第七章 表面现象

一、表面现象

表面现象是研究具有巨大表面系统的物理化学。由于系统的表面层分子和相内部分子的处境不同，引起了表面的特殊物理化学性质，表现出各种表面现象。

1. 比表面吉布斯函数和表面张力

（1）比表面吉布斯函数

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,P,n}$$

物理意义：定温定压及组成一定的条件下，每增加单位表面积使系统增加的吉布斯函数；它的含义是，系统单位面积表面层分子比同量的相内分子超出的吉布斯函数。

（2）沿着与表面相切的方向垂直作用于表面上任意单位长度线段上的表面紧缩张力，称为表面张力。

$$\gamma = \frac{F}{2l}$$

它平行于水平液面，在边界上指向液体内部。

（3）比表面吉布斯函数和表面张力的数值相等，量纲相同，物理意义不同。

（4）表面张力与温度的关系

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

2.润湿

（1）根据接触角来判断液体对固体的润湿能力：

θ<90º，润湿；θ=0º，完全润湿；θ>90º，不润湿；θ=180º完全不润湿。

（2）根据杨氏方程

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{g-s} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{g-l}}$$

3.弯曲液面现象

（1）附加压力——拉普拉斯方程

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

其方向总是指向曲率中心

（2）微小液滴的蒸气压——开尔文公式

$$\ln\frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r}$$

（3）毛细现象

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

4.气——固吸附，朗缪尔吸附等温方程式

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{bp}{1+bp}$$

5.溶液的表面吸附和表面活性剂

（1）吉布斯吸附等温方程式

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c}$$

（2）表面活性剂

溶于水时，能显著地降低溶液表面张力的物质，称为表面活性剂。结构为即含有亲水基，又含有亲油基，称为两亲性分子。

二、习题

10.2　在 293.15K 及 101.325kPa 下，把半径为 1×10^{-3}m 的汞滴分散成半径为 1×10^{-9} 的小汞滴，试求此过程系统的表面吉布斯函数变为若干？已知 293.15K 汞的表面张力为 0.470N•m^{-1}。

解：$\Delta G_{T,P} = \gamma\Delta A_{\mathrm{s}} = \gamma\left(A_{\mathrm{s},2} - A_{\mathrm{s},1}\right)$

$$A_{s,1} = 4\pi r_1^2 \qquad A_{\mathrm{s},2} = n4\pi r_2^2 \qquad \frac{4}{3}\pi r_1^3 = n\frac{4}{3}\pi r_2^3 \qquad n = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3$$

$$\Delta G_{T,P} = 0.470\left[\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2\right] = 0.509\mathrm{J}$$

10.3　293.15K 时乙醚-水、乙醚-汞及水-汞的界面张力分别为 0.0107N•m^{-1}、0.379N•m^{-1} 及 0.375N•m^{-1}，若在乙醚与汞的界面上滴一滴水，试求其润湿角。

解：$\cos\theta = \dfrac{\gamma_{\text{汞-乙醚}} - \gamma_{\text{汞-水}}}{\gamma_{\text{乙醚-水}}} = \dfrac{0.379-0.375}{0.0107} = 0.3738$

$\theta = 68.05^0$

10.4　293.K 时水的饱和蒸气压为 2.337kPa，密度为 998.3kg•m^{-3}，表面张力为 72.75 ×10^{-3}N•m^{-1}。试求半径为 10^{-9}m 的小水滴在 293.15K 时的饱蒸和气压为若干？

解：$\ln\dfrac{p_r}{p} = \dfrac{2\gamma M}{RT\rho r} \qquad \ln\dfrac{p_r}{2.337} = \dfrac{2\times72.75\times18.05\times10^{-3}}{8.314\times293.15\times998.3\times10^{-9}}$

$p_r = 6.863\mathrm{kPa}$

10.5 已知 $CaCO_3$ 在 773.15K 时的密度为 3900kg•m^{-3}，表面张力为 1210×10^{-3}N•m^{-1}，分解压力为 101.325Pa。若将 $CaCO_3$ 研磨成半径为 30nm（1nm=10^{-9}m）的粉末，求其在 773.15K 时的分解压力。

