

计算题及解答

例 11-1 若用单位体积物质所具有的表面积表示比表面 a_s ，试计算：（1）半径为 r 的球形颗粒的比表面；（2）质量为 m ，密度为 ρ 的球形颗粒的比表面；（3）边长为 l 的立方体的比表面；（4）质量为 m ，密度为 ρ 的立方体的比表面。

解 （1）半径为 r 的球形颗粒
$$a_s = \frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

（2）质量为 m ，密度为 ρ 的球形颗粒：

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$$

$$a_s = \frac{3}{r} = 3\left(\frac{4\pi\rho}{3m}\right)^{1/3}$$

（3）边长为 l 的小立方体
$$a_s = \frac{A}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

（4）质量为 m ，密度为 ρ 的立方体：

$$V = \frac{m}{\rho} = l^3, \quad l = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3}$$

$$a_s = \frac{6}{l} = 6\left(\frac{\rho}{m}\right)^{1/3}$$

【点评】通过上面的计算可知，对于相同体积（或相同质量）的同种物质来说，球形颗粒的比表面积小于立方体颗粒的比表面积。例如二者体积相同时，

由 $\frac{4}{3}\pi r^3 = l^3$ ，可得球形颗粒半径 r 与立方体边长 l 之间的关系为

$$r = \left(\frac{3}{4\pi}l\right)^{1/3} = 0.62l$$

则
$$\frac{3}{r} = \frac{3}{0.62l} < \frac{6}{l}$$

即球形颗粒的比表面积小于立方体颗粒的比表面积。

例 11-2 298.2K 时，水的表面张力 $\gamma = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} = -1.570 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，

试计算 298.2K， p^θ 下可逆地增大 $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 表面积时，系统吸收之热及所作之功，并求系

统的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

解 环境消耗的功为： $W' = \gamma \Delta A = \{0.072 \times 2.00 \times 10^{-4}\} \text{J} = 1.44 \times 10^{-5} \text{J}$

系统所作之功为： $-1.44 \times 10^{-5} \text{J}$

吉布斯自由能变 $\Delta G = W' = 1.44 \times 10^{-5} \text{J}$

因
$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A}$$

所以熵变
$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{A_{s,1}}^{A_{s,2}} -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} dA_s = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} \Delta A_s \\ &= \{1.570 \times 10^{-4} \times 2.00 \times 10^{-4}\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 3.14 \times 10^{-8} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

可逆热
$$Q_R = T \Delta S = \{298.2 \times 3.14 \times 10^{-8}\} \text{J} = 9.36 \times 10^{-6} \text{J}$$

焓变
$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = \{1.44 \times 10^{-5} + 9.36 \times 10^{-6}\} \text{J} = 2.376 \times 10^{-5} \text{J}$$

【点评】计算结果表明，液体可逆地扩大表面时需消耗环境之功，并需从环境吸热。此过程系统的焓、熵、吉布斯自由能都增加。

例 11-3 在 298.2K、 p° 下，将直径为 $1\mu\text{m}$ 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？若不施加额外压力，则管内液面可上升多高？已知该温度下水的表面张力为 $0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，水的密度为 $1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，并设接触角为 0° 。

解 若要防止水面上升，所需施加的压力应等于附加压力，即

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

式中 R' 为液面曲率半径， r 为毛细管半径，本题条件下 $R'=r$ 。则

$$p_s = \left\{ \frac{2 \times 0.072 \cos 0^\circ}{1/2 \times 1.00 \times 10^{-6}} \right\} \text{N} \cdot \text{m}^2 = 288 \text{kPa}$$

若不施加压力，则管内液面上升高度 h 为

$$\begin{aligned}h &= \frac{2\gamma \cos \theta}{\Delta \rho g r} \approx \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho_l g r} \\ &= \left\{ \frac{2 \times 0.072 \cos 0^\circ}{1000 \times 9.8 \times 1/2 \times 1.00 \times 10^{-6}} \right\} \text{m} = 29.38 \text{m}\end{aligned}$$

【点评】因水与毛细管接触角为 0° ，水能润湿管壁而呈半球形凹液面，因而水面受到向上

附加压力的作用而在毛细管内上升。若要防止水面上升，所需施加的压力应等于附加压力。计算结果表明，水能在直径 $1\mu\text{m}$ 的毛细管中上升 29.38m ，可见在缺少雨水的时候，为什么参天大树仍能枝繁叶茂。

