

نقدی بر تئوری مدل ایزوترم جذب لانگمویر در محیط‌های آبی

شایان شامحمدی^۱

چکیده

یکی از مهم‌ترین اهداف مطالعات جذب در محلول‌های آبی، تعیین حداکثر ظرفیت جذب است. در طی ۱۰۰ سال گذشته، مدل‌های زیادی در این زمینه ارائه شده است، ولی بجز مدل ایزوترم لانگمویر و تا اندازه‌ای مدل برونر و همکاران، هیچ‌کدام از مدل‌ها از تئوری ریاضی مهمی برخوردار نیستند. در این پژوهش، با مروری بر نظریه لانگمویر، تئوری مدل مورد نقد قرار می‌گیرد. اگرچه شکل کلی مدل توجیه‌کننده رفتار جذب تعادلی می‌باشد، ولی در این پژوهش، نشان داده می‌شود که نمی‌توان از اصل لوشاتلیه نتیجه گرفت که سرعت جذب و سرعت واجذب با هم برابرند. همچنین مرور بر روش‌های آزمایش ایزوترم جذب نشان می‌دهد که اصولاً تغییرات زمانی وجود ندارد و در نتیجه استفاده از مفاهیم سرعت صحیح نمی‌باشد. همچنین استفاده از تساوی سرعت جذب و واجذب با قانون بقای جرم مغایرت دارد. بنابراین، تئوری مدل لانگمویر مبتنی بر فرضیات غیرواقعی بوده و فاقد اعتبار نظری است.

واژه‌های کلیدی: سرعت جذب و واجذب، فرضیات، مدل‌های ایزوترم، مدل لانگمویر.

ارجاع: شامحمدی ش. ۱۳۹۵. نقدی بر تئوری مدل ایزوترم جذب لانگمویر. مجله پژوهش آب ایران. ۲۳: ۴۵-۵۲.

۱- استاد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

* نویسنده مسئول: shavan11962@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۷/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۳۰

مقدمه

در سال ۱۹۱۶ لانگمویر مدلی برای پدیده جذب سطحی، به خصوص جذب سطحی شیمیایی ارائه کرد و توانست به یک توضیح نظری ساده ولی مهمی درباره منحنی همدمای جذب سطحی دست یابد (تمکین و پیژو، ۱۹۴۰؛ ردلیچ و پترسن، ۱۹۵۹؛ توت، ۱۹۷۱؛ ویجی ارغوان و همکاران، ۲۰۰۶؛ باشا و همکاران، ۲۰۰۸ و شامحمدی و قلعه بان، ۲۰۱۰). مطالعات لانگمویر نشان داد که مدل غیرخطی روش بهتری برای تعیین پارامترهای مدل است. همچنین، حداکثر ظرفیت جذب، q_{max} که بیان کننده ظرفیت اشباع جاذب می باشد، نسبت به تغییرات درجه حرارت مستقل است (زیتو و همکاران، ۲۰۰۴؛ معاضد و همکاران، ۲۰۱۱ و هانگ و همکاران، ۲۰۰۹). فرضیات مدل عبارتند از: (۱) مولکول‌ها روی مکان‌های مشخصی از جاذب جذب می‌شوند. (۲) هر مکان تنها می‌تواند یک مولکول را جذب کند. (۳) تمام مکان‌ها از لحاظ انرژی یکسانند. (۴) هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شده در مکان‌های مجاور وجود ندارد. بنابراین، لانگمویر بر اساس فرضیات چهارگانه و اصل برابری سرعت جذب و دفع مدل ایزوترم جذب را ارائه نمود (لانگمویر، ۱۹۱۶). نتایج مطالعات باکار و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد، در صورتی که فرم خطی مدل لانگمویر به صورت $1/C_e = f(1/q_e)$ استفاده شود، ظرفیت جذب را از دیگر فرم‌های خطی مدل بیشتر نشان می‌دهد.

