

目 录

第一章 毛细现象	1
§ I-1 表面张力和表面自由能.....	1
§ I-2 Young 和 Laplace 公式.....	4
§ I-3 肥皂膜的一些实验.....	6
§ I-4 毛细上升的处理.....	8
A. 导论.....	8
B. 毛细上升问题的精确解.....	9
C. 关于毛细上升法的实验.....	14
§ I-5 最大气泡压力法.....	15
§ I-6 滴重法.....	17
§ I-7 环法.....	20
§ I-8 Wilhelmy 吊片法.....	21
§ I-9 基于静止的液滴或气泡的形状的方法.....	24
A. 悬滴法.....	25
B. 躺滴或贴泡法.....	27
§ I-10 测定表面张力的动态法.....	34
A. 流动法.....	34
B. 毛细波.....	36
§ I-11 毛细现象的一些其他表现.....	37
§ I-12 不同方法得出的表面张力值.....	38
§ I-13 习题.....	41
一般参考文献.....	44
原始参考文献.....	45
第二章 液体界面的性质和热力学	48
§ II-1 单组分体系.....	48
A. 对于纯物质的表面热力学量.....	48

B.	总表面能 E^s	51
C.	弯曲表面的蒸气压变化.....	53
D.	曲率对表面张力的影响.....	54
E.	压力对表面张力的影响.....	54
F.	其他变数的影响.....	55
§ II-2	液体界面的结构和理论处理	55
A.	表面区热力学处理的进一步发展.....	58
B.	液体的表面能和表面自由能的计算.....	60
§ II-3	界面上的定向	63
§ II-4	溶液的表面张力	65
§ II-5	二元体系的热力学—— Gibbs 公式	70
A.	表面过剩的定义.....	70
B.	Gibbs 公式	71
C.	选择分界面位置的其他方法.....	72
D.	用表面相概念的表面热力学.....	76
E.	其他表面热力学关系.....	77
§ II-6	Gibbs 公式的证明——表面过剩量的直接测定.....	78
A.	切层法测定 Γ	79
B.	示踪法测定表面过剩量	80
C.	椭圆光度法测定 Γ	82
§ II-7	Gibbs 单分子层.....	83
A.	二维理想气体定律.....	84
B.	二维非理想气体	88
C.	渗透压的观点	91
D.	Traube 规则.....	93
E.	关于 Gibbs 单分子层的某些说明.....	94
§ II-8	习题	95
	一般参考文献.....	98
	原始参考文献.....	98
第三章	液体基底上的表面膜	103
§ III-1	引言	103
§ III-2	一种液体在另一种液体上的展开	107

A. 展开的判据	107
B. 展开过程的动力学	113
C. 透镜	114
§ III-3 研究单分子膜的实验技术	115
A. π 的测定	115
B. 表面电势	119
C. 表面粘度	121
D. 单分子膜的光学性质	127
E. 超显微镜	131
F. 电子显微镜和电子衍射	131
G. 其他技术	131
§ III-4 单分子膜的各种状态	133
§ III-5 π 和三维压力的对应关系	136
§ III-6 单分子膜各状态的进一步讨论	137
A. 气态膜	137
B. 液态扩张膜	139
C. 中间态和 L_1 膜	141
D. 固态膜	143
E. 单分子膜的流变学	144
F. 水基底中的变化的影响	146
G. 分子结构和膜型的一般关系	148
§ III-7 单分子膜的热力学	149
§ III-8 混合膜	151
§ III-9 透过单分子膜的蒸发速度	155
§ III-10 单分子膜的溶解速度	158
§ III-11 单分子膜中的反应	160
A. 膜中反应的动力学	160
B. 酯类水解和动力学	162
C. 双键的反应	165
D. 其他化学反应	166
§ III-12 蛋白质和分子膜	167
A. 一般性质和结构	167

B. 蛋白质膜的反应	172
C. 油-水界面上的蛋白质膜	173
D. 有生理意义的其他膜	174
E. 高分子膜	175
§ III-13 液-液界面上和非水液体表面上的膜	176
§ III-14 带电的膜	177
A. 带电膜的状态方程式	177
B. 界面电势	182
§ III-15 毛细波	183
§ III-16 淀积在固体上的膜	187
A. 组建膜	187
B. 单分子膜	188
§ III-17 习题	189
一般参考文献	192
原始参考文献	193
第四章 表面电化学	204
§ IV-1 引言	204
§ IV-2 双电层	205
§ IV-3 双电层的 Stern 处理	209
§ IV-4 扩散双电层的自由能	211
§ IV-5 二个平面双电层之间的排斥作用	212
§ IV-6 “双”电层不同部分的性质	213
§ IV-7 Stern 和扩散层的进一步处理	216
§ IV-8 Zeta 电势	217
A. 电泳	217
B. 电渗	219
C. 流动电势	221
D. 沉降电势	222
E. 电动现象理论的进一步发展	222
F. 关于 ζ 电势-胶体稳定性的一般实验结果	222
§ IV-9 电毛细现象	224

A.	电毛细效应的热力学	226
B.	实验方法	229
C.	汞-水溶液界面的结果	231
D.	不带电的溶质和溶剂的变化之影响	235
E.	其他电毛细体系	236
F.	二相间的电势差	236
§ IV-10	带电的固-液界面	236
A.	电极-溶液界面	237
B.	卤化银-溶液界面	238
§ IV-11	电势的类型和涉及二相时电势差的意义	238
A.	电势的各种类型	238
B.	Volta 电势、表面电势差和热离子功函	241
C.	电化学势和电极电势	242
D.	不可逆电极现象	244
§ IV-12	习题	247
	一般参考文献	249
	原始参考文献	249
第五章	固体的表面	253
§ V-1	引言	253
A.	固体的表面流动性——熔结	253
B.	过去的历史对于固体表面条件的影响	255
§ V-2	晶体的热力学	257
A.	表面张力和表面自由能	257
B.	晶体的平衡形状	259
C.	Kelvin 公式	261
§ V-3	表面能和表面自由能的理论估算	261
A.	共价键晶体	261
B.	稀有气体晶体	262
C.	离子晶体	265
D.	分子晶体	268
E.	金属	269
§ V-4	影响实际晶体的表面能和表面张力的因素	270

A.	细分状态	270
B.	与理想考虑的偏差	270
C.	位错	272
D.	表面不均匀性	276
§ V-5	表面能和表面自由能的实验估算	277
A.	根据表面张力的直接显示之方法	277
B.	根据溶解热得出表面能和表面自由能	279
C.	从晶体的平衡形状得出相对表面张力	281
D.	其他物理性质对固体界面上表面能变化的依赖关系	281
§ V-6	测定表面结构和成分的方法	283
A.	扫描电子显微镜	286
B.	低能电子衍射	287
C.	场发射和场离子显微镜	292
D.	离子散射	297
E.	Auger 电子谱	300
F.	光电子能谱	301
§ V-7	固体的表面反应	302
§ V-8	习题	305
	一般参考文献	307
	原始参考文献	308
第六章	长程力	315
§ VI-1	原子和分子间的力	315
§ VI-2	长程力的定性证据	320
A.	深度表面定向的证据	321
B.	大分子之间的表观长程相互作用	322
C.	高度不对称分子情形中熵的考虑	324
§ VI-3	长程力	326
A.	色散或 van der Waals 力	327
B.	双电层的相互作用	330
C.	偶极子-诱导偶极子的传播	330
D.	“憎水”的相互作用	331
§ VI-4	长程力的实验证明	332

A. 长程 van der Waals 吸引力的直接测定	332
B. 双电层的排斥作用	334
C. 反常水	337
§ VI-5 习题	338
一般参考文献	341
原始参考文献	342
第七章 固-液界面——接触角	345
§ VII-1 引言	345
§ VII-2 自溶度变化得出的表面自由能	346
§ VII-3 自浸湿和吸附研究得出的表面能和自由能差	347
A. 浸湿热	347
B. 自吸附研究得出的表面能和自由能变化	349
§ VII-4 接触角现象	351
A. 接触角	351
B. 接触角的测定	354
C. 不均匀表面	357
D. 接触角测定中的滞后现象	359
E. 接触角测定的结果	363
§ VII-5 接触角现象的一些理论	369
A. Young 公式的热力学	369
B. 半经验模型——Girifalco-Good-Fowkes-Young 公式	372
C. 势-扭变模型	374
§ VII-6 习题	376
一般参考文献	380
原始参考文献	381

目 录

第八章 新相的形成——成核过程和晶体生长	385
§ VIII-1 引言	385
§ VIII-2 经典的成核过程理论	386
§ VIII-3 成核过程研究结果	391
§ VIII-4 晶体生长	394
§ VIII-5 习题	396
一般参考文献.....	396
原始参考文献.....	397
第九章 固-液界面——自溶液中的吸附	399
§ IX-1 自稀溶液中吸附非电解质	399
A. 吸附等温线	400
B. 吸附研究的定性结果——Traube 规则	404
C. 多层吸附	410
§ IX-2 高分子的吸附	411
§ IX-3 表面积的测定	416
§ IX-4 二元液态体系的吸附	418
A. 固体-溶液界面上的吸附	418
B. 各种界面吸附之间的联系	423
C. 固体-溶液界面上的吸附热	426
§ IX-5 电解质的吸附	427
A. Stern 层吸附	427
B. 从负吸附求表面积	432
C. 反离子吸附——离子交换	433
§ IX-6 习题	435
一般参考文献.....	438
原始参考文献.....	439

第十章 摩擦与润滑——粘附作用	443
§ X-1 引言	443
§ X-2 不润滑的表面间的摩擦作用	443
A. Amontons 定律	443
B. 二固体表面间接触的性质	444
C. 剪切和犁的作用——Amontons 定律的解释	447
D. 静摩擦和“粘-滑”摩擦	449
§ X-3 摩擦的二种特殊情形	450
A. 用滑道痕迹估计车速	450
B. 冰和雪	451
§ X-4 金属的摩擦——氧化膜的影响	453
§ X-5 非金属间的摩擦	454
A. 相对地各向同性的晶体	454
B. 层状晶体	454
C. 塑料	455
§ X-6 摩擦作用的某些更深一层的情况	456
§ X-7 润滑表面间的摩擦作用	459
A. 边界润滑	459
B. 边界润滑的机理	462
§ X-8 粘附作用	469
A. 理想的粘附	469
B. 实际的粘附	470
§ X-9 习题	472
一般参考文献.....	474
原始参考文献.....	474
第十一章 润湿、浮选和洗涤	478
§ XI-1 引言	478
§ XI-2 润湿	478
A. 作为一种接触角现象的润湿作用	478
B. 作为一种毛细作用现象的润湿作用	480
C. 三次采油	481

§ XI-3	防水	481
§ XI-4	浮选	483
A.	接触角在浮选中的作用	484
B.	金属矿物的浮选	488
C.	非金属矿物的浮选	491
§ XI-5	洗涤	493
A.	去污的一般情况	494
B.	胶态电解质溶液的性质	495
C.	洗涤剂作用的诸因素	499
D.	洗涤剂在织物上的吸附	502
E.	工业应用中的洗涤剂	502
§ XI-6	习题	503
	一般参考文献	505
	原始参考文献	506
第十二章	乳状液和泡沫	510
§ XII-1	引言	510
§ XII-2	乳状液——一般性质	511
§ XII-3	决定乳状液稳定性的因素	513
A.	乳状液稳定作用的宏观理论	513
B.	特殊的化学和结构效应	515
C.	作为乳状液稳定性因素之一的长程力	516
D.	固体颗粒对乳状液的稳定作用	519
§ XII-4	乳状液的老化和变型	520
A.	絮凝和聚沉动力学	521
B.	乳状液的变型和破坏	523
§ XII-5	自动乳化——胶团或微乳状液	525
§ XII-6	亲水-亲油平衡	526
§ XII-7	乳状液的实践方面	529
§ XII-8	泡沫——泡沫的结构	530
§ XII-9	泡沫排水	532
A.	单膜的排水	532

B. 泡沫的排水	534
§ XII-10 泡沫的稳定性	535
§ XII-11 起泡剂和有实际意义的泡沫	538
§ XII-12 习题	538
一般参考文献	539
原始参考文献	540
第十三章 固-气界面——一般考虑	544
§ XIII-1 引言	544
§ XIII-2 固体的表面积	545
A. 表面积的意义	545
B. 需要表面自由能或总能量知识的方法	547
C. 溶解速度	549
D. 从吸附层电势求表面积	550
E. 汞孔率计	551
F. 估测表面积的其他方法	554
§ XIII-3 固体表面的结构和化学性质	556
§ XIII-4 固体-吸附物复合物的性质	556
A. 吸附对吸附物性质的影响	557
B. 吸附物对吸附剂的影响	563
C. 吸附物-吸附剂键	565
§ XIII-5 习题	565
一般参考文献	566
原始参考文献	567
第十四章 气体和蒸气在固体上的吸附	571
§ XIV-1 引言	571
§ XIV-2 吸附时间	574
§ XIV-3 Langmuir 吸附等温线	575
A. 动力学推导	575
B. 统计热力学推导	578
C. 吸附熵	580
D. 侧面相互作用	584

E. Langmuir 公式的实验应用	585
§ XIV-4 实验步骤	586
§ XIV-5 BET 和有关的等温线	589
A. BET 公式的推导	591
B. BET 公式的性质	593
C. BET 公式的修正	595
§ XIV-6 基于吸附膜状态方程的等温线	596
A. 从吸附等温线得出的膜压力-面积图	596
B. 从二维状态方程得出的吸附等温线	597
§ XIV-7 吸附势理论	600
A. Polanyi 处理	600
B. 势理论和二维膜理论之间的相应关系	603
C. 基于势随距离变化之假设的等温线	603
D. 极化模型	605
§ XIV-8 比较得自各种多层模型的表面积	607
§ XIV-9 特征等温线和有关概念	610
§ XIV-10 应用于不到单分子层吸附的势理论	612
§ XIV-11 吸附阶梯和相变	616
§ XIV-12 吸附热力学	619
A. 理论的考虑	619
B. 实验的吸附热和熵	626
§ XIV-13 各种吸附模型的鉴定比较	632
A. Langmuir-BET 模型	632
B. 二维状态方程处理	633
C. 势模型	634
§ XIV-14 不均匀表面上的吸附	636
A. 位置能量分布	636
B. 不均匀表面上的吸附热力学	644
§ XIV-15 吸附速度	646
§ XIV-16 多孔固体的吸附——滞后现象	646
A. 分子筛	647
B. 毛细凝结	649

C. 微孔分析	655
§ XIV-17 习题	656
一般参考文献	661
原始参考文献	661
第十五章 化学吸附和催化	668
§ XV-1 引言	668
§ XV-2 化学吸附——分子的观点	669
A. 低能电子衍射结构	669
B. 化学吸附品种的光谱	669
C. 功函和有关的测定	671
D. 闪光脱附	672
§ XV-3 化学吸附等温线	674
A. 可变的吸附热	675
B. 位置的影响和吸附物配位数	678
C. 吸附热力学	679
§ XV-4 化学吸附动力学	680
A. 活化能	680
B. 吸附速度	682
C. 脱附速度	685
§ XV 5 表面流动性	686
§ XV-6 化学吸附键	688
A. 定域键法	689
B. 金属	691
C. 半导体	694
D. 酸碱体系	696
§ XV-7 多相催化的机理	698
A. 吸附或脱附作为决定速度的步骤	698
B. 吸附膜中的反应作为决定速度的步骤	699
§ XV-8 吸附等温线对多相催化动力学的影响	701
A. 单分子表面反应	702
B. 双分子表面反应	704
C. 等温线复杂性的影响	705

§ XV-9 几个催化反应的机理	705
A. 氨的合成	705
B. Fischer-Tropsch 型反应	707
C. 乙烯加氢	709
D. 碳氢化合物的催化裂化和有关反应	710
§ XV-10 习题	711
一般参考文献	713
原始参考文献	713
重要人名、公式索引(包括重要定律、理论等)	718

第一章 毛细现象

§ I-1 表面张力和表面自由能

顾名思义，这本书的内容是讨论有关各种表面的物理化学。虽然很明显，但仍值得指出我们所讨论的表面实际上总是二相之间的界面，而这二相中任何一相的变化都会影响到界面的性质。

形式上可将界面以物质三态——固态、液态和气态划分，如下：

气-液 气-固 液-液 液-固 固-固

二相间界面稳定存在的普遍的先决条件是界面的生成自由能是正值；若为零或负值，则偶然的起伏即可导致表面区不断扩大，最后使一种物质完全分散在另一物质之中。例如二种气体之间或二种能互溶的液体或固体之间的界面，单位面积的自由能对分散力并无抵消作用，就是这种情形。甚至对于互不混溶的液体，在有合适的第三种组分存在时，也会因显著影响界面自由能而导致自动乳化(见 §XII-5)。

在毛细现象中涉及的界面有足够的流动性，故可假设其有平衡的形状。最普通的例子是液体在空气或其他液体中形成弯月面和液珠，以及象形成肥皂泡的薄膜。因为讨论的是平衡构形，故毛细现象在热力学体制中占有一定的地位——当然讨论的是界面的宏观和统计性质，而不是其详细的分子结构。

如上所述，表面张力可看作单位面积的自由能，但亦可同样令人满意地想象为作用于单位长度上的力。下面两例可说明此二种看法。一是设有装置如图 I-1 所示，框以金属丝制成，中间是肥皂膜，框右端的金属丝是可以移动的。设沿图中箭头方向对此可移动的金属丝施加一力，若作用于单位长度上的力以 γ 表示，则金属

丝向箭头方向移动 dx 距离所需之功为:

$$\text{功} = \gamma l dx \quad (\text{I-1})$$

同样式(I-1)也可写成:

$$\text{功} = \gamma d_{\mathcal{A}} \quad (\text{I-2})$$

其中 $d_{\mathcal{A}} = l dx$, 代表面积的变化. 在式(I-2)中, γ 表现为单位面积的能量. 习惯上用的单位有两种, 即尔格/厘米² 及达因/厘米, 其因次是一样的.

第二个例子是肥皂泡的膜. 在此处我们选择将 γ 想象为单位面积的能量. 在无重力场等存在时, 肥皂泡是球形的, 这是封闭的体积一定时表面积最小的形状. 设肥皂泡的半径为 r , 如图 I-2 所示, 则总表面自由能为 $4\pi r^2 \gamma$; 若半径减少 dr , 则表面自由能改

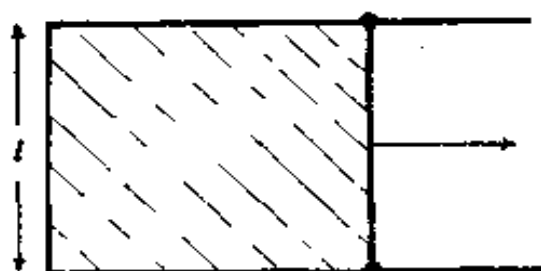


图 I-1

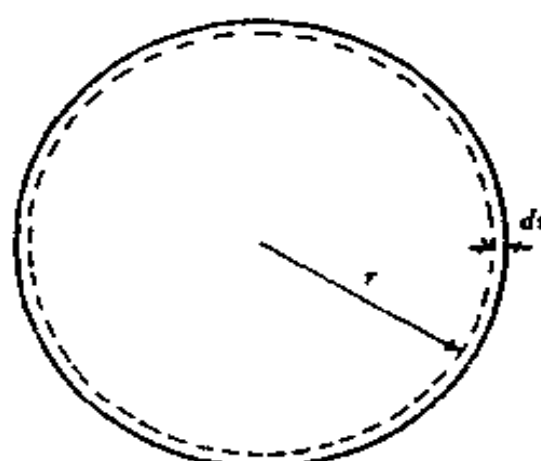


图 I-2

变了 $8\pi r \gamma dr$. 因肥皂泡收缩时降低表面能的趋势必为膜内外的压力差 ΔP 所平衡, 即对此压力差作的功 $\Delta P 4\pi r^2 dr$ 恰好等于表面自由能的降低:

$$\Delta P 4\pi r^2 dr = 8\pi r \gamma dr \quad (\text{I-3})$$

或

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{I-4})$$

由此可导得重要结论: 泡越小, 泡内压力(与泡外压力相比)

就越大。此结论很易以实验证明。设有装置如图 I-3, 其中二泡之间是由空气相通的。这种状态是不稳定的, 因小泡要缩小, 大泡将增大。但须注意, 小泡并不会无限缩小; 因一旦缩到其半径与管口半径相等之后, 再要收缩反会使半径增大, 故总会达到这样的阶段, 此时两泡的半径相等(如图中虚线所示), 小泡即停止收缩, 这个最终状态是一种机械平衡。

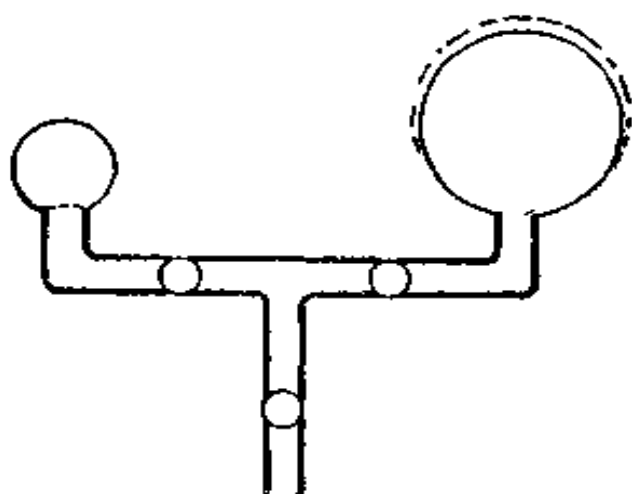


图 I-3 Young 和 Laplace 公式的图解说明

应当指出, 通常规定 r 是一个界面的表面张力。因此, 对于肥皂泡或其他有二个界面的膜, 应以 $2r$ 代替 r 。

以上的例子说明平衡表面既可用表面张力的概念, 也可用表面自由能的概念来进行数学处理, 此二概念在数学上是相等的。由表面张力的概念导出式(I-4)是本章的习题之一。] 在毛细现象的各种场合中, 这种数学上的相等皆成立。在 §II-2 中讨论时, 对一种类似的两重性的观点还将从分子水平上予以论证, 因此究竟是表面张力还是表面自由能是更基本的概念, 就或多或少成为个人的口味问题。在本书中这两个概念一般是交替使用的。

表面张力是上述两个概念中较早的一个。早期认为液体的表面有某种能收缩的“皮”。更神妙的是, 还流传过一种错误的观念, 即液体表面扩大时会使其中的分子伸长。与此相反, 表面自由能的概念只暗示形成表面时需要作功, 即将分子自相内移至表面需

作功。由于这个理由，同时也因为它更易与习惯的化学热力学语言联系起来，我认为如果必须作出选择的话，那么表面自由能这一概念更适宜些。

§ 1-2 Young 和 Laplace 公式

毛细现象的基本公式是 1805 年由 Young^[1] 和 Laplace^[2] 提出的，式(I-4)是其特殊情形。一般地说，需要用二个曲率半径来描述一个曲面；对于球面，二个曲率半径相等，对其他曲面，则不必相等。图 I-4 是任意曲面的小截面，具有二个曲率半径 R_1 和 R_2 ，*，我们可将截面取得足够小，以使 R_1 和 R_2 基本上是定值。若表面向外移动一小距离，则面积的改变为

* 在此处离开主题扼要讨论曲率半径的问题或许是值得的。任一曲面的二个曲率半径可得出如下：通过表面上某点作垂直于此表面的直线，再通过此线作一平面，此平面与表面的截线为曲线，曲率半径即为与此曲线相切的圆的曲率半径。垂直于第一个平面再作一平面，此第二个平面亦通过垂直线并与表面相交，由此可得到第二个截线和第二个曲率半径。

若将第一个平面旋转一周，则第一个曲率半径将通过一最大值，此最大值即谓之主曲率半径。次曲率半径则是处于垂直于主曲率半径平面的第二个平面内。图 I-4 和式(I-7)中的 R_1 和 R_2 并不一定是上面所说的主和次曲率半径，因为第一个平面取向的选择是不定的。压力差 ΔP 当然并不依赖于选定 R_1 和 R_2 的方法，因此 $(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ 与第一个平面如何取向无关(当然第二个平面总与其成直角)。

毛细现象中多数情形皆涉及旋转一周的图形。在这种情况下，有可能通过使第一平面通过旋转轴，这样就得出表示 R_1 和 R_2 的明确关系。如图 I-10(a) 所示， R_1 在纸面内摆动；也就是说 R_1 是侧面图上在所考虑之点的曲率。自解析几何可将 R_1 简单地用下式表示

$$\frac{1}{R_1} = y'' / (1 + y'^2)^{3/2} \quad (I-5)$$

式中 y' 和 y'' 代表 y 对 x 的一级和二级导数。半径 R_2 必须在垂直于纸面的平面中；同时对于旋转一周的图形，必是由延长垂直于侧面图直到与旋转轴相交的线所确定的。这也可由图 I-10(a) 中看出。再看图 I-10(b)，若用侧面图中的坐标 (x, y) ，则 R_2 的值为 $1/R_2 = \sin\phi/x$ 所确定，并因 $\tan\phi$ 等于 y' ，可得出 R_2 的公式如下：

$$\frac{1}{R_2} = \frac{y'}{x(1 + y'^2)^{1/2}} \quad (I-6)$$

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx$$

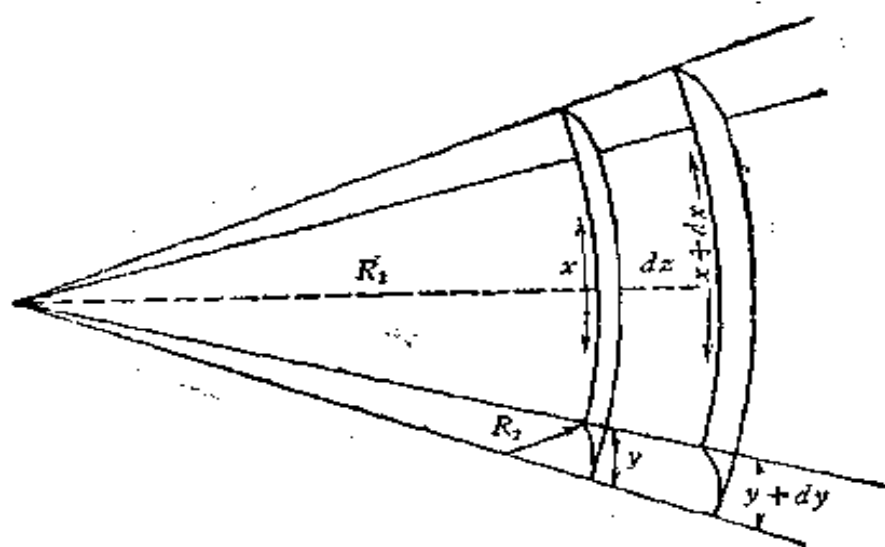


图 1-4

而形成此额外表面所需之功为

$$\text{功} = \gamma(xdy + ydx)$$

在表面二边将有压力差 ΔP ；它作用在 xy 面上并经过 dz 距离，相应的功为

$$\text{功} = \Delta P xy dz$$

自相似三角形的比较，可得

$$(x + dx)/(R_1 + dz) = x/R_1 \text{ 或 } dx = xdz/R_1$$

和

$$(y + dy)/(R_2 + dz) = y/R_2 \text{ 或 } dy = ydz/R_2$$

若表面处于机械平衡，则上述二功必相等，再以上面 dx 和 dy 的关系式代人，最后可得

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-7)$$

此式在这一章中将经常遇到，它是毛细现象的基本公式。

显然对于球形，由于二个半径相等，式(1-7)即成式(1-4)。对于平面，二个半径皆是无限的，故 ΔP 为零；亦即在平表面的二边无压力差。

§ I-3 肥皂膜的一些实验

有许多颇为简单的肥皂膜实验可以清楚地说明 Young 和 Laplace 公式的一些含意。上面已指出了其中的二个，倘若不考虑重力作用，则图 I-1 所示的框中的膜是平的，因膜二边压力相同。图 I-3 描绘的是肥皂泡内的压力与其曲率半径之间关系的实验；

若连上压力计，即可直接测定 ΔP 。

图 I-5 中所示的是在二个圆柱形管支持体之间所形成的一组形状有趣的肥皂泡。在图 I-5(a) 中，上面的圆管与大气相连，因而各处的压力都一样， ΔP 必为零。肥皂泡的表面虽是弯曲的，但与式(I-7)并不矛盾。图 I-5(a) 中所示的二个曲率半径，其中 R_1 在纸面上摆动，而 R_2 在垂直于纸面的平面中摆动。因 R_1 和 R_2 大小相等但符号相反，故式(I-7)中相应于 R_1 和 R_2 的二项恰好抵消。

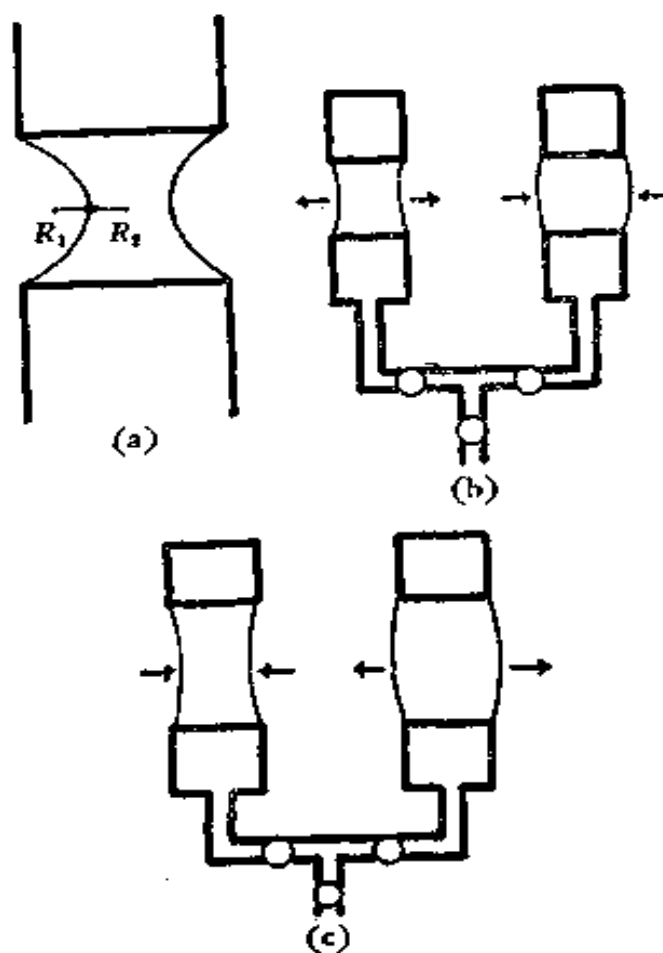


图 I-5 圆柱形肥皂膜的性质

圆柱形膜的不稳定性 C. V. Boys 在其著名的小专著(1890年!)^[3]中对似圆柱形膜的性质作过重要论述。若所成的膜如图 I-5(b) 所示，其中一膜是凸的，一膜是凹的，则前者的 ΔP 将比后者的大。若将二膜连通，则凸膜将把空气压入凹的；平衡时，二者都更接近圆柱形。若形成的泡较长，如图 I-5

(c)所示,则打开活塞使二边连通,结果相反,凹泡将更凹,而将排出的空气送入凸泡使其更凸,这种转变发生在圆柱形泡的长与宽之比在 $1\frac{1}{2}$ 之时。

这种性质的一个重要后果是:圆柱形单泡有一临界长度,长度大于此值时泡就不稳定了,这时泡的一端将收缩,而另一端就鼓起,如图 1-6 所示。此临界长度为圆柱形的周长。柱长大于此临界值时立即会崩溃为一大一小的二个泡。对于圆柱形液体的情形也是如此,例如自圆形管口流出的液流,图 1-7 是这种液流的照片^[4],清楚地说明了在过程中液流的收缩如何导致液流分裂成大小交替的液滴。

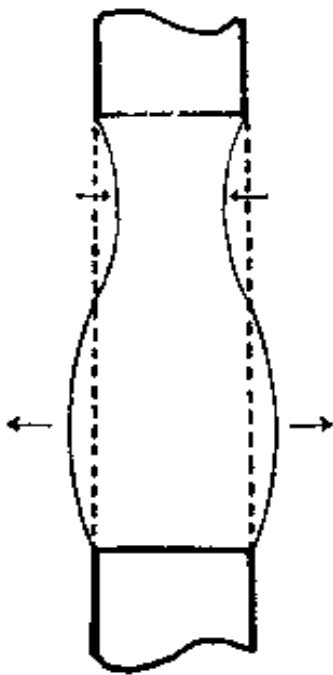


图 1-6 过长的圆柱形肥皂膜崩溃时的情形

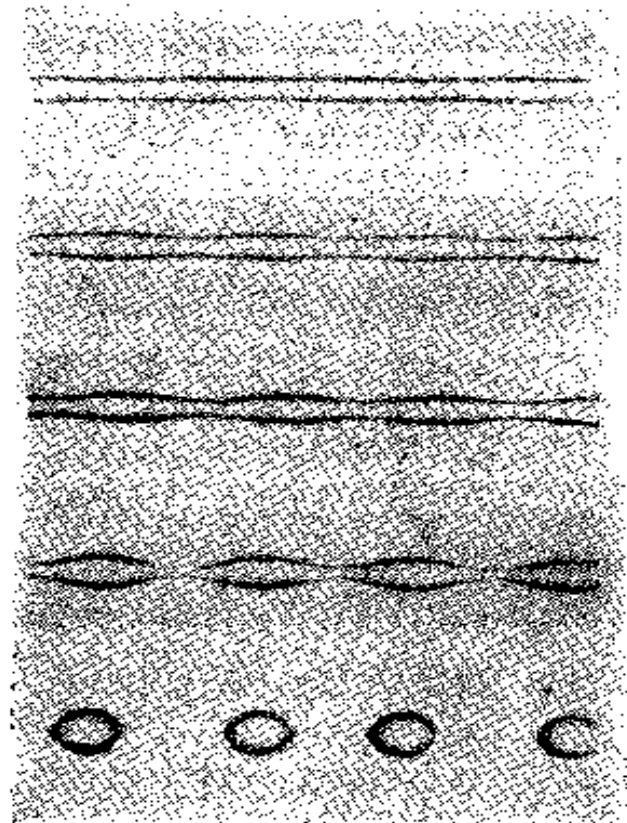


图 1-7 液流的收缩
[S. G. Mason^[4]]

回到金属丝框上拉伸的膜的情形,倘若框不是平的而是弯曲的,则平衡条件是膜有最小的表面积,且也与净曲率为零(即 $1/R_1 = -1/R_2$)相符。这与应力分析的某些方面发生的问题在数学上是相同的,因此可将肥皂膜拉伸在有适当形状的框架上以解决其他难于分析的问题。

§ I-4 毛细上升的处理

A. 导 论

毛细上升现象很易用 Young 和 Laplace 公式作近似处理。若液体能润湿管壁，则就迫使液体表面与管壁平行，而整个表面则成凹形。界面二边的压力差由式(I-7)决定，其符号为液体中的压力小于气相中的压力所规定。与此相关的是要记住曲率半径(其中二者的符号相同)总是在有较大压力的界面那一边。

若毛细管半径不很大，且其横截面是圆形的，则弯月面近于半球，如图 I-8 所示。此时二个曲率半径不仅相等，而且就等于毛细管半径。故式(I-7)即成

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (I-8)$$

式中 r 是毛细管半径。设 h 是在平的液体表面(其 ΔP 必为零)之上的弯月面的高度，则 ΔP 必等于毛细管中液柱的静压降。故 $\Delta P = \Delta\rho gh$ ，其中 $\Delta\rho$ 是液相和气相的密度差， g 是重力加速度。式(I-8)即成：

$$\Delta\rho gh = 2\gamma/r \quad (I-9)$$

或

$$a^2 = 2\gamma/\Delta\rho g = rh \quad (I-10)$$

式(I-10)定义的 a ，即所谓的毛细常数(某些作者规定 $a^2 = \gamma/\Delta\rho g$ ，不要搞混了)。

类似地，若液体完全不润湿管壁，即液体与管壁的接触角等于 180° ，而不是上面所说的 0° ，简单的处理亦可得出同样的公式。但是，现在是毛细下降，因为弯月面是凸的，如图 I-9 所示，其中 h 是下降的深度。

更一般些的情形是液体与圆柱形毛细管的圆周之接触角是某一 θ 值，如图 I-10 所示。若弯月面的形状仍取作球形，则自简单的几何考虑，可知 $R_2 = r/\cos\theta$ ，并因 $R_1 = R_2$ ，式 I-9 即成

$$\Delta\rho gh = 2\gamma \cos\theta/r \quad (I-11)$$

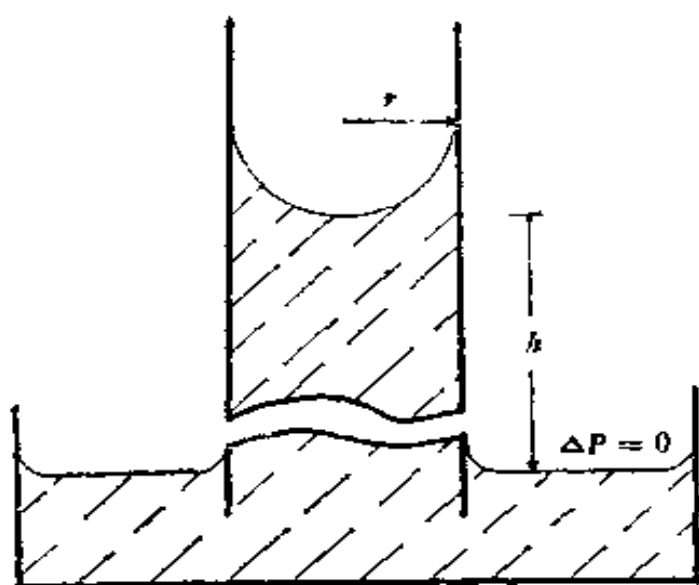


图 I-8 毛细上升
(相对于盘子而言,毛细管是放大的了)

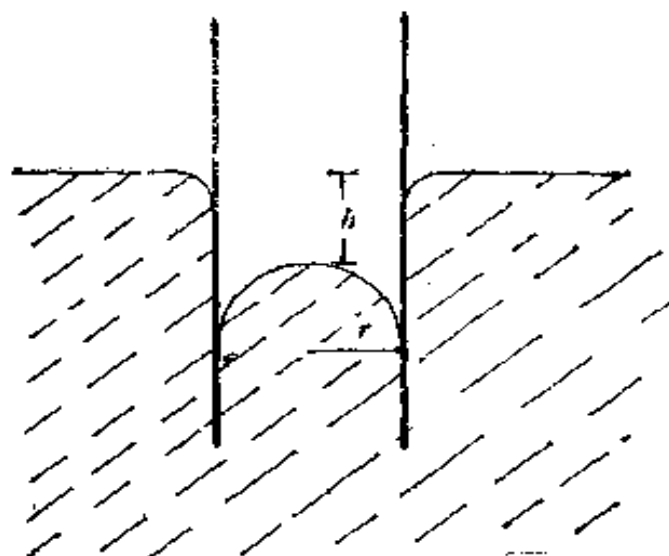


图 I-9 毛细下降

B. 毛细上升问题的精确解

精确处理毛细上升必需考虑实际情况与半球形的偏差,也就是在弯月面上与每一点的 $\Delta P = \Delta \rho g y$ 相应的曲率,其中 y 是该点离液体平表面的高度.条件的表述可得出如下:对于弯月面上的某点 (x, y) 写出 Young 和 Laplace 公式,其中 R_1 和 R_2 用 § I-2 的注脚中给出的解析几何表示式代替.我们仍假设毛细管的横截面是圆的,因此弯月面的形状是旋转式的,如图 I-10 所示,其中 R_1 在纸面内摆动, R_2 在垂直于纸面的平面内摆动.由此可得:

$$\Delta \rho g h = \gamma [y'' / (1 + y'^2)^{3/2} + y' / x (1 + y'^2)^{1/2}] \quad (I-12)$$

其中 $y' = dy/dx$, $y'' = d^2y/dx^2$.

自式(I-12)可以精确地得到毛细管中液柱的总重量 W .令 $p = y'$, 因而 $y'' = pdp/dy$. 则可将公式写成

$$\frac{2y}{a^2} = \frac{(pdp/dy)}{(1 + p^2)^{3/2}} + \frac{p}{x(1 + p^2)^{1/2}} \quad (I-13)$$

因为 W 可由下式给出

$$W = 2\Delta \rho g \pi \int_0^r xy dx \quad (I-14)$$

应用式(I-13)消去 y 可得

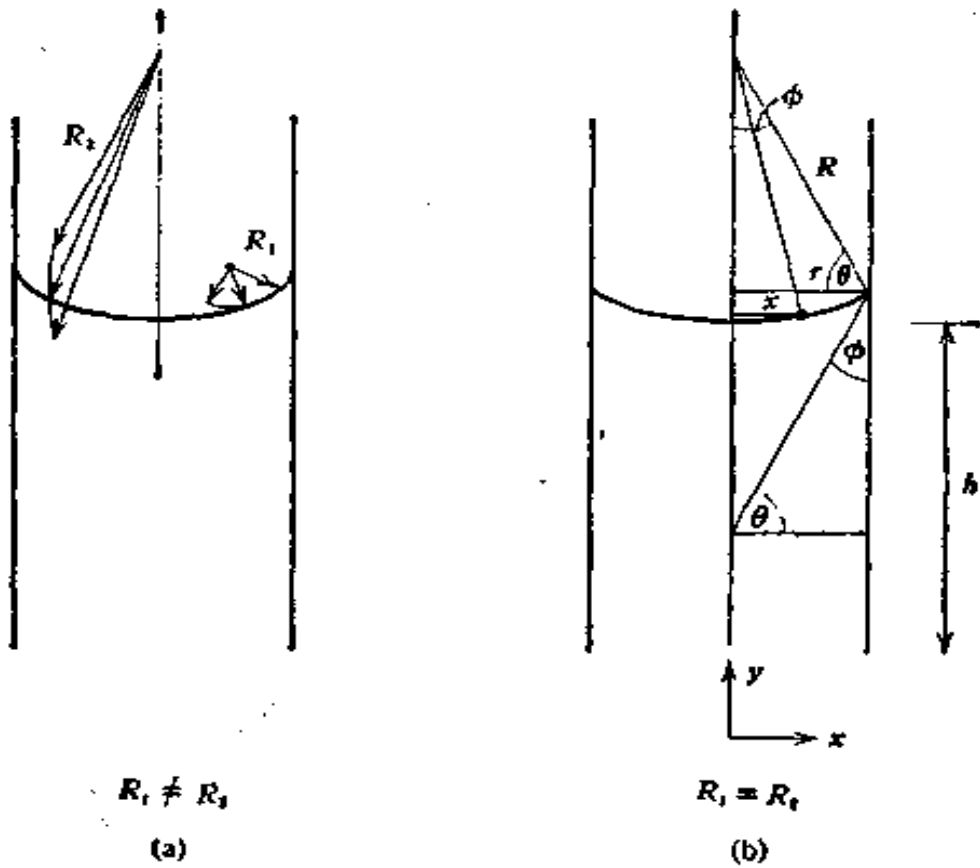


图 I-10 具旋转式图形的毛细管中的弯月面

$$W = 2\pi r \int \left[\frac{x dp}{(1+p^2)^{3/2}} + \frac{p dx}{(1+p^2)^{1/2}} \right] \quad (I-15)$$

被积函数恰好是 $\frac{xp}{(1+p^2)^{1/2}}$ 的微分, 故式(I-15)可化为

$$W = 2\pi r \left[\frac{xp}{(1+p^2)^{1/2}} \right]_{x=0, p=0}^{x=r, p=\tan\phi} \quad (I-16)$$

因 $p = dy/dx$, 在 $x = r$ 时, $p = \tan\phi$, 其中 $\phi = 90^\circ - \theta$. 代入这些上下限, 即可得

$$W = 2\pi r r \cos\theta \quad (I-17)$$

假设弯月面是“悬挂”在毛细管壁上, 而其重量是由表面张力的垂直分量 $r \cos\theta$ 乘上毛细管横截面的圆周 $2\pi r$ 所支持的, 则同样可得出式(I-17). 我们又一次看到, “表面张力”和“表面自由能”的概念在数学上是一样的.

虽然式(I-17)是精确的, 但在实验上用此式时需要测定毛细管中液体的总重量, 而这是很不方便的. 更普遍的做法是测量弯月面底的高度.

不幸，不可能对普遍公式(I-12)得到用平常的实验参数 h 表示的显解。但对 $\theta = 0$ 的情形，可得到完全够精确的近似解。 $\theta = 0$ 这一限制实际上并不是真正的限制，而是因为除了 $\theta = 0$ 以外，实验测定的 θ 很难重复。

这类近似解有二种形式。第一种是 Lord Rayleigh^[5] 给出的级数近似。此处不作推导，但对接近球形的弯月面，即 $r \ll h$ 的情形，对偏差函数的展开可导得下式：

$$a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} - 0.1288 \frac{r^2}{h} + 0.1312 \frac{r^3}{h^2} - \dots \right) \quad (\text{I-18})$$

第一项给出基本公式(I-10)。第二项考虑了弯月面的重量，假定弯月面是球形的(见本章习题3)。以下各项是对偏离球形的校正。

另一种颇不同的方法是由 Bashforth 和 Adams^[6] 发展并为 Sugden^[7] 加以推广的。对于旋转式图形的情形，在顶点(也就是毛细上升情形中的弯月面底点)处的二个曲率半径必须相等。若此曲率半径是 b ，而表面上某点的高度是 z ，此处 $z = y - h$ ，则式(I-7)可写成

$$r \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g z + \frac{2\gamma}{b} \quad (\text{I-19})$$

在 $z = 0$ 时， $\Delta P = 2\gamma/b$ ；在 z 为任何其他值时， ΔP 的变化为 $\Delta \rho g z$ 。式(I-19)可重新整理为只含无因次的参数：

$$\left[1 / \left(\frac{R_1}{b} \right) \right] + \frac{\sin \phi}{(x/b)} = \beta \left(\frac{z}{b} \right) + 2 \quad (\text{I-20})$$

其中 R_2 已为与其相等的 $x/\sin \phi$ 所代替，而无因次参量 β 是：

$$\beta = \frac{\Delta \rho g b^2}{\gamma} = \frac{2b^2}{a^2} \quad (\text{I-21})$$

对于旋转式扁圆球形，也就是对于躺滴(sessile drop)、平板下面的气泡或毛细管中的弯月面，此参数是正的。对于延长的形状，如悬滴(pendant drop)或贴泡(clinging bubble)，其值是负的。

Bashforth 和 Adams 用数值积分的步骤(这是在高速数字计算

机出现之前,因此他们的工作需要付出巨大的劳动)得到式(I-20) (以解析几何的公式代替 R_1)的解。他们的结果以表的形式报告,表是在 β 和 ϕ 紧密间隔的值下以 x/b 和 z/b 的值列成的。对某一指定的 β 值, z/b 对 x/b 作出的图给出了满足式(I-20)的特定旋转式图形的侧面图。为了作说明,表 I-1 中列出了他们对于 $\beta = 80$ 的结果(以缩减后的形式)。可以看到,在 $\phi = 90^\circ$ 时 x/b 达到最大,因此在接触角为零的情形下,表面与毛细管壁相切, $(x/b)_{\text{最大}} = r/b$ 。 r/a 的相应值由 $(r/b)\sqrt{\beta/2}$ 给出。用此方法 Sugden 编制了 r/b 对 r/a 的表,表 I-2 和 I-3 就是他的结果。

表 I-1 $\beta = 80$ 时式(I-20)的解

ϕ ,度	x/b	z/b	ϕ ,度	x/b	z/b
5	0.08159	0.00345	100	0.33889	0.17458
10	0.14253	0.01133	110	0.33559	0.18696
20	0.21826	0.03097	120	0.33058	0.19773
30	0.26318	0.05162	130	0.32421	0.20684
40	0.29260	0.07204	140	0.31682	0.21424
50	0.31251	0.09183	150	0.30868	0.21995
60	0.32584	0.11076	160	0.30009	0.22396
70	0.33422	0.12863	170	0.29130	0.22632
80	0.33872	0.14531			
90	0.34009	0.16067			

这种表的应用或许最好是通过具体例子的计算来说明。如在测定苯的表面张力时,得到了下述数据:

毛细管半径 0.0550 厘米

苯的密度: 0.8785; 空气的密度: 0.0014(二者皆是 20°C 时的)

因此 $\Delta\rho = 0.8771$ 克/毫升毛细上升高度: 1.201 厘米

我们用式(I-10) ($a^2 = rh$) 计算毛细常数的一级近似值 a_1 。然后得到比值 r/a_1 ; 并自表 I-2 读得 r/b 值; 在此例中 $a_1^2 = 1.201 \times 0.0550 = 0.0660$; 因此 r/a_1 为 $0.0550/0.2569 = 0.2142$ 。自表 I-2,

可知 r/b_1 为 0.9855*。因为 b 值就是弯月面底的 R_1 和 R_2 的值，故公式

$$a^2 = bh \quad (I-22)$$

是准确的。由上面的 r/b_1 值，可得 b 的一级近似值，亦即 $b_1 = 0.0550/0.9855 = 0.05590$ 。将此 b 值代入式(I-22)可得 a 的二级近似值，亦即 $a_2^2 = b_1 h = 0.05590 \times 1.201 = 0.06710$ 。如有必要，可再计算 r/a_2 ；并再自表 I-2 查得 r/b_2 ，等等。在此例中不必再作第

表 I-2 接触角为零的毛细上升情况下 Young 和 Laplace 公式的解
(r/a 自 0.00 至 0.29 时的 r/b 值)

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.00	1.0000	9999	9998	9997	9995	9992	9988	9983	9979	9974
0.10	0.9968	9960	9952	9944	9935	9925	9915	9904	9893	9881
0.20	9869	9856	9842	9827	9812	9796	9780	9763	9746	9728
0.30	9710	9691	9672	9652	9631	9610	9589	9567	9545	9522
0.40	9498	9474	9449	9424	9398	9372	9346	9320	9293	9265
0.50	9236	9208	9179	9150	9120	9090	9060	9030	8999	8968
0.60	8936	8905	8873	8840	8807	8774	8741	8708	8674	8640
0.70	8606	8571	8536	8501	8466	8430	8394	8358	8322	8286
0.80	8249	8212	8175	8138	8101	8064	8026	7988	7950	7913
0.90	7875	7837	7798	7759	7721	7683	7644	7606	7568	7529
1.00	7490	7451	7412	7373	7334	7295	7255	7216	7177	7137
1.10	7098	7059	7020	6980	6941	6901	6862	6823	6783	6744
1.20	6704	6665	6625	6586	6547	6508	6469	6431	6393	6354
1.30	6315	6276	6237	6198	6160	6122	6083	6045	6006	5968
1.40	5929	5890	5851	5812	5774	5736	5697	5659	5621	5583
1.50	5545	5508	5471	5435	5398	5362	5326	5289	5252	5216
1.60	5179	5142	5106	5070	5034	4998	4963	4927	4892	4857
1.70	4822	4787	4753	4719	4686	4652	4618	4584	4549	4514
1.80	4480	4446	4413	4380	4347	4315	4283	4250	4217	4184
1.90	4152	4120	4089	4058	4027	3996	3965	3934	3903	3873
2.00	3843	3813	3783	3753	3723	3683	3663	3633	3603	3574
2.10	3546	3517	3489	3461	3432	3403	3375	3348	3321	3294
2.20	3267	3240	3213	3186	3160	3134	3108	3082	3056	3030

* 此值似应为 0.9850，以下同。——译者注

二轮循环的渐近计算了。由上面所得的 $a^2 = 0.06710$ 可得出苯的表面张力为 28.88 达因/厘米(20°C)。

表 I-3 r/a 值大于 2.00 时的 r/b 值

r/a	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2.0	0.384	355	327	301	276	252	229	206	185	166
3.0	149	133	119	107	097	088	081	074	067	061
4.0	056	051	047	043	039	035	031	028	025	022
5.0	020	018	017	015	014	012	010	009	008	007
6.0	006	006	005	004	004	003	003	003	002	002

Paddy 及其同事^[8]和 Lane^[9]都曾重新计算过 Bashforth 和 Adams 以及 Sugden 的表。Lane 给出 (b/r) 作为 (r/a) 的函数的很准确的解析关系式，特别是改进了表 I-3 的值。最后，Erikson^[10]曾发表了有关非球形界面的计算机计算结果。

C. 关于毛细上升法的实验

一般公认表面张力的测定方法中以毛细上升法为最准确，一方面是因为此法有比较健全的理论，另一方面是因为实验条件可以严密控制。这在一定程度上有其历史偶然性，而现时有些方法的价值可与毛细上升法相匹敌或超过它。

关于毛细上升法实验的最好的讨论或许是 Richards 和 Carver^[11]以及 Harkins 和 Brown^[12]的工作。最准确的实验工作要求液体必须能润湿管壁，这样才能避免接触角的不确定性。最常采用的是玻璃毛细管，不仅因其透明，而且也因为多数液体都能润湿玻璃。玻璃必须是极干净的，即使是这样，采用使弯月面后退到平衡点的办法仍是明智的。毛细管必须精确地垂直，精确地知其半径，而且要求毛细管的半径是均匀的，其横截面与圆形的偏差应不超过百分之几。

自此法的理论，可知 h 是自 ΔP 为零处(也就是平的液体表面)算起的弯月面上升高度。因此在实验时，如图 I-8 所示，需测定相对于毛细管外粗管或杯中液面的高度 h ，故须知在粗管中也可能有相当的毛细上升，例如对于

水,虽然杯的半径为 2.7 厘米时,只上升 0.0009 毫米,但半径为 1.6 厘米时,即可上升 0.04 毫米。

毛细上升法的一般属性可总结如下。此法是测定表面张力最好和最准确的绝对方法之一,其精确度可达万分之几。另一方面,为了实际应用,要求接触角为零,并需相当大的溶液体积。对于玻璃毛细管,溶液的碱度有一定的限制。关于毛细上升法的各种变化可参考文献[13]和[16]。

§ 1-5 最大气泡压力法

此法使惰性气体缓慢地通过浸在待测液体表面下的管子,使其吹泡,如图 I-11 所示。若用的管很细,则可假设泡在形成过程中的形状总是球体的一截,这也可自图中看出。当恰好是半球时,半径最小,且等于管的内半径*。同时因为半径最小,故此时 ΔP 就最大。 ΔP 的值为式(I-4)所决定,其中 r 是管半径。若液体能润湿管壁,气泡将自内壁形成, r 是管的内半径。实验测定的是泡驻在管端并能稳定生长时的泡内最大压力,一旦达到此点,泡即不稳定,并脱离管端。再参看图 I-11,因管子插入液面下有一段不确定的距离 h ,故 $\Delta P_{最大}$ 为 $(P_{最大} - P_h)$,其中 $P_{最大}$ 是实验测定的最大压力, P_h 是静水压头 h 的压力。

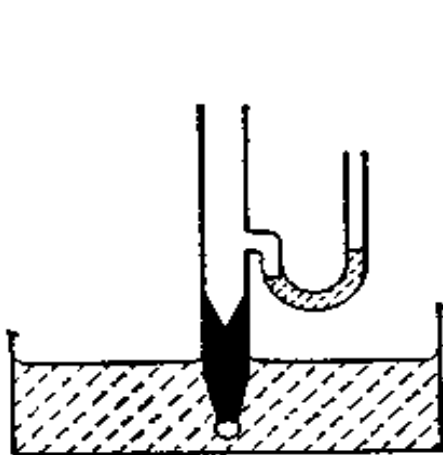


图 I-11 最大气泡压力法**

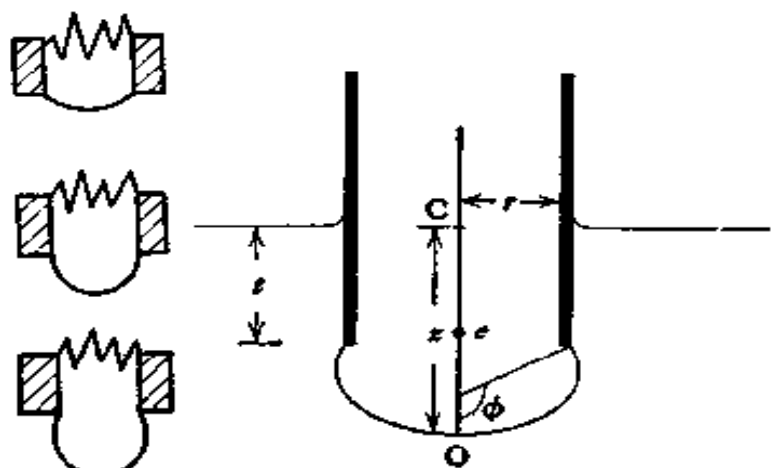


图 I-12**

* 原文是“管的半径”,为明确起见,改为“管的内半径”。——译者注

** 原书中此二图均有误。对于能润湿管壁的液体,泡将从内壁形成,而不是从外壁形成。图 I-11 中右方泡的形成过程图已予另绘改正。——译者注

若以相应的液柱高来表示 $\Delta P_{\text{最大}}$, 则 $\Delta P_{\text{最大}} = \Delta \rho g h$, 这样就和简单的毛细上升情况, 式(1-10), 完全一样了。

但应认识到上面的处理是一种极限情况, 只有在管子很细时才行; 在 r/a 低达 0.05 时, 与式(1-10)的偏差就已显出来了。上页图 1-12 是更接近实际的情形, 这时最大压力要在 ϕ 比 90° 大相当多时才能达到。

与毛细上升的情形相似, Sugden^[17] 利用 Bashforth 和 Adams 的表以计算此法的校正因子。因为在此处也是旋转式图形, 故 $h = \frac{a^2}{b} + z$ 是正确的, 式中的 b 是在原点上 $R_1 = R_2$ 的值, z 是 OC 的长度。此式简单地指示 ΔP 以液柱高来表示时, 是静水压头和界面二边压力差之和。通过简单的步骤, 可将其写成下述形式:

$$r/X = (r/b) + (r/a)(z/b)(\beta/2)^{1/2} \quad (1-23)$$

其中 β 由式(1-21)给出, 而 $X = a^2/h$ 。对任何指定的 r/a 值, 相应于一系列的 β 和 ϕ 值就有一系列的 r/X 值。对每个 r/a 的假定值, Sugden 都计算了一系列的 r/b 值, 计算时将各种 β 值代入等式 $r/b = (r/a)(2/\beta)^{1/2}$ 即可。应用 Bashforth 和 Adams 的表^[6], 对每个所用的 β 值和相应的 r/b 值, 可得

表 1-4 最大气泡压力法的校正因子
(r/a 自 0 至 1.50 时 X/r 的最小值)

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	1.0000	9999	9997	9994	9990	9984	9977	9968	9958	9946
0.1	0.9934	9920	9905	9888	9870	9851	9831	9809	9786	9762
0.2	9737	9710	9682	9653	9623	9592	9560	9527	9492	9456
0.3	9419	9382	9344	9305	9265	9224	9182	9138	9093	9047
0.4	9000	8952	8903	8853	8802	8750	8698	8645	8592	8538
0.5	8484	8429	8374	8319	8263	8207	8151	8094	8037	7979
0.6	7920	7860	7800	7739	7678	7616	7554	7493	7432	7372
0.7	7312	7252	7192	7132	7072	7012	6953	6894	6835	6776
0.8	6718	6660	6603	6547	6492	6438	6385	6333	6281	6230
0.9	6179	6129	6079	6030	5981	5933	5885	5838	5792	5747
1.0	5703	5659	5616	5573	5531	5489	5448	5408	5368	5329
1.1	5290	5251	5213	5176	5139	5103	5067	5032	4997	4962
1.2	4928	4895	4862	4829	4797	4765	4733	4702	4671	4641
1.3	4611	4582	4553	4524	4496	4468	4440	4413	4386	4359
1.4	4333	4307	4281	4256	4231	4206	4181	4157	4133	4109
1.5	4085									

a/b , 并由此而得 r/X [通过式(1-23)]。因为 r/X 正比于泡内的压力, 故对于指定的 r/a , 其值随 β 的变化经过一个最大值。对每个假定值, Sugden 将其求得的 r/X 最大值列成了表。在上页表 1-4 中所列的是 X/r 对 r/a 的值。

此表的用法与毛细上升中应用表 1-2 和 1-3 的手续很相似。作为一级近似, 可假设简单的式(1-10)可以应用, 也就是说 $X = r$; 这样可算得毛细常数的一级近似值 a_1 。由此可得 r/a_1 , 并自表 1-4 读得相应的 X/r 值。自 X 的溯源($X = a^2/h$), 可得毛细常数的二级近似 a_2 , 这样反复再计算。近来 Johnson 和 Lane^[174] 也曾作过一些计算。

最大气泡压力法的精确度可达千分之几, 并且不依赖于接触角的大小(所用管的外半径或内半径已限定的情况除外), 又只需知道液体密度的约略值(若采用双管法), 而测定也很快。适当的出泡速度约每秒钟一个, 故此法是一种涉及刚刚形成的空气-液体界面的准动态法。也正因如此, 此法不能用来很好地研究表面的老化问题; 但对于纯液体, 表面活性杂质的影响降至很小, 故可用。由于此法可以遥控, 故可用来测定不易接近的液体, 如熔融金属的表面张力^[175]。

§ 1-6 滴 重 法

这是一个很精确的方法, 同时可能是实验室中测定气-液或液-液界面张力最方便的一种方法。如图 1-13, 使管端形成的液滴滴入杯中, 在收集到足够的液体后即可称重, 由此可准确地测得每

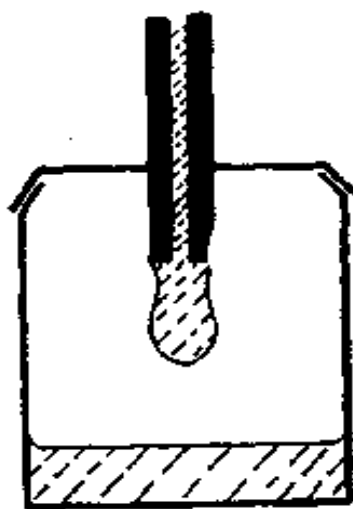


图 1-13 滴重法(液滴和管尖的比例是放大的)

滴的重量。

这是一个很老的方法，早在1864年 Tate^[19]就对此法作过评论，并提出了表示液滴重量 W 的简单公式：

$$W = 2\pi r \gamma \quad (I-24)$$

此即所谓的 Tate 定律。在这里又应用了表面张力这一较老的概念，因为很易用液滴时支持液滴重量的力是表面张力乘上管尖的周长来理解式(I-24)。

在实验中实际得到的重量 W' 比“理想”的值 W 要低些。其原因可以从观察液滴形成的过程而看出。图 I-14 是实际发生的情形。由于发展出的细的圆柱形颈是力学上不稳定的(见 § I-3)，因此会产生小液滴；总之，清楚的是达到不稳定时的液滴，只有其中的一部分才真正落下——可以有高达40%的液体仍留在管尖而未下落。

Dunken^[20]曾对此作过数学处理，并列了 f 值表，其精确度约1%。更普通的，是使用 Harkins 和 Brown^[12]用经验方法求出的一系列 f 值。从因次来讨论分析 f 因子应依赖于什么是有意义的。一般说，液滴的总重量 W (不一定是临界大小的)与 Tate 定律的差一因子，此因子是管半径 r 、毛细常数 a 和液滴体积 V 的某种函数：

$$W = 2\pi r \gamma g(r, a, V) \quad (I-25)$$

因为函数 g 必是无因次的，故一定能用无因次比值来表示，例如：

$$W = 2\pi r \gamma h(r/a, r/V^{1/3}) \quad (I-26)$$

在液滴脱离管尖时， W 为最大，并等于 W' ，这一要求使得在原则上应可得出另一个与式(I-26)结合时能消去其中一个无因次比值的公式。

因此，Harkins 和 Brown^[12]得出结论，认为实际的滴重 W' ，应可用下式表示：

$$W' = 2\pi r \gamma f \quad (I-27)$$

其中 $f = \phi(r/a) = \theta(r/V^{1/3})$ 。他们用各种不同半径的管尖作实验，测定了水和苯的液滴重量，证明是正确的。由毛细上升测得 γ 值，并由此求出 a ，即可确定各种情况下的 f 。表 I-5 是最后得到的 f 与 $r/V^{1/3}$ 的变化关系。

适宜的 $r/V^{1/3}$ 值范围在0.6—1.2之间，此时 f 的变化最缓慢。

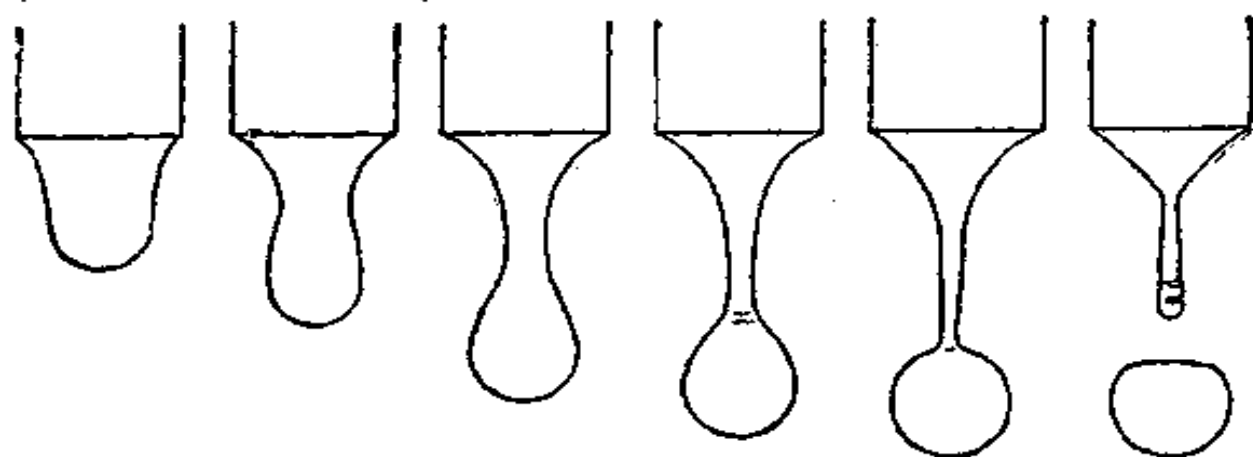


图 1-14 落滴的高速摄影

表 1-5 滴重法的校正因子

$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f^a
0.00	(1.0000)	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.6093	1.20	0.6535		

^a 在此项中的 f 值没有其他项的那么精确。

表的用法如下：自实验测得每滴的质量 m ，再由液体的密度求得每滴的体积 V ，并求出 $r/V^{1/3}$ 。查表可得相应的 f 值，表面张力的正确值可由下式给出：

$$\gamma = mg/2\pi r f \quad (\text{I-28})$$

应当指出不仅这种校正相当大，而且对于一定的管尖半径，它还与液体的性质有关。因此在应用同一管尖时，假设不同液体的滴重之比等于其表面张力之比是不正确的。

在使用此法时，重要的是管尖必须磨平，而且不能有任何缺口。在液体不能润湿管尖时， r 为内半径，对于挥发性液体，须将体系封闭以防蒸发而

引起损失,如 Harkins 和 Brown 所曾描述过的。液滴的形成应当很慢,虽然实际上只是在液滴脱离管尖前的最后阶段才必须如此。对于滴时(drop time)为一分钟,误差只有 0.2%。此法可准确到 0.1%。Brown 和 McCormick^[21]曾描述过这种方法的变化,也曾有人描述过用于反应性液体的装置^[22]。

当然,液滴法也可用于测定液-液界面张力。在这种场合下,一种液体在另一种液体之中形成液滴。所用的公式是相同的,但需记住这时的 W' 和 m 是指液滴的重量和质量减去被排代的液体重量和质量。此法也可应用于溶液;但因其是动态的,故对于建立平衡表面张力缓慢的体系不很适用。

§ I-7 环 法

有一类方法应用相当广泛,它测量的是使一个金属的环或圈从液体表面脱离时需要的力。这类方法属于脱离法(detachment method),滴重法(§ I-6)和所谓的 Wilhelmy 吊片法(§ I-8)即属此类。通常将其归功于 du Noüy^[23]。和所有的脱离方法一样,作为一级近似可以假设脱离力为表面张力乘上脱离表面的周长。例如对于环,如图 I-15 所示,可得:

$$W_{\text{总}} = W_{\text{环}} + 4\pi R\gamma \quad (\text{I-29})$$

Harkins 和 Jordan^[24]发现一般式(I-29)有严重误差,他们用类似于滴重法中所用的办法引出此法的经验校正因子。但在此处添加了一个变数,故校正因子 f 取决于二个无因次的比例,于是可得:

$$f = (\gamma/\rho) = f(R^3/V, R/r) \quad (\text{I-30})$$

其中 ρ 代表自式(I-29)算出的“理想”表面张力, V 是弯月面的体积。图 I-16 是 Harkins 和 Jordan 的长表的总结,由此可见简单公式的误差可高达 25%。现在已有了扩大到较高密度和较低 γ 的表可用了^[25]。此法的详细理论很复杂,但 Freud 和 Freud^[26]曾解决过这个问题, f 的计算值与经验的相符,在实验的精密度约 0.25% 之内。

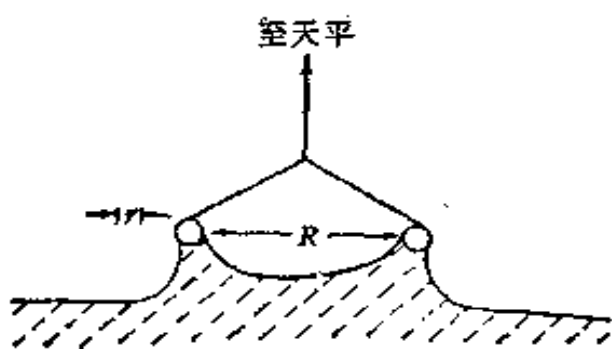


图 I-15 环法

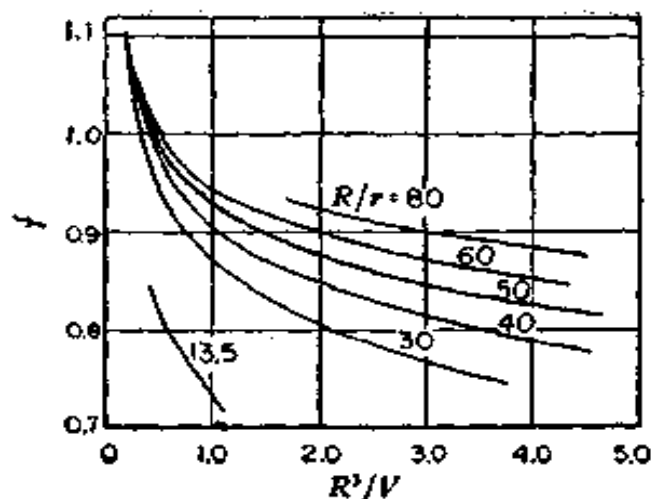


图 I-16 环法的校正因子图

自实验上看，此法的精密度很高。Harkins 和 Jordan 采用链码天平测定最大拉力；但也可用普通简化了的所谓张力计，用的是一根扭力丝，相当结实。在实验细节上应指出，一般说环是铂制成的，并需知干环的重量，环应保持水平（若偏 1° ，将引起误差 0.5%；若偏 2.1° ，误差达 1.6%），在达到脱离的临界点时还必需小心避免表面的任何扰动。通常在实验前应将环在火焰中烧过，以除去表面上油脂类的污染物；盛液体的盛器中盛满液体，并使其溢流，以保证液面的干净。

此法要求接触角为零或近于零；否则结果偏低。在测表面活性物的溶液时，就有这种情况，此时在环上的吸附作用改变了环的润湿性质，在测定液-液界面张力时也是这样。在这种情况下，可采用聚四氟乙烯或聚乙烯制成的环^[29]。当用来研究单分子层时，还需知道在脱离时增加的面积，关于这方面已作了一些计算^[28]。

§ I-8 Wilhelmy 吊片法

迄今所讨论的方法都多少需要用表解，或是对各自的“理想”公式加以校正因子。但 Wilhelmy^[29]在 1863 年提出的方法不需这类校正，用起来很简单。

基本的观测是：用显微镜盖片或铂箔那样的薄片支持一个弯月面，此弯月面的重量可用静法或脱离法测定，并可很精确地用

下述“理想”公式(假设接触角为零)给出:

$$W_{\text{总}} = W_{\text{片}} + \gamma p \quad (\text{I-31})$$

其中 p 是周长, 实验装置如图 I-17. 当将其作为脱离法应用时, 手续基本上与环法的一样, 但式(I-31)可准达 0.1%, 因此不必作校正^[30-32].

另一种现时可能用得更广泛的方法是将液面逐渐升起, 直到恰好与从天平悬挂下来的片接触(如图 I-17 所示, 这种天平是

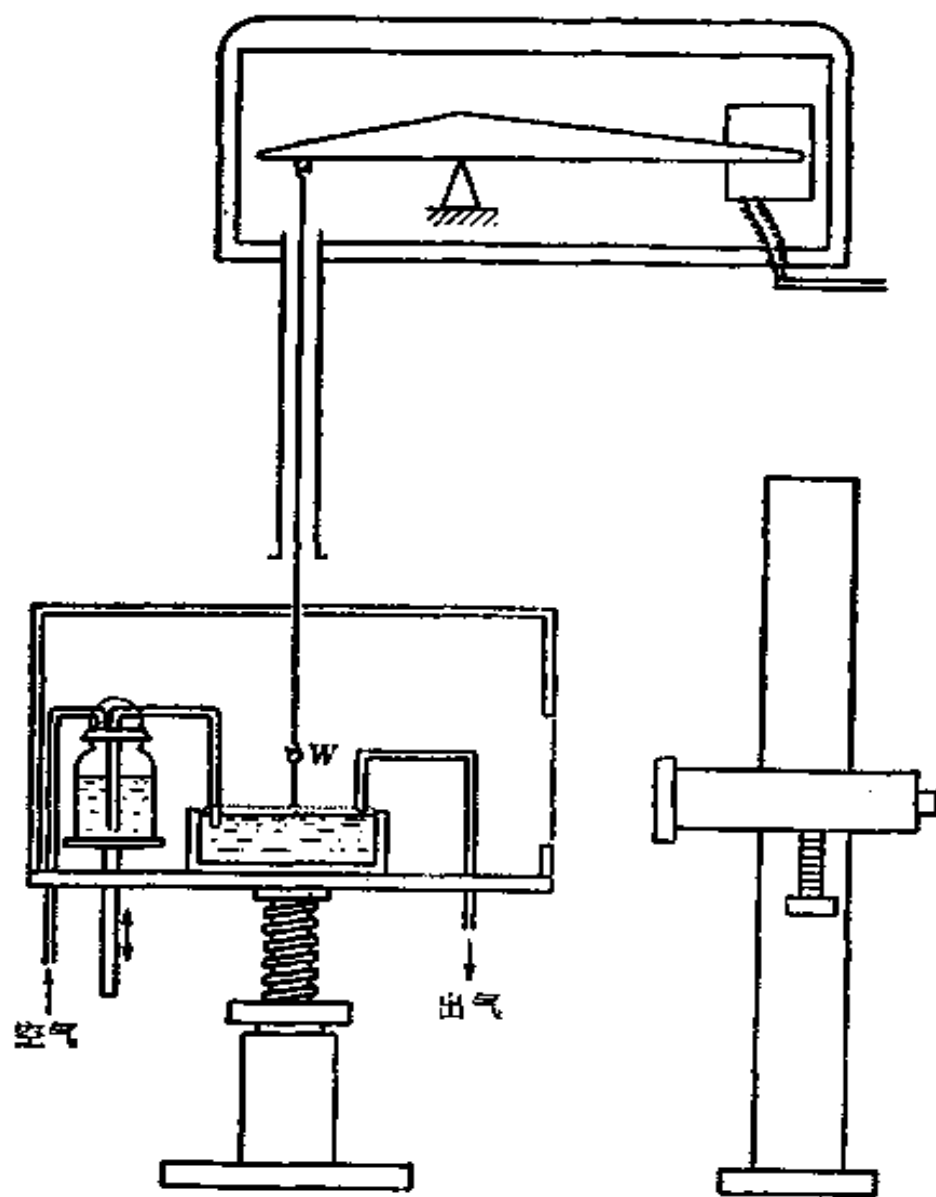


图 I-17 测定界面张力-时间关系的实验装置^[33]

图中的进气和出气口是为建立新鲜表面水平而安置的, W 代表 Wilhelmy 吊片, 是从一个带有记录器的 Cahn 电天平上悬挂下来的。

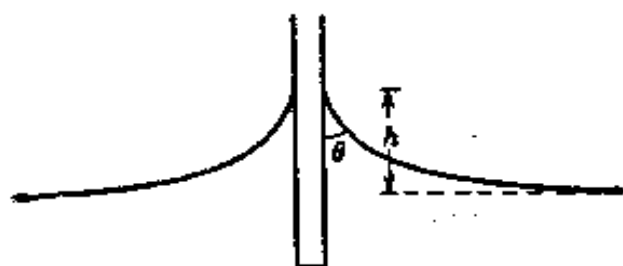


图 I-18

自动记录的电天平)。记下重量的增加。一般的公式是：

$$r \cos \theta = \Delta W / \rho \quad (\text{I-32})$$

其中 ΔW 是当片与液体接触时片重的变化(也就是片承受的力), ρ 是片的周长。若有一定的接触角,也可在同一实验中测定^[33]、积分式(I-13)(注意 R_2 是无限的,故右边第二项为零)得:

$$(h/a)^2 = 1 - \sin \theta \quad (\text{I-33})$$

其中 h 是从水平液面算起到弯月面顶点的高度,如图 I-18 所示。最好接触角是零;若只是对液体表面张力感兴趣,则将片稍稍粗糙化是有益的。

作为此法应用的一个例子, Neumann 和 Tanner^[33a]研究了十二烷基硫酸钠水溶液的表面张力随时间的变化。图 I-19 是他们

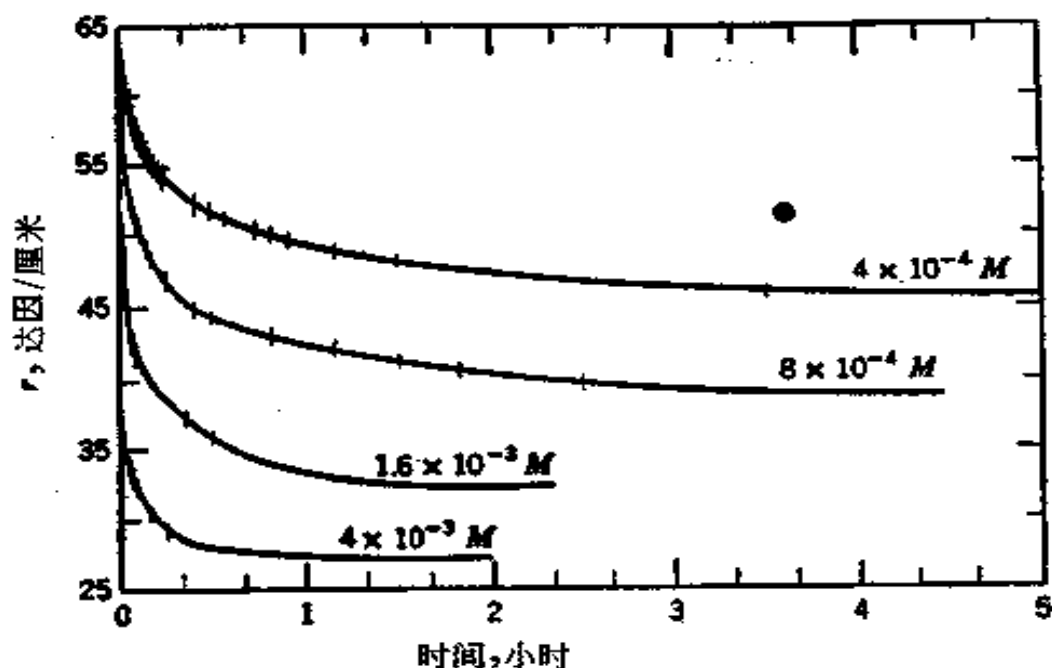


图 I-19 各种浓度的十二烷基硫酸钠水溶液之表面张力-时间关系^[33a]
后来文献[33b]有高纯度原料的数据。

的结果,可以看到表面张力随时间发生了缓慢而可观的变化。

上述手续的一个改进是将悬片部分浸入液体,自干的和浸入后的重量可测定弯月面重量。在研究表面吸附作用或单分子层时此法特别有用,这时测定的是表面张力的变化。Gaines⁽³⁴⁾曾颇详细地讨论了这种应用。

§ I-9 基于静止的液滴或气泡的形状的方法

小滴或泡有成球状的倾向。这是因为表面力与面积有关,面积依线性大小的平方下降;但由于重力作用而产生的畸变作用却与体积有关,而体积则依线性大小的三次方下降。同样道理,若二种液体密度相同,则其中一种液体在另一种液体中形成的滴将是球状的。但在重力和表面张力的作用差不多时,则原则上应能从滴或泡的形状来确定表面张力。图 I-20 是应用式(I-19)的各种情形。

一般的步骤是在没有扰动的条件下形成滴或泡,然后设法测

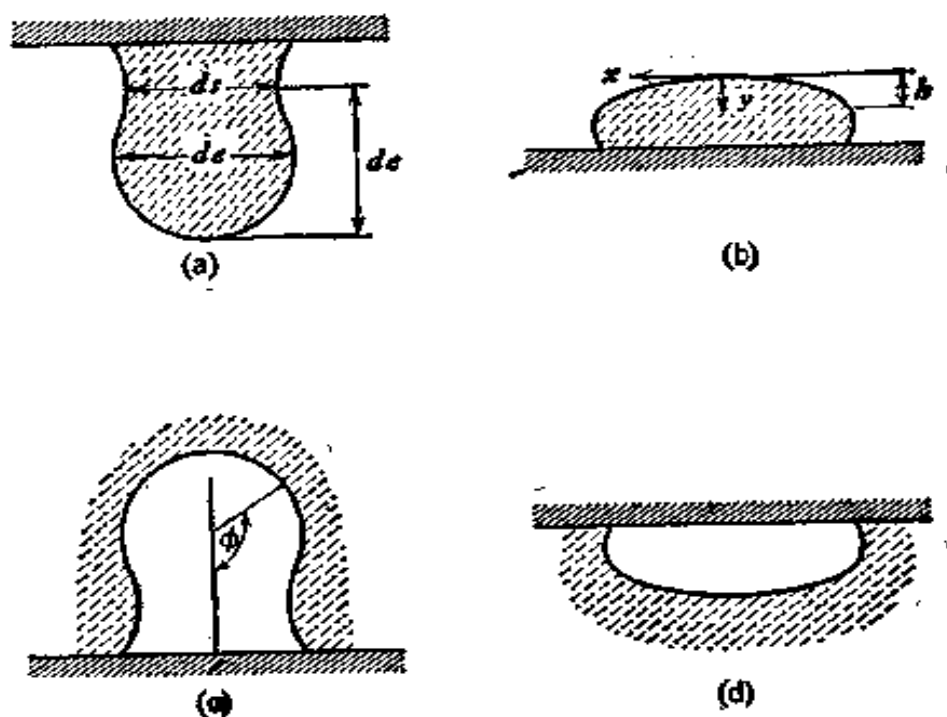


图 I-20 或躺或悬(贴)的滴和泡的各种形状(a)悬滴;(b)躺滴;(c)悬泡;(d)贴泡。

定其大小,例如通过照片。通常此法的精确度可达千分之几,并适合于观测表面张力随时间的长期变化。

A. 悬滴法

自尖端悬挂的液滴(或泡)在长大时会变长,这是因为流体静压力 ΔP 的变化最终会与顶点的曲率所给出的内外压差可以比拟的结果。在弯月面的情形,将式(I-12)写成式(I-20)的形式是方便的,在这里的无因次参数 β 是负的。通常直接测定 β 很不方便,但它作为一个决定形状的参数却与另一些易于测定的量相联系。

在悬滴的情形中,Andreas 等^[35]认为决定形状的量中最易于测定的是 $S = d_s/d_c$ 。如图 I-20 所示, d_c 是赤道的直径, d_s 是离滴底向上距离为 d_c 处的直径。将式(I-20)中难于测定的滴大小的参数 b 通过定义量 $H = -\beta(d_c/b)^2$ 与 β 相结合,于是:

$$r = -\Delta\rho gb^3/\beta = -\Delta\rho gd_c^2/\beta(d_c/b)^2 = \Delta\rho gd_c^2/H \quad (\text{I-34})$$

决定形状的量 H 与可通过实验测定的形状因子 S 之间的关系,可利用水的悬滴经验地确定。Niederhauser 和 Bartell^[36]曾得出一系列很准确的 $1/H-S$ 关系(也可参阅 Fordham^[37]的文章)。所根据的是基本公式(I-20),并用 Bashforth 和 Adams 的表^[6]进行数值积分而得到的。他们还计算了某些 Bashforth 和 Adams 型的补充表,表 I-6 是他们对 $\beta = -0.45$ 所得的结果。表 I-7 是他们得出的 $1/H$ 与 $S = d_s/d_c$ 的函数关系。作者们还指出,为了实用的理由,应采用 r/a 约为 0.5 或更小些的管尖。表 I-7 还包括近来 Stauffer^[38]发表的 S 值自 0.3—0.67 的结果。

Andreas 等测定了硬脂酸钠溶液表面张力随时间的变化,图 I-21 是某指定溶液的液滴老化时的典型结果。和图 I-19 中十二烷基硫酸钠的情形相似,表面张力有相当大的改变。

悬滴法是一种应用很广泛的方法,只需要少量的液体,而且适用于象高温测定或原料有反应活性这样一些实验较困难的场合。若采用好的光学设备,则精确度可达千分之几;但 Stauffer^[38]指出在用 S 值小的滴时,误差会扩大。

表 I-6 $\beta = -0.45$ 时式(1-20)的解

ϕ	x/b	x/b
0.099944	0.099834	0.004994
0.199551	0.198673	0.019911
0.298488	0.295547	0.044553
0.396430	0.389530	0.078600
0.493058	0.479762	0.121617
0.588070	0.565464	0.173072
0.681175	0.645954	0.232352
0.772100	0.720657	0.298779
0.860590	0.789108	0.371635
0.946403	0.850958	0.450175
1.029319	0.905969	0.533649
1.109130	0.954013	0.621322
1.185644	0.995064	0.712480
1.258681	1.029190	0.806454
1.328069	1.056542	0.902619
1.393643	1.077347	1.000413
1.455242	1.091895	1.099333
1.512702	1.100530	1.198946
1.565856	1.103644	1.298886
1.614526	1.101667	1.398856
1.658523	1.095060	1.498630
1.697641	1.084311	1.598044
1.731653	1.069933	1.697000
1.760310	1.052460	1.795458
1.783338	1.032445	1.893432
1.800443	1.010466	1.990986
1.811310	0.987123	2.088223
1.815618	0.963039	2.185279
1.813050	0.938868	2.282314
1.803321	0.915293	2.379495
1.786207	0.893023	2.476982
1.761593	0.872791	2.574912
1.729517	0.855344	2.673372
1.690226	0.841424	2.772393

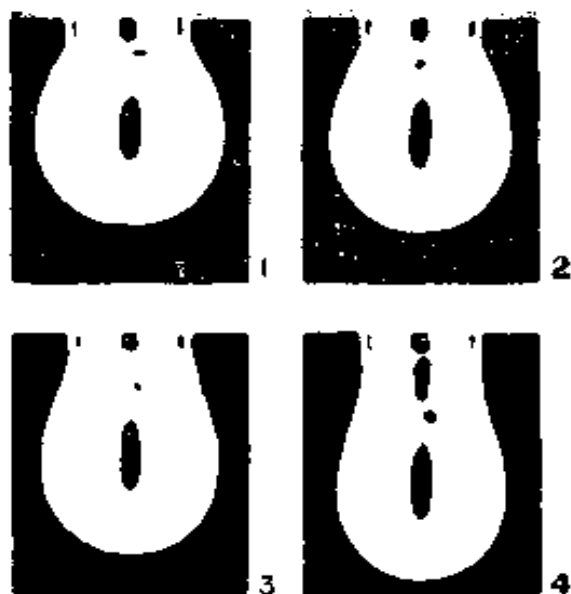


图 1-21 硬脂酸钠溶液的悬滴形状与时间的关系^[39]

- 1) 老化时间=10 秒, $r = 71.9$;
- 2) 老化时间=60 秒, $r = 58.2$;
- 3) 老化时间=120 秒, $r = 54.4$;
- 4) 老化时间=1800 秒, $r = 39.2$.

B. 躺滴或贴泡法

躺滴和贴泡都是对称的,如图 I-20 所示,但在表面张力测定中前者更普通,因此主要讨论这种情形. Porter^[39]用 Bashforth 和 Adams 表^[6]计算了 $h^2/2r^2$ 和 $a^2/2r^2$ 之差 Δ ,其中 r 是赤道半径, h 是顶点到赤道平面的距离(图 I-20b). Δ 与 h/r 的关系可精确地用下述经验公式表示:

$$\Delta = 0.3047(h^3/r^3)(1 - 4h^2/r^2) \quad (\text{I-35})$$

Wheeler 及其同事们^[40]曾作过详细的实验和讨论. 结果可准达 0.2%.

应用式(I-35)时要求相当大的滴,并且没有由于不规则润湿造成的滴外形不规则这类情况. Smolders 和 Duyvis^[41]提出另一手续. 自 β 的定义,式(I-21),可得

$$r = \Delta \rho g b^2 / \beta \quad (\text{I-36})$$

表 1-7 悬滴法计算界面张力用的 $\frac{1}{H}-S$ 函数

S	0	1	2	3	4
0.30	7.09837	7.03966	6.98161	6.92421	6.86746
0.31	6.53998	6.48748	6.43556	6.38421	6.33341
0.32	6.03997	5.99288	5.94629	5.90019	5.85459
0.33	5.59082	5.54845	5.50651	5.46501	5.42393
0.34	5.18611	5.14786	5.11000	5.07252	5.03542
0.35	4.82029	4.78564	4.75134	4.71737	4.68374
0.36	4.48870	4.45729	4.42617	4.39536	4.36484
0.37	4.18771	4.15916	4.13087	4.10285	4.07509
0.38	3.91384	3.88786	3.86212	3.83661	3.81133
0.39	3.66427	3.64051	3.61696	3.59362	3.57047
0.40	3.43572	3.41393	3.39232	3.37089	3.34965
0.41	3.22582	3.20576	3.18587	3.16614	3.14657
0.42	3.03258	3.01413	2.99583	2.97769	2.95969
0.43	2.85479	2.83781	2.82097	2.80426	2.78769
0.44	2.69110	2.67545	2.65992	2.64452	2.62924
0.45	2.54005	2.52559	2.51124	2.49700	2.48287
0.46	2.40034	2.38695	2.37366	2.36047	2.34738
0.47	2.27088	2.25846	2.24613	2.23390	2.22176
0.48	2.15074	2.13921	2.12776	2.11640	2.10511
0.49	2.03910	2.02838	2.01773	2.00715	1.99666
0.50	1.93521	1.92522	1.91530	1.90545	1.89567
0.51	1.83840	1.82909	1.81984	1.81065	1.80153
0.52	1.74808	1.73938	1.73074	1.72216	1.71364
0.53	1.66369	1.65556	1.64748	1.63946	1.63149
0.54	1.58477	1.57716	1.56960	1.56209	1.55462
0.55	1.51086	1.50373	1.49665	1.48961	1.48262
0.56	1.44158	1.43489	1.42825	1.42164	1.41508
0.57	1.37656	1.37028	1.36404	1.35784	1.35168
0.58	1.31549	1.30958	1.30372	1.29788	1.29209
0.59	1.25805	1.25250	1.24698	1.24149	1.23603
0.60	1.20399	1.19875	1.19356	1.18839	1.18325
0.61	1.15305	1.14812	1.14322	1.13834	1.13350
0.62	1.10501	1.10036	1.09574	1.09114	1.08656
0.63	1.05967	1.05528	1.05091	1.04657	1.04225
0.64	1.01684	1.01269	1.00856	1.00446	1.00037

关系数值表(可据以使用直线内插法)

5	6	7	8	9
6.81135	6.75586	6.70099	6.64672	6.59306
6.28317	6.23347	6.18431	6.13567	6.08756
5.80946	5.76481	5.72063	5.67690	5.63364
5.38327	5.34303	5.30320	5.26377	5.22474
4.99868	4.96231	4.92629	4.89061	4.85527
4.65043	4.61745	4.58479	4.55245	4.52042
4.33461	4.30467	4.27501	4.24564	4.21654
4.04759	4.02034	3.99334	3.96660	3.94010
3.78627	3.76143	3.73682	3.71242	3.68824
3.54752	3.52478	3.50223	3.47987	3.45770
3.32858	3.30769	3.28698	3.26643	3.24606
3.12717	3.10794	3.08886	3.06994	3.05118
2.94184	2.92415	2.90659	2.88918	2.87192
2.77125	2.75496	2.73880	2.72277	2.70687
2.61408	2.59904	2.58412	2.56932	2.55463
2.46885	2.45494	2.44114	2.42743	2.41384
2.33439	2.32150	2.30870	2.29600	2.28339
2.20970	2.19773	2.18586	2.17407	2.16236
2.09391	2.08279	2.07175	2.06079	2.04991
1.98623	1.97588	1.96561	1.95540	1.94527
1.88596	1.87632	1.86674	1.85723	1.84778
1.79247	1.78347	1.77453	1.76565	1.75683
1.70517	1.69676	1.68841	1.68012	1.67188
1.62357	1.61571	1.60790	1.60014	1.59242
1.54721	1.53985	1.53253	1.52526	1.51804
1.47567	1.46876	1.46190	1.45509	1.44831
1.40856	1.40208	1.39564	1.38924	1.38288
1.34555	1.33946	1.33341	1.32740	1.32142
1.28633	1.28060	1.27491	1.26926	1.26364
1.23061	1.22522	1.21987	1.21454	1.20925
1.17814	1.17306	1.16801	1.16300	1.15801
1.12868	1.12389	1.11913	1.11440	1.10969
1.08202	1.07750	1.07300	1.06853	1.06409
1.03796	1.03368	1.02944	1.02522	1.02102
0.99631	0.99227	0.98826	0.98427	0.98029

S	0	1	2	3	4
0.65	0.97635	0.97242	0.96851	0.96463	0.96077
0.66	0.93803	0.93431	0.93061	0.92693	0.92327
0.67	0.90174	89822	89471	89122	88775
0.68	86733	86399	86067	85736	85407
0.69	83471	83154	82839	82525	82213
0.70	80375	80074	79774	79477	79180
0.71	77434	77148	76864	76581	76299
0.72	74639	74367	74097	73828	73560
0.73	71981	71722	71465	71208	70954
0.74	69450	69204	68959	68715	68472
0.75	67040	66805	66571	66338	66107
0.76	64741	64518	64295	64073	63852
0.77	62550	62336	62123	61912	61701
0.78	60458	60254	60051	59849	59648
0.79	58460	58265	58071	57878	57686
0.80	56551	56364	56179	55994	55811
0.81	54725	54547	54370	54193	54017
0.82	52978	52808	52638	52469	52300
0.83	51306	51142	50980	50818	50656
0.84	49702	49546	49390	49234	49080
0.85	48165	48015	47865	47716	47568
0.86	46690	46545	46401	46258	46116
0.87	45272	45134	44996	44858	44721
0.88	43910	43777	43644	43512	43380
0.89	42600	42472	42344	42216	42089
0.90	41338	41214	41091	40968	40846
0.91	40121	40001	39882	39764	39646
0.92	38946	38831	38716	38602	38488
0.93	37810	37699	37588	37477	37367
0.94	36711	36603	36495	36387	36280
0.95	35643	35538	35433	35328	35224
0.96	34604	34501	34398	34296	34195
0.97	33587	33487	33386	33286	33186
0.98	32588	32489	32390	32290	32191
0.99	31594	31494	31394	31294	31194
1.00	30586	30483	30379		

表 I-7 (续)

5	6	7	8	9
0.95692	0.95310	0.94930	0.94552	0.94176
0.91964	0.91602	0.91242	0.90884	0.90528
88430	88087	87746	87407	87069
85080	84755	84431	84110	83790
81903	81594	81287	80981	80677
78886	78593	78301	78011	77722
76019	75740	75463	75187	74912
73293	73028	72764	72502	72241
70700	70448	70196	69946	69698
68230	67990	67751	67513	67276
65876	65647	65419	65192	64966
63632	63414	63196	62980	62764
61491	61282	61075	60868	60662
59447	59248	59050	58852	58656
57494	57304	57114	56926	56738
55628	55446	55264	55084	54904
53842	53668	53494	53322	53150
52133	51966	51800	51634	51470
50496	50336	50176	50018	49860
48926	48772	48620	48468	48316
47420	47272	47126	46980	46834
45974	45832	45691	45551	45411
44585	44449	44313	44178	44044
43249	43118	42988	42858	42729
41963	41837	41711	41586	41462
40724	40602	40481	40361	40241
39528	39411	39294	39178	39062
38374	38260	38147	38035	37922
37256	37147	37037	36928	36819
36173	36067	35960	35854	35749
35120	35016	34913	34809	34706
34093	33991	33890	33789	33688
33086	32986	32887	32787	32688
32092	31992	31893	31793	31694
31093	30992	30891	30790	30688

b 的测定困难,但 Bashforth 和 Adams 的表^[6]给出了 (x_c/b) 和 β 的函数关系,其中 x_c 是赤道半径(图 I-20),故式(I-36)可写成:

$$r = \Delta\rho g x_c^2 / [f(\beta)]^2, \quad x_c/b = f(\beta) \quad (\text{I-37})$$

因为 x_c 可很精确地测定,问题就归结为 β 的测定了. 这可通过将滴的侧视图与相应于自表中得出的各种 β 值的一组侧视图进行比较而完成. 知道了 β , 即可自同一表中读得 $f(\beta)$, r 即可自式(I-37)算出. 精确度可达 0.1%.

应用此法的一个例子是, Nutting 和 Long^[42]研究了十二碳酸钠溶液表面张力和时间的关系,结果与图 I-19 中十二烷基硫酸钠的相似. 此法对于测定熔融金属的表面张力也是有用的. 例如在温度为 1450°C 时, 自 X 射线对熔融铁的躺滴之投影, 测得含碳量在 0.1—5% 范围内, 熔融铁的表面张力和含碳量的关系是: $r = 1600 - 100(\% \text{碳})$ ^[43]. 在液体不透明的情况下, 如金属, 用光学方法测定 h 就有困难; 这时 Kemball^[44]给出的方法就有用了, Robert^[45]曾用其测定汞的 r .

在滴或泡很大的情形, 处理很容易, 因为这时只需考虑一个曲率半径(在绘图的平面中), 式(I-12)成为

$$\Delta\rho g y = r \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$$

或

$$\frac{2y}{a^2} = \frac{p dp/dy}{(1 + p^2)^{3/2}} \quad (\text{I-38})$$

其中 $p = dy/dx$, 积分得

$$\frac{y^2}{a^2} = -\frac{1}{(1 + p^2)^{1/2}} + \text{常数} \quad (\text{I-39})$$

因 h 代表自顶点到赤道平面的距离, 故在 $y = h$ 时, $p = \infty$, 式(I-39)即成

$$\frac{y^2}{a^2} - \frac{h^2}{a^2} = \frac{-1}{(1 + p^2)^{1/2}}$$

又在 $y = 0$ 时, $p = 0$, 由此可得 $h^2/a^2 = 1$, 或 $h = a$,

$$r = \Delta\rho g h^2/2 \quad (\text{I-40})$$

这一极简单的结果与接触角的值无关, 因为只涉及赤道平面与顶点之间的距离.

躺滴的一种有意思的变种是转滴法 (rotating drop method), 在测定低的液-液界面张力时很有用。 设有一液 A 的滴悬在液 B 之中。 若 A 的密度小于 B 的, 在整体转动时, 如图 I-22(a) 所示, 液 A 将跑到中心, 形成了一个横跨旋转轴的滴。 增加旋转速度时, A 的滴就会变长, 因为与使界面面积变小的表面张力相对抗的离心力不断增大。 简言之, A 滴自球形变为长椭圆体。 在转速足够大时, 滴就近似于一个拉长的圆柱体。

一般的分析虽然不困难, 但却很复杂; 然而对于拉得很长、基本上是圆柱形的滴这一极限情况, 却不难处理。 考虑一段体积为 V 的拉长的圆柱体 [图 I-22 (b)]。 作用在单元体积上的离心力为 $\omega^2 r \Delta \rho$, 其中 ω 是旋转速度, $\Delta \rho$ 是密度差。 离旋转轴 r 距离处的势能是 $\omega^2 r^2 \Delta \rho / 2$, 对于长 l 的圆柱体的总势能则是 $l \int_0^{r_0} (\omega^2 r^2 \Delta \rho / 2) \cdot 2\pi r dr = \pi \omega^2 \Delta \rho r_0^4 l / 4$ 。

界面自由能为 $2\pi r_0 l \gamma$ 。 故总能量是:

$$E = \pi \omega^2 \Delta \rho r_0^4 l / 4 + 2\pi r_0 l \gamma = \omega^2 \Delta \rho r_0^2 V / 4 + 2V\gamma / r_0$$

因为 $V = \pi r_0^2 l$ 。 令 $dE/dr_0 = 0$, 我们得到:

$$\gamma = \frac{\omega^2 \Delta \rho r_0^3}{4} \quad (\text{I-41})$$

式(I-41)叫作 Vonnegut 公式^[47]。

Wade 及其同事们曾应用转滴法研究表面张力极低的体系^[48]。

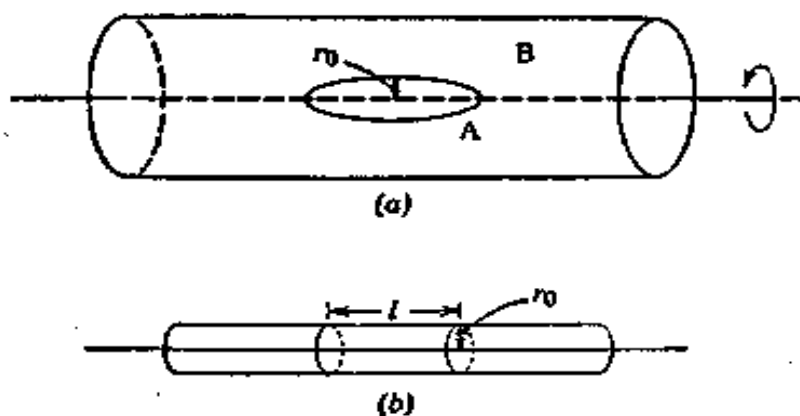


图 1-22

此法可容易而精确地测定界面张力低至 0.001 达因/厘米左右的体系*。

§ 1-10 测定表面张力的动态法

无论是毛细上升、Wilhelmy 吊片, 还是悬滴、躺滴或贴泡这些方法, 涉及的都是静止的表面; 从这一意义上说, 这些方法基本上是属于平衡方法。如以上曾看到的, 这类方法也能用来测量溶液表面张力的缓慢变化。但是, 若为研究极短时间内的表面老化和松弛效应, 则就需要动态法了。各种脱离法在临界点时发生的表面扩张是动态的, 但很难确定正确的表面老化时间。下面讨论的方法却可能解决此问题。

A. 流动法

从非圆形孔口出来的射流是力学上不稳定的, 不仅如在 §1-3 中讨论的那样, 最终会破裂成许多小滴; 而且更直接地反映在起始的横截面不是圆的这一点上。因为液体的动量带动它经过所要求的圆形横截面时, 会在射流中发展出振动。这可从图 1-23 得到说明。

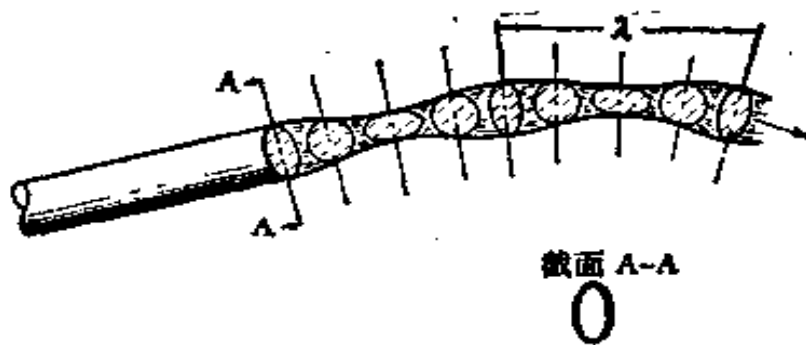


图 1-23 在椭圆射流中的振动

* 近年来关于所谓的超低 (ultralow) 界面张力 ($< 10^{-3}$ 达因/厘米, 有时可低至 10^{-4} 达因/厘米) 引起了很大兴趣, 转滴法即是测定超低界面张力的一种有效方法。——译者注

Lord Rayleigh 首先在 1879 年发展了数学处理, Sutherland^[49] 曾评论过 Bohr 的更严格的处理, 他给出的公式是:

$$\gamma_{\text{表面}} = \frac{4\rho v^2(1 + 37b^2/24r^2)}{6r\lambda^2(1 + 5\pi^2r^2/32\lambda^2)} \quad (\text{I-42})$$

其中 ρ 是液体的密度, v 是体积速度, λ 是波长, r 是最大半径与最小半径之和, b 是二者之差。所需要的射流尺寸系用光学方法测定的。在典型的实验中, 射流的尺寸约为 0.03 厘米, 流速约为 1 毫升/秒, 这样给出的 λ 值约为 0.5 厘米左右。作为一级近似, 在指定的结节上, 表面的老化时间正好是由孔口算起的距离除以射流的线速度, 在上述例子中, 约为 1 毫秒/波长。

图 I-24 是正庚酸溶液表面张力与表面老化时间关系的一些

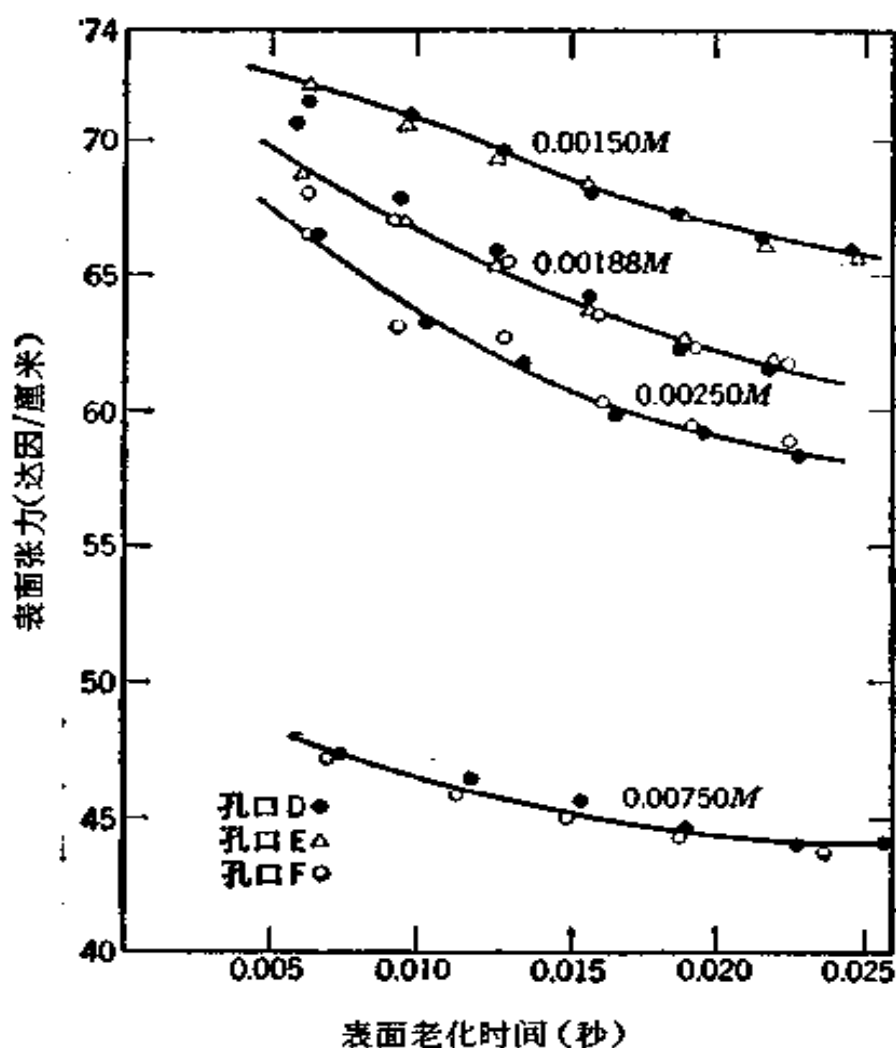


图 I-24 正庚酸水溶液的表面张力和浓度与时间的依赖关系^[49]

结果^[50]。刚从射口出来的溶液的表面张力近于纯水的，然后缓慢地达到平衡值，这可归因于表面活性物扩散到表面需要一定的时间。但在这个特殊例子中，似乎某种化学的速度过程是控制因素。

在时间小于约 5 毫秒时，必需加校正。这种校正是由于下述事实而引起的：在孔口内的液体表面速度为零，而在从孔口射出几个波长后增加到射流速度。现时已有现成的校正因子表可用^[51,52]。

若欲研究的空气-液体界面的老化时间在十分之几秒的范围内，则振动射流法就不适用了，但却可用另一种根据下落液柱的形状以测定表面张力的方法。因为静水压力随离孔口的距离 h 的增大而增加，故线速度也随 h 的增大而增大；同时根据物料平衡的要求，液柱的横截面必相应地减小。表面张力起着对抗这种横截面收缩的作用。Addison 和 Elliott^[53]曾发展了此法。近来 Garner 和 Mina^[54]也讨论过这个方法。

B. 毛细波

在有一定深度的液体的表面上的链波 (ripple) 之波长与表面张力有关。Lord Kelvin^[55]给出下述公式：

$$v^2 = g\lambda/2\pi + 2\pi\gamma/\rho\lambda \quad (I-43)$$

$$\gamma = \lambda^3\rho/2\pi\tau^2 - g\lambda^2\rho/4\pi^2*$$

式中 v 为链波的传播速度， λ 为波长， τ 为周期。对于水， $\lambda = 1.7$ 厘米时最低速度约为 0.5 英里/小时； $\lambda = 0.1$ 厘米时约为 1.5 英里/小时，而在 $\lambda = 10^{-5}$ 厘米时约为 89 英里/小时！

实验时波是当作驻波测定的，这种情形可想成是静态的。但是，在表面区中的个别的液体单元则经受着粗略的圆周运动，同时表面交替地受到膨胀和压缩。结果即使是纯液体也将发生减幅作

* 原文此式为 $\gamma = \lambda^3\rho/2\pi\tau^2 - \dots$ ，疑有误，已改正。——译者注

用，而对溶液或覆盖有膜的表面就更是如此了；在后者的情况下，瞬时的表面膨胀和压缩伴随有局部表面张力的可观变化和表面层间的物料输送。Lucassen 和 Hansen^[56]近来曾对某些新发展作了评论。更详细的讨论将放在第三章中再谈；但在此处可指出，减幅系数的分散作用(也就是随频率的变化)提供了一种研究表面松弛过程的途径。

§ 1-11 毛细现象的一些其他表现

表面张力的性质可以通过许多方式表现出来，一个自然的结

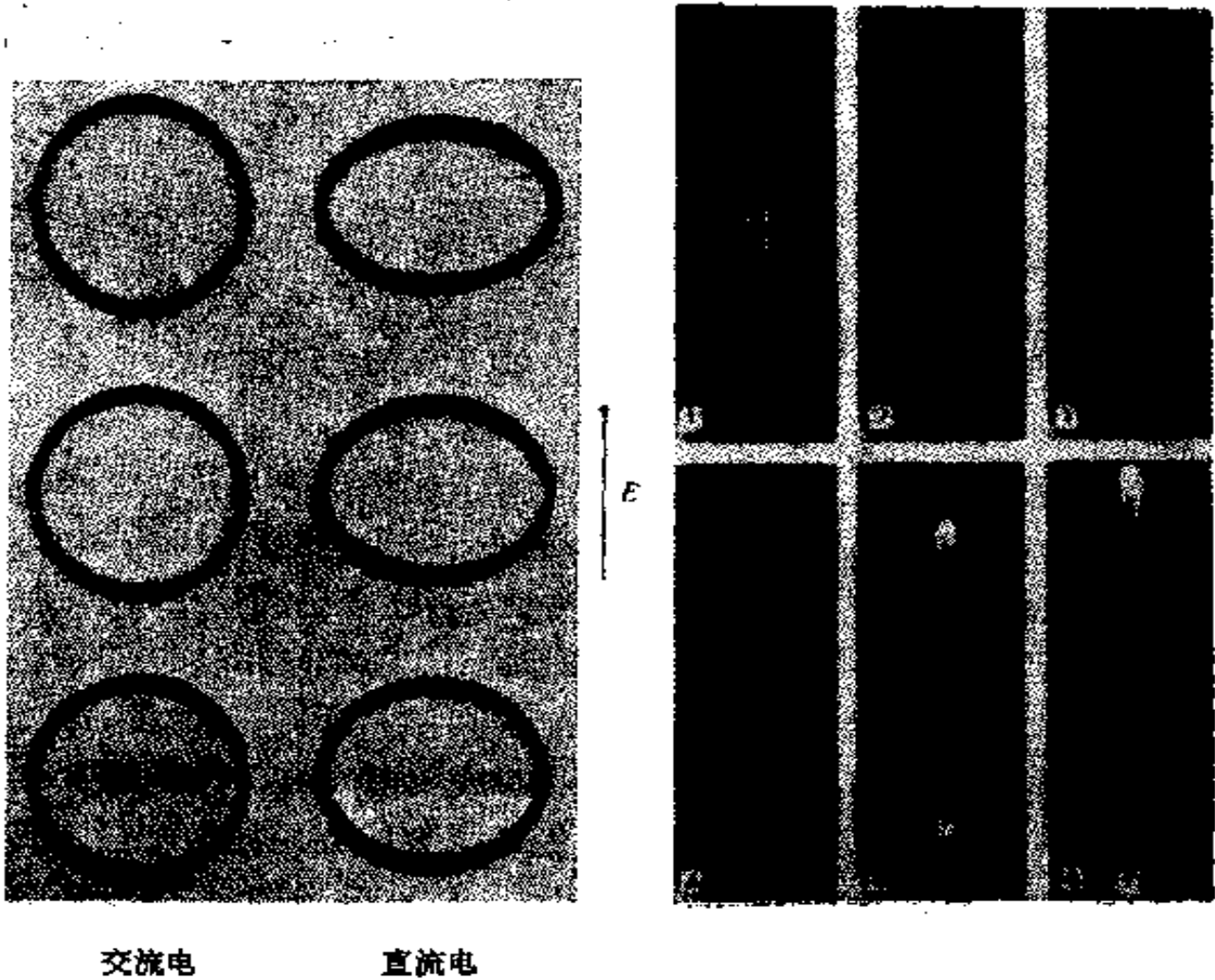


图 1-25 在蓖麻子油中硅油滴的电形变
 在交流电场(频率 60 赫)下伸长,在直流电场下变扁^[57].
 左图: 电场由下向上增大,数量级为 2 千伏/厘米.
 右图: 在直流电场下滴的形变和爆裂,经过时间为 0.1 秒.

果是有无数方法可以估计表面张力的大小，这也是对有普遍重要性的表面张力现象的一个贡献。在这里只指出二种较有意义的方法，更普通和更准确的方法在这一章已经重点介绍过了。

在例如由高分子体系可能形成的粘性液体的情形下，可以将泡(或第二种不相混溶的液滴)放入待研究的粘性液中。将置有这种体系的管围绕其长轴快速旋转，这时泡(或滴)就会伸长，直到由离心加速引起的力为表面或界面张力所平衡^[57]。

相反的是体系无重力和离心力场的情况，已发现这种情形的既有意义也有威力的重要应用。在无这类力场时可假设液滴形状是理想的球形。特别是熔融的金属是这样，在固化时得到很好的球丸。在美国空间实验室中曾记录这类实验步骤。

和重力场一样，电场也能使液滴发生形变，其平衡形状为界面上的电应力和表面张力之间的平衡所决定^[58]。图 I-25 是悬在蓖麻子油中的硅油滴侧视图，可看出增加交流和直流电场时的影响。在电场足够高时，形变颇具戏剧性，最终导致滴的爆裂。

§ I-12 不同方法得出的表面张力值

尽管复杂现象的数学处理的困难能引起明显的差异，纯液体的表面张力不管用什么方法测定应得同一结果，而且也确是如此。但对于溶液的情形，用动态法(包括脱离法)得出的结果常偏高。Padday 和 Russell^[59] 对此点作过详细讨论。在部分混溶的液体之间的界面张力也同样如此。

表 I-8 中所列数据是根据二个目的挑选出来的，一是为遇到问题时提供一个数据储备，二是为经常研究的界面提供一些表面张力数值，以便于参考。此外，还包括一些非常用物质或物态(如熔融金属)的数据，以便对这一性质的范围和文献的广度提供一个概貌。虽然数据的选择是经过一些鉴别的，但并非精心挑选的最佳值。最后，表末所引文献中有许多其他温度的表面张力数据，以及与选入表中的液体同类的其他液体的数据。

表 1-8 表面张力值

液体	温度, °C	γ , 达因/厘米	液体	温度, °C	γ , 达因/厘米
液体-蒸气界面					
水 ^a	20	72.88			
	25	72.14			
	30	71.40			
有机化合物					
二碘甲烷 ^b	20	67.00 ^a	乙酸丁酯 ^c	20	25.09
二甲亚砜 ^c	20	43.54	壬烷 ^c	20	22.85
丙烯碳酸酯 ^d	20	41.1	甲醇 ^c	20	22.50
二甲基苯胺 ^c	20	36.56	乙醇 ^c	20	22.39
硝基甲烷 ^f	20	32.66		30	21.55
苯 ^c	20	28.88	辛烷 ^c	20	21.62
	30	27.56	庚烷 ^c	20	20.14
甲苯 ^c	20	28.52	乙醚 ^c	25	20.14
三氯甲烷 ^c	25	26.67	全氟甲基环己烷 ^c	20	15.70
丙酸 ^c	20	26.69	全氟庚烷 ^c	20	13.19
丁酸 ^c	20	26.51	全氟戊烷 ^c	20	9.89
四氯化碳 ^c	25	26.43			
低沸点物质					
⁴ He ^h	1°K	0.365	C ₂ H ₆ ^h	180.6°K	16.63
H ₂ ^f	20°K	2.01	Xe ^l	163°K	18.6
D ₂ ^f	20°K	3.54	N ₂ O ^k	182.5°K	24.26
N ₂ ^f	75°K	9.41	Cl ₂ ^g	-30	25.56
Ar ^f	90°K	11.86	NOCl ^g	-10	13.71
CH ₄ ^g	110°K	13.71	Br ₂ ^m	20	31.9
F ₂ ^g	85°K	14.84			
O ₂ ^g	77°K	16.48			
金属					
Hg ^e	20	486.5	Ag ^e	1100	878.5
	25	485.5	Cu ^e	熔点	1300
	30	484.5	Ti ^e	1680	1588
Na ⁿ	130	198	Pt ^e	熔点	1800
Ba ^o	720	226	Fe ^e	熔点	1880
Sn ^p	332	543.8			

* 不知为何 Grzeskowiak, Jeffery 和 Vogel 得到的这个数据那么高, 这是一个接触角研究中经常用到的液体(二碘甲烷), 现时公认的结果是 50.8 达因/厘米 (20°C)。——译者注

表 1-8(续)

液体	温度, °C	r , 达因/厘米	液体	温度, °C	r , 达因/厘米
盐类					
BiCl ₃ ^f	271	66	NaNO ₃ ^g	308	116.6
KClO ₃ ^h	368	81	K ₂ Cr ₂ O ₇ ⁱ	397	129
KNCS ^j	175	101.5	Ba(NO ₃) ₂ ^k	595	134.8
液-液界面					
液 1: 水					
正丁醇 ^l	20	1.8	硝基苯 ^m	20	25.2
乙酸乙酯 ⁿ	20	6.8	苯 ^o	20	35.0
庚酸 ^p	20	7.0	四氯化碳 ^q	20	45.0
苯甲醛 ^r	20	15.5	正庚烷 ^s	20	50.2
液 1: 汞					
水 ^t	20	415	正庚烷 ^u	20	378
	25	416	苯 ^v	20	357
乙醇	20	389			
正己烷	20	378			
液 1: 碳氟高分子					
苯 ^w	25	7.8	水 ^x	25	57

^a J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 841(1972).

^b R. Grzeskowiak, G. H. Jeffery, and A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4728.

^c H. L. Clever and C. C. Snead, *J. Phys. Chem.*, **67**, 918 (1963).

^d M. K. Bennett, N. L. Jarvis, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 328 (1962).

^e 文献 [11].

^f C. C. Snead and H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 393 (1962).

^g J. B. Griffin and H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 390(1960).

^h K. R. Atkins and Y. Narahara, *Phys. Rev.*, **138**, A437(1965).

ⁱ V. N. Grigor'ev and N. S. Rudenko, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.*, **47**, 92 (1964) [经由 *Chem. Abstr.*, **61**, 12669(1964)].

^j D. Stansfield, *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 854(1958).

^k A. J. Leadbetter, D. J. Taylor, and B. Vincent, *Can. J. Chem.*, **42**, 2930 (1964).

^l A. J. Leadbetter and H. E. Thomas, *Trans. Far. Soc.*, **61**, 10(1965).

^m M. S. Chao and V. A. Stenger, *Talanta*, **11**, 271 (1964) [经由 *Chem. Abstr.*, **60**, 4829 (1964)].

ⁿ 文献 [22].

^o C. C. Addison, J. M. Coldrey, and W. D. Halstead, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3868.

- * J. A. Cahill and A. D. Kirshenbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 206 (1964).
- * L. Lauerman, G. Metzger, and F. Sauerwald, *Z. phys. Chem.*, **216**, 42 (1961).
- * B. C. Allen, *Trans. Met. Soc. AIME*, **229**, 1175(1963).
- * J. Tillie and J. C. Kelly, *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, No. 10, 717(1963).
- * F. M. Jaeger, *Z. anorg. Chem.*, **101**, 1(1917).
- * J. P. Frame, E. Rhodes, and A. R. Ubbelohde, *Trans. Far Soc.*, **55**, 2039 (1959).
- * Ref. [18].
- * D. J. Donahue and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **56**, 480(1952).
- * L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904(1957).
- * E. B. Butler, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1419(1963).
- * F. M. Fowkes and W. M. Sawyer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1650(1952).

