第七章 表面化学

密切接触的两相之间的过渡区（大约几个分子层厚度）称为界面，通常有液—气,固—气,固—液,液—液,固— 固等界面。若密切接触的两相中有一相是气体则称为表面。本章讨论表面（包括界面）现象。

通常的情况下处于系统界面层的分子比物系内部的分子少得多，因而可以忽略不计。

界面层分子受的力与内部分子受的力不同，因此表现出一些特殊的性质，当物系的分散度很大时，则必需考虑界面层分子的特殊性质和由此产生的界面现象。

§7-1 表面吉布斯函数和表面张力

1、比表面和表面功

用比表面来表示物系的分散度，比表面的定义为单位体积的物质所具有的表面积，或单位质量的物质所具有的表面积，分别用 A_s和 A_w表示，即

$$A_s = A / V \qquad (m^{-1})$$

$$A_w = A / m \qquad (m^{2}.kg^{-1})$$

A为系统的表面积。

处于物系界面层的分子与处于内部的分子受的力不同，能量也不同，以最简单的液体蒸气组成的系统为例加以说明。如图所示。

§7-1 表面吉布斯函数和表面张力

1、比表面和表面功

用比表面来表示物系的分散度，比表面的定义为单位体积的物质所具有的表面积，或单位质量的物质所具有的表面积，分别用 A_s和 A_w表示，即

$$A_s = A / V \qquad (m^{-1})$$

$$A_w = A / m \qquad (m^{2}.kg^{-1})$$

A为系统的表面积。

处于物系界面层的分子与处于内部的分子受的力不同，能量也不同，以最简单的液体蒸气组成的系统为例加以说明。如图所示。

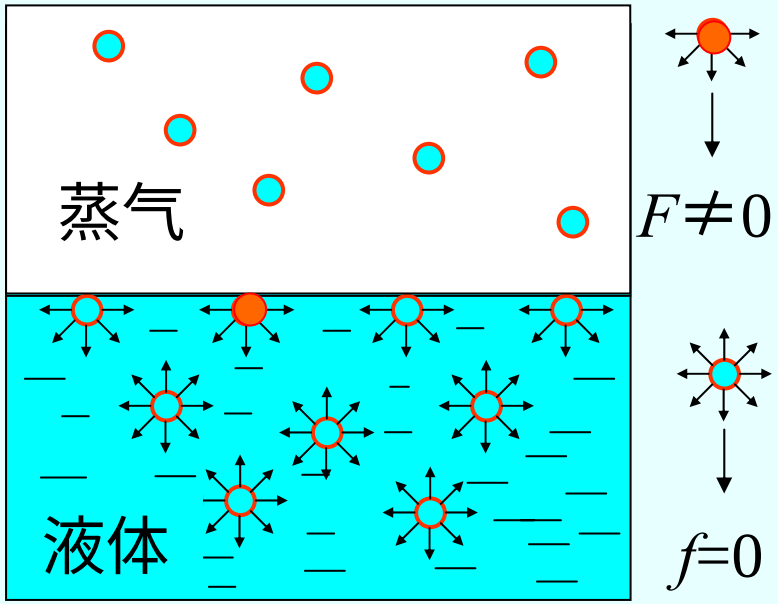


图9-1 界面层分子与体相分子所处状态不同

其结果导致：

●液体表面有自动收缩的趋势；

●界面层分子有自发与外来分子发生化学或物理结合的趋势。

由于表面层的分子处于不对称的力场中，使表面层的分子受到一个向内的拉力,因此要扩大表面积，必须对系统作功。

系统在温度、压力和组成不变的条件下，可逆地增加表面积时对系统作的非体积功称为表面功， 表面功与系统增加的面积成正比，即

$$\delta W' = \sigma \mathrm{d}A \qquad (7\text{-}1\text{-}1)$$

式中 σ 表示在温度、压力和组成不变的条件下，可逆地增加单位表面积对系统作的非体积功，称为比表面功。

$$\delta W_r' = \mathrm{d}G = \sigma \mathrm{d}A$$

所以 σ 又称为比表面吉布斯函数。单位是 $J.m^{-2}$。

2、表面热力学基本方程

以前在讨论热力学基本方程式时，都假设只有体积功，现在考虑到表面功时，热力学基本方程式中应增加 $\sigma \mathrm{d}A$ 一项。

$$G = G(T, p, n_{\mathrm{B}}, n_{\mathrm{C}}, \ldots, A)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} dn_B + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n} dA$$

式中 $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n}$ ，称为比表面吉布斯函数。

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A + \Sigma_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

同理：$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A + \Sigma_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A + \Sigma_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A + \Sigma_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

上面四个关系式称为热力学基本方程式，由以上关系式可得

$$\sigma=\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n}=\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n}=\left(\frac{\partial A}{\partial A}\right)_{T,V,n}=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n} \qquad (7\text{-}1\text{-}2)$$

σ是在指定相应变量不变的条件下，增加单位表面积时，系统相应的热力学函数的增量。在温度、压力和组成不变的条件下，

可逆地增加单位表面积时，环境对系统作的非体积功就等于比表面吉布斯函数。

3、表面张力

将一金属框蘸上肥皂液后，再可逆地用力F拉动金属框上可移动的边，使之移动d x 的距离，

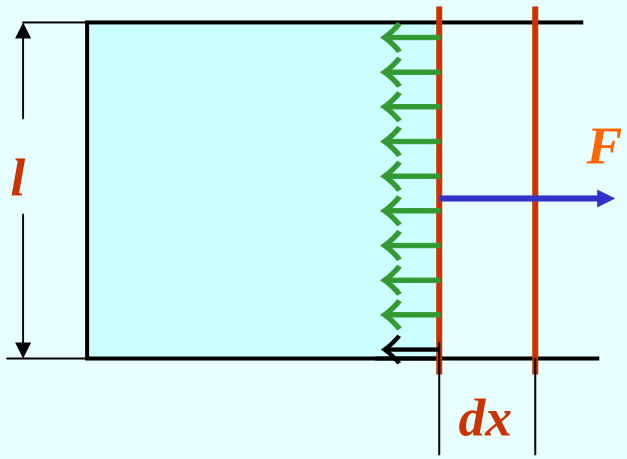
$$\sigma=\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n}=\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n}=\left(\frac{\partial A}{\partial A}\right)_{T,V,n}=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n} \qquad (7\text{-}1\text{-}2)$$

σ是在指定相应变量不变的条件下，增加单位表面积时，系统相应的热力学函数的增量。在温度、压力和组成不变的条件下，

可逆地增加单位表面积时，环境对系统作的非体积功就等于比表面吉布斯函数。

3、表面张力

将一金属框蘸上肥皂液后，再可逆地用力F拉动金属框上可移动的边，使之移动d x 的距离，肥皂膜的表面积扩大d$\boldsymbol{A}$，因为肥皂膜有两个表面，所以 $\mathrm{d}\boldsymbol{A}=2l\cdot\mathrm{d}\,x$



在此过程中环境对系统作的表面功为

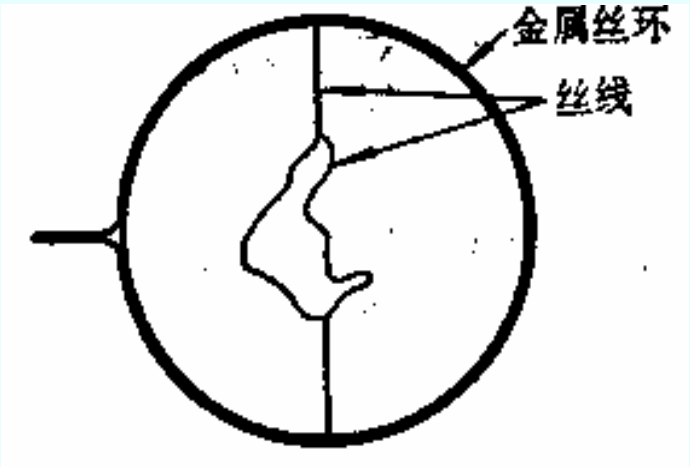
$$\delta W_r' = \boldsymbol{dG} = \sigma \mathrm{d}\boldsymbol{A}$$

$$F \cdot \mathrm{d}x = \sigma \mathrm{d}\boldsymbol{A} = 2l\,\sigma \mathrm{d}x$$

所以， $\sigma \mathrm{d}\boldsymbol{A} = F / 2l$，这是作用在单位长度上使液体表面缩小的力，称为表面张力，单位是$\mathrm{N.m^{-1}}$。当温度、压力和组成恒定时，

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n}$$

再看一个实验，把一个系有细线圈的金属丝环在肥皂液中浸一下，使环中形成一层液膜，细线圈可以在液膜上游动，如图



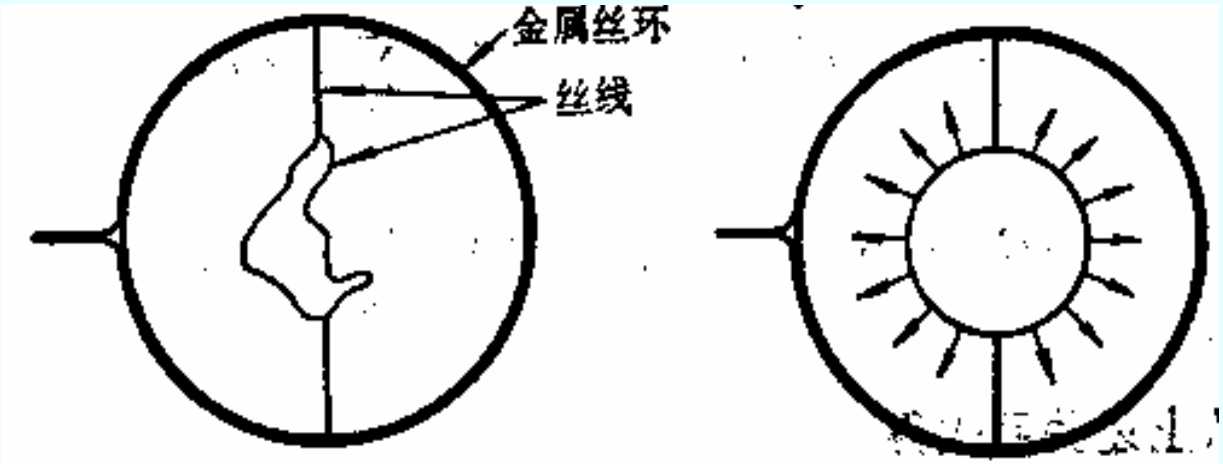
$$\delta W_r' = \boldsymbol{dG} = \sigma \mathrm{d}\boldsymbol{A}$$

$$F \cdot \mathrm{d}x = \sigma \mathrm{d}\boldsymbol{A} = 2l\,\sigma \mathrm{d}x$$

所以， $\sigma \mathrm{d}\boldsymbol{A} = F / 2l$，这是作用在单位长度上使液体表面缩小的力，称为表面张力，单位是$\mathrm{N.m^{-1}}$。当温度、压力和组成恒定时，

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n}$$

再看一个实验，把一个系有细线圈的金属丝环在肥皂液中浸一下，使环中形成一层液膜，细线圈可以在液膜上游动，如图



液面对线圈沿着环的半径方向有向外拉的力。这也是垂直作用于单位长度上的紧缩力。对于平液面来说，表面张力的方向与液面平行，而对于弯曲液面来说，表面张力的方向总是在弯曲液面的切面上。

比表面吉布斯函数数和表面张力是同一现象不同角度观察的结果，因此表面张力与比表面吉布斯函数数值相等,量纲相同，

但它们的物理意义是不同的。

4、影响表面张力的因素

表（界）面张力是一种强度性质，纯液体的表面张力通常是指液体与饱和了本身蒸气的空气而言。影响表（界）面张力的因素主要有

- 液体本身的性质有关外，还与共存的另一相的性质有关；
- 温度：温度增加，表面张力降低。
- 压力：压力增加，表面张力降低。

表9-2某些液体、固体的表面张力和液／液界面张力

物质	$\sigma/(10^{-3}\ N\cdot m^{-1})$	T/K	物质	$\sigma/(10^{-3}\ N\cdot m^{-1})$	T/K
水(液)	72.75	293	W(固)	2900	2000
乙醇(液)	22.75	293	Fe(固)	2150	1673
苯(液)	28.88	293	Fe(固)	1880	1808
丙酮(液)	23.7	293	Hg(液)	485	293
正辛醇(液／水)	8.5	293	NaCl(固)	227	298
正辛酮(液)	27.5	293	KCl(固)	110	298
正己烷(液／水)	51.1	293	MgO(固)	1200	298
正己烷(液)	18.4	293	CaF_2(固)	450	78
正辛烷(液／水)	50.8	293	He(液)	0.308	2.5
正辛烷(液)	21.8	293	Xe(液)	18.6	163

