

## 第十三章 表面物理化学

教学目的:

通过本章学习,使学生了解物质高度分散后的性质及不同物质的界面现象,了解表面活性物质的一些基本性质。

基本要求:

1. 明确表面吉布斯自由能、表面张力的概念,了解表面张力与温度的关系。
2. 明确弯曲表面的附加压力产生的原因及与曲率半径的关系,了解弯曲表面上的蒸汽压与平面相比有何不同。学会使用拉普拉斯公式和开尔文公式。
3. 理解吉布斯吸附公式的表示形式,各项的物理意义并能用来作简单计算。
4. 了解什么叫表面活性物质,了解表面活性剂的分类及几种重要作用。
5. 了解液-液、液-固界面的铺展与润湿情况,理解气-固表面的吸附本质及吸附等温线的主要类型。

重点和难点:

拉普拉斯公式和开尔文公式,以及兰缪尔吸附等温式是本章的重点难点。

教学内容:

表面现象(通常将气-液、气-固界面现象称为表面现象)所讨论的都是相的界面上发生的一些行为。物质表面层的分子与内部分子周围的环境不同。内部分子所受四周邻近相同分子作用力是对称的,各个方向的力彼此抵销;但是表面层的分子,一方面受到本相内物质分子的作用;另一方面又受到性质不同的另一相中物质分子的作用,因此表面层的性质与内部不同。最简单的情况是液体及其蒸气所成的体系(见图 12-1),在气液界面上的分子受到指向液体内部的拉力,所以液体表面都有自动缩成最小的趋势。在任何两相界面上的表面层都具有某些特殊性质。对于单组分体系,这种特性主要来自于同一物质在不同相中的密度不同;而对于多组分体系,这种特性则来自于表面层的组成和任一相的组成均不相同。

物质表面的特性对于物质其他方面的性质也会有所影响。随着体系分散程度的增加,其影响更为显著。因此当研究在表面层上发生的行为或者研究多相的高分散体系的性质时,就必须考虑到表面的特性。通常用表面( $A_0$ )表示多相分散体系的分散程度,其定义为: $A_0=A/V$

式中A代表体积为V的物质具有的表面积。所以比表面 $A_0$ 就是单位体积(也有用单位质量者)的物质所具有的表面积,其数值随着分散粒子的变小而迅速增加。分散粒子分割得愈细比表面积就愈大。在胶体体系中粒子的大小约在1nm—100nm之间,它具有很大的表面积,突出地表现出表面效应。此外某些多孔性物质或粗粒分散体系也常具有相当大的表面积,其表面效应也往往不能忽略。在本章中将讨论有关表面现象的一些基本概念及其应用。

### § 13.1 表面张力及表面 Gibbs 自由能

#### 一、表面功

由于表面层分子的受力情况与本体中不同,因此如果要把分子从内部移到界面,或可逆的增加表面积,就必须克服体系内部分子之间的作用力,对体系做功。

温度、压力和组成恒定时,可逆使表面积增加dA所需要对体系作的功,称为表面功。用公式表示为:

$$\delta W' = \gamma dA$$

式中 $\gamma$ 为比例系数，它在数值上等于当 $T$ ， $p$ 及组成恒定的条件下，增加单位表面积时所必须对体系做的可逆非膨胀功。

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

二、表面自由能考虑了表面功，热力学基本公式中应相应增加 $\gamma dA$ 一项，即由此可得：

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$\gamma$ 表面自由能的物理意义有广义和狭义之分，在定温不定压条件下，可逆地增加单位表面积引起体系吉布斯自由能的增量。 $\gamma$ 称为表面吉布斯自由能或比表面能。从另一个角度来考虑，如果观察到表面上处处存在着一种张力，称之为表面张力。

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n_B} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_B}$$

三、扩大表面积引起的内能和焓的变化

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P,n_B} = \gamma + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,P,n_B}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} = \gamma + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,V,n_B} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P,n_B} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_B}$$