§ I-13 习 题

1. 用“表面张力”观点导出式(I-4)。提示：考虑一个球，恰好在中间分为二半；沿着连接线的表面张力与由于 ΔP 而引起的使二个半球倾向分离的力相平衡。

2. 图 I-26 表示各种结构和安排方式的毛细管。各毛细管部分的直径都是相同的，除了图中特别指出者外，毛细管都是玻璃的。左边的毛细管指示用水时毛细上升的平衡位置。请在图中各毛细管上绘出相应于下述情况时的弯月面；(a)水在清洁的干毛细管中上升时达到的位置；(b)先将水吸到毛细管顶端，再让其退下达到的位置。毛细管中的弯月面可假定是球形的。

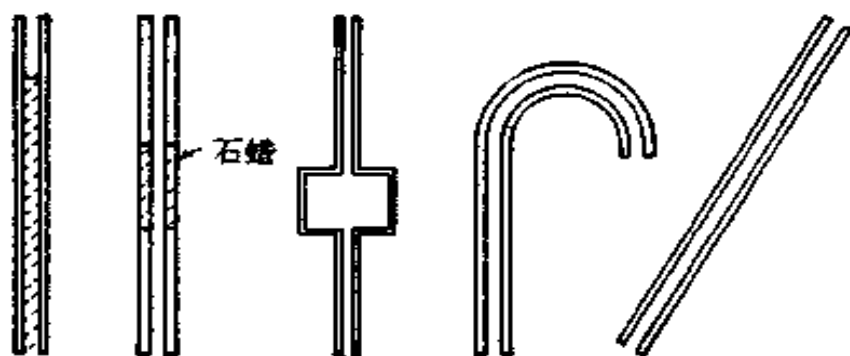


图 I-26

3. 证明式(1-18)中的第二项的确是对于弯月面重量的校正(假定弯月面是半球形的)。

4. 利用一个二边半径不同的U形管以测定一种能润湿玻璃的液体之表面张力。设U形管的细管半径是 r_1 ，粗管半径是 r_2 ，该液体在此U形管二边的弯月面位置相差高度 Δh 。已知： $\Delta h = 1.90$ 厘米， $r_1 = 1.00$ 毫米， $r_2 = 1.00$ 厘米，液体的密度 $\rho = 0.95$ 克/毫升(20℃)。请用下述二种方法计算此液体的表面张力：(a)简单的毛细上升处理法；(b)利用表 I-2 和 I-3 作适当的校正。

5. 图 I-21 所示的滴是否是生存尺寸？倘若不是，请计算缩小或放大因子。

6. 如图 I-27 所示，在二块平行的大板之间有一滴水。液体(水)能润湿此二块板，图中示出通过二板的横断面以及液体中央。毛细常数 a 比 x 大得多， d 也比 x 大得多；此处 x 代表二板之间的距离， d 是滴的直径。(a)试导出二板间力的公式，作合理的假设并略去二级效应。记住 ΔP 不仅随 x ，也随各种界面的面积而变。(b)若液体是 20℃ 时的水，滴的体积是 2.00 毫升， x 为 1.00 毫米*。注：这个习题阐明了对于胶合点中粘附力的一种解释(见 § IX-8)。

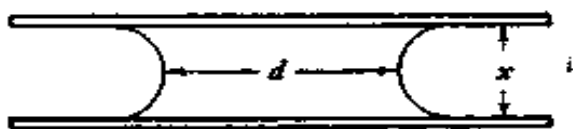


图 I-27

7. 试导出式(1-6)。



图 I-28

8. 在一根半径为 0.02 厘米的薄壁毛细管中灌以水(20℃)，直到管端形成的滴恰好要落下(如图 I-28 所示)。(a)试计算体系中水的总重量。(b)倘若将毛细管插入一杯水中，然后慢慢地提起毛细管直到开始脱离，体系会出现什么情况？[与情况(a)比较弯月面的位置和下端表面的形状]。根据你的图，计算提起毛细管发生脱离后管中保留的水重。不需要严格的推导，只要一级近似就可以了(参阅文献[59])。

9. 用滴重法测定某有机液体的表面张力。用的管尖外直径是 0.60 厘米，内直径是 0.02 厘米，测得 20 滴重 0.80 克，此液体的密度是 0.95，并能润湿管尖。请用适当的校正因子计

* 原文无毫米二字，现根据第二版补上。——译者注

算此液体的表面张力。

10. 试导出平行板之间毛细上升的公式，并包括有弯月面重量的校正项。假定接触角为零，弯月面是圆柱形的，并略去末端效应。

11. 设有二块长度无限的平板，相互之间成 θ 角，并在液面相遇，如图 I-29 所示。请自简单的考虑导出毛细上升的公式。假设接触角为零，弯月面的横截面是圆形的。象习题 6 那样，记住液体表面的面积随其位置而异。

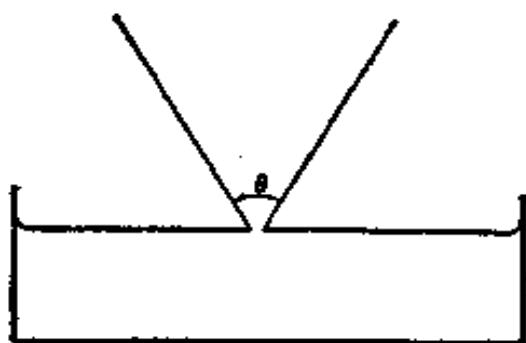


图 I-29

12. 据不同作者的报告，25℃时浓度为 $10^{-4} M$ 的油酸钠溶液，其表面张力分别如下：(a) 毛细上升法得 $\gamma = 43$ 达因/厘米；(b) 滴重法得 $\gamma = 50$ 达因/厘米；(c) 躺滴法得 $\gamma = 40$ 达因/厘米。试说明为什么会引起上述不同结果。哪个数据最可靠？为什么？

13. 试导出式(I-33)。

14. 利用参考文献[9]的公式计算 (r/a) 值为 0.50、1.00、1.50、2.00 和 3.00 时的 (r/b) 。将所得结果与表 I-2 和 I-3 中的相应项比较。

15. 熔融的萘在其熔点(82℃)时的密度与水在此温度的密度相同。试提出二种可用来测定萘-水界面张力的方法；并作出充分的讨论，以说明你提出的方法既是易于实现的，又是应当能得到准达 1% 或更好些的结果。

16. 在 § I-9A (悬滴法) 中曾指出，为了实用的理由，管尖半径最好这样选择，使 r/a 约为 0.5。试问这些理由是什么？并讨论一般决定滴大小实用范围的因素。

17. 利用表 I-6 计算一悬滴的 s 和 $1/H$ ，已知 $\beta = -0.45$ 。提示：表中的 x/b 在 x 是赤道半径时是最大值。试将所得结果与表 I-7 中适当的项作比较。

18. 对于密度为 0.80 的某液滴， $\beta = -0.45$ ， $d_c = 0.50$ 厘米。(a) 计

算此液滴的表面张力;(b)设 r_1/a 为 0.55, 其中 r_1 是管尖半径。试计算自顶点到管尖的液滴轮廓。

19. 利用表 I-5 的数据和有关定义, 导出 f 、 (r/a) 、和 $(r/v^{2/3})$ 之间的关系, 并作 f 对 r/a 的图。

20. 设某液体能润湿毛细管壁, 所形成的弯月面形状相当于 $\beta = 80$, 试利用表 I-1 计算 r/b 和 r/a 。

21. 某液滴停在一平表面上, 此液不润湿该表面而与其成 θ 角(在液相中的角度), 自平表面算起的滴高为 0.45 厘米, 其赤道直径为 1.50 厘米, 液体密度为 2.5, 液滴形状相当于 $\beta = 80$ (见表 I-1)。(a) 试计算液体的表面张力;(b) 计算接触角 θ 。

22. 根据简单公式, 最大气泡压力为 $P_{max} = 2\gamma/r$, 其中 r 是管的横截圆口之半径, P 已就由于管口插入液面一定深度而引起的静水压力作了校正。利用适当的表, 试问如果要求用简单公式计算的 r 的误差不超过 5%, 那么可以应用的管半径最大是多少? 假设液体的 $\gamma = 30$ 达因/厘米, 密度为 1.10。

23. 某密度为 2.5 克/毫升的液体在金属毛细管中形成形状相当于 $\beta = 80$ 的弯月面, 接触角为 30° 。毛细上升为 0.074 厘米。试利用表 I-1 计算液体的表面张力和毛细管半径。

一般参考文献

- N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
- R. Aveyard and D. A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press, 1973.
- J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1963.
- G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966.
- W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- H. van Olphen and K. J. Mysels, *Physical Chemistry. Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, Theorex (8327 La Jolla Scenic Drive), La Jolla, California, 1975.
- J. R. Partington, *An Advanced Treatise of Physical Chemistry*, Vol. II, Long-

mans, Green, New York, 1951.

V. K. Semchenko, *Surface Phenomena in Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York, 1961.

原始参考文献

- [1] T. Young, *Miscellaneous Works*, G. Peacock, ed., J. Murray, London 1855, Vol. I, p. 418.
- [2] P. S. de Laplace, *Mechanique Celeste*, Supplement to Book 10, 1806
- [3] C. V. Boys, *Soap Bubbles and the Forces that Mould Them*, Society for Promoting Christian Knowledge, London, 1890; reprint ed., Doubleday Anchor Books, Science Study Series S3, Doubleday, Garden City, New York, 1959.
- [4] F. D. Rumscheit and S. G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **17**, 266 (1962).
- [5] Lord Rayleigh (J. W. Strutt), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A92**, 184 (1915).
- [6] F. Bashforth and J. C. Adams, *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, University Press, Cambridge, England, 1883.
- [7] S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1921**, 1483.
- [8] J. F. Padday and A. Pitt, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 323 (1972).
- [9] J. E. Lane, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 145 (1973).
- [10] T. A. Erikson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1809 (1965).
- [11] T. W. Richards and E. K. Carver, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 827 (1921).
- [12] W. D. Harkins and F. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499 (1919).
- [13] S. S. Urazovskii and P. M. Chetaev, *Kolloidn. Zhur.*, **11**, 359 (1949); 经由 *Chem. Abstr.*, **44**, 889 (1950).
- [14] P. R. Edwards, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 744.
- [15] G. Jones and W. A. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 187 (1937).
- [16] W. Heller, M. Cheng, and B. W. Greene, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 179 (1966).
- [17] S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 858; **1924**, 27.
- [17a] C. H. J. Johnson and J. E. Lane, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 117 (1974).
- [18] C. C. Addison and J. M. Coldrey, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 468.
- [19] T. Tate, *Phil. Mag.*, **27**, 176 (1864).
- [20] H. Dunken, *Ann. Phys.*, **41**, 567 (1942).

- [21] R. C. Brown and H. McCormick, *Phil. Mag.*, **39**, 420 (1948).
- [22] C. C. Addison, W. E. Addison, D. H. Kerridge, and J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2262.
- [23] P. Lecomte du Noüy, *J. Gen. Physiol.*, **1**, 521 (1919).
- [24] W. D. Harkins and H. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930).
- [25] H. W. Fox and C. H. Chrisman, Jr., *J. Phys. Chem.*, **56**, 284 (1952).
- [26] B. B. Freud and H. Z. Freud, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1772 (1930).
- [27] J. A. Krynitsky and W. D. Garrett, *J. Coll. Sci.*, **18**, 893 (1963).
- [28] F. van Zeggeren, C. de Courval, and E. D. Goddard, *Can. J. Chem.*, **37**, 1937 (1959).
- [29] L. Wilhelmy, *Ann. Phys.*, **119**, 177 (1863).
- [30] R. Ruysen, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 580 (1946).
- [31] D. O. Jordan and J. E. Lane, *Australian J. Chem.*, **17**, 7 (1964).
- [32] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1961.
- [33a] A. W. Neumann and W. Tanner, *Tenside*, **4**, 220 (1967).
- [33b] J. Kloubek and A. W. Neumann, *ibid.*, **6**, 4 (1969).
- [34] G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966.
- [35] J. M. Andreas, E. A. Hauser, and W. B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001 (1938).
- [36] D. O. Niederhauser and F. E. Bartell, *Report of Progress—Fundamental Research on the Occurrence and Recovery of Petroleum*, Publication of the American Petroleum Institute, The Lord Baltimore Press, Baltimore, 1950, p. 114.
- [37] S. Fordham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A194**, 1 (1948).
- [38] C. E. Stauffer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1933 (1965).
- [39] A. W. Porter, *Phil. Mag.*, **15**, 163 (1933).
- [40] O. L. Wheeler, H. V. Tartar, and E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2115 (1945).
- [41] C. S. Smolders and E. M. Duyvis, *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 635 (1961).
- [42] G. C. Nutting and F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 84 (1941).
- [43] P. Kosakévitch, S. Chatel, and M. Sage, *C. R.*, **236**, 2064 (1953).
- [44] C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 526 (1946).
- [45] N. K. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1907.
- [46] H. M. Princen, I. Y. Z. Zia, and S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*

23, 99 (1967).

- [47] B. Vonnegut, *Rev. Sci. Inst.*, **13**, 6 (1942).
- [48] J. L. Cayias, R. S. Schechter, and W. H. Wade, *Adsorption at Interfaces*, K. L. Mittal, ed., ACS Symposium Series, **8**, 234 (1975); L. Cash, J. L. Cayias, G. Fournier, D. MacAllister, T. Schares, R. S. Schechter, and W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, 印刷中.
- [49] K. L. Sutherland, *Australian J. Chem.*, **7**, 319 (1954).
- [50] R. S. Hansen and T. C. Wallace, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1085 (1959).
- [51] D. A. Netzol, G. Hoch, and T. I. Marx, *J. Colloid Sci.*, **19**, 774 (1964).
- [52] R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2012 (1964).
- [53] C. C. Addison and T. A. Elliott, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2789.
- [54] F. H. Garner and P. Mina, *Trans. Far. Soc.*, **55**, 1607 (1959).
- [55] Lord Kelvin (W. Thomson), *Phil. Mag.*, **42**, 368 (1871).
- [56] J. Lucassen and R. S. Hansen, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 32 (1966).
- [57] G. L. Gaines, Jr., *Polymer Eng.*, **12**, 1 (1972).
- [58] S. Torza, R. G. Cox, and S. G. Mason, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **269**, 295 (1971).
- [59] M. H. Sentis, *J. Phys. Radium*, **6**, 571 (1887).

第二章 液体界面的性质和热力学

§ II-1 单组分体系

在第一章中已阐明了表面张力是二种流体相之间的界面的一种意义明确而又可以精确测定的性质。再者，对于具有平常粘度的纯物质，其值很快即可达到；动态法指示表面达到正常的表面张力值需时不到一微秒或更快些^[1]。如在这节后面将讨论到的，计算指出，表面自由能的大部分是由几个分子直径之内的表面所负担的。

A. 对于纯物质的表面热力学量

设有体系如图 II-1 所示，箱中盛满液体，箱盖是可以滑动的；箱盖与液体间的界面张力为零。若将箱盖拉开，使表面露出 $d\mathcal{A}$ ，则需作 $\gamma d\mathcal{A}$ 的功。这是恒温恒压下的可逆功，因此也就是体系自由能的增加(关于表面热力学更详细的讨论可参看 §XIV-12)：

$$dG = \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-1})$$

体系的总自由能为克分子自由能乘以液体的总克分子数，再加上 G^s ，即单位面积的表面自由能乘以总面积。因此

$$G^s = \gamma = (\partial G / \partial \mathcal{A})_{T,P} \quad (\text{II-2})$$

因为上述过程是可逆的，故自与其相联系的热可得表面熵：

$$dq = TdS = TS^s d\mathcal{A} \quad (\text{II-3})$$

其中 S^s 是每厘米² 表面的表面熵。

因 $(\partial G / \partial T)_P = -S$ ，可得

$$(\partial G^s / \partial T)_P = -S^s \quad (\text{II-4})$$

或与式(II-1)相联得：

$$d\gamma/dT = -S^s \quad (\text{II-5})$$

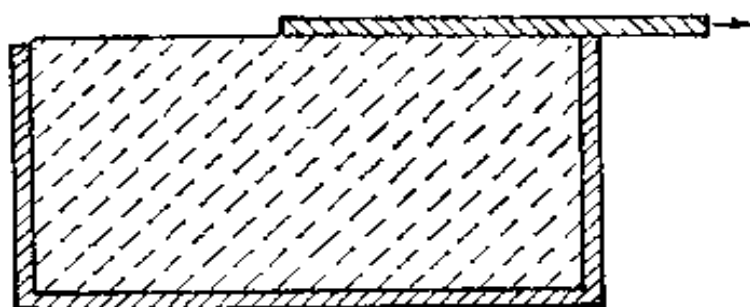


图 II-1

最后,每厘米²的总表面焓, H^s , 为:

$$H^s = G^s + TS^s \quad (\text{II-6})$$

作为一种很好的近似,常将 H^s 和表面能 E^s 不加区别,故式 (II-6) 亦可写成下述形式:

$$E^s = G^s + TS^s \quad (\text{II-7})$$

或

$$E^s = \gamma - Td\gamma/dT \quad (\text{II-8})$$

总表面能 E^s 一般大于表面自由能。往往关于这二个量的知识越多,至少是越易于与分子的模型相联系。

在此章中还将发展其他热力学关系。但在此处还要附加一个量,即表面比热 C^s (很少去区别 C_p^s 和 C_v^s 的)。它由下式给出:

$$C^s = dE^s/dT \quad (\text{II-9})$$

多数液体的表面张力随温度的增高而近于线性地下降,如图 II-2 所示。近于线性的关系曾激起许多人提出各种给出正确线性的代数式。其中一个老而有名的关系是 Eötvös^[3] 提出的:

$$\gamma V^{2/3} = k(T_c - T) \quad (\text{II-10})$$

其中 V 是克分子体积。据此可望在临界温度 T_c 时表面张力将变为零,但看来界面在稍低些的温度下就变扩散了,因此 Ramsay 和 Shields^[4] 以 $(T_c - 6)$ 代替式 (II-10) 中的 T_c 。在这二种形式中,常数 k 对多数液体大致相同,约为 2.1 尔格/度*。另一种形式原是

* 对于非极性液体是这样,但对极性液体 k 值要小于 2.1 尔格/度甚多。——译者注

van der Waals 在 1894 年提出后又为 Guggenheim^[5] 进一步发展的,即:

$$\gamma = \gamma^{\circ}(1 - T/T_c)^n \quad (\text{II-11})$$

对多数有机液体 n 为 11/9,但对金属则近于 1^[6].

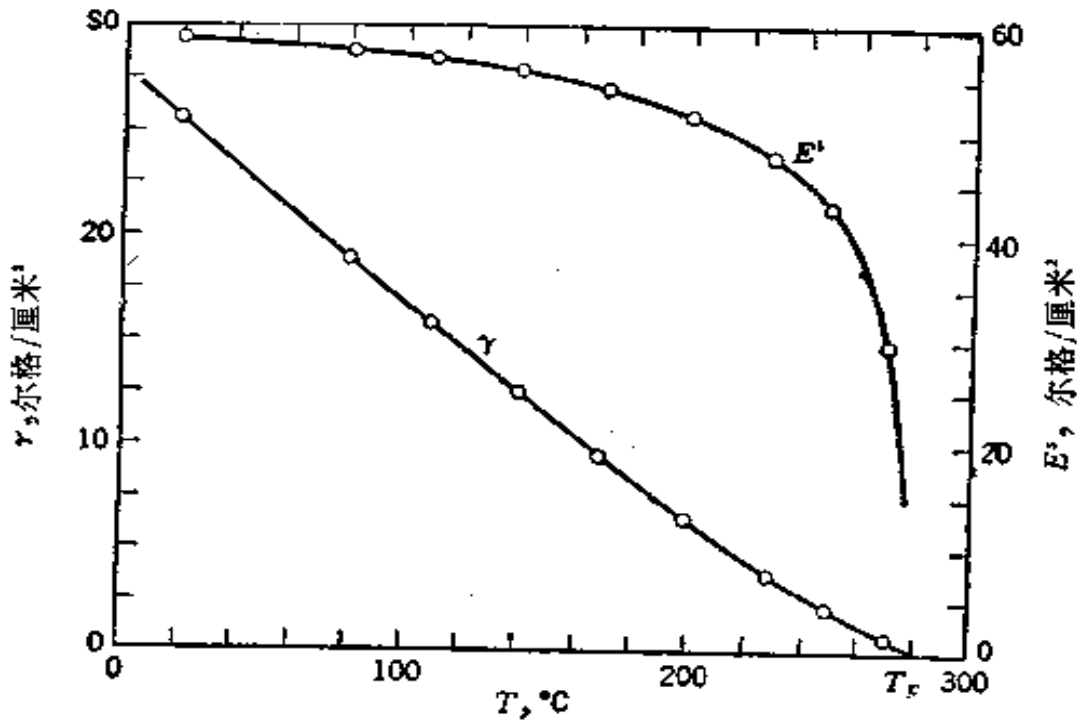


图 II-2 CCl_4 的表面张力和总表面能随温度的变化 (数据引自文献[2])

关于因次的问题常常发生误解,在此加以说明. 量 $\gamma V^{2/3}$ 具有克分子表面自由能的性质,但表现出的因次则为能量/克分子^{2/3};又式(II-10)中的 k 则是尔格/度-克分子^{2/3}. 但“克分子^{2/3}”是没有意义的,因为“克分子”不是因次,而是指涉及的是一个 Avogadro 数的分子. 因为 Avogadro 数本身是不定的(例如,它会随用一克分子量还是一磅分子量的体系而异),故为得到 k 的合理意义,应当以分子为基础作计算;这样可得 $k' = 2.9 \times 10^{-16}$ 尔格/度·分子. Lennard-Jones 和 Corner^[7]曾指出,以简单的统计力学处理液体,可以很自然地引出式(II-10), k' 是 Boltzmann 常数(1.37×10^{-16})乘上一个数量级为 1 的因子.

当然,式(II-10)和(II-11)是近似的, Cahn 和 Hilliard^[8]曾对此作详细检验,他们发现在并不很靠近临界温度时式(II-11)对正规溶液也近似适用.

另一个半经验的关系是 Sugden 提出的^[9],他定义了一个量 P ,

将其叫作等张比容:

$$P = M\gamma^{1/4}/\Delta\rho \quad (\text{II-12})$$

其中 M 是分子量, $\Delta\rho$ 是液体和蒸气的密度之差. 等张比容可以当作是对于分子间力的压缩效应作了改正之后的克分子体积. 实际上, 对于指定物质, 这是一个近于和温度无关的数量.

已证明等张比容近似地是一种原子或功能基的加和性质, 在这方面, 它与克分子极化度相类似. 例如, 我们可以通过 P 的实验值和各种计算值的比较以确定某种有机化合物究竟是哪一种同分异构体. Quayle^[10]曾评论过有机化合物等张比容的有关文献(亦可参考文献[11]及以前的文章). 但是, 等张比容并不真是严格加和的; 事实上, 近代的光谱法和结晶学方法已经大大排除了应用等张比容的必要性.

B. 总表面能 E^s

倘若密度, 从而克分子体积, 随温度的变化很小, 则自式(II-10)和(II-8)可知 E^s 将近于和温度无关. 事实上, 式(II-11)在 $n = 1$ 时可写成:

$$\gamma = E^s(1 - T/T_c) \quad (\text{II-13})$$

这说明在 0°K 时表面张力和能量变成一样了. 对于不太接近其临界温度时的液体, E^s 与温度无关, 这点一般是成立的; 但如图 II-2 所指示的, E^s 最终要下降, 因为在临界温度时它必变为零.

检查表 II-1 的数据, 可见表面张力和 E^s 值的范围很宽. 但更有启发性的是比较基于能量/克分子计算的 E^s 值. 对于半径为 r 的球形分子, 面积/克分子是:

$$A = 4\pi N_0(3M/4\pi\rho N_0)^{2/3} \quad (\text{II-14})$$

其中 N_0 代表 Avogadro 数. 表面上的球的面积大约只有 1/4 暴露在界面, 接受了这一点, 则式(II-14)变成:

$$A = fN_0^{1/3}V^{2/3} \quad (\text{厘米}^2/\text{克分子}) \quad (\text{II-15})$$

其中 V 代表克分子体积, f 是一个复合几何因子, 其值约为 1 左右. 于是:

$$E^s = AE^s \quad (\text{II-16})$$

表 II-1 中列有 E^s 的值;可见 E^s 的变化要比 γ 或 E^s 的小得多。

表 II-1 表面张力的温度依赖性

液体	γ , 尔格/厘米 ²	温度, °C	$d\gamma/dT$	E^s , 尔格/厘米 ²	E^s , 卡/克分子	文献
He	0.308	2.5°K	-0.07	0.47	8.7	[13]
N ₂	9.71	75°K	-0.23	26.7	585	[14]
乙醇	22.75	20	-0.086	46.3	1,340	ICT
水	72.75	20	-0.16	120	1,780	ICT
NaNO ₃ ^a	116.6	308	-0.050	146	2,150	[15]
C ₇ F ₁₆ ^b	15.70	20	-0.10	45.0	2,610	[16]
苯	28.88	20	-0.13	67.0	2,680	ICT
正辛烷	21.80	20	-0.10	51.1	2,920	ICT
钠	202	97	-0.10	239	4,002	[17]
银	879	1,100	-0.184	1,132	10,900	[18]
铜	1,300	1,535	-0.31	1,721	13,000	[19]
铁	1,880	1,535	-0.43	2,657	20,100	[19]

^a 基于每克离子算出 E^s 的。

^b 全氟甲基环己烷。

举例。我们重现表 II-1 中铁的结果如下: 首先, $E^s = 1880 - (1808)(-0.43) = 2657$ 尔格/厘米²。其次, 估计 V 约为 7.1 毫升/克分子, 取 f 为 1, $A = (6.02 \times 10^{23})^{1/3}(7.1)^{2/3} = 3.1 \times 10^8$ 厘米²/克分子, 因此 $E^{s'} = (2657)(3.1 \times 10^8)(4.13 \times 10^7) = 20100$ 卡/克分子。

表面区的分子可以当作是处于液体内部和蒸气相之间一种过渡状态的分子。Skapski^[12] 的简单分析如下。只考虑最近的近邻的相互作用, 若 n_i 和 n_s 分别代表在液体内部和表面区的最近邻数, 则每个分子的 E^s 为:

$$E^s = (N_0\epsilon/2)(n_i - n_s) \quad (\text{II-17})$$

其中 ϵ 是相互作用能。在此基础上, 蒸发能应为 $\epsilon n_i/2$ 。对紧密堆积的球, $n_i = 12$, $n_s = 9$, 故 E^s 应为蒸发能的 1/4 (因为有 f , 故并不是严格的)。据此金属的表面能要比预期的小一些。但是, 表 II-1 中自氦到铁, 可看到每厘米² 的表面能随分子间力变化的

情形和随堆积密度或分子大小的变化差不多相同。

C. 弯曲表面的蒸气压变化

一个很重要的热力学关系是表面曲率对物质克分子自由能的影响。从界面二边存在压力差 ΔP 这点来看,最易明白此种影响。 ΔP 和曲率半径的关系如 Young 和 Laplace 公式(I-7)所示。自热力学,知恒温下压力变化对物质克分子自由能的影响是:

$$\Delta G = \int V dP \quad (\text{II-18})$$

或是将克分子体积 V 当作常数,而对 ΔP 用式(I-7),则可得:

$$\Delta G = \gamma V (1/R_1 + 1/R_2) \quad (\text{II-19})$$

物质的自由能和蒸气压很易联系,设蒸气是理想的,则 $G = G^\circ + RT \ln P$ 。对于曲率半径为 r 的球表面,我们可得

$$RT \ln \frac{P}{P^\circ} = 2\gamma V / r \quad (\text{II-20})$$

其中 P° 是液体平常的蒸气压, P 是所观测到的弯曲表面之上的蒸气压。式(II-20)常叫作 Kelvin 公式,与 Young 和 Laplace 公式一起,是表面化学的二个基本关系式。

对于液珠, ΔP 是正的,因此蒸气压会增加:若 r 为 10^{-4} 厘米, P/P° 约 1.001; 若 r 为 10^{-5} 厘米, P/P° 约 1.011; 若 r 为 10^{-6} 厘米, P/P° 约 1.114。实验证明,水、邻苯二甲酸二丁酯、汞和其他液体的小液珠都会有这种蒸气压的增加^[20],测定的小液珠半径低达 0.1 微米。根据此现象可以很容易地解释蒸气过饱和的能力。新液相的形成是分为几个阶段进行的,开始是一些分子团,然后再生长或聚集成小珠,最后生长为大液滴。若无灰尘或其他外来表面的存在(在这种表面上,上述过程可以进行),则形成新液相的早期阶段需要活化能,此活化能相当于因表面曲率而引起的自由能增加 (§VIII-2)。

在人工降雨中,开始时云必须是过饱和的,然后通过下种诱导下雨或雪。可以利用粉末状干冰,或利用碘化银等小晶体以提供凝聚所需的适当表面,

迫使形成冰晶。

虽然对小液珠证明式(II-20)是对的;但对应当引起蒸气压下降的毛细管中的液体的情况,同样的尝试得出了惊人的偏差。Shereshefsky 等^[21]报告在几个微米半径的毛细管中,水和有机液体如甲苯的蒸气压降低比由 Kelvin 公式计算的大 10—80 倍。这个问题在六十年代发生了奇异的偏向, N. N. Fedyakina, 其后特别是 B. V. Derjaguin 及其同事们确信凝聚在小毛细管中的水具有反常性质。那时以为发现了水的一种新形式——反常水或聚水 (polywater)。但现在一致同意是由于这种或那种杂质引起的效应^[22](亦可参考 §VI-2)。Everett, Haynes 和 McElroy^[23] 曾作了细致的评论;他们的结论指出 Kelvin 公式仍然缺乏实验证明!

D. 曲率对表面张力的影响

Tolman^[24]根据热力学的考虑,发现表面弯曲到一定程度时会影响表面张力本身的值,他的结果是:

$$r/r^{\circ} = 1/(1 + 2\delta/r) \quad (\text{II-21})$$

其中 δ 预期为 10^{-8} 厘米数量级 (§II-2B)。对于 $\delta/r = 0.1$, $r/r^{\circ} = 0.83$ 等等。

此效应只在半径很小时才可能是重要的,但在涉及小分子团的过剩表面能的成核理论中有些应用 (§VIII-2)。式 (II-21) 这类公式有其内在的困难。这种不用模型的、因而是部分地经验性的处理,假设介质是连续的,影响表面张力的效应确要在曲率达到分子尺寸时才变为重要。

E. 压力对表面张力的影响

根据热力学,下式成立^[25]:

$$(\partial\gamma/\partial P)_{A,T} = (\partial V/\partial A)_{P,T} \quad (\text{II-22})$$

其中 A 代表面积。也就是说,压力效应是与分子从体相跑到表面区时克分子体积的变化相关的。这种变化是正的,所以压力的影响应当是使表面张力增加。

但不幸我们不能对一个液面施加压力而不引进第二个组分，如某种惰性气体。结果增加了气相的密度，同时液体表面还会吸附一些气体，其量在形式上相当于体积变化：

$$\Delta V_a = -\Gamma RT/P \quad (\text{II-23})$$

其中 Γ 代表单位面积上吸附的气体克分子数。因面积而引起的体积总变化 ΔV 是 ΔV_a 和 ΔV^s 之和，故得

$$\partial \gamma / \partial P = -\Gamma RT/P + \Delta V^s \quad (\text{II-24})$$

Eriksson^[26] 的结果指出，对多数气体吸附项是主要的（同时事实上提供了关于吸附体系的有用知识），但用氮时水和正己烷的表面张力确是随压力而增大。Massoudi 和 King^[26a] 近来也作过这类研究。

F. 其他变数的影响

原理上电场和磁场应对表面张力有影响，并且也有过一次偶然性研究的报道。Schmid^[27] 根据高电场对水和盐溶液的影响，得出结论：水中的氢是朝外的（亦可见[28]）。磁场达 1 万高斯时约只使液体的表面张力改变百分之几^[29]。

已研究过的一种不常见的可变因素是旋转，Borneas和Babutia^[30] 报告旋转着的液体的表面张力会增加。这个效应看来是真的。

§ II-2 液体界面的结构和理论处理

前曾指出表面自由能可以看成将一个分子自液体内部移到表面所需之功。此功是由于下述事实引起的：虽然在体相内部的分子受到的净作用力为零，但当其移到表面后，它所受到的作用力就变为不平衡的了。在联系式 (II-17) 的讨论以及在下面几节的讨论中，可知自分子间相互作用的势函数知识可以计算总表面能；倘若能将其写成温度的函数，则还可以计算出表面自由能。

作用在分子上的不平衡力是向内的，现在要问它是怎样表现为表面“张力”的。图 II-3 是一种力学的类比，说明能举起重量的

功如何表现为水平拉力的；在液体的情况下，扩大表面的结果是使分子自内部移至表面区。

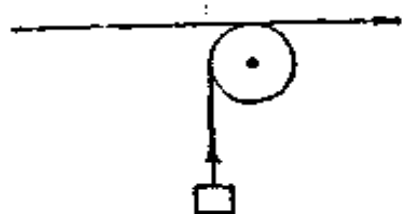


图 II-3 表面张力的力学类比

另一个有意义的问题是表面区或显出不平衡力的区域有多深。这主要决定于分子间力的范围；除非涉及到的是离子，分子之间主要的力就是所谓的 van der Waals 力 (§VI-1)。这种力约随分子间距离的七次方而下降，结果使指定分子只与其第一或二层最近邻分子的相互作用才是重要的。换句话说，只要离开表面几个分子直径的距离，分子受到的就基本上是对称的力，表面区的厚度就是这个数量级。在入射角为 Brewster 角^[3]时反射光的小椭圆度证实了关于表面区厚度的这一估计 (§III-3D)。（这种说法的某些方面需加修正，将在 §XIV-5 中讨论。）

应当认识到这一薄薄的表面区是处于一种很混乱的状态。因为液体与其蒸气成平衡，所以这显然是分子自蒸气相撞上表面并凝聚为液相与分子自表面蒸发到蒸气相这二种作用达到平衡时的状态。自气体分子运动论知每秒撞在 1 厘米²上的克分子数是

$$Z = P \left(\frac{1}{2\pi M R T} \right)^{1/2} \quad (\text{II-25})$$

室温下，对于与液态水成平衡的饱和蒸气， Z 约为 0.02 克分子/厘米²·秒或约 1.2×10^{22} 分子/厘米²·秒。平衡时，蒸发速度必等于凝聚速度；前者与上面的数值相差一个略小于 1 的因子（叫作凝聚系数）。因此每厘米²的水面上每一秒钟内将进出各 1.2×10^{22} 个分子。在相当于一个水分子的面积，即 10 埃²的面积上，每秒钟也要进出各 1.2×10^7 个分子，所以表面分子的寿命只有十分之几微秒的数量级。

表面区与邻近液层之间也是有来往的，室温下多数液体的扩散系数的数量级是 10^{-5} 厘米²/秒，Einstein 导出了扩散系数 \mathcal{D} 和时间 t 以及发生的净位移 x 之间的关系是：

$$\mathcal{D} = x^2/2t \quad (\text{II-26})$$

设若取 x 等于 100 埃，则 t 约为 10^{-6} 秒；因此表面与邻近体相区之间分子的交换是极快的，这是 Brown 运动的结果。

由此可见“静”的液体表面从分子的尺度来看，实际上是剧烈扰动的状态，分子忙忙碌碌地在表面和二边的体相之间来来往往。在一个有合适放大倍数的显微镜下看，表面区应显得模模糊糊的，其由液相至蒸气相的平均密度以某种方式连续地变化。

至于固体，无疑表面上的分子之间有侧面的张力存在（它可能是各向异性的），并可与表面区实际的拉伸或压缩作用相联系。由于固体表面的不流动性，这是可能的。相似地，对于薄的皂膜，其厚度可低达 100 埃，膜的拉伸或扩张可能涉及到分子间距离的相应变化和分子之间实在的张力。

但是必须明白指出表面“张力”作为一种概念是有用的，即使对平常的液-气界面也是如此。关于这方面，读者可参考 Brown⁽³²⁾ 和 Gurney⁽³³⁾ 的文章。由于表面“张力”和表面“能”这二个概念在数学上的等同性，使问题微妙了；在液体表面的情况下，问题更带上了一些哲理的味道。所讨论的问题当然不是表面张力（作为平行地作用于表面的一种可测量的力，也就是，扩大表面必须作功）的物理真实性，而是是否可将分子自内部移至表面需要能量所引起的效应看作是概念上更富有效果的考虑。

著者相信，基于在表面的量改变时表面区中实际的分子间距离是否变化可以作出有用的选择。对于液体，表面的性质不依赖于其大小，故表面能概念是可取的。对于薄膜和固体表面，必须承认表面上存在张力，同时也的确把表面自由能和（可能是各向异性的）表面张力作为二个分离的量来考虑。关于最后一点读者可参考第五章的进一步讨论。除了涉及到上面所说的区别之外，我们在形式上将把表面张力和表面自由能可互换地采用。

A. 表面区热力学处理的进一步发展

现考虑一液体与其蒸气成平衡。界面二边的体相分别用 α 和 β 代表,由一相经过界面到另一相不发生突然变化;而如图 II-4 所示,存在一个区域,密度和局部压力有变化。因为实际的界面区并无明显的确定边界,故为方便计引入一个数学分界面⁽³⁴⁾。据此,可以这样处理广延性质(G, E, S, n 等):令体相的这些广延性质具有自体相连续不变地达到分界面的数值。这样,就整个体系言,这种广延性质的真实值将与二个体相的个别值之和不同,令此差额为表面区的过剩或不足。

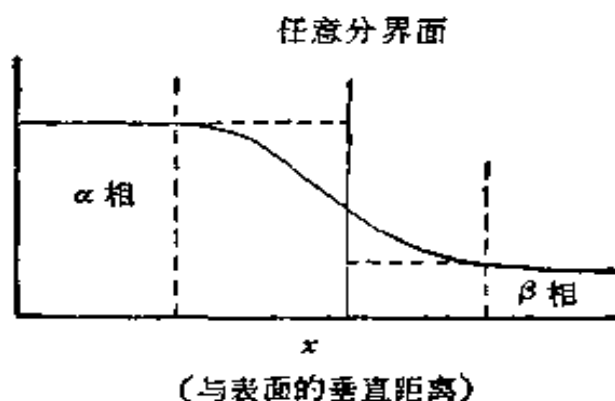


图 II-4

如此则下述关系成立:

$$\text{体积: } V = V^\alpha + V^\beta \quad (\text{II-27})$$

$$\text{界面能: } E = E^\alpha + E^\beta + E^\sigma \quad (\text{II-28})$$

$$\text{熵: } S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad (\text{II-29})$$

$$\text{克分子数: } n_i = n_i^\alpha = n_i^\beta + n_i^\sigma \quad (\text{II-30})$$

我们以 σ 代表根据上述假设(即体相连续不变地到假定的数学分界面)算出的各表面量。对于自平衡的任意变化,

$$dE = TdS + \sum_i \mu_i dn_i - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} + C_1 dc_1 + C_2 dc_2 \quad (\text{II-31})$$

其中 c_1 和 c_2 代表二个曲率(曲率半径的倒数), C_1 和 C_2 是常数。

最后二项可写成 $\frac{1}{2}(C_1 + C_2)d(c_1 + c_2) + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)d(c_1 - c_2)$, 再加上 $\gamma d\mathcal{A}$ 项, 给出了面积和曲率变化的影响. 因为实在的影响必须不依赖于分界面位置的选择, 故可对 C_1 和 C_2 指定一个条件, 这可取为 $C_1 + C_2 = 0$. 这个特定条件使分界面有特定的位置, 我们将其叫作张力表面 (Surface of tension).

对于与表面区厚度相比曲率是很小的情况, $d(c_1 - c_2) = 0$ (对于平面或球表面这是完全正确的), 式(II-31)可简化为:

$$dE = TdS + \sum_i \mu_i dn_i - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-32})$$

因

$$G = E - TS + P^\alpha V^\alpha + P^\beta V^\beta \quad (\text{II-33})$$

其中 G 为 Gibbs 自由能, 故可得:

$$dG = -SdT + \sum_i \mu_i dn_i + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-34})$$

[微分式(II-33)并与式(II-32)比较, 即可得式(II-34)]. 平衡时, 在指定 S 和各 n_i 值时, 能量必为最低值, 和

$$-P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} = 0 \quad (\text{II-35})$$

但

$$dV = 0 = dV^\alpha + dV^\beta \quad (\text{II-36})$$

所以

$$(P^\alpha - P^\beta)dV^\alpha = \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-37})$$

对于被一个隔膜在张力 γ 下分开的二个体相, 所用的公式也将与式(II-37)相同.

若表面区移动了距离 dt

$$d\mathcal{A} = (c_1 + c_2)\mathcal{A} dt \quad (\text{II-38})$$

同时因

$$dV^\alpha = \mathcal{A} dt = -dV^\beta \quad (\text{II-39})$$

则

$$(P^{\alpha} - P^{\beta}) \cdot \mathcal{A} dt = \gamma(c_1 + c_2) \cdot \mathcal{A} dt \quad (\text{II-40})$$

或

$$\Delta P = \gamma(c_1 + c_2) \quad (\text{II-41})$$

式(II-41)即为 Young 和 Laplace 公式(I-7)。

以上所述是表面区热力学详细处理的引言，正如 Tolman 所评论^[35]，方法基本上是 Gibbs^[34]的。一个附加的关系是：

$$\gamma = \int_{-a}^0 (P^{\alpha} - p) dx + \int_0^a (P^{\beta} - p) dx \quad (\text{II-42})$$

其中 x 代表与表面的垂直距离，点 a 和 $-a$ 分别处于二体相中。

对于平表面， $P^{\alpha} = P^{\beta}$ ，而

$$\gamma = \int_{-a}^a (P - p) dx \quad (\text{II-43})$$

此处 P 是体相压力，在二相中是一样的； p 是局部压力，在经过界面时有变化^[36]。

回到如何定分界面位置这个问题。由 $(C_1 + C_2) = 0$ 规定的位置，一般将使根据假设体相连续不变地到分界面而算出的 $(n^{\alpha} + n^{\beta})$ 与实在的 n 不同，甚至即使是单一的纯物质，表面过剩也将不是零(可以是正的或负的)。这种规定，虽有其数学的便利，但直观上不令人喜欢。Kirkwood 和 Buff^[37]，以及 Buff^[38]曾讨论过另一种使 $\Gamma = 0$ 的定分界面位置的方法。自物理的考虑，这二种分界面的位置相差的距离约为一个分子直径的数量级，除了对高度弯曲的表面以外，这种差别并不重要。

B. 液体的表面能和表面自由能的计算

热力学函数可提供唯象的各种关系，其可靠性为热力学定律本身的权威性所肯定。但倘若应用特定的模型或作了另外的假设，就可能作进一步的处理。例如，应用 van der Waals 公式就可以对式(II-43)中的 P 在通过界面时如何变化作半经验的分析，Tolman^[35]借张力表面计算出水在 20°C 时的表面过剩是正的，其值约为 10^{-8} 克/厘米²。

在这个领域已有高度发展的统计热力学，详细内容可参考标

准著作 (例如[39])。设已知某体系各种可能的能态 ϵ_i 及其统计权重 g_i , 则可得配分函数 Q :

$$Q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{II-44})$$

体系的平均能量是:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i N_i \epsilon_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (\text{II-45})$$

或对 1 克分子

$$E = RT^2 \partial \ln Q / \partial T \quad (\text{II-46})$$

进一步可得出 Helmholtz 自由能 A 为:

$$A = -RT \ln Q \quad (\text{II-47})$$

由此可得 G 和 γ 。

这种方法的重要好处是可以规定模型体系, 只要用有关分子间力的很基本的假设即可; 由此可得 Q 的表式, 并因而可导出各种热力学量 (§XIV-3B 中有某些例子)。流体极难处理, 但有一种得到广泛检验的特殊模型, 即“硬球”流体, 这个模型把流体设想为由许多给定大小为 a 、相互作用能为 ϵ 的刚性球所组成的。Reiss 等^[40]借助于引进一个球状空穴来确定体系的自由能是如何受到影响的, 已能应用硬球处理计算表面张力。他们还提出了一个表面张力和液体压缩性的关系式, 颇为成功^[41]。

Eyring 等^[42]近来发展了另一种统计力学模型。他们把液体看成类固体结构, 其中有空洞或空缺, 其量可借比较液体和实际固体的密度而测得; 在这种空洞附近的分子可作为类气体处理。也就是说, 可用适用于这二种物态的配分函数来处理液体, 二者的比例取决于液体的密度。只有晶格振动的简单固体和理想气体的配分函数已得普遍承认, 因此上述步骤避免了对真实液体集合配分函数的困难。对于简单流体, 结果也很成功。

用完全的统计力学处理此问题的困难是: 自波动力学得出所需要的详细指定的各能态 ϵ_i 是极其困难的。一种更实际的方法是应用径向分布函数 $g(r)$, 这种函数给出离指定分子距离为 r 处

发现分子的几率。径向分布函数可自实验得出，例如得自 X 射线对液体的散射数据。此外，还需要二个分子之间相互作用的势函数 $\epsilon(r)$ 。Kirkwood 和 Buff⁽³⁷⁾指出

$$\gamma = (\pi/8)\rho^2 \int_0^{\infty} g(r)\epsilon'(r)r^4 dr \quad (\text{II-48})$$

$$E^* = (-\pi/2)\rho^2 \int_0^{\infty} g(r)\epsilon(r)r^3 dr \quad (\text{II-49})$$

其中 ρ 是每单位体积中的平均分子数， $\epsilon'(r)$ 代表 $d\epsilon(r)/dr$ 。Lennard-Jones 提出的 $\epsilon(r)$ 是一种应用广泛而又方便和成功的形式：

$$\epsilon(r) = 4\epsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (\text{II-50})$$

其中 ϵ_0 是最低点的势能(图 II-5)， σ 是分子的有效直径。液体的内压和内能也是 $g(r)$ 和 $\epsilon(r)$ 的函数；在近期的一个处理方法中，利用这两个实验量，即内压和内能，求出式(II-50)中的二个常数 ϵ_0 和 σ 。这样就有可能自式(II-48)和(II-49)计算 γ 和 E^* 了⁽³⁾。例如，对于 84.3°K 的 Ar， γ 的计算值和实验值分别为 15.1 和 13.2 尔格/厘米²；对于 77°K 的 N₂，分别是 11.5 和 8.9 尔格/厘米²。对于 E^* 值符合的程度要差些。

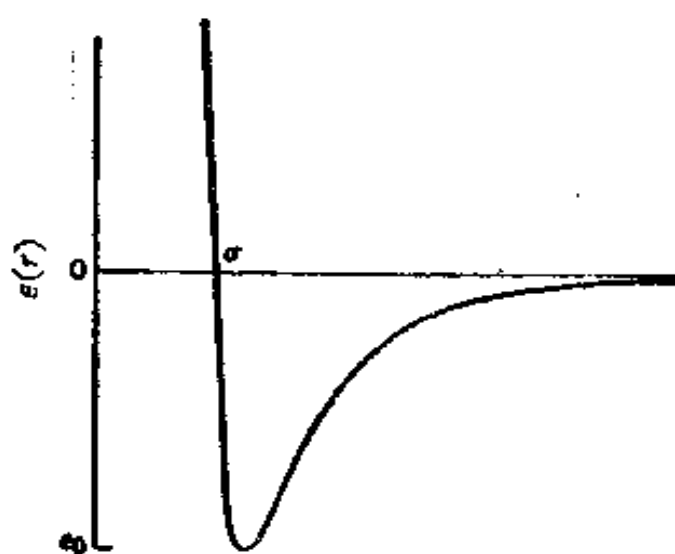


图 II-5 Lennard-Jones 的势函数

用类似的方法处理界面自由能将在以后讨论 (§VII-5B)。需

要指出，所有这些处理都只对单原子分子或至少是球对称的分子才是最好的，因为将函数 $g(r)$ 和 $e(r)$ 推广到包括分子之间的角度关系是一个极其困难的问题。再者，不对称分子可能在界面上是高度定向的 (§II-3)，因此对于表面区和内部的 $g(r, \text{角})$ 可以很不一样。但是，Skapski 处理^[42]的推广对于高度结构化的氢键液体曾获得颇为成功的结果^[44]。

§ II-3 界面上的定向

在讨论溶液的界面性质及热力学之前，还有一个对于液-气和液-液界面极为重要的方面要在这里加以考虑，这就是界面上分子的定向。

不对称分子会在界面上定向的观念现时已得到公认，已不需多说，但对这个概念的历史作扼要介绍是有意义的。Hardy^[45]和 Harkins^[46]对于分子周围以不同强烈程度依赖于分子极性和结构特点的“力场”的观念给予了很多注意，已用“力场最小突变”原理处理了定向作用；也就是说，分子在界面的取向应当是能使自这一相到另一相有最缓慢转变的方式。倘若我们以“相互作用能”代替“力场”，则此原理能在很合理的基础上换成另一说法，即分子在界面上的定向应取能使分子间的相互作用能有最大值的那一种。

沿着这个方向，Langmuir^[47]作了更为定量些的发展，他将其叫作表面独立作用原理。与 Sugden 的等张比容 (§II-1A) 有点相似，他提出，定性地说，可以设想一个分子的每个部分都具有一部分表面自由能。以乙醇为例，我们可应用这个原理来决定表面上的分子究竟应当按图 II-6(a) 和 (b) 中哪一种方式定向。在前一情况下，表面上呈现羟基；自水外推，可知其表面能应约为 190 尔格/厘米²。在后一种情况下，表面应是碳氢化合物占优势，其表面能约为 50 尔格/厘米² (见表 II-1)。二者相差 140 尔格/厘米² 或 30×10^{-14} 尔格/分子。因为 kT 的数量级是 4×10^{-14} 尔格/分子，故自 Boltzmann 因子 $\exp(-e/kT)$ 看，图 II-6(b) 的定向方式约有利 10^3

倍*。此结论为实验所支持，乙醇的实际表面张力为 22 尔格/厘米²，与碳氢化合物的相差不大。Langmuir 的原理似乎太陈旧了点，但事实上，今天也仍然以这种或那种形式(往往是被掩饰的)广泛地应用着。

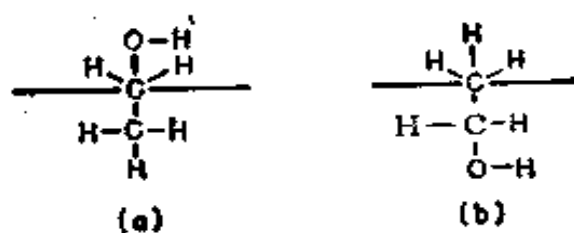


图 II-6

Harkins^[46]用另一观点讨论此问题，在此处重复的目的是借此介绍一些重要定义及其作用。二相之间的所谓粘附功是：

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{II-51})$$

如图 II-7(a) 所示， W_{AB} 是将 1 厘米² 的 AB 界面分离为 A 和 B 二个液-蒸气界面时所需之功。与此相似，对于单一的液 A，相应的就是内聚功 W_{AA} ：

$$W_{AA} = 2\gamma_A \quad (\text{II-52})$$

相当于拉开如图 II-7(b) 中的液柱所需之可逆功。

表 II-2 列出粘附功和内聚功的一些数据。由表可见，对不同有机液体，内聚功约略相同，暗示其界面是相似的；也就是说，这些界面的性质主要是碳氢化合物的。纯碳氢化合物对水的粘附功有相同的低值。但是最后三个属于水和极性-非极性物质之间界面的 W_{AB} 确大得多。一个合理的结论是：在这类界面上，有机分子是以极性基朝着水的方式取向的。

当然，对于表面定向现时已有大量更为直接的证据。有许多将在有关表面膜和吸附的章节中讨论。Kamiński 等^[48]在一系列文章中研究了液体的表面电势 (§III-3B)，得出了有关纯液体和溶

* 原文为 10³，疑有误，已改正。——译者注

液中分子表面定向的许多详细的结论。Good^[49] 用 Skapski(12) 的公式，即将式(II-5)和(II-15)结合起来，计算了 240 种分子结构近于球形的液体之克分子表面熵，结果发现成强氢键液体的值约比非极性液体或极性但不成氢键的液体低约 3 卡/°K·克分子。他将这种差别归因于成强氢键液体分子的表面定向*。

现再回到粘附功的概念。有一些复杂情况将在 § III-2 中讨论；倘若涉及到固体，问题就更复杂了，这将在 § X-8 中再予讨论。

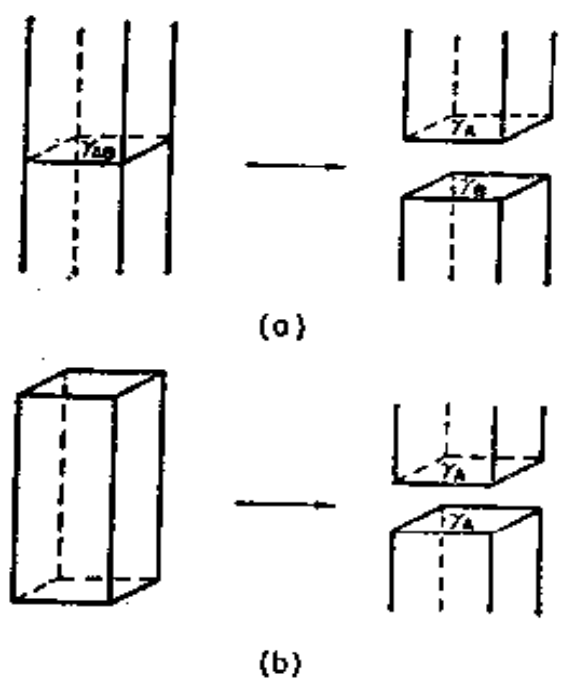


图 II-7 粘附功和内聚功

表 II-2 某些粘附功和内聚功的数据

空气-液体界面	内聚功	液-液界面	粘附功
辛烷	44	辛烷-水	44
辛醇	55	庚烷-水	42
庚酸	57	辛醇-水	92
庚烷	40	辛烯-水	73
		庚酸-水	95

§ II-4 溶液的表面张力

此节主要讨论二组分体系的表面张力和组成的关系。其他变数如压力和温度的影响与纯物质的相似，对于二组分体系更严格的处理在此不予考虑。至于不混溶液体的界面张力将在 § III-2 中

* 原文这一段关于 Good^[49] 的工作不很确切，翻译时根据原始文献作了一些修改。——译者注

讨论.

Guggenheim^[50]提出的相当简单的处理,对于理想或近于理想的溶液是有用的.下面是缩短了推导.组分*i*的自由能可写成:

$$G_i = kT \ln a_i \quad (\text{II-53})$$

其中 a_i 是绝对活度,可以写成:

$$a_i = N_i g_i = g_i \quad (\text{对于纯液体 } i) \quad (\text{II-54})$$

其中 N_i 是克分子分数(若不等于 1), g_i 是自配分函数 Q_i [例如式 (II-44)]导出的.对于纯液体 1,表面张力可写为

$$\gamma_1 \sigma_1 = -kT \ln(a_1/a_1^s) \quad (\text{II-55})$$

或

$$\exp(-\gamma_1 \sigma_1/kT) = g_1/g_1^s \quad (\text{II-56})$$

其中表面是看作分子状态相应于 g_i^s 的二维相, σ_1 是分子面积.也就是将分子带进表面的功用式(II-53)表示为 ΔG .

然后将同样的关系应用于溶液中每个组分:

$$\exp(-\gamma \sigma_1/kT) = N_1 g_1/N_1^s g_1^s \quad (\text{II-57})$$

$$\exp(-\gamma \sigma_2/kT) = N_2 g_2/N_2^s g_2^s \quad (\text{II-58})$$

其中 N^s 代表表面相中的克分子分数.式(II-57)和(II-58)可分别对 N_1^s 和 N_2^s 求解,再代入 $N_1^s + N_2^s = 1$.若假设 $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$; 即可得:

$$\exp(-\gamma \sigma/kT) = N_1 g_1/g_1^s + N_2 g_2/g_2^s \quad (\text{II-59})$$

与式(II-56)结合可得:

$$e^{-\gamma \sigma/kT} = N_1 e^{-\gamma_1 \sigma_1/kT} + N_2 e^{-\gamma_2 \sigma_2/kT} \quad (\text{II-60})$$

Hildebrand 和 Scott^[51]给出式(II-60)的一个展开式,其中并不假设 $\sigma_1 = \sigma_2$.

Guggenheim^[50]将他的处理推广到了正规溶液的情况,对于这类溶液,

$$RT \ln f_1 = -\alpha N_2^2, \quad RT \ln f_2 = -\alpha N_1^2 \quad (\text{II-61})$$

其中 f 代表活度系数,这种推广曾为 Hoar 和 Melford^[52]评论和推广过. Prigogine 和 Defay^[53]对这类正规溶液提出过一个很简单的关系:

$$\gamma = \gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2 - \beta N_1 N_2 \quad (\text{II-62})$$

其中 β 是一个半经验常数。图 II-8(a) 是某些相当理想的溶液的数据^[54]，其中实线 2, 3 和 6 表示试图使数据符合式 (II-60) 的情形；线 4 是将 σ 完全当作经验常数的结果；线 5 是用 Hildebrand 和 Scott 公式^[54]的结果。Defay, Prigogine 及其合作者曾用晶格模型 (见[55])对各类非理想溶液作了广泛的发展。他们的处理允许相互作用的分子可以有不同的大小。

作为溶液行为的另一个例子，图 II-8(b) 示出熔盐混合物的某些数据^[56]；虚线是符合式(II-62)的情况。Gaines 曾成功地应用 Defay-Prigogine 公式于这类体系^[57]。

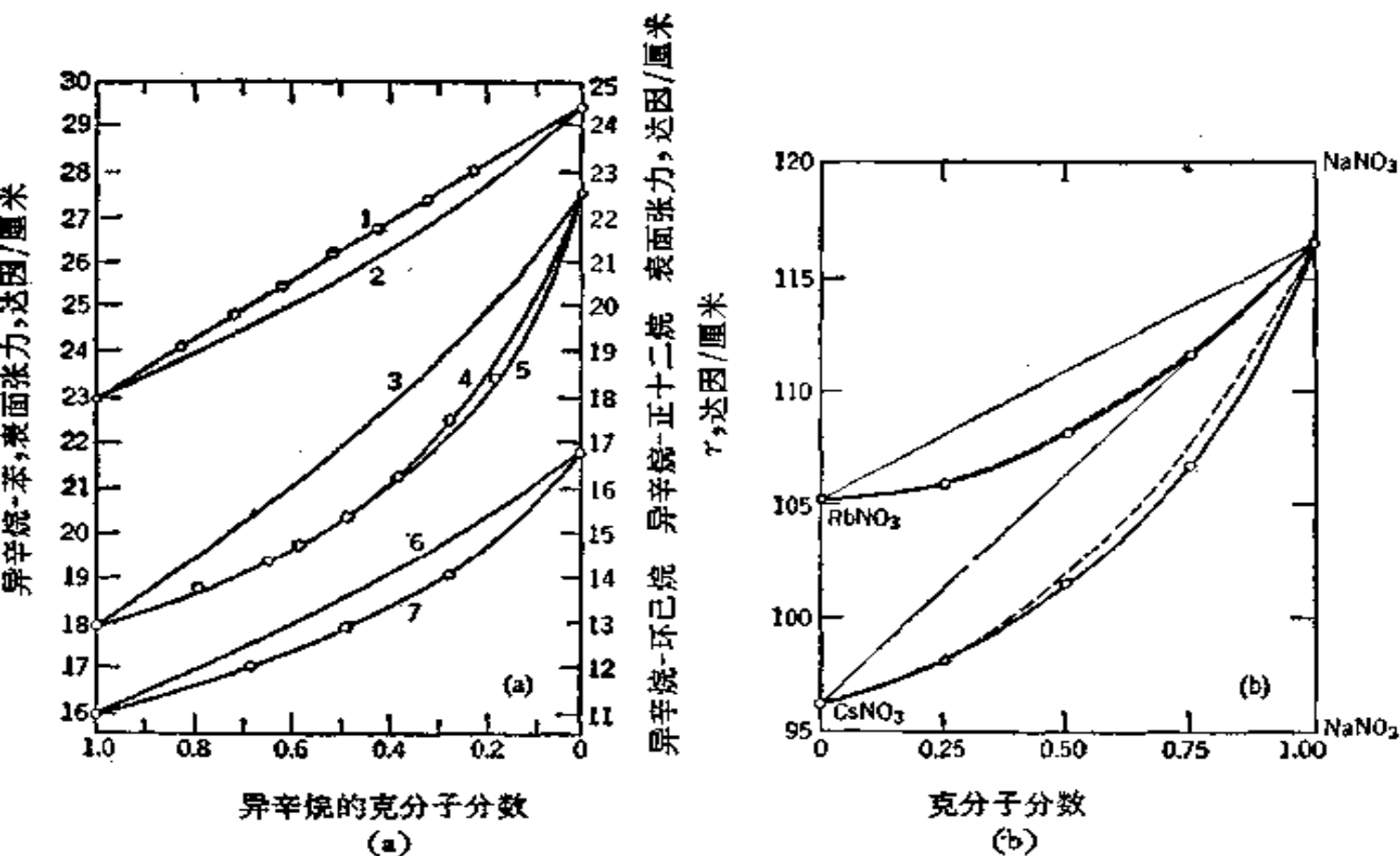


图 II-8 表面张力-组成的代表性结果

- (a) 30°C 的异辛烷-正十二烷; 1 直线; 2 理想的, $\sigma = 48.6$. 30°C 的异辛烷-苯; 3 理想的, $\sigma = 35.4$; 4 似理想的, σ 的经验值为 112; 5 不对称的, $\sigma_1 = 136$ 和 $\sigma_2 = 45$. 30°C 的异辛烷-环己烷; 6 理想的, $\sigma = 38.4$; 7 似理想的, σ 的经验值为 109.3 (σ 值的单位都是埃²/分子)^[54].
- (b) 350°C 时体系 (Na-Rb)NO₃ 和 (Na-Cs)NO₃ 的表面张力等温线, 虚线是式 (II-62) 的符合情况^[56].

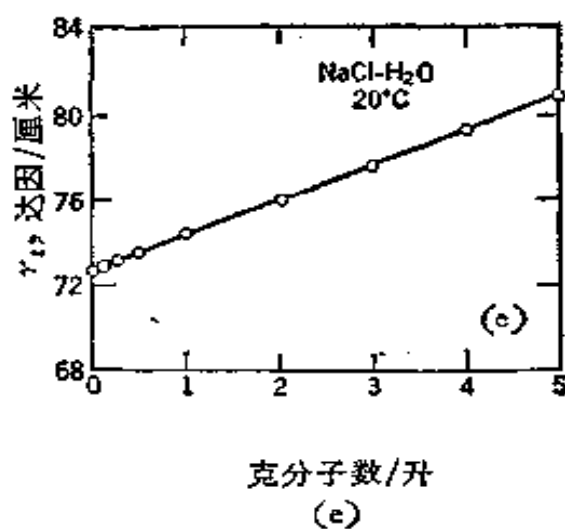
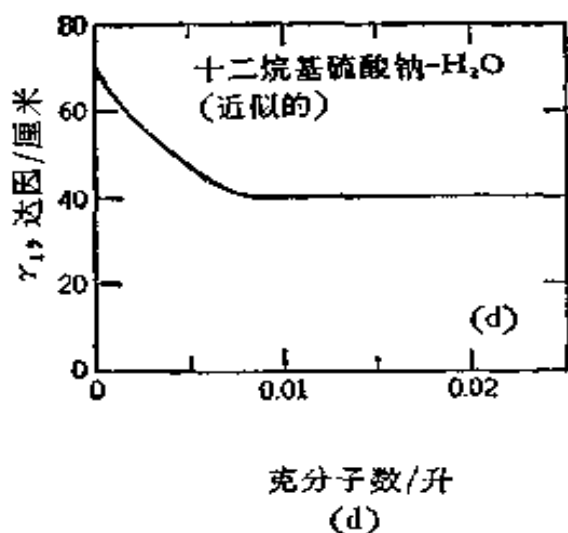
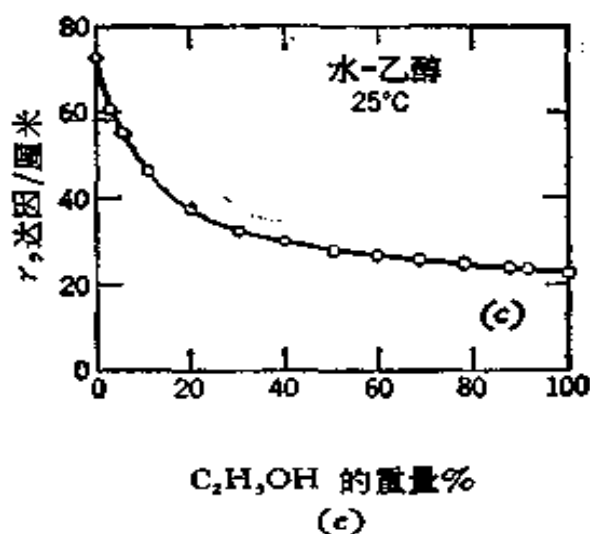


图 II-8 (续)

- (c) 25°C 的水-乙醇。
 (d) 典型的胶体电解质。
 (e) 20°C 的氯化钠水溶液。

Reiss 和 Mayer^[58] 利用他们对液体的硬球处理 (§II-2B) 发展了熔盐的表面张力关系式:

$$\gamma = \left(\frac{kT}{4\pi a^2} \right) \left[\frac{12y}{(1-y)} + \frac{18y^2}{(1-y)^2} \right] \quad (\text{II-63})$$

其中 $y = \pi a^3 \rho / 6$, a 和 ρ 分别代表小球的直径和浓度。无论是这一处理还是 Eyring 等^[42] 发展的方法都曾推广应用于溶液。

Eberhart^[59] 的半经验的简单处理假设二元溶液的表面张力与表面组成

呈线性关系,即:

$$r = N_1^s r_1 + N_2^s r_2 \quad (\text{II-64})$$

同时二个组分在溶液和界面相之间的分配 (§II-7c) 服从简单的分配定律:

$$S_{12} = K_1/K_2 = \left(\frac{N_1^s}{N_1} \right) / \left(\frac{N_2^s}{N_2} \right) \quad (\text{II-65})$$

经代数运算可得:

$$p = 1 - S_{12}(p/r) \quad (\text{II-66})$$

其中

$$p = (r - r_1)/(r_2 - r_1)$$

和

$$r = N_2/N_1$$

式(II-66)对许多二组分体系式(II-66)符合得相当好。

我们已经考虑了一些类型很不相同的体系的表面张力行为,现在再对水溶液混合物这一重要情形稍作较详细的讨论。若纯液体的表面张力相差颇大,如醇-水混合物的情形;则加入少量的第二组分通常会使得表面张力由溶剂水的数值急剧下降。图 II-8(c) 是乙醇-水的情形。如在下节将见到的那样,这种效应是醇在界面上被选择吸附的结果。对于有机物的稀水溶液,可应用半经验公式^[60]:

$$r/r_0 = 1 - B \ln(1 + C/a) \quad (\text{II-67})$$

其中 r_0 是水的表面张力, B 是同系有机化合物的特征常数, a 是每个化合物的特征常数, C 是其浓度。此式可根据表面吸附作用服从 Langmuir 吸附公式而导出(见习题 II-7 和 §IX-1A、§XIV-3)。

乙醇-水体系出现的这类行为在分子量较高的极性-非极性型溶质的情况下达到了极端,如各种皂类和洗涤剂即是。如图 II-8(d)所示,这时在很低浓度下表面张力很快下降,之后又趋平缓。这最后一点很可能与这类溶质有形成聚集体或胶团 (§XI-5B) 的趋势有关。

最后,图 II-8(e) 中的 NaCl-水体系的结果可作为电解质水溶液行为的例子,表面张力在这种情形下是随浓度而升高的。

§ II-5 二元体系的热力学——Gibbs 公式

现在我们要讨论一个很重要的课题，即表面张力随组成而变化的热力学处理。这种处理是 Gibbs^[34]提出的，但 Guggenheim 和 Adam^[61]曾用一种更易理解的方式作了详细讨论。

A. 表面过剩的定义

象在 § II-2A 中那样，我们设想 α 和 β 二个体相都是均匀地达到任意分界面 S 上，如图 II-9 所示。我们只限于平表面，这样 c_1 和 c_2 就等于零，又平衡条件对 S 的位置并无限制。和以前一样，在上述基础上我们可以计算各种广延量，并将其与将体系作为一个整体的值去比较。然后将任何过剩或不足归结为表面区的。

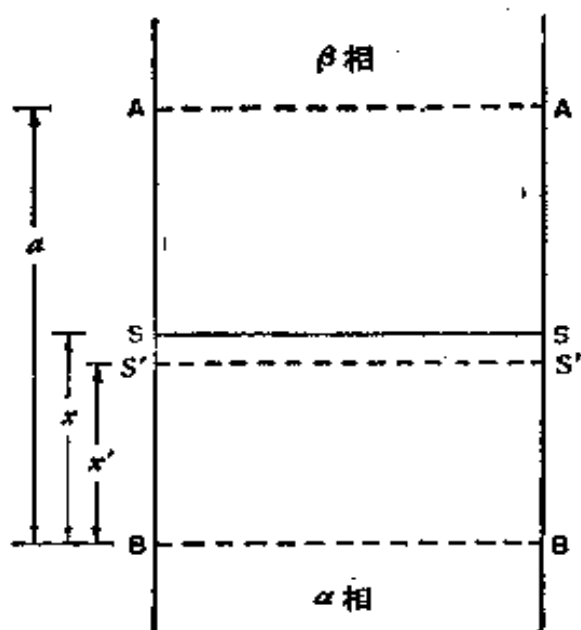


图 II-9

令图 II-9 中所示的截面是单位面积的横截面，又若二相都是均匀地达到 S 的，则 i 组分的量合计为：

$$xC_i^\alpha + (a - x)C_i^\beta \quad (\text{II-68})^*$$

在此处 x 和 a 是相对于平面 A 和 B 的距离， A 和 B 的位置离表面区足够远以使该处的性质与体相的一样。存在于 A 和 B 之间的 i 组分的实际含量为：

$$xC_i^\alpha + (a - x)C_i^\beta + \Gamma_i \quad (\text{II-69})$$

其中 Γ_i 代表单位面积上的表面过剩**。

* 原文将式(II-68)中之加号误为乘号，已改正。——译者注

** 表面过剩一词将作为代数量来用。若其为正，则组分是实在的过剩；若其为负，则就是表面不足。它的另一个有时用到的名称是表面密度 (superficial density)。

对 β 相是气体的情况, C_i^β 可略去, 则(II-68)和(II-69)的量变成:

$$xC_i^\alpha \quad \text{和} \quad xC_i^\alpha + \Gamma_i^\alpha$$

若我们现在对分界面再作第二次任意选择, 即 S' 和距离 x' . 下式必成立:

$$x'C_i + \Gamma_i^{\alpha'} = xC_i + \Gamma_i^\alpha \quad (\text{II-70})$$

(省去右上角的符号 α , 因不必要了); 这是因为不管分界面的位置放在何处, A 和 B 之间第 i 种组分的总量都是一样的. 由此可得:

$$(\Gamma_i^{\alpha'} - \Gamma_i^\alpha)/C_i = x - x' \quad (\text{II-71})$$

故

$$(\Gamma_1^{\alpha'} - \Gamma_1^\alpha)/C_1 = (\Gamma_2^{\alpha'} - \Gamma_2^\alpha)/C_2 = \dots \quad (\text{II-72})$$

或写成一般式

$$(\Gamma_i^{\alpha'} - \Gamma_i^\alpha)/N_i = (\Gamma_j^{\alpha'} - \Gamma_j^\alpha)/N_j \quad (\text{II-73})$$

其中 N 代表克分子分数, 或

$$\Gamma_i^{\alpha'} N_i - \Gamma_i^\alpha N_i = \Gamma_j^{\alpha'} N_j - \Gamma_j^\alpha N_j \quad (\text{II-74})$$

因为 S 和 S' 的位置完全是任意的, 所以只有在等号之一侧各等于一个常数时式(II-74)才成立, 即

$$\Gamma_i^{\alpha'} N_i - \Gamma_i^\alpha N_i = \text{常数} \quad (\text{II-75})$$

B. Gibbs 公式

通过上面的介绍掌握了表面过剩量之后, 现在我们来推导表面化学第三个基本公式, 即著名的 Gibbs 公式[表面化学另二个基本公式就是 Laplace 公式(I-7)和 Kelvin 公式(I-20)].

对于很小的可逆变化, 体系的能量 dE 有:

$$\begin{aligned} dE &= dE^\alpha + dE^\beta + dE^\sigma \\ &= TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + TdS^\beta \\ &\quad + \sum \mu_i dn_i^\beta - P^\beta dV^\beta + TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \end{aligned} \quad (\text{II-76})$$

因为

$$dE^\alpha = TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha \quad (\text{II-77})$$

对 β 相也有类似结果,由此可得:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-78})$$

在恒温、恒压、恒组成的条件下, T 、 γ 、 μ_i 皆是一定的,故积分式(II-78)即得*:

$$E^\sigma = TS^\sigma + \sum \mu_i n_i^\sigma + \gamma \mathcal{A} \quad (\text{II-79})$$

式(II-79)是一个有普遍性的公式,将其用平常的方法微分即得:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i + \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\gamma \quad (\text{II-80})$$

将其与式(II-78)比较,即得:

$$0 = S^\sigma dT + \sum n_i^\sigma d\mu_i + \mathcal{A} d\gamma \quad (\text{II-81})$$

或对于单位面积得

$$d\gamma = -S^\sigma dT - \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (\text{II-82})$$

对于恒温下的二组分体系,式(II-82)可化为:

$$d\gamma = -\Gamma_1^\sigma d\mu_1 - \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (\text{II-83})$$

再者,因 Γ_1^σ 和 Γ_2^σ 是由任意选定的分界面所规定的,故原则上有可能将分界面放在使 $\Gamma_i^\sigma = 0$ 处(下面还要详细讨论),如此即可得:

$$\Gamma_2^\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T \quad (\text{II-84})$$

或

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{a}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial a} \quad (\text{II-85})$$

其中 a 是溶质的活度, Γ 的右上角的“1”是指分界面是放在使 $\Gamma_1^\sigma = 0$ 之处的。由此可知,若 $d\gamma/da$ 是负的,如图 II-8(c) 的情形,则 Γ_2^σ 是正的,即溶质是实在的表面过剩。若 $d\gamma/da$ 是正的,如图 II-8(e),则溶质是表面不足的。

C. 选择分界面位置的其他方法

回到式(II-83),利用 Gibbs-Duhem 公式可得出此式之另一形

* 这一句原文是:“若允许能量、熵和总量自零增至某定值,保持 T 、 \mathcal{A} (面积)和 n_i^σ 不变,式(II-78)变为:……”至少是不清楚的,故翻译时作了修改。——译者注

式*:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II-86})$$

再利用式(II-86)以消去式(II-83)中的 $d\mu_1$, 即得:

$$-d\gamma = d\mu_2 \left[\Gamma_2^s - \frac{N_2}{N_1} \Gamma_1^s \right] \quad (\text{II-87})$$

方括号内的项必与分界面位置的选择无关, 故又得出式(II-75)的结论.

图 II-10 表示经过液-蒸气界面时浓度是如何变化的. 按惯例右上角的“1”是指 $\Gamma_1^s = 0$. 分界线是按使其二边的实线阴影区面积相同而确定的, 这样溶剂的表面过剩就等于零. 分界线右边的虚线阴影区面积减去左边的, 相当于溶质的正表面过剩 (在此例中).

Γ_1^s 量就可定义为: 在体相区和表面区的溶剂克分子数相同时, 横截面为 1 厘米² 的表面区中组分 2 超过(代数的)体相区中组分 2 的克分子数.

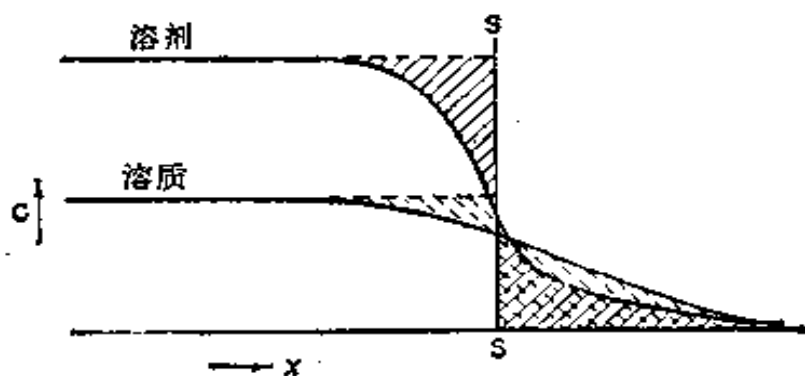


图 II-10 表面过剩的图解说明

显然还存在一个对称的 Γ_2^s . 此时, $\Gamma_2^s = 0$, Γ_2^s 代表在体相区和表面区的溶质克分子数相同时, 横截面为 1 厘米² 的表面区中组分 1 超过体相区的

* 将应用于式(II-78)的运算同样应用于式(II-77), 可得式(II-86).

$$E = TS - PV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dE = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

$$0 = SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i$$

湿、恒压下的二组分体系, 即得

$$n_1 d\mu_1 = -n_2 d\mu_2 \quad \text{或} \quad N_1 d\mu_1 = -N_2 d\mu_2$$

克分子数。

分界面位置还有别的选择方法。设若采用使图 II-10 中分界线左边二个阴影面积的代数和等于右边二阴影面积的代数和，以确定分界面的位置；这样规定的表面过剩以 Γ^M 表示。 Γ^M 的定义是：在体相区和表面区的溶剂和溶质总克分子数相同时，横截面为 1 厘米² 的表面区中组分 i 超过体相区的克分子数。

与此相似， Γ^m 的定义是：在体相区和表面区的总质量相同时，横截面为 1 厘米² 的表面区中组分 i 超过体相区的克分子数。最后一种是 Γ^V ，其定义是：在体相区和表面区的总体积相同时，横截面为 1 厘米² 的表面区中组分 i 超过体相区的克分子数。

在这里，作一个数值计算的例子无疑是很有好处的。设有一乙醇溶液，其克分子分数为 50%。设想我们将表面区取下一薄片，其厚度大到足以包括有一些体相溶液，例如我们通过图 II-10 中左边头上将表面区切下一薄片。设此薄片表面区的面积为 ω 厘米²，其中含 10 克分子水和 30 克分子乙醇。另外还需要分子量和克分子体积的数据。对水和乙醇，分子量分别为 18 和 46，克分子体积分别为 18 和 58 毫升/克分子。

下面列举按各种方法规定的表面过剩：

情形 1. Γ_1^i

表面区含：	10 克分子水	30 克分子乙醇
用以比较的体相区含：	<u>10 克分子水</u>	<u>10 克分子乙醇</u>
过剩：	0	20

因此 $\Gamma_1^i = 20/\omega$

情形 2. Γ_2^i

表面区含：	10 克分子水	30 克分子乙醇
用以比较的体相区含：	<u>30 克分子水</u>	<u>30 克分子乙醇</u>
过剩：	-20	0

因此 $\Gamma_2^i = -20/\omega$

情形 3. Γ_1^N 和 Γ_2^N

表面区含：	10 克分子水	30 克分子乙醇
用以比较的含同样总克分子数的体相区含：	<u>20 克分子水</u>	<u>20 克分子乙醇</u>
过剩：	-10	10

因此 $\Gamma_1^N = -10/\omega$, $\Gamma_2^N = 10/\omega$

情形 4. Γ_1^M 和 Γ_2^M

表面区含:	10 克分子水	30 克分子乙醇
	180 克水	1380 克乙醇
用以比较的体相区含相等的总克数, 即 1560 克; 此体相区含:	24.4 克分子水	24.4 克分子乙醇
	440 克水	1120 克乙醇
过剩:	-14.4 克分子	5.6 克分子
	-260 克	260 克

因此 $\Gamma_1^M = -14.4/\mathcal{A}$, $\Gamma_2^M = 5.6/\mathcal{A}$.

Γ_1^V 和 Γ_2^V 留给读者去计算.

应当指出, 表面过剩服从下述关系:

$$P_1 \Gamma_1 + P_2 \Gamma_2 = 0 \quad (\text{II-88})$$

其中 P 是由决定怎样选择分界面时涉及的特殊性质所确定的, 例如对于 Γ_1^M , P 为 1; 对于 Γ_1^N , P_1 为 M_1 (分子量); 对 Γ_1^V , P_1 为 V_1 (克分子体积).

式(II-88)与式(II-87)结合, 可得:

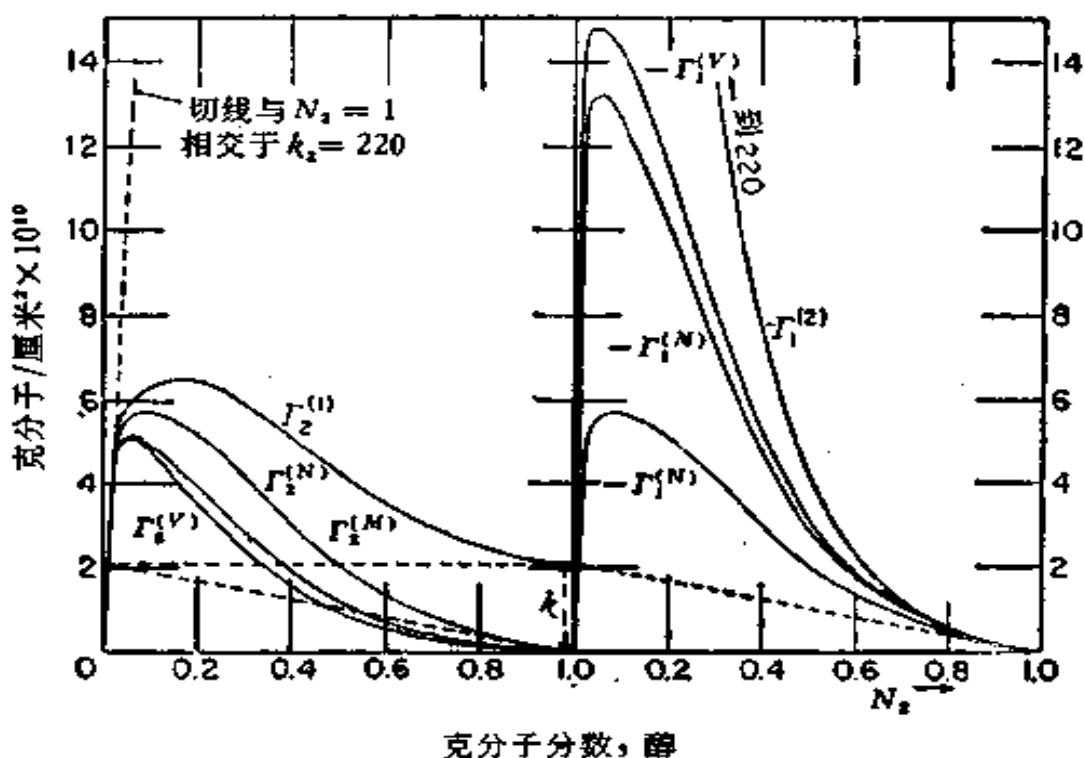


图 II-11 水-乙醇体系的各种表面过剩量⁽⁶¹⁾

$$-d\gamma/d\mu_2 = \Gamma_2 \left[1 + \frac{P_2 N_2}{P_1 N_1} \right]$$

$$-d\gamma/d\mu_1 = \Gamma_1 \left[1 + \frac{P_1 N_1}{P_2 N_2} \right] \quad (\text{II-89})$$

全面的情况可总结为:

$$-d\gamma/d\mu_i = \Gamma_i^L = \Gamma_i^N \left[1 + \frac{N_i}{N_1} \right] = \Gamma_i^M \left[1 + \frac{M_i N_i}{M_1 N_1} \right] \quad (\text{II-90})$$

或

$$-N_i d\gamma/d\mu_i = N_i \Gamma_i^L = \Gamma_i^N = (\bar{M}/M_i) \Gamma_i^M = (\bar{V}/V_i) \Gamma_i^V \quad (\text{II-91})$$

其中 $\bar{M} = N_1 M_1 + N_2 M_2$, $\bar{V} = N_1 V_1 + N_2 V_2$.

图 II-11 说明各种表面过剩量如何随组成而变化。注意在 N_2 和 N_1 分别接近于 1 时, Γ_i^L 和 Γ_i^V 不等于零, 为什么?

D. 用表面相概念的表面热力学

Guggenheim^[62]曾发展一种方法, 可用以避免 Gibbs 分界面这一有点人为的概念。他将表面区设想为实际上是一个体相区, 其上下限是处于 α 和 β 相中离实在的表面不远的某处, 例如象图 II-9 中的 AA 和 BB 线那样。

这样定义的表面区 s , 其厚度为 τ , 体积为 $V^s = \tau \mathcal{A}$, 并具有正常的外表热力学性质。虽然在 α 和 β 体相中压力是各向同性的, 但在表面区中却不是如此。一方面, 虽然作用在与表面平行的单位面积平面上的力与普通压力相同, 但作用在与表面垂直的单位面积平面上的力却随自 AA 至 BB 的表面相中之不同地点而异。将此压力对距离积分, 即可给出式(II-43)中的表面张力。

热力学的推导与 § II-5B 中的相似

$$dE^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} - PdV^{(\sigma)} + \sum \mu_i dn_i^{(\sigma)} + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-92})$$

其中右上角用 (σ) 以与用 Gibbs 方法规定的表面量区别。保持 T 、 P 等为常数, 积分之, 再回过来与式(II-92)比较, 即得:

$$d\gamma = -SdT + VdP - \sum \Gamma_i^{(\sigma)} d\mu_i \quad (\text{II-93})$$

其中的广延量都是指单位面积上的。在恒温恒压下, 式(II-93)化为与式(II-83)同样的形式, 再应用 Gibbs-Duhem 关系, 即得

$$-d\gamma = d\mu_2[\Gamma_2^{(\sigma)} - (N_2/N_1)\Gamma_1^{(\sigma)}] \quad (\text{II-94})$$

此式与式(II-87)相似。与式(II-84)比较,即得:

$$\Gamma_2^{(\sigma)} = N_2[\Gamma_2^{(\sigma)}/N_2 - \Gamma_1^{(\sigma)}/N_1] \quad (\text{II-95})$$

因为 $\Gamma_2^{(\sigma)}$ 和 $\Gamma_1^{(\sigma)*}$ 与表面区上下的边界位置有关,所以是不确定的;但结合在式(II-95)中时却给出了与这些边界位置无关的单一的值。

E. 其他表面热力学关系

上面集中注意了热力学提供的多组分体系最重要的唯象的公式——Gibbs 公式。当然,已发展了许多形式的热力学关系,其中许多在文献[63]中已作了总结。这个课题在§XIV-12中还要处理,但这里值得给出另一些关系,特别是可应用于溶液的。

用 Gibbs 的方法规定表面量,我们定义

$$G^\sigma = E^\sigma - TS^\sigma \quad (\text{II-96})$$

因此

$$dG^\sigma = dE^\sigma - TdS^\sigma - S^\sigma dT \quad (\text{II-97})$$

或与式(II-78)结合,可得

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-98})$$

另外,对于整个体系(也就是包括体相):

$$dG = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{II-99})$$

由此可得:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T, n_i^\sigma} \quad (\text{II-100})$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T, V, n_i} \quad (\text{II-101})$$

在强度量 T 、 μ_i 和 γ 不变时,对式(II-98)求积,得:

$$G^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma + \gamma \mathcal{A} \quad (\text{II-102})$$

* 原文误为 Γ_2 和 Γ_1 ,已改正。——译者注

或

$$G^\sigma = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (\text{II-103})$$

其中广延量是以单位面积为基础的。 G^σ 是比表面过剩自由能，同时不象纯液体的情形[式(II-2)]，它一般不等于 γ 。只有在没有表面吸附的情形下， Γ_i 为零时， G^σ 才等于 γ ；而这是不象会有情形。有些作者，用完全可允许的定义 $G^\sigma = A^\sigma - \gamma A$ ，在此情况下，相当于式(II-103)的公式中不出现 γ ——见文献[63]。

倘若应用 § II-5D 中的表面相处理方法，也可得出和上面类似的公式。但是必需记住， $V^{(\sigma)} \neq 0$ ，这时

$$G^{(\sigma)} = A^{(\sigma)} + pV^{(\sigma)} \quad (\text{II-104})$$

和

$$H^{(\sigma)} = E^{(\sigma)} + pV^{(\sigma)}$$

其中 A 代表 Helmholtz 自由能。

§ II-6 Gibbs 公式的证明——表面过剩量的直接测定

虽然早在 1875 年 Gibbs 就发表了他关于多相平衡的不朽著作，但其重要性却直到本世纪才被公认；在表面化学领域中 Gibbs 工作的重要性，也是在许多年后 Gibbs 公式的实验应用显示其重要性之后才被认识。

许多表面化学家都曾对 Gibbs 公式的实验证明发生兴趣。有些研究者尝试用起泡的方法，把气体通入溶液鼓泡，再将泡收集在分离器内。泡沫破坏后得到的溶液浓度与原来溶液的浓度之差是与溶质的表面过剩值相关的。但是，此法需要估计泡沫的表面积，因此始终得不到满意的结果。

在这里对于尝试证明 Gibbs 公式或任何其他用热力学导出的关系作简要的评论。首先，可能有人会说这种努力是愚蠢的，因为这相当于对热力学定律本身的可靠性表示怀疑，而肯定这是无可怀疑的！在某些特例中这种批评是正当的；但就一般而言，著者感

到不是这样。热力学定律是关于可观测的或可通过运算确定的量之间的唯象定律；而由这些定律细心推演出来的关系，却不见得总是弄清了有关指定变数的真正的运算定义是什么。这个问题在有关接触角以及固体界面的表面张力之意义的讨论 (§VII-5A) 中会遇到，在有关多组分体系中“组分”的意义上也会遇到。其次，热力学的推导是在很严格的水平上逻辑地实施的；但也完全可能在不知不觉中犯了错误，直到实验的不符迫使去重新调查研究。还有，往往在试验一个热力学关系的过程中显示出了体系中有原来没有想到的复杂性。

A. 切层法测定 Γ

这是 McBain 等^[64]创用的方法。他们设计了一种所谓切层机 (microtome)*，能用以自溶液表面切下一薄层。切层机附有一个带轨道的滑车，滑车上装了锐利的刀片；当滑车以高速推进时，刀锋刚好在表面下边一点点，因此可将溶液切下一薄层并将其收集在刀片内设置的储器中。在约 1 米² 的表面上切下厚约 0.1 毫米的薄层，可得到相当于几克的溶液。设溶液的浓度是 C ， ΔC 是切下的薄层溶液和体相溶液的浓度之差，浓度都以每克水含的溶质克数来表示，则得：

$$\Gamma_2 = (\Delta C / \mathcal{A}) [w / (1 + C + \Delta C)] \quad (\text{II-105})$$

其中 \mathcal{A} 是取样的表面面积， w 是切下薄层的重量。

用对甲苯胺、酚和正己酸的水溶液作实验，发现 Gibbs 公式 (II-85) 与实验的差别在 10% 之内。有意思的是随浓度的增加 Γ_2 趋于极限值，约相当于溶质分子平躺在表面上的饱和单分子层。倘若以氯化钠水溶液作实验，则因这类体系的 $d\gamma/dC$ 是正的，故可预期盐在表面上是不足的，实验也证明如此。另外，我们也可将盐在表面上的不足看作是表面上存在了一层纯水，其深度为 τ ：

$$\tau = -1000\Gamma_2^2/m \quad (\text{II-106})^{**}$$

* 这是意译。——译者注

** 此式原文是 $\tau = 1000\Gamma_2^2/m$ ，漏了一个负号，已改正。——译者注

其中 m 为重量克分子浓度, τ 值的大小约为几埃, 并随盐浓度的增加而减小。

B. 示踪法测定表面过剩量

切层法在实验上是一个重大成就, 而且所得的结果也回答了一个重要的问题, 但它不是得到表面过剩数据的简便方法, 并且在许多情况下自表面张力数据很难得到意义明确的 Γ 值。在有高表面活性的杂质时, 或是由于水解或其他平衡使溶质的存在形式不止一种时, 以及一般地说, 对于离子型表面活性物这种表面区的电结构可能很复杂的情况下, 尤其是这样。

Salley, Dixon 等^[65]发展了一种有意义的方法。他们将所研究的溶质用能放射弱 β 射线的放射性同位素来标记, 例如 ^{14}C 或 ^{35}S 。所用装置如图 II-12 所示, 在靠近溶液表面处有一鉴定器, 用以测定放射强度。因为这种 β 射线发射体的射程很小(在 ^{14}C 的情况下约为 30 毫克/厘米², 并且在头十分之二的射程内辐射就大大衰减了), 故测得的放射性只相当于表面区加上一薄层溶液(在 ^{14}C 的情况下约为 0.06 毫米厚)所具有的。

上述作者研究了以 ^{35}S 标记的 Aerosol OTN 阴离子型表面活性剂 [琥珀酸二辛酯磺酸钠, 即 di-*n*-octyl-sodium sulfosuccinate, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOCCH}_2\text{CH}(\text{NaSO}_3)\text{COOC}_8\text{H}_{17}$]。自这类研究可得出只根据表面张力数据所不能得出的结论。他们发现只有假设由钠盐水解生成的未解离的酸分子是被表面吸附的品种时, 测得的表面过剩才与用 Gibbs 公式计算的结果相符。二种可能性是:

1. 盐是表面活性的品种; 其活度为 $(a_{\text{Na}^+})(a_{\text{X}^-})$, 忽略活度系数的影响时, 可得:

$$\Gamma_2 = -(1/2RT)d\gamma/d\ln C \quad (\text{II-107})$$

2. 未解离的酸 HX 是表面活性的品种; 因为在实验用的低浓度下, pH 基本保持常数并等于溶剂的 pH, 故 C_{HX} 正比于 C 而不是正比于 C^2 。于是:

$$\Gamma_2 = -(1/RT)d\gamma/d\ln C \quad (\text{II-108})$$

Γ_2 的实验值与式(II-108)算出的近似相符,而与式(II-107)预示的小 50% 的值不符. 这个例子说明热力学公式的实验检验是有价值的(§II-6 开始时提到过的). 在这一情形中,需要三个而不是二个组分以指明表面层的成分(NaX , HX 和 H_2O , 或是 NaX , NaOH 和 H_2O). 一般地说,当涉及到二相之间的分配时,若一相中的某物是通过另一相中几种物质之间的反应而形成的,则组分数就会增加^[66].

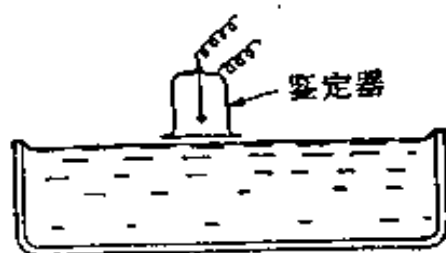


图 II-12 测定表面过剩的放射性示踪法

还有别的弱 β 射线发射体可以应用,如 ^{14}C 和 ^3H . 应用氚(^3H) 标记有特别的优点,因为 ^3H β 粒子很弱,故对自体相溶液而来的放射性之校正变得很小. Tajima 等^[67]用这种标记形式研究了十二烷基硫酸钠在溶液-空气界面上的吸附. 如图 II-13 所示,所得结果与根据表面张力数据计算得出的符合得很好;但在此处计算用

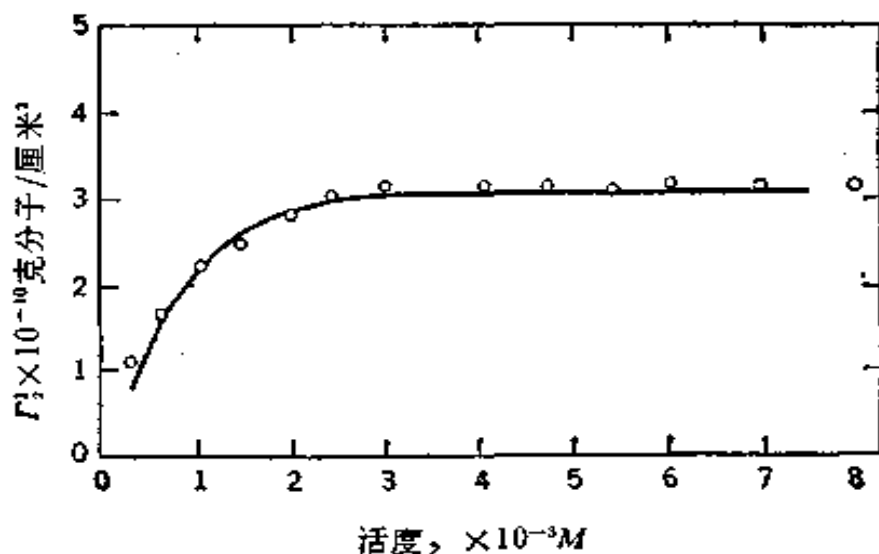


图 II-13 放射性示踪法对 Gibbs 公式的证实^[67]○, 实验值; —— 计算结果; 体系是十二烷基硫酸钠的水溶液.

的公式是式(II-107), 并考虑了活度系数的校正. 因此在这个例子中, 有表面活性的是盐而不是其水解产物. 在后来的研究^[68]中, 用 0.1M 的氯化钠作为一种淹没电解质 (swamping electrolyte); 所得结果与式(II-108)的相符, 这与预期的一致, 因为这时(Na^+)基本上为常数. 硬脂酸钠溶液的行为与 Aerosol OTN 的类似, 表面吸附的品种是未解离的酸^[69].

Steiger 和 Aniansson^[70]用重原子反冲效应测定表面浓度. 应用示踪法的另一些例子有 Shinoda 和 Ito^[71]和 Rehfeld^[72]的工作. 前者用放射性钙测定十二烷基硫酸钠水溶液表面上钙离子的吸附, 后者测定在聚合物-溶液界面上氟化的十二烷基硫酸钠之吸附.

上面这些资料说明热力学第二定律的“证明”远不是一种枯燥的练习, 直接测定表面活性物质的表面吸附可以得到在其他情况下得不到的知识, 例如被吸附品种的化学本质.

作为最后的例子, 我们还可提到示踪法有助于最终解决一个混乱情况. 早期的数据^[73]指出倘若立即测定表面张力, 则十二烷基磺酸溶液的表面张力随浓度的增加而稳定地下降; 但表面张力对浓度的平衡曲线却有最低点. 因为在最低点时斜率为零, 由式(II-85)知此时 Γ_s 为零. 但是最低点时的低表面张力 (30 达因/厘米) 肯定意味着界面上存在表面活性剂. 后来, 对于十二烷基硫酸钠溶液也发现了相似的矛盾行为. 这个困难最后追踪到由于存在一些十二醇杂质. 在其巧妙的研究中, Nilsson^[74]利用氟化的醇解决了这个问题. 他指出在十二烷基硫酸钠浓度增加时, 开始十二醇浓集于表面区 (参看 § III-8 中对这种“穿透”作用的讨论); 然后在更高的表面活性剂浓度时, 十二醇又回到了体相溶液. 这一颠倒, 导致了表面张力出现最低点; 这可能是因为洗涤剂浓度大到一定程度之后就形成了聚集体或胶团, 十二醇就被加溶在其中 (§ XI-5B). 倘若使用高度纯净的十二烷基硫酸钠, 这种表面张力出现最低点的效应就没有了^[75].

C. 椭圆光度法测定 Γ

椭圆光度法 (ellipsometry) 的技术将在 § III-3D 中讨论. 在此处要指出的是: 从覆盖了膜的表面上反射光中产生的椭圆率, 可以计算吸附膜的厚度. 知道了这个厚度 τ , 即可自 $\Gamma = \tau/V$ 计算出

Γ , 此处 V 是克分子体积. 克分子体积可以自分子模型或体相液体密度估算出来.

Smith^[76]研究正戊烷在汞上的吸附, 既测定了表面张力随戊烷平衡压力的变化关系; 又用椭圆光度法测定膜厚度与戊烷平衡压力的关系. 这样就可自 Gibbs 公式[以式(II-122)的形式]计算 Γ , 以与自 τ 算出的比较. 结果二者极好地相符.

§ II-7 Gibbs 单分子层

若加入一种溶质, 能使液体的表面张力降低, 则自 Gibbs 公式可知溶质必被吸附于界面. 这种吸附可达到相当于表面上铺满一个单分子层的溶质量. 例如, 自图 II-13 中 Γ_2 的极限值求出的分子面积为 52.0 埃², 约相当于密堆层的十二烷基硫酸根离子. 因此我们可将 Γ_2 的物理概念设想为单分子膜中表面活性物的二维浓度.

这种单分子膜可产生膜压力 π :

$$\pi = \gamma_{\text{溶剂}} - \gamma_{\text{溶液}} \quad (\text{II-109})$$

膜压力(或“二维”压力)的单位是达因/厘米, 可以直接测量. 如图 II-14 所示, 其中的槽被橡皮隔膜分为二间, 一边放溶剂一边放溶液, 即可观察到有力作用在隔膜上端连着的浮片上. 在 PLAWM* 槽^[77]中, 橡皮隔膜极薄, 其在表面下边的部分是高度纤曲的, 因此很易弯曲而使二边溶液的静水压差完全消除. 这样测出的作用于

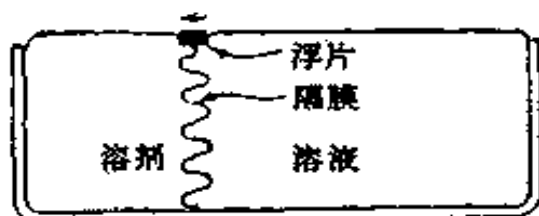


图 II-14 PLAWM 槽

* Pockels-Langmuir-Adam-Wilson-McBain.

浮片的力完全是由于表面张力而引起的。这种作用力是由下述事实产生的：整个体系的表面自由能总有降低的趋势，因此低表面张力的表面就有取代高表面张力表面的倾向（前者扩大，后者缩小）；浮片移动的方向（也就是作用力的方向）就为此种趋势所决定。若将浮片通过杠杆与一扭丝相连，然后通过扭丝对浮片施加一个反作用力以保持浮片不移动，这样就可以直接测得作用在浮片上的力。

按照上面的解释， π 是由二个表面张力之差引起的，但其在物理上则表现为作用在单位长度浮片上的力。对于涉及二个表面，它们唯一的不同之处就是其中之一个表面吸附了溶质分子这种情况，这是很有效的概念。这种表面吸附的分子可以在表面平面上自由移动，但不能通过浮片。也就是说吸附膜的分子具有二维的平动能，而膜压力可以看作是由于分子撞在浮片上而引起的。这种看法和气体的压力是由于气体分子撞击器壁而引起的观点相似。 π 的这一解释使我们可以将二维体系和三维体系作许多有趣而又有建设性的对比。对于下一章将讨论的不溶物单分子膜，这种概念在物理上似乎特别合理。

但是，这并不是唯一的解释。另一种同样对于不溶物单分子膜特别有用的图象是不需要 PLAWM 槽中的橡皮隔膜，而将浮片当作是半透膜，水可以通过（实际上是绕过的）但表面膜则不能。这样就可将表面区看成是一个具有渗透压 $\pi_{\text{膜}}$ 的相对地浓的溶液，此渗透压力是作用在浮片上的。

必须记住这二种图象都是有模型的，并且在应用时都涉及了非热力学的概念。除了在数学上以外，并没有象“二维”气体这样的东西；同时计算渗透压的那种所谓“溶液”，成分并不是均匀的，而其平均浓度也还取决于对表面层深度的假设。

A. 二维理想气体定律

对于溶质-溶质相互作用并不重要（也就是服从 Henry 定律）的情况，表面张力随浓度的变化将是线性的（至少对非电解质溶液

是这样),即

$$\gamma = \gamma_0 - bC \quad (\text{II-110})$$

其中 γ_0 是纯溶剂的表面张力,或写成:

$$\pi = bC \quad (\text{II-111})$$

自 Gibbs 公式知

$$-\frac{d\gamma}{dC} = \Gamma_1 RT/C \quad (\text{II-112})$$

又自式(II-110),知 $-d\gamma/dC = b$,故式(II-112)可化为:

$$\pi = \Gamma_1 RT \quad (\text{II-113})$$

或

$$\pi\sigma = kT, \quad \pi A = RT \quad (\text{II-114})$$

其中 σ 和 A 分别代表一个分子和一克分子的面积。式(II-114)与理想气体定律相类似,由此可见稀溶液中吸附溶质所成之膜服从二维理想气体的状态方程。图 II-15(a) 是同系醇类水溶液的 π 和浓度(C)关系,可见在低浓度时是线性的;图 II-15(d) 指示当 π 趋于零时($\pi A/RT$) $\rightarrow 1$ 。

现在举例说明如何自图 II-15(a) 的数据计算出图 II-15(c) [或图 II-15(d)]。式(II-112)可写成:

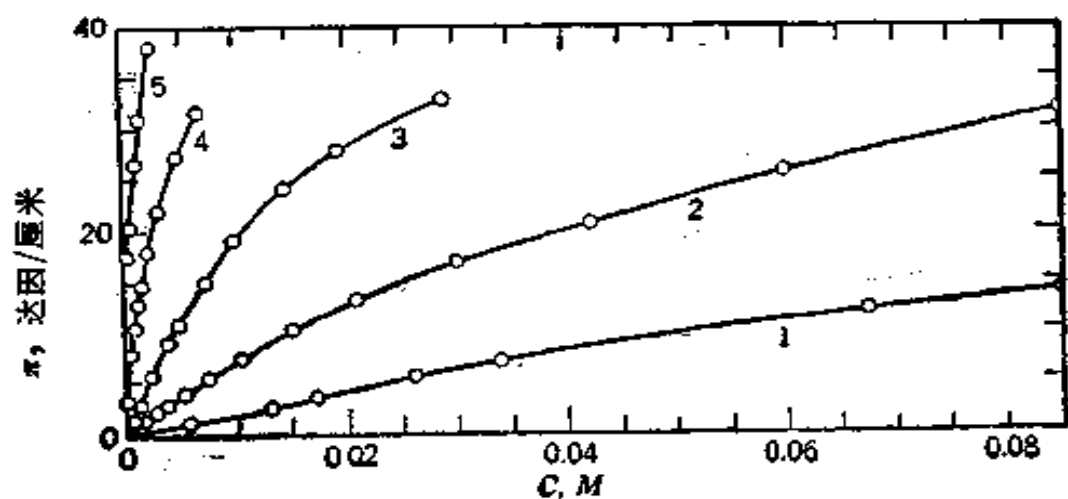
$$A = \frac{RT}{d\pi/d \ln C} \quad (\text{II-115})$$

在 25°C, σ 以埃²表示时,上式可写成 $\sigma = 411.6/[d\pi/d \ln C]$ 。对于正丁醇水溶液,浓度 $C = 0.1020$ 时 $\pi = 15.4$ 达因/厘米; $C = 0.0675$ 时 $\pi = 11.5$ 达因/厘米。求这二点连成之线的斜率,可得:

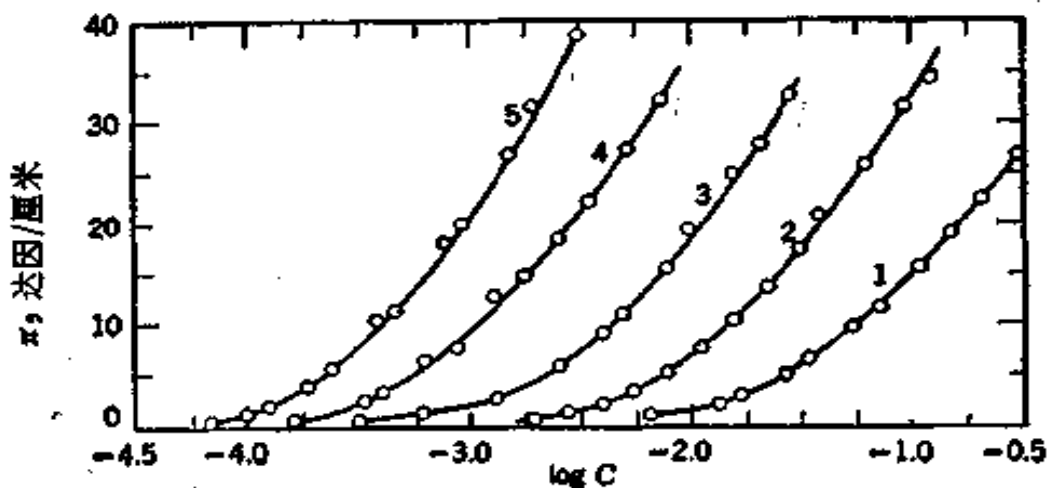
$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{411.6}{(11.5 - 15.4)/[-2.69 - (-2.28)]} \\ &= 411.6/(3.9/0.41) = 43 \text{ 埃}^2/\text{分子} \end{aligned}$$

此点的位置在 π 值约为 $(11.5 + 15.4)/2$ 或 13.5 达因/厘米处。

式(II-114)的一个有意义的应用就是测定蛋白质的分子量。用适当的技术 (§III-12),可将蛋白质展开成不溶物(可假设是伸展式的)表面膜,并且在表面浓度很低的情况下服从二维理想气体定



(a)



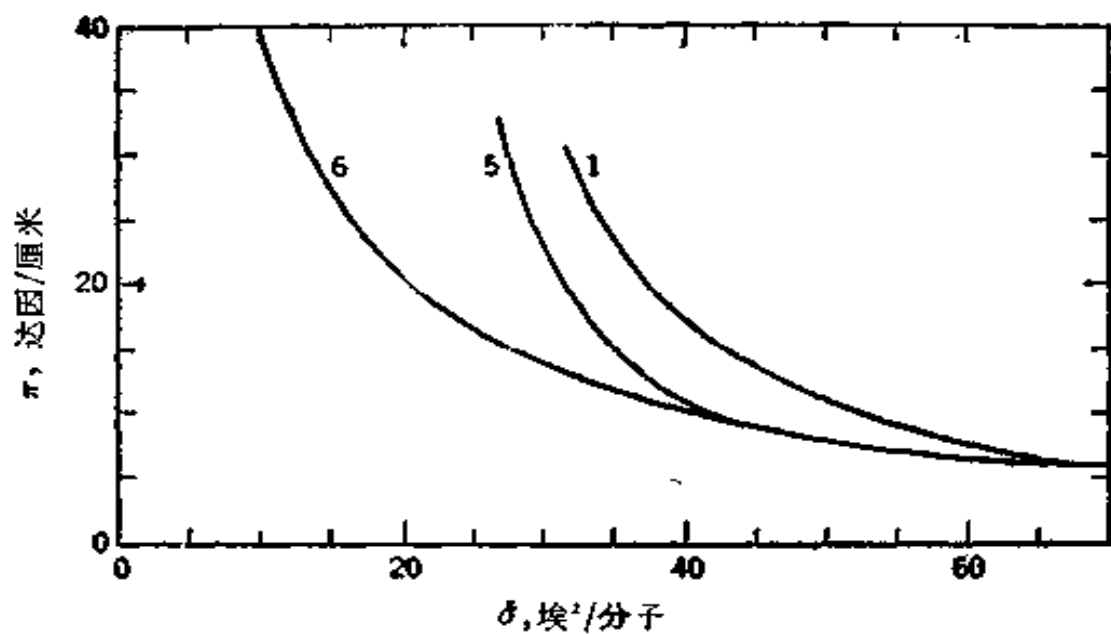
(b)

图 II-15 醇类水溶液的表面张力数
(1)正丁醇; (2)正戊醇; (3)正己醇; (4)

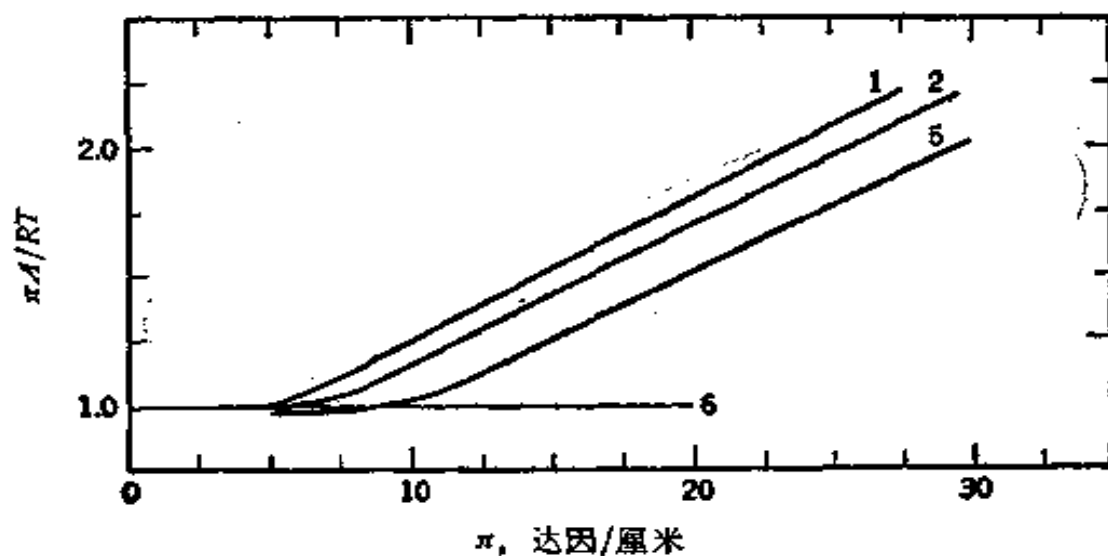
律。自膜中蛋白质的重量和膜的面积，可求得表面密度 w/\mathcal{A} 。再自实验测定膜压力 π ，即可用下式求蛋白质的分子量*：

$$M = wRT/\pi\mathcal{A} \quad (\text{II-116})$$

* 实行时，通常以 $\pi \rightarrow 0$ 时的 $\pi\mathcal{A}$ 值(外推结果)代入式(II-116)，以消除非理想性的影响。——译者注



(c)



(d)

据——说明 Gibbs 公式的应用
正庚醇；(5)正辛醇；(6)理想气的行为^[73]。

(正与三维气体的 $M = wRT/PV$ 相类似)。例如，Guastalla^[79]用此法求得蛋白脎的分子量为 40,000，与超离心的结果相符；但血红脎的结果是 12,000，约只为平常值的六分之一。

实例。根据 Guastella 的图，可知 25°C 时含卵白脎 0.05 毫克/米² 的膜给出的表面压约为 3×10^{-3} 达因/厘米。由此可得

$$M = [(5 \times 10^{-5})/10^4][(8.31 \times 10^7$$

$$\times 298)/(3 \times 10^{-3})] = 41,000$$

B. 二维非理想气体

Gibbs 单分子层与二维理想气体定律的偏离可以用 $\pi A/RT$ 对 π 作图的方法处理, 如图 II-15(d) 所示。对于同系直链醇, 发现与理想性的偏差随膜压力的增加而增大; 但在低 π 值时, $\pi A/RT$ 的极限值趋于 1。另一方面, 图 II-15(c) 中的曲线与临界温度以上的高压气体相似。

这种相似性暗示可以应用类似于高压气体使用的 Amagat 公式; 对二维气体, 其形式是:

$$\pi(A - A^\circ) = qRT \quad (\text{II-117})$$

其中 A° 可看作是每克分子的排斥面积*, q 是内聚力的度量。将其写成直线式:

$$\pi A/RT = (A^\circ/RT)\pi + q \quad (\text{II-118})$$

在图 II-15(d) 中, π 大于 5—10 达因/厘米时, 实验结果与上式符合颇好。所得极限面积或 σ° 值约为 22 埃²/分子, 几乎与链长无关; 如果假设最后分子在表面上是垂直定向排列的, 则此结果与预期的一致。

曾经提出过各种其他类型的二维非理想气体状态方程, 通常都与气体的相类似。Volmer 和 Mahnert⁽⁸⁰⁾ 只在理想气体定律中加进协体积校正, 这样即可得

$$\pi(A - A^\circ) = RT \quad (\text{II-119})$$

当然, 也可用二维型的 van der Waals 公式:

$$(\pi + a/A^2)(A - A^\circ) = RT \quad (\text{II-120})$$

在液-液界面上当然也会发生吸附。图 II-16 是各种正烷烃-

* 即不允许其他分子侵入的面积; 也就是面积的校正。——译者注

水界面张力随十二烷基硫酸钠浓度增加而降低的结果^[75]。曾用式(II-107)计算了 Γ 值。

吸附也可以是从蒸气相而不是从溶液相发生的。图 II-17 是暴露在各种碳氢化合物蒸气下时，水的表面张力之降低； P° 是饱和压力，也就是纯碳氢化合物液体的蒸气压。将碳氢化合物的蒸气压力当作是其活度，则 Gibbs 公式取下述形式：

$$-d\gamma = d\pi = \Gamma RT d \ln P \quad (\text{II-121})$$

(为了简便，我们以 Γ 代替更确切的符号 Γ_s) Γ 可自类似于式(II-115)的下式求出：

$$\Gamma = (1/RT) d\pi/d \ln P \quad (\text{II-122})$$

数据可用习惯的方式以 π 对 σ 或是 $\pi\sigma$ 对 π 作图，如图 II-18 所示。自图可见戊烷吸附膜的性质是属于二维非理想气体的。

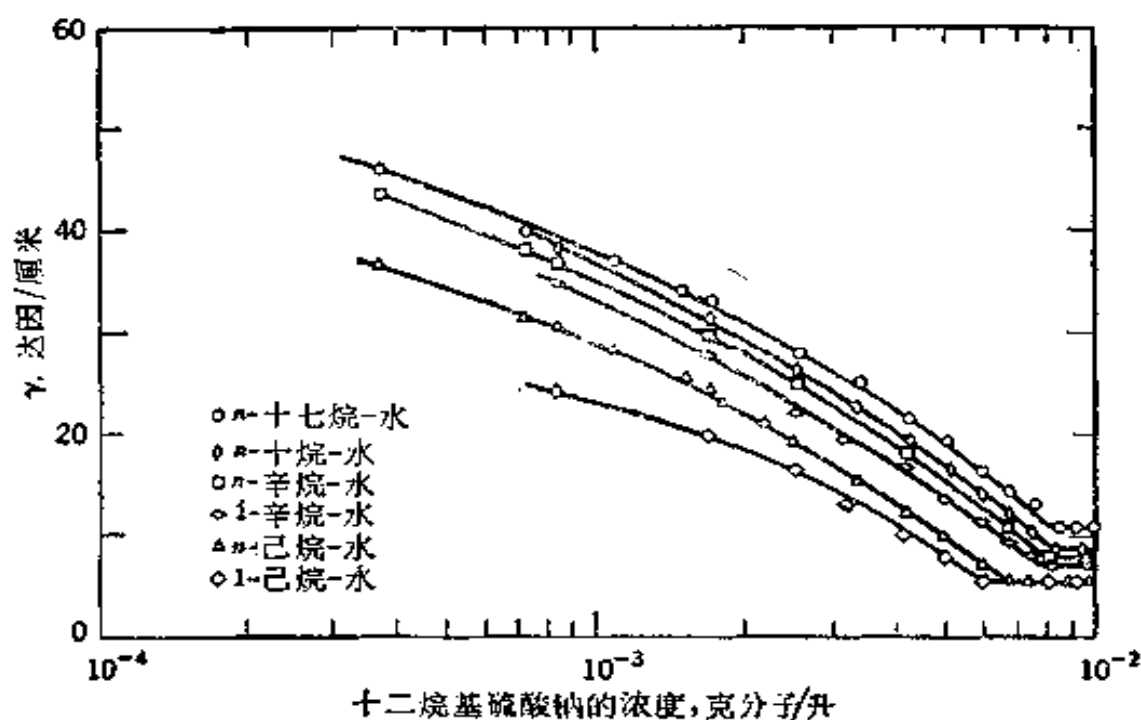


图 II-16 碳氢化合物-水界面的界面张力与十二烷基硫酸钠浓度的关系(25°C)^[76]

数据也可同样好地以 Γ 对 P 作图来表示，或以习惯用吸附等温线图的形式，如图 II-19 来表示。这类等温线的形状将在 § VII-5A 中讨论。Gibbs 公式则提供了吸附等温线和二维状态方

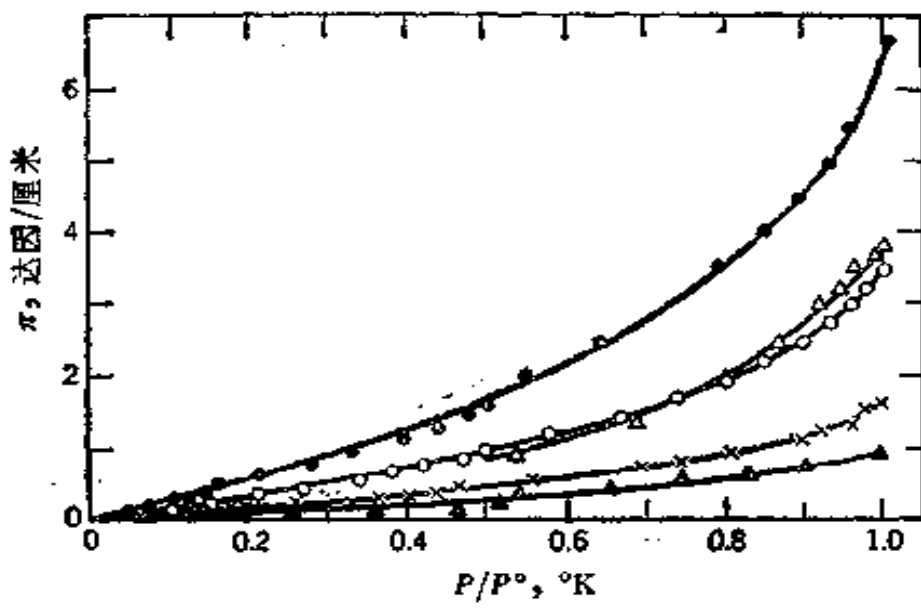


图 II-17 15°C 时水的表面张力因吸附碳氢化合物而下降的情形^[11]
 ● 正戊烷; △ 2,2,4-三甲基戊烷; ○ 正己烷; × 正庚烷; ▲ 正辛烷。

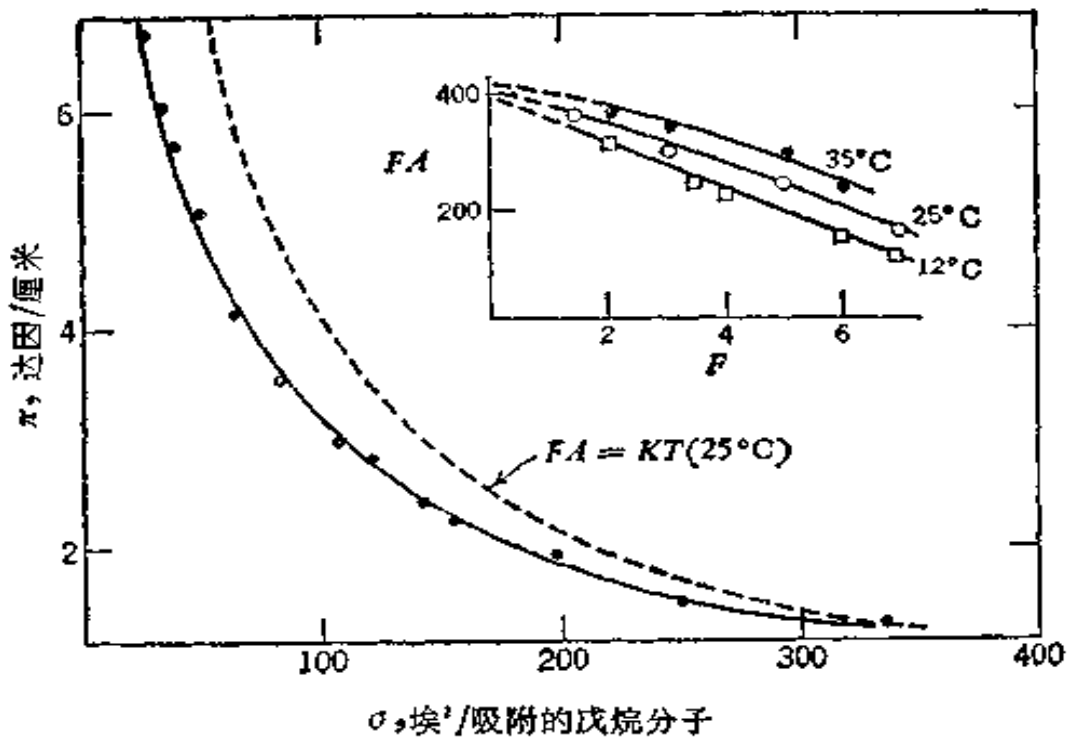


图 II-18 戊烷在水上的吸附^[12]

程之间的联系。例如,式(II-67)相当于吸附等温线:

$$\Gamma = aC / (1 + bC) \quad (\text{II-123})$$

(其中 a 和 b 是常数), 其形式和 Langmuir 吸附公式(§IX-1A)的

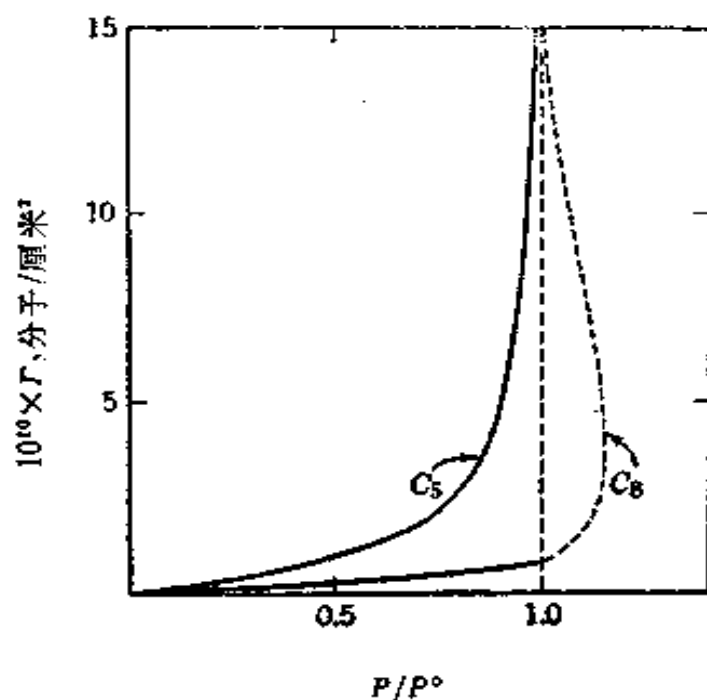


图 II-19 正戊烷和正辛烷 15°C 时在水面上的吸附
虚线指 P/P^0 大于 1 时假定的等温线，箭头指示的 Γ 值相当于一个单分子层^[81]。

一样。

C. 渗透压的观点

在此节开始时曾指出 π 可以看成是由有吸附膜的表面区和纯溶剂的表面区之间的渗透压差引起的。将此种观点进一步作一些发展是有益的。虽然可以沿着式(II-59)这条线索进行处理，但我们采用下面另一种处理方法。

扼要地说，在三维空间情况下的渗透压就是为使溶液中溶剂的蒸气压达到纯溶剂的蒸气压时所需要的压力。自式(II-18)，可得

$$RT \ln(a_1^0/a_1) = \int V_1 dP = \pi_{\text{渗透}} V_1 \quad (\text{II-124})$$

其中 a_1 代表溶剂的活度；因通常假设溶剂的压缩性可以忽略，故积分可以 $\pi_{\text{渗透}} V_1$ 代替，在此处 V_1 是克分子体积。对于理想溶液，比例 a_1/a_1^0 为 N_1 ，即溶剂的克分子分数；对于稀溶液， $-\ln N_1$ 近似等于 N_2 ，结果就近似于 n_2/n_1 ，即溶质和溶剂的克分子比。将这些

近似关系代入式(II-124)即可得极限式:

$$\pi_{\text{渗透}} V_1 = (n_2/n_1)RT \text{ 或 } \pi_{\text{渗透}} V = n_2 RT \quad (\text{II-125})$$

现在我们来考察表面区, 设表面区的面积为 \mathcal{A} , 深度为 τ , 体积为 V^s . 若体积为 V^s 的表面区是纯溶剂的, 则

$$V^s = n_1^{\circ} V_1 \quad (\text{II-126})$$

若表面区是溶剂和表面吸附溶质所成的混合物, 则得

$$V^s = n_1^s V_1 + n_2^s V_2 \quad (\text{II-127})$$

假设克分子体积 V_1 和 V_2 是常数. 则表面区中溶质的克分子分数为:

$$N_2^s = n_2^s / (n_1^s + n_2^s) = n_2^s V_1 / [n_1^{\circ} V_1 - n_2^s (V_2 - V_1)] \quad (\text{II-128})$$

式(II-128)是利用式(II-126)和(II-127)消去 n_1 而得出的. 渗透压近似地由下式给出:

$$\pi_{\text{渗透}} V_1 = RT N_2^s \quad (\text{II-129})$$

若将其看成是作用在半透浮片上的, 则膜压力将等于渗透压乘以承受此渗透压的表面区之深度, 也就是

$$\pi = \pi_{\text{渗透}} \tau \quad (\text{II-130})$$

将式(II-128)和(II-129)与(II-130)相结合, 可得:

$$\pi = \tau RT n_2^s / [n_1^{\circ} V_1 - n_2^s (V_2 - V_1)] \quad (\text{II-131})$$

$n_1^{\circ} V_1 / \tau$ 正好就是表面积 \mathcal{A} , V_1 / τ 和 V_2 / τ 的因次是克分子面积. 若表面区恰好是一分子厚, 则 V_1 / τ 和 V_2 / τ 变为 A_1° 和 A_2° , 也就是实在的克分子面积, 这样式(II-131)就成:

$$\pi = RT n_2^s / [\mathcal{A} - n_2^s (A_2^{\circ} - A_1^{\circ})] \quad (\text{II-132})$$

重排之, 并注意 $A = \mathcal{A} / n_2^s$, 即得:

$$\pi [A - (A_2^{\circ} - A_1^{\circ})] = RT \quad (\text{II-133})$$

倘若再假设与 A_2° 相比 A_1° 可以忽略, 则式(II-133)就变为 Bull^[83] 应用于蛋白质膜时所用到的公式. 这个公式也与非理想气体定律, 式(II-119)一样.

