

催 化

基 本 原 理

(第 一 部 份)

〔美〕 P. H. 爱梅特主编

上海科学技术出版社

催 化

第 一 卷

基 本 原 理(第一部分)

〔美〕P. H. 爱梅特 主編

南京工业学院图书馆
物理化学教研室
藏书章

上海科技出版社

內 容 提 要

本书系譯自美国 Reinhold 出版公司 1954 年出版,由 P. H. Emmett 主編的“催化”丛书中的第 I 卷(“Catalysis”, Vol. I)。全部丛书到 1960 年为止已出七卷。各卷內容均較丰富,能反映出当前有关催化理論与催化实践的进展状况。每章所附文献目录均有較大参考价值。

本书除討論催化作用的基本原理外尚涉及催化剂、助催化剂与载体等的知識和制备方法,可供研究催化化学与催化工艺的高等学校师生、研究人員和生产技術人員参考閱讀。本卷共有八章,依次由須沁华、陈瑞华、倪則垣、秦美林、傅献彩、周健生、顾良証和申洁如翻譯,全卷由倪則垣和秦美林校閱。

CATALYSIS Vol. I

Paul H. Emmett

Reinhold Publishing Corp.

催 化 (第一卷)

基本原理(第一部分)

南京大学化学系
物理化学教研室 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海新华印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 12 16/32 插頁 3 排版字數 337,000

1965 年 11 月第 1 版 1965 年 11 月第 1 次印刷

印數 1—2,800

統一書号 13119·687 定价(科六) 1.80 元

序 言

催化在今日是化学工业部門的重要环节，这些工业每年生产着总产值几十亿美元的成品。例如：汽油、合成橡胶、甲醇、高級醇类、甲醛、氨、硝酸、硫酸、邻苯二甲酸酐、甲苯、苯、醋酸、塑料及許多其他化学原料与商品，現在都完全或部分地用催化方法来生产。就其在工业上的重要性而論，已有必要不时出版一些綜述催化問題現狀的論著。

此外，現在尚有其他充分理由来对此問題提出詳細的討論。我們对催化剂与催化过程的看法正在迅速轉变。过去，催化作用恰当地說，可称作是一种艺术。因此，那些企图改进催化剂的人們大都要依靠由經驗得来的关系，并在很大程度上要善于运用文献中发表的大量实验結果。然而在最近三十年中，这种艺术已逐漸地具有了相当多的科学色彩。所有进行科学研究的工具都會用于不断的探索，以期更好地了解催化剂之所以能發揮其效用的詳細历程。虽然催化理論尚未建立在穩固的科学基础上，但其进展的迹象則处处皆是而无庸置疑了。最近的趋向把固体催化剂的活性和其电子結構联系起来似乎甚有前途。于此时机，将当前所知有关催化作用的理論与实际有系統地紀錄下来是及时而需要的。

本丛书的意图在于尽力搜集过去所有比較妥善的見解和說明，以及最近报导出来但仍在迅速改变着的观点与理論。当然不可能把每一刊出的論文都提出討論，但仍希望其中突出而有重要意义的貢獻未被忽略。

凡均相与多相催化的理論与基本原理皆列于本丛书的最初两卷中。但在內容中亦未忽略催化作用是一种艺术。和基础理論一起，在第 I 卷中尚收集了大量有关催化剂支持体、载体及制备方法等的新材料。本着同样的精神，在第 II 卷中既搜集有从固态物理

新观点出发的催化剂论述,又罗列出多种表格,把我们对催化剂的知识按其类别组成有系统但全属经验性的格式。

在以下的各卷中将讨论各种专题。这些专题是按催化工作的惯例而划分的,包括:氢化与脱氢;碳氢化物、氨、甲醇和高级醇类等的合成;烷基化、同分异构化、聚合、裂化、临氢重整、氯化裂解、加氢脱硫等作用;最后介绍氧化、水化、脱水、卤化及其他杂类反应。在这些专题的讨论中将包括已发表的实验资料和有关反应历程的观念和理论。注意力将集中在催化剂与催化反应,而不在于过程的工程和经济上的特征。还应该注意的,本丛书不包括作为生命要素的生化催化剂——酶的讨论。

