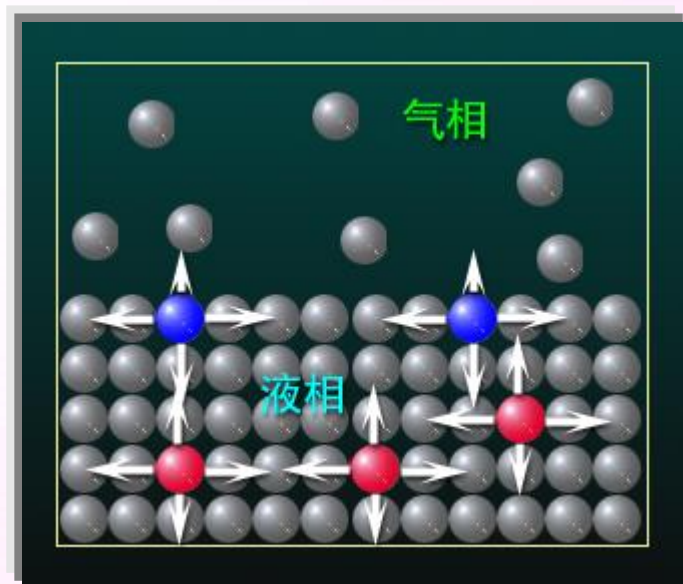
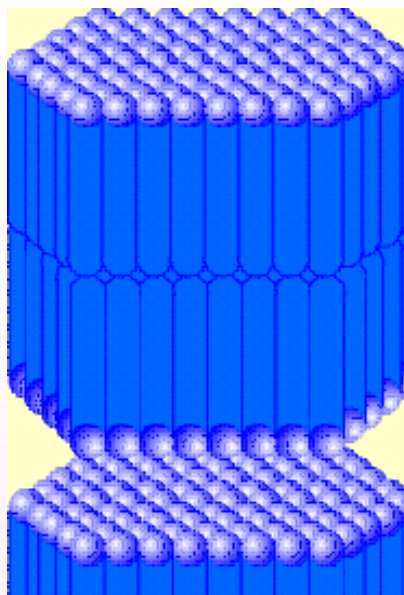
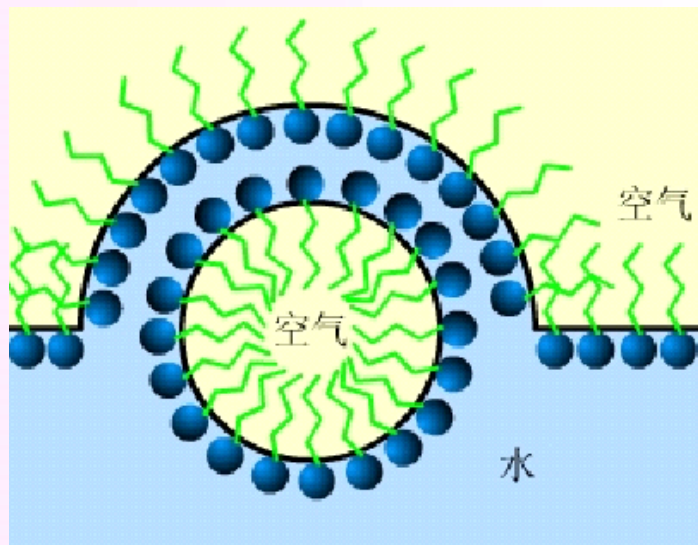




物理化学电子教案—第十三章

表面物理化学





第十三章 表面物理化学

- § 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能(掌握定义)
- § 13.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压(重点)
- § 13.3 溶液的表面吸附(了解)
- § 13.4 液-液界面的性质(了解)
- § 13.5 膜(了解)
- § 13.6 液-固界面—润湿作用(掌握, 会解释现象)
- § 13.7 表面活性剂及其作用(了解)
- § 13.8 固体表面的吸附(掌握Langmuir公式)
- § 13.9 气-固相表面催化反应 (了解)



§ 13.5 膜（了解）

L-B 膜的形成

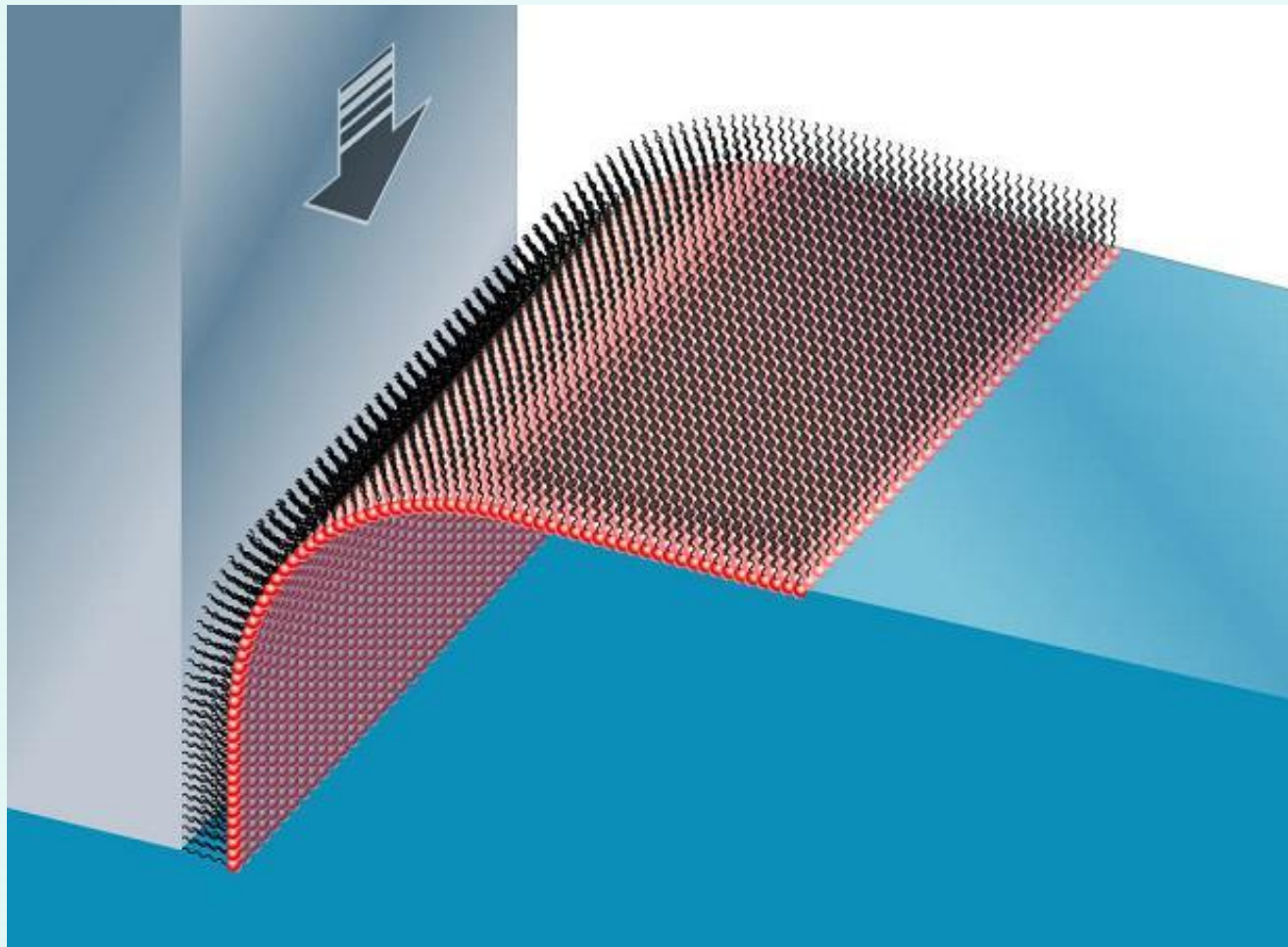
不溶物的单分子膜可以通过简单的方法转移到固体基质上，经过多次转移仍保持其定向排列的多分子层结构。这种多层单分子膜是Langmuir和Blodgett女士首创的，故称L-B膜。

由于形成单分子膜的物质与累积（或转移）方法的不同，可以形成不同的多分子膜，如

- (1) X型多分子层
- (2) Y型多分子层
- (3) Z型多分子层

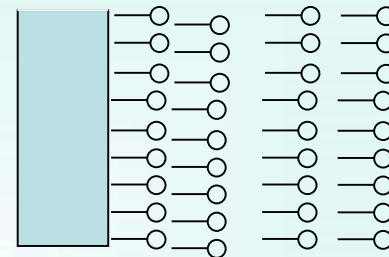
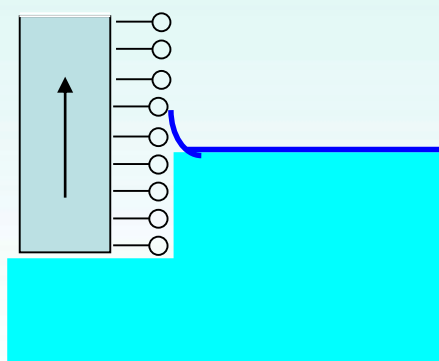
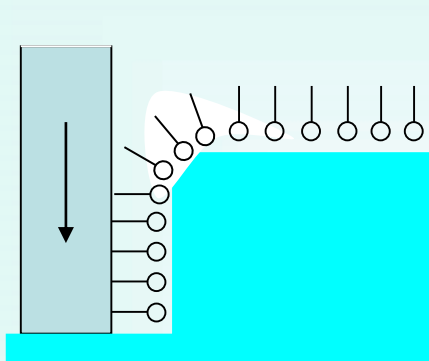


LB膜

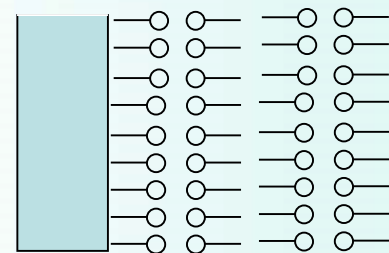
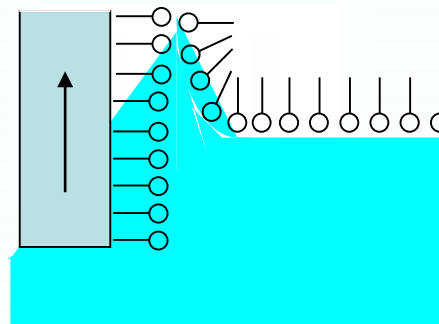
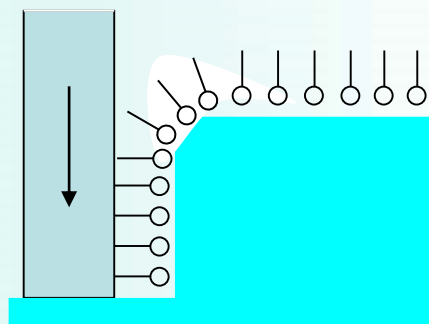




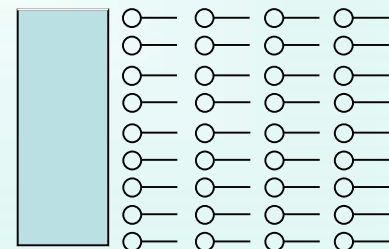
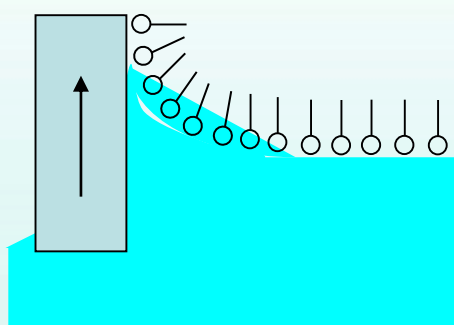
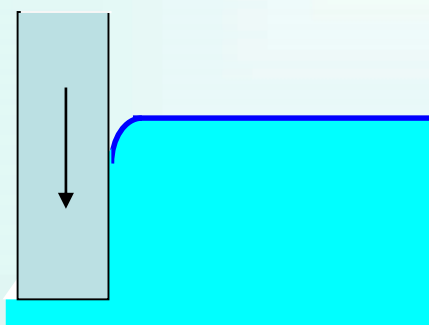
L-B 膜的形成与类型



X 累积



Y 累积



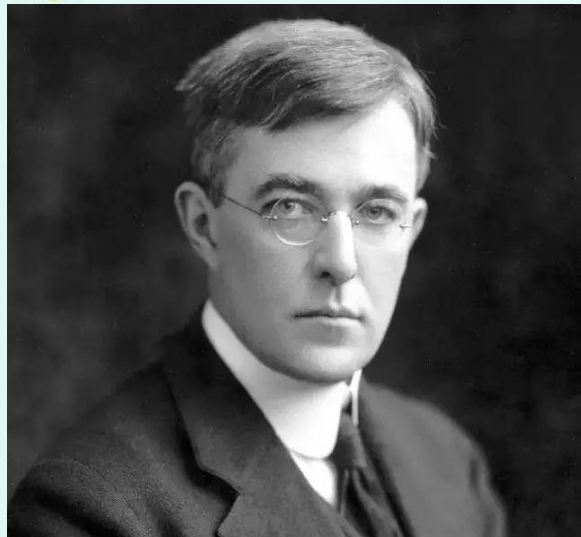
Z 累积



不溶性单分子膜-LB膜

L-B膜的特点是分子排列比较规整，是各向异性的层状结构，膜的厚度可以控制在纳米级。

L-B膜可以用来制备化学模拟生物膜、仿生生物分子功能材料、光电转化器件、非线性的光学器件、生物和化学传感器等，在医学中可用于病理、药理和临床诊断的研究和制备抗肿瘤药物等。



Langmuir

1881-1957

美国物理化学家

出生在纽约一个贫民家庭。1903年获冶金工程学士学位,1906年在Nernst的指导下获德国格丁根大学博士学位,1932年因表面化学等研究成果获得诺贝尔化学奖。

他对物质的表面和单分子表面膜进行了研究,提出单分子吸附层理论,设计出测量水面上表面压的“表面天平”(即Langmuir天平)

