第十五章 界面现象

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

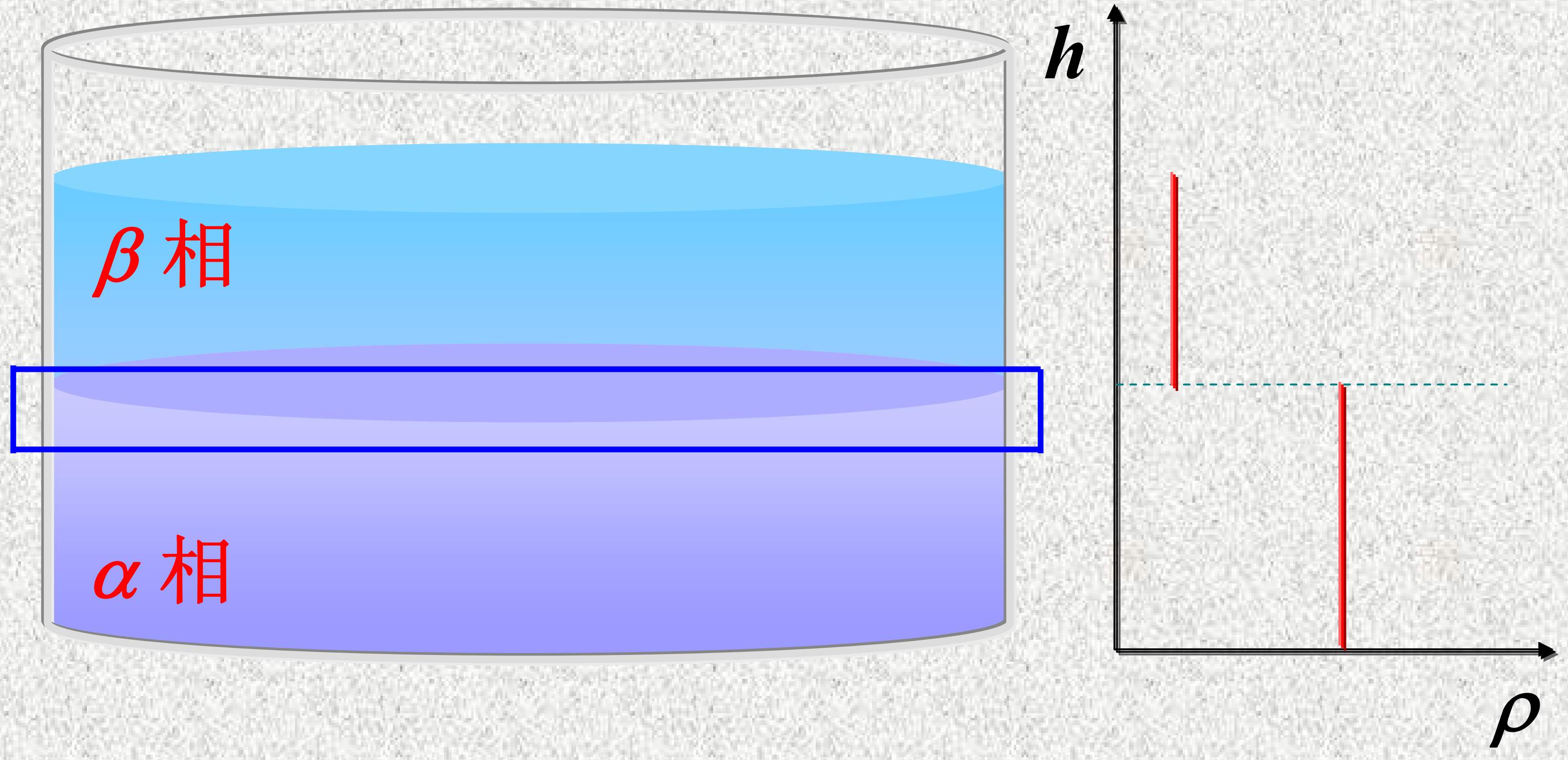
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

15-1
引言

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

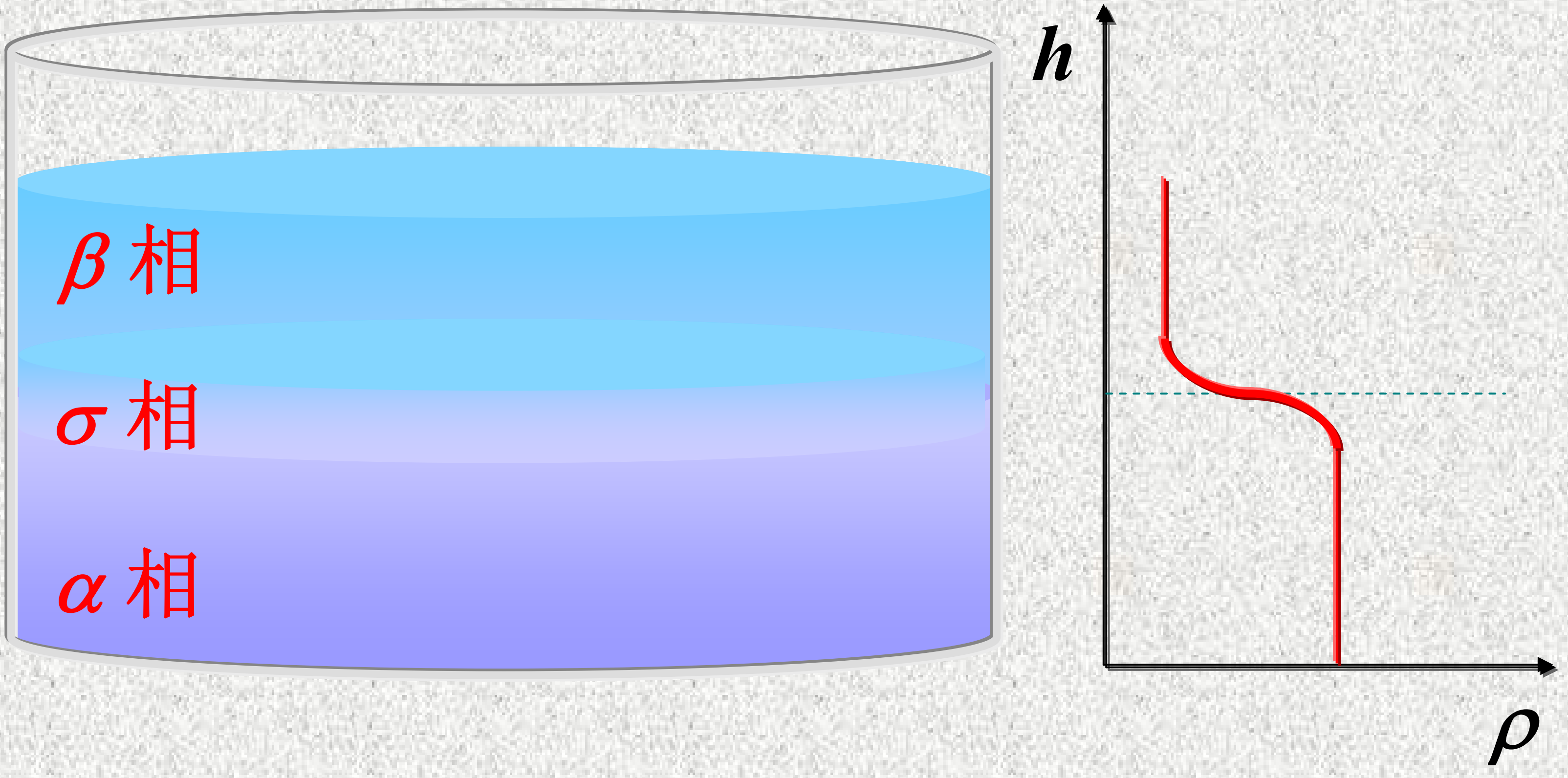
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

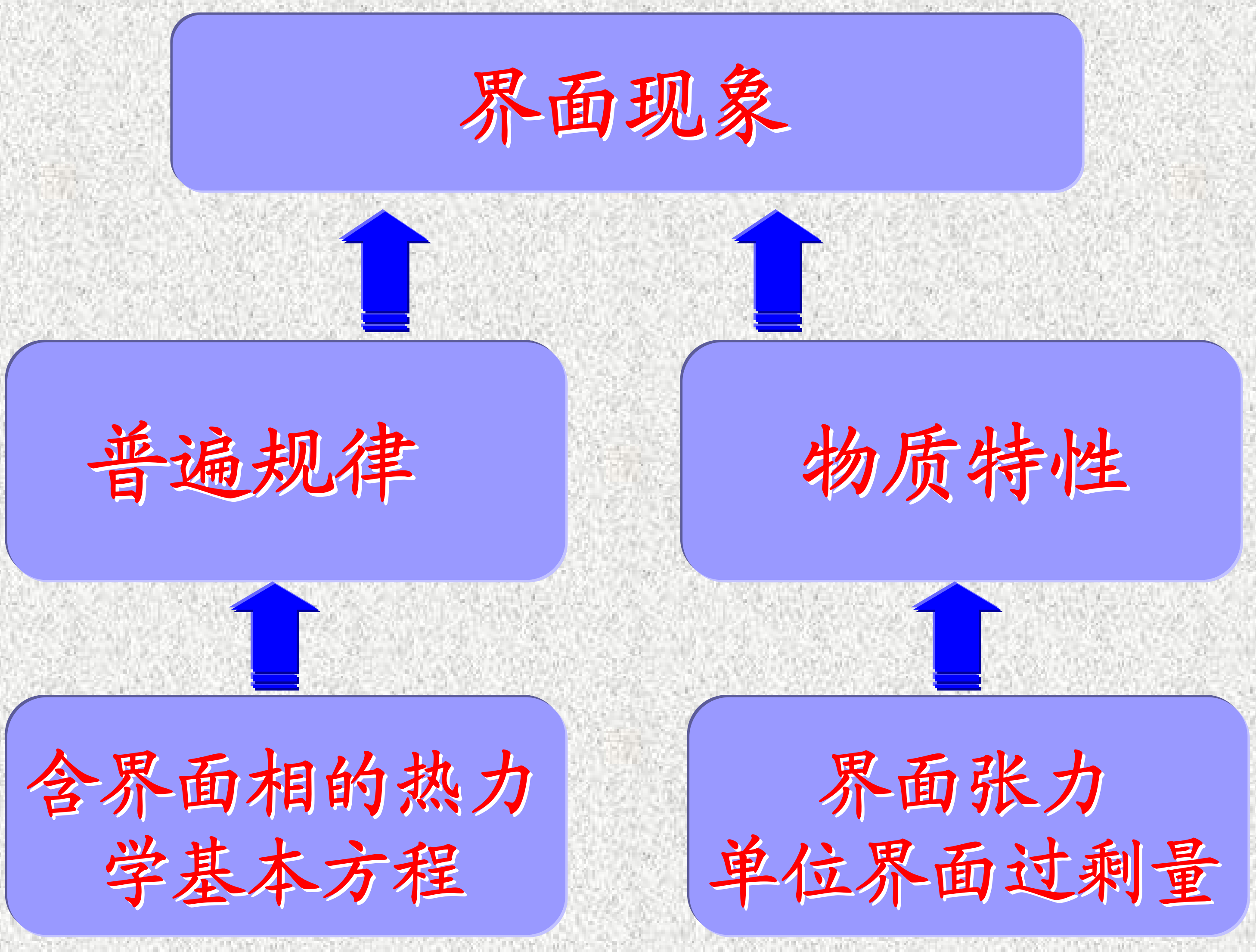
界面与界面相



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

界面与界面相



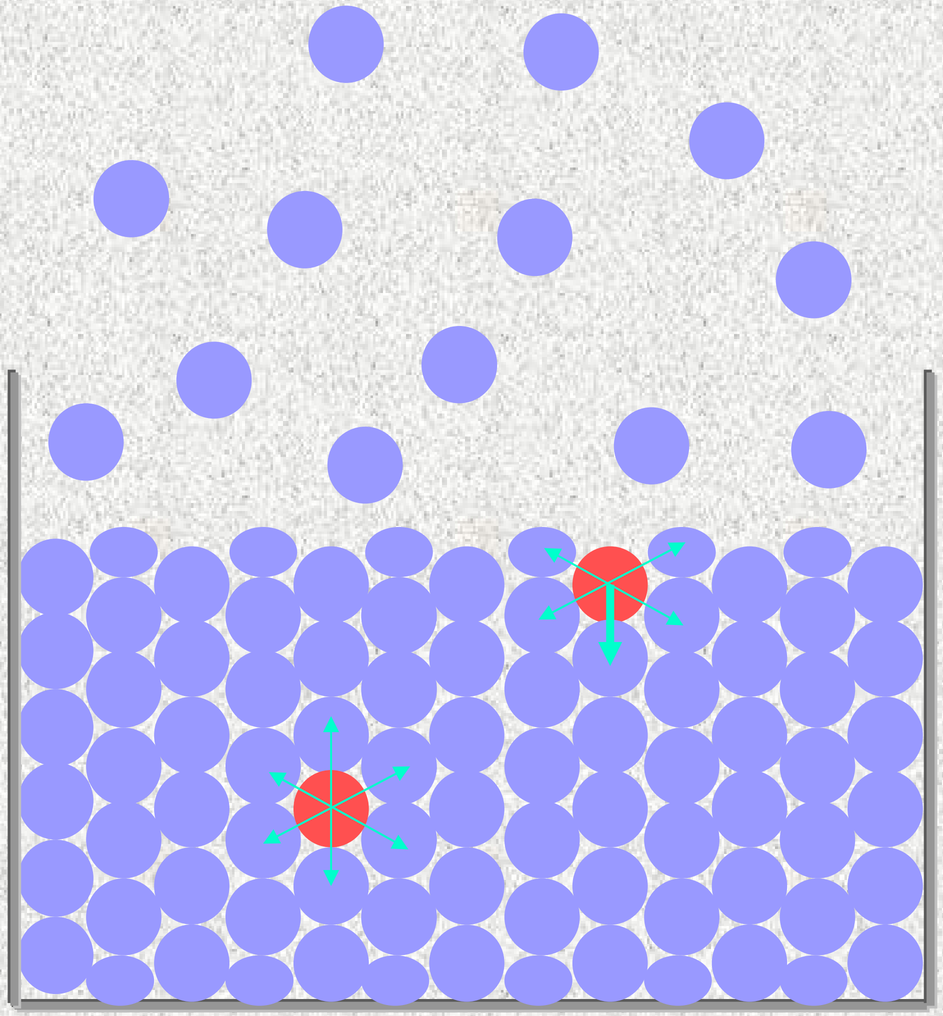


版权所有：华东理工大学物理化学教研室

15-2
界面张力和界面过剩量

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

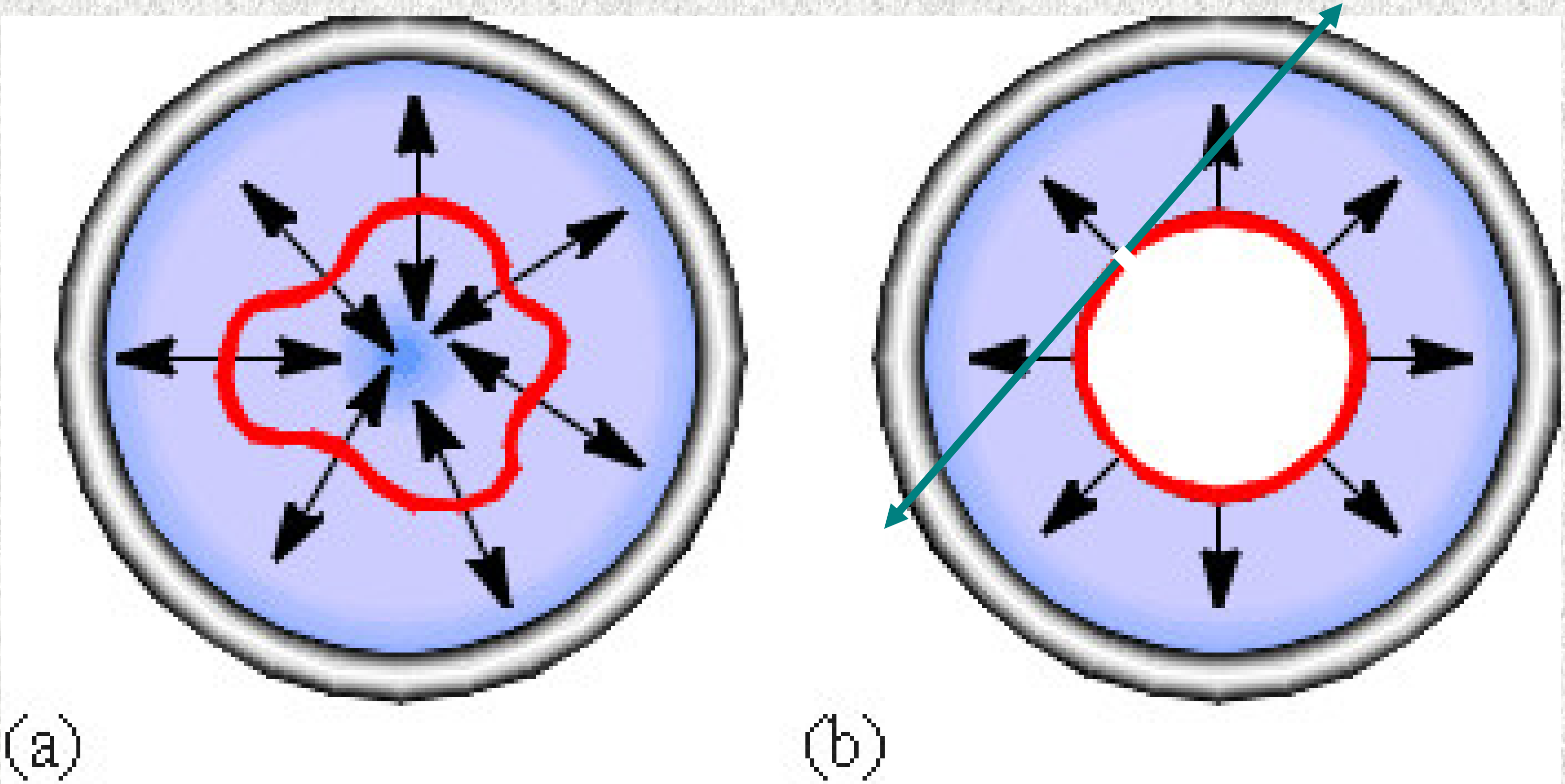
版权所有：华东理工大学物理化学教研室



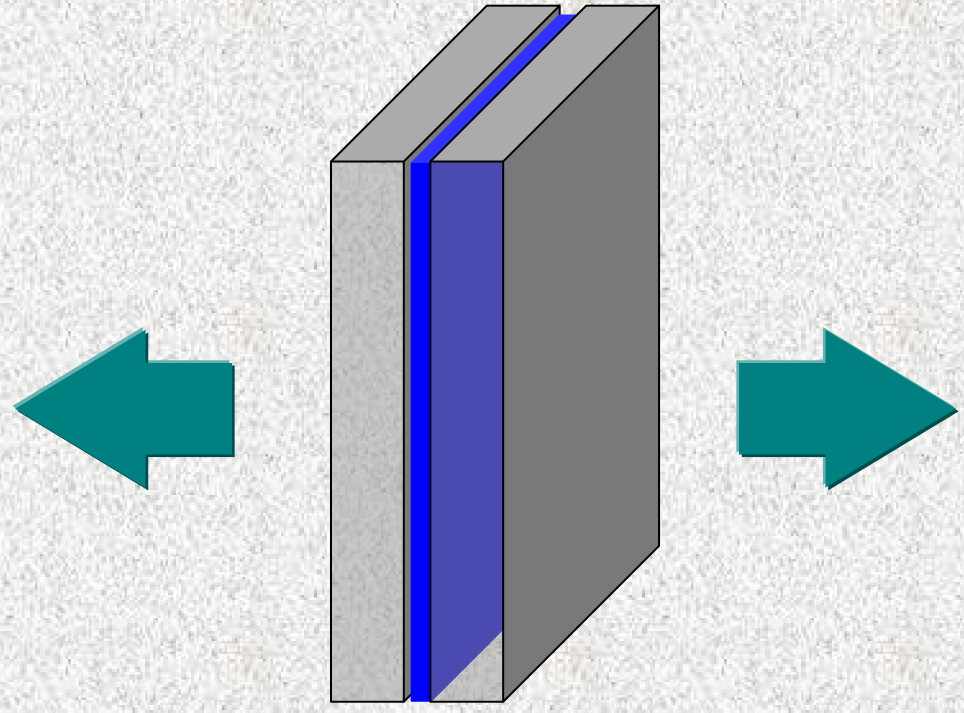
内压

单位面积界面层中的分子受到的指向体相内部并垂直于界面的引力

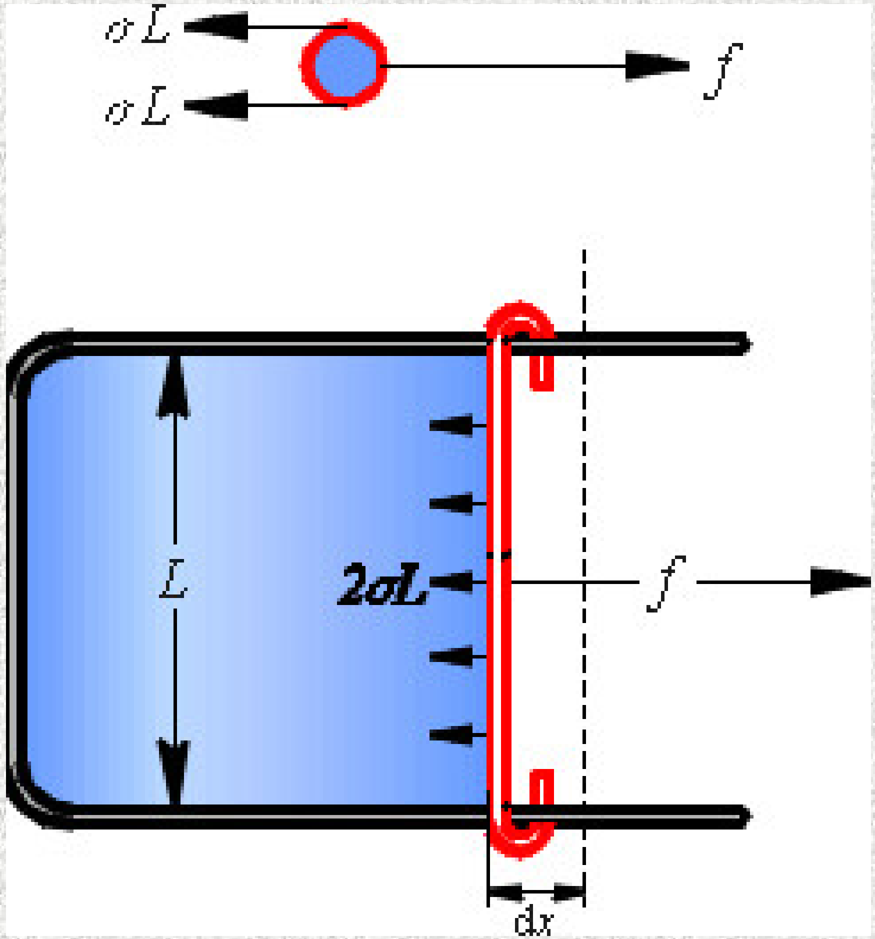
版权所有：华东理工大学物理化学教研室



界面张力____界面中单位长度的收缩张力；它沿界面的切线方向作用于边缘上，并垂直于边缘。



版权所有：华东理工大学物理化学教研室



$$f = 2\sigma L$$

$$\text{đ}W'_R = f\,\mathrm{d}x$$

$$= 2\sigma L\,\mathrm{d}x$$

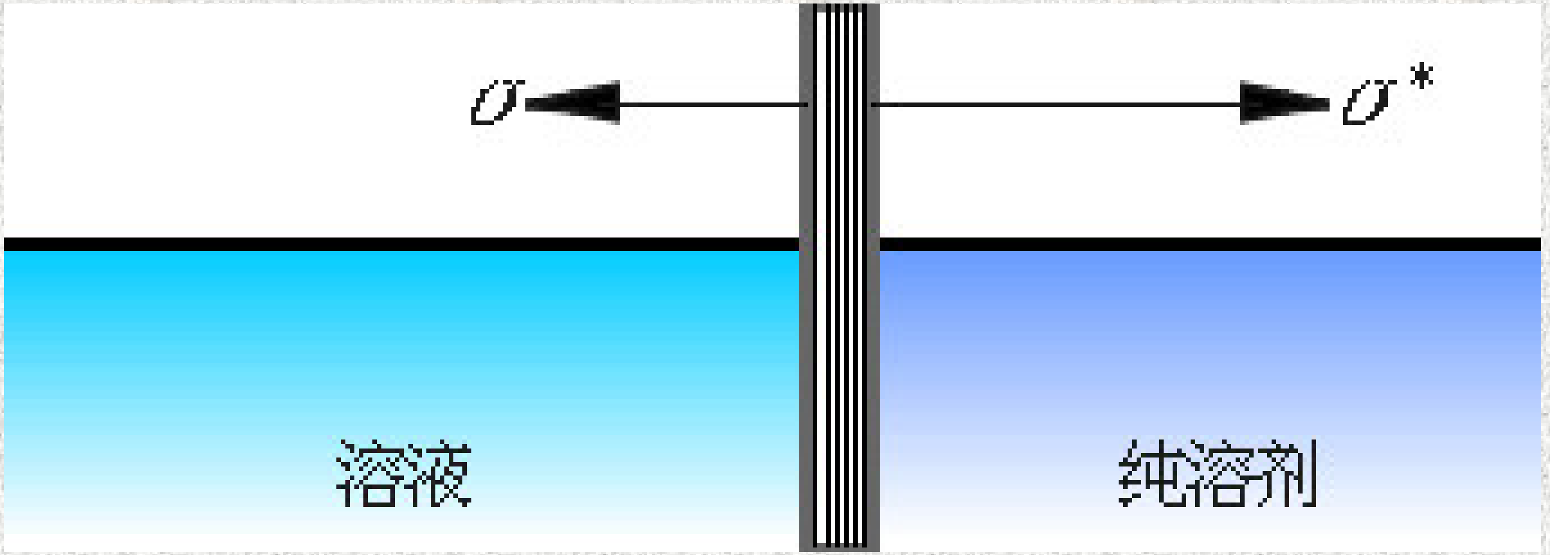
$$= \sigma\,\mathrm{d}A_s$$

$$\boxed{\sigma = \frac{\text{đ}W'_R}{\mathrm{d}A_s}}$$

界面张力____界面中单位长度的收缩张力；它沿界面的切线方向作用于边缘上，并垂直于边缘。

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

铺展压



$$\pi \overset{\text{def}}{=\!=} \sigma^* - \sigma$$

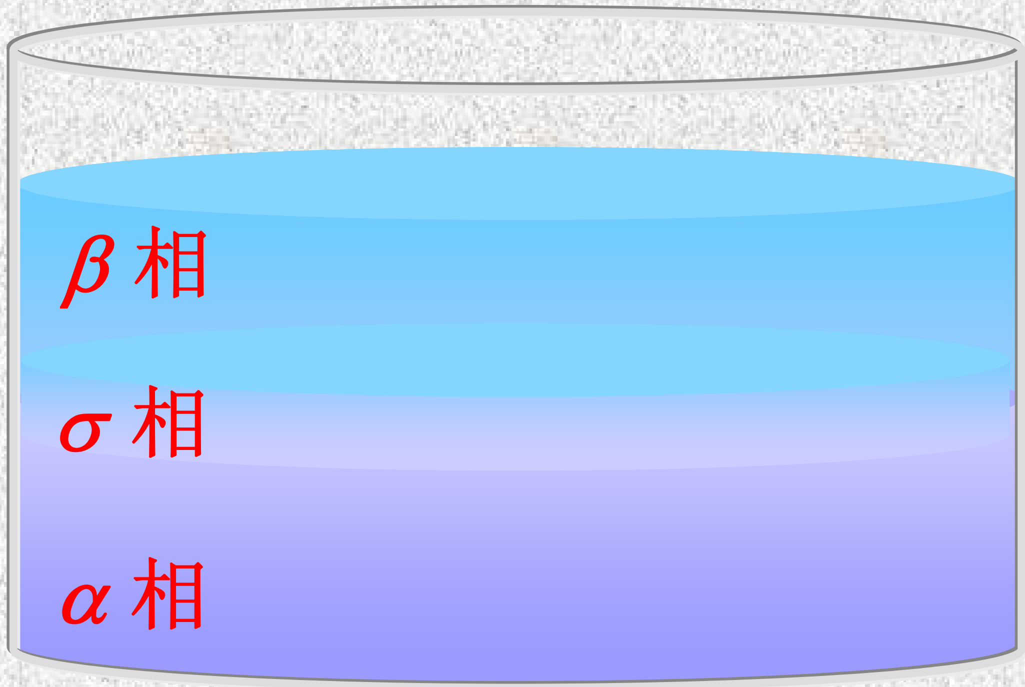
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

