



第八章  
固气界面  
的吸附作用

## 8.1 固体的表面

### 固体表面特性

#### 1) 表面分子（原子）活动性差

表面分子寿命：水（25<sup>0</sup>C） $10^{-6}$ S，钨（25<sup>0</sup>C） $10^{32}$ S（ $3.2 \times 10^{24}$ 年）

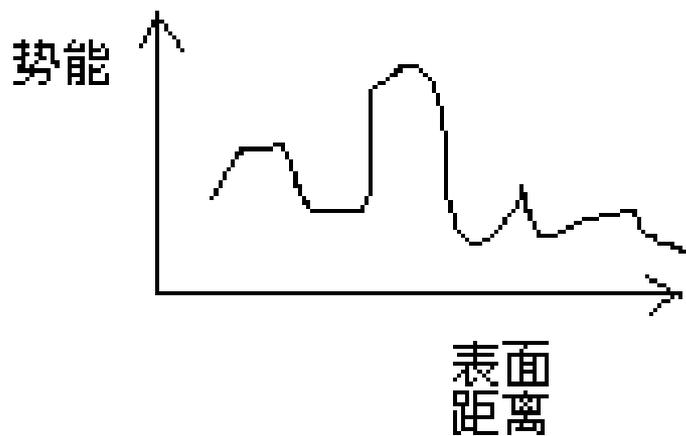
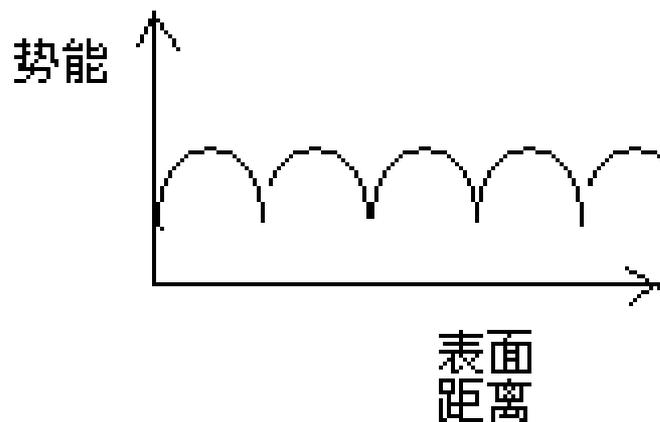
即：常温下固体表面原子和气态原子发生交换的可能性较小

二维表面运动：Cu原子扩散速度  
 $100\text{A}/10^{27}\text{S}$ （ $10^{19}$ 年）

#### 2) 固体表面的粗糙性和不完整性

### 3) 固体表面不均匀

固体表面对吸附分子的作用能不仅与其对表面的垂直距离有关，而且常随其水平位置改变而变化。分为均匀表面，不均匀表面。



#### 4) 固体的表面能

**表面能：** 生产 $1\text{cm}^2$ 新固体表面所需的等温可逆功

固体表面能的测定有多种方法，但仍无一种公认的简便标准方法。

a: **熔融外推法**      假设固态与液态性质相近  
( $\gamma-T$ 关系外推)

b: **劈裂功法**      测力装置测量劈裂固体形成新表面功

c: **溶解热法**

d: **接触角法**

固体表面能数值较大，但不同方法测量差距  
不小 云母 5400、375、2400

同一种方法也相差不小

云母 (2400—5400)

5) 固体性质与历史有关 (造成表面自由能数值  
常常不相同)

## 8.2 固体表面的吸附作用

气体分子在固体表面上发生的滞留现象称为气体在固体表面的吸附。

### (一) 吸附物与吸附剂

通常将被吸附的物质称为**吸附质**，能有效地吸附吸附质的物质叫**吸附剂**。吸附剂多为多孔性大比表面固体。

- 吸附剂：
- ①大的比表面
  - ②好的化学稳定性（不与吸附质发生反应）
  - ③良好的热稳定性和机械强度

非极性吸附剂：活性炭、炭黑

极性吸附剂：硅胶、分子筛、活性氧化铝

## A: 活性炭 (active carbon)

①比表面:  $500-1500\text{m}^2/\text{g}$ , 特殊 $2000-3000\text{m}^2/\text{g}$

②孔结构复杂 (一般认为大孔 $\sim 50\text{nm}$ ,  $2\sim 50\text{nm}$ 中孔,  $< 2\text{nm}$ 微孔)

大部分为微孔, 也有中孔和大孔

③表面基团：除C原子外，还有少量非碳元素（O，H，P，N，S等）

一般含氧基团：羰基、羧基、内脂基、醌基、酚羟基

④主要吸附非极性物质及长链极性物质（孔吸附，非极性体现）

由于存在表面含氧基团，也可吸附某些极性物质

⑤活性炭制备：由有机物（果壳、木材、骨、血、煤炭、合成有机聚合物）制造

工业生产方法分物理法和化学法两大类

## B: 硅胶 (silica gel) : 典型的极性吸附剂

- ① pH对比表面、孔体积影响巨大
- ② 主要吸附非极性溶剂中的极性物质，孔径 20—50A
- ③ 表面羟基：自由羟基 + 缔合羟基
- ④ 耐热性优于活性炭，生产工艺简单，成本低廉，再生产温度低，机械强度高

