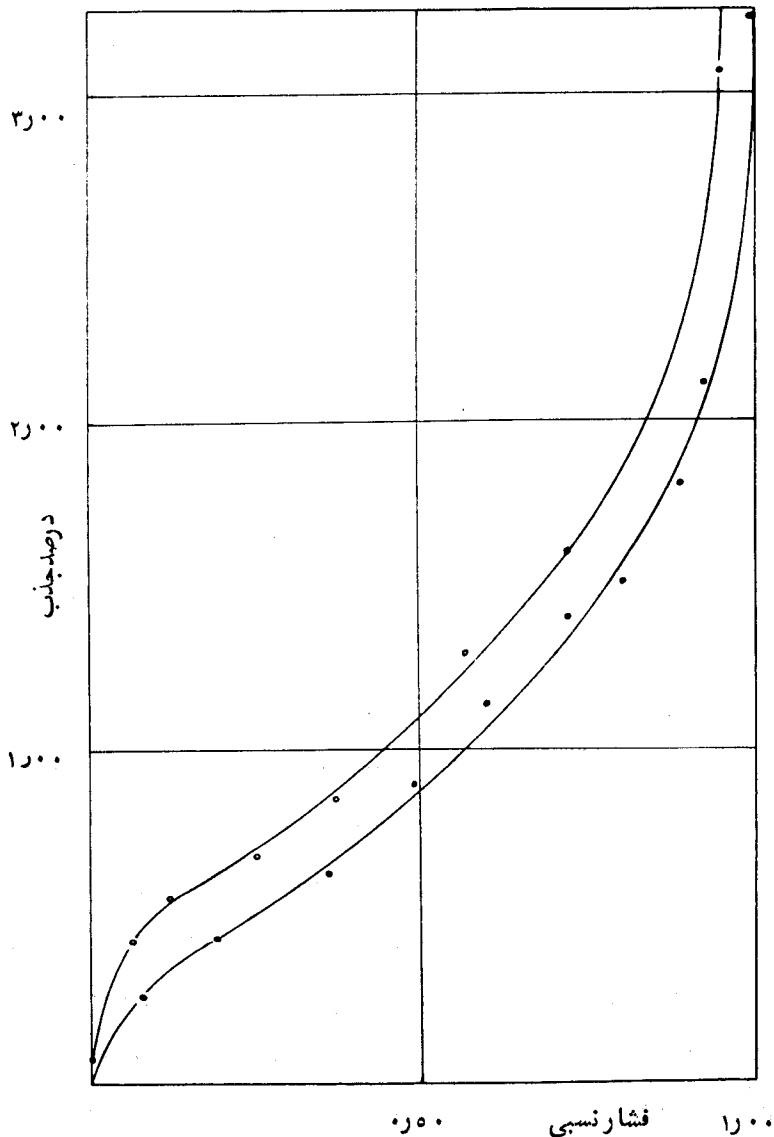
در روش کلاسیک BET اندازه گیری سطح آزاد به کمک گاز ازت و در درجه حرارت ازت جوشان انجام میگردد. آزمایشهای مانشان میدهد که میتوان همین کار را با گاز اکسیژن در درجه حرارت اکسیژن جوشان با دقت متساوی عملی کرد و نیز میتوان گاز ازت را در درجه حرارت اکسیژن جوشان بکاربرد. خط دوم در شکل ۴ بهمین ترتیب بدست آمده است. معمولاً اندازه گیری جذب در اسبابهای شیشه ای را تا فشاری مساوی با فشار جو ادامه داده و از آن مقدار تجاوز نمیکنند. برای ازت این مقدار برابر است با فشار نسبی $0.28 (p_0 = 2400)$ و چون معادله BET در حدود $0.3 < \frac{p}{p_0} < 0.0$ صادق است، پس میتوان خط BET را برای ازت در درجه حرارت اکسیژن مایع کشید ولی ترسیم ایزوترم کامل ناممکن است.

