Supplementary Information for ***Acta Phys. -Chim. Sin.*** **2011**, *27* (3), 553-558

二氧化碳在金属–有机骨架材料中吸附的阶梯现象

安晓辉　　刘大欢*　　仲崇立

(北京化工大学化学工程学院，计算化学研究室，北京 100029)

Stepped Behavior of Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Frameworks

AN Xiao-Hui　　LIU Da-Huan*　　ZHONG Chong-Li

(*Laboratory of Computational Chemistry, School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China*)

*Corresponding author. Email: liudh@mail.buct.edu.cn; Tel: +86-10-64431705.

在GCMC模拟中，在粒子插入和移动过程中所需要的压力与逸度以及化学位之间的关系，是通过状态方程（EOS）如P-R方程计算得到.

Peng-Robinson (PR-EOS)方程的计算过程[1]：

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{(v+wb)(v+ub)}$$ ，且 $w=1-\sqrt{2}$ ，

$u=1+\sqrt{2}$

混合规则：$a=\sum_i\sum_j(1-k_{ij})y_i y_j a_i^{1/2}a_j^{1/2}$ $\quad b=\sum_i y_i b_i$

$$a_i(T)=0.45724\frac{\alpha R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b_i(T)=0.07780\frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha=\left[1+\kappa\left(1-\sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2$$

$$\kappa=0.37464+1.54226\,\omega-0.26992\,\omega^2$$

整理后为：

$$RT\ln\phi_i=RT\ln\frac{v}{v-b}+RT\frac{b_i}{(v-b)}+\frac{1}{(u-w)b}\left[2a_i^{1/2}\sum_j(1-k_{ij})y_j a_j^{1/2}-\frac{ab_i}{b}\right]\ln\frac{v+wb}{v+ub}$$
$$-\frac{ab_i}{b}\frac{v}{(v+wb)\ (v+ub)}-RT\ln Z$$

令：$B_i=\frac{b_iP}{RT}$，$A_i=\frac{a_iP}{R^2T^2}$，$B_m=\frac{b_mP}{RT}$，$A_m=\frac{a_mP}{R^2T^2}$

可以得出组分 i 的逸度 f_i：

$$\ln\frac{f_i}{y_iP}=\ln\phi_i=\frac{B_i}{B_m}(Z-1)-\ln(Z-B_m)-\frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m}\left[\frac{\sum_j 2y_j(1-k_{ij})(A_iA_j)^{1/2}}{A_m}-\frac{B_i}{B_m}\right]\ln\frac{Z+(1+\sqrt{2})B_m}{Z+(1-\sqrt{2})B_m}$$

Reference

1. Peng, D.-Y.; Robinson , D. B., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1976, 15**: 59