

## 第 15 章 界面现象

### 思考题解答

1. 在吉布斯界面模型中,  $\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2 (\Gamma_1 = 0)$ , 那么,  $\Gamma_2^{(1)}$  究竟与界面位置有没有关系。

**解:** 按被更普遍使用的吉布斯单位界面过剩量的定义, 即式(15-9), 有

$$\begin{aligned}\Gamma_2^{(1)} &= \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^{(\alpha)} - c_2^{(\beta)}}{c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)}} \\ &= \left[ n_2 - Vc_2^{(\alpha)} - (n_1 - Vc_1^{(\alpha)}) \frac{c_2^{(\alpha)} - c_2^{(\beta)}}{c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)}} \right] \frac{1}{A_s}\end{aligned}$$

对一个状态确定的系统,  $V$ 、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $c_1^{(\alpha)}$ 、 $c_1^{(\beta)}$ 、 $c_2^{(\alpha)}$ 、 $c_2^{(\beta)}$  和  $A_s$  都已确定, 故  $\Gamma_2^{(1)}$  也确定。由此可知, 界面位置不同时  $\Gamma_2$ 、 $\Gamma_1$  不同, 但它们按式(15-9)组合的结果却是一个确定值, 即  $\Gamma_2^{(1)}$  与界面位置无关。

按式(15-7), 有  $\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2 (\Gamma_1 = 0)$ , 它可以认为是式(15-9)的特例,  $\Gamma_1 = 0$  时  $\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2$ 。式中在计算  $\Gamma_2$  时, 是选定了使  $\Gamma_1 = 0$  的界面位置, 但所得  $\Gamma_2^{(1)}$  仍与界面位置无关。

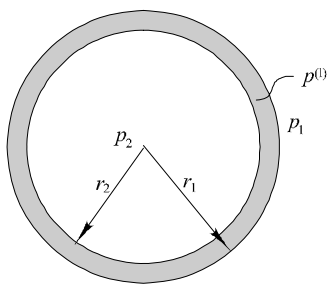
2. 考虑界面相时的平衡条件和不考虑界面相时的有什么差别。

**解:** 考虑界面相时的热平衡条件、相平衡条件和化学平衡条件与不考虑界面相时的相同。当界面是平面时, 力平衡条件与不考虑界面相时的相同, 为

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)}$$

当界面是曲面时, 力平衡条件与不考虑界面时的不同, 为

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} + \sigma \frac{dA_s}{dV^{(\alpha)}}$$



3. 半径为  $r$  的空气中的肥皂泡内外压力差为多少? 如图 15-59 所示, 在玻璃管的两端有两个半径不同的肥皂泡, 若打开旋塞, 使它们联通, 问两泡的大小将如何变化。最后达平衡时的情况是怎样的?

**解:** 空气中的肥皂泡示意图如右。

对肥皂泡外表面的两侧应用式(15-39), 有

$$p^{(1)} = p_1 + \frac{2\sigma}{r_1}$$

对肥皂泡内表面的两侧应用式(15-41), 有

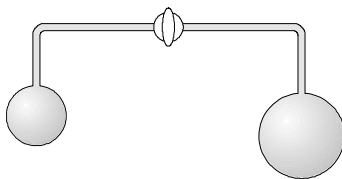
$$p^{(1)} = p_2 - \frac{2\sigma}{r_2}$$

即

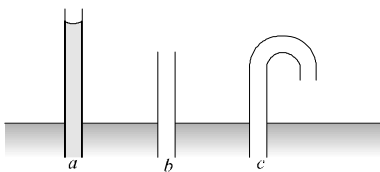
$$p_2 - \frac{2\sigma}{r_2} = p_1 + \frac{2\sigma}{r_1}$$

$$\therefore p_2 - p_1 = \frac{2\sigma}{r_1} + \frac{2\sigma}{r_2} \approx 2 \times \frac{2\sigma}{r} = \frac{4\sigma}{r}$$

