

### 思考题

#### 1. 考虑非体积功

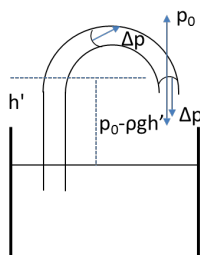
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA$$

2. 气泡半径越小, 附加压力越大, 因此小气泡变小, 大气泡变大, 小气泡最终变成和大气泡曲率半径相等的弧。

3. (1) B 在石蜡部分底部形成曲率半径较大的凹液面;

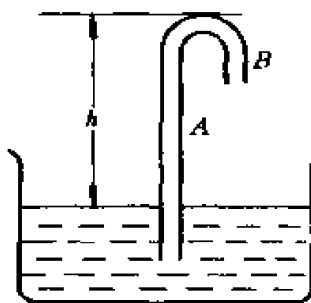
C 在增大部分底端形成曲率半径与 B 相当的凹液面;

D



E 在  $h$  高度处形成曲率半径与 A 相当的凹液面。

**解** 不合理。由于毛细管上方弯曲, 当液面上升到顶端后, 又沿弯管下降到弯口 B 处。液面下降时, 由于弯曲部分液体受到重力作用, 使凹液面的曲率半径由  $r$  增大到  $r'$ , 故附加压力也相应减小到  $\Delta p' = \frac{2\sigma}{r'}$ 。到 B 处,  $\Delta p'$  与 B 处高度的液柱的静压力达到平衡, 曲率不再变化(仍是凹液面)。故水滴不会落下。



#### 5. 试判断分散度很高的细小固体颗粒

(2) 水面缓慢下降, 最后均在  $h$  高度处形成曲率半径与 A 相同的凹液面。

4. 由于  $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ , 表面张力大则半径大, 因而体积大, 所以滴数少

5. (1) 可以

(2) 可以

(3) 可以

(4) 可以

都可以解释为附加压力对于化学势的影响

6. 小颗粒分解压力大, 由于  $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ , 表面张力大, 附加压力大, 内压就大, 因此化学势变高

7. 前者吸附多。表面吸附度随压力增大而增大, 前者压力随吸附量变化小, 压力比后者大。

8. (1) 一方面破坏土里的毛细管, 使下层水分不会因毛细作用蒸发, 另一方面被切断的毛细管会发生水的毛细凝聚, 实现富集。

(2) 化学吸附。物理吸附在低温时容易发生

(3) 硅胶是极性吸附剂, 对水的吸附量大。

9. 半径大的沉降快。  $v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$

10. 电动电势是指化学反应中的电位变化，表面电势是指界面处的电位变化。

习题:

1. 由  $m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi R^3, S = 4\pi R^2$  计算即可

2. 水滴可以分散为  $n = \frac{1^3}{(1 \times 10^{-3})^3} = 1 \times 10^9$  个

所以需要做的功为:  $\gamma \cdot (4\pi r_2^2 n - 4\pi r_1^2) = 9.15 \times 10^{-4} J$

$\Delta G = 0.074 J, W = -0.074 J, \Delta U = Q - W = 0.114 J$

3.  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0.114 J, \Delta S = \frac{0.04}{283} = 1.413 \times 10^{-4} J/K$

解: 根据 Kelvin 公式:  $RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2rM}{\rho R'}$ , 求得

$$R' = \frac{2rM}{\rho RT \ln p/p_0} = \frac{2 \times 0.0261 \times 74 \times 10^{-3}}{1000 \times 8.314 \times 273 \ln 4}$$

$$= 1.23 \times 10^{-9} (m)$$

4.

$$N = \frac{\frac{4}{3} \pi (R')^3 \rho}{M} \times 1 = \frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times (1.23 \times 10^{-9})^3 \times 1000}{74 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}}$$

$$= 63.4$$

5. 代入 (1) 的公式有:  $\ln \frac{18.2 \times 10^{-3}}{15.33 \times 10^{-3}} = \frac{2\gamma \cdot (40 + 32 + 16 \times 4)}{8.314 \times 298 \times 3 \times 10^{-7} \times 2.96 \times 10^6}$

6. 由  $\ln \frac{x}{5.9} = \frac{2 \times 0.0257 \times 168 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298 \times \frac{0.01}{2} \times 10^{-6} \times 1565}$  计算即可

7. (1) Langmuir 吸附等温式为  $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bp}{1+bp} = \Gamma_{\max} \frac{1}{1+\frac{1}{bp}}$ , 代入计算即可

(2)  $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bp}{1+bp} = 93.8 \cdot \frac{1}{1+\frac{1}{0.5448 \times 6.67}}$

8. 选取多组数据代入 Langmuir 吸附等温式解方程, 得出  $\Gamma_{\max} = 2.625 g \cdot g^{-1}, b = 0.12 kPa^{-1}$ ,

最大吸附量为  $CO_2$  分子单层铺满吸附剂所有表面积的情况, 所以吸附剂比表面积为:

$\Gamma_{\max} / 44 \cdot N_A \cdot S = 4.30 \times 10^3 m^2 / g$

9. 将两组数据代入 Langmuir 吸附等温式解方程, 得出  $\Gamma_{\max} = 4.454, b = 0.01207 \text{ kPa}^{-1}$ , 当

吸附量为饱和值的一半是, 也就是  $bp = 1$ , 算出  $p = 82.86 \text{ kPa}$ .

10. 利用作图进行拟合,  $\ln \Gamma = K + \frac{1}{n} \ln p$ , 发现 Freundlich 方程更符合,  $R^2 = 0.99996$

11. 代入数据进行拟合, 计算出最大吸附量在算出比表面积

12. 代入数据, 有  $\frac{2-x}{2} = 0.5 \times x^{1/3}$ , 计算出吸附量为  $1 \text{ g}$ , 则平衡时溶液中剩余量为  $1 \text{ g}$

13. 略

14. 代入  $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H}{RT} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  计算即可, 对于多个数据, 最好做成图进行拟合。不过仅用

两点算出来的结果也可以接受。

15. 有 Gibbs 吸附等温式得  $\Gamma = -\frac{c_B}{RT} \left( \frac{d\gamma}{dc} \right) = -\frac{c_B}{RT} (-0.5 + 0.4c)$

注意  $c$  和  $c_B$  都是乙醇的浓度, 但前者是无单位的量, 后者是有单位的, 注意  $c_B$  的单位必须和  $R$  对应

16. 由 Gibbs 吸附等温式计算,  $\Gamma = -\frac{c_B}{RT} \left( \frac{d\gamma}{dc} \right)$  即可, 注意单位统一

17.  $\{[\text{AgOH}]_m \text{AgO} \cdot (n-x) \text{Na}^+\}^x \cdot x \text{OH}^-$ , 答案不唯一, 只要电荷平衡即可

18. 负电荷。改变阴离子对胶束的聚沉行为影响不大, 而阳离子影响很大, 因此该胶束为负电荷。