解：$\ln\dfrac{p_r}{p} = \dfrac{2\gamma M}{RT\rho r} \qquad \ln\dfrac{p_r}{101.325} = \dfrac{2\times1210\times10^{-3}\times100.09\times10^{-3}}{8.314\times773.15\times3900\times3\times10^{-9}}$

$p_r = 139.8\mathrm{Pa}$

10.6　已知 100 ℃时水的表面张力为 58.85mN•m^{-1}。假设在 100℃的水中存在一个半径为 0.1μm 的小气泡和在 100℃的空气中存在一个半径为 0.1μm 的小液滴。试求它们所承受的附加压力为若干？

解：$\Delta p = \dfrac{2\gamma}{r} = \dfrac{58.85\times10^{-3}}{0.1\times10^{-4}}\mathrm{kPa} = 1.177\times10^3\mathrm{kPa}$

10.9　用毛细管上升法测定某液体的表面张力。此液体的密度为 0.790g•cm^{-3}，在半径为 0.235mm 的玻璃毛细管中上升的高度为 2.56×10^{-2}m。设此液体能很好地润湿玻璃，试求此液

体的表面张力。

解：平衡时，静压力=附加压力

$$\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \qquad 0.790\times 9.8\times 2.56\times 10^{-2}\,\mathrm{mN\cdot m^{-1}} = \frac{2\times\gamma}{0.235\times 10^{-3}} \qquad \gamma = 23.3\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$$

10.13　已知在 273.15K 时，用活性碳吸附 $CHCl_3$，其饱和吸附量为 93.8dm^3•kg^{-1}，若 $CHCl_3$ 的分压力为 13.375kPa，其平衡吸附量为 82.5dm^3•kg^{-1}。试求：

（1）朗缪尔吸附等温式中的 b 值；（2）$CHCl_3$ 的分压为 6.6672kPa 时，平衡吸附量为若干？

解：$\Gamma = \Gamma_m \dfrac{bp}{1+bp} \qquad 82.5 = 93.8\times\dfrac{13.375b}{1+13.375b} \qquad b = 0.5459\mathrm{kPa}$

$$\Gamma = 93.8\times\frac{0.5459\times 6.6672}{1+0.5459\times 6.6672}\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}} = 73.58\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$$

10-14　473.15K 时，测定氧在某催化剂表面上的吸附作用，当平衡压力分别为 101.325kPa 及 1013.25kPa 时，每千克催化剂的表面吸附氧的体积分别为 2.5×10^{-3}m^3 及 4.2×10^{-3}m^3（已换算为标准状况下的体积），假设该吸附作用服从朗缪尔公式，试计算当氧的吸附量为饱和吸附量的一半时，氧的平衡压力为若干？

解：$\Gamma_1 = \Gamma_m \dfrac{bp_1}{1+bp_1}$

$$2.5\times 10^{-3} = \Gamma_m \frac{b\times 101.325}{1+b\times 101.325}$$

$$4.2\times 10^{-3} = \Gamma_m \frac{b\times 1013.25}{1+b\times 1013.25}$$

$$\frac{1}{b} = 82.8113\mathrm{kPa} \qquad \frac{\Gamma}{\Gamma_\mathrm{m}} = \frac{1}{2} = \frac{{}^{1}\!/_{82.113}\,p}{1+{}^{1}\!/_{82.8113}\,p} \qquad p = 82.81\mathrm{kPa}$$

10.17 在 77.2K 时用微球型硅酸铝催化剂吸附 N_2 气。在不同的平衡压力下，测得每千克催化剂吸附的气在标准状况下的体积如下：

p/kPa	8.6993	13.639	22.112	29.924	38.910
V^a/dm^3 • kg^{-1}	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

已知 77.2K 时 N_2 的饱和蒸气压为 99.125kPa，每个 N_2 分子的截面积 a_m=16.2×10^{-20}m^2。试用 BET 公式计算该催化剂的比表面积。

