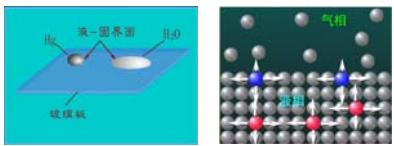


## 第十三章 表面物理化学



Edited by SunRu 2021.5.31 10:40 莘州大学

### 本章基本要求

- 理解表面吉布斯自由能、表面张力的概念，表面张力和温度的关系。
- 理解弯曲表面的附加压力产生的原因及与曲率半径的关系，会使用杨-拉普拉斯公式。
- 了解弯曲表面上的蒸汽压与平面相比有何不同，学会使用开尔文公式，解释人工降雨、毛细凝聚等常见的表面现象。
- 理解吉布斯吸附等温式的表示形式及各项的物理意义，并能应用该式作简单计算。
- 了解液-液、液-固界面的铺展与润湿情况。
- 理解气-固表面的吸附本质及吸附的分类，会使用Langmuir吸附等温式作有关计算。

SodaS.R.

## 界面化学

- 界面科学是化学、物理、生物、材料和信息等学科之间相互交叉和渗透的一门重要的边缘科学，是当前三大科学技术（即生命科学、材料科学和信息科学）前沿领域的桥梁。
- 界面化学是在原子或分子尺度上探讨两相界面上发生的化学过程以及化学过程前驱的一些物理过程。

SodaS.R.

## PM2.5是什么？

- PM是英文particulate matter(颗粒物)的字头，在空气检测时是指大气中颗粒物的总称。总悬浮颗粒物是指分散在大气中的固态或液态颗粒物形成的气溶胶，其粒径范围约为0.1-100μm。颗粒物的直径越小，进入呼吸道的部位越深；通常把粒径在10μm以下的颗粒物称为PM10，又称为可吸入颗粒物；粒径在2.5μm以下的颗粒物称为PM2.5，又称为可吸入细颗粒物。10μm直径的颗粒物通常沉积在上呼吸道，5μm直径的颗粒物可进入呼吸道的深部，而2μm直径以下的细颗粒物几乎可以全部深入到细支气管和肺泡。

SodaS.R.

### 你能解释锄地保墒的科学道理吗？



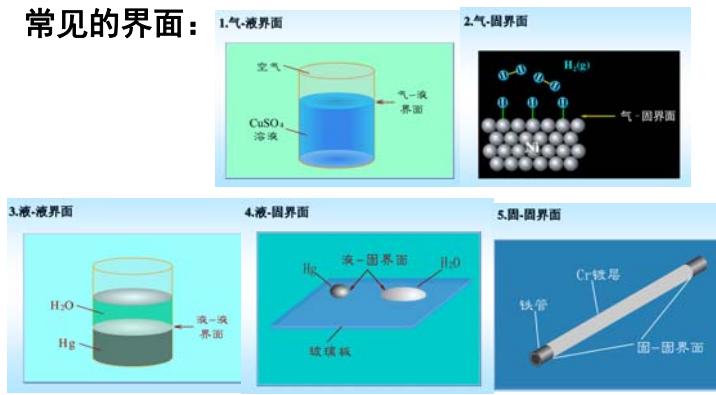
- 你知道为什么天气越干燥越要锄地吗？
- 实验室中如何防止溶液过饱和析出细晶粒影响过滤，而获得大晶体呢？
- 纳米材料为何有许多特性？

SodaS.R.

### 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能 P313

#### 一、界面 两相之间几个分子厚度的过渡区 表面

常见的界面：



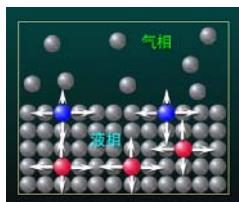
SodaS.R.

## 二、界面化学（讨论相界面上发生的一些行为）

物质表面层的分子与内部分子所处环境不同，具有能量不同。

**单组分体系：**同一物质在不同相中  
\_\_\_\_\_不同；

**多组分体系：**界面层的组成与任一相  
\_\_\_\_\_均不相同。



如表面张力、表面吸附、毛细现象、过饱和状态等。

SodaS.R.

7

## 分散度

### 三、比表面( $A_0$ )（表示多相分散体系的分散程度）

$$A_0 = \frac{A_s}{m} \text{ 或 } A_0 = \frac{A_s}{V} \quad (13.1)$$

$m$ 和 $V$ 分别为固体质量和体积； $A_s$ 为总表面积；

测定方法：**BET法**和**色谱法**

SodaS.R.

