



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 表面物理化学

滕新荣 主编



化学工业出版社

0647  
7004

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 表面物理化学

滕新荣 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书共 8 章。第 1、2、3 章主要介绍了液体表面张力的基本概念及测定方法, 固-液界面及湿润与黏附, 溶液吸附等基本概念。第 4、5 章介绍了固-固界面与黏附及固体表面的吸附。第 6 章介绍了表面电化学及其应用。第 7 章简述了表面物理化学在一些领域的应用, 其中包括在膜科学、表面改性与功能材料及表面活性剂上的应用。第 8 章主要介绍了有关表面研究的一些测试方法。本书每章节后附有习题及部分习题的答案, 可供读者学习参考。

本书可作为材料学、化工等相关专业本科生或研究生的专业课教材使用, 也可供相关专业的研究人员、工程技术人员参阅。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

表面物理化学/滕新荣主编. —北京: 化学工业出版社,  
2009. 8

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
ISBN 978-7-122-06267-3

I. 表… II. 滕… III. 表面化学: 物理化学-高等学校-  
教材 IV. 0647

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 114839 号

---

责任编辑: 杨 菁  
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 徐雪华  
装帧设计: 张 辉

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 383 千字 2009 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

表面物理化学是随着现代科学技术发展,各学科之间相互交叉和渗透而形成的一门重要边缘学科,是通向当前新技术革命中三大前沿科学领域(材料科学、信息科学、生命科学)的重要桥梁。它自 20 世纪 60 年代发展起来后,在物理、化学、化工、生物、材料、电子等领域发挥了越来越多的作用。了解和掌握有关表面科学的基本知识,对科学研究、工程技术及工业生产有重要的理论和指导作用。

本教材有幸被选入“十一五”国家级规划教材出版计划,在此对化学工业出版社的大力支持表示感谢!本次计划编写的表面物理化学主要是针对高分子材料,复合材料,胶体化学等材料学、化工等大学本科专业基础课教材或研究生专业课参考教材编写的。全书共分为 8 章,并在各章后附有习题及答案。在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面的特色。

1. 突出基本理论和基本概念,如对涉及表面物理化学的几大公式:Laplace 方程、Kelvin 方程、Gibbs 公式、BET 公式等都进行了深入浅出的推导,并结合其应用阐述,使读者加深理解。

2. 理论结合应用。用基本理论和基本概念来解释实际生产、生活、科研中的物理现象,突出学以致用特色。

3. 结合当前科技的发展,突出反映教材内容的现代化。表征测试手段是研究表面科学的必备工具。测试方法也在不断发展,如原子力显微镜、激光共聚焦显微镜、光子扫描隧道显微镜等都是近年发展起来的可用于研究材料表面的工具。对于这些新的测试方法的介绍,会使读者对表面科学的应用和发展有更新的了解。

本书第 1、2、3、7、8 章由滕新荣编写。第 4、5、6 章由孙振平编写,全书由滕新荣负责统稿。编者在本科生教学的基础上,总结了平时积累的教案和经验,并参阅和引用了大量文献资料,在此对这些原作者表示真诚的谢意。限于作者的水平,疏漏之处恳请批评指正。

本书的出版得到了同济大学教务处和材料学院师生的协助和支持,并提出了许多宝贵的意见,在此一并表示衷心的感谢。

编者

2009 年 3 月于同济大学

# 目 录

|                                  |    |                                      |    |
|----------------------------------|----|--------------------------------------|----|
| 绪论 .....                         | 1  | 2.6 湿润现象的应用 .....                    | 37 |
| 第1章 液体的表面张力 .....                | 4  | 2.6.1 洗涤 .....                       | 37 |
| 1.1 液体的表面张力 .....                | 4  | 2.6.2 纤维表面湿润改性处理 .....               | 38 |
| 1.2 拉普拉斯方程 .....                 | 7  | 2.6.3 染色处理 .....                     | 39 |
| 1.3 液体表面张力的测定 .....              | 9  | 2.6.4 矿物浮选 .....                     | 40 |
| 1.3.1 毛细管法 .....                 | 9  | 题解举例 .....                           | 42 |
| 1.3.2 最大泡压法 .....                | 10 | 习题 .....                             | 42 |
| 1.3.3 滴重法 .....                  | 11 | 习题解答 .....                           | 43 |
| 1.3.4 圆环法 .....                  | 12 | 第3章 溶液吸附 .....                       | 44 |
| 1.3.5 吊板法 .....                  | 13 | 3.1 溶液吸附的吉布斯公式 .....                 | 44 |
| 1.3.6 静态法 .....                  | 14 | 3.1.1 表面过剩 .....                     | 44 |
| 1.3.7 动态法 .....                  | 15 | 3.1.2 吉布斯公式 .....                    | 45 |
| 1.3.8 界(表)面张力的半经验估算<br>方法 .....  | 15 | 3.1.3 选择分界面位置的其它方法 .....             | 46 |
| 1.3.9 界面张力的理论研究 .....            | 16 | 3.1.4 吉布斯公式的证明 .....                 | 48 |
| 1.4 开尔文方程及其应用 .....              | 16 | 3.2 吉布斯公式的应用及表面分凝 .....              | 49 |
| 1.4.1 开尔文方程 .....                | 16 | 3.2.1 吉布斯公式的推广及应用 .....              | 49 |
| 1.4.2 开尔文方程的适用范围 .....           | 17 | 3.2.2 表面分凝 .....                     | 50 |
| 1.4.3 亚稳状态 .....                 | 18 | 3.2.3 表面分凝与组分表面张力关系 .....            | 52 |
| 题解举例 .....                       | 19 | 3.3 固体在溶液中的吸附 .....                  | 55 |
| 习题 .....                         | 20 | 3.4 影响固体在溶液中吸附的因素和<br>规律 .....       | 58 |
| 习题答案 .....                       | 22 | 3.4.1 对于低分子溶液的吸附 .....               | 58 |
| 第2章 固液界面 .....                   | 23 | 3.4.2 对于高分子溶液的吸附 .....               | 59 |
| 2.1 固液界面和黏附功 .....               | 23 | 3.4.3 对于溶液中离子型物质的吸附 .....            | 59 |
| 2.2 接触角和湿润 .....                 | 24 | 3.4.4 被吸附物质在溶液中浓度的<br>影响 .....       | 59 |
| 2.2.1 接触角 .....                  | 24 | 3.4.5 温度的影响 .....                    | 60 |
| 2.2.2 固体表面张力的降低 .....            | 25 | 3.4.6 固体吸附剂性质、表面状况和制<br>备工艺的影响 ..... | 60 |
| 2.2.3 浸润 .....                   | 25 | 3.4.7 溶液 pH 值与电解质的影响 .....           | 60 |
| 2.2.4 接触角的测定 .....               | 26 | 3.5 固体在溶液中吸附的应用 .....                | 61 |
| 2.2.5 接触角滞后现象 .....              | 28 | 3.5.1 色谱分离和分析 .....                  | 61 |
| 2.2.6 不均匀表面的湿润 .....             | 29 | 3.5.2 保护固体散粒在溶液中的分散稳<br>定性 .....     | 63 |
| 2.3 固液界面自由能的估算 .....             | 31 | 3.5.3 有机颜料在溶液中的表面吸附和<br>分散机理 .....   | 65 |
| 2.4 铺展湿润和临界表面张力 .....            | 32 | 3.5.4 无机-有机复合高分子乳液的<br>合成 .....      | 65 |
| 2.4.1 铺展系数的意义 .....              | 32 | 3.5.5 吸附蒸馏 .....                     | 66 |
| 2.4.2 湿润的临界表面张力 .....            | 33 | 习题 .....                             | 67 |
| 2.5 湿润与黏附 .....                  | 33 | 习题解答 .....                           | 67 |
| 2.5.1 湿润及其临界表面张力与黏附的<br>关系 ..... | 33 |                                      |    |
| 2.5.2 有关黏附的最佳可湿润条件 .....         | 34 |                                      |    |
| 2.5.3 湿润的动力学因素 .....             | 34 |                                      |    |

