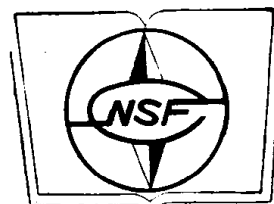
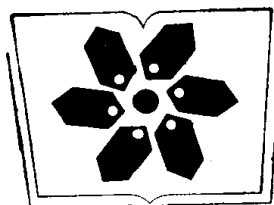


表面 化学

顾惕人 朱玳瑶 李外郎 编著
马季铭 戴乐蓉 程虎民

科学出版社

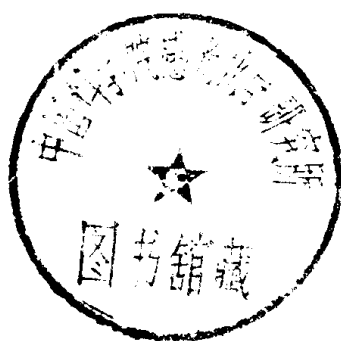


中国科学院科学出版基金资助出版 国家自然科学基金委员会资助出版

4012/15

表 面 化 学

顾惕人 朱珩瑶 李外郎 编著
马季铭 戴乐蓉 程虎民



科 学 出 版 社

1994

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书较全面地介绍各种界面(液-气、液-液、固-气、固-液等)上发生的物理化学过程。全书包括:液体表面、溶液表面、液-液界面、不溶物的表面膜、表面电现象、乳状液和泡沫、固体的表面、化学吸附、物理吸附、液相吸附、润湿现象和洗涤作用等十二章。

本书在选材上兼顾教学、科研和实际工作的需要,在详细介绍基础理论知识的同时,也反映了近代表面科学的成就和发展,并适当地讨论了某些重要的应用问题。本书可作为从事涉及表面科学的物理学、化学、生物学、药学等有关学科的大学教师、研究生、高年级大学生的教学参考书,也可供有关的科研人员、工程技术人员等参考。

表 面 化 学

顾惕人 朱砂瑶 李外郎 编著
马季铭 戴乐蓉 程虎民

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

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

*

1994 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16
1994 年 6 月第一次印刷 印张:26
印数:1—1700 字数:602 000

ISBN 7-03-002632-2/O·494

定价:28.00 元

序

北京大学化学系于1961年首次为胶体化学专业的高年级学生开设“表面化学”课程。当时我选择了 A. W. Adamson 的《表面的物理化学》一书中的部分内容,以供学生参考。在翻译过程中,我萌发了向国内大学生提供一本合适的《表面化学》参考书的想法。表面化学是一个十分广阔而又活跃的领域,我比较熟悉的只是其中很小的一部分,因此,想要高标准地独立完成这个任务显然是不能胜任的。直到最近几年,我才有机会约请北京大学胶体化学教研室的部分教师分别负责执笔有关章节的写作。这些同志都有长期的教学经验,并都直接从事有关表面化学某些领域的研究工作。他们负责执笔的章节,都是他们各自比较熟悉的内容。这样安排的目的是希望这本书能够将教学的需要和科学研究观点、思路和方法比较自然地结合起来。在我看来,这是提高教学质量的关键。遗憾的是,限于认识水平,我们做得肯定很不够。聊以自慰的是,我们的确是努力这样去做了。

本书的内容大致按由浅入深、从感性知识到理性认识、先理论后应用的原则安排。第一章液体表面和第二章溶液表面,侧重于运用热力学方法处理表面问题,是表面化学的基础。第三章液-液界面重点介绍近代界面张力理论的成就。第四章不溶物的表面膜,主要讨论分子在表面上的状态和行为。这四章是流体表面的基本内容,但对固体表面同样有指导意义。第五章表面电现象主要介绍双电层和离子吸附。第六章介绍涉及流体表面主要应用方面的乳状液和泡沫。第七章固体的表面是一般介绍,可以看作是以后各章的基础和引论。第八、九、十章分别讨论化学吸附、物理吸附和液相吸附。在讨论化学吸附时,我们有意略去了催化作用。溶液吸附的讨论往往需借助气相吸附的理论成就,另一方面它也是许多重要过程(如分散、润湿、洗涤、染色和浮选等)的基础,因此,液相吸附这一章起着承上启下的作用。限于篇幅,在固体表面众多的实际应用中,不得不有所侧重。第十一章讨论润湿现象,第十二章介绍洗涤作用。这样的选择难免有些武断,例如略去了摩擦和润滑这一重要课题。还应指出,即便在涉及应用的问题时,我们注意的仍是物理机制,而并不热衷于实际例子的罗列。此外,除了各章的内容取舍和先后次序外,我们还注意了各章的相对独立性,以便于读者任意选读感兴趣的内容。

