

物理化学丛书

# 吸附作用

章燕豪 编著

XIFU  
ZUO YONG

31

上海科学技术文献出版社

SHANGHAI KEXUE JISHU WENXIAN CHUBANSHE

# 吸 附 作 用

章燕豪 编著

上海科学技术文献出版社

责任编辑：陆琦

封面设计：石亦义

## 吸附作用

章燕豪 编著

上海科学技术文献出版社出版发行  
(上海市武康路2号 邮政编码：200031)

新华书店经销

昆山亭林印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6.25 字数 151,000

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数：1—1,000

ISBN 7-80513-497-9/G·62

定价：3.30元

《科技新书目》205-322

# 物理化学丛书

主 编 胡 英

编委会成员 (按姓氏笔划排列)

刘国杰 许海涵 吕瑞东 张挺芳

胡 英 章燕豪 童枯蒿

责任编辑 陆 琦

## 丛 书 前 言

物理化学由化学热力学、化学动力学、化学统计力学以及量子化学与结构化学所组成，是大学化学、化工、材料……等许多专业的基础理论课程。在物理化学教学中，学生常常反映它概念抽象难以理解，公式条件苛刻，解题难于着手并且容易出错，也有些学生希望对某些内容有更多的了解，但是目前除了教材外，很难找到适合他们阅读并能引起他们兴趣的参考书。另一方面，物理化学在国民经济各部门和科学技术的各领域中又有着广泛的应用，诸如工程开发和设计中用到的能量衡算、有效能衡算、相平衡、化学平衡和动力学计算等；材料、能源、生化、环境等领域所涉及的催化剂、表面活性剂、絮凝剂、光电化学过程、生物热力学、生物催化、缓蚀与防腐蚀等；各种新技术、新工艺和新方法如颗粒技术、膜分离、泡沫分离、相转移催化、取水相萃取、超临界萃取、气相沉积等；各种新的测试技术如磁共振、激光拉曼、光电子能谱、动态光散射等；乃至基础数据的查阅、经验估算、计算机应用等，无不与物理化学密切相关。以上这些方面虽然也有一些专著，但是缺乏适合广大工程技术和科研人员需要的、能简明阐述原理、反映近代进展、开拓应用思路又不过分专深的参考资料。有鉴于此，我们应上海科学技术文献出版社之邀请，成立了一个编委会，组织出版这套物理化学小丛书。每本的篇幅在十万字左右，它们或为学生和青年教师深入理解物理化学基本概念并在教材基础上进一步拓宽和加深物理化学知识提供参考；或为工程技术和科研人员所关心的问题提供服务；或

为大学毕业以后继续教育之用。总之，希望能真正解决几个问题，对读者有所裨益，对实现四化有所促进。

由于编委们的阅历和水平有限，在组织编写上会存在这样那样的问题，甚至有错误不当之处，望读者予以指正。要是读者看了这些书后，感到确实有所收获，能够补充教材和专著之不足，编委们的愿望就算实现了。

编委

一九八七年七月

## 序

吸附作用是重要的界面现象,在工、农业生产、环境保护、科学研究和人们的日常生活中得到了极为广泛的应用。由于吸附分离在化学工业,特别是石油精制和石油化工工业中所起的重要作用,吸附操作已成为化工单元操作之一,并且与许多其他领域,特别是催化有着密切的关系。应用吸附法还可提供有关固体表面的重要信息。因此,吸附的研究具有很大的实际意义。

有关吸附的专著已有多种,但是目前国内出版的这类书籍尚不多见,尤其是缺少一本对吸附作用——其理论与应用作较系统介绍的简明参考书,本书的编写就是为此目的。我的希望是通过这本小册子,能使学过物理化学并对吸附感兴趣的有关专业学生、青年教师、以及从事与吸附有关工作的应用科技工作者和其他读者得到有用的吸附基础知识,拓宽和深化对吸附的认识,进而起到扩大视野、参考和应用的作用。本书在普通物理化学的基础上,系统地介绍各种相界面上的吸附现象和其规律,吸附的理论和模型,以及吸附的主要应用。编写中注意了理论和应用两个方面,以介绍基本知识为主,力求阐述清楚,由浅入深,并尽可能介绍一些近代的研究发展和应用成果,以期能对读者有所裨益。但是由于编著者学识水平有限,时间又比较匆促,错误疏漏之处在所难免,诚恳希望读者指正。