### § 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压

一、弯曲表面下的压力

由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体或气体与在平面下情况不同，前者受到附力的压力。静止液体的表面一般是一个平面，但在某此特殊情况下，例如在毛细管中，则是一个弯曲表面。由于表面张力的作用，在弯曲液面的内外，所受到的压力不相等。设在液面上（见图 12-3），对某一小面积 $AB$ 来看，沿 $AB$ 的四周， $AB$ 以外的表面对 $AB$ 面有表面张作用，力的方向与周界垂直，而且沿周界处与表面相切。如果液面是水平的（如图a是液体的剖面）则表面张力 $\gamma$ 的也是水平的，当平衡时，沿周界的表面张力互相抵消，此时液体表面内外的压力相等，而且等于表面上的外压力。如果液面是变曲的，则沿 $AB$ 的周界上的表面张力 $\gamma$ 不是水平的，其方向如图（b）、（c）所示。平衡时，表面张力将有一合力，当液面为凸形时，合力指向液体内部，当液面为凹形时，合力指向液体外部。这就是附加压力的来源。对于凸面（图b）， $AB$ 曲面好象绷紧在液体上一样，使它受到一个附加的压力。因此在平衡时，表面内部的液体分子所受到的压力必大于外部的压力。对照凹面（图c）则 $AB$ 好象要被拉出液面，因此液体内部的压力将小于外面的压力。总之，由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体与平面不同

$$p_s = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

它受到附加的压力 ( $P_s$ )。经推导得:

根据数学上规定, 凸面的曲率半径取正值, 凹面的曲率半径取负值。所以, 凸面的附加压力指向液体, 凹面的附加压力指向气体, 即附加压力总是指向球面的球心。

若曲面为球面则有: 二、弯曲液面上的蒸气压

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

$$V_m(l)(p_1 - p_1^0) = RT \ln \frac{p_g}{p_{g,0}} \iff RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)_g = \frac{2\gamma V_m(l)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

考虑液面上平衡: 液体( $T, p_l$ )      饱和蒸汽( $T, p_g$ )

经推导得出: 以上就是 Kelvin 公式, 式中  $r$  为密度,  $M$  为摩尔质量。对凸面,  $R'$ 取正值,  $R'$ 越小, 液滴的蒸汽压越高, 对凹面,  $R'$ 取负值,  $R'$ 越小, 小蒸汽泡中的蒸汽压越低。

$$RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)_g = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

推广的开尔文公式为:

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

上式用于比较两个不同半径的液滴或气泡的蒸汽压之比。

### § 13.3 溶液的表面吸附

一般说来, 由于溶质分子的存在, 溶液的表面张力与纯溶剂有所不同。如果在表面层中溶质分子比溶剂分子所受到的指向溶液内部的引力还要大些, 则这种溶质的溶入会使溶液的表面张力增高。由于尽量降低体系表面能的自发趋势, 这种溶质趋向于较多地进入溶液内部而较少地留在表面层中, 这样就造成了溶质分子比溶剂分子所受到的指向溶液内部的引力要小些。则这种溶质的溶入会使溶液的表面的张力减少。而且, 溶质分子趋向在表面层相对浓集, 造成溶质在表面层中比在本体溶液中浓度大的现象。溶质在表面层中在本体溶液中浓度小于本体浓度, 称为“负吸附”; 溶质在表面层浓度大小本体浓度, 称为“正吸附”。实验表明, 对水溶液来说, 能使溶液表面张力略有升高, 发生负吸附现象的溶质主要是无机电解质, 如无机盐和不挥发性无机酸、碱等, 这类物质的水溶液表面张力随溶液浓度变化的趋势如图 12-5 中曲线 I 所示。

能使溶液表面张力下降, 发生正吸附现象的溶质主要是可溶性有机化合物, 如醇、醛、酸、酯等, 其表面张力变化趋势如图 12-5 中曲线 II 所示。图 12-5 中曲线 III 所示的是少量溶质的溶入可使溶液的表面张力急剧下降, 但降低到一定程度之后变化又趋于平缓 (图中出现的最低点往往是由杂质造成的)。这类溶液称为“表面活性剂”, 常见的有硬脂酸钠, 长碳氢链有机酸盐和烷基磺酸盐, 即肥

皂和各种洗涤剂等。表面活性剂在结构上都具有双亲性特点，即一个分子包含有亲水的极性基团，如-OH、-COOH、-COO<sup>-</sup>；同时还包含有憎水的非极性基团，如烷基、苯基。亲水的极性基团力图进入溶液内部，而憎水的非极性基团趋向逃逸水溶液而伸向空气，因此表面活性物质的分子易在溶液表面上浓集是很自然的。

