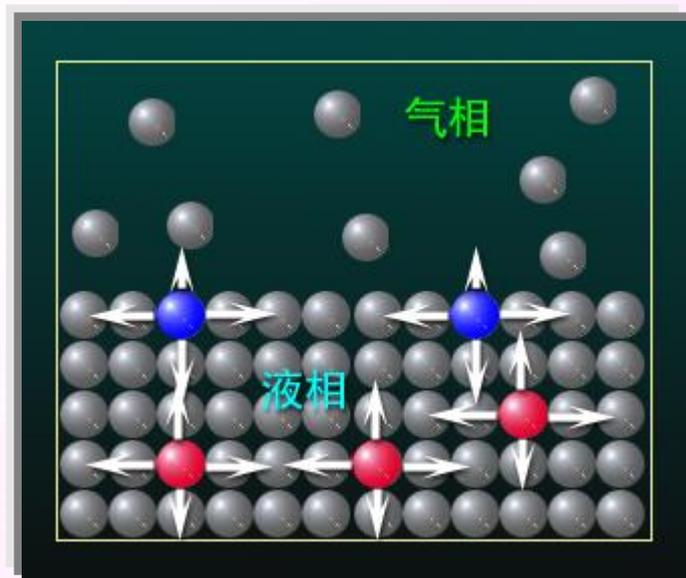
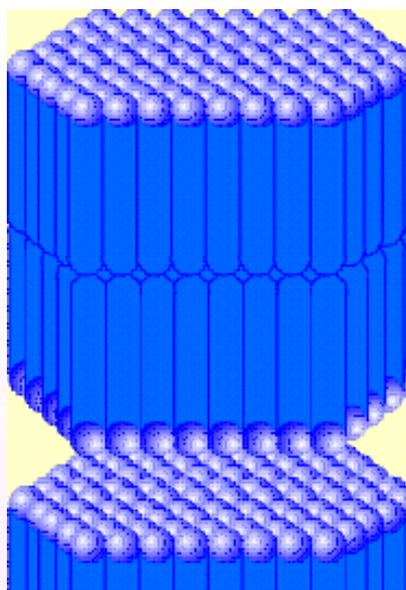
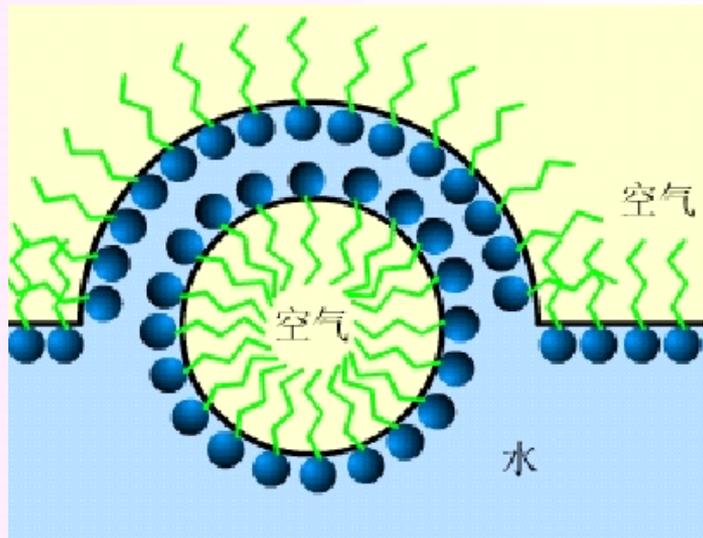




# 物理化学电子教案—第十三章

## 表面物理化学





# 第十三章 表面物理化学

- § 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能(掌握定义)
- § 13.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压(掌握)
- § 13.3 溶液的表面吸附(掌握)
- § 13.4 液-液界面的性质(了解)
- § 13.5 膜(了解)
- § 13.6 液-固界面—润湿作用(掌握, 会解释现象)
- § 13.7 表面活性剂及其作用(了解)
- § 13.8 固体表面的吸附(掌握Langmuir公式)
- § 13.9 气-固相表面催化反应(了解)



