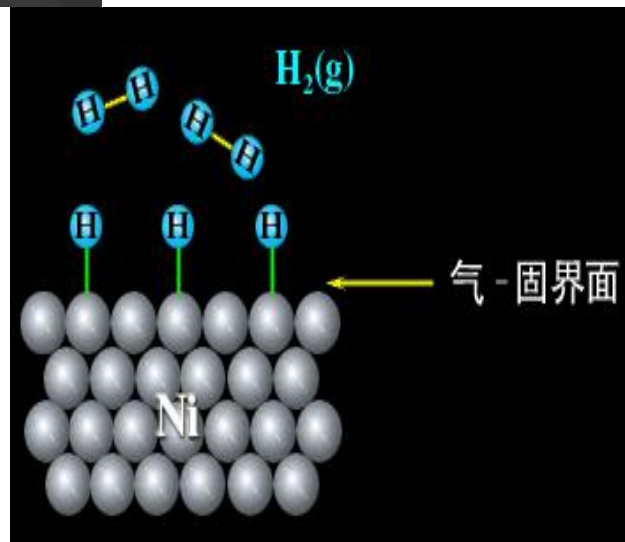
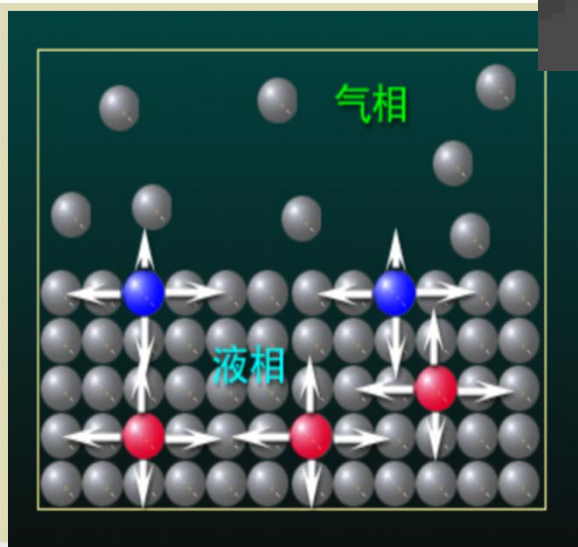
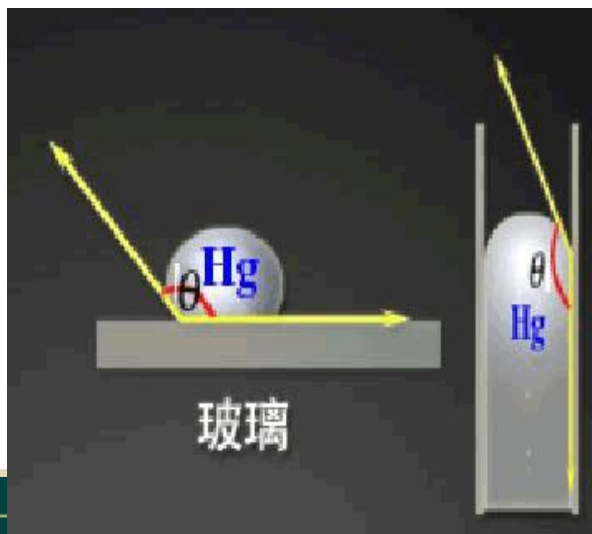


# 物理化学

## 第十三章

### 表面物理化学

# 第十三章 表面物理化学



# 13.7 表面活性剂及其应用

表面活性剂分类

常用表面活性剂类型

表面活性剂效率和有效值

胶束

临界胶束浓度

亲水亲油平衡

表面活性剂的重要作用

润湿作用

起泡作用

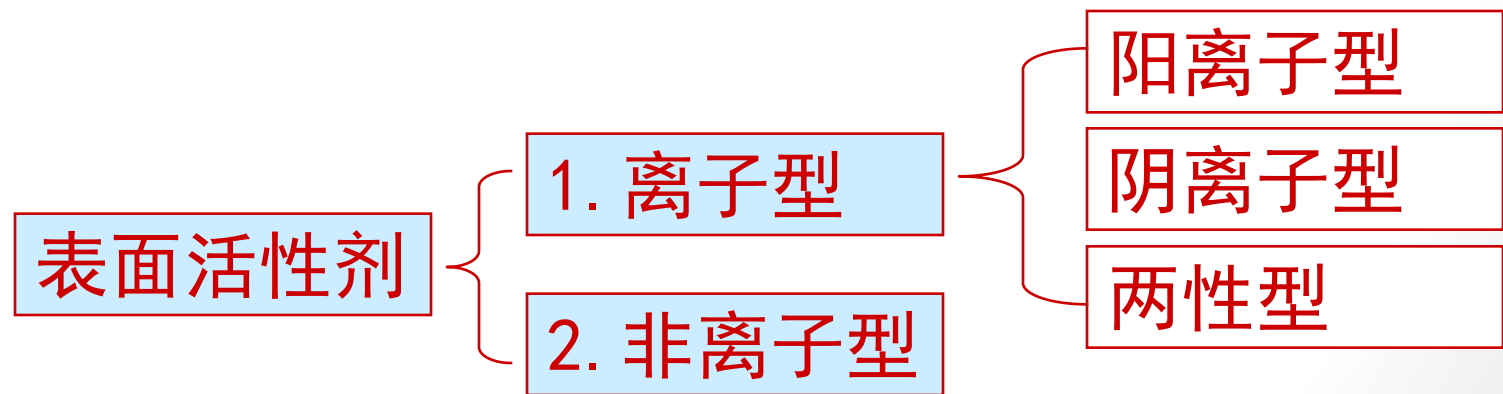
增溶作用

乳化作用

洗涤作用

# 表面活性剂分类

表面活性剂通常采用按化学结构来分类，分为离子型和非离子型两大类，离子型中又可分为阳离子型、阴离子型和两性型表面活性剂。显然阳离子型和阴离子型的表面活性剂不能混用，否则可能会发生沉淀而失去活性作用。



# 常用表面活性剂类型

## 阴离子表面活性剂

$\text{RCOONa}$  羧酸盐

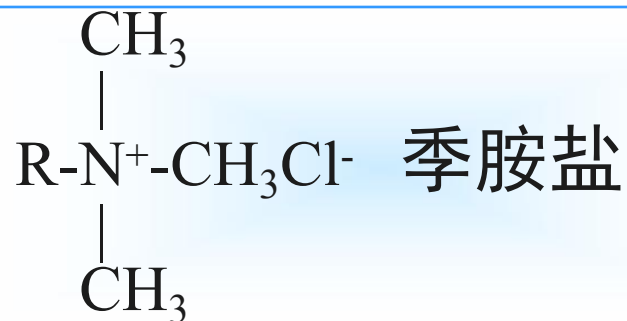
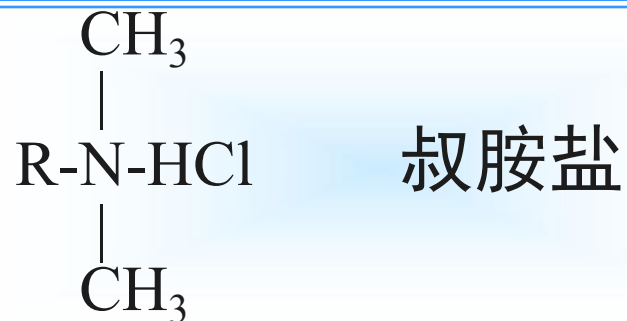
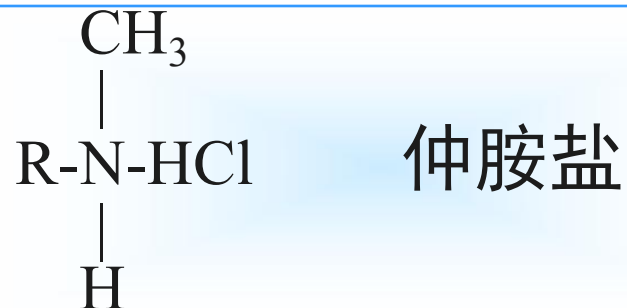
$\text{R-OSO}_3\text{Na}$  硫酸酯盐

$\text{R-SO}_3\text{Na}$  磺酸盐

$\text{R-OPO}_3\text{Na}_2$  磷酸酯盐

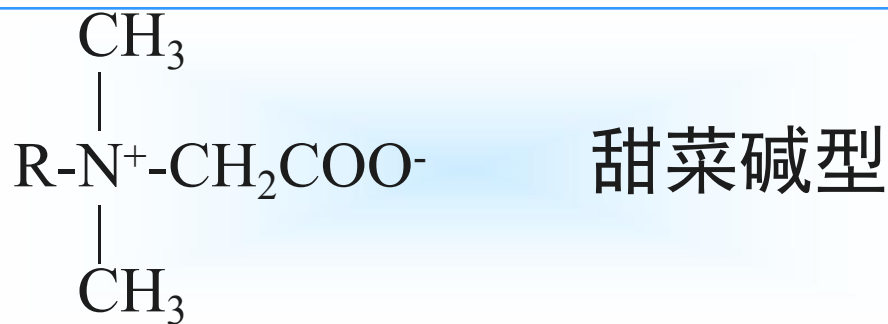
# 常用表面活性剂类型

## 阳离子表面活性剂



# 常用表面活性剂类型

## 两性表面活性剂



# 常用表面活性剂类型

## 非离子表面活性剂



脂肪醇聚氧乙烯醚



烷基酚聚氧乙烯醚



聚氧乙烯烷基胺



聚氧乙烯烷基酰胺



多元醇型



# 表面活性剂效率和有效值

## 表面活性剂效率

使水的表面张力明显降低所需要的**表面活性剂的浓度**。显然，所需浓度愈低，表面活性剂的性能愈好。

## 表面活性剂有效值

能够**把水的表面张力降低到的最小值**。显然，能把水的表面张力降得愈低，该表面活性剂愈有效。

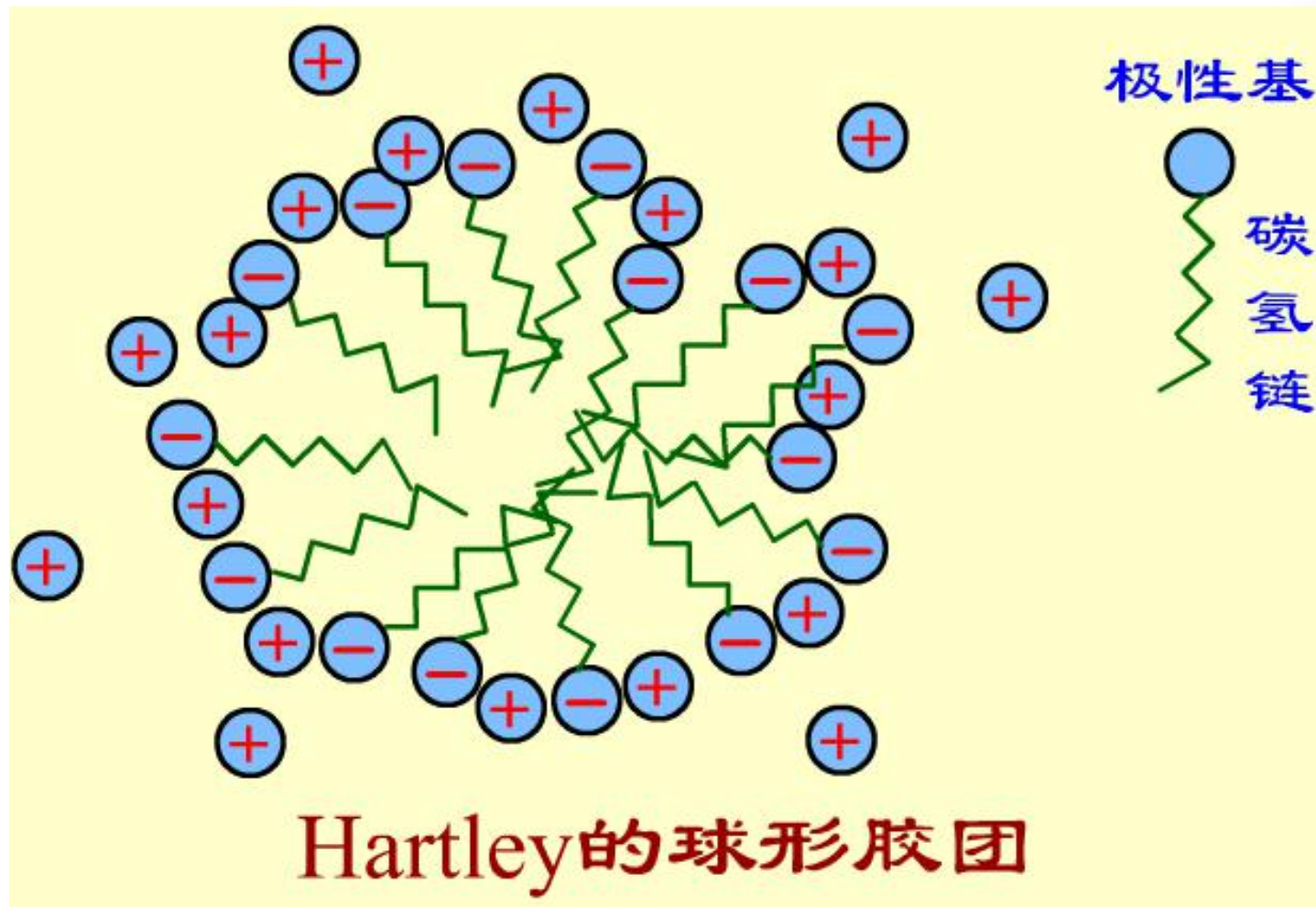
表面活性剂的效率与有效值在数值上常常是相反的。例如，当憎水基团的链长增加时，效率提高而有效值降低。

