



966287

064

8022

2

为: 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

普通高等教育地质矿产类规划教材

物理化学

第二册 (第三版)

陈达士 编

地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

第 二 册

(第 三 版)

陈达士 编

地 质 出 版 社

(京)新登字085号

内 容 简 介

本书是在1985年版《物理化学》的基础上,根据地质部化学课程研究委员会于1989年颁布的工业分析专业“物理化学课程基本要求实施细则”进行修订的。修订版分第一、二、三册出版。第一册有热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学等六章;第二册有界面现象、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、催化作用的基本原理、胶体化学等六章;第三册有量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论(一)——价键理论、共价键理论(二)——分子轨道理论、分子的对称性、配位场理论、晶体结构、分子光谱和磁共振谱等八章。

本书的主要特点是在较全面地介绍物理化学的基本原理时,特别注意体现它的专业针对性,因而它既可以作为高等工业院校工业分析专业(本科)的教材,又可为从事工业分析科研和实际工作的科技人员提供一本有用的参考书,并可供其它院校有关专业师生参考。

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

第 二 册

(第 三 版)

地质矿产部教材编辑室编辑

陈达士 编

责任编辑:周继荣

地质出版社出版

(北京和平里)

中国科学院印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:15.625 字数:368090

1993年6月北京第一版·1993年6月北京第一次印刷

印数:1—3200册 定价:7.20元

ISBN 7-116-01199-4/P·1013

目 录

第七章 界面现象	1
§ 7—1 表面能与表面张力	2
§ 7—2 表面相热力学	4
§ 7—3 拉普拉斯公式	6
§ 7—4 开尔文公式	7
§ 7—5 固体表面对气体的吸附作用	10
一、物理吸附与化学吸附	10
二、吸附等温线	11
三、单分子层吸附理论	12
四、BET 多分子层吸附理论	14
§ 7—6 固体自溶液中的吸附作用	16
一、吸附量的测定	16
二、对溶液中非电解质和弱电解质的吸附	16
三、对溶液中强电解质的吸附	17
§ 7—7 吸附剂与吸附现象的应用	21
一、重要吸附剂	21
二、吸附现象的应用	22
§ 7—8 溶液的界面吸附与吉布斯吸附等温式	24
一、溶液表面的吸附现象	24
二、吉布斯吸附等温式	24
§ 7—9 润湿作用	25
§ 7—10 表面活性剂	26
一、表面活性剂的分子结构和基本性质	27
二、表面活性剂的分类	29
§ 7—11 表面活性剂的几种重要作用	30
一、表面活性剂对润湿作用的影响	30
二、增溶作用	30
三、乳化作用	31
四、起泡作用	31
五、去垢作用	31
思考题	32
习 题	33
第八章 电解质溶液	35
§ 8—1 电解质溶液的导电机理与法拉第电解定律	35
一、导体的分类	35

二、电解质溶液的导电机理	35
三、法拉第电解定律	36
四、电流效率	37
五、电量计	38
§ 8—2 离子的电迁移	38
一、离子运动速率与离子淌度	38
二、离子的电迁移现象	40
三、离子迁移数	41
§ 8—3 离子迁移数的测定	42
§ 8—4 电解质溶液的导电能力	44
§ 8—5 影响溶液电导的因素	46
一、电解质的本性	47
二、温度、压力对溶液电导的影响	47
三、浓度对溶液电导的影响	47
§ 8—6 电导测定及其应用	51
一、电导的实验测定	51
二、电导测定的应用	53
§ 8—7 电解质溶液的活度与活度系数	56
一、电解质溶液的平均活度与平均活度系数	56
二、强电解质的离子平均活度系数与浓度的关系	59
三、通过测定溶解度求离子平均活度系数	59
§ 8—8 电解质溶液理论	60
一、德拜-尤格尔离子互吸理论	60
二、翁萨格电导理论	64
三、卜耶隆离子缔合理论简介	65
思考题	66
习 题	66
第九章 原电池与不可逆电极过程	70
§ 9—1 原电池概述	70
一、原电池的构成	70
二、可逆电池与不可逆电池	71
三、可逆电极的类型	72
四、电池符号与电池反应的互译	73
§ 9—2 电动势产生的机理	74
一、电极-溶液间的界面电势差	74
二、液接电势	76
三、接触电势	76
四、电动势的产生	77
§ 9—3 可逆电池热力学	77
一、电化学过程的热力学基本方程	77
二、电动势与吉布斯函数的关系	78

