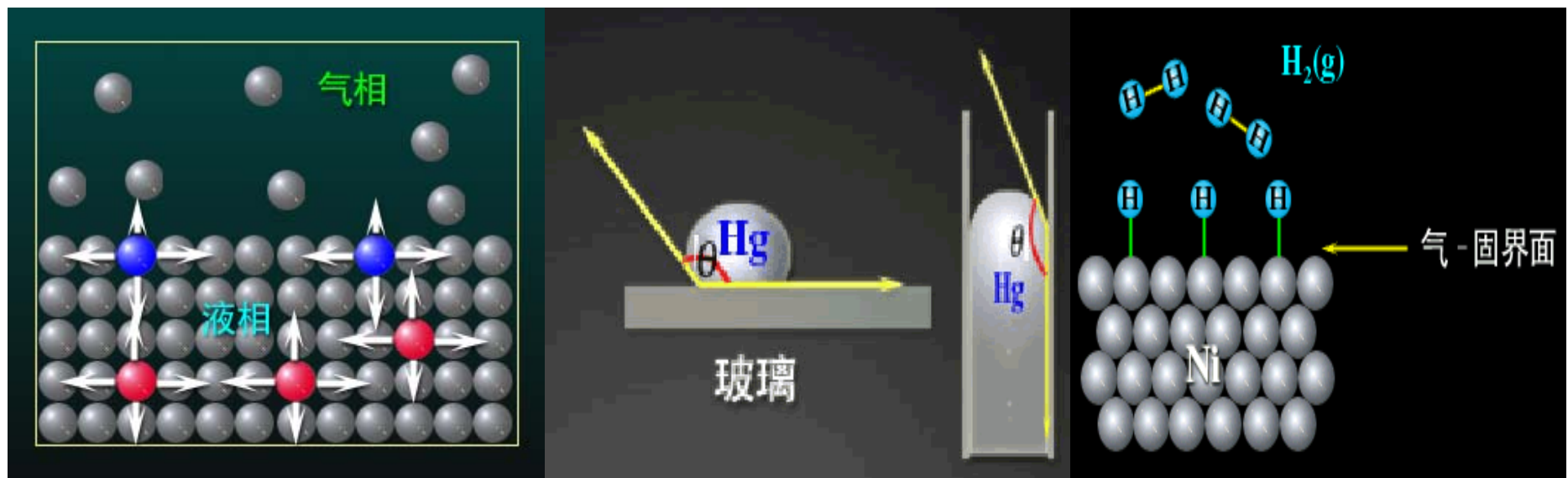


Chapter 13 表面物理化学

interface phenomena



本章内容

1. 表面吉布斯能、表面张力
2. 弯曲表面上的附加压力和蒸汽压——开尔文公式
3. 溶液的表面吸附
4. 液—液, 液—固界面性质
5. 表面活性剂
6. 气—固表面吸附, Langmuir吸附等温式
7. 气-固表面催化

§ 13.1 表面吉布斯自由能和表面张力

- ❖ 表面和界面
- ❖ 界面现象的本质
- ❖ 比表面
- ❖ 分散度与比表面
- ❖ 表面功
- ❖ 表面自由能
- ❖ 表面张力
- ❖ 界面张力与温度的关系
- ❖ 影响表面张力的因素

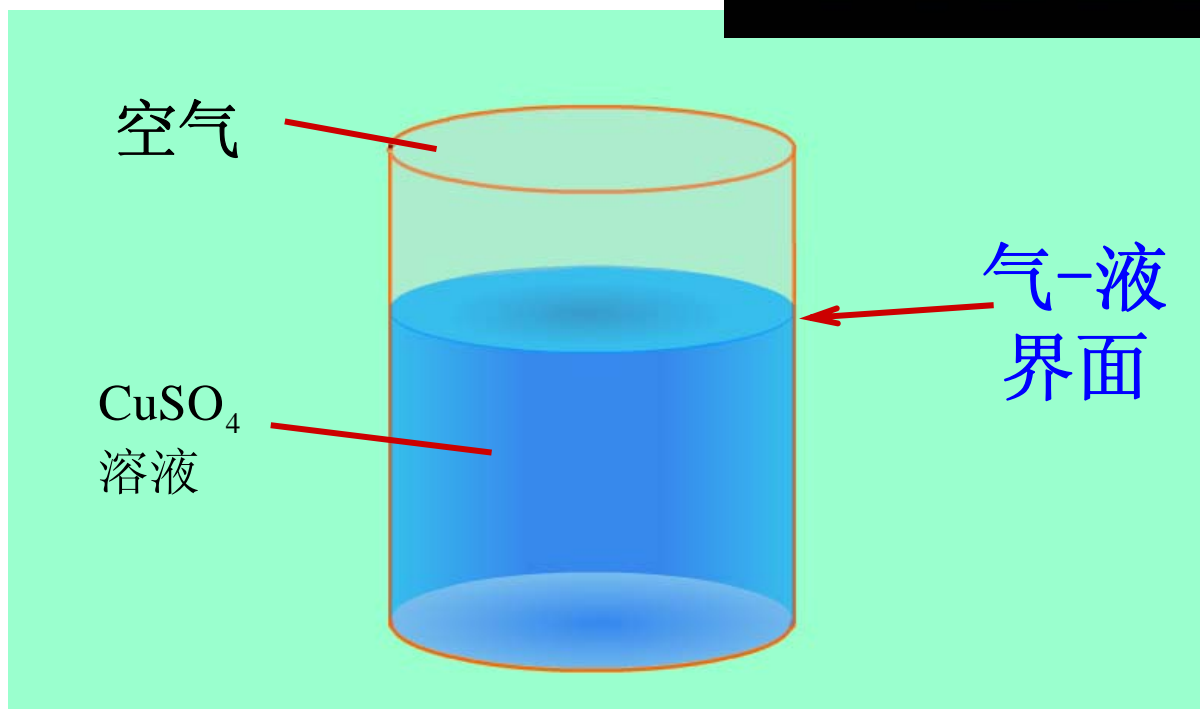
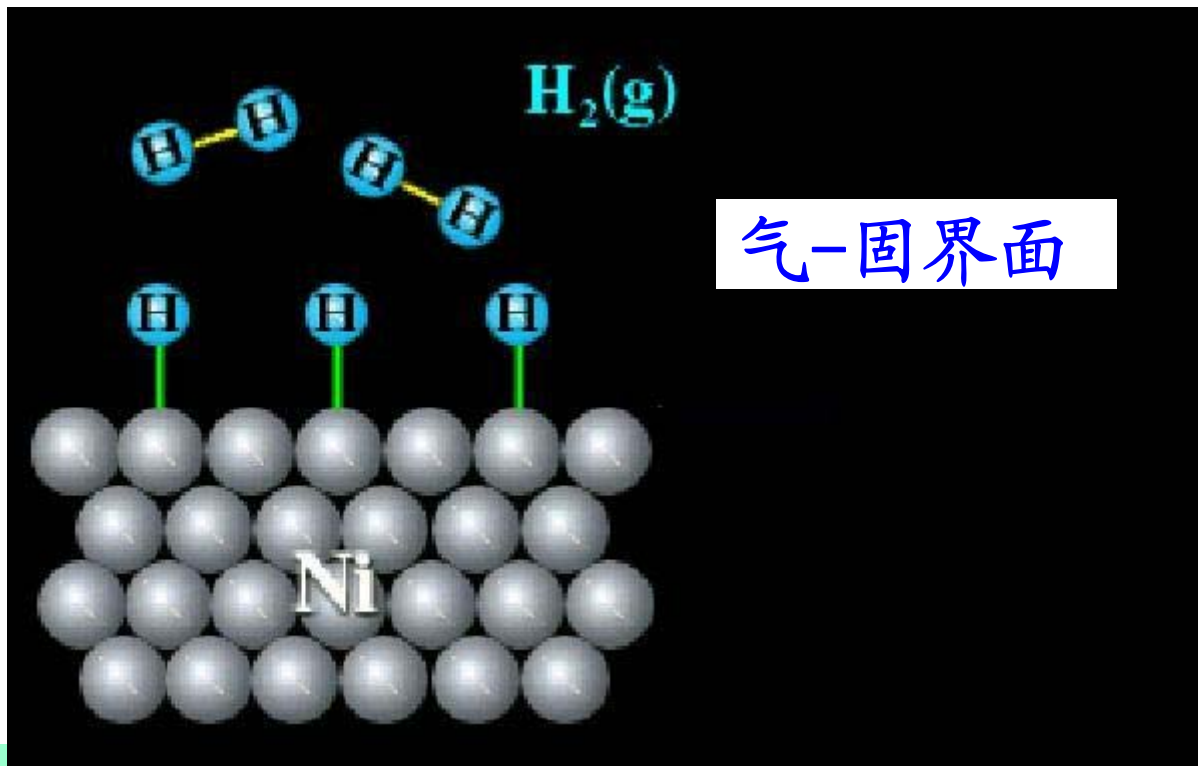
表面和界面 (surface and interface)

