

• **复习**  
**亚稳态:** 热力学上不稳定而又能相对长时间存在的状态, 相变时表面积或曲率半径显著变化

**Kelvin公式**  

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

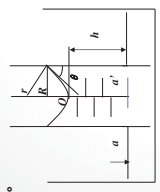
**液体中形成气泡的逸出条件**  $p_{\text{泡}}^s \geq p^s = p_{\text{外}} + gh\rho + \frac{2\gamma}{r_g}$

气→液相变, 蒸气过饱和度和  $P/P_0$

气←液相变, 液体过热  $\Delta T = T_0 - T_0^0$

**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。



$\rho_L g h = \frac{2\gamma}{r}$   
 通过测量  $h$  和  $\theta$  就可求液体的表面张力  $\gamma = \frac{\rho_L h g R}{2 \cos \theta}$

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薄膜。这局部区域毛细管半径小的部位形成凹形水面, 与凹形水面平衡的蒸气压极低, 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。

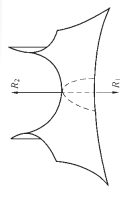
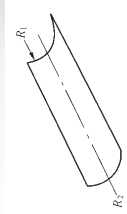
讨论:

④圆柱面  $R_1 \rightarrow \infty$   $\Delta p = \frac{2\gamma}{R_2}$   $\Delta p = 0$

⑤平面  $R_1 \rightarrow \infty$   $R_2 \rightarrow \infty$   $\Delta p = 0$

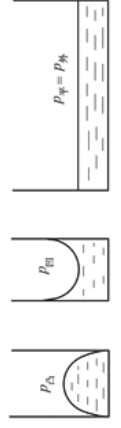
⑥特例—马鞍形 在马鞍形的鞍点上

$R_1 = -R_2$   $\Delta p = 0$



(c) 液面的凹性不同, 其饱和蒸气压也不同  
 Kelvin方程中  $r$  为液滴曲率半径,  $\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R T r} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)$

$r_L > 0, r_g < 0$   $r_L < 0, r_g > 0$

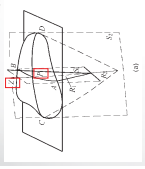


所以, 凸起液面上的蒸气压  $p_{\text{凸}}$  大于平液面的蒸气压  $p_0$ , 而平液面的蒸气压又大于凹液面的蒸气压  $p_{\text{凹}}$ 。

$p_{\text{凸}} > p_{\text{平}} > p_{\text{凹}}$  (饱和蒸气压)

• 2. 杨 (Young) - 拉普拉斯 (Laplace) 方程

形状任意的连续曲面上任意一点的曲率半径



(a)  $P$  点法线方向为  $Z$ ,  $S_1, S_2$  两个面都经过  $Z$  轴, 且  $S_1$  垂直于  $S_2$   
 $S_1$  和曲面交线为  $APB$ ,  $P$  点对应曲率半径  $R_1$ ;  $S_2$  和曲面交线为  $CPD$ ,  $P$  点对应曲率半径  $R_2$ 。由解析几何可证明, 这两个相互垂直面与原曲面交线的曲率半径倒数之和为一常数。  
 $\frac{1}{C} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

(b) 中  $ABCD$  代表曲面的微小部分, 若曲面在  $Z$  方向发生位移  $\Delta z$  后变为  $A'B'C'D'$

$dA = (x+dx)(y+dy) - xy \approx xdy + ydx$   
 $dV = (xy+dA)\Delta z \approx xy\Delta z$

同理  $\frac{1}{R_2} = \frac{dy}{y\Delta z}$

$\frac{dA}{dV} = \frac{x+dx}{xy+dA} \approx \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$  任意曲面的曲率半径的表达式

$p^s - p^l = \gamma \left( \frac{dA}{dV} \right)_{T, V} = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

• 1.3.2 颗粒尺寸  $r$  大小对固-液相变过程的影响

1. 纯液体结晶的过冷

纯物质  $\bar{G} = \mu \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_p = -S$

焓与体系混乱度有关, 固相的有序性比液相强

$\bar{S}^L > \bar{S}^S$

$\left[ \left( \frac{\partial \mu^L}{\partial T} \right)_p \right] > \left[ \left( \frac{\partial \mu^S}{\partial T} \right)_p \right]$

不考虑表面问题,  $L \leftrightarrow S$  两相平衡时

$T = T_f^0 (\mu^L = \mu^S)$  正常凝固点

$T < T_f^0, \mu^L > \mu^S$  液体自动结晶  
 $T > T_f^0, \mu^L < \mu^S$  液体自动熔化

20°C时, 水滴曲率半径与蒸气压的关系

$r/m$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-9}$
$p_{\text{滴}}/p_{\text{平}}$	1.001	1.011	1.110	2.927