吉布斯吸附公式：

1878年，吉布斯（Gibbs）用热力学方法导出了溶液表面张力随浓度变化率与表面吸附量 $\Gamma$ 之间的关系，即著名的吉布斯公式。

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}$$

$a_2$ 为溶液中溶质活度； $\gamma$ 为溶液的表面张力； $\Gamma_2$ 为溶质的表面超额（表面超额）； $da_2$ 是在等温下，表面张力 $\gamma$ 随溶质活度的变化率。 $\Gamma_2$ 的物理意义为：在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。对于稀溶液吉布斯吸附公式通常表示为： $d\gamma/dc_2 < 0$ ，增加溶质的浓度使表面张力下降， $\Gamma_2$ 为正值，是正吸附。表面层中溶质浓度大于本体浓度。表面活性物质属于这种情况。

$d\gamma/dc_2 > 0$ ，增加溶质的浓度使表面张力升高， $\Gamma_2$ 为负值，是负吸附。表面层中溶质浓度低于本体浓度。非表面活性物质属于这种情况。

### § 13.4 液-液界面的性质

#### 一、液体的铺展

一种液体能否在另一种不互溶的液体上铺展，取决于两种液体本身的表面张力和两种液体之间的界面张力。一般说，若铺展后表面自由能下降，则这种铺展是自发的。大多数表面自由能较低的有机物可以在表面自由能较高的水面上铺展。设液体1和2的表面张力和界面张力分别为 $\gamma_{1,g}$ 、 $\gamma_{2,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$ 。在三相接界点处， $\gamma_{1,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$ 的作用力企图维持液体1不铺展；而 $\gamma_{2,g}$ 的作用是使液体铺展，如果 $\gamma_{2,g} > (\gamma_{1,g} + \gamma_{1,2})$ ，则液体1能在液体2上铺展。如果 $\gamma_{2,g} < (\gamma_{1,g} + \gamma_{1,2})$ ，则液体1不能在液体2上铺展。

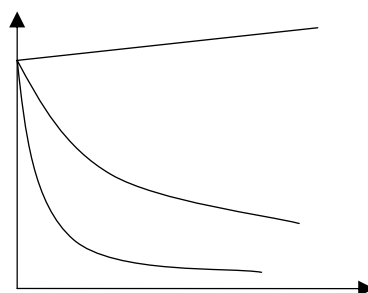
#### 二、溶液的表面张力与浓度的关系

对于纯液体，当温度、压力一定时，其表面张力一定。但对于溶液，由于溶质的加入形成了溶液，表面张力发生变化。这种变化大致有三种情况：

A.表面张力随溶质浓度增大而升高如：NaCl、KOH、NH<sub>4</sub>Cl、KNO<sub>3</sub>等无机盐类；

B.表面张力随浓度增大而降低，通常开始降低较快而后减慢，如醇类、酸类、醛类、酮类等极性有机物；

C.一开始表面张力急剧下降，到一定浓度后几乎不再变化，如含8个碳以上的有机酸盐、有机胺盐、磺酸盐等。下面就是这三种情况的 $\gamma-c$ 曲线。



### § 13.5 液-固界面——润湿作用

当液体与固体接触时，随着液体和固体自身表面性质及液-固界面性质的不同，液体对固体的润湿情况也不同。有的液体滴到固体上形成小圆珠，（如将水银滴在桌面上），有的液体却能在固体上铺成一层薄膜，（如将水滴在洁净的玻璃板上）。本节将简要介绍液体对固体的几种润湿情况以及接触与润湿的关系。

#### 一、粘附功

恒温恒压可逆条件下，将气-液界面与气-固界面转变为液-固界面，若各界面都为单位面积，从热力学的角度，该过程的 Gibbs 自由能的变化值为：

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

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

在等温等压条件下，单位面积的液体表面与固体表面粘附时对外所作的最大功称为粘附功，它是液体能否润湿固体的一种量度。

二、内聚功当两相同的液面转变为一个液柱的过程，内聚时两个单位液面消失，所以 Gibbs 自由能变化为：

$$\Delta G = 0 - 2\gamma_{g-l}$$

$$W_c = -\Delta G = 2\gamma_{g-l}$$

等温、等压条件下，两个单位液面可逆聚合为液柱所作的最大功称为内聚功，是液体本身结合牢固程度的一种量度。

三、浸湿功恒温恒压可逆条件下，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（液体界面未变），Gibbs 自由能变化为：

