



第七章
固液界面的
吸附作用



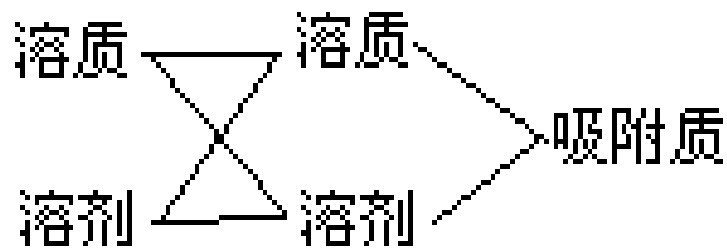
当液体与固体表面接触时，由于固体表面分子对液体的作用力大于液体分子间的作用力，液体分子将向固液界面密集（变浓），同时降低了固液界面能。这种密集作用即发生了吸附。若液体为两种或两种以上物质构成的溶液，其各组分被固体吸附不同，因而在液相中的浓度也将发生相应的变化，即：它们在固/液界面上的吸附量不同。

溶液吸附的应用可追溯到几千年前的天然纤维着色，饮料的净化、脱色等。现今更渗透在农业生产和日常生活的各个领域，但至今还处于**积累数据，探索机理**的阶段。

7.1 固液界面吸附的特点

① 成分多

溶液吸附必涉及溶质、溶剂和吸附剂三者间错综复杂的作用



结果分析困难

溶液等温线的描述大多带有一定的经验性质

② 表观吸附量

溶液吸附的吸附量大多是根据溶液中某组分在吸附平衡前后浓度的变化确定。即：

$$\frac{n^0 \Delta x}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2$$

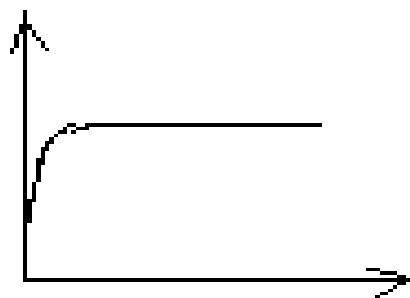
根据此式求出的吸附量实际是**表观吸附量**，忽略了溶剂影响，在稀溶液时表观吸附量与真实吸附量近似相等。但对于浓溶液时这种影响将带来可观的误差。必须了解**表观吸附量与真实吸附量**的关系。

③杂质的影响

a: 溶剂杂质可能与溶质浓度数量相近

b: 吸附剂的可溶性杂质会造成影响

硅胶自干燥苯和未经干燥的苯中吸附硝基苯所得吸附等温线形状完全不同



苯经处理（不含水）



未处理（苯中含微量水）

④ 平衡时间长，并需要采取帮助扩散的措施

与气相在固体上的吸附不同，液相吸附时，液体分子量较大，且存在着各种分子间相互作用，影响它们的扩散。对于孔性固体，特别是微孔固体，欲达到平衡需很长时间，并需采用搅拌、振荡、超声等方法在保证不改变各组分和吸附剂的性质和结构的前提下，促进吸附进行，帮助扩散。

⑤ 液相吸附可以是物理吸附，也可为化学吸附，一般以物理吸附居多

溶液中溶剂与溶质在固体表面吸附的难易取决于它们表面作用力的强弱。一般来说，和固体表面性质相近的组分易被吸附。

⑥ 温度恒定时测平衡前后浓度变化

酸碱滴定法、比色法、色谱法、干涉仪法、分光光度法、电导等

7.2 自浓溶液中的吸附

(一)、混合（复合）吸附等温线

(composite adsorption isotherm)

吸附前: $n^o = n_1^o + n_2^o$

吸附后: $n_1^o = n_1^b + mn_1^s$ ———①

$$n_2^o = n_2^b + mn_2^s \quad \text{—————②}$$

溶液体相中1、2mol分数： $n_1^b x_2 = n_2^b x_1$

$$(1) \times x_2 - (2) \times x_1$$

$$m(n_2^s x_1 - n_1^s x_2) = n_2^0 x_1 + n_1^0 x_2$$

$$m(n_2^s x_1 - n_1^s x_2) = n^0 x_2^0 (1 - x_2) + n^0 (1 - x_2^0) x_2$$

$$= n^0 (x_2^0 - x_2) = n^0 \Delta x_2$$

$$\frac{n^0 \Delta x}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2 \quad \text{---③, 式中}\Delta X\text{为组分变化}$$

