

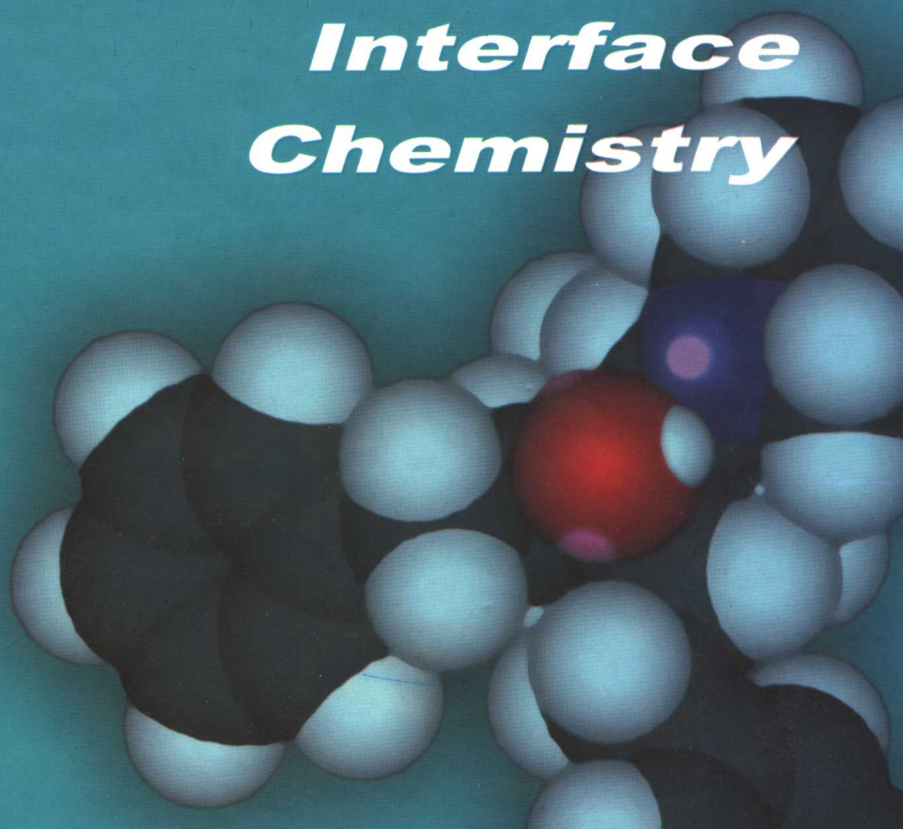


张福田 著

分子界面 化学基础

***Fundamentals
of
Molecular
Interface
Chemistry***

上海科学技术文献出版社



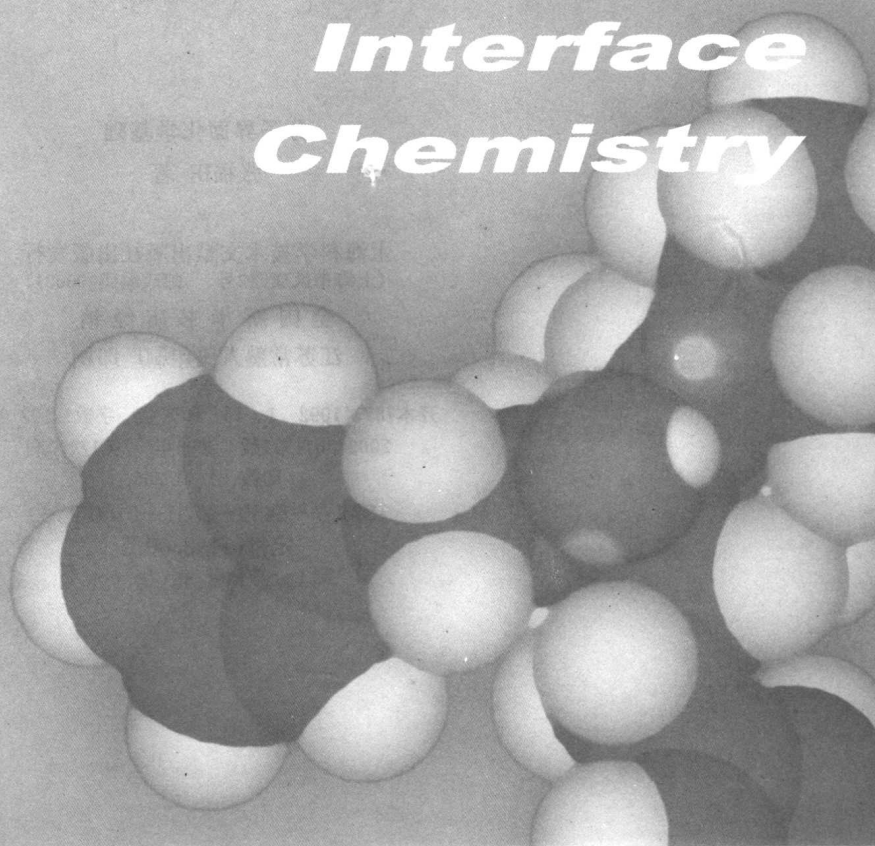


张福田 著

分子界面 化学基础

**Fundamentals
of
Molecular
Interface
Chemistry**

上海科学技术文献出版社



图书在版编目(CIP)数据

分子界面化学基础/张福田著. —上海: 上海科学技术文献出版社, 2006. 6
ISBN 7-5439-2831-0

I. 分... II. 张... III. 表面化学 IV. 0647. 11

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第013119号

责任编辑: 忻静芬

封面设计: 汪 溪

分子界面化学基础

张福田 著

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

江苏常熟人民印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/16 印张49 字数1 192 000

2006年6月第1版 2006年6月第1次印刷

印数: 1—3 300

ISBN 7-5439-2831-0 / O · 169

定价: 148.00元

<http://www.sstlp.com>

内 容 简 介

分子界面化学是唯象界面化学的发展方向,本书是在以分子间相互作用理论为基础,对界面现象作长期研究的基础上撰写而成的具有自己特色的分子界面化学理论的专著。

