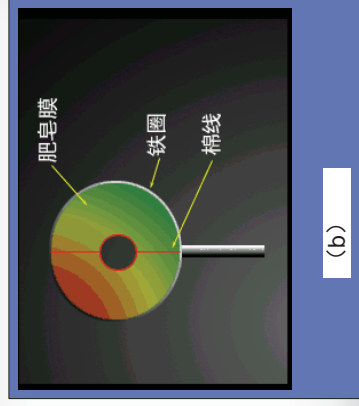


1. 表面和界面性质的最基本的问题或核心内容
 表面的原子结构和电子态
2. 固体表面发射电子的几种情况
 热阴极、光电阴极、次生电子阴极、场致发射
3. XPS、UPS、AES、LEED、FEM、TEM、TPD
4. 超高真空度 10^{-8}Pa
5. 物质的聚集状态界面通常可分几类？

固-气(s/g)、固液(s/l)、固固(s/s)、液液(l/l)、液气(l/g)

1.1 表面张力与表面吉布斯函



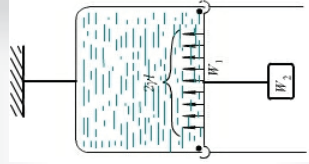
表面张力计算举例
 将一个活动边框的金属线框架放在肥皂液中，然后取出悬挂，滑动边在下面。由于金属框上的肥皂膜的表面张力作用，可滑动的边会被向上拉，甚至顶部。

• 在活动边框上挂一重物使边框在某一位置平衡。分析受力如下：

$$F = 2\gamma l \quad \text{N/m m}$$

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

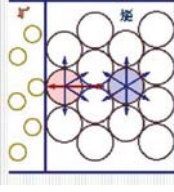
注意： l 是滑动边的长度，因膜有两个面，所以边界总长度为 $2l$ 。 W_1 所产生的 F 等于重物质量 W_2 与边框质量 W_1 所产生的重力。



第一章 表面热力学基础

哈尔滨工业大学 化工学院
 姚忠平

一、表面张力 (surface tension)
 在两相界面上物质分子所处的环境与体相内部不同
 L-g相界面



对于液体内部一个分子, $\sum F_i = 0$ (对称)
 界面上的一个液体分子受力情况
 气相分子间力 $F_g < \text{液相分子间力 } F_l$
 $\therefore \sum F_i \neq 0$ (非对称)

• 结果：表面分子受到液相内部的拉力，有向液相内部迁移的趋势，所以液相表面有自动缩小的倾向。

表面张力产生的原因

二、表面Gibbs函 G^γ

1. 表面功 (surface work)

如果把分子从内部移到界面，可逆的增加表面积，就必须克服体系内部分子之间的作用力，对体系做功。
 温度、压力和组成恒定时，可逆使表面积增加 dA 所需要
 对体系作的功，称为表面功。

$$\delta W' = \gamma dA$$

2. 表面自由能 (surface free energy)

考虑了表面功，热力学基本公式中应相应增加 γdA 一项，即：

$$G = -S dT + V dP + \gamma dA + \sum \mu_B d n_B$$

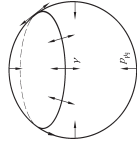
$$\therefore \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_B}$$

内容

- 1.1 表面张力与表面吉布斯函
- 1.2 表面体系的相律分析
- 1.3 表面现象与亚稳态
- 1.4 润湿现象特性及应用

表面张力定义 γ (界面张力)：

沿着表面的切线方向，
 垂直于界面边缘，
 单位长度上的
 收缩张力



三、界面张力与温度的关系

运用全微分的性质，在恒压组成条件下，可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, P, n_B} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, P, n_B}$$

等式左方为正值 (因为表面积增加，熵总是增加的)

所以， γ 随 T 的增加而下降。

表面熵 是指在等温等压下，一定量的液体增加单位表面积时熵的增量

$$S^s = \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, P, n_B} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, P, n_B}$$

• 可利用实验可测的量来得到难以从实验上测定的表面熵值

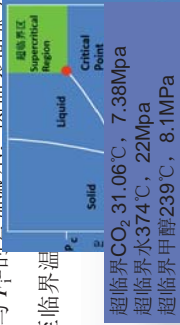
•分子运动论的解释：以液气界面为例

- 液相：温度上升时液体分子的热运动加剧，分子间距离增大，密度减少，从而减弱了对表面分子的引力；
- 气相：温度增加，密度反而增大，因此增加了对表面分子的引力。

•两种效应使 $F_{T \perp}$ 与 $F_{T \parallel}$ 的差别减小，因而表面张力下降。

当温度升高至临界温度，超临界流体374°C, 22MPa
面消失 $\gamma = 0$ 。

超临界界CO₂ 31.06°C, 7.38MPa
超临界界水374°C, 22MPa
超临界界甲醇239°C, 8.1MPa



五、界面张力的其它影响因素

(1)与物质的本性有关。

对纯液体或纯固体，表面张力决定于分子间形成的化学键能的大小，一般化学键越强，表面张力越大。

物质	温度	界面张力 γ (N/m)
金属键	熔点	1.880
	Fe	0.768
	Zn	0.583
离子键	Mg	1.000
	NaCl	0.098
	CaCl ₂	0.077
共价键(非极性)	BaCl ₂	0.096
	Cl ₂	0.025
	-30°C	0.026
(非极性)	CH ₄	0.026
	H ₂ O	0.073