在任何一种由许多作者合编的丛书中,内容上偶有交叉与重复是难以避免的。但主编人曾尽力将题材组织完善,使重复地方减至最少,而同时仍保证能广泛包含所有有关的事实与理论。这方面存在的任何缺点主要是主编人的错误,不能归咎于各别作者。

主编人要借此机会向所有对本丛书投稿的诸君表示谢意。没有他们的合作就不可能把已经发展到这样广阔的催化科学领域充分包罗。编者有这样的希望:通过这么多有经验专家的联合努力,也许能把当今的催化技术和目前似乎还正在形成过程中的催化科学一并汇总成为内容丰富而又明了的专著。

Paul H. Emmett

宾夕法尼亚州,匹兹堡市

1953年12月25日

目 录

第一章 物理吸附 (Herman E. Ries, Jr.)	1
引言	1
实验方法	3
物理吸附的理论	6
毛细凝聚及孔隙结构	23
第二章 固体催化剂表面面积的测量 (Paul H. Emmett)	32
引言	32
低温气体吸附法测量表面积	33
对于气体吸附法测量表面面积的评论	48
将测量表面积的方法应用于固体催化剂的研究	55
测量细碎或多孔固体表面面积的其他方法	59
总结	71
第三章 化学吸附 (Keith J. Laidler)	78
化学吸附的数据	88
理想吸附	91
理想吸附的统计处理	94
对理想行为的偏离	100
表面不均匀性	103
被吸附着的分子间的相互作用	108
化学吸附的热力学	116
化学吸附的动力学	119
第四章 表面催化的动力学定律 (Keith J. Laidler)	122
动力学的基本定律	122
表面催化历程	131
单分子反应的动力学定律	134
单分子反应实验数据的讨论	141
双分子反应的动力学定律	155
双分子反应实验数据的讨论	163
几种特殊类型的反应	181

不均匀表面上的动力学	188
在被吸附着的分子之間有相互作用时的动力学	193
表面反应的时间过程	194
第五章 表面反应的绝对速率 (Keith J. Laidler)	200
绝对反应速率理论	200
吸附的绝对速率	201
解吸的绝对速率	208
原子和基在表面上化合的绝对速率	210
在热的表面上生成氩原子	214
仲氫在鎢上的轉化	216
单分子反应	217
按 Langmuir-Hinshelwood 历程进行的双分子反应	220
一个被吸附着的分子与一个气体分子之間的相互作用	223
一些特殊的反应	224
毒物的阻滯作用	237
表面反应的活化能	240
在不均匀表面上的反应	245
在被吸附着的分子之間有相互作用时的动力学	246
第六章 催化剂载体、助催化剂、加速剂、毒物和抑制剂 (W. B. Innes)	251
催化剂载体	251
助催化剂	277
加速剂	307
毒物	310
抑制剂	317
第七章 催化剂的制备 (F. G. Ciapetta 和 C. J. Plank)	323
催化剂制备的一般技术	323
催化剂的制备——参考文献	333
催化剂的制备——实验	349
第八章 磁性和催化 (P. W. Selwood)	363
引言	363
磁学理论	364
磁化率在催化剂结构方面的应用	369
热磁分析	377
实验方法	383
题目索引	393

第一章 物理 吸 附

Herman E. Ries, Jr.

