

# 表面过剩及吉布斯吸附等温式的探讨

胡光辉, 潘湛昌, 魏志钢, 苏小辉

(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 物理化学中溶液表面吸附的表面过剩是一个可正可负的物理量, 在部分的教材中, 对表面过剩公式的表达不能反映其可正可负的情况, 且因引入吉布斯吸附模型, 对于公式的推导繁杂、理解困难, 不便讲解。因此, 有必要对此进行探讨, 以便帮助教学和学习。

**关键词:** 表面过剩; 吉布斯吸附等温式; 热力学; 物理化学

## Surface Surplus and Gibbs Adsorption Isotherm

HU Guang-hui PAN Zhan-chang WEI Zhi-gang SU Xiao-hui

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry Guangdong

University of Technology Guangdong Guangzhou 510006 China)

**Abstract:** Surface surplus of solution adsorption, which might be negative or positive, is a physical quantity in physical chemistry. But partial expression about surface surplus formula in some teaching materials couldn't reflect the fact that surface surplus can be negative or positive. Moreover, Gibbs adsorption model is complicated to derive, hard to understand and inconvenient to explain. In order to help teach and learn, it is necessary to discuss surface surplus and its formula.

**Key words:** surface surplus; Gibbs adsorption isotherm; thermodynamics; physical chemistry

物理化学中溶液表面的吸附有一个表面过剩的概念, 即在单位面积的表面层中, 所含溶质的物质的量与同量溶剂在溶液本体中所含溶质物质的量的差值, 即溶质的表面过剩或表面吸附量。目前一些教材中通常引用吉布斯吸附模型, 分析表面过剩和推导吉布斯吸附等温式。不过, 该模型在教学中不易讲解, 且公式推导亦存在值得商榷之处, 为此需要对表面过剩的公式进行探讨。

### 1 表面过剩

通过表面过剩定义可以获知, 表面过剩的值可以为正值, 也可以为负值。所以表面过剩的公式表达必须反映这种正负可能。在王正烈版和胡英版的《物理化学》教材中, 表面过剩的公式定义如下<sup>[1-2]</sup>:

$$\Gamma = \frac{n^r}{A_s} = \frac{n_0 - (n^r + n^g)}{A_s} \approx \frac{n_0 - n^g}{A_s}$$

由于  $n_0$  表示溶质总的物质的量,  $n^r$ ,  $n^g$  分别表示液相和气相本体的物质的量, 因此  $(n_0 - n^g)$  总是大于或者等于 0 的, 于是表面过剩为负值的情况难于理解。

在周鲁版的《物理化学教程》中, 对表面过剩的定义比较准确, 能够清晰地反应表面过剩存在正负值的情况, 其公式定义如下<sup>[3]</sup>:

$$\Gamma = \frac{n_2^s - n_1^s \cdot \left( \frac{n_2}{n_1} \right)}{A_s}$$

式中  $(n_1^s, n_2^s)$  分别表示表面层中溶剂和溶质的物质的量;

$n_1, n_2$  分别表示溶液本体中溶剂和溶质的物质的量。

### 2 吉布斯吸附等温式

由于表面过剩的公式不能同时反映正负值, 因此用于推导吉布斯吸附等温式, 便存在疑问, 而周鲁版教材未对公式进行推导, 因此, 有必要对吉布斯吸附等温式进行再次推导。为了便于公式表达, 本文假设单位物质的量的溶剂, 含表面相溶质的物质的量为  $n_B^s$ , 溶液体相溶质的物质的量为  $n_B$ , 则表面过剩的公式为:

$$\Gamma = \frac{n_B^s - n_B}{A_s} = \frac{\Delta n_B}{A_s} \quad (1)$$

根据相界面的热力学公式 (均以含单位物质的量的溶剂为研究对象, 下同)

$$dG = -S dT + V dp + \gamma^s dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \quad (2)$$

恒温恒压下, 二元溶液体系的表面相表面吉布斯函数可以表达为:

$$dG^s = \gamma^s dA_s + \mu_1 dn_1^s + \mu_2 dn_2^s \quad (3)$$

积分可得:

$$G^s = \gamma^s A_s + \mu_1 n_1^s + \mu_2 n_2^s \quad (4)$$

由公式 (4) 展开全微分, 得:

$$dG^s = \gamma^s dA_s + A_s d\gamma^s + \mu_1 dn_1^s + n_1^s d\mu_1 + \mu_2 dn_2^s + n_2^s d\mu_2 \quad (5)$$