在旋塞未打开时, 由上式知大泡内的气体压力小于小泡内的气体压力, 若打开旋塞使它们联通, 则小泡内的气体将流向大泡, 使小泡体积变小, 大泡体积变大。在两个肥皂泡体积发生变化的同时, 它们的半径也在变化, 大泡的半径是不断增大的, 小泡的半径却是先减小后增大, 其最小的半径即为玻璃管口的半径, 它的变化过程可参考教材的图 15-16, 半径减小时为图右, 半径最小时为图中, 半径增大时为图右。当小泡的半径越过最小值增大到与大泡的半径相等时, 达到平衡。



4. 有三根内径相同的玻璃管  $a, b$  和  $c$ , 将  $a$  垂直插入水中, 管内水面升高为  $h$ , 弯月面半径为  $r$ , 若如图 15-60 所示将  $b, c$  垂直插入水中, 问管内水面上升的高度及弯月面半径将如何变化。



**解:** 设凹形弯月面为球形, 则对  $a$  管达平衡时, 弯月面半径为

$$r = \frac{2\sigma}{(\rho^{(l)} - \rho^{(g)})gh}$$

若将  $b$  管垂直插入水中, 由于  $b$  管管口与水面的距离  $h' < h$ , 因此当液面上升至管口后, 若液面半径为  $r$ , 则不能达到力平衡, 液体有继续上升的趋势, 这时液体并不从管中溢出, 而是弯月面的半径增大, 直至

$$r' = \frac{2\sigma}{(\rho^{(l)} - \rho^{(g)})gh'}$$

达到力平衡。

若将  $c$  管垂直插入水中, 由于  $c$  管弯曲部分顶端与水面的距离小于  $h$ , 故当液面上升到顶端后将沿弯管下降到管口, 因管口与水面的距离  $h'' < h$ , 若液面半径为  $r$ , 则不能达到力平衡, 液体有继续下降的趋势, 这时液体并不从管中滴出, 而是弯月面的半径增大, 直至

$$r'' = \frac{2\sigma}{(\rho^{(l)} - \rho^{(g)})gh''}$$

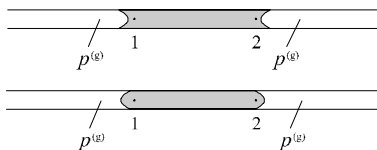
达到力平衡。

由以上三式可知

$$r''h'' = r'h' = rh$$

即管内水面上升的高度与弯月面半径的乘积是一个定值。

5. 如图 15-61 所示两根毛细管中分别装有两种不同的液体, 若在毛细管右端加热, 问液体将如何移动。



**解:** 若液体能润湿毛细管, 弯月

面为凹面, 设其半径为  $r$ , 则

$$p_1 = p_2 = p^{(g)} - \frac{2\sigma}{r}$$

当毛细管右端温度升高时, 液体的表面张力减小,  $p_2' > p_1$ , 此压力差使液体向左移动。

若液体不能润湿毛细管, 弯月面为凸面, 设其半径为  $r$ , 则

$$p_1 = p_2 = p^{(g)} + \frac{2\sigma}{r}$$

当毛细管右端温度升高时, 液体的表面张力减小,  $p_2' < p_1$ , 此压力差使液体向右移动。

6. 在密闭容器中有半径不同的两个水珠, 长期放置会发生什么现象?

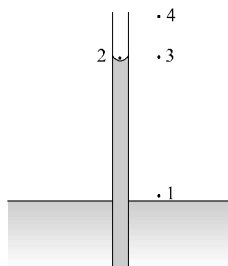
**解:** 按开尔文方程, 半径较小的水珠其饱和蒸气压大于半径较大的。若密闭容器中水蒸气的压力等于大水珠的饱和蒸气压, 则小水珠将蒸发, 使容器中水蒸气的压力大于大水珠的饱和蒸气压, 于是水蒸气将在大水珠上凝结。这个过程不断进行, 直至小水珠完全汽化, 只留下一个体积比原来的小水珠与大水珠体积之和略大的水珠。(因为蒸气压略有减小, 故气相的水量略有减小, 而液相的水量则略有增加。)

若密闭容器中水蒸气的压力小于大水珠的饱和蒸气压, 则小水珠和大水珠将蒸发, 此时有两种可能的结果。一是两个水珠都完全汽化; 一是两个水珠部分汽化, 使容器中水蒸气的压力等于大水珠的饱和蒸气压, 以后的过程与前面的相同, 最后只留下一个体积比原来的小水珠与大水珠体积之和小的水珠。