Research Department, Standard Oil Company (Indiana), Whiting, Indiana

引 言

吸附作用是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面上的过程,說得更一般化一些,就是在界面上的变濃过程。界面是两相間的邻接面积。界面有五种类型:气-固、液-固、气-液、液-液及固-固。現在主要討論在许许多多相催化体系中常見的气体与固体的組合。尤其在近几年內,气-固体系统中的吸附与催化作用方面的文献是丰富的,有許多現成的图书目录^[18, 32~34, 63~66, 122, 134, 135, 137]可資利用。

液-固界面上的吸附作用也曾經在固体催化剂、薄膜潤滑作用以及其他有关领域中研究过^[15, 16, 40, 54, 59, 60, 123, 130]。由于溶剂与溶质爭夺界面上的位置,因而溶剂的存在成为液-固界面上吸附的一种复杂因素。而对于气相中仅含有单一組份的簡單的气-固体系统就不存在这种困难。

曾經用經典的表面張力法对气-液界面的吸附作用进行过研究,并用膜天平进行了在单分子膜上的表面压-面积及表面势的实驗^[1, 58, 103, 104, 121]。液-液界面的吸附和相应的界面能的关系的研究,給含有两种液相的多相催化提供了基本知識。液-液界面的研究广泛地应用于生物学、潤滑作用及所有的乳浊液体系。液-液界面是用界面張力計及其他有关技术来研究的。固-固界面的研究是研究助催化剂以及研究当固体摩擦时其間摩擦作用的基础。

所有的吸附过程,無論是物理的或是化学的,皆伴有自由能的降低。固体表面类似于液体表面,存在着不平衡的或不对称的力。

这些力可因吸附物的吸附或淀积而得到某种程度的补偿,因而降低了表面自由能。由于气体或蒸汽的吸附也包含着熵的降低,因此这类吸附过程是放热的。相反地,相应的解吸过程却是吸热的。

定 义

在一个含有两相的体系中,若其中某一相的分子移出界面而进入含有另一种物质的主体相中,这个过程乃是一种吸收作用。移出界面的分子可以溶解在第二种物质的主体相中,或者可与它生成化合物。溶解作用包含着一种微弱的相互作用,而化合物的形成却是由于强烈相互作用的结果。对于在表面或界面上的过程也可作某些类似的区分。较弱的相互作用,称为物理或范德瓦耳斯吸附,而化学性质的强烈相互作用,则称为活化吸附或化学吸附。

在物理吸附中的作用力被认为是范德瓦耳斯力。这种力是与液化作用以及与毛细管中凝聚作用有关的。吸附物的沸点愈高或饱和蒸汽压愈低,在给定的情况下,它的物理吸附也愈大。虽然某些化学吸附过程进行得很快,然而另一些却是慢得可以加以测定的。“活化吸附”这个名词,有时用来表示较慢类型的化学吸附,因为吸附速率常随着温度的升高而增大,相应于吸附具有颇大的活化能。

其他辨别吸附现象的特征虽然是任意规定的,但却是很有用的。物理吸附容易可逆,并且具有类似于液化热那样较小的吸附热。而化学吸附是不可逆的,或者要它可逆是很难的,并且常常有着近于化学反应热那样高的吸附热。物理吸附对于吸附剂及吸附物,实质上是非特征性的,而化学吸附却具有高度的特征性^[38]。区别化学吸附及通常所谓的化学反应也是有用的。在化学吸附中,只有表面层参与了吸附物-吸附剂的相互作用,而按照惯常的意义,在化学反应中有着主体相的改变。

物理吸附的应用

在多相催化中,吸附作用有重要的意义。虽然在催化现象中,

化学吸附比物理吸附更密切有关,然而,近几年来,在催化剂的研究中,物理吸附的仪器及技术已占有重要地位。这些技术至少在两个重要方面对我们提供有关固体催化剂的知识。即从吸附的测量可以指出固体表面积的大小,同时提供固体孔隙结构的知識。这两方面的应用在以后的章节中还要詳細討論^[36, 144]。在考虑物理吸附现象时,认识到这些应用的意义仍然是很重要的。

