

吸附的动力学特性

J.H.德博尔 著

柳正辉

王果庭 合译

杨孔章

科学出版社

吸附的动力学特性

J. H. 德博尔 著

柳 正 輝
王 果 庭 合譯
楊 孔 章

科学出版社

1964

J. H. de BOER
THE DYNAMICAL CHARACTER OF
ADSORPTION

OXFORD AT THE CLARENDON PRESS

1953

內 容 簡 介

本书是一本独到的吸附理論专著。

书中从动力学观点对吸附平衡与吸附质二維状态作出了周密而系統的描述。前三章深入地闡明了吸附的基本概念；四、五两章进一步对 Langmuir 吸附理論，特别是对 B. E. T. 多分子层吸附理論給予了精辟的評述；自第六章以后，进而論述了被吸附分子在表面上的行为，导出与討論了基于二維状态的吸附等溫綫，就二維凝結問題分析了多层吸附与組合表面的可能結果。而以极化与定向效应以及毛细管的影响使吸附物理图景的描述更臻完备。

吸 附 的 动 力 学 特 性

[荷 兰] J. H. 德博尔 著

柳 正 輝

王 果 庭 合譯

楊 孔 章

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 7 月 第 一 版 开本：850×1168 1/32

1964 年 7 月 第一次印刷 印张：7 1/8

印数：0001—4,300 字数：176,000

統一书号：13031·1922

本社书号：2966·13—3

定价：[科七] 1.20 元

原 序

这本书的原始概念是在大約 1948 年形成的。在这以前的年代,我在荷兰 Delft 大学讲授过吸附作用。紧随着这些讲授,还给出了更专门的、关于导致吸附的原子力和关于被吸附分子之間相互作用的課程。

經《胶体科学的进展》編者邀約,本人給这一刊物的卷三写过题为“原子力与吸附”的稿件,发表于 1950 年。文中已然处理了环绕着吸附能的問題。

因此,在本书中,就不再接触上述問題,而仅致力于建立一种吸附的图景,换言之,力图使这种現象描述得历历如繪。本书論述在表面及其上方的分子的运动,以及二者在其运动形式中相互影响的方式。特别是在本书的前一部分,着重于我們自己所能繪出的图景上。十分重要的是使学生——也使研究工作者——諳熟一个分子和一厘米的相对大小。因此,經常使用虚拟的“小蜜蜂气”来说明各种图景。

可能沿表面上保持一种自由移动(及轉动)的被吸附分子,其运动常能很方便地当作二維气体加以描述。在本书中推敲了只应用到二維場的范德华概念,并作出多种尝试来研究这种图景所能导出的論断。特别是在本书的第二部分,已毕业的研究工作者会找到很多可以思考的地方。正是在这一部分中,編入了許多迄今尚未发表过的工作。这本书的主要意图是建立一个完全的、尽可能一貫的图景,并且研究从而导出的結果。希望本书可以鼓励进一步的研究,并导致吸附眞实状态方程式的大量新的实验验证。

在这些方面,这本书并没有包括任何其他已知书籍的論述范畴。現在,当然有許多从这一个或另一个角度来处理吸附的书籍。

然而,从试图建立一种图景、一种我们可以运用思考于其中的景象来说,本书是与它们并不相同的。

J. H. 德博尔

符号一覽表

(括号內的数目指的是初次引用或大量使用的节数)

