

物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

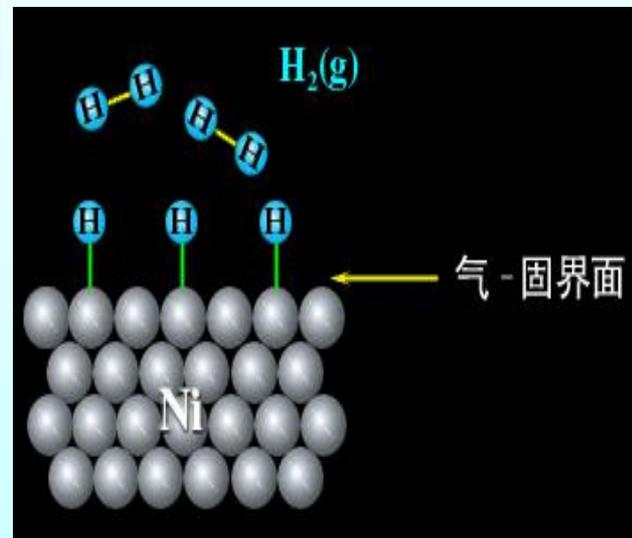
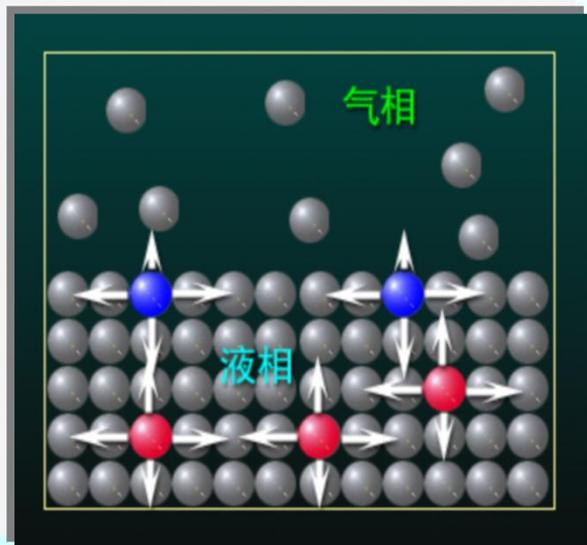
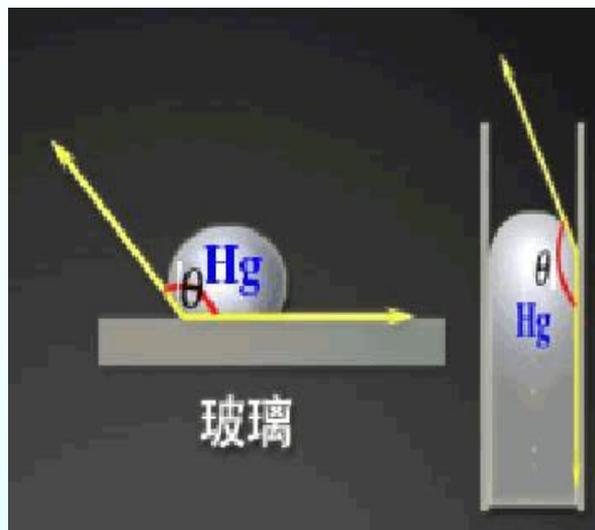
2019年3月

物理化学

第十三章

表面物理化学

第十三章 表面物理化学



思考：与胶体、界面现象相关的问题

以下为一些你曾经碰到或想到, 或可能视而不见或从没有想到过的问题, 它们与胶体与界面化学原理息息相关, 在学习胶体与界面化学原理前, 你如何去解释这些现象?

1. 为什么自然界中液滴、气泡总是圆形的? 为什么气泡比液滴更容易破裂? 肥皂泡为什么不易破裂?
2. 为什么水在毛细管中呈凹月面? 水银在毛细管中呈凸面?
3. 天空为什么会下雨? 向高空抛撒碘化银(干冰)为什么能产生人工降雨?
4. 为什么会产生液体过热现象? 加入沸石为什么能消除过热现象?
5. 为什么水在玻璃上能铺展, 水银在玻璃上却形成液滴?
6. 为什么打烂体温计时, 水银会变成多粒水银球?
7. 为什么在幻灯片上书写要用油性笔? 用水笔行吗?

思考：与胶体、界面现象相关的问题

8. 为什么在参观面粉厂时, 不能穿带铁钉的鞋?
9. 干面粉没有粘结性. 若加入水, 面粉会具有粘结性和可塑性, 但加入油, 则没有. 为什么? 这些对材料制备有什么启示?
10. 墙面涂料太稀或太稠对涂墙效果有影响吗?
11. 夏天牛奶为什么容易变质? 煮牛奶时放入红糖会出现絮凝现象? 为什么?
12. 肥皂、洗衣粉为什么有去污作用?
13. 在污水处理或自来水厂使水净化时, 常要加入净化剂明矾(硫酸铝). 为什么?
14. 鸭子为什么会浮在水中? 而放入肥皂水中会下沉?
15. 如果把吹好的肥皂泡保持在管端, 必须把管子的另一端按住, 否则, 一松手肥皂泡变小而消失?

思考：与胶体、界面现象相关的问题

16. 农工锄地为什么能保持土壤水分？如何抑制沙漠地带水的蒸发？
17. 护士给病人注射各种针剂时，注射前一定要检查针筒中是否有小气泡，若有小气泡，必须除去。为什么？
18. “高压氧舱”是脑疾病治疗与康复的方法，治疗结束后，要从高压向低压慢慢过渡，为什么？海底潜水员返回海面途中必须缓慢上升，又为什么？
19. 豆浆中加入卤水（或石膏）为什么能形成豆腐？内脂豆腐与传统豆腐的区别？
20. 为什么活性炭可以做防毒面具和冰箱除臭剂？
21. 好的矿泉水可以在干燥的杯子形成一个弧面，其弧面可以承载硬币的质量，为什么？

思考：与胶体、界面现象相关的问题

22. 湿度大时，木制家具和油画为什么会自动裂损？博物馆是否需要注意恒温、保湿？

23. 20世纪初，当第一批远洋巨轮制造成功，下水试航12h后，发现螺旋桨千疮百孔，不能使用。其原因是水中无数极细微小的小气泡造成。通常将小气泡对金属螺旋桨造成的损害称为“气蚀”。为什么“小气泡”有这么大的危害？现在用什么方法保护螺旋桨？

24. 晴朗的天空为什么是兰色的？朝霞、晚霞为什么绚丽多彩？

25. 用同一滴管，同样条件下滴相同体积的不同溶液，比如NaCl、正丁醇溶液，滴数会一样多吗？

思考：与胶体、界面现象相关的问题

- 26. 什么是表面活性剂？为什么向油水不溶体系加入表面活性剂后，油水能互溶？通常选择性的向污染水体加入表面活性，起到净化水质的作用，为什么？
- 27. 为什么利用矿物浮选可得到高品位的

界面现象是客观存在的，学习胶体界面知识后，你又会如何去解释这些随处可见的胶体与界面现象？对界面规律的研究在当今科学研究与应用中有什么作用？

第十三章 界面现象

13.1 表面张力与表面Gibbs自由能

13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压

13.3 溶液的表面吸附

13.4 液-液界面的性质

13.5 液-固界面—润湿作用

13.6 表面活性剂及其应用

13.7 固体表面的吸附

13.8 气-固相表面的催化作用

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

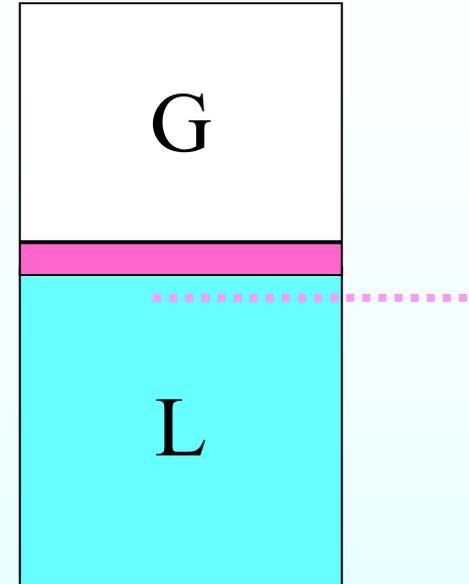
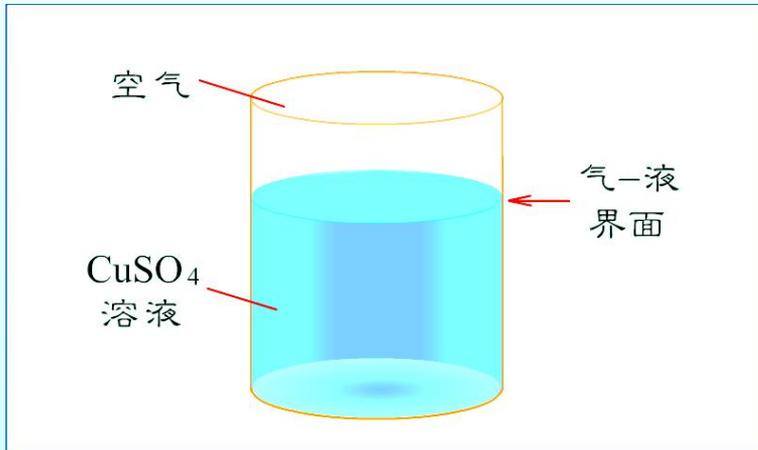
表面和界面(surface and interface)

什麼是界(表)面?