## 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**，

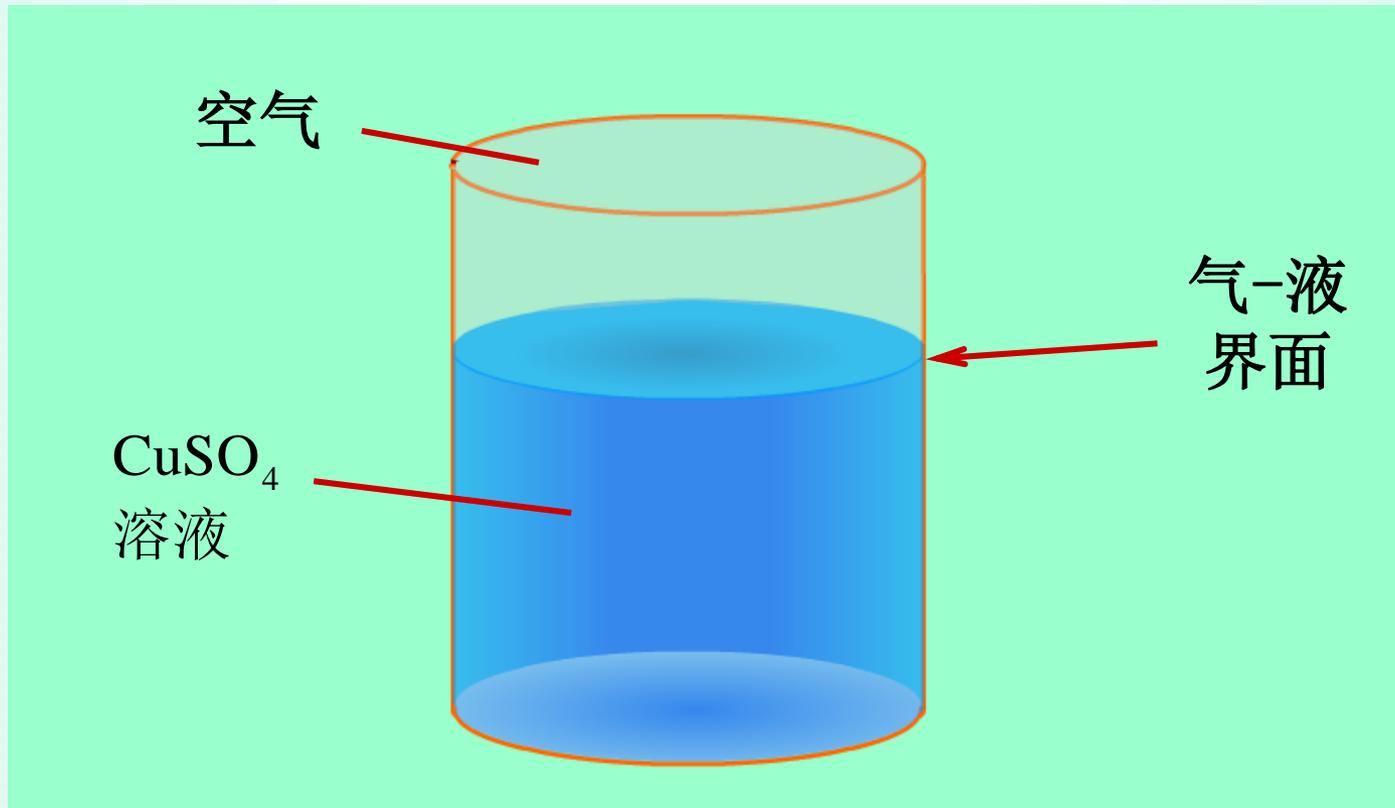
**表面**：若其中一相为气体，这种界面通常称为**表面**。

严格讲表面应是液体或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。

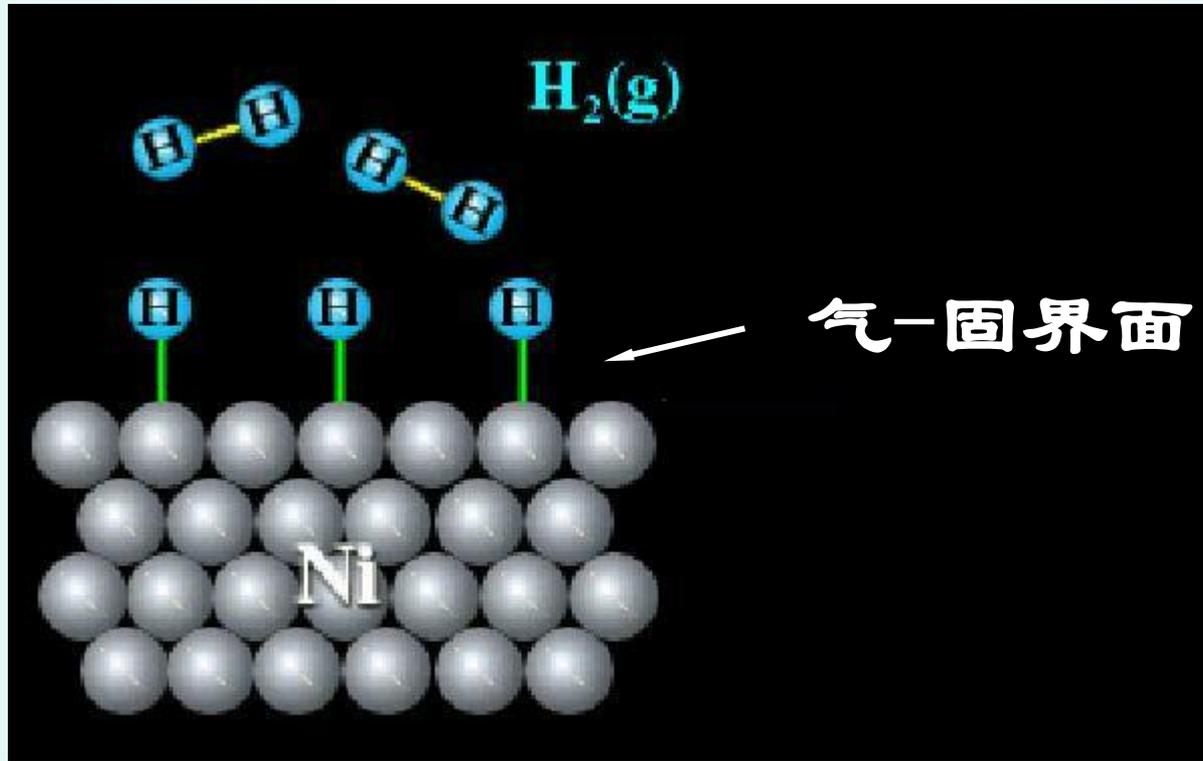


# 1. 气-液界面



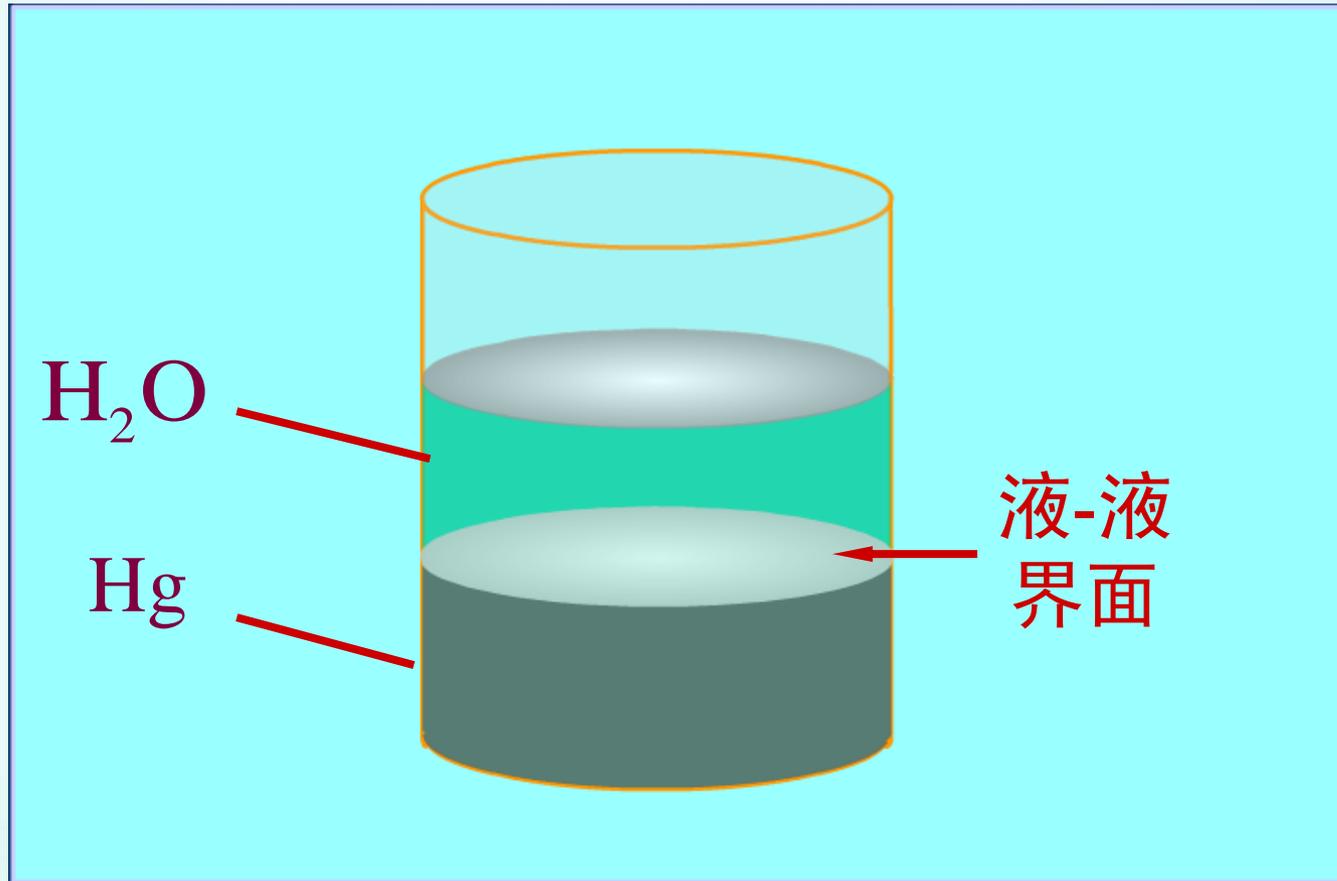


## 2. 气-固界面



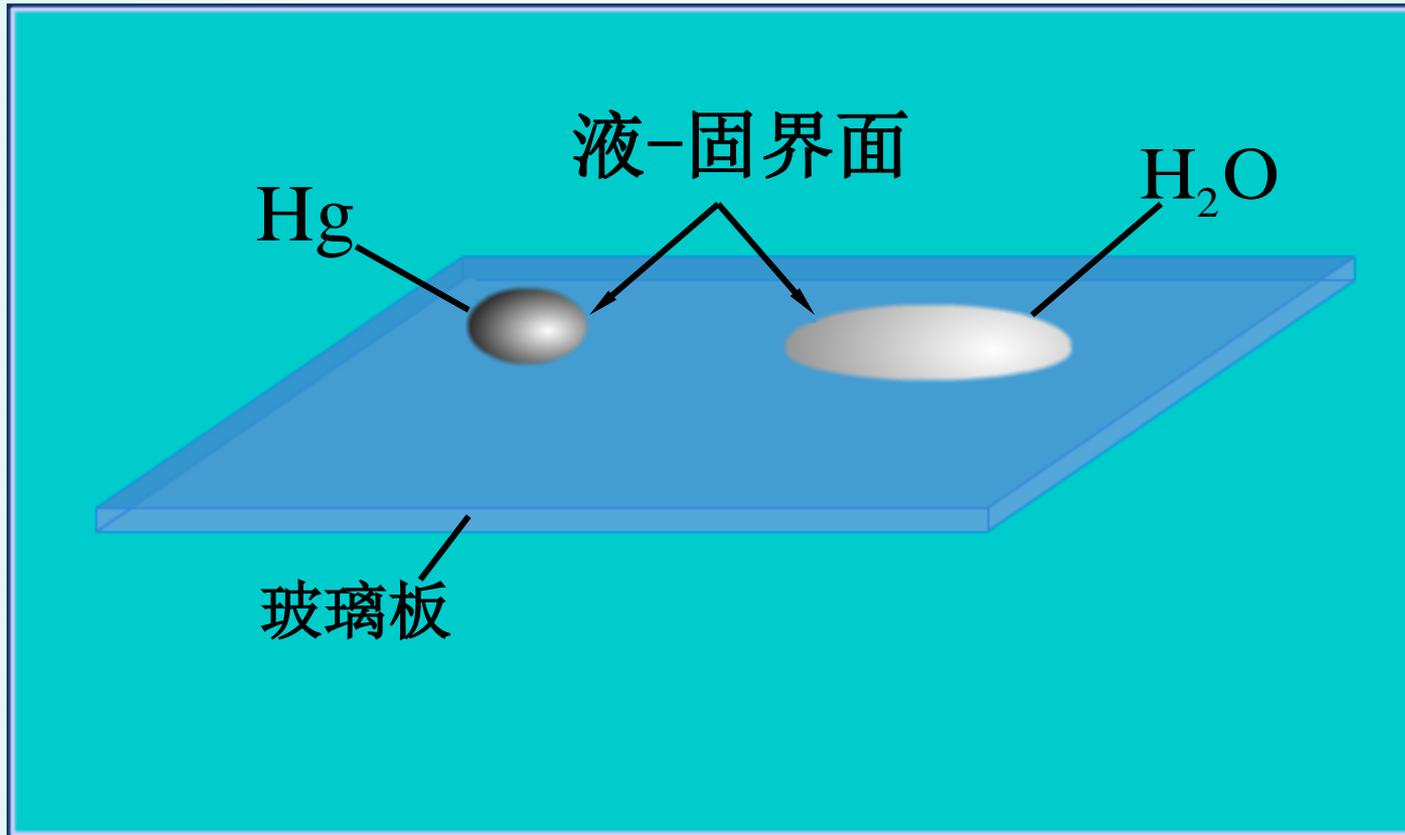


### 3. 液-液界面



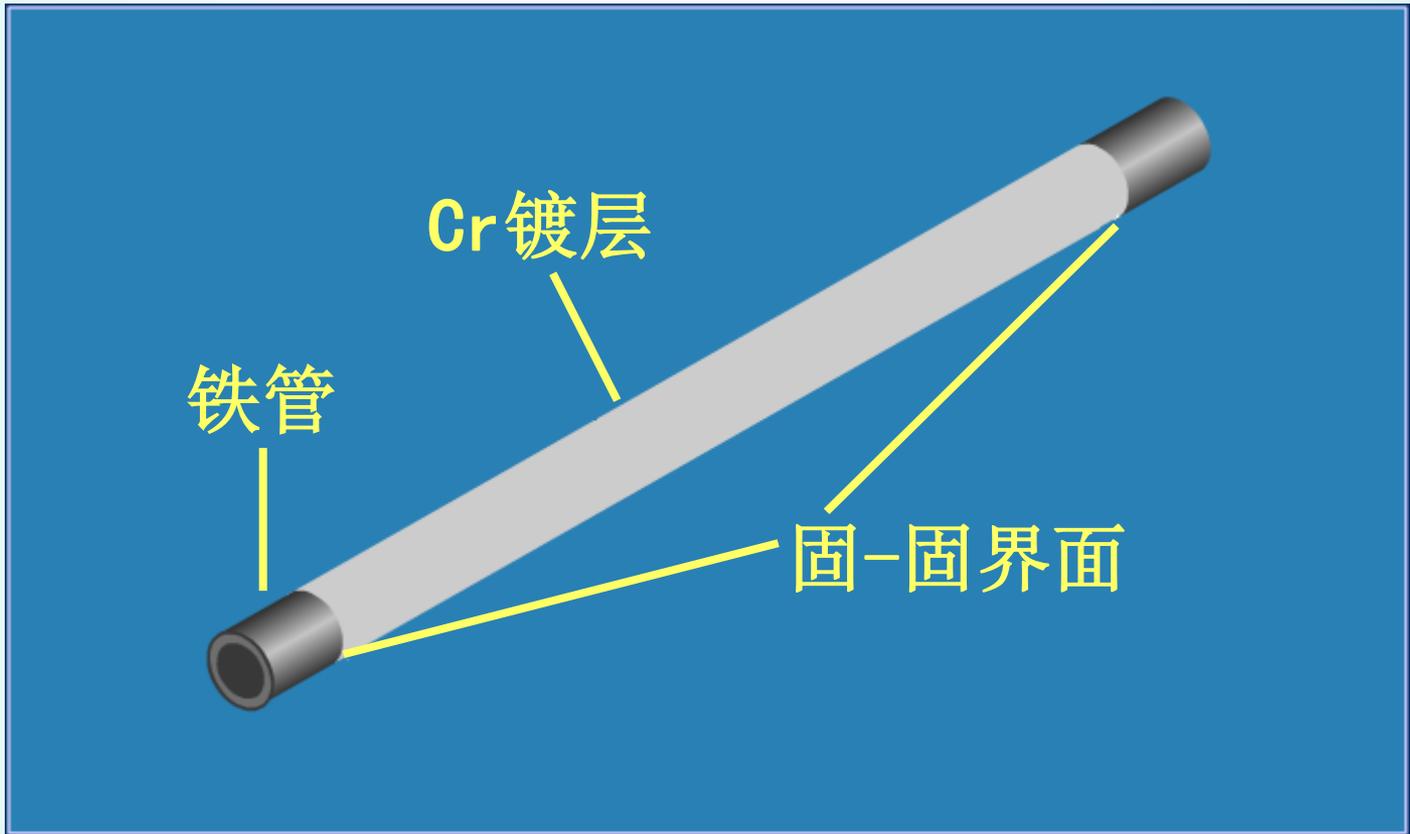


## 4. 液-固界面





## 5.固-固界面

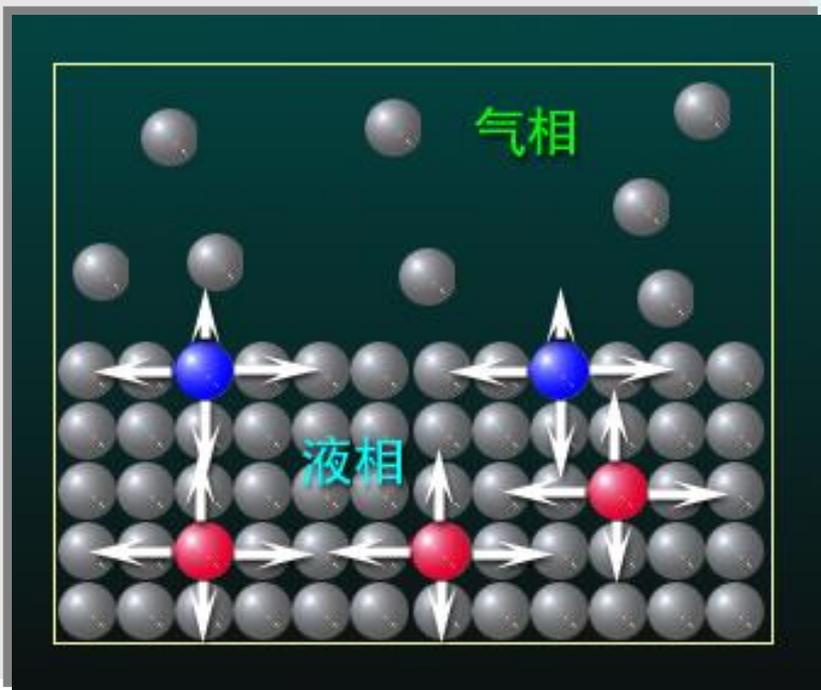




# 界面现象的本质

表面层分子与内部分子相比所处环境不同

体相内部分子所受作用力是**对称的**，各个方向的力彼此抵销；

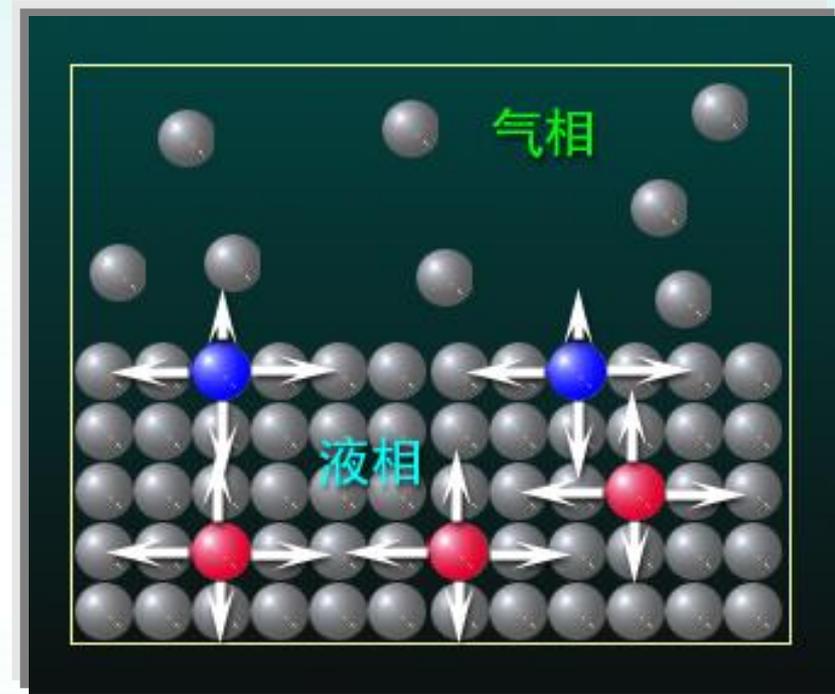


但是处在**界面层的分子**，一方面受到体相内相同物质分子的作用，另一方面受到性质不同的另一相中物质分子的作用，其**作用力未必能相互抵销**。



最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面。

表面分子受到被拉入体相的作用力。



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。



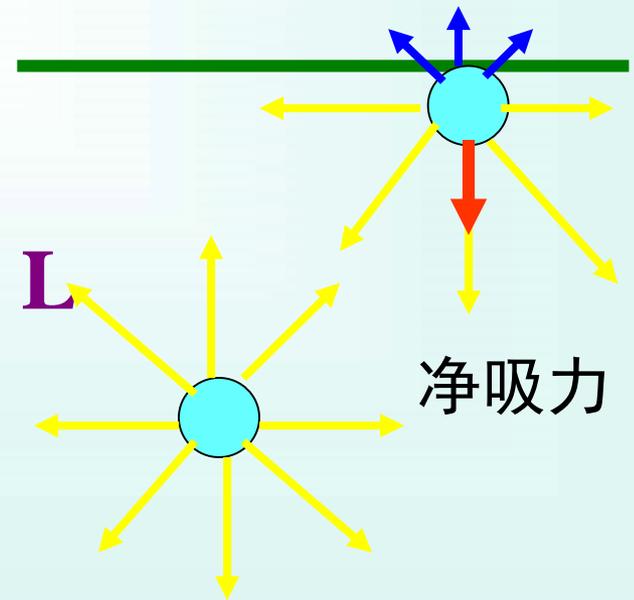
## 表面层分子与内部分子相同吗？

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





## 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：

$$A_0 = \frac{A_s}{m} \quad \text{或} \quad A_0 = \frac{A_s}{V}$$

式中， $m$  和  $V$  分别为固体的质量和体积， $A_s$  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1 cm的立方体 $1 \text{ cm}^3$ ，逐渐分割成小立方体时，比表面将以几何级数增长。