8

边长 $l/m$	立方体数	比表面 $A_l(m^2/m^3)$
$1 \times 10^{-2}$	1	$6 \times 10^2$
$1 \times 10^{-3}$	$10^3$	$6 \times 10^3$
$1 \times 10^{-5}$	$10^9$	$6 \times 10^5$
$1 \times 10^{-7}$	$10^{15}$	$6 \times 10^7$
$1 \times 10^{-9}$	$10^{21}$	$6 \times 10^9$

$10^{-2}m \rightarrow 10^{-9}m$ ：比表面和表面能增长了一千万倍！

可见达到nm级的超细微粒具有巨大的比表面积和高表面能，因而具有许多独特的表面效应，成为新材料和多相催化方面的研究热点。

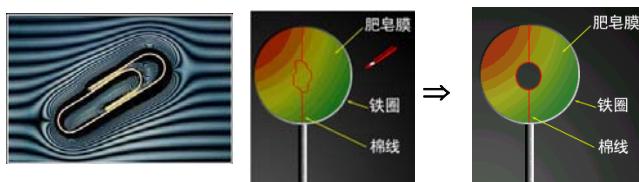
SodaS.R.

9

### 13.1 表面张力和表面Gibbs自由能P313

#### 一、表面张力 $\gamma$

- 一张纸用大头针刺满孔，盖在一装满水的杯子上，倒置，水会流下来吗？
- 用漏勺捞东西，水会流下来？



把作用于单位边界线上的这种力称为表面张力，用 $\gamma$ 表示，单位是 $N \cdot m^{-1}$ 。

SodaS.R.

10

#### 表面张力 $\gamma$ ——作用于单位边界线上的这种力

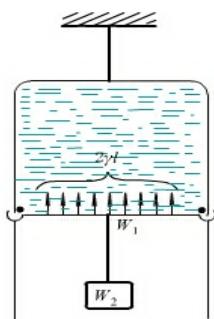
$$F = (W_1 + W_2) g$$

则金属丝不再滑动

这时

(13.2)

$\gamma$ 单位：



SodaS.R.

11

#### 表面功 (surface work) P314

T、p、n<sub>B</sub>一定时，可逆地使表面积增加 $dA_s$ 所需做的功，称为表面功：

$$\delta W' = \gamma dA_s$$

$\gamma$  为比例系数

SodaS.R.

12

## 二、表面热力学的基本公式 P315

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \quad (13.3)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \quad (13.4)$$

$$dA = -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \quad (13.5)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \quad (13.6)$$

(13.7)

SodaS.R.

13

表面Gibbs自由能

单位:  $J \cdot m^{-2}$

表面张力  $\Leftrightarrow$  表面Gibbs自由能



14

说明:

- ① 比表面自由能和表面张力\_\_\_\_\_，并具有\_\_\_\_\_，但\_\_\_\_\_。
- ② 测定表面张力方法很多，如毛细管上升法、滴重法、吊环法、最大压力气泡法、吊片法和静液法等
- ③  $\gamma$ 是物质的特性，并与所处的温度、压力、组成及共同存在的另一相的性质等均有关。

P314 表13.2 一些物质的界（表）面张力

SodaS.R.

15

P314 表13.2 一些物质的界（表）面张力

➤分子间形成的化学键

➤同一物质，

16

## 三、界面张力与温度的关系P315

温度升高，界面张力下降，当达到临界温度 $T_c$ 时，界面张力趋向于零。这可用热力学公式说明：

$$\begin{cases} dA = -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \\ dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \end{cases}$$

运用尤拉关系，可得：

(13.8)

(13.9)

等式左方为正值，因为表面积增加，熵总是增加的。所以  
 $\gamma$ 随 $T$ 的升高而下降。

SodaS.R.

17

根据  $\begin{cases} dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \\ dH = TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \end{cases}$  可得：

$$\left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{T,V,\mu_B} = \gamma + T \left( \frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T,V,n_B} = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s,V,n_B} \right\} \quad (13.10)$$

$$\left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{T,p,\mu_B} = \gamma + T \left( \frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_B} = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s,p,n_B} \right\} \quad (13.11)$$

SodaS.R.

18

一定T, p下, 使表面积可逆增加 $A_s$ 时各个热力学函数的计算:

$$W' = \gamma \Delta A_s = \Delta G \quad Q_R = T \Delta S$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A_s, V, n_B} \Delta A_s = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A_s, p, n_B} \Delta A_s$$

$$\Delta U = \left[ = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s, V, n_B} \right] \Delta A_s \quad \Delta U = Q + W$$

$$\Delta A = \left[ = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s, p, n_B} \right] \Delta A_s \quad \Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

$$\Delta H = \left[ = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s, p, n_B} \right] \Delta A_s \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

SodaS.R.