7. 一根玻璃毛细管插入水中, 管内水面升高。若水面上的水蒸气与液体水达到平衡, 问图 15-62 中四点(点 2, 3 处于同一高度)处的水蒸气压力的大小应如何排列。

**解:** 如以  $h'$  表示点 3 与点 4 的距离,  $h$  表示点 1 与点 3 或点 2 的距离, 类似于式(15-45), 可写出

$$p_2 = p_3 = p_4 + \rho^{(g)} gh'$$



$$p_1 = p_3 + \rho^{(g)} gh = p_4 + \rho^{(g)} g(h'+h)$$

$$\therefore p_1 > p_2 = p_3 > p_4$$

注 1: 在使用式(15-45)时, 暗含着一个近似, 即假设气体的密度在点 1 至点 4 的距离范围内可看作常数。实际上, 气体密度由于受重力的影响, 随离地面高度的增大而降低, 符合气压定律。设 1 处的密度为  $\rho_1^{(g)}$ , 2 (或 3) 处的密度为  $\rho_2^{(g)}$ , 再设为理想气体, 有

$$p_1 = \frac{\rho_1^{(g)} RT}{M}, \quad p_2 = \frac{\rho_2^{(g)} RT}{M} \quad (1)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\rho_2^{(g)}}{\rho_1^{(g)}} \quad (2)$$

按气压定律

$$\frac{\rho_2^{(g)}}{\rho_1^{(g)}} = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad (3)$$

(气压定律是玻耳兹曼分布对气体分子在重力场中分布的应用。) 将上式  $\exp$  项展开为级数,  $e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$ , 作为近似只保留线性项, 上式变为

$$\rho_2^{(g)} \approx \rho_1^{(g)} \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right) = \rho_1^{(g)} - \rho_1^{(g)} \frac{Mgh}{RT} \quad (4)$$

或

$$p_2 = p_1 - p_1 \frac{Mgh}{RT} = p_1 - \frac{\rho_1^{(g)} RT}{M} \cdot \frac{Mgh}{RT} = p_1 - \rho_1^{(g)} gh \quad (5)$$

这就是式(15-45)以及上面推导中所使用的结果。

注 2: 按开尔文方程式(15-55)

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma M}{RT\rho^{(l)}r} \quad (6)$$

由于  $p^* = p_1$ ,  $p_r^* = p_2$ , 故有

$$p_2 = p_1 \exp\left(-\frac{2\sigma M}{RT\rho^{(l)}r}\right) \quad (7)$$

而按注 1 的式(2)和式(3), 应有下面严格的式子 (设为理想气体):

$$p_2 = p_1 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad (8)$$

如果这两个式子是一致的,  $2\sigma/(\rho^{(l)}r)$  应等于  $gh$ 。现简要论证如下:

设毛细管中 2 处弯月面半径为  $r$ ，则弯月面两边压差按拉普拉斯方程式(15-41)为

$$p_2^{(l)} = p_2^{(g)} - \frac{2\sigma}{r} = p_2 - \frac{2\sigma}{r} \quad (9)$$

另一方面， $p_2^{(l)}$  与  $p_1$  之差应由高度为  $h$  之液柱的重力所引起，

$$p_2^{(l)} = p_1 - \rho^{(l)}gh \quad (10)$$

两式相较得

$$\rho^{(l)}gh = p_1 - p_2 + \frac{2\sigma}{r} \approx \frac{2\sigma}{r} \quad (11)$$

式中将  $p_1 - p_2$  略去，是由于它较之  $\rho^{(l)}gh$  或  $2\sigma/r$  要小得多。由式得

$$\frac{2\sigma}{\rho^{(l)}r} = gh \quad (12)$$

可见在将  $p_1 - p_2$  略去的前提下，式(7)与式(8)一致，而将  $p_1 - p_2$  即  $p^* - p_r^*$  略去，正是开尔文方程在推导时引入的简化。

**注 3:** 由上面的讨论可得出开尔文方程的另一种推导方法，并且应该指出，开尔文原先就是采用这一种方法。他首先按照热力学第二定律得出，点 2 处的压力  $p_2$  即  $p_r^*$  必定与点 3 处气体的压力  $p_3$  相等，然后利用  $p_2$  与  $p_1$  的关系和拉普拉斯方程导出开尔文方程。过程如下：

