

# 第十三章 表面物理化学

- 界面现象讨论的是在界面上发生的一些行为。

界面是指两相接触的约几个分子厚度的过渡区，若其中一相为气体，这种界面通常称为表面。

常见的界面有：气-液界面，气-固界面，液-液界面，液-固界面，固-固界面。

比表面表示物质分散的程度，即：

$$A_m = \frac{A}{m} \quad \text{或} \quad A_v = \frac{A}{V}$$

$m$ 和 $V$ 分别为固体的质量和体积， $A$ 为其表面积

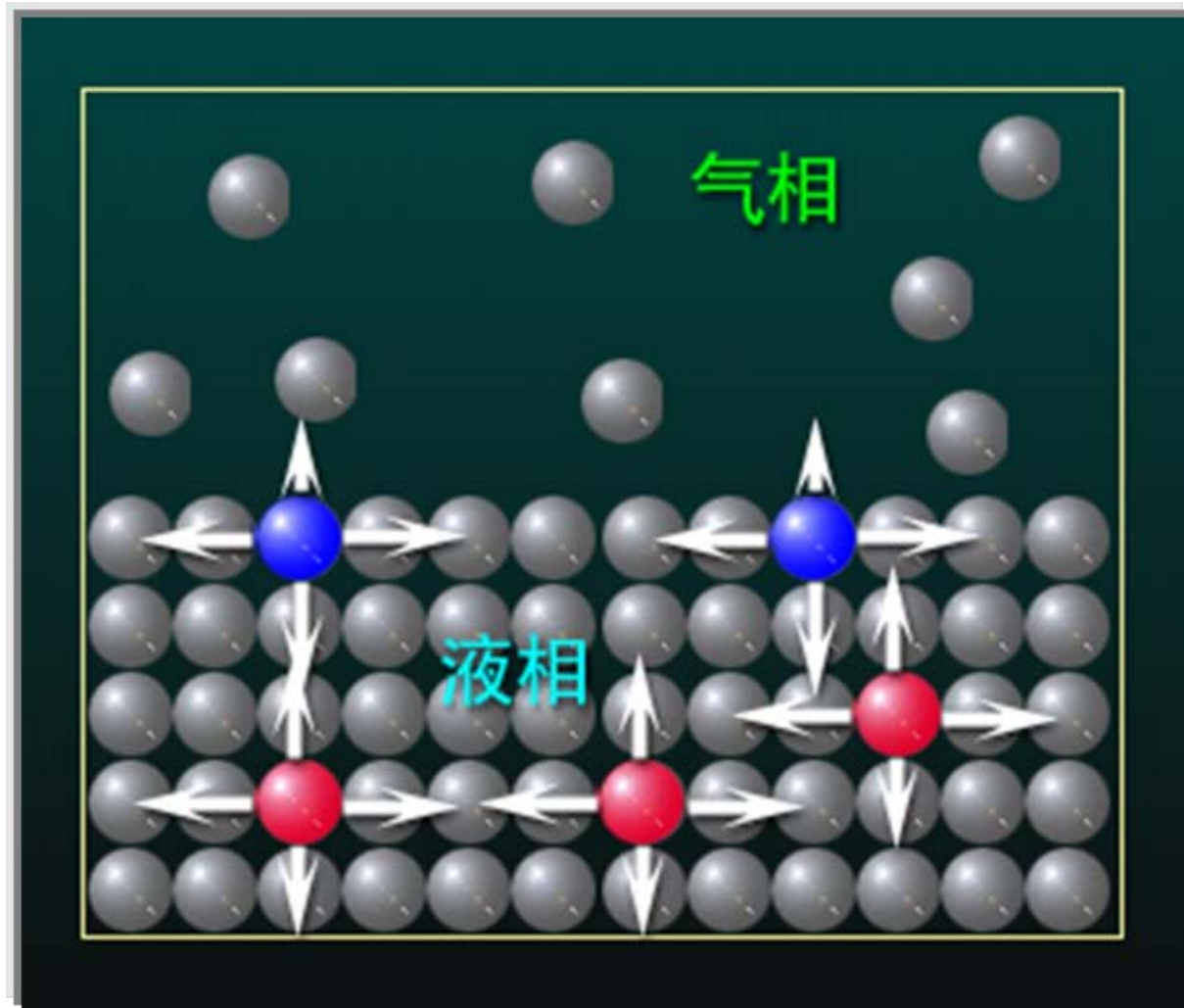
- 比表面越大，则分散度越高。
- 例如，把边长为1cm的立方体1cm<sup>3</sup>逐渐分割成小立方体时，比表面增长情况列于下表：

边长 $l/m$	立方体数	比表面 $A_v/ (m^2/m^3)$
$1 \times 10^{-2}$	1	$6 \times 10^2$
$1 \times 10^{-3}$	$10^3$	$6 \times 10^3$
$1 \times 10^{-5}$	$10^9$	$6 \times 10^5$
$1 \times 10^{-7}$	$10^{15}$	$6 \times 10^7$
$1 \times 10^{-9}$	$10^{21}$	$6 \times 10^9$

