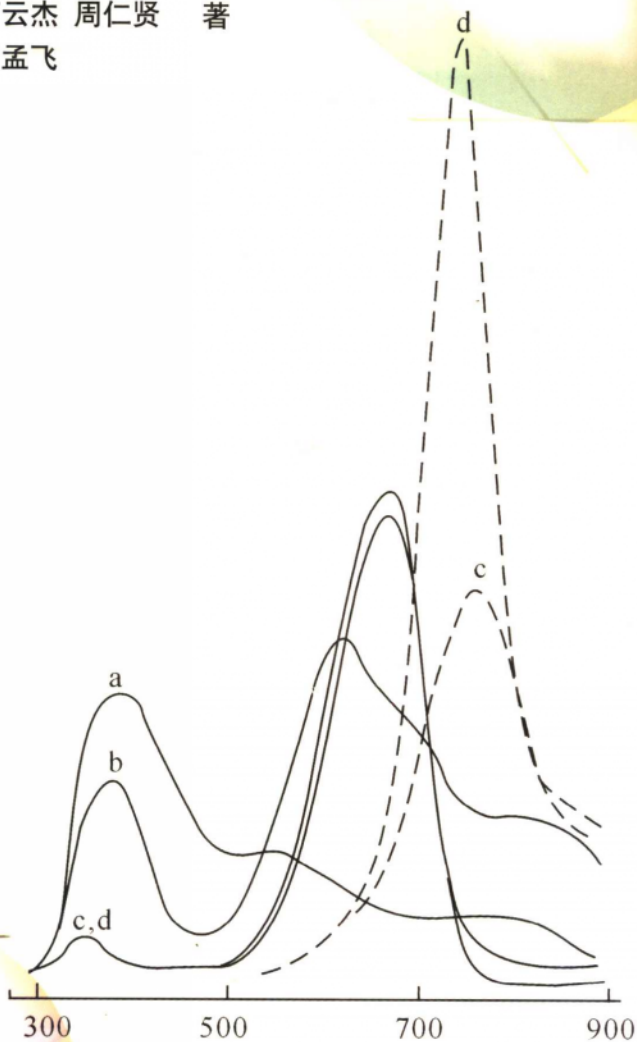


吸附与催化

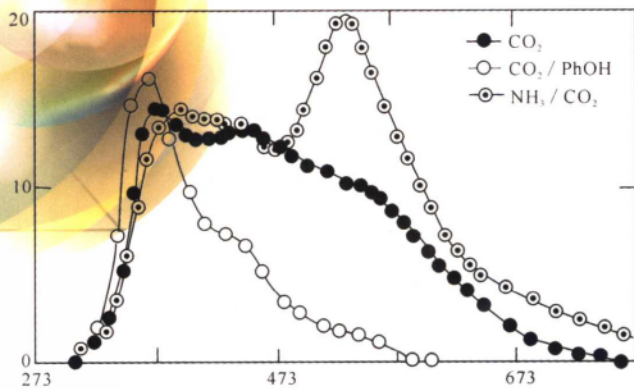
陈诵英 孙子罕
丁云杰 周仁贤 著
罗孟飞

河南科学技术出版社



XIFUYUCUIHUA XIFUYUCUIHUA XIFUYUCUIHUA XIFUYUCUIHUA

吸附与催化
XIFUYUCUIHUA XIFUYUCUIHUA



ISBN 7-5349-2494-4



9 787534 924941 >

责任编辑 韩家显 封面设计 霍维深

ISBN 7-5349-2494-4/O · 7 定价：60.00 元

吸 附 与 催 化

陈诵英 孙子罕 丁云杰 著
周仁贤 罗孟飞

河南科学技术出版社

内 容 提 要

本书介绍了吸附的基本理论及其在催化剂研究中的应用,包括催化剂性质的测定和催化动力学研究等方面的科研成果和最新的进展。全书共分8章:吸附;吸附及吸附等温线的测量;催化剂的孔结构;小分子气体在催化剂表面上的吸附;程序升温技术;吸附与表面反应动力学;不同吸附物种在催化反应中的作用;吸附和催化反应过程中的溢流现象等。

