

## 第 15 章 界面现象

### 习 题 解 答

1. 将  $1\text{cm}^3$  的油分散到水中, 形成油滴半径为  $1\mu\text{m}$  的乳状液, 求所需的最小功。设油水之间界面张力为  $62\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned}\text{解: } W'_R &= \sigma \Delta A_s \approx \sigma A_s = \sigma \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3\sigma V}{r} \\ &= \left( \frac{3 \times 62 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-6}} \right) \text{J} = 0.19 \text{J}\end{aligned}$$

2. 298K 时, 水的表面张力  $\sigma = 72.0 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_{p,A_s} = -0.157 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在 298 K, 0.1 MPa 下使水的表面积可逆地增大  $1\text{m}^2$ , 试求过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta H^{(\sigma)}$ ,  $\Delta S^{(\sigma)}$ ,  $\Delta G^{(\sigma)}$ 。

$$\text{解: } W'_R = \Delta G^{(\sigma)} = \sigma \Delta A_s = (72.0 \times 10^{-3} \times 1) \text{J} = 72.0 \times 10^{-3} \text{J}$$

对纯物质, 恒压下有

$$\text{d}G^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}\text{d}T + \sigma\text{d}A_s$$

由全微分性质得

$$\left( \frac{\partial S^{(\sigma)}}{\partial A_s} \right)_{T,p} = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,A_s}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{(\sigma)} &= - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,A_s} \Delta A_s = [ -(-0.157 \times 10^{-3}) \times 1 ] \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 0.157 \times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$Q_R = T\Delta S^{(\sigma)} = (298 \times 0.157 \times 10^{-3}) \text{ J} = 46.8 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{(\sigma)} &= \Delta G^{(\sigma)} + T\Delta S^{(\sigma)} = (72.0 \times 10^{-3} + 298 \times 0.157 \times 10^{-3}) \text{ J} \\ &= 118.8 \times 10^{-3} \text{ J} \end{aligned}$$

3. 293 K 时, 苯蒸气凝结成雾, 其液滴半径为  $1 \mu\text{m}$ , 求液滴界面内外的压力差, 并计算液滴饱和蒸气压比平面液体饱和蒸气压增加的百分率。已知 293 K 时液体苯的密度为  $0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 表面张力  $\sigma = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$$\text{解: } p^{(\text{l})} - p^{(\text{g})} = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-6}} \text{ Pa} = 57.8 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_r^*}{p^*} &= \frac{2\sigma M}{RT\rho r} = \frac{M\Delta p}{RT\rho} \\ &= \frac{78.11 \times 10^{-3} \times 57.8 \times 10^3}{8.3145 \times 293 \times 0.879 \times 10^3} = 2.11 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\frac{p_r^*}{p^*} = 1.002$$

$$\frac{p_r^* - p^*}{p^*} = 0.002 = 0.2\%$$

4. 298K 时, 乙醇水溶液的表面张力与浓度  $c$  的关系为:

$$\frac{\sigma}{\text{N} \cdot \text{m}^{-1}} = 72 \times 10^{-3} - 0.50 \times 10^{-6} \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} + 0.20 \times 10^{-9} \left( \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^2$$

试计算浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的单位界面吸附量  $\Gamma_2^{(1)}$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right) &= \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) \\
 &= \left( -0.50 \times 10^{-6} + 0.40 \times 10^{-9} \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right) \text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= \left( -0.50 \times 10^{-6} + 0.40 \times 10^{-9} \times 0.50 \times 10^3 \right) \text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -0.30 \times 10^{-6} \text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Gamma_2^{(1)} &= -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right) \\
 &= \left[ -\frac{0.50 \times 10^3 \times (-0.30 \times 10^{-6})}{8.3145 \times 298} \right] \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\
 &= 6.1 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}
 \end{aligned}$$

5. 292K 时, 丁酸水溶液的表面张力可表示为  $\sigma = \sigma^* - a \ln(1 + bc)$ ,

其中  $\sigma^*$  为纯水的表面张力,  $a$ 、 $b$  为常数。(1) 导出  $\Gamma_2^{(1)}$  与  $c$  的关系式;