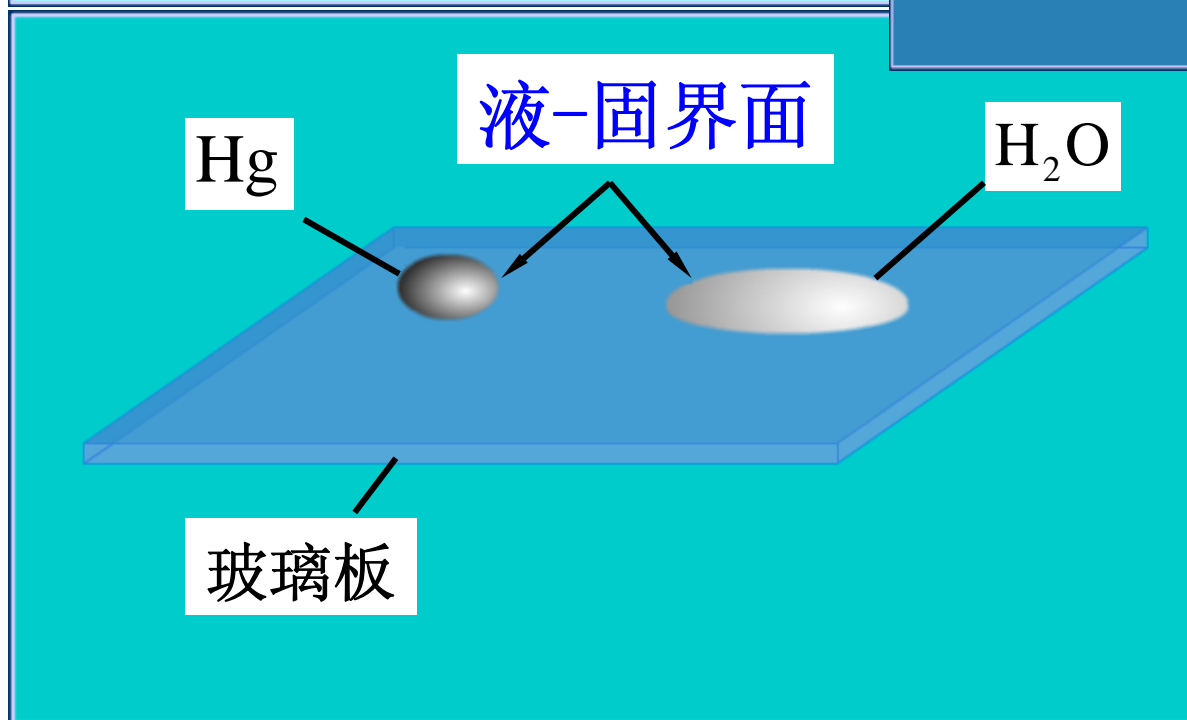
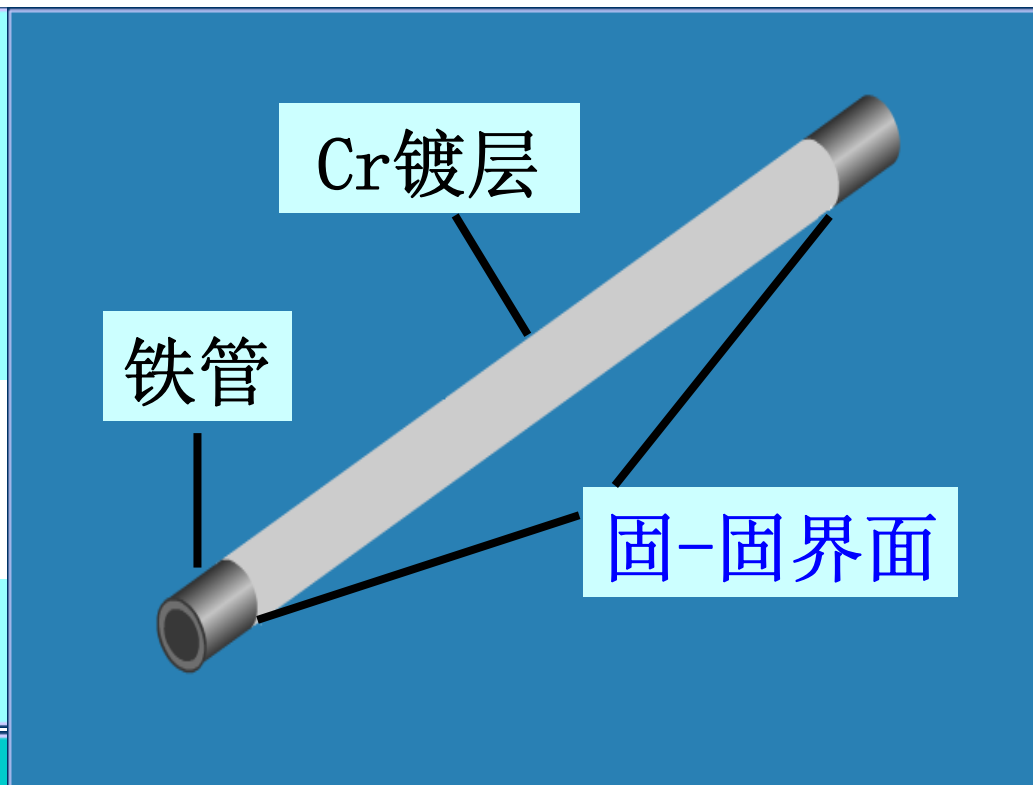
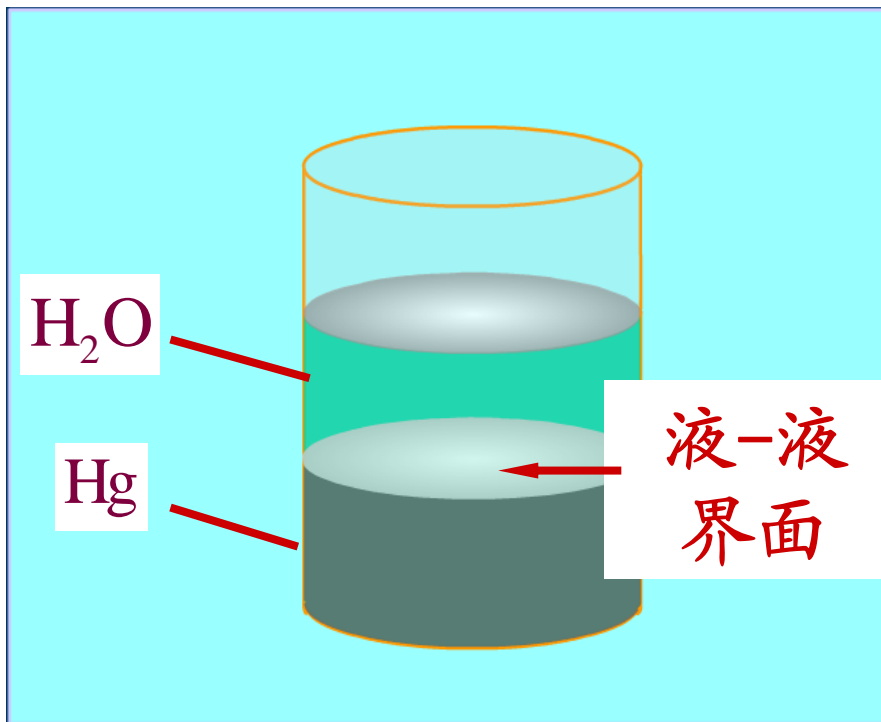
界面： 密切接触的两相间的过渡区(约几个分子的厚度)。若其中一相为气体，则通常称为**表面**。

界面物理化学： 在原子和分子尺度研究两相界面上发生的化学、物理过程

界面有一定的厚度, 有单分子层, 也有多分子层, 界面层的结构和性质与它邻近的两相大不一样

常见的界面

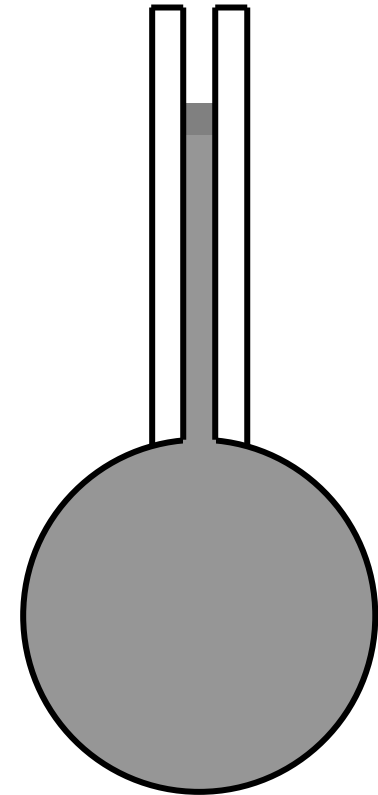
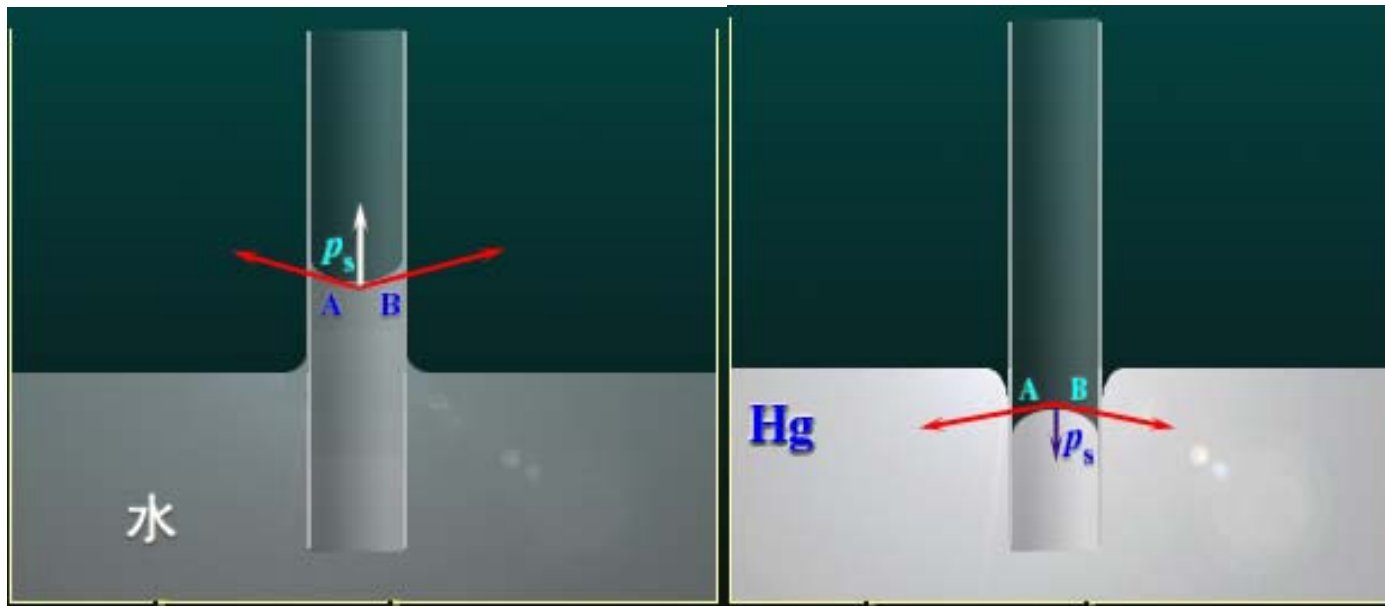




