

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
------	-------

### بخش اول

۲	مقدمه.....
۳	فصل اول: مروری بر مدل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی جذب سطحی برای سطوح جامد.....
۴	۱-۱- مقدمه‌ای بر شیمی سطح.....
۴	۱-۱-۱- کاتالیزور.....
۶	۱-۱-۱-۱- نقش کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی.....
۶	۱-۱-۱-۲- طبقه بندی سیستم‌های کاتالیزوری.....
۶	۱-۱-۲- جذب سطحی.....
۸	۱-۲- تئوری‌های جذب سطحی.....
۹	۱-۲-۱- مدل‌های سینتیکی.....
۹	۱-۲-۱-۱- مدل‌های سینتیکی جذب سطحی.....
۱۰	۱- مدل جذب لانگمویر.....
۱۱	۲- مدل شبه مرتبه‌ی اول.....
۱۲	۳- مدل شبه مرتبه‌ی اول اصلاح شده (MPFO).....
۱۳	۴- مدل شبه مرتبه‌ی دوم.....
۱۴	۵- مدل هندسی توسعه یافته.....
۱۵	۶- مدل الوویچ.....

- ۱-۲-۱-۲- مدلهای سینتیکی واجذب ..... ۱۶
- ۱- مدلهای واجذب مرتبهی یک ..... ۱۶
- ۲- مدلهای واجذب مرتبهی دو ..... ۱۷
- ۱-۲-۲-۱- مدلهای تعادلی جذب سطحی ..... ۱۷
- ۱- ایزوترم لانگمویر ..... ۱۸
- ۲- ایزوترم فروندلیچ ..... ۱۹
- ۳- ایزوترم لانگمویر- فروندلیچ ..... ۱۹
- ۴- ایزوترم توث ..... ۲۰
- ۵- ایزوترم تمکین ..... ۲۰
- ۶- ایزوترم عزیزیان-ولکوو ..... ۲۱
- ۷- ایزوترم فولر-گاگنهایم ..... ۲۲
- ۱-۳-۳- روشهای تئوری استخراج معادلات سینتیکی ..... ۲۲
- ۱-۳-۱- روش تئوری مطلق سرعت (ART) ..... ۲۲
- ۱-۳-۲- روش تئوری آماری سرعت (SRT) ..... ۲۵
- ۱-۳-۲-۱- معادلهی سرعت در روش تئوری آماری سرعت (SRT) ..... ۲۶
- ۱-۳-۲-۲- معادلهی سرعت جذب غیر تفکیکی گاز بر روی سطح جامد در روش تئوری آماری سرعت (SRT) ..... ۲۷
- ۱-۳-۲-۳- روش تئوری آماری سرعت در سیستمهای جامد-محلول ..... ۳۰

فصل دهم: بررسی سینتیک فرآیندهای جذب و واجذب در سطح جامد-محلول با استفاده از روش تئوری آماری سرعت ..... ۳۲