上述推导所取的形式是为了尽量说明所作的很重要的但有时有矛盾的近似. 但是, 将表面区当作一种溶液来处理, 确为我们打开了利用溶液物理化学丰富知识的大门, 如缔合作用、离子间的相

相互作用、以及其他非理想性效应的估计。根据著者的看法，另一优点是阐明了作为表面区一部分的溶剂的地位；这有助于纠正一种潜在在二维状态方程处理中的倾向，即仅仅将基底看作是提供一个吸附分子能在其上自由移动的平表面。这种处理并不比二维非理想气体的处理更经验些，Fowkes^[84]曾用此种处理作了重要的应用。

曾有人指出^[85]不用涉及表面溶液模型也能导出数学上同样的表示式，即利用 Gibbs 的方法规定表面过剩，将分界面总是放在使表面过剩量之和等于某指定常数之处。关于最后一点习惯上取为 Γ_1^s 的最大值。

D. Traube 规则

同系有机化合物如 $R(\text{CH}_2)_n\text{X}$ 的溶液表面张力显示一定的规律性。Traube^[86]发现在表面张力一定时，每增加一个 CH_2 基，浓度约减为原来的三分之一。

这个规则可自图 II-15(b) 中看出，各相邻曲线间的距离皆近于 $\log C$ 坐标上的 0.5。

Langmuir^[87]曾对此规则作了有启发性的解释。将 1 克分子溶质自溶液内部移至表面溶液需作功 W ：

$$W = RT \ln(C^s/C) = RT \ln(\Gamma/\tau C) \quad (\text{II-134})$$

其中 C^s 是表面浓度，等于 Γ/τ ， τ 是表面区的厚度。对于碳链长为 n 和 $(n-1)$ 的二种溶质，作功之差为

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln[(\Gamma_n/\tau C_n)/(\Gamma_{n-1}/\tau C_{n-1})] \quad (\text{II-135})$$

根据 Traube 规则，若 $C_{n-1}/C_n = 3$ ，则 $\gamma_n = \gamma_{n-1}$ ；作为一种近似，我们假设此时表面浓度也一样。如此即可得：

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln 3 = 640 \text{ 卡/克分子} \quad (\text{II-136})$$

此值可以看成是将一个 CH_2 基自溶液内部移至表面区时所需之功。既然此功显示与链长无关，因此有理由设想所有的 CH_2 基在表面上的情形是相似的，也就是说各碳氢链皆是平躺在表面上的。

最后这个结论无疑是过于简化了的观点。看来很象是几种因子有点偶然的结合导致了 Traube 规则；这些因子中包括长的碳

氢链分子可能蜷曲成球，其平均形状取决于无序的热扰动和碳氢链间相互吸引的平衡^[88]。这个问题将在 § III-6B 中详细讨论。

倘若温度和成分的影响都是已知的，则可利用适当的热力学关系计算此溶液的吸附焓和熵^[89]。例如 Nearn 和 Spaul^[90]就曾计算过同系直链醇的表面吸附焓。他们发现每增加一个 CH₂ 基焓约增加 470 卡/克分子*。

E. 关于 Gibbs 单分子层的某些说明

原则上说，上面所说的吸附膜与不溶物在液体基底上展开而成的单分子层或是自气相或液相吸附在固体(或液体)表面所成之膜，在本质上并无区别，这一点很重要。这几种膜的区别在于实验上易于测定的性质不同。在 Gibbs 单分子层的情形中，讨论的是能很好溶解的溶质， Γ 的直接测定很不容易；但却可测定表面张力随浓度的变化，并通过应用 Gibbs 公式而得出 Γ 。对于展开的单分子膜，一般说展开物的溶度很小，其在溶液中的浓度不易测定；但却可直接根据展开在单位面积表面上的物质量而得出 Γ ，同时表面张力也可直接测量。在吸附的情形中，可自吸附物浓度(或压力)的降低求出 Γ ，故 Γ 和浓度或压力(对于气体的吸附)是已知的；但是，一般不可能测定固体的表面张力。由此可见通常在 γ , Γ 和 C 或 P 三个量中仅能测定其中之二。

下面几章的材料是按照实验测定的量来组织的，因为许多文献都是如此分类的。在下一章将讨论展开的单分子膜，在后面几章讨论自溶液中的吸附和气体吸附。不管实验的分类法的限制，有关流动吸附膜的性质，如其结构和状态方程等的结论，倾向于具有普遍的意义。因此，在这一章中只对 Gibbs 单分子层作了有限的讨论，而没有涉及有关溶液的接触电势或液-液界面上的吸附等方面，因为以后处理这些问题可能更为有效**。

* 关于 Traube 规则，有兴趣者可参看：周乃扶，顾惕人，中国科学，1979(6)，577。
——译者注

** 在此书中，各种界面的讨论以液-液界面所占篇幅最少，有兴趣者可补充参考 R. Aveyard 和 B. Vincent 的一篇很好的总结 [*Progress in Surface Science*, 8, 59(1977)]。——译者注

§ II-8 习 题

1. 已知 20°C 时甲醇的 dr/dT 为 -0.096 达因/厘米(°K), 试计算 E' 和 E'' . 若需甲醇其他的物理性质, 请自查.

2. 参考习题 1, 计算 20°C 时甲醇的 S' 和 S'' . 自表 II-1 的数据对正辛烷作同样的计算. 请比较并讨论所得结果.

3. 试计算水在半径为 1 微米的毛细管中的蒸气压 (假设接触角为零). 请将所得结果与 25°C 的正常值比较, 并以百分变化表示之.

4. 完成 § II-5C 中关于 Γ_Y' 和 Γ_Y'' 的计算.

5. 试证明式(II-105)确是量 Γ_s' .

6. 在 3M 氯化钠溶液的表面上相当于有一个厚度约为 1 埃的纯水层. 假设盐溶液的表面张力随浓度的变化是直线式的, 试计算此溶液的表面张力. 忽略活度系数的影响.

7. 试自式(II-123)导出式(II-67).

8. Posner 等^[183]所得 12°C 时正己醇水溶液的数据如下:

浓度, M	0.00062	0.00081	0.00125	0.00172	0.00250
π , 达因/厘米	2.3	2.5	3.9	5.7	7.9
浓度, M	0.00343	0.00490	0.00686	0.00980	
π , 达因/厘米	9.4	13.4	16.3	19.4	

请绘出与图 II-15 相类似的各图.

9. 根据式(II-60) 试作 25°C 时乙醇-水混合物的表面张力对组成的理论曲线, 并与实验作比较.

10. 试以式(II-66)应用于 25°C 的乙醇-水体系, 求出为使公式和实验数据相符时的 S_1 值.

11. 25°C 时在碳氢化合物的不同相对压力下, 水的表面张力变化如下:

P/P°	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
π , 达因/厘米	0.22	0.55	0.91	1.35	1.85	2.45	3.15	4.05	5.35

试计算并作 π 对 σ (埃²/分子) 图和 Γ 对 P/P° 图. 此碳氢化合物能否润湿水 (注意文献[81])?

12. 试导出表面活性电解质吸附膜的状态方程, 也就是 π 和 σ 的关系. 假设电解质的活度系数为 1; 溶液的浓度很稀, 因此表面张力是电解质浓度的线性函数; 电解质本身 (而不是其某种水解后的形式) 是被表面吸附的品

种。对于 1:1 强电解质和 1:3 强电解质这二种情形,试分别进行之。

13. 设提出永动机如下: 图 II-20 是一个密闭的实验装置, 在平表面上的水蒸气压要大于弯月面上的[式(II-20)], 因此, 应有如图中箭头所指示的蒸气流, 它自平表面蒸发出来, 在弯月面上凝聚, 经过毛细管又流回液体的主体。通过如图中所示的翼轮, 可使蒸气流做功。(a) 这一设计是否违反热力学第一定律或第二定律? 解释之。(b) 通过对体系的分析(不依靠第一定律或第二定律), 证明上述结论的全部或部分为谬误的, 并证明此永动机不能工作。

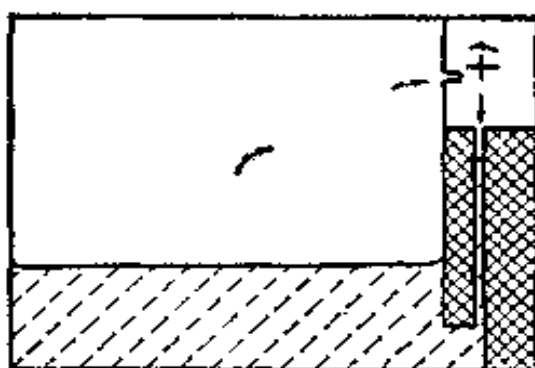


图 II-20

14. 设某水溶液的表面张力随浓度的变化关系可以公式 $\gamma = 72 - 500C$ 代表(若 $C < 0.05M$)。试计算公式 $\Gamma_2^s = KC$ 中的常数 K , 即溶质表面过剩随浓度而变的比例常数, 温度是 25°C 。

15. 表 II-3 是 30°C 时异辛烷-苯溶液的表面张力实验数据。试计算各浓度的 Γ_2^s , Γ_2^N , Γ_1^N 和 Γ_1^s , 并将其对溶液的克分子分数作图。假设溶液是理想的。

表 II-3 异辛烷-苯体系的数据

异辛烷的克分子分数	表面张力, 达因/厘米
0.000	27.53
0.186	23.40
0.378	21.21
0.483	20.29
0.583	19.70
0.645	19.32
0.794	18.74
1.000	17.89

16. Salley^[65]用 ³⁵S 标记 $C_{14}H_{17}OOCCH_2CH(NaSO_3)COOC_8H_{17}$, 研究了它的表面吸附, 得到下列数据: 在一个半径为 1.50 厘米的杯中盛了 2.50 毫升浓度为 0.800×10^{-3} 克分子/毫升的溶液, 用一个半径为 2.50 厘米的计数管测定得起始表面活性为 300 计数/分。(表面吸附很慢, 这个数据是在还没有发生任何可察觉的吸附时测得的)。平衡表面活性为 2000 计数/分。将溶液蒸发成一薄层, 并在与前相同的几何条件下计数, 测得溶液的活性是 2.4×10^4 计数/分。试计算以克分子/厘米² 表示的表面过剩。

17. 请自热力学第一定律和第二定律及有关定义导出式(II-22)。

18. 某蛋白质单分子层含蛋白质 0.80 毫克/米², 20°C 时的表面张力降是 0.035 尔格/厘米²。试求此蛋白质的分子量。

19. 下面二种说法似乎是相互矛盾的, 并且似乎是描述了一种似是而非的情况。(a) 对于一个在恒温恒压下的平衡体系, 某种分子的化学势必是处处相同的; 因此, 若有某液体与其蒸气成平衡(界面是平的), 则此种分子在表面区中的化学势必与其在液体体相中的一样, 所以将一个分子自体相区移至表面区不需要作功。(b) 将一个分子自体相区移至表面区必需作功, 因为这样做意味着增加体系的表面积因而也就增加了体系的表面自由能。

请对上述说法加以讨论, 并解决此表现的矛盾(参考[85])。

20. 表 II-4 是 Nicholas 等^[66]测定 25°C 时不同水蒸气压下汞的表面张力数据。试计算水在汞上的吸附等温线, 作 Γ 对 P 图。

表 II-4 25°C 时水在汞上的吸附

水蒸气压, 大气压	表面张力, 达因/厘米
0	483.5
1×10^{-3}	483
3	482
4	481
5	477
6	467
7.5	459
10	450
15	442
20	438
25	436

21. 液体铋在 550°K 时的表面张力为 380 尔格/厘米², 其临界温度估计

为 4620°K 。试计算铯的 E^* [式(II-16)的]。作合理的假设,并说明之。

22. 利用图 II-8(a) 的数据和式(II-60), 计算环己烷和苯的混合物之表面张力与克分子分数的关系曲线。

23. 试导出液体的蒸发热与液珠半径 r 的关系式。

24. 利用 Langmuir 的表面独立作用原理, 试作定性的计算并确定在乙醇-汞界面上究竟乙醇的定向是以极性基还是非极性基朝向汞相的。

25. 已知各熔盐混合物的 S 值[见式(II-66)]如下: $S_{\text{KNO}_3, \text{NaNO}_3} = 2.11$, $S_{\text{CsNO}_3, \text{NaNO}_3} = 2.93$ (350°C 时)。 KNO_3 , NaNO_3 和 CsNO_3 的表面张力分别是 112, 117 和 96 达因/厘米。试计算下述各体系的表面张力: (a) KNO_3 的克分子分数为 25% 的 KNO_3 - NaNO_3 溶液; (b) KNO_3 的克分子分数为 25% 的 KNO_3 - CsNO_3 溶液。

26. 参考图 II-11, 解释为什么 N_1 趋于 1 时 r_1^* 不象别的 r_i 量那样趋于零。

27. 试估算 25°C 时汞的表面张力。假设汞的液体结构是密堆积的球, 并利用手册中蒸发能和临界温度的数据。

一般参考文献

- R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green and Co., London, 1966.
- R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London, 1939.
- W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Reinhold, New York, 1952.
- L. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed., Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1950.
- G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, 2nd ed. (revised by K. S. Pitzer and L. Brewer), McGraw-Hill, New York, 1961.

原始参考文献

- [1] D. A. Netzol, G. Hoch and T. I. Marx, *J. Colloid Sci.*, **19**, 774 (1964).
- [2] K. L. Wolf, *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Springer-Verlag,

Berlin, 1957.

- [3] R. Eötvös, *Wied Ann.*, **27**, 456 (1886).
- [4] W. Ramsay and J. Shields, *J. Chem. Soc.*, **1893**, 1089.
- [5] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, **13**, 253 (1945).
- [6] A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 147 (1962).
- [7] J. E. Lennard-Jones and J. Corner, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 1156 (1940).
- [8] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).
- [9] F. B. Garner and S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1298.
- [10] O. R. Qualye, *Chem. Rev.*, **53**, 439 (1953).
- [11] R. Grzeskowiak, G. H. Jeffery, and A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4719; O. Exner, *Nature*, **196**, 890 (1962).
- [12] A. S. Skapski, *J. Chem. Phys.*, **16**, 386 (1948).
- [13] K. R. Atkins and Y. Natahara, *Phys. Rev.*, **138**, A437 (1965).
- [14] D. Stansfield, *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 854 (1958).
- [15] C. C. Addison and J. M. Coldrey, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 468.
- [16] J. B. Griffir and H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 390 (1960).
- [17] C. C. Addison, W. E. Addison, D. H. Kerridge, and J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2262.
- [18] I. Lauer mann, G. Metzger, and F. Sauerwald, *Z. phys. Chem.*, **216**, 42 (1961).
- [19] B. C. Allen, *AIME Trans.*, **227**, 1175 (1963).
- [20] V. K. LaMer and R. Gruen, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 410 (1952).
- [21] 见 M. Folman and J. L. Shereshefsky, *J. Phys. Chem.*, **59**, 607 (1955).
- [22] *Chem. and Eng. News*, July 16, 1973, p. 13.
- [23] D. H. Everett, J. M. Haynes, and P. J. McElroy, *Sci. Prog. Oxf.*, **59**, 279 (1971).
- [24] R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949).
- [25] G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York, 1923, p. 248.
- [26] J. C. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2199 (1962).
- [26a] R. Massoudi and A. D. King, Jr., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2262 (1974).
- [27] G. M. Schmid, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 852 (1962).
- [28] A. W. Adamson and L. Dormant, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2055 (1966).
- [29] G. Piccardi, *Ric. Sci.*, **29**, 1252 (1959).
- [30] M. Borneas and I. Babutia, *CR.*, **249**, 1036 (1959).

- [31] C. V. Raman and L. A. Ramdas, *Phil. Mag.*, 3, No. 7, 220 (1927).
- [32] R. C. Brown, *Proc. Phys. Soc.*, 59, 429 (1947).
- [33] C. Gurney, *Proc. Phys. Soc.*, A62, 639 (1947).
- [34] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, Vol. I, p. 219.
- [35] R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, 16, 758 (1948); 17, 118 (1949).
- [36] See also G. Bakker, *Z. phys. Chem.*, A171, 49 (1934).
- [37] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 17, 338 (1949).
- [38] F. Buff, "The Theory of Capillarity," in *Handbuch der Physik*, Vol. 10, S. Flügge and Marburg, Eds., Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- [39] T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- [40] H. Reiss, H. L. Frisch, and E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, 32, 119 (1960).
- [41] S. W. Mayer, *J. Phys. Chem.*, 67, 2160 (1963).
- [42] T. S. Ree, T. K. Ree, T. Ree, and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 41, 524 (1964).
- [43] P. D. Shoemaker, G. W. Paul, and L. E. Marc de Chazal, *J. Chem. Phys.*, 52, 491 (1970).
- [44] W. A. P. Luck, *Disc. Far. Soc.*, 43, 115 (1963).
- [45] W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A88, 303 (1913).
- [46] W. D. Harkins, *Z. phys. Chem.*, 139, 647 (1928); *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- [47] I. Langmuir, *Colloid Symposium Monograph*, The Chemical Catalog Company, New York, 1925, p. 48.
- [48] B. Kamiński and M. Paluch, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 13, 643 (1965); B. Kamiński and T. Młodnicka, *Electrochim. Acta*, 8, 651 (1963).
- [49] R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, 61, 810 (1957).
- [50] E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 150 (1945).
- [51] J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950, Chap. 21.
- [52] T. P. Hoar and D. A. Melford, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 315 (1957).
- [53] I. Prigogine and R. Defay, *J. Chim. Phys.*, 46, 367 (1949).
- [54] H. B. Evans, Jr., and H. L. Clever, *J. Phys. Chem.*, 68, 3433 (1964).
- [55] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green and Co., London, 1966.
- [56] G. Bertozzi and G. Sternheim, *J. Phys. Chem.*, 68, 2908 (1964).

- [57] G. L. Gaines, Jr., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2320 (1969).
- [58] H. Reiss and S. W. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2001 (1961).
- [59] J. G. Eberhart, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1183 (1966).
- [60] B. von Szyszkowski, *Z. phys. Chem.*, **64**, 385 (1908); H. P. Meissner and A. S. Michàels, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2782 (1949).
- [61] E. A. Guggenheim and N. K. Adam, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A139**, 218 (1933).
- [62] E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 397 (1940).
- [63] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 579 (1972).
- [64] J. W. McBain and C. W. Humphreys, *J. Phys. Chem.*, **36**, 300 (1932); J. W. McBain and R. C. Swain, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 608 (1936).
- [65] D. J. Salley, A. J. Weith, Jr., A. A. Argyle, and J. K. Dixon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A203**, 42 (1950); J. K. Dixon, C. M. Judson, and D. J. Salley, *Monomolecular Layers*, Publication of the American Association for the Advancement of Science, Washington, D. C., 1954, p. 63.
- [66] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, Vol. I, p. 63.
- [67] K. Tajima, M. Muramatsu, and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1991 (1970).
- [68] K. Tajima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3063 (1970).
- [69] K. Sekine, T. Seimiya, and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 629 (1970).
- [70] N. H. Steiger and G. Aniansson, *J. Phys. Chem.*, **58**, 228 (1954).
- [71] K. Shinoda and K. Ito, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1499 (1961).
- [72] S. J. Rehfeld, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 46 (1969).
- [73] J. W. McBain and L. A. Wood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A174**, 286 (1940).
- [74] G. Nilsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1135 (1957).
- [75] S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **71**, 738 (1967).
- [76] T. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 531 (1968).
- [77] J. W. McBain, J. R. Vinograd, and D. A. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 244 (1940); J. W. McBain, T. F. Ford, and D. A. Wilson, *Kolloid-Z.*, **78**, 1 (1937).
- [78] A. M. Posner, J. R. Anderson, and A. E. Alexander, *J. Colloid Sci.*,

- 7, 623 (1952).
- [79] J. Guastalla, *CR.*, 208, 1078 (1939).
- [80] M. Volmer and P. Mahnert, *Z. phys. Chem.*, 115, 239 (1925); M. Volmer, *ibid.*, 115, 253 (1925).
- [81] F. Hauxwell and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 473 (1970).
- [82] C. L. Cutting and D. C. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4067; M. Blank and R. H. Ottewill, *J. Phys. Chem.*, 68, 2206 (1964).
- [83] H. B. Bull, *Advan. Protein Chem.*, 3, 95 (1947).
- [84] See F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, 68, 3515 (1964) 及前文.
- [85] E. H. Lucassen-Reynders and M. van den Tempel, *Proc. IVth Int. Cong. Surface Active Substances, Brussels, 1964*, vol. II, J. Th. G. Overbeek, ed., Gordon and Breach, New York, 1967, p. 779.
- [86] I. Traube, *Ann.*, 265, 27 (1891).
- [87] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848 (1917).
- [88] F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, and F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, p. 46, September 1965.
- [89] M. R. Nearn and A. J. B. Spaul, *Trans. Far. Soc.*, 65, 1785 (1969).
- [90] M. E. Nicholas, P. A. Joyner, B. M. Tessem, and M. D. Olson, *J. Phys. Chem.*, 65, 1373 (1961).

第三章 液体基底上的表面膜

§ III-1 引言

大量证据表明将微溶物放在液体-空气界面上可展开成膜,且往往是单分子层的。虽然在原则上这类体系的热力学和 Gibbs 单分子层的一样;但在此处不易测定物质在溶液中的浓度。事实上,通常对这类体系的溶液浓度不很注意,甚至也很少利用 Gibbs 公式去作可能的计算;而着重在直接测定界面的性质本身。下面针对一些实验结果和结论作较详细的讨论。

首先,我们简略评述一下关于这个问题的历史发展。Gaines^[1]在他的专著中提醒我们,Pliny 和 Plutarch 都曾指出过在波涛汹涌的海上油有平浪的作用,以及 1774 年 Benjamin Franklin 特为作了较定量的实验,提到一茶匙的油就足以使一个半英亩的池塘平静下来。嗣后,1890 年 Rayleigh^[2]指出为制止樟脑在水面上的不规则移动,只需将油酸展开在水面上形成一个厚度只有 16 埃的膜就够了。此即油酸分子大小的上限值,并因而可得油酸分子量的上限值。由此可估算出 Avogadro 数的最低值,估算所得结果的数量级大致是正确的。

约在同时期,Pockels 女士^[3]指出如何用障片将膜控制在一定的范围内;利用这种方法,她发现在膜的面积相当于约 20 埃²/分子(Pockels 点)以前时,脂肪酸膜的表面张力很少变化。1899 年 Rayleigh^[4]对 Pockels 点提出了合理的解释,他指出在此点时表面上的物质分子恰好彼此紧挨。表面膜的图象可以这样想象,分子都“浮”在表面上,在实际相互接触以前,分子之间的相互作用很小。在 Pockels 点压缩膜,把压缩能加进了膜,有效地降低了形成更多表面的总自由能;也就是说表面张力降低了。

这些早期的实验还弄清了单分子膜对于浮障会施以一种物理力。若以线做成的圈放在水面上，再把一些表面活性物质在圈内水面上展开，则原来在水面上松宽的线圈就变成张紧的圆圈了。物理上说，这可以看作是膜内分子撞击障物(线圈)的结果。Devaux^[5]发现膜在液体表面上展开时能将滑石粉推向一边，有的膜易于为气流所破坏，有的则相当坚固。

Langmuir^[6]在1917年发展了一种新的实验技术，大大地推动了单分子膜的研究。这种实验装置如图 III-1 所示，其中一边是硬而可调节的障片(A)，另一边是一个浮障片(B)，膜就展开并控制在这二个障片之间。在浮障二端的空隙处，接有二个可喷空气的小嘴(F, F')，以防膜从浮障二端空隙处外漏。用此装置可直接测量作用在浮障上的力，即膜压力 π (§II-7)。和 Pockels 女士一样，他发现只要使滑障紧挨表面移动，很易扫除表面上的膜，在障片向前移动时，后面就留下了干净水的新鲜表面。浮障连在一悬置的支棱(K)上，利用它可以测定施加在浮障上的力。障片系用涂了石蜡的纸制成，故不为水润湿。

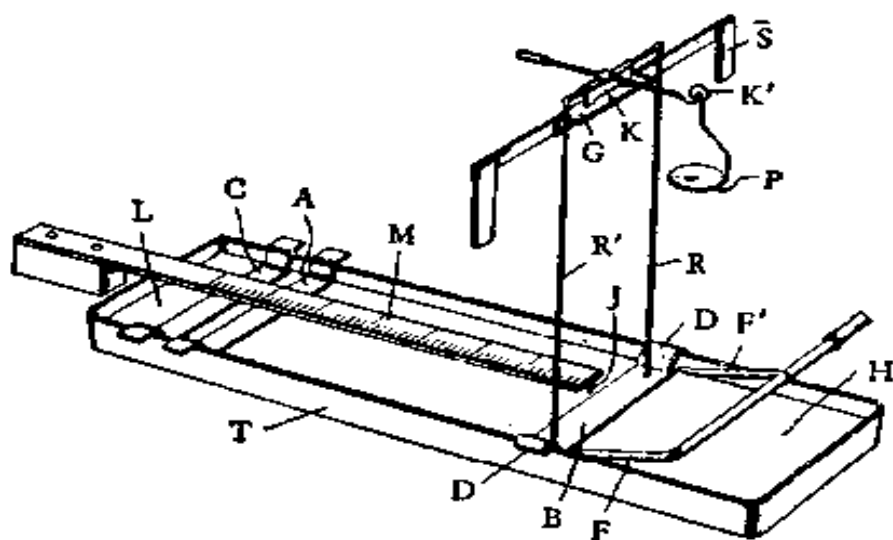


图 III-1 Langmuir 的膜天平^[6]

Langmuir 还特别强调了研究纯净物质的意义，而以往用的都是各种天然油类。他发现棕榈酸、硬脂酸和虫蜡酸的极限面积(在 Pockels 点)皆是 21 埃²/分子。(为便利读者，在表 III-1 中列出本章

中最常提到的碳氢化合物衍生物的普通名称。)

碳氢链长度在 16—26 个碳原子之间变化时，极限面积不变。这一实验结果只能用分子在表面上是垂直定向的来解释。自棕榈酸的分子量和密度，可求得其分子体积为 495 埃³；分子占的面积为 21 埃²，则边长约 4.5 埃，而长度须约 23 埃。用这一方法使我们

表 III-1 长链化合物的普通名称

化 学 式	名称 ¹⁾	日内瓦名称
$C_{10}H_{21}COOH$	十一酸	十一酸
$C_{11}H_{23}OH$	十一醇	1-十一醇
$C_{11}H_{23}COOH$	桂酸	十二酸
$C_{12}H_{25}OH$	桂醇, 十二醇	1-十二醇
$C_{12}H_{25}COOH$	十三酸	十三酸
$C_{13}H_{27}OH$	十三醇	1-十三醇
$C_{13}H_{27}COOH$	肉豆蔻酸	十四酸
$C_{14}H_{29}OH$	十四醇	1-十四醇
$C_{15}H_{31}COOH$	棕榈酸	十六酸
$C_{16}H_{33}OH$	十六醇	1-十六醇
$C_{16}H_{33}COOH$	十七酸	十七酸
$C_{17}H_{35}OH$	十七醇	1-十七醇
$C_{17}H_{35}COOH$	硬脂酸	十八酸
$C_{18}H_{37}OH$	十八醇	1-十八醇
$C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$	反油酸	反-十八烯-9-酸
$C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$	油酸	顺-十八烯-9-酸
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8OH$	油醇	顺-十八烯-9-醇
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8OH$	反油醇	反-十八烯-9-醇
$C_{18}H_{37}COOH$	十九酸	十九酸
$C_{19}H_{39}OH$	十九醇	1-十九醇
$C_{19}H_{39}COOH$	花生酸	廿酸
$C_{20}H_{41}OH$	甘醇, 花生醇	1-甘醇
$C_{21}H_{43}COOH$	薏苡酸	廿二酸
$CH_3(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	芥酸	顺-廿二烯-13-酸
$CH_3(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	顺羌酸	反-廿二烯-13-
$C_{27}H_{55}COOH$	虫蜡酸	廿六酸

1) 一般含偶数碳原子的酸有专门的名称，因为这些化合物系存在于植物或动物脂肪中的天然产物。

开始得到了不仅是分子大小，而且是分子形状和取向的有关知识。

上述界面上分子定向的证据，连同在 § II-3 中所作的考虑，清楚地说明分子是以极性部分指向水、碳氢链尾朝着空气的方式定向的。另一方面，自 Gibbs 单分子层的研究得出的证据 (§II-7)，说明较小的分子有平躺在表面的倾向。下面将看到分子的取向不仅为分子的化学结构所决定，而且还和其他变数如膜压力 π 等有关。

再对历史的梗概简略地说几句。单分子层的研究在两次大战之间的年代里得到了迅速的发展，成为一种精确和成熟的科学；其中有卓越贡献的是 Langmuir, Adam, Harkins 和 Rideal。第二次大战之后，这方面的定量研究甚至更活跃了，但一般说来落后于科学工作的巨大发展，与一些大的研究中心结合也较少。认为固体界面比液体的较易认识这一信念，使重点移向了前者*；但这些课题并不是真能分开的，并且其中之一取得的进展会刺激另一个的发展。作为特殊的例证，应用各种分子光谱研究固体界面所取得的巨大进展对流体界面的研究已有越来越大的影响。

最后对名词定义作些说明。在前面的讨论中，膜和单分子膜是有点混用的；严格而论，膜是指展开在表面上的一层物质，这种膜的厚度很小，小到重力效应可以忽略。单分子膜或简称单层是指厚度只有一分子的膜。双重膜(duplex film)是有足够厚度的膜，故其有二个独立的界面(例如液体-膜和膜-空气)，各有其特征的表面张力。此外，放在界面上的物质可能形成“透镜”，即一种形状由重力控制、有一定大小的厚层。上述情况有时可能会结合出现；例如将某种物质置于水面可能展开成一单分子层，而过剩的部分则集中成为透镜**。

* 由于液体的界面提供了一种能量均匀的平滑表面，因此原来设想也许比固体的界面简单些；但因液体界面往往涉及到分子定向、界面溶液等等，使问题比原来设想的要复杂得多。——译者注

** 关于不溶物表面膜的扼要介绍，可参看：顾惕人，化学通报，1962，406；1964，361。——译者注

§ III-2 一种液体在另一种液体上的展开

在进入本章的主题,即液体表面上展开膜的性质之前,我们先讨论更一般的问题,即一种物质在液体表面上的展开作用。关于展开是否能发生可以作出肯定的普遍说法,而且这种现象本身也是有意义的。

在此节之后,将评述有关膜性质的各种测定技术,再讨论测定结果及其解释。

A. 展开的判据

将一定量的某物质放在液体表面上,使其开始时以适当的厚度存在,如图 III-2 所示,则可能发生两种情况。这类问题最好用所谓的展开系数来处理。

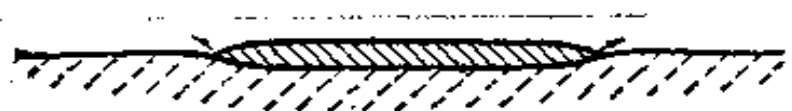


图 III-2

在恒温恒压下,图 III-2 所示的体系之表面自由能的微小变化,可由下面的全微分给出:

$$dG = (\partial G / \partial \mathcal{A}_A) d\mathcal{A}_A + (\partial G / \partial \mathcal{A}_{AB}) d\mathcal{A}_{AB} + (\partial G / \partial \mathcal{A}_B) d\mathcal{A}_B \quad (\text{III-1})$$

但

$$d\mathcal{A}_B = -d\mathcal{A}_A = d\mathcal{A}_{AB}$$

其中液体 A 是基底,同时

$$(\partial G / \partial \mathcal{A}_A) = \gamma_A, \text{ 等.}$$

系数 $-(\partial G / \partial \mathcal{A}_B)_{\text{面积}}$ 是液 B 在液 A 上展开成膜时的自由能变化,叫作 B 在 A 上的展开系数。由此可得:

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{III-2})$$

若展开时伴随自由能降低,则 $S_{B/A}$ 是正的,即展开是自发的。自粘附功和内聚功的定义[式(II-51)和(II-52)],可知展开系数是 A 对 B 的粘附功和 B 的内聚功之差:

$$S_{B/A} = W_{AB} - W_{BB} \quad (\text{III-3})$$

式(III-2)和(III-3)所描述的过程可以图 III-2 来说明,图中是物质 B 形成的厚膜或双重膜;这是 S 为正时,将一种液体加到另一种液体表面上时实际遇到的第一种情形。一般说,将具有低表面张力的液体放在高表面张力的液体上时即发生此种情况。表 III-2 中列有某些这类数据,由表可见苯和长链醇应能在水面展开,而 CS_2 和 CH_2I_2 应保持透镜状。汞是一个极端的例子,几乎任何液体都能在汞面上展开成膜,如表中数据所指示的那样。反之,高表面张力的液体预期不能在具有低得多的表面张力的液体上展开;所以表 III-2 中所有的 $S_{A/B}$ 都是负的。

表 III-2a 20°C时各种液体在水面上的展开系数

液体 B	$S_{B/A}$	液体 B	$S_{B/A}$
异戊醇	44.0	硝基苯	3.8
正辛醇	35.7	己烷	3.4
庚醛	32.2	庚烷(30°C)	0.2
油酸	24.6	二溴乙烷	-3.2
壬酸乙酯	20.9	邻溴甲苯	-3.3
对甲基异丙基苯	10.1	二硫化碳	-8.2
苯	8.8	碘苯	-8.7
甲苯	6.8	三溴甲烷	-9.6
异戊烷	9.4	二碘甲烷	-26.5

表 III-2b 各种液体在汞面上⁽⁷⁾

液体 B	$S_{B/A}$	液体 B	$S_{B/A}$
碘乙烷	135	苯	99
油酸	122	己烷	79
二硫化碳	108	丙酮	60
正辛醇	102	水	-3

表 III-2c 在水面上开始和最后的展开系数^[7,8]

液体 B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
异戊醇	23.7	23.6	25.9	5	44	-2.7	-54	-1.3
苯	28.9	28.8	62.2	35	8.9	-1.6	-78.9	-68.4
CS ₂	32.4	31.8		48.4	-7	-9.9	-89	
正庚醇	27.5			7.7	40	-5.9	-56	
CH ₂ I ₂	50.7			41.5	-27	-24	-73	

表 III-2d 在汞面上开始和最后的展开系数*

液体 B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
水	72.8	(72.8)	448	415	-3	-40	-817	-790
苯	28.8	(28.8)	393	357	99	7	-813	-721
正辛烷	21.8	(21.8)	400	378	85	0	-841	-756

* 在汞面上的平衡膜压力数据引自文献[9]。

现在来看并发的问題。式(III-2)中 A 和 B 的表面张力都是纯液体的。但是当二种物质接触时,它们将互相饱和,故 γ_A 将变为 $\gamma_{A(B)}$, γ_B 变为 $\gamma_{B(A)}$ 。在这里我们规定所指定的相为括号中的相或物质所饱和。这样,相应的展开系数可写为 $S_{B(A)/A(B)}$ 。

对于苯在水面上的情形,可得:

$$S_{B/A} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 \quad (\text{III-4})$$

$$S_{B(A)/A} = 72.8 - (28.8 + 35.0) = 9.0 \quad (\text{III-5})$$

$$S_{B(A)/A(B)} = 62.2 - (28.8 + 35.0) = -1.6 \quad (\text{III-6})$$

故最后的展开系数是负的;因此若将苯加到水面上,开始时发生快速展开,然后,由于发生了相互饱和作用,苯又缩回形成透镜。但这时留下的水面并不是纯的,而是相当于苯在水中所成饱和溶液的 Gibbs 单分子层(或是相当于与饱和苯蒸气成平衡的苯膜),其表面张力为 62.2。

以苯为例所说明的情况对于以水为基底的场合是相当普遍的。低表面张力液体将有正的起始展开系数,但最后的展开系数接近于零或是负的;这大致是因为 Gibbs 单分子层的膜压力 \neq 总

是很大,足以使水-空气界面的表面张力降至低于另二个界面的表面张力之和. 所以对于有机液体在水上的情形,看来平衡时一般总是单分子层加上过剩液体集中而成的透镜.

展开系数 $S_{B(A)/A}$ 可以直接测定, Zisman 等^[9a] 曾报道过许多这类数据. (注意习题 III-2.)

在界面张力的处理方面已有了相当的理论发展. 所用的方法与式(II-48)的相似,但应用了平均密度而不是实在的径向分布函数——对于象表 III-2 中那样的体系一般没有可利用的这种函数,如图 III-3 所说明的那样,扩大液 A 和 B 之间界面所需之功或自由能可看作是将 A 和 B 分子分别引入各自的液体-蒸气界面所需功之和,或 $\gamma_A + \gamma_B$, 减去横越界面的相互作用自由能. 自式(II-51)知

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_{AB}$$

要求作理论计算的是使二个界面分离的功, W_{AB} , 若知 A-B 相互作用的势能函数,即可解决此问题. Girifalco 和 Good^[6] 假设可采用几何平均规则 [$\epsilon_{AB}(r) = \{\epsilon_A(r)\epsilon_B(r)\}^{1/2}$, 参看式(II-48)], 得出:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma_A\gamma_B)^{1/2} \quad (\text{III-7})$$

其中 Φ 是二液体克分子体积的函数;根据经验,其值在 0.5—1.15. 倘若用 Skapski 型的方法,除最近邻的相互作用外,其他相互作用一概略去[见式(II-17)],则也能得出式(III-7)^[10].

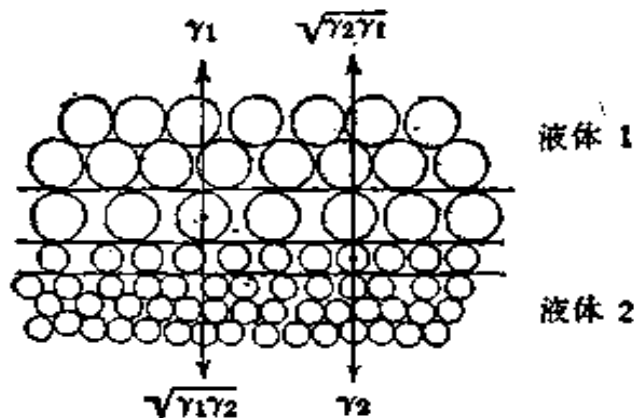


图 III-3 为计算界面张力的 Good-Fowkes 模型^[11]

分子间力有不同的类型(色散、偶极-偶极、氢键等,参看 § VI-1),但是在 A-A 或 B-B 相互作用中有重要贡献的分子间力类型也可能在 A-B 相互作用中并不重要。设以水-碳氢化合物体系为例。对于水,势函数 $\sigma_w(r)$ 中氢键有重要的贡献,但在水-碳氢化合物相互作用的势函数 $\sigma_{wH}(r)$ 中不存在氢键的贡献。认识到这一点,式(III-7)的更普遍形式可写成:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\phi(\gamma'_A \gamma'_B)^{1/2} \quad (\text{III-8})$$

其中 γ'_A 和 γ'_B 分别代表液体 A 和 B 只含与 A、B 间相互作用同类型的分子间力时的表面张力(见文献 [11—14])。对于碳氢化合物, Fowkes^[11] 假设 $\sigma_H(r)$ 完全是色散相互作用的贡献,同样对于水-碳氢化合物体系的 $\sigma_{wH}(r)$ 也是这样,于是式(III-8)变成:

$$\gamma_{wH} = \gamma_w + \gamma_H - 2(\gamma_w^d \gamma_H)^{1/2} \quad (\text{III-9})$$

其中 ϕ 已近似地取为 1, γ_w^d 是色散效应单独对水的表面张力之贡献。许多体系很好地服从式(III-9), 20°C 时 $\gamma_w^d = 21.8$ 尔格/厘米²^[15], 如表 III-3 数据所示。这样得出的 γ_w^d 基本上是经验数量, Good^[13] 估计真实值约低 2 尔格/厘米²。

表 III-3 20°C 时 γ_w^d 的计算值(尔格/厘米²)^[15]

碳氢化合物	γ_H	γ_{wH}	γ_w^d
正己烷	18.4	51.1	21.8
正庚烷	20.4	50.2	22.6
正辛烷	21.8	50.8	22.0
正癸烷	23.9	51.2	21.6
正十四烷	25.6	52.2	20.8
环己烷	25.5	50.2	22.7
十氢化萘	29.9	51.4	22.0
白油	28.9	51.3	21.3

在 Good-Fowkes 处理中计算的是将界面分离为两个纯液体表面的功,因此出现在式(III-7)和(III-8)中的是 γ_A 和 γ_B , 而不是 $\gamma_{A(B)}$ 和 $\gamma_{B(A)}$ 。若液体 A 和 B 是它们自己的溶液,则分离的过程可看作是产生了假想的表面 A 和 B,其成分和各自的体相一样。这样 Good^[13] 得出:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_{AB})^{1/2} \quad (\text{III-10})$$

对二组分溶液,这些 g 可近似地写作:

$$g_A = N_{1,A}\gamma_1 + N_{2,A}\gamma_2 \quad (\text{III-11})$$

$$g_B = N_{1,B}\gamma_1 + N_{2,B}\gamma_2$$

其中 γ_1 和 γ_2 是纯液体的表面张力, N 代表溶液的克分子分数.

在 § VII-5B 中将进一步讨论这些处理,但在这里可指出一些保留. 一个问题是得到了式 (II-51) 中的 ω_{AB} , 在计算步骤中假设二液相的体相结构和组成一直到表面都保持不变, 并且在分离过程的各阶段也都不变, 这是否正确^[16,17]. 作为可逆的分离过程应当承认在分离时表面密度和组成都会改变, 式 (III-7) 中的 γ_A 和 γ_B 应为 $\gamma_{A(B)}$ 和 $\gamma_{B(A)}$ 所代替. 若我们将式 (III-10) 应用于溶液-蒸气界面, 即令 B 相为蒸气相, 则问题就更明显了. 因此时 g_B 为零, 式 (III-10) 即成 $\gamma_{AB}(=\gamma_A) = g_A$, 显然这是不正确的. Girifalco-Good 公式 (III-7) 及其同类关系能有惊人的好结果这一事实, 可能是因为在推导中有的误差相互抵消了.

得出式 (III-9) 时所作的假设也有疑问^[18], 也就是说水-碳氢化合物相互作用是否仅仅是色散力. 有很好的证据说明在第一层碳氢化合物与水之间有强的极性力^[19-21]. 水-碳氢化合物的高界面张力, 从而[由式 (II-51)] 低的粘附功都可以用修正的 γ_w^d 概念来解释. 在二相分离的可逆过程中, 水面上留下厚度接近单分子层的碳氢化合物膜. 因此对抗相互作用所需的功, 主要是为了克服膜-碳氢化合物的相互作用, 而不是水-碳氢化合物的. 有效 γ_w , 即 γ_w' , 是膜-空气界面的. 因膜-空气界面近似于碳氢化合物-空气界面, 故可望 $\gamma_w' (= \gamma_w^d)$ 约为 20 尔格/厘米².

早于式 (III-7) 的是一个叫作 Antonow 规则^[22] 的经验关系, 即:

$$\gamma_{AB} = |\gamma_{A(B)} - \gamma_{B(A)}| \quad (\text{III-12})$$

许多体系服从此规则, 但现在已知也有许多例外. 正如 Harkins^[23] 所指出的, 若此规则严格正确, 则 $S_{B(A)/A(B)}$ 应恰好为零, 此处 B 代表表面张力较低的液体. 但这与一般的实验结果矛盾(注意表 III-2c). 用简单的物理图象即可认识此规则. 在液体 A 的表面上应是物质 B (具有较低表面张力的) 的 Gibbs 单分子层或吸附膜. 倘若我们将此膜当作具有体相液 B 的性质, 则 $\gamma_{A(B)}$ 即为双重表面的界面张力, 等于 $[\gamma_{AB} + \gamma_{B(A)}]$. 注意此图象与前面讨论 γ_w^d 时所用到的有相似处.

最后要指出, 前曾说过平衡展开系数一般是负的, 因此若以过量的物质 B (表面张力较低的) 放在液 A 上, 平衡时将是 B 的 Gibbs 单分子层加上过剩

的 B, 后者是作为体相留下的(若 B 是液体即成透镜), 若 A 是固体则有重要的例外。如在第七章中讨论的, 从许多情形看来 B 的厚度无定限的膜或双重膜是稳定的; 换句话说, 液-固接触角为零。另一类例外是, 若有能强烈吸附于油-水界面的第三组分存在, 一定有可能得到稳定的展开, 即双重膜。例如极低浓度的油酸钠能使石蜡油和水之间的界面张力自 41 达因/厘米降至 7.2 达因/厘米, Langmuir^[23]发现油膜展开在表面活性溶质的气体型 Gibbs 单层上可得稳定的双重膜(见 § III-6B)。

B. 展开过程的动力学

有些工作的目的是研究展开过程本身。很早就注意到^[24]由于展开而引起的扰动只限于展开物正在扩展的周围邻近。例如用滑石粉或其他惰性粉末洒在水面上, 再加上一小滴油, 则由于油的展开会把滑石粉推向一边, 使油膜的周围形成隆起的脊峰, 但离得远一些的滑石粉完全未被扰动。由此可见展开的“推动力”位于油和水的界面线上, 这种“推动力”可看作是界面上分子热运动具有稳定倾向, 并从而导致快的净运动。Cary 和 Rideal^[25]发现油酸在水面上的展开速度约为 20 厘米/秒。Davies 和 Rideal^[30]引证的一些工作表明, 展开速度正比于 S (可假定是 $S_{B/A}$), 而与体相粘度成反比。近来 Amhad 和 Hansen^[26]测定油酸在甘油薄层上的展开速度, 发现服从下式:

$$x^2 = (2h\pi/\eta)t \quad (\text{III-13})$$

其中 x 是指膜压力为 π 、基底的厚度为 h 、基底的粘度为 η 时在时间 t 时的展开距离(在单向的展开实验中)。因为推动力 $-d\pi/dx$ 为基底的摩擦阻力所平衡, 所以在他们推导式(III-13)时引进了厚度 h 。当基底层厚度约为 0.2 厘米以上时, 式(III-13)就不再成立了。在另一研究^[27]中, 发现各种醇在水基底(“无限”深的)上的展开速度基本上正比于 $-d\pi/dx$, 但低于与基底粘度成反比的关系。

纯晶体的展开速度很慢, 除非在一定的临界温度以上^[30]; 并且与物质所成的单分子层是固态的还是扩张态的(见 § III-4)也有一定程度的关系。晶体的展开速度还与方向有关, 这取决于晶体的外形, 可能是晶面。在这种情况下, 由于不平衡会导致固体颗粒作快速的旋转运动, 就象樟脑放在干净水面上时那样。

展开速度在利用单分子层控制蒸发(见 § III-9)的新工艺中是一个重要问题; 在相反的意义它也是重要的, 例如在精密轴承的润滑以及在钟表中,

我们希望小油滴留在那里而不致因展开而消散。Zisman 等曾发现展开速度可因少量杂质的存在而增加或降低；特别是，被强烈吸附的表面活性剂能形成一种油不能在上面展开的膜^[31]。

上面提到的展开速度与基底粘度的依赖性，指示膜的确与液体体相有强烈的相互作用，因而不能将其看作只是二维世界中自由移动的分子所作的贡献。这一点也使单分子层粘度的解释复杂化了 (§ III-3c)。它也是所谓 Marangoni 效应，即通过得力于表面张力梯度的运动能带动体相物质的效应的一个方面。一个著名的例子*是玻璃杯中的酒会在杯壁形成“泪”。在此例中，醇自玻璃壁上弯月形膜中蒸发出来，引起局部的表面张力升高，结果导致表面并伴随有体相一起向上流动，聚集而成的滴又流回杯中液体相。反过来的效应，即倘若挥发组分是升高表面张力的，则会使边界后退。Sterling 和 Scriven^[32]曾对这些效应(有很多)作了评述。

C. 透 镜

Langmuir^[33]， Miller^[33]， Donahue 和 Bartell^[34]都曾考虑过浮在液面的透镜之平衡形状。图 III-4 是油在水面上所成透镜的侧视。以力表示三个表面张力，并以 Newman 的三角形原理处理这三者之间的平衡，可得：

$$\gamma_{A(B)} \cos \gamma = \gamma_{B(A)} \cos \beta + \gamma_{AB} \cos \alpha \quad (\text{III-13a})$$

Donahue 和 Bartell 用几种有机醇-水体系证实了式(III-13a)**。

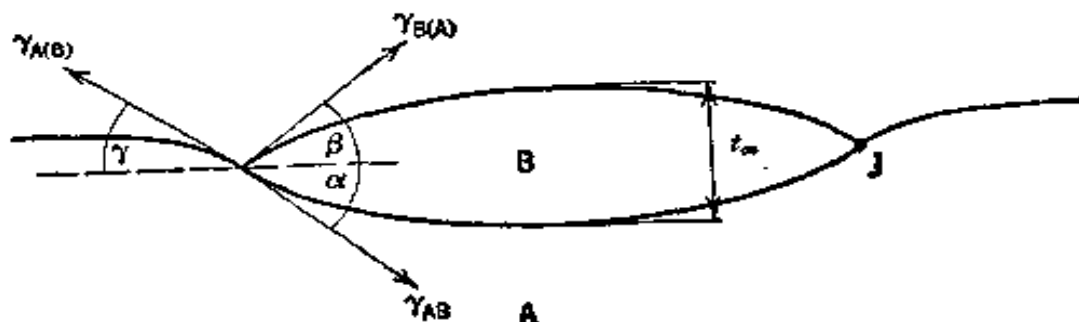


图 III-4 水面上的透镜侧视

对于很大的透镜，有极限厚度 t_m 。Langmuir 得出下式：

$$t_m^2 = -2S\rho_A / 2\rho_B \Delta\rho \quad (\text{III-13b})$$

此式将极限厚度与展开系数和液体密度 ρ_A 和 ρ_B 联系起来。实际上，实验

* 原文指出，这是取自《圣经》的例子。——译者注

** 原文误为式(III-10)，已改正。——译者注

得出的厚度 t 可比 t_0 大相当多, 因为在图中 J 点处有线性张力 f 的压缩效应。对于石蜡油, f 约为 6 达因。

Princen 和 Mason^[35] 曾对透镜的各种可能外形的分析作了推广和普遍化, 其中包括在互不混溶的二液体之间界面上的透镜这种情况。

§ III-3 研究单分子膜的实验技术

在讨论不溶物的膜时, 物质在溶液中的浓度不再是便于测定的实验量了, 但 F 值却是已知的, 因它就是放在单位面积上的物质质量。又此时往往利用膜天平直接测定膜压力 π , 而不是表面张力。此外也可测定表面电势、表面粘度等。下面将讨论这些量的意义以及测量的方法。

A. π 的测定

膜压力 π 定义为纯溶剂的表面张力和覆盖了膜后的表面张力之差。因此原则上说, 任何测定表面张力的方法都可应用。但是, 多数利用毛细现象的方法由于种种原因对覆盖了膜的表面是不适宜的; 主要的例外是 Wilhelmy 吊片法 (§I-8), 此法很适用于流体膜^[36], 并能测定低值, 其精确度可达 0.01 达因/厘米。

实验手续如下。将载片一部分浸入液体, 或是测定向上拉力固定时载片高度的变化, 或是固定载片的位置测定拉力的变化。若是后者, 则

$$\pi = \Delta\omega/p \quad (\text{III-14})$$

其中 $\Delta\omega$ 是拉力的变化, 可用天平测定(见图 I-17), p 是载片的周长。载片的材料可以用玻璃、铂和云母。

此法有二个缺点。一是测定的是 γ 或 γ 的变化, 而不是直接测定 π 。这样做的后果是使由于温度的漂移或意外的杂质引起的 γ 变化都错误地归诸于膜压力的变化了。二是需保证接触角为零; 虽然对于纯液体一般不成问题, 但对于覆盖了膜的表面则不然, 因为成膜物会吸附在载片上。这个问题有时很严重; 将载片粗糙化会有所改进, Gaines^[37] 总结了近来关于这方面技术的文献。另一方面, Wilhelmy 吊片法的实验设备较简单、便宜, 使用也方便, 其精确度能和下面要叙述的膜天平不相上下。

多数情况下皆应用膜天平直接测定膜压力 π 。图 III-1 是实验的装置，此法的原理是直接测定作用在把膜和干净溶剂表面分开的浮片上的水平力。自 Langmuir 应用此法以来，膜天平已有了相当细致的改进，现在许多实验室都已能将膜压力测量到百分之几的达因/厘米。Gaines^[1,37]曾详细评论过测定膜压力的各种方法。

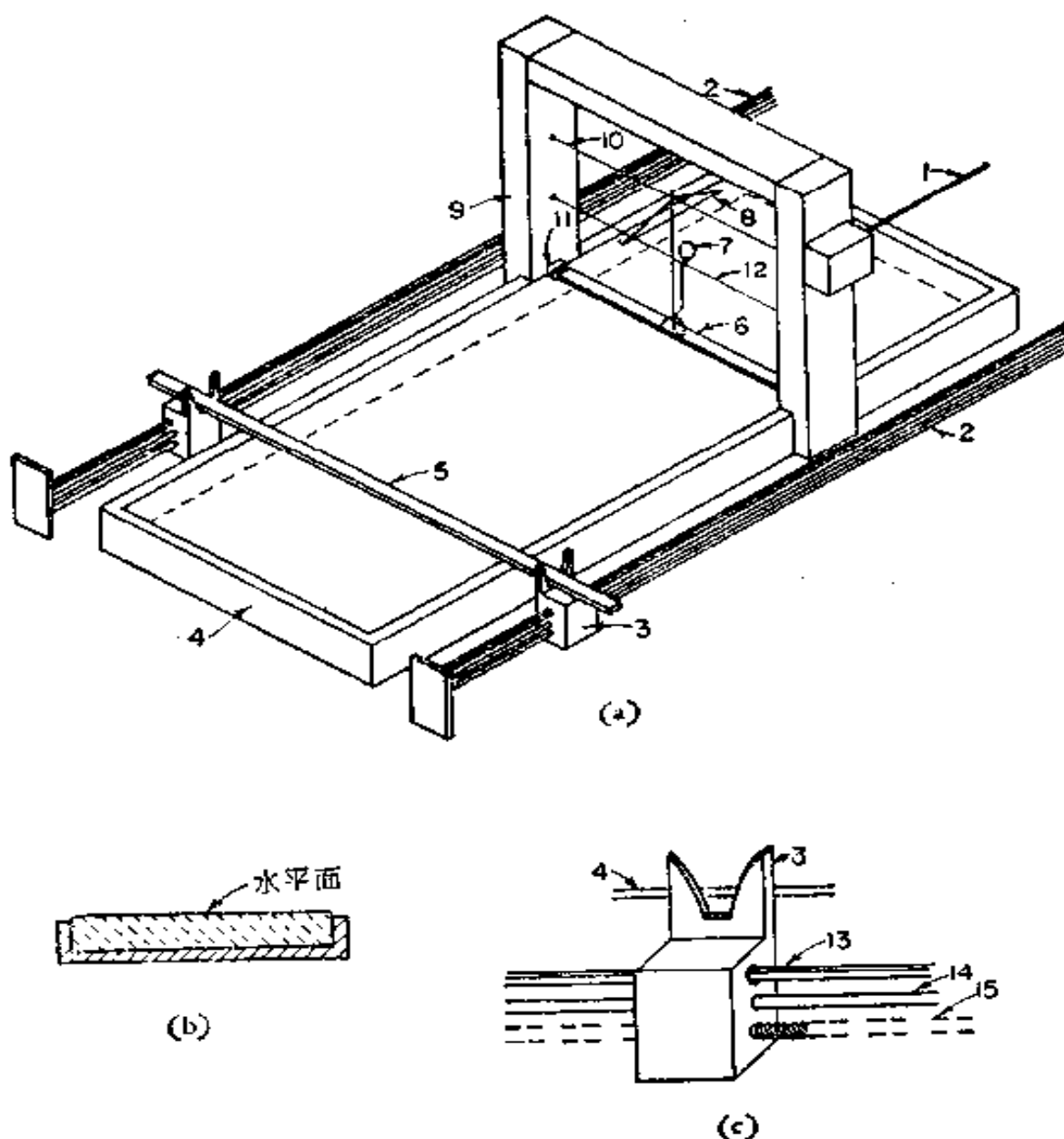


图 III-5 近代膜天平

1 扭丝控制器；2 滑障控制器；3 滑障的支架；4 浅盘；5 扫清表面和控制膜面积用的滑障；6 浮障；7 镜子；8 校正臂；9 主架；10 扭丝；11 金箔障；12 架镜子的丝；13 高度控制器；14 导杆；15 螺旋推进杆。

图 III-5 是近代膜天平的一般外貌。其中长方形的浅盘长 2—3 英尺,宽 1 英尺,系用黄铜、不锈钢、玻璃或聚四氟乙烯制成的。为了扫清表面(见后)和将膜控制在表面内,水面必须高出盘边[如图 III-5(b) 所示];因此若盘是以金属或玻璃制成的,则需涂以石蜡、漆等以保证接触角是大的。当然,要注意小心清除表面活性的污染物^[33]。

主架位于离浅盘一端之 1/3 处,架柱上附有扭丝、镜子和悬挂浮障的系统。浮障本身是一个薄的窄条,是涂了塑料的云母、铜或铂,或是聚四氟乙烯条,能在表面自由漂浮。在浮障二端与浅盘的间隙用薄金箔或塑料片封闭,要既能防止膜的外逸,又不妨碍浮障的自由移动。另用一根硬金属丝将浮障和扭丝相连,通过此金属丝可对浮障施以力。浮障还与带有镜子的第二根金属丝相连,因此只要浮障一旦移动,就会带动镜子转动,利用镜子的反射光点之位移可精确测量移动了多少。

膜天平第二个主要组成部分是扫清表面的装置。如图 III-5,这种装置由浅盘二边的二个支架所支持。此二支架可沿导杆移动,并可通过长的螺旋推进杆使其横越整个浅盘。此外,这二个支架还可通过方形杆的控制使其升降,如图 III-5(c) 所示。

精密的研究需将膜天平置于空气恒温箱中,所有的控制都可在箱外操作。测定步骤一般如下。先将浅盘盛满基底液,并使系统逐渐达到热平衡。在浅盘一端放上一些扫清表面用的长棒(是涂了石蜡或其他涂层的方形黄铜或玻璃棒)。操作扫除控制器以扫清浮障前后的液体表面。实行时先将长棒移至盘一端,并降至浅盘边上,然后再将其向浅盘之末端移动,这样就能带走棒前表面上的灰尘或其他杂质。这种操作要重复多次,每次都用于干净的棒,待表面干净后,核对浮障的定点,即可将膜展开在表面上。

表面成膜物称重很不方便,因只有十分之几毫克,虽然这样做也是可以的。通常将欲研究的物质溶于某种挥发性溶剂中,如苯或石油醚,然后小心地将一定量的溶液加到浮障前的表面上。待溶剂挥发之后,在浮障和滑障(其位置远在浅盘的末端)之间的表面上留下了待研究的成膜物。将滑障一次次向前移动,每移动一次后的膜压力可以从转动扭丝的度数测得。扭丝的转动是为了使浮障保持在原来的位置。最后再将所得数据转换为 π 和 σ 。

无论是 Wilhelmy 吊片或膜天平的自动化都是有意义的,因其不仅解放了劳力,而且也保证了压缩速度的稳定、平滑;在作动力学研究时,还可在恒压下测定膜面积与时间的关系。Gaines^[34, 37] 在其专著中对这类设备作了叙述。用电功率转送器和灵敏的光学定位设计可以代替传统的扭丝;一种这类

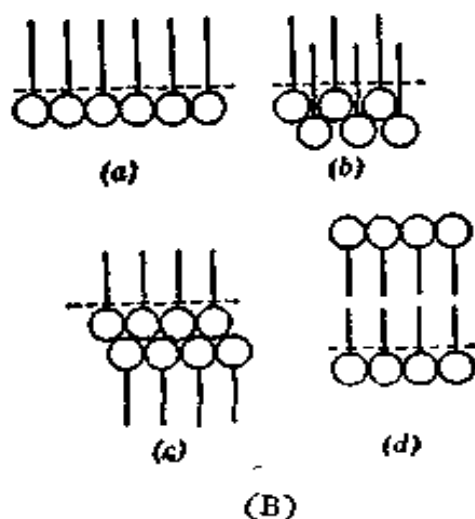
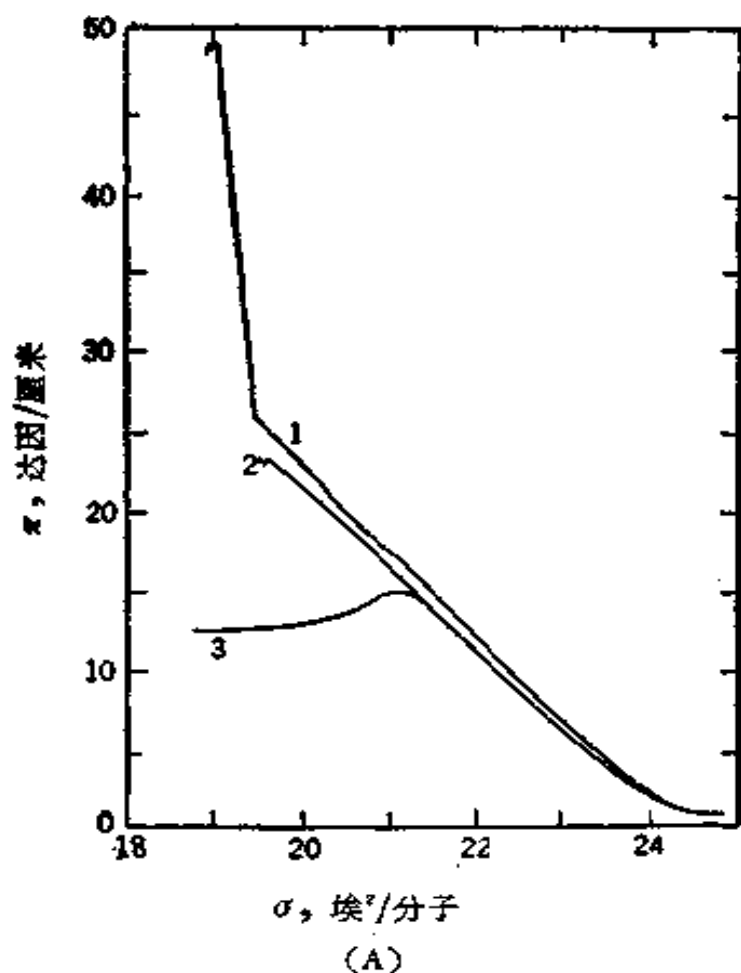


图 III-6

- (A) 25°C 时硬脂酸单分子膜的等温线^[40] 曲线 1: 以 2.43 埃²/分的速度连续压缩; 曲线 2: 以 0.213 埃²/分的速度连续压缩; 曲线 3: 以分段方式慢慢压缩。
- (B) 硬脂酸单分子膜的可能构型(圆圈代表极性的羧基, 直线代表碳氢尾), (a) 正常膜, 分子面积为 21 埃², (b) 介稳膜, 分子面积低于 21 埃², (c) 和 (d) 反转的可能模式(导致崩溃)。

设计据说灵敏度可达 10^{-4} 达因/厘米^[33]。

控制误差要注意下面几点。若所用的物质过多或展开很慢,就可能不能完全形成单分子层,同时表面上可能会浮着没有展开的物质所形成的小片。必须小心检查膜是否通过滑障或浮障而外逸,特别是在高膜压力时。理论上,极限压缩是在膜与体相物质成平衡的位置。在此点以后再压缩会迫使成膜物形成体相液体或固体的小片。但实际上有时可通过此点进行压缩;在这种情况下,膜压力会随时间的增加而降低,如上一页图 III-6 中硬脂酸单分子层的例子就是。在平常的步骤中, π - σ 图是通过压缩单分子膜而得出的,因此图中的曲线是自右向左发展的。在慢压缩时,即曲线3,发生崩溃时只有 15 达因/厘米,也就是此时成膜物开始进入三维世界。压缩速度较快时, π - σ 等温线能跟踪到 50 达因/厘米,或进入介稳区。一种可能的崩溃机制示于图 III-6 (B);由于膜的反转是崩溃的障碍,使介稳膜得以存在。

倘若成膜物是以溶液的形式(溶剂是挥发性的)加到表面上的,则重要的一点是滴加要慢,以保证在溶剂挥发之前没有任何溶液到达盘边。关于溶剂是否总能完全蒸发,以及溶剂的选择是否会影响 π - σ 图曾有过一些考虑甚至争论^[6, 41, 42, 43]。

B. 表面电势

第二种膜性质就是接触电势或表面电势的测定,它通常是与膜的力-面积测定配合进行的。主要是测定液体表面和金属探针表面之间的 Volta 电势。

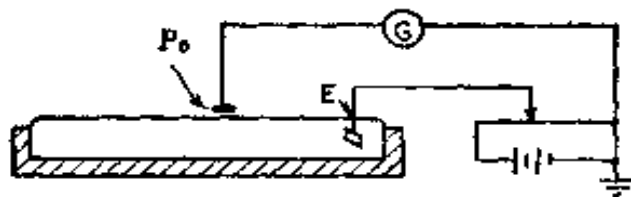


图 III-7 测定表面电势的针电极法 E 参比电极; G 电流计。

测定的方法有二。第一种如图 III-7 所示,使用涂有如钋或²⁴¹Am 这类 α 发射体(1兆周左右)的金属探针。由于空气的电离使探针和液面之间有足够导电性,因此可利用标准电势计电路(以静电计或高阻抗直流伏特计作示零器)测定其电势差。电极 E 可用银-氯化银电极。一般都希望将有膜时的电势和无膜时的进行比较,已曾报道了相继地或同时地完成这种测定的实

验方法^[43,44]。

另一种方法是振动电极法^[1,45]，此法不需用超高电阻的伏特计，还可用于液-液界面。其装置略如图 III-8。自振荡器发生的声频电流引到一块

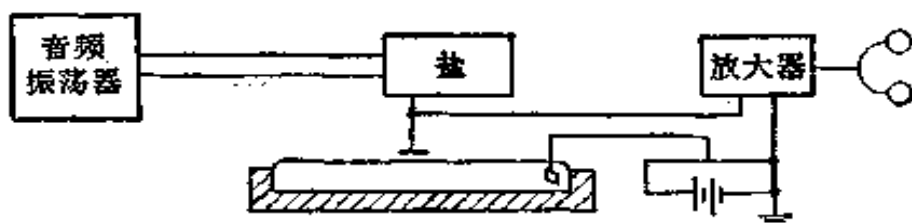


图 III-8 测定表面电势的振动电极法

Rochelle 盐* 或扩音器磁铁上，使振动机械地转到平行地置于离表面约 0.5 毫米的小盘上。小盘的振动引起盘与表面之间空气电容量的相应变化，因此在第二个线路中就产生了交流电，此交流电的大小为横越间隙的电势差所决定。用交流放大器将此交流电放大，就可用耳机听到嗡嗡之声。调节电势计直到耳机中没有噪声为止。此法能测至约 0.1 毫伏的电势，比铂电极法要更精确些，但其机能更敏感些。

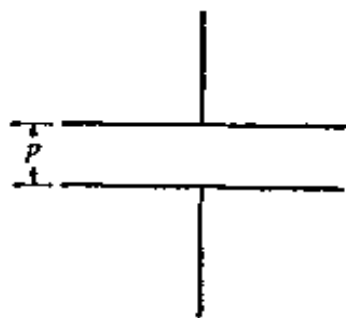


图 III-9

通常并不去解释单个表面电势值，而总是讨论在液体表面上膜展开前后的表面电势之差 ΔV 。此电势差是膜的贡献，一般用类似于电容器的处理即可作出定性的解释。设二个导电的极相距为 d ，其间的电荷密度为 σ ，根据 Helmholtz 公式，电势差 ΔV 为：

$$\Delta V = 4\pi\sigma d/D \quad (\text{III-15})$$

式中 D 为介电常数。实际上，设想在图 III-9 的情形中，电荷的分离系由于有效偶极矩 $\bar{\mu}$ 引起的，即可模拟平行板电容器，设每厘米² 上有 n 个这种偶极矩（可能相当于每厘米² 上极性成膜物的分子数 Γ ），则 $\sigma d = ncd = n\bar{\mu}$ ，式(III-15)**就变为：

* 四水酒石酸钾钠的俗称。——译者注

** 原文误为式(III-13)，已改正。——译者注

$$\Delta V = 4\pi\bar{\mu}n/D = 4\pi n\mu \cos\theta \quad (\text{III-16})$$

通常假设 D 为 1, 而 $\bar{\mu} = \mu \cos\theta$, θ 为偶极子的实际方向与垂直方向的倾斜角. Harkins 和 Fischer^[46] 指出上面的解释基本上是经验性的, 认为最好把 ΔV 只看作是 与表面浓度 Γ 成比例, 而其比例常数是膜的特征量. 因为现时认为水的表面是有结构的, 而且这种结构会因成膜物而变^[24], 故需谨慎. 在表面上, 基底的任何这类结构重排应伴随着对表面电势贡献的变化, 因此不应将 ΔV 完全和过分地归结为膜分子的贡献.

由于完全不管基底结构改变的情形, 式(III-16)太简单了. 实际的分子是分开的单位, 并易为表面电荷和基底界面天然的电场所极化. MacDonald 和 Barlow^[47] 给出了更完全的公式:

$$\Delta V = 4\pi n[\alpha(4\pi q + F) + \bar{\mu}]/D \quad (\text{III-17})$$

其中 q 是吸附质的电荷密度, α 是其极化率, F 是天然的表面电势.

但是式(III-16)仍可为膜压力和基底成分对 ΔV 的影响作出许多有趣的解释, 并已得到了广泛的应用. 虽然关于绝对的 ΔV 值之解释还有疑问; 但作为测定膜中分子浓度(例如在研究膜中反应的速度或膜的溶解速度时)的一种不同方法, 和在确定膜是否均匀时, ΔV 的测量都是很有用的. 若在膜的不同部位探测到 ΔV 确有起伏, 则说明有二相存在.

可以预期的实验困难之一是溶剂在金属电极上的吸附会改变电极本身的 Volta 电势, 使 ΔV 值的解释复杂化; 因此必须小心保持电极的条件不变. 倘若成膜物本身是完全挥发的, 则问题就可能更严重了^[48]; Bewig 和 Zisman^[49] 发现碳氢化合物如己烷, 能在金属表面留下粘牢的膜, 并使表面电势发生有意义的变化. 所以, 一般说, 重要的一点是需先将电极在实验条件下暴露在湿空气中, 以保证电极很好“老化”.

Kamiński 曾利用电极的灵敏性作为鉴定大气污染物的一种方法^[50].

C. 表面粘度

此节的标题指示讨论的内容并不包括表面流变学全部课题. 一是因为篇幅的限制, 二是因为流变性质的全面内容将包括粘弹效应及其与时间和剪切速率的依赖关系, 而有的至今仍未得到发

展。这方面的内容颇为实验的特点所束缚，而完善的解释还是问题。毛细波的衰减 (damping) 虽属此范畴，但将列在 § III-15 中再去讨论。

粘度有二种类型，即膨胀型和切变型的。在三维体系的情况下，前者也称为体积粘度*，它与液体或固体在各向同性压力下的屈服速率有关。对于膜，类似的定义给出表面膨胀粘度 κ 是：

$$\Delta\gamma = \kappa \frac{1}{\mathcal{A}} d\mathcal{A}/dt \quad (\text{III-18})$$

也就是说， $1/\kappa$ 是单位表面压力所引起的单位时间内面积变化之分数。

Van den Tempel 等^[11]叙述了测定 κ 的方法。使二个障片分离以扩大表面，并保持表面扩大的相对速度 $d\ln\mathcal{A}/dt$ 为常数。膜的膨胀结果使表面张力升高，表面张力用 Wilhelmy 吊片法测定，吊片置于二障片之间无液体运动之处。此法曾用于表面活性剂溶液，但应当也适用于不溶物的单分子层。

相当于 κ 的平衡量是表面弹性模量 E ，其定义为：

$$E = d\gamma/d\ln\mathcal{A} \quad (\text{III-19})$$

膜的压缩系数 K 恰是 $1/E$ 。虽然体积粘度是液体或固体的颇为模糊的性质，主要是因其效应很少实际意义；但 K 和 E 却可能是界面和膜的最重要的流变性质。将来在谈到毛细波 (§III-15) 和泡沫 (§XI-9) 时还要进一步讨论，它们的重要性在于下述事实，即界面更常遇到的是膨胀而不是切变应力。

膜的切变粘度 η^s ，虽在表面化学的场合下实际意义较小，但其研究却比膨胀粘度多得多；这可能是受到有关液体知识的影响，因为确知切变粘度对于液体是重要的。二维切变粘度的牛顿定义和三维的相类似。设表面上二单元线(在三维情况下是二单元面积)之间发生相对移动，速度梯度是 dv/dx ，如图 III-10 所示，则所需之力是：

$$f = \eta^s l dv/dx \quad (\text{III-20})$$

* bulk viscosity, 在此处译作体积粘度，以与一般体相的粘度有所区别。——译者注

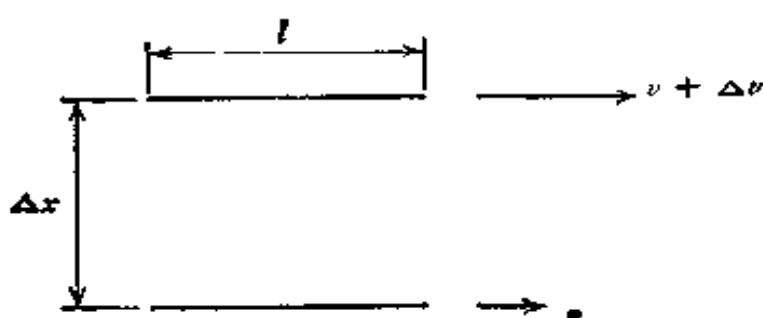


图 III-10

其中 l 是单元的长度。

η^s 的测定与液体的 Poiseuille 法完全相似, 在二维静压差 $\Delta\gamma$ 下测定膜流过一窄缝的流速即可。实验装置如图 III-11(a) 所示; 障片移动的速度要能保持膜压力差是常数。在窄缝中的粘性流动公式可导出如下。图 III-11(b) 中的窄缝长 l , 作用在距离其中心 x 处的顶线上的粘性力是:

$$f_{\eta} = 2\eta^s l dv/dx \quad (\text{III-21})$$

此力为二维压力梯度引起的作用在 $2x$ 上的力

$$f = 2x\Delta\gamma \quad (\text{III-22})$$

所平衡。令二者之和等于零, 解 dv , 得:

$$dv = -(\Delta\gamma/l\eta^s)x dx \quad (\text{III-23})$$

积分之, 并利用当 $x = d$ 时 $v = 0$ 的条件求得积分常数 b , 即可得

$$v = (\Delta\gamma/2\eta^s l)(d^2 - x^2) \quad (\text{III-24})$$

其中 $d = a/2$, 即窄缝的半宽度。面积流 $d_s \mathcal{A} / dt$ 恰好是

$$2 \int_0^d v dx$$

将式(III-24)的 v 代入并积分之, 可得

$$d_s \mathcal{A} / dt = \frac{2}{3} (\Delta\gamma d^3 / \eta^s l) \quad (\text{III-25})$$

或

* 原文是“ $2x$ 面积”, 但 $2x$ 是长度而不是面积, 故翻译时略去“面积”二字。——译者注

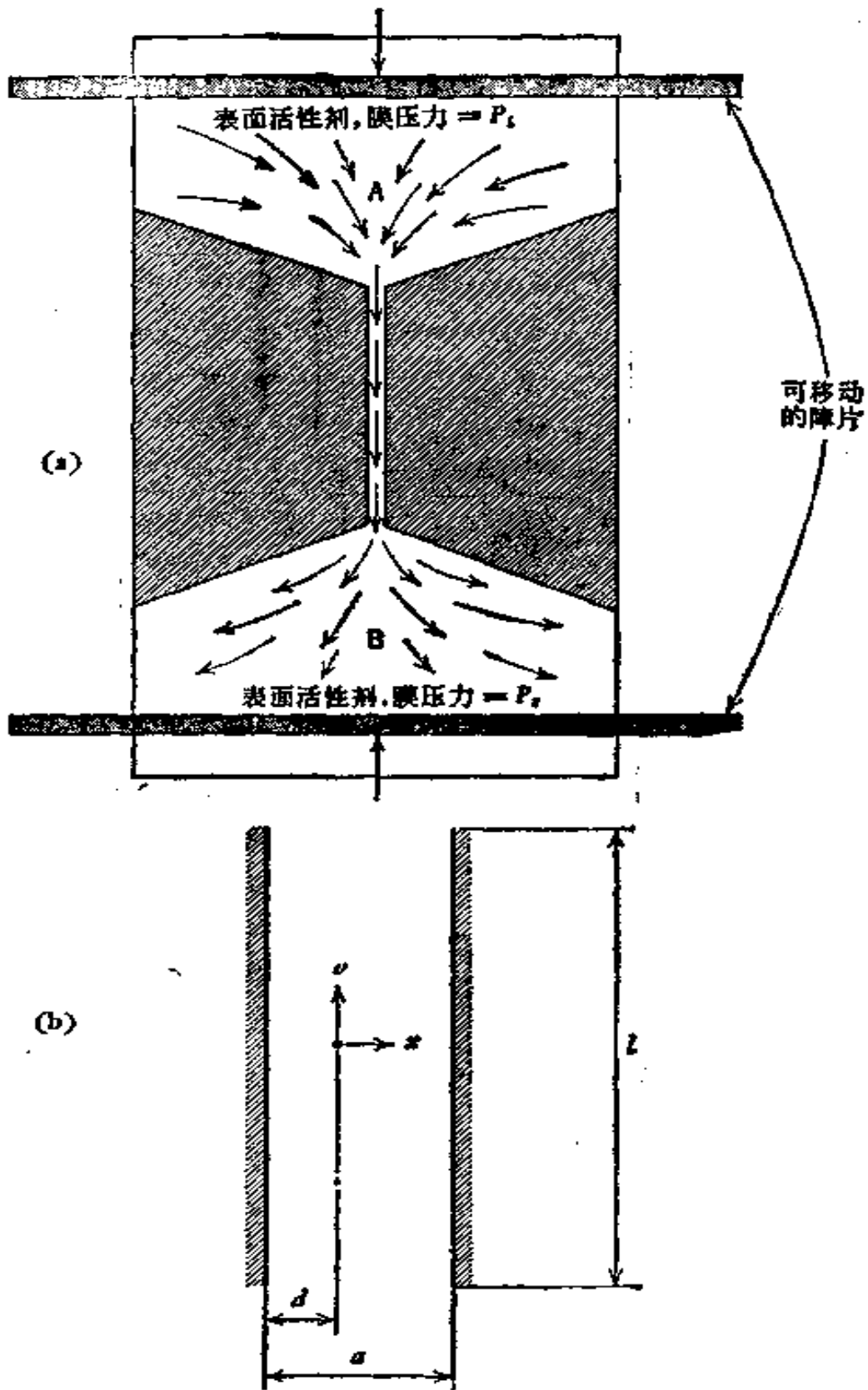


图 III-11 表面窄缝粘度计

(a) 俯视图; (b) 窄缝放大图。

(据根 D. W. Criddle, in *Rheology*, F. R. Eirich ed., Vol. III, Academic Press, New York, 1960, p. 432)

$$\eta' = \frac{\Delta\gamma a^3}{12l(d\omega/dt)} \quad (\text{III-26})$$

式(III-26)是 Myers 和 Harkins^[52]给出的, 嗣后 Harkins 和 Kirkwood^[53]又加以改正为:

$$\eta' = \frac{\Delta\gamma a^3}{12l(d\omega/dt)} - a\eta/\pi \quad (\text{III-27})$$

增加的项是考虑了底下溶剂(粘度为 η)的拖曳作用。关于此法的应用, 可参考 Nutting 和 Harkins^[54], Ewers 和 Sack^[55], 和 Hansen^[56]的文章。膜粘度的数量级在 10^{-2} — 10^{-4} 克/秒或表面泊之间; 今举例说明之, 设若表面压力差为 10 达因/厘米, 则 0.01 表面泊的膜流过 0.1 厘米宽、5 厘米长的窄缝时流速约为 0.02 厘米³/秒*。在此例中, 式(III-27)中的校正项可略去不计。

窄缝粘度计得出的是绝对粘度, 并可自理论上分析基底拖曳作用, 但因需要压力梯度, 故不能在单一的膜压力下测定, 也不能在切变速度是常数的情况下测定。第二类基本方法, 最早可追溯到 Plateau^[57], 在这些方面有其优点。此法测定扭摆、盘或环的摆动阻尼, 如图 III-12 所示, Gaines^[1]给出下式:

$$\eta' = (\tau l/4\pi^2)^{1/2} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \left[\frac{\lambda}{4\pi^2 + \lambda^2} - \frac{\lambda_0}{4\pi^2 + \lambda_0^2} \right] \quad (\text{III-28})$$

其中 a 是盘或环的半径, b 是覆盖了膜的面积(圆的)之半径, λ 和 λ_0 分别代表有膜和无膜时连续二个振幅之比的自然对数, l 是摆的转动惯量, 扭力常数 τ 为:

$$\tau = 4\pi^2 l/P_0^2 \quad (\text{III-29})$$

其中 P_0 是摆在空气中的周期。我们也可得到表面切变模量 G' , 定义为切变应力与切变应变之比:

$$G' = (l/4\pi) \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \left[\frac{4\pi^2 + \lambda^2}{P^2} - \frac{4\pi^2 + \lambda_0^2}{P_0^2} \right] \quad (\text{III-30})$$

其中 P 和 P_0 分别代表有膜和无膜时的摆动周期。

Schechter 等对于粘引粘度计 (viscous traction viscometer) 的发展作了许多工作(见文献[58])。在此法中将膜展开在由同心圆筒形成的圆环形窄

* 原文为 2 厘米³/秒, 疑有误, 已改正。——译者注

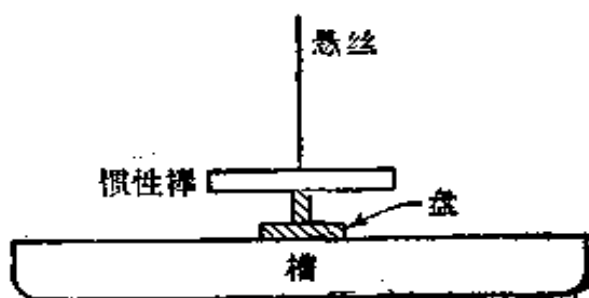


图 III-12 扭摆表面粘度计^[11]

缝中,并通过同心的液体容器之转动而传递运动。

转动装置的一个问题是从理论上处理基底的拖曳作用有很大困难。但是 Goodrich^[39]指出,在转动环与液体表面成刀刃接触的情况下,可以进行理论的分析。

Tschoegl^[40]对扭摆法作了细致的分析,与试图对基底的拖曳作困难的理论处理不同,他认为将膜和基底的效应分开是没有意义的。他应用

$$(\eta^s)_{\text{相对}} = \eta_i^s / \eta_0^s \quad (\text{III-31})$$

其中 η_i^s 是有膜时测得的表面粘度, η_0^s 是从干净界面测得的表面粘度。比表面粘度和上述相对表面粘度的关系是:

$$(\eta^s)_{\text{比}} = (\eta^s)_{\text{相对}} - 1 \quad (\text{III-32})$$

比表面粘度和比浓表面粘度的关系则是:

$$(\eta^s)_{\text{比浓}} = (\eta^s)_{\text{比}} / \Gamma \quad (\text{III-33})$$

其中 Γ 是表面浓度。Gaines^[11]也曾对表面流变学作过进一步的讨论。

将膜粘度与平常的流体粘度作一比较是有意义的。回到图 III-10,对于三维空间,图中的线 l 为垂直于纸面的平面所取代,式 (III-20) 中的 l 则为此平面之面积所取代。设膜的粘度实际上是展开在膜厚度 τ 的范围内,即可导出平常三维空间的粘度。以 $l\tau$ 代替平面的面积,即可得:

$$\eta^s = \eta_i \tau \quad (\text{III-34})$$

其中 η_i 是将其作为三维空间现象处理时的膜粘度。典型的膜厚为 20 埃,因此在 η^s 的典型值约 10^{-3} 表面泊时,相当于 η_i 约 $10^{-3} / 2 \times 10^{-7}$ 或 5000 泊。由此可见此膜的稠度与厚脂的相似。

上面的计算阐明了一个流行的问题。自膜粘度的理论模型得出的值约比实验值小 10^6 倍[61, 61a]。这可能是因为实验现象并

不象在推导式(III-27)和(III-28)这些公式时所设想的那样；也就是说，实验测定的可能并非他们想测定的。另一方面，也可能实际上测出的全部表面粘度都是通过成膜分子的极性部分与基底的相互作用而发展出来的。这方面内容还将在 §III-6E 中进一步讨论。

D. 单分子膜的光学性质

详细研究界面的透射或反射光的行为在原则上能测定不均匀区的厚度及其折射率和吸收系数与波长的函数关系。椭圆光度法涉及这方面的详细情况；在此处我们只叙述一个梗概，欲知更完全的处理，可参考各种专著^[62-64]。

以某一角度射在表面上的平面偏振光可分解为平行和垂直于入射平面的两个分量。这两个分量的反射不同，结果反射光成椭圆偏振的。例如，作为一种特殊情况，若入射角为 Brewster 角 $\tan^{-1}n$ ， n 为基底介质的折射率，则将只反射垂直的分量，假设介质和空气之间的界面是绝对分明的。在此条件下，平常的(非偏振的)反射光则将完全是平面偏振的。Raman 和 Ramdas 发现对于干净的水面，差不多是这样。微小的椭圆率指示存在厚约一分子的过渡区，这是表面区很薄的又一证据。

图 III-13 是椭圆光度法典型实验的示意图。将单色光源(现时有时用一小的激光器)发出的光首先使之平面偏振，然后射在欲研究的界面上(对于干净表面一般最适角不等于 Brewster 角)。椭圆偏振的反射光经过补偿棱镜又成平面偏振的了；此偏振作用的角度可通过调节检偏振器使鉴定器指示全消光而测出。因此实验测定的量是偏光镜的角度 ρ 和检偏振器的角度 a 。由此可得所需要的基本量，即平行和垂直分量之间的相移 (phase shift) Δ ，和振幅比的变化 $\tan\phi$ 。于是 $\Delta = 2\rho + (\pi/2)$ ， $\phi = a$ 。

若表面是干净的， Δ 和 ϕ 直接与表面区复杂的折射率有关， $n^* = n^*(1 - ik^*)$ ，其中 n^* 是平常的折射率， k^* 是衰减指数或合理的消光系数。倘若有折射率不同的膜存在(其折射率为 n_f)，则 Δ 和 ϕ 与 n^* 、 n_f 和膜厚度有关。这种实验技术非常灵敏，可以鉴定

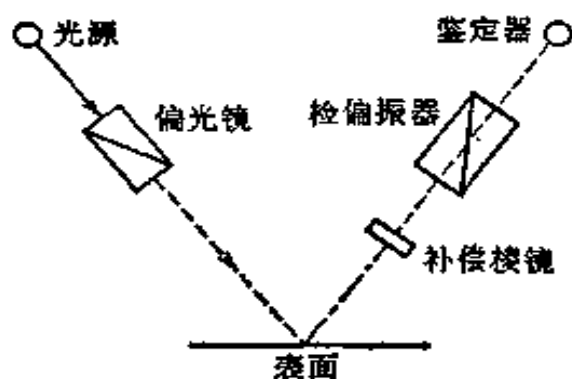


图 III-13 椭圆光度法装置的示意图^[17]

- 非偏振光;
- 平面偏振光;
- 椭圆偏振光.

平均厚度约 0.2 埃的膜,或约 0.05 埃的单分子层.

Archer 等^[64]对于不到一个单分子层的膜给出很有用的关系

$$\Delta = \bar{\Delta} - \alpha d \quad (\text{III-35})$$

$$\psi = \bar{\psi} + \beta d \quad (\text{III-36})$$

其中 Δ 和 ψ 指干净表面的, $\bar{\Delta}$ 和 $\bar{\psi}$ 是表面有膜的; d 是膜的厚度, α 和 β 是由光的入射角、 n_t 、 n^s 和光的波长所决定的常数.

对于展开单分子膜的厚度和折射率尚未得到很多注意. 折射率在光学上虽很重要, 但从物理化学的观点看还未曾将其作为一种很重要的性质来考虑过. 膜厚度可以从表面浓度推得, 但从近代关于基底结构再定向的观点来看, 需要独立的测定. 图 III-14 表明硬脂酸膜在汞面上的一些结果. 在固体基底上连续淀积的单分子层 (§ III-16)、固体表面上蒸气的吸附膜 (§ XIII-5) 以及皂膜 (§ XII-9) 等的厚度有很大意义; 在这些情形下, 椭圆光度法和干涉光法都是重要的手段.

干涉光法是根据以下事实, 即膜的前界面与后界面所反射的光经过的距离不同, 因而引起干涉效应. 在皂膜的情况下, 或是背底物质的折射率小于膜的折射率时, 自前表面反射的光发生相反转, 因 n 值大于 1; 而自后表面反射的光则否. 此法曾应用于淀积在固体背底的膜上^[66, 67], 关于其在皂膜中的应用以后再讨论

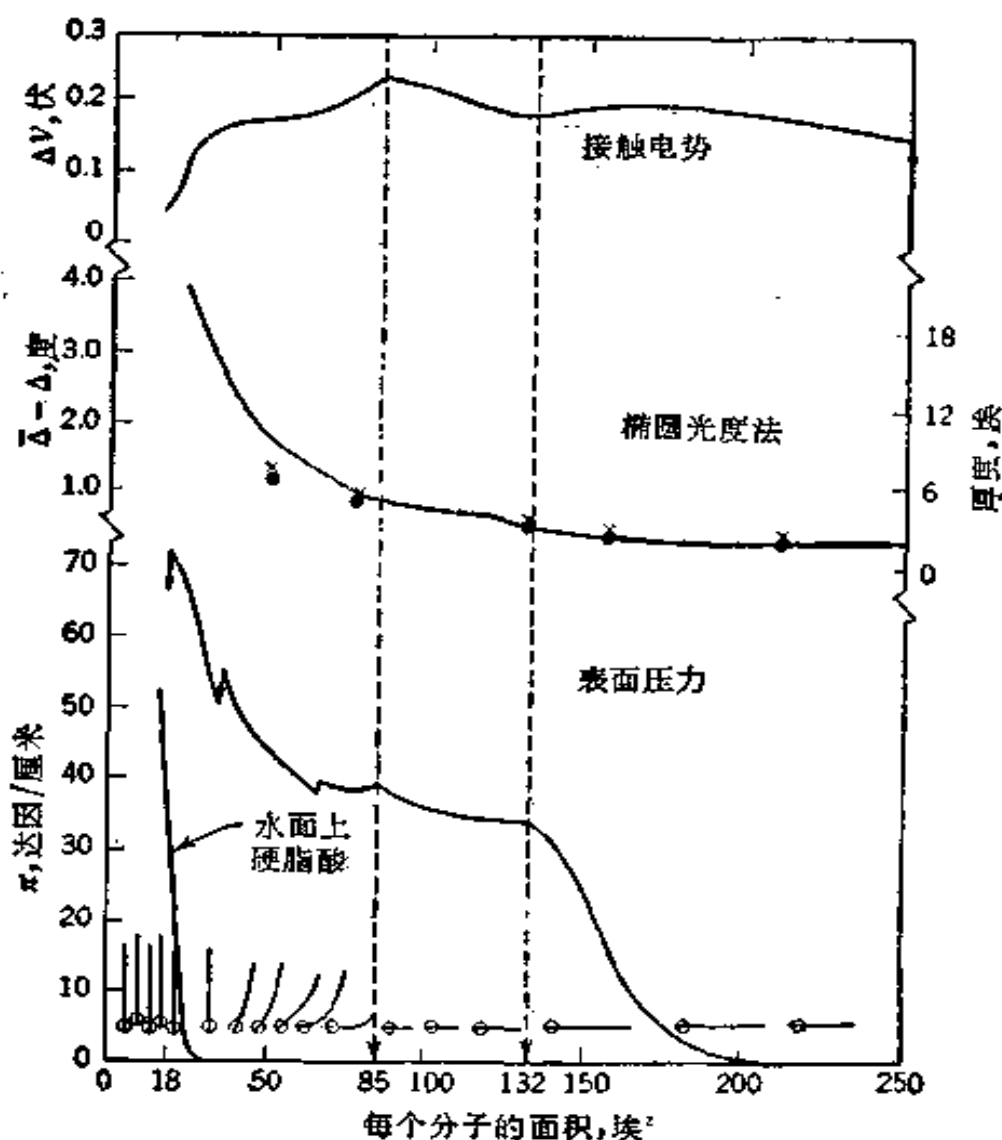


图 III-14 水面上的硬脂酸膜^[69]

(§ XII-9)。

对于研究不溶物单分子膜更有意义的是吸收光谱，现时主要限于可见光。主要的问题是膜很薄，吸收很少，因此必须设法提高效率。Gaines^[1]描述了几种方法，如图 III-15 所示。一种适用于在原位研究展开的单分子膜的方法是利用界面上下安置的镜子使光得到多次反射^[68]，如图 III-15(d) 所示。

虽然用红外光谱法研究固体上的膜已得到很好发展 (§ XIII-4A)，但将其应用于液体基底上的单分子膜却很困难。另一方面，还可以测定自展开的单分子膜的发射的荧光，Tweet 等^[69]和 Trospcr 等^[70]曾叙述了应用于叶绿素单分子膜的发射的这类实验装

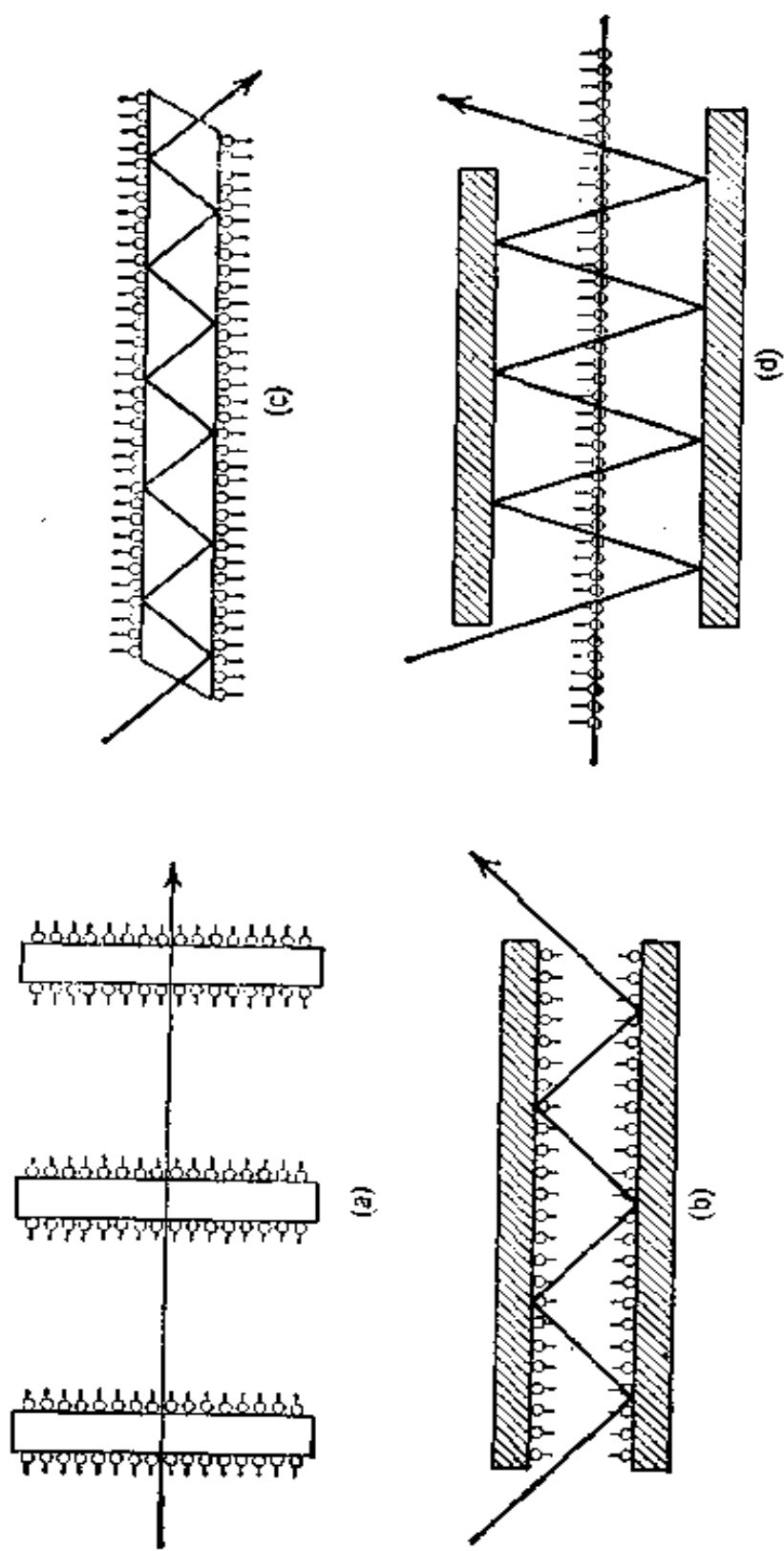


图 III-15 使光束与单分子层有足够的相互作用而作的各种安排^[1]

(a) 单分子层淀积在透明板上，通过透射检验；(b) 单分子层淀积在反射板上，通过反射检验；(c) 单分子层淀积在透明块上，通过多次内反射检验；(d) 界面上下镜于将光束来回反射经过液相上面的单分子层。

置。涉及到固体上的膜的荧光或其他激发态过程，可参考文献 [70a]和[70b]。

E. 超显微镜

1930年 Zocher 和 Stiebel^[71] 报告在发散光照明下，用显微镜检验膜的不均匀性有高的灵敏度。未展开物质或聚集体的小片呈显出闪光，而单分子膜则是黑暗的。当压缩气态膜使其凝聚成液态膜时有一种特殊的效应，即会形成呈显出闪光的液态膜的二维胶体雾。Adam^[72] 曾对聚光镜的聚光方法作了有用的简化；近来 Bruun^[73] 用此技术研究崩溃了的膜。

F. 电子显微镜和电子衍射

Ries 等将正三十六酸的展开的单分子膜转移到以屏支持的火棉胶膜上，然后通过影铸 (shadow casting)，得到了很有意义的电子显微相片^[74]，如图 III-16 所示。利用这样的长链酸，刚好可以看到厚度相当于链长的 50 埃的台阶。另一曾用过的技术是将膜转移到玻璃载片上^[75]；所得结果的意义将在下节讨论。

还曾作过电子衍射的研究，同样也是将膜转移到载体上的^[76]。关于低能电子衍射的技术将来在联系气体吸附时再讨论 (§ V-6B)。

G. 其他技术

正象在 Gibbs 单分子层 (§ II-6B) 的研究中那样，放射显迹物也可应用于一般的吸附膜中。对于展开的单分子膜(在其原来的位置上)也作过少数测定；Gaines^[77] 发现对于放射性硬脂酸，用此法所得的结果大体与将膜转移到一个云母片上(见 § III-16)后所得的一样。Spink^[78] 广泛研究了将 ¹⁴C 标记的硬脂酸转移到各种固体上的转移效率或转移比。Cook 和 Ries^[79] 也用放射性硬脂酸，发现当面积大于 35 埃²/分子时膜有不均匀的证据。

到目前为止，核磁共振技术的灵敏度还不足以用来研究展开的单分子膜，尽管曾应用于乳状液的研究(乳状液有大的界面积)(§ XII-3)。应用自旋标记法，有可能将电子自旋共振用于膜的研究，但迄今只有对于胶体体系的这方面报告^[80]。关于单分子膜的表面电导、磁化率和表面扩散还未见诸报

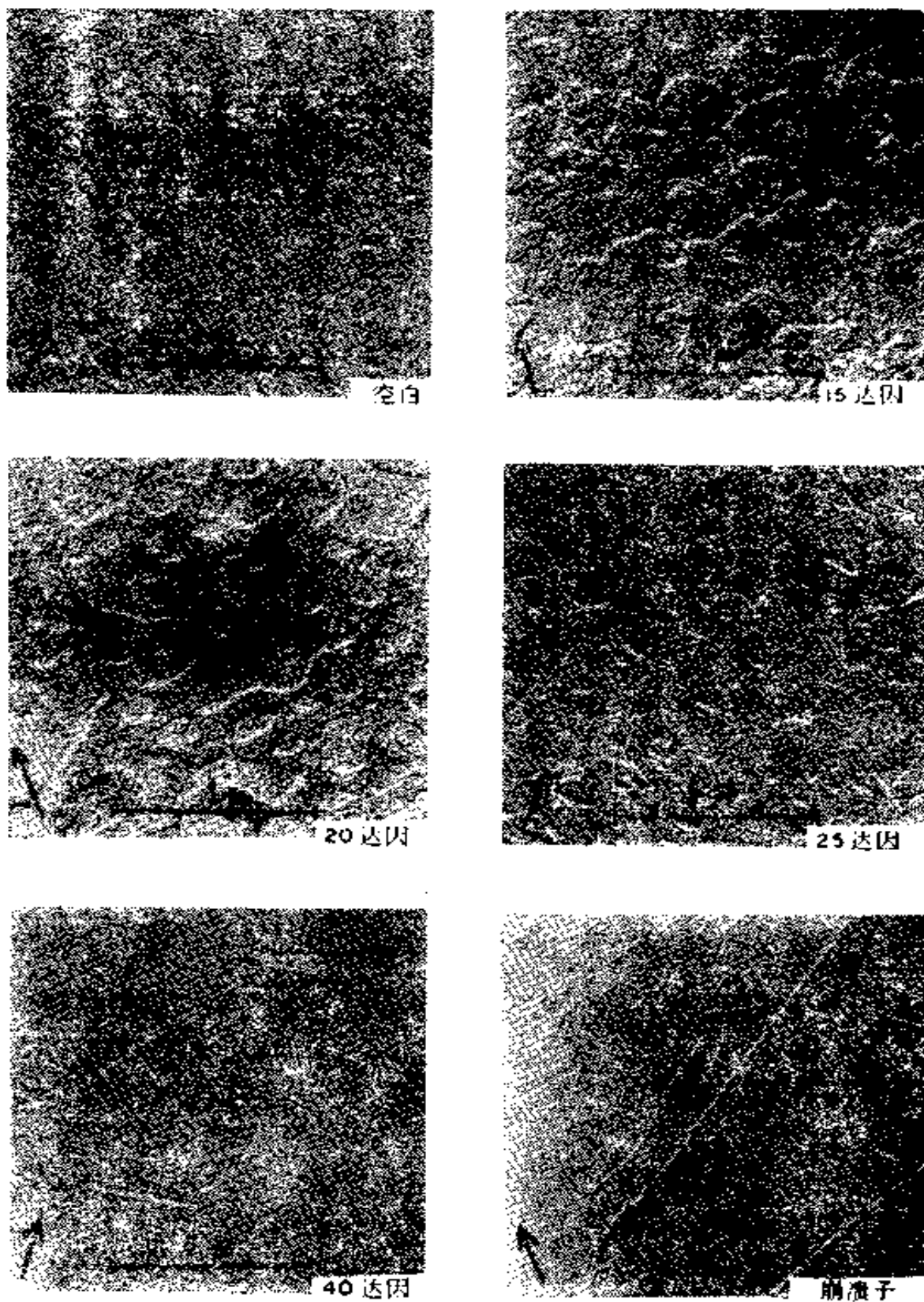


图 III-16 正三十六酸单分子膜在 15、20、25、40 达因/厘米时的电子显微相片与空白和崩溃后的膜的比较^[24]

道。最后要说的是一种有意义的流变实验,可用以研究单分子膜自一个表面转移到另一表面(利用旋转着的圆筒)时显现出的流动花样^[11]。

§ III-4 单分子膜的各种状态

此节的题目引起了一个问题,即单分子膜是否有各种状态,以及如何去确定它们?首先,发现各种不同类型膜的性质之间有一些显著的差别;因此和体相物质相类似,可将其分为似气、似液和似固的。其次,虽然理由要少一些,还可根据膜的性质进一步细分为这种或那种状态,但其名称和分法常因不同作者而异。这种性质的复杂性无疑是成膜分子都是极性-非极性型这一事实所引起的。极性基(或头)能与基底水强烈地相互作用,这种相互作用可能是通过许多氢键、离子雾等等效应以结构化的方式实现的;而非极性部分(或尾)也有相互作用,但却是以某种不同方式在非极性部分之间互相作用的。这二种情况可以独立处理,分别分析。这二种性质分析的结合,是解释单分子膜许多行为的基础。

各种类型的多数性质可以图 III-17 来说明。下面分别叙述之。

1. 气态膜(G). 此膜或多或少地符合理想气体状态方程;每个分子所占的面积比实际分子面积要大得多;此膜可无限扩大而不发生相变。与体相物质相似,只要面积够大,总能达到这种状态,但实际有时膜压力低达 0.001 达因/厘米时还不够。

2. 液态膜(L). 这种膜是粘结的,有一定程度的协同相互作用;它们表现为流体(与硬的或有屈服点的不同),其 π - σ 曲线外推到 π 为零时的面积比分子横截面积大(可大好几倍),这表示其结构具有一定程度的松散性或无组织性。

(a) 液态扩张膜(L₁)。至少有二种可以区别的 L 膜。第一种 Adam^[52] 和 Harkins^[7] 将其叫作液态扩张膜,以 L₁ 代表之。对于单链分子,这种膜外推到 π 为零的极限面积约为 50 埃²,如图 III-17 中的曲线 d 所示。这种膜的压缩系数比体相液体的大得多;但表

现为单相,例如用表面电势探针测试,不能识别出有“岛”或小片存在。L₁膜的特点是在低压下能一级相变为气态膜。压缩时它会转变为一种具有更大压缩系数的膜,其转变点虽也相当尖锐但不是突变。这种高压压缩系数的膜叫中间膜(I),将在下面进一步讨论。

(b) 液态凝聚膜(L₂)。将中间膜压缩会逐渐转变为一种 $\pi-\sigma$ 成直线但压缩系数很小的膜,此膜叫液态凝聚膜,或 L₂ 型膜^[7],或“极性基密堆,压缩时会重排”的膜^{[32]*}。在较低温度下,如图 III-17 曲线 c 所示, L₂-I-L₁ 序列可以取如下方式,即 L₂ 型膜既可相变为气态膜,又能没有突变地无限膨胀,就象温度在其临界温度以上那样。Adam 将其叫作“蒸气扩张膜”,因为膨胀的终点是 G 型膜而不是 L₁ 型膜。

作为可能是 L₂**型膜的一种极限情形,压缩系数有时可小到象固态膜那样,其 $\pi-\sigma$ 曲线的直线部分外推得出的面积约为 22 埃²

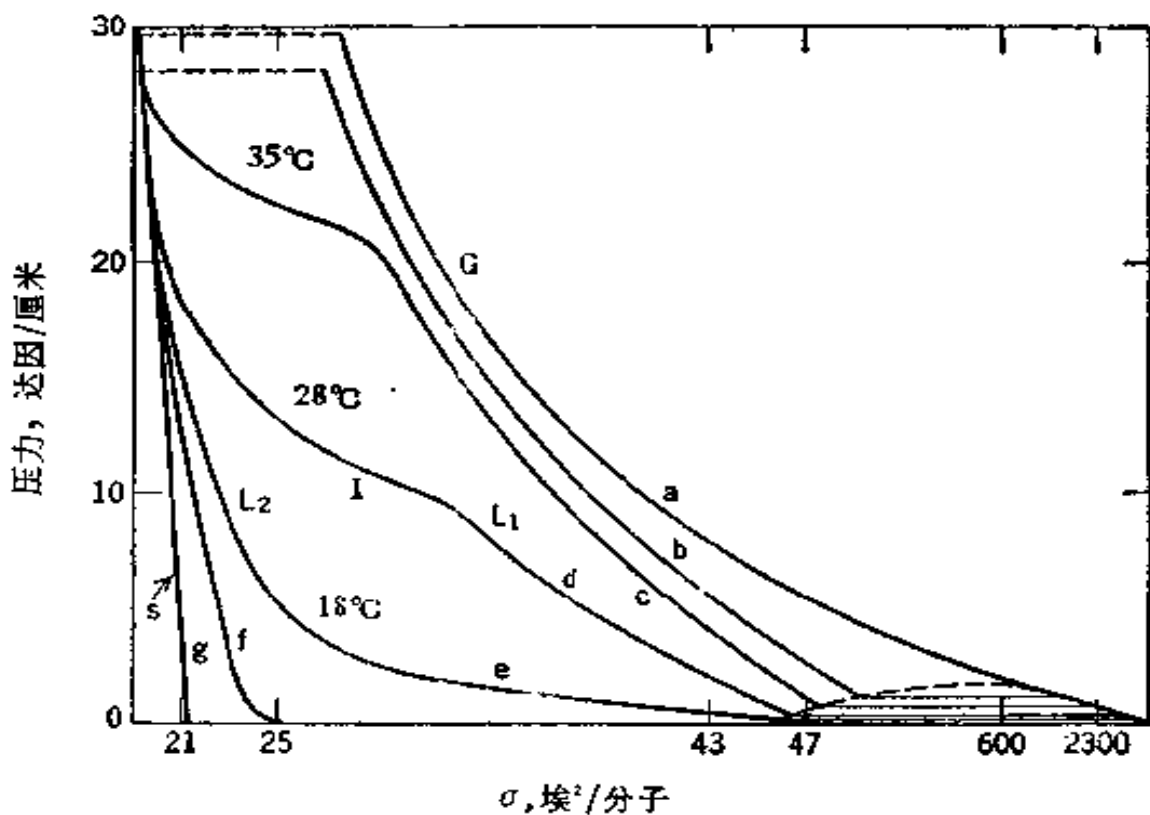


图 III-17 单分子膜的各种状态(示意)

* 原文误为文献[63],已改正。——译者注

** L₂ 在原书中误为 L₁。——译者注

(约比碳氢链的横截面积大 20%)。十六醇就显示这种行为,虽然其流变性质表现为液态的。

3. 固态膜(S). 有的膜,如水面上的脂肪酸, π - σ 关系呈直线,其压缩系数约与体相物质的一样低,外推到 π 为零时的面积为 20.5 埃²。这可能是碳氢链紧密排列时的面积。这种膜很硬;将滑石粉洒在表面上,可看到整个膜是一起移动的。另外,如图 III-17 的曲线 f 所示,在低压下它可以突变为 L₂ 型膜。

上面的分类是大大为简化了的,并且还把手类膜的流变学知识想象得比实际的好;但通过这种分类,我们介绍了各种膜的特征性质和命名。对于非简单直链结构的物质,膜的性质就远非如此分明。在极低压下,可得气态膜;在较高压下,可得有点粘的似液态或似塑态膜。

这些状态在 § III-6 中还要更详细地讨论,但在此处对它们的性质稍作注解。如上所述, L₁-G 转变显然是一级的;不仅在 π - σ 曲线上有不连续性(相应于图 III-17 中虚线区内的直线),而且这种转变有蒸发潜热;此外还有证据指示转变发生时膜由二种不同相的小片构成。对于 L₁ 或 G 膜,表面电势到处都一样;但在 L₁-G 转变区中间,若将探针沿膜移动,表面电势会胡乱起伏。与此相似,表面上不同部位的反射光椭圆率也有起伏,这是蒸气膜围绕凝聚膜小岛群的结果^{[62]*};同时如前所述,超显微镜的实验也指示转变区的膜是不均匀的。

图 III-18 指示表面电势 ΔV 和计算的有效偶极矩 $\bar{\mu}$ 随分子面积 σ 的变化关系。由图可见通过 I 和 L₁ 态时 ΔV 连续降低,而 $\bar{\mu}$ 较近于常数,这暗示在表面密度改变很大时分子极性部分的平均取向却近于不变。因此在 I 区中并无任何一级相变的迹象,但如 § III-6 中所说的,它表现存在某种形式的协同作用,或是取二级相变的形式,或是某种类型的分子聚集作用。L₂-I-L₁ 的扩张颇为剧烈;因此在简单长链化合物的许多场合下,引用“半扩张”的压力和

* 原文误为文献[50],已改正。——译者注

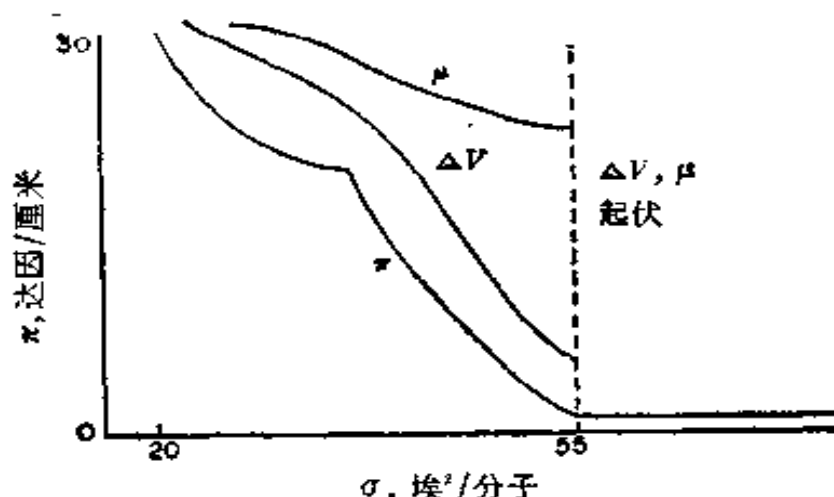


图 III-18 ΔV 和 $\bar{\mu}$ 随单分子膜状态的变化
十四酸在 0.01N 盐酸溶液上。

温度*作为物质的特征是方便的。

除了 L-G 转变以外，表面膜和体相体系另一相似之处是有可能应用相律的概念。Crisp^[63]给出下述形式：

$$F = C - P^b - (P^s - 1) \quad (\text{III-37})$$

其中 F 代表自由度数； $C = C^b + C^s$ ，其中 C^b 是整个体系中处于平衡的组分数， C^s 是限于表面的组分数； P^s 是表面的相数， P^b 是体相的相数。设若温度和压力是常数，则 F 是除此二者以外的自由度数。例如对于 L_1 和气相成平衡时的不溶物膜， $C = 1 + 1 = 2$ ， $P^s = 2$ ，故 $F = 0$ 。

§ III-5 π 和三维压力的对应关系

在详细讨论单分子膜的性质之前，读者应了解 π 和平常的三维压力之间有什么对应关系。例如，虽然 π 是单位长度上的力，但我们可将此力当作实际上是分布在膜的整个厚度上的。据此解释，可得：

$$P = \pi/\tau \quad (\text{III-38})$$

其中 τ 是膜的厚度。因单分子膜的 τ 为 10 埃数量级，故 $\pi = 1$ 达因/厘米时， $P = 10^7$ 达因/厘米²；也就是说， π 乘上 10 等于以大气

* “半扩张”的压力(或温度)是指固定 T (或 π) 时，面积等于由凝聚膜变为扩张膜时的中间值时的 π (或 T)。——译者注

压表示的三维压力。这是合理的；例如对应于 L_1-G 转变的二维蒸气压约为十分之几达因/厘米数量级，相当于体相压力几个大气压。S 膜的压缩系数约 5×10^{-4} (达因/厘米) $^{-1}$ ，用上述换算因子可得约 5×10^{-5} 大气压 $^{-1}$ ；这与体相液体或固体的数值一样。

就 P 值相等而言，§II-7C 中的渗透压处理方法也得同样结果。当然，倘若假设在 $2a$ (等于 τ) 范围内膜中的压力是常数，则式(III-38)也可自式(II-43)得出。

此处所以要引进 π 和 P 之间对应关系的定性讨论，目的在于帮助了解单分子膜各种状态的物理本质，并领悟到用膜天平测得的力虽然只有几或几十达因，但自分子水平上的压缩效应来看则就相当于上百或上千个大气压了。

根据上面的分析，气态、液态或固态的单分子膜的膜压力和压缩系数约与相应的体相之预期值相近。奇怪的是对于单分子膜的粘度类似的对比试验却失败了(见 §III-3C)，单分子膜的粘度比预期的大 10^6 倍。

§ III-6 单分子膜各状态的进一步讨论

A. 气 态 膜

气态膜已经结合 Gibbs 单分子层考虑过 (§II-7)，但在此处要对二维表面溶液的模型作进一步的讨论。我们当能回忆起，这一模型假设，含有第二组分的界面与纯溶剂的界面之间的渗透压力差所产生的膜压力，是作用在深度 τ 上的。一些原始思想是 Ter Minassian-Saraga 和 Prigogine^[84] 的，后来 Fowkes^[85] 又加以某些发展。

在此模型中，把气态膜考虑为表面活性剂在水中的表面稀溶液，即可应用式(II-125)，而其中的渗透压 $\pi_{\text{膜}}$ 可写成：

$$\pi_{\text{膜}} = -(RT/V_1) \ln N_1 \quad (\text{III-39})$$

其中 V_1 是溶剂的克分子体积， N_1 是溶剂在表面区中的克分子分数。若表面区的厚度为 τ ，则 V/τ 的因次是克分子面积，式(III-39)即可写成下述形式：

$$\left. \begin{aligned} \pi &= -(kT/\sigma_1^0) \ln N_1 \\ \text{或} \quad \pi &= -(kT/\sigma_1^0) \ln \left[\frac{n_1^0 \sigma_1^0 - n_2^0 \sigma_2^0}{n_1^0 \sigma_1^0 - n_2^0 (\sigma_2^0 - \sigma_1^0)} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-40})$$

其中 n_i 代表单位面积表面区中第 i 种分子的克分子数。若将表面溶液当作是均匀的, τ 取为分子的深度, 则 σ_1^0 和 σ_2^0 分别近似地变为溶剂和成膜物的分子面积。对于水面上的膜, σ_1^0 变为一个水分子的面积, 约 9.7 埃², 因此 n_1^0 即为已知的; σ_2^0 既可估计也可当作经验常数留下, n_2^0 是已知的成膜物的表面浓度。对于气态型膜, 无论是式 (III-40) 还是二维非理想气体定律皆能使其符合实验数据。但二者皆基于不能细致证明的简单模型, 因此著者认为都不应看得过于认真。

从二维溶液模型来看, L_1 -G 转变是在表面活性剂富集的相与水富集(表面活性剂是稀的)的相之间的转变, 也就是说在一个有溶度间断的体系中二个相互饱和的相间的转变。但是, 看来一般更喜欢用蒸气-液体凝聚的二维相图象, 特别是因其易于直观地用修改后的 Clapeyron 公式:

$$d\pi/dT = \Delta H/T\Delta A \quad (\text{III-41})$$

其中 ΔA 代表 L_1 和 G 相的 σ 之差(以厘米²/克分子表示), ΔH 为蒸发潜热(尔格/克分子), 表 III-4** 是某些二维液体蒸气压的代表

表 III-4** 15°C 时气态膜的饱和蒸气压⁽²²⁾

物 质	π	物 质	π
十三酸	0.31	十七酸乙酯	0.10
十四酸	0.20	十八酸乙酯	0.033
十五酸	0.11	十二酸	临界温度以上
十六酸	0.039	十二醇	临界温度以上
十七烷醇	0.11	十六酸乙酯	临界温度以上
十四醇	0.11		

* 原文是 n^0 , 疑误, 已改正。——译者注

** 原文有两个表 III-3, 故将此表改为表 III-4, 将后文原表 III-4 改为表 III-5。
——译者注

性数据，十三、十四和十五酸的蒸发热分别为 2、3.2 和 9.5 千卡/克分子。因为极性的羧基在 G 和 L_1 相中都会溶剂化，所以蒸发潜热可看作主要是碳氢尾间相互吸引的贡献。由此可以理解为什么这些潜热比体相物质的低得多。

B. 液态扩张膜

一般说带有高级性基团的长链化合物，如酸、醇、胺和腈等可得到 L_1 态，其 π - σ 图外延到 π 为零时所得的面积约为 40—70 埃²，与化合物的性质有关。图 III-19 是十五酸的一些代表性数据^[86]，表 III-5 中列有某些半扩张温度数据。

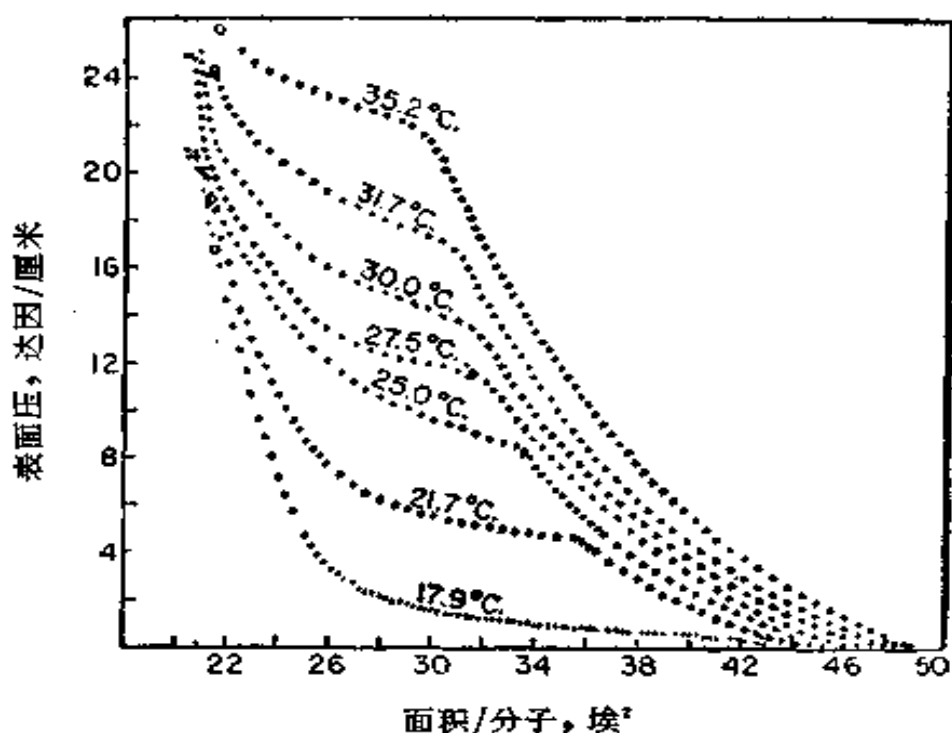


图 III-19 pH = 2 时十五酸单分子膜的压力-面积关系^[86]

关于液态扩张型单分子膜的状态方程一直是争论的问题。这种单分子膜是能流动的和粘结的(因此是似液的)，但其分子间的平均距离则比体相液体的大得多。一个典型的体相液体密实度约比其相应的固态小 10%，但一个液态扩张型的单分子膜之分子面

表 III-5 在 $\pi = 1.4$ 达因/厘米时的半扩张温度⁽⁶²⁾

物 质	$t_{1/2}, ^\circ\text{C}$	物 质*	$t_{1/2}, ^\circ\text{C}$
十二酸	0	$R_{16}\text{CN}$	17
十四酸	8	$R_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5$	23
十五酸	20	$R_{16}\text{CONH}_2$	44
十六酸	28	$R_{16}\text{CH}_2\text{OH}$	54
十七酸	38	$R_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$	48
十八酸	46		

* R_{16} 代表 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 中的 $n = 16$.

