

表面的物理化学

上册

〔美〕A. W. 亚当森 著

顾惕人 译

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书全面介绍各种界面(液-气,液-液,固-液,固-气等)的物理化学,是现时同类著作中范围最广、内容最丰富的一本。作者采取宏观规律和微观解释并重的原则,将表面科学的经典理论和近代发展颇为成功地结合起来,使读者能在较巩固的基础上接触现代表面科学的内容。在详细地讨论了液体界面的基础上,以大量篇幅论述了固体表面上发生的各种物理化学过程(特别是吸附现象)。理论与应用并重,也是此书的一个优点。

本书分上、下两册。上册包括:毛细现象,液体界面的性质和热力学,液体基底上的表面膜,表面电化学,固体的表面,长程力,固-液界面(接触角)等七章;下册包括:新相的形成(成核过程和晶体生成),固-液界面(自溶液中的吸附),摩擦与润滑(粘附作用),润湿、浮选和洗涤,泡沫和乳状液,固-气界面,气体和蒸气在固体上的吸附,化学吸附和催化等八章。每章均附习题。对于从事涉及表面科学的物理、化学、生物等有关学科的研究人员、工程技术人员、教师和学生,是很有价值的参考书。

A. W. Adamson

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES

Third Edition

John-Wiley, 1976

表面的物理化学

上册

[美] A. W. 亚当森 著

顾惕人 译

责任编辑 王丽云

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 6 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1984 年 6 月第一次印刷 印张: 12 5/8

印数: 0001—7,600 字数: 323,000

统一书号: 13031·2587

本社书号: 3555·13—4

定 价: 2.35 元

目 录

第一章 毛细现象	1
§ I-1 表面张力和表面自由能.....	1
§ I-2 Young 和 Laplace 公式.....	4
§ I-3 肥皂膜的一些实验.....	6
§ I-4 毛细上升的处理.....	8
A. 导论.....	8
B. 毛细上升问题的精确解.....	9
C. 关于毛细上升法的实验.....	14
§ I-5 最大气泡压力法.....	15
§ I-6 滴重法.....	17
§ I-7 环法.....	20
§ I-8 Wilhelmy 吊片法.....	21
§ I-9 基于静止的液滴或气泡的形状的方法.....	24
A. 悬滴法.....	25
B. 躺滴或贴泡法.....	27
§ I-10 测定表面张力的动态法.....	34
A. 流动法.....	34
B. 毛细波.....	36
§ I-11 毛细现象的一些其他表现.....	37
§ I-12 不同方法得出的表面张力值.....	38
§ I-13 习题.....	41
一般参考文献.....	44
原始参考文献.....	45
第二章 液体界面的性质和热力学	48
§ II-1 单组分体系.....	48
A. 对于纯物质的表面热力学量.....	48

B. 总表面能 E^s	51
C. 弯曲表面的蒸气压变化	53
D. 曲率对表面张力的影响	54
E. 压力对表面张力的影响	54
F. 其他变数的影响	55
§ II-2 液体界面的结构和理论处理	55
A. 表面区热力学处理的进一步发展	58
B. 液体的表面能和表面自由能的计算	60
§ II-3 界面上的定向	63
§ II-4 溶液的表面张力	65
§ II-5 二元体系的热力学——Gibbs 公式	70
A. 表面过剩的定义	70
B. Gibbs 公式	71
C. 选择分界面位置的其他方法	72
D. 用表面相概念的表面热力学	76
E. 其他表面热力学关系	77
§ II-6 Gibbs 公式的证明——表面过剩量的直接测定	78
A. 切层法测定 Γ	79
B. 示踪法测定表面过剩量	80
C. 椭圆光度法测定 Γ	82
§ II-7 Gibbs 单分子层	83
A. 二维理想气体定律	84
B. 二维非理想气体	88
C. 渗透压的观点	91
D. Traube 规则	93
E. 关于 Gibbs 单分子层的某些说明	94
§ II-8 习题	95
一般参考文献	98
原始参考文献	98
第三章 液体基底上的表面膜	103
§ III-1 引言	103
§ III-2 一种液体在另一种液体上的展开	107

