

兰格缪尔和 BET 吸附理论及其统计处理

天津大学化学系

1986.7.

兰格缪尔和 BET 吸附理论及其统计处理

刘子真

(天津大学)

固体表面的特性之一是具有吸附气体和蒸气的能力。我们把具有吸附作用的物质称为吸附剂，被吸附的物质称为吸附质。按吸附作用力性质的不同，把气固吸附作用分为物理吸附和化学吸附。用下表对其进行简单对比。

	物 理 吸 附	化 学 吸 附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	近似液化热	近似反应热
吸附速率	较快，不需活化能	较慢，常需活化能
选择性	无	有
分子层	单分子层或多分子层	单分子层

气固吸附作用在工业上得到广泛的应用，要对其进行定量研究，首先要了解吸附量的大小。固体吸附剂对气体或蒸汽的吸附量，常用单位质量固体所吸附气体的摩尔数或体积（换算为标准状况下 1 atm 、 0°C 的数值，以下注以 STP）。吸附量与吸附剂、吸附质的本性，以及平衡时的 T 、 P 有关。对给定的吸附剂和吸附质，常确定温度（或压力）来研究吸附量与气体压力（或温度）的关系，并将实验数据作出等温线（或等压线）。见图 1

大量的实验工作，得出众多的等温线。为说明这些等温线，需要用数学式来表达，并能够说明吸附机理的物理吸附理论，主要

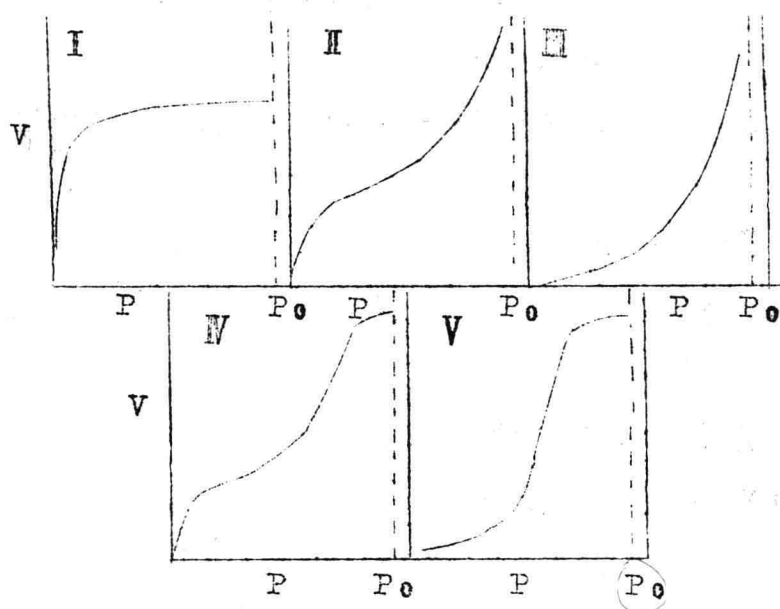


图 1 五种类型物理吸附等温线

有兰格缪尔 (Langmuir) 单分子层吸附理论和 BET 多分子层吸附理论。它们不仅对物理吸附的应用有指导作用，而且对了解和预测吸附剂的表面状态、吸附层中分子的状态、化学吸附以及多相催化过程等都有重要的意义。

下面就分别讨论这两个理论。

一、兰格缪尔单分子层吸附理论

兰格缪尔根据一些实验事实，于 1918 年从动力学观点最早提出理想单分子层吸附理论。

1. 基本论点

(1) 固体表面上的原子(或分子)有剩余价力，范围为分子直径

大小，约 $2-3 \text{ \AA}$ 。气体碰撞到其空白表面，进入此力场范围，就可能被定域吸附，形成单分子层。

(2) 固体表面吸附位置 (site) 是均匀的，各处吸附能力相同，吸附热恒定。

(3) 吸附分子间无相互作用力

(4) 吸附是动态平衡

2. 动力学推导

设在固体表面上总的吸附位置 (点) 数为 N_s 。在某一瞬间，固体表面已吸附分子的面积占总面积的分数为 θ ，则未吸附分子的空白面积的分数为 $1-\theta$ 。