积却可比固态单分子膜的大一倍。

Mittelmann 和 Palmer⁽⁶⁷⁾提出一种很有用的模型如下。他们将自气态膜转变过来的液态扩张膜看成是所有的分子都平躺在表面上的状态，而将快要转变为凝聚态的液态扩张膜当作是所有分子皆垂直定向于表面的状态，如图 III-20 所示。假设一般情况下各种可能的构型是按统计分布的，每一种构型的能量是：

$$\epsilon = (\pi + W)al' + e' \quad (\text{III-42})$$

其中 $\pi al'$ 是对抗膜压力所作的功， a 是链的宽度， l' 是在表面上的链长； W 是一个 CH_2 基对水的粘附功（很小）， e' 是旋转一个 C—C 键所需之功（约 800 卡/克分子）。应用 Boltzmann 公式即能给出每种构型的几率为：

$$p = k \exp[-(\pi al' + e')/kT] \quad (\text{III-43})$$

故每个分子的平均面积为：

$$\sigma = \sigma_n + \frac{a \sum_0^l l' \exp[-(\pi al' + e')/kT]}{\sum_0^l \exp[-(\pi al' + e')/kT]} \quad (\text{III-44})$$

其中 σ_n 代表极性基的面积。对于油酸的 L_1 态膜，上述处理与实验测定的 π - σ 关系颇为一致；它也能预示膜压力对双键化学反应性能的影响 (§III-11)。嗣后虽经苦心研究⁽⁶⁵⁾，但此种处理未能适当地考虑熵的影响，也未能提出 L_1 和 G 态之间是怎样发生一级相

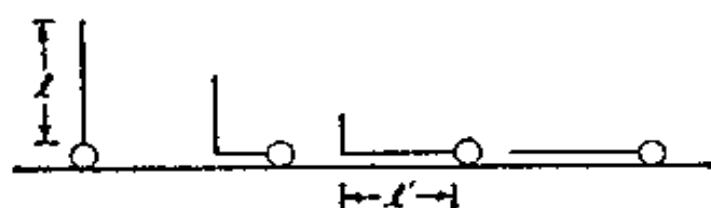


图 III-20

变的。

自另一种颇不同的模型可得出二维 van der Waals 型的公式:

$$(\pi + a/\sigma^2)[\sigma(1 - \sigma_0/\sigma)^2] = kT \quad (\text{III-45})$$

在此模型中将膜看作由直径为 d 的盘形成的许多松软的堆所组成; 校正项 $(1 - \sigma_0/\sigma)^2$ 是自统计力学处理硬盘的二维流体^[69]而得出的, 其中硬盘的 $\sigma_0 = \pi d^2/4$, 引力系数 a 可写作 $a = n\sigma\sigma_0$, 其中 n 是 CH_2 基(盘)的数目, σ 是相邻 CH_2 基之间相互作用能的度量。式(III-45)与实验数据颇为符合, 故此模型值得进一步仔细研究。

早先 Langmuir 曾提出过一个状态方程^[25], 他发现将油展开在脂肪酸单分子膜上所得出的膜皆有极相似的 $\pi-\sigma$ 关系, 由此他得出结论说: L_1 状态可能是因为碳氢尾之间的引力才使膜保持粘结; 而极性基之间的相互作用很小, 故保留着气体的性质, 因此对于极性基, 可用 $\pi_{\text{p}}(\sigma - \sigma_0) = kT$; 而对于碳氢部分的展开压则是 $\pi_0 = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{水-油}} - \gamma_{\text{油}}$ 。假设 $\pi = \pi_0 + \pi_{\text{p}}$, 则可得最后的公式:

$$(\pi - \pi_0)(\sigma - \sigma_0) = kT \quad (\text{III-46})$$

关于“似油”部分是正常的、极性基部分是气态的假设是相当勉强的, 特别是从 L_1 膜的反常高粘度来看就显得更不合理了。

Jura 和 Harkins^[90] 还提出过纯粹是经验的状态方程。

C. 中间态和 L_2 膜

Adam^[82]和 Langmuir^[25]把 L_2 型膜看作是极性基之间多少有些水的半固体膜。在压缩时, 水被逐渐挤出, 最后形成固体膜, 或在极性基较大时, 这些基可能逐步形成了曲折的排列, 即所谓“压缩时的重排”。Harkins^[72]认为极性基与溶剂形成氢键的程度决定了 L_2 型膜压缩系数的大小。

对于 L_2 膜, $\pi-\sigma$ 关系近于线性, 因此可用下式表示:

$$\sigma = b - a\pi \quad (\text{III-47})$$

若 σ 很小, 压缩系数将近于常数, 对这样的膜, 其值约为 $10^{-3} - 10^{-2}$ 数量级。

对于在很低压下服从式(III-47)的膜, 倘若在较高温度下或是用链较短的分子时, 则一般在中压区会出现 L_2-I 转变。粗略地说, 相差一个 CH_2 基约相当于温度改变 5° 。Langmuir^[25]认为 L_2-I 转变是 L_2 膜破裂为一些分子群或“胶团”的过程。这种胶团很小, 故其作用就象非理想气体, 并有一定的蒸气压。但是它们会逐渐解离为更无序的 L_1 态。倘若接受 Mittelmann 和 Palmer 描绘的 L_1 态的图象^[87], 则其结构的连续变化可以用图 III-21 说明。



图 III-21

Langmuir 假设 I 膜的膜压力是 L_1 相的膜压力 π_j (取图 III-22 中的 J 点值) 和胶团的膜压力 π_m (每个胶团含 b 个单体) 之和, 由此可得:

$$\pi = \pi_m + \pi_j \quad (\text{III-48})$$

图 III-22 中的 R 点是胶团形成的终点, 并假设胶团服从式(II-119)。根据这些假设, 可得:

$$\pi_m b \sigma_j (\sigma_R - \sigma_j) / (\sigma - \sigma_j) = kT \quad (\text{III-49})$$

Langmuir 自十四酸的数据, 估得 b 约为 10 左右; 他还计算了胶团的蒸气压, 并自胶团蒸气压的温度系数计算出解离潜热为 9 千卡。

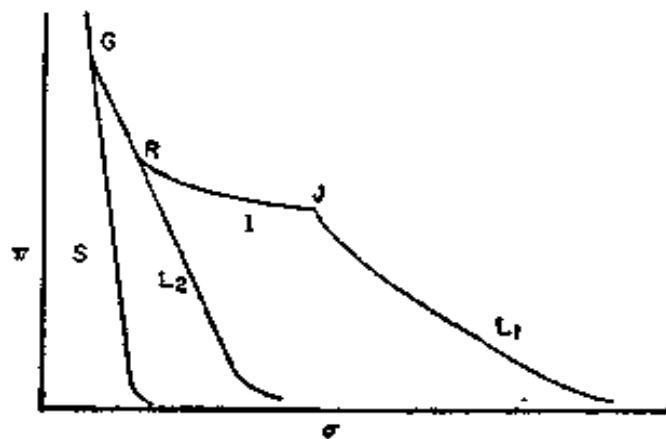


图 III-22

Harkins 和 Boyd^[86]曾对胶团模型提出批评,他们认为若胶团的确存在,那么为了解释在此区中扩张能的性质,必须承认这种胶团的大小会改变.对于 I 态的另一种解释是:在 J 点体系开始逐渐失去转动自由度,到 R 点时,分子就不能自由转动了. Kirkwood^[91]在更早就曾提出过类似的设想.但是,后来曾对此图象提出过疑问,因为 4-硝基对联三苯虽应很适于显示受阻转动的性质,但实验结果却并不指示有 I 态^[92].

D. 固 态 膜

S 型膜通常是一种密度大而又坚硬或可塑的相.多数脂肪酸或醇在链较长或温度较低时都呈此型的膜.其状态方程很简单,即:

$$\sigma = b - a\pi, \quad a \approx 0.02 \quad (\text{III-50})$$

对于脂肪酸,极限面积为 20.5 埃². 此值比自三维晶体结构所得之值 18.5 埃²稍大,早期推测这是由于碳氢链一致与垂直方向倾斜 26°角之故;此特定的角度还提供了锯齿形碳氢链互相闭合的可能.但可指出,自表面上羧基的排列可以自然地得出每个分子的面积为 20.5 埃²,而不必假设碳氢链是倾斜的^[93, 94]. 计算指示,密堆偶极子的静电相互作用能可正可负,视其几何排列而定^[95]. 无论如何,得出的结论是:与碳氢尾之间的吸引力相比,静电的贡献总是很小的.

Ries 等^[74]的实验观察打乱了这种整齐的图象,他们发表的正三十六酸膜的电子显微照片,指示膜中有很好的分离的“岛”,如图 III-16 所示.此三十六酸膜的 π - σ 曲线与硬脂酸的相似,外推到 π 为零时的 σ 为 20.4 埃²,可正常地看作是均匀密堆的结构.但有二个问题.第一个是实验上的^[78, 96, 97],即“岛”结构是否是在制备和转移膜(以备用电子显微镜照相)时人为地引入的.倘若岛结构是正确的,则对现时关于结构和压缩系数的概念作较大修正就是适宜的了,而第二个问题就是这种修正应取什么形式.

酯类、醇类和其他碳氢化合物衍生物所得出的外推面积也是

按类而分的，并且比脂肪酸的要稍大些。在固态膜中还有许多证据暗示有各种相变^[1, 7, 98-100]。

E. 单分子膜的流变学

在此处对现时存在的大量数据和理论分析作出判断是不实际的；有兴趣的读者可参考 Joly^[101]近来的专著。图 III-23 是长链醇的一些代表性数据，是用窄缝粘度计测定的。注意自液态扩张型膜到固态膜，表面粘度增加达 100 倍。在高膜压力下二种较低级醇的粘度还强烈地依赖于切变速度。可能是因为膜的非牛顿的特性，用摆盘法 (oscillating disk method) 测定同样的醇，得出的表面粘度值很不同(要大 10 倍)^[103]。粘度还与温度有关，由此得出的表观活化能为 10—15 千卡/克分子。

长链脂肪族化合物的粘度和极性基的性质关系很大；链长相同时有下述趋势：酸 < 醇 < 胺。基底的 pH 是重要的。长链胺展开在酸性基底上时会电离，所得之膜是扩张型的，同时粘度大为下降。脂肪酸在碱性基底上的膜可预期有类似的性质，实验观察^[102]到膜变得很硬可归结为有多价阳离子杂质存在之故(见下节)。

关于高分子和生物物质的膜有许多研究报告。这类膜表现出显著的粘弹性质，与三维凝胶相似；并可自摆偏转的松弛行为得出各种流变系数。表面流变性质对于膜的结构是很灵敏的，在 π - σ 图上不能鉴定出来的相变却能在粘度对 π 的斜率上呈现出突变。关于这类突变已有许多报道，甚至对于长链脂肪酸这种宛似简单的情形也是这样^[104]。

表面流变学是一个很活跃也很难对付的课题。实验数字是不肯定的——随研究者和所用的仪器类型而变，并且对于杂质极为灵敏。也不能肯定是否是因为末端效应或边缘效应严重干扰了测量而使计算出的粘度误差很大。如何把基底的拖曳作用与膜本身的贡献分开也没有完全解决。令人不安的最后一点是表面粘度约比根据成膜物体相性质所预期的大 10^6 倍(见 §III-3C)。倘若此偏

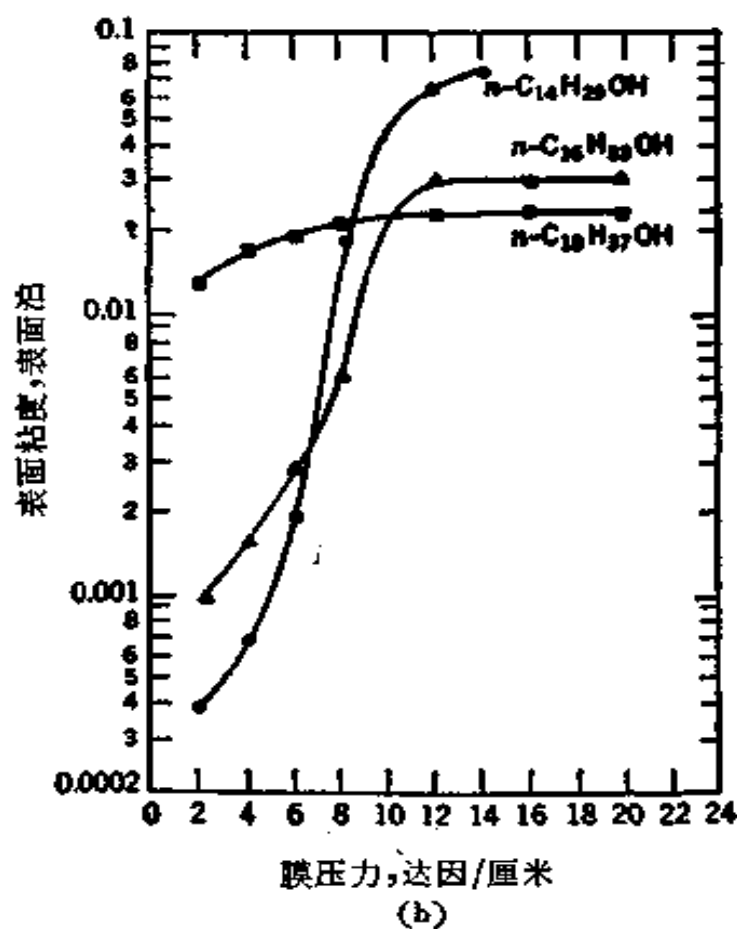
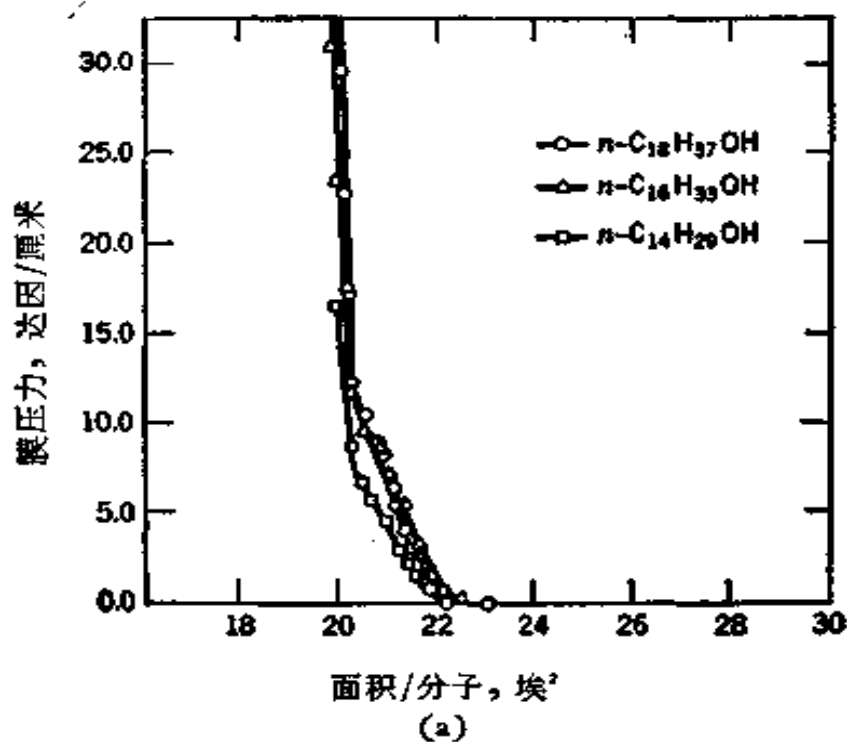


图 III-23 (a) 20°C 时长链醇在 0.01NH₂SO₄ 上的 π - σ 图; (b) 在相当低的膜流速(0.02 厘米²/秒)下相应的表面粘度^[102]

差是真的(而不是实验的问题),那么这可能暗示在很薄的界面区域内极性基之间是高度结构化的(例如通过氢键效应),致使极性基相互之间不易移动。

F. 水基底中的变化的影响

实验中常常观察到基底的 pH 变化有相当显著的影响。一个明显的例子是脂肪酸单分子膜;在碱性基底上时这些膜会电离,电离的结果使带电的极性基之间互相排斥;因此在碱性基底上脂肪酸形成气态或液态扩张膜的温度要比未电离的酸的低得多^[104]。又此时表面电势将降低,因为电离的结果使邻近的反离子引进了一个方向与原来相反的偶极矩,如图 III-24 所示。长链胺在酸性基底上也有类似现象^[105]。图 III-25 说明了这二种情形。但其效应并不只是 pH 的。如图 III-26 所示,在 0.01M 氢氧化四甲铵上硬脂酸单分子膜是高度扩张的,但在 0.01MLiOH 上却很难扩张(与图 III-6*比较),KOH 和 NaOH 的情形介于二者之间。显然,反离子的性质十分重要。

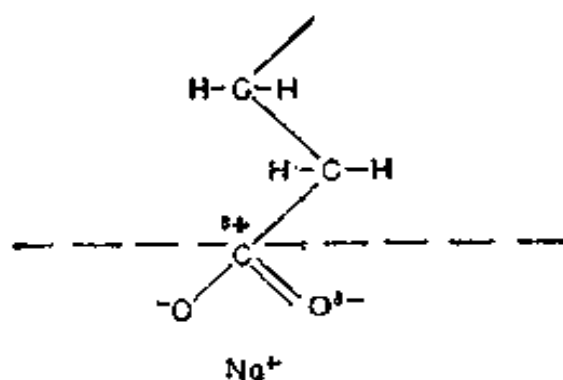


图 III-24

从溶液中选择性地除去并浓缩。Sebba 将此过程叫作离子浮选(ion flotation)。

对于电离膜,加入电解质会产生离子互吸效应,因而膜上的电势会发生变化(见 §III-14)。关于单分子膜中的化学反应和单分子膜与基底之间的化学反应将在 §III-11 中讨论。

倘若基底中溶解的电解质离子与成膜物能形成不溶性化合物,则就会有激烈的影响。例如,只要 pH 不太低,则二价离子浓度很小($10^{-4}M$)时即可与脂肪酸形成金属皂,这种膜比原来的脂肪酸膜要更凝聚得多^[107,108],Sebba 等^[109]曾利用这类金属离子与电离膜的相互作用作出了有意义的应用。将这类体系鼓泡,可使痕量金属和其他离子

* 原文是图 III-5,疑有误,已改正。——译者注

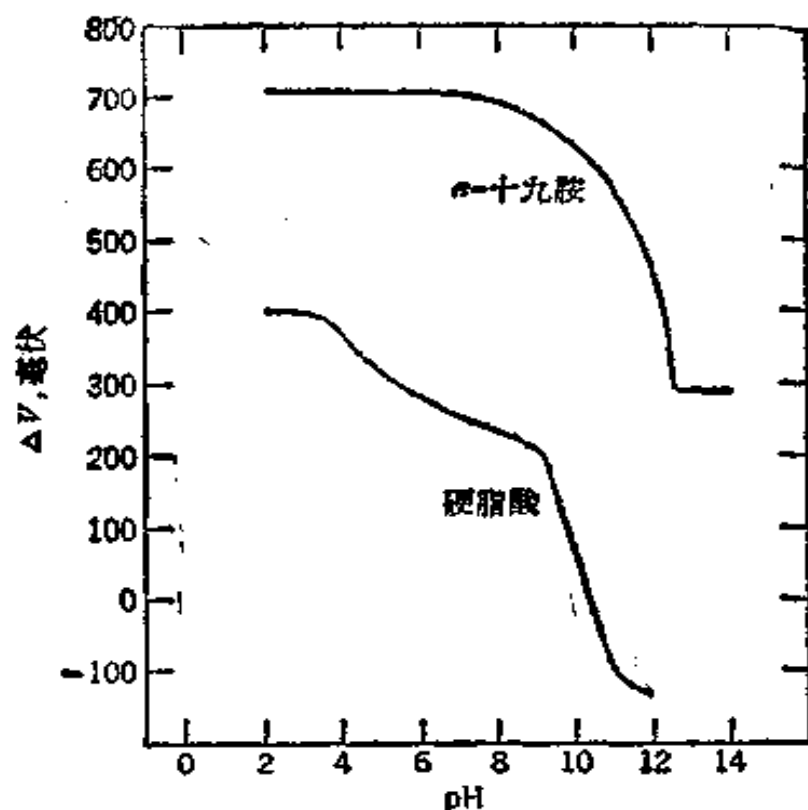


图 III-25 正十九胺和硬脂酸单分子膜的表面电势与 pH 的关系^[105]

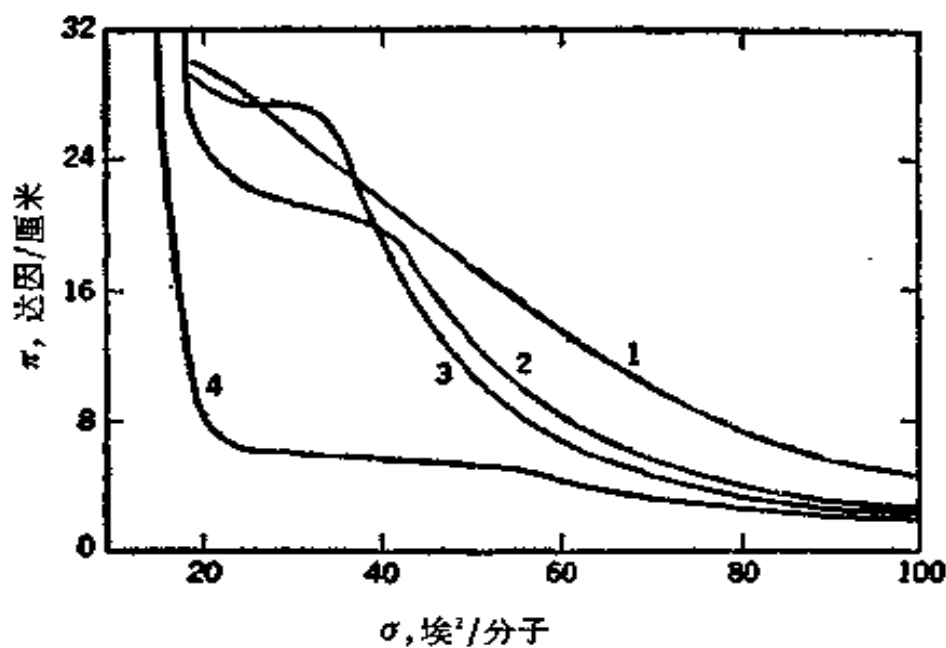


图 III-26 26°C时硬脂酸在 0.01M XOH 和 0.09M XCl 的基底溶液上的 π - σ 等温线^[106]曲线

1 X = 四甲铵离子; 2 X = Na⁺; 3 X = K⁺; 4 X = Li⁺.

G. 分子结构和膜型的一般关系

对于象醇、酸等直链碳氢化合物的衍生物，只要链长合适，温度恰当，就可得到在 §III-4 中所论及的各种单分子膜的状态。若链很长或温度较低，则可得固体膜或 L_2 型膜。若链较短或温度较高，则可得 I 型、 L_1 型或 G 型的膜。前面曾指出过，一个 CH_2 基约相当于温度改变 5° 。还曾讨论过，电离膜的扩张温度较低；所谓的扩张温度是指低于此温度即形成 S 或 L_2 型膜，高于此温度即形成扩张膜。对于解离很少的高价离子盐，扩张温度较高。

若端基很大，则形成 L_2 型膜的倾向大于形成 S 型的，此时外推得到的面积和压缩系数都比标准 S 型膜的大。若成膜分子的极性基不止一个，象油酸、其他不饱和化合物、 γ -羟基酸和内酯类等，膜有形成扩张型的倾向，通常是 L_1 型的，因为需要相当大的膜压力才能克服第二个极性中心的吸引力并使链垂直定向。另一方面，若分子有不止一个碳氢链，如酯类、甘油酯类如甘油三硬脂酸酯、季戊四醇四酯类等，这类分子所成膜的性质有点象酸的，至于形成的膜是凝聚型的还是扩张型的，则视链长和温度而定。碳氢链部分的性质的重要性可以用下例说明：实验测得直链的顺茺酸（反-12-二十二烯酸）形成凝聚膜，而弯链的芥酸（顺二十二烯酸）则形成明显扩张的膜^[110]。

Bernett 和 Zisman^[111] 曾研究了一系列氟化程度不同的脂肪酸单分子膜的性质。虽然含碳原子数达 17—23，但膜却仍是 L_1 型而不是 S 型的；估计是因为氟化的部分太大使紧密排列发生困难。虽然脂肪酸的 ΔV 值是正的，但氟化后的却是负的，而且很大（达 0.9 伏）；这可以用存在负端朝外的大偶极矩来解释。

和预期的一样，复杂分子如甾醇、蛋白质、高分子所成膜的相性质没有那么明确，一般可按性质分为基本上是固态的或基本上是流体或非晶态的。关于这类膜的详情将在 §III-12 中再讨论。

§ III-7 单分子膜的热力学

将单分子膜看作与基底处于平衡的分离的相或态可发展出有用的热力学公式。虽然应用界面相-渗透压 (§III-6) 或 Gibbs 表面过剩 (§II-5) 都同样是可行的, 但在此处后者似更简单些。虽然我们可以自式(II-96)定义的 A^σ 出发^[112], 但更方便的是采用另一定义(同样地可取):

$$A^{*\sigma} = E^\sigma - TS^\sigma - \gamma \mathcal{A} \quad (\text{III-51})$$

我们规定 $G^{*\sigma} = A^{*\sigma} + PV^\sigma$, 并因 $V^\sigma = 0$, 即可得与式(II-98)不同的形式:

$$dG^{*\sigma} = -S^\sigma dT + \sum \mu_i dn_i^\sigma - \mathcal{A} d\gamma \quad (\text{III-52})$$

我们现在可写出偏克分子量如下:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{*\sigma}}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, n_j^\sigma, \gamma} &= \mu_i^\sigma, & \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, n_j^\sigma, \gamma} &= \bar{S}_i^\sigma, \\ \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, n_j^\sigma, \gamma} &= \bar{A}_i \end{aligned} \quad (\text{III-53})$$

例如式中的 \bar{A}_i 是偏克分子面积, 类似于偏克分子体积; 在以分子(每个)为基础时是 $\bar{\sigma}_i$ 。在固定温度和 n_i^σ 时, 式(III-52)可化为:

$$dG^{*\sigma} = -\mathcal{A} d\gamma \quad (\text{III-54})$$

或用偏克分子量, 则成:

$$d\mu_i = -\bar{A}_i d\gamma = \bar{A}_i d\pi \quad (\text{III-55})$$

注意自体系平衡的条件, 知 $\mu_i^\sigma = \mu_i$, 即平常的化学势。

我们现在要引入活度系数的概念, 方法如下。首先, 需要指定一个参比状态, 如所期望那样, 在足够低的 π 时任何膜皆服从二维理想气体定律, 所以应方便地采用这样的状态。我们取单位表面浓度下假想的理想气体膜作为标准状态, 也就是在 $\Gamma^\sigma = 1$ 或 $\pi^\sigma = RT$ 。我们现在将膜扩大至 π^*

$$\text{膜(标准状态)} = \text{膜}(\pi^*)$$

$$\Delta\mu = \int_{\pi^0}^{\pi^*} \bar{A} d\pi = RT \ln \pi^* - RT \ln RT \quad (\text{III-56})^\dagger$$

或

$$\mu^* = \mu^0 + RT \ln \Gamma^* \quad (\text{III-57})$$

因只有一个组分存在,这与 Gibbs 习用的一致,故 $\bar{A}_i = A$ 。若我们令 π^* 足够小,使实际膜的 A 和 π 和理想气体膜的一样,现在可将实际膜自 π^* 变为其实际的 A 和 π :

膜(实际的, π^*) = 膜(实际的, π)

此过程的自由能变化为

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* = \int_{\pi^*}^{\pi} A d\pi \quad (\text{III-58})$$

或与式(III-57)结合:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \Gamma^* + \int_{\pi^*}^{\pi} A d\pi \quad (\text{III-59})$$

现在可定义活度系数如下:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma^0 \Gamma \quad (\text{III-60})$$

由此可得:

$$\ln \gamma^0 = -\ln \Gamma + \ln \Gamma^* + \left(\frac{1}{RT}\right) \int_{\pi^*}^{\pi} A d\pi \quad (\text{III-61})$$

注意:对于服从理想气体定律的膜, γ^0 等于 1。式(III-61)的微分形式是:

$$\frac{d \ln \gamma^0}{d\pi} = -\frac{d \ln \Gamma}{d\pi} + \frac{1}{\Gamma RT} \quad (\text{III-62})$$

因为 $d \ln \Gamma = -d \ln A$, 故右边第一项正好是膜的负压缩系数 [式(III-19)], 这样可将式(III-62)写成:

$$\frac{d \ln \gamma^0}{d\pi} = \frac{A}{RT} - \kappa \quad (\text{III-63})$$

Gershfeld 和 Patlak^[113]曾自不同的途径得出此结果。

练习. 利用式(III-61)求 γ^0 时需要 π 很低时的 π - σ 数据(达到理想气

[†] 原文式(III-56)的积分下限为 $\pi = 1$, 疑有误,已改正。——译者注

体的性质),不过这类数据极少;但若我们设想膜的行为服从式(II-119)或 $\pi(\sigma - \sigma^0) = kT$, 则可解决此问题。此时式(III-61)变成:

$$\ln r^0 = \ln\left(\frac{\pi\sigma^0 + kT}{kT}\right) + \pi\sigma^0/kT \quad (\text{III-64})$$

(记得 $\pi^* \ll \pi$)。现在我们来计算 $\pi = 10$ 达因/厘米时的 r^0 , 假设 $\sigma^0 = 25$ 埃²/分子。假设是在 25°C 时, 则 $\pi\sigma^0 = 2.5 \times 10^{-14}$ 尔格, $\pi\sigma^0/kT = 0.608$ 。自式(III-64)可得 $\ln r^0 = 1.783$ 或 $r^0 = 3.26$ 。

Lucassen-Reynders^[114]在一系列文章中发展了另一种表面相处理法。在此模型中将界面区当作是单分子膜和溶剂的溶液。局部的化学势可写成 $\mu_i^{0,s} + RT \ln r_i^s x_i^s$, 其中 x_i^s 是第 i 种分子的克分子分数。与体相化学势相比, 差一个功项 $\pi \bar{A}_i$:

$$\mu_i = \mu_i^{0,s} + RT \ln r_i^s x_i^s + \pi \bar{A}_i \quad (\text{III-65})$$

取“纯”表面分子作为标准状态, x_i^s 为 $\Gamma_i/\Gamma_{\text{最大}}$, 其中 $\Gamma_{\text{最大}}$ 是单分子膜分子所能达到的最大表面浓度。对于稀的单分子膜, 若令 $\mu_i = \mu_i^{0,s}$ 其中, “1”代表溶剂, $r_1^s = 1$, 并自分子大小估计出 \bar{A}_1 , 即可得出简单的状态方程。

嗣后,为了便于讨论混合单分子膜,以 $\sum \bar{A}_i \Gamma_i = 1$ 代替 $\Gamma_{\text{最大}}$ 的规定, 并保留 $\mu_i = \mu_i^{0,s}$ 这一近似, 可得出二组分(对所用的模型而言是三组分)单分子膜的公式:

$$\pi \bar{A}_1 = RT \ln \left[1 + \frac{\bar{A}_1(\Gamma_2 + \Gamma_3)}{1 - \bar{A}_2 \Gamma_2 - \bar{A}_3 \Gamma_3} \right] - RT \ln r_1^s \quad (\text{III-66})$$

此种模型的本质允许作许多与平常溶液理论相类似的处理, 例如 r_1^s 如何随表面相组成而变这样的问题。

§ III-8 混 合 膜

对于混合单分子膜的各种性质应当作一简要的叙述。首先要研究单独时都能形成单分子膜的物质的混合物之性质。在这种情形下, 性质可以自基本上是理想溶液的(如二种相似的长链脂肪酸混合物^[115]), 到明显形成化学计量的化合物和(或许)不互溶的混合物(如聚乙酸乙烯酯和聚乙烯醇的混合物)这种极端^[83]。

Harkins 和 Florence^[116]研究醇类、酸类和胺类的混合膜。一般

*原文为 x_i , 疑误, 已改正。——译者注

说来，他们发现的是，二个 L 型膜所成溶液的混合膜仍是 L 型膜。若将 L₁ 型膜与 S 型膜混合，则得到更稠密的 L₁ 型膜；又在酸膜中加入醇比加入链长相相同的酸更能引起膜面积收缩，这个结果指出在这二种分子间有特殊的吸引力或开始形成了化合物；虽然 Gaines (见文献 [1], p. 290) 说，任何定量的结论都会因溶度或蒸发效应而受到损害。

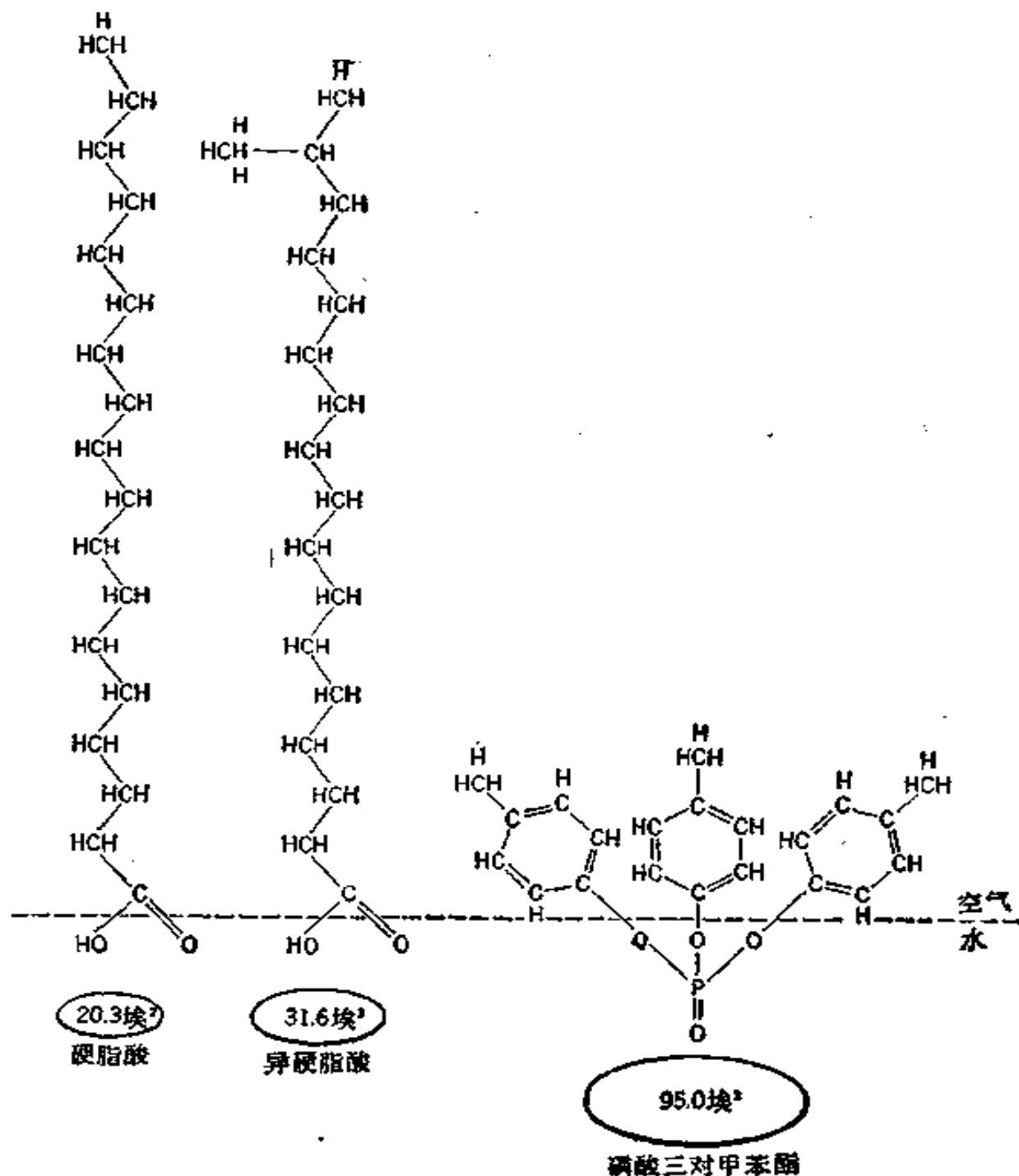


图 III-27 [113]

相互作用是与结构密切相关的；例如具有直链构型的反油醇（反-9-十八烯醇）的膜比弯链的顺式异构体油醇的膜更稠密；反式的油醇与十六醇的 1:1 混合物能形成高度稠密的膜，而顺式的油醇与十六醇的 1:1 混合物所成膜的面积大于二个组分各自的面积之和，甚至能发生更大的效应。例如，如前曾指出的，虽然硬脂酸和异硬脂酸是近于理想的混合物，但硬脂酸和分子量相似但个儿很大的磷酸三对甲苯酯（见图 III-27）混合后的行为却是：低压下的面积虽由磷酸三对甲苯酯决定，但高压下测得的面积很小，暗示有机磷酸酯从硬脂酸膜中挤出来了（垂直地）。数据见图 III-28。

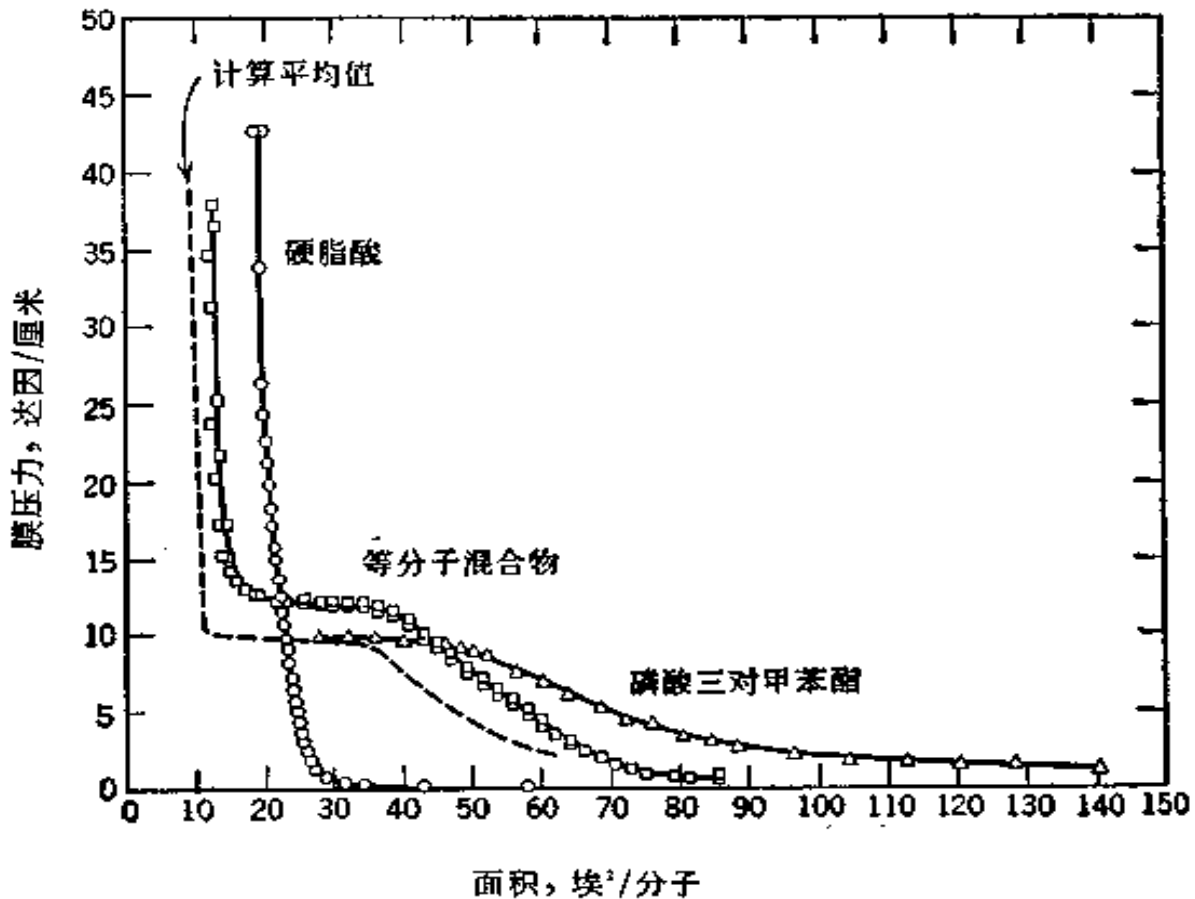


图 III-28 硬脂酸、磷酸三对甲苯酯及其等分子混合物的压力-面积等温线^[111]

形成理想溶液和完全不互溶的极端情形很易处理。在这二种情况下， π 恒定时面积应是加和性的，即

$$\sigma_{\pi} = x_1 \sigma_1^0 + x_2 \sigma_2^0 \quad (\text{III-67})$$

其中 σ_1^0 和 σ_2^0 分别代表在 π 时纯单分子膜的分子面积。设混合自

由能的定义^[118]为:

[π 时 x_1 克分子的膜 1] + [π 时 x_2 克分子的膜 2] = (π 时的混合膜)
 首先, 将膜分别地扩大到某低压 π^* , 自式(III-58)可得自由能变化为

$$\Delta G_{1,2}^{*o} = -x_1 \int_{\pi^*}^{\pi} A_1 d\pi - x_2 \int_{\pi^*}^{\pi} A_2 d\pi$$

压力 π^* 是足够低的, 以使膜具有理想的性质, 故混合时

$$\Delta G_{混合}^{*o} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

再将混合膜压缩到 π :

$$\Delta G_{混合}^{*o} = \int_{\pi^*}^{\pi} A_{12} d\pi$$

整个过程的 ΔG^{*o} 是:

$$\Delta G^{*o} = \int_{\pi^*}^{\pi} (A_{12} - x_1 A_1 - x_2 A_2) d\pi + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{III-68})$$

混合的过剩自由能是:

$$\Delta G_{混合}^{*o} = \int_{\pi^*}^{\pi} (A_{12} - x_1 A_1 - x_2 A_2) d\pi \quad (\text{III-69})$$

Goodrich^[118] 指出对于许多混合膜 $\Delta G_{混合}^{*o}$ 与组成的关系很象非理想的体相溶液的。Gaines^[119]、Cadenhead 和 Demchak^[120] 推广了上述处理方法。

另一类相互作用叫作穿透作用 (penetration)*, 即基底中多少有些表面活性组分会进入展开的单分子膜中, 有时会达到全面稀释的程度。例如当基底含有低分子量的醇或酸, 如乙酸时, 则长链胺或甾醇所形成的单分子膜会明显地扩张。Rideal^[121] 曾总结了大量关于穿透作用的早期工作。例如关于十六烷基硫酸钠和类似的洗涤剂穿透进生物物质膜就曾有过许多工作。Goodard 和 Schulman^[122] 认为十六烷基硫酸钠能与毛地黄皂苷(digitonin)和二十胺的膜生成 1:1 络合物。Pethica 等^[123] 和 Fowkes^[124] 研究了十二烷基硫酸钠穿透十六醇膜的情形; Fowkes^[125] 研究了十六醇和十六烷基

* 有时我们也将其译作渗透。——译者注

硫酸钠的混合单分子膜，为降低洗涤剂在溶液中的溶解度以氯化钠水溶液作为基底。Lucassen-Reynders 将式(III-66)型的公式应用于象十二酸钠-十二酸这样的体系之中^[126]。

关于混合膜的流变学也曾作过研究。对于完全不互溶的膜，可望粘度的倒数，即流度 (fluidity)，是平均的结果；并且对于理想混合物可能也是这样。Patil 和 Katti^[127] 发现长链醇混合物有相当规则的粘度变化(虽然强烈地依赖于切变速度)。Joly^[101]曾评述过这一课题。

生成混合膜的另一证明是膜对碳氢化合物蒸气的吸收作用。硬脂酸单分子膜能强烈地吸收己烷，达极限比 1:1^[128]，得出的数据令人想到固体吸附气体的吸附等温线，不同的是添加了单分子膜的表面密度这一变数。

§ III-9 透过单分子膜的蒸发速度

表面覆盖一层膜后的一个有意义结果就是能使基底的蒸发速度降低。这类研究多数是将膜展开在水基底上的；在这种情况下，实际上水的活度并未受影响，因为所用的成膜物在水中的溶解度很小；因此膜的存在只是影响了水的蒸发速度而并不影响水的平衡蒸气压。

实验时用一个内置粉末干燥剂(通常用氯化锂)的盒，盒底用丝织的屏制成。将此盒置于表面之上 1—2 毫米处，并测定表面有膜和无膜时盒重之增加速度。水的吸收速度取为 m/t ，单位是克/秒·厘米²。它与 $(C_w - C_d)/R$ 成正比，其中 C_w 和 C_d 分别代表与水与干燥剂成平衡的水蒸气浓度， R 是横越表面和丝织屏之间间隙的扩散阻力。定性地说， R 实际上可看作是相应于各扩散梯度的一系列阻力之和：

$$R_{\text{总}} = R_{\text{表面}} + R_{\text{膜}} + R_{\text{干燥剂}} = R_0 + R_{\text{膜}}$$

其中 R_0 代表无膜时得出的扩散阻力。我们可写出：

$$r = \mathcal{K}(C_w - C_d)[(t/m)_f - (t/m)_w] \quad (\text{III-70})$$

其中 r 是比蒸发阻力(秒/厘米)，符号 f 和 w 分别指表面有膜和无

膜的情形。

一个很有用的方法是测定一个很有用的量，即蒸发速度降低的百分数。以干燥的气流“沐浴”表面，通过对表面中心样品含水量的不断监测可得蒸发速度。采用 He 气和热导鉴定器可以进行连续监测^[129]。

图 III-29 是 LaMer 等^[130]得出的颇为典型的结果。在较高的膜压力下，蒸发速度下降可达 60—90%——这是一个很重大的效应。各种脂肪酸及其酯类皆得到类似的结果^[131]。烷氧基丙醇类或烷氧基丁醇类也颇有效^[132]。

为得到重复和确定的数据有一些严重的问题，如图 III-29(b)所说明的，比蒸发阻力与所用的展开溶剂之性质有相当大的关系。还曾报道过经过严格的提纯，正十八醇膜的蒸发阻力可大为提高^[133]。问题可能在于溶剂能溶解一些水，使单分子膜中留下一些孔穴或孔道。Barnes^[134]假设由于热搅动导致单分子膜中产生了孔洞，使水的输运得以进行；利用这一模型得出了和

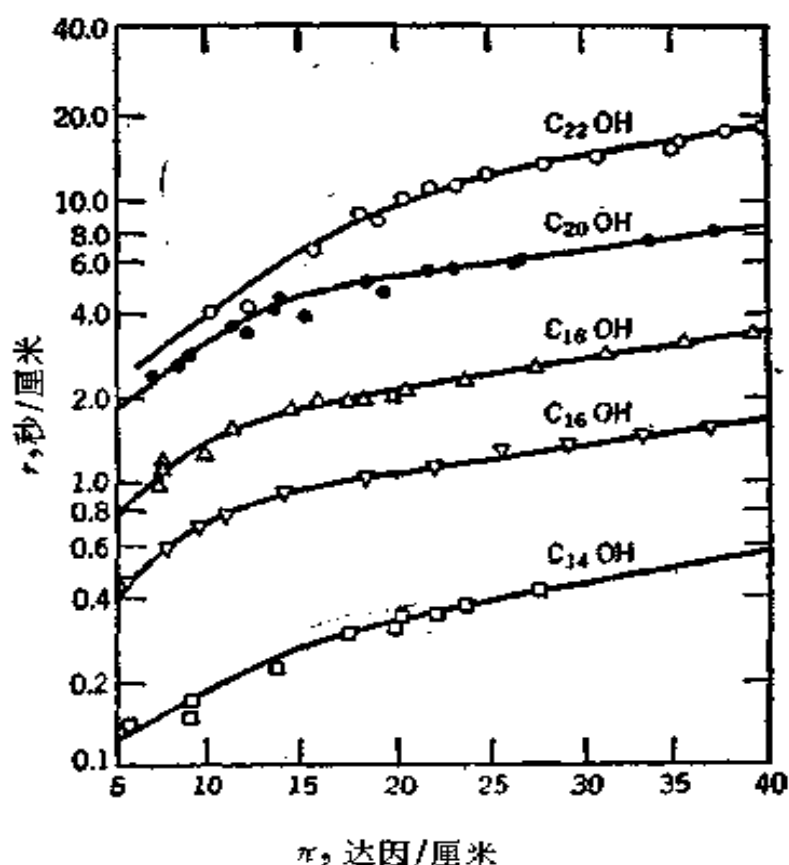


图 III-29(a) 25°C时正脂肪醇的烷烃链长对于水蒸发速度的影响

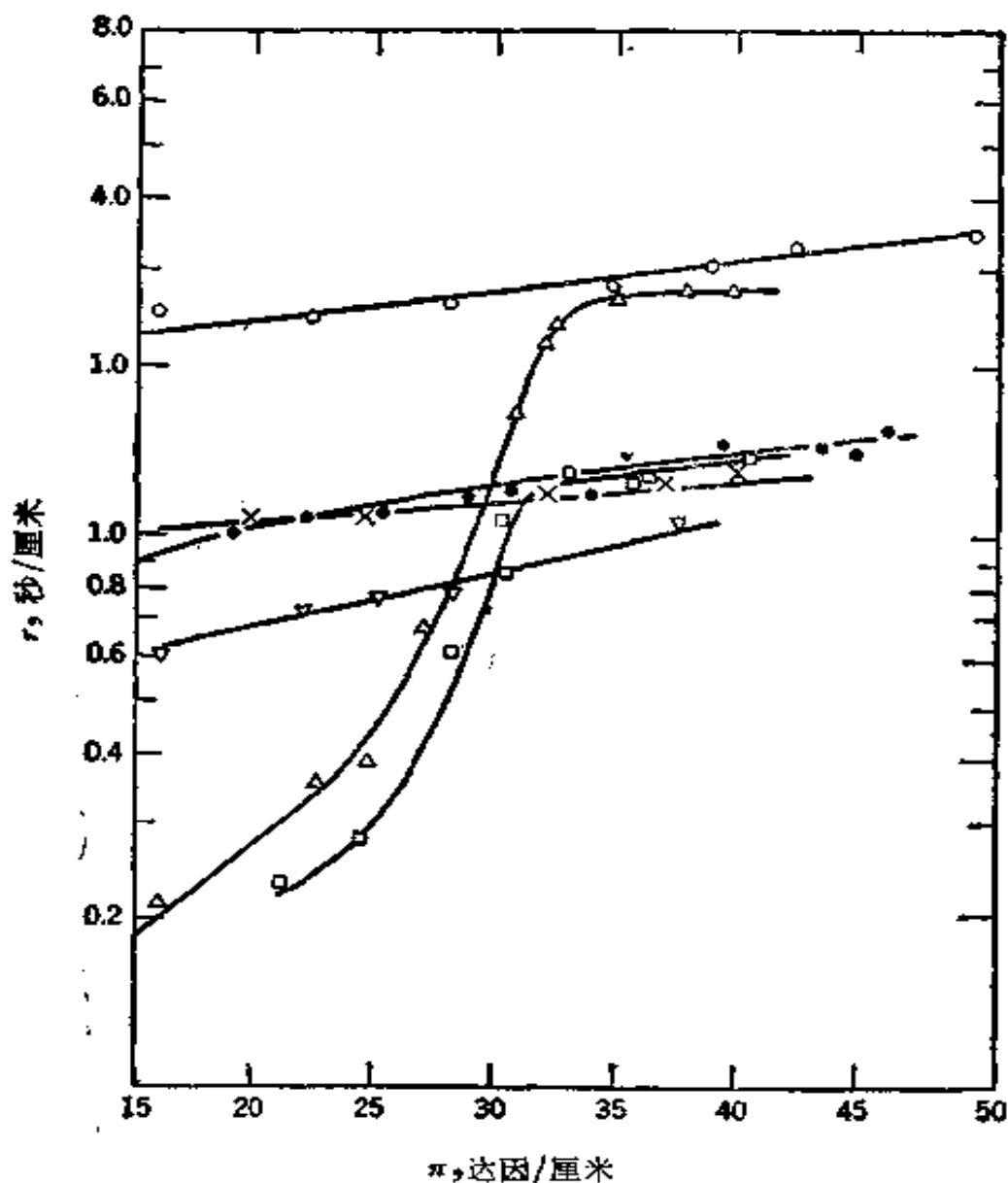


图 III-29(b) 展开用溶剂对蒸发速度的影响

- | | |
|---------------------|--------------------|
| ○ $C_{16}OH$, 正己烷; | △ $C_{16}OH$, 煤油; |
| ● $C_{16}OH$, 正己烷; | □ $C_{16}OH$, 煤油; |
| ▽ $C_{16}OH$, 苯; | × $C_{16}OH$, 固体. |

实验一致的结果。

自 r 的温度系数可得表观活化能;对于长链醇类,每增加一个 CH_2 基活化能约增加 200 卡/克分子;但此值还与压力有关,并且暗示了此能量是为了在紧密排列的单分子膜中形成孔洞所需要的^[135]。任何细致的分析都会遇到的一个问题是:由于水的蒸发,表面会相当地冷却;Jarvis^[136]报告在有空气流吹过表面时,裸露的和覆盖了膜的表面温度可相差 5 °C。Mysels^[137]也曾考虑过这一点。

显然这些阻滞蒸发的研究是有意义的。LaMer^[135] 估计单是每年由美国西部贮水库蒸发而损失的水就有 1600 万英亩-英尺 * 那么多。Mansfield^[136] 在澳大利亚首先尝试用单分子膜降低贮水库的水蒸发。自此以后许多地方都已作了适度成功的试验。

在所有这些试验中,皆采用十六醇,因其不仅是一种易于得到的工业用表面活性剂,而且它在比阻力和展开速率之间有良好的协调。高展开速率是极端重要的,不仅因为在应用时要求易于形成膜,而且还因为必须能对抗风的摩擦作用,以及能很快地将波浪或船舶所造成的“伤口”复原。当然,还有其他方面的考虑,如成膜物不会很快地被生物降解和不干扰水生物的生活,这些可以例如通过将水充分充气来预防。

§ III-10 单分子膜的溶解速度

单分子膜的溶解速度是一个有意义的、并且常是有实际重要性的课题。例如,它会影响用于控制蒸发的单分子膜物质的损失速度。从物理化学观点看,这个课题可以探测单分子膜与底下的体相溶液是否处于平衡这一问题,膜溶解也可以代表引起表面活性剂溶液平衡表面张力的建立或慢老化(见第一章及图 I-19)这类过程的反过程。

普通的情况是在很短的起始阶段之后体系服从下式:

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (\text{III-71})$$

若膜压力是保持不变的话,式(III-71)的微分式可写成:

$$(dn/dt)_p = -kn \quad (\text{III-72})$$

其中 n 是膜的克分子数。Ter Minassian-Saraga^[137] 认为此种形式可用稳态扩散过程来解释。如图 III-30 所示,我们设想膜与底下紧挨的、浓度为 C_f 的溶液处于平衡。回忆式(III-60),可得:

* 1 英亩-英尺相当于 43560 立方英尺或 1233.49 立方米,因此 1600 万英亩-英尺相当于约 200 亿立方米。——译者注

$$K = \gamma^o \Gamma / C_f \quad (\text{III-73})$$

此层下平衡溶液的浓度足够低，以致其活度系数的校正可忽略不计。控制速度的过程取为横越一薄层不动的溶液的扩散速度。设此不动层的厚度为 δ ，根据 Fick 定律，并记住 $n = \mathcal{A} \Gamma$ ，即得：

$$dn/dt = -\mathcal{A} \mathcal{D} dC/dx = -(n/\Gamma)(\mathcal{D}/\delta)(C_f - C) \quad (\text{III-74})$$

其中 \mathcal{D} 是扩散系数， C 是平常体相溶液的溶液浓度。对于起始速度，与 C_f 相比 C 可以忽略，故自式(III-72)和(III-73)可得：

$$k = \mathcal{D} C_f / \delta \Gamma = \mathcal{D} \gamma^o / \delta K \quad (\text{III-75})$$

因 γ^o 可自式(III-61)得出，故即可计算 k 与膜压力的关系；特别是利用式(III-63)可得出：

$$d \ln k / d\pi = \mathcal{A} / RT - \kappa \quad (\text{III-76})$$

Gershfeld 和 Patlak^[113]发现十二酸和十六醇单分子膜的情形服从式(III-76)。

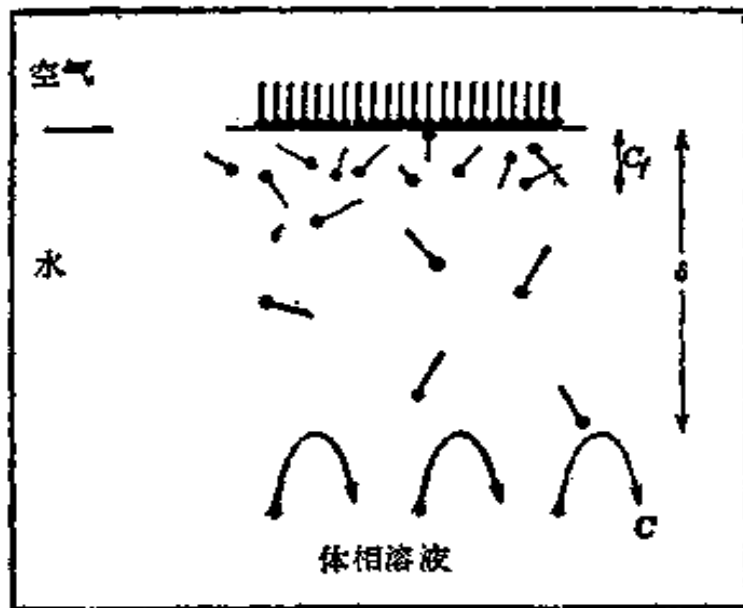


图 III-30 膜溶解的稳态扩散模型^[113]

扩散机理给出了单分子膜溶解速度的上限。物质自膜传递至下面溶液可能要经过一个化学的活化能垒；此时虽然速度公式仍可用式(III-72)，但其 k 值则比自扩散机理预示的小。Hansen^[114]曾处理过化学过程和扩散过程联合一起的情形。

对于单分子膜的研究，幸运的是许多膜虽因会溶解而天生是不稳定的，但其溶解过程一般很慢，因此相对地不致扰乱平衡态膜的性质的研究。Gaines^[41] 指出硬脂酸的平衡溶度为 3 毫克/升，而在膜中只含有应该溶于基底的量的十分之一时，仍可进行研究而无明显的溶解。与此相似，蛋白质膜的溶解也表现出有相当可观的能垒。但是，溶解仍常常是一个问题，特别是对于分子量较低的或带电的单分子层。

练习。 对于硬脂酸水溶液，设估计 ω 约为 10^{-3} 厘米²/秒，在 Γ 为 7×10^{-10} 克分子/厘米² 时， C_1 为 3 毫克/升或约 10^{-8} 克分子/厘米³， δ 为 10^{-3} 厘米，自式(III-75)可知 k 应约为 0.01 秒⁻¹。实际的溶解速度要慢得多，因此看来过程是由化学而不是由扩散所控制的。

§ III-11 单分子膜中的反应

研究单分子膜中的反应是很有意义的。不仅可以研究许多一般类型的化学反应(当然只限于其中一种物质形成单分子膜的)，而且还可以研究改变膜压力以控制空间取向的特殊效应。再者，特别有意义的是许多在膜中发生的过程与生物体系有相似之处。早期 Davies^[42] 曾作过评论。在 §III-13 中还将提到这方面可能的研究领域，即快速反应和松弛过程。

A. 膜中反应的动力学

一般说来，把体相体系中使用的测量方法应用于膜反应不仅不方便，而且有时根本不能用。利用化学分析法测定反应的途径又笨又麻烦；即使反应物之一是处于基底溶液中的也是这样，因为涉及的量很小(充其量不过一个微克分子)。当然，若用放射性标记法，这类分析就容易得多了。倘若将膜破坏并收集之，还可用红外光谱分析^[43]。如果标记的“碎片”作为反应的一部分进入或离开了界面，或是成膜物的强吸收光谱可因反应而变，如叶绿素的情形^[44]；在这些情况下，即可在其原位上进行测定。

最普通的情形是研究膜与基底溶液中的某品种所发生的反应，例如单分子层酯的水解和以高锰酸盐水溶液作基底时不饱和

长链酸的氧化。作为反应的结果，成膜分子可能改变而使面积不同，或是分裂后其产物是可溶性的。因此既可固定其膜压力而测量面积的变化，亦可固定膜面积而测量其膜压力的变化（很象均相气体反应）；这二种情况下都可伴随表面电势的测定。

在发展某些动力学方程之前，先推导一些有用的辅助定理。设体系有某种性质 P ，它具有加和性（各组分的），即：

$$P = P_A n_A + P_B n_B \quad (\text{III-77})$$

其中 P_A 和 P_B 分别是 1 克分子组分 A 和 B 的数值， n_A 和 n_B 是 A 和 B 的克分子数。若开始时只有 A，反应过程中一部分为 B 取代，依化学计量每 1 克分子 A 为 b 克分子 B 所取代，则 P 为：

$$P = b P_B n_A^0 + (P_A - b P_B) n_A \quad (\text{III-78})$$

倘若这些变化是反应进行到完成时发生的，则可以 P^0 代表 $P_A n_A^0$ ，以 P^∞ 代表 $b P_B n_A^0$ ，即可得：

$$n_A/n_A^0 = (P - P^\infty)/(P^0 - P^\infty) \quad (\text{III-79})$$

下述各情形是有意义的。

第一种情形。 膜压力恒定时发生的化学反应，产物是可溶性的。此时 $\mathcal{A}^\infty = 0$ ，而

$$n_A/n_A^0 = \mathcal{A}/\mathcal{A}^0 \quad (\text{III-80})$$

在反应是与基底中某品种发生的平常情况下，该品种浓度基本上保持常数，则可应用一级速度定律：

$$n_A = n_A^0 e^{-kt} \quad (\text{III-81})$$

故可得：

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 e^{-kt} \quad (\text{III-82})$$

第二种情形。 膜压力恒定时发生的化学反应，但反应产物是不溶性的，因而将留在单分子膜中。一般假设面积是加和性的，即总面积为反应物和反应产物各自占有的面积之和。虽然在 §III-8 中的讨论指示对混合膜这一假设可能会引起严重误差；但在此处却可以这样假设，因为化学反应所引起的变化不大。不管如何，根据这一假设，可得：

$$n_A/n_A^0 = (\mathcal{A} - \mathcal{A}^\infty)/(\mathcal{A}^0 - \mathcal{A}^\infty) \quad (\text{III-83})$$

倘若第一步是决定速度的，并且是为基底反应物的恒定浓度所控

制的,则仍可得一级速度定律:

$$(\mathcal{A} - \mathcal{A}^\infty)/(\mathcal{A}^0 - \mathcal{A}^\infty) = e^{-kt} \quad (\text{III-84})$$

第三种情形. 总面积恒定而 π 改变时发生的化学反应,可写出形式上与式(III-84)相似的公式:

$$(\pi - \pi^\infty)/(\pi^0 - \pi^\infty) = e^{-kt} \quad (\text{III-85})$$

但是,上式暗示在面积恒定时膜压力是组成的加和性函数,能够满足这个限制的体系只有二维理想气体的混合物,或是服从式(III-50)的混合膜;在后一情况下,还要求式(III-50)中的 b 是组成的线性函数, a 是常数,这种条件是相当特殊的.

第四种情形. 测定表面电势和时间的关系. 自式(III-16) $\Delta V = 4\pi n\bar{\mu}/D$,可得:

$$\mathcal{A}\Delta V = (4\pi)n_A\bar{\mu}_A = \alpha_A n_A \quad (\text{III-86})$$

因为克分子数是加和性的,故若各品种的 α 在反应过程中保持常数,则 $\mathcal{A}\Delta V$ 的乘积也将是加和性的量. 最后的条件暗示基本上各品种的有效偶极矩不变,也就是说分子的定向不变;在膜压力恒定时最可能出现这种情况. 倘若反应仍是一级的,即可得:

$$\frac{(\mathcal{A}\Delta V - \mathcal{A}^\infty\Delta V^\infty)}{(\mathcal{A}^0\Delta V^0 - \mathcal{A}^\infty\Delta V^\infty)} = e^{-kt} \quad (\text{III-87})$$

B. 酯类水解和动力学

α -甘油单硬脂酸酯单分子膜的皂化^[145]是碱水解之一例;产物甘油溶解了,而硬脂酸阴离子留下与反应物成混合膜. 反应服从式(III-84),其中 $k = k'(\text{OH}^-)$,并指示表观活化能为 10.8 千卡/克分子. Davies^[146]研究了逆向反应, γ -羟基硬脂酸的内酯化(在酸基底上).分离的试验指示在 π 恒定时内酯和酸的混合单分子膜之 ΔV 是成分的线性函数,故可应用略加修改的式(III-87). 假一级速度常数正比于氢离子浓度,并随膜压力而变,如图 III-31 所示. k 随膜压力 π 的变化可以解释如下: 设 γ -羟基硬脂酸有各种不同的构型,如图 III-32 所示,利用 Mittelman 和 Palmer (§III-6B)所用的方法,可以 Boltzmann 因子权计各种构型. 假设只有羟基在表

面上的那些构型才能反应，即可计算反应的空间因子和 π 的函数关系。同样，活化能随 π 的变化关系则可自空间因子温度系数的估算而得到解释；于是：

$$k = \phi Z P e^{-E/RT} \quad (\text{III-88})$$

其中 ϕ 是空间因子变数，故

$$-\frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{E}{R} - \frac{d \ln \phi}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

和

$$E_{\text{表观}} = E + E_{\text{空间}} \quad (\text{III-89})$$

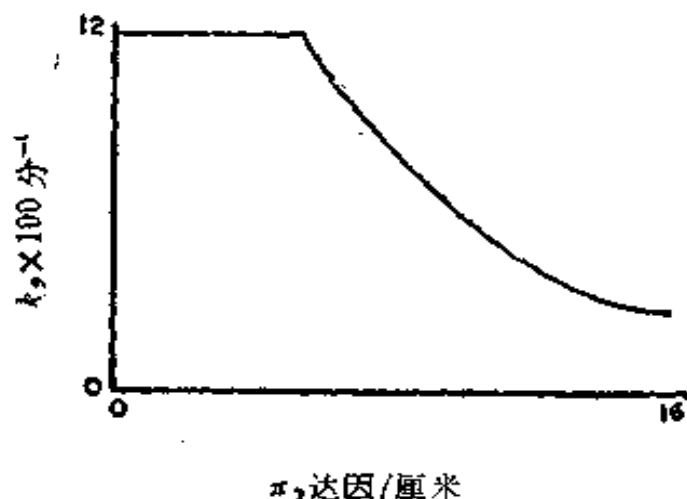


图 III-31 γ -羟基硬脂酸的内酯化速度与膜压力的关系

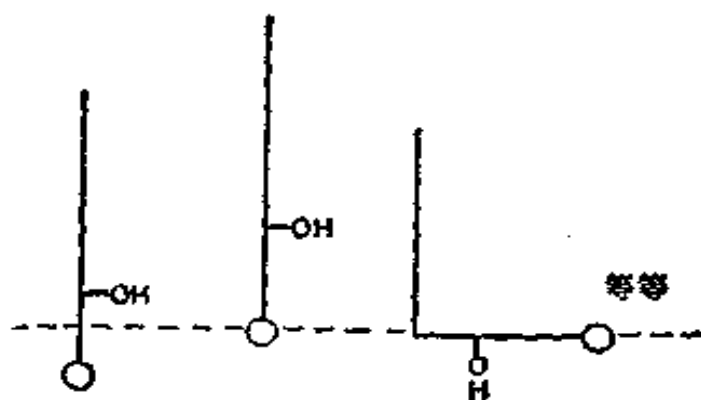


图 III-32 γ -羟基硬脂酸的可能取向

Alexander 等^[147]对碱基底上酯水解的反应速度进行了一系列的动力学研究。他们发现若酯 RCOOR' 的 R' 很短, 则压缩的 S 型膜水解很慢, 而在膜压力较低时速度就快得多。 R' 长的酯, 水解很快。 在以上二种情形中 R 都是长的。 如图 III-33 所说明的那样, 上述结果可定性解释如下: 若 R' 短(乙基), 压缩时可将短链挤到表面下面 [见图 III-33(a)], 因而屏蔽了酯基, 使其不易为氢氧离子攻击。 若二个链都是长的, 其构型象“发针” [见图 III-33(b)], 这不仅使酯基易为基底中的氢氧离子攻击, 而且在增加膜压力时会使基处于胁变状态, 因而降低了水解的活化能。 根据 Mittelman 和 Palmer 的处理(见 §III-6B 和上面所说的)来看, 有意义的是状态 L_1 比 S 有更大的反应活性。 通过 ΔV^\ddagger 的实验值和理论预期值的比较, 可以定性证明各种排布(但是, 注意 §III-3B 的评论)。 Schulman^[148]曾发现胰酶对各种酯类的消化速度也有类似的性质和解释。

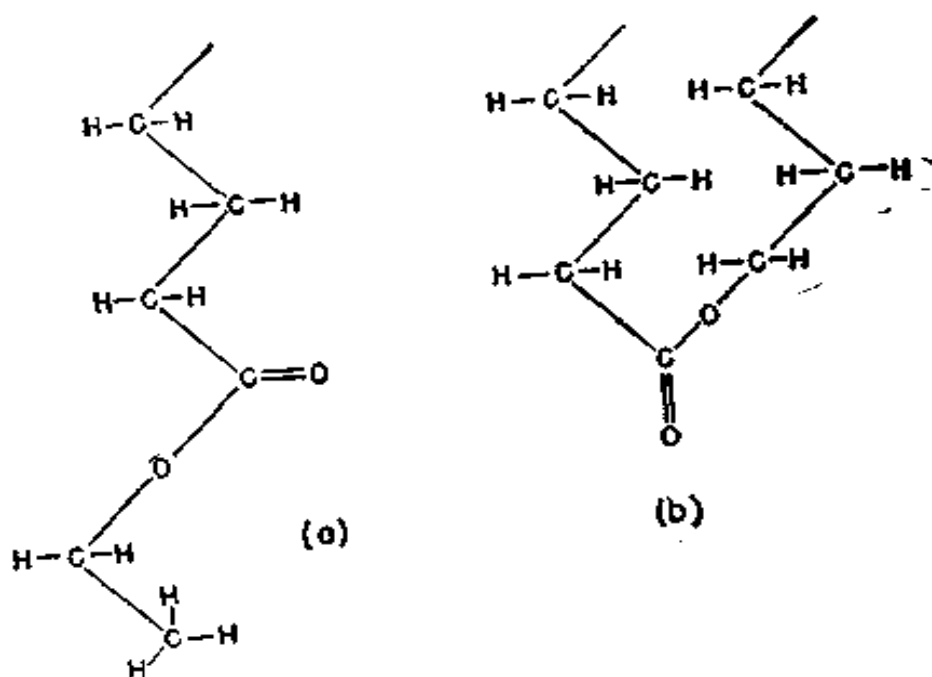


图 III-33 酯单分子膜的定向作用

Rideal^[149]曾对其他水解反应, 包括甘油酯的水解, 和其他表面反应作了评述。

Davies 和 Rideal^[150]曾对酯水解作了更精心的处理, 所研究的体系是琥珀酸单十六烷基酯离子单分子膜的碱水解。 要注意界面是带电的, 因此氢氧离子的局部浓度就与体相基底中的不一样。 他们将表面区作为厚 10 埃的体相来处理, 应用 Donnan 公式, 并估计了活度系数, 就可计算得酯和氢氧离子的实际浓度。 同样, 也测

定了加入的氯化钠对水解速度的 Donnan 效应，并与理论的计算作了比较。计算出的表面区的浓度相当高(1—3M)，同时因有定向作用，所以表面区肯定不是各向同性的，因此这样的处理本质上只能认为是半经验的。另一方面，带电的琥珀酸单十六烷基酯膜对氢氧离子很明显有静电排斥作用，这可以自 Donnan 关系近似地预示。关于带电的单分子膜，在 § III-12 中有更巧妙的处理。

但我们仍可举例说明 Donnan 效应的影响。在 $\pi = 10$ 时，若膜中每个分子占 55 埃²，其名义上的表面浓度为 3.0M。令表面相和体相中的氢氧化钠活度或粗略地 $(\text{Na}^+)(\text{OH}^-)$ 相等，即可引出 Donnan 条件：

$$(\text{Na}^+)_b(\text{OH}^-)_b = (\text{Na}^+)_s(\text{OH}^-)_s \quad (\text{III-90})$$

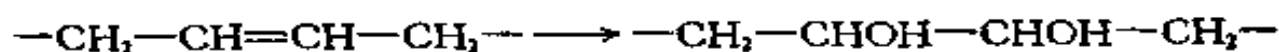
或

$$C^2 = (3.0 + x)(x) \quad (\text{III-91})$$

其中 C 代表体相中氢氧化钠的浓度， x 代表氢氧化钠的表面浓度(假设表面相中是电中性的，则有 3.0M 的 Na^+ 与琥珀酸单十六烷基酯离子结合)。若 $C = 0.1$ ，则 $x = 0.0033$ ；若 $C = 1.0$ ，则 $x = 0.3$ 。也就是说， C 增加 10 倍， x 几乎增加 100 倍，因此反应速度也约增加 100 倍，实验结果基本上也是这样。

C. 双键的反应

另一类研究过的反应是双键的氧化。Mittelmann 和 Palmer^[87] 研究甘油三油酸酯展开在稀高锰酸盐溶液上所成的膜，发现膜压力为 8 达因/厘米时面积随时间的变化，如图 III-34 所示。开始时面积的增加(第 I 部分)可解释为由于反应：



的进行，使表面区中的分子的中间部分“抛锚”在表面的程度不断增加之故。随后面积很快下降(第 II 部分)，这可能是由于分子分裂为能溶解的二部分的结果。最后的缓慢下降(第 III 部分)是因为生成了某种高聚物。反应开始时服从式(III-83)，假一级速度常数与高锰酸盐的浓度成正比。

还发现速度常数随膜压力的增加而下降，这可以通过计算双键在表面上的几率变化而得到半定量的解释（一般的计算方法见 § III-6B）。Eda^[151] 曾研究过其他各种不饱和长链酸的氧化作用。Marsden 和 Rideal^[110] 还报道了高锰酸盐氧化顺二十二烯酸和反二十二烯酸的结果只有一种二羟基产物，而在溶液中此反应有更大的空间选择性。

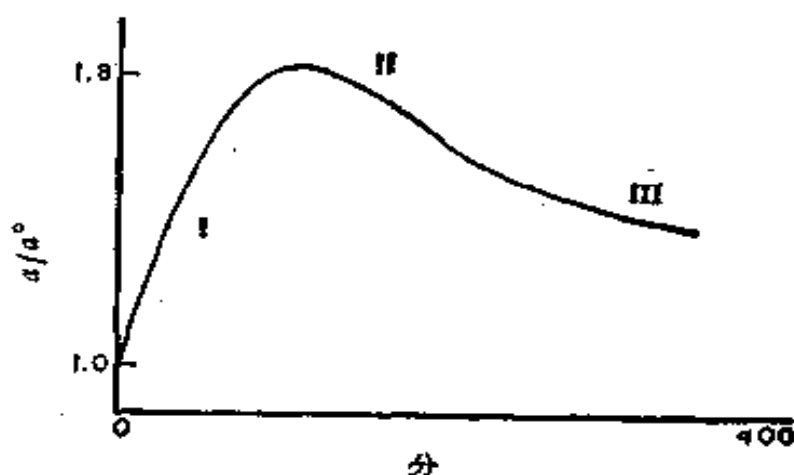


图 III-34 展开在稀高锰酸钾溶液上的甘油三油酸酯单分子膜的氧化作用

实际上，产物留在膜中的反应会因反应物和产物的面积非加和性这一事实而复杂化；也就是说，形成了非理想的混合膜。例如 Gilby 和 Alexander^[152] 进一步研究不饱和酸在高锰酸盐溶液上所成膜的氧化作用，发现不饱和酸和二羟基酸（氧化的中间产物）的混合膜的确远不是理想的，但他们考虑了混合膜和理想性的偏差之后，能使油酸和顺二十二烯酸的实验结果和理论相符。

对于 ICl 与油酸和甘油三油酸酯的反应，面积的变化与上面的情况相似，指示 I 和 Cl 的加成与引入二个 OH 基有相似的亲水性。

D. 其他化学反应

上面谈到的只是表面膜反应有关文献的一小部分，其他还有聚合反应，如硬脂醛的聚合^[153]，光化学过程和各种生理反应。光化学过程的例子有硬脂酰替苯胺 (stearic anilide) 单分子膜在用 240 毫微米波长的光时的分解作用^[154]，麦角甾醇 (ergosterol) 光化转化为维生素 D^[155]，蛋白质单分子膜的各种光化学过程^[156]，以及叶绿素单分子膜中光降解和荧光熄灭^[157, 158]。近来 Whitten^[159] 作了一个很有意义的研究，他发现甘油三棕榈酸酯和顺式硫酰染

料混合膜的面积,在用紫外光照射以使顺式硫靛染料异构化为反式硫靛染料时,会显著下降. 硅胶上不饱和脂肪酸或其酯类不满单分子的膜,其自动氧化的速度要比均相溶液的低(此氧化作用是化学发光的)^[159].

§ III-12 蛋白质和分子膜

A. 一般性质和结构

无论是实验上还是理论上,蛋白质和其他高分子的膜皆是很复杂的. 不管是天然的还是合成的多肽,实验上的一个问题是尽管它们一般皆溶于基底的水相之中,但形成平衡的表面膜很慢,因此实际上必须应用展开单分子膜的技术. 可以使蛋白质溶液沿着一端触及表面的棒缓慢流下^[160],或是用注射器一滴滴很慢地滴下^[161-163]. 看来不可避免地会有一些蛋白质会因混入基底体相而损失掉,但留下的形成了膜,并可进行惯例的 π - σ 测定. 倘若膜的压缩不经过约20达因/厘米,则测出的 π - σ 等温线是合理地可逆的;但过多的压缩会不可逆地生成不能溶解的凝乳(curd)(例如见[164]).

图 III-35 是麸朊和蛋白朊的一些结果,图 III-36 是聚- γ -甲基-L-谷氨酸酯的数据. 在膜压力很低时,接近于二维理想气体定律的性质; Bull^[164] 发现他的数据能很好地用式(II-133)代表. 在约 1 米²/毫克或约 17 埃²/氨基酸残基时开始, π 很快上升,在约 5—10 埃²/残基左右时崩溃;但压缩系数[见式(III-19)]实际上是随膜压力的增加而升高^[162,163],表面电势常常并不随膜压力而变化很大(见图 III-37),这意味着 π 降低时膜偶极矩的垂直分量会上升[图 III-35(a)]. 根据多肽的类型,等温线显示出程度不同的接近平坦的区域,这表明发生了某种相变,如图 III-37 所示. 最后一点是,等温线的性质和所使用的展开溶剂的类型关系很大,如图 III-36 所示. 另外也与展开膜时的表面浓度有关(见[168]).

膜结构的不能确定使得理论的处理大为困难. 过去感到展开的蛋白质膜是由分子张开成伸展的线性高分子或 β 构型^[169],其极

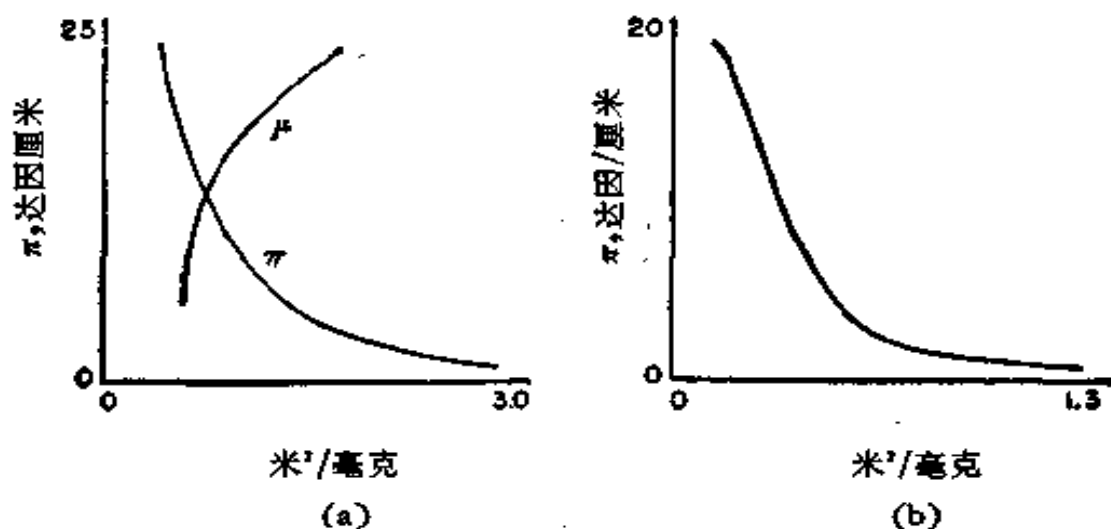


图 III-35 蛋白质单分子膜^[165]
 (a) 麸朊, pH5.9; (b) 蛋白朊在 35% 硫酸铵溶液上。

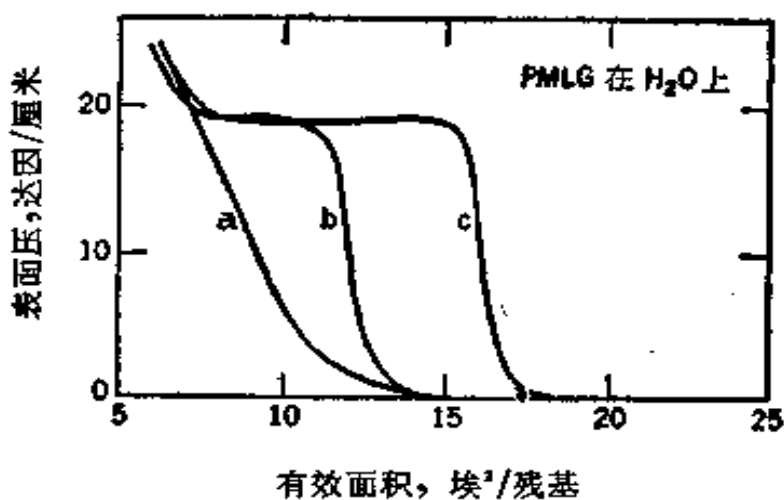


图 III-36 从不同含量的氯仿/吡啶的展开溶液得出的聚- γ -甲基-L-谷氨酸酯(PMLG)单分子膜^[167]
 a 93%吡啶; b 77%吡啶; c 100%氯仿。

性基与基底水成氢键,支链可上可下,视其性质而定(见图III-38)。根据展开的条件,有些原来的 α -螺旋结构也能存在,如图III-39所示。崩溃了的膜的红外吸收光谱特征指示存在这种 α -螺旋结构^[170]。因此可认为在崩溃过程中能重新形成螺旋构型;一个重要的辅助证据是与基底的氘交换速度极慢,因而与张开的膜结构矛

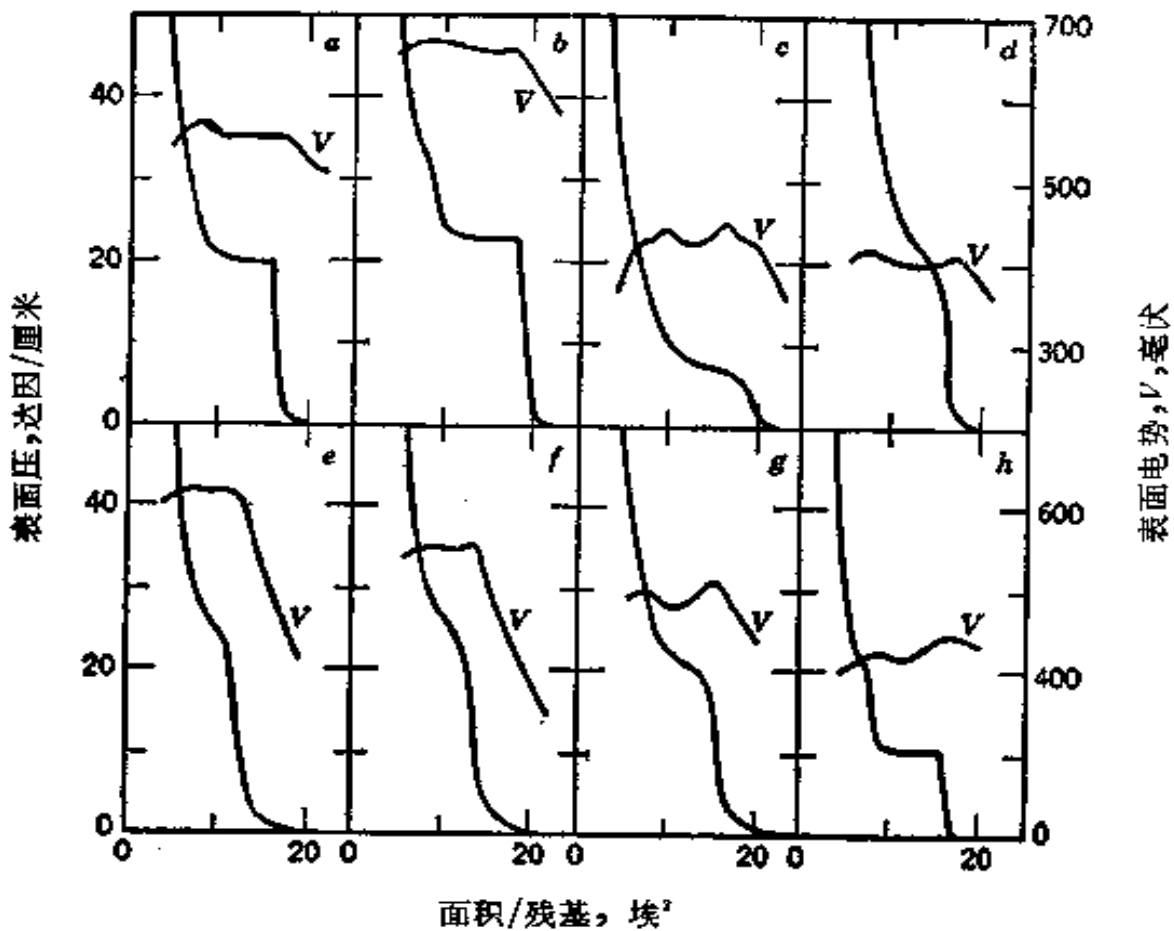


图 III-37 20°C时在 pH 为 3 的盐酸溶液上展开的单分子膜^[167]
 a 聚- γ -甲基-L-谷氨酸酯; b 聚- γ -乙基-L-谷氨酸酯; c 聚- γ -苯基-L-谷氨酸酯; d 聚-DL-白氨酸; e 聚-D-丙氨酸; f 聚-D- α 氨基-正丁酸; g 聚-L-戊氨酸; h 聚-L-己氨酸。

盾^[167]。这些实验结果，加上崩溃膜中结晶性的发现（用电子衍射法）^[167]，导致了图 III-40 所示的颇不相同的图象。现在认为膜是由完整的 α -螺旋体所组成，压缩时可形成第二（和更高的）层。

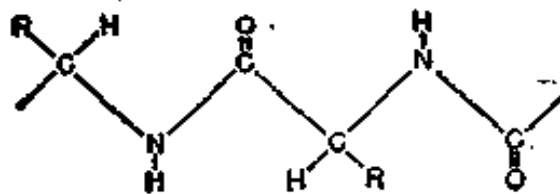


图 III-38

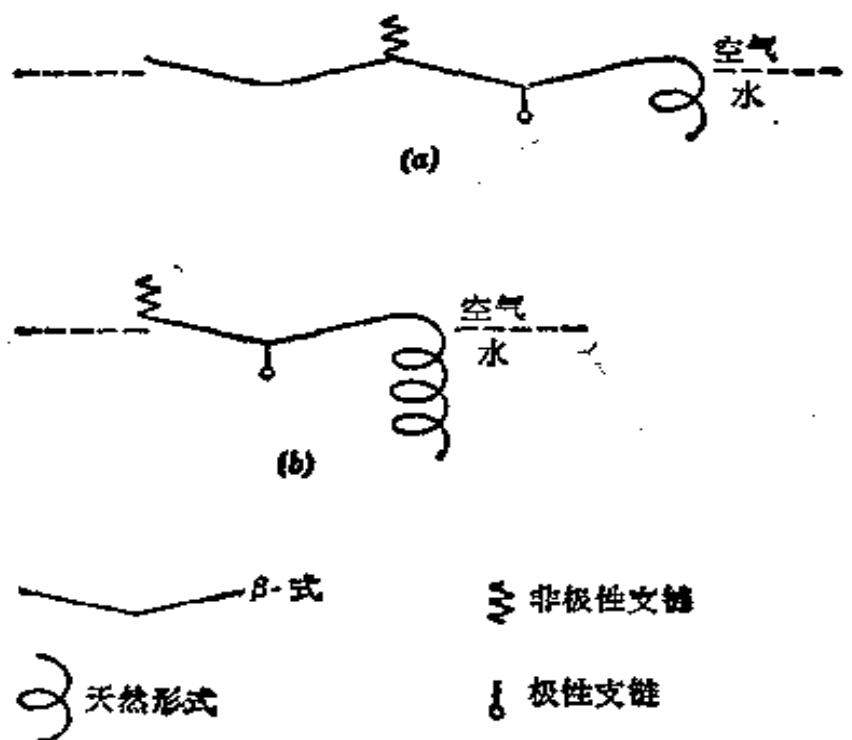


图 III-39 蛋白质分子在界面上的示意图^[145]
 (a) 完全张开的; (b) 不完全张开的。

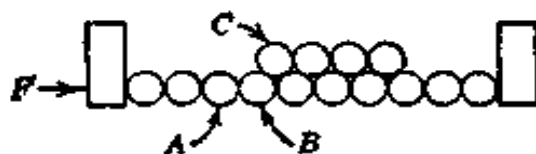


图 III-40 作为单环排列的多肽单分子膜,压缩时形成双层^[145]

这些结构问题迄今尚无定论。要记住的一点是蛋白质膜并不与溶解的蛋白质处于平衡(见习题 8),所以必有某种能垒(可能是结构的)存在,它能防止压缩时膜分子的溶解。

在极低的表面压力下,膜以张开的形式存在, Singer^[171] 将 Flory-Huggins 的高分子溶液理论推广于这种情形中,设链有 n 个链节(对于蛋白质而言即氨基酸残基),每一链节有一定程度的柔性 z ,对于刚性链 z 为 2,对于柔性链 z 可高达 4。设一个链段的密堆面积为 b ,而一个链段的平均面积为 σ 。任其自在时,柔性的长链将既不是完全张开的,也不是完全折叠的,而是处于二者之间最可几的展开;压缩时它就团紧,并降低构型熵。因此 n 和 z 对膜压力皆有影响。

Singer 得出的公式是(简化的形式):

$$\pi = -\left(\frac{kT}{b}\right)\left\{\ln\left(1 - \frac{b}{\sigma}\right) - \left[\frac{(n-1)}{n}\right]\left(\frac{z}{2}\right)\ln\left(\frac{1-2b}{z\sigma}\right)\right\} \quad (\text{III-92})$$

图 III-41 是蛋白朊的结果, 图中虚线*为 $z = 2.015$ 时式 (III-92) 的计算值. 在 π 低时, 此式可化为理想气体定律, 若 $z = 2$, 即得式(III-40).

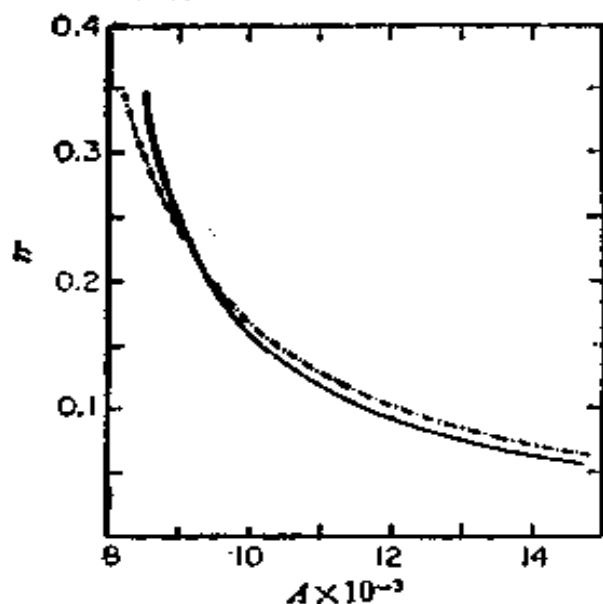


图 III-41 Singer 公式的检验
在 35% 硫酸铵溶液上的蛋白朊(低压区). 实线代表实验的曲线^[171].

Frisch 和 Simha^[172] 作了更普遍的处理, 考虑了一部分高分子链漫入溶液相的几率; 在无此效应时, 他们的公式可化为 Singer 公式. 在这些理论中, 主要用随机的步骤, 要一步步计算各种可能构型的数目. 为完成这点, 可借助于简化假设; 假设吸附(和邻近溶液)的位置具有某种简单的几何排列或晶格. 图 III-42 是从下往上看表面的示意图, 假设表面位置是正方晶格; 它表明了几种有“线圈”浸

* 原文为“实线”, 疑有误, 已改正. ——译者注

人体相溶液的构型。此图是根据 Silberberg^[173]的,他考虑了各种结构限制对于吸附平衡的影响,例如在不是全部表面位置或不是全部高分子链段都能吸附时的情形。

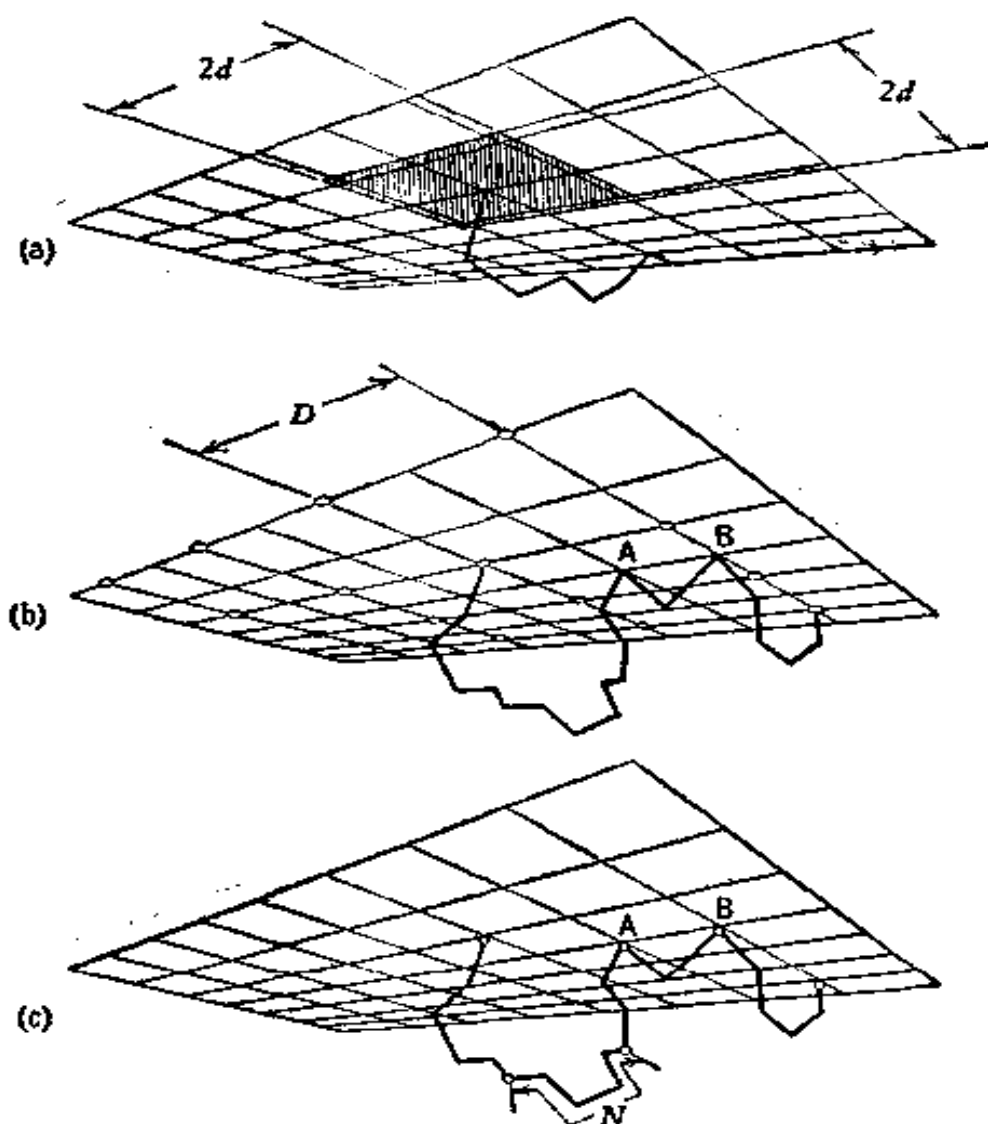


图 III-42 在立方晶格上的吸附线图
此图是想象从下往上看表面位置时的示意图^[173]。

B. 蛋白质膜的反应

关于混合膜中各种相互作用的问题已有不少报道,例如表面活性物对麸朊和胆甾醇混合膜的穿透作用^[174],致癌碳氢化合物和甾醇类在混合膜中形成络合缔合物^[175], Dervichian^[176]也曾讨论过许多有关生物物质混合物中化学计量的相互作用之例子(虽然在

§ III-8 中考虑到这方面的解释可能有困难)。一系列有意义的研究指出 Wasserman 抗体比人的球朊穿透进心脂质(cardiolipin)和胆固醇的 1:1 混合单分子膜的速度要快得多^[177]。维生素 K₁(叶绿体的一种成分)在混合膜中并不与叶绿素 *a* 发生强烈的相互作用,但却是一种有效的荧光熄灭剂^[178]。

酶的单分子膜是否保留催化活性是一个研究的中心问题,但所得的结果有些矛盾。Kaplan^[179]将过氧化氢酶展开成单分子膜,然后将其压缩成纤维,发现仍保持催化分解过氧化氢的能力;但 Cheesman 和 Schuller^[180]怀疑所用的膜是否充分张开了,他们将基底拉过滤纸,将胃朊酶单分子膜淀积在纸上,结果发现没有活性。Hayashi^[181]报告,在胃朊酶和白朊的混合膜中,前者能催化后者的水解。回收的胰朊酶膜保留酶活性的程度与用其他方法所估计的存在的张开结构的比例相符^[162]。

除各种化学的相互作用外,也作过一些光化学和辐射分解的研究。Kaplan 等^[179, 182]指出卵白朊单分子膜在紫外线照射下发生的扩张可能是因破坏了键而引起的,这种被破坏的键不是在展开时破坏的那种较弱的键(可能多数是氢键)。Smith^[183]研究了 X 射线对过氧化氢酶和牛血清白朊膜的钝化作用(inactivation),Hutchinson^[184]研究了慢电子对同一蛋白质的减活化作用。Augenstine 和 Ray^[185]报告了 X 射线和紫外线对胰朊酶单分子膜的酶活性之影响。

C. 油-水界面上的蛋白质膜

显然,蛋白质膜的许多意义是有其生物学背景的。水-空气界面单分子膜的研究指出,虽然螺旋结构破坏了,但主要的键并未断裂,因此仍有可能保留某些生理活性。因为生命体系中的界面一般是油-水型的,所以不难理解为何有些工作倾向于研究这类界面上的膜。

Alexander 等^[186]研究了各种天然和合成的多肽在醚-水、苯-水和类似的界面上的膜。如图 III-43 所示,这些膜要比在水-空气

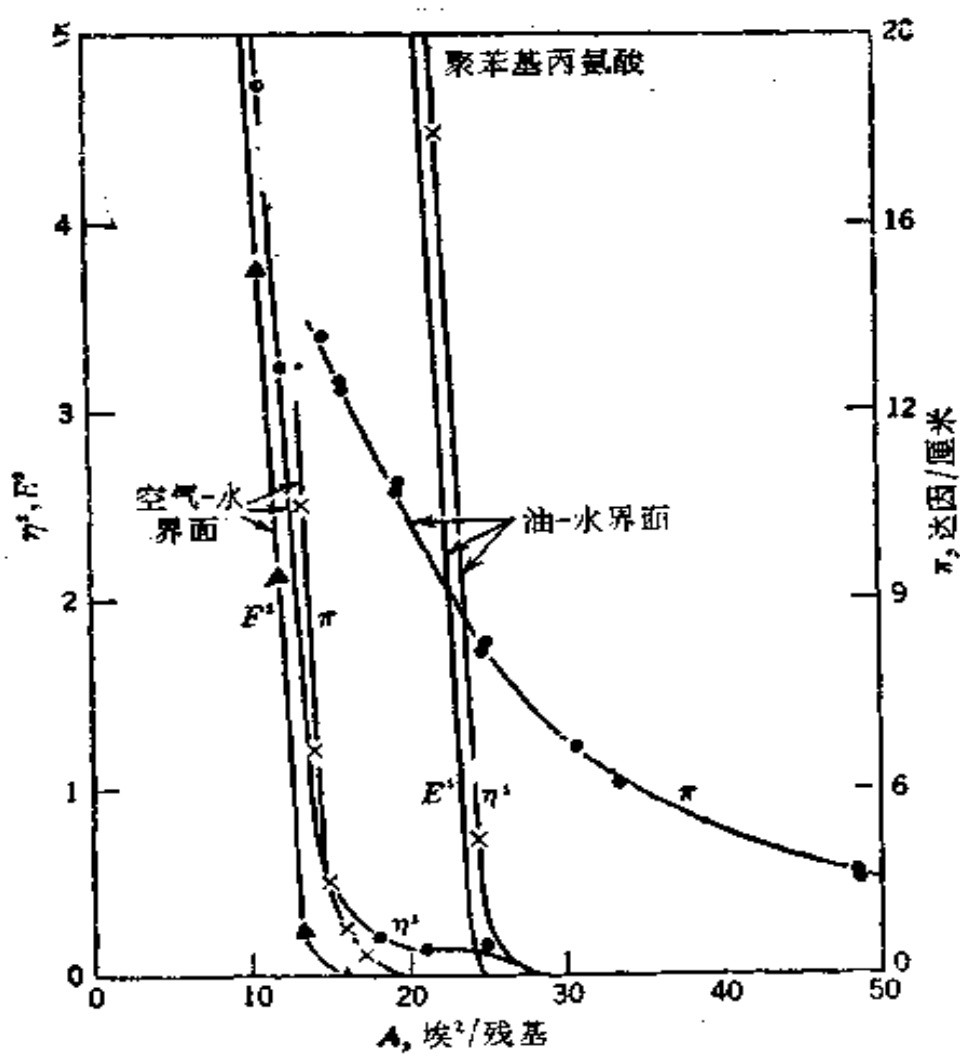


图 III-43 在石油醚-水和空气-水界面上展开的聚-DL-苯基丙氨酸^[199]

界面上的扩张些，但膜的粘度和弹性在某一点开始突然上升。Davies^[187] 研究了血红朊、血清白朊、麸朊和合成的多肽高分子在水-石油醚上的膜，着眼于测定生理上有意义的 $\epsilon\text{-NH}_2$ 基的性质，结论是压缩时这种基会被迫进入油相。

这类膜的 $\pi\text{-}\sigma$ 数据仍符合式(III-92), 但 z 值较大, 指示链的柔性较大. 可以设想这是因为油相使蛋白质分子憎水支链之间的内聚力降低之故。

D. 有生理意义的其他膜

已曾对相当多有生理意义的物质进行过单分子膜的研究，但在此处只能选择介绍某些晚近的工作。Cadenhead^[188] 评述了关于

合成磷脂的膜的工作,强调了其与胆固醇的相互作用;这类物质是细胞隔膜 (cell membrane) 的重要成分. Gaines^[189] 报告了生理上重要的醌类单分子膜的工作(关系到光合作用和其他能量传递机理).

在水中有可能形成很薄的膜或隔膜,即形成水-膜-水体系.例如在水下的金属丝框架上,拉伸类脂化合物的溶液,在膜变薄的过程中,会经历一系列干涉色,最后成 60—90 埃厚的黑膜^[190]. 这一情形令人想起空气中的皂膜(见 § XII-9); 它也代表了生物隔膜一种可能的重要模型. Good^[191] 曾讨论过一种理论模型.

表面在诱导血凝固中有活性,关于应用于血管外科治疗的阻血凝合成物作了许多探索(见 [192]). 保护性的蛋白质膜可被强烈地吸附,这可能是重要的^[193]. 同样在细胞-壁相互作用中水结构也有颇重要的作用^[194].

E. 高分子膜

如上所述,高分子膜在物理性质上常常与蛋白质的相类似. 其 π - σ 曲线在一般的外观上是相似的,在 § III-12A 中讨论过的应用于蛋白质的理论分析也同样可应用于高分子. 在中压时,曲线趋于适度的直线或 L_2 型 (§ III-4), 将此直线外延到 π 为零时得出的面积值可用来作为膜的特征. 这一面积(常以面积/链段为基础并与崩溃压力一起报告的),使实验数据符合式 (III-92) 或类似公式而得出的 b 值或许再加上压缩系数可列成表,以总结高分子膜性质的普通知识. Crisp^[196] 曾总结了大量文献的结果. Eirich 等^[197] 近来作了简要的评论,在这里只指出一些更晚近的实验结果.

许多种高分子看来会形成具有平坦分子构型的膜. 例如各种聚酯^[198] 得出的外推面积约为 2.5 米²/毫克,大致相当于每个链段的面积计算值 60—70 埃², 或 3—5 埃的单分子膜厚度. 聚乙酸乙烯酯单分子膜也有类似的性质,但聚苯甲酸乙烯酯的性质却很不一样^[199]. 聚苯甲酸乙烯酯形成很紧密的单分子膜,其外推面积为 9 埃²/单体单位,相当于约 20 埃的膜厚度; 它的压缩系数更象硬脂

酸的，大约为 0.006 厘米/达因，而不是平常高分子膜的数值（约 0.02—0.1 厘米/达因）。显然，在此种情况下，发生了苯环的紧密排列。Ries 等(200)也研究了立体规则的聚甲基丙烯酸甲酯，发现等规 (isotactic) 形式的 π - σ 曲线与间规 (syndiotactic) 形式的很不一样*。

§ III-13 液-液界面上和非水液体表面上的膜

液-液界面上的膜是近年来越来越引起注意的一个有意义的领域；在这类体系中，通常其中有一个液相是水。前面讨论蛋白质和高分子膜时曾谈到过关于这类界面的某些研究。Hutchinson^[201]叙述了在水-苯、水-环己烷和水- $C_{14}H_{30}$ 界面上各种直链酸和醇的膜之测定结果，醇类(己醇、辛醇、癸醇、二十二醇)比酸类(丁酸、己酸、辛酸、月桂酸)的膜更稠密些，其密堆面积为 20 埃²。Traube 规则 (§ II-7D)不能应用，说明分子的取向不是和界面平行的。对于水-辛烷界面上的醇，虽然数据符合式(II-67)[或(II-133)]，但协面积 (co-area)项随链长而增加，暗示取向也不是严格垂直的^[202]。一般说来，膜压力固定时，醇类和酸类在油-水界面的面积比水-空气界面的大，这和预期的一致，因为非极性溶剂能使碳氢链之间的内聚力降低。但在转变为凝聚相时的压力却较低，这可能是因为在较高的压缩作用下极性基之间侧面的粘附力较大，而且超过了碳氢尾之间内聚力的降低。油-水界面上带电的膜也有一些工作，在下节中再作简要讨论。

关于实验技术方面，曾用过几种方法。第一种是改进的膜天平，可用以直接测定膜压力^[203, 204]；但障片处的漏逸是一个问题。因为在许多场合下成膜物可溶于油相，因此可在各种浓度下测定界面张力。Hutchinson^[205]用的

* 设想将 $\{-CH_2-CHR\}_n$ 型的高分子拉伸开来，使其碳骨架形成一平面的曲折链，其中H和R处在平面的二边。等规高分子是指所有的R基都在平面同一边的高分子；而间规高分子是指R基交替地出现在平面二边的高分子；所谓无规 (atactic) 高分子则是指R基无规排列的高分子。

是贴泡法,另外也有用环法或 Wilhelmy 吊片法的^[206](见 §I-8)。Brooks 和 Pethica^[207]设计了一种盘式膜天平,既能清扫油-水界面,又能直接压缩界面膜,但他们采用了一个憎水的 Wilhelmy 吊片以测定 γ ,从而得出 π 的值。此法比固定界面面积法优越;在后一方法中,膜压力是通过连续加入成膜物而增大的,由于展开是在对抗原已存在的高表面压下进行的,因此展开可能并不总是完全的。测定界面电势最好的方法是振动电极法^[208];对于极性油可用高阻抗的伏特计直接测定^[209]。至于膜粘度,可用扭摆法测定^[191,209]。

现时对于汞-空气界面的膜也已作了一些工作;Smith^[165]在近来的一篇评述中总结了许多有关这方面的实验技术和结果。

Ellison 和 Zisman^[204]曾报告聚甲基硅氧烷高分子和玉蜀黍蛋白质在白矿物油、正十六烷和磷酸三甲酚酯这类基底上的单分子膜研究。Jarvis 和 Zisman^[210]报告了许多有机氟化物在各种有机液体-空气界面上展开的定性结果,以及某些 Gibbs 单分子层体系的 π - σ 数据。

§ III-14 带电的膜

A. 带电膜的状态方程式

带电膜的性质和理论是近年来发展起来的重要领域。例如在碱基底上的脂肪酸膜和季胺盐类的膜都是带电膜的例子。如在 §III-11B 中所指出的,处理带电膜的一种办法是将表面区看成是一薄层的体相区,并应用 Donnan 关系确定其离子的组成。图 III-44 (Davies^[211])是带电单分子膜的电力线图象;在离子基团的平面 CD 中是周期性的场,但稍稍进入溶液内部一点儿,则就与具有均匀电荷的表面效应这种情形接近了。倘若设想离子自溶液穿透进 CD 区本身,并且事实上可处于 CD 和 AB 之间,则 Donnan 处理也许是最为正当的了。

我们当可记得 Donnan 效应的作用是带电的表面排斥同种电荷的基底离子[式(III-90)];这种排斥作用,也和带相反电荷的离子浓度一样,可以用 Donnan 电势 ψ_D 表示。对于带正电的表面活

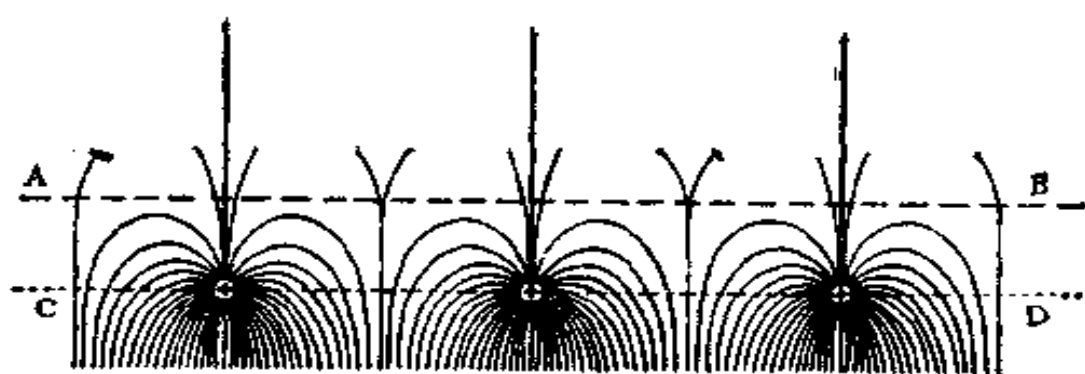


图 III-44 带电单分子膜的电力线图^[110]

性剂离子 S^+ 的膜, 可得:

$$c_s^+ / c^+ = e^{-e\phi_D / kT} \quad (\text{III-93})$$

和

$$c_s^- / c^- = e^{e\phi_D / kT} \quad (\text{III-94})$$

其中 c^+ 和 c^- 是非表面活性剂离子的浓度, 右下角的符号 s 是指该浓度是厚度为 τ 的界面区的。将二式相乘, 可得所需要的条件, 略去活度系数, $(c^+)(c^-) = (c_s^+)(c_s^-)$; 或对于表面活性剂离子不溶解的情形, 因 $c^+ = c^- = c$, 即体相电解质浓度, 条件即成:

$$c^2 = (c_s^+)(c_s^-) \quad (\text{III-95})$$

在界面区, 电中性要求 $c_s^- = (S^+) + c_s^+$, 故式(III-95)成:

$$(S^+) = c^2 / c_s^+ - c_s^+ \quad (\text{III-96})$$

或利用式(III-93), 可得:

$$(S^+) = (e^{e\phi_D / kT} - e^{-e\phi_D / kT})c \quad (\text{III-97})$$

$$= 2c \sinh(e\phi_D / kT)^* \quad **$$

现在, $(S^+) = 1000\Gamma / \tau$, 其中 Γ 是以克分子数/厘米²表示的表面过剩; 或是 $(S^+) = 1000 \times 10^{16} / N\tau\sigma$, 其中 σ 以埃²/分子为单位。将其代入式(III-97), 并解 ϕ_D , 得出:

* $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$, $\cosh(x) = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$ 。

** 括号中 $e\phi_D / kT$ 原书误为 $e\phi_0 / DkT$ 。——译者注

$$\phi_D = (kT/e) \sinh^{-1}(1000 \times 10^{16}/2N\tau\sigma c)^* \quad (\text{III-98})$$

在这里可作有意义的简化, 假设代表离子发生区别之处的深度 τ , 恰好等于 $1/\kappa$, 即 Debye-Hückel 理论(见 § IV-2)的离子氛厚度。在这里的 1:1 电解质例子中, $\kappa = (8\pi e^2 N/1000DkT)^{1/2} c^{1/2}$, 将其代入式(III-98)并将具体数字(20°C时水的情形下)计入, 得以毫伏表示的 ϕ_D :

$$\phi_D = 25.2 \sinh^{-1}(2 \times 134/\sigma c^{1/2}) \quad (\text{III-99})$$

我们现在可计算 Donnan 效应对于膜压力的贡献了。应用式(II-129)的近似形式:

$$\pi_{\text{渗透}} V_1 = RTN_2^i = RTn_2^i/n_1^o \quad (\text{III-100})$$

或

$$\pi_{\text{渗透}} = RT(n_2^i/\sigma) \quad (\text{III-101})$$

表面区中的总克分子数为 $C \cdot \sigma/\tau/1000$, 其中 C 是存在的各种离子之总和:

$$C = (S^+) + c_s^+ + c_s^- = (S^+) + 2c \cosh(e\phi_D/kT) \quad (\text{III-102})$$

实际上, 需要的是净浓度:

$$C_{\#} = (S^+) + 2c [\cosh(e\phi_D/kT) - 1] \quad (\text{III-103})$$

将这些结果与式(III-101)结合, 可得

$$\pi = RTT_{S^+} + \left(\frac{2c\tau RT}{1000} \right) [\cosh(e\phi_D/kT) - 1] \quad (\text{III-104})$$

Donnan 效应的贡献是式(III-104)中的第二项, 即:

$$\pi_D = \left(\frac{2c\tau RT}{1000} \right) [\cosh(e\phi_D/kT) - 1] \quad (\text{III-105})$$

将其与式(III-99)结合, 对于 20°C 水的情形可得:

$$\pi_D = 1.52c^{1/2} [\cosh \sinh^{-1}(2 \times 134/\sigma c^{1/2}) - 1] \quad (\text{III-106})$$

同样取 τ 等于 $1/\kappa$.