## C: 分子筛 (molecular sieves)

一种天然或人工合成的沸石型硅铝酸盐。



①结构特点：Si—O四面体+Al—O四面体  
分为3A、4A、5A、13X、Y、丝光沸石等类型

②孔性吸附：分子筛孔径均匀，孔径属微孔范围。吸附分子在腔体内受到孔壁四周的叠加作用。因而分子筛由独特的吸附选择性和极强的吸附能力。（临界分子直径小于笼孔径大小）

③高温、高流速、低蒸气压时，仍有良好的吸附能力

④选择吸附极性，不饱和有机分子，非极性分子中选择吸附极化率大的

## (二) 吸附机制

- ❖ **物理吸附**：吸附力是物理性的，主要是 Vander Waals力。吸附发生时，吸附分子和固体表面组成均不会改变。
- ❖ **化学吸附**：吸附分子与固体表面间有某种化学作用，即它们之间有电子交换、转移或共有，从而导致原子的重排，化学键的形或破坏。

性质	物理吸附	化学吸附
吸附力	Vander Waals力	化学键力
吸附热	近于液化热 ( $<40\text{kJ/mol}$ )	近于化学反应热 ( $80-400\text{kJ/mol}$ )
吸附温度	较低 (低于临界温度)	相当高 (远高于 沸点)
吸附速度	快	有时较慢 (也有 快)
选择性	无	有
吸附层数	单层、多层	单层
脱附性质	完全脱附	困难, 常有化学 变化

物理吸附常用于：脱水、脱气、净化分离。

### （三）物理吸附力本质（自学）

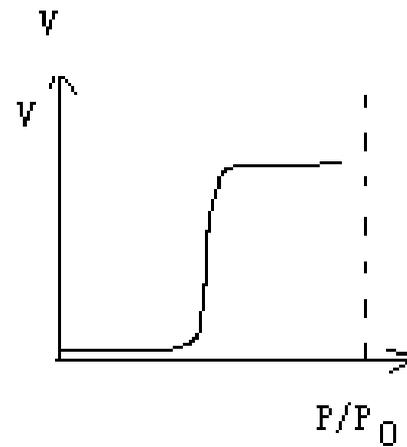
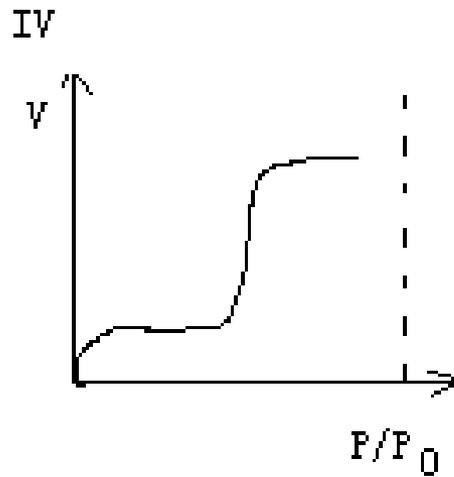
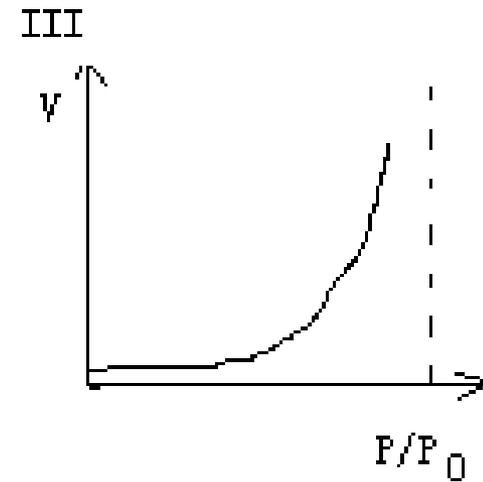
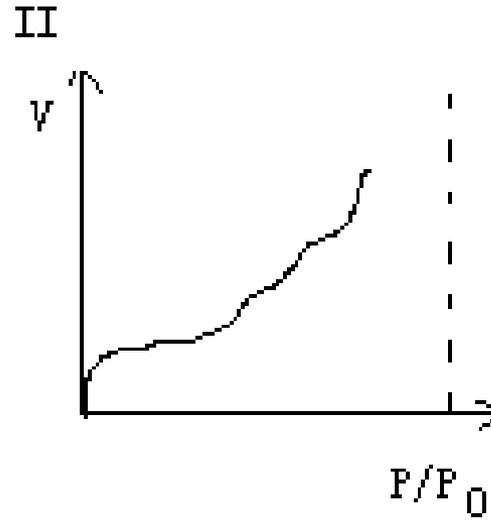
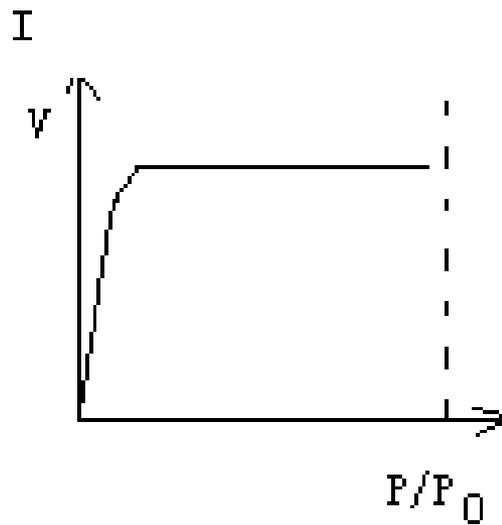
## 8.3 吸附量与吸附曲线