# 胶束(micelle)

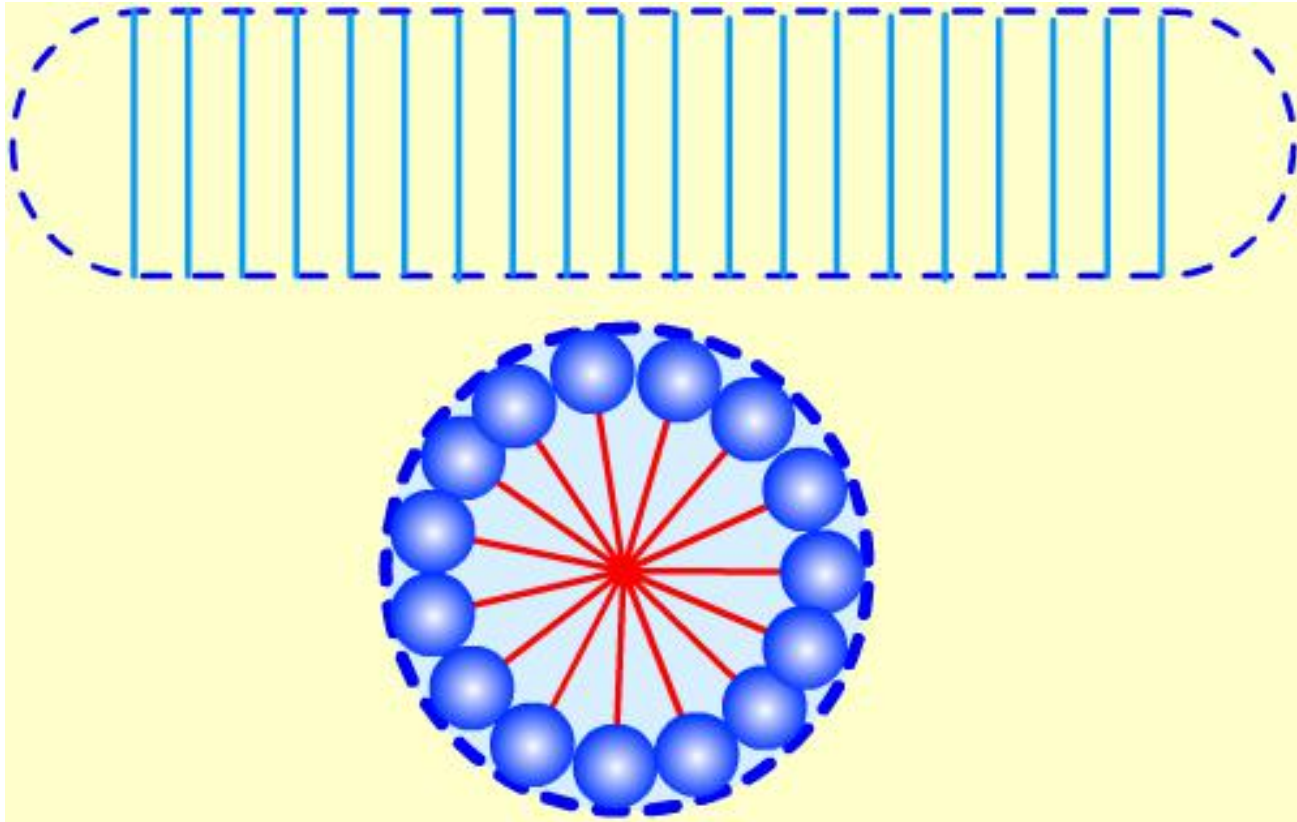
表面活性剂是两亲分子。溶解在水中达一定浓度时，其非极性部分会自相结合，形成聚集体，使憎水基向里、亲水基向外，**这种多分子聚集体称为胶束。**

随着亲水基不同和浓度不同，形成的胶束可呈现**棒状、层状或球状**等多种形状。

# 胶束(micelle)

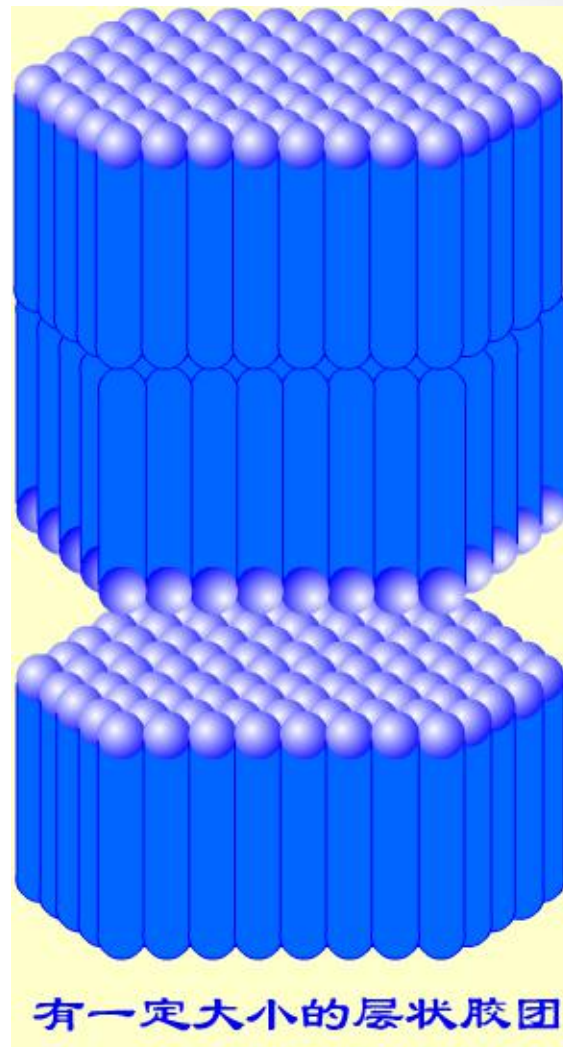
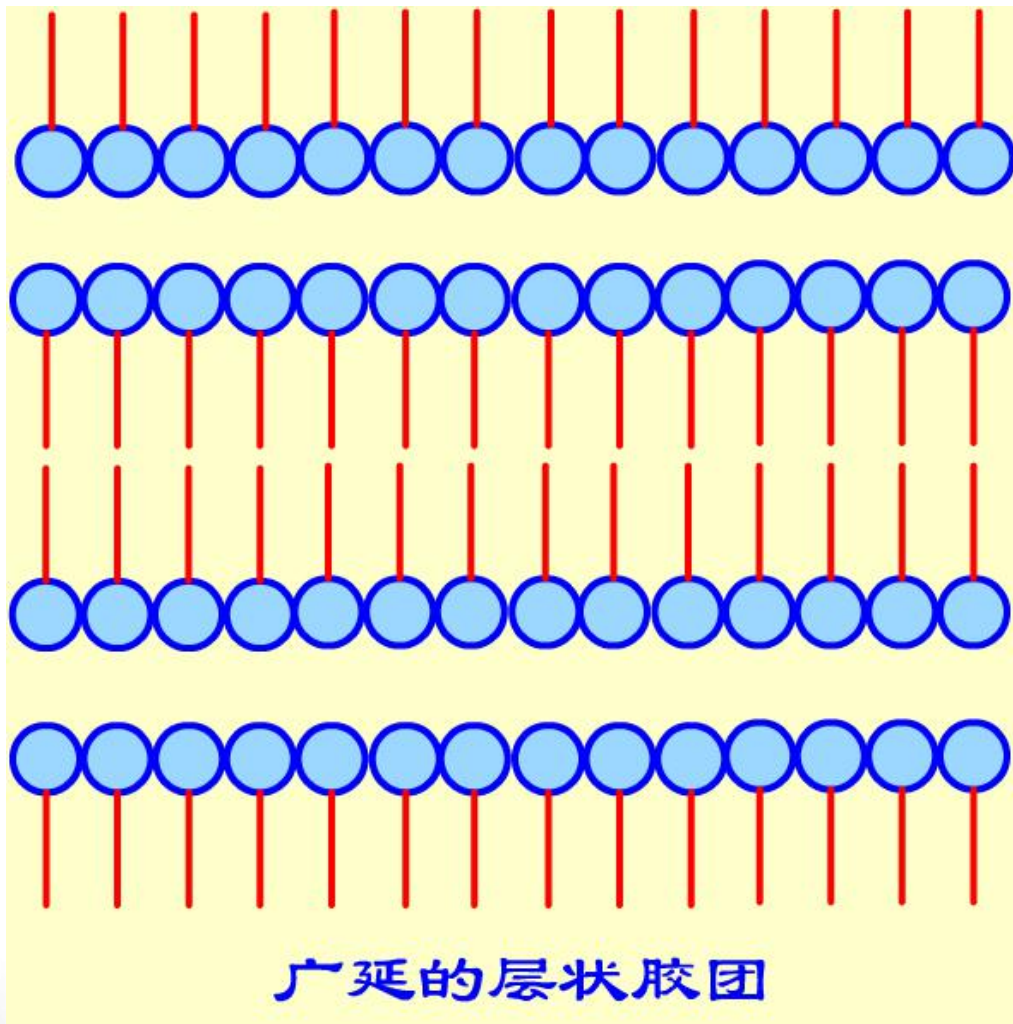


# 胶束(micelle)

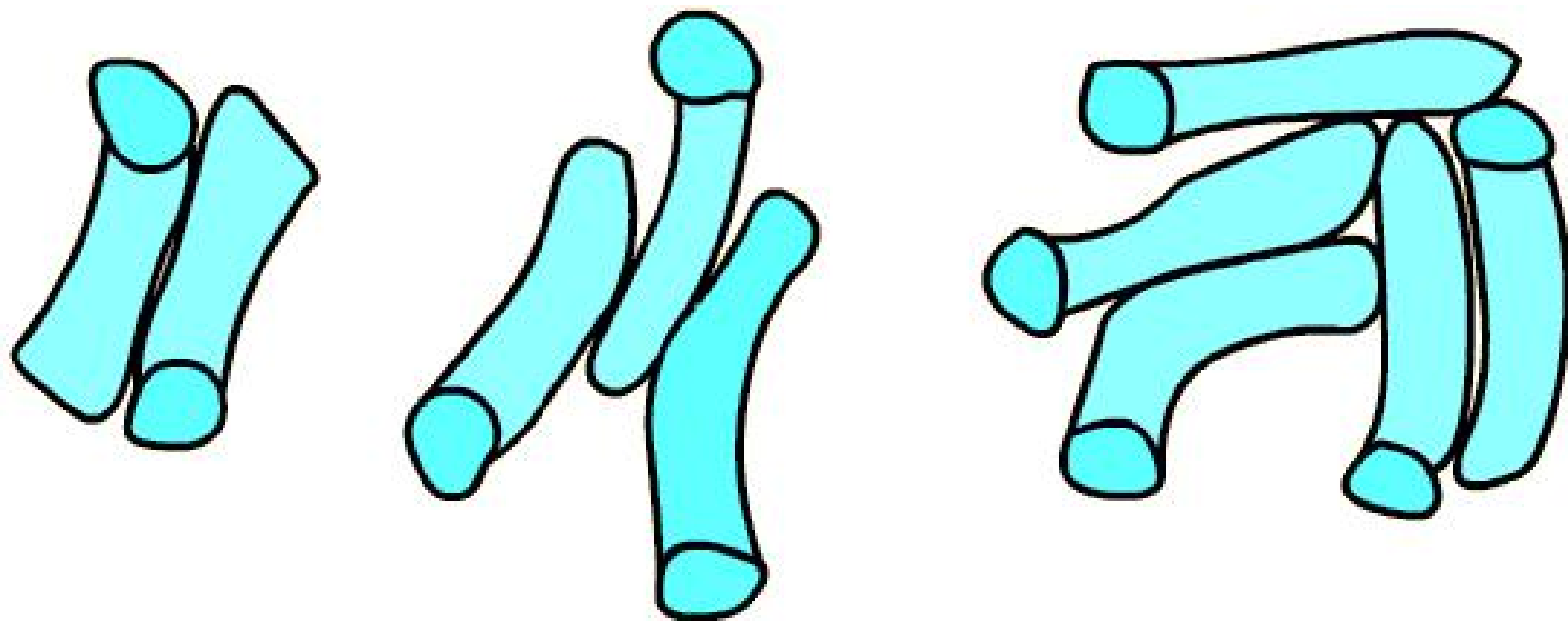


Debye的腊肠式胶团

# 胶束(micelle)



# 胶束(micelle)



在cmc以下时可能形成的McBain小胶团

# 临界胶束浓度

(critical micelle concentration)

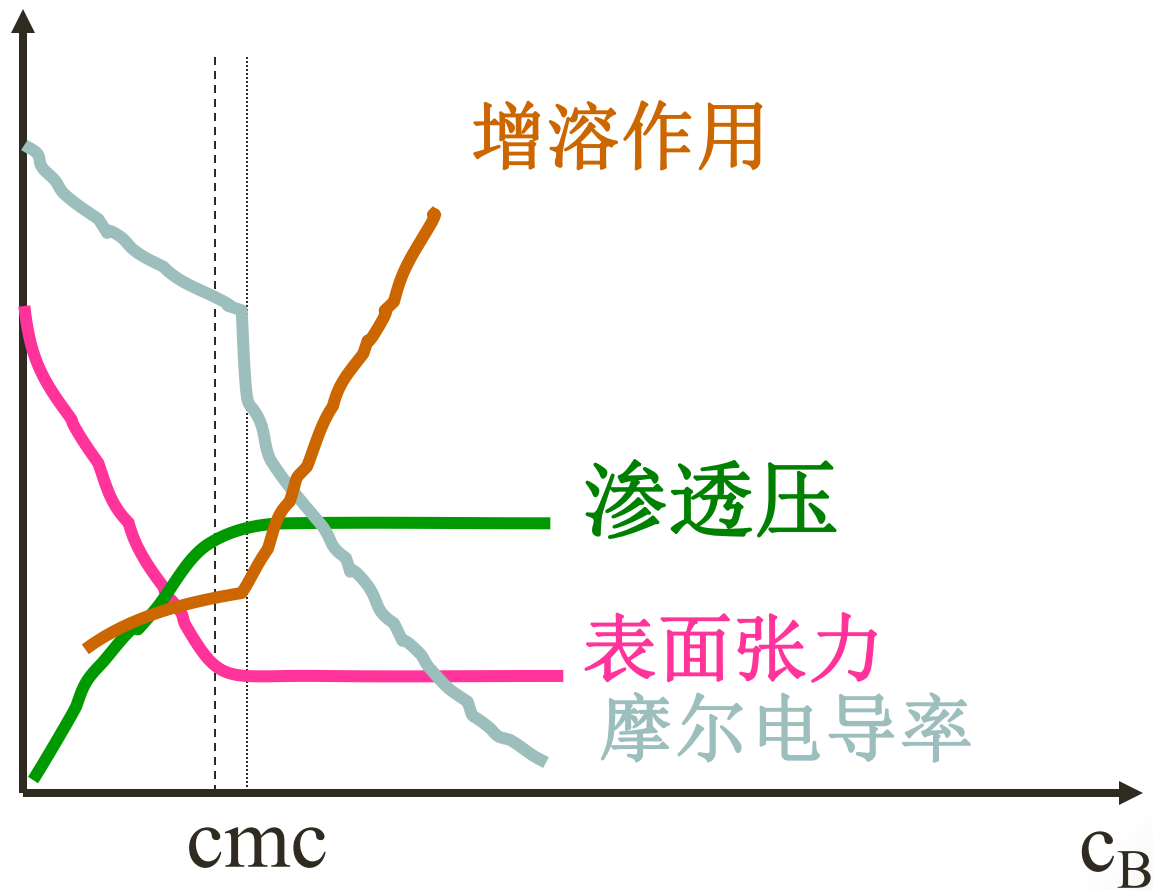
临界胶束浓度简称CMC

表面活性剂在水中随着浓度增大，表面上聚集的活性剂分子形成定向排列的紧密单分子层，多余的分子在体相内部也三三两两的以憎水基互相靠拢，聚集在一起形成胶束，**这开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度。**