مدل‌های ایزوترم (جدول ۱) دو وجه مشترک با مدل لانگمویر دارند؛ (۱) متغییر مستقل مدل، غلظت تعادلی محلول (C_e) است و (۲) حداکثر ظرفیت جاذب فقط مربوط به بخش تعادلی ایزوترم جذب (q_e) می‌باشد (شامحمدی و همکاران، ۲۰۱۳). شامحمدی (۲۰۱۳ و ۲۰۱۴) نشان داد که در غلظت‌های کم سیستم تعادلی ایجاد نمی‌شود، به همین دلیل مدل‌های تعادلی موجود قادر به توضیح جذب در غلظت‌های کم نمی‌باشند. وی نشان داد که در صورتی که مقدار جذب به صورت تابعی از غلظت اولیه محلول بیان شود، ضمن این که نسبت به مدل‌های لانگمویر و ایزوترم داده‌های جذب بهتر توصیف خواهد شد، مقدار جذب اولیه (q_0) نیز قابل محاسبه خواهد بود. وی حداکثر مقدار جذب در حالت تعادلی را با $q_{e,max}$ نشان داد و ظرفیت جاذب را شامل مجموع ($q_0 + q_{e,max}$) در نظر گرفت

(جدول ۱).

همچنین، شامحمدی و قلعه بان (۲۰۱۰)، شامحمدی (۲۰۱۲) و شامحمدی و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که در غلظت‌های کم، عامل محدود کننده مقدار جذب و عامل محدود کننده زمان تعادل جذب، غلظت اولیه محلول است، نه خصوصیات جاذب. هدف از این پژوهش، نقد تئوری مدل ایزوترم جذب لانگمویر می‌باشد.

تئوری مدل لانگمویر

لانگمویر (۱۹۱۶) برای اولین بار رابطه تعادلی بین دو فاز مختلف را نوشت. تا قبل از تئوری لانگمویر رابطه تعادلی بین واکنش‌های شیمیایی در یک محلول معین معنی پیدا می‌کرد. اگرچه آزمایش‌های لانگمویر اولین بار برای جذب گاز انجام گرفت، ولی بعدها این نظریه به جذب تعادلی بین دو فاز مایع و جامد نیز تعمیم یافت. در حقیقت، رابطه تعادلی لانگمویر بین سایت‌های خالی سطح جاذب (S)، سایت‌های پر سطح (AS) و غلظت محلول (A) می‌باشد که به صورت رابطه (۱) نوشته می‌شود. وی معتقد بود که جذب فقط در یک لایه اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر، وقتی سطح جاذب با یک تک لایه ماده "جذب شده" کامل شد، جذب متوقف می‌شود و جاذب به حداکثر ظرفیت خود می‌رسد. واکنش تعادلی لانگمویر به صورت زیر است.



که در آن K_d و K_a بترتیب ثابت تعادلی جذب و واجذب (دفع) می‌باشند. بنابراین، بر اساس اصل تعادل در علم شیمی رابطه (۱) به صورت رابطه (۲) نوشته می‌شود.

$$k_a [A][S] = k_d [AS] \quad (2)$$

که در آن $k_a[A][S]$ سرعت جذب واکنش (r_{ads}) و $k_d[AS]$ سرعت دفع واکنش (r_{des}) می‌باشد، که در حالت تعادل سیستم برابر می‌شوند.

پارامتر $[A]$ نشان دهنده غلظت تعادلی ماده جذب شونده است، که بر حسب مول بر لیتر (یا میلی‌گرم بر لیتر) بیان می‌شود و $[AS]$ و $[S]$ کمیت‌های مربوط به سطح جاذب بوده و بر حسب مول بر سانتیمتر مربع (یا میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع) می‌باشند (لانگمویر، ۱۹۱۶). لانگمویر $[AS]$ را به صورت θ نمایش داد. θ بخشی (درصدی) از سطح پوشیده از ماده جذب شده است. بنابراین، $(1 - \theta)$ یا

حداکثر ظرفیت جاذب (میلی گرم بر گرم) برای یک لایه می‌باشد. معادله (۳)، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$k_a c_e [(q_{\max} - q_e) / q_{\max}] = k_d [q_e / q_{\max}] \quad (۴)$$