在重复制备催化剂以及对催化剂进行系统的比較时,催化剂面积的测定变得很重要。由 Brunauer、Emmett 及 Teller^[20] 所提出的测定表面积的方法,是使催化剂的制备由一种艺术转变为科学的重要因素。在沒有确定催化剂单位面积的活性以前,要对不同实验室所观察到的催化反应进行比較,是很难有令人满意的结果的。催化剂的其他重要性质,例如热稳定性,目前很容易测定,并且能很准确地用面积-温度曲线来描述。

由吸附数据所得到的孔隙结构特征,例如孔体积及孔半径,可以帮助我们确立催化剂制备的可重复性以及确定催化剂系统。在某些情况下,孔的大小对于反应物的向内扩散、生成物的向外扩散,以及包括在再生过程中的有关因素无疑是有决定性意义的。由物理吸附的研究所获得的关于结构的基本知識可以指出催化剂载体的功能。

虽然在本章的討論中,我們的主要兴趣是在于与多相催化有关的气体在固体上的吸附,但物理吸附的其他应用也是重要的。表面积及孔隙结构的测定,对于研究催化剂以外的其他許多类型的固体也是有用的。此外,其他的应用还包括有:用分級吸附(fractional adsorption)来分离气体,进行干燥,色层分析,油的去色,薄膜的潤滑,防腐,去垢,乳浊液,泡沫以及在研究液体上的单分子层时测定分子的结构及定向。

实验方法

气体在固体上的物理吸附一般是用容量法或重量法来测定。

由于容量法简单而且灵活,因此較广泛地被采用,但是容量法在校正死空間 (dead space) 时会引进誤差,而重量法却没有这种缺点。重量法中运用了一种精致的,振动灵敏的彈簧或臂天平,因而在实验上引进了一些困难,可是在高温的研究以及多种样品的測定中,它还是提供了某些实际上的便利。其他測定吸附的方法包括有調节系数、光效应及同位素示踪物的运用。

在所有的方法中,样品都需要除去气体。吸附剂的温度愈高,真空度愈好以及抽气的時間愈长,則杂质的解吸也就愈彻底。但是在高温时必须小心,不要使吸附剂发生熔結或其他的变化。为了肯定能够避免熔結的复杂性,在进一步的研究中,应该周期性地測定表面积。

容 量 法

在吸附的容量法測量中,所应用的仪器,一般是一套全部为 Pyrex 玻璃的高真空系統,它具有在高温下使吸附剂除气的装备,还带有測量气体体积的量管式压力計。由于研究物理吸附經常是在低温下进行的,因此測量温度可以运用象蒸汽压式溫度計那样方便的工具。Brunauer^[18]、Emmett^[32, 33]、Farkas 和 Melville^[41],以及 Ries^[122]曾詳細介紹过有关的設備及实验步驟。Joyner^[84]对吸附設備及其技术的完整描述是特別有价值的。Frankenburg^[43]介紹了在气体吸附领域中精密工作必要的很多重要細節及注意事項。

吸附的容量法測量是根据起初在量管-压力計系統中的体积和最終存在于系統及死空間中的体积之差。少量的吸附或小的体积差就能在相当大的測量体积中引起誤差。因此我們希望有大量的吸附及小的死空間体积。由于在寬广的温度範圍內,氮的吸附可以忽略不計,因此推荐用高純度氮来測量死空間。用氮气,一般可以在随后就要进行的吸附实验的温度下来測量死空間,而且又可以很容易地除去氮气。

由于种种理由,为了要得到可靠的平衡数据,就必须特別小心,

首先,由細碎的固体与低压下的气体吸附物所组成的体系具有不良的导热性,为了要保持等温条件,就必须驅散吸附热。其次,气体吸附物的扩散无论是通过气相或者在一个多孔的固体表面上,都需要适当的时间。平衡所需的时间范围可由十分钟到几小时,而且取决于该等温綫的部位及吸附量。当明显地达到平衡后,还应该使体系保持到适当时间以保证平衡的到达。在研究吸附-解吸滞后现象中,保证足够的时间使体系达到平衡这是特别重要的。

