

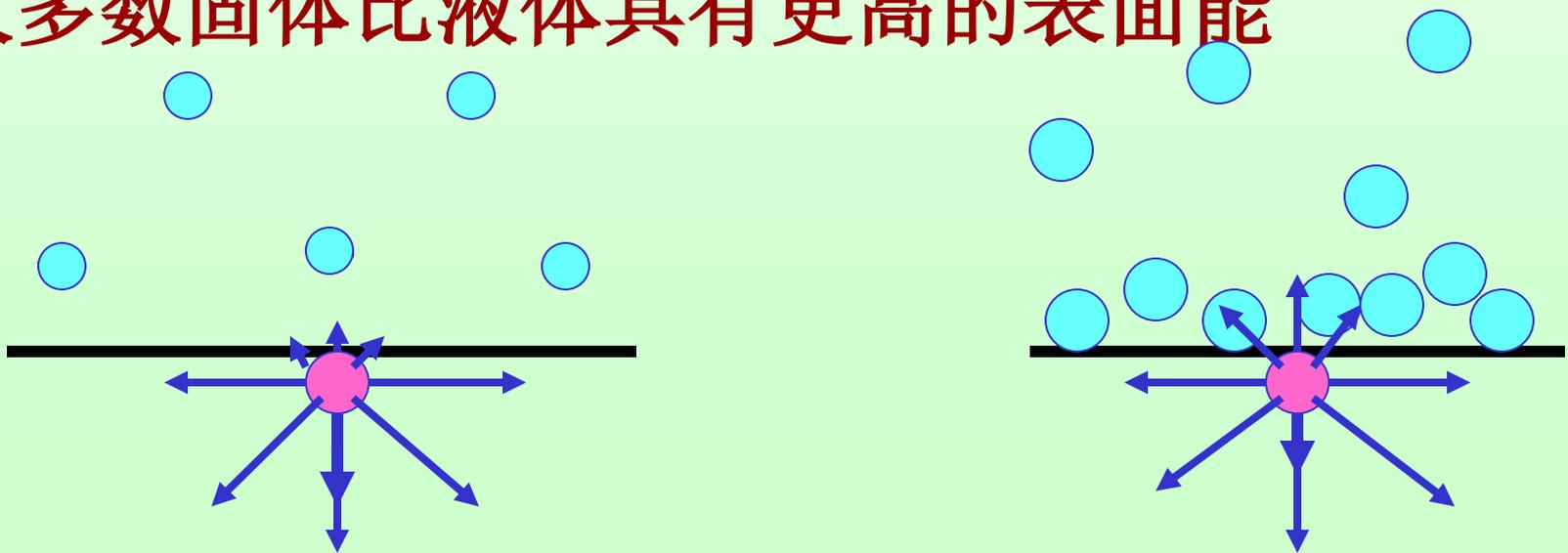
固体表面吸附-PPT精
品

固体表面的特性

固体表面上的原子或分子与液体一样，受力也是不均匀的，而且不像液体表面分子可以移动，通常它们是定位的。

Solid	Na	Ag	NaCl	MgO	石蜡	聚乙烯	云母
$\gamma/(\text{mJ m}^{-2})$	200	800	190	1200	25.4	33.1	2400

大多数固体比液体具有更高的表面能



固体表面的气体与液体有在固体表面自动聚集，以求降低表面能的趋势。

固体表面的气体或液体的浓度高于其本体浓度的现象，称为**固体的表面吸附**。

广泛的应用：

干燥剂、防毒面具、脱色剂、色谱、污水处理、催化剂、...

2. Basic concepts

(1) adsorbent(吸附剂) and adsorbate (吸附质)

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。**

(2) adsorption equilibrium



At equilibrium : $r_a = r_d$

r_a : rate of adsorption

r_d : rate of desorption

(3) Amount adsorbed (吸附量)

(1) 单位质量的吸附剂所吸附气体的体积。

$$q = V / m \quad \text{单位} \quad \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{体积要换算成标准状况 (STP)}$$