(2) 若已知  $a = 13.1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $b = 19.6 \times 10^{-3} \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$ , 试计算浓度为  $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的单位界面吸附量  $\Gamma_2^{(1)}$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{解: (1)} \quad \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right) &= \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) = -\frac{ab}{1 + bc} \\
 \Gamma_2^{(1)} &= -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right) = \frac{abc}{RT(1 + bc)} \\
 (2) \quad \Gamma_2^{(1)} &= \left[ \frac{13.1 \times 10^{-3} \times 19.6 \times 10^{-3} \times 0.200 \times 10^3}{8.3145 \times 292 \times (1 + 19.6 \times 10^{-3} \times 0.200 \times 10^3)} \right] \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\
 &= 4.30 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}
 \end{aligned}$$

6. 已知 293 K 时乙醇的表面张力为  $22.0 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 汞的表面张力为  $471.6 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 汞与乙醇的界面张力为  $364.3 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试问乙醇能否在汞表面上铺展?

解:  $\varphi = \sigma_{\text{气, 液II}} - \sigma_{\text{液I, 液II}} - \sigma_{\text{气, 液I}}$

$$= (471.6 - 364.3 - 22.0) \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 85.3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$$

故能铺展。

7. 473 K 时研究  $\text{O}_2$  在某催化剂上的吸附作用, 当气态  $\text{O}_2$  的平衡压力为 0.1 及 1 MPa 时, 测得每克催化剂吸附  $\text{O}_2$  的量分别为 2.5 及  $4.2 \text{ cm}^3$  (STP)。设吸附作用服从兰缪尔吸附等温式, 计算当  $\text{O}_2$  的吸附量为饱和吸附量的一半时, 相应的  $\text{O}_2$  的平衡压力。

解:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1+bp}$

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{p_1}{p_2} \times \frac{1+bp_2}{1+bp_1}$$

即  $\frac{2.5}{4.2} = \frac{0.1}{1} \times \frac{1+b \times 1 \text{ MPa}}{1+b \times 0.1 \text{ MPa}}$

解得  $b = 12.2 \text{ MPa}^{-1}$

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{bp}{1+bp} = \frac{1}{2}$$

$$p = \frac{1}{b} = \frac{1}{12.2 \text{ MPa}^{-1}} = 0.082 \text{ MPa} = 82 \text{ kPa}$$

8. 已知某硅胶的表面为单分子覆盖时每克硅胶需  $\text{N}_2$  体积为  $129 \text{ cm}^3$  (STP)。若  $\text{N}_2$  分子所占面积为  $0.162 \text{ nm}^2$ , 试计算此硅胶的比表面。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } A_s &= nLA_m = \left( \frac{129}{22414} \times 6.022 \times 10^{23} \times 0.162 \times 10^{-18} \right) \text{m}^2 \\
 &= 562 \text{m}^2 \\
 A_{s0} &= \frac{A_s}{m} = \left( \frac{562 \text{m}^2}{1\text{g}} \right) = 562 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}
 \end{aligned}$$

9. 在 77.2 K 时以  $\text{N}_2$  为吸附质, 测得每克催化剂的吸附量(STP)与

$\text{N}_2$  平衡压力的关系如下:

$p / \text{kPa}$	8.70	13.64	22.11	29.93	38.91
$V / \text{cm}^3$	115.6	126.3	150.7	166.4	184.4

试用 BET 吸附等温式求该催化剂的比表面。已知 77.2 K 时  $\text{N}_2$  的饱和蒸

气压为 99.10 kPa,  $\text{N}_2$  分子所占面积为  $0.162 \text{nm}^2$ 。

$p / \text{kPa}$	$V / \text{cm}^3$	$\frac{p}{p^*}$	$(p^* - p) / \text{kPa}$	$\frac{p \times 10^3}{V(p^* - p)} / \text{cm}^{-3}$
8.70	115.6	0.0878	90.40	0.833
13.64	126.3	0.1376	85.46	1.264
22.11	150.7	0.2231	76.99	1.906
29.93	166.4	0.3020	69.17	2.600
38.91	184.4	0.3926	60.19	3.506

$$\text{解: } \frac{p}{V(p^* - p)} = \frac{1}{V_\infty c} + \frac{c-1}{V_\infty c} \cdot \frac{p}{p^*}$$