۱-۲- سینتیک فرآیندهای جذب و واجذب ..... ۳۳

۲-۲- به کار بردن روش تئوری آماری سرعت (SRT) به منظور استخراج یک معادله‌ی سرعت برای جذب رقابتی در سطح جامد- محلول.....	۳۴
۲-۲-۱- مقدمه.....	۳۴
۲-۲-۲- تئوری.....	۳۴
۲-۲-۳- تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی.....	۴۰
۲-۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی جذب رقابتی مس(II) و کادمیم(II) از محلول آبی بر روی زباله‌های صنعتی چای.....	۴۱
۲-۳-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی جذب رنگ‌های AAVN و RB4 در محلول آبی بر روی دانه‌های چیتوزان با اتصالات عرضی.....	۴۳
۲-۳-۳- محاسبه‌ی سرعت‌های جذب ( $R_d$ ) و واجذب ( $R_d$ ) برای یک سیستم جذب رقابتی.....	۴۵
۳-۲- بررسی سینتیک جذب سطحی در سطح جامد- محلول در شرایط حدی جذب با استفاده از روش تئوری آماری سرعت (SRT).....	۴۷
۳-۲-۱- مقدمه.....	۴۷
۳-۲-۲- تئوری.....	۴۷
۳-۲-۳-۱- بررسی سینتیک جذب سطحی در زمان‌های اولیه‌ی جذب.....	۴۸
۳-۲-۳-۲- بررسی سینتیک جذب سطحی در نزدیکی تعادل.....	۵۰
۳-۳-۲- بحث و نتیجه‌گیری.....	۵۵
۳-۳-۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تولیدشده با شبیه‌سازی در شرایط $k_d = k_a$ .....	۵۷
۳-۳-۳-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تولیدشده با شبیه‌سازی در شرایط $k_d > k_a$ و $k_a > k_d$ .....	۶۲
۳-۳-۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تولیدشده با شبیه‌سازی در شرایط متفاوتی از نسبت $K_{LC0}$ به $\theta$ .....	۶۶
۳-۳-۴- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تجربی جذب سطحی متیل ویولت بر روی کربن فعال.....	۶۷

- ۴-۲- بررسی سینتیک واجذب در سطح جامد- محلول بر اساس روش تئوری آماری سرعت (SRT)..... ۷۰
- ۲-۴-۱- مقدمه..... ۷۰
- ۲-۴-۲- تئوری..... ۷۰
- ۲-۴-۳- بحث و نتیجه گیری..... ۷۳
- ۲-۴-۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تولیدشده با شبیه‌سازی در شرایط  $k_d = k_a$ ..... ۷۴
- ۲-۴-۳-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تولیدشده با شبیه‌سازی در شرایط  $k_d > k_a$ ..... ۷۷
- ۲-۴-۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تولیدشده با شبیه‌سازی در شرایط  $k_a > k_d$ ..... ۷۸
- ۲-۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تجربی واجذب ویتامین E از سیلیکا..... ۸۲
- ۲-۴-۳-۵- تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی تجربی واجذب کرم (VI) از هیدروتالیست..... ۸۴

- فصل سوم: بررسی ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی بر روی سطح جامد با استفاده از ترمودینامیک آماری..... ۸۷
- ۳-۱- ترمودینامیک فرآیند جذب رقابتی..... ۸۸
- ۳-۲- استخراج یک معادله‌ی ایزوترم تعادلی جدید برای جذب دو ماده با قابلیت اشغال بیش از یک جایگاه.... ۸۹
- ۳-۱-۲- مقدمه..... ۸۹
- ۳-۲-۲- تئوری..... ۹۰
- ۳-۲-۳- بحث و نتیجه‌گیری..... ۹۶
- ۳-۲-۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های تعادلی جذب همزمان پروپان و بوتان بر روی وایکور گلس..... ۹۶
- ۳-۲-۳-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های تعادلی جذب همزمان متان و کربن دی اکسید بر روی زغال تیفانی مرطوب..... ۹۸
- ۳-۲-۳-۳- استفاده از داده‌های ساختگی تعادلی برای تجزیه و تحلیل معادله‌ی (۳-۲۳)..... ۹۹