به طوری که:

$$r_{ads} = k_a c_e [(q_{\max} - q_e) / q_{\max}]$$

$$r_{des} = k_d [q_e / q_{\max}]$$

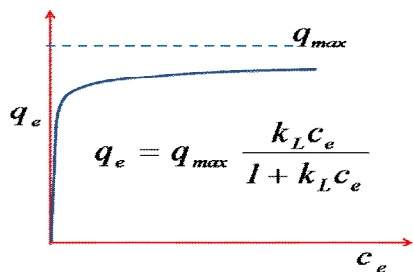
با حذف q_{\max} از مخرج دو طرف معادله (۴)، معادله (۵) حاصل می‌شود.

$$k_a c_e (q_{\max} - q_e) = k_d q_e \quad (۵)$$

و اگر نسبت k_a به k_d را k_L بنامیم، مدل لانگمویر به شکل رابطه (۶) در خواهد آمد.

$$q_e = q_{\max} \frac{k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (۶)$$

معادله (۶) همان معادله کلاسیک لانگمویر در جدول ۱ است. در حقیقت، شرایط حدی در فرم مدل (۶) به خوبی رعایت شده است، زیرا وقتی غلظت تعادلی (C_e) به سمت صفر میل می‌کند، غلظت تعادلی در فاز جامد (q_e) نیز صفر می‌شود و وقتی غلظت تعادلی به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، غلظت تعادلی در فاز جامد برابر حداکثر ظرفیت جاذب خواهد شد. شکل کلی مدل لانگمویر (شکل ۲) نیز بیانگر همین واقعیت می‌باشد.



شکل ۲- شماییک مدل لانگمویر

[S] بخشی (درصدی) از سطح جاذب خواهد بود که خالی است. از طرفی، اگر [A] نیز با نماد C_e نشان داده شود، با توجه به مفاهیم پیش گفته و روابط (۱) و (۲)، خواهیم داشت:

سرعت جذب متناسب با غلظت تعادلی و جزء خالی مانده سطح جاذب است.

$$r_{ads} = k_a c_e (1 - q)$$

سرعت و اجذب متناسب با جزء پوشیده شده سطح جاذب است.

$$r_{des} = k_d q$$

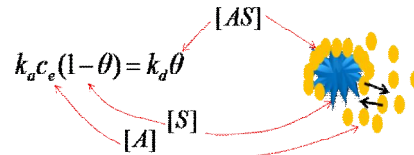
و با استفاده از اصل تعادل در جذب، سرعت جذب و اجذب با هم برابر می‌شوند.

$$r_{ads} = r_{des}$$

در نتیجه رابطه (۳) به صورت زیر به دست می‌آید.

$$k_a c_e (1 - q) = k_d q \quad (۳)$$

همچنین، شکل ۱ مفاهیم فوق را بر اساس فرضیات لانگمویر به صورت شماتیک نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بخشی از سطح جاذب توسط ماده جذب شونده، پوشیده شده و بخشی هنوز آماده جذب است.



شکل ۱- رابطه شماتیک بین پارامترهای ایزوترم جذب در یک سیستم در حال تعادل (بر اساس فرضیات لانگمویر)

با تعریف $q = q_e / q_{\max}$ که در آن، q_e مقدار ماده جذب شده بر روی سطح جاذب (میلی گرم بر گرم) و q_{\max}

جدول ۱- فرم غیرخطی مدل‌های ایزوترم جذب

منبع	فرم غیرخطی	ایزوترم
لانگمویر (۱۹۱۶)	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Langmuir
فبری آنتو و همکاران (۲۰۰۹)	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Freundlich
دوبنین و همکاران (۱۹۴۷)	$q_s = (q_s) \exp(-K_{ad} e^2)$	Dubinin-Radushkevich