• (金属键) > (离子键) > (极性共价键) > (非极性共价键) • 13

•分析：由两个体相与一个表面相构成的多组分 n_i ($0 < i \leq k$)体系，将其整体看成是封闭体系，以内能判据，体系平衡时，有

$$dU_{S,V,n_i} = (dU^\alpha + dU^\beta + dU^\gamma)_{S,V,n_i} = 0$$

对于每一相有 $dU^\alpha = -p^\alpha dV^\alpha + T^\alpha dS^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$

$$dU^\beta = -p^\beta dV^\beta + T^\beta dS^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dU^\gamma = -p^\gamma dV^\gamma + T^\gamma dS^\gamma + \sum_i \mu_i^\gamma dn_i^\gamma$$

由于总熵S，总体积V，总组成 n_i 恒定，必有

$$dS^\alpha + dS^\beta + dS^\gamma = 0; \quad dS^\gamma = -(dS^\alpha + dS^\beta)$$

$$dV^\alpha + dV^\beta + dV^\gamma = 0; \quad dV^\gamma = -(dV^\alpha + dV^\beta)$$

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta + dn_i^\gamma = 0; \quad dn_i^\gamma = -(dn_i^\alpha + dn_i^\beta)$$

(1) 一般规律

对绝大多数液体 $T \uparrow, \gamma \downarrow$
对Cd, Fe, Cu合金及一些硅酸盐液体, $T \uparrow, \gamma \uparrow$ 。

(2) 经验公式:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^k$$

T 为绝对温度, γ_0 为绝对零度时的表面张力。
Van der Waals从热力学角度改进了上式, 得到 $\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$
 n 一般为接近1的常数。液体金属的 n 为1, 有机物的 n 约为1.21

Ramsay和Shields提出的 γ 与 T 的经验式较常用:

$$\gamma V_m^{2/3} = k (T_c - T - 60)$$

式中 V_m 为摩尔体积, k 为普适常数, 对非极性液体, $k = 2.2 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(3) 经验公式
另一类公式的一般形式:

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2 + cT^3$$

•(2) 与所接触的邻相性质有关

接触相	γ (N/m)	接触相	γ (N/m)
水	0.0502	汞	0.450
正庚烷	0.0450	正庚烷	0.318
四氯化碳	0.0350	苯	0.357
苯	0.0018	乙醇	0.389

•(3) 与溶液组成有关: 溶质的加入对溶液表面张力将产生影响

- a) 有些溶质加入后能显著地降低液体的表面张力, 这类物质称为表面活性物质, 如洗衣服时用的肥皂。
- b) 有些溶质加入到液体中使液体的表面张力增加, 称为表面活性物质, 无机盐如食盐。

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

四、界面张力与压力的关系
运用全微分的性质, 在等温恒组成的条件下, 同样得:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T, p, \sum_i n_i}$$

等温等压条件下, 增加液体的表面积, 体积几乎不变。右式近似为0, 所以表面张力随压力也变化不大。

实验结果: 有时 p 增加, γ 减小; 有时 p 增加, γ 增加

一般情况下, 增加体系的压力, 表面张力下降。

a. p 增加, 两相间密度差减少, γ 减小

b. p 增加, 气体在液体表面上的吸附使表面能降低 (吸热), 因此 γ 减小

c. p 增加, 气体在液体中的溶解度增大, 表面能降低

1.2 表面体系的相律

1.2.1 表面的相平衡条件

(a) 基础物理化学中的相平衡的条件 (平面表面)
当一个体系处于热力学平衡时, 一般应满足:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_{ph}$$

$$P_1 = P_2 = \dots = P_{ph}$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1$$

$$\sum_i \gamma_i \mu_i = 0$$

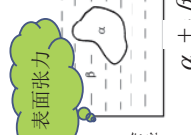
热平衡: $T_1 = T_2 = \dots = T_{ph}$

力平衡: $P_1 = P_2 = \dots = P_{ph}$

相同化学势平衡: $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1$

化学反应平衡: $\sum_i \gamma_i \mu_i = 0$

(b) 在含有表面相的组分双相平衡体系中, 是否还是上述四条呢?
定性来看可能对平衡产生影响, 对温度不会有影响。相变过程不存在化学反应, 若有化学反应, 则 $\sum_i \gamma_i \mu_i = 0$ 成立。



$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma \quad \text{热平衡}$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \quad \text{相同化学势平衡}$$

•因V与A有关联, 故

$$(p^\gamma - p^\beta) dV^\alpha + (p^\gamma - p^\beta) dV^\beta + \gamma dA = 0$$

利用Gibbs无厚度模型可知 $V^\gamma \equiv 0$

$$\text{且 } V = V^\alpha + V^\beta + V^\gamma, \quad dV = 0$$

则有 $dV^\alpha = -dV^\beta$

代入上式得

$$(p^\gamma - p^\beta) dV^\alpha - (p^\gamma - p^\beta) dV^\alpha + \gamma dA = 0$$

$$-(p^\alpha - p^\beta) dV^\alpha + \gamma dA = 0$$

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