密切接觸的兩相之間存在一過渡區-界面。

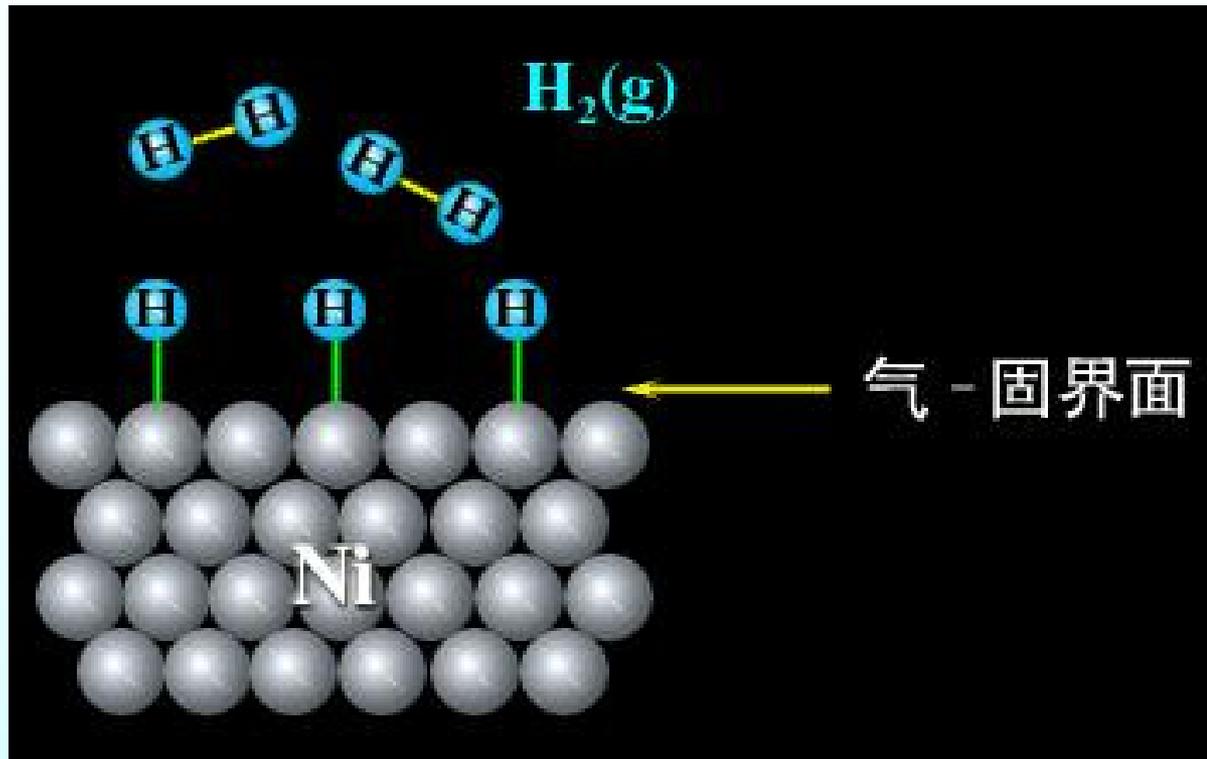
常見的界面例子

1. 氣-液界面



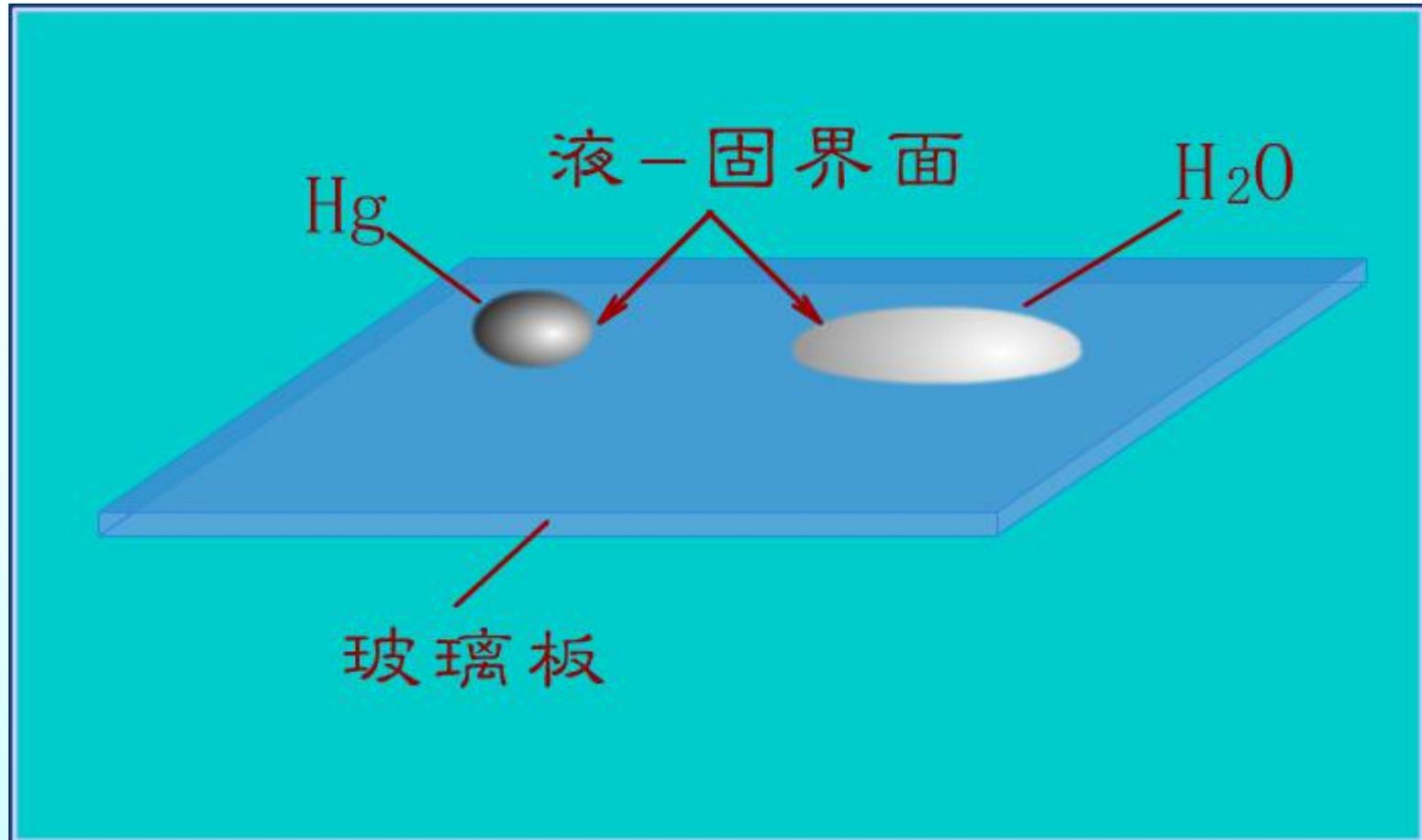
表面和界面 (SURFACE AND INTERFACE)

2. 气-固界面



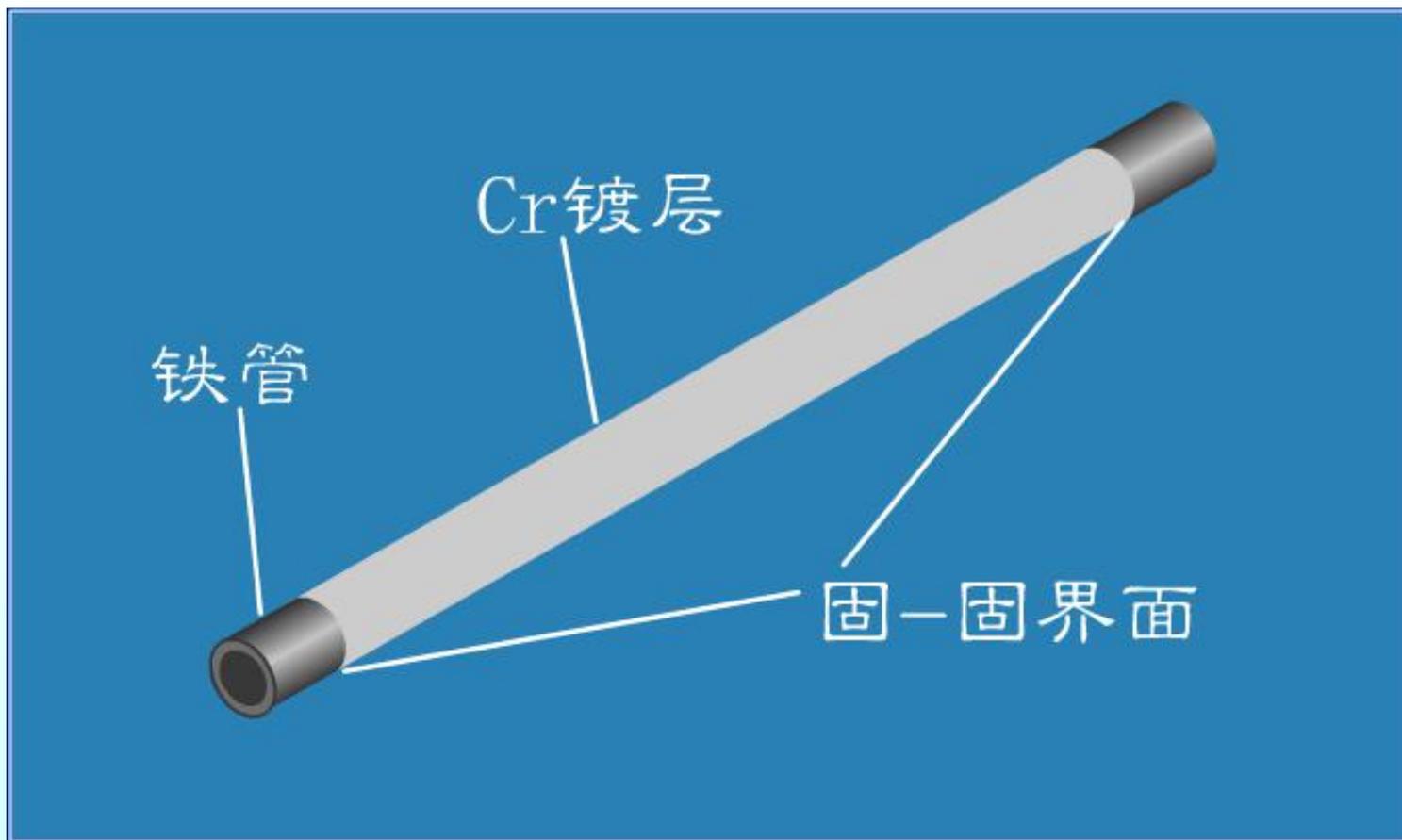
表面和界面 (SURFACE AND INTERFACE)

4. 液-固界面



表面和界面 (SURFACE AND INTERFACE)

5. 固-固界面



表面和界面 (SURFACE AND INTERFACE)

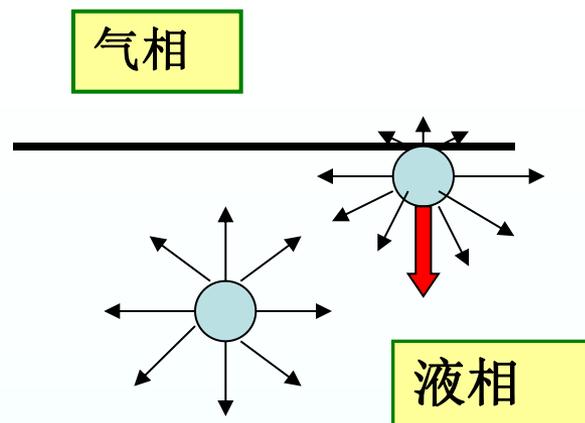
界面是指两相接触的约几个分子厚度的过渡区，若其中一相为气体，这种界面通常称为表面。

严格讲表面应是液体和固体与其饱和蒸气之间的界面，但习惯上把液体或固体与空气的界面称为液体或固体的表面。

常见的界面有：气-液界面，气-固界面，液-液界面，液-固界面，固-固界面。

表面层分子与内部分子相同吗？

表面层分子与内部分子相比，它们所处的环境不同。



体相内部分子所受四周邻近相同分子的作用力是**对称的**，各个方向的力彼此抵销；

处在界面层的分子，一方面受到体相内相同物质分子的作用，另一方面受到性质不同的另一相中物质分子的作用，其**作用力未必能相互抵销**，因此，**界面层会显示出一些独特的性质**。