以 $\frac{n^0 \Delta x}{m} \square x_2$ 作图为复合等温线

$$\frac{n^0 \Delta x_2}{m} = n_2^s (1 - x_2) - n_1^s x_2 = n_2^s - (n_1^s + n_2^s) x_2$$

当 $X_2^0 > X_2$, 正吸附; 当 $X_2^0 < X_2$, 负吸附。

对于纯液体 $X_2^0 = X_2$, 吸附量为0。

变化③式

$$w = n_1^s M_1 + n_2^s M_2$$

$$\frac{n^0 \Delta x_2}{m} = n_2^s (1 - x_2) - n_1^s x_2 = n_2^s - (n_1^s + n_2^s) x_2$$

由此可知： $\frac{n^0 \Delta x_2}{m}$ 表示的 n_2^s 不是而是 n_2^s 减去总吸附量 $(n_1^s + n_2^s)$ 依体相摩尔分数 x_2 计算时（分配时）的量，故是表面过剩量。

换言之 $\frac{n^0 \Delta x_2}{m} \square x_2$ 是表面过剩等温线，反映了组

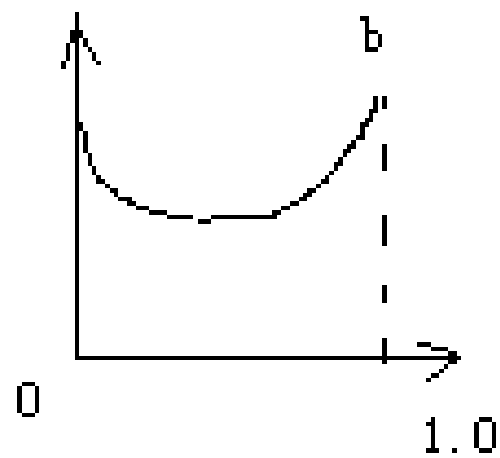
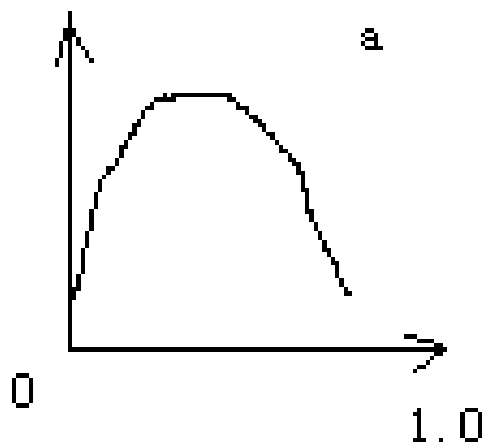
分1和组分2的综合结果。



等温线形状主要有三种：

U型、S型、直线型

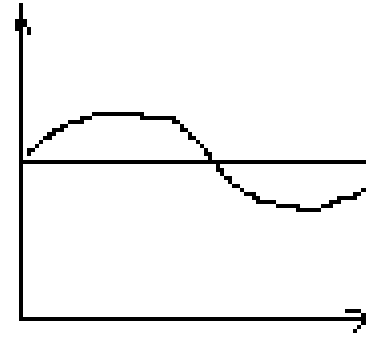
① U 型等温线



- ❖ a: 水软铝石自苯—环己烷中对苯吸附
- ❖ b: 木炭自氯仿—四氯化碳中对氯仿的吸附
U型等温线, x 由0→1, 完全优先(正)或负吸附

某一组分的负吸附仅仅意味着该组分在固体表面上的浓度小于溶液体相中的浓度, 并非在固液界面不存在这种组分。

② S型等温线



浓度小时正吸附，然后不吸附→负吸附

活性炭吸附甲醇自甲醇—苯

乙醇自乙醇—苯中

③ 直线型

若吸附剂的孔为微孔，且二组分中有一组分
(1) 的分子不能进入微孔，则③式中

$$n_1^s = 0$$

所以 $\frac{n^0 \Delta x_2}{m} = n_2^s (1 - x_2)$ ，等温线为直线。

直线型等温线实际是U型等温线的特例，只是U型线最大值前段

小结：复合等温线形状

U	S	直线
溶液 (理想二元)	非	只一种分子可 进入孔中
吸附剂表面 (均匀)	不	孔性 (孔选择)

(二)、单个吸附等温线

(individual adsorption isotherm)