مقدمه ..... ۱۰۳

فصل چهارم: مقدمه‌ای بر روش شبیه‌سازی سینتیک مونت کارلو ..... ۱۰۴

۴-۱- مقدمه‌ای بر شبیه‌سازی مونت کارلو ..... ۱۰۵

۴-۲- شبیه‌سازی سینتیک مونت کارلو در شیمی سطح ..... ۱۰۶

۴-۲-۱- معادله‌ی شیمیایی مستر ..... ۱۰۶

۴-۲-۲- روش واکنش اولیه (FRM) ..... ۱۰۹

۴-۲-۳- برنامه‌ی کارلوس ..... ۱۱۱

فصل پنجم: شبیه‌سازی واکنش NO و CO بر روی سطح Rh(۱۰۰) ..... ۱۱۵

۵-۱- مقدمه ..... ۱۱۶

۵-۲- مدل و روش شبیه‌سازی ..... ۱۱۷

۵-۳- مکانیسم واکنش ..... ۱۱۹

۵-۴- بحث و نتیجه‌گیری ..... ۱۲۵

فصل ششم: نتیجه‌گیری ..... ۱۳۲

۶- نتیجه‌گیری ..... ۱۳۳

مراجع ..... ۱۳۹

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- نمایی از فرآیند جذب سطحی یک جذب شونده با دو حالت جذب متفاوت جذب.....	۲۱
شکل ۱-۲- جذب رقابتی Cu(II) و Cd(II) بر روی زباله‌ی صنعتی چای. (a) برای Cu(II) و (b) برای Cd(II). دایره‌های توخالی نشان‌دهنده‌ی داده‌های سینتیکی تجربی هستند و خطوط ممتد داده‌های سینتیکی محاسبه شده از معادلات (۲-۲) و (۲۵-۲) را نشان می‌دهند.....	۴۳
شکل ۲-۲- جذب رقابتی AAVN و RB4 بر چیتوزان. (a) برای AAVN و (b) برای RB4. دایره‌های توخالی نشان‌دهنده‌ی داده‌های سینتیکی تجربی هستند و خطوط ممتد داده‌های سینتیکی محاسبه شده از معادلات (۲-۲) و (۲۵-۲) را نشان می‌دهند.....	۴۴
شکل ۲-۳- مقادیر محاسبه شده برای سرعت‌های جذب (a) و واجذب (b) جذب‌شونده‌های Cu(II) و Cd(II) با استفاده از معادلات (۲-۲) و (۲۹-۲).....	۴۶
شکل ۲-۴- (a) نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده $(t; q)$ بر مبنای معادله‌ی SRT در شرایط $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$ و $k_d = 1/0.0 \times 10^{-5}$ (b) نمودار خطی معادله‌ی سرعت جدید SRT برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (c) نمودار خطی $q$ بر حسب $\sqrt{t}$ برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (d) خطای نسبی برای مقادیر محاسبه‌شده‌ی $q$ بر مبنای معادله‌ی سرعت MPFO زمانی که مدل‌سازی برای کل داده‌های سینتیکی انجام گردد، (e) نمودار خطی معادله‌ی سرعت MPFO برای داده‌های سینتیکی در نزدیکی تعادل.....	۵۹

شکل ۲-۵ به کار بردن نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده  $(t; q)$  بر مبنای معادله‌ی SRT با شرایط  $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$  و  $k_d = 1/0.0 \times 10^{-10}$  در موارد مختلف، (a) نمودار خطی معادله‌ی سرعت جدید برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (b) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (c) خطای نسبی برای مقادیر محاسبه‌شده‌ی  $q$  بر مبنای معادله‌ی سرعت MPFO زمانی که مدل‌سازی برای کل داده‌های سینتیکی انجام گردد، (d) نمودار خطی معادله‌ی سرعت MPFO برای داده‌های سینتیکی در نزدیکی تعادل..... ۶۴

شکل ۲-۶ به کار بردن نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده  $(t; q)$  بر مبنای معادله‌ی SRT با شرایط  $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$  و  $k_d = 1/0.0 \times 10^{-4}$  در موارد مختلف، (a) نمودار خطی معادله‌ی سرعت جدید برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (b) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (c) خطای نسبی برای مقادیر محاسبه‌شده‌ی  $q$  بر مبنای معادله‌ی سرعت MPFO زمانی که مدل‌سازی برای کل داده‌های سینتیکی انجام گردد، (d) نمودار خطی معادله‌ی سرعت MPFO برای داده‌های سینتیکی در نزدیکی تعادل..... ۶۵

شکل ۲-۷ (a) داده‌های سینتیکی تجربی (دایره‌های تو خالی) و شبیه‌سازی شده (خط ممتد) جذب سطحی متیل ویولت بر روی GAC، (b) نمودار خطی معادله‌ی سرعت جدید SRT برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی، (d) خطای نسبی برای مقادیر محاسبه‌شده‌ی  $q$  بر مبنای معادله‌ی سرعت MPFO زمانی که مدل‌سازی برای کل داده‌های سینتیکی انجام گردد..... ۶۸

