

Freundlich 动力学方程及其参数的物理意义探析*

张增强¹, 孟昭福¹, 张一平²

(1 西北农林科技大学 生命科学学院; 2 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 提出了 Freundlich 动力学方程的概念, 给出了 Freundlich 动力学方程的微分式和积分式的推导过程, 并对 Freundlich 动力学方程的微分与积分式中各参数的物理意义分别进行了讨论, 最后给出了实际例子证明该 Freundlich 动力学方程是符合实际的。

[关键词] Freundlich 动力学方程; 活化能; 等温吸附

[中图分类号] O 642 4; S153 3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)05-0202-03

Freundlich 等温吸附方程在化学、化工、土壤及环境等学科中有广泛的应用^[1], 而对 Freundlich 动力学方程的来历、推导及各参数的物理意义却未见报道。由于该方程在形式上与双常数方程非常相似^[2], 在土壤化学中有重要的应用价值, 故本文以气-固吸附为例, 给出了 Freundlich 动力学方程的推导过程及参数的物理意义, 并用实例加以验证。

1 Freundlich 动力学微分方程的来历及求解方法

1.1 Freundlich 动力学微分方程的来历

研究表明, 对于一个给定的体系, 化学吸附与解吸过程几乎同时在进行, 且都是动力学过程, 符合一定的动力学模型。现以气体在固体界面的吸附为例, 给出 Freundlich 动力学方程的推导过程。

1.1.1 化学吸附速率 J_a 与解吸速率 J_d 的表达式

一般而言, 化学吸附速率 J_a 或解吸速率 J_d 决定于分子对单位表面积的碰撞数、吸附过程的活化能及碰撞必须发生在表面尚未被覆盖的活性点这 3 个因素^[3]。根据气体分子运动论及相关吸附理论, 可以推导出气体在固体表面化学吸附的速率公式:

$$J_a = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} f(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\text{或} \quad J_a = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} f(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, σ 为凝聚系数, 代表气体分子碰撞在未覆盖之

活性点上被保持而构成吸附时的机率; $p/\sqrt{2\pi m k_B T}$ 为气体分子在单位时间对单位面积上的碰撞数, 其中 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; $\exp(-E_a/RT)$ 为能量超过活化能 E_a 的气体分子的分数, 因为发生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; θ 为表面覆盖率, 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覆盖活性点上, 因而有效碰撞与尚未被覆盖的空白部分 $(1-\theta)$ 有关, 其中 θ 为小于 1 的分数, $(1-\theta)$ 为未覆盖率, 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: $f(\theta) = 1-\theta$); E_a 为气体在固体吸附剂界面吸附的活化能。

同理, 解吸速率 J_d 与固体表面上已经吸附了分子的活性吸附点的数目有关, 即与覆盖率 θ 有关。一般也可以用一个函数 $f(\theta)$ 表示(对于简单情况, $f(\theta) = \theta$), 同时还与解吸的活化能 E_d 有关, 所以, 解吸速率 J_d 有如下关系:

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

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

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 , σ 和 k 都与吸附剂表面的覆盖率 θ 有关(即都是 θ 的函数)。这是

* [收稿日期] 2003-02-14

[作者简介] 张增强(1963-), 男, 陕西扶风人, 副教授, 博士, 主要从事土壤化学及固体废物资源化研究。

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 , σ 和 k 的数值也相应地发生变化。

1.1.2 固体吸附剂对气体化学吸附的速率表达式

由(1), (2)两式知, 固体吸附剂对气体的化学吸附的净速率可表示为:

$$\frac{d\theta}{dt} = J_a - J_d = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} f(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) - k_d f(\theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (3)$$

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

对于真实(即非理想)化学吸附而言, 当吸附与解吸活化能 E_a , E_d 随 θ 呈对数变化时, 即

$$E_a = E_a^0 + \beta \ln \theta \quad (4)$$

$$E_d = E_d^0 - \gamma \ln \theta \quad (5)$$

$$\text{吸附热 } Q = E_a - E_d = (E_a^0 - E_d^0) + (\beta + \gamma) \ln \theta = Q^0 + \alpha \ln \theta$$