A. 展开的判据	107
B. 展开过程的动力学	113
C. 透镜	114
§ III-3 研究单分子膜的实验技术	115
A. π 的测定	115
B. 表面电势	119
C. 表面粘度	121
D. 单分子膜的光学性质	127
E. 超显微镜	131
F. 电子显微镜和电子衍射	131
G. 其他技术	131
§ III-4 单分子膜的各种状态	133
§ III-5 π 和三维压力的对应关系	136
§ III-6 单分子膜各状态的进一步讨论	137
A. 气态膜	137
B. 液态扩张膜	139
C. 中间态和 L_1 膜	141
D. 固态膜	143
E. 单分子膜的流变学	144
F. 水基底中的变化的影响	146
G. 分子结构和膜型的一般关系	148
§ III-7 单分子膜的热力学	149
§ III-8 混合膜	151
§ III-9 透过单分子膜的蒸发速度	155
§ III-10 单分子膜的溶解速度	158
§ III-11 单分子膜中的反应	160
A. 膜中反应的动力学	160
B. 酯类水解和动力学	162
C. 双键的反应	165
D. 其他化学反应	166
§ III-12 蛋白质和高分子膜	167
A. 一般性质和结构	167

B. 蛋白质膜的反应	172
C. 油-水界面上的蛋白质膜	173
D. 有生理意义的其他膜	174
E. 高分子膜	175
§ III-13 液-液界面上和非水液体表面上的膜	176
§ III-14 带电的膜	177
A. 带电膜的状态方程式	177
B. 界面电势	182
§ III-15 毛细波	183
§ III-16 淀积在固体上的膜	187
A. 组建膜	187
B. 单分子膜	188
§ III-17 习题	189
一般参考文献	192
原始参考文献	193
第四章 表面电化学	204
§ IV-1 引言	204
§ IV-2 双电层	205
§ IV-3 双电层的 Stern 处理	209
§ IV-4 扩散双电层的自由能	211
§ IV-5 二个平面双电层之间的排斥作用	212
§ IV-6 “双”电层不同部分的性质	213
§ IV-7 Stern 和扩散层的进一步处理	216
§ IV-8 Zeta 电势	217
A. 电泳	217
B. 电渗	219
C. 流动电势	221
D. 沉降电势	222
E. 电动现象理论的进一步发展	222
F. 关于 ζ 电势-胶体稳定性的一般实验结果	222
§ IV-9 电毛细现象	224

A. 电毛细效应的热力学	226
B. 实验方法	229
C. 汞-水溶液界面的结果	231
D. 不带电的溶质和溶剂的变化之影响	235
E. 其他电毛细体系	236
F. 二相间的电势差	236
§ IV-10 带电的固-液界面	236
A. 电极-溶液界面	237
B. 卤化银-溶液界面	238
§ IV-11 电势的类型和涉及二相时电势差的意义	238
A. 电势的各种类型	238
B. Volta 电势、表面电势差和热离子功函	241
C. 电化学势和电极电势	242
D. 不可逆电极现象	244
§ IV-12 习题	247
一般参考文献	249
原始参考文献	249
第五章 固体的表面	253
§ V-1 引言	253
A. 固体的表面流动性——熔结	253
B. 过去的历史对于固体表面条件的影响	255
§ V-2 晶体的热力学	257
A. 表面张力和表面自由能	257
B. 晶体的平衡形状	259
C. Kelvin 公式	261
§ V-3 表面能和表面自由能的理论估算	261
A. 共价键晶体	261
B. 稀有气体晶体	262
C. 离子晶体	265
D. 分子晶体	268
E. 金属	269
§ V-4 影响实际晶体的表面能和表面张力的因素	270

