

第十三章 表面物理化学

本章知识要点与公式

1. 表面张力及表面 Gibbs 自由能

$$\frac{U}{A_s} \quad \frac{H}{A_s} \quad \frac{A}{A_s} \quad \frac{G}{A_s}$$

S, V, n_B S, p, n_B T, V, n_B T, p, n_B

2. 弯曲表面上的附加压力和蒸气压

(1) Young-Laplace 公式: $p_s = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

上式表示附加压力与球曲率半径及表面张力的关系。若是球面, $R_1 = R_2 = R$, $p_s = \frac{2}{R}$

若为平面, 则 R_1 和 $R_2 \rightarrow \infty$, $p_s = 0$ 。毛细管内液柱上升(或下降)的高度(h)计算方法。

$$h = \frac{2 \cos \theta}{R \rho g} \quad (\theta \text{ 为液体与管壁之间的接触角, } \rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{RT} \quad)$$

(2) 弯曲表面上的蒸气压——Kekvin 公式

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2 M}{R} \quad \text{简化式: } \frac{p}{p_0} = \frac{2 M}{RTR}$$

3. 溶液的表面吸附

Gibbs 吸附公式 $\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \frac{d}{da_2}$

若 $\frac{d}{da_2} > 0$, 则 $\Gamma_2 < 0$, 是正吸附, 表面活性物质; 若 $\frac{d}{da_2} < 0$, 则 $\Gamma_2 > 0$, 是负吸附, 非表面活性物质。

4. 液—固界面——润湿作用

杨氏润湿方程: $\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}}$

当 $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ 时, 液体能润湿固体, $\theta = 0^\circ$ 时, 液体完全润湿固体。

当 $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ 时, 液体不能润湿固体, $\theta = 180^\circ$ 时, 液体完全不能润湿固体。

粘湿功 $W_a = \sigma_{gs} - \sigma_{gl} - \sigma_{ls} = \sigma_{gl} (1 - \cos \theta)$

浸湿功 $W_i = \sigma_{gs} - \sigma_{ls} = \sigma_{gl} \cos \theta$

铺展系数 $S = \sigma_{gs} - \sigma_{gl} - \sigma_{ls} = \sigma_{gl} \cos \theta - 1$

5. 固体表面吸附

Langmuir 等温式: $\frac{ap}{1+ap} \text{ 或 } \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$

混合气体的 Langmuir 吸附等温式: $\frac{p_B}{V} = \frac{a_B p_B}{1 + \sum_B a_B p_B}$

Fieundlich 等温式： $q = kp^{\frac{1}{n}}$

BET 吸附公式（ C =常数公式）：
$$V = V_m \frac{C p}{p_s (p + C (1 - \frac{p}{p_s}))}$$

Temkin 方程式：
$$\frac{V}{V_m} = \frac{RT}{A} \ln A_0 p$$

通过 Clausius-Clapeyron 方程式求化学吸附热 Q

$$\frac{\ln p}{T} = \frac{Q}{RT^2} + \text{const}$$

6.气 - 固相表面催化反应

单分子反应 $r = k_2 \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A}$ （假定产物的吸附很弱）

若 p_A 低， $a_A p_A = 1$ ，则 $r = k_2 a_A p_A = k p_A$ ，一级反应；

若 p_A 高， $a_A p_A \gg 1$ ，则 $r = k_2$ ，零级反应；

若 p_A 适中， $r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$ ，介于 0~1 级之间。

假定产物也能吸附 $r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B}$

产物的作用相当于毒物，抑制反应。

双分子反应

Langmuir -Hinshelwood 方程 $r = k_2 \frac{a_A a_B p_A p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B}$

Rideal 方程 $r = k_2 p_B \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B}$

典型例题讲解

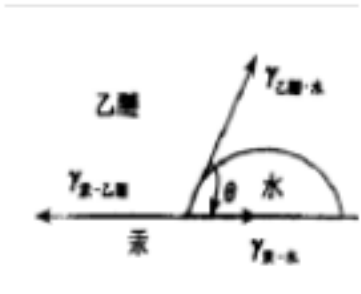
例 1 293K 时，有以下数据： $\gamma_{\text{乙醚-水}}=0.0107\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{汞-乙醚}}=0.379\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{汞-水}}=0.375\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

若在乙醚与汞的界面上滴一滴水，试求其接触角。

解： $\gamma_{\text{汞-乙醚}} = \gamma_{\text{汞-水}} \cos \theta$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{汞-乙醚}} - \gamma_{\text{乙醚-水}}}{\gamma_{\text{汞-水}}} = \frac{0.379\text{N}\cdot\text{m}^{-1} - 0.0107\text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{0.375\text{N}\cdot\text{m}^{-1}} = 0.374$$

$$\theta = 68^\circ$$



例 2 300K 时，水的饱和蒸气压为 3529Pa，密度 $997\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，表面张力为 $0.0718\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，

若水滴为圆球形，计算在该温度下比表面（单位体积物体所具有的表面积）为 10^7m^{-1} 及 10^9m^{-1}

的水滴上的饱和蒸气压。

解：半径为 R 的球体，比表面

根据开尔文公式 $\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M}{RT R}$

$$\ln \frac{p_1}{3529\text{Pa}} = \frac{2 \cdot 0.0718\text{N m}^{-1} \cdot 18 \cdot 10^{-3}\text{kg m}^{-3}}{8.314\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 300\text{K} \cdot 997\text{kg m}^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-7}\text{m}}$$

解得 $p_1 = 3541\text{Pa}$

同理 $R_2 = \frac{3}{A_{0,2}} = \frac{3}{10^9\text{m}^{-1}} = 3 \cdot 10^{-9}\text{m}$

$$\ln \frac{p_2}{3529\text{Pa}} = \frac{2 \cdot 0.0718\text{N m}^{-1} \cdot 18 \cdot 10^{-3}\text{kg m}^{-3}}{8.314\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 300\text{K} \cdot 997\text{kg m}^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-9}\text{m}} \quad \text{解得 } p_2 = 4990\text{Pa}$$

例 3 292K 时，丁酸水溶液的表面张力可表示为： $\sigma = \sigma_0 \ln \left(1 + b \frac{c}{c^\ominus} \right)$ ，其中 σ_0 为纯水的

表面张力， a, b 为常数。

(1) 求该溶液中丁酸的表面超额 Γ 和其浓度 c 的关系。(设活度系数均为 1)

(2) 若 $a = 0.0131\text{N m}^{-1}$, $b = 19.62$ ，计算 $c = 0.2\text{mol dm}^{-3}$ 时的 Γ 值。

(3) 计算当浓度增加到 $b \frac{c}{c^\ominus} \gg 1$ 时的 Γ 值，设此时表面上丁酸成单分子层吸附，计算在液面上丁酸分子的截面积。