|                                 |    |                                |     |
|---------------------------------|----|--------------------------------|-----|
| <b>第 4 章 固-固界面与黏附</b> .....     | 68 | 5.4 界面二维状态方程和吸附等温式 .....       | 101 |
| 4.1 固体的表面状态 .....               | 68 | 5.4.1 界面二维状态方程 .....           | 101 |
| 4.1.1 固体的表面形状 .....             | 68 | 5.4.2 吸附等温式 .....              | 103 |
| 4.1.2 固体表面层组织结构 .....           | 69 | 5.5 BET 吸附等温式 .....            | 104 |
| 4.1.3 常用的表面分析技术 .....           | 69 | 5.5.1 BET 公式的推导 .....          | 104 |
| 4.2 固体的表面张力和表面自由能的测定 .....      | 71 | 5.5.2 BET 公式的应用 .....          | 106 |
| 4.2.1 固体与液体的表面张力和表面自由能的区别 ..... | 71 | 习题 .....                       | 107 |
| 4.2.2 固体表面自由能的测定 .....          | 72 | <b>第 6 章 表面电化学</b> .....       | 109 |
| 4.3 固-固界面能 .....                | 74 | 6.1 双电层 .....                  | 109 |
| 4.3.1 两固相接界的界面能 .....           | 74 | 6.1.1 双电层产生的机理 .....           | 109 |
| 4.3.2 固体内部多晶结构的接触界面能 .....      | 76 | 6.1.2 双电层模型 .....              | 110 |
| 4.3.3 晶界界面自由能的测定方法 .....        | 77 | 6.1.3 扩散双电层的 $\psi$ 表达式 .....  | 112 |
| 4.4 固-固界面黏附的本质 .....            | 78 | 6.1.4 固体表面电荷密度和双电层表面电位关系 ..... | 114 |
| 4.4.1 离子键 .....                 | 78 | 6.2 Stern 双电层 .....            | 115 |
| 4.4.2 共价键 .....                 | 80 | 6.3 决定电位层和 $\zeta$ 电位 .....    | 116 |
| 4.4.3 分子间相互作用的极性取向力 .....       | 80 | 6.3.1 定位离子和决定电位 .....          | 116 |
| 4.4.4 极性分子与非极性分子间的相互作用力 .....   | 82 | 6.3.2 $\zeta$ 电位 .....         | 117 |
| 4.4.5 非极性分子间的作用力 .....          | 83 | 6.3.3 动电现象 .....               | 117 |
| 4.5 黏附理论 .....                  | 84 | 6.4 二个双电层间的排斥作用 .....          | 121 |
| 4.5.1 吸附理论 .....                | 84 | 6.5 电毛细现象 .....                | 124 |
| 4.5.2 扩散理论 .....                | 84 | 6.6 带电的固-液界面和电荷迁移 .....        | 125 |
| 4.5.3 化学黏附理论 .....              | 88 | 6.6.1 电位的各种类型和相应电位差意义 .....    | 125 |
| 4.5.4 弱边界层理论 .....              | 88 | 6.6.2 Donnan 电势与带电膜 .....      | 126 |
| 4.5.5 粘接中的静电力 .....             | 88 | 6.6.3 电极电位与电化学位 .....          | 128 |
| 4.6 摩擦与黏附 .....                 | 89 | 6.6.4 不可逆现象 .....              | 128 |
| 4.6.1 固体表面的弹性和塑性接触 .....        | 89 | 6.7 表面电化学的应用 .....             | 131 |
| 4.6.2 接触表面的黏附 .....             | 90 | 6.7.1 电极反应概述 .....             | 131 |
| 4.6.3 摩擦的黏附理论 .....             | 91 | 6.7.2 电镀 .....                 | 131 |
| 4.7 黏附强度的影响因素及固体材料表面的处理 .....   | 91 | 6.7.3 细胞膜内外电位差 .....           | 132 |
| 4.7.1 黏附强度的影响因素 .....           | 91 | 6.7.4 离子选择性电极 .....            | 134 |
| 4.7.2 固体材料表面的处理 .....           | 93 | 习题 .....                       | 135 |
| 习题 .....                        | 95 | <b>第 7 章 表面物理化学的应用</b> .....   | 137 |
| <b>第 5 章 固体表面的吸附</b> .....      | 96 | 7.1 膜和膜应用 .....                | 137 |
| 5.1 吸附的定义 .....                 | 96 | 7.1.1 膜科学技术发展概况 .....          | 137 |
| 5.2 物理吸附和化学吸附 .....             | 96 | 7.1.2 膜的分类 .....               | 137 |
| 5.2.1 物理吸附 .....                | 96 | 7.1.3 气体吸附膜及其应用 .....          | 138 |
| 5.2.2 化学吸附 .....                | 97 | 7.1.4 液液界面及应用 .....            | 140 |
| 5.3 吸附热与等量吸附方程 .....            | 97 | 7.1.5 气液膜、泡沫及其应用 .....         | 149 |
| 5.3.1 吸附热 .....                 | 97 | 7.1.6 人工膜的主要应用 .....           | 152 |
| 5.3.2 吸附热的测定 .....              | 98 | 7.2 表面改性 with 功能材料 .....       | 153 |
| 5.3.3 等量吸附方程 .....              | 99 | 7.2.1 表面性质及其功能 .....           | 153 |
|                                 |    | 7.2.2 表面层压改性 .....             | 155 |
|                                 |    | 7.2.3 表面涂布有机涂料改性 .....         | 156 |
|                                 |    | 7.2.4 表面非电解镀改性 .....           | 158 |

