

物理吸附热的計算

黃 茂 春

(化学系)

吸附热对于研究吸附过程的本质是一个极为重要的热力学数据, 利用吸附热的数据, 不仅可以判断吸附类型是物理吸附还是化学吸附, 而且可以了解等温线的形式及表面是否非均一的问题。

吸附热可以用量热法求得, 也可以从吸附等量线算得, 显然这都是相当大量和复杂的工作。但在某种特殊情况下, 却可以运用较简单的方法来计算吸附热, 就是通过计算分子在表面上的停留时间来计算吸附热。

一 理 論 部 分

分子在表面上的停留时间 τ 和吸附热 Q 的关系是^[1]

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (1)$$

τ_0 为气体分子垂直于表面的振动周期, R 为克分子气体常数, T 为绝对温度。

$$\therefore Q = RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2)$$

因此测得了 τ_0 和 τ 值便可计算 Q 值。 τ_0 可按半经验^[2]式计算

$$\tau_0 = 4.75 \cdot 10^{-13} \sqrt{\frac{MV^{2/3}}{T_s}} \quad (3)$$

M 为分子量除以分子中的原子数, V 为克分子体积除以相同的原子数, T_s 为吸附物的熔点($^{\circ}K$), 一般的说, τ_0 值对 Q 的影响是不大的, 为了估计 Q 值, 可近似地认为 $\tau_0 \approx 10^{-13}$ 秒。而 τ 值的计算可由下列推导得到。

假设在每秒碰到 $1cm^2$ 表面上有 n 个分子, 平均停留的时间为 τ , 则每单位表面上被吸附的分子数 n_s 为^[2]

$$n_s = n \tau \quad (4)$$

在线型等温线的条件下, 按Тимофеев^[3]的研究结果可知:

$$n_s = k_s N \quad (5)$$

式中 N 为每 cm^3 内的分子数, k_s 为吸附系数, 即

$$k_s = \frac{760}{273} \frac{V_o T}{S_o P} \quad (6)$$

式中 V_o 为吸附量 cm^3/cm^3 , P 为压力 mm , S_o 为比表面 cm^2/cm^3 , T 为绝对温度。

$$\therefore n_s = \frac{760}{273} \frac{V_o T}{S_o P} N \quad (7)$$

比较式(4)和式(7)得

$$n = \frac{760}{273} \frac{V_o T}{S_o P} \frac{N}{\tau} \quad (8)$$

对于一克分子的理想气体, 从分子运动论便可得到

$$\tau = \frac{760}{273} \frac{\sqrt{2\pi MRT}}{kP} \frac{V_o}{S_o} \quad (9)$$

如果 P 为 mmHg , M 为分子量, T 为绝对温度, V_o 为 cm^3/cm^3 , S_o 为 cm^2/cm^3 表示, 则

$$\tau = 7.6 \times 10^{-4} \sqrt{MT} \frac{V_o}{PS_o} \text{ (秒)} \quad (10)$$

利用式(10)便可确定蒸气分子在吸附剂表面上的停留时间。值得指出, 由动力学推出的分子在表面上的停留时间, 用实验准确地测定是一件相当困难的工作。虽然 Holst^[4]曾对钨在玻璃表面上的停留时间进行过测定, 但也仅能确定其数量级为 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 秒。因此, 通常是由测定其他吸附参数如吸附热后按式(1)而获得。如前所述, Q 的测定是困难的。但从式(10)可见, 对于某一吸附物, 只要在某温度、压力下测定 V_o 和 S_o 值即可计算 τ 值, 从而便可按式(2)计算 Q 值。即

$$Q = 4.58T \lg \left[7.6 \cdot 10^{-4} \frac{V_o \sqrt{MT}}{\tau_o S_o P} \right] \text{ (卡/克分子)} \quad (11)$$

$$\text{或 } Q \approx 4.58T \lg \left[7.6 \times 10^9 \frac{V_o \sqrt{MT}}{S_o P} \right] \quad (12)$$