ادامه جدول ۱-

منبع	فرم غیرخطی	ایزوترم
تمکین و همکاران (۱۹۴۰)	$q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T C_e$	Tempkin
ویجی ارغوان و همکاران (۲۰۰۶)	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} (1-\theta)^n$	Flory-Huggins
هیل (۱۹۱۰)	$q_e = \frac{q_s C_e^{nH}}{K_D + C_e^{nH}}$	Hill
ردلیچ و پترسن (۱۹۵۹)	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	Redlich-Peterson
سیپس (۱۹۴۸)	$q_e = \frac{K_s C_s^{b_s}}{1 + a_s C_s^{b_s}}$	Sips
توت (۱۹۷۱)	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	Toth
کوبل کوریجان (۱۹۵۲)	$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n}$	Koble-Corrigan
خان و همکاران (۱۹۹۶)	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^a K}$	Khan
ویجی ارغوان و همکاران (۲۰۰۶)	$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^b}{a_{RP} + r_R C_e^b - 1}$	Radke-Prausnitz
برونر و همکاران (۱۹۳۸)	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]}$	BET
هیل (۱۹۱۰)	$\ln \left(\frac{C_e}{C_s} \right) = - \frac{a}{RT} \left(\frac{q_s}{q_e} \right)^r$	FHH
مک‌میلان و تلو (۱۹۵۱)	$q_e = q_s \left(\frac{K}{\ln(C_s / C_e)} \right)^{1/3}$	MET
شامحمدی (۲۰۱۳)	$q = q_0 + q_{e\max} \frac{(C_0 - x_0)}{k_{sh} + (C_0 - x_0)}$	Shamohammadi
	$q_{\max} = q_0 + q_{e\max}$	

نتایج و بحث

رفتار جذب نمی‌باشد. در زیر به بخشی از نواقص مدل اشاره می‌شود.

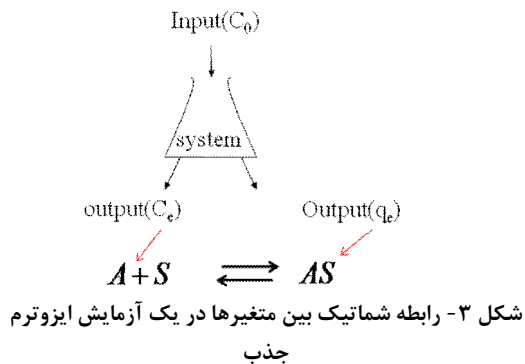
۱) همان‌گونه که در شکل ۲ و معادله (۶) نشان داده شده است، وقتی غلظت تعادلی (C_e) به سمت بی‌نهایت می‌رود، مقدار q_e به سمت حداکثر خود، q_{\max} خواهد رفت، ولی این موضوع در رابطه (۵) که یکی از فرضیات مدل است، صدق نمی‌کند. در مدل (۵) وقتی C_e به سمت بی‌نهایت می‌رود، طرف چپ معادله به صورت حاصلضرب "صفر در

عدم کارایی مدل‌های تعادلی جذب، به ویژه مدل لانگمویر و فروندلیچ (شامحمدی، ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴) قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته است. در اینجا با فرض این که کل جذب در محدوده تعادلی سیستم (مبنای مدل‌های ایزوترم موجود) نیز اتفاق بیفتد و غلظت تعادلی هم به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته شود، باز هم مدل لانگمویر دچار اشکالات اساسی تئوریک خواهد بود و قادر به توضیح

محلول (dc_e) به شیب تغییر غلظت اولیه (dc_0) باشد. در نتیجه، تنها توجیهی که می‌توان برای سرعت جذب و سرعت واجذب ارائه نمود، به صورت روابط (۷) و (۸) است.

$$r_{ads} = \frac{dx_e}{dc_0} \quad (7)$$

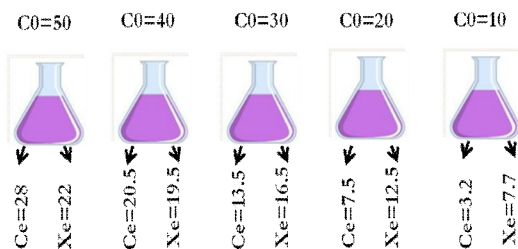
$$r_{des} = \frac{dc_e}{dc_0} \quad (8)$$



