

Lecture Notes - Physical Chemistry of Surface

Mo Zheyang

November 25, 2017

1 LANGMUIR 吸附模型

Langmuir 吸附模型即为单层吸附模型. 该模型假设:

- 表面均匀;
- 吸附分子间无相对作用;
- 吸附平衡是动态平衡;
- 吸附在单层分子吸附状态时即终止, 即吸附会在单层时达到饱和.

根据气体动力学, 气体通量 F (即单位面积通过气体分子数) 与气体压力成正比, 其可表示为

$$F = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1.1)$$

气体滞留时间可以用 Arrhenius 公式表示为

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.2)$$

根据以上假设，气体表面吸附数（量）可表示为

$$\sigma = \tau F = \frac{N_A P \tau_0}{\sqrt{2\pi MRT}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.3)$$

表面气体吸附量和压力是可以通过实验测出的，于是通过测量 $\sigma - P$ 曲线便可以得到很多吸附层信息。该曲线被称为吸附等温线（*adsorption isotherms*）。在低压或者高压的初始阶段，表面气体吸附量和压力呈线性关系，即

$$\boxed{\sigma = k \cdot p} \quad (1.4)$$

根据单层分子饱和吸附的假设，如果分子撞击到已经存在吸附的位点，则该分子会被反弹，不能被吸附。吸附只能发生于尚未发生吸附的位点。那么气体通量 F 便可以分为两个部分，其中可发生吸附部分的分子滞留时间仍为 τ ，而不能被吸附部分的分子滞留时间为 0 。据此可得下式：

$$F = \frac{\sigma}{\sigma_0} F + \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) F \quad (1.5)$$

其中， σ_0 为单层分子饱和吸附量。实际上， $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ 与表面覆盖度 θ 的定义相同，即 $\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0}$ 。根据上述思路，气体表面吸附量的表达式可被改写如下

$$\sigma = \frac{\sigma}{\sigma_0} F \cdot 0 + \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) F \cdot \tau = \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) F \cdot \tau \quad (1.6)$$

重组上式可得

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{F\tau}{\sigma_0 + F\tau} = \frac{kp}{\sigma_0 + kp} = \frac{\frac{k}{\sigma_0}p}{1 + \frac{k}{\sigma_0}p} \quad (1.7)$$

表面覆盖度 $\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0}$ ，再记 $k' = \frac{k}{\sigma_0}$ ，可得 Langmuir 单层吸附模型的等温吸附关系式如下

$$\boxed{\theta = \frac{k'p}{1 + k'p}} \quad (1.8)$$

2 BET 吸附模型

BET 吸附模型又称为多层吸附模型。其在 Langmuir 吸附模型的基础上，允许吸附不满一层的分子首先在更高层上进行吸附。该模型一个较为关键的设定是：设 s_i 表示第 i 层上的暴露面积，且第 0 层为吸附衬底表面。

由吸附规律可知吸附分子数与压力成正比，即

$$\sigma_{ads} = k \cdot p \quad (2.1)$$

由吸附与脱附过程的微观可逆性，脱附分子数与吸附分子数具有相同形式的表达，即

$$\sigma_{des} = \tau F = \frac{N_A P \tau_0}{\sqrt{2\pi M R T}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) = b \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

令 $q = \Delta H_{ads}$ ，且 q_i 表示第 i 吸附层的吸附能，有

$$\sigma_{des} = b \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

吸附与脱附必须在已暴露的表面发生，吸附/脱附分子数也就与每层暴露面积 s_i 有关。

那么根据吸附的动态平衡，吸附与脱附过程速率相等，即吸附分子数与脱附分子数相等。对吸附衬底层，其吸附分子数与第 1 吸附层脱附分子数有动态平衡：

$$s_0 a_1 p = s_1 b_1 \exp\left(-\frac{q_1}{RT}\right) \quad (2.4)$$

对第 1 吸附层，

$$s_0 a_1 p + s_2 b_2 \exp\left(-\frac{q_2}{RT}\right) = s_1 a_2 p + s_1 b_1 \exp\left(-\frac{q_1}{RT}\right) \quad (2.5)$$