界面现象

表面层显示出一些不同于相本体的一些独特性质：

如 表面张力 表面吸附
 毛细现象 过饱和状态



研究界面层发生的行为和过程时，必须考虑界面特性

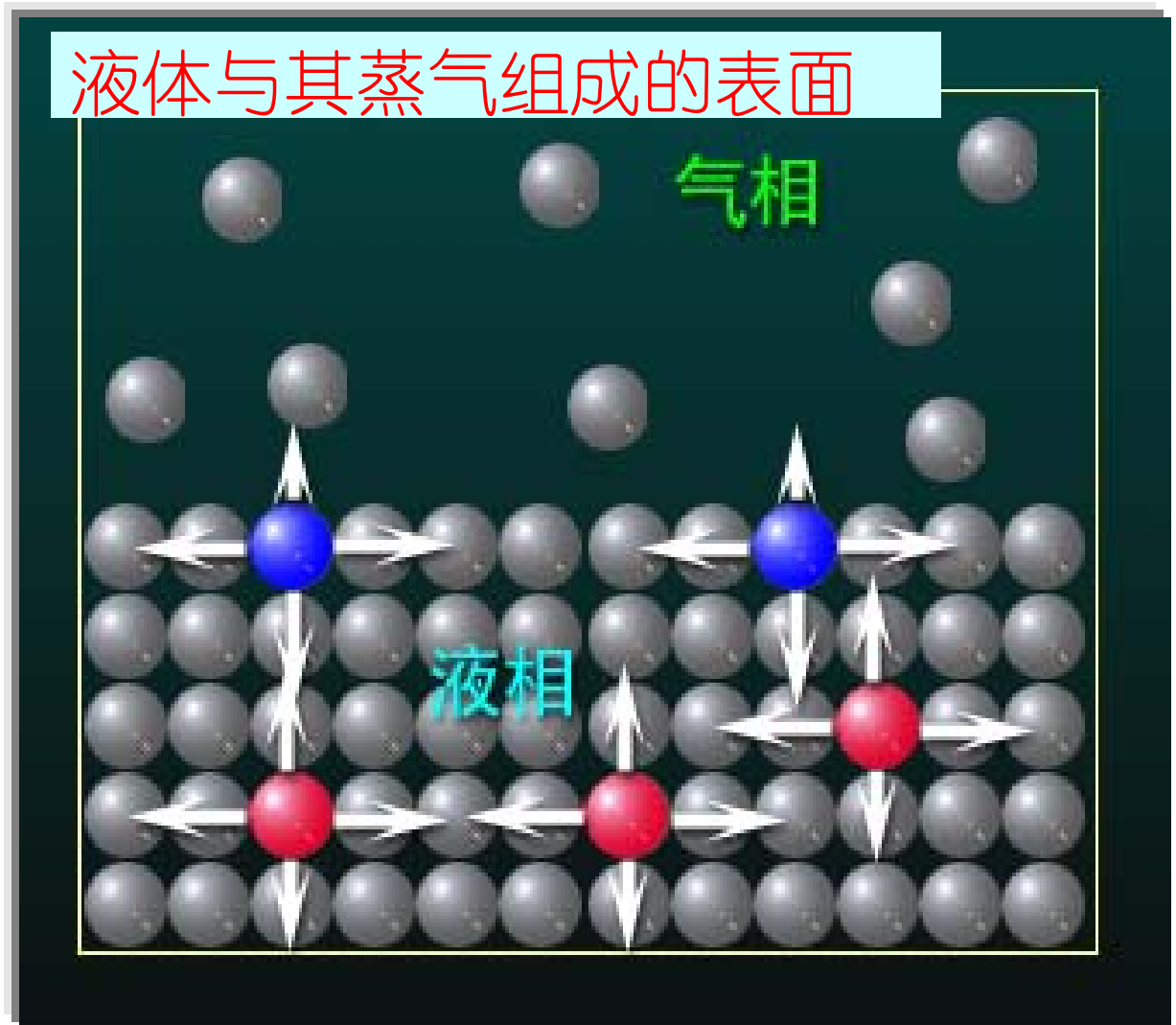
界面现象的本质

表面层分子与内部分子相比，它们所处的环境不同

液体内部：分子所受的力彼此抵销

表面：两侧相密度不同，气相密度低

表面分子受到被拉入体相的作用力



比表面 (specific surface area)

表征界面性质的重要物理量之一

比表面：通常用来表征物质分散的程度

两种表示方法：

单位质量的物质所具有的表面积

单位体积物质所具有的表面积

$$A_m = A/m \quad \text{或} \quad A_v = A/V$$

m , V : 物质的质量和体积 A : 表面积

常用的测定表面积的方法: **BET法** 色谱法

比表面与分散度

把物质分散成细小微粒的程度称为：**分散度**

例：分割边长为1 cm的立方体时比表面增长情况

边长 l/m	立方体数	比表面 $A_v / (m^2/m^3)$
1×10^{-2}	1	6×10^2
1×10^{-3}	10^3	6×10^3
1×10^{-5}	10^9	6×10^5
1×10^{-7}	10^{15}	6×10^7
1×10^{-9}	10^{21}	6×10^9

一定大小的物质，分割得越小，分散度越高，比表面越大

*nm*级的超细微粒，独特表面效应，新材料和多相催化研究热点

表面功 (surface work)

由于表面层分子的受力情况与本体中不同，因此如果要把分子从内部移到界面，或可逆的增加表面积，就必须克服体系内部分子之间的作用力，对体系做功。

温度、压力和组成恒定时，可逆使表面积增加 dA 所需要对体系作的功，称为表面功

$$\delta W' = \gamma dA$$

γ : 增加单位表面积对体系做的可逆非膨胀功—表面功

表面热力学基本公式

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

定义: γ 表面Gibbs自由能

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

γ : T, P, n_B 不变, 每增加单位表面积时体系Gibbs自由能的增值 $J.m^{-2}$

表面自由能(surface free energy)

γ : 广义的表面自由能定义

$$\begin{aligned}\gamma &= \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n_B} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_B}\end{aligned}$$

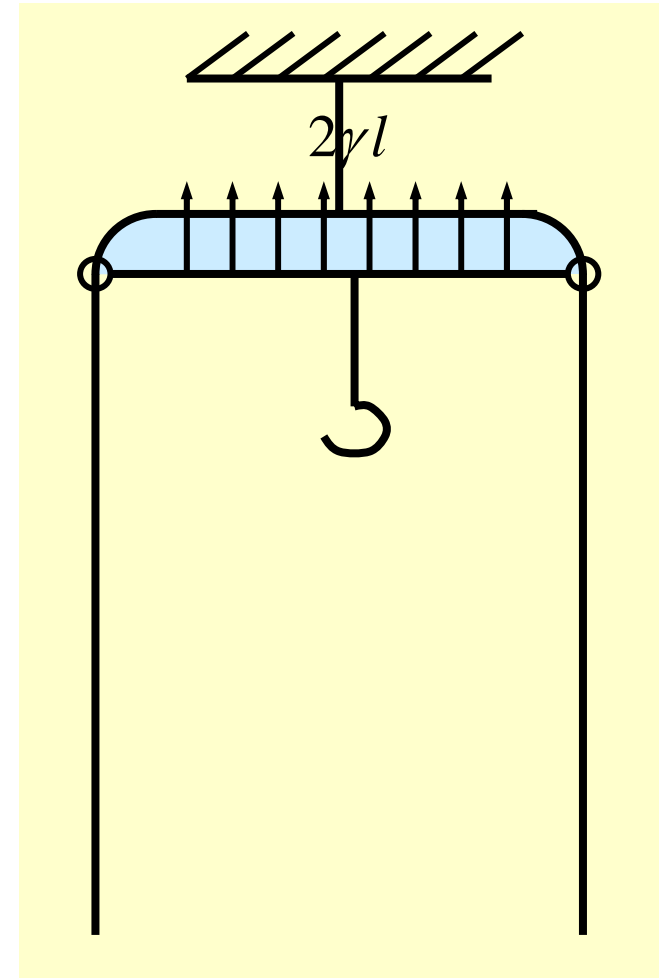
γ : 保持相应的特征变量不变，每增加单位表面积时，相应体系热力学函数(U, G 等)的增值