参加本书的编写人员是:朱瑛瑶(第一、二、三章)、顾惕人(第四、八、九、十章)、马季铭(第五章)、戴乐蓉(第六章)、程虎民(第七章)、李外郎(第十一、十二章)。我希望参加本书写作的同志都已经发挥了各自的长处、努力克服了合作撰写可能存在的各种问题。但是,由于水平的限制,无疑本书仍将存在种种缺陷甚至错误,如蒙读者指正,我们将十分感谢。

顾惕人

1988年8月于北京大学

常用物理量的单位换算表

物理量	惯用单位	SI 单位	换算因子*
分子面积	$\text{\AA}^2$	nm^2	10^{-2}
能	erg	J	10^{-7}
	cal	J	4.184
压力	atm	N/m^2	1.01325×10^5
	dyn/cm^2	N/m^2	10^{-1}
	mmHg	N/m^2	1.33322×10^3
表面张力、表面压	dyn/cm	mN/m	1
表面自由能等	erg/cm^2	mJ/m^2	1
电荷	esu	C	3.335×10^{-10}
	emu	C	10
电容	esu/erg	F	1.112×10^{-12}

* 将采用惯用单位的物理量值 $\times$ 换算因子=以 SI 单位表示的物理量值。

目 录

第一章 液体表面	1
表面张力与表面自由能.....	1
§ 1.1 表面张力与表面自由能.....	1
§ 1.2 表面自由能的定性解释.....	2
§ 1.3 表面自由能的分子理论.....	3
§ 1.4 关于表面张力物理真实性的争论.....	4
§ 1.5 表面张力与体系性质关系.....	6
表面热力学基础.....	8
§ 1.6 表(界)面相与相界面.....	8
§ 1.7 表面自由能的热力学定义.....	9
§ 1.8 表面热力学函数.....	11
§ 1.9 纯液体表面的一些热力学关系.....	12
弯曲液面.....	14
§ 1.10 Laplace 公式与毛细现象.....	14
§ 1.11 液体蒸气压、曲率与 Kelvin 公式.....	16
§ 1.12 液面形状与 Bashforth-Adams 方程.....	18
表面张力的测定.....	20
§ 1.13 毛细高度法.....	20
§ 1.14 气泡最大压力法.....	21
§ 1.15 滴体积(重)法.....	23
§ 1.16 脱环法.....	26
§ 1.17 吊片法.....	27
§ 1.18 停滴(泡)法.....	28
§ 1.19 悬滴法.....	31
参考文献.....	33
第二章 溶液表面	35
溶液表面张力与表面活性.....	35
§ 2.1 溶液的表面张力.....	35
§ 2.2 表面活性剂.....	37
§ 2.3 溶液表面张力测定.....	41
溶液表面的吸附.....	41
§ 2.4 溶液表面吸附量.....	42
§ 2.5 Gibbs 吸附公式.....	43
§ 2.6 各种吸附定义与换算.....	45
§ 2.7 Gibbs 吸附公式对非电解质溶液表面的应用.....	47
§ 2.8 Gibbs 吸附公式对电解质溶液表面的应用.....	48
§ 2.9 表面活性剂在溶液表面上的吸附.....	50

§ 2.10 溶液表面吸附层状态方程	52
§ 2.11 Butler公式与表面状态方程	54
§ 2.12 吸附过程的标准热力学函数	59
§ 2.13 二元液体混合物的表面性质	61
§ 2.14 多组分溶液的表面性质	62
§ 2.15 动表面张力与吸附速度	68
参考文献	73
第三章 液-液界面	76
§ 3.1 液-液界面张力	76
§ 3.2 Antonoff 规则	76
§ 3.3 液-液界面张力的现代理论	77
§ 3.4 液-液界面上的吸附	81
§ 3.5 超低界面张力	83
低界面张力的测定	83
关于低界面张力体系的一些规律	85
§ 3.6 微乳状液	88
参考文献	92
第四章 不溶物的表面膜	95
一般介绍	95
§ 4.1 一种液体在另一种液体上的展开	95
§ 4.2 表面压	97
§ 4.3 表面电势和表面粘度	98
单分子膜的各种状态	99
§ 4.4 气态膜(G)	99
§ 4.5 液态扩张膜(Lc)	100
§ 4.6 转变膜(I)	102
§ 4.7 凝聚膜	103
§ 4.8 分子结构与膜型的关系	104
表面膜的化学反应	104
§ 4.9 理论处理	105
§ 4.10 实验测定	107
§ 4.11 分子取向的效应	109
§ 4.12 分子取向效应的理论处理	111
§ 4.13 表面电荷的催化效应	113
§ 4.14 表面反应平衡位置的移动	115
高分子的表面膜	116
§ 4.15 高分子在界面上的展开	116
§ 4.16 高分子表面膜的通性	117
§ 4.17 分子量的测定	118
§ 4.18 高分子表面膜的理论	119
§ 4.19 高分子结构对表面膜性质的影响	121
多分子膜	124