جدول ۲- بخشی از نتایج آزمایش ایزوترم جذب کادمیوم توسط زئولیت (شامحمدی، ۲۰۱۳)

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$x_e = C_0 - C_e$ (mg/l)	$x/m = q_e$ (mg/g)
۵۰	۲۸	۲۲/۰	۲/۲
۴۰	۲۰/۵	۱۹/۵	۱/۹۵
۳۰	۱۳/۵	۱۶/۵	۱/۶۵
۲۰	۷/۵	۱۲/۵	۱/۲۵
۱۰	۳/۲	۷/۷	۰/۷۷

(جرم جاذب: ۱۰ گرم بر لیتر، pH=۵، دما: ۲۲ درجه سانتی‌گراد، زمان تعادل: ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۴- شمتیک آزمایش‌های ایزوترم در یک سیستم ناپیوسته جذب

ب- اصولاً استفاده از تساوی سرعت جذب و واجذب، فارغ از این که کدام پارامترها متغیر باشند، با قانون بقای جرم مغایرت دارد. برای اثبات این موضوع، رابطه مورد استفاده

بی‌نهایت" در می‌آید که از نظر ریاضی مبهم است. این موضوع به مفهوم این است که در رابطه (۲)، وقتی غلظت ماده حل شده، [A] به سمت بی‌نهایت می‌رود، سطوح خالی یا سایت‌های خالی، [S] برابر صفر می‌شود. اگرچه از نظر رابطه تعادلی و فرض تک لایه لانگمویر این موضوع قابل فهم است، ولی از نظر ریاضی قابل توضیح نمی‌باشد. در چنین حالتی البته، طرف راست معادله (۵) نیز با طرف چپ معادله مساوی نخواهد شد. یکی از دلایل تناقض در ریاضیات مسئله این است که اولاً جذب در بیش از یک لایه صورت می‌گیرد (برونر و همکاران، ۱۹۳۸ و شامحمدی، ۲۰۱۳). ثانیاً سطح خالی (سایت‌های خالی) نمی‌تواند به عنوان فاکتور تعادل مورد استفاده قرار گیرد. تعادل یک مفهوم دینامیکی دارد، در صورتی که سطح یک فاکتور استاتیکی و ثابت است.

(۲) استفاده از اصل تساوی سرعت جذب و واجذب اصولاً صحیح نیست، زیرا:

الف- در علم شیمی طبق تعریف، سرعت واکنش بستگی به تغییرات غلظت نسبت به زمان دارد (فبری آنتو و همکاران، ۲۰۰۹، مالک و فاروک، ۱۹۹۶ و هو، ۲۰۰۶) و به صورت $r = d[A]/dt$ نوشته می‌شود، ولی در حالت تعادل تغییر زمان مفهومی ندارند. در آزمایش‌های ایزوترم جذب تمامی پارامترها، از جمله pH، دما، حجم محلول، مقدار جرم جاذب و زمان تماس ثابت در نظر گرفته می‌شوند و فقط سه پارامتر تغییر می‌کنند، (۱) غلظت اولیه، C_0 به عنوان ورودی به سیستم، (۲) مقدار جذب در فاز جامد، x_e (که در واحد جرم به صورت q_e نشان داده می‌شود) و (۳) غلظت باقی مانده (C_e) در فاز مایع (فشار تعادلی در فاز گاز)، متغیرهای دوم و سوم هر دو به عنوان خروجی سیستم جذب هستند (شکل ۳).

جدول ۲ و شکل ۴ مثالی از یک آزمایش ایزوترم جذب هستند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، فقط مقدار غلظت اولیه و ما به ازاء آن غلظت تعادلی در فاز مایع (C_e) و فاز جامد (q_e) تغییر می‌کنند.