有时用 σ 表示 单位: $J.m^{-2}$

表面张力（surface tension）

将一含有一个活动边框的金属线框架放在肥皂液中，然后取出悬挂，活动边在下面。

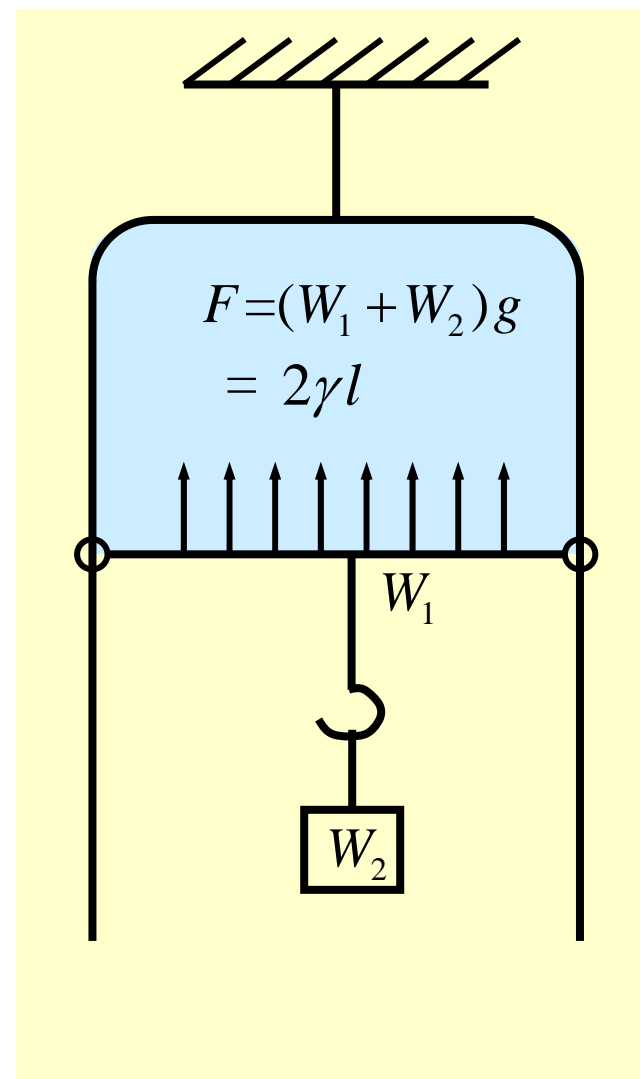
由于金属框上的肥皂膜的表面张力作用，可滑动的边会被向上拉，直至顶部。



如果在活动边框上挂一重物，使重物质量 W_2 与边框质量 W_1 所产生的重力 F 与总的表面张力大小相等方向相反，则金属丝不再滑动。

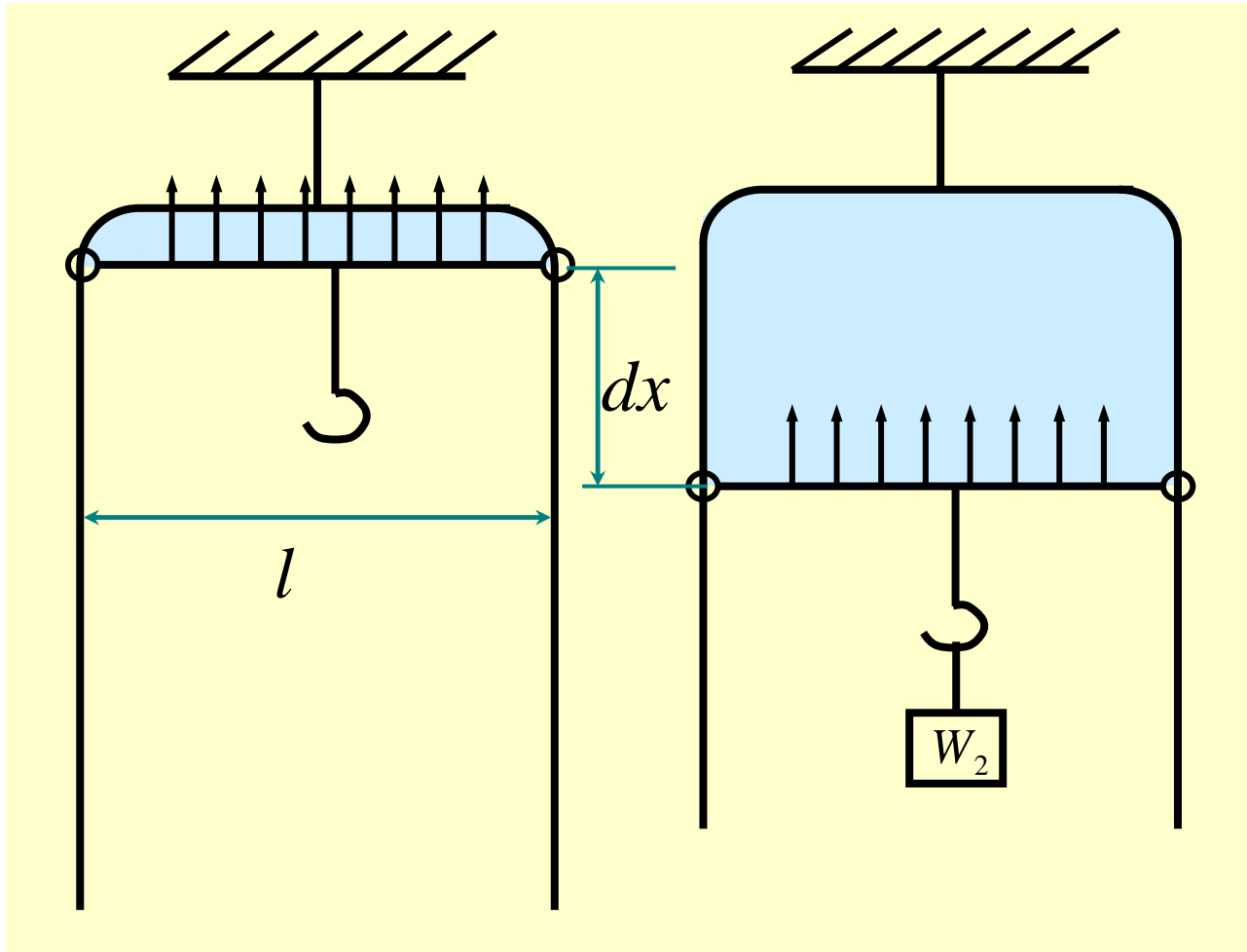
$$F = 2\gamma l$$

l 是滑动边的长度



重力 F 作用下，
 边框移动距离 dx ，
 表面积的改变，
 膜表面增量

$$dA = 2l dx$$



环境对体系做功

$$\delta W = F dx$$

$$dG_{TP} = \gamma dA = F dx$$

引起体系自由能改变

$$dG_{TP} = \delta W$$

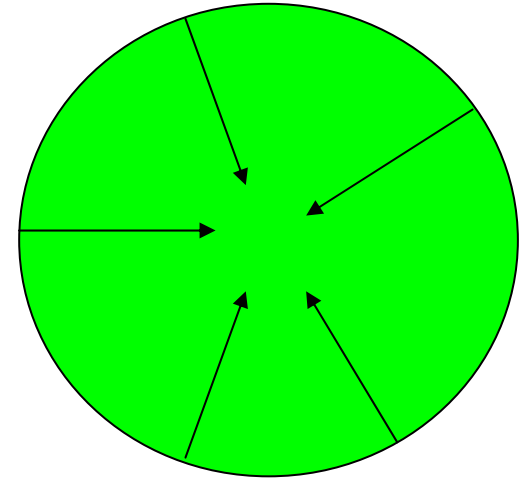
$$\gamma 2l dx = F dx$$

$$F = 2\gamma l$$

$\gamma = F/2l$: 作用于单位边界上的表面张力

表面张力 (surface tension)

- 在两相界面上，存在着一种张力，这种力垂直于表面的边界，指向液体方向并与表面相切



- 垂直作用于单位边界线上的力称为**表面张力**，用 γ 或 σ 表示。单位是： $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

比较： $\gamma = F / 2l$ $\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P,n}$

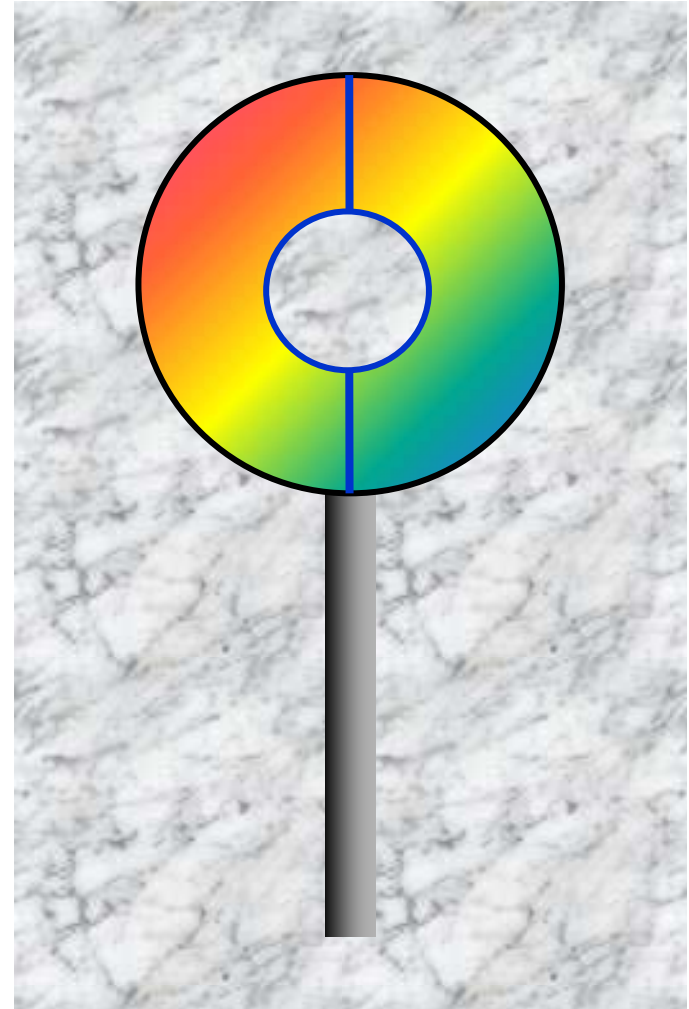
- 一种液体的比表面Gibbs自由能与表面张力，数值相同，但物理意义不同，单位也不同