20°C时, 凹形水面曲率半径与蒸气压的关系

$r/m$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-9}$
$p_{\text{凹}}/p_{\text{平}}$	0.9969	0.9891	0.8977	0.3390

纳米尺寸时, 蒸气压发生显著变化。

讨论:

①球面  $R_1 = R_2 = R_0$

$p^s - p^l = \frac{2\gamma}{R_0}$

②液体中气泡  $p^s - p^l = \frac{2\gamma}{r_g}$

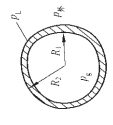
③气泡膜

$R_1$  为气相曲率半径,  $R_2$  为液相曲率半径, 因膜很薄  $R_1 \approx R_2$

对膜内  $p^s - p^l = \frac{2\gamma}{R_1}$

对膜外  $p^s - p^l = \frac{2\gamma}{R_2}$

$p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = p^s - p_{\text{外}} = \frac{4\gamma}{R} (R = R_1 \approx R_2)$



考虑表面因素, 在  $T_f^0$  时, 设析出小晶体为球形, 半径为  $r$ ,

$\mu^L(T_f^0, p_0) = \mu^S \left( r^0, p_0 + \frac{2\gamma}{r} \right)$

$p_0 < p_0 + \frac{2\gamma}{r}$

$\mu^L \left( T_f^0, p_0 + \frac{2\gamma}{r} \right) > \mu^L(T_f^0, p_0)$  所以此温度下没有结晶!

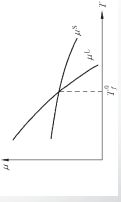
要想使  $\mu^S = \mu^L$  等式成立, 就得设法使  $\mu^L$  ↑ **降温**

当  $T$  ↓ 时,  $\mu^L$  ↑ 得多,  $\mu^S$  ↑ 得少, 此时温度降到  $T_f$  时,  $\mu^L(T_f, p) = \mu^S(T_f, p + \frac{2\gamma}{r})$

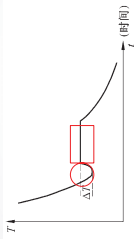
凝固点变为  $T_f$

$\Delta T = T_f^0 - T_f$   $T_f^0 > T_f$

过冷度



步冷曲线



小晶体刚出现时，由于r很小，表面因素不可忽略，曲面相律

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

P指定后T仍可自由改变，T<sub>f</sub>使为r的函数

当晶体长大后可按平面表面处理，

$$f = K - \phi - (g - S) + 2 = 1$$

P指定后T不能变，因而出现平台

3. 结晶析出临界晶核尺寸

当在过饱和溶液中开始形成尺寸为r的晶核并能暂时稳定存在时，假设这微小变化引起Gibbs函数变为dG

$$L[T, p_B, a_1(r)] \xrightarrow{\Delta G} S(T, p_B, r)$$

$$dG = \sum \mu_i^l da_i^l + \sum \mu_i^s da_i^s + \gamma dA$$

若析出的是种物质纯固相  $da_1^s = 0, da_1^l \neq 0, -da_1^l = da_1^s$

$$dG = (\mu_1^s - \mu_1^l) da_1^s + \gamma dA$$

$$a_1^s = \frac{\rho V_s}{M} \quad da_1^s = \frac{\rho}{M} dV_s$$

$$A = KV^{2/3} \quad dA = \frac{2}{3} KV^{1/3} dV$$

$$dG = (\mu_1^s - \mu_1^l) \frac{\rho}{M} dV_s + \gamma \frac{2}{3} KV^{1/3} dV_s = \left[ (\mu_1^s - \mu_1^l) \frac{\rho}{M} + \gamma \frac{2}{3} KV^{1/3} \right] dV_s$$

$$\Delta G = \int_0^{V_c} dG = (\mu_1^s - \mu_1^l) \frac{\rho}{M} V_s + KV^{2/3} \gamma = \Delta G_n + \Delta G_c$$

一般形成的晶核都为三维的

这是因为二维时表面积很大，ΔG<sub>c</sub>上升较多而更加困难，三维时ΔG<sub>c</sub>上升相对较少。

立方体晶核的临界尺寸

$$V_s = r^3$$

$$A = 6r^2$$

$$A = KV^{2/3} \quad K=6$$

$$V_c^{1/3} = r_c^{-1} = \frac{3\rho RT}{2 \times 6\rho M} \ln \frac{a_1(r)}{a_1} \quad r_c = \frac{4\gamma M}{\rho RT \ln \frac{a_1(r)}{a_1}}$$