他获奖无数,美国阿拉斯加州的一座山、纽约大学的一个学院、美国化学会的一本期刊都用他的名字来命名。



不溶性单分子膜-LB膜



Langmuir 和他的学生Blodgett女士首创的有一定排列次序的多层单分子膜（称为L-B膜）

利用这种膜的各向异性，可以人为控制和组装，成为高新科技方面的研究热点。



§ 13.6 液-固界面——润湿作用

粘湿过程

浸湿过程

铺展过程

接触角与润湿方程（重点）



13.6 液-固界面现象

- 润湿是液-固界面现象，与工农业生产和日常生活密切相关：
- 普通棉布易被水润湿、防水布不易被水润湿
- 水能润湿玻璃、汞不能润湿玻璃
- 纸张：滤纸---要求水对其润湿性好
- 牛皮纸-----要求水对其润湿
- 称量纸-----不润湿
- 练习本-----要求墨与纸有适当的润湿性

.....
固体在液体表面的润湿现象可分为粘湿、浸湿和铺展



§ 13.6 液-固界面——润湿作用

什么是润湿过程？

滴在固体表面上的少许液体，取代了部分固-气界面，产生了新的液-固界面。这一过程称之为润湿过程

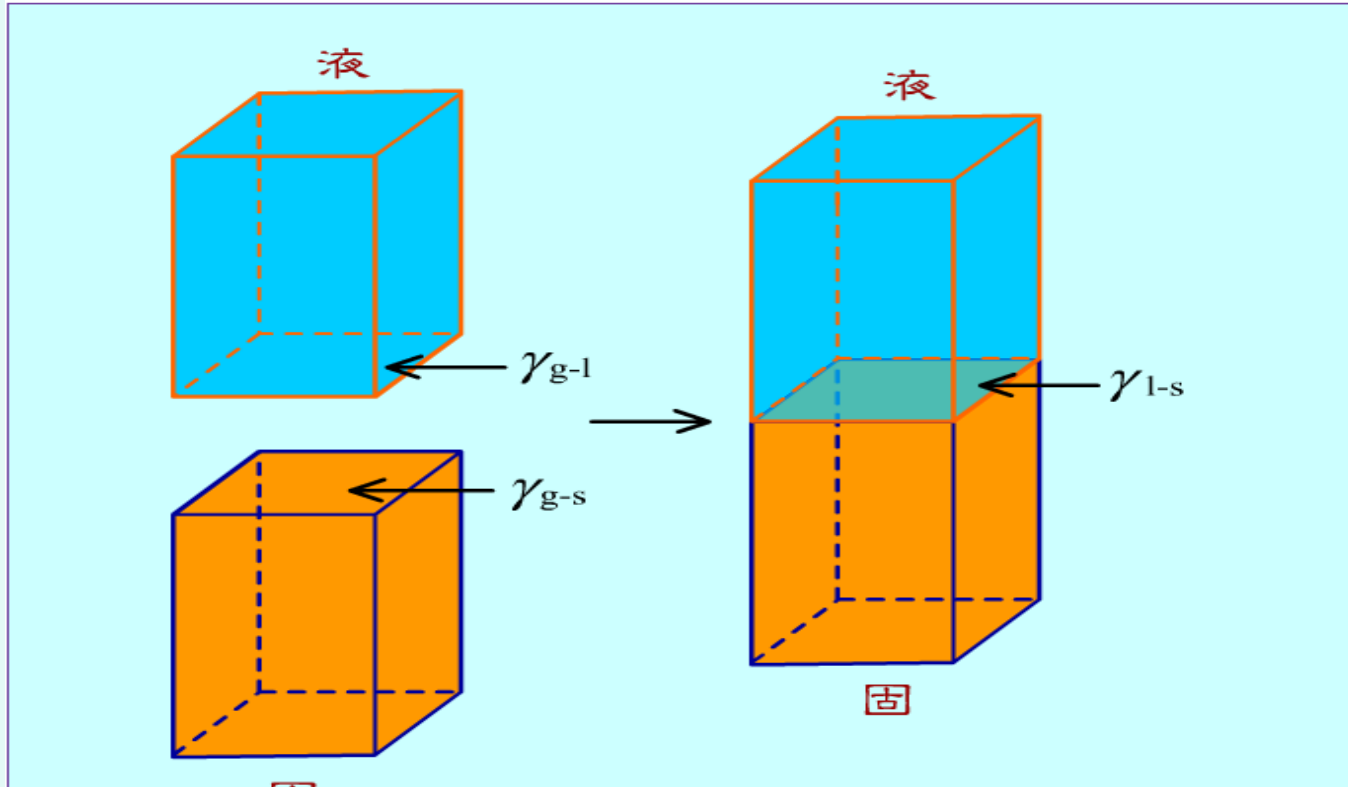
润湿过程可以分为三类，即：粘湿、浸湿和铺展

粘湿过程

液体与固体从不接触到接触，使部分液-气界面和固-气界面转变成新的固-液界面的过程



粘湿功(work of adhesion)



粘附过程是将气-液界面与气-固界面转化为固液界面的过程



设各相界面都是单位面积，该过程的Gibbs自由能变化值为：

$$\Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g}$$

$$W_a = \Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g}$$

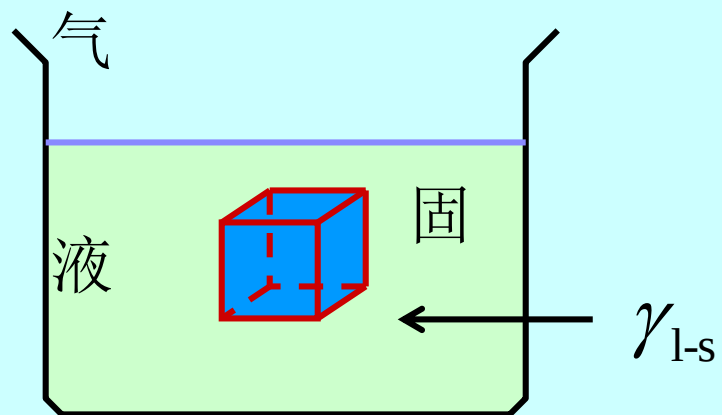
W_a 称为粘湿功

在等温等压条件下，单位面积的液面与固体表面粘附时对外所作的最大功称为粘附功。

粘湿功的绝对值愈大，液体愈容易粘湿固体，界面粘得愈牢



固体浸湿过程示意图





什么是浸湿过程？

在恒温恒压可逆情况下，将具有单位表面积的固体浸入液体中，气—固界面转变为液—固界面的过程称为浸湿过程

该过程的Gibbs自由能的变化值为：

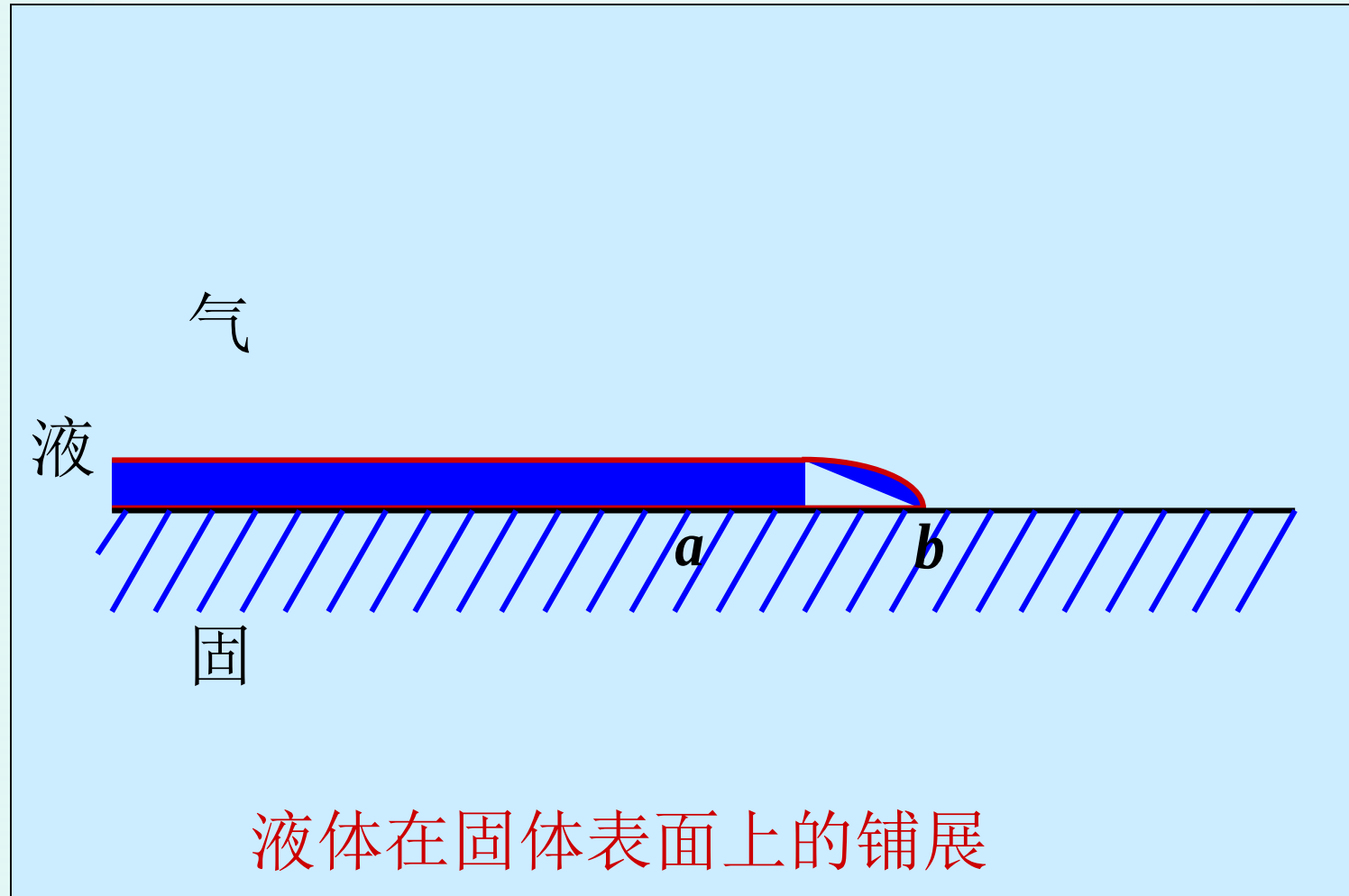
$$\Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} = W_i$$

W_i 称为浸湿功，它是液体在固体表面上取代气体能力的一种量度，有时也被用来表示对抗液体表面收缩而产生的浸湿能力，故又称为粘附张力

$W_i \geq 0$ 液体能浸湿固体



铺展过程





铺展过程

等温、等压条件下，单位面积的液固界面取代了单位面积的气固界面并产生了单位面积的气液界面，这种过程称为铺展过程。

等温、等压条件下，可逆铺展单位面积时，Gibbs自由能的变化值为

$$\Delta G = \gamma_{l-s} + \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s}$$

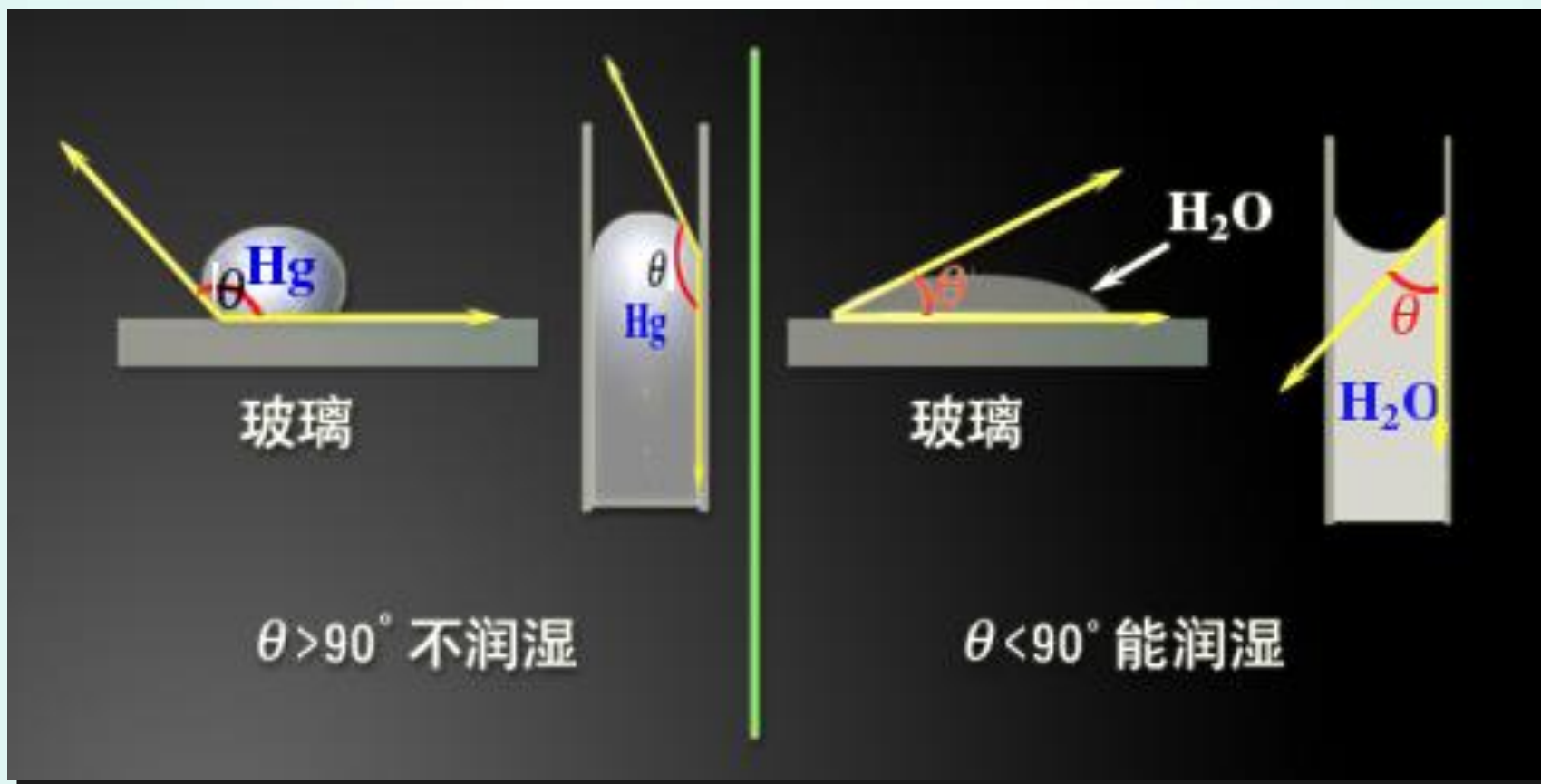
$$S = -\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s}$$

S 称为铺展系数，若 $S > 0$ ，说明液体可以在固体表面自动铺展。



接触角与润湿方程

在气、液、固三相交界点，气-液与液-固界面张力之间的夹角称为接触角，通常用 θ 表示。





接触角与润湿方程

若接触角大于 90° ，说明液体不能润湿固体，如汞在玻璃表面；

若接触角小于 90° ，液体能润湿固体，如水在洁净的玻璃表面。

接触角的大小可以用实验测量，也可以用公式计算

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}}$$



接触角与润湿方程

可以利用实验测定的接触角和气-液界面张力，计算润湿过程的一些参数

$$W_a = -\gamma_{g-l}(1 + \cos \theta)$$

$$W_a = \Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g}$$

$$W_i = -\gamma_{g-l} \cos \theta$$

$$\Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} = W_i$$

$$S = \gamma_{g-l}(\cos \theta - 1)$$

$$S = -\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s}$$

能被液体所润湿的固体，称为亲液性的固体，常见的液体是水，所以极性固体皆为亲水性固体。

不被液体所润湿者，称为憎液性的固体。非极性固体大多为憎水性固体。



润湿作用应用例子

- 洗涤作用
- 矿物的泡沫浮选
- 采油
- 防水防油
- 纺织品印染渗透剂
- 医药农药
- 热交换器

还有其它应用
!



