

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅

总主审 李庆芬 廖 波 张宝生

材料科学与工程系列教材

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

姜兆华 孙德智 邵光杰 主编

刘志刚 李文旭 副主编

应用表面化学与技术

哈尔滨工业大学出版社

材料科学与工程系列教材

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅

总主审 李庆芬 廖 波 张宝生

应用表面化学与技术

姜兆华 孙德智 邵光杰 主 编

刘志刚 李文旭 副主编

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨

内 容 简 介

本书是作者根据多年教学实践总结而成,主要阐明了界面化学基本原理与规律,并对其在工业、农业、国防、轻工各行业中的实际应用和学科新发展作了介绍。对液/气、液/液、固/气、固/液、固/固五类界面分别进行了介绍,还对固体的吸附与催化、表面活性剂及应用、膜材料制备、高表面活性材料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学用书,也可作为相关专业的研究生教材,以及有关科研人员的参考用书。

材料科学与工程系列教材 总编审委员会

主 任 委 员 曹茂盛
副主任委员 张宝生 张显友 荆天辅
委 员 (按姓氏笔画排序)
邓启刚 王荣国 李大勇 李庆芬
孙德智 谢辅洲 陈 平 杨尚林
张德庆 姜兆华 赵 品 常铁军
戴金辉 廖 波

材料科学与工程系列教材

应用表面化学与技术

Yingyong Biaomian Huaxue yu Jishu

姜兆华 孙德智 邵光杰 主 编

刘志刚 李文旭 副主编

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 19.50 字数 440 千字

2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月第 1 次印刷

印数 1~3 000

ISBN 7-5603-1439-2/TG·53 定价 19.80 元

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的新专业目录,为适应加强基础,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,界面科学也越来越被人们所重视。界面现象所涉及的领域遍及国民经济的各个行业。在阐述界面热力学基本理论基础上,对液/气、液/液、固/气、固/液、固/固五类界面分别作了介绍。同时,对固体的吸附与催化、表面活性剂及应用、膜材料的制备、高表面活性材料的制备等应用性强的内容也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,这有助于启发学生的科研思路,建立界面观点。编者还把部分科研成果引入本书,体现了界面科学的新动态。

全书共分十章,其中第一、四、八章由哈尔滨工业大学姜兆华编写,第二、五章由燕山大学邵光杰编写,第三章由哈尔滨工业大学孙德智、刘志刚编写,第六、七、九章由哈尔滨工业大学孙德智编写,第十章由哈尔滨工业大学姜兆华、李文旭编写。最后由姜兆华、孙德智统一定稿。

由于编者水平所限,书中难免有不妥之处,敬请读者指正。

编 者

2000 年 1 月

来信请寄哈尔滨工业大学出版社 张秀华(收)

地址:哈尔滨市南岗区教化街 21 号

邮编:150001

目 录

绪论	1
第一章 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
第二章 固体表面特性及研究方法	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	30
2.3 固体表面能的测定方法	32
2.4 测定固体表面成分和结构的常用方法	33
第三章 固-气界面	44
3.1 固体的表面	44
3.2 物理吸附与化学吸附	47
3.3 吸附曲线	50
3.4 吸附热	52
3.5 物理吸附的理论模型	52
3.6 二维吸附膜模型及相应的吸附等温式	53
3.7 Langmuir 单分子层吸附模型及吸附等温式	55
3.8 BET 多分子层吸附模型及吸附等温式	56
3.9 Polanyi 吸附势理论	60
3.10 多孔固体的吸附性质	63
3.11 化学吸附	67
第四章 固-液界面的电化学	80
4.1 界面现象的产生及热力学分析	80
4.2 界面双电层的结构	84
4.3 界面的动电现象	98
4.4 电结晶的动力学分析	108