设点 1 至点 2 的范围内蒸气的平均密度为  $\rho^{(g)}$ ，则

$$p_2 = p_1 - \rho^{(g)}gh$$

以式(12)代入，得

$$p_2 = p_1 - \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\rho^{(g)}}{\rho^{(l)}} \quad (13)$$

即

$$p_r^* = p^* - \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\rho^{(g)}}{\rho^{(l)}}$$

这个式子正是开尔文（即 William Thomson）在 1871 年得到的结果。

若  $p_2$  与  $p_1$  的关系用气压定律表示，由式(2)、式(3)得

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

以式(12)代入，得

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{2\sigma M}{RT\rho^{(l)}r}\right)$$

即

$$\frac{p_r^*}{p^*} = \exp\left(-\frac{2\sigma M}{RT\rho^{(l)}r}\right)$$

或写成

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma M}{RT\rho^{(l)}r}$$

这就是常见的开尔文方程。

对小液滴或毛细管中的凸面液体，则有

$$p_r^* = p^* + \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\rho^{(g)}}{\rho^{(l)}}$$

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

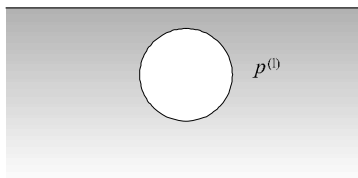
8. 凹面液体的蒸气压比平面液体的要小，你对这句话有什么评价。

**解：**对于毛细管中的凹面液体，按开尔文方程式(15-55)，其饱和蒸气压比平面液体的小。

对于液体中的气泡，它的液面也是凹的，若平面液体所受的外压为  $p_{\text{外}}$ ，

在不考虑气泡与液体之间液柱的压力时，参见右图，凹面处液体的压力

$p^{(l)} = p_{\text{外}}$ 。按式(15-53)



$$RT \ln \frac{p^{*'}}{p^*} = V_m^{(l)}(p^{(l)} - p^*)$$

它表示了液体的饱和蒸气压与液体所受压力的关系，式中  $p^*$  是平面的纯液体与纯蒸气达到平衡时的压力，它只决定于温度，此时平面液体所受的压力  $p^{(l)} = p^*$ ；式中  $p^{*'}$  是纯液体所受的压力  $p^{(l)} \neq p^*$  时与它平衡的蒸气的压力，它决定于温度和压力  $p^{(l)}$ 。当外压为  $p_{\text{外}}$ ，液体所受的壓力  $p^{(l)} = p_{\text{外}}$ ，不论是平面液体，还是气泡附近的凹面液体，其饱和蒸气压  $p^{*'}$  即按此式计算。由此可见，对图示系统，若不计气泡与液面间液

柱的压力, 则不论  $p_{\text{外}}$  如何变化 (可以是  $p_{\text{外}} = p^*$ , 也可以在液面上用惰性气体或活塞施压使  $p_{\text{外}} > p^*$ , 也可以在液面上抽气而使  $p_{\text{外}} < p^*$ ), 气泡凹面处液体与平面液体的压力总是相等的,  $p^{(l)}$  均等于  $p_{\text{外}}$ 。按式 (15-53), 气泡附近凹面液体的饱和蒸气压与平面液体的饱和蒸气压总是相等, 都等于  $p^{*l}$ 。(问题是这种气泡究竟能否存在, 请继续钻研下一道题即题 9。)

由以上讨论可知, 不能笼统地说凹面液体的蒸气压比平面液体的小。

9. 在什么样的特殊情况下, 液体中小气泡内的蒸气压可以用开尔文方程式(15-55)进行计算。

**解:** 液体中小气泡内的蒸气压可用式(15-53)计算, 此时以  $p_r^*$  表示  $p^{*l}$ , 有

$$RT \ln \frac{p_r^*}{p^*} = V_m^{(l)} (p^{(l)} - p^*)$$

小气泡内的气体压力  $p^{(g)}$  与液体压力  $p^{(l)}$  之间的关系服从拉普拉斯方程式(15-41)

$$p^{(l)} = p^{(g)} - \frac{2\sigma}{r}$$

当小气泡内只有该液体的蒸气时,  $p^{(g)} = p_r^*$ , 则

$$p^{(l)} = p_r^* - \frac{2\sigma}{r}$$

以上式代入式(15-53), 得

$$RT \ln \frac{p_r^*}{p^*} = V_m^{(l)} \left( p_r^* - \frac{2\sigma}{r} - p^* \right)$$