可见达到nm级的超细微粒具有巨大的比表面积，因而具有许多独特的表面效应，成为新材料和多相催化方面的研究热点。

# 界面现象的本质

- 最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面



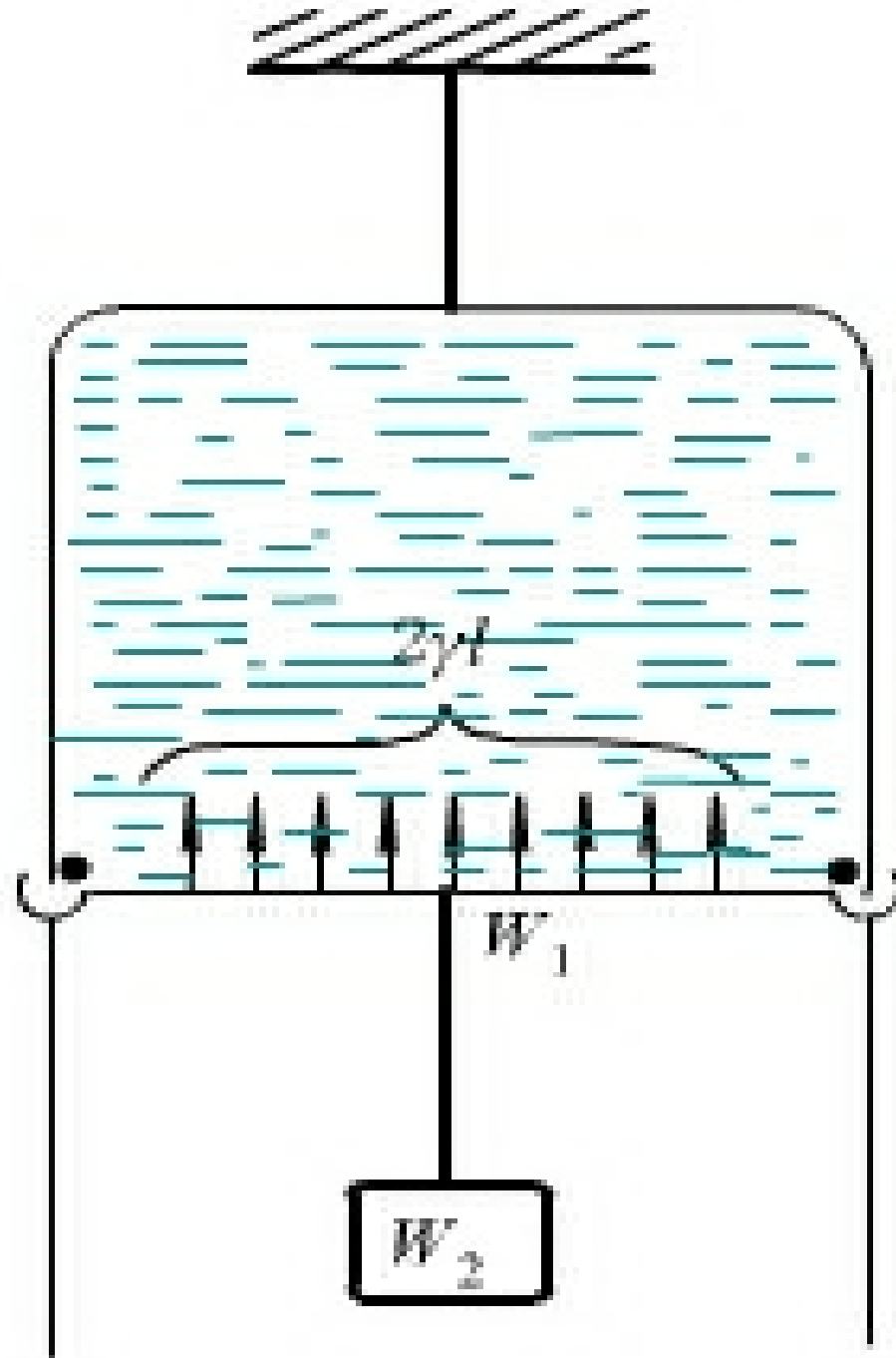
## 13.2 表面张力及表面自由能

### 一、表面张力

表面分子受到被拉入体相的作用力。这种作用力使表面有自动收缩到最小的趋势，并使表面层显示出一些独特性质，如表面张力、表面吸附、毛细现象、过饱和状态等。

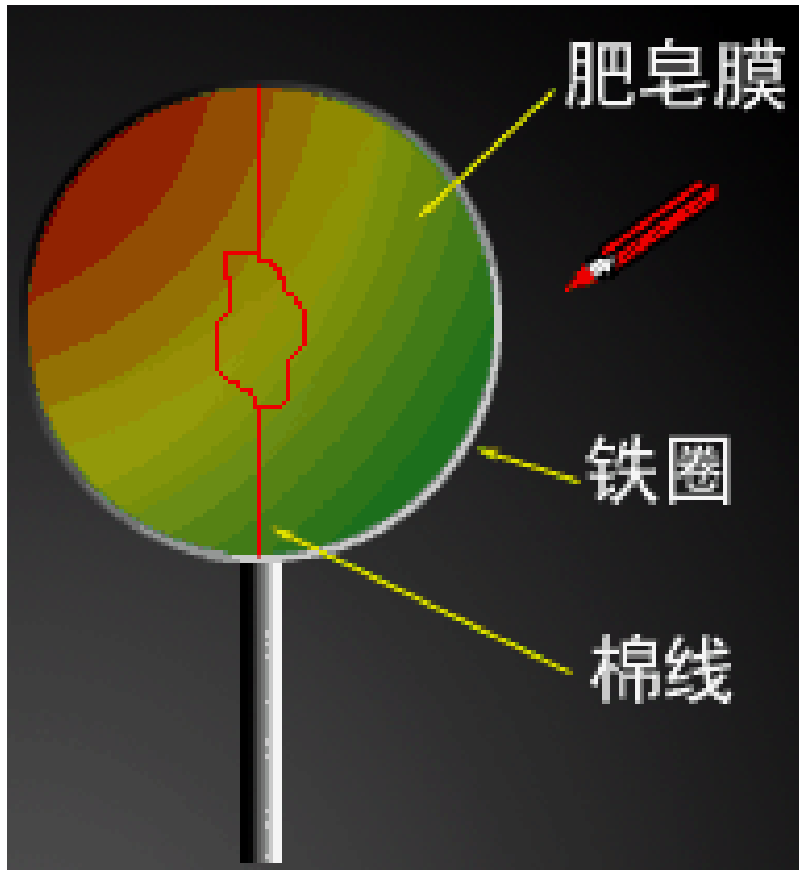
在两相(特别是气-液)界面上，处处存在着一种张力，它垂直与表面的边界，指向液体方向并与表面相切。

把作用于单位边界线上的这种力称为表面张力，用 $\gamma$ 表示，单位是 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

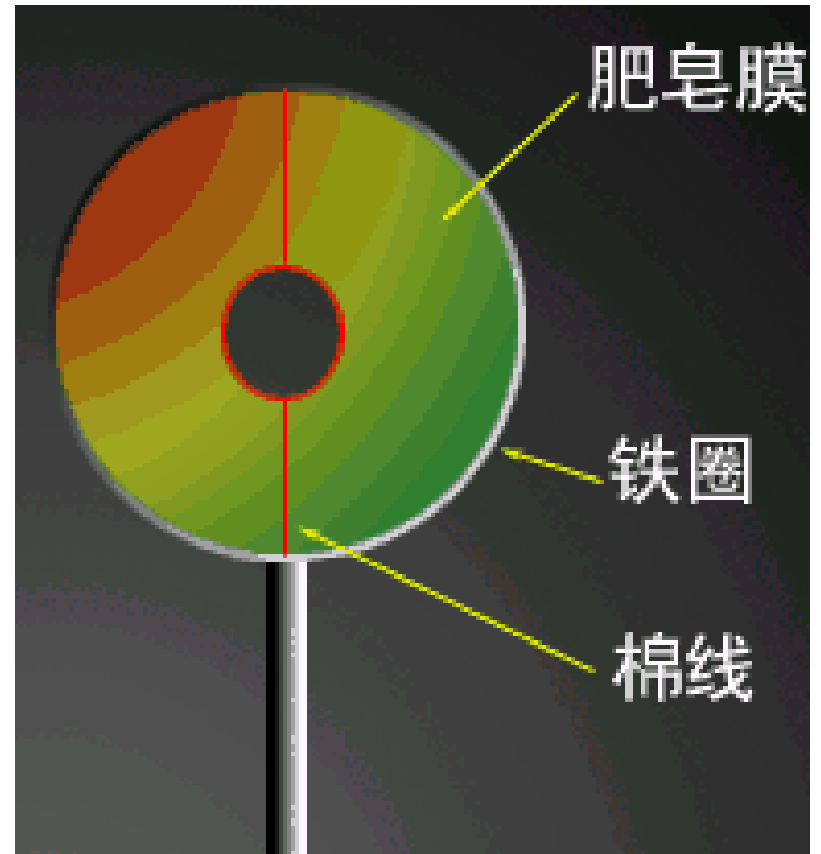


$$F = 2\gamma l$$

# 表面张力 (*surface tension*)



(a)



(b)

## 二、表面自由能(surface free energy)

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \\dH &= TdS + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \\dF &= -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \\dG &= -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B\end{aligned}$$

由此可得：

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

## 1、表面自由能广义定义：

保持相应的特征变量不变，每增加单位表面积时，相应热力学特性函数的增值。

表面自由能狭义定义：

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_B}$$

单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。



### 三、界面张力与温度的关系

温度升高，界面张力下降，当达到临界温度  $T_c$  时，界面张力趋向于零。

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

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

表面积增加，熵总是增加的。所以  $\gamma$  随  $T$  的增加而下降。

四、在指定条件下，可逆地增加单位面积引起的系统热力学能和焓的变化值

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

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

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

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

$$dF = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

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

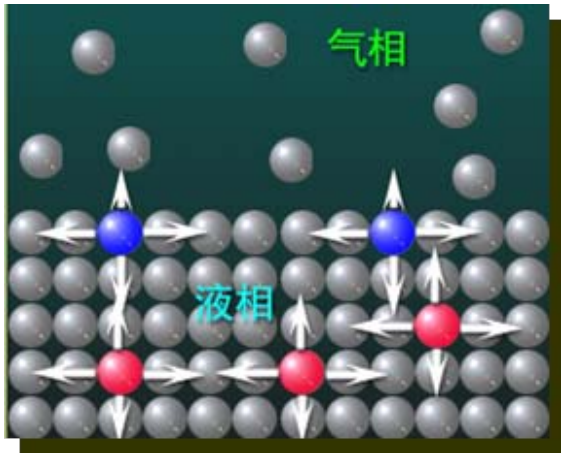
已知水的表面张力 $\gamma = (75.64 - 0.00495T / \text{K}) \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，试计算在283K、标准压力下可逆地使一定量的水的表面积增加1cm<sup>2</sup>（设体积不变）时，体系的 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta F$ 、 $\Delta G$ 以及此过程的 $Q$ 、 $W$ 。

- 解：  $\Delta G = \Delta F = \gamma \Delta A = 74.24 \times 10^{-7} \text{ J}$
- $W = -\Delta G = -74.24 \times 10^{-7} \text{ J}$
- $\Delta S = -(\partial \gamma / \partial T)_{A,p} \times \Delta A = 1.4 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- $Q = T \Delta S = 39.64 \times 10^{-7} \text{ J}$
- $\Delta U = \Delta H = [\gamma - T(\partial \gamma / \partial T)_{A,p}] \times \Delta A = 34.64 \times 10^{-7} \text{ J}$

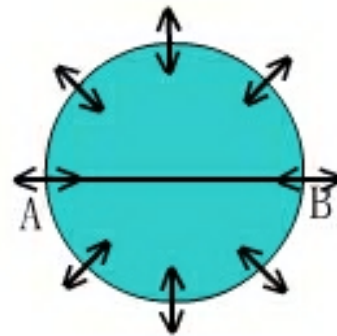
## 13.2 弯曲表面下的附加压力与蒸气压

### 一、弯曲表面下的附加压力

#### 1. 在平面上



剖面图

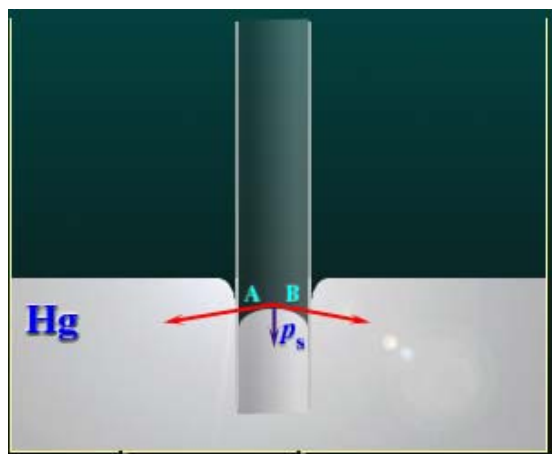


液面正面图

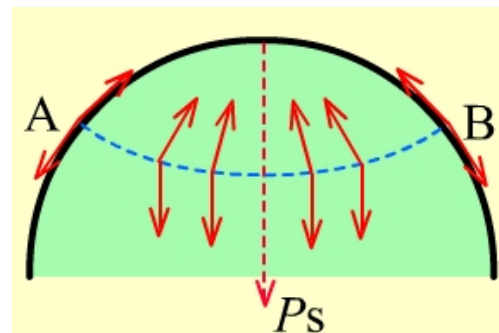
以AB为直径的一个环作为边界，由于环上每点的两边都存在表面张力，大小相等，方向相反，所以没有附加压力。

