



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

应用表面化学

Applied Surface Chemistry

● 主编 姜兆华 孙德智 邵光杰

哈尔滨工业大学出版社

非外借



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

应用表面化学

Applied Surface Chemistry

- 主 编 姜兆华 孙德智 邵光杰
- 副主编 李文旭 刘志刚 吴晓宏 姚忠平



哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书是作者多年教学实践和科研成果的总结,主要阐述了表面化学的基本原理与规律及其在实际工作中的应用。书中分别对固-气、固-液、固-固、液-液、液-气五类界面进行了介绍,还对固体表面催化、润湿与洗涤、乳状液与泡沫、表面活性剂及应用、膜制备及其应用、纳米与纤维材料的制备等内容作了介绍。

本书可作为化学、化工、材料等各专业大学高年级本科生教材,也可作为相关专业的研究生教学用书,以及有关科研人员的参考书。

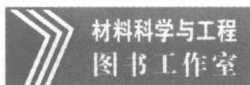
图书在版编目(CIP)数据

应用表面化学/姜兆华,孙德智,邵光杰主编.—4版.
—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.8

ISBN 978-7-5603-5575-7

I. ①应… II. ①姜…②孙…③邵… III. ①应用化学-
表面化学 IV. ①O647.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 160042 号



策划编辑 张秀华 杨 桦

责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 495 千字

版 次 2009 年 8 月第 3 版 2018 年 8 月第 4 版

2018 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5575-7

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

本书是根据教育部 1998 年调整的专业目录,为适应高等教育加强基础、拓宽专业面的需要而编写的。随着科学技术的进步、学科间交叉与渗透的大趋势越加明显,表面科学也越来越被人们重视,表面现象所涉及的领域遍及国民经济的各个行业。本书在阐述表面热力学基本理论的基础上,对固-气、固-液、固-固、液-液、液-气五类界面分别进行了介绍。同时,对固体表面催化、润湿与洗涤、乳状液与泡沫、表面活性剂及应用、膜制备及其应用、纳米与纤维材料的制备等应用性强的内容按独立章节作了介绍。书中基本知识和基本规律的介绍均与实例相结合,对于启发读者的科研思路、建立表面科学的观点大有益处。本书是作者多年教学经验和科研成果的总结,并把部分科研成果引入本书,体现了表面科学的新动态。

全书共分 12 章,其中第 1 章由哈尔滨工业大学姜兆华编写,第 2、5 章由燕山大学邵光杰编写,第 3、6 章由哈尔滨工业大学刘志刚编写,第 4 章由姜兆华、李文旭编写,第 7 章由哈尔滨工业大学吴晓宏编写,第 8 章由哈尔滨工业大学姚忠平编写,第 9 章由姚忠平、吴晓宏编写,第 10 章由北京林业大学孙德智编写,第 11 章由吴晓宏、孙德智编写,第 12 章由哈尔滨工业大学李文旭编写。最后由姜兆华、孙德智、邵光杰统稿定稿。

由于作者水平所限,书中难免有不妥之处,敬请读者指正。

作 者

2009 年 8 月

目 录

绪 论	1
第1章 表面热力学基础	3
1.1 表面张力与表面 Gibbs 函	3
1.2 表面体系的热力学平衡	6
1.3 表面体系的相律分析	12
1.4 表面现象与亚稳态	18
第2章 固体表面特征及研究方法	26
2.1 固体表面特征和表面热力学	26
2.2 固体表面能的计算及其影响因素	29
2.3 固体表面能的测定方法	31
2.4 测定固体表面成分和结构的常用方法	32
第3章 固-气界面	42
3.1 固体表面的缺陷与力场	42
3.2 物理吸附和化学吸附	44
3.3 吸附曲线	45
3.4 吸附热	47
3.5 Langmuir 吸附等温式	47
3.6 BET 吸附等温式	49
3.7 波拉尼 (Polanyi) 吸附势理论	52
3.8 多孔固体吸附性质	54
3.9 化学吸附	57
3.10 吸附剂	64
3.11 影响吸附因素	68
3.12 近代吸附研究方法	70
第4章 固-液界面	71
4.1 界面电现象的产生及热力学分析	71
4.2 界面双电层的结构	75
4.3 界面的动电现象	88
4.4 电结晶的动力学分析	98
4.5 固体自溶液中的吸附	105
4.6 膜电势及应用	114
附 吸附等温方程的另一种推导方法	118

第5章 固-固界面	126
5.1 晶界结构及界面热力学参数的测定及理论计算	126
5.2 杂质在晶界上的偏析	131
5.3 粘附作用	134
5.4 摩擦与润滑	138
第6章 液-液界面	141
6.1 液-液界面的形成	141
6.2 Antonoff 规则	142
6.3 液-液界面张力的现代理论	143
6.4 超低界面张力	146
6.5 液-液界面上的吸附	147
第7章 固体表面催化	150
7.1 固体表面催化的特性	150
7.2 多相催化剂的结构与催化参量	154
7.3 多相催化的动力学过程	162
7.4 各类固体催化剂的催化活性及其应用	171
7.5 多相光催化剂及其应用	189
第8章 润湿与洗涤	195
8.1 润湿现象	195
8.2 洗涤作用	212
第9章 乳状液与泡沫	222
9.1 乳状液	222
9.2 泡沫	244
第10章 表面活性剂及应用	252
10.1 表面活性剂的基本作用	252
10.2 表面活性剂结构与性能的关系	259
10.3 表面活性剂的安全性	263
10.4 表面活性剂的应用	264
第11章 膜制备及其应用	268
11.1 膜的定义与分类	268
11.2 膜分离过程的基本原理和特征	270
11.3 无机膜的制备	275
11.4 有机膜的制备	280
11.5 膜技术的应用	282
第12章 纳米与纤维材料的制备及应用	285
12.1 纳米材料制备技术	286
12.2 纳米材料的应用	301
12.3 纤维(晶须)的制备及应用	313
参考文献	327

