

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

**平面表面的相律**  $K' - \phi - (g - S) + 2$

### 体相 $\phi$ 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(平面型)， $g = 2, S = 1$

$\phi = 2$  [H<sub>2</sub>O(L), N<sub>2</sub>(g)]

$K = 4$  [H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>及膜的两个组分]

则  $f = 3$ 。

这三个自由度可以是

$(T, p, r_1^0)$

$(T, p, \pi)$

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

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**滑尺**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，

$S = 3, g = 3$

$\phi = 3$  [H<sub>2</sub>O(L), N<sub>2</sub>(g), 透镜状新体相]

$K = 4$  [H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>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  $(T, p, \pi)$  或  $(T, p, r_1)$  等



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， $S = g = 1$ ，

$\phi = 2$  [H<sub>2</sub>O(L), N<sub>2</sub>(g)]，

$K = 4$  [H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>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  $(T, r_1, p, \pi)$  或  $(T, p, \Gamma, C_2)$  等。

$n_i^s$  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  $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A}$  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

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

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

(4) 二个表面相(平面型)，另加一个可以**目睹的透镜**

$K = 4$  [H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>及膜的两个组分]

$\phi = 3$  [H<sub>2</sub>O(L), N<sub>2</sub>(g), **目睹的透镜**]

$S = 3$

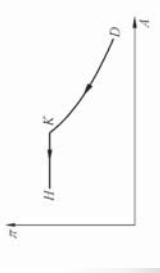
$g = 4$

这两个自由度  $f = 2$

只可能是  $(T, p)$

例3 若二组分不互溶，在表面上成膜就为两个表面相，没有出现过饱和， $f=3$ (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，见图中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 $p_0 = p^s$

平面表面  $\mu^S(T, p_0) = \mu^L(T, p_0)$

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

• 13

(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  $p_{气} = p_{液} = p_0$

$$\text{则 } \mu^L(T, p^L) = \mu^L(T, p_0 + \frac{2\gamma}{r}) > \mu^L(T, p_0) = \mu^S(T, p_0)$$

即  $\mu^S < \mu^L$

只有  $p_{气} = p_r$  才能  $\mu^S = \mu^L$  此时气-液两相呈新的平衡

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

$p/p_0$  过饱和度和

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

• 16

### • 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，在相变过程中表面积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存在的状态称为亚稳态。

• 12

$$RT \ln \frac{p^s}{p_0} = \tilde{V}_L (p_{外} + \frac{2\gamma}{r} - p_0)$$

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

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

液体密度 $\rho$ ，相对分子质量 $M$ ，

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

Kelvin公式

• 15

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

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 $T_6$ 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

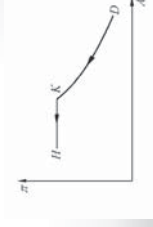
$$\Delta T = T_6 - T_0^0 \quad \text{过热度}$$

• 18

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

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

取微小变化  $d\mu^S = d\mu^L$

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

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

液体看成是不可压缩的， $\tilde{V}_L$  近似为常数

$$RT \ln \frac{p^S}{p_0} = \tilde{V}_L (p_{外} + \frac{2\gamma}{r} - p_0)$$

• 14

(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

• 17



• 18

例1:  $p_{\text{外}}=101325\text{Pa}$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ , 水的饱和蒸汽压为  $p_0=101325\text{Pa}$ ,  $\gamma=58.58 \times 10^{-3}\text{Nm}^{-1}$

若首先先生成气泡半径为  $10^{-8}\text{m}$ , 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

$$p^* = p_{\text{外}} + g h \rho + \frac{2\gamma}{r_g} = 118.7 \times 10^5\text{Pa} \quad \text{忽略静压力 } p_{\text{静}} = \rho \cdot \text{数据很小}$$

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

$$p_{\text{气}}^* = p_0 < 118.7 \times 10^5\text{Pa}$$

所以小气泡不能逸出。

•

若将温度提高到  $276^\circ\text{C}$ ,

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

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

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

$$p^* = p_{\text{外}} + g h \rho + \frac{2\gamma}{r_g} \approx p_{\text{外}} + \frac{2\gamma}{r_g} = 58.6 \times 10^5\text{Pa}$$

$$p_{\text{气}}^* > p^*$$

满足不等关系, 气泡可以逸出。

在实际当中要使 **101 325 Pa** 外压下的水沸腾, **温度并**  
**没高达 200°C 以上, 这是为什么?**

•

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**半径较大的圆形凹穴或凹形气穴**(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



$$R = 1 - 2 \times 10^{-3}\text{m}$$

$$p^* = p_0 + g h \rho - \frac{2\gamma}{r_L}$$

$$\text{若 } p_{\text{外}} + g h \rho - \frac{2\gamma}{r_L} \leq p_{\text{气}}^* \leq p_{\text{外}} + g h \rho$$

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**  $p_{\text{气}}^* \leq p_{\text{外}} + g h \rho$

•