由于固体表面有吸引撞击到其表面上而被定域吸附的能力，因而气体在空白表面上的凝聚 (吸附) 速率为

$$V_1 \propto P N_s (1-\theta)$$

$$V_2 = \alpha P N_s (1-\theta)$$

式中 α 为吸附速率系数，它的意义是什么呢？

如果我们把表面吸附位置看作二维势阱，根据分子运动论，分子每秒与单位表面碰撞的次数 $Z = P / (2 \pi m k T)^{1/2}$ 。若分子的截面积为 σ^0 ，气体压力 $P = \alpha \text{ atm}$ 时，气体分子碰撞到固体空白表面 σ^0 的面积上，则每秒的碰撞数就是 α ，可以写为

气体分子 (压力 P)



N_s 个吸附位置

图2 单分子吸附模型

$$\alpha = \frac{\sigma^0}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{\sigma^0 N_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (2)$$

m 为分子的质量, M 为分子量, N_0 为 *Avogadro* 常数, k 为 *Boltzmann* 常数。

既然吸附是个动态过程, 吸附到表面上的分子会重新蒸发 (解吸) 回到气相中去。

被吸附分子蒸发 (解吸) 的速率为

$$\begin{aligned} V_1 &\propto N_s \theta \\ V_2 &= b N_s \theta \end{aligned} \quad (3)$$

式中 b 为解吸速率系数, 它的意义又是什么呢?

由于分子在表面上的振动频率约为 10^{13} sec^{-1} , 而解吸是个活化过程, 只有能够克服解吸活化能的分子才能重新回到气相中去。因而

$$b = \gamma_0 e^{-\epsilon_d/kT} = \gamma_0 e^{-E/RT} \quad (E \text{ 为摩尔解吸热}) \quad (4)$$

当吸附达到平衡时, 凝聚速率 V_1 = 蒸发速率 V_2 , 式(1) = 式(3)即

$$\alpha P(1-\theta) = b\theta$$

$$\theta = \frac{\alpha P}{b + \alpha P}$$

令 $\frac{\alpha}{b} = K$, 得到

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (5)$$

= 4 =

既然 $K = \frac{a}{b}$ ，将式(2)和(4) a ， b 的关系代入，

$$K = \frac{\sigma^0 N_0}{(2\pi MRT)^{1/2} \gamma_0} e^{E/RT} = K_0 e^{E/RT} \quad (6)$$