高度分散的物质系统具有巨大的表面积，表面效应明显。因此对高度分散具有巨大表面积的物质系统，必须充分考虑界面性质对系统的影响。

表7-1　1cm³立方体分散为小立方体时体积表面的变化

立方体边长 l/m	粒子数	总表面积 A_s/m²	体积表面 A_V/m⁻¹
10^{-2}	1	6×10^{-4}	6×10^{2}
10^{-3}	10^{3}	6×10^{-3}	6×10^{3}
10^{-4}	10^{6}	6×10^{-2}	6×10^{4}
10^{-5}	10^{9}	6×10^{-1}	6×10^{5}
10^{-6}	10^{12}	6×10^{0}	6×10^{6}
10^{-7}	10^{15}	6×10^{1}	6×10^{7}
10^{-8}	10^{18}	6×10^{2}	6×10^{8}
10^{-9}	10^{21}	6×10^{3}	6×10^{9}

例7－1 20℃时，将1克汞分散成直径为7×10^{-8}m微粒，试求过程的ΔG。已知汞的密度为13.6×10^{3}kg.m^{-3}，汞的表面张力为483×10^{-3}N.m^{-1}。

解：1克汞的体积$V=1\times10^{-3}/\rho$，分散成 直径为7×10^{-8}m微粒的粒数

$$N=\frac{V}{(4/3)\pi r^{3}}=\frac{3\times10^{-3}}{4\pi r^{3}\rho}$$

$$\Delta G=\sigma\times\Delta A=\sigma\times N\times4\pi r^{2}=\frac{\sigma\times3\times10^{3}}{\rho r}$$

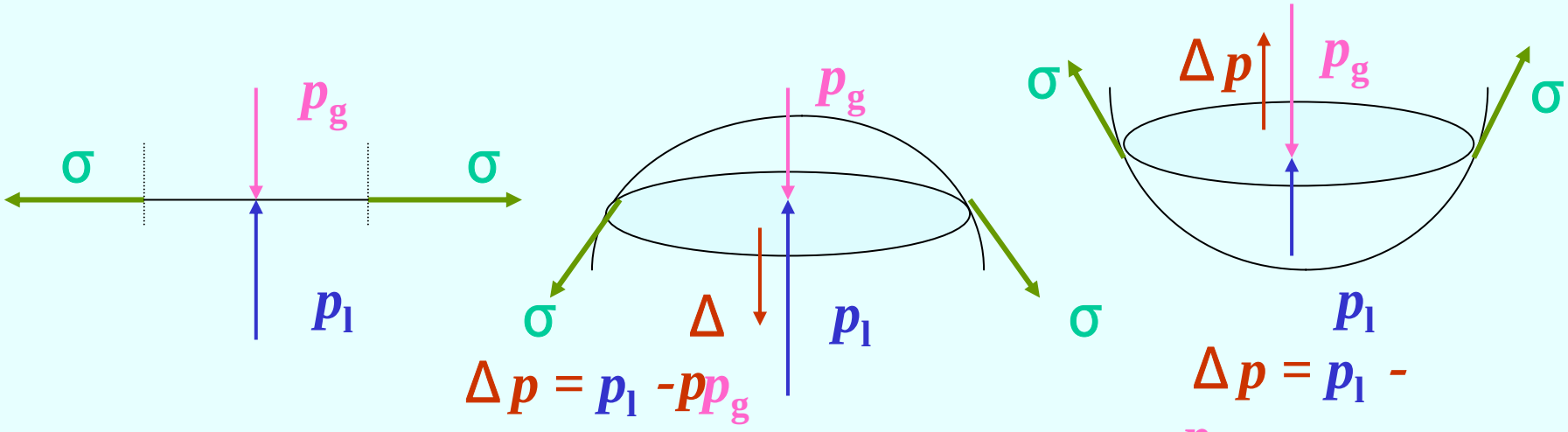
$$=\frac{483\times10^{-3}\times3\times10^{-3}}{13.6\times10^{3}\times3\cdot5\times10^{-8}}\text{J}=3.04\text{J}$$

由基本方程可知，在等温、等压和组成不变的条件下，当$\sigma\downarrow$和$A\downarrow$，$dG=\sigma dA\leq0$，过程都可自发进行，这就是表面现象产生的热力学原因。

§7-2 液体的表面性质

1、弯曲液面的附加压力

在一定的外压下，水平液面下的液体所受的力等于外压，这是因为水平面内表面张力也在水平面上，且各处表面张力互相抵消，所以水平液面的表面张力不会影响液体内、外的压力。弯曲液面下的液体，情况与平面液体不同，如图所示，

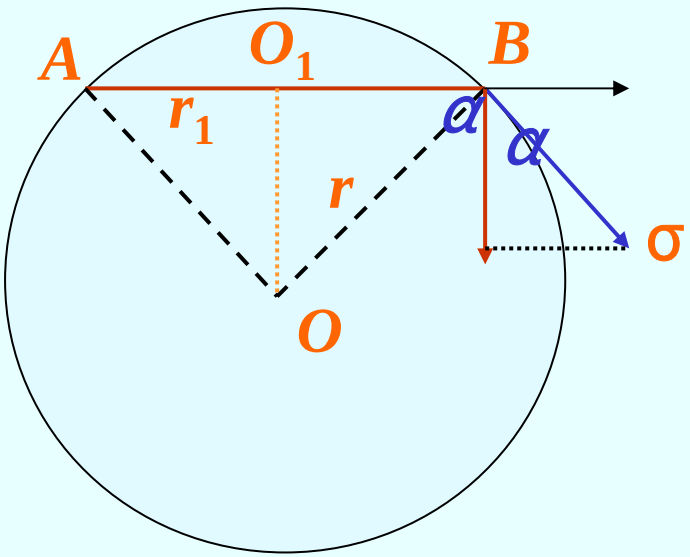


式中：p_g为大气压力(外压)，p_l为弯曲液面内承受的压力。

Δp 称为弯曲液面的附加压力。

弯曲液面的附加压力Δp与液体的表面张力σ以及液滴的曲率半径有关，如图所示，半径为r的球形液滴，在其上部取一小切面AB，圆形切面的半为r_1。

弯曲液面的附加压力Δp与液体的表面张力σ以及液滴的曲率半径有关，如图所示，半径为r的球形液滴，在其上部取一小切面AB，圆形切面的半为r_1。



切面周界线上表面张力在水平方向上的分力，互相抵消；而在垂直方向上的分力为$\sigma\cos\alpha$。因此在垂直方向上这些分力的合力为

$$F = 2\pi r_1 \sigma \cos\alpha$$

因 $\cos\alpha = r_1 / r$ 所以 $F = 2\pi r_1^2 \sigma / r$

$$\Delta p = F / \pi r_1^2 = 2\sigma / r$$

$$\Delta p = 2\sigma / r \qquad (7\text{-}2\text{-}2)$$

Δp 的大小与弯曲液面的曲率半径成反比，与表面张力成正比。

为了表示附加压力的方向，规定：

对于凸液面，$r > 0$，$\Delta p > 0$，附加压力的方向指向液体，

对于凹液面，$r < 0$，$\Delta p < 0$，附加压力的方向指向气体。

对于水平液面，$r = \infty$，$\Delta p = 0$。

对于象空气中的肥皂泡那样的球形液膜有内、外两个表面，均产生向球心的附加压力，因此附加压力为

$$\Delta p = 4\sigma / r$$

描述一个曲面，一般需要两个曲率半径，对于球面，两个曲率半径相等，所以附加压力更一般的形式为

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad (7\text{-}2\text{-}3)$$

上式称为杨－拉普拉斯（Yong－Laplace）方程。

2、弯曲液面的饱和蒸气压

由于弯曲液面存在附加压力，使弯曲液面下的液体所受的压力与平面液体不同，因此弯曲液面下的液体的化学势与平面液体化学势不同，与液体成平衡的饱和蒸气压也不同。

设外压为p，球形小液滴的半径为r，平衡的饱和蒸气压为p_r，与平面液体平衡的饱和蒸气压为p_0。恒温、恒压下气液两相达成平衡时，任一组分在两相的化学势相等，由此可得球形小滴的化学势和平面液体的化学势μ_r和$\mu_{平}$分别为

$$\mu_r = \mu^{\ominus} + RT\ln(p_r/p^{\ominus}),\quad \mu_{平} = \mu^{\ominus} + RT\ln(p_0/p^{\ominus})$$

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_{平} = RT\ln(p_r/p_0)$$

根据化学势与压力的关系，可得

$$\Delta\mu = \int_p^{p+\Delta p}\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \int_p^{p+\Delta p} V_m(l)\mathrm{d}p$$

略去压力对液体体积的影响，可得

$$\Delta\mu = V_m(l)\Delta p = V_m(l)\,2\sigma/r = RT\ln(p_r/p_0) \qquad (7\text{-}2\text{-}4)$$

若液体的密度为 ρ，液体的摩尔质量为M，则V_m（l）$= M/\rho$，代入到式（7-2-4）中，得

$$\ln\frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma M}{r\rho RT} \qquad (7\text{-}2\text{-}5)$$

上式称为**开尔文（Kelvin）方程**。式中：σ—液体的表面张力；

r —液滴的曲率半径。

对于**凸液面（液滴），$r > 0$，$p_r > p_0$**，即液滴的蒸气压大于平面液体的蒸气压，且r 越小，其饱和蒸气压越大，

对于**凹液面（气泡），$r < 0$，$p_r < p_0$**，即气泡内的蒸气压小于平面液体的蒸气压，且 r 越小，其饱和蒸气压越小。

例7-2 在298.15K时，水的饱和蒸气压为2337.8Pa，密度为0.9982×10^3kg.m^{-3},表面张力为72.75×10^{-3}N.m^{-1}。试分别计算球形小液滴小气泡的半径在10^{-5}—10^{-9}m之间的不同数值下饱和蒸气压为之比 p_r/p_0 各为若干？

解：小液滴的半径为10^{-5}m时，根据开尔文方程，有

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{\rho RTr}=\frac{2\times 72\cdot 75\times 10^{-3}\times 18\cdot 015\times 10^{-3}}{8\cdot 314\times 293\cdot 15\times 998\cdot 2\times 10^{-5}}=1\cdot 07\times 10^{-4}$$

$$\frac{p_r}{p_0}=1.001$$

对于小气泡，曲率半径 r = -10^{-5} m，根据开尔文方程，有

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=-1.001\times 10^{-4} \qquad \frac{p_r}{p_0}=0.9999$$

计算结果如下：饱和蒸气压为之比 p_r/p_0 各为

r / m	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
小液滴	1.0001	1.001	1.01	1.114	2.937
小气泡	0.9999	0.9989	0.9897	0.8977	0.3405

开尔文方程不仅适用于液体，也适用于微小的固体物质，此时r为与固体粒子体积相等的球形粒子的半径。根据 开尔文方程，小晶体的蒸气压恒大于普通晶体的蒸气压，导至小晶体的溶解度大于普通晶体的溶解度，类似的推导可得

$$\ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2\sigma M}{r\rho RT} \qquad (7\text{-}2\text{-}6)$$