|                                         |     |                                                       |     |
|-----------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------|-----|
| 7.2.5 表面化学药物处理改性 .....                  | 161 | 8.6.2 原理 .....                                        | 203 |
| 7.2.6 离子注入和等离子体改性 .....                 | 163 | 8.6.3 俄歇电子能谱仪 .....                                   | 203 |
| 7.2.7 表面层积体系功能材料 .....                  | 166 | 8.6.4 俄歇谱的类型:微分谱与直<br>接谱 .....                        | 204 |
| 7.2.8 光学功能材料 .....                      | 167 | 8.6.5 定性分析 .....                                      | 205 |
| 7.2.9 纸系感应性材料 .....                     | 169 | 8.6.6 定量分析 .....                                      | 205 |
| 7.3 表面活性剂 .....                         | 170 | 8.6.7 俄歇电子能谱的应用 .....                                 | 206 |
| 7.3.1 什么是表面活性剂 .....                    | 170 | 8.7 激光共聚焦显微镜 .....                                    | 206 |
| 7.3.2 表面活性剂的结构 .....                    | 170 | 8.7.1 概述 .....                                        | 206 |
| 7.3.3 表面活性剂的分类 .....                    | 171 | 8.7.2 基本组成与原理 .....                                   | 206 |
| 7.3.4 两性表面活性剂 .....                     | 173 | 8.7.3 LSCM 与普通显微镜的区别 .....                            | 207 |
| 7.3.5 高分子表面活性剂与特殊表面<br>活性剂 .....        | 174 | 8.7.4 样品的制备与荧光标记 .....                                | 207 |
| 7.3.6 表面活性剂在溶液中的状态<br>及物性 .....         | 176 | 8.7.5 LSCM 在材料学中的应用 .....                             | 207 |
| 7.3.7 表面活性剂的应用 .....                    | 179 | 8.8 透射电子显微镜 .....                                     | 209 |
| 习题 .....                                | 182 | 8.8.1 工作原理 .....                                      | 209 |
| <b>第8章 表面研究方法</b> .....                 | 183 | 8.8.2 透射电镜基本成像操作及像<br>衬度 .....                        | 209 |
| 8.1 液体表面张力的测定 .....                     | 183 | 8.8.3 透射电镜样品的制备 .....                                 | 212 |
| 8.1.1 毛细管法 .....                        | 183 | 8.8.4 透射电镜的典型应用 .....                                 | 213 |
| 8.1.2 最大泡压法 .....                       | 184 | 8.9 扫描电镜 .....                                        | 216 |
| 8.1.3 滴重法 .....                         | 184 | 8.9.1 工作原理 .....                                      | 216 |
| 8.1.4 圆环法 .....                         | 184 | 8.9.2 像衬原理 .....                                      | 217 |
| 8.1.5 吊板法 .....                         | 185 | 8.9.3 金属材料的几种典型断口的扫<br>描电镜分析 .....                    | 219 |
| 8.2 接触角的测定 .....                        | 185 | 8.10 高分辨率分析扫描电镜 .....                                 | 221 |
| 8.3 比表面积测试 .....                        | 186 | 8.11 高分辨率场发射扫描电镜 .....                                | 222 |
| 8.3.1 比表面积定义 .....                      | 186 | 8.12 原子力显微镜 .....                                     | 224 |
| 8.3.2 比表面积测定 .....                      | 186 | 8.12.1 概述 .....                                       | 224 |
| 8.3.3 ST-03 型比表面测定仪 .....               | 189 | 8.12.2 原子力显微镜的理论基础 .....                              | 224 |
| 8.4 X 射线衍射分析 .....                      | 190 | 8.12.3 原子力显微镜的工作原理 .....                              | 224 |
| 8.4.1 X 射线的产生 .....                     | 190 | 8.12.4 AFM 的成像模式 .....                                | 225 |
| 8.4.2 X 射线衍射原理 .....                    | 191 | 8.12.5 针尖-试件之间的相互作用力 .....                            | 225 |
| 8.4.3 衍射方向 .....                        | 191 | 8.12.6 原子力显微镜的应用 .....                                | 227 |
| 8.4.4 X 射线衍射分析方法 .....                  | 193 | 8.13 二次离子质谱 (SIMS) .....                              | 229 |
| 8.4.5 X 射线粉末衍射物相定性分析 .....              | 195 | 8.13.1 二次离子质谱仪的基本组成和<br>数据显示模式 .....                  | 229 |
| 8.4.6 X 射线粉末衍射物相定量分析 .....              | 195 | 8.13.2 二次离子质谱分析方法 .....                               | 229 |
| 8.5 X 射线光电子能谱 .....                     | 197 | 8.14 界面研究新技术 .....                                    | 231 |
| 8.5.1 概述 .....                          | 197 | 8.14.1 引言 .....                                       | 231 |
| 8.5.2 原理 .....                          | 198 | 8.14.2 弹道电子发射显微术<br>(BEEM) .....                      | 231 |
| 8.5.3 XPS 谱图分析 .....                    | 198 | 8.14.3 扫描近场光学显微镜 (SNOM)<br>和光子扫描隧道显微镜<br>(PSTM) ..... | 232 |
| 8.5.4 定性分析 .....                        | 200 | <b>参考文献</b> .....                                     | 233 |
| 8.5.5 定量分析 .....                        | 200 |                                                       |     |
| 8.5.6 X 射线光电子能谱在聚合物表面<br>结构研究中的应用 ..... | 201 |                                                       |     |
| 8.6 俄歇电子能谱 .....                        | 202 |                                                       |     |
| 8.6.1 概述 .....                          | 202 |                                                       |     |