表面张力（surface tension）

在金属线框中间系一线圈，一起浸入肥皂液中，然后取出，上面形成一液膜。

由于以线圈为边界的两边表面张力大小相等方向相反，故线圈成任意形状可在液膜上移动。

若刺破线圈中央的液膜，线圈内侧张力消失，外侧表面张力立即将线圈绷成一个圆形，清楚的显示出表面张力的存在。



界面张力与温度的关系

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

运用Maxwell关系，得：

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

表面积增加，熵总是增加的。

γ 随 T 的增加而下降

温度升高，分子间引力减弱， γ 降低

预期：当达到临界温度 T_c 时， $\gamma \rightarrow 0$

热力学关系

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B \\dH &= TdS + VdP + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B \\dF &= -SdT - PdV + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B \\dG &= -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B\end{aligned}$$

全微分

Maxwell关系

$$\begin{aligned}(\partial S / \partial A)_{T, V, n} &= -(\partial \gamma / \partial T)_{A, V, n} \\(\partial S / \partial A)_{T, P, n} &= -(\partial \gamma / \partial T)_{A, P, n}\end{aligned}$$

表面Gibbs-Helmholtz关系式

$$\begin{aligned}dV = dn = 0 \quad dU &= TdS + \gamma dA \\(\partial U / \partial A)_{T, V, n} &= T(\partial S / \partial A)_{T, V, n} + \gamma = \gamma - T(\partial \gamma / \partial T)_{A, V, n} \\dp = dn = 0 \quad dH &= TdS + \gamma dA \\(\partial H / \partial A)_{T, P, n} &= T(\partial S / \partial A)_{T, P, n} + \gamma = \gamma - T(\partial \gamma / \partial T)_{A, P, n}\end{aligned}$$

例：

纯水 $\gamma = 0.07564 - (4.956 \times 10^{-6})T$ ，假设当水的表面积改变时，总体积不变，求

- 1, 283K, p^θ 下可逆使水表面积增加 1cm^2 时，须对体系做功多少？
- 2, 计算过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$ 和所吸收的热量 Q ？
- 3, 除去外力，使体系不可逆自动收缩到原来的表面积，并设不做收缩功，计算过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$ 和 Q .

解：1

$$283\text{K}: \quad \gamma = 0.07564 - (4.956 \times 10^{-6})T = 0.07424 \text{ Nm}^{-1}$$

$$W_f = \gamma \Delta A = 0.07424 \times 1 \times 10^{-4} = 7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

解：2

$$\Delta G = W_f = 7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P,n} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P,n}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P,n} \Delta A = 4.956 \times 10^{-6} \times 10^{-4} = \\ &= 4.956 \times 10^{-10} \text{ J.K}^{-1}\end{aligned}$$

$$Q = T \Delta S = 283 \times 4.956 \times 10^{-10} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = 7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H \quad \Delta F = \Delta G$$

解：3

状态函数

$$\Delta U = \Delta H = -7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\Delta F = \Delta G = -7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\Delta S = -4.956 \times 10^{-10} \text{ J.K}^{-1}$$

$$Q = \Delta U = -7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$

§ 13.2 弯曲表面下的附加压力 与蒸气压

- ❧ 弯曲表面下的附加压力
 - ❧ Young-Laplace 公式
 - ❧ Kelvin 公式
1. 在平面上
2. 在凸面上
3. 在凹面上

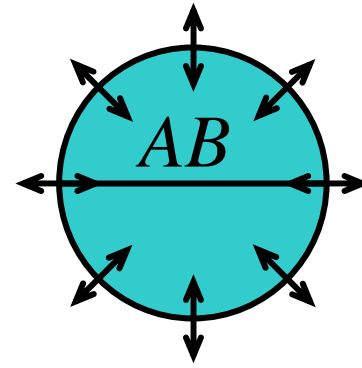
弯曲表面下的附加压力

1. 水平液面

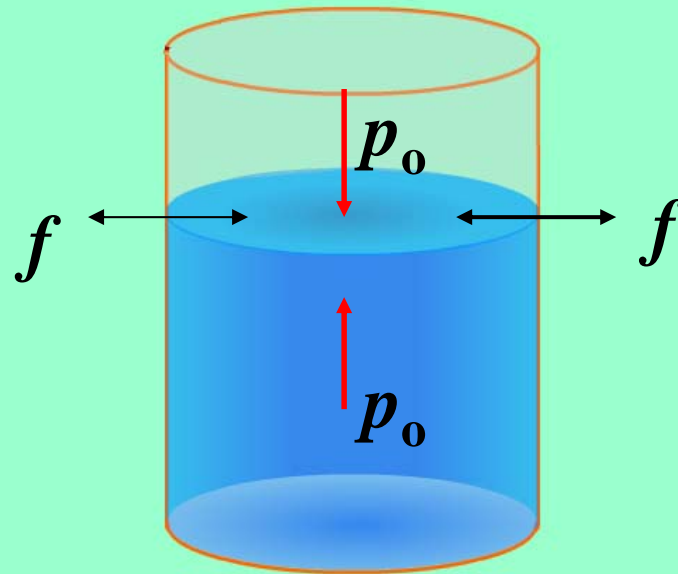
直径为 AB 周边环的受力情况：
边界环上每点的两边都存在表面张力 f ，与周界垂直，大小相等，方向相反，沿周界张力相互抵消。没有附加压力。

液面上的大气压力为 p_0 ，
液面内的反作用力也为 p_0 ，压力差为零。

$$p_s = p_0 - p_0 = 0$$



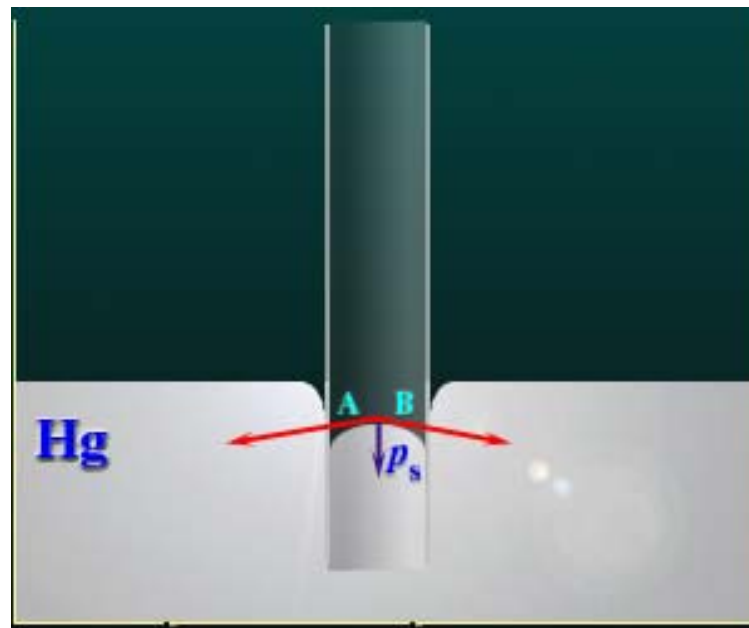
液面正面图



弯曲表面下的附加压力

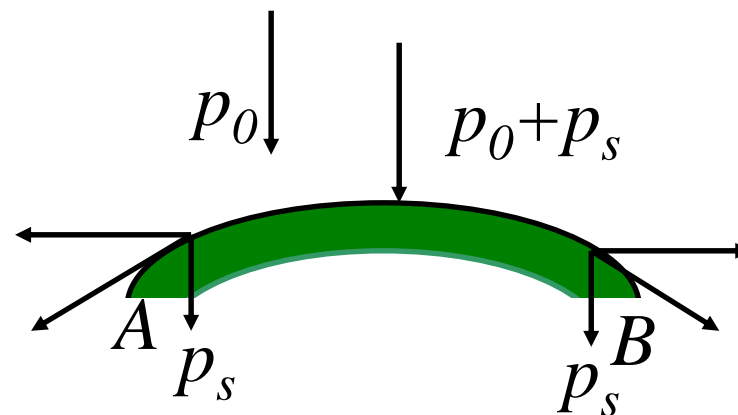
(2) 弯曲表面—凸面:

- AB 面: AB 为弦长球面环作边界
- 沿环四周, AB 以外表面对 AB 面有表面张力,与周界垂直,与液面相切,大小相等,但不在同一平面上,产生一个向下的合力



- 周边合力为 p_s , 称附加压力
- 凸面受向下的总压: $p_0 + p_s$

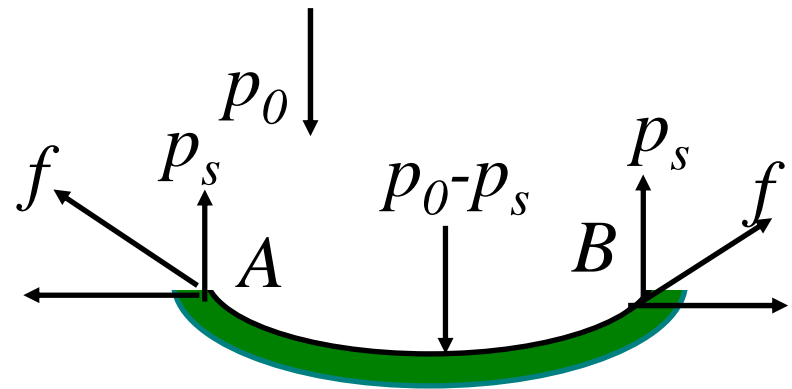
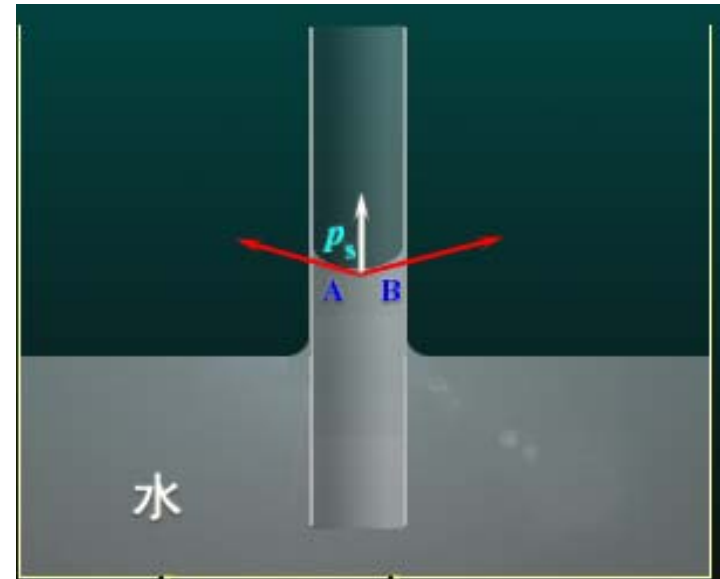
比平面受力大 p_0 为大气压力