对于稀溶液，组分 α 的表观吸附量 $n_0\Delta x_2/m$ 与真实吸附量无大差别；而对于二元混和溶液就有必要知道组分1和组分2各自的吸附等温线——单个吸附等温线，求出 n_1^s, n_2^s 。

1) 饱和蒸气吸附法

- ❖ 设定：从混合溶液中的吸附和从与此相平衡的混合蒸气吸附相同

$$\begin{cases} w = n_1^s M_1 + n_2^s M_2 \\ \frac{n^0 \Delta x_2}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2 \end{cases}$$

- ❖ w 单位质量吸附剂在混合蒸气中达到吸附平衡后的增重
- ❖ M_1, M_2 分别为组分1、组分2分子量

缺点：

- ①基本假设是固液间平衡与固体和液体饱和蒸气间的平衡相同，忽略了固体自蒸气中吸附形成液体吸附膜与气体界面的贡献。
- ②利用此方法需从混合蒸气相中进行多次测定。
- ③多孔吸附剂会因毛细凝结而增大吸附量。

2) 单分子层吸附模型法

- ❖ 仍假设从液相中的吸附和从气相中的吸附相同，且都是单分子层吸附，但此层中的组分与溶液不同：
$$s = n_1^s s_1 + n_2^s s_2$$

S: 吸附剂的表面

S_1, S_2 : 组分1、2吸附时的摩尔面积

$$s = (n_1^s)^0 / s_1 = (n_2^s)^0 / s_2$$

$(n_1^s)^0$ $(n_2^s)^0$ 表示1g吸附剂在组分1、2纯蒸气中吸附的单分子吸附量

$$\begin{cases} \frac{n_1^s}{(n_1^s)^0} + \frac{n_2^s}{(n_2^s)^0} = 1 \\ \frac{n_0 \Delta x_2}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2 \end{cases} \rightarrow \text{求出 } n_1^s, n_2^s$$

3) 孔填充模型

对于多孔性吸附剂，若吸附不是单分子层，而是所有孔被液体所充满，则：

$$\begin{cases} V = n_1^s v_1 + n_2^s v_2 \\ \frac{n_0 \Delta x_2}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2 \end{cases}$$

V ：1g吸附剂的总孔体积

V_1 、 V_2 ：液态时组分1、2的摩尔体积

7.3 自稀溶液中的吸附

在固体向溶液的吸附中，实际应用研究得较多的就是从稀溶液中吸附

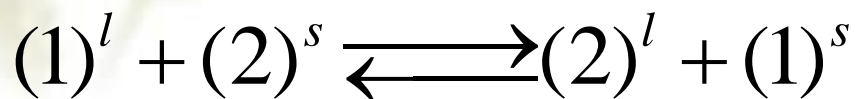
- ①大量的实际问题
- ②受溶液理论发展限制

在稀溶液中，例：0.1M水溶液中，溶质mol分数仅为0.0018， x_2 可近似为0，故 $\frac{n_0 \Delta x_2}{m} = n_2^s$

即：表观吸附量=真实吸附量

(一) 吸附等温式

假设溶液中溶质和溶剂在吸附剂表面占有同样大的面积，吸附过程可写作：



此过程平衡常数 $K = x_1^s a_2^l / x_2^s a_1^l$

$$1/b = x_1^s a_2^l / x_2^s \rightarrow x_2^s = x_1^s a_2^l b$$

$$1/b = K a_1^l$$

$$1/b = x_1^s a_2^l / x_2^s \rightarrow x_2^s = x_1^s a_2^l b$$

$$x_1^s + x_2^s = 1 \quad x_2^s = ba_2^l / (1 + ba_2^l)$$

若表面吸附为 n^s ，则溶质的表面覆盖度

$$\theta = n_2^s / n^s$$

溶剂的表面覆盖度 $1 - \theta = n_1^s / n^s$

稀溶液中 $a_2^l \approx c_2^l \quad n_2^s = n^s ba_2^l / (1 + ba_2^l)$

$$\theta = bc_2^l / (1 + bc_2^l)$$

写成直线式:

$$\frac{c_2^l}{n_2^s} = \frac{1}{n^s b} + \frac{c_2^l}{n^s}$$

若以 C_2^l/n^s 对 C_2^l 作图可得直线, 斜率 = $1/n^s$
截距 = $1/n^s b$

当 C_2^l 较大时

$$bc_2^l \square 1 \quad \theta \rightarrow 1 \quad \text{极限吸附}$$

尽管吸附等温式与Langmuir气体吸附形式相近，但实际是固体与溶液作用的结果几乎没有完全均匀的表面，也没有理想的单分子层。

可以说：Langmuir公式在自稀溶液中吸附时还只能算作经验公式。

对于不均匀表面 b 非常数而随 θ 变化可得:

$$\theta = K(c_2^l)^{1/n}$$

当溶液呈多层吸附特征时可应用吸附势理论和BET方程进行处理, 只是将 P/P_0 换作 C/C_0 。
 C_0 为有限溶解物质的饱和溶液浓度。

(二) 吸附等温线的分类

C. H. Giles等人研究了大量固体从稀溶液中的吸附，将等温线大致分为四类十八种，分类的根据是等温线起始部分的斜率和随后的变化。

❖ “S”型等温线

起始部分斜率小，曲线凹向浓度轴，平衡浓度增大时等温线有一段较快上升阶段。

机制：溶剂有强烈的竞争吸附，且溶质以单一端基近似垂直地吸附于固体表面。

❖ “L”型等温线 (Langmuir)

最常见等温线。

机制：溶质比溶剂更易吸附，即溶剂无强烈竞争吸附。

例：若溶质是线性的或平面分子，且以长轴或平面平行于表面吸附，会有这种情况。

❖ “H”型等温线 (High affinity)

溶质在极低浓度时就有较大吸附量。

机制：溶质与溶剂有强烈亲和力，类似于发生化学吸附。

例：自溶液中的化学吸附，离子交换吸附及大分子和离子型SAa胶团吸附。

❖ “C”型等温线 (Constant partition)

等温线起始段为一直线。

机制：溶质在吸附剂表面相和溶液中的分配是恒定的。

例：某些物质在纺织物上及在由晶体区和无定型区构成的聚合物上吸附。

- ❖ 四类等温线中，平衡浓度升高时吸附量都有一较为平缓变化的部分，它表示固体表面已被溶质的单层饱和；浓度再增加，吸附量再增大，可能是吸附分子：①更密集排列；②多层吸附。
- ❖ 高浓度对吸附等温线的最高点，尚不能给出理论解释。有人认为：
 - ①在此浓度后吸附质与表面亲和力不强而与溶液中的吸附质缔合
 - ②溶质的活度随总浓度变化仅有一最大值

(三) 影响固体自稀溶液中的一些因素

(1) 吸附物性质影响

a Traube规则：自溶液中吸附有机物（同系物）
吸附量随同系物碳链增长而有规律增加。

适用于：非极性吸附剂自极性溶剂中吸附非极性物质

反Traube规则：极性吸附剂自非极性溶剂中吸附极性物质

例：碳自水中吸附： 丁酸 > 丙酸 > 乙酸 > 甲酸

硅胶自CCl₄中吸附： 乙酸 > 丙酸 > 丁酸 > 己酸

b 结构影响:

碳自水溶液中吸附量在水中的溶解度

异丁酸 < 正丁酸

异 > 正

异戊酸 < 正戊酸

异 > 正

顺丁烯二酸 < 反丁烯二酸

顺 > 反

羟基苯甲酸 对 < 间 < 邻

对 < 间 < 邻

(2) 溶剂影响



溶剂/溶质作用强烈，溶解度上升，吸附量降低

溶剂/吸附剂作用强烈，竞争吸附，吸附量降低

例：苯甲酸—水—硅胶 溶度小 0.01M时

吸附量小；苯甲酸— CCl_4 —硅胶 溶度大

0.01M时吸附量大

c 极性基数量：

Linner研究碳自水溶液中吸附脂肪酸取代物。

发现：引入羟基、氯基、酮基可降低吸附量。

原因：基团与水形成氢键，增加了其溶解度。

(3) 吸附剂影响

极性吸附剂易吸附非极性溶剂中极性物质
正电性吸附剂易吸附负电性物质

注意：即使同类吸附剂，比表面、孔结构、后处理条件不同也有较大影响。

(4) 温度与溶解度影响

一般来说是一致的。温度升高，溶解度增加，吸附量降低。

注意：①若温度影响全在溶解度上，则 C/C_0 代替 C 作图，不同温度的结果应在一条直线上；实际有的是，有的（相当多）并非如此

②吸附量随温度上升而低浓度时下降，高浓度时上升。

例：Barell研究石墨自水中吸附正丁醇

解释：正丁醇在水中随温度上升，溶解度下降，浓度大时温度上升减少吸附效应不如溶解度下降增加吸附效应

(5) 电解质影响

a: 影响溶解度

b: 改变pH从而改变吸附剂与吸附物电性质

SiO_2 $\text{pH}=2$ 等电点

Al_2O_3 $\text{pH}=9$ 等电点

7.4 自电解质溶液中的吸附

(一) 离子吸附与双电层

1 固体表面与介质在液体介质中带电

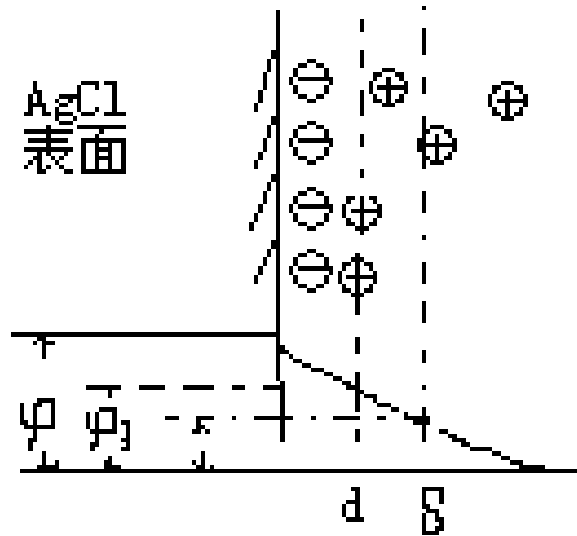
①在电解质溶液中存在固液界面时，各组分在体相溶液和固液界面的化学势不同→离子迁移和吸附，使固体表面带电。

②某些固体表面带有可离解基团，随介质pH变化这些表面基团发生不同程度的离解，也可以使固体表面带电。

为了保持荷电固体和介质的电中性，介质中的与固体表面电荷符号相反的离子必将靠近表面形成**双电层**（double layer）。

2 双电层

例



- ① Cl^- 可在 AgCl 晶体上吸附成牢固的化学结合
- ② K^+ 靠静电力趋向表面，热扩散运动又使其在溶液中均匀分布，使固体表面附近 K^+ 浓度大
- ③ 离表面越远 $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-]$

靠近（固体）表面一、二个分子厚的区域内，反离子与表面结合成牢固的固定吸附层（Stern）层，此层中仅反离子电性中心的连线构成Stern面。Stern层外反离子在溶液中成扩散分布，构成扩散层（diffuse layer）。在外力作用下固体与液体相对移动时随固体一起运动的滑动面，除Stern层离子外还有一定的溶剂分子，故 δ 面在 d 面之外。

(二) 电解质离子在固液界面上的吸附

电解质的吸附大致有三种情况：

- 1) 某种离子强烈吸附构成Stern层
- 2) 与扩散层中的离子的交换吸附
- 3) 两亲大离子既可电性吸附也可因疏水作用而引起的吸附作用

1) Stern层吸附：用Langmuir等温式描述

$$\frac{\theta}{1-\theta} = bc = c \exp[(Ze\Phi_d + \Phi) / KT]$$

(c: 体相浓度; Z: 离子价数; e: 单位电荷;
 Φ : 吸附势能)

a: 吸附与固体表面所带电荷相反的离子

b: 优先吸附与固体组成离子成难溶盐的离子

c: 高价离子优先吸附

d: 同价离子体积的影响

特: 离子在带电符号相同表面的吸附 BaSO_4
吸附 $\text{Pb}_2^+ > \text{Cu}_2^+$, $\text{PbSO}_4 < \text{CuSO}_4$ (溶解度)

2) 离子交换 (ion exchange)



RM₂: 带有可交换离子的固体;

M₁: 溶液中可交换离子

常将具有交换离子能力的固体称为**离子交换剂**。常具有网状结构，交换离子的溶液在其中自由流动。例沸石中Na⁺即可被交换

离子交换剂共分：

阳离子交换剂典型活性基团：

$-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$

阴离子交换剂典型活性基团：

$-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$

每克干交换剂能交换的离子量（mmol）为交换容量。是离子交换剂的基本特征。

7.5 表面活性剂分子在固体表面的吸附

1) 吸附原因

A: 静电力作用, 离子型S_{Aa}与带反号电荷的固体表面

B: 色散力作用, 吸附量与分子大小有关, 分子量越大, 吸附量越大

C: 氢键和 π 电子作用

- ① 固体表面上的某些集团有时可以和SAa分子的一些原子形成氢键（如：硅胶上的羟基可以和非离子SAa中的O原子形成氢键）
- ② 含有苯环的SAa分子，由于苯环的负电性，也可以在带正电的固体表面上吸附，有时也可能与某些表面集团形成氢键。