表面分子的受力状况和能量状态与内部分子不同

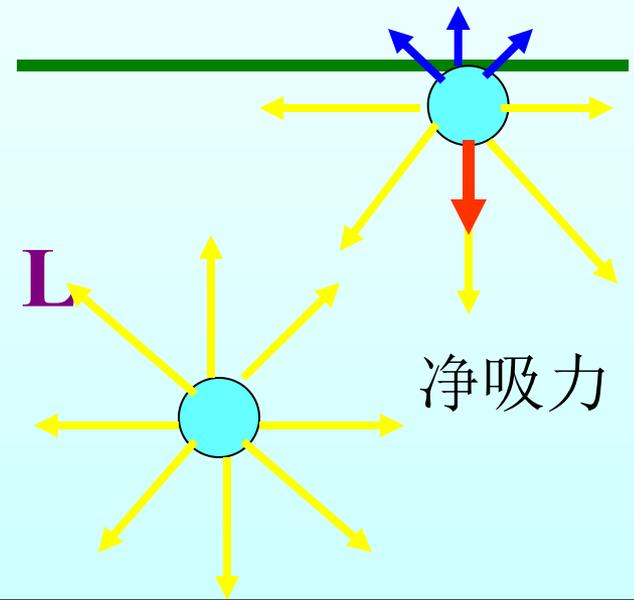
表面层分子与内部分子相同吗？

液体表面的分子受到指向液体内部的合力作用. 此合力称为“**净吸力**”。净吸力垂直于液体表面，并指向液体内部。

对于单组分体系，”净吸力”主要来自于同一物质在不同相中的**密度不同**；对于多组分体系，则特性来自于**界面层的组成与任一相的组成的不相同**。

液体表面分子比内部分子具有更高的能量

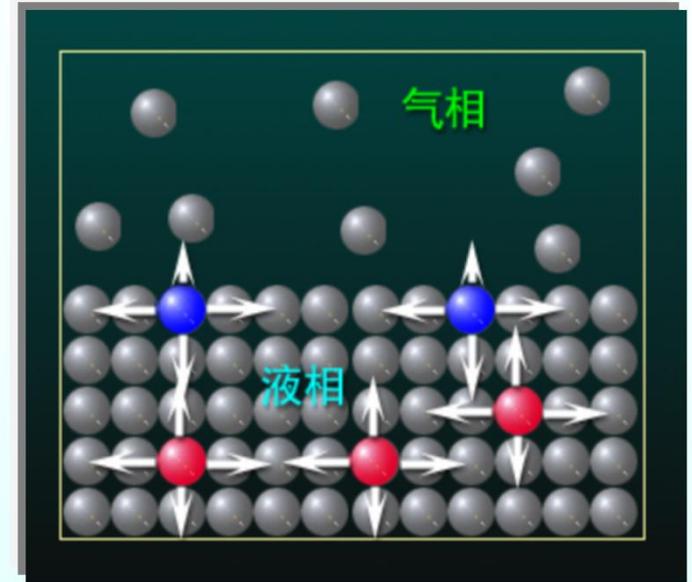
G



界面现象的本质

最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面。

液体内部分子所受的力可以彼此抵销，但表面分子受到体相分子的拉力大，受到气相分子的拉力小（因为气相密度低），所以表面分子受到被拉入体相的作用力。这个力为“净吸力”



这种作用力使表面有自动收缩到最小的趋势，并使表面层显示出一些独特性质，如表面张力、表面吸附、毛细现象、过饱和状态等，都是缘于“静吸力”的存在。

比表面 (SPECIFIC SURFACE AREA)

比表面通常用来表示物质分散的程度，有两种常用的表示方法：一种是单位质量的固体所具有的表面积；另一种是单位体积固体所具有的表面积。即：

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

式中， m 和 V 分别为固体的质量和体积， A 为其表面积。目前常用的测定表面积的方法有**BET**法和色谱法。

分散度与比表面

把物质分散成细小微粒的程度称为分散度。把一定大小的物质分割得越小，则分散度越高，比表面也越大。

例如，把边长为1cm的立方体 1cm^3 逐渐分割成小立方体时，比表面增长情况列于下表：

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

分散度与比表面

从表上可以看出，当将边长为 10^{-2}m 的立方体分割成 10^{-9}m 的小立方体时，比表面增长了一千万倍。

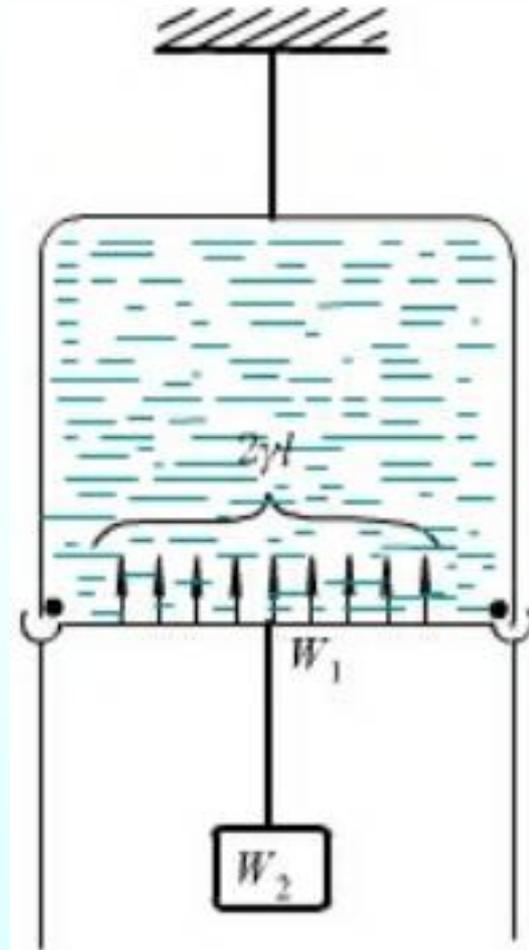
可见达到nm级的超细微粒具有巨大的比表面积，因而具有许多独特的表面效应，成为新材料和多相催化方面的研究热点。

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

表面张力 (SURFACE TENSION)

实验1: 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。

结论: 在两相(特别是气-液)界面上，处处存在着一种张力，它永远与表面相切，而与静吸力相互垂直。



把作用于单位边界线上的这种力称为表面张力，用 γ 表示，单位是 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。表面张力起源于由分子间力而引起的“净吸力”。

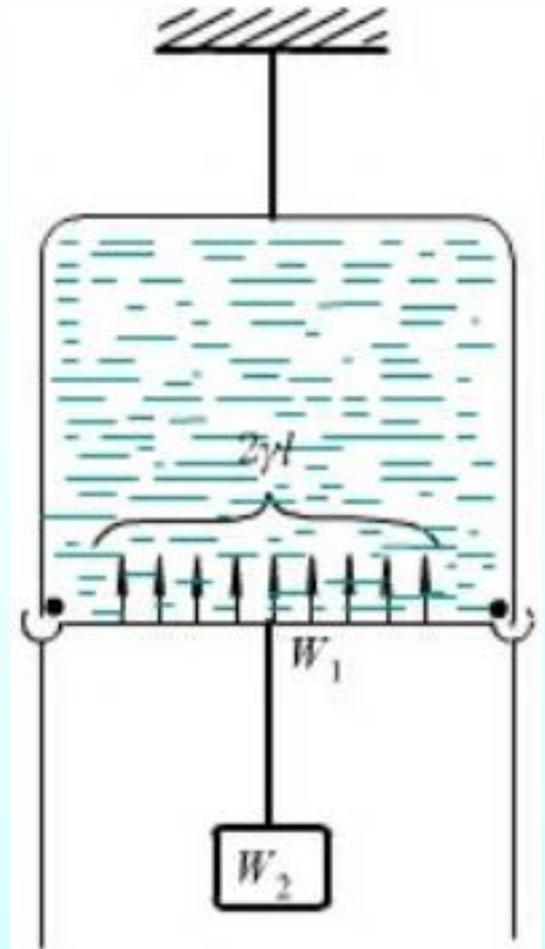
表面张力 (SURFACE TENSION)

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 ($F = (W_1 + W_2)g$) 与总的表面张力大小相等方向相反，则金属丝不再滑动。

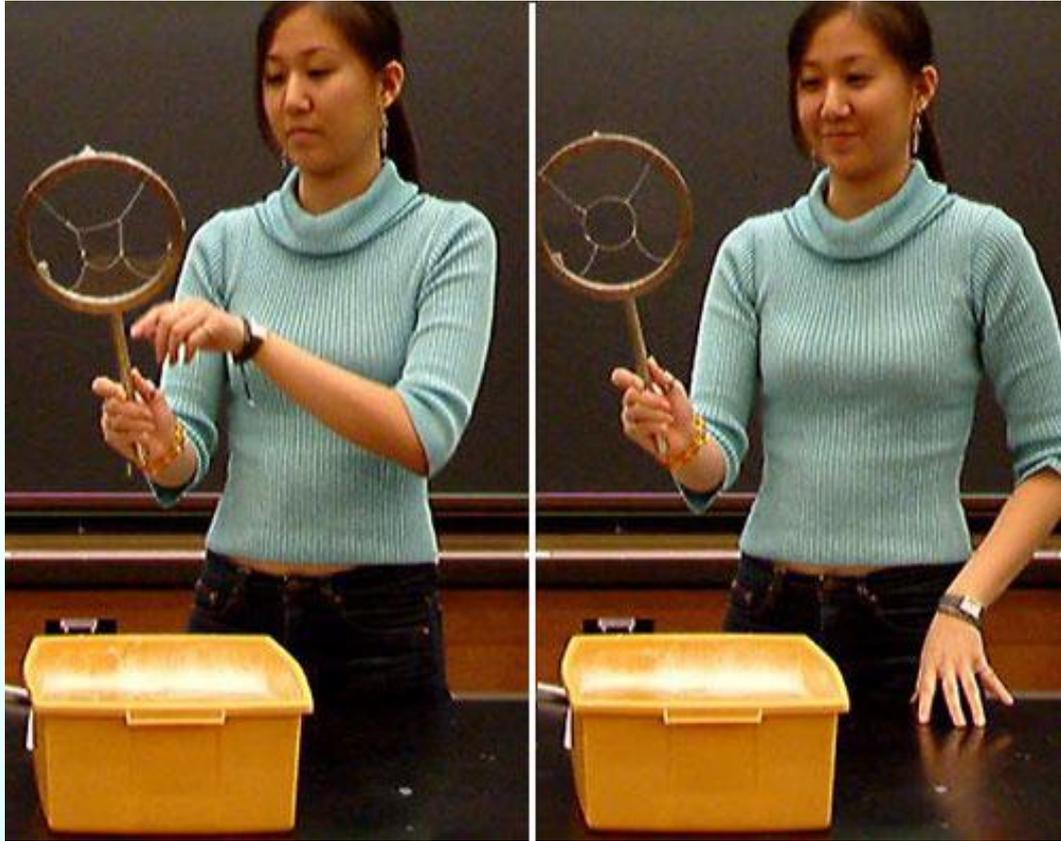
这时

$$F = 2\gamma l$$

l 是滑动边的长度，因膜有两个面，所以边界总长度为 $2l$ ， γ 就是作用于单位边界上的表面张力。



表面张力 (surface tension)