这时溶液性质与理想性质发生偏离，在表面张力对浓度绘制的曲线上会出现转折。继续增加活性剂浓度，表面张力不再降低，而体相中的胶束不断增多、增大。

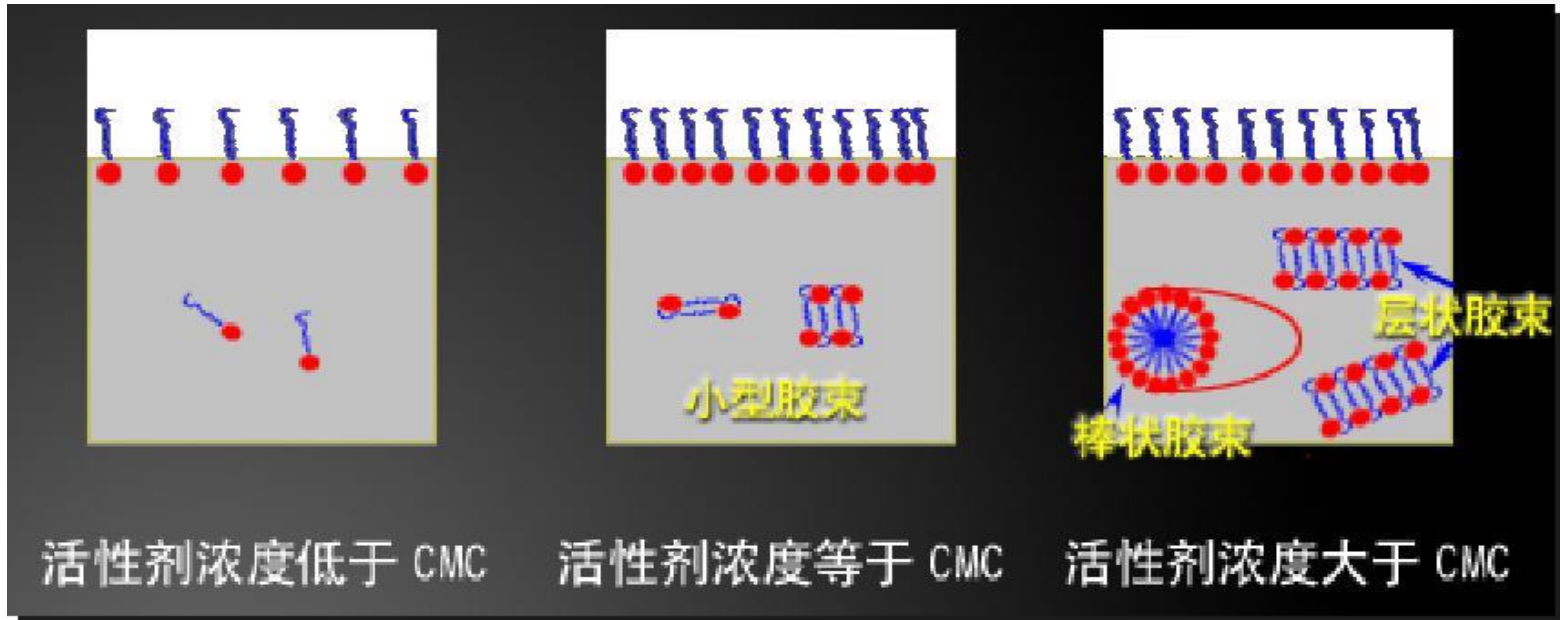


# Physical and chemical properties of surfactant solution





# 临界胶束浓度 (critical micelle concentration)



## 表面活性剂重要性质：

- (1) 表面吸附与定向排列；
- (2) 形成胶束

# 亲水亲油平衡

(*hydrophile-lipophile balance-HLB值*)

表面活性剂都是两亲分子，由于亲水和亲油基团的不同，很难用相同的单位来衡量，所以Griffin提出了用一个相对的值即**HLB值来表示表面活性物质的亲水性**。

对非离子型的表面活性剂，HLB的计算公式为：

$$\text{HLB值} = \frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量} + \text{憎水基质量}} \times 100/5$$

例如：石蜡无亲水基，所以HLB=0

聚乙二醇，全部是亲水基，HLB=20。

其余非离子型表面活性剂的HLB值介于0~20之间。

# 亲水亲油平衡 (hydrophile-lipophile balance)

根据需要，可根据HLB值选择合适的表面活性剂。例如：HLB值在2~6之间，可作油包水型的乳化剂；8~10之间作润湿剂；12~18之间作为水包油型乳化剂。

HLB值	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
		——	——	——	——						
	石蜡	W/O乳化剂	润湿剂	洗涤剂	增溶剂						
							——				聚乙二醇
							O/W乳化剂				

# 餐具洗涤剂配方（表面活性剂应用例子）

- 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠（阴离子）（15%）  
洗涤剂、发泡剂，硬水中稳定，溶液中呈中性或微碱性
- 脂肪醇聚氧乙烯醚（非离子）（5%）  
润湿、乳化效果好，耐硬水、可低温洗涤
- 烷基醇酰胺（非离子）（5%）  
发泡、稳泡、增稠、增溶
- 苯甲酸钠 杀菌剂（2%）
- 乙醇 溶剂（3%）
- 色料、水

# 表面活性剂的重要作用

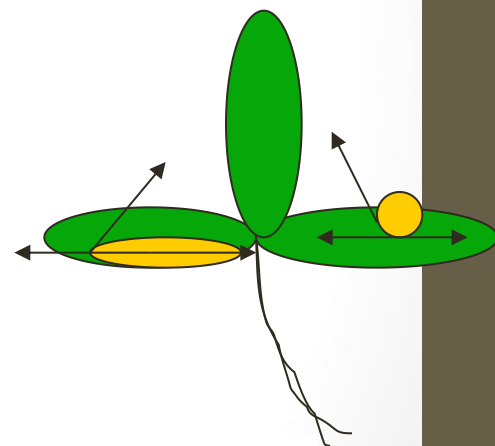
表面活性剂的用途极广，主要有五个方面：

## 1. 润湿作用

表面活性剂可以降低液体表面张力，改变接触角的大小，从而达到所需的目的。

例如，要农药润湿带蜡的植物表面，要在农药中加表面活性剂；

如果要制造防水材料，就要在表面涂憎水的表面活性剂，使接触角大于 $90^\circ$ 。



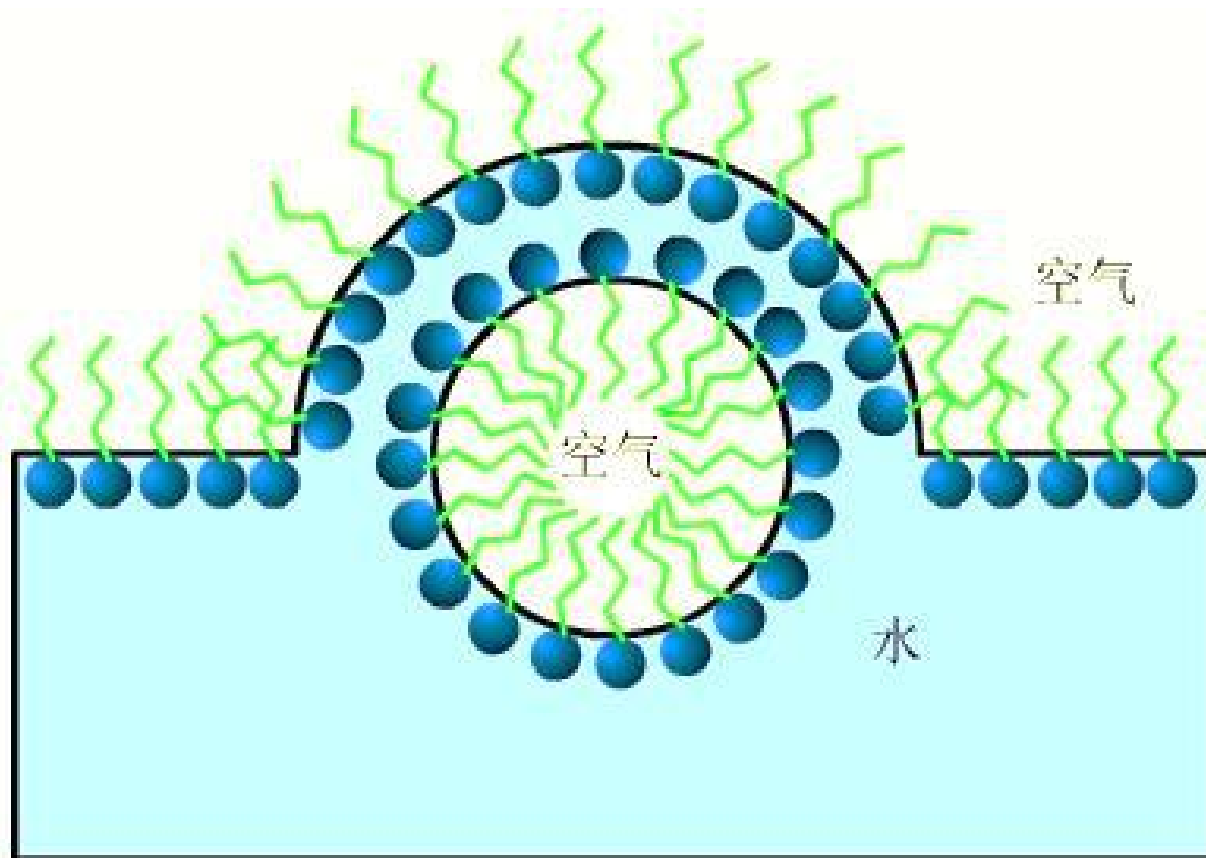
# 表面活性剂的重要作用

## 2. 起泡作用

“泡”就是由液体薄膜包围着气体。有的表面活性剂和水可以形成一定强度的薄膜，包围着空气而形成泡沫，用于浮游选矿、泡沫灭火和洗涤去污等，这种活性剂称为**起泡剂**。

也有时要使用**消泡剂**，在制糖、制中药过程中泡沫太多，要加入适当的表面活性剂降低薄膜强度，消除气泡，防止事故。

# 表面活性剂的重要作用



表面活性剂的发泡作用

### 3. 增溶作用

- **实验中发现：**
- 100克水溶解0.07克苯；100克10%油酸钠溶液克溶解苯9克，说明什么问题？
- 低于临界胶束浓度时，基本没有增溶作用
- 增溶后对溶液的依数性影响很少。

#### **结论：**

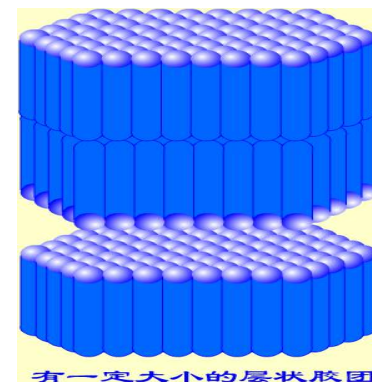
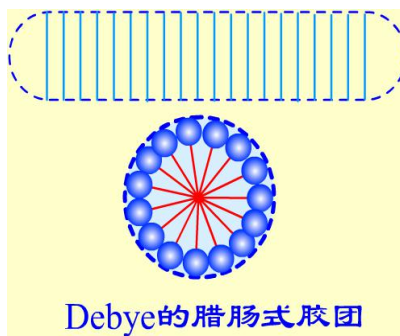
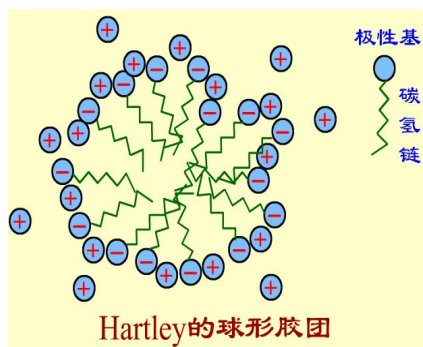
- (1) 增溶作用与溶液中的表面活性剂有关
- (2) 增溶作用不是真正的溶解，溶质在增溶过程中没有拆成单个分子或离子，因为溶液的依数性没有改变
- (3) 增溶作用与胶束的有关的。