分散程度越高，比表面越大，表面能也越高

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。

思考：为什么在参观面粉厂时，不能穿带铁钉的鞋？



## § 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能

表面张力

表面热力学的基本公式

界面张力与温度的关系

溶液的表面张力与溶液浓度的关系





## 表面张力 (surface tension)

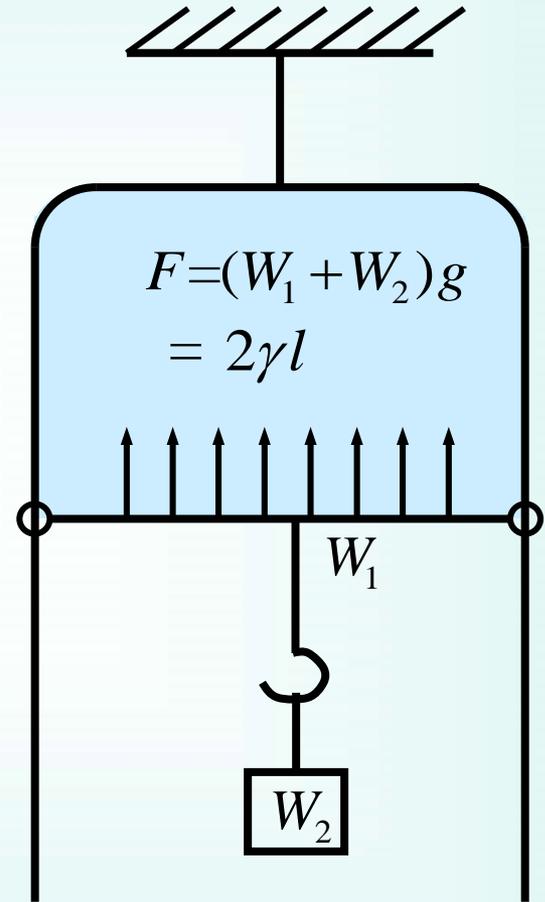
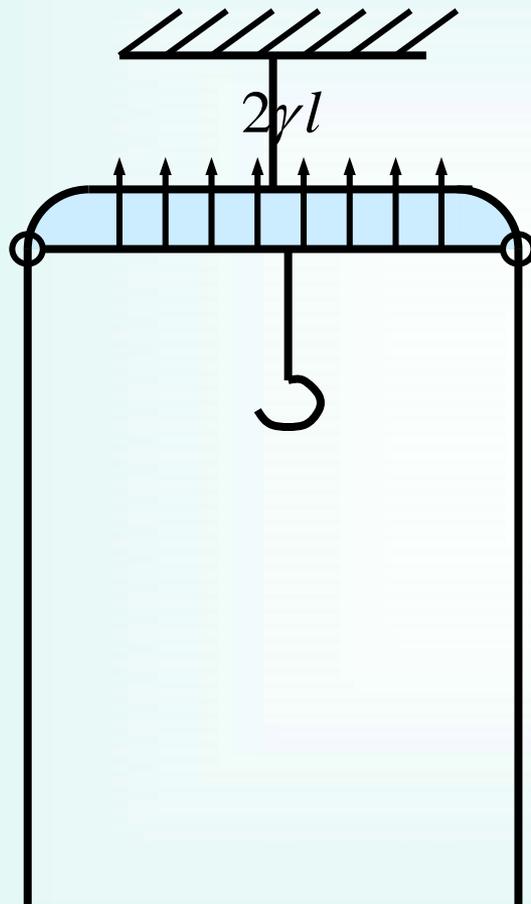
液体表面的最基本的特性是趋向于收缩

由于表面层分子的受力不均衡，液滴趋向于呈球形，水银珠和荷叶上的水珠也收缩为球形。

从液膜自动收缩的实验，可以更好地认识这一现象

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。



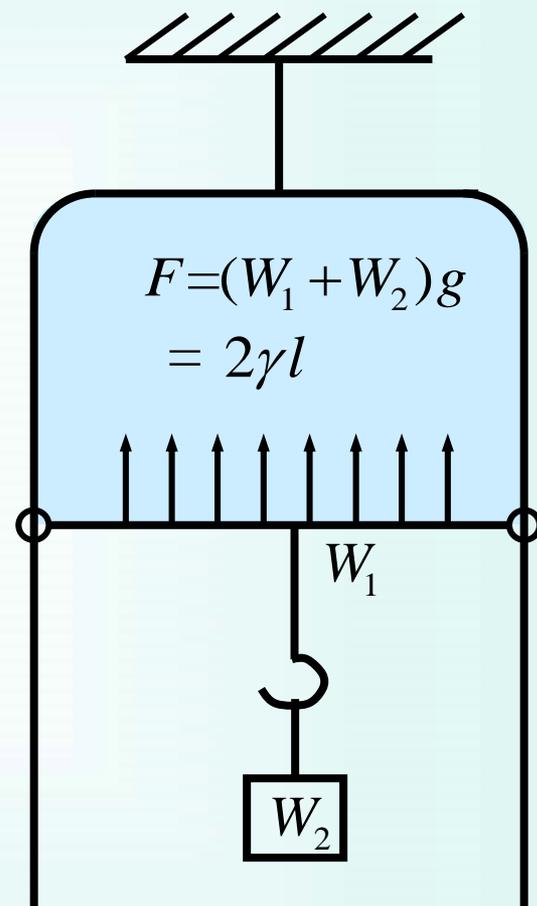


如果在活动边框上挂一重物，使重物质量 $W_2$ 与边框质量 $W_1$ 所产生的重力 $F$ 与总的表面张力大小相等方向相反，则金属丝不再滑动。

这时

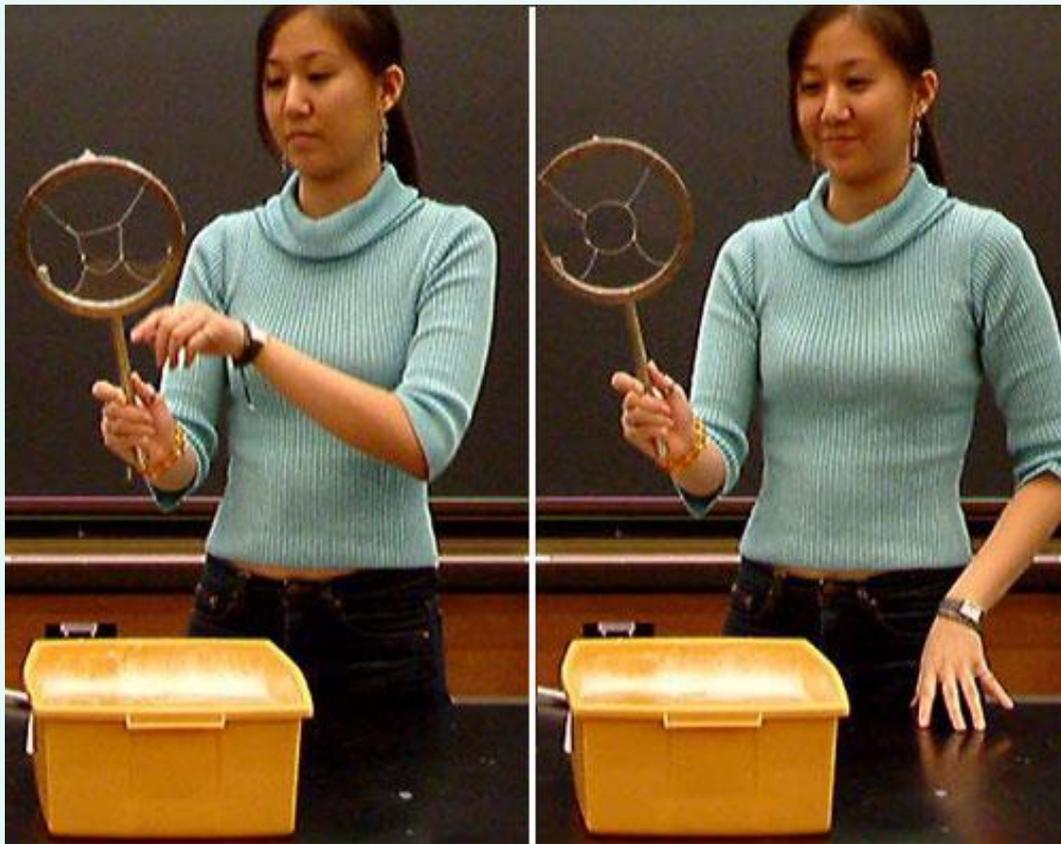
$$F = 2\gamma l$$

$l$  是滑动边的长度，因膜有两个面，所以边界总长度为 $2l$ ， $\gamma$  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



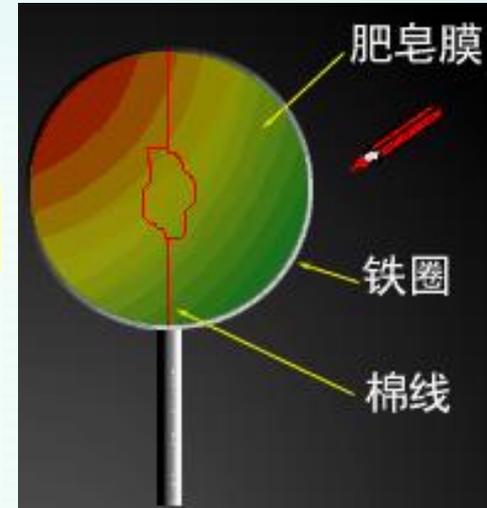
# 表面张力 (surface tension)

**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。

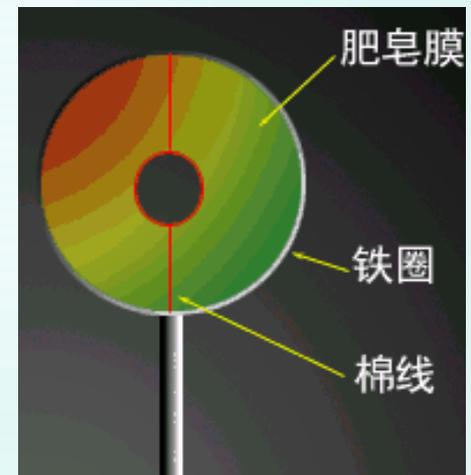
由于以线圈为边界的两边表面张力大小相等方向相反，所以线圈成任意形状可在液膜上移动，见(a)图。

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)

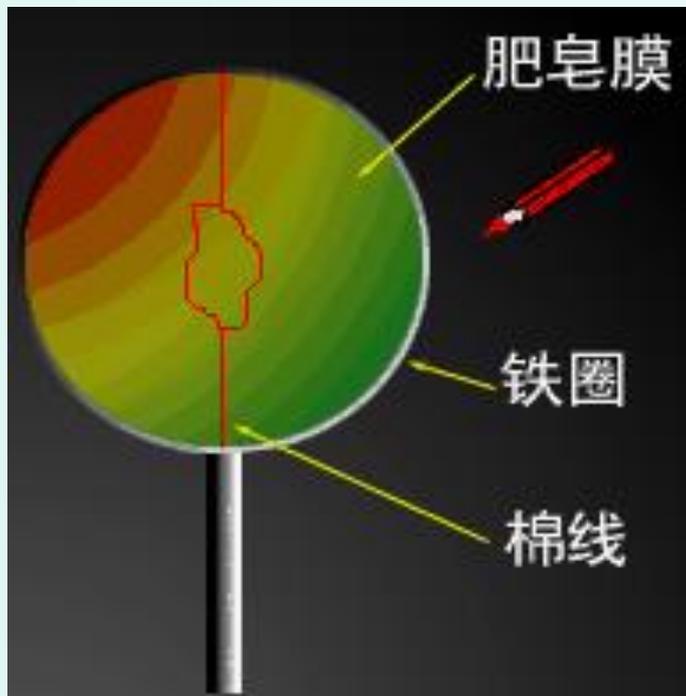


(b)

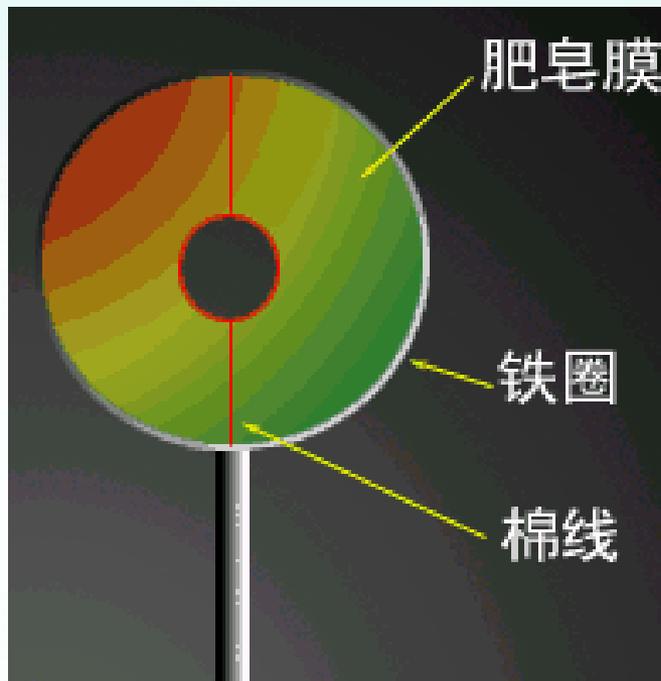




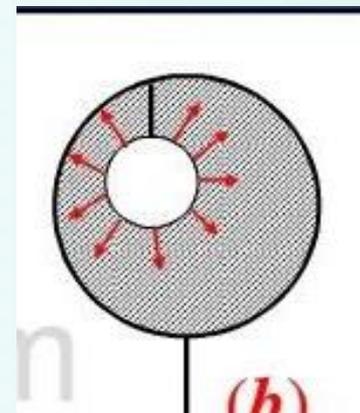
# 表面张力 (surface tension)