若 $(2 \times 134/\sigma c^{1/2})$ 足够大(约为 4), 式(III-106)可化为:

$$\pi_D = (kT/\sigma) - 1.52c^{1/2}$$

或包括 (S^+) 的贡献, 则

* $\sinh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$. ——译者注

$$\pi_{\text{离子}} = (2kT/\sigma) - 1.52c^{1/2} \quad (\text{III-107})$$

上面的处理假设在厚度 $\tau = 1/\kappa$ 范围内是扩散的。另一种处理方法是把电荷当作是均匀展开在平面 CD 上，在此情况下可将反离子作为扩散双电层来处理（见 § IV-4），其电势就叫 Gouy 电势，为

$$\phi_G = 50.4 \sinh^{-1}(134/\sigma c^{1/2}) \quad (\text{III-108})$$

同样，指 20°C 时的水，并假设是 1:1 电解质， ϕ_G 也是以毫伏表示的。此式与式(III-99)给出的 ϕ_D 并非很不相同。例如(134/ $\sigma c^{1/2}$) 为 2(在 $\sigma = 67$ 埃²/分子，基底浓度为 1M 时)时， ϕ_G 为 73 毫伏， ϕ_D 为 53 毫伏。 ϕ_D 是应当小一些，因为界面电荷是在厚度 τ 范围内扩散的，而不是集中在一个平面上。

再参考 § IV-4，在双电层体系中表面电势为 ϕ_0 值时，形成单位面积的自由能或 π 是：

$$\pi_c = 6.10c^{1/2} \left[\cosh\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{III-109})$$

(仍是 20°C 时的水和 1:1 电解质)。将式(III-109)和(III-108)结合，得：

$$\pi_c = 6.10c^{1/2} [\cosh \sinh^{-1}(134/\sigma c^{1/2}) - 1] \quad (\text{III-110})$$

式(III-110)是由 Davies^[211]假设 ϕ_G 和 ϕ_0 一样时得出的。

下面以 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 在氯化钠水溶液基底上的单分子膜实验数据来检验所作的假设。图 III-45 是力-面积的结果。在分子面积为 85 埃²/分子和 $c = 0.01$ 时，由式(III-108)可得 ϕ_G 为 177 毫伏。令其等于式(III-109)中的 ϕ_0 ，可得 π_c 约为 9。因测得的膜压力为 5.5 达因/厘米，故假想的未电离的膜之 π_0 为 -3.5 达因/厘米，也就是说假设

$$\pi_{\text{膜}} = \pi_c + \pi_0$$

π_0 值知道之后，即可计算各种盐浓度时的 ϕ_0 值，结果见图 III-46。图中实线代表由 Gouy 公式(III-108)计算得到的 ϕ_G ，自图可见

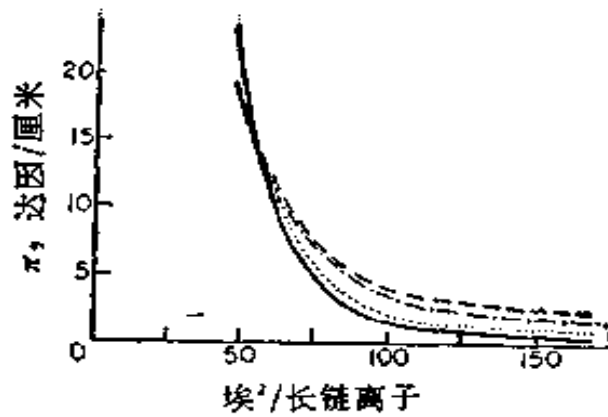


图 III-45 21°C时氯化钠水溶液上 $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3^+$ 的力-面积曲线^[211]

在实验数据的范围内 ψ_0 和 ψ_G 基本一致。

欲知上面所说公式和数据的相符究竟意味些什么是困难的。使用 π_0 项是极为经验性的，根据是设想膜是双重的(见 § III-6B)；对于碳氢化合物，实际的膜压力(对抗厚膜的展开压力的)是正的而不是负的。倘若假设 π_0 是小的正值，则图 III-45 的数据可与基于 Donnan 效应的式(III-106)相符。二种处理中皆略去了活度系数效应(也就是离子互吸)和个别离子的效应。Sears 和 Schulman^[212]研究了在 MOH 水溶液基底上硬脂酸膜的力-面积曲线，发

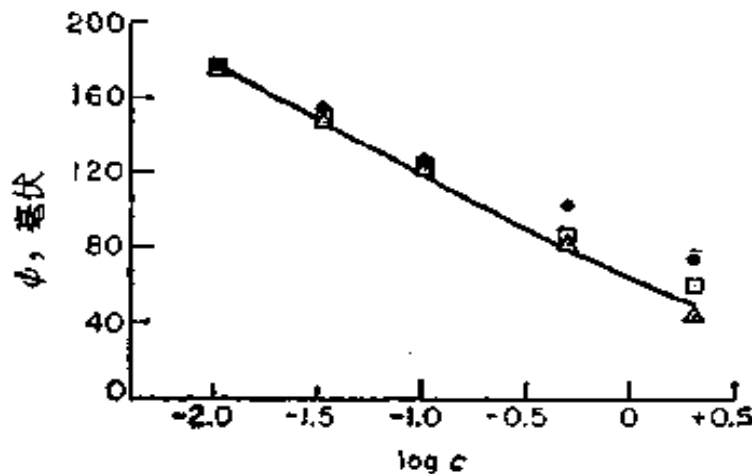


图 III-46 $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3^+$ 单分子膜的 ψ 和氯化钠浓度的关系*
实线系根据 Gouy 理论算出的 ψ_G ; Δ 自 ΔV 得出的 ψ_{AB} ; \bullet 自 $(\delta\pi/\delta t)_{c, \theta}$ 得出的 ψ_0 ; \square 自 $\pi-\sigma$ 曲线得出的^[211]。

* 原文此图注解有多处误印或漏印，已订正。——译者注

现与 M 是 Li^+ 、 Na^+ 还是 K^+ 颇有关系。

若 $(134/\sigma c^{1/2})$ 足够大, 式(III-110)可简化为以下形式:

$$\pi_c = 2kT/\sigma - 6.1c^{1/2} \quad (\text{III-111})$$

此式与基于 Donnan 处理的式(III-107)相似。倘若膜的未电离部分贡献另一理想气体项, 则可得:

$$\pi_{\text{总}} = 3kT/\sigma - 6.1c^{1/2} \quad (\text{III-112})$$

展开在油-水界面上的另一季铵盐近似地服从式(III-122)^[213]。但是另一工作得出低 c 时的极限式是 $\pi\sigma = 2kT$ ^[213a]。

B. 界面电势

对于电离膜, Cassie 和 Palmer^[214]提出下式:

$$\Delta V = 12\pi\bar{\mu}/\sigma = 12\pi\bar{\mu}_0/\sigma + \phi_{AB} \quad (\text{III-113})$$

[12是在 $\bar{\mu}$ 以毫德拜 (millidebye)、 σ 以埃²/电荷、 ΔV 以毫伏表示时引出的。]于是:

$$\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial\sigma}\right)_c = \left(\frac{\partial\bar{\mu}_0}{\partial\sigma}\right)_c + \left(\frac{1}{12\pi}\right)\left[\frac{\partial(\sigma\phi_{AB})}{\partial\sigma}\right]_c$$

和

$$12\pi\left(\frac{\partial^2\bar{\mu}}{\partial\sigma\partial\ln c}\right) = \left[\frac{\partial^2(\sigma\phi_{AB})}{\partial\sigma\partial\ln c}\right] \quad (\text{III-114})$$

自式(III-108)可得

$$12\pi(\partial^2\bar{\mu}/\partial\sigma\partial\ln c) = -kT/e \quad (\text{III-115})$$

若盐的浓度小于 $0.1M$ 时, 则 Davies 的结果与式(III-115)的很符合; 若浓度大于此值, 就会发生明显的偏差^[215], 而且此种偏差还与溶解电解质的阴离子性质有关。这可以这样解释, 在较高浓度时反离子会进入表面区, 同时违背了带电平面表面的假设; 在这种情况下, 用 Donnan 处理可得较好的结果。

Davies 和 Rideal^[216]曾比较详细地讨论过界面电势, 并描绘出通过油-水界面时 Galvani 电势 (§ IV-10) ϕ 的变化, 如图 III-47 所示。在表面吸附正离子的情况下, 越过相边界时 ϕ 将上升到最大值, 然后由于油相中建起的负双电层, 故又下降。倘若所用的电

解质在油相中溶解极少,则双电层的厚度变得很大,但其建立则很慢。在这种情形下,也象水-空气界面那样,可以将振动电极很好地安置在双电层区中,测出的 ΔV 基本上就是相边界电势的改变 $\Delta\phi$, 因此它直接反映了吸附膜的性质,但若电解质能在油相中适当溶解,则双电层很薄而且形成很快,这样振动电极所处的区域将具有体相油相的性质。这时从电极测得的电势变化是 $\Delta\phi$; 若成膜物的溶度不大,则其对体相的性质影响很小,同时 ΔV 不仅很小,而且它对所存在的电解质的依赖关系超过了对成膜物的;也就是说,这时测定的是电化学电池的电势。

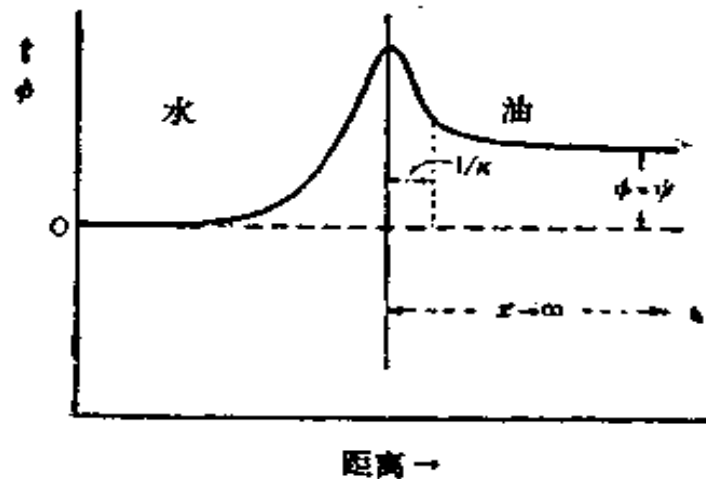


图 III-47 通过油-水界面时 Galvani 电势的变化^[216]

§ III-15 毛细波

在 § I-10B 中曾简略地提到过毛细波或涟波 (ripple) 的现象, 这种波的性质主要是为表面而不是重力所决定的。近年来, 这种波的研究得到了发展, 因其能提供与时间有关的液体界面吸附膜性质的知识。这是一个尚未成熟的领域, 限于篇幅在这里只能作一简要的介绍。

关于它的数学理论, 因为涉及到具有粘弹性的表面在特定的边界条件下运动的基本方程, 所以相当复杂, 至少现今的形式是这样。流体的单元一般能满足二种守恒公式。第一种是质量守恒:

$$\partial u / \partial x + \partial v / \partial y = 0 \quad (\text{III-116})$$

其中 x 和 y 代表液体单元的水平 and 垂直坐标, 如图 III-48 所示, u 和 v 是其时间的导数, 即此单元的速度。设考虑一单位立方体, 令其在 x 和 y 方向上的净流动之和为零, 即可导出式(III-116)。第二种是力平衡或能量守恒, 可写成一对叫做 Navier-Stokes 公式的式子, 即:

$$\rho \partial u / \partial t + \rho u \partial u / \partial x + \rho v \partial u / \partial y = -\partial P / \partial x + \eta \Delta u \quad (\text{III-117a})$$

和

$$\begin{aligned} \rho \partial v / \partial t + \rho u \partial v / \partial x + \rho v \partial v / \partial y = -\partial P / \partial y + \eta \Delta v - \rho g \\ (1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5) \quad (6) \end{aligned} \quad (\text{III-117b})$$

其中 ρ 代表密度。左边的三项是惯性项, 即

$$\text{力} = d(mv) / dt = m dv / dt + v dm / dt$$

其中质量 m 是在变化着的; 项(1)相当于 $m dv / dt$, 项(2)和(3)相当于 $v dm / dt$ 。项(4)是由任何压力梯度引起的平衡力部分; 项(5)是考虑粘性摩擦的结果; 项(6)是由于重力而引起的力。表面上的边界条件是: 垂直压力部分是气相压力加上 Laplace 压力 [式 (I-7) 或对于平面波的 γ / r], 而水平部分为表面张力对面积的梯度, 即 $\partial \gamma / \partial \omega$, 对于纯液体其值为零, 但对覆盖了膜的表面会涉及到表面弹性和任何其他与时间有关的性质, 因此会发生位相滞后 (phase lag)。习惯上假设表面层和基底间没有滑脱或粘度反常的现象。

在实验中, 用一振动的棒产生的主要是正弦波, 故可得式 (III-116) 和 (III-117) 的解:

$$\left. \begin{aligned} u &= U_1 \exp(i\omega t) + U_2 \exp(2i\omega t) + \dots \\ v &= V_1 \exp(i\omega t) + V_2 \exp(2i\omega t) + \dots \end{aligned} \right\} (\text{III-118})$$

将这些关系代入守恒公式, 同时边界条件提供了一组确定的 U 和

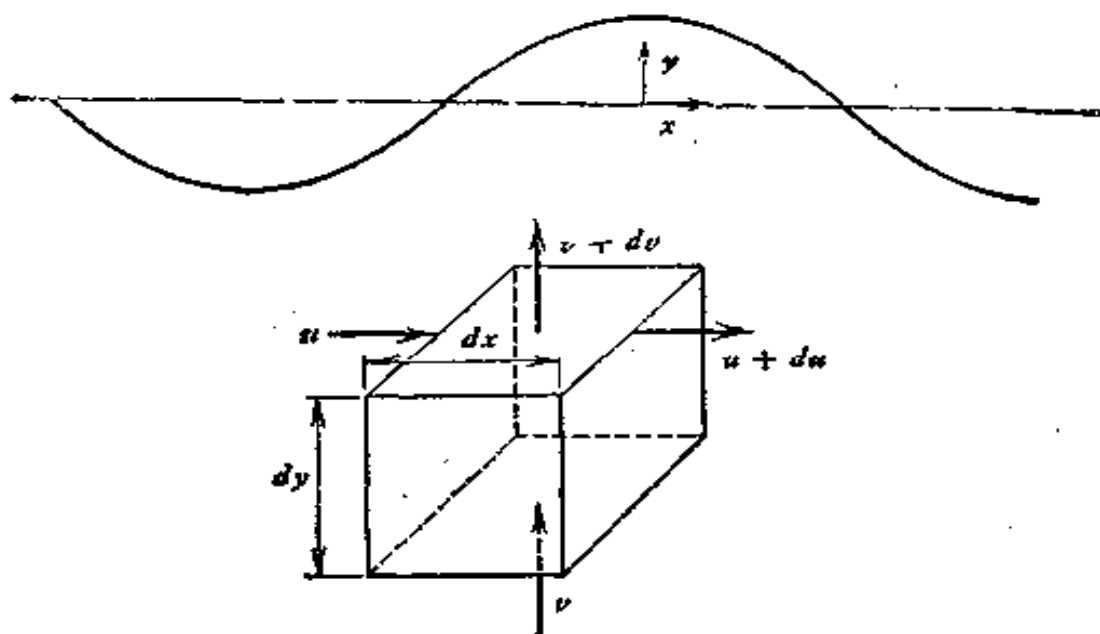


图 III-48

V 系数的关系式。上面所述的梗概引自 van den Tempel 和 van de Riet^[217]的工作；Goodrich (218)处理这个问题要更早些；另外，差不多与 van den Tempel 同时还有 Hansen^[219]的工作。虽然不能得到封闭式的解，但却可以用连续近似法求解，例如 Mann 和 Hansen^[220]就是这样作的。近来 Lucassen-Reynders 和 Lucassen^[221]，Hansen 和 Ahmad^[222]作了评述。

关于详细的数学发展是很难领悟的，但 Garrett 和 Zisman^[223]给出一种简单而有用的方法的梗概。倘若重力并不重要，式(I-45)化为

$$v^2 = 2\pi\gamma/\rho\lambda \quad (\text{III-119})$$

自一无限长的直线源发出的波列的振幅随离源的距离 x 而指数地衰减：

$$A = A_0 e^{-kx} \quad (\text{III-120})$$

Goodrich^[218]给出下述关系：

$$k = 8\pi\eta\omega/3\gamma \quad (\text{III-121})$$

其中 ω 是波频率。研究了衰减系数 k 如何随膜压力而变化，提供了一种指示结构变化的灵敏方法，虽然将数据分析成详细的流变参数是十分困难的。[我们当可记得迄今还很难解释膜粘度(一种比

k 简单得多的量)的实验值]。

图 III-49 说明虽然 π - σ 曲线是比较无结构的, 但 k 却以极复杂的方式随膜压力而变化: 所得 k 的这个结果与膜弹性变化的关系比与膜粘度的更大, 并可借与基底水形成氢键的程度之变化和结构规则性程度之变化而引起膜结构的不断变化而得到定性的解释。注意 k 对频率的敏感性; 详细研究 k 的分散作用应能提供有关各种膜结构的特征松弛时间的知识。

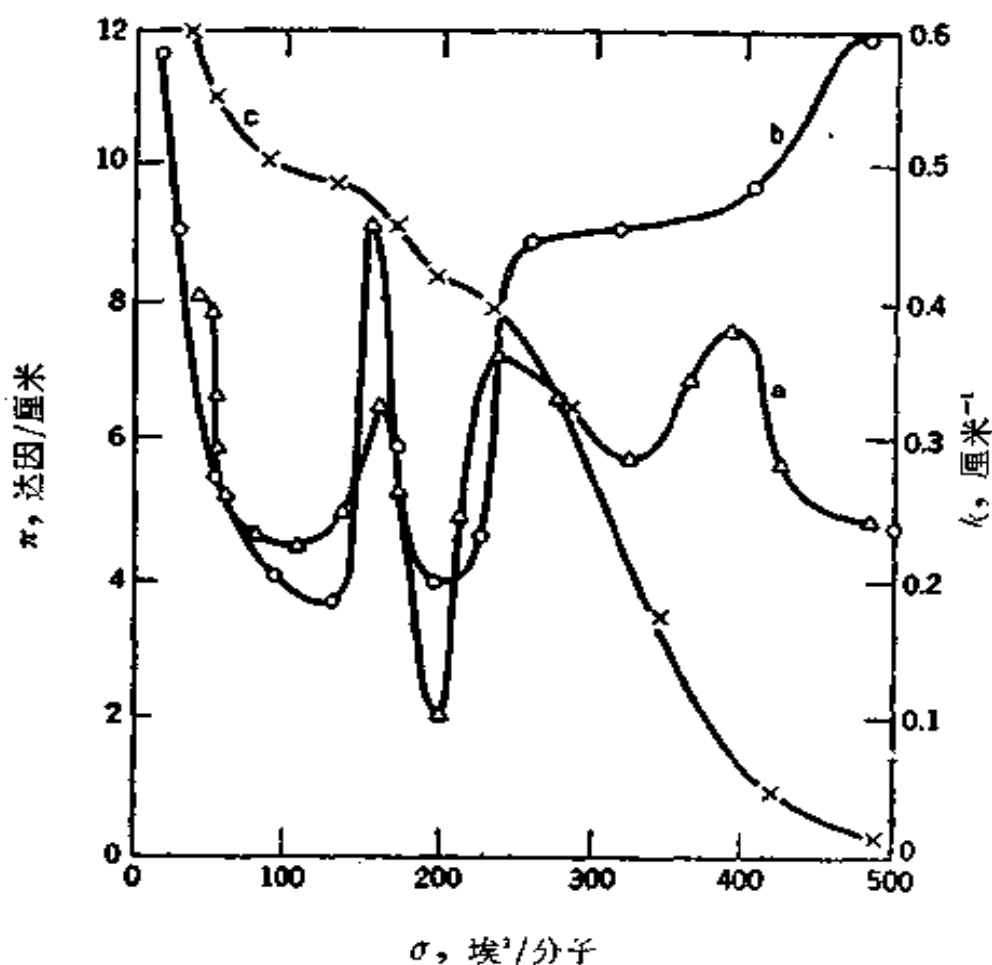


图 III-49 25°C时水面上聚二甲基硅氧烷十七聚物的波减震性质^[223]
a 在 60 赫时; b 在 150 赫时; c π - σ 曲线。

Hansen 等在实验中使用一个扩音器磁铁迫使挨着表面的棒上下运动, 所用鉴定器的灵敏元件是一个留声机晶体筒。Zisman 等用电动换能器传动一个直的刀刃使产生直线波^[223]。通过频闪照明可测定(可见的)驻波的花样。

§ III-16 淀积在固体上的膜

A. 组 建 膜

研究淀积在固体载体上的膜是一个很有意义但也很复杂的问题。固体载体可以是玻璃或金属板等。例如，将玻璃板自表面展开了硬脂酸钡单分子膜的水中提出，则如图 III-50 所示，玻璃板上就会紧贴一层膜，而且膜中分子的取向是以碳氢尾朝外的。这样覆盖了膜的板表面是憎水的，而且憎水的程度比硬脂酸钡固体本身的表面更甚。若将此板再插进此覆盖了膜的表面，就会在第一层上“背靠背”地淀积上第二层。Blodgett 女士^[224]将用这种方法组建成的连续层叫做 Y 膜。这种膜的表面是憎水的还是亲水的取决于最后一次经过表面时的方向。同样地，也可组建成各单分子层取向相同的所谓 X 膜。这种组建膜能做成上百层，可用干涉条纹法测定之。

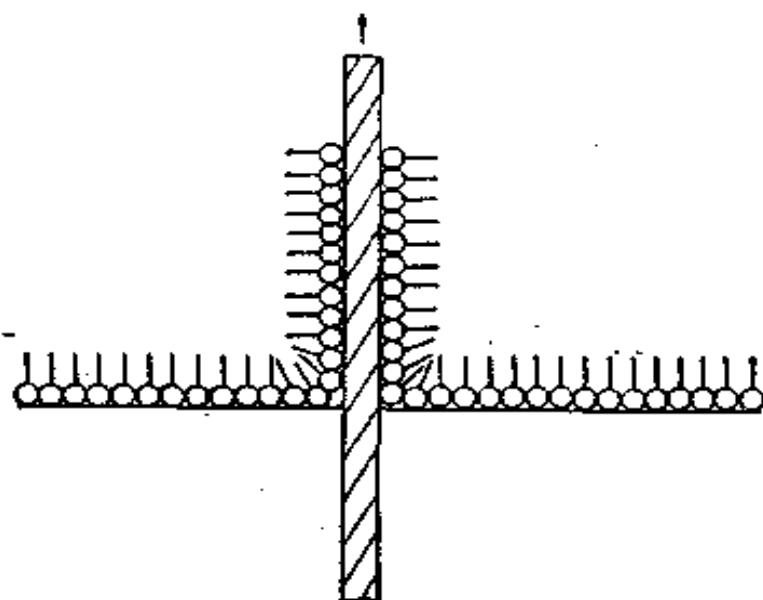


图 III-50

连续层似乎并非一定是定向地“抛锚”的；Ehlert^[225]评论了 X 和 Y 型的硬脂酸钡组建膜，以及利用 X 射线研究此种膜的一段历史，结论是这二种膜的内部取向是一样的。推测 Y 结构是稳定

的。

关于组建膜更详细的讨论可看 Gaines^[1] 的文章，此处只指出一些有代表性的工作。根据对组建膜光学性质的研究，Bateman 和 Covington^[226] 得出结论认为，在涂铬玻璃载片上的硬脂酸钡多分子层形成链轴倾斜的结构，倾斜的角度随膜压力的增加而降低。Ellis 和 Pauley^[227] 用红外吸收法测定了硬脂酸钡多分子层的膜成分，膜是由含低浓度重金属离子的基底上的单分子膜制成的。Kuhn 等曾用组建膜的技术得出一些关于激发态过程的动人的结果(文献[70b]及一般参考文献中 Van Olphen 和 Mysels 的著作)。

B. 单分子膜

Gaines^[1] 将淀积膜分为“反应的”和“非反应的”二种。在前者中，开始存在于膜和载片之间的水层很快被排出，而后者则否。反应的膜粘得很牢，而非反应的膜常能转移回水面。Spink^[78] 证明一般说硬脂酸淀积膜覆盖的面积和在水基底上的一样，也就是说转移比约为1。他发现在云母和在各种金属表面上的膜是稳定的，但淀积在二氧化硅或玻璃上的膜有聚集成晶区的倾向，这可能是因为在保存的水膜阻碍了极性基与固体紧密的相互作用。

上面曾指出淀积的硬脂酸钡单分子膜可以是极憎水的；事实上，Langmuir 发现这种膜可以既不为水也不为有机液体所润湿^[228]，近来，Zisman 等在一系列工作中发现了“抽回”(“retracted”)膜，即将板自一种长链 RX 型化合物的熔体或溶液中撤回而形成的膜，常常不能为体相的母体化合物所润湿^[229]。这种膜叫作自憎(auto-phobic)膜。对它的解释与 Langmuir 的相似，即外表面形成一层密排的甲基，其作用就象具有比体相液体化合物低很多的表面张力。Zisman 的解释是委之于所谓“临界表面张力”，关于这一概念将来在 §VII-4E 中再去讨论。

象脂肪酸和胺类这样的 RX 型化合物的淀积膜能粘得很牢；例如摩擦损耗实验^[230](亦可见 §VII-4E)，以及在高真空下此种膜对于蒸发的稳定性^[231]，都可证明。自然，基底的性质是重要的；淀

积在 NiO 表面上的脂肪酸膜(无疑会发生反应)的表面电势, 会因碳链是单数还是双数而改变; 但若采用惰性的基底如 Pt, 则无此种效应^[232]。甚至是碳氢化合物, 如己烷, 在金属表面上也形成牢固的单分子膜^[49], 说明即便在溶剂很易挥发的情况下, 假设自溶液制得的淀积膜不为溶剂所污染也是冒险的。

但是, 曾有人指出在云母和在各种金属板上淀积的单分子膜, 能从原来的固体基底上转移到另一基底上^[233]。提出的机理是通过二种固体之间的接触点形成的桥梁的表面扩散。但是, 后来的工作又提供了通过蒸气运输的机理的证据^[234]。

§ III-17 习 题

1. Zisman 等^[54] 报告 20°C 时 1-庚醇在水面上的 $S_{B/A}$ 为 36.9 达因/厘米, γ_B 为 26.1 达因/厘米。试计算 γ_{AB} 。

2. 今有直接测定 $S_{B/A}$ 的方法如下。在膜天平的盘中展开了一种惰性的或作为“活塞”的单分子膜, 然后滴一滴液 B 在表面上, 测定体系的膜压力 $F_{B/A}$ 。请证明 $F_{B/A} = S_{B/A}$ 。液 A 是盘中的体相液体; 说活塞单分子膜是惰性的意思是它不与 B 混合, 同时它的作用仅仅是作为传送 B 滴所产生的表面压的介质。

3. 假设 ϕ 为 1, 试用 Girifalco 和 Good 公式计算习题 1 的 γ_{AB} 。

4. 已知 20°C 时有关的表面张力和界面张力数据如下:

界 面	γ	界 面	γ
空气-水	72	汞-水	415
空气-戊酸	25	汞-戊酸	329
空气-己烷	18	汞-己烷	378
空气-汞	485	水-己烷	50

问(a)戊酸能否在汞-水界面展开?

(b)若能展开, 酸的极性基是朝着汞还是水? 解释之。

5. 试导出物质 C 在二种液体 A 和 B 的界面上的展开系数表达式 (用粘附功和内聚功)。

6. 试用类似于三维气体中简单的气体分子运动论推导, 导出二维理想气体定律.

7. 用 Mittelman 和 Palmer 的方法 (§ III-6B) 计算油酸的 k/k_0 对 π 的理论曲线. 其中 k_0 是在高锰酸盐水基底上油酸氧化的极限(最大)速度常数. 假设双键在表面内时反应速度最大, 而双键在表面外时则完全不反应.

8. Davies^[111] 发现在 21.5°C, 十二酸钠和十二酸的分子面积分别为 70 和 50 埃²/分子时, 二者之膜的脱附速度比为 6.70:1. 试计算图 III-44 中平面 CD 上的电势 ψ_0 .

9. 根据 Gibbs 公式, 若单分子膜的状态方程是 $\pi\sigma = 3kT$, 问表面张力应如何随浓度而变?

10. 试问在什么物理限制或假设的条件下可望速度定律

$$(\Delta V - \Delta V^\infty)/(\Delta V^0 - \Delta V^\infty) = e^{-k\pi}$$

可以成立?

11. 试导出式(III-66).

12. 用式(III-46)计算 20°C 时形成单分子膜的物质 B 展开在水上时的 π - σ 关系. 对于 B 的碳氢部分取 $S_{B(A)/A(B)}$ 为 -11 达因/厘米, σ_0 为 12 埃²/分子.

13. 试用 Good-Fowkes 方法, 计算 20°C 时表面张力为 29 达因/厘米的某碳氢化合物的 r_{WH} . 此碳氢化合物可能是苯; 请将你所得的结果与实验的 r_{WH} 比较, 并评论其偏差.

14. 取蛋白质分子量的典型值 35000, 试计算 π 增加 1 达因/厘米时, 预期蛋白质膜的溶度应增加多少. 所得答案也是对于蛋白质膜与基底中溶解的蛋白质并不处于平衡的另一种暗示.

15. 请自式(III-92)导出式(III-40), 并说明所作的适当近似和假设.

16. 若在油(正辛烷)中含有一些十四酸, 则正辛烷可展开成双重膜. 此双重膜的表面压为 14 达因/厘米. 假设在油-水界面上十四酸完全是一个气态膜, 问每厘米²上有多少毫克的十四酸? 已知正辛烷的表面张力为 25 达因/厘米, 其与水的界面张力为 53 达因/厘米. 温度是 25°C, 基底是 0.01*N* 酸溶液.

17. 若液 B 在液 A 上的起始展开系数恰好是零, 问这时 Girifalco 和 Good 公式[式(III-7), 其中 $\phi = 1$]暗示 r_A 和 r_B 的关系是什么?

18. 设水中某溶质吸附在汞-水界面上服从 Langmuir 公式:

$$x/x_m = bC/(1 + bC)$$

其中 λ_m 是可能的最大吸附量, 在 $C = 0.2M$ 时, $x/x_m = 0.5$, 略去活度系数效应, 试估计 C 为 $0.1M$ 时汞-溶液界面张力的数值。溶质的极限分子面积为 $20 \text{埃}^2/\text{分子}$, 温度是 25°C 。

19. 参考图 III-4, 对于正庚醇在水上形成的透镜, α 和 β 角分别为 67° 和 16° , 以正庚醇饱和的水的表面张力为 8.8 达因/厘米, 二液体间的界面张力为 7.7 达因/厘米, 正庚醇的表面张力为 26.8 达因/厘米。试计算图中 γ 角多大? 式(III-7)和(III-12)何者能较好地代表上述数据? 计算水面上正庚醇无限透镜的厚度。

20. “在一个穿透作用的实验中, 在一表面活性剂溶液的表面上展开了一个单分子膜, 表面活性剂能穿透此膜, 而膜天平测出的膜压力大于 72 达因/厘米”。上述说法曾一次次引起人们的兴趣。是否这意味着被穿透的单分子膜的表面张力是负的? 如果是的, 物理上说怎么会如此的? 讨论之。

21. 20°C 时十四酸的面积为 $23 \text{埃}^2/\text{分子}$ 时膜压力为 10 达因/厘米; 高压下的极限面积可取为 $20 \text{埃}^2/\text{分子}$, 利用式(III-40) 计算时膜压力应为多少? 用此模型时, 界面溶液中水的活度系数是多少?

22. 请指出在什么极限条件下式(III-99)和(III-108)变成一样了。

23. 请证明式(III-61)随后的说法是正确的。

24. 试估算磷酸三对甲苯酯单分子膜在 $\sigma = 30 \text{埃}^2/\text{分子}$ 时的 r^* 。用式(III-61)和图 III-28 的数据, 假设温度是 25°C , 膜在分子面积大于 $140 \text{埃}^2/\text{分子}$ 时是理想的。

25. 根据 Donnan 处理法和 Gouy 处理法, 展开在 $0.02M \text{ NaOH}$ 上的脂肪酸膜在膜压力为 5 达因/厘米时, 分子面积应为多少? 假设膜的碳氢部分有理想气体的性质。温度假设是 20°C 。

26. 在本章开场白中曾提到 Benjamin Franklin 的实验。试从他的结果估算 Avogadro 数的近似值, 请计算清楚。答案是偏低的; 试解释是否对于 Franklin 的实验更精确的测定会有助于结果的改善。

27. 根据式(III-7)(其 $\phi = 1$), 一种表面张力较低的液体在另一种表面张力较高的液体上的展开系数总是负的。试证明此种说法是否正确。

28. 一个表面粘度为 0.02 表面泊的膜在压力梯度为 8 达因/厘米的作用下, 以 $0.3 \text{厘米}^2/\text{秒}$ 的速度流过一个 0.5 厘米宽的窄缝。试计算膜在窄缝中心的线速度。

29. Matijević 和 Pethica 测定了 20°C 时辛酸和 $0.1N \text{ NaOH}$ 溶液的表面张力, 并利用 Gibbs 公式得出了电离单分子膜的 $\pi-\sigma$ 曲线。他们也测定了

20℃时辛酸在 0.1 N HCl 基底上的膜压力。 得出并绘出 $\pi_{\text{电势}}-\sigma$ 曲线, 其中 $\pi_{\text{电势}}$ 是由于膜带电而引起的电离单分子膜的膜压力分量。 试用 Gouy 处理和 Donnan 处理计算并作出 $\pi_{\text{电势}}$ 和 π_D 对 σ 的关系图, 简要讨论这三张图的差别。

π (达因/厘米)	σ (埃 ² /分子)	
	在 0.01N NaOH 上	在 0.1 N HCl 上
12.6	33.8	33.8
9.72	56.3	—
7.43	81.7	42.2
5.72	108	49.2
4.00	155	56.3
3.43	197	—
2.57		70.5
2.00		84.5
1.71		141
1.54		197

一般参考文献

- N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
- Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
- Advances in Protein Chemistry*, Academic Press, New York, 1954.
- C. H. Bamford, A. Elliott, and W. E. Hanby, *Synthetic Polypeptides*, Academic Press, New York, 1956.
- J. T. Davies and F. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1963.
- G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966.
- H Van Olphen and K. J. Mysels, *Physical Chemistry: Enriching Topics From Colloid and Surface Chemistry*, Theorex (8327 La Jolla Scenic Drive), La Jolla, California, 1975.
- Retardation of Evaporation by Monolayers: Transport Processes*, V. K. LaMer,

ed., Academic Press, New York, 1962.

Surface and Colloid Science, E. Matijevic, ed., Vol. 5, Wiley-Interscience, 1972.

Techniques of Surface and Colloid Chemistry, R. J. Good, R. L. Patrick, and R. R. Stromberg, eds., Marcel Dekker, 1972.

E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.

原始参考文献

- [1] G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966.
- [2] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 47, 364 (1890).
- [3] A. Pockels, *Nature*, 43, 437 (1891).
- [4] Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 48, 337 (1899).
- [5] H. Devaux, *J. Phys. Radium*, 699, No. 2, 891 (1912).
- [6] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848 (1917).
- [7] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952, Chap. 2.
- [8] L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, 61, 904 (1957).
- [9] F. E. Bartell, L. O. Case, and H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2769 (1933).
- [9a] P. Pomerantz, W. C. Clinton, and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 16 (1967), C. O. Timons and W. A. Zisman, *ibid*, 28, 106 (1968).
- [10] A. W. Adamson, *Advan. Chem.*, 43, 57 (1964).
- [11] F. M. Fowkes, *Advan. Chem.*, 43, 99 (1964).
- [12] F. M. Fowkes, *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 493 (1968).
- [13] R. J. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 62, 54 (1970).
- [14] J. C. Melrose, *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 403 (1968).
- [15] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, 67, 2538 (1963).
- [16] A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, 72, 2284 (1968).
- [17] J. F. Padday and N. D. Uffindell, *J. Phys. Chem.*, 72, 1407 (1968), 亦见 [18].
- [18] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, 72, 3700 (1968).
- [19] R. H. Ottewill, Thesis, University of London, Queen Mary College, 1951; 亦见 [20].

- [20] F. Hauxwell and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 473 (1970).
- [21] M. W. Orem and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 278 (1969).
- [22] G. Antonow, *J. Chim. Phys.*, **5**, 372 (1907).
- [23] W. D. Harkins, *Colloid Symposium Monograph*, Vol. VI, The Chemical Catalog Company, New York, 1928, p. 24.
- [24] H. L. Cupples, *J. Phys. Chem.*, **48**, 75 (1944); W. Fox, *J. Phys. Chem.*, **48**, 158 (1944); G. Antonow, *J. Phys Colloid Chem.*, **52**, 969 (1948); I. Prigogine and R. Defay, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **59**, 255 (1950).
- [25] I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **1**, 756 (1933).
- [26] O. Reynolds, *Works*, **1**, 410; *Brit. Assoc. Rept.*, 1881.
- [27] A. Cary and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A109**, 301 (1925).
- [28] J. Ahmad and R. S. Hansen, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 601 (1972).
- [29] D. G. Sucio, O. Smigelschi, and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 520 (1970).
- [30] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1961.
- [31] M. K. Bennett and W. A. Zisman, *Advan. Chem., Ser.* **43**, 332 (1964); W. D. Bascom, R. L. Cottingham, and C. R. Singleterry, *ibid.*, p. 355.
- [32] C. V. Sternling and L. E. Scriven, *A. I. Ch. E. J.*, December 1959, p. 514.
- [33] N. F. Miller, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1025 (1941).
- [34] D. J. Donahue and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **56**, 480 (1952).
- [35] H. M. Princen, and S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **20**, 246 (1965).
- [36] H. M. Princen, *J. Colloid Sci.*, **18**, 178 (1963).
- [37] G. L. Gaines, Jr., *Surface Chemistry and Colloids*, (MTP International Review of Science), M. Kerker ed., Vol. 7, University Park Press, Baltimore, 1972.
- [38] K. J. Mysels and A. T. Florence, *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, G. Goldfinger ed., Marcel Dekker, New York, 1970.
- [39] N. L. Gershteld, R. E. Pagano, W. S. Friauf, and J. Fuher, *Rev. Sci. Inst.*, **41**, 1356 (1970).
- [40] W. Rabinovitch, R. F. Robertson, and S. G. Mason, *Can. J. Chem.*,

- 38, 1881 (1960).
- [41] D. C. Walker and H. E. Ries, Jr., *Nature*, **203**, 292 (1964).
- [42] G. L. Gaines, Jr., *J. Phys. Chem.*, **65**, 382 (1961).
- [42a] H. E. Ries, Jr., *Nature Phys. Sci.*, **243**, 14 (1973).
- [43] J. A. Bergeron and G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 292 (1967).
- [44] M. Plaisance and L. Ter-Minassian Saraga, *C. R.*, **270**, 1269 (1970).
- [45] C. D. Kinloch and A. I. McMullen, *J. Sci. Inst.*, **36**, 347 (1959).
- [46] W. D. Harkins and E. K. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 852 (1933).
- [47] J. R. MacDonald and C. A. Barlow, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2575 (1965) and preceding papers.
- [48] M. Blank and R. H. Ottewill, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2206 (1964).
- [49] K. W. Bewig and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1804 (1964).
- [50] B. Kamiński, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser.*, **13**, 231 (1965).
- [51] F. van Voorst Vader, Th. F. Erkens, and M. van den Tempel, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1170 (1964).
- [52] R. J. Myers and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **5**, 601 (1937).
- [53] W. D. Harkins and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**, 53 (1938).
- [54] G. C. Nutting and W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3155 (1940).
- [55] W. E. Ewerts and R. A. Sack, *Australian J. Chem.*, **7**, 40 (1954).
- [56] R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 637 (1959).
- [57] J. Plateau, *Phil. Mag.*, **38**, No. 4, 445 (1869).
- [58] R. J. Mannheimer, and R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 225 (1970) and preceding papers.
- [59] F. C. Goodrich, L. H. Allen, and A. K. Chatterjee, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A320**, 537 (1970). See *J. Phys. Chem.*, **79**, 2122 (1975).
- [60] N. W. Tschoegl, *Kolloid Z.*, **181**, 19 (1962).
- [61] M. Blank and J. S. Britten, *J. Colloid Sci.*, **20**, 789 (1965).
- [61a] E. R. Cooper and J. A. Mann, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3024 (1973).
- [62] C. Bouhet, *Ann. Phys.*, **15**, 5 (1931)
- [63] F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and H. L. Steinberg, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **A67**, 363 (1963).
- [64] R. J. Archer, *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and J. Kruger eds.; *Nat. Bur. Std.*, Misc. Publ. No. 256, 1964, p. 255.

- [65] T. Smith, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **3**, 161 (1972).
- [66] K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
- [67] R. E. Hartman, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 192 (1954).
- [68] A. G. Tweet, *Rev. Sci. Inst.*, **34**, 1412 (1963).
- [69] A. G. Tweet, G. L. Gaines, Jr., and W. D. Bellamy, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2596 (1964).
- [70] T. Trosper, R. B. Park, and K. Sauer, *Photochem Photobiol.* **7**, 451 (1968).
- [70a] L. W. Weiss, T. R. Evans, and P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6109 (1968) 及所引文献.
- [70b] H. Kuhn, D. Mobius, and H. Bucher, *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. Rossiter, eds., Vol. I, Part IIIB, Chapter VII, p. 577, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [71] H. Zocher and F. Stibel, *Z. phys. Chem.*, **147**, 401 (1930).
- [72] N. K. Adam, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 90 (1933).
- [73] H. Bruun, *Arkiv. Kemi*, **8**, 411 (1955).
- [74] H. E. Ries, Jr., and W. A. Kimball, *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*, Vol. I, 1957, p. 75. H. E. Ries, Jr., and D. C. Walker, *J. Colloid Sci.*, **16**, 361 (1961).
- [75] E. Sheppard, R. P. Bronson, and N. Tcheurekdjian, *J. Colloid Sci.*, **19**, 833 (1964).
- [76] L. H. Germer and K. H. Storcks, *J. Chem. Phys.*, **6**, 280 (1938).
- [77] G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Sci.*, **15**, 321 (1960).
- [78] J. A. Spink, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 9 (1967).
- [79] H. D. Cook and H. E. Ries, Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1533 (1956).
- [80] M. J. Povich, J. A. Mann, and A. Kawamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 145 (1972).
- [81] H. E. Ries, Jr., C. R. Vème, *Congrès International de la Détergence*, Vol. II. Ediciones Unidas, S. A. Barcelona, 1969, p. 443.
- [82] N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
- [83] D. J. Crisp, *Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1949, p. 17
- [84] L. Ter Minassian-Saraga and I. Prigogine, *Mem. Serv. Chim. Etat*, **38**, 109 (1953).
- [85] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 385 (1962).
- [86] W. D. Harkins and E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **45**, 20 (1941); G. E.

- Boyd *J. Phys. Chem.*, **62**, 536 (1958).
- [87] R. Mittelman and R. C. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 506 (1942).
- [88] T. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 27 (1967).
- [89] E. Helfand, H. Frisch, and J. L. Lerowitz, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1037 (1961).
- [90] G. Jura and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **12**, 113 (1944).
- [91] J. G. Kirkwood, *Surface Chemistry*, Publication of the American Association for the Advancement of Science, No. 21, 1943, p. 157.
- [92] D. A. Cadenhead and R. J. Demchak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1372 (1968).
- [93] M. J. Vold, *J. Colloid Sci.*, **7**, 196 (1952).
- [94] J. J. Kipling and A. D. Norris, *J. Colloid Sci.*, **8**, 547 (1953).
- [95] M. C. Phillips, D. A. Cadenhead, R. J. Good, and H. F. King, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 437 (1971).
- [96] K. G. A. Pankhurst, *J. Phys. Chem.*, **59**, 480 (1955).
- [97] E. Sheppard, R. P. Bronson, and N. Tchekurekdjian, *J. Colloid Chem.*, **20**, 755 (1965).
- [98] M. Joly, *J. Colloid Sci.*, **5**, 49 (1950).
- [99] D. G. Dervichian, *Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1949, p. 47.
- [100] S. Stallberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 1035 (1949).
- [101] M. Joly, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic ed., Vol. 5, Wiley-Interscience, 1972.
- [102] N. L. Jarvis, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1789 (1965).
- [103] L. Fourt and W. D. Harkins, *J. Phys. Chem.*, **42**, 897 (1938).
- [104] N. K. Adam and J. G. F. Miller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **142**, 401 (1933).
- [105] J. J. Betts and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1581 (1956).
- [106] E. D. Goddard, O. Kao, and H. C. Kung, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 297 (1967).
- [107] E. D. Goddard and J. A. Ackilli, *J. Colloid Chem.*, **18**, 585 (1963).
- [108] J. A. Spink, *J. Colloid Sci.*, **18**, 512 (1963).
- [109] N. W. Rice and F. Sebba, *J. Appl. Chem. (London)*, **15**, 105 (1965); F. Sebba, *Nature*, **184**, 1062 (1959).
- [110] J. Marsden and E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1163; N. K.

- Adam, *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A101**, 516(1922).
- [111] M. K. Bennett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1534 (1963).
- [112] N. L. Gershfeld, *Techniques of Surface and Colloid Chemistry* R. J. Good, R. L. Patrick, and R. R. Stromberg, eds., Marcel Dekker, 1972.
- [113] N. L. Gershfeld and C. S. Patlak, *J. Phys. Chem.*, **70**, 286 (1966).
- [114] E. H. Lucassen Reynders and M. van den Tempel, *Proceeding of the IVth International Congress on Surface Active Substances, Brussels, 1964*, J. Th. G. Overbeek, ed., Vol. II, Gordon and Breach, New York, 1967; E. H. Lucassen-Reynders, *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 554 (1973); **41**, 156 (1972).
- [115] H. E. Ries, Jr., and H. D. Cook, *J. Colloid Sci.*, **9**, 535 (1954).
- [116] W. D. Harkins and R. T. Florence, *J. Chem. Phys.*, **6**, 847 (1938).
R. T. Florence and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **6**, 856 (1938).
- [117] H. E. Ries, Jr., and D. H. Cook, *J. Colloid Sci.*, **9**, 535 (1954); G. E. Boyd and F. Vaslow, *J. Colloid Sci.*, **13**, 275 (1958).
- [118] F. C. Goodrich, *Proc. Inter. Congr. Surface Activity 2nd, London, 1957*, **1**, 85 (1957).
- [119] G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 315 (1966).
- [120] D. A. Cadenhead and R. J. Demchak, *ibid.*, **30**, 76 (1969).
- [121] E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 423.
- [122] E. D. Goddard and J. H. Schulman, *J. Colloid Sci.*, **8**, 309 (1953).
- [123] P. J. Anderson and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1080 (1956).
- [124] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 385 (1962).
- [125] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1982 (1963).
- [126] E. H. Lucassen-Reynders, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 563 (1973).
- [127] G. S. Patil and S. S. Katti, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 219 (1969).
- [128] R. B. Dean and K. E. Hayes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5583 (1954).
- [129] D. C. Walker, *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1006 (1963).
- [130] V. K. LaMer, T. W. Healy, and L. A. G. Aylmore, *J. Colloid Sci.*, **19**, 676 (1964).
- [131] H. L. Rosano and V. K. LaMer, *J. Phys. Chem.*, **60**, 348 (1956).
- [132] S. S. Katti and S. D. Sansara, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 361 (1970).
- [133] I. S. Costin and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 584 (1967).

- [134] G. T. Barnes, T. I. Quickenden, and J. E. Saylor, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 236 (1970).
- [135] V. K. LaMer and T. W. Healy, *Science*, **148**, 36 (1965).
- [136] N. L. Jarvis, *J. Colloid Sci.*, **17**, 512 (1962).
- [137] K. J. Mysels, *Science*, **129**, 38 (1959).
- [138] W. W. Mansfield, *Nature*, **175**, 247 (1955).
- [139] L. Ter Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, **52**, 181 (1955).
- [140] N. L. Gershfeld, *Techniques of Surface and Colloid Chemistry*, R. J. Good, R. L. Patrick, and R. R. Stromberg, eds., Marcel Dekker (1972).
- [141] R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.*, **16**, 549 (1961).
- [142] J. T. Davies, *Advan. Catalysis*, **6**, 1 (1954).
- [143] J. Bagg, M. B. Abramson, M. Fishman, M. D. Haber, and H. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2759 (1964).
- [144] W. D. Bellamy, G. L. Gaines, Jr., and A. G. Tweet, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2528 (1963).
- [145] H. H. G. Jellinek and M. H. Roberts, *J. Sci. Food Agri.*, **2**, 391 (1951).
- [146] J. T. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 448 (1949).
- [147] A. E. Alexander and J. H. Schulman, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 115 (1937) A. E. Alexander and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A163**, 70 (1937).
- [148] J. H. Schulman, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 134 (1941).
- [149] E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **209**, 431 (1951).
- [150] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A194**, 417 (1948).
- [151] K. Eda, *J. Chem. Soc. (Japan), Pure Chem. Sect.*, **73**, 260 (1952).
- [152] A. R. Gilby and A. E. Alexander, *Australian J. Chem.*, **9**, 347 (1956).
- [153] A. G. Nasini and G. Mattei, *Gazz. Chim. Ital.*, **70**, 635 (1940).
- [154] J. E. Bresler, D. L. Talmud, and M. F. Yudin, *J. Phys. Chem. (USSR)*, **14**, 801 (1940).
- [155] E. K. Rideal and J. S. Mitchell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A159**, 206 (1937).
- [156] R. J. Fosbinder, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A139**, 93 (1933).
- [157] J. S. Mitchell and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A167**, 342 (1938).

- [158] A. G. Tweet, G. L. Gaines, Jr., and W. D. Bellamy, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1008 (1964).
- [159] D. G. Whitten, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 594 (1974).
- [159a] V. Slawson, A. W. Adamson, and J. Mead, *Lipids*, **8**, 129 (1973);
V. Slawson and A. W. Adamson, *Lipids*, *in press*.
- [160] H. J. Trurnit, *J. Colloid Sci.*, **15**, 1 (1960).
- [161] G. I. Loeb and R. E. Baier, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 38 (1968).
- [162] L. G. Augenstine, C. A. Ghiron, and L. F. Nims, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1231 (1958).
- [163] K. S. Birdi, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **250**, 222 (1972).
- [164] F. MacRitchie, *J. Colloid Sci.*, **18**, 555 (1963).
- [165] H. B. Bull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 4 (1945).
- [166] H. B. Bull, *J. Biol. Chem.*, **185**, 27 (1950).
- [167] B. R. Malcolm, *Proc. Roy. Soc.*, **A305**, 363 (1968).
- [168] M. Blank, J. Lucassen, and Max van den Tempel, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 94 (1970).
- [169] D. F. Cheesman and J. T. Davies, *Advan. Protein Chem.*, **9**, 439 (1954).
- [170] G. I. Loeb and R. E. Baier, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 33 (1968).
- [171] S. J. Singer, *J. Chem. Phys.*, **16**, 872 (1948).
- [172] H. L. Frisch and R. Simha, *J. Chem. Phys.*, **27**, 702 (1957).
- [173] A. Silberberg, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872 (1962).
- [174] J. H. Schulman and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **B122**, 29 (1937).
- [175] W. W. Davis, M. E. Krahl and G. H. A. Clowes, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3080 (1940).
- [176] D. G. Dervichian, in *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst, and A. C. Riddiford, eds., Pergamon, New York, 1958.
- [177] P. Geiduschek and P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3110 (1952).
- [178] G. L. Gaines, Jr., A. G. Tweet, and W. D. Bellamy, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2193 (1965).
- [179] J. G. Kaplan, *J. Colloid Sci.*, **7**, 382 (1952).
- [180] D. F. Cheesman and H. Schuller, *J. Colloid Sci.*, **9**, 113 (1954).
- [181] H. Sobotka and S. Rosenberg, *Monomolecular Layers* Publication of the American Association for the Advancement of Science, Washing-

ton. D. C., 1954, p. 175.

- [182] J. G. Kaplan, D. H. Andrews, and M. J. Fraser, *J. Colloid Sci.*, **9**, 203 (1954).
- [183] C. L. Smith, *Arch. Biochem. Biophys.*, **50**, 322 (1954).
- [184] F. Hutchinson, *Radiat. Res.*, **1**, 43 (1954).
- [185] L. G. Augenstine and B. R. Ray, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1380 (1957).
- [186] A. E. Alexander and T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 727 (1939); C. W. N. Cumper and A. E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 235 (1950).
- [187] J. T. Davies, *Biochem. J.*, **56**, 509 (1954).
- [188] D. A. Cadenhead, *Recent Prog. Surface Sci.*, **3**, 169 (1970).
- [189] G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 334 (1968).
- [190] P. Mueller, D. O. Rudin, H. T. Tien, and W. C. Wescott, *J. Phys. Chem.*, **67**, 535 (1963).
- [191] R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 540 (1969).
- [192] R. E. Baier, *Surface Chemistry of Biological Systems*, Plenum Press, p. 235, 1970; see also *J. Biomed. Res.*, **9**, 327 (1975).
- [193] L. Vroman and A. L. Adams, *J. Biomed. Mater. Res.*, **3**, 43 (1969).
- [194] W. Drost-Hansen, *Fed. Proc.*, **30**, 1539 (1971).
- [195] C. H. Bamford, A. Elliott, and W. E. Hanby, *Synthetic Polypeptides*, Academic Press, New York, 1956.
- [196] *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst, and A. C. Riddiford, eds., Pergamon, New York, 1958.
- [197] F. Rowland R. Bulas, E. Rothstein, and F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, September 1965, p. 46.
- [198] W. M. Lee, R. R. Stromberg and J. L. Shereshefsky, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **66A**, 439 (1962).
- [199] H. E. Ries, Jr., N. Beredjick, and J. Gabor, *Nature*, **186**, 883 (1960).
- [200] N. Beredjick, R. A. Ahlbeck, T. K. Kwei, and H. E. Ries, Jr., *J. Polymer Sci.*, **46**, 268 (1960).
- [201] E. Hutchinson, *J. Colloid Sci.*, **3**, 219 (1948); H. Sobotka, ed., *Monomolecular Layers*, Publication of the American Association for the Advancement of Science, Washington, D. C., 1954, p. 161.
- [202] J. J. Jasper and R. D. Van Dell, *J. Phys. Chem.*, **69**, 481 (1965).
- [203] F. A. Askew and J. F. Danielli, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 785 (1940).

- [204] A. H. Ellison and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **60**, 416 (1956).
- [205] E. Hutchinson, *J. Colloid Sci.*, **3**, 219 (1948).
- [206] D. J. Cheesman, *Arkiv, kemi, Mineral., Geol.*, B22, No. 1, 8 (1946).
- [207] J. H. Brooks and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 208 (1964).
- [208] J. T. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1052 (1952).
- [208a] J. Mingins, F. G. R. Zobel, B. A. Pethica, and C. Smart, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A324**, 99 (1971).
- [209] J. T. Davies and G. R. A. Mayers, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 691 (1960).
- [210] N. L. Jarvis and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 727 (1959).
- [211] J. T. Davies, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A208**, 224 (1951).
- [212] D. F. Sears and J. H. Schulman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3529 (1964).
- [213] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1963.
- [213a] I. D. Robb and A. E. Alexander, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 1 (1968).
- [214] A. B. D. Cassie and R. C. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 156 (1941).
- [215] J. T. Davies and E. K. Rideal, *J. Colloid Sci.*, Suppl. No. 1, 1954, p. 1.
- [216] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Can. J. Chem.*, **33**, 947 (1955).
- [217] M. van den Tempel and R. P. van de Riet, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2769 (1965).
- [218] F. C. Goodrich, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A260**, 503 (1961).
- [219] R. S. Hansen and J. A. Mann, Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 152 (1964).
- [220] J. A. Mann, Jr., and R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.*, **18**, 805 (1963).
- [221] E. H. Lucassen-Reynders and J. Lucassen, *Advan. Colloid Interface Sci.* **2**, 347 (1969).
- [222] R. S. Hansen and J. Ahmad, *Prog. Surface Membrane Sci.*, **4**, 1 (1971).
- [223] W. D. Garrett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1796 (1970).
- [224] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
- [225] R. C. Ehlert, *J. Colloid Sci.*, **20**, 387 (1965).
- [226] J. B. Bateman and E. J. Covington, *J. Colloid Sci.*, **16**, 531 (1961).
- [227] J. W. Ellis and J. L. Pauley, *J. Colloid Sci.*, **19**, 755 (1964).
- [228] I. Langmuir, *J. Franklin Inst.*, **218**, 143 (1934).

- [229] E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
[230] O. Levine and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1188 (1957).
[231] G. L. Gaines, Jr., and R. W. Roberts, *Nature*, **197**, 787 (1963).
[232] G. O. Timmons and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 984 (1965).
[233] E. K. Rideal and J. Tadayon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A229**,
346, 357 (1954).
[234] Young, J. E., *Aust. J. Chem.*, **8**, 173 (1955).

第四章 表面电化学

§ IV-1 引言

的确，此书中处理的许多课题一方面几乎可以无限地引伸入实际应用的巨大领域，另一方面也可引伸入化学和物理的同样巨大的毗邻领域，上一章的情况就是如此，在那里我们在将表面膜的课题引伸进入种种生物学领域时，或多或少对引伸的范围人为地加以限制了。后面讨论润滑、洗涤、吸附等课题时情况也是如此。同样，对这一章的内容也作了一些人为的限制，因为我们不企图包括胶体化学或电化学的巨大领域，也不企图冒险进入金属传导和半金属传导的范畴。

我们将讨论限制在界面电现象的二大方面：一是涉及电解质溶液的界面上有或令其有电荷的后果，二是发生在相边界的电势的性质。即使作了这些限制，仍将时常参考讨论这类问题的各种专门性论文，而不是试图直接地将文献加以概括。

自从本书的第二版出版以来，上述领域有了很多进展，但就理论来考虑，这些进展主要是巩固的性质。关于涉及双电层的力的测定开展了许多实验工作，这一课题将延至第六章去讨论。一个发展很快的方面是应用各种近代光谱技术鉴定固体的表面，而其与电解质溶液的界面就是我们要研究的。另外，应用已经很好地确定了表面结构和纯度的固体进行实验也越来越普遍了。涉及到的某些技术将在第五章中叙述。

§ IV-2 双电层

有一类重要的电现象涉及到在电场中溶液中离子分布的性质。首先,考虑一个带有均匀电荷密度的平表面,此平表面与含有正和负离子的溶液相接触。为明确起见,假设表面是荷正电的,令表面上的电势为 ϕ_0 ,而随着进入溶液电势逐渐下降,下降的方式就是我们要来确定的。在任何一点,电势 ϕ 决定在电场中离子的势能 $ze\phi$,其中 z 是离子的价, e 是电子电荷。这样,在某一特殊点找到一个离子的几率将与 Boltzmann 因子 $e^{-ze\phi/kT}$ 成正比;这一情形就象在重力场中的气体那样,此时势能是 mgh ,浓度随高度的变化是:

$$n = n_0 e^{-mgh/kT} \quad (\text{IV-1})$$

其中 n_0 是高度为零处的浓度。式 (IV-1) 即著名的气压公式。

对于含二种电荷相同、符号相反 ($+z$ 和 $-z$) 的离子之电解质溶液,

$$n^- = n_0 e^{ze\phi/kT} \quad n^+ = n_0 e^{-ze\phi/kT} \quad (\text{IV-2})$$

但是与重力场的情形相比,这里有一些附加的复杂性。首先,正电荷为表面所排斥,而负电荷则为其吸引;其次,体系作为一个整体应是电中性的,因此远离表面处的 $n^+ = n^-$ 。但是,靠近表面处负离子超过正离子而过剩,因此存在净电荷;溶液中的总净电荷必为表面上电量相等而符号相反的净电荷所平衡。最后,重力场所没有的第三个复杂因素是局部电势为局部电荷密度所影响,二者之间的相互关系必须考虑。

在任何点的净电荷密度 ρ 为:

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = -2n_0ze \sinh(ze\phi/kT) \quad (\text{IV-3})$$

(见 § III-14 中的注)。

将 ρ 朝外积分到无限远给出单位面积上溶液中的总过剩电荷,其大小和表面电荷密度 σ 相等,但符号相反,即:

$$\sigma = - \int \rho dx \quad (\text{IV-4})$$

这就是双层电荷的情形,其中之一层位于平表面上,而另一“层”则展开在伸展进溶液的扩散区中。

为完成数学的处理还要借助于另一定理,即 Poisson 公式,它将指定点上电势梯度的发散度与该点的电荷密度相联系:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho/D \quad (\text{IV-5})$$

其中 ∇^2 是 Laplace 算符 ($\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$), D 是介质的介电常数。

式 (IV-3) 和 (IV-5) 各种形式的解法曾为 Gouy^[1]、Chapman^[2]、Debye 和 Hückel^[3] 所研究,对此处的目的,Verwey 和 Overbeek^[4]、Kruyt^[5] 曾对这些作了很好的总结。可能最著名的处理是简单的 Debye-Hückel 理论,此理论考虑了电解质溶液中离子间吸引的影响。将式 (IV-3) 代入式 (IV-5),得:

$$\nabla^2 \phi = (8\pi n_0 z e / D) \sinh(z e \phi / kT) \quad (\text{IV-6})$$

假设与 kT 相比 $z e \phi$ 很小,因此式 (IV-6) 中的各指数项可展开成级数,并只取第一项。如此即可得:

$$\nabla^2 \phi = 8\pi n_0 z^2 e^2 \phi / D kT = \kappa^2 \phi \quad (\text{IV-7})$$

若各离子的电荷不同,则:

$$\kappa^2 = (4\pi e^2 / D kT) \sum_i n_i z_i^2 \quad (\text{IV-8})$$

对第 j 种离子式 (IV-7) 的解是

$$\phi_j(r) = (z_j e / D r) e^{-\kappa r}$$

它表示了电势是如何随距离而下降的。 κ 是与围绕每个离子的离子雾大小有关的量, $1/\kappa$ 通常叫作离子雾的半径。此外,对处于离子雾中的离子充电的功将导致该离子自由能的电贡献,通常表示为对其浓度的活度系数校正。离子互吸理论的详细处理及其各种修正和困难,当然不是我们的兴趣所在,欲知更多的可参考 Harned 和 Owen^[6] 的专著。

对于带电平表面及其形成的扩散双电层的处理,主要是 Gouy 和 Chapman 的贡献。在这里可以 $d^2\phi/dx^2$ 代替 $\nabla^2\phi$, 因 ϕ 现在只

是与表面垂直的距离的函数。为了方便,令 y 和 y_0 为:

$$y = ze\phi/kT \quad \text{和} \quad y_0 = ze\phi_0/kT \quad (\text{IV-9})$$

式 (IV-2)、(IV-3) 和 (IV-5)* 结合, 可得简单的关系如下:

$$d^2y/dx^2 = \kappa^2 \sinh y \quad (\text{IV-10})$$

采用边界条件(当 $x = \infty$ 时, $y = 0$ 和 $dy/dx = 0$), 第一次积分给出:

$$dy/dx = -2\kappa \sinh(y/2) \quad (\text{IV-11})$$

再加上边界条件 ($x = 0$ 时 $y = y_0$), 最后结果是:

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}} \quad (\text{IV-12})$$

(注意本章习题 1)。

一般以电子伏**作为能量的单位是方便的(1 电子伏 = 1.602×10^{-12} 尔格或 23.06 千卡/克分子)。电势 ϕ 平常用毫伏表示, $ze\phi$ 以毫电子伏***为单位时恰好是 z 乘 ϕ 。在 25°C 时, kT 为 25.69 毫电子伏***。记着这些,再看式 (IV-12) 的某些特殊情形。

对于 $y_0 \ll 1$ 的情形(或对于单电荷离子和室温, $\phi_0 \ll 25$), 式 (IV-12) 化为

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (\text{IV-13})$$

因此 $1/\kappa$ 是电势降到在表面上的值的 $1/e$ 时的距离, 并与空间电荷的作用中心重合。所以 $x = 1/\kappa$ 可当作是扩散双电层的有效厚度。

对于 $y_0 \gg 1$ 和 $x \gg 1/\kappa$, 式 (IV-12) 化为

$$\phi = (4kT/ze)e^{-\kappa x} \quad (\text{IV-14})$$

这意味着在某距离处电势服从式 (IV-13), 其表观 ϕ_0 值为 $4kT/ze$, 而且与实际的 ϕ_0 值无关。对于室温下的一价离子, 此表观 ϕ_0 为 100 毫伏。

* 此处的式 (IV-5) 是翻译时加上的。——译者注

** 原文此处有“(或就是伏)”, 已略去。——译者注

*** 原文为毫伏, 翻译时改为毫电子伏。——译者注

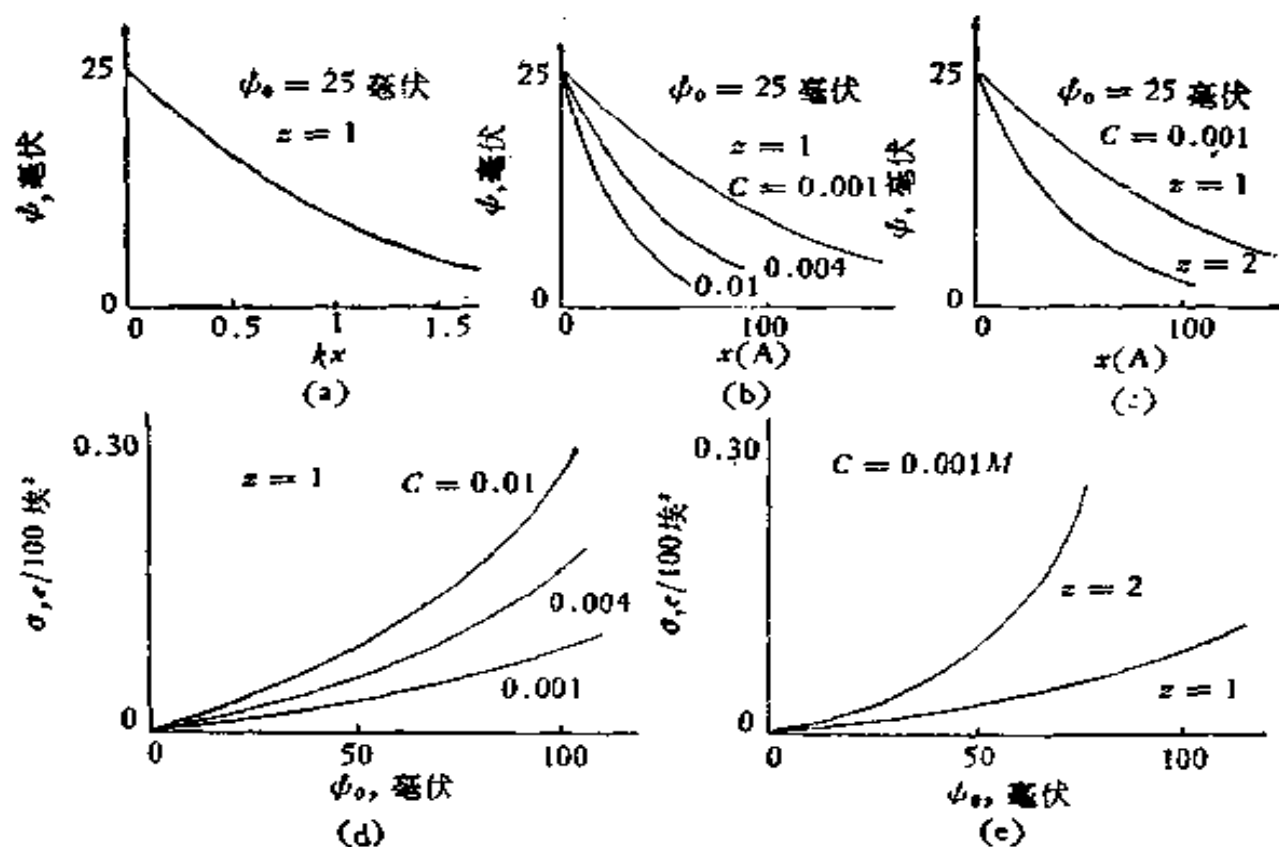


图 IV-1 扩散双电层^[7]

得到 ψ 的解之后,即可用式(IV-2)得出 n^+ 和 n^- 与距离的关系。图IV-1是 ψ 随距离和浓度的变化曲线。进一步,应用式(IV-4)给出 σ 和 y_0 间的关系

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx = (D/4\pi) \int_0^{\infty} (d^2\psi/dx^2) dx = - (D/4\pi) (d\psi/dx)_{x=0} \quad (\text{IV-15})$$

将自式(IV-11)得到的 $(d\psi/dx)_{x=0}$ 代入上式,可得

$$\sigma = (2n_0 D k T / \pi)^{1/2} \sinh(y_0/2) \quad (\text{IV-16})$$

求出 ψ_0 并假设温度是20°C和 $D=80$,则式(IV-16)与式(III-108)是相同的。对于 y_0 值小时,式(IV-16)可化为:

$$\sigma = D\kappa\psi_0/4\pi \quad (\text{IV-17})$$

由Helmholtz电容器公式(见§III-3B)类推,对于小电势,扩散双电层可比作板间距离为 $1/\kappa$ 的电容器。但是对于较大的 y_0 值, σ 随 ψ_0 而增加的关系超过线性的,同时双电层的电容量也开始增加。

图 IV-1 中说明了 Gouy-Chapman 公式的几种性质。例如电解质浓度越大, 电势随距离而下降越快, 如图 IV-1(b) 所示, 就象是从较大的 κ 值得出的。图 IV-1(c) 表明对于指定的当量浓度, 双电层的厚度随价数的增加而下降。图 IV-1(d) 是表面电荷密度 σ 和表面电势 ϕ_0 之间的关系, 假设是 0.001M 的 1:1 电解质; 此图说明在 ϕ_0 值小时, σ 和 ϕ_0 相互成正比, 故双电层的作用就象一个电容量恒定的电容器。最后一点是图 IV-1(d) 和 (e) 指示了电解质浓度和价数对电荷-电势曲线的影响。

§ IV-3 双电层的 Stern 处理

上面概述的双电层的 Gouy-Chapman 处理, 在 ϕ_0 大而 κx 值小时遇到了困难。例如, 若 ϕ_0 为 300 毫伏, y_0 为 12, 同时若 C_0 譬如说是 10^{-3} 克分子/升, 则由式 (IV-2) 给出表面附近负离子的局部浓度竟为 $C^- = 10^{-3}e^{12} = 160$ 克分子/升! 问题是出在点电荷的

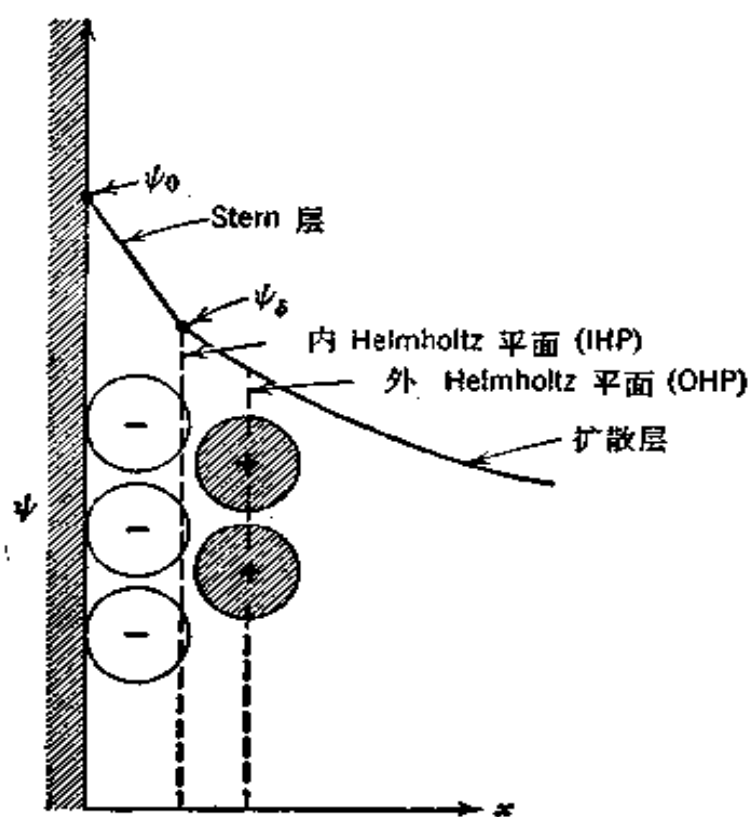


图 IV-2 Stern 层(见习题 4)

假设,结果是忽略了离子是有一定直径的。

真实离子的处理是困难的, Stern^[8] 提出将表面附近的区域分为二部分。第一部分包括吸附在表面上的一层离子,形成一个内部的紧密的双电层;第二部分包括扩散的 Gouy 层,粗略地假设电势随距离的变化如图 IV-2

Stern 处理的关键在于估算离子进入紧密层的程度,以及由此而使 ϕ 降低了多少,即 ϕ_s 值。Stern 把表面区和体相溶液区都分为许多可占据的位置(很象 § III-12B 中处理高分子吸附时做的那样),并假设在各区中被离子占据的位置分数通过 Boltzmann 表式而相联系。设以 S_0 代表表面上可占据的位置数,则 $\sigma_0 = zeS_0$, 占据了的和未被占据的位置之比是 $\sigma_s/(\sigma_0 - \sigma_s)$ 。对于一个稀溶液相,此比例就是溶质的克分子分数 N_s 。Stern 认为这二个比例可以下式相联系:

$$\sigma_s/(\sigma_0 - \sigma_s) = N_s e^{-(ze\phi_s + \phi)/kT} \quad (\text{IV-18})^*$$

其中 ϕ_s 是紧密层和扩散层之间的界面上的电势, ϕ 是任何附加的化学吸附势。紧密层的电荷密度则为:

$$\sigma_s/\sigma_0 = [N_s e^{-(ze\phi_s + \phi)/kT}] / [1 + N_s e^{-(ze\phi_s + \phi)/kT}] \quad (\text{IV-19})$$

对于稀溶液和电势不很大的情形,上式还可通过略去分母中的第二项而得到简化。

由此可得如下图象: 紧密层厚度为 δ , 其中的 $d\phi/dx$ 近似地等于 $(\phi_0 - \phi_s)/\delta$, 并因而

$$\sigma_s = \frac{D'}{4\pi\delta} (\phi_0 - \phi_s) \quad (\text{IV-20})$$

紧密层的电容 $D'/4\pi\delta$ 可自电毛细现象及其有关研究(见 § IV-9)中估算得到。在一般情况下, D' 是一个数值可能与体相溶剂不同的局部的介电常数。紧密层之后是式 (IV-12) 和 (IV-15) 给出的扩散 Gouy 层,但式中的 ϕ_0 为 ϕ_s 所取代。总的表面电荷密度 σ 为二层的 σ_s 和 σ_G 之和,而总的电容量可考虑为由下式给出:

* 原文式 (IV-18) 在右端指数项中漏掉一个负号,已改正。——译者注

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_G} \quad (\text{IV-21})$$

就象串联的电容那样。根据式 (IV-17), C_G 等于 $D\kappa/4\pi$, 在浓溶液中其值可变得足够地大, 以致近似地 $C = C_s$ 成立。

整个处理并不象可能感到的那样任意; 在 § IV-8 中可看到电动现象的研究确实指出扩散层包括不动层 (虽然与上面所说的含义有些不同) 和可动层。无论如何, 要很好认识 Stern 处理代表了一种考虑一定的分子大小和非库仑力 (van der Waals 和化学的) 的特殊方法, 这种非库仑力可存在于表面和附近的溶质分子之间。也还有别的方法处理这些问题, 在离子互吸理论中, 一定的分子大小是这样考虑的: 将场中断在半径相当于最接近距离之处, 此最接近距离可考虑为二个离子的半径之和。Sparnaay^{19, 103} 给出了式 (IV-3) 的修正, 考虑了离子的排斥体积, 即指定离子周围任何其他离子不能进入的体积。

回过来看 Stern 处理, 注意在 Stern 公式中非库仑势 ϕ 的存在使得情形接近于平常的吸附, 同时在电势为零时式 (IV-18) 与 Langmuir 吸附等温式 (见 § VIII-1) 极为相似。在 § IV-6 中还要作更多的讨论。

因此, Stern 处理是为了改正 Gouy-Chapman 模型中明显的缺点而作的一种物理上合理的尝试。但是, 应用 Stern 的图象也出现了一些问题; 这些将在 § IV-6 中作简要讨论。

§ IV-4 扩散双电层的自由能

此处所涉及的计算, 在概念上是颇复杂的, 欲知必要的详细讨论, 读者可参考 Verwey 和 Overbeck^[4], Kruyt^[5] 或 Harned 和 Owen^[6] 的著作。定性地说, 必需做的是计算下述过程的可逆静电功:

$$\begin{aligned} & \{\text{带电表面} + \text{离子的扩散双电层}\} \rightarrow \\ & \{\text{不带电表面} + \text{不带电质点的正常溶液}\} \quad (\text{IV-22}) \end{aligned}$$

一种方法是用下形式 (亦见 § IV-9A) 的 Gibbs 分式 [式 (II-83)]:

$$dG^*(=d\gamma) = -\sum \Gamma_i d\mu_i = -\sigma d\phi_0 \quad (\text{IV-23})$$

在此处, 只考虑与双电层电荷相平衡的电荷之表面吸附, 同时电化学电势的变化等于 ϕ_0 的变化。积分可得:

$$G_{\text{电}}^{\text{e}} = G_{\text{Gouy}} = - \int_0^{\psi_0} \sigma d\psi_0 \quad (\text{IV-24})$$

同时应用式 (IV-16), 即可得扩散双电层每厘米²的静电自由能:

$$G_{\text{Gouy}} = - (8n_0 kT / \kappa) [\cosh(\psi_0 / 2) - 1] \quad (\text{IV-25})$$

就我们关心的 G 随表面范围的变化而言, 平常的 Debye-Hückel 离子互吸效应是次要的, 因此可以忽略.

应当指出, G_{Gouy} 并不等于双电层的相互静电能, 而是相差一熵项. 这一项可看作是离子在体相溶液中更为无序的排列和其在双电层中的排列二者之间的熵差. 在计算由于离子互吸效应而引起的电解质自由能的静电部分时涉及到十分相似的数学过程. 尽管熵变不利, G_{Gouy} 仍是负的, 这可认为是由于带电表面附近离子浓度或吸附能过度的效应所致.

§ IV-5 二个平面双电层之间的排斥作用

当二个平行的平面双电层相互接近时, 它们之间就会产生排斥作用, 这种排斥作用在决定胶态质点对聚沉的稳定性中以及在皂膜中的力平衡中(见 § VI-4B)有重要的作用. 图 IV-3 说明二平面距离为 $2d$ 时, 各自的 ψ 对 x 曲线以及实际的电势变化.

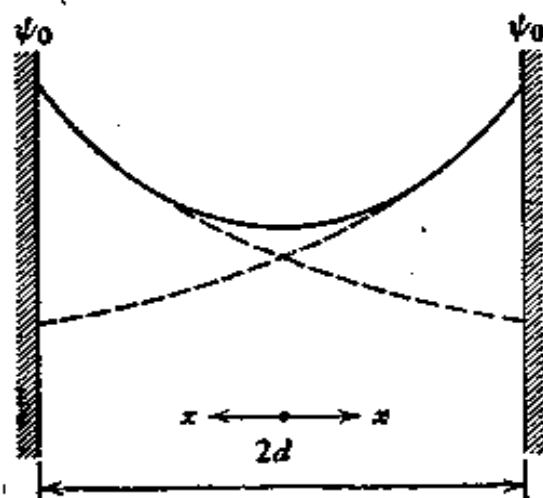


图 IV-3 二个相互作用着的双电层

Langmuir 指出^[11], 作用在平面上的总力可看作是一种渗透压力(因为离

子浓度与相邻体相介质中的不同)和电场力之和。总力在二平面之间的空间处应保持常数;因为在中点的场 $d\psi/dx$ 为零,故在此点的总力完全是由净渗透压决定的。

倘若溶液很稀,则

$$(\pi_{\text{渗透}})_{\text{净}} = P = n_{\text{过剩}}kT = \left\{ n_0 \left[\exp\left(\frac{ze\psi_M}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-ze\psi_M}{kT}\right) \right] - 2n_0 \right\} kT \quad (\text{IV-26})$$

其中最后一项是对体相溶液的渗透压之校正, ψ_M 是中点电势。在 ψ 大时是较容易的,式 (IV-26) 化为:

$$P = n_0 kT \exp\left(\frac{ze\psi_M}{kT}\right) \quad (\text{IV-27})$$

在 Kruyt^[21] 和近来 Mysels 和 Jones^[12] 的著作中有详细的推导。用新的边界条件积分式 (IV-11), 并与式 (IV-27) 结合, 可得:

$$P = \left(\frac{2\pi}{\kappa d}\right)^2 n_0 kT = \left(\frac{\pi}{2}\right) D \left(\frac{kT}{ed}\right)^2 \quad (\text{IV-28})$$

或对 20°C 时水的情形

$$P = 8.90 \times 10^{-7} / d^2 \text{ 达因/厘米}^2 \quad (\text{IV-29})$$

二板的势能是

$$e_d = -2 \int_0^d P dd = 1.78 \times 10^{-6} / d \text{ 尔格/厘米}^2 \quad (\text{IV-30})$$

上述处理只限于 ψ_M 大和 κd 约大于 3 的情形。对于表面相隔很远的情形, 这时 ψ_M 很小, 相互作用很弱, Kruyt^[11] 给出下式

$$e_d = (64n_0 kT / \kappa) \gamma^2 \exp(-2\kappa d) \quad (\text{IV-31})$$

其中

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{y_0}{2}\right) - 1}{\exp\left(\frac{y_0}{2}\right) + 1}$$

§ IV-6 “双”电层不同部分的性质

Stern 处理将“双”电层分成二部分, 或是二个双电层, 第一个相当于紧密的或吸附的层, 第二个即扩散层或 Gouy 层。此外, 还存在另一些分法。

首先，考虑一个与其饱和溶液成平衡的碘化银溶胶。虽然质点本身因选择吸附碘离子而带负电，但溶液中的银离子和碘离子的浓度基本上是相同的。倘若将 Ag^+ 浓度增加 10 倍（例如通过加入硝酸银），银离子的热力学势将增加：

$$\mu = kT \ln C/C_0 \quad (\text{IV-32})$$

用电势来表示时，25°C 时为 57 毫伏。结果是使一些 Ag^+ 离子吸附在碘化银表面上，但这只是很少的（在克分子的尺度上），并且与其他表面 Ag^+ 离子混杂一起而不能区别。因此在碘化银中 Ag^+ 的化学势实际上并不改变。另一方面， Ag^+ 的总电势或电化势在二相中必相等（见 § IV-11），而这只有在表面电势增加 57 毫伏之后才成立。因此 ϕ_0 的变化可直接自式 (IV-32) 计算，在上述情况下， ϕ_0 要比原来的更为正 57 毫伏。因为溶液中 Ag^+ 浓度能够很容易地改变 10 的许多次方，故此 ϕ_0 能相应地改变几百毫伏。在这种情况下， Ag^+ 叫作决定电势的离子。进一步，测定有银-碘化银电极的电池的电动势可以测定加入硝酸银前后 Ag^+ 的浓度，因此可以测定吸附量，以及由此也可测定表面电荷和表面电势的变化^[13]。

在蛋白质和生物物质的情况下，一般 H^+ 常是决定电势的离子，因为酸基或碱基的解离度依赖于溶液的 pH。显然， H^+ 和 Ag^+ 在 § IV-3 中所讨论的意义上不是 Stern 层的一部分。再者，决定电势的离子不必是在胶态质点中已存在的那种离子。例如 Cl^- 离子对于金溶胶是决定电势的离子，显然是通过与表面原子形成了高度稳定的氯化物络合物。看来可合理地认为这种决定电势的离子在去溶剂化的意义上是完全离开了溶液相，同时进入与固体发生紧密的化学缔合，或甚至象在碘化银中 Ag^+ 的情况那样，完全失去了它们的个性。

虽然通过使 ϕ 在式 (IV-18) 中的指数中成为占优势的项，Stern 处理能用于 Cl^- 离子在金上的吸附；但在 Ag^+ 在碘化银的情形中却难于应用，因为此处表面位置的定义不那么清楚，所以可以把去溶剂化了的、决定电势的离子的内层分开考虑，而将 Stern 层

作为至少是部分溶剂化了的离子通过静电和非特效的（例如 van der Waals）化学力相当强地固定着的第二层。

从流动乃是垂直于表面的意义上说，Stern 层倒不如想象为不动的，因为倘若吸附力是强的，则离子在层中的寿命将很长（见 § XIV-2）。此外，还有侧面的流动或切变阻力的问题。看来似乎在 Stern 层中的离子及其周围的介质是相当坚固地固定着的，同时 Stern 层本身在阻止切变的意义上也是不动的。因为这种类型的不动性涉及介质的整体，从而主要地是涉及溶剂，因此我们没有理由说切变平面应恰好与 Stern 层边界重合；而如图 IV-4 所示，切变平面的位置可以稍微靠外一些。在此切变层上的电势叫作 ζ 电势，也就是在电动现象 (§ IV-8) 中涉及到的电势。

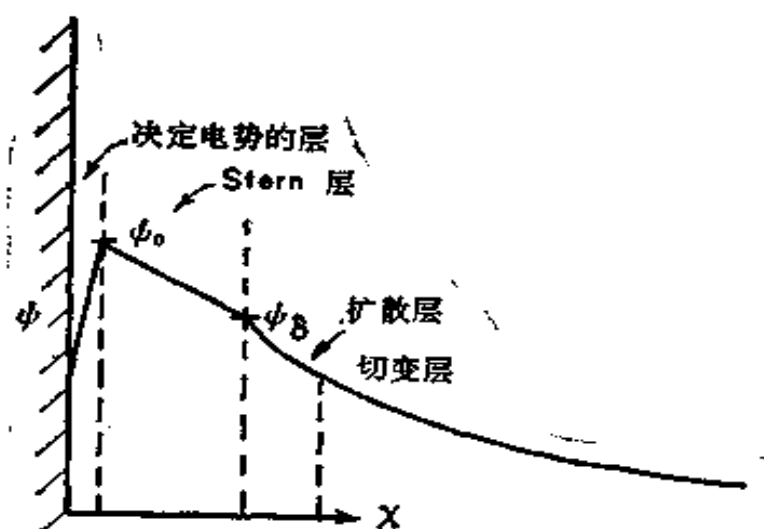


图 IV-4 决定电势的层和固体表面分清时电势随距离的一般变化(见习题 4)

总的说，用金溶胶作为特例，对于此溶胶在混合电解质溶液（例如包括氯化钠和硝酸钠）中时，下述各平面是概念上可区分的，在某些场合下实验上也是可区分的。首先是去溶剂化了的、化学吸附的和决定电势的 Cl^- 离子内层，随后是 Stern 层，其中主要包括 Na^+ 离子，部分是被静电吸附的，部分是溶剂化了的，此层中电势自 ψ_0 降至 ψ_δ 。再向外是切变层，在此处 $\psi = \zeta$ ，即 ζ 电势；自 δ 向外整个区域组成了 Gouy 层，其中包括正和负离子的扩散分布，但前者是过剩的。

据此图象, ϕ_0 可以因决定电势的离子而有很大变化, 甚至改变符号, 而 Stern 和扩散层的效应则总是使电势向着零降低。实际上, 上面所作的内层和 Stern 层的区别比根据已有的数据所能作出的或比在此领域中人们平常所作的要更为明确。这样做的目的在于强调化学力在 ϕ_0 的决定中所具有的特殊地位。

§ IV-7 Stern 和扩散层的进一步处理

在 §IV-3* 中曾指出 Stern 模型提供了一种方法, 它可以避免由于在 Gouy-Chapman 处理中忽略了离子有一定大小而导致的困难。这就有可能承认离子有一定大小而对扩散双电层的处理作出修正。近来 Sparnaay^[12] 应用排斥体积的概念作了修正, 所谓的排斥体积就是在给定离子周围其他离子不能进入的体积。式 (IV-2) 变为:

$$\begin{aligned} n^+ &= n_0 e^{-\psi} [1 - (B^{++} + \bar{V}^+)(n^+ - n_0) - (B^{+-} + \bar{V}^+)(n^- - n_0)] \\ n^- &= n_0 e^{\psi} [1 - (B^{--} + \bar{V}^-)(n^- - n_0) - (B^{+-} + \bar{V}^-)(n^+ - n_0)] \end{aligned}$$

其中 B^i 是 i 组分的分子周围 i 分子所不能进入的体积, \bar{V} 代表偏离子体积。与 B 项相比, \bar{V} 项是小的, 若将其略去, 即可得式 (IV-3) 的修正式(对于带负电的表面)如下:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (n^+ - n^-) &= -n_0 [1 + n_0 (B^{++} + B^{+-})] \sinh \psi + n_0^2 B^{++} \sinh(2\psi) \\ &\quad - n_0^2 (B^{++} - B^{--}) e^{\psi/2} \sinh(\psi/2) \end{aligned}$$

若 $B^{++} = B^{--} = B^{+-}$, 同时 ψ 很小, 上式即还原为式 (IV-3)。 B 校正项的定性作用是扩大扩散双电层。

另一类复杂性是, 从电的观点看 Stern 层能进一步分为所谓内 Helmholtz 平面和外 Helmholtz 平面。前者(关于它可用 Helmholtz 电容器公式)位于 Stern 吸附离子层的表面, 后者位于第二层离子的中心平面, 标志着扩散层的开始。这些平面在图 IV-2 中分别以 IHP 和 OHP 表示之, 在 § IV-9C 中还要作进一步的讨论。Levine 等^[13] 在一系列论文中引进个别电荷效应 (discrete charge effect), 其要点是决定吸附作用的局部 Stern 电势不是平均电势而是为

* 原文误印为 § IV-3, 已改正。——译者注

一种离子“自电势”(self-potential)所改变了的电势。换一种说法,这可以看作是吸附离子之间的排斥作用,此种处理的效果是能预示当 ψ_0 增大时 OHP 上的电势会经过极大值,这是一种从电毛细现象的研究中推论出来的效应(见习题 6)。

限于篇幅,不能对这些改进作更充分的讨论,同样也很难证明在一个特殊模型中选择的效应和强调这些效应的方式是唯一正确的。读者可参考 Delahay^[11] 和 Sparnaay^[10] 的评论。

§ IV-8 Zeta 电 势

许多电动现象都有一个共同的特点,即都涉及带电表面和体相溶液之间的相对运动。基本上是,在电场中带电表面受到一个力,或者反过来,带电表面的相对运动诱导出电场。在每种情形下都涉及到双电层和介质之间的滑动面,而测定的结果可用其电荷密度来解释。 ζ 电势并不严格地是相边界电势,因为它完全是在流体区中发展的。它可以看作是在其他方面实际上是均匀的介质之中,离表面某距离的点与切变平面上的点之间的电势差。

为便于检阅各种电动效应之间的关系,将其总结于表 IV-1 之中。

表 IV-1 电 动 效 应

电 势	固 体 表 面 的 性 质	
	静 止 的 (例如器壁或仪器表面)	运 动 的 (例如一个胶态质点)
外 加 的 感 生 的	电 渗 流动电势	电 泳 沉降电势

A. 电 泳

最熟悉的一类电动实验是在含有带电质点的溶液中建立起电

势梯度，然后测定带电质点的运动速度。倘若质点是小的分子离子，这种现象就是离子电导；倘若质点较大，如蛋白质分子或胶态质点，则就是电泳。

在小离子的情形中，Hittorf 离子迁移电池的测定结果结合电导数据可得出离子淌度，即溶液中单位电势梯度下离子迁移的速度，或离子的当量电导。更直接的测定方法是界面移动法。

对于离子，电荷是确定无疑的，故速度可由下式给出：

$$v = ze\omega X \quad (\text{IV-33})$$

其中 X 是以伏/厘米表示的场强（此处是静电单位/厘米）， ω 是特征淌度（对于球体， ω 的 Stokes 定律值是 $1/6\pi\eta r$ ）。倘若 X 是用平常的伏/厘米，则

$$v = ze\omega X/300 = zuX \quad (\text{IV-34})$$

其中的 u 就是电化学的淌度。自当量电导的定义，可得

$$\lambda = \mathcal{F}uz \quad (\text{IV-35})$$

其中 \mathcal{F} 是 Faraday 数。

因此在离子的情形中，通常利用这类测定得出离子淌度，并通过 Stokes 定律或有关公式估算离子的有效尺寸。

在带电质点的情形下，总电荷是未知数，但若将扩散双电层到切变平面看成相当于一个平行板电容器，则可得：

$$\sigma = D\zeta/4\pi\tau \quad (\text{IV-36})$$

其中 τ 是从切变平面算起的双电层的有效厚度（若将 ζ 看作与 ψ^0 是一样的，则 $\tau = 1/\kappa$ ，参看图 IV-4）。作用在单位厘米²表面上的力是 σX ，此力为粘滞曳力 $\eta v/\tau$ 所平衡（在达到稳态速度时），其中 η 是溶液的粘度。由此可得：

$$v = \sigma X\tau/\eta = X\tau\sigma/300\eta \quad (\text{IV-37})$$

其中因子 $\frac{1}{300}$ 是将 X 转换为实用的伏，或

$$v = \zeta DX/4\pi\eta \quad (\text{IV-38})$$

即单位场强下的速度正比于 ζ 电势，或正比于 $\sigma\tau$ ，后者有时叫作单位厘米²的电矩。

胶态质点电泳滴度的实验测定不能简单地通过电导测定而完成，因为存在的电解质的贡献起了掩盖作用。而需通过界面移动法或在显微镜下直接观察质点在电场中的运动测定之。

当然，在更详细的电泳运动理论中有许多复杂因素要考虑^(15,16)。由于扩散双电层中的离子在场 X 下也要移动这一事实，会使扩散双电层的有效粘度受到影响；这就是产生所谓“电泳阻滞作用”的原因。简言之，因为双电层的流体区中的净电荷与表面的电荷符号正相反，这些离子总起来说相对于溶液的移动方向与表面的也正相反，这些离子移动时拖着溶剂，结果使介质发生了局部运动，对抗于带电质点或表面的运动。实验测出的速度是根据简单处理算出的速度减去局部的介质速度。

还有一种松弛效应，即由于质点的运动双电层要落后一些，这同样是一种阻滞作用。另一点是双电层区是电导的一个来源，同时质点表面本身也是如此，但它很难估算，因此对于 ζ 电势的可靠测定，必须是不导电的质点。

B. 电 渗

所谓电渗或电内渗是与电泳互补的效应。在电泳中，施加了场 X ，可动的表面或质点就相对于溶剂发生了移动，而溶剂是固定的（相对于实验室）。但是，倘若表面是固定的，则在电场作用下，可动的扩散层就会带着溶液一起移动。设若有一半径为 r 的管子，管壁有一定的 ζ 电势和电荷密度，则式 (IV-37) 和 (IV-38) 仍可应用，但此时 v 是扩散层的速度。

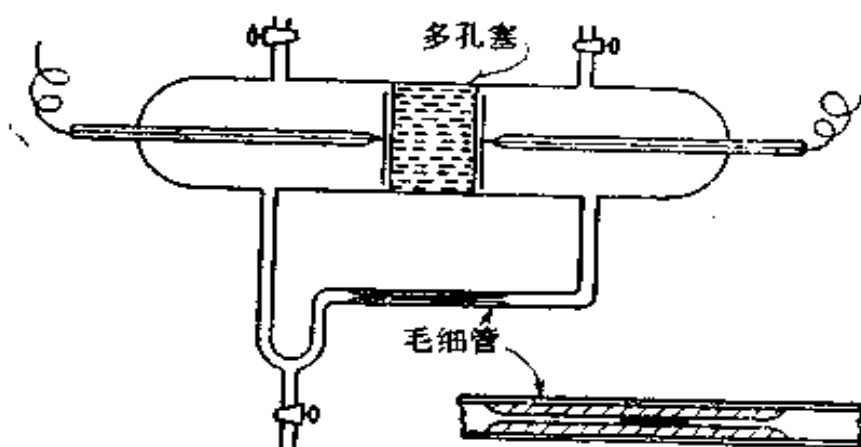


图 IV-5 测定电渗的毛细管法

图 IV-5 是用此法测定 ζ 电势的实验装置大意。如图所示,电势由电极供给,通过在一根作为回路的毛细管中的气泡的运动,可以观察液体在管中的输送。对于 25°C 的水,若 ψ_0 为 100 毫伏,则欲产生 1 厘米/秒的速度约需电场强度 1500 伏/厘米。

Smoluchowski^[17] 的工作使得电渗和其他电动效应的简单处理大为明朗了;电渗的情形如下。对于半径为 r 的管,体积流量 V (毫升/秒)和线速度 v 的关系是

$$V = \pi r^2 v \quad (\text{IV-39})$$

或

$$V = r^2 \zeta D X / 4 \eta \quad (\text{IV-40})$$

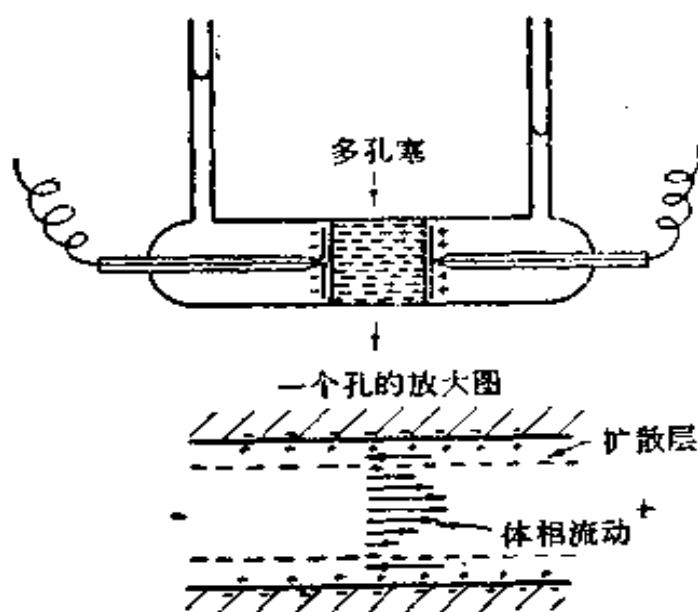


图 IV-6 测定电渗压的实验装置

另一实验装置如图 IV-6 所示,其中以多孔隔膜(其孔半径需比双电层厚度大)将流体盛器分离为二部分。此时,回路是通过隔膜的每个管道或孔的中心,如图中所示,流动图是这样的:接近孔壁的溶液与孔中心附近的溶液移动的方向正好相反。当电场开始建立时,即有电渗流动,一会儿之后,通过隔膜有液体的净输运,因此立管中液面即产生高度差。由于静压差引起的反流正好平衡了孔壁处的流动时,即达到了稳态的电渗压。压力 P 通过 Poiseuille

公式与反流相联系:

$$V_{(\text{反流})} = \pi r^4 P / 8 \eta l \quad (\text{IV-41})$$

其中 l 是管的长度。自式 (IV-40) 和 (IV-41), 稳态压为

$$P = 2 \zeta D E / \pi r^2 \quad (\text{IV-42})$$

其中 $E = Xl$, 即总的施加的电势。对于 25°C 时的水

$$v = 7.8 \times 10^{-3} X \zeta \text{ (厘米/秒)} \quad (\text{IV-43})$$

$$P = 4.2 \times 10^{-8} E \zeta / r^2 \text{ (厘米汞柱)} \quad (\text{IV-44})$$

其中电势是实际的伏数, 长度是厘米。例如, 若 ζ 是 100 毫伏, 则施加 1 伏的电势欲产生 1 厘米汞的压力, 毛细管的半径只能在 1 微米左右。

C. 流动电势

将电渗的情况反过来, 使溶液在管中流下, 即产生流动电势。下面的推导, 仍是 Smoluchowski^[17] 的。假设流动是层流的, 则在离管心 x 半径处的速度为:

$$v = P(r^2 - x^2) / 4 \eta l \quad (\text{IV-45})$$

双电层是集中在 $x = r - \tau$ 上, 代入式 (IV-45), 并略去 τ^2 项, 可得:

$$v_d = \tau r P / 2 \eta l \quad (\text{IV-46})$$

由于双电层运动而生的电流是

$$i = 2 \pi r \sigma v_d \quad (\text{IV-47})$$

或

$$i = \pi r^2 \sigma \tau P / \eta l \quad (\text{IV-49})^*$$

若溶液的比电导为 k , 则毛细管中液体的实际电导是 $C = \pi r^2 k / l$, 根据 Ohm 定律, 流动电势 $E = i / C$ 。将这些公式 [包括式 (IV-36)] 结合, 可得:

$$E = \tau \sigma P / \eta k \quad (\text{IV-50})$$

或

$$E = \zeta P D / 4 \pi \eta k \quad (\text{IV-51})$$

* 原文漏编 (IV-48), 为避免不必要的改动, 此处仍按原文公式编号。——译者注

更详细的推导,可参考 Krulyt^[9] 的书。

象一般的电动效应那样,流动电势的测定很难重复。曾经应用的实验装置是将液体在加压下通过一个多孔塞或毛细管,并用在二边溶液中的电极测定 E ^[5,8,18,19]。

在电导很低的液体中可以产生出相当可观的流动电势。例如在喷气飞机中,喷射燃料的快速流动可以产生火花,因此这一效应就成为实际问题了。

D. 沉降电势

沉降电势是电动现象中一般较少讨论到的。若使带电质点相对于介质移动,譬如在离心场下,这样也会产生电势 E 。将 E 和 ξ 以及其他参数联系起来的公式是^[19,20]:

$$E = (C_m/k)(D\xi/6\pi\eta)(\omega^2/2)(R_1^2 - R_2^2) \quad (IV-52)$$

其中 C_m 是单位厘米³中分散物质的表现质量, ω 是离心机的角速度, R_1 和 R_2 是测定沉降电势的二点与旋转轴的距离。

E. 电动现象理论的进一步发展

在电渗关系式

$$V/i = \xi D/4\pi\eta k$$

和一个归功于 Saxén^[21] 的老的关系式中,指出在零压力下的 V/i 等于零电流时的流动电势比 (E/P)。这种交叉作用的进一步普遍化和电动效应及流体力学效应的一般的唯象的发展曾为 Mazur 和 Overbeek^[22] 和 Lorenz^[23] 所研究过;这个题目构成了 Onsager 倒易关系的重要应用例子。

因为这些效应常常用多孔塞测定,故应指出存在着对表面电导进行校正的问题。这种校正一般是这样完成的,即将经过溶液塞的实际电阻和假设塞子是不存在表面电阻的一组指定长度和总面积的管子时所应有的电阻进行比较。但是,曾经有人指出,对于网状毛细管,这一步骤所得出的 ξ 电势值是太低了^[24]。

F. 关于 ζ 电势-胶体稳定性的一般实验结果

曾测定了相当多固体-溶液界面的 ζ 电势,但并不总是得到协

调的结果。显然、杂质的 Stern 层吸附会有强烈的影响。图 IV-7 中列举了 Pyrex 玻璃-水界面的数据以作说明。如所预料的, ζ 电势因电解质浓度的增加而下降, 因为在不动层中 ϕ 下降得越来越低。数据是 Wijga 的, 如 Kruyt^[5] 所报道。

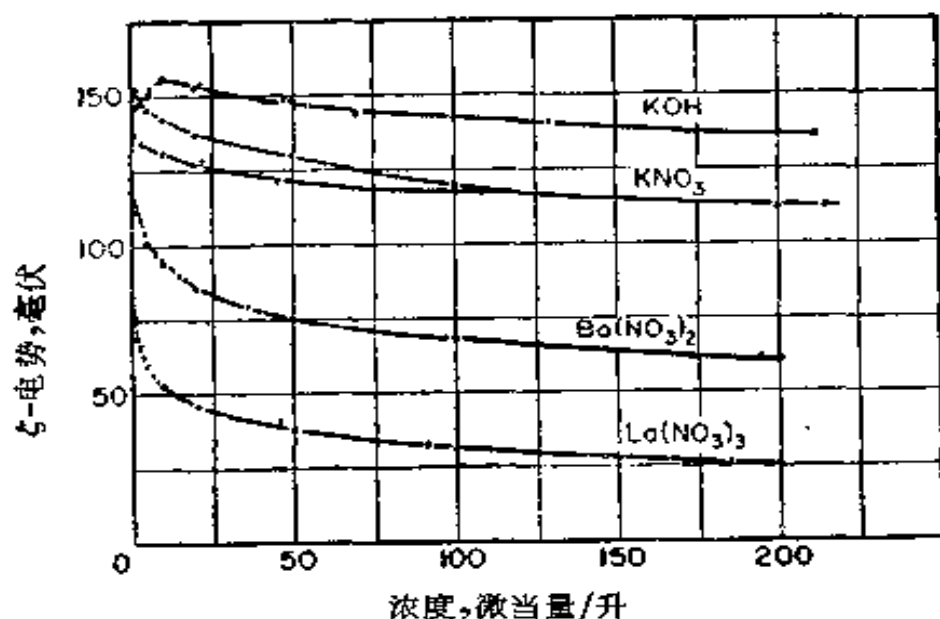


图 IV-7 在 Pyrex 玻璃-电解质水溶液界面上的 ζ 电势

碘化银的 ζ 电势可正可负, 取决于 Ag^+ 或 I^- 的浓度, 其值在 ± 75 毫伏之间, 这说明决定电势的离子的存在可以改变 ζ 电势的符号。金属溶胶一般具负的 ζ 电势, 并不与它们的功函数或是标准电极电势有什么特殊关系, 并且想来或许与覆盖的氧化物偶极层有关。但是, 特种离子可以有强烈的决定电势的效应, 例如在前面指出过的, Cl^- 对金溶胶那样。

在决定胶态质点的稳定性方面双电层系统占有重要的地位。一般认为憎液溶胶是因存在表面电荷而稳定的。二个质点要联结必需要靠近, 而二个双电层起阻碍作用(见 § IV-5 的讨论)。因此 ϕ_0 的变化对这类溶胶的稳定性有显著影响; 例如, 在以硝酸银滴定碘离子时, 一旦加入的银离子稍稍过量就发生了聚沉。表 IV-2 中是 Burton^[25] 的数据, 清楚地说明了在加了 Al^{3+} 的金溶胶溶液中稳定性和 ζ 电势的一般关系。

电解质的效率一般用其絮凝值来度量, 所谓絮凝值是指在某

表 IV-2 金溶胶的絮凝作用

Al^{3+} 的浓度当量/升 $\times 10^6$	电泳速度厘米 ² /伏(秒) $\times 10^6$	稳定性
0	3.30 (向阳极)	无限地稳定
21	1.71	四小时内絮凝
—	0	自发絮凝
42	0.17 (向阴极)	四小时内絮凝
70	1.35	四天内不完全地絮凝

一指定的时间间隔内使溶胶聚沉所需的浓度(例如毫克分子/升)。粗略地说,由一价离子到二价到三价离子,效率增加10倍到100倍;这部分地是因为双电层厚度的降低,但可能主要还是因为电荷较多的离子有较大的进入 Stern 层吸附的能力^[11]。这种价的效应就是著名的 Schulze-Hardy 规则。此外,对于指定价数的离子,其效率也有一定次序,这就是所谓的 Hofmeister 序列,其中絮凝值直接地(或效率反比地)随离子水化半径而变。

聚沉可较为牵强地看作质点间的排斥力降低到小于一般 van der Waals 吸引力时很快发生的现象。对于大的本体,积分 van der Waals 势是与距离的平方成反比的(见 § VI-3A),并可与双电层排斥势相比拟。Levine 和 Bell^[14] 曾用此法将他们对 Stern 层的处理与 Schulze-Hardy 经验规则联系起来。

§ IV-9 电毛细现象

长期以来就知道与电解质溶液相接触的汞的弯曲表面的形式取决于其带电状态^[26], Lippmann 在 1875 年的工作^[27]是电毛细效应最早的广博研究。图 IV-8 是他所用的实验装置大意图。

定性地说,开始时汞表面带正电,然后施加一个电势以降低汞面所带电荷,结果可发现汞柱高度因而也就是汞的界面张力会增加,并经最大值后又下降。图 IV-9 是这类表面张力对应用电势的

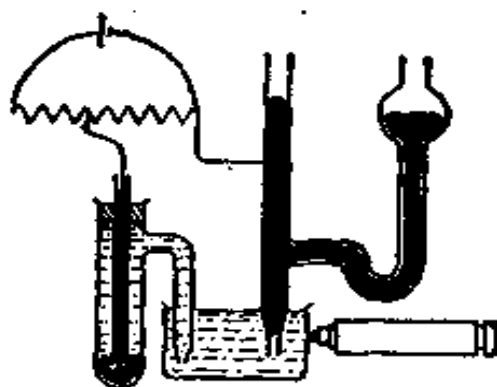


图 IV-8 Lippman 研究电毛细效应的实验装置

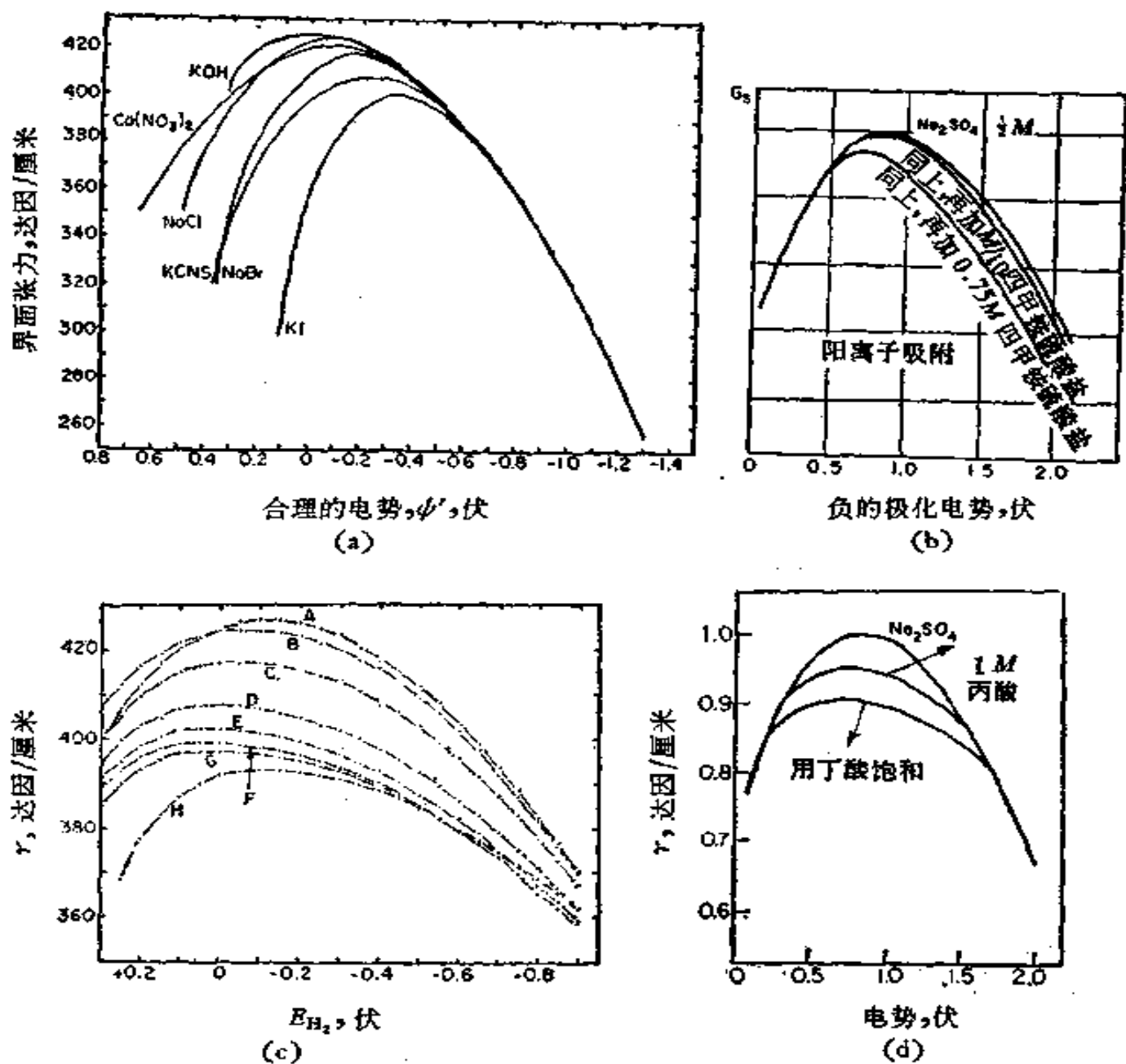


图 IV-9 电毛细曲线

(a) 阴离子的吸附^[20]; (b) 阳离子的吸附^[11]; (c) 溶剂介质变化的影响^[21];
 (d) 非电解质的吸附(引自 T. Reis, *Introduction à la Chimie-Physique des Surfaces*, Vol. I, Dunod, Paris, 1952, p. 216),

粗略的抛物线,也叫作电毛细曲线。对于汞,最大值发生在应用电势为-0.48伏处(在有一种“惰性”电解质,如碳酸钾存在时,并以标准甘汞电极作为汞的参比电极)。

电毛细曲线的左半边叫作上升分支或阳极分支,右半边叫作下降分支或阴极分支。如下面要讨论到的那样,左半边一般对于电解质的阴离子很灵敏,而右半边对于阳离子的性质很灵敏。溶剂的重要变化会影响到整个曲线的形状和位置;对于非离子型溶质,主要影响曲线的中间区。

汞或其他金属的表面必须是极化的,也就是说实质上没有电流越过界面。用了这样的方法,没有化学反应发生,因此毛细效应完全是与界面上电势的变化以及吸附层和扩散层中的相应变化相结合的。

回忆本章前面关于 Stern 和扩散层的理论,可以估计到改变汞-电解质溶液界面的电势将会改变各种离子吸附的多少。电毛细现象研究的一大优点是可以直接测定界面自由能;通过 Gibbs 公式,可计算表面过剩,而从表面张力随外加电势的变化,又可计算表面电荷密度。这样,双电层理论的主要参数就可直接测定了。这就使从别的方面看是模糊不明的电毛细现象转变成为一种能够洞察金属-溶液界面区结构的有力方法。

A. 电毛细效应的热力学

电毛细现象的基本公式是 Lippmann 公式^[27]:

$$(\partial\gamma/\partial E)_{\mu} = -\sigma \quad (\text{IV-53})$$

和有关的公式

$$(\partial^2\gamma/\partial E^2)_{\mu} = -(\partial\sigma/\partial E) = C \quad (\text{IV-54})$$

其中 E 是外加电势, σ 是单位厘米²界面在溶液那一边的电荷量, C 是双电层的微分电容, 下标符号的意思是溶液(和金属相)的组成保持恒定。

许多或多或少地相当的推导可以得出电毛细现象的式(IV-

53), Grahame^[28] 曾作过评论。Lippmann 根据界面类似于平行板电容器的设想建立起他的推导, 这样结合面积和电荷的变化, 可逆功 dG 可得出如下:

$$dG = \gamma d\mathcal{A} + \Delta\phi dq \quad (\text{IV-55})$$

其中 q 是总电荷, $\Delta\phi$ 是电势差, 右边第二项给出了增加电容器上电荷所作的功。保持 γ 和 $\Delta\phi$ 为常数, 将式 (IV-55) 积分, 得:

$$G = \gamma \mathcal{A} + \Delta\phi q \quad (\text{IV-56})$$

再将式 (IV-56) 微分, 并将结果与式 (IV-55) 比较, 即可得:

$$0 = \mathcal{A} d\gamma + q d(\Delta\phi) \quad (\text{IV-57})$$

因 $q/\mathcal{A} = \sigma$, 将式 (IV-57) 重排可得式 (IV-53)。

考虑到更详细的吸附层性质的处理乃利用推导 Gibbs 公式 (§II-5B) 的一般热力学体制, 但在电化学电势和离子品种的表面过剩的处理上有所不同^[14,29,30,31]。此处给出的推导是依照 Grahame 和 Whitney^[31] 的, 式 (II-78) 对于表面过剩量给出第一和第二定律说法的结合:

$$dE^s = TdS^s + \sum_i \mu_i dm_i^s + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{IV-58})$$

又

$$\mu_i = (\partial E / \partial m_i)_{s, v, m_j, \mathcal{A}} \quad (\text{IV-59})$$

或在克分子基础上,

$$\bar{\mu}_i = \partial E / \partial n_i \quad (\text{IV-60})^*$$

因为我们要讨论的相的电荷可以改变, 故化学势 μ_i 已一般化为电化学势 $\bar{\mu}_i$ 。现在的问题是我们欲讨论的是各别的离子品种, 而它们不是独立地变化的, 在现在的处理中, 将金属相的电子当作相依的组分, 其量可因加进或去除带电组分而变, 但始终保持电中性这一条件。这样对于第 i 种带电品种可得:

$$\partial E / \partial n_i = \bar{\mu}_i + z_i \bar{\mu}_e \quad (\text{IV-61})$$

其中 $\bar{\mu}_e$ 是体系中电子的电化学势。Gibbs 公式 (II-82) 变成:

* 原文此式左端为 $\bar{\mu}_i$, 疑有误, 已改正。——译者注

$$d\gamma = -S^{\circ}dT - \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i - \sum_i \Gamma_i z_i d\bar{\mu}_e \quad (\text{IV-62})$$

电化学势 $\bar{\mu}_i$ 现在可用化学势 μ_i 和电势来表示(见 § IV-11):

$$d\bar{\mu}_i = d\mu_i + z_i \mathcal{F} d\phi \quad (\text{IV-63})$$

其中 $d\phi$ 是相的电势的改变(对于不带电的品种, $z_i = 0$, 因此化学势和电化学势是一样的). 因为金属相 α 是在某均匀势 ϕ^{α} 上, 溶液相 β 同样在某 ϕ^{β} 势上, 各组分根据其所处之相分组. 将式 (IV-63) 引入式 (IV-62), 并考虑到上述区别, 可得出:

$$\begin{aligned} d\gamma = & -S^{\circ}dT - \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i - \sum_i^c \Gamma_i z_i d\mu_e - \mathcal{F} \sum_i^{\alpha} \Gamma_i z_i d\phi^{\alpha} \\ & - \mathcal{F} \sum_i^{\beta} \Gamma_i z_i d\phi^{\beta} + \mathcal{F} \sum_i^{\alpha} \Gamma_i z_i d\phi^{\alpha} + \mathcal{F} \sum_i^{\beta} \Gamma_i z_i d\phi^{\beta} \end{aligned} \quad (\text{IV-64})$$

在得出式 (IV-64) 时, 必须记住 $d\bar{\mu}_e = d\mu_e - \mathcal{F} d\phi^{\alpha}$, 因为电子是限制在金属相之内的. 消去一些项并合并一些项后得:

$$\begin{aligned} d\gamma = & -S^{\circ}dT - \mathcal{F} \sum_i \Gamma_i z_i d(\phi^{\beta} - \phi^{\alpha}) \\ & - \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i - \sum_i^c \Gamma_i z_i d\mu_e \end{aligned} \quad (\text{IV-65})$$

或者, 因电中性的要求,

$$\sum_i^c \Gamma_i z_i = \Gamma_e, \quad d\gamma = -S^{\circ}dT - \sigma d(\phi^{\beta} - \phi^{\alpha}) - \sum_i^{c+1} \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{IV-66})^*$$

在上面的公式中, 加和号上的 c 是指加和是对除电子外其他各组分进行的. 式 (IV-65) 中的量 $\mathcal{F} \sum_i \Gamma_i z_i$ 已看作与界面的溶液一边的过剩电荷 σ 是一样的. 但是, 一般而言, 二者并不一定一样, 因为 Γ 与分界面的位置有关. 对于完全极化的表面, 暗示在界面二边

* 式中 σ 在原书中误作 σ . ——译者注

都无离子的品种,分界面的位置就变得不重要了,式(IV-66)即可应用。在温度和组分恒定时,式(IV-66)化为 Lippmann 公式(IV-53);但应指出,式(IV-53)中的 E 指的是外面测定的电势差,而 $\Delta\phi$ 是所论及的二相之间的电势差。这二个量实际上并不一样,但一般可看作只差一个与参比电极和体系中其他接头的性质有关的常数;但是它们的改变则取为一样的,即 dE 可以代替 $d(\Delta\phi)$ 。

我们也可检验 γ 随电解质浓度的变化。对于单一的电解质 Grahame^[28] 给出下式

$$d\gamma = -\sigma dE^- - (\Gamma_+/\nu_+)d\mu \quad (\text{IV-67})$$

$$d\gamma = -\sigma dE^+ - (\Gamma_-/\nu_-)d\mu \quad (\text{IV-68})$$

其中 ν_+ 和 ν_- 代表电解质单位克式量中的离子数,二式中究竟用何者则取决于参比电极对于阴离子还是阳离子是可逆的。在 E 恒定时,式(IV-67)和(IV-68)给出:

$$\Gamma_+ = -\nu_+(\partial\gamma/\partial\mu)_{E^-} \quad (\text{IV-69})$$

$$\Gamma_- = -\nu_-(\partial\gamma/\partial\mu)_{E^+} \quad (\text{IV-70})$$

最后,在中性品种的情形下,通常的 Gibbs 公式可应用于表面张力随浓度的变化:

$$\Gamma_i = -(\partial\gamma/\partial\mu_i)_E \quad (\text{IV-71})$$

在这里和在式(IV-69)到(IV-70)中,分界面的位置都是放在 $\Gamma_{\text{金属}}$ 为零处。这一选择可能使溶剂在紧密层或 Stern 层中的作用变模糊;倘若分界面的位置选定在使金属的表面过剩为零处,则其他的 Γ 将改变,改变的多少与溶液中各组分的克分子分数有关。

B. 实验方法

与电毛细现象有关的各种实验方法可分为:是为测定表面张力与外加电势的函数关系来设计的,还是为直接测定双电层的电荷或是电容而设计的。

图 IV-8 是根据 Lippmann^[27] 的毛细静电计,这是一个经典的而且今天仍是很重要的实验装置,它包括一根立着的管子,此管与

储汞器相连，管的下端是细毛细管；此毛细管通常是稍具锥形的，其直径约为 0.05 毫米。另有一光学系统，例如一个测高仪以观察毛细管中的弯月面。体系的其余部分包括待测的溶液（毛细管即是浸在其中的）、参比电极、电位计线路（借以施加可变电势），测定的是汞柱高度与外加电势 E 的函数关系。因为柱高与表面张力有关，所以重要的是溶液要能润湿毛细管以使汞-玻璃的接触角为 180° ，并能假设弯月面是半球形的，这样可以用式 (I-11) 得到 γ 。

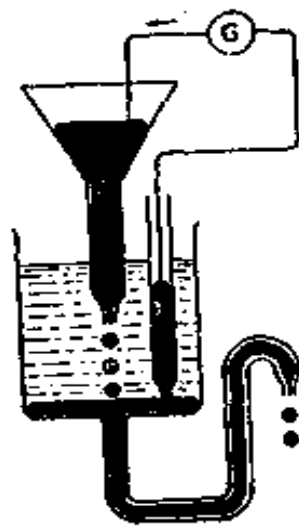


图 IV-10 直接测定表面电荷的 Lippmann 实验装置

通常改变汞的静压或用气体压力使毛细管中的弯月面固定在一参比点^[32]。Koenig^[33]，Hansen 和 Williams^[34]、Grahame 等^[35]都曾对毛细静电计的实验装置作过或多或少的细心研究。更晚近的有 Hills 和 Payne^[36]的工作。现时毛细静电计经常用来测定电容（见后）。

一种适用于固体金属表面的方法是测定气体-溶液-金属接触角随外加电势的改变^[37, 38]。但是其结果的解释会遇到涉及固体表面上的界面张力时的全部复杂因素（见 § VII-5）。

利用图 IV-10 中的装置可以直接测定表面电荷密度 σ ，在此装置中使汞滴稳定地经过溶液而下落。因为对于汞，表面是带正电的，故每滴形成时，电子就经外电路流回储汞器并回到底电极。Lippmann 和晚近 Grahame^[39] 曾叙述过这一实验装置。若将经过

电流计的总库仑数除以滴数,再除以每滴的表面积,即得 σ . 此外,若对滴液电极施加偏压以观察电流的变化,从而可得 σ 随 E 的变化;由此可求出表面张力和滴大小的相应变化.

此外, Grahame^[39] 叙述了一种电容桥,可以直接测定双电层的电容. 在这种情况下,滴的形成速度慢而均匀,同时因为体系的电容随滴的大小而变,所以采用的步骤是计录从一滴落下到下一滴的大小刚好使电容桥平衡的瞬时之间的时间. 这样即可知在此瞬时的电容,并假设液滴经过一连串的球形,即可计算平衡点时的滴面积.

应当指出由 $K = \sigma/E'$ 给出的电容是一种积分电容,其中 σ 可自滴液电极上的电流或自式 (IV-53) 得出, E' 是相对于电毛细极大 (electrocapillary maximum 或 ecm) 的电势,并此处还包涵着假设此电势与横越界面的电势差是同样的. 由式 (IV-52) 给出的微分电容 C 于是也可由下式给出:

$$C = K + E'(\partial K + \partial E'), \quad (\text{IV-72})$$

C. 汞-水溶液界面的结果

倘若假设双电层的作用就象一个有恒定电容 C 的电容器,则电毛细曲线的形状很易计算. 在此情况下,式 (IV-54) 的双重积分给出:

$$\gamma = \gamma_{\text{最大}} - \frac{1}{2} C(E')^2 \quad (\text{IV-73})$$

附带地,对于汞-水界面(不加电解质),一个叫作合理的电势的量 ψ' 规定为 E' ,所以一般地说,若以正常的甘汞电极作参比,则 $\psi' = E + 0.480$ 伏.