§ 13.7 表面活性剂及其作用

表面活性剂分类(掌握)

*表面活性剂的结构对其效率及能力的影响(了解)

*表面活性剂的HLB值(了解)

表面活性剂在水中的溶解度(重点掌握CMC)

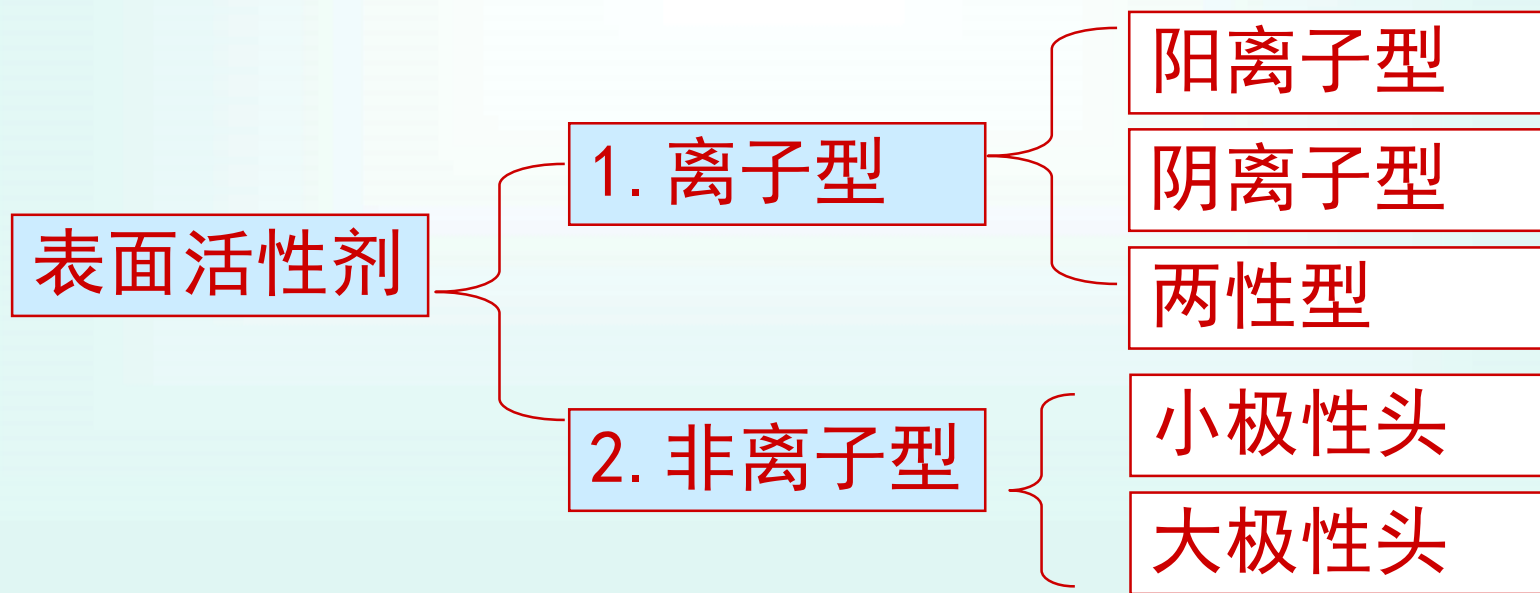
表面活性剂的一些重要作用及其应用(掌握)



表面活性剂的分类

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

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

十二烷基苯磺酸钠

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠

月桂酸钾

硬脂酸钠

聚氧乙烯十二烷基磷酸酯盐

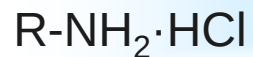
常用表面活性剂类型

阳离子表面活性剂

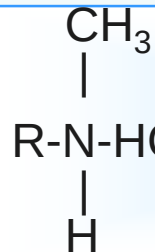
十六烷基三甲基氯化铵

十二烷基二甲基苯亚甲基溴化铵

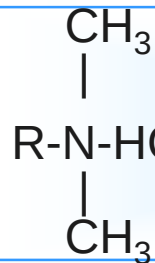
十六烷基溴化吡啶



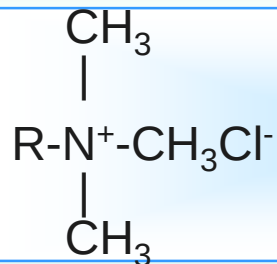
伯胺盐



仲胺盐



叔胺盐



季胺盐



常用表面活性剂类型

两性表面活性剂

甜菜碱衍生物

氧化胺

咪唑啉衍生物

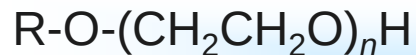
$\text{R-NHCH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ 氨基酸型





常用表面活性剂类型

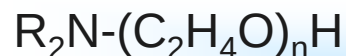
非离子表面活性剂



脂肪醇聚氧乙烯醚



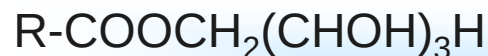
烷基酚聚氧乙烯醚



聚氧乙烯烷基胺



聚氧乙烯烷基酰胺



多元醇型

多元醇：山梨醇、木糖醇

烷基醇酰胺类

脂肪醇聚氧乙烯醚



表面活性剂的结构对其效率及能力的影响(了解)

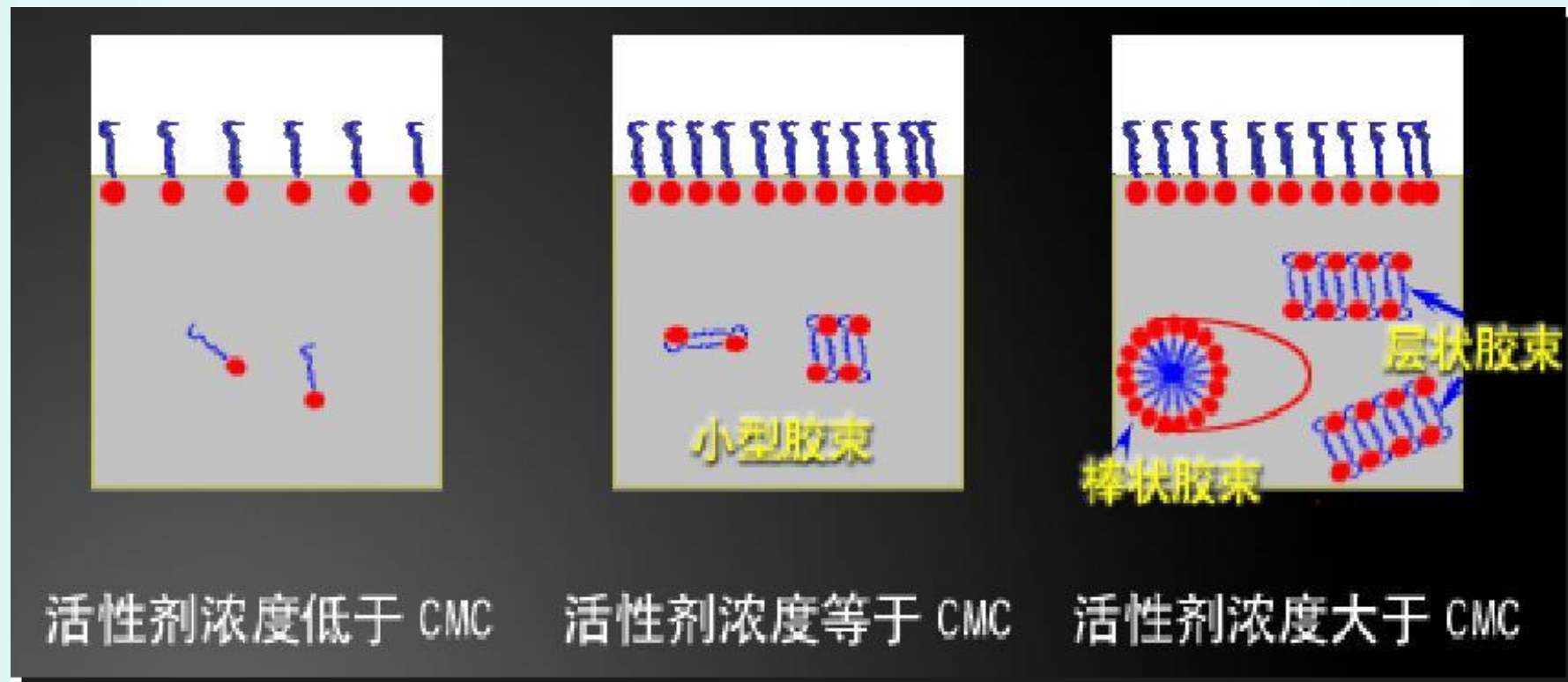
表面活性剂效率

使水的表面张力降低到某一定值时所需要的**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。

表面活性剂的能力

能够**把水的表面张力降低到的最小值**。显然，同等量的表面活性剂，能把水的表面张力降得愈低，该表面活性剂愈有效。活性剂的能力也称为有效值。

表面活性剂在水中的定向排列



表面活性剂重要性质：

(1) 表面吸附与定向排列； (2) 形成胶束



胶束(micelle) (重要)

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。

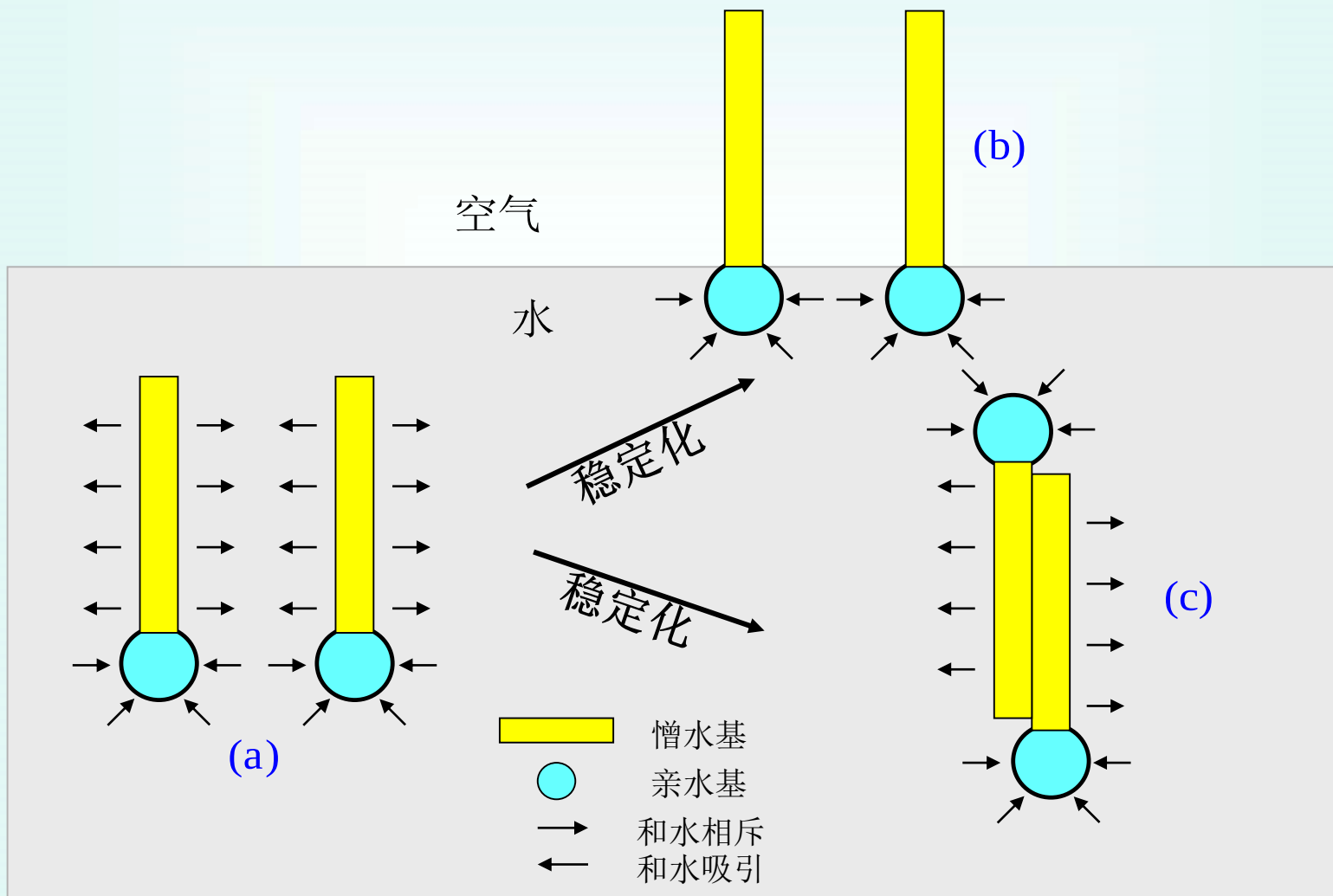
随着亲水基不同和浓度不同，形成的胶束可呈现棒状、层状或球状等多种形状。

形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度 (CMC)