可见 K 只是温度的函数， T 一定， K 为常数。 K 类似于有关吸附平衡的常数。其数值和含义都比较清楚了。

若以 $V(\text{STP})$ 表示每克固体吸附剂吸附气体的体积， V_m 表示每克固体吸附剂为单分子层覆盖时吸附气体的体积。则

$$\theta = \frac{V}{V_m}, \text{ 于是式(5)又可写为}$$

$$V = V_m \frac{KP}{1 + KP} \quad (7)$$

式(6)及(7)是兰格缪尔吸附等温式的不同形式。

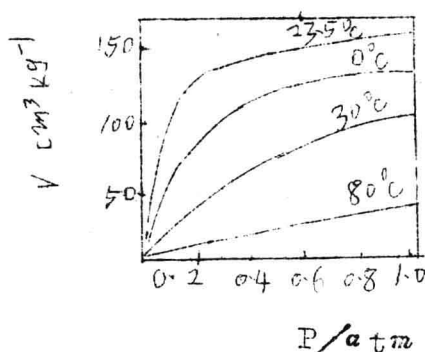


图3 NH_3 在炭粒上的吸附等温线

$$\text{低压下, } KP \ll 1 \quad V = V_m KP \quad (8)$$

说明吸附量与 P 成正比，如图4所示。

而在压力较高时， $KP \gg 1$ ， $V = V_m$

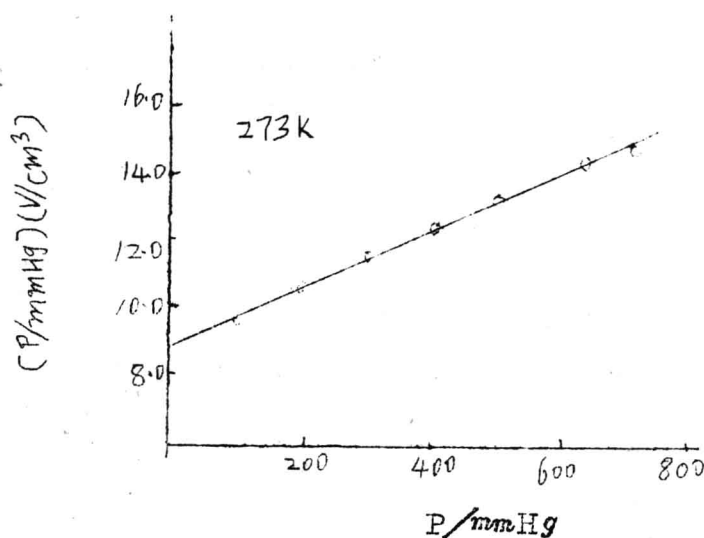


图4 CO在木炭上的吸附等温线

达到了单分子层的饱和吸附量（见图3）。

为了便于绘图，兰格缪尔等温式可改写为

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (9)$$

以 P/V 对 P 作图，应得到一条直线。从直线的斜率和截距可求出常数 V_m 和 K （见图4）。关于 V_m 和 K 的意义前面已经说明了。

若同时存在几种相竞争的吸附气体，类似上述推导，可以得到

$$V_i = \frac{V_m K_i P_i}{1 + \sum_j K_j P_j} \quad (10)$$

此式不再讨论。

这里需要特别说明的是，兰格缪尔单分子层吸附理论，虽然是物

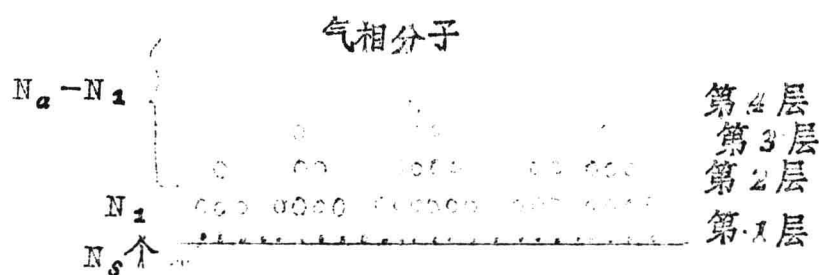
理吸附理论，但化学吸附亦为单分子层吸附，故兰格缪尔等温式对化学吸附的处理也是适用的。一般在低温下首先是物理吸附，而在高温下则可能发生化学吸附。

二、BET 多分子层吸附理论

从 20 年代起，大量的研究工作提出了数万条吸附等温线。布鲁瑙尔 (Brunauer) 曾把这些物理吸附等温线归纳为五种类型，见图 1。但在这五类物理吸附等温线中，兰格缪尔理论只能解释 I 型等温线，而且当压力较高时与实验结果发生偏离。因此，很多人尝试以新的理论来解释这些等温线，其中最成功的是布鲁瑙尔 (Brunauer)、埃米特 (Emmett) 和特勒 (Teller) 三人在 1938 年提出的多分子层吸附理论，简称 BET 理论。

1. 基本论点

BET 多分子层吸附理论是在兰格缪尔单分子层吸附理论基础上加以发展的。他们接受兰格缪尔的理论模型，但认为在固体表面上吸附了第 1 层，仍可在被吸附分子之上借分子间的范德华力继续吸附第 2 层、第 3 层、... 以至形成多分子层吸附。他们把第 2 层以上的吸附看作为气体的液化，以区别于第 1 层的吸附。



吸附位置
(或吸附中心) 图 5 BET 多分子层模型

2. 动力学推导

设达吸附平衡时，空白表面积为 S_0 ，第1吸附层覆盖的表面积 S_1 ，第2层覆盖的表面积为 S_2 ，……

对第1吸附层的处理与兰格缪尔处理方法相似，平衡时吸附速率 = 解吸速率， a_1, b_1 相应为吸附速率系数和解吸速率系数

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-\cancel{E_1}/RT} (= b_1 S_1 e^{-E_1/RT})$$