۴ - ایزوترم آب

معمولاً جذب بخار آب در اجسام را در درجه حرارت معمولی بررسی میکنند. بهتر است آنرا از راه توزین مستقیم تعیین کرد که دقیق ترین روش برای ترسیم ایزوترم بر جذبی است. یک ظرف توزین سبک که دارای شیر و اتصال سمباده ای قابل نصب روی سیستم تخلیه است اختیار کرده حجم آنرا به توسط توزین آب دقیقاً اندازه میگیریم. سپس خشک کرده، آنرا از آبست مورد آزمایش پر کرده مدتی تخلیه میکنیم تا به خلاء کامل و وزن ثابت برسیم. شیر را بسته با ترازوی دقیق وزن میکنیم. مقدار جسم از تفاوت دو وزن با دقت ۱ ر. میلیگرم بدست میآید. سپس به دستگاه اصلی وصل کرده، با باز کردن شیر جسم را در معرض بخار آب قرار میدهیم. پس از آنکه با خواندن فشارسنج به فشار ثابت رسیدیم شیر را بسته دوباره توزین میکنیم افزایش وزن برابر است با آب جذب شده. با این روش مقدار جذب را بصورت تابعی از فشار اندازه میگیریم. باید وزن بخار جذب نشده موجود در ظرف توزین را از مقدار جذب کم کرد. مقدار این تصحیح هر چند ناچیز است در فشار اشباعی به ۰ ر. میلیگرم میرسد. برای تعیین وزن بخار جذب نشده باید آزمایشهای دیگری در فشارهای مختلف با همان ظرف توزین بدون حضور جاذب انجام داد. ایزوترم بر جذبی بخار آب روی پنبه کوهی در 10° سانتیگراد در شکل ۵ نمایانده شده است.

شکل منحنی با ایزوترم اکسیژن یکسان بوده از نوع II است. در این شکل پدیده پسماند یا Hysteresis بخوبی دیده میشود. منحنی پایینی مربوط است به راه رفت که در آن فشارها در افزایش است. منحنی بالایی راه بازگشت بوده با کم کردن تدریجی فشار بدست آمده و اجذبی یا Desorption را نمایش میدهد. یعنی اینکه جذب و دفع در فشار مشترکی صورت نمیگیرد و برای مقدار معین جذب، دفع در فشار کمتری میباشد و یا به سخن دیگر در فشار نسبی ثابتی مقدار بیشتری از جسم مجذوب در راه بازگشت به حالت مجذوب میماند و بیرون آمدن جسم جذب شده دارای تأخیر و درنگ است. پدیده پسماند در بسیاری از اجسام جاذبی که منفذهای درشت دارند دیده شده است. هرچند منحنی و اجذبی مانند ایزوترم برجذبی قابل تکرار و شکل آن ثابت است در تئوری‌هایی که تاکنون برای توضیح پسماند پیشنهاد شده است یک دلیل و علت عمومی یافت نمیشود.

پدیده پسماند را در ایزوترم‌های دیگر آسبست نیز مشاهده کرده ایم، بطوریکه در بند بعدی شرح میدهیم.



شکل ۵ - ایزوترم‌های برجذبی و واجذبی بخار آب روی پنبه کوهی در 21° سانتیگراد.

۵ - ایزوترم کریپتن در 184°E -

در درجه حرارت اکسیژن جوشان کریپتن به حالت جامد است و فشار تصعید کریپتن جامد در 184°E - برابر است با 1.33 میلیمتر جیوه (8) ولی گاز کریپتن میتواند به آسانی به صورت مایع نیم پایدار متراکم شود (Supercooled liquid). از اینرو لازم است در ترسیم ایزوترم جذب در حوالی اشباع به مدت کافی صبر کرد تا تعادل پایداری حاصل شود.

درساله‌های اخیر کریپتن را برای اندازه گیری سطوح جذب کوچک بارها بکار برده اند (10,11,12) و میتوان تا 2 ر. مترمربع بر گرم را تعیین کرد. چون به هنگام جذب در 190°E - (یا 184°E -) از فشار گاز کریپتن بسیار کاسته میشود پس از اتمام جذب حاصل ضرب $p \times v$ اندک است و دقت در اندازه گیری حجم جذب شده که از تفاضل بین دو تا $p \times v$ ، پیش از جذب و پس از آن، بدست میآید بیشتر است از مورد جذب اکسیژن یا ازت. گاز کریپتن را در درجه حرارت ازت جوشان بکار برده اند و فشار اشباعی کریپتن جامد در آن درجه تقریباً 2 میلیمتر جیوه است و درباره این فشارهای کوچک باید تصحیح موبوط به Thermal transpiration انجام گیرد. با استفاده از اکسیژن مایع ما بدون نیاز به تصحیح با دقت متساوی عمل کرده ایم. گاز کریپتن خالص (و نیز گاز هلیوم خالص) رادر بالن های دراز یک لیتری از شرکت Hoechst تهیه کرده ایم.