(4) 已知 $\rho_{\text{丁酸}} = 0.80\text{g cm}^{-3}$ ，求丁酸分子的近似长度。

(5) 已知平均键长 l 分别为

$l_{\text{C-O}} = 0.14\text{nm}$, $l_{\text{C-H}} = 0.10\text{nm}$, $l_{\text{C-C}} = 0.15\text{nm}$, $l_{\text{O-H}} = 0.10\text{nm}$ ，

所有键角近似为 109° ，计算丁酸分子的长度并与 (4) 中结果比较。

解：(1) $Q = \sigma - \sigma_0 = a \ln \left(1 + b \frac{c}{c^\ominus} \right) = \frac{d}{d(c/c^\ominus)} = \frac{ab}{1 + b(c/c^\ominus)}$

Q 已设活度系数均为 1 $\frac{c/c^\ominus}{RT} = \frac{d}{d(c/c^\ominus)} = \frac{ab(c/c^\ominus)}{RT(1 + b(c/c^\ominus))}$

(2) 当 $c = 0.2\text{mol dm}^{-3}$ 时

$$\frac{0.0131}{8.314} \cdot \frac{19.62}{292} \cdot \frac{0.2}{1 \cdot 19.62 \cdot 0.2} = 4.3 \cdot 10^{-6}\text{mol dm}^{-2}$$

(3) 当 $b \frac{c}{c^\ominus} \gg 1$ 时 $1 + b \frac{c}{c^\ominus} \approx b \frac{c}{c^\ominus}$

$$\frac{a}{RT} = \frac{0.0131\text{N m}^{-1}}{8.314\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 292\text{K}} = 5.39 \cdot 10^{-6}\text{mol m}^{-2}$$

$$A = \frac{1}{L} = \frac{1}{5.39 \cdot 10^{-6}\text{mol m}^{-2} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}} = 3.1 \cdot 10^{-19}\text{m}^2$$

(4) $l = \frac{M}{LA} = \frac{81\text{g mol}^{-1}}{0.80\text{g cm}^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1} \cdot 3.1 \cdot 10^{-19}\text{m}^2} = 5.4 \cdot 10^{-10}\text{m}$

(5) $d = \frac{1}{2} \lambda \sin \theta = \frac{1}{2} \times 0.14 \times \sin 109^\circ = 0.064 \text{ nm}$

$(0.10 \times 0.14 \times 3 \times 0.15 \times 0.10) \text{ nm} \times \sin \frac{109^\circ}{2} = 0.64 \text{ nm} = 6.4 \times 10^{-10} \text{ m}$

与（4）中结果数量级一致，数值近似。

例 4 在 80.8K 时用硅胶吸附 N₂ 气，测定在不同平衡压力下，每千克硅胶吸附 N₂ 的体积如表所示（所有吸附体积都已换算成标准状况），已知 80.8K 时 N₂ 的饱和蒸气压 p_s = 147.1kPa，N₂ 分子截面积为 16.2 × 10⁻²⁰ m²，用 BET 公式求所用硅胶的比表面积

P/kPa	8.886	13.93	20.62	27.73	33.77	37.30
V/dm ³	33.55	36.56	39.80	42.61	44.66	45.92

解：BET 吸附等温式为

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

以 $\frac{p}{V(p_s - p)}$: $\frac{p}{p_s}$ 作图得一直线，斜率为 $\frac{C - 1}{V_m C} = 0.17 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ ，截距为 $\frac{1}{V_m C} = 28.3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$

解得 $V_m = 35.12 \text{ dm}^3$ ， $S = \frac{V_m N_A \sigma}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = \frac{35.12 \text{ dm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 1.53 \times 10^5 \text{ m}^2$

比表面积为 $\frac{1.53 \times 10^5 \text{ m}^2}{1 \text{ kg}} = 1.53 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$

课后练习题全解

于文静 P290 复习题 1,2

1.比表面有哪几种表示方法？表面张力与表面 Gibbs 自由能有哪些异同点？

答：（1）比表面可以用单位质量物质的表面积表示， $A_0 = \frac{A_s}{m}$ ，单位通常以 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 表示；还可

以用单位体积物质的表面积表示， $A_v = \frac{A_s}{V}$ ，单位为 $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$ 。

（2）表面张力是在相表面的切面上，垂直作用于表面上任意单位长度切线的表面收缩力。

表面自由能的广义定义为在指定各相应变量不变的情况下，每增加单位表面积时，其热力学函数的增值；狭义的定义是指在等温、等压和组成不变时，每增加单位表面积时体系吉布斯自由能的增值。表面张力与表面 Gibbs 自由能物理意义不同，单位不同，但具有相同的数值。

2.为什么气泡、小液滴、肥皂泡等都呈圆形？玻璃管口加热后会变得光滑并缩小（俗称圆口），这些现象的本质是什么？用同一支滴管滴出相同体积的苯、水和 NaCl 溶液，所得滴数是否相同？

答：（1）因为只有在球面上各点的曲率相同，各处的附加压力也相同，气泡、水滴等才会呈稳定的状态。另外，相同体积的物质，球形的表面积最小，表面总的 Gibbs 自由能最低，所以变成球状最稳定，这就是题中所述现象的本质。

（2）所得滴数不同。因为他们具有不同的表面张力。

3.用学到的关于界面现象的知识解释以下几种做法或现象的基本原理：人工降雨；有机蒸馏中加沸石；多孔固体吸附蒸气时的毛细凝聚；过饱和溶液、过饱和蒸气、过冷液体等过饱和现象；重量分析中的“陈化”过程；喷洒农药时为何常常要在药液中加少量表面活性剂。

答：这些现象都可以用 Kelvin 公式解释。 $\frac{p}{p_0} = \frac{2M}{RTR}$ ，液滴越小，蒸气压越大；凹液面曲率半径为负值，气泡越小，蒸气压越低；细孔道内弯曲液面上的蒸气压比平面上小；小颗粒的溶解度比大颗粒大，等等。

4.如图 13-1 所示，在三通活塞的两端涂上肥皂液，关断右端通路，在左端吹一个大泡；然后关闭左端，在右端吹一个小泡，最后让左右两端相通。试问当将两管接通后，两泡的大小有何变化？到何时达到平衡？讲出变化的原因及平衡时两泡的曲率半径的比值。

答：根据公式 $p_s = \frac{2}{R}$ ，曲率半径愈小，受到的附加压力愈大。

且附加压力指向曲面圆心，与外压方向一致。因此两气泡连通后，大气泡会变得更大，小气泡会变得更小，直到小气泡收缩至毛细管口，其液面的曲率半径与大气泡相等时为止。

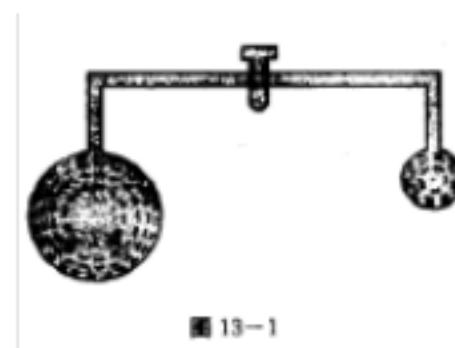


图 13-1

5.因系统的 Gibbs 自由能越低，系统越稳定，所以物体总有降低本身表面 Gibbs 自由能的趋势。请说说纯液体、溶液、固体是如何降低自己的表面 Gibbs 自由能的。