本书承华东化工学院胡英、上海师范大学许海涵、中国纺织大学童枯嵩等教授全面审阅,提了很多中肯的意见,使本书得以减少一些不当之处,在此深表感谢。此外,本书的编写曾得到应

以南、薛正、林隽、黄欣和张茜等同志在誊写、制图等方面给予的帮助,也在此表示谢意。

章燕豪  
1988年5月



# 目 录

第一章 绪 论 .....	1
§ 1.1 吸附作用的重要意义 .....	1
§ 1.2 分子间作用力和长程力 .....	3
§ 1.3 吸附的分类 .....	7
第二章 液/气界面的吸附 .....	8
§ 2.1 溶液的表面张力 .....	9
§ 2.2 表面过剩量和过剩浓度 .....	14
§ 2.2.1 液/气界面层 .....	14
§ 2.2.2 Gibbs 面和表面过剩浓度 .....	15
§ 2.2.3 Guggenheim模型的表面吸附量 .....	17
§ 2.2.4 表面过剩浓度的其他表示法 .....	18
§ 2.3 Gibbs 吸附等温式 .....	22
§ 2.3.1 Gibbs 吸附等温式的导出 .....	22
§ 2.3.2 各种表面过剩浓度的相互关系 .....	26
§ 2.3.3 Gibbs 吸附等温式的验证 .....	27
§ 2.4 溶液表面层吸附分子的状态 .....	31
§ 2.5 溶液表面吸附的动力学 .....	37
§ 2.6 溶液表面吸附的应用 .....	39
第三章 固/气界面的吸附 .....	43
§ 3.1 固体表面的吸附特性 .....	43
§ 3.2 物理吸附与化学吸附 .....	46
§ 3.2.1 物理吸附与化学吸附的特点 .....	46
§ 3.2.2 吸附势能曲线 .....	48
§ 3.2.3 吸附等压线和吸附等温线 .....	49

§ 3.3 吸附焓与吸附热 .....	51
§ 3.3.1 吸附的热力学基础 .....	51
§ 3.3.2 吸附焓 .....	54
§ 3.3.3 恒温吸附热和绝热吸附热 .....	57
§ 3.3.4 吸附热的测定和理论计算 .....	64
§ 3.4 吸附动力学 .....	69
§ 3.4.1 吸附时间 .....	69
§ 3.4.2 吸附速度 .....	72
§ 3.5 吸附剂 .....	76
§ 3.5.1 无孔与多孔吸附剂 .....	77
§ 3.5.2 活性炭 .....	78
§ 3.5.3 硅胶 .....	80
§ 3.5.4 分子筛 .....	82
§ 3.5.5 其它吸附剂 .....	85
<b>第四章 固体吸附的理论模型</b> .....	<b>87</b>
§ 4.1 二维气体模型 .....	88
§ 4.1.1 Henry定律 .....	88
§ 4.1.2 其他二维气体模型的吸附等温式 .....	92
§ 4.2 Langmuir 单层吸附模型 .....	95
§ 4.2.1 Langmuir 模型的基本假设和公式 .....	95
§ 4.2.2 考虑横向相互作用的单层模型 .....	97
§ 4.2.3 Freundlich 公式和 Temkin 公式 .....	99
§ 4.3 多分子层吸附模型 .....	101
§ 4.3.1 BET模型和公式的导出 .....	101
§ 4.3.2 BET 公式与第 II、III 类型吸附等温线 .....	105
§ 4.3.3 BET 多层模型的修正 .....	106
§ 4.3.4 Harkins-Jura 方程式 .....	109
§ 4.4 吸附的势能模型 .....	111
§ 4.4.1 Polanyi 势能模型 .....	111
§ 4.4.2 普遍化的吸附相关曲线 .....	115
§ 4.4.3 D-B 方程式 .....	120