第2层以上的吸附 液化速率 = 蒸发速率， a_2, b_2, a_3, b_3 ……相应为液化速率系数和蒸发速率系数

$$a_2 P S_1 = b_2 S_2 e^{-E_{L1}/RT},$$

$$a_3 P S_2 = b_3 S_3 e^{-E_{L2}/RT},$$

⋮

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-E_{Li-1}/RT}$$

假设第2层以上液化热均相同， $E_{L1} = E_{L2} = E_{L3} \cdots = E_L$

$$\text{并设 } \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \cdots = \frac{a_i}{b_i} \left(= \frac{a_1}{b_1} \right)$$

$$\text{令 } \begin{cases} S_1 = y S_0 & y = \frac{a_1}{b_1} P e^{E_1/RT} \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} S_2 = x S_1 & x = \frac{a_i}{b_i} P e^{E_L/RT} \end{cases} \quad (12)$$

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{b_i}{a_i} e^{(E_1 - E_L)/RT} = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 \text{于是 } S_i &= x S_{i-1} = x(x S_{i-2}) = x^2 S_{i-2} \\
 &= x^{i-1} S_{i-(i-1)} = x^{i-1} S_1 = x^{i-1} y S_0 \\
 &= x^i \left(\frac{y}{x} \right) S_0 = x^i C S_0
 \end{aligned} \tag{14}$$

该固体总表面积 S 为各种吸附层面积 S_i 之和，即

$$\begin{aligned}
 S &= \sum_{i=0}^{\infty} S_i = S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} S_i \\
 &= S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} x^i C S_0 = S_0 \left(1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)
 \end{aligned} \tag{15}$$

被吸附的气体总体积 $V(\text{STP})$ $V \propto S$

单位表面被单分子层吸附的气体体积为 $V_0(\text{STP})$

若表面全部是单分子层覆盖，吸附气体的体积应为 SV_0

那么

$$V = V_0 \sum_{i=1}^{\infty} i (C S_0 x^i) = V_0 C S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i \tag{16}$$

$$V_m = S V_0 = V_0 S_0 \left(1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right) \tag{17}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + C S_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \tag{18}$$

上式分子、分母两个加和项，当 $|x| < 1$ 时，为几何级数

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

将其代入式 (18) , 得到

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \frac{x}{(1-x)^2}}{1 + c \frac{x}{1-x}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (19)$$

如气体的压力达到它所在温度下液体的饱和蒸气压时, 气体开始液化。所以 $P = P_0$ 时, $v = \infty$

在式 (19) 中, 只有当 $x = 1$ 时, $v = \infty$, 故 $x = 1$ 时, $P = P_0$

由于 $x = \frac{a_i}{b_i} P e^{E_L/RT}$

$$1 = \frac{a_i}{b_i} P_0 e^{E_L/RT}$$

二式相除, $x = P/P_0$, 代入式 (19), 得到

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c P/P_0}{(1-P/P_0)(1-P/P_0 + c P/P_0)}$$

$$\frac{v}{v_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)(1 + \frac{(C-1)P}{P_0})} \quad (20)$$

上式就是二常数的 BET 等温式, v_m 的意义已如前述, 常数 $C = e^{(E_1 - E_L)/RT}$ [见式 (13)]
 $= 10 =$

B. E. T. 三人以 N_2 、 O_2 、 Ar 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 及 C_4H_{10} 7 种气体分别在 30 种固体吸附剂（包括催化剂和载体，如 Fe 、 Cu 、 Ni 、 $CuSO_4$ 、 SiO_2 等）上进行等温吸附实验，均得到 S 形等温线，即 II 型等温线，并且气体相对压力 P/P_0 在 0.05~0.35 范围内符合式 (20)，见图 6。