请同学们用表面张力的知识思考图中的现象

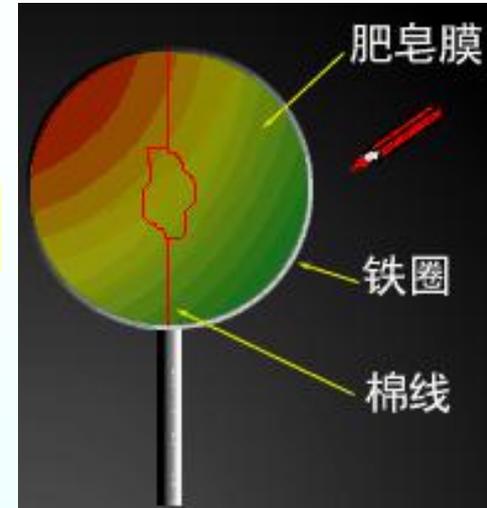
表面张力 (SURFACE TENSION)

实验2: 如果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。

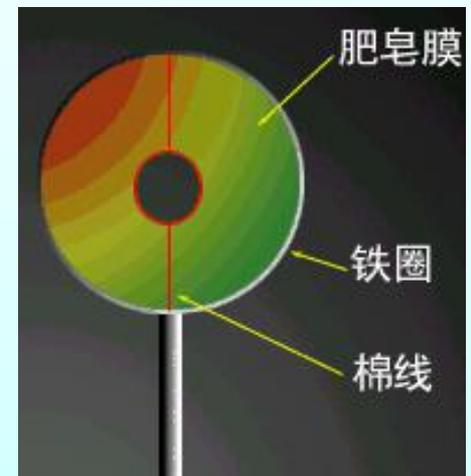
由于以线圈为边界的两边表面张力大小相等方向相反，所以线圈成任意形状可在液膜上移动，见(a)图。

如果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，见(b)图，清楚的显示出表面张力的存在。

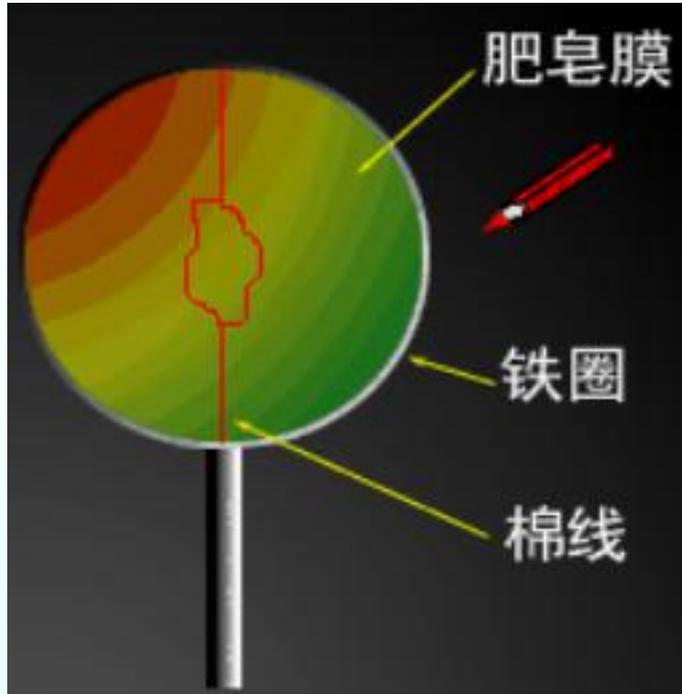
(a)



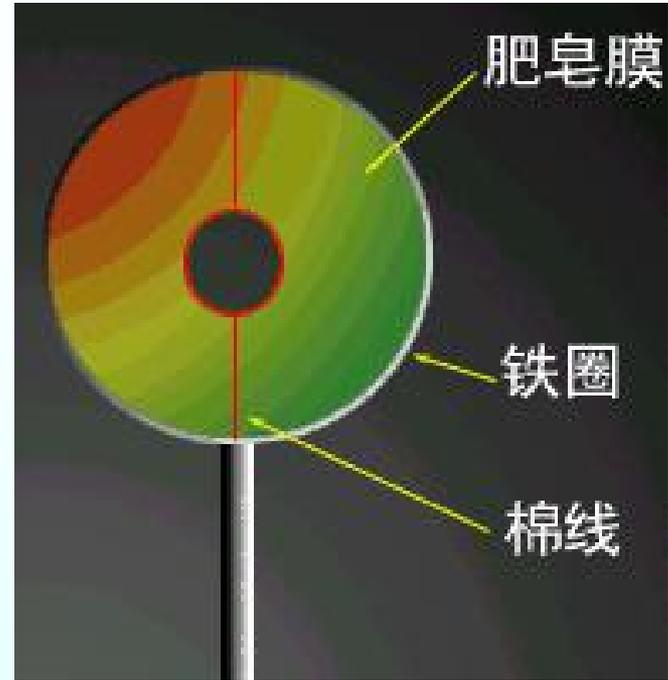
(b)



表面张力 (SURFACE TENSION)



(a)



(b)

结论: 在两相(特别是气-液)界面上, 处处存在着一种张力, 它永远与表面相切, 而与静吸力相互垂直。

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。用公式表示为：

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

式中 γ 为比例系数，它在数值上等于当 T , P 及组成恒定的条件下，增加单位表面积时所必须对体系做的可逆非膨胀功。

表面GIBBS自由能(SURFACE FREE ENERGY)

考虑了表面功，热力学基本公式中应相应增加 dA 一项，即：

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

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

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

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

由此可得：

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

表面自由能(SURFACE FREE ENERGY)

γ 广义的表面能定义:

保持相应的特征变量不变, 每增加单位表面积时, 相应热力学函数的增值。

表面吉布斯自由能:

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

保持温度、压力和组成不变, 每增加单位表面积时, Gibbs自由能的增加值称为表面Gibbs自由能, 或简称表面自由能或表面能, 用符号 σ 或 γ 表示, 单位为 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

等温、等压条件下, 可逆的增加单位表面积时, 环境对体系所做的功转化为表面层分子的吉布斯自由能。

关于表面张力与GIBBS自由能

(1) 表面张力是由于处于表面层的分子受到“净吸力”的作用而产生的与表面相切，与“净吸力”相互垂直，引起液体表面自动收缩的力。

(2) 表面张力与表面吉布斯自由能是同一数值的二个不同概念，前者从力学角度，而后者从能量角度讨论界面所存在现象

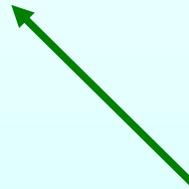
(3) 表面张力是物质的自然属性，与物质的性质、温度、压力、组成以及共存的另一相有关

表面自由能与表面张力

对于表面相，我们从“能”和“力”的角度引出了两个不同的概念：**表面自由能与表面张力**。事实上这两个概念有着密切的联系

两者量纲相同

$$\frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2} = \frac{N}{m}$$



表面自由能的量纲

表面张力量纲

界面张力与温度的关系

温度升高，界面张力下降。这可用热力学公式说明：

$$\text{因为 } dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

运用全微分的性质，可得：

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

等式左方为正值，因为表面积增加，熵总是增加的。所以 γ 随 T 的增加而下降。

从分子热运动与温度的关系，又如何作出解释？

界面张力与压力关系

压力影响表面张力的原因：

改变气相分子的密度

气体分子在液体表面的吸附

气体分子溶解在液体内部等

结果：压力增加，界面张力下降。通常每增加
10atm，界面张力下降1mN/m

表面张力一般随**压力的增加而下降**。因为压力增加，气相密度增加，表面分子受力不均匀性略有好转。另外，若是气相中有别的物质，则压力增加，促使表面吸附增加，气体溶解度增加，也使表面张力下降。

界面张力与物质属性的关系

•1.表面张力与分子间相互作用力的关系

对纯液体或纯固体，表面张力决定于分子间形成的化学键能的大小，一般**化学键越强，表面张力越大**。

$\gamma(\text{金属键}) > \gamma(\text{离子键}) > \gamma(\text{极性共价键}) > \gamma(\text{非极性共价键})$

2. 表面张力与分子极性关系

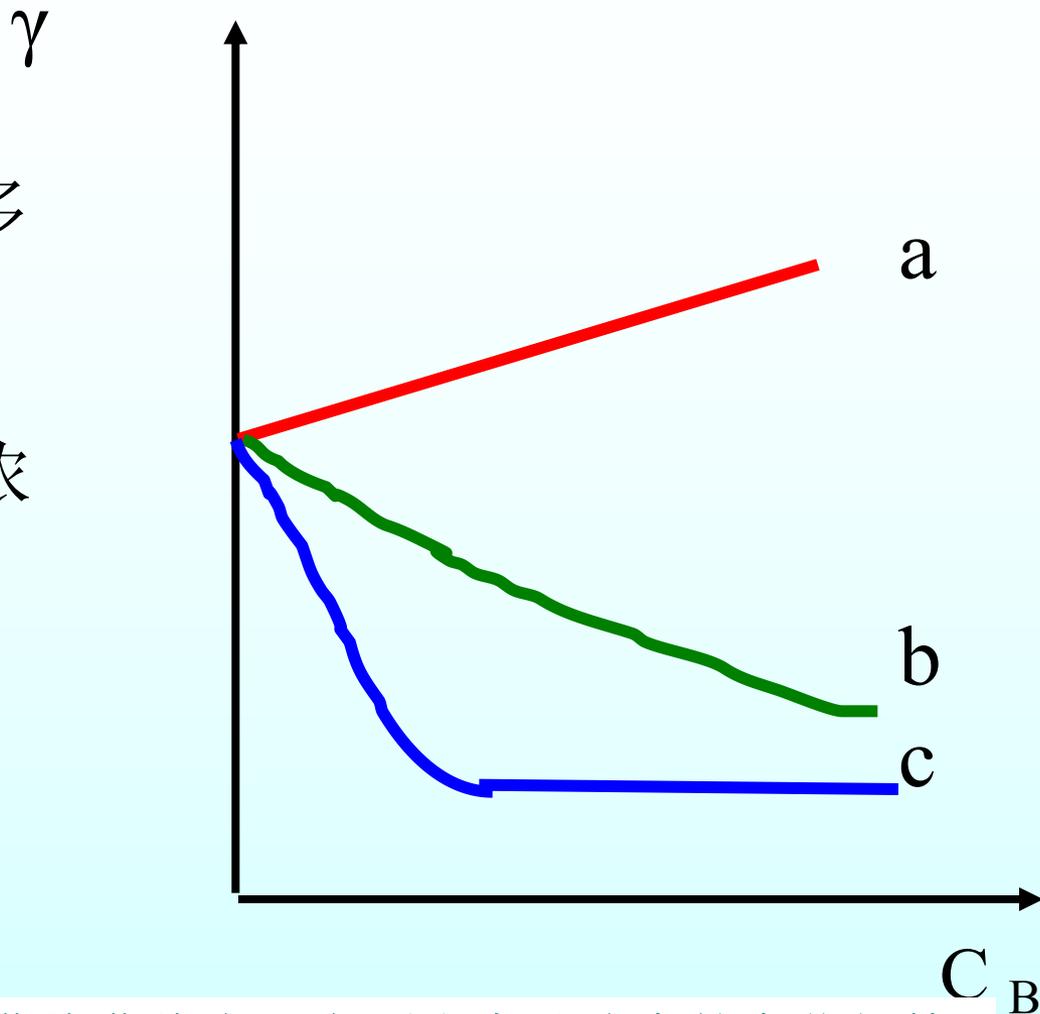
表面张力是由于分子间力而引起的静吸力所产生，因此**极性分子**物质的表面张力比**非极性分子**物质的表面张力大。