§ 4.4.4	不同势能函数的吸附等温式 .....	121
§ 4.5	多孔固体的吸附行为 .....	124
§ 4.5.1	毛细管凝聚作用 .....	124
§ 4.5.2	吸附滞后现象的解释 .....	127
§ 4.5.3	滞后圈和孔结构 .....	130
§ 4.5.4	微孔吸附 .....	134
§ 4.6	气体吸附法的应用 .....	136
§ 4.6.1	测定比表面积 .....	137
§ 4.6.2	孔径分布 .....	144
§ 4.6.3	微孔分析 .....	149
第五章	固/液及液/液界面的吸附 .....	154
§ 5.1	固/液界面吸附的特点 .....	154
§ 5.2	固体在非电解质溶液中的吸附 .....	159
§ 5.2.1	低分子溶液中的吸附 .....	159
§ 5.2.2	自高分子溶液中的吸附 .....	169
§ 5.2.3	在多组分溶液中的吸附 .....	171
§ 5.3	固体自电解质溶液中吸附 .....	173
§ 5.3.1	对简单电解质的吸附 .....	173
§ 5.3.2	界面活性离子的吸附 .....	176
§ 5.4	固体自溶液中吸附的应用 .....	179
§ 5.5	液/液界面吸附 .....	183
参考文献	.....	187

# 第一章 绪 论

## § 1.1 吸附作用的重要意义

在我们的日常生活和生产实践中经常接触到吸附作用。事实上,人们发现吸附现象和使用吸附剂的历史可以追溯到很早。在我国长沙马王堆一号汉墓中就发现使用了木炭作为吸湿剂和防腐剂。这表明早在二千多年前我国已经知道应用吸附作用和使用吸附剂了。用木炭来净化水的历史也同样古老。公元前200年左右,已有记载说:把水放在铜器中经日光曝晒后,用木炭过滤可以得到水质良好的水。一般认为 1773 年 O. W. Scheele 首先观察了木炭-气体系统的吸附现象,他指出加热时会从木炭中排出气体,而在冷却时又会重新吸取进去。差不多同时, F. Fontana 发现新焙烧的木炭在水银中冷却后,可以吸取数倍于其本身体积的各种气体。自此以后,应用和研究吸附作用的记载愈来愈多。1785 年 T. Lewitz 观察到活性炭吸附溶液中的有色物质的现象; 1806 年, Nicholson 用木炭净化船上的饮料水; 1807 年 Sinclair, 1861 年 Dahke 等都记载了用木炭净化水的方法。除了去湿、净水外,在糖的精制中用活性炭吸附脱色,以及酒的吸附提纯等也都有比较古老的历史。在对吸附现象的研究方面, 1814 年 de Saussure, 1843 年 Mitscherlich 等人已揭示了吸附现象中起主要作用的两个因素:表面积和孔隙率,认识到吸附作用的强弱与吸附剂的表面积有关。至于吸附的名称,则是 1881 年 H. Kayser 提出的,他称固体表面上气体的凝集为吸

附(adsorption),以区别于进入到物质本体晶格中的吸收(absorption)。由于事实上两者往往同时发生,很难区分,故1909年J. W. McBain 提议将物体表面上的吸附、进入物体本体的吸收以及发生在物体孔隙中的毛细管凝结(Capillary condensation)统称为吸着(Sorption)\*。但这个名词使用并不很普遍,而通常我们所说的吸附则往往包括了表面的吸附和毛细管凝结<sup>[1][2][3]</sup>。

随着人们对吸附现象认识的深入,吸附的应用范围愈来愈广泛。今天,在工农业生产和我们的日常生活中,诸如防湿,脱色,除臭以及某些物质的净化、精制等都离不开吸附。吸附剂普遍应用于干燥脱水、分离和回收一些贵重的工业溶剂或稀有金属,提纯或富集某些物质(例如用分子筛吸附空气中的氮,使气体富氧)、色谱分析以及工业废水及饮用水处理、空气和各种废气的净化(防毒面具中用活性炭吸附有毒气体即其一例)等等。除了利用吸附的分离作用外,吸附在其它许多方面也有重要应用:例如布和纤维的染色与染料分子的吸附有关;润滑油中添加的表面活性剂吸附在金属表面上起润滑或减摩作用;酸洗液中加入适量有机缓蚀剂也是通过吸附在金属表面的阴极区,增加了氢超电势而起保护作用的;洗涤剂中界面活性物质在污垢和洗涤物表面的吸附对洗涤作用有重要影响;涂料工业中要得到高度分散的稳定悬浮液有赖于在悬浮粒子表面吸附上一层对介质有亲合力的物质等等。在化工领域起着十分重要作用的多相催化中,固体催化剂的催化作用更是与其表面对反应物质的化学吸附密切相关,此外,许多重要的表面现象和表面化学反应都需要通过研究吸附态分子与表面的作用以及吸附态分子的相互作用来揭示其本质。由此可见,吸附作用的研究对工农业生产许多部门和我们的日常生活有着十分重要的意义。

