

几个吸附等温模型热力学参数的计算方法

张增强¹ 张一平²

(1西北农业大学基础科学系, 2资源与环境科学系, 陕西杨凌 712100)

摘 要 从等温吸附与解吸动力学方程出发, 针对理想气体与实际气体吸附过程中活化能的不同变化规律, 推导出具有与标准平衡常数 K_p^0 等价的不同吸附-解吸平衡常数 K , 并给出了其热力学参数的计算方法

关键词 热力学参数, 吸附等温模型, 计算方法

中图分类号 O642.4, S153.3

吸附现象是一种自发过程, 在自然界广泛存在, 且在化学、化工、土壤、环境等学科中被广泛应用。吸附现象常用吸附等温线来描述。根据吸附等温线的形状可大致将其划分为 S 型、L 型、H 型及 C 型等^[1]。不同的吸附等温线可用不同的数学模型表征, 各有其不同的机理与特点。利用 Langmuir 模型 $\theta = KC / (1 + KC)$ 中的参数 K 及其与温度的关系计算吸附等温过程中热力学参数的方法已有报道, 但当吸附等温模型为 Freundlich 模型、Temkin 模型或 Henry 模型时的热力学参数计算方法尚未见报道。本文给出了这几种模型下热力学参数的计算方法, 并对其关系进行了评述。

1 化学吸附速率 J_a 与解吸速率 J_d 的表达式

研究^[2]表明, 对于一个给定的体系, 吸附与解吸过程几乎同时进行, 且都是动力学过程, 符合一定的动力学模型, 只有当吸附速率等于解吸速率时, 吸附过程达到了平衡状态。下面以气体在固体界面的吸附为例, 从动力学方程出发, 推导不同的等温吸附模型, 找出具有吸附压力平衡常数含义的 K_p^0 值, 并统一给出其热力学参数的计算方法。

1.1 化学吸附速率 J_a

一般来说, 化学吸附的速率 J_a 决定于① 分子对单位面积的碰撞数; ② 吸附过程的活化能; ③ 碰撞必须发生在表面尚未被遮盖的活性点等三个因素^[2]。依据因素①, 气体对固体表面的碰撞频率愈大, 则吸附的速率也愈大。由气体分子运动论知, 气体分子在单位时间对单位面积上的碰撞数为 $p / \sqrt{2\pi m k_B T}$, 式中 p 为气体的压力; m 为每个气体分子的质量; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度。

依据因素②, 由于化学吸附时需要活化能 E_a , 所以碰撞的分子只有能量超过 E_a 的气体分子才有可能被吸附, 这种分子在总分子中只占一部分, 即在总分子数上应乘以一个因子 $\exp(-E_a / RT)$ 。

依据因素③, 气体分子在化学吸附过程中, 只有一部分分子碰撞在固体表面的未遮盖活性点上, 因而有效碰撞与尚未被遮盖的空白部分 $(1 - \theta)$ 有关, 其中 θ 为小于 1 的分数,

收稿日期 1997-12-01

作者简介 张增强, 男, 1963 年生, 讲师, 在读博士生

($1-\theta$)为未遮盖率,或一般地写作与 $f(\theta)$ 有关(对于吸附时质点不解离,且一个质点只占据一个位置的简单情况: $f(\theta) = 1-\theta$).

考虑到以上三个因素,

因而

$$J_d \propto \frac{p}{2mk_B T} f(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

或

$$J_a = \frac{e p}{2mk_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: e 为凝聚系数,代表气体分子碰撞在未遮盖活性点上被保持而构成吸附时的几率

1.2 解吸速率 J_d

解吸速率与表面上已经吸附了分子的活性吸附点的数目有关,即与遮盖率 θ 有关。一般也可用一个函数 $f'(\theta)$ 表示(对于简单情况 $f'(\theta) = \theta$),同时还与解吸的活化能有关,所以解吸速率 J_d 有如下关系:

$$J_d \propto f'(\theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

或

$$J_d = k' f'(\theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: k' 为常数; E_d 为解吸活化能。

显然在 (1) (2) 两式中, E_a , E_d , e 和 k' 都与吸附剂表面的遮盖率 θ 有关(即都是 θ 的函数)这是因为被吸附的分子之间、吸附分子与固体表面的分子之间有相互作用,固体表面是不均匀的。所以当 θ 不同时, E_a , E_d , e , k' 的数值也相应地发生变化。

1.3 化学吸附净速率的表达式

根据 (1) (2) 两式,化学吸附的净速率可表示为

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= J_a - J_d \\ &= \frac{e p}{2mk_B T} f(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) - k' f'(\theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

这是一个一般化的方程式,其具体形式由 $f(\theta)$, $f'(\theta)$, E_a , E_d 而定。

2 理想吸附层的吸附等温式^[3, 4]