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

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

等温、等压条件下，将具有单位表面积的固体可逆地浸入液体中所作的最大功称为浸湿功，它是液体在固体表面取代气体能力的一种量度。

四、铺展系数等温、等压条件下，如果在固体的表面放上液体，液体可能铺展开，也可能缩成球形。如果液体能在固体表面铺展，原来一部分气-固界面变成液-固界面，同时气-液界面增大。在恒温恒压下，可逆铺展一单位表面积时，体系吉布斯自由能的变化值为：

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

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

五、接触角在气、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  $\theta$  表示。

当界面上三个力达到平衡时：

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

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

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

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

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

由此可见，铺展是润湿的最高标准，凡能铺展，必能浸润，更能粘附。能被液体润湿的固体，称为亲液性的固体；不被液体所润湿的固体，称为憎液性的固体。

### § 13.6 表面活性剂及其应用

某些物质当它们以低浓度存在于其一体系中时，可被吸附在该体系的表面（界面）上，使这些表面的表面自由能发生明显降低的现象，这些物质被称为表面活性剂。现在广泛地应用于石油、纺织、农药、医药、采矿、食品、民用洗涤等各个领域。由于在工农业生产中主要是应用于水溶液，以改变水的表面活性，所以若不加说明，就是指降低水的表面能的表面活性剂。表面活性剂分子是由具有亲水极性基团和具有憎水的非极性基团所组成的有机物化合物。它的非极憎水基团一般是烷基，非极性基团脱离水的表面（尾竖在水面上），极性基团向着水（头浸在水中），采取定向排列。这种定向排列，使表面上不饱和力场得到某种程度上的平衡，从而降低了表面张力（或界面张力）。

#### 一、表面活性剂的分类

表面活性剂有很多种分类的方法，人们一般都认为按它的化学结构来分类比较合适。即当表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的，叫离子型表面活性剂，凡在水中不电离的就叫做非离子型表面活性剂。离子型的还按生成的活性集团是阳离子再进行分类。使用时应该注意，如某表面活性物质是阴离子型，这就不能和阳离子型混合使用，否则就会发生沉淀而不能得到应有的效果。例如：阴离子表面活性剂如脂肪醇硫酸酯钠；阳离子表面活性剂如烷基三甲基氯化铵；两性表面活性剂如甜菜碱型两性表面活性剂。

#### 二、表面活性剂的性质

表面活性剂分子，由于其具有两亲结构的特点，决定了其能够在两相界上相对浓集。当浓度大到一定程度时，能达到饱和吸附，此时的界面上，表面活性剂分子定向排列，形成一紧密的单分子层。在溶液内部开始形成胶束，所以表面活化可以在溶液表面定向排列，在溶液本体可形成胶束。

当离子型表面活性剂的浓度较低时，以单个分子形式存在，由于它的两亲性质，这些分子聚集在水的表面上，使空气和水的接触的表面活性物质分子自相接触，把憎水基靠在一起，开始形成简单的胶束（这是一种和胶体大小相当的粒子）。当溶解浓度逐渐增大时，不但表面上聚集的表面活性剂增多而形成单分子层，而且溶液体相内表面活性剂的分子也三三两两的以憎水基互相靠基向外的胶束。胶束可以成球状、棒状或层状，如图 12-12 形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度（CMC）。增加表面活性剂的量（即增加其浓度），超过了临界胶束浓度后，由于表面已经占满，只能增加溶液中胶束的数量，即开成表面活性剂憎水基团靠在一起的胶束，由于胶束不具有活性，表面张力不再下降，在表面张力与表面活性剂浓度的关系曲线上表现为水平线段。

形成胶束后，憎水基团完全包在胶束内部，几乎和水脱离，只剩下亲水基团方向朝外，与水几乎没有相斥的作用，使表面活性剂稳定于水中。当达到临界胶束浓度后，胶束会争夺溶液表面上的表面活性剂分子，因而影响表面活性剂的效率。临界胶束浓度的存在，已为 X-射线衍射图谱所证实。