解：$\dfrac{p}{V^a(p^*-p)} = \dfrac{1}{cV_m^a} + \dfrac{c-1}{cV_m^a}\cdot\dfrac{p}{p^*}$

$\dfrac{p\times\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}}{V^a(p^*-p)}$	8.324×10^{-4}	1.263×10^{-3}	1.905×10^{-3}	2.599×10^{-3}	3.504×10^{-3}
p/p^*	0.08776	0.1376	0.2231	0.3019	0.3925

以 $\dfrac{p}{V^a(p^*-p)}$ 对 p/p^*作线性回归截距为 $\dfrac{1}{cV_m^a}$ =4.302×10^{-5}（ dm^3 • kg^{-1}）$^{-1}$

$\dfrac{c-1}{cV_m^a} = 8.652\times 10^{-3}$（ dm^3 • kg^{-1}）$^{-1}$ $\qquad V_m^a = 115.0$（ dm^3 • kg^{-1}）$^{-1}$

$$a_\mathrm{s} = \frac{V_\mathrm{m}^\mathrm{a}}{V_0}La_\mathrm{m} = \frac{115.0}{22.41}\times 6.023\times 10^{23}\times 16.2\times 10^{-20}\,\mathrm{m^2\cdot kg^{-1}} = 5.0\times 10^5\,\mathrm{m^2\cdot kg^{-1}}$$

10.19　298K 时，将少量的某表面活性物质溶解在水中，当溶液的表面吸附达到平衡后，实验测得该溶液的浓度为 0.20mol•m^{-3}。用一很薄的刀片快速地刮去已知面积的该溶液的表面薄层，测得在表面层中活性物质的吸附量为 3×10^{-6}mol•m^{-2}。已知 298.15K 时纯水的表面张力为 72mN•m^{-1}。假设在很稀的浓度范围内，溶液的表面张力与溶液的浓度呈线性关系，试计算上述溶液的表面张力。

解：溶液的表面张力与溶液的浓度呈线性关系　$\gamma = \gamma_0 - bc$

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} = -b \qquad \Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} = \frac{bc}{RT}$$

$$bc = \Gamma RT = 3\times10^{-6}\times8.314\times298.15\mathrm{N\cdot m^{-1}} = 7.436\times10^{-3}\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$$\gamma = \gamma_0 - bc = [0.072 - 0.007436]\mathrm{N\cdot m^{-1}} = 64.56\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$$

10-20 298.15K 时，丁酸水溶液的表面张力可以表示为：$\gamma = \gamma_0 - a\ln(1+bc)$ γ_0 为纯水的表面张力，a 和 b 皆为常数。试计算（1）试求该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系。（2）若已知 a=13.1mN•m^{-1}，b=19.62dm^3•mol^{-1}，试计算当 c=0.200mol•dm^{-3} 时的 Γ 为若干？（3）当丁酸的浓度足够大，达到 bc>>1 时，饱和吸附量 Γ_m 为若干？设此时表面上丁酸成单分子层吸附，试计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为若干？

解：（1）$\Gamma = -\dfrac{c}{RT}\dfrac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c}$　　$\dfrac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} = -a\dfrac{\mathrm{d}\ln(1+bc)}{\mathrm{d}c} = \dfrac{-ab}{1+bc}$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} = \frac{abc}{RT(1+bc)}$$

（2）当 c=0.200mol.•dm^{-3} 时

$$\Gamma = \frac{1.31\times10^{-3}\times19.62\times0.20}{8.314\times292.15(1+19.62\times0.200)}\mathrm{mol\cdot m^{-2}} = 4.298\times10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

（3）bc>>1，$\Gamma = \dfrac{abc}{RT(1+bc)} = \dfrac{a}{RT}$

此时吸附量与浓度无关，达到饱和状态。即：

$$\Gamma = \Gamma_\infty = \frac{a}{RT} = \frac{1.31\times10^{-3}}{8.314\times292.15}\mathrm{mol\cdot m^{-2}} = 5.393\times10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

$$a_m = \frac{1}{L_0\Gamma_\infty} = \frac{1}{6.022\times10^{23}\times5.393\times10^{-6}}\mathrm{m^2} = 0.308\mathrm{nm^2}$$