2.1 理想吸附层的吸附和解吸速率公式

理想吸附层是指吸附剂的表面是均匀的,各活性吸附中心的能量相等,同时被吸附的分子之间没有相互作用,因此在理想的吸附层中 E_a , E_d , e , k' 等均不随 θ 而变化。所以在定温下, (1) (2) 式可写为

$$J_a = \left[\frac{e}{2mk_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] p f(\theta) = k_a p f(\theta)$$

$$J_d = k' \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) f'(\theta) = k_d f'(\theta)$$

式中: k_a , k_d 分别为吸附速率常数和解吸速率常数。

假如吸附质点不离解,并且一个质点只占据一个吸附中心,

即



式中: B 代表气体分子; $[M]$ 代表固体表面上的吸附中心

则

$$f(\theta) = 1 - \theta, f'(\theta) = \theta$$

$$J_a = k_a p(1 - \theta), J_d = k_d \theta$$

吸附净速率为

$$\frac{d\theta}{dt} = J_a - J_d = k_a p(1 - \theta) - k_d \theta$$

在一定温度下,吸附过程达到平衡时, $J_a = J_d$, 即 $k_a p(1 - \theta) = k_d \theta$.

整理得

$$\theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{\frac{k_a}{k_d} p}{\frac{k_a}{k_d} p + 1} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (4)$$

式中: $K = k_a / k_d$, 这就是 Langmuir 等温式. 根据化学平衡状态的定义, (4) 式中的参数 K 与标准压力平衡常数 K_p^θ 等价^[2].

在 (4) 式中, 当压力 p 足够低或吸附很弱时, $Kp < 1$, 此时 (4) 式可转化为

$$\theta = Kp \quad (5)$$

(5) 式即为 Henry 吸附等温式, 很显然, (4) 式中的 K 也与标准压力平衡常数 K_p^θ 等价.

3 真实吸附层的吸附等温式

3.1 真实吸附层的吸附和解吸速率公式

凡是不满足前面提出的理想吸附条件的, 统称之为真实吸附层. 实验证明, 随着吸附过程的进行, 活化能 E_a, E_d 均与 θ 有关.

3.1.1 活化能 E_a, E_d 随 θ 线性变化 根据实验, 有学者提出在中等遮盖率下不均匀表面的吸附过程中, 吸附活化能 E_a 随 θ 线性增加, 而解吸活化能则随 θ 线性下降^[2],

即

$$E_a = E_a^0 + U\theta \quad (6)$$

$$E_d = E_d^0 - V\theta \quad (7)$$

式中: E_a^0, E_d^0 相当于 $\theta = 0$ 时的吸附活化能和解吸活化能; U, V 都是常数.

吸附热 Q 为

$$Q = E_a - E_d = (E_a^0 - E_d^0) + (U + V)\theta = Q^0 + T\theta$$

式中: $U + V = T$, Q^0 是 $\theta = 0$ 时的吸附热

将 (6) 式代入 (1) 式并令 $f(\theta) = 1 - \theta$,

整理得

$$J_a = \frac{e^p \exp(-\frac{E_a^0}{RT})}{2mk_B T} (1 - \theta) \exp(-\frac{U\theta}{RT})$$

由于 θ 只在 $0 \sim 1$ 之间变化, 在遮盖率不大或中等遮盖率的情况下, $(1 - \theta)$ 项的影响要比 $\exp(-\frac{U\theta}{RT})$ 的影响小得多, 所以可将 $(1 - \theta)$ 项近似地归并到常数项中去,

即

$$J_a = k_a p \exp(-\frac{U\theta}{RT})$$

同理,将 (7) 式代入 (2) 式,并令 $f'(\theta) = \theta$, 且把 θ 和 $\exp(-E_d^0/RT)$ 并入常数项,

$$\begin{aligned} J_d &= k'\theta \exp(-E_d^0/RT) \exp(U\theta/RT) \\ &= k_d \exp(U\theta/RT) \end{aligned}$$

因而净的吸附速率为

$$\frac{d\theta}{dt} = J_a - J_d = k_a p \exp(-U\theta/RT) - k_d \exp(U\theta/RT) \quad (8)$$

(8) 式也称作 Elovich 方程

3.1.2 活化能 E_a, E_d 随 θ 对数变化 在有些吸附和解吸过程中,活化能 E_a, E_d 随 θ 而呈对数变化^[2],

$$E_a = E_a^0 + U \ln \theta \quad (9)$$

$$E_d = E_d^0 - V \ln \theta \quad (10)$$

$$\text{吸附热 } Q = E_a - E_d = (E_a^0 - E_d^0) + (U + V) \ln \theta = Q^0 + T \ln \theta$$

