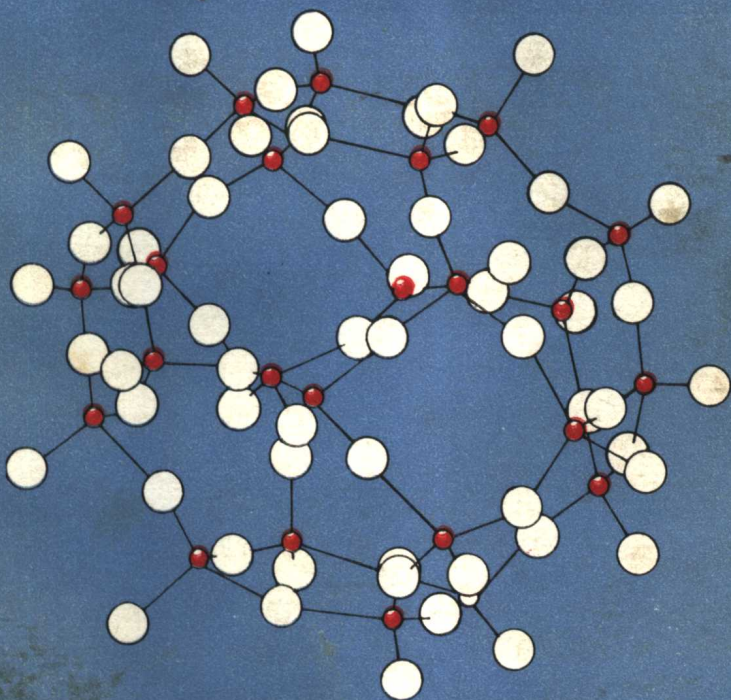


表面的物理化学

上册

[美] A. W. 亚当森 著



表面的物理化学

上册

[美] A. W. 亚当森 著

顾惕人 译

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书全面介绍各种界面(液-气,液-液,固-液,固-气等)的物理化学,是现时同类著作中范围最广、内容最丰富的一本。作者采取宏观规律和微观解释并重的原则,将表面科学的经典理论和近代发展颇为成功地结合起来,使读者能在较巩固的基础上接触现代表面科学的内容。在详细地讨论了液体界面的基础上,以大量篇幅论述了固体表面上发生的各种物理化学过程(特别是吸附现象)。理论与应用并重,也是此书的一个优点。

本书分上、下两册。上册包括:毛细现象,液体界面的性质和热力学,液体基底上的表面膜,表面电化学,固体的表面,长程力,固-液界面(接触角)等七章;下册包括:新相的形成(成核过程和晶体生成),固-液界面(自溶液中的吸附),摩擦与润滑(粘附作用),润湿、浮选和洗涤,泡沫和乳状液,固-气界面,气体和蒸气在固体上的吸附,化学吸附和催化等八章。每章均附习题。对于从事涉及表面科学的物理、化学、生物等有关学科的研究人员、工程技术人员、教师和学生,是很有价值的参考书。

A. W. Adamson

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES

Third Edition

John-Wiley, 1976

表面的物理化学

上册

〔美〕A. W. 亚当森 著

顾惕人 译

责任编辑 王丽云

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

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

*

1984年6月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年6月第一次印刷 印张:12 5/8

印数:0001—7,600 字数:323,000

统一书号:13031·2587

本社书号:3555·13—4

定 价: 2.35 元

译 者 序

A. W. 亚当森 (Adamson) 的 “Physical Chemistry of Surfaces” 一书的第一版出版于 1960 年。当时北京大学化学系胶体化学教研室正计划要我在第二年起为胶体化学专业的学生开设“表面化学”课程。在准备的过程中，傅鹰教授建议我将此书译出，作为参考教材。但因时间仓促，只根据需要选译了八章，约占全书的三分之二。自 1961 至 1965 年，在教学中试用了四次，效果良好。1967 及 1976 年原书相继出了第二及第三版，可见颇受读者欢迎。现在的这个译本就是根据第三版重新翻译的。

本书可能是同类著作中内容最丰富的一本，它把表面科学的经典理论和近代发展颇为成功地结合起来，使我们能在比较巩固的基础上接触现代表面科学的内容。另一方面，它对表面科学的许多实际应用也给予了足够的重视，使我们能将学到的理论知识和应用问题初步联系起来。因此，无论对于从事有关表面科学的研究人员、工程技术人员、教师或学生，它既是一本很好的人门书，也是一本有益的参考书。