如果  $\frac{2\sigma}{r} \gg |p_r^* - p^*|$ , 则



$$RT \ln \frac{p_r^*}{p^*} \approx \frac{M}{\rho} \left( -\frac{2\sigma}{r} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

即开尔文方程式(15-55)。

以上推导说明, 如果要用开尔文方程式(15-55)计算液体中小气泡内的蒸气压, 必须满足两个条件, 一是小气泡内只有该液体的蒸气而无其他气体, 一是  $\frac{2\sigma}{r} \gg |p_r^* - p^*|$ 。实际上, 还隐含着—个条件, 即外压

必须小于该温度下平面液体的蒸气压  $p^*$ 。对于这个条件可论证如下。

如果  $p_{\text{外}} = p^*$ , 按题 8, 凹面液体的饱和蒸气压  $p_r^* = p^* = p_{\text{外}}$ , 而小气泡要存在, 必须满足力平衡条件, 即拉普拉斯方程

$$p^{(\text{g})} = p^{(l)} + \frac{2\sigma}{r}$$

若气泡内只有该液体的蒸气, 则  $p^{(\text{g})} = p_r^* = p_{\text{外}}$ , 而  $p^{(l)} = p_{\text{外}}$ , 故上式不能满足, 小气泡不能存在, 开尔文方程当然也不能成立。

如果  $p_{\text{外}} > p^*$ , 则  $p^{(l)} = p_{\text{外}} > p^*$ , 虽然  $p_r^*$  由于  $p^{(l)}$  的增大而增大, 但  $p_r^*$  的增大比  $p^{(l)}$  的增大要小得多, 力平衡条件更不能满足, 开尔文方程不能成立。

如果  $p_{\text{外}} < p^*$ , 则  $p^{(l)} = p_{\text{外}} < p^*$ ,  $p_r^*$  由于  $p^{(l)}$  的减小而减小, 但  $p_r^*$  的减小比  $p^{(l)}$  的减小要小得多, 力平衡条件就有可能满足, 小气泡能够存在, 在这种情况下, 如果再满足  $\frac{2\sigma}{r} \gg |p_r^* - p^*|$ , 开尔文方程式(15-55)就可以用来计算小气泡内的蒸气压。

注 1: 若小气泡内有惰性气体, 其分压为  $p_n$ , 此时  $p^{(\text{g})} = p_r^* + p_n$ , 则

$$p^{(l)} = p_r^* + p_n - \frac{2\sigma}{r}$$

以此式代入式(15-53)当然不可能得到式(15-55),也就是说这种情况下不能用开尔文方程计算小气泡内的蒸气压。

例如 20℃ 时, 水面上的压力为 101325 Pa, 水中有一个由水蒸气和空气形成的半径为 10 μm 的气泡。已知 20℃ 时水的  $p^* = 2337.8 \text{ Pa}$ , 液体水的密度为  $0.9982 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 按式(15-53), 有

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_r^*}{p^*} &= \frac{V_m^{(l)}(p^{(l)} - p^*)}{RT} = \frac{M(p^{(l)} - p^*)}{RT\rho} \\ &= \frac{18.015 \times 10^{-3} \times (101325 - 2337.8)}{8.3145 \times (20 + 273.15) \times (0.9982 \times 10^3)} = 0.000733 \\ p_r^* &= 1.0007 \times 2337.8 \text{ Pa} = 2339.5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

即  $p_r^* > p^*$ , 且它只决定于  $p^{(l)}$  而与气泡半径无关。

如按式(15-55), 已知水的表面张力为  $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 则有

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_r^*}{p^*} &= -\frac{2\sigma M}{RT\rho r} \\ &= -\frac{2 \times (72.75 \times 10^{-3}) \times (18.015 \times 10^{-3})}{8.3145 \times (20 + 273.15) \times (0.9982 \times 10^3) \times (10 \times 10^{-6})} \\ &= -0.001008 \\ p_r^* &= 0.9989 \times 2337.8 \text{ Pa} = 2335.3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