单位界面过剩量

$$n_i = n_i^{(\alpha)} + n_i^{(\beta)} + n_i^{(\sigma)}$$

$$n_i^{(\alpha)} = c_i^{(\alpha)} V_{实}^{(\alpha)}$$

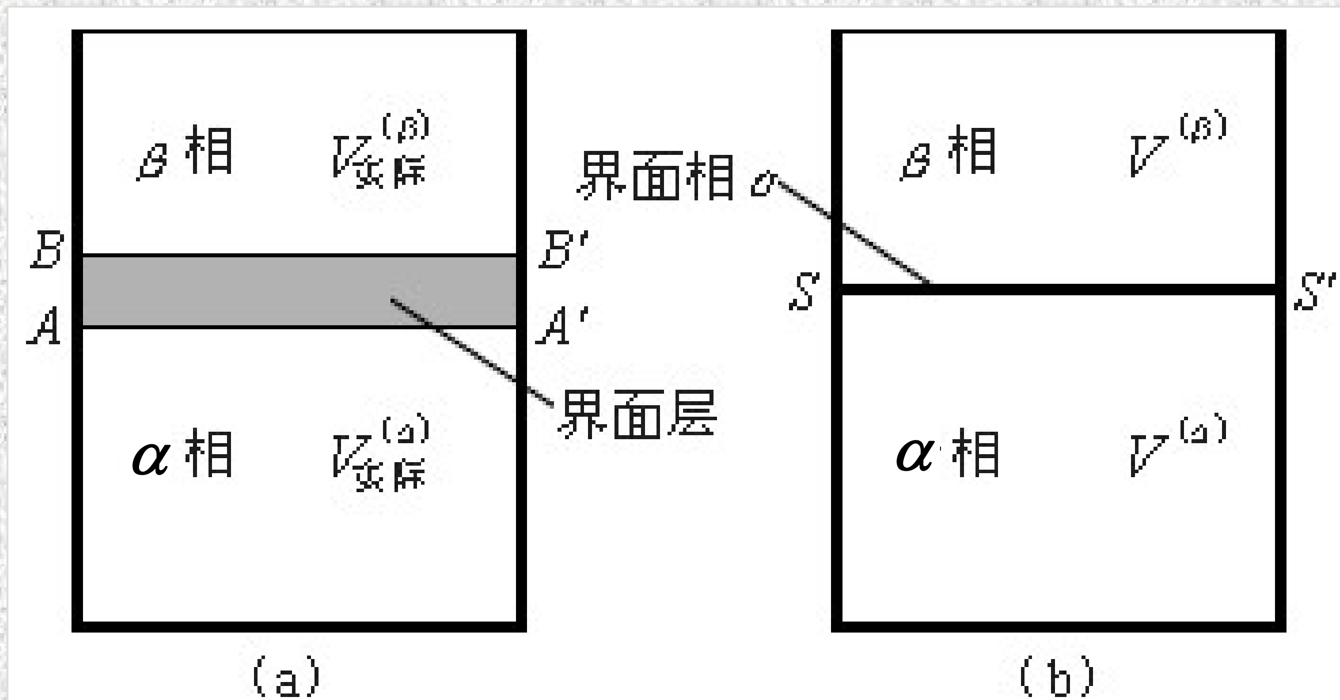
$$n_i^{(\beta)} = c_i^{(\beta)} V_{实}^{(\beta)}$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

吉布斯界面模型

- 将界面层抽象为无厚度无体积的平面界面相，以符号σ 表示
- 相和相的强度性质与实际系统中α相和β相的强度性质完全相同。 $V = V_{(\alpha)} + V_{(\beta)}$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

◆界面过剩量和单位界面过剩量

$$n_i^{(\sigma)} \overset{\text{def}}{=} n_i - n_i^{(\alpha)} - n_i^{(\beta)}$$

$$= n_i - V^{(\alpha)} c_i^{(\alpha)} - V^{(\beta)} c_i^{(\beta)}$$

$n_i^{(\sigma)} > 0$　　正吸附

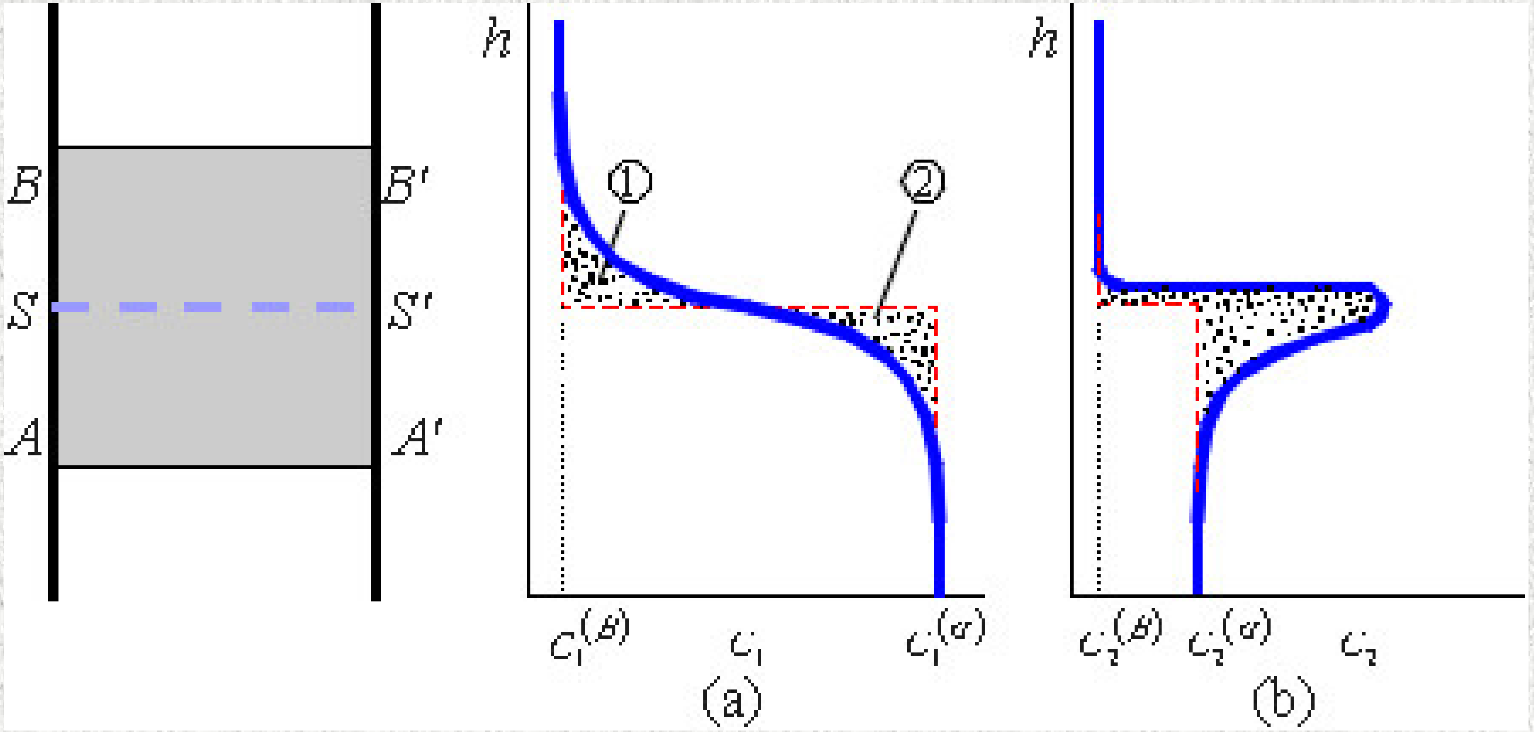
$n_i^{(\sigma)} < 0$　　负吸附

$$\Gamma_i \overset{\text{def}}{=\!=} n_i^{(\sigma)} / A_s$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

◆吉布斯单位界面过剩量

$$\Gamma_i^{(1)} \overset{\text{def}}{=} \Gamma_i\,(\Gamma_1 = 0) \qquad \Gamma_1^{(1)} = 0$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

比表面 A_{s0}

——单位质量物质的表面积

$$A_{s0} \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{A_s}{m} = \frac{A_s}{\rho V}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

15-3 热力学基本方程和平衡条件

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

热力学第一、二定律

界面现象

考虑界面张力的热力学基本方程

考虑界面张力的平衡准则

弯曲界面下的附加压力

润湿与铺展

分散度对蒸气压的影响

吸附平衡与动力学

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1.界面相的热力学基本方程

$$G^{(\sigma)} = G^{(\sigma)}\left(T^{(\sigma)}, p^{(\sigma)}, A_s, n_1^{(\sigma)}, n_2^{(\sigma)}, \cdots, n_K^{(\sigma)}\right)$$

$$\mathrm{d}G^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}\mathrm{d}T^{(\sigma)} + V^{(\sigma)}\mathrm{d}p^{(\sigma)} + \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_i}\mathrm{d}A_s + \sum_{i=1}^{K}\mu_i^{(\sigma)}\mathrm{d}n_i^{(\sigma)}$$

恒温恒压恒组成下 $\mathrm{d}G = \mathrm{d}W_R'$ $\quad \delta W_R' = \sigma\,\mathrm{d}A_s$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_i}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1.界面相的热力学基本方程

$$\mathrm{d}U^{(\sigma)} = T^{(\sigma)}\mathrm{d}S^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}\mathrm{d}V^{(\sigma)} + \sigma \mathrm{d}A_\mathrm{s} + \sum_i \mu_i^{(\sigma)}\mathrm{d}n_i^{(\sigma)}$$

$$\mathrm{d}H^{(\sigma)} = T^{(\sigma)}\mathrm{d}S^{(\sigma)} + V^{(\sigma)}\mathrm{d}p^{(\sigma)} + \sigma \mathrm{d}A_\mathrm{s} + \sum_i \mu_i^{(\sigma)}\mathrm{d}n_i^{(\sigma)}$$

$$\mathrm{d}A^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}\mathrm{d}T^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}\mathrm{d}V^{(\sigma)} + \sigma \mathrm{d}A_\mathrm{s} + \sum_i \mu_i^{(\sigma)}\mathrm{d}n_i^{(\sigma)}$$

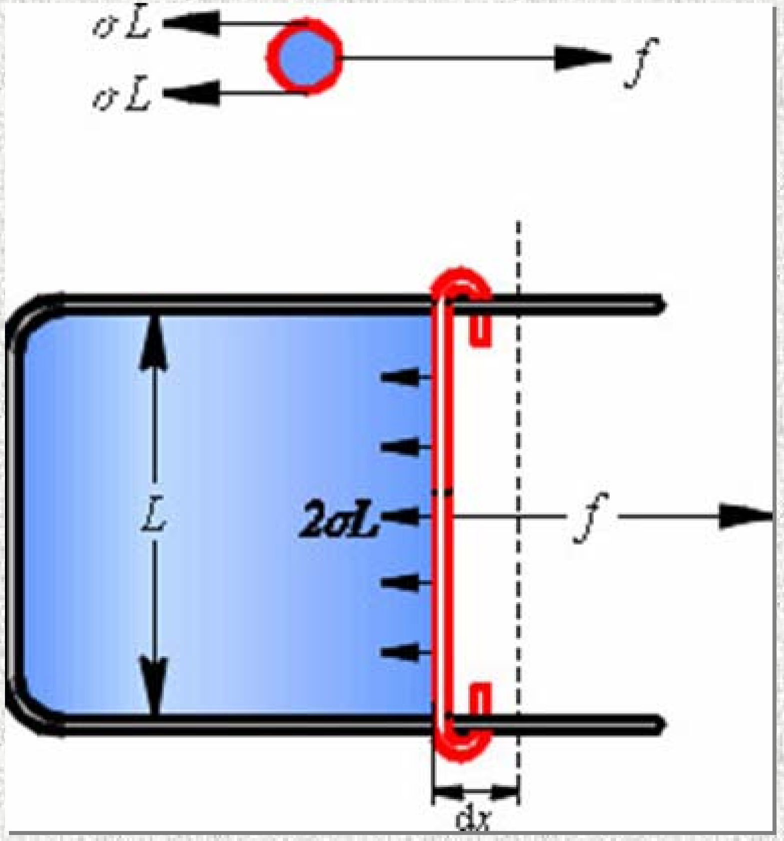
$$\mathrm{d}G^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}\mathrm{d}T^{(\sigma)} + V^{(\sigma)}\mathrm{d}p^{(\sigma)} + \sigma \mathrm{d}A_\mathrm{s} + \sum_i \mu_i^{(\sigma)}\mathrm{d}n_i^{(\sigma)}$$

$$0 = S^{(\sigma)}\mathrm{d}T^{(\sigma)} - V^{(\sigma)}\mathrm{d}p^{(\sigma)} + A_\mathrm{s}\mathrm{d}\sigma + \sum_i n_i^{(\sigma)}\mathrm{d}\mu_i^{(\sigma)}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

界面张力__界面中单位长度的收缩张力；它沿界面的切线方向作用于边缘上，并垂直于边缘。

$$\sigma = \frac{\text{đ}W'_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}A_{\mathrm{s}}}$$



$$\sigma = \left(\frac{\partial U^{(\sigma)}}{\partial A_{\mathrm{s}}}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H^{(\sigma)}}{\partial A_{\mathrm{s}}}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A^{(\sigma)}}{\partial A_{\mathrm{s}}}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_{\mathrm{s}}}\right)_{T,p,n_j}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

包含界面相的热力学基本方程

设由两个体相（α、β）和一个界面相σ所组成的多相系统

$$X = X^{(\alpha)} + X^{(\beta)} + X^{(\sigma)}$$

$$\mathrm{d}U = \sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}\left(T^{(\delta)}\mathrm{d}S^{(\delta)} - p^{(\delta)}\mathrm{d}V^{(\delta)} + \sum_i \mu_i^{(\delta)}\mathrm{d}n_i^{(\delta)}\right) + \sigma\mathrm{d}A_\mathrm{s}$$

$$\mathrm{d}H = \sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}\left(T^{(\delta)}\mathrm{d}S^{(\delta)} + V^{(\delta)}\mathrm{d}p^{(\delta)} + \sum_i \mu_i^{(\delta)}\mathrm{d}n_i^{(\delta)}\right) + \sigma\mathrm{d}A_\mathrm{s}$$

$$\mathrm{d}A = \sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}\left(-S^{(\delta)}\mathrm{d}T^{(\delta)} - p^{(\delta)}\mathrm{d}V^{(\delta)} + \sum_i \mu_i^{(\delta)}\mathrm{d}n_i^{(\delta)}\right) + \sigma\mathrm{d}A_\mathrm{s}$$

$$\mathrm{d}G = \sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}\left(-S^{(\delta)}\mathrm{d}T^{(\delta)} + V^{(\delta)}\mathrm{d}p^{(\delta)} + \sum_i \mu_i^{(\delta)}\mathrm{d}n_i^{(\delta)}\right) + \sigma\mathrm{d}A_\mathrm{s}$$

$$0 = \sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}\left(S^{(\delta)}\mathrm{d}T^{(\delta)} - V^{(\delta)}\mathrm{d}p^{(\delta)} + \sum_i n_i^{(\delta)}\mathrm{d}\mu_i^{(\delta)}\right) + A_\mathrm{s}\mathrm{d}\sigma$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2.有界面相时的平衡判据与平衡条件

❖平衡判据

热力学第一定律

$$\mathrm{d}U=\text{đ}Q+\text{đ}W$$

$$\text{đ}W=-\sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}p^{(\delta)}\mathrm{d}V^{(\delta)}+\sigma\,\mathrm{d}A_{\mathrm{s}}$$

热力学第二定律

$$\sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}T^{(\delta)}\mathrm{d}S^{(\delta)}-\text{đ}Q\geq 0$$

$$\mathrm{d}U=\text{đ}Q+\text{đ}W\quad\leq\sum_{\alpha,\beta,\sigma}(T^{(\delta)}\mathrm{d}S^{(\delta)}-p^{(\delta)}\mathrm{d}V^{(\delta)})+\sigma\,\mathrm{d}A_{\mathrm{s}}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2.有界面相时的平衡判据与平衡条件

❖平衡判据

$$\mathrm{d}U \le \sum_{\alpha,\beta,\sigma} (T^{(\delta)}\mathrm{d}S^{(\delta)} - p^{(\delta)}\mathrm{d}V^{(\delta)}) + \sigma\,\mathrm{d}A_{\mathrm{s}}$$

$$\mathrm{d}U = \sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma} \left(T^{(\delta)}\mathrm{d}S^{(\delta)} - p^{(\delta)}\mathrm{d}V^{(\delta)} + \sum_i \mu_i^{(\delta)}\mathrm{d}n_i^{(\delta)}\right) + \sigma\mathrm{d}A_{\mathrm{s}}$$

$$\sum_{\delta=\alpha,\beta,\sigma}\sum_i \mu_i^{(\delta)}\mathrm{d}n_i^{(\delta)} \le 0$$

有界面相时多相多组分系统的平衡判据

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2.有界面相时的平衡判据与平衡条件

❖平衡条件

• 平面界面的平衡条件

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T^{(\sigma)} = T$$

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} = p^{(\sigma)} = p$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\sigma)} = \mu_i$$

$$\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}} = 0$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2.有界面相时的平衡判据与平衡条件

❖平衡条件

- 弯曲界面的平衡条件

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T^{(\sigma)} = T$$

$$\boxed{p^{(\alpha)} = p^{(\sigma)} = p^{(\beta)} + \sigma\left(\mathrm{d}A_{\mathrm{s}} / \mathrm{d}V^{(\alpha)}\right)}$$

力平衡条件变了！！！

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\sigma)} = \mu_i$$

$$\sum\nolimits_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}} = 0$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

15-4 拉普拉斯方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

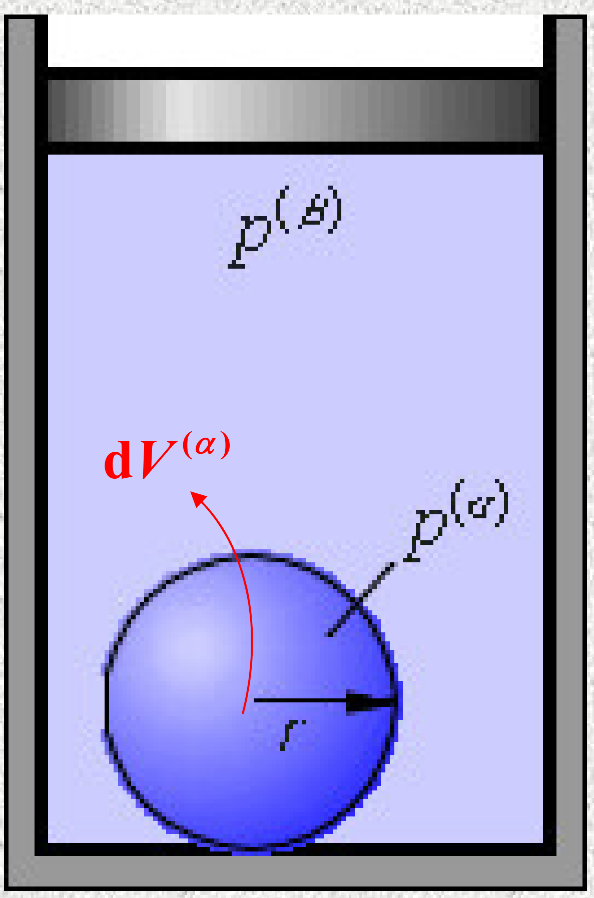
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

❖存在弯曲界面时的力平衡条件

$p^{(\alpha)}$ $p^{(\beta)}$ $p^{(\sigma)}$

$V^{(\alpha)}$ $V^{(\beta)}$ $V^{(\sigma)} = 0$

$$\mathrm{d}A = -p^{(\alpha)}\mathrm{d}V^{(\alpha)} - p^{(\beta)}\mathrm{d}V^{(\beta)} + \sigma \mathrm{d}A_{\mathrm{s}} = 0$$



$\mathrm{d}V^{(\alpha)} = \text{-}\mathrm{d}V^{(\beta)}$ $\mathrm{d}T = 0$ $\mathrm{d}V = 0$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

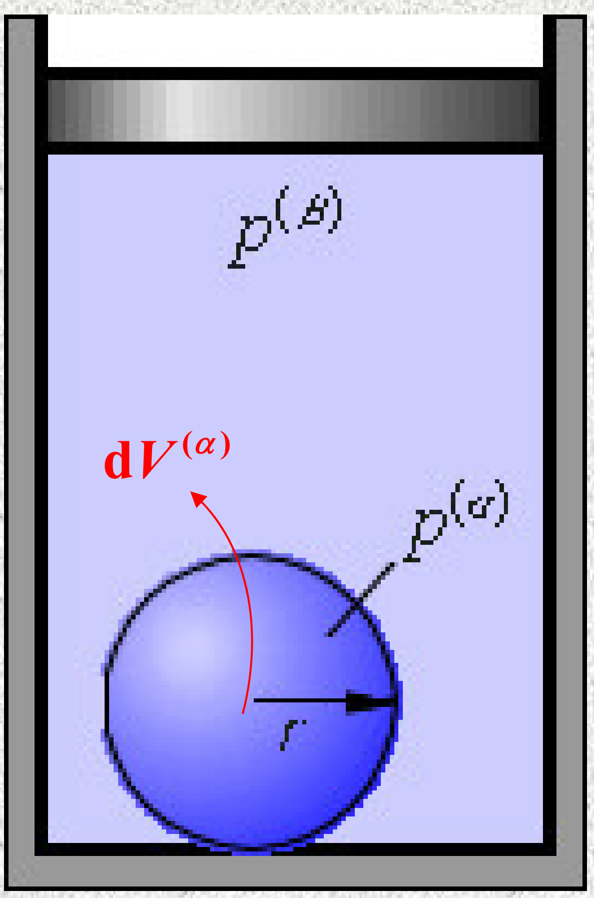
❖存在弯曲界面时的力平衡条件

$$p^{(\alpha)} \quad p^{(\beta)} \quad p^{(\sigma)}$$

$$V^{(\alpha)} \quad V^{(\beta)} \quad V^{(\sigma)} = 0$$

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} + \sigma\left(\frac{\mathrm{d}A_\mathrm{s}}{\mathrm{d}V^{(\alpha)}}\right)$$

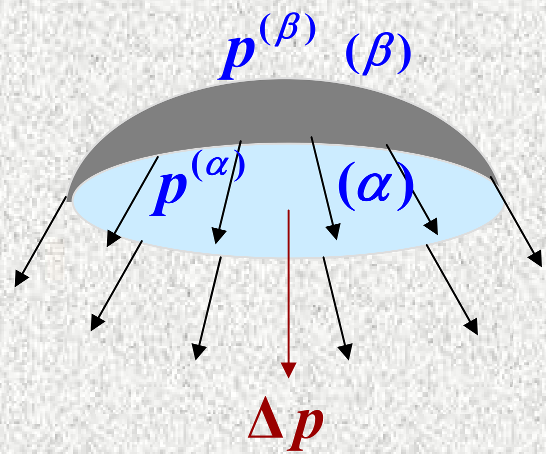
拉普拉斯方程



$\mathrm{d}T = 0 \quad \mathrm{d}V = 0$

❖附加压力 Δp

$$\sigma\left(\frac{\mathrm{d}A_s}{\mathrm{d}V^{(\alpha)}}\right)$$



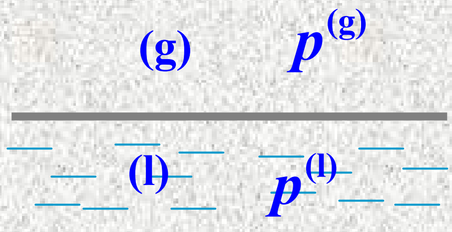
$$\Delta p = p^{(\alpha)} - p^{(\beta)} = p_{(内)} - p_{(外)}$$

附加压力总是指向弯曲液面的曲率半径的中心

气相中的液滴 $\Delta p = p^{(l)} - p^{(g)}$

液相中的气泡 $\Delta p = p^{(g)} - p^{(l)}$

平面界面 $p^{(g)} = p^{(l)}$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} + \sigma\left(\frac{\mathrm{d}A_s}{\mathrm{d}V^{(\alpha)}}\right)$$

球形液滴

非球形液滴

$$p^{(l)} = p^{(g)} + \frac{2\sigma}{r}$$

$$p^{(l)} = p^{(g)} + \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} + \sigma\left(\frac{\mathrm{d}A_\mathrm{s}}{\mathrm{d}V^{(\alpha)}}\right)$$