§ 4.20 转移到固体上的单分子膜和多分子膜	124
§ 4.21 双分子膜	126
参考文献	129
第五章 表面电现象	131
双电层	131
§ 5.1 界面电荷与电势	131
§ 5.2 扩散双电层	133
§ 5.3 Stern 双电层	137
离子吸附与电毛细现象	141
§ 5.4 离子的吸附	141
§ 5.5 电毛细现象	146
电动现象	150
§ 5.6 电渗	151
§ 5.7 电泳	154
§ 5.8 流动电势与沉降电势	159
参考文献	160
第六章 乳状液和泡沫	162
乳状液	162
§ 6.1 乳状液的一般介绍	162
§ 6.2 乳状液的稳定性	165
§ 6.3 乳状液的类型	171
§ 6.4 乳状液的破坏	177
§ 6.5 多重乳状液	181
泡沫	184
§ 6.6 多面体泡沫	184
§ 6.7 泡沫的稳定与破坏	184
参考文献	189
第七章 固体的表面	191
固体的表面热力学	191
§ 7.1 固体的表面自由能和表面张力	191
§ 7.2 晶体的平衡形状	193
晶体的表面结晶学	195
§ 7.3 二维结晶学的一些基本概念	195
§ 7.4 表面结构	198
固体表面的不完整性与不均匀性	201
§ 7.5 表面结构中的晶格缺陷	201
§ 7.6 固体表面的粗糙性与多孔性	208
§ 7.7 表面层内化学组成的变化	209
清洁固体表面的获得	211
§ 7.8 清洁表面的直接制备	211
§ 7.9 表面杂质清除法	211
固体表面能和表面自由能的理论与实验估算	212

§ 7.10 理论估算	212
§ 7.11 实验估算方法	215
测定固体表面成分和结构的方法	217
§ 7.12 低能电子衍射	217
§ 7.13 Auger 电子能谱	221
§ 7.14 光电子能谱	223
§ 7.15 场发射显微镜和场离子显微镜	226
参考文献	232
第八章 化学吸附	234
一般介绍	234
§ 8.1 物理吸附和化学吸附的区别	234
§ 8.2 活化吸附理论	236
吸附和脱附的动力学	238
§ 8.3 化学吸附速度研究的定性结果	238
§ 8.4 吸附速度和脱附速度的定量描述	239
§ 8.5 程序升温热脱附	241
分子在表面上的行为	242
§ 8.6 分子在表面上的滞留时间	242
§ 8.7 分子在表面上的活动性	243
吸附等温线	244
§ 8.8 Langmuir 公式	244
§ 8.9 Freundlich 公式	245
§ 8.10 Temkin 公式	247
§ 8.11 三个公式的比较	248
化学吸附机构	248
§ 8.12 d 带理论	249
§ 8.13 气体在金属上的吸附机制	250
§ 8.14 气体在氧化物上的吸附机制	252
§ 8.15 吸附层的结构	254
化学吸附热	255
§ 8.16 吸附热的测定结果	255
§ 8.17 吸附热的计算	256
§ 8.18 吸附热和吸附量的关系	257
参考文献	258
第九章 物理吸附	260
基础知识	260
§ 9.1 固体的表面积和孔	260
§ 9.2 吸附等温线的类型	261
§ 9.3 吸附膜的表面压	262
§ 9.4 吸附膜的一般性质	263
物理吸附的力	264
§ 9.5 两个孤立原子之间的相互作用	264