三、电动势的温度系数与 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 的计算	78
四、可逆电池的电动势与电池反应各作用物活度的关系	80
§ 9—4 电极电势	81
一、标准氢电极与氢标电极电势	82
二、参比电极	83
§ 9—5 可逆电池电动势的计算	85
一、单液化学电池	85
二、双液化学电池	86
§ 9—6 浓差电池	86
一、无液接电势的浓差电池	86
二、有液接电势的浓差电池	88
§ 9—7 可逆电池电动势的测定与标准电池	90
一、对消法测定电池电动势的基本原理	90
二、标准电池	91
§ 9—8 电动势测定的应用	91
一、标准电极电势与元素价态稳定性	92
二、 E_h -pH 图	92
三、溶液 pH 值的测定	95
四、平衡常数的测定	97
五、电解质的离子平均活度系数的测定	99
六、电势滴定	99
七、离子选择性电极在电势分析中的应用	100
§ 9—9 极化与超电势	102
§ 9—10 电极过程动力学简介	105
一、电极过程的动力学步骤	106
二、受扩散控制的电极过程动力学	106
三、极谱分析的基本原理	108
四、在阴极上释出氢的电极过程动力学	109
§ 9—11 电解时的电极反应	115
一、析出电势	115
二、阴极反应与金属在阴极上的析出	116
三、阳极反应与物质在阳极上的析出	117
思考题	118
习 题	119
第十章 化学动力学	123
§ 10—1 化学反应速率及其测定	123
§ 10—2 化学动力学的基本概念	125
§ 10—3 浓度对反应速率的影响	128
一、一级反应	128
二、二级反应	131
三、三级反应	133

四、零级反应	134
五、 n 级反应	135
§ 10—4 反应级数的确定	136
一、微分法	136
二、积分法	137
三、半衰期法	137
§ 10—5 温度对反应速率的影响	138
一、阿累尼乌斯方程式	138
二、活化能	139
三、反应速率与温度的关系	140
四、反应速率总方程式	141
§ 10—6 典型复杂反应	142
一、对峙反应	142
二、平行反应	144
三、连串反应	146
§ 10—7 链反应	148
一、链反应的一般特征	148
二、稳态法与直链反应动力学	148
三、支链反应动力学与爆炸反应	150
§ 10—8 反应机理的探索与确定	152
一、探索反应机理的基本方法和步骤	152
二、反应机理的探索与确定示例	153
§ 10—9 基元反应的动力学理论	157
一、有效碰撞理论	157
二、过渡状态理论	162
§ 10—10 溶液中的反应	167
一、溶液中反应的特点	167
二、溶液中反应的动力学	168
三、离子强度对反应速率的影响	170
*四、离子反应机理	172
*五、溶剂化电子	175
§ 10—11 流动系统中的反应	177
§ 10—12 光化学反应	178
一、光化学定律	178
二、光化学平衡与光化学反应的温度系数	181
三、光化学反应动力学	181
四、感光反应、冷光反应	182
§ 10—13 快速反应与分子反应动力学简介	183
一、快速反应的速率	183
二、快速反应的实验研究方法	184
三、分子反应动力学简介	187
思考题	189

习 题	190
第十一章 催化作用的基本原理	194
§ 11—1 催化作用的基本特征	194
§ 11—2 均相催化反应	195
一、均相催化反应机理	195
二、均相催化反应动力学	197
三、均相催化反应的类型	198
§ 11—3 多相催化反应	203
一、固体催化剂的催化活性与中毒现象	203
二、固体催化剂的组成及类型	204
三、多相催化反应机理	205
四、多相催化反应动力学	206
思考题	212
习 题	212
第十二章 胶体化学	214
§ 12—1 分散系统与胶体系统	214
§ 12—2 溶胶的动力性质	215
一、布朗运动	215
二、扩散与渗透压	216
三、沉降平衡与沉降速率	217
§ 12—3 溶胶的光学性质	219
§ 12—4 溶胶的电学性质	221
一、电动现象	221
二、扩散双电层理论与电动电势	222
三、憎液溶胶的胶团结构	225
§ 12—5 憎液溶胶的形成与破坏	227
一、憎液溶胶的稳定性	227
二、憎液溶胶的形成	228
三、憎液溶胶的破坏	229
四、对憎液溶胶的保护作用与敏化作用	230
§ 12—6 大分子溶液简介与膜平衡	231
一、大分子溶液	232
二、膜平衡	232
§ 12—7 凝胶	234
一、凝胶的分类和形成条件	234
二、凝胶的性质	235
思考题	237
习 题	237
附 录 标准电极电势表	239
参考书目及文献	242

