

中国科学院化学物理研究所
研究报告集刊

第 4 集

科学出版社

中国科学院化学物理研究所

研究报告集刊

第 4 集

编辑者 中国科学院化学物理研究所
研究报告集刊编辑委员会

出版者 科学出版社
北京 朝阳门内大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

发行者 新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

1965 年 4 月第 一 版

开本：787×1092 1/16

1965 年 4 月第一次印刷

印张：7

印数：0001—2,300

字数：159,000

统一书号：13031·2102

定 价： 1.10 元

本社书号：3219·13-4

中国科学院化学物理研究所研究报告集刊

第 4 集

目 录

化学吸附的类型和計算 (I). 吸附中心的逐步产生、等压綫和吸附热	张大煜 陈 荣 郭燮賢 (1)
化学吸附的类型和計算 (II). 吸附中心的“誘导”产生、吸附速度和等温綫	陈 荣 郭燮賢 张大煜 (12)
气体煙色譜分析定量校正因子的測定	林敬依 张兆兰 (18)
低碳数烴自燃与氧化产物的色譜分析	王 舜 徐 彬 张临阳 姜炳南 (26)
氧化鋁上乙醇吸附态的紅外光譜研究	梁 娟 戴 亮 关德倣 (37)
烷基吡啶的結構分析 I. 烷基吡啶結構的紫外光譜分析法	关德倣 顏世剛 周城京 (43)
烷基吡啶的結構分析 II. 烷基吡啶結構的紅外光譜分析法	宋果男 顏世剛 柯金枝 关德倣 (55)
烷基吡啶的結構分析 III. 撫順頁岩油 180—230℃ 餾分中四种吡啶系化合物的結構分析	关德倣 宋果男 顏世剛 (66)
泡沸石型分子篩的合成及其性質研究	万邦和 唐漱荷 (75)
烯烴在 Ziegler 型催化剂上聚合反应的装置及試驗方法	王茂荣 胡爱华 貝浣智 宋永瑞 (86)
几种有机金属化合物的元素分析	林鉄錚 张玉麟 舒 星 宮本玲 (92)
硅酸鈷的热譜	万邦和 徐哲尧 (100)
頁岩油溶剂抽出油的氧化热解	祁正中 容 瑤 朱 颯 (104)

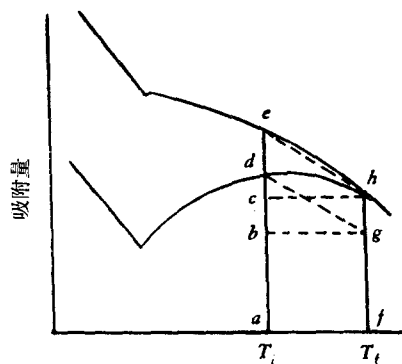
化学吸附的类型和计算 (I)

吸附中心的逐步产生、等压线和吸附热*

張大煜 陈 荣 郭燮賢

一、三种类型的吸附

在鈷催化剂上氫的吸附等压线^[1]和 Taylor^[2], Ponc^[3] 等发表的許多吸附等压线, 它們的形态絕大部分很相似, 可以把图 1 的曲线作为典型代表. 作者曾对这典型等压线加以分析^[1]. 以温度 T_i 及其吸附量 hf 为参考. ad 为升温曲线中 T_i 时的总吸附量, ae 为降温曲线中 T_i 时的总吸附量, 因降温曲线可逆, 由 T_i 升温至 T_f 时, $de = ae - ad$ 即已在表面发生吸附, 此为 T_i 时难于吸附部分. 由 T_i 升至 T_f , T_i 时吸附量 ad 中有一部分脱出并再吸 de 这一部分, 故 hf 为 T_i 时吸附量 ad 中不能脱出部分与 de 之和. 取 $hg = de$, 则 $fg = hf - hg = hf - de$, 等于 T_i 时吸附量中不能脱出部分; 取 $ab = fg$, 并称之为 T_i 时不可逆吸附量, 则: $bd = ad - ab$, 为 T_i 时的可逆吸附量. 显然, $bd = ce$, 即升降温曲线中可逆吸附量相等.



温度
图 1

为简便计, 称升温时不能脱出部分 ab , 即吸附較牢的不可逆部分为甲型吸附; 称升温时可以脱出部分 bd 或 ce , 即吸附較弱的可逆部分为乙型吸附; 称升温时的再吸部分, 即难于吸附部分为丙型吸附.

当时我們曾作过解释: 在一定条件(温度、压力)下和某种干淨表面上, 某种气体的吸附过程中, 每一吸附中心需要的活化能 E 和吸附热 Q 不同, 构成一幅能量地形图案. 温度改变时, 能量地形随之改变. 实验现象, 例如吸附动力学过程和吸附“平衡”反映了能量地形及其随温度的变化, 当时虽未明确指出, 然已隱含着部分吸附中心随温度而逐步产生的看法. 同时明确指出, 三种类型吸附是相对于某一温度而言, 因温度不同而变.

当时并未确切地考虑能量地形的起源、活性中心的产生及其相互之間的数量关系.

二、吸附中心的逐步产生与“升温等压线”

Taylor^[4a, 4b] 首先提出过吸附中心的产生問題, 但在相当长时期中, 人們在处理这一問題时, 实质上都等于假定吸附中心一开始即已存在, 只須气体分子活化, 就能发生吸

* 本文曾在中国化学会 1963 年年会上宣读, 现在作过修改.