1) 吸附量：1g吸附剂（或1m<sup>2</sup>吸附剂表面积）上吸附物质的量（质量、体积、摩尔分数）来表示。

取决于：吸附质、吸附剂、温度压力

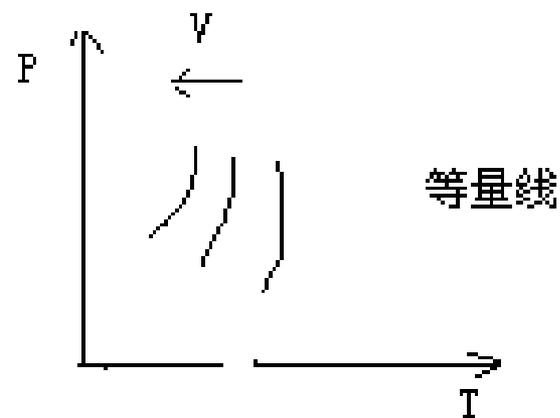
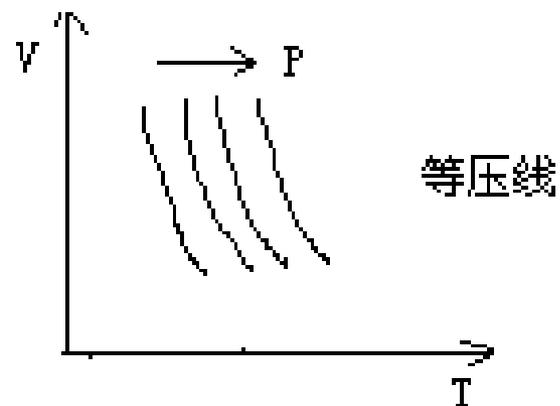
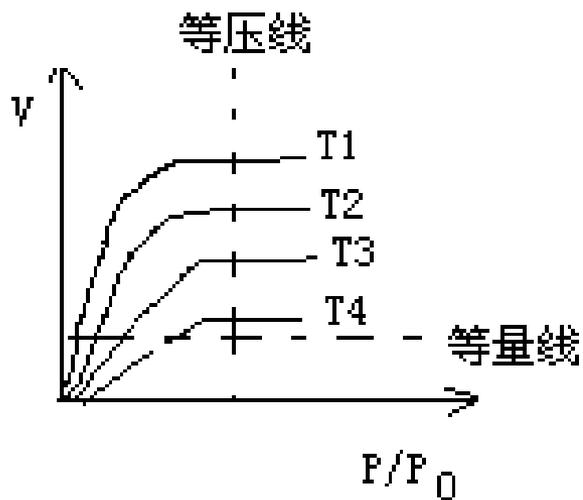
吸附曲线：吸附量~温度~压力，三者之一恒定后二者的关系

## 2) 吸附等温线的基本类型



- I：较低压力时吸附量迅速增加，一定相对压力吸附量趋于恒定（单分子层饱和吸附，或微孔填充满孔）
- II III：吸附剂非孔或孔很大，吸附层数原则上不受限制
- IV V：吸附剂孔性的（不是微孔，或不全是微孔）， $P/P_0 \rightarrow 1$ 时，为孔满填充的量
- II IV：斜率大变小，起始段凸向吸附量轴
- III V：斜率小变大，起始段凸向压力轴