4.5	固体自溶液中的吸附	116
4.6	润湿现象	124
4.7	动电及润湿现象的应用	127
	附:吸附等温方程的另一种推导方法	139
第五章	固-固界面	147
5.1	晶界结构、界面热力学参数的测定及理论结算	147
5.2	杂质在晶界上的偏析	152
5.3	粘附作用	156
5.4	摩擦与润滑	160
第六章	液-液界面	163
6.1	液-液界面与界面张力	163
6.2	Antonoff 规则	165
6.3	液-液界面张力的现代理论	166
6.4	表面活性剂溶液的界面张力	170
6.5	超低界面张力	172
6.6	液-液界面上的吸附	173
6.7	乳状液	174
6.8	微乳状液	182
第七章	固体表面催化	187
7.1	催化作用及其特点	187
7.2	催化剂性能的表征	193
7.3	固体催化剂的表面结构及其参量	196
7.4	几何因素对催化活性的影响——多位理论	200
7.5	能量对应原则	202
7.6	固体表面的电子结构与能带理论	204
7.7	固体表面上的酸碱中心及其催化理论	208
7.8	多相界面的络合催化	218
7.9	多相催化表面区的物理化学过程	223
第八章	表面活性剂及应用	236
8.1	表面活性剂的基本作用	236
8.2	表面活性剂润湿作用	243
8.3	表面活性剂在洗涤中的应用	246
8.4	表面活性剂在泡沫中的应用	254
8.5	表面活性剂在其他方面的应用	260

8.6 表面活性剂的安全性	262
8.7 表面活性剂结构与性能关系	263
第九章 膜制备及其应用	267
9.1 膜的分类	267
9.2 有机膜的制备	268
9.3 无机膜的制备	277
第十章 高表面活性材料制备	279
10.1 纤维(晶须)的制备	279
10.2 纳米化学及制备技术	290
10.3 固体表面活性化方法之一——修饰电极	297
参考文献	301

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了在界面区上物质的浓度一般地不同于个体相中的浓度,从而使这一新学科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内做出了杰出的贡献,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,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定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于其他化学领域较为缓慢。50 年代后,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,光电子能谱等不断的出现,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、能源是新技术革命的三大学科,而材料学科又是另外两大学科的物质基础,表面学科又是组成材料科学的基础学科,所以,本书内容的重要性就不言而喻了。

界面化学的研究对象

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。把体相与表相的成分、性质、结构看成是没有差别的均一体,这在表相影响不太大时还基本正确,而在一定的情况下这种差别不能忽略,

这就是界面化学的任务,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相的相互影响关系为研究对象。从体相与表相的联系入手,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的线度。在此,有几个概念要首先弄清楚。

1. 界面相(表相)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。

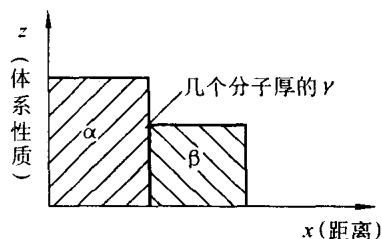


图 0-1 产生界面相的示意图

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(S₁-S₂)、液-液(L₁-L₂)、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界面化学的根本任务。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,电镀为固-液界面,摩擦问题属于固-固界面,蒸馏、精馏等为液-气界面。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。因此,界面区域和体相有差异,界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,可以说是处于物理与化学、有机和无机、生物与非生物等不同学科的交叉结合部,目前正处于发展、完善的阶段,随着新的测试手段出现,人们对表面现象的研究将不断深入,其内容会更加丰富。

第一章 表面热力学基础

在这一章里,为使问题简化,我们重点讨论 L-g 这类界面,也就是通常所讲的表面。同时,基础的热力学理论与这一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。我们知道,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是呈球状的,这是由于在 L-g 界面两侧分子间力 $F_{\text{L}}^{\text{L}} < F_{\text{L}}^{\text{G}}$,即液相分子间力比气相的大,而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,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, $p_{\text{内}}$ ——垂直于界面; γ ——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)。上面我们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。