# 表面活性剂的重要作用

## 3. 增溶作用

增溶作用与普通的溶解概念是不同的，增溶的苯不是均匀分散在水中，而是分散在油酸根分子形成的胶束中。  
**增溶作用必须在CMC以上才能发生。**



经X射线衍射证实，增溶后各种胶束都有不同程度的增大，而整个溶液的依数性变化不大。

### 3.增溶作用的应用

- **某些生理过程中的应用：**

脂肪在肠胃中的消化主要靠**胆盐胶束**的增溶作用。胆盐由胆固醇合成，进入胆管后形成含有卵磷脂和胆固醇的混合胶束，人食用了脂肪，在胃中乳化、消化，并在酶的作用下水解成脂肪酸，脂肪酸在高酸性介质中溶于水并增溶于混合胶束中，然后被小肠吸收。

**洗涤去污中的增溶作用：**吸脱下的油污被增溶于表面活性剂胶束中，使其不再在清洁物表面上沉积易达到洗涤效果。调节洗涤剂配方和选择洗涤条件（浓度、温度）时，需注意增溶作用。

# 表面活性剂的重要作用

## 4. 乳化作用

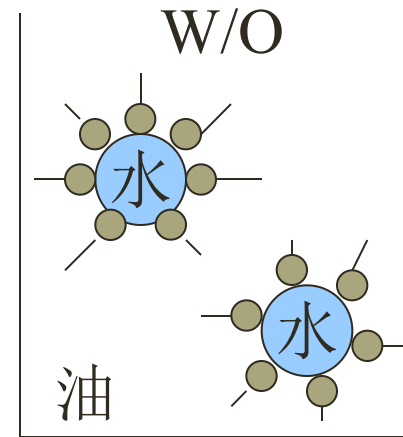
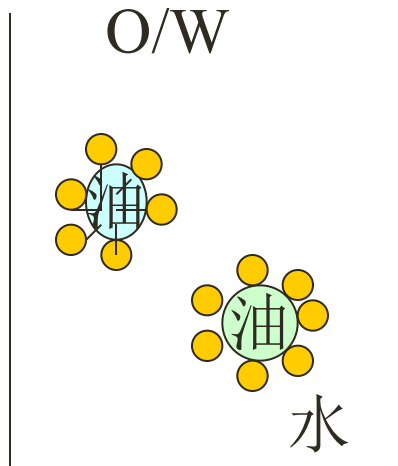
一种或几种液体以大于 $10^{-7}\text{m}$ 直径的液珠分散在另一不相混溶的液体之中形成的粗分散体系称为乳状液。

要使它稳定存在必须加乳化剂。根据乳化剂结构的不同可以形成以水为连续相的水包油乳状液(O/W)，或以油为连续相的油包水乳状液(W/O)。

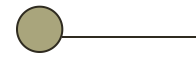
有时为了破坏乳状液需加入另一种表面活性剂，称为破乳剂，将乳状液中的分散相和分散介质分开。例如原油中需要加入破乳剂将油与水分开。

## 4.乳化作用

乳化剂吸附在油-水界面上，大幅度降低表面张力；同时形成的吸附膜具有一定的强度可阻止液滴的聚集；若采用离子型表面活性剂做乳化剂，液滴界面的电荷对液滴的稳定也起重要作用。



乳化剂



乳化剂

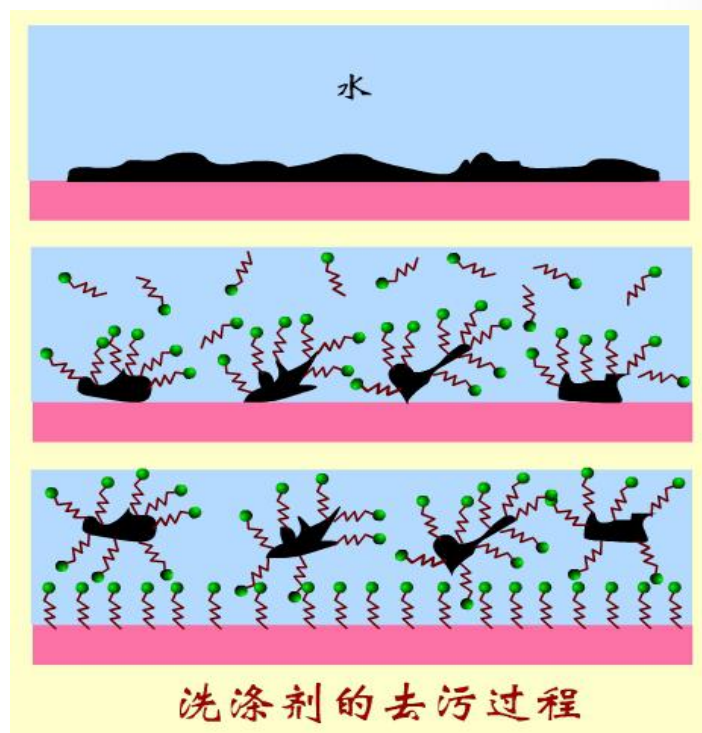
# 表面活性剂的重要作用

## 5. 洗涤作用

洗涤剂中通常要加入多种辅助成分，增加对被清洗物体的润湿作用，又要有起泡、增白、占领清洁表面不被再次污染等功能。

其中占主要成分的表面活性剂的去污过程可用示意图说明：

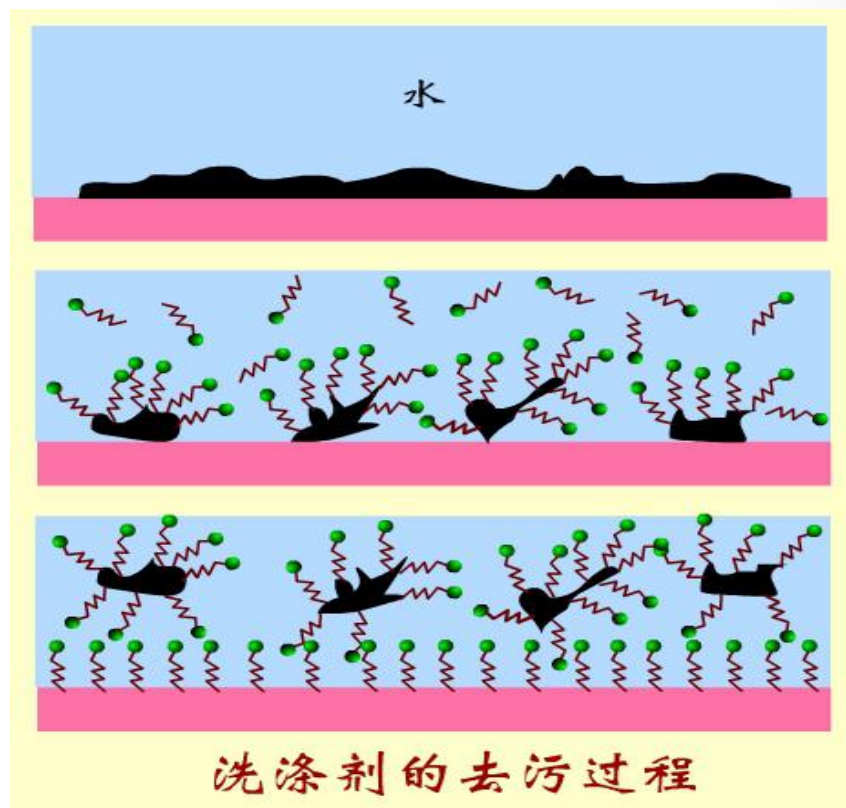
A. 水的表面张力大，对油污润湿性能差，不容易把油污洗掉。



# 表面活性剂的重要作用

B. 加入表面活性剂后，憎水基团朝向织物表面和吸附在污垢上，使污垢逐步脱离表面。

C. 污垢悬在水中或随泡沫浮到水面后被去除，洁净表面被活性剂分子占领。



洗涤过程包括表面活性剂的润湿、乳化、分散、增溶作用

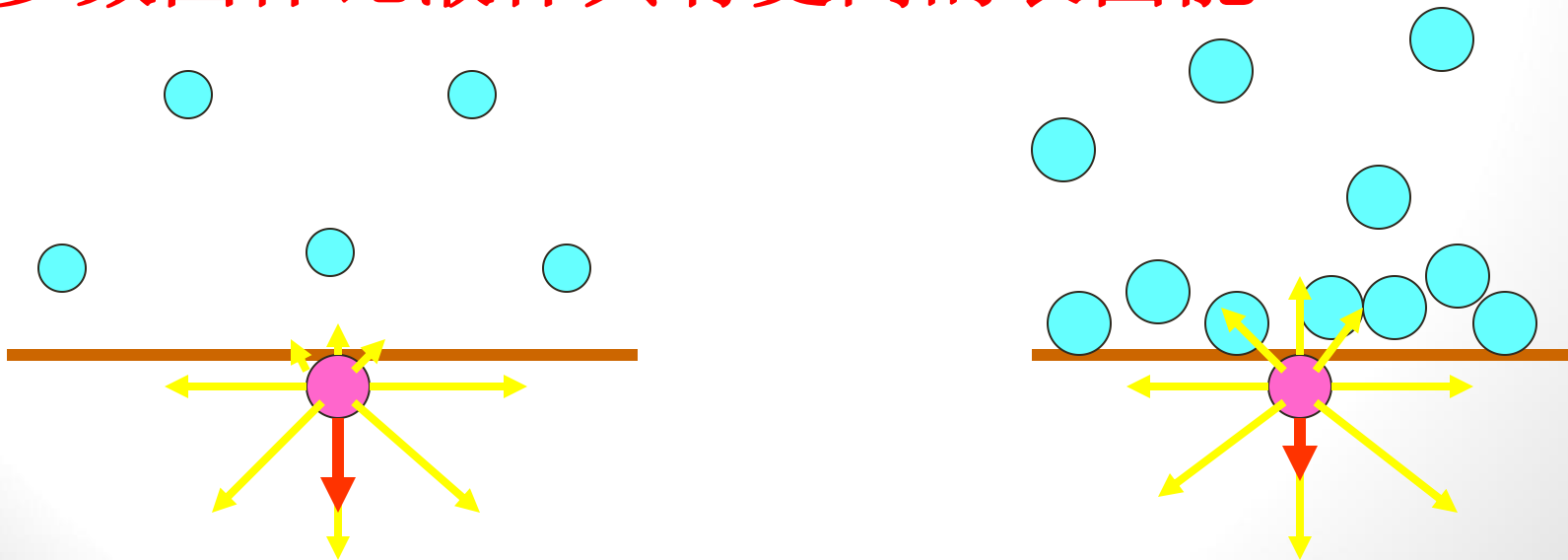
# 13.8 固体表面上的吸附

## Adsorption on solid surface

### Surface energy of solids and adsorption on surface of solids

Solid	Na	Ag	NaCl	MgO	石蜡	聚乙烯	云母
$\gamma/(\text{mJ m}^{-2})$	200	800	190	1200	25.4	33.1	2400

大多数固体比液体具有更高的表面能



# 固体表面吸附

固体表面的气体与液体有在固体表面自动聚集，以求降低表面能的趋势。

固体表面的气体或液体的浓度高于其本体浓度的现象，称为固体的表面吸附。

广泛的应用：

干燥剂、防毒面具、脱色剂、色谱、催化剂.....



# 固体表面的吸附

固体表面的特性

吸附剂和吸附质

吸附量的表示

吸附量与温度、压力的关系

吸附等温线的类型

研究气体吸附实验的方法

静态法  
(重量法、容量法)

动态法

# 固体表面的吸附

吸附等温线

吸附等压线

吸附等量线

Langmuir吸附等温式

Freundlich吸附等温式

BET吸附等温式

物理吸附

化学吸附

物理吸附向化学吸附  
的转变

吸附热

# 固体表面的特性

固体表面上的原子或分子与液体一样，受力也是不均匀的，而且不像液体表面分子可以移动，通常它们是定位的。

固体表面是不均匀的，即使从宏观上看似乎很光滑，但从原子水平上看是凹凸不平的。

同种晶体由于制备、加工不同，会具有不同的表面性质，而且实际晶体的晶面是不完整的，会有晶格缺陷、空位和位错等。

正由于固体表面原子受力不对称和表面结构不均匀性，它可以吸附气体或液体分子，使表面自由能下降。而且不同的部位吸附和催化的活性不同。

## 吸附剂和吸附质(adsorbent,adsorbate)

当气体或蒸汽在固体表面被吸附时，固体称为吸附剂，被吸附的气体称为吸附质。

常用的吸附剂有：**硅胶、分子筛、活性炭等。**

为了测定固体的比表面，常用的吸附质有：**氮气、水蒸气、苯或环己烷的蒸汽等。**

# 吸附量的表示

吸附量通常有两种表示方法：

(1) 单位质量的吸附剂所吸附气体的体积。

$$q = V / m \quad \text{单位：} \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

体积要换算成标准状况 (STP)

(2) 单位质量的吸附剂所吸附气体物质的量。

$$q = n / m \quad \text{单位：} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