球形液滴

球形气泡

$$p^{(\mathrm{l})} = p^{(\mathrm{g})} + \frac{2\sigma}{r}$$

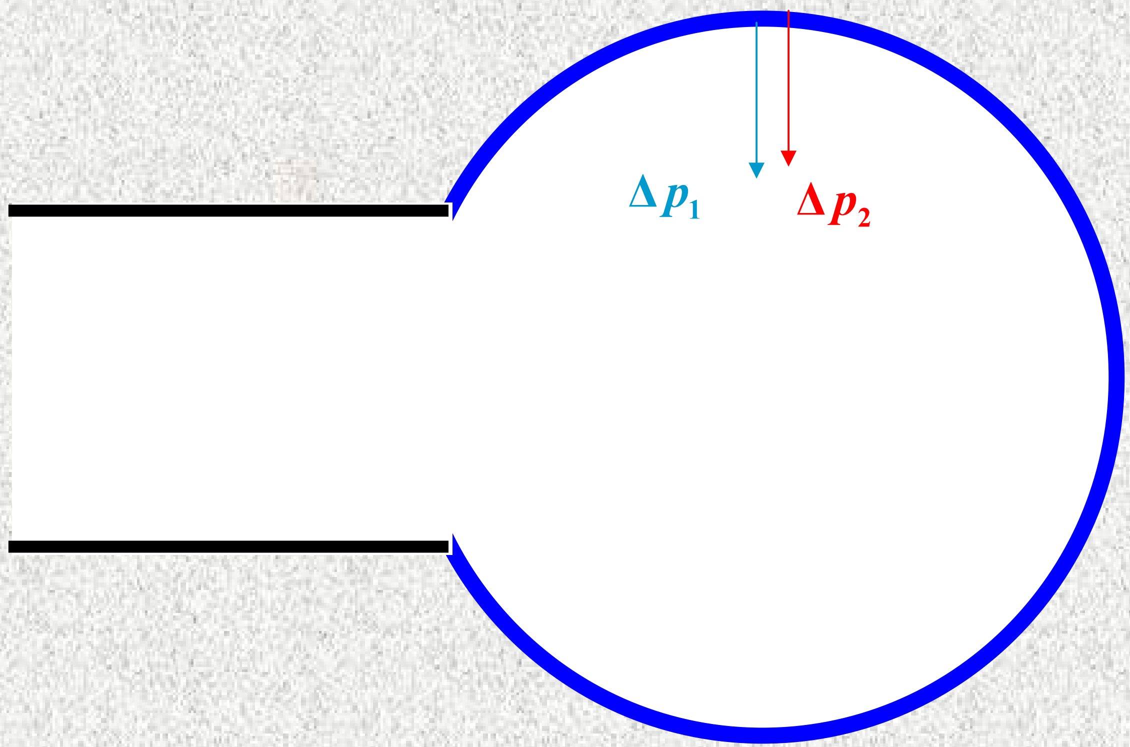
$$p^{(\mathrm{g})} = p^{(\mathrm{l})} + \frac{2\sigma}{r}$$

半径为r的球形弯曲液面

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

❖空气中的肥皂泡内外压差



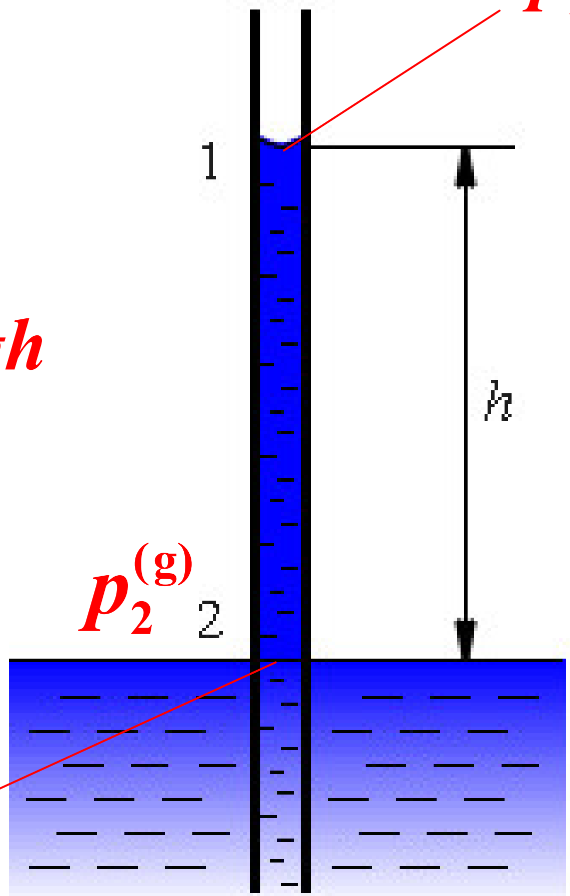
$$\Delta p = 2 \times \frac{2\sigma}{r}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

❖毛细管上升或下降

$$p_1^{(\mathrm{l})} = p_1^{(\mathrm{g})} - \frac{2\sigma}{r}$$

$$p_1^{(\mathrm{g})} + \rho^{(\mathrm{g})}gh = p_2^{(\mathrm{g})}$$

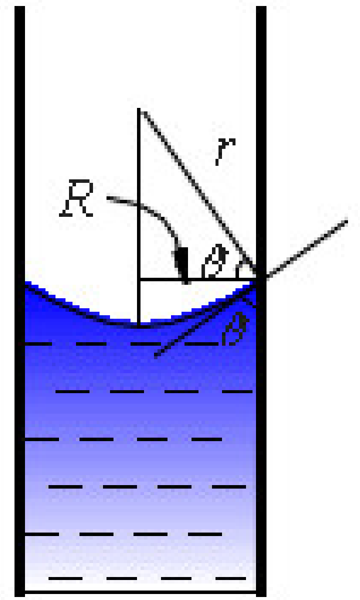


$p_2^{(\mathrm{g})}$

$$p_2^{(\mathrm{l})} = p_2^{(\mathrm{g})}$$

$$p_2^{(\mathrm{l})} = p_1^{(\mathrm{l})} + \rho^{(\mathrm{l})}gh$$

(a)



$$p_1^{(\mathrm{g})} - p_1^{(\mathrm{l})} = (\rho^{(\mathrm{l})} - \rho^{(\mathrm{g})})gh$$

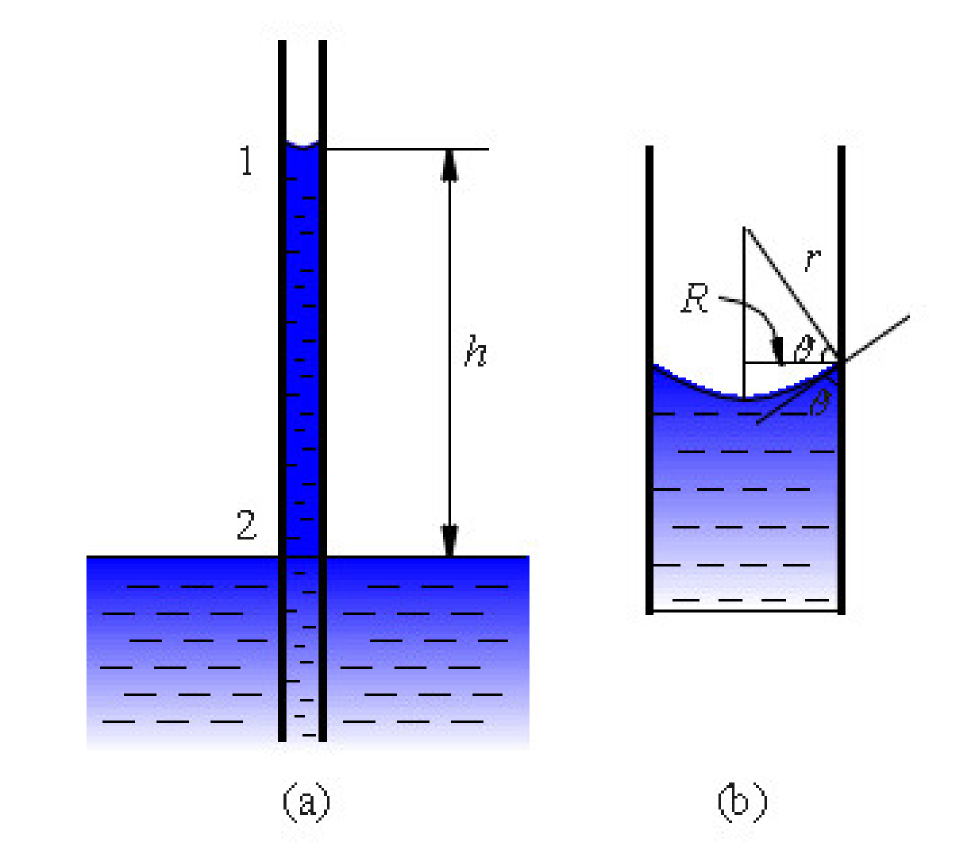
$$\frac{2\sigma}{r} = (\rho^{(\mathrm{g})} - \rho^{(\mathrm{l})})gh$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

❖毛细管上升或下降

$$\sigma = \frac{r}{2}\rho^{(1)}gh$$

$$= \frac{R}{2\cos\theta}\rho^{(1)}gh$$



因为 $\theta < 90^{\circ}$

$\cos\theta > 0$

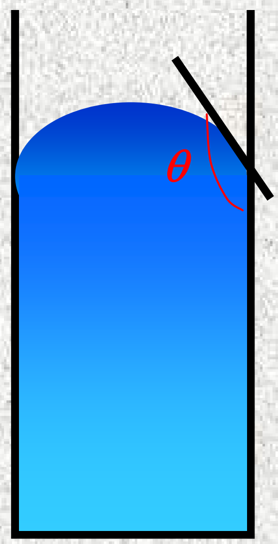
所以 $h > 0$

若液体能润湿毛细管，则在管内形成凹面，液面将上升

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

❖毛细管上升或下降

$$\sigma = \frac{r}{2}\rho^{(1)}gh = \frac{R}{2\cos\theta}\rho^{(1)}gh$$



因为 $\theta > 90^\circ$ $\cos\theta < 0$

所以 $h < 0$

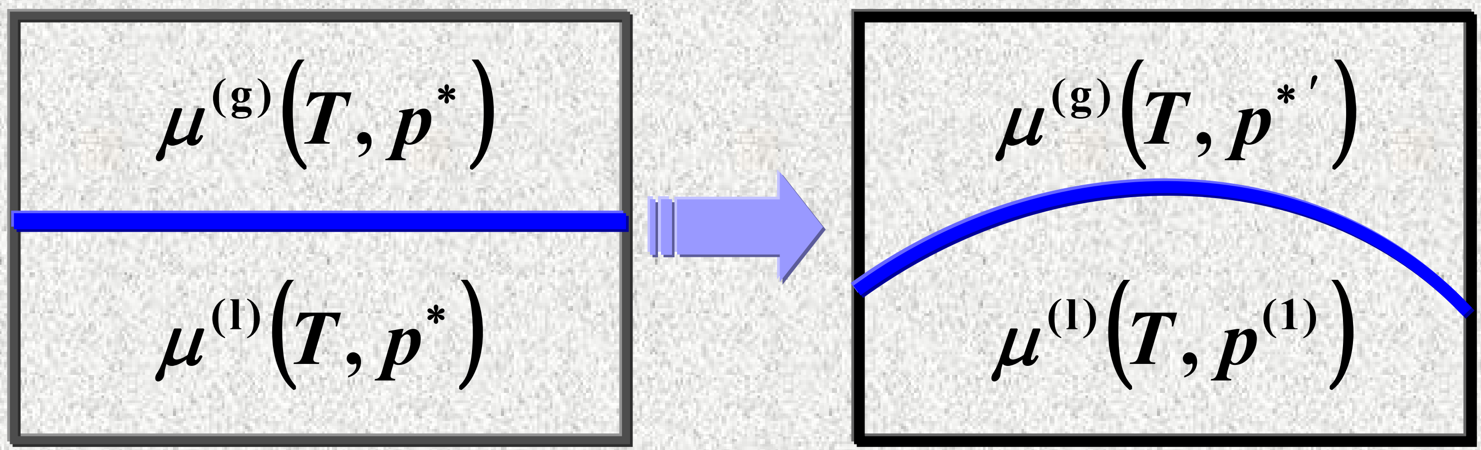
若液体不能润湿管壁，则在管内形成凸面，液面将下降

15-5 开尔文方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1. 液体的饱和蒸气压随液体压力的变化



$$\mu^{(g)}(T,p^{*\prime})-\mu^{(g)}(T,p^*)=\mu^{(l)}(T,p^{(l)})-\mu^{(l)}(T,p^*)$$

$$\mathrm{d}\mu=V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p \qquad \int_{p^*}^{p^{*\prime}}V_{\mathrm{m}}^{(g)}\mathrm{d}p^{(g)}=\int_{p^*}^{p^{(l)}}V_{\mathrm{m}}^{(l)}\mathrm{d}p^{(l)} \qquad V_{\mathrm{m}}^{(g)}=\frac{RT}{p^{(g)}}$$

$$\boxed{RT\ln\frac{p^{*\prime}}{p^*}=V_{\mathrm{m}}^{(l)}\left(p^{(l)}-p^*\right)}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 液体的饱和蒸气压随表面曲率的变化

凸面液体

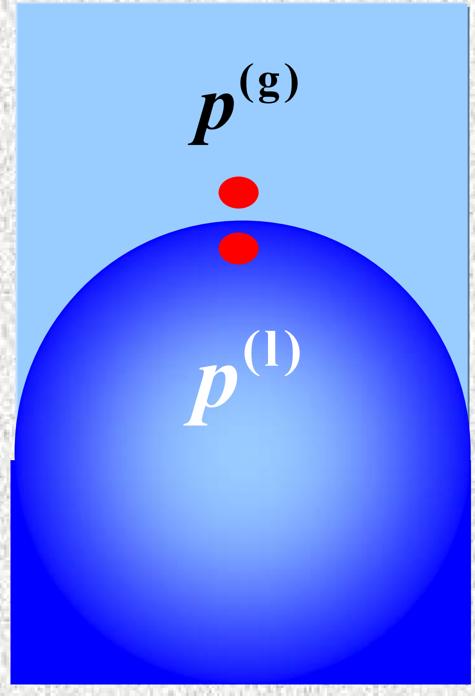
$$p^{(\mathrm{l})} = p^{(\mathrm{g})} + \frac{2\sigma}{r} = p_r^* + \frac{2\sigma}{r}$$

$$RT\ln\frac{p_r^*}{p^*} = V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}\left(p_r^* + \frac{2\sigma}{r} - p^*\right)$$

$$\approx V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}\frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma M}{\rho r}$$

$$\ln\frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

开尔文方程



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 液体的饱和蒸气压随表面曲率的变化

凹面液体

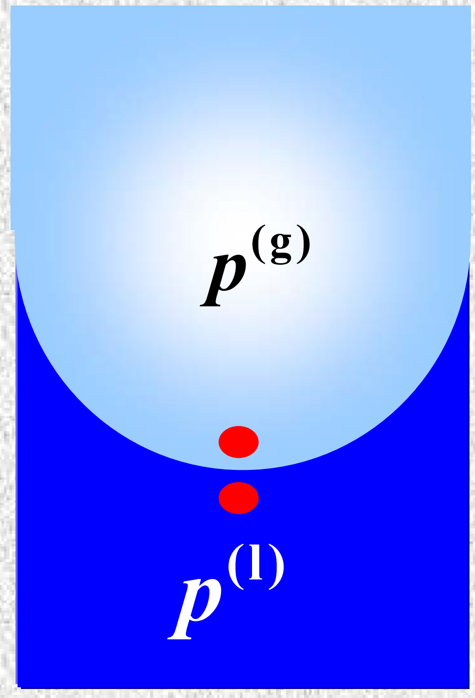
$$p^{(\mathrm{l})} = p^{(\mathrm{g})} - \frac{2\sigma}{r} = p_r^* - \frac{2\sigma}{r}$$

$$RT\ln\frac{p_r^*}{p^*} = V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}\left(p_r^* - \frac{2\sigma}{r} - p^*\right)$$

$$\approx -V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}\frac{2\sigma}{r} = -\frac{2\sigma M}{\rho r}$$

$$\ln\frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

开尔文方程

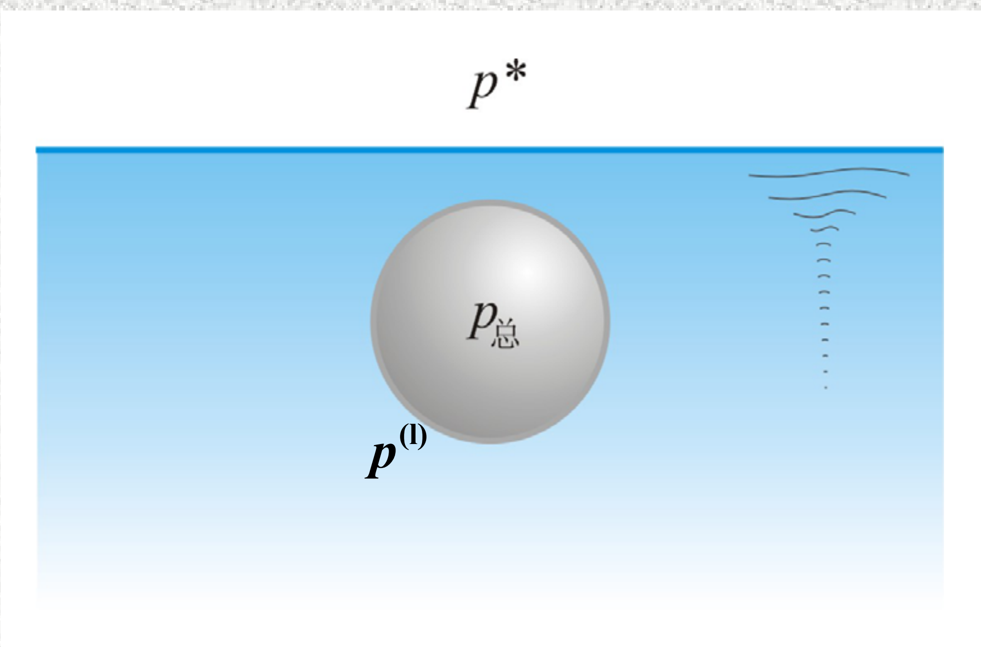


版权所有：华东理工大学物理化学教研室

液体中的气泡

弯曲液面对液体饱和蒸气压的影响，其实质是液体压力对液体饱和蒸气压的影响。

$$RT\ln\frac{p_r^*}{p^*} = V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}\left(p^{(\mathrm{l})} - p^*\right)$$



$$p_r^* \neq p^* = p^{(\mathrm{l})} \quad p^{(\mathrm{l})} = p_{外}$$

$$p^{(\mathrm{g})} = p^{(\mathrm{l})} + \frac{2\sigma}{r}$$

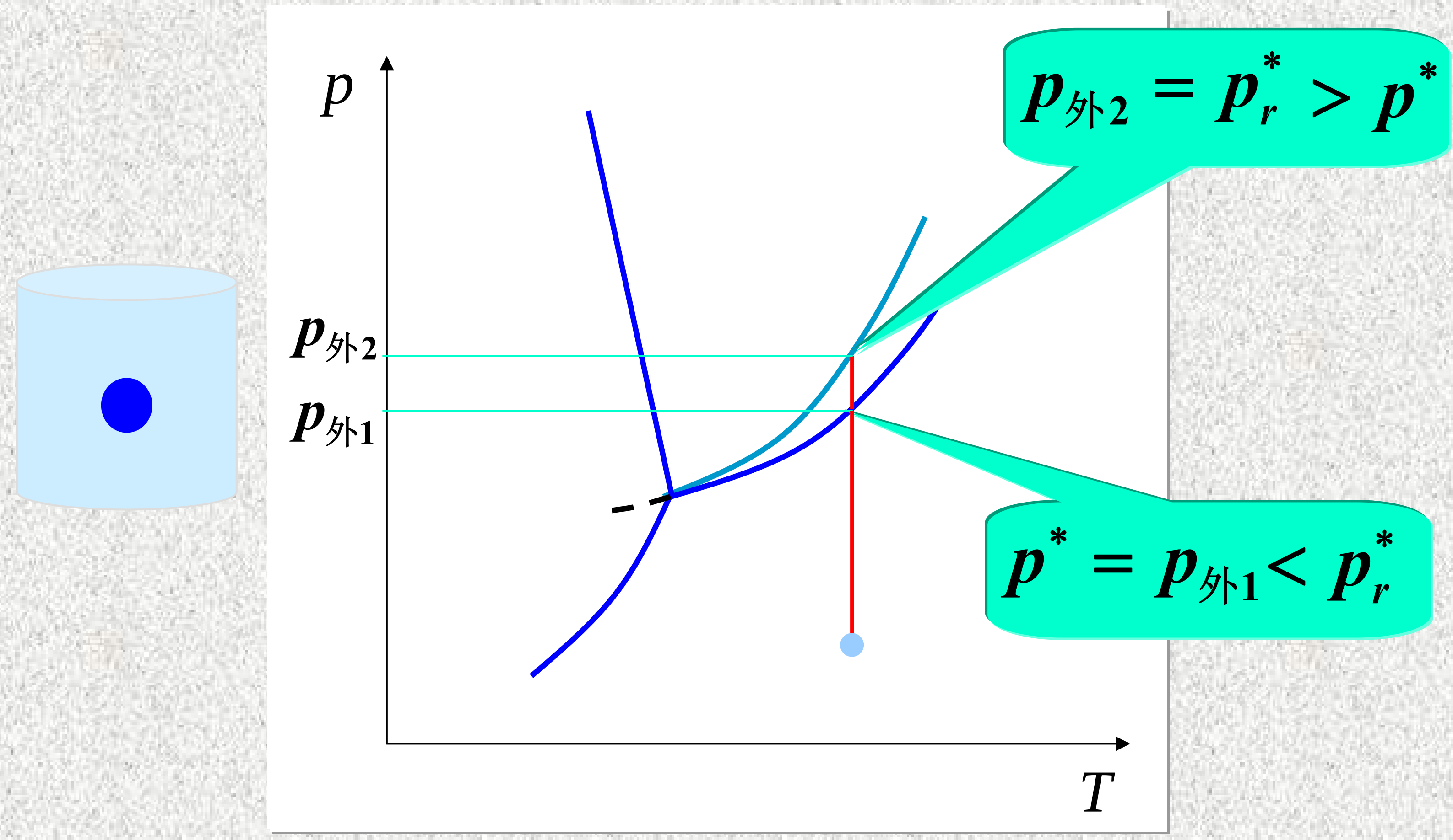
$$\|$$

$$p_r^* \neq p^* + \frac{2\sigma}{r}$$

$$= p_{总}$$

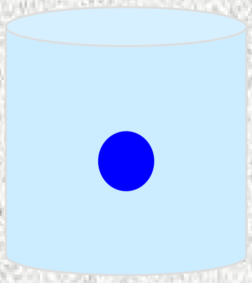
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