著者亚当森是一位有丰富的科学研究经验的物理化学家，因此书中处处体现着“表面”是一个正在发展着和变化着的科学领域。在讨论时，采取了宏观规律和微观解释并重的原则，并经常阐明他自己的见解，使人读来饶有趣味。著者也是一位很有经验的教师，有过不少著作，本书就是他在美国南加利福尼亚大学多年讲授“表面化学”课程的基础上反复修订的结晶；该大学规模虽然不大，但现时却是美国表面和胶体科学的研究中心之一。作为教科书，还值得指出本书的另一个优点是收集了大量的习题（共 272 个），这些习题对于检查和巩固所学的知识是很有价值的，其中有些习题既有启发性，也很有意思，很能引起进一步学习的兴趣。从

教学的角度看，这往往是成功的关键之一。特别是一般物理化学教科书中有关表面和胶体化学部分的习题很少，这就使本书提供的习题更有意义了。

当然，在这样一本范围如此之大、内容如此丰富的著作中，还存在一些问题也是意料之事。在阅读此书时，有时会遇到交待不够清楚的地方。不过从积极的方面看，也许这正是我们进一步去阅读原始文献，把学习引向深入的出发点。另外，原书有不少明显的笔误和印刷上的错误，在翻译时已予改正；对某些问题则加了注释。

在译此书时，我曾得到多方面的支持。在本书付梓之际，我由衷地感怀已经与世长辞的傅鹰教授，不仅此书的译出是他建议的直接结果，而且没有多年来他对我的关切和指导，译此巨著也是不大可能的。我还要感谢北京大学化学系的许多老师和同事，他们都曾随时给我以热情的指导，特别是唐有祺教授，我曾经常向他请教。胶体化学教研室的同事们也都曾以各种方式关心和支持过我，尤其是马季铭同志，他曾花费了许多时间和精力阅读了第四、六、十、十一、十二和十三章的译稿，改正了不少错误和缺点。

由于水平的限制，翻译上的错误或走失原意之处在所难免，如蒙读者指正，我将十分感谢。

1980年于北京大学

第三版序言

这一版的特点与前一版的大致相同。我希望它将继续用作大学高年级和研究生水平的课程的教科书，并能在大学里和工业上都有用。和以前一样，假设学生已学完了平常的大学物理化学课程。我还希望职业化学家将仍能发现，无论是作为参考书，还是作为进入在正规的训练中往往被忽视的领域的人门书，这本书都是有用的。

自从此书的第一版出版迄今已十六年了，因此我将作一简要的回顾。在这一段时间里已经发生了许多事情，有许多事情则已经有了进展。第一版(1960年)在内容和处理方法上大都是经典的。对于美国和欧洲的重要学派的贡献已作了许多评价。我们的民族中的卓越人士就有：N. K. Adam, E. Rideal, J. Schulman, J. W. McBain, W. D. Harkins 和 I. Langmuir。

第二版(1967年)改进了一般的水平和风格(很大程度上是人告告诉我的)。它也承认了那些合乎教科书水平的较新的发展，特别是在溶液表面化学和接触角的领域中，以及在某种程度上在当时正在涌现的高真空表面物理和光谱的领域中所发现者。对物理吸附的论述更加深入，对于表面统计热力学则给予了更多的关注。

这一版更加强了分子水平上的探讨。现时已经有了关于现象的名副其实的字母“杂烩”，例如 AES、APS、EIS、LEED、SIMS。已经注意到在这类研究和多相催化之间正在建起的桥梁。所有章节的文献都已作了更新，虽然现在文献已多得漫无边际，但我仍必须为无疑会发生的重大疏漏道歉在先。这一版又增添了新的习题，并且已使习题的安排大致与各章中的题目顺序相平行。此书的篇幅又约增加了10%；这是够大的了。

展望未来是鼓舞人心的，我认为对存在于界面上的分子的激

发态的研究将会有巨大的扩展，无论是光化学方面或光物理方面都是如此。当制备具有预期结构的表面的能力变得不再那么象是一种艺术时，均相催化和多相催化甚至也将会接近起来。分子生物学则将越来越多地利用界面的化学和物理。

不那么愉快的是，我们可看到分子表面化学和唯象表面化学变为相对地各有其特点的学科了。前者将象磁石那样从各个领域吸引来新的研究者；后者仍将以其基本课题和许多应用领域中的主要课题而存在。由于我不愿怂恿这种分家，因此在本书中没有提前把它们分开。我也不采纳使用不灵便的 SI 国际单位制*，因为这种体制既不方便也不是针对物理化学而设计的。

这一版大部分是我逗留在夏威夷大学的那一段愉快的时期里写的。我衷心感谢化学系，特别是 R. L. Pecsok 教授的款待，我还要感谢许多同事，他们亲切地把收集的抽印本送给我；对他们的建议都已经过郑重考虑，并且大都采纳了。

