

凝聚态 - 气态界面

固 - 气界面

1. 平衡条件下, 表面结构单元的化学势与体相结构单元的化学势必然相等。

总是要有些结构单元处于表面, 所以表面一定要进行重组。表面重组可以是扭曲接近表面的晶格空间排列, 也可以通过表面吸附一些其他物种。

总的来说, 在给定 T, P 下, 表面原子通过重构来降低化学势而与体相原子最终达到平衡

2. 表面态是一种不同于体相的真实存在

液 - 气界面

一般情况下, 液态分子之间大多是以分子间相互作用相结合, 所以表面配位缺失引起的能量差不如固态表面严重, 不会引起大的表面-体相差别

(小水滴, 球形粒子, 体相 4 配位, 表面 3 配位, 配位不饱和度 $\left(\frac{\text{缺失氢键数}}{\text{氢键总数}} \right)$
配位不饱和度近似反比于小水滴半径)

纳米尺寸粒子的物理化学性质将很不同于体相

凝聚态之间形成的界面

普遍规则: 凝聚态表面配位的缺失所带来的能量变化相当大, 所以界面形成过程中的熵变不是主要因素, 多数情况下, 注重环境熵

固 - 固界面

只有那些晶格参数和配位情况正好基本相同的晶体之间才能形成

真正意义上的固 - 固表面

固 - 液表面

第一种情况：液体分子间相互作用很强，而固-液分子间相互作用较弱

为了尽量减小环境负熵，具有流动性的液体将尽可能减小与固体之间

的表面，称为液体不浸润固体（如水，称固体表面为疏水表面）

第二种情况：液体分子间相互作用明显小于固-液分子间相互作用

液体将尽可能通过自身形变来增加固-液表面

称为液体浸润固体（如水，称固体表面为亲水表面）

聚乙烯疏水，玻璃亲水（水分子之间有比较强的氢键相互作用，大大强于

聚乙烯-水之间的相互作用，而玻璃-水也可以形成氢键相互作用）

总的来说：固-液界面的形成决定于液体分子间相互作用、固-液分子

间相互作用、固-气分子间相互作用。

如果形成界面的总结果（ $S_{\text{系统}}$ 和 $S_{\text{环境}}$ ，以 $S_{\text{环境}}$ 为主）增加，那么

液体浸润固体；反之 液体不浸润固体

液-液界面

表面选择性吸附与单分子膜

液-液界面选择性吸附

正己烷-水-硬脂酸钠：硬脂酸钠富集到水-正己烷界面，亲水基指向水，疏水基指向正己烷。能量非常高的水-正己烷界面被很低能量的水-羧酸钠基团界面和正己烷-碳氢链界面所取代。这样，系统能量大大降低，获得足够的环境熵。这是一种十分稳定的结构。

硬脂酸钠起到了稳定界面的作用

乳液（水包油） 反向乳液（油包水）

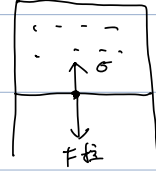
形成胶束是熵增加的过程

表面定量标度

表面张力方案

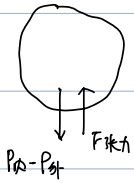
表面张力定义为 单位长度表面所产生的使表面收缩的力

表面张力总是试图使体系表面积最小



拉普拉斯公式

内、外压强差导致的是一个垂直膜面向外的压力



弯曲表面导致的表面张力必然是垂直于表面，方向指向减小该表面的方向

$$dW = F \times dr = F_{张} \times da$$

dr : 沿力方向的微小位移 (径向方向)

da : 面积的变化

$$da = 4\pi(r+dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr \quad (\text{舍去二阶无穷小 } (dr)^2)$$

$$F = \frac{F_{张} \times da}{dr} = \frac{F_{张} \times 8\pi r dr}{dr} = F_{张} \cdot 8\pi r$$

$$F = (P_{内} - P_{外}) \cdot 4\pi r^2 \therefore P_{内} - P_{外} = \frac{F_{张} \cdot 8\pi r}{4\pi r^2} = \frac{2F_{张}}{r}$$

吉布斯方案

把表面当做一个附加的修正项

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + dG_{表面}$$

$G_{表面}$: 表面自由能项

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_{i(\infty)} dn_i + \sigma da$$

比表面吉布斯自由能: $\sigma \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_{T,P,n_i}$

各个组分的化学势不再是该系统中给定组分的化学势，而是对应的完美

体相中给定组分的化学势，是一个特定参考态的化学势

对于不同类型界面，或者同种界面的不同位置都可能有不同的 σ

$$\text{修正为 } dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^C \mu_{i(\infty)} dn_i + \sum_{j=1}^D \sigma_j da_j$$