另一方面, 如果气体分子在微孔颗粒吸附剂(假定毛细管是圆柱式的)上吸附, Тимофеев^[3]在研究物质在多孔吸附剂转移的机构时得到

$$S_o = \frac{8\epsilon}{3D_k} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (13)$$

D_k 为分子扩散系数 cm^2/sec , ϵ 为吸附剂的孔隙度 cm^3/cm^3 。

对綫型吸附等溫綫，由于亨利系数^[3]

$$\Gamma = \frac{760T}{273} \frac{V_0}{P}$$

或 $\frac{V_0}{P} = \frac{273\Gamma}{760T}$ (14)

代入式(9)得到

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi RMT}{RS_0}} \frac{\Gamma}{T} \quad (15)$$

比較式(13)和(15)得到

$$\tau = \frac{3\pi M}{8R\epsilon} \frac{D_k \Gamma}{T} \quad (16)$$

因此式(15)和式(16)又給出了由測量吸附剂的另一些参数計算 τ 的方法，此时吸附过程热函的改变可用下式計算

$$Q = 4.58T \lg \left[\frac{3\pi M}{8R} \frac{D_k \Gamma}{\epsilon T \tau_0} \right] \quad (\text{卡/克分子}) \quad (17)$$

$$Q \approx 4.58T \lg \left[1.4 \cdot 10^8 \frac{MD_k \Gamma}{\epsilon T} \right] \quad (\text{卡/克分子}) \quad (18)$$

下面用实验及文献結果进行验证。

二 实 驗 部 份

我們采用流动法測量吸附剂的比表面^[5]，用 N_2 为傳气，以苯为吸附物。吸附剂的孔隙度的測定基本上参照 Болотов^[6]的工作。

三 結 果 驗 証

I. 在某一温度压力下測量 V_0 和 S_0 后計算 Q 值。

例如，作者采用流动法在温度为 $303^\circ K$ ， P 为 2.44 mmHg 的条件下，測得苯在脱水硅胶 ∇ 的吸附量为 $25.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ， S_0 为 $5.62 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ， V_m 为 $52.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ，相当于复盖度 $\theta = \frac{V}{V_m} = 0.48$ ，这样由式(9)算得 τ 为 2.17×10^{-7} 秒。

为了計算 Q 值，还要計算 τ_0 值。已知苯的克分子体积 V 为 $96^{[7]}$ ，熔点 $T_s = 278.5^\circ K$ ， $M = 78$ 。故由式(3)算得 $\tau_0 = 14 \cdot 10^{-13}$ 秒。按式(11)求得 $Q = 8.6$ 仟卡/克分子。对于苯在脱水硅胶上的吸附热，Киселев^[8]曾用静态法測得复盖度为0.5时的吸附热为8.5仟卡/克分子，这和本实验結果一致。表1列出了利用本法所得到的另一些实验結果（其中 $\tau_0 = 10^{-13}$ 秒計）

表 1 苯在硅胶 VI 上的吸附热
 $T=298^{\circ}\text{K}$ $S_0=5.75\cdot 10^6\text{Cm}^2/\text{Cm}^3$, $V_m=53.3\text{Cm}^3/\text{Cm}^3$

Pmm	$V_0\text{Cm}^3/\text{Cm}^3$	$\tau\cdot 10^{-8}\text{秒}$	θ	Q 仟卡/克分子
3.96	19.4	9.9	0.36	8.0
7.51	30.9	8.3	0.58	7.9
10.7	38.4	7.2	0.72	7.8
13.7	44.5	6.5	0.83	7.8

表 2 列出的 τ 和 $Q_{\text{计}}$ 值是由 ТимоФеев^[3] 的实验得到的 k 值按本法算得的, $Q_{\text{实}}$ 是他所得到的吸附热。表明结果是一致的。