全书共八章,前四章为讨论分子界面化学的理论基础;后四章是分子界面化学理论对一些界面现象的应用。在理论基础方面着重介绍了物理界面在界面现象中所起的作用,提出了物理界面界面层模型,表面力等概念,讨论了物理界面界面层模型界面热力学与传统的界面热力学的异同之处。并应用统计力学讨论了 Stefan 公式、表面力、系统压力结构等内容。在这些界面现象理论基础中引入了分子理论,着重介绍了诱导力的计算,以此讨论了纯物质、溶液表面力与分子间相互作用力之间的关系。在界面现象方面讨论了润湿理论、表面相平衡理论和溶液表面现象理论;并在统计分析随机分布结构的气体压力的微观结构组成基础上,对近程有序结构液体的分子内压力与表面张力的关系进行讨论和验证,着重说明分子内压力的形成、性质和作用,从而阐明了界面现象的分子本质。

本书可作为高等院校理工科(如物理、化学、化工、能源、生物、药学、材料、冶金、焊接等)有关专业的大学教师、高年级大学生和研究生的教、学参考书,也可供有关科研人员、工程技术人员参考。

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪,科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略,上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”,资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

前 言

当前,国内外在界面化学研究领域已进展到对相界面上分子进行有序组合成为分子构筑术,从而在组建功能材料、以分子界面扩张法指导石油开采技术方面取得一定进展。此外,通过分子自组装与纳米技术,亦已逐步将唯象概念与分子组装结合起来。

这些界面科学的进展其基础是分子间相互作用理论与界面科学的结合,即分子界面化学。

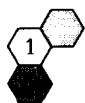
表面化学家 A. W. Adamson 教授较早提出“分子界面化学”这一学科名称。他在他的著名著作“Physical Chemistry of Surface”1976 年第三版中已提出:“已可看到分子表面化学和唯象表面化学成为相对各有特点的学科了”。而前者则更吸引着一些新学科、新技术参与到这一领域中来。国内亦曾多次举行学术研讨会,从分子界面化学角度出发,研讨相关理论和实践方面问题。