继续增加表面活性剂的量，只能增加溶液中胶束的数量 和 大小

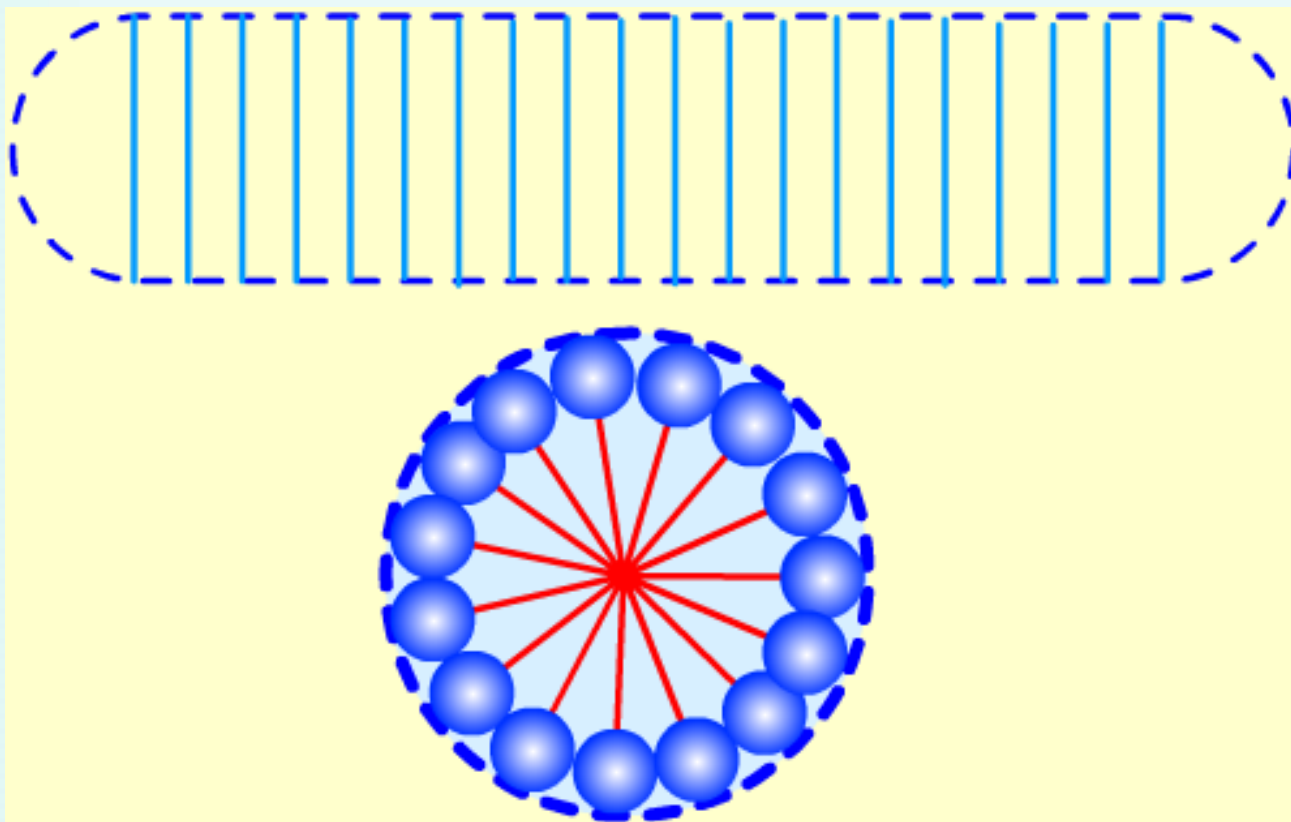


形成胶束的稳定化过程





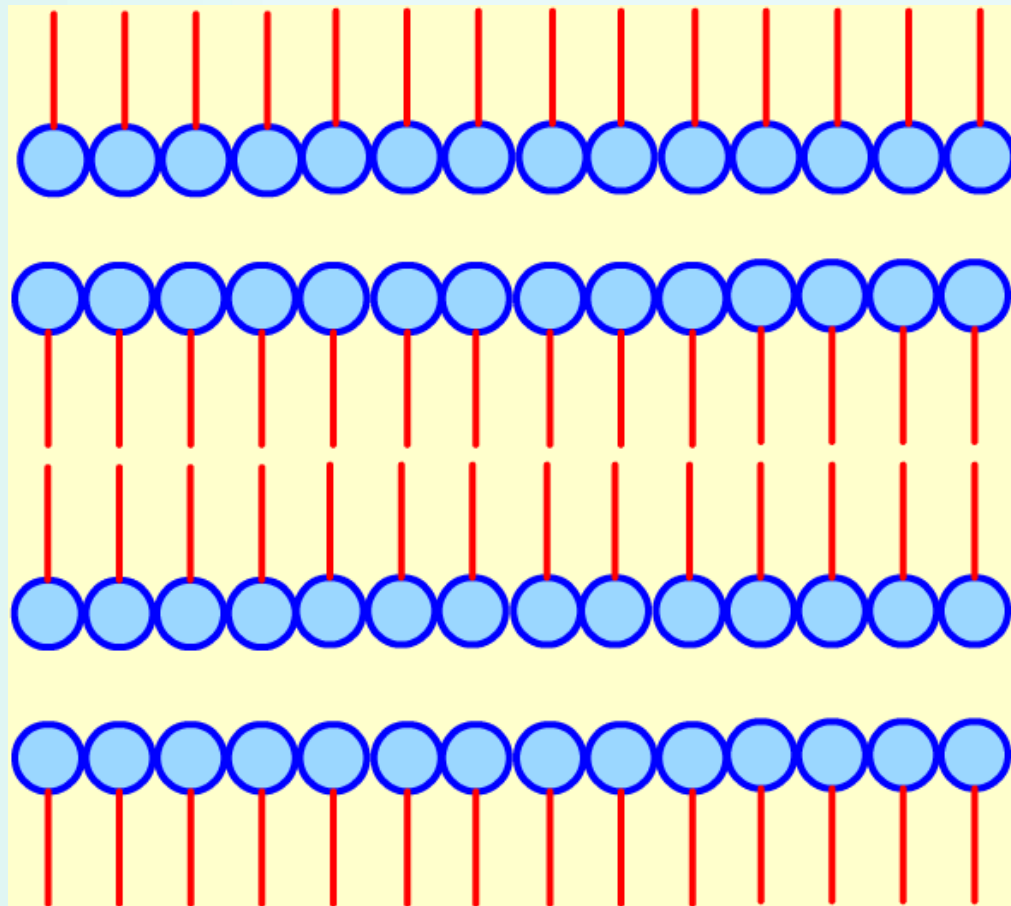
胶束的形状



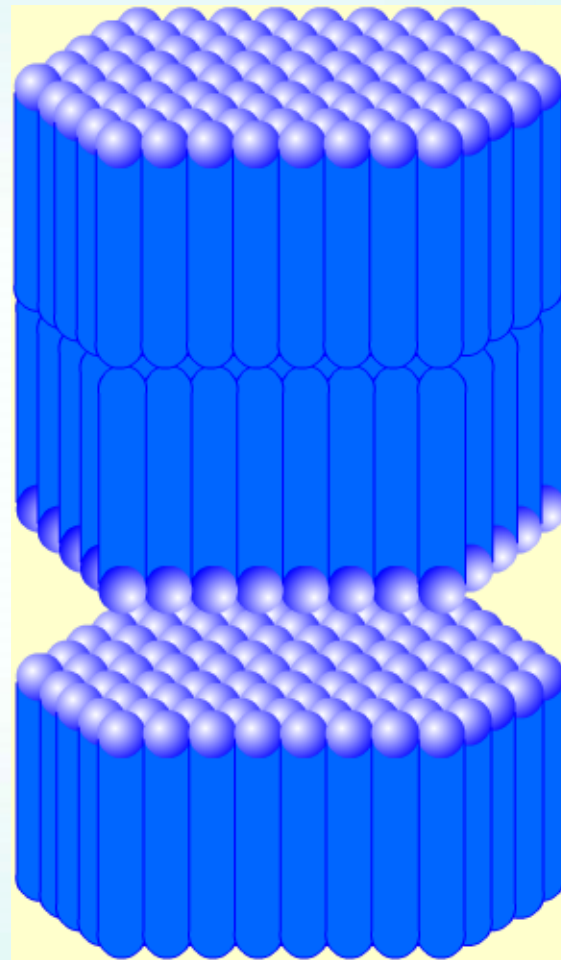
Debye的腊肠式胶团



胶束的形状



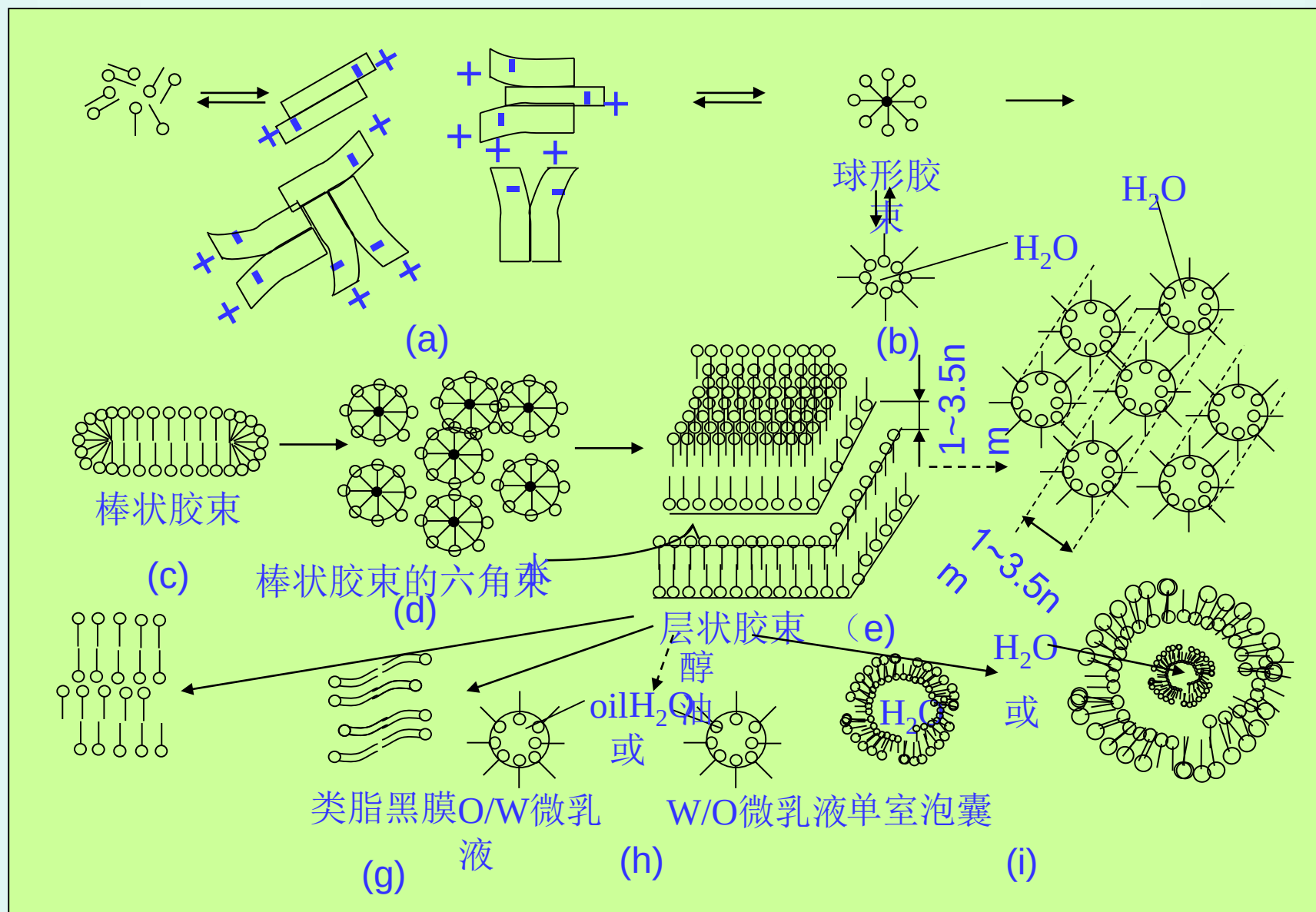
广延的层状胶团



有一定大小的层状胶团



胶束的结构形成示意图





临界胶束浓度（掌握）

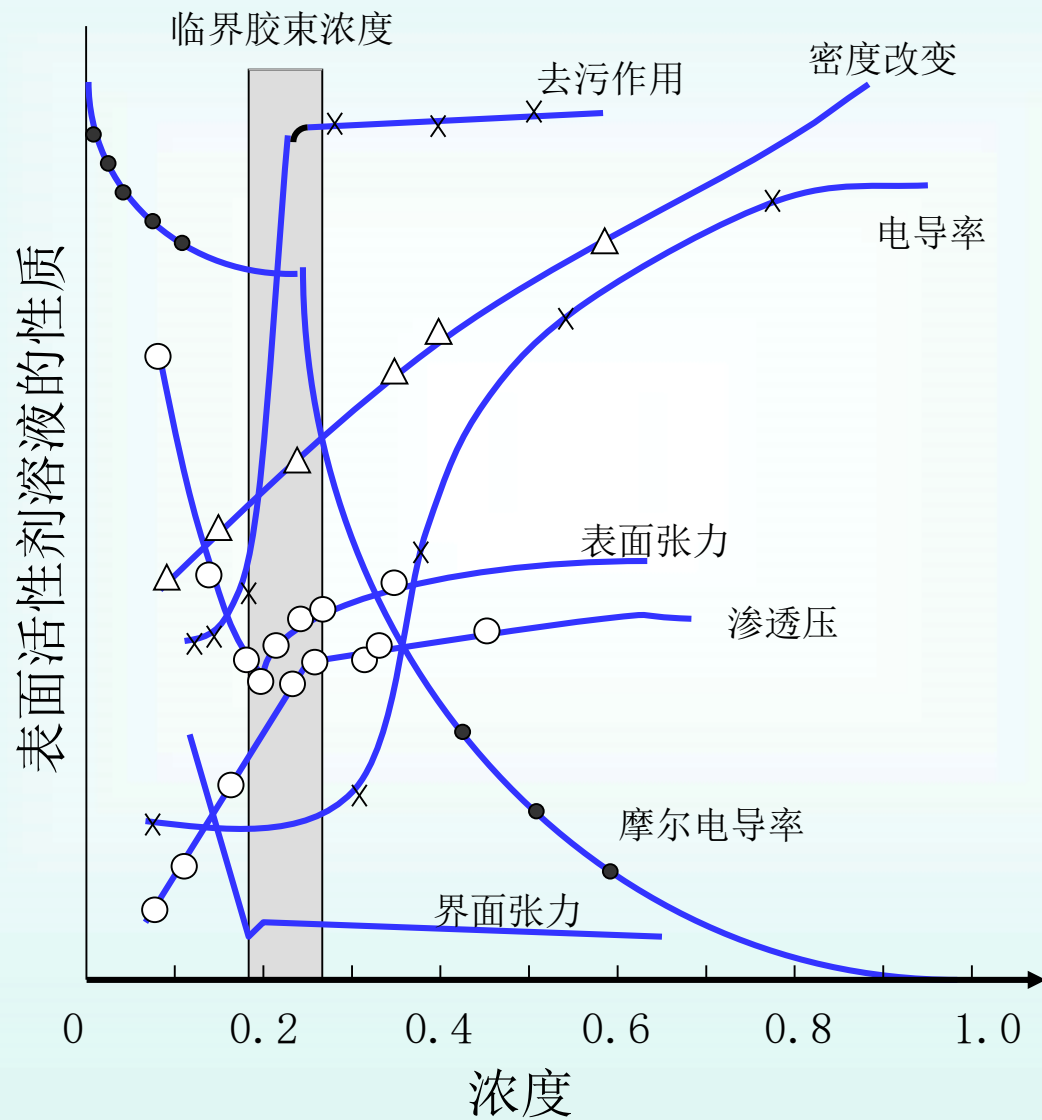
表面活性剂在水中随着浓度增大，表面上聚集的活性剂分子形成定向排列的紧密单分子层，多余的分子在体相内部也三三两两的以憎水基互相靠拢，聚集在一起形成胶束。

这种开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度，简称CMC

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。



临界胶束浓度时各种性质的突变





*表面活性剂的HLB值 了解

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

Griffin（格里芬）提出了用HLB(hydrophile-lipophile balance, 亲水亲油平衡)值来表示表面活性剂的亲水性

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

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。



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，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				



表面活性剂的一些重要作用及其应用（自学，掌握）

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° 。



表面活性剂的一些重要作用及其应用

表面活性剂的用途极广，主要有五个方面：

1. 润湿作用

浮游选矿

首先将粗矿磨碎，倾入浮选池中。在池水中加入**捕集剂和起泡剂**等表面活性剂。

搅拌并从池底鼓气，带有有效矿粉的气泡聚集表面，收集并灭泡浓缩，从而达到了富集的目的。

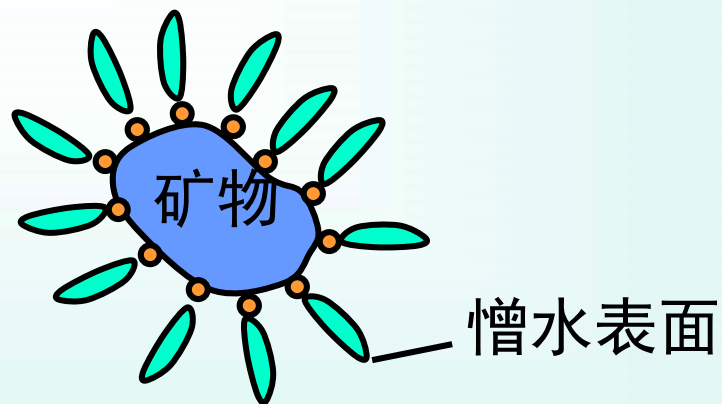
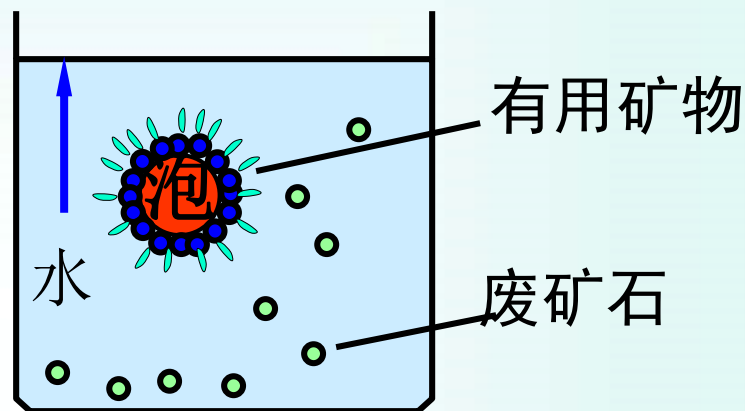
不含矿石的泥砂、岩石留在池底，定时清除。



浮游选矿的原理图

选择合适的捕集剂，使它的亲水基团只吸在矿砂的表面，憎水基朝向水。

当矿砂表面有5%被捕集剂覆盖时，就使表面产生憎水性，它会附在气泡上一起升到液面，便于收集。



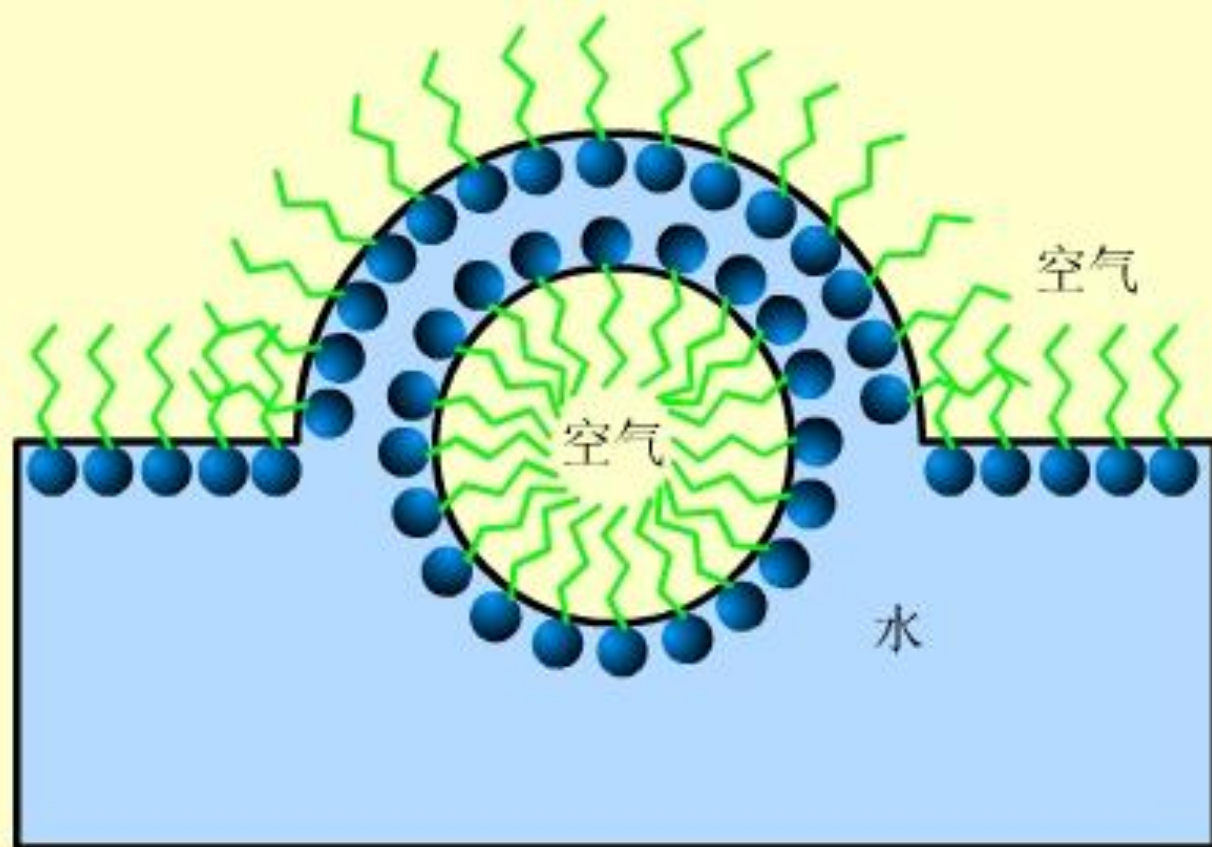


2. 起泡作用（自学，但要掌握）

“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**。

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。

起泡剂所起的主要作用有：（1）降低表面张力
（2）使泡沫膜牢固，有一定的机械强度和弹性
（3）使泡沫有适当的表面黏度



表面活性剂的发泡作用



(3) 增溶作用（重点理解）

- 实验中发现:

(1)100克水溶解0.07克苯; 100克水中加入一定量的油酸钠, 当油酸钠的量达到某一值时, 发现溶解苯的量大大提高,说明什么问题?

(2) 低于临界胶束浓度时, 基本没有增溶作用

**(3) 实验发现:增溶后对溶液的依数性影响很少。
增溶与溶解是否相同?**