2.　已知汞溶液中粒子（设为球形）的直径为 22nm，每 dm^3 溶胶中含 Hg 为 8×10^{-5}kg，试问每 1cm^3 的溶胶中粒子数为多少？其总表面积为若干？把 8×10^{-5} kg 的汞滴分散成上述溶胶时表面吉布斯函数增加了多少？已知汞的密度为 13.6kg•dm^{-3}，汞-水的界面张力为 0.375N•m^{-1}。

解：直径为 22nm 汞滴的体积为：$V = \dfrac{4}{3}\pi r^3 = \dfrac{4}{3}\pi\times\left(\dfrac{22}{2}\times10^{-9}\right)^3 = 5.576\times10^{-24}\,\mathrm{m^3}$

每 1dm^3 溶液中粒子数为：$N = \dfrac{8\times10^{-5}\times1\times10^{-3}}{13.6}\cdot\dfrac{1}{5.576\times10^{-24}\times10^3} = 1.054\times10^{12}$

$$A_s = n\times4\pi r^2 = 1.05478\times10^{12}\times4\pi\times\left(\frac{22}{2}\times10^{-9}\right)^2\mathrm{m^2} = 1.6032\times10^{-3}\,\mathrm{m^2}$$

$$5.882\times10^{-9} = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \qquad r_0 = 1.12\times10^{-3}\,\mathrm{m}$$

$\Delta G=\gamma\Delta A=0.375\times[1.6032\times10^{-3}-3.1415\times(1.12\times10^{-3})]\text{J}=5.95\times10^{-4}\text{J}$

5. 在 298K、101.325kPa 下，将直径为 1μm 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？若不加额外的压力,让水面上升，达平衡后管内液面上升多高？已知该温度下水的表面张力为 0.072N•m^{-1}，水的密度为 1000kg•m^{-3}，设接触角为 0º。重力加速度为 g=9.8m•s^{-2}。

解：当设接触角为 0º时，毛细管半径等于曲率半径。达平衡时 $\Delta p=\dfrac{2\gamma}{r}=\rho gh$

$$h=\frac{2\gamma}{\rho gr}=\frac{2\times0.072}{1000\times9.8\times\left(\frac{1}{2}\times1\times10^{-6}\right)}\text{m}=29.38\text{m}$$

7. 求在 283K 时，可逆地使纯水表面增加 1.0m^2 的面积，吸热 0.04J。求该过程的 ΔG、W、ΔU、ΔH、ΔS 和 ΔA 各为多少？已知该温度下纯水的表面吉布斯函数为 0.074J•m^{-2}。

解：$\gamma=0.074\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$　　$\Delta G=0.074\times1.0\text{J}=0.074\text{J}=\Delta A=W$

$\Delta U=Q+W=[0.04+0.074]\text{J}=0.114\text{J}$　　$\triangle H=\triangle U$

$$\Delta S=\frac{\Delta U-\Delta G}{T}=\frac{0.114-0.074}{283}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=1.41\times10^{-4}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

9. 将正丁醇（M=74）蒸气骤冷至 273K，发现其过饱和度（即 p/p^*）约达到 4，方能自行凝结为液滴，若在 273K 时，正丁醇的表面张力 γ=0.026N•m^{-1}，密度 ρ=1000kg•m^{-3}，试计算：（1）在此过饱和度下开始凝结的液滴的半径。（2）每一液滴中所含正丁醇的分子数。

解：（1）$\ln\dfrac{p_r}{p^*}=\dfrac{2\gamma M}{RT\rho r}$　　$\ln4=\dfrac{2\times0.026\times74\times10^{-3}}{8.314\times273\times1000r}$　　$r=1.23\times10^{-9}\text{m}$