溶液表面张力与溶液浓度的关系

a: 无机酸、碱、盐和多羟基有机物(如蔗糖、甘露醇等)。

溶液的表面张力随浓度增加而缓慢增大(大致成线性关系) ——

表面惰性物质
surface inactive substance



$\gamma - C$ 曲线表示表面张力随浓度的变化规律

表面张力与浓度的关系

b. 低分子量的极性有机物，如：醇、醛、酸、酯、胺等，溶液表面张力随浓度增加而逐渐减小。

-----**表面活性物质**

surface active substance

c. 具有长碳链（碳原子数大于8）的极性有机化合物：当浓度很小时，溶液的表面张力便急剧减小，但减小到一定值后就不再随浓度增加而变化。

-----**表面活性剂**

surface active agent (surfactant)

表面热力学基本公式

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

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

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

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

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

等温、等压条件下，可逆的增加单位表面积时，环境对体系所做的功转化为表面层分子的吉布斯自由能。

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_B}$$

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

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_B}$$

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

广义的表面能定义

热力学表面基本公式

• 应用全微分性质

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,V} + \gamma$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,V} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A_s,V}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p} + \gamma$$

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

可知，增大表面积时，系统的熵、热力学能及焓都增加，它们的增量可以通过表面张力及其随温度的变化关系进行计算。

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

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

$$N = \frac{V}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3 \times 10^{-3}}{4\pi r^3 \rho}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma \times \Delta A = \sigma \times N \times 4\pi r^2 \\ &= \frac{483 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-3}}{13.6 \times 10^3 \times 3.5 \times 10^{-8}} \text{J} = 3.04 \text{J} \end{aligned}$$

由基本方程可知, 在等温、等压和组成不变的条件下, 当 $\gamma \downarrow$ 或 $A \downarrow$, $dG = \gamma dA \leq 0$, 过程都可自发进行, 这就是表面现象产生的热力学原因。

例2: 已知 293K , 水—空气的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{M}^{-1}$; 表面张力温度系数为 $-0.152 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 试求算在此温度及标准压下, 若水的表面可逆增大 2CM^2 表面积时, 求体系吸的热及作的功, 并求体系的 ΔH 、 ΔS 及 ΔG 。

解: $W = \gamma \Delta A = 72.75 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-4} = 145.5 \times 10^{-7} \text{J}$

$$\Delta G = W = 145.5 \times 10^{-7} \text{J}$$

$$\Delta S = -\Delta A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p, A$$

$$= -2 \times 10^{-4} \times (-0.152 \times 10^{-3})$$

$$= 0.304 \times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$\Delta H = \Delta A [\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p]$$

$$= 2 \times 10^{-4} \times (72.75 \times 10^{-3} + 293 \times 0.152 \times 10^{-3})$$

$$= 2 \times 10^{-4} \times 117.286 \times 10^{-3}$$

$$= 234.7 \times 10^{-7} \text{J}$$

体系吸热: $Q_R = T \Delta S = 0.304 \times 10^{-7} \times 293 = 89.1 \times 10^{-7} \text{J}$

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

1. 在平面上

2. 在凸面上

3. 在凹面上

❧ Young-Laplace公式

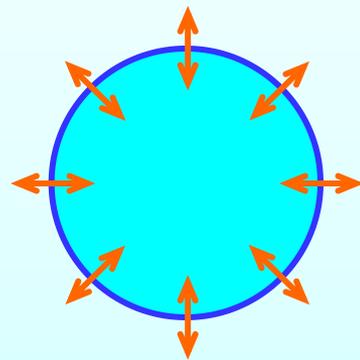
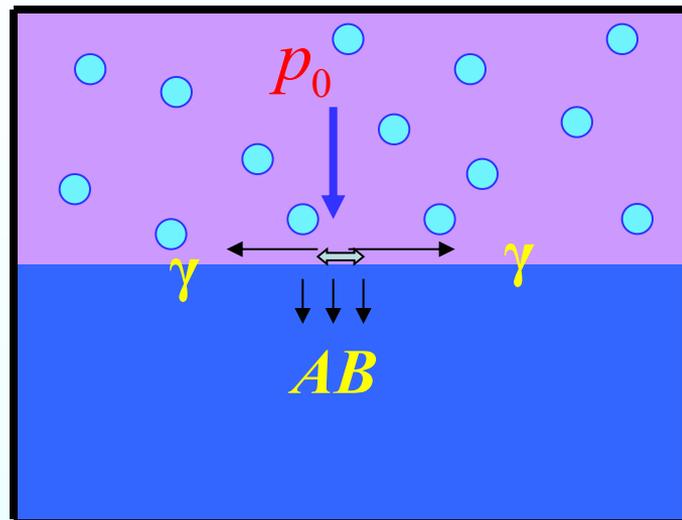
❧ Kelvin公式

弯曲液面上的附加压力

1. 在平面上

研究平面上某一小面积 AB 周围的受力情况，由于边界上每点的两边都存在表面张力，大小相等，方向相反，当平衡时，沿 AB 周界的表面张力相互抵消。

液体受到向下的大气压力为 p_0 ，向上的反作用力也为 p_0 ，可见平面液体表内外的压力相等



液面正面图

弯曲液面上的附加压力

2. 在凸面上

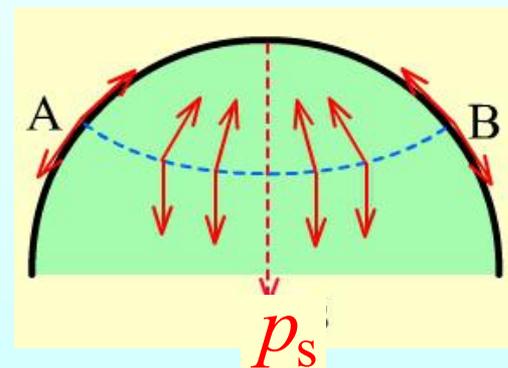
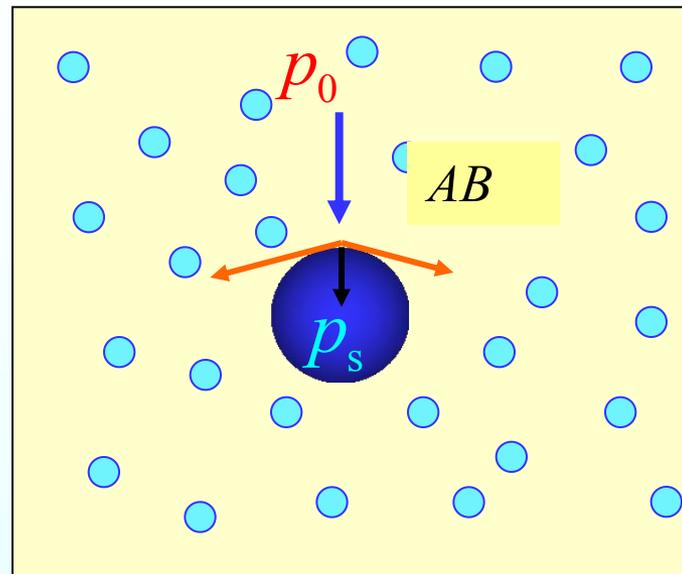
在液滴球面上 AB 小圈周围的受力情况, 由于每点两边的表面张力都与液面相切, 大小相等, 但不在同一平面上, 不能相消, 会产生一个向下的合力。

所有点产生的合力之和为 p_s

这合力称为附加压力, 指向圆心

球面上受的总压力为:

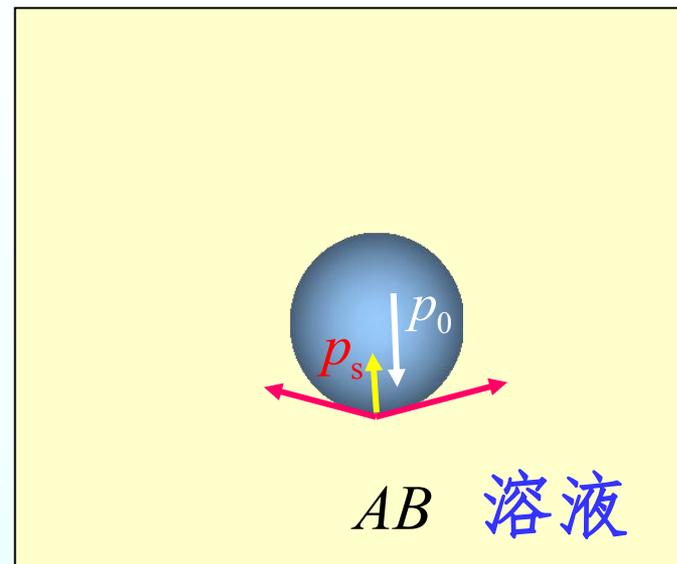
$$p_0 + p_s$$



弯曲液面上的附加压力

3. 在凹面上

在气泡内壁上 AB 小圈周围的受力情况, 由于每点两边的表面张力都与内壁相切, 大小相等, 但不在同一平面上, 不能相消, 会产生一个向圆心的合力。

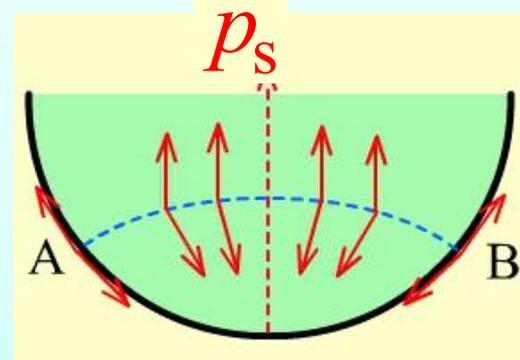


所有点产生的合力之和为 p_s

这合力称为附加压力, 指向圆心

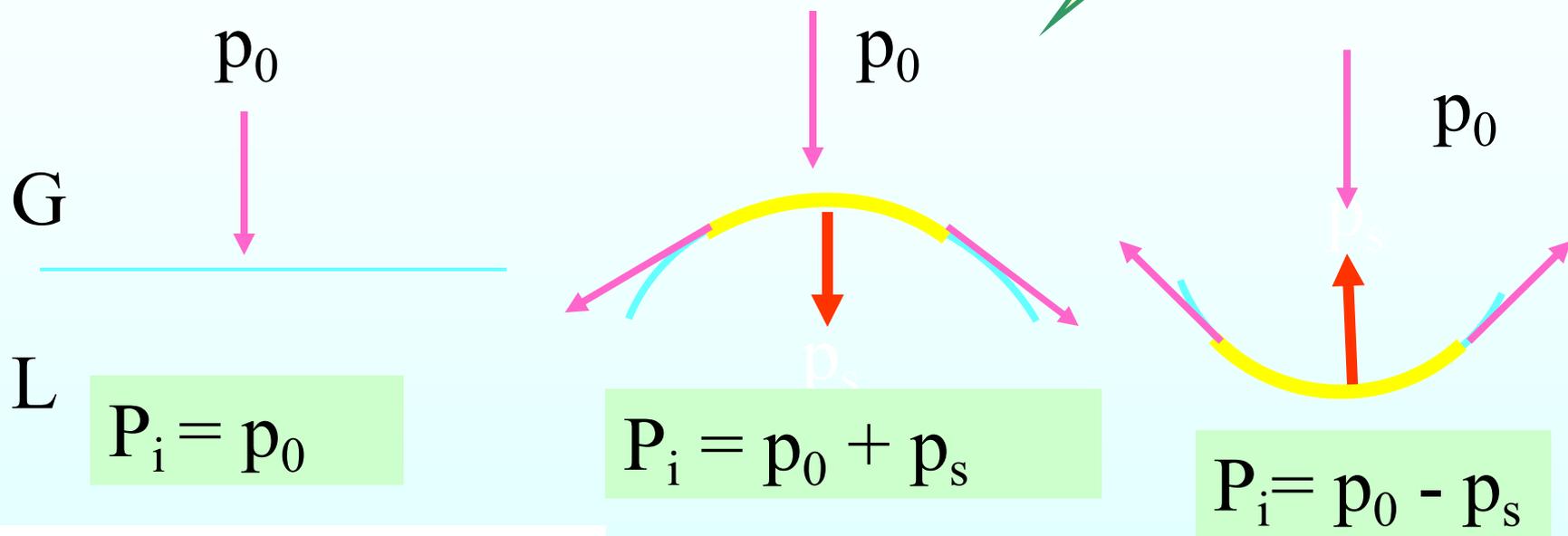
气泡内壁受的总压力为:

$$p_0 - p_s$$



弯曲液面下的附加压力

P_s 的大小与哪些因素有关?