19

### 界面张力与温度的关系

Eötvös (约特弗斯) 曾提出温度与表面张力的关系式为

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T) \quad (13.12)$$

Ramsay 和 Shields 提出的 $\gamma$ 与 $T$ 的经验式较常用:

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6.0) \quad (13.13)$$

SodaS.R.

20

### 四、溶液的 $\gamma$ 与浓度的关系 P316

**非表面活性物质:** 无机盐, 不挥发性的酸碱等,  
吸引水分子由表面 → 水内部  
**必须克服静电引力消耗功。**  $\gamma \uparrow$

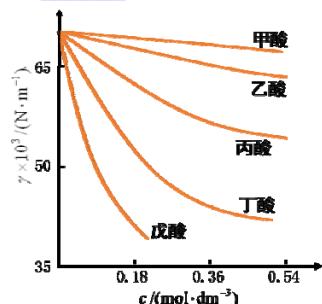
**表面活性物质:** 能使水的表面张力降低的有机化合物。  
**狭义:** 明显降低水的表面张力的\_\_\_\_性质的有机化合物。  
**非极性成分越大,** 则表面活性越大。

SodaS.R.

21

### 表面活性物质的浓度对溶液表面张力的影响:

**Traube规则:** 脂肪酸同系物随碳链增长表面活性增加。  
每增加一个 $-CH_2-$ , 表面张力降低效应平均可增加约\_\_\_\_\_倍。



P317图13.3

SodaS.R.

22

### 稀溶液的 $\gamma \sim c$ 曲线的三种类型 (P317 图13.4)

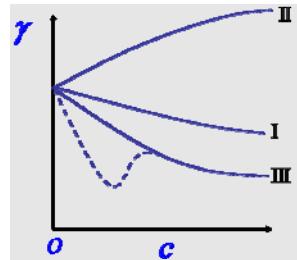
(1)  $\frac{d\gamma}{dc} < 0$  短链有机物 浓度不大时,

$$\gamma_0 - \gamma = b\gamma_0 \lg \left( 1 + \frac{c}{c^\ominus} \right) \quad (13.14)$$

当 $c$ 很小时, 则

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{b\gamma_0 \left( \frac{c}{c^\ominus} \right)}{2.303 K'} = ac$$

与Traube规则一致。



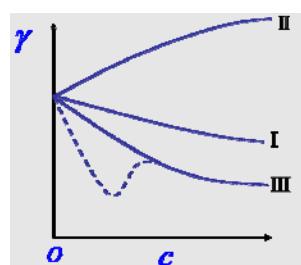
SodaS.R.

23

### 稀溶液的 $\gamma \sim c$ 曲线的三种类型 (P317 图13.4)

(2)  $\frac{d\gamma}{dc} > 0$  无机盐类

(3)  $\frac{d\gamma}{dc} < 0$  表面活性剂,  
加入很少就能使表面  
张力降至最低值。



SodaS.R.

24

1克水形成一个球形水滴时其 $A_{s,I}$ 及 $\Delta G_I$ 为多少？若分散成 $d = 1\text{nm}$ 的微小水滴时 $A_{s,\text{总}}$ 及 $\Delta G_2$ 又是多少？

(273K时,  $\gamma_{\text{水}} = 72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ )

SodaS.R.

25

### 河北淀粉厂爆炸19死49伤



2009年2月24日16时许，河北省秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司淀粉四车间发生燃爆事故。据介绍，骊骅淀粉股份有限公司是农业产业化国家重点龙头企业，中国淀粉糖行业前20强企业、中国食品行业百强企业、是全国淀粉及淀粉行业中综合生产能力最大、经济效益最好的重点骨干企业之一。公司现有员工3300人，总资产10亿元，工商执照、安全生产许可证、法人资格证齐全，属合法生产企业。

据专家现场勘查初步分析，事故可能是车间粉尘燃爆所致。

SodaS.R.

26

### 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压 P318

!!! 本节内容只适用于曲面半径较表面层的厚度（约10nm）大得多的情况。对于线性大小已与表面层厚度接近的微小粒子，其表面性质还与粒子的大小有关，若使用下述结论均有所偏差。

SodaS.R.