(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，而与净吸力相互垂直。



## 表面张力

在两相(特别是气-液)界面上, 处处存在着一种张力, 这种力垂直与表面的边界, 指向液体方向并与表面相切。

把作用于单位边界线上的这种力称为表面张力, 用  $\gamma$  或  $\sigma$  表示。

表面张力的单位是:  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$



# 表面张力

表面张力也可以这样来理解：

温度、压力和组成恒定时，可逆使表面积增加 $dA$ 所需要对系统作的非体积功，称为表面功。用公式表示为：

$$\delta W' = \gamma dA_s$$

式中  $\gamma$  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系统做的可逆非膨胀功。

测定表面张力方法很多，如毛细管上升法、滴重法、吊环法、最大压力气泡法、吊片法和静液法等



## 表面张力（了解）

纯物质的表面张力与分子的性质有关，通常是

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

水因为有氢键，所以表面张力也比较大

Antonoff 发现，两种液体之间的界面张力是两种液体互相饱和时的表面张力之差，即

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 - \gamma_2$$

这个经验规律称为 Antonoff 规则



## 表面热力学的基本公式

根据多组分热力学的基本公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad U = U(S, V, n_B)$$

对需要考虑表面层的系统，由于多了一个表面相，在体积功之外，还要增加表面功，则基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$U = U(S, V, A_s, n_B)$$



## 表面热力学的基本公式

所以考虑了表面功的热力学基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

从这些热力学基本公式可得

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



# 表面自由能 (surface free energy)

广义的表面自由能定义：

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

狭义的表面自由能定义： $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,P,n_B}$

$\gamma$  又可称为表面Gibbs自由能

表面自由能的单位： $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$



## 关于表面张力与表面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两个不同概念，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（了解）

温度升高，界面张力下降，当达到临界温度 $T_c$ 时，界面张力趋向于零。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：

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

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

思考：从分子热运动角度如何解释界面张力与温度的关系？



## 界面张力与温度的关系（了解）

Eötvös（约特弗斯）曾提出温度与表面张力的关系式为

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T)$$

Ramsay 和 Shields 提出的  $\gamma$  与  $T$  的经验式较常用:

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6.0)$$

**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 $\Delta G$ 。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：

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

$$\Delta G = r\Delta A = rN4\pi r^2$$

$$= \frac{483 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-3}}{13.6 \times 10^3 \times 3.5 \times 10^{-8}} \text{J} = 3.04 \text{J}$$

由基本方程可知，在等温、等压和组成不变的条件下，当 $A \uparrow$ ， $dG = \gamma dA > 0$ 。



# 溶液的表面张力与溶液浓度的关系

水的表面张力因加入溶质形成溶液而改变。

## 非表面活性物质

能使水的表面张力明显升高的溶质称为非表面活性物质。如无机盐和不挥发的酸、碱等。

这些物质的离子有较强的水合作用，趋向于把水分子拖入水中，非表面活性物质在表面的浓度低于在本体的浓度。

如果要增加单位表面积，所作的功中还必须包括克服静电引力所消耗的功，所以表面张力升高。



# 溶液的表面张力与溶液浓度的关系

## 表面活性物质

加入后能使水的表面张力明显降低的溶质称为表面活性物质。

这种物质通常含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链或碳环有机化合物。亲水基团进入水中，憎水基团企图离开水而指向空气，在界面定向排列。