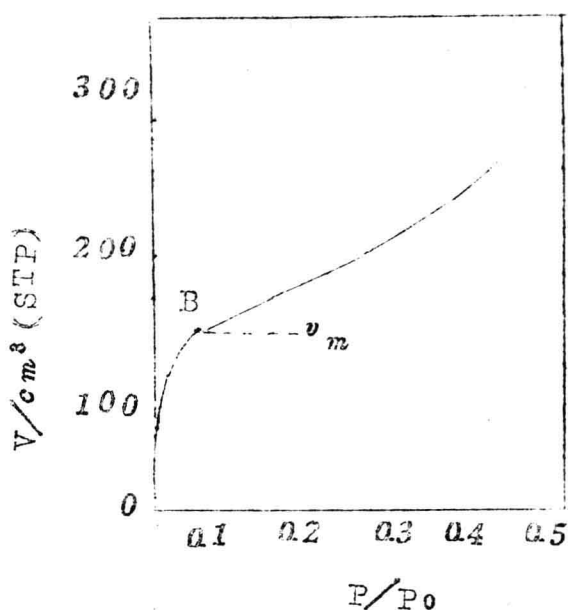


图 6 N_2 在 $Fe-Al_2O_3$ 催化剂上的吸附 (773 K)

由曲线的弯曲处 B 点可以求 v_m （与其它方法对照吻合）。B 点以下相当于单分子层吸附，B 点以上开始多分子层吸附。

若将式 (20) 改写为：

$$P/V(P_0 - P) = 1/V_m C + (C^{-1}/V_m C) \cdot (P/P_0) \quad (21)$$

则以 $P/V(P_0 - P)$ 对 P/P_0 作图，应为一一直线。从直线斜率 and 截距可求出 v_m 及 C 。图 7 为实验结果。 v_m 和 C （见式 13）的意义已

在上面说明。

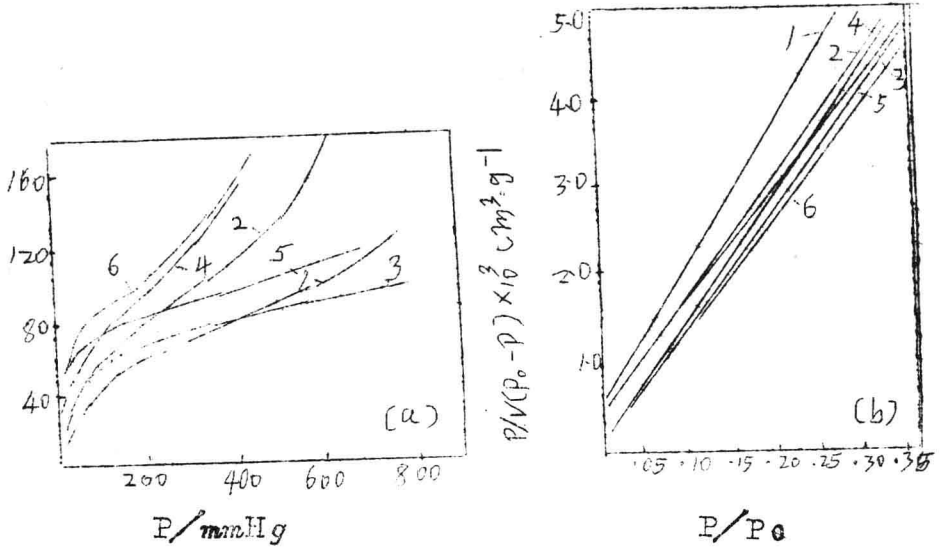


图7 硅胶上各种气体的BET 曲线

1- CO_2 (-78°C); 2- Ar (-183°C); 3- N_2 (-183°C);
4- O_2 (-183°C); 5- CO (-183°C); 6- N_2 (-196°C)

