



شیمی سطح و حالت جامد

(رشته شیمی)

www.ketab.ir

دکتر زهرا رستمی دکتر سعید عزیزیان

سرشناسه	: رستمی، زهرا، ۱۳۵۷-
عنوان و نام پدید آور	: شیمی سطح و حالت جامد/ زهرا رستمی، سعید عزیزیان.
مشخصات نشر	: تهران: دانشگاه پیام نور، ۱۳۹۵.
مشخصات ظاهری	: ۲۰۶ ص.
فروست	: دانشگاه پیام نور؛ ۲۲۶۱، گروه شیمی؛ ۱۳۳ / آ.
شابک	: 978 - 964 - 14 - 0308 - 1
وضعیت فهرست نویسی	: فیپا
موضوع	: شیمی رویه‌ها - آموزش برنامه ای
موضوع	: Surface chemistry - Programmed instruction
موضوع	: شیمی حالت جامد - آموزش برنامه ای
موضوع	: Solid state chemistry - Programmed instruction
شناسه افزوده	: عزیزیان، سعید، ۱۳۴۹ -
شناسه افزود	: دانشگاه پیام نور
شناسه افزوده	: Payam Noor University
رده بندی کنگره	: ۱۳۹۵ ش ۹ / ۵۰۶ QD۵۰۶
رده بندی دیویی	: ۴۱۰/۳۳
شماره کتابشناسی ملی	: ۴۲۸۷۰۰۲



دانشگاه پیام نور

شیمی سطح و حالت جامد

مؤلفان: دکتر زهرا رستمی، دکتر سعید عزیزیان

ویراستار علمی: دکتر محسن افشار

تهیه و تولید: دفتر تدوین و تولید کتب و محتوای آموزشی

لیتوگرافی، چاپ و صحافی: مرکز چاپ و توزیع دانشگاه پیام نور

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

نوبت و تاریخ چاپ: چاپ اول بهمن ۱۳۹۵

شابک: ۹۷۸ - ۹۶۴ - ۱۴ - ۰۳۰۸ - ۱

ISBN: 978 - 964 - 14 - 0308 - 1

فروش این کتاب فقط از طریق نمایندگی‌های دانشگاه پیام نور مجاز می باشد و فروش

آن در سایر مراکز فروش کتاب موجب تعقیب قانونی فروشنده خواهد گردید

(کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر محفوظ و متعلق به دانشگاه پیام نور است. تولید، کپی یا خلاصه برداری، نشر و ترجمه، چاپ، افست، توزیع گسترده، تهیه CD و ... این اثر یا بخشی از آن اعم از متن، طرح پشت و روی جلد و ... بدون اخذ مجوز کتبی از معاونت فناوری و پژوهش دانشگاه خلاف مقررات و تعرض به حقوق مادی و معنوی دانشگاه است. متخلفین وفق قانون حمایت از مولفان و مصنفان و هنرمندان دارای مسئولیت حقوقی و کیفری بوده و تحت پیگرد قرار می گیرند.)

قیمت: ۸۵۰۰۰ ریال

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 چند هزارساله 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 دانش‌مدان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا باشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میراث شق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منبع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پررنگ است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی منابع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرنای مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدبخش نیست. 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 تاریخ 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 عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده است: «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 عناوین مختلف سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جاییت 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 منزلت اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نکرده‌اند، و به‌مانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز، ارزوی همگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار

نه

فصل اول. فصل مشترک جامد - گاز و جامد - مایع	۱
هدف کلی	۱
هدف های یادگیری	۱
مقدمه	۲
۱-۱ انواع جذب سطحی	۴
۱-۱-۱ جذب سطحی فیزیکی	۴
۲-۱-۱ جذب سطحی شیمیایی	۵
۲-۱ اندازه گیری مساحت سطح و اندازه حفره ها به روش حجم جی	۸
۳-۱ ترمودینامیک جذب سطحی	۹
۱-۳-۱ گرمای ایزوستری (هم پوشش) و گرمای دیفرانسیلی جذب سطحی	۹
۲-۳-۱ اندازه گیری گرمای جذب سطحی	۱۲
۳-۳-۱ برخی روابط موجود بین پارامترهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی جذب سطحی	۱۴
۴-۱ انواع ایزوترم های 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 ایزوترم های جذب سطحی	۲۴
۵-۱ جذب سطحی از محلول های مایع	۲۹
۱-۵-۱ ایزوترم های توصیف کننده جذب سطحی از فاز مایع	۳۰
۶-۱ تعیین مساحت سطح جامدات	۳۳
۷-۱ تعیین حجم حفره های کوچک (میکرو حفره ها)	۳۵
۸-۱ سیستیک جذب سطحی	۳۷
۱-۸-۱ معادله شبه مرتبه 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	۱-۲ زاویه گیری زاویه تماس (نمودار زیسمن)
۵۸	۳-۲ مطالعه سطوح خاوه مایعات
۵۸	۲-۳-۱ سطوح خمیده
۶۱	۲-۳-۲ عمل مرئنگی
۶۴	۳-۳-۲ اثر سطوح خاوه بر روی فشار بخار مایعات
۶۵	۴-۲ ترمودینامیک در فصل مشترک مایع-گاز و مایع-مایع
۷۱	۵-۲ وابستگی کشش سطحی مایع به دما
۷۵	۶-۲ روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی و کشش بین سطحی
۷۵	۲-۶-۱ روش صعود موئین
۷۷	۲-۶-۲ روش حلقه دونوی
۸۰	۷-۲ 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	۱-۳ چشم‌اندازی به کاتالیزورها در گذشته، حال و آینده
۹۷	۲-۳ طبقه‌بندی کاتالیزورها
۱۰۰	۳-۳ انواع مختلف راکتورهای کاتالیزوری
۱۰۴	۴-۳ روش‌های تهیه کاتالیزورها
۱۰۴	۳-۴-۱ روش بارورسازی

۱۰۵	۲-۴-۳ روش رسوبی
۱۰۶	۳-۴-۳ روش تهیه زئولیت‌های دو عاملی
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 اگزوز 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	۷-۳ واکنش‌های کاتالیزوری دومولکولی
۱۲۷	۸-۳ روش‌های دستگاهی مطالعه سطح جامدات
۱۲۷	۱-۸-۳ روش میکروسکوپ نیروی اتمی
۱۳۰	۲-۸-۳ روش طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس
۱۳۱	خودآزمایی تشریحی مدل 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

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

پیشگفتار

پدیده‌های مرتبط با فصل مشترک دو فاز از دیرباز شناخته شده است. به عنوان مثال، فیلسوف‌های باستان از ده هزار سال پیش درباره فصل مشترک آب و روغن اظهار نظرهایی داشته‌اند. در قرن پانزدهم، لئوناردو وینچی 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، فیزیک در فصل مشترک بین دو فاز می‌باشد.

در اغلب آزمایش‌ها فقط اتفاقاتی 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 می‌باشد. به عنوان مثال، جایگاه‌های فعال کاتالیزوری در فصل مشترک دو فاز می‌باشند، که باز 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 ارگانیسم‌های 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 سستزهای 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 سالهای 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 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 اساده که ویرایش علمی و سرکار خانم خضرائی که ویرایش ادبی این کتاب را تقبل کردند 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 داشتند 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)