

硅胶自环己烷溶液中吸附苯甲酸和苯的计量置换吸附模型*

陈禹银 刘凡 刘永春

(乐山师范学院环境与生命科学系, 四川 乐山 614004)

摘要 在 293~313 K 温度范围, 研究了硅胶在环己烷溶液中对苯甲酸和苯的吸附. 发现苯甲酸能非常好地服从计量置换吸附模型(SDM-A). 在用 SDM-A 处理苯的吸附时, 出现折线形的吸附等温线, 折线的转折点正好是单分子层吸附与多分子层吸附的分界点. 基于 SDM-A, 研究了吸附热力学, 建立了吸附热力学的计算公式. 发现在环己烷溶液中苯甲酸被硅胶吸附是自发的、放热的熵增大过程, 而苯被吸附是自发的放热的熵减少过程, 苯甲酸的吸附自由能大于苯, 而吸附焓小于苯, 这是因为苯甲酸有更大的亲吸附剂作用和疏溶剂作用的结果.

关键词: 硅胶, 吸附, 苯甲酸, 苯, 环己烷溶液, SDM-A, 吸附热力学

中图分类号: O642

液-固吸附是一个远比气-固吸附复杂的过程, 涉及吸附剂、溶质和溶剂的相互作用. 现有的研究处理方法大都还是基于气-固吸附的 Langmuir 模型, 主要考虑溶质和吸附剂的关系. 尽管学者们已经注意到了溶剂的作用, 但一直没有满意的模型提出. 1988 年耿信笃和时亚丽^[1]提出了“液-固吸附中的溶质计量置换吸附模型”, 该模型将液-固吸附中吸附剂、溶质和溶剂的关系表述为计量置换吸附过程, 利用五个吸附平衡关系式, 导出了计量置换吸附模型的数学表达式. 该模型能满意地处理一些液-固吸附体系. 我们利用该模型提出了吸附热力学研究的新方法^[2-3]. 最近耿信笃^[4]还以计量置换模型(SDM-A)为基础, 完成了液-固吸附的 Langmuir 方程的推导, 表明 SDM-A 与 Langmuir 模型有内在联系. 为了进一步认识计量置换吸附模型, 用它研究更多的体系, 我们展开了该模型的应用研究^[5], 本研究是其中之一.

1 理论和数据处理方法

液-固吸附中, 溶质计量置换吸附模型(Stoichiometric displacement model for adsorption, 简称 SDM-A)的数学表达式为^[1]

$$\lg P_a = \beta_a + (q/Z) \lg a^{-1} \quad (1)$$

式中 P_a 为溶质在固-液两相中的热力学分配系数; β_a 为由吸附体系性质所确定的, 反映溶质、溶剂对吸附剂亲合能力大小的参数; q 为 1 mol 溶剂化溶质

上解吸的溶剂摩尔数; $Z=q+\Gamma$, Γ 为从吸附剂上解吸的溶剂摩尔数; a 为溶液中溶剂化溶质的平衡活度. 故 SDM-A 表明, 一定温度下的吸附分配系数 P_a 的对数与吸附平衡活度(浓度)的对数有直线关系. 我们处理的是低浓度的非电解质溶液, 可用平衡浓度 c 代替活度. P_a 按下面关系计算:

$$P_a = c^s/c \quad (2)$$

$$c^s = \Gamma/V^s \quad (3)$$

式(2)中 c 为溶液中溶质的平衡摩尔浓度, 由实验测定; c^s 为吸附的溶质在吸附剂表面的摩尔浓度, 由实验测定的吸附量 Γ 和吸附剂表面的单分子吸附层体积 V^s 按(3)式计算. 考虑研究的是稀溶液中的单分子层吸附, 溶质和溶剂的分子大小接近, 因此可用环己烷的单分子层吸附体积替代吸附剂表面的单分子吸附层体积 V^s (含溶质和溶剂). V^s 按下式计算:

$$V^s = St \quad (4)$$

$$t = V_m/(AN) \quad (5)$$

式中 S 是硅胶的比表面, t 是吸附剂表面的单分子吸附层厚度. (5)式中 V_m 是环己烷的摩尔体积, A 是将环己烷分子视为球形, 以密堆积方式排列在吸附剂表面时每个分子占的面积 ($\text{nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$). 它可按下面的(6)式计算^[6]:

$$A = 4 \times 0.866 \times 10^{14} [M/(5.66dN)]^{2/3} \quad (6)$$

式中 M 是环己烷的摩尔质量, d 是环己烷的密度, (5)和(6)式中的 N 是 Avogadro 常数.