绪 论

在 19 世纪中期或更早一些时候,科学家们就已经注意到界面区具有与体相不同的性质。1875 ~ 1878 年间,美国耶鲁大学数学和物理学教授 J. W. Gibbs 首先应用数学推理的方法指出,在界面区上物质的浓度一般不同于体相中的浓度,从而使表面科学一开始就建立在稳固的理论基础上。一个多世纪前就有了许多比较成熟的表面测量技术,如液体表面张力的测定,气体在固体表面上吸附量的测定等。许多科学家对粘附、摩擦、润滑、吸附等这些界面现象做了大量的研究工作,其中美国科学家 Langmuir 于 1913 ~ 1942 年期间,在表面科学领域做出了杰出的贡献,特别是对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等的研究更为显著。他在 1932 年荣获诺贝尔奖,并被誉为表面化学的先驱者和新领域的开拓者。

20 世纪 40 年代前,表面化学得到了迅猛发展,大量的研究成果被广泛应用于各生产部门,如涂料、建材、冶金、能源等行业。但就学科领域而言,当时还只是作为物理化学的一个分支——胶体化学。在 50 年代,尽管各种光谱技术和微观测试技术不断出现,使得化学领域中许多研究工作可以深入到微观的水平,从分子结构探索化学过程的机理,但这些先进的测试技术当时还不能成功地用于表面现象的研究工作中。因为大多数的微观测试技术都是采用电磁辐射的原理来研究分子的结构,这一般适用于气态或固态的整体,而表面现象的研究则要求在厚度为几个分子层的准三维区域内进行,由于被扫描的横截面积太小,不一定能满足测试仪敏感度的要求。在这一时期,可以说表面科学的发展相对其他化学领域较为缓慢。20 世纪 50 年代后期,由于电子工业及航天技术的发展,打破了表面科学进展缓慢的局面。因为电子工业及航天技术对部件小型化提出了更高的要求,半导体技术及航天工业的发展在一定程度上被材料的表面特性所控制,这就迫切需要将微观测试手段应用于表面研究上。于是,新的表面测试技术应运而生,超高真空设备不断完善,可制备足够清洁的表面和复制表面。如由于低能电子衍射,俄歇电子能谱、光电子能谱等不断地出现,只需在很小的面积上进行测试,便能得到可鉴别的信号。这些新测试技术被科学家们得心应手地用于表面问题的研究。到 60 年代末 70 年代初,人们从微观水平上对表面现象进行研究,使得表面科学得到飞速发展,表面科学作为一门基础学科的地位被真正确立。

大家都知道,材料、信息、能源是新技术革命三大支柱,而材料是物质基础,表面科学又是材料科学与工程的基础学科,同时其学科交叉特色非常明显,在当今学科大融合的趋势下,本书内容的重要性就不言而喻了。

表面化学的研究对象

任何自然科学都是以物质(实物粒子及其场)为研究对象,而化学热力学则是以大量的实物粒子组成的宏观体系为研究对象。把体相与表面相的成分、性质、结构看成是没有差别的均一体,这在表面现象影响不太大时还基本正确。而当把研究对象之线性尺寸缩小至几个分子的量级时,构成表面质点数占整个体系质点具有相当的比例,在这种情况下表面因素不能忽略,这就是表面化学的任务。它是以不均匀体系内相与相的界面上发生的物理化学变化规律及体相与表面相的相互影响关系为研究对象。从体相与表面相的联系入手,研究体相变化时所引起界面性质的变化规律。要注意这里所说的相界面不是真正的二维平面,而是一个准三维的

区域、其广度是无限的,而厚度约为几个分子(线性尺寸为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$)。在此,有几个概念要首先弄清楚。

1. 界面相(表面相)与体相

界面是相与相之间的交界所形成的物理区域。根据相的概念,在界面的两侧必然存在着物理性质或化学性质的不均匀。考虑到分子的线度,这种不均匀体相间的界面应该是准三维的界面区域——界面相(表面相) γ 。那么,与界面相相邻的相就称之为体相,如图 0.1 所示。

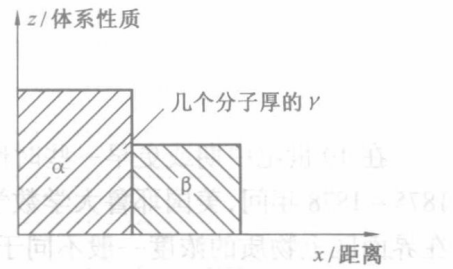


图 0.1 生产界面相的示意图

可以这样看,体系性质保持常数的区域为体相,是相对内部而言。某一性质发生变化的过渡区为界面相,是相对原来体相的表面而言的,所以又叫表面相 γ 。

2. 界面的分类

根据物质的聚集状态,所组成的界面通常可分为五类:固-气($S-g$)、固-液($S-L$)、固-固(S_1-S_2)、液-液(L_1-L_2)、液-气($L-g$)。习惯上把凝聚态物质相对于其纯气相的界面称为表面(严格讲,应该是物质相对于真空才是表面)。若按上述表面的定义, $S-g$ 、 $L-g$ 才可算作表面。但许多文献中常常把两个不同体相间的界面也称为表面,正因如此,表面化学这一术语也被大家接受了(严格说为界面化学)。

研究不均匀体系中体相与界面相的相互影响关系及相界面上发生的物理化学变化规律是表面化学的根本任务。由此看出,可把其研究内容分为三大方面。

- ①界面热力学。界面的平衡态性质,自发性及稳定性的问题。
- ②界面过程动力学。界面上反应的形成机理,影响界面反应速率的因素等。
- ③界面结构。界面上质点所处的状态、微观结构等。