1976 年至今,我们已经看到唯象热力学,即经典热力学较成功地与统计力学、分子理论结合在一起,努力地向分子热力学发展着,使我们有理由认为 21 世纪将会是微观与宏观相结合起来的各种学科发展的新世纪。与经典热力学的发展相比,经典界面化学相对而言在这方面进展缓慢一些。例如,自 1976 年至今国外研究者提出了许多分子间相互作用的理论,例如, van der Waals 作用力、氢键力、离子间力、 π -键作用力、Lewis 酸碱作用理论和 DLVO 理论等,但这些分子作用理论在界面化学领域的应用面还有限。分子理论与界面理论结合面还不够广泛。因此至今为止,可以认为所谓“分子界面化学”还只是唯象界面化学的一个发展方向。只是知道唯象界面化学亦应该与统计力学理论和分子理论相结合,但还不能十分明确地提出分子界面化学的具体内容和唯象界面化学与统计力学理论和分子理论的结合点和如何结合。

Prausnitz 教授在其著作“Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”第二版中认为,分子热力学在讨论中应该考虑的步骤为:

- (1) 每当在可能的情况下,尽可能使用统计热力学。
- (2) 应用分子科学相关的观念。
- (3) 构作物理基本模型,用于以真实的实测性能来说明抽象的热力学函数。
- (4) 以一些少量的、但有代表性的实验测量工作,以求得到一些模型参数。
- (5) 通过应用计算机程序这一有效界面,使模型还原到实际情况。

Prausnitz 对分子热力学讨论内容的这些构想应该对分子界面化学内容的形成亦有所



启发。参考上述各点,作者认为:在讨论分子界面化学时应注意下列一些步骤:

(1) 在界面化学理论范畴内的各方面,均应尽可能地使用统计热力学来讨论和分析各种界面现象。

(2) 在讨论和分析各种界面现象时需要应用分子科学相关的观念。

(3) 构造界面化学自己的界面、界面层模型。我们建立的是物理界面界面层模型。以物理界面界面层模型将真实性能与抽象的微观分析结果联系起来。

(4) 在以物理界面界面层模型讨论和研究界面现象时以一些有代表性的界面现象实验测量工作,以求得到模型中一些所探讨的参数。

(5) 推广应用计算机,使统计力学理论和分子间相互作用理论讨论结果通过合适的计算程序与实际性能数据结合起来。

作者在编写本书时参考了这些意见并努力地实施这些意见。

作者在大学学习期间就已对界面化学理论深感兴趣,在作者的一生中始终在对界面化学理论进行着追索,为唯象界面化学引入统计力学和分子理论的结合做了一点基础性工作。与国外类似工作相比,作者将唯象界面化学与统计力学和分子理论的结合从目前国外只是偏重于润湿理论而逐步向其他界面现象基础性理论扩展,例如表面力理论、溶液表面理论等。在这些基础性工作的基础上,作者萌发了将这些初步工作给予整理,想在微观和宏观相结合的界面化学系统理论方面做些工作。为唯象界面化学与统计力学和分子理论的结合,即分子界面化学的建立和发展,起到抛砖引玉的作用,这是编写本书的目的。

界面化学是一门边缘性学科,亦应该是一门综合性较强的学科,其所涉及的基础理论面很广,所涉及的实际应用面亦很广,与当前一些高新技术和许多工业生产,例如膜技术、纳米技术、生物技术、生命科学、高分子技术、化工和石油化工(润滑剂、表面活性剂、涂料和染料)、精细化工(医药、香料等)以及黑色、有色冶金工艺等均密切相关。正因为如此,本书的内容应该说只是界面化学可能涉及的一部分的内容。如果从经典界面化学已涉及的一些界面现象理论来看,本书亦未能包罗齐全,例如吸附理论、表面电化学理论、乳状液理论和高分子界面理论等也未曾包含。因此,诚如前述,本书的内容只是为着分子界面化学这门学科的建立和发展所服务,起着一个抛砖引玉、打基础的作用,从学科的完整性而言本书内容还是不够的,因而作者将本书书名称为“分子界面化学基础”,表示本书内容只是“界面化学”中的一部分,而且是偏重于将读者引入“分子界面化学”这个学科大门的基本原理的一部分。希望读者能够接受这些基本原理,从而能够将“分子界面化学”这一极有前途的学科发展起来。