附加压力 $P_s$ 等于零。

## 2、在凸面上



剖面图

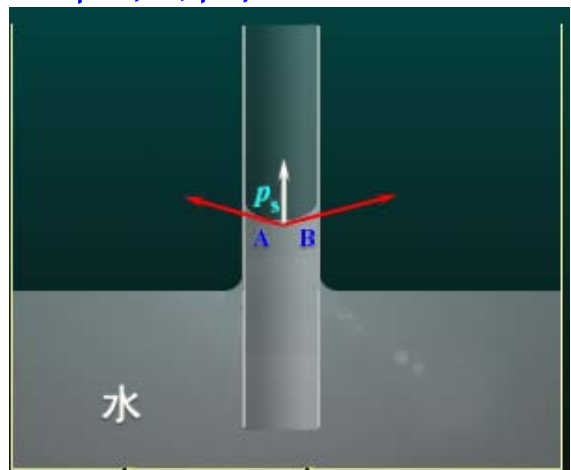


附加压力示意图

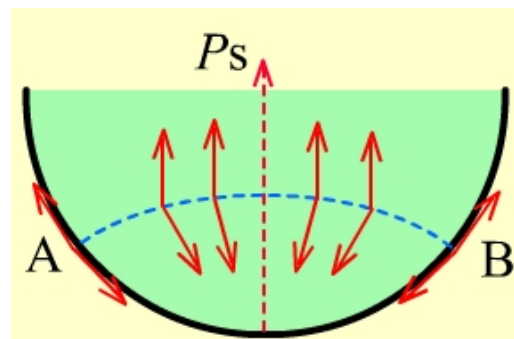
研究以**AB**为弦长的一个球面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与液面相切，大小相等，但**不在同一平面上**，所以会产生一个**向下的合力**。

所有的点产生的总压力为 $p_s$ ，称为**附加压力**。凸面上受的总压力为： $p_0 + p_s$   $p_0$ 为大气压力， $p_s$ 为附加压力。

### 3、在凹面上:



剖面图



附加压力示意图

研究以**AB**为弦长的一个球形凹面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与凹形的液面相切，大小相等，但不在同一平面上，所以会产生一个向上的合力。

所有的点产生的总压力为 $p_s$ ，称为附加压力。凹面上向下的总压力为： $p_0 - p_s$ ，所以凹面上所受的压力比平面上小。

## 4、杨-拉普拉斯公式

Young-Laplace导出了附加压力与曲率半径之间的关系式：

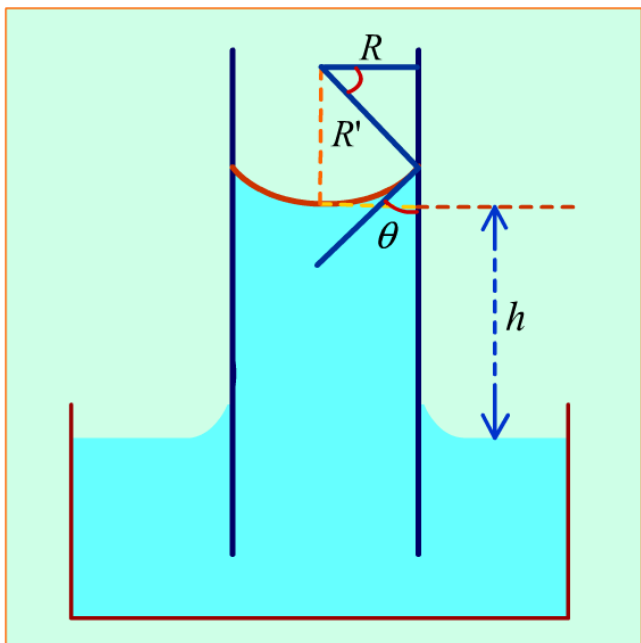
(1) 一般式：
$$p_s = \gamma \left( \frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

(2) 特殊式（对球面）：
$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

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。

### (3) 附加压力与毛细管中液面高度的关系

A. 曲率半径 $R'$ 与毛细管半径 $R$



$$R' = \frac{R}{\cos \theta}$$

如果曲面为球面，则 $R'=R$ 。

水  $\theta = 0^\circ$  , 汞  $\theta = 180^\circ$

B. 
$$p_s = \rho gh$$



## 二、弯曲液面上的蒸汽压——开尔文公式

### 1、推导

液体  $\rightleftharpoons$  饱和蒸汽

对小液滴与蒸汽的平衡，应有相同形式，设气体为理想气体。

$$G_m(1) = G_m(g)$$

$$\left[ \frac{\partial G_m(1)}{\partial p_1} \right]_T dp_1 = \left[ \frac{\partial G_m(g)}{\partial p_g} \right]_T dp_g$$

$$V_m(1) dp_1 = V_m(g) dp_g$$

$$V_m(1) \int_{p_l^o}^{p_l} dp_1 = RT \int_{p_g^o}^{p_g} d \ln p_g$$

$$V_{\text{m}}(1)(p_1 - p_1^{\circ}) = RT \ln \frac{p_{\text{g}}}{p_{\text{g}}^{\circ}}$$

$$p_1 - p_1^{\circ} = p_{\text{s}} = \frac{2\gamma}{R'}$$

## 2、Kelvin公式

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{\text{g}} = \frac{2\gamma V_{\text{m}}(1)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

式中 $\rho$ 为密度， $M$ 为摩尔质量。

373K时，水的表面张力为 $0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度为 $958.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，问直径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的气泡内（即球形凹面上），在373K时的水蒸气压为多少？在101.325kPa外压下，能否从373K的水中蒸发出直径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的蒸气气泡？

$$\begin{aligned}\text{解: } RT \ln \frac{p}{p_0} &= \frac{2\gamma M}{\rho R'} \\ \ln \frac{p}{p_0} &= \frac{1}{RT} \times \frac{2\gamma M}{\rho R'} \\ &= \frac{1}{8.314 \times 373} \times \frac{2 \times 0.0589 \times 18 \times 10^{-3}}{958.4 \times (-0.5 \times 10^{-7})} \\ &= -0.01427 \\ \frac{p}{p_0} &= 0.9858 \quad p = 99.89\text{kPa}\end{aligned}$$

气泡内蒸汽压小于外压，这么小的气泡蒸不出来

Kelvin公式也可以表示为两种不同曲率半径的液滴或蒸汽泡的蒸汽压之比，或两种不同大小颗粒的饱和溶液浓度之比。

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right) \quad RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s} M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

对凸面， $R'$ 取正值， $R'$ 越小，小液滴的蒸汽压越高，或小颗粒的溶解度越大。

对凹面， $R'$ 取负值， $R'$ 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。

补充作业：

请根据热力学原理导出开尔文公式：

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

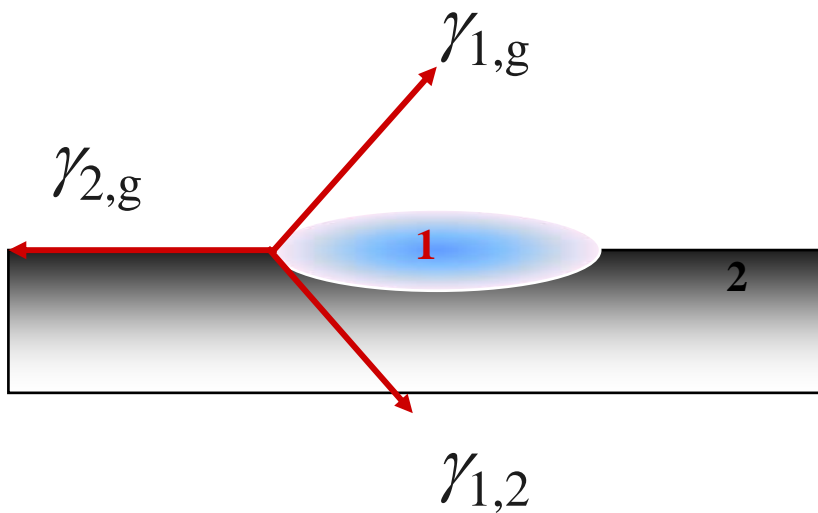
## 13.3 溶液的表面吸附

### 一、溶液的表面吸附

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，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。



如果  $\gamma_{2,g} > (\gamma_{1,g} + \gamma_{1,2})$ , 则液体2能在液体1上铺展

# 1、表面活性物质

能使水的表面张力明显降低的溶质称为表面活性物质。

这种物质通常含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链或碳环有机化合物。亲水基团进入水中，憎水基团企图离开水而指向空气，在界面定向排列。