# 绪 论

自然界的物质一般都是以气、液、固三种状态存在。这三种相态相互接触可以产生五种界面：气-液、气-固、液-液、液-固和固-固界面。而表面物理化学是一门以多相物质为对象，从原子或分子尺度上探讨各种表面和两相之间界面的组成、结构、性质与吸附性质的变化过程，研究界面性质随物质性质而变化的规律的学科。

不均匀体系空间至少存在两个性质不同的相，各相共存必然有界面。两相之间的界面不是一个几何平面，而是物理界面，也就是说，它是一个准三维的区域，其广度是无限的，厚度约为数个分子线度，所以可以将界面看作是由一个相到另一个相的过渡区域。实际上，并不存在两个相间明显的分界面，因此常把界面区域作为另一个相来处理，称为界面相或界面区。与界面区相邻的两个均匀相称为本体相，其中任何一相的变化都会影响到界面的性质。由此得知，所谓表面，实际上就是两相之间的界面，除非物体处在真空之中。习惯上，常把气-固、气-液界面称为表面，其他的称为界面。其实二者并无严格区分，常常通用。

表面科学由表面物理化学和表面化学物理组成。这二者的区别，主要是二者的偏重不同。前者偏重于研究多相体系界面的性质和由此产生的作用及其应用；后者则着重于界面结构与界面键及其物理效应的研究。两者既有区别又有联系，是同一科学领域中不能截然分开的相邻学科。

界面现象的研究是从力学开始的。大约 19 世纪中期或更早一些时候，科学家就开始注意到界面区是具有特殊性质的部位，不均匀体系的许多行为都取决于界面性质的变化。这时，许多科学家对界面现象的研究开始重视。托马斯·杨（Young T）在 1805 年指出：系统中两个相接触的均匀流体，从力学的观点来看就像是被一张无限薄的弹性膜分开，界面张力则存在于这一弹性膜中。杨还将界面张力概念推广应用于有固体的系统，导出了联系气液、液固、气固界面张力和接触角的著名的杨氏方程。1906 年，拉普拉斯（Laplace P S）导出了弯曲界面两边压力差与界面张力和界面曲率的关系，可以解释毛细管中液体上升或下降的重要现象。1869 年，都普里（Dupre A）研究了润湿和黏附现象，将黏附功和结合功与界面张力联系起来。界面热力学的奠基人是吉布斯（Gibbs），他在为化学热力学建立框架时同时也包括了界面层的贡献。1875~1878 年，吉布斯总结并发展了前人的研究工作，采用数学推理的方法，指出界面区的物质浓度一般不同于各本体相中的浓度，从而奠定了表面物理化学的理论基础。另一个对界面热力学作出重大贡献的是开尔文（Kelvin）。他在 1859 年将界面扩展时伴随的热与界面张力随温度的变化联系起来。1871 年又导出蒸气压随界面曲率的变化，被称为开尔文方程。1893 年，范德华（van der Waals）认识到在界面层中密度实际上连续变化的，有一个分布。他应用了局部自由能（Helmholtz 函数）密度的概念，结合范德华方程，并引入半经验修正，从理论上研究了决定于分子间力的状态方程参数与界面张力的关系。范德华的研究可以看作是用统计力学研究界面现象的前奏。另外许多科学家特别是美国科学家朗缪尔（Langmuir）对黏附、摩擦、润滑、吸附等表面现象作了大量的研究工作。他于 1913~1943 年间，在表面物理化学领域中有重要的发现与杰出的发明。尤其是对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等表面现象的研究。因为这方面的成就，他于 1932 年荣获诺贝尔奖，且被誉为表面物理化学的先驱者，新领域的开拓者。

在 20 世纪前 40 年内, 表面物理化学迅速发展, 大量的研究成果被广泛地应用于生产, 例如食品、涂料、造纸、橡胶、建材、能源工业、冶金、土壤化学、材料化学和多相催化等。Polany、Langmuir、Rideal、Taylor 和 Emett 等著名的物理学家和化学家对表面吸附及表面基元反应机理作了许多开创性的研究, 且创建了一些表面分析技术。Griffith 于 1921 年提出裂缝假说, 提出了关于理想脆性材料的 Griffith 方程, 将材料的强度与表面能、裂缝尺寸联系起来。尽管如此, 对于科学领域而言, 表面物理化学在当时并没有形成独立的学科, 只是作为物理化学领域中胶体化学分支的组成部分。

到了 50 年代, 表面物理化学的发展相对于其它化学领域内的学科仍然较为缓慢。各种光谱技术和微观测试技术的不断出现, 使得化学领域中的许多研究工作可以深入到微观水平上进行, 即从基本的分子结构来探讨化学过程的机理。但是这些先进的测试技术在当时还不能很成功地使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, 一般适用于气态或固态, 而表面现象的研究则要求在一个厚度仅几个分子层的准三维区域内进行, 被扫描的横截面积太小, 不一定能满足这些测试技术的要求。其次, 当采用红外光谱、核磁共振、X 射线衍射等进行表面现象研究时 (如表面吸附等), 为获得足够数量的可靠讯号, 要求对较大表面积进行测试。为了比较各种不同测试技术所得的结果, 常常还需要将样品从一个设备送到另一个设备, 因此样品的表面清洁度及复制性不可忽视, 另外还要求有高真空技术。

60 年代初开始, 由于航天技术和电子工业的发展, 表面物理化学发展缓慢的局面有所改善。电子工业和航天技术要求所有的部件尺寸要尽可能的缩小, 增大表面积与体积的比值, 而且材料的表面性质在一定程度上支配着半导体技术和航空工业的发展。这方面的要求需要微观测试手段来对表面现象进行研究, 促使超高真空设备不断完善, 其真空度高达  $10^{-6}$  Pa。另外, 电子计算机和新的表面测试技术的不断引进, 出现了低能电子衍射仪、俄歇电子能谱仪、X 射线光电子能谱仪等, 它们只要在面积很小的表面 (一般为  $1\text{cm}^2$ ) 上即可进行测试, 并能获得可鉴别的信号。这些新的表征手段促进了表面物理化学研究新局面的形成。60 年代末至 70 年代初, 表面科学已经进入从微观水平上研究表面现象的阶段, 表面科学得到了飞速发展, 表面科学成为了一门独立的学科。