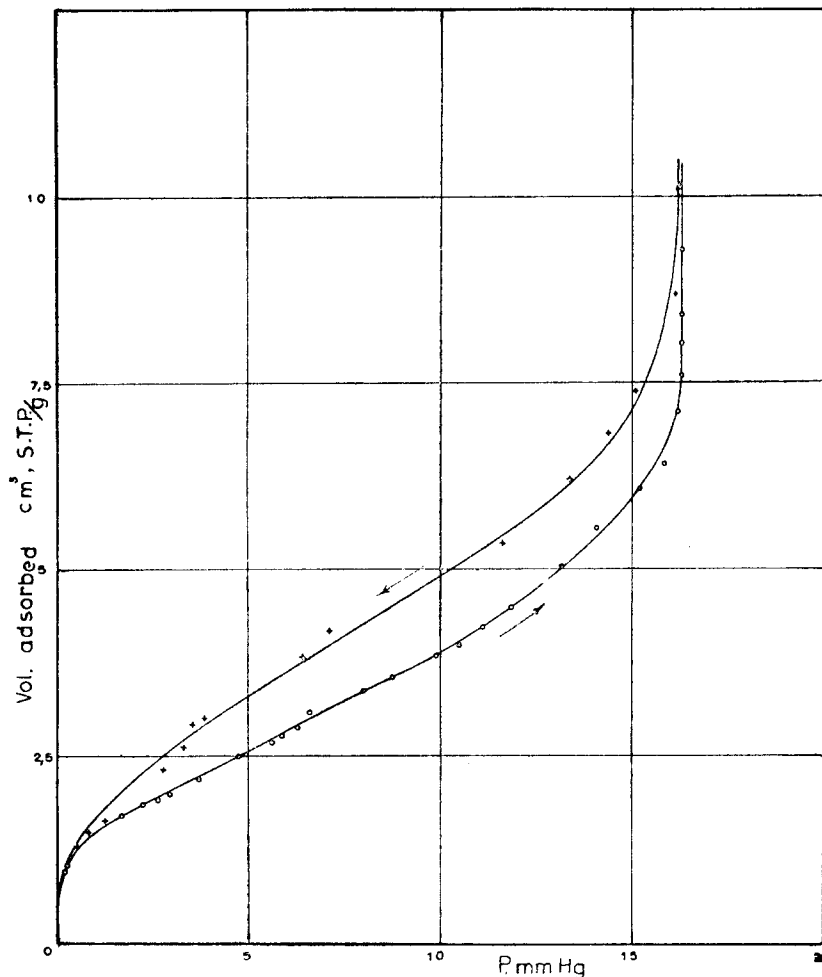
روش کار با گاز کریپتن فرق چندانی با گاز اکسیژن یا ازت ندارد فقط چون فشار مورد سنجش کوچک است در تمام طول ایزوترم از سنجنده ماک لثود استفاده کرده ایم. شکل ۶ ایزوترم های برجذبی و واجذبی کریپتن را در پنبه کوهی در 184°E - نمایش میدهد. راه رفت و راه بازگشت را بوسیله پیکان مشخص کرده ایم. ایزوترم برجذبی یک منحنی ساده از نوع II است و اختلاف میان آن و ایزوترم واجذبی شایان توجه بوده پدیده پسماند یا Hysteresis را بخوبی می نمایاند.