对表面积变化的求和，对系统所有不同的表面进行

σ 决定一个表面的物理化学性质，可称为第 j 个表面的表面势

表面势与表面张力

给定 T, P ， $dG = W_{\text{界面}}$

半径为 r 的球形肥皂泡：

$$G = \int dG = \int \left(\sum_{i=1}^C \mu_{i(\infty)} dn_i + \sum_{j=1}^D \sigma_j da_j \right) = \sum_{i=1}^C \mu_{i(\infty)} n_i + 2 \times 4\pi r^2 \sigma$$

(各向同性球面，各点的 $\mu_{i(\infty)}$ 和 σ 都为常数) (内外两个表面)

形成肥皂泡过程

$$W_{\text{界面}} = \int_0^r F_{\text{界面}} dr = \int_0^r 2 \times 4\pi r^2 (P_A - P_B) \cdot dr$$

该过程 P, T, n_i 都是定值， $dw_{\text{界面}} = dG$ (对 r 微分)

$$\therefore \left(2r \cdot \sigma + r^2 \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{T, P, n} \right) = r^2 \times (P_A - P_B)$$

$$(P_A - P_B) = \frac{2\sigma}{r} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{T, P, n}$$

若 σ 与 r 无关，则表面势 $\sigma = F_{\text{张}}$

毛细管现象的定性分析

物理化学实质： T, P 固定，毛细管现象可以使系统内固-液、液体分子

之间相互作用优化，重力势能适度，同时又不造成大量的液-气界面，从而

达到系统最低自由能

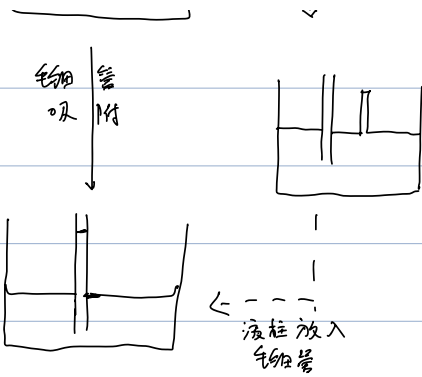


等 T ，等 P ，等 n

A 表示浸润毛细管的面积

固-液和固-气界面表面势用 $\sigma_{\text{固-液}}$ 和 $\sigma_{\text{固-气}}$ 表示

1. 2. 3. 4.



$$\Delta G = \int_0^h \sigma_{\text{固-液}} da - \int_0^h \sigma_{\text{固-气}} da \quad (\sigma_{\text{固-液}} \text{ 和 } \sigma_{\text{固-气}} \text{ 大小基本不变})$$

$$W_{\text{界面}} = -\left(\int_0^h w_{\text{液}} da + \int_0^h \rho_{\text{液}} g a_{\text{截面}} h dh\right)$$

$W_{\text{液}}$ 是切割单位面积液体所需要的可逆功
用来打破单位面积液体分子间的结合
等于单位面积液体对分子的分子间作用力的负值

$$h = \frac{4(\sigma_{\text{固-气}} - \sigma_{\text{固-液}} - W_{\text{液}})}{r_{\text{管}} \rho_{\text{液}} g}$$

表面吸附的定量研究

表面吸附包括 解附 和 吸附 两部分

朗缪尔单层吸附模型

基本假设：1. 给定表面的吸附位点数是固定的，总数为 N 。被吸附位点数 $N_{\text{吸附}}$ ，未被吸附位点数 $N_{\text{自由}}$

2. 被吸附物在介质中浓度 C 。吸附和解附都是基元步骤

$$V_{\text{吸附}} = k_{\text{吸附}} N_{\text{自由}} C$$

吸附速率 速率常数

3. 解附过程 $V_{\text{解附}}$ 只与被吸附物表面浓度（ $\propto N_{\text{吸附}}$ ）有关，与 C 无关

$$V_{\text{解附}} = k_{\text{解附}} N_{\text{吸附}}$$

4. T 定、 $k_{\text{吸附}}$ 和 $k_{\text{解附}}$ 不变

$$\begin{aligned} \text{平衡时} \quad V_{\text{吸附}} &= V_{\text{解附}} \\ k_{\text{吸附}} N_{\text{自由}} C &= k_{\text{解附}} N_{\text{吸附}} \end{aligned}$$

$$\text{朗缪尔等温吸附式} \quad k = \frac{\theta}{(1-\theta)C}$$

$$\theta = \frac{KC}{1+KC}$$

表面覆盖率/吸附度 θ

$$\theta = \frac{N_{\text{吸附}}}{N} = \frac{N_{\text{吸附}}}{N_{\text{自由}} + N_{\text{吸附}}}$$

$$\text{吸附平衡常数 } K = \frac{k_{\text{吸附}}}{k_{\text{解附}}}$$

多分子吸附 — BET 模型