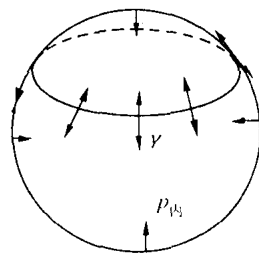


图 1-1 空气中水滴受力简图

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 $-\delta W_R' = \gamma dA$,这就是表面功,根据 Gibbs 函的概念,有

$$dG_{T,p,\sum n_i} = -\delta W_R' = \gamma dA = dG^{\gamma} \quad (1-1)$$

由式(1-1)我们可以得到 γ 的数学定义式

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} = \frac{\partial G^\gamma}{\partial A} \text{ (请思考一下, } \gamma \text{ 是否为 } T, p, n_i \text{ 的函数)} \quad (1-2)$$

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

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, \sum n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, \sum n_i} \quad (1-3)$$

只不过我们经常是在等温、等压条件下讨论问题, 此时, G^γ 可以看成是表面质点所贮存的能量。当体系中有一个界面时, 则直接有

$$G^\gamma = \gamma \cdot A \quad (1-4)$$

3. G 与 G^γ 的关系

G 为体相加表相整个体系的 Gibbs 函, 则可将体相 Gibbs 函 $G_{\text{内}}$ (构成体系时, 所有质点都按内部质点处理计算, 不考虑表面问题) 和表相 Gibbs 函 G^γ (把内部质点拉向外, 形成表面相外界所做的可逆功), 有

$$G = G_{\text{内}} + G^\gamma \quad (1-5)$$

这里 $G_{\text{内}}$ 和基础物理化学中 Gibbs 函完全相同, 对于只有一种界面的多组分体系, 则应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

$$dG_p = -SdT + \gamma dA \quad (1-7)$$

$$dF_v = -SdT + \gamma dA \quad (1-8)$$

的偏微分, 我们就可以根据(1-7)、(1-8)两式首先讨论温度对表面张力的影响。

1. T 对 γ 的影响

对(1-7)、(1-8)两式, 因为 G 、 F 是热力学函数, 由全微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

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

我们将式(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)也可推得

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, A, \sum n_i} \quad (1-12)$$

在(1-11)、(1-12)两式中看出, $\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i}$ 、 $\left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i}$ 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 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, A, \sum n_i}$ 、 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, A, \sum n_i}$ 是 (V, A) 、 (p, A) 恒定条件下表面张力的温度系数。由(1-9)、(1-10)两式看出, 若在恒温条件下, 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来表示

$$\delta Q = T dS = - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, V, \sum n_i} dA = - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, A, \sum n_i} dA \quad (1-13)$$

由式(1-11)看出, 当体系的表面积增加时, 其内能增量为 $\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, A, \sum n_i}$, 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恒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, $Q > 0$, $- T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, A, \sum n_i} > 0$, 故有 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, A, \sum n_i} < 0$, 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。从分子观点看, 这是由于温度上升时液体分子的热运动加剧, 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 γ 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

$$dF_T = - p dV + \gamma dA \quad (1-14)$$

$$dG_T = V dp + \gamma dA \quad (1-15)$$

由(1-15)式有 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p} \right)_{T, A, \sum n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{T, p, \sum n_i}$, 再根据内能的微分表达式 $dU = T dS - p dV + \gamma dA$, 在恒温、恒压、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,我们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,由于构成分子间相互作用力不同,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,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 393Pa 水蒸气时,汞的 γ 就下降了 $38.4\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (165℃)。

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。那么,不同物质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	485.0	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 1470℃时,Ni 的表面张力在真空下为 $1735\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,而在氦气氛下则为 $1615\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。严格讲,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,同是水为公共相而另一相不同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	二硫化碳	48.36
四溴乙烷	38.82	苯	35.0
硝基苯	25.66	辛酸	8.22
硝基甲烷	9.66	蓖麻油	22.9
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,就会使原来两液相的互溶度增大。例如 $\gamma_{\text{石蜡}-\text{水相}}$ 为 $40.6\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,若向水相中加入油酸皂, $\gamma_{\text{石蜡}-\text{水相}}$ 就下降至 $7.2\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,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