در مورد ایزوترم کریپتن چون فشار تعادلی کم است پدیده Thermal transpiration (تغرق گرمایی) یا Thermomolar flow دخیل است. بموجب این خاصیت اگر T_A درجه حرارت حباب جسم جذب (ازت یا اکسیژن مایع) و T_M درجه حرارت فشارسنج (در حدود 20° سانتیگراد) باشد بعلت وجود گرادیان حرارتی یک گرادیان فشار بین دو نقطه برقرار میشود. اگر قطر لوله رابط از راه متوسط آزاد ملکول ها خیلی کمتر باشد (Knudsen flow) فشار موجود در حباب جسم از رابطه زیر بدست میاید:

$$p_A = p_M \sqrt{\frac{T_A}{T_M}}$$

مثلاً اگر جسم در ازت جوشان و فشار سنج به درجه حرارت 27° باشد $p_A = 0.05 p_M$ است. اما اگر راه متوسط آزاد کوچکتر از قطر لوله باشد قانون Poiseuille صادق بوده فشار در همه نقاط یکسان است. برای اینکه خطای مربوط به تغرق گرمایی را معلوم کرده رابطه میان p_M و p_A را دقیقاً بدست آوریم بهترین روش طریقه تجربی Liang (13) است که مستلزم وسایل ویژه ای میباشد.

با اختیار اکسیژن مایع بجای ازت جوشان فشار اشباعی کریپتن افزایش مییابد و از ۲ میلیمتر جهوه میرسد به ۱۶۳ میلیمتر و به استثنای دوسه نقطه آغازی ایزوترم ، دیگر نیازی به تصحیح فوق نیست .



شکل ۶ - ایزوترم های برجذبی و واجذبی کریپتن در پنبه کوهی در ۴° ۱۸۴ - سانتیگراد .

از ایزوترم کریپتن میتوان برای اندازه گیری سطح آزاد استفاده کرده معادله BET را در باره آن بکاربرد . ولی یک ابهامی در مورد σ_m کریپتن ، سطحی که یک ملکول کریپتن اشغال میکند ، در میان است . تا کنون برای σ_m کریپتن مقادیر متعددی را نسبت داده اند (۱۹۰ تا ۲۳۶ انگسترم مربع) . در حالیکه اگر رابطه بند ۳ را بکار بندیم با استفاده از چگالی مایع یا جامد برای کریپتن مایع ۱۰۵۲ انگسترم مربع و برای کریپتن جامد مقدار ۱۴ بدست میآید . چنین بنظر میرسد که برای هر جسم جاذبی باید نخست سطح آزاد آنرا به کمک اکسیژن یا ازت تعیین کرد و سپس مقدار مناسب σ_m کریپتن را که نتیجه یکسانی برای اندازه سطح میدهد برگزید . از اینرو ما برای تعیین سطح آزاد آسبست به گاز اکسیژن و ازت اکتفا کرده ایم .

de Boer مدارهای پسماندی را از روی شکل آنها به پنج گروه A ، B ، C ، D ، E تقسیم کرده است (Ref. 3, p. 241) . پسماندی که در ایزوترم کریپتن دیده میشود (شکل ۶) مطابق است بانوع B و D که نظیر با فضا های موئین بین سطوح متوازی میباشد . از اینجا میتوان نتیجه گرفت که در پنبه کوهی عمل تراکم به هنگام جذب در فاصله میان الیاف نیز انجام میگردد .

۶ - نتیجه

منظور از این پژوهش ساختن دستگاهی برای اندازه گیری میزان جذب گازها در جامدهای جاذب، ترسیم ایزوترمهای جذبی، سنجش سطح آزاد جسم و بررسی منافذ و طرز توزیع آنها بوده است. طرز کار و دقت عمل را بایک جسم جاذب نمونه مانند الیاف آسبست که ساختمان کریستالوگرافیک مشخص و سطح آزاد متوسطی دارد آزموده ایم و دقت نتایج رضایت بخش بوده است.