已经说明,本书的主要内容是讨论分子界面化学的一些基本原理。由于采用了以物理界面界面层模型为讨论的主线,因此全书内容与经典界面化学内容有了较大的区别。由于物理界面界面层模型承认物理界面的存在和承认物理界面在界面现象中的作用,因而在内容上本书有自己的一些特色。可以将本书所描述的界面化学基本原理与目前经典界面化学所描述的界面化学基本原理相互比较,从中可悟出在学习界面化学理论时应该注意什么、分

析什么、改进什么和发展什么。应该说这对学生们成为国家所要求的创新型人才是有益的。

本书在分子间相互作用理论讨论中获得两点结果：其一是对压力组成结构的分析阐述了气、液态物质中各种分子压力，包含液体分子内压力的计算原理和数值；其二是对纯物质和溶液的各种表面力讨论阐述了物质内不同类型分子间相互作用的基本原理和计算数据。这些物质中分子信息相信有可能对于从事界面科学、医药科学、生命科学等一些领域中目前正在从事分子组装技术的研究者，提供一些发展高新技术及新材料、新产品的理论思路。

因此适宜阅读本书的读者对象为物理、化学、物理化学、冶金、焊接、胶接、化工、生化、医药、表面科学、金属和非金属材料等专业的大学生、硕士生、博士生、教师和研究工作者，及在各种高新技术和各个工业技术领域中从事与界面科学有关的技术人员和研究人员。

最后作者表示：

(1) 在作者萌发编写本书的想法时，我国老一辈的表面化学家华东师范大学陈邦林教授、华东理工大学吴树森教授、同济大学谈慕华教授、清华大学化工热力学家童景山教授、中国工程院徐滨士院士和钟群鹏院士等对作者的想法给予了热情的支持和鼓励。陈邦林教授还审阅了本书全稿，提出了不少宝贵意见。可以说，没有这些老一辈科学工作者的支持和鼓励，本书可能仅仅是作者的一个想法而已，不可能成为现实。为此，在本书成功出版发行之时，作者首先对他们表示衷心的感谢。

(2) 分子界面化学毕竟是一门全新的学科，自 1976 年 Adamson 在其著作中提到“分子表面化学”这一名词至今，国内外已开始关注这方面研究工作，并取得了许多成绩。本书虽然亦参加到这一行列中来，但书中内容大部分是作者本人四十余年来的工作。个人的能力毕竟有限，个人的水平亦毕竟有限。何况将经典界面化学与分子理论、统计力学结合起来成为系统性较强分子界面化学应该不是一件容易的事，其中理论难点应该极多。因而本书中存在的缺点、错误等在所难免，前已提及，书中涉及的内容亦是有限。对于这些，作者希望读者能给予谅解，理解作者所作的只是作者想将四十年中形成的种种想法留给后人作为基础以待将来发展，也只是作者向这个方向走了一步路而已。任何一门学科的成熟必定是大家努力的结果，因此希望大家能对本书内容多提宝贵意见，目的是使分子界面化学的内容能够丰富和成熟起来，此外更希望有更多研究者，特别是年青的界面科学研究者能编写出内容更成熟、更丰富的“分子界面化学”著作。

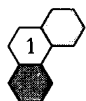
张福田

2005. 11. 7 于上海



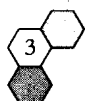
目 录

第 1 章 界面、界面层	1
1.1 界面	1
1.2 界面区	2
1.3 表面张力和表面自由能	4
1.3.1 分子内压力概念	5
1.3.2 用热力学方法讨论表面张力、表面自由能	9
1.3.3 用力学方法讨论表面张力、表面自由能	16
1.3.4 表面自由能的简单分子理论解释	18
1.4 影响表面张力、表面自由能的因素	20
1.4.1 物质种类对表面张力的影响	20
1.4.2 温度对表面张力的影响	22
1.4.3 密度对表面张力的影响	24
1.4.4 压力对表面张力的影响	24
1.4.5 弯曲表面曲率的影响——Laplace 公式	26
1.4.6 组成的影响	27
1.4.7 表面功、分子内压力的综合影响因素	28
1.5 界面层模型	31
1.5.1 Gibbs 分割表面型界面层模型	32
1.5.2 Guggenheim 过渡层型界面层模型	35
1.5.3 物理界面界面层模型	36
1.6 Fowler 统计理论对物理界面界面层模型的应用	42
1.6.1 物理界面界面层模型 Fowler 统计理论	42
1.6.2 分子压力与表面张力	45
1.6.3 弯曲界面的 Fowler 统计理论	47
1.7 纯物质表面力	63
1.7.1 表面力	63
1.7.2 表面内力	65
1.7.3 表面外力	67
1.7.4 界面张力	69
1.7.5 表面力基本准则	72