我对学生 Patrick Hu 和 James Tse 以及同事 W. Wade 和 Vida Slawson 阅读了校样特别致以谢意，由于他们的努力使本书显然减少了错误。我的妻子 Virginia 花了许多时间阅读校样，因此这本书(如果不是指主题的话)一部分等于是她的。

A. W. 亚当森

洛杉矶，加利福尼亚

1976年4月

* 法文名称是: Le Système International d' Unités, ——译者注

第二版序言

就本书的范围和目的而言，第一版序言中所说的意思仍然有效。一般的风格也仍大致相同。和以前一样，书中包含了一些臆测的材料，并表达了个人的意见。目的是使这本书更好读些，也更有趣些，但与一般接受的观点严重相左的则避免之。

这一版与第一版之间隔了七年，虽然这段时间可能不算很长，但现代科学的步伐却足以在此期间很好地确立许多较重大的发展，以致现在将它们收集进一本教科书和参考书之中是适宜的了。特别受到影响的课题有接触角、从溶液中的吸附、以及固-气界面上吸附态的化学物理。据此，对第七、八、十三和十四章广泛地作了修订。内容上也作了一些重新编排，将接触角和成核作用分来自成一章，从溶液中的吸附一章已大大提前。除了这些特殊的变化外，为使各部分都能以均衡的方式一般地更新，全部手稿都经过了重写。

现在这本书的篇幅是较为大了些；与第一版相比，在内容上也更集中更定量化了；所假设的大学物理化学的准备水平也较高了。就作为教科书来看，可以指出不仅许多原来的习题经过了修订，而且还增添了许多新的习题以应需要。现在每一章后面都有了习题。但应提醒学生们，除非查阅书中有关章节所引的文献，否则有许多习题是较难回答的。此外，为了对教师和一般的读者有所帮助，大约有三分之一的资料用小号字印刷。这些资料对于所介绍的主要内容不是必要的，但其重要性又使其不能完全略去。

在此应当作一些志谢。倘若我不能作为访问教授在英国布利斯托尔大学度过1966年的一部分，那么这一版是写不成的。在布利斯托尔大学的那段时期，使我有幸逃避了在家里的日常工作，并使我有幸享受到卓越的表面化学家团体的温暖和殷勤款待。无

论是作为我私人的朋友，还是作为布里斯托尔大学化学系同事们的代表，我都要深切地向 D. H. Everett 教授致谢。

我特别感谢 D. H. Everett、R. H. Ottewill、R. Parsons 和 N. K. Adam 等教授，他们对手稿中他们特别有兴趣的领域的有关部分作了有益的评论。此外，我很感谢许多人将他们的抽印本送我，使得文献的研究易于进行，并且许多人还常常提出关于改进第一版的建设性意见。其中许多意见已经采纳，并且全都是真知灼见。最后，我很愉快地要感谢 V. S.* 和学生 L. Dormant 和 M. Orem 在手稿和出版的准备工作的各个阶段所给予的协助。

A. W. 亚当森

1967 年 1 月

* 原文如此。——译者注

第一版序言

写这本书的第一个用意是要将其作为一本大学高年级或研究生一年级水平的表面化学教科书。从我的过去经历来看，这本书是根据我在美国南加利福尼亚大学多年讲授表面化学的内容加以扩充而成的。因为这是为一年级研究生开设的课程，所以只要求学过大学的物理化学即可，但也因而使高等热力学和统计力学的运用受到了一些限制。

在前半部中列有习题，因为我相信做有数值的习题对于希望扎实理解资料的人来说是有帮助的。但是着重的是需要作一些分析的练习，而不是简单地代入现成的公式。在后半部中，采取有关文献的评论报告以代替指定习题。

写这本书的第二个目的是要使其能为专业化学家服务。尽管表面(和胶体)化学有很普遍的重要性，但在大学课程表上却常被忽略了。希望化学家们大体上将发现这本书在他们的物理化学基础知识和急剧增加的一般文献和专著之间可以起有用的桥梁作用。

这本书在许多方面反映了它的原始风格。作为研究生水平的教科书，我尽可能对所述内容注明资料来源，但着重于论题发展的连贯和评论上，而不在于完成庞大文献领域的介绍。除了插入一些有历史意义的早期文献外，主要是为重要的近代工作提供指南，作为更细致地阅读文献的起点。

正如书名所暗示的，重点是在物理化学，而不是实用主义的途径；是在思想内容上而不是资料数据上。论题的安排采取由简入繁。毛细现象的处理较详细，其中包括有精确测定表面张力所需要的 Laplace 公式的解(列表)。然后讨论溶液的表面物理化学，从 Gibbs 单分子层入手引入展开膜的论题。在电现象之前先讨论