答：表面积的缩小和表面张力的降低，都可以降低系统的 Gibbs 自由能。纯液体尽可能缩小表面积，液滴都呈球状；溶液通过缩小表面积，调节表面浓度来降低表面能；固体通过吸附来降低表面能。

6.为什么小晶粒的熔点比大块的固体的熔点略低，而溶解度却比大晶粒大？

答：因为在体积相同的情况下，分割得越细比表面积就越大，致使微小粒子的表面效应突出，物理化学性质发生变化。

7.若用 $\text{CaCO}_3(s)$ 进行分解，问细粒 $\text{CaCO}_3(s)$ 的分解压 (p_1) 与在块 $\text{CaCO}_3(s)$ 的分解压 (p_2) 相比，两者大小如何？试说明为什么？

答：细粒 $\text{CaCO}_3(s)$ 的分解压大。



细粒的 CaCO_3 有较大的表面能，使 rG_m^\ominus 减少，又 $rG_m^\ominus = RT \ln K_p^\ominus$ ，所以 K_p^\ominus 增大，

p_{CO_2} 正比于 K_p^\ominus ，所以 p_{CO_2} 也增大，即细粒 CaCO_3 的分解压大。

8.设有内径一样大的 a,b,c,d,e,f 管及内径比较大的 g 管一起插入水中（如图 13-2 所示），除 f 管内涂有石蜡外，其余全是洁净的玻璃管，若 a 管内液面升高为 h，试估计其余管内的水面高度？若先将水在管内（c,d 管除外）都灌到 h 高度，再让其自动下降，结果又如何？

答：（1）b 管液面与 a 管升高，c,d 管在管口处稍呈凹形，e 管液面处于粗细管下相交处，f 管液面低于管外液面，g 管液面几乎与管外液面相平。

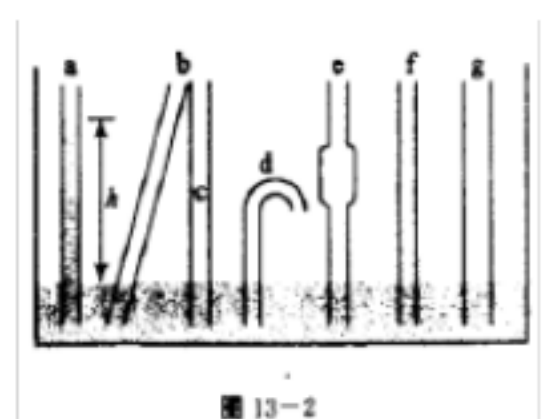


图 13-2

（2）a,b,f,g 管与（1）相同，e 管液面高于 h。

9.把大小不等的液滴（或萘粒）密封在一玻璃罩内，隔相当长时间后，估计会出现什么象？

答：隔相当长时间后，液滴（或萘粒）会聚集在一起。

10.为什么泉水和井水都有较大的表面张力？当泉水小心注入干燥杯子时，水面会高出杯面这是为什么？如果在液面上滴一滴肥皂液，会出现什么现象？

答：因为泉水和井水中含有较多的无机盐离子，这些离子都是非表面活性物质，会使泉水和

井水的表面张力增大。较大的表面张力会使水面高出杯面，能使滴在上面的肥皂液起泡。

11.为什么在相同的风力下，海面的浪比湖面的大？用泡沫护海堤的原理是什么？

答：（1）海水中有大量的非表面活性物质无机盐离子，使表面张力增大，因此相同风力下海面的浪比湖面的大。

（2）泡沫护海堤的原理是通过加入表面活性剂使表面张力降低，有助于降低系统的表面自由能而使系统得以稳定。

12.如果某固体的大粒子（半径 R_1 ）在水中形成饱和溶液的浓度为 c_1 ，微小粒子（半径为

R_2 ）在水中形成饱和溶液的浓度为 c_2 ，固-液界面张力为 σ_{sl} ，试证明饱和溶液浓度与曲率半径的关系式为

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma_{sl}M}{RT} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

式中 M 为固体的摩尔质量， ρ 为其密度。

证明：对于大块固体 R_1 与溶液达平衡时

$$\mu_s(T, p) = \mu_l(T, p) = RT \ln \frac{c_0}{c^\ominus}$$

半径为 R 的小粒子与溶液达平衡时

$$\mu_s(T, p_R) = \mu_l(T, p) = RT \ln \frac{c_R}{c^\ominus}$$

- 得

$$\mu_s(T, p_R) - \mu_s(T, p) = RT \ln \frac{c_R}{c_0}$$

$$\mu_s(T, p_R) - \mu_s(T, p) = \int_p^{p_R} V dp = \int_p^{p_R} \frac{M}{\rho} dp = \frac{M}{\rho} (p_R - p) = \frac{M}{\rho} p_s = \frac{M}{\rho} \frac{2\sigma_{sl}}{R}$$

$$\frac{M}{\rho} \frac{2\sigma_{sl}}{R} = RT \ln \frac{c_R}{c_0}$$

对于半径为 R_1 和 R_2 的粒子，分别有

$$\frac{M}{\rho} \frac{2\sigma_{sl}}{R_1} = RT \ln \frac{c_1}{c_0} \quad \frac{M}{\rho} \frac{2\sigma_{sl}}{R_2} = RT \ln \frac{c_2}{c_0}$$

$$\text{- 得} \quad \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma_{sl}M}{RT} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

13.什么叫表面压？如何测定？它与通常的气体压力有何不同？

答：铺展的膜在表面上对单位长度的浮片施加的力称为表面压，其数值等于铺膜前后表面张力之差，即 $\pi = \sigma_0 - \sigma$ ， σ_0 是纯水的表面张力， σ 是有膜后的表面张力。它与通常的气体压力不同之处在于，表面压是二维压力，是可以直接测定的。表面压可以用表面压测定仪（Langmuir 膜天平）进行测定， $\pi = \frac{F}{L}$ 。

14.接触角的定义是什么？它的大小受哪些因素影响？如何用接触角的大小来判断液体对固体的润湿情况？

答：（1）当系统达平衡时，在气、液、固三相交界处，气-液界面与固-液界面之间的夹角

称为接触角，用 θ 表示，它实际是液体表面张力 σ_{g-l} 与液-固界面张力 σ_{l-s} 间的夹角。

(2) 接触角的大小是由在气、液、固三相交界处，三种界面张力的相对大小所决定的。

(3) 根据杨氏润湿方程 $\cos \theta = \frac{\sigma_{g-l} - \sigma_{g-s}}{\sigma_{l-s}}$ ，如果 $\sigma_{g-l} = \sigma_{g-s} = \sigma_{l-s}$ ，则 $\cos \theta = 1$ ， $\theta = 0^\circ$ ，这是完全