(1) BET 公式的进一步分析

a. 由 V_m 可以算出铺满单分子层时所需的分子个数。若已知每个分子的截面积，就可求出吸附剂的比表面（每克吸附剂的表面积）

b. 由于常数 $C \doteq e^{(E_1 - E_L)/RT}$ ， E_L 为气体的液化热，数据易于获得，故由 C 值可以近似估算气体的吸附热 E_1 。

c. BET 公式可以解释多层吸附的广泛实验事实，不同的等温线形式主要取决于和 E_1 、 E_L 有关的常数 C 。（见图8）

对粉末状固体吸附剂无疑为多层吸附，通常为 II 型等温线，接近 P_0 前，呈渐近线形状，当 $C \gg 1$ ，即 $E_1 \gg E_L$ 实际在低压下为单分子层吸附，BET 公式可以描述 I 型等温线当 $C \ll 1$ ，即 E_1 与 E_L

的差别很小，表明为多分子层吸附，在接近 P_0 前，等温线呈渐近线形状。BET 公式可以描述 III 型等温线。IV 型等温线与 II 型等温线相似，V 型等温线与 III 型等温线相似。但它们在 P_0 以前曲线已呈水平，BET 公式不能适用。

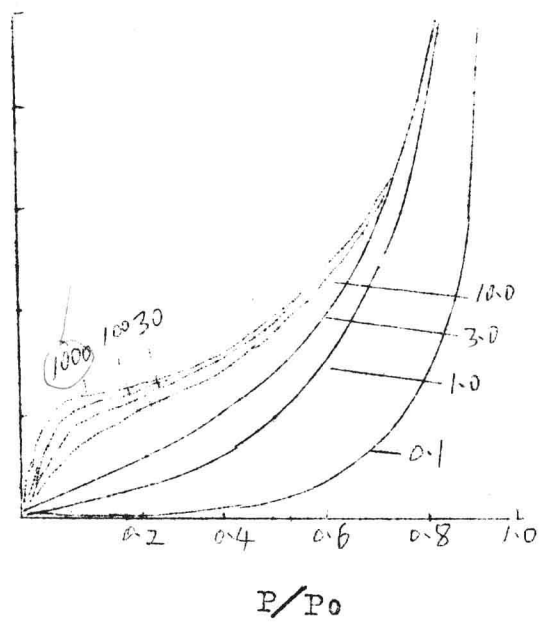


图 8 不同 C 值的 BET 等温线取自 P.W. Atkins, *Phys. chemistry*

由于多孔性吸附剂多层吸附的结果，使孔径减小，发生毛细管凝结现象，对于润湿管壁的液化气体，表面呈凹形，其饱和蒸汽压小于正常的 P_0 ，它们已在 P_0 前液化而不能再继续吸附，故曲线在 P_0 前已近水平。

总起来说，BET 二常数公式，一般适用于 P/P_0 在 0.05~0.35 之间，低压及高压部分误差较大，当 P/P_0 为 0.35~0.60，则需用 BET 的三常数公式〔推导式 (16)、(17) 的二加和项采用 $\frac{1}{13}$ =

$\sum_{i=1}^n$ 而不是到 ∞], 偏差原因主要是这个理论没有考虑表面的不均

匀性, 同层分子之间的相互作用力, 以及在压力很高时, 多孔性吸附剂因多分子层吸附孔径变细后, 可能发生毛细管凝结等现象, 关于 BET 公式的修正公式又有了发展, 这里就不讨论了。

尽管如此, BET 公式能较好地表达全部五种类型物理吸附等温线的中间部分, 该理论的出现, 曾经吸引了人们很大的注意。BET 理论是兰格缪尔理论的发展, 兰格缪尔公式又是 BET 公式的一个特例。

因为工业上遇到的气体吸附问题几乎总是混合气体, 近年来顾惕人将兰格缪尔理论和 BET 理论推广到混合气体吸附的应用中, 导出了极简单的 BET 型混合吸附公式, 并将其推广应用到互溶液体的混合气体吸附中, 虽然理论还不完善, 距实用还较远, 但值得大家关注。