شکل ۲-۸ (a) نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده  $(t; q)$  بر مبنای معادله‌ی SRT در شرایط  $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$  و  $k_d = 1/0.0 \times 10^{-5}$ ، (b) نمودار خطی معادله‌ی (۲-۶۴) برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب سطحی..... ۷۶

شکل ۲-۹- (a) نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده  $(t; q)$  بر مبنای معادله‌ی SRT در شرایط  $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$  و  $k_d = 1/0.0 \times 10^{-4}$  (b) نمودار خطی معادله‌ی (۲-۶۴) برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب سطحی. .... ۷۹

شکل ۲-۱۰- (a) نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده  $(t; q)$  بر مبنای معادله‌ی SRT در شرایط  $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$  و  $k_d = 1/0.0 \times 10^{-10}$  (b) نمودار خطی معادله‌ی (۲-۶۴) برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب سطحی. .... ۸۰

شکل ۲-۱۱- (a) نقاط سینتیکی شبیه‌سازی شده  $(t; q)$  بر مبنای معادله‌ی SRT در شرایط  $k_a = 1/0.0 \times 10^{-5}$  و  $k_d = 1/0.0 \times 10^{-15}$  (b) نمودار خطی معادله‌ی (۲-۶۴) برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب سطحی. .... ۸۱

شکل ۲-۱۲- (a) داده‌های سینتیکی تجربی (دایره‌های تو خالی) و شبیه‌سازی شده بر مبنای معادله‌ی SRT (خط ممتد) برای واجذب ویتامین E از سطح سیلیکا، (b) نمودار خطی معادله‌ی (۲-۶۴) برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب سطحی. .... ۸۳

شکل ۲-۱۳- (a) داده‌های سینتیکی تجربی (دایره‌های تو خالی) و شبیه‌سازی شده بر مبنای معادله‌ی SRT (خط ممتد) برای واجذب کرم (VI) از سطح هیدروتالیست، (b) نمودار خطی معادله‌ی (۲-۶۴) برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب، (c) نمودار خطی  $q$  بر حسب  $\sqrt{t}$  برای زمان‌های اولیه‌ی واجذب سطحی. .... ۸۵

شکل ۲-۱۴- نمایی از نتایج به دست آمده از بررسی سینتیک جذب در سطح جامد- محلول بر اساس معادله‌ی سرعت SRT در شرایط حدی زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی و نزدیک به تعادل. .... ۱۳۴

شکل ۲-۱۵- نمایی از نتایج به دست آمده برای بررسی واجذب از سطح جامد- محلول با استفاده از روش SRT. .... ۱۳۶



شکل ۳-۱- نمایی از سیستم‌های جذب دوتایی (رقابتی) در حالتی که هر جذب شونده بیش از یک جایگاه را بر روی سطح اشغال نماید. .... ۹۰

شکل ۳-۲- ایزوترم‌های جذب رقابتی پروپان و بوتان بر روی وایکور گلس برای (a) پروپان و (b) بوتان. دایره‌های توخالی نشان‌دهنده‌ی داده‌های تجربی و خط ممتد نشان‌دهنده‌ی داده‌های محاسباتی با استفاده از معادلات (۳-۱۸) و (۳-۱۹) می‌باشند. .... ۹۷

شکل ۳-۳- ایزوترم‌های جذب رقابتی متان و کربن دی اکسید بر روی زغال تیفانی مرطوب برای (a) متان و (b) کربن دی اکسید. دایره‌های توخالی نشان‌دهنده‌ی داده‌های تجربی و خط ممتد نشان‌دهنده‌ی داده‌های محاسباتی با استفاده از معادلات (۳-۱۸) و (۳-۱۹) می‌باشند. .... ۹۹