### 3) 吸附等温线与吸附等压线、等量线



三者可互相转化

#### 4) 吸附等温线的测定

- ❖ 动态法：常压流动法、色谱法
- ❖ 静态法：容量法、重量法

目前主要用的是色谱法：

N<sub>2</sub>吸附质，H<sub>2</sub>载气，液氮冷却，低温吸附，高（常）温脱吸附

一般根据 脱吸附面积/标准脱附峰面积  
求算吸附量（考虑N<sub>2</sub>在混合气体中成分）

## 8.4 吸附热（自学）

## 8.5 物理吸附的理论模型

- 1) 非定位吸附
- 2) 定位吸附
- 3) 吸附势场：无明确吸附图象假设
- 4) 毛细凝结理论：针对孔性固体

## 8.6 二维吸附膜模型及相应的等温式

### ① 二维理想气体

$$V_m = 1 / \text{斜率}$$

$$b = \text{斜率} / \text{截距}$$

$$\Gamma = H \cdot P \quad \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m}, \theta = H' P$$

Herry定律或Herry吸附等温式

②若考虑吸附分子本身面积，则有：

$$\pi(A-b) = RT$$

类似的有：

$$P = K \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{\frac{\theta}{1-\theta}}$$

volmer方程

### ③Harkins—Jura方程

❖ 当表面压较高时，不溶物膜为凝聚态

$$\pi = b - qA$$

❖ 借用于固体对气体吸附：

$$d\pi = -qdA$$

$$d\pi = RT \cdot \Gamma \cdot d \ln P$$

$$-qdA = RT \cdot \Gamma \cdot d \ln P$$

$$d \ln P = -\frac{Aq}{RT} dA = -\frac{q}{2RT} dA^2$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = B' - \frac{q}{2RT} \cdot \frac{1}{\Gamma^2} = B' - \frac{qS^2v_0^2}{2RTv^2}$$

- ❖  $\Gamma$  : 单位面积吸附的mol数
- ❖  $S$  : 比表面
- ❖  $V_0$  : 吸附气体mol体积
- ❖  $V$  : 1g吸附剂吸附气体体积

$$\log \frac{P}{P_0} = B - \frac{C}{V^2}$$

$$B = B' / 2.303$$

$$e = \frac{qS^2V_0^2}{(4.606)RT}$$

❖ 由  $\log \frac{P}{P_0} \propto \frac{1}{V^2}$  作图, 斜率=C

求出比表面  $S = kC^{0.5}$

Harkins—Jura方程所代表的等温线代表II型，适用范围较BET方程大。由于其假设 $q$ 、 $K$ 值相对同一吸附质而言不变，常借用某一吸附质在已知比表面 $S$ 的吸附剂上而求出 $q$ 、 $K$ 值，进而求出未知的比表面。

$$\frac{S}{S_0} = \frac{k \cdot C^{\frac{1}{2}}}{k \cdot C_0^{\frac{1}{2}}} = \frac{C^{\frac{1}{2}}}{C_0^{\frac{1}{2}}}$$

单位：( $\Gamma : \text{mol}/\text{m}^2$ ,  $V_0 : \text{m}^3/\text{mol}$ ,  $V : \text{m}^3/\text{g}$ ,  $S : \text{m}^2/\text{g}$ )

## 8.7 Langmuir单分子层吸附模型 及吸附等温式

1916年Langmuir从动力学模型出发提出

### (一) 基本假设

- ① 吸附热与表面覆盖度无关，即吸附热为常数
- ② 吸附为单分子层
- ③ 吸附气体为理想气体

暗示：吸附剂表面是均匀的，吸附分子间无相互作用

## (二) 吸附等温式

吸附平衡压力 $P$ ，吸附分子的覆盖度（占据分子数） $\theta$ ，空白表面 $1-\theta$

吸附速度 $kP(1-\theta)$   $k$ :吸附速度常数

$$k = \frac{N_0}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}}$$

脱附速度  $k_0\theta e^{-Q/RT}$   $Q$ :吸附热,  $k_0$ :脱附常数

$$kP(1-\theta) = k_0\theta e^{-\theta/RT}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{kP}{k_0 e^{-Q/RT}} = b \cdot P \left( b = \frac{k}{k_0} e^{Q/RT} \right)$$

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

变化:

$$V = \frac{V_m bP}{1 + bP}$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$$

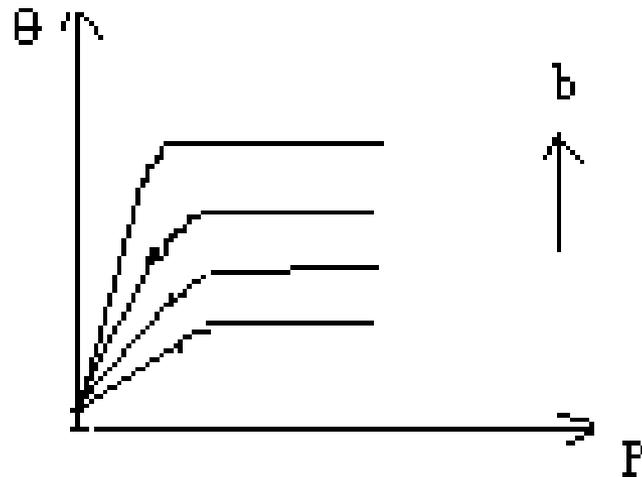
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m bP}$$

$$\frac{P}{V} \propto P$$

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率}}$$

$$b = \frac{\text{斜率}}{\text{截距}}$$

Langmuir等温式代表 I 类等温线。b与吸附热有关，正比与 $e^{Q/RT}$ ，反映了吸附质分子与固体表面作用的强弱。b上升等温线起始斜率上升，如图。



$$bp \ll 1 \text{ 时} \Rightarrow V = V_m bp$$

$$p \text{ 很大时} \Rightarrow V = V_m$$

Langmuir理论:

- ①有偏差，低 $p$ 时，实验值偏高，可能是由于表面不均匀，随吸附量增加，发生吸附位置的活性越来越低， $\theta$ 将下降。另外， $T$ 低时可能多层吸附。
- ②对于孔性（微孔类），可用其处理，但机制不同。

### (三) 混合气体吸附的Langmuir等温式

A、B气体

$$\theta_A = b_A p_A / 1 + b_A p_A + b_B p_B$$

$$\theta_B = b_B p_B / 1 + b_A p_A + b_B p_B$$

$$V_A = V_{m_A} b_A p_A / 1 + b_A p_A + b_B p_B$$

$$V_B = V_{m_B} b_B p_B / 1 + b_A p_A + b_B p_B$$

$$\Rightarrow V_i = V_{m_i} b_i p_i / 1 + \Sigma b_i p_i$$

说明:

①一种气体压力增加能减少另一气体的吸附

②若b相差很远 ( $b_A \gg b_B$ )

$$V_A = V_{m_A} b_A p_A / 1 + b_A p_A$$

$$V_B = V_{m_B} b_B p_B / 1 + b_A p_A$$

此时:  $V_A$ 受 $p_B$  影响甚小

$V_B$ 受 $p_A$  影响甚大

## (四) 讨论

A: 统计热力学和其他方式也得到同样结果。

B: 经常用Langmuir处理结果, 不等于这些体系与其假设相符。

问题:

①	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	/云母
$\sigma$	18.1A	16.2A	
b	0.168	0.156	
V <sub>m</sub>	123	38.9	ml/g

分子截面积, b值相近 $\rightarrow$ V<sub>m</sub> 相近 (说明表面不均匀性, 选择吸附)

②

$\text{CO}_2/\text{C}$

$V_m$ : 196K 231ml/g

303K 113ml/g

(低温可能多层)

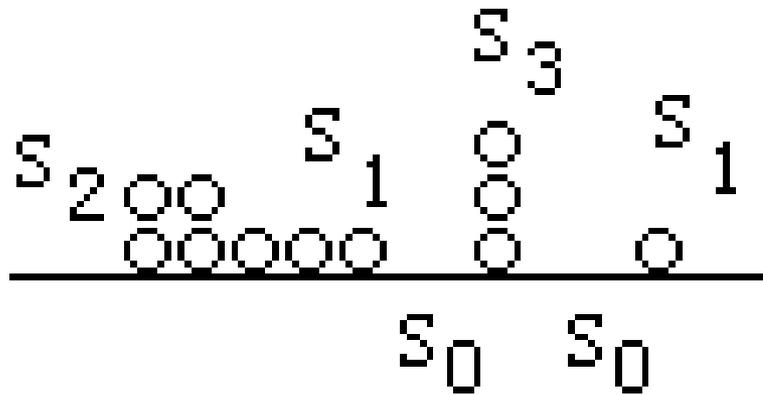
## 8.8 BET多分子层吸附模型及其等温式

### (一) 基本假设

1938年 Brunauer, Emmett, Teller保留 Langmuir第一条假设：吸附热与  $\theta$  无关（常数）另外，

- ①吸附层数不限
- ②第一层吸附热 ( $E_1$ )  $\neq$  二层及以上各层（皆为 $E_L$ ：吸附质的液化热）
- ③吸附与脱附只发生在暴露于气相的表面
- ④吸附平衡时各层吸附量不变

## (二) 等温式



$$\begin{array}{l}
 S_0 = 2, 2 \times 0 \\
 S_1 = 4, 4 \times 1 \\
 S_2 = 2, 2 \times 2 \\
 S_3 = 1, 1 \times 3 \\
 A = 9, U = 11
 \end{array}$$