附^[5,6,7a,7b]。这个简单的设想立刻遇到关于非常的吸附几率值(约为 10^{-6} 级)的费解问题。它可以解释为只有极小部分的有效吸附中心存在着,另外我们可以假定完全不同的活化步骤。除假定气体分子必须获得活化能始能吸附在固体表面上而外,为什么活化能不能完全或部分由固体吸附剂本身供应? Parravano^[8]等测定了 H_2 及 D_2 在 ZnO 上的相对吸附速度,在较广的温度范围内测得两者的吸附速度互相符合,差别很小。这使人对气体降落分子必须克服能垒发生怀疑。不然应该可以观察到同位素效应。所以他们指出化学吸附中的缓慢部分是由于吸附中心的逐步产生。Landsberg^[9], Landau^[10]等亦讨论过这一问题。他们的出发点不尽相同,但所有处理结果都只限于说明已有吸附速度 Elovich 公式及 Темкин, Langmuir 等温线。Волькенштейн 从半导体电子因素观点讨论了吸附中心的产生及消失的问题^[11]。下面及另文^[12]将从另外角度讨论这一问题。

假定催化剂并非极稀薄而能形成微晶者,且在等压线实验过程中催化剂很稳定。即在过程中晶体中的原子的热运动不致使其半熔(一般不易作到,至少半熔不显著)。假定吸附的发生,必须考虑催化剂的活化(产生吸附中心的方法之一)及吸附分子的活化,同时也必须考虑已吸分子诱导而产生吸附中心的问题。

假定催化剂表面是具有各种不同振动频率的振子群组成,若对于某一吸附剂-吸附质体系说来,振子具有一定能量时,就能成为吸附中心。将此能量以 $\epsilon = \frac{k}{a} \Theta$ 与催化剂的特征性质 Θ 关联,就可以定量地考虑问题。此处 Θ 为德拜(Debye)温度。显然能量 ϵ 与振子的基频有如下关系: $\epsilon = h\nu$ 。若在某一温度 T 时,单位表面可能发生吸附的最大中心数为 $n(T)$ 。随着温度的变化, $n(T)$ 本身有一上限 $n_0 = \max n(T)$ 。在任何情况下,对于给定的吸附气体-催化剂系统, $n(T)$ 都不会超过 n_0 。温度 T 时的“平衡”吸附量(由于吸附中心的逐步产生问题,整个升温等压线在实验中是不可逆的,只能算是不稳平衡)决定于在 $n(T)$ 上的吸附脱附动平衡;由于有脱附存在,此时表面上被覆盖的中心数 $n_a(T) < n(T)$ 。假定表面振子的能量符合于马克士威-波尔兹曼分布,则:

$$n(T) = n_0 e^{-h\nu/kT} = n_0 e^{-k\Theta/akT} = n_0 e^{-\Theta/aT} \quad (1)$$

又假定若吸附一分子之后,能“活化”其周围的催化剂原子,又产生 α 个中心(此种“活化”问题,将在另文^[12]详细讨论)。这时表面上被覆盖的中心数应为:

$$\text{吸附速度} = k_a p^* \{n(T) - n_a(T) + n_a(T)\alpha\} \quad (2a)$$

$$\text{脱附速度} = k_d n_a(T) \quad (2b)$$

其中 k_a 为吸附速度常数, k_d 为脱附速度常数, p^* 为与吸附气体压力有关的项。平衡时,由吸附速度与脱附速度相等得到:

$$n_a(T) \{K + (1 - \alpha)\} = n(T) = n_0 e^{-\Theta/aT} \quad (3)$$

其中 $K = k_a/k_d p^* = K'/p^* e^{-\Delta E/RT}$, ΔE 与吸附热有一定关系。

上式中 Θ 决定于催化剂,而 α 则决定于气体与催化剂的相互作用,即诱导“活化”产生吸附中心的作用。在实验过程中,所能达到的某一 $n(T)$ 的最大值,在降温以后一直在起作用。因而等压线的降温曲线高于升温曲线。若定义表面覆盖度为 $n_a(T)/n_0 = \theta$,则

$$\theta = e^{-\Theta/aT} / [K + (1 - \alpha)] \quad (4)$$

假如没有干扰的话,则决定于 Θ , $\alpha(\theta)$ 及 $\Delta E(\theta)$,每一吸附系统有一个 $\theta = 1$ 的吸附温度

$T_{\theta=1}$.

若 $\frac{d\theta}{dT} = 0$, 则在图 1 升温曲线中将出现极大. 若将 $\alpha(\theta)$ 及 $\Delta E(\theta)$ 看作 θ 的函数, 而 K' 随温度的变化不大, 则此极大时的 $T_{\max}$ 应为:

$$T_{\max} = \frac{E(\theta)_{\max}}{R \ln \frac{a\Delta E(\theta)_{\max} - R\theta K'}{R\theta(1-\alpha)p^*}} \quad (5)$$

$\Delta E(\theta)$ 为系统的特征能量, 可与 $T_{\max}$ “平衡”时的吸附热 Q 有一定的联系, $\Delta E(\theta) = \frac{Q(\theta)}{b}$. 显然, 若 $\Delta E(\theta_{\max})$ 变化不大时, θ 愈大, 则出现吸附最大量的 $T_{\max}$ 愈大, 表中列举的实验结果也证明了这点.

由式(5)还可以看出, $T_{\max}$ 还决定于 $E(\theta) = \frac{Q(\theta)}{b}$, 显然这就决定于吸附系统的性质, 即吸附质-吸附剂系统的性质. α 随 θ 的变化将在另文^[12]中分析.

催化 剂	吸附 气体	$\theta(^{\circ}\text{K})$	$T_{\max}(^{\circ}\text{K})$	参考 文献
水煤气合成 用沉淀钴剂	H_2	385 $^{\circ}\text{K}$	353~373 $^{\circ}\text{K}$	[1]
沉淀铜剂	H_2	315 $^{\circ}\text{K}$	320 $^{\circ}\text{K}$	[2]
合成氨用熔 铁催化剂	H_2	420 $^{\circ}\text{K}$	490 $^{\circ}\text{K}$	[2]
镍催化剂	H_2	375 $^{\circ}\text{K}$	300~373 $^{\circ}\text{K}$	[13]
铁 膜	H_2	420 $^{\circ}\text{K}$	373 $^{\circ}\text{K}$	[14]
Ni 膜	H_2	375 $^{\circ}\text{K}$	~280 $^{\circ}\text{K}$	[3]

注: 从文献中数据估计, Q 随 θ 的变化对 Fe、Co、Ni、Cu 说来, 似乎不大.

