

“表面物理化学作业”作业点评

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

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。

2. 在 298.2K、 p^θ 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

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

$$= \left\{ \frac{2 \times 0.072 \cos 0^\circ}{1000 \times 9.8 \times 1/2 \times 1.00 \times 10^{-6}} \right\} \text{m} = 29.38 \text{m}$$

【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。

3. 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。

4. 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。

5.293K 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？

$$\begin{aligned}
\text{解 } S_{\text{水/汞}} &= \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{汞-水}} \\
&= (0.483 - 0.0728 - 0.375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \\
&= 0.0352 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0 \\
S_{\text{汞/水}} &= \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{汞-水}} \\
&= (0.0728 - 0.483 - 0.375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \\
&= -0.7852 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} < 0
\end{aligned}$$

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。

6. 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。

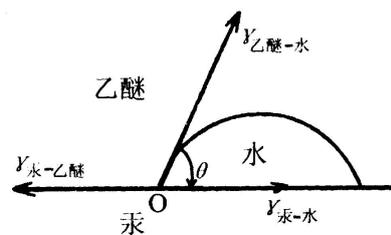
解 水滴在汞—乙醚界面达平衡时

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

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。