此外, 据 1968 和 1974 年的文献报导, 又增加了两种类型的气体吸附等温线, 如图 9 所示。这两种简单型式可能是在平表面上

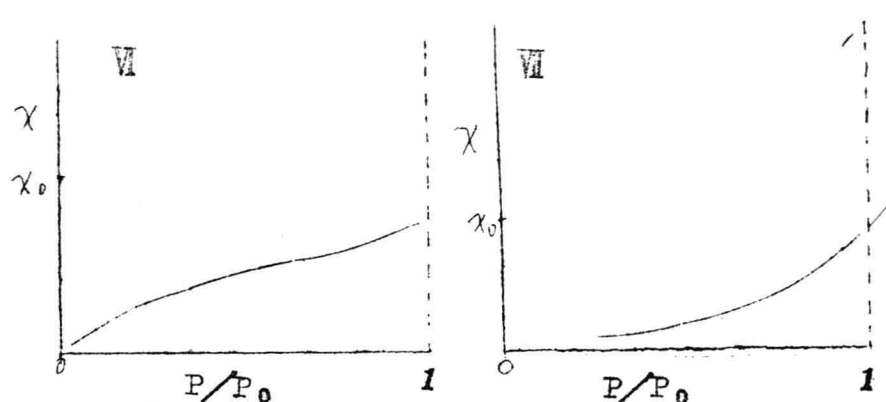


图 9 对非润湿吸附质—吸附剂体系可预料的另外两种型式的吸附等温线

的吸附，堆积液体以有限接触角停留在吸附剂上⁽¹⁾⁽²⁾。

三、吸附平衡的统计力学处理

1. 统计热力学的一些基本公式

(1) 分子配分函数 q

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (22)$$

ϵ_i 表示分子任一可达能级 i 的能量值， ϵ_i 可近似表达为

$$\epsilon_i = \epsilon_{ti} + \epsilon_{ri} + \epsilon_{vi} \quad (\text{t, r, v 分别代表平动、转动和振动})$$

g_i 为同一能级 i 具有的不同量子状态数，称为简并度

$$g_i = g_{ti} \times g_{ri} \times g_{vi}$$

$e^{-\epsilon_i / kT}$ 称为玻尔兹曼因子

所以配分函数 q 是分子所有可达能级的 $g_i e^{-\epsilon_i / kT}$ 的总和，它代表分子在各能级上分配的有效状态和。

(2) 配分函数的析因子性质

由于 q 和式中的指数关系， q 又可以写为

$$q = \underbrace{\sum_i g_{ti} e^{-\epsilon_{ti} / kT}}_{\text{平动}} \cdot \sum_i g_{ri} e^{-\epsilon_{ri} / kT} \cdot \sum_i g_{vi} e^{-\epsilon_{vi} / kT}$$

(1) A.W. Adamson and L. Dormant, J. Colloid Interface Sci., 27, 180 (1968)

(2) M.E. Tadws, P. Hu, and A.W. Adamson, J. Colloid Interface Sci 49, 184 (1974)

$$= q_t \cdot q_r \cdot q_v = q_t \cdot q_{\text{内}} \quad (\text{转动, 振动又称为内部运动, 以 } q_{\text{内}} \text{ 表之}) \quad (23)$$

这就是配分函数的析因子性质。 $q_{\text{内}}$ 又称为内配分函数。

(3) 分子各配分函数的表示式

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V, \text{ 这是三维平动配分函数, } V \text{ 为体积}$$

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}, \text{ 双原子分子转动配分函数} \quad (24)$$

$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \text{ 一维谐振子配分函数 } \left(\frac{h\nu}{kT} \gg 1 \text{ 时} \right)$$

(上标 0, 表示基态能量为零)

(4) N 个分子的离域子体系 (如理想气体的分子, 为不可区分的独立离域子) 整个体系的配分函数

$$Q^g = \frac{q^N}{N!} \quad (\text{离域子体系}) \quad (25)$$

N 个分子的定域子体系 (如固体粒子或固体表面上的吸附分子, 分子虽不可区分, 但是定域于吸附点, 看作独立的定域子体系)

$$\text{此体系的配分函数 } Q^a = q^N \quad (26)$$

(上标 a 代表表面的吸附相)

根据统计力学的计算结果, Helmholtz 自由能 F 为

$$F = -kT \ln Q \quad \begin{cases} F^g = -kT \ln \frac{q^N}{N!} & \text{离域子体系} \\ F^a = -kT \ln q^N & \text{定域子体系} \end{cases} \quad (27)$$