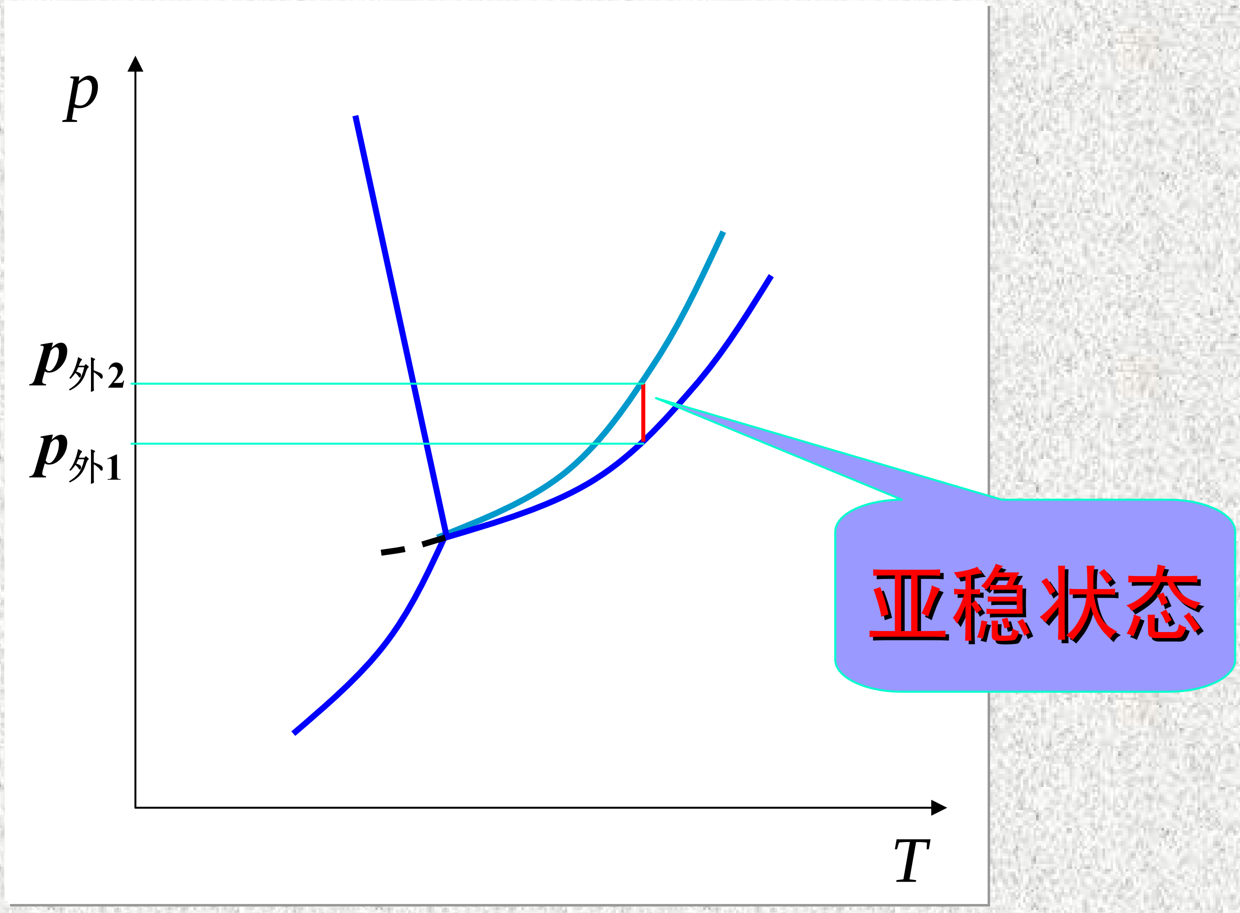
过饱和蒸气



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

过饱和蒸气

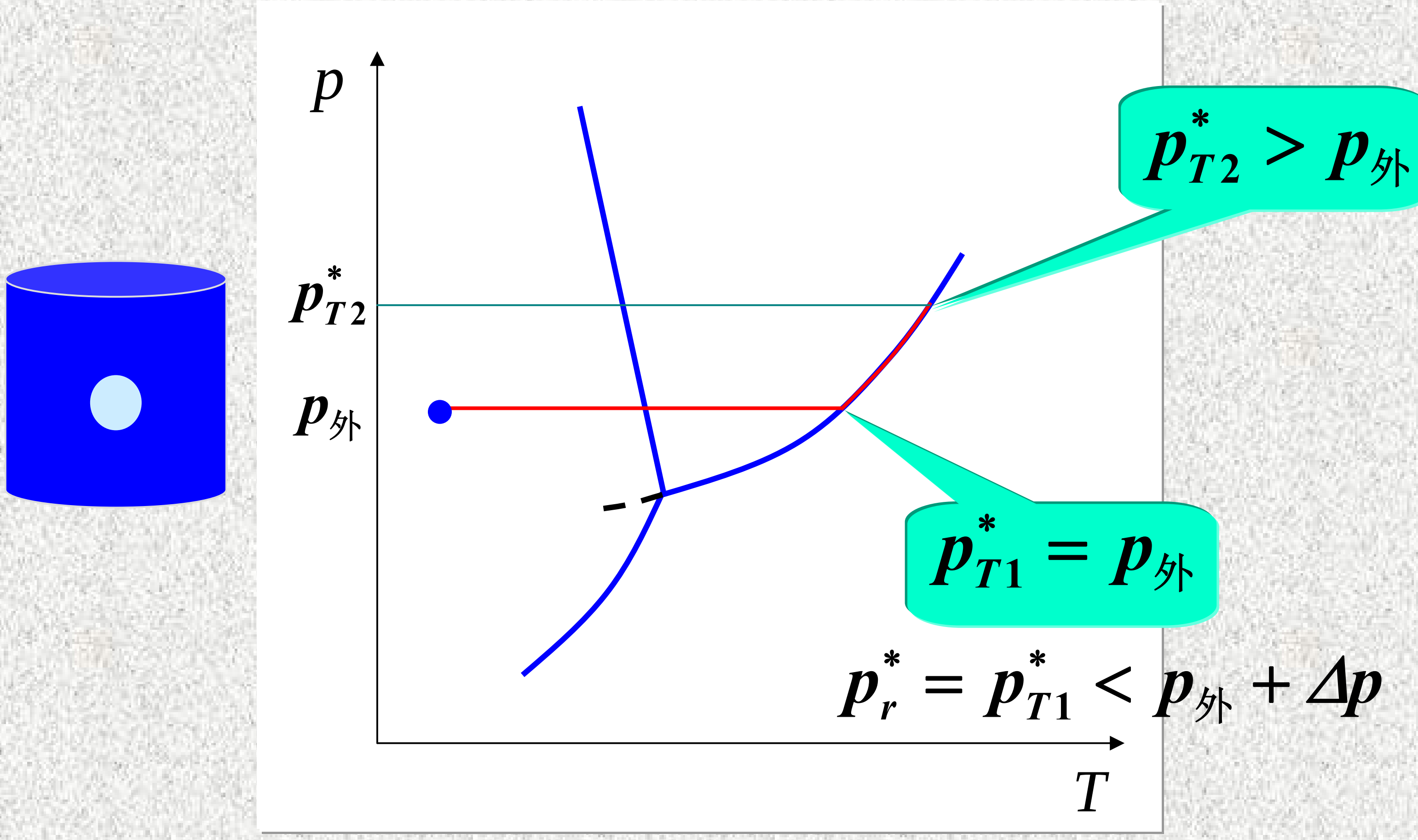




版权所有：华东理工大学物理化学教研室

过热液体

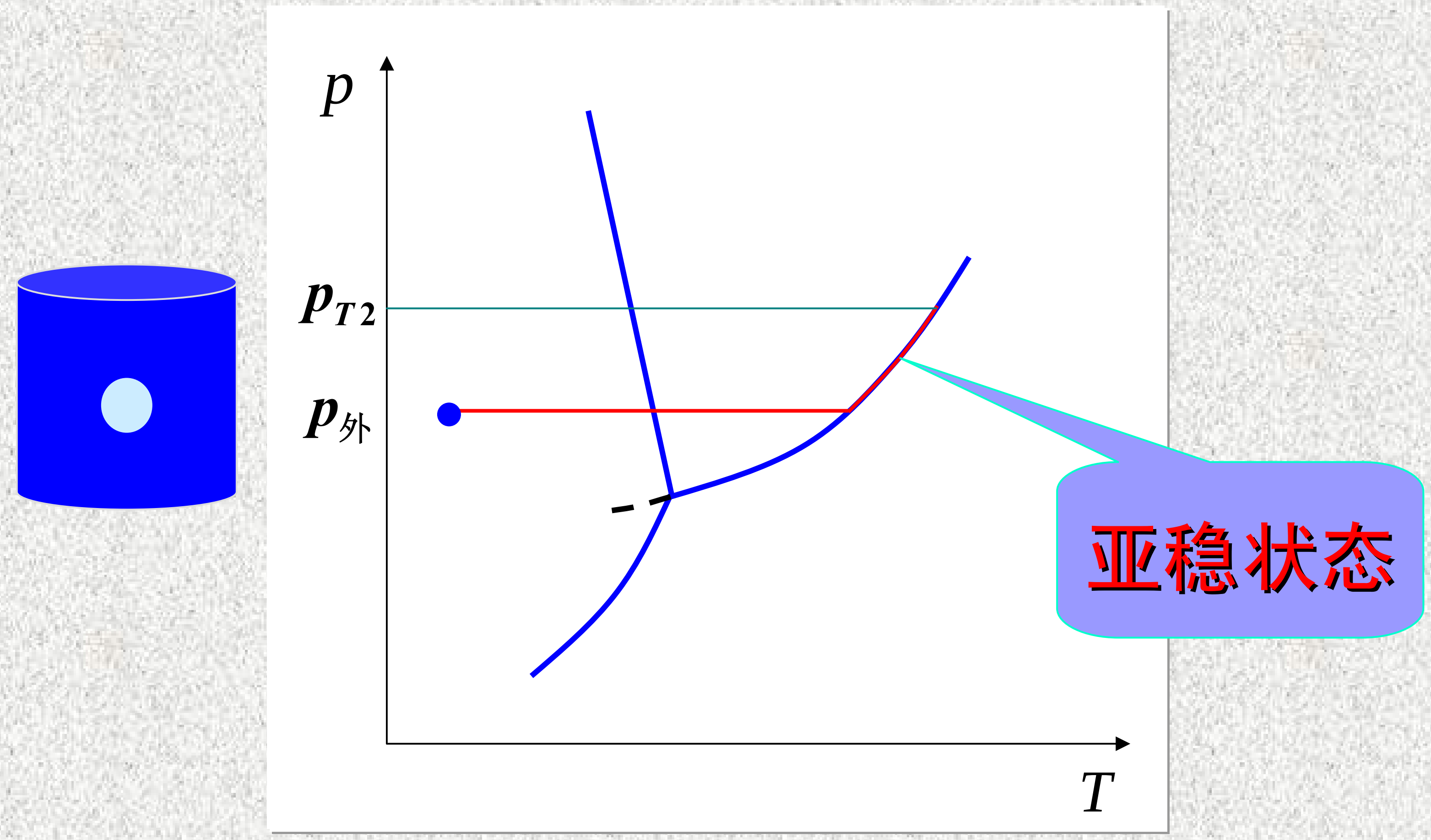
$$p_r^* = p_{T2}^* = p_{外} + \Delta p$$



$$p_r^* = p_{T1}^* < p_{外} + \Delta p$$

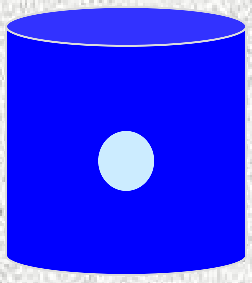
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

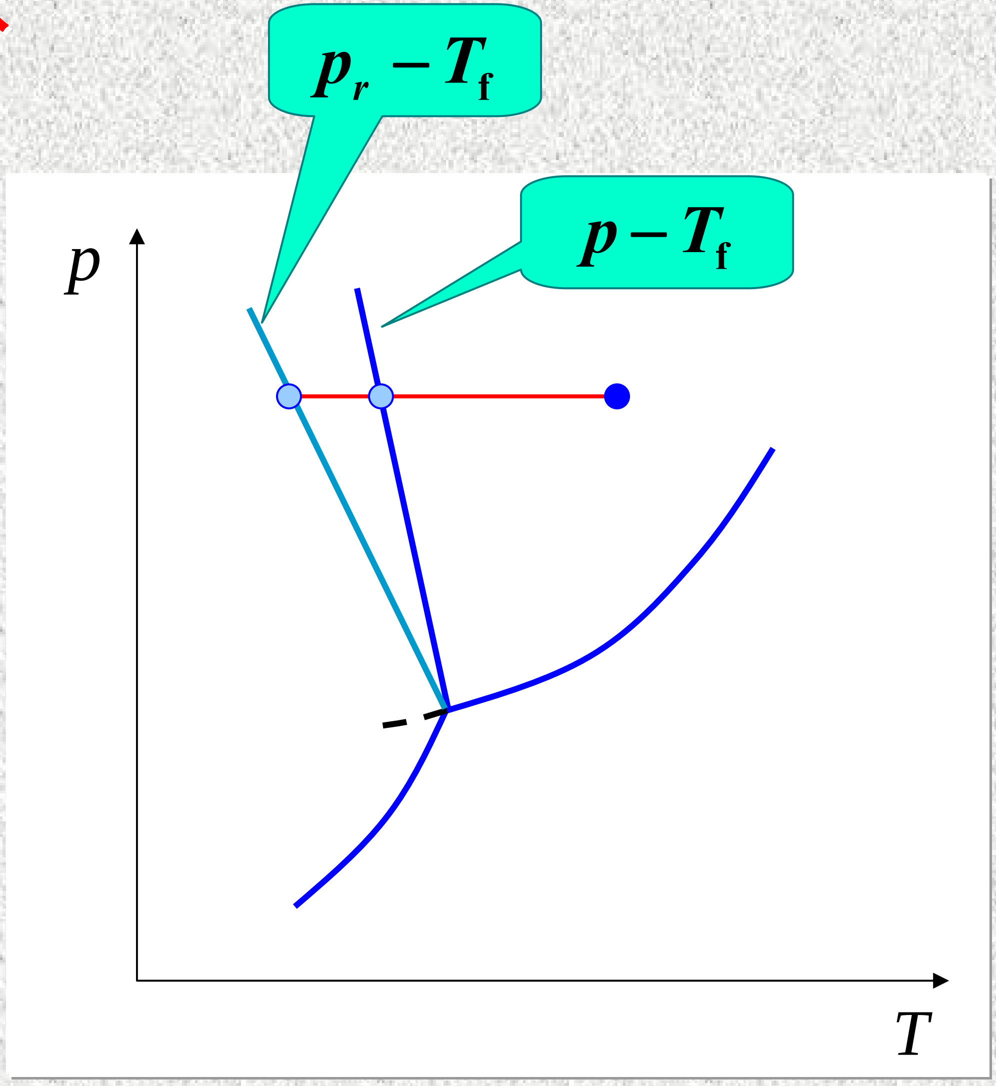
过热液体



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

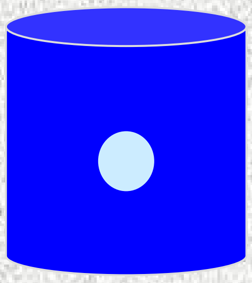
过冷液体

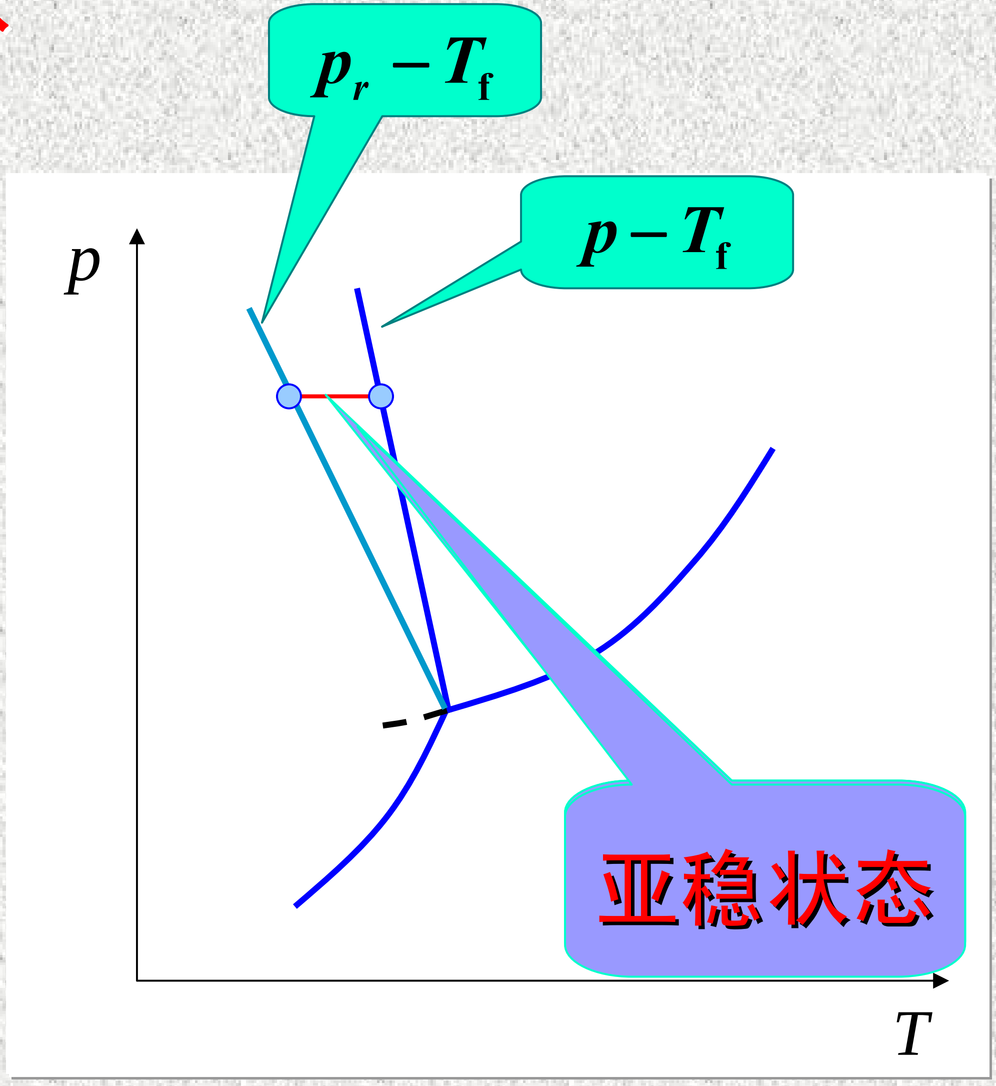




版权所有：华东理工大学物理化学教研室

过冷液体





版权所有：华东理工大学物理化学教研室

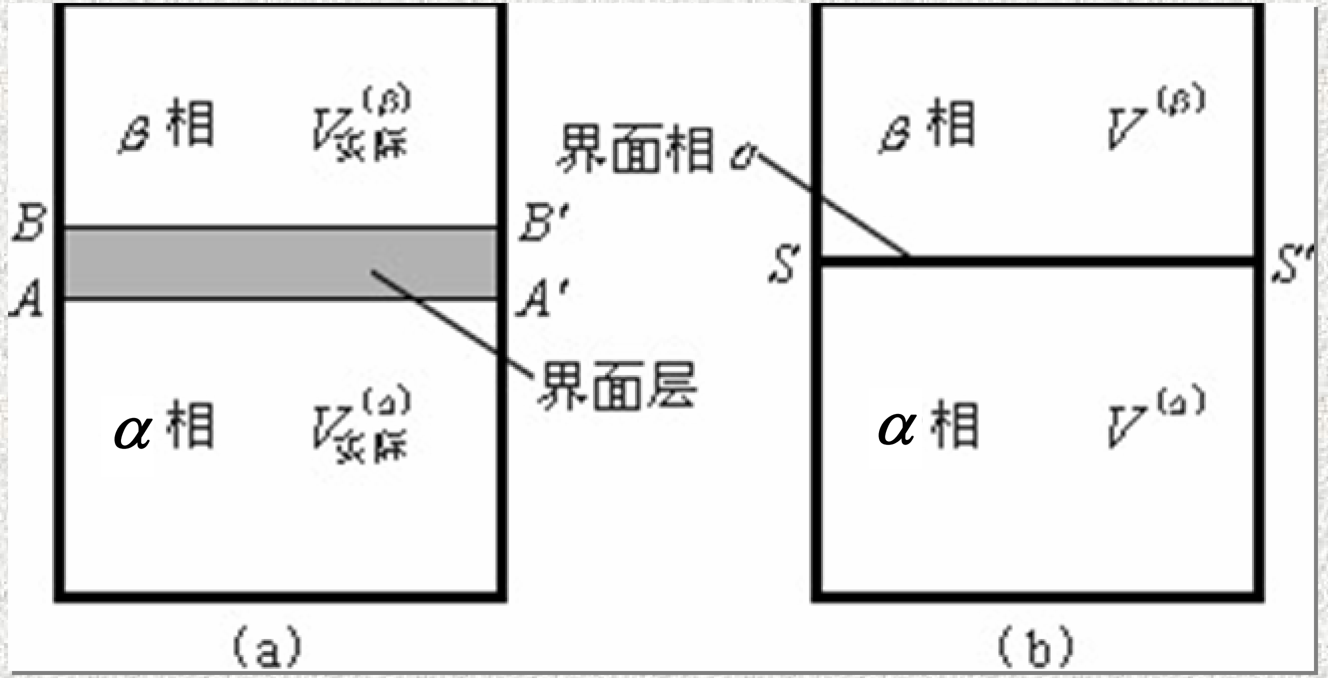
15-6
吉布斯等温方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

吉布斯界面模型

- 将界面层抽象为无厚度无体积的平面界面相，以符号σ 表示
- 相和相的强度性质与实际系统中α相和β相的强度性质完全相同



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

界面过剩量和单位界面过剩量

$$n_i^{(\sigma)} \overset{\text{def}}{=} n_i - n_i^{(\alpha)} - n_i^{(\beta)}$$

$$= n_i - V^{(\alpha)} c_i^{(\alpha)} - V^{(\beta)} c_i^{(\beta)}$$

$n_i^{(\sigma)} > 0$ 正吸附

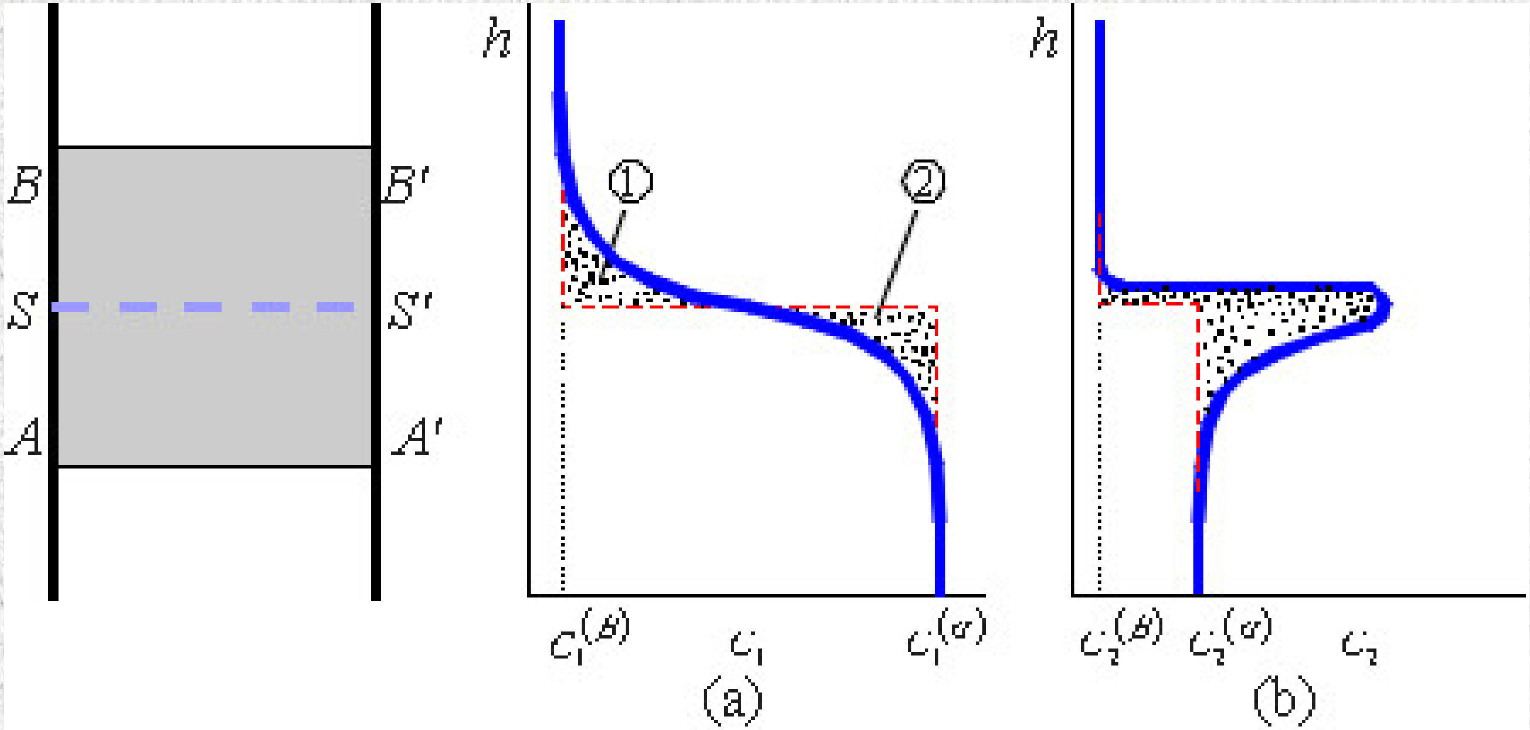
$n_i^{(\sigma)} < 0$ 负吸附

$$\Gamma_i \stackrel{\text{def}}{=\!=} n_i^{(\sigma)} / A_s$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

吉布斯单位界面过剩量

$$\Gamma_i^{(1)} \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma_i\,(\Gamma_1 = 0) \qquad \Gamma_1^{(1)} = 0$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1. 吉布斯等温方程的推导

根据界面相的G-D方程

$$0 = S^{(\sigma)}\mathrm{d}T^{(\sigma)} + A_\mathrm{s}\mathrm{d}\sigma + \sum_i n_i^{(\sigma)}\mathrm{d}\mu_i^{(\sigma)}$$

$(\quad)_T$

$$0 = A_\mathrm{s}\mathrm{d}\sigma + \sum_i n_i^{(\sigma)}\mathrm{d}\mu_i^{(\sigma)}$$

定义 $\Gamma_i = n_i^{(\sigma)} / A_\mathrm{s}$ 单位界面过剩量

吉布斯模型 $\Gamma_i^{(1)}$ $\Gamma_1^{(1)} = 0$

$$-\mathrm{d}\sigma = \sum_{i\neq 1}\Gamma_i^{(1)}\mathrm{d}\mu_i$$ ——吉布斯等温方程

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1. 吉布斯等温方程的推导

根据界面相的G-D方程

$$0 = S^{(\sigma)}\mathrm{d}T^{(\sigma)} + A_\mathrm{s}\mathrm{d}\sigma + \sum_i n_i^{(\sigma)}\mathrm{d}\mu_i^{(\sigma)}$$

$(\quad)_T$ $$0 = \mathrm{d}\sigma + \sum_i \Gamma_i \mathrm{d}\mu_i^{(\sigma)}$$

定义 $\Gamma_i = n_i^{(\sigma)} / A_\mathrm{s}$ 单位界面过剩量

吉布斯模型 $\Gamma_i^{(1)}$ $\Gamma_1^{(1)} = 0$

$$-\mathrm{d}\sigma = \sum_{i\neq 1} \Gamma_i^{(1)}\mathrm{d}\mu_i$$ ——吉布斯等温方程

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

$$-\mathrm{d}\sigma = \sum_{i\neq 1} \Gamma_i^{(1)} \mathrm{d}\mu_i$$

二元系

$$-\mathrm{d}\sigma = \Gamma_2^{(1)} \mathrm{d}\mu_2$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_T$$

——吉布斯等温方程

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

$$\mu_2 = \mu_{c,2}^{**} + RT\ln a_{c,2}$$

$$\mathrm{d}\mu_2 = RT\mathrm{d}\ln a_{c,2}$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_{c,2}}\right)_T = -\frac{a_{c,2}}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_{c,2}}\right)_T$$

稀溶液

$$\Gamma_2^{(1)} \approx -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_T$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 正吸附与负吸附

$$\Gamma_2^{(1)} \approx -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2}\right)_T$$

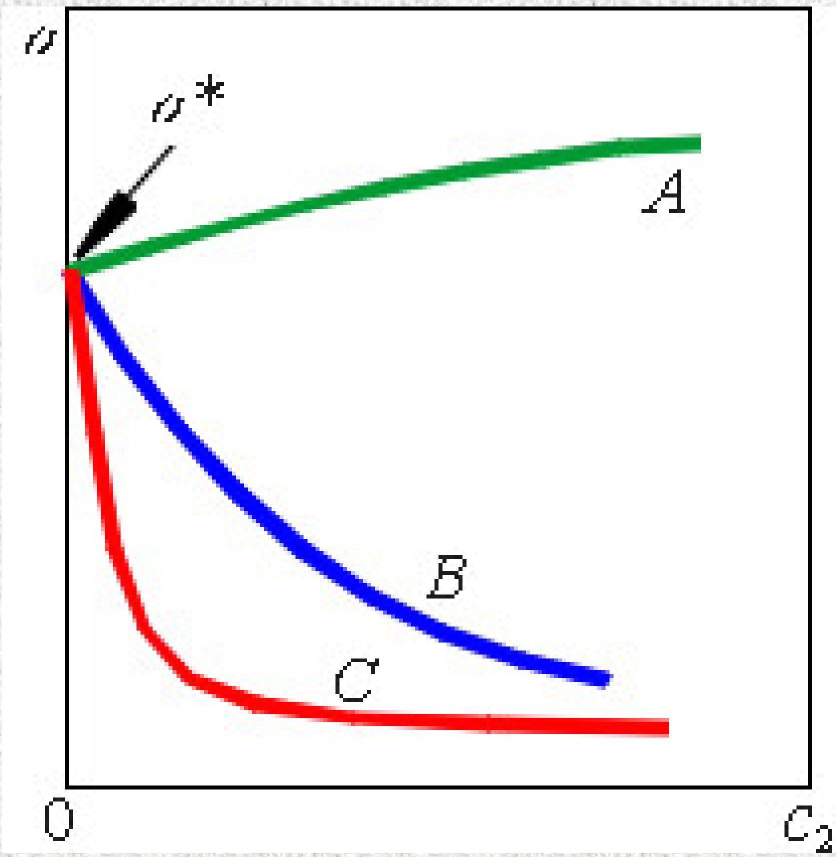
正吸附	$\Gamma_2^{(1)} > 0$	$(\partial \sigma / \partial c_2)_T < 0$
负吸附	$\Gamma_2^{(1)} < 0$	$(\partial \sigma / \partial c_2)_T > 0$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