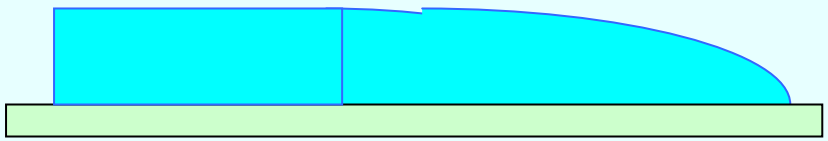
式中c_r和c_0分别为微小晶体和普通晶体的溶解度。

3、铺展和润湿

把液体滴在固体表面上，视其气－液、液－固和固－气界面张力的大小，液体可以在固体表面上呈薄膜状，或形成凸透镜状，或形成椭球状，分别称为铺展、润湿和不润湿。把液体滴在完全不互溶的另一种液体上，也可以形成铺展和不铺展。

1) 铺展

恒温恒压以及$W^{/}=0$的条件下，$\Delta G<0$为自发过程。液体在固体上铺展的过程如图所示。



原来的气－固界面被气－液界面在固体上铺展过程的ΔG为

$$-\phi=\Delta G=\sigma_{g\text{-}l}+\sigma_{l\text{-}s}-\sigma_{s\text{-}g}\leq 0$$

即 $$\phi=\sigma_{g\text{-}s}-\sigma_{l\text{-}s}-\sigma_{g\text{-}l}\geq 0 \qquad (7\text{-}2\text{-}7)$$

ϕ称为铺展系数，液体在固体上铺展的条件为$\phi\geq 0$。

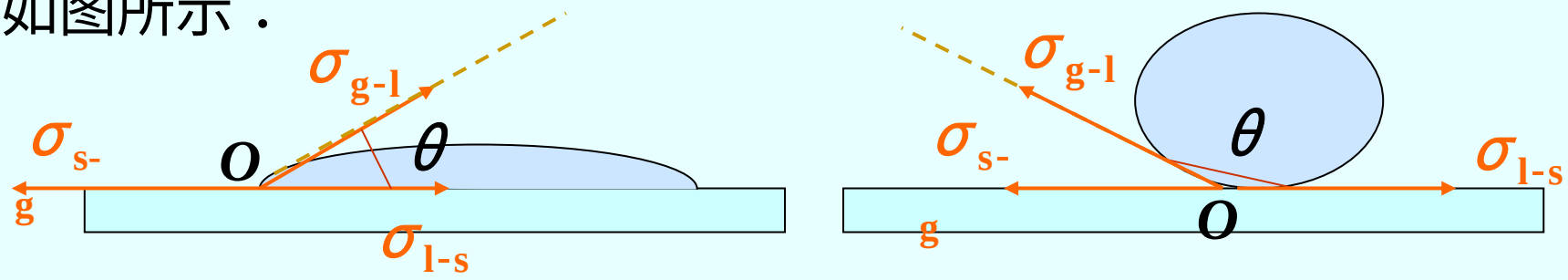
同样可得，液体(1)可以在 完全不互溶的液体(2)上铺展的条件为

$$\phi = \sigma_{2\text{-}g} - \sigma_{1\text{-}2} - \sigma_{1\text{-}g} \geq 0$$

2) 润湿

液体能否润湿固体可以用接触角 θ 来表示，接触角 θ是固-液界面张力与气—液界面张力的夹角，若 $\theta > 90^0$则表示液体不能润湿固体，若 $\theta < 90^0$ 则表示液体能润湿固体。接触角 θ的是由三个界面张力的相对大小决定的，O点是这三个界面张力的交点，

如图所示：



平衡时有： $\sigma_{g\text{-}s} = \sigma_{l\text{-}s} + \sigma_{g\text{-}l} \cos\theta$

即 $$\cos\theta = \frac{\sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s}}{\sigma_{g\text{-}l}} \qquad (7\text{-}2\text{-}8)$$

上式称为**杨氏（Young）方程**，由式（7 -2- 8）可看出：

① 当 $\sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s} < 0$时，$\cos\theta < 0$， $\theta > 90^0$，液体不能润湿固体。

如图所示。这说明用液-固界面代替气-固界面将引起总表面吉布斯函数增加，因此液体不能润湿固体，当 $\sigma_{g\text{-}l}$一定时 $\sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s}$值愈小，则 θ愈大，则液体愈不能润湿固体，到 $\theta = 180^0$时，则液体完全不能润湿固体。

② 当 $\sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s} > 0$时， $\cos\theta > 0$， $\theta < 90^0$，液体能润湿固体。如图所示。这说明用液-固界面代替气-固界面将引起总表面吉布斯函数降低，因此液体能润湿固体，当 $\sigma_{g\text{-}l}$一定时 $\sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s}$值愈大，则 θ愈大，则液体愈能润湿固体，到 $\theta = 0^0$时，达到平衡的极限，此时液体完全润湿固体。

由杨氏方程可得

$$\sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s} - \sigma_{g\text{-}l} = 0 \qquad (7\text{-}2\text{-}9)$$

即

$$\phi = \sigma_{g\text{-}s} - \sigma_{l\text{-}s} - \sigma_{g\text{-}l} = 0$$

所以杨氏方程应用的条件是$\phi \leq 0$。

例7-3 20℃时，水的表面张力为$72.8\times10^{-3}N.m^{-1}$，汞的表面张力为$483\times10^{-3}N.m^{-1}$、汞－水的界面张力为$375\times10^{-3}N.m^{-1}$。

试判断：水能否在汞的表面上铺展？

解：设水为液体1，汞为液体2。则液体1在液体上铺展的条件为

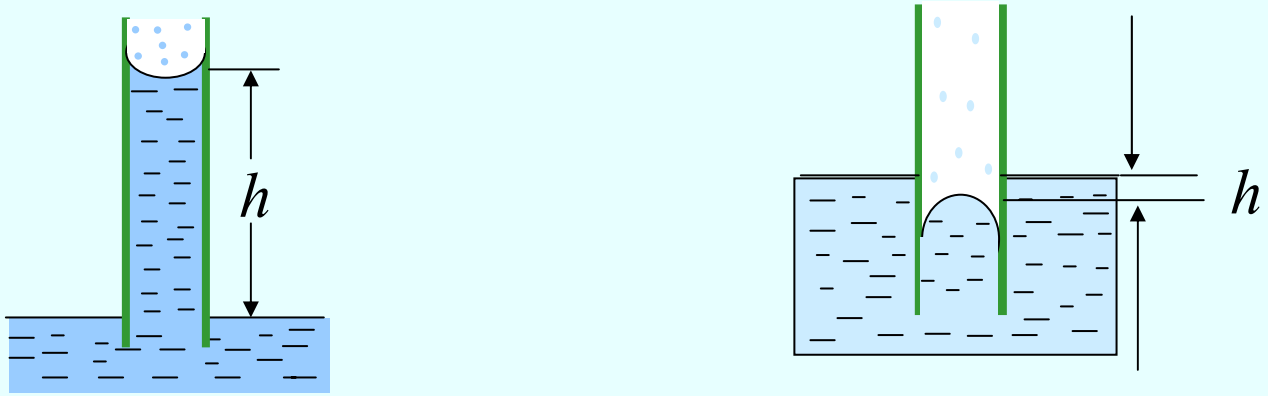
$$\phi = \sigma_{2\text{-}g} - \sigma_{1\text{-}2} - \sigma_{1\text{-}g} \geq 0$$

$$\phi = (483-375-72.8)\times10^{-3}N.m^{-1} = 35.2\times10^{-3}N.m^{-1} > 0$$

故水能在汞上铺展。

4、毛细现象

把半径为r的毛细管插入液体中，若液体能润湿管壁，管中将形成凹面，液体在毛细管中上升；若不能润湿管壁，管中将形成凸面，液体在毛细管中下降，如图所示。

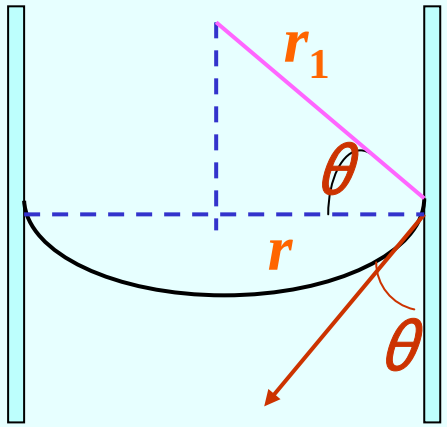


(a) 液体在毛细管中上升　　(b) 液体在毛细管中下降

图7-3　毛细管现象

下面以 (a) 图液体在毛细管中上升为例，

液面与管壁的夹角 θ 即为接触角。由于附加压力的作用，使凹面下的液体受的压力小于管外水平液面下的液体所受的压力，，因此液体将被压入毛细管内使液柱上升，直到上升液柱产生的静压力 ρgh 与附加压力的数值相等，液柱 高度不再变化，即



$$\Delta p = 2\sigma/r = \rho gh \qquad (7\text{-}2\text{-}10)$$

式中 ρ 为液体的密度，g 重力加速度。若毛细管的半径为 r，由图可知，曲率半径 r_1 与毛细管的半径为 r 的关系为

$$r_1 = r / \cos\theta$$

代入到式（7 -2- 10）中，得

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{rg\rho} \qquad (7\text{-}2\text{-}11)$$

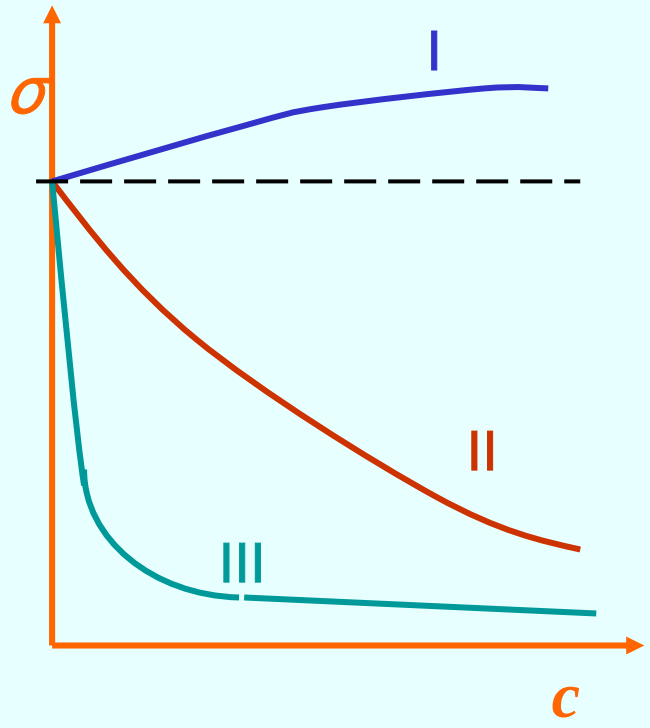
式（7-2-11）表明，在一定温度下，毛细管的半径 r 愈小，

液体对管壁的润湿愈好，液体在毛细管中上升得愈高。当液体不能润湿管壁时，式（7-2-11）也能适用，此时 $\theta > 90^0$，$\cos\theta < 0$，管中形成凸液面，h为负值，毛细管内液面低于管外液面，即液体在毛细管中下降。

5、溶液的表面吸附

1）溶液的表面张力和吸附现象

将溶质加入到溶剂中形成溶液时，溶液的表面张力也将随溶质的加入而发生变化。溶液的表面张力随溶质浓度的变化大致可分为三种类型，如图所示。



曲线I，随着溶质浓度的增加，溶液的表面张力稍有升高，以水溶液而言，无机盐、酸、碱、蔗糖、甘油等属于此类。

曲线II，随着溶质浓度的增加，溶液的表面张力缓慢地降低，许多有机酸、醇等属于此类。

曲线III，在水中加入少量溶质，就能使溶液的表面张力急剧降低，至浓度达到某一值后，溶液的表面张力几乎不随溶质

浓度的上升而变化，肥皂、合成洗涤剂等属于此类。这种加入少量就能显著降低溶液表面张力的物质称为表面活性剂，或表面活性物质。

实验发现溶质在表面层有相对富集或相对贫化的现象，即溶质在表面层浓度发生了变化。这种物质在界面层中浓度能自动发生变化的现象称为吸附。

对于曲线 I (表面张力升高)，溶质在表面层的浓度小于溶液内部的浓度，发生了负吸附；

对于曲线II、III（表面张力降低），溶质在表面层的浓度大于溶液内部的浓度，发生了正吸附。

溶液的表面吸附现象可用表面吉布斯函数自动减小的趋势说明。通常溶液的表面积是一定的，在恒温恒压下溶液只能通过降低表面张力来降低表面吉布斯函数。加入溶质后使溶液的表面张力降低，则溶质将自动在表面层富集，增加表面层的浓度，进一步降低溶液的表面张力。