在讨论吸附热力学时,根据 SDM-A 和热力学基本关系^[2,3],溶质的吸附自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = -2.303RT \lg P_a \quad (7-1)$$

$$= -2.303RT \beta_a + 2.303RT(q/Z) \lg a \quad (7-2)$$

当定义溶质的平衡活度 $a=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为吸附体系的标准态时,溶质的标准吸附自由能变化 ΔG^\ominus 为

$$\Delta G^\ominus = -2.303RT \beta_a \quad (8)$$

这样,(7-2)式可表示为

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + 2.303RT(q/Z) \lg a \quad (9)$$

由此可计算在温度 T 下,不同平衡浓度时的吸附自由能变化.显然直接用测定的 P_a 按 (7-1) 式计算的 ΔG 不如按(8)式和(9)式计算的 ΔG 可靠.

由于 β_a 和 q/Z 在温度和浓度变化不大时也是常数,与温度的倒数 $1/T$ 存在线性关系^[2],即:

$$\beta_a = A_1 + B_1/T \quad (10)$$

$$q/Z = A_2 + B_2/T \quad (11)$$

A_1, A_2 和 B_1, B_2 分别为 $\beta_a \sim 1/T$ 和 $q/Z \sim 1/T$ 关系的截距和斜率.将此二式代入(8)和(9)式,整理得到:

$$\Delta G^\ominus = -2.303R(B_1 + A_1T) \quad (12)$$

$$\Delta G = 2.303R(B_2 + A_2T) \lg c - 2.303R(B_1 + A_1T) \quad (13)$$

按此二式计算的 ΔG 显然又比(8)、(9)式更可靠.

由相同浓度,不同温度下的吸附自由能变化,根据基本的热力学关系式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

可求得该浓度的吸附焓和熵.

2 实验

2.1 试剂

苯甲酸为二级量热标准苯甲酸,成都化学试剂厂生产,纯度为 99.97%(摩尔分数)^[7].用前在 120 °C

的电热干燥箱中干燥 2 h.苯和环己烷为 A.R.级试剂未做进一步处理.硅胶为上海无机化工研究所生产的色谱用硅胶,堆密度 0.35~0.55 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,粒度 60~80 目.用 BET 法测得比表面为 336.8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 0.0055 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.用前在 130 °C 的电热干燥箱中干燥 4 h,存放在有五氧化二磷的干燥器中备用.

2.2 实验方法

在 100 mL 具塞园底烧瓶中准确称量约 1 g 的硅胶,加入 20.00 mL 一定浓度的溶液,放入 THZ-82 型恒温振荡器(江苏太仓医疗器械厂生产)中,在设定温度下震荡 26 h 达到吸附平衡.此时温度变化可稳定在 0.5 °C 以内(实验测定表明,每改变 1 °C,吸附量改变 2%~3%,故此恒温水平,不影响测定结果).然后取出溶液,用紫外吸收分光光度法(756MC 型紫外-可见光分光光度计,上海第三分析仪器厂)测定平衡溶液的浓度.用(15)式计算吸附量

$$\Gamma = V \cdot \Delta c / m \quad (15)$$

式中 Γ 为摩尔吸附量, V 是溶液的体积, m 是硅胶的质量, Δc 是吸附前后溶液的摩尔浓度变化.

3 结果和讨论

3.1 吸附等温线

在平衡浓度 0.02~15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,测定了苯甲酸在 293、298、303、308 和 313 K 下的吸附等温线.由于温度变化小,等温线密集,在图 1 中只绘了 293 和 313 K 下的吸附等温线.对苯-环己烷/硅胶体系,在平衡浓度 1~15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,测定了 293、303 和 313 K 下的吸附等温线(见图 2).该等温线在平衡浓度 7~8 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 间有拐点,表明在此点后开始出现多分子层吸附.