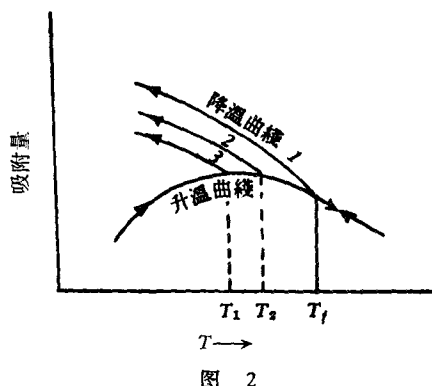


图 2

三、三种类型的吸附与吸附中心产生的关系

现在再进行三种类型吸附的讨论. 如图 2 所示, 若实验如下进行, 即实验温度升至较高温度, 使得升温曲线与降温曲线在某一温度范围内重迭. 且称此两部分重迭的曲线的分支点为“等压线歧点”. 又若“等压线歧点”温度为 T_f , 若实验最高温度 $T > T_f$ 之后, 升降温曲线都处于真正平衡, 因而是可逆的. 若实验时, 最高温度 $T_1 < T_f$, 降温曲线 3 虽可逆, 但最高温度升至 T_2 后, 降温曲线又将是另一曲线 2. 由于吸附中心的逐步产生, 一般的所谓吸附平衡只能是不稳平衡, 而 $T > T_f$ 之后的平衡才是真正平衡.

一般而言, 在 $T > T_{\max}$ 时, 相对于 T_f 划分的乙型吸附, 应该是可移动的移位吸附. 若对于反应而言, 则此移位吸附应具有较大贡献, 由于其移动性, 增加了其反应的几率. 同时相对于 T_f 划分的甲型吸附, 应当是不能移动的定位吸附, 其对于反应的直接贡献较小, 或者只能说, 它在表面上的吸附, 为移位吸附分子提供了有利的条件, 或者说它起“后动”作用. 在 $T < T_{\max}$ 时, 甲型吸附肯定是不移动的, 但乙型吸附的移动性是一问题. 在两种情况下, 任何两个温度的丙型吸附差都说明这两个温度所产生的吸附中心(热运动

产生的及诱导产生的)的数量之差。经过歧点后的降温曲线则是平衡的可逆曲线。因之丙型吸附,即升降温曲线之差,说明了整个的吸附中心的产生过程。

四、平衡“降温”等压线

降温曲线既然是平衡的,应当由吸附系统有关的平衡数据求得。下面试图利用平衡常数的计算,求出等压线的降温曲线部分。

考虑气体分子 G_2 吸附在催化剂表面上,可能有下列几种情况:(1) G_2 吸附于催化剂表面的“双位”□上,不分解,也不移动;(2) G_2 分解吸附于表面的“单位”□上,不移动;(3) G_2 分解吸附于表面的“单位”□上,可移动。这三种情况吸附的分子必须分别与气相的分压处于平衡,因而它们之间也处于平衡。这三种情况可分别用方程式表示如下:



由(1),平衡常数

$$K_1 = C_{[G]}/C_{G_2}C_{\square} = \frac{L^2\theta_1^2}{p_{G_2}^*/kT[2L(1-\theta)^2]}$$

故

$$\theta_1 = \sqrt{2K_1 p_{G_2}^*/LkT}(1-\theta) = k_1(1-\theta) \quad (9)$$

因之

$$\theta_1 = \sqrt{2K_1 p_{G_2}^*/LkT}(1-\theta_1-\theta_3) / \left[1 + \sqrt{\frac{2K_1 p_{G_2}^*}{LkT}} \right] \quad (9')$$

又

$$K_1 = [f_{[G]}/f_{G_2}f_{\square}] \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)$$

由(2),平衡常数

$$K_2 = C_{[G]}^2/C_{G_2}C_{\square}^2 = \frac{L^2\theta_1^2}{(p_{G_2}^*/kT)L^2(1-\theta)^2}$$

故

$$\theta_2 = \sqrt{K_2 p_{G_2}^*/kT}(1-\theta) = k_2(1-\theta) \quad (10)$$

因之

$$\theta_2 = \sqrt{K_2 p_{G_2}^*/kT}(1-\theta_1-\theta_3) / \left[1 + \sqrt{\frac{K_2 p_{G_2}^*}{kT}} \right] \quad (10')$$

又

$$K_2 = [f_{[G]}^2/f_{G_2}f_{\square}^2] \exp\left(\frac{Q_2}{RT}\right)$$

由(3),平衡常数

$$K_3 = C_{(G)}^2/C_{G_2} = (L\theta_3)^2/(p_{G_2}^*/kT)$$

故

$$\theta_3 = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{K_3 p_{G_2}^*}{kT}} = k_3 \quad (11)$$

又

$$K_3 = [f_{(G)}/f_{G_2}] \exp\left(\frac{Q_3}{RT}\right)$$

由式(9),(10),(11)得

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = k_1(1 - \theta) + k_2(1 - \theta) + k_3$$

解之得

$$\theta = (k_1 + k_2 + k_3)/(1 + k_1 + k_2) \quad (12)$$

在上列公式中, G_2 为双原子气体; $\square$ 为表面的“双位”; $[G_2]$ 为“双位”上不解离不移动的吸附分子; $\square$ 为表面“单位”; $[G]$ 为“单位”上吸附的不移动原子; (G) 为两向气体的原子; Q_1 , Q_2 , Q_3 分别为吸附热; θ_1 , θ_2 , θ_3 分别为覆盖度; L 为催化剂单位表面的原子数; C_{G_2} , $C_{\square}$, $C_{\square}$ 分别表示气体、“双位”“单位”的浓度; f_{G_2} , $f_{\square}$, $f_{\square}$ 等分别表示气体、“双位”、“单位”等的配分函数; $p_{G_2}^*$ 为吸附气体的压力。若已知吸附热和覆盖度的关系, 则在任何温度时, 由配分函数可算得 K_1 , K_2 , K_3 , 由此可算得 θ_1 , θ_2 , θ_3 , 最后可算得 θ 。若 $p_{G_2}^*$ 保持恒定, 改变温度 T , 可得等压线。若 T 保持恒定, 改变压力 p_{G_2} , 因而 $p_{G_2}^*$, 可得等温线。应该说明, 当吸附气体为理想气体时, $p_{G_2}^*$ 才能是实验测得压力。若为非理想气体时, 则计算与实际情况有偏离。