(2) 单位质量的吸附剂所吸附气体物质的量。

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

(4) Adsorption curves

对于一定的吸附剂与吸附质的体系，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：

(a) $T = \text{常数}$ ， $q = f(p)$ ，得吸附等温线。

(b) $p = \text{常数}$ ， $q = f(T)$ ，得吸附等压线。

(c) $q = \text{常数}$ ， $p = f(T)$ ，得吸附等量线。

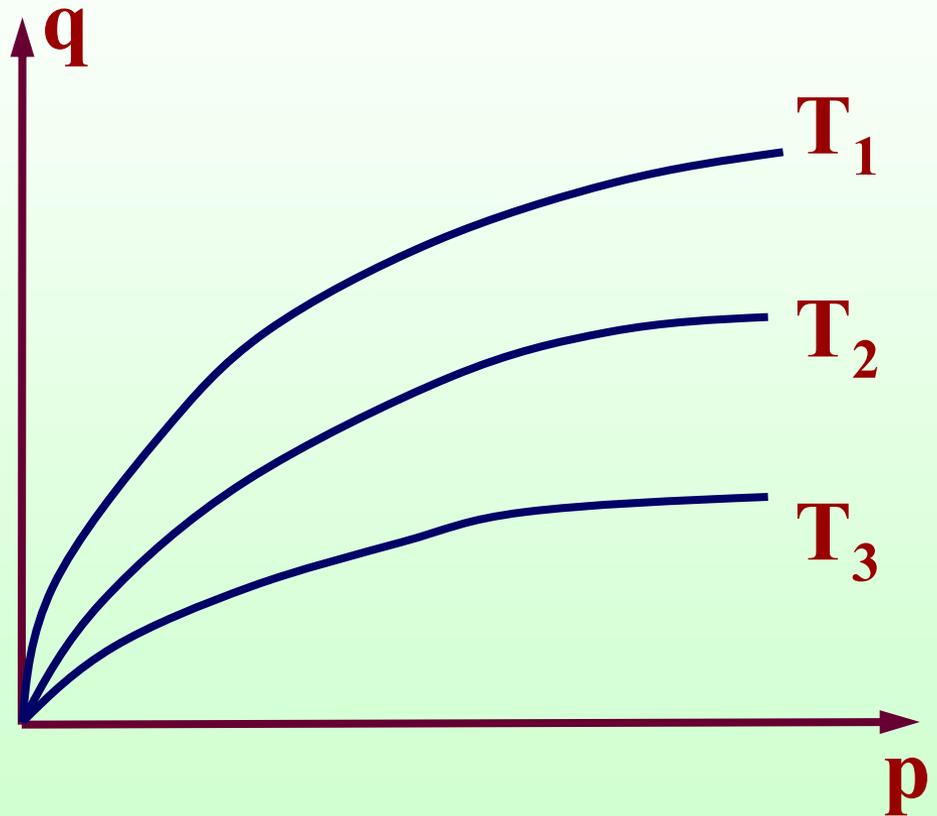
(a) 吸附等温线的类型

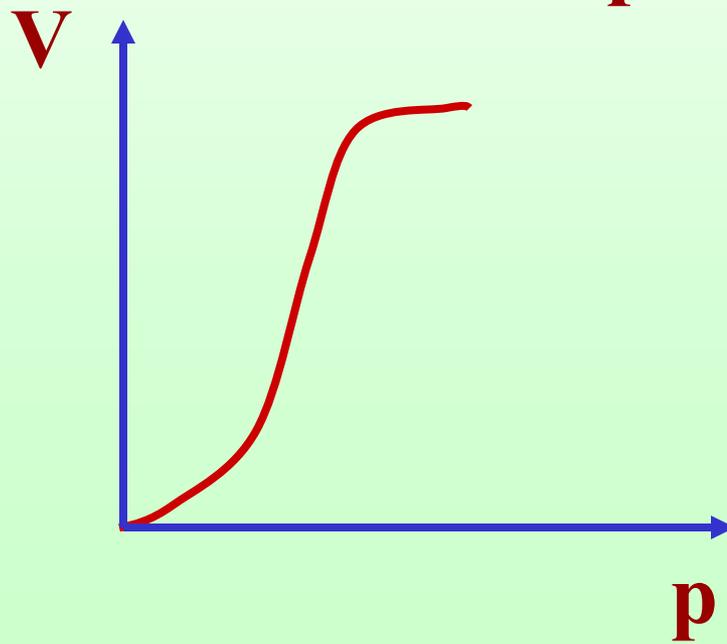
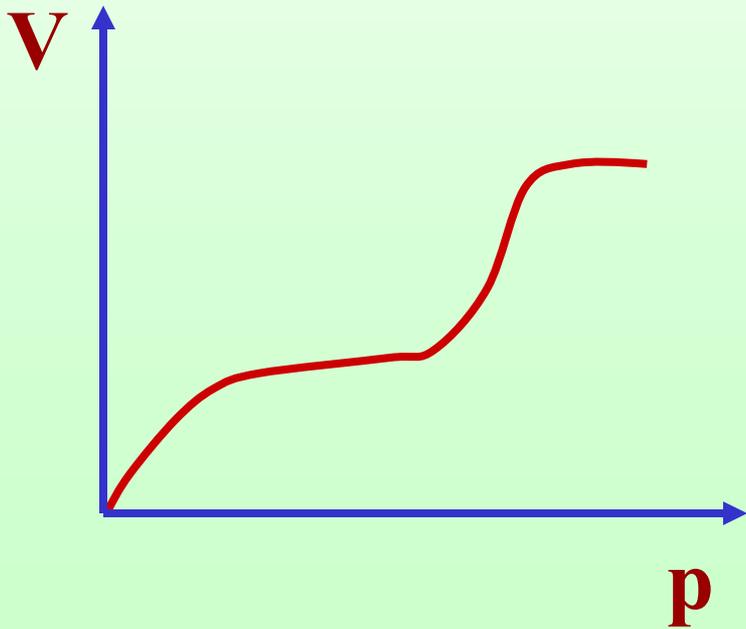
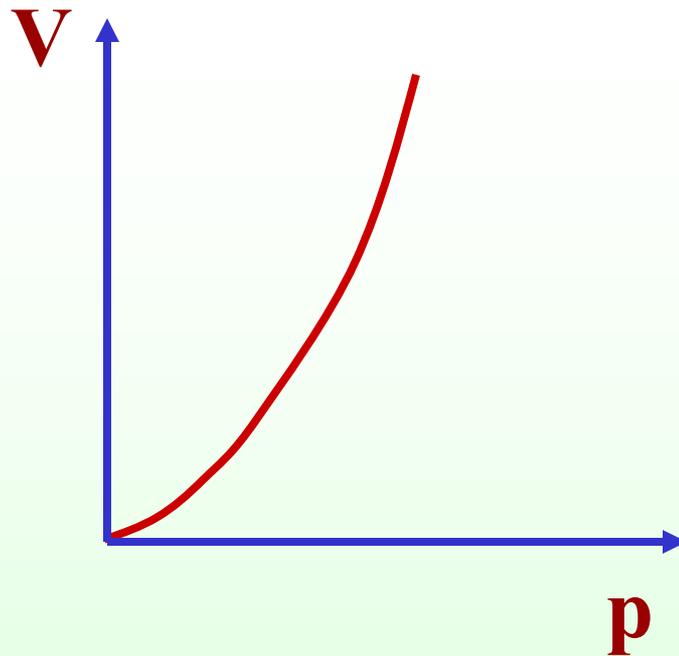
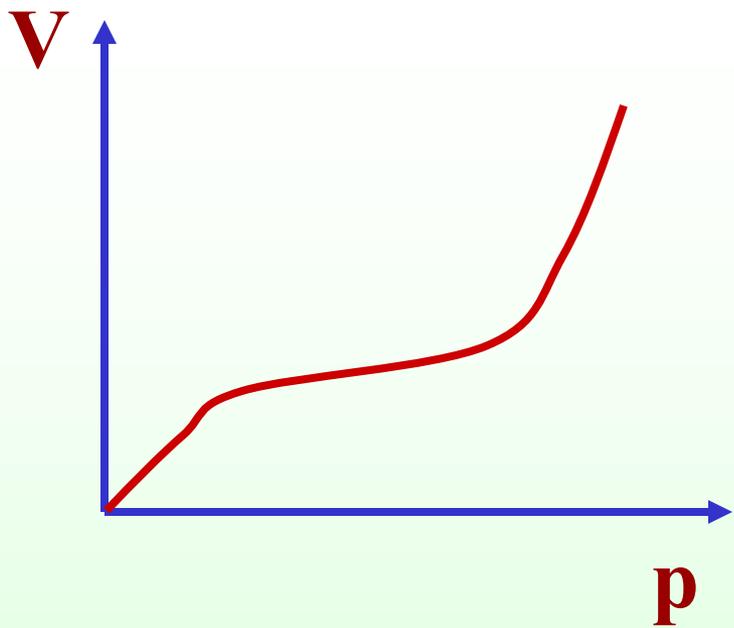
从吸附等温线可以反映出吸附剂的表面性质、孔分布以及吸附剂与吸附质之间的相互作用等有关信息。