在生产实践中,界面问题到处都可以见到,如电池行业,就是利用金属与溶液界面(固-液界面)通过电极过程将化学能直接转变为电能。干电池、蓄电池行业,人们都知道设法增加电极的比表面积来减少极化。哈尔滨工业大学的王纪三教授根据这一点,发明了发泡镍电极,使极化大大降低。表面处理行业、化学热处理一般为固-气界面,摩擦问题属于固-固界面,蒸馏、精馏等为液-气界面,乳状液为液-液界面。近代科学实验已充分证明,一般金属表相与体相成分有时存在很大差异。即使把表面磨光,在空气介质中新鲜表面一旦露出,由于其表面活性很高,会很快与介质作用,如吸附、氧化等,能造成表面相与体相的差异。那么,若是在理想的真空中表面还会有变化吗?由于表面电子密度要向真空扩展产生纵向弛豫,同时出现表面重构。正因界面区域和体相有差异,表面化学就是要研究产生差异的原因及规律。所涉及学科领域也非常广泛,可以说是处于物理化学与材料、能源、环境、生命等不同学科的交叉结合部,目前正处于发展、完善的阶段,随着新测试手段的出现,人们对表面现象的研究将不断深入,其内容会更加丰富。瑞典皇家科学院将 2007 年度诺贝尔化学奖授予德国科学家 Gerhard Ertl,以表彰他在固体表面化学过程研究中做出的开拓性贡献。Gerhard Ertl 不仅成功地描述了合成氨、CO 氧化、H 在金属表面的吸附等基本化学反应的具体过程,而且建立了一套表面化学研究方法,奠定了现代表面化学研究的基础,这也充分说明人们对表面科学的认可。

第1章 表面热力学基础

为使问题简化,这一章重点讨论 L - g 这类界面,也就是通常所讲的液体表面。同时,基础物理化学的热力学理论与本章的内容有直接联系。

1.1 表面张力与表面 Gibbs 函

1.1.1 定义

1. 表面张力 γ

这个概念在基础物理化学中已经介绍过,其产生原因是界面相内质点受力不均造成的。不同相内质点所处的状态不同,而且在体相内某一质点所受其他质点的作用力,从统计观点看是对称的,合力 $F_{\text{内}} = \sum F_{i\text{内}} = 0$,但界面相中质点受到的力是非对称的, $F_{\gamma} = \sum F_{i\gamma} \neq 0$,如空气中的一个水滴在重力影响可忽略的情况下呈球状,这是由于在 L - g 界面两侧分子间力 $F_{\text{L}}^{\text{e}} < F_{\text{L}}^{\text{L}}$,即液相分子间力比气相的大,导致存在着受到指向液体内部且垂直于界面的引力,单位面积上的这种引力称为内压 $p_{\text{内}}$ 。由于它的存在,有使液体表面尽量缩小的趋势。这种收缩倾向犹如在表面上有一张绷紧的薄膜(相当于把 $p_{\text{内}}$ 分解在表面上的分量),该膜上存在着收缩张力,如图 1.1 所示。

设想在液滴上画一圆周作为分界边缘,将球表面分为上、下两部分。由于表面有缩小的趋势,在边缘两侧,沿着表面的切线方向应有垂直于边缘的收缩张力在作用着,它们各自指向能使表面缩小的方向,而且这种收缩张力的总和与边缘长度成正比,单位长度上的这种收缩张力称为界面张力 γ ,此时也叫表面张力。内压与表面张力都是物质的特性,它们产生的原因虽然相同(表面剩余力),但表现形式却不一样, $p_{\text{内}}$ 是垂直于界面; γ 是沿着表面的切线方向并垂直作用于界面边缘上(要注意表面张力是个有向量,一个点谈不上有表面张力,必须是单位长度)。上面是从力学的角度引入了表面张力的概念。下面再从能量的角度来讨论。

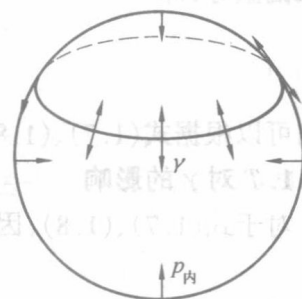


图 1.1 空气中水滴受力简图

2. 表面 Gibbs 函 G^{γ}

表面张力既然有使表面缩小的趋势,那么要想增大表面时,必须克服这一张力,要外界对体系做功。若是在等温、等压、组成不变的条件下,可逆地使表面积增加 dA ,外界对体系所做功为 $-\delta W_{\text{R}} = \gamma dA$,这就是表面功,根据 Gibbs 函的概念,有

$$dG_{T,p,\sum n_i} = -\delta W_{\text{R}} = \gamma dA = dG^{\gamma} \quad (1.1)$$

由式(1.1)可以得到 γ 的数学定义式

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,\sum n_i} = \frac{\partial G^{\gamma}}{\partial A} \quad (\text{请思考一下,}\gamma \text{ 是否为 } T,p,n_i \text{ 的函数}) \quad (1.2)$$

这就是将 γ 称之为比表面 Gibbs 函的原因,实际上根据麦克斯韦关系式,还有

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, \sum n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, \sum n_i} \quad (1.3)$$

只不过经常是在等温、等压条件下讨论问题,此时 G^γ 可以看成是表面质点所储存的能量。当体系中只有一个界面时,则直接可得

$$G^\gamma = \gamma \cdot A \quad (1.4)$$

3. G 与 G^γ 的关系

G 为体相加表面相整个体系的 Gibbs 函,可将体相 Gibbs 函称之为 $G_{\text{内}}$ (构成体系时所有质点都按内部质点处理,不考虑表面问题。它和基础物理化学中 Gibbs 函含义完全相同) 和表相 Gibbs 函称之为 G^γ (把内部质点拉向外,形成表面相外界所做的可逆功) 相加,有

$$G = G_{\text{内}} + G^\gamma \quad (1.5)$$

对于只有一种界面的多组分体系,则有下列麦克斯韦关系

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\ dU &= TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