五、由平衡等压线计算吸附热的考虑之一

前述式(9)——(12)中, 包含有吸附热 Q 的指数因子在内, 故可用来由吸附量计算吸附热。一般说来, 微分吸附热的测定是较为困难的。故从等温线、等压线计算吸附热是值得考虑的问题。由等温线计算吸附热时, 至少须用两等温线, 且误差较大。而且从表面不均一的观点看来, 由 Clausius-Claypron 公式计算吸附热在概念上并不十分恰当。当然可取小部分的准均一表面 (Quasi-homogeneous surface) 用 Clausius-Claypron 公式进行计算, 这样在温度极为接近的时候测定两等温线, 在实验上又产生了不小的困难。下面提出的方法, 可以解决这种矛盾。即从二个不同的角度推导微分吸附热的计算公式。

先从式(9)——(12)开始, 推导这些方程式时, 表面的配分函数及吸附热是近似地取平均值。计算微分吸附热时可作如下处理。

(一) 考虑表面带, 将表面按吸附热的大小编号, 相当于最大吸附热 Q_0 的表面带编号为零, 吸附热最小的表面带编号为 1, 中间的编号为 $0 \leq S \leq 1$ 。对于任何编号为 S 的表面带, 假定其为均匀的。于是在编号为 S 的表面带上, 相当于上述三种情况吸附的表达式, 即相当于式(9)——(11)的表达式应为:

$$\theta_{1s} = \sqrt{\frac{2K_1 p_{G_2}^*}{LkT}} (1 - \theta_s) \quad (13)$$

$$\theta_{2s} = \sqrt{\frac{K_2 p_{G_2}^*}{kT}} (1 - \theta_s) \quad (14)$$

$$\theta_{3s} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{K_3 p_{G_2}^*}{kT}} \quad (15)$$

其中 $\theta_s = \theta_{1s} + \theta_{2s} + \theta_{3s}$, K_1 , K_2 , K_3 的计算仍照旧。

将諸 K 中有关 T 的因子写清楚后,

$$K_1 = K'_1 T^{-3/2} f_{\square} \exp \frac{Q_{1s}}{RT} \quad (16)$$

$$K_2 = K'_2 T^{-3/2} f_{\square}^2 \exp \frac{Q_{2s}}{RT} \quad (17)$$

$$K_3 = K'_3 T^{-1/2} \exp \frac{Q_{3s}}{RT} \quad (18)$$

将式(16)–(18)分别代入式(13)–(15):

$$\left(\frac{\theta_{1s}}{1 - \theta_s} \right)^2 \frac{L k T^{5/2}}{2 p_{G2}^* f_{\square} K'_1} = \exp \frac{Q_{1s}}{RT} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\theta_{2s}}{1 - \theta_s} \right)^2 \frac{L k T^{5/2}}{p_{G2}^* f_{\square}^2 K'_2} = \exp \frac{Q_{2s}}{RT} \quad (20)$$

$$\theta_{3s}^2 L^2 \frac{k T^{3/2}}{p_{G2}^* K'_3} = \exp \frac{Q_{3s}}{RT} \quad (21)$$

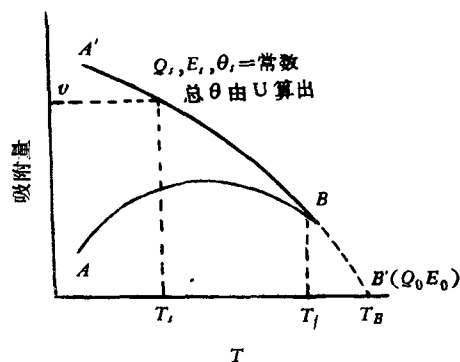


图 3

如图 3, 在实验的等压线上, 若取 T_s 为编号 S 的表面带具有某一固定覆盖度时的温度, 则相当于 T_s 的吸附量算得的覆盖度 θ 时, 微分吸附热为 $Q_s \approx Q_\theta$, T_0 相当于编号为 0 的表面带具有一定覆盖度时的温度. 于是由式(19), 对于编号为 0 及 S 的表面带, 得到:

$$\left[\frac{\theta_{1s}(1 - \theta_0)}{\theta_{10}(1 - \theta_s)} \right]^2 \left(\frac{T_s}{T_B} \right)^{5/2} \frac{f_{\square 0}}{f_{\square s}} \frac{L_s}{L_0} = \exp \left[\frac{Q_{1s}}{RT} - \frac{Q_{10}}{RT} \right]$$

两边取对数移项得:

$$Q_{1s} = Q_{10} \frac{T_s}{T_B} + RT_s \ln \left\{ \left[\frac{\theta_{1s}(1 - \theta_0)}{\theta_{10}(1 - \theta_s)} \right]^2 \left(\frac{T_s}{T_B} \right)^{5/2} \frac{f_{\square 0}}{f_{\square s}} \frac{L_s}{L_0} \right\} \quad (22)$$

$$Q_{2s} = Q_{20} \frac{T_s}{T_B} + RT_s \ln \left\{ \left[\frac{\theta_{2s}(1 - \theta_0)}{\theta_{20}(1 - \theta_s)} \right]^2 \left(\frac{T_s}{T_B} \right)^{5/2} \frac{f_{\square 0}^2}{f_{\square s}^2} \frac{L_s}{L_0} \right\} \quad (23)$$

$$Q_{3s} = Q_{30} \frac{T_s}{T_B} + RT_s \ln \left\{ \left(\frac{\theta_{3s}}{\theta_{30}} \right)^2 \left(\frac{T_s}{T_B} \right)^{3/2} \frac{L_s}{L_0} \right\} \quad (24)$$

