

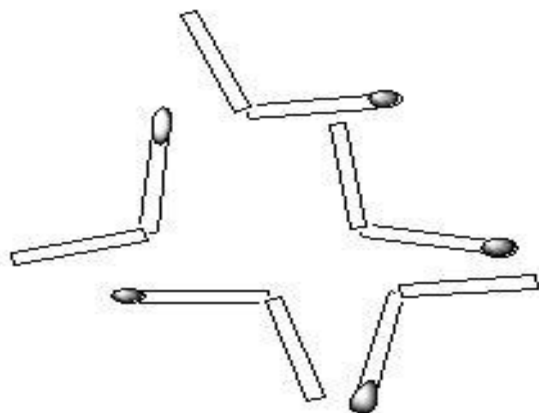


# 第一章 液体表面

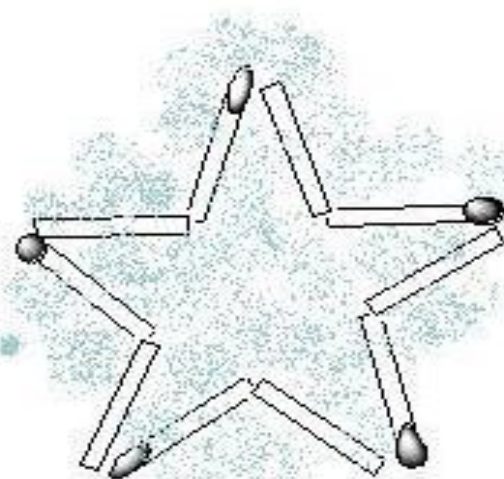


# 表面张力与表面自由能

Tears like raindrops fell

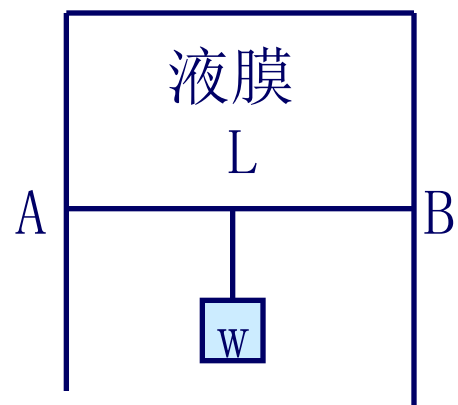


爱情的奇迹???



## 1.1 表面张力与表面自由能

液体表面具有自动收缩表面的趋势。当无外力影响时，一滴液体总是自发地趋向于球形。而体积一定的几何形体中球体的面积最小。故一定量的液体由其它形状变为球形时总伴随着面积的缩小。