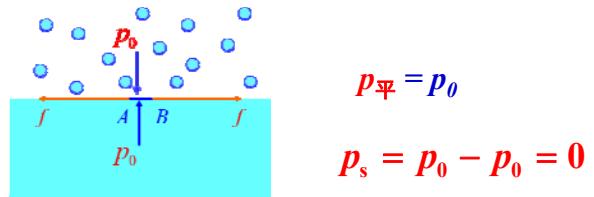
27

### 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压 P318

#### 一、附加压力 $p_s$

##### 1. 弯曲表面上的附加压力 (P319 图13.5)

###### (1) 平液面



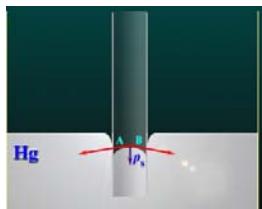
SodaS.R.

28

#### 一、附加压力 $p_s$

##### 1. 弯曲表面上的附加压力 (P319 图13.5)

###### (2) 凸液面



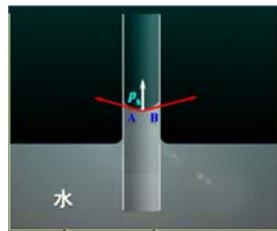
SodaS.R.

29

#### 一、附加压力 $p_s$

##### 1. 弯曲表面上的附加压力 (P319 图13.5)

###### (3) 凹液面



弯曲表面上的总压力：

SodaS.R.

30

## 2. Young-Laplace公式 (1805年) P321-322

一般式:  $p_s = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$  (13.19)

特殊式 (对球面): (13.15)

SodaS.R.

31

Young-Laplace特殊式的推导P319-320:

(1) 液滴所受总压为:  $p_0 + p_s$

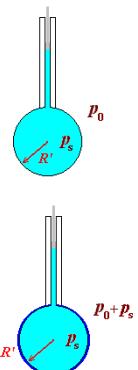
(2) 体积增加 $dV$  表面积增加 $dA_s$

$$p_s dV = \gamma dA_s$$

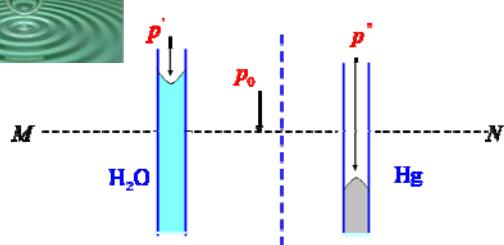
$$\because A_s = 4\pi R'^2 \quad dA_s = 8\pi R' dR'$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R'^3 \quad dV = 4\pi R'^2 dR'$$

$$\therefore p_s = \frac{2\gamma}{R'} \left( \begin{array}{l} R' - \text{曲率半径,} \\ \text{以与 } R = 8.314 \text{ 区别} \end{array} \right)$$



解释: ① 自由液滴或气泡呈球形 ② 毛细现象

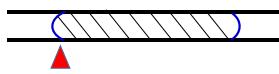


SodaS.R.

33

请思考:

1. 毛细管内的液体如图所示, 如在左端加热, 则液体向哪边移动?



2. 靠在一起一大一小的肥皂泡是如何变化的?

肥皂泡的附加压力如何计算? (复习题4)



3. P398复习题8

SodaS.R.

32

## 毛细 (管) 现象P321

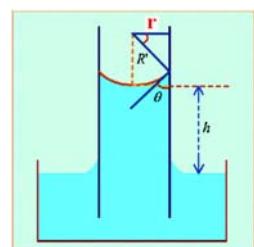
由于附加压力而引起的液面与管外液面有高度差的现象称为毛细管现象。

$p_s$  与毛细管中液面高度  $h$  的关系:

$$1. R' = r / \cos \theta \quad \text{球面: } R' = r$$

$$2. p_s = 2\gamma/R' = (\rho_l - \rho_g) g h$$

$$\text{因 } \rho_l \gg \rho_g \quad \therefore p_s = 2\gamma/R' = \rho_l gh$$



一般式:

(13.18)

SodaS.R.

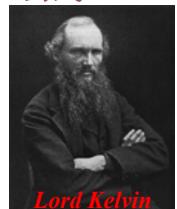
34

## 二、弯曲表面上的蒸气压——Kelvin公式P323

推导:  $T, p$  下, 1mol

(1) 液体(平面)  $\rightleftharpoons$  蒸气(正常蒸气,  $p_0$ )

↓(2) (3) ↑(4)  
小液滴  $\rightleftharpoons$  蒸气(小液滴蒸气,  $p_r$ )



$$\Delta_{vap} G_1 = \Delta G_2 + \Delta_{vap} G_3 + \Delta G_4$$

$$\Delta_{vap} G_1 = 0 \quad \Delta_{vap} G_3 = -\gamma A_s$$

SodaS.R.