表面活性物质的表面浓度大于本体浓度，增加单位面积所需的功较纯水小。非极性成分愈大，表面活性也愈大。



## 2、非表面活性物质

能使水的表面张力明显升高的溶质称为非表面活性物质。  
如无机盐和不挥发的酸、碱等。

这些物质的离子有水合作用，趋向于把水分子拖入水中，  
非表面活性物质在表面的浓度低于在本体的浓度。

如果要增加单位表面积，所作的功中还必须包括克服静电引力所消耗的功，所以表面张力升高。

### 3、Gibbs吸附公式

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

式中 $\Gamma_2$ 为溶剂超量为零时溶质在表面的超额。

它的物理意义是：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。即：

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1(n_2^0 / n_1^0)}{A}$$

$a_2$ 是溶质的活度， $d\gamma/da_2$ 是在等温下，表面张力 $\gamma$ 随溶质活度的变化率。

## 4、正吸附和负吸附

吉布斯吸附公式通常也表示为如下形式：

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

(1)  $d\gamma/dc_2 < 0$ ，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。

(2)  $d\gamma/dc_2 > 0$ ，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。

298K时，乙醇溶液的表面张力 $\gamma$ 与活度 $a$ 的关系如下：

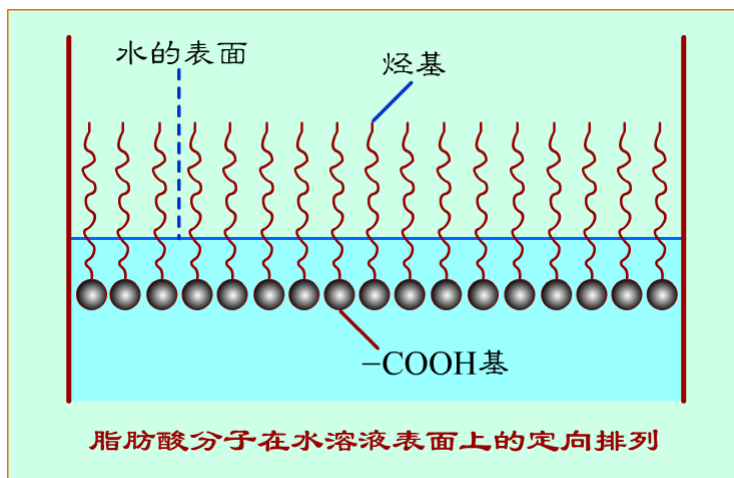
$\gamma = 0.072 - 5.0 \times 10^{-4} a + 2.0 \times 10^{-4} a^2$ , 求活度为0.5的溶液的表面超额 $\Gamma$ 。

解：  $\left(\frac{d\gamma}{da}\right) = -5.0 \times 10^{-4} + 4.0 \times 10^{-4} a$

$$\begin{aligned}\Gamma &= -\frac{a}{RT} \left(\frac{d\gamma}{da}\right) \\ &= -\frac{0.5}{8.314 \times 298} \times (-5.0 \times 10^{-4} + 4.0 \times 10^{-4} \times 0.5) \\ &= 6.05 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}\end{aligned}$$

## 二、两亲分子在气液界面上的定向排列

根据实验，脂肪酸在水中的浓度达到一定数值后，它在表面层中的超额为一定值，与本体浓度无关，并且和它的碳氢链的长度也无关。



这时，表面吸附已达到饱和，脂肪酸分子合理的排列是羧基向水，碳氢链向空气。

根据这种紧密排列的形式，可以计算每个分子所占的截面积 $A_m$

## 饱和超额量与分子的截面积

$$A_m = \frac{1}{L\Gamma_\infty}$$

$L$ 为阿伏加德罗常数,  $\Gamma_\infty$  饱和超额量(饱和吸附量)  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

## 13.4 固体表面的特性

由于固体表面原子受力不对称和表面结构不均匀性，它可以吸附气体或液体分子，使表面自由能下降。而且不同的部位吸附和催化的活性不同。

### 一、吸附质和吸附剂

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。

## 二、吸附量的表示

### 1、吸附量的两种表示方法：

(1) 单位质量的吸附剂所吸附气体的体积。

$$q = V / m \quad \text{单位：} \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

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。

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



## 2、吸附量与温度、压力的关系

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：

(1)  $T$ =常数， $q = f(p)$ ，得吸附等温线。

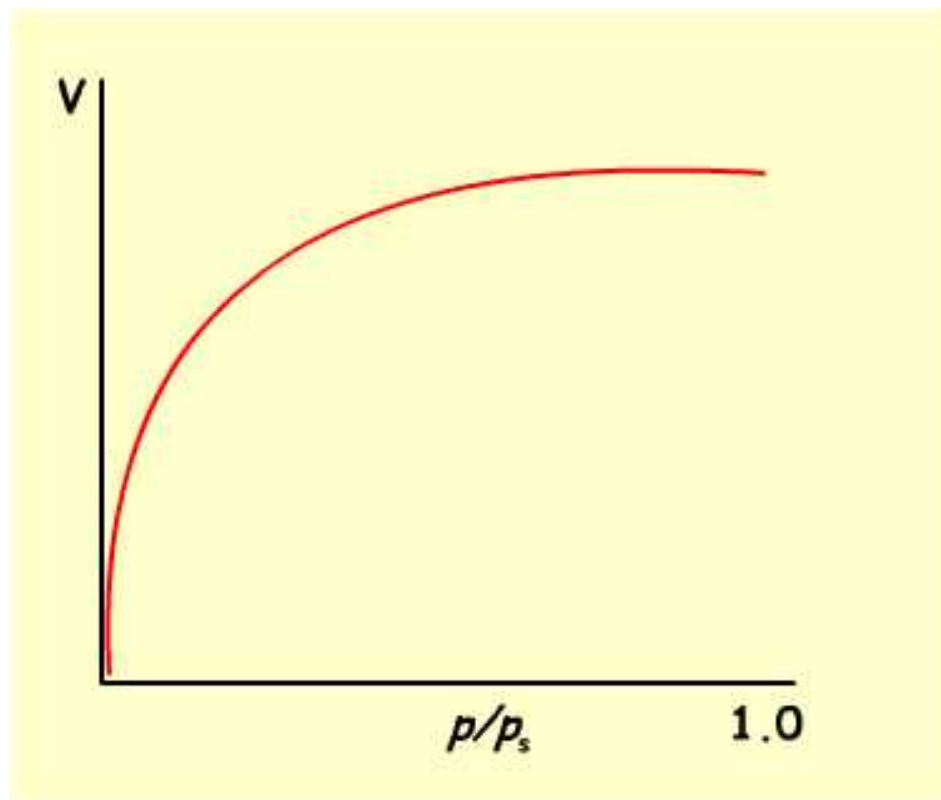
(2)  $p$ =常数， $q = f(T)$ ，得吸附等压线。

(3)  $q$ =常数， $p = f(T)$ ，得吸附等量线。

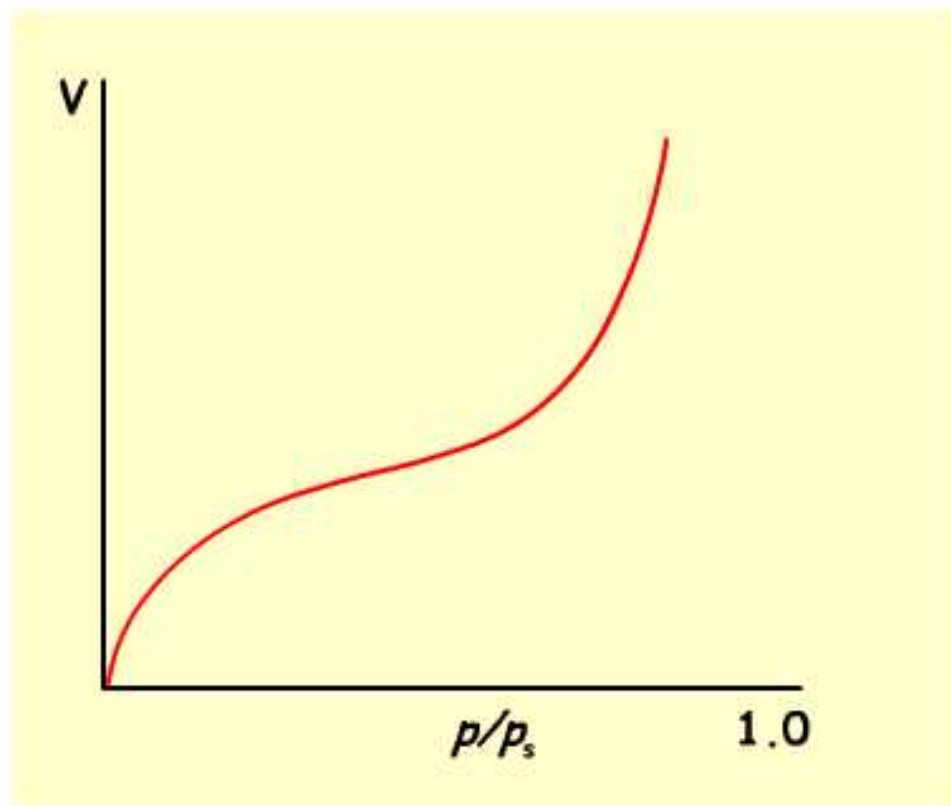
### 3、吸附等温线的类型

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）

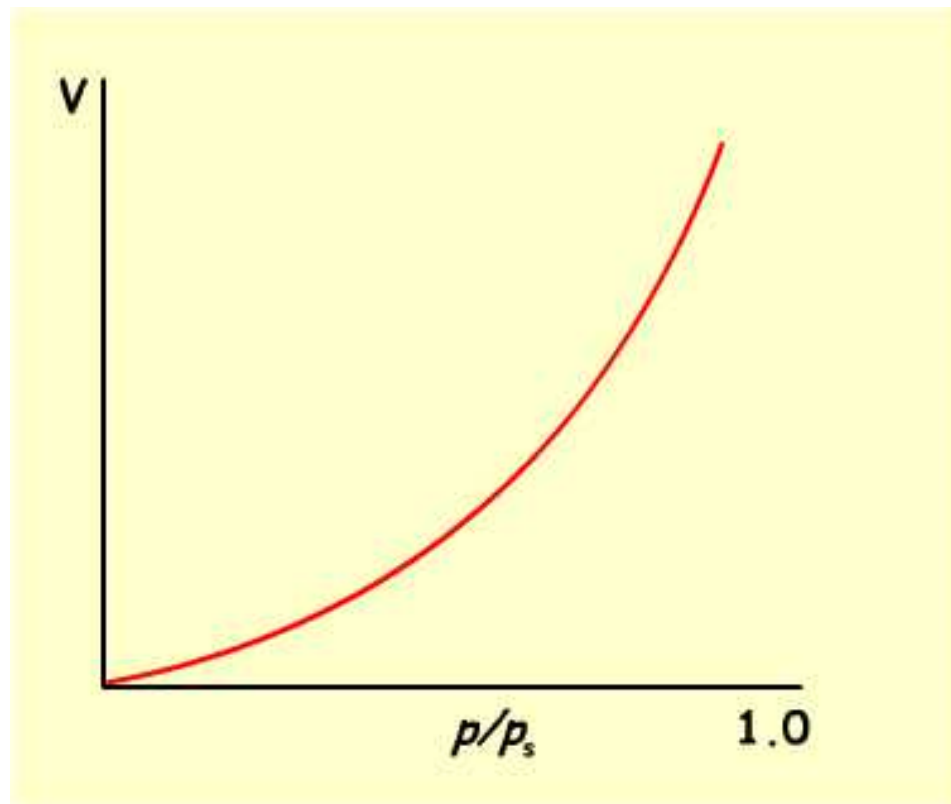
( I ) 在2.5nm以下微孔吸附剂上的吸附等温线属于这种类型。例如78K时 $\text{N}_2$ 在活性炭上的吸附及水和苯蒸汽在分子筛上的吸附。