弯曲表面下的附加压力

(3) 凹面:

- AB 为弦长球形凹面环作边界
 - 环上每点受来自**AB**外表面的表面张力,与周边垂直,与凹面相切,大小相等,不在同一平面,产生一个向上的合力
 - 周边合力为附加压力 p_s
 - 凹面受向下的总压 $p_0 - p_s$
- 比平面受力小



Young-Laplace公式的推导

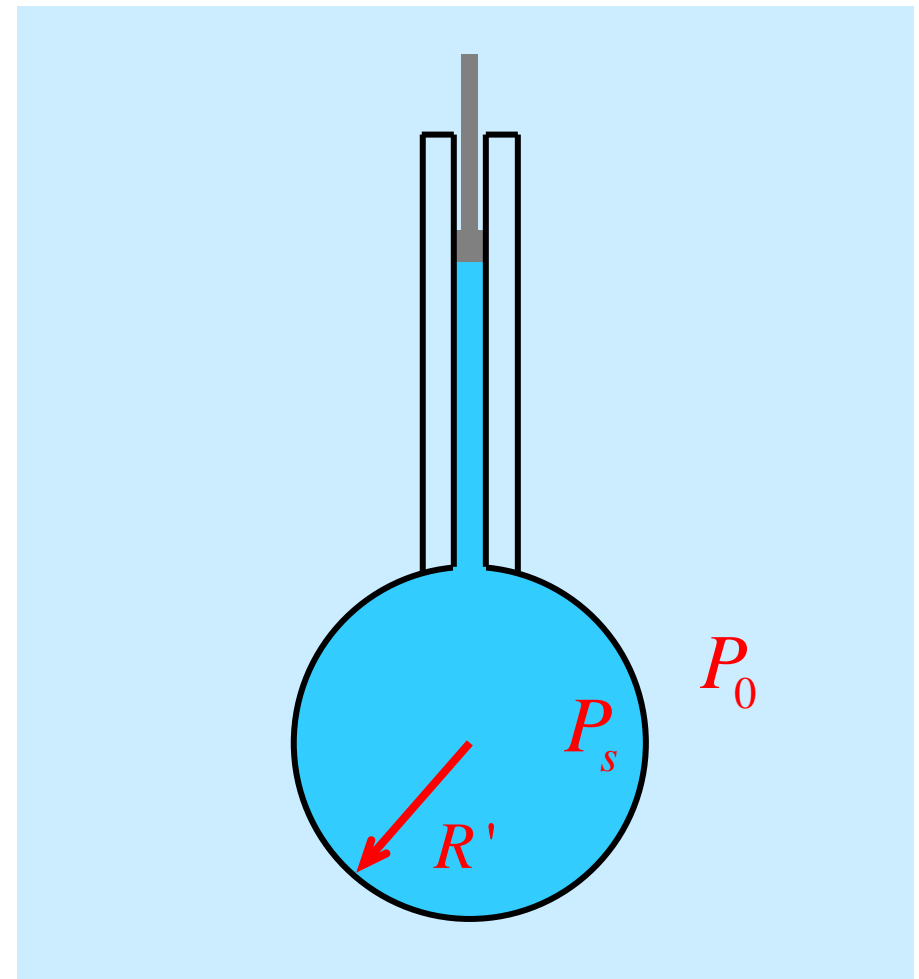
球型液滴附加压力 p_s 与液面曲率半径 R , 以及表面张力的关系

毛细管与球型下悬液滴
呈平衡:

液滴外压: p_0

附加压力: p_s

液滴内压: $p_0 + p_s$



Young-Laplace公式特殊式的推导

对活塞稍加压力，毛细管内液体外出少许，液滴体积增加 dV ，表面积增加 dA

克服 p_s 体积膨胀功： $p_s dV$

dA 增加，Gibbs自由能增加： γdA

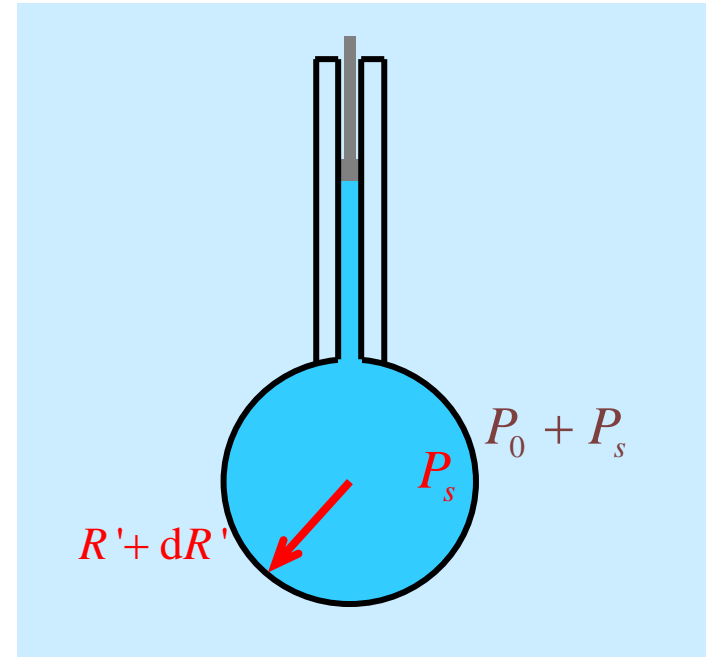
$$p_s dV = \gamma dA$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R'^3 \quad dV = 4\pi R'^2 dR'$$

$$A = 4\pi R'^2 \quad dA = 8\pi R' dR'$$

得：

$$p_s = \frac{2\gamma}{R}$$



讨论:

1: p_s 与曲率半径 R 呈反比, 方向: 指向曲面球心。
液滴越小, 所受附加压力越大

2: 凸面(空气中液滴):
 $R > 0, p_s > 0$ 液体内压($p_0 + p_s$) > 外压(平面压 p_0)

3: 凹面(液中气泡):
 $R < 0, p_s < 0$ 液体内压力($p_0 - |p_s|$) < 外压(平面压 p_0)

4: 对于液泡(皂泡, 液膜), 有内外两个表面
 $p_s = (4\gamma/R) > 0$

5: 平面: $R = \infty, p_s = 0$

6: 不同液体, R 相同时, p_s 与表面张力 γ 成正比
 γ 越大, 将液滴变成平面越困难

$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0.07214$ $\gamma(\text{CCl}_4) = 0.02643$ $\gamma(\text{H}_2\text{O})/\gamma(\text{CCl}_4) = 2.73$
水与 CCl_4 相比, 更易成液滴

Young-Laplace(杨-拉普拉斯)公式

任意液面 p_s 与曲率半径 R 和 γ 的关系

1805年, Young-Laplace关系式:

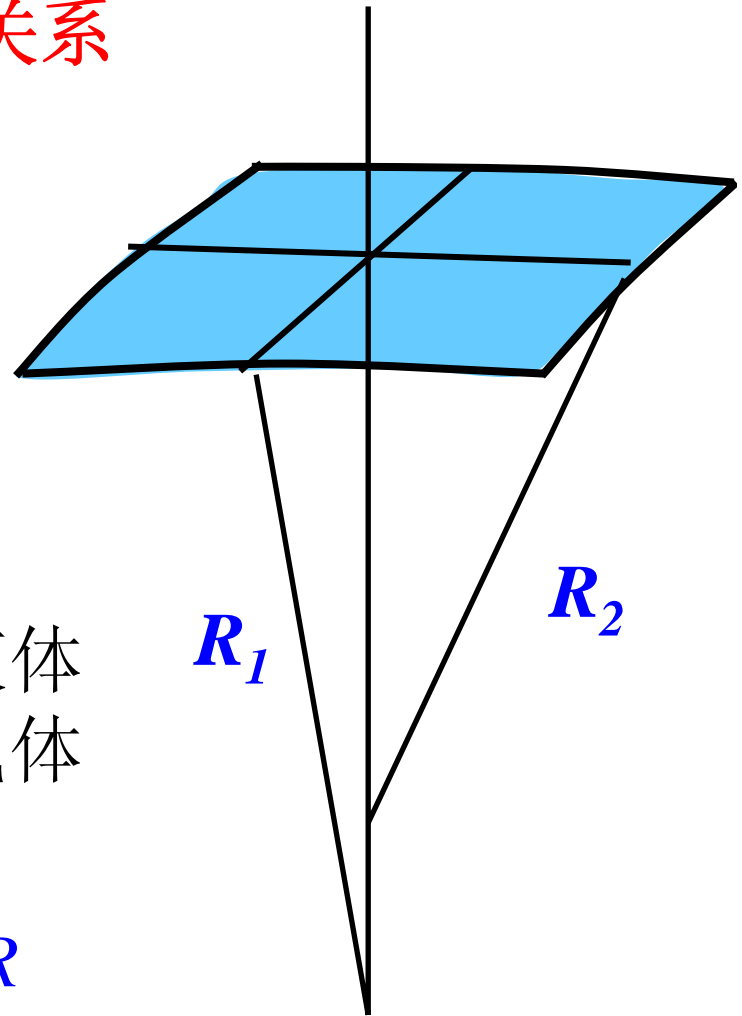
$$p_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

数学规定:

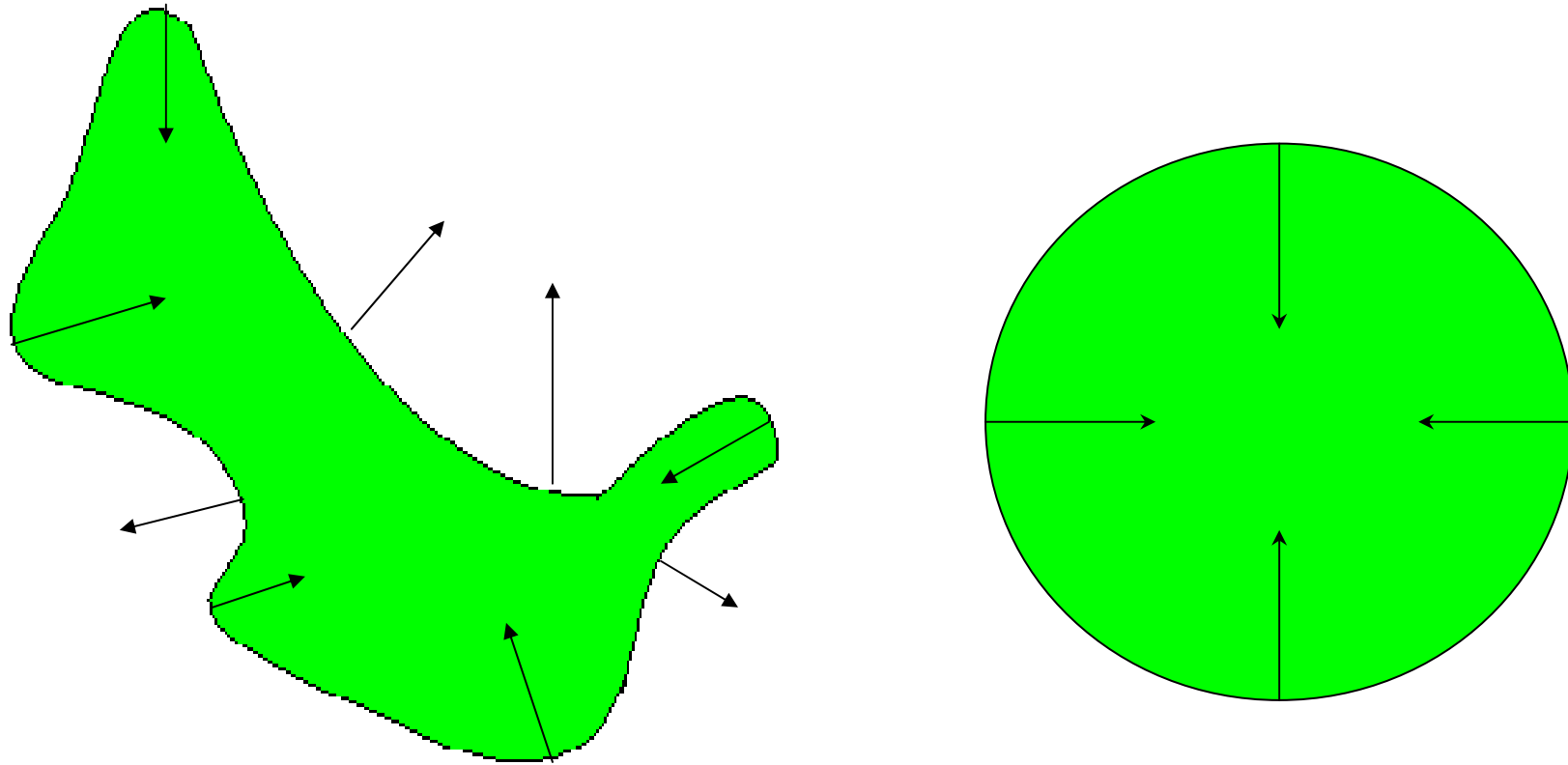
凸面的 R 取正值, 附加压力指向液体
凹面的 R 取负值, 附加压力指向气体
即附加压力总是指向球面的球心

球型液面: $R_1 = R_2$ $p_s = 2\gamma/R$

平面: $R_1 = R_2 = \infty$, $p_s = 0$

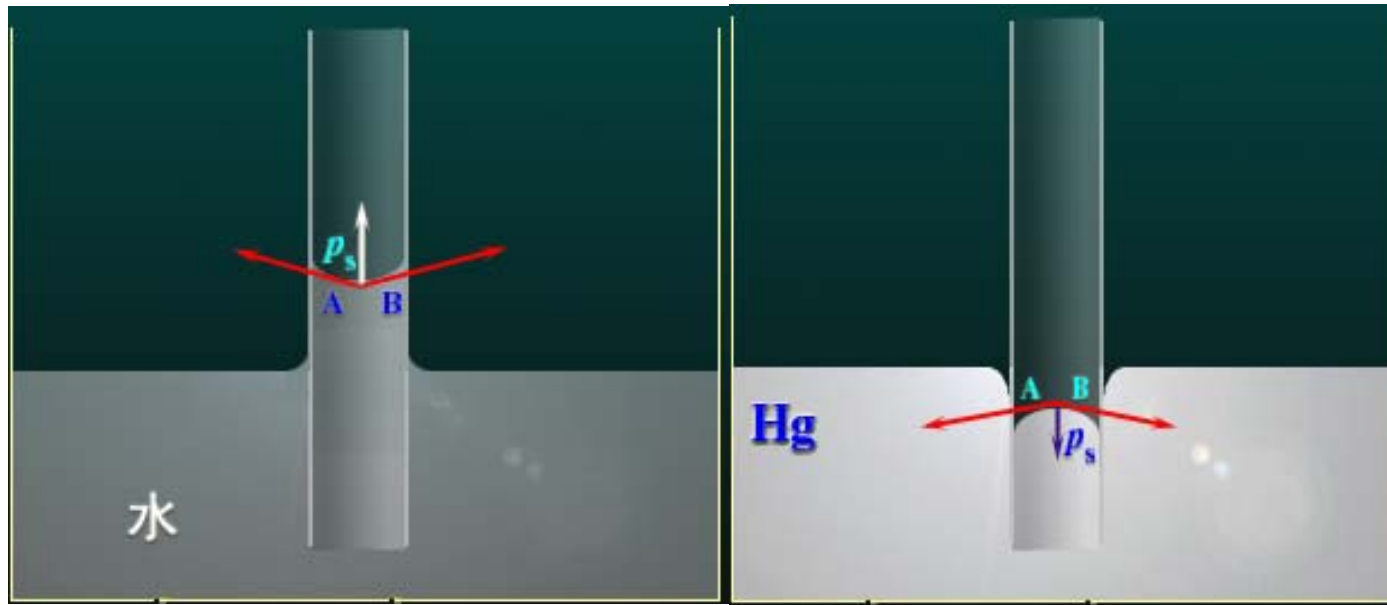


不规则形状液滴，附加压力的大小和方向不同。
这种不平衡力迫使液滴呈球型，达到球面各点压力相同



毛细管现象

相对于液体平面，毛细管内液柱上升(下降)的现象



液体的表面张力使得弯曲液面产生附加压力是毛细管现象的根本原因

附加压力与毛细管中液面高度的关系

曲率半径 R' 与毛细管半径 R 的关系:

$$R' = R / \cos \theta$$

如果曲面为球面, 则 $R'=R$

管内液柱静压力 Δp 等于表面附加压

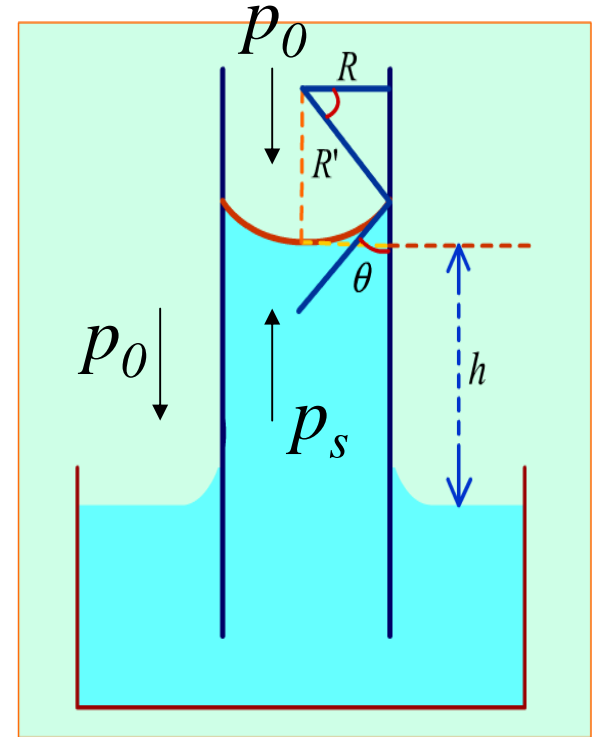
$$\Delta p = p_s = 2\gamma / R' = (\rho_l - \rho_g)gh$$