表 2 Ar 和 CH₄ 在硅胶上吸附热计算值和实验值比较

气 体	温 度 $^{\circ}\text{C}$	$\tau\cdot\text{秒}$	$Q_{\text{计}}$ 大卡/克分子	$Q_{\text{实}}$ 仟卡/克分子
Ar	-30	$1.08\cdot 10^{-9}$	4.5	4.91
	0	$4.56\cdot 10^{-10}$	4.6	
	+30	$2.25\cdot 10^{-10}$	4.7	
CH ₄	-30	$1.52\cdot 10^{-8}$	5.8	5.9
	0	$4.55\cdot 10^{-9}$	5.8	
	+30	$1.02\cdot 10^{-9}$	5.6	

II, 由孔体积、扩散系数及亨利系数计算 τ 和 Q 值

从式 (15) (16) 可见, 测得了 ϵ 、 D_K 和 Γ 值即可计算 τ 和 Q 值。表 3 列出 ТимоФеев^[3] 得到的丁烷在硅胶吸附剂上的 Γ 、 D_K 、 ϵ 和 $Q_{\text{实}}$ 值和利用本法所得到的计算值 $Q_{\text{计}}$ 比较。

表 3 丁烷在硅胶上吸附热 ($\tau_0=10^{-13}$ 秒计)

ϵ	$t\ ^{\circ}\text{C}$	$D_K\cdot 10^2\text{Cm}^2/\text{Sec}$	$\Gamma\cdot 10^5$	$\tau\cdot 10^{-8}\text{秒}$	$Q_{\text{计}}$ 大卡/克分子	$Q_{\text{实}}$ 仟卡/克分子
0.72	-14.3	1.29	9.4	5.17	6.7	6.0
	-30.8	1.25	20.8	11.8	6.6	
	-44.5	1.22	42	24.6	6.7	
	-58.0	1.17	79	47.3	6.6	
	-79.5	1.12	448	260	6.6	
0.68	-31.0	0.93	25.1	11.8	6.6	6.0
	-44.0	0.81	50.8	25	6.7	
	-58.0	0.87	94.5	47	6.6	
	-79.5	0.84	560	299	6.6	

0.60	-31.1	0.56	35.4	11.5	6.6	6.0
	-44.3	0.55	72.5	24.2	6.6	
	-58.2	0.53	136	46.7	6.6	
0.53	-14.4	0.39	21.4	5.12	6.7	6.0
	-31.2	0.38	48.1	11.9	6.6	
	-44.2	0.37	97.4	24.7	6.7	
	-58	0.35	184	47.1	6.6	
	-79.4	0.34	1020	282	6.6	

由此可见,在上述温度范围内, Q 为一常数, 与孔隙度的改变无关, 计算值和实验值一致。

四 討 論

上述提出的由吸附参数计算吸附热的方法是基于吸附等温线为线型的假定而推出来的。实际的等温线却常是非线型的, 因此上述的结果有其局限性。但是对于浓度 (或压力) 范围不大的情况下, 也可以近似地认作一直线, 此时上述各计算式仍是适用的。这一点可以由 Titoff[11] 的结果证明。图 1 是他利用 NH_3 在活性炭上所得到的吸附等温线, 由此可以算出不同温度下的 S_0 值, 又从不同的 V_0 和 P 值, 算出 τ 和 Q 值, 并将结果列于表 4, 表 4 中的 Q 值是他由吸附等量线获得的。