润湿的情况；如果 $\sigma_{g-l} = \sigma_{l-s} < \sigma_{g-s}$ ，则 $1 > \cos \theta > 0$ ， $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ，固体能被液体所润湿；如果

$\sigma_{g-l} > \sigma_{l-s}$ ，则 $\cos \theta < 0$ ， $\theta > 90^\circ$ ，固体不为液体所润湿。

15. 表面活性剂的效率与能力有何不同？表面活性剂有哪些主要作用？

答：(1) 表面活性剂的效率是指使水的表面张力降低到一定值时所需的表面活性剂的浓度。

表面活性剂的能力有时也称为有效值，是指该表面活性剂能够把水的表面张力可能降低的程度。

(2) 表面活性剂的主要作用有：润湿作用、气泡作用、增溶作用、乳化作用、洗涤作用。

16. 什么叫吸附作用？物理吸附与化学吸附有何异同点？两者的根本区别是什么？

答：(1) 吸附作用是指固体表分子由于受力不平衡，有剩余力场，可以吸附气体或液体分子。

(2) 物理吸附的作用力是范德华力，吸附热类似于气体液化热，吸附无选择性且不稳定，吸附既可以是单分子层又可以是多分子层，吸附速度较快，低温下就可以完成；而化学吸附的作用力接近于化学键力，吸附热接近于反应热，有选择性，吸附很稳定，是单分子层吸附，随着温度的升高吸附速度加快。但物理吸附与化学吸附无明显的界限。两类吸附的吸附热都可以用 Clausius - Clapeyron 公式来计算，Langmuir 吸附等温式都可用之于两类吸附。

(3) 两者的根本区别在于：物理吸附的作用力是 Vander Waals 引力，而化学吸附是在固体表面与吸附物之间形成了化学键，是化学反应。

17. 为什么气体吸附在固体表面一般总是放热的？而确有一些气-固吸附是吸热的 [如 $H_2(g)$ 在玻璃上的吸附]，如何解释这种现象？

答：(1) 一般化学吸附和物理吸附都是自发的，即 $\Delta G < 0$ ，并且气体被吸附后运动的自由度减小了，因而熵也减小了，即 $\Delta S < 0$ ，因为 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ，可知 $\Delta H < 0$ ，所以气体吸附在固体表面一般总是放热的。

(2) $H_2(g)$ 在玻璃上的吸附是物理吸附，吸附速度快，活化能低，因此是吸热的。

18. 试说明同一个气-固相催化反应，为何在不同的压力下表现出不同的反应级数？请在符合 Langmuir 吸附假设的前提下，从反应物和产物分子的吸附性质，解释下列实验事实：

$NH_3(g)$ 在金属钨表面的分解呈零级反应的特点； $N_2O(g)$ 在金表面的分解是一级反应；H 原子在金表面上的复合是二级反应； $NH_3(g)$ 在金属钼上的分解速率由于 $N_2(g)$ 的吸附而显著降低，但尽管表面被 $N_2(g)$ 所饱和，但速率不为零。

答：(1) 因为在不同的压力下，反应历程不同，由于速控步不同使速率的表达式不同，反应级数不同。

(2) 多相催化反应中，吸附着的分子在进行反应时有不同的历程，分为单分子反应、双分子反应等不同情况，题中所述实验事实分属于不同的反应历程。例如，实验可归为单分子

反应， $r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$ ， $NH_3(g)$ 在 W 上的分解呈零级反应。反应物的吸附很强 $a_A p_A \gg 1$ ，所

以 $r = \frac{dp_A}{dt} = k_2$ ，表面完全为吸附分子所覆盖，总的反应速率与反应分子在气相中的压力无

关，而只依赖被吸附着的分子的反应速率，反应过程中，反应物的分压随时间而线性地下降。

实验 N_2O 被微弱地吸附在金表面，处于 Langmuir 吸附等温线的线性范围，因而

$\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{a}_{\text{N}_2\text{O}} p_{\text{N}_2\text{O}}$ ， $r = k_{\text{N}_2\text{O}} \text{N}_2\text{O} = \text{a}_{\text{N}_2\text{O}} k_{\text{N}_2\text{O}} p_{\text{N}_2\text{O}} = k p_{\text{N}_2\text{O}}$ ，为一级反应。

实验 氢原子在金表面是弱吸附， $\text{H} \rightleftharpoons \text{a}_{\text{H}} p_{\text{H}}$ ，复合速率正比于表面上两个氢原子的碰撞，或一气流氢原子与表面上的氢原子的碰撞，因而

$r = k_{\text{H}} \text{H}^2 = \text{a}_{\text{H}}^2 k_{\text{H}} p_{\text{H}}^2$ 或 $r = k_{\text{H}} \text{H} p_{\text{H}} = \text{a}_{\text{H}} k_{\text{H}} p_{\text{H}}^2 = k' p_{\text{H}}^2$ ，为二级反应

实验 产物 N_2 在钼表面是强吸附，严重影响 N_2 在钼上的分解速率。但 N_2 的吸附系数随表面覆盖度的增大而减小，因此当被 N_2 接近充满时，在尚可利用的表面部分， N_2 和 NH_3 竞争吸附，即 NH_3 的分解速率并不为零。

19. (1) 为什么用吸附法测定固体比表面时，被吸附蒸气的比压要控制在 0.05~0.35 之间？(2) BET 吸附公式 ($\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_s}$) 与 Langmuir

吸附公式有何不同？(3) 试证明 BET 公式在压力很小时 (即 $p \ll p_s$) 可还原为 Langmuir 吸附等温式。

答：(1) 当比压小于 0.05 时，压力太小，建立不起多层物理吸附平衡，甚至连单分子层物理吸附也远未完全形成，表面的不均解剖学性就显得突出；比压大于 0.35 时，由于毛细凝聚变得显著起来，因而破坏了多层物理吸附平衡。

(2) Langmuir 吸附公式是一个理想的吸附公式，它代表了均匀表面上，吸附分子彼此没有作用，而且吸附是单分子层情况下吸附达平衡时的规律性。BET 吸附公式的理论基础是认为表面已经吸附了一层分子之后，由于被吸附气体本身的范氏引力，还可以继续发生多分子层的吸附。

(3) BET 公式为 $\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_s}$ 当 $p = p_s$ 时， $p_s - p = 0$