§ 9.6 固体表面和孤立原子的相互作用	264
物理吸附理论	266
§ 9.7 单分子层吸附理论	266
§ 9.8 BET 多分子层吸附理论	268
§ 9.9 Polanyi 吸附势理论	275
§ 9.10 de Boer-Zwicker 的极化吸附理论	280
§ 9.11 Frenkel-Halsey-Hill 的厚板理论	281
毛细凝聚现象	283
§ 9.12 Kelvin 公式的各种变形	283
§ 9.13 吸附滞后现象	284
§ 9.14 滞后环的形状与孔结构	285
§ 9.15 平均孔半径和孔径分布	287
§ 9.16 分子筛	290
气体吸附的热力学	291
§ 9.17 表面热力学特性函数的基本公式	291
§ 9.18 吸附熵	292
§ 9.19 吸附热	293
§ 9.20 实验和理论的比较	295
混合气体的吸附	297
§ 9.21 混合饱和蒸气的吸附	297
§ 9.22 Langmuir 型的混合吸附公式	298
§ 9.23 BET 型的混合吸附公式	299
§ 9.24 理想吸附溶液的理论	302
§ 9.25 吸附势理论的推广	303
参考文献	305
第十章 液相吸附	309
浓溶液的吸附	309
§ 10.1 复合等温线	309
§ 10.2 个别等温线	311
§ 10.3 单分子和多分子吸附层	313
§ 10.4 质量作用定律和 Langmuir 公式	314
§ 10.5 溶液吸附的热力学	316
稀溶液的吸附	321
§ 10.6 吸附等温线	322
§ 10.7 关于溶液吸附法测定固体的比表面	328
§ 10.8 同系物的吸附规律——Traube 规则	329
§ 10.9 吸附热力学	332
§ 10.10 表面和溶质的相互作用	334
§ 10.11 混合溶液的吸附	335
高分子溶液的吸附	340
§ 10.12 影响高分子吸附的各种因素	340
§ 10.13 吸附等温式	343

§ 10.14 表面活性剂在固-液界面上的吸附理论	345
参考文献	355
第十一章 润湿现象	359
§11.1 润湿的类型	359
§11.2 接触角和 Young 方程	361
§11.3 毛细管体系的润湿	363
§11.4 非理想固体表面上的接触角	364
§11.5 接触角的测定	367
§11.6 液体对固体表面的润湿规律	371
§11.7 固体表面自由能的估算	377
§11.8 固-液界面吸附层的结构	383
参考文献	387
第十二章 洗涤作用	389
概论	389
§12.1 污垢的分类	389
液体污垢的清除	390
§12.2 置换-滚落机制	390
§12.3 乳化机制	393
§12.4 加溶机制	394
固体污垢的清除	394
§12.5 DLVO 理论与防止污垢质点的再沉淀	395
§12.6 污垢质点自基物表面的清除	399
助洗剂	402
§12.7 各种助洗剂的作用	402
参考文献	405

第一章 液体表面

表面化学是研究任何两相之间的界面上发生的物理化学过程的科学。根据两相物理状态之不同,界面可分为气-液、液-液、气-固、固-液和固-固等。习惯上常将有气相参与组成的相界面叫做表面,其他的叫做界面。其实二者并无严格区分,常常通用。

本章以纯液体表面为讨论对象。这是最简单的界面体系。所涉及的许多概念和规律还是以后各章的基础。

表面张力与表面自由能

§1.1 表面张力与表面自由能

液体表面最基本的特性是倾向收缩,其表现是小液滴取球形,如小水银珠和荷叶上的水珠那样,以及液膜自动收缩等现象。这是表面张力和表面自由能作用的结果。

表面张力 用金属丝或细玻璃棒弯成一方框,使其一边可以自由移动(图 1.1)。让液体在此框上形成液膜 ABCD, 其中 CD 为活动边,长为 l 。欲使体系平衡,必须施一适当的力 F 于 CD 边上。由于此时活动边 CD 受到外力 F 的作用却并不沿此力的方向运动(即保持静止状态),可以推断活动边 CD 必

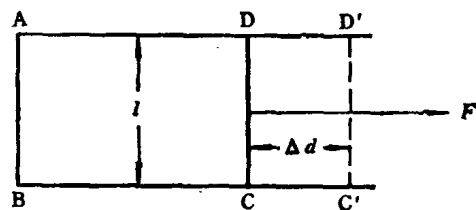


图 1.1 表面张力的物理意义

定同时受到和 F 大小相等、方向相反的力的作用。这个力就是表面张力。对于一定的液体,在一定的物理状态下平衡时的 F 值与边长 l 成正比, $F = 2 \times l \times \gamma$, 此处 γ 为垂直通过液体表面上单位长度,沿着与液面相切的方向收缩表面的力,即表面张力系数,通常简称为表面张力。国际上常用的单位是 mN/m (毫牛顿/米)*和 dyn/cm (达因/厘米), $1\text{dyn/cm} = 1\text{mN/m}$ 。