本书对从事催化剂研究、制备工作的科研人员具有一定的参考价值,也可供高等院校化学、化工、环境保护等相关专业的本科生、研究生阅读和使用。

图书在版编目(CIP)数据

吸附与催化/陈诵英等著. — 郑州:河南科学技术出版社, 2001.8

ISBN 7-5349-2494-4

I. 吸… II. 陈… III. ①吸附-理论②吸附-应用-催化-研究 IV. ①0647.3②0643.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第26297号

责任编辑 韩家显 责任校对 王艳红

河南科学技术出版社出版

郑州市经五路66号

邮政编码: 450002 电话: (0371) 5737028

河南第一新华印刷厂印刷

全国新华书店发行

开本: 787×1092 1/16 印张: 23 字数: 508千字

2001年8月第1版 2001年8月第1次印刷

印数: 1—2 000

ISBN 7-5349-2494-4/O·7 定价: 60.00元

前 言

吸附过程和催化作用在国民经济和环境保护方面具有重要的意义。它们是化学工业、石油炼制以及国民经济其他领域内最活跃的研究课题之一。这两个领域涉及的都是表面现象，使用的都是多孔性固体，人们最关心的是它们的速率问题。从本质上说，吸附和催化两者都是动态过程，用于研究它们的动态方法和技术（即非稳定态方法和技术）最近一二十年来得到快速发展，而且成为研究的热点之一。吸附是催化反应得以发生的最关键步骤之一，通过它揭示催化作用本质和研究催化剂性质愈来愈受到人们的重视，因此许多在线原位动态测量技术得以快速发展。本书介绍了吸附及其在催化研究中的应用，包括催化剂性质的测定和催化动力学研究等方面的成果和最新的进展。

由于吸附和催化本身涉及的内容非常丰富，有关的文献很多，并已有为数不少的专著讨论吸附，有关催化方面的专著则更多。本书不求内容全面，但希望在吸附及其在催化研究中的应用特别是非稳定态研究方法和技术方面反映出自己的特色。在涉及吸附与催化、化学与化工、非稳定态与稳定态、催化动力学与催化剂性质等相邻领域时，立足于这些相邻学科的交叉面是本书写作的基点并有所侧重，这也是本书的最显著特色。

本书共分两部分、8章：第一部分为物理吸附及其在多孔固体孔结构研究中的应用，包括吸附，吸附测量方法和技术，催化剂的孔结构等3章；第二部分为化学吸附及其在催化剂性质表征和催化反应动力学研究中的应用，包括小分子吸附及其在金属分散度、催化剂酸碱性和催化剂活性位性质测控中的应用，程序升温技术及其在催化研究中的应用，研究催化动力学的非稳定态方法和技术及其应用，可逆和不可逆吸附物种的测量及其在催化反应中的作用，催化过程中的溢流现象等5章。各章编写人员如下：

第1~3章：陈诵英（浙江大学理学院催化研究所）；

第6~7章：陈诵英和孙予罕（中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室）；

第4章：周仁贤（浙江大学理学院催化研究所）；

第5章：罗孟飞（中国科学院大连化学物理研究所）；

第8章：丁云杰（中国科学院大连化学物理研究所）。

各章的编者都有长时间相关内容的研究经历和经验积累，在内容和写作上反映了各自的特色和体会。本书由陈诵英任主编，最后由陈诵英统一定稿。由于编者水平所限，定会存在不少不尽如人意的地方，乃至缺点和错误，敬请同行专家和广大读者批评指正和不吝赐教。

作者非常感谢中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室和宁夏华辉活性炭开发有限公司，由于他们的支持本书才得以顺利

出版。

最后，请允许作者对家人的全力支持和帮助表示衷心的感谢，只有他们的无私奉献，才使本书的写作得以顺利完成。

作 者
2001 年 1 月

目 录

第 1 章 吸附	(1)
1.1 绪论	(1)
1.1.1 历史回顾	(1)
1.1.2 物理吸附和化学吸附	(1)
1.1.3 吸附等温线	(2)
1.1.4 吸附力	(4)
1.2 Langmuir 理论	(6)
1.3 BET 理论	(8)
1.3.1 概述	(8)
1.3.2 表面积计算和单层覆盖的意义	(11)
1.3.3 BET 方程的数学性质	(13)
1.3.4 BET 方程的可靠性	(15)
1.3.5 单点 BET 方法	(16)
1.3.6 吸附质分子的截面积	(18)
1.3.7 有关 BET 理论的争论	(19)
1.4 Polanyi 的位能理论和 Dubinin 的体积充填理论	(20)
1.4.1 Polanyi 的位能理论	(20)
1.4.2 Dubinin-Radushkevich 方程	(21)
1.4.3 Dubinin-Astakhov 方程	(23)
参考文献	(24)
第 2 章 吸附及吸附等温线的测量	(26)
2.1 静态法	(27)
2.1.1 体积法	(27)
2.1.2 重量法	(28)
2.2 动态法	(29)
2.2.1 连续流动法	(29)
2.2.2 双气路法	(29)
2.2.3 色谱法	(30)
2.2.4 程序升温法	(33)
参考文献	(34)