目前, 科学家已经能够在低于微米级的表面上, 获得小于 1% 原子单层 ( $10^3$  原子/ $\text{cm}^2$ ) 的原子信息, 于是可在优于  $10^{-7}$  Pa 的超高真空下, 从分子水平上研究表面现象。不少科学家致力于催化剂和多相催化过程、有关表面的组成、结构和吸附态对表面反应的影响及表面机理的研究, 从而寻找有实用价值的高效催化剂。2007 年, 德国科学家 Gerhard Ertl 因“固-气界面基本分子的过程的研究”获得诺贝尔化学奖。Gerhard Ertl 是最早理解表面化学潜力的科学家之一, 他的主要研究成果包括利用铁催化剂表面使氨合成反应的效率大大提高, 以及利用金属铂表面的氧化处理汽车尾气中的一氧化碳等。

表面现象在自然界中随处可见, 并且与生命现象息息相关。所有的生物都是由胶体组成的; 大脑皮层进行的信息交换和传递被认为是整个自然界中最复杂的表面过程; 把空气中游离的二氧化碳和水转化为淀粉和氧的光合作用也是一个在叶绿体中进行的表面反应。

此外, 在分析化学中的指示剂吸附、离子交换、浊度测定、沉淀过滤、色谱、极谱和脱色作用等; 物理化学中的晶核过程、过冷、过热和过饱和现象、多相催化过程和电极过程等; 生物化学及分子生物学中的核酸、蛋白质、血液学、生物工程、电泳、渗透、病毒和膜现象等; 高分子化学中的合成纤维、塑料、涂料、胶黏剂等; 材料科学中的腐蚀、断裂、润滑、粉末冶金、合金、陶瓷、水泥和高分子材料等; 化工生产中的萃取、电解、电镀、印

染、墨水、纸浆、颜料、油墨、洗涤剂、催化剂和分散剂等；环境保护中的净化、污水处理、除气溶胶、尘、雾、泡沫等；石油化工、地质和土壤科学中的石油回收和处理、浮选富集矿石、土壤改良等均有不同层次的表面物理化学问题。

另外，人们在科研、生产和生活中使用的材料大多为复合体材料，即便是单质材料，也会往往由于裂缝等存在而成为复合体。材料中相与相之间是以界面过渡层分开，而且通过界面产生相互作用或者协同作用。界面组成及结构不同在各个方面和不同程度上影响着材料的宏观性质。材料在形成、使用和破坏的整个过程中，始终伴随着界面的产生、转化和消失。由于界面及孔隙结构属于亚微观性质，所以必须研究材料的组分、结构与性能之间的关系。因此，有必要根据表面物理化学和其它相邻基础学科的原则或原理，对材料结构和特性加强研究，达到按指定性能设计材料和制造材料的最终目的。

综上所述，表面物理化学是随着现代科学发展，各学科之间相互交叉和渗透而形成的一门重要的边缘学科。它是通向当前新技术革命中三大前沿科学领域（材料科学、信息科学、生命科学）的重要桥梁。它与无机化学、分析化学、有机化学、高分子化学、物理化学、化学热力学、化学动力学和结构化学等关系十分密切。可见，表面物理化学涉及了整个化学学科的各个分支领域，学习它，必须在这些化学分支学科，尤其是物理化学学习的基础上进行。

# 第 1 章 液体的表面张力

通常所见，水滴在不受力或者受力不大时总会形成球体；液体表面由于液体的流动性而常常出现一些弯曲液面，如毛细管内液体的凹液面；某些液滴却在空气中或在另一种不相溶液体内成凸液面，比如肥皂泡。这些都是液体所表现出来的表面现象。物质的表面是指物质两相界面，其中有一相为气相。一般来说，液体由于流动性好、表面性质容易检测等优点，成为研究表面张力，把握其概念的基础。

## 1.1 液体的表面张力

液体表面最基本的特性是倾向收缩，其表现是小液滴呈球形，如小水银珠和荷叶上的水珠，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。

众所周知，分子之间存在着分子间作用力。但是分子在液体相中和表界面上所受到的分子间作用力不同。在液体相中，分子所受到的各个方向的力大小相等，方向相反，相互抵消，合力为零。然而处在表面相中的分子，则处在力场不对称的环境中。液体内部分子对表面层中分子的吸引力，远远大于液面上蒸气分子对它的吸引力，使表面层中的分子恒受到指向液体内部的拉力，因而液体表面的分子总是趋于向液体内部移动，力图缩小表面积。用能量的观点来看，处于表面的液体分子受到垂直向液体内部的作用力，因此表面相的液体分子比液体相的分子具有额外的势能。这种势能被称为表面自由能，简称表面能。欲使表面增加，则必须消耗一定数量的能量，相反则会释放出一定的能量。图 1.1 为液体表面分子的受力情况。

体系能量越低越稳定，故液体表面有自动收缩的趋势。我们可以把这种力看作是一种力在牵引表面向表面积小的方向进行。假如用细钢丝制成一个框架，如图 1.2 所示，其一边是可自由活动的金属丝。将此金属丝固定后使框架蘸上一层肥皂膜。若放松金属丝，肥皂膜会自动收缩以减小表面积。这时欲使膜维持不变，需在金属丝上施加一相反的力  $F$ ，其大小与金属丝的长度  $l$  成正比，比例系数以  $\gamma$  表示，因膜有两个面，故可得

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1.1)$$

这种力即为表面张力，单位为  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  或  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。过去习惯使用  $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

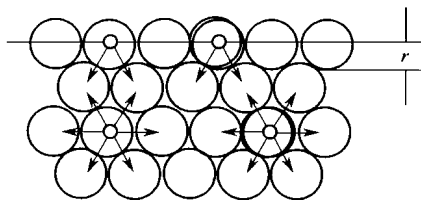


图 1.1 液体表面分子的受力情况

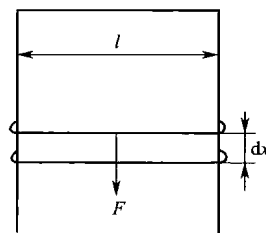


图 1.2 表面张力

我们也可以从另外一个角度来看  $\gamma$ 。若希望使图 1.2 中液膜的面积增大  $dA_s$ ，则需抵抗外力  $F$  使金属丝向右移动  $dx$  距离而做非体积功——表面功。在可逆条件下应忽略摩擦力，故可逆表面功为

$$\delta W_r' = Fdx = 2\gamma ldx = \gamma dA_s \quad (1.2)$$

式中  $dA_s = 2l dx$  为增大的液体表面积，上式可改写为

$$\gamma = \delta W_r' / dA_s \quad (1.3)$$

所以  $\gamma$  亦表示为使液体增加单位表面时环境所需做的可逆功，单位为  $J \cdot m^{-2}$ 。日常生活中，对一块固体进行粉碎时，粉碎产生的颗粒粒径越小，所产生的表面积越多，所需要的能量也越多。