1.8 界面层热力学参数	75
1.8.1 界面层热力学参数	75
1.8.2 界面层厚度	78
1.8.3 界面层的摩尔体积	83
1.8.4 摩尔界面面积	86
1.8.5 界面层热力学参变数计算	91
参考文献	93
 第2章 界面热力学	97
2.1 热力学基本概念	97
2.1.1 经典热力学的基本特点	98
2.1.2 系统、参数和状态	99
2.1.3 平衡状态	103
2.1.4 功	104
2.2 化学热力学基础	106
2.2.1 化学位	106
2.2.2 系统间平衡	109
2.3 状态方程	114
2.3.1 状态方程的基本概念	115
2.3.2 van der Waals 方程	115
2.3.3 立方型状态方程	119
2.3.4 压缩因子	122
2.3.5 对比态原理	124
2.3.6 逸度、逸度系数计算	124
2.4 Gibbs 界面热力学	126
2.4.1 表面过剩	127
2.4.2 Gibbs 公式	128
2.4.3 分割表面位置选择	130
2.5 Guggenheim 界面热力学	132
2.5.1 Guggenheim 界面热力学	132
2.5.2 Gibbs 和 Guggenheim 方法比较	133
2.6 物理界面界面层模型界面热力学	133
2.6.1 物理界面界面热力学的状态参数	134
2.6.2 物理界面界面热力学基本关系	138
参考文献	141

第3章 统计力学基础	143
3.1 统计力学的基本知识	143
3.1.1 统计力学基本概念	144
3.1.2 统计规律性	144
3.1.3 概率的基本概念	145
3.1.4 统计平均值和涨落	146
3.2 近独立粒子系统	147
3.2.1 近独立粒子系统统计理论	148
3.2.2 近独立粒子系统与分子间相互作用	152
3.3 系综理论简述	156
3.3.1 系综理论的基本概念	156
3.3.2 系综的分类	157
3.3.3 微正则系综	157
3.3.4 正则系综	161
3.3.5 巨正则系综	164
3.4 气体统计理论简述	166
3.4.1 理想气体	167
3.4.2 实际气体	168
3.5 径向分布函数理论	178
3.5.1 液体径向分布函数	178
3.5.2 径向分布函数与液体分子间相互作用	181
3.5.3 液体压力	183
3.5.4 径向分布函数的统计力学基础	187
3.5.5 Ornstein - Zernike 方程	190
3.5.6 径向分布函数与热力学函数关系	191
参考文献	202
第4章 分子间相互作用	203
4.1 各种分子间相互作用	203
4.1.1 第一类分子(原子)间相互作用(分子引力和斥力)	204
4.1.2 第二类分子(原子)间相互作用(长程力和短程力)	207
4.1.3 第三类分子(原子)间相互作用(各种长程力)	210
4.2 分子间力的加和性特性	234
4.2.1 第一类分子间相互作用加和性	235
4.2.2 第二类分子间相互作用加和性	238
4.3 Stefan 关系	240
4.3.1 Stefan 公式	241



4.3.2 非球形分子 Stefan 公式	249
4.3.3 Stefan 公式应用	256
4.4 分子间力与表面力	256
4.4.1 分子间相互作用和表面自由能	257
4.4.2 表面力计算	262
4.4.3 基本表面分力计算	267
4.4.4 各类物质相互作用计算	288
参考文献	311
第 5 章 润湿理论	315
5.1 润湿现象	315
5.1.1 沾湿	316
5.1.2 浸湿	319
5.1.3 铺展	319
5.1.4 润湿系数	323
5.2 接触角和 Young 方程讨论	327
5.2.1 接触角和 Young 方程	327
5.2.2 Young 修正方程	329
5.2.3 Young 方程对润湿理论的应用	331
5.3 物理界面界面层模型润湿理论	348
5.3.1 润湿概念	348
5.3.2 润湿表面力系	352
5.3.3 润湿系统热力学	359
5.4 物理界面界面层模型润湿方程验证	366
5.4.1 实验数据验证	366
5.4.2 基本表面力计算验证	369
5.5 物理界面界面层模型润湿方程的应用	375
5.5.1 固体表面张力计算	376
5.5.2 液、固相互作用	394
5.5.3 液、固基本表面力计算	409
5.5.4 润湿系数讨论	412
参考文献	420
第 6 章 表面相平衡	424
6.1 Gibbs 相平衡条件的有效性	425
6.2 界面现象对相平衡理论的影响	432
6.2.1 表面化学位理论方面前人工作	432