以  $\frac{p/V(p^* - p)}{\text{cm}^{-3}}$  为纵坐标,  $\frac{p}{p^*}$  为横坐标作图, 得一直线, 其

$$\text{斜率} = 8.65 \times 10^{-3}$$

$$\text{截距} = 0.130 \times 10^{-3}$$

$$\frac{V_{\infty}}{\text{cm}^3} = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} = \frac{1}{(8.65 + 0.130) \times 10^{-3}} = 113.9$$

$$A_s = nLA_m = \left( \frac{113.9}{22414} \times 6.022 \times 10^{23} \times 0.162 \times 10^{-18} \right) \text{m}^2$$

$$= 496 \text{ m}^2$$

$$A_{s0} = \frac{A_s}{m} = \frac{496 \text{ m}^2}{1 \text{ g}} = 496 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

10. 1173 K 时测得  $\text{N}_2\text{O}$  在 Au 上的分解数据如下 ( $x$  为分解的  $\text{N}_2\text{O}$

$t / \text{min}$	15	30	65	80	120	$\infty$
$x$	0.17	0.32	0.57	0.65	0.78	1.00

量与反应开始的  $\text{N}_2\text{O}$  量之比):

已知  $\text{N}_2\text{O}$  在 Au 上为弱吸附, 产物在 Au 上的吸附可略, 求该分解反应的速率系数  $k$ 。

$$\text{解: } -\frac{dc_A}{dt} = k_s \theta_A = k_s \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

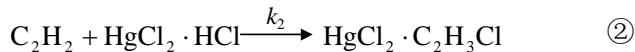
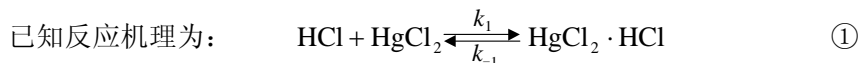
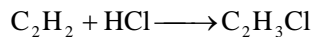
$$\approx k_s b_A p_A = k'_s p_A = k'_s c_A RT = k c_A$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$$

$t / \text{min}$	15	30	65	80	120
$k \times 10^2 / \text{min}^{-1}$	1.24	1.29	1.30	1.31	1.26

$$\bar{k} = 1.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

11. 生产聚氯乙烯塑料的原料氯乙烯可由乙炔与氯化氢气体在  $\text{HgCl}_2(\text{s})$  催化下得到:



其中①和③进行得很快, 即 HCl 在催化剂上的吸附和解吸保持平衡, 产物  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  在催化剂上的解吸也很迅速, 所以反应②是整个反应过程的速率控制步骤。若 HCl 在  $\text{HgCl}_2(\text{s})$  上的吸附服从兰缪尔吸附等温式,

(1) 为反应  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  建立反应速率方程;

(2) 指出在什么条件下, 该反应表现为一级反应。

解: (1)  $\nu = k_2 p_{\text{C}_2\text{H}_2} \theta_{\text{HCl}}$

$$\theta_{\text{HCl}} = \frac{b_{\text{HCl}} p_{\text{HCl}}}{1 + b_{\text{HCl}} p_{\text{HCl}} + b_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} p_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}}$$

$$\approx \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} p_{\text{HCl}}}{1 + \frac{k_1}{k_{-1}} p_{\text{HCl}}}$$

$$\therefore \nu = \frac{k_2 (k_1 / k_{-1}) p_{\text{HCl}} p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + (k_1 / k_{-1}) p_{\text{HCl}}}$$

(2) 当 HCl 强吸附或 HCl 分压很高时

$$\left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right) p_{\text{HCl}} \gg 1$$

$$\nu = k_2 p_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

表现为一级反应。