另一方面，表面层浓度与本体浓度差的存在，又导致溶向溶液本体扩散，而使浓度趋于均匀一致，当这两种相反的趋势达到平衡时，溶质在表面层的浓度一定，这就是正吸附。反知加入溶质后使溶液的表面张力升高，则形成负吸附。

2）吉布斯吸附等温式

在单位表面积的表面层的中，所含溶质的物质的量与等量溶剂在溶液本体中所含溶质的物质的量之差，称为溶质的表面吸附量或表面过剩量，用 Γ 表示，其单位为mol.m^{-2}。

$$\Gamma = \frac{n_2^s - n_1^s \cdot n_2 / n_1}{\mathbf{A}} \qquad (7\text{-}2\text{-}12)$$

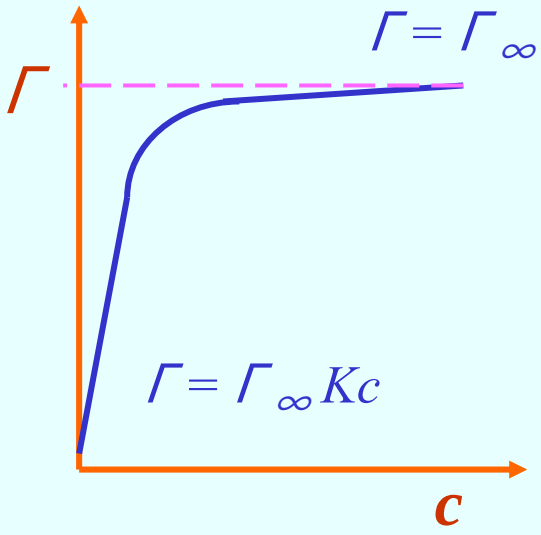
式中n_1^s、n_2^s分别表示表面层中溶剂和溶质的物质的量，n_1、n_2分别表示溶液本体中溶剂和溶质的物质的量，吉布斯用热力学方法导出了，表面过剩量与温度、浓度和表面张力的关系：

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c} \qquad (7\text{-}2\text{-}13)$$

式中 σ为表面张力, c为溶液本体的浓度.根据式（7 -2-13），测定溶液的表面张力随溶质浓度的变化，可以计算不同浓度时的表面过剩量。

3)表面活性剂分子在表面层的定向排列

在一定温度下，当吸附达平衡时，吸附量 Γ随浓度 c 变化的曲线称为吸附等温线。对于表面活性物质，一般情况下吸附等温线，如图所示。



相应的吸附等温式可用经验公式表示如下：

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \qquad (7\text{-}2\text{-}14)$$

式中K为常数，与溶质的表面活性有关。由上式可以看出：

浓度很小时，Γ与c成直线关系；

浓度较大时，Γ与c成曲线关。

浓度足够大时，吸附达到饱和，吸附量不再随浓度变化，此时的吸附量称为饱和吸附量，用Γ_∞表示。

可以认为吸附达到饱和时溶质分子在表面层作定向排列。饱和吸附量Γ_∞可以近似看作是溶质分子在单位表面上排一个单分子层的物质的量。由实验测出Γ_∞的值，即可计算一个表面活性物质分子所的占面积$\boldsymbol{A}_S$，即

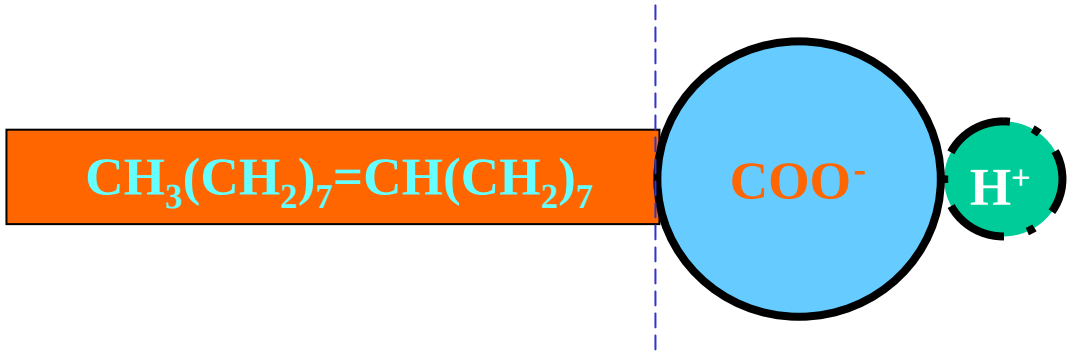
$$A_s = \frac{1}{\Gamma_\infty L} \qquad (7\text{-}2\text{-}15)$$

应当说明，表面层浓度与内部浓度相比，内部浓度可以略去不计，但表面层不是绝对没有溶剂分子。

6、表面活性剂

1)表面活性剂的结构特征

一般表面活性剂分子都是由亲水性的极性基团(亲水基)和憎水(亲油)性的非极性基团两部分所构成，如图所示。

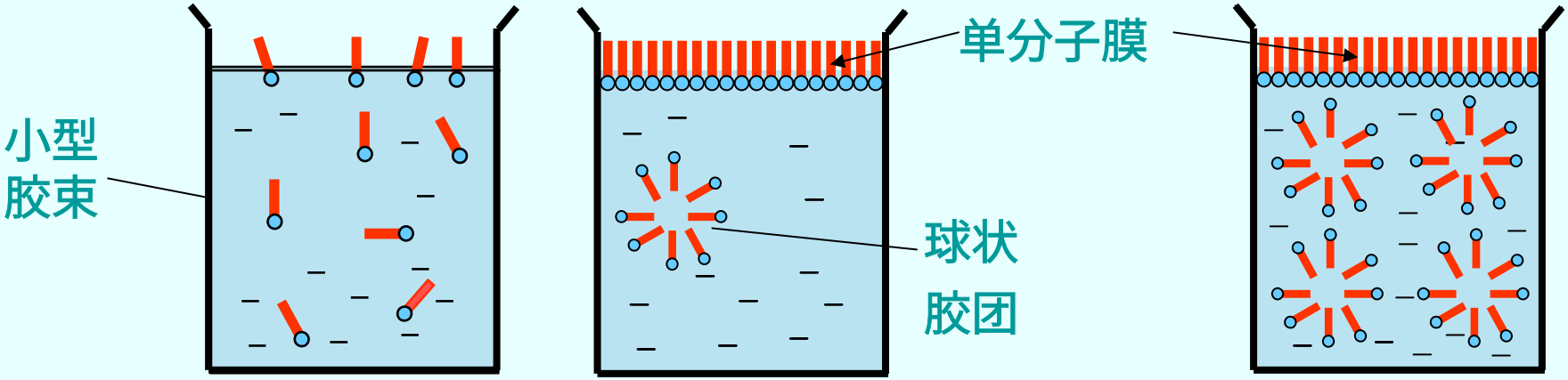


油酸表面活性剂的结构特征

因此表面活性剂分子加入水中时，憎水基为了逃逸水的包围，使得分子形成如下两种排布方式，如下图所示。

其一，憎水基被推出水面，伸向空气，亲水基留在水中，结果表面活性剂分子在界面上定向排列，形成单分子表面膜；

其二，分散在水中的表面活性剂分子以其非极性部位自相结合，形成憎水基向里、亲水基朝外的多分子聚集体，称为**缔合胶体**或**胶束**。



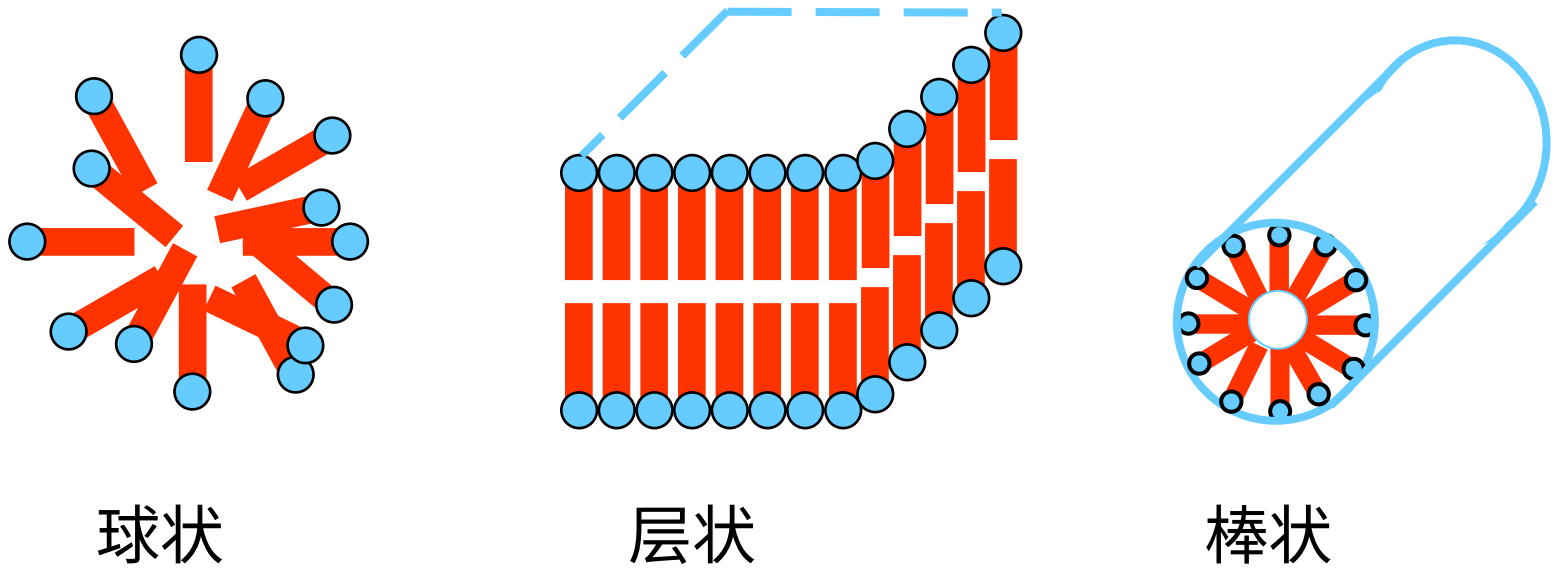
(a) 稀溶液　　(b)开始形成胶束的溶液　　(c)大于临界胶束的溶液

表面活性物质的分子在溶液本体及表面层中的分布

表面膜中分子在二维平面上作热运动，对四周边缘产生压力，

称为**表面压力**(Π)，与表面张力方向相反，使表面张力降低。

缔合胶束，呈近似球状、层状或棒状，如图所示。



各种缔合胶束的形状

表面活性剂分子开始形成缔合胶体的最低浓度称作临界胶束浓度(CMC)：

2）表面活性剂的分类及应用

表面活性剂的分类如下：

- 表面活性剂
  - 离子型表面活性剂
    - 阴离子表面活性剂
      - 如肥皂　**RCOONa**
    - 阳离子表面活性剂
      - 如胺盐　$C_{18}H_{37}NH_3^+Cl^-$
    - 两性表面活性剂
      - 如氨基酸型
      - $R\text{-}NH\text{-}CH_2COOH$
  - 非离子型表面活性
    - 如聚乙二醇类
    - $HOCOH_2[CH_2OCH_2]_nCH_2OH$

表面活性剂有广泛应用，主要有：

润湿作用(渗透作用)：用作润湿剂、渗透剂。

乳化作用，分散作用，增溶作用：用作乳化剂、分散剂、增溶剂。

发泡作用，消泡作用：用作起泡剂、消泡剂。

洗涤作用：用作洗涤剂。

§7－3 亚稳态和新相的生成

1、亚稳态

新相的生成，例如：从蒸气中凝结出小液滴，从饱和溶液中结晶出小晶体，或从液体中生成小气泡，如果没有其它杂质表面存在，总是先生成很小的分子集团，再由这种分子集团生长变成小液滴、小晶体、小气泡。这些分子集团或小液滴、小晶体、小气泡有很大的表面积，有很高的表面能，用