临界胶束浓度可用各种不同的方法进行测定，而采用的方法不同，测得的 CMC 值也有些差别。因此一般所给的 CMC 值是一个临界胶束深度的范围。在该浓度的范围前后不仅表面张力有显著的变化，溶液的其他物理性质也有很大的变化，

例如涌透压、电导率、去污能力等。

亲水亲油平衡 (HLB) 对于一个指定的体系, 如何选择最合适的表面活性物质才可达到的预期的效果, 目前还缺乏理论指导。为解决表面活性剂的选择问题, 1945 年, 格里芬 (Griffin) 提出 HLB 法, 即亲水亲油平衡。此法用数值的大小来表示表面活性物质的 HLB 值与应用的对应关系示每一种表面活性物质的亲水性, HLB 值愈大, 表示该表面活性物质的亲水性愈强。根据表面活性物质的 HLB 值的大小, 就可知道它适宜的用途, 表 12.1 给出这种对应关系。例如, HLB 值在 2—6 的, 可作油包水型的乳化剂, 而 HLB 值在 12—18 的可作水包油型的乳化剂等。

### 三、表面活性剂的几种重要作用

#### (1) 润湿作用

在生产和生活中, 人们常需要改变某种液体对某种固体的润湿程度。有时要把不润湿者变为润湿, 有时则正好相反。这些都可以借且表面活性剂而实现。例如, 普通的棉布因纤维中有醇羟基团而呈亲水性, 所以很易被水沾湿, 不能防雨。过去曾采用将棉布涂油或上胶的办法制成雨衣, 虽能防雨但透气性变得很差, 做成雨衣穿着既不舒适又较笨重。后经研究采用表面活性剂处理棉布, 使其极性基与棉纤维的醇羟基结合, 而非极性基伸向空气, 使得与水的接触加大, 变原来的润湿为不润湿, 制成了既能防水又可透气的雨衣。实验证明, 用季胺盐与氟氢化合物混合处理过的棉布经大雨冲淋 168 小时而不透湿。有时, 也需要增加固液润湿程度。如喷洒农药杀灭害虫时, 如农药溶液对植物茎叶表面润湿性不好, 喷洒时药液呈珠状而滚落地面造成浪费, 留在植物上的也不能很好的展开, 杀虫效果不佳。若在药液中加入少许某种表面活性剂, 提高润湿程度, 喷洒时药液在茎叶表面展开, 可大大提高农药利用率和杀虫效果。

#### (2) 增溶作用

一些非极性的碳氢化合物, 如苯、己烷、异辛烷等水中溶解度是非常小的。但浓度达到或超过临界胶束浓度的表面活性剂水溶液非常相似的体系。例如,  $100\text{cm}^3$  含油酸钠的质量比值为 0.10 的水溶液可“溶解” $10\text{cm}^3$  苯而不是呈现混浊。这种现象称为表面活性剂的增溶作用。

表面活性剂是由于胶束而产生增溶作用的。在胶束内部, 相当于液态的碳氢化合物。根据性质相近相溶原理, 非极性有机溶质较易溶于胶束内部的碳氢化合物之中, 这就形成了增溶现象。因此, 只有表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度以上, 有胶束形成时, 才能有增溶作用。

应当注意, 碳氢化合物被增溶后, 能形成非常似真溶液的的稳定体系, 但实验证明, 这类体系不同于真溶液, 如溶液依数性数值比相应的真溶液小得多, 这证明增溶体系并未分散至分子水平平均均匀程度, 溶质是以分子集团整体而溶入的。增溶作用的应用相当广泛。例如肥皂或合成洗涤剂洗去大量油污时, 增溶有相当重要的作用。一些生理现象也与增溶作用有关, 例如脂肪类食物只有靠胆法的增溶作用“溶解”之后才能被人体有效吸收。

#### (3) 乳化作用 (详见胶体化学中的“乳状液”)

总之, 表面活性剂在工业生产和日常生活中均有广泛应用, 其作用除上述的润湿、乳化和去乳化外, 还有起泡、去污等, 这里不再一一介绍。

## § 13.7 固体表面的吸附

一、吸附平衡和吸附量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。当吸附和脱附的速率相等时，就达到吸附平衡。