A. 细分状态	270
B. 与理想考虑的偏差	270
C. 位错	272
D. 表面不均匀性	276
§ V-5 表面能和表面自由能的实验估算	277
A. 根据表面张力的直接显示之方法	277
B. 根据溶解热得出表面能和表面自由能	279
C. 从晶体的平衡形状得出相对表面张力	281
D. 其他物理性质对固体界面上表面能变化的依赖关系	281
§ V-6 测定表面结构和成分的方法	283
A. 扫描电子显微镜	286
B. 低能电子衍射	287
C. 场发射和场离子显微镜	292
D. 离子散射	297
E. Auger 电子谱	300
F. 光电子能谱	301
§ V-7 固体的表面反应	302
§ V-8 习题	305
一般参考文献	307
原始参考文献	308
第六章 长程力	315
§ VI-1 原子和分子间的力	315
§ VI-2 长程力的定性证据	320
A. 深度表面定向的证据	321
B. 大分子之间的表观长程相互作用	322
C. 高度不对称分子情形中熵的考虑	324
§ VI-3 长程力	326
A. 色散或 van der Waals 力	327
B. 双电层的相互作用	330
C. 偶极子-诱导偶极子的传播	330
D. “憎水”的相互作用	331
§ VI-4 长程力的实验证明	332

A. 长程 van der Waals 吸引力的直接测定	332
B. 双电层的排斥作用	334
C. 反常水	337
§ VI-5 习题	338
一般参考文献	341
原始参考文献	342
第七章 固-液界面——接触角	345
§ VII-1 引言	345
§ VII-2 自溶度变化得出的表面自由能	346
§ VII-3 自浸湿和吸附研究得出的表面能和自由能差	347
A. 浸湿热	347
B. 自吸附研究得出的表面能和自由能变化	349
§ VII-4 接触角现象	351
A. 接触角	351
B. 接触角的测定	354
C. 不均匀表面	357
D. 接触角测定中的滞后现象	359
E. 接触角测定的结果	363
§ VII-5 接触角现象的一些理论	369
A. Young 公式的热力学	369
B. 半经验模型——Girifalco-Good-Fowkes-Young 公式	372
C. 势-扭变模型	374
§ VII-6 习题	376
一般参考文献	380
原始参考文献	381

目 录

第八章 新相的形成——成核过程和晶体生长	385
§ VIII-1 引言	385
§ VIII-2 经典的成核过程理论	386
§ VIII-3 成核过程研究结果	391
§ VIII-4 晶体生长	394
§ VIII-5 习题	396
一般参考文献.....	396
原始参考文献.....	397
第九章 固-液界面——自溶液中的吸附	399
§ IX-1 自稀溶液中吸附非电解质	399
A. 吸附等温线	400
B. 吸附研究的定性结果——Traube 规则	404
C. 多层吸附	410
§ IX-2 高分子的吸附	411
§ IX-3 表面积测定	416
§ IX-4 二元液态体系的吸附	418
A. 固体-溶液界面上的吸附	418
B. 各种界面吸附之间的联系	423
C. 固体-溶液界面上的吸附热	426
§ IX-5 电解质的吸附	427
A. Stern 层吸附	427
B. 从负吸附求表面积	432
C. 反离子吸附——离子交换	433
§ IX-6 习题	435
一般参考文献.....	438
原始参考文献.....	439

