

**GENİŞLETİLMİŞ FREUNDLICH
ADSORPSİYON
İZOTERM MODELİNİN ZEOLİTLER
ÜZERİNDE UYGULAMASI**

ZÜLEYHA DÖNMEZ

**Yüksek Lisans Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Ocak-2006**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Züleyha DÖNMEZ'in "Genişletilmiş Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modelinin Zeolitler Üzerinde Uygulaması" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.01.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Önder ORHUN

.....

Üye :Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye :Yard. Doç. Dr. Tefik ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GENİŞLETİLMİŞ FREUNDLICH ADSORPSİYON İZOTERM MODELİNİN ZEOLİTLER ÜZERİNDE UYGULAMASI

Züleyha DÖNMEZ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN

2006, 88 sayfa

Bu çalışmada bazı adsorpsiyon izotermelerinin istatistik mekaniksel türetmelerine yer verilmiştir. Temel integral denkleminde türetilen genişletilmiş Freundlich izoterm denklemi ve Henry yasası incelenmiştir.

Uygulama olarak, Gördes klinoptilolitinin Nova 2200 ve Autosorb sistemlerinden elde edilen izotermeleri ve bu izotermelerin genişletilmiş Freundlich izoterm denklemine uyumu incelenmiştir. Düşük basınçlarda teori ile deneyin uyumu mükemmeldir. Yüksek basınçlarda teorik veriler deneysel değerlerden sapma gösterir.

Nova 2200 ve Autosorb sistemlerinden bulunan parametrelerin bağıl hataları karşılaştırıldığında, Autosorb'un Nova 2200'den daha düşük bağıl hata değerleri verdiği görülmüştür. Bu farkın nedeni, Autosorb sisteminin Nova 2200'e göre daha gelişmiş bir sistem olmasıdır. Autosorb sistemi daha düşük bağıl basınçlarda çalışabilmekte ve izoterm çizimi çok sayıda nokta ile yapılabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon İzotermi, Klinoptilolit, Langmuir İzoterm Denklemi, Fowler-Guggenheim İzoterm Denklemi, Genişletilmiş Freundlich İzoterm Denklemi, Azot Adsorpsiyonu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE APPLICATION OF EXTENDED FREUNDLICH ADSORPTION ISOTHERM MODEL ON ZEOLITES

Züleyha DÖNMEZ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Önder ORHUN

2006, 88 pages

In this study, the statistical mechanical derivations of some adsorption isotherms were given. The extended Freundlich isotherm equation and Henry's law which were derived from the basic integral equation was examined.

As an application, the isotherms of Gördes clinoptilolite which were getting from Nova 2200 and Autosorb and the fitting of these isotherms to the extended Freundlich isotherm equation were examined. The fitting of theory and experiment is perfect through low pressure region. At high pressure region, theoretical data deviates from experimental data.

Comparing the relative errors of parameters getting from Nova 2200 and Autosorb, it was seen that Autosorb gives smaller relative errors than Nova 2200. The reason of this difference is that Autosorb is a more developed system comparing with the Nova 2200. Autosorb system can work at lower relative pressures and isotherm plotting can be made with a lot of points.

Keywords: Adsorption Isotherm, Clinoptilolite, Langmuir Isotherm Equation, Fowler-Guggenheim Isotherm Equation, Extended Freundlich Isotherm Equation, Adsorption of Nitrogen.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimimin her aŐamasında bana destek olan, tez alıŐamda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Önder Orhun'a teŐekkürlerimi bir borç bilirim.

Tezimi oluŐturmamda büyük destek gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları ve Doç. Dr. Cevat Selamov'a teŐekkürlerimi sunarım.

Deneysel kısımla ilgili yardımlarını esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Meryem Sakızcı, AraŐ. Gör. Sedef Dikmen, Kimya Mühendisi Naci Saraçođlu ve Uzman Zafer Dikmen'e teŐekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca hayatımın her döneminde olduğu gibi yüksek lisans süresince de bana destek olan aileme teŐekkürler...

Züleyha DÖNMEZ

Ocak-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYONUN İSTATİSTİK MEKANİKSEL İNCELEMESİNDE KULLANILAN BAZI KAVRAMLAR.....	2
2.1. Makro ve Mikrodurum.....	2
2.2. Kanonik Küme.....	2
2.3. Büyük Kanonik Küme.....	5
2.4. Bose Dağılımı ve Fermi Dağılımı.....	9
2.5. Bağımsız Parçacıklar.....	11
2.6. van der Waals durum denklemleri.....	12
3. ADSORPSİYON.....	15
3.1 Giriş.....	15
3.2 Adsorpsiyon Kuvvetleri.....	16
3.3 Adsorpsiyon İzotermi Hakkında Genel Bilgi.....	17
4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN İSTATİSTİK MEKANİKSEL İNCELEMESİ.....	23
4.1. Yerleşik ve Hareketli Adsorpsiyon.....	23
4.2. Yerleşik Adsorpsiyon.....	27
4.2.1. Örgü gazı ve Langmuir izotermi.....	27

4.2.2. Fowler-Guggenheim izotermi	33
4.3. Hareketli Adsorpsiyon.....	39
4.3.1. İki boyutlu Van der Waals izoterm denklemi.....	39
4.4. BET İzotermlerinin İstatistik Mekaniksel İncelemesi.....	42
5. TEMEL İNTEGRAL DENKLEMİYLE BULUNAN İZOTERM	
DENKLEMLERİ.....	47
5.1. Giriş.....	47
5.2. Düşük Basınç Durumu.....	48
5.2.1. $0 < m < 1$ durumu.....	48
5.2.2. $m = 1$ durumu.....	51
5.2.3. $m > 1$ durumu.....	52
5.3. Yüksek Basınç Durumu.....	57
6. ZEOLİTLER.....	60
7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN DENEYSEL OLARAK	
ELDE EDİLMESİ.....	65
7.1. Nova 2200 ve Autosorb.....	65
7.2. Langmuir Metodu.....	68
7.3. Azot	69
7.4. Deneysel ve Teorik Verilerin Karşılaştırılması.....	69
7.4.1. Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen adsorpsiyon verilerinin genişletilmiş Freundlich izoterm denklemleriyle karşılaştırılması.....	69
7.4.2. Gördes klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından elde edilen adsorpsiyon verilerinin genişletilmiş Freundlich izoterm denklemleriyle karşılaştırılması.....	74
8. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	79
KAYNAKLAR.....	81
EKLER.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. BET İzotermi.....	20
4.1. z'nin fonksiyonu olarak adsorpsiyon potansiyeli.....	23
4.2. Adsorplayıcı yüzeyde ΔU^0 değişimi.....	25
4.3. Kristal yüzeyde adsorplanan molekül.....	28
4.4. Adsorplanan molekülün bulunduğu potansiyelin periyodik değişimi.....	29
5.1. BPL aktif karbon üzerine CO ₂ adsorpsiyonunun Eş. (5.11) ve Eş. (5.13) ile uyumu.....	51
6.1. Sodalite birim, zeolit A ve fajositin yapısı.....	62
6.2. (a) Silika ve alümina dörtyüzlülerin oluşturduğu kesik kübik sekizyüzlü çatının stereoskopik görünümü.....	62
(b) Yalnızca dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek elde edilen kesik kübik sekizyüzlü çizimi.....	62
(c) kesik kübik sekizyüzlülerin birleştirilmesi sonucu oluşan fajosit yapısı	62
6.3. (a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonlarının girişi (b) Büyük bir zincir hidrokarbonunun tutulması.....	63
6.4. Klinoptilolit şematik görünümü.....	64
7.1. Autosorb cihazı.....	65
7.2. Nova 2200.....	66
7.3. Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen izoterm eğrisi.....	71
7.4. Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen Langmuir izoterm eğrisi.....	72
7.5. Gördes 1 klinoptilolitinin deneysel ve teorik izoterm eğrileri.....	74
7.6. Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından elde edilen izoterm eğrisi.....	75
7.7. Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından elde edilen Langmuir izoterm eğrisi.....	76

7.8.	Gördes 2 klinoptilolitinin deneysel izotermi ile teorik izotermilerin uyumu.....	77
E.1.	Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından alınan izoterm verisi.....	84
E.2.	Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından alınan Langmuir izoterm verisi.....	85
E.3.	Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan adsorpsiyon izoterm verisi.....	86
E.4.	Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan desorpsiyon izoterm verisi.....	87
E.5.	Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan desorpsiyon izoterm verisi.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
7.1 Azotun fiziksel özellikleri.....	69

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
7.1. Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından alınan deneysel doluluk kesirlerinin ve teorik doluluk kesirleri ile karşılaştırılması.....	73
7.2. Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200'den elde edilen deneysel doluluk kesirleri ile teorik doluluk kesirlerinin karşılaştırılması.....	77
8.1. Gördes 1-2 numunelerinin teorik doluluk kesirlerinin deneysel doluluk kesirlerinden sapma yüzdeleri.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

C	: Derişim
E	: İç enerji
E'	: Elektrik alan
V	: Hacim
P	: Basınç
Ω	: Mikrodurum sayısı
S	: Entropi
k_B	: Boltzman sabiti
T	: Sıcaklık
N	: Molekül sayısı
Q	: Kanonik bölüşüm fonksiyonu
Ξ	: Büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu
q	: Moleküler bölüşüm fonksiyonu
ξ	: Bir durumun veya bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu
ε_r	: r durumunun enerjisi
Λ	: Termal de Broglie dalga boyu
\mathcal{P}	: Olasılık
r	: Moleküller arası uzaklık
r^*	: Moleküller arası minimum uzaklık
μ	: Kimyasal potansiyel
μ^0	: Standard kimyasal potansiyel
μ_{gaz}	: Adsorptifin kimyasal potansiyeli
μ'	: Dipol moment
α'	: Kutuplanabilirlik
Q'	: Kuadropol moment
λ	: Aktivite
(ρ, θ)	: Küresel koordinatlar
$q(\rho, \theta)$: Yerel yük yoğunluğu

ϕ_T	: Toplam adsorpsiyon potansiyeli
ϕ_D	: Çekici potansiyel
ϕ_R	: İtici potansiyel
ϕ_L	: Lennard-Jones Potansiyeli
ϕ_P	: Polarizasyon Potansiyeli
ϕ_μ	: Alan-dipol etkileşme potansiyeli
ϕ_Q	: Alan-kuadrupol etkileşme potansiyeli
ϕ_S	: Moleküller arası etkileşme potansiyeli
ε	: Adsorpsiyon enerjisi
ε_L	: Erime enerjisi
V_s	: Potansiyel etkin olduğunda moleküllerin kapladığı hacim
V_f	: Potansiyel etkin olduğunda moleküllerin kapladığı hacim
w	: Yerleşik adsorpsiyonda moleküller arası etkileşme enerjisi
φ	: Hareketli adsorpsiyonda moleküller arası etkileşme enerjisi
F	: Helmholtz serbest enerjisi
ρ	: Yoğunluk
B_2	: İkinci virial katsayı
N_m	: Tek tabakada adsorplanan maksimum molekül sayısı
Θ	: Doluluk kesri
a	: van der Waals parametresi
b	: van der Waals parametresi
H	: Henry sabiti
P^0	: Doyma buhar basıncı
n	: Adsorplanan gaz miktarı
n_m	: Tek tabakada adsorplanan maksimum gaz miktarı
ε_n	: Harmonik salıncının enerji seviyeleri
h	: Planck sabiti
ν	: Titreşim frekansı
M	: Bölge sayısı
M'	: Dış değişken
c	: En yakın komşu sayısı

N_{11}	: Dolu en yakın komşu bölge çifti sayısı
N_{01}	: Biri dolu biri boş en yakın komşu bölge çifti sayısı
N_{00}	: Boş en yakın komşu bölge çifti sayısı
g	: Dejenerelik
$g(r, N/A_s)$: Radyal dağılım fonksiyonu
π	: İki boyutlu yayılma basıncı
φ	: Üç boyutlu yayılma basıncı
Φ	: Adsorpsiyonda iç enerji değişimi
\mathcal{H}	: Hamiltonyen
H	: Bölgesel hamiltonyen
z	: Tabaka sayısı
$N(\varepsilon)$: Enerji dağılım fonksiyonu
m	: Freundlich parametresi
b_0	: Freundlich parametresi
K_L	: Langmuir sabiti
W	: Adsorplanan gaz miktarı
W_m	: Tek tabakada adsorplanan maksimum gaz miktarı
α	: İdeal olmayan gaz faktörü
R	: Evrensel gaz sabiti
ΔU^0	: Bölge adsorpsiyon enerjisi
ΔU^{kin}	: Adsorplanan molekülün kinetik enerjisi
ΔV^0	: Yüzey difüzyonunun aktivasyon enerjisi
U_0^{vib}	: Moleküllerin mutlak sıfırda titreşim enerjisi
U^{vib}	: Moleküllerin titreşim enerjisi
U_m	: Minimum adsorpsiyon potansiyel enerjisi

1. GİRİŞ

Sabit sıcaklıkta, adsorplanan gaz miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir. İzoterm denklemleri kinetik, termodinamik ve istatistik yollarla türetilir. Adsorpsiyon izotermelerinin istatistik mekaniksel türetimi izotermelerde yer alan sabitlerin açık ifadelerinin bulunmasını ve adsorpsiyonun moleküler düzeyde anlaşılmasını sağlar.

Bu çalışmada adsorpsiyon izotermeleri incelenirken adsorpsiyon öncelikle yerleşik adsorpsiyon ve hareketli adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Yerleşik adsorpsiyonda Bragg-Williams yaklaşımı kullanılırken, hareketli adsorpsiyonda van der Waals durum denkleminde yararlanılır. Yerleşik adsorpsiyonda bulunan Fowler-Guggenheim denklemi, adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler ihmal edildiğinde Langmuir denklemine, hareketli adsorpsiyonda bulunan iki boyutlu van der Waals denklemi (Hill-de Boer denklemi) etkileşimlerin ihmal edilmesi durumunda Volmer denklemine indirgenir. İstatistik mekaniksel türetme ile, moleküller arası etkileşimler ihmal edilerek BET denklemi bulunabilir. Bu türetme ile, Tip I izotermine Fermi-Dirac istatistiğine, Tip III izotermine Bose-Einstein istatistiğine uyduğu gösterilmiştir.

İzoterm denklemlerine farklı bir yaklaşım adsorpsiyonun temel integral denklemi ile yapılabilir. Bu denklemden yola çıkılarak ve bölgesel izoterm olarak Langmuir izotermi alınarak, uygun parametre değerleri için Henry yasası ve genişletilmiş Freundlich izotermi türetilir. Düşük basınçlarda genişletilmiş Freundlich izoterm denkleminin deneye uyumunun incelenmesi için CO₂'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. [11] Yüksek basınçlarda yapılan çalışma ise $m \approx 0$ iken yüzeyin heterojenliğe doğru, $m \approx 1$ iken homojenliğe doğru gittiğini gösterir. [13] Ayrıca heterojen sistemlerin doyuma daha çabuk ulaştığı bulunmuştur.

Bu çalışmada ise Gördes klinoptilolitin adsorpsiyon izotermine genişletilmiş Freundlich izoterm denklemine uyup uymadığı incelenmiş ve uygun m ve b_0 parametreleri bulunmuştur.

2. ADSORPSİYONUN İSTATİSTİK MEKANİKSEL İNCELEMESİNDE KULLANILAN BAZI KAVRAMLAR

2.1 Makro ve Mikrodurum

Bir sistemin termodinamik parametreleriyle bir bütün olarak belirlenen durumuna “makrodurum” denir. Sistemin P basıncı, V hacmi, T sıcaklığı, N molekül sayısı vb. makroskopik parametreleri arasındaki ilişki

$$f(P, V, T, N) = 0$$

şeklindeki bir denklem halinde verildiğinde sistemin makrodurumu tanımlanır. Örneğin, dış ortamla ısı alışverişi yapamayacak şekilde yalıtılmış bir kaptaki bulunan bir gazın E iç enerjisi, V hacmi ve N molekül sayısı sabit olduğundan, bu gazın makrodurumu (E, V, N) parametreleriyle tam olarak belirtilebilir. Diğer parametreler de bu parametrelerden yararlanılarak bulunabilir.

Bir sistemi oluşturan parçacıkların her birinin konum, momentum veya kuantum sayıları verilerek belirlenen, her bir farklı durumuna “mikrodurum” denir. Bir sistemin makrodurumuna karşılık gelen çok sayıda mikrodurum vardır. Bir sistemin makrodurumları olan E iç enerjisi, V hacmi ve N toplam parçacık sayısı belirtilmişse, bu sistemin mikrodurumları bir mikrokantonik küme oluşturur. E ve N sabit olduğundan, sistem çevresiyle parçacık alışverişi yapamaz.[1]

2.2. Kanonik Küme

Deneysel olarak çevresiyle ısı alış verişini yapan sistemlerle çalışmak daha kolaydır. İncelenecek olan sistem 1. sistem, ısı banyosu ise 2. sistem olsun. Bu iki sistem arasında enerji alış verişini vardır.

İncelenen sistemin parametreleri (E_1, V_1, N_1) , ısı banyosunun parametreleri (E_2, V_2, N_2) olsun. Buna göre,

$$E_1 + E_2 = E = \text{sabit}$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{sabit}$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{sabit}$$

olup, iki sistem birlikte mikrokantonik küme gibi düşünülebilir.

Denge durumunda sistemin toplam mikrodurum sayısı, her iki alt sistemin mikrodurumları sayısının çarpımıdır:

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (2.1)$$

$E_2 = E - E_1$ olduğundan

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (2.2)$$

bulunur. Tüm sistemin S entropisi mikrokantonik kümede yazılabilir:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln \Omega_1(E_1) + k_B \ln \Omega_2(E - E_1) \\ &= S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \end{aligned} \quad (2.3)$$

E_1 enerjisi değişebilir, fakat tüm sistem dengede olduğu için entropi maksimum olmalıdır:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right) = 0 \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_V + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_V \frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

$E_2 = E - E_1$ bağıntısından, $dE_2/dE_1 = -1$ bulunur. Buna göre,

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_V - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_V = 0 \quad (2.5)$$

olur. Ayrıca,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

olduğundan, Eş. (2.5)'den

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad T_1 = T_2 = T \quad (2.6)$$

bulunur. Enerji alışverişi yapan sistemlerde iç enerji her an değişebilir, fakat sistemin sıcaklığı çevre sıcaklığıyla aynı kalır. Bu sonuç, kanonik kümedeki sistemlerin durum değişkenlerinin (T, V, N) olduğunu gösterir. Sistem ısı banyosu ile ısı alışverişi yapsa bile sıcaklığı sabit kalır.

1.sistemin bulunabileceği mikrodurumlar i ve her bir durumun enerjisi E_i olsun. 1. sistemin her E_i enerjisi için, ısı banyosu, enerjisi $E-E_i$ olan bir mikrokanonik küme olur. Isı banyosunun $E-E_i$ enerjili mikrodurumları sayısı $\Omega_2(E-E_i)$ olmak üzere, 1. sistemin i mikrodurumunda bulunma olasılığı,

$$\mathcal{P}_i = \frac{\Omega_2(E - E_i)}{\sum_i \Omega_2(E - E_i)} \quad (2.7)$$

olur. Yani, 1. sistemin i mikrodurumunda bulunma olasılığı, ısı banyosunun ($E-E_i$) enerjili mikrodurumları sayısının , diğer tüm alabileceği enerjilerdeki mikrodurumların toplam sayısına oranıdır. Isı banyosu çok büyük olduğundan, $E_i \ll E$ olur. bu durumda, $\Omega_2(E-E_i)$ fonksiyonu E civarında küçük E_i cinsinden Taylor açılımı yapılarak yazılabilir:

$$\ln \Omega_2(E - E_i) \approx \ln \Omega_2(E) + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E}(-E_i) \quad (2.8)$$

bulunur. $S = k_B \ln \Omega_2$ olduğundan,

$$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{k_B T}$$

$$\ln \Omega_2(E - E_i) \approx \ln \Omega_2(E) - \frac{E_i}{k_B T}$$

ve

$$\Omega_2(E - E_i) \approx \Omega_2(E) e^{-E_i/k_B T} \quad (2.9)$$

bulunur. Bu sonuç, Eş. (2.7)'de yerleştirildiğinde

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.10)$$

bulunur. Paydadaki toplam ifadeye “kanonik bölüşüm fonksiyonu” denir.

$\beta=1/k_B T$ olmak üzere, kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$Q(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2.11)$$

şeklinde tanımlanır. Bölüşüm fonksiyonu bilindiğinde, diğer termodinamik parametreler bulunabilir. [1]

2.3. Büyük Kanonik Küme

Çevresiyle hem parçacık hem de enerji alışverişi yapabilen bir sistem düşünelim. İncelenecek olan 1. sistem, boyutları çok büyük 2. sistem olan ısı banyosunun içine yerleştirilmiş olsun. İki sistem birbirleriyle parçacık ve enerji alış verişi yapabilir, fakat tüm sistemin enerjisi ve parçacık sayısı sabit kalır.