再由上式可以化为

$$s_1 a_2 p = s_2 b_2 \exp\left(-\frac{q_2}{RT}\right) \quad (2.6)$$

同理对第 2 吸附层有

$$s_2 a_3 p = s_3 b_3 \exp\left(-\frac{q_3}{RT}\right) \quad (2.7)$$

以此类推，

$$\boxed{s_{i-1} a_i p = s_i b_i \exp\left(-\frac{q_i}{RT}\right)} \quad (2.8)$$

显然，可吸附位点暴露的总面积 A 可表示为

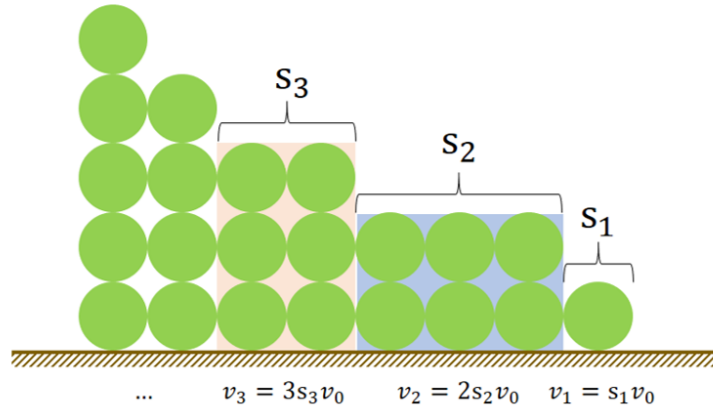
$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (2.9)$$

由图 2.1 分析可知，总的吸附分子体积 V 可表示为

$$V = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (2.10)$$

其中， v_0 表示单位面积上所能吸附的分子体积（图示以顶位吸附来表示是为了直观明了，不代表真实吸附中所有的吸附都是顶位吸附，BET 吸附模型也不会因此应用受限）。

$$V = \sum_i v_i = v_0 \sum_i i s_i$$



其中, $v_0 \sim m^3 \cdot m^{-2}$ 意为单位面积所能吸附的气体分子体积

Figure 2.1: 总吸附分子体积

经过上述分析, 我们发现, 如果要知道吸附分子与压力的关系, 必须先明确 s_i 与压力有怎样的关系. 为了考虑简化的模型, 我们再作假设: (1) 不同吸附层的吸附能相同, 即 $q_1 = q_2 = \dots = q_i = q_L$. (2) 不同吸附层的凝聚 (吸附) - 蒸发 (脱附) 性质相同, 即 $\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g$.

然后我们可以将 s_i 与压力的关系表达出来

$$s_1 = y s_0, \quad \text{where } y = \frac{a_1}{b_1} p e^{q_L/RT} \quad (2.11)$$

$$s_2 = x s_1, \quad \text{where } x = \frac{p}{g} e^{q_L/RT} \quad (2.12)$$

$$s_i = x s_{i-1} = c x^i s_0, \quad \text{where } c = \frac{y}{x} \quad (2.13)$$

从而有关系

$$\frac{v}{A v_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum_i i s_i}{\sum_i s_i} = \frac{c s_0 \sum_i i x^i}{s_0 [1 + c \sum_i x^i]} \quad (2.14)$$

其中, v_m 为所有暴露面积全部吸附单层分子后所吸附的分子体积 (为了简化公式中的 $A v_0$ 而作的设定, 估计不能准确测量). 从数学的角度看, 以上无穷级数之和都可

以解析求解如下：

$$\sum_i x^i = \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (2.15)$$

$$\sum_i ix^i = \sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.16)$$

于是有

$$\boxed{\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}} \quad (2.17)$$

上式中 c 和 x 与压力 p 是存在关系的，但仍应设法找出一个具有实际意义的物理参数。要做到这一点，可以考虑一个平衡条件（或者边界/极限条件）：我们知道，在气体饱和蒸汽压 p_0 下，几乎只存在吸附过程而不存在脱附过程。此时吸附气体分子的体积 $V \rightarrow \infty$ 。

又由式 2.17 可知，可以使 $x \rightarrow 1$ 来使得 V 趋向于无穷大。根据式 2.12，可以如下进行推导

$$x(p = p_0) = \frac{p_0}{g} e^{q_L/RT} = 1 \quad (2.18)$$

那么

$$\frac{1}{g} e^{q_L/RT} = \frac{1}{p_0} \quad (2.19)$$

于是 x 可以重新表示为

$$\boxed{x = \frac{p}{g} e^{q_L/RT} = p \cdot \frac{1}{p_0} = \frac{p}{p_0}} \quad (2.20)$$

将 $x = \frac{p}{p_0}$ 代入式 2.17，可得

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \frac{p}{p_0}}{(1 - \frac{p}{p_0})(1 - \frac{p}{p_0} + c \frac{p}{p_0})} = \frac{cp}{(p_0 - p) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (2.21)$$

变换形式得到常见的 BET 模型线性关系公式如下：

$$\boxed{\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0}} \quad (2.22)$$