

吸附热的定义和计算

测定吸附热和脱附热是研究吸附机理的重要手段

内容概要

1 关于吸附热.....	1
2 吸附热的种类和计算简述.....	1
3 如何使用安东帕吸附仪软件计算吸附热.....	2

1 关于吸附热

体系的任何变化都一定会伴随着能量的变化。大部分能量以热的形式体现出来，因此通过测量体系的温度变化就能够知道体系的能量变化。

在气体吸附领域，当气体分子吸附在材料表面上时，通常伴随热量释放。即吸附是个放热过程，释放的热量主要来自于气体分子从三维的气相状态转变为二维的吸附态时分子动能的损失。吸附热能够提供与固体表面的化学性质以及非均一性相关的信息。吸附热越大揭示了吸附质和吸附剂之间结合力越强。

测定吸附热和脱附热是研究吸附机理的重要手段。测定方法包括根据吸附等温线进行计算的间接方法，也包括直接测定法等。这里我们主要介绍通过计算的方法来获得吸附热。

2 吸附热的类型

吸附热分为微分吸附热 q 和积分吸附热 Q 。

2.1.1 微分吸附热

当吸附气体的浓度保持一定，用较多的吸附剂吸附时，如果吸附量改变 dh ，此时放出的热量为 dq ，则 dq/dh 称为微分吸附热。有两个因素对 q 会产生影响，第一：吸附质和吸附剂之间结合力的强弱；第二：吸附剂表面吸附质的覆盖率。吸附热 q 是表面覆盖率 θ 的函数。 q 随 θ 的特征变化曲线揭示了固体表面能量的非均一性。我们知道，关于 q 和表面覆盖率 θ 的函数关系的表达方法存在不同的假设：

Langmuir 方法中假设 q 并不随着的增加而变化，它是保持恒定的

Temkin 方法假设 q 随着 θ 的增加而呈现线性减少

Freundlich 方法假设 q 随着 θ 的增加而指数减少

通常 q 随着覆盖率 θ 的不同而发生变化，因此用等量吸附热去表述会更方便。等量吸附热的定义：在不同温度下、具有等量覆盖率时的吸附热。因此为了评价 q ，人们至少需要获取两个不同温度下的吸附等温线。通过覆盖率($\theta=V/V_m$)和压力的关系曲线，我们可以找到不同温度下，达到同等覆盖率时的压力。这些压力和温度可以用来绘制($\ln P$)对 $(1/T)$ 的阿伦尼乌斯曲线。对于给定的覆盖率 θ 时的吸附热 q ，可以通过阿伦尼乌斯曲线的斜率 m 和以下公式获得：

$$q = -mR$$
$$m = d(\ln P)/d(1/T)$$

其中： R 是理想气体常数。

2.1.2 积分吸附热

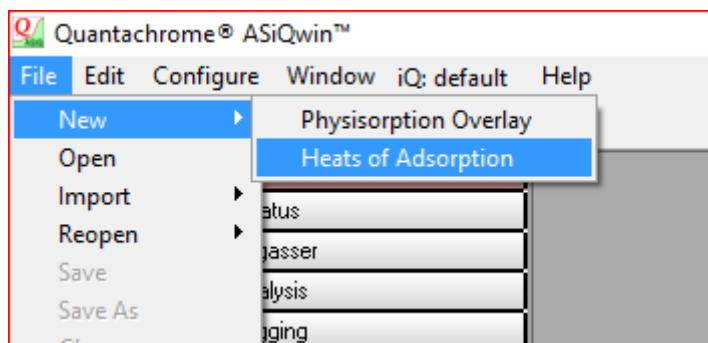
吸附总热量 Q 的简单定义是当质量为 $1g$ 的吸附剂吸附 X 克的气体吸附质时释放的总热量。它等同于不同吸附量下对微分吸附热 q 进行积分或者求和，表达式如下：

$$Q = \frac{V_m}{22441} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} q d\theta$$