表面活性物质的表面浓度大于本体浓度，增加单位面积所需的功较纯水小。非极性成分愈大，表面活性也愈大。

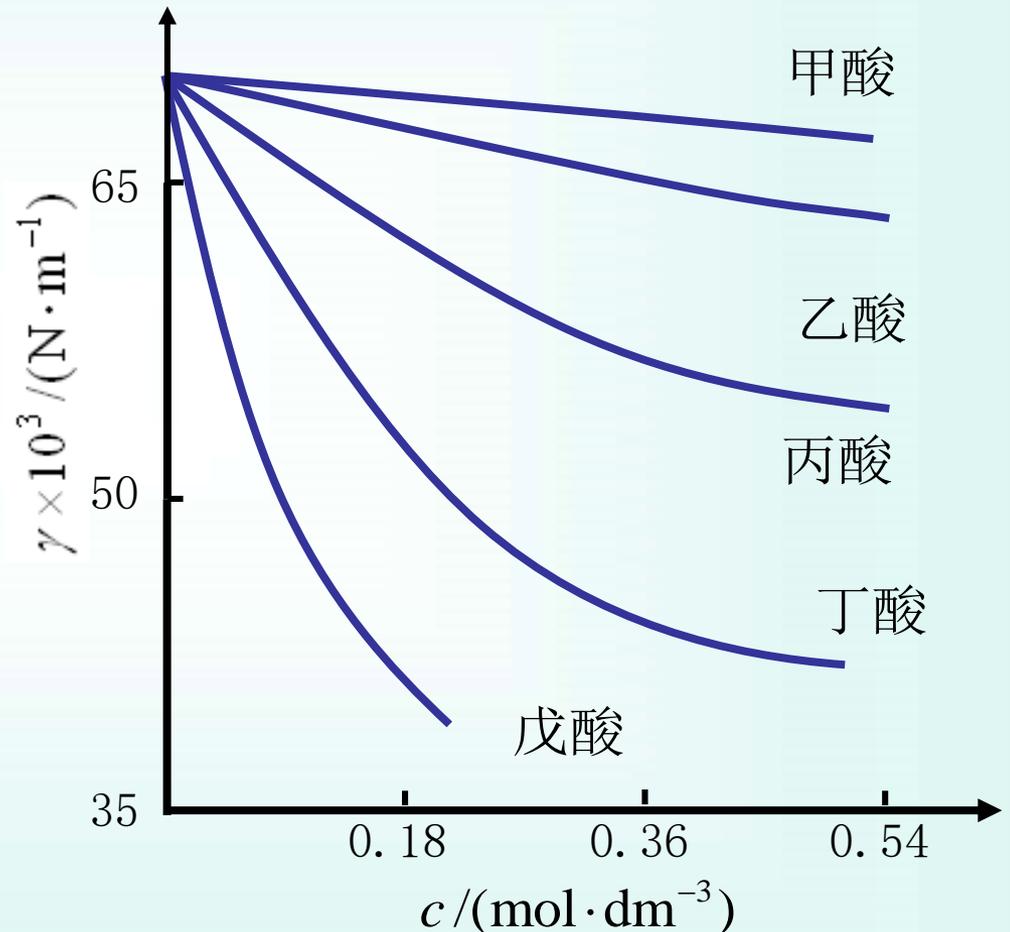


表面活性物质的浓度对溶液表面张力的影响，  
可以从  $\gamma \sim c$  曲线中直接看出。

### Traube 规则（了解）

Traube研究发现，  
同一种溶质在低浓度时  
表面张力的降低与浓度  
成正比

不同的酸在相同的  
浓度时，每增加一个  
 $\text{CH}_2$ ，其表面张力降低  
效应平均可增加约3.2倍





# 稀溶液的 $\gamma \sim c$ 曲线的三种类型

曲线 I  $\frac{d\gamma}{dc} < 0$

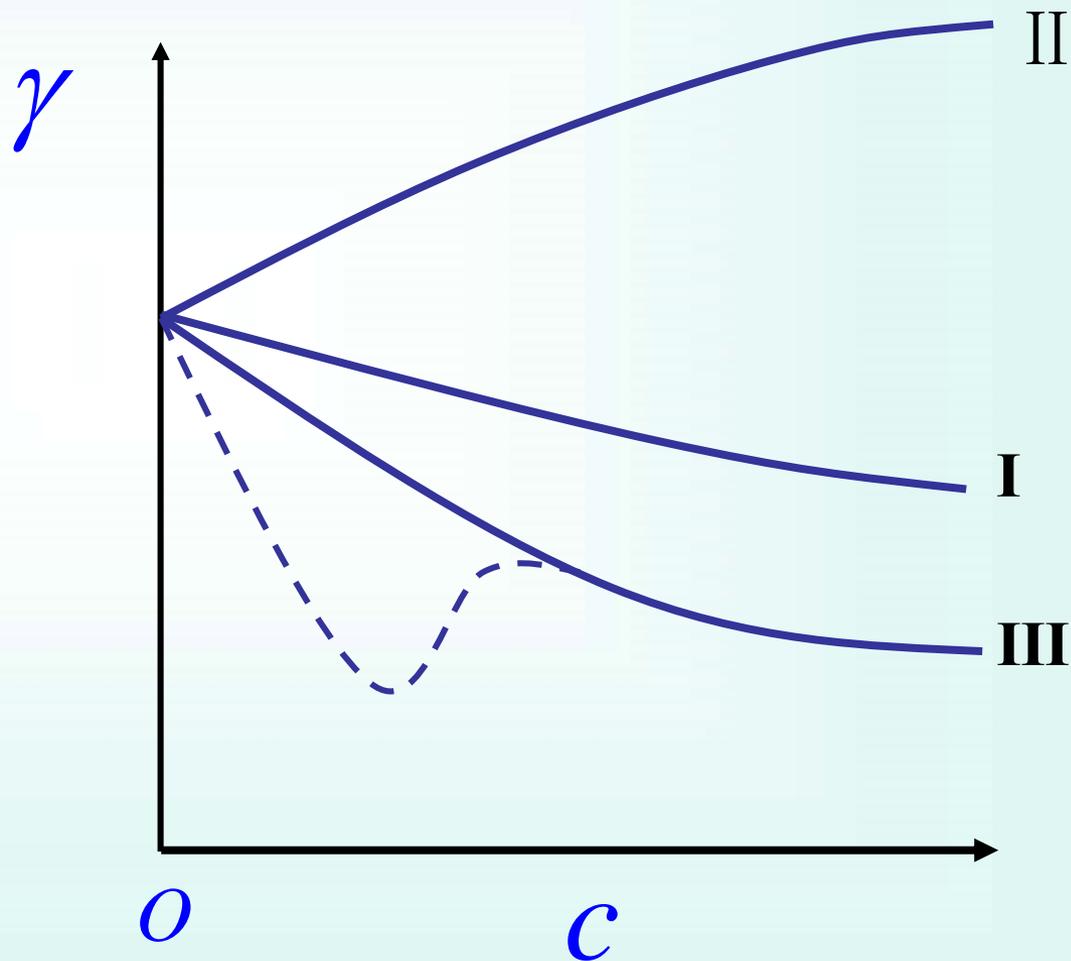
表面活性物质—非离子型有机物

曲线 II  $\frac{d\gamma}{dc} > 0$

非表面活性物质

曲线 III  $\frac{d\gamma}{dc} < 0$

表面活性剂





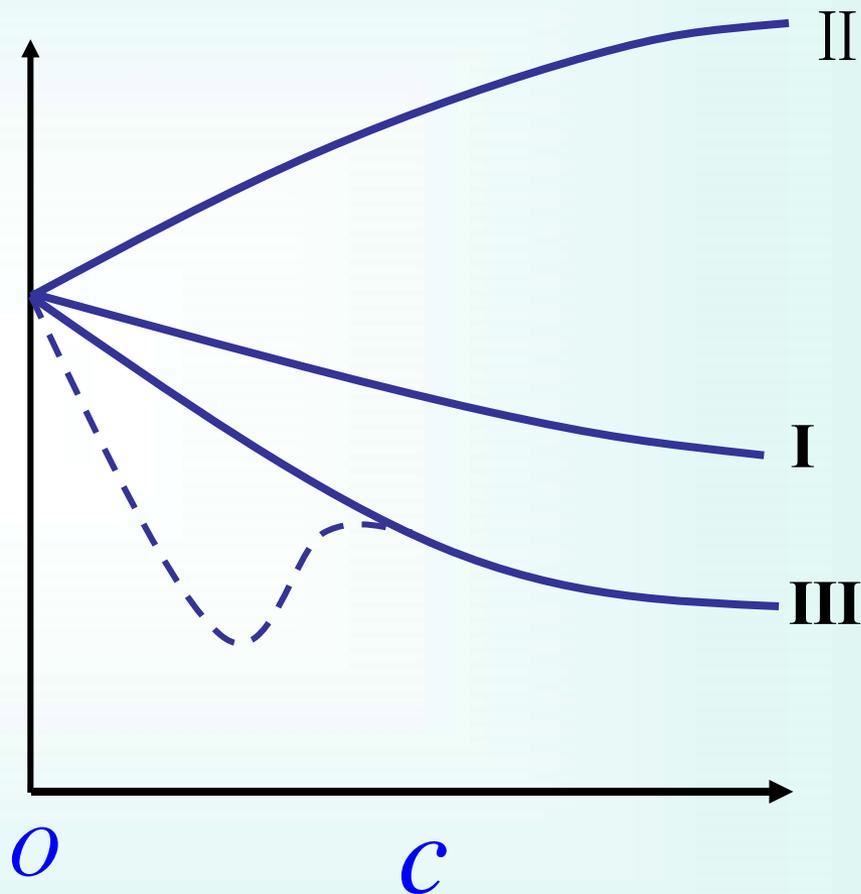
# 溶液表面张力与溶液浓度的关系

II: 无机酸、碱、盐和多羟基有机物(如蔗糖、甘露醇等)  $\gamma$

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**

思考：矿泉水为何能浮起硬币？



$\gamma$ - $c$ 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

I. 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**

III. 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)**



**思考：静止的纯水面上放一纸船，纸船显然不会自动航行。若在船尾靠水部分涂一点肥皂，再放入水中，情况又将如何？**

**答：纸船放到静止的水面，以船底为边界，作用在边界周围的表面张力大小相等，方向相反，纸船当然静止不动。**

**当船尾涂了肥皂后，由于表面活性剂的作用，尾部表面张力变小，头部表面张力未变，所以小船在这不等的表面张力作用下，会自动向前方移动。**



## § 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压 (重点! 重点! 重点!)

弯曲表面上的附加压力

Young-Laplace 公式

弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式

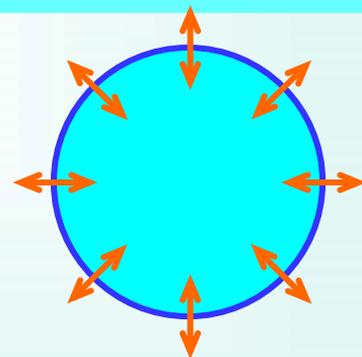
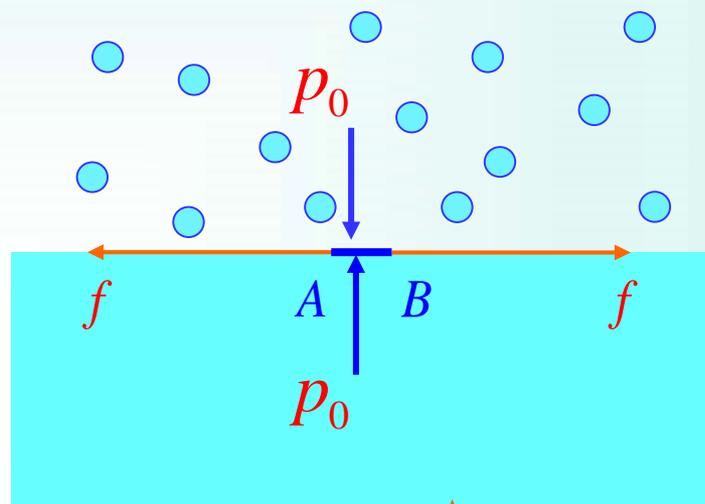


# 弯曲表面上的附加压力

## 1. 在平面上

对一小面积 $AB$ ，沿 $AB$ 的四周每点的两边都存在表面张力，大小相等，方向相反，所以没有附加压力

设向下的大气压力为 $p_0$ ，向上的反作用力也为 $p_0$ ，附加压力 $p_s$ 等于零。



$$p_s = p_0 - p_0 = 0$$



# 弯曲表面上的附加压力

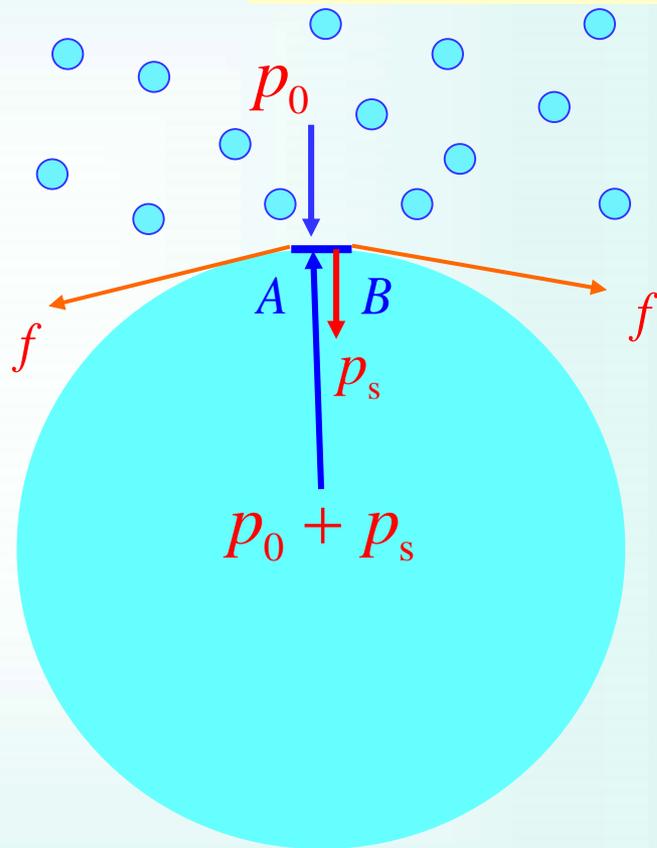
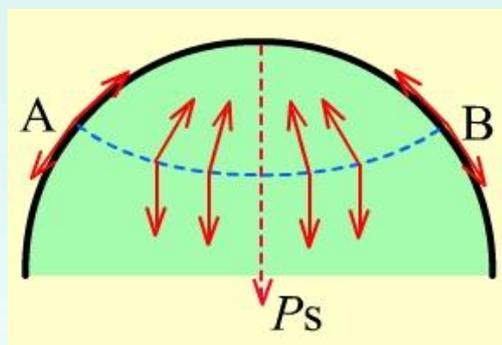
## 2. 在凸面上

由于液面是弯曲的，则沿 $AB$ 的周界上的表面张力不是水平的，作用于边界的力将有一指向液体内部的合力

所有的点产生的合力  
和为  $p_s$ ，称为**附加压力**

凸面上受的总压力为：

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_s$$





# 弯曲表面上的附加压力

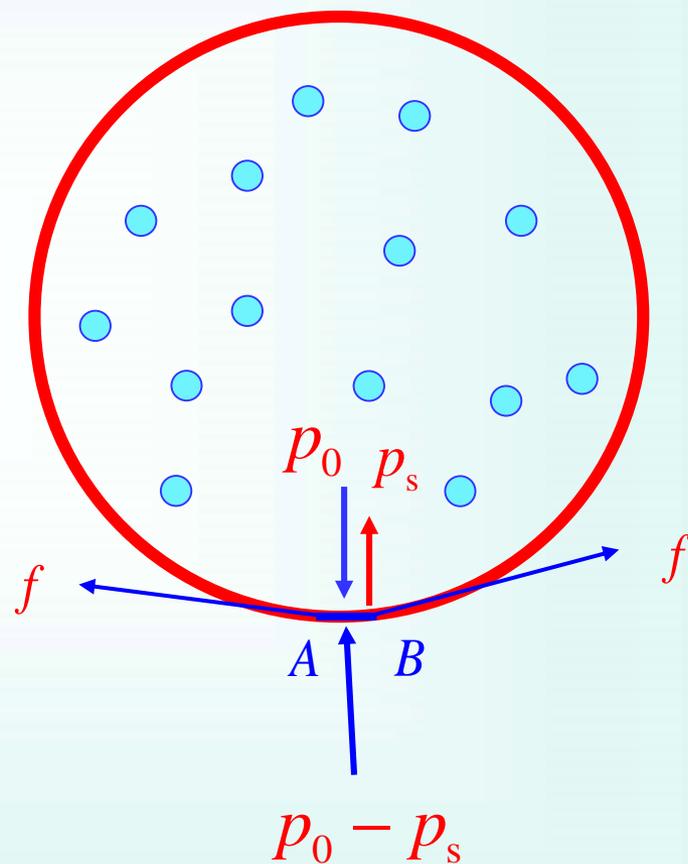
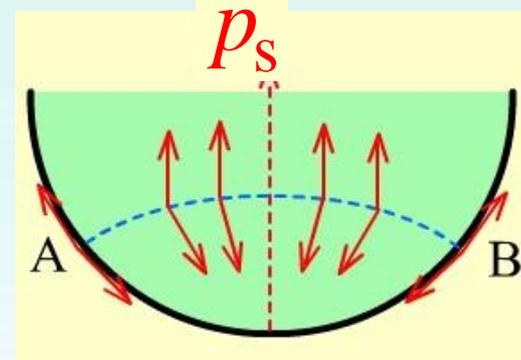
## 3. 在凹面上

由于液面是凹面，沿 $AB$ 的周界上的表面张力不能抵消，作用于边界的力有一指向凹面中心的合力

所有的点产生的合力和为  $p_s$ ，称为**附加压力**

凹面上受的总压力为：

$$p_{\text{总}} = p_0 - p_s$$





## 弯曲表面上的附加压力

由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体与平面不同，它受到一种附加的压力，附加压力的方向都指向曲面的圆心。

凸面上受的总压力大于平面上的压力

凹面上受的总压力小于平面上的压力

附加压力的大小与曲率半径有关

例如，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：

$$p_0 + p_s$$



例如，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：

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_s$$

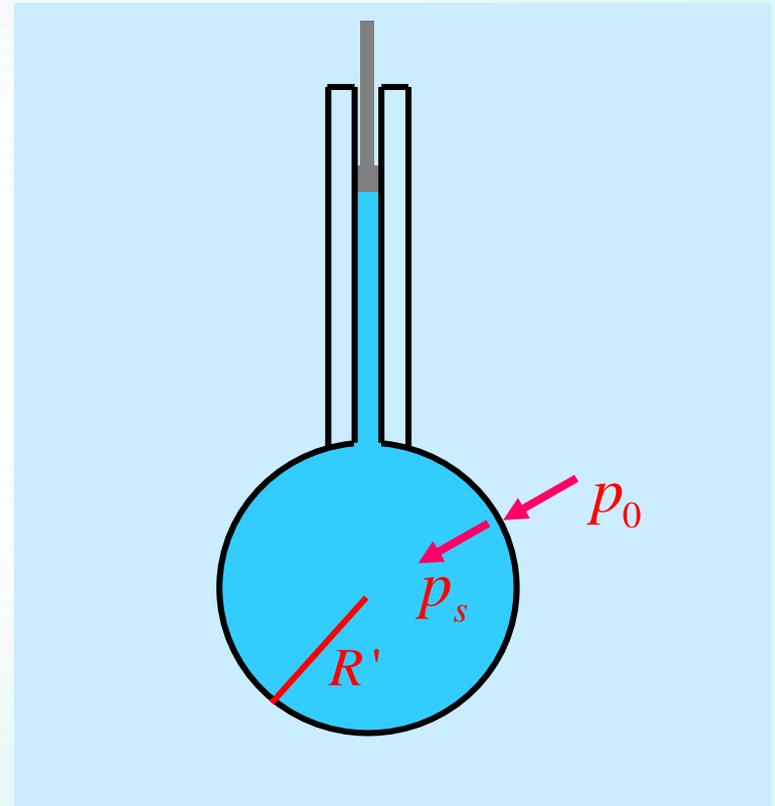
对活塞稍加压力，将毛细管内液体压出少许

使液滴体积增加 $dV$

相应地其表面积增加 $dA$

克服附加压力 $p_s$ 所作的功等于可逆增加面积的Gibbs自由能

$$p_s dV = \gamma dA_s$$





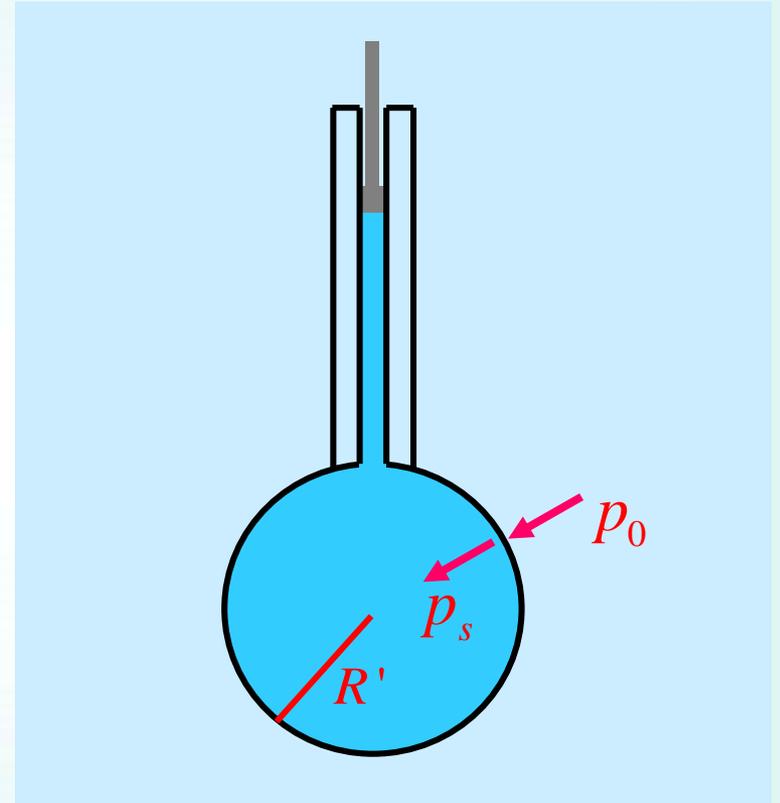
$$p_s dV = \gamma dA_s$$

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

$$A_s = 4\pi R'^2 \quad dA_s = 8\pi R' dR'$$

代入  $p_s dV = \gamma dA_s$

得 
$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$





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

曲率半径越小，附加压力越大

**凸面**上因外压与附加压力的方向一致，液体所受的总压等于外压和附加压力之和，总压比平面上大。相当于**曲率半径取了正值**。

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_s$$

**凹面**上因外压与附加压力的方向相反，液体所受的总压等于外压和附加压力之差，总压比平面上小。相当于**曲率半径取了负值**。

$$p_{\text{总}} = p_0 - p_s$$

# 思考：与附加压力相关的几个问题

1、自由液滴或气泡通常为何都呈球形？

1。假若液滴具有不规则的形状，则在表面上的不同部位曲面弯曲方向及其曲率不同，所具的附加压力的方向和大小也不同，这种不平衡的力，必将迫使液滴呈现球形

2。相同体积的物质，球形的表面积最小，则表面总的Gibbs自由能最低，所以变成球状就最稳定

# 思考：与附加压力相关的问题

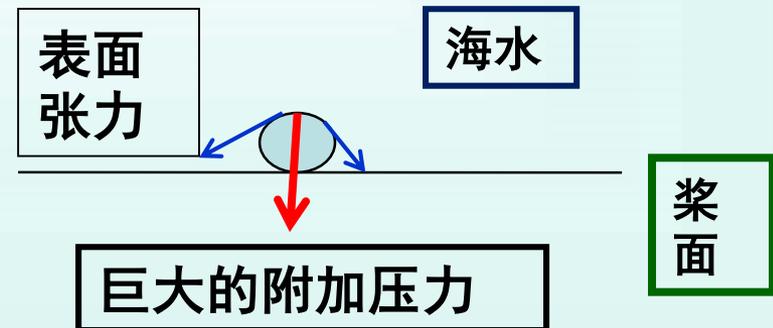
- 2、护士给病人注射各种针剂时，注射前一定要检查针筒中是否有小气泡，若有小气泡，必须除去。为什么？
- 人体中的血管从心脏到四肢和各脏器，血管越来越细，血液中要是有了气泡，那么在小血管、微血管等处很可能发生气体栓塞。如果栓塞发生在心脏、大脑等要害部位，其后果不堪设想。
- ★小气泡 弯曲表面的附加压力。

