

表面相

两体相接触之处平衡后必有表面，在该表面上一定有表面相(至少有一个)存在。

界面品种

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

弯曲表面的相律 $f = K' + 1 - (g - S)$

平面表面的相律 $f = K' - \phi - (g - S) + 2$

体相 ϕ 和表面相 g 的区别

(2)若透镜大到可以目睹，则不必考虑曲率的影响，此时压力都基本相等，体系又减少了一个自由度，按式 $f = K - (g - S) + 1$ ， $f = 2$ 。

也可以直接按平面表面体系相律式 $K' - \phi - (g - S) + 2$ 计算。

$\phi = 3$ ，所以 $f = 2$ 。说明只要指定 (T, p) ，则其他性质如表面积等就都确定了。

(2)若表面膜不互溶， $K' - \phi - (g - S) + 2$

此时为两个表面相(平面)， $g = 2, S = 1$

$\phi = 2$ [H₂O(L), N₂(g)]
 $K = 4$ [H₂O, N₂及膜的两个组分]
 则 $f = 3$ 。

这三个自由度可以是

(T, p, r_1^0)

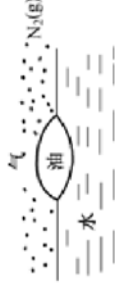
(T, p, π)

$\left(T, p, \frac{r_1}{r_2} \right)$

等等

3. 体系中有曲面也有平面的相律分析

例: 一个有机液体的透镜浮于水面上



$\phi = 3$, 气、水、油。

$S = 3$, 三个界面品种:油-气, 水-气、油-水,

$g = S = 3$ 每个界面上只有一个表面相

$K = 3$ (油、水、氮气)

(1)若三个界面皆是弯曲的，由式 $f = K - (g - S) + 1$ 得到 $f = K + 1 = 4$,

弯曲表面要考虑力平衡条件(界面张力和表面压)，这里又有曲面又有平面...如何考虑力平衡?

4. 排除现象与表面相律

把图中槽尺向左推进压缩膜，到一定程度就会有些分子自表面相被挤出又形成新的相，根据实验条件及成膜物的性质，此新相可以是液态或细微晶体。



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

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

(3) 一个表面相(平面型)，另一个表面上因挤压形成了目睹的**透镜状**新体相，

这个新体相出现又多出两个表面相，

$S = 3, g = 3$

$\phi = 3$ [H₂O(L), N₂(g), 透镜状新体相]

$K = 4$ [H₂O, N₂及膜的两个组分]

因透镜肉眼可见，平面表面相律仍成立，则 $f = 3$ 。

这三个自由度可以是 (T, p, π) 或 (T, p, r_1) 等

水-气	$\Delta p = 0$
油-气	$\Delta p = \frac{2\gamma}{r_{油-气}}$
油-水	$\Delta p = \frac{2\gamma_{油-水}}{r_{油-水}}$



三个表达式各不相同，但是独立变数少一个(水-气界面是平面的)，所以减少了一个自由度。结果 $f = K = 3$ 。

$f = 3$ ，由 T, p 及一个表面积(或曲率半径)确定体系

注意1: 上述三个力平衡表达式各不相同，虽然独立变数少一个，力平衡条件并未减少

注意2: 只对很小的透镜曲率半径(10^{-7} m)时表面效应才显著

现在我们来讨论二组分混合膜(液相为水，气相为氮气)

(1)若成膜的两个组分在表面上可以无限混合

此时一个表面相， $S = g = 1$,

$\phi = 2$ [H₂O(L), N₂(g)],

$K = 4$ [H₂O, N₂及膜的两个组分]

根据平面表面相律 $K' - \phi - (g - S) + 2$ ，则 $f = 4$ 。

这四个自由度可以满足 (T, r_1, p, π) 或 (T, p, Γ, C_2) 等。

n_i' 表面过剩量(过剩二字是体现在体相总量和表面物质总量之差)

表面吸附量 $\Gamma_i = \frac{n_i'}{A}$ 单位面积上的过剩量称为表面浓度

对于二组分只有一个界面相的体系，当我们考察L-g界面时，把溶液中的溶剂1选作参考点，此时有 $r_1 = 0$

根据Gibbs吸附等温方程式

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 = -\Gamma_2^0 RT d \ln a_2 \quad \Gamma_2^0 = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right)$$