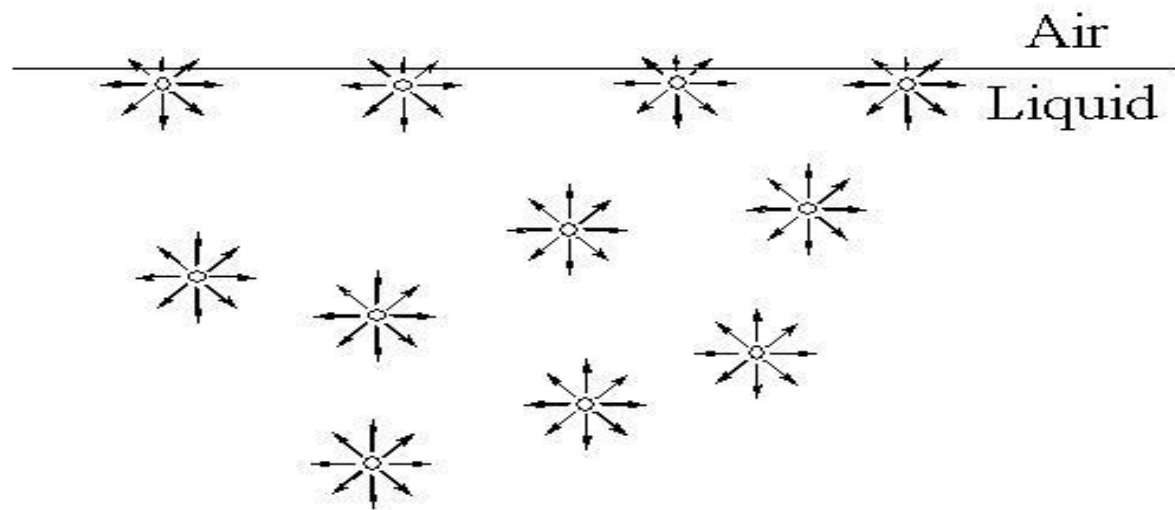


$$F = 2 \gamma L$$

其中  $\gamma$  代表液体的表面张力系数，即垂直通过液体表面上任一单位长度与液面相切的力。

简称**表面张力**（surface tension）是液体基本物化性质之一，通常以mN/m为单位。

# 液体表面分子与液体内部分子的环境不同



❖液体内部分子受周围分子的吸引是各向同性的，彼此互相抵消。而处于表面上分子受液体内部吸引力要大于外部气体分子对它的引力（气相密度小）所以表面层分子受到一指向内部的合力：

当分子从液体内部移向表面时，须克服此力作用做功。使表面分子能量要高于内部分子能量。于是当液体表面积增加（即把一定数量液体内部分子转变为表面上分子）体系总能量将随体系表面积增大而增大。

**表面（过剩）自由能：**对一定量的液体，在恒T.P下体系增加单位表面积外界所做的功。即增加单位表面积体系自由能的增量。

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA$$

**注意：**表面自由能并非表面分子总能量，而是表面分子比内部分子自由能之增值。

## 表面张力与表面自由能的区别

- ◆ 所用的符号相同，量纲相同，单位适宜时数值相同。
- ◆ 单位不同 ( $\text{mN/m}$ ,  $\text{mJ/m}^2$ )
- ◆ 物理意义不同：分别是力学/热力学方法在表面现象中物理量。



## ●表面张力的一些规律

### 表面张力与分子间作用力密切相关

1. 极性物质的  $\gamma$  > 非极性物质
2. 结构相似时，分子量越大， $\gamma$  越高
3. 芳环或共轭双键一般 > 饱和碳氢化合物
4. 一般有机液体的  $\gamma$  在 20-50 mN/m
5. 水是常见液体中表面张力最高的约 72 mN/m
6. 熔盐及液体金属  $\gamma$  最高。 Hg 486.5<sup>20</sup>,  
Fe 1880<sup>1550</sup>, He 0.365<sup>1K</sup>

## 1.2 温度压力对表面张力的影响

- 一般液体的表面张力皆随温度升高而降低  
(几乎全部，有特例)

表面张力可看作分子间作用力的一种度量。

温度升高，分子动能增加，分子间吸引力部分被克服。故  $d\gamma/dT < 0$ 。当达到**临界温度**时 $\gamma$ 消失。个别液体的表面张力温度系数为正值例如液体金属铜和锌。

温度变化不大时（10-20° C）有近似的线性关系： $\gamma = \gamma_0(1 - bT)$

- 通常压力对表面张力影响不大

$$\left(\frac{dV}{dA}\right)_{T,P,n} = \left(\frac{d\gamma}{dP}\right)_{A,T,n}$$

## 1.3 表面热力学基础

### 两种表面的假设模型

#### ☀ Guggenheim --- 界面相

把表界面看作是分隔相邻二体相（ $\alpha$ 相/ $\beta$ 相）的一相。此表面有一定的厚度及体积。 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相性质的所有变化均在界面相中发生。当用热力学处理时，除了 $\gamma$ 与 $A$ 相关项外，其处理方法与体相类似。

## ✿ Gibbs——相界面

把表界面看作是分隔相邻二体相（ $\alpha$  相/ $\beta$  相）的数学平面。此表面无厚度及体积，称之为**Gibbs表面**。将 $\alpha$ 、 $\beta$  相性质均不变的扩展至此界面，由此求算出溶质（或溶剂）的总量与实际量相比，可求算出某一组分的吸附量（表面过剩量）。

# 表面热力学基本公式

$$dU = dQ + dW = TdS - PdV + \sum u_i dn_i + \gamma dA$$

$$dH = TdS + VdP + \sum u_i dn_i + \gamma dA$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum u_i dn_i + \gamma dA$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum u_i dn_i + \gamma dA$$

$$\begin{aligned} \gamma &= (dU/dA)_{S,V,n_i} = (dH/dA)_{S,P,n_i} \\ &= (dF/dA)_{T,V,n_i} = (dG/dA)_{T,P,n_i} \end{aligned}$$