$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A_s$ (纯液体为单组分系统)

分析，在定温、定压下上述过程 $\mathrm{d}G_{T,p} = \sigma\mathrm{d}A_s > 0$，是一个非自发过程。因此新相的生成非常困难，常形成过饱和溶液、过饱和蒸气、过热液体、过冷液体，它们是热力学上的不稳定状态，

但在一定的条件下可以长期存在，称为亚稳态或介安态。

先看一个例子。在100℃时，水的密度为0.9982×10^{3} kg.m^{-3}，表面张力为58.9×10^{-3}N.m^{-1}。试计算在此条件下，水中产生一个半径为10^{-8}m小气泡的蒸气压和附加压力。

蒸气压：

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{\rho RTr}=-\frac{2\times58\cdot9\times10^{-3}\times18\cdot015\times10^{-3}}{8\cdot314\times373\cdot15\times998\cdot2\times10^{-8}}$$

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=-0.0685 \qquad \frac{p_r}{p_0}=0.934$$

附加压力：

$$\Delta p=2\sigma/r=2\times58.9\times10^{-3}/(-10^{-8})\text{Pa}=117.8\times10^{5}\text{Pa}$$

1）过饱和蒸气

一定压力的蒸气当降温到其蒸气压超过该温度的饱和蒸气压仍不凝结成液体，这种蒸气称为过饱和蒸气。

这是因为新生成的微小液滴的蒸气压远高于平液面上的蒸气压，一定温度、压力的蒸气对平液面来说达到了饱和，应凝结成液体，但首先凝结出的是微小液滴，对微小液滴来说并没有达到饱和，所以小液滴不能生成，形成了过饱和蒸气。

2）过饱和溶液

若溶液的浓度超过了该温度下的饱和溶液的浓度仍无溶质晶体析出，这种溶液称为过饱和溶液。溶质从饱和溶液中结晶，首先结晶出来的是微小晶体，微小晶体的溶解度高于大晶体的溶解度，达到大晶体的溶解度时，对微小晶体却未达到饱和，微小晶体不能析出，形成了过饱和溶液。

3）过热液体

液体的饱和蒸气压超过了外压仍不沸腾的液体称为过热液体。

液体加热到该温度的饱和蒸气压等于外压时应沸腾，沸腾是液

液体不仅从表面气化，而且从内部气化。液体内部首先生成的是微小气泡，一方面微小气泡内的蒸气压远小于平液面的蒸气压，另一方面微小气泡内的气体所受的压力除了外压，还有液体的静压力和弯曲液面的附加压力，远高于平液面受的压力，所以微小气泡不能形成，液体不能从内部气化，因此液体不能沸腾，形成了过热液体。

4）过冷液体

液体降温到凝固点温度以下仍不凝结成固体，这种液体称为过冷液体。在凝固点液相和固相的饱和蒸气压相等。在熔点时，大晶体的蒸气压和同温度下液体的蒸气压相等，化学势也相等，因此大晶体能生成，而微小晶体的蒸气压高于大晶体的蒸气压，小晶体的化学势也高于大晶体的化学势，所以小晶体不能存在，形成了过冷液体。

例7-6 在正常沸点时，如果水中只含有半径为5×10^{-7}m的空气泡，问使这样的水开始沸腾需过热多少度？已知水在100℃时的表面张力为58.9×10^{-3}N.m^{-1}，气化热为40.656kJ.mol^{-1}。

解：泡内的附加压力为

$$\Delta p=\frac{2\sigma}{r}=\frac{2\times58\cdot9\times10^{-3}}{5\times10^{-7}}\text{Pa}=2\cdot356\times10^{5}\text{Pa}$$

泡内气体受的压力为

$$p=p_{大}+\Delta p=(1.01325+2.356)\times10^{5}\text{Pa}=3.36925\times10^{5}\text{Pa}$$

根据克－克方程

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{3\cdot36925}{1\cdot01325}=-\frac{40656}{8\cdot314}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{373\cdot15}\right)$$

$T_2=411\text{K}$ 或138℃

2、新相生成热力学

首先形成的分子集团很小，可称为生长点，再大一些，则可将其视为新相的先驱，并将其称为核。近年来，成核过程的机理和动力学受到很大的关注。

设有N个压力为p的蒸气分子凝结为半径为r的小液滴A_N，小液滴的饱和蒸气压为p_r，过程可表示为

$$N\,\mathrm{A}\ (\mathrm{g}, p) \rightarrow \mathrm{A_N}\ (r, p_r)$$

过程的ΔG为

$$\Delta G = (N/L)RT\ln(p_r/p) + 4\pi r^2\sigma \qquad (7\text{-}3\text{-}1)$$

式中第一项为N个气态A分子凝结为小液滴对吉布斯函数的贡献，

第二项为新生成的小液滴的表面对吉布斯函数的贡献，若液体的密度为ρ，则液滴包含的分子数为

$$N = \frac{4\pi r^3 \rho L}{3M}$$

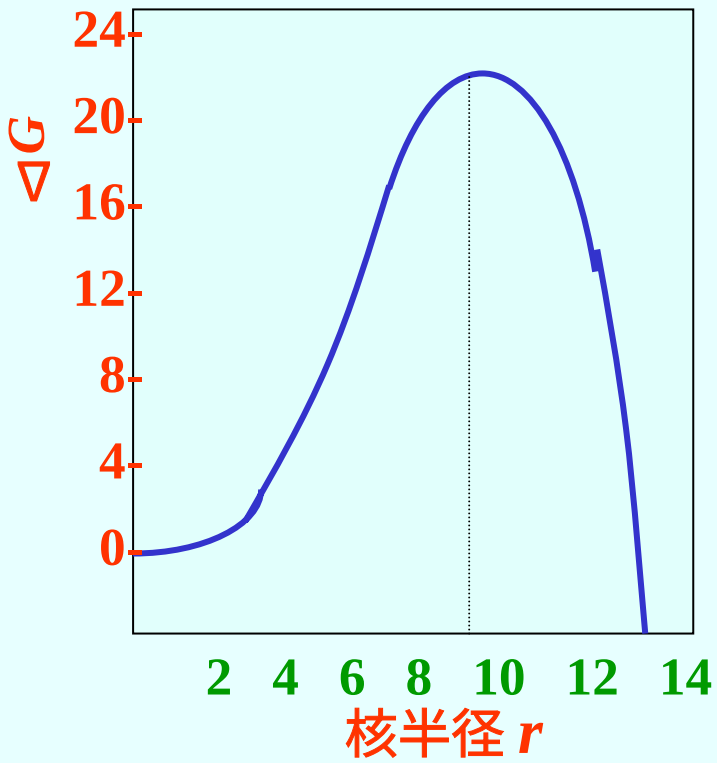
代入到式（7-3-1）中，得

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3(\rho/M)RT\ln(p_r/p) + 4\pi r^2\sigma \qquad (7\text{-}3\text{-}2)$$

令 $p/p_r = x$，式（7-3-2）变为

$$\Delta G = -(4/3)\pi r^3(\rho/M)RT\ln x + 4\pi r^2\sigma \qquad (7\text{-}3\text{-}3)$$

式（7-3-3）两项在 $x>1$时符号相反，并且与r 的依赖性也不同，故以ΔG 对r 作图时经过最大值。右图是水在0℃、$x = 4$时的结果。



最大值时，$r = r_C$，

令$d\Delta G/dr = 0$得

$$RT\ln x = 2\sigma M/r_C\rho = 2\sigma V_m/r_C$$

r_C称为临界半径，在上例中r_C约为8×10^{-10}米，

由此可知，临界液滴约含90个水分子。若 $x<1$则ΔG恒大于零。

从以上的讨论可以看出，只有当$x>1$、且$r>r_C$时$\Delta G<0$，恒温、

恒压下自发过程。由以上的讨论可以看出，只有当$p>p_r$，$r>r_C$时液滴才能自发生成。

3、新相生成动力学

从动力学看，新相核心生成的速率与核的半径有如下的关系，新相核心生成的速率$\propto r^2\exp(-Br^2)$。B为一常数，该式表明，新相核心生成的速率随r的增大而增大，达到极大值以后随r的增大反而减小。速率最大对应的半径就是临界半径。

§7－4 固体的表面性质

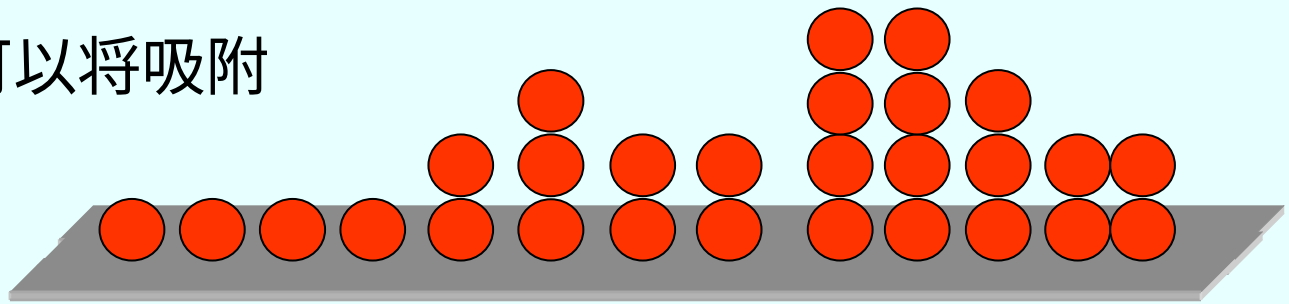
1、固体的表面吸附

固体表面层的分子与液体表面层的分子一样，力场不饱和，

因此固体表面的分子可以捕获其它物质的分子，使其力场达到饱和，从而降低表面吉布斯函数。所以固体有吸附气体分子和从溶液中吸附溶质分子的特性。具有吸附能力的固体称为吸附剂，被吸附的物质称为吸附质。

1）物理吸附和化学吸附

根据吸附剂和吸附质之间相互作用力不同，可以将吸附分为物理吸附和化学吸附。



吸附示意图

物理吸附：

■吸附的力　分子间作用力，即范得华力；

■无选择性　任何固体都可以吸附任何气体，一般说来，愈容易液化的气体愈容易被固体吸附；

■吸附热　吸附热与气体的液化热相近，约为-20～-40 $kJ.mol^{-1}$；

■吸附层　可以是单分子层，也可以是多分子层。吸附了气体分子的表面仍可以再吸附气体分子；

■吸附速率　吸附速率快，很容易达到平衡，也易解吸，物理吸附不需要活化能，所以且吸附速率一般不受温度的影响。

化学吸附：

- 吸附的力　产生化学吸附的力是化学键力 。
- 无选择性　有选择性。固体表面的分子与被吸附的气体分子间形成了化学键；
- 吸附热　吸附热与与化学反应热相近，约为-40～-400 $kJ.mol^{-1}$；
- 吸附层　只能是单分子层。吸附了气体分子的表面不可能再吸附气体分子；
- 吸附速率　吸附速率慢，难于达到平衡，解吸较难，需要的活化能大，所以速率一般较小，受温度的影响，且随温度的升高，吸附速率增加。