Buna göre,

$$E_1 + E_2 = E = \text{sabit}$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{sabit}$$

olur. Denge durumunda tüm sistemin mikrodurum sayısı

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (2.12)$$

olur. $E_2 = E - E_1$, $N_2 = N - N_1$ olacağından

$$\Omega(E, N) = \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, N - N_1) \quad (2.13)$$

yazılabilir. Tüm sistemin entropisi

$$S = k_B \ln \Omega(E, N) = k_B \ln \Omega_1(E_1, N_1) + k_B \ln \Omega_2(E - E_1, N - N_1) \quad (2.14)$$

$$S = S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N - N_1)$$

şeklindedir. E_1 ve N_1 bağımsız olarak değişebilirler, fakat tüm sistem dengede olduğu için, entropi maksimum olmalıdır:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{V,N} = 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{E,V} = 0 \quad (2.15)$$

Eş. (2.15)'deki, birinci koşul, denge durumunda sistemin çevresiyle aynı sıcaklıkta olmasıdır:

$$T_1 = T_2 = T \quad (2.16)$$

İkinci koşul,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{E,V} &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_1} \right)_{E,V} \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} \frac{dN_2}{dN_1} = 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

$N_2 = N - N_1$, $dN_2/dN_1 = -1$ olduğundan,

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} = 0 \quad (2.18)$$

bulunur. Ayrıca,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.19)$$

olup, μ “kimyasal potansiyel” olarak adlandırılır. Buna göre sistemin çevresiyle dengede olmasının ikinci koşulu

$$-\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} = 0 \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu \quad (2.20)$$

olur. Parçacık alışverişi yapan sistemlerde parçacık sayısı her an değişebilir, fakat kimyasal potansiyel, çevrenin kimyasal potansiyeli ile aynı değerde kalır. Bu sonuca göre, büyük kanonik bir kümedeki sistemlerin durum değişkenleri (T, μ , V) olur.

1. sistemin bulunabileceği mikrodurumların her birinin enerjisi E_i ve parçacık sayısı N_r olsun. 1. sistemin E_i , N_r değerlerine karşılık gelen mikrodurumu için ısı banyosu, enerjisi $E-E_i$ ve parçacık sayısı $N-N_r$ olan bir mikrokanonik kümedir. Isı banyosunun $E-E_i$ enerjili ve $N-N_r$ parçacık sayılı mikrodurumları sayısı $\Omega_2(E-E_i, N-N_r)$ ile gösterirsek, 1. sistemin $\{i,r\}$ durumunda bulunma olasılığı

$$P_{i,r} = \frac{\Omega_2(E-E_i, N-N_r)}{\sum_{i,r} \Omega_2(E-E_i, N-N_r)} \quad (2.21)$$

olur. Isı banyosu çok büyük seçildiğinden, $E_i \ll E$ ve $N_r \ll N$ olacaktır. $\Omega_2(E-E_i, N-N_r)$ fonksiyonunu E ve N civarında küçük E_i ve N_r cinsinden, iki değişkenli Taylor açılımı olarak yazılabilir. Söz konusu Taylor açılımı:

$$\ln \Omega_2(E-E_i, N-N_r) \approx \ln \Omega_2(E) + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E}(-E_i) + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N}(-N_r) \quad (2.22)$$

olur.

$$S = k_B \ln \Omega$$

ve

$$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{k_B T}$$

olduğundan Eş. (2.23)

$$\ln \Omega_2(E - E_i, N - N_r) \approx \ln \Omega_2(E, N) - \frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu N_r}{k_B T} \quad (2.23)$$

bulunur. Aynı zamanda

$$\Omega_2(E - E_i, N - N_r) \approx \Omega_2(E, N) e^{(\mu N_r - E_i)/k_B T} \quad (2.24)$$

olur. Eş. (2.24), Eş. (2.21)'de yerleştirildiğinde bulunan olasılık ifadesi

$$\mathcal{P}_{i,r} = \frac{e^{(\mu N_r - E_i)/k_B T}}{\sum_{i,r} e^{(\mu N_r - E_i)/k_B T}} \quad (2.25)$$

şeklinindedir. Eş. (2.25)'in paydasındaki toplama “büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu” denir ve Ξ ile gösterilir.

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_{i,r} e^{\beta(\mu N_r - E_i)} \quad (2.26)$$

Eş. (2.26), $\lambda = e^{\beta\mu}$ olmak üzere

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_r \lambda^{N_r} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. λ 'ya “aktivite” denir. Eş. (2.27)'deki i indisli enerji toplamı kanonik bölüşüm fonksiyonudur. Ayrıca, parçacık sayıları üzerinden toplam $N_r = 0, 1, 2, \dots$ olacağından, $N_r = N$ yazılabilir. Buna göre büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\Xi(T, \lambda, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q_N(T, V) \quad (2.28)$$

şeklinde yazılabilir. 1. sistemin \bar{E} ortalama enerjisi ve \bar{N} ortalama parçacık sayısını bulmak için, $\mathcal{P}_{i,r}$ olasılığından yararlanılır:

$$\mathcal{P}_{i,r} = \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_i)}}{\Xi} = \frac{\lambda^{N_r} e^{-\beta E_i}}{\Xi} \quad (2.29)$$

$$\bar{N} = \sum_r \mathcal{P}_{i,r} N_r = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N \lambda^N Q_N(T, V)}{\Xi} = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda \frac{d(\lambda)^N}{d\lambda} Q_N(T, V) \quad (2.30)$$

$$\bar{E} = \sum_{i,r} \mathcal{P}_{i,r} E_i = \sum_{i,r} \frac{E_i \lambda^{N_r} e^{-\beta E_i}}{\Xi} = -\frac{1}{\Xi} \sum_{i,r} \Xi^{N_r} \frac{d(e^{-\beta E_i})}{d\beta} \quad (2.31)$$

Sonuç olarak

$$\bar{N} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{T, V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (2.32)$$

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{T, V} \quad (2.33)$$

bulunur.[1]

2.4 Bose Dağılımı ve Fermi Dağılımı

Bağımsız parçacıklardan oluşan bir sistemde, ε_r enerji durumundaki parçacık sayısı N_r olsun. Toplam parçacık sayısı $N = \sum N_r$ ve toplam enerji

$$E = \sum \varepsilon_r N_r \quad (2.34)$$

olacaktır. Parçacıkların bulunabileceği durumların toplamı

$$Q_N = \sum_N \exp \left(-\beta \sum_r \varepsilon_r N_r \right) \quad (2.35)$$

Eş. (2.35)'deki toplamı uygulamak zor olduğundan büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu kullanılır:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q_N = \prod_r \sum_{N_r=0}^{\infty} [\lambda \exp(-\beta \epsilon_r)]^{N_r} \quad (2.36)$$

Eş. (2.36) bağımsız r durumlarının büyük kanonik bölüşüm fonksiyonlarının çarpımıdır. r durumunun büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\xi_r = \sum_{N_r=0}^{\infty} \lambda^{N_r} \exp(-\beta \epsilon_r N_r) \quad (2.37)$$

şeklinde olacaktır.

Bose parçacıkları için, $N_r=0,1,2,\dots$, öyle ki

$$\xi_r = \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\beta \epsilon_r)} \quad (2.38)$$

$$\Xi = \prod_r \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\beta \epsilon_r)} \quad (2.39)$$

olur. N_r 'nin ortalama değeri

$$\begin{aligned} \langle N_r \rangle &= \sum_N N \lambda^N \exp(-\beta \epsilon_r N) / \sum_N \lambda^N \exp(-\beta \epsilon_r N) \\ &= \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta \epsilon_r) - 1} \end{aligned} \quad (2.40)$$

olur. Eş. (2.40) “Bose Dağılımı” veya “Bose-Einstein Dağılımı” şeklinde isimlendirilir.

Fermi parçacıkları için, $N_r=0,1$, öyleki,

$$\xi_r = 1 + \lambda \exp(-\beta \epsilon_r) \quad (2.41)$$

$$\Xi = \prod_r [1 + \lambda \exp(-\beta \epsilon_r)] \quad (2.42)$$

N_r 'nin ortalama değeri

$$\langle N_r \rangle = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta \epsilon_r) \mp 1} \quad (2.43)$$

olur. Eş.(2.43) “Fermi Dağılımı” veya “Fermi-Dirac Dağılımı” şeklinde isimlendirilir.

Bose dağılımında ve Fermi dağılımındaki ortalama parçacık sayısı tek bir denklemlerle yazılabilir.

$$N = \sum_r \langle N_r \rangle = \sum_r \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta \epsilon_r) \mp 1} \quad (2.44)$$

Eş. (2.44)’de, paydadaki (-) işareti Bose, (+) işareti Fermi istatistiğini belirtmektedir.

Parçacık yoğunluğu az olduğunda, $\langle N_r \rangle \ll 1$, λ küçük olacağından Eş. (2.44)’deki ± 1 ihmal edilir. Böylece $\langle N_r \rangle = \lambda \exp(-\beta \epsilon_r)$ bulunur. Bu dağılıma “Maxwell-Boltzmann Dağılımı” denir.[2]

2.5. Bağımsız Parçacıklar

Eğer sistem N sayıda özdeş ve birbiriyle etkileşmeyen parçacıktan oluşuyorsa enerji özdeğerleri

$$E_i = \epsilon_{i1} + \epsilon_{i2} + \dots + \epsilon_{iN}$$

olur. Bu durumda, bölüşüm fonksiyonundaki i indisi üzerinden toplam, (i_1, \dots, i_N) gibi N tane indis üzerinden toplama dönüşür:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{i_1} \dots \sum_{i_N} e^{-\beta(\epsilon_{i_1} + \dots + \epsilon_{i_N})} = \sum_{i_1} e^{-\beta \epsilon_{i_1}} \dots \sum_{i_N} e^{-\beta \epsilon_{i_N}}$$

Parçacıklar özdeş olduğundan, her bir toplam aynı mikrodurumlar üzerinden olacaktır. O halde, farklı indisler görünse de, her bir toplam aynı ve tek bir parçacığın bölüşüm fonksiyonu olarak yazılabilir:

$$Q = q^N \quad \text{ve} \quad q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.45)$$

Katılardaki gibi özdeş parçacıkların yerleri belli ise (katılarda olduğu gibi) bu eşitlik yeterlidir. Fakat, gaz ve sıvılardaki gibi parçacıklar ayırt edilemez durumdaysa (gaz ve sıvılarda) bu ifadeyi $N!$ ile bölmek gerekir: **[1]**

$$Q = q^N \quad \text{ayırdedilebilir bağımsız parçacıklar} \quad (2.46.a)$$

$$Q = q^N / N! \quad \text{ayırdedilemez bağımsız parçacıklar} \quad (2.46.b)$$

2.6. Van der Waals durum denklemi

Bir sistemde moleküller arasında etkileşme yok ise, kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (2.47)$$

bulunur. $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$ olmak üzere, Eş. (2.47)'deki moleküler bölüşüm fonksiyonu q ,

$$q = \frac{V_s}{\Lambda^3} \quad (2.48)$$

şeklindedir. Q bölüşüm fonksiyonu potansiyelin etkin olmadığı V_s hacminde hareket eden tek bir parçacığa aittir. Van der Waals denkleminin türetmek için, birbirleriyle etkileşen moleküllerden oluşan bir akışkanda her bir molekülün, diğer moleküllerden kaynaklanan düzgün bir potansiyel alanda hareket ettiğini varsayacağız. Bu moleküller, Bragg-Williams teorisine uyan şekilde rasgele dağılmışlardır. Bir molekül çifti arasındaki potansiyel enerji

$$\begin{aligned}
u(r) &= +\infty & r < r^* \\
&= -\varepsilon \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 & r \geq r^*
\end{aligned} \tag{2.49}$$

şeklindedir. $r=r^*$ da minimum potansiyel $u=-\varepsilon$ oluşur.

Moleküllerin ayırt edilemezliğinden dolayı $Q = q^N/N!$ olur, fakat q için iki değişiklik yapılmalıdır. Birincisi molekül V_s hacminde hareket edemez. Bu nedenle V_s , serbest hacim V_f ile değiştirilir. İkincisi, moleküller arasındaki potansiyel alan göz önüne alınarak $e^{-\varphi/2k_B T}$ çarpanı eklenir. φ , N/V_s 'nin fonksiyonu olarak bir molekül ile diğer moleküller arasındaki etkileşme potansiyel enerjisidir. $1/2$ çarpanının eklenme nedeni çift etkileşmelerinin iki molekül arasında paylaşılmasıdır. Buna göre,

$$q = \frac{V_f e^{-\varphi/2k_B T}}{\Lambda^3} \tag{2.50}$$

bulunur. Belirli bir molekülün etrafında, $r=0$ (bu molekülün konumu) ve $r=r^*$ arasında diğer moleküllerin yoğunluğu sıfırdır ve bu yoğunluk $r=r^*$ ve $r=\infty$ aralığında değeri N/V_s olup sabittir. Moleküllerin rasgele dağılım gösterdiği varsayıldığından yoğunluğun sabit olduğu kabul edilir. $r=r^*$ için, r ile $r+dr$ arasında $(N/V_s)4\pi r^2 dr$ molekül vardır. Bu aralıktaki moleküllerin her biri ile $r=0$ 'daki merkez molekülün arasındaki etkileşme potansiyel enerji Eş. (2.49) ile verilir. Böylece

$$\begin{aligned}
\varphi &= -\int_{r^*}^{\infty} \varepsilon \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \frac{N}{V_s} 4\pi r^2 dr \\
&= -\frac{2aN}{V_s}, & a &\equiv \frac{2\pi\varepsilon r^{*3}}{3}
\end{aligned} \tag{2.51}$$

İncelenen molekül V_s hacmi boyunca hareket eder. Bir molekülün kapladığı hacim $\frac{4\pi(r^*)^3}{3}$ olup, çift etkileşmeleri nedeniyle bu büyüklük $\frac{1}{2}$ çarpanıyla çarpılmalıdır. Böylece

$$V_f = V_s - Nb \quad , \quad b = \frac{2\pi(r^*)^3}{3} \quad (2.52)$$

Eş. (2.50), Eş. (2.51) ve Eş. (2.52) ile çeşitli termodinamik büyüklüklerin türetilbildiği kanonik bölüşüm fonksiyonu bulunur. Örneğin,

$$-\frac{F}{k_B T} = \ln Q = N \ln \left(\frac{V - Nb}{\Lambda^3} \right) + \frac{N^2 a}{V_s k_B T} - N \ln N + N \quad (2.53)$$

ve

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V_s^2} \right) (V_s - Nb) = N k_B T \quad (2.54)$$

bulunur. Eş. (2.54) van der Waals durum denklemdir. a ve b van der Waals parametreleridir. Eş. (2.54) $1/v = \rho = N/V_s$ serisine açıldığında virial ifade bulunur.

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho^2 + b^2 \rho^3 + b^3 \rho^4 + \dots \quad (2.55)$$

İkinci virial katsayı $B_2 = b - (a/k_B T)$ 'dir. Eş.(2.55) b ile çarpılır ve $\Theta = \rho b$ eşitliği kullanılırsa

$$\frac{Pb}{k_B T} = \Theta + \left(1 - \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \Theta^2 + \Theta^3 + \Theta^4 + \dots \quad (2.56)$$

bulunur. [3]

3.ADSORPSİYON

3.1 Giriş

Atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına “adsorpsiyon” denir. Adsorpsiyon büyük teknolojik öneme sahiptir. Adsorplayıcılar gazların ayrıştırılması, sıvıların saflaştırılması vb. durumlarda kullanılır. Ayrıca adsorpsiyon çoğu katıhal reaksiyonunda, biyolojik mekanizmalarda ve çevresel uygulamalarda önemli rol oynar.

Adsorpsiyon tekniklerinin geniş kullanım alanlarından biri yüzey özelliklerinin adsorpsiyon ile incelenebilmesidir. Özellikle gaz adsorpsiyonu yüzey alanını ve gözenek boyut dağılımını belirlemede geniş olarak kullanılır.

İki tür adsorpsiyon vardır: Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan ile adsorplayıcı yüzey arasında uzun mesafeli, zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ile adsorplayıcı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşur. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 3.1’de verilmiştir.[4]

Çizelge 3.1: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması [4]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.
Özgül değildir.	Özgüldür.
Tek tabakalı veya çok tabakalıdır.	Sadece tek tabakalıdır.
Sadece düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.
Hızlı, aktif değil ve tersinirdir.	Aktiftir, yavaş ve tersinmez olabilir.
Elektron transferi yoktur.	Bağ oluşumuna neden olan elektron transferi gerçekleşir.

3.2 Adsorpsiyon Kuvvetleri

Fiziksel adsorpsiyon kuvvetleri, dispersiyon kuvvetleri ve itici kuvvetleri içeren van der Waals kuvvetleri, polarizasyon, dipol ve kuadrupol etkileşmeleri içeren elektrostatik kuvvetlerdir. van der waals etkileşmeleri her zaman oluşurken, elektrostatik etkileşmeler sadece zeolit gibi iyonik yapıya sahip adsorplayıcılarda önem taşır.

Dispersiyon kuvvetleri ilk defa London tarafından tanımlanmıştır (1930). İki molekül arasındaki dispersiyon kuvvetlerinden kaynaklanan çekici potansiyel,

$$\phi_D = -\frac{A_1}{r^6} - \frac{A_2}{r^8} - \frac{A_3}{r^{10}} \quad (3.1)$$

şeklinde dir. r etkileşen moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklık, A_1 , A_2 , A_3 ise sabitlerdir. Her zaman baskın olan birinci terim, anlık indüklenmiş dipoller arasındaki çiftleşmeden kaynaklanır. İkinci ve üçüncü terimler sırasıyla indüklenmiş dipol- indüklenmiş kuadrupol ve indüklenmiş kuadrupol- indüklenmiş kuadrupol etkileşmelerini temsil eder.

Kısa erimli itici kuvvet, elektron bulutlarının birbirleri içine girmeleri sonucu oluşur ve şu şekilde ifade edilir:

$$\phi_R = \frac{B}{r^{12}} \quad (3.2)$$

B yarıdeneysel bir sabittir. Dispersiyon enerjisindeki son iki terim ihmal edilip, itici etkileşme ile birleştirildiğinde,

$$\phi_L = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (3.3)$$

bulunur. Bu denkleme “Lennard-Jones Potansiyeli” denir.

Yüzeyinde elektrik alan oluşan zeolit gibi iyonik adsorplayıcılarda adsorpsiyon enerjisine ek katkılar, polarizasyondan (ϕ_p), alan-dipol (ϕ_μ) ve alan-kuadrupol (ϕ_Q) etkileşmelerden gelir. Bu katkılar

$$\phi_p = -\frac{1}{2}\alpha'E'^2 \quad (3.4.a)$$

$$\phi_\mu = -\mu'E' \quad (3.4.b)$$

$$\phi_Q = \frac{1}{2}Q'\frac{\partial E'}{\partial r} \quad (3.4.c)$$

şeklindedir. Burada E' elektrik alan, α' kutuplanabilirlik, μ' dipol moment, Q' kuadrupol momenttir.

$$Q' = \frac{1}{2} \int q(\rho, \theta) (3 \cos^2 \theta - 1) \rho^2 dV \quad (3.5)$$

$q(\rho, \theta)$, orjini molekülün merkezinde olan (ρ, θ) noktasındaki yerel yük yoğunluğudur ve integral, molekülün tüm hacmi üzerinden alınır. Böylece iyonik bir adsorplayıcı için, tüm potansiyel altı terimin toplamı şeklinde yazılır:

$$\phi_T = \phi_D + \phi_R + \phi_P + \phi_\mu + \phi_Q + \phi_S \quad (3.6)$$

ϕ_S , adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimden ileri gelen katkıdır. [4]

3.3 Adsorpsiyon İzotermi Hakkında Genel Bilgi

Sabit sıcaklıkta, adsorplanan miktar ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir. Adsorpsiyon izotermelerini analitik olarak tanımlayan ilk çalışmalar tamamen deneyseldir. Freundlich izotermi, bu izotermilerin ilkidir. Freundlich izotermi orta basınç aralığında kullanılır. Freundlich denklemi,

$$V(P) = AP^{1/n} \quad (3.7)$$

şeklindedir. Bu bağıntıda V, adsorplanan gazın hacmi, P gazın basıncı, A ve n ise InV-InP grafiklerinden bulunan deneysel sabitlerdir.[5]

Eş. (3.7), adsorpsiyonun tam bir tanımı olamaz, çünkü V(P), artan basınçla sınırsız olarak artar. Gerçekte ise, yüzeyin tek tabaka adsorpsiyonu ile doyuma ulaşması, basınç veya derişim üzerine bir üst sınır koyar.

Deneysel adsorpsiyon izotermelerinin en çok bilineni Langmuir denklemdir. Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun sadece tek tabaka olacağını öne sürmektedir. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki mevcuttur:

1. Gazın yüzeye tutunması
2. Yüzeyde tutunan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması

Bu iki olay eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi korunur. Doluluk kesri Θ olmak üzere adsorpsiyon hızı $k_1(1 - \Theta)P$, desorpsiyon hızı $k_2\Theta$ olup, dengede bu iki hız birbirine eşittir:

$$k_1(1 - \Theta)P = k_2\Theta$$

$k_1/k_2 = b$ olmak üzere

$$\Theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.8)$$

bulunur. [6] Θ doluluk kesri olup belirli bir basınçta tek tabakada adsorplanan molekül sayısının tek tabakada adsorplanabilecek maksimum molekül sayısına oranı olarak tanımlanabilir. Eş. (3.8) Langmuir denkleminin olarak bilinir. Bu ifade tek tabaka adsorpsiyonunun asimtotik davranışını doğru bir şekilde açıklar, çünkü doyum halinde $P \rightarrow \infty$ iken, $\Theta \rightarrow 1$ olur. Düşük basınçlarda ise denklem Henry yasasına dönüşür:

$$\Theta = HP \quad (3.9)$$

H Henry sabitidir.

Langmuir denklemini şu varsayımlardan yola çıkılarak bulunmuştur:

1. Bulk gaz fazındaki adsorplanan, ideal gaz gibi davranır.
2. Adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır.
3. Yüzeydeki her bölge aynı adsorpsiyon enerjisine sahiptir.
4. Adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir.
5. Adsorplanan moleküllerin yüzeyde tutundukları belirli noktalar vardır. Bu varsayım, Fowler-Guggenheim denkleminde olduğu gibi, Langmuir denkleminin istatistiksel türetmesinde de yapılır.

Eğer moleküller belli noktalarda adsorplanmış ve birbirleriyle etkileşimde değillerse, Eş.(3.8) geçerlidir.