表面自由能 在图 1.1 所示的体系中,液膜在外力 F 作用下扩大时,外力对体系做功。在可逆情况下, $F = 2l\gamma$, 对体系作最小功。恒温恒压条件下,此功等于体系 Gibbs 自由能的增量 $\Delta G = \gamma \times 2l \times \Delta d$ 。其中 $2l \times \Delta d$ 为此过程中体系表面积改变值,于是

$$\gamma = \frac{\Delta G}{2l \cdot \Delta d}$$

故 γ 为恒温恒压下增加单位表面积时体系 Gibbs 自由能的增量,称其为比表面自由能,简称表面自由能。国际上常用的单位有: J/m^2 (焦耳/米²)*, mJ/m^2 (毫焦耳/米²)*, erg/cm^2 (尔格/厘米²), cal/cm^2 或 kcal/m^2 (卡/厘米²或千卡/米²)。 $1\text{erg/cm}^2 = 10^{-3}\text{J/m}^2 =$

注:带星号者为许用单位。

• 1 •

1107189

$$1 \text{ mJ/m}^2 = 2.39 \times 10^{-8} \text{ cal/cm}^2.$$

综上所述,液体表面张力和表面自由能分别是用力学和热力学的方法研究液体表面现象时采用的物理量,有相同的量纲,采用相应的单位时(例如分别用 mN/m 和 mJ/m^2)数值相同。但在应用上各有特色。采用表面自由能,便于用热力学原理和方法处理界面问题,所得结果不仅适用于液体表面,并对各种界面有普遍意义。特别对于与固体有关的界面,由于它的不可移动性,力的平衡方法难以应用。另一方面,采用表面张力概念以力的平衡方法解决流体界面的问题具有直观方便的优点。现在知道的最低的液体表面张力值是 1K 时液氮的表面张力 0.37 mN/m , 最高值是铁在它的熔点时的表面张力 $1880 \text{ mN/m}^{[1,2]}$ 。常见液体的表面张力在 100 mN/m 以下(参见表 1.3)。

§ 1.2 表面自由能的定性解释

早在 19 世纪初, Laplace 就指出,表面张力取决于两个事实: (1) 分子在一定距离内有相互作用; (2) 气相分子的密度显著小于液相的密度。一个世纪以来,表面张力和表面自由能理论虽有了长足的进步,但这两个论点仍不失其基础意义。图 1.2 示出了处于液体内部和表面分子受到的不同分子间作用力。处于液体内部的分子,由于分子间作用力只在较短的距离内起作用,四周分子对它的作用力是等同的,合力为零,故分子在液体内部运动无需做功。处于液体表面的分子则不同,由于气相分子密度远小于液相的,表面分子所受到的引力不完全对称,合力指向液体内部,所以,能从内部移至表面的分子必须有较高的能量,以克服此力的作用。显然,同量液体中处于表面的分子越多,体系的能量就越高。增加液体表面积必然增加处于表面的分子数,体系能量亦相应增加。此能量增量来自外界对体系所做的有用功,故称为表面自由能。由此可见,表面自由能即构成单位面积液体表面的分子比处于液体内部时高出的自由能值。

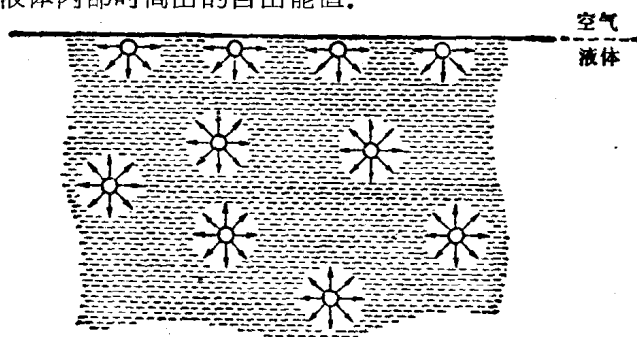


图 1.2 分子在液体表面和内部受力示意图

随物质组成及状态不同,产生表面自由能与表面张力的作用力本质也不同,其中有化学的,也有物理的。各种作用力中化学键与金属键的强度较大,往往使分子间的相对位移也受到限制,物质失去流动性而处于固态。这些键常对固体表面能作出贡献,使表面能也相应地较高,一般在几百到一千多 mN/m 的范围。对于常见液体,主要是物理的相互作用,即 van der Waals 力;少数有金属键的作用,如汞及金属在汞中溶液的情形;另一部分液体,如水、醇等缔合液体,氢键对它们的表面张力和表面自由能有重要贡献,使缔合液体的表面自由能比一般液体的高。

§ 1.3 表面自由能的分子理论^[3,4]

基于分子间相互作用理论^[5], 已提出多种理论模型用于表面自由能的理论推算^[6-10]. 下面介绍其中的一种——对势加合法.

