

第 15 章 界面现象

基本概念

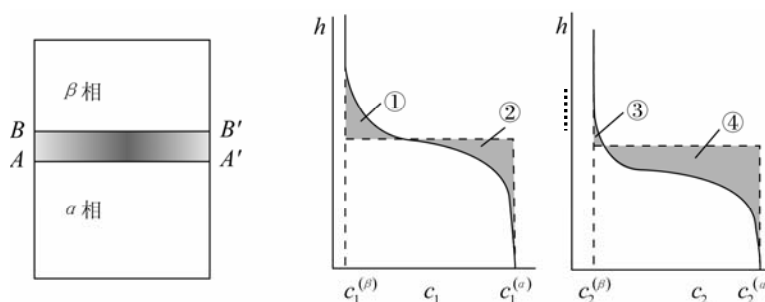
1. 界面层分子受力不对称, 有剩余的作用力; 沿界面切线方向, 垂直作用于单位长度分界边缘上的收缩张力。

2. 降低; 0; 气液差别消失。

3. 界面; 将界面层抽象为无厚度因而无体积的几何面界面相, α 相和 β 相的强度性质与实际系统中 α 相和 β 相的强度性质完全相同; $V^{(\alpha)} + V^{(\beta)}$; $n^{(\alpha)} + n^{(\sigma)} + n^{(\beta)}$; $A^{(\alpha)} + A^{(\sigma)} + A^{(\beta)}$ 。

$$n_i - n_i^{(\alpha)} - n_i^{(\beta)}。$$

4.



$n_2^{(\sigma)}$ 正比于 ④—③ 的面积; 负吸附

$$5. -S^{(\sigma)}dT^{(\sigma)} + V^{(\sigma)}dp^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum_i \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)}; \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_j}。$$

$$6. T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T^{(\sigma)} = T; p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} + \sigma \left(\frac{dA_s}{dV^{(\alpha)}} \right); \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\sigma)} = \mu_i。$$

$$7. p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} + \sigma \left(\frac{dA_s}{dV^{(\alpha)}} \right); p^{(l)} = p^{(g)} + 2\sigma/r; p^{(l)} = p^{(g)} - 2\sigma/r。$$

8. 大泡变大, 小泡变小; 能达到平衡状态。

9. 液体润湿毛细管, 凹面液体的压力小于平面液体的压力。

$$10. \ln \frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}; \text{根据 Laplace 方程, 弯曲液面存在附加压力, 液滴中液体的压力大于平面液体的}$$

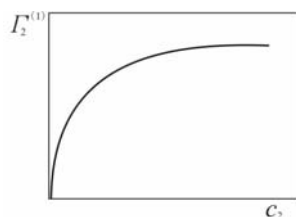
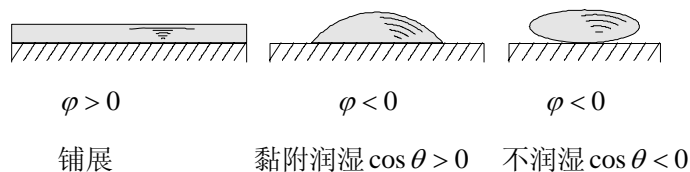
压力, 化学势大于平面液体。

11. 达到沸点时, $p_r^* = p^* = p_{\text{外}}$, 不能满足 $p_r^* = p_{\text{外}} + \frac{2\sigma}{r}$, 只有升高温度, 使 σ 减小, 且 $p_r^* = p^* > p_{\text{外}}$, 沸腾才能发生; 可加入沸石、素烧瓷片或一端封闭的玻璃毛细管, 提供气化核心。

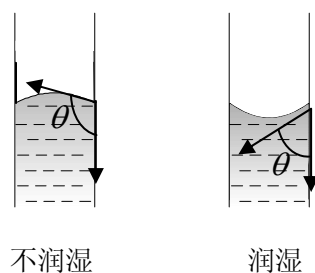
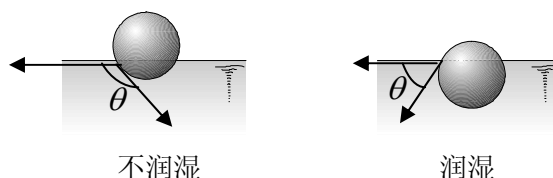
$$12. \Gamma_2^{(l)} \approx -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T; \Gamma_2^{(l)} > 0; \text{醇、醛、酮、羧酸、酯等有机物和表面活性剂。} \Gamma_2^{(l)} < 0; \text{无机}$$

盐类及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物。

13.

14. 铺展系数 $\varphi > 0$ 时铺展, $\varphi < 0$ 时不铺展。 $\sigma_{\text{气,固}} - \sigma_{\text{液,固}} - \sigma_{\text{气,液}}$; 黏附功减去结合功 $\varphi = W_a - W_c$ 。15. 接触角 $\theta < 90^\circ$ 时润湿, $\theta > 90^\circ$ 时不润湿; $\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{气,固}} - \sigma_{\text{液,固}}}{\sigma_{\text{气,液}}}$ 。

16.



17. 表面活性剂形成球状胶束的最低浓度; 球状、棒状、层状胶束等。

18.

| | 物理吸附 | 化学吸附 |
|-------|-------|------|
| 吸附力 | 范德华引力 | 化学键力 |
| 吸附热 | 凝聚热 | 反应热 |
| 选择性 | 无 | 有 |
| 吸附分子层 | 单层或多层 | 单层 |
| 吸附速率 | 快 | 慢 |
| 吸附可逆性 | 可逆 | 不可逆 |

19. (1) 体相中的反应物向催化剂表面扩散; (2) 某种反应物被化学吸附; (3) 表面化学反应; (4) 产物从催化剂表面解吸; (5) 解吸产物扩散到体相。

20. $\frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$; $\frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$ 。

计算题

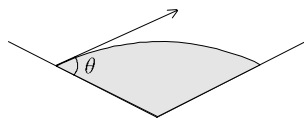
1. 解: (2)、(3)。

2. 解: $dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)}$ (吉布斯模型)。

$$dA^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}dV^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} = \sigma dA_s。$$

3. 解: (b)、(c)。

4. 解: 润湿。



5. 解: $\Delta G = A_s(\sigma_{l-s} - \sigma_{g-s}) < 0。$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{g-s} - \sigma_{l-s}}{\sigma_{g-l}} > 0, \quad \theta < 90^\circ, \quad \text{所以能润湿。}$$

6. 解: 半径最小的毛细管中首先出现液态水, 然后半径稍大的毛细管、半径最大的毛细管中相继出现液态水。

7. 解: 放热。 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$, $\therefore \Delta H < 0。$

$$8. \text{解: } \Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T \approx -\frac{c_2}{RT} \cdot \frac{\Delta \sigma}{\Delta c_2} = -\frac{c_2}{RT} \cdot \frac{\sigma - \sigma^*}{c_2 - 0} = -\frac{\sigma - \sigma^*}{RT}$$

$$\sigma - \sigma^* = -RT \cdot \Gamma_2^{(1)} = -8.314 \times 298.15 \times (3 \times 10^{-10} \times 10^4) = -7 \times 10^{-3}$$

$$\sigma = (72.0 - 7) \times 10^{-3} = 65 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$