1.1.2 温度、压力对表面张力的影响

在关系式(1.6)中,若附加组分恒定 $\sum \mu_i dn_i = 0$,对 G 、 F 分别在给定等压和等容的条件下取偏微分,即

$$dG_p = -SdT + \gamma dA \quad (1.7)$$

$$dF_V = -SdT + \gamma dA \quad (1.8)$$

我们可以根据式(1.7)、(1.8)首先讨论温度对表面张力的影响。

1. T 对 γ 的影响

对于式(1.7)、(1.8),因为 G 、 F 是热力学函数,由全微分的性质得其混合偏导相等,分别有

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, A, \sum n_i} \quad (1.9)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, A, \sum n_i} \quad (1.10)$$

成立,根据表面张力的定义即

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial A} (U - TS) \right]_{T, V, \sum n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} - T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i}$$

将式(1.9)代入上式得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, A, \sum n_i} \quad (1.11)$$

同样方法结合式(1.10)也可推出

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, A, \sum n_i} \quad (1.12)$$

由式(1.11)和(1.12)中看出, $\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,\sum n_i}$ 和 $\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i}$ 是特定条件下改变一个单位表面积时,内能与焓的相应变化。而 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,A,\sum n_i}$ 和 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A,\sum n_i}$ 是 (V,A) 、 (p,A) 恒定条件下表面张力的温度系数。由式(1.9)和(1.10)看出,若在等温条件下,体系可逆地增加单位面积时,其吸收的热量可用表面张力的温度系数表示

$$\delta Q = TdS = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,\sum n_i} dA = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A,\sum n_i} dA \quad (1.13)$$

当体系的表面积增加时,其内能增量为 $\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A,\sum n_i}$, 所增加的内能分为两部分,一部分来自环境对体系所做的表面功,另一部分是体系为保持等温从环境所吸的热量。从物理概念上可知,分子从内部迁到表面来增大表面积时,因受内部分子的引力作用,减弱其热运动,只有吸热才能维持温度恒定,一般情况下, $Q > 0$, $-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A,\sum n_i} > 0$, 故有

$T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A,\sum n_i} < 0$, 这意味着,温度升高将导致表面张力下降,大量事实表明,液体表面张力都符合这种关系。从分子运动观点看,这是由于温度上升时液体内分子的热运动加剧,分子间距离增大,密度减少,从而减弱了对表面分子的引力;而气相因温度增加,密度反而增大,因此增加了对表面分子的引力,两种效应都使 F_i^g 与 F_i^l 的差别减小,因而表面张力下降。当温度升高至临界温度 T_c 时,气液两相密度相等界面消失, $\gamma = 0$ 。

2. p 对 γ 的影响

和推导温度对表面张力影响的思路一样,在温度恒定的条件下有

$$dF = -pdV + \gamma dA \quad (1.14)$$

$$dG = Vdp + \gamma dA \quad (1.15)$$

由式(1.15)有 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A,\sum n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i}$, 再根据内能的微分表达式 $dU = TdS - pdV + \gamma dA$, 在等温、等压、恒组成的条件下将此式对 A 取偏微分 $\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i} = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i} - p\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i} + \gamma$, 进一步整理,利用偏微分及混合偏导相等得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i} + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A,\sum n_i} + p\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A,\sum n_i} \quad (1.16)$$

由 $F = U - TS$ 可将式(1.16)简化为

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,p,\sum n_i} + p\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A,\sum n_i} \quad (1.17)$$

关于压力对 γ 的影响实验数据甚少,只能从偏微分中的固定条件看其影响关系。同时还要注意,影响表面张力的因素不只是 T 、 p 两个因素,由于构成体相质点间相互作用力不同,就表现出不同的 γ ,这是决定 γ 的内因。还有,所接触气相的本性不同, γ 也随之改变,甚至少量的杂质往往能极大地影响 γ 值。例如,当气相中含压力为 393 Pa 水蒸气时,汞的 γ 就下降了 $38.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (165°C)。

3.物性对表面张力的影响

表面张力是系统的热力学性质,其本质是由于界面上质点受力不均而产生的。不同物相中质点间作用力不同,将导致其表面张力的数值差别很大,见表 1.1。

表 1.1 几种物质的表面张力(20 ℃)

物质名称	$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	物质名称	$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
汞	485.00	二甲基苯胺	36.56
水	72.80	油酸	32.50
二碘甲烷	67.00	甲苯	28.40
四溴乙烷	49.67	乙醇	22.39
硝基苯	43.38	全氟戊烷	9.89

表面张力还受所接触气相的本性影响,例如,在 1 470℃ 时,Ni 的表面张力在真空下为 1 735 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$,而在氦气氛下则为 1 615 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。严格地讲,界面张力受所接触相的影响更明显,表 1.2 所示的数据说明,水为公共相而与另一不同相时界面张力变化很大。

表 1.2 水与不同液体之间界面张力(20 ℃)

物质名称	$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	物质名称	$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
汞	375.00	二硫化碳	48.36
四溴乙烷	38.82	苯	35.00
硝基苯	25.66	辛酸	8.22
硝基甲烷	9.66	蓖麻油	22.90
油酸	15.59	乙醚	10.70

第三种物质的加入会影响原来两液相间的界面张力,这对乳化、溶解是非常有用的。第三种物质的加入使界面张力下降,使原来两液相的互溶度增大。例如 $\gamma_{\text{石蜡}-\text{水相}}$ 为 40.60 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$,若向水相中加入油酸皂, $\gamma_{\text{石蜡}-\text{水相}}$ 就下降至 7.20 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$,因此油酸皂是乳化石蜡的有用添加剂之一。