3. 增溶作用

结论:

(1) 增溶作用与溶液中的表面活性剂有关

(2) 增溶作用与胶束的形成有关.

(3) 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。

(4) 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（没有拆成单个分子或离子）。



增溶作用的特点

- (1) 增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低，是自发过程，使整个系统更加稳定。
- (2) 增溶作用是一个可逆的平衡过程
- (3) 增溶后不存在两相，溶液是透明的

增溶作用的应用极为广泛，例如，增溶作用是去污作用中很重要的一部分，在工业、农业、医药和生理现象等方面。

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：洗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。

胶束驱油：

采油工业中“胶束驱油”工艺：配制含有水、表面活性剂和油的“胶束溶液”，其能润湿岩层，溶解原油，并洗下附于岩层上的原油。因而提高采油率。



4. 乳化作用

一种或几种液体以大于 10^{-7} 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系统称为乳状液。

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。



简单的乳状液通常分为两大类。习惯上将不溶于水的有机物称油，将不连续以液珠形式存在的相称为内相，将连续存在的液相称为外相。

1. 水包油乳状液

用O/W表示。内相为油，外相为水，这种乳状液能用水稀释，如牛奶等。

2. 油包水乳状液

用W/O表示。内相为水，外相为油，如油井中喷出的原油。

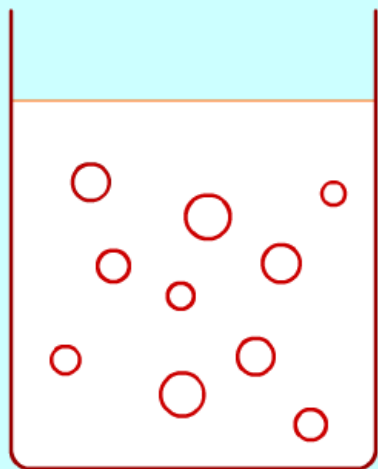


检验水包油乳状液

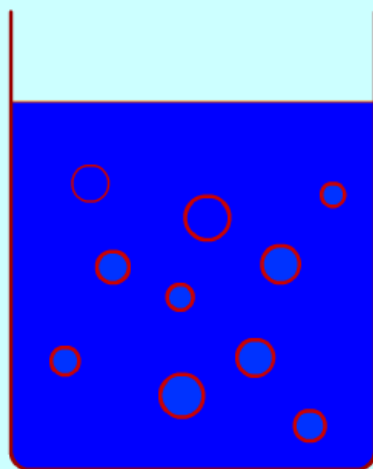
加入水溶性染料
如亚甲基蓝，说
明水是连续相。

加入油溶性的
染料红色苏丹
III，说明油是
不连续相。

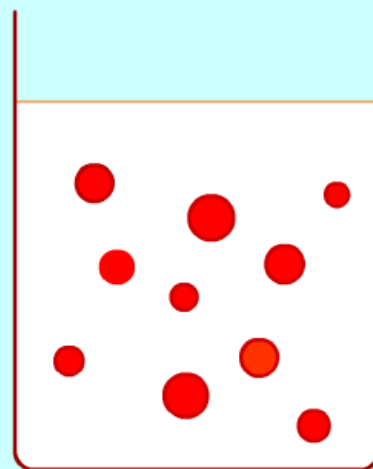
O/W乳状液



a. 加亚甲基蓝



b. 加红色苏丹III





5. 洗涤作用（自学，但要掌握）

肥皂是用动、植物油脂和 NaOH 或 KOH 皂化而制得

肥皂在酸性溶液中会形成不溶性脂肪酸，在硬水中会与钙、镁等离子生成不溶性的脂肪酸盐，不但降低了去污性能，而且污染了织物表面。

用烷基硫酸盐、烷基芳基磺酸盐及聚氧乙烯型非离子表面活性剂等作原料制成的合成洗涤剂去污能力比肥皂强，且克服了肥皂的如上所述的缺点。

去污过程是带有污垢（用 D 表示）的固体（ s ），浸入水（ w ）中，在洗涤剂的作用下，降低污垢与固体表面的粘湿功，使污垢脱落而达到去污目的。



5. 洗涤作用

$$W_a = \gamma_{s-D} - \gamma_{s-w} - \gamma_{D-w}$$

好的洗涤剂必须具有：

- (1) 良好的润湿性能
- (2) 能有效的降低被清洗固体与水及污垢与水的界面张力，降低沾湿功
- (3) 有一定的起泡或增溶作用
- (4) 能在洁净固体表面形成保护膜而防止污物重新沉积



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。

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。



5. 洗涤作用

在合成洗涤剂中往往除了加某些起泡剂、乳化剂等表面活性物质外，还要加入一些硅酸盐、焦磷酸盐等非表面活性物质，使溶液有一定的碱性，增强去污能力，同时也可防止清洁固体表面重新被污物沉积。