即  $p_r^* < p^*$ , 且它与气泡半径有关, 半径越小,  $p_r^*$  也越小。这个结果与式(15-53)的结果完全相反, 显然是错误的。

**注 2:** 如果小气泡内只有液体的蒸气而无其他气体, 则可用式(15-53)计算已知的外压下该液体的蒸气压, 然后利用拉普拉斯方程求出小气泡的半径。如果已知小气泡的半径, 则可用开尔文方程求小气泡内的蒸气压。

例如 270 K 时液体乙烷的  $p^* = 22.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 摩尔体积为  $7.38 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

当外压为  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  时液体乙烷处于强烈的过热状态, 这时,  $p_{\text{外}} < p^*$ , 按式(15-53)

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_r^*}{p^*} &= \frac{V_m^{(l)}(p^{(l)} - p^*)}{RT} \\ &= \frac{(7.38 \times 10^{-5}) \times (1 - 22.1) \times 10^5}{8.3145 \times 270} \\ &= -0.0694 \end{aligned}$$

$$p_r^* = 0.933 \times 22.1 \times 10^5 \text{ Pa} = 20.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

此时产生的蒸气泡半径符合拉普拉斯方程, 由表面张力为  $3.5 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 得

$$r = \frac{2\sigma}{p_r^* - p^{(0)}} = \frac{2 \times (3.5 \times 10^{-3})}{(20.6 - 1) \times 10^5} \text{ m} = 3.6 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.6 \text{ nm}$$

如果采用开尔文方程求  $r = 3.6 \text{ nm}$  的小气泡中的蒸气压, 则有

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_r^*}{p^*} &= -\frac{2\sigma M}{RT\rho r} = -\frac{V_m^{(0)} 2\sigma}{RT r} \\ &= -\frac{(7.38 \times 10^{-5}) \times 2 \times (3.5 \times 10^{-3})}{8.3145 \times 270 \times (3.6 \times 10^{-9})} = -0.0639 \\ p_r^* &= 0.938 \times 22.1 \times 10^5 \text{ Pa} = 20.7 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

可见基本上与式(15-53)的结果相符。说明在  $p_{\text{外}} < p^*$  的情况下, 开尔文方程可用来

计算小气泡中的蒸气压。

在以上例子中,

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma}{r} &= p_r^* - p^{(0)} = (20.6 - 1) \times 10^5 \text{ Pa} = 19.6 \times 10^5 \text{ Pa} \\ |p_r^* - p^*| &= p^* - p_r^* = (22.1 - 20.6) \times 10^5 \text{ Pa} = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \frac{|p_r^* - p^*|}{2\sigma / r} &= \frac{1.5}{19.6} \approx 0.08 \end{aligned}$$

可见略去  $(p_r^* - p^*)$  项后, 虽然引起  $\ln p_r^* / p^*$  的相对误差约为 8%, 但引起  $p_r^*$  的

对误差却只有 0.5%, 这表明用开尔文方程计算小气泡内的蒸气压时, 只要求  $\frac{2\sigma}{r}$  为

$|p_r^* - p^*|$  的 10 倍左右即可得到与式(15-53)基本相符的结果。(这一点可以用误差分析加以说明。)

10. 单分子膜中的  $\pi - A_s$  关系和流体的  $p - V$  关系有什么异同之处。

**解:** 可从以下三个方面来讨论。

(1) 研究对象:  $\pi - A_s$  关系和  $p - V$  关系都是恒温下基本的可直接观察或测量的状态函数间的关系。在单分子膜的  $\pi - A_s$  关系中, 研究的是

被限定在平面二维空间内运动的大量表面活性分子组成的系统的特性。流体的  $p-V$  关系则研究在三维空间中运动的大量分子组成的系统的特性。 $\pi$  与  $p$  相当,  $A_s$  与  $V$  相当。