بنابراین، مشاهده می‌شود که پارامتر زمان از مدل حذف می‌شود. در نتیجه، تساوی سرعت، حداقل به مفهوم "تغییر غلظت نسبت به تغییر زمان" بی‌معنی است، مگر این که منظور از سرعت جذب، "نسبت شیب تغییر غلظت در فاز جامد (dx_e) به شیب تغییر غلظت اولیه (dc_0) باشد، و سرعت واجذب، "نسبت شیب تغییر غلظت باقی مانده در

می‌دهد تا اثر آن را از بین ببرد. یک تعبیر ساده از اصل لوشاتلیه این است که چنانچه تغییری (مثلاً افزایش غلظت محلول) به "سیستم جذب در حال تعادل" اعمال گردد، بخشی از مواد اضافه شده جذب سطحی جذب می‌شوند و بخشی دیگر که قادر به جذب نیستند، در محلول باقی می‌مانند و سیستم به تعادل جدید می‌رسد. به عبارت دیگر، یک سیستم جذب می‌تواند متعادل باشد، ولی ذرات ماده هم به خودی خود جابجا (جذب و واجذب) نشوند. چه لزومی دارد، فرض شود که در حالت تعادل مواد جذب شده دوباره واجذب شوند و متعاقباً جذب شوند و این سیکل ادامه یابد؟ در این صورت سؤالاتی که پیش می‌آید این است که اولاً انرژی جذب و واجذب از کجا تأمین می‌شود دوماً اگر بر اساس نظر لانگمویر سرعت جذب و واجذب برابر باشند، مقدار جذب و واجذب هم برابر خواهند بود، در نتیجه جذبی متصور نخواهد بود. برای دستیابی به ریشه‌های خطا در مدل لانگمویر لازم است، دو اصطلاح "سرعت" و "واجذب" باز تعریف شوند.

Ø تعریف سرعت در سیستم جذب

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، در مدل لانگمویر و دیگر مدل‌های تعادلی مفهوم سرعت جذب و سرعت واجذب به روشنی تعریف نشده است، همان‌گونه که در شکل ۴ و جدول ۲ به عنوان مثالی از یک آزمایش ایزوترم نشان داده شد و بررسی فرمت مدل‌های تعادلی جذب نشان می‌دهند (جدول ۱)، پارامتر زمان اصولاً در مدل‌های ایزوترم جایگاهی ندارد. در نتیجه، در مبحث ایزوترم جذب، سرعت معطوف به نسبت تغییر غلظت خروجی به تغییر غلظت ورودی (dc_0) است. بنابراین، تعریف سرعت جذب و واجذب، به صورت روابط (۱۴) و (۱۵) نوشته می‌شوند:

$$r_a = \frac{dx_e}{dc_0} \quad (14)$$

$$r_d = \frac{dc_e}{dc_0} \quad (15)$$

Ø تعریف واجذب

همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره شد، سیستم جذب معطوف به انتقال جرم (از یک فاز به سطح فاز دیگر) است. اگر منظور لانگمویر صرفاً واجذب در نقطه تعادل نهایی بود، تنها سوالی که وارد می‌شد، این بود که انرژی دفع مواد از سطح جاذب از کجا تأمین می‌شود؟ ولی موضوع زمانی پیچیده‌تر می‌شود که سرعت دفع و سرعت جذب نیز برابر فرض

در ایزوترم جذب (۹) که مبتنی بر قانون بقای جرم است، توجه می‌کنیم:

$$c_0 = x_e + c_e \quad (9)$$

بر اساس رابطه (۹) در یک سیستم ناپیوسته، مجموع جرم ماده جذب شده و جرم ماده محلول باقی مانده همواره برابر است با غلظت اولیه محلول. اگر از طرفین معادله (۹) مشتق گرفته و بر dc_0 تقسیم نماییم معادله (۱۰) حاصل می‌شود.

$$\frac{dc_0}{dc_0} = \frac{dx_e}{dc_0} + \frac{dc_e}{dc_0} \quad (10)$$

و با ساده‌سازی رابطه (۱۰)، رابطه (۱۱) به دست می‌آید.

$$1 = \frac{dx_e}{dc_0} + \frac{dc_e}{dc_0} \quad (11)$$

حال با فرض تساوی سرعت جذب و واجذب (فرضیات لانگمویر)، می‌توان بجای رابطه (۱۱) از رابطه (۱۲) استفاده نمود.