شکل ۳-۴- (a) داده‌های عددی تولید شده  $(q, x)$  بر اساس معادلات (۳-۱۸) و (۳-۱۹) برای سیستم جذب دوتایی. (b) نمودار خطی بر اساس معادله‌ی (۳-۲۳). .... ۱۰۱

شکل ۴-۱- جایگاه‌های فعال در شبکه‌ی مربعی ..... ۱۱۲

شکل ۴-۲- جایگاه‌های فعال در شبکه‌ی شش وجهی ..... ۱۱۳

شکل ۵-۱- طیف TPD برای واجذب مولکول‌های CO و N<sub>2</sub> از روی سطح Rh(۱۰۰)، (a) داده‌های تجربی (خط ممتد) و شبیه‌سازی شده (نقطه چین) را برای پوشش سطح  $\theta_{CO}=0.1$  و  $\theta_{NO}=0$ ، (b) داده‌های تجربی (خط ممتد) و شبیه‌سازی شده (نقطه چین) برای پوشش سطح  $\theta_{CO}=0.1$  و  $\theta_{NO}=0.05$  و (c) داده‌های تجربی (خط ممتد) و شبیه‌سازی شده (نقطه چین) برای پوشش سطح  $\theta_{CO}=0.1$  و  $\theta_{NO}=0.12$  ..... ۱۲۳

شکل ۵-۴- نمودارهای سرعت واکنش‌ها بر روی سطح Rh(۱۰۰) بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$  در دمای ۵۲۵K. (a) نمودار سرعت واکنش‌های واجذب CO از روی سطح بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$ ، (b) نمودار سرعت واکنش تولید CO<sub>2</sub>

بر روی سطح بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$  و (c) نمودار سرعت واکنش تفکیک NO بر روی سطح بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$ ..... ۱۲۹

شکل ۵-۶- نمودارهای سرعت واکنشها بر روی سطح (۱۰۰) Rh بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$  در دمای ۷۲۵K. (a) نمودار سرعت واکنشهای واجذب CO از روی سطح بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$ ، (b) نمودار سرعت واکنش تولید  $CO_2$  بر روی سطح بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$  و (c) نمودار سرعت واکنش تفکیک NO بر روی سطح بر حسب مقادیر متفاوت  $Y_{NO}$ ..... ۱۳۱

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱- مقادیر ثابت‌های ایزوترم تعادلی جذب رقابتی لانگمویر و همچنین ثابت‌های سرعت جذب و واجذب Cu(II) و Cd(II).....	۴۲
جدول ۲-۲- مقادیر ثابت‌های ایزوترم تعادلی جذب رقابتی لانگمویر و همچنین ثابت‌های سرعت جذب و واجذب برای رنگ‌های AAVN و RB4.....	۴۵
جدول ۲-۳- داده‌های ورودی برای شبیه‌سازی عددی به منظور تولید سه سری از داده‌های سینتیکی.....	۵۶
جدول ۲-۴- مقادیر $k_a$ و $k_d$ استفاده شده در تولید داده‌های سینتیکی سیستم‌های متفاوت و مقادیر به دست آمده برای $K_{ls}$ در این سیستم‌ها بر مبنای مدل‌های سینتیکی مختلف.....	۵۷
جدول ۲-۵- مقادیر به دست آمده برای $q_e$ و $K_M$ از معادله‌ی سرعت MPFO، با به کار بردن دو سری متفاوت از داده‌ها، (i) تمام داده‌های سینتیکی و (ii) داده‌های سینتیکی در نزدیکی تعادل.....	۶۱
جدول ۲-۶- مقادیر داده‌های ورودی برای شبیه‌سازی سینتیکی.....	۷۴
جدول ۲-۷- مقادیر $k_a$ و $k_d$ استفاده شده در تولید داده‌های سینتیکی سیستم‌های متفاوت و مقادیر به دست آمده برای $K_{ls}$ در این سیستم‌ها بر مبنای مدل‌های سینتیکی مختلف.....	۷۵
جدول ۳-۱- ثابت‌های استفاده شده در معادلات ایزوترم جدید برای سیستم دوتایی.....	۹۷
جدول ۵-۱- مقادیر پارامترهای سینتیکی استفاده شده در شبیه‌سازی و مقایسه‌ی آن با داده‌های تجربی. (a) داده‌های تجربی گزارش شده در مرجع [۲۰۶]، (b) داده‌های تجربی گزارش شده در مرجع [۲۱۳].....	۱۲۲