# 思考：与附加压力相关的几个问题

- 3、“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？
- 4、海底潜水员返回海面途中必须缓慢上升，为什么？
  - 在从深海潜水中快速上浮时，压强从几个大气压突然下降。这对人体是特别有害的。
  - 因为压力降低，原来溶解在血液中的氮气和氧气将从人体组织中释放出来形成不溶解的气泡。
  - 这种气泡在小血管中形成栓塞，阻止血液流过。这会引起肌肉和关节疼痛，如果中枢神经系统发生栓塞，甚至会出现麻痹，厉害时甚至瘫痪或死亡，这就是减压病。

# 思考：与附加压力相关的问题

- 5、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。
  - 原因：螺旋桨高速旋转和水相互作用。在螺旋桨表面形成大量的微小气泡，这些气泡产生巨大的附加压力，**可达到几千个大气压**，指向螺旋桨一侧。**加之海水的表面张力比纯水的表面张力大。无数小气泡破裂时对螺旋桨表面的冲击**，使金属制的螺旋桨也显得很脆弱。
  - 人们利用改进螺旋桨桨面形状使之少产生气泡，选用抗气蚀金属材料，在表面加化学涂层等方法，大大减轻气蚀对螺旋桨的破坏。

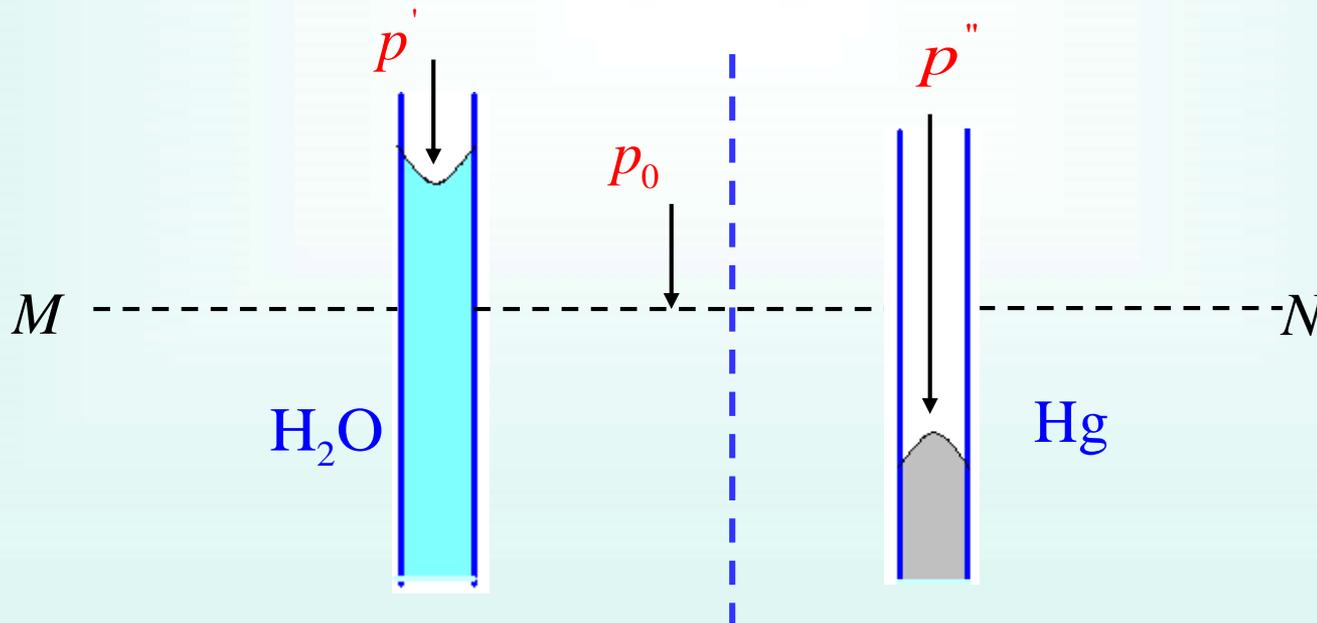




# 毛细管现象

由于附加压力而引起的液面与管外液面有高度差的现象称为毛细管现象

把毛细管插入水中，管中的水柱表面会呈凹形曲面，致使水柱上升到一定高度。当插入汞中时，管内汞面呈凸形，管内汞面下降。





## 毛细管现象

毛细管内液柱上升（或下降）的高度可近似用如下的方法计算

$$\Delta p = p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \Delta\rho gh$$

$$\Delta\rho = \rho_1 - \rho_g$$

当  $\rho_1 > \rho_g$   $h = \frac{2\gamma}{R' \rho_1 g}$



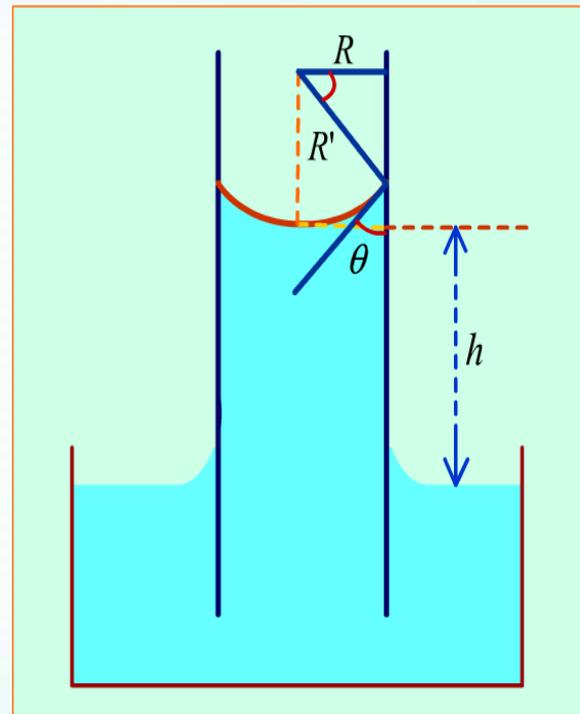
凹液面的曲率半径  $R'$  与毛细管半径  $R$  的关系:

$$R' = \frac{R}{\cos \theta}$$

如果曲面为球面  $R'=R$

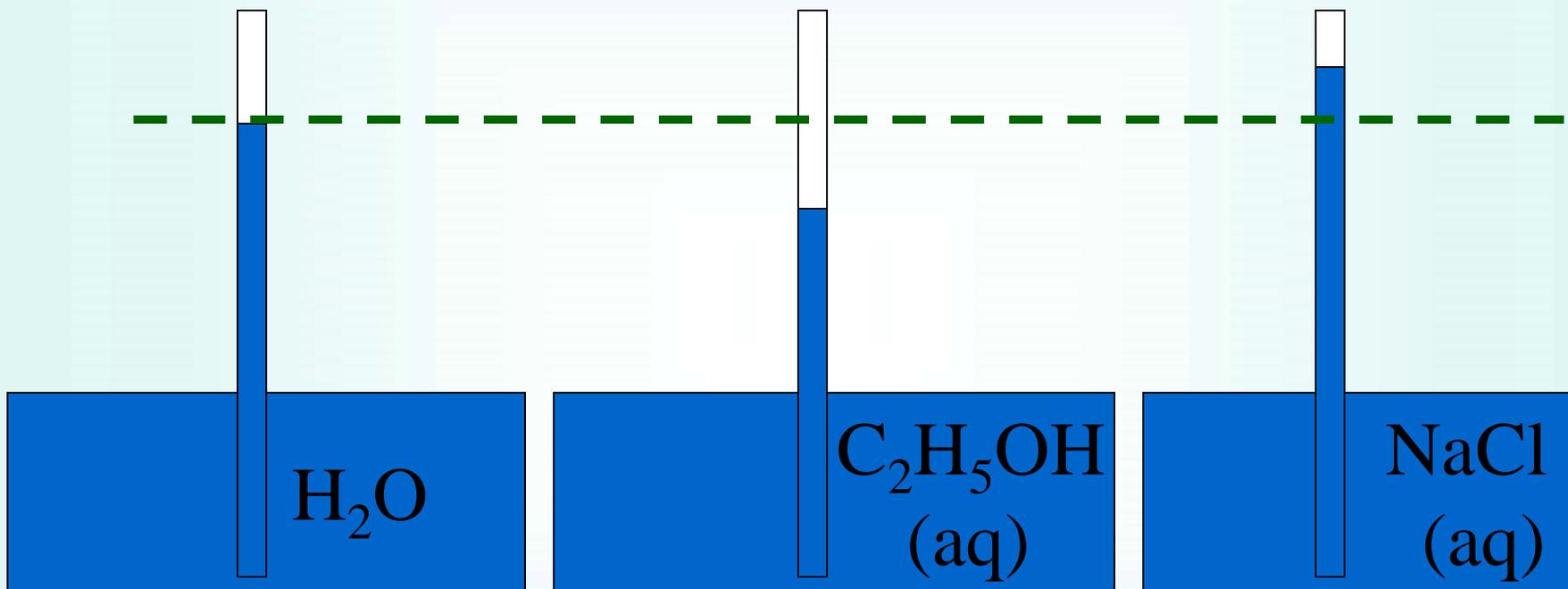
$$\begin{aligned} p_s &= \frac{2\gamma}{R'} = (\rho_l - \rho_g)gh \\ &= \frac{2\gamma}{R} = \Delta\rho gh \end{aligned}$$

$$p_s = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} = \Delta\rho gh$$





思考：水中溶解了不同的溶质，为什么在毛细管中液面上升的高度不同？



1、毛细管中形成凹液面，所受压力小于平面液体的压力，因此液柱上升；2、上升的高度取决于附加压力大小；3、而附加压力取决于表面张力；4、表面张力大小 $NaCl > 水 > 乙醇$