Bu varsayımlardan ilk ikisi çoğu gaz/katı sistemi için doğru kabul edilebilir, fakat üçüncü ve dördüncü varsayımlar her zaman doğru kabul edilemez. Hiçbir katı yüzeyi tamamen düzgün değildir. Yüzeyin düzgün olmaması adsorpsiyon enerjisinin Θ ile azalmasına, adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler ise adsorpsiyon enerjisinin artmasına neden olur. İki yanlış varsayımın sonucu, birbirlerinin etkilerini kısmen yok etmeleri şeklindedir. Hatalarına rağmen, Langmuir denlemi, alanında büyük öneme sahiptir, çünkü Langmuir modeli adsorpsiyondaki etkin faktörleri tanımlamıştır. Sonraki tüm teoriler Langmuir'in tanımladığı kavram ve terminolojiyi kullanmıştır.

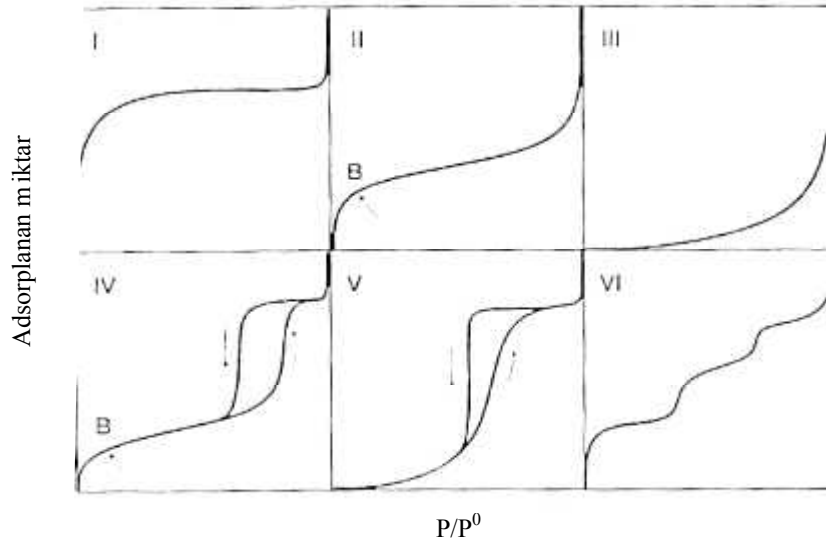
Beşinci varsayım, molekülün yerleşik duruma geçmesini tanımlar. Bu durumda, adsorplanan molekülün yanal hareketleri kısıtlanır; molekül yüzeydeki belirli noktalarda adsorplanır ve desorplanır. Adsorplanan moleküller hala termal enerjiye sahiptir. [7]

Langmuir adsorpsiyonu çoğu araştırmacıyı, gaz adsorpsiyonunu kullanarak yüzey alanı belirleme düşüncesine yönlendirdi. Bu konuda ilk önemli ilerlemeler Brunauer ve Emmett tarafından yapıldı (1935,1937) ve çalışmaları 1938'de Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisinin gelişimine yol açtı.

BET metodu ile yüzey alanı belirleme iki adımdan oluşur. Birincisi, BET grafiğini çizmek ve tek tabaka kapasitesi n_m 'yi bulmaktır. İkinci adım ise n_m

yardımıyla spesifik yüzey alanı $a(\text{BET})$ 'yı bulmaktır. Bu adımda, tamamlanmış tek tabakadaki her bir molekül tarafından kaplanan ortalama moleküler kesit alanı σ bilinmelidir.

Bazı varsayımlardan sonra Brunauer, Emmett ve Teller Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonuna genişleterek BET izoterm denklemini buldular (1938). Bu denklem Tip-II karakterindedir. Orijinal BET denklemini Langmuir tek tabaka adsorpsiyon denkleminin sonsuz sayıda adsorplanmış tabakanın oluşumuna genişletilmesidir.



Şekil 3.1: BET izotermi [8]

Tip I izotermi genellikle bağıl basınç eksenine göre konkavdır. Düşük bağıl basınçlarda adsorplanan miktar önce hızla yükselir, sonra bir düzlüğe ulaşır. $P/P^0 \rightarrow 1$ iken adsorplanan miktar limite ulaşır. Düşük bağıl basınçlarda moleküler boyuttaki gözeneklerin dolması, yüksek bağıl basınçlarda ise daha büyük mikrogözeneklerin dolması gerçekleşir.

Tip II izotermi önce P/P^0 eksenine göre konkav, sonra hemen hemen lineer, son olarak da bu eksene göre konvektir. $P/P^0 \rightarrow 1$ olana kadar, bağıl basınç artışıyla adsorplanan miktar artar. Denge basıncı doyma buhar basıncına eşit olduğunda adsorplanan bulk sıvıyı veya katıyı oluşturur. B noktası tek tabakanın dolması ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlangıcı olarak kabul edilir. B

noktasının ordinatı, tek tabaka ile tamamen kaplanmış katının birim yüzeyini kaplayan adsorplayıcı miktarını tahmin etmede kullanılır. Bu tip izotermelere gözeneksiz veya makrogözenekli yapılarda karşılaşılr.

Tip III izotermi her bağıl basınç değerinde P/P^0 eksenine göre konveks olduğundan, B noktası içermezler. Bu özellik zayıf adsorplayıcı-adsorplanan etkileşmelerini gösterir.

Tip IV izotermi ilk bölgeleri Tip II izotermine benzer. Bu tip izotermi histeresiz eğrisi gösterir. Tip IV izotermine sık rastlanır, fakat histeresiz eğrisinin gerçek şekli bir sistemden diğerine değişir.

Tip V izotermi başlangıçta P/P^0 eksenine konvektir ve yüksek basınçlarda konvekslikten uzaklaşır. Tip III izotermi gibi, Tip V izotermi de zayıf adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimlerinin göstergesidir. Bu tip izotermi histeresiz eğrisi gösterirler ve az rastlanan bir izoterm tipidir.

Tip VI izotermi basamak izotermi olarak adlandırılır. Bu izoterm tipi, az karşılaşılan bir izoterm tipi olup, çok düzgün yüzeylerdeki tabaka-tabaka adsorpsiyonu ile ilişkilidir.

BET modeline göre, bir tabakada adsorplanan moleküller bir sonraki tabakada adsorplanacak olan moleküller için adsorpsiyon bölgeleri gibi davranırlar. BET denklemi genel formda

$$\Theta = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (3.10)$$

şeklindeir. P^0 doyma buhar basıncı olmak üzere,

$$x = \frac{P}{P^0} \quad (3.11)$$

$$c \approx \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_L}{RT}\right) \quad (3.12)$$

olup, ε_1 ilk tabakanın adsorpsiyon enerjisi, ε_2 ikinci ve daha yüksek tabakaların adsorpsiyon enerjisidir. Bu modelde iki varsayım yapılır:

1. İkinci ve daha yüksek tabakaların adsorpsiyon enerjileri eşit olup adsorptifin erime enerjisi ε_L 'ye eşittir. ($\varepsilon_2 = \varepsilon_i = \varepsilon_L$)

2. $P/P^0 = 1$ olduğunda çok tabaka kalınlığı sonsuza gider.

Eş. (3.10) şu formda yazılabilir:

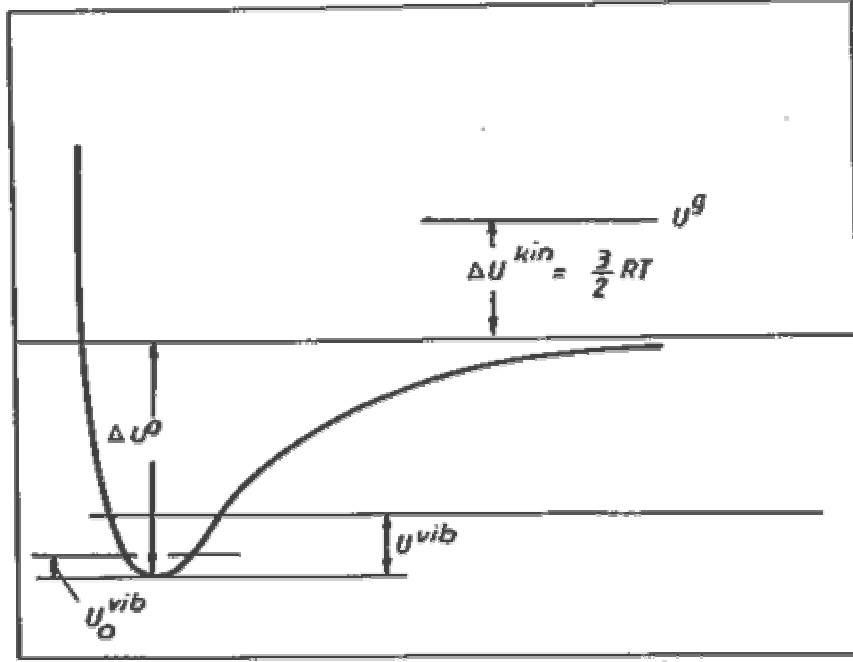
$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P^0} \quad (3.13)$$

Eşitlik (3.13) “doğrusal dönüştürülmüş BET denklemi”dir ve deneysel adsorpsiyon verisinin BET çizimine temel oluşturur. **[8]**

4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN İSTATİSTİK MEKANİKSEL İNCELEMESİ

4.1. Yerleşik ve Hareketli Adsorpsiyon

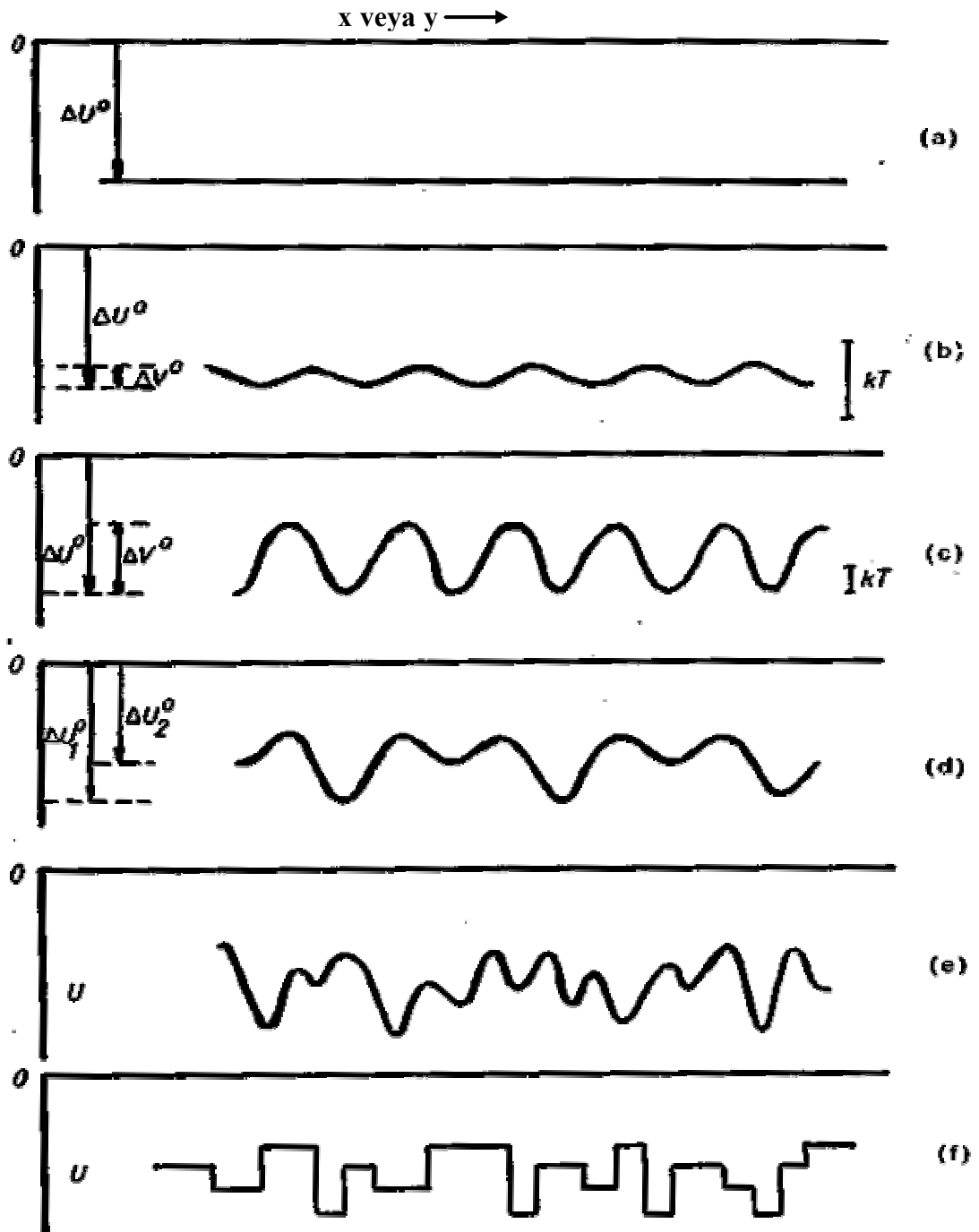
Adsorplanan bir molekülle adsorplayıcı arasındaki etkileşme enerjisi $U(x,y,z)$ potansiyel fonksiyonu ile tanımlanır. x , y , z adsorplanan molekülün kartezyen koordinatlarıdır. $U(z)$ 'nin düzlem bir yüzey için genel formu Şekil 4.1'de gösterilmiştir. ΔU^0 potansiyel kuyunun genişliğidir. U_0^{vib} sıfır nokta enerjisi, U^{vib} T sıcaklığında titreşim enerjisidir. Gazın enerjisi kinetik enerjiden gelen $(3/2)RT$ katkısını içerir.



Şekil 4.1: z 'nin fonksiyonu olarak adsorpsiyon potansiyeli[5]

U 'nun x ve y 'ye bağlılığı farklı karakteristikler gösterir. z^0 'daki kusursuz homojen $U(x,y)$ yüzeyinde ΔU^0 sabittir (Şekil 4.2.a). Fakat, gerçek yüzeylerin moleküler yapıları nedeniyle U , x ve y 'nin fonksiyonu olacaktır. Eğer yüzey periyodik moleküler yapısı nedeniyle düzgün ise, $U(x,y,z^0)$ da periyodik olarak değişecektir (Şekil 4.2.b-4.2.c). U 'nun salınımları $k_B T$ 'den küçük ise, yüzeye “periyodik homojen yüzey” denir (Şekil 4.2.b). Eğer U 'nun salınımları Şekil

4.2.c'deki gibi $k_B T$ 'yi çok aşarsa, yerel U_m 'de adsorpsiyon merkezleri veya bölgeleri oluşur. Adsorplanan moleküller bu bölgelere tutunur. Bu enerji minimumları ile dengede bulk durumunda olan moleküllerin ortalama enerjileri arasındaki farka “bölge adsorpsiyon enerjisi” denir ve ΔU^0 ile gösterilir. Bölgeler arasındaki engel enerjisine yüzey difüzyonunun aktivasyon enerjisi denir ve ΔV^0 ile gösterilir. Eğer minimumlar U_m 'nin sabit değerlerine eşit ise, yüzey homojen bölge yüzeyidir. Diğer bir olasılık ise periyodikliğin farklı U_m değerlerine sahip minimumlar şeklinde olmasıdır (Şekil 4.2.d). Bu yüzeylere “heterojen periyodik yüzey” denir. Çoğu gerçek yüzey, yüzey üzerinde rastgele dağılmış çeşitli türlerdeki kusurlara sahiptir; öyle ki, $U(x,y,z^0)$ artık periyodik değildir ve yüzeye “rastgele heterojen yüzey” denir (Şekil 4.2.e). Son olarak, yüzey her biri homojen yüzey olan farklı kristal yüzeylerden oluşabilir. Bu yüzeylerin bölge enerji dağılımı Şekil 4.2.f'de gösterilmiştir. Böyle yüzeylere “parçalı heterojen yüzey” denir.[5]



Şekil 4.2: Adsorplayıcı yüzeyde ΔU^0 değişimi (a) kusursuz homojen yüzey (b) homojen periyodik yüzey (c) homojen bölge yüzeyi (d) heterojen periyodik yüzey (e) rasgele heterojen yüzey (f) parçalı heterojen yüzey [5]

Adsorplanan moleküllerin hareketi, yüzeyin enerji dağılımı ile belirlenir. $\Delta V^0 \ll k_B T$ olan tamamen homojen veya homojen periyodik yüzeyde, adsorplanan moleküller x-y düzleminde serbestçe hareket edebilirler, fakat $|\Delta U^0| \gg k_B T$ ise, moleküllerin z yönündeki hareketleri kısıtlanır. Moleküllerin iki öteleme serbestlik derecelerini sürdürdükleri adsorpsiyona “hareketli adsorpsiyon” denir. Diğer taraftan, $\Delta V^0 \gg k_B T$ ise, adsorplanan moleküllerin ötelemesi engellenir ve yüzeye paralel iki öteleme serbestlik derecesi x ve y yönlerindeki titreşimlere dönüşür. Bu adsorpsiyona “yerleşik adsorpsiyon” denir. Uç durumlar hariç, adsorplanan moleküller tamamen hareketli değildir, çünkü bir molekül ΔV^0 ’dan daha büyük bir enerjiye sahip olduğunda, bir bölgeden diğerine difüzyon gerçekleşir. Fakat, istatistiksel bakış açısından, moleküllerin çoğu adsorpsiyon bölgesinin üzerine veya yakınına yerleşir ve bölgeye göre üç boyutlu titreşim hareketi yaparlar. Sistem düşük sıcaklıklarda yerleşik, yüksek sıcaklıklarda hareketlidir.

Gerçek sistemlerde harmonik olmayan etkiler çok düşük sıcaklıklar dışında var olmasına rağmen, adsorplanan moleküllerin titreşimlerinin harmonik olduğu varsayılır. Tek boyutlu bir salıncının enerji seviyeleri, ε_n ,

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (4.1)$$

şeklinde dir. ν , sistemin titreşim frekansıdır. Tek boyutlu bir salıncının bölüşüm fonksiyonu,

$$q = \sum_0^{\infty} \exp(-\varepsilon_n / k_B T) = \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (4.2)$$

Yüksek sıcaklıklarda $T \gg h\nu/k_B$,

$$q \rightarrow k_B T / h\nu \quad (4.3)$$

düşük sıcaklıklarda, $T \ll hv/k_B$,

$$q \rightarrow \exp\left(-\frac{1}{2}hv/k_B T\right) \quad (4.4)$$

olur. $hv/2$ harmonik salıncının sıfır nokta enerjisidir.

Tek atomlu bir adsorplanan ve hareketli tek tabaka adsorpsiyonu için moleküler bölüşüm fonksiyonu,

$$q^s = \frac{V_f q_z q^{s(i)}}{\Lambda^3} \exp(-\Delta U^o/k_B T), \quad \Lambda = h/(2\pi mk_B T)^{1/2} \quad (4.5)$$

şeklindedir. Eş. (4.5)'te, V_f serbest yüzey hacmi veya öteleme için gerekli hacim, q_z yüzeye dik titreşime ait bölüşüm fonksiyonu, $q^{s(i)}$ elektronik veya nükleer serbestlik derecelerinden gelen bölüşüm fonksiyonu, m molekülün kütlesidir.

Yerleşik adsorpsiyonda

$$q^s = q_x q_y q_z q^{s(i)} \exp(-\Delta U^o/k_B T) \quad (4.6)$$

olur. Bu eşitlikte q_x ve q_y , x ve y eksenleri boyunca titreşimleri temsil eder. Daha kompleks moleküllerle çalışıldığında q^s , molekülün titreşim ve dönme serbestlik derecesi olan $q^{s(e)}$ ile çarpılmalıdır. [5]

4.2 Yerleşik Adsorpsiyon

4.2.1. Örgü gazı ve Langmuir izotermi

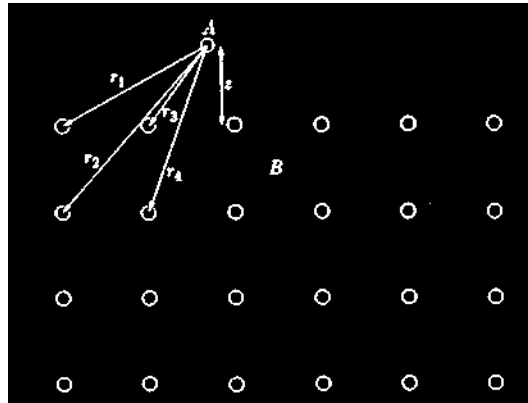
Molekülleri düzenli bir şekilde dizilmiş olan bir, iki veya üç boyutlu dizilişlerde tutunan moleküller üç boyutlu titreşim hareketi yapar. Bunun en bilinen örneği, bir kristalin yüzeyinde gaz moleküllerinin tutunması veya adsorpsiyonudur. Tek boyutlu veya üç boyutlu durumlar da yaygındır. Boyut

sayısından bağımsız olarak, bölgelere tutunmuş moleküllerden oluşan sisteme “örgü gazı” denir.

İdeal bir örgü gazı, M tane eş, ayırt edilebilir ve bağımsız bölgeye bir bölgede birden fazla olmayacak şekilde bağlanan ve aralarında etkileşme olmayan N tane molekülden oluşan bir sistemdir. Langmuir adsorpsiyon modelinde, moleküller kristal yüzeyinde iki boyutlu bir düzen içinde dizilirler ve bağlanan moleküller örgü gazı (adsorplanan faz) ile dengede olan gaz fazından gelmektedir.