例 11-4 有一水银气压计，玻璃管的内半径为 0.200cm ，管内外水银柱的高度差 $h=75.8\text{cm}$ 。若考虑到管内水银面的附加压力，则实际大气压为多少厘米汞柱？设汞与玻璃的接触角 $\theta=\pi$ ，汞的表面张力 $\gamma=0.54\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，汞的密度 $\rho=13.6\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

解 由于附加压力，管内水银柱下降高度为：

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\Delta \rho g r} \approx \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho_1 g r}$$

$$= \frac{2 \times 0.54 \cos \pi}{13.6 \times 10^3 \times 9.8 \times 0.2 \times 10^{-2}} \text{m} = 0.004\text{m} = 0.4\text{cm}$$

所以实际大气压应为： $(75.8 + 0.4)\text{cmHg} = 76.2\text{cmHg}$

【点评】液体在毛细管中上升或下降取决于液体与管壁的润湿性能，即液体与管壁的接触角 θ ， $\theta < 90^\circ$ ，液面呈凹形，向上的附加压力是液面上升的提升力，反之， $\theta > 90^\circ$ ，液面呈凸形，管内液面所受压力大于平液面，则液面下降。水银与玻璃的接触角大于 90° ，导致细管中水银液面下降一定高度。所以在不存在附加压力的情况下，气压计的水银液面应高于实际液面，即实际大气压应为管内外水银柱的高度差加上因附加压力而引起水银柱下降的高度。毛细管中液面上升或下降的高度与液体的表面张力和密度、毛细管半径、接触角的大小等因素有关。

例 11-5 373K 时，水的表面张力 $\gamma=0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度 $\rho=958.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，问直径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的凹形液面上的水蒸气压力为多少？

解 由凹形液面的开尔文公式

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

可得
$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M}{RT \rho R'} = -\frac{2 \times 0.0589 \times 18.02 \times 10^{-3}}{8.314 \times 373 \times 958.4 \times 0.5 \times 10^{-7}} = -0.01428$$

则
$$\frac{p}{p_0} = 0.9858$$

$$p = 0.9858 \times 101.325\text{kPa}$$

$$= 99.89\text{kPa}$$

【点评】读者在计算此类习题时应注意，由于凸、凹弯曲液面附加压力的方向不同，导致开

尔文公式的表达式中出现正、负号的区别, 即 $RT \ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\gamma M}{\rho R'}$, 凸液面取正号, 凹液面取负号, 因此凸液面液体的蒸气压大于平面液体的蒸气压, 曲率半径越小, 蒸气压越大;

而凹面液体的蒸气压小于平面液体的蒸气压, 曲率半径越小, 蒸气压越小。

例 11-6 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中, 用飞机喷洒干冰微粒, 使气温骤降至 293K, 水蒸气的过饱和度(p/p_0)达到 4。已知在 293K 时, 水的表面张力为 $0.07288\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $997\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 试计算: (1) 在此时开始形成雨滴的半径; (2) 每一雨滴中所含水的分子数。

解 (1) 根据开尔文公式

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

则

$$R' = \frac{2\gamma M}{RT \rho \ln(p/p_0)}$$

$$= \left\{ \frac{2 \times 0.0729 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293 \times 997 \ln 4} \right\} \text{m} = 7.79 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$(2) \quad N = \frac{\frac{4}{3}\pi(R')^3 \rho}{M} \times L$$

$$= \frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times (7.79 \times 10^{-10})^3 \times 997}{18 \times 10^{-3}} \times 6.023 \times 10^{23} = 66$$

【点评】由(1)中计算可知, 当水蒸气的过饱和度达到 4 时, 所形成的雨滴半径只有 0.779nm, 可以计算出这样小的雨滴需要承受的附加压力约为 18700kPa, 相当于 187 大气压, 可见小雨滴是很难形成的。如果用飞机向空中喷撒干冰或 AgI 小颗粒, 则这些固体颗粒就成为水的凝结中心, 使开始形成水滴的曲率半径加大, 从而使较低过饱和程度的水蒸气迅速凝结成水滴, 这就是人工降雨的原理。