35

SodaS.R.

36

<p><b>推导:</b> 液体(平面) <math>\stackrel{(1)}{\rightleftharpoons}</math> 蒸气(正常蒸气, <math>p_0</math>)  <math>\downarrow(2)</math> 小液滴 <math>\stackrel{(3)}{\rightleftharpoons}</math> 蒸气(小液滴蒸气, <math>p_r</math>) <math>\uparrow(4)</math></p> $\Delta_{vap}G_1 = \Delta G_2 + \Delta_{vap}G_3 + \Delta G_4 \quad (\text{凸液面: } \underline{\hspace{1cm}})$ $\Delta_{vap}G_1 = 0 \quad \Delta_{vap}G_3 = -\gamma A_s$ $\Delta G_2 = \int_{p_0}^{p_r} V_m dp + \gamma(A_s - A_0) \approx V_m(p_r - p_0) + \gamma A_s$ $= V_m p_s + \gamma A_s = \frac{2\gamma M}{R' \rho} + \gamma A_s \quad (13.20)$ $\Delta G_4 = RT \ln \frac{p_0}{p_r} = -RT \ln \frac{p_r}{p_0} \quad (13.21)$
---

SodaS.R.

37

**Kelvin公式**  
(13.22)**•讨论:****——Kelvin公式**

当  $\frac{p_r - p_0}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$  很小时, 则  $\ln \frac{p_r}{p_0} = \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p_0}\right) \approx \frac{\Delta p}{p_0}$

**Kelvin简化式**  $\quad (13.23)$ 

$$RT \ln \frac{p_{r,2}}{p_{r,1}} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

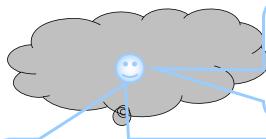
SodaS.R.

39

SodaS.R.

38

Kelvin公式也可以表示两种不同大小颗粒的饱和溶液浓度之比。

颗粒总是**凸面**,  $R'$  取**正值**,  $R'$  越小, 小颗粒的饱和溶液的浓度越大, 溶解度越大。**Kelvin公式的应用——亚稳(定)状态和新相的生成**(1) 过饱和蒸气 (supersaturated vapor)  $\quad \underline{\hspace{1cm}}$ **•定义:** 当凝结而未凝结的蒸气。

20°C时半径为1nm小液滴的蒸气压约为6kPa, 远大于平面液体的蒸气压(2kPa)

若在空中撒入 **(AgI、干冰)**, 使凝结成水滴的曲率半径增大, 则蒸气就会在这些微粒表面凝结成大水滴。

**Kelvin公式的应用——亚稳(定)状态和新相的生成**(2) 过热液体 (superheated liquid)  $\quad \underline{\hspace{1cm}}$  现象**•定义:** 当沸而不沸的液体

不考虑静压力, 在373K,  $p^0$  纯水中, 若存在半径为0.1nm的小气泡, 算出:

$$p_r = 94.34 \text{ kPa}, \quad p_s = 11.77 \times 10^3 \text{ kPa},$$

则小气泡需反抗压力

$$p_g = p_0 + p_s = 11.87 \times 10^3 \text{ kPa}.$$

是造成液体过热的主要原因!

投入 **\_\_\_\_\_**, 孔道内的气体加热成为新相的种子, 从而绕过产生极微小气泡的困难阶段, 防止暴沸现象。

SodaS.R.

40

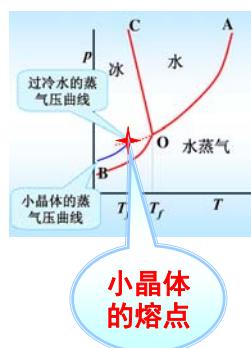
## Kelvin公式的应用——亚稳(定)状态和新相的生成

### (3) 过冷液体 (supercooled liquid)

• 定义：当凝固而未凝固的液体。

• 成因：因为 $p_{\text{微小晶体}} > p_{\text{普通晶体}}$ ，有较高的化学势，故微小晶体不可能存在，凝固不能发生。如纯净水，有时冷到-40°C，仍呈液态不结冰。

• 防止办法：加入\_\_\_\_\_，则能使液体迅速凝固成大晶体。



SodaS.R.