上一节我们介绍表面相的概念时,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 0, $V^\gamma \equiv 0$, 则有

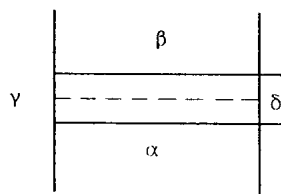


图 1-2 Gibbs 表面相模型

$$\left. \begin{aligned} U &= U^\alpha + U^\beta + U^\gamma \\ H &= H^\alpha + H^\beta + H^\gamma \\ F &= F^\alpha + F^\beta + F^\gamma \\ G &= G^\alpha + G^\beta + G^\gamma \\ S &= S^\alpha + S^\beta + S^\gamma \\ V &= V^\alpha + V^\beta \\ n &= n^\alpha + n^\beta + n^\gamma \end{aligned} \right\} \quad (1-18)$$

从上式看出, 尽管表面相没有体积, 但 $S^\gamma, H^\gamma, U^\gamma$ 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-Duhemi 公式

根据基础物化的知识, 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

$$\gamma_g = \left(\frac{\partial G}{\partial A_g} \right)_{T, p, \sum_i n_i A_{i \neq g}} \quad (1-22)$$

根据式(1-20)、(1-21)和(1-22)得

$$\begin{aligned} dG = & - \sum_{\Phi} S^{\Phi} dT + \sum_{\Phi} V^{\Phi} dp^{\Phi} + \sum_{\Phi} \sum_i \mu_i^{\Phi} dn_i^{\Phi} - \sum_g S^{\gamma_g} dT + \sum_g V^{\gamma_g} dp^{\gamma_g} + \\ & \sum_g \sum_i \mu_i^{\gamma_g} dn_i^{\gamma_g} + \sum_g \gamma_g dA_g \end{aligned} \quad (1-23)$$

当我们选定界面层是平面, 且在恒温、恒压、恒组成的条件下, 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, 则有普遍关系式

$$G^{\gamma} = \sum_i \mu_i^{\gamma} n_i^{\gamma} + \gamma_g A_g \quad (1-24)$$

我们再将其微分,有

$$dG^{\gamma} = \sum_i \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} + \sum_i n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} + \gamma_g dA_g + A_g d\gamma_g \quad (1-25)$$

比较(1-21)和(1-25)两式得

$$S^{\gamma} dT + \sum_i n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} + A_g d\gamma_g = 0 \quad (1-26)$$

这就是 Gibbs-Duhem 公式,我们对每一个表面相均作处理并相加可得

$$\sum_g S^{\gamma} dT + \sum_g \sum_i n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} + \sum_g A_g d\gamma_g = 0 \quad (1-27)$$

此式也叫 Gibbs-Duhem 方程式,它对我们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,讨论在恒温条件下吸附量和 γ 的关系。

(1) 吸附量的定义

根据 Gibbs 模型,在 α, β 两相界面上有 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。这参考点在实际研究中用处极大。