肥皂、8碳以上直链有机酸的碱金属盐、高碳直链烷基硫酸盐和苯磺酸盐等

--- 表面活性剂

醇、醛、酮、羧酸、酯等有机物

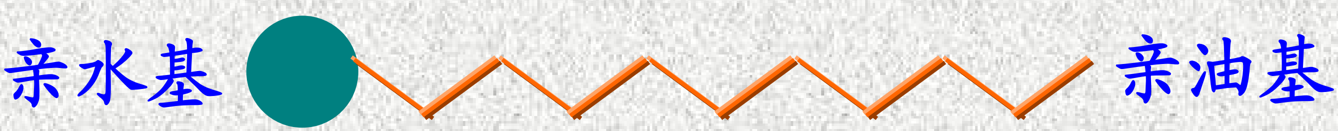


NaCl、Na_2SO_4、KOH、NH_4Cl、KNO_3等无机盐类，以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

3. 表面活性物质

能显著降低水气界面和水油界面的界面张力的物质。称**表面活性物质**。又称**表面活性剂**

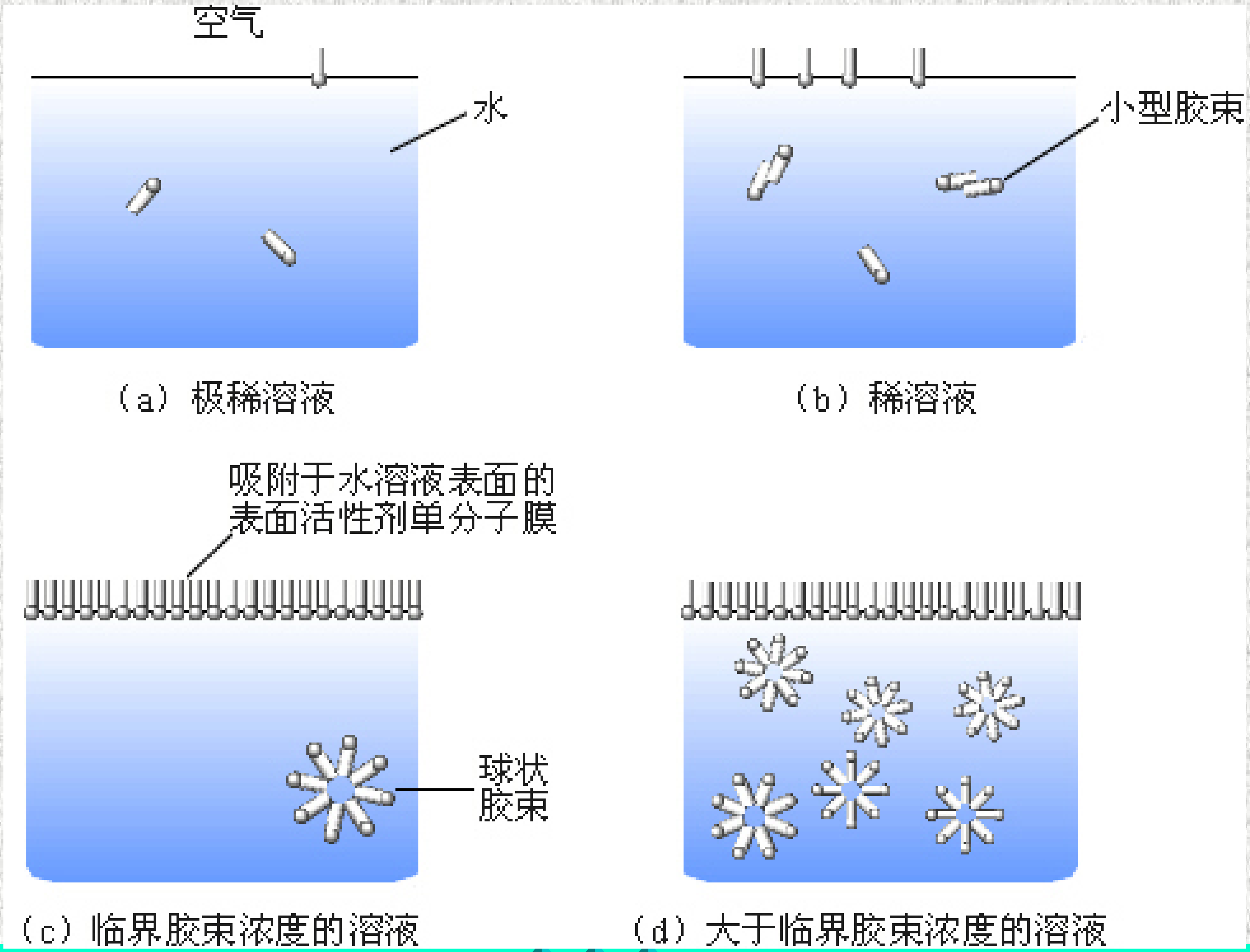


亲油基：含有8个碳原子以上的碳链。

亲水基：可以是带电基团；或两性离子；也可以极性基团。

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 胶束和临界胶束浓度



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

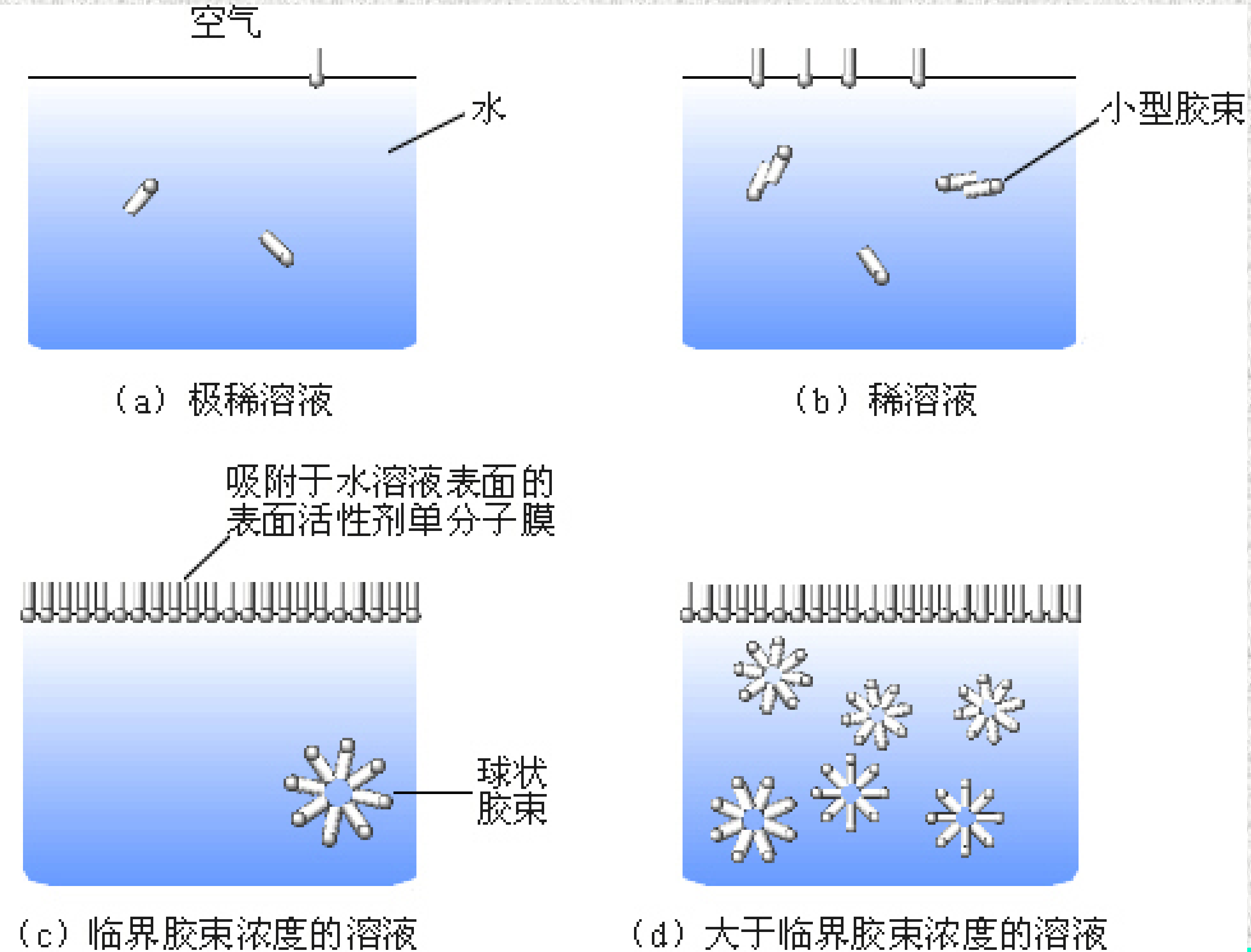
4. 胶束和临界胶束浓度

◆胶束 表面活性物质分子的聚集体。

◆临界胶束浓度 表面活性物质形成球形胶束的最低浓度。可用cmc表示

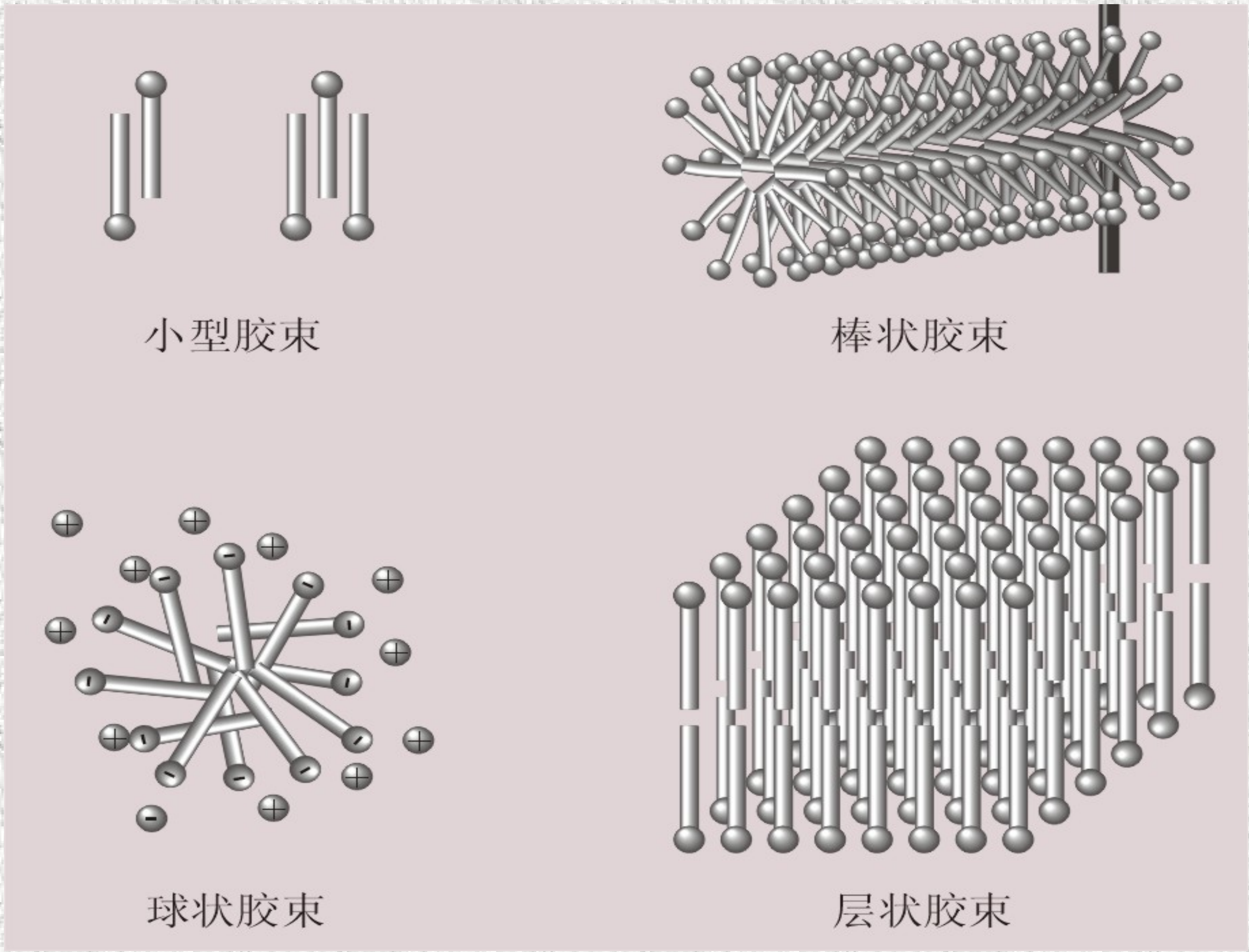
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 胶束和临界胶束浓度



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 胶束和临界胶束浓度



4. 胶束和临界胶束浓度

◆胶束 表面活性物质分子的聚集体。

◆临界胶束浓度 表面活性物质形成球形胶束的最低浓度。可用cmc表示

◆增溶作用 当浓度超过cmc后，在溶液内部所生成的胶束，往往能使一些不易溶于水的物质因进入胶束而增加其溶解度。

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

5. 实验测定界面张力

毛细管上升下降法

$$\sigma = R\rho^{(l)}gh/(2\cos\theta)$$

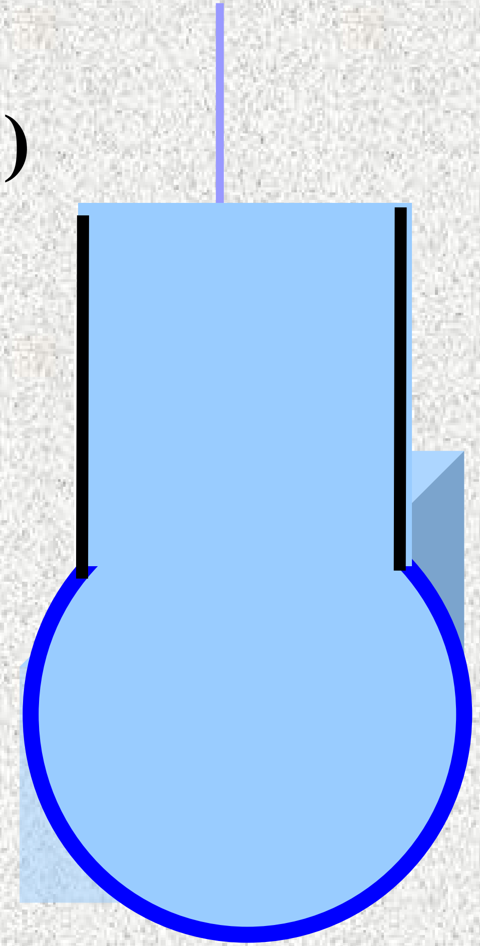
最大泡压法

$$\Delta p = 2\sigma / r$$

滴重法

$$mg = 2\pi r\sigma$$

吊板法,吊环法



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

6. 界面张力的半经验估算方法

稀溶液 $$\sigma^* - \sigma = bc_2$$

浓溶液 $$\sigma^* - \sigma = A + b\ln c_2$$

7. 界面张力的理论研究

$$A = -kT\ln Z$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial A^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,V,n_j} = -kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A_s}\right)_{T,V,n_j}$$

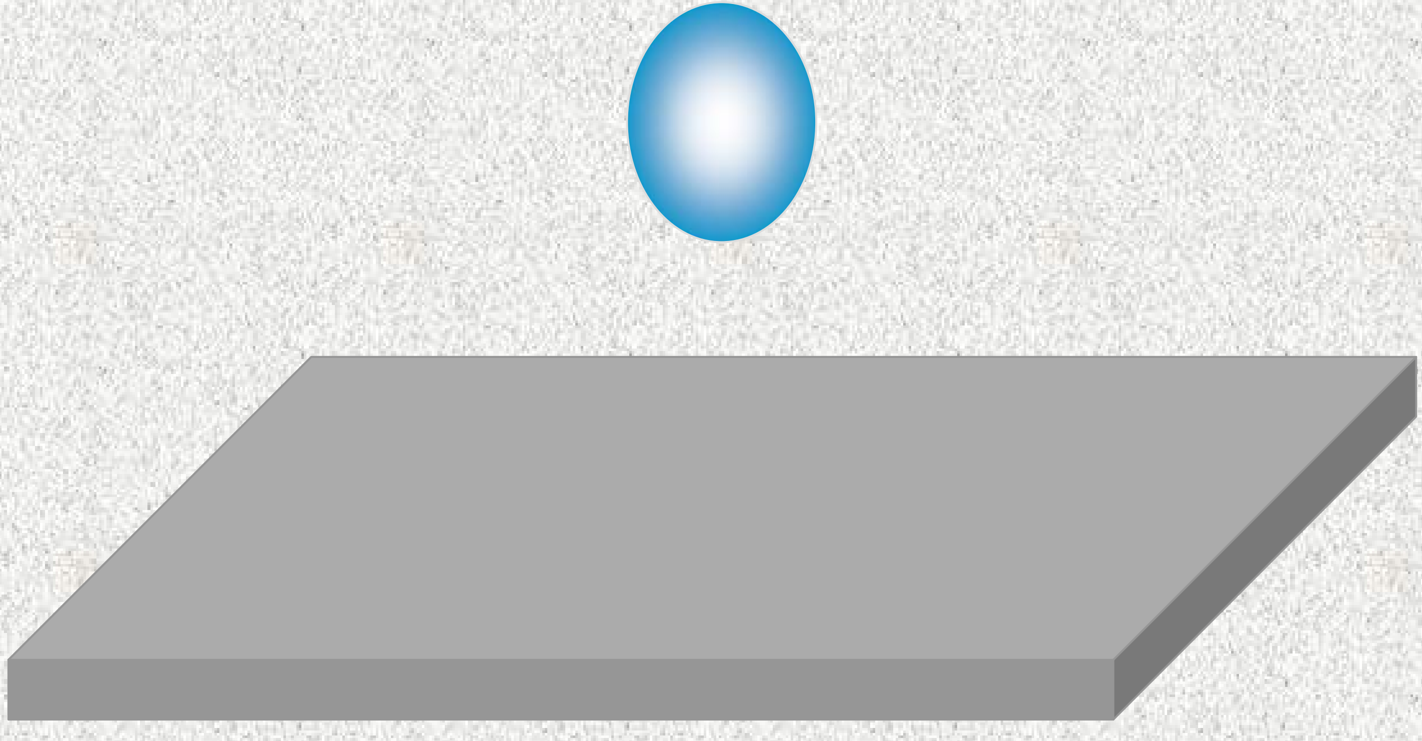
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

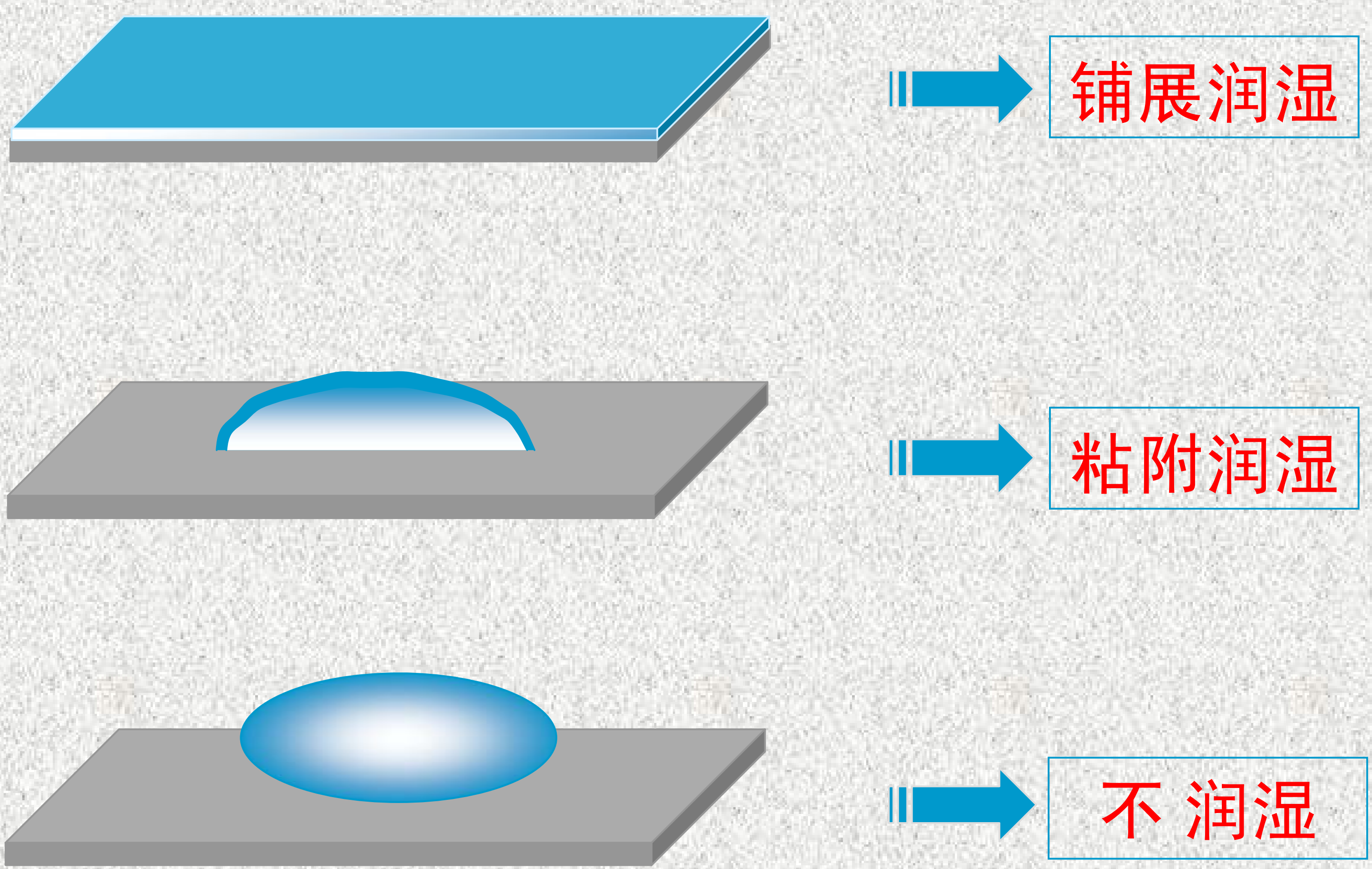
15-7 润湿作用

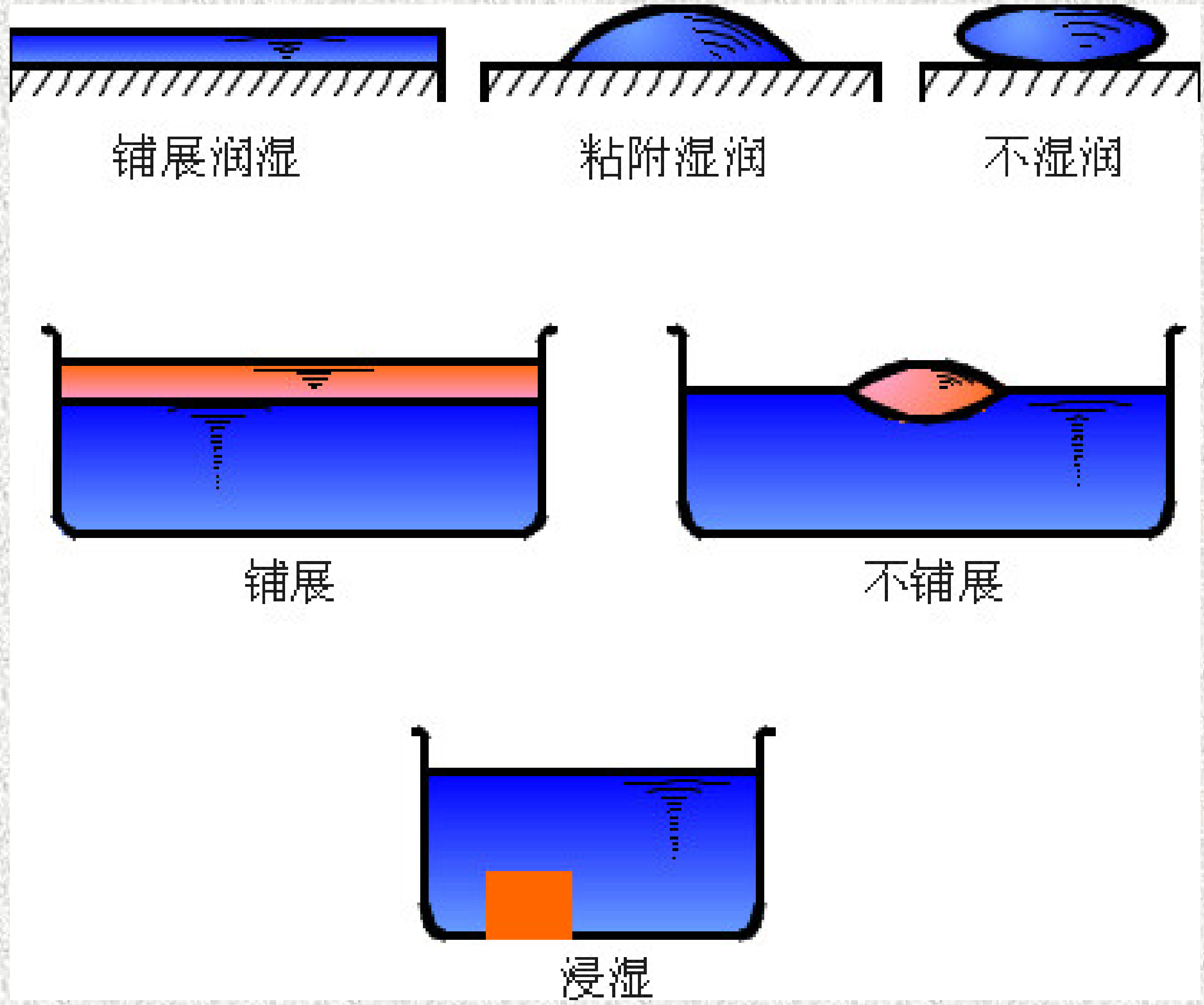
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