2. 从溶液中析出晶体的新相生成过程由基础物理化学固液两相平衡时，溶质B在两相间的化学势相等（不考虑表面问题）。

$$\mu_B^s(T, a_B, p_B) = \mu_B^l(T, X_B, p_B)$$

X<sub>B</sub><sup>s</sup> = 1, a<sub>B</sub>为饱和溶液的活度

固刚刚析出微小晶体尺寸时所呈平衡为

$$\mu_B^s(T, a_B(r), p_B) = \mu_B^l\left(T, p_B + \frac{2\gamma}{r}\right)$$

a<sub>B</sub>(r)为刚析出尺寸r时对应的溶液中B物质的活度

$$d\mu_B^s = d\mu_B^l$$

$$RT \ln a_B = -\int_0^p dp$$

$$RT \ln \frac{a_B(r)}{a_B} = -\int_0^{p_B + \frac{2\gamma}{r}} \frac{2\gamma}{r} dp$$

$$\ln \frac{a_B(r)}{a_B} = \frac{2\gamma M}{RTpr} \quad r > 0 \quad a_B(r) > a_B$$

形成过饱和溶液，其比值也叫过饱和度。析出新相所需活度要大于物质B饱和溶液的活度。

• 液体对固体的溶解度

• γ固液界面张力，r, a<sub>B</sub>分别为半径为r和无限大固体时对应的溶液活度，也可理解为溶解度。

• 比如硫酸钙，25℃时，r=1.8μm, S=2.29mg/L

$$r=0.1\mu m, S=4.5mg/L$$

• 当硫酸钙沉淀析出时，在起初要充分搅拌，放置过夜，然后才进行过滤。这是因为起初形成的沉淀粒子，若粒径太小，由于溶解度较大而沉淀不完全。同时，过滤也容易透过滤纸引起较大的误差。

• 这些粒子形成初期有大有小，在一定足够时间内，小粒子和大粒子的过饱和程度不同，大粒子过饱和程度小，逐步长大消耗溶质浓度，最终使小粒子渐渐消失，大粒子渐渐长大，这种现象称为晶体的老化。

ΔG<sub>n</sub> < 0    ΔG ↓

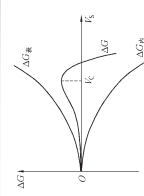
ΔG<sub>c</sub> = KV<sub>c</sub><sup>2/3</sup> > 0    ΔG ↑

V<sub>s</sub> 小时不利因素占主导地位

V<sub>s</sub> 大时有利因素占主导地位

ΔG 与 V<sub>s</sub> 有个极值

对应着dG=0时的晶核尺寸叫做临界晶核尺寸V<sub>c</sub>



$$\frac{2}{3} KV_c^{2/3} = (\mu_1^s - \mu_1^l) \frac{\rho}{M}$$

$$\mu_1^s - \mu_1^l = RT \ln \frac{a_1(r)}{a_1}$$

$$V_c^{2/3} = \frac{3RT\rho}{2KV_s M} \ln \frac{a_1(r)}{a_1}$$

1.4 润湿

1.4.1 润湿类型

从宏观上讲，润湿就是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。

润湿涉及三个相，其中至少二个相是流体。

从微观角度上看，润湿固体的流体，在置换原来在固体表面的流体后，本身与固体表面是在分子水平上的接触，它们之间无被置换的分子，其中最常见润湿现象就是一种液体从固体表面置换空气。

$$V_c^{2/3} = \frac{3RT\rho}{2KV_s M} \ln \frac{a_1(r)}{a_1} \quad (\mu_1^s - \mu_1^l) \frac{\rho}{M} = \frac{2}{3} KV_c^{2/3}$$

$$\Delta G = \int_0^{V_c} dG = (\mu_1^s - \mu_1^l) \frac{\rho}{M} V_s + KV_s^{2/3} \gamma = \Delta G_n + \Delta G_c$$

$$\Delta G_c = KV_s \left( V_c^{2/3} - \frac{2}{3} V_c^{2/3} \right) = \frac{1}{3} KV_s^{2/3} \gamma = \frac{1}{3} \Delta G_c$$

当体系自身形临界晶核时，ΔG<sub>c</sub> > 0

(可用昂温蒸理论解释)，在形成这种尺寸的晶核后，

ΔG<sub>c</sub> 将随着 V<sub>s</sub> ↑ 而降低，这有利于晶体的长大。

1. 附着润湿

液体和固体接触后，液-气界面和固-气界面被固-液界面取代。

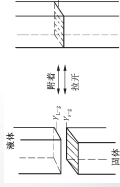
假设固-液接触面积为单位面积，

直接用界面张力代替Gibbs函数，

在等温等压恒定组成的条件下，上述过程中体系Gibbs函数的变化为

$$\Delta G_1 = \gamma_{SL} - (\gamma_{LG} + \gamma_{SG})$$

$$\text{附着功 } W_a = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \Delta G_1 = -W_a$$



一般固-液界面张力总是小于它们各自的表面张力之和，这说明固-液接触时，其附着功总是大于零，即不管对什么液体和固体而言，附着润湿总是可以发生的。