# 吸附量与温度、压力的关系

对于一定的吸附剂与吸附质的体系，达到吸附平衡时，吸附量是温度和吸附质压力的函数，即：

$$q = f(T, p)$$

通常固定一个变量，求出另外两个变量之间的关系，例如：

(1)  $T$ =常数， $q = f(p)$ ，得吸附等温线。

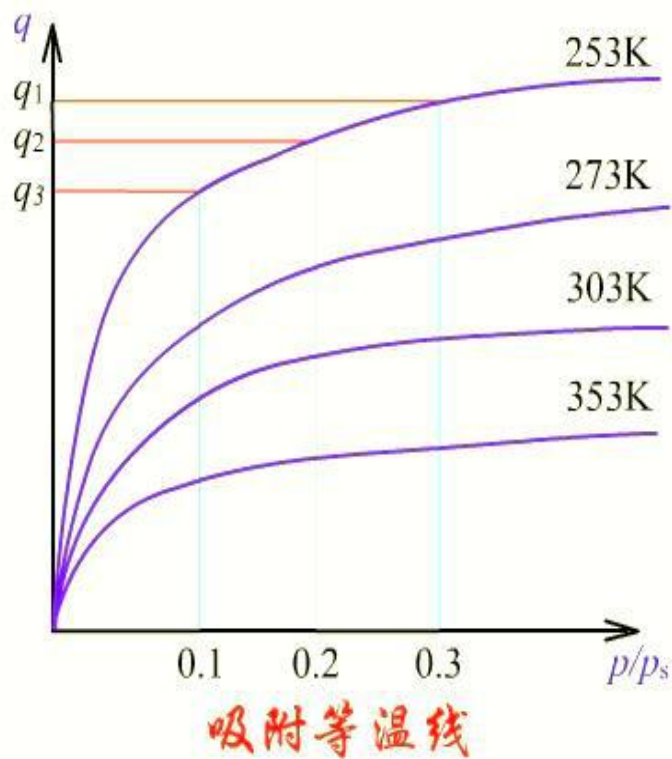
(2)  $p$ =常数， $q = f(T)$ ，得吸附等压线。

(3)  $q$ =常数， $p = f(T)$ ，得吸附等量线。

# 吸附等温线

保持温度不变，显示吸附量与比压之间的关系曲线称为吸附等温线。

纵坐标是吸附量，横坐标是比压 $p/p_s$ ， $p$ 是吸附质蒸汽的平衡压力， $p_s$ 是吸附温度时吸附质的饱和蒸汽压。



通常将比压控制在0.3以下，防止毛细凝聚而使结果偏高。

# 吸附等温线的类型

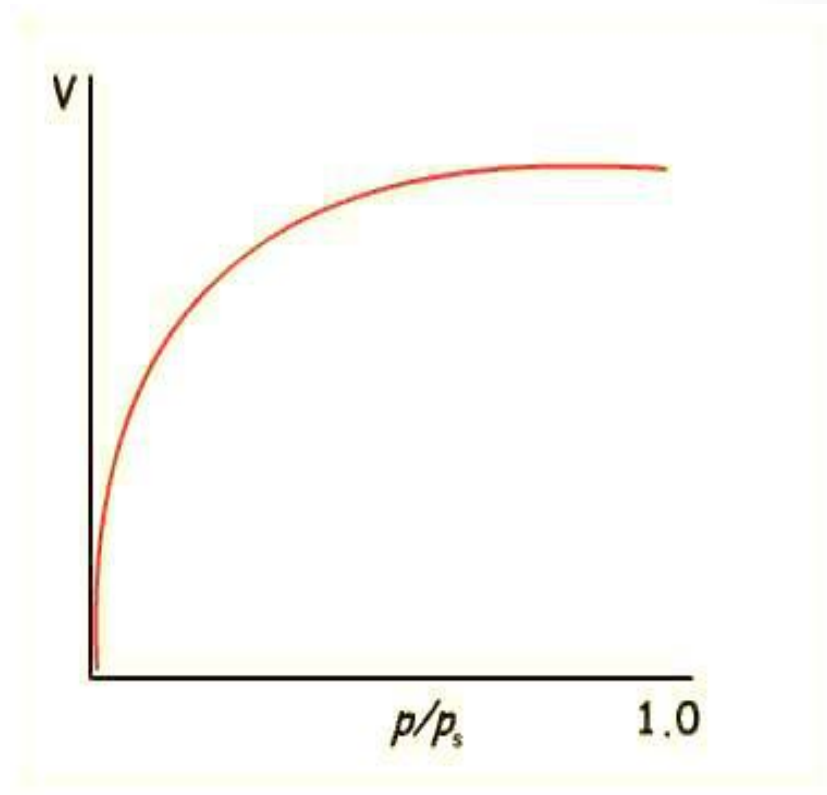
从吸附等温线可以反映出吸附剂的表面性质、孔分布以及吸附剂与吸附质之间的相互作用等有关信息。

常见的吸附等温线有如下5种类型：（图中  $p/p_s$  称为比压， $p_s$  是吸附质在该温度时的饱和蒸汽压， $p$  为吸附质的压力）



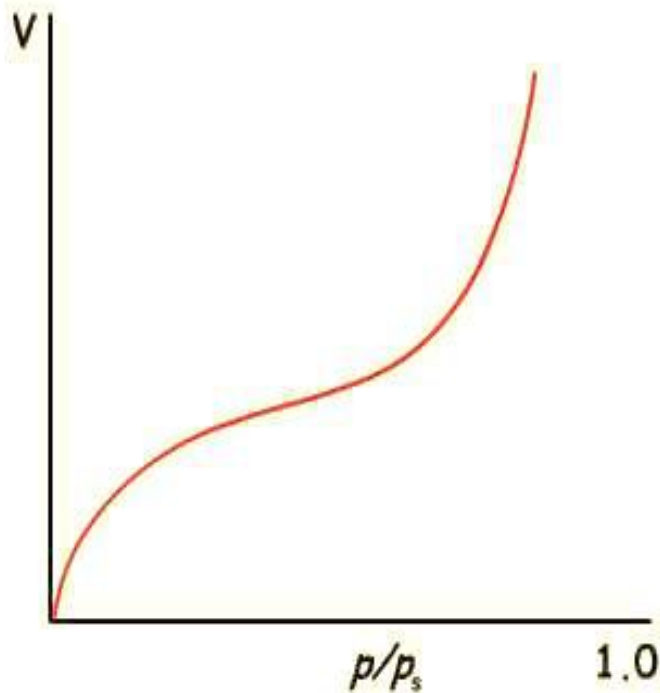
# 吸附等温线的类型

(1) 在2.5nm以下微孔吸附剂上的吸附等温线属于这种类型。例如78K时 $N_2$ 在活性炭上的吸附及水和苯蒸汽在分子筛上的吸附。



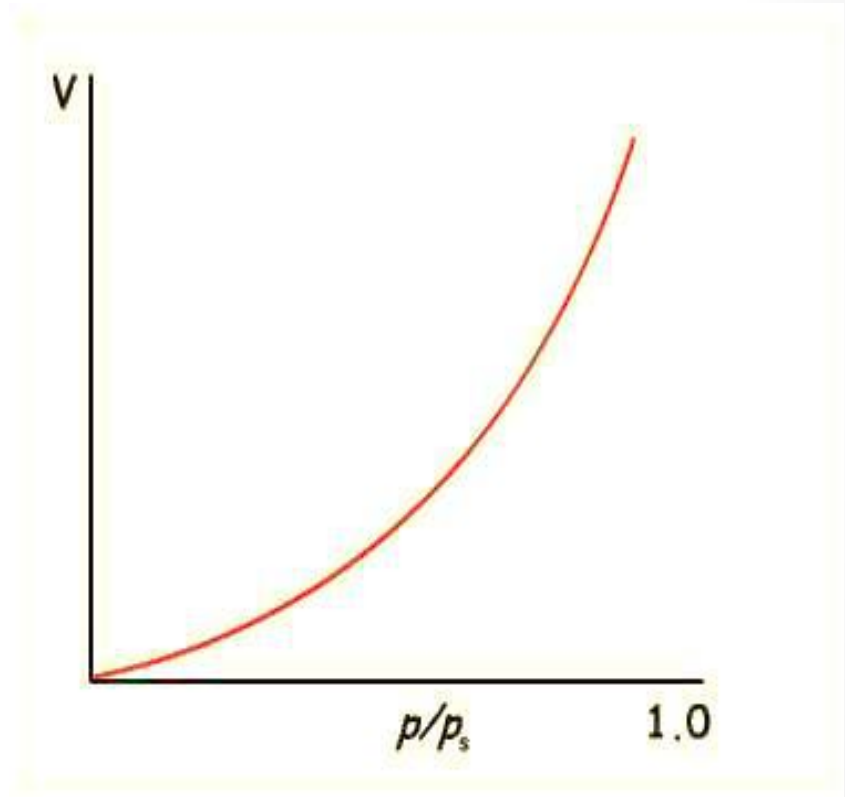
# 吸附等温线的类型

(II) 常称为S型等温线。  
吸附剂孔径大小不一，  
发生多分子层吸附。  
在比压接近1时，发生  
毛细管和孔凝现象。



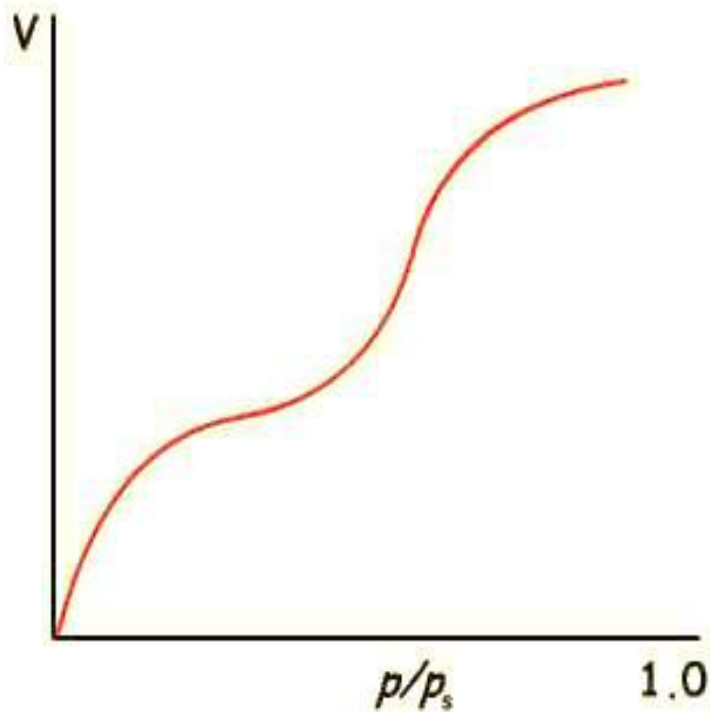
# 吸附等温线的类型

(III) 这种类型较少见。当吸附剂和吸附质相互作用很弱时会出现这种等温线，如352K时， $\text{Br}_2$ 在硅胶上的吸附。



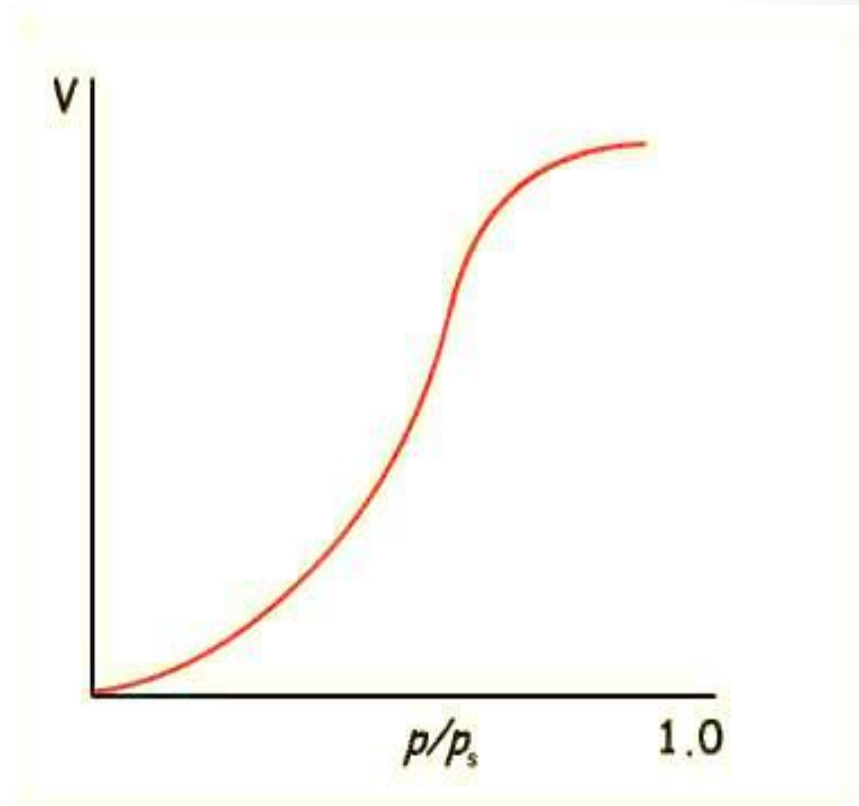
# 吸附等温线的类型

(IV) 多孔吸附剂发生多分子层吸附时会有这种等温线。在比压较高时，有毛细凝聚现象。例如在323K时，苯在氧化铁凝胶上的吸附属于这种类型。



# 吸附等温线的类型

(V) 发生多分子层吸附，有毛细凝聚现象。例如373K时，水汽在活性炭上的吸归属于这种类型。

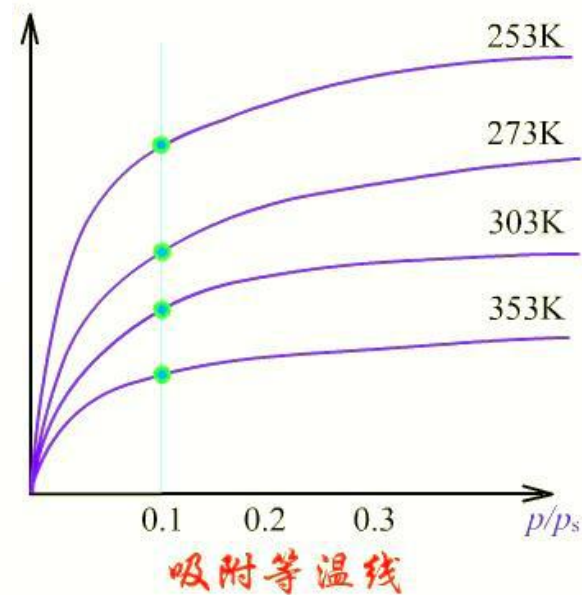


# 吸附等压线

保持压力不变，吸附量与温度之间的关系曲线称为**吸附等压线**。

吸附等压线**不是**用实验直接测量的，而是在实验测定等温线的基础上画出来的。

在实验测定的一组吸附等温线上，选定比压为0.1，作垂线与各等温线相交。

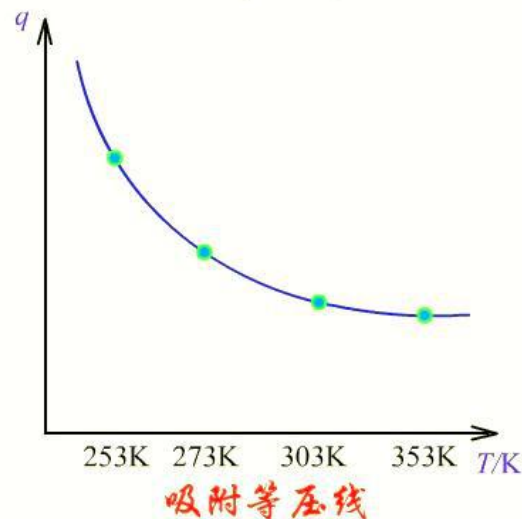
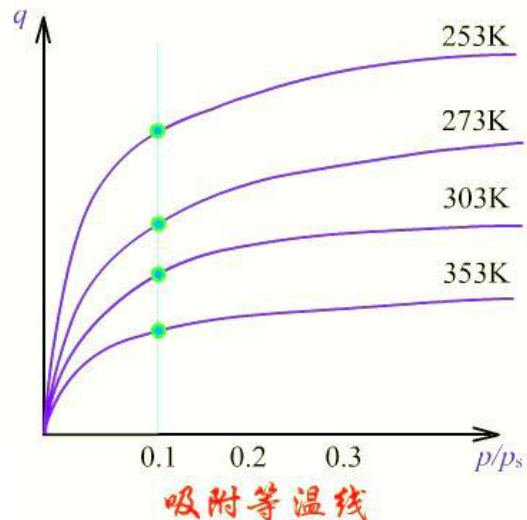