Örnek olarak, tek atomlu A gazı basit kübik yapı B kristalinin (100) düzlem yüzeyinde adsorplansın. Kolaylık olması için, katıyı bir arada tutan kuvvetlerin adsorpsiyon kuvvetlerinden büyük olduğu varsayılabilir, öyle ki katı yüzeyinde bulunan gaz moleküllerinin varlığından etkilenmesin. Böylece katı, adsorplanan moleküller için potansiyel alan oluşturma rolünü oynar. İncelenen sistem, bu potansiyele bağlı gaz moleküllerini içerir.

A'nın bir molekülü ile B'nin bir molekülü arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi $U(r)$ Lennard-Jones potansiyeli tipinde olsun. A'nın molekülünü B yüzeyinde tutan adsorpsiyon kuvveti bu şekildeki etkileşimlerin toplamıdır. Şekil 4.3'te xy düzlemindeki B kristalinin yüzeyinden z uzaklıkta adsorplanan A molekülü ve bu molekülün kristalin bazı moleküllerinden olan uzaklıklar gösterilmiştir.



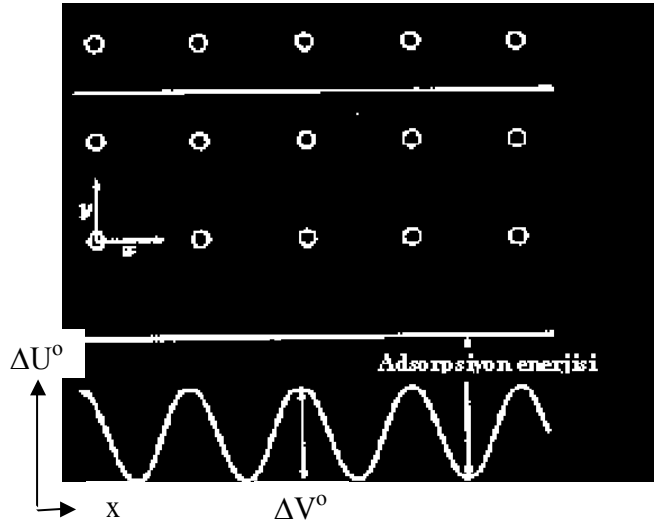
Şekil 4.3: Kristal yüzeyinde adsorplanan molekül[3]

Katının tüm molekülleri ile A'nın toplam etkileşme potansiyel enerjisi

$$U(r) = \sum_i u(r_i) \quad (4.7)$$

olsun. Eş. (4.7)'deki $U(r)$, A molekülünün x, y, z koordinatlarının bir fonksiyonudur. Eğer x ve y 'yi sabit tutulur ve U 'nun z 'ye bağıllığı incelenirse, $U(z)$ niteliksel olarak $U(r)$ 'ye benzeyecektir (Şekil 4.4). $U(z)$ 'nin yaklaşık matematiksel formu

$$U(z) = \frac{\text{sabit}}{z^9} - \frac{\text{sabit}'}{z^3} \quad (4.8)$$



Şekil 4.4: Adsorplanan molekülün bulunduğu potansiyelin periyodik değişimi [3]

Böylece z yönündeki bir gaz molekülünün serbest öteleme hareketi Eş. (4.8) ile verilen potansiyeldeki titreşimle değiştirilir.

x ve y 'nin farklı değerleri için $U(z)$ farklı olacaktır. Bir başka deyişle U ayrıca x ve y 'nin de fonksiyonudur. Potansiyel kuyunun derinliği ΔU° x ve y 'nin fonksiyonudur. Şekil (4.4) ΔU° 'ın x 'e bağıllığını göstermektedir. Yine Şekil (4.4) göstermektedir ki, yüzeye paralel hareket ΔV° potansiyel engelini geçmeyi gerektirir. Bu engeller 0.3-1 kcal/mol mertebesindedir. Adsorplanan moleküllerin

termal enerjisi $k_B T$, ΔV^0 engel yüksekliği ile karşılaştırıldığında, yeterince düşük sıcaklıklarda, moleküller $U(x,y,z)$ 'nin minimumunda konum kazanırlar. Bu durum ara sıra olan engelden geçmeler, buharlaşma ve tekrar yoğunlaşma (gaz fazıyla denge için geçerli) gibi durumları içermez. $k_B T$, ΔV^0 ile kıyaslandığında büyük ise, ΔU^0 'ın periyodik değişimi önemsizdir ve adsorplayıcı yüzey sürekli hale gelir.

Langmuir izotermi $k_B T \ll \Delta V^0$ olan yerleşik adsorpsiyona karşılık gelir. Sıcaklık arttıkça yerleşik adsorpsiyondan hareketli adsorpsiyona geçiş olur.

Yerleşik adsorpsiyonda adsorplanan moleküller üç titreşme serbestlik derecesine sahiptirler. z yönündeki titreşime ek olarak x ve y yönlerinde de titreşim hareketi gerçekleşir. Harmonik salınıcı yaklaşımında adsorplanan bir molekülün bölüşüm fonksiyonu

$$q(T) = q_x q_y q_z e^{-\Delta U^0 / k_B T} \quad (4.9)$$

olur. q_x , q_y , q_z tek boyutlu harmonik salınıcı bölüşüm fonksiyonlarıdır. Kristal yüzeyinin sabit bir dış potansiyel alan oluşturduğu varsayılır. Böylece q sadece T'nin fonksiyonudur.

Eğer N bölge ve N molekülden oluşan bir sistem olsaydı, $Q = q^N$ olurdu. Fakat burada $M \geq N$ 'dir. N tane ayırdedilemez molekülün M bölgeye dağılma yolu $M! / N!(M - N)!$ olacaktır. Bu nedenle kanonik bölüşüm fonksiyonu,

$$Q(N, M, T) = \frac{M! q(T)^N}{N!(M - N)!} \quad (4.10)$$

olur. Büyük M ve N değerleri için Stirling yaklaşımı kullanılır.

$$\ln N! = N \ln N - N \quad \ln M! = M \ln M - M$$

Sonuç olarak

$$\ln Q = M \ln M - N \ln N - (M - N) \ln(M - N) + N \ln q \quad (4.11)$$

bulunur.

Örgü gazı (adsorplanan faz) için temel termodinamik denklem aşağıdaki gibidir:

$$dE = TdS - PdV - \Phi dM' + \mu dN \quad (4.12)$$

M' örgünün boyutuna bağlı olarak hacim, alan veya uzunlukla orantılı bir dış değişkendir. Φ , adsorplayıcının yüzeyi veya mikrogözenekli hacmi boyunca adsorplananın yayılmasından dolayı, adsorplayıcının birim iç enerjisindeki değişimdir. Eş. (4.11) ve Eş. (4.12)'den

$$\frac{\Phi}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial M} \right)_{N,T} = -\ln(1 - \Theta) = \Theta + \frac{1}{2}\Theta^2 + \frac{1}{3}\Theta^3 + \dots \quad (4.13)$$

$$\frac{\mu}{k_B T} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{M,T} = \ln \left(\frac{N}{M - N} \right) - \ln q = \ln \frac{\Theta}{(1 - \Theta)q} \quad (4.14)$$

$\Theta = N/M$ olup, doluluk kesridir. Eş. (4.14) durum denklemdir. $\Theta \rightarrow 0$ limitinde, $\Phi \rightarrow \Theta k_B T$ olur.

İdeal bir gaz için

$$\frac{\mu_{gaz}}{k_B T} = \frac{\mu^0(T)}{k_B T} + \ln P \quad (4.15)$$

yazılabilir. μ^0 standard kimyasal potansiyel olup

$$\mu^0(T) = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \right]$$

eşitliğiyle bulunur. Adsorplanan faz ideal olduğu varsayılan P basınçlı gaz fazı ile dengede ise, Eş. (4.14) ve Eş. (4.15)'den

$$\mu = \mu_{gaz}$$

$$\ln \frac{\Theta}{(1-\Theta)q} = \frac{\mu^0(T)}{k_B T} + \ln P \quad (4.16)$$

bulunur. Eş. (4.16) düzenlenir ve $b = q(T)e^{\mu^0(T)/k_B T}$ değişimi yapılırsa

$$\Theta(P, T) = \frac{bP}{1 + bP} \quad (4.17)$$

bulunur. Eş. (4.17) Langmuir izotermidir ve sabit sıcaklıkta gaz basıncının fonksiyonu olarak adsorplanan gaz miktarını verir. $P \rightarrow 0$ iken, $\Theta \rightarrow bP$, $P \rightarrow \infty$, $\Theta \rightarrow 1$ olacaktır. Çoğu adsorpsiyon sistemi yaklaşık olarak bu denkleme uyar. İstatistik mekanik, b'nin açık bir şekilde hesaplanabilmesi için gerekli tüm moleküler detayları sağlar.

Sisteme büyük kanonik bölüşüm fonksiyonunu uygulayalım.

$$\Xi = e^{\Phi_M/k_B T} = \sum_{N=0}^M \frac{M!(q\lambda)^N}{N!(M-N)!} \quad (4.18)$$

Eş. (4.18)'e binom teoremi uygulanarak büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu bulunur:

$$\Xi = (1 + q\lambda)^M \quad (4.19)$$

$$\Phi/k_B T = \ln(1 + q\lambda) \quad (4.20)$$

Ayrıca

$$\bar{N} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{M, T} \quad (4.21)$$

denkleminden

$$\Theta = \frac{\bar{N}}{M} = \frac{q\lambda}{1 + q\lambda} \quad (4.22)$$

bulunur. Eş. (4.22) Eş. (4.17) ile aynı formdadır. [3]

4.2.2. Fowler-Guggenheim izotermi

Şimdi molekülleri etkileşen tek boyutlu örgü gazını ele alalım. M tane ($M \rightarrow \infty$) özdeş bölgeden oluşan bir düzlem olsun. Her bir bölge boş veya tek bir molekül tarafından doldurulmuş olsun. Adsorplanmış bir molekülün bölüşüm fonksiyonu $q(T)$ ve iki en yakın komşu bölgede adsorplanan moleküller arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi w olsun. Burada, kanonik bölüşüm fonksiyonunun $w \neq 0$ durumu için de geçerli olan genel bir ifadesi bulunacaktır.

M bölgeden oluşan örgüde her bir bölgenin c tane en yakın komşusu olsun. T sıcaklığında, örgüde adsorplanan moleküllerin sayısı N olsun. N tane molekül M tane bölgeye, iki en yakın bölgenin ikisinin de dolu olduğu N_{11} konfigürasyonunda dağıtıldığında, moleküller arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi $N_{11}w$ olacaktır. N_{11} yerine komşu bölgelerden birinin dolu birinin boş olduğu N_{01} değişkenini kullanmak daha uygundur. N_{01} ile N_{11} arasındaki ilişki şöyle oluşturulur: Dolu olan her bölgeden en yakın iki komşu bölgeye bir çizgi çizilirse, $2N$ tane çizgi çizilmiş olur. Ayrıca her bir 11 çifti için iki, 01 çifti için bir çizgi çizilir. Böylece,

$$cN = 2N_{11} + N_{01} \quad (4.23)$$

olacaktır. Benzer şekilde boş olan en yakın bölgeler için

$$c(M - N) = 2N_{00} + N_{01} \quad (4.24)$$

Eş. (4.23) ve Eş. (4.24)'den görülür ki, N_{11} , N_{01} , N_{00} değişkenlerinden sadece biri bağımsızdır. N_{01} 'i seçelim.

Eş. (4.23) 'ye göre M tane bölgeye N tane molekülün N_{11} çiftleri halinde dizilişinin etkileşme potansiyel enerjisi

$$N_{11}w = \left(\frac{cN}{2} - \frac{N_{01}}{2} \right) w \quad (4.25)$$

olur. N_{01} çiftlerinin dejenereliği $g(N, M, N_{01})$ olsun. Yani, N tane molekülün M tane bölgeye 01 tipindeki N_{01} çiftlerini veren dağılımı için $g(N, M, N_{01})$ tane farklı yol vardır. Kanonik bölüşüm fonksiyonuna bu konfigürasyonların katkısı $g(N, M, N_{01}) \exp(-N_{11}w/k_B T)$ olur. Buna göre kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$Q = q^N \sum_{N_{01}} g(N, M, N_{01}) \exp[-[(cN/2 - N_{01}/2)w]/k_B T]$$

$$Q = \left(q e^{-cw/2k_B T} \right)^N \sum_{N_{01}} g(N, M, N_{01}) \left(e^{w/2k_B T} \right)^{N_{01}} \quad (4.26)$$

olur. Şimdi $g(N, M, N_{01})$ için açık bir ifade bulunmalıdır. Tam çözüm bilinmediğinden sadece yaklaşık çözümler mevcuttur. En basit yaklaşık çözüm Bragg-Williams yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda dejenerelik ve ortalama en yakın komşu etkileşme enerjisi moleküllerin bölgelere rasgele dağılımı temeline dayalıdır. $w=0$ durumunda kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$Q(N, M, T) = \frac{M! q(T)^N}{N!(M-N)!}$$

olur, fakat bu denklem $T \rightarrow \infty$ limiti dışında doğru değildir. Bu nedenle yerine,

$$Q(N, M, T) = \frac{M! q^N e^{-\bar{N}_{11}w/k_B T}}{N!(M-N)!} \quad (4.27)$$

yazmak daha uygundur. $\bar{N}_{11}w$ ortalama etkileşme enerjisidir. \bar{N}_{11} şu şekilde hesaplanır: Bir bölgede adsorplanan bir molekül $c\Theta = cN/M$ tane en yakın dolu komşuya sahiptir. Bu nedenle, $\bar{N}_{11} = (cN/M)(N/2) = cN^2/2M$ olur. $1/2$ çarpanı çiftlerin iki kere sayılması engellemek için eklenir. Sonuç olarak

$$\begin{aligned} \sum_{N_{01}} g(N, M, N_{01}) (e^{w/2k_B T})^{N_{01}} &= (e^{w/2k_B T})^{N_{01}} \sum_{N_{01}} g(N, M, N_{01}) \\ &= \frac{M! (e^{w/2k_B T})^{N_{01}}}{N! (M - N)!} \end{aligned} \quad (4.28)$$

bulunur. Ayrıca

$$\bar{N}_{01} = cN(M - N)/M \quad (4.29)$$

eşitliği rastgele dağılımı tanımlar. Eş. (4.26)'dan büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\Xi = \sum_N Q(N, M, T) \lambda^N = \sum_{N=0}^M \frac{M! e^{-cN^2 w/2Mk_B T} (q\lambda)^N}{N! (M - N)!} \quad (4.30)$$

bulunur.

Sistemin termodinamik özellikleri kanonik bölüşüm fonksiyonundan bulunabilir. E iç enerji olmak üzere, sistemin temel termodinamik denklemi:

$$dE = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (4.31)$$

Bu denklemin T, P ve μ sabit tutularak integrali alınırsa

$$E = TS - PV + \sum \mu_i n_i \quad (4.32)$$

bulunur. n^a adsorplayıcı miktarını, n^s adsorplanan miktarı göstermek üzere, Eş.(4.32)

$$dE = TdS - PdV + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s \quad (4.33)$$

şeklinde yazılabilir. s indisi adsorplanan gaza, a indisi adsorplayıcıya aittir. Ayrıca adsorplanan gazın yokluğunda adsorplayıcı için

$$dE_{0a} = TdS_{0a} - PdV_{0a} + \mu_{0a} dn_{0a} \quad (4.34)$$

yazılabilir. Eş.(4.34), Eş. (4.33)'den çıkarıldığında

$$dE_s = TdS_s - PdV_s - \Phi dn_a + \mu_s dn_s \quad (4.35)$$

bulunur. $E_s \equiv E - E_{0a}$, $V \equiv V - V_{0a}$, $S \equiv S - S_{0a}$, $-\Phi = \mu_a - \mu_{0a}$ olur. Φ değişkeni

$$\Phi \equiv \mu_{0a} - \mu_a = \left(\frac{\partial E_{0a}}{\partial n_a} \right)_{S_{0a}, V_{0a}} - \left(\frac{\partial E}{\partial n_a} \right)_{S, V, n_s} = - \left(\frac{\partial E_s}{\partial n_a} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (4.36)$$

İki boyutlu yüzeydeki adsorpsiyon için yüzey alanı A_{n_a} ile, üç boyutlu adsorpsiyonda mikrogözenek boyutu V_{n_a} ile orantılıdır. Bu nedenle

$$\Phi dn_a = \pi dA = \varphi dV \quad (4.37)$$

yazılabilir. π ve φ , iki ve üç boyutlu yayılma basınçlarıdır:

$$\pi = - \left(\frac{\partial E_s}{\partial A} \right)_{S_s, V_s, n_s}, \quad \varphi = - \left(\frac{\partial E_s}{\partial V} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (4.38)$$

π , boş yüzey ve adsorplanan gaz ile kaplanmış yüzeyin yüzey gerilmeleri farkına eşittir.

Helmholtz serbest enerji denklemi

$$dF_s = -S_s dT - PdV_s - \Phi dn_a + \mu_s dn_s \quad (4.39)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorplanan fazın hacmi, buhar fazın hacmine oranla küçük olduğundan, PdV_s ihmal edilebilir. Ayrıca

$$F_s = -k_B T \ln Q(T, M, N) \quad (4.40)$$

şeklinde dir. Ara işlemler yapılırsa,

$$S/k_B = \ln[M!/N!(M-N)!] + N[\ln q^s + T(\partial \ln q^s / \partial T)] \quad (4.41)$$

ve

$$\pi/k_B T = cw\Theta^2/2k_B T - \ln(1-\Theta) \quad (4.42)$$

olup, $\Theta = N/M$ 'dir. Öte yandan adsorplanan bir molekülün kimyasal potansiyeli

$$\mu/k_B T = \ln \frac{\Theta}{q^s(1-\Theta)} + (cw\Theta/k_B T) \quad (4.43)$$

olur. Eş. (4.43)'den bulk fazın ideal gaz olduğu varsayımıyla Fowler-Guggenheim denklemi bulunur. Standard kimyasal potansiyel denklemi,

$$\mu^0 = -k_B T \ln [k_B T q^{g(i)} q^{g(e)} / \Lambda^3 P^0] \quad (4.44)$$

olup, $q^{g(i)}$ iç elektronik ve nükleer serbestlik derecelerinden, $q^{g(e)}$ gaz fazındaki moleküllerin iç serbestlik derecelerinden kaynaklanan bölüşüm fonksiyonudur. Eş. (4.43) ve Eş. (4.44)'den

$$\ln[P/K_l] = \Delta U^0/k_B T + \ln[\Theta/(1-\Theta)] + cw\Theta/k_B T \quad (4.45)$$

bulunur. Bu eşitlikte ,

$$K_l(T) = \frac{k_B T q^{g(i)} q^{g(e)}}{\Lambda^3 q_x q_y q_z q^{s(i)} q^{s(e)} P^0} = \frac{k_B T q^g}{\Lambda^3 q_x q_y q_z q^s P^0} \quad (4.46)$$

şeklindedir. Eş. (4.45) düzenlenirse

$$P = K_l e^{\Delta U^0/k_B T} \frac{\Theta}{1-\Theta} e^{cw\Theta/k_B T} \quad (4.47)$$

bulunur. $\kappa_L = K_l e^{\Delta U^0/k_B T}$ eşitliğinden yararlanılarak

$$P = \kappa_L \frac{\Theta}{1-\Theta} e^{cw\Theta/k_B T} \quad (4.48)$$

elde edilir. [5] Eş. (4.48)'e Fowler-Guggenheim denklemi denir. $w=0$ için, Eş. (4.45) Langmuir denklemine dönüşür:

$$P = \frac{\kappa_L \Theta}{1-\Theta} \exp(\Delta U^0/k_B T) \quad (4.49)$$

4.3. Hareketli Adsorpsiyon

4.3.1 İki boyutlu Van der Waals izoterm denklemi

Hareketli tek tabaka adsorpsiyonunun teorisinde durum, yerleşik adsorpsiyon teorisindeki durumdan farklıdır. Hareketli adsorpsiyon teorisine van der Waals denklemi (Bölüm 2.6) uygulanabilir. Bu bölümde, van der Waals durum denklemi iki boyutta incelenerek, iki boyutlu van der Waals izoterm denkleminin türetimine yer verilecektir.

Bu modelde ilk temel varsayım, moleküllerin Sutherland potansiyeli $U(r)$ ile etkileştiklerini varsaymaktır.

$$\begin{aligned} U(r) &= +\infty & r < r^* \\ &= -\varepsilon \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 & r > r^* \end{aligned} \quad (4.50)$$

r moleküller arası mesafe, r^* ve ε uygun potansiyel parametrelerdir. Öteleme için gerekli serbest alan olan A_f , $(A_s - Nb)$ 'ye eşittir. $-Nb$ itici etkileşmeyi ifade eder. b adsorplanan bir molekülün kapladığı bir alandır ve

$$b = \pi r^{*2} / 2 \quad (4.51)$$

yaklaşımıyla bulunur.

