

# 表面物理化学精要记忆手册

Du Jiajie

## 表面物理化学精要记忆手册

表面张力

表面热力学基本公式

附加压力

Kelvin公式

Gibbs吸附等温式

表面压

润湿过程

粘湿过程 (Adhesion)

浸湿过程 (Immersion)

铺展过程

润湿方程

表面活性剂

表面活性剂在水中的溶解度

作用

固体表面吸附

Langmuir等温式

物理吸附和化学吸附

## # 表面张力

表面张力

$$F = 2\gamma l$$

## 表面功

$$-dW = \gamma dA_S$$

## # 表面热力学基本公式

---

$$U = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_S$$

$$H = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_S$$

$$A = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_S$$

$$G = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_S$$

于是

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial A_S} \right)_{S,V,n_B} = \left( \frac{\partial H}{\partial A_S} \right)_{S,p,n_B} = \left( \frac{\partial A}{\partial A_S} \right)_{T,V,n_B} = \left( \frac{\partial G}{\partial A_S} \right)_{T,p,n_B}$$

## # 附加压力

---

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}$$

注意：对于液体膜（如肥皂泡），由于有内外两个表面，附加压力为上式的**两倍**，即 $4\gamma/R'$ 。

### Young-Laplace公式

$$p_s = \gamma \left( \frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

附加压力在毛细管中产生的液面高度差

$$\begin{aligned} p_s &= \rho gh \\ \implies h &= \frac{2\gamma}{\rho g R'} \end{aligned}$$

## # Kelvin公式

---

弯曲液体的蒸气压，**Kelvin公式**

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R'\rho}$$

凹液面 $R' < 0$ ，其蒸气压小于该温度下液体的蒸气压；凸液面 $R' > 0$ ，其蒸气压大于该温度下液体的蒸气压。

对于不同曲率半径的液滴，蒸气压之比为

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R'_1} - \frac{1}{R'_2} \right)$$

对于不同曲率半径液滴中溶质的溶解度也满足

$$RT \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R'_1} - \frac{1}{R'_2} \right)$$

## # Gibbs吸附等温式

---

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$$

## # 表面压

---

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

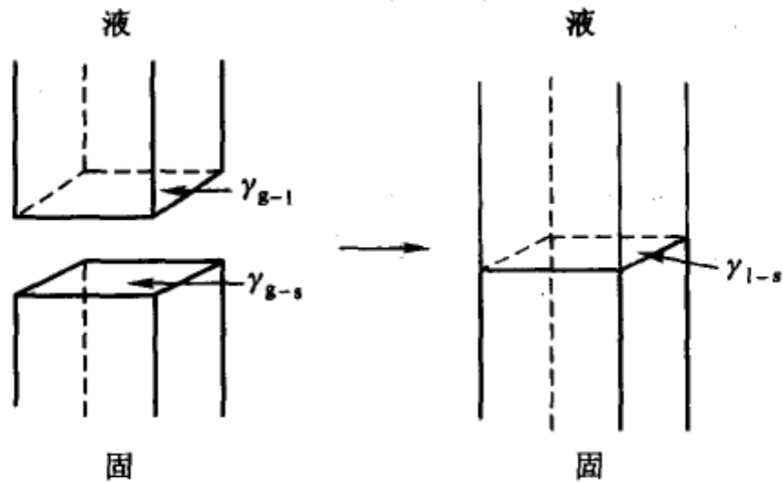
利用表面压测定摩尔质量（ $c$ 为单位面积的质量）

$$\begin{aligned} \pi A_S &= nRT \\ \frac{\pi}{c} &= \frac{RT}{M} \implies \pi M = cRT \end{aligned}$$