\* 应当注意,在日文文献中吸着(きゅうちャレ)一词多指吸附。

## § 1.2 分子间作用力和长程力

一切物质，不论其聚集状态如何，其分子之间都有相互作用力。在物质的体相，从统计平均的观点来看，任何一个分子在各个方面所受到的作用力是均衡的，相互抵消的，因此分子所受合力为零，而在界面层的分子(或原子、离子)则由于两侧体相中分子对它的作用力不同，而处于不均衡作用力之下，故将受到一个垂直于界面的合力。这就使界面层分子所具有的能量与体相分子不同，即具有附加的界面能，因而界面层分子有自发吸引其他分子使其所受作用力部分或完全均衡，并降低自己能量的倾向，其结果将使界面层中某种或几种组分分子的浓度与体相不同，这就是吸附作用产生的原因。

存在于分子间的引力(van der Waals 引力)包括三个部分：

1. Keesom 力(取向力，亦常称为静电力) 极性分子具有永久偶极矩。极性分子的永久偶极矩之间的静电相互作用与偶极间距离、偶极矩的大小和取向有关，亦称取向作用。这种两个永久偶极子之间的相互作用力称为 Keesom 力。

2. Debye 力(诱导力) 在极性分子永久偶极矩的电场作用下，非极性分子内部电荷分布发生变化，使其正、负电荷中心不再重合，产生了诱导偶极。永久偶极子和被其所诱导的偶极子的相互作用与永久偶极矩的大小及被极化分子的极化度有关。诱导作用不仅发生在极性分子与非极性分子之间，也发生在极性分子之间。这种永久偶极子和诱导偶极子之间的相互作用力，称为 Debye 力或诱导力。

3. London 力(色散力) 即使是两个非极性分子，相互之间也存在着作用力。这是因为分子中电荷分布的起伏，使每个

分子都有一个不等于零的瞬时偶极矩。两个瞬时偶极子之间的相互吸引力称为 London 力, 亦称色散力, 与两个分子的电离能和极化度有关。

这三种力都是负值, 表明是吸引力, van der Waals 力就是以上三种吸引力的总和。可以证明这三种相互作用的势能都与分子间距离的六次方成反比 (亦即作用力与分子间距离的七次方成反比), 其数量级约在  $1 \sim 10 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右。所以可把一对同类分子间由于 van der Waals 引力的相互作用势能表达为:

$$\varepsilon(r) = -c_A r^{-6} \quad (1-1)$$

式中  $c_A$  是与分子本性有关的系数。从以上讨论可看出, 产生 Keesom 力和 Debye 力都必需涉及永久偶极子, 而 London 力或色散力则并无此限制, 所以色散力是普遍存在于任何分子间的。几乎在所有情况下色散力是 van der Waals 力中最重要的, 只有高度极性的分子, Keesom 力才会比色散力大, 而 Deybe 诱导力则通常是较小的。表 1-1 列出了各种分子间 van der Waals 引力中这三种力的贡献百分率。可以看出任何分子之间色散力总是存在的, 而且除了高度极性的分子, 例如水之外, 也是贡献最大的, 因此有时可用色散力代表 van der Waals 引力。van der Waals 引力只有在分子相距为  $10^{-10} \text{m}$  的数量级情况下才显著。