式 (IV-73) 是一个抛物线方程,而电毛细曲线的形状的确是近似于抛物线的. 对于有些电解质,如硫酸钠和碳酸钠, $E_{\text{最大}}$ 和 $\gamma_{\text{最大}}$ 十分近于相同,所以一般假设不存在特殊的吸附效应,同时将 $E_{\text{最大}}$ 取为汞-水界面的特征常数(-0.480 伏). 对于多数其他电解质,最大电压会有移动, $\psi'_{\text{最大}}$ 取为 $(E_{\text{最大}} - 0.480)$. 表 IV-3 给出

了一些这种数据^[28]。这类知识主要是 Geary^[40] 的贡献,但在此节所引其他文献中也能找到附加的一些结果。

图 IV-11 是积分电容随 E 的变化,测定的方法是表面张力法和直接测量电容法;结果的一致证实了热力学关系的普遍正确性。如图 IV-12 所示,随着 E 变为更负时,微分电容 C 一般也随之下

表 IV-3 在电毛细极大值的双电层的性质

电解质	浓度, M	$E_{\text{最大}}$	$\phi'_{\text{最大}}$	$\Gamma_{\text{最大}}$, 微库/厘米 ²
NaF	1.0	-0.472	0.008	
	0.001	-0.482	-0.002	
NaCl	1.0	-0.556	-0.076	3.6
	0.1	-0.505	-0.025	1.1
KBr	1.0	-0.65	-0.17	10.6
	0.01	-0.54	-0.06	0.6
KI	1.0	-0.82	-0.34	15.2
	0.001	-0.59	-0.11	1.3
NaSCN	1.0	-0.72	-0.24	14.0
K ₂ CO ₃	0.5	-0.48	0.00	- 2.2
NaOH	1.0	-0.48	0.00	小
Na ₂ SO ₄	0.5	-0.48	0.00	小

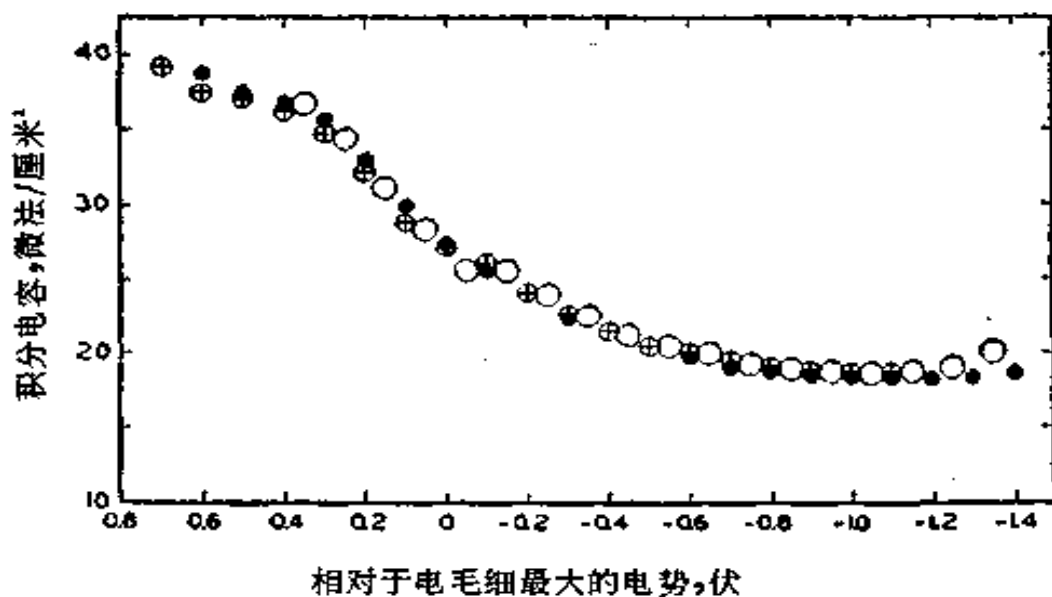


图 IV-11 对于 1N 硫酸钠的双电层积分电容随电势的变化^[28]

● 微分电容的测定结果; ⊕ 电毛细曲线的测定结果; ○ 直接测定结果。

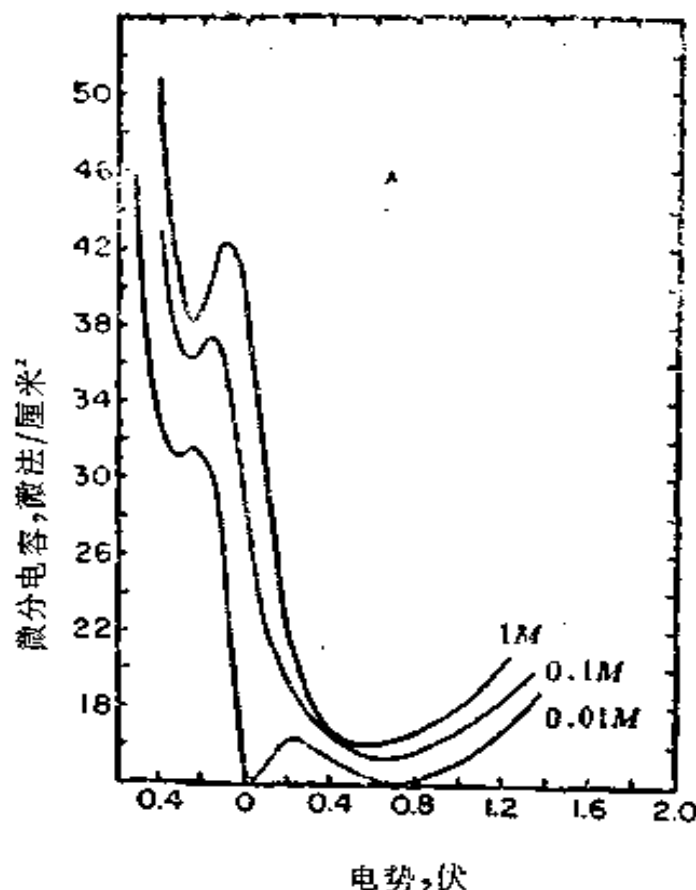


图 IV-12 25°C氯化钠水溶液双电层微分电容随电势的变化^[14]

降,不过在近 $E_{\text{最大}}$ 处可出现最大值或最小值。

在电毛细极大时, $d\gamma/dE$ 为零,因而 σ 也为零(但 C 不是零),故 $\Gamma_{+}^{\text{最大}}/v_{+} = \Gamma_{-}^{\text{最大}}/v_{-}$, 并因

$$d\mu = v_{-}d\mu_{-} + v_{+}d\mu_{+} \quad (\text{IV-74})$$

自式 (IV-69) 和 (IV-70) 可得:

$$d\gamma^{\text{最大}}/d\mu = -\Gamma_{\text{最大}}^{\text{最大}} \quad (\text{IV-75})$$

图 IV-13 是 Grahame 对各种电解质得出的 $\Gamma_{\text{最大}}^{\text{最大}}$ 和 $\phi_{\text{最大}}^{\text{最大}}$ 的关系, 表 IV-3 中是一部分数据。显然,虽然在电毛细极大时无净吸附(带电式的),但仍可吸附适量的中性盐。阴离子吸附增加的次序类似于聚沉研究中的 Hofmeister 序列,显然涉及到了比吸附性质。还可以计算个别离子的表面过剩。利用式(IV-69)可自数据得出量 Γ_{+} , 自式 (IV-53) 可得 σ , 二者之差即可得 Γ_{-} 。详细内容可参看 Grahame 的文章。

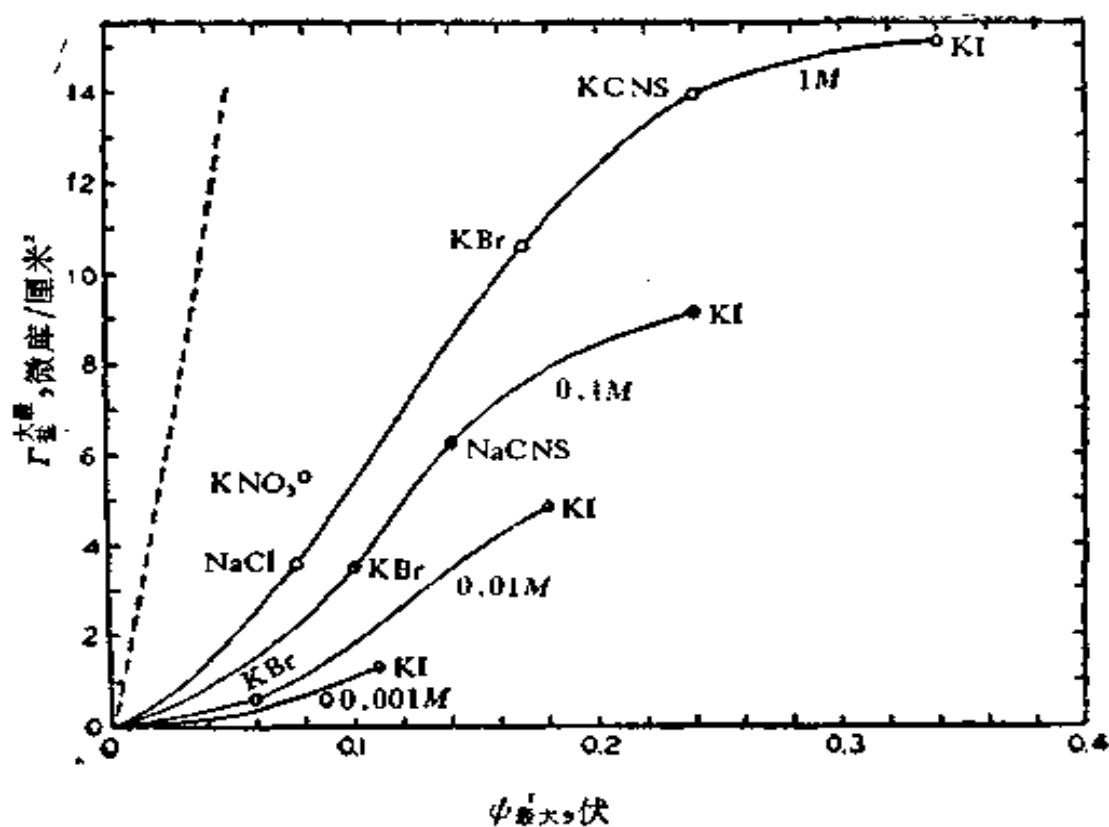


图 IV-13 $\Gamma_{\text{最大}}$ 随 $\psi_{\text{最大}}$ 的变化^[28]

图 IV-12 所示的这类数据阐明了靠近电化表面的许多特定效应。图 IV-14 画出了几种被普遍地接受的图象。界面可以化学吸附与界面带同样电荷的离子，在此例中是阴离子；这些离子是去水化的，同时内 Helmholtz 平面 (IHP) 经过它们的中心。其后是 Stern 层，主要是静电吸附的阳离子，外 Helmholtz 平面 (OHP) 经过这些离子的中心。注意大部分界面为溶剂水所占据；甚至对于高度带电的界面，吸附离子的表面浓度仍是相当低的——典型的数值是 100 埃²/离子。表面层中的溶剂分子是高度定向的；结果是它们的有效偶极矩相当低。

著者对于象图 IV-14 这样的描绘要提出一点警告。在后面 (§XIII-4B) 将指出在被吸附物扰动的意义上，液体表面可以是不均匀的。为什么汞表面不应当较好地看作是带“窝”的而不是平面的，看来没有特别的理由。又 IHP 和 OHP 仅仅是平均电性质的平面；在表面层中吸附离子附近的位置和只有溶剂存在的位置上实

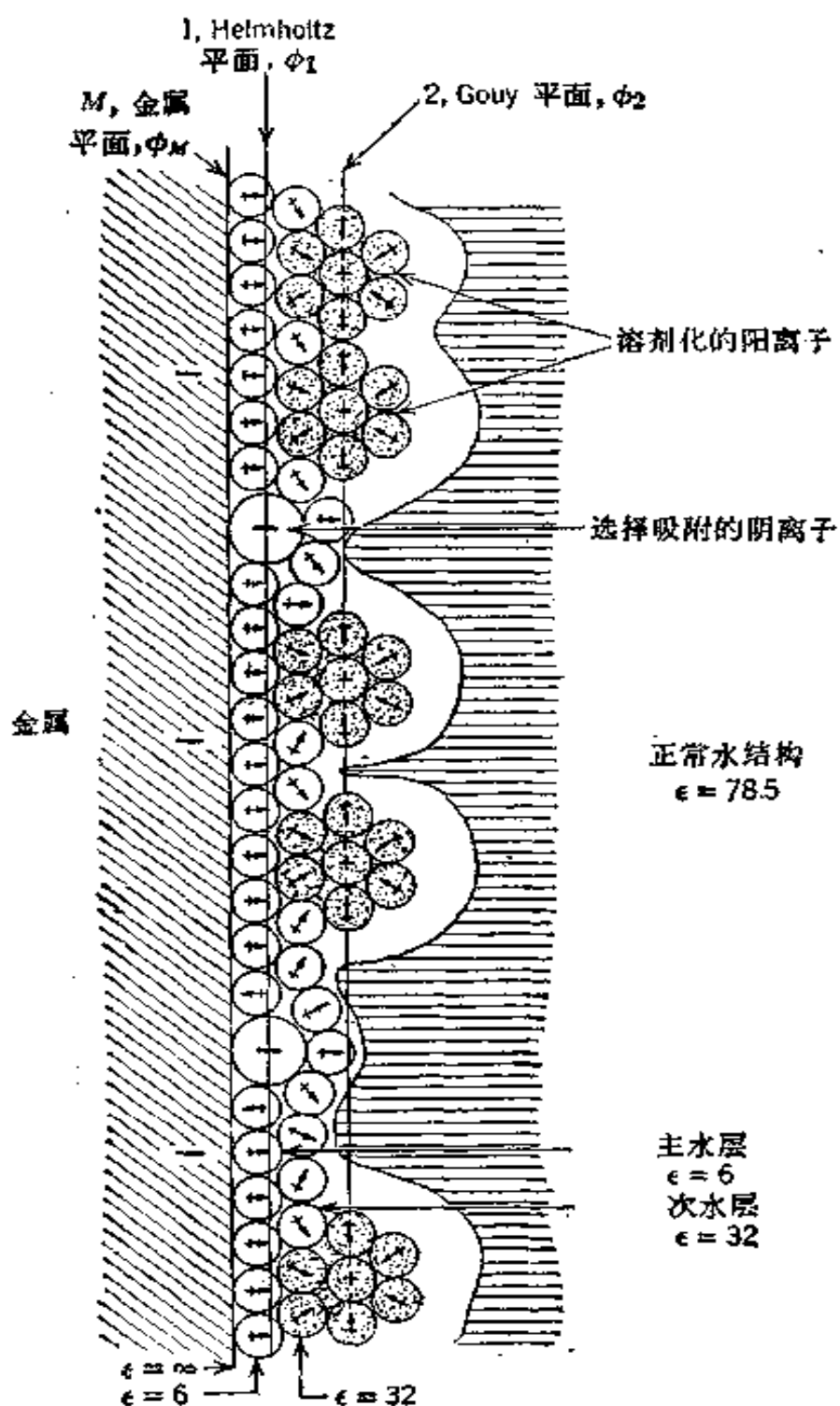


图 IV-14 双电层详细模型^[41]

实际的局部电势,若能测定的话,必定有很大不同。

D. 不带电的溶质和溶剂的变化之影响

倘若介质的一般性质发生了变化,则整个电毛细曲线的位置和形状都会

受到影响。这可以用图 IV-9(c)来说明,此图是在各种成分的水-乙醇混合介质中 0.01 N 盐酸溶液的结果^[31,32]。用式 (IV-71) 得出的甲醇的表面吸附总是正的,其随溶液组成的变化关系类似于溶液-空气界面上的性质。

Gouy 对加入有机物的影响作过大量的测定,介质通常是 0.5 M 硫酸钠,得到了各种脂肪酸、胺、醇、卤化物等的结果,图 IV-9(d) 是脂肪酸的结果。在 e_{cm}^* 或附近吸附达极大, Butler^[43] 用电场中极化率为 α_0 的有机分子顶替极化率为 α_w 的水的功进行了处理。这一功项,从而有利于吸附的水的差别在 e_{cm} 处最小。晚近 Frumkin 和 Damaskin^[44] 也讨论过这类问题。

E. 其他电毛细体系

金属相不是纯汞时的电毛细效应数据颇为分散。Frumkin 等^[45] 报告了如铊或镉的汞齐的电毛细曲线,一般的效应是最高点向右移,而 Koenig^[30] 曾讨论了对于界面上金属溶质的吸附的热力学处理。液体镱的曲线与汞的相似,同样也向右移;这个体系和其他体系如涉及作为电解质的熔盐体系都曾为 Delahay^[13] 评论过。晚近的研究是 In-Hg 电解质界面上的吸附作用^[46]。

F. 二相间的电势差

在这里应简要提到与二相间电势差的估计相连系的问题。在下节中关于这点还要详细讨论,在此处只谈电毛细曲线与此问题的关系。一种吸引人的议论是:因为在电毛细极大时 σ 为零,因此二相间的电势差也是零。倘若 是这种情况,那么汞和水(相对于正常的甘汞电极)之间的绝对电势差将是 0.48 伏。

但是,在 e_{cm} 时金属相的电势不能期望恰好和溶液相中的一样,同时其差别将依赖于溶剂的性质。问题是在金属-溶液界面上产生电势效应的溶剂偶极子和其他效应并不是简单的静电性质。

§ IV-10 带电的固-液界面

自从此书的第二版之后,关于带电的固-液界面性质已作了许

* 指图 IV-9(d) 中曲线的最高点。——译者注

多工作。有一些问题与汞-液界面有关。在此处不能直接测定界面张力,电毛细曲线是用间接方法得到的。二种主要的方法如下。第一种方法是对于导电固体的,这时可将其作为电极来研究(见§ IV-11D)。可以用各种技术测定界面区的电容与电势、电解质等的关系。在第二种方法中,固体可以是一种细分散的悬浮体——基本上是胶态相。绝对的界面电势不能直接测定,但其变化则可定量地通过改变决定电势的离子浓度而做到。又通过电泳可测定 zeta 电势,所得结果可用来对界面电势进行近似处理。最后,细分散的固体对直接测定电解质和其他品种的吸附量而言有足够的表面积。

A. 电极-溶液界面

引用二个例子以说明典型的数据和技术。图 IV-15 表明一个多晶的铁电极在高氯酸钠溶液中的微分电容对电压的曲线,是用电势对时间的示波示踪(在微秒的时间标度上)加上电压脉冲来测定的。图 IV-15 中的峰 A 是吸附水分子的贡献,峰 B 是放氢反应中的化学过程的结果。

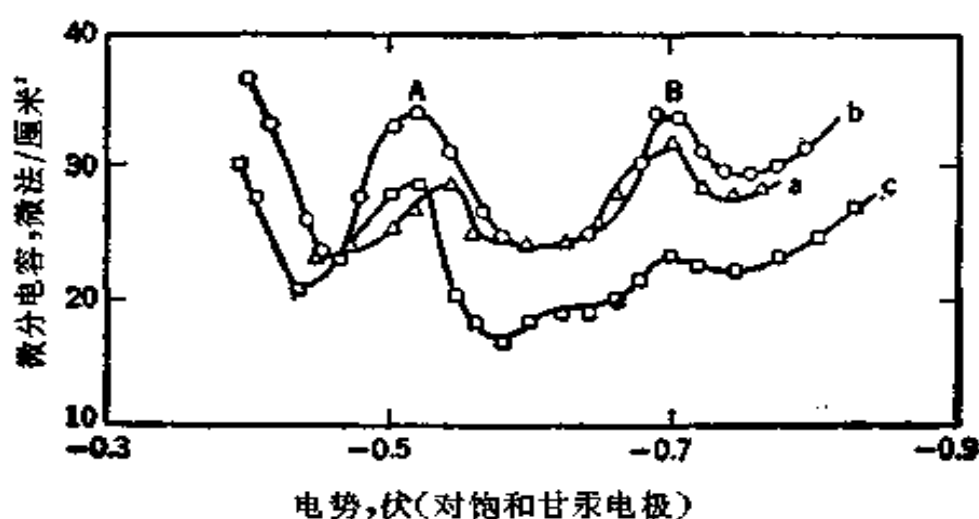


图 IV-15 多晶铁在高氯酸钠溶液 pH6.6 时的微分电容对电势的曲线^[47]
曲线 ab 和 c 分别代表盐浓度为 1.0M、0.05M 和 0.04M 的结果。

通常有兴趣的是外加电势以使界面上的电荷为零(pzc), Bockris

等^[48] [亦见 Bockris 和 Reddy^[49]] 比较了测定 pzc 的三种方法 [自式 (IV-53), 这也就是电毛细曲线极大时的电势], 甚至在一个电极的小面积上发生的吸附也可以用放射性标记的吸附物进行测定, 中性吸附物分子在 pzc 时应显示吸附最大(或最小)。在 pzc 时界面电容应经过最低点, 同时有意思的是, 看来金属-电解质溶液界面的摩擦作用在 pzc 时经过极大值, 对于四种金属 Ag、Au、Ni 和 Pt 的测定结果表明, 三种方法得出的 pzc 值近似地相同。

B. 卤化银-溶液界面

关于卤化银-溶液界面的许多工作都是涉及胶态悬浮液的; 制备单分散卤化银溶胶已取得相当的成功^[50], 因此可以在完全确定的界面上进行研究。有一些证据指示界面上的电荷状态及其随溶液中银离子或卤离子浓度而变化的情形由于卤化银的半导体性质而复杂化。例如, 缺陷的存在(见第五章)使扩散双电层可以存在于固相中。

卤化银溶胶的聚沉作用取决于吸引力和排斥力之间的平衡。关于这个作了许多研究的课题将在第六章中讨论。

§ IV-11 电势的类型和涉及二相时电势差的意义

A. 电势的各种类型

在这一章和前一章中曾提到过各种电势, 此节讨论它们之间的相互关系。主要的问题是某些类型的电势差在可从操作上来确定的意义上是有其物理的意义的, 而另一些只能比较含糊地提到, 它们本质上是纯属概念性的, 并且不能用实验确定。

例如, 很容易确定真空中二点之间的电势差; 这可用 Coulomb 定律求出单位电荷自一点转移到另一点所需之功而完成。相似地, 空间中某点的电势, 可以自无限远处将单位电荷移至该点所需之功给出。这类定义就是所谓的 Volta 电势 ψ , 这是恰在相外的电势, 或实际地说约在相外 10^{-3} 厘米处的电势。规定它是将单

位电荷自无限远处移至紧挨表面之处所需功的 $1/e$ 。用同样的方式，我们可以定义都在一指定相中的二点之间的电势差为将单位电荷自一点移至另一点时所需之功。有一个例子就是 ζ 电势或体相溶液和带电质点的切变层之间的电势差。

在相内的静电势，亦即将单位电荷自无限远的真空移入相中所需电功的 $1/e$ ，叫作 Galvani 电势或内电势 ϕ 。相似地，二相之间的静电势差是 $\Delta\phi$ 。但此量有点奥妙。若欲通过使电荷在真空中自无限远处移至相中以测量一物质的 $\Delta\phi$ ，则功包括二部分，第一部分是使电荷刚好移至表面外边的功，给出的是 Volta 电势；第二部分是使电荷横越相边界进入内部的功，给出的是表面电势跃 χ 。这种情况可以图 IV-16 说明。 ϕ 、 ϕ 和 χ 的关系于是很简单：

$$\phi = \chi + \phi \quad (\text{IV-76})$$

上面所述它们之间的区别是 Lange 提出的^[50]。

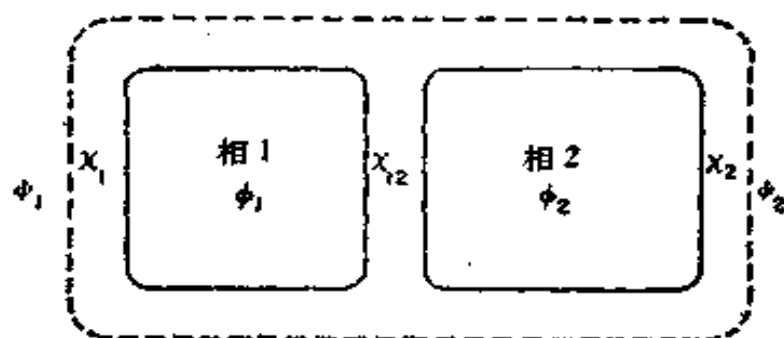


图 IV-16 在二相体系中的 Volta 电势 ϕ 、Galvani 电势 ϕ 和表面电势跃 χ ^[50]

问题是 ϕ 虽然表观地规定如上，但却对绝对的实验测定不敏感。困难在于涉及的单位电荷实际上必须是某种物理实体，如电子或离子。当某种实际的带电品种被输运横越界面时涉及的功除了静电功外，还涉及 van der Waals 力、交换力、象力等等的化学功项。Verwey^[51] 曾对 χ 作了理论的估算(亦可见^[49])，得出水-真空界面的 χ 为 -0.5 伏，其物理的含意是表面分子是以氢朝外定向的。

电化学势 $\bar{\mu}_i^a$ 定义为将 i 品种自真空移入 α 相的总功，同时实验上也是如此定义的。它可分为化学功 μ_i^a ，即化学势和静电功 $z_i e \phi^a$ ：

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_i^{\alpha} &= \mu_i^{\alpha} + z_i e \phi^{\alpha} \\ \bar{\mu}_i^{\beta} &= \mu_i^{\beta} + z_i e (\chi^{\alpha} + \phi^{\alpha})\end{aligned}\quad (\text{IV-77})$$

因为 ϕ^{α} 可以实验测定, 所以为了方便, 可定义另一电势叫作真实电势 α_i^{α} :

$$\alpha_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i e \phi^{\alpha} \quad (\text{IV-78})$$

或

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \alpha_i^{\alpha} + z_i e \chi^{\alpha} \quad (\text{IV-79})$$

所以 $\bar{\mu}_i$ 、 α_i 和 ϕ 是实验上可确定的, 而表面电势跃 χ 、化学势 μ 和二相间的 Galvani 电势差 $\Delta\phi = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha}$ 则否。虽然 $\bar{\mu}_i$ 已定义了, 但唯一的变化只是将一个带电品种自一相移至另一相的实验却有实际困难; 通常是在一个可逆过程中保持电中性, 故转移的是一对品种, 例如一个正离子和一个负离子; 所以测定的是它们的电化学势变化之和。一种重要的特殊情况是 i 品种在二种组成相同的相之间的化学电势差为:

$$\bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha} = z_i e (\phi^{\beta} - \phi^{\alpha}) = z_i e (\phi^{\beta} - \phi^{\alpha}) \quad (\text{IV-80})$$

因此处 $\mu_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha}$ 和 $\chi^{\beta} = \chi^{\alpha*}$ 。

最后, 二相之间的 Volta 电势差即第三章中讨论过的表面电势 ΔV :

$$\Delta V = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha} \quad (\text{IV-81})$$

在下一节中要提到的另一电势是热离子功函 Φ , $e\Phi$ 给出了从金属中最高能级取出一个电子到金属外一点所需之功, 我们可写出:

$$\Phi = \mu + e\chi \quad (\text{IV-82})$$

虽然某些电势, 如二相间的 Galvani 电势差, 不能在实验上很好定义, 但它们的变化有时能与确定的实验量相关。例如在电毛细现象的情形中, 将电势 E 加在相边界上令其暗示发生了相应的 $\Delta\phi$, 亦即 $dE = d(\Delta\phi)$ 。还可指出, 将带电品种的电化学电势分为化学的和静电的部分实际上是一种人为的办法, 对于热力学

* 严格而论, 二相电势不同不可能有相同的化学组成。不过, 改变 1 毫升物质的静电势 1 伏仅约取 10^{-17} 克分子的电子或离子, 因此涉及的误差很小。

的处理并非严格必要, Brønsted^[52] 和 Guggenheim^[53] 曾将其作为一种有用的方法以分离出带电品种的一般特点, 这些带电品种的自由能依赖于存在的电场值. 关于各种电势的进一步讨论, 可参考 Butler^[54], Adam^[55], de Boer^[56] 的工作. Case 等^[57] 近来有一篇关于真实电势的测定和 χ 的估算的文章.

B. Volta 电势、表面电势差和热离子功函

金属的热离子功函可相当精确地测定, 关于这个课题已有广泛的文献. 例如, 金属能自动发射电子, 因为电子逃逸空间的倾向比金属的正离子要大得多. 最后达到的平衡状态是金属上积聚的正电荷足以阻止更多的电子离开. 另一方面, 若一金属丝带负电, 电子将从它流向阳极; 发射的速度与温度有很大关系, 自此温度依赖性可以计算 ϕ ^[58]. ϕ 也可自电子的光电发射的温度系数或自发射的长波长极限得出. 这些测定的性质表明 ϕ 代表的是能量而不是自由能.

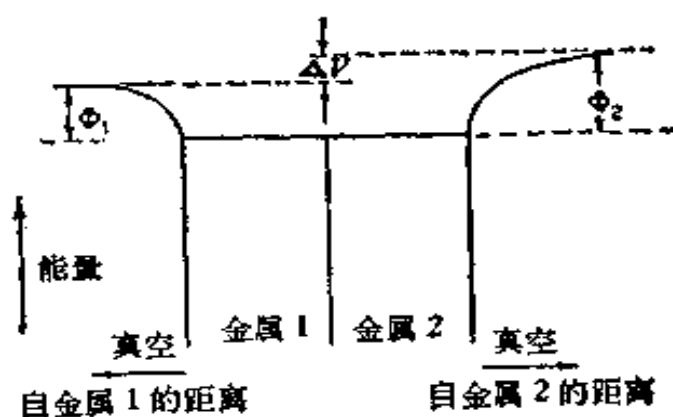


图 IV-17 表面电势差 ΔV

当二种不同的金属连接在一起, 如图 IV-17 所示, 瞬时之间会有电子从电子功函较小的金属流向另一电子功函较大的金属, 以使电子的电化学势变成一样. 对于二种金属 α 和 β ,

$$\bar{\mu}_e = -e(\phi^\alpha + \psi^\alpha) = -e(\phi^\beta + \psi^\beta) \quad (\text{IV-83})$$

Volta 电势差 ΔV ——此书中叫作表面(或接触)电势, 则为

$$\Delta V = \psi^\alpha - \psi^\beta = \phi^\beta - \phi^\alpha \quad (\text{IV-84})$$

第三章中联系单分子膜讨论过的就是这一电势差，因为它完全是发展于二相之间的空间之中，故并不涉及相边界电势的不确定性。

对于液体上的膜，可直接测定 ΔV 而不是经过热离子功函的测定。但是，就象吸附膜对 ΔV 的巨大影响那样，它也必影响 ϕ 。对于金属，吸附的气体对 ΔV 的影响很易通过功函变化的测定来研究，现时此法已得到广泛的应用(见 §V-6B)。吸附气体对真空管的性能有重要作用，这方面的实际价值曾促进了 Langmuir 早期许多有关钨上化学吸附的工作。

半导体是一类特殊的物质，其表面效应是十分重要的。虽然将其作为一类来讨论不属本书的范围，但在联系其他材料时半导体物质的结果常常要提到。Holmes^[59] 曾编过一本有关半导体电化学的专论。

C. 电化学势和电极电势

此处不能详细讨论电化学和电极电势的课题，但简要介绍与此书的课题有关的方面也许是有帮助的。

参考 Donnan 平衡 (§ III-11B 和 III-14)，以及下面用电化学势所进行的处理可能是有用的。情形如图 IV-18 所描述的，其中隔膜将二电解质溶液分开为 I 和 II，二溶液都含溶剂 S 和电解质 M^+ ， A^- 。隔膜可以透过这些品种，但不能透过 N^{++} 品种， N^{++} 只存在于溶液 I 中。

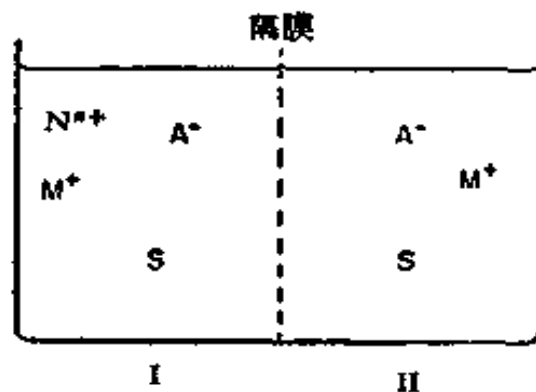


图 IV-18 Donnan 平衡

平衡条件是:

$$\bar{\mu}_M^I = \bar{\mu}_M^{II}, \quad \bar{\mu}_A^I = \bar{\mu}_A^{II}, \quad \bar{\mu}_S^I = \bar{\mu}_S^{II} \quad (\text{IV-85})$$

同时,对于电中性

$$n(N^{z+})^I + (M^+)^I = (A^-)^I, \quad (A^-)^{II} = (M^+)^{II} \quad (\text{IV-86})^*$$

因为在隔膜二边溶剂浓度不同,将有一渗透压差,假设溶液是理想的,式(IV-85)变为:

$$RT \ln(M^+)^I + \mathcal{F} \phi^I = RT \ln(M^+)^{II} + \mathcal{F} \phi^{II} \quad (\text{IV-87})$$

$$RT \ln(A^-) - \mathcal{F} \phi^I = RT \ln(A^-)^{II} - \mathcal{F} \phi^{II} \quad (\text{IV-88})$$

$$RT \ln(S)^I + P^I V_s = RT \ln(S)^{II} + P^{II} V_s \quad (\text{IV-89})$$

[在式(IV-87)和(IV-88)中的 PV_s 项已略去)。式(IV-87)和(IV-88)结合可得

$$(M^+)^I(A^-)^I = (M^+)^{II}(A^-)^{II} \quad (\text{IV-90})$$

式(IV-90)和(IV-86)结合得

$$(M^+)^I[(M^+)^I + n(N^{z+})^I] = (M^+)^{II}(A^-)^{II} \quad (\text{IV-91})$$

它决定了离子分布;式(IV-87)和(IV-88)也给出

$$\begin{aligned} \Delta\phi = \phi^I - \phi^{II} &= \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{(M^+)^{II}}{(M^+)^I} \\ &= \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{(A^-)^I}{(A^-)^{II}} \end{aligned} \quad (\text{IV-92})$$

其中 $\Delta\phi$ 是 Donnan 电势。最后,自式(IV-89)

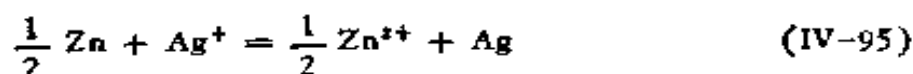
$$\pi_{\text{Don}} = (P^I - P^{II}) = (RT/V_s) \ln(S)^{II}/(S)^I \quad (\text{IV-93})$$

其中 π_{Don} 是渗透压。

我们现在简要地考虑电极电势的内容。有一个时期著名的 Nernst 公式用电极中金属的“溶解压力”来处理,但较好的是直接考虑流过 1 Faraday(\mathcal{F}) 时伴随的净化学变化,同时将电功与自由能变化等同起来。这样,对于电池



净电池反应是



* 原文为 $n(N^{z+})^I + (M^+)^I = (A^-)^I(M^+)^I = (M^+)^{II}$, 疑有误,已改正。——译者注

和

$$-\mathcal{E}E = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2}\mu_{Zn}^{Zn} - \mu_{Ag^+}^{Ag^+} + \frac{1}{2}\mu_{Zn^{2+}}^{Zn^{2+}} \quad (IV-96)$$

其中右上角的符号代表涉及的相。式(IV-96)可缩写为:

$$\mathcal{E}E = \Delta\mu_0 - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}^{1/2}}{a_{Ag^+}} \quad (IV-97)$$

式(IV-97)可以用更详细的方式导出,考虑在 Zn' 和 Zn'' 端的电子的电化学电势之间的差,化学电势是相等的,给出 $\Delta\phi$ 并因而得 E 。于是

$$\bar{\mu}_e'' - \bar{\mu}_e' = -(\phi'' - \phi') = -\mathcal{E}E \quad (IV-98)$$

因为电子是处于平衡中,

$$\bar{\mu}_e' = \bar{\mu}_e^{Zn} \quad \bar{\mu}_e'' = \bar{\mu}_e^{Ag} \quad (IV-99)$$

又在每个电极中,电子、金属离子和金属原子是处于平衡的:

$$\frac{1}{2}\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn^{2+}} + \bar{\mu}_e^{Zn} = \frac{1}{2}\mu_{Zn}^{Zn} \quad (IV-100)$$

$$\bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag^+} + \bar{\mu}_e^{Ag} = \bar{\mu}_{Ag}^{Ag} \quad (IV-101)$$

于是

$$-\mathcal{E}E = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2}\mu_{Zn}^{Zn} - \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag^+} + \frac{1}{2}\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn^{2+}} \quad (IV-102)$$

此外,因在二相中的金属离子之间成平衡,

$$\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn^{2+}} = \bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{S_{Zn^{2+}}}, \quad \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag^+} = \bar{\mu}_{Ag^+}^{S_{Ag^+}} \quad (IV-103)$$

将式(IV-103)代入式(IV-102)给出式(IV-96),因为

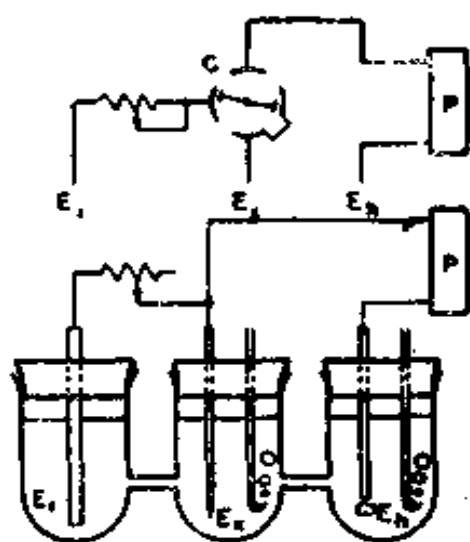
$$\frac{1}{2}\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{S_{Zn^{2+}}} - \bar{\mu}_{Ag^+}^{S_{Ag^+}} = \frac{1}{2}\mu_{Zn^{2+}}^{S_{Zn^{2+}}} - \mu_{Ag^+}^{S_{Ag^+}}$$

此法多为 Guggenheim^[13]所用,看来是煞费苦心的,但在比上述更为复杂的情形,它是极其有效的。

D. 不可逆电极现象

一种普通和重要的现象就是所谓的超电压,即在实验中发现,为了在一个电化学电池中通过适当的电流常常需要应用比电极的可逆电势要大些的电势。图 IV-19 所示的是一种研究超电压的简单方法。通过电路 E_1-E_x 使所希望的电流通过被研究的电极 E_x ,

在 E_x 的电势变化用电位计电路 $E_x - E_0$ 测定。既可测定电流通过电路 $E_1 - E_x$ 时的电势，也可通过旋转向器或闸流管电闸，在刚断开电流之后进行测定。



C-换向器 P-电位计

图 IV-19 测定超电压的实验装置

超电压效应可粗略地根据由来分为三种主要类型。第一种是，无论何时电流流过时电极上即有化学变化，同时相应地在附近溶液中的物质就有局部聚集或耗竭。这一效应，叫作浓度极化作用，可以是严重的，但通常可通过适当的搅拌将其消除。第二种超电压是当有适当的电流流过时由 Ohm 定律电势降引起的。这一效应在电流小时不很重要，并可进一步通过电路 $E_x - E_0$ 减小之，只要将电极 E_0 制成探针形式并安置在靠近 E_x 和面向 E_1 的反面。换向器法也是设计成消除 Ohm 超电压的。最后一种最有意义的超电压效应是电极反应本身某主要步骤是慢的，推测是由于涉及到某种活化的化学过程，一般说来，这三类超电压现象进一步的区别是，一关掉极化电流，Ohm 电流就立即停止，浓度极化作用以复杂的方式慢慢衰减，而活化极化作用常是指数地衰减的。

现在只考虑第三类超电压，涉及一种金属及其在溶液中的离子的多数电极是相当地可逆的，并为产生适当的超电压需要颇高

的电流密度。实际上,这一效应主要是联系气体电极研究的,特别是氢超电压。在此情况下,只要颇小的电流流过(微安/厘米²)即可产生相当大的效应,这一效应是以引起可见的氢释出的超电压表示的;其值自镀铂的铂基本上为零(对于光滑的铂为 0.09)至汞的 0.78 伏。

电极动力学的第一个定律是 Tafel 在 1905 年^[60]观测到的,他发现超电压 η 随电流密度 i 按下式变化:

$$\eta = a - b \ln i \quad (\text{IV-104})$$

其中 η 对阴极过程是负的,对阳极过程则是正的。

此定律可用简单的方法解释如下。考虑反应



是活化的。则正向速度是

$$R_f = i_f = (kT/h)e^{-\Delta G_f^{\circ*}/RT}(O) \quad (\text{IV-106})$$

其中 $\Delta G_f^{\circ*}$ 是标准活化自由能。相似地对于反向速度

$$R_b = i_b = (kT/h)e^{-\Delta G_b^{\circ*}/RT}(R) \quad (\text{IV-107})$$

现在假设 $\Delta G_f^{\circ*}$ 包括化学的部分和电的部分,而只有后者受电极电势变化的影响。特殊的假设是

$$\Delta G_f^{\circ*} = (\Delta G_f^{\circ*})_{化} + \alpha \mathcal{F}(\phi_M - \phi_S) \quad (\text{IV-108})$$

也就是说,金属和溶液相之间电势差的某分数 α 对活化能有贡献,系数 α 即谓之传递系数(见 [49])。于是

$$i_f = (kT/h)e^{-(\Delta G_f^{\circ*})_{化}/RT} e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)(\phi_M - \phi_S)}(O) \quad (\text{IV-109})$$

象式 (IV-109) 这样的公式就叫作 Butler-Volmer 公式^[49]。平衡时,在二个方向上有相等而相反的电流, $i_f^{\circ} = i_b^{\circ} = i^{\circ}$ 。根据式 (IV-109) 表观交换电流 i° 将是

$$i^{\circ} = (kT/h)e^{-(\Delta G_f^{\circ*})_{化}/RT} e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)(\phi_M^{\circ} - \phi_S)}(O) \quad (\text{IV-110})$$

其中 $(\phi_M^{\circ} - \phi_S)$ 现在是电极上的平衡电势差。结合式 (IV-109) 和 (IV-110) 可得:

$$i_f = i^{\circ} e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)(\phi_M - \phi_M^{\circ})} = i^{\circ} e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)\eta} \quad (\text{IV-111})$$

式 (IV-111) 可写成下形式

$$\ln i = \ln i^{\circ} - (\alpha \mathcal{F}/RT)\eta \quad (\text{IV-112})$$

重排之后即得 Tafel 公式。

设想决定速度的步骤实际上是从外 Helmholtz 平面中的品种 O (在相对于溶液的电势 ϕ_2 上) 到类似位置的品种 R, 则处理可以作得更详细。其效果是使 i° 依赖于 ϕ_2 的值, 因而依赖于双电层中的任何变化。这种类型的分析可以为电极反应的动力学图象作出一些细致的解释, 并也联系到此章的一般课题。

自 Tafel 公式的实验斜率测定的 α 有助于决定电极过程中决定速度的步骤。例如在水的还原释出 H_2 气的过程中, 倘若慢步骤是 H_3O^+ 与金属 M 反应形成表面氢原子 $M-H$, 则可望 α 约为 $1/2$ 。另一方面, 倘若慢步骤是二个氢原子表面化合以形成 H_2 , 这是一个二级反应, 则 α 应为 2 (见 [49])。

§ IV-12 习 题

1. 请证明式 (IV-12) 可写成等当的形式:

$$y = 2 \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh(y_0/4)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh(y_0/4)} \right] \quad (\text{IV-113})$$

2. 导出式 (IV-14)。

3. 导出式 (III-109) (包括证明系数 6.10)。

4. 图 IV-2 指出 $\psi-x$ 曲线的斜率在 Stern 层和扩散层之间的过渡区是增加的, 而图 IV-4 则指出是降低的。其中只有一种是正确的! 哪个对? 为什么?

5. 试自 Gouy-Chapman 公式导出扩散双电层微分电容的一般公式, 作表面电荷密度 σ 对此电容的曲线。指出在什么条件下你的公式可还原为简单的 Helmholtz 公式 (IV-17)。

6. 用 Gouy-Chapman 理论, 求导数

$$(\partial\psi_0/\partial \ln z_0)_\sigma$$

指出在什么条件下此导数应等于 $-kT/e$ 。Esin 和 Markov 效应包括实验测定的此系数可比 $-kT/e$ 更负得多, 并且这个实验还曾用来推论出存在一种分立的电荷效应 (见 [10])。试问通过什么定性的或物理的论证能得出此结论?

7. 今有圆形金属板面积为 5 厘米², 将其平行地置于距离溶液表面 d 处,

就象在测定表面电势时那样。温度为 25°C。

(a) 首先, 假设溶液-空气界面的 ψ_0 为 60 毫伏, 试计算 ψ 与 x 的关系, x 是在空气那边与表面的垂直距离。假设空气有 10^4 离子/毫升 (对这部分不考虑板)。试绘出你的结果。

(b) 若 $d = 2$ 厘米, 又板的 ψ_0 也是 60 毫伏, 试用式 (IV-31) 计算板与溶液间的排斥势。在此例中公式的假设有效吗? 解释之。

(c) 若将板当作表面电势测定用的探针, d 为 1 厘米, 试计算溶液-空气界面对表面电势的贡献。

8. 对于双电层排斥作用, 用 Langmuir 近似条件计算 20°C 时水中的颗粒多大时双电层排斥能应等于 kT , 设若颗粒之间的距离为 100 埃。

9. 对 25°C 时的水, 式 (IV-38) 可写成

$$\xi = 12.9\nu/X$$

请指出 ξ 、 ν 和 X 必须是什么单位。

10. 已经指出过流动电势是喷气飞机中的一个问题。设有介电常数为 10、粘度为 0.02 泊的碳氢化合物燃料, 在 20 大气压的传动压力下泵出。设在导管与燃料之间的电势是 150 毫伏, 燃料中的离子浓度相当于 $10^{-4}M$ 的 NaCl。试作必要的合理假设以计算流动电势。注意: 小心考虑使用的单位。

11. 试通过计算证明式 (IV-44) 之后的例中之数字。

12. 试通过计算证明式 (IV-80) 后注脚中的说法。

13. 25°C 的纯水在 10 大气压下流经石英管流时, ξ 为 150 毫伏, 试计算预期的流动电势 E 。

14. 设某盐 MX (1:1 型) 吸附在汞-水界面时服从 Langmuir 公式:

$$x/x_m = bc/(1 + bc)$$

其中 x_m 为可能的最大吸附量, 在 $c = 0.2M$ 时 x/x_m 为 0.5。略去活度系数效应, 试计算 25°C 时 0.01M 盐溶液在电毛细管最大时汞-水界面张力的值。

15. 虽然结果并无很严格的物理意义, 但作为一个练习, 试计算钠离子的 ξ 电势, 已知 25°C 时它在水中的当量电导为 50 厘米²/(当量)(欧姆)。

16. 将图 IV-11 中的积分电容对 E' 曲线半定量地转换为电荷密度 σ 对 ψ' 曲线。图中的点来自三种类型的实验测定。试解释清楚在每种实验中, 为得到 σ 对 ψ' 曲线, 需要什么数据和用此数据做什么。这三类实验测定结果的相符说明了什么? 解释这是否证实 ψ' 的确是正确的绝对界面电势差。

17. 试导出对于电毛细现象研究有用的下述公式:

$$r_+ = -v_+ \sigma (dE^- / d\mu)_r$$

18 Sparnaay^[9] 指出倘若包括第一水化层在内, 则排斥体积量 B^{++} 、 B^{-} 和 B^{+-} 可以相当大; 有可能达几百埃³。作为一个练习, 假设 ψ_0 为 25 毫伏和 ψ 由式 (IV-12) 给出, 温度为 25°C, 溶液是 1:1 的 0.01M 电解质。试以式 (IV-3) 计算 ρ 与 x 的关系, 然后再用式 (IV-33) 进行计算, 其中 $B^{++} = 500$ 埃³、 $B^{-} = 200$ 埃³ 和 $B^{+-} = 300$ 埃³。

一般参考文献

- J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- J. A. V. Buder, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, London, 1951.
- P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York, 1965.
- D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
- E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Interscience, New York, 1949.
- H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold, New York, 1950.
- G. Kortüm, *Treatise on Electrochemistry*, Elsevier, New York, 1965.
- H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Elsevier, New York, 1952.
- J. Th. G. Overbeek, *Advances in Colloid Science*, Vol. III, Interscience, New York, 1950.
- M. J. Sparnaay, *The Electrical Double Layer*, Pergamon Press, New York, 1972.
- E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.

原始参考文献

- [1] G. Gouy, *J. Phys.*, **9**, No. 4, 457 (1910); *Ann. Phys.*, **7**, No. 9, 129 (1917).
- [2] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, No. 6, 475 (1913).
- [3] P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, **24**, 185 (1923); P. Debye, *Phys. Z.*, **25**, 93 (1924).

- [4] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.
- [5] H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Elsevier, New York, 1952.
- [6] H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electric Solutions*, Reinhold, New York, 1950.
- [7] K. J. Mysels, *An Introduction to Colloid Chemistry*, Interscience, New York, 1959.
- [8] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
- [9] M. J. Sparnaay, *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 65 (1972).
- [10] M. J. Sparnaay, *The Electrical Double Layer*, Pergamon Press, New York, 1972.
- [11] I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **6**, 873 (1938); R. Defay and A. Sanfeld, *J. Chim. Phys.*, **60**, 634 (1963).
- [12] K. J. Mysels and M. N. Jones, *Disc. Faraday Soc.*, **42**, 42 (1966).
- [13] J. Lyklema and J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **16**, 595 (1961).
- [14] S. Levine and G. M. Bell, *J. Colloid Sci.*, **17**, 838 (1962); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1408 (1963).
- [15] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York, 1965.
- [16] J. Th. Overbeek, *Advances in Colloid Science*, Vol. III, Interscience, New York, 1950, p. 97.
- [17] N. von Smoluchowski, *Bull. Int. Acad. Polon. Sci., Classe Sci. Math. Nat.*, **1903**, 184.
- [18] P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **57**, 430 (1953).
- [19] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1963.
- [20] A. J. Rutgers and P. Nagels, *Nature*, **171**, 568 (1953).
- [21] U. Saxén, *Wied Ann.* **47**, 46 (1892).
- [22] P. Mazur and J. Th. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **70**, 83 (1951).
- [23] P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **57**, 430 (1953).
- [24] J. Th. G. Overbeek and P. W. O. Wijga, *Rev. Trav. Chim.*, **65**, 556 (1946).
- [25] E. F. Burton, *Phil. Mag.*, **11**, No. 6, 425 (1906); **17**, 583 (1909)
- [26] W. Henry, *Nicolson's J.*, **4**, 224 (1801).
- [27] G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 494 (1875).
- [28] D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).

- [29] A. Frumkin, *Z. phys. Chem.*, **103**, 55 (1923).
- [30] F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.*, **38**, 111 and 339 (1934).
- [31] D. C. Grahame and R. B. Whitney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1548 (1942).
- [32] R. Parsons and M. A. V. Devanathan, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 673 (1953).
- [33] F. O. Koenig, *Z. phys. Chem.*, **154**, 454 (1931).
- [34] L. A. Hansen and J. W. Williams, *J. Phys. Chem.*, **39**, 439 (1935).
- [35] D. C. Grahame, R. P. Larsen, and M. A. Poth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2978 (1949).
- [36] G. J. Hills and R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 317 (1963).
- [37] 見 S. R. Craxford and H. A. C. McKay, *J. Phys. Chem.*, **39**, 545 (1935).
- [38] A. Frumkin, "Couche Double," *Acta Sci.*, No. 373 (1936).
- [39] D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1207 (1941).
- [40] G. Gouy, *Ann. Phys.*, **6**, 5 (1916); **7**, 129 (1917).
- [41] J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, and K. Müller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **274**, 55 (1963).
- [42] K. W. Bewig and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1804 (1964).
- [43] J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A122**, 399 (1929).
- [44] A. Frumkin and B. B. Damaskin, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, eds., Butterworths, London, 1954.
- [45] A. Frumkin and A. Gorodetskaja, *Z. phys. Chem.*, **136**, 451 (1928).
A. Frumkin and F. J. Cirves, *J. Phys. Chem.*, **34**, 74 (1930).
- [46] R. Narayan and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1426 (1971).
- [47] H. Vaidyanathan and N. Hackerman, *Electrochimica Acta*, **16**, 2193 (1971).
- [48] J. O'M. Bockris, S. D. Argade and E. Gilead, *Electrochimica Acta*, **14**, 1259 (1969).
- [49] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- [50] 見 E. Lange and F. O. Koenig, *Handbuch der Experimentalphysik*, Vol. 12, Part 2, Leipzig, 1933, p. 263.
- [51] E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. Chim.* **61**, 564 (1942).

- [52] J. N. Bronsted, *Z. phys. Chem.*, **A143**, 301 (1929).
- [53] E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Interscience, New York, 1949;
J. Phys. Chem., **33**, 842 (1929).; **34**, 1540 and 1758 (1930).
- [54] J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, London, 1951.
- [55] N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
- [56] J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, Macmillan, New York, 1935.
- [57] B. Case, N. S. Hush, R. Parsons, and M. E. Peocer, *J. Electroanalyt. Chem.*, **10**, 360 (1965).
- [58] N. K. Adam, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, London, 1958; see also Ref. 56.
- [59] P. J. Holmes, ed., *The Electrochemistry of Semiconductors*, Academic Press, New York, 1962.
- [60] J. Tafel, *Z. phys. Chem.*, **50**, 641 (1905).

第五章 固体的表面

§ V-1 引 言

A. 固体的表面流动性——熔结

根据定义，固体是坚硬和抗压的物质。原则上当然可以表面自由能和总能量作为固体表面的特征，但显然毛细现象的普通方法在此处不很有用。这些方法毕竟都取决于测定与平衡表面或等势表面相联系的性质，如 Laplace 公式 (I-7) 给出的那样。一般说，固体在力的作用下会以弹性的方式发生变形，同时它的形状更多地是决定于其过去的历史而不是表面张力的力。

但实用上说，通常看作固体的物质可以具有足够的塑性，至少能缓慢地流动。在这种情况下，则可以应用各种经改变的毛细现象方法。例如，细铜丝在其熔点附近时会缩短（甚至在负荷时亦然，只要负荷不大），自应变速度为零时的应力可算出表面张力为 1370 达因/厘米^[1]。另外，金属或其他固体的熔结过程可能是因为它们具有一些体相和表面的流动性。例如，通常在某一压力下将金属粉末加热至熔点以下某温度，即可发现颗粒发生了熔化，如图 V-1 所示。虽然看来构成主要推动力的是表面张力（而不是外加的压力），但如所预期的，实际上问题相当复杂。一方面是表面上的原子性质并不都一样；处于碎裂的粗糙不平区域的原子就比具有正常最近邻数目的原子有更高的能量，并具有比平均值较高的表面能和表面流动性。另外，因为有这种微观的和分子的粗糙性，所以开始时颗粒之间的实际接触面积很小，看来即使是平稳地全面加压，也会产生超过屈服值的局部压力，从而导致粗糙不平区域发生塑性变形。

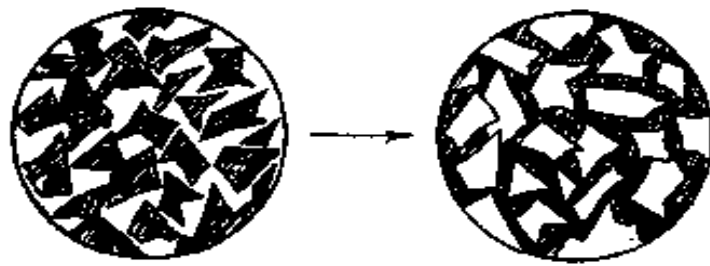


图 V-1 熔结现象

除了这种局部的压力效应外,在涉及熔结的温度下,一般说体相和表面扩散都变得可观了.例如将刮过的银表面加热到熔点附近,表面的刮痕会填满^[2],又若将铜或银小球放在同种金属的平表面,同样加热到熔点以下某温度时,小球和表面之间的缝隙也会填满^[3].当然,“加热”一词是相对的.在 -10°C 的小冰球若相互接触,即发生相互连结;详细研究此过程的动力学,结果指出根据不同的条件,过程的发生可以是体相扩散或者是表面扩散^[4,5]. Herring^[6]和 Kuczynski^[7]曾评论了金属中的熔结.

考虑固体的表面原子预期是如何流动的这个问题是具有启发性的.根据 § II-2 中的作法,我们首先考虑物质的蒸发-凝结平衡.根据气体分子运动论,每秒钟撞在 1 厘米^2 表面上的分子数为

$$Z = P(1/2\pi MRT)^{1/2} \quad (\text{V-1})$$

对于室温下的饱和水蒸气, Z 约为 1×10^{22} 分子/厘米²·秒,在平衡时此值为同样的蒸发速度值所平衡.由此可得出结论:分子在水-气界面上的平均寿命约为 1 微秒.现在若将同样的考虑应用于极不挥发的金属如钨上,室温下钨的蒸气压估计为 10^{-10} 大气压,则 Z 约为 10^{-17} 原子/厘米²·秒,表面原子的平均寿命约达 10^{32} 秒!即使对于更易挥发得多但仍是难熔的金属,室温下表面原子的寿命仍极长.和熔结一样,这当然也是相对的.铜在 725°C 时估计蒸气压为 10^{-8} 毫米汞^[8],由此可估计表面寿命为 1 小时.低熔点固体,如冰、碘和各种有机固体,其表面寿命可与低温度下的液体相比拟.

对于扩散速度也有相似的一般图象.对于 725°C 时的铜,体

相自扩散系数约为 10^{-11} 厘米²/秒^[9], 应用 Einstein 公式

$$D = x^2/2t \quad (\text{V-2})$$

其中 x 是时间 t 内 Brown 运动的平均位移, 由此可知位移为 100 埃时约需时 0.1 秒. 但在室温时, 则需时约 10^{27} 秒, 因为在此例中扩散的表观活化能约为 54 千卡/克分子. 表面扩散是扩散过程的第二类型, 并且在表面化学的效应中常比体相扩散更重要. 在 700°C 附近铜上的表面扩散就相当显著了^[10], 同时因其活化能较低, 故在重要的温度区间内有成为主要输运过程的倾向. 用场发射显微镜(见 § V-6C) 研究, 发现温度只要达到可察觉固体表面蒸发时的温度的 1/2 时, 表面徙动就变得显著了. 最后, 对于接近熔点的固体, 表面区实际上是似液的^[11].

由此可见, 固体表面的性质有很大的范围. 多数经常在室温下(即远低于它们的熔点温度)研究的固体属于难熔类. 对于这些固体, 表面原子相对地是不流动的, 不过相对于平衡或准平衡位置仍有振动; 表面主要为其过去的历史所规定, 并且不能用毛细现象的平常方法来研究. 在温度接近熔点时, 固体显示出表面流动性, 不仅以与蒸气相及内相输运的形式, 而且可能特别是以表面区中的侧面流动性这种形式.

B. 过去的历史对于固体表面条件的影响

难熔固体表面原子的不流动性或至少是大规模上的不流动性的后果是: 表面能量和表面的其他物理性质很大程度上取决于物料的近期历史. 晶体的干净解理面具有与同样物料经研磨或磨蚀后的表面不同的(可能较低)表面能, 与经过热处理的也不相同. 特别是磨光(polishing)会激烈地影响表面的性质. 在磨光和磋磨(grinding)中涉及的力学方法颇不一样; 磋磨必须使用与要擦损的表面一样硬或更硬的物料, 而磨光用物料相对地是软的(例如红粉或氧化铁), 同时在磨光时最好用软的物质如皮革或纤维作背材.

电子衍射是研究固体表面区有价值的一种工具, 采用低能电子, 其在固体中的射程仅几十埃, 故所得衍射图主要是表面区的^[12, 13]. 例如, 用此技术

的研究结果指出, 磋磨主要导致表面的机械磨损, 但其分子的结晶性并无很大变化; 磨光则可留下相当深的近于非晶态的表面层。这种磨光后的表面层一般叫作 Beilby 层, Beilby 曾指出在显微镜下此层是非晶态的, 并具有粘性液体的膜的一般外观, 不仅能将表面覆盖得很平滑, 而且能流入象裂缝或伤痕等表面不规则处^[16, 17]。近来 Raether^[16] 得出结论认为 Beilby 层实际上是微晶的, 但晶体如此之小以致所得的干涉图接近于非晶态物质的。

当用溅射法(通过用样品作为气体放电中的阴极)去除磨光层时, 电子衍射图逐渐显示出体相晶态物质的特征。用手工抛光的金的情形中, 约在去除 20 埃深的表面层后才显示出体相的衍射图, 虽然磨光层中有极小部分需去除约 500 埃深的表面层才能将它除去, 而用手工磨光的镍, 约需去除 40 埃深的表面层才能使衍射图上不出现扩散环, 从来福枪射出的镍制弹丸则约需去除 150 埃深的表面层^[17]。这种微晶的或非晶态的层是不稳定的, 故有老化过程。这可以 Cochrane^[18] 的实验来说明, 他将一薄层金涂在镍上, 将此层磨光然后除去之, 以电子衍射法作检定, 开始时扩散的衍射图逐渐变为晶状金的衍射图。用火烧磨光的玻璃表面很快地变为反玻璃化的(即不透明), 同时表面区类似于晶态石英而不是非晶态的^[19]。

关于摩擦的工作(见第十章)指示当表面与表面相互间滑动时, 表面之间接触点的局部温度很易接近较易熔物质的熔点, 故磨光层看来是通过软化而形成的, 如果说不是金属表面真地发生瞬时熔化而引起的话^[20]。因此有效的磨光剂可以是软的物料, 但必须具有比被磨光的物料更高的熔点。

金属的冷加工也会影响表面区的性质。例如, 将铁、铜和铝的表面先机械磨光, 然后在磷酸或过氯酸浴中电磨光, 所得 Beilby 层电子衍射图扩散光轮的特征表明更近于金属或金属氧化物正常晶体的衍射图^[21]。显然, 电磨光的表面有近于正常的性质。

表面缺陷构成了表面条件依赖于历史的另一个方面。实际的晶体不是完美的; 它们可以由滑脱面连接起来的微晶区组成的, 或是由完好晶体包围起来的不规则晶格组成的。不规则性可以涉及额外的或缺少的层, 或很普遍的螺旋或螺旋位错^[22, 23]。这种不理想性和位错会在表面上留下痕迹, 并可用许多方法进行研究。晶体的 20% 体积为位错所占^[23]或能量积储在位错中超过了晶体的表面能都并非特殊情况。在很平常的制备中位错在表面涌出的数目可达 10^7 — 10^6 /厘米²。

上面的讨论说明固体表面的历史如何影响表面的性质。另一方面, 表面不完美的分布可在某种程度上为吸附这类过程可逆地影响, 这在以后将得到

证明(见 § V-4C), 因此即使是难熔固体也不能安全地认为表面原子的位置是固定的。最后一点是必须记住固体表面是极易污染的; 对于可以直接测定表面张力的液体汞, 表面污染的重要性和易于发生是十分明显的。对于固体的表面, 污染的鉴定不那么容易; 较早期的表面化学的整个领域根据近代超高真空和表面净化技术的知识已作了修正。

在考虑测定固体表面性质的某些方法和测定的结果之前, 我们先在下面二节中简要地讨论有关固体表面能量的理论的情况。

§ V-2 晶体的热力学

A. 表面张力和表面自由能

与液体的情况不同, 固体的表面张力并不一定等于表面应力。Gibbs^[25] 指出, 前者是形成单位面积的表面时消耗的功(换句话说, 可叫作表面自由能, 见 § I-1 和 I-2), 而后者涉及的是拉伸表面时消耗的功。将一种单原子物质的新鲜表面的形成过程设想为分为二步是有益的: 第一步是固体或液体裂开并暴露出新的表面, 而原子仍保持在与原来在体相时同样的位置上; 第二步是表面区的原子重排至最后的平衡位置。对于液体, 二步并作一步发生; 但对固体而言, 第二步可因表面区的不流动性而发生得很慢。因此, 对于固体有可能将表面区拉伸或压缩时只改变表面区中原子之间的距离而不改变原子的数目。

在第二章中, 表面自由能和表面应力是作为相等的处理的, 二者都用形成额外的单位表面之能量来讨论的。现在希望考虑表面应力独立的力学定义。设若表面为一垂直于表面的平面所切割, 则为了维持切面二边的原子处于平衡, 必须对它们施以一定的外力。单位长度上此种力的总和即为表面应力, 而沿相互垂直地切割的二个表面应力之和的一半等于表面张力。(与此相似, 在液体中三个主应力之和的三分之一等于其静压力。)对于液体或各向同性的固体, 此二表面应力相等; 但对非各向同性的固体或晶体却不然。在这种情况下, 局部的表面应力或拉伸张力可以 τ_1 和 τ_2 代表

之。

Shuttleworth^[26] 给出表面自由能和拉伸张力之间的关系如下：对于各向异性的固体，若在二个方向上面积的增加为 dA_1 和 dA_2 ，如图 V-2 所示，则自由能的总增加为对抗表面应力的可逆功，即

$$\tau_1 = G^s + A_1(dG^s/dA_1) \quad \text{和} \quad \tau_2 = G^s + A_2(dG^s/dA_2) \quad (\text{V-3})$$

其中 G^s 是单位面积的自由能。若固体是各向同性的，则式 (V-3) 可化为：

$$\tau = \frac{d(A G^s)}{dA} = G^s + A dG^s/dA \quad (\text{V-4})^*$$

对于液体，式 (V-4) 最后一项为零，故 $\tau = G^s$ (或 $\tau = \gamma$ ，因为我们可互换地应用 G^s 和 γ)；对于固体，若面积的变化 dA 发生时始终保持表面构型平衡，则同样也是如此。因此在可逆条件下拉伸一金属线暗示内部原子将按需要移至表面，以致表面积的增加并不引起比表面性质的任何改变。但是，若拉伸是在没有建立充分平衡的条件下进行的，则将有表面应力存在，其值与 γ 不同，相差的多少与时间有关，并取决于 $A dG^s/dA$ 项。

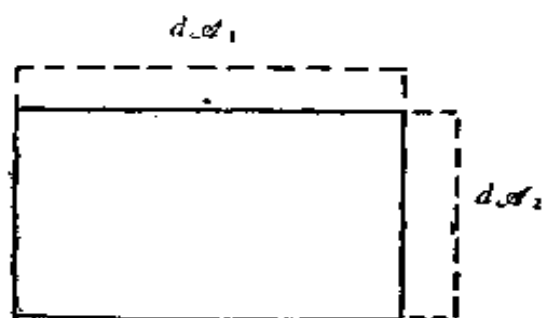


图 V-2

利用式 (V-3) 或 (V-4) 可以计算固体的表面应力，对于 0°K 时^[26] 的稀有气体和卤化碱晶体曾作过这类计算(见 §V-3B, C)。例如对于 NaCl 算出的 γ 为 155 尔格/厘米²，而 τ 是负的，-130 达因/厘米。Dunning^[22] 曾指出 τ 的

* 原文此式等号右边误印为： $G^s + A dG^s/dA$ ，已改正。——译者注

负值暗示在小晶体中应存在膨胀体积应变，但 Nicolson^[27] 根据 NaCl 小晶体晶格常数的测定引出了正值的 τ 。因为理论的计算须经过许多近似，故可能不正确；另一解释是小晶体中的膨胀应力可因位错的出现而缓和。一个理想的立方晶体会因压缩的表面应力 (τ 是负的) 而变形，图 V-3(a) 相当于对立方体每边施以拖拉的结果。这一应力可为成排的缺少了原子行列的位错，如图 V-3(b)，或为表面上的空缺，如图 V-3(c)，所缓和^[28]。因此看来对于表面应力和表面自由能值不相等的非平衡表面，除了代表体相不完美性的表面涌现作用外，这也是表面不完美性的一个来源。表面缓和与平衡应力的能力与温度有很大关系。Burton 和 Cabrera^[29] 认为只有在某一特征温度 T_c 以上，表面原子才能跳到晶体平面的顶上产生分子的粗糙度。 T_c 代表一种表面熔点，粗略地为体相熔点的 1/2；它很可能与 Tatomann 温度或熔结的速度变为可察觉时的温度有关。

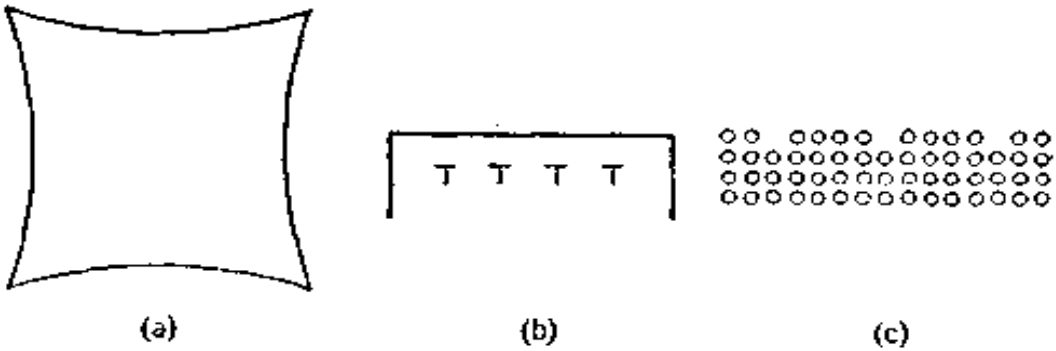


图 V-3 通过位错缓和表面应力的 Herring 机理^[27]

B. 晶体的平衡形状

晶体的平衡形状是一个有意义的问题。因为不同晶面的表面自由能通常是不同的，所以问题就变为对于特定体积的晶体怎样的形状才能使总表面自由能最低。Wulff^[30] 给出了准几何的一般解，并可用下述几何的结构来描述。

已知各种晶面的表面自由能，自一公共点出发绘出一组向量，各向量的方向垂直于各晶面，长度正比于表面自由能。在各向量的终点作垂直于此向量的平面，这样即可找到一个几何图形，其边完全由一组特定的面所造成，这些面不与任何其他晶面相交。其步骤可以图 V-4 来说明，其中是一个 γ_{10} 为 250 尔格/厘米

和 γ_{11} 为 225 尔格/厘米的二维晶体。注意最适宜的形状是用二种晶面所作出的。对于给出的特定表面张力, 在使全 (11) 边正方形晶体的角变圆以减小其周长时, 对自由能是有利的。注意习题 4。

Wulff 定理的说法是: 对于一个平衡的晶体, 内部存在一点, 其与第 i 面的垂直距离 h_i 正比于 γ_i 。当然, 这就是构成图 V-4 的基础。

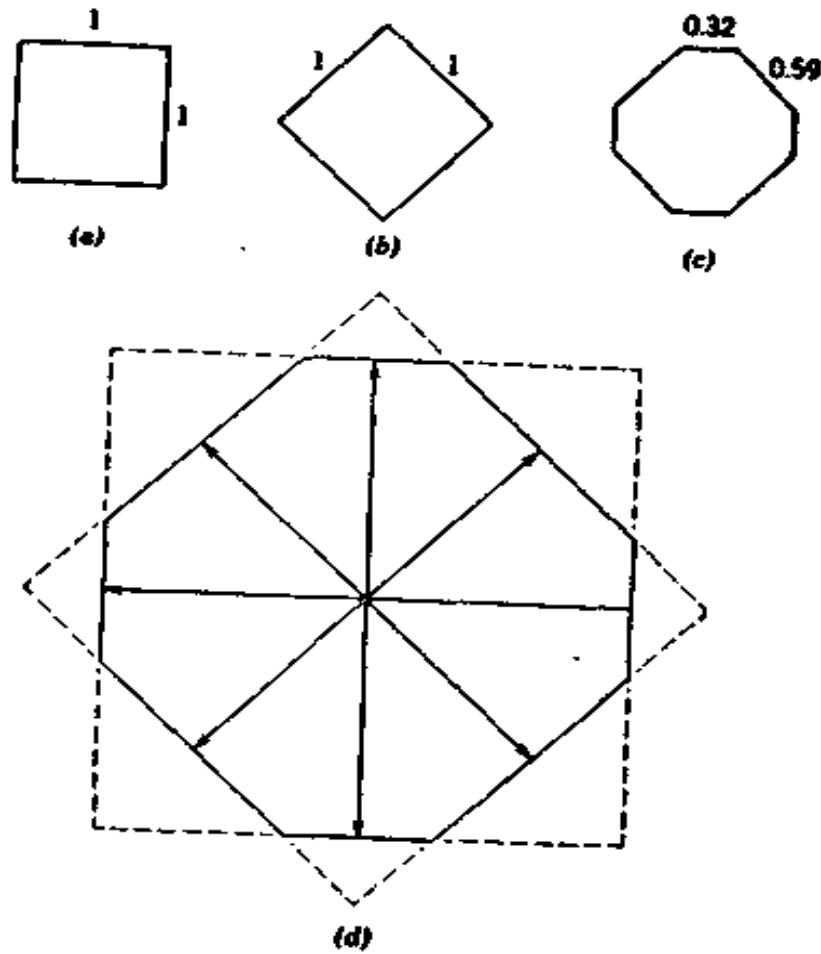


图 V-4 一个假定的二维晶体的构象

- (a) 只有 (10) 型平面, 对于 1 厘米² 面积的晶体, 总表面自由能为 $4 \times 1 \times 250 = 1000$ 尔格。
- (b) 只有 (11) 型平面, 对于 1 厘米² 面积的晶体, 总表面自由能为 $4 \times 1 \times 225 = 900$ 尔格。
- (c) 根据 Wulff 结构的形状, 1 厘米² 晶体的总表面自由能为 $[4 \times 0.32 \times 250 + 4 \times 0.59 \times 225] = 851$ 尔格。
- (d) 只考虑 (10) 和 (11) 型面的 Wulff 结构。

Herring^[31] 虽然同意 Wulff 结构, 但却指出不能期望实际的晶体会有限尖锐的棱, 并得出结论说实际的平衡曲率半径可很小。近来 Benson 和 Patterson^[32] 给出了 Wulff 定理的分析证明。寻找这种自由能最小的多面体

看来实际上是会发生的。例如在岩盐^[33]和金属^[34]中开始时不规则的洞穴加热时假设成规则的形状。倘若足够小的话,则不规则的晶体在退火时取平衡的形状^[35]。

因为晶体的惯态可由动力学和其他非平衡效应来决定,故可发生实际晶体的晶面不是 Wulff 结构的平衡晶面。例如,倘若(100)面是稳定的或单一的面,但通过譬如研磨,实际的面与(100)面偏离一小角,名义上可描述为($x11$)面,其中 x 是一大数;则若此面分解为一组(100)和(010)的阶梯,就会发生自由能的局部降低。对于指定的面是否应自动发生这种局部分解已作出了一般的判断标准^[36]。

C. Kelvin 公式

给出弯曲表面,因而也就是小液珠的蒸气压增量的 Kelvin 公式(II-20),应也能应用于晶体。于是

$$RT \ln P/P^\circ = 2\gamma\bar{V}/r \quad (\text{V-5})$$

因为实际晶体的形状是多面体的,因此会暴露出表面张力不同的晶面,所以问题在于应当用 γ 和 r 的什么值。在联系到图 V-4 时曾指出, Wulff 定理说对于一个平衡晶体的所有晶面 γ_i/r_i 是不变的。在图 V-4 中, r_{10} 是(10)面组内接圆的半径, r_{11} 是(11)面组内接圆的半径(亦见 [37])。式(V-5)也可应用于小晶体的溶度(见 § VIII-2)。

对于相对地对称的晶体,式(V-5)的应用可近似地取 γ 和 r 的平均值。设 β 是压缩系数,则横越界面的压力变化可写成

$$-\beta\Delta P = \Delta V/V^\circ = 3\Delta r/r \quad (\text{V-6})$$

与式(I-8)结合可得:

$$\Delta r = -\frac{2}{3}\beta r \quad (\text{V-7})$$

§ V-3 表面能和表面自由能的理论估算

A. 共价键晶体

随着固体类型的不同,计算表面能量的理论方法也不同。可

能最简单的是晶格位置为原子所占的共价键晶体；在这种情况下不必考虑长程的相互作用。这种计算类型的一个突出例子是金刚石表面能的计算。Harkins^[38]认为在 0°K 时的表面能简单地是破坏通过 1 厘米²的全部键所需能量之半，即

$$E^s = \frac{1}{2} E_{\text{内键}}$$

图 V-5 是金刚石的单位晶胞，由图可见若解理面平行于(111)面，则将破坏三个键。自(111)面间距离 2.32 埃和金刚石的密度 3.51 克/毫升，可计算得每厘米²上有 1.83×10^{15} 个键；若取键能为 90 千卡/克分子，则最后可计算得表面能为 5650 尔格/厘米²。对于(100)面，其值为 9820 尔格/厘米²。因为这些都是 0°K 的数据，所以计算得出的数值也就是该温度下的表面自由能。

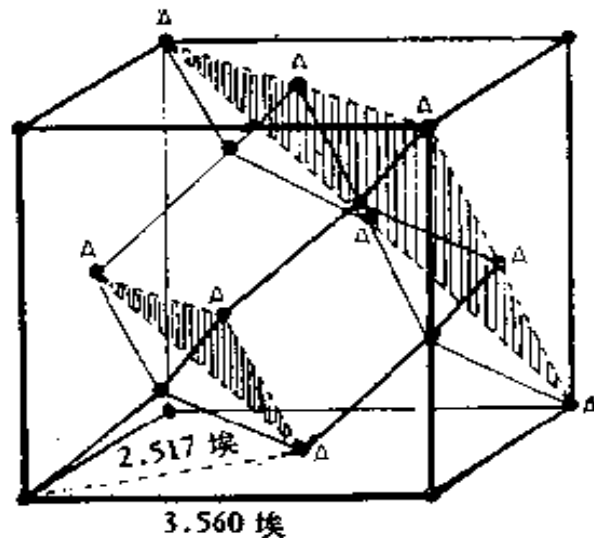


图 V-5 金刚石的结构^[38]

Harkins 估计金刚石的 T_c 约为 6700°K，同时利用式 (II-10) 发现 25°C 时熵的校正可略去不计，因此上面的数值也近似于室温下的表面自由能。但因没有考虑表面扭变，所以这些数值并不严格正确(见 §V-3B, 3C)。

B. 稀有气体晶体

通常固体主要是通过 van der Waals 力或通过 van der Waals 力和 Coulomb 力的结合而结合在一起的。若晶格位置为原子或单

原子离子所占,则不存在取向问题,因此表面能的计算困难最小。

我们对稀有气体晶体作适当详细的考虑,因为所用方法对于简短地描述是够简单的。此种晶体是面心立方晶格,并可将其考虑为每隔一个晶格就空一个位置的简单立方晶格。现在的主要问题是计算横越一平面的净相互作用能,如图 V-6 中虚线所指示的平面。换句话说,象在金刚石的情形那样,在 0°K 时的表面能主要是靠近表面的分子的过剩势能。

实际作计算时分为二步。第一步,如上面所指出的,将晶体分为二部分,而原子仍固定在它们的原位上,这样可得到对表面能的主要贡献 E^s 。第二步再计算表面层重排为平衡位置时的影响,并将其自 E^s 中扣去。于是

$$E^s = E^s - E^{s''} \quad (\text{V-8})$$

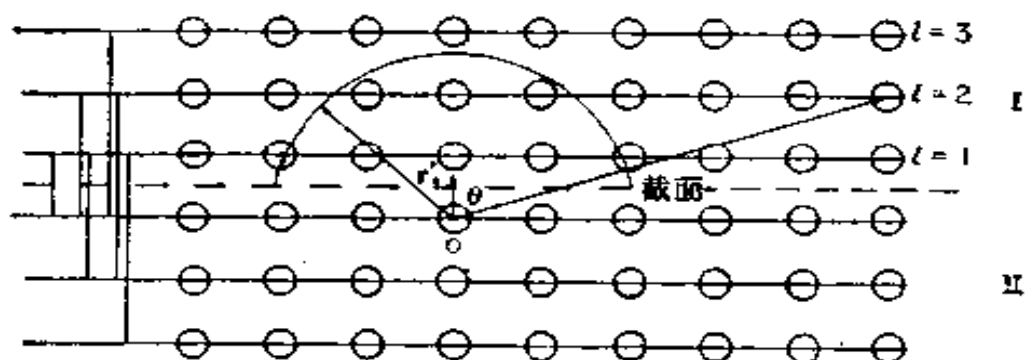


图 V-6 稀有气体晶体横越分解面的相互作用^[39]

自图 V-6 可见若二平面相距为 a , 则平面对间的相互作用只发生一次;若相距 $2a$, 则发生二次,依次类推;故若以指数 l 标记平面,如图中所示的那样,则相互作用势能为:

$$-2u' = \sum_{l>1} l e(r) \quad (\text{V-9})^*$$

其中 u' 为表面平面中每个原子的表面能, $e(r)$ 是二个原子间的距离 r 的势能函数。

已提出过各种 $e(r)$ 函数, Shuttleworth^[39] 采用的经典形式是:

$$e(r) = \lambda r^{-6} - \mu r^{-12} \quad (\text{V-10})$$

* 原式左端缺负号。——译者注

式中右边第一项为原子间的排斥作用，因 s 约为 12，故只有在距离很小时才有意义；右边第二项相当于 van der Waals 吸引力， t 的最佳值约为 6。（ s 和 t 的实验值可自稀有气体的维里系数得出。）式 (V-9) 的加和必须包括所有的原子间距离。自原点至晶格中某点的距离为：

$$d = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

其中 x 、 y 和 z 为 m_1a 、 m_2a 和 m_3a ； a 为简单立方晶胞的边长； m 为整数。于是可得：

$$d = a(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{1/2} \quad (\text{V-11})$$

式 (V-9) 则成

$$\begin{aligned} -2u' &= \lambda a^{-s} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶数}, l>1}} \frac{l}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{s/2}} \\ &- \mu a^{-t} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶数}, l>1}} \frac{l}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{t/2}} \end{aligned} \quad (\text{V-12})$$

所以只用 $(m_1 + m_2 + m_3)$ 的偶数值是因为其他的位置都是空缺的。这些晶格的加和值依赖于 $\epsilon(r)$ 用的指数，式 (V-12) 可写成：

$$-2u' = B_s \lambda a^{-s} - B_t \mu a^{-t} \quad (\text{V-13})$$

与此相似，蒸发能 ϵ_0 为：

$$\begin{aligned} -2\epsilon_0 &= \lambda a^{-s} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶数}}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{s/2}} \\ &- \mu a^{-t} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶数}}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{t/2}} \end{aligned} \quad (\text{V-14})$$

或

$$-2\epsilon_0 = A_s \lambda a^{-s} - A_t \mu a^{-t} \quad (\text{V-15})$$

在这些公式中，由于每个原子计算了二次，所以加和的结果大了一倍。此外，原子在其平衡位置的条件可自式 (V-15) 的微分得出：

$$sA_s \lambda a^{-s} = tA_t \mu a^{-t} \quad (\text{V-16})$$

自式 (V-13)、(V-15) 和 (V-16) 消去 λa^{-s} 和 μa^{-t} ，得：

$$u' = \epsilon_0 \frac{(sB_s/A_s - tB_t/A_t)}{(s-t)} \quad (\text{V-17})$$

若略去非最近邻原子间的相互作用,则 (B/A) 比各等于表面原子最近邻原子数与内部原子最近邻原子数之比. 于是计算就变为与式(II-17)相似的了.

回过来完成计算, 于是 E' 等于 u' 乘上特定晶面单位面积的原子数目.

Shuttleworth 计算晶格扭变项 E'' 的办法是使表面平面相对于相邻的内部平面移动直到能量最小的位置, 他发现此位置约在第一对平面间距离增加几个%处. 近来, Benson 和 Claxton^[40] 用计算机方法, 实现了头五层的计算, 发现扭变很快地下降; 第一层为 3.5%, 而第五层只有 0.04%. 再者, 对于稀有气体晶体的情形, E'' 总计改正了近似于 E' 的 1%, 即使作更精细的计算, 其结果与此也只有极小的差别. 他们还用下述势函数作了计算

$$e(r) = be^{-r/\rho} - cr^{-6} \quad (\text{V-18})$$

其中排斥项的形式变了; 但同样对于 γ 的计算值影响很小. 他们的结果[用 Lennard-Jones 的 6-12 势能公式 (V-10)] 列于表 V-1.

Shuttleworth^[39] 用式 (V-4) 也计算过表面应力, 得到约为表面能数值十分之一的负值.

表 V-1 稀有气体晶体在 0°K 时的表面能

稀有气体	$E_{\text{表面}}, \text{尔格/原子}$	$E^s, \text{尔格/厘米}^2$			$E^s, \text{尔格/厘米}^2$
		(100)	(110)	(111)	
Ne	4.08×10^{-14}	21.3	20.3	19.7	15.1
Ar	13.89	46.8	44.6	43.2	36.3
Kr	19.23	57.2	54.5	52.8	
Xe	26.87	67.3	64.1	62.1	

C. 离子晶体

1. 0°K 时的表面能. 若将有关试图计算简单离子晶体表面能

的发展历史完全写下来,那就太冗长了,因此在这里只作简要的总结.经典的计算方法与上面对稀有气体晶体所叙述的步骤完全相似,除了在该处占据晶格位置的是带电的原子,因而须用更复杂的势能函数.对于面心立方晶格的卤化碱晶体,若以某特定离子作为原点,则具有与此特定离子同号电荷的所有离子之坐标,其 $(m_1 + m_2 + m_3)$ 皆为偶数;而所有具相反电荷的离子之坐标,其 $(m_1 + m_2 + m_3)$ 皆为奇数.象稀有气体晶体作的那样,第一步是计算横越解理面二边的相互间的势能;涉及的晶格加和与稀有气体晶体的极相似,但根据对于一样或不一样的离子的不同情况需用适应的势能函数. Born 等^[41]早期的计算所用的就是这种方法.

Lennard-Jones, Taylor, 和 Dent^[42,43,44]进一步将此法精细化,包括考虑了表面扭变.他们得出 0°K 时氯化钠(100)面的 E^s 为77尔格/厘米².后来 Shuttleworth 得到的值是155尔格/厘米²^[39].

近年来在几个方向上有了重要的发展.所用的势函数类型已得到精化,流行的是用 Huggins 和 Mayer^[45]的处理;其形式为

$$e_{ij}(r) = z_i z_j e^2 / r - c_{ij} / r^6 - d_{ij} / r^8 + b b_i b_j e^{-r/\rho} \quad (\text{V-19})$$

其中右边第一项为*i*和*j*离子之间的Coulomb能,其后二项为偶极-偶极和偶极-四极相互作用形式的van der Waals吸引能,最后一项为电子的排斥作用.结果是,虽然van der Waals项对于总晶格能的贡献不重要,但偶极-偶极(与 r^6 成反比)项对表面能的贡献约为20—30%^[39,46].对于多价离子晶体如CaF₂, CaO等,看来结果与所用势函数的形式有很大关系. Benson 和 McIntosh^[47]用不同形式的势函数计算MgO(100)面的表面能,竟得出自-298到1362尔格/厘米²范围如此之大的结果!

第二个很重要的事情是完成了与表面上不对称场结合的表面扭变的估价.一般地说,这是一个很难处理的问题,但可通过假设扭变限制在垂直于平面方向的移动而得到简化.此法为 Verwey^[48]所采用,近来 Benson 等^[49]也应用此法;图V-7所示的是 Benson 等对于氯化钠(100)面头五层位移的计算结果.对于 E^s 的扭变校正合计约100尔格/厘米²或约 E^s 本身的一半.图V-7中所示的位移暗示有形成离子对的倾向, Molière 和 Stranski^[50]建议

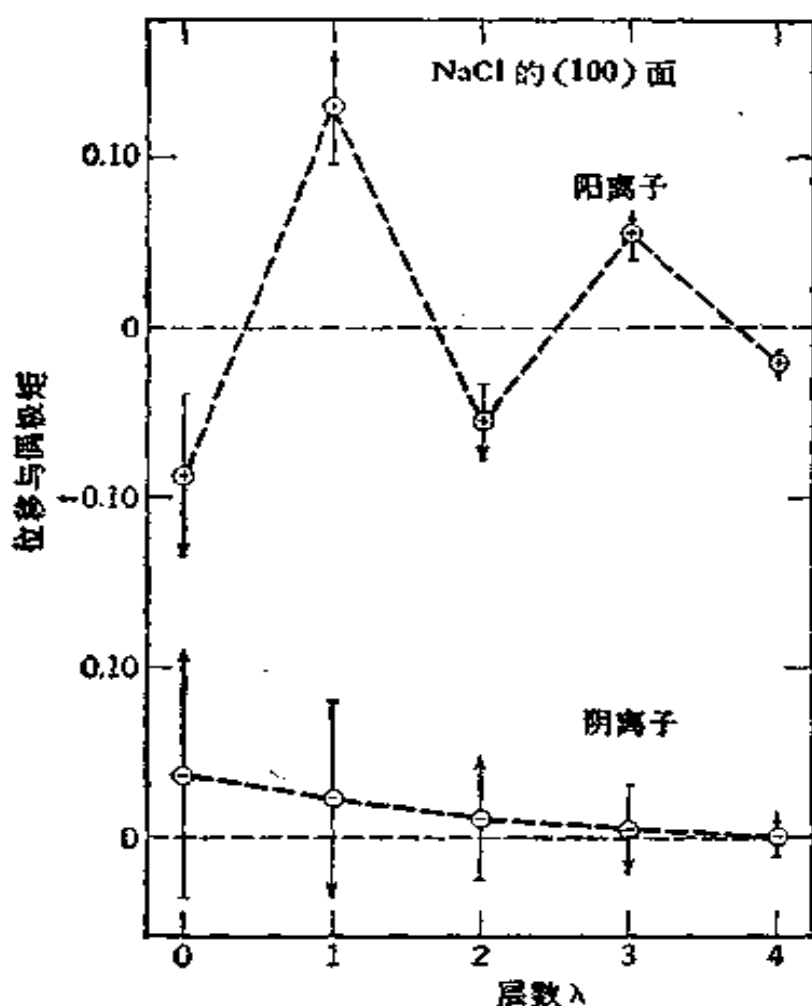


图 V-7 NaCl(100) 面头五层的平衡构型

位移的单位是 a ，正值指示移动的方向是垂直向外，箭头指示偶极矩(单位是德拜)的方向和大小，对于负离子，箭头的长度相当于偶极矩的十分之一^[49]。

也应当考虑给出离子对结构的侧面位移。

势函数的选择和表面扭变贡献的如何近似二方面的不确定性相结合，使得离子晶体表面能的计算颇不可靠。表 V-2 中列出了 Benson 和 Yun^[53] 总结的一些数值。实验的证明是困难的(见 §V-5)。定性地讲，可预期固体的表面能要清楚地大于液体的表面张力。但就在这方面，表中给出氯化钠(100)面的表面能为158 尔格/厘米²，而熔盐的表面张力为 190 尔格/厘米²^[39]，与预期的不符。实际上说，用象文献^[52]中那样的半经验理论对熔盐的值外推到室温可能仍然是比较可靠的方法。

表 V-2 0°K 时离子晶体表面能的计算值^a (尔格/厘米²)

晶 体	(100) 面			(110)面		
	$E^{1'}$	$E^{2'}$	E^3	$E^{1'}$	$E^{2'}$	E^3
LiF	288.7	146.4	142	962.3	394.6	568
LiCl	251.4	144.7	107	599.2	259.1	340
NaF	265.9	49.5	216	711.7	156.4	555
NaCl	210.9	52.7	158	469.7	115.6	354
NaBr	192.2	54.0	138	413.4	109.2	304
NaI	170.5	52.5	118	348.8	97.3	252
KCl	175.3	34.0	141	367.3	69.6	298
RbCl	166.0	28.4	138	337.3	60.0	277
CsCl				256.6	37.7	219
CaO			509—879			
MgO			360—924			
CaF ₂						1082

^a 根据文献 [53] 的总结,亦见文献 [54, 55].

2. 表面应力和棱能. Shuttleworth^[39] 将式 (V-4) 应用于适当的晶格总和得出表面应力值 τ , 对于卤化碱晶体的 (100) 面他得到几百达因/厘米的负值. 更早时 Lennard-Jones 和 Taylor^[42] 和 Dent^[43] 曾得出几千达因/厘米正值的结果. 看来这类计算的误差甚至比表面能的还要大.

有可能建立起适宜于得出棱能的晶格总和, 所谓的棱能是指二个具有共棱的立方体之间相互的势能. 棱能 k 的因次是尔格/厘米, Lennard-Jones 和 Taylor^[42] 算得各种卤化碱的 k 值约为 10^{-5} . 对于氯化钠 (100) 面之间的棱能更晚近的估计为 3×10^{-6} ^[44]. 和表面应力值一样, 这些数值只能认为是试探性的估计.

D. 分子晶体

倘若占据晶格位置的不是原子或单原子离子而是分子, 则此种晶体就叫作分子晶体, 大多数固体都属于这类晶体. 其中包括许多盐类, 如 BaSO₄, 涉及分子离子; 多数非离子的无机化合物, 例如 CO₂ 和 H₂O; 以及所有的有机化合物. 理论的处理是困难的,

不仅涉及到较长程的 van der Waals 力(见第六章),而且表面扭变中还包括表面重新定向的效应。

冰是得到很多注意的一种分子固体, Fletcher^[56a] 的评述中引用了表面张力的计算值 100—120 尔格/厘米²(见文献[56b])以与实验测定值 109 尔格/厘米²[56c] 比较,有许多证据表明在 -35°C 附近,冰-蒸气界面上开始发展出似液层,并随温度的增高而变厚^[56a, 56d, 56e]。

E. 金 属

金属表面能的计算可按二种颇不相同的路线进行。第一种是 Skapski 提出的,曾在 §II-1B 中作过概略的介绍。在其最简单的形式中,此法根据表面原子和内部原子的最近邻数之比简单地按比例计算表面能占蒸发能的比例。其效果是绕过了准确计算金属内聚力的理论问题,同时当然也不顾表面扭变的问题。

但是,根据经验此法所得结果合理地准确,因此是很有用的一种方法。MacKenzie 等^[57] 近来将其应用于各种 Miller 指数平面, Reiss 等^[58] 作了有关的统计力学处理(亦见 Schonhorn^[59])。

第二种模型是箱中的自由电子,箱边相当于金属的表面;因此其处理乃是用量子力学方法,并且基本上与晶格类型无关。最简单的方式是 Brager 和 Schuchowitsky^[60] 采用的,他们假设箱壁是不可穿透的,这意味着电子驻波的结点正好在壁上。这个要求消去了一定数目的其他可允许状态,而表面能就相应于这些被弃点的动能。他们的公式可化为:

$$E_s = 56400(\rho/Z)^{4/3} \text{ 尔格/厘米}^2 \quad (\text{V-20})$$

其中 ρ 是金属的密度, Z 为其原子序数,但他们对于各种金属得出的数值比实验值大 2—3 倍。

Huang 和 Wyllie^[61] 将此法精化,他们设能垒的高度是有限的,故可发生若干能垒穿透;他们的计算值只比实验值大了约 50%。Huntington^[62] 将此法修正以避免原法中的内在矛盾,所得的结果约为实验值的一半。显然,应当有可能进一步改善结果, Ewald 和 Juretschke^[63] 曾讨论过这个问题的某些方面。看来需要进一步改善表面上双电层本身能量的计算,以及进一步发展允许表面区中结构有变化的原子模型。

和稀有气体和离子晶体一样,对于金属也应当有表面扭变。Burton 和

Jura^[64] 曾自理论上估计了各种金属表面上预期的面间间隔之增加。

§ V-4 影响实际晶体的表面能和表面张力的因素

A. 细分状态

表面化学家常常与具有高比表面积的分固体打交道，因此值得简要地考虑一个数字例子以阐明表面性质是如何随颗粒大小而变化的。我们援引的计算是 1 克氯化钠样品，其密度是 2.2 克/毫升，并假设其表面能为 150 尔格/厘米²，棱能为 3×10^{-6} 尔格/厘米。现在考虑将原来的 1 克立方体连续地分为较小的立方体，表 V-3 中总结了这种立方体的数目，它们的面积和表面能，以及棱长和棱能。

可以指出只有颗粒小于约 1 微米或表面积大于几个米²/克时表面能才变得有意义。而只有对于极小的颗粒，棱能才变为重要，至少对于完美立方体的假设是如此。

表 V-3 颗粒大小对比表面能的影响^a

边长 厘米	立方体 数目 ^{b)}	总面积 厘米 ²	总棱长 厘米	表面能 尔格/克	棱能 尔格/克
0.77	1	3.6	9.3	540	2.8×10^{-1}
0.1	460	28	550	4.2×10^3	1.7×10^{-3}
0.01	4.6×10^3	280	5.5×10^4	4.2×10^4	0.17
0.001	4.6×10^6	2.8×10^3	5.5×10^6	4.2×10^3	17
10^{-4} (1 微米)	4.6×10^{11}	2.8×10^4	5.5×10^8	4.2×10^6 (0.1 卡)	1.7×10^3
10^{-6} (100 埃)	4.6×10^{17}	2.8×10^6	5.5×10^{12}	4.2×10^9 (10 卡)	1.7×10^7 (0.1 卡)

^a 1 克 NaCl, $E^s = 150$ 尔格/厘米², $k = 3 \times 10^{-6}$ 尔格/厘米。

^{b)} 原文表中无此项，但文中则提到有此项，故根据第一版补上。——译者注

B. 与理想考虑的偏差

上面给出的数字是高度理想化的，故任何实验与所引数字的一致只能是巧合。在此处有价值将其所涉及的几层复杂性集中起

来谈谈。

1. 上面的数字是对 0°K 的 (100) 面所作的理论估算；但即使在此基础上，由于上节讨论过的理由，这种估算是很不可靠的。

2. 为了求得室温下的表面能，需加校正，此种校正基于表面对热容的贡献 C_p^s 的积分 [见式 (V-25)]；理论上作校正是困难的，但对难熔物质此校正是小的。任何试图用三次方定律型的热容之积分以估计表面自由能的方法，都很难认为是准确的。

3. 再看，因为计算限制在对于平衡的表面，而晶体最稳定的形状将是 Wulff 定理 (§ V-2B) 预示的某种多面体，故比表面能应是各种平衡面的表面能的权重平均。

4. 任何指定晶面的平衡表面看来是不平滑的。Temperley^[65]指出，倘若表面是平的，虽然总表面能对指定的表观面积的确是最小的，但这却要求有不大可能的有序排列，而且代表最适能熵平衡的锯齿形表面（齿或波的高度可达几百埃）有最小的自由能。Burton 和 Cabrera^[29] 自不同的分析也预示有类似的效应，并导致他们预期有一表面熔点，只有温度高于此点才能出现平衡的分子粗糙度。二种方法的表面积和表面能皆应大于总结在表 V-3 中的用简单计算所得的结果。

5. 倘若涉及的是非平衡晶体，还会遇到另一些因素。甚至即便设想存在的是完善的解理面，但占优势的面是何种还将取决于实验条件。晶体在母液中生长时，某种晶面自母液中选择吸附某种组分，结果可能会阻滞此晶面的向外生长，从而改变了晶体的惯态；例如氯化钠自尿素溶液中结晶时呈八面体而不是立方体。小的银晶体在空气中退火时的形状与在氮气中退火时的显然不同，因为前者有吸附氧的影响^[36]。再者，如在 § V-2B 中所指出的，若表面有足够的流动性，则连在稳定晶面上的晶面在其取向上可自动分解为阶梯的或沟槽的表面。

6. 实际晶体的晶面在许多方面都是倾向于不完整和不完美的，非平衡表面应力可为表面不完美性所缓和，这种不完美性可以是过度生长、不完全的晶面、阶梯、脱节等等，如图 V-8 所示，相应

地,除了去掉表面原子或离子所需的理想能之外,在内角、内边、棱等等上还有不同的附加位置能量. Stranski^[67,68]考虑了几打 (dozen) 不同类型的位置,并估算了在这些位置上去掉一个氯化钠单位所需之能量;其结果差别很大. Dunning^[69]曾指出,吸附分子的存在会改变各种位置的能量,同时还会因表面流动性的不同而改变它们的分布.

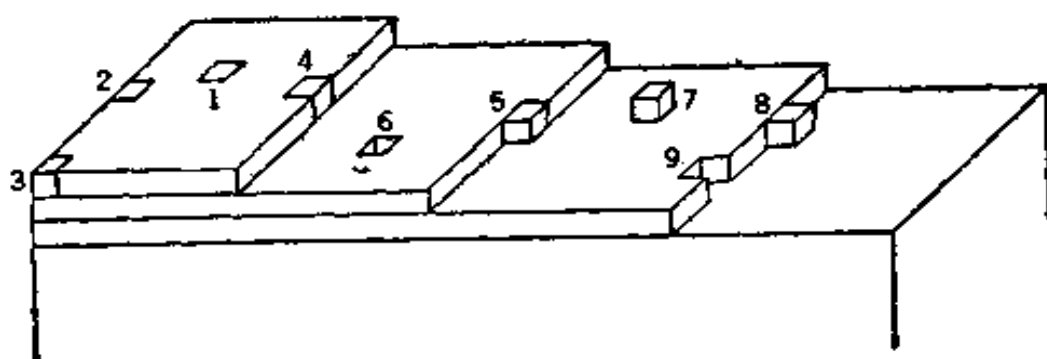


图 V-8 各种类型的表面位置^[69]

7. 除了上述各点以外,一个晶体的表面条件还受磨蚀、熔结、或磨光的激烈影响,因此晶体的力学历史是十分重要的.

正因为这些理论和实际的复杂性,所以固体表面能的计算值只能指导我们去预期实验的结果,而对其更高的要求就可疑了. 必然的结果是同样的物质用不同的方法制备会有不同的 E^s 值,而对同一制备方法若用很不同的实验方法测定其生成物可得不同的 E^s 表观值. 关于最后一点,可专门参看 § V-5.

C. 位 错

作为固体物理一部分的位错理论不属本书的范围,但仍当从它与表面化学的牵连这个角度简要地研究这一课题. 可能最基本的缺陷是一个外来的或间隙的原子——Frenkel 缺陷^[70]——或者缺少一个原子或空缺——Schottky 缺陷^[71]. 这类点缺陷在处理固体中的扩散和电导时,以及盐在另一种不同价型的主体晶格中的溶度中起着重要的作用^[72]. 根据形成点缺陷的能和熵来看,它们的存在是有热力学基础的,这种情形与表面上形成孤立的空穴和不规则的原子相似. 另一方面,位错可以看作点缺陷有组织的浓

缩集中；这种晶格缺陷在固体的塑性变形的机理中有重要的作用。在点缺陷的意义上，晶格缺陷或位错是非热力学的；它们的形成与核晶作用和晶体生长的机理（见 § VIII-4）有密切的联系，并且是表面不完美性的重要来源。

有一类位错叫棱位错，这可以图 V-9 来说明，图中是经过晶格的断面。其中存在一个额外的晶格半面；在滑移面 AB 下面的晶体处于张力的作用下，而在滑移面 AB 以上的晶体则处于压缩作用下。位错线处于滑移面中的 C 上（垂直于图的平面）。位错可作为阶梯在表面上突出；或反之，在 AB 以上的表面上施加压力已引起一个晶格单位的滑移时，表面层是对准了，但压缩作用集中在位错线 C 的周围。C 不断向左的移动，最终使其露出，同时固体整个上半部移动了一个晶格单位。这一过程很象将地毯的折皱推下而使地毯移动的过程*。

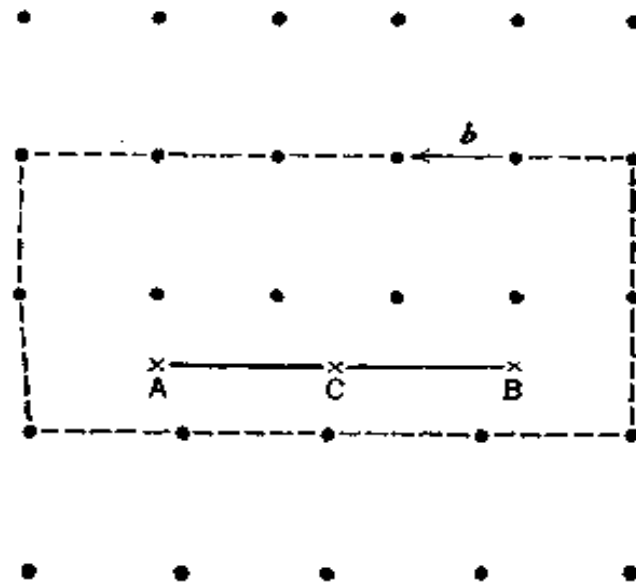


图 V-9 棱位错

上述位错通过绕 C 跟踪一逆时针环路，在正反二个方向上沿

* 这是位错运动很好的比喻。我们可以将位错看作是地毯上隆起的折皱，倘若这个隆起的折皱在地毯的中部，那么如果要在边上将地毯拉直就很费劲；但我们可以通过将折皱按下使其向一定方向移动，不断重复这个过程，直到地毯边缘（“露出”），这样就不很费劲就能使地毯平整了。——译者注

各轴或排计数同样数目的晶格点。倘若晶体是完美的，则此环路是封闭的；但若有位错存在则否，如图 V-9 中所表明的那样。这种环路叫做 Burgers 环路^[73]；借此环路之不能封闭，即可使位错与点缺陷相互区别。环路的二端规定了所谓的 Burgers 向量 b ，Burgers 向量的大小和角度可用来确定位错的类型和大小。

第二种位错是螺旋位错，如图 V-10(a) 和 (b) 所示；其中 (a) 是 Frank^[74] 提出的，每个立方体代表一个原子或晶格位置。这一

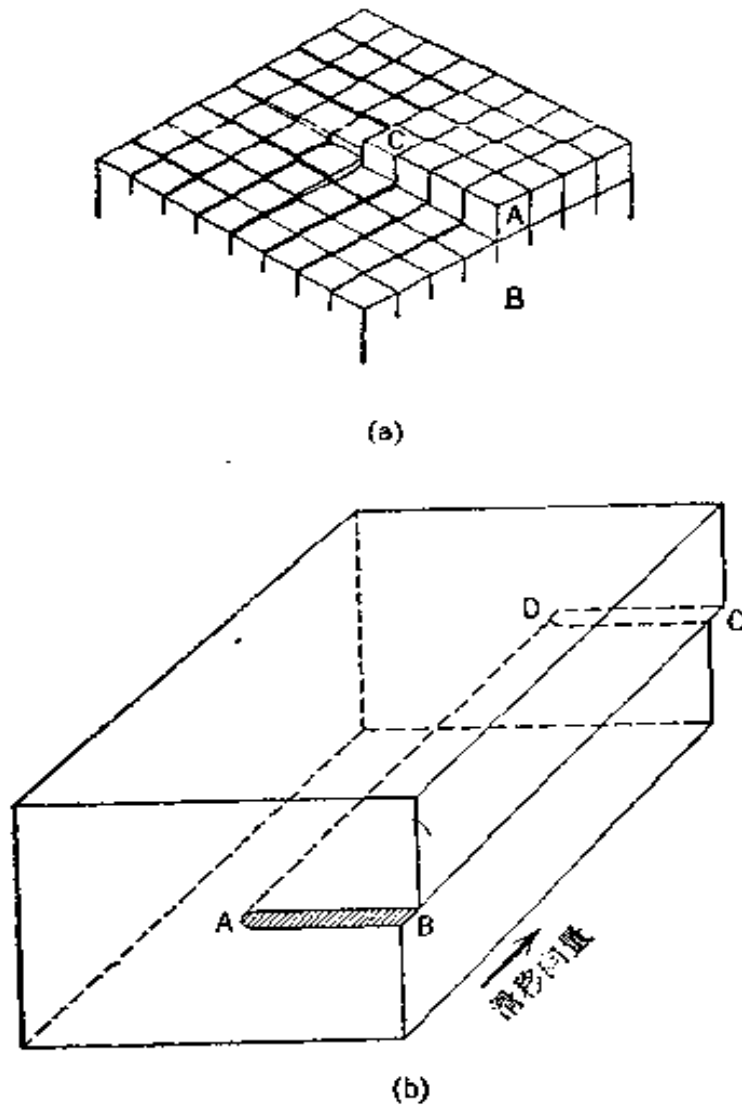


图 V-10

- (a) 螺旋位错^[74]。
 (b) 由滑移产生的螺旋位错。在 ABCD 面上发生了单位滑移。螺旋位错 AD 平行于滑移向量。（根据 W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953, p. 15.）

几何图象可以这样来设想：将一块橡皮切开一部分，再将切开的二部分相对地上下错开。晶体具有形如螺旋斜面的单一晶面；螺旋位错可通过任何包含有位错线 AB [见图 V-10(b)] 的平面之滑移而产生。螺旋位错周围的扭变性质多半是切变的，如图 V-10(a) 所暗示的那样，图中示出作为单位晶胞的立方体在滑移向量的方向上彼此之间发生了相对位移。当然，螺旋位错和棱位错也可以结合在一起发生。图 V-11 是金刚砂晶体的显微照象，说明螺旋生长的花样^[75]。



图 V-11 金刚砂晶体中的螺旋位错^[75]

位错的密度通常以晶体中单位面积切割的位错线数目来表示；其范围自“好”晶体的 $10^8/\text{厘米}^2$ 至冷加工金属的 $10^{12}/\text{厘米}^2$ 。因此，位错之间相隔约 10^2-10^4 埃，或是每个大于约 100 埃的晶粒其表面就会有位错；每一千个表面原子中有一个将靠近位错。根据弹性理论，靠近位错的晶格势能之增加正比于 $|b|^2$ 。“管”或位错

线是激烈地应变的，同时其中的物质可以有足够高的化学势使其留下空心。Frank^[76]将刚性模数 μ 、表面张力和 Burgers 向量 b 通过下式联系起来：

$$r = \mu b^2 / 8\pi^2 \gamma \quad (\text{V-21})$$

其中 r 是空心圆柱体的半径。在溶剂介质中生长的晶体特别易于有空心位错，因为固-液界面张力可能较低。气体的吸附有可能使 γ 降低至足以改变位错，使其突出于表面而形成小凹陷^[69]。晶体的浸蚀有自位错位置优先去除物料而产生浸蚀坑的倾向，而浸蚀坑的产生实际上是用显微镜观察和计数位错的一条途径。所以一般说来，表面的位错位置数目很多，足以严重损害表面的均匀性，并且对过去的历史很敏感，甚至于与正在被研究的表面现象(如吸附)发生相互作用；此外，表面位错看来在表面动力学过程如晶体生长和催化反应中起着主要的作用。

D. 表面不均匀性

前面曾阐明了总表面能依赖于物质的细分状态，以及一种特定物质的平均比表面能是可变的，并且与其理想值不同。剩下来要给予特别强调的是：平均的 E^* 并不能满意地描述一个真实的表面。

若在分子的尺度上一部分一部分地检验一个实际固体的表面，局部的 E^* 可以变化很大，此种变化可以归一化的分布函数 $f(E^*)$ 统计地表征为：

$$\bar{E}^* = \int_0^{\infty} f(E^*) dE^* \quad (\text{V-22})$$

其中 \bar{E}^* 代表平均值。在讨论吸附现象 (§ XIV-14) 时需要用到这种公式。下一个更细致的统计图象是提供一种函数关系，它给出局部的 E^* 随与表面能为 E_i^* 的特定位置 i 的距离而变的分布。

与非完美性和位错等的分子图象相反，统计的方法构成了一种描述真实表面的粗略和宏观的途径。这种途径至少能提供一种将热力学应用于真实体系的表面现象的近似方法。

§ V-5 表面能和表面自由能的实验估算

只有为数不多的实验方法可用以得出表面能和表面自由能值,且其中很多是只针对某种固体或某种条件才适用的特殊方法。只有从液体的表面张力估计固体表面张力是普遍的方法,但这是相当经验的方法。自少数直接测定(见 § VI-1A)和自核晶作用研究 (§ VIII-3)得出的证据暗示固体在其熔点附近时的表面张力比液体的大 10—20%——约是升华热与液体蒸发热之比,然后可根据熔点时的估计值再通过象式 (II-10) 那样的公式外推得到其他温度的结果。

A. 根据表面张力的直接显示之方法

在讨论熔结 (§ V-1A) 时曾指出,在接近熔点时固体会发生一定程度的体相流动;固体能象粘性液体那样,其应变速度正比于所施之应力。图 V-12 指示了 1 密耳*金丝在 1000°C 附近时的应变速度(单位时间的伸长分数)对应力(单位面积的负荷)的关系,自图可见负荷小时近于直线^[77], 负荷为零时应变速度的负值可认为是金属的表面张力所引起的,所以应变速度为零时的应力必正好与沿金属丝周线的表面张力的力相平衡。Udin 等^[11]用此法测得铜在其熔点附近时的值是 1370 达因/厘米, Alexander 等^[77]得出金在 1000°C 时的值是 1300-1700 达因/厘米。有意思的是,若将金属丝在低应力下长时间地加热,金属丝就出现凹凸交替的形状;在 § I-3 中讨论液柱的情形时曾遇到过类似的现象。Greenhill 和 McDonald^[78]用类似的方法发现在约 50°C 时固体石蜡的表面张力约为 50 达因/厘米,而液体石蜡约为 25 达因/厘米。

一种不那么直接的估计表面张力的方法是根据小晶体晶格参数的变化; Nicholson^[27] 用此法得出氧化镁和氯化钠的值,在 § V-2A 中曾讨论过,所得结果可能代表非平衡表面应力而不是表面张力。

* 1 密耳等于千分之一英寸。——译者注

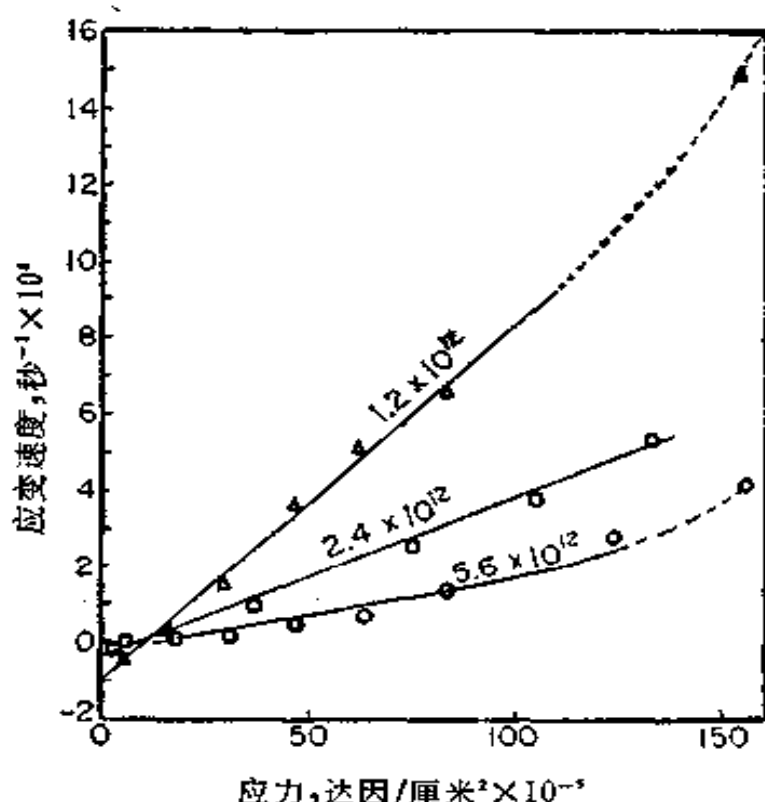


图 V-12 不同温度下 1 密耳金丝的应变速度与应力的关系^[77]
 Δ 1020°C; \square 970°C; \circ 920°C

Bailey 和 Watkins^[77] 对铜粒和铅粒的经过压缩和退火的混合物，巧妙地结合接触角的测定，能够估计铜的表面张力和铜-铅界面张力。他们得出铜的表面张力为 1800 达因/厘米，铅的表面张力为 340 达因/厘米，温度是 800°C。这一研究还与铅焊剂对铜的润湿问题有关。

有时可以从剖解晶体所需的功直接测定表面张力。特别是云母，它具有十分确定的解理面，故能将其剖解成厚度不到 1 毫米的大片。Orowan^[80] 在评述云母的性质时，提出公式：

$$2\gamma = T^2x/2E \quad (V-24)^*$$

其中 T 是剖解厚度为 x 的云母片中的张力， E 为弹性模量。本质上说，这是产生二个表面的表面张力能与每厘米²的弹性能相平衡的结果。这一过程并不完全是可逆的，因此所得结果也只是近似的。有意思的是，他们得出在空气中是 375 尔格/厘米²，在真空中是 4500 尔格/厘米²，前者显然代表吸附了水的二个表面的内聚功。

近来，Gilman^[81]，Westwood 和 Hitch^[82] 应用解理技术于许多晶体。研究的盐（括号中是解理面和最佳表面张力值）有 LiF

* 原书公式编号中缺(V-23)。——译者注

(100, 340), MgO(100, 1200), CaF₂(111, 450), BaF₂(111, 280), CaCO₃(001, 230), Si(111, 1240), Zn(0001, 105), Fe(3%Si)(100, 约 1360), 和 NaCl(100, 110). 这几个作者都注意到他们的结果与 Born 和 Stern 在 1919 年提出的很简单的表面能估计法所得的结果符合得较好, 在 Born 和 Stern 的方法中只用了 Coulomb 项和硬球的排斥作用. Westwood 和 Hitch 认为由于剖解不是完全可逆的, 所以实验给出的可能只是带有表面扭变少许贡献的键破坏或最近邻型的表面能. 特别是氯化钠的值是如此之低, 因此引起了这样的疑问, 即是否近来比较复杂的处理因过分估价 van der Waals 相互作用的贡献而可能并不成功.

B. 根据溶解热得出表面能和表面自由能

表 V-3 中列出的数据指示对于颗粒大小的数量级为 1 微米时, 每克固体的总表面能合计为十分之几卡. 当固体界面被破坏, 例如在溶解时, 表面能即表现为额外的溶解热, 利用精密的量热计有可能测定粗的和细的结晶物质的溶解热之差.

Lipsett 等^[83]和 Benson 等^[51,84]对于氯化钠溶解热的细心研究是这类工作中的卓越例子. 欲知细节, 特别是有关量热计的设计, 读者可参考他们的文章. 例如, 1.2 克的氯化钠粉末样品得到量热计中净温度变化为 0.014°C; 因为打开样品储盛器时, 水会蒸发进去, 故需对水的蒸发热加以校正, 另外还需对搅拌摩擦作用加以校正, 上述数据即是经过这些校正之后得出的. 用此法, Lipsett 等报导细粒氯化钠的溶解热比粗粒的大 16 卡/克分子, 粗粒氯化钠的溶解热为 928 卡/克分子. 所用细分的氯化钠是用升华法制备的, 其大小约 1 微米, 由此可得比表面能为 400 尔格/厘米².

Benson 等在重新测定时采用了无疑是更可靠的、用 BET 吸附法(见 § XIV-5)得到的粉末样品比表面积, 并报道 $E^s = 276$ 尔格/厘米², 推测这是较好的结果. 所用的颗粒大小不止一种, 用以进一步核对结果的一致性.