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

(4) 二个表面相(平面型)，另加一个可以目睹的透镜

$K = 4$ [H₂O, N₂及膜的两个组分]

$\phi = 3$ [H₂O(L), N₂(g), 目睹的透镜]

$S = 3$

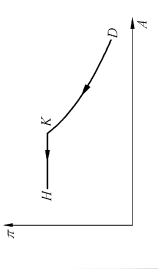
$g = 4$

这两个自由度 $f = 2$

可能是 (T, p)

例3 若二组分不互溶，在表面上成膜就为两个表面相，没有出现过透之前， $f=3$ (同情况(2))，除了T、p之外，还可任选一个强度变数，例如在等温、等压条件下， $\pi = \pi(A)$ ，二者存在函数关系，在压缩过程中， n_1 、 n_2 、 I_1 等都不变，见图DK段。

当继续压缩后，如果组分1的排出压力小于组分2的排出压力，将有组分1首先形成新体相，就变成情况(4)。这时 $f=2$ ，温度、压力指定后，滑尺继续推进，也不会发生变化，也就是图中KH段。



•10

1.3.1.1 液滴尺寸r大小对饱和蒸气压的影响

$$p^s - p^l = \gamma \left(\frac{dA}{dV} \right)_{T,p}$$

1. Kelvin公式

当液滴为球形且半径为r时，

$$\Delta p = p^s - p^l = \frac{2\gamma}{r_L}$$

g、L两相平衡时， $\mu^L = \mu^s$

$$\mu^s(T, p^s) = \mu^l(T, p^l)$$

设液体饱和蒸气压为 p_0 ，这是等温下平面液体与蒸气平衡 $p_0 = p_{外}$

平面表面 $\mu^s(T, p_0) = \mu^l(T, p_0)$

弯曲表面 $\mu^s(T, p^s) = \mu^l(T, p_0 + \frac{2\gamma}{r})$

(a) $r_L > 0, p_r > p_0$

说明当有液滴形成时 $p_{气} > p_{液}$

不考虑表面问题时，若 $P_{气} = P_{液}$ ，就达到气-液平衡

考虑表面问题时，若 $p_{气} = p_{液} = p_0$

$$\text{则 } \mu^s(T, p^s) = \mu^l \left(T, p_0 + \frac{2\gamma}{r_L} \right) > \mu^l(T, p_0) = \mu^s(T, p_0)$$

即 $\mu^s < \mu^l$

$$p_{气} = p_r \quad \mu^s = \mu^l$$

若 $P > P_{气} > P_{液}$ ，此时小液滴不能析出，气相为过饱和蒸气

p/P_0 过饱和度

这种平衡是随速率半径r而变化的暂时平衡——亚稳态。说明随着液滴尺寸的增加过饱和度下降，暂时平衡被破坏，更有利于自动转变为液体

•17

1.3 表面现象与亚稳态

亚稳态一般是指过冷、过热、过饱和现象，在相变过程中面积A发生显著变化的那一阶段。

此时，体系不是处于真正的平衡态，而是由于某种原因能够长时间相对存在的热力学不稳定状态。这种热力学上不稳定而又能相对长时间间存在的状态称为亚稳态。

•13

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \tilde{V}_L (p_r - p_0) = \tilde{V}_L \frac{2\gamma}{r_L}$$

p_0 对应曲率半径 $r_0 \rightarrow \infty \quad p_0 = p_{外}$

$$r_L \quad p^s = p_r$$

液体密度 ρ ，相对分子质量M，

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_L} - \frac{1}{r_0} \right)$$

Kelvin公式

•16

平面时 $r_g \rightarrow \infty \quad p_{液}^s = p_{外} + gh\rho$

在表面 $h=0$ ，则 $p_{液}^s = p_{外} = p_0$

其对应温度为 T_0^0 ，这是液体的正常沸点。

曲面时，若 r_g 很小时， $p^s = p_{外}$ ，不能蒸发。

升高温度到 T_0 ，提高气相压力后，

满足 $p_{液}^s \geq p^s = p_{外} + gh\rho + \frac{2\gamma}{r_g}$ 条件后才能逸出

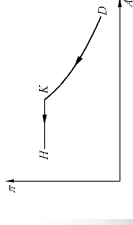
$$\Delta T = T_0 - T_0^0 \quad \text{过热度}$$