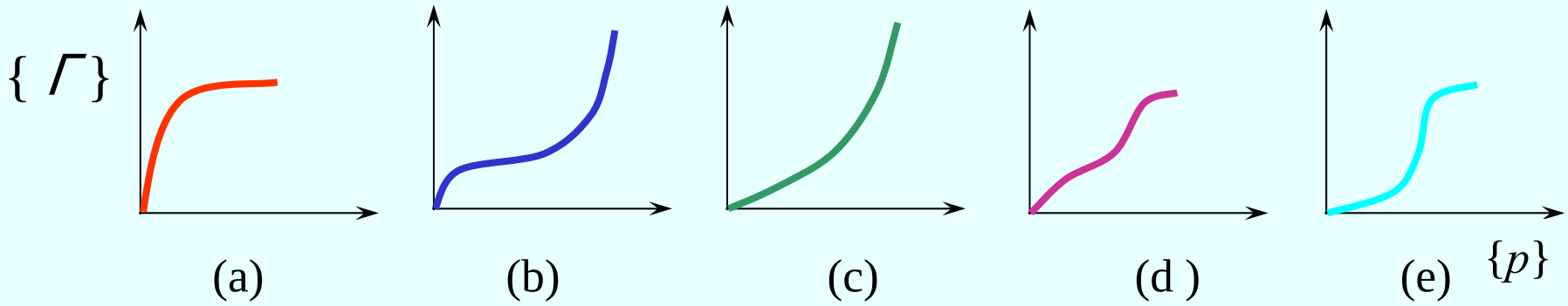
两类吸附常常同时发生，一般来说，低温下主要是物理吸附，高温下主要是化学吸附。

2）吸附等温式

对于固体表面的吸附，吸附量为单位质量的固体所吸附的气体的物质的量或所吸附的气体的体积（在标准状态下），用符号 Γ 来表示，即

$$\left.\begin{aligned} \Gamma &= x / m \quad (\mathrm{mol.kg^{-1}}) \\ \text{或} \quad \Gamma &= V / m \quad (\mathrm{m^3.kg^{-1}}) \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}4\text{-}1)$$

式中：x是被吸附气体的物质的量，m是吸附剂的质量，V是被吸附气体的体积。 Γ与温度和被吸附气体的压力有关，因吸附为放热反应，所以随温度的升高，吸附量降低。恒温下吸附达平衡时，吸附量 Γ与压力 p的关系曲线称为吸附等温线。吸附等温线有各种形式，如图所示。吸附等温线也可以用方程式表示，称为吸附等温式。



几种类型的吸附定温曲线

吸附等温线也可以用方程式表示，称为吸附等温式。

吸附定温线 定温下，吸附量与吸附平衡压力间关系的曲线。

$$\Gamma = f(p)$$

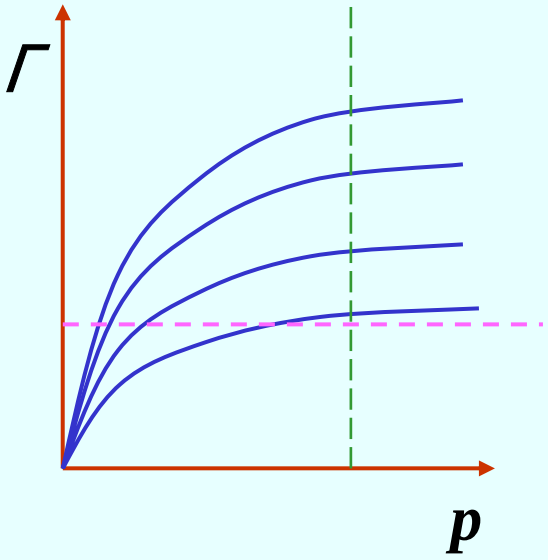
除此之外，还有

吸附定压线 定压下，吸附量与吸附温度间关系的曲线。

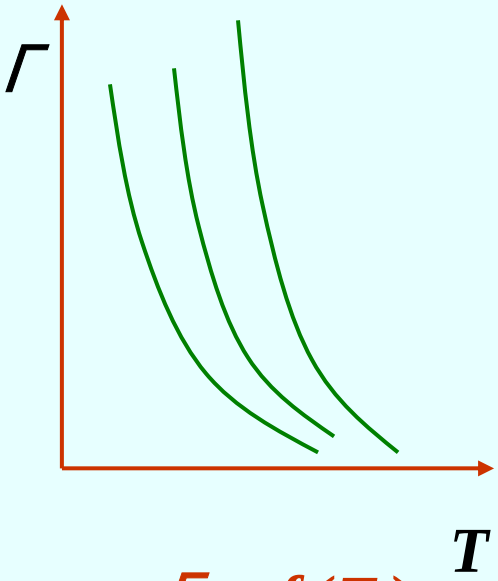
$$\Gamma = f(T)$$

吸附定量线 吸附量恒定时，平衡压力与温度间关系的曲线。

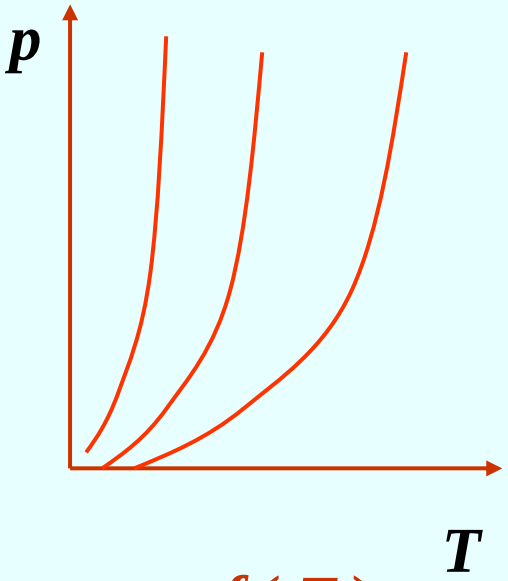
$$p = f(T)$$



$\Gamma = f(p)$



$\Gamma = f(T)$



$p = f(T)$

1）弗罗因德利希等温式

弗罗因德利希（Freundich）由实验数据总结出如下的经验公式：

$$\Gamma = x / m = k p^{n} \qquad (7\text{-}4\text{-}2)$$

式中 x 是被吸附气体的量，m是吸附剂的质量，p是吸附达平衡时气体的压力，k 和 n 是两个经验常数，在一定温度下，对一定的吸附剂而言为常数。k 值一般随温度的升高而降低，n 的数值一般在0～1之间，其值愈大，表示压力对吸附的影响愈显著。为了求出k 和 n 的值，可将上式取对数，得

$$\lg(x/m) = \lg k + n \lg p \qquad (7\text{-}4\text{-}3)$$

以lg（x/m）对lg p 作图，为直线，lg k 和 n 分别为直线的截距和斜率。弗罗因德利希吸附等温式为一经验公式，它的形式简单，使用方便，应用广泛。通常适用于中压范围内。但经验常数k和n没有明确的物理意义，不能说明吸附作用的机理。

2）兰格繆尔（Langmuir）吸附等温式

兰格繆尔吸附等温式是最早提出吸的具有一定的理论基础的吸附等温式。单分子层吸附理论的要点如下：

a.吸附是单分子层吸附。

由于固体表面上的原子力场不饱和，产生剩余价力，当固体表面吸附了一层分子后，这种力场得到饱和，气体分子只有碰撞到尚未吸附气体分子的空白表面上才能被吸附。

b.固体表面是均匀的，各处的吸附能力相同，吸附热为一常数，不随覆盖程度而变化。

c.被吸附在固体表面上的分子之间无相互作用力。

d.吸附平衡是动态平衡。

当气体分子碰撞到固体表面时，被固体表面吸附，另一方面被吸附的气体分子如果有足够的能量，克服固体表面的吸引力，

被吸附的气体分子也可以从新回到气相空间，即发生了解吸。当吸附速率和解吸速率达到相等时，即达到了吸附平衡。从宏观上看，气体不再发生吸附和解吸。

表面覆盖率是已被吸附质覆盖的固体表面积与固体的总表面积之比，用 θ 表示，

$$\theta = \frac{\text{已被吸附质覆盖的固体 表面积}}{\text{固体的总表面积}}$$

设某一时刻固体的表面覆盖率为 θ，则固体的空白率为 $1-\theta$。

气体的吸附速率应比例于固体的空白率和气体的压力，即

$$\text{吸附速率} = k_1 (1-\theta) p$$

式中 k_1 为吸附速率常数，p 为气体的压力。解吸速率只比例于固体的表面覆盖率，即

$$\text{解吸速率} = k_2 \theta$$

式中 k_2为解附速率常数，当吸附达到平衡时，吸附速率和解吸速率相等，因此有

$$k_1(1-\theta)p = k_2\theta$$

$$k_1 p = k_1\theta p + k_2\theta$$

上式经整理后得：

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

令 $b = k_1 / k_2$， 代入上式得：

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \qquad (7\text{-}4\text{-}5)$$

上式称为兰格繆尔吸附等温式。 b 称为吸附平衡常数，也称为吸附系数，b值愈大，表示固体的吸附能力愈强。

若用 Γ_∞表示固体表面完全覆盖了一层气体分子的吸附量，

Γ表示压力为 p 时的吸附量，则 $\theta = \Gamma / \Gamma_\infty$。

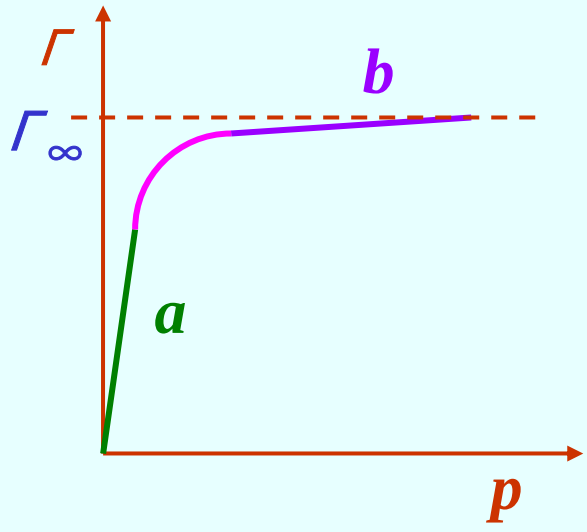
$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bp}{1+bp} \qquad (7\text{-}4\text{-}6)$$

a.当压力很低时，$bp \ll 1$, $\Gamma \approx \Gamma_\infty bp$ ， Γ与p呈直线关系；

b. 当压力很高时，$bp \gg 1$, $\Gamma \approx \Gamma_\infty$ ， Γ不再随压力变化，表示吸附达到饱和；

以 Γ对 p 作图

由此可见，由兰格繆尔吸附等温式绘出的曲线与常见的实验得到等温线是一致的。



c.将式（7 -4- 6）取倒数，改写为如下的形式：

$$\frac{1}{\Gamma}=\frac{1}{\Gamma_{\infty}}+\frac{1}{\Gamma_{\infty}bp} \qquad (7\text{-}4\text{-}7)$$

以$1/\Gamma$对$1/p$作图为一直线，该直线的截距为$1/\Gamma_{\infty}$，斜率为$1/\Gamma_{\infty}b$，因此以$1/\Gamma$对$1/p$作图，由直线的截距和斜率可以求得Γ_{∞}和b。

由饱和吸附量可以计算固体的比表面积。若每个分子的横截面积为$\boldsymbol{A}_{S}$，则比表面A_{w}与A_{S}和Γ_{∞}的关系为

$$\boldsymbol{A}_{w}=L\,\boldsymbol{A}_{S}\,\Gamma_{\infty} \qquad (7\text{-}4\text{-}8)$$

用与式（7-4-6）同样的推导方法，可得出符合兰缪尔理论的如下几种不同情况下的吸附定温式：

对 A、B 两种气体在同一固体表面上的混合吸附，有

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \qquad (7\text{-}4\text{-}9)$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \qquad (7\text{-}4\text{-}10)$$

对 $A_2 + 2^* = 2(A\text{–}^*)$

的解离吸附，(* 表示固体表面吸附位)，有

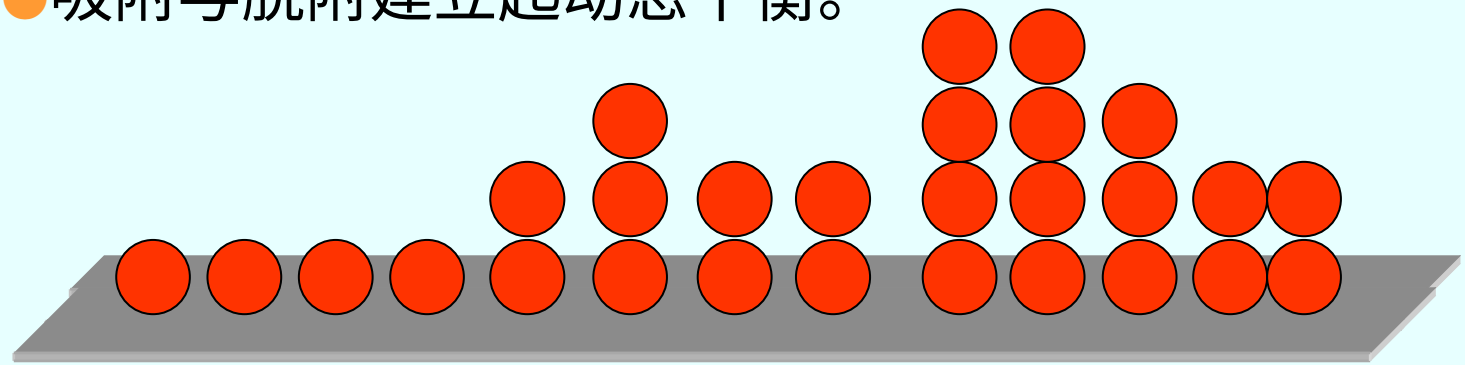
$$\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}} \qquad (7\text{-}4\text{-}11)$$