Brunauer 等曾用 CaO 和 Ca(OH)₂^[85]以及一种叫作雪硅钙石 (tobermorite)

的硅酸钙水化物^[86]得到过类似的数据；发现 23°C 时三者的比表面能依次为 1310, 1180 和 386 尔格/厘米²。更早时 Giauque 和 Archibald^[87] 曾发现粗的和细的氧化镁在酸中的溶解热之差为 888 卡/克分子。所用的氧化物是按照特殊方法自氢氧化镁脱水而制得的, 但可惜未测定颗粒大小。后来, Jura 和 Garland^[88] 制得一类似的样品, 用氮气吸附法测得其面积(见 § XIV-5) 为 86 米²/克, 二个数据相结合可得出室温下 \bar{E}^s 为 1090 尔格/厘米²。另外还测定了粉末氧化镁和粗粒的氧化镁之热容, 且测定到很低温度, 自热容之差 ΔC_p 值即可计算表面能随温度的变化。对表面熵和表面自由能也能按惯例作计算:

$$\bar{H}_T^s = H_{298.15}^s + 1/\mathcal{A} \int_{298.15}^T \Delta C_p dT \quad (V-25)$$

$$\bar{S}_T^s = 1/\mathcal{A} \int_0^T \Delta C_p d \ln T \quad (V-26)$$

$$\bar{G}_T^s = \bar{H}_T^s - T\bar{S}_T^s \quad (V-27)$$

其中符号上的一小划表示如同在式 (V-22) 中所涉及的那种平均量。

他们用此法求出 \bar{H}^s 自 0°K 时的 1040 尔格/厘米²变到 298°K 时的 1090 尔格/厘米²; 在同样的温度范围内, \bar{G}^s 自 1040 尔格/厘米²降至 1000 尔格/厘米²。

从表面能为 1040 尔格/厘米²的数值来看, 在 § V-3C 中讨论的理论估算是完全合理的。但是, 象式 (V-25) 和 (V-26) 这样的热力学关系的应用引起了一些有意义的问题。细分颗粒的体系并不是处于热力学平衡的(热力学平衡的状态应是由单一的最适宜晶体组成的); 也可怀疑是否各别的小晶体分别地处于晶体的完美性和形状的平衡状态; 进一步, 从缺陷和位错来看, 还可怀疑各别的表面区是否是平衡的。甚至即使表面对于粉末制备温度是平衡的, 在温度自 0°K 至室温的范围内表面原子的不流动性也肯定意味着在温度变化时为保持平衡所必需的连续可逆的表面构型的调整并未发生。

由此可见, 所得到的熵是一种特定的和无疑是非平衡的表面构型的值。Bauer^[89] 理性地考虑这个问题, 他怀疑实验测定的溶解热和热容的表面效应是否是真正的广延性质并因而不依赖于晶体的大小和形状。Patterson 等^[90] 采用挥发法制备得的细分氯化钠不同颗粒大小的级分, 发现表面对低温热容的贡献近似地与气体吸附法测得的面积成比例。对于用其他方法制备的氯化钠样品进行类似的测定将是有意义的。

在用热力学方法处理表面不是平衡的细分固体上的吸附平衡时, 也会遇到一系列类似的问题。这将在 § VII-3 中再作较详细的讨论。

最后, Jura 和 Pitzer^[91] 根据对低温下粉末热容的一些理论的考虑, 提出

在绝对温度几度附近,很小颗粒(100 埃左右)的表观表面热容主要是颗粒本身的平动和转动的贡献。

C. 从晶体的平衡形状得出相对表面张力

在 § V-2B 中曾指出已知各晶面的表面张力值,即可自 Wulff 定理构成晶体的平衡或自由能最小的形状。这种步骤也可以反过来应用。在接近其熔点时退火,小晶体将逐渐趋于取其平衡形状;同样,在大块物质中的小空气穴将形成具平衡形状的“负”晶体。后一步骤的可能优点是不易发生固-气界面的外来污染。

这种平衡类型的某些例子已在 § V-2B 中指出过。Nelson 等^[34]特别采用平衡孔穴法,测得铜在 600°C,铝在 550°C 和钼在 2000°C 时的 $\gamma_{100}/\gamma_{110}$ 比值分别为 1.2、0.98 和 1.14,铝在 450°C 时的 $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ 比值为 1.03。场发射研究(见 § V-6C)中的金属尖端趋于取平衡小平面,并发现尖端的形状与计算的相当符合^[32]。

Sundquist^[35]研究金属的小晶体,注意到有很大倾向形成相当圆滑的外形;并得出结论认为对于象银、金、铜和铁这些金属,各种晶面之间表面张力的差别不大于约 15%。这个结果有其理论基础,Herring^[31]的理论认为在某些条件下极性的 γ 图(或 Wulff 图)应包含相遇在会切点上的平滑区(这些平滑区是球体的一部分)。但是,平衡形状是圆滑的还是多面体的问题很象是温度的问题;在此处所引用的结果是在表面流动性可能相当高的温度条件下得出的。事实上,正象在 § V-1A 中指出的那样,在熔点附近固体的表面区甚至有可能是似液的。

有关晶体小平面的问题在 § V-6C 中还要作进一步的讨论。

D. 其他物理性质对固体界面上 表面能变化的依赖关系

还有少数值得指出现象。首先要说清楚的是有一些将不包括在这里,因为在别处有详细的讨论。例如从溶度的测定 (§ VII-2) 和核晶的研究 (§ VIII-3) 可估算固-液界面张力。此外,自气体吸附的研究 (§ VII-3) 可得出固体-蒸气界面上界面自由能的差或变化,自浸湿热数据 (§ VII-3) 可得相应的表面能差。自接触角的测定可得固-液和固体-蒸气界面自由能的差

(§ VII-4), 在第四章中则曾讨论过怎样估算电势对固体-电解质溶液界面自由能的影响。

1. 吸附引起的固体膨胀. 许多固体在吸取气体或液体后显示显著的膨胀。在涉及到多孔固体吸附蒸气的一定情形中, 发现固体的线性膨胀百分数和吸附物的膜压力之间有直线关系^[93]。象在 § XIV-6 将要讨论的那样, 膜压力可用 Gibbs 公式自吸附等温线计算得出:

$$\pi = (\text{常数}) \int v d \ln P \quad (\text{V-28})$$

其中 π 是膜压力, v 是吸附蒸气的体积, P 是蒸气的压力。近来 Yates^[94] 研究多孔玻璃对一系列惰性气体的吸附, 证实了此直线关系。他导出了下式:

$$(\partial \pi / \partial V)_T = \left(\frac{3}{2} \right) K \quad (\text{V-29})$$

其中 V 是多孔物质的体积, K 是吸附剂物质的体相模数。

2. 固体的抗张强度. 多数固体有小裂缝的损伤, 看来很清楚常常正是由于这种表面不完美性使得实验的抗张强度低于理论值。例如氯化钠, 理论的抗张强度约为 200 公斤/毫米², 这是 Stranski^[95] 给出的结果。抗张强度, 或断裂强度 τ , 可与内聚功 $2r$ 相联系, 设分离的平面之间力的作用范围是某距离 d , 则:

$$2r = d\tau \quad (\text{V-30})$$

Polanyi^[96] 取 d 为约 10 埃, 在此基础上氯化钠的 τ 粗略地为 $2 \times 10^7 \times 190 = 4 \times 10^9$ 达因/厘米² 或约 40 公斤/毫米²。实际的断裂强度根据岩盐的表面条件可以是此值的百分之一或千分之一。Stranski 发现岩盐晶体的抗张强度测定值显著地随其大小而变, 而且是随晶体变小而增大, 接近于理论值的最大值是边长为 0.02 毫米数量级的晶体所得出的。覆盖有饱和溶液的晶体, 会发生小晶体的淀积, 结果使抗张强度大为降低, 但若溶液中含有一些尿素则否。

当然, 玻璃易在刮痕线处破裂是普通的知识; 但是除此以外, 外表上无瑕疵的玻璃表面是被许多细裂缝所损伤的^[97, 98]; 刚拉出来的玻璃显示有高的起始抗张强度, 但随时间的增加很快下降。

自表面裂缝对抗张强度的显著影响, 加上连系抗张强度与实际的表面张力的关系式 (V-30) 来看, 并不奇怪固体抗张强度的实验值可为直接与固体的表面张力变化有关的环境所影响。一般地说, 固体界面张力的任何降低也会降低抗张强度的测定值。因此在水中时玻璃的抗张强度要比在空气中时的小, 而云母在空气中的抗张强度要比在真空中的小^[99]。

§ V-6 测定表面结构和成分的方法

近十年来兴起了应用光学、衍射和光谱或能谱 (spectroscopy)* 的方法测定干净的和有吸附层的表面的结构和成分。由于制备干净表面所必需的超高真空设备和全套测量系统的商品化大大地促进了这种发展。各种方法的名词和缩写是如此之多, 因此作一概略的介绍或许是有用的。表 V-4 是其摘要。

表 V-4 研究表面结构、组成或激发态的技术

“探针”的类型			
电 磁 辐 射	电 子	正离子	电 场
SXS* / \ SXAS SXES EXAFS UPS XPS	HEED CELS LEED EIS AES ESD APS SEED	SIMS INS FIM	FEM

* 连线指示从属的关系。

AES (Auger Electron Spectroscopy):

Auger 电子能谱;

APS (Appearance Potential Spectroscopy):

显现电势能谱;

CELS (Characteristic Energy Loss Spectroscopy):

特征能量损失能谱;

EIS (Electron Impact Spectroscopy):

电子冲击能谱;

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis):

化学分析用电子能谱;

ESD (Electron Stimulated Desorption):

电子激光脱附;

EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure):

扩大的 X 射线吸收精细结构;

FEM (Field Emission Microscopy):

场发射显微镜;

FIM (Field Ion Microscopy):

场离子显

微镜;

HEED (High Energy Electron Diffraction):

高能电子衍射;

INS (Ion Neutralization Spectroscopy):

离子中和能谱;

LEED (Low Energy Electron Diffraction):

低能电子衍射;

PES (Photoelectron Spectroscopy):

光电子能谱;

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy):

二次离子质谱;

SXAS (Soft X-Ray Absorption Spectroscopy):

软 X 射线吸收光谱;

SXES (Soft X-Ray Emission Spectroscopy):

软 X 射线发射光谱;

UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy):

紫外光电子能谱;

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy):

X 射线光电子能谱。

* 可译作光谱或能谱。后文中有时将其译作光谱, 其实也包括能谱在内。——译者注

显微镜(见图 V-13)

传统的光学显微镜(观测表面刻面,扩展的位错如图 V-11).
 电子显微镜(观测表面外貌,分辨率或可达 10 埃). 电子透射

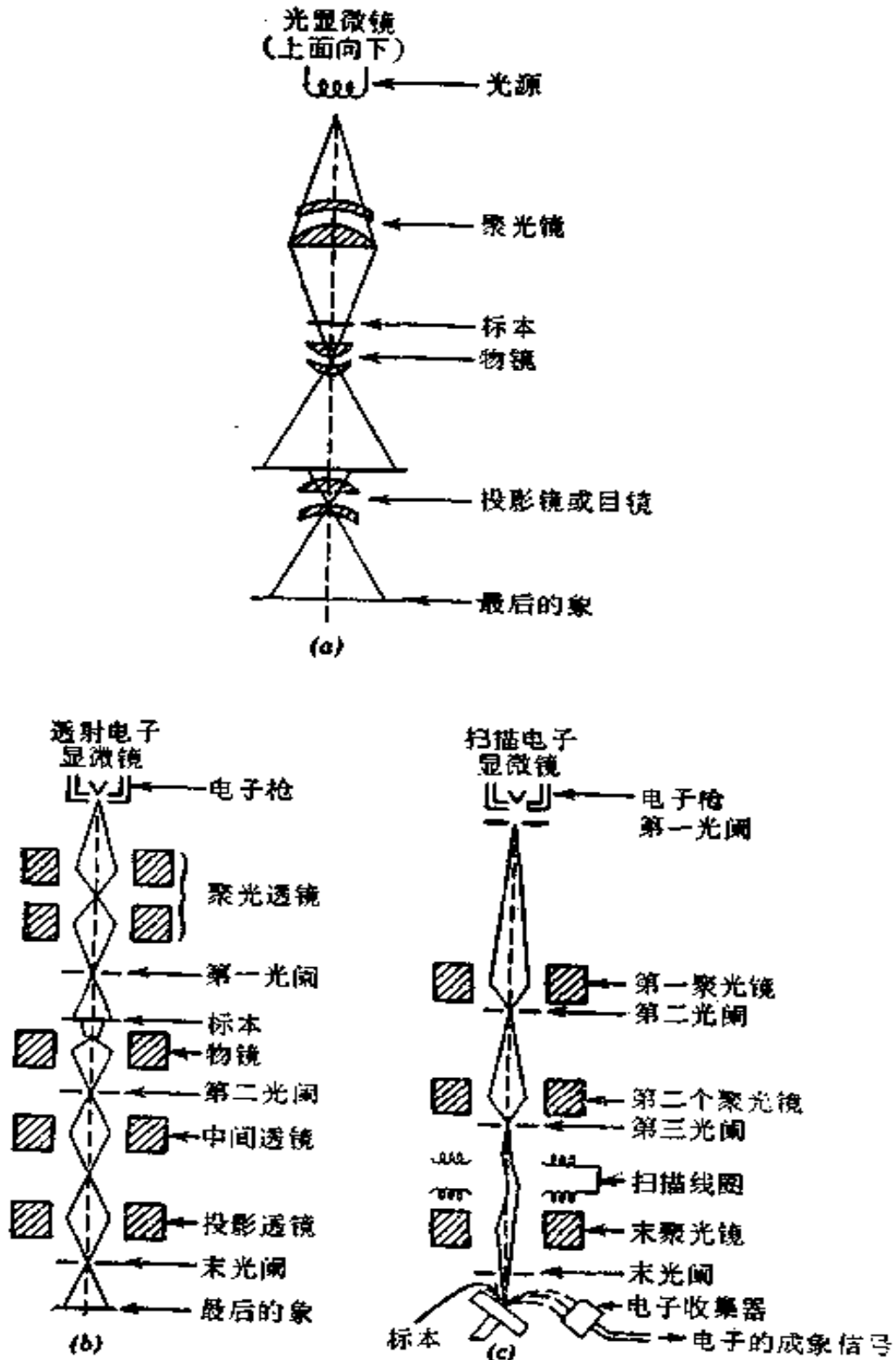


图 V-13 成象图解^[100]

(a) 光学显微镜, (b) 透射电子显微镜, (c) 扫描电子显微镜。

过样品。

扫描电子显微镜(观测表面外貌,或可达 50—100 埃).聚焦的电子束经磁偏转扫描样品的面积,很象电视显象管中的电子束扫描屏面积.二次电子被检验,其强度调制阴极射线管(基本上是电视显象管)中的同步扫描电子束.

椭圆光度计(见 § III-3D).通过光的消偏振作用测定膜厚度;可测定低至 1 埃的厚度.

衍射和散射

低能电子衍射 (LEED)(见 § V-6B).单能 (monoenergetic) 的电子 (1-500 电子伏),通常垂直撞上表面;弹性散射的电子的衍射在萤光屏上表现为斑点.

高能电子衍射 (HEED).能量范围在 18-25 千电子伏的电子也能用以测定表面结构.为避免过大的穿透作用,这时采用斜的而不是垂直入射.参看文献 [101].

场发射(见 § V-6C).电子自带电的金属细尖端沿直线射向作为阳极的阴极射线屏.根据局部功函的不同,不同表面区如晶体的不同小平面对发射电子的强度不同,分辨率可达 30-50 埃范围.亦可用以测定功函.

场离子发射(见 § V-6C).和场发射一样,有一个带电的尖端,但现在带的是正电.气相中的分子,如氮,在接近表面的电场中电离,带正电的分子离子被排斥射向带负电的屏.分辨能力大为改进,可定出个别原子的位置.

离子散射(见 § V-6D).按速度(亦即能量)选定的离子以准直射束撞在表面上.可研究其衍射作用,也可研究弹性散射.

光谱

红外.对于研究表面成分和化学,红外光谱是一种已经很好确立的工具.此种技术最普遍地用于吸附品种的研究,关于其讨论将推迟到第十三章,如 Raman 表面光谱即是.

可见和紫外.和红外光谱一样,将在第十三章中讨论.

电子自旋和核磁共振.同样见第十三章.

Auger 电子能谱(见 § V-6E)。通常是 2-3 千电子伏的电子离子化内层的电子；外层的电子落进空位时可导致 X 射线发射，或是在 Auger 效应中将能量给与原子中另外的电子。这种 Auger 电子是单能的，故 Auger 能谱是原子的特征。入射的激发束与表面成掠过角* (grazing angle)，因此引起的发射主要来自表面的原子。

光电子能谱(见 § V-6F)。也叫作 ESCA，即化学分析电子能谱。X-辐射排出内层的电子；这种光电子是单能的，其能谱是原子及其价态的特征。

二次离子质谱 (SIMS)，倘若入射电子束的能量大于约 3 千电子伏，即产生二次离子，可用质谱仪鉴定(见文献 [102])。

其他方法

表面电导。对于半导体，表面态的性质和数目能很敏感地反映在表面电导上(见文献 [103])。

上述技术中的一些将在下面叙述之。更详细些的内容可参考 Somorjai 的专著^[104]。值得指出的是虽然各种测定将分别叙述，但通常一个高真空室设置有各种探针和鉴定器，因此可作几种不同的测定而不必变动样品。

最后，表 V-4 可能有助于澄清缩写上的混乱。各种技术是根据探针的性质——光或其他电磁辐射、电子等而编组的。

A. 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜技术已成为如此有用和广泛地应用的工具，因此再作一简要的讨论是适宜的。如在此节的引言中指出的那样，表面用聚焦的电子束扫描，并检测二次电子的强度。二次电子鉴定器的输出调制阴极射线管的光栅，此光栅为聚焦的电子束同步扫描。在阴极射线管(基本上是一个电视显象管)光栅(或成象面积)上的每一点相应于样品表面上的一点，而每点上象的强度随表面上相应点上产生的二次电子的强度而变。象在电视中那样，

* 或译作擦地角，意指入射线与表面所成之角是很小的。——译者注

象的质量取决于有高强度的信号，以使信号有可能在宽范围内变化，因而在象上有好的反差；同时因有大量的扫描线，故有好的分辨能力。

扫描电子显微镜的象的特征是有宽范围的反差；也就是说，在极暗和极亮的表面上都可以看得很详细。象的景深很大*，因此在物的表面很低和很高的点都能清晰地看到。其结果是使得即使相当粗的表面也显示惊人的清晰和深度感(见文献[100])。图 V-14 显示氯化钠小晶体十分清楚地突出出来了。

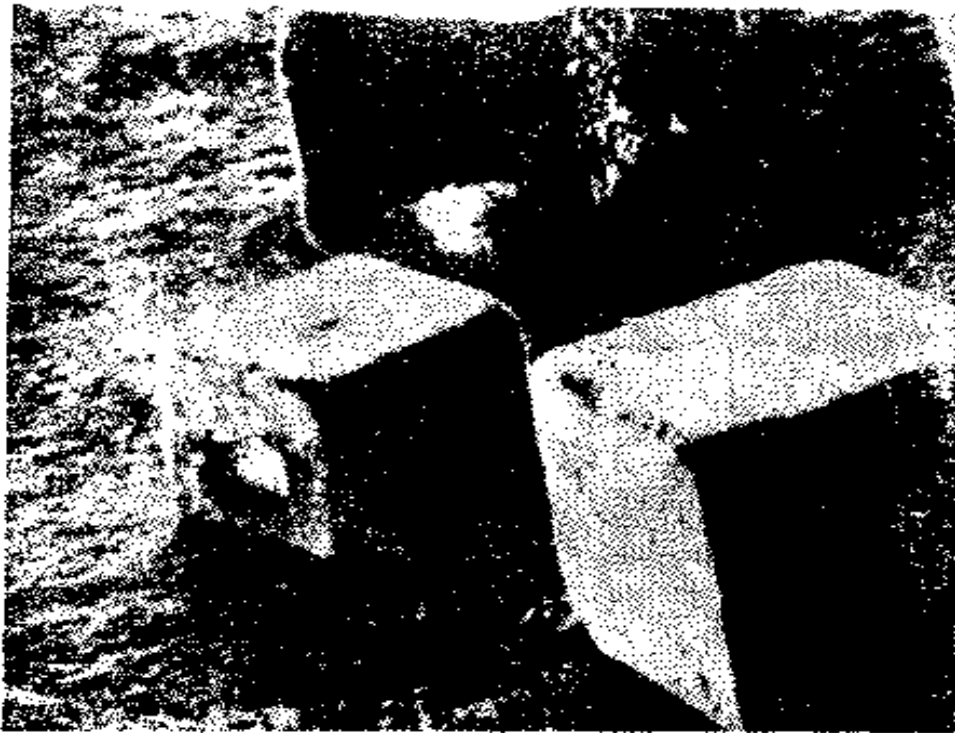


图 V-14 氯化钠小晶体的扫描电子显微镜照片(承 R. F. Baker 博士特许。)

B. 低能电子衍射

在衍射作用研究的历史中很早就认识到，就象 X 射线和较高能量的电子(如 50 千电子伏)能给出有关晶体体相周期性的知识那样，穿透能力只有几个原子直径的低能电子(100 电子伏左右)应给出有关固体表面结构的知识。第一个实验报告是 1927 年 Davi-

* 原文此句是：“象的焦深很大，……”，因焦深是指物的，景深才是指象的，故翻译时作了修改，——译者注

sson 和 Germer^[105] 的, 并得到有限度的结果。工作受到掣肘是由于实验上遇到相当大的困难, 除了发生单能电子束和鉴定其散射之外, 更大的困难是那时超高真空技术还未获得发展。即使压力只有 10^{-6} 托 (毫米汞), 表面覆盖单分子层的吸附气体只需时约 1 秒; 为了保证研究的是干净表面, 压力需降至 10^{-10} 托。

实验上的许多发展是 MacRae 等^[106] 的贡献。图 V-15 是低能电子衍射的现代实验设备^[104]。从热丝极射出的电子匀加速地垂直撞在晶体的表面上。散射的电子既可以是弹性地也可以是非弹性地散射的; 但在衍射实验中只用前者。图中所示的几个栅极, 第一个是处于晶体的电势, 第二个是排斥栅, 只允许原来能量的电子通过——那些非弹性散射的、因而能量较低电子被截住了。最后的栅极带正电, 以使被接受的电子加速达到萤光屏上。这样就

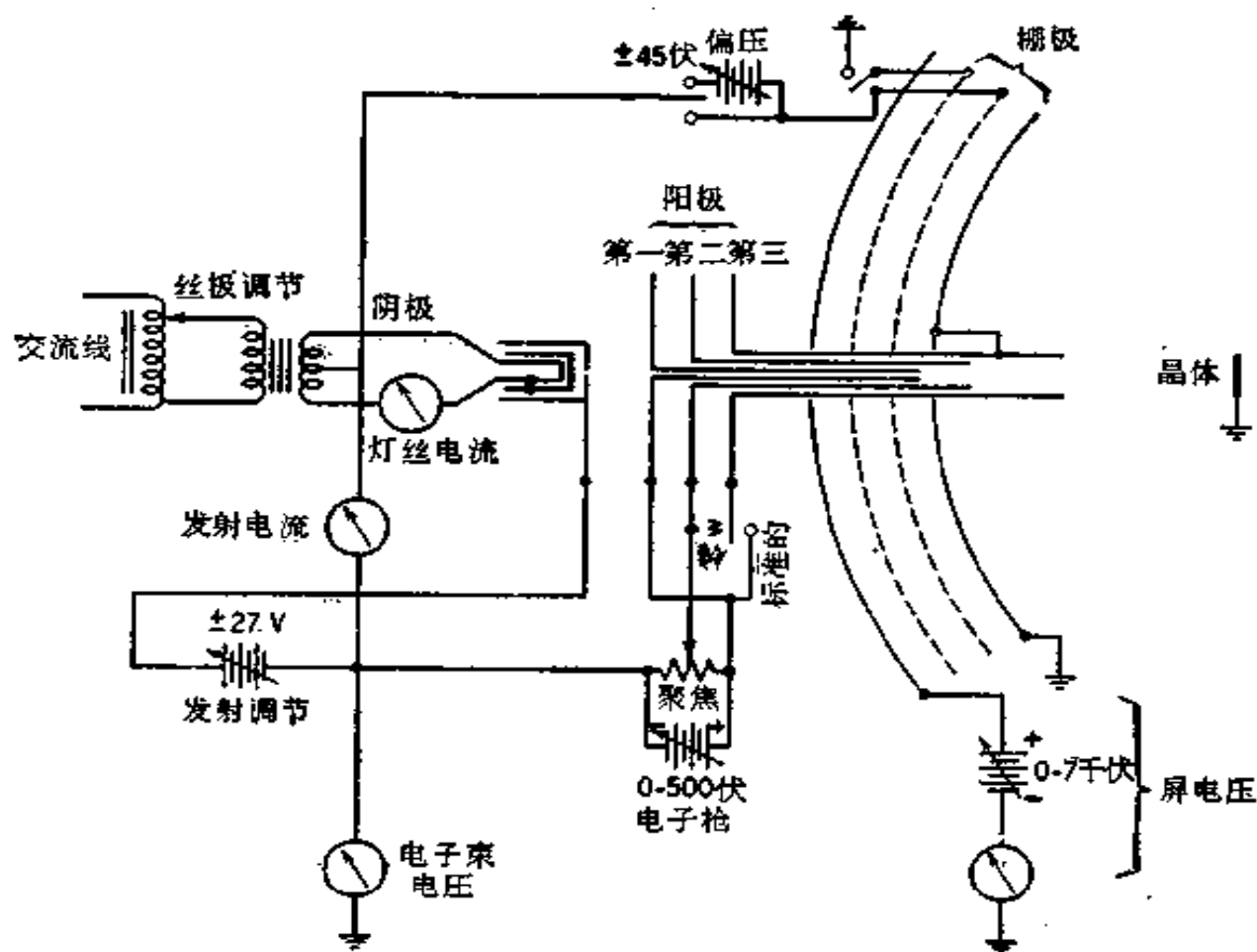


图 V-15 低能电子衍射 (LEED) 实验设备^[104]

可将衍射图摄影。

衍射作用本质上是光栅的。如图 V-16 所示，对于垂直于表面的人射的 Laue 条件是：

$$a \cos \alpha = n_1 \lambda \quad (\text{V-31})$$

其中 a 是在一个方向上的重复距离， n_1 是整数， λ 是电子的波长。在原子的二维栅的平常情形下，第二个方向上的条件是：

$$b \cos \beta = n_2 \lambda \quad (\text{V-32})$$

衍射图是由小数目的点组成的，这些点排列的对称性就是表面原子栅的排列对称性。图 V-17 是 Ni 的 (110) 面的衍射图，是 MacRae 的结果之一。在电子束的能量降低或升高时图 V-17 所示的花样将扩大或收缩。因为低能电子的穿透能力很小(或者，在 HEED，即高能电子衍射中是因为采用掠过入射角)，所以花样主要是由第一层原子引起的；但是从第二或第三层也可能有散射的弱的痕迹。

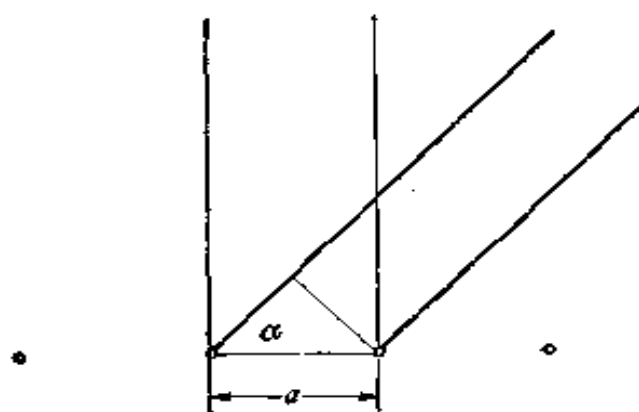


图 V-16*

可以设想金属单晶干净表面的结构简单地可自其体相结构来预期。但并非必然如此；回忆在碱金属卤化物的情形中，表面层的离子被不同地移位(图 V-7)。但是，表面结构应“吻合”在体相结构之上，同时用后者描述前者已成为习惯。一个 (1×1) 表面结构

* 原图的 α 角有误，已改正。——译者注

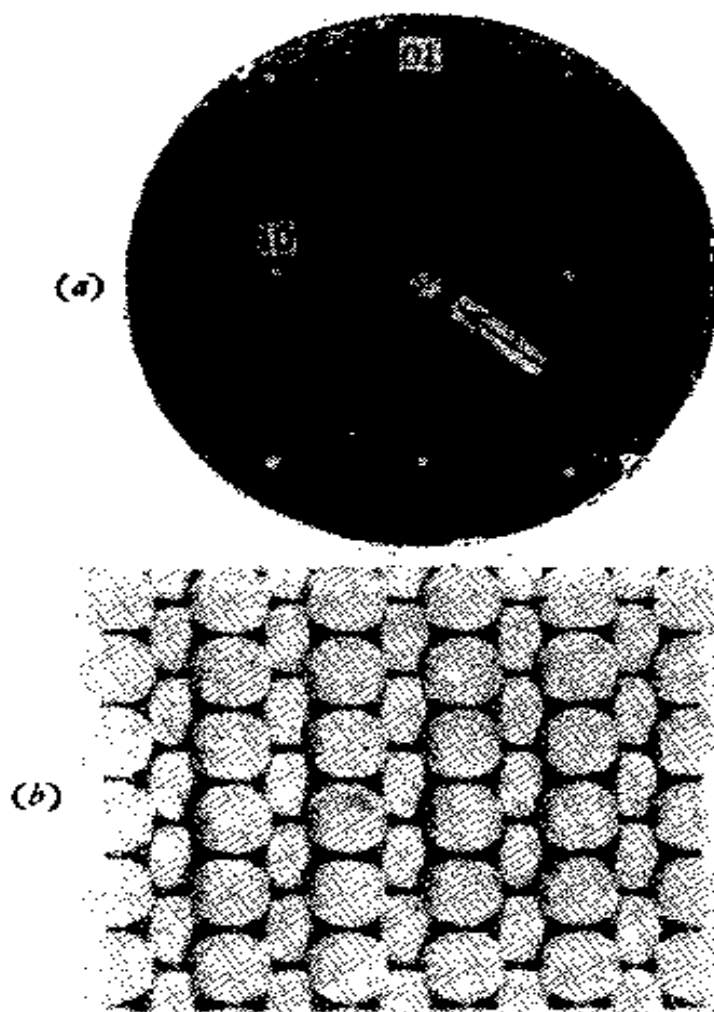


图 V-17 (a) 76 伏电子自干净 Ni(110) 表面的衍射图
箭头指示 00 点的位置。
(b) 面心晶体 (110) 表面的模型^[106]

与体相结构相应的晶面有同样的周期性或“网眼”，如图 V-18(a) 所示。倘若一排隔一排的原子移动了，表面周期性即成 $C(2 \times 1)$ 结构，C 代表存在着中心原子，如图 V-18(b) 所示。图 V-18(c) 是自 (111) 面导出的一组结构。

LEED 研究的首要目的是测定表面结构。这并不总是容易做到的，甚至尽管已知电子束冲击的晶体小面是什么晶面。问题是 LEED 的花样并不简单地是表面结构的图象；而是一种倒易晶格。也就是说，LEED 的花样表现了重复距离和它们之间的各种角度。通常有不止一种可能的表面结构给出同样的 LEED 花样，因此为了在各种可能性中作出决定，除了计算花样中斑点的位置以外，还必须对各种强度进行计算。但作这种计算时尚有一些问题——例

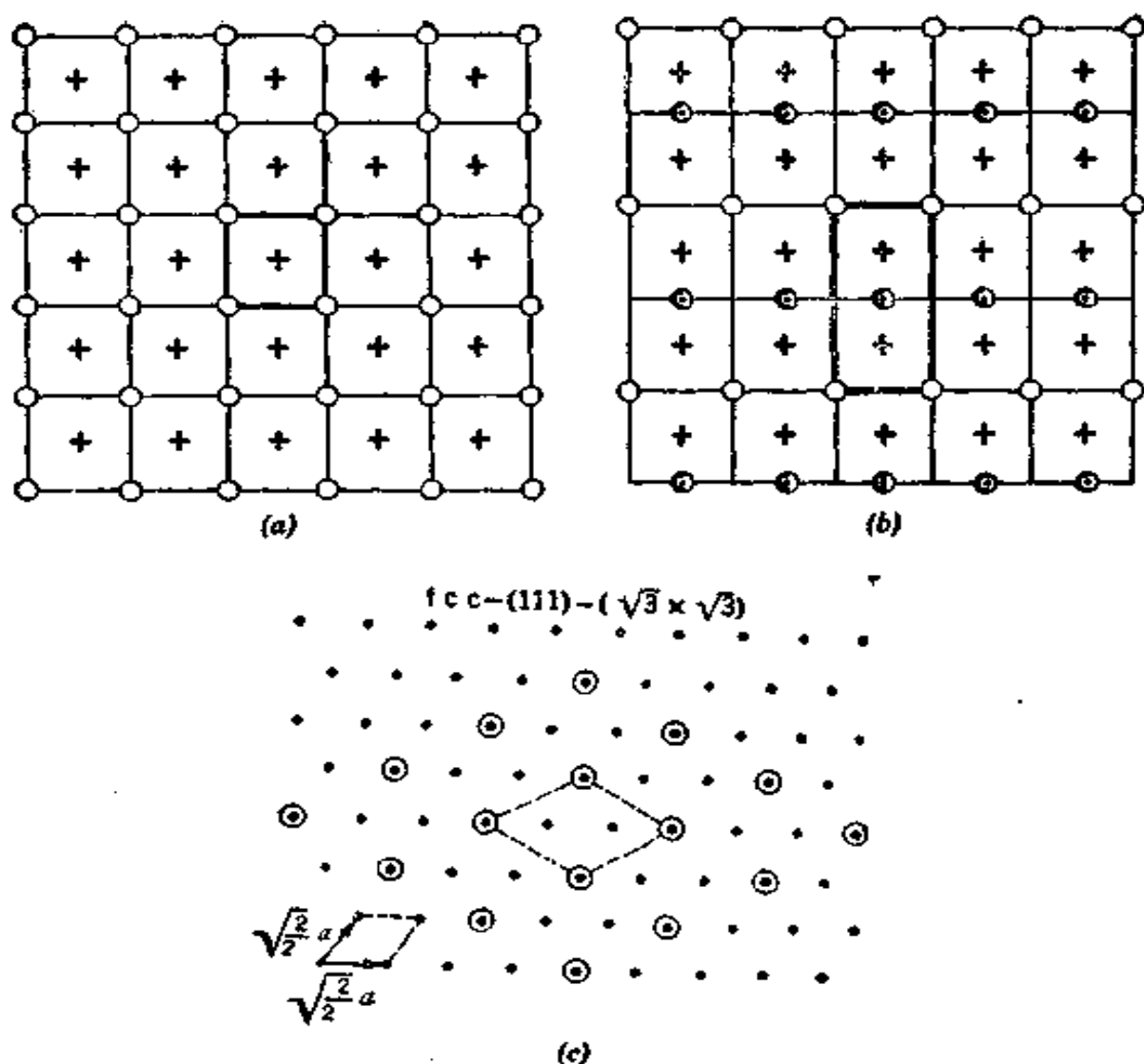


图 V-18 表面结构

(a) fcc (面心立方晶格) 晶体 (100) 表面上的 (1×1) 结构^[107]。(b) fcc 晶体 (100) 表面上的 C(2×1) 表面结构^[107]。以上二种情形中单位晶胞用粗线指示, 第二层的原子用 + 号表示。在 (b) 中带黑点的圆圈 ⊙ 标记已移动的原子。(c) 在有六重旋转对称性的基底上普通的表面结构^[108]。

如需考虑多重散射^[103,104,109]。

多数 LEED 研究的对象是元素的晶体——金属、Si、Ge, 并曾对它们作过理论处理的尝试。例如自 Ar 表面 (100) 面的假设(实验上的)情况入手, Burton 和 Jura^[107] 从理论上估算了表面结构自 (1×1) 转变为 C(1×1) 的自由能为:

$$\Delta G = 4.83 - 0.0592T \text{ (尔格/厘米}^2\text{)} \quad (\text{V-33})$$

在 81.5°K 以上, C(2×1) 结构是更稳定的。对于金属也作过类

似的但准确度较差的计算。有二点很重要，第一是从一种表面结构变为另一种时并不要求体相有任何改变；第二是在二种交替的表面结构间的能差可能不很大，而自由能差则颇依赖于温度。后一点的可能后果是表面上吸附某种非固有的品种可能改变表面的结构。关于这方面的更多讨论可见第十四和十五章。

C. 场发射和场离子显微镜

场发射显微镜是 Müller 在 1936 年发明的^[110]，但只是在近来这一技术和其后发展才使其成为表面结构研究的主要贡献者。Gomer^[111] 和 Ehrlich^[112] 曾对此作过评述，也可参考 Somorjai 的著作^[104]。这一课题已得到高度的发展，在此只能作有选择的初步介绍*。直接与化学吸附有关的方面将在第十五章中讨论。

基本的装置是很简单的，图 V-19 是引自文献 [111] 的此种装置之一。将难熔金属如钨的尖端小心地(常常不成功!)通电加热使抛光成半径约 10^{-5} 厘米的近于半球的尖端。在此尖端和半球形的荧光屏之间施加 10000 伏的电压，设二者的曲率半径分别

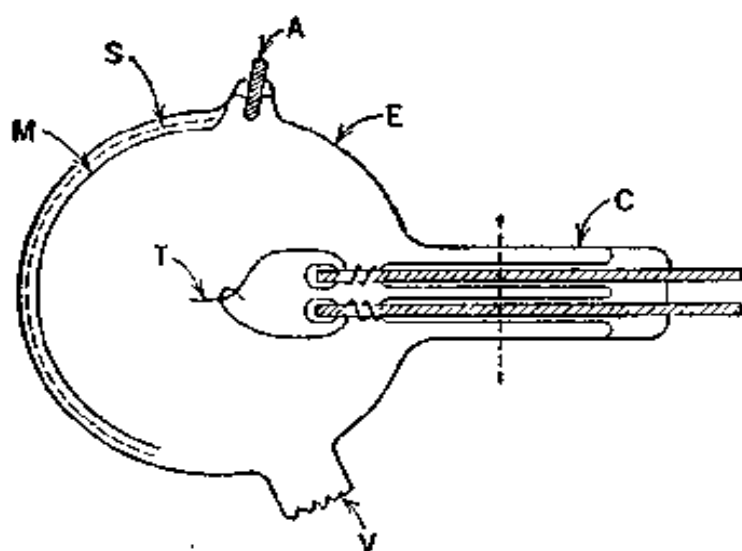


图 V-19 一种场发射显微镜

E 玻璃泡； S 荧光屏； M 金属背底； A 阳极引线； T 发射尖端；
C 尖端支持结构； V 连真空系统^[111]。

* 亦可参看：顾锡人，化学通报，1963，487。

为 a 和 b , 则尖端上的电场可计算如下. 场强 F 必等于 kr^{-2} *, 即与距离的平方成反比, 则总电势差 V 是

$$V = \int_a^b F dr = -k \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) \quad (\text{V-34})$$

如与 $1/a$ 相比, $1/b$ 可以忽略, 则 $k = aV$ 和 $F_{\text{在 } a \text{ 处}} = V/a$. 于是在此例中, F 为 10^9 伏/厘米. 这是一个很高的电场, 等于 10 伏/埃, 足以将电子自金属中拉出, 拉出的电子即沿径向加速撞在荧光屏上. 各别的原子作为发射中心, 而不同的晶面有不同的发射强度, 取决于堆积密度和功函. 因为放大因子 (b/a) 极大(约为 10^6), 所以可以设想能看到各别的原子; 但实际上, 由于分辨能力受金属中电子沿垂直于发射线的方向运动的动能所限制, 可得到的分辨能力约为 30—50 埃. 尽管如此, 这一技术仍能得出奇妙的图象, 显示出形成尖端的各晶面有亮有暗的花样, 如图 V-20 所示; 图中也指示了淀积的氮使发射降低**, 因而可用以研究氮原子在表面上的徙动.

Müller^[114] 还将场发射显微镜作了极巧妙的改变, 发明了场离子显微镜; 其原理是根据下述事实: 若尖端带正电, 接近尖端的气体分子即会被拉走一个电子而形成正离子, 此正离子在电场作用下沿径向加速并撞到荧光屏上, 现时最通用的是氦, 虽然其他气体也曾用过; 事实上, 早期的离子发射效应是研究吸附在表面上的原子(如氢)的场致诱导发射的. 实验设备类似于场发射的, 但需附有能提供压力很低而又可控制的氦的入口和冷却尖端的设施.

这一课题也已得到高度的发展; 欲知详细内容可参考 Müller 和 Tsong^[116] 的专著. 场离子显微镜的一大优点是其低温***, 其分辨能力达几个埃, 故可看到各别的原子. 图 V-21 是钨尖端的场

* 原文误为 kr^2 , 已改正. ——译者注

** 原文为增加, 疑有误, 已改正. ——译者注

*** 其实场发射显微镜同样可在低温下工作, 但场离子显微镜采用低温时可提高分辨能力. 确切地说, 场离子显微镜的主要优点是分辨能力高, 而不是低温. ——译者注

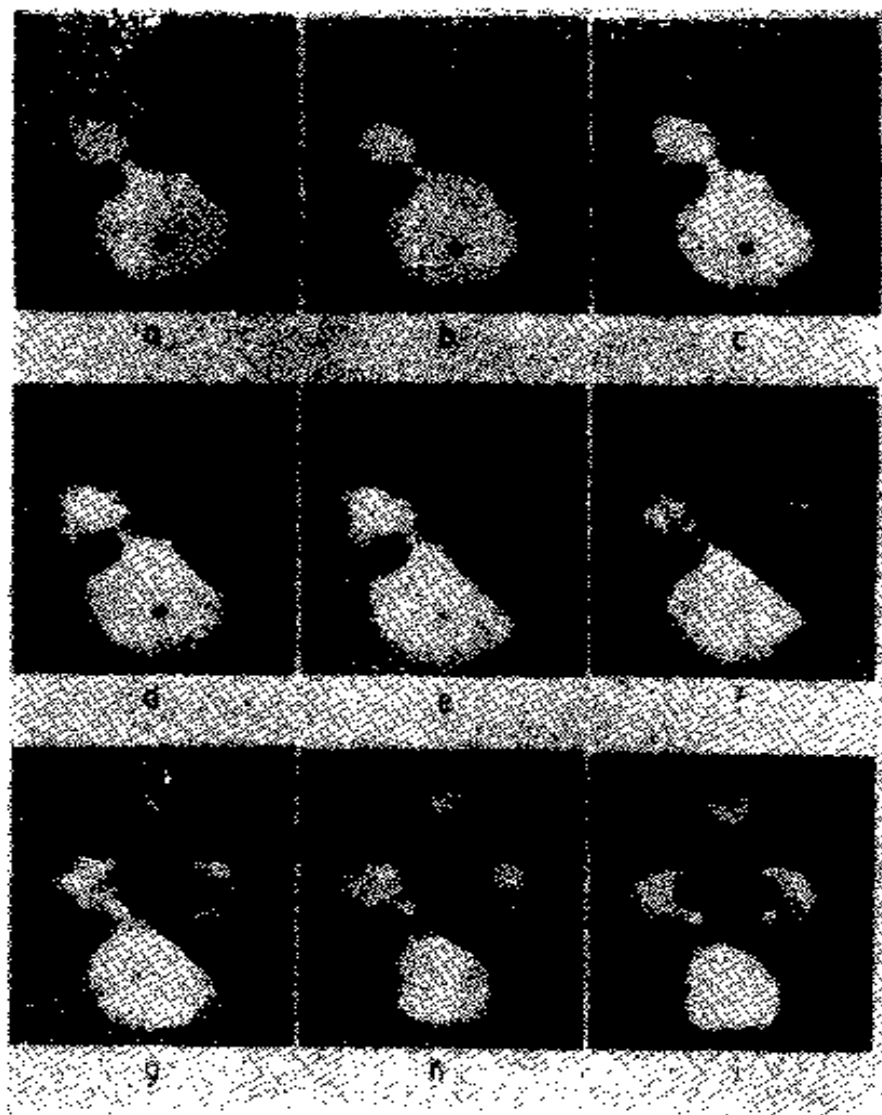


图 V-20 20°K 时淀积在钨上的氮的表面徙动

淀积开始于尖端的左上部区域,在尖端分步加热时有选择地在各小面上展开^[113]。

离子发射照片^[117]。亮点代表个别的钨原子,而花样表示了不同晶面的原子几何排列。在一定的晶面如(110)和(211)面上在所用电压下其局部电场强度不足以电离氮,因此在荧光屏的花样上不出现亮点。图 V-22 是粗略的半球形尖端上钨原子排列的硬球模型^[117]。此模型说明虽然可以排成很圆的外廓,但这是通过使用某些 Miller 指数颇高的面才做到的,这些面上表面原子的密度较低,其排列方式常造成沟槽或孔穴。这些不同类型的面不仅电离氮的效率不同(突出的原子效率最高),而且显然应(而且是如此)有不同的吸附能力。这方面的问题后面还要详细讨论 (§ XV-2D)。

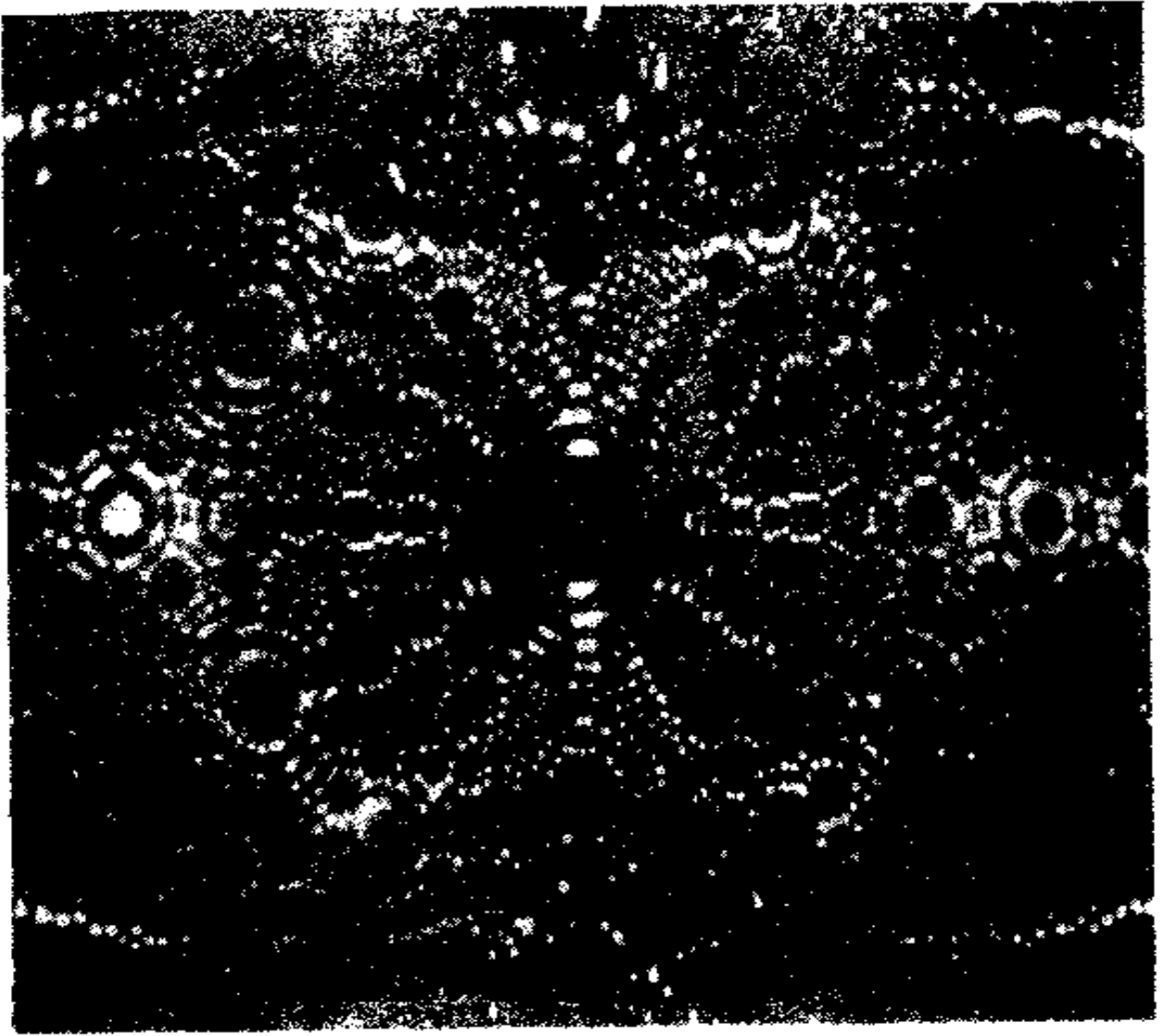


图 V-2! 干净钨尖端的离子发射^[11]

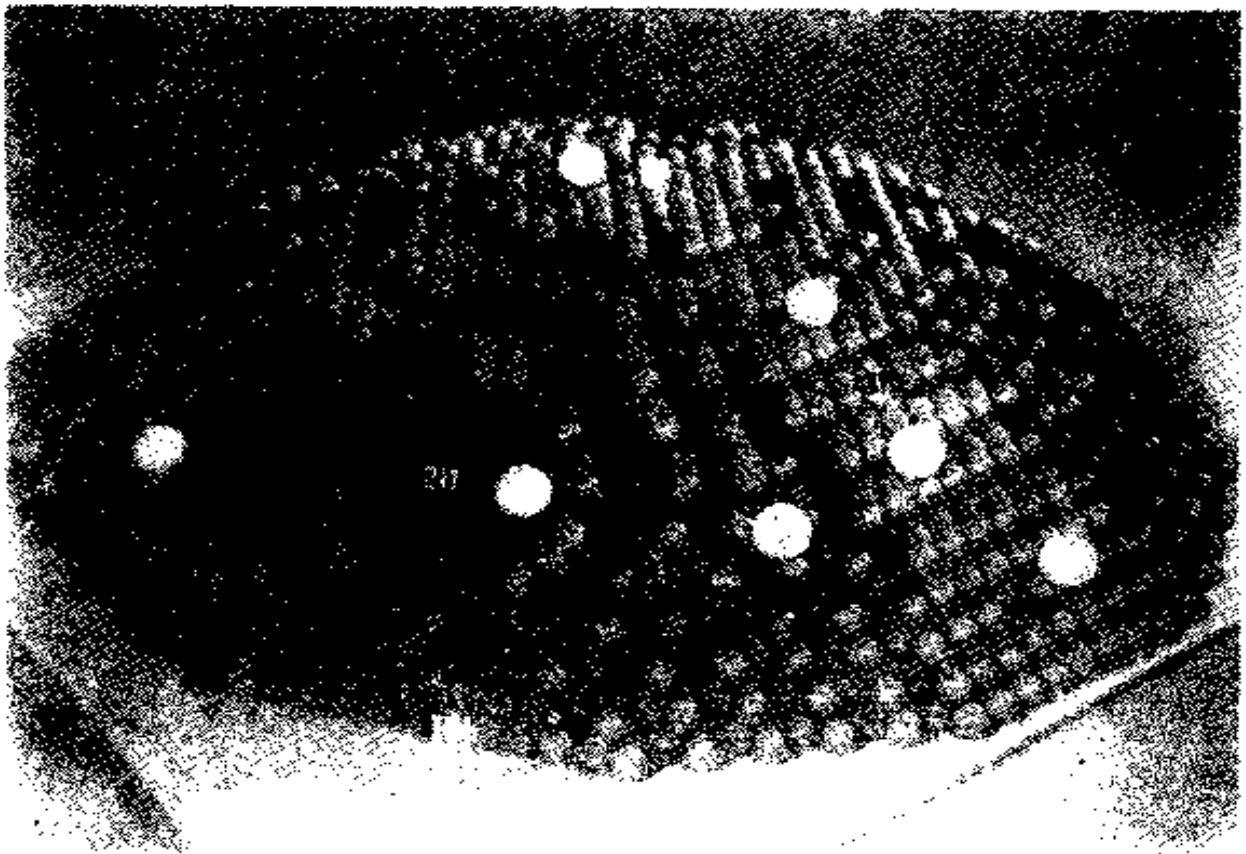


图 V-22 Na+离子阵列在钨尖端的扫描电镜图像^[11]

虽然场离子显微镜提供了一种很有效的工具,使我们可以看到表面原子的排列图案和表面上各别的吸附原子及其运动,但它不能提供表面能量性质的物理测定。关于这一点,场发射更为优越。有关这方面的主要公式是 Fowler 和 Nordheim 提出的^[118],此式给出外加电场对于电子发射率的影响。图 V-23 表示了简化的情形。在无电场时,相应于热离子功函 Φ 的势垒阻止电子自 Fermi 能级逸出,加上电场后使此势垒随向外距离的增加而正比地下降,而不再是平的了;净势垒为 $(\Phi - V)$, 其中电势 V 按 $V = xF$ 随距离直线下降, F 是以伏/厘米表示的电场。净势垒现在是有限的,故电子可通过量子力学的隧道效应而逸出,对于电子在有限势箱中的情形可解得:

$$P = \text{常数} \cdot \exp \left[\left(-2^{3/2} m^{1/2} / \hbar \right) \int^l (\Phi - V) dx \right] \quad (\text{V-35})$$

式中 P 是逃逸几率, m 是电子的质量, l 是势垒 Φ/F 的宽度。将所示积分求出,可得近似公式:

$$P = \text{常数} \cdot \exp \left[\left(-2^{1/2} m^{1/2} / \hbar \right) \Phi^{3/2} / F \right] \quad (\text{V-36})^*$$

将其写成方便的经验式,即成:

$$j/V^2 = A \cdot \exp(-B\Phi^{3/2}/V) \quad (\text{V-37})$$

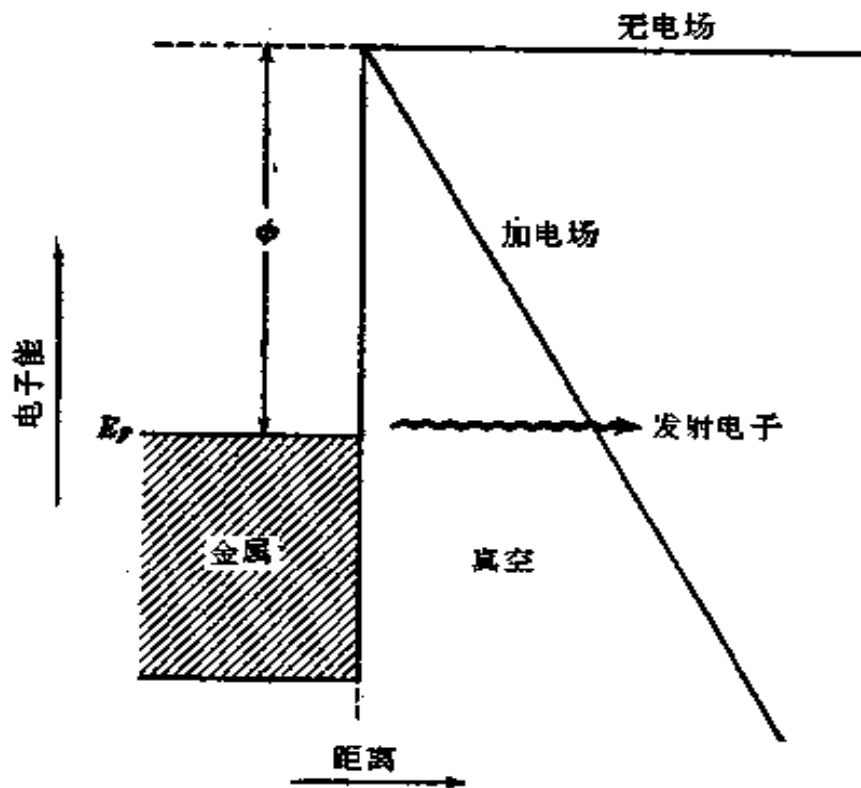


图 V-23 在有电场和无电场时金属中电子的势能图

$\Phi =$ 功函, $\mu =$ Fermi 能级的深度^[104].

* 原文式 (V-36) 为: $P = \text{常数} [\exp(2^{1/2} m^{1/2} / \hbar) \Phi^{3/2} / F]$, 已改正。——译者注

其中 i 是总发射电流, V 是所加电压, A 和 B 是依赖于 ϕ 和几何因素的常数。自更细致的考虑, 包括表面上电子的到达速度, 可导出 V^2 与 i 的依赖关系。但是式 (V-37) 的重要之处是发射电流与 $1/V$ 的指数关系及其系数, 由此可以求出功函数。

实验上在改变 V 时有可能观察从一个特定晶面的电子发射 (也就是荧光屏上特定区域的强度), 并由此得出该晶面的功函数*。在表面位置被吸附原子覆盖时功函数的变化也可以测定。例如氮吸附在钨上时, (100) 面的功函数自 4.71 伏降至 4.21 伏^[113]。实际上, 只要测定了不同晶面的表面电势变化 ΔV^{**} (§ III-3B)^[119], 即可引出有关吸附原子的偶极贡献的大小和方向之化学结论。例如吸附在钨的 (100) 面上的氮表现为表面偶极的负端, 但若吸附在 (111) 面则反之。欲知详情可参看 Gomer^[120] 的专著或文献 [104]。与化学吸附有关的更多内容将在第十五章中讨论。

用场离子显微镜观察各种小晶面的相对发展, 可得出有关不同晶面相对表面张力的某些知识。Brenner^[121] 在研究铱表面时, 观察到吸附的氧优先降低 (110) 和 (113) 小晶面的表面自由能, 因为它们突出地增加了。

D. 离子 散 射

如图 V-24 所示, 设若有一束单能的质量为 M_i 的离子被表面原子弹性地散射, 表面原子的质量为 M_a , 动量和能量的守恒要求

$$E_s = \left[\frac{\cos\theta + (r^2 - \sin^2\theta)^{1/2}}{1+r} \right]^2 E_i \quad (\text{V-38})$$

E_s 是被散射离子的能量, E_i 是其起始能量, $r = M_a/M_i$ 。对于 $\theta = 90^\circ$ 的情况, 式 (V-38) 化为:

$$E_s = \frac{(M_a - M_i)}{(M_a + M_i)} E_i \quad (\text{V-39})$$

这些公式表明被散射离子的能量对于表面中散射原子之质量是敏感的。通过被散射离子能量的扫描, 可以得到一种表面组成的质谱分析。图 V-25 是这类谱的例子。中性的, 也就是分子束也和

* 原文意为: “……特定原子……(……特定点……),……该原子……。”疑误, 已改正。——译者注

** 原文意为: “……只要测定了在近于原子基础上的表面电势变化……。”疑误, 已改正。——译者注

离子束一样可以应用,但对于前者需要用速度选择器以确定 E_i .

在将散射与 M_i 联系起来时,式 (V-38) 和 (V-39) 是有用的. 研究散射强度随散射角的变化也是有意义的. 现在最好这样看,

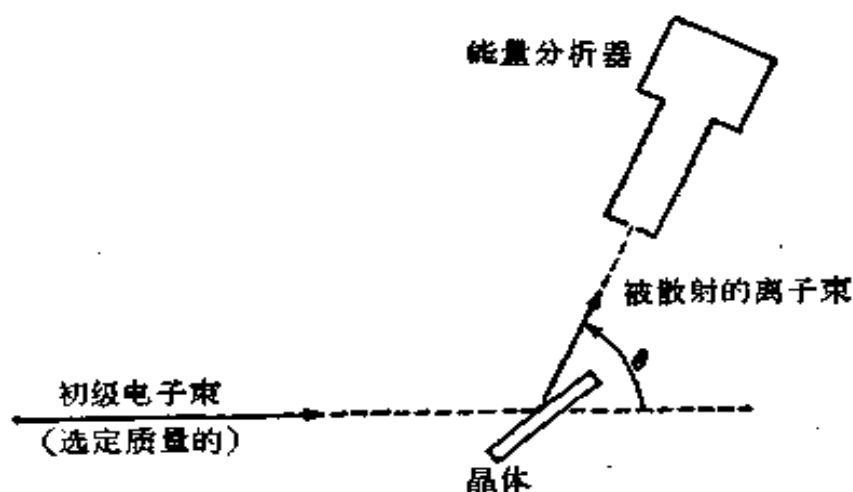


图 V-24 离子散射实验^[122]

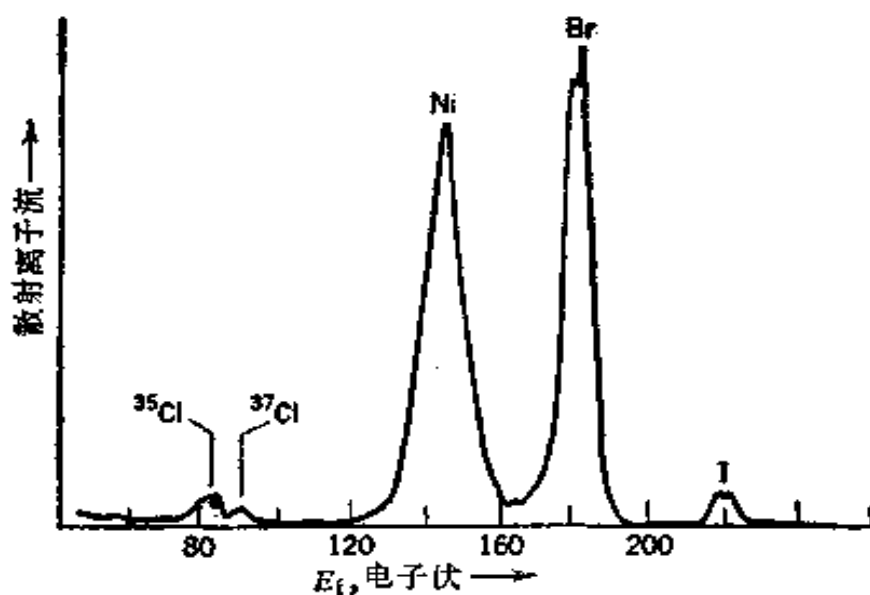


图 V-25 被卤化的镍表面散射超过 90° 的 Ne^+ 离子的能谱
离子的人射能为 300 伏^[123].

即表面原子不能容易地平行于表面移动,不过它们可以垂直于表面而移动. 这一限制暗示入射离子或分子束垂直于表面的速度分量在散射时保持不变. 分析结果(见 [104]) 指出散射主要是镜面的,在反射角等于入射角时有尖锐的强度峰;这可以图 V-26 中 H_2 的曲线来说明. 一种有用的复杂作用是倘若动能不守恒,也就是说

倘若碰撞是非弹性的，则应有颇不同的散射的角分布。在极端的情况下，若碰撞的分子在表面上粘一会儿然后再蒸发，则就失去了入射方向的“记忆”，因此最可能的“散射”是垂直于表面的，其几率随与垂直方向所成之角的余弦而下降。在中间情况，在分子与表面之间可以发生一些转动和振动能的交换，但并不完全。图 V-26 所示的实验指示 D_2 和 HD 能与表面交换转动能，但 H_2 不能； H_2 所显示的尖锐的最高点和镜面角对于另二种分子大大地消失了。 H_2 之不能有效地交换转动能，可能是由于在此情况下的转动激发态间有较大的能量差。

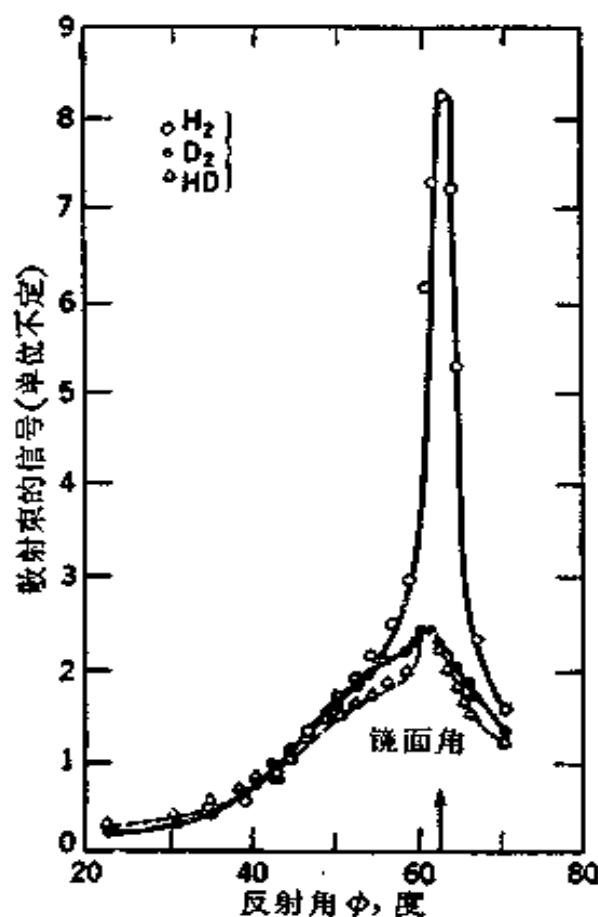


图 V-26 自定向的银 (111) 膜散射的 H_2 、 D_2 和 HD 分子束的角分布^[104]

非弹性散射的研究对于多相催化是很有意义的。自分子被镜面散射的程度可得出有关它们在表面上的逗留时间。常常会出现新的化学品种，其自表面出来的轨迹与入射分子束的有一定程度的联系。研究这种反应的散射可得到有关表面反应机理的知识。

E. Auger 电子谱

Auger 法的一般原理在此节的引言中已作了描述。Auger 电子的能量是由电子的束缚能决定的。设有一 K 电子为入射电子(或 X 射线)束所逐出, 而有一个 L_1 电子落入此空缺。可利用的能量是 $E_K - E_{L_1}$ 。Auger 电子可以例如来自 L_{III} 层, 在这种情况下其动能是 $(E_K - E_{L_1}) - E_{L_{III}}$ 。 L_1 到 K 的转变是可能的一种, 而 Auger 能谱多半是一系列 $(E_K - E_{L_1}) - E_i$, 其中 i 是指逐出的外层电

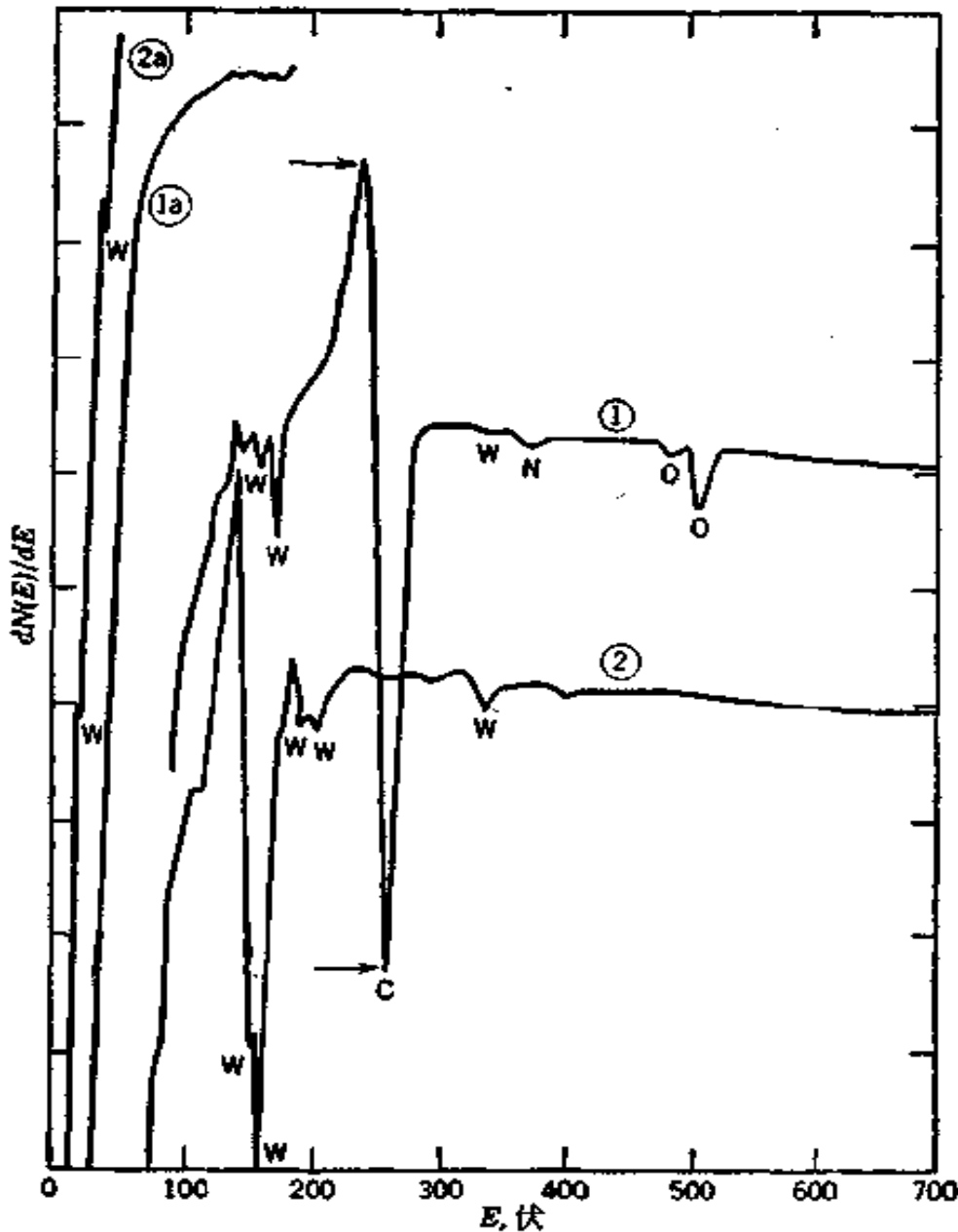


图 V-27 钨(100)晶面在离子轰击并加热到 1300°C 之前(曲线 1)和之后(曲线 2)的 Auger 谱图^[123]

子所属的类型。所得到的知识首先是分析的，也就是说，Auger 能谱的主要用处是测定表面组成。文献 [124] 是有关的一篇评述。

实验上，通常可将 LEED 和 Auger 电子能谱相结合；基本的设备是一样的。对于 Auger 测定，入射电子需有一个掠射角，以使表面原子的贡献最大。调节阻滞栅极(图 V-15)上的电压使鉴定器信号应答的正好是那种能量的电子。这样可得微分图，如上页图 V-27 所示。图中指出去除碳和氧杂质以净化钨表面的情形。关于较一般的评述可参考文献 [125]。

F. 光电子能谱

在光电子能谱中，单能的 X 辐射逐出内层的电子 ($1s, 2s, 2p$ 等)。设 e_0 是 X 射线量子能， e_i 是 i 型电子的能，故被逐出的电子能量是 $e_0 - e_i$ 。利用一个电子分光计可测定逐出电子的能量，于

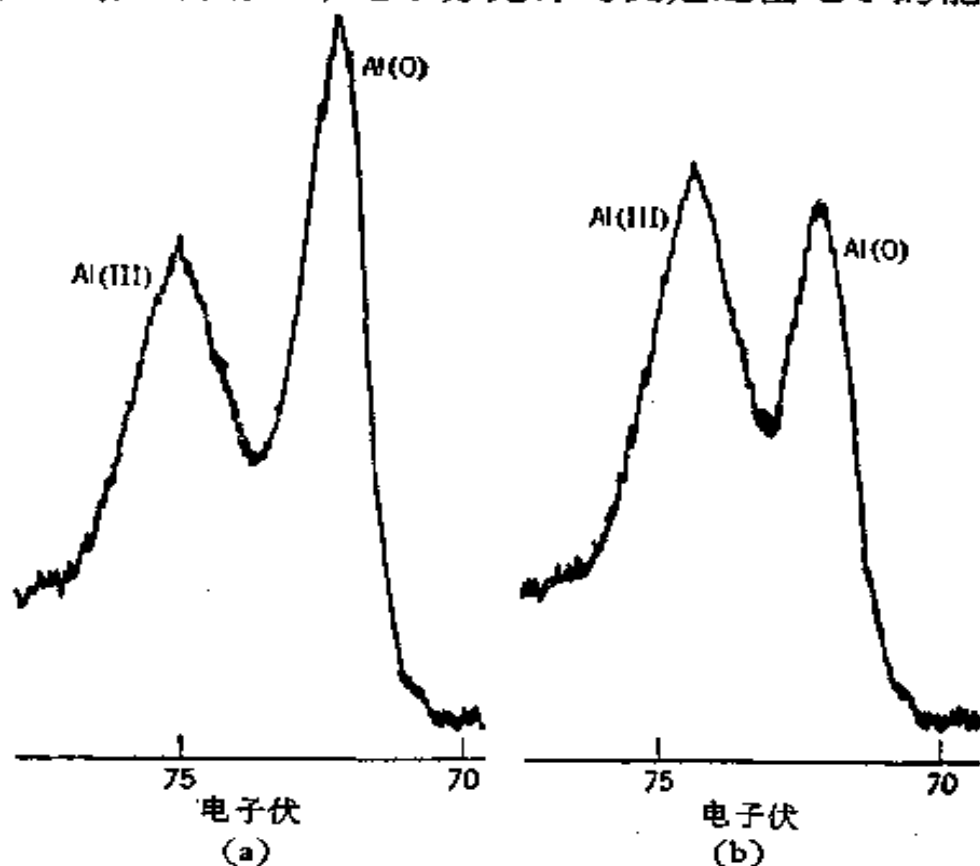


图 V-28 Al 表面的 ESCA 谱，显示出金属 Al(O) 和表面氧化的铝 Al(III) 的峰^[126]

(a) 刚磨蚀的新鲜样品；(b) 在环境的温度下在空气中暴露 5 天后显示出由于表面氧化而使 Al(III)/Al(O) 比值增大。

是可得出基本的光电子和 Auger 电子二者的能谱。此法较 Auger 能谱更准确，因此可测定给定类型电子的与原子价态有关的能量。例如对于硫的 $1s$ 电子，有一个超过 5 伏的化学位移，电离能随硫的价态自 -2 变为 $+6$ 而增加，此效应可以上页图 V-28 所示铝的例子来说明，此图指示何以有可能分析表面上氧化的铝。文献 [126a] 中有关于碳氟高分子表面的例子。因此法常用于化学分析，故有时叫作 ESCA，即化学分析电子能谱。

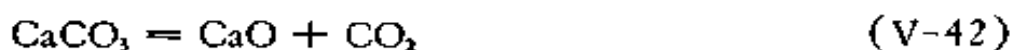
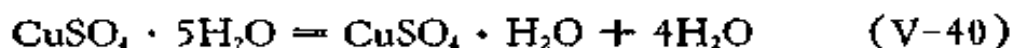
因为用了能穿透的 X 射线，故需采用特殊的技术以加强表面原子的贡献。例如，一种办法就是使 X 射线束与表面成掠射角。

§ V-7 固体的表面反应

多相反应是一个很有意义也很复杂的课题；很明显，在这里相边界将起重要的作用，此节的目的是介绍这类过程的某些特别是涉及表面化学的特点。接触催化的全课题不在此处讨论，而另列一章(第十四章)；在此处只涉及固体是反应物之一的多相反应。

可能最简单的情形是固体的溶解。这在 § XIII-3C 中有更详细的讨论，在此处指出一点就够了，即金属在酸溶液中、二氧化硅在氢氟酸水溶液中、或可溶性盐在水中的溶解过程主要是表面过程，过程的速度直接与固体的表面积成正比；在涉及化学浸蚀时，过程的速度还与试剂的浓度有关。应当指出，表面上的化学反应可以是控制速度的，象二氧化硅的溶解即是；或是产物扩散离表面区可以是慢步骤，象可溶性盐的溶解即是。

较复杂些的反应是固体与液体或气体反应生成第二种固体，例如：



在这种情形中过程的性质很大程度上取决于所涉及的二种固相是否互溶。若是互溶的，如在式 (V-41) 的情形下，则反应过程中不

需形成新相;但若是不互溶的,则反应并不总是自动开始的. 一个经常引用的例子是, Faraday^[127] 指出碳酸钠、硫酸钠或磷酸钠的完美晶体可以保持多年而不风化, 但若是刮伤的晶体则很快就开始风化. 风化区开始于损伤的点或线上, 然后发展及整个晶体. 反之, 过分强烈地加热或“烧”过的石灰或熟石膏只能困难地吸取最初的痕量水. 在许多例子中, 二固相间的界面有规则地慢慢移动, 故可追踪其进展; 这叫作局部化学的 (topochemical) 过程. 例如用氢还原氧化铜时, 观察到反应开始时形成的红斑点很快地展开^[128,129]; 又如在透明石膏晶体 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的分解中, 反应边界以均匀的前沿前进经过晶体^[130]. 过程不断发展的一种很普遍的情形是, 表面上出现新相的斑点或晶核, 很快地展开, 然后反应前端缓慢地移动, 对于不同的晶面移动的速度可能不同.

Langmuir^[129] 对上述类型的反应提出了一种有启发性的解释, 他指出反应无疑是发生在二固相间的界面线上的. 因此当固相之一实际上不存在时反应速度自然是小的; 再者, 因为正反应和逆反应的速度皆取决于此公共固-固界面的大小, 在平衡时二者相抵消; 这与热力学的结论正相协调, 后者的结论是对于式 (V-40)、(V-41)、(V-42) 这些反应的平衡常数可简单地由气体压力给出, 而与二固体的量无关.

Langmuir 进一步认为, 例如在式 (V-42) 的反应中, 二氧化碳自碳酸钙和氧化钙之间界面上的碳酸钙单胞中逃逸出来比自碳酸钙体相中逃逸出来要容易些, 所以反应是通过界面的线移动而进展的. 但是, 在式 (V-41) 的反应中, 氧自体相 Fe_2O_3 逃逸出来要比自 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 界面上的 Fe_2O_3 单胞中逃逸出来容易些. 因此反应是通过自 Fe_2O_3 的所有部分无序地逐渐地释出氧而进展的, 这样就产生了二种氧化物的固溶体.

在二固相之间界面上进行的反应显然本质上是自动催化的. 由于开始不存在必需的线界面, 故起始速度是慢的, 但随后因形成的产物越来越多反应也越来越快. 叠氮化铅的热分解即有这种自动催化的性质^[131]; 吸附水会延长诱导期^[132], 而覆盖以银会

缩短诱导期^[135]。氧化银的分解在有银形成时进行得更快；200℃时氨基化银的分解产生的银会通过徙动集中成对分解不起催化作用的微晶^[135]。二氧化锰催化氯酸钾分解为氯化钾的反应，推测是由于提供了合适的线界面而起作用的。炸药的稳定性是局部化学领域的一个课题；外因的影响可能很重要，如在叠氮化钡的光分解中那样^[134]。固态聚合也涉及局部化学^[135]。最后，有一类有意义的固-固反应，叫作局部有规的 (topotactic) 反应，其产品保留反应物晶体的外形^[136]。

形成新相的反应动力学可因新相干扰反应物的相互接近而复杂化。在腐蚀和去光泽的反应中就是这样。例如金属为氧腐蚀时，随着形成的氧化物覆盖层厚度的增加对反应的阻滞也越来越大。典型的速度表示式是对数定律：

$$y = k_1 \log(k_2 t + k_3) \quad (\text{V-43})$$

其中 y 代表膜的厚度，还有抛物线定律：

$$y^2 = k_1 t + k_2 \quad (\text{V-44})$$

当然还有对于非阻滞反应的简单定律：

$$y = k_1 t \quad \text{或} \quad y = k_1 + k_2 t \quad (\text{V-45})$$

例如钠、钙或镁等轻金属的氧化服从式 (V-45)，铁的低温氧化服从式 (V-43)，而铁的高温氧化则服从式 (V-44)。控制的因素看来是氧化物覆盖层所起保护作用的大小^[137]。如果象在轻金属的情形中那样，产生的氧化物的体积小于被消耗的金属的，则此氧化物就有成多孔的和非保护性的趋势，结果反应速度是常数。Evans^[137] 认为在产物膜有分立的机械损毁时服从对数公式。在重金属的情形下，生成的氧化物的体积大于被消耗的金属的，虽然这有利于形成紧密的保护层，但若体积相差太大，则产生的压缩的应力可能导致剥落或其他形式的机械损毁。

最后，根据二种反应物同时或其中之一通过正在形成的产物均匀覆盖层的扩散是速度控制步骤，可导出抛物线定律^[138]。例如，在液态硫和银之间的反应中，已断定是银通过生成的 Ag_2S 而扩散的，同时反应是在 $\text{Ag}_2\text{S-S}$ 的边界上而不是在 $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$ 边界上

发生的^[139]。抛物线速度定律中的速度常数 k_1 一般与温度有指数的关系，这与决定速度的扩散过程对温度的依赖性有关；但Gomes^[140]强调指出，除非是特殊的机理，否则根据速度常数的温度系数算出的活化能是无意义的。

利用椭圆光度法曾研究金属的不同晶面上氧化膜的生长速度。对于铜的(100)、(101)、(110)和(311)面，速度的确是不同的^[141]；再者，在(311)表面上的膜是各向异性的，其表观厚度随绕膜法线的旋转角而变。

上面的讨论指示腐蚀产物在金属上如何形成保护层并阻滞反应的扩展。说明这点的最好例子可能是铝，它应与水激烈反应，但却可用作烹饪用具。但若损伤了覆盖层，则可观察到金属预期的反应活性。又汞齐化了的铝表面确实与水反应，将铝箔以硝酸亚汞或氯化亚汞溶液润湿并卷紧时可因反应热的结果而实际上达到白热。

可能腐蚀的情况主要是涉及固体-水相的界面，其中电化学有重要作用。

§ V-8 习 题

1. 参考图 V-4，假设(10)型面的表面张力为 250 尔格/厘米。问：(a) 稳定的晶体惯态恰是图 V-4(a) 时(11)型面的表面张力值应是多少？(b) 稳定的晶体惯态恰是图 V-4(b) 时(11)型面的表面张力值应是多少？解释你的工作。

2. 某立方晶体物质的表面张力为 $\gamma_{100} = 150$ 尔格/厘米²， $\gamma_{110} = 120$ 尔格/厘米²， $\gamma_{210} = \gamma_{1\bar{1}0} = 120$ 尔格/厘米²。试作 Wulff 结构，并确定晶体在 xy 平面中的平衡形状。（若纸面是 xy 面，则所有上面给出的面皆与纸面垂直，Wulff 图即成一个二维的结构。又， $\gamma_{100} = \gamma_{010}$ ，等。）

3. 设想一个二维晶体具简单的正方形单位晶胞。已知 γ_{10} 是 200 尔格/厘米， γ_{11} 是 100 尔格/厘米，作 Wulff 结构以指示平衡晶体究竟是由(10)型还是由(11)型棱组成的。直接计算此二种情形的棱能以证明你的结论。

4. Bikerman^[142]认为，就小晶体的蒸气压或溶解度会增加而言，Kelvin 公

式不能应用于晶体。理由是不论什么大小的完美晶体都是由小平面对成的，这些小平面的曲率半径是无限的。在分子的尺度上看，因为分子的力是短程的，故在晶面上局部的凝聚-蒸发平衡应不受晶面大小也就是晶体大小的影响。

这个结论与 § V-2C 中的矛盾。试讨论之。这是一个需要严肃思考的问题。

5. 一个属于立方晶系的晶体，其平衡切面的形状是正八面体，此八面体的各边长度相等，并由 (100) 和 (110) 型面交替地组成。试计算 r_{100}/r_{110} 。

6. 根据 Beamer 和 Maxwell^[14]，元素 Po 具简单的立方结构，其 $a = 3.34$ 埃，试用 Harkins 法估算 (100) 和 (111) 面的表面能。取蒸发能为 40 千卡/克分子。

7. 试对固体氦(最近邻距离为 3.97 埃)单位平方厘米的表面能作以下的近似计算，并将结果与表 V-1 的比较。(a) 试计算 (100)、(110) 和 (111) 面的表面能，只考虑最近邻的相互作用。(b) 试计算 (100) 面的表面能，考虑 $(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)$ 之和等于或小于 8 的半径之内的所有相互作用。

8. 试计算 0°K 时氦的 (100) 面的表面能，已知其蒸发能为 35×10^{-14} 尔格/原子，其晶体中氦原子的半径为 2.5 埃。晶体结构可取作与其他稀有气体的一样。你可以引用其他稀有气体的计算结果。

9. 用最近邻法，并假设元素晶体是面心立方结构，计算下述情况下每个原子的表面能：(a) 安置在 (111) 面顶上的一个原子，(b) 顶着一部分地形成的 (111) 面的阶梯的原子(例如图 V-8 中的位置 8)。假设蒸发能是 50 千卡/克分子。

10. 根据图 V-12 的数据计算金在 1020°C 时的表面张力。

11. 细分氯化钠样品 A 的过剩溶解热为 20 卡/克，样品 B 的为 9 卡/克。利用显微镜计数已知重量的样品的颗粒数目估计其表面积，得知每克样品 A 的颗粒数是样品 B 的 12 倍。问此二样品的比表面能是否相同？若不是，请算出二者之比。

12. 某元素的结晶是面心密堆积的，今得到其 (111) 面的 LEED 图。请指出此图外表看起来是什么对称性。只考虑一级最近邻衍射。

13. 试导出式 (V-31) 和 (V-32)。

14. 试导出式 (V-39)。

15. 试论证一个 Frenkel 或一个 Schottky 缺陷并不构成位错。

16. Ehrlich 等研究钨表面时发现，和 Fowler-Nordheim 公式所预示的一

样, $\log(i/V^2)$ 对 $10^4/V$ 作图得直线。对干净钨表面, 他们得出直线的斜率为 -2.50 , 由此算出 ϕ 为 4.50 伏。引入低压的氮气之后六分钟, 用同一方法作图所得直线之斜率为 -2.35 。试计算此部分为氮覆盖的表面的 ϕ 。

17. 在一个去光泽的研究中, 发现其服从抛物线定律式 (V-44), 其 $k_1 = 0$ 。在一系列温度不同的实验中, 经过一个给定的固定时间, 测定膜厚度 y 。结果发现测出的 y 随温度指数地变化, 自 $d \ln y / d(1/T)$ 可得出表观活化能为 10 千卡/克分子, 若式 (V-44) 中的 k_1 事实上正比于扩散系数, 请指出扩散过程的活化能是多少?

一般参考文献

- F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, The Clarendon Press, Oxford, 1950.
- R. S. Bradley, "Nucleation in Phase Changes", *Quart. Rev. (London)*, **5**, 315 (1951).
- H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York, 1951.
- D. D. Eley, ed., *Adhesion*, The Clarendon Press, Oxford, 1961. E. Passaglia, R. R. Stromberg and J. Kruger, eds., *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 256, Washington, D. C., 1964.
- P. F. Ewald and H. Juretschke, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago Press, Chicago, 1953.
- J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dove, New York, 1945.
- W. E. Garner, *Chemistry of the Solid State*, Academic Press, New York, 1955.
- R. Gomer, *Advan. Catalysis*, **7**, 93 (1955).
- R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, 1961.
- R. S. Gould and S. J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, Reinhold, New York, 1951.
- W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold New York, 1952.
- E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier Publishing Co., Inc., New York, 1969.

- Properties of Surfaces*, ASTM Special Technical Publication No. 340, 1963.
- W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McKraw-Hill, New York, 1953.
- "Solid Surfaces." (*Advan. Chem. Ser.*, No. 33), American Chemical Society, Washington, D. C., 1961.
- G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
- P. R. Thornton, *Scanning Electron Microscopy*, Chapman and Hall Ltd., 1968.
亦见 *Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications 1973*, The Institute of Physics, London, 1973.

原始参考文献

- [1] H. Udin, A. J. Shaler, and J. Wulff, *J. Metals*, 1, No. 2; *Trans. AIME*, 186 (1949).
- [2] B. Chalmers, R. King, and R. Shuttleworth, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A193, 465 (1948).
- [3] G. C. Kuczynski, *J. Metals*, 1, 96 (1949).
- [4] P. V. Hobbs and B. J. Mason, *Phil. Mag.*, 9, 181 (1964).
- [5] H. H. G. Jellinek and S. H. Ibrahim, *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 245 (1967).
- [6] C. Herring in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, R. Gomer and C. S. Smith, eds., University of Chicago Press, Chicago, 1953, p. 1.
- [7] G. C. Kuczynski, *Acta Met.*, 4, 58 (1956).
- [8] H. N. Hersh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1529 (1953).
- [9] G. Cohen and G. C. Kuczynski, *J. Appl. Phys.*, 21, 1339 (1950).
- [10] E. Menzel, *Z. Phys.* 132, 508 (1952).
- [11] N. H. Fletcher, *Phil. Mag.*, 7, No. 8, 255 (1962).
- [12] L. H. Germer, in *Frontiers in Chemistry*, R. E. Burk and O. Grummitt, eds., Vol. IV, Interscience, New York, 1945.
- [13] 见 L. H. Germer and A. U. MacRae, *J. Appl. Phys.*, 33, 2923 (1962).
- [14] G. Beilby, *Aggregation and Flow of Solids* Macmillan, New York, 1921.
- [15] R. C. French, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A140, 637 (1933).
- [16] G. Raether, *Z. Phys.* 124, 286 (1948) 及前文。
- [17] S. J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, Reinhold, New York,

1951.

- [18] W. Cochrane, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A166**, 228 (1928).
- [19] F. L. Bishop, Jr., *Phys. Rev.*, **62**, 295 (1942).
- [20] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, The Clarendon Press, Oxford, 1950.
- [21] J. J. Trillat, *CR*, **224**, 1102 (1947).
- [22] W. J. Dunning, in *Adhesion*, D. D. Eley, ed., Oxford University Press, 1961.
- [23] A. W. Adamson, *American Society of Testing and materials*, Special Technical Publication No. 340, 1962, p. 32.
- [24] J. E. Bailey and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, **5**, 485 (1960).
- [25] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, p. 315.
- [26] R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A63**, 444 (1950).
- [27] M. M. Nicolson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 507 (1955).
- [28] C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 437 (1951).
- [29] W. K. Burton and N. Cabrera, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 33 (1949).
- [30] G. Wulff, *Z. Krist.*, **34**, 449 (1901).
- [31] C. Herring, *Phys. Rev.*, **82**, 87 (1951).
- [32] G. C. Benson and D. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 670 (1955).
- [33] H. G. Müller, *Z. Phys.*, **96**, 307 (1935).
- [34] R. S. Nelson, D. J. Mazey, and R. S. Barnes, *Phil. Mag.*, **11** 91 (1965).
- [35] B. E. Sundquist, *Acta. Met.*, **12**, 67, 585 (1964).
- [36] W. M. Mullins, *Phil. Mag.*, **6**, 1313 (1961).
- [37] W. J. Dunning, in *Structure of Surfaces*, D. Fox, M. M. Labes, and A. Weissberger, eds., Wiley-Interscience, New York, 1963.
- [38] W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **10**, 268 (1942).
- [39] R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A62**, 167 (1949); **A63**, 444 (1950).
- [40] G. C. Benson and T. A. Claxton, *Phys. Chem. Solids*, **25**, 367 (1964).
- [41] M. Born and W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **23**, 388 (1924); M. Born and J. E. Mayer, *Z. Phys.*, **75**, 1 (1932).
- [42] J. E. Lennard-Jones and P. A. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A109**, 476 (1925).
- [43] J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A121**, 247 (1928).

- [44] B. M. Dent, *Phil Mag.*, **8**, No. 7, 530 (1929).
- [45] M. L. Huggins and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 643 (1933).
- [46] F. van Zeggeren and G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1077 (1957).
- [47] G. C. Benson and R. McIntosh, *Can. J. Chem.*, **33**, 1677 (1955).
- [48] E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 521 (1946).
- [49] G. C. Benson, P. I. Freeman, and E. Dempsey, *Advan. Chem. Ser.*, No. 33, American Chemical Society, 1961, p. 26.
- [50] K. Molière, W. Rathje, and I. N. Stranski, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 21 (1949); K. Molière and I. N. Stranski, *Z. Phys.*, **124**, 429 (1948).
- [51] G. C. Benson, H. P. Schreiber, and F. van Zeggeren, *Can. J. Chem.*, **34**, 1553 (1956).
- [52] H. Reiss and S. W. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2001 (1961).
- [53] G. C. Benson and K. S. Yun, in *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1967. See also G. C. Benson and T. A. Claxton, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1356 (1968).
- [54] G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2113 (1961).
- [55] G. C. Benson and T. A. Claxton, *Can. J. Phys.*, **41**, 1287 (1963).
- [56] H. P. Schreiber and G. C. Benson, *Can. J. Phys.*, **33**, 534 (1955).
- [56a] N. H. Fletcher, *Rep. Progr. Phys.*, **34**, 913 (1971).
- [56b] A. U. S. de Reuck, *Nature*, **179**, 1119 (1957).
- [56c] W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, *Phil. Mag.*, **19**, No. 162, 1161 (1969).
- [56d] H. H. G. Jellinek, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 192 (1967).
- [56e] M. W. Orem and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 278 (1969).
- [57] J. K. MacKenzie, A. J. W. Moore, and J. F. Nicholas, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 185 (1962).
- [58] H. Reiss, H. L. Frisch, E. Hefland, and J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, **32**, 119 (1960).
- [59] H. Schonhorn, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4878 (1967).
- [60] A. Brager and A. Schuchowitsky, *Acta Physicochim. (USSR)*, **21**, 13, 1001 (1946).
- [61] K. Huang and G. Wyllie, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A62**, 180 (1949).
- [62] H. B. Huntington, *Phys. Rev.*, **81**, 1035 (1951).
- [63] P. P. Ewald and H. Juretschke, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, R. Gomer and C. S. Smith, eds., University of Chicago Press,

Chicago, 1952, p. 82.

- [64] J. J. Burton and G. Jura, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1937 (1967).
- [65] H. N. V. Temperley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **48**, 683 (1952).
- [66] S. Brunauer, *Pure Appl. Chem.*, **10**, 293 (1965).
- [67] I. N. Stranski, *Z. phys. Chem.*, **136**, 259 (1928).
- [68] 亦见 W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- [69] W. J. Dunning, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2023 (1963).
- [70] J. Frenkel, *Z. Phys.*, **35**, 652 (1926).
- [71] C. Wagner and W. Schottky, *Z. phys. Chem.*, **11B**, 163 (1930).
- [72] 见 F. A. Kruger and H. J. Vink, *Phys. Chem., Solids*, **5**, 208 (1958).
- [73] J. M. Burgers, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **52**, 23 (1940).
- [74] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 48 (1949).
- [75] A. R. Verma, *Phil. Mag.*, **42**, 1005 (1951).
- [76] F. C. Frank, *Acta Cryst.*, **4**, 497 (1951).
- [77] B. H. Alexander, M. H. Dawson, and H. P. Kling, *J. Appl. Phys.*, **22**, 439 (1951).
- [78] E. B. Greenhill and S. R. McDonald, *Nature*, **171**, 37 (1953).
- [79] G. L. J. Balley and H. C. Watkins, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B63**, 350 (1950).
- [80] E. Orowan, *Z. Phys.*, **82**, 235 (1933); 亦见 A. I. Bailey, *Proc Intern. Congr. Surface Activity*, 2nd, Vol. III, p. 406 (1957).
- [81] J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208 (1960).
- [82] A. R. C. Westwood and T. T. Hitch, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3085 (1963)
- [83] S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson, and O. Maass, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 925, 1940(1927); **50**, 2701 (1928).
- [84] 关于仪器的说明,见 G. C. Benson and G. W. Benson, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 477 (1955).
- [85] S. Brunauer, D. L. Kantro, and C. H. Weise, *Can. J. Chem.*, **34**, 729 (1956).
- [86] S. Brunauer, D. L. Kantro, and C. H. Weise, *Can. J. Chem.*, **37**, 714 (1959).
- [87] W. F. Giauque and R. C. Archibald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 561 (1937).
- [88] G. Jura and C. W. Garland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6033 (1952); **75**, 1006 (1953).

- [89] S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1004 (1953).
- [90] D. Patterson, J. A. Morrison, and F. W. Thompson, *Can. J. Chem.*, **33**, 240 (1955).
- [91] G. Jura and K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6030 (1952).
- [92] M. Drechsler and J. F. Nicholas, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2609 (1967).
- [93] D. H. Bangham and N. Fakhoury, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1324; 亦见 *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A147**, 152, 175 (1934).
- [94] D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A224**, 526 (1954).
- [95] I. N. Stranski, *Ber.*, **75B**, 1667 (1942).
- [96] M. Polanyi, *Z. Phys.*, **7**, 323 (1921).
- [97] A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A221**, 163 (1920).
- [98] W. C. Hynd, *Sci. J. Roy. Coll. Sci.*, **17**, 80 (1947).
- [99] J. W. Obreimoff, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A127**, 290 (1930); 亦见 [80].
- [100] F. L. Baker and L. H. Princen, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 15, Wiley, New York, 1971, p. 498.
- [101] M. R. Leggett and R. A. Armstrong, *Surface Sci.*, **24**, 404 (1971).
- [102] Z. Jurela, *Atomic Collision Phenomena in Solids*, D. W. Palmer, M. W. Thompson, and P. D. Townsend, eds., American Elsevier Publishing Co., New York, 1970.
- [103] M. J. Sparnaay, *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 101 (1972).
- [104] G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1972.
- [105] C. J. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).
- [106] A. U. MacRae, *Science*, **139**, 379 (1963); 亦见 L. H. Germer and A. U. MacRae, *J. Appl. Phys.* **33**, 2923 (1962).
- [107] J. J. Burton and G. Jura, *Structure and Chemistry of Solid Surfaces*. G. Somorjai, ed., Wiley, New York, 1969.
- [108] G. A. Somorjai and F. J. Szalkowski, *J. Chem. Phys.*, **54**, 389 (1971).
- [109] H. E. Farnsworth, *Advan. Catalysis*, **15**, 31 (1964).
- [110] E. W. Müller, *Z. Phys.* **37**, 838 (1936).
- [111] R. Gomer *Advan. Catalysis*, **7**, 93 (1955).
- [112] G. Ehrlich, *Advan. Catalysis*, **14**, 255 (1963).
- [113] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1421 (1961).
- [114] E. W. Müller, *Z. Phys.* **120**, 261 (1942).

- [115] G. Ehrlich, *J. Appl. Phys.*, **15**, 349 (1964); G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3233 (1962).
- [116] E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier Publishing Co., Inc., 1969.
- [117] G. Ehrlich, *Advan. Catalysis*, **14**, 255 (1963).
- [118] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A112**, 173 (1928).
- [119] T. A. Delchar and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2686 (1965).
- [120] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1961.
- [121] S. S. Brennet, *Surface Sci.*, **2**, 496 (1964).
- [122] H. H. Brongersma and P. M. Mul, *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 380 (1972).
- [123] H. H. Brongersma and P. M. Mul, *Surface Sci.*, **35**, 393 (1973).
- [124] G. A. Somorjai and F. J. Szalkowski, *Advan. High Temp. Chem.*, **4**, 137 (1971).
- [125] T. Smith, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2964 (1972).
- [126] From Instrument Products Division, E. I. du Pont de Nemours Co., Inc.
- [126a] D. W. Dwight and W. M. Riggs, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 650 (1974).
- [127] 见 I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).
- [128] C. R. A. Wright, A. P. Luff, and E. H. Rennie, *J. Chem. Soc.* **1879**, 475.
- [129] 见 W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- [130] T. S. Renzema, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1412 (1952).
- [131] B. Reitzner, *J. Phys. Chem.*, **65**, 948 (1961).
- [132] B. Reitzner, J. V. R. Kaufman, and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.* **66**, 421 (1962).
- [133] F. P. Bowden and H. M. Montague-Pollock, *Nature*, **191**, 556 (1961).
- [134] P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, and V. R. P. Verneker, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1113 (1962).
- [135] F. L. Hirshfield and G. M. J. Schmidt, *J. Polymer Sci.*, **2** (A), 2181 (1964).
- [136] L. S. D. Glasser, F. P. Glasser, and H. F. W. Taylor, *Quart. Rev.*, **16**, 343 (1962).
- [137] U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 207.

- [138] G. Cohn, *Chem. Rev.*, **42**, 527 (1948).
- [139] N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, The Clarendon Press, Oxford, 1940.
- [140] W. Gomes, *Nature*, **192**, 865 (1961).
- [141] J. V. Cathcart, J. E. Epperson and G. F. Peterson, *Acta Met.*, **10**, 699 (1962); 亦见 *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and J. Kruger, eds., *Natl. Bur. Std. (U.S.), Misc. Publ.*, **256** (1964).
- [142] J. J. Bikerman, *Phys. Stat. Sol.*, **10**, 3 (1965).
- [143] W. H. Beamer and C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1293 (1949).

第六章 长程力

§ VI-1 原子和分子间的力

有大量证据表明表面现象与原子和分子之间的力有关，特别是界面上那种不对称或不平衡的力。固体表面能的计算是基于原子之间的势函数，后者就是力函数的积分。这种情形与液体的相似；正象在 § II-2B 中讨论的那样，这时系用径向分布函数代替晶体的点阵描述。在较为定性的水平上，液体界面上的分子定向问题涉及到分子间力的评价。本质上多半是静电的离子间力，形成了第四章内容的主要部分。

在这一章中，把各种基本类型的力作为统一的课题给予简要的讨论。一般说来，原子间的力是短程的；如果不是这样，那么宏观体系中物质的一部分的能量就会与其大小有关；这样也就不能，例如，将克分子生成焓列表而不说明实验的规模。另一方面，穿过界面或界面之间的力在某些方面其作用可以是相当长程的，讨论这种情形是这一章的主题。

虽然我们知道力有重力、磁力和电力，但通常其中只有电力在化学中才是重要的。电力暂且可将其分为排斥力和吸引力。在前一章中曾考虑过二类排斥力：一类是同种电荷的离子间的 Coulomb 排斥作用，另一类是任何二个原子相互过于接近时产生的很普遍的排斥作用。后一种排斥作用项在 § V-3 中采用了二种不同的形式：一是指数形式，另一是写作正比于原子间距离十二次方的倒数。根本上说，这一效应是由于二个原子的电子云勉强相互重叠而引起的：因波函数有一个指数的径向部分，故使电子云的重叠，从而使排斥效应较接近于指数的依赖关系，而不是幂的倒数关系。无论如何，这种排斥作用与距离有很大关系，只有距离在原

子大小的数量级时才是重要的。

最好从 Coulomb 定律开始, 根据这个定律, 二点电荷之间的力是:

$$f = q_1 q_2 / x^2 \quad (\text{VI-1})$$

我们在这里假设介电常数是真空的, 在 cgs 制*中也就是 1; x 是分离的距离. 相互作用的势能, $e = \int f dx$, 为:

$$e = q_1 q_2 / x \quad (\text{VI-2})$$

电荷 q 的势 V 定义为:

$$V = q/x \quad (\text{VI-3})$$

其意义是单位反电荷 q_0 在距离为 x 处将具势能 $-qq_0/x$. 若 q 为负的, 则 V 的符号也是负的.

我们再来考虑有偶极矩 μ 的分子, 也就是电荷 q^+ 和 q^- 是分离的, 其距离为 d , 偶极矩 $\mu = qd$. 一个偶极子与均匀的电势无净相互作用, 因为二个电荷的影响相等相反. 倘若有电势梯度, 或场强, 定义为 $F = dV/dx$, 则就有净效应. 在电场中偶极子的势能是

$$e(\mu, F) = -Vq + \left(V - \frac{dV}{dx} x \right) q = -\mu F \quad (\text{VI-4})$$

反之, 偶极子会产生电势. 例如与 d 相比, 距离很大时, 一个试验的电荷的势能是:

$$e(q_0, \mu) = (\mu/x^2)q_0$$

故偶极子的电势是

$$V(\mu) = \mu/x^2 \quad (\text{VI-5})$$

据此, 偶极子的场强是:

$$F(\mu) = 2\mu/x^3 \quad (\text{VI-6})$$

(电势和场强是以正号表示的; 电荷或偶极子的相互作用能若是吸引的, 则是负号; 若是排斥的, 则是正号).

二个偶极子各与另一个的电场相互作用, 得出

* 即指长度以厘米、质量的克、时间以秒为单位的制度。——译者注

$$e(\mu, \mu) = -\mu \cdot \frac{2\mu}{x^3} = -2\mu^2/x^3 \quad (\text{VI-7})$$

这是偶极子与偶极子二端相遇时的相互作用。在液体中，热运动有使相对取向无序的倾向，而相互作用能的作用有利于排列成行。应用类似于克分子极化的分析可导出如下结果（1912年 Keesom 的贡献）：

$$e(\mu, \mu)_{\text{平均}} = -2\mu^2/3kTx^6 \quad (\text{VI-8})$$

因此定向吸引作用与偶极子之间距离的六次方成反比。但是要记住这是在假设距离远大于 d 时导出的结果。

相互作用的又一种类型是电场使一个可极化的分子或原子诱导出偶极矩，其大小是：

$$\mu_{\text{诱导}} = \alpha F \quad (\text{VI-9})$$

其中 α 是极化率，并具有 cgs 制的体积单位。自式 (VI-4) 可得：

$$e(\alpha, F) = -(\mu_{\text{诱导}})(F) = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (\text{VI-10})$$

（因子 $\frac{1}{2}$ 的出现是因为严格而论我们需积分 $\int_0^F \mu_{\text{诱导}} dF$ ）。诱导偶极子是瞬时的（与分子运动相比较），因此偶极子和一个可极化品种之间的势能与温度无关：

$$e(\mu, \alpha) = -\frac{1}{2} \alpha \left(\frac{2\mu}{x^3} \right)^2 = -2\alpha\mu^2/x^6 \quad (\text{VI-11})$$

将偶极子所有取向的相互作用取平均，可得 Debye 在 1920 年导出的最后结果：

$$e(\mu, \alpha) = -\alpha\mu^2/x^6 \quad (\text{VI-12})$$

作为一个练习，不难指出可极化的分子与 ze 电荷的相互作用是：

$$e(\alpha, ze) = -(ze)^2\alpha/2x^4 \quad (\text{VI-13})$$

以上所说的没有一种能解释所谓 van der Waals 力的存在或是在既不带电也没有偶极矩的原子和分子之间那种相当普遍的吸引力的存在。但毕竟，Ar、CO 和 N₂，作为类似大小的分子，粗略地有可相比拟的蒸发热，因而也有可相比拟的分子间吸引力。

1930年, London^[1,2] 指出原子之间存在另一种电力,它具有所要求的特点。这就是所谓的色散力*或 London-van der Waals 力。这种力总是吸引力,它是由于下述事实引起的,即因为存在正的核和负的电子,故即使是中性原子也会构成振动电荷的体系。其推导大意如下。在场强 F 中,一个原子 1 的能量是:

$$\epsilon(x) = -\frac{1}{2} \alpha_1 F^2$$

在此情形中, F 可写作:

$$F = 2\bar{\mu}_2/x^3 \quad (\text{VI-14})$$

其中 $\bar{\mu}_2$ 是第二个原子的电子-核振动体系的平均偶极矩(实际上是均方根平均)。然而一个原子的极化率可表示为所有激发态的过渡偶极矩的平方除以能量,若以最大项去近似,则对原子 2 可得:

$$\alpha_2 \cong (\overline{ed})^2/h\nu_0 \quad (\text{VI-15})$$

其中 (ed) 为电子电荷乘上位移, $(\overline{ed})^2$ 正好就是 $\bar{\mu}^{2**}$; $h\nu_0$ 近似地等于电离能。于是在原子 2 的平均偶极子的场强下原子 1 的能量变为:

$$\epsilon(x) = -\frac{3}{4} h\nu_0 \alpha_1 \alpha_2 / x^6 \quad (\text{VI-16})$$

(因子 $\frac{3}{4}$ 是根据细致的推导得出的)。

根据同一水平的近似,可得二种不同原子的相应结果为^[3]:

$$\epsilon(x) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{x^6 \left(\frac{1}{h\nu_1} + \frac{1}{h\nu_2} \right)} \quad (\text{VI-17})$$

其中 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 代表原子 1 和 2 的特征能(粗略地为电离能)。另一种有用的说法是^[4]:

* dispersion force, 亦可译作分散力;但在此书中,统译为色散力,以免与胶体质点的分散混淆。——译者注

** 此句原文意为:“(ed)²是电子电荷乘上位移,并正好就是 $\bar{\mu}^2$ 。”翻译时作了修改。——译者注

$$\epsilon(x) = - \frac{363\alpha_1\alpha_2}{x^6[(\alpha_1/n_1)^{1/2} + (\alpha_2/n_2)^{1/2}]} \quad (\text{VI-18})$$

n_1 和 n_2 是原子 1 和 2 的外层电子数, x 的单位是埃, $\epsilon(x)$ 的单位是千卡/克分子, α 的单位是埃³. 另一广泛应用的是 Kirkwood-Müller 形式:

$$\epsilon(x) = -6mc^2 \frac{\alpha_1\alpha_2}{(\alpha_1/\chi_1) + (\alpha_2/\chi_2)} \quad (\text{VI-19})$$

其中 m 是电子的质量, c 是光速, χ_1 和 χ_2 是抗磁性磁化率^[5,6].

在距离小时或对于电荷分布较复杂的分子, 较普遍的形式是:

$$\epsilon(x) = -C_1x^{-6} - C_2x^{-8} - C_3x^{-10} - \dots \quad (\text{VI-20})$$

式 (VI-17) 至 (VI-19) 只给出 C_1 或偶极-偶极相互作用项, C_2 项叫作偶极-四极相互作用项[一个四极子可表示为

$$(-q_1) - (-q_2) - (-q_1)$$

其中电荷 q_2 是电荷 q_1 的二倍], C_3 那一项是由偶极-八极和四极-四极相互作用引起的.

Fontana^[7] 求得 Ar 的 C_1 、 C_2 和 C_3 分别为 1400、3000 和 7900, Na 的分别为 1750、5800 和 24000; x 系用埃为单位, 最后的 $\epsilon(x)$ 是以 25°C 时的 kT 为单位的.

式 (V-19) 包含了到目前为止讨论过的各种不依赖于温度的势. 右边第一项是 Coulomb 项; 第二项是偶极-偶极和色散力的贡献; 第三项是偶极-四极相互作用; 最后一项是指数的排斥作用项. 表 VI-1^[8] 列出几种分子的 Keesom ($\mu-\mu$)、偶极子-可极化分子 ($\mu-\alpha$) 以及色散 ($\alpha-\alpha$) 相互作用的近似值. 即使对于高度极性的分子, 最后一项也仍是很重要的.

利用 van der Waals 分子的光谱研究 van der Waals 力是新近发展的很重要的方法. 证明存在有象 Ar₂、O₂-O₂、Ar-N₂ 等的分子; 其结合能自然是小的——几百卡/克分子^[9].

除了孤立的电荷之间的 Coulomb 力以外, 上面所述的各种相互作用在距离大于几个分子直径时看来并不重要. 但是, 正如下

表 VI-1 中性分子之间的相互作用能^a

分子	$10^{18}\mu$ (静电单位·厘米)	$10^{24}\alpha$ (厘米 ³)	$h\nu_0$ (电子伏) ^b	$10^{60}\phi_r^6$ (尔格·厘米 ⁶)		
				$\mu-\mu^c$	$\mu-\alpha$	$\alpha-\alpha$
He	0	0.2	24.7	0	0	1.2
Ar	0	1.6	15.8	0	0	48
CO	0.12	1.99	14.3	0.0034	0.057	67.5
HCl	1.03	2.63	13.7	18.6	5.4	105
NH ₃	1.5	2.21	16	84	10	93
H ₂ O	1.84	1.48	18	190	10	47

^a 引自 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Corrected ed., p. 988, Wiley, New York, 1964. 亦见文献 [8].

^b 一个电子伏相当于 1.602×10^{-12} 尔格(或 23 千卡/克分子).

^c 20°C 的计算.

节要论及的,在表面和胶体化学中有许多迹象说明存在长程力,一种解释是根据色散力的一个重要特点,即它是近似加和的.定性的理由是色散吸引力是由电子运动的扰动所引起的,这种扰动颇小,因此许多这种扰动可加起来而无严重的相互的作用.这一事实的某些后果以及色散理论某些进一步的发展在 § VI-3 节中再讨论.

§ VI-2 长程力的定性证据

Henniker^[10], Kitchener^[11], Derjaguin^[12], 以及近来 Drost-Hansen^[13] (只提少数几个)曾集合了若干长程力的零星证据;所谓长程力者,换句话说,也就是造成结构和性质与体相有所不同的深表面区的力.多数的所谓证据是间接的和推想的——因此是软弱无力的.虽然无力的证据,倘若累积多了就变为有力的证据,这种说法是谬论,但是存在如此之多的特殊现象迫使人们有了兴趣.此外,有些效应是无可争论的,其中某些定量的研究将在下节讨论.

与此有些关系的是“反常”水(或聚水)的问题.在 § VI-4C 中简要介绍了它可惊异的历史.目前得出的一个重要教训是:少量物质与大量表面接触很容易因污染而显示出不平常的性质.

A. 深度表面定向的证据

自吸附研究(见第十四章)得出的证据清楚地说明在吸附膜的表面接近于体相的性质之前膜必是多分子层的。特别明显的是关于从压力接近于凝聚压力 P^0 的蒸气相中吸附膜的数据。在一篇已成为经典的文章中, Derjaguin 和 Zorin^[14] 发现有些极性液体在玻璃上的吸附膜在 P^0 时的极限厚度约为 100 埃;也就是说,玻璃基底的存在使形成的厚膜能以另一种状态与体相液体平衡共存。近来的研究^[15]报告了相似的厚膜和膜-体相液体-固体基底接触角的测定。如在 § VII-5 中进一步的讨论所指出的,相对于体相而言,这种膜必是结构上微扰的。

已经很好地证实,某些液体具有以“液晶”的形式定向的性质。在这方面对偶氮苯甲醚是突出的例子;其液体是双折射的,同时用其他方法,肯定它们是各向异性的。有意思的是,各向异性的方向对于盛放它的容器壁的性质极敏感。只要敲打玻璃板,即可保证板上加热到各向异性温度以上的液体在冷却时表现选择性定向。长链脂肪酸的厚膜在液态下是各向异性的,温度可到熔点以上几度,深度可达几百个分子。

Shereshfsky 等关于毛细管中液体的蒸气压的有意义结果(见 § II-1C), 暗示了毛细管壁能诱导液体结构发生变化,其距离可达微米数量级以上。不幸,反常水的历史 (§ VI-4C) 暗示反常地低的蒸气压可能是杂质引起的结果。

对于金属表面上长链化合物的膜进行的电子和 X 射线衍射研究,指示在体相熔点之上结构仍很好地存在,其厚度有 100 个分子层;许多实验^[16]说明这种较厚的膜的熔点和其他物理性质可以与相应体相的有相当大的差别(见 § III-16)。

有证据说明薄液膜的粘度是反常的。利用空气射流使膜变薄所得的结果指示几千埃厚的润滑油膜之粘度为体相粘度的 10 倍^[17]。还曾经报道过水在小毛细管中的粘度比体相粘度大 40%^[18]。与此相反,聚甲基硅氧烷薄膜的粘度低于体相的粘度值,所用的是

喷出法^[186]。但是关于此法需加小心。欲知更多可看 Myseis^[19] 的文章和文献 [13]。

介电常数和核磁共振的研究指示在氧化铝和其他固体上的吸附水膜在结构上微扰至相当深度^[13]。

这些和许多其他关于表面长程特殊效应的或多或少是附带的迹象，使得人们去推究能在相当大的距离上施以特殊影响的原因，究竟是存在某种新型的力呢，还是原有类型力的某种新的作用。著者认为，虽然许多长程效应在物理上是真实的，但它们可能是由于自分子到分子传递的微扰所引起的。在某些情况下，涉及的液体体积很小，这时溶解的杂质可能引起反常的结果。然而，正如下面将要看到的，确实有长程力存在。

B. 大分子之间的表现长程相互作用

在对长程力作定量的考虑 (§ VI-3) 之前，我们先考虑几个暗示胶态或大分子质点之间存在长程力的实验观察是有意义的。这段和下段的第二个目的是提醒我们为什么在解释这些体系的行为时需加小心。

有相当的证据表明胶态质点可在颇大的距离上感到彼此的存在。例如氧化铁 (Fe_2O_3) 和三氧化钨(水化 WO_3 溶胶)在沉降时，片状质点以水平层排列，层与层之间有厚达 8000 埃的水层隔开^[20,21]。这种虹色或晕色的层的形成暗示胶态小片之间存在某种长程相互作用。其 Brown 运动的性质暗示是长程吸引力^[22]。

此外，在质点大和极不对称时，溶液常发生类似的现象。例如烟草斑纹病毒溶液的性质确实是引人注意的。病毒本身是蛋白质单元，其形状大致呈圆柱状，长约 3420 埃，直径是 150 埃^[23]。含 1 或 2 重量%此病毒的溶液分离成二液相，二层中较浓的呈现出晶态有序性^[24]。病毒质点在几分钟内排列成相互平行的弧形，虽然其间可容多达 500 埃的溶剂。另一方面，X 射线和其他证据指示上层或二溶液中较稀的（其质点的平均距离为 1500 埃）并不显示病毒分子有任何有序性。

另一有意义的观察是上层溶液中可含有分散的下层溶液的有序体。上层溶液中发现的这些有序体是一份份较浓的下层溶液，其形状略如美国式足球*。还观察到有负的有序体，也就是在下层溶液中有上层溶液的小片。图 VI-1 说明了这二种类型的有序体。自图可见，在正的有序体中和围绕负的有序体的溶液中，病毒单元相互平行地排列起来。这些有序体的不对称形状是一种平衡形状显然在表面张力和其他性质上是各向异性的。

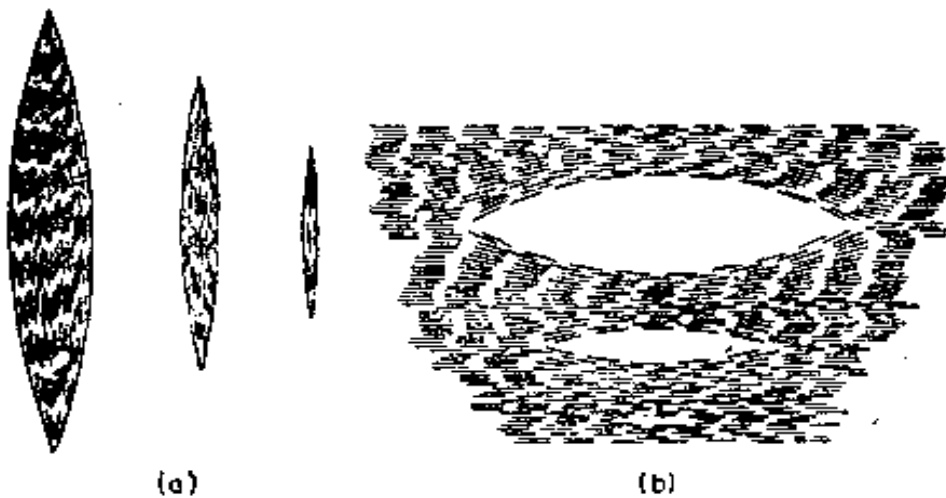


图 VI-1 烟草斑纹正的 (a) 和负的 (b) 有序体^[24]

虽然有关长程力的某些近代观点(见下节)是适用的，但下面要讨论的熵的考虑使问题复杂化了。此外，即使在很稀的溶液中，也有形成头尾相接的二聚体的一些证据^[25]。若是在较浓体系中发生了较高度度的缔合作用，则图 VI-1 中的图式模型须加修正。

某些粘土矿，如蒙脱土，也会形成类似的有序体。在此处，粘土晶体层间的平衡分离距离可大到 100 埃，并取决于层间水相的电解质浓度^[26]。

另一复杂情况是涉及凝胶的。在极端情况下，凝胶可含 90% 溶剂而外观上仍表现为固体或至少是极粘的。显然在形成凝胶的分子之间有许多长程相互作用，但同样引起这样的问题，即其所取的形式究竟是通过短程相互作用使单元之间形成纤丝状或蜂窝状骨架的，还是也涉及某些直接作用的长程力。

* 美国式足球是一种橄榄形球。——译者注

C. 高度不对称分子情形中熵的考虑

象烟草斑纹病毒这类体系的性质促进了对于很不对称质点的统计性质的较严密的理论性考察。通常对于相间(如蒸气和液体)发生一级相变的情形,分子间必有吸引力,这一点,例如会反映在 van der Waals 公式的 a/V^2 项上:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (\text{VI-21})$$

并且此项代表的力正就是一般所谓 van der Waals 力,在 § VI-1 中曾讨论过它的解释。

我们当可记得,自 van der Waals 公式的解可引出某些等温线的最大和最小压力,如图 VI-2 所示,图中的虚线相当于蒸气-液体转变。在此可顺便指出,液体的蒸气压,即划虚线处的压力,可通过定位此线以使二阴影面积相等的过程而自 van der Waals 公式算出。

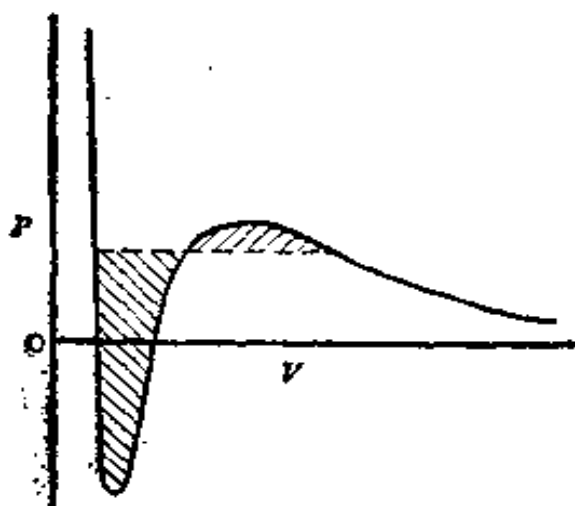


图 VI-2 根据 van der Waals 公式的 P - V 等温线

但 Onsager⁽²⁷⁾ 指出,对于很不对称的质点,在一稀一浓的二相之间可存在平衡而不必乞求于质点之间的任何吸引力。详细的数学颇为复杂,但下述简单解释是有益的。问题的难点在如何选定所谓质点的协体积,亦即指定质点周围不能为其他分子占据的体积。更确切地说,协体积可定义为指定质点或分子周围第二个质点或分子的中心不能进入的体积。如图 VI-3 所示,对于圆球,协体积为球体积的四倍,即协体积是半径等于实际球形质点的直径的球体积之半*。对于假设能自由旋转的圆柱体单元,协体积是圆柱体旋转时包容的体积的四倍。因此对于长为 l 半径为 r 的圆柱体,协体积 V_c 近似于 $2l^{3**}$ 。

* “之半”为翻译时所加。——译者注

** 原文为 $\frac{1}{2} l^3$, 疑误,已改正。——译者注

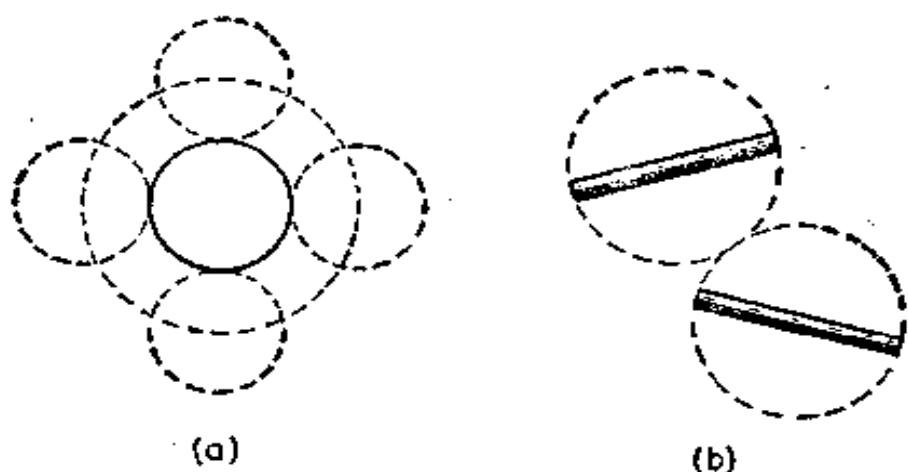


图 VI-3 对于(a)球状分子和(b)圆柱状分子的协体积

现在来考虑这种细长圆柱状质点的气体,开始时是足够稀的,因此质点可以自由旋转。van der Waals b 项即为 V_0 , 并假设质点之间无吸引力, 则 van der Waals 公式变为:

$$P(V - V_0) = RT \quad (\text{VI-22})$$

将此气体压缩,将可达到自由旋转受到阻碍的一点;进一步压缩,圆柱状质点必趋于只能绕圆柱体长轴旋转的方式这样的堆积。图 VI-4 说明这种情形。显然,一旦旋转受阻,协体积的值将降低到较接近于等于圆柱体本身的体积也就是 V_0 。对于象烟草斑纹病毒这样的不对称质点, V_0 只约 V_1 的 10^{-4} , 而 van der Waals 公式的参数 b 由 V_1 变为 V_0 。可预期是相当突然地发生在质点平均体积 V 变得小于 V_1 之时, 如图 VI-5(a)。事实上,若 b 的降低发生得比 V 的降低更快, 则量 $(V - b)$ 就可能在 V 降低时增加, 这时以 P 对 V 作的图就出现现象图 VI-5(b) 所示的结果。

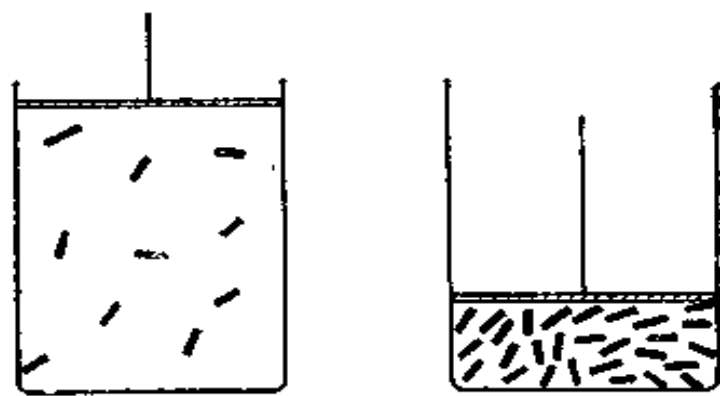


图 VI-4 压缩作用引起的分子定向

根据类似于解释图 VI-2 所使用过的议论, 不能期望实际体系的压力会

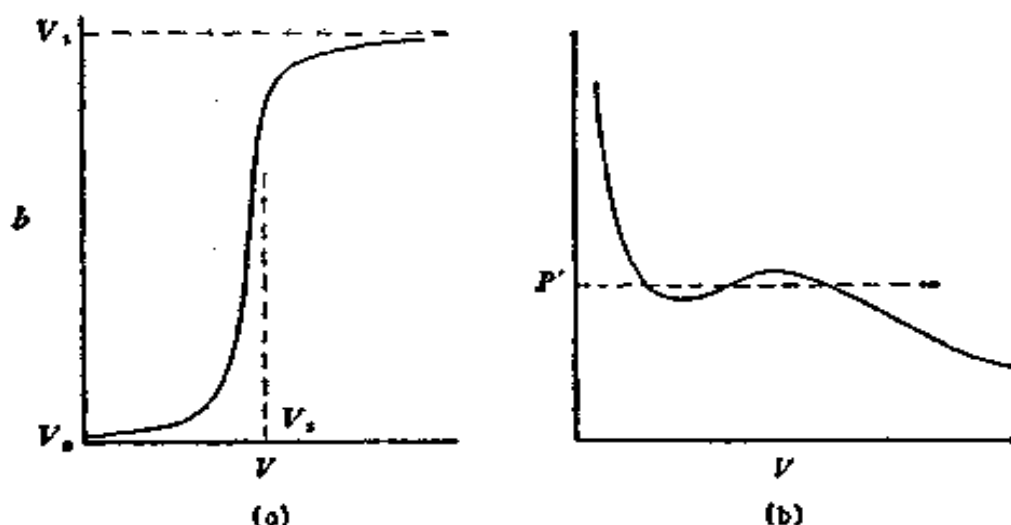


图 VI-5 高度不对称分子的气体的 b 随 V 的变化和由此产生的 P - V 等温线经过最大和最小值，而应当象图 VI-5(b) 中所示的虚线那样，在某一压力 P' 处发生一级相变。这一相转变伴随有潜热，但此潜热是与熵而不是与势能变化相联系的。于是在高度不对称的质点的情况下，有可能预示在稀相和浓相之间存在二相平衡，而不必借助任何质点间力，并且肯定地没有长程的特点。

上面的解释已经利用了与 van der Waals 型公式结合在一起的协体积概念。利用这些体系的正规统计力学分析也能得到类似的和较牵强的结论^[24]。

因此，高度不对称质点的溶液分离成二个都颇稀的相的趋势本身看来并不要求任何新型的力。然而，有某些迹象表明长程力是活跃于这些场合中的（见 § VI-4）。

§ VI-3 长程力

此节的讨论不涉及根本上是新型的力，但一旦考虑到物质的延伸部分如一个胶态质点和分子或另一个质点之间的相互作用时，基本相互作用的总和能导致对于体系的表面化学和胶态性质有重要影响的力。现时发展最活跃的二种情形是有关双电层体系的相互作用和涉及色散力的相互作用，在某种意义上说，二者皆是长程的，因为二者皆以或是静止的或是振动的、并在质点之间相互传播的电场来处理的。短程相互作用，如偶极-诱导偶极相互作用，由一个原子到另一个原子的传播，构成了另一类效应，其净作用可成为长程的，也将作简要的讨论。

A. 色散或 van der Waals 力

设若力的简单加和性成立，则一个原子和一个大小厚度皆无限的厚板之间的总相互作用，可通过加和全部原子-原子相互作用而得出。虽然不是完全正确，但在这方面却是惯常的假设；进一步，倘若自原子到厚板表面的距离远大于原子直径，则加和可以三重积分代替。de Boer^[29] 曾利用了简单的色散公式 (VI-16) 这样做过。自式 (VI-20)，我们可写出：

$$e(x) = -C_1/x^6 \quad (\text{VI-23})$$

其中 C_1 取为 $\left(\frac{3}{4}\right) h\nu_0\alpha^3$ 。因为电离势约 1 电子伏或 10^{-12} 尔格，极化率约为 10^{-24} 厘米³ (注意表 VI-1)，故 C_1 值约为 10^{-60} 尔格-厘米⁶/原子。

三重积分有改变对于 x 的依赖性和引入每厘米³的原子数 n 的作用：

$$e(x)_{\text{原子-厚板}} = -(\pi/6)nC_1/x^3 \quad (\text{VI-24})$$

原子所受到的吸引力为 $e(x)$ 对 x 的导数。若欲求二厚板之间的吸引能，则需进一步对第二块厚板的深度积分，如图 VI-6 所示。此能量将随 x^{-2} 而变，

$$e(x)_{\text{板-板}} = -\frac{\pi}{12} \frac{n^2 C_1}{x^2} \quad (\text{VI-25})$$

或

$$e(x)_{\text{板-板}} = -\frac{1}{12\pi} \frac{H}{x^2} \quad (\text{VI-26})$$

其中 H 即为 Hamaker 常数^{*(30)}，并等于 $\pi^2 n^2 C_1$ 。可以指出 H 包含量 $(n\alpha)^2$ 或 $(\alpha/V)^2$ ，其中 V 是分子体积。对于多数元素，此比例约为 0.1，故 Hamaker 常数的数量级为 10^{-13} 尔格。对于二个边长为 d 的正方形厚板，

* Hamaker 常数更通用的符号是 A 。

$$\epsilon/kT = -\frac{200}{T} \left(\frac{d}{x}\right)^2 \quad (\text{VI-27})$$

因此在厚板之间的距离与边长 d 约为同数量级时，相互作用能可与热运动能相比拟。

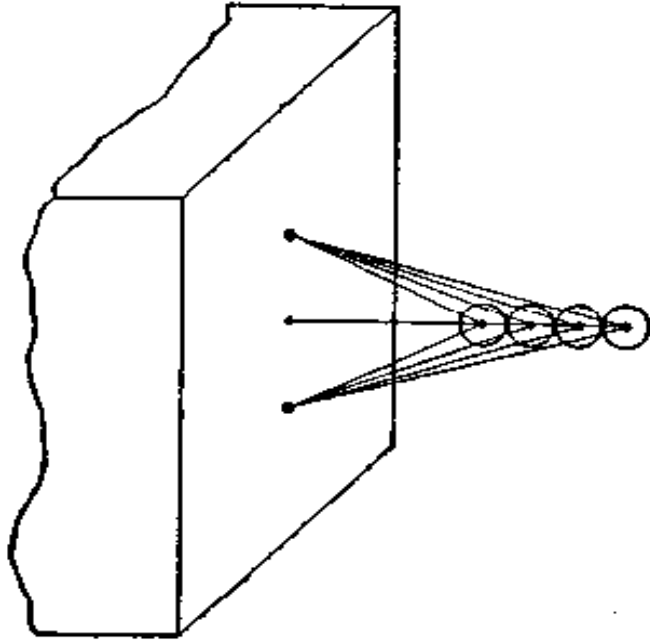


图 VI-6 表面和分子柱之间的 van der Waals 力

可以就各种宏观形状对式 (VI-23) 积分，表 VI-2 中总结了较平常的情形的结果。注意第 4 和第 6 项的情形，这时 $\epsilon(x)$ 对距离的依赖关系成一次方反比。

介电常数、极化率和光的反射在理论上是相互联系的，因此并不奇怪（事后）对于色散型吸引力有着看来颇为不同的处理方法。Lifshitz^[31] 的早期理论曾得到相当重要的现代处理（例如见文献 [32]）。引起色散吸引力的涨落的电磁场也决定了物质的反射性能。对于二个宏观厚板，Lifshitz 公式给出下述吸引力公式：

$$f(x) = \left(\frac{\pi h c}{480 x^4}\right) \left[\left(\frac{D_0 - 1}{D_0 + 1}\right)\right]^2 \phi = \frac{B}{x^4} \quad (\text{VI-33})$$

其中 x 是厚板面对面之间的距离， D_0 为平均近似地等于物质折光指数平方的介电常数， ϕ 是介电常数的函数，其值在 1 附近。注意此式给出的能量与距离的依赖关系是与 x^4 成反比而不是式 (VI-26) 那样与 x^2 成反比。

表 VI-2 宏观物体之间的 van der Waals 相互作用

体 系	相 互 作 用 定 律 ^a	公式编号
1. 二个无限的厚板	$-\frac{1}{12\pi} \frac{H}{x^2}$	VI-26
2. 厚度为 δ 的二板	$-\frac{H}{12\pi} \left[\frac{1}{x^2} + \frac{1}{(x+2\delta)^2} - \frac{2}{(x+\delta)^2} \right]$	VI-28
3. 半径为 r 的二球	$-\frac{H}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\left(\frac{s^2-4}{s^2}\right) \right]$	VI-29
4. 情形 3, $x < a$	$-\frac{aH}{12x}$	VI-30
5. 半径分别为 a_1 和 a_2 的二球	$-\frac{H}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left[\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right] \right\}^{(1)}$	VI-31
6. 半径为 a_1 的球和无限的厚板	$-\frac{H}{12} \left[\frac{2}{x'} + \frac{2}{x'+2} + 2 \ln \frac{x'}{x'+2} \right]$	VI-32

^a 在这些公式中, x 代表表面与表面的距离, $s = R/a$, 其中 R 是中心之间的距离, $x' = x/2a_1$.