根据假设：平衡时空白吸附位置及单分子二分子层吸附位 $S_0, S_1, S_2 \dots$ 固定。

$S_0$ 上吸附速度 =  $S_1$ 上脱附速度

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 e^{-E_1 / RT}$$

同理： $S_1$ 上吸附速度 =  $S_2$ 上脱附速度

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 e^{-E / RT}$$

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i e^{-E_i / RT}$$

吸附剂总面积  $A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$

吸附剂总体积  $V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i$

( $V_0$ : 单位表面上覆盖满单分子层所需气体的体积)

$$S_1 = \left( \frac{a_1}{b_1} e^{E_1/RT} \right) p S_0 = y S_0 = c x S_0$$

$$S_2 = \left( \frac{a_2}{b_2} e^{E_2/RT} \right) p S_1 = x S_1 = c x^2 S_0$$

$$S_i = \left( \frac{a_i}{b_i} e^{E_i/RT} \right) p S_{i-1} = x S_{i-1} = c x^i S_0$$

$V_m = AV_0$  (  $V_m$ : 单分子饱和吸附体积)

$$\frac{V}{V_m} = \frac{V}{AV_0} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = \frac{cS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix_i}{S_0(1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x_i)} = \frac{c \sum_{i=1}^{\infty} ix_i}{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x_i}$$

(数学上) 
$$\sum_{i=1}^{\infty} x_i = \frac{x}{1-x}, \quad \sum_{i=1}^{\infty} ix_i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad \textcircled{1}$$

$$x \Rightarrow 1, V \Rightarrow \infty$$

由二、三类等温线知  $p/p_0 \Rightarrow 1$  时,  $V \Rightarrow \infty$

$$p = p_0 \text{ 时, } x = 1$$

$$x = \frac{a_i}{b_i} p e^{E_i/RT}$$

$$x = 1 = \frac{a_i}{b_i} p_0 e^{E_i/RT}, \frac{a_i}{b_i} e^{E_i/RT} = \frac{1}{p_0}$$

$$x = p / p_0$$

代回 
$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p - p_0)[1 + (c - 1)p / p_0]} \quad \textcircled{2}$$

常写作 
$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} p / p_0 \quad \textcircled{3}$$

①②③即为著名的BET二常数公式

$p/V(p_0 - p) \square p/p_0$  作图:

$1/(\text{斜率} + \text{截距}) = V_m$

$(\text{斜率} + \text{截距}) / \text{截距} = c$

$E_1 \square E_L$   $c$ 很大时

$$V = \frac{V_m cx}{1 + cx} \Rightarrow \text{Langmuir公式}$$

### (三) BET公式的验证

$P/P_0$ 在0.05~0.35范围内BET二常数公式能反映实验结果 (90.1K, 六种固体吸附 $N_2$ 结果)

①比表面测定: 不同吸附质气体求出比表面值相同 (近) 书P333表8-5

②由某一温度下  $c$ 值  $\rightarrow \Delta E \rightarrow$  其他温度下  $c$ 值

$$c = y/x = \frac{a_1}{b_1} / \frac{a_i}{b_i} e^{(E_1 - E_2)/RT} \approx Ke^{\Delta E/RT}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\Delta E/RT_1} / e^{\Delta E/RT_2} = e^{\Delta E/R(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$

$c_2$

计算结果与实验结果相当一致

## (四) 讨论

A: 应用最多的等温式 I II III类等温线

①  $c \ll 1$  时, 且  $p/p_0$  不大时:

BET二常数公式  $\rightarrow$  Langmuir  $v = \frac{V_m c x}{1 + c x}$

②  $E_1 \ll E_2$ , 即  $c \ll 1$ ,  $p/p_0$  不大时

$$\frac{dv}{dx} = \frac{V_m c}{(1 + cx)^2} > 0 \quad \frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{2V_m c^2}{(1 + cx)^2} < 0$$

II类等温线起始凹向V轴

③  $E_1 < E_2$ , 即  $c < 1$ ,  $p/p_0$  不大时

$$\frac{dv}{dx} = \frac{V_m c}{(1-2x)^2} > 0$$

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{4V_m c}{(1-2x)^3} > 0$$

III类等温线起始凹向压力轴

B: 在推导BET二常数时未吸附层数进行限制，即可以是无限多层的。而实际上

①孔性固体吸附层数受孔大小限制

②无孔固体也不可能是无限多

修正： $n$ 层  $\Rightarrow$  BET三常数公式

$$\frac{V}{V_m} = \frac{nx}{1-x} \frac{1 - (n-1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \quad P/P_0 = 0.5 - 0.6$$

显然 $n=1$ 时，Langmuir方程

$n=\infty$ 时，BET二常数公式

后来：Brunauer, Deming夫妇+Teller更复杂的四常数公式，可对IV, V等温线以定性或半定量描述，但因公式过于复杂，没有大的实用性。

C: 二常数公式在 $P/P_0 < 0.05$ 时失效，可能由于表面不均匀

二常数公式在 $P/P_0 > 0.35$ 时失效，可能由于小孔限制吸附膜厚度

有人认为是模型缺陷（常见偏离：低压偏高，高压偏低）

- ① 表面均匀
- ② 吸附分子无相互作用
- ③ 除第一层外，吸附质都具有液体性质与事实不符

## (五) 应用

### A: 二常数公式求比表面S

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0}$$

测定V和平衡压力P，以  $P/V(P_0 - P) - P/P_0$  作图可求出：

$$V_m = 1/(\text{斜率} + \text{截距})$$

$$S = \Gamma_m \delta_m = \frac{PV_m}{RT} \delta_m = \frac{V_m}{22400} N_0 \delta_m \quad (\delta_m \text{ 分子截面积})$$