- A 1 克分子(78)或 1 个分子(89)所占的表面积,单位是厘米²。
 A_s 标准状态下的克分子面积(79)或标准状态下一个分子可利用的面积(80)。
 A_c 临界分子面积(96)。
 B 气体的第二維里系数(88; 113)。
 B_0 对数形式的蒸气压方程式中的常数(40)。
 B_s 对数形式的吸附等量綫中的常数(38, 方程式 15)。
 C London 力的引力常数(100)。
 D 扩散系数。
 D_0 扩散方程式 64 中的系数(137)。
 D_m 迁移过程的扩散系数(138)。
 E London 力中的特征能量(100)。
 E_a 吸附态中每个气体分子的能量(39)。
 E_g 气相中每个气体分子的能量(39)。
 F 二維压力(达因/厘米)(73)。
 F_0 二維飽和气体的压力(94)。
 F_c 二維临界压力(96)。
 F_s 鋪展力(94)。
 G Gibbs 函数,簡称吉函(80)。
 ΔG 吉函变化(80)。
 H 焓(吸附热)(80)。
 ΔH 焓变(80)。
 K 方程式 58 中的常数(113)。
 L 自由程(5, 13)。
 $\bar{L}_m$ 迁移分子的平均自由程(138)。

M 分子量.

N 亚佛加特罗常数 (每克分子 6.023×10^{23} 个分子).

N_1 每厘米³中的分子数(5).

N_a 在 1 克吸附剂的洁淨表面上被吸附的分子数(39).

Q 吸附热(25).

Q_a 多分子层吸附方程式中第一层的吸附热(49).

$Q_{\text{微分}}$ 微分吸附热(39).

$Q_{\text{积分}}$ 积分吸附热(39).

$Q_{\text{等温}}$ 等温吸附热(39)=等量吸附热(39).

Q_s 仅是由于与表面相互作用而导致的吸附热(108).

Q_t 总的吸附热(108).

ΔQ_a 由于表面引起的吸附热变异 (67; 137).

ΔQ_s 垂直的与平躺的分子吸附热之差(108).

Q_0 蒸发潜热(40).

Q_d 扩散的活化能(137).

R 气体常数,或每克分子: $R = 8.315 \times 10^7$ 尔格/ $^{\circ}\text{K}$

$$R = 1.987 \text{ 卡}/^{\circ}\text{K}$$

$$\text{或每分子: } R = 1.38 \times 10^{-16} \text{ 尔格}/^{\circ}\text{K}$$

[仅在方程式 35 与 35a 中以 k 表示分子气体常数 (Boltzmann 常数),因为在同一方程式中以 R 表示克分子气体常数]

S 熵(80).

ΔS 熵变(80).

T 绝对温度.

T_c 临界温度(96).

T_{c2} 二維临界温度(96).

T_f 熔点(29).

V 克分子体积.

a 调节系数(21).

a 比例因子(40).

a v. Szyszkowski 方程式中的常数(84).

a 范德华状态方程式中的常数(91;100).

a_2 二維范德华方程式中的常数(91;100).

a'_2 偶极彼此互斥的二維范德华常数(92).

- a_{μ} Keesom 排列效应的贡献(107).
- a 在表面上从一个“位”跳到另一个“位”的迁移过程中, 分子的跳跃距离(138).
- b 比例因子(40).
- b v. Szyszkowski 方程式的常数(84).
- b 范德华状态方程式中的常数(91; 100).
- b_2 二維范德华方程式的常数(91; 100).
- b_a 与 b_b 混合吸附中的吸附常数(61).
- b'_a 与 b'_b 溶液吸附中的吸附常数(62).
- c 溶液中的浓度(36).
- c_a 与 c_b 溶液中两组分的浓度(62).
- d 毛细管的直径(24).
- d 分子的直径(100).
- e 自然对数的底.
- f 配分函数: $f = f_{\text{垂直}}/f_{\text{平躺}}$.
- $f_{\text{垂直}}$ 分子处于垂直姿势时的配分函数(108).
- $f_{\text{平躺}}$ 分子处于平躺姿势时的配分函数(108).
- h Planck 常数 (6.62×10^{-27} 尔格·秒).
- i 多分子层吸附中的层数(48).
- k 方程式 35 与 35a 中的分子气体常数(82).
- (在所有其他情况下, R 用为分子气体常数, 也用为克分子气体常数.)
- k Brunauer, Emmett 与 Teller 吸附方程式中的常数(48).
- k_0 方程式 14 中的常数(35).
- k_0 方程式 61 中的常数(123).
- k_1 方程式 14a 中的常数(35).
- k_1 吸附等温綫的对比式 59 中的常数(114).
- k_2 吸附等压綫 14b 中的常数(37).
- k_2 吸附等温綫的对比式 59 中的常数(114).
- k_3 吸附等量綫 15 中的常数(38).
- k' 溶液吸附等温綫中的常数(36).
- k_b 吸附等温綫 55c 中的常数(111).
- k'_b 吸附等温綫 55a (111) 与 37(87) 中的常数.