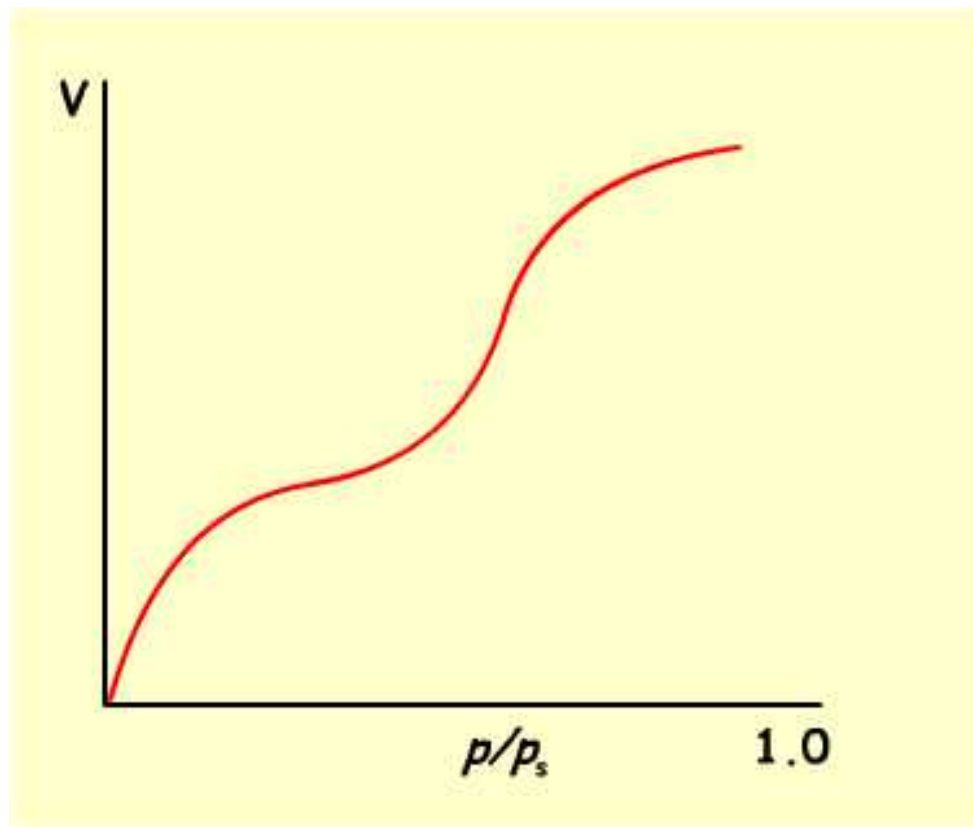
(II) 常称为S型等温线。  
吸附剂孔径大小不一，发生多分子层吸附。在比压接近1时，发生毛细管和孔凝现象。



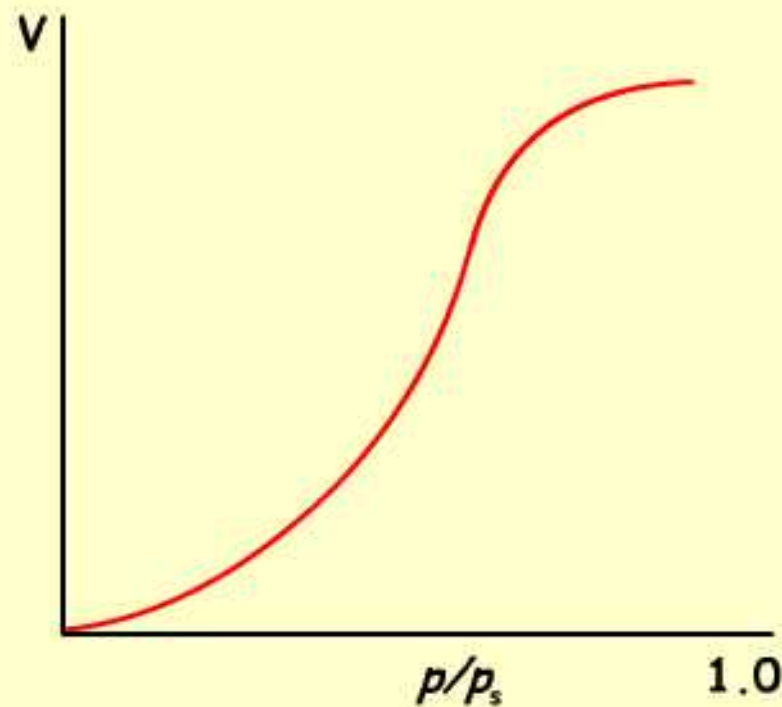
(III) 这种类型较少见。当吸附剂和吸附质相互作用很弱时会出现这种等温线，如352K时， $\text{Br}_2$ 在硅胶上的吸附。



(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。



(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。



### 三、*Langmuir*吸附等温式

#### 1、基本假设

- (1) 吸附是单分子层的；
- (2) 固体表面是均匀的，被吸附分子之间无相互作用。

#### 2、*Langmuir*吸附等温式的推导

设：表面覆盖度  $\theta = V/V_m$

$V$ 为吸附体积

$V_m$ 为吸满单分子层的体积

则空白表面为  $(1 - \theta)$



达到平衡时，吸附与脱附速率相等。

$$r_{(\text{吸附})}=k_a p(1-\theta) \qquad r_{(\text{脱附})}=k_d \theta$$

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

$$\text{设 } a = k_a/k_d \qquad \theta = \frac{ap}{1+ap}$$

这公式称为 **Langmuir**吸附等温式，式中  $a$  称为**吸附系数**，它的大小代表了固体表面吸附气体能力的强弱程度。

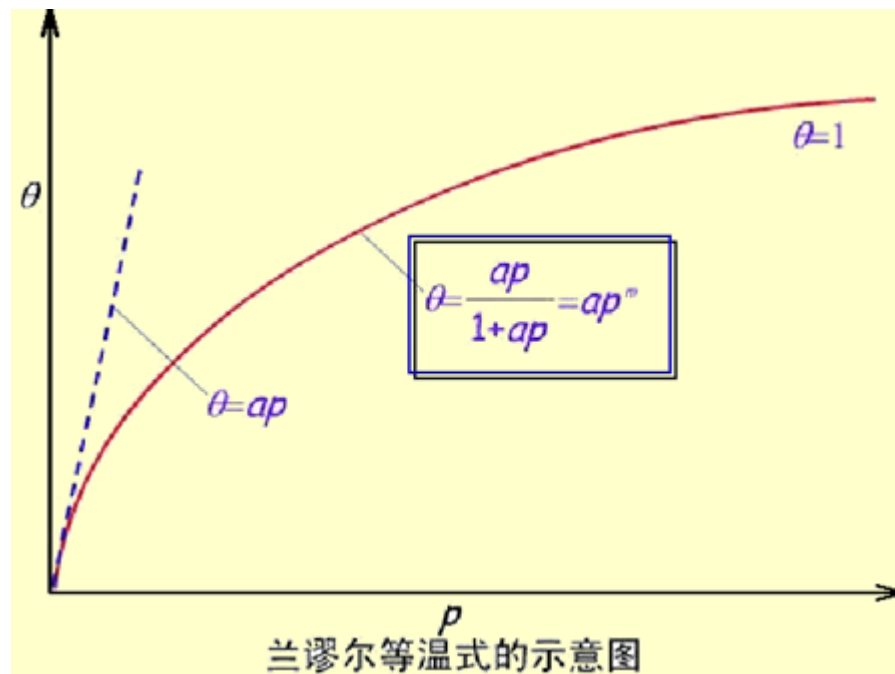
### 3、Langmuir吸附等温式

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

(1) 当 $p$ 很小，或吸附很弱时， $ap \ll 1$ ， $q = ap$ ， $q$ 与 $p$ 成线性关系。

(2) 当 $p$ 很大或吸附很强时， $ap \gg 1$ ， $q = 1$ ， $q$ 与 $p$ 无关，吸附已铺满单分子层。

(3) 当压力适中， $q \propto p^m$ ， $m$ 介于0与1之间。



#### 4、Langmuir吸附等温式常用的另一种形式

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} \quad \theta = \frac{V}{V_m}$$