$$1 = 2 \frac{dx_e}{dc_0} \quad (12)$$

و با توجه به فرضیات مدل لانگمویر (رابطه (۴))، و ترکیب آن با رابطه (۱۲) خواهیم داشت:

$$1 = 2k_a [(q_{max} - q_e) / q_{max}] c_e \quad (13)$$

و

$$1 = 2k_a - 2k_a (q_e / q_{max}) c_e$$

$$2k_a (q_e) c_e = 2k_a q_{max} - q_{max}$$

و با آزمون شرایط حدی خواهیم داشت:

$$q_e = q_{max} (2k_a - 1) / (2k_a c_e)$$

$$c_e \rightarrow 0 \Rightarrow q_e = \infty$$

$$c_e \rightarrow \infty \Rightarrow q_e = 0$$

ملاحظه می‌شود که وقتی فرضیات مدل بر اساس قانون بقای جرم تبیین می‌شوند، شرایط حدی مسئله با شرایط حدی مدل کلاسیک لانگمویر کاملاً متضاد می‌شود. در نتیجه مدل لانگمویر که کارکرد آن در حوزه انتقال جرم می‌باشد، شرایط قانون بقای جرم را تأمین نمی‌نماید. در حقیقت؛ فرض اصلی لانگمویر این است که "تعادل" به معنای تساوی سرعت جذب و واجذب است، حال آن که نمی‌توان ضرورتاً از اصل تعادل شیمیایی (اصل لوشاتلیه)؛ به اصل تساوی سرعت جذب و واجذب رسید. بنابر اصل تعادل "چنانچه سامانه‌ای در حال تعادل شیمیایی باشد، در برابر هرگونه تغییری در جهت مخالف واکنش نشان

- Industrial and Engineering Chemistry Research. 47: 980-986.
3. Bruanuer S. Emmett P. H. and Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society. 60: 309-316.
 4. Dubinin M. M. and Radushkevich L. V. 1947. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 55: 331-337.
 5. Febrianto J. Kosasih A. N. Sunarso J. Yi-Hsu J. Indraswati N. and Ismadji S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials. 162: 616-645.
 6. Gunay A. Arslankaya E. and Tosun I. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials. 146: 362-371.
 7. Hill A. V. 1910. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves, Journal of Physiology (London). 40: iv-vii.
 8. Hill T. L. 1952. Theory of physical adsorption, Advances in Catalysis. 4: 211-258.
 9. Ho Y. 2006. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear method, Polish Journal of Environmental Studies. 15:81-86.
 10. Hong S. Wen C. He J. Gan F. X. and Ho Y. S. 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, Journal of Hazardous Materials. 167: 630-633.
 11. Khan A. R. Al Waheab I. R. and Al-Haddad A. A. 1996. Generalized equation for adsorption isotherms for multicomponent organic pollutants in dilute aqueous solution, Environment Technology. 17(1): 13-23.
 12. Khan A. R. Ataullah R. and Al-Haddad A. 1997. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, Journal of Colloid and Interface Science. 194: 154-165.
 13. Koble R. A. and Corrigan T. E. 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 44: 383-387.
 14. Langmuir I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Journal of the American Chemical Society. 38: 2221-2295.
 15. Malek A. and Farooq S. 1996. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, AIChE Journal. 42(11): 3191-3201.
 16. McMillan W. G. and Teller E. 1951. The