将上式两边同时乘以 p_s ，得 $\frac{p}{V} = \frac{p_s}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} p$

p_s 和 C 都为常数，设 $a = C / p_s$

当 $C \gg 1$ 时， $C - 1 \approx C$ $\frac{p}{V} = \frac{p_s}{V_m C} + \frac{C}{V_m C} p = \frac{p_s}{V_m C} + \frac{p}{V_m}$ 即为 Langmuir 吸附等温式。

20. 如何从吸附的角度来衡量催化剂的好坏？为什么金属镍既是好的加氢催化剂，又是好的脱氢催化剂？

答：(1) 一个催化剂的活性与反应物在催化剂表面上的化学吸附强度有关，只有在化学吸附具有适当的强度时，其催化活性才最大。

(2) 催化剂对正向反应和逆向反应都有加速作用，因此，正反应催化剂在同样条件下也是必然是逆反应催化剂。

习题部分

1. 在 293K 时，把半径为 1.0mm 的水滴分散成半径为 1.0 μm 的小水滴，试计算 (已知 293K 时水的表面 Gibbs 自由能为 0.07288 J m^{-2})：

- (1) 表面积是原来的多少倍？
 (2) 表面 Gibbs 自由能增加了多少？
 (3) 完成该变化时，环境至少需做多少功？

解：(1) 根据分散前后的体积不变，得 $\frac{4}{3} r_1^3 = N \frac{4}{3} r_2^3$

N 为水滴的数目

$$N = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}}{1.0 \times 10^{-6} \text{ m}}^3 = 10^9$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N \cdot 4 r_2^2}{4 r_1^2} = 10^9 \cdot \frac{1.0 \times 10^{-6} \text{ m}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}}^2 = 1000$$

即表面积是原来的 1000 倍。

$$(2) \quad G_A = \int_{A_1}^{A_2} \sigma dA = \sigma (A_2 - A_1) = N \cdot 4 r_2^2 - 4 r_1^2$$

$$= 4 \cdot 0.07288 \text{ J m}^{-2} \cdot 10^9 \cdot 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 - 1.0 \times 10^3 \text{ m}^2 = 9.15 \times 10^4 \text{ J}$$

$$(3) \quad W_f = G_A = 9.15 \times 10^4 \text{ J}$$

2. 已知汞溶胶中胶粒（设为球形）的直径为 22nm，在 1.0dm³的溶胶中含 Hg 为 8 × 10⁻⁵ kg，

试计算：

- (1) 在 1.0cm³的溶胶中的胶粒数。
 (2) 胶粒的总表面积。
 (3) 若把质量为 8 × 10⁻⁵ kg 的汞滴，分散成上述溶胶粒子时，表面 Gibbs 自由能增加多少？

已知汞的密度 13.6kg dm⁻³，汞 - 水界面张力为 $\sigma_{\text{Hg-H}_2\text{O}} = 0.375 \text{ N m}^{-1}$ 。

解：(1) 设 Hg 胶粒的体积为 V

$$V = \frac{4}{3} r^3 = \frac{4}{3} \left(\frac{22}{2} \right)^3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 = 5.575 \times 10^{-24} \text{ m}^3$$

设 1.0cm³ 溶胶中的胶粒数为 N

$$N = \frac{W}{V} = \frac{8 \times 10^{-5} \text{ kg dm}^{-3} \cdot 1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{13.6 \text{ kg dm}^{-3} \cdot 5.575 \times 10^{-24} \text{ m}^3} = 1.055 \times 10^{12}$$

$$(2) \quad A = N \cdot 4 r^2 = 1.055 \times 10^{12} \cdot 4 \cdot \left(\frac{22}{2} \right)^2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 = 1.604 \times 10^3 \text{ m}^2$$

(3) 设质量为 8 × 10⁻⁵ kg 的一汞滴半径为 r₀

$$\frac{4}{3} r_0^3 = \frac{8 \times 10^{-5} \text{ kg}}{13.6 \text{ kg dm}^{-3}}, \quad r_0 = 1.12 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$G_A = A - A_0 = 4 r_0^2$$

$$0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \quad 1.604 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad 4 \quad 1.12 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad 5.96 \times 10^{-4} \text{ J}$$

3. 试证明：

$$(1) \quad \frac{U}{A_s} \bigg|_{T,p} = T \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p} - p \frac{V}{A_s} \bigg|_{T,p}$$

$$(2) \quad \frac{H}{A_s} \bigg|_{T,p} = T \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p}$$

证明：(1) $U = G + TS - pV$

$$\frac{U}{A_s} \bigg|_{T,p} = \frac{G}{A_s} \bigg|_{T,p} + T \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p} - p \frac{V}{A_s} \bigg|_{T,p}$$

$$Q = \frac{G}{A_s} \bigg|_{T,p}, \quad \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p} = \frac{1}{T} \bigg|_{p,A_s}, \quad \frac{V}{A_s} \bigg|_{T,p} = \frac{1}{p} \bigg|_{T,A_s}$$

$$\frac{U}{A_s} \bigg|_{T,p} = T \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p} - p \frac{V}{A_s} \bigg|_{T,p}$$

(2) $H = G + TS$

$$\frac{H}{A_s} \bigg|_{T,p} = \frac{G}{A_s} \bigg|_{T,p} + T \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p}$$

$$Q = \frac{G}{A_s} \bigg|_{T,p}, \quad \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p} = \frac{1}{T} \bigg|_{p,A_s}$$

$$\frac{H}{A_s} \bigg|_{T,p} = T \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p}$$

4. 已知水的表面张力与温度的关系式为 $\gamma = 75.64 - 0.00495T / \text{K} \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

在 283K 时，可逆地使一定量纯水的表面积增加 0.01 m^2 （设体积不变），求系统的如下各个量：U，H，S，A，G，Q 和 W。

解：T=283K 时 $\gamma = 75.64 - 0.00495 \times 283 \text{ K/K} \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0742 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

$$G = \gamma \Delta A = 0.0742 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.01 \text{ m}^2 = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$W = G = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$Q = \frac{S}{A_s} \bigg|_{T,p,n_B} = \frac{1}{T} \bigg|_{A_s,p,n_B} = \frac{0.00495 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{283 \text{ K}} = 4.95 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 4.95 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 0.01 \text{ m}^2 = 4.95 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$U = H = G + TS = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J} + 283 \text{ K} \times 4.95 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 7.56 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$A = G = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$Q = T \Delta S = 283\text{K} \times 4.95 \times 10^{-8} \text{ J K}^{-1} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ J}$$

5. 把半径为 R 的毛细管插入在某液体中，设该液体与玻璃间的接触角为 θ ，毛细管中液体所成凹面的曲率半径为 R' ，液面上升到 h 高度后达到平衡，试证明液体的表面张力可近似地表示为 $\frac{ghR}{2\cos\theta}$ ，式中 g 为重力加速度， ρ 为液体的密度。