- k_u Langmuir 吸附等温綫 18 中的常数(43)。
- k'_u Langmuir 吸附等温綫 18a 中的常数(84)。
- k_L 吸附等温綫 18c 中的常数(113)。
- k_d 在方程式 63(137) 中正比于扩散系数 D 的常数。
- l 表征表面不平坦程度的长度(19)。
- l 毛细管的长度(24)。
- l 鋪展槽中浮标的长度(74)。
- m 分子的质量(6)。
- n 单位時間內撞击于单位面积上的分子数(4, 与第二章)。
- n_1 在液体中的 n (40)。
- n_v 单位時間內从单位面积蒸发的分子数(34)。
- $n_{\text{垂直}}$ 与 $n_{\text{平躺}}$ 分别表示处于垂直与平躺姿势中的分子数(108)。
- p 压力(或用达因/厘米², 或用毫米汞柱, 或用大气压表示)。
- p_0 液体或固体的饱和蒸气压力。
- p_1 与二維标准状态呈平衡的三維压力(80)。
- p_a 与 p_b 分压力(61)。
- p_s 标准状态压力(80)。
- q 具有多分子层吸附物理结构的分子聚集体最大蒸气压力(48; 55)。
- r 毛细管空間中的最大层数(59)。
- r 分子之間的距离(100)。
- t 時間(一个分子穿过一根毛细管所需的時間)(30, 与第十章)。
- u 分子的速度(5)。
- v 蒸发速率(17)。
- v 已被吸附的气体的体积(48)。
- v_m 表面刚好为单分子层复盖时所需气体的体积(48)。
- x 多分子层吸附方程式中的相对压力(p/p_0 或 p/q)(48)。
- α 从表面上反射的分子分数(34)。
- α 分子极化率(100)。
- β 多分子层吸附方程式中的比例因子(48)。
- γ 表面能(74)。
- δ 吸附层的厚度(79)。
- ϵ 两个分子間的引力势(100)。
- θ 被吸附分子复盖的表面分数(复盖程度, 占据程度)(43)。

- θ_L 方程式 18c 中的表观的 θ (113).
- θ_c 二維临界点时的占据程度(118).
- θ 綫束的入射角(19).
- λ 波长(光波或分子射綫)(19).
- μ 偶极矩(107).
- ν 原子的振动頻率 (34, 82, 83).
- π 圓周率.
- σ 单位面积上被吸附的分子数(4).
- σ_0 刚好形成一个单分子层时每厘米²上被吸附的分子数(43).
- σ_L 方程式 18c 中 σ 的表观飽和值(113).
- σ_c 二維临界点时每厘米²上被吸附的分子数(118).
- σ_a 与 σ_b 不同种类的被吸附分子数(61).
- σ_t t 时的 σ 值(137).
- τ 吸附時間(4, 与第三章);使用时具有各种角注.
- τ_0 被吸附分子的振动時間 (25, 29, 83).
- τ' 一个跳跃分子的休止時間(67).
- ϕ 在部分堅立的分子聚集体中平躺分子的分數(108).
- ω 在 Gibbs 方程式中,用以注明表面积不变(75).