43

## Kelvin公式的应用——亚稳(定)状态和新相的生成

### (4) 过饱和溶液 (supersaturated solution)

• 定义：当有晶体析出而未析出的溶液。

• 成因：微小晶体的溶解度

微小晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体。即定温下，小晶粒有较高蒸气压，从而化学势较高，其溶解度也较大；而且颗粒愈小，溶解度愈大。达普通晶体溶质的饱和浓度时，微小晶体的溶质仍未达到饱和，不可能有小晶体析出。

• 防止办法：加入\_\_\_\_\_，防止过饱和程度过高，可获得较大颗粒的晶体。

SodaS.R.

44

## 关于亚稳状态

- 上述各种过饱和状态下的系统都不是处于真正的平衡状态，从热力学的观点来讲都是不稳定的（ $\Delta G_{T,p} > 0$ ），但条件合适时往往能维持相当长时间不变，称为亚稳定状态。亚稳定状态之所以可能存在，皆与新相种子难以形成（需克服势能垒）有关。

SodaS.R.

45

## Kelvin公式的应用——毛细(管)凝聚现象

水在毛细管中呈凹液面，其饱和蒸气压小于水平液面的饱和蒸气压，水蒸气易在切断的毛细管中凝结成水。



• 锄地保墒：

46

- 已知水在293 K时的表面张力 $\gamma = 0.07275 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，摩尔质量 $M = 0.018 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，密度 $\rho = 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。273 K时水的饱和蒸气压为610.5 Pa，在273–293 K温度区间内水的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求293 K水滴半径 $R' = 10^{-9} \text{ m}$ 时，水的饱和蒸气压。

SodaS.R.

47

## 13.3 溶液的表面吸附 P324

### 一、Gibbs吸附公式 (1878年)

$dG = \gamma dA_s$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{纯液体：定温下 } \gamma \text{ 为定值。唯一途径 } A_s \downarrow \\ \text{溶液： } \gamma \text{ 与表面层组成有密切关系，} \\ \text{调节不同组份在表面层中的数量使 } G \downarrow \\ \text{若溶质使 } \gamma_{\text{溶液}} \downarrow, \text{ 力图浓集在表面层使 } G \downarrow, c_{\text{表}} > c_{\text{体}}. \\ \text{反之， } \gamma \uparrow, c_{\text{表}} < c_{\text{体}} \end{array} \right.$
--

浓集与扩散作用达平衡后，表面层的组成与本体溶液的组成不同——表面层发生了吸附作用。

$\left\{ \begin{array}{ll} \text{表面活性物质—正吸附作用} & c_{\text{表}} > c_{\text{体}} \\ \text{非表面活性物质—负吸附作用} & c_{\text{表}} < c_{\text{体}} \end{array} \right.$

SodaS.R.

48

Gibbs吸附等温式:

$$(13.24) \quad \text{表面超量: } \Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1^0}{A_s} \quad (13.38)$$

单位: mol/m<sup>2</sup>

$n_1$ 、 $n_2$ 分别为表面层中溶剂、溶质的物质的量;  
 $n_1^0$ 、 $n_2^0$ 分别为本体溶液中溶剂、溶质的物质的量

理想溶液

SodaS.R.

49

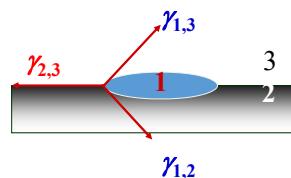
例题: 291K时, 各种饱和脂肪酸水溶液的 $\gamma$ 与 $a$ 的关系可以表示为:  $\gamma / \gamma_0 = 1 - b \lg (a / A + 1)$ ,  $\gamma_0 = 0.07286 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 常数A因不同酸而异,  $b = 0.411$ , 试求:

- (1) 服从上述方程的脂肪酸吸附等温式;
- (2) 在表面的一个紧密层中 ( $a \gg A$ ) 每个酸分子所占据的面积为若干?

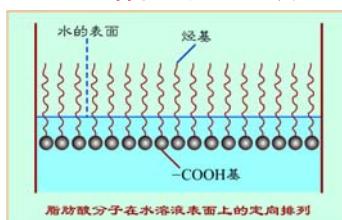
## 13.4 液—液界面的性质 P330

### 一、液—液界面的铺展

条件:  $\gamma_{2,3} > \gamma_{1,2} + \gamma_{1,3}$  (13.39)



### 二、不溶性的表面膜



1765年Franklin就曾用油滴铺展到水面上, 得到厚度约为2.5 nm的很薄油层

LB膜

(Langmuir和Blodgett, 物理吸附)

自组装单分子膜 (SAM)

修饰电极

SodaS.R.