了带电的膜。固体表面的性质讨论得较详细；在此基础上处理了接触角和成核现象以及其后各章。通过关于固体表面积的各种实验探索的一般讨论，帮助阐明了低温气体吸附各种模型处理中涉及的一些复杂问题。随后很自然地引入了化学吸附和催化以及最后一章自溶液中的吸附。

关于摩擦和润滑、浮选和洗涤、乳状液和泡沫这三章安排在内容的主流之间，部分地是为进入已很好地发展的应用领域设置桥头堡，部分地是为了使步调有所变化。

在推荐此书时，我并不是不知道我个人的偏向所带来的局限性。反映了作为美国芝加哥大学毕业生的我的经验，书中或许过分采纳了 W. D. Harkins 及其同事们的贡献。有几处我或多或少地采用了原始的推导以扩大或澄清传统的推导。在有些例子中，我有意安排了已可证明是没有根据的有点臆测的解释。我的理由是我觉得如果能清楚地这样注明，那么表明个人见解的做法要比处处保持干巴巴的中立态度要好些。遗憾的是书中无疑会有一些疏漏之处，我希望这些疏漏和错误能保持在可以接受的最低点上。

最后，我希望向本系给予我以鼓舞性讨论和批评的 K. J. Mysels, M. J. Vold 和 R. D. Vold 三位教授致谢，也感谢 B. D. Sharma 先生和 V. Artel 女士在我写此书的各个阶段中所给予我的有益协助。

A. W. 亚当森

洛杉矶，加利福尼亚

1960年5月

目 录

第一章 毛细现象	1
§ I-1 表面张力和表面自由能.....	1
§ I-2 Young 和 Laplace 公式.....	4
§ I-3 肥皂膜的一些实验.....	6
§ I-4 毛细上升的处理.....	8
A. 导论.....	8
B. 毛细上升问题的精确解.....	9
C. 关于毛细上升法的实验.....	14
§ I-5 最大气泡压力法.....	15
§ I-6 滴重法.....	17
§ I-7 环法.....	20
§ I-8 Wilhelmy 吊片法.....	21
§ I-9 基于静止的液滴或气泡的形状的方法.....	24
A. 悬滴法.....	25
B. 躺滴或贴泡法.....	27
§ I-10 测定表面张力的动态法.....	34
A. 流动法.....	34
B. 毛细波.....	36
§ I-11 毛细现象的一些其他表现.....	37
§ I-12 不同方法得出的表面张力值.....	38
§ I-13 习题.....	41
一般参考文献.....	44
原始参考文献.....	45
第二章 液体界面的性质和热力学	48
§ II-1 单组分体系.....	48
A. 对于纯物质的表面热力学量.....	48

B.	总表面能 E^*	51
C.	弯曲表面的蒸气压变化.....	53
D.	曲率对表面张力的影响.....	54
E.	压力对表面张力的影响.....	54
F.	其他变数的影响.....	55
§ II-2	液体界面的结构和理论处理	55
A.	表面区热力学处理的进一步发展.....	58
B.	液体的表面能和表面自由能的计算.....	60
§ II-3	界面上的定向	63
§ II-4	溶液的表面张力	65
§ II-5	二元体系的热力学—— Gibbs 公式	70
A.	表面过剩的定义.....	70
B.	Gibbs 公式	71
C.	选择分界面位置的其他方法.....	72
D.	用表面相概念的表面热力学.....	76
E.	其他表面热力学关系.....	77
§ II-6	Gibbs 公式的证明——表面过剩量的直接测定.....	78
A.	切层法测定 Γ	79
B.	示踪法测定表面过剩量	80
C.	椭圆光度法测定 Γ	82
§ II-7	Gibbs 单分子层.....	83
A.	二维理想气体定律.....	84
B.	二维非理想气体.....	88
C.	渗透压的观点.....	91
D.	Traube 规则.....	93
E.	关于 Gibbs 单分子层的某些说明.....	94
§ II-8	习题	95
	一般参考文献.....	98
	原始参考文献.....	98
第三章	液体基底上的表面膜	103
§ III-1	引言	103
§ III-2	一种液体在另一种液体上的展开	107