## فهرست علائم

$A$	پارامتر ثابتی است که توسط رابطه‌ی (۲-۳۹) تعریف می‌شود.....
$A_e$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۲-۴۳).....
$A'$	مساحت سطح هر جایگاه.....
$A_0$	پارامتر ثابتی در ایزوترم تمکین.....
$B_0$	پارامتر ثابتی در ایزوترم تمکین.....
$C$	غلظت در فاز مایع.....
$C_A$	غلظت ترکیب A در محلول.....
$C_{adsorbent}$	غلظت جاذب.....
$C_B$	غلظت ترکیب B در محلول.....
$C_e$	غلظت در فاز مایع در حالت تعادل.....
$C_0$	غلظت اولیه‌ی محلول.....
$E_a$	انرژی فعال سازی جذب سطحی.....
$E_d$	انرژی فعال سازی واجذب.....
$E_0$	انرژی فعال سازی جذب در پوشش صفر.....
$J_{\beta\alpha}$	سرعت جابجایی مولکولی بین دو فاز.....
$k$	تعداد جایگاه‌هایی که مولکول A بر روی سطح اشغال می‌نماید.....
$K$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۲-۶۴).....
$k_a$	ثابت سرعت جذب سطحی.....
$K_A$	پارامتر ثابت که توسط معادله‌ی (۳-۱۴) تعریف می‌شود.....
$k_B$	ثابت بولتسمن.....
$K_B$	پارامتر ثابت که توسط معادله‌ی (۳-۱۵) تعریف می‌شود.....
$k_d$	ثابت سرعت واجذب.....

$K_{D1}$	ثابت واجذب در مدل واجذب مرتبه‌ی یک
$K_{D2}$	ثابت واجذب در مدل واجذب مرتبه‌ی دو
$K_F$	ثابتی در ایزوترم فروندلیچ
$K_{gs}$	سرعت تعادلی تبادل مولکول بین فاز گاز و سطح
$K_L$	ثابت لانگمویر
$K'_{ls}$	سرعت جذب در سطح جامد-محلول در حالت تعادل
$k_M$	ثابت سرعت در معادله‌ی سرعت MPFO
$k'$	تعداد جایگاه‌هایی که مولکول B بر روی سطح اشغال می‌نماید
$K'$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۶۸-۲)
$k''$	ثابت سرعت واکنش
$K''$	پارامتر ثابتی در AV ایزوترم
$K_{\beta\alpha}$	سرعت تبادل مولکولی در بین فازها در حالت تعادل
$k_1$	ثابت سرعت جذب شبه مرتبه‌ی اول
$k_2$	ثابت سرعت جذب شبه مرتبه‌ی دو
M	تعداد جایگاه‌های مستقل، یکسان و غیر قابل تمیز در سطح جامد
$M_W$	جرم مولی
$n$	پارامتر ثابتی در ایزوترم فروندلیچ
$N_A$	تعداد مولکول A که بر روی سطح جذب شده‌اند
$N_B$	تعداد مولکول B که بر روی سطح جذب شده‌اند
$N_m$	بیشترین تعداد ذراتی که می‌توانند بر روی سطح جذب شوند
$N^s$	تعداد مولکول‌های گازی جذب شده در واحد سطح
$n'$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۱۲-۱)