دستگاه ما به اسبابی که معمولاً در روش BET بکار میرود شباهت دارد ولی اصلاحاتی در آن بعمل آورده ایم. اولاً مقدار بیشتری حباب مدرج افزوده ایم و با هر برداشت گاز ۱۲ نقطه از ایزوترم بدست میاید که با دویا سه بار گرفتن گاز ایزوترم تکمیل میشود. ثانیاً با اضافه کردن سنجنده مالک لئود مخصوصی دستگاه برای فشارهای کم نیز قابل استفاده است و میتوان ایزوترم جذبی کریپتن یا اتیلن را در درجه حرارت هوای مایع به دقت رسم کرد. ثانیاً بجای ازت مایع اکسیژن مایع بکار برده ایم که نقطه جوشش بالاتری دارد و در نتیجه فشارهای مورد اندازه گیری بیشتر شده است. هر چند در مورد ازت فشار اشباعی به ۰.۰۲۴ میلیمتر جیوه میرسد و رسم ایزوترم کامل میسر نیست ولی میتوان تا فشار نسبی ۰.۲۸. پیش رفته سطح آزاد را اندازه گرفت. همچنین فشار اشباعی کریپتن جامد از حوالی ۲ میلیمتر به ۱۶۳ میلیمتر جیوه رسیده است و تصحیحی از بابت تعرق گرمایی لازم نیست.

با دستگاه ساخته شده میتوان سطح آزاد یک جسم جامد را از ۱۰ متر مربع بر گرم تا ۱۰۰ متر مربع بر گرم با دقتی در حدود ۰.۲٪ اندازه گرفت. همچنین دستگاه برای بررسی تغییرات سطح آزاد یک رسوب به توسط عوامل مختلفی مانند p_H محیط، سرعت بهم زدن، درجه حرارت محلول بهنگام تشکیل رسوب و نیز مطالعه اثر درشتی ذرات، اعمال حرارتی Heat treatment، نواقص شبکه ای بر روی سطح آزاد جسم جامد آماده است. همچنین میتوان سرعت واکنش های کاتالیزی را که نسبت مستقیم با پوشش سطح آزاد کاتالیزر جامد دارد با آن مطالعه کرد. رسم ایزوترم های کامل به ما اطلاعاتی درباره مقدار لایه های جذب، نوع برجذبی، شکل منافذ و غیره میدهد.

از ایزوترم هایی که برای جذب گازهای اکسیژن، ازت، بخار آب و کریپتن بر روی الیاف پنبه کوهی بدست آورده ایم چنین برمیاید که منحنی ها همه از نوع II بوده در فشارهای بالاتر از نقطه عطف برجذبی چند لایه ایست و در نزدیکی اشباع تعداد لایه ها افزایش زیادی دارد و منحنی بر محور $p = p_0$ مماس است. شکل مدارهای پسماندی نشان میدهد که قسمت مهمی از عمل برجذبی در فاصله میان الیاف صورت میگیرد و قسمت دیگر درون الیاف میان تهی.

بررسی ساختمان منفذی جامدات متخلخل از روی ایزوترم و جذب اکسیژن به کمک معادله کلونین در دست مطالعه است.

در خاتمه از زحماتی که آقای نامدار متخصص شیشه گری دانشگده فنی از بهمن ماه ۱۳۴۴ برای ساختن و تکمیل دستگاه از روی نقشه تقبل کرده اند سپاسگزار هستیم.

References منابع

- 1) D.M.Young and A.D.Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962, p.4.
- 2) نشریه دانشکده فنی، شماره ۲، ۱۳۴۴، صفحه ۳۱
- 3) S.G. Gregg, "The Surface Chemistry of Solids", Chapman & Hall, London, 1961, p. 286.
- 4) C.Pierce, *J. Phys. Chem.*, 57, 149 (1953).
- 5) A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience Publ., New York, 1960.
- 6) J.Cormer, *Proc. Natl. Conf. on Clays and Clay Min.*, 6, 237-48, (1959).¹
- 7) E.J.W.Whittacker, *Acta Cryst.* 4, 187-88, (1951).
Ibid., 6, 747-48, (1953).
Ibid., 9, 855, (1956).
- 8) R.H.Beaumont, H.Chihara and J.A.Morrison, *Proc. Phys. Soc.* 78, 1462 (1961).
- 9) P.H.Emmett and S. Brunauer, *J. Am. chem. Soc.*, 59, 1553 (1937).
- 10) R.A.Beebe, J.B.Beckwith and J.M.Honig, *J. Am. chem. Soc.*, 67, 1554 (1945).
- 11) R.A.W.Haul, *Angew. Chem.*, 68, 238 (1956).
- 12) A.J.Rosenberg, *J. Am. chem. Soc.*, 78, 2929 (1956).
- 13) S.C.Liang, *Canad. J. Chem.*, 33, 279 (1955).