因 $\rho_l \gg \rho_g$:

$$p_s = 2\gamma / R' = \rho_l gh$$

一般式:

$$p_s = 2\gamma \cos \theta / R = \rho_l gh$$



$$h = 2\gamma \cos \theta / \rho_l g R$$

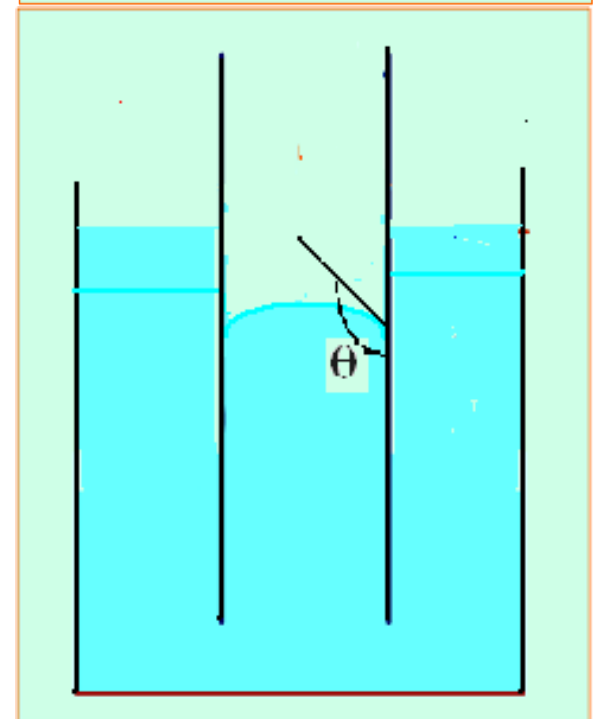
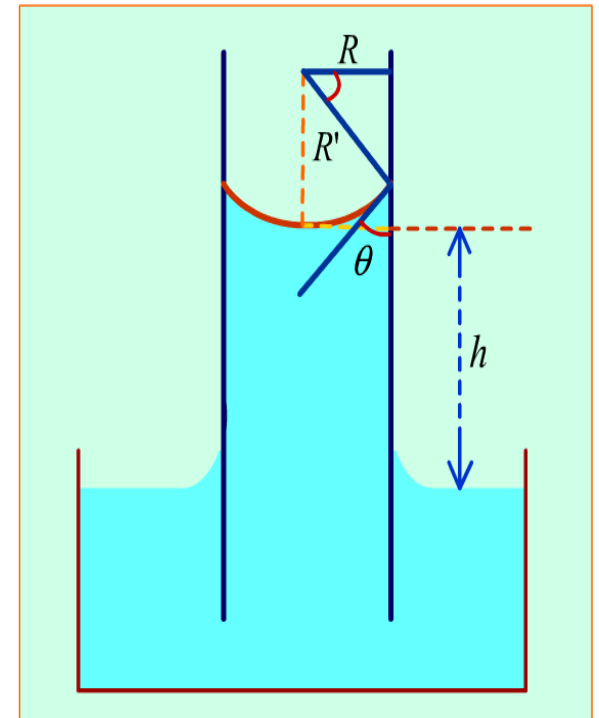
当 $\theta < 90^\circ$

液面为凹面，液柱上升， h 为正值

当 $\theta > 90^\circ$

液面为凸面，液柱下降， h 为负值

当 $\theta = 90^\circ$ ，液面为水平面， h 为零



弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式

液体(T, p_l)

饱和蒸汽(T, p_g)

平面 T, p_l^0 $G_m(l) = G_m(g)$ T, p_g^0

液滴 $T, p_l^0 + p_s$ $G_m(l) + dG_m(l) = G_m(g) + dG_m(g)$ T, p_g

平衡条件 $dG_m(l) = dG_m(g)$

$$(\partial G_m(l) / \partial p_l)_T dp_l = (\partial G_m(g) / \partial p_g)_T dp_g$$

$$V_m(l) dp_l = V_m(g) dp_g = RT d \ln p_g$$

$$V_m(l) \int_{p_l^0}^{p_l} dp_l = RT \int_{p_g^0}^{p_g} d \ln p_g = RT \ln(p_g / p_g^0)$$

$$V_m(l)(p_l - p_l^0) = V_m(l) p_s = RT \ln(p_g / p_g^0)$$

弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式

$$p_l - p_l^0 = p_s = 2\gamma / r$$

$$RT \ln(p_g / p_g^0) = 2\gamma V_m(l) / r = 2\gamma M / \rho_l r$$

Kelvin公式

ρ 为液体密度， M 为液体的摩尔质量

对凸面(液滴)， r 取正值， r 越小，液滴的蒸汽压越高

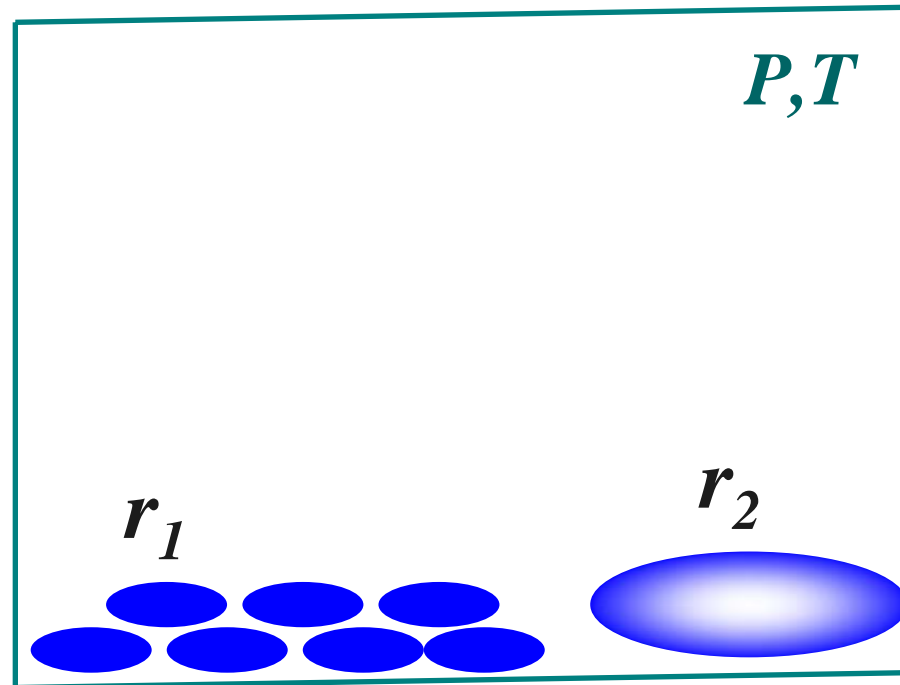
对凹面(汽泡)， r 取负值， r 越小，汽泡的蒸汽压越低

两种不同曲率半径的液滴(或汽泡)的蒸汽压之比

$$RT \ln(p_2 / p_1) = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

$$r_1 < r_2; \quad p_1 > p_2$$

经历一段时间后，小液滴消失，大液滴增大



- 毛细管 r 越小, 蒸汽压 p 越小, 小于正常饱和蒸汽压, 发生毛细管凝聚.
- 对平面液体尚未饱和的蒸汽, 在毛细管则开始凝聚
- 土壤毛细管的保湿作用

弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式2

Kelvin公式——固体颗粒的溶解度

晶体在溶剂中溶解平衡

根据Henry定律, 溶质浓度与其蒸汽分压成正比

$$p = kc$$

$$RT \ln(p_2 / p_1) = RT \ln(c_2 / c_1) = \frac{2\gamma_{l-s}M}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

微晶, 凸面, r 取正值, r 越小, 颗粒的溶解度越大

普通晶体, $r = \infty$, 溶解度为 c^0 则有

$$RT \ln(c / c^0) = 2\gamma_{l-s}M_s / \rho_s r$$

在373K, p^θ 纯水中, 在离液面0.01m的深处有一直径为 10^{-7} m的气泡, 已知水的 $\rho=958.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\gamma=58.9 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. 试求: 1, 气泡内水蒸汽压 p_r ; 2, 气泡存在时所需克服的压力 p ; 3. 判断小气泡能否存在?

$$\ln(p_r / p^\theta) = \frac{2\gamma M}{\rho R T r} = \frac{2 \times 58.9 \times 10^{-3} \times 18.01 \times 10^{-3}}{958.4 \times 8.314 \times 373.15 \times (-5 \times 10^{-8})}$$

$$p_r = 99.89 \text{ kPa}$$

凹液面对气泡的附加压力 $p_s = 2\gamma / r = 2.36 \times 10^3 \text{ kPa}$

气泡所受的静压力: $P_{\text{静}} = \rho g h = 958.4 \times 9.81 \times 0.01 = 0.094 \text{ kPa}$

气泡存在需克服的压力: $P = P_{\text{atm}} + P_{\text{静}} + p_r = 2.46 \times 10^3 \text{ kPa}$

$$p_r = 99.89 \ll P = 2.46 \times 10^3 \text{ kPa}$$

\therefore 气泡不能存在, 致使液体不易沸腾而形成过热液体

正丁醇($M=74$)蒸汽骤冷至273K, 过饱和度 $p/p^0=4$ 方能凝结为液滴。273K, $\gamma=0.0261\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. $\rho=1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 求:
1, 开始凝结的液滴半径, 2, 每个液滴所含分子数

$$RT \ln(p / p^0) = 2\gamma M / \rho r$$

$$r = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln(p / p^0)} = \frac{2 \times 0.0261 \times 74 \times 10^3}{1000 \times 8.314 \times 273 \times \ln 4} = 1.23 \times 10^{-9} \text{ m}$$

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

$$= \frac{4\pi}{3} (1.23 \times 10^{-9})^3 \times 10^3 \times 6.02 \times 10^{23} / 74 \times 10^{-3}$$

$$= 63.4$$

Review

比表面Gibbs自由能与表面张力

$$\gamma = F / 2 l \quad \gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P,n}$$

热力学基本公式

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_B dn_B$$

Maxwell关系

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

热力学性质随表面积的变化

γ 随 T 的变化

弯曲表面下的
附加压力

$$p_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R}$$

凸面： $R > 0$, $p_s > 0$ 凹面： $R < 0$, $p_s < 0$

弯曲表面上的蒸汽压——**Kelvin公式**

$$RT \ln\left(\frac{p_g}{p_g^0}\right) = \frac{2\gamma V_m(l)}{r} = \frac{2\gamma M}{\rho_l r}$$

Kelvin公式——固体颗粒的溶解度

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

$$RT \ln\left(\frac{c}{c^0}\right) = \frac{2\gamma_{l-s} M_s}{\rho_s r}$$

作业:

p.399 Ex.1

p.400 Ex. 3,4,5

p.400 Ex. 9,10