第 3 章 催化剂的孔结构	(35)
3.1 多孔固体	(35)
3.1.1 孔产生的根源和多孔固体的分类	(36)
3.1.2 复合孔结构	(38)
3.1.3 孔体系的分类	(39)
3.1.4 孔大小的分类及多孔固体的主要孔结构参数	(40)
3.2 总表面积	(41)
3.3 中孔孔结构分析	(42)
3.3.1 原理	(42)
3.3.2 Kelvin 方程	(43)
3.3.3 Kelvin 方程的应用	(44)
3.3.4 BJH 法	(45)
3.3.5 简化法	(46)
3.3.6 无模型算法	(47)
3.3.7 Broekhoff - de Boer 方法 (BdB 法)	(48)
3.3.8 Kelvin 方程可靠性的范围	(50)
3.4 微孔结构分析	(54)
3.4.1 Dubinin - Radushkevich - Stoeckli 方程 (D - R - S 方程)	(54)
3.4.2 微孔分析法 (MP 法)	(58)
3.4.3 H - K 方法	(61)
3.5 标准等温线及系统化的孔结构分析法	(67)
3.5.1 标准等温线概念	(67)
3.5.2 标准等温线和 BET 理论的关系	(76)
3.5.3 基于标准等温线的系统化的孔结构分析方法	(78)
3.5.4 改进的微孔分析法 (MMP 法)	(82)
3.5.5 DE 曲线的应用——非微孔分布计算	(86)
3.5.6 系统化的孔结构分析方法及其可靠性	(91)
3.6 密度函数法	(94)
3.6.1 密度函数理论	(94)
3.6.2 模型等温线和实验等温线的卷积拟合	(96)
参考文献	(99)
第 4 章 小分子气体在催化剂表面上的吸附	(102)
4.1 小分子气体在金属表面上的吸附	(102)
4.1.1 概述	(102)
4.1.2 氢在金属表面上的吸附	(105)
4.1.3 一氧化碳在金属表面上的吸附	(109)
4.1.4 氧在金属表面上的吸附	(115)
4.1.5 氮在金属表面上的吸附	(118)

4.1.6	乙烯和乙炔在金属表面上的吸附	(120)
4.2	金属分散度的测定	(124)
4.2.1	概述	(124)
4.2.2	金属分散度测定的实例	(125)
4.3	小分子气体在氧化物表面上的吸附	(128)
4.3.1	概述	(128)
4.3.2	氧的吸附	(129)
4.3.3	氢的吸附	(132)
4.3.4	烯烃的吸附	(133)
4.3.5	一氧化碳的吸附	(134)
4.3.6	一氧化氮的吸附	(135)
4.4	固体催化剂酸碱性质的测定	(136)
4.4.1	概述	(136)
4.4.2	催化剂表面的酸性质	(136)
4.4.3	催化剂表面的碱性质	(141)
4.5	催化剂活性中心性质的测定(中毒法)	(144)
4.5.1	催化剂表面酸性中心的测定(强碱中毒法)	(144)
4.5.2	催化剂活性中心的测定	(144)
4.5.3	催化剂活性中心数目的测定	(145)
4.5.4	催化剂活性中心原子组合数的测定	(145)
	参考文献	(146)
第5章	程序升温技术	(152)
5.1	程序升温脱附技术	(152)
5.1.1	基本原理	(152)
5.1.2	实验装置和谱图定性分析	(153)
5.1.3	实验条件的选择和对 TPD 的影响	(155)
5.1.4	程序升温脱附过程的数学分析	(157)
5.1.5	TPD 法研究催化剂实例	(162)
5.1.6	程序升温脱附红外检测(TPD-IR)	(171)
5.2	程序升温表面反应	(174)
5.2.1	研究反应条件下的表面吸附态	(174)
5.2.2	考察反应机理	(174)
5.3	程序升温还原	(176)
5.3.1	实验装置和影响 TPR 峰的因素	(176)
5.3.2	还原过程热力学和机理	(177)
5.3.3	TPR 表征催化剂实例	(181)
5.4	程序升温氧化	(186)
5.4.1	负载铜催化剂的氧化行为	(186)