Moleküler bölüşüm fonksiyonu q^s ,

$$q = \frac{(A_s - Nb) \exp(-\varphi/k_B T) q_z q^{s(i)} \exp(-\Delta U^0/k_B T)}{\Lambda^2} \quad (4.52)$$

$\exp(-\varphi/k_B T)$ çarpanı sistemdeki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. φ , yüzeydeki bir molekülün r^* 'dan daha uzaktaki diğer moleküller nedeniyle sahip olduğu ortalama potansiyeldir. φ 'nin genel ifadesi,

$$\phi = \int_{r^*}^{\infty} u(r)(N/A_s)g_r(r, N/A_s)2\pi r dr \quad (4.53)$$

dir. $g(r, N/A_s)$ iki boyutlu radyal dağılım fonksiyonudur. $2\pi r(N/A_s)g_r(r, N/A_s)dr$, bir molekülden r uzaklıktaki çok küçük $dA_s = 2\pi r dr$ alanındaki ortalama molekül sayısıdır.

van der Waals modelinde üçüncü bir yaklaşımla Eş. (4.42) sadeleştirilir. Bu yaklaşımda akışkanda lokal korelasyon yoktur, yani

$$g_r(r, N/A) = \begin{cases} 0, & r < r^* \\ 1, & r > r^* \end{cases} \quad (4.54)$$

dir. Bu varsayım sadece $T \rightarrow \infty$ limitinde geçerlidir. Eş.(4.50) ve Eş.(4.54)'te yer alan varsayımlarından, Eş. (4.53)'teki integralin sonucu,

$$\phi = \int_{r^*}^{\infty} \epsilon \left[\left(\frac{r^*}{r} \right) \right]^6 (N/A_s) 2\pi r dr = -2a(N/A_s) \quad (4.55)$$

olarak bulunur. Bu eşitlikteki a 'nın ifadesi

$$a = \pi \epsilon r^{*2} / 4 \quad (4.56)$$

şeklinde dir. Kanonik bölüşüm fonksiyonu $Q(A_s, N, T)$,

$$Q = \frac{(q)^N}{N!} = \frac{(A_s - Nb)^N \exp(-N\phi/2k_B T) (q_z)^N (q^{s(i)}) \exp(-N\Delta U^0/k_B T)}{\Lambda^{2N} N!} \quad (4.57)$$

şeklinde dir. Eş. (4.40) ve Eş. (4.41)'dan yararlanarak

$$-F_s/k_B T = \ln Q = N \ln(A_s - Nb) - N^2 a/A_s k_B T + N \ln q_z + N \ln q^{s(i)} - N \Delta U^0/k_B T - N \ln \Lambda^2 - N \ln N + N \quad (4.58)$$

bulunur. Ayrıca

$$\mu_{gaz}/k_B T = -k_B T \ln [k T q^{g(i)} q^{g(e)}/\Lambda^3 P^0] + \ln(P/P^0) \quad (4.59)$$

$$\mu/k_B T = -\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{F_s}{k_B T} \right) \quad (4.60)$$

şeklindedir. Denge halinde $\mu = \mu^{gaz}$ olduğundan izoterm denklemi

$$\ln(P/K_m) = \Delta U^0/k_B T + \ln[\Theta/(1-\Theta)] + \Theta/(1-\Theta) - 2a\Theta/bk_B T \quad (4.61)$$

bulunur. Bu eşitlikte

$$\Theta = Nb/A_s \quad (4.62)$$

ve

$$K_m(T) = k_B T q^g / (\Lambda^3 q_z b q^{s(i)}) \quad (4.63)$$

kısaltmaları yapılmıştır. $\kappa_m = K_m \exp(\Delta U_0/kT)$ olmak üzere Eş. (4.61) yeniden düzenlenirse

$$P = \kappa_m \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{2a\Theta}{bk_B T}\right) \quad (4.64)$$

bulunur. Bu denkleme “iki boyutlu van der Waals denklemi” denir. [5]
Moleküller arası etkileşmeler ihmal edilirse, Eş. (4.64)

$$P = \kappa_m \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) \quad (4.65)$$

olur. Bu denkleme ise “Volmer izotermi” denir.

4.4 BET İzotermilerinin İstatistik Mekaniksel İncelemesi

BET denkleminin alternatif bir türetimi istatistik mekanik yaklaşımdır. Adsorplanan gaz örgü gazı gibi davranır, yani moleküller tüm tabakalarda belirli bölgelerde konumlanmışlardır. Yüzeyin düzgün olduğu kabul edilirse, tüm bölgeler özdeştir. Ayrıca, bir bölgenin dolma olasılığı, komşu bölgelerin doluluğundan bağımsızdır. Bu varsayım, adsorplanan moleküller arasında yanal etkileşme olmadığı varsayımına eşittir.

q_1 ilk tabakada adsorplanan bir molekülün bölüşüm fonksiyonu olsun.

$$q_1 = q_x q_y q_z \exp(-\Delta U^o / k_B T) \quad (4.66)$$

q_x , q_y ve q_z , x-y düzlemine paralel ve yüzeye dik z yönündeki titreşimlerin bölüşüm fonksiyonlarıdır. BET modelinde, ilk tabakadaki moleküllerin bölge başına bir molekül olacak şekilde bölgelere yerleştikleri ve ilk tabakadaki diğer moleküllerle etkileşmedikleri varsayılır. Fakat, bu moleküller diğer moleküllerle ikinci tabakayı oluşturmalarına neden olacak şekilde etkileşirler. Buna göre, herhangi bir tabakadaki moleküller bir sonraki tabaka için adsorpsiyon merkezleridir. Bir bölgede adsorplanan moleküller bağımsız bir sistemdir, öyle ki n parçacıktan oluşan bir bölgenin kanonik bölüşüm fonksiyonu $q_{M,N}$,

$$q_{M,N} = q_1 q_2 q_3 \dots q_N = c q^N \quad (4.67)$$

dir. Burada ikinci, üçüncü..... tabakadaki moleküllerin bölüşüm fonksiyonlarının q_2, q_3, \dots aynı q değerine eşit olduğu varsayıldı.

$$q_2 = q_3 = \dots \dots \dots q_N = q \quad (4.68)$$

ve c sabiti

$$q_1 = cq \quad (4.69)$$

denklemlerle belirlenir. Böyle bir bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu ise,

$$\xi = 1 + cq\lambda + cq^2\lambda^2 + \dots \dots \dots \quad (4.70)$$

olur. λ mutlak aktivite olup, adsorplanan fazın dengede olduğu buharı içeren sistem boyunca sabittir. [5]

Yüzeyde M tane bağımsız bölgeden oluşan bir kümenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\Xi = (\xi)^M \quad (4.71)$$

olur. ξ , bir bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonudur. Kümenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\Xi = \sum_{\{N_i\}} e^{-\beta H(\{N_i\})} \quad (4.72)$$

N_i ($i=1, \dots, M$), i . bölgede adsorplanan molekül sayısıdır. Toplam enerji ise her bir bölgeden gelen enerji katkıları $H(N_i)$ 'lerin toplamıdır:

$$\mathcal{H}(\{N_i\}) = \sum_i^M H(N_i) \quad (4.73)$$

Bir bölgenin yerel enerjisi $H(N_i)$,

$$H(N_i) = N_i \mu + \sum_{z=1}^{N_i} U_z \quad (4.74)$$

eşitliğinden bulunur. U_z , z. adsorplanan molekülün enerjisidir.

BET teorisinde, ikinci ve daha yüksek tabakaların adsorpsiyon enerjileri aynıdır. Bu nedenle,

$$\begin{aligned} U_z &= \varepsilon, & z &= 1 \\ &= \varepsilon' & z &\geq 2 \end{aligned} \quad (4.75)$$

olduğu varsayılır. Önce bir bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu bulunmalıdır. Bir bölgenin enerjisinin açık ifadesi

$$H(N) = N\mu + \varepsilon + (N-1)\varepsilon' \quad (4.76)$$

bulunur. Buna göre, bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\xi = \sum_N e^{-\beta H(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta(N\mu + \varepsilon + (N-1)\varepsilon')} \quad (4.77)$$

$$\xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\beta(N\mu + \varepsilon + (N-1)\varepsilon')}$$

$$\xi = 1 + \sum_{N'=0}^{\infty} e^{-\beta((N'+1)\mu + \varepsilon + (N'+1-1)\varepsilon')}$$

$$\begin{aligned}\xi &= 1 + \sum_{N'=0}^{\infty} e^{-\beta(N'(\mu+\varepsilon')+(\mu+\varepsilon))} = 1 + \sum_{N'=0}^{\infty} e^{-\beta(\mu+\varepsilon)} e^{-\beta N'(\mu+\varepsilon')} \\ &= 1 + \frac{e^{-\beta(\mu+\varepsilon)}}{1 - e^{-\beta(\mu+\varepsilon')}}\end{aligned}\quad (4.78)$$

olur. Tüm sistemin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu,

$$\Xi = \left(1 + \frac{e^{-\beta(\mu+\varepsilon)}}{1 - e^{-\beta(\mu+\varepsilon')}} \right) \quad (4.79)$$

bulunur. Ortalama adsorplanan molekül sayısı

$$\bar{N} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)$$

olduğundan,

$$\Theta = \frac{\bar{N}}{M} = \frac{c(T)x}{(1-x)(1+c(T)x-x)} \quad (4.80)$$

bulunur. [9]

Tip I izotermelerinde bir bölgede adsorplanan molekül sayısı bir veya sıfırdır. Buna göre bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \exp(-\beta \varepsilon_r N) = 1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon} \quad (4.81)$$

şeklinde. Eş. (4.81)'nin, Eş. (2.41) ile aynı olması Tip I izoterminin Fermi-Dirac istatistiğine uyduğunu gösterir. Bir bölgede adsorplanan ortalama molekül sayısı

$$\bar{N} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln(\xi)^M}{\partial \lambda} = \lambda M \left[\frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + \lambda e^{-\beta \epsilon}} \right] = \frac{M}{\lambda^{-1} e^{\beta \epsilon} + 1} \quad (4.82)$$

ve adsorpsiyon izotermi

$$\frac{\bar{N}}{M} = \Theta = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\beta \epsilon} + 1} \quad (4.83)$$

bulunur.

Tip III'te ise, bir bölgede sonsuz sayıda molekül adsorplanabilir ve tüm tabakaların adsorpsiyon enerjileri aynıdır. Bir bölgenin büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu

$$\xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N e^{-\beta \epsilon N} = \frac{1}{1 - \lambda e^{-\beta \epsilon}} \quad (4.84)$$

şeklinde olup, Eş. (2.38) ile aynıdır. Buna göre Tip III izotermi Bose-Einstein istatistiğine uyar. Bölgede adsorplanan ortalama molekül sayısı

$$\bar{N} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \lambda M \left[\frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 - \lambda e^{-\beta \epsilon}} \right] \quad (4.85)$$

ve adsorpsiyon izotermi

$$\Theta = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\beta \epsilon} - 1} \quad (4.86)$$

bulunur. [10]

5. TEMEL İNTEGRAL DENKLEMİYLE BULUNAN İZOTERM DENKLEMLERİ

5.1. Giriş

Heterojen katı yüzeylerde adsorpsiyon teorisinde kullanılan temel bağıntı integral denklemidir:

$$\Theta_T = \int_{\Delta} N(\varepsilon) \Theta(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.1)$$

Eş. (5.1)'de, $N(\varepsilon)$ bölgesel enerji frekans dağılımı olup, adsorpsiyon enerjileri ε ile $\varepsilon+d\varepsilon$ arasında olan bölgelerin oranı ve $\Theta(\varepsilon)$ bir bölgenin yerel doluluk kesridir. $\Theta(\varepsilon)$ Langmuir izotermi formunda kabul edilecektir. Θ_T ise toplam doluluk kesridir. İntegral tüm mümkün adsorpsiyon enerjileri üzerinden alınmaktadır.

Burada, heterojen yüzeyin, aşağıdaki gibi yarıeksponansiyel formdaki enerji dağılım fonksiyonu ile tanımlandığı kabul edilecektir:

$$N(\varepsilon) = \alpha e^{-m\varepsilon/RT} \quad (5.2)$$

$$\Theta(\varepsilon) = \frac{b_0 C \exp(\varepsilon/RT)}{1 + b_0 C \exp(\varepsilon/RT)} \quad (5.3)$$

Eş. (5.2) ve Eş.(5.3)'te C adsorplanan gazın derişimi, b_0 ve m sabitler, R evrensel gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. α normalizasyon sabiti olup, normalizasyon koşulundan bulunur.

$$\int_0^1 N(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (5.4)$$

$$\alpha = m/RT \quad (5.5)$$

Eş. (5.2), Eş.(5.3) ve Eş.(5.4)'ten, toplam doluluk kesri,

$$\Theta_T = \int_0^{\infty} \frac{\exp(-m\varepsilon/RT)b_0C\alpha \exp(\varepsilon/RT)d\varepsilon}{1 + b_0C \exp(\varepsilon/RT)} \quad (5.6)$$

bulunur. $x = \exp(\varepsilon/RT)$ değişken değişimi ile,

$$\Theta_T = mb_0C \int_1^{\infty} \frac{x^{-m} dx}{1 + b_0Cx} \quad (5.7)$$

bulunur. Eş. (5.7) öncelikle, alçak basınç bölgesini karakterize etmek üzere $b_0C < 1$ için, şu üç durumda incelenecektir:

- i) $0 < m < 1$
- ii) $m = 1$
- iii) $m > 1$

5.2. Düşük Basınç Durumu

5.2.1 $0 < m < 1$ durumu:

Eş. (5.7) iki terim halinde yazılabilir:

$$\Theta_T = mb_0C \left[\int_0^{\infty} \frac{x^{-m} dx}{1 + b_0Cx} - \int_0^1 \frac{x^{-m} dx}{1 + b_0Cx} \right] \quad (5.8)$$

$0 < m < 1$ için, ilk terimin sonucu integral tablolarından bulunur:

$$mb_0C \int_0^{\infty} \frac{x^{-m} dx}{1 + b_0Cx} = \frac{(b_0C)^m}{\sin(m\pi)/(m\pi)} \quad (5.9)$$

İkinci integral kısmi integralle çözülür:

$$u = (1 + b_0 Cx)^{-1}, \quad dv = x^{-m} dx$$

$$mb_0 C \int_0^1 \frac{x^{-m} dx}{1 + b_0 Cx} = \frac{m}{1-m} \frac{b_0 C}{1 + b_0 C} + \frac{m(b_0 C)^2}{1-m} \int_0^1 \frac{x^{1-m} dx}{(1 + b_0 Cx)^2} \quad (5.10)$$

Aynı işlem elde edilen integrale de uygulanır. $dv = x^{1-m} dx$ ve $u = (1 + b_0 Cx)^{-2}$

$$mb_0 C \int_0^1 \frac{x^{-m} dx}{1 + b_0 Cx} = \frac{m}{1-m} \frac{b_0 C}{1 + b_0 C} + \frac{m}{1-m} \frac{1}{2-m} \frac{(b_0 C)^2}{(1 + b_0 C)^2} + \frac{m}{1-m} \frac{2(b_0 C)^3}{2-m} \int_0^1 \frac{x^{2-m} dx}{(1 + b_0 C)^3}$$

olur. Aynı işlemler tekrarlandığında, toplam doluluk kesri,

$$\Theta_T = \frac{(b_0 C)^m}{\sin(m\pi)/(m\pi)} - \left(\frac{m}{1-m} \right) \frac{b_0 C}{1 + b_0 C} - \frac{m}{1-m} \frac{1}{2-m} \frac{(b_0 C)^2}{(1 + b_0 C)^2} - \frac{m}{1-m} \frac{1}{2-m} \frac{2}{3-m} \frac{(b_0 C)^3}{(1 + b_0 C)^3} + \dots \quad (5.11)$$

bulunur.Eş. (5.11),

$$\Theta_T = \Theta_F - (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots) \quad (5.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$\Theta_F = \frac{(b_0 C)^m}{\sin(m\pi)/(m\pi)} \quad (5.13)$$

$$\Theta_1 = \frac{m}{1-m} \frac{b_0 C}{1 + b_0 C} \quad (5.14)$$

$$\Theta_2 = \frac{m}{1-m} \frac{1}{2-m} \frac{(b_0C)^2}{(1+b_0C)^2} \quad (5.15)$$

şeklindedir.

Θ_F , değiştirilmiş Freundlich terimidir. Orijinal ifade $\sin(m\pi)/(m\pi)$ terimi içermez. $\Theta_1, \Theta_2, \dots$, her bir terimin bir öncekiyle $b_0C/(1+b_0C)$ ile ve m'ye bağlı bir faktör ile çarpımını içeren genişlemeyi gösterir. Eş. (5.11) genişletilmiş Freundlich izoterm denklemdir. Bu denklemin uygulamasında, C adsorplanan derişimi veya basınca karşılık Θ_F 'nin değişimini veren deneysel verilere b_0 ve m uyumu yapılır.

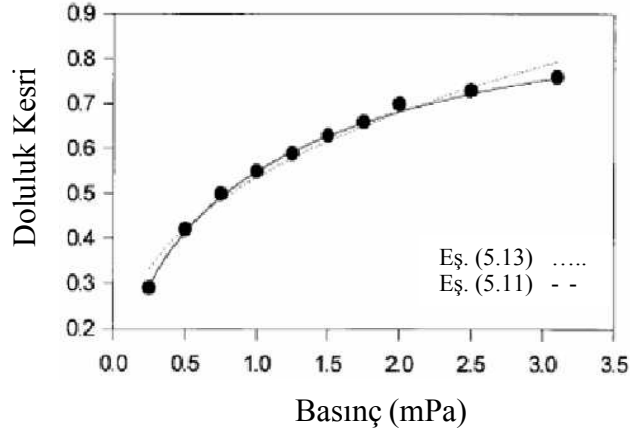
Eş. (5.11)'in genel hali

$$\Theta_T = \frac{(b_0C)^m}{\sin(m\pi)/(m\pi)} - mb_0C \sum_{i=1}^k \frac{(i-1)!(b_0C)^{i-1}}{(1+b_0C)^i \prod_{j=1}^k (j-m)} + mb_0C \frac{k!(b_0C)!}{\prod_{j=1}^k (j-m)} \int_0^1 \frac{x^{k-m}}{(1+b_0Cx)^{k+1}} \quad (5.16)$$

şeklindedir.

Çeşitli b_0C ve m değerleri için bulunan $\Theta_F, \Theta_1, \Theta_2$ değerleri gösterir ki tüm b_0C değerleri için $\Theta_F \gg \Theta_1$ ve $\Theta_1 > \Theta_2$ 'dir [11] Asimtotik terimler büyük C değerlerinde, daha büyük etkiye sahiptir. Düşük C değerleri için, asimtotik davranışta sadece ilk terim önem taşır; öyle ki, $\Theta_T \approx (b_0C)^m / \sin(m\pi)/(m\pi)$ olur. Küçük m değerleri için, $\sin(m\pi)/(m\pi) \approx 1$ alınabilir ve orijinal Freundlich denklemini bulunur. Bu durumda Freundlich parametresi $K=b_0^m$ bulunur.

Bulunan sonuçların doğruluğunu test etmek için, BPL aktif karbon üzerine CO_2 adsorpsiyonu incelenmiştir [11]. Şekil 5.1 deneysel izotermin Eş. (5.11) ve Eş. (5.13) ile uyumunu göstermektedir. Şekilde siyah noktalar deneysel noktaları, kesikli çizgi Eş. (5.11)'i, sürekli çizgi (5.13)'ü temsil etmektedir. Eş. (5.11)'den bulunan parametreler $m=0.75$ ve $b_0=0.39$, bağıl hatalar sırasıyla %1.9 ve % 0.21'dir. Eş. (5.13)'ten bulunan parametreler ise $m=0.34$ ve $b_0=0.091$ olup, bağıl hatalar %5.7 ve % 5.2'dir. [11]



Şekil 5.1: BPL aktif karbon üzerine CO₂ adsorpsiyonunun Eş. (5.11) ve Eş. (5.13) ile uyumu[11]

Daha iyi sonuçlar için, yüksek derişimlerde daha yüksek terimlerin de göz önünde bulundurulması gerekir. Ayrıca, yüksek derişimlerde uydurulan b_0 ve m parametreleri küçülür. Bu durum Eş. (5.11)'in çözümünün doğal bir sonucudur ve her iki parametre arasındaki karşılıklı bağımlılığı gösterebilir.