❖ 例:  $V_m = 114 \text{ ml} / \text{g}$

$$S = \frac{0.162 \text{ nm}^2 \times 6.023 \times 10^{23}}{22400} \times 114 \text{ ml} / \text{g} = 496.6 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$S = 0.296 \delta_m V_m (\text{ml} / \text{g}) \Rightarrow \text{m}^2 / \text{g}$$

## B: 一点法

$c \square 1$  BET二常数公式简化为

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \frac{P}{P_0} \quad \left( \frac{1}{V_m c} \Rightarrow 0 \right)$$

$V_m = 1 / \text{斜率}$  (过原点的二直线)

或简化为:

$$V_m = V(1 - P / P_0)$$

这样可以不用  $P/V(P_0-P) - P/P_0$  作图，只用一个点的吸附量  $V$  和平衡压力就能算出  $V_m$  再同  $A$  推导，可求算比表面  $S$ 。

总之 BET 二常数公式的主要应用即为求算固体的比表面  $S$

## 8.9 Polanyi吸附势理论

### (一) 吸附势模型的早期工作

- ❖ 1814年 de saussure提出，吸附剂对吸附质有吸引力，离表面越近，引力越大，吸附质密度也越大。
- ❖ 1914年 Eucken将这种引力引申为吸附势
- ❖ 1914年 Polanyi在前人工作的基础上提出物理吸附的势能理论，此理论不要求具体的吸附层的模型，应用也较方便。但由于未能给出简单的等温式，不能用来计算比表面，因而长时间未得到足够重视。

吸附势理论认为：

- ① 吸附剂表面附近一定的空间内存在吸附力（象地球有重力场一样）吸附质分子进入力场即被吸附。
- ② 吸附力场起作用的空间称为吸附空间。
- ③ 吸附空间内每一点都有相应的吸附势，吸附势是该点与吸附剂表面距离的函数。

## (二) 吸附特性曲线

Polanyi把**吸附势**  $\varepsilon$  定义为：1mol气体从无限远处（即吸附力不起作用的外部空间）吸到吸附剂表面某点所作的功。相同吸附势各点构成等势面，各等势面与吸附剂表面之间体积（吸附体积）用 $V_i$ 表示。

对于吸附势的计算工作，Polanyi和Berenyi做了开创性工作。Polanyi认为吸附有三种情况

- ①  $T \ll T_c$ ，吸附膜为液态（ $T_c$ ：吸附质气体的临界温度）
- ②  $T$ 略低于 $T_c$ ，吸附膜为液态和压缩气态混合体
- ③  $T > T_c$ 时，吸附膜为压缩气态

当 $T < T_c$ 时，假设吸附气体在气相中理想气体，  
在液相中为不可压缩的液态

$$\varepsilon_i = \int_P^{P_0} V dP = \int_P^{P_0} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

$$V_i = \frac{x}{\rho_T}$$

平衡压力：P

吸附温度：T

x：气体吸附量

$\rho$ ：T时液态吸附质密度

假设：吸附势与温度无关，即  $\varepsilon$  与  $V$  的关系在任何温度下均相同。故  $\varepsilon_i \sim V_i$  的关系曲线称为**特性曲线**。

测定出一个温度下的吸附等温线，就可以得到相应的  $\varepsilon_i$  和  $V_i$  值，画出吸附特性曲线。由此特性曲线，只要变换温度即可得到不同温度时的吸附量与平衡压力结果，即吸附等温线。

例：

①  $\text{CO}_2/\text{C}$  的吸附特性曲线（五个温度）确与温度无关，重合。

② 不同温度下的等温线结果与计算值吻合。  
（某温度  $273.1\text{K}$ ）

说明：该理论有坚实的实验基础和相当宽的应用范围。

### (三) 不同吸附质特性曲线的相关性

$\varepsilon$  与T无关表明这一理论的吸附力是色散力，因为只有色散力才是与温度无关的。由于色散力正是物理吸附的本质，因而该理论应用于物理吸附尤为成功。

对于同一吸附剂，A、B二分子在距表面x处之吸附势  $\varepsilon_A$   $\varepsilon_B$ ，根据London色散力作用势能关系：

$$\varepsilon_A = -\frac{3}{2} \alpha_A \alpha_2 \frac{I_A I_2}{I_A + I_2} x^{-6}$$

$$\varepsilon_B = -\frac{3}{2} \alpha_B \alpha_2 \frac{I_B I_2}{I_B + I_2} x^{-6}$$