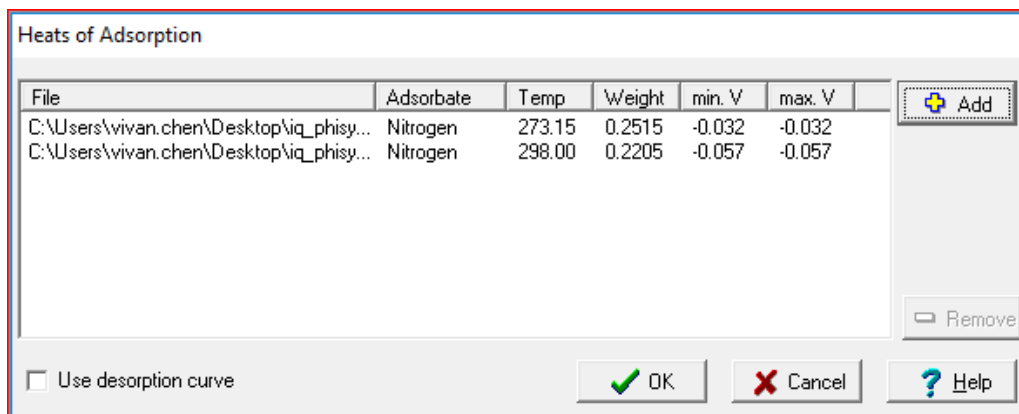
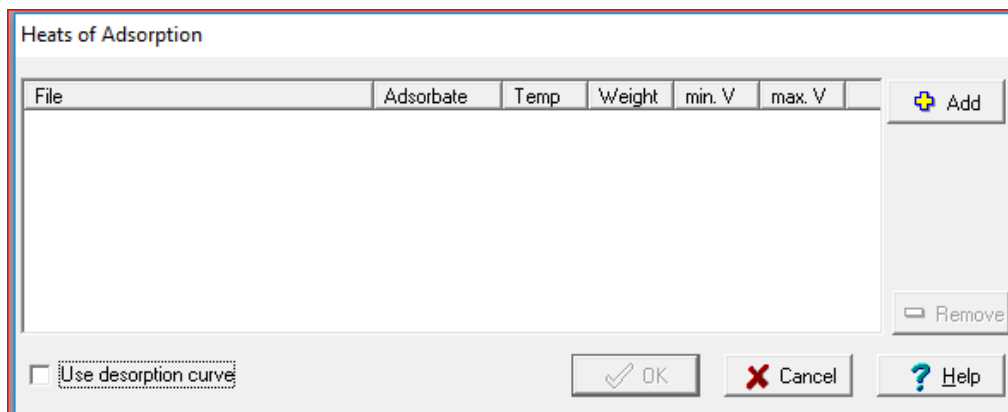
V_m 是 STP 下的体积，以 mL 表示； θ 的理想范围是在 $\theta_{min}=0$ 至 θ_{max} =实验能够得到的最大覆盖率。

3 安东帕软件计算吸附热

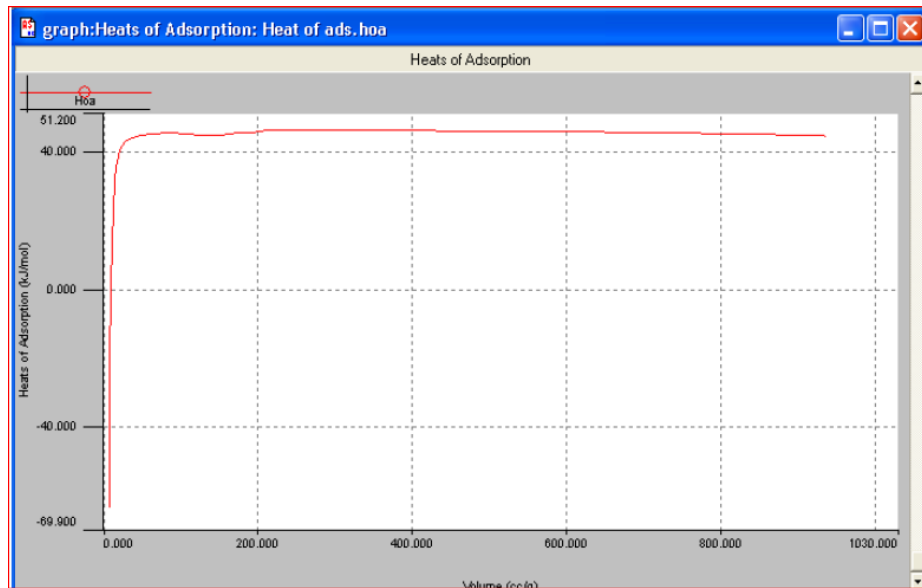
首先我们需要同一个样品在同一个气体，至少两个不同温度下的吸附等温线。打开我们的吸附仪软件。



点击 Add，按照温度从低到高的顺序，添加两个或者三个温度下的等温线数据，不勾选左下角“Use desorption curve”。



点击 ok 确认就可以查看结果。如下图所示：



参考文献:

Lowell, S. et al. (2004). Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. pp,230-231.