5.2.2 m=1 durumu:

Eş. (5.7)'de, $b_0Cx = u$ ve $b_0Cdx = du$ değişimi yapılırsa,

$$\Theta_T = mb_0C \int_{b_0C}^{\infty} \frac{u^{-m}(b_0C)^m}{(1+u)} \frac{du}{b_0C} \quad (5.17)$$

$$\Theta_T = m(b_0C)^m \int_{b_0C}^{\infty} \frac{u^{-m}}{1+u} du \quad (5.18)$$

elde edilir. $b_0C=K$ olsun. Buna göre

$$\Theta_T = mK^m \int_K^{\infty} \frac{u^{-m}}{1+u} du \quad (5.19)$$

bulunur. Eş. (5.19)'da $m=1$ konulmasıyla

$$\Theta_T = K \int_K^{\infty} \frac{u^{-1}}{1+u} du \quad (5.20)$$

şeklini alır. Eş. (5.19)'deki integralin değeri integral tablolarından bulunur:

$$\Theta_T = K \ln \frac{1+K}{K} \quad (5.21)$$

$\ln(1+K)$ ifadesi seriye açılarak toplam doluluk kesri bulunur:

$$\Theta_T = K \ln \frac{1+K}{K} = -K \ln K + K^2 - \frac{K^3}{2} + \frac{K^4}{3} - \dots \quad (5.22)$$

İlk terim dışındaki terimler, düşük derişimlerde ihmal edilebilir. Sonuç olarak, bulunan ifadenin Henry yasasına ve diğer adsorpsiyon izotermine uymadığı görülmektedir.[12]

5.2.3 $m > 1$ durumu:

Eş. (5.19) şu şekilde yazılabilir:

$$\Theta_T = mK^m \int_K^{\infty} \frac{u^{-m}}{1+u} du = mK^m I \quad (5.23)$$

Eş. (5.23)'te

$$I = \int_K^{\infty} \frac{u^{-m}}{1+u} du = \int_K^{\infty} \frac{1}{u^m(1+u)} du \quad (5.24)$$

şeklinindedir. Eş. (5.24) integralinin çözümü için I integrantına $1/u^m$ eklenip, çıkarılır.

$$I = \int_K^{\infty} \frac{du}{u^m} + \int_K^{\infty} \left[\frac{1}{u^m(1+u)} - \frac{1}{u^m} \right] du \quad (5.25)$$

Eş. (5.25)'in ilk integrali doğrudan çözülebilir. İkinci integrali de şu şekilde basitleştirilir:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{m-1} \frac{1}{K^{m-1}} + \int_0^{\infty} \frac{1-(1+u)}{u^m(1+u)} du \\ &= \frac{1}{m-1} \frac{1}{K^{m-1}} - \int_K^{\infty} \frac{u}{u^m(1+u)} du \end{aligned} \quad (5.26)$$

Aynı işlemin yeni integrale uygulanması ile

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{m-1} \frac{1}{K^{m-1}} - \int_K^{\infty} \frac{1}{u^{m-1}(1+u)} du \\ &= \frac{1}{m-1} \frac{1}{K^{m-1}} - \int_K^{\infty} \frac{1}{u^{m-1}} du - \int_K^{\infty} \left[\frac{1}{u^{m-1}(1+u)} - \frac{1}{u^{m-1}} \right] du \end{aligned} \quad (5.27)$$

Eş. (5.27)'deki ilk integralin çözülmesi ve ikinci integralin düzenlenmesiyle

$$I = \frac{1}{m-1} \frac{1}{K^{m-1}} - \frac{1}{m-2} \frac{1}{K^{m-2}} + \int_K^{\infty} \frac{du}{u^{m-2}(1+u)} \quad (5.28)$$

elde edilir. Aynı işlemler tekrarlandığında şu sonuç bulunur:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{m-1} \frac{1}{K^{m-1}} - \frac{1}{m-2} \frac{1}{K^{m-2}} + \dots \\ &\dots + (-1)^{n+1} \frac{1}{m-n} \frac{1}{K^{m-n}} + (-1)^n \int_K^{\infty} \frac{du}{u^{m-n}(1+u)} \end{aligned} \quad (5.29)$$

Eş. (5.29), Eş. (5.23)'de yerleştirilirse

$$\Theta = mK^m I = \frac{mK}{m-1} - \frac{mK^2}{m-2} + \frac{mK^3}{m-3} + (1)^{n-1} \frac{mK^n}{m-n} + (-1)^n mK^m \int_K^\infty \frac{du}{u^{m-n}(1+u)} \quad (5.30)$$

bulunur. Şimdi

$$K^m \int_K^\infty \frac{du}{u^{m-n}(1+u)} = o(K^n) \quad (5.31)$$

olduğu gösterilecektir. Yani,

$$\lim_{K \rightarrow 0^+} \frac{K^m}{K^n} \int_K^\infty \frac{du}{u^{m-n}(1+u)} = 0 \quad (5.32)$$

ve

$$\lim_{K \rightarrow 0^+} K^\alpha \int_K^\infty \frac{du}{u^\alpha(1+u)} = 0 \quad (5.33)$$

olduğu gösterilecektir. Eş.(5.33)'da $\alpha=m-n$ olup, değeri $0 < \alpha < 1$ aralığındadır.

$\int_1^\infty du/u^{\alpha+1}$ integrali yakınsaktır, çünkü

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \frac{u^{\alpha+1}}{u^\alpha(1+u)} = \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{u}{u+1} = 1$$

olduğundan, limitlerin karşılaştırılması $\int_1^\infty du/u^\alpha(1+u)$ yakınsaklığını gerektirir.

$\alpha < 1$ olduğundan, $0 < u < 1$ aralığında $u^\alpha > u$ olur ve bu nedenle

$$K^\alpha \int_K^1 \frac{du}{u^\alpha(1+u)} \leq K^\alpha \int_K^1 \frac{du}{u(1+u)} = K^\alpha \ln \frac{1+K}{K} - K^\alpha \ln 2 \quad (5.34)$$

olur. Aynı zamanda

$$\int_0^1 \frac{du}{u^\alpha(1+u)} = M \quad (5.35)$$

olmak üzere

$$K^\alpha \int_K^\infty \frac{du}{u^\alpha(1+u)} \leq K^\alpha \ln \frac{1+K}{K} - K^\alpha \ln 2 + MK^\alpha \quad (5.36)$$

olur. $K \rightarrow 0^+$ giderken, Eş. (5.36)'nın sağındaki terimler sıfıra gider. İlk terimin sıfıra gittiğini ispatlamak için L'Hospital kuralını uygulamak yeterlidir:

$$\begin{aligned} \lim_{K \rightarrow 0^+} K^\alpha \ln \frac{1+K}{K} &= \lim_{K \rightarrow 0^+} \frac{\ln((1+K)/K)}{K^{-\alpha}} = \lim_{K \rightarrow 0^+} \frac{K}{1+K} \frac{K - (1+K)}{K^2} \frac{1}{(-\alpha K^{-\alpha-1})} \\ &= \frac{1}{\alpha} \lim_{K \rightarrow 0^+} \frac{K^\alpha}{1+K} = 0 \end{aligned}$$

Bu ispatlamaya göre, Eş. (5.32) doğrudur ve Eş. (5.30)

$$\Theta_T = \frac{mK}{m-1} - \frac{mK^2}{m-2} + \frac{mK^3}{m-3} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{mK^n}{m-n} + o(K^n) \quad (5.37)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik, $m > 1$ için Θ_T 'nin asimtotik açılımıdır. Bu açılımın sadece ilk terimi alınarak

$$\Theta_T = \frac{mK}{m-1} + o(K) \quad (5.38)$$

yazılabilir. Eş. (5.38)'de, düşük C değerleri için (yani $K=b_0C \ll 1$ için) daha yüksek terimler ihmal edilebilir (K^2, K^3, K^4, \dots) ve Θ_T ile C arasında lineer bir bağıntı elde edilir:

$$\Theta_T = \frac{mb_0C}{m-1} \quad (5.39)$$

Henry yasası ile karşılaştırırsak, Henry sabiti aşağıdaki gibi olacaktır:

$$H = \frac{mb_0}{m-1} \quad (5.40)$$

Eş. (5.40)'dan görülmektedir ki, $m > 1$ olduğunda b_0 şu koşula uymalıdır:

$$0 < b_0 < H \quad (5.41)$$

m parametresi yüzeyin enerji heterojenliğinin bir ölçüsüdür. Yüzey küçük m değerleri için daha heterojen, büyük m değerleri için daha homojendir. Bu analizde m, $0 < m < 1$ aralığındadır. b_0 Langmuir sabiti, A bir sabit, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık olmak üzere $b_0, b_0 = Ae^{-E_a/RT}$ bağıntısıyla verilir. $E_a = \epsilon + H_\epsilon$ olup, H_ϵ adsorpsiyonun izosterik entalpisidir.

Üç ayrı durum için yapılan incelemeden, Henry yasasının integral denkleminde çıkarılması için $m > 1$ olması gerektiği bulunmuştur. Aynı sonuca fiziksel yorumdan da varılabilir. Düşük derişimlerde $m > 1$ ve yüksek derişimlerde $0 < m < 1$ olduğundan, doluluk kesri arttıkça homojen yüzeyden heterojen yüzeye geçiş olur. Bu geçişin olası bir açıklaması, adsorplanan moleküller arasındaki yan etkileşimlerden kaynaklanan enerji heterojenliğindeki artıştır. Fakat bu modelde moleküller arası etkileşimler göz önüne alınmamıştır.

b_0 parametresi ise adsorpsiyonda etkileşme enerjisi ile bağlantılı olup değeri sadece adsorplanan-adsorplayıcı etkileşimine bağlıdır. Eş. (5.40)'un şöyle bir analizi de yapılabilir: Bu eşitlik heterojen adsorpsiyon bölgelerinden oluşan

modelle uyumludur. Henry sabiti, enerji heterojenliği ile ilgili olan Langmuir sabitine eşittir. Yani ,Eş. (5.40)'dan $m \rightarrow \infty$ limitinde $H=b_0$ bulunur.[12]

5.3.Yüksek Basınç Durumu:

$b_0C > 1$ için, $K=b_0C$ olmak üzere Eş. (5.7)

$$\Theta_T = K^m m \int_1^{\infty} \frac{x^{-m} dx}{1 + Kx} \quad (5.42)$$

şeklinde yazılır. $y = Kx$ değişkeni ile integral aşağıdaki formu alır

$$\Theta_T = mK^m \int_K^{\infty} \frac{y^{-m} dy}{1 + y} \quad (5.43)$$

$K > 1$ iken, y 'nin sınırları $K \leq y \leq \infty$ ve $|y| > 1$ dir. Geometrik serilerden

$$\sum_{k=0}^{\infty} z^k = 1 + z + z^2 + z^3 + \dots + z^n + \dots \quad (5.44)$$

$|z| < 1$ iken Eş. (5.44) $1/(1-z)$ 'ye yakınsar. $z = -1/y$ olsun.

$$\begin{aligned} \frac{y^{-m}}{1+y} &= \frac{y^{-m}}{y} \left(\frac{1}{1+1/y} \right) = \frac{y^{-m}}{y} \frac{1}{1-z} \\ &= y^{-m-1} (1 + z + z^2 + z^3 + \dots + z^n + \dots) \\ &= y^{-m-1} \left(1 - \frac{1}{y} + \frac{1}{y^2} - \frac{1}{y^3} + \dots + (-1)^n \frac{1}{y^n} + \dots \right) \end{aligned}$$

yazılabilir. Çarpma işlemi yapıldığında,

$$\frac{y^{-m}}{1+y} = y^{-(m+1)} - y^{-(m+2)} + y^{-(m+3)} - y^{-(m+4)} + (-1)^n y^{-(m+n+1)} + \dots \quad (5.45)$$

bulunur. Eş. (5.45), $|y|$ için geçerlidir. Bu açılım Eş. (5.43) için kullanılır ve

$$\begin{aligned}\Theta_T &= mK^m \int_K^\infty \left(y^{-(m+1)} - y^{-(m+2)} - y^{-(m+3)} - y^{-(m+4)} + \dots + (-1)^n y^{-(m+n+1)} + \dots \right) dy \\ &= mK^m \left(\frac{K^{-m}}{m} - \frac{K^{-(m+1)}}{m+1} + \frac{K^{-(m+2)}}{m+2} - \frac{K^{-(m+3)}}{m+3} + \dots + (-1)^n \frac{K^{-(m+n)}}{m+n} + \dots \right) \\ &= 1 - \frac{m}{(m+1)} \frac{1}{K} + \frac{m}{(m+2)} \frac{1}{K^2} - \frac{m}{(m+3)} \frac{1}{K^3} + \dots + (-1)^n \frac{m}{m+n} \frac{1}{K^n} + \dots\end{aligned}$$

bulunur. İlk değişkenlere dönersek,

$$\begin{aligned}\Theta_T &= 1 - \frac{m}{(m+1)} \frac{1}{b_0 C} + \frac{m}{(m+2)} \frac{1}{(b_0 C)^2} - \frac{m}{(m+3)} \frac{1}{(b_0 C)^3} + \dots \\ &\quad + (-1)^n \frac{m}{(m+n)} \frac{1}{(b_0 C)^n} + \dots\end{aligned}\tag{5.46}$$

olacaktır. $b_0 C$ 'ye karşılık gelen Θ_T değerleri Eş. [5.46]'dan hesaplanarak, $b_0 C$ 'ye karşılık Θ_T değerleri çizildiğinde, heterojen sistemlere kıyasla homojen sistemlerin ($m \cong 1$) $b_0 C$ 'nin daha yüksek değerlerinde doyuma ulaştığı gösterilmiştir.[13] Doluluk kesrinin 1'e nasıl yaklaştığı şu limit durumlarında incelenmiştir: i) m 'nin düşük değerleri ii) $b_0 C$ 'nin yüksek değerleri.

$$\Theta_T \approx 1 - \frac{m}{(m+1)b_0 C}\tag{5.47}$$

Bu yaklaşımda, doyuma ulaşma $1 \gg m/((m+1)b_0 C)$; yani

$$b_0 C \gg m/(m+1)\tag{5.48}$$

koşulunda gerçekleşir. Bu koşul ise, şu koşullar altında incelenecektir: i) heterojen sistem, $m \approx 0$ ve ii) homojen sistem $m \approx 1$. İlk durumda doyum hali $b_0 C \gg m$ koşulunda gerçekleşir. İkinci durumda doyum $b_0 C \gg 0.5$ durumunda oluşur. Bu sonuçlar Langmuir denkleminde bulunan sonuçlarla kıyaslanır. Langmuir denklemi,

$$\Theta_L = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (5.49)$$

şeklinde. Langmuir modelinde, doyum için $K_L C \gg 1$ olmalıdır, dolayısıyla enerji faktörü ile bağlantısı yoktur. Genişletilmiş Freundlich denkleminde, $b_0 C$ bir bölgenin Langmuir izotermi ile temsilinden geldiğinden dolayı Eş. (5.48) Langmuir denkleminin heterojen yüzeylere uygulanışının bir koşulu olarak düşünülebilir. Genişletilmiş Freundlich denkleminde, m ve b_0 parametreleri doyum oluşturulan basınçla bağlantılıdır. Daha heterojen sistem anlamına gelen ($m \approx 0$) değerleri için Eş. (5.48) $b_0 C \gg m$ 'ye indirgenir. Daha homojen yüzeyler olan $m \approx 1$ durumunda, doyuma ulaşmak için daha yüksek basınçlar gereklidir ve Eş. (5.48) $b_0 C \gg 0.5$ olur.

Elde edilen sonuçlarda yerel izoterm olarak Langmuir izotermi seçildiğinden dolayı bir kısıtlama vardır. Langmuir denklemi sadece adsorplanan moleküller arasında etkileşme olmayan sistemlerde geçerlidir. Bu koşul, yüzey bölgelerinin dolu olduğu yüksek basınçlarda doğru değildir. Adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmeler ihmal edilemez olduğunda model doğru değildir. Buna rağmen, Eş. (5.48) yüzey heterojenliğinin doyum haline etkisini göstermesi açısından önemlidir. [13]

6. ZEOLİTLER

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal yapılı aluminosilikat minerallerdir. Zeolitik bir yapının temel birimi dörtyüzlü yapıdaki TO_4 şeklinde olup, T silisyum veya aliminyumdur. Aluminosilikat zeolitlerin genel formülü $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$ şeklindedir. $[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$ zeolitinin yapısını oluşturur ve M değişebilir bir katyondur.

Doğal zeolitler dörtyüzlü SiO_4 ve AlO_4 yapılarının iyonik olmayan üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanmalarıyla oluşur. İyonik olmayan bu yapıda dört yüzlü yapının bir oksijeni diğer dörtyüzlüler tarafından paylaşılır. Dolayısıyla çatıda bağlanmamış oksijen kalmaz. Dörtyüzlü yapıların oksijen paylaşacak şekilde birleşmesiyle oluşan yapıya “ikincil yapı birimleri” denir.

SBU içinde TO_4 yapıların farklı şekillerde dizilmeleriyle çeşitli zeolit yapıları oluşur. İkincil yapı birimleri de üç boyutta çeşitli yollarla birbirlerine bağlanırlar. En basit iki SBU, dört halkalı ve altı halkalı dörtyüzlüdür. Birim hücre her zaman tam sayıda SBU içerir. İkinci yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle çeşitli çok yüzlü yapılar ve sonuçta bu çok yüzlülerin bileşimi ile zeolitlerin üç boyutlu boşluklu iskelet yapıları ortaya çıkar.

Sentetik zeolitler olan A, X, Y zeolitlerinin karakteristik özelliği olan sodalite birim (β kafesi) dört veya altı halkadan oluşur. Kafesin iç etkin çapı 0.6 nm’dir. Zeolit yapılar sodalite birimlerin farklı yollarla bir araya gelmesinden oluşur. Sodalite birimlerin dört halka ile bir araya gelmesiyle zeolit A oluşur. Sodalite birimler altı halka ile birleşiyorsa fojasit yapı (zeolit X veya Y) oluşur. Bu şekilde birleşmeler süper kafeslerin (α kafesi), büyük kaviteletin oluşumuna neden olur.

Zeolit A, $[Na_{12}\{Al_{12}Si_{12}O_{48}\}.27H_2O]$ olan birim hücre bileşimine sahiptir. Si/Al oranı her zaman 1.0’a yakındır. Hücre sekiz tane sodalite birimden oluşur. İkincil birim yapılar çift dört halkalı veya veya sekiz halkalıdır. α kafes boyutu 1.14 nm’dir.

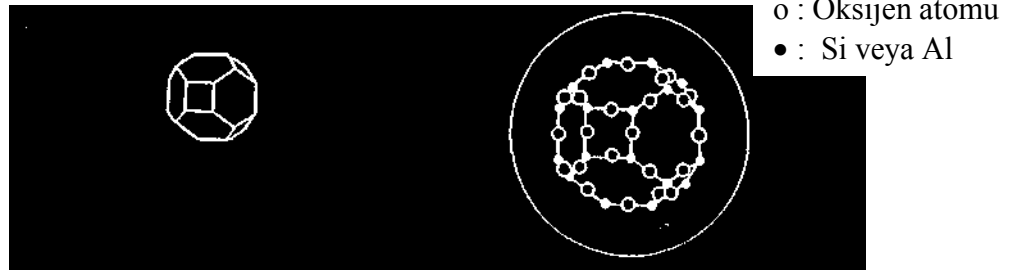
Fojasit yapıdaki zeolit X ve Y aynı çatı yapısına sahiptirler. Birim hücrenin genel bileşimi $(Na_2, Ca, Mg)_{29}[Al_{58}Si_{134}O_{384}].240H_2O$ şeklindedir.

İkincil yapı birimleri çift altı halkalıdır. Birim hücre her birinin çapı yaklaşık 1.3 nm olan sekiz kaviteden oluşur. Zeolit X ve Y arasındaki fark Si/Al oranıdır. Zeolit X için Si/Al oranı 1-1.5 iken, Zeolit Y için bu oran 1.5-3 arasındadır. [8]

Klinoptilolit doğal bir zeolit olup kimyasal formülü $(Na_3.K_3)(Al_6Si_{30}O_{72}).24H_2O$ şeklindedir. Şematik görünümü Şekil 6.4'te verilmiştir. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, sıcaklığa dayanıklılığı, kimyasal olarak nötral ana yapısı nedeniyle pek çok kullanım alanına sahiptir. [6]

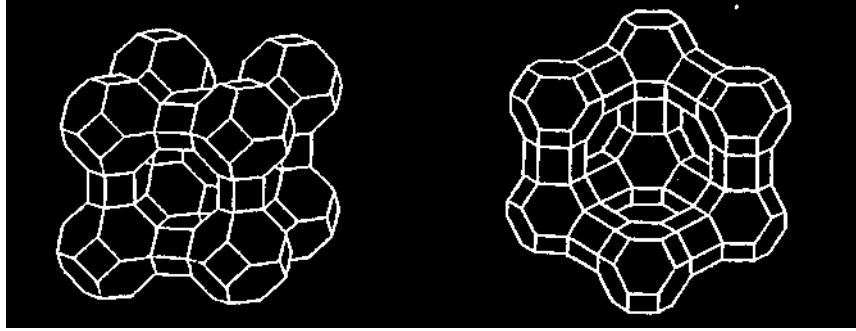
Zeolit yapıda, metal katyonları ve su molekülleri ile dolu birbirlerine kanallarla bağlanmış boşluklar bulunur. Kanal ve boşluklar moleküler boyutta olup büyüklükleri ve konfigürasyonları kristal çatıya bağlıdır. Dörtüzlü yapıda silisyum atomlarının yanında Al atomlarının da bulunması bir yük dengesizliğine neden olur. bu da yapıdaki boşluklarda metal katyonlarının bulunmasını gerektirir. Doğal zeolitlerde bu metal katyonları Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} gibi katyonlardır.[14]

Zeolitlerin ayırt edici özellikleri iyon değişimi, yapısındaki suyu tersinir olarak kaybetme ve kazanabilmesi ve moleküler elemedir. Zeolitin kanallarını geçemeyecek büyüklükteki molekülleri içine almaması, zeolitin moleküler eleme özelliğidir (Şekil 6.3). Bir zeolitin sorplayıcı ve moleküler elek olarak davranışı çatının topolojisine ve çatı içinde değişen iyonların büyüklük yük ve konumlarına bağlıdır. Si/Al oranı ve değişebilir katyonlar değiştirilerek, adsorplayıcı ve iyon değişim özellikleri değiştirilebilir.