表面张力、单位面积的表面功二者虽为不同的物理量，但它们的数值和量纲却是等同的，因为  $1J = 1N \cdot m$ ，故  $1J \cdot m^{-2} = 1N \cdot m^{-1}$ 。

由以上可知，若扩大物体的表面积，假定此表面积为  $dA$ ，外界要对体系做功，这就意味着在本体相中有分子被外力提拉到表面层，从而扩大其表面所需增加的能量。也就是说，表面能量超量为：

$$Fdx = \gamma 2l dx = \gamma dA \quad (1.4)$$

根据能量最小原理，物体有自发缩小的趋势，表面积缩小时，体系就要对外做功将能量释放出来，表面能降低。

这时有如下热力学自由能的相关公式：

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

由于

$$dE = TdS - PdV - \delta W_r$$

式中  $W_r$  为非膨胀功。

因此

$$dG = VdP - SdT - \delta W_r$$

所以，在恒温、恒压下， $dG$  就等于做最大的非膨胀功，即

$$(dG)_{T,p} = -\delta W_r$$

因为表面的最大非膨胀功是  $\gamma dA_s$ ，按热力学规定的正负符号，则

$$dG = (\gamma dA_s)_{T,p,n_i}$$

于是

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_i} \quad (1.5)$$

由此可知，表面张力是等温、等压、等组成下体系增加单位面积表面所需的吉布斯自由能的增量。若用单位面积上的吉布斯自由能超量  $G^{us}$ （比表面自由能）表示，则

$$G^{us} = \gamma = H^{us} = TS^{us} \quad (1.6)$$

式中， $H^{us}$ 、 $S^{us}$  分别表示比表面焓和比表面熵。

如果是在等压和表面积不变的情况下观察不同温度对  $G^{us}$  的影响，可将式(1.6)对  $T$  微分，即

$$\left( \frac{\partial G^{us}}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = -S^{us} \quad (1.7)$$

将式(1.7)代入式(1.6)可得：

$$\gamma = H^{us} + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

在凝聚相中  $(pV)^{\text{us}}$  很小, 使  $H^{\text{us}}$  与比表面内能  $E^{\text{us}}$  非常近似地相等, 于是上式可以改写为:

$$E^{\text{us}} = H^{\text{us}} = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.9)$$

上式显示出比表面能与比表面自由能的区别和联系。通常来说, 液体的表面张力随温度升高而下降, 所以比表面能  $E^{\text{us}}$  一般大于比表面自由能  $G^{\text{us}}$ 。

有些固态物质采用粉碎、研磨等操作进行分散, 这种操作虽然没有改变体系的总体积, 但是其总表面积是显著增加的, 这是在恒容下增加体系自由能的过程。根据热力学 Helmholtz 自由能 ( $F$ ) 基本公式, 即

$$F = E - TS$$

可得

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

由此式可知, 表面张力也是在等温、等容、等组成下将本体相的物质移至表面, 使体系增加单位面积表面所产生的 Helmholtz 自由能增加量  $F^{\text{us}}$ , 也有如下关系式:

$$\left( \frac{\partial F^{\text{us}}}{\partial T} \right)_V = -S^{\text{us}} \text{ 和 } \gamma = E^{\text{us}} + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V \quad (1.10)$$

由于  $F^{\text{us}} = G^{\text{us}} = \gamma$ , 故  $F^{\text{us}}$  也称比表面 (Helmholtz) 自由能。在通常的大气压下, 某一凝聚体系经非膨胀而增加表面积的过程, 一般为恒容体系。这样在许多场合下也使用  $F^{\text{us}}$  (或  $E^{\text{us}}$ ), 提供了以表面内能来计算表面张力的途径。

以上讨论说明了表面张力和比表面自由能都可以用来对平衡表面进行数学处理, 并且它们在数值上是相等的。但是它们数值上的相等并不等同于物理意义的相同。比表面自由能表示产生单位面积新表面使体系自由能的增加量, 或表示物质在本体相中被迁移至表面层而形成单位面积新表面所消耗的可逆功; 表面张力则表示物质表面微粒间存在一种平行于表平面的力, 这种力导致液体表面的收缩, 从而能够维持最小表面积, 也就是说表面张力的大小反映了表面自动收缩趋势的大小。不过对于液体表面使用表面张力的概念, 很容易导致一个错误的概念, 即可以通过将表面分子间距增大的方法来扩大液体表面积。由于液体分子的流动性, 液体表面积增加总是本体相的分子迁移到表面区, 把液面想像成和橡胶膜一样是不正确的。我们知道, 橡胶膜的张力随面积增加而增加, 而液体的表面张力并不随表面大小而变。因此, 对于液体来说, 倒不如用表面自由能在概念上更为确切, 并且有利于使用化学热力学的方法来处理表面相。

一般来说, 液体的表面张力是随温度上升而线形降低的, 即表面张力温度系数 ( $d\gamma/dT$ ) 均为负值, 如图 1.3 所示。同时在图中可以看到, 虽然各种液体的表面张力相差很大,

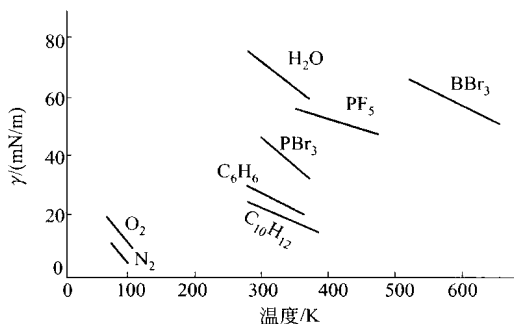


图 1.3 一些液体的表面张力-温度关系

各自的  $\gamma$ - $T$  直线的斜率却相差不大。常温下, 有机化合物同系物的  $-d\gamma/dT$  值随碳原子数增加而逐渐降低, 并趋向一定值。对于极性有机物, 碳原子数增至 10 附近即可达到稳定温度关系的  $-d\gamma/dT$  值, 而非极性有机化合物则要求高得多的碳原子数才行。不过需要注意的是, 液体的表面张力与温度的线形关系并不严格成立。一方面, 液体在达到它的临界温度以前 (约相差 30K 以内), 表面张力随温度的变化已明显偏离线形关系; 另一方面, 即使在一