但若取编号为 S 及 $S + ds$ 两表面时, 则:

$$Q_{1(S+ds)} = Q_{1s} \frac{T_{S+ds}}{T_s} + RT_{S+ds} \ln \left\{ \left[\frac{\theta_{1(S+ds)}(1 - \theta_s)}{\theta_{1s}(1 - \theta_{S+ds})} \right]^2 \left(\frac{T_{S+ds}}{T_s} \right)^{5/2} \frac{f_{\square s}}{f_{\square S+ds}} \frac{L_{S+ds}}{L_s} \right\} \quad (22')$$

$$Q_{2(S+ds)} = Q_{2s} \frac{T_{S+ds}}{T_s} + RT_{S+ds} \ln \left\{ \left[\frac{\theta_{2(S+ds)}(1 - \theta_s)}{\theta_{2s}(1 - \theta_{S+ds})} \right]^2 \left(\frac{T_{S+ds}}{T_s} \right)^{5/2} \frac{f_{\square s}^2}{f_{\square S+ds}^2} \frac{L_{S+ds}}{L_s} \right\} \quad (23')$$

$$Q_{3(S+ds)} = Q_{3s} \frac{T_{S+ds}}{T_s} + RT_{S+ds} \ln \left\{ \left(\frac{\theta_{3(S+ds)}}{\theta_{3s}} \right)^2 \left(\frac{T_{S+ds}}{T_s} \right)^{3/2} \frac{L_{S+ds}}{L_s} \right\} \quad (24')$$

在式(22)中, 由 T_s 的取法可知 $\left[\frac{\theta_{1s}(1 - \theta_0)}{\theta_{10}(1 - \theta_s)} \right]^2 \approx 1$, $\frac{f_{\square 0}}{f_{\square s}} \approx \frac{f_{1s} T_B}{f_{10} T_s} \approx \left(\frac{T_B}{T_s} \right)^n$, $n \approx 3-7$,

$\frac{L_s}{L_0}$ 决定于吸附中心的分布, 亦即决定于表面能谱, 因而应与 θ 有关, 一般可取其近似地

等于 2, 这样式(22)可简化为:

$$Q_{1s} = Q_{10} \frac{T_s}{T_B} + 4.6nT_s \log \frac{2T_B}{T_s} \quad (22'')$$

同理式(23),(24)亦可简化为:

$$Q_{2s} = Q_{20} \frac{T_s}{T_B} + 4.6n'T_s \log \frac{2T_B}{T_s} \quad (23'')$$

$$Q_{3s} = Q_{30} \frac{T_s}{T_B} + 4.6n''T_s \log \frac{2T_B}{T_s} \quad (24'')$$

Q_s 应为 Q_{1s}, Q_{2s}, Q_{3s} 的统计平均值, 如取 $n = 5, n' = \frac{7}{2}, n'' = -\frac{3}{2}$, 因而可得 Q_s 的近似计算公式如下:

$$Q_s = Q_0 \frac{T_s}{T_B} + 10T_s \log \frac{2T_B}{T_s} \quad (25)$$

式(23),(24),(25)的 $\log$ 号下的数值 $\div 1$, 故由此三式可得

$$Q_{s+ds} = Q_s \frac{T_{s+ds}}{T_s} \quad (S = 0 \text{ 除外}) \quad (26)$$

(二) 若不从表面带的考虑出发, 可近似地利用平均吸附热与微分吸附热的关系, 得出由等压线计算微分吸附热的更粗糙的近似式, 其结果见另文^[12], 本文从略。

六、由平衡等压线计算吸附热的考虑之二

如图 4, $ABBA'$ 为实验等压线, B 点温度 $>$ “歧点”温度 T_l . 将曲线 AB 外延至与横轴相交于 B' , 显然在相应于 B' 的温度 T_B 时, 表面覆盖度 $\theta = 0$, 这时任何被吸分子热运动的能量, 大于表面上任一吸附中心的脱附活化能, 即吸附活化能与吸附热之和. 当实验温度较 T_B 小 dT 时, 吸附热最大的吸附中心将发生吸附. 降低温度, 覆盖度变大, 直至 A' , 吸附量最大, 这时包括了所有可能发生吸附的中心. 于是可作如下的处理: 从 B' 点开始, 将吸附量分成许多小部分表面的吸附量 $\Delta V_1, \Delta V_2, \dots, \Delta V_n, \dots$, 假定此小部分表面是准均一的 (Quasi homogeneous); 相应于 ΔV_1 的吸附热为 Q_1 , 活化能为 E_1 ; 相应于 ΔV_n 的吸附热为 Q_n , 活化能为 E_n . 假定 ΔV_1 相应于 T_B , ΔV_n 则相应于 T_n .

假定进行这样理想的实验, 控制温度为 $T_B - dT$, 使平衡吸附量为 ΔV_1 , 抽空后, 引入恒压所需气量 $+\Delta V_1$, 这时正向吸附速度 U 为

$$U = k_1 e^{-E_1/RT} \quad (27)$$

而逆向脱附速度 U' 应为

$$U' = k_1' v e^{-(E_1+Q_1)/RT} \quad (28)$$

于是实测吸附速度应为式(27),(28)之差即:

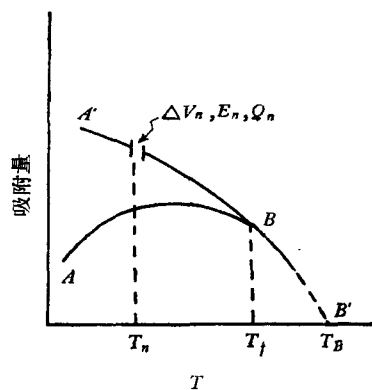


图 4

$$U_{\text{exp}} = U - U' = k_1 e^{-E_1/RT} - k'_1 v e^{-(E_1+Q_1)/RT}$$

吸附平衡时, $U_{\text{exp}} = 0$, $v = \Delta V_1$, 故

$$\Delta V_1 = (k_1/k'_1) e^{Q_1/RT_1} \quad (29)$$

在某一 T_n ($n = 1, 2, 3 \dots$) 时, 假定温度由 T_{n-1} 降至 T_n , 吸附量增加 ΔV_n , 同理可得:

$$\Delta V_n = (k_n/k'_n) e^{Q_n/RT_n} \quad n = 2, 3, \dots \quad (30)$$

假定

$$(k_1/k'_1) = (k_2/k'_2) = \dots = (k_n/k'_n) = \dots$$

式(30) ÷ (29)后, 等式两边取对数并移项后得:

$$Q_n = Q_1 \frac{T_n}{T_1} + RT_n \ln \frac{\Delta V_n}{\Delta V_1} \quad (31)$$