将液体滴在固体表面上，由于性质不同，有的会铺展开来，有的则粘附在表面上成为平凸透镜状，这种现象称为**润湿作用**。

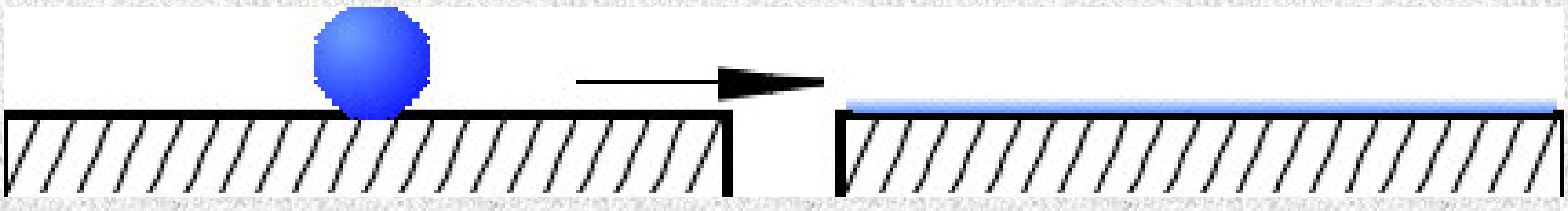



铺展润湿
粘附润湿
不 润湿



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

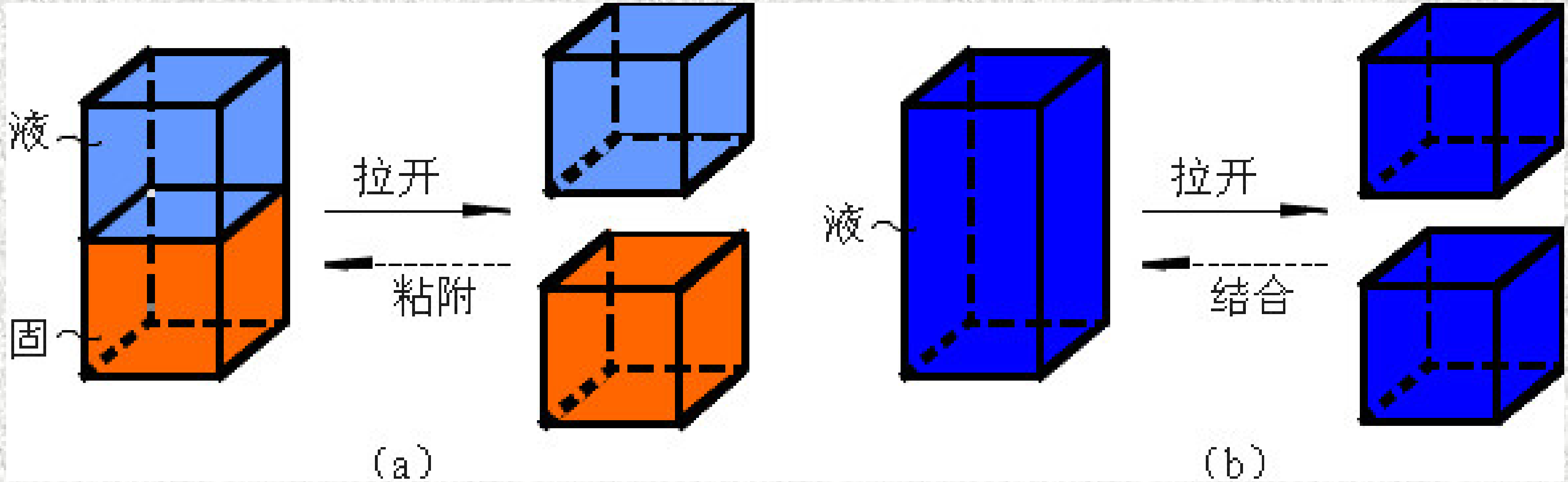
1. 铺展系数 φ



$$\Delta G = A_{\mathrm{s}}\left(\sigma_{液,固} + \sigma_{气,液} - \sigma_{气,固}\right)$$

$$\varphi \stackrel{\mathrm{def}}{=\!=} -\left(\sigma_{液,固} + \sigma_{气,液} - \sigma_{气,固}\right) = -\Delta G / A_{\mathrm{s}}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室



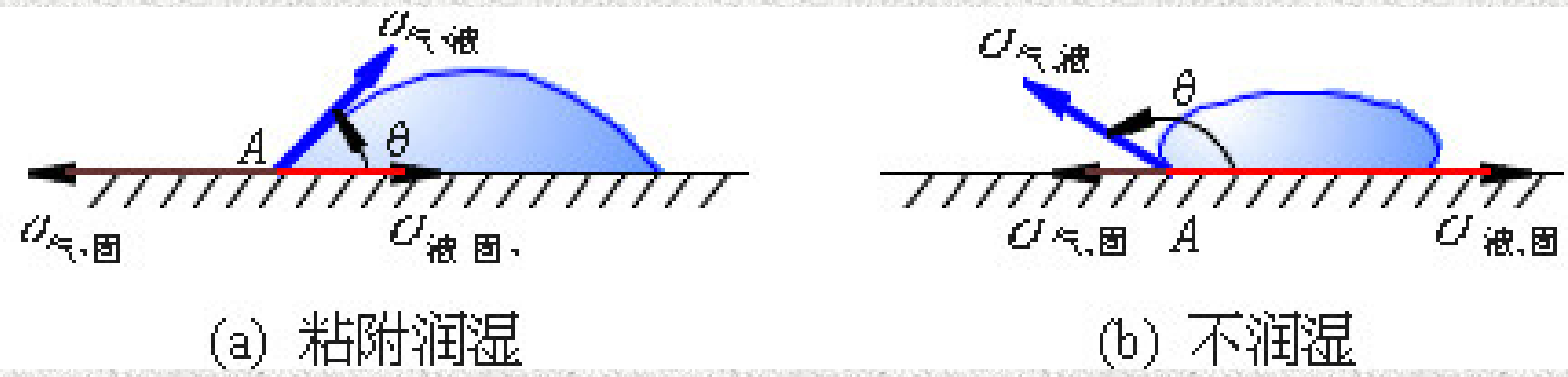
$$\varphi = (\sigma_{气,液} + \sigma_{气,固} - \sigma_{液,固}) - 2\sigma_{气,液}$$

$$W_a = \sigma_{气,液} + \sigma_{气,固} - \sigma_{液,固} \qquad W_c = 2\sigma_{气,液}$$

$$\boxed{\varphi = W_a - W_c}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 接触角与杨氏方程



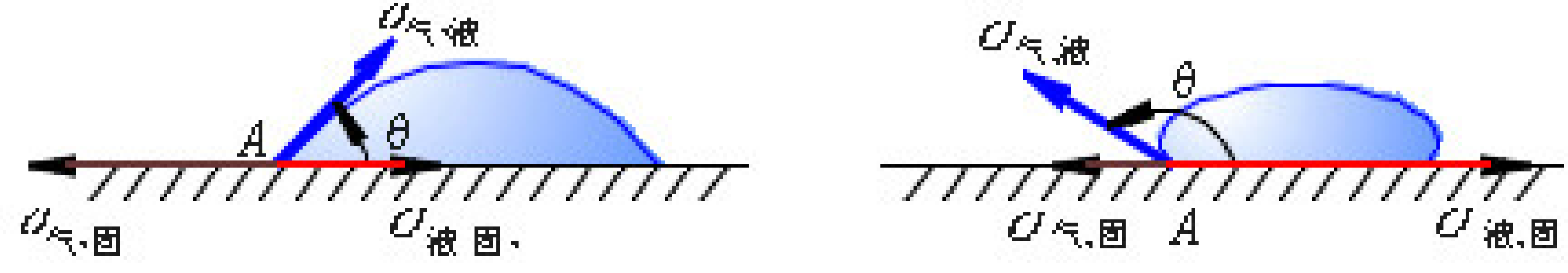
$$\sigma_{气,固} = \sigma_{液,固} + \sigma_{气,液}\cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{气,固} - \sigma_{液,固}}{\sigma_{气,液}}$$

$\cos\theta > 0$	$\cos\theta < 0$
$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$
粘附润湿	不润湿

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 接触角与杨氏方程



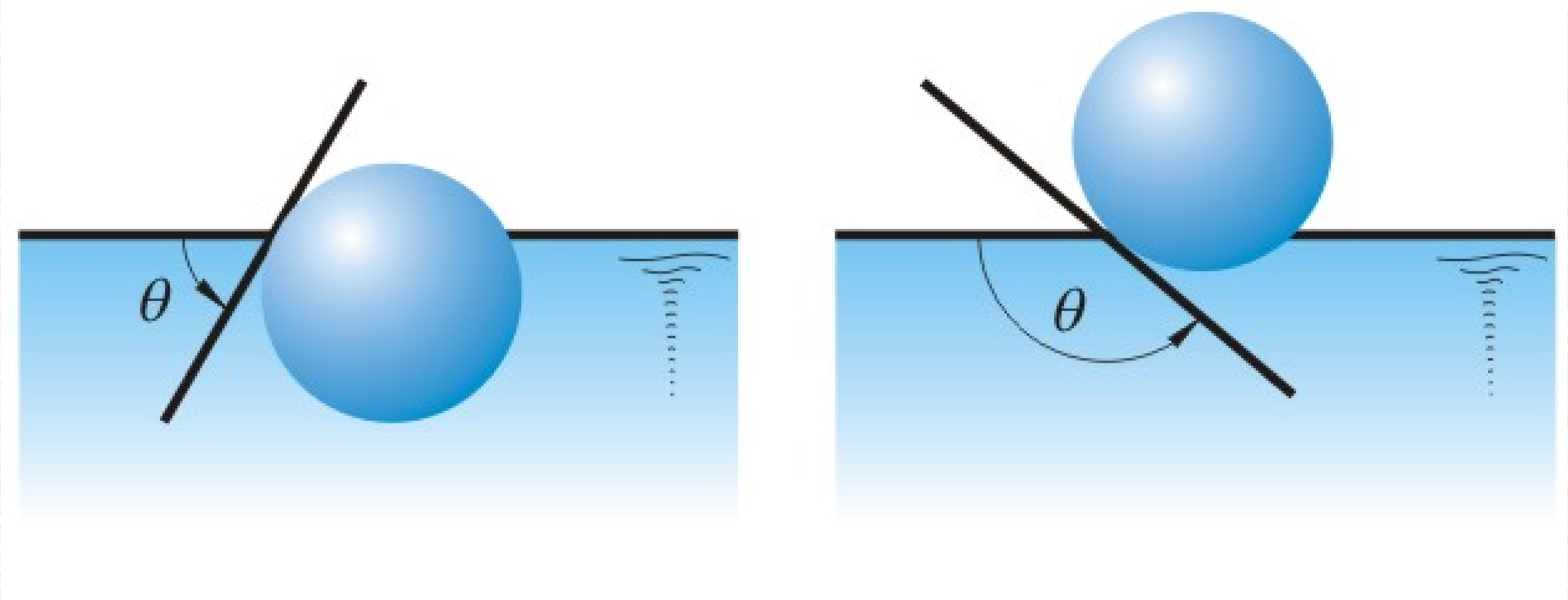
(a) 粘附润湿　　(b) 不润湿

$$W_{a} = \sigma_{气,液}(1+\cos\theta)$$

$$\varphi = \sigma_{气,液}(\cos\theta - 1)$$

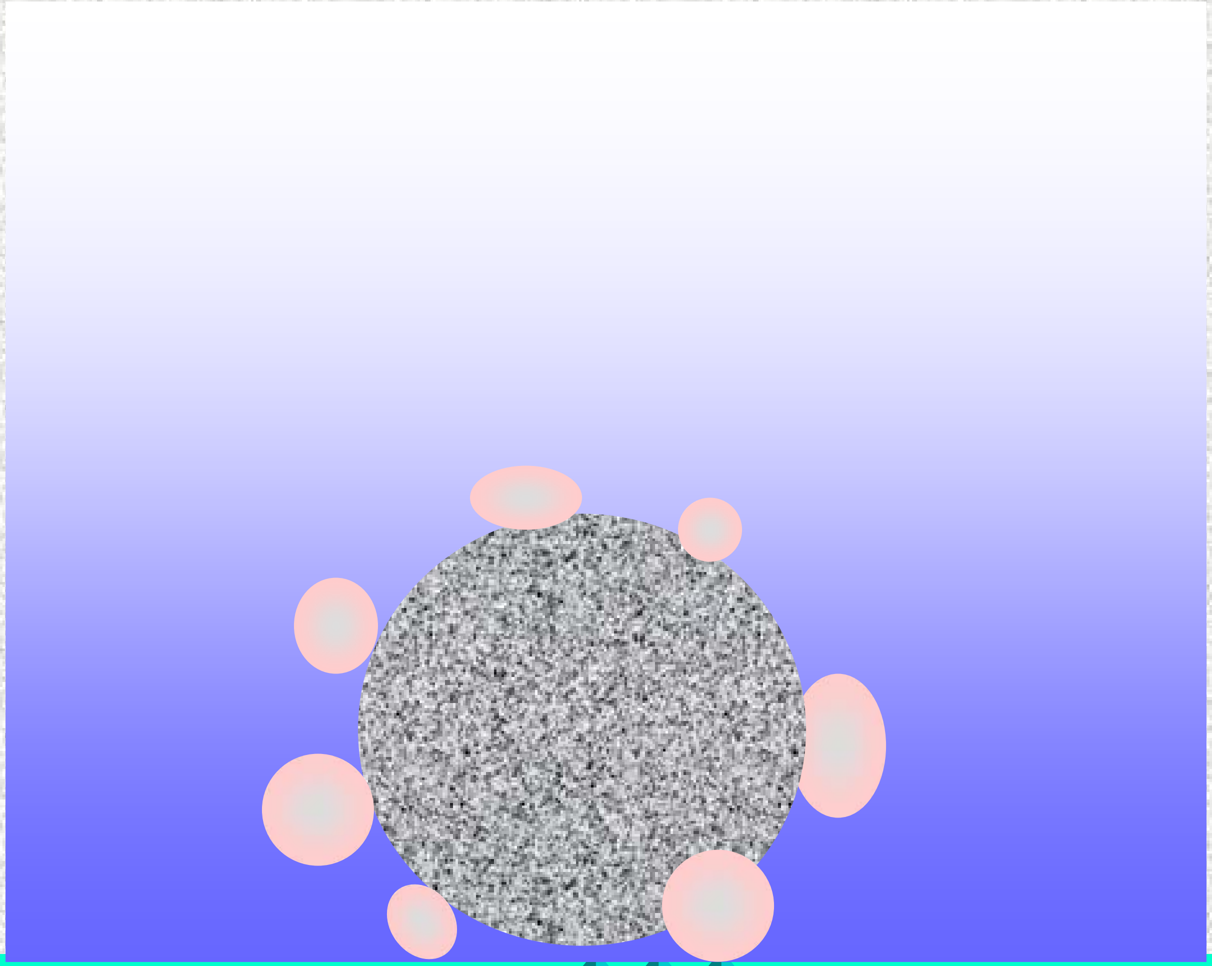
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

3. 表面活性物质与润湿作用



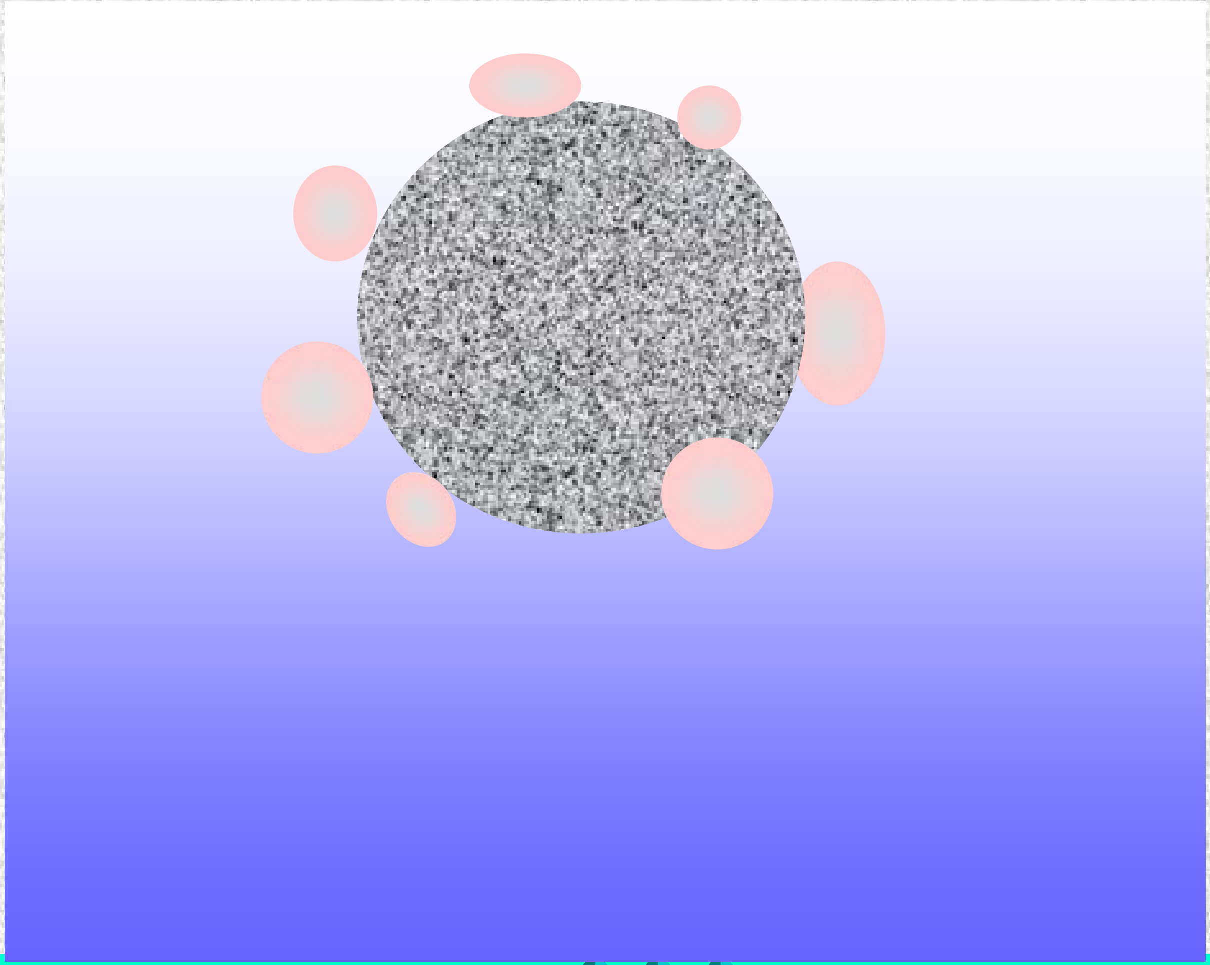
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

泡沫浮选法



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

泡沫浮选法



$\sigma_{g,w}$ 大， $\sigma_{g,o}+\sigma_{w,o}$小，　　$\varphi>0$ 铺展

$\sigma_{g,w}$ 小， $\sigma_{g,o}+\sigma_{w,o}$大，　　$\varphi<0$ 不铺展

$$\varphi \stackrel{\text{def}}{=\!=} -\left(\sigma_{液,固}+\sigma_{气,液}-\sigma_{气,固}\right)=-\Delta G/A_s$$