第七章 界面现象

落在荷叶上的雨滴、凝结在青草上的露珠、撒在桌面上的水银小液滴、滴定管下的一滴溶液等均呈球形；打开一瓶汽水，许多气泡便从与液体接触的瓶壁纷纷逃离出来；活性炭可以除去毒气，酸性白土可以脱色；……凡此种种，都是人们在日常生活中熟知的自然现象。这些现象有一个共同的特点，它们都发生在两相的分界面上。

在多相系统中，任何两相之间的接触面，即密切接触的两相之间的过渡区（约几个分子的厚度），称为界面。通常称固-气、液-气界面为表面（严格地说，表面是指物体与真空或本身的蒸气之间的接触面）。凡是发生在界面（或表面）上的现象，称为界面现象（或表面现象）。研究界面现象的特点及其规律的科学称为界面化学。

无数事实告诉我们，物质的界面特性在任何两相的分界面上都能或多或少地表现出来。然而，当物质的总表面或比表面（单位体积或单位质量的物质所具有的表面，称为比表面）比较小时，界面现象表现得很不明显，往往为人们所忽视。随着物质粉碎程度（称为分散度）或多孔性的增加，对一定量的物质来说，其总表面或比表面将迅速增大。随着物质表面积的剧增，必然对物质的各种物理性质和化学性质产生显著的影响。这种影响所反映出来的宏观现象就是人们观察到的界面现象。

随着物质的粉碎，其总表面和比表面的变化示于表 7—1 中。从表中数据可以看出，当边长为 10^{-2}m 的立方体被分割成更小的立方体时，其总表面和比表面将随之而发生巨大的变化。若将它分割成边长为 10^{-9}m 的微粒（相当于胶体粒子的大小）时，则其总表面从 $6 \times 10^{-4}\text{m}^2$ 剧增到 6000m^2 。

表 7—1 立方体粒子在分割时总表面和比表面的变化

立方体边长/m	微粒数	微粒的总表面积/ m^2	比表面/ m^{-1}
10^{-2}	1	6×10^{-4}	6×10^2
10^{-3}	10^3	6×10^{-3}	6×10^3
10^{-4}	10^6	6×10^{-2}	6×10^4
10^{-5}	10^9	6×10^{-1}	6×10^5
10^{-6}	10^{12}	6×10^0	6×10^6
10^{-7}	10^{15}	6×10^1	6×10^7
10^{-8}	10^{18}	6×10^2	6×10^8
10^{-9}	10^{21}	6×10^3	6×10^9

界面的类型取决于物质的聚集状态，一般有下列五种：

液-气、固-气、液-液、液-固、固-固。

表 7—2 列出了一些与界面有关的现象。

界面化学对于化学分析过程中产生的种种界面现象的研究和应用，具有重要的理论意义和实际意义。分析化学中一些重要的分离方法，如挥发分离法、吸附层析法、离子交换分离法等都是以界面化学作为理论基础的。表面活性剂在光度分析中的应用，大大提高了

表 7—2 与界面有关的一些现象

界 面	全部或部分由界面所引起的现象
液 — 气	表面张力、泡沫、雾、云、蒸发、蒸馏、吸收
液 — 液	萃取、乳状液
固 — 液	溶胶、催化、电极过程、固体从溶液中吸附溶质、固体在液体中的溶解度，润湿、防水、焊接
固 — 气	催化、气体与固体间的化学反应、气体吸附、固体分解为固体和气体的反应、升华、烟、尘、摩擦、固体的抗张强度
固 — 固	固相反应、金属陶瓷、粘附与聚合，摩擦、合金的强度

光度法的灵敏度、选择性和应用范围。重量分析和沉淀分离法中，吸附等表面现象的存在常是产生误差的重要来源。因此，掌握界面化学的基本原理，有助于剖析分析化学中界面现象产生的原因及其规律，利用它的有利方面，或采取相应的措施以消除或减少它的不利方面。

§ 7—1 表面能与表面张力

界面现象既然发生于互相接触的两相界面上，那么要科学地阐明界面现象产生的原因，就必须从剖析界面的特性开始。为此，我们以液体-空气界面为例来揭示界面现象的实质。如图 7—1—1 所示， $A'B'$ 为液体（如水）与空气之间的界面，界面上方为空气，下方为液体。图中以小黑点“·”表示分子，圆圈表示分子间相互作用的范围，箭头表示作用力的方向。我们先来考察处于液体内部的任一分子。从图中可以看出，它受周围分子的作用力是对称的，恰好相互抵销，即所受作用力的合力为零。显然，这样的分子在液体内部移动时是不需要作功的。倘若我们来研究处于液体表面层的任一分子，则情况就不同了。它受液体分子和空气中气体分子的作用力是不均衡的。因为液体的密度远大于空气的密度，