经 Fowler 和 Guggenheim^[11], Hamaker^[12,13], Fowkes^[14-16], Young 和 Crowell^[17] 等工作, 发展了加合分子对势能以计算形成单位面积表面时体系所增加的能量方法. 1968 年 Padday 和 Uffindell^[18] 改进此法, 计算了一系列正构烷烃的表面自由能, 与实验测定值相符得很好.

此法设想: 形成新表面的过程是把液体内部两层分子间的距离从平衡距离 r , 移至无限远处, 为此必须克服两部分分子间的引力做功, 体系增加的能量便是新生表面的表面能. 此能量等于两部分所有分子间相互吸引能量的总和, 可通过加合所有分子对势能的办法求出, 这就是对势加合法. 具体做法如下:

设单位体积中有 N 个小单元(分子或基团), 两小单元间的吸引力符合 van der Waals 力的关系. 若两小单元相距 $r + x$ (图 1.3), 则相互作用能为

$$U_1 = -A/(r + x)^6 \quad (1.1)$$

其中 A 为 van der Waals 引力常数. 处于与上部液体中的小单元距离为 $(r + x)$ 和 $(r + x) + dx$ 之间的下部小单元构成一个壳层, 此壳层对上部小单元的吸引能由下式得到

$$U_2 = -2\pi(r + x)^2 \left(1 - \frac{r}{r + x}\right) \frac{A}{(r + x)^6} N dx \quad (1.2)$$

整个下部液体对上部小单元的吸引能可从下式积分得到

$$U_3 = -\int_0^\infty 2\pi AN(r + x)^2 \left(1 - \frac{r}{r + x}\right) \frac{1}{(r + x)^6} dx = \frac{\pi AN}{6r^3} \quad (1.3)$$

最后, 加合上层液体中各个小单元与下层液体间的吸引能即得两层液体间相互作用能. 若液体截面积为 a , 此能量为

$$U_4 = \int_{r_0}^\infty \frac{\pi N^2 A a}{6r^3} dr = -\frac{\pi N^2 A}{12r_0^2} a \quad (1.4)$$

由于此过程新生表面面积为 $2a$, 形成单位表面积体系能量增值即为

$$U^s = -\frac{\pi N^2 A}{24r_0^2} \quad (1.5)$$

这样算出的表面能应为液体对真空的表面能. 实际上并不存在这种数量, 因为平衡时液体若不与另一液相或固相接触, 则必然与其蒸气相接触. 蒸气分子或其他构成另一相的物质分子对液相分子也有一定的吸引作用, 故对于气-液界面, 式 (1.5) 应改作

$$U^s = -\frac{\pi(N_L - N_v)^2 A}{24r_L^2} \quad (1.6)$$

其中 N_L 和 N_v 分别为液体和蒸气相单位体积中的分子数, r_L 为液体中分子间的平衡距离.

最后还应说明, 此式的推导中应用了 van der Waals 吸引能的加合性. 严格地说, 只有色散力成分具有这种加合性. 而且, van der Waals 引力公式只适用于简单的小分子

或相当于简单小分子的基团。1968年 Padday 和 Uffindell^[16] 将此法应用于 21 个正构烷烃, 得到与实验测定的表面张力值相符很好的结果。他们是取甲基或次甲基作为小单元来计算的。与此相应, 公式中的 N 则以单位体积中的碳原子数来表示。表 1.1 列出他们的部分结果。值得注意的是, 他们的计算结果不是与总表面能相符, 而是与表面自由能值吻合。Padday 把它解释为新生表面的松弛效应与生成表面时的热效应相抵消的结果。虽然还有这样或那样的问题, 他们的结果仍显示了表面自由能分子理论的进步。

表 1.1 20℃时正构烷烃表面自由能计算值与测定值^[4-16]