例 11-7 颗粒半径为 $2.00 \times 10^{-6}\text{m}$ 的石膏粉末, 在 298.2K 时与浓度 $c_1 = 0.0153\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CaSO_4 水溶液达到平衡。同温度下与半径为 $3.00 \times 10^{-7}\text{m}$ 的石膏粉末成平衡的 CaSO_4 水溶液的浓度 $c_2 = 0.0182\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。已知石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔体积 $V_m = 7.41 \times 10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算石膏与水界面张力的近似值。

解 可以推导出半径为 r 的固体颗粒的溶解度与大块固体溶解度的关系为

$$RT \ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2\gamma_{s-l}M}{\rho r} = \frac{2\gamma_{s-l}}{r} V_m$$

所以

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{s-l}V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

则石膏与水的界面张力为

$$\begin{aligned} \gamma_{s-l} &= \frac{RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{2V_m \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)} \\ &= \left\{ \frac{8.314 \times 298.2 \ln \frac{0.0182}{0.0153}}{2 \times 7.41 \times 10^{-5} \times \left(\frac{1}{3.00 \times 10^{-7}} - \frac{1}{2.00 \times 10^{-6}} \right)} \right\} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 1.026 \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】半径为 r 的固体颗粒的溶解度与大块固体溶解度的关系可作如下热力学推导：

固体颗粒达溶解平衡时有 $\mu_B^s(T, p + p_s) = \mu_B^l(T, p, c_B)$

粒径发生变化时 $\mu_B^s(T, p + p_s + dp_s) = \mu_B^l(T, p, c_B + dc_B)$

$$d\mu_B^s = d\mu_B^l$$

$$\left[\frac{\partial \mu_B^s}{\partial p_s} \right]_{T,p} dp_s = \left[\frac{\partial \mu_B^l}{\partial c_B} \right]_{T,p} dc_B$$

因

$$\mu_B^l = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta}$$

则

$$\begin{aligned} V_m^s d \left(\frac{2\gamma_{s-l}}{r} \right) &= RT \ln \frac{c_B}{c^\theta} \\ RT \ln \frac{c}{c_0} &= V_m^s 2\gamma_{s-l} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right] \end{aligned}$$

当 $r_0 \rightarrow \infty$ 时，

$$RT \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{s-l}M}{r\rho}$$

同样可以推导熔点与颗粒半径的关系：

$$\mu^l(T, p) = \mu^s(T, p + p_s)$$

$$\mu^l(T + dT, p) = \mu^s(T + dT, p + p_s + dp_s)$$

$$d\mu^l = d\mu^s$$

$$-S_m^l dT = -S_m^s dT + V_m^s dp_s$$

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T} dT = -V_m^s dp_s$$

$$\int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T} dT = \int_{p_0}^{p_s} -V_m^s dp_s$$

$$\ln \frac{T_f}{T_f^*} = \frac{2\gamma_s M}{\Delta_{\text{fus}} H_m \rho} \left[\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right]$$

例 11-8 298.2K 时，乙醇水溶液的表面张力与溶液活度的关系符合下式

$$\gamma(\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 0.072 - 5.00 \times 10^{-4} a + 4.00 \times 10^{-4} a^2$$

试计算 $a=0.500$ 时的表面超量。

解 由表面张力与溶液活度关系式可得

$$\frac{d\gamma}{da} = -5.00 \times 10^{-4} + 2 \times 4.00 \times 10^{-4} a$$

代入吉布斯吸附公式，即可求得 $a=0.500$ 时的表面超量

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &= -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da} \\ &= -\frac{a}{RT} (-5.00 \times 10^{-4} + 2 \times 4.00 \times 10^{-4} a) \\ &= \left\{ -\frac{0.500}{8.314 \times 298.2} \times (-5.00 \times 10^{-4} + 2 \times 4.00 \times 10^{-4} \times 0.500) \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 2.02 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

【点评】表面超量为正值，说明乙醇在水溶液中发生正吸附。乙醇是具有表面活性的物质（但不是表面活性剂），能使水的表面张力降低，所以乙醇分子在水溶液中会力图在表面层排列，以使体系的表面能尽量降低达到更稳定状态，结果导致乙醇在溶液表面层的浓度大于在体相中的浓度，此即溶液的正吸附现象。