本书使用下列物理量与符号:

內能,符号 U ,

焓(热函),符号 $H(U + pV)$,

吉函 (Gibbs), 符号 $G(H - TS)$,

在我們使用 G 的地方,在美国时常是使用符号 F .

目 录

符号一覽表.....	xi
第一章 緒論.....	1
§ 1. 气体与表面.....	1
§ 2. 吸附的基本原因.....	1
§ 3. 工业应用.....	2
§ 4. 基本方程式.....	3
第二章 数值 n	4
§ 5. 气体分子运动論.....	4
§ 6. 分子的速度.....	5
§ 7. n 的大小.....	6
§ 8. 在“干燥”空气中水分子的数值 n	7
§ 9. 在高真空中的数值 n	9
§ 10. 与天文学中“气体”的比較.....	10
§ 11. 吸附的速率.....	11
§ 12. 放大的图景.....	12
§ 13. 各种压力的气体的比較.....	13
§ 14. 液体与其蒸气之間的动力平衡.....	13
§ 15. 最大蒸发速率.....	14
§ 16. 水的蒸发速率.....	15
§ 17. 在一些眞空操作中的蒸发速率.....	16
§ 18. n 对温度的依存性.....	17
第三章 時間 τ	19
§ 19. 分子射綫的反射.....	19
§ 20. 分子波的繞射.....	21
§ 21. 热交換: 調节系数.....	22
§ 22. 热交換及其对压力的影响.....	24
§ 23. 直接測定 τ 的尝试.....	26

• v •

§ 24. 通过毛细管的分子流	27
§ 25. τ 对温度的依赖关系	28
§ 26. 吸附时间 τ	29
§ 27. 吸附力, 物理或化学吸附	29
§ 28. 氮与氢的吸附热 Q 的大小	30
§ 29. τ 与 Q 的大小	31
§ 30. 吸附作用中毛细管的阻力	33
§ 31. 使分子通过毛细管的过程形象化	35
第四章 吸附量 σ : 吸附与凝结现象中的动力平衡	36
§ 32. 氮与氢的吸附量	36
§ 33. 其他气体的吸附量	37
§ 34. 在表面上的动力平衡	39
§ 35. 吸附等温线的最简式	41
§ 36. 从溶液中吸附	42
§ 37. 吸附等压线	42
§ 38. 吸附等量线	43
§ 39. 各种吸附热	43
§ 40. 蒸气压与蒸发潜热	45
§ 41. 在分子反射的情况下液体的蒸发速率	46
§ 42. 吸附热与吸附熵	47
第五章 吸附量 σ : 单分子层吸附与多分子层吸附	49
§ 43. Langmuir 吸附等温线	49
§ 44. Langmuir 吸附等温线的形式	51
§ 45. 恒定吸附热的假设	52
§ 46. 单分子层吸附的假设	54
§ 47. 多分子层吸附的可能性	55
§ 48. 多层吸附等温线方程式的推导	55
§ 49. 进一步简化	59
§ 50. 在低的 p/p_0 数值时等温线的形状	60
§ 51. 等温线的全貌	61
§ 52. 摆脱活性点的影响	64
§ 53. $k = 1$ 或更小时等温线的形状	65
§ 54. 两个例证	65