（2）每一液滴的质量为：

$$m=\frac{4}{3}\pi r^3\times\rho=\frac{4}{3}\times3.14\times(1.23\times10^{-9})^3\times1000\text{kg}=7.795\times10^{-24}\text{kg}$$

$$n=\frac{m}{M}\times L_0=\frac{7.795\times10^{-24}}{74\times10^{-3}}\times6.023\times10^{23}=63.4$$

10. 373K 时，水的表面张力为 0.0589N•m^{-1}，密度为 958.4kg•m^{-3}，问直径为 1×10^{-7}m 的气泡内(即球形凹面上)，在 373K 时的水蒸气压力为多少？在 101.325kPa 外压下，能否从 373K 的水中蒸发出直径为 1×10^{-7}m 的蒸气泡？

解：$\ln\dfrac{p_r}{p}=\dfrac{2\gamma M}{RT\rho r}$　　$\ln\dfrac{p_r}{101.325}=\dfrac{2\times0.0589\times18\times10^{-3}}{8.314\times373\times958\times1\times10^{-7}}$　　$p_r=99.89\text{kPa}$

气泡内的压力小于外压，1×10^{-7}m 的小气泡蒸发不出来。

11. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中，用飞机撒干冰微粒，使气温骤降至 293K，水气的过饱和度（p/p_S）达 4。已知在 293K 时，水的表面张力为 0.072N•m^{-1}，密度过 997kg•m^{-3}，试计算：（1）在此时开始形成雨滴的半径。（2）每一雨滴中所含水分子数。

解：（1）$\ln\dfrac{p_r}{p}=\dfrac{2\gamma M}{RT\rho r}$　　$\ln4=\dfrac{2\times0.072\times18\times10^{-3}}{8.314\times293\times997r}$　　$r=7.79\times10^{-10}\text{m}$

（2）　每一液滴的质量为：

$$m=\frac{4}{3}\pi r^3\times\rho=\frac{4}{3}\times3.14\times(7.79\times10^{-10})^3\times997=1.974\times10^{-24}\text{kg}$$

$$n=\frac{m}{M}\times L_0=\frac{1.974\times10^{-24}}{18\times10^{-3}}\times6.023\times10^{23}=66$$

12. 在 298K 时，1，2-二硝基苯（NB）在水中所形成的饱和溶液的浓度为 5.9×10^{-3}mol•dm^{-3}，计算直径为 0.01μm 的 NB 微球在水中的溶解度？已知在该温度下，NB 与水的 γ=0.0257N•m^{-1}，NB 的密度 ρ=1566kg•m^{-3}。NB 的 M=168。

解：$\ln\dfrac{c}{c_0}=\dfrac{2\gamma M}{RT\rho r}$ $\qquad \ln\dfrac{c}{5.9\times10^{-3}}=\dfrac{2\times0.0257\times18\times10^{-3}}{8.314\times298\times1566\times\dfrac{0.01}{2}\times10^{-6}}$

$$c=9.2\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}\qquad s=\frac{c\times M_B}{\rho}=\frac{9.2\times10^{-3}\times168\times10^{-3}}{1.0}=1.545\times10^{-3}$$

15. 在 298K，乙醇水溶液的表面张力与溶液活度之间的关系为 $\gamma=\gamma_0-Aa+Ba^2$，式中 A==5×10^{-4}N•m^{-1}；B=2×10^{-4}N•m^{-1}，求活度 a=0.5 时的表面吸附量 Γ_2 为多少？

解：$\dfrac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c}=-A+2Ba$

$$\Gamma=-\frac{a}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a}=-a\frac{a}{RT}(-A+2Ba)=\frac{0.5}{8.314\times298}(-5\times10^{-4}+2\times2\times10^{-4}\times0.5)\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$=6.054\times10^{-8}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

16. 在 298K 时有一月桂酸的水溶液，当表面压为 1.0×10^{-4}N•m^{-1}时，每个月桂酸分子的截面积为 3.1×10^{-17}m^2，假定表面膜可看作是二度空间的理想气体，试计算二度空间的气体常数，将此结果与三度空间的气体常数（R=8.314J·K^{-1}•mol^{-1}）比较。