由于焦磷酸盐随废水排入江湖中会引起藻类疯长，破坏水质，危及鱼虾生命

现在已禁止使用含磷洗涤剂，目前主要用铝硅酸盐等一类分散度很好的白色碱性非表面活性物质代替焦磷酸盐，能达到同样的洗涤效果。



§ 13.8 固体表面的吸附

固体表面的特点

吸附等温线（了解）

Langmuir等温式（重点）

混合气体的Langmuir吸附等温式（了解）

Freundlich等温式（了解）

BET多层吸附公式（了解）

Тёмкин方程式（了解）

吸附现象的本质——化学吸附和物理吸附（掌握）

化学吸附热（了解）

影响气-固界面吸附的主要因素（了解）

固体在溶液中的吸附——吸附等温线（了解）



固体表面的特点

固体表面上的原子或分子与液体一样，受力也是不均匀的，所以固体表面也有表面张力和表面能

固体表面的特点是：

1. 固体表面分子（原子）移动困难，**只能靠吸附**来降低表面能
2. 固体表面是**不均匀的**，不同类型的原子的化学行为、吸附热、催化活性和表面态能级的分布都是不均匀的。
3. 固体表面层的**组成**与体相内部组成**不同**



吸附等温线

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

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

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

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



吸附量与温度、压力的关系

对于一定的吸附剂与吸附质的系统，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) $T = \text{常数}$ ， $q = f(p)$ ，称为吸附等温式
- (2) $p = \text{常数}$ ， $q = f(T)$ ，称为吸附等压式
- (3) $q = \text{常数}$ ， $p = f(T)$ ，称为吸附等量式



吸附等温线的类型（了解）

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。

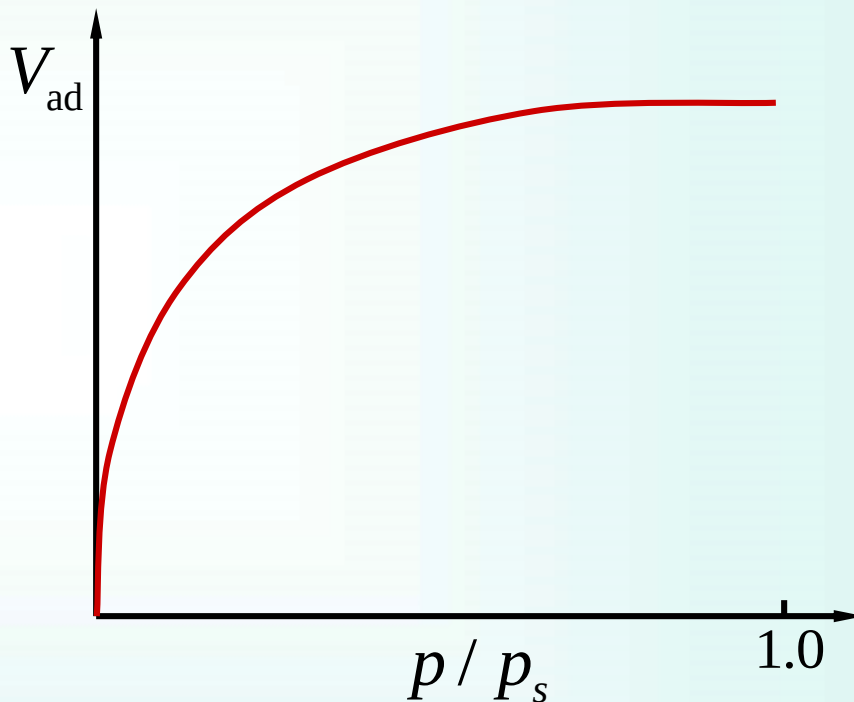
常见的吸附等温线有如下5种类型：（图中 p/p_s 称为**比压**， p_s 是吸附质在该温度时的饱和蒸汽压， p 为吸附质的压力）



吸附等温线的类型

(1) 在2.5 nm 以下微孔吸附剂上的吸附等温线属于这种类型。

例如78 K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。

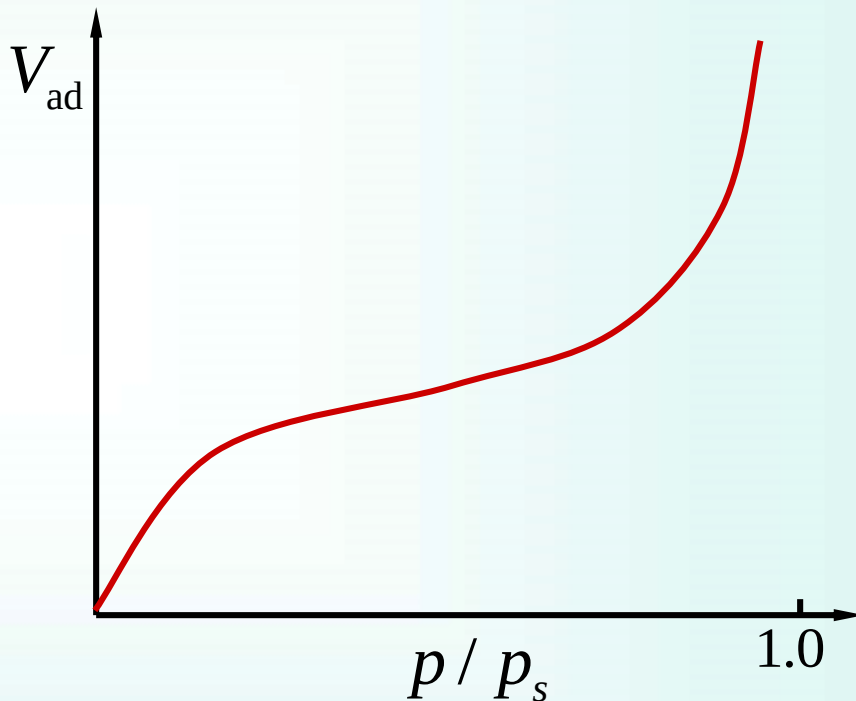




吸附等温线的类型

(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，发生毛细管凝聚现象。



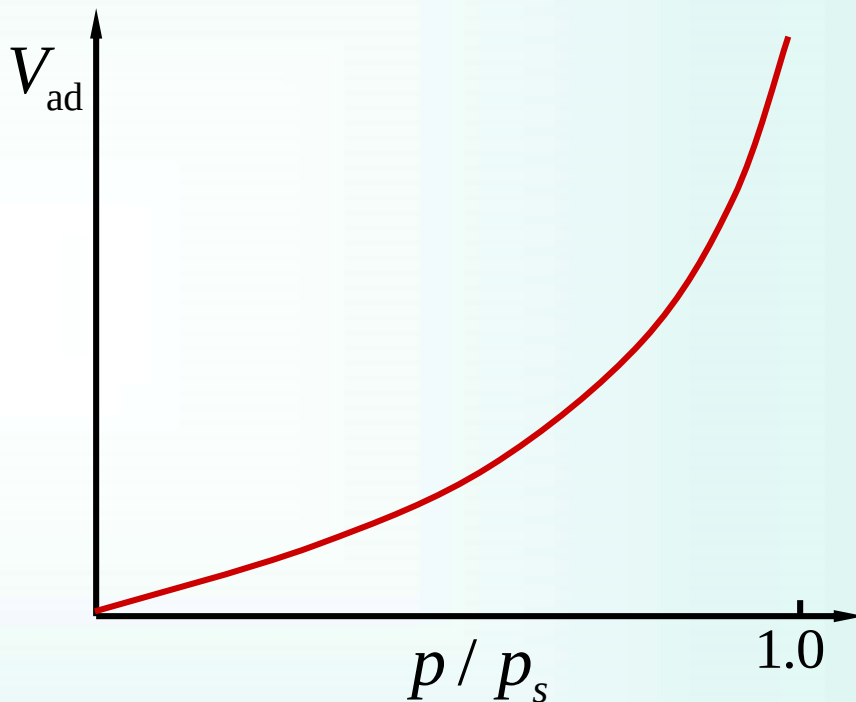


吸附等温线的类型

(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 352 K 时, Br_2 在硅胶上的吸附属于此种类型。

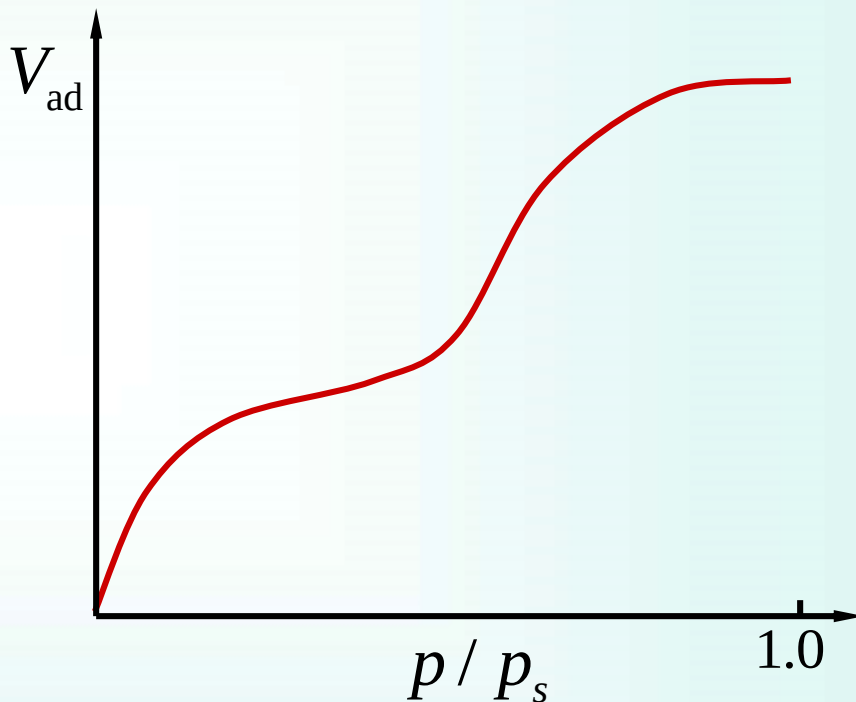




吸附等温线的类型

(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323 K时，苯在氧化铁凝胶上的吸附属于这种类型。

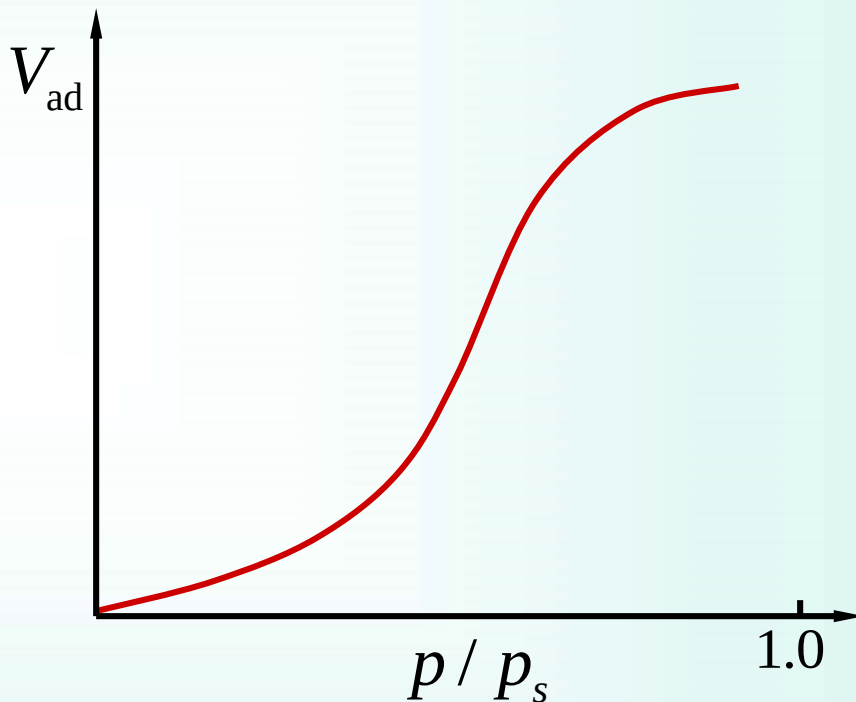




吸附等温线的类型

(V) 发生多分子层吸附，有毛细凝聚现象。

例如373 K时，水汽在活性炭上的吸附属于这种类型。



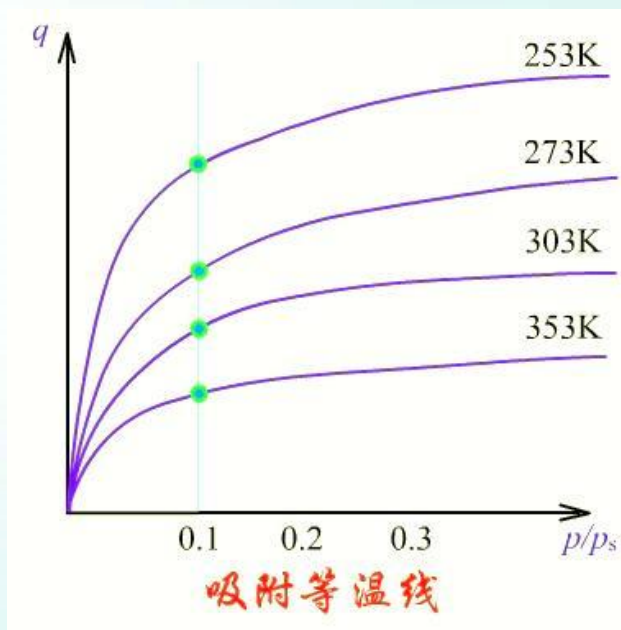


吸附等压线

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。



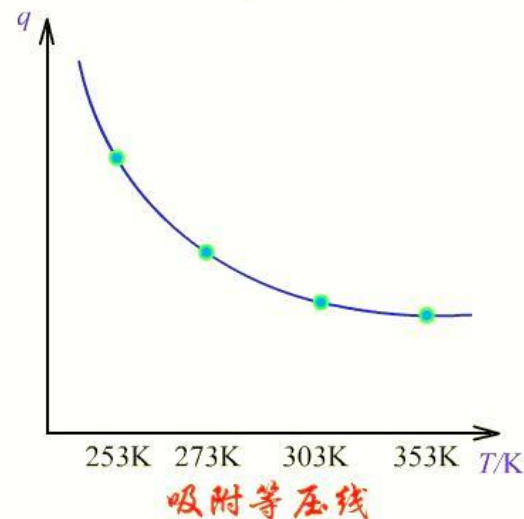
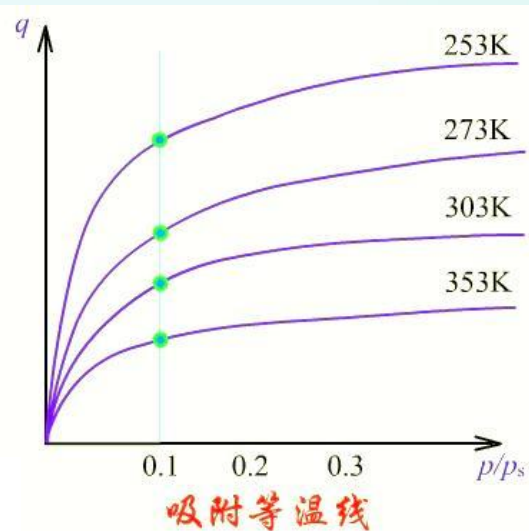