重量法

MoBain 及 Bakr^[106] 曾描述过测定吸附的重量法。近来 Milligan^[110] 及 Rhodin^[120] 曾作过一些改进。重量法测定吸附所用的仪器和容量法步骤中所用的相似。主要的差别是在重量法中放吸附剂样品的小容器是悬挂于真空体系中的螺旋弹簧上的。此种弹簧系由石英或磷-铜合金做成。然后用测高仪来观察弹簧的伸长。仪器的校准及吸附的测量都是直接的。盛样品的开口吊桶式容器可以悬挂在弹簧下面适当的距离处。这样可以使样品及弹簧在不同温度下恒温。

弹簧法的主要优点是,可以避免测量死空间和随之而产生的误差。但是在弹簧法中必须要作浮力的校正。在高压下用重量法测量体系的吸附是很成功的^[111]。随着压力的增加,浮力的校正也增加。对于浮力校正需要知道吸附物的蒸汽密度及吸附剂真正的固体体积。后者可能最好是用氦取代法来测定,因为氦可以穿透固体的細孔,而且在通常的情况下不被吸附。

其他重量法的仪器是用臂天平来代替弹簧天平^[9, 17a, 53a, 107]。这种类型的天平大大地减少了浮力因素,而且在某些情况下可以无需这种校正。灵敏度也可大大地超过弹簧类型。Rhodin^[120] 曾詳細討論过臂天平仪器并对此仪器作过許多改进。Mills、Boedeker 和 Oblad^[110a] 以及 Zabor 和 Emmett^[144a] 曾报导过直接用普通天平来测量吸附的方法。

其他实验方法

还应该提到研究吸附作用的其他三种方法,即运用调节系数、吸附膜的光学性质及放射性示踪物技术。同测量吸附气体的体积或重量的方法比较,一般认为这些方法是不太直接的。

在调节系数的测定中,吸附现象关系到气体和固体表面间能量的交换,从气体温度相对于固体温度的变化表示有能量的交换。调节系数 a 的定义为:

$$a = \frac{T_2 - T_1}{T'_2 - T_1} \quad (1)$$

其中 T_1 是气体碰撞固体前或被固体吸附前的温度, T_2 是碰撞后的温度, T'_2 是固体表面的温度。Robert^[128] 详细地描述了调节系数的研究。用这种方法测量吸附作用经常是在小面积的金属丝上进行的。这种方法需要精确测量很小的温度差。

研究吸附膜的光学方法具有在直接方法中所没有发现的实验上的及理论上的困难。固体上的吸附膜可使入射光束发生椭圆偏振。若假定了吸附相的介电常数,则椭圆率就与吸附层的厚度有关。这个方法曾由 Frazer^[47, 48] 和 Bowden 及 Throssell^[17] 描述过。

原则上说,把放射性示踪物应用于吸附测量看来是直接的。在气-固体系统中,吸附的测量可以是测量在固体吸附剂上放射性气体的累积量、或者是测量气相中放射性的损失。这种方法可改进到使所能测定的吸附量远远地低于其他方法的测量界限。这种技术对于测定吸附速率提供了优良的方法。放射性示踪物技术能够测定混合物中某一组分的吸附。这个方法类似于观察溶质在液体表面上吸附的放射性示踪物技术^[4, 14, 92, 133]。

物理吸附的理论

在 Langmuir、Harkins 及其他人的工作以前,吸附膜一般认

为具有几百甚至是几千个分子的厚度。这种观点部分是由于大大地低估了吸附固体的表面积所引起的。假若具备了較好的方法来計算表面积，則薄膜吸附理論无疑是可以較早的时期得到发展的。广泛研究含水的被酶作用物上的单分子膜，对于早期发展的单分子层吸附概念，提供了令人信服的証据。