恒定所有强度变数条件下, 积分上式:

$$G = \sum u_i dn_i + \gamma A$$

在不考虑界面贡献时:  $G' = \sum u_i dn_i$

故  $\gamma = (G - G')/A$

即: 相同数量分子处于表面上的单位面积自由能与处于体相单位面积自由能之差

# 总表面自由能与表面过剩自由能的关系

由  $dG = -SdT + VdP + \sum u_i dn_i + \gamma dA$   
有  $(dS/dA)_{T,P,n} = -(d\gamma/dT)_{A,P,n}$

**表面熵：** 恒温恒压下一定量液体增加单位表面积时体系熵的增量

**表面内能：** 恒温恒压下一定量液体增加单位表面积时体系内能的增量

$$U = G + TS - PV$$

$$\text{故 } \left( \frac{dU}{dA} \right)_{T,P,n} = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T,P,n} + T \left( \frac{dS}{dA} \right)_{T,P,n} - P \left( \frac{dV}{dA} \right)_{T,P,n}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } \left( \frac{dV}{dA} \right)_{T,P,n} &= \left( \frac{d\gamma}{dP} \right)_{A,T,n} \\ \left( \frac{dS}{dA} \right)_{T,P,n} &= - \left( \frac{d\gamma}{dT} \right)_{A,P,n} \end{aligned}$$

$$\text{于是 } \left( \frac{dU}{dA} \right)_{T,P,n} = \gamma - T \left( \frac{d\gamma}{dT} \right)_{A,P,n}$$

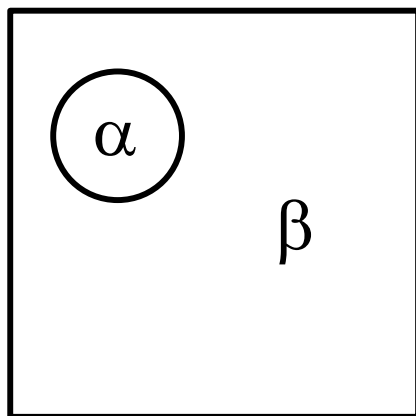
即：表面能（总表面能）总是大于 $\gamma$



## 1.4 弯曲液面的Laplace方程与Kevin方程

### 1) 液体压力与曲率的关系—Laplace公式

首先考虑球面：



恒温恒容的容器中：

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

恒温平衡时： $\alpha \rightarrow dV^\alpha \quad \beta = -dV^\alpha = dV^\beta$

有  $dF = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA = 0$

$$\gamma dA = (P^\alpha - P^\beta) \cdot dV^\alpha = \Delta P \cdot dV^\alpha$$

$$A = 4\pi R^2$$

$$dA = 8\pi R \cdot dR$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3, dV = 4\pi R^2 \cdot dR$$

$$\Delta P = (P - P_{\text{外}}) = \frac{\gamma dA}{dV^\alpha} = \frac{2\gamma}{R}$$

对于任意曲面:

类似有: 
$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

这就是Laplace的一般形式

注意：  $\Delta p$ 为正时， $R$ 为正，

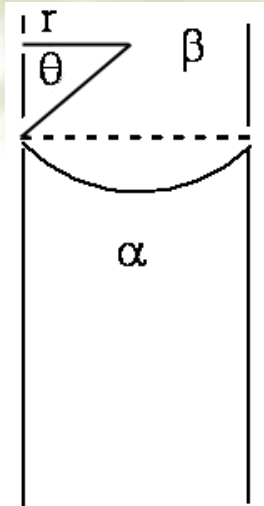
因此压力总是在液面凸处大

$R$ 为正，（液滴）压力 $>$ 外部

$R$ 为负，（液泡）压力 $<$ 外部

任意曲面推导见书

# 毛细上升：毛细管上升法测 $\gamma$ ：



$$\gamma = \frac{V \cdot \Delta\rho \cdot g}{R \cdot f}$$

$$\Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi r^2 = \Delta P \cdot \pi r^2$$

$$\frac{2\gamma}{R} = \Delta\rho \cdot g \cdot h$$

$r$ ：毛细管半径

于是  $\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot R}{2}$        $R = \frac{r}{\cos\theta}$