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

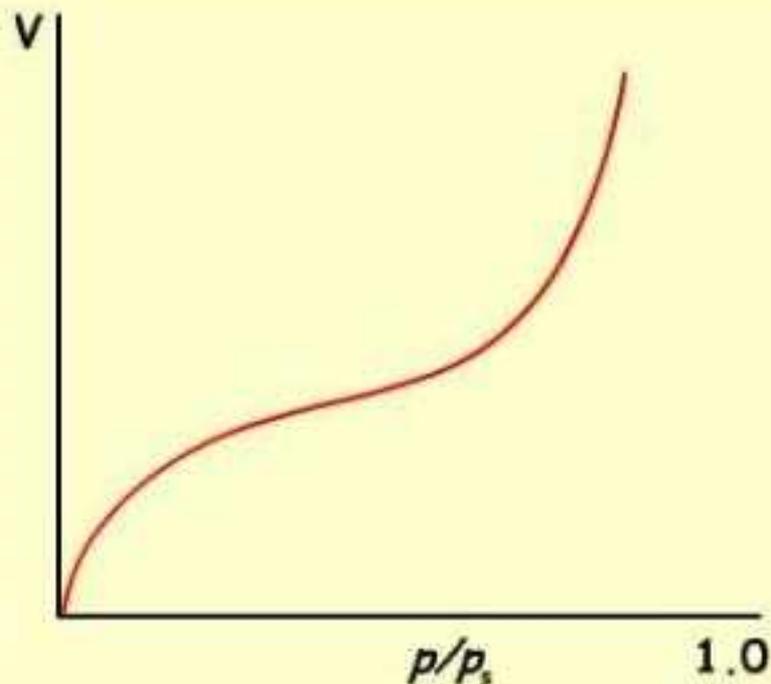
(1) 在2.5nm以下微孔吸附剂上的吸附等温线属于这种类型。例如78K时 N_2 在活性炭上的吸附及水和苯蒸汽在分子筛上的吸附。