比较公式 (3) 和 (5) 可得:

$$A_s d\gamma^s = - \left( n_1^s d\mu_1 + n_2^s d\mu_2 \right) \quad (6)$$

同理, 可以推导出二元溶液体系的体相吉布斯函数表达:

$$dG = \gamma dA_s + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (7)$$

$$A_s d\gamma = - \left( n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \right) \quad (8)$$

吸附平衡时,同一种物质在表面相和体相的组分化学势相等,故不需要上标。由公式(6)~(8)可得:

$$A_s(\gamma^s - \gamma) = -(\Delta n_1 \mu_1 + \Delta n_2 \mu_2) \quad (9)$$

若组分 1 为溶剂,因溶剂在表面相和体相的物质的量相同,  $\Delta n_1 = 0$  又由于体相没有气液表面存在,故  $\gamma = 0$  所以公式(9)可以简化为:

$$A_s d\gamma^s = -\Delta n_2 d\mu_2 \quad (10)$$

把公式(1)代入公式(10)

$$d\gamma^s = -\frac{\Delta n_2}{A_s} d\mu_2 = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (11)$$

由于  $d\mu_2 = RT d \ln a_2$  故:

$$d\gamma^s = -\frac{\Delta n_2}{A_s} d\mu_2 = -\Gamma_2 d\mu_2$$

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma^s}{RT d \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\gamma^s}{da_2}$$

对于理想稀溶液,可用溶质的浓度  $c_2$  代替其活度  $a_2$ ,略去上下标,变为:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

即为吉布斯吸附等温式。

参考文献

[1] 王正烈,周亚平,李松林,等. 物理化学(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,2004:182-184.

[2] 胡英,等. 物理化学(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,1999:139.

[3] 周鲁. 物理化学教程(第一版)[M]. 北京:科学出版社,2002:259

(上接第 18 页)

[6] 王海虹,涂伟萍,等. 核壳型有机硅改性丙烯酸聚氨酯乳液的合成研究[J]. 中国皮革,2005,34(9):6-8

[7] 周建华,马建中,等. 核壳型有机硅改性丙烯酸酯乳液皮革涂饰剂的合成研究[J]. 中国皮革,2007,36(23):31-35.

[8] 陈艳军,等. 丙烯酸丁酯/VAC互穿聚合物乳液的研究[J]. 粘接,2004,25(2):6-9.

[9] 马学明,等. 水基环氧树脂乳液及其胶粘剂[J]. 粘接,2000,21(6):17-21

[10] 郭嘉,等. 环保型脲醛树脂合成的研究[J]. 化学与粘合,2006,28(2):74-76.

[11] 吴棻,等. 新型脲醛树脂胶黏剂的改性[J]. 化工进展,2006,25(2):187-191

[12] 黄元波,等. 异氰酸酯胶黏剂在木材工业中的应用[J]. 黑龙江生态工程职业学院学报,2006,1:34-35

[13] 詹红菊,姜兆文,等. 水性聚氨酯的研究和应用[J]. 粘接,2003,24(2):31-33

## 欢迎订阅 2010年《绿色建筑》杂志

《绿色建筑》杂志是经国家新闻出版总署批准、上海市建筑科学研究院(集团)有限公司主管主办、上海市绿色建筑促进会协办、面向国内外公开发行的科技期刊。

《绿色建筑》杂志拥有行业内众多学者专家组成的高级顾问班子。《绿色建筑》杂志旨在宣传国家推进绿色建筑和建筑节能方面的各项方针政策,报道建筑节能、节地、节水、节材、保护环境和运营管理中的领先理念、前瞻技术,传播推广绿色建筑新技术、新工艺、新材料,介绍国内外绿色建筑工程案例,是绿色建筑行业重要媒介,是建筑行业广大从业人员沟通、交流的重要平台。

《绿色建筑》杂志现开设绿色资讯、政策法规、建筑节能、绿色建材与产品、节地与室内外环境、水资源利用、材料资源利用、生态与智能建筑、工程案例、运营管理、知识窗等栏目。

《绿色建筑》杂志目标受众:各地建设厅(委)、科技厅(委)、环保局、国土资源与房屋管理局、发展改革委、各地建筑规划设计院、高等院校科研院所、行业协会、学会、质检监理单位、国内外建筑规划设计公司、房地产企业、建设企业等。

我们希望与绿色建筑相关的企事业单位和热爱绿色建筑的朋友能给予《绿色建筑》更多的关注与支持。

联系方式:《绿色建筑》编辑部

地址:上海市宛平南路 75号 4号楼 213室

邮编:200032

电话:021-64687232(含传真) 64694510

网址:www.jkjszx.com E-mail:lsj@srbj.com.cn hxj@srbj.com.cn