6.2.2 界面层对相平衡理论的影响	442
6.2.3 物理界面对相平衡理论的影响	445
6.3 物理界面界面层模型相平衡理论证明	451
6.3.1 热力学理论证明	452
6.3.2 相律讨论	453
6.3.3 纯物质数据证明	455
参考文献	467
第7章 溶液表面现象基本原理	469
7.1 热力学基础	470
7.1.1 Gibbs 等温吸附式	471
7.1.2 Butler 方程应用	474
7.1.3 物理界面界面层模型溶液热力学	474
7.2 溶液表面张力与组元浓度的关系	476
7.2.1 理想溶液表面现象理论条件	477
7.2.2 完全理想溶液	483
7.2.3 近似理想溶液	485
7.2.4 稀溶液	489
7.2.5 实际溶液	492
7.3 表面浓度和相内浓度	523
7.3.1 前人工作	523
7.3.2 理论	526
7.3.3 完全理想溶液	535
7.3.4 近似理想溶液	538
7.3.5 稀溶液	543
7.3.6 实际溶液	547
7.4 溶液表面力	561
7.4.1 基本概念	561
7.4.2 溶液表面分力	564
7.4.3 溶液表面外力及其表面分力计算	572
7.4.4 ij -表面外力和 ij -表面内力	574
7.4.5 溶液表面内力及其表面分力计算	577
7.4.6 溶液基本表面分力	578
7.4.7 溶液表面张力计算	583
7.5 溶液表面力图	598
7.5.1 完全理想溶液表面力图	599
7.5.2 近似理想溶液表面力图	602

7.5.3 实际溶液表面力图	607
参考文献	615
第8章 表面现象的分子本质	619
8.1 讨论方法	620
8.1.1 基本概念	621
8.1.2 立方型状态方程讨论	622
8.1.3 立方型状态方程改进	624
8.1.4 立方型状态方程研究方法	628
8.2 气相分子压力	636
8.2.1 温度的影响	636
8.2.2 压力的影响	637
8.2.3 气相分子压力讨论	638
8.2.4 逸度与分子压力	646
8.3 液相分子压力	666
8.3.1 饱和液态	667
8.3.2 压缩液体	671
8.4 液相逸度讨论	675
8.4.1 饱和液体的逸度	676
8.4.2 气态与液态	677
8.4.3 液体近程有序结构	679
8.4.4 内压力	682
8.4.5 液体分子内压力平衡	684
8.4.6 分子内压力计算	687
8.4.7 分子内压力基本性质	693
8.4.8 压缩液体逸度	708
参考文献	721
附录1 一些化合物的各种分子压力	723
附录2 一些化合物的基本表面分力	742
附录3 一些化合物的分子形状因子	750
附录4 基本常数和主要符号表	763

第 1 章

界面、界面层

界面又称为相间界面,是指相互交界的二相间存在的物理分界面,简称物理界面。物理界面将讨论体系中两个热力学实体——两个“相”相分开,使各相在以物理界面界定的范围内具有自己独立的各相的性质。从物界界面的属性来看,物理界面系存在于二相之间的一种几何面,即是一种二维面。这致使界面现象的讨论具有二维的特征,界面的二维特性在以往的界面化学和界面物理理论讨论中曾得到充分的研究。

物理学中承认物理界面的存在⁽¹⁾、经典物理化学中也承认物理界面的存在,例如在经典的 Gibbs 理论著作⁽²⁾中就多处提到物理界面。可以认为界面化学理论的根本任务就是研究物理界面的存在、特性及其对界面二边各相界面部分和各相内部体相部分性质的影响。本章将讨论界面、界面的这些影响和认识界面的方法——界面层模型,为以后各章讨论打下基础。