早期的貢獻

近代对吸附作用的理論及其应用方面的研究，曾在很大程度上受到 Langmuir、Freundlich 及 Polanyi 的早期工作的引导。这些研究者的工作，代表了三个很不相同的途徑。

Langmuir 最早与最重要的有理論根据的吸附公式之一是 Langmuir 所提出的^[100, 101, 102]。他的概念最初仅仅适用于单分子膜吸附，并且还有某些限制。它同时适用于化学及物理吸附。由于以后許多重要的发展主要是 Langmuir 关系式的推广，因此我們扼要地叙述一下公式的推导。Langmuir 应用了直接的动力学推导法。以后热力学及統計学的方法也給出了相似的关系式。

Langmuir 所假定的动态平衡是蒸发或解吸速率等于凝聚或吸附速率。吸附物的分子以有限长的時間停留在吸附剂表面，因而引起了吸附效应。物理吸附中停留的时间是短的，而在化学吸附中，是相当长的。

在某一給定的体系中，若 θ 是被吸附物层所复盖的表面分数， ν 是当表面全部被覆盖时的蒸发速率，根据 Langmuir 的看法 $\nu\theta$ 表示蒸发速率。此时是假定吸附热与 θ 无关。相应地，若 μ 是分子碰撞表面的速率， α 是碰撞分子凝聚的分数，或者是对表面进行无彈性碰撞的分子分数，則 $\alpha\mu(1-\theta)$ 就是凝聚速率。因为 $(1-\theta)$ 是未被覆盖的表面分数，在这里我們还假定在已覆盖的表面上仅只发生彈性碰撞。这就是单分子吸附的假定。

平衡时，蒸发速率等于凝聚速率：

$$\nu\theta = \alpha\mu(1-\theta) \quad (2)$$

或者

$$\theta = \frac{\frac{\alpha}{\nu} \mu}{1 + \frac{\alpha}{\nu} \mu} \quad (3)$$

因为 μ 与压力 P 成比例, 令 $K = \frac{\alpha}{\nu} \times K'$, K' 是 μ 和 P 的比例常数, 于是得到下面的公式:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4)$$

这个公式指出, 在很低的压力下符合于 Henry 定理, 吸附近似地和压力成正比, 在高压下表面接近于饱和。式中的常数是温度的函数。

Langmuir 公式可以改写成另一种表示式, 它代表 BET 多分子层吸附理论(见 16 页)的一种特殊的单分子层情况。若 V_m 是使表面饱和或单分子层盖满时所需的吸附物的体积, V 是在测量压力 P 时的吸附体积, 于是表面覆盖分数 θ 等于 V/V_m 。因此

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

或

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (6)$$

这是 Langmuir 关系式的线性形式, 在许多情况下, 这个公式提供了一种方法从而能得到覆盖表面所需要的吸附物数量。

Freundlich 经典的 Freundlich 公式^[49]描述许多体系在中等压力的稍高区域中的行为:

$$V = KP^{1/n} \quad (7)$$

其中 V 是吸附体积, P 是气体吸附物的压力, K 是常数, n 是大于 1 的常数。Freundlich 公式仅仅是一种经验关系式。它能非常成功地处理在中等压力下的吸附, 但也有许多吸附体系即使在这样的中等压力范围内也不服从 Freundlich 关系式。Halsey 与 Taylor^[58] 的理论曾经指出, 若把 Langmuir 吸附公式应用到一系

列相对能量服从于指数关系的位置上,則可以得到 Freundlich 公式(参考 Sips^[132])。

Polanyi 差不多与 Langmuir 提出他的气体吸附单分子层理論的同时, Polanyi^[118, 118a] 叙述了一个完全不同的,称为势能理論观念。这个观念的原有形式,仅只处理物理吸附,其中包含有厚度为很多分子层的吸附膜存在着的意义。他曾嘗試把以前认为表面吸力可以延伸到很多分子层,同时把吸力随着层数的增加而降低的定性概念变成定量处理。