P_i : 液体内部的压力

P_s : 附加压力 (additional pressure)

扬-拉普拉斯公式

1805年Young-Laplace导出了附加压力与曲率半径之间的关系式：

一般式：
$$P_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

特殊式（对球面）：

$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

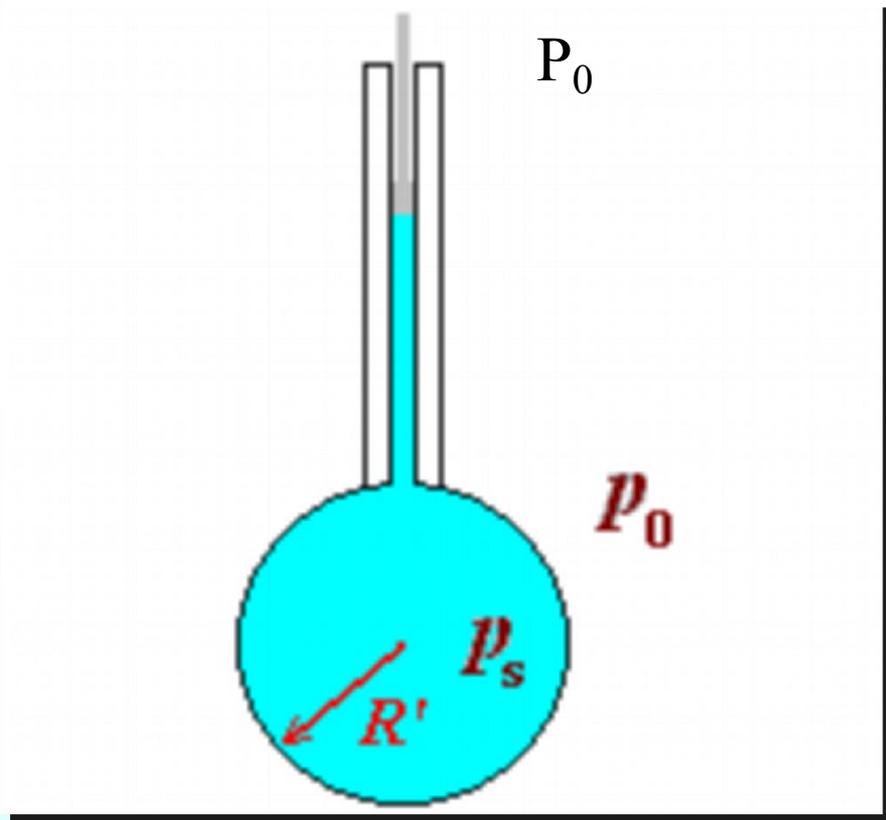
根据数学上规定，凸面的曲率半径取正值，凹面的曲率半径取负值。所以，凸面的附加压力指向液体，凹面的附加压力指向气体，即附加压力总是指向球面的球心。

YOUNG-LAPLACE 特殊式的推导

(1) 在毛细管内充满液体，管端有半径为 R' 的球状液滴与之平衡。

外压为 p_0 ，附加压力为 p_s ，液滴所受总压为：

$$p_0 + p_s$$



附加压力方向指向球心

YOUNG-LAPLACE特殊式的推导

2. 对活塞稍加压力，将毛细管内液体压出少许，使液滴体积增加 dV ，相应地其表面积增加 dA 。克服附加压力 p_s ，环境所作的功与可逆增加表面积的吉布斯自由能增加应该相等。

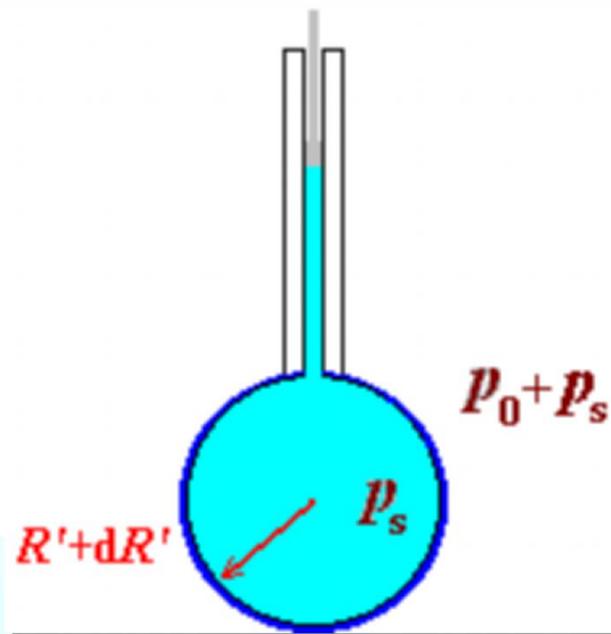
$$p_s dV = \gamma dA$$

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

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

代入得：

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



扬-拉普拉斯公式讨论:

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

1. 凸形液面 (**convex**) ($r > 0$) $p_s > 0$, $p_i > p_o$;
凹形液面 (**concave**) ($r < 0$) $p_s < 0$, $p_i < p_o$;
平面 $r = \infty$ $p_s = 0$, $p_i = p_o$

P_s 总是指向曲面的球心

2. γ 越大, R 越小, 则 p_s 越大

3. 由于液体或固体小颗粒的内部存在较大的附加压力, 引起体系物理、化学性质的改变。

气泡的附加压力是否与液滴的附加压力相等?