می‌شوند و پیچیده‌تر از آن این که مدل تعادلی جذب هم بر اساس همین تساوی (در نقطه تعادل) تهیه می‌گردد. اگر بپذیریم که سرعت جذب ماده محلول به سطح جاذب با سرعت دفع از سطح جاذب برابرند، آنگاه برای هر غلظت اولیه (ورودی جدید)، تعادل به مفهوم تساوی مقادیر جذب و واجذب نیز خواهد شد. این بدان معنی است که تغییر غلظت اولیه محلول، هیچ تاثیری بر روی مقادیر جذب و واجذب در حالت تعادل ندارد، در صورتی که مطابق جدول ۲ و شکل ۴ با تغییر غلظت مقادیر خروجی (غلظت نهایی جذب و غلظت نهایی باقی مانده در محلول) نیز تغییر می‌کنند. به عبارت دیگر، غلظت تعادلی بخشی از غلظت اولیه است که جذب نشده و به صورت غلظت اضافی در ظرف باقی می‌ماند. بنابراین یک تعریف ساده و قابل فهم این است که بگوییم: واجذب به مفهوم کنده شدن ماده از سطح جاذب نیست، بلکه غلظت اضافی باقی مانده پس از ایجاد تعادل است.

نتیجه‌گیری

لانگمویر غلظت اضافی و یا مقدار ماده جذب نشده را به عنوان ماده دفع شده (واجذب) تعریف می‌کند. همچنین، وی تعادل در سیستم جذبی را تعادلی بین سه جزء غلظت تعادلی محلول، سطح پر شده و سطح خالی مانده جاذب تصور می‌کند که موجب ابهام در عبارت ریاضی فرضیه گردیده و ایجاد تناقض در ساختار مدل می‌نماید. همان‌گونه که ذکر شد، در صورت پذیرش تعاریف جدید در مورد سرعت جذب، به دلیل این که سطح جاذب (سطح جذب کننده ماده محلول) محدود است، در بی‌نهایت سطح اشباع شده و قادر به جذب نبوده و شیب تغییرات جذب نسبت به غلظت اولیه همواره صفر است (سرعت جذب صفر است) با اصل تساوی سرعت در تناقض خواهند بود.

منابع

1. Baccar R. Blaquez P. Bouzid J. Feki M. Attiya H. and Sarra M. 2013. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. Fuel Processing Technology. 106: 408-415.
2. Basha S. Murthy Z. V. P. and Jha B. 2008. Sorption of Hg (II) from aqueous solutions onto Carica papaya: application of sotherms,

- assumptions of the B.E.T. theory, The Journal of physical and colloid chemistry. 55(1): 17-20.
17. Moazed H. Bavi A. and Shamohammadi S. 2011. Modeling Cadmium adsorption using modified rice Husk. Applied Engineering in Agriculture, American Society of Agricultural and Biological Engineers. 27: 24-252.
 18. Ozturk A. 2007. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*, Journal of Hazardous Materials. 147: 518-523.
 19. Redlich O. and Peterson D. L. 1959. A useful adsorption isotherm, The Journal of Physical Chemistry. 63: 1024-1026.
 20. Shamohammadi S. Bustanian M. Tavakol and Removing H. 2013. Cd (II) from water and wastewater by blowy sand; the effects of total hardness and pH. Journal of Desalination and Water Treatment. 51: 16-18.
 21. Shamohammadi S. 2012. Study of Kinetics of Copper in Aqueous Solution by Sawdust Adsorbent, Journal of Water and Wastewater. 24: 127-133.
 22. Shamohammadi S. 2013. Presenting the new adsorption isotherm model, Second international conference on environmental hazarde, Kharazmi University –Tehran, Oct 29& 30.
 23. Shamohammadi Z. and Ghalebani M. 2010. Removal of Pb (II) from Aqueous Solution Pretreated Rice Husk at Low Concentration. TSIJOURNALS. 5: 153-161.
 24. Shamohammadi S. 2014. Presentation of New Physical chemistry Isotherm Model for Adsorption Processes from the Solution. IJPAES. 4(3): 68-76.
 25. Sips R. 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, The Journal of Chemical Physics. 16: 490-495.
 26. Szeto Y. S. Cheung W. H. and McKay G. 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, Process Biochem. 39: 693-702.
 27. Temkin M. I. and Pyzhev V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Physiochim USSR. 12: 327-356.
 28. Toth J. 1971. State equations of the solid gas interface layer, Acta Chimica Academiae Hung. 69: 311-317.
 29. Vijayaraghavan K. Padmesh T. V. N. Palanivelu K. and Velan M. 2006. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. Journal of Hazardous Materials. B133: 304-308.