证明： $p = p_s - \frac{2}{R} \cos\theta \rho gh$

通常 $p = p_s - \frac{2}{R} \cos\theta \rho gh$ ，即 $\frac{2}{R} \cos\theta \rho gh$

又 $R' = R/\cos\theta$ ， $\frac{2}{R/\cos\theta} \rho gh = \frac{ghR}{2\cos\theta}$

6. 在 298K 和 101.325kPa 压力下，将直径为 1.0 mm 的毛细管插入水中，问需在管内加多大压力才能防止水面上升？若不加额外的压力，让水面上升，达平衡后管内液面上升多高？已知该温度下水的表面张力为 0.072 N m^{-1} ，水的密度设为 1000 kg m^{-3} ，设接触角为 0° ，重力加速度为 $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ 。

解：(1) $p_s = \frac{2 \cos\theta}{R} \rho \gamma = \frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \cos 0^\circ}{\frac{1.0}{2} \times 10^{-6} \text{ m}} = 288 \text{ kPa}$

(2) $h = \frac{p_s}{\rho g} = \frac{288 \text{ kPa}}{1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}} = 29.39 \text{ m}$

7. 将内径为 0.1 mm 的毛细管插入水银中，问管内液面下降多少？已知在该温度下水银的表面张力为 0.47 N m^{-1} ，水银的密度为 $1.36 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ ，重力加速度 $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ ，设接触角近似等于 180° 。

解： $h = \frac{2 \cos\theta}{\rho g R} = \frac{2 \times 0.47 \text{ N m}^{-1} \cos 180^\circ}{1.36 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2} \times \frac{0.1}{2} \times 10^{-3} \text{ m}} = 0.141 \text{ m}$

8. 已知在 298K 时，平面上水的饱和蒸气压为 3168 Pa ，求在相同温度下，半径为 3 nm 的小水滴上的饱和蒸气压。已知此时水的表面张力为 0.072 N m^{-1} ，水的密度设为 1000 kg m^{-3} ，水的摩尔质量为 18.0 g mol^{-1} 。

解：由开尔文公式 $\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 M}{RT R'}$

$\ln \frac{p}{3168 \text{ Pa}} = \frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \times 18.0 \text{ g mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 1000 \text{ kg m}^{-3} \times 3 \times 10^{-9} \text{ m}}$

解得 $p = 4490 \text{ Pa}$

9. 373K 时，水的表面张力为 0.0589 N m^{-1} ，密度为 958.4 kg m^{-3} ，问直径为 100 nm 的气泡内（即球形凹面上），在 373K 时的水蒸汽压力为多少？在 101.325 kPa 外压下，能否从 373K

的水中蒸发出直径为 100nm 的蒸气气泡？

解：由开尔文公式 $\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 M}{RT R'}$

$$\ln \frac{p}{101.325 \text{ kPa}} = \frac{2 \cdot 0.0589 \text{ N m}^{-1} \cdot 18.0 \text{ g mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 373 \text{ K} \cdot 958 \text{ kg m}^{-3} \cdot \frac{100}{2} \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

解得 $p = 99.89 \text{ kPa}$

Q $p = 101.325 \text{ kPa}$

在 101.325kPa 外压下，不能从 373K 的水中蒸发出直径为 100nm 的蒸气气泡。

10. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中，用飞机撒干冰微粒，使气温骤降至

293K，水气的过饱和度 p/p_s 达 4。已知 293K 时，水的表面张力为 0.07288 N m^{-1} ，密度

为 997 kg m^{-3} ，试计算：

(1) 在此开始形成雨滴的半径。

(2) 每一雨滴中所含水的分子数。

解：(1) 由开尔文公式 $RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 M}{R'}$

$$R' = \frac{2 M}{RT \ln p/p_0} = \frac{2 \cdot 0.07288 \text{ N m}^{-1} \cdot 18.0 \text{ g mol}^{-1}}{997 \text{ kg m}^{-3} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 4} = 7.79 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$(2) N = \frac{\frac{4}{3} R'^3}{M} \cdot L = \frac{\frac{4}{3} \cdot 7.79 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot 997 \text{ kg m}^{-3}}{18.0 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad 66 \quad 11. \quad \text{在 } 298 \text{ K}$$

时，1，2—二硝基苯 (NB) 在水中所形成的饱和溶液的浓度为 $5.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ，计算直径为 0.01 μm 的二硝基苯微球在水中的溶解度。已知在该温度下，二硝基苯与水的界面张力

$\sigma_{\text{NB-H}_2\text{O}} = 0.0257 \text{ N m}^{-1}$ ，二硝基苯的密度为 1566 kg m^{-3} ，摩尔质量为 168 g mol^{-1} 。

解： $\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2 M}{RT R'}$

$$\ln \frac{c}{5.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} = \frac{2 \cdot 0.0257 \text{ N m}^{-1} \cdot 168 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 1566 \text{ kg m}^{-3} \cdot \frac{0.01}{2} \cdot 10^{-6} \text{ m}}$$

解得 $c = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$

$$S = M \cdot c = 168 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} = 1.54 \cdot 10^{-3}$$

12. 在 293K 时，酪酸水溶液的表面张力与浓度的关系为：

$$\sigma_0 = 12.94 \cdot 10^{-3} \ln \left(1 + \frac{19.64 c}{c^0} \right)$$

(1) 导出溶液的表面超额与浓度 c 的关系式；

(2) 求 $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ 时，溶液的表面超额值；

(3) 求 σ 的值；

(4) 求酪酸分子的截面积。

解：(1) $Q = -nRT \ln \frac{c}{c_0} = -12.94 \times 10^{-3} \ln \frac{19.64c}{c_0}$

$$\frac{dQ}{dc} = \frac{12.94 \times 10^{-3} \times 19.64}{1 + 19.64c/c_0}$$

设酪酸水溶液中酪酸的活度近似等于 1，则

$$\frac{c/c_0}{RT} = \frac{d}{dc} = \frac{c/c_0}{RT} \times \frac{12.94 \times 10^{-3} \times 19.64}{1 + 19.64c/c_0} = \frac{0.254c/c_0}{RT(1 + 19.64c/c_0)}$$

(2) $\frac{0.254 \times 0.01}{8.314 \times 293 \times 1 \times 19.64 \times 0.01} = 8.72 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}$

(3) $\frac{0.254c/c_0}{RT \times 19.64c/c_0} = \frac{0.254}{8.314 \times 293 \times 19.64} = 5.31 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$

(4) 近似等于单位表面上酪酸分子的总物质的量
酪酸分子的截面积为

$$A = \frac{1}{L} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 5.31 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}} = 3.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

13. 在 298K 时有一月桂酸的水溶液，当表面压 $1.0 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}$ 时，每个月桂酸分子的截面积为 41 nm^2 ，假定月桂酸能在水面上形成理想的二维表面膜，试计算该二度空间的摩尔气体常数。