重排后可得：

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

$V_m$ 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 $A$ 。

$$n = V_m / (22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{STP})$$

$$S = A_m L n \quad A = S / m \quad m \text{ 为吸附剂质量}$$

473K时，测定氧在某催化剂上的吸附作用，当氧的平衡压力为101.325kPa及1013.25kPa时，每千克催化剂吸附氧的量分别为2.5和4.2dm<sup>3</sup>（已换算至标准状况下的体积），设该吸附作用服从Langmuir公式，试计算当氧的吸附量为饱和值的一半时氧的平衡压力为若干？

$$\text{解: } \frac{1}{V} = \frac{1}{V_m a} \times \frac{1}{p} + \frac{1}{V_m}$$

$$\frac{1}{2.5} = \frac{1}{V_m a} \times \frac{1}{101325} + \frac{1}{V_m} \quad \frac{1}{V_m} = 0.22 \text{ dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{4.5} = \frac{1}{V_m a} \times \frac{1}{1013250} + \frac{1}{V_m} \quad \frac{1}{a} = 82900 \text{ Pa}$$

当  $V = \frac{1}{2} V_m$  时，则有

$$\frac{2}{V_m} = \frac{1}{V_m a} \times \frac{1}{p} + \frac{1}{V_m} \quad p = 82.9 \text{ kPa}$$

5、对于一个吸附质分子吸附时解离成两个粒子的  
Langmuir吸附等温式

$$r_a = k_a p(1 - \theta)^2 \quad r_d = k_d \theta^2$$

达到吸附平衡时  $k_a p(1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$

则Langmuir吸附等温式可以表示为：

$$\theta = \frac{a^{1/2} p^{1/2}}{1 + a^{1/2} p^{1/2}}$$

## 6 混合吸附的Langmuir吸附等温式

当A和B两种粒子都被吸附时，A和B分子的吸附与解吸速率分别为：

$$r_a = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_d = k_{-1} \theta_A$$

$$r_a = k'_1 p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_d = k'_{-1} \theta_B$$

达吸附平衡时， $r_a = r_d$

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = a p_A$$

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = a' p_B$$

两式联立解得 $\theta_A$ ， $\theta_B$ 分别为：

$$\theta_A = \frac{ap_A}{1 + ap_A + a' p_B}$$

$$\theta_B = \frac{ap_B}{1 + ap_A + a' p_B}$$

对*i*种气体混合吸附的Lagmuir吸附公式为：

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum_1^i a_i p_i}$$

## 7、Langmuir吸附等温式的缺点：

- (1) 假设吸附是单分子层的，与事实不符。
- (2) 假设表面是均匀的，其实大部分表面是不均匀的。
- (3) 在覆盖度  $\theta$  较大时，Langmuir吸附等温式不适用。



## 四、BET公式

由Brunauer-Emmett-Teller三人提出的多分子层吸附公式简称**BET公式**。

他们接受了Langmuir理论中关于固体表面是均匀的观点，但他们认为吸附是多分子层的。当然第一层吸附与第二层吸附不同，因为相互作用的对象不同，因而吸附热也不同，第二层及以后各层的吸附热接近与凝聚热。

在这个基础上他们导出了**BET**吸附二常数公式。

## *BET*公式

$$V = V_{\text{m}} \frac{cp}{(p_{\text{s}} - p)[1 + (c - 1)p / p_{\text{s}}]}$$

式中两个常数为  $c$  和  $V_{\text{m}}$ ， $c$  是与吸附热有关的常数， $V_{\text{m}}$  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， $p_{\text{s}}$  是实验温度下吸附质的饱和蒸汽压。

为了方便，将二常数公式改写为：

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_s}$$

用实验数据  $\frac{p}{V(p_s - p)}$  对  $\frac{p}{p_s}$  作图，得一条直线。从直线的斜率和截距可计算两个常数值  $c$  和  $V_m$ ，从  $V_m$  可以计算吸附剂的比表面：

$$S = \frac{A_m L V_m}{22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$A_m$  是吸附质分子的截面积，要换算到标准状态(STP)。

为了计算方便起见，二常数公式较常用，比压一般控制在0.05~0.35之间。

比压太低，建立不起多分子层物理吸附；

比压过高，容易发生毛细凝聚，使结果偏高。

## 五、物理吸附有如下特点的吸附称为物理吸附：

1. 吸附力是由固体和气体分子之间的范德华引力产生的，一般比较弱。
2. 吸附热较小，接近于气体的液化热，一般在几个kJ/mol以下。
3. 吸附无选择性，任何固体可以吸附任何气体，当然吸附量会有所不同。
4. 吸附稳定性不高，吸附与解吸速率都很快。
5. 吸附可以是单分子层的，但也可以是多分子层的。
6. 吸附不需要活化能，吸附速率并不因温度的升高而变快。

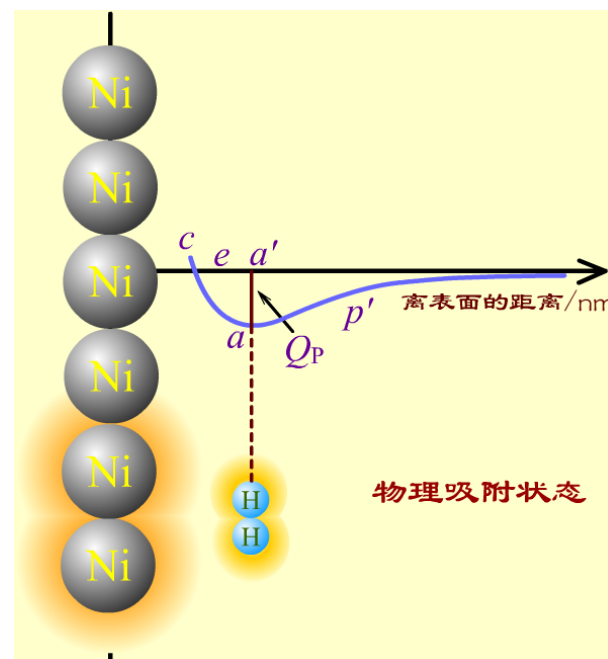
总之：物理吸附仅仅是一种物理作用，没有电子转移，没有化学键的生成与破坏，也没有原子重排等

## $\text{H}_2$ 在金属镍表面发生物理吸附

在相互作用的位能曲线上，随着 $\text{H}_2$ 分子向Ni表面靠近，相互作用位能下降。到达a点，位能最低，这是物理吸附的稳定状态。

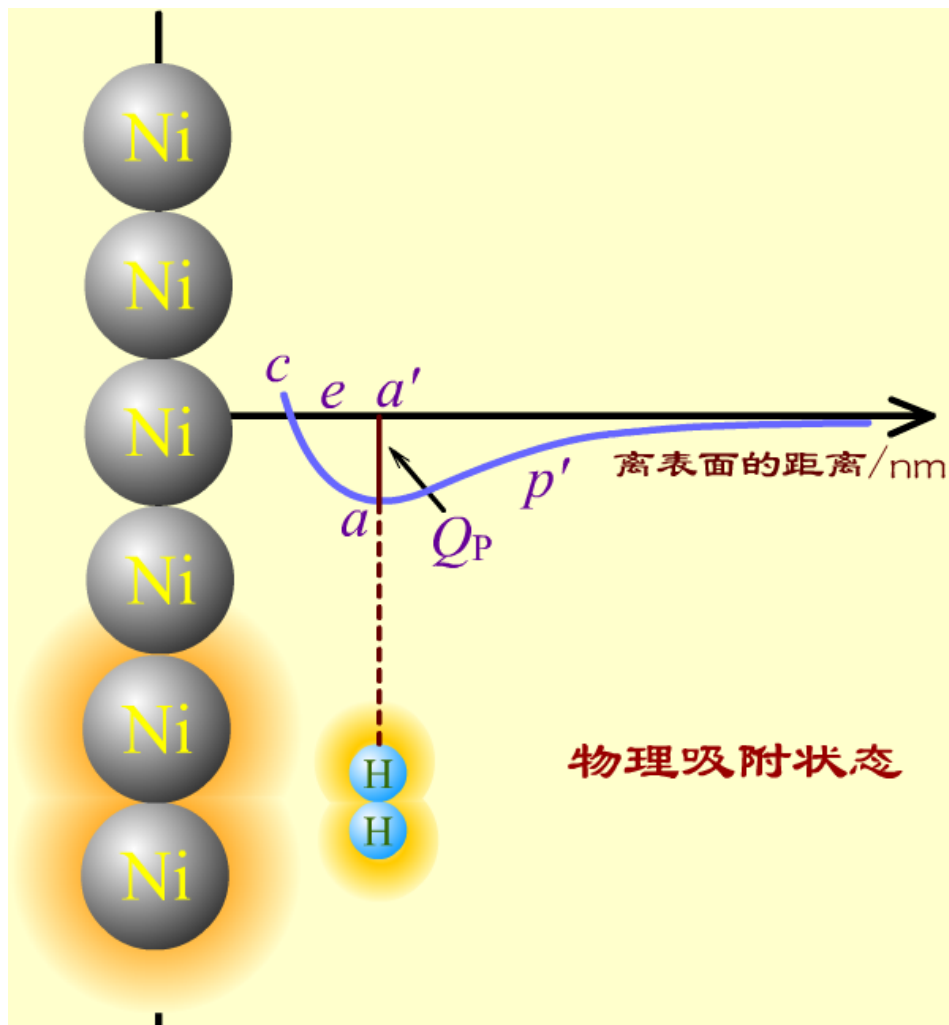
这时氢没有解离，两原子核间距等于Ni和H的原子半径加上两者的范德华半径。

放出的能量ea等于物理吸附热 $Q_p$ ，这数值相当于氢气的液化热。



# 物理吸附

如果氢分子通过  
a点要进一步靠  
近Ni表面，由于  
核间的排斥作  
用，使位能沿ac  
线升高。



## 六、化学吸附

具有如下特点的吸附称为化学吸附：

1. 吸附力是由吸附剂与吸附质分子之间产生的化学键力，一般较强。
2. 吸附热较高，接近于化学反应热，一般在40kJ/mol以上。
3. 吸附有选择性，固体表面的活性位只吸附与之可发生反应的气体分子，如酸位吸附碱性分子。
4. 吸附很稳定，一旦吸附，就不易解吸。
5. 吸附是单分子层的。
6. 吸附需要活化能，温度升高，吸附和解吸速率加快。