吸附等压线

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。

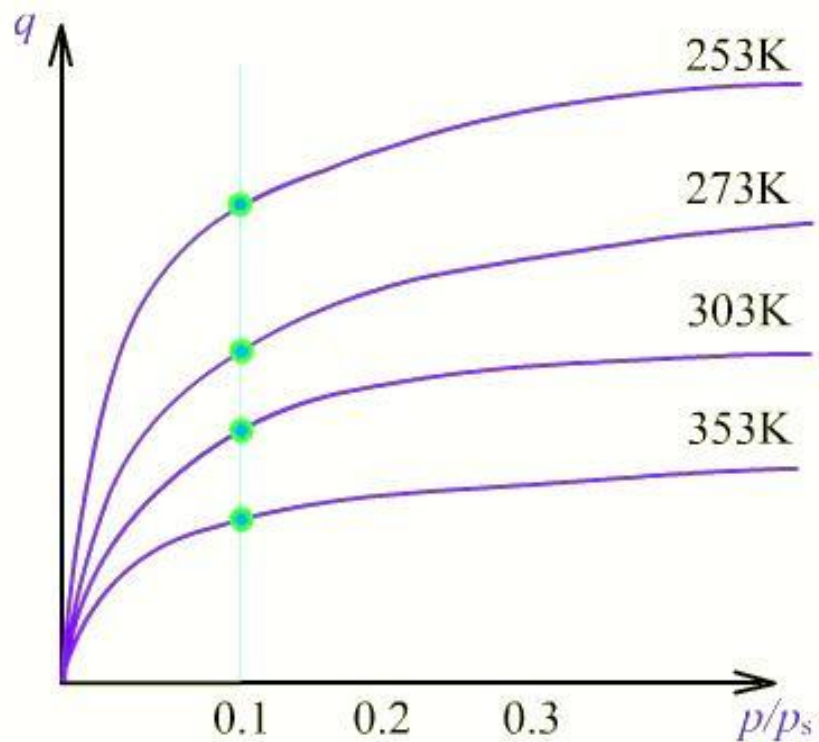
从图上可见，保持比压不变，
吸附量随着温度的升高而下降。

用相同的方法，选定不同的比
压，可以画出一组吸附等压线。

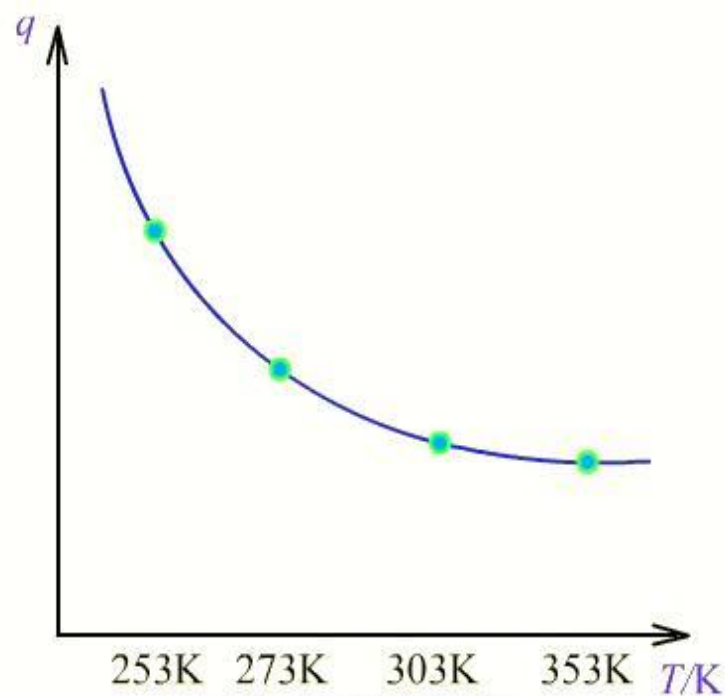




吸附等压线



吸附等温线



吸附等压线

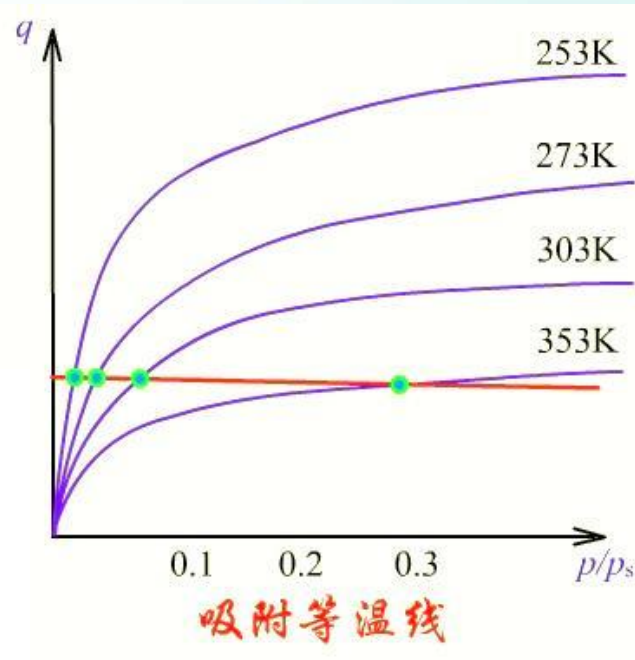


吸附等量线

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**也不是**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。

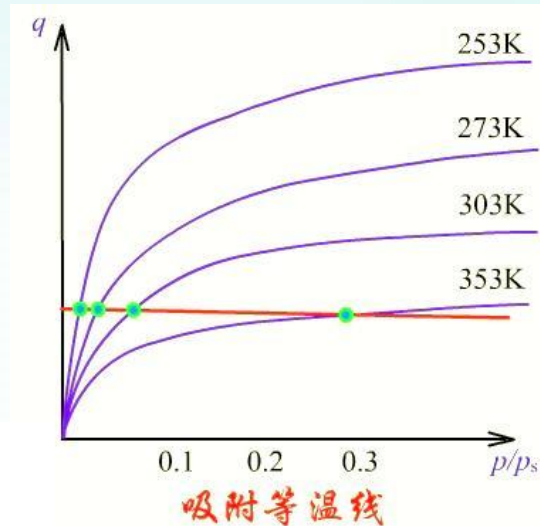
在实验测定的一组吸附等温线上，选定吸附量为 q_1 ，作水平线与各等温线相交。





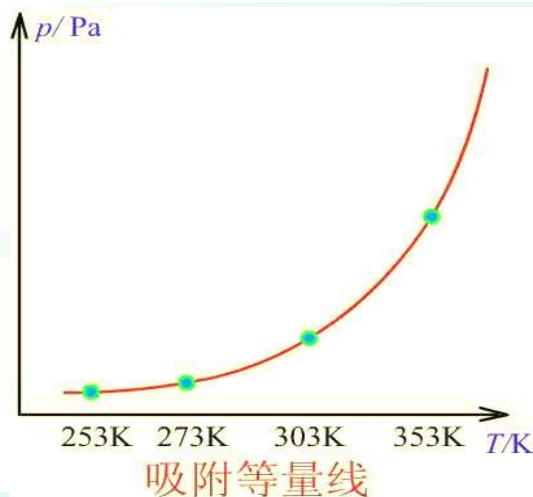
吸附等量线

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。



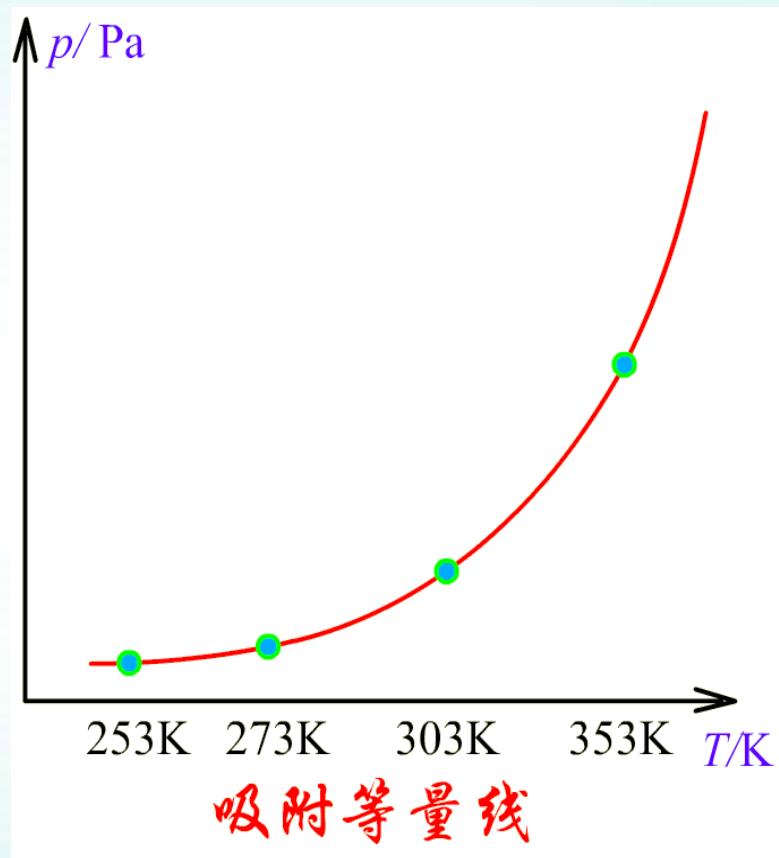
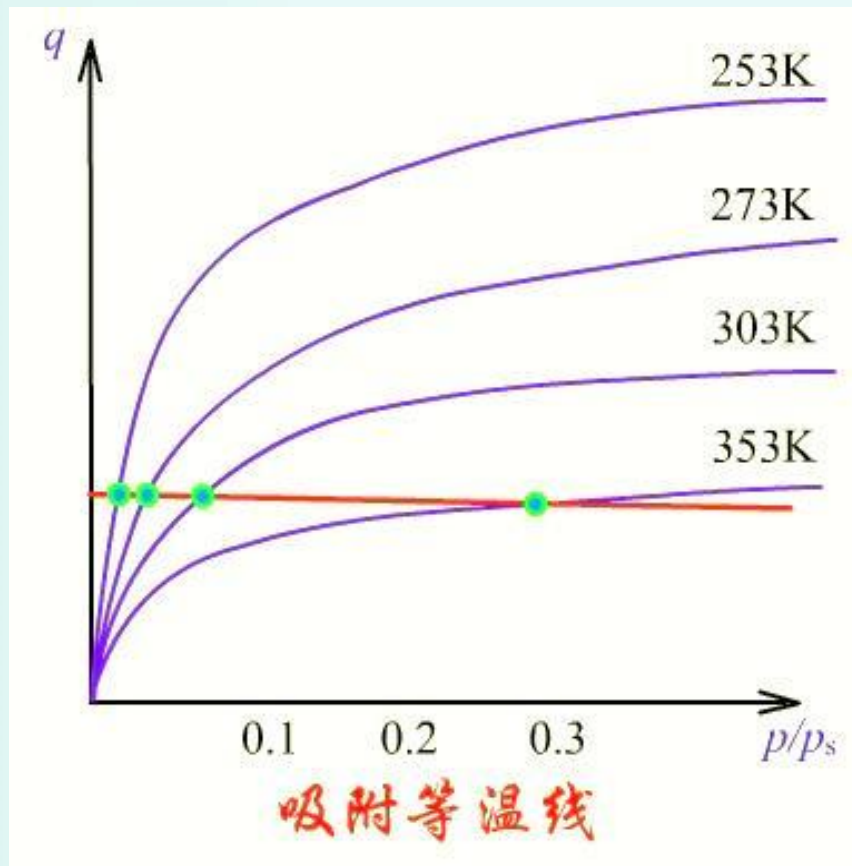
从图上可见，保持吸附量不变，当温度升高时，压力也要相应增高。从等量线上可以求出吸附热。

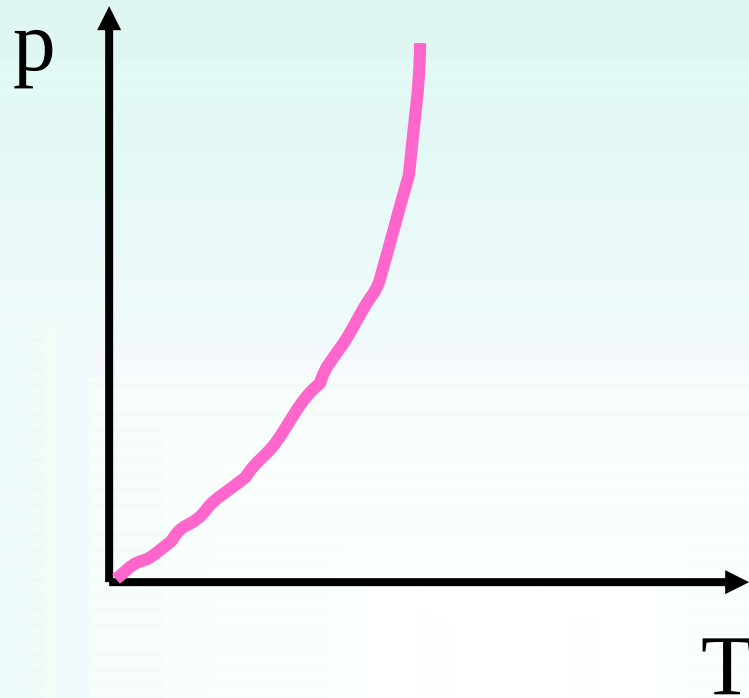
选定不同的吸附量，可以画出一组吸附等量线。





吸附等量线





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

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



Langmuir吸附等温式（掌握）

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



Langmuir吸附等温式

吸附速率为 $r_a = k_a p(1 - \theta)$

脱附速率为 $r_d = k_d \theta$

达到平衡时，吸附与脱附速率相等。

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta \quad \theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p}$$