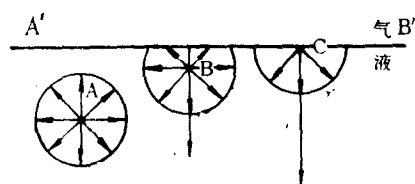


图 7—1—1 液-气界面特性示意图

所以液体内部分子对表面层分子的吸引力远大于空气中气体分子对它的吸引力。结果合力垂直地指向液体内部，亦即表面层分子受到一个垂直向内的拉力，这就是所谓“内压力”。内压力的存在使表面层分子的势能比液体内部分子高。势能总是有自动降低的趋势，对单元系统来说，液体表面层分子势能的降低常通过表面积的自动缩小而实现。这就是液滴总是力图缩小其表面积而呈球形的物理原因。

显然，要把液体内部的分子移到表面层以形成新的表面，就必须克服内压力而作功。在一定的温度和压力下，对一定的液体来说，扩展表面所需做的功 $\delta w'$ 与增加的表面积 dA 成正比。设比例常数为 σ ，则在可逆条件下：

$$\delta w' = \sigma dA \quad (7-1-1)$$

若液体表面积增大的过程是在等温等压下的可逆过程，则环境所作的功等于系统

吉布斯函数的增量，即：

$$\delta w' = dG_{T,p} \quad (7-1-2)$$

在等温等压下，可逆地使液体的表面积增加所消耗的功，称为表面功。由于液体表面积增大而引起的吉布斯函数增量由表面功转化而来，它以势能的形式贮存于液体表面层分子之中，故称为表面吉布斯函数，简称表面能（或界面能）。显然，表面能是液体表面层分子比同量内部分子过剩的能量。

根据（7—1—1）式与（7—1—2）式，可得：

$$dG_{T,p} = \sigma dA \quad (7-1-3)$$

$$\text{故} \quad \sigma = \frac{dG_{T,p}}{dA} \quad \text{或} \quad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (7-1-4)$$

式中 σ 的物理意义是：在等温等压下可逆地增加单位表面积所引起的系统吉布斯函数的增量，称为比表面吉布斯函数或比表面能。它是单位面积上的分子比相同数量的内部分子过剩的吉布斯函数。比表面能的单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。因为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = (\text{N} \cdot \text{m}) \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，所以 σ 具有单位长度上的作用力的量纲，故又称 σ 为表面张力。其物理意义是：沿着与液体表面相切的方向垂直作用于表面上任意单位长度上，使液体表面收缩的力。一种物质的比表面能与表面张力的数值相等、量纲相同，但物理意义不同、单位不同。

表面张力（或比表面能）是系统的强度性质的物理量，其值决定于物质的性质及所处的温度、压力等条件，而与物质的数量无关。

不同的物质，分子间作用力不同，表面张力也就不同。分子间作用力愈大，则表面张力愈大。一般说来，金属键的物质（熔化状态）表面张力最大，离子键的物质（熔化状态）次之，极性分子（如 H_2O ）构成的液态物质更次，而非极性分子构成的液态物质（如液氮、乙醚等）最小。表 7—1—1 列出了部分物质在液态时的表面张力。由表中数据，可以清楚地看出表面张力与物质性质的关系，即表面张力主要与键型有关。

表 7—1—1 某些物质在液态时的表面张力

物 质	$t/^\circ\text{C}$	$\sigma \times 10^3 / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	物 质	$t/^\circ\text{C}$	$\sigma \times 10^3 / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
氫	-30	25.56	氯化钠	803	113.8
乙 醚	25	26.43	氯化锂	614	137.8
水	20	72.75	硅 酸 钠	1000	250
苯	20	28.88	氧化亚铁	1427	582
甲 苯	20	28.52	三氧化二铝	2080	700
氯 仿	25	26.67	银	1100	878.5
四氯化碳	25	26.43	铜	1085	1300
乙 醇	20	22.39	铂	1773.5	1800
丁 酸	20	26.51	铁	1535	1900

物质的表面张力还和与该物质接触的另一相的性质有关。一般说来，若两接触相的差别愈大，则表面张力也愈大。若两相差别消失，则表面张力不复存在。表 7—1—2 所列为相同温度下，水与不同的另一相接触时，水的表面张力的数据。通常所说某纯液体的表面张力，是指它与饱和了其本身蒸气的空气接触时测定的数据。

表 7—1—2 20℃时水与不同液体接触时的表面张力

A	水	水	水	水	水	水	水
B	苯	四氯化碳	正辛烷	正己烷	汞	辛醇	乙醚
$\sigma_A \times 10^3 / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	72.75	72.75	72.75	72.75	72.75	72.75	72.75
$\sigma_B \times 10^3 / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	28.88	26.8	21.8	18.4	470	27.5	17.0
$\sigma_{AB} \times 10^3 / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	3.0	45.0	50.8	51.1	375	8.5	10.7