第十章 摩擦与润滑——粘附作用	443
§ X-1 引言	443
§ X-2 不润滑的表面间的摩擦作用	443
A. Amontons 定律	443
B. 二固体表面间接触的性质	444
C. 剪切和犁的作用——Amontons 定律的解释	447
D. 静摩擦和“粘-滑”摩擦	449
§ X-3 摩擦的二种特殊情形	450
A. 用滑道痕迹估计车速	450
B. 冰和雪	451
§ X-4 金属的摩擦——氧化膜的影响	453
§ X-5 非金属间的摩擦	454
A. 相对地各向同性的晶体	454
B. 层状晶体	454
C. 塑料	455
§ X-6 摩擦作用的某些更深一层的情况	456
§ X-7 润滑表面间的摩擦作用	459
A. 边界润滑	459
B. 边界润滑的机理	462
§ X-8 粘附作用	469
A. 理想的粘附	469
B. 实际的粘附	470
§ X-9 习题	472
一般参考文献	474
原始参考文献	474
第十一章 润湿、浮选和洗涤	478
§ XI-1 引言	478
§ XI-2 润湿	478
A. 作为一种接触角现象的润湿作用	478
B. 作为一种毛细作用现象的润湿作用	480
C. 三次采油	481

§ XI-3 防水	481
§ XI-4 浮选	483
A. 接触角在浮选中的作用	484
B. 金属矿物的浮选	488
C. 非金属矿物的浮选	491
§ XI-5 洗涤	493
A. 去污的一般情况	494
B. 胶态电解质溶液的性质	495
C. 洗涤剂作用的诸因素	499
D. 洗涤剂在织物上的吸附	502
E. 工业应用中的洗涤剂	502
§ XI-6 习题	503
一般参考文献	505
原始参考文献	506
第十二章 乳状液和泡沫	510
§ XII-1 引言	510
§ XII-2 乳状液——一般性质	511
§ XII-3 决定乳状液稳定性的因素	513
A. 乳状液稳定作用的宏观理论	513
B. 特殊的化学和结构效应	515
C. 作为乳状液稳定性因素之一的长程力	516
D. 固体颗粒对乳状液的稳定作用	519
§ XII-4 乳状液的老化和变型	520
A. 絮凝和聚沉动力学	521
B. 乳状液的变型和破坏	523
§ XII-5 自动乳化——胶团或微乳状液	525
§ XII-6 亲水-亲油平衡	526
§ XII-7 乳状液的实践方面	529
§ XII-8 泡沫——泡沫的结构	530
§ XII-9 泡沫排水	532
A. 单膜的排水	532

B. 泡沫的排水	534
§ XII-10 泡沫的稳定性	535
§ XII-11 起泡剂和有实际意义的泡沫	538
§ XII-12 习题	538
一般参考文献	539
原始参考文献	540
第十三章 固-气界面——一般考虑	544
§ XIII-1 引言	544
§ XIII-2 固体的表面积	545
A. 表面积的意义	545
B. 需要表面自由能或总能量知识的方法	547
C. 溶解速度	549
D. 从吸附层电势求表面积	550
E. 汞孔率计	551
F. 估测表面积的其他方法	554
§ XIII-3 固体表面的结构和化学性质	556
§ XIII-4 固体-吸附物复合物的性质	556
A. 吸附对吸附物性质的影响	557
B. 吸附物对吸附剂的影响	563
C. 吸附物-吸附剂键	565
§ XIII-5 习题	565
一般参考文献	566
原始参考文献	567
第十四章 气体和蒸气在固体上的吸附	571
§ XIV-1 引言	571
§ XIV-2 吸附时间	574
§ XIV-3 Langmuir 吸附等温线	575
A. 动力学推导	575
B. 统计热力学推导	578
C. 吸附熵	580
D. 侧面相互作用	584