# 吸附等压线

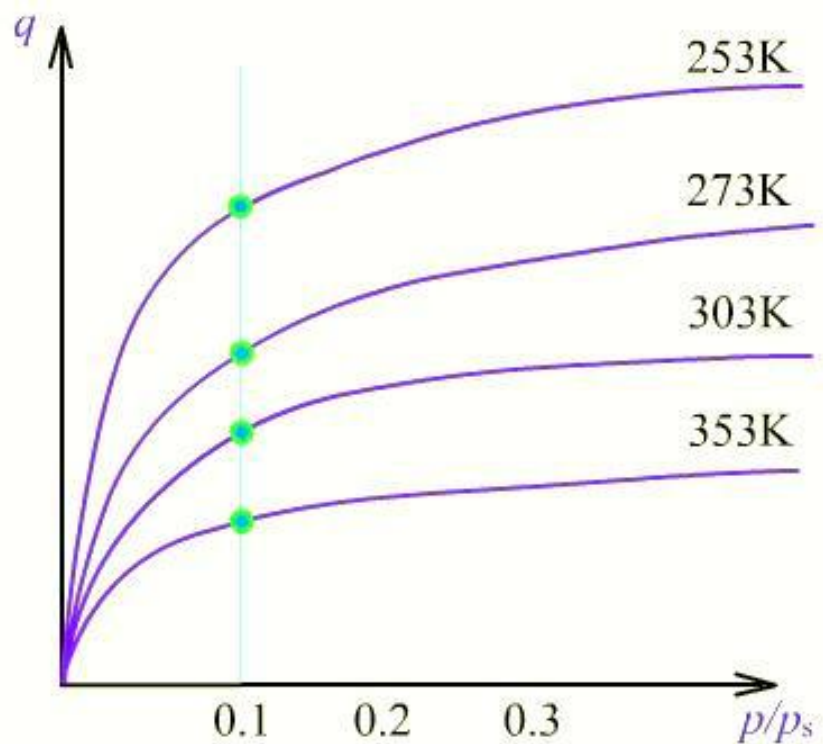
根据交点的吸附量和温度，  
作出一条 $q \sim T$ 曲线，这就是比压为  
0.1时的等压线。