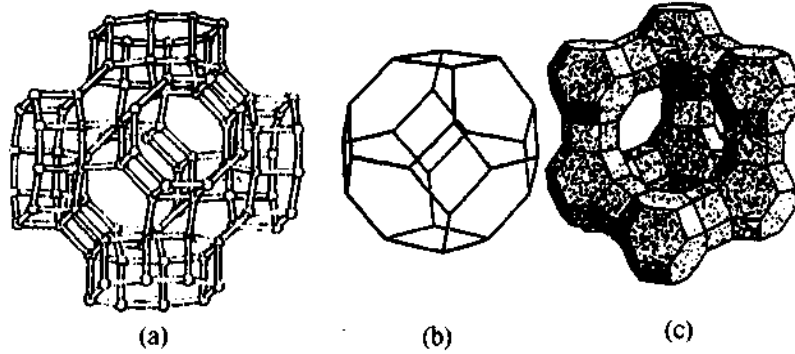


Zeolit A

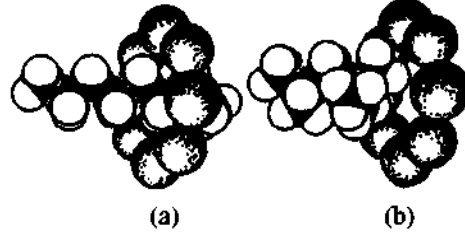
Fajosit



Şekil 6.1: Sodalite birim, zeolit A ve fajositin yapısı[8]



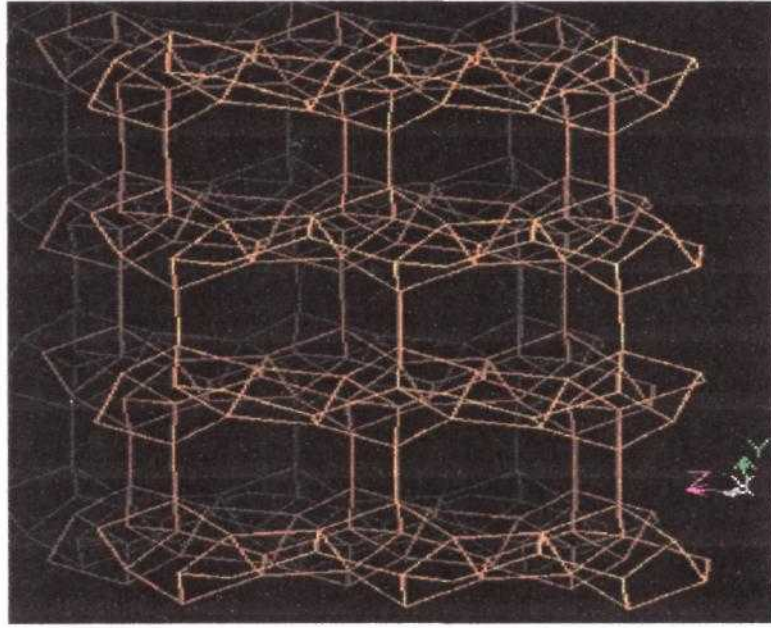
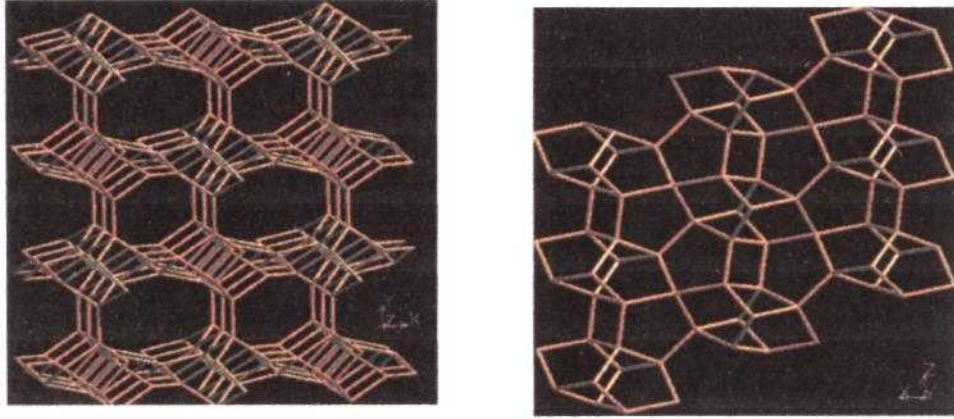
Şekil 6.2: (a) Silika ve alümina dörtyüzlülerin oluşturduğu kesik kübik sekizyüzlü çatının stereoskopik görünümü. (b) Yalnızca dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek elde edilen kesik kübik sekizyüzlü çizimi. (c) kesik kübik sekizyüzlülerin birleştirilmesi sonucu oluşan fajosit yapı [8]



Şekil 6.3 (a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonlarının girişi. (b) Büyük bir zincir hidrokarbonunun tutulması.[14]

Zeolitlerin iyon değişimi, bir çözelti veya eriyikteki iyonlarla zeolitin alüminosilikat yapıdaki katyonların yer değişimi olayıdır. Zeolit gözeneklerde bulunan katyonlar çözelti ile temasa geldiklerinde çözültideki iyonlarla yer değiştirirler. İyon değişim olaylarında gözenek veya pencere boyutlarının değişimi mümkün olmakla birlikte, gözeneklerde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum zeolitlerin adsorplama özellikleri değiştirir. [15]

Zeolitler radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık su temizliği, baca gazlarının temizlenmesi, enerji üretimi, tarım ve hayvancılık ve deterjan sektörü gibi çok sayıda kullanım alanlarına sahiptir. [6]



Şekil 6.4:Klinoptilolitin şematik görünümü [6]

7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN DENEYSEL OLARAK ELDE EDİLMESİ

Bu bölümde adsorpsiyonun istatistik mekaniksel incelemesine yönelik olarak zeolitler üzerine bir uygulamaya yer verilmiştir. Nova 2200 marka “Yüksek Hızlı Sorpsiyon Analizatörü “ ve Autosorb cihazları ile Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit üzerine azot adsorpsiyonu incelenmiştir.

7.1. Nova 2200 ve Autosorb

Autosorb cihazı Şekil 7.1’de, Nova 2200 yüksek hızlı gaz adsorpsiyon cihazı Şekil 7.2’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1: Autosorb cihazı



Şekil 7.2: Nova 2200

Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon cihazının çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir:

Sıvı azotun içine kısmen dalmış boş bir numune hücresinin, T_a sıcaklığında bir manifoldtan transfer olan V_M hacminde azot gazının mol sayısı n olmak üzere;

$$n = n_C + n_W \quad (7.1)$$

n_C , hücrenin soğuk bölgesine transfer olan gazın mol sayısı, n_W hücrenin sıcak bölgesine transfer olan gazın mol sayısıdır.

Eş. (7.1) i basınç, sıcaklık ve hacim cinsinden yazılırsa;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{RT_C} + \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (7.2)$$

şekline dönüşür. Burada, ΔP_M hücreye gaz transferi olduğunda manifold basıncındaki değişimdir. numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeye ait olan basınçtaki değişimi $\Delta P_W = \Delta P_C = \Delta P$ olursa Eş. (7.2) şu şekle dönüşür:

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (7.3)$$

Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeleri arasındaki bir sıcaklık gradyanı vardır. Bu nedenle hücre içindeki gazın hacmi sanki soğuk ve sıcak bölge tarafından paylaşılırak bölgeler arasında sonsuz bir gradyant varmış gibi davranır, yani ara sıcaklıkların olmayışı hesaplamaların hatasız olduğunu gösterir.

Eş. (7.3) soğuk bölgedeki ideal olmayan gaz faktörü için yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (7.4)$$

elde edilir. Burada, P hücre içindeki basınç, α ise ideal olmayan gaz faktörüdür.

Soğuk bölgenin hacmi V_C , hücre içine numune konulduğunda azalacaktır. M_S ve ρ_S sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğu olmak üzere Eş. (7.4) şu şekle dönüşecektir:

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M_S \rho_S^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (7.5)$$

Manifolttaki bulunan gazın mol sayısı n_A Eş.(7.6)'ya eşittir.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (7.6)$$

Aynı şekilde numune hücresinde numunenin bulunduğu, fakat adsorpsiyonun olmadığı zaman aynı hücre basıncının oluşması için manifoldtaki gazın mol sayısı;

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M\rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (7.7)$$

olacaktır. Eş. (7.7), Eş. (7.5)'ten çıkarılırsa;

$$n_B = n_A - \frac{\Delta P}{R} \frac{(M\rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \quad (7.8)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için Eş. (7.8) yeniden düzenlenirse;

$$V_B = V_A - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P) 273,16}{760 T_C} \quad (7.9)$$

şekline dönüşür. [16]

7.2. Langmuir Metodu:

Mikrogözeneklerden oluşan bir numune Tip I veya Langmuir izotermi sergiler. Langmuir izoterm denklemi

$$\frac{W}{W_m} = \frac{K_L (P/P_0)}{1 + K_L (P/P_0)} \quad (7.10)$$

şeklinde olup, W, P/P₀'da adsorplanan gaz miktarı, W_m tek tabakada adsorplanan maksimum gaz miktarıdır. K_L adsorpsiyon enerjisi ile bağlantılı bir sabittir. Eş. (7.10) aşağıdaki formda tekrar yazılabilir:

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{K_L W_m} + \frac{P/P_0}{W} \quad (7.11)$$

Eş. (7.11)'e göre P/P_0 'a karşılık $P/P_0/W$ eğrisi çizildiğinde eğim $1/W_m$ 'yi, kayma ise $1/K_L W_m$ 'yi verir. [16]

Autosorb ve Nova 2200 cihazlarının çalışma prensipleri temelde aynıdır. Autosorb cihazı Nova 2200 cihazına oranla daha düşük bağıl basınçlara inmekte ve izotermde daha çok sayıda nokta alınabilmektedir.

7.3. Azot

Azot kokusuz, renksiz, parlayıcı olmayan, tatsız bir gazdır. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.1' de verilmiştir. Yanmayan bir gazdır. Azot diatomik bir molekül olup, genellikle üçlü bağ ile şu şekilde ifade edilir: $:N::N$ veya $-N\equiv N-$ [17]

Çizelge 7.1: Azotun fiziksel özellikleri [17]

Atom ağırlığı	14,0067g mol ⁻¹
Atom numarası	7
Donma noktası	-209,86 ⁰ C
Kaynama noktası	-195,8 ⁰ C
Yoğunluğu (sıvı, 1atm)	0,808 kg l ⁻¹
Yoğunluğu (gaz, 150C)	1,185 kg m ⁻³
Kritik sıcaklık	-147,1 ⁰ C
Kritik basınç	33.5 atm

7.4. Deneysel ve Teorik Verilerin Karşılaştırılması

7.4.1. Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen adsorpsiyon verilerinin genişletilmiş Freundlich izoterm denkleminde karşılaştırılması

Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 7.3'te ve Şekil 7.4' te görülmektedir. Langmuir izotermi çizilirken, adsorpsiyon izotermindeki dizin başladığı ve bittiği noktalar arasında kalan bölge dikkate alınmıştır. Langmuir

metodu ile Şekil 7.4 'te verilen eğrinin eğiminden V_m tek tabaka kapasitesi bulunur. Bu eğimin değeri 92.36'dır.

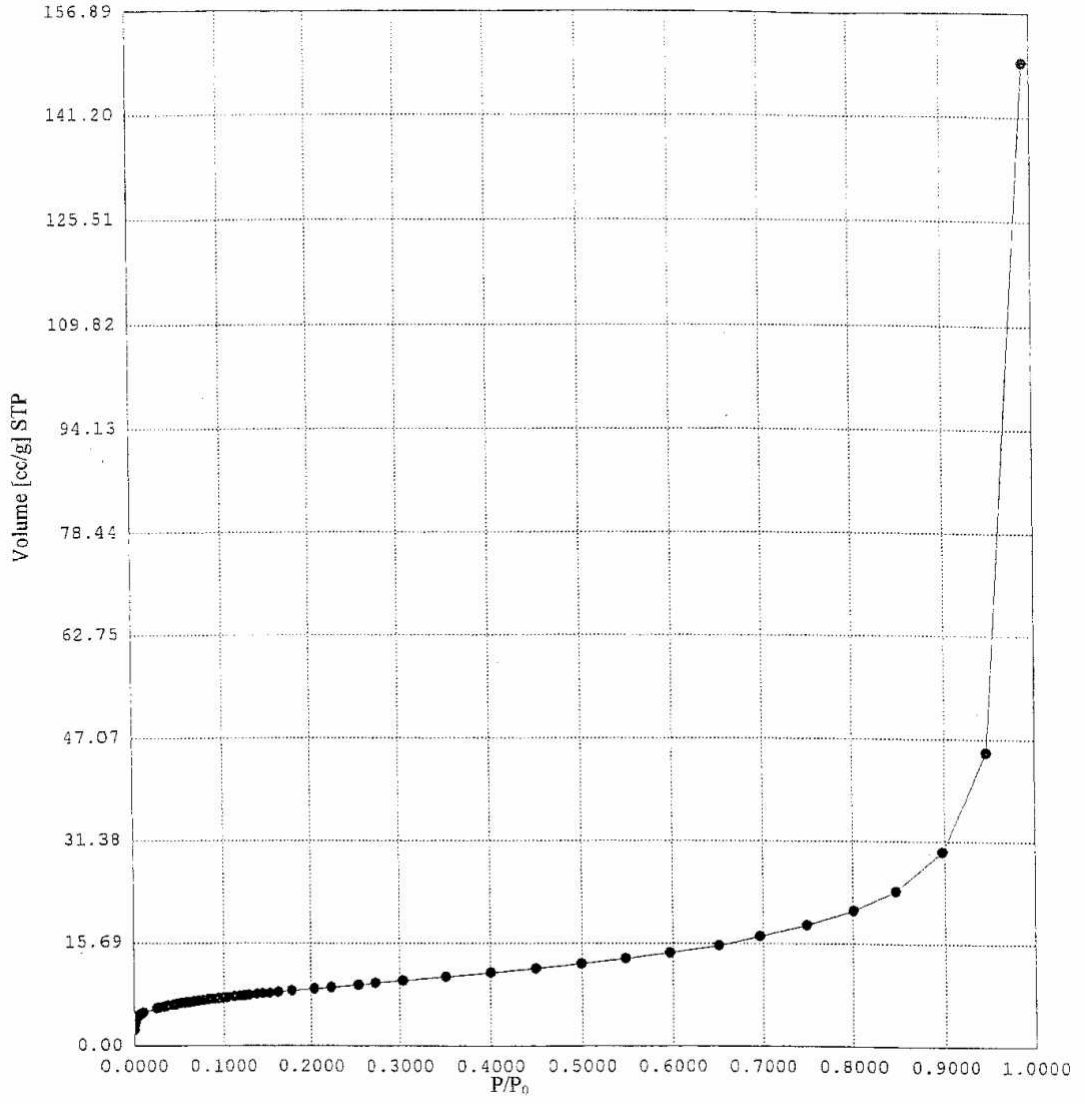
Eğim= $1/W_m$ olduğundan, $W_m=0.010827(g/g)$ bulunur. tek tabakada adsorplanan mol sayısını bulmak için W_m , azotun molekül ağırlığına bölünmelidir.

$$n_m=W_m/(28.013 (g/mol))=3.865 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \quad (7.12)$$

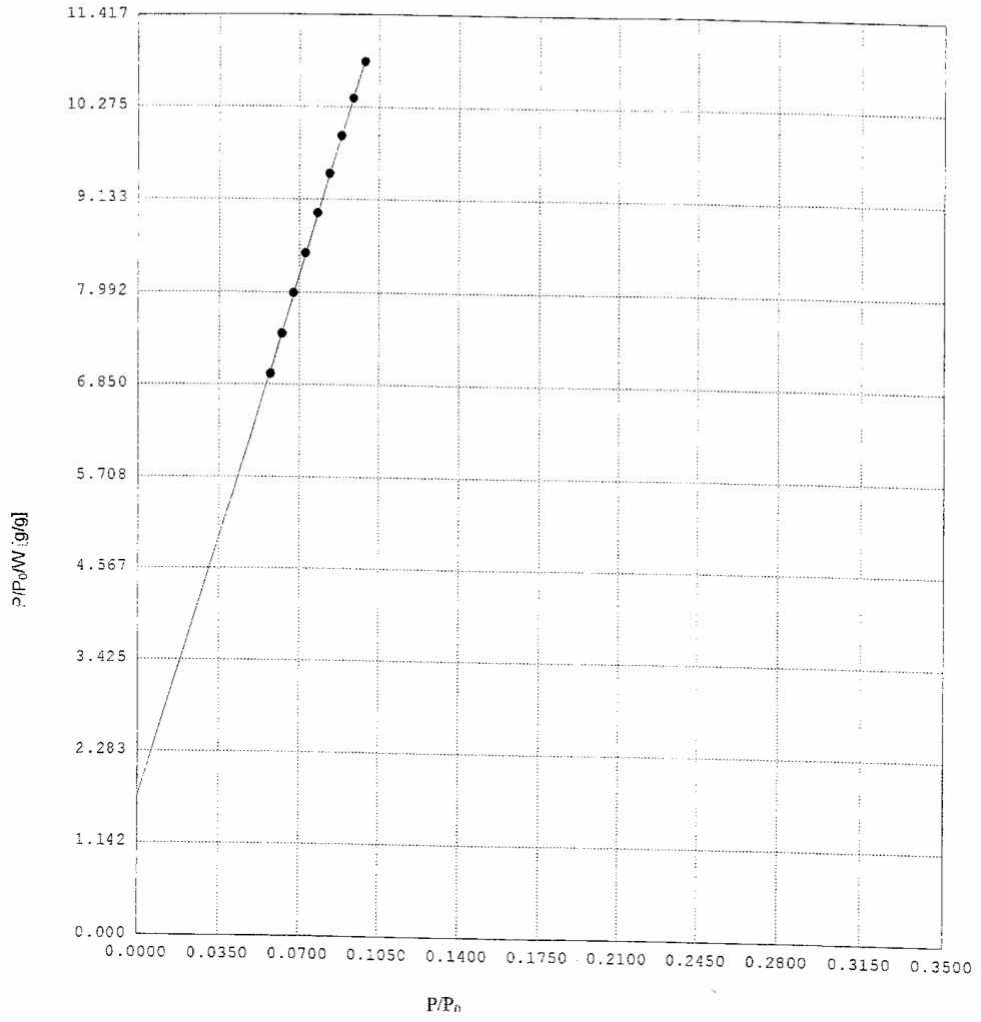
Normal koşullar altında tek tabakada adsorplanan hacim

$$V_m=(3.865 \times 10^{-4})(22400)=8.658 \text{ cc/g} \quad (7.13)$$

bulunmuştur. Doluluk kesirleri ise $\Theta=V/V_m$ oranından bulunur. Bu şekilde bulunan Θ değerleri kullanılarak, P- Θ grafiği çizilmiş ve elde edilen eğrinin genişletilmiş Freundlich izoterm denkleminin her iki haline (Eş. (5.11) ve Eş. (5.13)) uyumu incelenmiştir. Bulunan teorik ve deneysel doluluk kesirleri Tablo 7.1' de verilmiştir. Gördes 1 klinoptilolitinin izoterm verileri E.1 ve E.2'de verilmiştir.



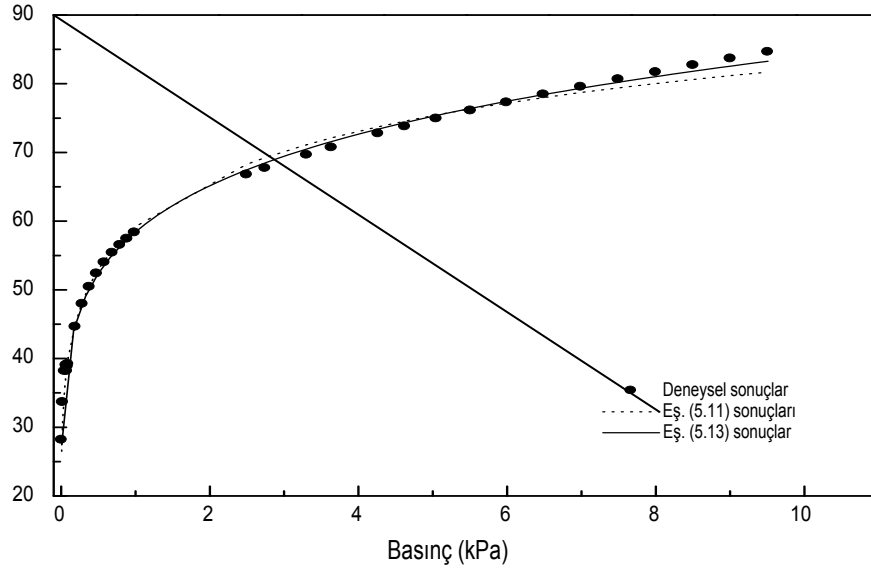
Şekil 7.3: Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen izoterm eğrisi



Şekil 7.4: Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorp cihazından elde edilen Langmuir izoterm eğrisi

Tablo 7.1: Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından elde edilen deneysel doluluk kesirleri ile teorik doluluk kesirlerinin karşılaştırılması

BASINÇ (Pa)	DOLULUK KESRİ (%)		
	Deneysel	Eş. (5.13)	Eş. (5.11)
8,2209	28,12	27,428	26,492
22,482	33,6	32,136	31,431
49,92542	38,11	36,437	35,985
71,04	38,98	38,518	38,198
75,8778	38,12	38,92	38,625
85,3652	38,78	39,648	39,402
95,2502	39,16	40,338	40,137
192,08	44,58	45,048	45,163
287,39	47,9	47,999	48,308
384,24	50,38	50,245	50,694
481,718	52,32	52,066	52,62
583	53,93	53,654	54,294
690,824	55,34	55,107	55,817
793,168	56,47	56,319	57,081
887,149	57,39	57,32	58,121
990,186	58,29	58,321	59,154
2499,422	66,72	67,474	68,284
2744,758	67,66	68,476	69,237
3306,68	69,6	70,514	71,141
3639,36	70,67	71,587	72,122
4264,79	72,71	73,397	73,743
4626,97	73,74	74,345	74,573
5049,291	74,88	75,374	75,46
5510,268	76,05	76,418	76,344
5994,78	77,23	77,439	77,19
6490,171	78,38	78,413	77,983
6993,407	79,5	79,341	78,722
7498,188	80,59	80,216	79,407
8001,14	81,63	81,04	80,039
8504,228	82,64	81,822	80,627
9007,303	83,62	82,566	81,177
9509,025	84,57	83,274	81,691