般温度下也非准确的线性关系。个别液体的表面张力温度系数甚至为正值，例如液体金属铜和锌就是这样。

现今表面张力与温度的关系仍然是用一些经验或半经验的关系式来进行联系的，可分为两类，一类为线形方程或其改进式，例如最简单的是

$$\gamma = \gamma_0 (1 - bT) \quad (1.11)$$

式中  $b$  为表面张力的温度系数。由此公式可以得出， $\gamma_0$  应为 0K 时的液体表面张力，但实际上液体在这时已变为固体， $\gamma_0$  只是充当一个常数。考虑到临界温度时液体表面张力将为零的现象，van der Waals 得出

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \quad (1.12)$$

式中  $T_c$  代表液体的临界温度，指数  $n$  一般为接近 1 的常数。液体金属的  $n$  为 1，有机物的  $n$  约为 11/9。有人研究过烷烃的表面张力与对比温度的关系，发现从乙烷到十六烷的 15 种烷烃近似为一条曲线，即它们的表面张力对比温度系数大致相同。

另一类表面张力-温度关系表达式为多项式，

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad (1.13)$$

例如，Harkins 测定的水表面张力与温度的关系被表示为

$$\gamma = 75.796 - 0.145t - 0.00024t^2 \quad (1.14)$$

此式的使用温度范围是 10~60℃。

压力对表面张力影响问题要复杂得多。通常，液体表面张力随大气压力变化不大。但是，液体表面张力是气液界面的特性，与构成界面的两相的化学成分有关。为了增加体系的压力，气相中必须有传递压力的气体。随气体不同，它的吸附作用、溶解作用均不相同，对表面张力的影响也就各异。

## 1.2 拉普拉斯方程

一般来说，将一毛细管插入液体内，有的液体（例如汞）在毛细管中呈凸态的弯曲表面，并下降到低于管外平面汞的液面。这时可设想为汞与管壁接触的表面（或界面）张力产生一个指向液体内部而参与体系力平衡的附加压力，即凸态液面受到了一个正的附加压力，致使毛细管中的汞液面总是停留在低于汞液面之处。而有的液体（例如水）却在毛细管中呈凹态的弯曲表面，并升高至高于平面水的表面。同样，可以想像为水的凹态弯曲表面也受到了一个附加压力。由于凹态液面的曲率半径是负值，所以此附加压力为负值，即附加压力总是指向曲面的曲面中心一边。因此，毛细管中的水表面上升到力平衡处。上述现象说明附加压力、表面张力（或比表面自由能）和液面的曲率大小之间有着必然的联系。

描述一个曲面一般需要两个曲率半径，只有曲面为球面时，两个曲率半径才能等同。如图 1.4 表示一个任意曲面都可以用两个相互垂直的平面截得的一小部分，并可由表面正交方向上所截弧长  $x$  和  $y$  的弧上，找到描述这一小部分曲面的两个曲率半径分别为  $R_1$  和  $R_2$ 。

假定曲面  $ABCD$  向外移动了  $dz$  距离，此表面就扩大成为  $A'B'C'D'$ ，相应的弧长分别增加至  $x+dx$  和  $y+dy$

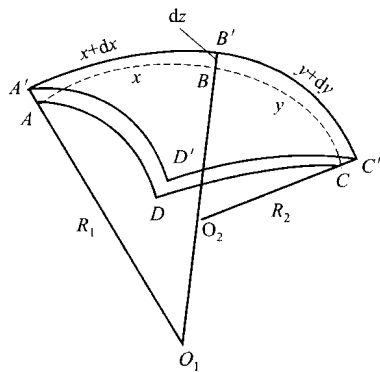


图 1.4 曲面  $ABCD$  扩大至  $A'B'C'D'$

dy, 则曲面面积的变化为:

$$dA = (x+dx)(y+dy) - xy = xdy + ydx + dxdy \approx xdy + ydx \quad (1.15)$$

从上节可知, 形成新表面的表面自由能增量为  $\gamma dA_s$ , 则

$$dG = \gamma(xdy + ydx) \quad (1.16)$$

如此扩大表面时, 一般需要膨胀功, 它等于使曲面外移  $dz$  距离所施加于曲面两边的压力差  $\Delta P$  (即跨过界面存在着的压力差) 乘以它作用下的体积增量, 即其增量为:

$$\frac{(y+dy)+y}{2} dz \frac{(x+dx)+x}{2} \approx xydz \quad (1.17)$$

也就是说  $\Delta P$  对曲面扩大作了表面功。当表面达到力学平衡时, 体系所作的膨胀功等于此表面功。所以

$$\begin{aligned} \gamma(xdy + ydx) &= \Delta P(xyz) \\ \Delta P &= \gamma(xdy + ydx)/(xyz) \end{aligned} \quad (1.18)$$

根据相似三角形几何定理

$$\frac{x+dx}{R_1+dz} = \frac{x}{R_1}, \quad \frac{y+dy}{R_2+dz} = \frac{y}{R_2} \quad (1.19)$$

即

$$dx = x \frac{dz}{R_1}, \quad dy = y \frac{dz}{R_2}$$

将此式代入式(1.18)式可得:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.20)$$

这就是拉普拉斯 (Laplace) 方程。

现在讨论拉普拉斯方程中的几个特殊情况。

#### ① 球面

因  $R_1 = R_2 = R$ , 则

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.21)$$

若是液滴球面,  $R$  为正值, 对于液体中气泡,  $R$  为负值。

#### ② 液膜气泡

由于液膜与内外气相有两个界面, 而这两个曲面的曲率半径近似相等, 都指向气泡中心, 可以认为其表面积为一般液中气泡的 2 倍。则

$$\Delta P = 2 \frac{2\gamma}{R} = 4 \frac{\gamma}{R} \quad (1.22)$$

#### ③ 圆柱形面

设  $R_1 = \infty$ , 则

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R_2} \quad (1.23)$$

#### ④ 平面

$R_1 = R_2 = \infty$ , 则  $\Delta P = 0$ , 即在平面上跨过界面的内外压差为零。

#### ⑤ 两个曲率半径在表相反面上形成马鞍形表面

在马鞍点上, 当  $\frac{1}{R_1} = -\frac{1}{R_2}$  时, 该点的  $\Delta P = 0$ 。

以上讨论的是曲率半径不变而仅改变小表面积元条件下的处理结果。基本上指出了附加压力、表面张力和曲面曲率半径间的定量关系。论证了毛细管中凹态曲面的液体上升和凸态

曲面的液体下降等毛细现象，还有气泡、液滴方面的一些表面现象。因此，拉普拉斯方程不仅是测定表面张力的理论基础，研究毛细现象和表面现象的基本公式，而且具有实用价值。

需要注意的是，在许多情况下，当表面从一个位置移动至另一个位置时，其曲率半径也随之改变了，即  $\Delta P$  将随着表面位置的变化而改变。因此，在定量计算中常出现误差。