吸附量为达到吸附平衡时，单位质量的吸附剂所吸附气体的体积或物质的量：

$$q = \frac{V}{m}$$

## 二、吸附等温线的类型

实验表明，对于一个给定的体系（即一定的吸附剂与一定的吸附质），达到平衡时的吸附量与温度及气体的压力有关。基本上有五种类型的吸附等温线，反映了吸附剂的表面性质有所有同，孔分布性质及吸附质的附剂的相互作用不同。因此由吸附等温线的类型反过来可以了解一些关于吸附剂表面性质、孔的分布性质以及吸附和吸附剂相互作用的有关信息。三、吸附等温式

### （一）Langmuir 吸附等温式

兰缪尔(Langmuir)在研究低压下气体在金属上的吸附时，根据实验数据发现了一些规律，然后又从动力学的观点提出了一个吸附等温式，总结出了兰缪尔单分子层吸附理论。这个理论的基本观点是认为气体在固体表面上的吸附乃是气体分子在附剂表面凝集和逃逸（即吸附与解吸）两种相反过程达到动态平衡的结果。他所持的基本假定是：（1）体具有吸附能力是因为吸附剂表面的原子力场没有饱和，有剩余价力。当气体分子碰撞到固体表面上时，其中一部分就被吸附并放出吸附热。但是气体分子只有碰撞到尚未被吸附的空白表面上才能够发生吸附作用。当固体表面上已盖满一层吸附分子之后，这种力场得到了饱和，因此吸附是单分子层的。（2）吸附在吸附剂表面上的分子，当其热运动的动能足以克服吸剂引力场的位垒时，又重新回到气相。再回来气相的机会不受邻近其他吸附分子的影响，并且表面是均匀的。如以  $\theta$  代表表面被覆盖的百分数，则： $(1-\theta)$  表示表面尚未被覆盖的百分数。气体的吸附速率与气体的压力成正比，由于只有当气体碰撞到表面空白部分时才可能被吸附，即与  $(1-\theta)$  成正比例，所以：

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

### （二）BET 公式

当吸附质的温度接近于正常沸点时，往往发生多分子层吸附。所谓多分子层吸附，就是除了吸附剂表面接触的第一层处，还有相继各层的吸附，在实际应用中遇到的吸附很多都是多分子层的吸附。Brunauer-Emmett-Teller 三人提出了多分子层理论公式简称为 BET 公式。这个理论是在兰缪尔理论的基础上加以发展而得到的。他们接受了兰缪尔理论中关于吸除作用是吸附和解吸（或凝聚与逃逸）两个相反过程达到平衡的概念，以及固体表面地均匀的，吸附分子的解吸不受四周其他分子之后，由于被吸附气体本身的范氏引力，还可以继续发生多分子层的吸附。当吸附达到平衡以后，气体的吸附量（V），等于各层吸附量的总和，可以证明在等温下有如下关系：

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



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。

(三) Freundlich 吸附等温式

(四) TeMKHH 方程式

### § 13.8 气-固相表面催化反应

复相催化反应中，不论是液体反应物或是气体反应物都是在固体催化剂表面进行反应，其中气体在固体催化剂表面的反应在工业上尤为常见，这里重点讨论气-固相表面催化反应。一般说来，气-固复相催化反应需由下列几个步骤构成：

- (I) 反应物分子扩散到固体催化剂表面；
- (II) 反应物分子在固体催化剂表面发生吸附；
- (III) 吸附分子在固体催化剂表面进行反应；
- (IV) 产物分子从固体催化剂表面解吸；
- (V) 产物分子通过扩散离开固体催化剂表面。

显然，整个复相催化反应的速率应取决于其中最缓慢的步骤。上述五步究竟哪一步是速率控制步骤，要根据具体情况进行具体分析。一般说来，步骤(I)和(V)亦即扩散过程不可能是缓慢步骤；步骤(II)和(IV)亦即吸附和解吸过程有可能的缓慢步骤；对于多数反应来说，很可能步骤(III)亦即表面反应是不整个反应过程的速率控制步骤。对于吸附分子在固体催化剂表面发生反应是速率控制步骤的反应，可以认为吸附过程比较快，易于建立吸附平衡。而表面反应的速率应当与固体表面上吸附分子的浓度成正比，亦即与吸附分子在固体表面覆盖度 $\theta$ 成正比。因此，可以通过吸附等温式来建立表面催化反应的速率公式。