1.1 界 面

物质可以形成气、液、固三态。固、液态又称为凝聚态。在凝聚态物质和气相之间,凝聚态物质之间可能形成固—气、液—气、固—液、液—液和固—固五类相间界面⁽³⁾。习惯上称固—气、液—气间的界面,即凝聚态物质和气相间界面为表面,而其余各类相间界面称为界面。其实它们都是两相间的界面。因此,更确切地说,采用“界面”这一术语更为恰当些。

本书采用“界面”这一术语,因此称为“界面化学”,也可称为“表面化学”。界面化学应该是物理化学学科中一个分支。从这个角度可以认为界面化学是研究发生在两相之间界面上的物理化学过程的科学。

两相之间的界面全称为“相间物理分界面”,简称为“物理界面”或“界面”,可以认为:物理界面的存在是产生一切界面现象的根本原因。

已知,两相接触时在相间物理界面两边的各相中靠近物理界面很近的一部分,与该相中远离物理界面处各部分相比较,通常具有不同的性质。因此,将讨论相中由于物理界面的存在而受到影响的靠近物理界面很近的这一部分,称为界面区或界面层* (对凝聚相与气相界面,又可称为表面区或表面层),意思是讨论相内受到相间界面影响的区域或一层。而该相

* “界面区”说法是由 Adamson⁽³⁾ 提出的,本书中界面层和界面区二种名称通用。



中远离物理界面的各部分,称为该相的体相内部部分,可简称为体相部分或相内区。物理界面对体相部分或相内区无直接的影响。

气态物质与凝聚态物质相交的界面,亦应存在有受到物理界面影响的一个界面区,在这界面区内主要来自相交界的凝聚相分子影响。由于气态物质分子密度很小,因此气相的影响或气相对凝聚相的影响预期不会很大,一般在讨论中可予忽视。

因此,物理界面对讨论相的第一个影响是物理界面使讨论相形成一个性质与该相相内区部分性质不同的,存在于讨论相体相内部与讨论相外部环境之间的一个过渡区域——界面区部分。这样,任何一个存在有物理界面的讨论相均应由两个热力学实体部分组成:即该相的界面区部分和该相的相内区部分。

物理界面对讨论相的第二个影响是由于物理界面使讨论相所形成的界面区是一个处在讨论相相内区和讨论相外部环境之间的一个过渡层。故而,物质外部环境的变化,如果会对物质体相内部性能起到影响的话,则必首先影响到界面部分的性能。也就是说,讨论相相内区部分的性质与讨论相外部环境状态的变化无直接关系。受到外部环境状态变化的直接影响是讨论相的界面区部分。而讨论相的相内区部分是通过讨论相界面区部分,然后对其产生影响,即是受到外部环境状态变化的间接的影响。由此可见,讨论相的界面、界面区对讨论、研究讨论相的热力学过程的重要性。

故而,每种物质均可认为是由两部分所组成,即该物质的界面区部分和该物质的体相内部分。因此,反映物质—热力学体系的“状态”的容量性质状态函数亦可分成两部分。例如:体系能量,

$$U = U^S + U^B; \text{体系体积}, V = V^S + V^B \quad [1-1-1]$$

式中上标“S”代表界面区的参数;“B”代表体相内部的参数。

但是历来在理论讨论中有部分意见认为在一般情况下界面区的体积很小很小,理论上认为界面区的厚度约与分子间有效作用距离相当,因此与体相内部相比较,存在有下列关系:

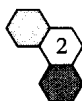
$$U^S \ll U^B; \quad V^S \ll V^B \quad [1-1-2]$$

由此,存在有忽略界面区影响的倾向。但是热力学状态函数中还有强度性质的热力学参数,这类热力学参数的数值与体系中所含物质的量无关,不具有加和性性质。例如,这类强度性质的热力学函数有压力、温度、密度和位势等,均对热力学过程有着重要影响。因此我们在讨论物质的热力学状态时还是不能忽略界面区的影响。这一点,在当前发展迅速的科学技术中,无论在理论上或是在实际上,都已得到证实,界面化学已被确认是一门重要的基础理论学科。