I: 电离势

$\alpha$  : 级化率

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = \frac{\alpha_A I_A (I_B + I_2)}{\alpha_B I_B (I_A + I_2)} = \text{常数} \beta$$

亲和系数：不同吸附特性曲线的相关因子

故：由一个温度下的吸附等温线  $\rightarrow \varepsilon - V$  曲线  
 $\rightarrow$  其他吸附质在任何温度时的吸附等温线

#### (四) D-R公式

经典的吸附势理论未能给出吸附等温式，Dubinin提出

$$V = V_0 e^{-K\varepsilon^m / \beta^2}$$

代入  $\varepsilon = RT \ln P_0 / P$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_0 : \text{极限吸附体积} \left\{ \begin{array}{l} m=1 \text{ 微孔吸附剂} \\ m=2 \text{ 粗孔吸附剂} \end{array} \right\} \\ K : \text{孔结构有关常数} \end{array} \right.$$

## 得到Dubinin-Radushkevich方程

$$V = V_0 e^{-\frac{K}{\beta^2} R^2 T^2 (\ln \frac{P_0}{P})^2} \quad a = a_0 e^{-\frac{K}{\beta^2} R^2 T^2 (\ln \frac{P_0}{P})^2}$$

$$D = \frac{0.4343RT^2}{\beta^2}, \beta = 2.303^2 KR^2$$

$$a = a_0 10^{-D(\log \frac{P_0}{P})^2}$$

$$\lg a = \lg a_0 - D(\lg \frac{P_0}{P})^2$$

$$\lg V = \lg V_0 - D(\lg \frac{P_0}{P})^2$$

以  $\lg a(\lg V)$  对  $(\lg \frac{P_0}{P})^2$  作图:

由直线斜率和截距可求出  $a_0, D$

一般来说对微孔应用较好。

## 8.10 多孔固体的吸附性质

### (一) 毛细凝结现象

一定温度 $T$ 时，孔性固体孔壁上发生气体吸附形成一定厚度的吸附膜。在一定的 $P/P_0$ 时毛细孔中的吸附层相接触形成弯月面。根据Kelvin公式：

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2V_L \gamma \cos \theta}{rRT}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_L : \text{液态吸附质mol体积} \\ P_0 : T \text{温度时平液面上的饱和蒸汽压} \\ r : \text{弯月液面的曲率半径} \end{array} \right.$$

故 $P' < P$ 时，气体就可以在毛细孔的弯月面上凝结。随 $P$ 上升，能发生凝结的毛细孔越来越大。

注意：对微孔和大孔不适用，微孔大小与分子同数量级，大孔 $r$ 很大，吸附膜可看作平面。

## (二) 吸附滞后现象

孔性固体吸附等温线在某一压力范围内吸附曲线与脱附曲线分离——吸附滞后。吸附曲线与脱附曲线脱离部分构成吸附滞后圈。

解释：

① zsigmondy假设：接触角影响

吸附时：液态吸附质填充，故  $\theta$  为前进角  $\theta_A$

脱附时：液态吸附质脱去，故  $\theta$  为后退角  $\theta_R$

由Kelvin公式:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2V_L \gamma \cos \theta}{rRT}$$

$$\theta_A > \theta_R \Rightarrow P_{\text{吸附}} > P_{\text{脱附}}$$

## ②McBain墨水瓶理论：半径影响

将孔假设为口小腔大的墨水瓶

吸附时：气体压力大到孔径半径相应的压力值才会发生凝结

脱附时：因从孔口开始，孔口半径 $<$ 腔体半径，故低压脱附

### ③Cohen假设：系数影响

将孔假设为两端开口的圆筒状孔（直径均匀）。开始毛细凝结是在环状吸附膜（孔壁上）面进行的。此时，弯月液面的一个主曲率半径 $r = \infty$ （假设 $\theta = 0$ ），则：

$$\ln \frac{P_{\text{吸}}}{P} = - \frac{V_L \gamma}{rRT}$$

脱附时孔已被充满，从球形弯月面的孔口开始脱附：

$$\ln \frac{P_{\text{脱}}}{P} = - \frac{2V_L \gamma}{rRT} \quad \frac{P_{\text{脱}}}{P_0} = \left( \frac{P_{\text{吸}}}{P_0} \right)^2$$

### (三) 吸附滞后圈的形状与孔结构

de Boer将其分为五类

书P345—346, 重点A, B, E

### (四) 微孔填充

分子筛、活性炭（大比表面）及一些细孔硅胶的孔大都是微孔。等温线一般为Langmuir型，无吸附滞后圈。（实际机制：非单分子层，而是孔体积限制）其吸附机制与毛细凝结不完全相同。（Kelvin公式不适用）