例 11-9 298.2K 时, 用一机械薄片快速削去稀肥皂水的极薄的表面层 $3.00 \times 10^{-2} \text{m}^2$, 这样得到 $2.00 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 溶液。经检测其中肥皂含量为 $4.013 \times 10^{-5} \text{mol}$, 而同体积的本体溶液中肥皂含量为 $4.000 \times 10^{-5} \text{mol}$ 。假设此溶液中, 表面张力 γ 与肥皂浓度 c 呈线性关系: $\gamma = \gamma_0 - A c$ 。计算该溶液的表面张力。已知 298.2K 时, 纯水的表面张力 $\gamma_0 = 0.0718 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解

$$\begin{aligned}\Gamma_2 &= \frac{1}{A_s} \left[n_2^\sigma - n_1^\sigma \frac{n_2}{n_1} \right] \approx \frac{1}{A_s} (n_2^\sigma - n_2) \\ &= \frac{(4.013 - 4.000) \times 10^{-5}}{3.00 \times 10^{-2}} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 4.33 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}\end{aligned}$$

已知 $\gamma = \gamma_0 - A a$

又
$$\begin{aligned}\Gamma_2 &= -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da} = -\frac{a}{RT} \cdot (-A) \\ &= \frac{A a}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}\end{aligned}$$

所以
$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_0 - \Gamma_2 RT \\ &= \{0.0718 - 4.33 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 298.2\} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 0.0611 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

【点评】解本习题时应着重理解表面吸附量(或表面超量)的意义。表面吸附量是指单位面积的表面层中所含溶质的物质的量(n_2^σ)与本体溶液中相对于相同数量的溶剂所含溶质物质的量($n_1^\sigma \frac{n_2}{n_1}$)的差值, 是一个表面过剩量, 而绝不是表面浓度。本题情况下因溶液浓度很稀, 为方便计算, 可忽略相同体积的表面层溶液和本体溶液中溶剂数量的差别, 因此溶质的表面超量可直接由单位表面层溶质数量与同体积本体溶液中溶质数量的差值来计算。

例 11-10 293K 时, 水的表面张力为 $0.0728 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞的表面张力为 $0.483 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞—水的界面张力为 $0.375 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试判断水能否在汞的表面上铺展? 汞能否在水的表面上铺展?

解
$$\begin{aligned}S_{\text{水/汞}} &= \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{汞-水}} \\ &= (0.483 - 0.0728 - 0.375) \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 0.0352 \text{N} \cdot \text{m}^{-1} > 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\text{汞/水}} &= \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{汞-水}} \\
 &= (0.0728 - 0.483 - 0.375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \\
 &= -0.7852 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} < 0
 \end{aligned}$$

所以水能在汞面上铺展，汞不能在水面上铺展。

【点评】判断一种液体 A 能否在另一种液体 B 表面铺展，通常需要计算铺展系数：

$S_{A/B} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$ ，若 $S_{A/B} > 0$ ，则能铺展，若 $S_{A/B} < 0$ ，则不能铺展。经验告诉我们，通常情况下，低表面能的液体（表面张力小）能在高表面能液体（表面张力大）表面铺展，而高表面能的液体不容易在低表面能液体表面铺展。本例题验证了这一规律，并可以推论，有机液体容易在水表面铺展，但水不能在有机液体表面铺展。还应注意的是，利用纯物质表面张力计算出的铺展系数应为起始铺展系数，只能用于判断两液体刚刚接触时的铺展趋势。随着两液体的接触，会相互有一定量的溶解，从而引起各表面张力的变化。例如苯与水接触相互溶解后，表面张力随之降低，相互饱和时测得 $\gamma_{\text{水(苯)}} = 0.0622 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{苯(水)}} = 0.0288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{苯-水}} = 0.0350 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，此时铺展系数

$$\begin{aligned}
 S_{\text{苯(水)/水(苯)}} &= \gamma_{\text{水(苯)}} - \gamma_{\text{苯(水)}} - \gamma_{\text{苯-水}} \\
 &= 0.0622 - 0.0288 - 0.0350 \\
 &= -0.0016 (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})
 \end{aligned}$$

