1.2 表面体系的相律

1.2.1表面的相平衡条件

含有一个表面相的体系相平衡

$$T^{\alpha}=T^{\beta}=T^{\gamma} \qquad \mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}=\mu_i^{\gamma}$$

$$(p^{\alpha}-p^{\beta})=\gamma(\frac{\partial A}{\partial V^{\alpha}})_{V,T}$$

•(c) 力平衡实例分析

1. 空气中的水滴：设空气中水滴呈球形，令其为 α 相

$$A=4\pi r^2, dA=8\pi r dr, V^{\alpha}=\frac{4}{3}\pi r^3, dV^{\alpha}=4\pi r^2 dr$$

$$p^{\alpha}-p^{\beta}=\gamma\left(\frac{8\pi r}{4\pi r^2}\right)=\frac{2\gamma}{r}=\Delta p \qquad \boxed{p_{液}-p_{气}=\frac{2\gamma}{r_{液}}=\Delta p}$$

这就是基础物理化学中介绍的**附加压**，此处r为液滴的曲率半径r，且$r>0$

思考：液体中的气泡？液体平面？

•2. 有不溶物表面膜

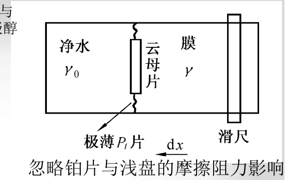
设膜对单位长度云母片所施加力为π

云母片长度为 l

片向左移动了 dx

则膜所做之功 $\delta W_{膜}=\pi l dx$

有机溶液滴（定量的不与水混合的有机液体(高级醇、酚、脂等溶于苯中)



忽略铂片与浅盘的摩擦阻力影响

在膜展开过程中，面积变化为 $dA=l dx$

平衡时，液面的表面Gibbs函降低值为

$$-dG^{\gamma}=\gamma_0 dA-\gamma dA$$

$$-dG^{\gamma}=(\gamma_0-\gamma)l dx=\pi l dx$$

$\pi=\gamma_0-\gamma$ 表面压的定义，也就是力平衡条件

当有两种膜呈平衡时（不同表面相），则有下式成立。

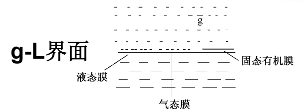
$$\pi_1=\pi_2$$

<u>表面相</u>：

两体相接触之处平衡后必有界面，在该界面上一定有表面相(至少有一个)存在。

<u>界面品种</u>：

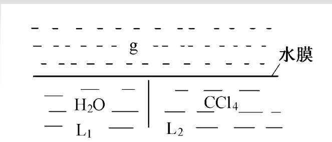
两个不同体相间构成的界面即为一个界面品种。决定界面品种的是体相



在g-L界面上，<u>表面相的物理状态不同</u>，有液态膜，气态膜，固态膜。

<u>同为一个界面，却同时存在几个表面相</u>。无论有几个表面相，只要它们同处在构成界面的两个体相不变的一种界面上，称此界面是同品种的。

反之，虽说有三个表面相存在，但界面品种只有一个(g-L)



表面相为水膜，但组成界面的体相不同，为g-L_1、g-L_2。

在不同界面间，水膜所处的状态也不同，因此，这时水膜为两个不同的表面相。

决定界面品种的是体相，两个不同体相构成的界面就为一个界面品种，而决<u>定表面相的除了成分及状态外，还要看界面品种如何</u>。

1.2.2 表面体系的相律

- **1.** 弯曲表面的相律

设体系中有

K'个组分(物种数)、

S个界面品种、

Φ个体相、g 个表面相

R个独立的化学反应

根据热力学理论，任一均相体系某一性质可用 $\boxed{f(T,p,X_1\cdots X_{K-1})}$ 来描述

根据热力学理论，任一表面相某一性质可用 $\boxed{f'(T^{\gamma}, p^{\gamma}, X^{\gamma}\cdots X^{\gamma}_{K-1}, A)}$ 来描述

(1)体系总变数 $\Phi(K'+1)+g(K'+2)$

(2)所有限制数①热平衡 $\Phi+g-1$

②力平衡 $g+(g-S)$

③化学势平衡 $K'(\Phi+g-1)$

④化学反应 R

(3) $f=K'+1-R+(S-g)$

令 $K=K'-R$ $\quad f=K-(g-S)+1$

弯曲表面的相律公式

$$f=K-(g-S)+1 \qquad K=K'-R$$

①对于只含有曲面的体系，**体相的数目**Φ不影响自由度数。

②当**界面品种S**和**表面相数g**相同时，也对自由度没有影响。

③若R个独立化学反应之外还有n个其他限制，则 $K=K'-R-n$

例：如一个纯液滴悬于其蒸气中。 $f=K-(g-S)+1$ $\quad K=K'-R$

此时 K'=1，R=0，g=S=1， Φ=2

f=2

①按基础物理化学的相律表达式($f=K'-\Phi+2$)来分析，对单组分两相平衡体系只有一个自由度。

②在表面体系中此处有两个自由度，如(T, p^{g}) 及(T, p^{L}) 或 (T, r^{g}) 及(T, r^{L}) 等，总之是两个独立可变量。

③注意1，只有很小的液滴时Δp 很大，才突出了表面的特性。若液滴很大时，两相间压力相等$\Delta p \to 0$，和基础物理化学一样了，使体系减少一个独立变量，故自由度又变为1。

④注意2，“很小”是有限度的，如果小到分子大小的程度热力学就不适用了。

•**2.** 平面表面的相律

		弯曲表面	平面表面
总变数		$\Phi(K'+1)+g(K'+2)$	$\Phi(K'+1)+g(K'+2)$
限制关系	热平衡	$(g+\Phi-1)$	$(g+\Phi-1)$
	相间化学势平衡	$K'(\Phi+g-1)$	$K'(\Phi+g-1)$
	化学反应	R	R
	力平衡	g	$g+\Phi-1$
		$g-S$	$g-S$
自由度		$K'+1-R+(S-g)$	$K'-\Phi-(g-S)+2$

若每个界面品种只有一个表面相，g=S，此时 $f=K'-\Phi+2$，就变为基础物理化学的相律。

$K'-\Phi-(g-S)+2$

例1：十六烷醇在水面上成膜，设水面上气体是纯氮气，判断该体系的f=?

解：R=0、K'=3 (H_2O、N_2、醇)、Φ=2(g, L)、g=S=1 。

f=3.

所以此结果说明，除了T，p 之外，还必须知道组成每个十六烷醇分子所占的面积<u>或分子大小</u>，才能断定此醇膜的性质。

例2 若例1中有两个表面相(一个液态膜和一个固态膜)，

g=2，S=1，

f = 2。

此结果的意义是在T、p 条件下，π_1=π_2 一定成立。