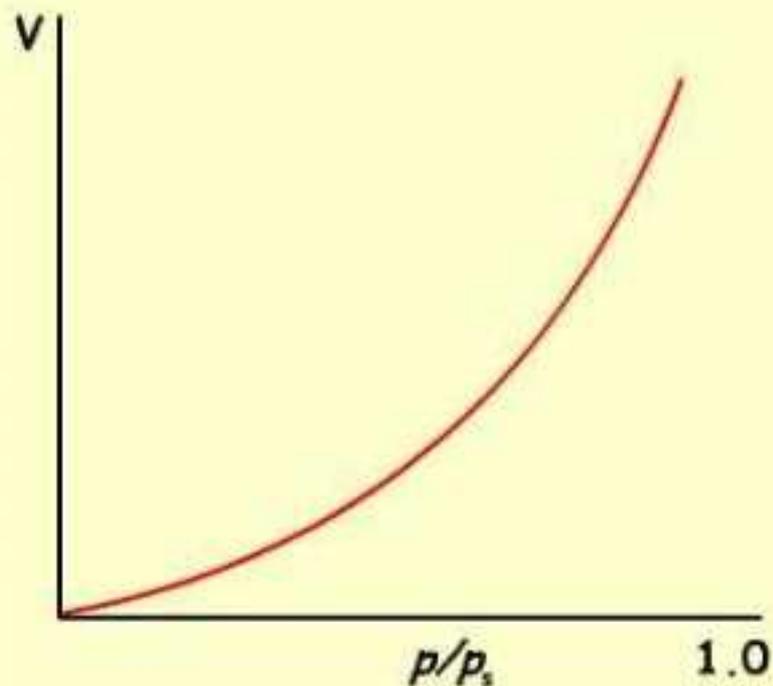
吸附等温线的类型

(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
管和孔凝现象。



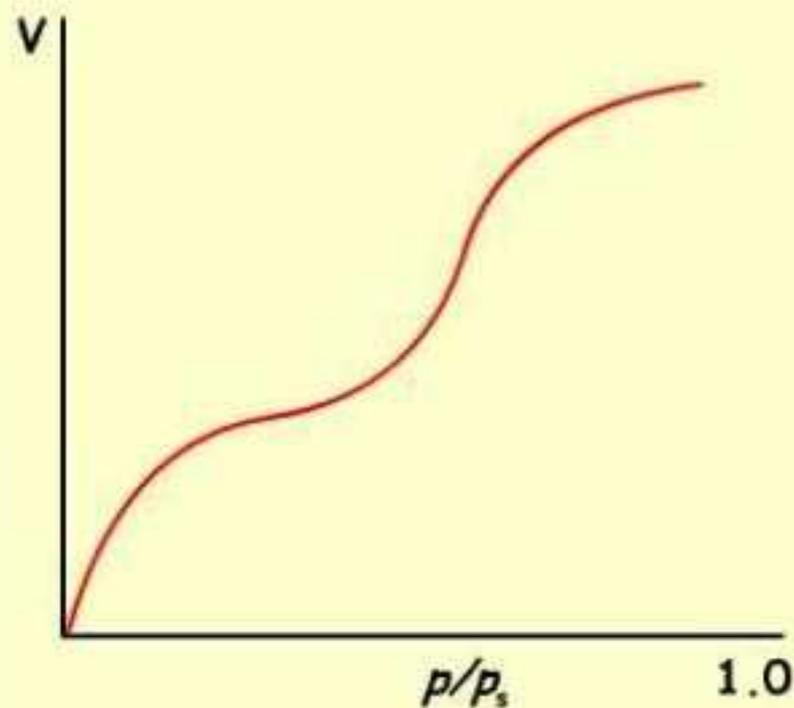
吸附等温线的类型

(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352K时， Br_2 在硅胶上的吸附。



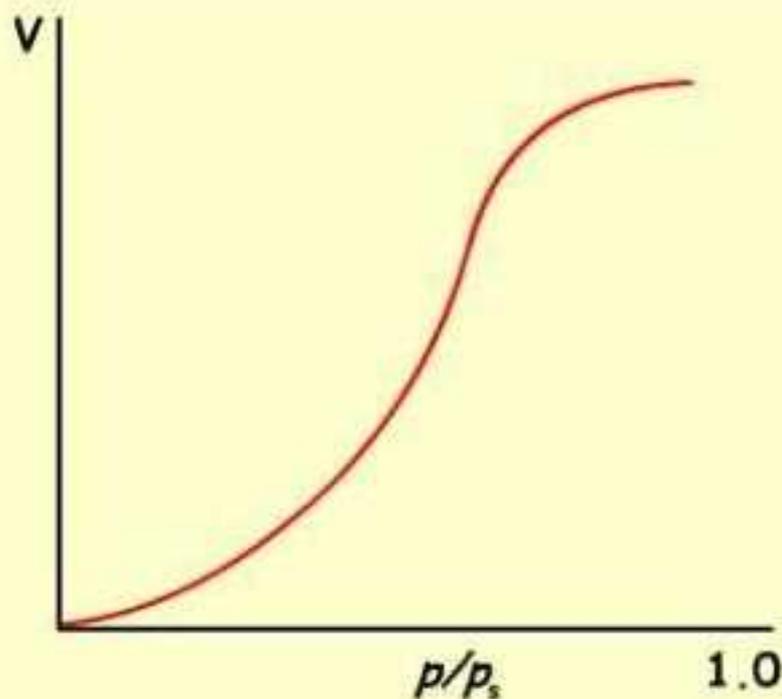
吸附等温线的类型