与扬-拉普拉斯方程相关的有趣现象与应用

1. 毛细现象

2. “气蚀”现象

3. “气塞”现象

毛细现象

什么是毛细现象？

当把毛细管插入液体中，管中液面会高于或低于管外的平面，这种现象称为毛细现象。

产生毛细现象的原因？

毛细现象与哪些因素有关？

毛细现象有那些应用？

毛细上升现象

当把洁净的玻璃毛细管插入纯水中时，

管内液面呈凹面

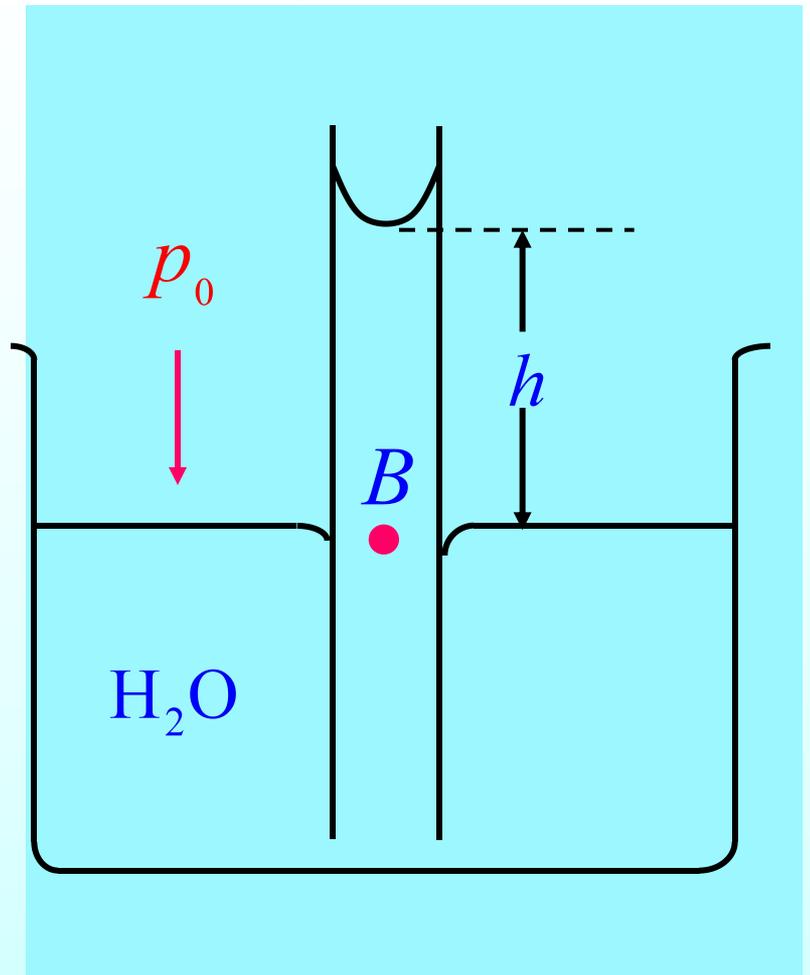
并高于管外的水平面

因为凹面 B 点处有向上的附加压力，

使 B 点处压力比平面上小

管内液面上升后又达成了新的平衡

h 高度的水柱压力就等于附加压力



毛细下降现象

当把洁净的玻璃毛细管插入汞中时，

管内液面呈凸面

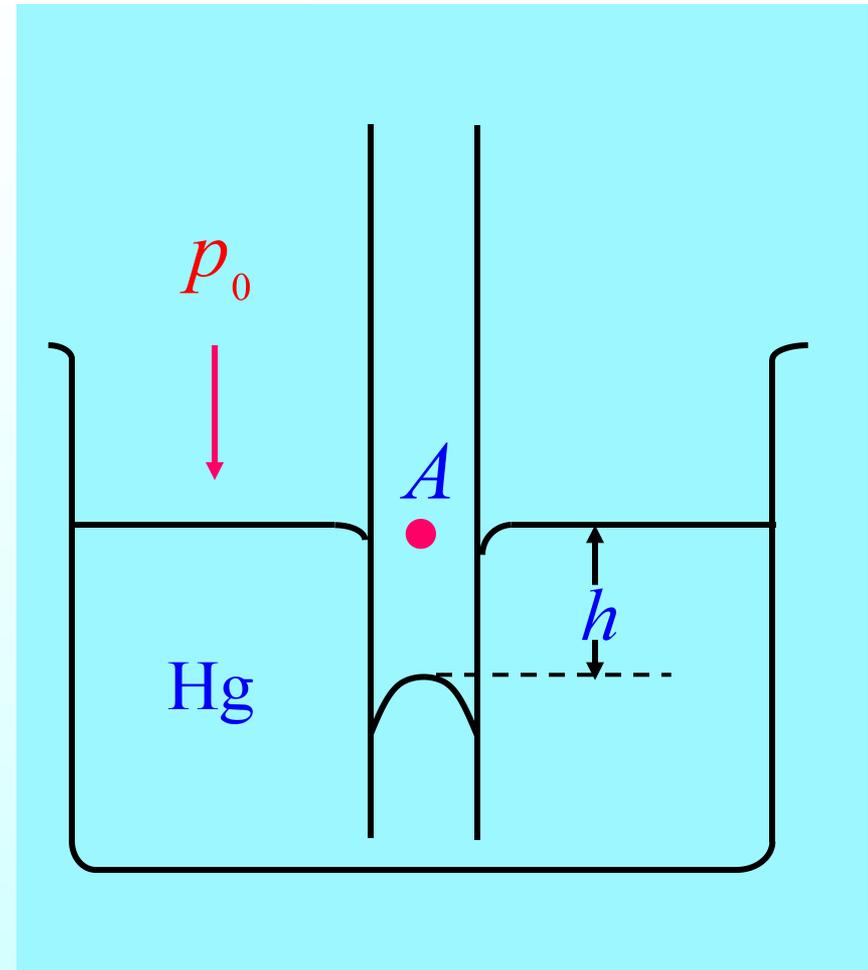
并低于管外的汞平面

因为凸面A点处有向下的附加压力，

使A点处压力比平面上大

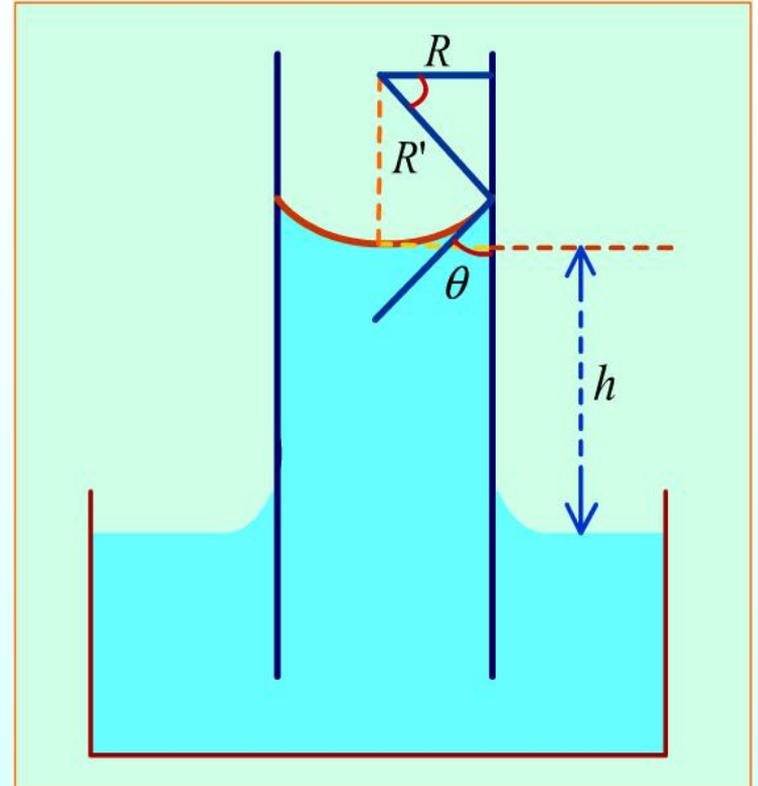
管内液面下降后又达成了新的平衡

h 高度的汞柱压力就等于附加压力



毛细管上升与下降现象—— 柱高度与附加压力关系

- 将一支干净的毛细管插入液体时，若液体能润湿毛细管，则在表面张力的作用下液体沿毛细管壁上升。上升高度与液体表面张力有关。



附加压力与毛细管中液面高度的关系

1. 曲率半径 R' 与毛细管半径 R 的关系:

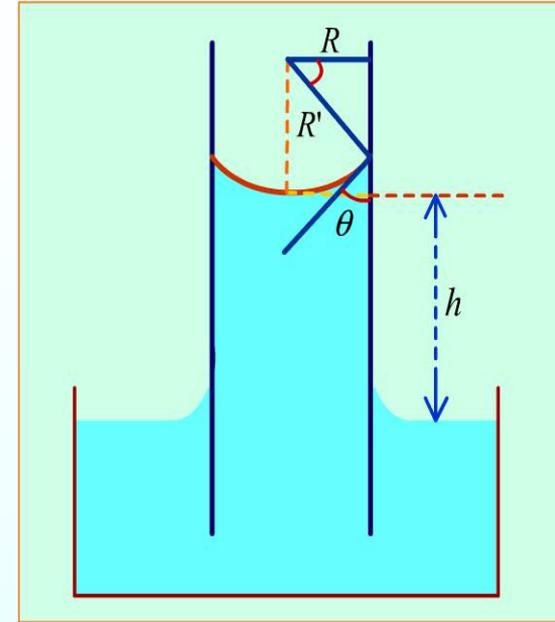
$$R' = R / \cos \theta$$

如果曲面为球面, 则 $R' = R$ 。

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

因 $\rho_l \gg \rho_g$ 所以:
$$p_s = 2\gamma / R' = \rho_l gh$$

一般式:
$$2\gamma \cos \theta / R = \Delta \rho gh$$
 (毛细管上升公式)



有什么应用?

2.“气蚀”现象

- 20世纪初,当第一批远洋巨轮制造成功,下水试航12h后,发现螺旋桨千疮百孔,不能使用.
- **原因:**水中无数极细微小的小气泡造成.通常将小气泡对金属螺旋桨造成的损害称为“气蚀”。
- 为什么“小气泡”有这么大的危害?

气蚀现象产生的原因:

- 螺旋桨在水中高速运转时，水在巨大压力冲击下可产生无数小气泡，形成一大片气泡云，这些气泡有的小到肉眼都难以分辨，他们具有极小的曲率半径。
- 实验中观察到，气泡周围的液体对起泡产生极大的压力，即附加压力，在这个压力的作用下，气泡的液膜以极大的速度发生收缩而破裂，当液膜破裂时，产生的压力可以达到几千兆巴，（ $1\text{Mbar} = 100000\text{Mpa}$),无数个小气泡用如此大的压力连续而密集的撞击在金属机件上，将会使机件受到破坏。即气蚀现象。
- 防止气蚀方法有多种，例如在螺旋桨浆叶表面涂上二硫化钛或二硫化钨涂料等。

3.“气塞”现象

- 护士给病人注射各种针剂时，注射前一定要检查针筒中是否有小气泡，若有小气泡，必须除去。为什么？
- “高压氧舱”是脑疾病治疗与康复的方法，治疗结束后，要从高压向低压慢慢过渡，为什么？海底潜水员返回海面途中必须缓慢上升，为什么？飞机高速起飞，气压突然降低，飞行员也有可能发生气塞现象。

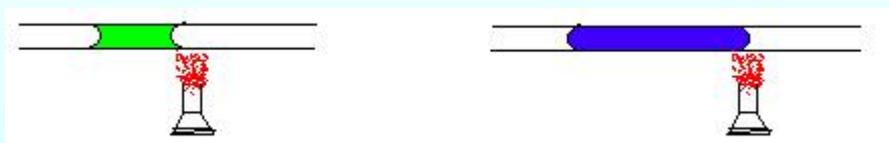
问题1： 在滴管内的液体为什么必须给橡胶乳头加压时液体才能滴出？用同一滴管在同一条件下分别滴下同体积的三种液体：硫酸水溶液、纯水、丁醇水溶液，则它们的滴数是否一样多？

滴数：硫酸 < 纯水 < 丁醇 ？ ？ ？

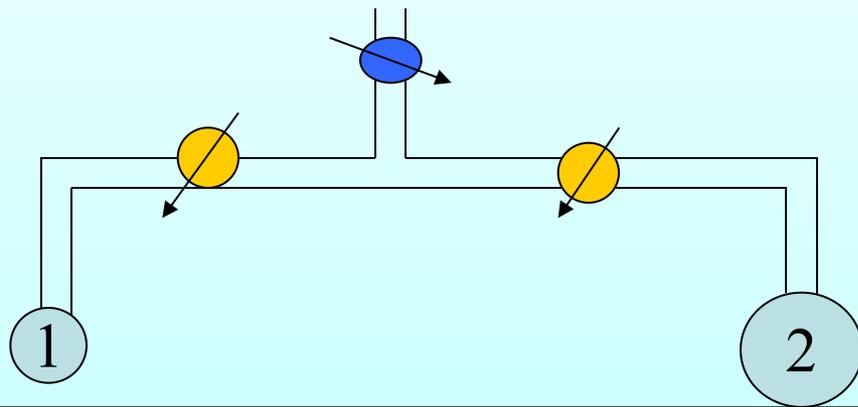
问题2： 在装有部分液体的毛细管中，当一端加热时，
(如图所示)

(a) 润湿性液体向毛细管哪一端移动？

(b) 不润湿液体向哪一端移动？为什么？



问题3：



弯曲表面上的蒸汽压 —— 开尔文公式

平面液体($T, p_{1,0}$) \rightleftharpoons 正常蒸汽压($T, p_{g,0}$)

$$G_m(1) = G_m(g)$$

小液滴(T, p_1) \rightleftharpoons 小液滴蒸汽压(T, p_g)

$$G_m(1) = G_m(g)$$

$$\left[\frac{\partial G_m(1)}{\partial p_1} \right]_T dp_1 = \left[\frac{\partial G_m(g)}{\partial p_g} \right]_T dp_g$$

$$V_m(1) dp_1 = V_m(g) dp_g = RT d \ln p_g$$

$$V_m(1) \int_{p_{1,0}}^{p_1} dp_1 = RT \int_{p_{g,0}}^{p_g} d \ln p_g$$

对小液滴与蒸汽的平衡，应有相同形式。
设气体为理想气体

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

$$V_m(1)(p_1 - p_1^0) = RT \ln \frac{p_g}{p_{g,0}}$$

$$p_1 - p_1^0 = p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_g = \frac{2\gamma V_m(1)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

这就是Kelvin公式，式中 r 为密度， M 为摩尔质量。

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_g = \frac{2\gamma V_m(1)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

对凸面， R' 取正值， R' 越小，液滴的蒸汽压越高，越容易挥发。

对凹面， R' 取负值， R' 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。越不易挥发。

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式的迁移

Kelvin公式也可以表示为两种不同曲率半径的液滴或蒸汽泡的蒸汽压之比，或两种不同大小颗粒的饱和溶液浓度之比。

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

对凸面， R' 取正值， R' 越小，液滴的蒸汽压越高

对凹面， R' 取负值， R' 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。

例：在 293K 时，当水银被分散成半径为 $1 \times 10^{-7} \text{CM}$ 的微小汞粒时其蒸气压为多少？这时气体中饱和水银蒸气含量以 $\text{MG} \cdot \text{M}^{-3}$ 计算有多少？（已知 298K 时一般状态下水银蒸气压为 $1.73 \times 10^{-4} \text{KPA}$ 、气体中饱和水银蒸气含量为 $14.3 \text{MG} \cdot \text{M}^{-3}$ ，水银表面张力为 $471.6 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{M}^{-1}$ ）。已知汞的密度为 $13.6 \times 10^3 \text{KG} \cdot \text{M}^{-3}$