铺展系数小于零，说明最后苯不能在溶有苯的水面上铺展，已展开的苯会聚集而形成透镜状苯滴，水面上留下了苯的单分子层吸附膜。

例 11-11 在 293K 时，水的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水与石墨的接触角为 90° ，试求水与石墨的黏附功、浸湿功和铺展系数。

$$\begin{aligned}
 \text{解 黏附功} \quad -W_a &= \gamma_{\text{水}} (1 + \cos \theta) \\
 &= \{0.072 \times (1 + \cos 90^\circ)\} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{浸湿功} \quad -W_i &= \gamma_{\text{水}} \cos \theta \\
 &= 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 90^\circ = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{铺展系数} \quad S &= \gamma_{\text{水}} (\cos \theta - 1) \\
 &= \{0.072 \times (\cos 90^\circ - 1)\} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = -0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

【点评】润湿过程是自动发生的，系统的吉布斯自由能降低，系统具有做功的能力，可以对外做功，也可以不做功。计算结果表明，水不能在石墨表面铺展。润湿性是材料的一种重要

表面性质，它取决于材料的表面化学组成和几何结构。通过生物模拟研究发现，如果材料表面具有粗糙的纳、微米尺寸的双重结构，则能够捕集大量空气，使表面与水滴之间的真实接触面积收缩至最小，因而表面与水滴之间可以具有大于 150° 的接触角而呈现超疏水性质。具有特殊亲、疏水表面的材料，特别是通过各种开关能在超亲水（与水接触角小于 10° ）和超疏水之间转换的灵敏表面材料，在防水、防油，自清洁、改善材料的生物相容性、润滑性和微流体器件等方面具有广阔的应用前景。

例 11-12 293K 时，乙醚—水、汞—乙醚、汞—水的界面张力分别为 $0.0107, 0.379, 0.375 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，在乙醚与汞的界面上滴一滴水，试求其接触角。

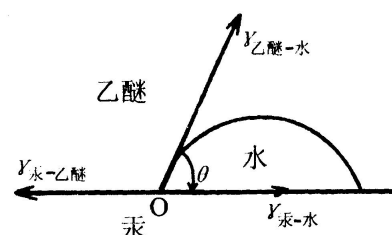
解 水滴在汞—乙醚界面达平衡时

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

所以

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\gamma_{\text{汞-乙醚}} - \gamma_{\text{汞-水}}}{\gamma_{\text{乙醚-水}}} \\ &= \frac{0.379 - 0.375}{0.0107} = 0.3738 \end{aligned}$$

$$\theta = 68.05^\circ$$



【点评】接触角的计算需从各界面张力的平衡关系出发，由三相交界点出发画出各界面张力，包含液滴在内的两界面张力间的夹角为接触角。列出水平方向上各界面张力的平衡关系，即可求出任意三相平衡时发生的接触角。

例 11-13 473K 时测定氧在某催化剂上的吸附作用。当平衡压力为 101.325 kPa 和 1013.25 kPa 时，每千克催化剂吸附氧气的量分别为 2.50 和 4.20 dm^3 （已换算成标准状况），设该吸附作用服从朗格缪尔等温式，试计算当氧的吸附量为饱和值的一半时，平衡压力为多少？

解 由朗格缪尔吸附公式 $V = \frac{V_m ap}{1 + ap}$ 可得两个压力下的吸附量之间的关系为

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{1 + ap_2}{1 + ap_1}$$

即

$$\frac{2.5}{4.2} = \frac{101.325}{1013.25} \times \frac{1 + 1013.25a}{1 + 101.325a}$$

解得

$$a = 0.0122 (\text{kPa})^{-1}$$

当 $V = \frac{1}{2} V_m$ 时

$$\frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1+ap} = \frac{1}{2}$$

则

$$p = \frac{1}{a} = \frac{1}{0.0122(\text{kPa})^{-1}} = 82 \text{ kPa}$$

【点评】 本题也可分别列出两个压力下的朗格缪尔方程，将两式联立求解 a 和 V_m ，然后

解出 $V = \frac{1}{2}V_m$ 时的压力。朗格缪尔吸附理论假设 1) 只能发生单分子层吸附；2) 固体表面

是均匀的；3) 被吸附的气体分子间无相互作用。所以该理论具有明显的不足与局限，只适用于单分子层吸附的情况。

例 11-14 CO 在 90K 时被云母吸附的数据如下 (V 值已换算到标准状况):

p/Pa	0.755	1.400	6.040	7.266	10.55	14.12
$V \times 10^7 / \text{m}^3$	1.05	1.30	1.63	1.68	1.78	1.83