•19

例4 若二组分在表面上可以无限混合，仍用 n_1 、 n_2 mol物质形成一个表面相，然后重复压缩实验，当透视镜出现之前，体系是(1)型。在这种情况下，指定T、p、后，再指定一个如 $\frac{A}{V}$ 。

才能得到 $\pi = \pi(A)$ ，DK段。当透视镜出现后，体系是(3)型，若继续指定 $(T, p, \frac{A}{V})$ ，由于此时 $f=3$ 在图上而条件自由度 $f=0$ ，将产生平台KH段。

注意，如果指定T、p，而对 I_1 和 I_2 不指定，体系中 $\pi = \pi(A)$ 仍为曲线关系。



•11

$$p^s - p^l = \gamma \left(\frac{dA}{dV} \right)_{T,p}$$

$$\mu^s(T, p^s) - \mu^l(T, p_0) = \mu^l(T, p_0 + \frac{2\gamma}{r_L}) - \mu^l(T, p_0)$$

取微小变化 $d\mu^s = d\mu^l$

$$\tilde{G} = \mu$$

$$d\mu = d\tilde{G} = -SdT + \tilde{V}dp$$

$$\int_{p_0}^{p^s} \tilde{V}_g dp^s = \int_{p_0}^{p_0 + \frac{2\gamma}{r_L}} \tilde{V}_L dp^l$$

气相按理想气体处理 $\tilde{V}_g = \frac{RT}{p}$

液相按常数处理 \tilde{V}_L

$$RT \ln \frac{p^s}{p_0} \Big|_{p=p_0}^{p=p_r} = \tilde{V}_L \Big|_{p=p_0}^{p=p_0 + \frac{2\gamma}{r}}$$

(b) 液体中形成气泡的逸出条件

$$p^s - p^l = \frac{2\gamma}{r_g}$$

$$p^s = p^l + \frac{2\gamma}{r_g}$$

$$p^l = p_{外} + gh\rho$$

$$p^s = p_{外} + gh\rho + \frac{2\gamma}{r_g}$$

$$p_{液}^s \geq p^s = p_{外} + gh\rho + \frac{2\gamma}{r_g}$$

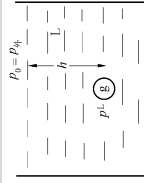
气泡才能克服液体内部压力及附加压而逸出

$r_g \downarrow$ 即当形成小气泡时，需要的气相压力

更大，困难程度也高。

$p_{液}^s \uparrow$ 办法：一般是升温

•18



•17

例1: $p_{\text{外}}=101325\text{Pa}$, $T=100^\circ\text{C}$, 水的饱和蒸汽压为 $p_0=101325\text{Pa}$, $\gamma=58.58 \times 10^{-3}\text{Nm}^{-1}$
若首先生成气泡半径为 10^{-8}m , 问能否逸出?

解: $r_g=1 \times 10^{-8}\text{m}$

小气泡承受的附加压为: $\Delta p=2\gamma/r=117.77 \times 10^5\text{Pa}$

若小气泡逸出需要克服的压力为

$$p^s = p_0 + ghp + \frac{2\gamma}{r_g} = 118.7 \times 10^5\text{Pa} \text{ 忽略静压力 } p_{\text{静}} \approx \rho \cdot \text{数据很小}$$