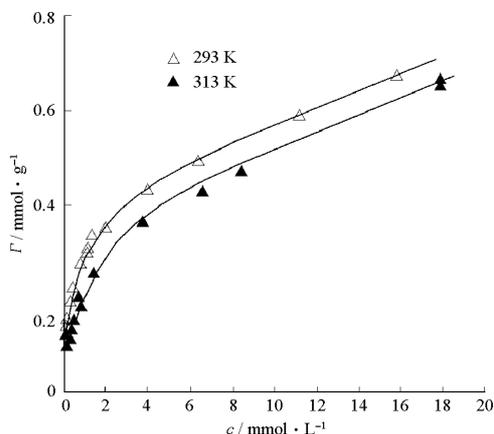


图 1 苯甲酸的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of benzoic acid

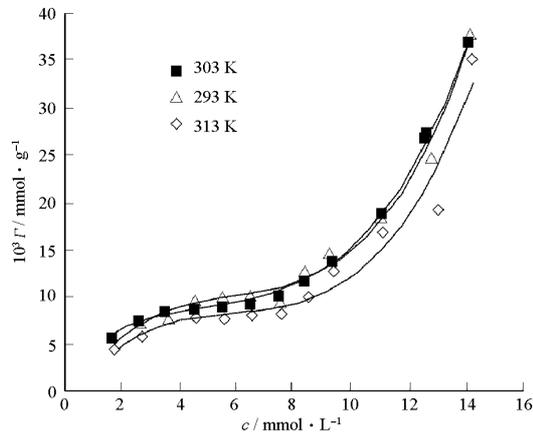


图 2 苯的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of benzene

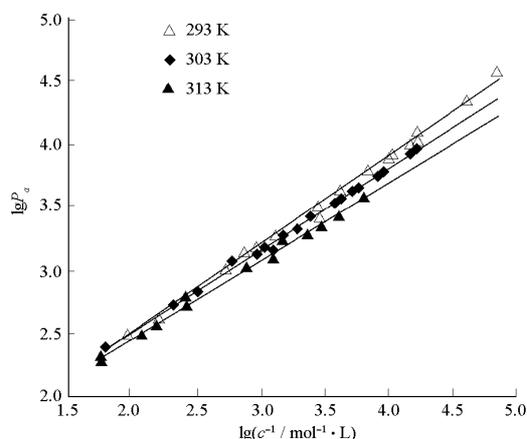


图3 苯甲酸的 SDM-A 吸附等温线

Fig.3 SDM-A adsorption isotherm of benzoic acid

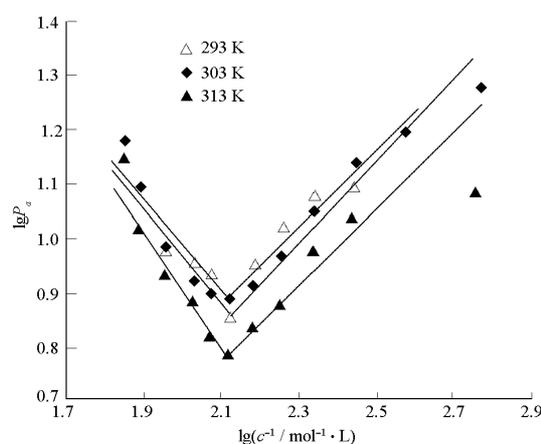


图4 苯的 SDM-A 吸附等温线

Fig.4 SDM-A adsorption isotherms of benzene

3.2 用 SDM-A 表示的吸附等温线

3.2.1 苯甲酸-环己烷/硅胶吸附体系的 SDM-A

实验表明苯甲酸-环己烷/硅胶体系能很好地服从 SDM-A. $\lg P_a$ 与 $\lg c^{-1}$ 有良好的线性关系(见图 3). 由于实验的温度间隔是 5 K, 数据较靠近, 只绘了三条等温线. 表 1 列出了各实验温度下得到的直线等温线的线性相关系数和线性参数. 为了比较, 同时用 Langmuir 公式的直线式^[9]处理结果, 也列在表 1 中. 发现用 SDM-A 处理本吸附体系比 Langmuir 公式好. 这不仅表现在线性关系上, 还表现在线性参数的规律性变化上, 即反映吸附剂与溶质和溶剂亲和能力大小的常数 β_a , 随温度的升高有规律地增加, 表明由吸附体系性质决定的 β_a 受温度的影响, $\beta_a \sim 1/T$ 的线性方程为 $\beta_a = 2.326 - 339.5/T$, 线性相关系数为 -0.9605; 溶剂的解吸比 q/Z 随温度的升高有规律地减少, 表明苯甲酸与溶剂环己烷的溶剂化能力随温度的升高而减小, $q/Z \sim 1/T$ 的线性方程为 $q/Z = 0.3928 + 315.7/T$, 线性相关系数为 0.9982. 这都表明苯甲酸和溶剂, 吸附剂之间有稳定的相互作用, 并能按计量关系生成吸附化合物.