D: 憎水基团的相互作用

①有时SAa并非以单分子状态，而是以整个胶束在固体表面吸附。

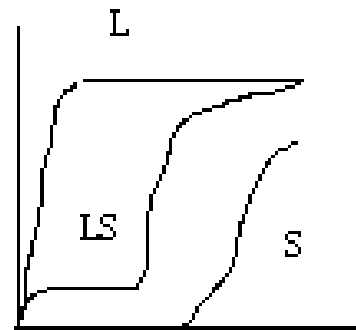
②有时已被固体吸附了的SAa分子憎水基和在液相中的SAa憎水基发生相互作用→形成半胶束，增加吸附作用。

2) 吸附等温线

对于SAa在固液界面吸附而言，主要有L，S，LS型。实验中的等温线形态虽然很多，但可看作这三者在复杂体系的变形和复合结果。

经常用Langmuir式处理

- a: 可能是影响等温线的因素相互抵消
- b: 形式相似，意义不同



3) 影响因素

A: 温度 温度上升, 对于离子型SAa, Γ 下降; 对于非离子型SAa, Γ 上升 (溶解度原因)

B: pH值 pH改变会造成 ①固体表面带电性质不同 ②SAa自身发生变化

C: SAa性质影响

①同系物SAa链长越长, 吸附量增大 (憎水性强)

②非离子SAa EO基团上升, 吸附量减少

③带电情况影响吸附 (异性吸附)

D: 无机盐

- ① 有时提高SAa在固体上的吸附量（盐存在，压缩双电层，造成CMC降低，易于吸附）一般发生在非极性固体、离子型SAa
- ② 有时无影响，一般为极性固体
- ③ 加盐还可能导致等温线类型改变，由LS型变为L型

4) 吸附层性质

a: 润湿性

疏水固体表面通过吸附 SA_a 可改善其润湿性

亲水固体则可通过吸附使接触角变大

原因： SA_a 在固体表面形成不同的定向吸附层
使得固体表面最外层化学组成不同

有趣的是：一些亲水固体——疏水化——亲水化
(不仅吸附量上升，吸附层结构亦变化)

b: 表面加溶 表面活性剂在固液界面吸附达到一定程度后，会把一些不具有吸附能力的物质带入吸附层（与胶团加溶类似）称为**表面加溶**

例：铬天青呈淡黄色，硅胶中加入非离子SAa，开始黄色沉淀，SAa达到一定程度后变红。

- 说明：
- ①SAa在固液界面吸附层存在类似胶团的疏水缔合结构
 - ②该缔合结构和胶团一样可以负载功能分子（药物）

5) 吸附机理

A: 半胶团

Gaudin和Fuerstenau在研究离子型SAa在相反电性固体上提出：表面疏水缔合结构为“半球形”。

被许多学者接受，并扩展应用至非离子SAa，指出不是绝对半球。

原子显微镜：证明不同条件下存在不同形式的缔合结构，如：小球、双层小块

可见“半胶团”有局限性，应用“表面胶团”代替

B: 两阶段吸附模型

①个别SAa分子（离子）通过静电吸引或范氏力（包括氢键）直接作用而吸附。

②一定浓度以上，溶液中的SAa与已吸附的SAa，通过疏水相互作用形成表面胶团，此时第一阶段吸附的单体是形成表面胶团的活性中心。

6) 吸附等温式公式

过去多用Langmuir等温式（经验性）处理，且只能代表一部分L型等温线，LS型和S型等温线完全不能以Langmuir公式代表。

1989年，朱步瑶、顾惕人首次以二阶段吸附模型为基础，导出了通用的吸附等温式。

A: 导出

第一阶段: 吸附体 + 单体 = 吸附单体

第二阶段: 吸附单体 + (n-1) 单体 = 表面胶团

$$K_1 = a_1 / a_s a \quad K_2 = a_{sm} / a_1 a^{n-1}$$

a_s, a, a_1, a_{sm} 分别是空吸附, 溶液, 溶液, 吸附单体和表面胶团浓度

以单体吸附量 Γ_1 , 表面胶团吸附量 Γ_{sm} , 空吸附位数目 Γ_s 表示:

$$K_1 = \Gamma_1 / \Gamma_s \cdot c \quad K_2 = \Gamma_{sm} / \Gamma_1 \cdot c^{n-1}$$