碳原子数	表面自由能 (mJ/m ²)		碳原子数	表面自由能 (mJ/m ²)	
	计算值	测定值		计算值	测定值
5	16.4	16.0	11	25.3	24.7
6	19.0	18.4—19.2	12	26.2	25.4
7	20.6	20.4	13	26.9	25.9
8	22.5	21.5—21.8	14	27.5	25.6—26.7
9	23.2	22.9	16	28.2	27.6
10	24.1	23.9			

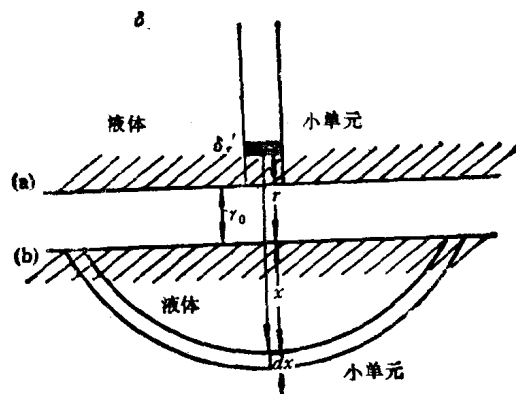


图 1.3 对势加法计算液体表面张力

§1.4 关于表面张力物理真实性的争论

从历史上看, 表面张力概念的建立比表面自由能概念要早一个世纪以上。对表面张力的认识起源于对毛细现象的观察。据信, Leonardo da Vinci 是第一个观察液体在毛细管中上升的人。正因为此管细如发丝, 此现象才被称作毛细现象。经过 Newton, Hawksbee 等工作, 到 18 世纪中叶, Segner 提出液体内聚力所产生的压力被表面上均匀的张力所抵消, 这个张力就是表面张力。表面能和表面自由能概念确立于 19 世纪末至 20 世纪初。这是 Gibbs 的热力学工作的结果。表面能和表面自由能概念不仅像表面张力一样可用于各种实际问题, 得出同样结果, 而且借助于分子间相互作用理论, 还可从微观方面得到解释, 已可作一定程度的理论推算。这使表面能概念得到普遍的确认。与此相反, 液体表面存在张力的现象一直未能从分子水平作出满意的解释^[4]。Young 在应用

表面张力研究实际问题时提出,液体表面好像一个弹性皮膜而具有收缩表面的能力。这种说法当然过于粗糙。实际上,既无法分割出液体表面上的弹性膜,表面张力的性质又与橡皮膜的弹性有所不同。因此,这种说法很快被抛弃。此后,一部分人仍然认为液体表面分子处于张力状态、具有表面张力,但对表面张力的形成机制未能给出满意的解释。这使得另一些著名的学者转而否认表面张力的真实性,例如 Laplace, Rayleigh 和 Adam 等。他们把表面张力说成是虚构和不具有物理真实性的,认为表面张力只是为了应用上的方便而引入的表面自由能的等效量。Adam 甚至指出这是“并不正确,也无必要的”^[19]。由于这些学者在学术上的权威地位,这些观点也具有一定的权威性,致使在本世纪 30 到 50 年代否定表面张力的观点似乎占了上风。甚至近 20 年内出版的书籍仍持有这样的观点。但持相反观点的也大有人在,如 Davies, Rideal, Fowkes 以及 Деряжкин 等。有趣的是,可算作表面能与表面自由能的鼻祖 Gibbs 并不否定表面张力概念。

实验事实说明存在表面张力。本书 §1.1 中讨论的液膜平衡实验便是最简明的一个。若否定表面张力的存在,在外力作用下液膜体系的平衡便无法解释。但是问题在于如何对表面张力现象作合理的微观解释。Bakker^[20], B. Gurney^[21], Davies 和 Rideal^[2], Fowkes^[22], Adamson^[23] 等都讨论过这个问题,提出了种种说法。不过至今仍不能认为得到满意的解决。下面根据 Gurney 和 Davies 与 Rideal 的说法给以初步的说明。