1.2 表面体系的热力学平衡

1.2.1 Gibbs 表面热力学(无厚度表面相热力学)

1.表面相模型

上一节介绍表面相概念时,认为它是一个准三维的界面区域,而 Gibbs 则把它抽象为一个无厚度的表面相 γ ,其位置在界面层内,如图 1.2 所示。设体系由 α 、 β 两个体相构成,界面区变化范围为 δ , γ 为一个数学分界面,体相的容量性质具有自体相连续不变地达到该数学分界面的数值。表面相的体积为零, $V^\gamma \equiv 0$,则有

$$\left. \begin{aligned} U &= U^\alpha + U^\beta + U^\gamma \\ H &= H^\alpha + H^\beta + H^\gamma \\ F &= F^\alpha + F^\beta + F^\gamma \\ G &= G^\alpha + G^\beta + G^\gamma \\ S &= S^\alpha + S^\beta + S^\gamma \\ V &= V^\alpha + V^\beta \\ n &= n^\alpha + n^\beta + n^\gamma \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

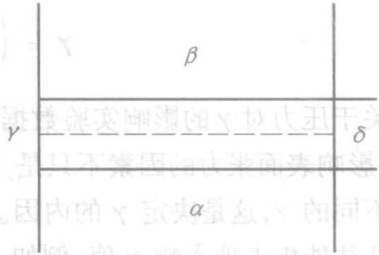


图 1.2 Gibbs 表面相模型

从上式看出,尽管表面相没有体积,但 S^γ 、 H^γ 、 U^γ 都存在,物质是和能量不可分的,因此应把表面相看成是一个由实物粒子组成的实体,只不过厚度与体相比非常薄,近似为零。如果体系中有 Φ 个体相, g 个表面相,组分数为 i ,式(1.18)就变为

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_{\Phi} U^{\Phi} + \sum_g U^{\gamma_g} \\ G &= \sum_{\Phi} G^{\Phi} + \sum_g G^{\gamma_g} \\ n_i &= \sum_{\Phi} n_i^{\Phi} + \sum_g n_i^{\gamma_g} \\ V &= \sum_{\Phi} V^{\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (1.19)$$

2. Gibbs - Duhem 公式

根据基础物理化学的知识,对于任意一个均相体系,有

$$dG^{\Phi} = -S^{\Phi}dT + V^{\Phi}dp^{\Phi} + \sum_i \mu_i^{\Phi} dn_i^{\Phi} \quad (1.20)$$

$$dG^{\gamma_g} = -S^{\gamma_g}dT + V^{\gamma_g}dp^{\gamma_g} + \sum_i \mu_i^{\gamma_g} dn_i^{\gamma_g} + \gamma_g dA_g \quad (1.21)$$

在这里,表面相在所选定的数学分界上也按均相体系处理,但因其表面张力作用增加了非体积功,而且 γ_g 的定义仍为前面关系式,只不过含有多个表面相时其面积因素要予以考虑,即

$$\gamma_g = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i, A_i \neq g} \quad (1.22)$$

根据式(1.20)、(1.21)和(1.22)得

$$dG = -S^{\Phi}dT + V^{\Phi}dp^{\Phi} + \sum_{\Phi} \sum_i \mu_i^{\Phi} dn_i^{\Phi} - \sum_g S^{\gamma_g}dT + \sum_g V^{\gamma_g}dp^{\gamma_g} + \sum_g \sum_i \mu_i^{\gamma_g} dn_i^{\gamma_g} + \sum_g \gamma_g dA_g \quad (1.23)$$

当选定界面层是平面,且在等温、等压、组成不变的条件下,并考虑到 $V^{\gamma_g} \equiv 0$ 的假设,对式(1.21)积分,由于 T 、 p 、浓度不变, μ_i 、 γ_g 均为常数,则有如下关系式

$$G^{\gamma_g} = \sum_i \mu_i^{\gamma_g} n_i^{\gamma_g} + \gamma_g A_g \quad (1.24)$$

再将其微分,有

$$dG^{\gamma_g} = \sum_i \mu_i^{\gamma_g} dn_i^{\gamma_g} + \sum_i n_i^{\gamma_g} d\mu_i^{\gamma_g} + \gamma_g dA_g + A_g d\gamma_g \quad (1.25)$$

比较式(1.21)和式(1.25)得

$$S^{\gamma_g}dT + \sum_i n_i^{\gamma_g} d\mu_i^{\gamma_g} + A_g d\gamma_g = 0 \quad (1.26)$$

这就是 Gibbs - Duhem 公式(简称 G - D 公式),对每一个表面相均作处理并相加可得

$$\sum_g S^{\gamma_g}dT + \sum_g \sum_i n_i^{\gamma_g} d\mu_i^{\gamma_g} + \sum_g A_g d\gamma_g = 0 \quad (1.27)$$

此式也叫 Gibbs - Duhem 方程式,它对今后处理表面问题会带来很多方便。

3. Gibbs 吸附公式

现根据 G - D 公式,讨论在等温条件下吸附量和 γ 的关系。

(1) 吸附量的定义

根据 Gibbs 模型,在 α 、 β 两相界面上第 i 种物质的量为 n_i^{γ} mol, $n_i = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} + n_i^{\gamma} = C_i^{\alpha}V^{\alpha} + C_i^{\beta}V^{\beta} + n_i^{\gamma}$, 所以 $n_i^{\gamma} = n_i - [C_i^{\alpha}V^{\alpha} + C_i^{\beta}V^{\beta}]$, 一般将 n_i^{γ} 称为组分 i 的表面过剩量(过剩二字是体现