5.4.2	钴/氧化铝催化剂表面积炭研究	(188)
	参考文献	(189)
第6章	吸附和表面反应动力学	(191)
6.1	概述	(191)
6.2	色谱条件下的一级反应动力学	(195)
6.2.1	理论推导	(195)
6.2.2	Bassett 方程的应用	(196)
6.2.3	Bassett 方法与中毒法结合研究金属催化剂的活性位的性质	(197)
6.3	色谱条件下的非一级反应动力学	(200)
6.3.1	数学关系	(200)
6.3.2	非一级反应动力学方程的应用	(204)
6.3.3	Langmuir 和 Hinshelwood 动力学	(205)
6.4	考虑传质影响的瞬态反应动力学	(212)
6.4.1	催化反应色谱技术理论	(212)
6.4.2	若干简化情形	(217)
6.4.3	表面反应动力学参数的计算及其他柱参数和操作参数对它的影响	(219)
6.4.4	催化反应色谱技术的应用	(221)
6.4.5	数据处理方法与实验条件的匹配	(225)
6.4.6	时间分辨催化反应色谱技术 (TRCRC)	(227)
6.5	断流色谱	(228)
6.5.1	概述	(228)
6.5.2	断流色谱理论	(228)
6.5.3	断流色谱应用实例	(230)
6.5.4	复杂反应的断流色谱	(233)
6.6	流向转换色谱	(236)
6.6.1	概述	(236)
6.6.2	流向转换色谱理论分析	(238)
6.6.3	流向转换色谱应用实例	(241)
6.6.4	空穴色谱法	(245)
6.7	动态-稳态法	(246)
6.7.1	概述	(246)
6.7.2	动态-稳态过程的理论分析	(246)
6.7.3	动态-稳态法的应用实例	(247)
6.8	三相催化反应的吸附和表面反应速率	(249)
6.8.1	概述	(249)
6.8.2	理论分析	(250)
6.8.3	应用实例	(251)

参考文献.....	(255)
第7章 不同吸附物种在催化反应中的作用.....	(259)
7.1 可逆和不可逆吸附物种的测量	(260)
7.1.1 静态化学吸附测量法	(260)
7.1.2 迎头色谱测量法	(260)
7.1.3 程序升温迎头吸脱附测量法	(260)
7.1.4 加压迎头色谱技术	(262)
7.2 可逆吸附物种在非均相催化反应中的作用	(263)
7.2.1 概述	(263)
7.2.2 在实际反应条件下可逆吸附物种存在的证据	(264)
7.2.3 可逆吸附物种在重整反应中的作用	(270)
7.2.4 可逆吸附物种在烃类加氢反应中的作用	(271)
7.2.5 可逆吸附物种在一氧化碳加氢反应中的作用	(272)
7.2.6 可逆吸附物种在氧化反应中的作用	(273)
7.3 不可逆吸附物种在催化反应中的作用	(276)
7.3.1 概述	(276)
7.3.2 研究不可逆吸附物种在多相催化反应中的作用的实验方法	(277)
7.3.3 不可逆吸附氢在催化反应中的作用	(277)
7.3.4 不可逆吸附氢在一氧化碳加氢反应中的作用	(278)
7.3.5 不可逆吸附物种在不饱和烃加氢反应中的作用	(279)
7.3.6 不可逆吸附一氧化碳在加氢反应中的作用	(282)
7.4 迎头反应色谱技术理论	(283)
7.4.1 概述	(283)
7.4.2 迎头反应色谱的理论——反应物的流出曲线	(283)
7.4.3 迎头反应色谱的理论——产物的流出曲线	(289)
7.4.4 迎头反应色谱的理论——串行反应的流出曲线	(291)
7.4.5 迎头反应色谱技术理论的应用	(292)
7.5 非均相催化研究中的过渡应答方法	(293)
7.5.1 概述	(293)
7.5.2 过渡应答实验用反应器	(294)
7.5.3 非均相催化的数学描述	(296)
7.5.4 基元反应中各未知参数的求取	(297)
7.5.5 过渡应答方法的应用	(298)
7.5.6 TAP 反应器系统的数学基础	(301)
参考文献.....	(303)
第8章 吸附和催化反应过程中的溢流现象.....	(307)
8.1 溢流现象的发现及研究回顾	(307)
8.2 溢流及其相关过程	(308)

