

## 实验八十四 固体在溶液中的吸附

### 一、实验目的

- (1) 测定活性炭在醋酸水溶液中对醋酸的吸附作用，并由此计算活性炭的比表面；
- (2) 验证弗罗因德利希 (Freundlich) 经验公式和兰格缪尔(Langmuir)吸附公式；
- (3) 了解固-液界面的分子吸附。

### 二、实验原理

对于比表面很大的多孔性或高度分散的吸附剂，象活性炭和硅胶等，在溶液中有较强的吸附能力。由于吸附剂表面结构的不同，对不同的吸附质有着不同的相互作用，因而吸附剂能够从混合溶液中有选择地把某一种溶质吸附。根据这种吸附能力的选择性，在工业上有着广泛的应用，如糖的脱色提纯等

吸附能力的大小常用吸附量  $\Gamma$  表示之。 $\Gamma$  通常指每克吸附剂吸附溶质的物质的量，在恒定温度下，吸附量与溶液中吸附质的平衡浓度有关，弗罗因德利希 (Freundlich) 从吸附量和平衡浓度的关系曲线，得出经验方程：

$$\Gamma = \frac{x}{m} = kc^n \quad (1)$$

式中： $x$  为吸附溶质的物质的量，单位为 mol； $m$  为吸附剂的质量，单位为 g； $c$  为平衡浓度，单位为  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $k$ ， $n$  为经验常数，由温度、溶剂、吸附质及吸附剂的性质决定 ( $n$  一般在 0.1-0.5 之间)。

将 (1) 式取对数：

$$\lg \Gamma = \lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg c + \lg k \quad (2)$$

以  $\lg \Gamma$  对  $\lg c$  作图可得一直线，从直线的斜率和截距可求得  $n$  和  $k$ 。(1) 式纯系经验方程式，只适用于浓度不太大和不太小的溶液。从表面上看， $k$  为  $c=1$  时的  $\Gamma$ ，但这时 (1) 式可能已不适用。一般吸附剂和吸附质改变时， $n$  改变不大，而  $k$  值则变化很大。

兰格缪尔(Langmuir)根据大量实验事实，提出固体对气体的单分子层吸附理论，认为固体表面的吸附作用是单分子层吸附，即吸附剂一旦被吸附质占据之后，就不能再吸附。固体表面是均匀的，各处的吸附能力相同，吸附热不随覆盖程度而变，被吸附在固体表面上的分子，相互之间无作用力；吸附平衡是动态平衡，并由此导出下列吸附等温式，在平衡浓度为  $c$  时的吸附量  $\Gamma$  可用下式表示：

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{ck}{1+ck} \quad (3)$$

$\Gamma_{\infty}$  为饱和吸附量，即表面被吸附质铺满单分子层时的吸附量。 $k$  是常数，也称吸附系数。

将(3)式重新整理可得:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}k} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}c \quad (4)$$

以  $c/\Gamma$  对  $c$  作图, 得一直线, 由这一直线的斜率可求得  $\Gamma_{\infty}$ , 再结合截距可求得常数  $k$ 。这个  $k$  实际上带有吸附和脱附平衡的平衡常数的性质, 而不同于弗罗因德利希方程式中的  $k$ 。

根据  $\Gamma_{\infty}$  的数值, 按照兰格缪尔单分子层吸附的模型, 并假定吸附质分子在吸附剂表面上是直立的, 每个醋酸分子所占的面积以  $0.243\text{nm}^2$  计算(此数据是根据水-空气界面上对于直链正脂肪酸测定的结果而得)。则吸附剂的比表面  $S_0$  可按下式计算得到:

$$S_0 = \Gamma_{\infty} \times N_0 \times a_{\infty} = \frac{\Gamma_{\infty} \times 6.02 \times 10^{23} \times 0.243}{10^{18}} \quad (5)$$

式中  $S_0$  为比表面, 即每克吸附剂具有的总表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ );  $N_0$  为阿佛加德罗常数( $6.02 \times 10^{23}$  分子/摩尔);  $a_{\infty}$  为每个吸附分子的横截面积;  $10^{18}$  是因为  $1\text{m}^2 = 10^{18}\text{nm}^2$  所引入的换算因子。