以上的讨论只考虑了分子间引力, 没有涉及分子间的斥力。只有在分子间距离很小时, 由于电子云重叠而产生的排斥作用才显著起来, 考虑到排斥力的影响, 通常可把分子间相互作用势能表达为如下的简单形式:

$$\varepsilon(r) = c_R \cdot r^{-n} - c_A \cdot r^{-m} \quad (1-2)$$

式中  $c_A$  和  $c_R$  分别代表吸引项和排斥项的常数。若上式中吸引项的指数  $m$  为 6, 而排斥项的指数  $n$  取为 12, 则就得到常用的 Lennard-Jones 势能公式。

表 1-1 各种分子间的引力<sup>[4]</sup>

化 合 物	偶极矩 $\mu(10^{-30}\text{C}\cdot\text{m})^*$	极化率 $\alpha(10^{-24}\text{cm}^3)$	贡 献 百 分 率 %		
			Keesom力	Debye力	London力
四氯化碳	0	10.7	0	0	100
乙 醇	5.77	5.49	42.6	9.7	47.6
硫 茂	1.70	9.76	0.3	1.3	98.5
叔丁醇	5.57	9.46	23.1	9.7	67.2
乙 醚	4.34	9.57	10.2	7.1	82.7
苯	0	10.5	0	0	100
氯 苯	5.27	13	13.3	8.6	78.1
氟 苯	4.50	10.3	10.6	7.5	81.9
苯 酚	5.17	11.6	14.5	8.6	76.9
苯 胺	5.20	12.4	13.6	8.5	77.9
甲 苯	1.43	11.8	0.1	0.9	99.0
苯 甲 醚	4.17	13.7	5.5	8.0	88.5
二 苯 胺	3.60	22.6	1.5	3.7	94.7
水	6.07	1.44	84.8	4.5	10.5

\* 原单位为Debye单位( $10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$ ),已换算成SI单位( $1\text{D}\approx 3.36\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ )

在研究固体表面的吸附作用时,我们更感兴趣的是宏观物体之间或分子与宏观物体间的相互作用,这种相互作用力的范围比 van der Waals 力要大得多,所以是长程力。长程力可看作是分子间的 van der Waals 力以某种方式加和或传播而产生的。

假定分子(或原子)间的相互作用力有简单加和性,则对于一个分子与宏观固体来说,相互作用势能就是该分子与固体的



各个分(原)子相互作用能的加和,倘若从该分子到固体表面的距离比固体中原子间距为大,加和可用三重积分代替。设色散力是相互作用引力的主要贡献项,并且相距  $x$  的分子间色散作用势能可表达为

$$\varepsilon_L = -c_L \cdot x^{-6}$$

( $c_L$  是 London 常数), 则对于一具有平表面、其大小与厚度均为无限的厚板状固体, 可以得出, 分子和厚板的相互作用势能与其距离  $x$  的立方成反比:

$$\varepsilon(x)_{\text{分子-厚板}} = -(\pi/6)nc_L \cdot x^{-3} \quad (1-3)$$

式中  $n$  是厚板中每  $\text{cm}^3$  的原子数。用同样的方法也可求得两个平板状或球形宏观物体之间的相互作用势能。

对于极性固体与可极化分子之间的相互作用, 长程力也可看作是由永久偶极子与诱导偶极子短程相互作用的传播而引起的。极性固体在吸附于其表面的可极化分子中诱导产生偶极, 后者又诱导其他分子成为偶极子, 形成第二层。这样继续传播下去, 随着层数增加, 诱导偶极矩的大小以指数下降。从永久偶极子-诱导偶极子相互作用, 可得在距表面为  $x$  处的相互作用势能  $\varepsilon(x)$  与距离有下列指数关系:

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_0 e^{-\alpha x} \quad (1-4)$$

其中  $\varepsilon_0$  为常数,  $\alpha$  值与分子的极化率、分子直径以及离开表面的有效距离有关, 如果把分子看作直径为  $d_0$  的圆球, 分子相隔距离  $d (< d_0)$ , 则

$$\alpha = -\left(\frac{1}{d_0}\right) \ln\left(\frac{\alpha}{d^3}\right)^2 \quad (1-5)$$

式中  $\alpha$  为极化率<sup>[4][5]</sup>。

在第四章中我们将应用以上相互作用势能与距离的关系来讨论固体表面吸附。