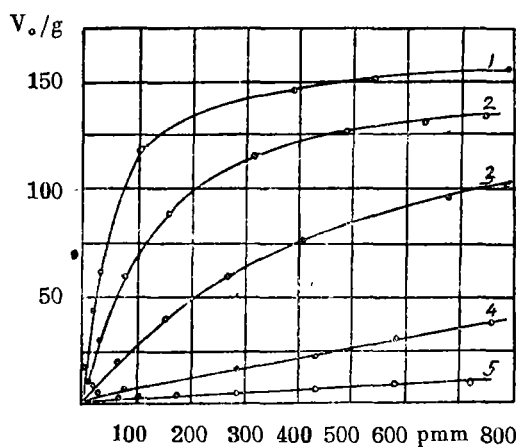


图1 NH_3 在活性炭上的吸附等温线 曲线1柱温-23.5°C, 2为0°C, 3为30°C, 4为80°C, 5为151°C,

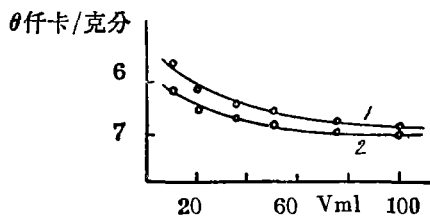


图2 $Q-V$ 关系, 曲线1为实验值; 曲线2为计算值。

表4 吸附热的计算值和实验值的比较*

$V_0 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$	温度 $^{\circ}\text{C}$	Pmm	$\tau \cdot 10^{-8}$ 秒	$Q_{\text{计}}$ 千卡/克分子	$Q_{\text{实}}$ 千卡/克分子
10	-23.5	1	5.4	6.8	7.3
10	0	4	2.8	6.9	
10	30	10	0.79	6.8	
10	80	128	0.15	6.7	
20	-23.5	4	3.6	6.5	6.8
20	0	16	1.4	6.3	
20	30	60	0.42	6.3	
20	80	340	0.11	6.4	
35	-23.5	10	3.4	6.3	6.5
35	0	31	1.2	6.2	
35	30	118	0.37	6.2	
35	80	670	0.093	6.3	
50	-23.5	20	2.7	6.1	6.4
50	0	56	0.92	6.1	
50	30	204	0.031	6.2	
75	-23.5	40	2	6.0	6.2
75	0	108	0.75	6.0	
75	30	384	0.25	6.0	
100	-23.5	74	1.5	5.8	6.1
100	0	184	0.54	5.9	
100	30	728	0.173	5.8	

* S. 值, -23.5°C 为 $462\text{m}^2/\text{g}$; 0°C 为 $492\text{m}^2/\text{g}$; 30°C 为 $440\text{m}^2/\text{g}$, 80°C 为 $324\text{m}^2/\text{g}$ 。

从上表可见, (1) 只要 V_0 值相同, Q 值就是一常数, 而且在該实验条件下 Q 不随温度而变。(2) 吸附热随吸附量(复盖度)的增加而下降, 见图2, 说明表面是非均匀的, (3) 从图1可见, 在 V_0 为100毫升内, 各条吸附等温线基本上是一直线, 故实验结果和本法计算结果相一致也就很自然了。

另一方面还可以指出, 利用本法还可以判断吸附类型是属于物理吸附抑或化学吸附。从上述得到的结果可知, 吸附热的变化范围不大, 仍是属于物理吸附范畴。如果用本法所算得的 Q 值大大超出该物质的最大吸附热 Q_m [9], 则可认为发生了化学吸附。表5列出了 Emmett [10] 等在 396°C 中 N_2 在催化剂 931 ($S = 1.73\text{m}^2/\text{g}$) 上吸

附的 V 和 P 值及按本法求得的 Q 值。所得 Q 值和他得到的吸附活化能16千卡/克分

表 5 在396°C时 N_2 在催化剂931上的吸附热

Pmm	Vcm ³	Q千卡/克分子
25	2.83	19.6
53	3.22	18.7
150	3.69	17.3
397	4.14	16.4
768	4.55	15.6

子相当。由表可见, N_2 在此催化剂上的吸附热已大大超出其最大的物理吸附热5千卡/克分子, 由此可以断定: 此吸附过程为化学吸附过程, 这也和 Emmett 等的结果相一致。类似的结果还可以用其他数据验证, 在此不再讨论了。