51

## 四、不溶性表面膜的应用 P335

1. 降低水蒸发的速度

2. 测定蛋白质分子的摩尔质量

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \quad (13.41)$$

3. 使化学反应的平衡位置发生移动

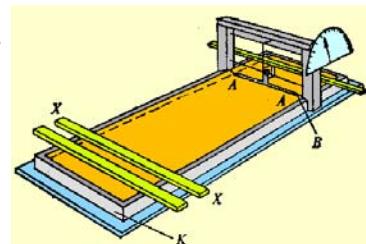
SodaS.R.

## 三、表面压 (二维压力) P331

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (13.40)$$

1917年, Langmuir膜天平

图中K为盛满水的浅盘, AA是云母片, 悬挂在一根与扭力天平刻度盘相连的钢丝上, AA的两端用极薄的铂箔与浅盘相连。



XX是可移动的边, 用来清扫水面, 或围住表面膜, 使它具有一定的表面积。在XXAA面积内滴加油滴, 油铺展时, 用扭力天平测出它施加在AA边上的压力。这种膜天平的准确度可达 $1 \times 10^{-5} \text{ N/m}$ 。

SodaS.R.

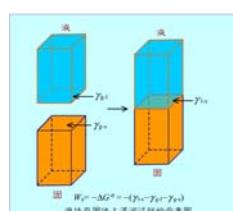
## 13.6 液—固界面——润湿作用 P340

### 一、粘湿过程——粘湿功 $W_a$

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

$$W_a = \Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} \quad (13.42)$$

( $g-l, g-s$ 界面转变为 $l-s$ 界面)



同样液面: 内聚功  $W_e = \Delta G = -2\gamma_{g-l}$

液体本身结合牢固程度的一种量度

实例:

(1) 运玻璃时, 常在玻璃间加水  $2\gamma_{s-g} \rightarrow 2\gamma_{l-s}$

(2) 干燥器

SodaS.R.

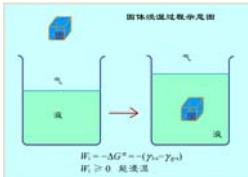
54

## 二. 浸湿过程——浸湿功 $W_i$

$$W_i = \Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} \quad (13.43)$$

(g-s界面转为l-s界面)

表征液体在固体表面上取代气体能力的一种量度



$W_i \leq 0$  是液体浸湿固体的条件.

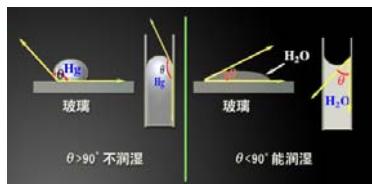
SodaS.R.

55

## 四、接触角与润湿方程

$$\text{平衡时, } \gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos\theta \quad (13.45a)$$

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



SodaS.R.

57

## 13.6 液—固界面 (例题)

1. 液体对固体的润湿能力可用 \_\_\_\_\_ 衡量。
2. 两个细管a, b中都装有油和水, 其润湿情况如图所示, 若在左端对水施加压力, 能否分别将管内的油全都赶出去?



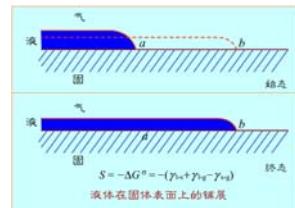
SodaS.R.

59

## 三. 铺展过程——铺展系数 $S$

$$\Delta G = \gamma_{g-l} + \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} \quad (13.44a)$$

$$S = -\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s} \quad (13.44b)$$



$S \geq 0$  液体在固体表面可自动铺展。

SodaS.R.

56

## 接触角与润湿方程

可以利用实验测定的接触角和气-液界面张力, 计算润湿过程的一些参数

$$W_a = -\gamma_{g-l}(1 + \cos\theta) \quad (13.46)$$

$$W_i = -\gamma_{g-l} \cos\theta \quad (13.47)$$

$$S = \gamma_{g-l}(\cos\theta - 1) \quad (13.48)$$

SodaS.R.

58

## 13.8 固体表面的吸附 P356、368

气体分子在固体表面上相对聚集的现象称为气体在固体表面上的吸附

固体—吸附剂, 气体—吸附质。

常用的吸附剂有: 硅胶、分子筛、活性炭等。

### 一、气体的吸附

#### 1. 吸附的本质和类型

**本质:** 表面原子所受的力不饱和, 故而有剩余力场, 可以吸附气体或液体分子。

**类型:** 物理吸附和化学吸附

SodaS.R.