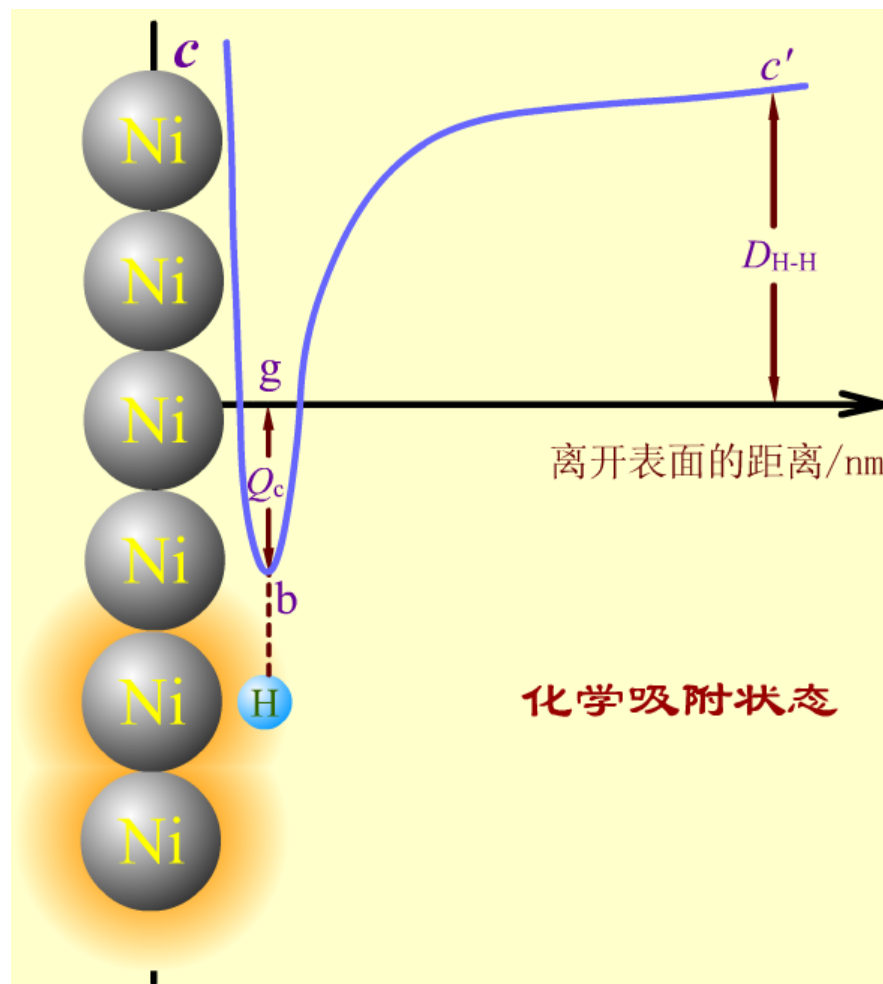
总之：化学吸附相当与吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应，在红外、紫外-可见光谱中会出现新的特征吸收带。



## $\text{H}_2$ 在金属镍表面发生化学吸附

在相互作用的位能线上， $\text{H}_2$ 分子获得解离能 $D_{\text{H-H}}$ ，解离成H原子，处于 $c'$ 的位置。

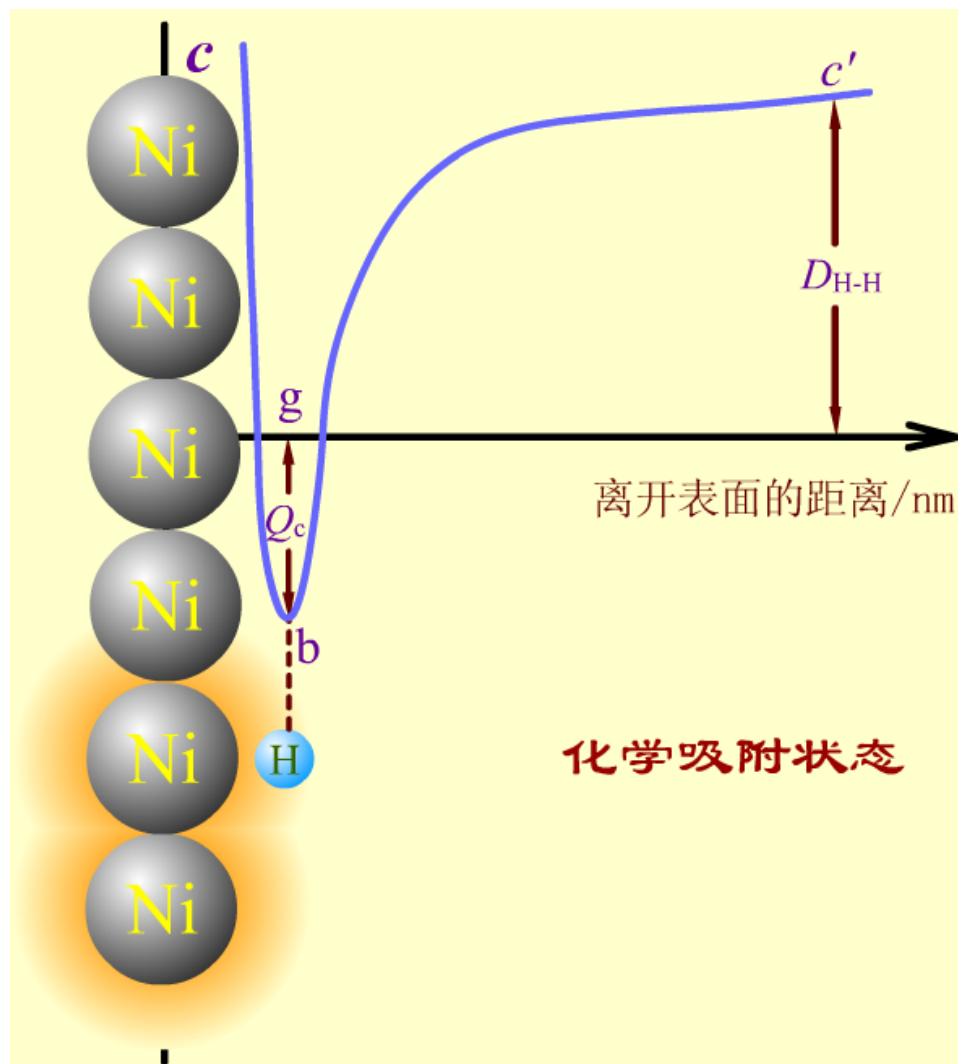
随着H原子向Ni表面靠近，位能不断下降，达到b点，这是化学吸附的稳定状态。



Ni和H之间的距离等于两者的原子半径之和。

能量gb是放出的化学吸附热 $Q_c$ ，这相当于两者之间形成化学键的键能。

随着H原子进一步向Ni表面靠近，由于核间斥力，位能沿bc线迅速上升。

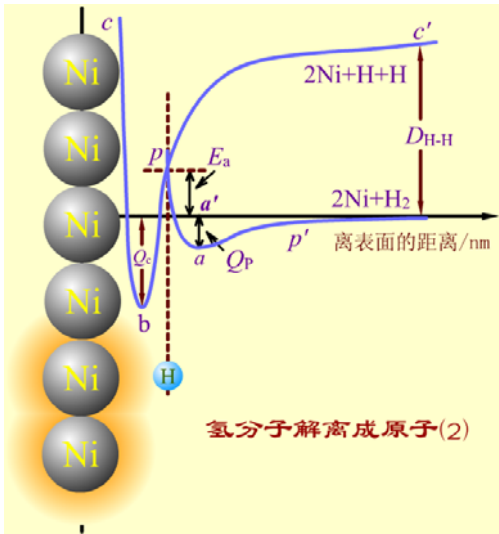
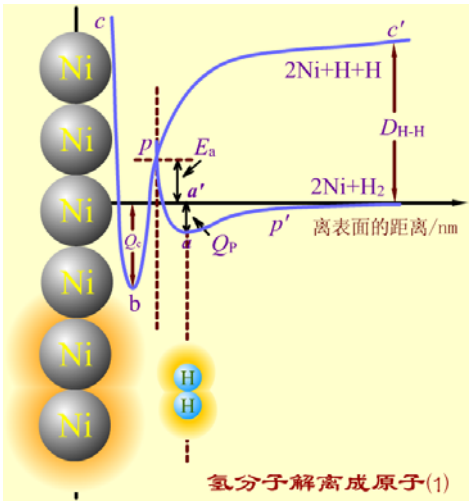