1.2 界面区

界面区是受到物理界面的影响而在讨论相的相内区部分与其外部环境之间形成的一个过渡区域,界面区又可称为界面层。表示界面区性质的示意图如图 1-2-1 所示。任何讨论相的界面区均应具有以下共同特点。

(1) 物理界面的存在造成相界面区内种种性质不同于相内区,从而使界面区亦可成为一个热力学实体,可以独立进行热力学讨论。但这一界面区部分不能称作界面相,相内区亦



是热力学实体,其性质不同于界面区,亦可独立进行热力学讨论,但亦不能称为“相内相”或“体相相”等,因为讨论相界面区与相内区缺少称“相”的基本条件:在同一相内的界面区和相内区之间不存在有相的界面——物理界面。

(2) 由于物理界面的影响,致使讨论相界面区处于外部环境 with 相内区之间的位置,并且相界面区与相内区性质不同。这样当体系处于平衡状态时,界面区有着以下特殊作用:

——在讨论相的相内区与讨论相的界面区之间建立热力学平衡。

由于在同一相内两个不同部分之间不存在相的界面,故而讨论相的相内区与讨论相的界面区之间建立的热力学平衡是同一相内内部的平衡。已知界面区位势与相内区位势不同,故而当分子从该相相内区内迁移到该相的界面区时需要克服能垒⁽⁴⁾。

——在讨论相的外部环境与讨论相的界面区之间建立热力学平衡。

在讨论相外部环境 with 讨论相界面区之间存在着物理界面。因而讨论相的外部环境与讨论相的界面区之间建立的热力学平衡是两相之间的平衡,是相间平衡,是相界面区代表着讨论相与外部环境建立的相间平衡。物理界面的存在使相界面区内存在着某种分子间吸引力使相内分子难于逸出界面进入到另一相,这是保持讨论相呈凝聚态所必需的。也就是说相界面区内分子逸出相外部时必定要通过物理界面,即必定需要克服一定的位垒,也即需做一定的功。一般情况下分子热运动的平均能量不足以做这样多的功,因此凝聚态物质可保持它的体积不变。由于凝聚态物质的体积不变,故而作为凝聚态物质体积的边界——凝聚态物质和与其交界的外部相之间的相间界面——物理界面必定存在。

由此而知,由于界面区的出现使我们了解到讨论相内存在有两种热力学平衡方式:一种是相内热力学平衡,另一种为相间热力学平衡。应该说这两种平衡有共同之处亦有不同之处,这在下面有关章节内再进行讨论。

(3) 众所周知,由于物理界面的存在致使在相界面区内产生分子压力,一般称此分子压力为分子内压力。也就是说,由于物理界面的存在,处在物理界面处或在物理界面附近的一些分子,与内部分子相比,缺少了一些能和它相互吸引的分子,故而由分子引力所引起的负势能会减少,也就是提高了分子的势能。故而界面面积增大,会使界面区的位势增大,此即使会使界面区的界面能增加。已知物质有自发减少其位势的倾向,故而界面位势亦有自发减少的倾向,即,界面有自发收缩的趋势。

分子内压力是界面化学重点研究和讨论的内容。是分子界面化学内容中的核心。经典界面化学只是对分子内压力作一般的定性介绍,而未作深入的探讨。本书在以后的章节中将会逐步深入地对分子内压力进行讨论。

(4) 图 1-2-1 表明,每一讨论相的界面区范围都应是确定的。由图 1-2-1 可知,讨论相界面区的最外面是物理界面,此处的性质与讨论相的相内区性质差别应该最大,随着从物理界面开始向相内区方向移动,所经界面区处的性质与相内区性质的差别逐渐减小;当移动到图 1-2-1 虚线处位置时,该处界面区性质应与相内区一样。这样,界面区的范围非常

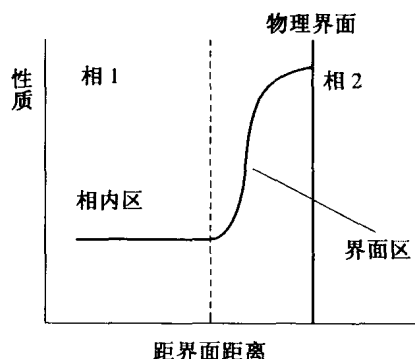


图 1-2-1 界面区性质