3.2.2 苯-环己烷/硅胶吸附体系的 SDM-A

用苯的吸附数据作 $\lg P_a \sim \lg c^{-1}$ 关系曲线, 得到一条‘V’形折线(见图 4). 折线低浓度段的线性参数见表 2. 尽管苯的吸附数据服从 SDM-A, 但不如苯甲酸, 这和苯比苯甲酸更亲溶剂又更疏吸附剂有关, 因此吸附量和分配系数都低于苯甲酸. 有意义的是‘V’形折线问题, 这在过去的工作中还没有发现过. 折线的转折点在 $\lg c^{-1} = 2.12$ 处 ($c = 7.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 这相应于吸附等温线的拐点(图 2). 我们同时还利用 Langmuir 直线式, 以 $c/\Gamma \sim c$ 作图^[9], 得到一条倒‘V’形的折线, 顶点也是在 $7.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处, 用折线低浓度段直线的斜率的倒数, 得到苯在硅胶表面的单分子层最大吸附量 Γ_m^s 为 $0.012 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 这正是我们实验测定发现的转折点处的吸附量. 两个结果如此吻合, 正是两种模型存在内在联系的反映^[9], 这表明转折点是单分子层和多分子层吸附的分界点. 折线的低浓度段(单分子层吸附)和高浓度段都有较好的线性关系, 用 Langmuir 直线式处理, 亦有相似的结果. 由于折线的高浓度段(多分子层)在计算时采用了单分子层吸附的计算方法, 用吸附的单分子层体积计

表 1 用 SDM-A 和 Langmuir 模型处理苯甲酸-环己烷/硅胶吸附体系的结果比较

Table 1 Comparison of results from SDM-A and Langmuir model for adsorption system of benzoic acid-cyclohexane/silica gel

T / K	SDM-A				Langmuir model			
	r	β_a	q / Z	$-\Delta G_L^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	ln	S	$-\Delta G_L^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
293	0.9984	1.159	0.6843	6.549	0.9872	1.246	1.523	20.6
298	0.9994	1.198	0.6651	6.776	0.9890	1.697	1.396	19.3
303	0.9989	1.215	0.6509	6.995	0.9838	1.833	1.398	20.2
308	0.9989	1.220	0.6335	7.216	0.9808	2.560	1.428	19.8
313	0.9986	1.240	0.6140	7.440	0.9836	3.045	1.415	20.5

r is the correlation factor, β_a and ln are the intercepts of adsorption isotherm from SDM-A and Langmuir respectively. q/Z and S are slopes corresponding to SDM-A and Langmuir isotherms. $\Delta G^\ominus = -2.303R(B_1 + A_1/T)$. ΔG_L^\ominus was given in literature [9].

算浓度,使多分子层吸附浓度过大,进而 P_a 偏大,最后使随平衡浓度增大而减少的 P_a 线性增加,在单分子和多分子吸附层的分界处出现转折,这就是出现折线的原因.它给我们提供了又一个寻找单分子层和多分子层吸附分界的方法,弥补了一般的吸附等温线无法准确判断这一分界点的不足.这种判断方法是否具有普遍性,我们还将做更多的研究.

由于SDM-A是以单分子层吸附为基础导出的,因此只用它来讨论体系的单分子层吸附部分,对多分子层吸附暂不作讨论.至于在硅胶表面吸附能力并不大的苯为什么会出现多分子层吸附,这可能与其分子结构有关.由六个碳原子的价电子 sp^2 杂化组成的苯环与石墨层状结构的基本单元(平面六元环)相似,尽管苯的价键饱和,但依然有大 π 键的相互影响存在,因此像石墨的层间键合一样,苯在硅胶表面形成多层吸附是可能的.