# 物理吸附向化学吸附的转变

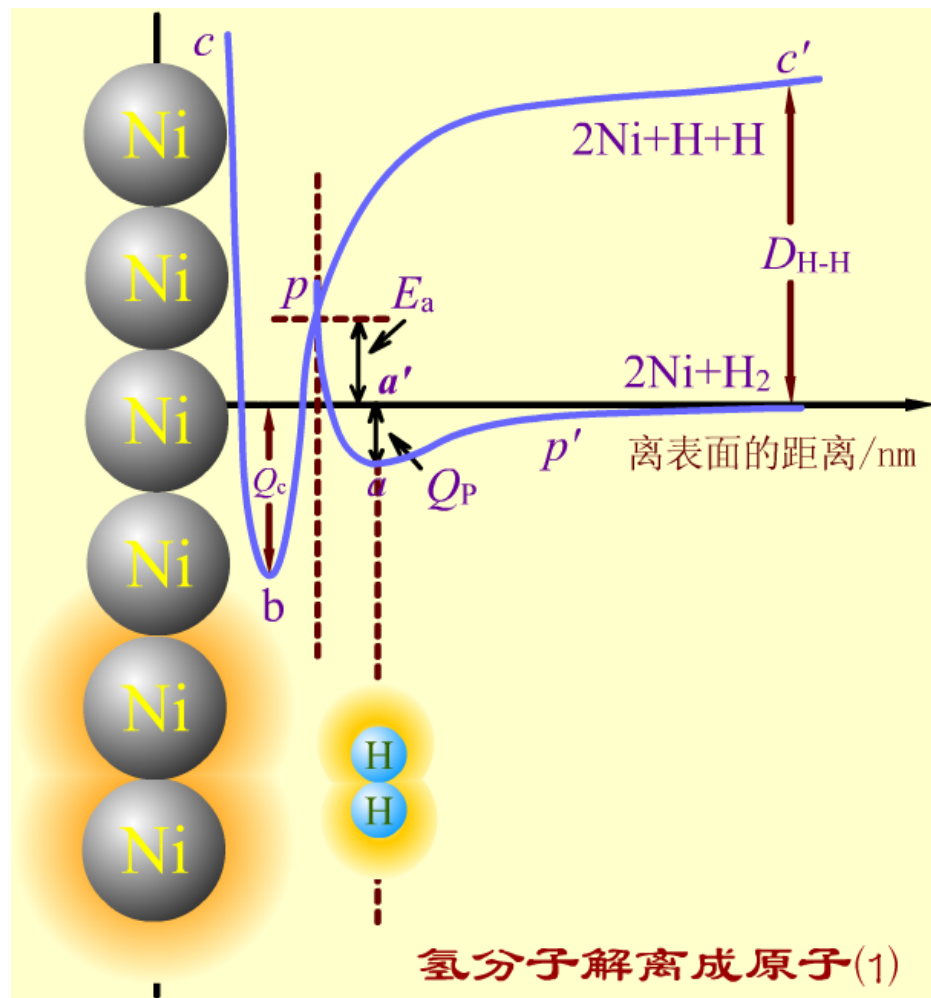
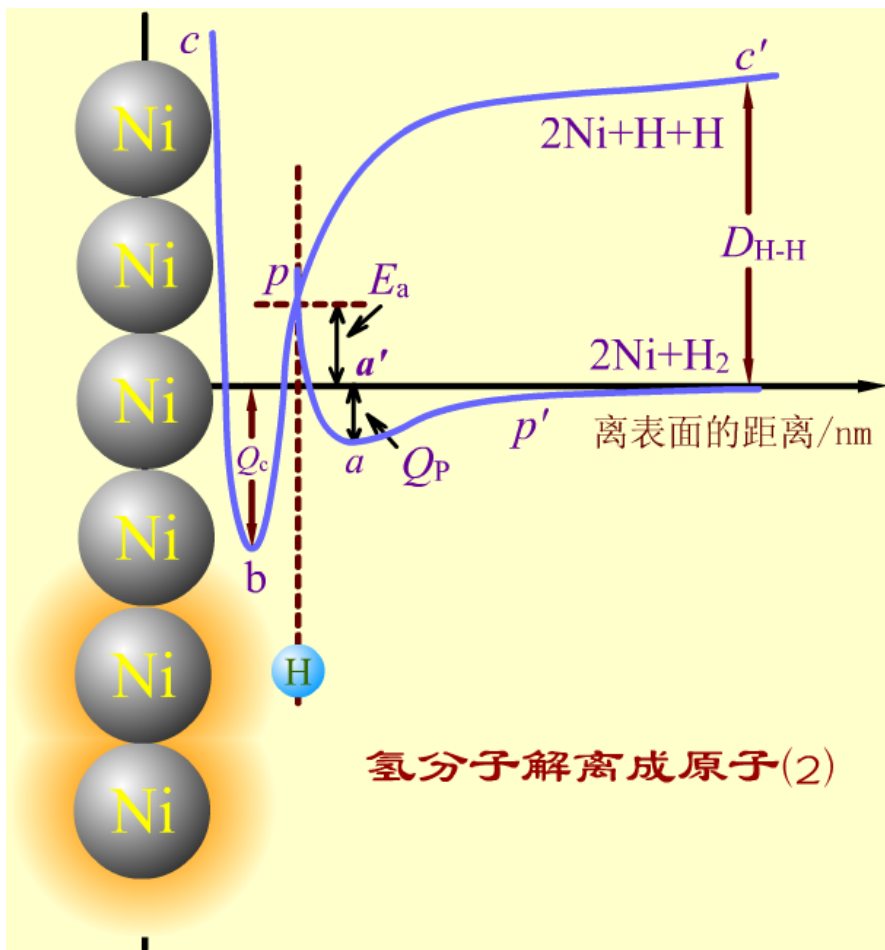
$\text{H}_2$ 分子在Ni表面的, 物理吸附过程中, 提供一点活化能, 就可以转变成化学吸附。

$\text{H}_2$ 分子从P'到达a点是物理吸附, 放出物理吸附热 $Q_p$ , 这时提供活化能 $E_a$ , 使氢分子到达P点, 就解离为氢原子, 接下来发生化学吸附。

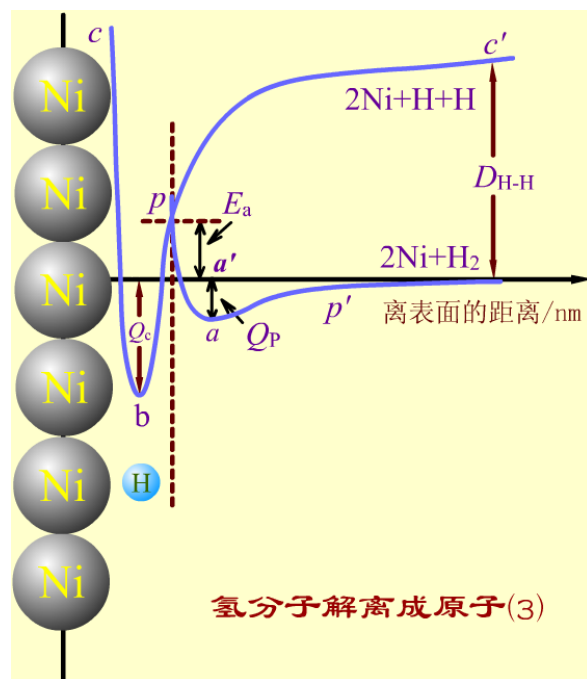
这活化能 $E_a$ 远小于 $\text{H}_2$ 分子的解离能, 这就是Ni为什么是一个好的加氢脱氢催化剂的原因。



# 物理吸附向化学吸附的转变



脱氢作用沿化学吸附的逆过程进行，所提供的活化能等于  $Q_c + E_a$ ，使稳定吸附的氢原子越过这个能量达到  $P$  点，然后变成  $H_2$  分子沿  $Pa P'$  线离开表面。



## 七、吸附热

### 1、吸附热的定义：

在吸附过程中的热效应称为吸附热。物理吸附过程的热效应相当于气体凝聚热，很小；化学吸附过程的热效应相当于化学键能，比较大。

### 2、吸附热的取号：

吸附是放热过程，但是习惯把吸附热都取成正值。

固体在等温、等压下吸附气体是一个自发过程， $\Delta G < 0$ ，气体从三维运动变成吸附态的二维运动，熵减少， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ， $\Delta H < 0$ 。

### 3、吸附热的测定

(1) **直接用实验测定** 在高真空体系中，先将吸附剂脱附干净，然后用精密的量热计测量吸附一定量气体后放出的热量。这样测得的是积分吸附热。

(2) **从吸附等量线求算** 在一组吸附等量线上求出不同温度下的 $(\partial p/\partial T)_q$ 值，再根据克劳修斯-克莱贝龙方程得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = \frac{Q}{RT^2}$$

式中 $Q$ 就是某一吸附量时的等量吸附热，近似的看作微分吸附热。

(3) **色谱法** 用气相色谱技术测定吸附热。

## 4、从吸附热衡量催化剂的优劣

吸附热的大小反映了吸附强弱的程度。

一种好的催化剂必须要吸附反应物，使它活化，这样吸附就不能太弱，否则达不到活化的效果。但也不能太强，否则反应物不易解吸，占领了活性位就变成毒物，使催化剂很快失去活性。

好的催化剂吸附的强度应恰到好处，太强太弱都不好，并且吸附和解吸的速率都应该比较快。



例如，合成氨反应，为什么选用铁作催化剂？

因为合成氨是通过**吸附的氮**与氢起反应而生成氨的。这就需要催化剂对氨的吸附既不太强，又不太弱，恰好使 $N_2$ 吸附后变成原子状态。

而铁系元素作催化剂符合这种要求。