解：

$$A = nRT, \quad R = \frac{A}{nT} = \frac{1.0 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1} \times 41 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \times 6.023 \times 10^{23}}{1 \text{ mol} \times 298 \text{ K}} = 8.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

14. 在 298K 时，将含 1mg 蛋白质的水溶液铺在质量分数为 0.05 的 NH_4_2SO_4 溶液表面，当溶液表面积为 0.1 m^2 时，测得其表面压 $6.0 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}$ ，试计算该蛋白质的摩尔质量。

解： $Q = -\frac{RT}{M} \ln \frac{c}{c_0}$ $M = \frac{RTc}{Q} = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \frac{1 \times 10^{-6} \text{ kg}}{0.1 \text{ m}^2}}{6.0 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}} = 41.3 \text{ kg mol}^{-1}$

15. 在 298K 时，用刀片刮下稀肥皂水的极薄表面吸附层 0.03 m^2 ，得到 0.002 dm^3 溶液，测得其中肥皂量为 $4.013 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ，而同体积的本体溶液中含肥皂量为 $4.000 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ，设稀肥皂水溶液的表面张力与肥皂的活度呈线性关系，即 $\sigma = Aa$ ，活度因子为 1，试计算在 298K 时该溶液的表面张力。已知 298K 时，纯水的表面张力为 0.072 N m^{-1} 。

解： $\frac{n_2}{A} - \frac{n_1}{A} = \frac{4.013 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.03 \text{ m}^2} - \frac{4.000 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.03 \text{ m}^2} = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$

$$Q = -nRT \ln \frac{a}{a_0} = -\frac{a}{RT} \frac{dQ}{da} = -\frac{a}{RT} A \frac{Aa}{RT} = -\frac{Aa^2}{RT}$$

$$Q = -\frac{Aa^2}{RT} = -0.072 \text{ N m}^{-1} \times 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$= -0.0613 \text{ N m}^{-1}$$

16. 293K 时，根据下列表面张力的数据：

界面	苯 - 水	苯 - 气	水 - 气	汞 - 气	汞 - 水	汞 - 苯
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

$\sigma / (10^{-3} \text{ N m}^{-1})$	35.0	28.9	72.7	483	375	357
---------------------------------------	------	------	------	-----	-----	-----

试计算下列情况的铺展系数及判断能否铺展：

- (1) 苯在水面上（未互溶前）；
 (2) 水在汞面上；
 (3) 苯在汞面上。

解：

$$(1) \quad \sigma_{\text{水-气}} = \sigma_{\text{苯-气}} + \sigma_{\text{苯-水}} = 72.7 + 28.9 - 35.0 = 66.6 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

苯和水在未互溶前，苯可以在水面上铺展。

$$(2) \quad \sigma_{\text{汞-气}} = \sigma_{\text{水-气}} + \sigma_{\text{汞-水}} = 483 + 72.7 - 375 = 180.7 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

水可以在汞上面铺展

$$(3) \quad \sigma_{\text{汞-气}} = \sigma_{\text{苯-气}} + \sigma_{\text{汞-苯}} = 483 + 28.9 - 357 = 154.9 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

苯可以在汞面上铺展。

17. 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热至 1273K 时，试用计算接触角的方法判断液态银能否润

湿氧化铝瓷件表面？已知该温度下固体 Al_2O_3 s 的表面张力 $\sigma_{\text{s-g}} = 1.0 \text{ N m}^{-1}$ ，液态银表面张

力 $\sigma_{\text{l-g}} = 0.88 \text{ N m}^{-1}$ ，液态银与固体 Al_2O_3 s 的界面张力 $\sigma_{\text{s-l}} = 1.77 \text{ N m}^{-1}$ 。

$$\text{解：} \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{\text{s-g}} - \sigma_{\text{s-l}}}{\sigma_{\text{l-g}}} = \frac{1.0 \text{ N m}^{-1} - 1.77 \text{ N m}^{-1}}{0.88 \text{ N m}^{-1}} = -0.875$$

$$\theta = 151^\circ$$

液态银不能润湿氧化铝瓷件表面。

18. 已知水 - 石墨系统的下述数据：在 298K 时，水的表面张力 $\sigma_{\text{l-g}} = 0.072 \text{ N m}^{-1}$ ，水与石墨

的接触角测得为 90° ，求水与石墨的粘附力、浸湿功和铺展系数。

$$\text{解：粘湿功 } W_a = \sigma_{\text{l-g}} (1 - \cos \theta) = 0.072 \text{ N m}^{-1} (1 - \cos 90^\circ) = 0.072 \text{ N m}^{-1}$$

$$\text{湿润功 } W_i = \sigma_{\text{l-g}} \cos \theta = 0.072 \text{ N m}^{-1} \cos 90^\circ = 0$$

$$\text{铺展系数 } S = \sigma_{\text{l-g}} \cos \theta = 1 - 0.072 \text{ N m}^{-1} \cos 90^\circ = 1 - 0 = 1$$

19. 设 CHCl_3 (g) 在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式。在 298K 时，当 CHCl_3 (g)

的压力为 5.2kPa 及 13.5kPa 时，平衡吸附量分别为 $0.0692 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 和 $0.0826 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ （已换算

成标准状态），求：

- (1) CHCl_3 (g) 在活性炭上的吸附系数 a ；
 (2) 活性炭的饱和吸附量 V_m ；
 (3) 若 CHCl_3 (g) 分子的截面积为 0.32 nm^2 ，求活性炭的比表面积。

解：Langmuir 吸附等温式为 $q=\frac{V}{V_m} \frac{ap}{1+ap}$

$V_1=0.0692\text{m}^3\text{ kg}^{-1}$, $p_1=5.2\text{kPa}/101.325\text{kPa}=0.0513$

$V_2=0.0826\text{m}^3\text{ kg}^{-1}$, $p_2=13.5\text{kPa}/101.325\text{kPa}=0.1332$

$$\frac{0.0692}{V_m} = \frac{0.0513a}{1+0.0513a}$$
$$\frac{0.0826}{V_m} = \frac{0.1332a}{1+0.1332a}$$

解得 $a=54.34$, $V_m=0.0940\text{m}^3\text{ kg}^{-1}$

$S=\frac{0.0940\text{ }10^3\text{ dm}^3\text{ kg}^{-1}}{22.4\text{ L mol}^{-1}}=6.02\text{ }10^{23}\text{ mol}^{-1}=0.32\text{ }10^9\text{ m}^2=8.08\text{ }10^5\text{ m}^2\text{ kg}^{-1}=808\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$

20. 在液氮温度时， $\text{N}_2(\text{g})$ 在 $\text{ZrSO}_4(\text{s})$ 上的吸附符合 BET 公式。今取 17.52g 样品进行吸附测定， $\text{N}_2(\text{g})$ 在不同平衡压力下的被吸附体积如表所示（所有吸附体积都已换算成标准状况），已知饱和压力 $p_s=101.325\text{kPa}$ 。

p/kPa	1.39	2.77	10.13	14.93	21.01	25.37	34.13	52.16	62.82
V/(10 ⁻³ dm ³)	8.16	8.96	11.04	12.16	13.09	13.73	15.10	18.02	20.32