把(4)、(5)代入(3)式并化简得:

$$d\theta/dt = k_a p \theta^{\frac{\beta}{RT}} - k_d \theta^{\frac{\gamma}{RT}} \quad (6)$$

$$\text{上式中, } k_a = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi m k_B T}} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_a^0}{RT}\right), k_d = k \theta \exp\left(-\frac{E_d^0}{RT}\right)。$$

表1 不同温度下磷酸根在黄壤土上的吸附实验数据

Table 1 The absorption of phosphate on the yellow soil at different temperature

时间/h Time	293 K		303 K		时间/h Time	293 K		303 K	
	$S/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	θ	$S/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	θ		$S/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	θ	$S/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	θ
0	35.7	0.143	50.4	0.168	7.0	165.0	0.660	233.4	0.778
1.0	85.0	0.340	128.4	0.428	9.0	170.7	0.683	239.4	0.798
3.0	121.7	0.487	183.6	0.612	13.0	177.5	0.710	244.8	0.816
5.0	145.7	0.583	222.0	0.740					

已知 293 K 和 303 K 下, 磷酸根在该黄壤土上的最大吸附量分别为 250.0 mg/kg 和 300.0 mg/kg, 通过 SYSTAT 统计分析软件, 设时间步长 $t=2$ h, 对方程(7)进行差分法求解^[5], 得到:

$$k_1 = 0.067, k_d = 0.234, a = 0.388, b = 3.698,$$

$$R^2 = 0.985 \quad (293 \text{ K})$$

$$k_1 = 0.105, k_d = 0.331, a = -0.267, b = 5.530,$$

$$R^2 = 0.984 \quad (303 \text{ K})$$

根据公式(6)、(7)的假设条件, 利用 Arrhenius 公式可估算出磷酸根在该黄壤土上吸附及解吸过程的活化能分别为 33.2 和 25.6 kJ/mol, 该吸附/解吸过程达平衡状态时的标准焓变、标准自由能变和标准熵变分别为 7.6 kJ/mol, -22.15 kJ/mol, 101.5

由于 θ 的取值为 0~1, 与指数项的变化相比, $(1-\theta)$ 与 θ 的变化可作为常数对待。因而, 上述 k_a , k_d 可作为常数。

上述(6)式即为 Freundlich 动力学方程的微分式, 在这里之所以称(6)式为 Freundlich 动力学方程, 是因为该式的假设条件满足 Freundlich 等温吸附模型的要求, 并且通过该式的推导, 可以得出 Freundlich 等温吸附模型^[2,4]。

1.2 Freundlich 动力学微分方程的求解方法

对于 Freundlich 动力学微分方程(6), 显然没有解析解, 只能通过数值方法求解。

为了便于求解, 将(6)式转化为:

$$d\theta/dt = k_1 \theta^a - k_d \theta^b \quad (7)$$

式中, $k_1 = k_a p$, $a = \beta/RT$, $b = \gamma/RT$ 。对于气体在固体上的吸附, 当吸附前后气体的压力变化不大时, 可以将 k_1 作为常数看待; 对于溶液中溶质在固体吸附剂上的吸附, 上式中的 p 可以用溶质的浓度 c 来代替, 当溶液中溶质的浓度在吸附前后变化不是很大时, k_1 与指数项相比, 也可以作为常数看待。

例如, 磷酸根在黄壤土上的吸附符合 Freundlich 动力学方程, 具体实验数据如表 1 所示^[2]。

J/(mol·K) (利用上述参数计算热力学函数时应进行严格的单位换算)。由此可知, 磷酸根在该黄壤土上的吸附为自发过程 ($\Delta G_m^\ominus < 0$), 该过程为吸热反应 ($\Delta H_m^\ominus > 0$), 且体系的混乱度增加 ($\Delta S_m^\ominus > 0$)。