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2 \cos\theta}$$

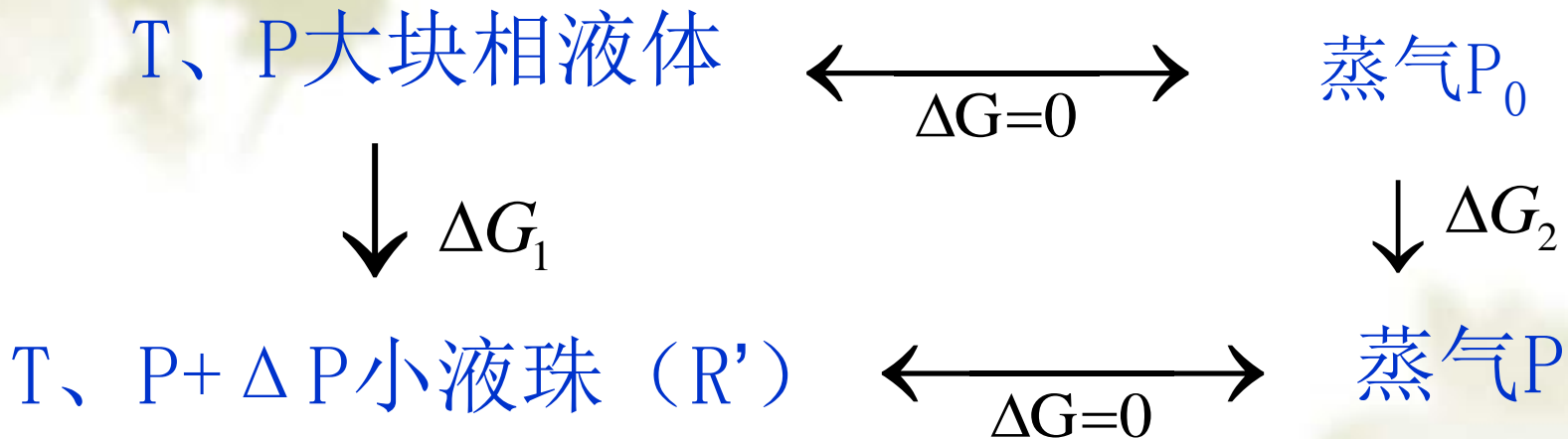
$\theta$ ：液面管壁夹角

从化学方法亦可推出： $\Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi r^2 = \gamma \cdot \pi r^2$

可求算毛细上升高度 $h$

$$\Downarrow h = \frac{2\gamma}{\Delta\rho \cdot r \cdot g}$$

## 2) 液体的蒸气压与曲率的关系—Kelvin方程



$$\begin{aligned}\Delta G_1 = \Delta G_2 &= \int_{P_0}^P V dP = nRT \ln \frac{P}{P_0} \\ &= \int_P^{P+\Delta P} V dP = V \cdot \Delta P = V \cdot \frac{2\gamma}{R'}\end{aligned}$$

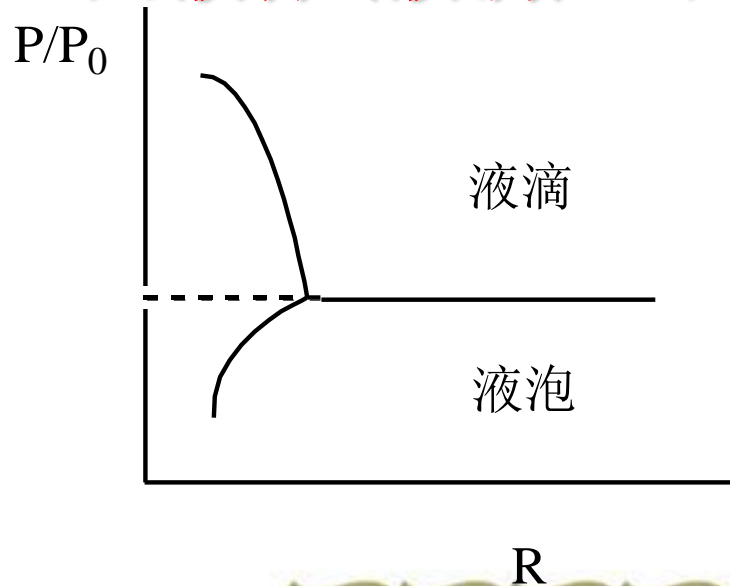
$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{R'} = \frac{2\gamma \cdot M}{\rho \cdot R'} \quad \text{Kelvin公式}$$