当 ΔV_n 逐渐变小趋近于 0 时, $T_1 \rightarrow T_B$, $Q_1 \rightarrow Q_0$, T_n 为某一吸附量 (相当于 θ) 时的温度, Q_n 成为 θ 时的微分吸附热 $Q_\theta(T)$, 这时:

$$Q_\theta(T) = Q_0 \frac{T_n}{T_B} + RT_n \ln \lim_{\Delta V_n \rightarrow 0} \frac{\Delta V_n}{\Delta V_1} \quad (31')$$

$\lim_{\Delta V_n \rightarrow 0} \frac{\Delta V_n}{\Delta V_1}$ 之值决定于吸附中心的分布情况, 即决定于催化剂的本性及制备处理状况。一般在 1 与 10 之间, 近似地可取其为 5 或 6, 因而

$$Q_\theta(T_n) = Q_0 \frac{T_n}{T_B} + 3.5 T_n \quad (32)$$

但在相邻两温度时, 可认为 $\frac{\Delta V_{n_1}}{\Delta V_{n_2}} \approx 1$, 因而

$$Q_{\theta(T_1)} = Q_{\theta(T_2)} \frac{T_1}{T_2} \quad (33)$$

在温度大于 T_0 之后, 表面并无覆盖度, 但还能在表面上停留较短时间, 这也可以使其活化, 因而加速反应, 但这一问题超出了本报告的范围。

七、计算吸附热与实验结果的比较

由上述两种考虑, 可得三种由“降温”等压线计算吸附热的公式, 今重写如下:

$$1. \quad Q_{\theta(T)} = Q_0 \frac{T}{T_0} + 10 T \log \frac{2T_0}{T} \quad (25')$$

$$2. \quad Q_{\theta(T_1)} = Q_{\theta(T_2)} \frac{T_1}{T_2} \quad (T_2 = T_0 \text{ 除外}) \quad (26')(33')$$

$$3. \quad Q_{\theta(T)} = Q_0 \frac{T}{T_0} + 3.5 T \quad (32')$$

下面将根据以上三个方程式由实验测得等压线计算微分吸附热, 并与实验结果比较, 列表如下。

从上述结果看来, 计算结果与实验结果相差不大, 大都在实验误差范围之内。有时稍高而有时稍低, 可能由于催化剂本身性质的差别使得表面吸附中心的分布不均匀, 而在近似计算中对此种不均匀的分布未加考虑之故。要考虑这种分布, 在实验上必须应用不

表1 H_2 在 $Ni-SiO_2$ 催化剂上的吸附^[15]
(最大吸附量 = 40 毫升, $T_0 = 1130^\circ K$ $Q_0 = 25.8$ 千卡)

θ	相应温度 $^\circ K$	算得吸附热 (千卡)			实验吸附热 (千卡)
		式 (32')	式 (33')	式 (25')	
0.1	936	24.7		25.0	22.4
0.2	780	20.5	20.6	21.4	20.2
0.3	638	16.7	16.8	18.1	18.2
0.4	600	15.8	15.8	17.2	16.7
0.5	528	13.9	13.9	15.4	15.3
0.6	472	12.5	12.4	14.0	14.0
0.7	432	11.4		12.9	11.8
0.8	344	9.1		10.7	9.8

表2 H_2 在 Fe 膜上的吸附^[16]
(最大吸附量 = 1.7 毫升, $T_0 = 533^\circ K$ $Q_0 = 32.9$ 千卡)

θ	相应温度 $^\circ K$	算得吸附热 (千卡)		实验吸附热 (千卡)
		式 (32')	式 (25')	
0.1	516	33.7	33.5	31.8
0.2	491	32.0	32.0	30.6
0.3	463	30.2	30.3	29.2
0.4	441	28.8	28.9	28.0
0.5	415	27.1	27.3	26.5
0.6	384	25.0	25.4	24.5
0.7	346	22.6	23.1	22.4
0.8	293	19.1	19.7	19.0
0.9	199	13.0	13.8	16.4
1.0	73	4.8	5.4	1

表3 H_2 在 Ni 膜上的吸附^[17]
(最大吸附量 2.59 毫升, $T_0 = 583^\circ K$ $Q_0 = 31$ 千卡)

θ	相应温度 $^\circ K$	算得吸附热 (千卡)		实验吸附热 (千卡)
		式 (32')	式 (33')	
0.25	550	33.1		29
0.50	506	28.7		27
0.75	350	19.8		23.4

表4 H_2 在 W 膜上的吸附^[17]
($Q_0 = 44.5$ 千卡)

不同气体压力下的 θ			相应温度 $^\circ K$	实验测得吸附热		计得吸附热[由(2)] 式 (32')
10^{-6} (1)	10^{-4} (2)	10^{-2} (3)		θ	Q_θ	
0.76	0.81	0.86	273	0.80	15.2	
0.80	0.85	0.90	237	0.85	12.4	12.9
0.86	0.90	0.94	195	0.90	9.3	10.6
0.92	0.95	0.99	147	0.95	6.1	8.0
0.97	1.00	1.03	90	1.00	3.0	4.9

表5 CO在W膜上的吸附^[18]

θ	相应温度 °K	测得吸附热	算得吸附热 式(33')
0.75	293	12.5	
0.77	273	11.0	11.6
0.84	195	8.1	8.3
0.89	144	6.6	6.2

同类型的及不同制备方法的催化剂,处理更多数据,发现一些规律。从理论上考虑不均匀分布,用式(22)一(24)及(31)计算吸附热是烦琐的,但从吸附机理看来则是一重要问题,以后将作进一步的讨论。

八、推 论

双组分气体混合吸附时,若不发生反应,且其相互影响仅为吸附热的变化,而吸附活化能与吸附热有一确定关系时,则可测定双组分气体等压线以求催化剂的表面能谱。实验可以如下进行,使与催化剂处于平衡的气相每一组分的分压恒定,改变温度,获得每一组分的吸附量,可得每一组分的等压线(另一组分同时存在),于是按文中提出方法,可分别算得吸附热随覆盖度变化的关系。这与在相同实验条件下,单组分气体等压线算得的吸附热进行比较,可以看出双组分吸附的相互影响如何,即纯气情况下表面吸附热的分布及混合气吸附时表面吸附热的分布有什么差别。根据吸附热与活化能的关系,可求得整个表面在两种情况下的能谱。当然也可从理论上对混合气吸附进行分析。