Polanyi 的貢獻称为势能理論,因为它把吸附势的定义規定为由气相中迁移一个分子到吸附表面附近的一点上时,吸附力所作的功。这个理論是全部建立在吸附的范德瓦耳斯力类似于凝聚的范德瓦耳斯力的假定上。因此可用三維的状态方程式来联系密度与压力。密度在吸附剂的附近最大,随着距离的增加而降低。

在 Polanyi 的观念中,表面吸力正如各层上面的那一层一样,倾向于压缩吸附膜。表面的吸力并不随温度而改变。对第一层的压缩是最大的,但对于单分子层來說就沒有特殊重要的意义。Brunauer^[18] 曾詳細地考虑过,认为 Polanyi 理論在实用上应有一定的限制,因为它沒有建立一个联系压力与吸附的方程式。它对于表面的結構或大小,以及吸附层的厚度所提供的知識很少。然而,它指出被吸附的气体的行为非常类似于被压缩的气体及液体。它也說明了吸附对于温度的依賴关系。

早期势能理論后来被 Goldmann 及 Polanyi^[51] 所修改。修正的理論能适用到单分子膜,但通常系指較厚的层。根据修正的理論,覆盖度在百分之五到百分之八十以內,蒸汽吸附成单分子层。随形成吸附物的斑点或島屿。这些島屿流动到一起,形成一个連續的覆盖层。表面上分子的粗糙性及表面吸附势的不均匀性决定着吸附作用。具有最高势能的位置首先被覆盖,然后才是具有較小势能的位置。

在 Goldmann 及 Polanyi 的“亲合力曲綫”中,在定温下以吸附势对被吸附气体的数量作图。吸附势 ϵ 由下面的公式計算:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (8)$$

其中 P 是气相的压力, P_0 是液化压力, R 是气体常数, T 是绝对温度。该公式是建立在三个假定上:蒸汽相服从理想气体定律;被吸附着的液体相是不可压缩的;形成液体表面的功可忽略不计。不同温度所得到的亲和力曲线可以非常接近,而且差不多是平行的^[51],或者可以是重合的^[37]。重合意味着吸附层的膨胀温度系数可以忽略不计。Emmett 与 Brunauer^[37]的势能图,包括不满单分子层的吸附,然后经过单分子层及多分子层的区域,进入毛细凝聚区域。由 de Boer 及 Zwikker^[29]所提出的极化理论也是涉及多分子层的。这个理论把离子吸附剂的吸附作用归因于在非极性吸附物分子中所诱导出来的偶极子。在第一层中诱导出的偶极子又在随后的一层中诱导偶极子。从极化理论可以得到具有某些用处的经验关系式,然而即使是第二层中的诱导偶极子的效应,也未必能够说明显著的吸附作用^[18, 20]。

后来的发展

后来的工作集中于用等温线来描述吸附作用,并分析各种不同类型的等温线。吸附等温线就是在给定温度下,气体吸附物的压力与吸附量之间的关系曲线。图 1^[122]是一个典型的例子。它表示在液态氮的沸点时,在合成的硅-铝催化剂上氮的吸附及解吸图中,以相对压力 P/P_0 对吸附体积(在标准温度及压力下的体积,立方厘米/克)作图,其中 P 是测出的吸附物压力, P_0 是液化或饱和压力。以相对压力 P/P_0 作为独立变数较 P 为好,因为它可以校正微小的温度涨落。由三次测量的一致性,显示出吸附测量的高度可重复性。在滞后现象部分,上面的曲线是解吸支线,下面的曲线是吸附支线。在图 1 右下角的插图是高压区域内的放大图形。

等温线中相对压力约低于 0.1^[13a] 的部分,一般认为是氮的单分子层区域。换言之,在相对压力为 0.1 左右时,统计的单分子层的堆积作用近于完成。该点接近 Emmett 及 Brunauer^[30] 的“B”