$n_1$	پارامتر ثابتی در ایزوترم توت
$n_2$	پارامتر ثابتی در ایزوترم فولر-گاگنهایم
$p$	فشار ماده در فاز گاز
$P_\alpha$	احتمال قرار داشتن سیستم در شکل $\alpha$ در زمان $t$
$q$	مقدار ماده‌ی جذب شده به ازای واحد جرم
$Q$	تابع تقسیم مجموعه کانونیکال
$q_{cal}$	نشان‌دهنده‌ی مقدار محاسباتی ماده‌ی جذب شده
$q_e$	مقدار ماده‌ی جذب شده بر روی سطح در واحد جرم جاذب در حالت تعادل
$q_{exp}$	برابر مقدار ماده‌ی جذب‌شده‌ی تجربی
$q_i$	مقدار ماده‌ی موجود بر روی سطح در لحظه‌ی شروع
$q_m$	ظرفیت جذب یا به عبارتی حداکثر مقدار $q$
$q_s$	تابع تقسیم مولکولی
$q_{s,A}$	تابع تقسیم مولکول‌های جذب‌شده‌ی A
$q_{s,B}$	تابع تقسیم مولکول‌های جذب‌شده‌ی B
$r$	عدد تصادفی در بازه‌ی بین صفر و یک
$R_a$	سرعت فرآیند جذب سطحی
$R_d$	سرعت فرآیند واجذب
$RE$	خطای نسبی
$R^2$	درجه‌ی همبستگی
$s$	تعداد جایگاه‌های جذبی که در فرآیند جذب- واجذب دخالت دارند
$S_0$	ثابت چسبندگی اولیه
$t$	زمان

$T$	دمای مطلق
$t_{ba}$	زمان دیگری غیر از زمان $t$
$T_0$	دمای مطلق اولیه
$t_1$	زمانی است که از این زمان به بعد می‌توان از معادله‌ی سرعت MPFO استفاده کرد
$x_A^b$	غلظت و یا فشار مولکول A در فاز توده
$x_B^b$	غلظت و یا فشار مولکول B در فاز توده
$X_S^b$	غلظت در فاز توده
$W_i$	سرعت جذب سطحی برای ذره‌ی 1 به ازای هر سلول واحد در هر ثانیه
$W_{\alpha\beta}$	احتمال تبدیل $\beta$ به $\alpha$ در واحد زمان
$\alpha$	پارامتر ثابت که توسط معادله‌ی (۲-۵۴) تعریف می‌شود
$\alpha'$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۲-۵۵)
$\alpha''$	پارامتر ثابتی در ایزوترم توت
$\alpha_1$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۱-۱۳)
$\alpha_2$	پارامتر ثابت که توسط معادله‌ی (۱-۳۸) تعریف می‌شود
$\alpha_3$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۲-۶۴)
$\beta$	پارامتری ثابت در معادله‌ی (۲-۳۶)
$\bar{\beta}$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۵-۱)
$\beta'$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۲-۶۰)
$\beta_1$	پارامتر مربوط به برهمکنش بین مولکول‌های جذب شونده در AV ایزوترم
$\beta_2$	پارامتر ثابتی در معادله‌ی (۱-۱۶)
$\delta_{gs}$	پارامتری است که توسط رابطه‌ی (۱-۳۴) تعریف می‌شود

$\varepsilon$	..... پارامتر ثابتی در ایزوترم فولر-گاگنهایم
$\eta$	..... نسبت تعداد جایگاه‌های اشغال شده به تعداد مولکول‌های جذب شده
$\mu^a$	..... پتانسیل شیمیایی مولکول‌های جذب شده
$\mu^b$	..... پتانسیل شیمیایی ماده‌ی جذب شونده در فاز محلول
$\mu^g$	..... پتانسیل شیمیایی مولکول در فاز گاز
$\mu^s$	..... پتانسیل شیمیایی مولکول در فاز سطح
$\mu_\gamma^\alpha$	..... پتانسیل شیمیایی جزء $\gamma$ در فاز $\alpha$
$\mu_\gamma^\beta$	..... پتانسیل شیمیایی جزء $\gamma$ در فاز $\beta$
$v$	..... ثابت پیش‌نمایی
$\theta$	..... کسری از سطح جاذب که توسط جذب‌شونده اشغال شده است (پوشش سطح)
$\theta_i$	..... پوشش سطح در ابتدای فرآیند واجذب
$\theta_1$	..... پوشش سطح در زمان $t_1$
$\sigma$	..... ضریب فضایی
$\omega$	..... پارامتر ثابتی در ایزوترم فولر-گاگنهایم