油中杂质使 $\sigma_{g,o}$ 减小，有利于铺展

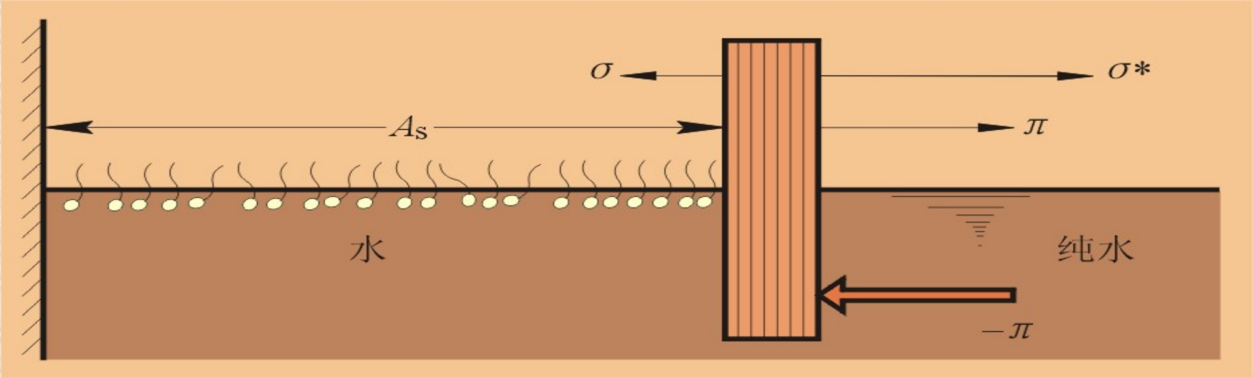
水中杂质使 $\sigma_{g,w}$ 减小，不有利于铺展

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 不溶性单分子膜

——当表面活性物质在水中溶解度极小时，所形成的膜即为不溶性单分子膜。

❖ $\pi - A_s$关系 单分子膜可看作一种二维的流体。二维单分子膜在恒温下有一定 $\pi - A_s$ 的关系。



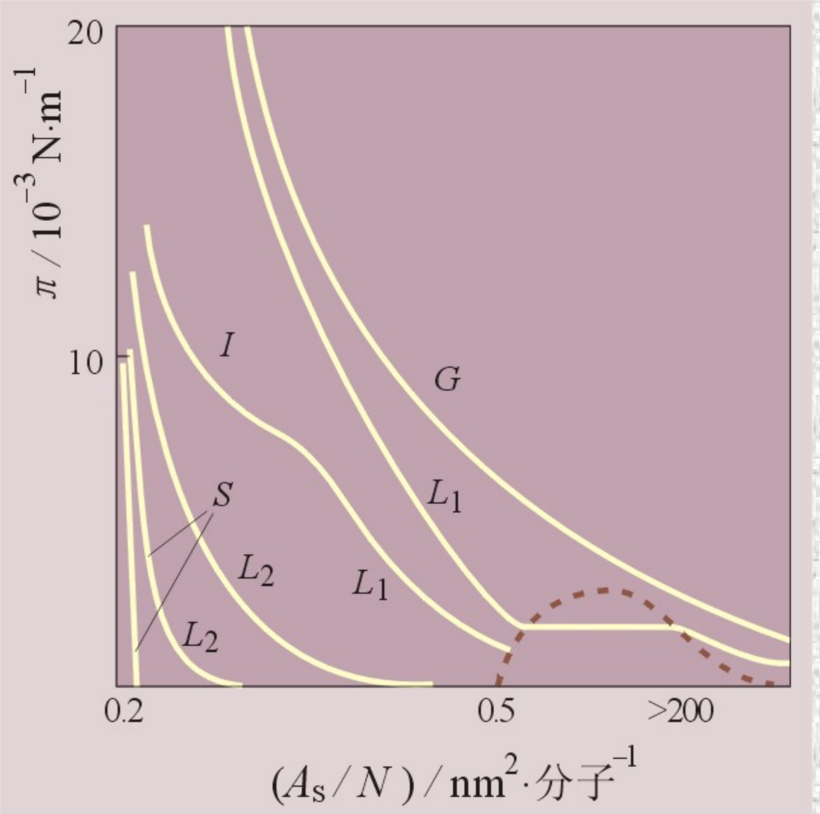
膜天平示意

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 不溶性单分子膜

❖ $\pi - A_s$ 关系

- 固态膜
- 凝聚液态膜
- 膨胀液态膜
- 气态膜

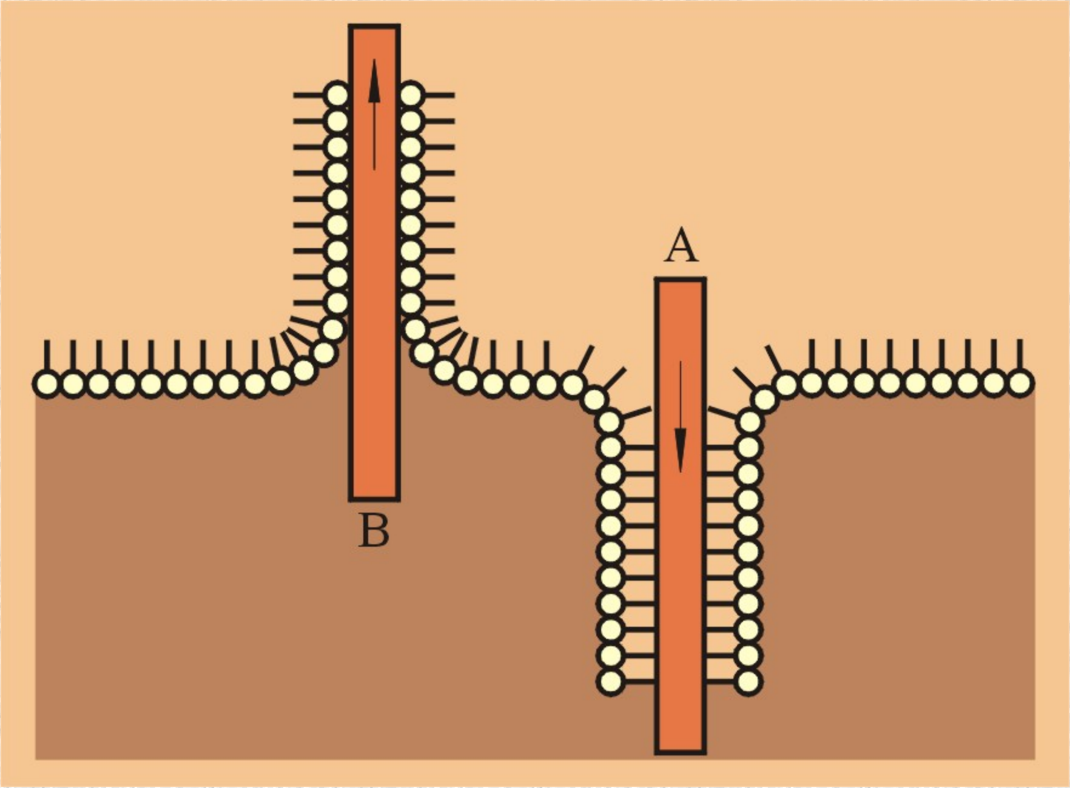


各种类型的 $\pi - A_s$ 关系

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 不溶性单分子膜

❖ **LB膜**

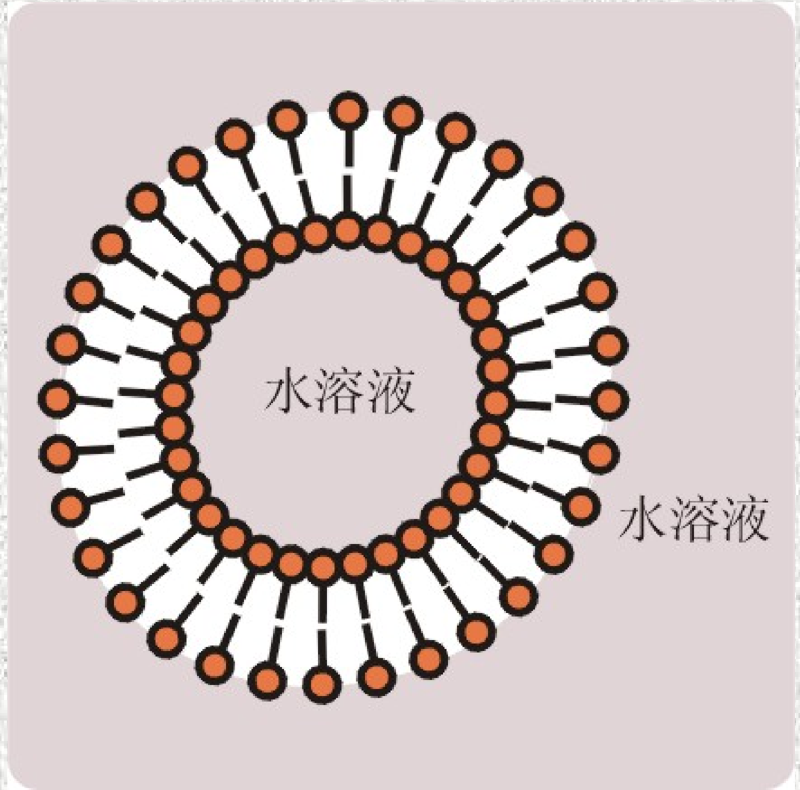


LB膜的制备

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 不溶性单分子膜

❖ **双层膜和囊泡**



囊 泡

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

15-10 固体表面上的吸附作用

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

热力学第一、二定律

界面现象

考虑界面影响的热力学基本方程

对蒸汽压的影响

吸 附

润湿与铺展

$$f(T,\sigma,\Gamma,c)=0$$

吸附模型

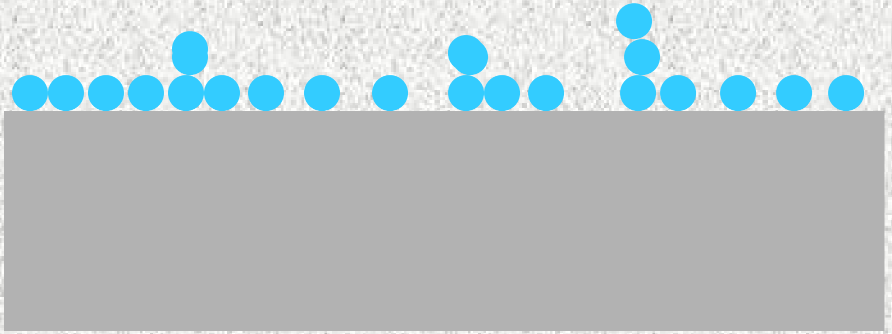
吸附平衡计算

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1. 吸附与吸附量

吸附剂——具有吸附作用的固体物质；

吸附质——被吸附物质。

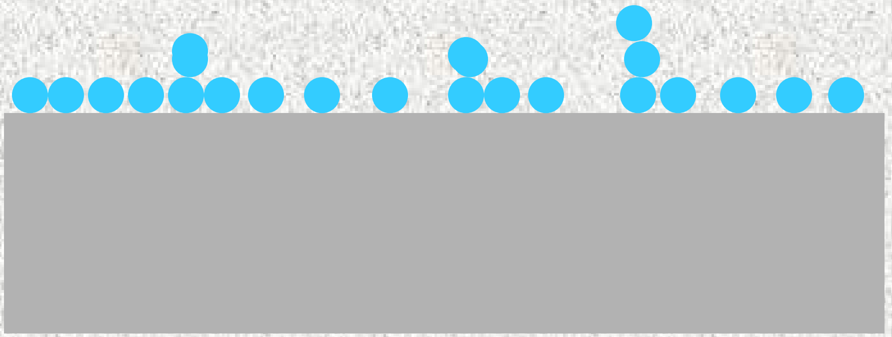


$$\Gamma_i = n_i^{(\sigma)} / A_s \qquad \Gamma_i = V(i,\mathrm{STP}) / A_s$$

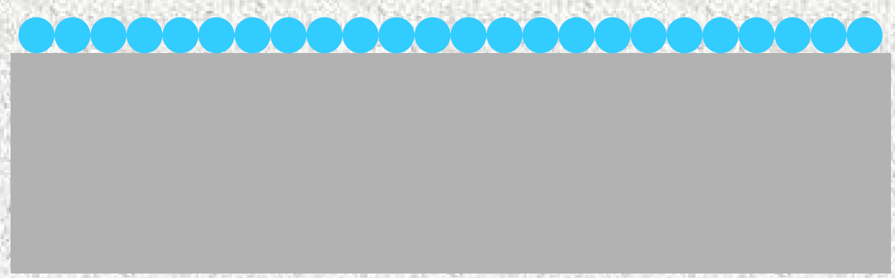
$$\Gamma_i = n_i^{(\sigma)} / m \qquad \Gamma_i = V(i,\mathrm{STP}) / m$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1. 吸附与吸附量



$$\theta \stackrel{\text{def}}{=\!=} \Gamma / \Gamma_{\infty}$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 物理吸附与化学吸附

	物理吸附	化学吸附
机理:	范德华力	化学键，表面化学反应
吸附层:	单分子或多分子层	单分子层
吸附热:	≈凝聚热	反应热
选择性:	无选择性	有选择性
可逆性:	可逆	多不可逆
速率:	较快，易达平衡	较慢，低温不易平衡

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 物理吸附与化学吸附

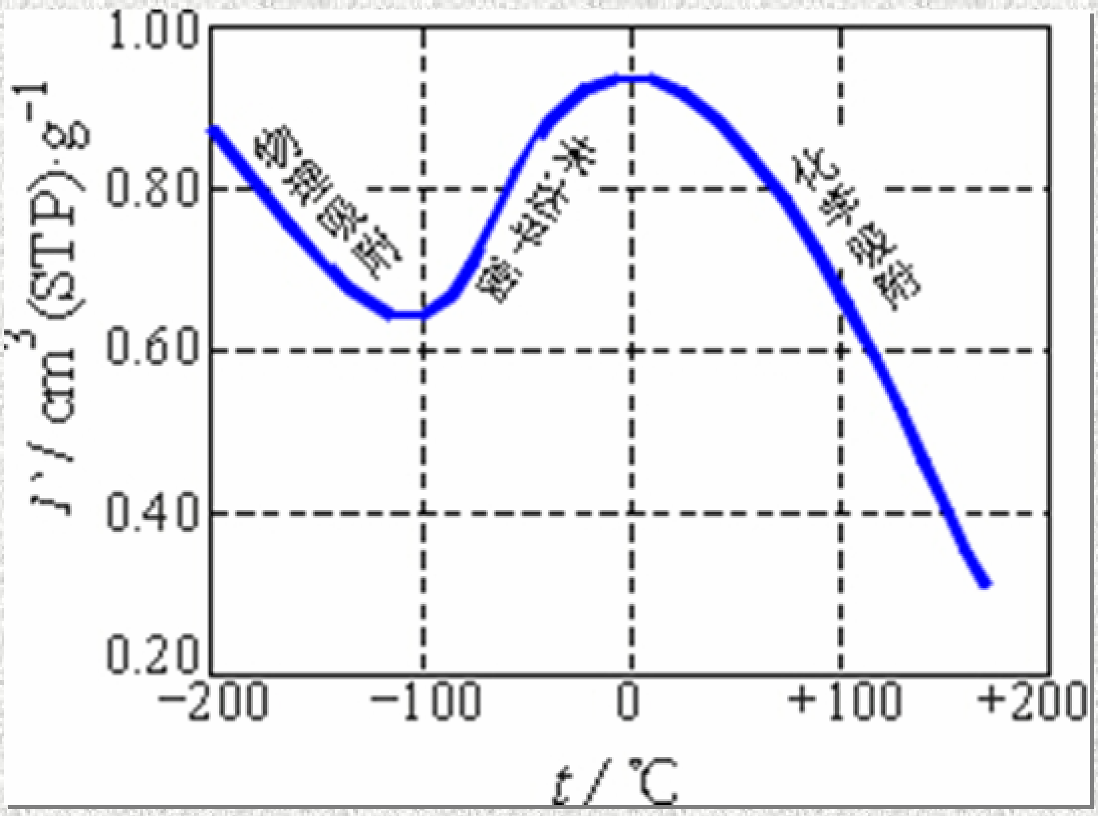
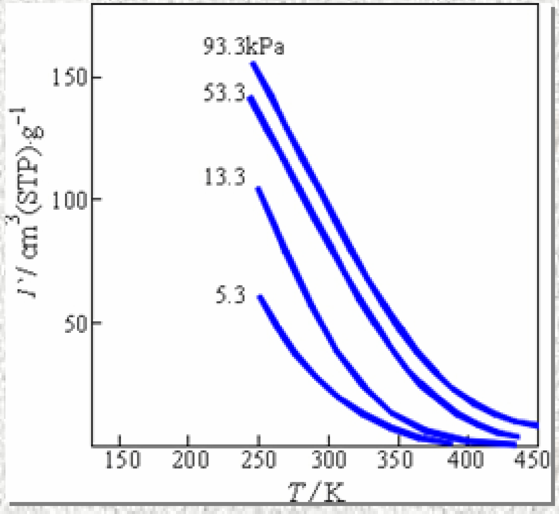


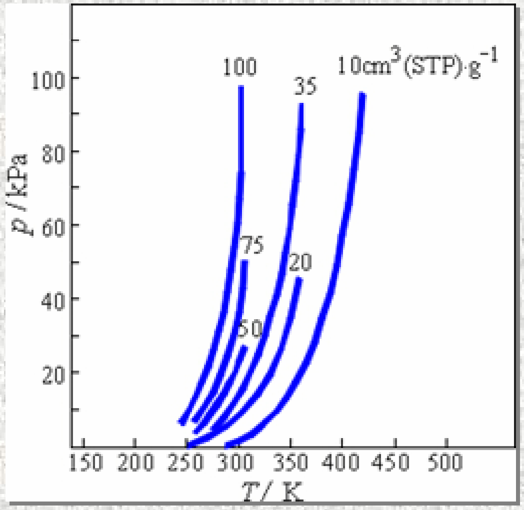
图15-39 CO在铂上的吸附等压线

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

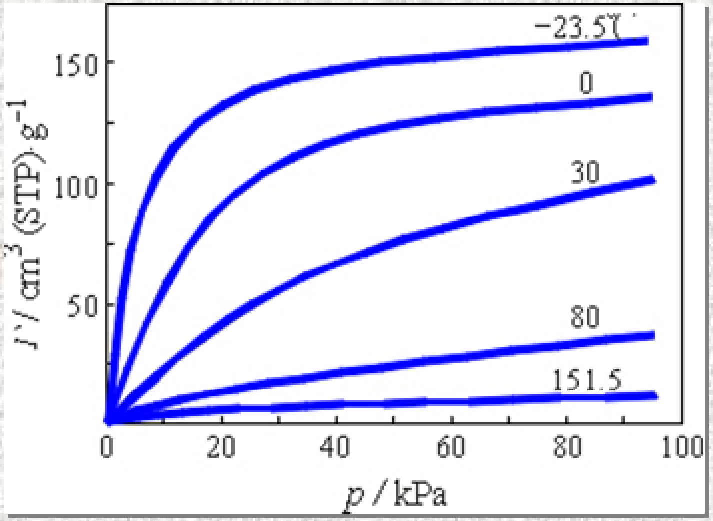
3. 吸附量随温度、压力和体相浓度的变化



$$\Gamma = \Gamma(T, p)$$



$\Gamma - p$



$\Gamma - T$

$T - p$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

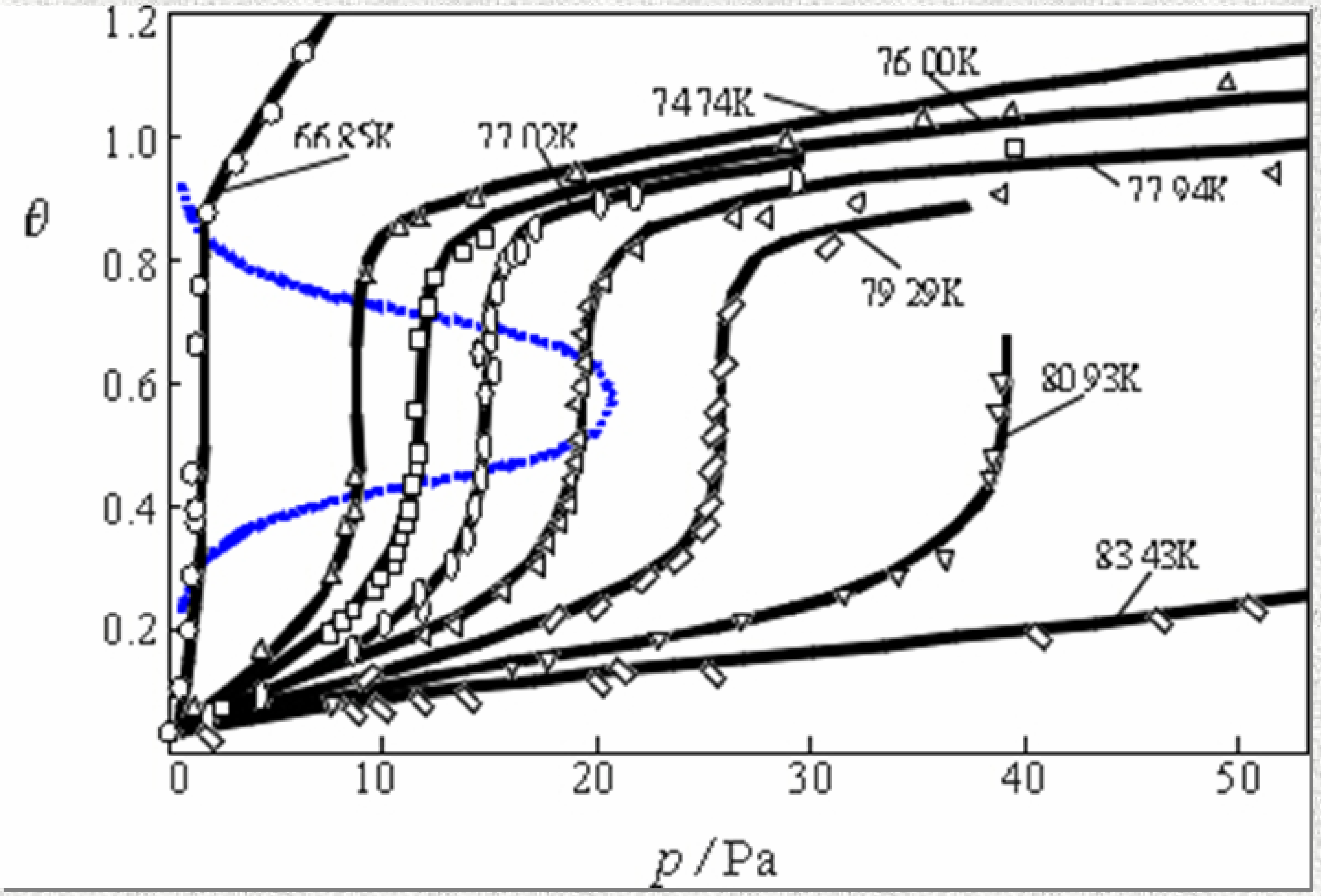
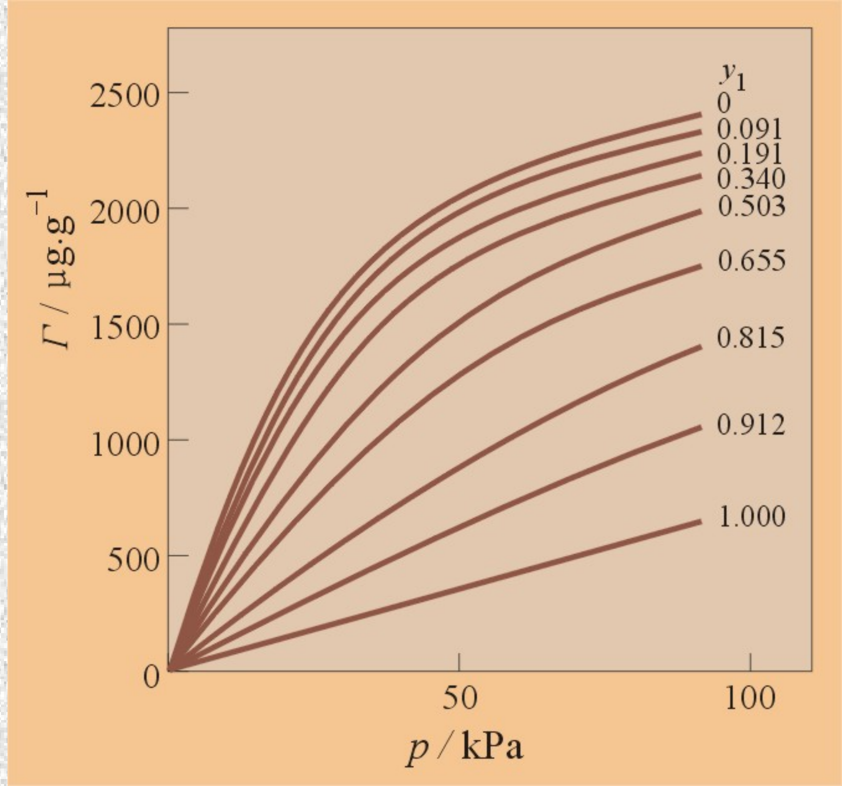


图15-34 Kr在NaBr上的吸附等温线

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

混合物的吸附等温线



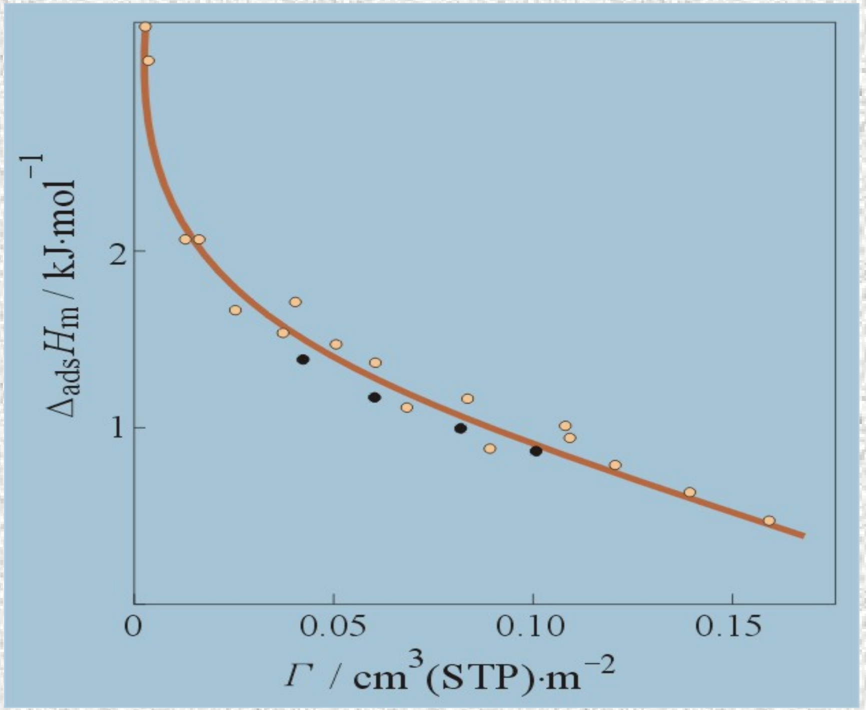
25℃下乙烷(1)–丙烷(2)

混合物在炭黑上的吸附等温线

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

吸附热

吸附热的绝对值随吸附量增大而减小，在吸附开始时减小尤为显著，这是由于表面非均一性而引起的。活性较高的部位优先吸附，吸附热也高。



$\Delta G < 0$　　$\Delta S < 0$

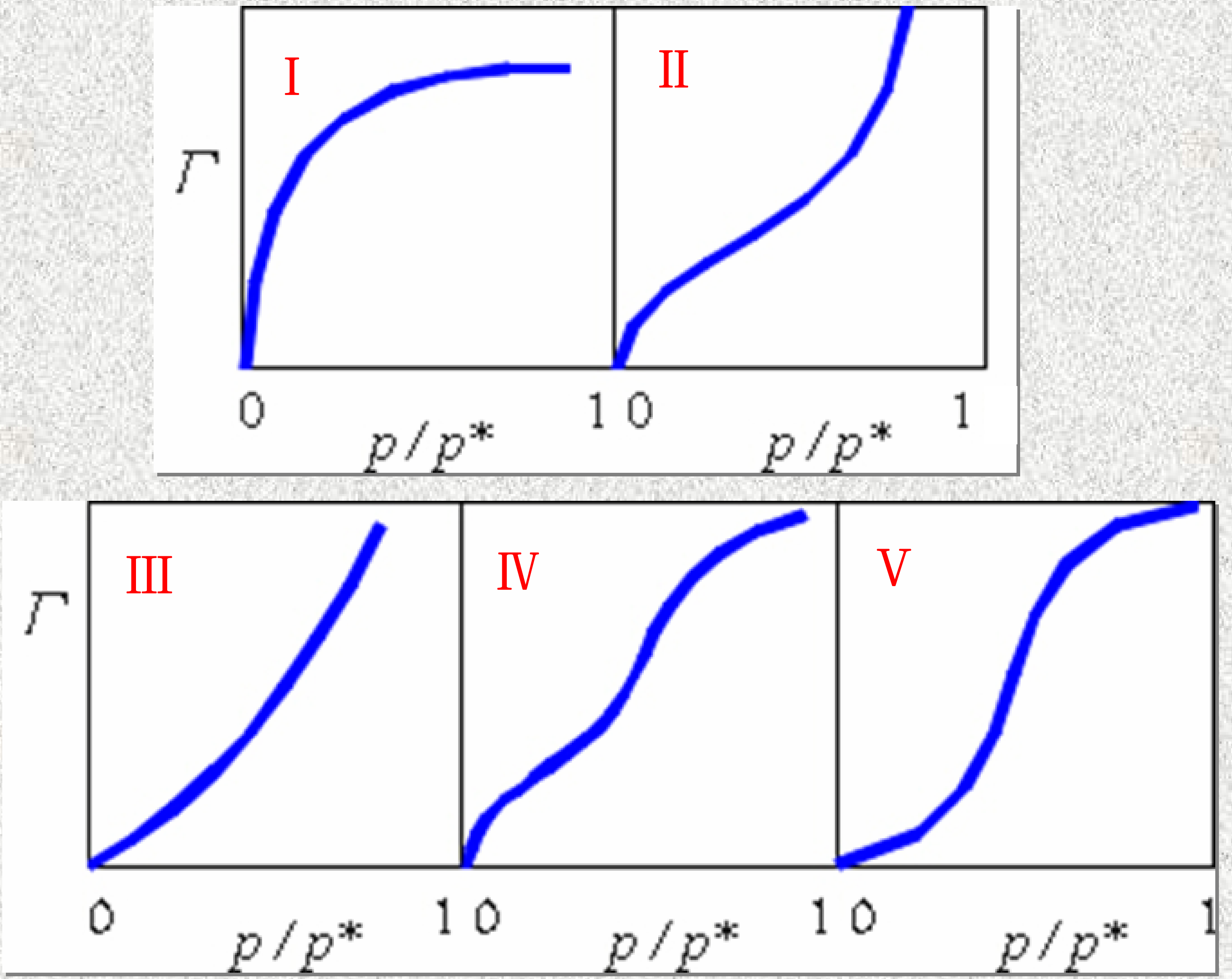
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta H < 0$