$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{\Delta P}{P_0}$  当  $\frac{\Delta P}{P_0}$  很小时, 上式可简为

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{2\gamma \cdot M}{RT \cdot R' \rho}$$

假如：一大块平的表面挥发液体雾化成了许多小液珠 # 气/液相界面增大。因此，此过程需要对体系做功，使得在小液滴中的化学势比未分散时要大，即凸液体表面的蒸气压要比平表面大

注意：凸液体(液滴)，凹液体(液泡)R符号相反



$R'$ cm	$P/P_0$
$10^{-4}$	1.001
$10^{-5}$	1.011
$10^{-6}$	1.114
$10^{-7}$	2.95

应用：

①毛细凝结：在形成凹液面的情况下，孔中液体的平衡蒸气压将低于液体的正常蒸气压。故在体系蒸气压压力低于液体正常饱和蒸气压时，即可在毛细管中凝结，此即 **毛细凝结**

②等温蒸馏

若存在曲率不同的液面与其蒸气相共存（封闭容器中），由于相同温度下不同液面的蒸气压压力不同，体系中自发进行分子转移至凹液面处的过程，此即 **等温蒸馏**



例1 蒸气凝结的过冷现象：（见书中推导）

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -2 \frac{V_l \gamma}{R \cdot \Delta H_v}$$

$$T_0 = 25^\circ \text{C} \quad \text{水} \quad \Delta H_v = 10510 \text{Cal}$$

$$V_l = 18 \text{ml} \quad R = 10^{-6} \text{cm}$$

$$\gamma = 72 \text{mNm}^{-1} \quad \text{求算 } T = ?$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{18 \times 10^{-6}}{10510 \times 4.184} \times \frac{2 \times 72 \times 10^{-3}}{10^{-8}} \quad \frac{T}{T_0} = 0.994$$

## 例2 液体沸腾时的过热现象:

$$dP_l = 0 \Rightarrow (S_g - S_e) dT = \frac{\Delta H_V}{T} dT = V_g \cdot dP_g = \frac{RT}{P_g} \cdot dP_g$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_g dT - V_g dP_g + d_{u_g} = 0 \\ S_l dT - V_l dP_l + d_{u_l} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow d_{u_g} = d_{u_l} \quad \frac{\Delta H_V}{T^2} dT = R \cdot d \ln P_g$$

于是有: 
$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \frac{R}{\Delta H_V} \ln \frac{P_0 - \frac{2\gamma}{R}}{P_0} = \frac{R}{\Delta H_V} \ln \left( 1 - \frac{2\gamma}{R \cdot P_0} \right)$$

$$\Delta H_V = 9720 \text{ Cal}$$

此时

$$\gamma = 59 \text{ mNm}^{-1}, R = 10^{-6} \text{ cm}, P = 1 \text{ atm}, T = 586 \text{ K} = 313^\circ \text{ C}$$

为何过热现象的温度变化如此之大？

过冷: 
$$\frac{T}{T_0} = -\frac{V_l}{\Delta H_V} \frac{2\gamma}{r} = -\frac{V_l}{\Delta H_V} \cdot \Delta P = -V_l \frac{\Delta P}{\Delta H_V}$$

过热: 
$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{T \cdot R}{\Delta H_V} \cdot \frac{\ln P_0 - \frac{2\gamma}{r}}{P_0} \approx \frac{T \cdot R}{\Delta H_V} \cdot \frac{\Delta P}{P_0} = V_g \cdot \frac{\Delta P}{\Delta H_V}$$

由于  $V_g \gg V_l$

故  $\frac{\Delta T}{T_0}$  较大

## 1.5 测定液体表面张力的方法

### 1) 毛细管法

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2}$$

(完全润湿)  $\theta$  测量不准, 影响  $\gamma$  测定

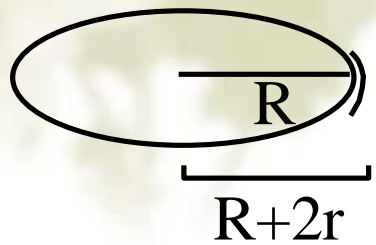
非球形液面, 考虑弯液面

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot r \left(1 + \frac{r}{3b} - 0.1288 \frac{r^2}{h^2}\right)$$