解：$\pi A=n^\sigma RT$ $\qquad$ 设 n^σ=1mol

$$R=\frac{\pi A}{n^\sigma T}=\frac{1.0\times10^{-4}\times3.1\times10^{-17}\times6.023\times10^{23}}{1\times298}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=6.26\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

17. 在 298K 时，用刀片切下稀肥皂水的极薄表面层 0.03m^2，得到 2×10^{-3}dm^3 溶液，发现其中含肥皂为 4.013×10^{-5}mol，而其同体积的本体溶液中含肥皂为 4.00×10^{-5}mol，试计算该溶液的表面张力。已知 298K 时，纯水的表面张力为 0.072N•m^{-1}，设溶液的表面张力与肥皂活度呈线性关系，$\gamma=\gamma_0-Aa$，活度系数为 1

解：$\Gamma=\dfrac{n_2-n_1}{A}=\dfrac{(4.013-4.00)\times10^{-3}}{0.03}\mathrm{mol\cdot m^{-2}}=4.33\times10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$

$$\Gamma=-\frac{a}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a}=-\frac{a}{RT}\times(-A)=\frac{\gamma_0-\gamma}{RT}$$

$$\gamma=\gamma_0-\Gamma RT=[0.072-4.33\times10^{-6}\times8.314\times298]\mathrm{N\cdot m^{-1}}=0.0617\mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

19. 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热到 1273K 时，试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件的表面？已知该温度下固体 Al_2O_3 的表面张力 γ_{s-g}=1.0N•m^{-1}，液态银表面张力 γ_{l-g}=0.88N•m^{-1}，液体银与固体 Al_2O_3 的界面张力 γ_{s-l}=1.77N•m^{-1}。

解：$\cos\theta=\dfrac{\gamma_{s-g}-\gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}}=\dfrac{1.0-1.77}{0.88}=-0.875$ $\qquad \theta=151^\circ$

26.某多相催化反应

$$C_2H_6+H_2\xrightleftharpoons{Ni/SiO_2}2CH_4$$

在 464K 时测得数据如下：

$p(H_2)$/kPa	10	20	40	20	20	20

$p(C_2H_6)$/kPa	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	10
r/r_0	3.10	1.00	0.20	0.29	1.00	2.84

r 代表反应速率，r_0 是当 $p_{\mathrm{H_2}}=20\mathrm{kPa}$ 和 $p_{\mathrm{C_2H_6}}=3.0\mathrm{kPa}$ 时的反应速率。试求

（1）若反应速率公式可表示为 $r=kp_{H_2}^{n}\cdot p_{C_2H_6}^{m}$，根据以上数据求出 m 和 n 各为多少？

（2）证明反应历程可用下式表示：

C_2H_6 = （C_2）$_{吸附}$+3H_2

（C_2）$_{吸附}$+H_2→2CH（决速步）

CH + 3/2H_2 → CH_4

解：（1）$\dfrac{r_1}{r_3}=\dfrac{3.10}{0.2}=\left(\dfrac{10}{40}\right)^n$　　　n=-2

$\dfrac{r_2}{r_4}=\dfrac{1.00}{0.29}=\left(\dfrac{30}{10}\right)^m$　　　m=1

（2）依题条件第二步为决速步　$r=kp_{\mathrm{H_2}}^{n}\cdot[(C_2)_{吸附}]$

并设第一步为快平衡，

$$(C_2)_{吸附}=\frac{k_1}{k_{-1}}\cdot\frac{p_{\mathrm{C_2H_6}}}{p_{\mathrm{H_2}}^2}\qquad r=k_3p_{\mathrm{H_2}}^{n}\cdot\frac{k_1p_{\mathrm{C_2H_6}}}{k_{-1}p_{\mathrm{H_2}}^2}=kp_{\mathrm{C_2H_6}}\,p_{\mathrm{H_2}}^{-2}$$

第三步为快速步骤不影响速率方程，因此与（1）结果相同。