把 (9)、(10) 分别代入 (1)、(2) 式,

$$J_a = \frac{p \exp(-\frac{E_a^0}{RT})}{\exp(\frac{U \ln \theta}{RT})} f(\theta) \exp(-\frac{U \ln \theta}{RT}) = k_a p \theta^{-\frac{U}{RT}}$$

$$J_d = k' f'(\theta) \exp(-\frac{E_d^0}{RT}) \exp(\frac{V \ln \theta}{RT}) = k_d \theta^{\frac{V}{RT}}$$

净的吸附速率为

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \theta^{-\frac{U}{RT}} - k_d \theta^{\frac{V}{RT}} \quad (11)$$

3.2 真实吸附层的 Temkin 等温式

由 (8) 式知,在一定的温度下,当吸附速率等于解吸速率时,即达到了平衡状态,

$$\frac{d\theta}{dt} = 0$$

$$\frac{k_a}{k_d} p = \exp(\frac{U + V}{RT} \theta)$$

令 $K = k_a/k_d$, 上式取对数后得

$$\theta = \frac{RT}{U+V} \ln(Kp) \quad (12)$$

(12) 式即为 Temkin 方程,它代表中等遮盖率下, p 与平衡遮盖率 θ 之间的关系。很显然, (12) 式中的 K 与该状态下的标准压力平衡常数 K_p^θ 等价。

3.3 真实吸附层的 Freundlich 等温式

由 (11) 式知,当吸附速率 J_a 等于解吸速率 J_d 时, (11) 式中, $\frac{d\theta}{dt} = 0$,

$$\begin{aligned} k_a p \theta^{-\frac{U}{RT}} &= k_d \theta^{\frac{V}{RT}} \\ \theta &= \left(\frac{k_a}{k_d} p\right)^{\frac{RT}{U+V}} = k p^{\frac{1}{n}} \end{aligned} \quad (13)$$

式中: $k = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{RT}{U+V}}$; $n = \frac{U+V}{RT}$, 而 $\frac{k_a}{k_d} = K$, 则 $K = k^n$.

(13)式即为 Freundlich 吸附等温式,由式中 k, n 可求得 K , K 与标准压力平衡常数 K_p^θ 等价。

4 利用吸附平衡常数计算热力学参数^[1]

在以上 4 个等温吸附模型中,由于“吸附平衡常数” K 与标准压力平衡常数 K_p^θ 等价,由标准状态下标准 Gibbs 自由能变与标准压力平衡常数的关系,

$$\Delta G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta \quad (14)$$

把 (14) 式代入 Gibbs-Helmholtz 公式可得到标准焓变与标准平衡常数的计算公式。

$$\Delta H_m^\theta = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{K_{p,2}^\theta}{K_{p,1}^\theta} \right) \quad (15)$$

式中: $K_{p,1}^\theta, K_{p,2}^\theta$ 分别为 T_1, T_2 温度所对应的标准压力平衡常数

由 (14)、(15) 式计算出等温吸附过程的标准 Gibbs 自由能变与标准焓变后,则该过程的标准熵变为

$$\Delta S_m^\theta = (\Delta H_m^\theta - \Delta G_m^\theta) / T \quad (16)$$

在以上的推导中,虽然以气体在固体表面的吸附为例子,但对于液-固界面的吸附,只要将以上各模型中的气体压力 p 改为溶液中吸附质的活度 a_B ,通过各模型推求与活度平衡常数(热力学平衡常数)等价的 K_a^θ 值,再按公式 (14)~ (16) 计算 $\Delta G_m^\theta, \Delta H_m^\theta, \Delta S_m^\theta$,但由于吸附质在固相的活度难以直接测定,常用摩尔分数表征,故各模型计算的 K 值并非真正的活度平衡常数,因而由其所求 $\Delta G_m^\theta, \Delta H_m^\theta, \Delta S_m^\theta$ 称之为表观热力学函数

参 考 文 献

- 1 蒋以超,张一平著.土壤化学过程的物理化学.北京:中国科学技术出版社,1993. 312~ 368
- 2 傅献彩,沈文霞,姚天杨.物理化学(第四版).北京:高等教育出版社,1993. 734~ 737, 934~ 968
- 3 Labo L S, Bernardo C A. Adsorption isotherms and surface reaction kinetics. J Chem Educ, 1974, 51: 723~ 728
- 4 Kinniburgh D G. General purpose adsorption isotherms. Environ Sci Technol, 1986, 20: 895~ 904

Method of Calculating the Thermodynamic Parametres from Some Isothermal Absorption Models

Zhang Zengqiang¹ Zhang Yiping²

(1 Department of Basic Sciences; 2 Department of Resources and Environmental Science,
Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract The calculation of the thermodynamic parametres from Langmuir Model parametre K have been reported vastly. However, when the absorption isothermal models do not accord with the Langmuir Model but accord with the Henry Model, Temkin Model or Freundlich Model, the thermodynamic parameters of the process can be adopted. This article gives the method of how to get the thermodynamic parameters from these models.

Key words thermodynamic parametre, absorption/desorption isotherm, calculation