(a) 试由朗格缪尔等温式求 V_m 和 a 值。

(b) 计算被饱和吸附的总分子数。

(c) 假定云母的总面积为 0.624m^2 ，试计算饱和吸附时，吸附剂表面上被吸附分子的密度（单位面积上分子数）为多少？此时每个被吸附分子占有多少表面积？

解 朗格缪尔等温式的直线方程形式为

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{1}{V_m} p$$

将实验数据处理为

p/Pa	0.755	1.400	6.040	7.266	10.55	14.12
$\frac{p}{V} \times 10^{-7} / \text{Pa} \cdot \text{m}^{-3}$	0.719	1.077	3.706	4.325	5.927	7.716

以 $\frac{p}{V}$ 对 p 作图得一直线（图略），并可求得其

$$\text{斜率} = \frac{1}{V_m} = 5.248 \times 10^6 \text{m}^{-3}$$

$$\text{截距} = \frac{1}{V_m a} = 4.014 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{m}^{-3}$$

所以可得 $V_m = 1.91 \times 10^{-7} \text{m}^3$, $a = 1.31 \text{Pa}^{-1}$

(2) 被饱和吸附的总分子数应为

$$N = \frac{V_m}{0.0224} \times L = \frac{1.91 \times 10^{-7}}{0.0224} \times 6.022 \times 10^{23} = 5.13 \times 10^{18}$$

(3) 被吸附分子的表面密度为

$$\frac{5.13 \times 10^{18}}{0.624 \text{m}^2} = 8.22 \times 10^{18} \text{m}^{-2}$$

每个分子占有的面积为

$$\frac{0.624 \text{m}^2}{5.13 \times 10^{18}} = 1.22 \times 10^{-19} \text{m}^2$$

【点评】 也可以任选两组数据代入朗格缪尔等温式计算出 a 和 V_m 值, 计算结果表明求得的 V_m 值会有较大差别。这是因为朗格缪尔吸附理论讨论的是均匀固体表面、吸附质分子间无相互作用、单分子层吸附情况下的吸附规律。在只发生单分子层吸附的情况下, 固体表面的均匀性显得非常重要。实际上, 固体的表面是不均匀的, 在相同温度下吸附不同气体或在不同温度下吸附同一气体时, 可能发生在同一固体表面的不同部位, 所以由朗格缪尔公式计算的 V_m 值并不是铺满单分子层所有表面的气体体积, 而只是铺满发生吸附作用的这部分均匀表面的气体体积。 V_m 值不同, 求得的固体的表面积也会有较大的偏差, 所以在科学研究或实际应用中, 并不采用此方法测定固体的比表面。

例 11-15 对于微球硅酸铝催化剂, 在 77.2K 时以 N_2 为吸附质, 测得每千克催化剂吸附量 (已换算成标准状况) 及 N_2 的平衡压力数据如下:

p/kPa	8.699	13.64	22.11	29.92	38.91
$V/\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

试用 BET 公式计算该催化剂的比表面, 已知 77.2K 时 N_2 的饱和蒸气压为 99.13kPa, N_2 分子的截面积 $S=1.62 \times 10^{-19} \text{m}^2$

解 BET 公式的直线方程形式为

$$\frac{p}{V(p^* - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p^*}$$

将实验数据处理后得

$\frac{p}{V(p^* - p)} \times 10^3 / \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.833	1.264	1.906	2.600	3.506
$\frac{p}{p^*}$	0.0878	0.1376	0.2231	0.3020	0.3926

以 $\frac{p}{V(p^* - p)}$ 对 $\frac{p}{p^*}$ 作图可得一直线 (略), 其

$$\text{斜率} = 8.65 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}$$

$$\text{截距} = 4.26 \times 10^{-5} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}$$

则
$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} = 115 \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

催化剂的比表面为

$$\begin{aligned} a_s &= \frac{V_m}{22.4} \cdot L \cdot S \\ &= \left\{ \frac{115}{22.4} \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.62 \times 10^{-19} \right\} \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 5.01 \times 10^5 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】 BET 公式能适用于单分子层和多分子层吸附, 当相对压力 (p/p^*) 在 0.05-0.35 范围内, 大多数吸附系统的实验结果能符合 BET 理论, 因而 BET 理论是目前最成功的物理吸附理论。BET 公式最重要的应用是测定固体的比表面, 在当前研究固体的表面性质时, BET 吸附法测比表面仍是一种重要的表征手段。