吸附作用通常是放热的

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

吸附等温线的类型



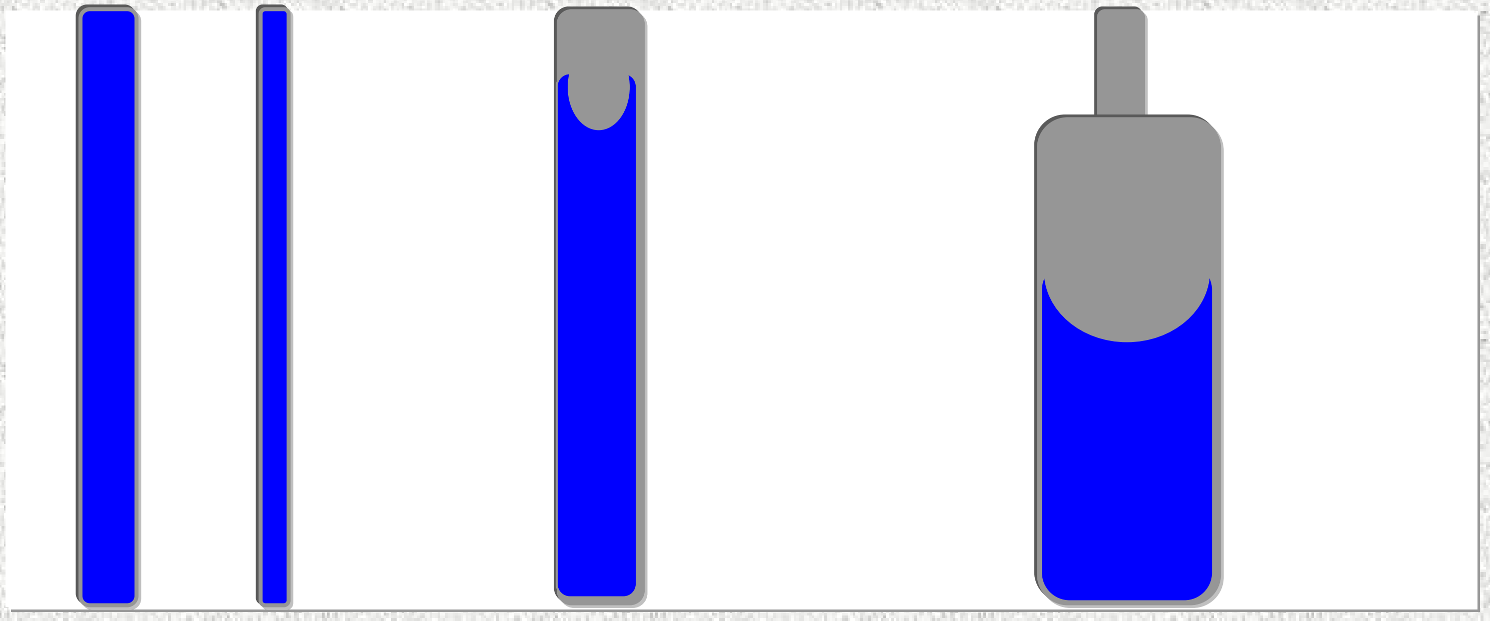
版权所有：华东理工大学物理化学教研室

4. 毛细管凝结现象

$$\ln\frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

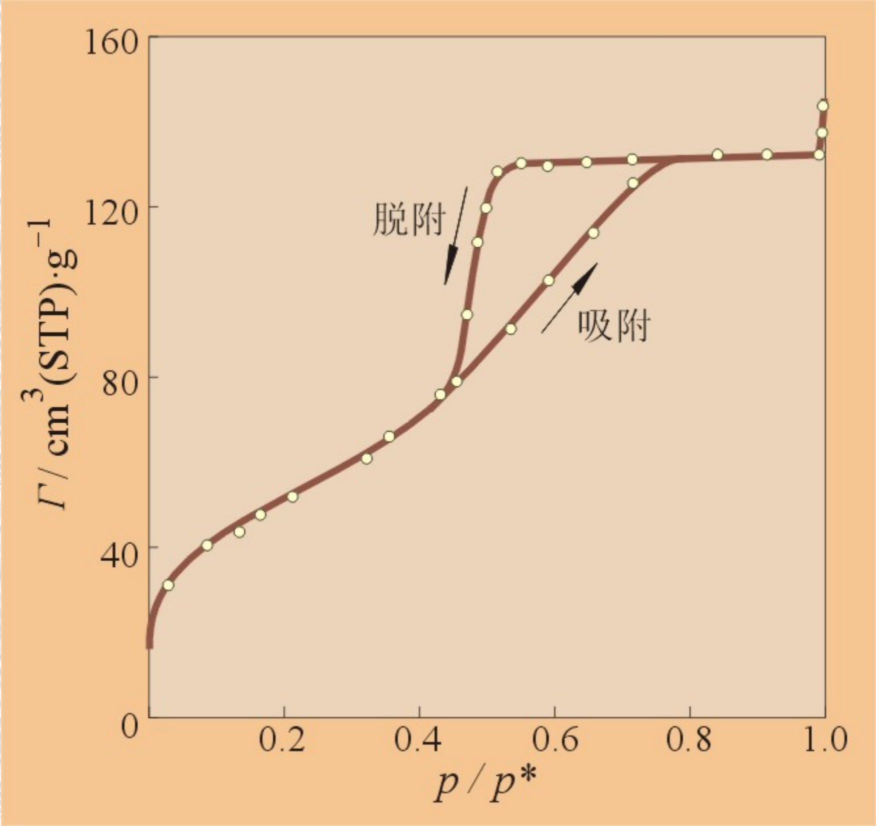
假设 $\theta = 0^\circ$

当 $p = p_\mathrm{r}^*$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

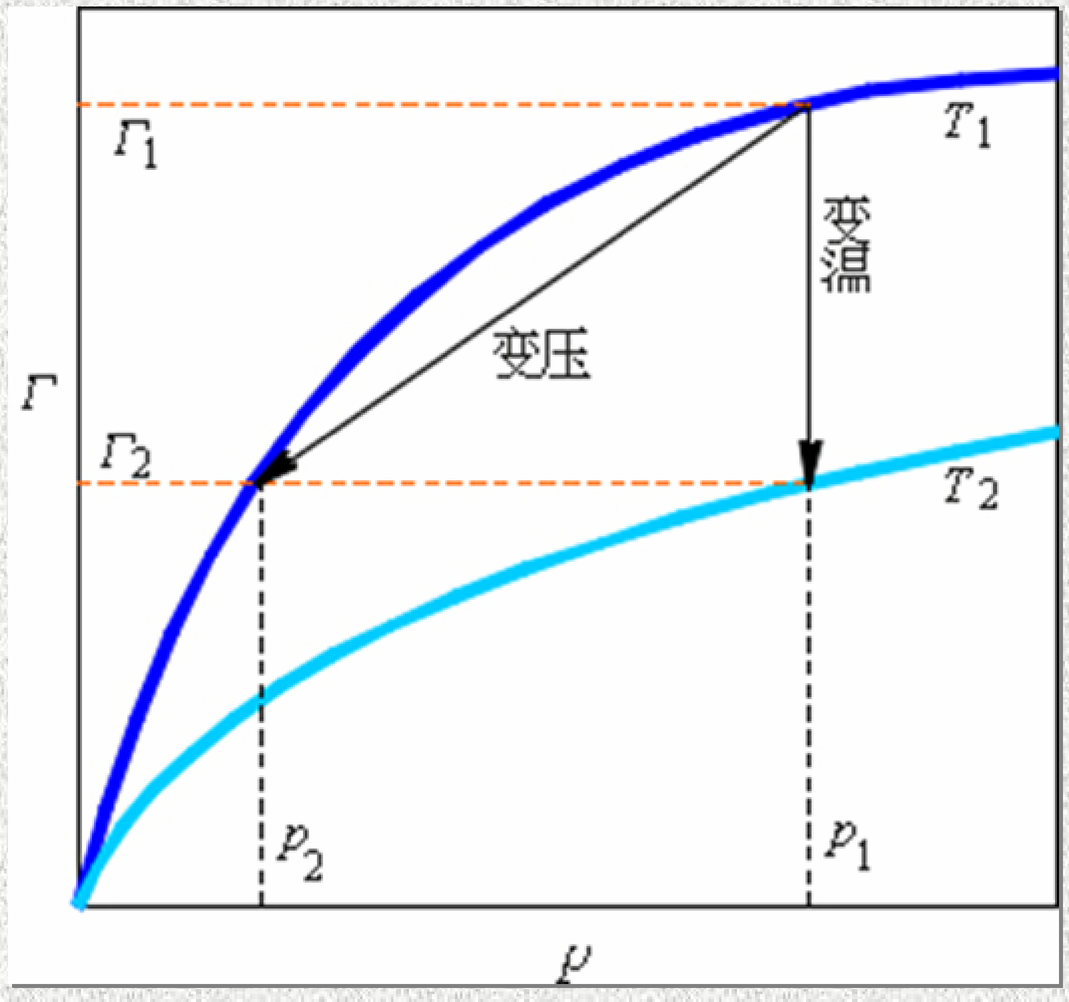
5. 脱附迟滞现象



N_2在硅铝裂化催化剂上的
吸附与脱附

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

6. 变温吸附和变压吸附

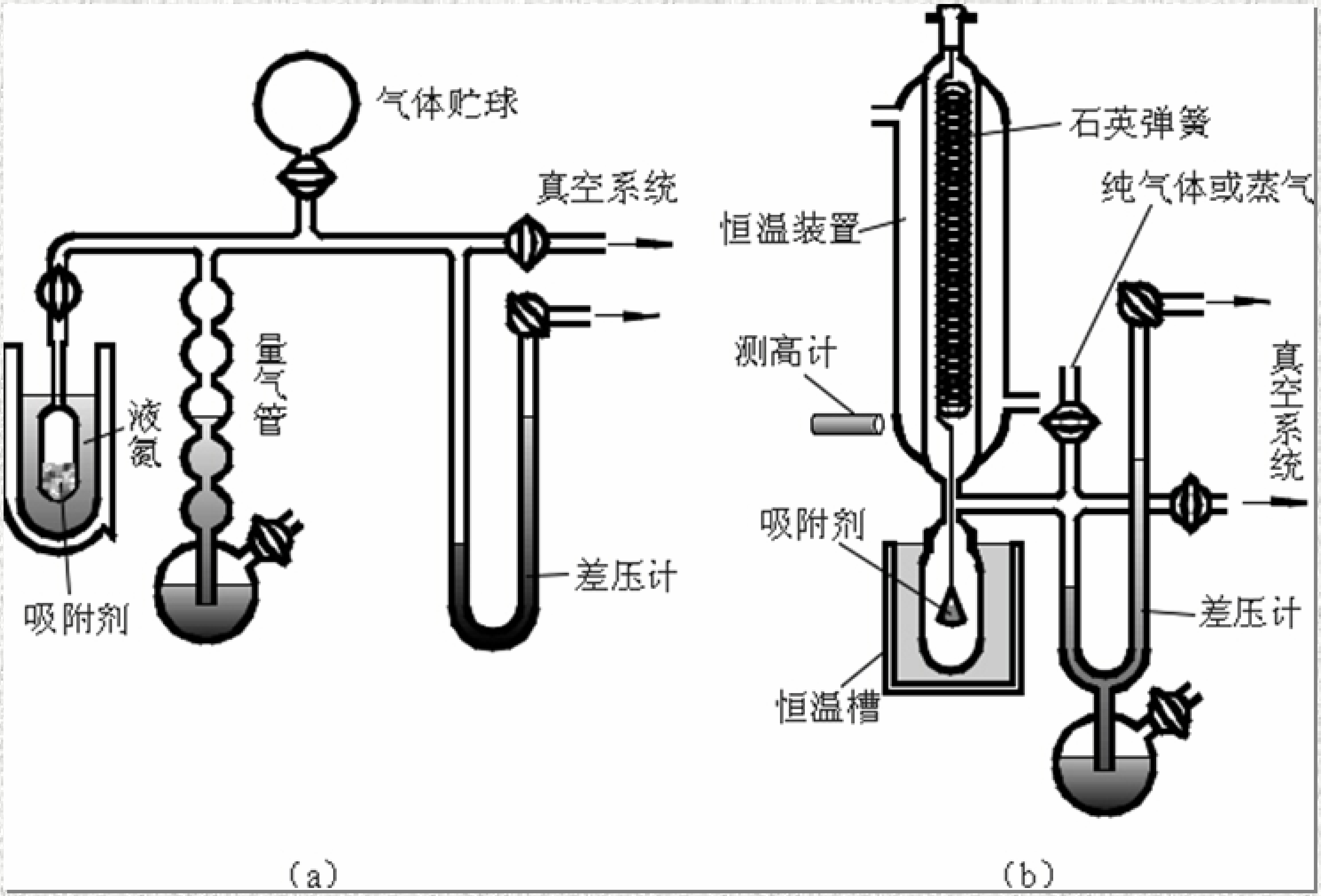


15-11 固体吸附的实验、半经验和理论方法

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

1. 实验方法



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

2. 半经验模型

(1) 弗罗因德利希(H.Freundlich)经验式

$$\Gamma = kp^{1/l}$$

$$\lg\{\Gamma\} = \lg\{k\} + l^{-1}\lg\{p\}$$

(2) 兰缪尔吸附等温式

适用于单分子层化学吸附

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}\frac{bp}{1+bp} \qquad \frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}b} + \frac{p}{\Gamma_{\infty}}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

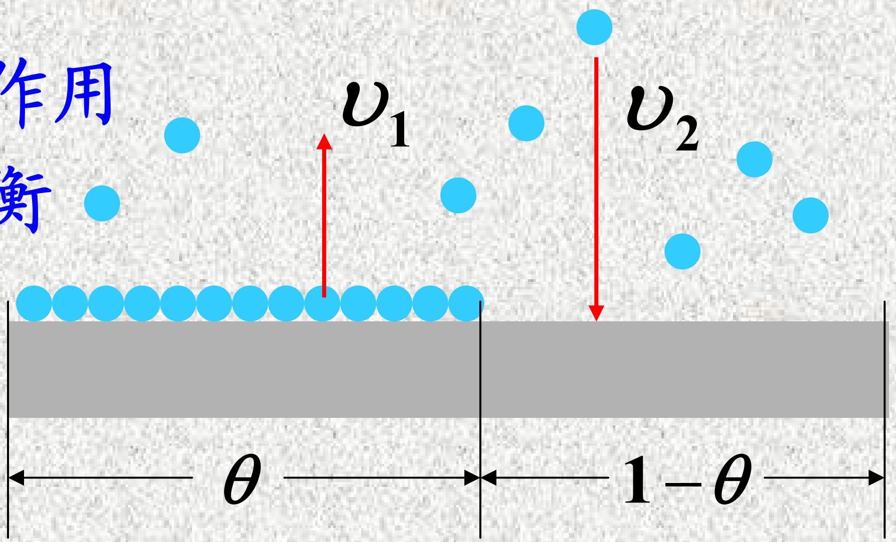
兰缪尔吸附模型

固体表面上各个原子的力场不饱和，可吸附碰撞到固体表面的气体分子或溶质分子

吸附理论的基本假设：

- 单分子层吸附
- 固体表面是均匀
- 吸附分子间无相互作用
- 吸附和脱附动态平衡

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

$$\upsilon_1 = k_1\theta \qquad \upsilon_2 = k_2 p(1-\theta)$$

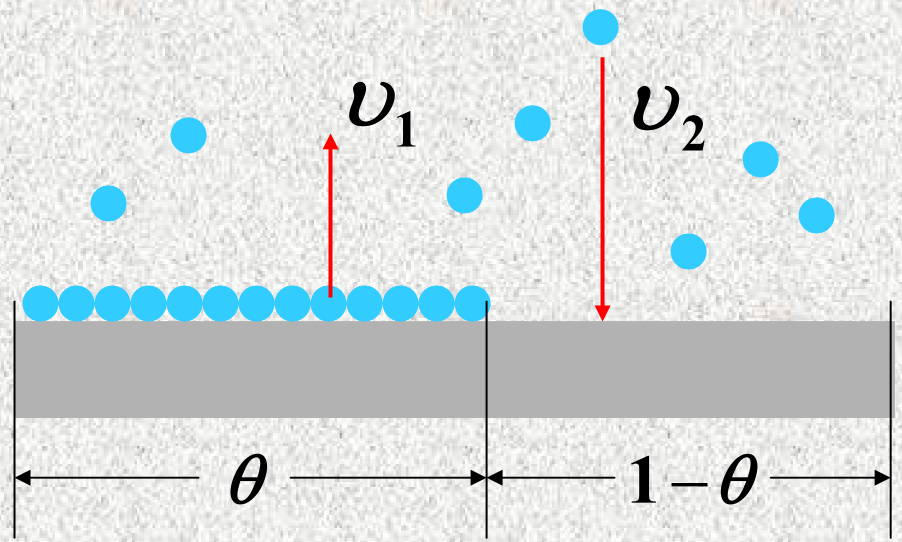
吸附系数

$$\theta = \frac{k_2 p}{k_1 + k_2 p} = \frac{bp}{1+bp} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$$

$$b = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bp}{1+bp}$$

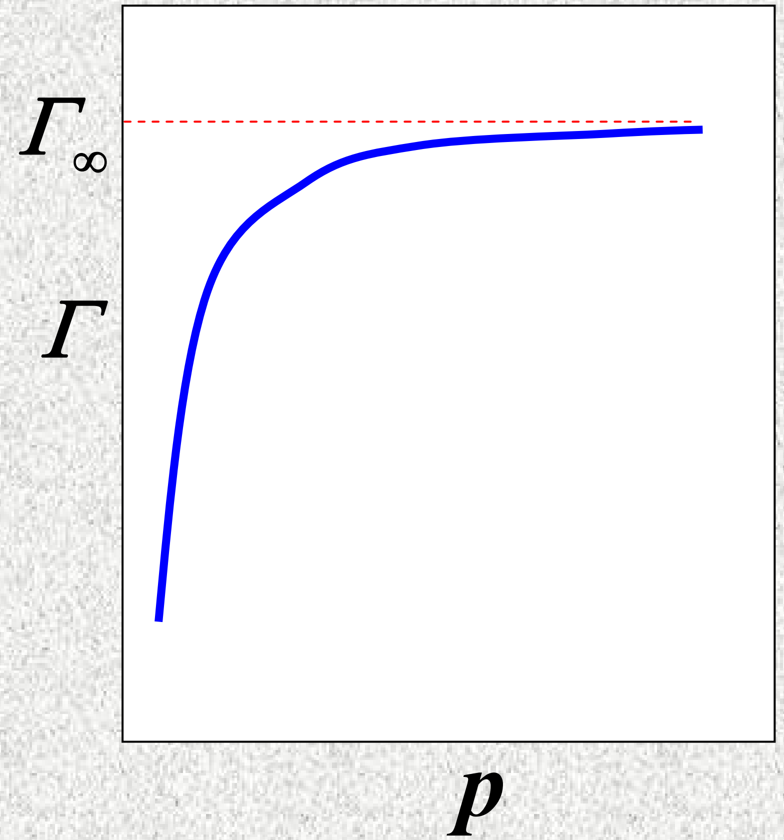
$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty b} + \frac{p}{\Gamma_\infty}$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bp}{1+bp}$$

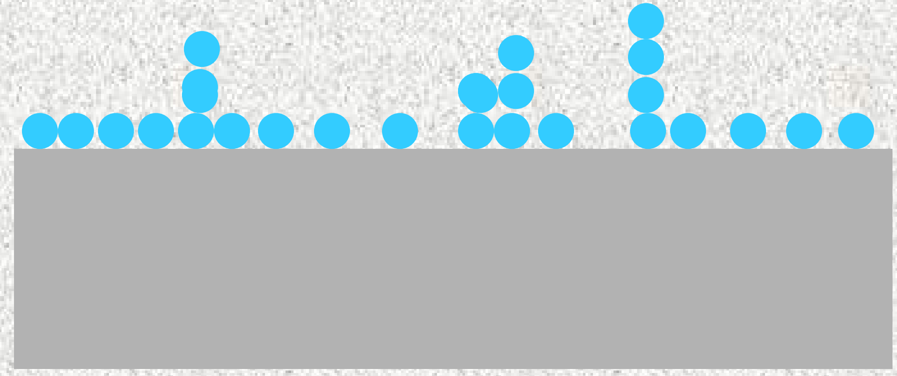
低压	高压
$bp << 1$	$bp >> 1$
$1+bp \approx 1$	$1+bp \approx bp$
$\Gamma = \Gamma_\infty bp$	$\Gamma = \Gamma_\infty$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

(3) BET吸附等温式

适用于物理吸附



$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c\,p}{(p^* - p)[1 + (c-1)\,p/p^*]}$$

$$\frac{p}{\Gamma(p^* - p)} = \frac{1}{\Gamma_\infty c} + \frac{c-1}{\Gamma_\infty c} \cdot \frac{p}{p^*}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

(4)弗鲁姆金–斯鲁金吸附等温式

适用于非均一表面的化学吸附

$$b = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{ads} H_m}{RT}\right)$$

$$\Delta_{ads} H_m = \Delta H_0 (1 - \beta\theta)$$

代入兰缪尔吸附等温式，令

$$A = A_0 \exp[-\Delta H_0 / (RT)]$$

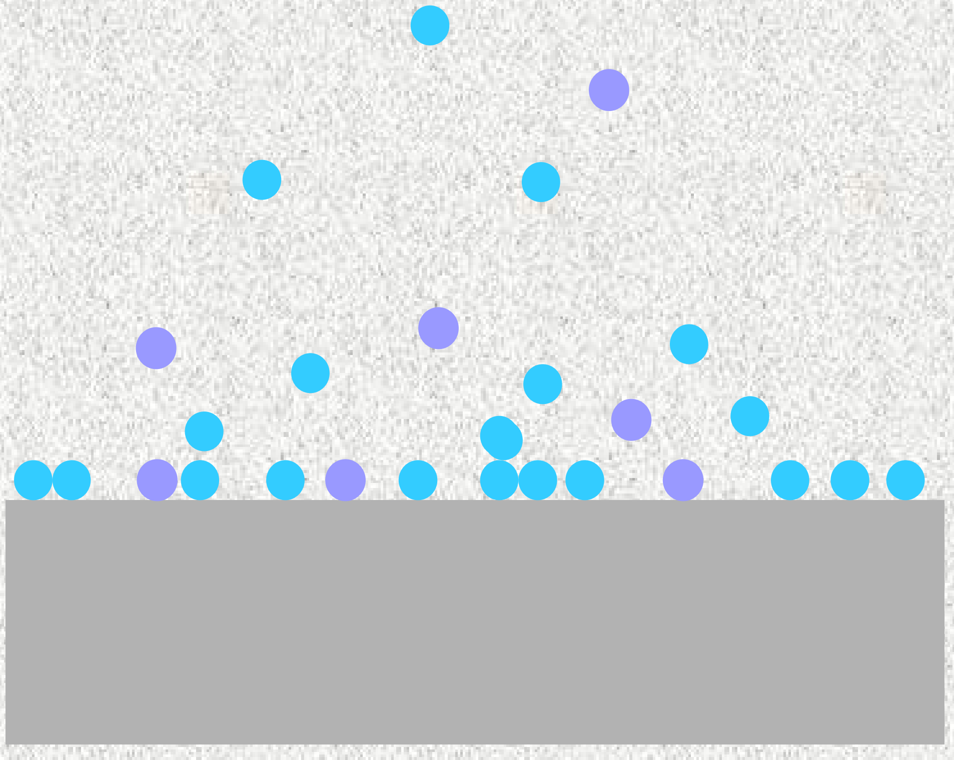
$$\boxed{\theta = -\frac{RT}{\beta \Delta H_0} \ln Ap}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

15-15 多相催化动力学

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

版权所有：华东理工大学物理化学教研室



- 体相中反应物向催化剂表面扩散;
- 至少一种反应物被化学吸附;
- 表面化学反应
- 产物从表面解吸;
- 解吸产物扩散到体相中去。

1. 扩散控制

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

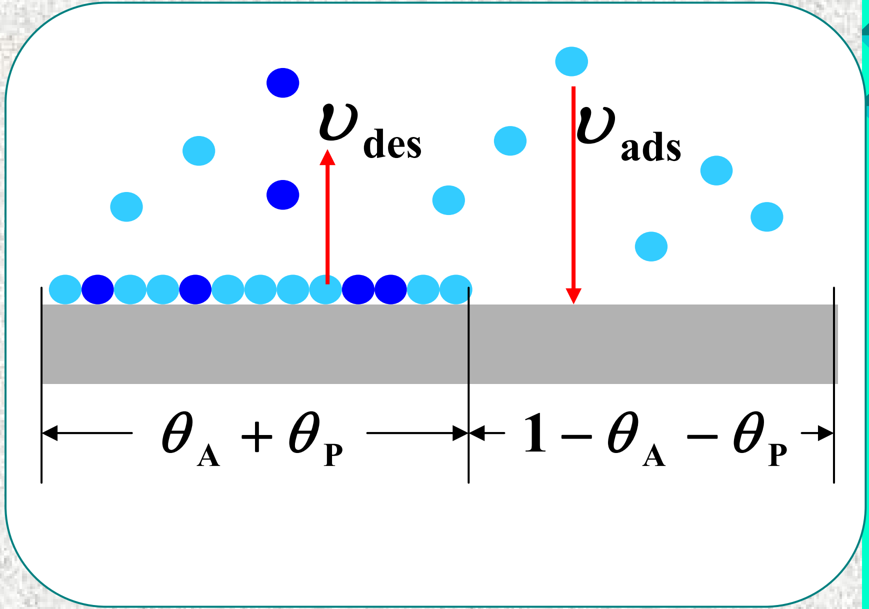
2. 吸附或脱附控制

$$\mathbf{A \rightarrow P}$$

$$A+S \underset{k_{des(A)}}{\overset{k_{ads(A)}}{\rightleftharpoons}} AS \quad AS \underset{k_{s逆}}{\overset{k_{s正}}{\rightleftharpoons}} PS \quad PS \underset{k_{des(P)}}{\overset{k_{ads(P)}}{\rightleftharpoons}} P+S$$

$$b_A = \frac{k_{ads(A)}}{k_{des(A)}}, \quad b_P = \frac{k_{ads(P)}}{k_{des(P)}}$$

$$K_s = \frac{k_{s正}}{k_{s逆}}, \quad K_p = K_s \frac{b_A}{b_P}$$



版权所有：华东理工大学物理化学教研室

设反应物A的吸附控制着整个催化反应

$$\upsilon = k_{\mathrm{ads(A)}} p_{\mathrm{A}} \left(1-\theta_{\mathrm{A}}-\theta_{\mathrm{P}}\right) - k_{\mathrm{des(A)}} \theta_{\mathrm{A}}$$
$$= k_{\mathrm{ads(A)}} p_{\mathrm{A}} \left(1-\theta_{\mathrm{A}}-\theta_{\mathrm{P}}\right) - k_{\mathrm{ads(A)}} \theta_{\mathrm{A}} / b_{\mathrm{A}}$$

设： $K_{\mathrm{s}} = \theta_{\mathrm{P}} / \theta_{\mathrm{A}}$ $\qquad \theta_{\mathrm{P}} = \dfrac{b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}} (1-\theta_{\mathrm{A}})}{1+b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}}$

$$\theta_{\mathrm{A}} = \frac{b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{P}} / K_p}{1+b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{P}} / K_p + b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}} \qquad \theta_{\mathrm{P}} = \frac{b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}}{1+b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{P}} / K_p + b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}}$$

$$\upsilon = \frac{k_{\mathrm{ads(A)}} (p_{\mathrm{A}} - p_{\mathrm{P}} / K_p)}{1+b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{P}} / K_p + b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

3. 界面反应控制

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{P} \qquad \upsilon = k_s \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_P p_P} \qquad \theta_P = \frac{b_P p_P}{1 + b_A p_A + b_P p_P}$$

(*a*) 产物P的吸附可略，$b_P \approx 0$

气体A吸附很弱，$1 + b_A p_A \approx 1$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

$$\upsilon = k_s' p_A$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

气体A吸附很强， $b_A p_A >> 1$

$$\upsilon = k_s \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

$$\upsilon = k_s$$

吸附介于强弱之间

$$\upsilon = k_s \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

$$\upsilon = k_s \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

$$\upsilon = k'_s p_A^n \qquad 0 < n < 1$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

(*b*) 反应物A的吸附很弱，产物P的吸附很强

$$b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}} >> 1 + b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}}$$

$$\theta_{\mathrm{A}} = \frac{b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}}}{1 + b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}} \Rightarrow \theta_{\mathrm{A}} = \frac{b_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}}}{b_{\mathrm{P}} p_{\mathrm{P}}}$$

$$\upsilon = k_{\mathrm{s}} \theta_{\mathrm{A}}$$

$$\upsilon = k_{\mathrm{s}}' \; p_{\mathrm{A}} / p_{\mathrm{P}}$$

$$k_{\mathrm{s}}' = k_{\mathrm{s}} b_{\mathrm{A}} / b_{\mathrm{P}}$$

版权所有：华东理工大学物理化学教研室

(*c*) 反应物和产物的吸附都很强

$$b_A p_A + b_P p_P >> 1$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_P p_P} \Rightarrow \theta_A = \frac{b_A p_A}{b_A p_A + b_P p_P}$$

$$\upsilon = k_s \theta_A$$

$$\upsilon = \frac{k_s' p_A}{b_A p_A + b_P p_P}$$

$$k_s' = k_s b_A$$