在体相总量和 i 物质总量之差上), 单位面积上的过剩量称为表面浓度, $\Gamma_i = n_i^\gamma / A$, 这就是表面吸附量的定义式。但也存在一个问题, 在图 1.2 中的 δ 范围内, 使 γ 位置向上移动, $V^\beta \downarrow n_i^\beta \downarrow n_i^\alpha \uparrow$, 将造成 Γ_i 的数值不定, Gibbs 为了使 Γ_i 不变化, 对 δ 的位置做了这样的规定, 见图 1.3, γ 选在这样的位置上, 图中两块斜影的面积 A_1 和 A_2 相等时, 可使某一组分 j 在表面的过剩量为零。当将界面选在 x_1 位置时, $A_1 < A_2$, 此时 $C_i^\alpha V^\alpha$ 比实际多算的数量同面积 A_1 对应, $C_i^\beta V^\beta$ 比实际少算的数量同面积 A_2 对应, 这样多算少算加在一起总量 $n_i > C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta$, 故此时 $n_i^\gamma > 0$; 当选在 x_2 位置时, $A_2 < A_1$, 总的结果是比实际多算了, $n_i < C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta$, $n_i^\gamma < 0$; 当选在 x 位置时, $A_1 = A_2$, $n_i = C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta$, $n_i^\gamma = 0$ 。在溶液中, 往往根据这一规定将 γ 位置选在使溶剂的表面浓度为零, 即 $n_j^\gamma = 0$ 或 $\Gamma_j = 0$ 处, 这样就把 γ 的位置固定, 如图 1.4 中 $\Gamma_2^{(1)} > 0$, 而 $\Gamma_4^{(1)} < 0$, 这都是以溶剂 $\Gamma_1 = 0$ 为参考点而言的。 $\Gamma_3^{(1)} < 0$ 也是对应同样参考点的。选择合适的参考点在实际研究中用处极大, 给处理问题带来方便。

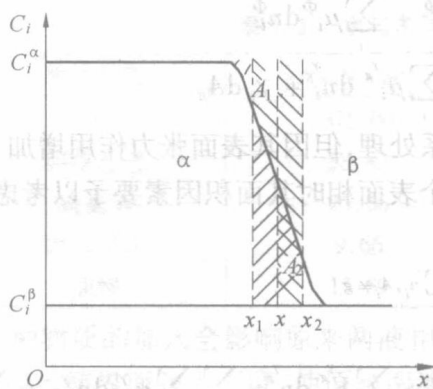


图 1.3 表面过剩图解说明

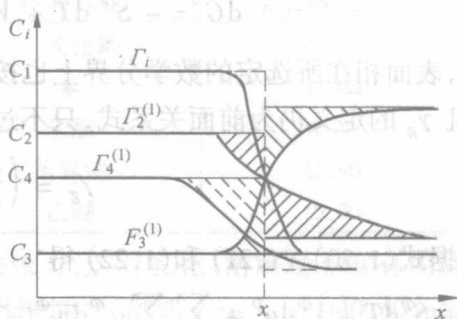


图 1.4 以 $\Gamma_1 = 0$ 为参考点的示意图

(2) Gibbs 吸附公式

根据 G - D 公式, 在平衡条件下, 将式(1.26) 两边同除以 A_g , 令 $\Gamma_i = \frac{n_i^\gamma}{A_g}$, $\bar{S}_g^\gamma = \frac{S^\gamma}{A_g}$, 得

$$d\gamma_g = -\bar{S}_g^\gamma dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i^\gamma \quad (1.28)$$

当等温条件下只有一个表面相时, 考虑到 i 种物质在各相分配的化学势相等(后面将证明), 即

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.29)$$

这就是基础物理化学中介绍的 Gibbs 吸附等温方程式。

对于二组分只有一个界面相的体系, 当考察 L - g 界面时, 把溶液中的溶剂 1 选作参考点 $\Gamma_1 = 0$, 此时有

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 = -\Gamma_2^{(1)} RT d \ln a_2$$

即

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right) \quad (1.30)$$

这就是基础物理化学中讲的表面张力与活度关系的数学表达式。

1.2.2 Guggenheim 的表面热力学(有厚度表面相的热力学)

Guggenheim 考虑到 Gibbs 规定的无厚度表面相的抽象性, 很难想象只有面积无厚度的实物

相体系是合理的。针对这一点,他提出了表面相具有一定厚度的概念,认为表面相虽然很薄但总有一定的厚度,设表面相厚度为 τ , 面积为 A , 则表面相体积 $V_\gamma = A \cdot \tau$ (把 γ 下标放在右下角是为了和 Gibbs 模型相区别), 见图 1.5。