从图上可见，保持比压不变，  
吸附量随着温度的升高而下降。

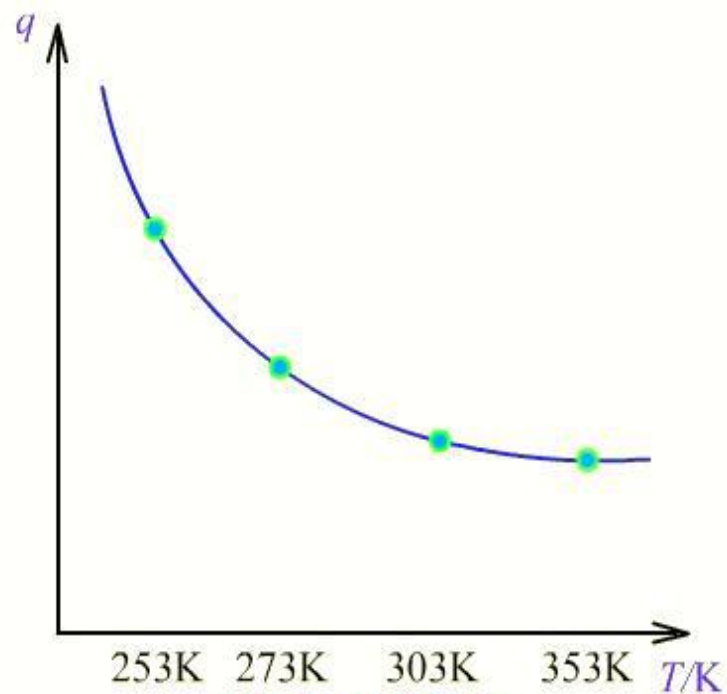
用相同的方法，选定不同的比  
压，可以画出一组吸附等压线。



# 吸附等压线



吸附等温线



吸附等压线

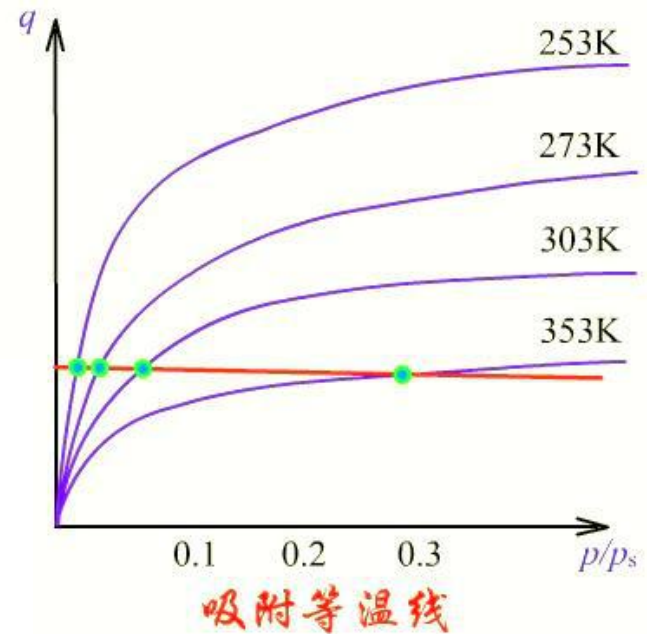


# 吸附等量线

保持吸附量不变，压力与温度之间的关系曲线称为吸附等量线。

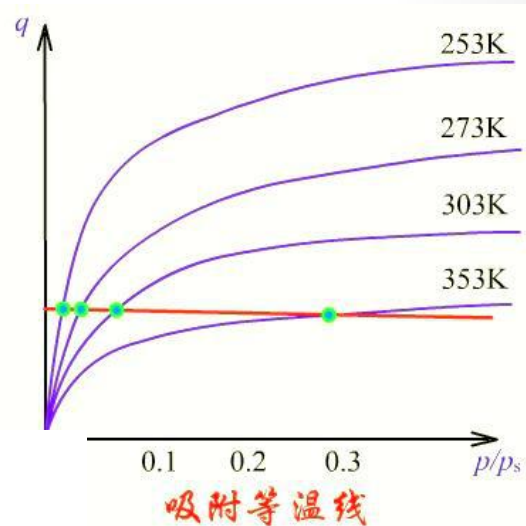
吸附等量线不是用实验直接测量的，而是在实验测定等温线的基础上画出来的。

在实验测定的一组吸附等温线上，选定吸附量为 $q_1$ ，作水平线与各等温线相交。



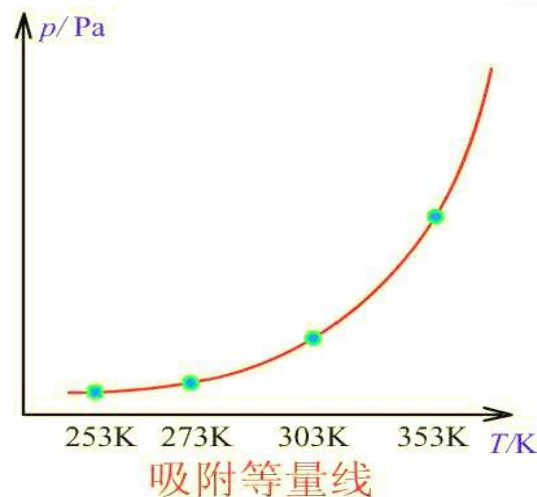
# 吸附等量线

根据交点的温度与压力，画出一条 $p \sim T$ 线，这就是吸附量为 $q_1$ 时的吸附等量线。

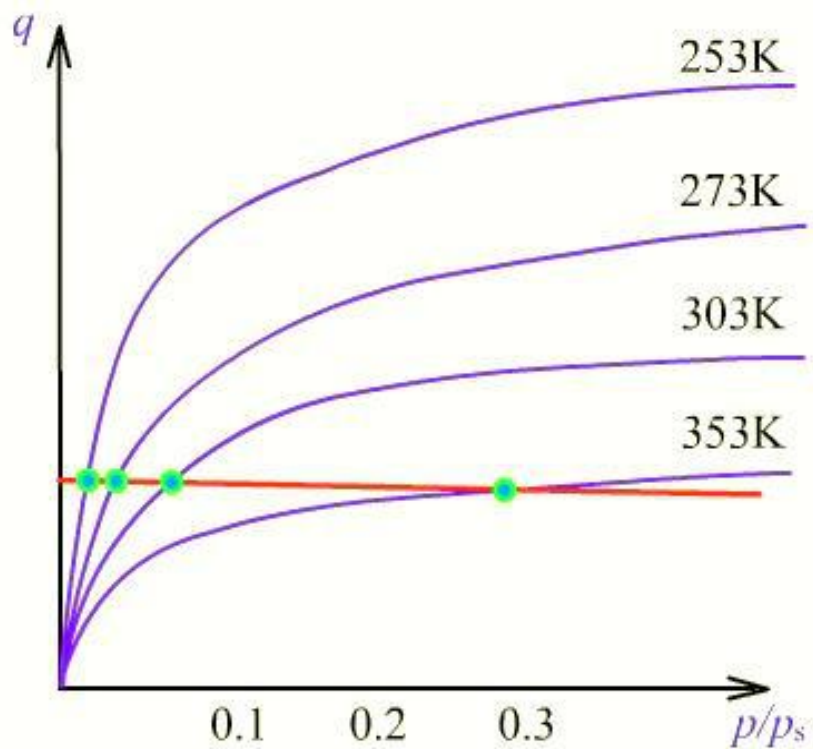


从图上可见，保持吸附量不变，当温度升高时，压力也要相应增高。从等量线上可以求出吸附热。

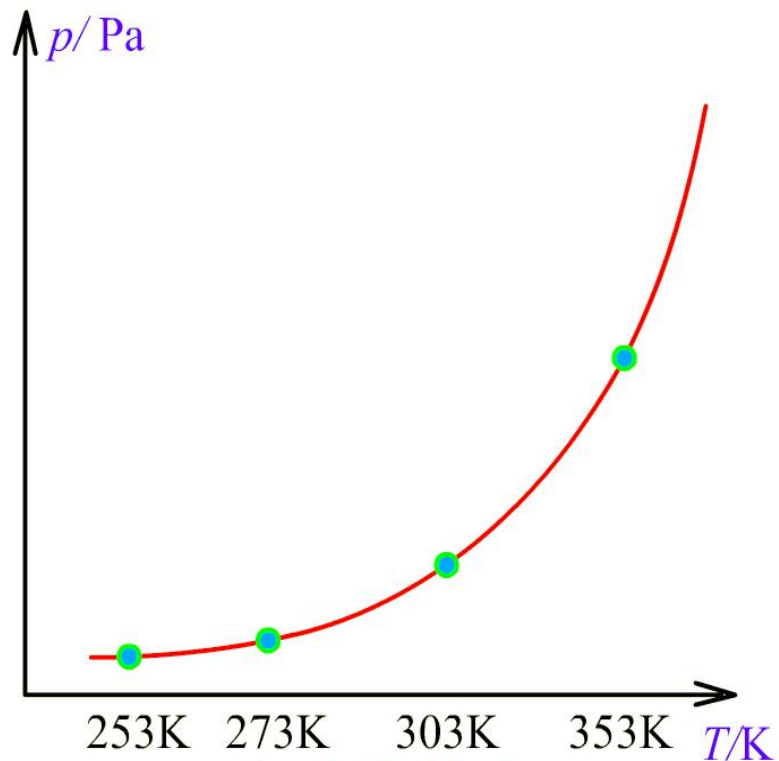
选定不同的吸附量，可以画出一组吸附等量线。



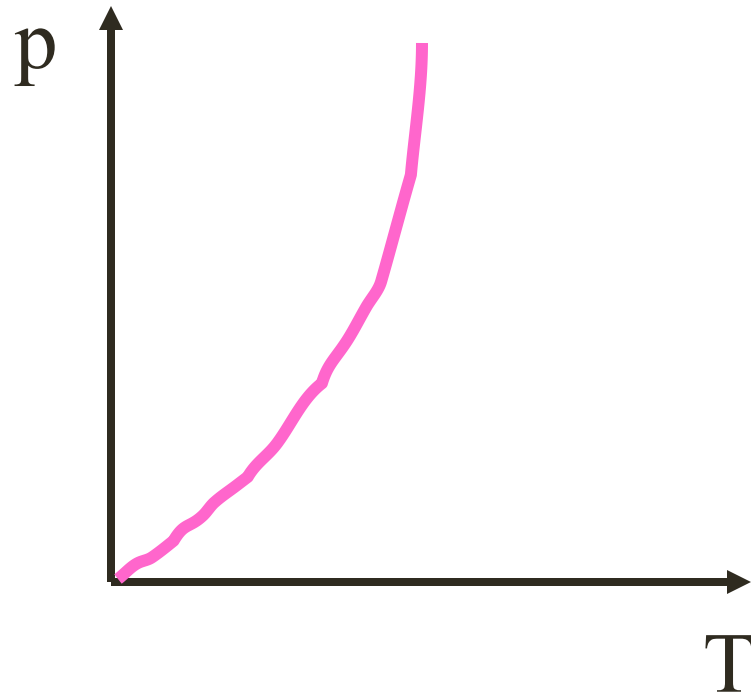
# 吸附等量线



吸附等温线

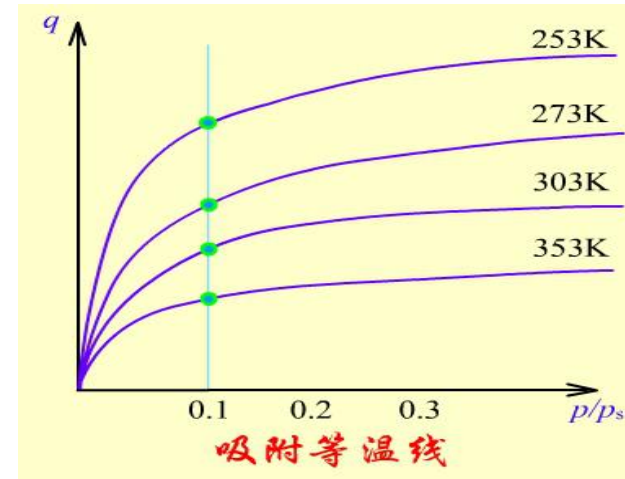
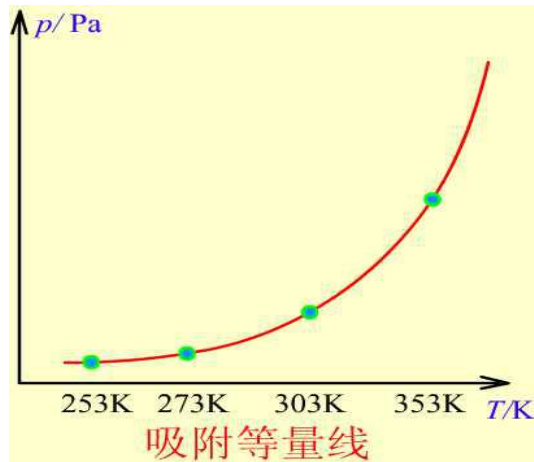
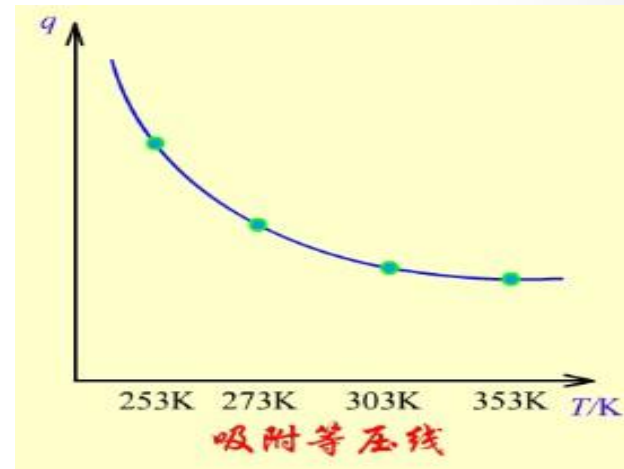
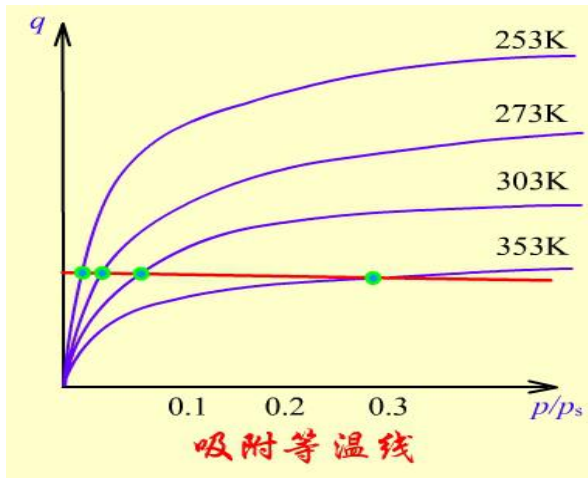


吸附等量线



$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = -\frac{\Delta H'_a}{RT^2}$$

$\Delta H'_a$  : adsorption heat at constant amount



$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = -\frac{\Delta H'_a}{RT^2}$$

$\Delta H'_a$  : adsorption heat at constant amount

# Langmuir吸附等温式

Langmuir吸附等温式描述了吸附量与被吸附蒸汽压力之间的定量关系。他在推导该公式的过程引入了两个重要假设：

- (1) 吸附是单分子层的；
- (2) 固体表面是均匀的，被吸附分子之间无相互作用。

设：表面覆盖度  $\theta = V/V_m$  则空白表面为  $(1 - \theta)$

$V$ 为吸附体积

$V_m$ 为吸满单分子层的体积

$$r_{(\text{吸附})} = k_a p (1 - \theta)$$

$$r_{(\text{脱附})} = k_d \theta$$

达到平衡时，吸附与脱附速率相等。

# Langmuir吸附等温式

$$r_{(\text{吸附})} = k_a p (1 - \theta) = r_{(\text{脱附})} = k_d \theta$$

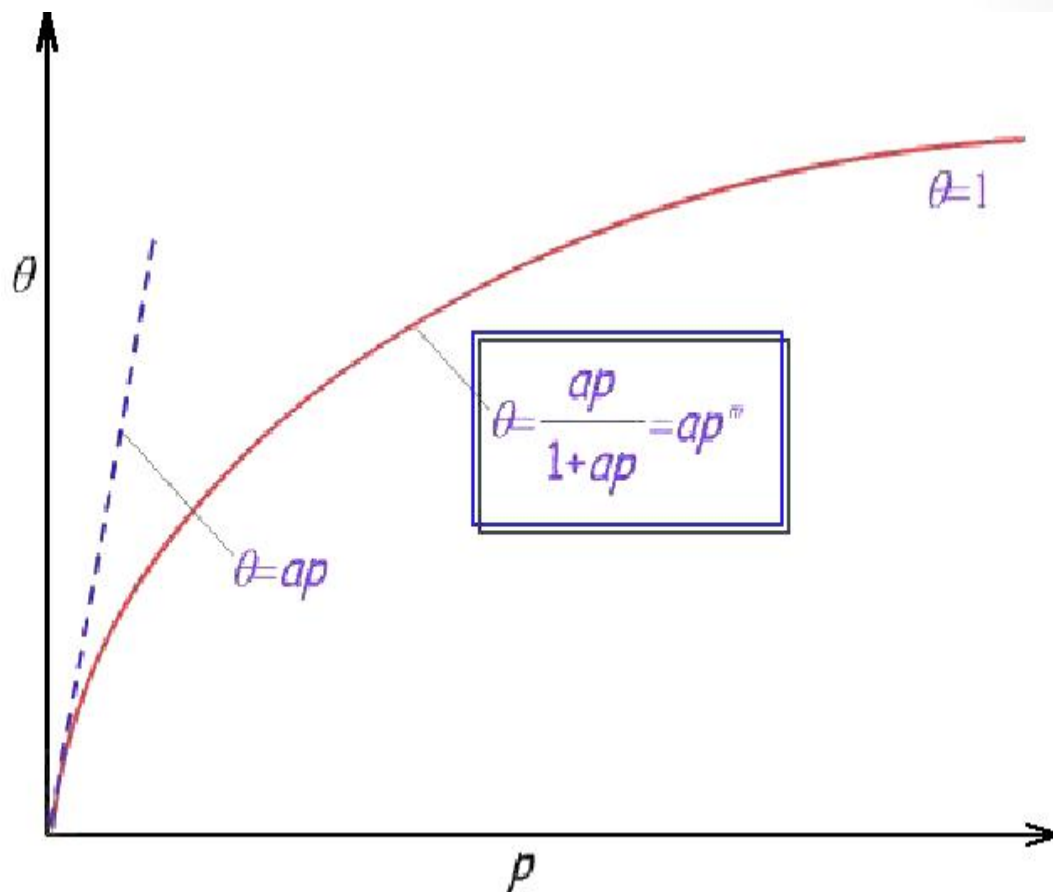
$$k_a = p(1 - \theta) = k_d \theta$$

设  $a = k_a/k_d$                       得:  $\theta = \frac{ap}{1 + ap}$

这公式称为 **Langmuir吸附等温式**，式中  $a$  称为 **吸附系数**，它的大小代表了固体表面吸附气体能力的强弱程度。

# Langmuir吸附等温式

以 $\theta$ 对 $p$ 作图，  
得：



兰谬尔等温式的示意图

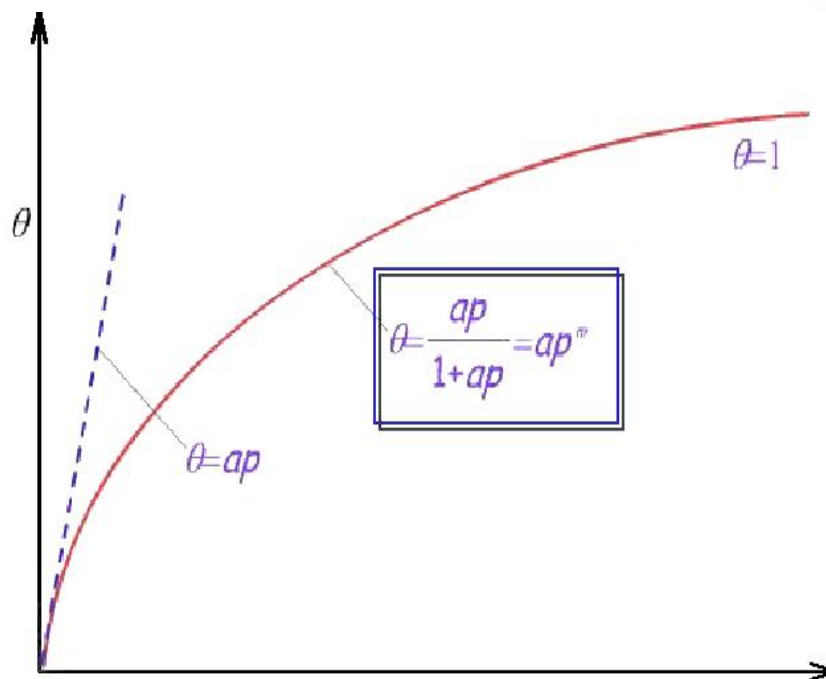


# Langmuir吸附等温式

1. 当 $p$ 很小，或吸附很弱时， $ap \ll 1$ ， $\theta = ap$ ， $\theta$ 与 $p$ 成线性关系。

2. 当 $p$ 很大或吸附很强时， $ap \gg 1$ ， $\theta = 1$ ， $\theta$ 与 $p$ 无关，吸附已铺满单分子层。

3. 当压力适中， $\theta \propto p^m$ ， $m$ 介于0与1之间。



兰缪尔等温式的示意图

# Langmuir吸附等温式

将 $\theta = V/V_m$ 代入Langmuir吸附公式  $\theta = \frac{ap}{1+ap}$

重排后可得： $p/V = 1/V_m a + p/V_m$

这是Langmuir吸附公式的又一表示形式。用实验数据，以 $p/V \sim p$ 作图得一直线，从斜率和截距求出吸附系数 $a$ 和铺满单分子层的气体体积 $V_m$ 。

$V_m$ 是一个重要参数。从吸附质分子截面积 $A_m$ ，可计算吸附剂的总表面积 $S$ 和比表面 $A$ 。

$$S = A_m L n$$

$$n = V_m / (22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{STP})$$

$$A = S / m$$

$m$ 为吸附剂质量

# Langmuir吸附等温式

对于一个吸附质分子吸附时解离成两个粒子的吸附

$$r_a = k_a p(1 - \theta)^2 \quad r_d = k_d \theta^2$$

达到吸附平衡时： $k_a p(1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$

则Langmuir吸附等温式可以表示为：

$$\theta = \frac{a^{1/2} p^{1/2}}{1 + a^{1/2} p^{1/2}}$$

# Langmuir吸附等温式

当A和B两种粒子都被吸附时，A和B分子的吸附与解吸速率分别为：

$$r_a = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_d = k_{-1} \theta_A$$

$$r_a = k'_1 p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_d = k'_{-1} \theta_B$$

达吸附平衡时， $r_a = r_d$

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = a p_A$$

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = a' p_B$$

# Langmuir吸附等温式

两式联立解得 $\theta_A$ ， $\theta_B$ 分别为：

$$\theta_A = \frac{ap_A}{1 + ap_A + a'p_B} \quad \vdots \quad \theta_B = \frac{ap_B}{1 + ap_A + a'p_B}$$

对*i*种气体混合吸附的Langmuir吸附公式为：

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum_1^i a_i p_i}$$

# Langmuir吸附等温式

Langmuir吸附等温式的**缺点**:

- 1.假设吸附是单分子层的，与事实不符。
- 2.假设表面是均匀的，其实大部分表面是不均匀的。
- 3.在覆盖度  $\theta$  较大时，Langmuir吸附等温式不适用。

# Freundlich吸附等温式

$$\Gamma = kp^{1/n}$$

or

$$\ln \Gamma = \ln k + \frac{1}{n} \ln p$$

(a) 吸附为单分子层吸附

(b) 固体表面是不均匀的

(c) 特点:

没有饱和吸附值，可用于物理吸附、化学吸附，溶液吸附。

# Freundlich吸附等温式

Freundlich吸附等温式有两种表示形式：

$$(1) \quad q = kp^{1/n}$$

$q$ : 吸附量,  $\text{cm}^3/\text{g}$   
 $k, n$ 是与温度、体系有关的常数。

$$(2) \quad \frac{x}{m} = k' p^{1/n}$$

$x$ : 吸附气体的质量  
 $m$ : 吸附剂质量  
 $k', n$ 是与温度、体系有关的常数。

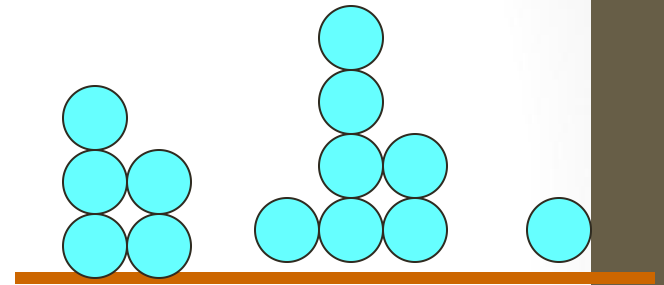
Freundlich吸附公式对 $\theta$ 的适用范围比Langmuir公式要宽。



# BET吸附等温式

## Basic assumption

- (a) Adsorption is **multilayer**
- (b) Surface is **uniform** and there is not interacting force among the molecules adsorbed.
- (c) adsorption heat above the first layer are the same and equal to the condensed heat of gas.