(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323K时，苯在氧化铁凝胶上的吸附属于这种类型。

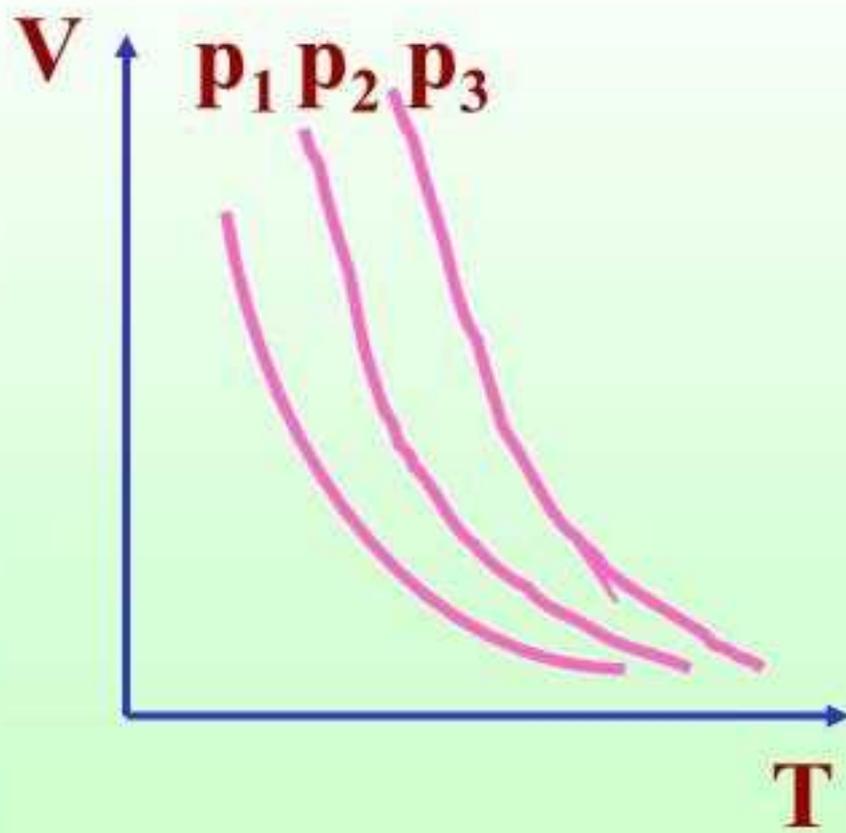


吸附等温线的类型

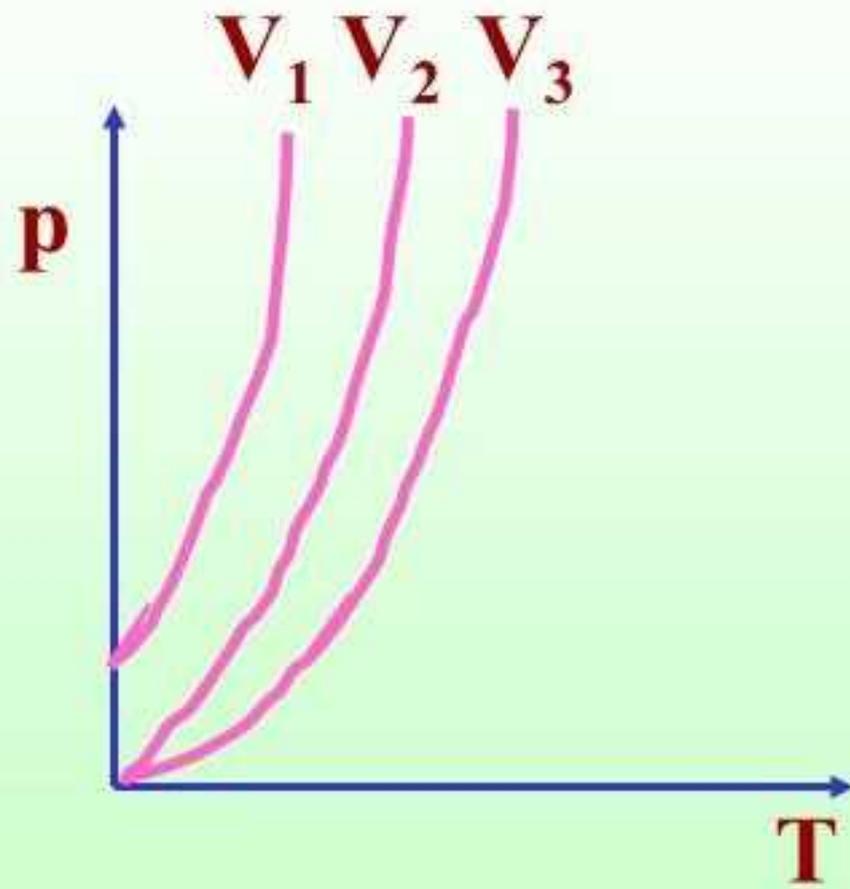
(V) 发生多分子层吸附，有毛细凝聚现象。例如373K时，水汽在活性炭上的吸附属于这种类型。



(b) 吸附等压线



(c) 吸附等量线

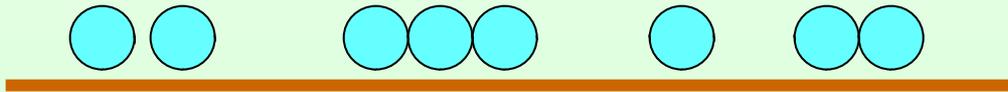


3. Adsorption isothermal equations

(1) Langmuir equation (1916)