3）BET 多分子层吸附等温式

布尤瑙尔(Brunauer)、**爱梅特(E**mmett)和**特勒尔(T**eller)三人在兰缪尔单分子层吸附理论基础上提出**多分子层吸附理论**，简称**BET**理论。

该理论假设如下：

- 固体表面是均匀的；
- 吸附靠分子间力，吸附可以是多分子层的(见图)；
- 被吸附的气体分子间无相互作用力；
- 吸附与脱附建立起动态平衡。



多分子层吸附示意图

由BET理论导出的结果是：

$$\frac{p}{V\left(p^{*}-p\right)}=\frac{1}{V_{\infty}C}+\frac{C-1}{V_{\infty}C}\cdot\frac{p}{p^{*}} \qquad (7\text{-}4\text{-}12)$$

此式称为**BET多分子层吸附等温式**。

V—T、p下质量为m的吸附剂吸附达平衡时吸附气体的体积；

V_{∞}—T、p下质量为m的吸附剂盖满一层时吸附气体的体积；

p^{*}—被吸附气体在温度T时成为液体的饱和蒸气压；

C—与吸附第一层气体的吸附热及该气体的液化热有关的常数。

对于在一定温度T指定的吸附系统，C和V_{∞}皆为常数。由上式可见，若以$p/[V(p^{*}-p)]$对p/p^{*}作图应得一直线，其

斜率$=(C-1)/V_{\infty}C$；截距$=1/V_{\infty}C$

解得：

$$V_{\infty}=\frac{1}{\text{截距}+\text{斜率}} \qquad (7\text{-}4\text{-}13)$$

由所得的 V_∞ 可算出单位质量的固体表面铺满单分子层时所需的分子个数。若已知每个分子所占的面积，则可算出固体的质量表面。公式如下：

$$A_{\mathrm{m}} = \frac{V_\infty(\mathrm{STP})}{V_{\mathrm{m}}(\mathrm{STP})m} \times L \times \sigma \qquad (7\text{-}4\text{-}14)$$

L — 阿佛加得罗常量；

m — 吸附剂的质量；

$V_{\mathrm{m}}(\mathrm{STP})$ — STP下气体的摩尔体积($22.414\times10^{-3}\mathrm{m}^3\mathrm{mol}^{-1}$)；

$V_\infty(\mathrm{STP})$ — 质量为 m 的吸附剂在T，p下吸满一层时气体的体积，并换算成STP下的体积；

σ——每个吸附分子所占的面积。

测定时，常用的吸附质是N_2，其截面积 $\sigma = 16.2\times10^{-20}\mathrm{m}^2$。

2、气－固相催化反应

1）催化剂和催化作用

某些物质（一种或多种）加入到反应系统中，能改变反应速率，而该物质在反应前后其数量和化学性质都未改变，这种物质称为催化剂，有催化剂参加的反应称为催化反应，催化剂这种改变反应速率的作用称为催化作用。

能加快反应速率的催化剂，称为正催化剂；

能降低反应速率的催化剂，称为负催化剂。

一般提到的催化剂都是正催化剂。催化剂之所以能改变反应速率是因为催化剂参与了，改变了反应途径,如图所示.

2、气－固相催化反应

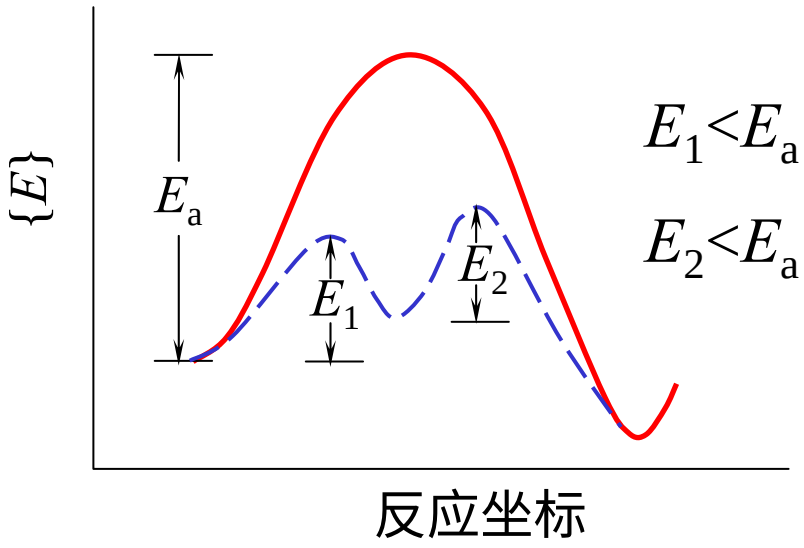
1）催化剂和催化作用

某些物质（一种或多种）加入到反应系统中，能改变反应速率，而该物质在反应前后其数量和化学性质都未改变，这种物质称为**催化剂**，有催化剂参加的反应称为**催化反应**，催化剂这种改变反应速率的作用称为**催化作用**。

能加快反应速率的催化剂，称为**正催化剂**；

能降低反应速率的催化剂，称为**负催化剂**。

一般提到的催化剂都是正催化剂。催化剂之所以能改变反应速率是因为催化剂参与了，改变了反应途径，如图所示：



催化作用的共同特征：

(1) 催化剂不能改变反应的平衡规律(方向与限度) Φ

- 对$\Delta_r G_m(T,p)>0$的反应，加入催化剂也不能促使其发生；
- 由$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)= -RT\ln K^{\ominus}(T)$可知，由于催化剂不能改变$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$，所以也就不能改变反应的标准平衡常数；
- 催化剂不能改变反应的平衡，而$K_c= k_1 / k_{-1}$，所以催化剂加快正逆反应的速率系数k_1及k_{-1}的倍数必然相同。 Φ

(2)催化剂参与了化学反应 为反应开僻了一条新途径, 与原途径同时进行。 Φ

- 催化剂参与了化学反应，如反应

$$A + B \xrightarrow{K} AB \qquad K \text{ 为催化剂}$$

$$A + K \rightarrow AK$$

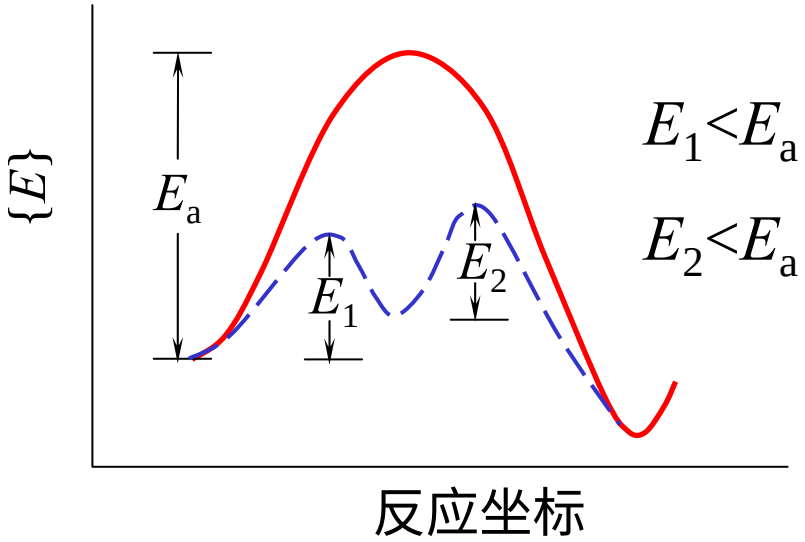
$$AK + B \rightarrow AB + K$$

●开僻了新途径，与原途径同时进行 Φ'

如图所示。实线表示无催化剂参与反应的原途径。虚线表示加入催化剂后为反应开僻了新途径，与原途径同时发生。 Φ'

● 新途径降低了活化能 Φ'

如图所示，新途径中两步反应的活化能E_1,E_2比无催化剂参与的原途径活化能E_a小。



(3) 催化剂具有选择性 Φ'

催化剂的选择性有两方面含义：

其一，不同类型的反应需用不同的催化剂。例如氧化反应和脱氢反应的催化剂则是不同类型的催化剂，同一类型的反应通常催化剂也不同。

其二，对同样的反应物选择不同的催化剂可得到不同的产物，例如乙醇转化，在不同催化剂作用下可制取5种产品：

$$C_2H_5OH \xrightarrow[200-250^{o}C]{Cu} CH_3CHO + H_2C_2H_5OH$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[350-360^{o}C]{Al_2O_3\text{ 堉 }ThO_2} C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[250^{o}C]{Al_2O_3} (C_2H_5)_2O + H_2O$$

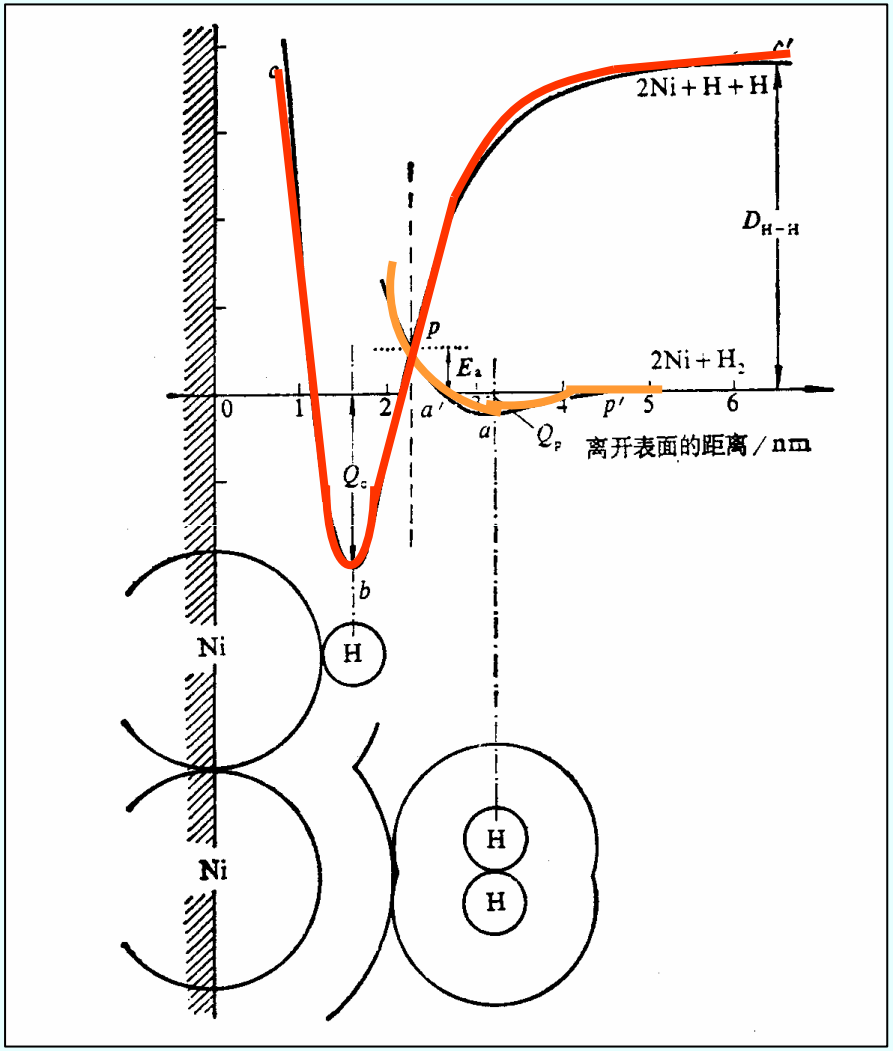
$$C_2H_5OH \xrightarrow[400-450^{o}C]{ZnO \cdot Cr_2O_3} CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2O + H_2$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Na} C_4H_9OH + H_2O$$