表面张力一般随温度升高而减小^⑨。这是因为温度升高引起物质膨胀,分子间距离增大,引力减小。而共存的气相的密度增大,引力增强。结果导致两相引力差别缩小,因而表面张力降低。当温度升高到临界温度时,两相差别消失,表面张力为零。有少数物质如镉、铁和铜及其合金以及若干硅酸盐等,其表面张力随温度升高而增大,这种“反常”现象目前尚未得到合理的解释。

§ 7—2 表面相热力学

若系统由两个体相(α 与 β)和一个界面层(s)组成,则系统的容量性质应为这三部分的容量性质之和。因为界面层情况相当复杂,所以在热力学处理中常用简化的模型来代替实际系统,此模型由 α 相、 β 相和 s 相组成,其中 α 相和 β 相对应于两个体相, s 相对应于界面层,称为表面相。

由于表面相的存在,系统的热力学容量性质可表示为:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (7-2-1)$$

$$n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta + n_B^s \quad (7-2-2)$$

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^s \quad (7-2-3)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^s \quad (7-2-4)$$

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^s \quad (7-2-5)$$

其中, n_B^s 称为表面过剩物质的量,其定义是: $n_B^s = n_B - (c_B^\alpha V^\alpha + c_B^\beta V^\beta)$; U^s 、 S^s 、 G^s 分别称为表面过剩内能、表面过剩熵、表面过剩吉布斯函数,它们是表面相中吸附的物质对相应热力学函数的贡献。

对于表面相,由于表面张力的存在,在描述系统的状态时,相应地要增加一个变量,

⑨ 约特弗斯(Eötvös)曾提出表面张力与温度之间的关系式如下:

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

式中, V_m 为液体的摩尔体积, k 是一个普适常数,对大多数液体来说, $k \approx 2.2 \times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。但由于液体表面实际上在比临界温度略低一些的温度时已经不太清晰了,所以拉姆齐(Ramsay)和希尔茨(Shields)将临界温度 T_c 修正为 $(T_c - 6.0)$,于是上式变为:

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

上式是求不同温度下液体表面张力较常用的公式。另外还有一个由范德华提出,并经古根海姆(Guggenheim)进一步整理的公式:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

对于许多有机液体, n 为11/9。对于金属则 n 接近于1。当 $T \ll T_c$ 时, $\sigma_0 = \sigma$ 。

通常选用表面积 A 。以吉布斯函数为例:

$$G^s = G^s(T^s, p^s, A, n_1^s, n_2^s, \dots, n_k^s) \quad (7-2-6)$$

其微分式为:

$$\begin{aligned} dG^s = & \left(\frac{\partial G^s}{\partial T^s} \right)_{p^s, A, n_i^s} dT^s + \left(\frac{\partial G^s}{\partial p^s} \right)_{T^s, A, n_i^s} dp^s + \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T^s, p^s, n_i^s} dA \\ & + \sum_{B=1}^K \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_B^s} \right)_{T^s, p^s, A, n_i^s} dn_B^s \end{aligned}$$

或

$$dG^s = -S^s dT^s + V^s dp^s + \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T^s, p^s, n_i^s} dA + \sum_{B=1}^K \mu_B^s dn_B^s \quad (7-2-7)$$

其中 $\left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T^s, p^s, n_i^s} = \sigma$, 即表面张力。又由 (7-2-1) 式知, $V^s = 0$, 故表面相的热力学

基本方程可表述如下:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma dA + \sum_{B=1}^K \mu_B^s dn_B^s \quad (7-2-8)$$

$$dH^s = T^s dS^s + \sigma dA + \sum_{B=1}^K \mu_B^s dn_B^s \quad (7-2-9)$$

$$dF^s = -S^s dT^s + \sigma dA + \sum_{B=1}^K \mu_B^s dn_B^s \quad (7-2-10)$$

$$dG^s = -S^s dT^s + \sigma dA + \sum_{B=1}^K \mu_B^s dn_B^s \quad (7-2-11)$$

在 T^s 、 p^s 、 σ 、 μ_B^s 恒定的条件下积分 (7-2-11) 式, 得

$$G^s = \sigma A + \sum_{B=1}^K \mu_B^s n_B^s$$

对上式求微分并与 (7-2-11) 式比较得

$$\sum_{B=1}^K n_B^s d\mu_B^s + A d\sigma + S^s dT^s = 0 \quad (7-2-12)$$

其中, (7-2-8)~(7-2-11) 式统称为表面相的基本热力学方程, 而 (7-2-12) 式则称为表面相的吉布斯-杜海姆方程。

当系统由 α 相、 β 相和 s 相构成时, 其热力学基本方程^⑨可表示为:

$$dU = \sum_{\delta=\alpha, \beta, s} \left(T^\delta dS^\delta - p^\delta dV^\delta + \sum_{B=1}^K \mu_B^\delta dn_B^\delta \right) + \sigma dA \quad (7-2-13)$$

$$dH = \sum_{\delta=\alpha, \beta, s} \left(-S^\delta dT^\delta - p^\delta dV^\delta + \sum_{B=1}^K \mu_B^\delta dn_B^\delta \right) + \sigma dA \quad (7-2-14)$$

$$dF = \sum_{\delta=\alpha, \beta, s} \left(-S^\delta dT^\delta - p^\delta dV^\delta + \sum_{B=1}^K \mu_B^\delta dn_B^\delta \right) + \sigma dA \quad (7-2-15)$$

● 对表面相而言, 基本方程中的 $V^\delta = 0$, $dV^\delta = 0$ 。

$$dG = \sum_{\delta=\alpha, \beta, s} \left(-S^{\delta} dT^{\delta} + V^{\delta} dp^{\delta} + \sum_{B=1}^K \mu_B^{\delta} dn_B^{\delta} \right) + \sigma dA \quad (7-2-16)$$

$$\sum_{\delta=\alpha, \beta, s} \left(S^{\delta} dT^{\delta} - V^{\delta} dp^{\delta} + \sum_{B=1}^K n_B^{\delta} d\mu_B^{\delta} \right) + A d\sigma = 0 \quad (7-2-17)$$

由此可以导出热平衡条件、力平衡条件和相平衡条件分别为：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^s = T \quad (7-2-18)$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^s = p \quad (\text{平界面}) \quad (7-2-19)$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} + \sigma \frac{dA}{dV} \quad (\text{弯曲界面}) \quad (7-2-20)$$

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \mu_B^s = \mu_B \quad (7-2-21)$$

§ 7-3 拉普拉斯公式

用一只玻璃管吹一个肥皂泡。若将管口堵住，则肥皂泡可以长期存在。若不堵住管口，则肥皂泡将会不断缩小。很快聚成一个液滴。这个简单的实验现象说明一个重要的事实，只要液面不是平的，则其内外压力不同。

假定有一球形液滴，其曲率半径为 r ，如图 7-3-1 所示。由于表面吉布斯函数的存在，液滴除受到外部大气压力 p' 的作用外，还要受到一个指向球心方向的附加压力 Δp 。因此，液滴所受的总压力为 $p' + \Delta p$ 。因为液滴处于平衡状态，故液滴有个外向压力 p ，其大小与 $p' + \Delta p$ 大小相等而方向相反。

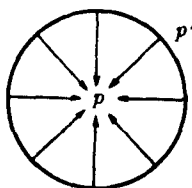


图 7-3-1 弯曲液面上的附加压力

附加压力 Δp 的大小与液滴表面的曲率半径 r 有关。现在我们来推导 Δp 与 r 的关系。设在一毛细管内充满液体，其管端有个小的半径为 r 的球状液滴与之成平衡。若对毛细管内的液体稍加压力，改变毛细管端液滴体积，使液滴体积

增加 dV ，则液滴的表面积增大 dA 。根据平衡条件，液滴表面吉布斯函数的增加等于反抗附加压力所作的体积功，即：

$$\Delta p dV = \sigma dA$$

因为：

$$\text{球面积 } A = 4\pi r^2, \quad dA = 8\pi r dr$$

$$\text{球体积 } V = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad dV = 4\pi r^2 dr$$

故

$$\Delta p \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 8\pi r dr$$

所以

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (7-3-1)$$

上式表明，弯曲液面的附加压力 Δp 与表面张力 σ 成正比，而与液滴的曲率半径成反比。若液滴表面的曲率半径愈小，则弯曲液面下的附加压力就愈大。若液面呈凸形（如汞

滴), 曲率半径为正, 则附加压力为正并指向液体内部。若液面是凹形的, 曲率半径为负, 则附加压力为负值并指向气体。若液面是平的, 则曲率半径为无穷大, 故附加压力等于零。

倘若液滴不是圆球形的, 则:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-3-2)$$

上式就是著名的拉普拉斯 (Laplace) 公式, 其中 r_1 和 r_2 表示液滴曲面的两个主要半径。

如果不是液滴而是液膜 (如肥皂泡), 因为它有内、外两个表面, 而这两个液面的曲率半径又近似相等, 故:

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r} \quad (7-3-3)$$

根据附加压力与弯曲液面曲率半径的关系, 可以解释一些常见的自然现象。例如, 为什么微小液滴或气泡 (在不受外力场的影响时) 总是呈球形? 为什么水可以沿毛细管上升, 而汞却沿毛细管下降? 等等。

§ 7—4 开尔文公式

在一定的温度下, 平面液体的饱和蒸气压为一定值。当液体分散为细小的液滴后, 由于系统的表面吉布斯函数显著增大, 因而分子从液相进入气相的能力增大。换言之, 微小液滴的饱和蒸气压比平面液体的蒸气压大。显然, 若液滴的曲率半径愈小, 则其蒸气压愈大。

微小液滴的饱和蒸气压与液滴曲率半径的关系可用下述方法导出。设有物质的量为 dn 的液体从饱和蒸气压 p^* 的平面液体上等温蒸发到半径为 r 、饱和蒸气压 p_r^* 的微小液滴上。假定蒸气为理想气体, 则在蒸气转移过程中体系的吉布斯函数改变为:

$$dG_1 = dn \cdot RT \ln \frac{p_r^*}{p^*}$$

若将微量液体直接从平面液体转移到液滴上, 使液滴半径从 r 增加到 $(r + dr)$, 则液滴表面积相应地增加为:

$$dA = 8 \pi r dr$$

此过程的吉布斯函数变化为:

$$dG_2 = \sigma dA = \sigma \cdot 8 \pi r dr$$

设上述从平面液体转移到液滴上的两种过程中转移液体的物质的量相等, 则:

$$dG_1 = dG_2$$

故

$$dn \cdot RT \ln \frac{p_r^*}{p^*} = \sigma \cdot 8 \pi r dr$$

因为

$$dn = \left(\frac{\rho}{M} \right) dV = 4 \pi r^2 dr \left(\frac{\rho}{M} \right)$$

故

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2M_s}{RT r \rho} \quad (7-4-1)$$

上式称为开尔文 (Kelvin) 公式, 其中 M 为液体的摩尔质量, ρ 为液体的密度。

根据开尔文公式, 当液面为凸面 (如液滴表面) 时, $r > 0$, 则上式右边为正值, 故 $\ln$

$$\frac{p_r^*}{p^*} > 0, \text{ 即:}$$

$$p_r^* > p^*$$

由此可见, 微小液滴上的饱和蒸气压恒大于平面液体的饱和蒸气压。液滴愈小, 则其饱和蒸气压愈大。例如, 20°C 时水的饱和蒸气压 2333Pa , 由上式可计算出下列数据:

液滴半径/m	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
p_r^*/p^*	1.001	1.011	1.114	2.95

上表数据表明, 液滴愈小, 则其饱和蒸气压愈大。当 r 达到 10^{-9}m 时, 饱和蒸气压几乎为平面液体的 3 倍。这就是高空中如果没有微尘时水蒸气不易凝结, 可以达到相当高的过饱和度的原因。因为这时高空中水的蒸气压虽然对平面液体来说已是过饱和的了, 但对于将要形成的小水滴来说则尚未达到饱和, 因此小水滴难于形成。

当液面为凹形时, $r < 0$, 则 $\ln \frac{p_r^*}{p^*} < 0$, 即

$$p_r^* < p^*$$

即: 凹液面上的饱和蒸气压恒小于平面液体的饱和蒸气压。 r 愈小, 与凹液面呈平衡的饱和蒸气的压力也愈小。在毛细管内的液面若呈凹形, 则在一定温度下, 对平面液体尚未达到饱和的蒸气, 对毛细管内的凹液面却可能已经达到饱和甚至过饱和了。于是, 蒸气将在毛细管内凝结为液体, 这种现象称为毛细管凝结。

在化学实验中常遇到加热液体的操作。纯液体在一定的外压下具有确定的沸点。但是, 在实验中却常常观察到过热现象, 即温度达到正常沸点时液体并不沸腾。这个现象可作如下解释。假定在离液面 h 深处有一气泡存在, 则它将受到三种压力的作用——液面上的大气压 p' 、液体静压力 p_h 和附加压力 Δp 。故气泡承受的总压力 p 为:

$$p = p' + p_h + \Delta p \quad (7-4-2)$$

对液体内某一确定位置的气泡而言, p' 和 p_h 均为常数, 故:

$$p = (p' + p_h) + \Delta p = \text{常数} + \Delta p \quad (7-4-3)$$

显然, 只有当气泡内的蒸气压 $p_n \geq p$ 时, 气泡才能形成和存在。

7-3-3 式表明, 气泡愈小, 则附加压力 Δp 愈大。计算说明, 对水来说, 当气泡半径为 10^{-7}m 温度为 100°C 时, 附加压力 Δp 约为 11.75MPa 。另一方面, 气泡为凹液面, 其蒸气压比平液面小。例如, 100°C 时对半径为 10^{-8}m 的气泡来说, 与之平衡的蒸气的压力仅为 94.6kPa 。鉴于上述原因, 要使气泡产生和液体沸腾, 就必须加热到比沸点更高的温度, 直到气泡里的蒸气压等于或大于 p 的时候。而此时由于蒸气压较大, 所以一旦产生气泡, 就会有大量蒸气冲入气泡而使气泡迅速长大, 形成暴沸现象。