8.2.1	溢流	(308)
8.2.2	表面扩散	(309)
8.2.3	溢流物种的反应	(310)
8.3	吸附过程中的溢流现象	(310)
8.3.1	氢的化学吸附	(311)
8.3.2	氢脱附	(313)
8.3.3	氢滴定	(314)
8.4	实际催化过程中的溢流现象	(315)
8.4.1	原油精制	(315)
8.4.2	选择氧化	(317)
8.4.3	甲醇合成	(318)
8.4.4	环境催化	(318)
8.5	溢流物种及溢流形式	(319)
8.5.1	载体表面上的氢溢流	(319)
8.5.2	金属与金属间的溢流	(321)
8.5.3	氧溢流	(322)
8.5.4	反溢流	(322)
8.6	溢流物种的反应	(325)
8.6.1	同位素交换	(326)
8.6.2	同位素交换定量计算	(328)
8.6.3	溢流物种与固相的反应	(331)
8.6.4	分子物种的溢流	(333)
8.6.5	合成气反应中的分子物种溢流	(333)
8.6.6	溢流氢的加氢反应	(336)
8.6.7	催化活性中心的遥控	(339)
8.6.8	遥控反应的数学模型	(341)
8.7	溢流产生的催化作用	(342)
8.7.1	溢流产生的加氢活性	(343)
8.7.2	溢流产生的其他催化反应	(344)
8.7.3	溢流氧产生的催化活性	(346)
8.8	溢流的速率、溢流物种的浓度及溢流的距离	(346)
8.8.1	金属表面上的扩散	(347)
8.8.2	氧化物表面上的扩散	(347)
8.8.3	溢流速率	(348)
8.8.4	溢流距离	(348)
8.8.5	活性相浓度	(349)
8.8.6	表面向气相的扩散	(349)
	参考文献	(349)

第 1 章

吸 附

1.1 绪 论

有许多物理现象和化学现象发生于两相的界面上，而另一些现象则是由界面引起的。因此极有必要了解发生于这些边界表面上的现象，以便说明发生于自然界的许多重要过程，如非均相催化、固体的溶解、结晶过程、电极过程以及与胶体状态有关的现象等。

吸附是基本的表面现象之一，它不仅是了解许多主要工业过程的基础，而且是表征固体颗粒表面和孔结构的主要手段。吸附也是催化反应的基元步骤之一，通过它可以研究固体催化剂的结构性质和反应动力学。鉴于催化反应和催化过程在国民经济中的重要性，有必要介绍吸附基本理论、研究方法及其在催化研究中的应用。本章简要介绍吸附的概念、分类和理论^[1~22]。

1.1.1 历史回顾

很早以前，人们就知道多孔固体能捕集大量的气体，例如在 18 世纪已有人注意到热的木炭冷却下来会捕集几倍于自身体积的气体。稍后，又认识到不同的木炭对不同的气体所捕集的体积是不一样的，并指出木炭捕集气体的效率有赖于暴露的表面积，进而强调了木炭中的孔的作用。现在，人们认识到吸附现象中的两个重要因素即表面积和孔隙率不仅在木炭中有，在其他多孔固体颗粒中也有。所以，可以从气体或蒸汽的吸附测量，来获得有关固体表面积和孔结构的信息^[1~3]。

“吸附”这个词最早由 Kayser 在 1881 年引进，用于描述气体在自由表面的凝聚。它与“吸收”不一样，吸附只发生于表面，吸收则指气体进入固体或液体本体中。1909 年，McBain 提议用词“吸着”（Sorptions）来指表面吸附（adsorption）、吸收（absorption）和孔中毛细凝聚的总和。国际上对上述三个词已有严格的定义。一般而言，吸附包括表面的吸附和孔中的毛细凝聚两部分^[1~10]。

1.1.2 物理吸附和化学吸附^[1~7, 10, 13, 15~16, 21~22]