九、结 论

- (1) 简单地重述了三种类型的吸附及其意义。
- (2) 由活性中心逐步产生的问题讨论了“升温”等压线及其“极大”的存在,并讨论了这一问题与三种类型吸附之间的关系。
- (3) 进行了平衡等压线的理论计算。
- (4) 讨论了由平衡等压线计算吸附热的方法,并处理了文献中的数据,与实验结果颇为符合,证明这一计算微分吸附热的方法是可行的。
- (5) 提出了混合气吸附等压线的实验方法及其在理论上的重要意义。

参 考 文 献

- [1] 张大煜、陈 荣,“1959 年全国催化研究工作报告会会刊”,第 32 页,科学出版社。
- [2] Taylor, H. S., In “Advances in Catalysis”, Vol. 1, p. 1, Academic Press, New York, 1948.
- [3] Ponec, V. & Knor, Z., In “Actes du Deuxieme Congrès International de Catalyse, Paris, 1960”, p. 195, Editions Technip, Paris, 1961.
- [4] a. Taylor, H. S., *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 131 (1932).
b. Pace, J. & Taylor, H. S., *J. Chem. Phys.*, **2**, 578 (1934).
- [5] Trapnell, B. M. W., “Chemisorption”, p. 60, Butterworths, London, 1955.
- [6] Higuchi, I., Ree, T. & Eyring, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4969 (1955).
- [7] a. Eley, D. D., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 643 (1953).
b. Porter, A. S. & Tompkins, F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A217**, 529 (1953).
- [8] Parravano, G., Friedrich, H. G. & Boudart, M., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1144 (1959).

- [9] Landsberg, P. T., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1079 (1955).
- [10] Ландау, М. А., *Изв. АН СССР, ОХН*, **582**, 789 (1962).
- [11] Волькенштейн, Ф. Ф., *ЖФХ*, **23**, 917 (1949).
- [12] 陈 荣、郭燮賢、张大煜, “化学吸附的类型和计算 (II)”, 本集集刊第 12 页.
- [13] Maxted, E. B. & Hassid, N., *J. Chem. Soc.*, 1532 (1932).
- [14] Beeck, O., In “Advances in Catalysis”, Vol. 2, p. 163, Academic Press, New York, 1950.
- [15] Beeck, O., *Ibid.*, p. 173.
- [16] Beeck, O., *Ibid.*, p. 163, Fig. 4 B; p. 174, Fig. 14.
- [17] Trapnell, B. M. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A206**, 39 (1951).
- [18] Rideal, E. K. & Trapnell, B. M. W., *Ibid.*, **A205**, 409 (1951), table 3 & Fig. 7.

化学吸附的类型和计算 (II)

吸附中心的“诱导”产生、吸附速度和等温线*

陈 荣 郭燮贤 张大煜

一、吸附中心的逐步产生

前文^[1]讨论了吸附中心逐步产生的问题,并从催化剂活化、吸附气体活化、吸附中心的产生讨论过升温等压线问题。计算得到,吸附系统处于任一温度 T 时,可能发生吸附的最大中心数为:

$$n(T) = n_0 e^{-\Theta/aT} \quad (1)$$

其中 $n_0 = \max n(T)$ 为 $n(T)$ 的上限, Θ 为德拜温度。若吸附平衡时被覆盖的中心数为 $n_a(T)$,则在吸附平衡时:

$$n_a(T)\{K + (1 - \alpha_{p,T})\} = n(T) = n_0 e^{-\Theta/aT} \quad (2)$$

$\alpha_{p,T}$ 是诱导活化产生中心的系数**。若定义表面覆盖度 θ 为 $n_a(T)/n_0$, 则:

$$\theta = e^{-\Theta/aT} / [K + (1 - \alpha)] \quad (3)$$

其中 K 为吸附平衡常数的倒数除以与压力有关的项 p 。

二、考虑吸附中心“诱导”产生时的吸附速度

在抽空了的表面进行实验时,对于一定的吸附系统处于某恒定温度 T 时,在吸附量为 q (以分子计算)的瞬间,余留的能被覆盖的吸附中心数为:

$$n_0 e^{-\Theta/aT} - q + \alpha_T q \quad (4)$$

此时气体分子欲被吸附,必须克服已吸分子对它的作用,即须活化。若 β 个已吸分子作用于一个欲被吸附分子,则若此作用力场恒定,而在覆盖度为 θ 时,吸附气体分子所需活化

能为 $g\theta^\beta$, 而具有此能量的分子为 $e^{-\frac{g\theta^\beta}{RT}}$, 于是吸附速度可表示为:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 p \{n_0 e^{-\Theta/aT} - q + \alpha_T q\} e^{-\frac{g\theta^\beta}{RT}} \quad (5)$$

两边同以 n_0 除之,则得:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 p \{e^{-\Theta/aT} - \theta + \alpha_T \theta\} e^{-\frac{g\theta^\beta}{RT}}$$

在一定温度时, $f = e^{-\Theta/aT} \leq 1$ 为一常数,故

* 本文曾在全国第二次催化研究报告会上宣读,现在作了修改。

** 前文中写为 $\alpha(\theta)$, 因 θ 是 p, T 的函数, 本文写作 $\alpha_{p,T}$ 。

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 p \{f - \theta + \alpha_T \theta\} e^{-\frac{g\theta^\beta}{RT}} \quad (6)$$