五 结 论

从吸附动力学的角度研究了气体分子在吸附剂表面上停留时间及吸附热的测定问题。提出了计算 τ 和 Q 值的方法即

$$\tau = 7.6 \times 10^{-4} \sqrt{MT} \frac{V_0}{PS_0} \quad (\text{秒})$$

$$Q = 4.58 T \lg 7.6 \times 10^{-4} \frac{V_0}{\tau_0} \frac{\sqrt{MT}}{S_0 P} \quad (\text{卡/克分子})$$

$$Q \approx 4.58 T \lg \left[7.6 \times 10^9 \frac{v_0 \sqrt{MT}}{S_0 p} \right] \quad (\text{卡/克分子})$$

$$\text{或} \quad \tau = \frac{\sqrt{2\pi RMT}}{R S_0} \frac{\Gamma}{T} \quad (\text{秒})$$

$$\tau = \frac{3\pi M}{8K} \frac{D_k \Gamma}{\varepsilon T} \quad (\text{秒})$$

$$Q = 4.58 T \lg \left[\frac{3\pi M}{8K} \frac{D_k \Gamma}{\varepsilon T \tau_0} \right] \quad (\text{卡/克分子})$$

$$Q \approx 4.58 T \lg \left[1.4 \times 10^8 \frac{MD_k \Gamma}{\varepsilon T} \right] \quad (\text{卡/克分子})$$

从所得结果表明, 在綫型吸附等温綫的条件下, Q 值随吸附量而变, 从而认为表面是非均一的。同时利用本法所得的 Q 值还可以判断吸附类型。

参 考 文 献

- [1] J. Frenkel, Z. physik., 26 117-38(1924)
- [2] J. H. do Boer, Динамический Характер Адсорбций, Москва, 1962
- [3] Д.П. Тимофеев, Кинетика Адсорбции, М., 1962,
- [4] G. Holst 等 Physica 6 48(1926), 8 289(1928)

- [5] А.М.Рубинитсйн, Изв. А. Н. СССР. охн. 11 1294 (1956)
 [6] Б.А.Болотов 等, Практические работы по Органическому Катализму, Глава III (1959)
 [7] S.Brunauer, The Adsorption of Gases and Vopors, P 367 (1945)
 [8] А.В. Киселев Газовая хроматография, М. 45 (1960)
 [9] В.М.Трапнелл, Хемосоръпия, М. Р184(1958)
 [10] Р.Н. Emmett 等, J. A. C. S., 56 35 (1934)
 [11] A. Titoff, Z. Phys. Chem., 74 641 (1910)

Вычисление Темпелот физической адсорбции

Хуан Мао-Чунь

Выводы

Исходя из кинетикой адсорбцией, Я изучал вопросы О временах пребывания молекулы в адсорбированной состоянии τ и вычислениях теплот адсорбции Q . Было предложено два метода для определения τ и Q

$$\tau = 7.6 \times 10^{-4} \sqrt{MT} \frac{v_0}{ps_0}$$

$$Q = 4.58 T \lg \left[7.6 \times 10^{-4} \frac{v_0 \sqrt{MT}}{ps_0 \tau_0} \right]$$

$$Q \approx 4.58 T \lg \left[7.6 \times 10^9 \frac{v_0}{ps_0} \sqrt{MT} \right]$$

$$\text{И } \tau = \frac{\sqrt{2\pi RMT} \Gamma}{RS_0} \frac{1}{T}$$

$$\tau = \frac{3\pi M}{8R} \frac{D_k \Gamma}{\epsilon T}$$

$$Q = 4.58 T \lg \left[\frac{3\pi M}{8R} \frac{D_k \Gamma}{\epsilon T \tau_0} \right]$$

$$Q \approx 4.58 T \lg \left[1.4 \times 10^8 \frac{M D_k \Gamma}{\epsilon T} \right]$$

v_0 —величина адсорбции в приведенных единицах объема;

S_0 —удельная поверхность на единицу объема сорбента;

τ_0 —период колебания адсорбированной молекулы в направлении перпендикулярном к поверхности;

M —молекулярный вес;

T —температура, $^{\circ}\text{K}$;

P —давление, mm ;

Γ —коэффициент Генри:

D_k —коэффициент молекулярной диффузии;

ϵ —пористость сорбента, cm^3/cm^3 ;

R —газовая постоянная.

Показывает, что Q падает с увеличением заполнения, при линейном уравнении изотермы адсорбции. Поэтому, поверхности неоднородны. Результаты рассчитанные могут различать типы адсорбции.