3.3 苯甲酸和苯的吸附热力学

3.3.1 苯甲酸的吸附热力学

按(12)式计算了苯甲酸吸附时的标准吸附自由能变化 ΔG^\ominus .结果见表1.利用不同温度的 ΔG^\ominus 可以计算标准吸附焓和标准吸附熵,讨论标准态下的吸附热力学.由于在实用上标准态的浓度过高,有些体系不可能有这样高的浓度.因此将 ΔG^\ominus 代入(9)式,得到实验温度下吸附自由能变化与溶液平衡浓度的关系式为:

$$293\text{ K} \quad \Delta G_p = -6.549 + 3.842 \lg c \quad (16)$$

$$298\text{ K} \quad \Delta G_p = -6.776 + 3.804 \lg c \quad (17)$$

$$303\text{ K} \quad \Delta G_p = -6.995 + 3.767 \lg c \quad (18)$$

$$308\text{ K} \quad \Delta G_p = -7.216 + 3.729 \lg c \quad (19)$$

$$313\text{ K} \quad \Delta G_p = -7.440 + 3.692 \lg c \quad (20)$$

式中的 c 是吸附平衡时溶液的摩尔浓度,根据(16)~(20)式能方便地研究不同浓度下的吸附热力学.

本测定若以极稀溶液作吸附体系的标准态,按Langmuir直线式处理^[9],各温度的标准吸附自由能变

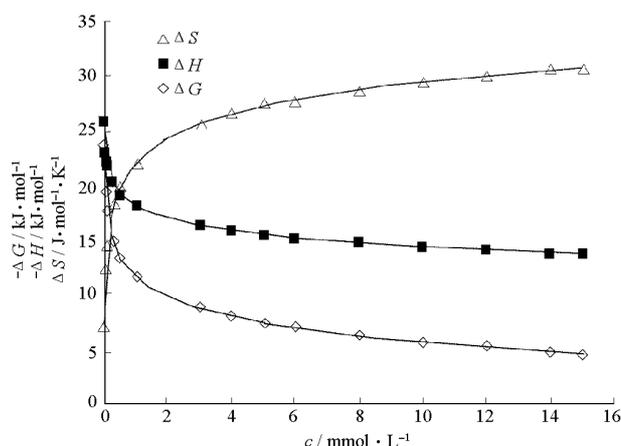


图5 苯甲酸吸附时浓度和 $\Delta G(298\text{ K})$, ΔH , ΔS 间的关系
Fig.5 Relationship between concentration and $\Delta G(298\text{ K})$, ΔH , ΔS

化在 $-20\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右(见表1).这个结果相当于按(16)~(20)式计算的浓度为 $0.3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下的 ΔG :
293 K, $-20.08\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 298 K, $-20.17\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 303 K, $-20.27\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 308 K, $-20.35\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 313 K, $-20.45\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

按(17)式计算298 K下不同浓度的吸附自由能变 ΔG ,其结果见图5.由图5可见,浓度越低,吸附自由能越大,吸附的自发性越强.其他温度下吸附自由能随浓度的变化与此类似.按(16)~(20)式计算不同浓度和温度的 ΔG ,再用(14)式处理, $\Delta G-T$ 线性相关系数都大于0.999.得出不同浓度下的吸附焓变 ΔH 和熵变 ΔS ,也绘在图5中.结果表明,在我们实验条件下,吸附是放热过程,吸附焓变随浓度的增大而减小,说明硅胶表面存在不同的吸附活性点位,低浓度时,高活性的吸附点位以较大的相互作用能优先吸附,因而有较大的吸附焓变.高浓度时,低活性点位参与吸附,故吸附焓减少, $\Delta S > 0$,表明吸附是熵增大过程,说明苯甲酸在吸附时有较多的溶剂从硅胶和苯甲酸表面解吸,造成吸附体系的总熵增加.这一结果与其有较大的疏溶剂作用一致.