对于晶体也可以导出与 7-4-1 式形式上完全相同的关系式, 所以微小晶体的饱和蒸

气压力大于普通晶体的蒸气压。一般而言，当某相中物质的比表面增大时，则它从该相分离出来的趋势就愈大。无论它从该相分离出来是变为蒸气还是变为液体，这个结论都是正确的。因此，我们可以得出结论，微小晶体的熔点恒低于普通晶体的熔点；微小晶体的溶解度恒大于普通晶体的溶解度。

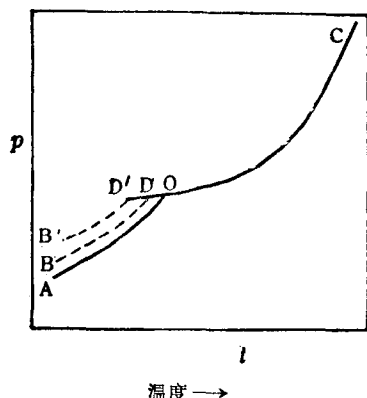


图 7—4—1 分散度对熔点的影响

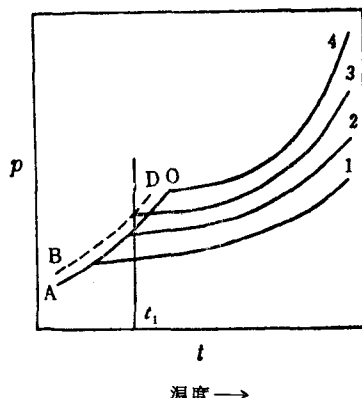


图 7—4—2 分散度对溶解度的影响

上述结论可用一般相图来作定性说明。图7—4—1和图7—4—2分别表示分散度对熔点和溶解度的影响。在图7—4—1中，曲线BD和B'D'表示微小晶体在不同温度下的饱和蒸气压，AO为普通晶体的饱和蒸气压随温度而变化的关系。因为微小晶体的饱和蒸气压大于普通晶体的饱和蒸气压，所以BD和B'D'位于AO之上。由图可见，微小晶体的饱和蒸气压在比普通晶体更低的温度下便与液体的饱和蒸气压达成平衡了（OC是液体的饱和蒸气压曲线）。图7—4—2中，曲线AO表示大晶体的蒸气压随温度而变化的关系，曲线BD则表示微小晶体的蒸气压随温度而变化的关系。曲线1、2、3、4则分别表示不同浓度（曲线4表示浓度最大时的情况）溶液的蒸气压随温度而变化的关系。在某一温度（ t_1 ）时，曲线AO和BD与某一浓度溶液的蒸气分压曲线相交，此时该浓度溶液与晶体呈平衡。故对应的浓度就是晶体在温度 t_1 时的溶解度。如果曲线BD离开曲线AO愈远，也就是晶体愈小，则相应于交点时该物质在溶液中的浓度就愈大。如果在饱和溶液中有大小不同的晶体，则由于微小晶体比大晶体的溶解度大，所以微小晶体要自动溶解，而较大晶体就会自动长大。

分散度对溶解度的影响可以用与饱和蒸气压和液面曲率半径之间的关系式类似的公式表示如下：

$$\ln \frac{c_1}{c} = \frac{2 \sigma_{\text{晶-液}} M}{RT r_1 \rho_{\text{晶}}} \quad (7-4-4)$$

式中： c_1 和 c 分别表示微小晶体和大晶体的溶解度（ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）， $\sigma_{\text{晶-液}}$ 表示晶体与溶液之间的界面张力， M 表示晶体物质的摩尔质量， r_1 表示微小晶体的半径， $\rho_{\text{晶}}$ 表示晶体物质的密度。

在重量分析中，沉淀与溶液接触时沉淀的陈化现象就是由于微小晶体的自动溶解和大晶体自动长大的结果。例如，在 18°C 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，在新鲜沉淀状态时溶度积为 6×10^{-13} ，而经陈化变成大晶体后溶度积降低为 1.5×10^{-15} 。