下面将进一步考虑 α_T 的问题。

在覆盖度为 θ 时, 吸附分子放出的能量将传递给 $1 - \theta$ 这一部分空的中心, 使其诱导活化。于是在覆盖度为 θ 时, “诱导”产生的中心应与 $\theta(1 - \theta)$ 成比例。但在覆盖度不同时, 由于吸附分子与空位的几何排布不同、能量分布不同, 已活化而未吸附的空位与已吸分子间以及已吸分子相互间的互相作用的情况也不同。于是比例常数应是 θ 的函数, 令其为 $K(T)\Phi(\theta)$ 。若 $\Phi(\theta)$ 取为 θ^{α_1} , 因上述各种差别可能有利或不利于能量的传递而“诱导”产生中心, 故 α_1 可正可负, 且不一定是整数。因此“诱导”产生的中心可以表示为 $K(T)\theta^{\alpha_1}(1 - \theta)$ 而 $\alpha_1 = \alpha_1' + 1$, 也可正可负, 不一定是整数。但在这些诱导产生的中心中, $f - \theta$ 已由热运动形成, 已吸分子将放出能量传递给它, 只能使其能量增高, 不能认为增加了中心的数目, 所以计算“诱导”产生的实际中心 $\alpha_T \theta$ 时, 必须从“诱导”产生的中心中减去 $f - \theta$ 这一部分。于是

$$\alpha_T \theta = K(T)\theta^{\alpha_1}(1 - \theta) - (f - \theta) \quad (7)$$

将式(7)代入式(6)中得到:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0(T)p\theta^{\alpha_1}e^{-\delta\theta^\beta}(1 - \theta) \quad (8)$$

其中 $k_0(T) = k_1 K(T)$, $\delta = g/RT$ 。若 θ 小时, $1 - \theta \approx 1$, 则

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0(T)p\theta^{\alpha_1}e^{-\delta\theta^\beta} \quad (n \text{ 可正可负}) \quad (9)$$

还可由能量角度得到式(8), 由于问题较复杂, 本文从略。

考察公式(8)的几个特例:

(1) 当 β 为 0, 且 α_1 为 0 时,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0(T)e^{-\delta}p(1 - \theta) = k_{01}(T)p(1 - \theta) \quad (10)$$

此为 Langmuir 吸附动力学。实际上, $\beta = 0$ 说明被吸附的气体分子所需活化能是常数, 即等于说明吸附分子间无相互作用。从对于 α_T 的考虑可以看出, $\alpha_1 = 0$ 说明活性中心在此温度早已产生, 即吸附分子间没有能量传递, 因而没有诱导产生的吸附中心, 也相当于催化剂必须进一步活化, 实质上与均匀表面没有区别。这两点是 Langmuir 动力学存在的基本条件。

(2) 当 $\beta = 1$ 而 θ 在中等覆盖度时, $\theta \approx \frac{1}{2}$, $1 - \theta \approx \frac{1}{2}$, $\theta^{\alpha_1}(1 - \theta) \approx \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha_1+1}$, 式(8)可写成:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0 p \theta^{\alpha_1} (1 - \theta) e^{-\delta\theta} = k_{02} p e^{-\delta\theta} \quad (11)$$

此为 Elovich 公式。由此可以看出, 一般地在干净表面上最新的快速吸附之所以不能用 Elovich 公式表示的原因, 是 k_{02} 中有 $\theta^{\alpha_1}(1 - \theta)$ 因子, 必须在一定覆盖度时才能近似地为一常数。

(3) 若 $\delta\theta^\beta \neq 0$, 即气体分子必须克服已吸分子对它的作用时, 可得:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0 p \theta^{\alpha_1} \quad (12)$$

当 α_1 为负时,即为管孝男推荐的幂速度定律^[2].

必须提出, Landsberg^[3] 及 Low^[4], H. A. Taylor^[5] 都认为 Elovich 公式不能表示为式(11). 他们的理由是,按照他们提出的关于活性中心产生的机理,总中心数在吸附过程中是变化的. 诚然,吸附过程中表面上能被覆盖的中心是变化的,由(5),(6)两式可以看出,我们的考虑也是如此. 但如式(7)中所阐明的,只须假定表面上有一最大的能被覆盖的中心数 n_0 ,则式(11)确为式(8)的特殊式. 所不同者只是关于覆盖度 θ 的定义而已. 在第三节中将从我们的观点与一般的活化的观点的关系讨论这一问题.

(4) 还可指出,将式(4)写成 $n_0(f - \theta + \alpha\theta)$,在式(7)中令 $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2\theta = -f + \theta + K'(1 - \theta)$ 代入上式,即式(4)变成:

$$\begin{aligned} n_0(1 - \theta)K' &= n_0(1 - \theta)K''e^{-E/RT} \\ &= (n_0 - n_0\theta)K''e^{-E/RT} \end{aligned} \quad (13)$$

这就是 Ландау 导出的自由活性中心数的公式^[6]. 这里的 n_0 相当他的 N , 而 $n_0\theta$ 相当于他的 n . Ландау 用以处理了均匀表面的 Langmuir 公式,也可说明特例(1)中结果的必然性.

三、吸附中心产生的观点与一般活化观点的关系

按照管孝男^[2]的办法在 $\theta \sim \theta + d\theta$ 的微表面带上利用 Arrhenius 公式及绝对反应速度理论可算得:

吸附活化能

$$E_\theta = E_s + g' \ln \theta + g\theta^\beta \quad (14)$$

吸附活化熵

$$\Delta S_\theta^* = \Delta S_0^* + \frac{g\theta^\beta}{T_a} + \frac{g' \ln \theta}{T_\beta} \quad (15)$$

吸附活化自由能

$$\Delta F_\theta^* = \Delta F_0^* + \left(1 - \frac{T}{T_a}\right)g\theta^\beta + \frac{g' \ln \theta (T_\beta - T)}{T_\beta} \quad (16)$$

而管孝男由幂速度定律算得:

$$\begin{aligned} E_\theta &= E_s + g' \ln \theta \\ \Delta S_\theta^* &= \Delta S_s^* + \frac{g' \ln \theta}{T_a} \\ \Delta F_\theta^* &= \Delta F_s^* + g' \left(1 - \frac{T}{T_a}\right) \ln \theta \end{aligned}$$

我们用同一办法,从 Elovich 公式也可得到:

$$\begin{aligned} E_\theta &= E_a + g\theta \\ \Delta S_\theta^* &= \Delta S_a^* + g\theta/T_\beta \\ \Delta F_\theta^* &= \Delta F_a^* + g(1 - T/T_\beta)\theta \end{aligned}$$

由上面结果可以看出,从表面吸附中心产生的观点看来, Elovich 公式所以能在中等覆盖