# 毛细现象

## 毛细压力

当把毛细管插入液体中，管中液面会高于或低于管外平面，这种由于毛细管中弯曲液面产生的附加压力称为毛细压力。

当毛细管半径很小时，这种毛细压力将是十分可观的。

当两片玻璃板之间存在很小的狭缝时，当纤维之间、土壤的团粒结构之间或洁净的沙子之间存在狭缝时，都会产生很大的毛细压力。

用毛细压力可以解释：

受潮的平板玻璃为何很难分开

有的织物用水洗涤后为何会缩水，而有的却不会

为何细沙在加少量水后可以雕沙雕等。

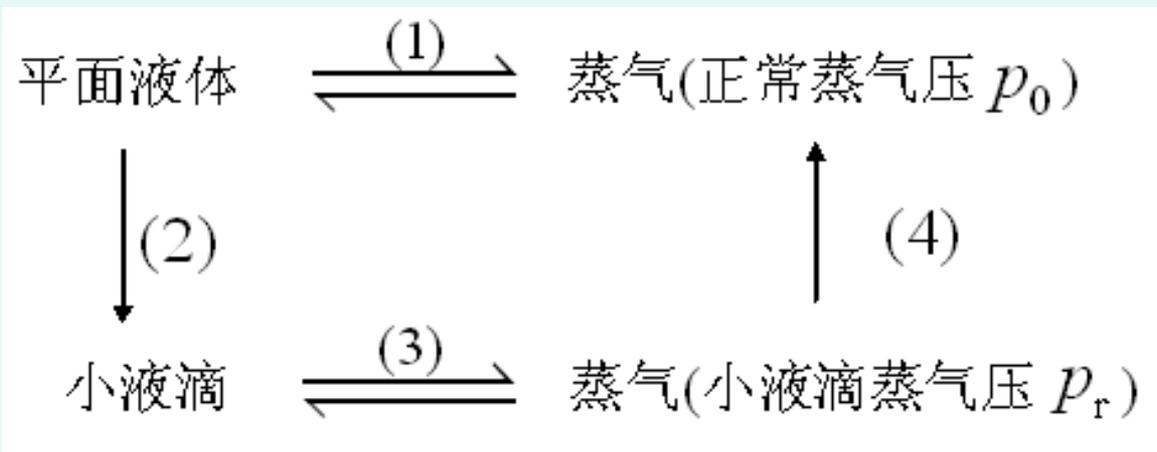


# 毛细现象的应用





# 弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式



$$\Delta_{\text{vap}} G_1 = \Delta_{\text{vap}} G_3 = 0$$

$$\Delta G_2 = \int V_m dp = V_m \Delta p = \frac{2\gamma M}{R' \rho}$$

$$\Delta G_2 + \Delta G_4 = 0$$

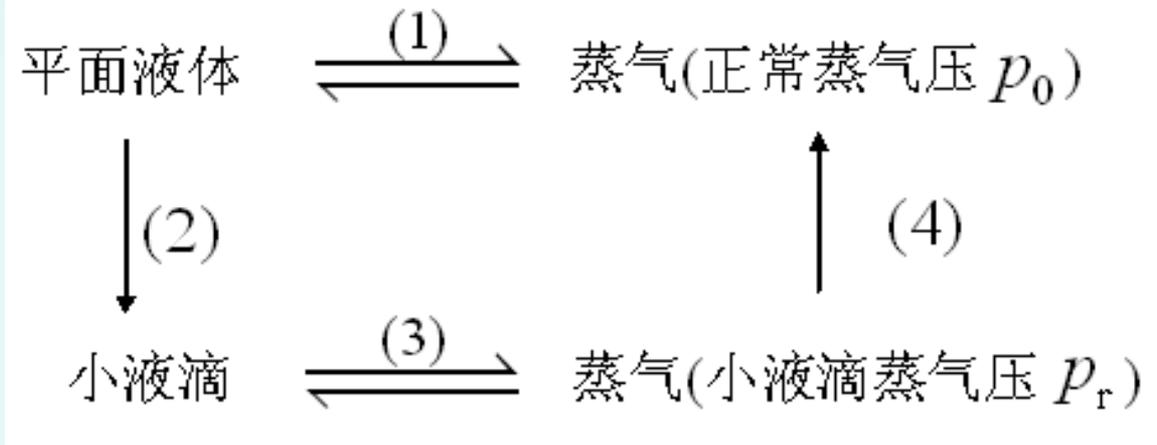
$$\Delta G_4 = RT \ln \frac{p_0}{p_r} = -RT \ln \frac{p_r}{p_0}$$

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho}$$

这就是Kelvin公式



# 弯曲表面上的蒸汽压—Kelvin公式 (掌握)



$$\Delta_{\text{vap}} G_1 = 0 \quad \Delta G_3 = -\gamma A_s$$

$$\Delta G_2 = \int V_m dp + \gamma A_s = V_m \Delta p + \gamma A_s = \frac{2\gamma M}{R' \rho} + \gamma A_s$$

$$\Delta G_4 = RT \ln \frac{p_0}{p_r} = -RT \ln \frac{p_r}{p_0}$$

$$\Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = 0$$

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho}$$

这就是Kelvin公式



## 弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho}$$

设  $\Delta p = p_r - p_0 = p_s$   $\frac{p_r}{p_0} = 1 + \frac{\Delta p}{p_0}$

当  $\frac{\Delta p}{p_0}$  很小时  $\ln \left( \frac{p_r}{p_0} \right) = \ln \left( 1 + \frac{\Delta p}{p_0} \right) \approx \frac{\Delta p}{p_0}$

代入上式，得

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RTR' \rho}$$

这是Kelvin公式的简化式

表明液滴越小，蒸气压越大



$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RTR' \rho}$$

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

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1} \right)$$

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。



$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RTR' \rho}$$

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

Kelvin公式也可以表示两种不同大小颗粒的饱和溶液浓度之比。

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

颗粒总是凸面， $R'$  取正值， $R'$  越小，小颗粒的饱和溶液的浓度越大，溶解度越大。

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 **293K** 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： $RT \ln(p_r/p_0) = 2rM/R\rho(l)$

$$\ln(p_r/p_0) = 2rM/RTR\rho(l)$$

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

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

$$(p_r/p_0) = 302.2$$

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

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

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

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

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



# Kelvin 公式的应用(会解释)

## (1) 过饱和蒸汽-人工降雨

在云层中，当水蒸汽已经过饱和，但是还没有雨滴形成，甚至水的饱和蒸汽压已是平面液体蒸汽压的4倍以上，可还是不下雨。

这是因为过饱和水蒸汽是对平面液体而言的。在云层中若要形成雨滴，开始形成的雨滴一定很小，它的饱和蒸汽压远远高于平面水的蒸汽压，所以小雨滴不能存在。

如果在这水汽过饱和的云层中，用飞机或火箭把干冰、 $\text{AgI (s)}$  或硅藻土等物质撒进去，以提供凝聚中心，使形成的雨滴初始曲率半径加大，则饱和蒸汽压降低，这时水汽很快会凝聚在固体粒子周围形成雨滴落下，这就是人工降雨（或称为人工增雨）。



# Kelvin 公式的应用

- (2) 人工消雨
- 人工消雨的原理与人工降雨近似。
- 往云层里超量播撒冰核，使冰核含量达到降水标准的3至5倍，冰核数量多了，每个冰核吸收的水分就少，无法形成足够大的雨滴。通俗来讲，就是让雨“憋着不下”。



# Kelvin 公式的应用

## (3) 过热液体

在有机蒸馏时，温度计指示液体已达通常所说的沸点，但却看不出有沸腾的现象，需要继续加热。突然，液体夹着气泡一起上冲，这就是暴沸现象。

产生机理：1) 液体正常沸腾时，不仅表面气化，液体内部也自动生成微小气泡。然后小气泡逐渐长大并升至液面气化。

2) 但是：由于附加压力的存在，最初生成的小气泡内部的压力远小于所承受的外部压力（包括外压 $P_0$ 、液体静压力 $\rho gh$ 、附加压力），小气泡不可能存在；3) 必须提高温度，使小气泡的蒸汽压等于或大于它承受的压力，此时大量气泡同时生成，液体暴沸。

如果在蒸馏前加入适量的沸石（多孔硅铝酸盐），储存在沸石小孔中的空气在加热时放出，作为蒸馏时的成泡中心，可以防止暴沸。

用素烧瓷片或若干一头封口的玻璃毛细管也能起到与沸石相同的作用。



# Kelvin 公式的应用

## (4) 过冷液体（自学）

在凝固点温度时，液体与固体的蒸气压相等，纯的物质在两相中的化学势相等，才能达成液—固两相平衡。

形成过冷水是由于刚开始形成的冰晶很小，据Kelvin公式，小冰晶对应的饱和蒸气压比同温下大冰块的蒸气压大，所以小冰晶在凝固点温度下不能形成

过冷水是不稳定的，一旦有灰尘、受到振动或摩擦器壁，过冷水马上就会结成冰。



# 过饱和溶液——开尔文公式的迁移应用

小颗粒具有更高的溶解度

$$\ln[S(r)/S(0)] = 2M\gamma(s-1)/RT\rho r$$

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

- 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



总结：

界面现象是客观存在的。

对界面规律的研究在当今科学研究与应用中起重要作用。



## § 13.3 溶液的表面吸附

溶液的表面吸附——Gibbs 吸附公式

\*Gibbs 吸附等温式的推导



# 溶液表面吸附——Gibbs吸附公式

溶液貌似均匀，实际上表面相的浓度与本体不同  
把物质在表面上富集的现象称为**表面吸附**

表面浓度与本体浓度的差别，称为**表面过剩**，  
或**表面超量**

**为何发生表面吸附？降低表面自由能。**

若加入的溶质能降低表面张力，则溶质力图浓集在表面层上；若溶质使表面张力升高时，则它在表面层中的浓度比在内部的浓度低。

问题：在一定温度下，表面上吸附的溶质的量究竟有多大？与哪些因素有关？



# Gibbs吸附公式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$$

$a_2$ 是溶质2的活度， $d\gamma/da_2$ 是在等温下，表面张力 $\gamma$ 随溶质活度的变化率。式中 $\Gamma_2$ 是溶质2在表面的超额。

它的物理意义是：在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量 $n_2$ 与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。单位： $\text{mol}/\text{m}^2$  即：

$n_2$  表面层中溶质、溶剂的物质的量； $n_1^0$ 为本体溶液中与溶剂的物质的量 $n_1^0$ 共存的溶质的量。

P329

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1(n_2^0/n_1^0)}{A}$$



## Gibbs吸附公式

Gibbs用热力学方法求得定温下溶液的浓度、表面张力和吸附量之间的定量关系式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \qquad \Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}$$

1.  $d\gamma/dc_2 < 0$ ，增加溶质2的浓度使表面张力下降， $\Gamma_2$ 为正值，是正吸附。表面层中溶质浓度大于本体浓度。表面活性物质属于这种情况。
2.  $d\gamma/dc_2 > 0$ ，增加溶质2的浓度使表面张力升高， $\Gamma_2$ 为负值，是负吸附。表面层中溶质浓度低于本体浓度。非表面活性物质属于这种情况。



## § 13.4 液-液界面的性质

液-液界面的铺展

单分子表面膜——不溶性的表面膜

表面压

\*  $\pi - a$  曲线与表面不溶膜的结构类型

不溶性表面膜的一些应用



## § 13.4 液-液界面的性质

### 液-液界面的铺展

一种液体能否在另一种不互溶的液体上铺展，取决于两种液体本身的表面张力和两种液体之间的界面张力。

一般说，铺展后，表面自由能下降，则这种铺展是自发的。

大多数表面自由能较低的有机物可以在表面自由能较高的水面上铺展。



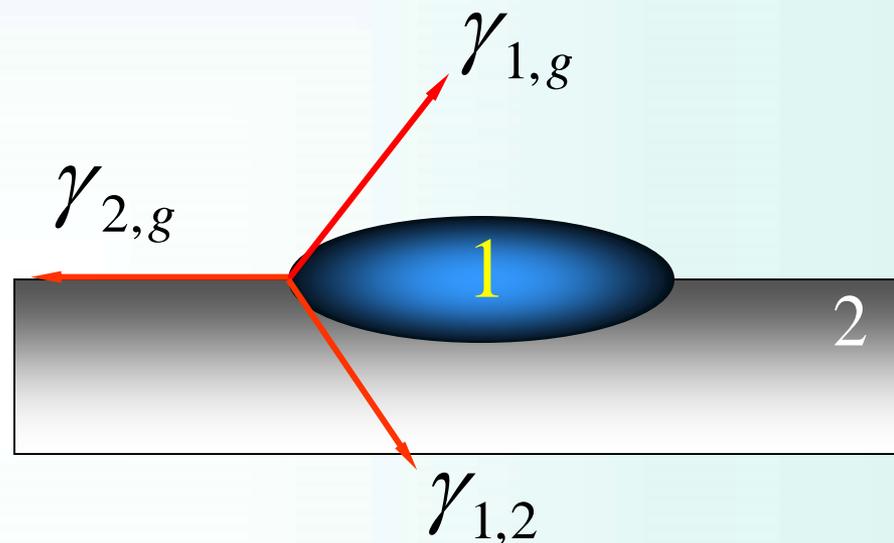
设液体1, 2和气体间的表面张力、  
界面张力分别为 $\gamma_{1,g}$ ,  $\gamma_{2,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$

$$\Delta G = (\gamma_{1,g} + \gamma_{1,2}) - \gamma_{2,g} < 0 \text{ 自发}$$

在三相接界点处,  $\gamma_{1,g}$ 和  
 $\gamma_{1,2}$ 企图维持液体1不铺展

而 $\gamma_{2,g}$ 的作用是使液体铺展

等温、等压条件下, 单位面积的液1-2界面取代了单位面积的液2气液表面并产生了单位面积的液1气液表面, 这是液液铺展.



如果 $\gamma_{2,g} > (\gamma_{1,g} + \gamma_{1,2})$ , 则液体1能在液体2上铺展

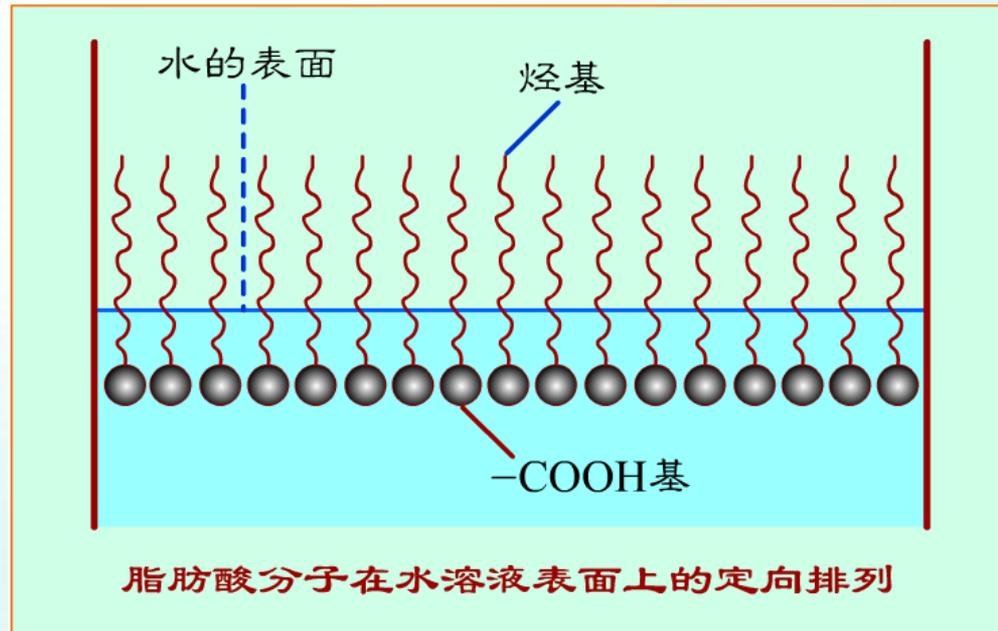
反之, 则液体1不能在液体2上铺展



# 单分子表面膜——不溶性的表面膜

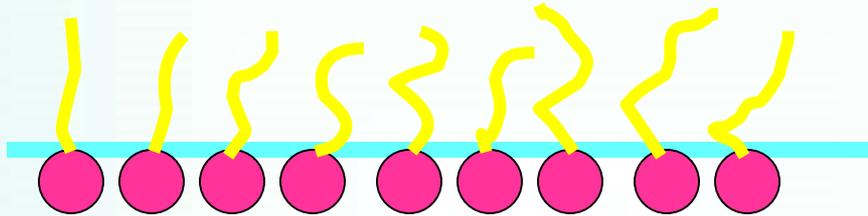
两亲分子具有表面活性，溶解在水中的两亲分子可以在界面上自动相对集中而形成定向的吸附层（亲水的一端在水层）并降低水的表面张力