解：(1) Kelvin 公式： $RT \ln(p_r/p_0) = 2\sigma M/r\rho(l)$

$$\ln(p_r/p_0) = 2\sigma M/RT\rho(l)$$

$$= 2 \times 471.6 \times 10^{-3} \times 200.6 \times$$

$$10^{-3} / (8.314 \times 293 \times 1 \times 10^{-9} \times 13.6 \times 10^3) = 5.711$$

$$p_r/p_0 = 302.2$$

$$p_r = 302.2 \times 1.73 \times 10^{-4} \times 10^3 = \mathbf{52.28 \text{ Pa}}$$

$$(2) pV = WRT/M$$

$$W = pVM/RT = 52.28 \times 1 \times 200.6 / (8.314 \times 293)$$

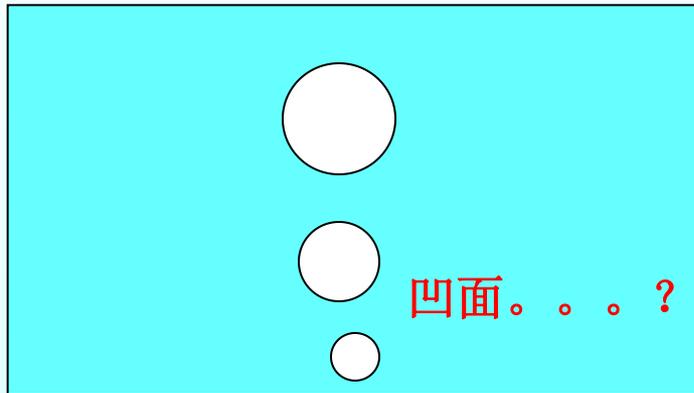
$$= 4.313 \text{ g/m}^3$$

$$= \mathbf{4313 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

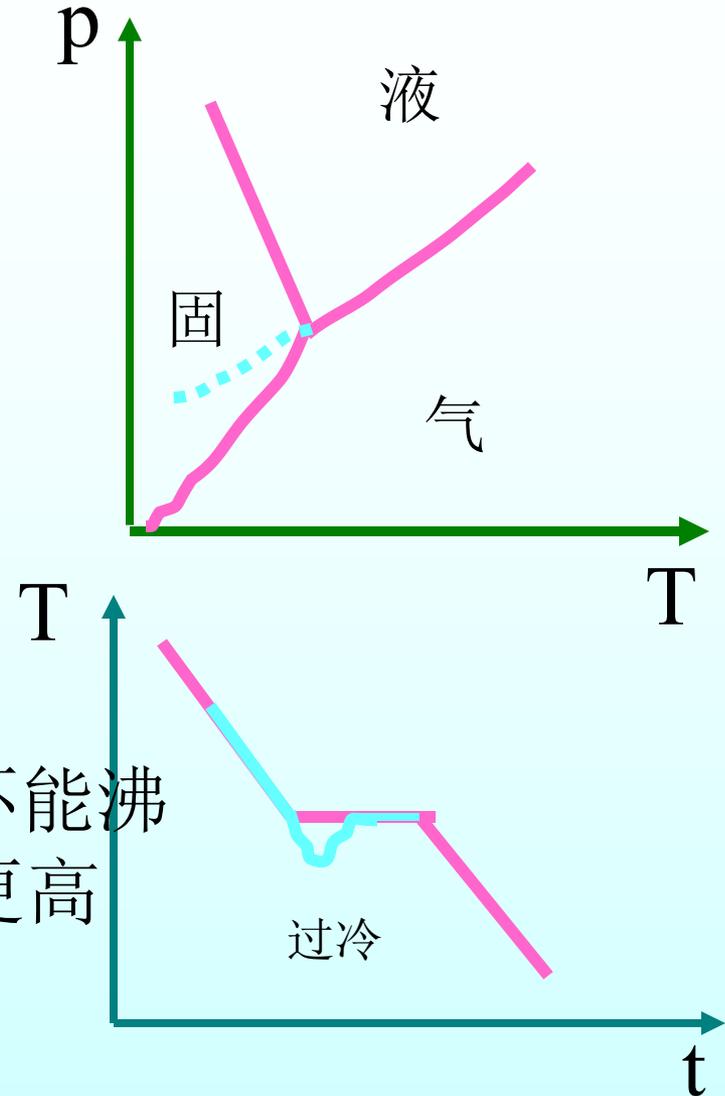
开尔文公式的应用-介稳状态和新相的生成

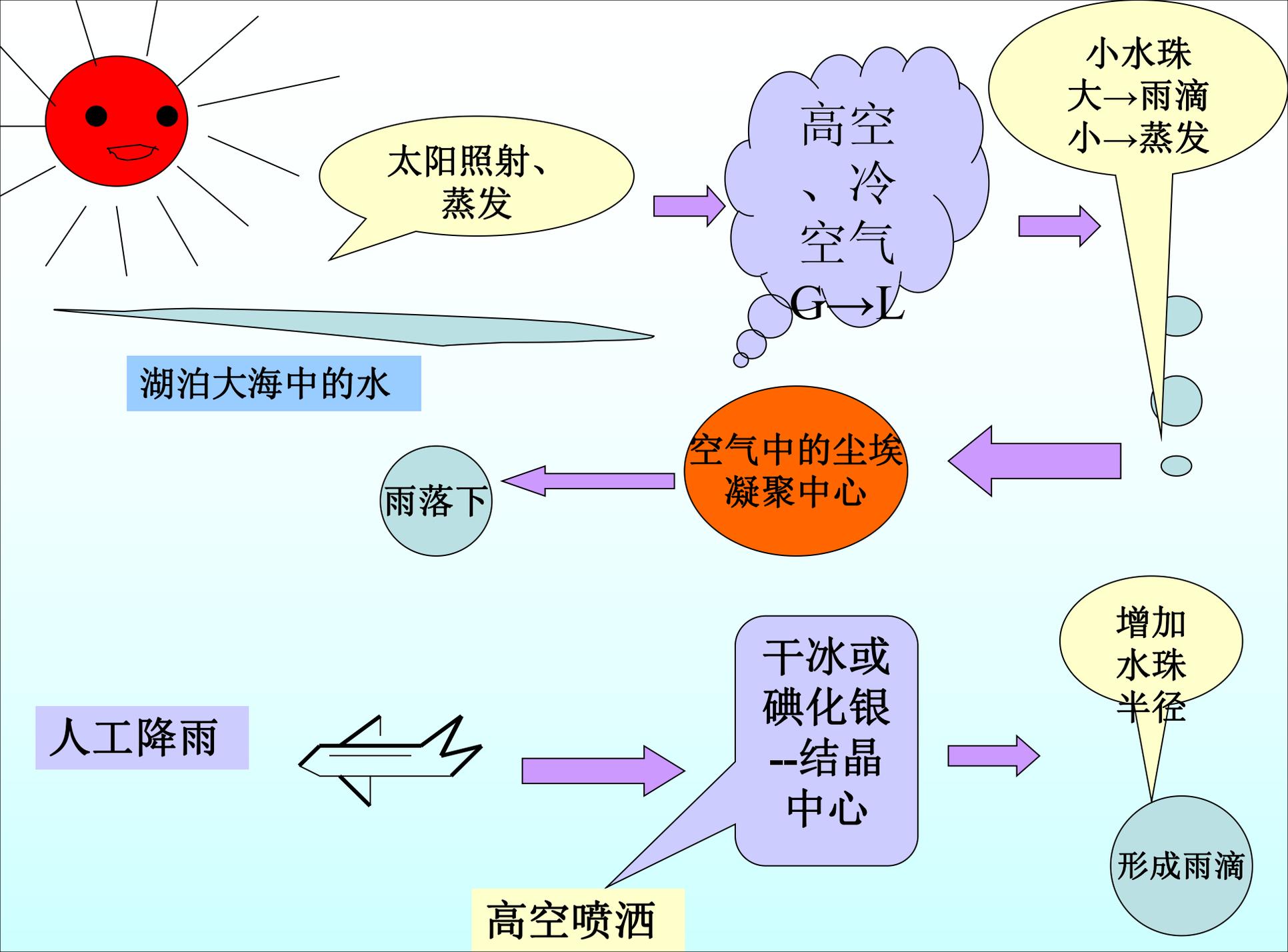
过热液体、过冷液体、
过饱和蒸汽——介稳状态

过热液体-暴沸现象



100°C时，小气泡内 $p_g < p_0 + p_s$ ，不能沸腾。直到 T 超过 100°C，在一个更高的温度下， $p_g = p_0 + p_s$ ，形成暴沸





过饱和溶液——开尔文公式的迁移应用

$$\ln[S(r)/S(0)] = 2M\gamma(s-l)/RT\rho r$$

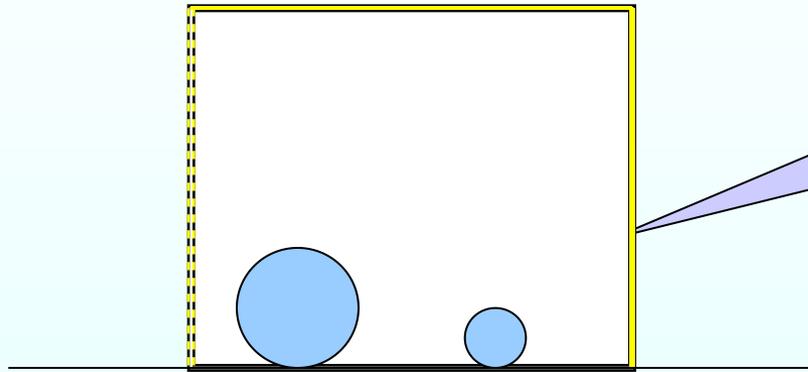
小颗粒具有更高的溶解度

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s}M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

- 微小晶体颗粒的饱和浓度大于普通晶体的饱和浓度；晶体颗粒越小，溶解度越大。
- 当溶液在恒温下浓缩时，溶质的浓度逐渐增大，达到普通晶体的饱和度时，对微小晶体仍未达到饱和，所以不析出微小晶体。此时溶液为过饱和溶液
- 溶液过饱和程度太大，会生成过于细小的晶体颗粒，不利于过滤和洗涤
- 向溶液中投入小晶体，防止过饱和程度过高，并获得较大的晶体，这是晶体的“陈化”原理

问题1： 在进行蒸馏实验时要在蒸馏烧瓶中加些碎磁片或沸石以防止暴沸其道理何在？为什么烧开水不用加沸石头？

问题2：



密闭的玻璃罩；
里面有个大小不一的水珠

问题3： 如果在一杯含有极微小蔗糖晶粒的蔗糖饱和溶液中，投入一块较大的蔗糖晶体，在恒温密闭的条件下，放置一段时间，这时这杯溶液有什么变化？

你能下列问题作出对回答？

- 天空为什么会下雨？人工降雨依据什么原理？向高空抛撒粉剂为什么能人工降雨？
- 为什么会产生液体过热现象？加入沸石为什么能消除过热现象？
- 利用晶体的“陈化”，为什么可以得到大小趋于一致的结晶颗粒？
-

许多看似简单、习以为常的东西实际上隐含着许多物理化学的原理

作业：