### 1.3 液体表面张力的测定

测定液体表面张力的方法有很多，根据它们的特点，某些方法较适用于纯液体，某些方法较适用于溶液。适用于纯液体的有毛细管法、最大泡压法、圆环法、吊板法、悬滴法、滴重法；适用于溶液的有滴重法、吊板法、座滴法。下面对这些方法简介如下。

#### 1.3.1 毛细管法

毛细管法是测量表面张力最为精确的方法，这不仅是因为该方法有比较完整的理论，而且因为其实验条件可以严密控制。

毛细管法需要进行一些近似处理，当液体完全润湿管壁时，液-气界面与固体表面的夹角（接触角）为零，则交界处的液体表面与管壁平行而且相切，整个页面呈凹态形状。如果毛细管的横截面为圆形，则半径越小，弯月面越近似于半球形，如图 1.5 所示。上节①的解析可知，在  $R_1=R_2=r$ （毛细管半径）的条件下，式(1.20) 可用

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.24)$$

代替。

如果  $h$  为凹面底部至平液面的高度，当力平衡时， $\Delta P$  就等于毛细管内液柱的静压强  $\Delta\rho gh$ ，即

$$\Delta P = \Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.25)$$

或令

$$a^2 = rh = \frac{2\gamma}{\Delta\rho g} \quad (1.26)$$

式中， $\Delta\rho$  是液、气两相密度差； $g$  为重力加速度； $a$  是毛细常数。

若液体完全不湿润毛细管，公式(1.24) 仍然可用。但此时的液体呈凸液面而发生毛细

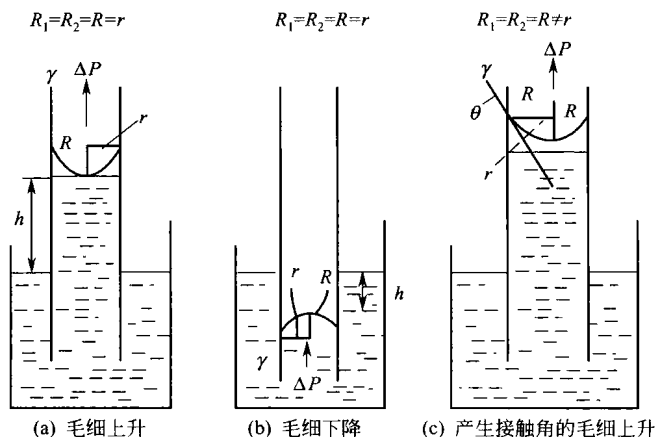


图 1.5 毛细现象

下降, 则  $h$  代表毛细下降深度, 见图 1.5(b)。通常的情况是液体与圆柱形毛细管间的接触角  $\theta$  介于  $0 \sim 180^\circ$ , 即液体对毛细管的润湿程度处于完全润湿和完全不湿润之间的情况, 见图 1.5(c)。

设弯月面仍为球形,  $R_1 = R_2$  而不等于毛细管半径  $r$ 。从图 1.5(c) 中  $R_1$  与  $r$  的图解关系可得:

$$R_1 = \frac{r}{\cos\theta}$$

于是

$$\frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma}{r/\cos\theta}$$

因此, 公式(1.25) 可改写为:

$$\Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (1.27)$$

这是毛细公式。由此可知, 只要测得液柱上升(或下降)高度和接触角  $\theta$  即可确定液体的表面张力。

### 1.3.2 最大泡压法

最大泡压法也是一种常用的测定液体表面张力的方法。这种方法是将一根毛细管插入被测液体中, 从管内缓慢地通入惰性气体对管中的液体施加压力, 使它能在管端形成气泡逸出, 如图 1.6 所示。

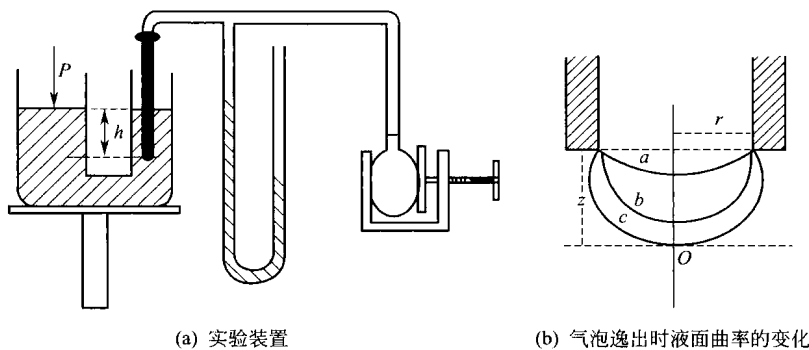


图 1.6 最大泡压法

当上述的管径较小时, 可以假定所产生的气泡都是曲面的一部分, 但是气泡在生成及发展过程中, 气泡的曲率半径将随惰性气体的压力变化而改变, 见图 1.6(b)。当气泡的形状恰为半球形时, 气泡的曲率半径为最小, 它正好等于毛细管半径。如果气泡的半径达到了最小,  $\Delta P$  就成为最大, 此时继续通入惰性气体, 气泡便会猛然胀大, 并且迅速地脱离管端逸出或突然破裂。若在毛细管上连一个 U 形压力计(其中液体的密度为  $\rho$ , 两液柱的高度差为  $\Delta l$ ),  $\Delta P_{\max}$  就能自实验测得, 由于

$$\Delta P_{\max} = \Delta\rho g \Delta l$$

$$\rho = \rho_{\text{液}} - \rho_{\text{气}}$$

$$\Delta P_{\max} = \frac{2\gamma}{R}$$

假如待测液体能润湿毛细管, 则气泡是在毛细管的内腔形成, 此时的  $R$  即为毛细管内腔半