2 Freundlich 动力学方程的积分式及其求解方法

2.1 Freundlich 动力学方程的积分式

当吸附现象发生在吸附剂对溶液中溶质的吸附时, 则(6)式中的 p 应变成溶质浓度 c ; 在吸附阶段, 当可逆性不太强时, k_d 较小, (6)式中等号右边后一项可忽略, 则(6)式可变为:

$$d\theta/dt = k_a c \theta^{\frac{\beta}{RT}} \quad (7)$$

把 $\theta = S/S_m$ (S_m 为最大吸附量) 代入 (6) 式并化简得:

$$dS/dt = k_a c S_m^{(1+\frac{\beta}{RT})} S^{-\frac{\beta}{RT}} \quad (8)$$

当溶液中溶质浓度 c 变化不大时, 与指数项相比可作为常数, 则 (8) 式可化为:

$$dS/dt = k S^{-x} \quad (9)$$

这里 $k = k_a c S_m^{(1+\frac{\beta}{RT})}$, $x = \frac{\beta}{RT}$.

对于 (9) 式, 当 $t = 0$ 时, $S = 0$; $t \rightarrow \infty$; $S \rightarrow S_m$; 对 (9) 式进行定积分得:

$$S^{x+1} = k(x+1)t \quad (10)$$

将 (10) 式转化成对数形式:

$$\ln S = \frac{\ln k(x+1)}{x+1} + \frac{1}{x+1} \ln t \quad (11a)$$

$$\text{即} \quad \ln S = A + B \ln t \quad (11b)$$

(11a) 或 (11b) 即为 Freundlich 动力学方程.

2.2 Freundlich 动力学方程积分式的解法

对于 Freundlich 动力学积分方程 (11b), 将表 1 中的数据代入进行非线性拟合, 可以获得 2 个温度下的拟合方程 (12a) 及 (12b).

$$\ln S = 3.673 + 0.636 \ln t, R^2 = 0.974 \quad (293 \text{ K}) \quad (12a)$$

$$\ln S = 4.064 + 0.625 \ln t, R^2 = 0.946 \quad (303 \text{ K}) \quad (12b)$$

由 Freundlich 动力学积分方程的推导过程可知, 其参数的物理意义很明确, 因而利用它可推求该阴离子在黄壤土上吸附过程的有关参数, 如表观吸附速率常数 k 和吸附活化能 E_a . 例如, 由 (12a) 和 (12b) 式知, 293 K 和 303 K 下, 该阴离子在黄壤土上吸附的速率系数分别为 321.8 和 416.7 mg/(kg·h); 借助 Arrhenius 公式还可估算出该吸附过程的活化能约为 19.1 kJ/mol.

3 讨 论

尽管 Freundlich 动力学积分方程可以描述某些类型的吸附过程, 且其参数的物理意义比较明确, 利用拟合的参数可以推求吸附过程的有关参数, 但与 Freundlich 动力学微分方程相比, 后者包含的有关吸附过程的信息更多, 如不仅可以计算正、逆吸附反应的活化能和活化热力学参数, 而且可以计算吸附过程的 Gibbs 热力学参数, 并且通过对这些参数的分析, 可以了解更多的有关吸附过程的信息. 随着计算机技术的快速发展和对微分方程的数值解法越来越普及, 因而发掘不同吸附过程的微分方程, 并探索其求解方法是很有必要的.

[参考文献]

- [1] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [2] ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping. Similarities and differences between the Freundlich kinetic equation and two-constant equation[J]. *Pedosphere*, 1999, 9(3): 213-218.
- [3] 张增强, 张一平. 几个等温吸附模型热力学参数的计算方法[J]. *西北农业大学学报*, 1998, 26(2): 94-98.
- [4] ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping. Calculation of thermodynamic parameters for Freundlich and Temkin isotherm models[J]. *Pedosphere*, 1999, 9(4): 319-322.
- [5] 张增强, 孟昭福, 张一平. 对 Elovich 方程的再认识[J]. *土壤通报*, 2000, 31(5): 208-209.

The derivation of Freundlich kinetic equation and exploration on the physical meaning of its parameters

ZHANG Zeng-qiang¹, MENG Zhao-fu¹, ZHANG Yi-ping²

(¹ College of Life Sciences; ² College of Resources and Environment, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: This paper first gives the concept of Freundlich kinetic equation and gives out the derivation of differential and integral Freundlich kinetic equation, and makes the exploration on the physical meaning of its parameters, and gives an example to prove it is in accord with the actual situation.

Key words: Freundlich kinetic equation; activation energy; isothermal adsorption model