§ 55. 当 $q \approx p_0$ 时等溫綫的形状	68
§ 56. 当 $q \gg p_0$ 时的 Langmuir 等溫綫	71
§ 57. 多分子层吸附的条件	72
§ 58. 当 $Q_a < Q_0$ 时等溫綫的形状	73
§ 59. $p = p_0$ 时的限制吸附	74
§ 60. 評論	75
§ 61. 混合气体的吸附	76
§ 62. 从溶液中吸附	77
第六章 理想的二維气体	80
§ 63. 在時間 τ 內分子的运动	80
§ 64. 鋪展与潤湿	80
§ 65. 表面迁移	82
§ 66. 二維运动的图景	83
§ 67. 跳跃着的分子	84
§ 68. 表面迁移的活化能	86
§ 69. 二維气体与三維气体之間的平衡	87
§ 70. 二維气态与吸附熵	87
§ 71. 自发鋪展与熵	89
§ 72. 在液体表面上形成二維气体	90
§ 73. 二維压力 F	91
§ 74. F 与“表面张力”	92
§ 75. Gibbs 吸附方程式	93
§ 76. F 对 p (或 c) 呈綫性关系的几个例証	94
§ 77. F 对 p 的綫性关系与吸附等溫綫的綫性部分	95
§ 78. 理想气体定律	96
§ 79. 克分子面积与压力 F 的大小	97
§ 80. 由实验数据計算吸附熵	99
§ 81. 标准状态与吸附热	102
§ 82. 运动的不同方式	104
§ 83. 吸附分子的振动与常数 τ_0	107
第七章 非理想二維气体: 二維凝結	109
§ 84. 对应于 Langmuir 吸附等溫綫的二維压力 F	109
§ 85. 引入“表面积校正項” b_2	110

§ 86. 推导 Langmuir 方程式的一个錯誤的方法	110
§ 87. Langmuir 方程式与 Volmer 状态方程式之間的关系	111
§ 88. 相互吸引力	114
§ 89. FA 对 F 作图	114
§ 90. Schofield 与 Rideal 方程式	117
§ 91. 二維范德华方程式	117
§ 92. 校正項 a_2	118
§ 93. 二維凝結現象	120
§ 94. 二維飽和压力 F_0 与鋪展力 F_s	122
§ 95. 其他二維相	124
§ 96. 临界現象	125
§ 97. 固体表面上的非理想二維气体	126
§ 98. 实验証据	128
§ 99. 二維临界温度	128
§ 100. a_2 与 b_2 和 a 与 b 之間的关系	129
§ 101. 輕的气体的数据	131
§ 102. 貌似理想气体行为时的 a_2 与 b_2 之值	132
§ 103. 重一些的气体	133
§ 104. 各向异性的分子; 定向作用	134
§ 105. 以氮为例	136
§ 106. 定向作用对二維临界温度的影响	138
§ 107. 偶极与二維临界温度	138
§ 108. 二維凝結現象的进一步考察	140
§ 109. 温度对二維凝結的影响	144
§ 110. 吸附剂性质的影响	148
第八章 二維凝結情况中的吸附等溫綫	150
§ 111. 具有范德华引力的吸附等溫綫	150
§ 112. σ_0 的选择	152
§ 113. Langmuir 吸附等溫綫与状态方程式之間的关系	154
§ 114. 等溫綫方程式的对比式及其常数	159
§ 115. 表明方程式特性的各种曲綫	160
§ 116. 发生二維凝結时的压力	163
§ 117. 吸附力与分子間力的共同作用	164

§ 118.	临界現象	165
§ 119.	吸附物二維凝結的几个例証	167
§ 120.	組合表面	169
§ 121.	与实验数据的比較	171
§ 122.	吸附力的渐变	172
§ 123.	吸附热的变异与二維临界溫度	174
第九章	多分子层吸附与凝結	177
§ 124.	自第一单分子层发出的作用力	177
§ 125.	吸附的第二、第三等层	178
§ 126.	超临界吸附层上的多分子层吸附	180
§ 127.	定向效应	181
§ 128.	結合的阶梯形式	182
§ 129.	毛細管的影响	184
§ 130.	导出数学式的尝试	186
§ 131.	多分子层的結構	187
§ 132.	多分子层吸附的物理图景	190
§ 133.	晶体生长	192
§ 134.	晶核形成	193
§ 135.	二維过饱和	195
§ 136.	由过饱和和作用导致的滞后現象	195
第十章	若干毛細管效应	196
§ 137.	毛細管中的扩散速率	196
§ 138.	通过表面迁移的扩散	197
§ 139.	膨胀与二維压力	200
§ 140.	透入物体中	201
§ 141.	由膨胀現象导致的滞后	202
§ 142.	“活化吸附”	203
§ 143.	书末述評	203
索引		206