试计算：

- (1) 形成单分子层所需 $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积
- (2) 每克样品的表面积，已知每个 $\text{N}_2(\text{g})$ 分子截面积为 0.162 nm^2

解：(1) BET 吸附等温式为

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

$\frac{p}{V(p_s-p)} \sim \frac{p}{p_s}$ 作图，得一直线

斜率为 $\frac{C-1}{V_m C}=93\text{ dm}^3$

截距为 $V_m=1.06\text{ }10^2\text{ dm}^3$

$S=\frac{1.06\text{ }10^2\text{ dm}^3}{22.4\text{ L mol}^{-1}}=6.02\text{ }10^{23}\text{ mol}^{-1}=0.162\text{ (}10^9\text{ m)}^2=46.15\text{ m}^2$

每克样品的表面积为

$\frac{46.15\text{ m}^2}{17.52\text{ g}}=2.63\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

21. 已知在某活性炭样品上吸附 $8.75\text{ }10^4\text{ dm}^2$ 的 $\text{N}_2(\text{g})$ (在标准状况下)，吸附的平衡压力与温度之间的关系：

T/K	194	255	273
p/pa	466	1165	3537

计算上述条件下， $\text{N}_2(\text{g})$ 在活性炭上的吸附热。

解：根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{\ln p}{T} = \frac{Q}{RT^2} + C$$

作不定积分得

$$\ln p = \frac{Q}{RT} + C$$

$\ln p \sim \frac{1}{T}$ 作图，得一直线

斜率为 $\frac{Q}{R} = 1.32 \times 10^3 \text{ K}$

$$Q = 1.32 \times 10^3 \text{ K} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 10.97 \text{ KJ mol}^{-1}$$

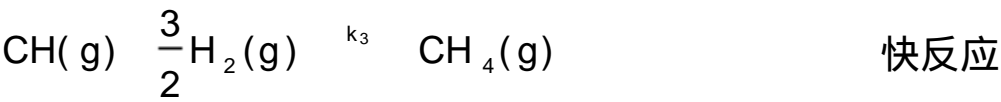
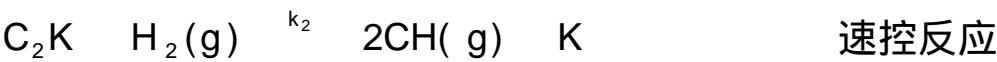
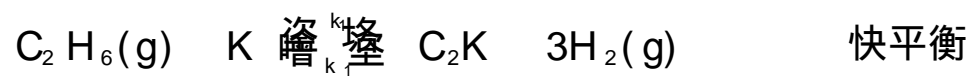
22. 某多相催化反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \xrightarrow{\text{Ni/SiO}_2} \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CH}_4(\text{g})$ ，在 464K 时，测得数据如下：

$p_{\text{H}_2} / \text{kPa}$	10	20	40	20	20	20
$p_{\text{C}_2\text{H}_6} / \text{kPa}$	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	10
r/r_0	3.10	1.00	0.20	0.29	1.0	2.84

r 代表反应速率， r_0 是当 $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ kPa}$ 和 $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3.0 \text{ kPa}$ 时的反应速率。

(1) 若反应速率公式可表示为 $r = k p_{\text{H}_2}^0 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ ，根据以上数据求出 k 和 0 的值。

(2) 证明反应历程可表示为：



式中 K 为催化剂的活性中心。

解：(1) 根据前三组数据，保持 $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 不变。

$$\frac{3.10}{0.20} = \frac{10}{40} \times 2$$

根据后三组数据，保持 p_{H_2} 不变。

$$\frac{0.29}{2.84} = \frac{1.0}{10} \times 1$$

(2) 证明：假设所给经历正确

Q 第二步为速控步

$$r = k_2 C_2K p_{H_2}$$

由第一步，得

$$C_2K = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^3}$$

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^3} p_{H_2}$$

令 $k = k_2 k_1 / k_{-1}$

$$r = k p_{C_2H_6} p_{H_2}^{-2}$$

与 2, 1 一致

所以反应历程可以用题中给出的表示 .

23. 测定 $H_2(g)$ 在洁净的金属钨表面上的化学吸附热为 $150.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，用气态原子 $H(g)$ 进行吸附时的化学吸附热为 293 kJ mol^{-1} ，已知 $H_2(g)$ 的解离能为 439 kJ mol^{-1}

(1) 根据以上数据说明 $H_2(g)$ 在金属钨表面上的吸附分子吸附还是原子吸附 ?

(2) 若 $H_2(g)$ 在金属钨表面吸附系数为 a ，氢的平衡分压为 p ，试写出吸附等温式？

解：(1) 由于分子进行化学吸附时，并不需要预先解离，即不需要具备 439 kJ mol^{-1} 那么高的能量，只要吸收一定的化学吸附活化能，就能达到 H 原子的化学吸附，所以只要加热到一定温度， $H_2(g)$ 在 W 表面就能达到原子吸附 .

(2) 对于原子吸附

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

在低压下， $a^{1/2} p^{1/2} = 1$ ，上式可简化为

$$a^{1/2} p^{1/2} .$$

24. 某气态物质在固体催化剂上发生异构化反应，其机理如下：



式中 K 为催化剂的活性中心，没表面反应速控步骤，假定催化剂表面均匀的 .

(1) 导出反应的速度方程 .

(2) 在 373 K 时测得，高压下的速率常数 $k_{\text{高压}} = 500 \text{ kPa s}^{-1}$ ，低压下的速率常数

$k_{\text{低压}} = 10 \text{ s}^{-1}$ ，求 a_A 的值和该温度下，当反应速率 $r = \frac{dp}{dt} = 250 \text{ kPa s}$ 时 $A(g)$ 的分压 .

$$\text{解：(1) } r = k_2 \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

(2) 当压力很高时， $a_A p_A \gg 1$

则 $k_2 = K_{\text{高压}} = 500 \text{ kPa s}^{-1}$

当压力很低时 $a_A p_A = 1$

则 $r = k_2 a_A p_A = k p_A$

即 $k_2 a_A = k = k_{\text{低压}}$

当 $r = \frac{dp}{dt} = 250 \text{ kPa s}^{-1}$ 时

$$\frac{k_2 a_A p_A}{1 - a_A p_A} = 250 \text{ kPa s}^{-1}$$

$$\frac{500 \text{ kPa s}^{-1} - 0.02 \text{ kPa}^{-1} p_A}{1 - 0.02 \text{ kPa}^{-1} p_A} = 250 \text{ kPa s}^{-1}$$

解得 $p_A = 50 \text{ kPa}$