令： $\frac{k_a}{k_d} = a$ $\theta = \frac{ap}{1 + ap}$

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



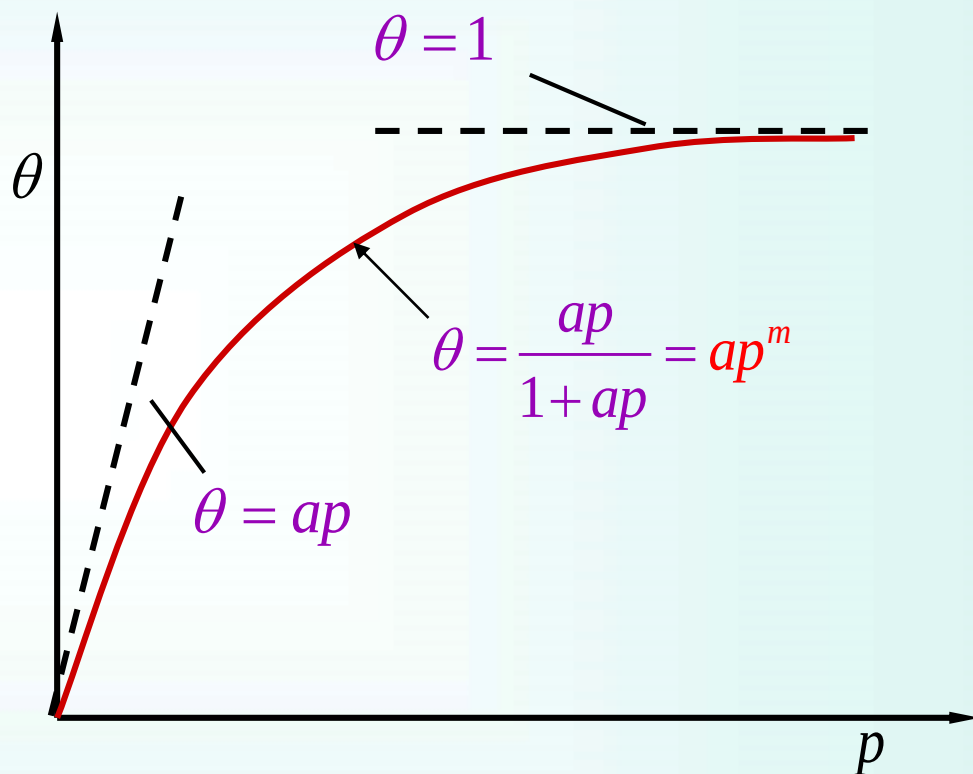
以 θ 对 p 作图，得：

$$\theta = \frac{ap}{1+ap}$$

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

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

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



Langmuir等温式的示意图



将 $\theta = V/V_m$ 代入Langmuir吸附公式

$$\theta = \frac{ap}{1+ap}$$

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1+ap}$$

重排后可得：

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$$

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 。

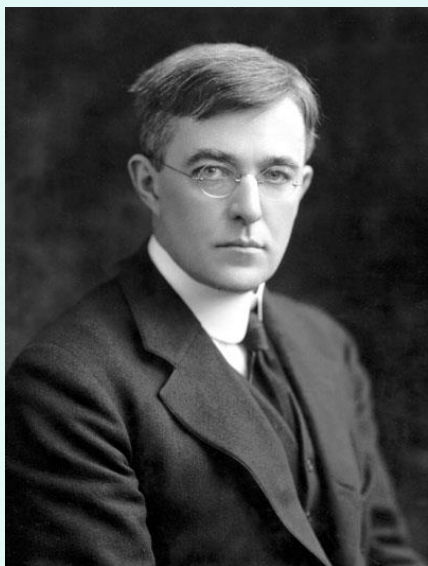
V_m 是一个重要参数。

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 。

$$S = A_m L n$$

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

$$A = S / m \quad m \text{ 为吸附剂质量}$$



Langmuir
1881-1957
美国物理化学家

出生在纽约一个贫民家庭。1903年获冶金工程学士学位,1906年在Nernst的指导下获德国格丁根大学博士学位,1932年因表面化学等研究成果获得诺贝尔化学奖。

他对物质的表面和单分子表面膜进行了研究,提出单分子吸附层理论,设计出测量水面上表面压的“表面天平”(即Langmuir天平)

他获奖无数,美国阿拉斯加州的一座山、纽约大学的一个学院、美国化学会的一本期刊都用他的名字来命名。



对于一个吸附质分子吸附时解离成两个粒子的吸附
并各占一个吸附中心，则吸附平衡时：

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

达吸附平衡时 $r_a = r_d$ $\frac{\theta}{1 - \theta} = a^{1/2} p^{1/2}$

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

在压力很小时 $a^{1/2} p^{1/2} \ll 1$ $\theta = a^{1/2} p^{1/2}$

如果 $\theta \propto \sqrt{p}$ 表示吸附时发生了解离



Langmuir吸附等温式的局限性：

Langmuir吸附等温式在吸附理论中起了一定的作用，但它的单分子层吸附、表面均匀等假设并不完全与事实相符，是吸附的理想情况。

在覆盖度 θ 较大时，Langmuir吸附等温式不适用。



Freundlich 等温式（了解）

Freundlich吸附等温式有两种表示形式：

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

q : 吸附量, cm^3/g

k, n 是与温度、系统有关的常数。

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

x : 吸附气体的质量

m : 吸附剂质量

k', n 是与温度、系统有关的常数。

Freundlich吸附公式对 θ 的适用范围比Langmuir公式要宽，适用于物理吸附、化学吸附和溶液吸附

(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。



BET多层吸附公式

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多层吸附公式

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

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公式主要应用于测定固体催化剂的比表面



BET多层吸附公式

为了方便，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多层吸附公式

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。



吸附现象的本质——物理吸附和化学吸附（掌握）

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van der Waals引力产生的，一般比较弱。
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



吸附现象的本质——物理吸附和化学吸附

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42kJ/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。



吸附现象的本质——物理吸附和化学吸附

具有如下特点的吸附称为化学吸附：

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

吸附力	范德华力
吸附热	较小($\sim$ 液化热)
选择性	无选择性
稳定性	不稳定,易解吸
分子层	单分子层或多分子层
吸附速率	较快, 受温度影响小

化学吸附

化学键力
较大
有选择性
稳定
单分子层
较慢.
受温度影响大



化学吸附热（了解）

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，但是习惯把吸附热都取成正值

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（了解，自学）

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（自学，了解）

(1) 直接用实验测定 在高真空体系中，先将吸附剂脱附干净，然后用精密的热量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Clausius-Clapeyron方程得

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

Q就是某一吸附量时的等量吸附热，近似看作微分吸附热。

(3) 色谱法 用气相色谱技术测定吸附热。



影响气-固界面吸附的主要因素（了解）

影响气-固界面吸附的主要因素有：温度、压力以及吸附剂和吸附质的性质。

（1）温度：无论物理吸附还是化学吸附，温度升高时吸附量减少；

（2）压力：无论物理吸附还是化学吸附，压力增加，吸附量和吸附速率皆增大。

（3）吸附剂：极性吸附剂易于吸附极性吸附质，非极性吸附剂则易于吸附非极性物质。

（4）吸附质：吸附质分子的结构越复杂，沸点越高，被吸附的能力越强。

酸性吸附剂易吸附碱性吸附质，反之亦然。



§ 13.9 气-固相表面催化反应（吸附动力学）

化学吸附与催化反应

气-固相表面催化反应速率

了解

- * 气-固相系统中的吸附速率和解吸速率方程式
- * 从物理吸附转变为化学吸附的势能曲线示意图
- * 对五种类型吸附等温线的说明
- * BET多分子层吸附等温式的导出



化学吸附与催化反应

吸附是气—固相多相催化反应的必经阶段

比表面的大小直接影响反应的速率，增加催化剂的比表面总是可以提高反应速率。因此人们多采用比表面大的海绵状或多孔性的催化剂。

固体表面是不均匀的，在表面上有活性的地方只占催化剂表面的一小部分。

好的催化剂吸附的强度应恰到好处，太强太弱都不好，并且吸附和解吸的速率都应该比较快。



气-固相表面催化反应速率

多相催化在固体催化剂表面上实现有下列五步：

- (i) 反应物从气体本体**扩散**到固体催化剂表面；
- (ii) 反应物被催化剂表面所**吸附**；
- (iii) 反应物在催化剂表面上进行**化学反应**；
- (iv) 生成物从催化剂表面上**脱附**；
- (v) 生成物从催化剂表面**扩散**到气体本体中。

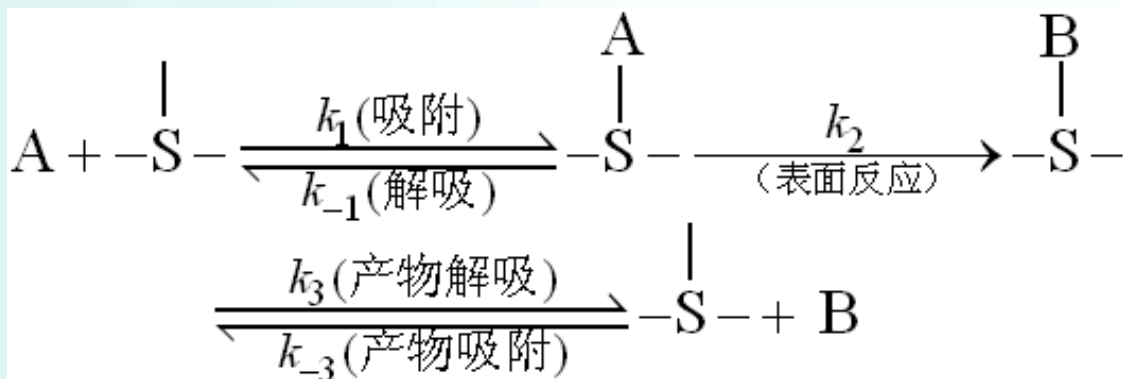
在一连串的步骤中，由于控制步骤不同，速率的表示式也不同。



气-固相表面催化反应速率

现在讨论**表面反应**为**速率控制步骤**的速率表示式

1. **单分子反应**：假定反应是由反应物的单种分子，在表面上通过如下的步骤来完成反应：



设表面反应为速决步

$$r = k_2 \theta_A$$

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。

由于吸附和解吸过程为快步骤，所以反应速率由**表面反应过程控制**，因此反应速率应正比于反应物分子A的表面覆盖率 θ_A ，即



$$r = k_2 \theta_A$$

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

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

(a) 如果 $a_A p_A \ll 1$

若反应物A的吸附很弱，即 a_A 很小，**或压力很小**。

$$r = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 a_A p_A = k p_A \quad \text{一级反应}$$

(b) 如果 $a_A p_A \gg 1$

若反应物A的吸附很强，即 a_A 很大，**或压力很大**。

$$r = -\frac{dp_A}{dt} = k_2$$

零级反应

$$p_A = p_{A_0} - k_2 t$$

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影响，因此反应速率维持恒定。

例如， NH_3 在金属钨上的分解就属于这一类型



(c) 如果压力适中，反应级数处于 $0 \sim 1$ 之间

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

由以上讨论可以看出：

(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 $0 \sim 1$ 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 $0 \sim 1$ 之间。

例如： PH_3 在钨表面的分解，当温度在 $883\text{K} \sim 993\text{K}$ 时，压力 $130 \sim 660\text{Pa}$ ，为零级反应；压力 $0 \sim 260\text{Pa}$ ，为分数级反应；压力 $0.13 \sim 1.3\text{Pa}$ ，为一级反应。



本章基本要求

- 1. 了解发生各种表面现象的根本原因，掌握表面**Gibbs**自由能和表面张力的概念，了解其异同点。
- 2. 了解弯曲表面下附加压力产生的根本原因，会熟练使用**Laplace**公式。
- 3. 了解弯曲表面上的蒸气压与平面相比有何不同，能熟练使用**Kelvin**公式计算凸面和凹面下的蒸气压，会用这个基本原理来解释常见的过饱和现象。
- 4. 了解产生表面吸附的原因，会用**Gibbs**吸附等温式解释表面活性剂和非表面活性剂的表面超额情况。并会用之计算吸附质分子的截面积。
- 5. 了解表面活性剂在润湿、发泡、增溶、乳化、洗涤等方面的作用。
- 6. 了解固体表面吸附基本原理、会使用吸附等温式。
- 7. 理解物理吸附和化学吸附的异同点。
- 8. 会用动力学的方法分析气体在固体催化剂表面反应的动力学



二 . 把握学习要点的建议

- 所有表面现象产生的根本原因，是由于表面分子（原子）受力不均匀所造成的。
- 由于表面分子（原子）具有这个不平衡的剩余力场，使得固体和液体表面都有吸附能力，使得在弯曲表面下产生附加压力，而由于这个附加压力使得弯曲表面上的蒸气压与平面不同，因而产生了一系列的过饱和现象。
- 所以，本章主要掌握表面现象产生的根本原因和**Laplace**公式、**Kelvin**公式和**Gibbs**吸附等温式的意义和运用。
- 表面**Gibbs**自由能和表面张力虽然数量相同，用同一符号表示，但它们的物理意义和单位却不同，是从不同的角度来阐述表面分子受力不均匀的情况。
- 表面化学基本原理的应用十分广泛，表面现象在生产、生活、生命和环境等各个方面都有体现，各种表面活性剂被广泛应用于化工、制药、纺织、食品、采矿、农业及洗涤等各种领域。