吸附的发生是由于吸附质分子与吸附剂表面分子发生相互作用。根据这种相互作用强度的大小，一般把吸附过程分为两大类：化学吸附和物理吸附。当相界面上存在不平

衡的物理力时发生物理吸附，而当相邻相的原子和分子在界面形成化学键或准化学键时发生化学吸附。化学吸附的特征是有大的相互作用位能即有高的吸附热。化学吸附，通常是不可逆吸附，即是单层的和定域化的吸附。大量的光谱数据和其他数据表明，化学吸附发生时，在吸附质分子与表面分子间有真正的化学成键，因此常在高于吸附质临界温度的较高温度发生，需要活化能，但有高的吸附势，其值接近于化学键能，而且其特定性特强。化学吸附的另一特点是，它常被用于研究催化剂活性位性质和测定负载金属的金属表面积或颗粒大小。

与化学吸附相反，物理吸附的吸附热很低，接近于吸附质的冷凝热。物理吸附时不会发生吸附质的结构变化，而且吸附可以是多层的，以至于吸附质能充满孔空间。高温下一般很少发生物理吸附。物理吸附通常是可逆的，吸附速率很快，以至于无须活化能就能很快达到平衡。但在很小的孔中吸附时，吸附速率可能为扩散速率所限制。与化学吸附不同，物理吸附没有特定性，能自由地吸附于整个表面。物理吸附的这些特点特别适合于固体颗粒的表面积和孔结构测量。物理吸附与化学吸附的主要差别如表 1.1 所示。

表 1.1 物理吸附和化学吸附的主要差别

物理吸附	化学吸附
由范德华力引起（无电子转移）	由共价键或静电力引起（有电子转移或共享）
吸附热 10~30kJ/mol	吸附热 50~960kJ/mol
一般现象，如气体冷凝	特定的或有选择性的
用抽真空可除去物理吸附层	只有同时用加热和抽真空的方法才能除去化学吸附层
低于吸附气体临界温度时发生多层吸附	永不超过单层
仅在其临界温度时明显发生	通常在较高温度时发生
吸附速率很快，瞬间发生	吸附速率可快可慢，有时需要活化能
整个分子吸附	常常解离成原子、离子或自由基
吸附剂影响不强	吸附剂有强的影响（形成表面化合物）
在许多情况下两者的界线不明显	

在许多文献中，吸附也常被分为可逆吸附和不可逆吸附，或者称为弱吸附和强吸附。可逆吸附是指吸附后在给定的吸附温度下能被抽真空或吹扫除去的吸附物种，而不可逆吸附是指在该吸附温度下不能被抽真空或吹扫除去的吸附物种。不可逆吸附物种只能通过提高温度和抽真空才能除去。可逆吸附与吸附剂、温度和吸附质压力有关；不可逆吸附只与吸附剂和吸附温度有关，而与吸附压力无关。因此，可逆吸附与不可逆吸附是可以定量测量的，从而有可能研究它们在催化反应中所扮演的不同角色。

1.1.3 吸附等温线^[1~4]

当一吸附剂固体，例如活性炭，在一定温度下与吸附质气体或蒸汽接触时，如果用石英弹簧秤称吸附剂重量，而且把吸附质密封于一容器中，则能够观察到吸附剂重量增

加而吸附质气体压力减小。一段时间后，吸附质重量不再增加，压力不再减小，我们说吸附达到了平衡。实验发现，平衡时吸附剂固体吸附吸附质气体或蒸汽的量与吸附剂质量成比例，平衡吸附量取决于吸附温度 T ，气体或蒸汽压力 p 以及吸附剂固体和吸附质气体的性质。如用 n 表示每克吸附剂固体吸附的气体的量（用 mol 表示），则有

$$n = f(T, p, \text{gas, solid}) \quad (1.1.1)$$

对给定的吸附剂固体和吸附质气体，并在一定温度下吸附，上式简化为

$$n = f(p)_{T, \text{gas, solid}} \quad (1.1.2)$$

如果吸附温度低于气体的临界温度，上式的压力项 p 常用相对压力 p/p_0 表示：

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T, \text{gas, solid}} \quad (1.1.3)$$

p_0 是在吸附温度下吸附质的饱和蒸汽压。

方程 (1.1.2) 和 (1.1.3) 是吸附等温线的表达式，它表示在恒定温度下吸附气体的量和吸附压力或相对压力间的关系。吸附气体的量可以用气体的质量 (mg) 或气体在标准状态下的体积 [cm^3 (STP)] 或 mol 数表示。