100°C 时小气泡内水的蒸汽压为 $p_0=101325\text{Pa}$

$$p_{\text{饱}}^s = p_0 < 118.7 \times 10^5\text{Pa}$$

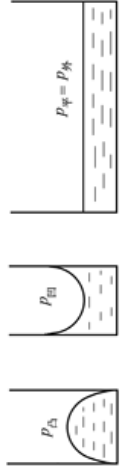
所以小气泡不能逸出。

• 20

(c) 液面的凹性不同, 其饱和蒸汽压也不同

$$\text{Kelvin方程中 } r \text{ 为液滴曲率半径, } \ln \frac{p_s}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho RT r} = \frac{2\gamma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)$$

$$r_L > 0, r_g < 0 \quad r_L < 0, r_g > 0$$



所以, 凸起液面上的蒸汽压 $p_{\text{凸}}^s$ 大于平液面的蒸汽压 p_0 , 而平液面的蒸汽压又大于凹液面的蒸汽压 $p_{\text{凹}}^s$ 。

$$p_{\text{凸}}^s > p_{\text{平}}^s > p_{\text{凹}}^s \quad (\text{饱和蒸汽压})$$

• 23

若将温度提高到 276°C ,

此时饱和蒸汽压 $p_{\text{饱}}^s = 60.49 \times 10^5\text{Pa}$

此时 $\gamma = 28.8 \times 10^{-3}\text{Nm}^{-1}$

$$\frac{2\gamma}{r_g} = 57.6 \times 10^5\text{Pa}$$

$$p^s = p_0 + ghp + \frac{2\gamma}{r_g} \approx p_0 + \frac{2\gamma}{r_g} = 58.6 \times 10^5\text{Pa}$$

$$p_{\text{饱}}^s > p^s$$

满足不等关系, 气泡可以逸出。

在实际当中要使 101325Pa 外压下的水沸腾, 温度并没高达 200°C 以上, 这是为什么?

• 21

毛细管上升
将毛细管插在液体中时, 管内液面形成高度差的现象叫做毛细现象。

对于同一液面高度过 $P_a = P_a = P^0 = P^0$ (a)

对于轴线上O点液相的压力 P_0 。

由于凹面界面两侧的压差为 $P^0 - P_0 = \Delta P = \frac{2\gamma}{r}$ (b)

静水压原理, $P_a = P_0 + \rho gh = P_0 + \rho_L gh$ (c)

$\Delta p = \rho_L$ 液体和气体的密度差;

h 毛细管上升高度; g 重力加速度

由(a)和(c)得到 $\rho_L gh = \frac{2\gamma}{r}$ (d)

比较(b)和(d)得到 $P^0 - P_0 \approx \rho_L gh$ (e) 将 $R = r \cos \theta$ 代入(e)得

$$\gamma = \frac{\rho_L h g R}{2 \cos \theta}$$

通过测量 h 和 θ 就可求液体的表面张力

4

从以下几个方面来分析

a. 一般测定的是液体内部的本体温度, 而盛液体的容器与火焰接触处的温度实际要比本体温度高, 这就有可能使与器壁接触的液体局部过热后先形成气泡使其沸腾。

b. 更重要的是在容器(固体)与液体的界面上形成的并不是一个非常小的球形气泡, 而是一个半径较大的圆形穴或凹形气穴(该穴非常薄), 导致非自发形“核”, 这就使沸腾容易发生, 如图所示。

c. 实际容器固体表面不是理想化的平面, 有一定的表面粗糙度, 如平均高度偏差。这样在固-液界面的凹处形成凹形气穴, 此时液体曲率半径大于零

$$p^s = p_0 + ghp - \frac{2\gamma}{r_L}$$

$$\text{若 } p_0 + ghp - \frac{2\gamma}{r_L} \leq p_{\text{饱}}^s \leq p_0 + ghp$$

就可有气体稳定存在, 不需要过热也能气化

当然要全面考虑的话, 气体稳定存在, 但是不能逸出 $p_{\text{饱}}^s \leq p_0 + ghp$

• 22

土壤能由空气中吸收水分是因为土壤具有毛细管结构, 土壤中具有无数的毛细管, 在这些毛细管壁上往往吸附着一层极薄的水膜。

这局部区域(毛细管半径小的部位)形成凹形水面, 与凹形水面成平衡的蒸汽压被低, 比大气中水蒸气的压力低得多, 这样就使得土壤有可能从空气中吸收水蒸气。

进入毛细管中的水蒸气超过饱和状态, 随即液化凝结, 这就是毛细凝聚。

要注意毛细凝结现象发生的前提是多孔固体易被所凝聚液体润湿才能促使凹液面形成。

思考题: 空气中金属板的隙缝中很容易生锈, 为什么? 毛细凝聚

• 25