# BET吸附等温式

由Brunauer-Emmett-Teller三人提出的多分子层吸附公式简称**BET公式**。

他们接受了Langmuir理论中关于固体表面是均匀的观点，但他们认为吸附是多分子层的。当然第一层吸附与第二层吸附不同，因为相互作用的对象不同，因而吸附热也不同，第二层及以后各层的吸附热接近与凝聚热。

在这个基础上他们导出了**BET**吸附二常数公式。

# BET吸附等温式

$$V = V_m \frac{cp}{(p_s - p)[1 + (c - 1)p / p_s]}$$

式中两个常数为 $c$ 和 $V_m$ ， $c$ 是与吸附热有关的常数， $V_m$ 为铺满单分子层所需气体的体积。 $p$ 和 $V$ 分别为吸附时的压力和体积， $p_s$ 是实验温度下吸附质的饱和蒸汽压。

# BET吸附等温式

为了使用方便，将二常数公式改写为：

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_s}$$

用实验数据  $\frac{p}{V(p_s - p)}$  对  $\frac{p}{p_s}$  作图，得一条直线。从直线的斜率和截距可计算两个常数值  $c$  和  $V_m$ ，从  $V_m$  可以计算吸附剂的比表面：

$$S = \frac{A_m L V_m}{22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$A_m$  是吸附质分子的截面积，要换算到标准状态(STP)。

# BET吸附等温式

为了计算方便起见，二常数公式较常用，比压一般控制在0.05~0.35之间。

比压太低，建立不起多分子层物理吸附；

比压过高，容易发生毛细凝聚，使结果偏高。

# BET吸附等温式

如果吸附层不是无限的，而是有一定的限制，例如在吸附剂孔道内，至多只能吸附 $n$ 层，则BET公式修正为三常数公式：

若 $n = 1$ ，为单分子层吸附，上式可以简化为Langmuir公式。

$$V = V_m \frac{cp}{(p_s - p)} \left[ \frac{1 - (n+1)\left(\frac{p}{p_s}\right)^n + n\left(\frac{p}{p_s}\right)^{n+1}}{1 + (c-1)\frac{p}{p_s} - c\left(\frac{p}{p_s}\right)^{n+1}} \right]$$

若 $n = \infty$ ， $(p/p_s)^\infty \rightarrow 0$ ，上式可转化为二常数公式。三常数公式一般适用于比压在0.35~0.60之间的吸附。

# 吸附现象的本质---化学吸附和物理吸附

## 物理吸附

具有如下特点的吸附称为物理吸附：

1. 吸附力是由固体和气体分子之间的范德华引力产生
2. 吸附热较小，接近于气体的液化热，一般在几个 kJ/mol 以下。
3. 吸附无选择性，任何固体可以吸附任何气体，当然吸附量会有所不同。

# 物理吸附

4. 吸附稳定性不高，吸附与解吸速率都很快。
5. 吸附可以是单分子层的，但也可以是多分子层的。
6. 吸附不需要活化能，吸附速率并不因温度的升高而变快。

**总之：**物理吸附仅仅是一种物理作用，没有电子转移，没有化学键的生成与破坏，也没有原子重排等。



# 化学吸附

具有如下特点的吸附称为化学吸附：

1. 吸附力是由吸附剂与吸附质分子之间产生的化学键力，一般较强。
2. 吸附热较高，接近于化学反应热，一般在40kJ/mol 以上。
3. 吸附有选择性，固体表面的活性位只吸附与之可发生反应的气体分子，如酸位吸附碱性分子，反之亦然。

# 化学吸附

4. 吸附很稳定，一旦吸附，就不易解吸。
5. 吸附是单分子层的。
6. 吸附需要活化能，温度升高，吸附和解吸速率加快。

**总之：**化学吸附相当与吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应，在红外、紫外-可见光谱中会出现新的特征吸收带。

# 物理吸附和化学吸附

## Physical adsorption and chemical adsorption

### 物理吸附和化学吸附的比较

#### 物理吸附

#### 化学吸附

吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小(~液化热)	较大
选择性	无选择性	有选择性
稳定性	不稳定,易解吸	稳定
分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速率	较快, 受温度影响小	较慢. 受温度影响大

# 吸附热

## 吸附热的定义：

在吸附过程中的热效应称为吸附热。物理吸附过程的热效应相当于气体凝聚热，很小；化学吸附过程的热效应相当于化学键能，比较大。

吸附热的取号： 吸附是放热过程。

固体在等温、等压下吸附气体是一个自发过程， $\Delta G < 0$ ，气体从三维运动变成吸附态的二维运动，熵减少， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ， $\Delta H < 0$ 。

# 吸附热的分类

## 积分吸附热

等温条件下，一定量的固体吸附一定量的气体所放出的热，用 $Q$ 表示。积分吸附热实际上是各种不同覆盖度下吸附热的平均值。显然覆盖度低时的吸附热大。

## 微分吸附热

在吸附剂表面吸附一定量气体 $q$ 后，再吸附少量气体 $dq$ 时放出的热 $dQ$ ，用公式表示吸附量为 $q$ 时的微分吸附热为：

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial q} \right)_T$$

# 吸附热的测定

(1) **直接用实验测定** 在高真空体系中，先将吸附剂脱附干净，然后用精密的量热计测量吸附一定量气体后放出的热量。这样测得的是积分吸附热。

(2) **从吸附等量线求算** 在一组吸附等量线上求出不同温度下的 $(\partial p/\partial T)_q$ 值，再根据克劳修斯-克萊貝龙方程得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = \frac{Q}{RT^2}$$

式中 $Q$ 就是某一吸附量时的等量吸附热,近似的看作微分吸附热.

(3) **色谱法** 用气相色谱技术测定吸附热。

# 固-气界面吸附的影响因素

## (1) 温度

气体吸附为放热过程，温度升高，吸附量减少。物理吸附，一般温度控制在气体的沸点附近。化学吸附为表面化学反应，温度影响吸附量、吸附速率  
吸附类型

## (2) 压力

压力增加，无论化学吸附或物理吸附，吸附量、吸附速率都增加

### (3) 吸附剂和吸附质的性质

- 极性吸附剂易于吸附极性吸附质
- 非极性吸附剂易于吸附非极性吸附质
- 无论极性或非极性吸附剂，吸附质分子的结构越复杂，沸点越高，被吸附的能力越强
- 酸性吸附剂易于吸附碱性吸附质，反之亦然
- 吸附剂的孔隙大小，影响吸附量和吸附速率
- 固-气吸附范例



# 固体-溶液界面吸附

Adsorption at solid-liquid interface

## 固-液吸附的特点

固-液吸附 

- 对纯液体的吸附(界面密度增大)
- 溶液中的吸附(界面浓度的变化)

通常只研究后者  
特点:

- (1) 多组分的竞争吸附, 影响因素复杂。

# 固体自溶液中吸附的三种作用力

- 界面层上固体与溶质之间的相互作用力。
- 固体与溶剂之间的作用力
- 溶液中溶质与溶剂之间的相互作用力

## 结论：

溶液中的吸附是溶质和溶剂分子竞争吸附净结果；  
固体表面的溶质浓度比溶液内部大，为正吸附；  
否则为负吸附。

## (2) 固-液吸附速率

- 溶液中的吸附速率一般小于气体吸附速率，所以溶液吸附平衡时间较长。
- **原因：**
  - (1) 溶质分子在溶液中的扩散速度小于在气体中的扩散速度
  - (2) 固体表面有一层液膜，溶质分子必须通过这层膜才能被吸附，所以，吸附速慢。
  - (3) 吸附剂表面孔的因素。

### (3) 表观吸附量

$$n_i^s = \frac{(c_{i,0} - c_{i,e})V}{m}$$

$C_{i,0}$  : 溶液中*i*组分的起始浓度

$C_{i,e}$  : 达吸附平衡时, 溶液中*i*组分的浓度

$V$  : 溶液的体积

$m$  : 溶剂的质量

$n_i^s$  : *i* 组分的表观吸附量mol/kg (忽略了溶剂吸附对浓度的影响。在稀溶液中, 约等于真实吸附量; 对于浓溶液, 则必须了解真实吸附量与表观吸附量的关系)

## (4) 表观吸附量的实验测定方法

- 将一定量的固体放入一定量的已知浓度的溶液中，不断振荡，当吸附达到平衡后，测定溶液的浓度，从溶液浓度的变化，计算每克固体吸附的溶质量，可计算表观吸附量。
- **例：黏土矿物对重金属的吸附作用的研究**
  - (1) 将一定量的高岭石放入一定量的已知浓度的铜溶液中，不断振荡12小时，静置吸附48小时。
  - (2) 当吸附达到平衡后，在4500转/分离心分离10分钟，取上层清液，测定溶液中铜离子浓度。
  - (3) 从溶液浓度的变化，根据公式计算每克固体吸附的溶质量，可计算表观吸附量。
  - (4) 借助气相吸附理论，研究溶液的平衡浓度与表观吸附量的关系（BET、Freundlich、Langmuir），处理液相吸附结果。

(5) 溶液中所含杂质的影响往往不可忽略。

(6) 多为物理吸附。一般来说，与固体表面性质相近者易被吸附。

(7) 固体自溶液中的的吸附等温线的形状有多种形式，气体吸附中的公式也可用于一些固液吸附系统，但公式中常数的物理意义不明确，只能算经验公式。

### **固-液吸附的应用：**

活性炭脱色制取白糖

有机合成中活性炭除杂质

纺织品染色、涂料工业、环境工程中的污水处理

# 气—固相表面催化反应速率简介

(1) 多相催化反应是在固体催化剂表面上进行的多步骤过程

反应过程分为五步： ) (P373-374)

(1) 反应物从气体本体扩散到固体催化剂表面；

(2) 反应物被催化剂表面所吸附

(3) 反应物在催化剂表面进行化学反应

(4) 生成物从催化剂表面上脱附

(5) 生成物从催化剂表面扩散到气体本体中

其中 (1) (5) 物理扩散过程； (2) (4) 吸附、脱附过程 (3) 是表面化学反应过程

# 气—固相表面催化反应速率简介

当催化剂活性高，反应温度高，孔径大时，表面过程容易进行，这时扩散成为制约反应进行的因素，称为**扩散控制**；

若气体流速高，气体向固体表面扩散很快，由于催化剂活性小，温度低，因此表面过程可能跟不上气体的扩散，成了制约反应的因素，这种情形称为**表面控制**。



# 表面反应为速控步骤的气-固相催化反应

在采取足够大的气体流速和足够小的催化剂颗粒粒度的条件下，扩散作用可忽略不计。

单分子气相反应  $A \rightarrow B$ ，若反应的机理为



式中S表示催化剂表面上的活性中心，A-S、B-S表示吸附在活性中心的A、B分子。

由于反应的吸附和解吸过程为快步骤，所以反应速率由表面过程控制，因此反应速率应比例于反应物分子A的表面覆盖率  $\theta_A$ ，即

$$- \frac{dp_A}{dt} = k \theta_A \quad (1)$$

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A \quad (1)$$

因吸附很快，可以随时保持平衡，根据兰格缪尔吸附等温式

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

式中 $b_A$ 为反应物A的吸附平衡常数，代入到(1)中,得

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (2)$$

## 下面分几种情况讨论:

(1) 若反应物A的吸附很弱, 即 $b_A$ 很小, **或压力很小**, 有

$b_A p_A \ll 1$ , 则式变为

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \theta_A p_A = k' p_A \quad -\frac{dp_A}{dt} = \frac{k b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

上式表明, 当反应物A的吸附很弱, 或在低压下, 为一级反应。

例如磷化氢在陶瓷上的分解; 甲酸蒸气在铂、铑上的分解。

(2) 若反应物的吸附很强, 即 $b_A$ 很大, **或压力很大**, 有

$b_A p_A \gg 1$  则式 (7-4-16) 变为

$$-\frac{dp_A}{dt} = k$$

上式表明, 当反应物A的吸附很强, 或在高压下为零级反应。

此时, 固体表面完全被反应物分子覆盖, 改变压力对反应物分子在表面的浓度几乎没什么影响, 因此反应速率维持恒定。

(3) 若吸附介于强弱之间，或**压力在中压范围内**，则反应在0

~1 级之间，可以表示为

$$-\frac{dp_A}{dt} = k' p_A^n \quad (0 < n < 1) \quad (7-4-17)$$

例如SbH3在铈表面的分解为0.6级反应。

**由以上的讨论可以看出：**

(1) 从吸附的强弱来看，吸附很强时为零级反应，吸附很弱时为一级反应，吸附不强不弱时反应级数介于0~1之间。

(2) 从反应物的压力来看，高压下为零级反应，低压下为一级反应，在中压范围内反应级数介于0~1之间。

例如：PH3在钨表面的分解，当温度在883K~993K时，压力130~660Pa，为零级反应；压力0~260Pa，为分数级反应；压力0.13~1.3Pa，为一级反应。

作业：

- P 985 22、 25