第一章 緒 論

§ 1. 气体与表面

气体可被描写为在各个方向上沿直線运动着的許多分子。它們互相碰撞，并且参与每次碰撞的两个分子都改变其运动的速度与方向。它們然后再与其他分子碰撞，并再次改变其速度与方向，如此繼續不已。

現在我們描繪其中的一个分子。当它在空間漫游时，可能碰撞一个表面，例如盛气体的容器壁；任何一种暴露于气体的表面都合于我們討論的要求。当此分子从任意方向碰撞表面时，会发生下列两种情况之一。分子或是由表面弹性地跳回，与抬球碰在球桌边上頗有类似之处，其入射角等于反射角；或者分子貼在表面上一些時間，然后离开，但离去的方向与来时的方向无关。后者是較為正常的現象。在大多数的情况下，碰撞表面的分子要在表面上停留一定长的時間，此時間的长短取决于各种因素，如分子碰在表面上的确实位置、表面的性質与分子的性質、表面的温度以及分子的动能等。此处說的是分子的动能而不是分子的温度，因为温度不是单个分子的性質，只有当我们想到大量分子的巨大的系集时，我們才談得上温度，此时温度取决于其全部分子的平均动能。

§ 2. 吸附的基本原因

問題馬上来了，这将导致怎样的結果呢？很清楚，一定数目的分子連續地碰在表面上，并在重蒸发之前要在表面上停留一定长的時間，我們会发现，气体在表面上的浓度高于其在气相中的浓度。此种現象我們称之为“吸附”。如上所述，在表面上停留一些時間是分子的正常行为。因此可以預料，凡是表面暴露于气体或

1102173

液体之处,都有分子的吸附。在气体与固体、气体与液体、液体与固体或两种液体之间的任何接触处,甚至是在某种情况下的两固体接触之处,都可以发现此种现象。

若分子在表面上停留的时间很短,我们就难于用化学或物理的方法来判断气体的吸附。但是吸附现象是存在的,甚至起着重要的作用,则已为下列事实所证明,即气体与热表面接触时气体被加热,反之,冷表面与热气体接触时表面被加热。以后我们还要回过头来讨论吸附的此种重要的后果,但在此处应该注明,吸附现象的这种结果对人类来说,实际上远比所有吸附工业的应用之总和还更为重要。没有此种热的传递,在地球上生活是不可能的。

§ 3. 工业应用

但是,若分子停留在表面上的时间稍长一些,我们就有机会使吸附现象在工业上得到应用。例如它可以从气体或从溶液中去掉不需要的杂质。此处可以提到酒的提纯,这是一个很古老的应用,还有用活性炭或漂土漂白油类;从空气中去掉有臭味或有毒的气体;从空气中去掉水汽以及从油状物质中去掉水分等。吸附作用常被用以再生大量有机溶剂,或回收少量的贵重金属。用吸附作用来分离气体混合物以代替低温分馏是最新的应用之一。

在所有这些情况中,重要的事实仅仅在于分子从气相或液相中暂时分离出来。此处我们并不需要分子在吸附时有甚么特殊行为。但是在另外某些情况下,我们需要它有某些特定的作用。例如当棉花吸附染料分子时,我们需要分子停留无限长的时间,并且吸收特定波长的光线,而它们本身最好没有变化。当制造光电或热离子阴极时,我们在碱金属或碱土金属的氧化物表面上吸附其金属原子。我们需要这些原子发射电子,继而再从内部捕获电子。在另外的情况中,我们使用特别选择过的表面,使之吸附特定种类的分子并使这类分子与别种分子起反应。分子及其产物停留在此催化剂表面上的时间应尽可能地短。此类现象不仅在工业化学上,而且在生物界的过程中也起着重要的作用。此处我们可以想