60

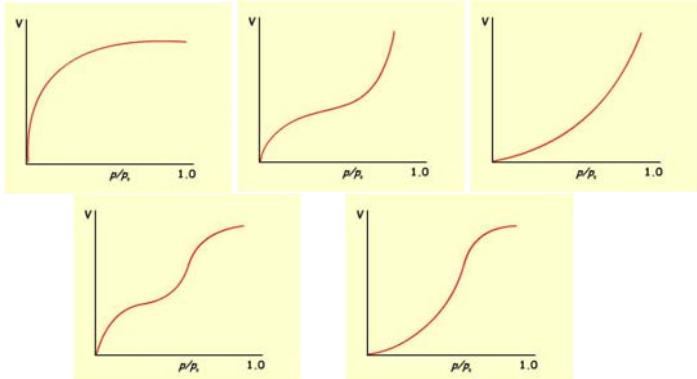
### P368

	物理吸附	化学吸附
吸附力	范式	化学键
吸附热	小 (20~40 kJ/mol)	大 (40~400 kJ/mol)
选择性	无 (易液化者优先)	有
稳定性	小	大
吸附速率	快 (不受T影响)	慢 (升温速度加快, 不易达平衡, 较难脱附)
分子层	单或多	单

SodaS.R.

62

### 常见的吸附等温线P359:



SodaS.R.

63

### 二、Langmuir（朗缪尔）吸附等温式P360

$$\text{吸附} \Leftrightarrow \text{解吸} \Rightarrow r_a = r_d$$

$$a = \frac{k_a}{k_d} \rightarrow \quad (13.52)$$

*a*为吸附作用的\_\_\_\_\_，单位： $\text{Pa}^{-1}$ ，  
*p*单位： $\text{Pa}$

SodaS.R.

65

### 2. 吸附量*q*

$$q = \frac{V}{m} \quad \text{或} \quad q' = \frac{n}{m} \quad (\text{实验测定}) \quad (13.51)$$

### 3. 吸附曲线 $q = f(T, p)$

(1)  $p = \text{常数}$ ,  $q = f(T)$ , 吸附等压线

(2)  $q = \text{常数}$ ,  $p = f(T)$ , 吸附等量线

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{Q}{RT^2} \quad \text{吸附热}$$

(3)  $T = \text{常数}$ ,  $q = f(p)$ , 吸附等温线。

SodaS.R.

62

### 二、Langmuir（朗缪尔）吸附等温式P360

**基本观点：**气体在固体表面上的吸附力是气体分子在吸附剂表面凝集和逃逸（即吸附和解吸）两种相反过程达到动态平衡的结果。

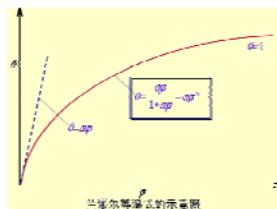
**基本假定：**\_\_\_\_\_ ; \_\_\_\_\_ ;  
\_\_\_\_\_ ; \_\_\_\_\_

$$\text{吸附} \Leftrightarrow \text{解吸} \Rightarrow r_a = r_d$$

SodaS.R.

64

讨论：



1.(1) 压力足够低或吸附很弱时  $ap \ll 1$  则  $\theta = ap$

(2)  $p$  足够高或吸附很强时  $ap \gg 1$   
则  $\theta = 1$  饱和单分子层

(3)  $p$  适中  $ap / (1 + ap) \propto p^m$

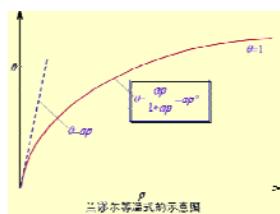
SodaS.R.

66

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

$$\Rightarrow \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$$

$\frac{p}{V} \sim p$  作图求  $V_m$



SodaS.R.

67

## 2. 混合气体的Langmuir吸附等温式

$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1 + \sum_B a_B p_B} \quad (13.61)$$

## 3. 对于一个吸附质分子吸附时解离成两个粒子的吸附

$$\theta = \frac{a^{1/2} p^{1/2}}{1 + a^{1/2} p^{1/2}} \quad (13.55)$$

SodaS.R.

68

## 4. 多分子层吸附

$$BET \text{ 公式: } V = V_m \frac{C p}{(p_s - p) \left[ 1 + (C - 1) \frac{p}{p_s} \right]} \quad (13.65)$$

$$\frac{p}{p_s} = 0.05 \sim 0.35$$

比压太低，建立不起多分子层物理吸附；  
比压过高，容易发生毛细凝聚，使结果偏高。

吸附剂的总表面积  $S = A_m L n$

SodaS.R.

69

## 第十三章 表面物理化学（作业）

章节	习题P399
13.1	2, 4
13.2	6, 7, 8, 10
13.3	12, 15
13.8	19, 23

SodaS.R.