表2 苯吸附时的线性参数和吸附热力学参数

Table 2 Linear parameters and thermodynamics parameters of adsorption of benzene

T / K	SDM-A			Langmuir straightline model					
	Low concentration part of V-line			Thermodynamics parameters at $0.0076\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$			Low concentration part of V-line		
	r	β_a	q/Z	$-\Delta G_p$	$-\Delta H_p$	$-\Delta S_p$	r	I_m^s	$(I_m^s b)^{-1}$
			$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$		
293	0.965	-0.555	0.683	5.01			0.986	0.0121	133.2
303	0.993	-0.648	0.721	5.10	12.9	0.026	0.996	0.0125	153.2
313	0.985	-0.687	0.700	4.48			0.989	0.0108	216.1

r is correlation factor, I_m^s and $(I_m^s b)^{-1}$ are the reciprocal of slope and intercept of straightline part for Langmuir model respectively^[9].

3.3.2 苯溶液的吸附热力学

用 SDM-A 作苯的单分子层吸附(折线低浓度段)的热力学研究. 由于苯的吸附不像苯甲酸那样严格遵守 SDM-A, 仅按(9)式得出苯的吸附自由能 ΔG_p 与平衡浓度的关系式为

$$293 \text{ K} \quad \Delta G_p = 3.11 + 3.83 \lg c \quad (21)$$

$$303 \text{ K} \quad \Delta G_p = 3.76 + 4.18 \lg c \quad (22)$$

$$313 \text{ K} \quad \Delta G_p = 4.12 + 4.06 \lg c \quad (23)$$

由此, 可以计算在这个温度和平衡浓度下的单分子层吸附自由能. 如在平衡浓度为 $7.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(这个浓度是苯的最大单分子层吸附的平衡浓度), 相应的吸附自由能 ΔG_p 分别为 293 K, $-5.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 303 K, $-5.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 313 K, $-4.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. ΔG_p 与温度 T 间有关系: $\Delta G_p = -12.9 + 0.026T$ (线性相关系数为 0.8). 故 $\Delta H_p = -12.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_p = -0.026 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 即在 293 K 到 313 K 间, 平衡浓度为 $7.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 苯的吸附是一个自发的放热的熵减少过程. 与同浓度下的苯甲酸比较, 苯甲酸在平衡浓度 $7.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附自由能 ΔG_p 为, 293 K, $-14.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 303 K, $-14.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 313 K, $-15.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. ΔG_p 与温度 T 服从(15)式: $\Delta G_p = -6.341 - 0.0285T$, 线性相关系数为 -0.9999 . 故 $\Delta H_p = -6.341 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_p = 0.0285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 是一个自发的, 放热的熵增大过程. 显然, 在环己烷溶液中苯甲酸的吸附自由能变化大于苯, 而苯的吸附焓高于苯甲酸.

对比结果表明, 在非极性的环己烷溶剂中被极性吸附剂硅胶吸附时, 苯甲酸和苯表现了不同的吸附性能. 由于在分子结构中, 苯甲酸比非极性的苯多了一个极性基团—COOH, 使其疏溶剂作用增大. 硅胶上的硅羟基与苯甲酸的羧基相互作用强, 甚至可以形成氢键, 加强了其亲吸附剂能力, 因而在相同条件下有更多的吸附量和更大的分配系数. 而苯的较弱的吸附能力, 必然影响它的吸附计量关系, 影响吸附平衡, 故 SDM-A 的表征指标, 如 $\lg P_a \sim \lg c^{-1}$ 的线性相关性, β_a 和 q/Z 的变化稳定都不如苯甲酸. 这表现在吸附热力学上就是苯甲酸的吸附自由能变化比苯的高得多. 因为按照 SDM-A, 吸附总的自由能由 $-2.303 RT\beta_a + 2.303 RT(q/Z) \lg a$ 两项构成, 前者是与吸附的平衡常数 β_a 有关的净吸附自由能, 后者是与解吸附相关的自由能^[2,10]. 比较表 1 和表 2 的 β_a 和 q/Z 会发现, 苯甲酸和苯在吸附自由能上的差异是由 β_a 决定的. 这就从热力学上说明了它们在吸附性能上的差异. 至于苯的吸附焓变为什么高于苯甲酸, 可能

是苯的吸附量少, 只能在高活性点位(如很活泼的硅羟基)发生吸附, 或有较大的相互作用能外, 或与熵变有关. 由于苯甲酸的疏溶剂作用和稍大于苯的分子体积, 在吸附时有更多的溶剂解吸, 造成总熵增大, 吸收并抵偿了相互作用能, 因为 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, 造成焓的减少. 而苯的吸附是熵减少过程, 在对吸附焓的增加作贡献.