在文献中已测定过的吸附等温线多达数十万条，使用多种吸附质和吸附剂固体颗粒。基于文献数据，Brunauer, Deming, Deming 和 Teller (BDDT) 归纳出所有物理吸附等温线可以分为 5 类，即按 BDDT 分类，为 I 型到 V 型，如图 1.1 所示。每一类有其独特的情形。其中 III 型比较少见，但有理论研究意义，也表示在图 1.1 中。IV 和 V 型吸附等温线以具有吸附回环为特征。

I 型吸附等温线限于单层或准单层，大多数化学吸附等温线和完全的微孔物质（如活性炭）和分子筛的吸附等温线属此类。因为在微孔物质中孔的大小只有几个分子大小，吸附剂孔壁形成重叠的强位能，在很低相对压力下有较大的吸附量。在较高相对压力下，因孔已被吸附质分子充满，增加的吸附量很少，所以 I 型吸附等温线指出孔是微孔。II 型吸附等温线是最常碰到的，在无孔粉末颗粒或在大孔中的吸附常常是这类等温线。吸附等温线拐点通常发生于单层吸附附近，随相对压力增加，第二第三层吸附逐步完成，最后达饱和蒸汽压时，吸附层数变成无穷多。III 型吸附等温线的特征是吸附热小于吸附质液化热，因此随吸附的进行，吸附反而得以促进，这是由于吸附质分子间的相互作用大于吸附质分子与吸附剂表面的相互作用。IV 和 V 型吸附等温线是 II 和 III 型吸附等温线的变种，在较高相对压力下在某些孔中有毛细凝聚现象发生。

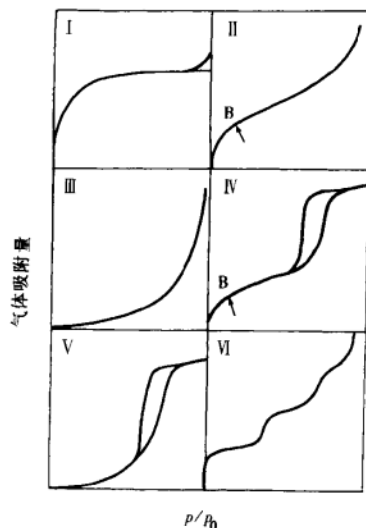


图 1.1 按 BDDT 分类的 I 到 V 型吸附等温线以及第 VI 型台阶状等温线^[1-2]

1.1.4 吸附力^[1~4]

前已指出, 气体在固体表面的吸附是吸附质分子和吸附剂表面分子相互作用(即它们间的吸引力)的结果。在理论上对这些力已进行过很多研究, 最近有较大进展, 但在性质上仍不够清楚, 因此离达到理论计算吸附等温线还较远。但是, 它们仍能提供有价值的线索以了解吸附过程的性质和影响因素。下面对吸附力作简单介绍。

吸附时吸附质的熵变肯定是负的, 因为凝聚态比气态规整, 失去了一个平动自由度。吸附过程的发生要求 Gibbs 自由能变化为负值, 而一般假定在物理吸附时吸附剂不发生熵变, 因此基于热力学关系伴随吸附的焓变也是负的, 即吸附过程是放热的。

在气固界面发生相互作用的力总是包含“色散”(dispersion)力和短程排斥力, 前者是吸引力。如果固体表面或气体分子在性质是极性的, 则尚有静电(库仑)吸引力。色散力这个词来自光学上的色散作用, London 首次表征了它, 这是因每个原子中电子云密度的快速变化诱导邻近原子产生电偶极矩, 从而使两原子间产生相互吸引的“色散”力。London 应用量子力学摄动理论推导出相距 r 的两孤立原子间的位能 ϵ_D 的表达式:

$$\epsilon_D = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (1.1.4)$$

该式在两原子离开不太远时是可靠的。负号的意义表示力是引力, 常数 C_1 、 C_2 和 C_3 表示与偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极矩有关的色散常数。在实际使用中, 因方程本身的确定性和近似性以及含 r^{-8} 和 r^{-10} 的项比较小, 一般使用下述的简化方程:

$$\epsilon_D = -C_1 r^{-6} \quad (1.1.5)$$

在两原子相距很近时, 它们的电子互相渗透而引起的短程排斥力, 其表达式也是从量子力学研究中导出的:

$$\epsilon_R = B \exp(-ar) \quad (1.1.6)$$

式中, B 为常数。为数学上的方便, 上式常简化为

$$\epsilon_R = Br^{-m} \quad (1.1.7)$$

这里 B 是一经验常数, 指数 m 通常取值为 12, 于是两原子间的总位能 ϵ 为(令 $C_1 = C$)

$$\epsilon = -Cr^{-6} - Br^{-12} \quad (1.1.8)$$

从两原子 A 和 B 的性质可计算参数 C , 最著名的一个表达式为 Kirkwood - Miller 公式:

$$C = \frac{6mc^2 \alpha_A \alpha_B}{\chi_A + \chi_B} \quad (1.1.9)$$

式中, c 为光速, α_A 和 α_B 及 χ_A 和 χ_B 分别为原子 A 和 B 的极化率和磁化率。其他有名的公式还有 London 表达式:

$$C = \frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B h \nu_A^0 \nu_B^0}{\nu_A^0 + \nu_B^0} \quad (1.1.10)$$

和 Slater - Kirkwood 表达式:

$$C = \frac{3eh\alpha_A\alpha_B}{4\pi m^{\frac{1}{2}} (\sqrt{\alpha_A N_A} + \sqrt{\alpha_B N_B})} \quad (1.1.11)$$

在上两式中, ν_A^0 和 ν_B^0 是与光色散有关的特征频率, h 为普朗克常数, e 和 m 为电子的电荷和质量, N_A 和 N_B 分别为每个原子 A 和 B 参与相互作用的电子数目。

要应用这些方程处理气体在固体表面的吸附, 必须考虑由原子(或离子)组成的固体表面层与孤立气体分子的相互作用, 然后把每个原子对气体分子的相互作用加和起来以获得一个气体分子相对于固体的位能。这是很复杂的, 但实际上只要考虑有限数目的原子对气体分子的作用, 因为位能随距离增大急剧减小, 同时加和可用体积积分替代。

如果固体是极性的, 例如固体由离子构成或含有极性基团或 π 电子, 它会产生电场, 从而诱导气体分子的偶极矩。

$$\Phi_F = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (1.1.12)$$

式中, F 是分子中心的电场强度, α 为分子的极化率。如果气体分子本身有永久性偶极矩, 它与电场相互作用又产生附加能量

$$\Phi_{F\mu} = -F\mu \cos\theta \quad (1.1.13)$$

式中, μ 为分子偶极矩, θ 为偶极矩与电场间的夹角。

最后考虑吸附分子有四极矩的情况, 例如 CO、CO₂ 和 N₂ 分子, 它要与电场梯度发生强的相互作用, 以使能量进一步增加 Φ_{FQ} 。这样, 吸附分子与固体表面间总的相互作用位能可表示为

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_F + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} + \Phi_R \quad (1.1.14)$$

Φ_D 和 Φ_R 对应于方程 (1.1.8) 中的 r^{-6} 和 r^{-12} 项, 这两项总是存在的, 而其余三项可以存在或不存在。原另上可用方程 (1.1.14) 计算吸附的相互作用位能, 但是, 在实际仅适用于简单的气体分子和理想化的固体表面, 如惰性气体在氯化钾固体上的吸附, 即便这样, 仍有不确定性, 仅是一个粗糙的近似。不管怎样, 其一般形式的可靠性是毫无疑问的。

位能 Φ 不仅取决于吸附分子与固体表面的距离, 也取决于它在平行于固体表面平面上的位置。已作过计算的一些结果证明, 对给定位置的吸附能量, 随吸附剂固体晶面而有极明显的变化。

在吸附层中的分子不仅与固体发生作用, 也与吸附层中的邻近分子发生作用。在覆盖度很小时, 后一相互作用可略去, 但当覆盖度愈来愈大时, 这一作用明显地增大了。一布满的单层能作为固体的延伸, 将会进一步吸引气体分子。这一作用的后果, 导致在较高相对压力下产生若干个分子厚度的吸附层即多层吸附。

Kiselev 等讨论了极化对相互作用能的增强作用, 并以此区分非特定性吸附或特定性 (special) 吸附。凡包含 $\Phi_{F\mu}$ 和 Φ_{FQ} 全部或部分的吸附叫特定性吸附, 仅包含色散力和排斥力 Φ_D 和 δ 的吸附为非特定性吸附。他们把吸附剂分为三类:

- (1) 不含离子或正电荷基团 (如石墨化碳);
- (2) 有集中的正电荷 (如在羟氧化物上的—OH);