## # 润湿过程

---

## 粘湿过程 (Adhesion)

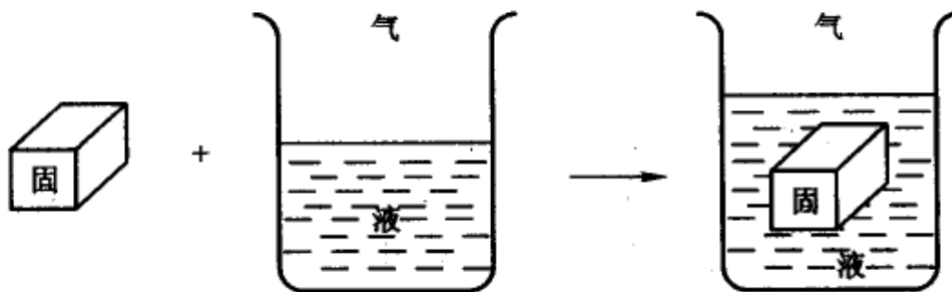


变化过程：气液界面 + 气固界面 --> 液固界面

单位面积自由能变化

$$\Delta G = W_a = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s}$$

## 浸湿过程 (Immersion)

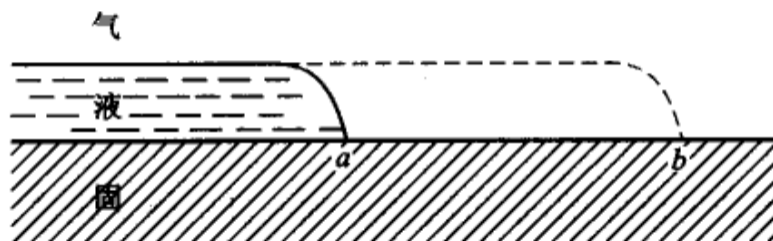


变化过程：气固界面 --> 固液界面

单位面积自由能变化

$$\Delta G = W_i = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s}$$

## 铺展过程



变化过程：气固界面 --> 固液界面 + 气液界面

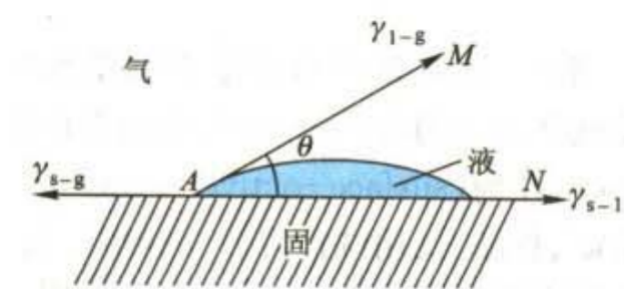
单位面积自由能变化

$$\Delta G = W_a = \gamma_{g-l} + \gamma_{s-l} - \gamma_{g-s}$$

铺展系数

$$S = -\Delta G = -(\gamma_{g-l} + \gamma_{s-l} - \gamma_{g-s})$$

## 润湿方程



### Young润湿方程

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta$$

于是

$$\text{粘湿功 } W_a = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s} = -\gamma_{l-g}(1 + \cos \theta)$$

$$\text{浸湿功 } W_i = \gamma_{l-s} - \gamma_{s-g} = -\gamma_{l-g} \cos \theta$$

$$\text{铺展系数 } S = -(\gamma_{g-l} + \gamma_{s-l} - \gamma_{g-s}) = \gamma_{g-l}(\cos \theta - 1)$$

## # 表面活性剂

临界胶束浓度（CMC）：形成胶束最低浓度。超过CMC，只能增加溶液中胶束的数目。

## 表面活性剂在水中的溶解度

Krafft点：达到一定温度表面活性剂溶解度迅速提高，此温度为Krafft点。

同系物碳氢链越长，Krafft点越高。

浊点：加热到某一温度，溶液浑浊，表面活性剂析出的最低温度。

亲油基碳原子越多，亲油性越强，浊点越低。

## 作用

1. 润湿作用：农药喷洒前加入润湿剂降低液体在叶片上的表面张力。
2. 起泡作用
3. 增溶作用：非极性碳氢化合物溶解于生成大量胶束的离子型表面活性剂的溶液。
  - 增溶作用降低被溶物的化学势
  - 是可逆平衡
  - 增溶后不存在两相，溶液透明
4. 乳化作用
5. 洗涤作用

## # 固体表面吸附

---

### Langmuir等温式

吸附速率与气体压力 $p$ 、未覆盖率 $(1 - \theta)$ 成正比

$$r_a = k_a p (1 - \theta)$$

脱附速率与覆盖率 $\theta$ 成正比

$$r_d = k_d \theta$$

平衡时 $r_a = r_d$ ，得到覆盖率

$$\theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p}$$

定义**吸附系数** $a = k_a/k_d$ ，于是**覆盖率**

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1 + ap}$$

压力很大， $ap \gg 1$ ，那么 $\theta \approx 1$ ；压力很小， $ap \ll 1$ ，那么 $\theta \approx ap$ 。

对于混合气体

$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1 + \sum_B a_B p_B}$$

若一个分子吸附后解离为两个粒子，各占一个吸附位点，则

$$\begin{aligned} r_a &= k_a p (1 - \theta)^2 \\ r_d &= k_d \theta^2 \end{aligned}$$

覆盖率为

$$\theta = \frac{\sqrt{ap}}{1 + \sqrt{ap}}$$

吸附剂总表面积

$$S = A_m L n$$

## 物理吸附和化学吸附

	物理吸附	化学吸附
吸附力	van der Waals力	化学键
吸附热	小	大
选择性	无	有
稳定性	不稳定	稳定
分子层	单层或多层	多层
吸附速率	快，受温度影响小	慢，温度升高速率加快

吸附热 $Q$ ：放热取正值，吸热取负值。