任意浓度时有： $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_{sm}$

$$\Gamma_\infty = n(\Gamma_s + \Gamma_1 + \Gamma_{sm})$$

故

$$\Gamma = \Gamma_\infty K_1 c (1/n + K_2 c^{n-1}) / [1 + K_1 c (1 + K_2 c^{n-1})]$$

B: 演变

$K_2 \rightarrow 0, n \rightarrow 1$ 时, $\Gamma = \Gamma_\infty K_1 c / 1 + K_1 c$ (Langmuir)

$n > 1, K_2 c^{n-1} \ll 1/n$ 时, $\Gamma = (\Gamma_\infty / n) K_1 c / 1 + K_1 c$ (L型)

$n > 1, K_2 c^{n-1} \ll 1$ 或 $K_1 c \leq 1$ 及 $K_2 c^n$ 时, $\Gamma = \frac{\Gamma_\infty K_1 K_2 c^n}{1 + K_1 K_2 c^n}$ (S型)

C: 当c足够大时, $K_1c \gg 1$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} (1/n + K_2 c^n) / (1 + K_2 c^n)$$

自高浓度数据, 可籍尝试法求出 K_2 、 n ,
 K_1 则可用低浓度数据自Langmuir式求出
由上述方法计算到的等温线与实验结果
合的好

7) 表面反胶团

定义: 固体/非极性溶剂界面上形成的以极性集群为核心的二维聚集体。

8) 固液界面吸附膜组成与状态

A: 吸附层组成 吸附单体 + 表面胶团 + 空吸附位

B: 固液界面吸附膜状态

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi = (\Gamma_{\infty} / n) RT \ln(1 + K_1 c + K_1 K_2 c^n) \\ \pi = (\Gamma_{\infty} / n) RT \ln(1 + K_1 K_2 c^n) \\ \pi = (\Gamma_{\infty} / n) RT \ln(1 + K_1 c^n) \end{array} \right.$$

7.6 大分子的吸附

(一) 吸附等温式

有 v 个吸附点的一个大分子固体上 v 个自由位置
+ 溶液一个大分子化合物

利用质量作用定律：
$$\frac{\theta}{r(1-\theta)^r} = Kc$$

(平均每个大分子占 v 个位置)

当 $v=1$ 时，上式还原为Langmuir式。

(二) 影响因素

a: 吸附速度慢

由于大分子分子量大扩散慢，平衡一般要 days~weeks，而一般小分子为几小时~几千小时。大分子吸附时，有时1~2小时吸附速度曲线可出现平缓，实际上并未达到吸附平衡，20~几百小时后又上升

b: 分子量

一般分子量增加，吸附量减少。这可能是由于孔屏蔽（大分子无法进入小孔）引起的。对于大孔和无孔固体表面：

$$\Gamma_s = KM^\alpha (\alpha = 0 \square 1)$$

竖立的大分子，只有一个吸附点 $\alpha=1$ ，吸附量与分子量成正比。

平躺的大分子， $\alpha=0$ ，吸附量与分子量无关。

c: 溶剂的影响

- ① 良溶剂中，大分子易伸展， Γ_s 降低。
- ② 与固体表面相近性质的溶剂，会与大分子强烈竞争吸附，造成 Γ_s 降低。

d: 温度的影响 十分复杂

- ① 有时T上升， Γ 下降。符合一般吸附规律
- ② 有时T上升， Γ 下降。（说明为吸热过程，又 $\Delta G < 0$ ，故 $\Delta S < 0 \rightarrow$ 多点吸附）

Eirich认为大分子顶替溶剂分子造成熵增过程

e: 吸附剂性质

①吸附剂表面的化学性质、比表面和孔性对大分子吸附的影响十分重要。

②吸附剂性质处理不同差异特大，特别是孔性吸附剂。

7.7 自混合溶液中的吸附

液相吸附的实际课题是以混合溶液中的吸附最多，也最难解决。这是由于体系的复杂和影响因素的繁多。混合溶液可以是：①一种溶剂多种溶质的体系；②一种溶质（或多种溶质）几种溶剂（混合溶剂）的体系。