(2) 实验规律: 由于两者都是分子运动的反应, 差别主要在于维数的不同, 所以由实验得到的  $\pi-A_s$  关系和  $p-V$  关系存在许多相似的地方。如在密度很低的情况下,  $\pi$  与  $A_s$ 、 $p$  与  $V$  都成简单的反比关系; 当密度增加或系统温度降低, 都会发生相变; 在  $\pi-A_s$  关系中, 也有类似于  $p-V$  关系中的临界点, 在临界温度以上系统只有单相等等。但是, 在密度较高的情况下, 系统的微观结构 (分子在空间的分布或排列) 将起主要作用, 二者的规律更多地反映各自处理的系统的特点, 表现出不同的特征。

(3) 理论处理: 在密度不太高时, 两者的处理很相似。在密度很低的情况下, 可以不考虑表面活性分子之间的相互作用及分子本身占据的空间 (面积), 从而导得:

$$\pi A_{s_m} = RT$$

其形式与理想气体状态方程很相似。如果要进一步考虑膜中分子的相互作用和分子本身占据的空间, 可仿照实际流体的处理, 导得二维空间的范德华方程

$$\left( \pi + \frac{a}{A_{s_m}^2} \right) (A_{s_m} - b) = RT$$

11. 如何从吸附实验数据求得吸附热。

**解:** 解吸过程相当于液体的蒸发过程, 解吸热等于吸附热的负值, 故克拉佩龙-克劳修斯方程式(2-134)成为

$$\begin{aligned} \ln\{p\} &= -\frac{(\Delta_{\text{des}} H_m)}{RT} + C = -\frac{(-\Delta_{\text{ads}} H_m)}{RT} + C \\ &= \frac{\Delta_{\text{ads}} H_m}{RT} + C \end{aligned}$$

在吸附等量线上读取不同温度  $T$  时的吸附平衡压力  $p$ , 以  $\ln\{p\}$  为纵坐标, 以  $1/T$  为横坐标作图, 在温度变化范围不大时常可得直线, 由上式知直线的斜率为

$$\frac{\Delta_{\text{ads}} H_{\text{m}}}{R}$$

故

$$\Delta_{\text{ads}} H_{\text{m}} = R \times \text{斜率}$$

这样求得的是在一定吸附量时一定温度范围内的平均等量吸附热。

如果  $\ln\{p\}-1/T$  图得到的是曲线, 因为克拉佩龙-克劳修斯方程为

$$\frac{d\ln\{p\}}{dT} = \frac{(-\Delta_{\text{ads}} H_{\text{m}})}{RT^2}$$

即

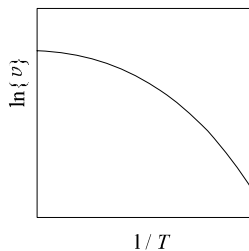
$$\frac{d\ln\{p\}}{d(1/T)} = \frac{\Delta_{\text{ads}} H_{\text{m}}}{R}$$

故可在曲线上的一点作切线, 由切线的斜率求  $\Delta_{\text{ads}} H_{\text{m}}$ , 这样得到的是在一定吸附量一定温度时的等量吸附热。

12. 多相催化反应的速率随温度变化一般有图 15-63 所示形式, 试解释其原因。

解: 设  $v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$

$$\ln\{v\} = \ln\{k\} + \alpha \ln\{c_A\} + \beta \ln\{c_B\} + \gamma \ln\{c_C\}$$



在  $c_A$ 、 $c_B$ 、 $c_C$  恒定的条件下对  $T$  求导, 得

$$\frac{d\ln\{v\}}{dT} = \frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

即

$$\frac{d\ln\{v\}}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

故  $\ln\{v\}-1/T$  图中曲线在某一点切线的斜率等于  $-E_a/R$ 。

在  $\ln\{v\}-1/T$  图的左边, 温度较高, 表面化学反应速率较大, 多相催化反应为扩散控制。由于扩散过程是物理过程, 其活化能较小, 故曲线斜率的绝对值较小, 曲线比较平坦, 接近水平线。

在  $\ln\{v\}-1/T$  图的右边, 温度较低, 表面化学反应成为多相催化反应的控制步骤。此时活化能较大, 故曲线斜率的绝对值较大, 并基本恒定,  $\ln\{v\}$  与  $1/T$  接近线性关系。

在  $\ln\{v\}-1/T$  图的中间部分, 情况介于以上二者之间, 当温度由高变低时, 活化能由小变大, 相应的曲线斜率的绝对值也由小变大。