处于液体表面层的分子不是静止不动的,而是处于激烈的运动之中,表面层与气相及液相内部有着极其频繁的分子交换。根据气体分子动力理论和液体扩散理论,20℃ 时,至少有 2.9×10^{20} 个分子/s 从气相进入 1cm² 表面,又有同样多分子从表面进入气相。表面上的分子与紧挨着的下层液体间的分子交换更快,可达 1.7×10^{25} 个分子/s·cm²。设想一新分割开尚未达到平衡的表面。表面分子由于受到指向内部的引力而具有较高的势能,它离开表面进入液体内部的趋势将大于内部分子进入表面的趋势。这使得单位时间内有较多的分子离开表面,较少的分子进入表面,于是,便剩下较少的分子占有表面层空间。也就是说,在表面层二度空间内分子间距离变大。从分子间力与距离关系来看,距离大于平衡值时分子间引力将大于斥力,使表面分子处于张力状态,而抑制表面分子离开表面的趋势。直到张力变得足够大,使单位时间内从表面进入内部的分子数与内部迁入表面的分子数相等,体系便在一定表面张力下达到平衡。这种表面层稀薄化、分子间距离变大的设想与 Prigogine 和 Saraga 用统计力学方法计算表面热力学函数所用的模型不谋而合^[9]。他们设想表面是由分子和空位组成。对于 85K 时的氩,设表面上有 30% 的空位,相当于分子间距离平均增加 20%,计算出的表面张力、总表面能及表面熵值与实验值很好一致(表 1.2)。这可看作是上述表面张力形成机制的一个旁证。

表 1.2 85K 时液氩的表面热力学函数^[41]

热力学函数	按表面无空位计算	按表面有 30% 空位计算	实验值
表面自由能 (mJ/m ²)	9	13.0	13.2
表面能(总) (mJ/m ²)	25.8	37.3	35.3
表面熵 (e.u.)	0.19	0.27	0.26

§ 1.5 表面张力与体系性质关系

1. 表面张力与温度

许多纯液体的表面张力在直到距临界温度约 30°C 以下都是随温度上升而线性下降的。图 1.4 示出一系列纯液体表面张力随温度变化的情况。这些物质的表面张力从不到

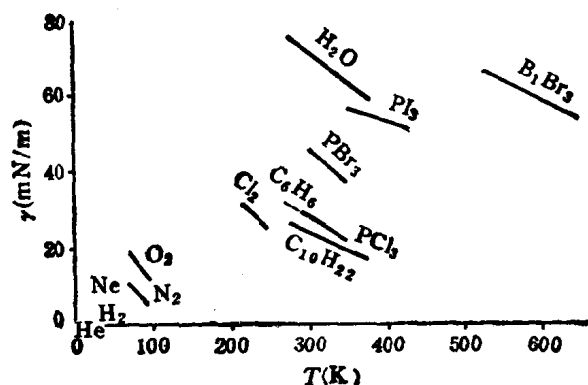


图 1.4 表面张力随温度的变化⁽¹⁾

势加合法得到的表面张力计算公式[式(1.6)]来看,即使在分子引力常数 A 与温度无关的情况下,温度上升总是使公式分子中的 $(N_L - N_V)$ 变小和使其分母中的 γ_L 变大。两者皆以平方形式出现,故 U^* 必然变小。

液体表面张力与温度关系的研究虽已有一个世纪之久,但尚无准确的理论关系。已建立了一些经验关系,在一定范围内可代表实验结果,也可满意地用于内插之类的数据处理。最简单的经验公式是

$$\gamma = \gamma_0(1 - bT) \quad (1.7)$$

其中 T 为绝对温度。 γ_0 和 b 为随体系而变的经验常数。由于在液体临界温度时气-液界面将不存在,这时表面张力应该为零,故 $\gamma - T$ 关系可用对比温度表示:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.8)$$

其中 T_c 为液体临界温度。图 1.5 示出 16 种烷烃的表面张力与对比温度的关系,有趣的是除甲烷外近似为同一条直线,在同一对比温度时 15 个烷烃的表面张力值彼此相差在 10% 之内。具有除色散力外其他类型分子间相互作用力的体系则不能显示这样好的一致关系。

考虑到一般液体在低于临界温度时表面张力已变为零, Ramsay 和 Shields 建议改用下列经验公式:

$$\gamma(Mv)^{\frac{1}{3}} = k(T_c - T - 6) \quad (1.9)$$

其中 M 为分子量, v 为比容, k 为常数。

van der Waals 从热力学角度改进了式(1.8), 得出

• 6 •

1mN/m (液氮) 到 70 左右 mN/m (水), 上下相差几十倍, 而表面张力随温度的变化都显示具有负斜率的线性关系。各线斜率差别不大, 最大斜率与最小斜率之比小于 2。

表面张力随温度上升而降低是可以理解的。在 §1.2 中已说明表面张力存在的前提有二: 一是液体分子间存在相互作用, 二是表面两侧的两相(气相和液相)密度不同。此二因素皆与温度有关。温度上升既使分子间引力减弱, 又使两相密度差变小。从对