1765年Franklin就曾用油滴铺展到水面上，得到厚度约为2.5 nm的很薄油层



# 单分子表面膜-不溶性表面膜

## 表面膜的形成



1765年，Benjamin Franklin发现4 ml油在大风天可使约2000 m<sup>2</sup>水面波浪平服。后人认为此时的油膜厚度为25Å(2.5nm)——单分子膜

当两亲分子的疏水基达到一定的程度，其在水中的溶解可被忽略，而通过铺展在水面上形成单分子层，称为不溶性表面膜。



- 不溶物单分子层膜的发展历史

实际上对不溶物单分子层的观察，可以追溯到远古时代。

在古巴比伦发现的大约四千年前的楔形文字碑文：“祭祀将芝麻油滴于水面并对着朝阳观察，自油膜的色彩及运动来预言未来。”



## ❖ 不溶物单分子层膜的发展历史

这方面最早的定量实验是著名科学家Rayleigh 1980年做的利用油酸在水面铺展可以制止樟脑在水面上的“跳舞”。

他研究了水的表面张力随油量的变化，油量极少时，水的表面张力并无明显降低；油量增至一定程度时，则 $\gamma$ 突然下降，再多加油也不再显著变化，从油量和所占面积计算，估计油层可能是一个分子厚(约1.6 nm)。

Reileigh的工作是用最简单的方法解决了一个重要而精确的问题。



## ❖ 不溶物单分子层膜的发展历史

1891年Pockels女士设计了第一个研究不溶膜的装置。

发现当成膜分子平均占有面积大于 $0.20 \text{ nm}^2$ 时，带有脂肪酸膜的水表面张力很少变化，再减少成膜分子的平均面积则表面张力显著降低。

表面张力的转变点叫做Pockels点。

其使用的刮膜法一直沿用至今。



## ❖ 不溶物单分子层膜的发展历史

1917年Langmuir在前人的基础上，在实验方法和理论上皆予以发展。

又经Adams, Harkins等人的系统工作，开辟了表面及胶体科学的新领域，近年来L-B技术.....



# 单分子表面膜——不溶性的表面膜

又有人发现某些难溶物质铺展在液体的表面上所形成的膜，确实是只有一个分子的厚度，所以这种膜就被称为**单分子层表面膜**。

制备时要选择适当的溶剂，如：（1）对成膜材料有足够的溶解能力，（2）在底液上又有很好的铺展能力，（3）其比重要低于底液，（4）且易于挥发等。

成膜材料一般是：

- （1）两亲分子，带有比较大的疏水基团
- （2）天然的和合成的高分子化合物

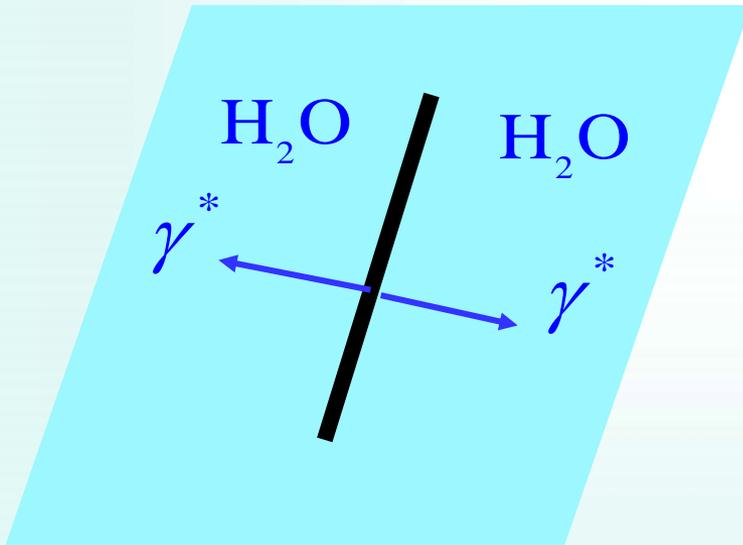


# 表面压

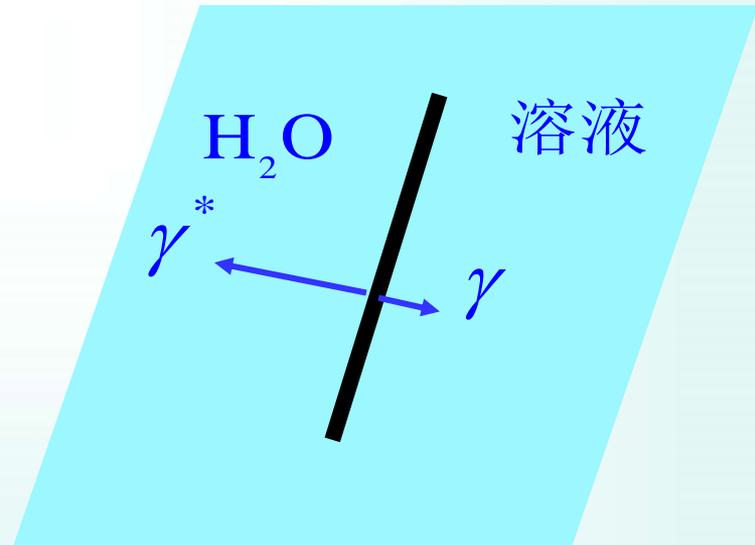
什么是表面压？

(a) 在纯水面上的木棍因两边张力相同而静止不动

(b) 在右边加活性剂，木棍两边张力不等而向左移动



(a)



(b)



# 表面压

木棍左右两边表面张力之差，称为表面压。

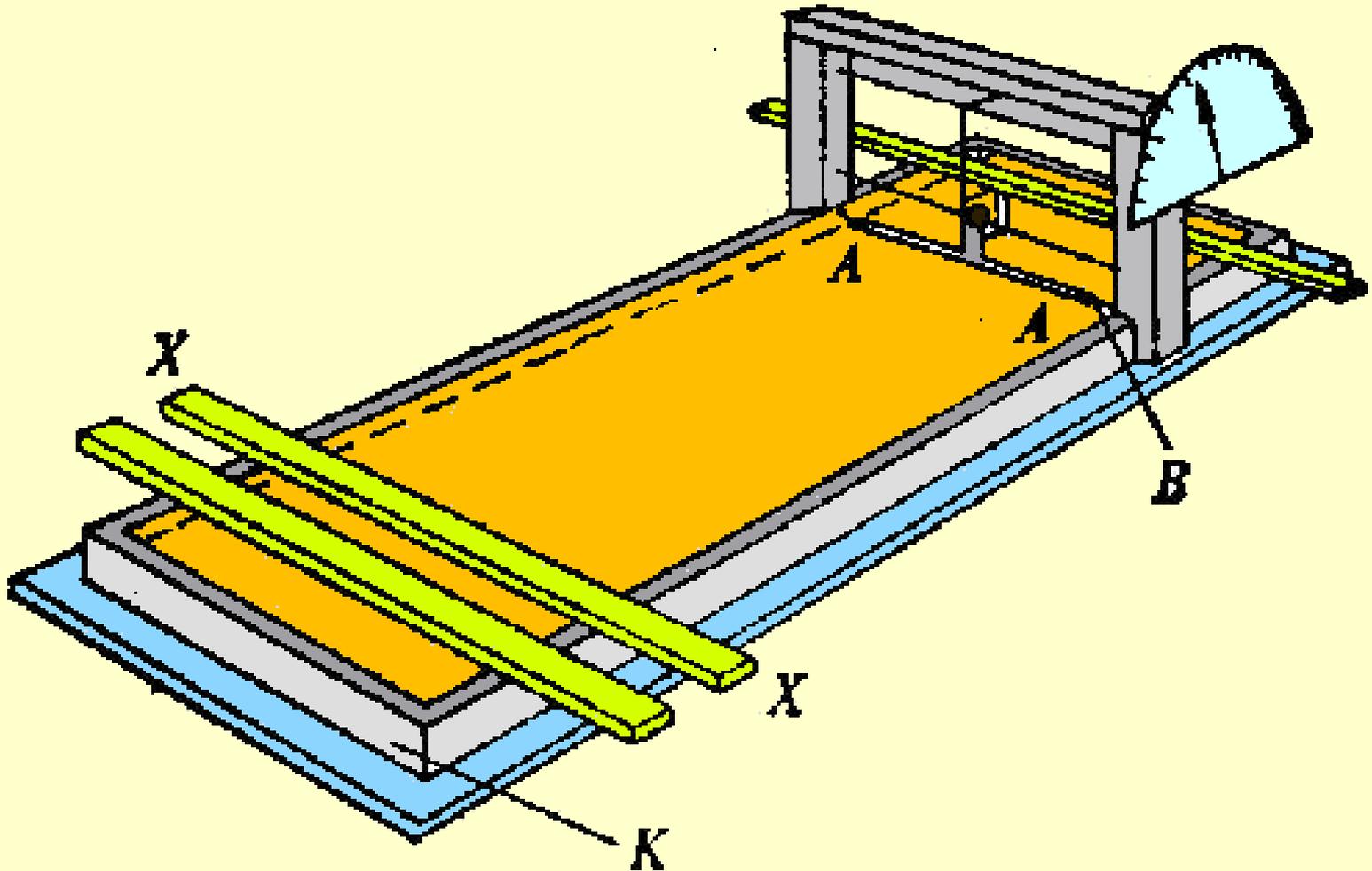
$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

式中 $\pi$ 称为表面压， $\gamma_0$ 为纯水的表面张力， $\gamma$ 为溶液的表面张力。由于 $\gamma_0 > \gamma$ ，所以液面上的浮片总是推向纯水一边。

1917年Langmuir设计了直接测定表面压的仪器。

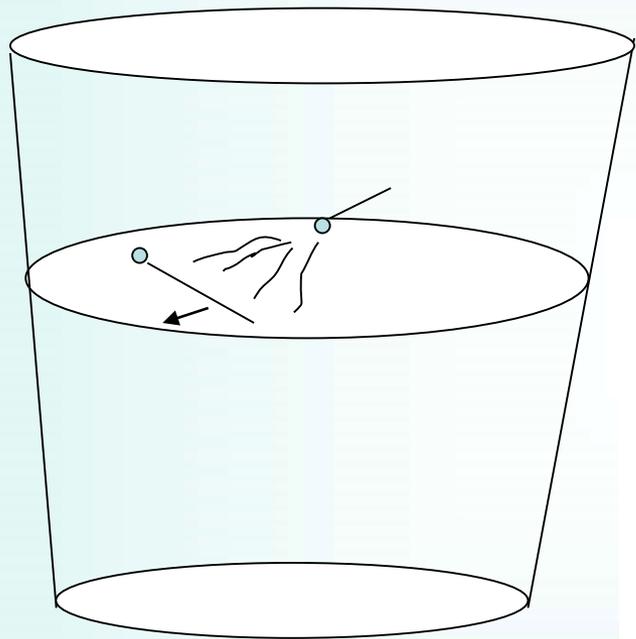


# Langmuir膜天平 (了解)





# 有趣的表面压



表面压存在吗？

由分子撞击火柴所造成的压力,称为表面压.表面压的产生,也是分子运动的结果.

**表面压有多大？**

将表面上铺了一分子油层的表面压数值换算成立体世界的压力,可以达到1000个大气压.据记载:古代渔民出海遇到风浪时,曾撒油到海面平息风浪!



## 不溶性表面膜的一些应用

- (1) 降低水蒸发的速度
- (2) 测定蛋白质分子的摩尔质量

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}$$

$c$  是单位表面上蛋白质的质量

- (3) 使化学反应的平衡位置发生移动

测定膜电势可以推测分子在膜上是如何排列的，可以了解表面上的分布是否均匀等等。



# 不溶性表面膜的一些应用

## (1) 降低水蒸发的速度

- 沙漠等缺水地带，干旱和高气温使水的蒸发散失严重；是急待解决的问题

寻找低毒、不影响氧气输送、又易于成膜的物质和方法

将成膜分子溶入一种能在水面展开的溶剂中，然后使其在水面展开，待溶剂挥发后在水面流下一层膜可降低水的蒸发速度；但：

(1) 水库中溶剂消耗量大，需研究新成膜方法 (2) 膜展开后，影响氧气的输送则会危害鱼类等水产物的生命



# 不溶性表面膜的一些应用

## (2) 测定大分子的摩尔质量

在表面活性剂浓度不高时, 溶液表面如二维理想气体

$$\pi A_s = kT \quad \text{或} \quad \pi A = n^s RT$$

$A_s, A$  分别为一个和总的表面活性分子的截面积

$n^s$  是界面上表面活性分子的物质的量

表面压的单位与表面张力相同  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

在生物化学中, 常用来计算蛋白质分子的摩尔质量, 即利用蛋白质所形成的单分子膜, 用膜天平测定表面压, 就可用下式进行计算

$$\pi A = \frac{m_B}{M_B} RT$$