

1. 表面张力

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

2. 表面自由能

gamma = (dG/dA)\_{T,P,n\_i}

gamma = (dG/dA)\_{T,P,n\_i} = (dU/dA)\_{S,V,n\_i}

3. gamma与温度关系

gamma与压力关系

4. 其它影响因素

物质的本性（化学键），邻相性质，溶液组成

表面相:

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。

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



在g-L界面上，表面相的物理状态不同，有液态膜，气态膜，固态膜。

同为一个界面，却同时存在几个表面相。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。

反之，虽说有三个表面相存在，但界面品种只有一个(g-L)

Table with columns S, g, g-S and rows of values for different interface types.

体系中S界面品种g表面相pi=pi\_j, i,j的限制数

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, mu\_i^alpha = mu\_i^beta = mu\_i^gamma

(p^alpha - p^beta) = gamma \* (dA/dV^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alpha相

A = 4\*pi\*r^2, dA = 8\*pi\*r\*dr, V^alpha = 4/3\*pi\*r^3, dV^alpha = 4\*pi\*r^2\*dr

p^alpha - p^beta = (8\*pi\*r^2)/(4\*pi\*r^3) \* gamma = 2\*gamma/r

p^alpha - p^beta = 2\*gamma/r

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?



表面相为水膜，但组成界面的体相不同，为g-L1、g-L2。

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，而决定表面相的除了成分及状态外，还要看界面品种如何。

弯曲表面的相律公式

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

① 对于只含有曲面的体系，体相的数目phi不影响自由度数。

② 当界面品种S和表面相数g相同同时，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

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))

2. 有不溶物表面膜 设膜对单位长度云母片所施加力为pi 云母片长度为l 片向左移动了dx 则膜所做之功 delta W膜 = pi \* dx



在膜展开过程中，面积变化为 dA = l \* dx 平衡时，液面的表面Gibbs函数降低值为 -dG^gamma = gamma \* dA - gamma \* dA

-dG^gamma = (gamma\_0 - gamma) \* dx = pi \* 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

1.2.2 表面体系的相律

根据热力学理论，任一均相体系某一性质可用 f(T, p, X\_1, ..., X\_{k-1}) 来描述

根据热力学理论，任一表面相某一性质可用 f(T^gamma, p^gamma, X\_1^gamma, ..., X\_{k-1}^gamma, A) 来描述

R个独立的化学反应

(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, f = K - (g - S) + 1

此时 K' = 1, R = 0, g = S = 1, phi = 2

例: 如一个纯液滴悬于其蒸气中。

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

在表面体系中此处在两个自由度，如(T, p^s)及(T, p\_l)或(T, r^s)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Delta p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 -> 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	$\phi(K^{(+)}) + g(K^{(+)})$	$\phi(K^{(+)}) + g(K^{(+)}) + 2$
热平衡	$(g + \phi - 1)$	$(g + \phi - 1)$
相间化学势平衡	$K^{(+) (\phi + g - 1)}$	$K^{(+) (\phi + g - 1)}$
化学平衡	R	R
力平衡	g g - S	g + $\phi - 1$ g - S
自由度	$K^{(+) + 1 - R + (S - R)$	$K^{(+) - \phi - (g - S) + 2$

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。

• 10

$K^{(+) - \phi - (g - S) + 2$

**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),  $\phi=2$  ( $g, L$ ),  $g=S=1$ 。

$$f=3.$$

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或分子大小, 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,  $\pi_1 = \pi_2$  一定成立。

• 11