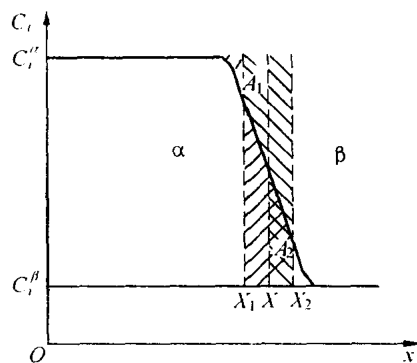


图 1-3 表面过剩图解说明

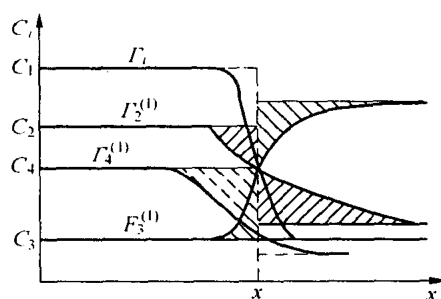


图 1-4 以 $\Gamma_1 = 0$ 为参考点的示意图

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。这参考点在实际研究中用处极大。

(2) Gibbs 吸附公式

根据 G-D 公式,在平衡条件下, i 种物质在各相分配的化学势相等,将式(1-26)两边

同除以 A_g , 令 $\Gamma_i = \frac{n_i^\gamma}{A_g}$, $\bar{S}^\gamma = \frac{S^\gamma}{A_g}$, 得

$$d\gamma_g = -\bar{S}^\gamma dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1-28)$$

当恒温条件下只含有一个表面相时, 则有

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1-29)$$

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, 当我们考察 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

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right)_T \quad (1-30)$$

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。

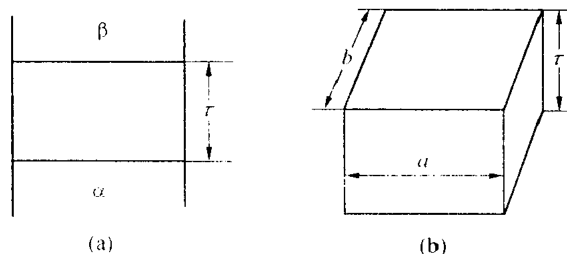


图 1-5 有厚度表面相模型示意图

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, 当我们把表面按有厚度模型处理时, 受力情况有些复杂, 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, 从流体静力学知道, 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, 使得单位面积上, ab 与 $b\tau$ 所受力不同, 要考虑表面张力的因素。在恒温、恒组成的条件下, 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 $pb\tau$, 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, 和内压方向相反, 因而其合力为 $(pb\tau - b\gamma)$, 故增加 da 时所做之功为 $(pb\tau - b\gamma)da = (p\tau - \gamma)dA$, 总功为 $\delta W_\gamma = pAd\tau + (p\tau - \gamma)dA = p(A d\tau$

+ τdA) - $\gamma dA = p dV_\gamma - \gamma dA$ 。由热力学第一定律 $dU_\gamma = \delta Q_\gamma - \delta W_\gamma$, 当可逆变化时 $\delta Q_\gamma = T dS_\gamma$, 所以

$$dU_\gamma = T dS_\gamma - p dV_\gamma + \gamma dA \quad (1-31)$$

由 $F_\gamma = U_\gamma - TS_\gamma$, 即 $dF_\gamma = dU_\gamma - T dS_\gamma - S_\gamma dT$, 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

$$dU_\gamma = T dS_\gamma - p dV_\gamma + \gamma dA + \sum \mu_{i\gamma} dn_{i\gamma} \quad (1-34)$$

$$dG_\gamma = -S_\gamma dT + V_\gamma dp + \gamma dA + \sum \mu_{i\gamma} dn_{i\gamma} \quad (1-35)$$

式中, $V_\gamma \neq 0$ 这一点与式 (1-21) 有所区别。

下面我们根据 (1-34) 和 (1-35) 两个公式讨论几个问题。

1. 有厚度表面相的 G-D 公式

方法同前, 在恒温、恒压及恒组成条件下对式 (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

当恒温条件再附加一个恒压条件后, 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 $\sum n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0$ 或 $\sum X_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0$, 具体到 α, β 两相的二组分体系, 平衡后 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_{i\gamma}$ 。

$$\alpha \text{ 相} \quad \sum X_i^\alpha d\mu_i = X_1^\alpha d\mu_1 + X_2^\alpha d\mu_2 = 0$$

$$\beta \text{ 相} \quad \sum X_i^\beta d\mu_i = X_1^\beta d\mu_1 + X_2^\beta d\mu_2 = 0$$

由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

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