A. 展开的判据	107
B. 展开过程的动力学	113
C. 透镜	114
§ III-3 研究单分子膜的实验技术	115
A. π 的测定	115
B. 表面电势	119
C. 表面粘度	121
D. 单分子膜的光学性质	127
E. 超显微镜	131
F. 电子显微镜和电子衍射	131
G. 其他技术	131
§ III-4 单分子膜的各种状态	133
§ III-5 π 和三维压力的对应关系	136
§ III-6 单分子膜各状态的进一步讨论	137
A. 气态膜	137
B. 液态扩张膜	139
C. 中间态和 L_1 膜	141
D. 固态膜	143
E. 单分子膜的流变学	144
F. 水基底中的变化的影响	146
G. 分子结构和膜型的一般关系	148
§ III-7 单分子膜的热力学	149
§ III-8 混合膜	151
§ III-9 透过单分子膜的蒸发速度	155
§ III-10 单分子膜的溶解速度	158
§ III-11 单分子膜中的反应	160
A. 膜中反应的动力学	160
B. 酯类水解和动力学	162
C. 双键的反应	165
D. 其他化学反应	166
§ III-12 蛋白质和高分子膜	167
A. 一般性质和结构	167

b. 蛋白质膜的反应	172
c. 油-水界面上的蛋白质膜	173
d. 有生理意义的其他膜	174
e. 高分子膜	175
§ III-13 液-液界面上和非水液体表面上的膜	176
§ III-14 带电的膜	177
A. 带电膜的状态方程式	177
B. 界面电势	182
§ III-15 毛细波	183
§ III-16 淀积在固体上的膜	187
A. 组建膜	187
B. 单分子膜	188
§ III-17 习题	189
一般参考文献	192
原始参考文献	193
第四章 表面电化学	204
§ IV-1 引言	204
§ IV-2 双电层	205
§ IV-3 双电层的 Stern 处理	209
§ IV-4 扩散双电层的自由能	211
§ IV-5 二个平面双电层之间的排斥作用	212
§ IV-6 “双”电层不同部分的性质	213
§ IV-7 Stern 和扩散层的进一步处理	216
§ IV-8 Zeta 电势	217
A. 电泳	217
B. 电渗	219
C. 流动电势	221
D. 沉降电势	222
E. 电动现象理论的进一步发展	222
F. 关于 ζ 电势-胶体稳定性的一般实验结果	222
§ IV-9 电毛细现象	224

A. 电毛细效应的热力学	226
B. 实验方法	229
C. 汞-水溶液界面的结果	231
D. 不带电的溶质和溶剂的变化之影响	235
E. 其他电毛细体系	236
F. 二相间的电势差	236
§ IV-10 带电的固-液界面	236
A. 电极-溶液界面	237
B. 卤化银-溶液界面	238
§ IV-11 电势的类型和涉及二相时电势差的意义	238
A. 电势的各种类型	238
B. Volta 电势、表面电势差和热离子功函	241
C. 电化学势和电极电势	242
D. 不可逆电极现象	244
§ IV-12 习题	247
一般参考文献	249
原始参考文献	249
第五章 固体的表面	253
§ V-1 引言	253
A. 固体的表面流动性——熔结	253
B. 过去的历史对于固体表面条件的影响	255
§ V-2 晶体的热力学	257
A. 表面张力和表面自由能	257
B. 晶体的平衡形状	259
C. Kelvin 公式	261
§ V-3 表面能和表面自由能的理论估算	261
A. 共价键晶体	261
B. 稀有气体晶体	262
C. 离子晶体	265
D. 分子晶体	268
E. 金属	269
§ V-4 影响实际晶体的表面能和表面张力的因素	270

A. 细分状态	270
B. 与理想考虑的偏差	270
C. 位错	272
D. 表面不均匀性	276
§ V-5 表面能和表面自由能的实验估算	277
A. 根据表面张力的直接显示之方法	277
B. 根据溶解热得出表面能和表面自由能	279
C. 从晶体的平衡形状得出相对表面张力	281
D. 其他物理性质对固体界面上表面能变化的依赖关系	281
§ V-6 测定表面结构和成分的方法	283
A. 扫描电子显微镜	286
B. 低能电子衍射	287
C. 场发射和场离子显微镜	292
D. 离子散射	297
E. Auger 电子谱	300
F. 光电子能谱	301
§ V-7 固体的表面反应	302
§ V-8 习题	305
一般参考文献	307
原始参考文献	308
第六章 长程力	315
§ VI-1 原子和分子间的力	315
§ VI-2 长程力的定性证据	320
A. 深度表面定向的证据	321
B. 大分子之间的表观长程相互作用	322
C. 高度不对称分子情形中熵的考虑	324
§ VI-3 长程力	326
A. 色散或 van der Waals 力	327
B. 双电层的相互作用	330
C. 偶极子-诱导偶极子的传播	330
D. “憎水”的相互作用	331
§ VI-4 长程力的实验证明	332