根据上述所得的比表面积, 往往要比实际数值小一些。原因有二: 一是忽略了界面上被溶剂占据的部分; 二是吸附剂表面上有小孔, 醋酸不能钻进去, 故这一方法所得的比表面一般偏小。不过这一方法测定时手续简便, 又不要特殊仪器, 故是了解固体吸附剂性能的一种简便方法。

### 三、实验仪器与试剂

#### 1、仪器

HY-4 型调速多用振荡器 (江苏金坛) 1 台, 带塞锥形瓶(125mL)7 只, 移液管 (25mL、5mL、10 mL)各 1 支, 洗耳球 1 支, 碱式滴定管 1 支, 温度计 1 支, 电子天平 1 台, 称量瓶 1 个。

#### 2、实验试剂

NaOH 标准溶液 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 醋酸标准溶液 ( $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 活性炭, 酚酞指示剂。

### 四、实验步骤

(1) 准备 6 个干的编好号的 125 mL 锥形瓶 (带塞)。按记录表格中所规定的浓度配制 50 mL 醋酸溶液, 注意随时盖好瓶塞, 以防醋酸挥发。

(2) 将  $120^{\circ}\text{C}$  下烘干的活性炭 (本实验不宜用骨炭) 装在称量瓶中, 瓶里放上小勺, 用差减法称取活性炭各约 1g(准确到 0.001g) 放于锥形瓶中。塞好瓶塞, 在振荡器上振荡半小时, 或在不时用手摇动下放置 1 小时。

(3) 使用颗粒活性炭时, 可直接从锥形瓶里取样分析。如果是粉状性活性炭, 则

应过滤，弃去最初 10mL 滤液。按记录表规定的体积取样，用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  标准碱溶液滴定。

(4) 活性炭吸附醋酸是可逆吸附。使用过的活性炭可用蒸馏水浸泡数次，烘干后回收利用。

## 五、注意事项

- (1) 温度及气压不同，得出的吸附常数不同
- (2) 使用的仪器干燥无水；注意密闭，防止与空气接触影响活性炭对醋酸的吸附。
- (3) 滴定时注意观察终点的到达。
- (4) 在浓的 HAc 溶液中，应该在操作过程中防止 HAc 的挥发，以免引起较大的误差。
- (5) 本实验溶液配制用不含  $\text{CO}_2$  的蒸馏水进行。

## 六、实验记录与处理

- (1) 将实验数据记录到表 84-1。
- (2) 由平衡浓度  $c$  及初始浓度  $c_0$ ，按公式： $\Gamma = (c_0 - c)V/m$  计算吸附量，式中  $V$  为溶液总体积，单位为 L； $m$  为活性炭的质量，单位为 g。
- (3) 作吸附量  $\Gamma$  对平衡浓度  $c$  的等温线。
- (4) 以  $\lg\Gamma$  对  $\lg c$  作图，从所得直线的斜率和截距可求得(1)式中的常数  $n$  和  $k$ 。
- (5) 计算  $c/\Gamma$ ，作  $c/\Gamma - c$  图，由图求得  $\Gamma_\infty$ ，将  $\Gamma_\infty$  值用虚线作一水平线在  $\Gamma - c$  图上。这一虚线即是吸附量  $\Gamma$  的渐近线。
- (6) 由  $\Gamma_\infty$  根据(5)式计算活性炭的比表面。

表 84-1 实验数据记录

实验温度：

大气压：

编号	1	2	3	4	5	6
0.4MHAc(mL)	50	25	15	7.5	4	2
水(mL)	0	25	35	42.5	46	48
活性炭量 $m(\text{g})$						
醋酸初浓度 $c_0(\text{mol/L})$						
滴定时取样量(mL)	5	10	25	25	25	25
滴定耗碱量(mL)						
醋酸平衡浓度 $c(\text{mol/L})$						

## 七、思考题

- (1) 吸附作用与哪些因素有关？固体吸附剂吸附气体与从溶液中吸附溶质有何不

同？

- (2) 试比较弗罗因德利希吸附等温式与兰缪尔吸附等温式的优缺点？
- (3) 如何加快吸附平衡的到达？如何判定平衡已经到达？
- (4) 讨论本实验中引入误差的主要因素？

#### 参考文献

- [1] 戴维·P·休梅尔等著.俞鼎琼,廖代伟译.物理化学实验（第四版）[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [2] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学（下册，第五版）[M].北京:高等教育出版社,2005.

（编写：杨朝霞 校核：刘文萍）