4 结论

(1) 硅胶在环己烷溶液中吸附苯甲酸时, 能非常满意地服从 SDM-A, 在吸附苯时只能基本服从 SDM-A.

(2) 苯甲酸在环己烷溶液中被硅胶吸附是自发的、放热的熵增大过程, 而苯是自发的、放热的熵减少过程. 苯甲酸的吸附自由能大于苯, 这是因为苯甲酸有更大的亲吸附剂作用和疏溶剂作用的结果. 而吸附焓小于苯, 除与各自的相互作用能有关外, 还与各自体系的熵变化有关.

(3) 只要体系服从 SDM-A, 利用相关的线性参数可以建立计算吸附体系热力学量变化的关系式, 以便讨论吸附条件下的热力学.

(4) 在用 SDM-A 研究苯的吸附时, 其吸附等温线出现的‘V’形折线, 有可能成为单分子层和多分子层吸附的一种判断标志.

References

- Geng, X. D.; Shi, Y. L. *Science in China B*, **1988**, (6): 571 [耿信笃, 时亚丽. 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), **1988**, (6): 571]
- Chen, Y. Y.; Geng, X. D. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1993**, **14**(10): 1432 [陈禹银, 耿信笃. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1993**, **14**(10): 1432]
- Chen, Y. Y.; Geng, X. P. *Chemistry*, **1995**, (7): 53 [陈禹银, 耿信鹏. 化学通报(*Huaxue Tongbao*), **1995**, (7): 53]
- Geng, X. D.; Wang, Y.; Yu, Q. M. *Acta Chimica Sinica*, **2001**, **59**(11): 1847 [耿信笃, 王彦, 虞启明. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2001**, **59**(11): 1847]
- Chen, Y. Y.; Liu, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(1): 62 [陈禹银, 刘凡. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(1): 62]
- Li, P. S.; Gu, T. R. *Science in China*, **1979**, (11): 1082 [李培森, 顾惕人. 中国科学(*Zhongguo Kexue*), **1979**, (11): 1802]
- Li, X. Y.; Liu, F.; Chen, Y. Y. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, **1999**, **35**(3): 124 [李晓燕, 刘凡,

- 陈禹银. 理化检验-化学分册(*Lihua Jianyan-Huaxue Fence*), 1999, 35(3): 124.] [范顺利, 孙寿家, 余 健. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), 1995, 53: 526]
- 8 Zhao, Z. G.; Gu, T. R. *Acta Chimica Sinica*, 1983, 41: 1091 [赵 振国, 顾惕人. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), 1983, 41: 1091]
- 9 Fan, S. L.; Sun, S. J.; She, J. *Acta Chimica Sinica*, 1995, 53: 526
- 10 Geng, X. D.; Regnier, F. E.; Wang, Y. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 48(11): 881 [耿信笃, Regnier, F. E. 王 彦. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), 2001, 48(11): 881]

A Model of Stoichiometric Displacement for the Adsorption of Benzoic Acid and Benzene by Silica Gel from Cyclohexane Solution

CHEN, Yu-Yin LIU, Fan LIU, Yong-Chun

(Department of Environment and Life Science, Leshan Teachers College, Leshan, Sichuan 614004)

Abstract Adsorption of benzoic acid and benzene from cyclohexane solution by silica gel was studied under 293~313 K. It was indicated that adsorption of benzoic acid by silica gel well fit the stoichiometric displacement mode for adsorption(SDM-A). But for benzene, when treated with SDM-A there was a turning point in its adsorption isotherm, which corresponding to the dividing point between monomolecular and multimolecular layer adsorption. Thermodynamics formulae of adsorption were also set up based on SDM-A. It was demonstrated that benzoic acid was spontaneously adsorbed by silica gel accompanied with an entropy increase process, but for benzene it was accompanied with an entropy decrease process. The free energy change for adsorption of benzoic acid was larger than that of benzene and the adsorption enthalpy change was reversed because of the stronger affinity to silica gel and the stronger solvophobic ability for benzoic acid than that for benzene.

Keywords: Silica gel, Adsorption, Benzoic acid, Benzene, Cyclohexane solution, SDM-A, Adsorption thermodynamics