催化反应中反应物为气体催化剂为固体的气－固相催化反应是一类重要的催化反应。气－固相催化的机理与气体在催化剂表面的吸附有关，反应物分子在催化剂表面发生化学吸附并活化，使反应容易进行。

Ni是许多加氢反应的催化剂，

下面以氢在Ni表面上的吸附为例说明吸附在气－固相催化中的作用。右图为氢在 Ni 表面上吸附的位能曲线。



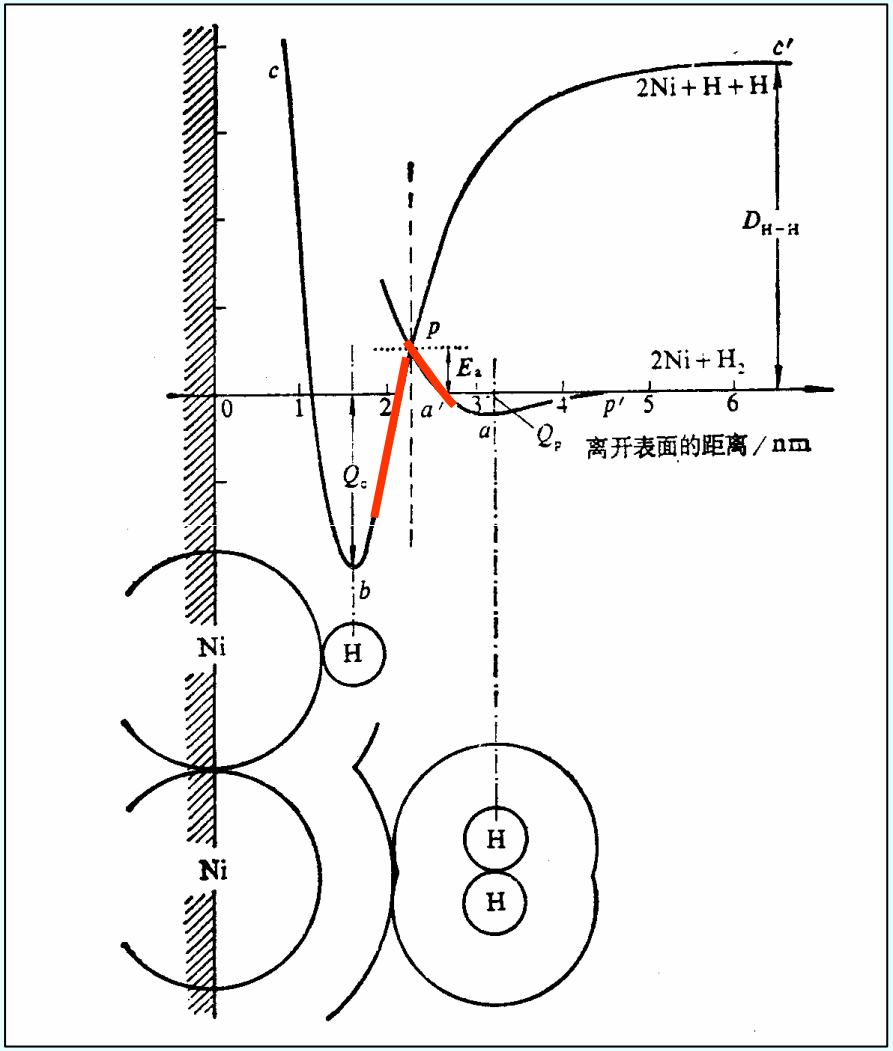
图中p,aa,p为H_2在Ni表面上发生物理吸附的位能曲线，c,pbc为H_2在Ni 表面发生化学吸附的位能曲线。

物理吸附的位能曲线，以H_2与Ni表面相距无穷远为能量的零点，随着H_2与Ni表面的距离的减小，位能也随之降低，a点是位能的最低点，这时H_2与Ni表面形成了物理吸附，H_2与Ni表面的距离刚好为H原子与Ni原子的共价半径之和，过了a点以后，随着H_2与Ni表面的距离的减小，系统的位能升高。物理吸附时放出的热较少，一般不超过H_2的液化热。

化学吸附的位能曲线，c'点为两个氢原子相距无穷远时的位能，它与氢分子H_2的位能差即为H_2的离解能（432.6kJ.mol^{-1}），随两氢原子间距离的减小，系统的位能随之降低，b点是位能曲线的最低点，此时氢原子H与Ni表面的距离为H原子和Ni原子的原子半径之和，此时H原子与Ni表面形成了化学吸附，过了b点以后，随着两氢原子间距离减小，系统位能将升高。Q_C为化学吸附放的热，表明H原子与Ni表面形成化学吸附时放出的热较多。

曲线p'aa'pbc是物理吸附位能曲线和化学吸附位能曲线的组合，p点是这两条曲线的交点，是物理吸附转变为化学吸附的过渡态。曲线表明，若H_2与Ni表面首先形成物理吸附，则只需越过能峰E_a，达到p点，H_2将与Ni表面形成化学吸附，氢分子折成两个氢原子，并形成了Ni－H键。E_a是化学吸附的活化能。

如果不通过物理吸附，直接把氢分子折成两个氢原子需要的能量，远远高于E_a，由此可见物理吸附的重要性。



3）气－固相催化反应动力学

气体在固体催化剂存在下发生反应，一般由下述几个步骤组成：

（1）气体分子向固体催化剂的外表面扩散（外扩散）；

（2）气体分子由固体表面向内表面扩散（内扩散）；

（3）气体分子在固体表面吸附；

（4）气体分子在固体表面发生反应，生成产物；

（5）产物分子从固体表面解吸；

（6）产物分子从固体内表面向外表面扩散（内扩散）；

（7）产物分子从固体外表面扩散到气体本体中间（外扩散）。

在上述连续步骤中，最慢的步骤控制着整个反应的快慢，

(1)、(2)、(6)、(7) 步骤称为扩散过程，

(3)、(4)、(5)为表面过程。

●当催化剂活性高，反应温度高，孔径大时，表面过程容易进行，这时扩散成为制约反应进行的因素，称为扩散控制；

●若气体流速高，气体向固体表面扩散很快，由于催化剂活性小，温度低，因此表面过程可能跟不上气体的扩散，成了制约反应的因素，这种情形称为表面控制。

表面过程实际上是一个反应动力学问题，因而又称为动力学控制。对于同一反应，若改变操作条件，可能改变控制步骤。

从以上分析可以得出，在高温、低流速、大粒度催化剂下反应可能为扩散控制；而在低温、高流速、小粒度催化剂下反应可能为动力学控制。

下面讨论由表面过程控制的气－固相催化反应动力学。在气－固相催化反应中，气体在固体表面的吸附为化学吸附，化学吸附为单分子层吸附，可以用兰格繆尔吸附等温式表示。对于单分子气相反应 $A \rightarrow B$，若反应的机理为

吸附：　　A ＋ S → A－S　　（快）

反应：　　A－S → B－S　　（慢)

解吸：　　B－S → B＋S　　（快）

式中S表示催化剂表面上的活性中心，A－S、B－S表示吸附在活性中心的A、B分子。因反应速率由表面过程控制，因此反应速率应比例于反应物分子A的表面覆盖率 θ_A，即

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k\theta_A$$

因吸附很快，可以随时保持平衡，根据兰格繆尔吸附等温式

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A p_A} \qquad (7\text{-}4\text{-}15)$$

式中b_A为反应物A的吸附平衡常数，代入到(7－4－9)中,得

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{kb_A p_A}{1+b_A p_A} \qquad (7\text{-}4\text{-}16)$$

下面分几种情况讨论：

（1）若反应物A的吸附很弱，即b_A很小，或压力很小，有$b_A p_A \ll 1$，则式（7-4-16）变为

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k\theta_A p_A = k' p_A$$

上式表明，当反应物A的吸附很弱，或在低压下为一级反应。例如磷化氢在陶瓷上的分解；甲酸蒸气在铂、銠上的分解。

（2）若反应物的吸附很强，即b_A很大，或压力很大，有$b_A p_A \gg 1$，则式（7 -4-16 ）变为

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k$$

上式表明，当反应物A的吸附很强，或在高压下为零级反应。此时，固体表面完全被反应物分子覆盖，改变压力对反应物分子在表面的浓度几乎没什么影响，因此反应速率维持恒定。

（3）若吸附介于强弱之间，或压力在中压范围内，则反应在0~1 级之间，可以表示为

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k^{/}p_{\mathrm{A}}^{n} \qquad (0<n<1) \qquad (7\text{-}4\text{-}17)$$

反应级数为分数，例如SbH_3在锑表面的分解为0.6级反应。

由以上的讨论可以看出，从吸附的强弱来看，吸附很强时为零级反应，吸附很弱时为一级反应，吸附不强不弱时反应级数介于0～1之间。从反应物的压力来看，高压下为零级反应，低压下为一级反应，在中压范围内反应级数介于0～1之间。例如PH_3在钨表面的分解，当温度在883K～993K时，压力130～660Pa，为零级反应；压力0～260Pa，为分数级反应；压力0.13～1.3Pa，

为一级反应。

对于双分子反应 A + B → P 可能存在两种情况：

一种情况是反应物A、B 首先被固体催化剂表面吸附，被吸附的反应物分子A、B之间发生反应，这种机理称为兰格繆尔－欣谢伍得（Hinshelwood）机理；

另一种是被吸附在固体催化剂表面的反应物分子与气相空间的分子进行反应，这种机理称为里迪尔（Rideal）机理。

被吸附的反应物分子A、B之间的反应，若反应为A + B → P 的机理为

吸附：　A + S → A.S　（快）　B + S → B.S　（快）

表面反应：　A.S + B.S → P.S　（慢）　P.S → P + S　（快）

最慢的步骤是表面双分子反应，所以反应速率为

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = k_s \theta_{\mathrm{A}} \theta_{\mathrm{B}} \qquad (7\text{-}4\text{-}17)$$

当两种气体分子都能被催化剂表面吸附时，每一种气体的表面覆盖率为

$$\theta_{\mathrm{A}}=\frac{b_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}}{1+b_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}+b_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}}}$$

$$\theta_{\mathrm{B}}=\frac{b_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}}}{1+b_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}+b_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}}}$$

代入到式（7－4－17）中，得

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_s\frac{b_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}b_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}}}{(1+b_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}+b_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}})^2}$$

令 $k_{\mathrm{S}}b_{\mathrm{A}}b_{\mathrm{B}}=k$，上式变为

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=\frac{kp_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{B}}}{(1+b_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}+b_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}})^2} \qquad (7\text{-}4\text{-}18)$$

讨论：

●低压下，或A和B的吸附很弱，则A和B的表面覆盖率都很小，此时 $1 + b_A p_A + b_B p_B \approx 1$，式（7 -4- 18）变为

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = kp_A p_B$$

即为二级反应。

●若反应物A被吸附，被吸附的A分子再和气相中的B分子反应，即

$$A + S \rightarrow A.S\ (快) \quad A.S + B \rightarrow P.S\ (慢) \quad P.S \rightarrow P + S\ (快)$$

反应物 B 不被催化剂表面吸附，或吸附很弱，则

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

因此反应速率为

$$-\frac{dp_A}{dt}=k\theta_A p_B=\frac{kb_A p_A p_B}{1+b_A p_A} \qquad (7\text{-}4\text{-}19)$$

式（7 -4-19）在特殊的情况下也可以作一 些简化，若催化剂表面对A的吸附很弱， $1+b_A p_A \approx 1$ ，则

$$-\frac{dp_A}{dt}=kb_A p_A p_B=k' p_A p_B$$

即为二级反应。若A的吸附很强， $1+b_A p_A \approx b_A p_A$ ，则

$$-\frac{dp_A}{dt}=kp_B$$

此时催化剂表面完全被A分子覆盖，A的压力变化几乎对反应速率无影响，所以反应速率只与B的压力有关。