# بخش اول

مطالعه‌ی تئوری جذب سطحی  
در سطح جامدات: نگرش‌های  
جدید برای معادلات سینتیکی  
و ایزوترم جذب سطحی

در این بخش تئوری‌های جذب سطحی در سطح جامدات مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. معادلات سینتیکی جذب با نگرش‌های نوین مورد مطالعه قرار خواهد گرفت و یک ایزوترم جدید جذب سطحی نیز ارائه خواهد شد. در فصل اول ابتدا مروری بر مدل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی جذب سطحی خواهیم داشت و سپس به روش‌های تئوری استخراج معادلات جذب سطحی اشاره خواهد شد.

در فصل دوم سینتیک فرآیندهای جذب و واجذب در سطح جامد - مایع با استفاده از روش SRT بررسی خواهند شد. ابتدا یک معادله‌ی سرعت جدید برای سینتیک جذب سطحی رقابتی ارائه خواهیم داد. پس از آن معادله‌ی سرعت SRT را در دو شرایط حدی زمان‌های اولیه‌ی جذب سطحی و نزدیک به تعادل برای سیستم تک جزئی بررسی خواهیم نمود. در این قسمت اولین اثبات تئوری برای معادله‌ی سرعت MPFO ارائه خواهد شد. در قسمت آخر فصل دو نیز معادله‌ی سرعت SRT را برای بررسی سینتیک فرآیند واجذب به کار خواهیم برد.

در فصل سوم با استفاده از ترمودینامیک آماری ایزوترم جدیدی برای جذب رقابتی دوتایی موادی که بر روی سطح بیش از یک جایگاه اشغال می‌نمایند، ارائه خواهد شد.

# فصل اول

مروری بر مدل‌های سینتیکی و

ترمودینامیکی جذب سطحی

برای سطوح جامد

## ۱-۱- مقدمه‌ای بر شیمی سطح

علم سطح مطالعه‌ی پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی است که در سطح مشترک بین دو فاز رخ می‌دهند. سطح مشترک بین دو فاز شامل سطوح جامد-مایع، جامد-گاز، مایع-گاز، مایع-مایع و جامد-جامد است. شیمی سطح را می‌توان مطالعه‌ی واکنش‌های شیمیایی در سطح مشترک بین دو فاز تعریف کرد [۱]. از کاربردهای شیمی سطح می‌توان به الکتروشیمی، تولید مواد شیمیایی، صنعت اتومبیل‌سازی، صنعت نفت و پالایش مواد نفتی اشاره کرد. مهم‌ترین کاربرد شیمی سطح در زمینه‌ی کاتالیزورها می‌باشد.

### ۱-۱-۱- کاتالیزور

کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی قابل انجام است، را تغییر می‌دهد. بنابراین کاتالیزورها با وجود اینکه سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهند، نمی‌توانند واکنش‌هایی را که از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر نیستند را انجام پذیر سازند. در واقع کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد بدون آنکه خود در جریان واکنش مصرف شود (به جز واکنش‌های اتوکاتالیکی که در آن کاتالیزور مصرف می‌شود).

به کارگیری کاتالیزورها و شناخت مکانیسم آنها یکی از مسائل مهم واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. به همین دلیل علی‌رغم عدم شناخت دقیق از مکانیسم کاتالیزورها، واکنش‌های کاتالیزوری همواره به ویژه در صنعت مورد توجه شیمیدانان بوده است و از قدیم می‌دانسته‌اند که با افزودن برخی از اجسام به محیط واکنش، سرعت آن واکنش زیاد می‌شود.