E. Langmuir 公式的实验应用	585
§ XIV-4 实验步骤	586
§ XIV-5 BET 和有关的等温线	589
A. BET 公式的推导	591
B. BET 公式的性质	593
C. BET 公式的修正	595
§ XIV-6 基于吸附膜状态方程的等温线	596
A. 从吸附等温线得出的膜压力-面积图	596
B. 从二维状态方程得出的吸附等温线	597
§ XIV-7 吸附势理论	600
A. Polanyi 处理	600
B. 势理论和二维膜理论之间的相应关系	603
C. 基于势随距离变化之假设的等温线	603
D. 极化模型	605
§ XIV-8 比较得自各种多层模型的表面积	607
§ XIV-9 特征等温线和有关概念	610
§ XIV-10 应用于不到单分子层吸附的势理论	612
§ XIV-11 吸附阶梯和相变	616
§ XIV-12 吸附热力学	619
A. 理论的考虑	619
B. 实验的吸附热和熵	626
§ XIV-13 各种吸附模型的鉴定比较	632
A. Langmuir-BET 模型	632
B. 二维状态方程处理	633
C. 势模型	634
§ XIV-14 不均匀表面上的吸附	636
A. 位置能量分布	636
B. 不均匀表面上的吸附热力学	644
§ XIV-15 吸附速度	646
§ XIV-16 多孔固体的吸附——滞后现象	646
A. 分子筛	647
B. 毛细凝结	649

C. 微孔分析	655
§ XIV-17 习题	656
一般参考文献	661
原始参考文献	661
第十五章 化学吸附和催化	668
§ XV-1 引言	668
§ XV-2 化学吸附——分子的观点	669
A. 低能电子衍射结构	669
B. 化学吸附品种的光谱	669
C. 功函和有关的测定	671
D. 闪光脱附	672
§ XV-3 化学吸附等温线	674
A. 可变的吸附热	675
B. 位置的影响和吸附物配位数	678
C. 吸附热力学	679
§ XV-4 化学吸附动力学	680
A. 活化能	680
B. 吸附速度	682
C. 脱附速度	685
§ XV 5 表面流动性	686
§ XV-6 化学吸附键	688
A. 定域键法	689
B. 金属	691
C. 半导体	694
D. 酸碱体系	696
§ XV-7 多相催化的机理	698
A. 吸附或脱附作为决定速度的步骤	698
B. 吸附膜中的反应作为决定速度的步骤	699
§ XV-8 吸附等温线对多相催化动力学的影响	701
A. 单分子表面反应	702
B. 双分子表面反应	704
C. 等温线复杂性的影响	705

§ XV-9 几个催化反应的机理	705
A. 氨的合成	705
B. Fischer-Tropsch 型反应	707
C. 乙烯加氢	709
D. 碳氢化合物的催化裂化和有关反应	710
§ XV-10 习题	711
一般参考文献	713
原始参考文献	713
重要人名、公式索引(包括重要定律、理论等)	718

第一章 毛细现象

§ I-1 表面张力和表面自由能

顾名思义，这本书的内容是讨论有关各种表面的物理化学。虽然很明显，但仍值得指出我们所讨论的表面实际上总是二相之间的界面，而这二相中任何一相的变化都会影响到界面的性质。

形式上可将界面以物质三态——固态、液态和气态划分，如下：

气-液 气-固 液-液 液-固 固-固

二相间界面稳定存在的普遍的先决条件是界面的生成自由能是正值；若为零或负值，则偶然的起伏即可导致表面区不断扩大，最后使一种物质完全分散在另一物质之中。例如二种气体之间或二种能互溶的液体或固体之间的界面，单位面积的自由能对分散力并无抵消作用，就是这种情形。甚至对于互不混溶的液体，在有合适的第三种组分存在时，也会因显著影响界面自由能而导致自动乳化(见 §XII-5)。

在毛细现象中涉及的界面有足够的流动性，故可假设其有平衡的形状。最普通的例子是液体在空气或其他液体中形成弯月面和液珠，以及象形成肥皂泡的薄膜。因为讨论的是平衡构形，故毛细现象在热力学体制中占有一定的地位——当然讨论的是界面的宏观和统计性质，而不是其详细的分子结构。

如上所述，表面张力可看作单位面积的自由能，但亦可同样令人满意地想象为作用于单位长度上的力。下面两例可说明此二种看法。一是设有装置如图 I-1 所示，框以金属丝制成，中间是肥皂膜，框右端的金属丝是可以移动的。设沿图中箭头方向对此可移动的金属丝施加一力，若作用于单位长度上的力以 γ 表示，则金属