Basic assumptions:

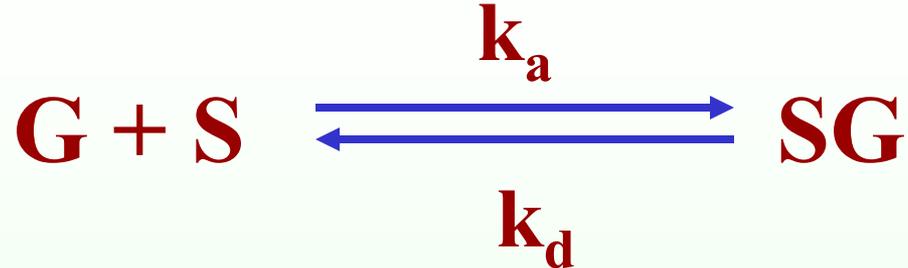
(a) Adsorption is monolayer.



(b) The surface of solid is uniform.

(c) There is not interacting force among the molecules adsorbed.

Considered adsorption as a reaction



k_a , k_d : 分别为吸附和解吸(脱附)过程的速率系数

吸附速率: $r_a = k_a p(1 - \theta)$

p : 被吸附气体的压力

θ : 表面覆盖率(fraction of the surface covered)

$1 - \theta$: 表面空白率(fraction of the surface vacancy)

脱附速率: $r_d = k_d \theta$

at equilibrium $r_a = r_d$

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta$$

Langmuir isothermal adsorption equation

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

或

$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{V}{V_{\max}} = \frac{ap}{1 + ap}$$

**$a = k_a/k_d$: 吸附系数(adsorption coefficient)
(吸附平衡常数)**

Discussion:

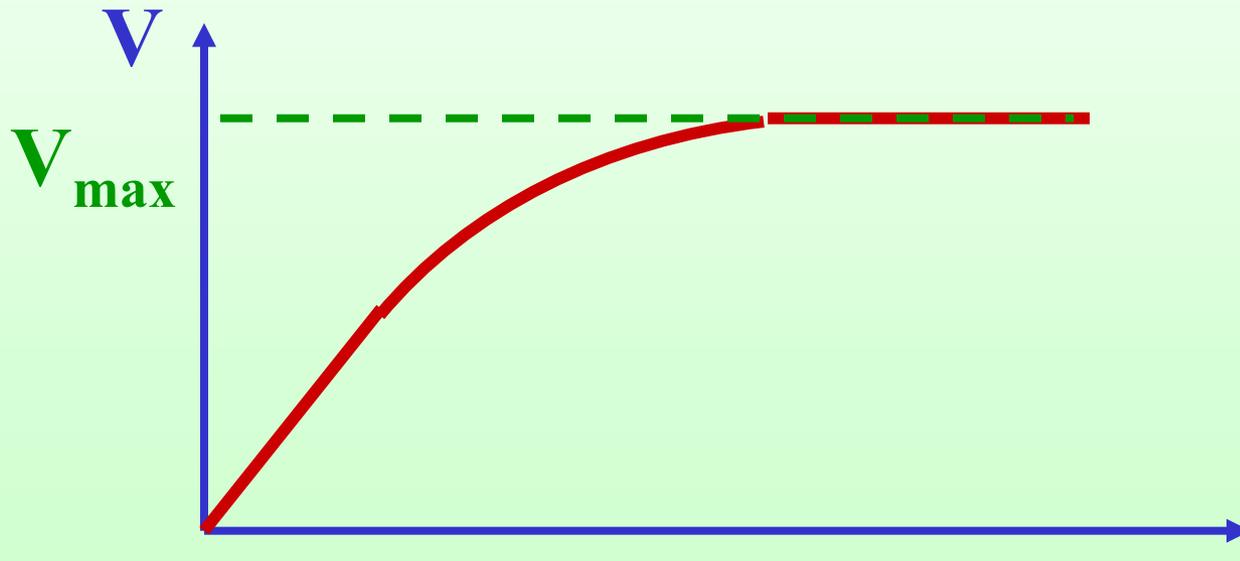
(a) isotherm:

at low pressure , $ap \ll 1, \theta = ap, V \propto p$

at high pressure, $ap \gg 1, \theta = 1, V = V_{\max}$

V_{\max} : saturated amount of adsorption

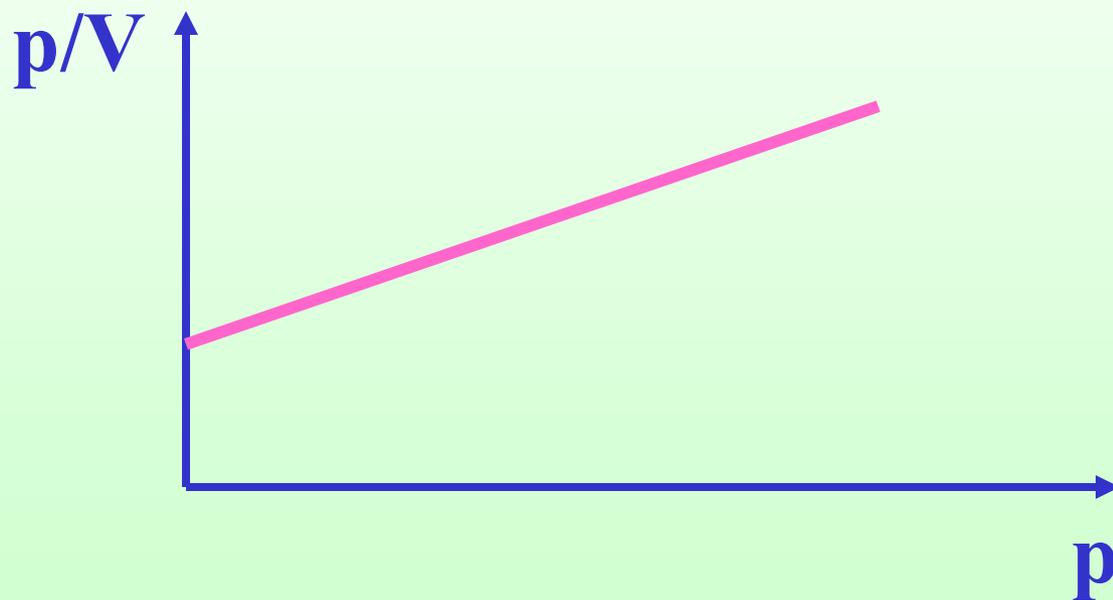
(即固体表面全部铺满一层气体分子时的吸量)



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 。

(b) 方程式可改写为:

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



以 p/V 对 p 作图,可求 V_{\max} 和 a .

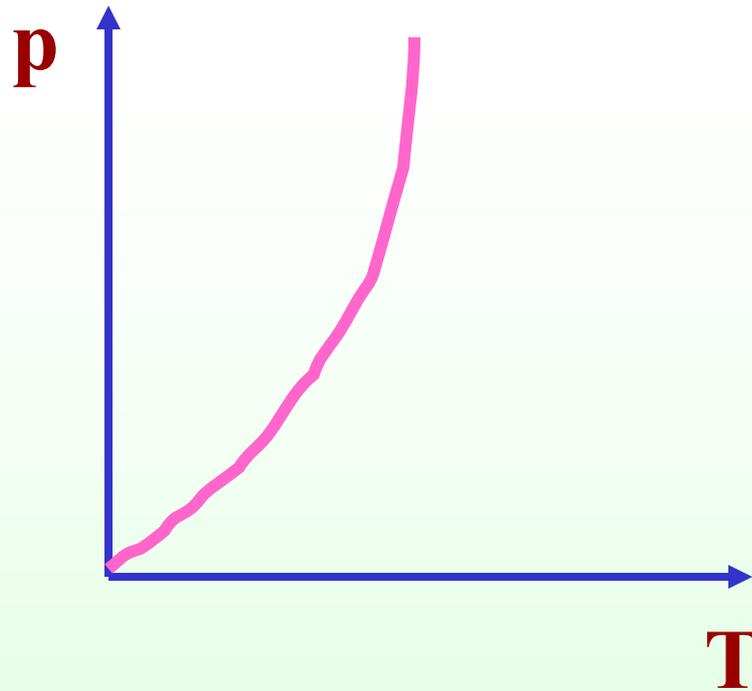
$$(c) a = k_a / k_b = f(T)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_a}{RT^2}$$

ΔH_a : 等压吸附热(adsorption heat at constant pressure)

In general $\Delta H_a < 0$

$T \uparrow$, $a \downarrow$, $\Gamma \downarrow$



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

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

$$\Delta H_a \approx \Delta H'_a$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/77714512113006054>