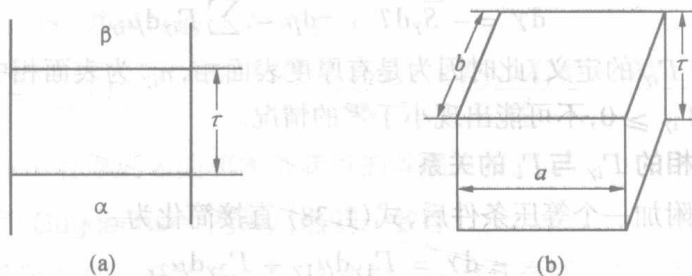


图 1.5 有厚度表面相模型示意图

在这种情况下, U_γ 、 H_γ 、 G_γ 、 S_γ 等表面相热力学函数与通常的热力学函数一样, 它不是几何界面上的过剩量, 可按基础物理化学的热力学平衡理论直接处理。但有一点要注意, 当把表面相按有厚度模型处理时, 受力情况变得复杂, 假设表面相是一个扁方形体, 如图 1.5(b), 在其上下两面皆是均匀体相, 根据流体静力学原理, 在一个均相体系中, 无论一个平面的取向如何, 其单位面积所受力都是一样的, 这就是压力的定义。但在表面相中就不同了, 由于有表面张力的影响, 使得 ab 与 $b\tau$ 所受力不同, 单位面积所受之力要考虑表面张力的因素。在等温、等压组成不变的条件下, 假设 b 不变, 使表面相体积 $V_\gamma \rightarrow V_\gamma + dV_\gamma$, 对应厚度为 $\tau + d\tau$ 、面积为 $A + dA$, 在 ab 平面上, 体积增加克服外压 p 所做之功为 $pAd\tau$, 在 $b\tau$ 面上, 须考虑表面张力对抗, 故 $b\tau$ 面所受力不只是 $p b\tau$, 而且考虑到 γ 为单位长度上的力, $b\gamma$ 这个力是指向面积缩小的方向和压力方向相反, 因而其合力为 $(p b\tau - \gamma b)$, 故增加 da 时所做之功为 $(p b\tau - \gamma b)da = (p\tau - \gamma)dA$, 总功为 $\delta W_\gamma = pAd\tau + (p\tau - \gamma)dA = p(Ad\tau + \tau dA) - \gamma dA = p dV_\gamma - \gamma dA$ 。由热力学第一定律 $dU_\gamma = \delta Q_\gamma - \delta W_\gamma$, 当可逆变化时 $\delta Q_\gamma = TdS_\gamma$, 所以

$$dU_\gamma = TdS_\gamma - p dV_\gamma + \gamma dA \quad (1.31)$$

由 $F_\gamma = U_\gamma - TS_\gamma$, 即 $dF_\gamma = \gamma dA - TdS_\gamma - S_\gamma dT$, 将此代入上式可得

$$dF_\gamma = -S_\gamma dT - p dV_\gamma + \gamma dA \quad (1.32)$$

同理也能得到 Gibbs 函的微分表达式

$$dG_\gamma = -S_\gamma dT + V_\gamma dp + \gamma dA \quad (1.33)$$

这些结果都是在组成不变的条件下得到的, 若表面相与其他相有物质交换时, 则直接有 (1.34)、(1.35) 两式成立

$$dU_\gamma = TdS_\gamma - p dV_\gamma + \gamma dA + \sum \mu_{i\gamma} dn_{i\gamma} \quad (1.34)$$

$$dG_\gamma = -S_\gamma dT + V_\gamma dp + \gamma dA + \sum \mu_{i\gamma} dn_{i\gamma} \quad (1.35)$$

式中, $V_\gamma \neq 0$ 这一点与式 (1.21) 有所区别。

下面根据式 (1.34) 和 (1.35) 讨论几个问题。

1. 有厚度表面相的 G - D 公式

方法同前, 在等温、等压及恒定组成条件下对式 (1.35) 积分得

$$G_\gamma = \gamma A + \sum \mu_{i\gamma} n_{i\gamma} \quad (1.36)$$

再对其微分并与式 (1.35) 比较, 得

$$S_\gamma dT - V_\gamma dp + A d\gamma + \sum n_{i\gamma} d\mu_{i\gamma} = 0 \quad (1.37)$$

注意到 $V_\gamma = \tau \cdot A$, $\Gamma_{i\gamma} = \frac{n_{i\gamma}}{A}$ 和 $\bar{S}_\gamma = \frac{S_\gamma}{A}$, 将式(1.37) 两边同除以 A 得

$$d\gamma = -\bar{S}_\gamma dT + \tau dp - \sum \Gamma_{i\gamma} d\mu_{i\gamma} \quad (1.38)$$

要注意式(1.38) 中 $\Gamma_{i\gamma}$ 的定义, 此时因为是有厚度表面相, $n_{i\gamma}$ 为表面相中 i 种物质的量(mol), 不是过剩量, 所以 $\Gamma_{i\gamma} \geq 0$, 不可能出现小于零的情况。

2. 二组分双体相的 $\Gamma_{i\gamma}$ 与 Γ_i 的关系

当等温条件再附加一个等压条件后, 式(1.38) 直接简化为

$$-d\gamma = \Gamma_{1\gamma} d\mu_{1\gamma} + \Gamma_{2\gamma} d\mu_{2\gamma} \quad (1.39)$$

当平衡时, 对于每一个均相体系 $G-D$ 都成立, 对于体相没有表面张力因素, 此时

$\sum n_i^\phi d\mu_i^\phi = 0$ 或 $\sum X_i^\phi d\mu_i^\phi = 0$, 具体到 α, β 两相的二组分体系, 平衡后 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_{i\gamma}$ 。

α 相 $\sum X_i^\alpha d\mu_i = X_1^\alpha d\mu_1 + X_2^\alpha d\mu_2 = 0$

β 相 $\sum X_i^\beta d\mu_i = X_1^\beta d\mu_1 + X_2^\beta d\mu_2 = 0$

由以上两式可知有一个规律, 即

$$d\mu_1 = -\frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} d\mu_2 = -\frac{X_2^\beta}{X_1^\beta} d\mu_2 \quad (1.40)$$

将式(1.40) 代入式(1.39), 得

$$-d\gamma = \left(-\Gamma_{1\gamma} \frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} + \Gamma_{2\gamma}\right) d\mu_2$$

两边对 μ_2 取微分, 得

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right) = \Gamma_{2\gamma} - \Gamma_{1\gamma} \frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2}\right) \quad (1.41)$$

将式(1.41) 与 Gibbs 模型式(1.30) 比较, 得

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_{2\gamma} - \Gamma_{1\gamma} \frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} \quad (1.42)$$

3. 多组分, 只含一个表面相的 Guggenheim 等温方程式

假设为 K 个组分, 有 α, β 两体相, 平衡时 $\sum_{i=1}^K X_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0$, 考虑到 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_{i\gamma} = \mu_i$ 和等温等压, 则有

$$-d\mu_1 = \frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} d\mu_2 + \sum_{i=3}^K \frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha} d\mu_i \quad (1.43)$$