椭球 
$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot r \left(1 + \frac{r}{3b} - 0.1111 \frac{r^2}{h^2} + 0.0741 \frac{r^3}{h^3}\right)$$

要求: 恒温装置, 测高仪 (精密), 粗细  
(内径均匀) 毛细管

## 2) 脱环法 (Du Nouy首先使用的扭力天平)


$$F = 2\pi R \cdot \gamma + 2\pi(R + 2r)\gamma = 4\pi R' \gamma \quad (R' = R + r)$$

由于被提起的液体并非圆球形:

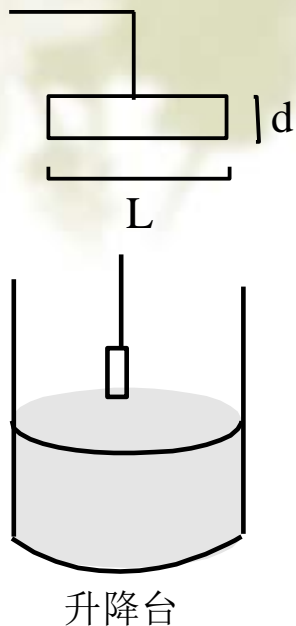
$$\gamma = \frac{F}{4\pi R'} \cdot f, \quad f = \theta\left(\frac{R}{r}, \frac{R^3}{V}\right) \quad f \square 0.8 \square 1.1$$

V: 带起来的液体体积

Harkins, Jordan校正表

要求: 完全润湿, 温度不易控制

### 3) 吊片法: (1863年, Wilhelmy首先使用) 吊片代替环



$$P = 2(l + d) \cdot \gamma \Rightarrow \gamma = \frac{P}{2(l + d)} = \frac{P}{2(l + d) \cos \theta}$$

常用吊片: 铂金、云母、玻璃  
需打毛, 以提高润湿效果 (离子型SAA因电性作用影响)

实际上, 用纯物质进行校正, 再对待测体系测定  
接触法, 拉开法 $\leftrightarrow$ 瞬间读数

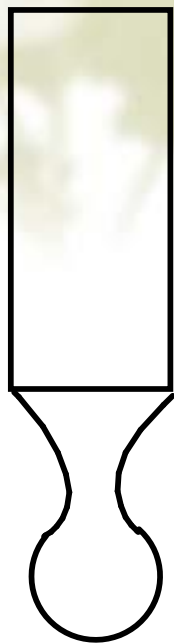
吊片需认真处理, 必须很好润湿,  
可自动记录

## 4) 最大气泡压力法

优点： 仪器简单

缺点： 必须不停吹气体，可能污染表面，  
气泡较大时不能看作球形，起泡能力  
强体系

## 6) 滴体积法



$$F = mg = 2\pi R \cdot \gamma$$

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi R} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2\pi R}$$

考虑残留液:

$$\gamma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2\pi R \cdot f} \quad f = \theta \left( \frac{R}{V^{1/3}} \right)$$

$$\gamma = \frac{V \cdot \Delta\rho \cdot g}{R \cdot f} \quad \theta \left( \frac{R^3}{V} \right)$$

特点: 易恒温, 有时间效应



# 表面张力测定方法的比较

## 方法

## 适用性及缺点、问题

### 纯液体

### 溶液

毛细管上升法

完全润湿时，重复性好  
方法简便，液体用量大

当接触角不等于零或  
为变量时，测定困难

滴重或滴体积法

很满意，简单易行，不  
受接触角影响（ $\theta < 90^\circ$ ）  
易恒温，液体用量少。界  
面张力也适用。F复杂。

较满意  
陈化时间较长时  
需注意

环法

简单，要求完全润湿温度不易控制，校正繁复

不太满意

吊片法

准确方便，当液体完全润湿时好用。

适用于表面变化的测定

躺滴法  
悬滴法

很满意，计算繁复

很满意，装置复杂，测定困难

对研究表面陈化有用

最大气泡  
压力法

操作简单，与  $\theta$  关系不大  
液体用量少，不适于测界面张力。泡大时需繁复校正，起泡强体系难度大

对于有陈化效应测溶液有问题。