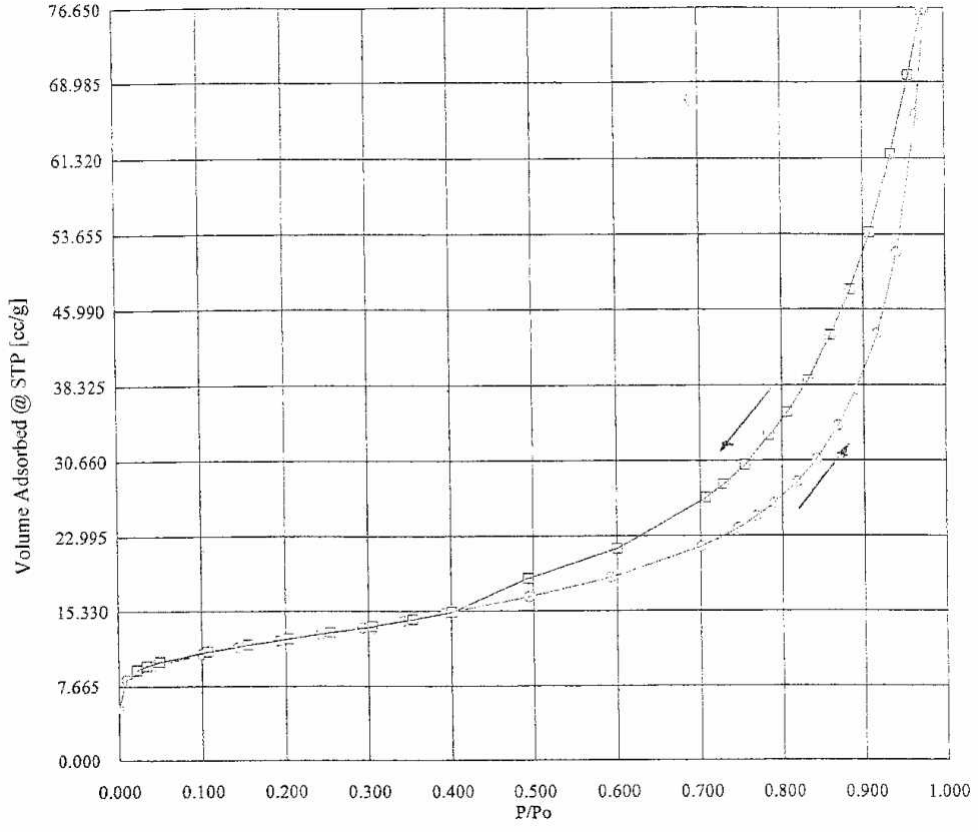


Şekil 7.5: Gördes klinoptilolitinin deneysel ve teorik izoterm eğrileri

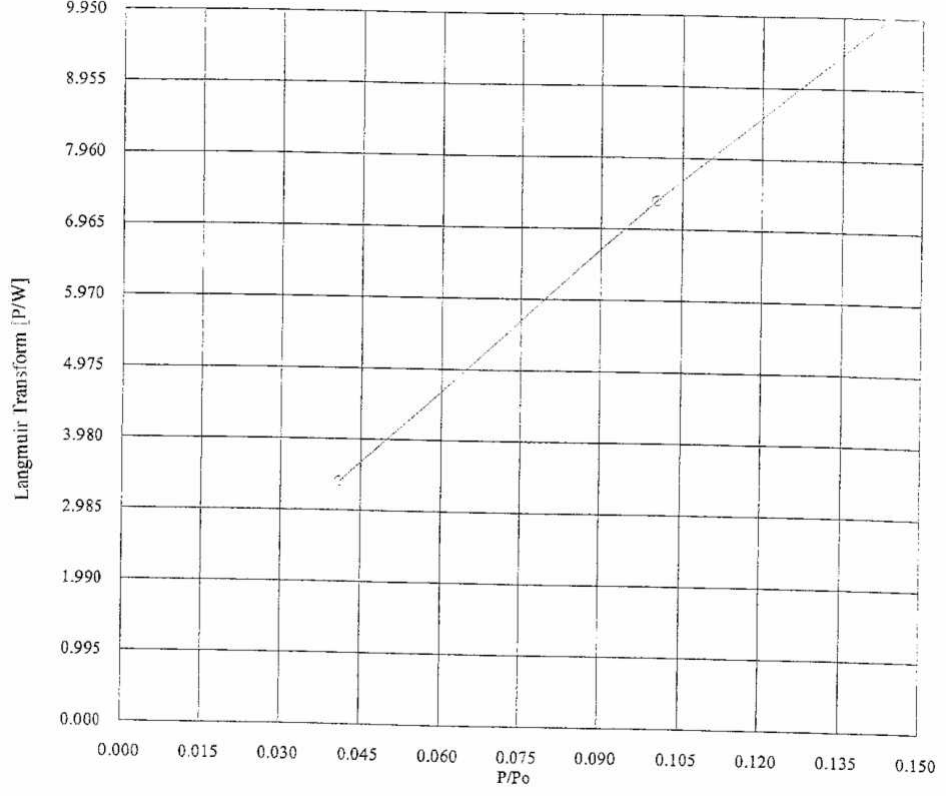
Şekil (7.5)'te deneyden elde edilen izotermin Eş. (5.11) ve Eş. (5.13) ile uyumu incelenerek uygun parametreler bulunmuştur. Eş. (5.11)'den $m=0.17024$ ve $b_0=0.00004$ (kPa^{-1}) bulunmuş olup, bağıl hatalar sırasıyla %2 ve %0.57 'dir. Eş. (5.13)'ten bulunan sonuçlar ise $m=0.15727$, $b_0=0.00003$ (kPa^{-1}) olup, bağıl hatalar %0.94 ve %2.1'dir. Düşük basınçlarda deneysel değerlerle teorik deneyler uyumludur. Basınç yükseldikçe deneysel ve teorik değerler arasında küçük farklar ortaya çıkmaktadır. Örneğin doluluk kesrinin % 84.57 olduğu noktada Eş. (5.11) ve Eş. (5.13)'ten bulunan değerler sırasıyla % 83.274 ve % 81.691 bulunmuştur. Teorik değerler deneysel değerden %1.5 ve %3.4 sapma göstermektedir.

7.4.2. Gördes klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından elde edilen adsorpsiyon verilerinin genişletilmiş Freundlich izoterm denklemleriyle karşılaştırılması

Gördes klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilmiştir. Şekil 7.7'deki grafiğin eğimi 64.0124 olup, tek tabaka kapasitesi $W_m=0.0156$ (g/g)'dir. Eş. (7.12) ve Eş. (7.13)'ten $V_m=12.49$ cc/g bulunur. Deneysel olarak bulunan doluluk kesirleri ile teorik doluluk kesirlerinin karşılaştırması Tablo 7.2'te verilmiştir.



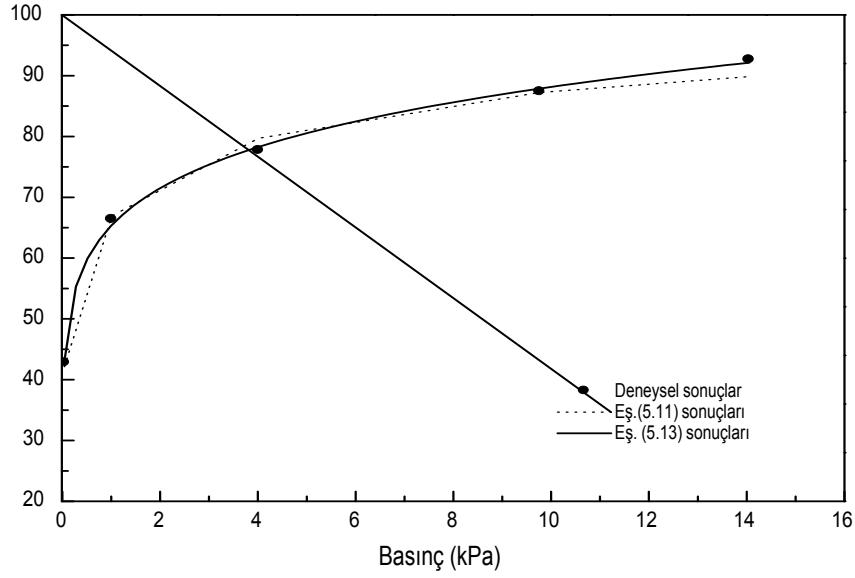
Şekil 7.6: Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından elde edilen izoterm eğrisi



Şekil 7.7: Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan Langmuir izoterm eğrisi

Tablo 7.2: Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200'den elde edilen deneysel doluluk kesirleri ile teorik doluluk kesirlerinin karşılaştırılması

BASINÇ (Pa)	DOLULUK KESRİ (%)		
	Deneysel	Eş. (5.13)	Eş. (5.11)
41,1465	42,79	43,129	42,145
1012,27	66,36	64,8	66,934
4017,34	77,69	78,5	79,724
9768,33	87,37	87,9126	87,239
14049,51	92,63	92,138	89,854



Şekil 7.8: Gördes 2 klinoptilolitinin deneysel izotermi ile teorik izotermilerin uyumu

Şekil 7.8'de Gördes 2 klinoptilolitinin deneysel izotermi ile Eş. (5.11) ve Eş. (5.13) ile uyumu görülmektedir. Bu sonuçlara göre Eş. (5.11)'den $m=0.1487$, $b_0=0.00006$ (kPa^{-1}) bulunmuştur. Bağlı hatalar sırasıyla %6.92 ve %16.7'dir. Eş. (5.13)'den bulunan parametreler ise $m=0.13013$, $b_0=0.00003$ (kPa^{-1}) olup, bağlı hatalar %2.34 ve %5.2'dir. Basınç yükseldikçe deney sonuçları ile Eş. (5.13) arasında küçük bir sapma görülmektedir. Deneysel doluluk kesrinin %92.63 olduğu noktada Eş. (5.11)'den bulunan doluluk kesri %89.854, Eş. (5.13)'ten bulunan doluluk kesri %92.138'dir. Teorik değerler deneysel değerlerden sırasıyla

%2.99 ve %0.53 sapma göstermektedir. Gördes 2 klinoptilolitine ait izoterm verileri E.3, E.4 ve E.5'te verilmiştir.

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada adsorpsiyon izotermlerinin istatistik mekaniksel olarak türetilmesi üzerinde durulmuştur. Özellikle tek tabaka adsorpsiyonu incelenmiştir. Temel integral denkleminde yola çıkılarak bulunan genişletilmiş Freundlich izoterm denkleminin bir uygulaması yapılmıştır. Bu uygulamada Gördes yöresine ait klinoptilolit numunesi kullanılmıştır. Uygulamada Autosorb ve Nova 2200 cihazlarıyla çalışılmıştır. [18]

Yapılan deneylerde, izoterm eğrisinde tek tabakalı adsorpsiyonun başlayıp bittiği noktaları kapsayan bölgeler göz önüne alınarak, Langmuir metoduyla tek tabaka kapasitesi ve doluluk kesirleri bulunmuştur. Sonuçta deneysel olarak elde edilen doluluk kesrinin basınca göre değişimini veren eğride genişletilmiş Freundlich izoterm denkleminin her iki durumuna (Eş. (5.11) ve Eş. (5.13)) uyumu incelenmiş ve düşük basınç değerlerinde deneyin iki denklemlerle de tam bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Basınç yükseldikçe deneysel noktalar ve teorik noktalar arasında küçük bir sapma görülmektedir. Tablo 8.1'den de görüldüğü gibi, bu sapma Eş. (5.13)'te daha azdır. Eş. (5.11) çok terimli bir yaklaşımı içerdiği için deneysel noktalara daha yakın sonuçları vermelidir. Oysa Şekil 7.5 ve Şekil 7.8'den de görüleceği üzere, tek terimli yaklaşımı içeren Eş. (5.13)'den elde edilen sonuçlar deneysel noktalara daha yakın olarak elde edilmiştir. Deney sayısının yalnızca iki oluşu, bu durumun yorumunu yapmak açısından yeterli değildir. Ancak çok sayıda numune ile, hatta gözenekli ve gözeneksiz türde numunelerle yapılması planlanan deneylerden elde edilen sonuçlar bu konuda yorum yapabilme olanağı sağlayacaktır. Bu çalışmadaki durum tekrarlanırsa, teoride bir manipülasyonun yapılması zorunluluğu doğuracaktır.

Tablo.8.1: Gördes 1-2 numunelerinin teorik doluluk kesirlerinin deneysel doluluk kesirlerinden sapma yüzdeleri

Numune	Eş. (5.11)	Eş. (5.13)
Gördes 1	%3.4	% 1.5
Gördes 2	%2.99	%0.53

Bu çalışmada Gördes klinoptiloliti Nova 2200 ve Autosorb sistemlerinden elde edilen izotermeler yardımıyla incelenmiştir. Nova 2200 ve Autosorb sistemlerinden bulunana verilere ait olan bağıl hata yüzdeleri karşılaştırıldığında Autosorb sisteminin daha düşük bağıl hata oranıyla değerler verdiği görülmüştür. Bu durum Autosorb sisteminin Nova 2200'e göre daha gelişmiş bir sistem olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sistemde daha düşük basınçlara inilebilmekte ve daha çok nokta ile izoterm çizimi elde edilebilmektedir.

Deney teori uyumu konusunda daha çok sayıda ve farklı türde gözenekli maddelerle bu çalışmanın genişletilmesi gerekir. Genişletilmiş Freundlich izoterminin çıkarımında, bölgesel adsorpsiyon izotermi olarak alınan Langmuir denklemi yerine Fowler-Guggenheim ve BET izotermi gibi izoterm denklemleri alınabilir. Ayrıca, yarıeksponansiyel enerji dağılım fonksiyonu yerine farklı şekillerde tanımlanan enerji dağılım fonksiyonları alınabilir. Bu şekilde yeni adsorpsiyon modelleri türetilebilir. Bu çalışmada ele alınan istatistik mekaniksel yöntemler yerine Monte Carlo yöntemleriyle de aynı çalışma yapılarak ve bulunan veriler deneyle karşılaştırılarak daha sağlıklı sonuçlara ulaşılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KARAOĞLU, B., *İstatistik Mekaniğe Giriş*, Seyir Yayıncılık, İstanbul (2003)
- [2] TODA, M., KUBO, R. ve SAITO, N., *Statistical Physics I, Equilibrium Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin (1983)
- [3] HILL, T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications, New York (1986)
- [4] RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons (1984)
- [5] RUDZINSKI, W. ve EVERETT, D. H., *Adsorption of Gasses on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London (1992)
- [6] ESKİ, A., *Bilecik-Deresakarı Yöresi Doğal Zeolitinin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2004)
- [7] ROSS, S. ve OLIVIER, J. P., *On Physical Adsorption*, John Wiley & Sons, U.S. (1964)
- [8] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. ve SING, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press (1999)
- [9] MECKE, K., KRIM, J., *Physical Review B*, **53(4)** (1995)
- [10] KHALFAOUI, M., KNANI, S., HACHICHA, M. A. ve BEN LAMINE, A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**, 350 (2003)
- [11] SILVA da ROCHA, M., IHA, K., CORAT, E. J., FALEIROS, A. C. ve SUAREZ-IHA, M.E.V., *Journal of Colloid and Interface Science*, **185**, 493 (1997)
- [12] SILVA da ROCHA, M., IHA, K., CORAT, E. J., FALEIROS, A. C. ve SUAREZ-IHA, M.E.V., *Journal of Colloid and Interface Science*, **208**, 211 (1998)
- [13] SILVA da ROCHA, M., IHA, K., CORAT, E. J., FALEIROS, A. C. ve SUAREZ-IHA, M.E.V., *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 459 (2005)

- [14] ORHUN, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu üniversitesi Yayınları; No:989, Eskişehir, 8 (1997)
- [15] ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitinin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1995)
- [16] Nova 2200 Kullanım Klavuzu
- [17] GÜZEL, B., *Bazı Yöresel Killerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2005)
- [18] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 988, Eskişehir, 58 (1997)

EKLER

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.51

File name: C:\QCdata\PhysData\ZUHEYLA ZEOLITE GORDES.raw
 Sample ID: GORDES ZEOLITE 35-Description: Manisa Gordes1
 Comments:
 Operator: Naci Sample weight: 1.56334 g
 Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30
 Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 13.0 hrs Analysis Time: 1849.3 min
 P/Po tolerance: 2 Equil. time: 3 End of run: 12/04/2005 11:04
 Station #: 1 PC sw. version: 1.51 TempComp: On

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
8.5829e-05	2.4349	2.5425e-01	9.3218
2.3444e-04	2.9094	2.7390e-01	9.5575
4.9035e-04	3.2996	3.0466e-01	9.9346
7.4150e-04	3.3745	3.5174e-01	10.5241
7.9234e-04	3.3000	4.0101e-01	11.1733
8.9180e-04	3.3573	4.5070e-01	11.8590
9.9431e-04	3.3907	4.9993e-01	12.5836
2.0027e-03	3.8593	5.4909e-01	13.3673
2.9981e-03	4.1477	5.9756e-01	14.2299
4.0088e-03	4.3615	6.5171e-01	15.3505
5.0222e-03	4.5299	6.9736e-01	16.7985
6.0798e-03	4.6690	7.4998e-01	18.4818
7.2087e-03	4.7910	8.0159e-01	20.7480
8.2765e-03	4.8894	8.4702e-01	23.7344
9.2579e-03	4.9688	8.9779e-01	29.7236
1.0331e-02	5.0469	9.4683e-01	45.0267
2.6071e-02	5.7760	9.9231e-01	149.4154
2.8617e-02	5.8578		
3.4455e-02	6.0265		
3.7934e-02	6.1184		
4.4453e-02	6.2952		
4.8227e-02	6.3842		
5.2626e-02	6.4827		
5.7435e-02	6.5844		
6.2493e-02	6.6863		
6.7656e-02	6.7859		
7.2900e-02	6.8829		
7.8168e-02	6.9769		
8.3430e-02	7.0676		
8.8672e-02	7.1550		
9.3911e-02	7.2397		
9.9144e-02	7.3214		
1.0433e-01	7.4010		
1.1219e-01	7.5175		
1.1865e-01	7.6104		
1.2454e-01	7.6955		
1.2996e-01	7.7710		
1.3804e-01	7.8797		
1.4443e-01	7.9653		
1.5303e-01	8.0766		
1.6259e-01	8.1989		
1.7366e-01	8.3393		
2.0457e-01	8.7185		
2.2328e-01	8.9464		

E.1: Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorb cihazından alınan izoterm verisi

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.51

```

File name:      C:\QCdata\PhysData\ZUHEYLA ZEOLITE GORDES.raw
Sample ID:     GORDES ZEOLITE 35-Description:   Manisa Gordes1
Comments:
Operator:      Naci
Analysis gas:  Nitrogen
Adsorbate (DRP): Nitrogen
Outgas Temp:  120.0 °C
P/Po tolerance: 2
Station #:     1

Sample weight:  1.56334 g
X sect. area:  16.2 Å²/molec
Bath Temp.:    77.30
Outgas Time:   13.0 hrs
Equil. time:   3
PC sw. version: 1.51

Non-ideality:  6.58e-05
Analysis Time: 1849.3 min
End of run:   12/04/2005 11:04
TempComp:     On

Langmuir Data

```

P/Po	P/Po/W
5.7435e-02	6.979E+00
6.2493e-02	7.478E+00
6.7656e-02	7.977E+00
7.2900e-02	8.474E+00
7.8168e-02	8.964E+00
8.3430e-02	9.445E+00
8.8672e-02	9.916E+00
9.3911e-02	1.038E+01
9.9144e-02	1.083E+01

Langmuir surface area = 3.770E+01 m²/g

Slope = 9.236E+01

Y - Intercept = 1.716E+00

Correlation Coefficient = 0.999798

Langmuir constant K = 5.3830E+01

E.2: Gördes 1 klinoptilolitinin Autosorp cihazından alınan Langmuir izoterm verisi

NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = nacibey1.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 2	User Setup	= 90
Comments	=		
Sample ID	= 1	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3772 g	Sample Volume	= 0.0000 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= Continuous	Last Po	= 733.27 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 60 sec
Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 180 sec
Analysis Start Time	= Mon Jan 31 17:10:04 2005	Elapsed Time	= 377.33 Minutes.

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)

P/Po	Volume Adsorbed @STP [cc/g]
0.000421	5.345813
0.010357	8.290121
0.041103	9.705320
0.100354	10.914381
0.143748	11.570849
0.192429	12.251991
0.243338	12.911777
0.293543	13.587831
0.342899	14.296187
0.392588	15.063517
0.495043	16.760859
0.593086	18.700943
0.702153	21.867918
0.746127	23.767296
0.768655	24.966944
0.790399	26.293112
0.818866	28.476616
0.842959	30.799980
0.868883	34.180584
0.891007	37.820240
0.917242	43.604855
0.941655	51.832104
0.965690	65.738815
0.975987	76.609200

E.3: Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan adsorpsiyon izoterm verisi

NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = nacibey1.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 2	User Setup	= 90
Comments	=		
Sample ID	= 1	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3772 g	Sample Volume	= 0.0000 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= Continuous	Last Po	= 733.27 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 60 sec
Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 180 sec
Analysis Start Time	= Mon Jan 31 17:10:04 2005	Elapsed Time	= 377.33 Minutes.

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)

P/Po	Volume Adsorbed @STP [cc/g]
0.972816	76.377159
0.956609	69.704185
0.934297	61.718060
0.908674	53.810669
0.884210	48.036694
0.859710	43.395256
0.832159	38.835251
0.806707	35.544529
0.784392	33.171612
0.754176	30.188387
0.728644	28.186743
0.707587	26.848801
0.600888	21.644825
0.494336	18.630266
0.400614	15.154022
0.354486	14.424141
0.305016	13.726684
0.254792	13.090762
0.204970	12.474912
0.155849	11.832128
0.107385	11.167105
0.049900	10.125461
0.034398	9.710298
0.022481	9.262763

E.4: Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan desorpsiyon izoterm verisi

NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = nacibey1.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 2	User Setup	= 90
Comments	=		
Sample ID	= 1	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3772 g	Sample Volume	= 0.0000 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= Continuous	Last Po	= 733.27 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 60 sec
Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 180 sec
Analysis Start Time	= Mon Jan 31 17:10:04 2005	Elapsed Time	= 377.33 Minutes.

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.041103	3.388576
0.100354	7.356803
0.143748	9.940086
Slope	= 64.012450
Intercept	= 0.809598
Correlation Coefficient	= 0.999472
Langmuir Constant	= 79.066946
Total Surface Area in Cell	= 20.522723 m ²
Specific Surface Area	= 54.403743 m ² /g

E.5: Gördes 2 klinoptilolitinin Nova 2200 cihazından alınan Langmuir izoterm verisi