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^K \Gamma_{i\gamma} d\mu_i = \Gamma_{1\gamma} d\mu_1 + \Gamma_{2\gamma} d\mu_2 + \sum_{i=3}^K \Gamma_{i\gamma} d\mu_i \quad (1.44)$$

将式(1.43) 代入式(1.44), 得

$$-d\gamma = \left(\Gamma_{2\gamma} - \frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} \Gamma_{1\gamma}\right) d\mu_2 + \sum_{i=3}^K \left(\Gamma_{i\gamma} - \Gamma_{1\gamma} \frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha}\right) d\mu_i \quad (1.45)$$

把式(1.43) 推广, 同时由于 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$, 直接有

$$\frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} d\mu_2 + \sum_{i=3}^K \frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha} d\mu_i = \frac{X_2^\beta}{X_1^\beta} d\mu_2 + \sum_{i=3}^K \frac{X_i^\beta}{X_1^\beta} d\mu_i \quad (1.46)$$

由式(1.46) 解出 $d\mu_2$ 和 $d\mu_i$ 的关系式为

$$d\mu_2 = \sum_{i=3}^K \left\{ \frac{X_1^\alpha X_i^\beta - X_1^\beta X_i^\alpha}{X_1^\beta X_2^\alpha - X_1^\alpha X_2^\beta} \right\} d\mu_i \quad (1.47)$$

将式(1.47) 代入式(1.45) 并经过通分整理得

$$-d\gamma = \sum_{i=3}^K \left[\Gamma_{i\gamma} + \frac{\Gamma_{1\gamma}(X_1^\alpha X_2^\beta - X_1^\beta X_2^\alpha) + \Gamma_{2\gamma}(X_1^\alpha X_i^\beta - X_1^\beta X_i^\alpha)}{X_1^\beta X_2^\alpha - X_1^\alpha X_2^\beta} \right] d\mu_i \quad (1.48)$$

这就是根据 Guggenheim 有厚度表面相模型获得的等温方程式。

1.2.3 Gibbs 和 Guggenheim 两种方法的一致性

通过两种模型得到了两种等温方程式,这两种方法有什么联系与区别,是否存在共性的东西,下面对比分析。在 Gibbs 模型中表面相的位置不同将使体系容量性质的数值发生变化;Guggenheim 模型中容量性质的数值显然与表面相的厚度有关。对于液体目前的实验手段只能测定其表面张力,而分界面的位置和表面相的厚度还不能精确测定。这就有个疑问,由上述公式求得的体系性质 γ 的数值是否因几何面的位置不同而变化?

1. Gibbs 规定中的不变量

在图 1.2 中,若 γ 的几何面向 β 相移动 $d\lambda$, 观察其带来的后果。当表面相为几何平面时,这种上移过程,面积 A 不变,总量 n_i 不变,总体积 V 不变,体相浓度不变。由于 $dV^\alpha = Ad\lambda = -dV^\beta$, 根据表面过剩量的定义

$$\Gamma_i = n_i/A - (C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta)/A \quad (1.49)$$

的微分 $d\Gamma_i = -(C_i^\alpha dV^\alpha + C_i^\beta dV^\beta)/A = (C_i^\beta - C_i^\alpha)d\lambda$, 假设移动 $d\lambda$ 后, 表面张力变化为 $d\gamma_\lambda = -\sum(\Gamma_i + d\Gamma_i)d\mu_i$, 结果有

$$d\gamma_\lambda = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_i (C_i^\beta - C_i^\alpha) d\mu_i d\lambda \quad (1.50)$$

如果能证明 $\sum(C_i^\beta - C_i^\alpha) d\mu_i d\lambda = 0$, 则说明表面张力不受表面位置变化的影响。由于 $d\lambda \neq 0$ 时 $d\Gamma_i \neq 0$, 意味着表面相的位置对 Γ_i 有影响。而 $d\lambda$ 只表示几何尺寸变化, 对体相内浓度没有影响, $\sum_i (C_i^\beta - C_i^\alpha) d\mu_i d\lambda = [\sum_i C_i^\beta d\mu_i - \sum_i C_i^\alpha d\mu_i] d\lambda$, 根据 G-D 公式, 对每一个均相体系都有 $\sum_i n_i d\mu_i = 0$, 在 α, β 两个体相, $\sum_i C_i^\beta d\mu_i^\alpha = \frac{1}{V^\alpha} \sum_i n_i d\mu_i^\alpha = 0$, 同样有 $\sum_i C_i^\beta d\mu_i = 0$, 所以式(1.50) 和(1.29) 是等价的。说明 Gibbs 规定中的不变量就是表面张力。

2. Guggenheim 规定中的不变量

在 Guggenheim 的表面相模型中, τ 变化时对 $\Gamma_{i\gamma}$ 有影响。若厚度向 β 相移动 $d\tau$, $n_{i\gamma} \rightarrow n_{i\gamma} + dn_{i\gamma}$, 假设 A 不变, 由图 1.5(a) 看出, $dn_{i\gamma} = -dn_i^\beta = -C_i^\beta dV^\beta$, $dV^\beta = -Ad\tau$, $dn_{i\gamma} = AC_i^\beta d\tau$,

即 $d\Gamma_{i\gamma} = \frac{dn_{i\gamma}}{A} = C_i^\beta d\tau$ 。

$$d\gamma_\tau = -\sum(\Gamma_{i\gamma} + d\Gamma_{i\gamma})d\mu_i = -\sum \Gamma_{i\gamma} d\mu_i - \sum C_i^\beta d\mu_i d\tau \quad (1.51)$$

前已证明, $\sum C_i^\beta d\mu_i = 0$, 所以 $d\gamma = d\gamma_\tau$, Guggenheim 规定中的不变量也是表面张力。通过上面不变量的分析, 明显地看出 Gibbs 和 Guggenheim 规定的一致性在于表面张力的数值与表面相位置无关。