(一) 混合溶质的吸附

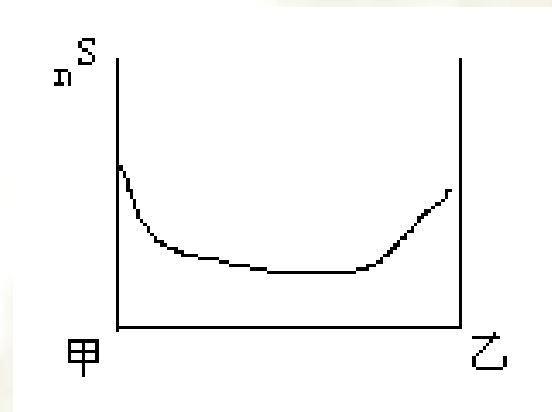
最早的研究Freundlich: 炭自草酸+丁二酸/水中吸附, 发现二者吸附量均小于单独的吸附量, 认为有顶替作用。

Dubinina研究了多种体系: 提出了二溶质互相顶替的解释

傅鹰等认为: 有些体系不能用直接顶替机制, 提出间接顶替机制。

吸附层: A+溶剂

体相 : A+溶剂



混合溶液中常应用Langmuir混合气体吸附公式

实际上，由于固体表面不均匀性，非单层吸附，溶质解离等问题，很多体系不能用Langmuir式处理。

$$\frac{n_1^s}{n_2^s} = \frac{n_{1m}^s b_1 c_1}{n_{2m}^s b_2 c_2} = K \frac{c_1}{c_2}$$

根据各溶质单独存在时的Langmuir参数可预知混合吸附时吸附量关系

要求：当吸附剂表面均匀，孔较大，无微孔填充效应，吸附可能单层，不发生解离。

当一种溶质含量较大时主要组分+痕量组分， $c_1 \gg c_i$ ， b_i 很大

$$n_i^s = \frac{n_{im}^s b_i c_i}{1 + b_1 c_1 + \sum b_i c_i} = \frac{n_{im}^s b_i c_i}{b_1 c_1} = H_i C_i$$

$H_i = n_{im}^s b_i / b_1 c_1$ ，Herry系数

(溶质的Herry系数)

(二) 自混合溶剂中的吸附

①大部分吸附结果表明：溶质的吸附量与溶剂组成与直线成负偏差，或在某一溶剂组成时吸附量有最小值。

②赵振国考虑混合溶剂与溶质竞争，从溶剂间分子作用出发提出新解释：

混合溶剂中不同组分间作用力弱于同种溶剂，最低恒沸点，溶剂易吸附，溶质 \downarrow ，负偏差。
强于同种溶剂，最高恒沸点，溶剂不易吸附，溶质 \uparrow ，正偏差。

例： CHCl_3 —丙酮（最高恒沸点）吸附葱/活性炭，正偏差。

7.8 溶液吸附热力学函数计算

液相中: $u = u^0 + RT \ln(x_i f_i)$

吸附相中: $u_s = u_s^0 + RT \ln(x_i^s f_i^s)$

吸附平衡: $\Delta G^0 = -RT \ln\left(\frac{n^s m b}{v_p}\right)$

若稀溶液：假设吸附层理想（ $f=1$ ， C^s 代替 X^s ）

$$\Delta G^0 = -RT \left(\frac{c^s}{c} \right) \xrightarrow{\text{单位统一}} -RT \ln \left(\frac{c^s}{t \cdot c} \right)$$

$$c^s = \frac{1}{A}, A = \frac{s}{n^s} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln \frac{n^s}{t \cdot s \cdot c}$$

t : 吸附层厚度 c : 体相浓度 s : 比表面

n^s : 1g 固体吸附量

对于正吸附， c 很小时， c_s 也可能很大，不满足 $c^s = a^s$

若用 $(n^s/c)_{c \rightarrow 0}$ 代替 n^s/c ，但 c 很小时，实验误差大，变通方法：

$$n^s = \frac{n^s m b c}{1 + b c}$$

c 很小时 $b c \ll 1 \Rightarrow n^s = n^s m b c$

$$\Delta G^0 = (n^s m b / t \cdot s) \quad t: \text{直链有机物平躺时约 } 0.6 \text{ nm}$$

对于孔性吸附剂 $\Delta G^0 = -RT \ln(n^s m b / v_p)$

v_p : 比孔容

7.9 固液界面吸附的一些应用

- ①分离、纯化、净化（净化色谱，污水处理）
- ②洗涤、浮洗
- ③表面改性
- ④LB膜