1) 原文 {} 中之最后一项误印为 $\ln \left[\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right]$, 翻译时按第二版作了更正。

——译者注

色散力取决于振动电场的传播作用, 或取决于原子之间虚光子的交换, 因此可以推测在介质中是以光速传播的。约为式 (VI-16) 给出的 ν_0 或约 10^{15} 秒⁻¹ 的频率, 允许光在一个振动周期时间内经过约 1000 埃, 所以离得很远的原子可预期会出现相位差。这种效应即所谓的阻滞作用, 式 (VI-33) 给出的即是阻滞色散力。

Casimir 和 Polder^[33] 的较经典的方法给出二原子间的阻滞势为

$$e(x) = - (23hc\alpha^2/8\pi^2x^7) \quad (\text{VI-34})$$

二厚板间的相互作用能变为:

$$e(x) = - (23hc/240\pi x^3) \sum \alpha_i n_i \quad (\text{VI-35})$$

其中加和是对所有存在的原子种类的。这一加和可通过 Clausius-Mosotti 公式与介电常数相联系, 利用这一替换关系并微分之, 式 (VI-35) 即成

$$f(x) = (207hc/1280\pi^3x^4) [(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 2)]^2 \quad (\text{VI-36})$$

即很接近于式 (VI-33)。读者也可参考 McLachlan 的文章^[34]。

总结起来,虽然色散相互作用的一般原理已被普遍地接受,但其详细的处理是困难的,并只完成了近似的或模型的波动力学处理。通常认为相互作用是与 x 的六次方成反比,但在距离小时出现了高次项 [式 (VI-20)], 而在距离大时阻滞效应又随 x 的幂倒数而增加。在下节将看到,实验的测定也是困难的,值得注意的是理论和实验之间很好地相符在一个数量级之内。

B. 双电层的相互作用

二个平面双电层相互排斥,其近似处理已在 § IV-5 中作了概要的介绍。二个球体的情形对于胶体化学有很大意义,并已讨论过了。若球的半径至少能与双电层厚度 $1/\kappa$ (见 § IV-2) 相比拟, Verwey 和 Overbeek^[35] 给出了排斥作用的近似形式:

$$e(x) = (Da\phi_0^2/s)e^{-\tau(x-a)} \quad (\text{VI-37})$$

其中 s 和表 VI-2 中规定的一样, $\tau = \kappa a$ 。

在推导中假设 Gouy-Chapman 理论中的电势 ϕ_0 保持常数。此式是近似的,其近似程度大概与色散相互作用的公式一样。但是,它们提供了半经验地处理许多胶态现象的极为有用的基础。其中有些将在 § VI-4 中加以考虑。

C. 偶极子-诱导偶极子的传播

现在根据表面上存在单原子吸附层的情况,很简要地描述传播相互作用的一种很不同的基础。设若表面包含个别值为 ze 的表面电荷(此处的 z 可以是一极性表面原子的形式电荷),则自式 (VI-13)* 可知,一个可极化的原子吸附在表面上的相互作用能是:

$$e_{01} = - \frac{(ze)^2 \alpha}{2d^4} = - \left[\frac{(ze)^2}{2d} \right] \left(\frac{\alpha}{d^3} \right) \quad (\text{VI-38})$$

* 原文为式 (VI-5),疑有误,已改正。——译者注

其中 d 是分离的距离；原子的诱导偶极矩是 $ze\alpha/d^2$ ，它相当于在原子中沿垂直于表面的轴上诱导产生了相等相反的电荷 $ze\alpha/d^2$ 。若存在第二层原子，此 $ze\alpha/d^2$ 电荷的电场将在相邻第二层原子中诱导出一偶极矩，相应的相互作用能是：

$$\epsilon_{12} = - \left[\frac{(ze)^2}{2d} \right] \left(\frac{\alpha}{d^3} \right)^2 \quad (\text{VI-39})$$

如此一步步地传播，导致下述普遍关系：

$$\epsilon_{i,(i+1)} = \epsilon_{(i-1),i} (\alpha/d^3)^2 \quad (\text{VI-40})$$

连续的 ϵ 值的轨迹可以指数的关系代表：

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 e^{-ax} \quad (\text{VI-41})$$

其中 x 代表与表面的距离， a 由下式给出：

$$a = - (1/d_0) \ln(\alpha/d^3)^2 \quad (\text{VI-42})$$

其中 d_0 是原子的直径。开始的公式，式 (VI-13)*，在距离小时不准确，故此距离 d 可认为是较 d_0 为小的有效值。

由此可见偶极子-诱导偶极子的传播给出的 $\epsilon(x)$ 对 x 的依赖关系是指数的，而不是 x^2 的倒数的。象色散势那样，其相互作用取决于极化率；但与色散的情形不同，此处只涉及吸附品种的极化率。关于式 (VI-41) 在物理吸附中的应用，将在 §XIV-7D 中考虑。目前，这种处理说明了短程相互作用的传播是如何引起“长程”相互作用的。

D. “憎水”的相互作用

倘若溶剂-质点相互作用比溶剂-溶剂相互作用弱，在溶剂中的二个质点之间的吸引力即增加；所谓憎水的相互作用或憎水的结合即指这种增加了的吸引力。作为简单的说明，考虑二块浸没在水中的油性的或憎水的物质的厚板。二板分开时，每厘米²上的表面能为 $2E_{HW}$ ， E_{HW} 为碳氢化合物-水界面的表面能。将二板合在一起以使其界面相联，此界面能即消失。因此将二板拉在一起

* 原文为式 (VI-12)，疑有误，已改正。——译者注

可得 $2E_{HW}$ 的能量。回忆 § II-3, 若厚板的性质是高级性的, F_{E-W} 将是小的, 则将板拉在一起的力也同样是小的。实验观察到极性分子在水中不倾向于缔合, 而碳氢化合物分子在水中则倾向于缔合。存在有各种模型的处理, 通常集中在憎水的品种附近的水和水周围的水的能量差上(参看文献 [36] 及其中所引文献)。

将二板带到一起得到的能量与式 (VI-25) 的能量密切相关。主要的新情况是存在另一相, 即溶剂。浸没在介质 3 中的物体 1 和 2 之间的色散吸引力为相应的 Hamaker 常数 H_{132} 所决定。可以指出^[37]:

$$H_{132} = H_{12} - (H_{13} + H_{23} - H_{33}) \quad (\text{VI-43})$$

因此只考虑色散力时, 若 H_{33} 比 $(H_{13} + H_{23})$ 大, 则 H_{132} 就超过 H_{12} 。亦可参看习题 8。

§ VI-4 长程力的实验证明

A. 长程 van der Waals 吸引力的直接测定

关于二平行厚板间预期的长程色散吸引力的直接证明, 曾作过许多尝试。几个研究者^[38,39,40]报告测定了平行玻璃板或石英板间的、或平板与球形透镜间^[39]的力。若分离约 1 微米, 则力的大小为 0.01 达因/厘米数量级, 可以估计到实验上颇多困难。表面需十分平滑, 绝对地无尘, 并且不存在任何静电荷。另外, 当表面相互接近时力很快增加, 故所用的平衡体系必须有相当的复位力矩以免表面的胶住。Overbeek 和 Sparnaay 等应用一个硬弹簧, 并利用平板电容器电容的变化来测定距离; 而 Derjaguin 等则应用一个巧妙的天平, 并附有反馈电路, 以给出必要的复位力而不损害灵敏度。

图 VI-7^[28] 是关于二石英平板间力的一些数据, 既说明测定的巧妙, 也说明绝对肯定实验的力与分离距离的幂数依赖性之困难。最佳直线(图中短划虚线---)相当于 $x^{-3.73}$ 定律, 但数据也可符合 x^{-4} (实线) 或 x^{-3} (点-短划线—·—) 定律; 倘若接受由二根虚线(……)给出的实验误差的可几界限, 则上述最后一种情况就

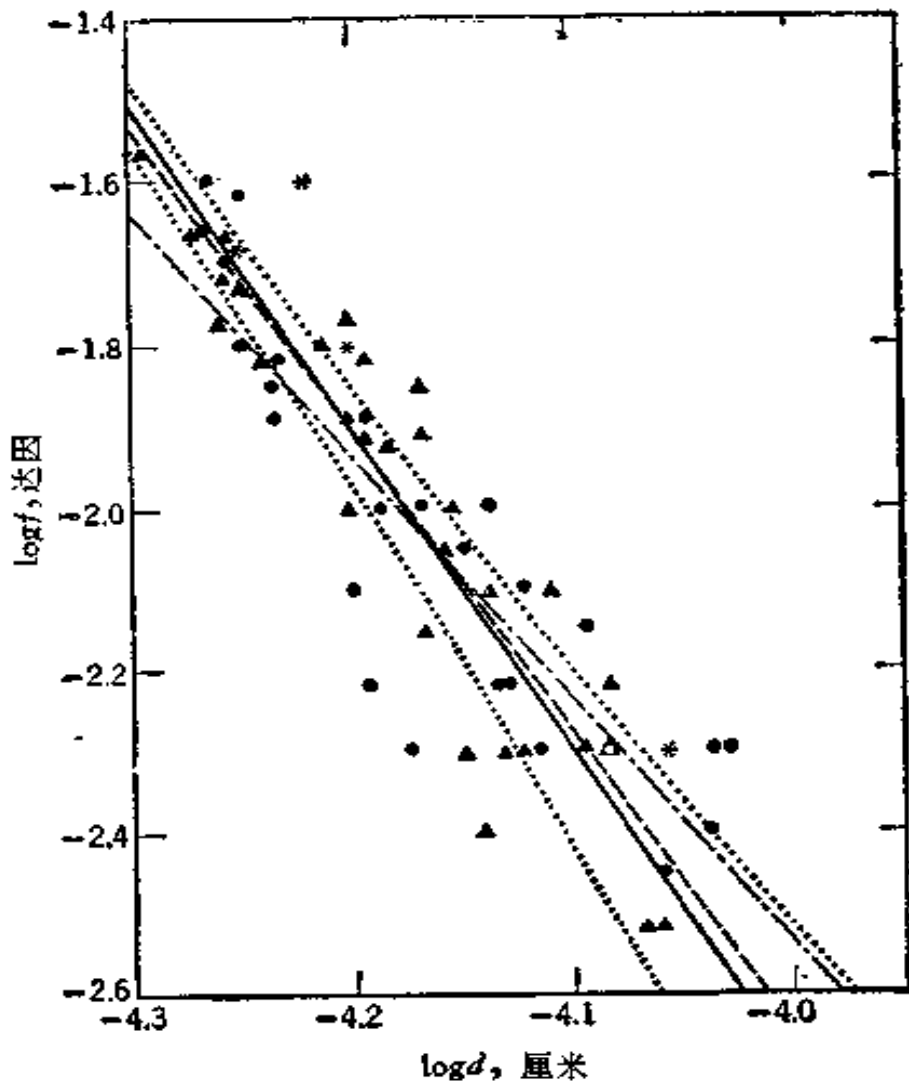


图 VI-7 在不同的平石英板之间的吸引力^[39]

——斜率为-3.73的最佳直线； - - -斜率为-4.00的最佳直线；
 - · - · -斜率为-3.00的最佳直线； ······实验误差的可几界限。

不那么令人信服了。绝对值，即 $\log(\text{力})$ 对 $\log(\text{距离})$ 作图时所得直线的截距，与理论的相符程度在理论的误差范围之内。更精确的是用一石英球和一石英板所得出的结果，如图 VI-8 所示^[41]。对于这种几何情况，未阻滞的力的近似形式是：

$$f(x) = Ha/6x^2 \quad (\text{VI-44})$$

[注意式 (VI-32)]，而对于阻滞的力可得：

$$f(x) = 2\pi Ba/3x^3 \quad (\text{VI-45})$$

[可将其与式 (VI-33) 比较]。显然斜率现在很接近于-3.0，并且相应的 B 值与假设是阻滞情形的理论相近。

最近，对于未阻滞的情形也得到了确证。Tabor 等^[42]已能够测

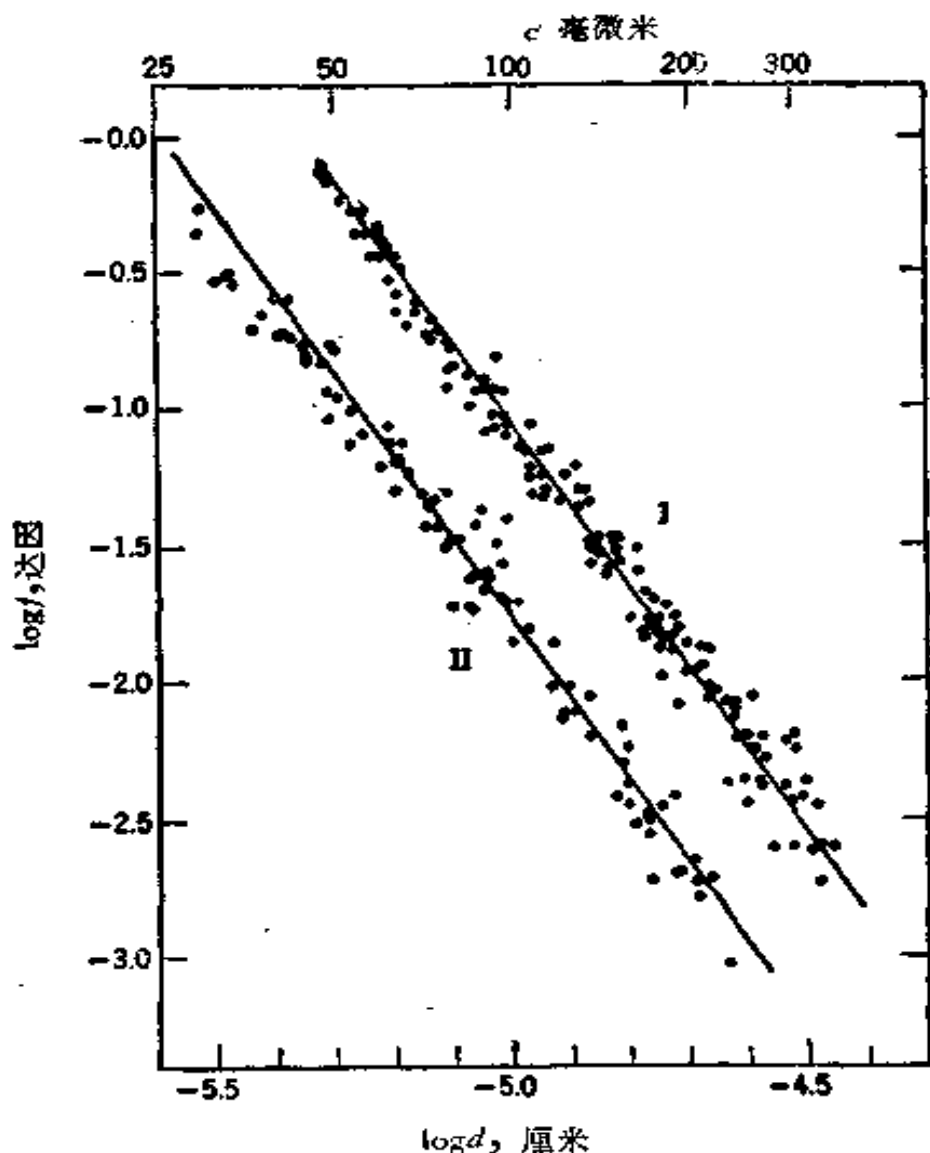


图 VI-8 平板和球之间的吸引力^[11]

I 球半径为 413.5 厘米 II 球半径为 83.75 厘米
球与板皆是熔融二氧化硅的, 直线是按斜率等于 -3.00 切的。

定二个十字交叉的圆柱体(相当于一球和一平表面)之间的力。圆柱体是用分子平滑的白云母解理片包上的。对于分离距离在 50—100 埃时, 式(VI-44) 成立; 在较大的距离时, 式(VI-45) 成立。常数 H 和 B 皆与理论合理地相符。

B. 双电层的排斥作用

在许多场合下 van der Waals 吸引力为双电层的排斥力所平衡。结合起

来的理论处理即为 DLVO (Derjaguin, - Landau, - Verwey, - Overbeek) 理论*。

一个突出的例子是憎液胶体的絮凝作用。一个含有荷电质点的溶胶同时受到双电层的排斥和 van der Waals 吸引的作用，它们的平衡决定了溶胶的情形，并因而决定了质点相互间充分地接近至粘在一起的速度。Verwey 和 Overbeek^[35, 43] 考虑了胶体尺寸的二个球体的情形，通过结合适当的公式，他们发现一组净势能对分离距离的曲线，图 VI-9 是 $\psi_0 = 25.6$ 毫伏 (即 25°C 时的 $\psi_0 = kT/c$) 的典型结果。当离子强度低，且以 κ 度量时，除了很小的距离外，双电层的排斥作用占压倒优势；但当 κ 增加时，就在所有的距离上达到了另一个净吸引力的极限条件。 κ 值有一临界区，即在分离距离 s 约等于质点直径之处，出现一个小的势能最低点，约为 $\frac{1}{2} kT$ 。

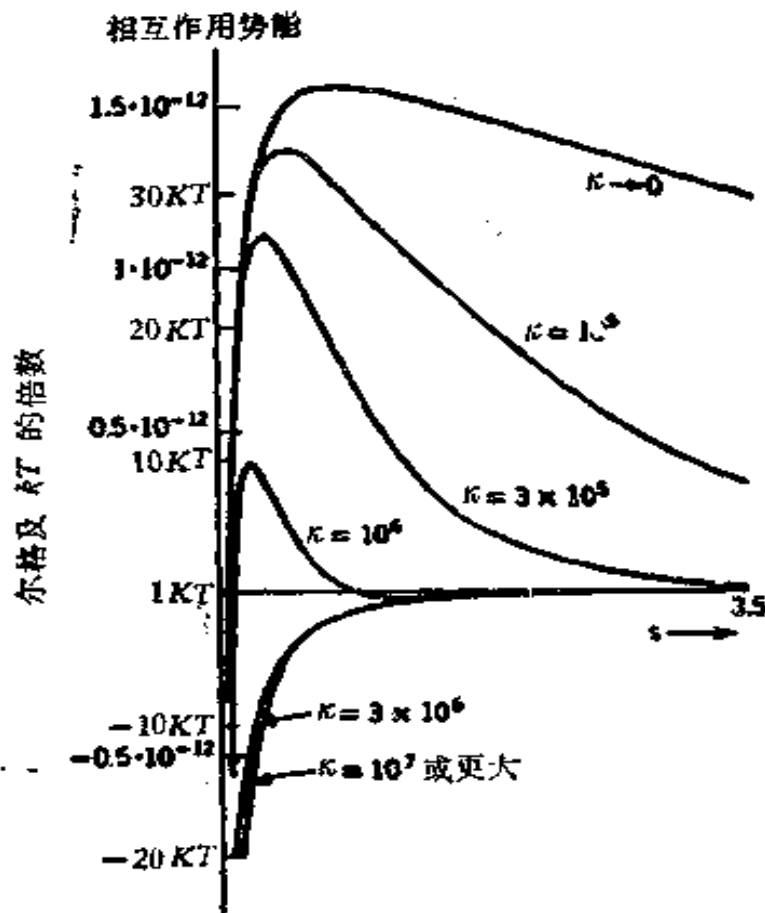


图 VI-9 电解质浓度对于二球间相互作用势能的影响^[35]

* 关于胶体分散体系稳定性问题的近代发展，可参看 R. H. Ottewill [*J. Colloid Interface Sci.*, 58, 357 (1977)] 和 J. Th. G. Overbeek [*J. Colloid Interface Sci.*, 58, 408 (1977)] 的二篇简要的总结。——译者注

由此可以定性地看到为什么增加溶液的离子强度可促进絮凝。净势能可近似地由式 (VI-31) 和 (VI-26)* (对于二厚板的) 的结合而得出:

$$e(x)_n = \left(\frac{64n_0kT}{\kappa} \right) r^2 e^{-\kappa x} - \left(\frac{1}{12\pi} \right) \frac{H}{x^2} \quad (\text{VI-46})$$

若快速絮凝的条件是不存在势垒, 这实质上要求在某 x 值时 $e(x) = 0$ 和 $d_e(x)/dx = 0$ 。这导致下述条件[在用式 (IV-8) 代替 κ 之后]:

$$n_0 = \left[\frac{2'3^2}{e^4} \right] \left[\frac{D^2 k^2 T^2 r^4}{e^6 H^2} \right] \frac{1}{x^6} \quad (\text{VI-47})$$

对于 $z-z$ 电解质, 如 1-1、2-2 和 3-3 电解质, 等当条件的浓度大小顺序依次是 $1:\left(\frac{1}{2}\right)^4:\left(\frac{1}{3}\right)^4$ 或 $100:1.6:0.13$; 这大致与体现在所谓 Schulze-Hardy 规则中的关于离子价型对其絮凝能力的影响的实验观察一致。实际上, 对于电荷较高的离子, 有增加吸附的趋势, 因此絮凝能力变成不只是降低双电层的结果, 而且也是降低 ψ_0 的结果。

絮凝速度的定量研究提供了 Hamaker 常数的估计值, 所得结果与理论近似符合。假设质点是通过扩散而絮凝的, 则为通过图 VI-9 中所示的那种势能垒必须有活化能。能垒的高度可自絮凝速度的测定估得; 通过别的测定可得 zeta 电势(假设在质点相互接近时是常数), 自此二数据可估计 Hamaker 常数^[44-46]。

另一方法是测定小片悬浮液(回忆 § VI-2B 中指出过的虹色层)中水的渗透压, 例如, 此法曾应用于蒙脱土的悬浮液^[47]。

皂膜的平衡厚度取决于至少是三种力的净结果。第一种是向外的压力, 因为膜-空气界面是带电的, 所以双电层的排斥作用提供了此种压力。第二种是长程 van der Waals 吸引作用提供的压缩性的压力; 它恰好等于分离距离为膜厚度时二厚板之间的吸引作用(见习题 6), 因此可由式 (VI-26) 给出。第三种是膜中静水压的变化, 倘若膜与体相液体相连, 即可吸取体相液体, 并因而改变膜中的静水压。此外, 当然任何波及结构的因素都能大大改变平衡厚度, 这时上述压力平衡将另行决定。

测定平衡的膜厚度与离子强度(能改变双电层的排斥作用)和应用的静水吸力的关系, 提供了实验检验双电层排斥理论和长程吸引力的一种方法。关于这一课题的评述, 可参考文献 [19]。

最后, 自界面张力也可以估算 Hamaker 常数——见 § VII-5B。

* 原文为式 (IV-33) 和 (VI-17), 疑有误, 已改正。——译者注

C. 反常水

应当提到 1966—1973 年间在表面和胶体化学家中谈论的主要课题。事情开始于几篇关于小毛细管中的液体,特别是水的反常性质的报告。早期的报告之一是 Shereshevsky 等在 1955 年报道的毛细管中的液体蒸气压出乎意料地低 (§ II-1C), 但有关“反常”水一系列事件的真正起点是 Fedyakin 1962 年的一篇文章, 随后紧接着 Derjaguin 的一系列文章(文献 [49] 中有一直到 1970—1971 年的详细文献目录。)

报道是惊人的。自蒸气相凝聚入直径为 10—100 微米的石英或 pyrex 玻璃毛细管中的水, 密度为 1.4 克/厘米³, 粘度约为平常水的 10 倍, 冰点低, 但并不分明, 在 -40 到 20°C 的温度范围内有很不同的热膨胀性质。高的表面张力(75 达因/厘米左右)、反常的核磁共振谱以及很重要的一点, 即与正常水相比有较低的蒸气压。用各种方法测定分子量, 结果指示分子量在 180 左右, 相当于 (H₂O)₁₀。最后这一点, 加上蒸气压的结果, 意味着有一种水的新的分子形式存在, 它比平常的水更加稳定, 再者, 将蒸气蒸馏通过 700—800°C 的管子后重新凝聚(在毛细管中), 可重现同样的反常性质。蒸发热估计为 6 千卡/克分子(平常水的蒸发热约为 10 千卡/克分子)。

苏联科学家将此水的新形式叫作“反常水”或“水 II”。虽然上面所述的大部分工作在 1962—1965 年间已在苏联发表, 但西方科学家直到 1966 年和 1967 年 Derjaguin 访问英国和美国时才对此真正发生了兴趣。存在着许多争论——为什么除了我们知道的那种水之外还会存在一种更稳定的水的形式而其性质却能隐匿如此之久? 或许是数据错了。(著者一开始就认定数据可能是正确的, 但它们被这样那样地误解了, 并且决不可能意味着有一种新的格外稳定的水的形式存在。)

1968 年, 英国和美国的各实验室重复了 Derjaguin 等的实验, 大都证实了他们的结果。有力的政府研究基金也被导向反常水的研究。激动人心的故事也开始出现在普及读物上。还谈论到如何制备整加仑整加仑*、然后是上千加仑的反常水, 以用于各种重大的技术革新。

科学的支持进一步增长, 1969 年报道了第一个红外光谱^[50], 它与任何已知物质的都不同, 提出了六方形的聚合结构。还提出了“聚水”的新名词, 这一名词在美国已十分流行。理论也来了。CNDO** 型的计算被描述

* 1 美制加仑等于 3785.43 厘米³。——译者注

** 是 complete neglect of differential overlap method (完全忽略微分重叠法)的缩写。——译者注

成是聚水“存在的确立和表征”(还提出了较新的名词“环状水”(“cyclimetric water”)^[11]。推荐了新的结合图式^[12]。1970年在美国召开的胶体讨论会,其主要内容就是围绕反常水而组织的。[关于这次讨论会的文章,读者可参考 *J. Colloid Interface Sci.*, 1971(8).]

1969年后期,反驳证据的风暴开始形成了;目的是推翻存在一种新的稳定形式的水的观念。由于可利用的反常水量甚微,给分析造成了困难;但将样品挤压到一平坦的基质之后,就有可能利用新技术(见§V-6)对样品进行元素分析。1970年初发表了一篇里程碑式的文章,报告基本上重复了以前的红外光谱的样品中含有大量杂质^[13]。这点是定局的;原先有关杂质的报道可以置之不理,因为不管谁制得的不纯物质都不能否定别人制得纯样品的可能性。所有企图大量制备反常水的尝试都失败了。只有新拉出的毛细管能用,这一不平常的情形开始得到了更多的注意。原来曾经想象新鲜表面可能具有生成聚水所需要的那种特殊的催化性质,但这时开始估价到它也提供了大量可沥滤的杂质。

大量科学的(和趣闻逸事的)细节不得不省略了。1974年 Derjaguin 等^[14]发表了一篇公正而又勇敢的文章,事情才算结束;他们证实并承认了反常水是一种胶态的和作为分子溶解的杂质的混合物。

这一段历史提供了一个突出的例子,说明科学是如何对一项重大发现的发表起作用的,并最终加以证实或否定。它还给了我们一些教训。因为数据是真实的,所以问题不在于数据,而在于其解释。有一种忽视小的、但起干扰作用的线索以及忽视热力学定律有可能规定的事情的界限的倾向。我们应当懂得,对于化学,光谱学和波动力学充其量也不过是用以证实的学科,它们仅仅对于了解已由其他方法确立了的事情有用。

§ VI-5 习 题

1. 进行所需的三重积分,自式(VI-23)导出式(VI-24)。
2. 试计算 25°C 时在 $10^{-3}M$ 的 1-1 电解质溶液中,对于 $\psi_0 = 25.7$ 毫伏的二片状质点,式(VI-46)中所有数字系数的值。Zocher 提出虹光层之间分离的平衡距离代表双电层排斥作用和地心重力场中的势能之间的平衡。取 WO_3 的密度为 7 克/厘米³,小片厚度为 700 埃,试计算一个小片在另一小片上面时,二小片之间的平衡分离距离应是多少。

3. 试导出式 (VI-38)。

4. 有溶剂时校正式 (VI-26)* 的常用方法是通过以 $(H_{11} + H_{ss} - 2H_{1s})$ 代替 H 修正二质点间的吸引势, 下标符号 1 指质点, s 指溶剂, 用以指示进入 Hamaker 常数的极化率和浓度是何者的。类似于习题 6 的分析将提供这一处理的证明。试列出此证明; 这是 Hamaker 的贡献(参看文献 [37])。

5. 对于有二种原子的物质, 可以 $(n_1^2\alpha_1^2 + n_2^2\alpha_2^2 + 2n_1n_2\alpha_1\alpha_2)$ 代替 $n^2\alpha^2$ 得出 Hamaker 常数。试解释为什么这样做是正确的; 并计算适应于冰的 H , 取 H 和 O 的极化率分别为 0.67×10^{-24} 和 3.0×10^{-24} 厘米³。试计算相距 100 埃的二块厚冰块之间预期的力。再对相距也是 100 埃的二个半径为 1 微米的冰球作类似的计算。

6. 在 §VI-4B 中曾说过, 对于薄膜, van der Waals 相互作用提供的内聚

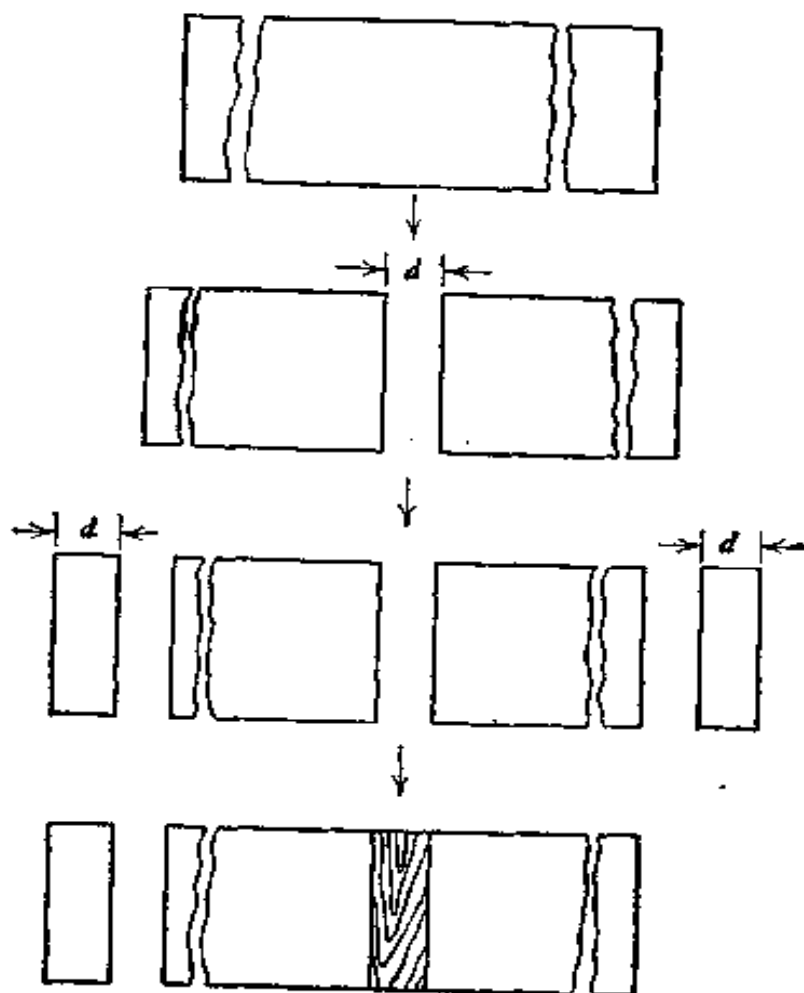


图 VI-10

* 原文是式 (VI-17), 疑有误, 已改正。——译者注

的压力等于材料与膜同样的二厚板在分离的距离等于膜的厚度时每厘米²上的相互吸引力。现考虑一个单位横截面的该物质的长柱，令其在中间切开，并使切开后的二半分离，其距离为 d ，即膜厚度。然后从这二部分朝外的一端各切下厚度为 d 的薄层；再将其中之一插入中间的缝隙。这样做后体系即与开始时的不同，而存在着一个孤立的薄层，如图 VI-10 所示。通过对这一步骤的适当分析，试证明开头的说法是正确的。注：只需假设相互作用是可以重叠的和作用范围是有限的。

7. 自图 VI-8 的数据计算式 (VI-45) 中的 B ，并将其与 B 的理论值比较，取 ϵ_0 为 2.1， ϕ 为 0.35。

8. 有些理论指示^[33] Hamaker 常数可用几何平均定律内插：

$$H_{12} = (H_{11}H_{22})^{1/2} \quad (\text{VI-48})$$

试导出式 (VI-43) 的 H_{12} 的表示式，其中所有的 H_{ii} 型的项皆已消去。

9. 二球状胶态质点，半径为 100 埃，电势 ψ^0 为 25.7 毫伏，其 Hamaker 常数为 3×10^{-25} 尔格。此二质点是处于 25°C 时 0.001M 的 1-1 电解质溶液之中。试计算双电层排斥和 van der Waals 吸引的 $\sigma(x)$ 随 x 的变化关系。将你所得的结果按净相互作用势来绘图。

10. Derjaguin^[11,34] 应用了他将其叫作膜的楔压 (disjoining pressure) 的量。楔压可定义为施加在体相物质上的机械压力以使其与指定的同种物质的膜成平衡(亦见 § VII-5)。

考虑图 VI-11 中所示的情况，在液体中形成的二个空气泡相互对压，因

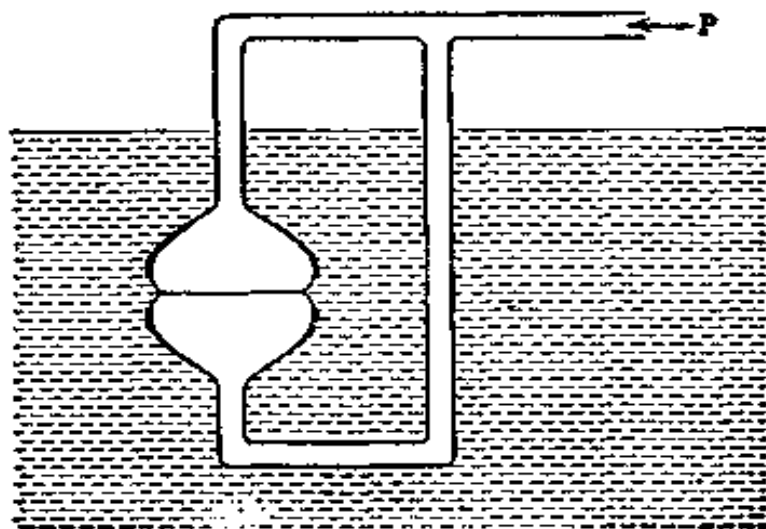


图 VI-11 楔压的测定

此在二泡之间存在一液膜。试将膜的楔压与空气泡中的 Laplace 压力 P 联系起来。

11. 得出图 VI-7 的数据所用的石英板面积为 1 厘米²。试估计二板相距 0.1 微米时楔压(见上面习题 10) 的值, 并说明它是一个正的还是负的量。

12. Derjaguin 和 Zorn 报道 25°C 时水在 0.98 饱和蒸气压力下吸附在石英上, 形成厚 40 埃的膜。试计算此膜的楔压(见上面习题 10) 值, 并指出其符号。

一般参考文献

- S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand, New York 1946.
- H. van Olphen and K. J. Mysels, ed., *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, Theorex (8327 La Jolla Scenic Dr.), 1975.
- J. Th. G. Overbeek, *Colloid Science*, H. R. Kruyt, ed., Elsevier, Amsterdam, 1952.
- Proc. 2nd Intern. Congy. Surface Activity*, Butterworths, London, 1957.
- M. J. Spatnaay, *The Electrical Double Layer*, in the *International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, D. H. Everett ed., Vol. 4, Pergamon Press, New York, 1972.
- E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

原始参考文献

- [1] 见 S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand, New York, 1946, p. 298.
- [2] F. London, *Z. phys. Chem.*, **B11**, 222 (1930).
- [3] 见 R. J. Munn, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 187 (1961).
- [4] J. C. Slater and J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931).
- [5] A. Müller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 624 (1936).
- [6] A. D. Crowell, in *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
- [7] P. R. Fontana, *Phys. Rev.*, **123**, 1865 (1961); 亦见 *ibid.*, **125**,

- 1597 (1962).
- [8] A. W. Adamson, *Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973, p. 323.
- [9] G. E. Ewing, *Accts. Chem. Res.*, **8**, 185 (1975).
- [10] J. C. Henniker, *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 322 (1949).
- [11] J. A. Kitchener, *Endeavor*, **22**, 118 (1963).
- [12] B. V. Derjaguin, *Pure Appl. Chem.*, **10**, 375 (1965).
- [13] W. Drost-Hansen, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 10 (1969).
- [14] B. V. Derjaguin and Z. M. Zorin, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity (London)*, **2**, 145 (1957).
- [15] M. E. Tadros, P. Hu, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 184 (1974).
- [16] G. Karagounis, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 805 (1954).
- [17] B. V. Deryaguin and V. V. Karassev, *2nd Int. Conf. Surface Activity*, **3**, 531 (1957).
- [18] N. V. Churayev, V. D. Sobolev, and Z. M. Zorin, *Discuss Far. Soc.*, **213** (1971).
- [18a] B. V. Derjaguin, V. V. Karasev, I. A. Lavygin, I. I. Skorokhodov, and E. N. Khromova, *Spec. Discuss. Faraday Soc.* **98**, No. 1 (1970).
- [19] K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3441 (1964).
- [20] P. Bergmann, P. Low-Beer, and H. Zocher, *Z. phys. Chem.*, **A181**, 301 (1938).
- [21] S. Levine, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 102 (1946).
- [22] S. Hachisu and K. Furusawa, *Sci. Light (Tokyo)*, **12**, No. 1, 157 (1963); 见 *Chem. Abstr.*, **61**, 65g (1964).
- [23] C. T. O'Konski and A. J. Haltner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3604 (1956).
- [24] J. D. Bernal and I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.*, **25**, 111 (1941).
- [25] C. T. O'Konski and J. B. Appiequist, *Nature*, **178**, 1464 (1956).
- [26] A. V. Blackmore and R. D. Miller, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **25**, 169 (1961); A. V. Blackmore and B. P. Warkentin, *Nature*, **186**, 823 (1960).
- [27] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
- [28] P. J. Flory, *Abstracts of Papers, 128th Meeting of the American Chemical Society*, Minneapolis, 1955.
- [29] J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 10 (1936); M. Polanyi and F.

- London, *Naturwiss.* **18**, 1099 (1930).
- [30] H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937).
- [31] E. M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP* (Engl. Transl.), **2**, 73 (1956).
- [32] M. van den Tempel, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **3**, 137 (1972).
- [33] H. B. G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.*, **73**, 360 (1948).
- [34] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **7**, 381 (1963—64).
- [35] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [36] R. B. Hermann, *J. Phys. Chem.*, **79**, 163 (1975).
- [37] D. Bargeman and F. van Voorst Vader, *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 45 (1972).
- [38] 見 W. Black, J. G. V. de Jongh, J. Th. G. Overbeek, and M. J. Sparnaay, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1597 (1960) 及脚文
- [39] 見 I. I. Abrikossova and B. V. Derjaguin, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, Butterworths, London, Vol. III, 1957, p. 398; 亦 見 B. V. Derjaguin and I. I. Abrikossova, *Phys. Chem. Solids*, **5**, 1 (1958); B. V. Derjaguin, I. I. Abrikossova, and E. M. Lifshitz, *Quart. Rev. (London)*, **10**, 292 (1956).
- [40] J. A. Kitchener and A. P. Prosser, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A242**, 403 (1957).
- [41] G. C. J. Rouweler and J. Th. G. Overbeek, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2117 (1971).
- [42] D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 364 (1969); D. Tabor and R. H. S. Winterton, *Proc. Roy. Soc.*, **A312**, 435 (1969).
- [43] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 117 (1946).
- [44] R. H. Ottewill and A. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **173**, 7 (1960).
- [45] G. D. Parfitt and N. H. Picton, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1955 (1968).
G. D. Parfitt and D. G. Wharton, *Proc. Brit. Ceramic Soc.*, p. 13, 1969.
- [46] C. G. Force and E. Matijević, *Kolloid-Z.*, **224** 51 (1968).
- [47] L. Barclay, A. Herrington, and R. H. Ottewill, *Kolloid-Z.*, **250**, 655 (1972).
- [48] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
- [49] L. C. Allen, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 554 (1971).
- [50] E. R. Lippincott, R. R. Stromberg, W. H. Grant, and G. L. Cessac,

- Science*, **164**, 1482 (1969).
- [51] L. C. Allen and P. A. Kollman, *Science*, **167**, 1443 (1970); 仍須注意 *Nature*, **233**, 550 (1971).
- [52] J. W. Linnett, *Science*, **167**, 1719 (1970).
- [53] D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, *Science*, **167**, 1715 (1970).
- [54] B. V. Derjaguin, Z. M. Zorin, Ya. I. Rabinovich, and N. V. Churaev, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 437 (1974).
- [55] B. V. Derjaguin, *Colloid J. (USSR)*, **17**, No. 3, 1 (1955).

第七章 固-液界面——接触角

§ VII-1 引 言

涉及固体的界面的课题是十分广阔的一个领域；它占了本书的主要部分，有必要分成几章。此书采用的介绍方法在某种程度上是按照复杂性增加的顺序安排的；从固体的作用较为理想和能较详细分析的问题到处理上越来越困难和凭经验的问题。因此在第四章中固体界面主要是提供荷电的位置，在此基础上去发展电荷对邻近电解质溶液的影响。第五章讨论较简单的固体以及对它们在固-气界面上的表面性质作计算。第六章是对各种力的评述和长程相互作用的¹处理，在这里固体仍作为一种无结构和较无特点的物体起作用的。在本章中，主要讨论在固-液界面上的表面能和表面自由能；因现时一般不能得到其绝对值，而涉及的固体范围又较宽，这就使其表现在量上必然是实践上起支配作用的差值或变化。在第九章中，讨论由于溶质组分的存在而增加了的复杂性。

固体界面的课题还可分为许多小课题，各有其特征的现象和与之相联系的实验方法，各自形成有特殊意义的领域，这些领域就其观念和理论而言有相应的趋于偏狭的倾向。我们既不可能、也不能完全称心地避免这种现实的区分。因此气体吸附和催化这些课题在此书的最后几章自成单元。另一方面，各部分之间是相互联系的，例如在讨论接触角现象时就有必要引用有关蒸气的物理吸附问题，而后者要到第十四章中才得到较充分的处理。为避免违背此书在安排上的这样一个原则，即介绍任何一个课题时不需要用到后面的章节，因此在这一章中也包括了有关物理吸附理论的某些方面。

§ VII-2 自溶度变化得出的表面自由能

此节是主要讨论直接估测固-气界面表面能的 § V-5 的继续。虽然原则上说在 § V-5 中描述的某些方面也能应用于固-液界面，但除了下面要叙述的 Kelvin 效应的研究和在第八章中要讨论的成核过程研究以外，就很少这样去做的了。

Kelvin 公式可写成

$$RT \ln a/a_0 = 2r\bar{V}/r \quad (\text{VII-1})$$

在晶体的情况下， γ 是指定晶面的界面张力， r 是内接圆的半径(见 § V-2C)； a 代表活度，例如可以通过固体的溶度来度量。因为整个晶体是平衡的，故假设界面张力和自由能是相等的。

因此原则上说，在指定溶剂中小晶体的溶度应大于大晶体的。一个必须的结果是一群小晶体应当最终重结晶为一个单晶。这是细沉淀通过浸提变粗的基础。严格而论，式(VII-1)应只能用于单晶在其饱和溶液中的情况下；但 Enüstün 和 Turkevich^[1] 证明在一群大小不同的晶体混合物中，决定溶度的是颗粒最细的那组晶体。

对于能解离为 ν^+ 个正离子 M 和 ν^- 个负离子 A 的微溶盐，溶度 S 为：

$$S = [M]/\nu^+ = [A]/\nu^- \quad (\text{VII-2})$$

若忽略活度系数，则溶质的活度为：

$$a = [M]^{\nu^+}[A]^{\nu^-} = [S]^{(\nu^++\nu^-)}(\nu^+)^{\nu^+}(\nu^-)^{\nu^-} \quad (\text{VII-3})$$

将上述结果代入式(VII-1)，可得：

$$RT(\nu^+ + \nu^-)\ln S/S_0 = 2r\bar{V}/r \quad (\text{VII-4})$$

Kelvin 效应的研究多数是用盐作对象的，所得的结果变化颇大，甚至互相矛盾；欲知其详者可参考 Enüstün 和 Turkevich 的文章^[1]。简要地说，Dundon 和 Mack^[2] 在 1923 年报告了许多微溶盐的界面张力值。例如，他们对 BaSO_4 的结果是 1250 尔格/厘米²。他们报道所用的颗粒大小是 0.1 微米，但现在看来溶度象是由更细的颗粒确定的。例如 Balarew^[3] 及 Cohen 和 Blekkingh^[4] 得出结论，认为硫酸钡在其颗粒小到同上尺寸，即 0.1 微米时，溶度保持不变。Enüstün 和 Turkevich 报道 SrSO_4 的结果是 85 尔格/厘米²，这可能是较合理的数值。

在这方面较可靠的结果是氯化钠在乙醇中的界面张力值，171 尔格/厘

米¹⁰¹。这与自氯化钠在水中的溶解热所得出的界面能 276 尔格/厘米² (§ V-5B) 相符合。

总而言之,虽然实验方法或许已较为可靠,但 Kelvin 公式对于小颗粒离子晶体的过量溶度的实际适用性仍只是假定,而并未象液珠的情形那样得到确证。未解决的问题有:对于一种非均匀和非平衡的晶体集合物,溶度测定的热力学含意是什么;以及其他因素的作用,如可能存在的双电层的作用。Knapp^{6,7} 对最后这种作用得出公式

$$RT \ln S/S_0 = 2r\bar{V}/r - q^2\bar{V}/8\pi Dr^4 \quad (\text{VII } 5)$$

导出上式时设想颗粒具有电荷为 q 的固定双电层。

Skapski 等¹¹叙述了一种估计固体与其熔体间界面张力的有意义方法,与我们讨论的有些关系。在毛细管中,冰冻区呈现一弯月面(它在所描述情况下是半球形的),结果引起了冰点下降:

$$T = T_m - 2T_m\gamma_{SL}/r q_i \rho_s \quad (\text{VII } 6)$$

其中 T_m 是固体正常的熔点, q_i 是每克固体的熔化热, ρ_s 是固体的密度。例如,对于冰-水界面,报告的数值是 26 尔格/厘米²。作为比较,可指出用颗粒边界接触角法 (grain boundary contact angle method) (见 § V-5A) 得出的结果是 33 尔格/厘米², 自圆柱形界面形态的稳定性研究得出的结果是 22 尔格/厘米²。

§ VII-3 自浸湿和吸附研究得出的表面能和自由能差

A. 浸 湿 热

若将干净固体表面浸入液体,通常有热释出,即所谓的浸湿热,可写作:

$$q_{\text{浸湿}} = E_s - E_{SL} \quad (\text{VII-7})$$

其中 E 代表所指界面的总表面能 (见 § II-1A)。又类似于粘附功 [式 (II-51)], 我们可定义粘附能如下:

$$E_{A(SL)} = W_{SL} - T(\partial W_{SL}/\partial T) = E_s + E_L - E_{SL} \quad (\text{VII-8})$$

涉及的是凝聚的相,同时并未对焓和能加以区别;不过这种差别是小的,更严格的处理可参考文献 [11]。

浸湿热可用量热法测定,只要测定将干净的固体或固体粉末

浸入欲研究的液体时释出的热即可，有关的实验技术曾为几个作者所叙述过^[12-15]，在 § XIV-4 中也还要讨论。因为浸湿热的数量级约为几百尔格/厘米²，故必须用细分的固体，其绝对表面积需用某种独立的方法估定，一般用气体吸附法。

表 VII-1 中是一些 $q_{\text{浸湿}}$ 的数据。极性固体在极性液体中将有大的浸湿热，而在非极性液体中的浸湿热较小；非极性固体如 Graphon* 或聚四氟乙烯，浸湿热很小，且与固体的性质关系不大。Chessick 等^[20]发现相对于水的浸湿热实际上与固体的性质无关。反之，Zettlemoyer^[16]指出对于指定的固体， $q_{\text{浸湿}}$ 基本上是浸湿液的偶极矩的线性函数。

表 VII-1 25°C 时的浸湿热

固 体	$q_{\text{浸湿}}$, 卡/厘米 ²				
	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	正 丁 胺	CCl ₄	正 C ₃ H ₇
TiO ₂ (金红石)	550 ^a	400 ^a	330 ^a	240 ^b	135 ^c
Al ₂ O ₃	400—600 ^c				100 ^c
SiO ₂	400—600 ^c			270 ^b	100 ^c
BaSO ₄	490 ^b			220 ^b	
Graphon*	32 ^a	110 ^a	106 ^a		103 ^a
聚四氟乙烯	6 ^a				47 ^d

a 文献 [16].

b 文献 [17].

c 文献 [18] ($q_{\text{浸湿}}$ 因颗粒大小和去气条件的不同而有颇大的变化).

d 文献 [19].

但问题有复杂性。炭黑的润湿与表面的氧化程度有很大关系；Healey 等^[21]发现在水中的 $q_{\text{浸湿}}$ 随亲水位置的分数而变化，亲水位置的分数系用水的吸附等温线测定的。在如 TiO₂ 和 SiO₂ 的氧化物的情形下， $q_{\text{浸湿}}$ 随预处理和比表面的不同有相当大的变化^[18]。压碎后得到的细分石英显示的每平方厘米上的浸湿热约为较粗原料的一半^[22]。这暗示压碎或研磨过程有形成非晶态表面的趋势。

* 一种经高温加热的炭。——译者注

我们还可得出干净表面和预先吸附了浸湿液膜的表面的浸湿热之差。现时已能将这一差值与膜的吸附热相联系，这方面的浸湿数据将来在 § XIV-4 中再作讨论。

B. 自吸附研究得出的表面能和自由能变化

与固体表面自由能的绝对实验值相比，固体表面自由能变化的精确测定就是相当容易实现的了。关于实验的步骤和方法现时已很清楚，其计算也有热力学的基础，但对于此变化的物理意义仍存在一些问题。这一点将在下面和 § VII-5 中进一步讨论。

两种主要的方法是测定固体界面上吸附物的膜压力和测定其中有一相是固体的三相交界线上的接触角，将分别在 § VII-4 和 § VII-5 中讨论。

在固-气界面上总是会有些气体或蒸气被吸附的；在蒸气的压力接近饱和压力时，吸附量可以很大，可接近或者超过单分子层饱和点。这种在蒸气近于其饱和压力时的吸附，叫作物理吸附*；造成这种吸附的力的性质类似于普通凝聚过程中的那种力，也就是第六章中讨论过的一般所谓的“van der Waals”力。关于这个问题有丰富的文献，在第十四章中将作较详细的讨论。

在此处我们将限于初步论证原则上如何用吸附数据来测定固-气界面自由能的变化。图 VII-1 所示是典型的吸附等温线（物理吸附型的）。在此图中，以吸附量 v 对 P/P° 作图，其中吸附量 v 用标准压力和温度下每克固体吸附气体的厘米³表示， P 是气体的实际压力， P° 是其饱和压力（即纯液体吸附物的蒸气压）。因为此关系是在特定的温度下得出的，所以这种曲线也叫吸附等温线。

吸附量 v 可通过下述关系与单位厘米²的表面过剩 Γ 相联系：

$$\Gamma = v/v^\circ \Sigma \quad (\text{VII-9})$$

* 这种说法虽然不错，但似乎将物理吸附的范围限制得窄了些。实际上，不管气体或蒸气的压力是接近饱和压力还是远低于饱和压力，只要分子是通过 van der Waals 力而被吸附的，皆是物理吸附。——译者注

在标准状态下, $v^\circ = 22,400$ 厘米³/克分子; Σ 是固体的比表面, 以厘米²/克表示. 利用 Gibbs 公式 (II-85), 可得

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln a \quad (\text{VII-10a})$$

对于理想气体, 活度可以压力代替, 即得

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln P \quad (\text{VII-10b})$$

或

$$\pi = - \int d\gamma = RT \int \Gamma d \ln P \quad (\text{VII-11})$$

其中 π 是膜压力, 于是可得:

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sv} = (RT/v^\circ \Sigma) \int_0^P v d \ln P \quad (\text{VII-12})$$

$$\pi^\circ = \gamma_s - \gamma_{sv}^\circ = (RT/v^\circ \Sigma) \int_0^{P^\circ} v d \ln P \quad (\text{VII-13})$$

式 (VII-12) 和 (VII-13) 提供了计算因吸附而引起的界面自由能变化的热力学方法. 固体上吸附膜的 π 的典型数值可达 100 尔格/厘米², 在 § VII-5A 中还要进一步讨论*.

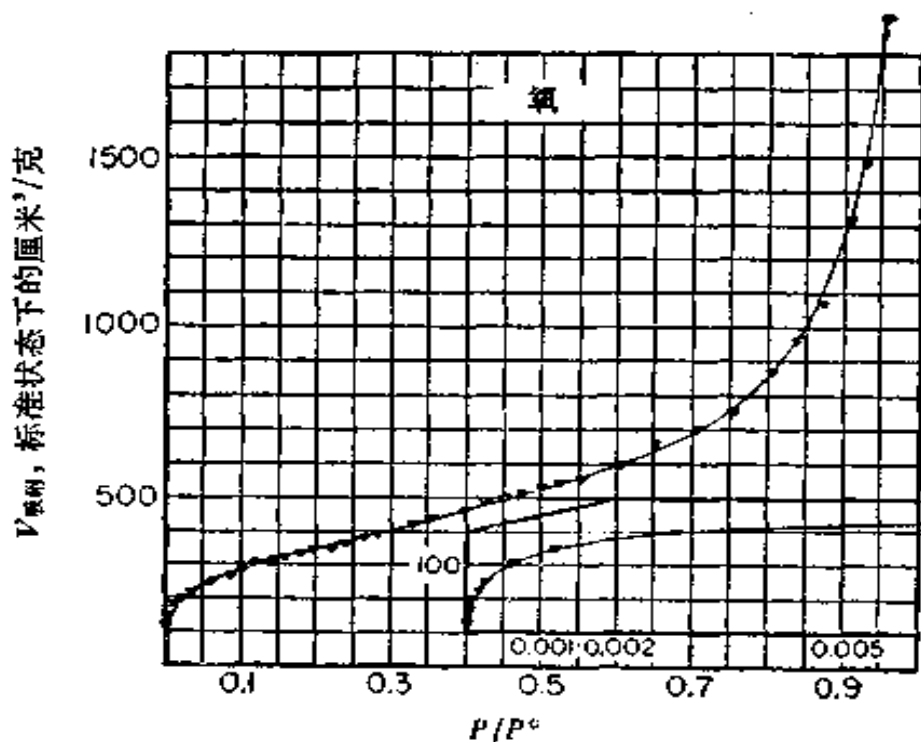


图 VII-1 78.2°K 时氧在二氧化钛上的吸附

引自 J. R. Arnold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 104 (1949).

* 关于式 (VII-12) 和 (VII-13) 的积分, 可参看 § XIV-6A 及其中的译者注。
——译者注

下面是有点微妙的困难之处。吸附等温线常常是完全可逆的，即吸附和脱附曲线是一样的。另一方面，固体一般不是一种平衡的晶体，而且事实上常具有很不均匀的表面。所以 γ_s 和 γ_{sv} 不能很好地作为各别的量来定义。看来宁可将在可逆吸附的情况下能很好地定义的 π 简单地看作界面自由能的变化，而将其进一步的检验当作模型的处理。

膜压力可进一步作热力学处理，如在 § XIV-12 中讨论的那样。于是可得：

$$\pi - T(d\pi/dT) = H_s - H_{sv} \quad (\text{VII-14})$$

其中符号 sv 代表有吸附膜的固体（此吸附膜与吸附物在气相中的某蒸气压 P 成平衡），式 (VII-14) 类似于单组分体系的式 (II-8)。

浸湿热可以指干净固体表面的浸湿作用， $q_{s, \text{浸湿}}$ ，也可以指表面上有吸附膜的固体的浸湿作用。若是后者在液体吸附物中的浸湿作用，则我们将浸湿热以 $q_{sv, \text{浸湿}}$ 代表；若吸附膜是与吸附物的饱和蒸气压成平衡的（即与液体吸附物的蒸气压 P° 成平衡的），则以 $q_{sv^\circ, \text{浸湿}}$ 代表之。由此可得：

$$q_{s, \text{浸湿}} - q_{sv, \text{浸湿}} = \pi - T(d\pi/dT) - \Gamma \Delta H_v \quad (\text{VII-15})$$

其中最后一项是每厘米² 表面所吸附的克分子数乘上液体吸附物的克分子蒸发焓^[11]。

上面对于气体吸附的讨论也可类似地应用于自溶液中的吸附，关于这个课题将在第九章中较详细地讨论。

§ VII-4 接触角现象

A. 接触角

将一液体置于固体上，在多数情况下液体将不润湿固体，而形成一液滴，并且在液相和固相之间有一定的接触角*。如图 VII-2 所示，这种情形类似于液体上的透镜 (§ III-2C)，用简单的推导即

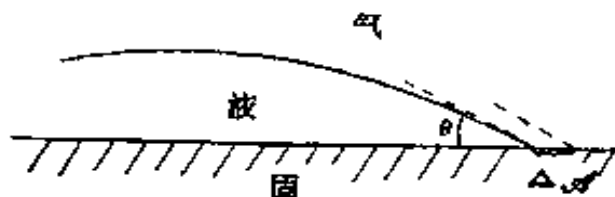


图 VII-2

* 接触角的更确切的说法是：在气、液、固三相交界处的气-液界面和固-液界面之间的夹角。——译者注

可导出很有用的关系。

设液体发生一小的位移，使覆盖固体的面积改变了 ΔA ，伴随的表面自由能变化 ΔG^s 是：

$$\Delta G^s = \Delta A (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}^0) + \Delta A \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (\text{VII-16})$$

平衡时，

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \Delta G^s / \Delta A = 0$$

于是

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv}^0 + \gamma_{lv} \cos\theta = 0^* \quad (\text{VII-17})$$

或

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv}^0 - \gamma_{sl} \quad (\text{VII-18})$$

另一方面，将上式与粘附功的定义[式(II-51)]结合，可得：

$$W_{slv} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (\text{VII-19})$$

Young^[23] 在 1805 年**曾以定性的形式表达了式(VII-17)，此式通常就称为 Young 公式；在此处也沿用这一惯称。1869 年 Dupré^[24] 则曾自粘附功的定义以代数的形式陈述了相当的公式(VII-19)。这二个实际上相同的公式的另一名称是 Young 和 Dupré 公式（关于名称的不同意见可参看文献[25]）。

重要的是要记住相与相是处于平衡的。特别是 γ_{sv}^0 可使人记住固体表面必是与饱和蒸气压 P^0 成平衡的，因而是覆盖着膜压力为 π^0 的吸附膜的（见 § VII-3B），于是可得：

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl} - \pi^0 \quad (\text{VII-20})$$

γ_s 和 γ_{sv}^0 之间的这一区别看来首先是由 Bangham 和 Razouk^[26] 所得出，Harkins 和 Livingstone^[27] 也曾强调过这一区别。Bartell 等^[28] 引入了另一个叫粘附张力的量 A ，在这里将其定义为：

$$A_{slv} = \gamma_{sv}^0 - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (\text{VII-21})$$

* 可以指出，不管体系的宏观几何形状如何， $\Delta\theta/\Delta A$ 的行为犹如二级微分，在取 $\Delta A \rightarrow 0$ 时的极限时可予略去。

** 原文此处注有一段冗长的 Young 的原话，虽然从历史的角度看，有其重要性，但其表达的方式远没有式(VII-17)来得清晰，因此在翻译时将其略去了。

——译者注

在此处和在式 (VII-19) 中的符号 SLV 的目的是要我们记住粘附功和粘附张力涉及的是 γ_{sv}^0 , 而不是 γ_s .

在实际中, 若接触角大于 90° , 我们就说液体不润湿固体——在这种情况下液体有易于在表面上移动和不能进入毛细孔的倾向. 另一方面, 只有在接触角为零时, 才能认为液体润湿固体. 必须明白, 后者只是在几何意义上的极限极端. 若 θ 为零, 式 (VII-17) 即不再成立, 此时表面自由能的不平衡由展开系数 (见 § III-2A) 给出:

$$S_{L/S(V)} = \gamma_{sv}^0 - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{VII-22})$$

另一方面, 粘附张力现在超过了 γ_{LV} , 并可写作 K_{SLV} *.

上述各定义是针对固-液-气接触角的处理的. 但也完全可能有固-液-液接触角, 其中涉及的二种液体是互不混溶的. 同样的关系在此处也可应用, 但必须更小心地考虑指定相互饱和的程度. 对于一种固体和二种液体 A 和 B, Young 公式于是就变成:

$$\gamma_{AB} \cos \theta_{sAB} = \gamma_{SB(A)} - \gamma_{SA(B)} = A_{sAB} \quad (\text{VII-23})$$

在这里 θ_{sAB} 代表在液 A 中量出的角度, 括号前面的一相是以括号中的相饱和了的. 严格正确的命名还要复杂; 我们在这里简单地假设 A 和 B 皆为固体所饱和, 并进一步认为在指定界面上二相的相互饱和是不成问题的. 若略去相互饱和的影响, 则结合式 (VII-23) 和 (VII-21) 可得:

$$A_{sA} - A_{sB} = \gamma_{SB} - \gamma_{SA} = A_{sAB} \quad (\text{VII-24})$$

倘若在应用式 (VII-24) 时得到了相当于 $\theta = 0$ 的粘附张力, 则发生展开, 同时结果应以 K 或以展开系数来表示. 因此粘附张力是同时照顾到接触角和展开性质的统一参数. 式 (VII-24) 的一种正规的、严格的形式是:

$$A_{sAV} - A_{sBV} = A_{sAB} + (\pi_{sv(B)} - \pi_{sv(A)}) + (\pi_{SB(A)} - \pi_{SA(B)}) \quad (\text{VII-25})$$

例如, 其中的 $\pi_{SB(A)}$ 是由于 A 的饱和作用而引起的固-液 B 界面膜压力或界面自由能的降低.

关于接触角公式的物理化学意义有一些微妙之处将在 §VII-5 中讨论. 上文介绍了传统的定义, 以便在下面讨论实验观察.

* 原文是 K_{SLV} , 疑有误, 已改正. ——译者注

B. 接触角的测定

Newmann 和 Good^[28a] 曾评论过这一课题。

Adam 和 Jessop^[29] 提出的斜板法 (tilting plate method) 是能得到精确结果的经典方法。其大意略如图 VII-3 所示。

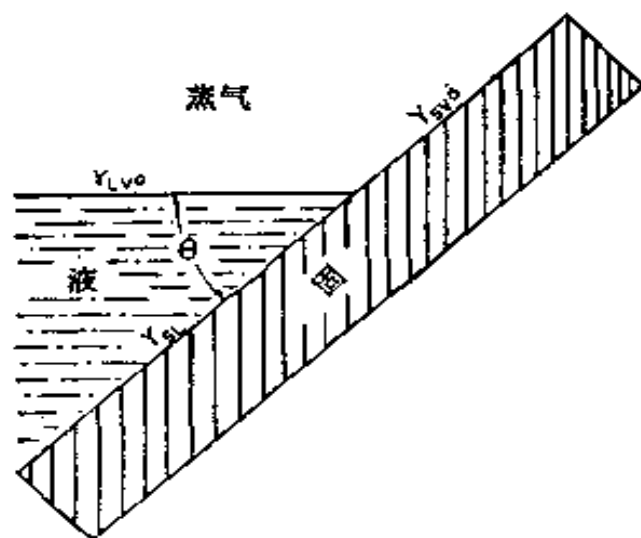


图 VII-3 斜板法

在此法中将一宽几厘米的固体平板插入液体中,然后通过可调装置调节板的位置,直到液面完全平坦地达到固体的表面,此时固体表面与液面之间的夹角即为接触角。Fowkes 和 Harkins^[30] 细心研究了这个方法,特别采用了类似于使用膜天平时的预防措施和技术(见 § III-3A)。主要是估计到接触角的测定需要避免表面的污染,因此在测定膜压力时为防止表面污染所采取的全部措施在这里同样需要。

斜板法需要大的固体样品和大量液体,一般不很方便,故现时测定接触角多数采用液滴法或气泡法。图 VII-4 是其略图。Zisman 等^[31] 简单地用装备了测角器的比较显微镜观测躺滴,直接测定接触角。Leja 和 Poling^[32] 在一小角度上对挂泡照象,以使泡的一部分被表面反射,这样,直接的象和反射的映象相遇处的夹角即为接触角的二倍。Ottewill^[33] 采用一种束缚泡法 (captive bubble method), 通过操纵微量注射器使形成的泡与固体表面接触,如图 VII-5 所示。接触角可自泡的外形的照片测出,或直接用附有测角器的望远显微镜测定^[34]。此法的优点是易于使泡膨胀或收缩,因而可测

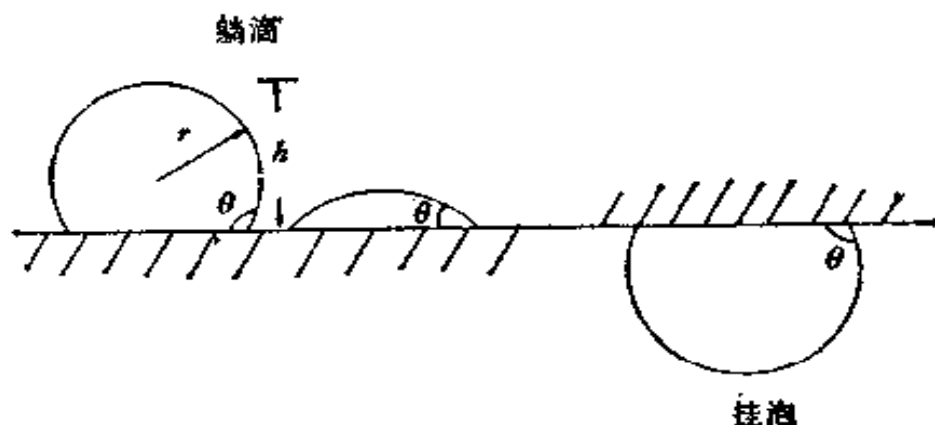


图 VII-4 应用躺滴或挂泡测定接触角

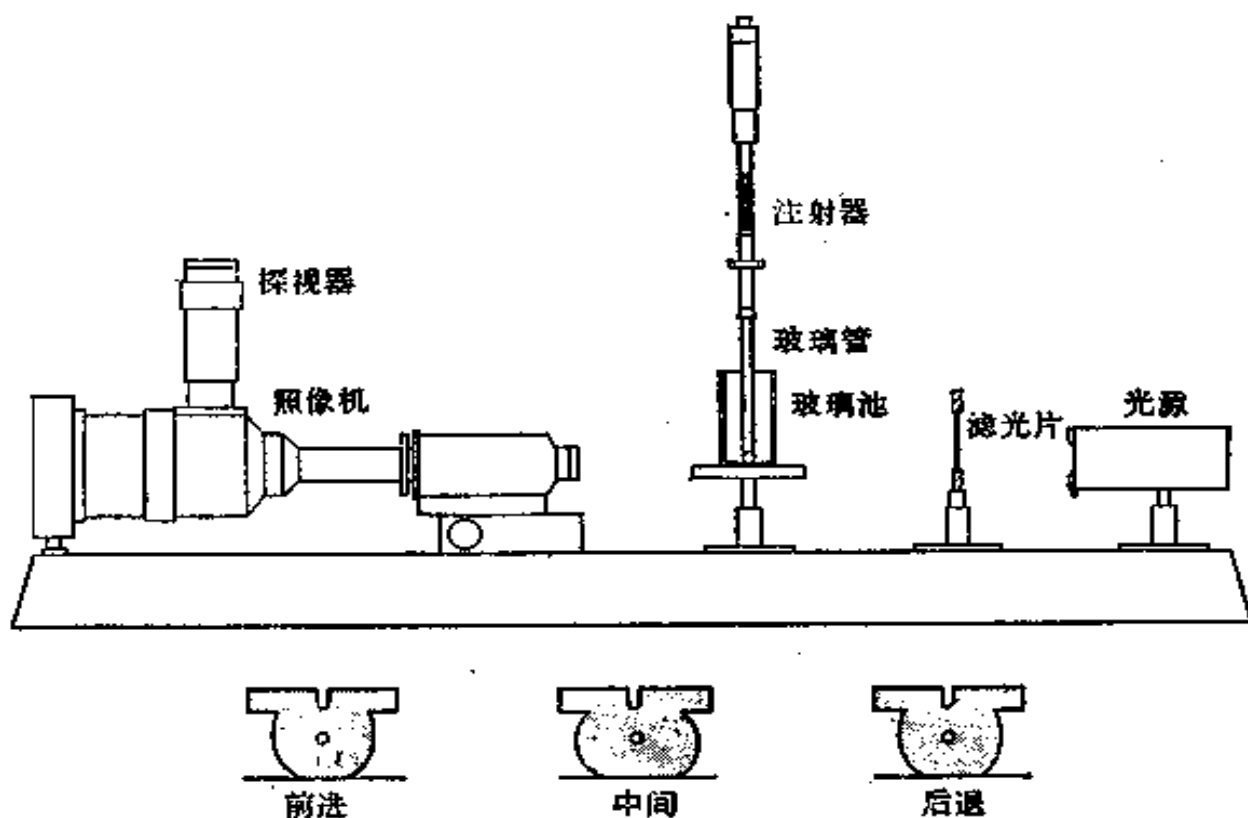


图 VII-5 束缚泡法 (承 R. H. Ottewill 特许)

定后退或前进角，另外是可使意外的污染减到最小，并且无疑固-蒸气界面是与液体的饱和蒸气压成平衡的。但是倘若 θ 很小，则使泡粘附在那里可能有点困难。

Neumann^[35] 将 Wilhelmy 吊片法 (§ I-8) 发展成一种能将接触角测准到 0.1° 的方法(通常只能测准到 1°)。如图 VII-6 所示，在一片部分浸没的板上，若 θ 是有定限的，则弯月面将上升一定的

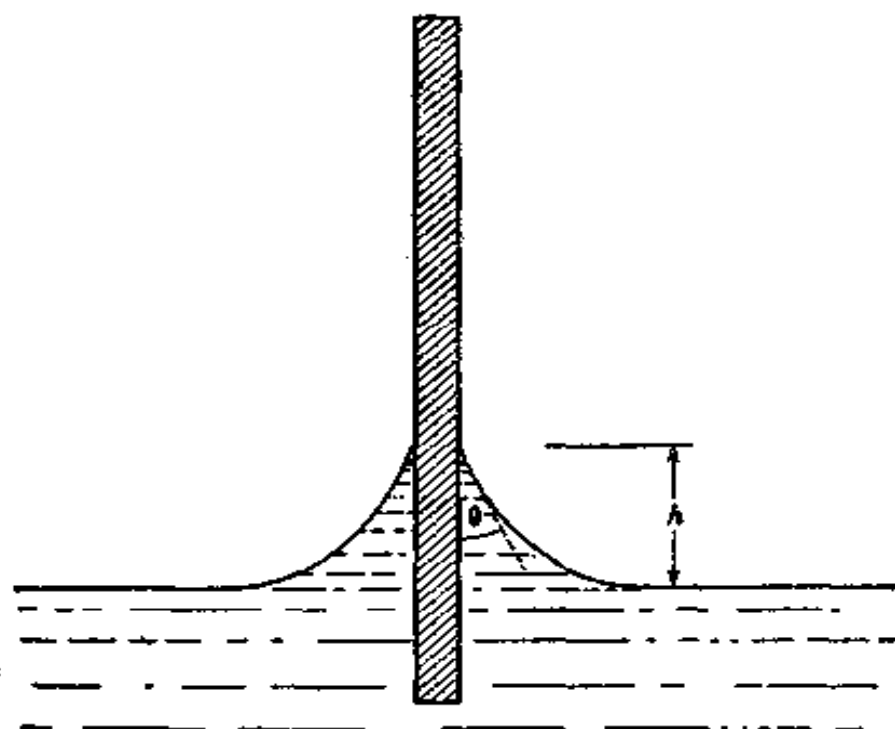


图 VII-6 Neumann 法测接触角

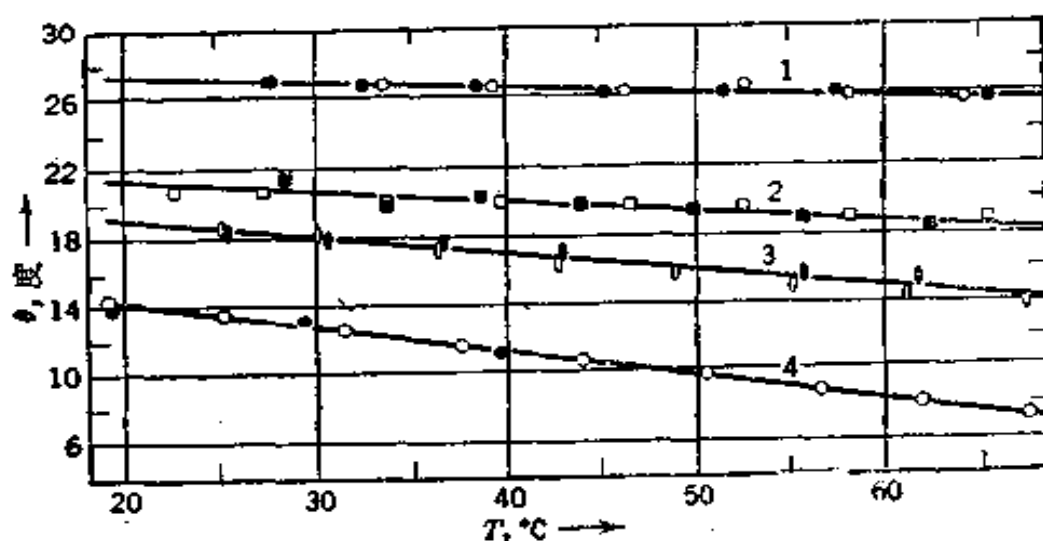


图 VII-7 各种正烷烃在硅化玻璃载片上的 θ 的温度依赖性^[36]

(1) 正十六烷; (2) 正十四烷; (3) 正十二烷; (4) 正十烷。

高度 h 。公式是:

$$\sin \theta = 1 - \rho g h^2 / 2\gamma = 1 - (h/a)^2 \quad (\text{VII-26})$$

其中 a 是毛细常数[式 (I-10)]。在适当的照明下,弯月面的末端相当分明(除非 θ 很小),利用滑动显微镜可测定 h 。此法适用于研究接触角的温度依赖性;图 VII-7 是一些代表性数据。

自滴的测定,也可间接地求出接触角。参考图 VII-4,若能假设形状是球形的^[37,38],则:

$$\tan \theta/2 = h/r \quad (\text{VII-27})$$

Bikerman^[39] 采用的另一方法需要测定已知体积液滴的直径。

倘若需要测定接触角的固体是细分形式的,而又不能将其压紧成足够平滑的表面,则上述各法皆不适用。但 Bartell 等^[40]发展的方法却适用于这种情形;他们将粉末原料压成多孔塞,并测定对于所用液体的毛细压力。

若将此多孔塞看成相当于平均半径为 r 的一束毛细管,则自 Laplace 公式 (1-7) 可得:

$$\Delta P = 2\gamma_{LV} \cos \theta / r \quad (\text{VII-28})$$

其中 ΔP 是强制液体进入或抑制其进入所需的压力(究竟是这二种情形中的哪一种,则取决于 θ 值)。对于能润湿固体的液体,可得

$$\Delta P_0 = 2\gamma_{LV,0} / r \quad (\text{VII-29})$$

此法的原理是通过测定阻止一种润湿液进入多孔塞所需之压力,得出毛细管的有效半径 r 。然后再重复用不润湿的液体进行测定,自式 (VII-28) 和 (VII-29) 消去 r , 即得:

$$\cos \theta = (\Delta P / \Delta P_0) (\gamma_{LV,0} / \gamma_{LV}) \quad (\text{VII-30})$$

C. 不均匀表面

在固体表面不均匀的情形中,接触角公式的推导可以用经验的方法来适应。首先,表面可能是粗糙的,衡量粗糙程度的系数 r 是实际面积与表观或投影面积之比。于是可得

$$\Delta \sigma_{SL(\text{实际})} = r \Delta \sigma_{SL(\text{表观})}$$

对 $\Delta \sigma_{sv}$ 也有类似关系,故式 (VII-18) 变成:

$$\cos \theta_r = r \cos \theta_{\text{实际}} \quad (\text{VII-31})^*$$

式 (VII-31) 在 1948 年由几位作者给出^{[41-43]**};近来 Good^[44] 也作了推导。由此式可知,若 θ 小于 90° , θ_r 会随表面粗糙度的增加而降低,但若 θ 大于 90° , 则 θ_r 随表面粗糙度的增加而增大。

* θ_r 是指在粗糙度为 r 的表面上的表观接触角。——译者注

** 原文如此。实际上此式是 R. N. Wenzel 于 1936 年首先得出的^[41]。

——译者注

另一方面,表面可以是复合的,即由各种小片组成.如果我们假设接触角平衡实际上是由足够宏观的起伏所决定的,即这种宏观的起伏 $\Delta\sigma_{sl}$ 和 $\Delta\sigma_{sv}$ 能有效地平均不均匀性,则对于由二种各占表面 f_1 和 f_2 分数的小片组成的复合表面可得:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_c = f_1(\gamma_{s_1V} - \gamma_{s_1L}) + f_2(\gamma_{s_2V} - \gamma_{s_2L}) \quad (\text{VII-32})^*$$

或

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (\text{VII-33})^*$$

式(VII-33)对于筛孔物质有很有意义的应用;此时 f_2 为筛孔的分数, γ_{s_2V} 为零,而 γ_{s_2L} 就是 γ_{LV} . 上述关系即变为:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (\text{VII-34})$$

Wenzel^[44], Baxter 和 Cassie^[45], Dettre 和 Johnson^[46] 发现水滴在涂了石蜡的金属筛上、在织物纤维上,以及在有凸花的高分子表面上的表观接触角随 f_2 的变化的确与式(VII-34)预示的方式差不多.

自然,这一课题在防水织物的领域中有直接的意义,一个天然的例子是羽毛的结构.正如 Cassie 和 Baxter^[45] 所指出的,羽毛主干的两边长有羽枝,羽枝两边又长着细纤维的小羽枝.在羽枝一边的小羽枝是带缺口的,另一边的则是带钩的,因此羽枝与羽枝之间相互衔接形成高孔性度的有回弹能力的骨架.对于典型的羽毛, f_2 约为 0.5, 表观接触角约 150° (后退),而真正的接触角约为 100° .

倘若接触角很大,表面又足够粗糙,则液体可以截留空气,就象复合表面的效应那样,这可用图 VII-8 说明之.式(VII-34)变成:

$$\cos \theta_{\text{表观}} = r f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (\text{VII-35})$$

图中提示了这种截留空气过程的一种可能机理.若假设液体在粗糙不平的表面上前进时局部的或真实的角 θ_1 保持不变,则如果 θ_1 大时,就会发生图 VII-8 右边那种构型,其中的液体表面是凹进到如此程度,以致与下一个“小山”相截,并将两个“小山”之间的空气截留住.

应当强调此节中的公式是相当经验性的和模型化的.例如,一点也不知道对于一个复合表面,究竟是象在式(VII-33)中那样

* θ_c 是指在复合表面上的接触角, θ_1 和 θ_2 分别代表在第 1 和第 2 种小片上的接触角. ——译者注

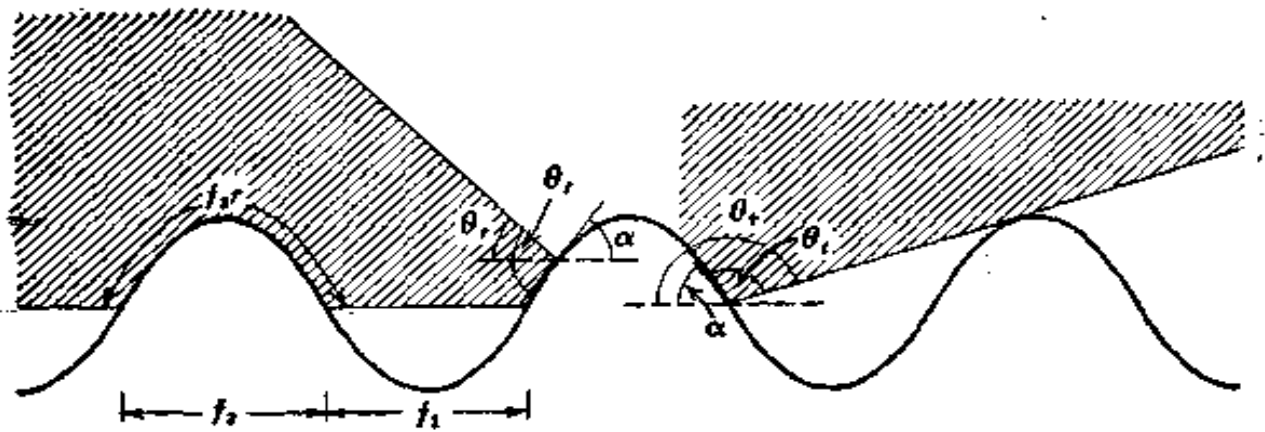


图 VII-8 在粗糙表面上的液滴边缘

被平均了的 $\cos\theta$ 呢, 还是某种别的 θ 或 θ 的函数. 粗糙度也不能充分地用 r 来规定, 因为它还与“地形”有关; 具有平行的凹槽形式的表面和具有凹坑形式的表面, 虽然粗糙度相同, 但给出的性质却完全不同.

D. 接触角测定中的滞后现象

常常可观察到前进和后退的接触角很不一样; 一个日常的例子是脏玻璃窗上的雨滴. 这一影响常很大; 如水在矿物表面上的前进角可比后退角大达 50° ; 又如汞在钢上, 曾报告过前进角和后退角相差 154° . 所以在要求接触角尽可能小的场合下, 明智的办法是使形成的接触角是后退角.

看来导致滞后现象有三种原因. 第一个原因显然是污染, 无论是液体还是固体的表面, 污染之后即易于引起滞后现象. 例如, 设固体表面原来是有油污的. 在与水接触时, 大部分油将展开在水面上; 因此在使固体自水中露出以测定后退角时, 就会比液体水在新鲜固体上前进时有较低的 π 值或较高的 γ_{sv} 值. 自式 (VII-18) 可知, 这一效应将使后退角小于前进角. Fowkes 和 Harkins^[30] 以石墨和滑石作实验, 发现严格净化了的液体和固体表面实际上可以消除滞后现象. 他们感到纯液体在纯的、不溶解的平滑固体表面上没有接触角的滞后现象.

其次是滞后现象肯定与表面粗糙有关. Dettre 和 Johnson^[47]

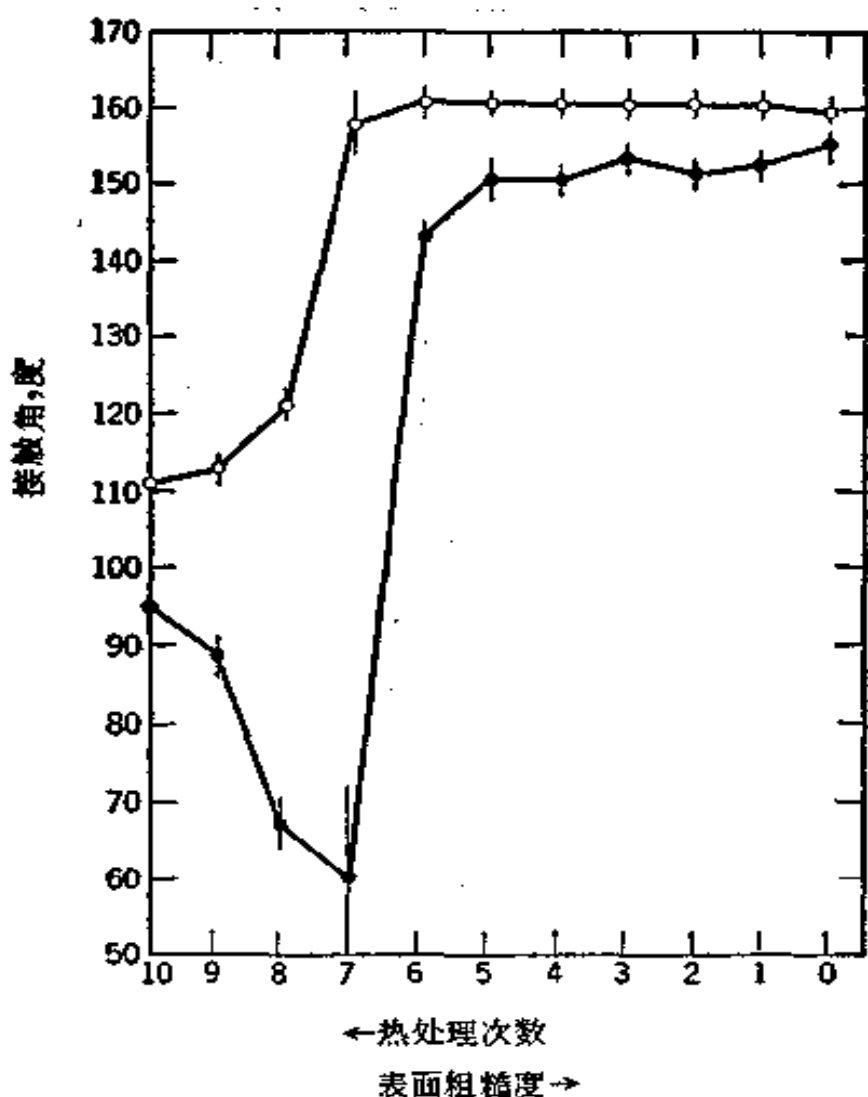


图 VII-9 水在聚四氟乙烯-甲醇调聚物蜡表面上的接触角与表面粗糙度的关系^[47]
 ○ 前进角； ● 后退角。

评述了以往的实验观察；图 VII-9 中则是他们得到的水在聚四氟乙烯蜡上的颇典型的结果。注意只有前进角的行为大体上可以式 (VII-31) 预示。但是，对于 $\theta < 90^\circ$ 的体系，前进角也随 r 而增大，与式 (VII-31) 矛盾。在后退角中有明显的反转，发生在表面因截留空气而变成复合之点。

Dettre 和 Johnson^[47] [亦见 Good^[44]] 对于其横截面犹如图 VII-8 所示的正弦式的槽纹的、与一球形液滴 (即略去重力影响) 同中心的数学模型，进行了计算。假设 Young 公式给出局部的接触角，表面自由能最小时，可导致这样的液滴构型，即它的如图 VII-8 中所示的表观接触角 θ 就是由式 (VII-31)

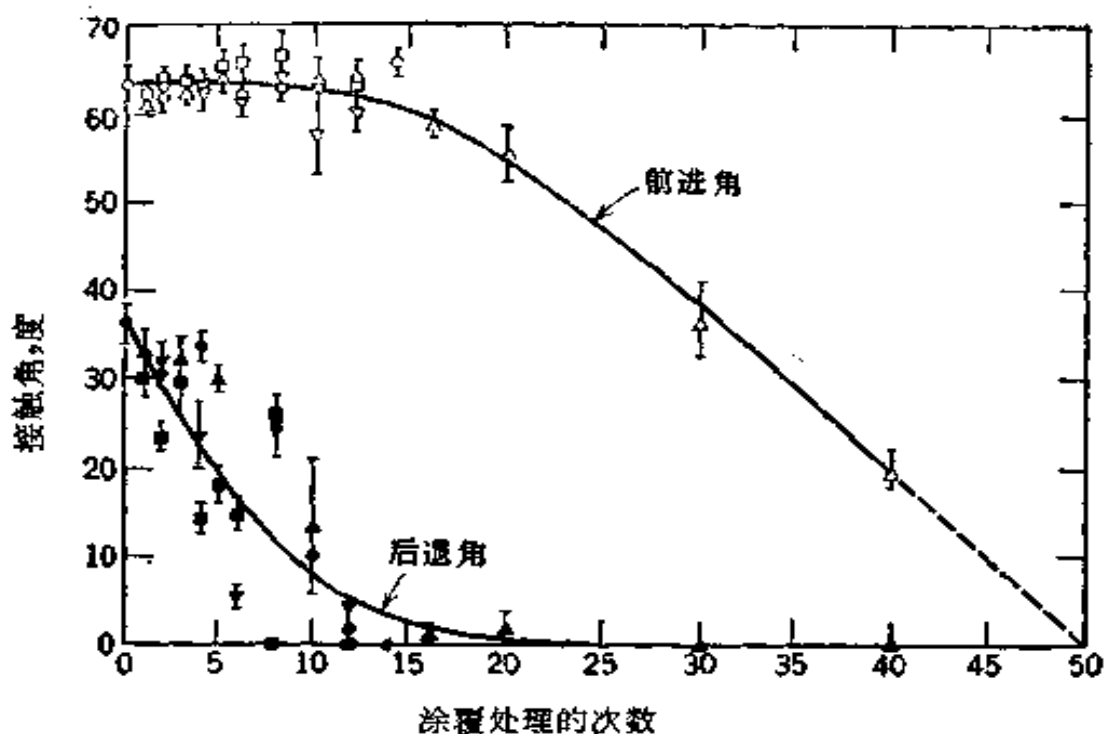


图 VII-10 水在经氯化三甲基十八烷基铵溶液处理过的涂了二氧化钛的玻璃上的润湿性与以 1.1% 聚二丁基钛酸盐作涂覆处理的次数的关系^[49]

给出的表观接触角。此外,当体积固定的液滴在形状不断变平以致液体前缘不断越过毗连的“山脊”移动时,体系的自由能会通过极大值。实际的势垒高度很小,但它们的存在使我们可以设想滞后现象是由于液滴的宏观振动能不足以克服这种势垒而造成的。Bakerman^[49], Shuttleworth 和 Bailey^[49],以及 Schwartz 和 Minor^[49] 曾提出性质相似但较为定性的论点。

Johnson 和 Dettre^[49] 对于不均匀表面的数学模型也作了计算,得出和上面相似的一些结论。早先 Pease^[50] 就曾以较定性的说法作了同样的分析。如图 VII-10 所示, Dettre 和 Johnson^[51] 发现一部分涂覆了 TiO_2 和一部分涂覆了氯化三甲基十八烷基铵的载片显示相当大的滞后现象,并大致和预期的一致。未经 TiO_2 处理时的滞后现象,可归因于憎水试剂的不完全吸附以及它以小片的方式存在(注意图 III-16!)

著者认为,如果表面粗糙度或不均匀性是在并不大大小于液滴本身尺寸的意义上的,那么宏观自由能垒的概念可能为滞后现象提供了充分的解释。在微观尺寸上的表面不均匀性所提供的势垒,应很易为任何实验室中都会有的振动所克服,因此在这种情况下滞后现象的存在应归因于如上所述的

杂质,或由下面要讨论的第三种原因所引起。

滞后现象的第三种原因看来是在大分子尺寸上的表面不可动性。下例可作为此点的迹象,二碘甲烷在琼脂水凝胶上显示出大的滞后现象(66° 对 30°)^[52],这是化学意义上的表面粗糙度或不均匀性所无法解释的[琼脂的股索(strands)是被水包裹着的]。但是,应有不能移动的表面的小片,并且如果三相线的运动涉及基底的阻滞(就象测定膜粘度时曾提到的那样,见§ III-3C),则会对运动有障碍,也就是不平衡角的增加了的力分量所要克服的,对于液体在固体表面上的情形,相应的要求是蒸气的吸附膜应是可移动的。当液体含有表面活性剂时,低的移动性*(二种形式皆是:表面活性剂自固-液界面进入体相液体的慢脱附,和经过三相线以形成固-蒸气膜平衡成分的受阻展开)也能引起滞后现象。一个例子是

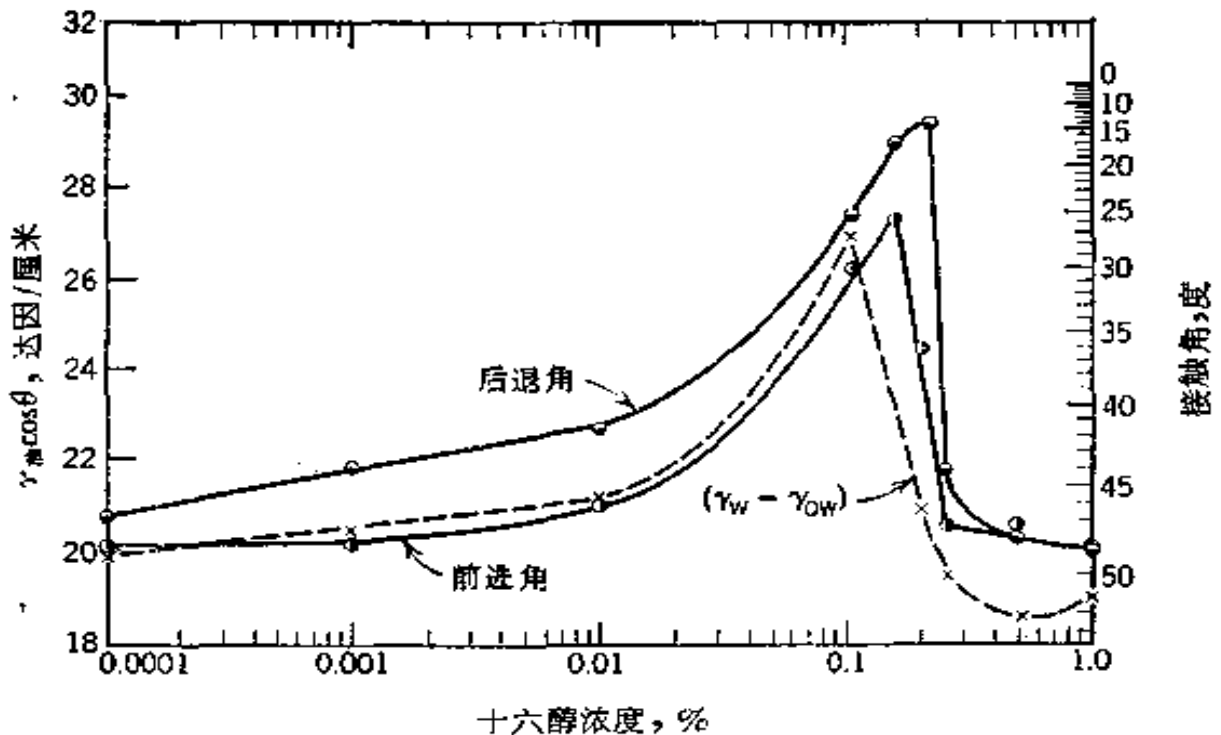


图 VII-11 Young 公式的检验

石蜡油在硅胶上的 $\gamma_m \cos \theta$ 对表面活性剂十六醇的浓度作图——
自水溶液和水溶液-油界面张力的计算值^[53]。

石蜡油在 4% SiO_2 硅胶上, 凝结时间 3 小时; $T = 25^\circ\text{C}$; $\gamma_m = 30.3$ 达因/厘米。

* 原文为 mobility, 在讨论表面的 mobility 时, 我们将其译作移动性或流动性, 有时也译作可动性。——译者注

石蜡油在硅胶上,表面活性剂是十六醇,结果见图 VII-11^[53]. 在应用拉伸的(因而是各向异性的)高分子膜作接触角的研究时曾提出过有些类似的想法^[54].

E. 接触角测定的结果

自以上的讨论,显然文献记载的接触角数值会有许多变化的余地. 因此表 VII-2 中收集的数据,主要是想用来对期望的性质作些指导. 较旧的数据主要包括难熔的和较为极性的固体,而多数较新的数据是关于低能高分子物表面的.

Bartell 等^[55]主要用石墨和辉锑矿*这类固体研究了接触角性质的许多规律,但可惜因多数有机液体能润湿这类固体这一事实而受到损害. Zisman 等^[56]利用低表面能高分子呈现的优点,广泛研究了同系有机液体的接触角. 表 VII-2 中还包括了一些接触角的温度系数数据,和在其本身饱和压力 P° 时一些吸附蒸气的膜压力 π° 的值.

在表 VII-2 中记载的体系中,有许多表现有明显的接触角滞后现象;按惯例报告了前进角.

Zisman 等的一个主要贡献是合理地组织接触角数据. 他们发现对于同系的液体, $\cos\theta$ (前进角)通常是 γ_L 的单调函数. 他们提出:

$$\cos\theta_{SLV} = a - b\gamma_L = 1 - \beta(\gamma_L - \gamma_c) \quad (\text{VII-36})$$

图 VII-12 是各种同系液体在聚四氟乙烯(Teflon)上的 $\cos\theta$ 对 γ_L 的关系^[56]. 每条直线外推至 θ 为零时得出一定的 γ_L 值, Zisman 将其叫作临界表面张力 γ_c ; 因为不同系列的液体外推所得的值大致相同,故此他认为 γ_c 是指定固体的特征量. 对于聚四氟乙烯,代表性的 γ_c 取为 18, 并将其当作是包含 $-\text{CF}_2-$ 基团的表面的特征.

临界表面张力概念提供了一种总结润湿性质的有用方法, 并

* Sb_2S_3 . ——译者注

表 VII-2

前进接触角(20—25°C)

液 体 γ , 尔格/厘米 ²	固 体	θ 度	$d\theta/dT$ 度/°K	πR_V 尔格/厘米 ²	文 献
汞(484)	PTFE ^a	150			56
	玻璃	128—148			57, 58
水(72)	n-H ^b	111			59
	石蜡	110			60
	PTFE ^a	112			60
		108			56
		98		88	61
	FEP ^c	108	-0.05		63
	聚丙烯	108	-0.02		64
	聚乙烯	103	-0.01		65
		96	-0.11		63
		94			66
		93			67
		78		43	68
	人的皮肤	90			69
		75 ^d			70
	萘	88 ^e	-0.13		71
	辉锑矿(Sb ₂ S ₃)	84			30
	石墨	86		19	93
				59	72 _a
	炭(Graphon)	82			66
	热解的炭	72		228	68
硬脂酸 ^f	80		98	68	
金	66			66	
铂	40			66	
碘化银	17			72	
玻璃	小			73	
CH ₂ I ₂ (50.8)*	PTFE ^a	85		约 20 ^g	70
	石蜡	61			60
		60			70
	滑石	53			37
	聚乙烯	46			70
		40 ^h			67

(续表)

液体 γ , 尔格/厘米 ²	固体	θ 度	$d\theta/dT$ 度/ $^{\circ}\text{K}$	π°_{SV} 尔格/厘米 ²	文献
甲酰胺(58)	FEP ^a	92	-0.06		63
	聚乙烯	75	-0.01		63
CS ₂ (约 35 ^b)	冰 ^k	35	0.35		34
	苯(28)	PTFE ^a	46		56
正丙醇(23)	<i>n</i> -H ^b	42		88	59
	石蜡	0			74
	石墨	0			74
	PTFE ^a	43			71
正癸烷(23)	石蜡	22			75
	PTFE ^a	40	-0.11	约 1.0	78, 79
		35			77
正辛烷(21.6)		32	-0.12		76
	PTFE ^a	30	-0.12		76
		26		1.8, 3.0	61, 62
		26			77

固-液-液接触角

固体	液 1	液 2	接触角, θ_{S12}	文献
辉铋矿 ^f	水	苯	130	55
氧化铝	水	苯	22	55
PTFE ^a	水	正癸烷	约 180	79
	苯甲醇	水	30	80
PE ^b	水	正癸烷	约 180	79
	石蜡油	水	30	80
汞	水	苯	约 100 ^d	81
玻璃	汞	汞	约 0	82

a Polytetrafluoroethylene (teflon), 即聚四氟乙烯.

b *n*-Hexatriacontane, 正三十六烷.

c Polytetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene, 四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物.

d 未清除天然油类.

e 单晶体.

f 淀积在铜上的 Langmuir-Blodgett 膜.

g 利用文献 [73] 的数据图解积分而得出.

h 约在 -10°C .

* 原文是 67, 疑有误, 已改正, 参看第一章表 1-8 的译者注. ——译者注

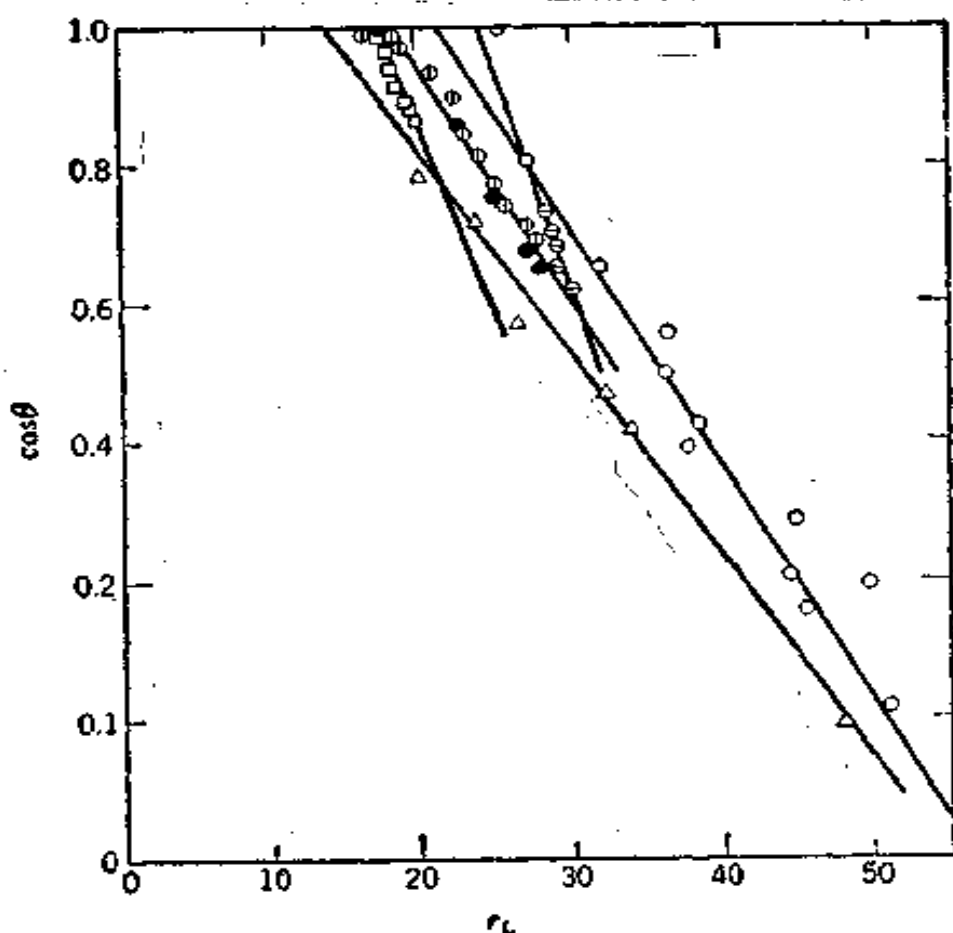


图 VII-12 各种同系物在聚四氟乙烯上的接触角的 Zisman 图^[57]

○ RX; ● 二醚; ⊙ 烷基苯; □ 硅氧烷;
⊗ 正烷烃; △ 各种极性液体。

可通过内插法预示未知的性质。图 VII-13 是 γ_c 的系统总结^[57]。此外,由于式 (VII-36) 中的 β 通常约为 0.03—0.04,因此可用以估计各种体系的实际接触角。

自实验结果来看,温度对接触角的影响一般不很大。表 VII-2 中列有一些 $d\theta/dT$ 的数据;通常约为 -0.1 度/ $^{\circ}\text{K}$ [但注意 CS_2 在冰上的情形很特别;在 $\text{L}_1\text{-L}_2\text{-S}$ 体系中也会有较大的温度系数^[58]]。

有关 θ 的温度系数的知识提供了一种计算浸湿热的方法。微分式 (VII-18) 可得:

$$q_{\text{浸湿}} = E_{\text{SV}} - E_{\text{SL}} = E_L \cos \theta - Tr_L d \cos \theta / dT \quad (\text{VII-37})$$

因为式 (VII-37) 的二边皆可实验测定,一方面测定浸湿热,另一方面测定接触角数据,故原则上有可能检验 Young 公式在热力学上的地位。但实际去做实验是有困难的,因此只做了试验性的检验^[59]。另外还可指出,若 θ 近于



图 VII-13 精选的低能表面的润湿性“谱”

90°，则 $\cos \theta$ 很小，这时式 (VII-37) 中的 $d \cos \theta / dT$ 项即成为主要的贡献。

蒸气（其液体的接触角是已测定了的）吸附膜的膜压力 π° 数据是很少的。式 (VII-13) 所需要的蒸气相吸附数据，不能用平常的容量法（见第十四章）得出。因为该法需要用粉末样品*（以便有足够大的吸附量可以测定），同时在压力约为 $0.9P^\circ$ 时颗粒之间的毛细凝结会使吸附等温线扭变^[66]。另外，接触角数据一般都是指平滑和宏观的固体表面的，因此自然不能保证其表面性质能与粉末形式的固体一样。用重量法（见第十四章）可以得到更有用和更可靠的结果，在此法中吸附量是直接称重的。在这种情况下，可以用 200—300 个薄片材料，以得到足够大的吸附剂表面^[67]。但是，最满意的方法可能是利用椭圆光度计测定吸附膜的厚度（§ III-3D）；这样既可避免毛细凝结效应，又可用同一平滑和宏观的固体表面作接触角的测定。表 VII-2 中所列的 π° 多数是用最后这种方法得出的；相应的接触角则是在同一表面的结果。

在液体不润湿固体的情形中，通常假设 π° 可略去不计。但自表 VII-2 可以清楚地看到， π° 常是液体表面张力的一个可观的分数（甚至有时可以大大地超过它）。在 § VII-5 中还将作更进一步的讨论。

关于固体成分对接触角的影响也作了一些工作。Dettre 和 Johnson^[68] 的工作已经涉及过（见图 VII-10）。Ellison 和 Zisman^[69] 报告了水和各种有机液体在聚乙烯型高分子（其中有不同百分数的 $-\text{CH}_2-$ 中的氢用氯和氟取代）**上的接触角。 $\cos \theta$ 随成分的变化不是线性的，特别是只近似地符合式 (VII-33)，虽然在一定的体系中 $\cos \theta$ 对原子百分成分作图可以是直线的。

接触角当然也随液体组成而变，而且常常是有规律地变化，如图 VII-14 说明的那样（但注意文献 [69]！）。若有表面活性剂溶质存在，当然也会大大地改变接触角。已经提到过石蜡油中有十六醇、用 4% 硅胶作为“固体”时的结果（见图 VII-11）。急剧上升的曲线 $\gamma_{\text{油}} \cos \theta$ 很好地平行于根据分开测定 $A_{\text{水-油}} = (\gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{油-水}})$ 所预示的虚线。倘若接受硅胶表面除宏观上是硬的以外基本是似水的这样的概念，因此 $A_{\text{水-油}} = A_{\text{硅胶-油}}$ ，则数据很清楚地指示接触角是如何因表面活性剂吸附在所有各种界面上的分别影响而变化的。Zisman 等^[69] 曾大多依照式 (VII-36) 来处理表面活性剂对水的接触角的影响，即 γ_L 的降低作用，但认识到在另二种界面上的吸附也有重要的作用；例

* 这里所说的这一限制只是针对接触角研究所需要的数据而言，并不是指容量法只能用于粉末样品上；事实上利用近代的吸附容量法甚至可以测定面积高达 10 厘米² 样品上的吸附。——译者注

** 原文有误，已按原始文献改正。——译者注

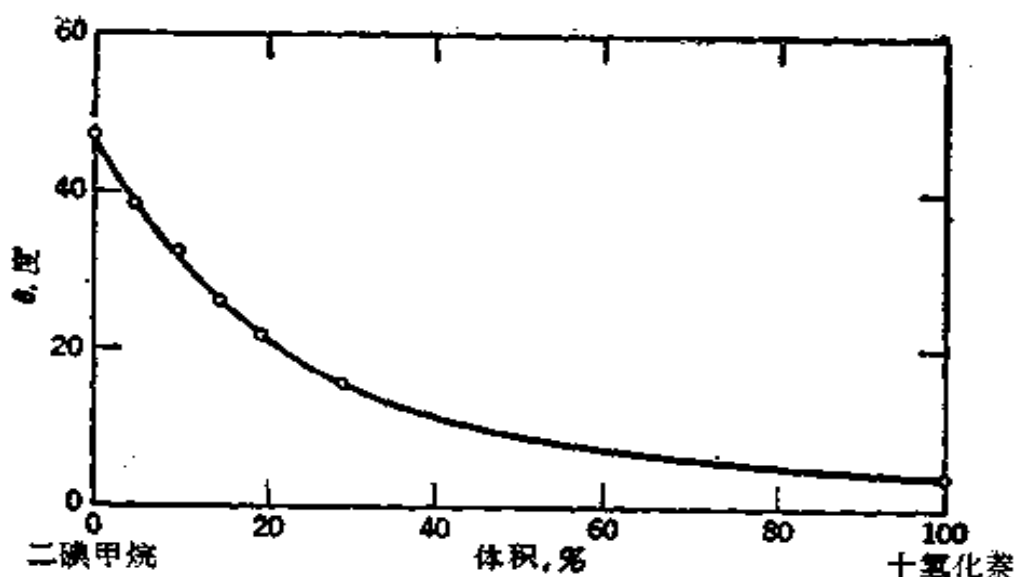


图 VII-14 二碘甲烷-十氢化萘混合物在聚乙烯上的接触角(前进角)^[89]

如表面活性剂的作用若只是降低 γ_L , 则预期 $\gamma_L \cos \theta$ 应是常数, 但 $\gamma_L \cos \theta$ 值实际上全非常数。事实上, Fowkes 和 Harkins^[30] 正是利用 $\gamma_L \cos \theta$ 的变化计算了正丁醇吸附在水溶液-固体界面上的膜压力, 所用的固体如石蜡、石墨和滑石。无论如何, 一个内含的但无疑是不正确的假设是在固-蒸气界面不发生变化。Ruch 和 Bartell^[91] 研究癸胺-铂体系, 直接估计了在铂-溶液界面上的吸附, 由此结果和接触角数据, 并应用 Young 公式, 结果指示由于癸胺的吸附, 固-蒸气界面自由能可以发生达 40 尔格/厘米² 的变化^[91]。Zisman 等^[32] 研究的自憎体系 (见 § III-16B) 也说明了在固-气界面上的吸附膜性质有重要的控制作用。这类体系的完全的研究需要分别测定所有三种界面上表面活性剂的吸附; 但迄今为止尚未这样做过。

§ VII-5 接触角现象的一些理论

A. Young 公式的热力学

Young 公式 (VII-18) 在上节中的广泛应用反映出此式已为人们所普遍接受。但奇怪的是此式从未用实验证实过 (在 § VII-3D 中提到过 Michaels 和 Dean^[53] 的工作, 但自稀硅胶表面并非坚硬固体表面来看, 他们的工作就不足为凭了)。问题当然是在固体的表面张力不易测定。Fowkes 和 Sawyer^[93] 声称在某些液体处于玻璃态碳氟高分子上的情况下此式得到了证实, 但根据的假设是玻

璃态碳氟高分子的表面张力和液态的、聚合度较低的部分的一样。但是,成核过程的研究指出,固体与其液体之间的界面张力是可以感知的,而很难断言在这里就不是如此。

Bikerman^[94] 曾批评式(VII-18)的推导没有考虑到 γ_L 的垂直分量 $\gamma_L \sin \theta$ 。这一分量是真实的;在软表面上液滴周围一圈表面会形成隆起的脊(例如见文献[46])。在较硬的固体上,虽无可见的效应,但仍可推测有应力存在。很难估计此力作用在三相线上的厚度,但若假定其有分子大小的尺寸,则此垂直分量产生的局部应力甚至可接近于很硬固体的屈服压力。曾有人提出接触角是由表面应力的平衡而不是表面自由能的平衡所决定的;对于非平衡的固体,二者并不一定相等(见§V-2)。

如果涉及的是不可压缩的固体,则 Young 公式代表三相边界上热力学平衡的条件这一点是不乏热力学证明的;例如见 Johnson^[95] 的工作。第二个问题(在这类证明中已含蓄地作了假定)是体系总自由能最低时是否要求接触角与孤立的三相边界的不同;一个恰当的例子就是在重力场中的体系。由于变形液滴表面积的分析表示问题,总自由能最低的计算是困难的;无论如何,对于液滴是无限大的情形却不难,并且结果仍得出 Young 公式^[92]。但是,Leja 和 Poling^[92] 报告了起扰乱作用的结果(并附有很令人信服的照片),说明待在和挂在 Lucite*-水界面的空气泡会因重力而扭变,扭变的不同可使接触角相差达 12° 。类似的效应曾在图 VII-5 中提出过, Aron 等^[96] 也曾报告过(亦可见§X-4)。Lomas^[97] 发现对于倾斜的液滴(图 VII-15), Laplace 公式的解导致不同的前进和后退接触角。著者相信微观的接触角是由 Young 公式决定的,但宏观的接触角(也就是通常测定的那个角)的确受作为重力效应之后果的体系几何学的影响。

一个性质类似于试验 Gibbs 吸附公式(见§II-6)时涉及到的较一般的问题是,在真实体系中 γ_{sv} 和 γ_{sl} 具有它们理想化意义的

* 一种有机玻璃。——译者注

程度。例如，倘若力的垂直分量 $\gamma_L \sin \theta$ 使固体产生有意义的微观扭变，则其在三相边界区的表面性质将与平表面的不同。又如多数固体有不均匀的表面(见 § V-4B)，其 γ_{SV} 和 γ_{SL} 的意义是模糊的。看来有二类热力学的试验是易实行的，即：比较量热法测定的浸湿热和自接触角的温度系数得出的浸湿热，及比较表面活性剂溶质对接触角的影响和自分别的吸附研究计算出的影响。

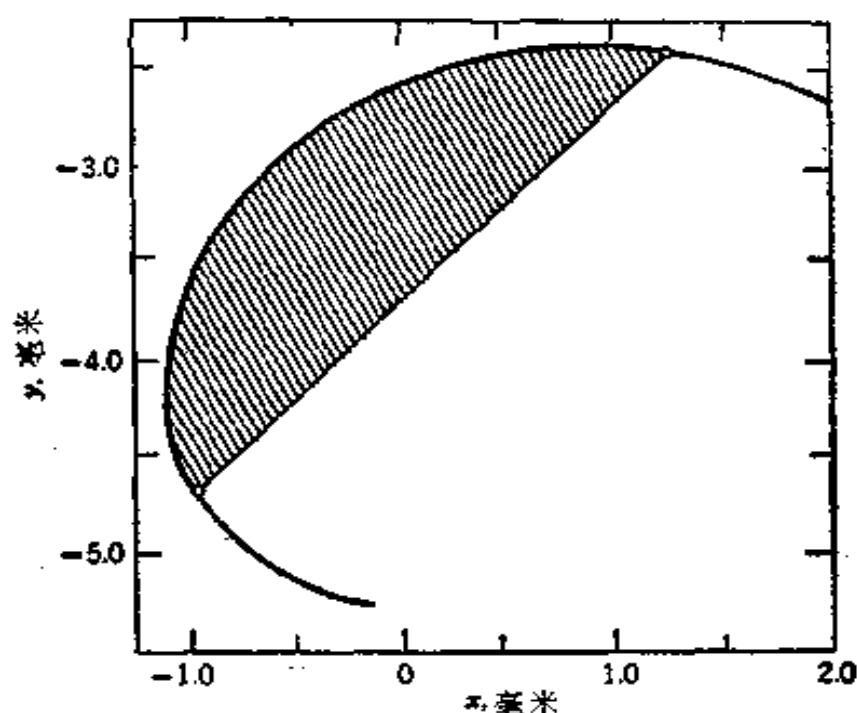


图 VII-15 在一倾斜表面上的液滴形状^[97]

因为 γ_{SV} 和 γ_{SL} 总是作为差值出现的，故可以设想或许这一差值(粘附张力)正就是基本的参数。蒸气在固体上的吸附等温线具有如图 VII-1 所示的形式，当接近达到饱和压力时吸附逐渐接近于无限大意味着在 P° 时固体与体相液体处于平衡。正如 Derjaguin 和 Zorin^[73] 所指出的(亦见文献 [93])，在接触角体系中，吸附等温线必与 P° 线相交，并有一个不稳定区域，如图 VII-16 所示。到第一个交点时的 Gibbs 积分给出：

$$\pi^\circ = \gamma_s - \gamma_{SV}^\circ = kT \int_{\Gamma=0}^{\Gamma^\circ} \Gamma d \ln P \quad (\text{VII-38})$$

而到无限厚(也就是双重膜的极限条件)的 Gibbs 积分是：

$$l = \gamma_s - \gamma_{SL} - \gamma_L = kT \int_{\Gamma=0}^{\infty} \Gamma d \ln P \quad (\text{VII-39})$$

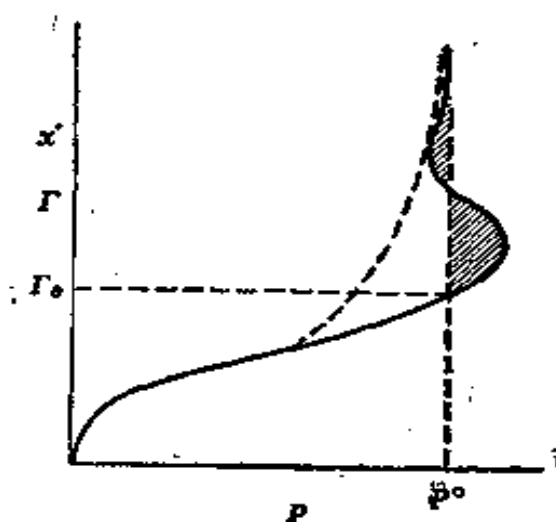


图 VII-16 吸附膜厚度随压力的变化^[91]

自式 (VII-38) 和 (VII-39) 之差, 可得:

$$\gamma_{sv}^0 - (\gamma_{sl} + \gamma_L) = kT \int_{\Gamma=\Gamma_0}^{\infty} \Gamma d \ln P = \Delta I \quad (\text{VII-40})$$

其中 ΔI 即图中净阴影面积. 又 ΔI 也正就是展开系数 $S_{L,sv}$ 或

$$\Delta I = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (\text{VII-41})$$

积分 ΔI 虽然可用表面自由能差值来表示, 却可独立地用上面这些个别的量来定义. 因此接触角的情形可以看作是体相液体和薄膜二种状态共存能力的结果.

B. 半经验模型—Girifalco-Good-Fowkes-Young 公式

已经证明对于接触角现象的研究有很大促进的一种模型, 是由于 Girifalco 和 Good^[90] (见 § III-2A) 提出的建议而开始发展起来的*. 设若二相完全不混溶, 且具有相同的克分子体积; 它们之间通过 van der Waals 力相互作用, 而 van der Waals 力的常数服从几何平均定律, 即式 (VI-23) 中的 $C_{1,AB} = (C_{1,AA} C_{1,BB})^{1/2}$; 则界面张力(严格而论是界面能)应服从下式:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A \gamma_B)^{1/2} \quad (\text{VII-42})$$

* 关于这一模型的开始和发展, 可参看 R. Good 的一篇演讲 [*J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 398 (1977)]. ——译者注

将式 (VII-42) 应用于 Young 公式, 可得^[98]:

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s/\gamma_L)^{1/2} - \pi_{sv}^0/\gamma_L \quad (\text{VII-43})$$

项 $-\pi_{sv}^0/\gamma_L^*$ 是对于蒸气吸附在固体上所作的校正。(毕竟在接触角达到一种平衡性质的程度时, 固体必定与体相液体的饱和蒸气压 P^0 成平衡。)通常主要由于缺乏数据而将此项略去;但在 θ 大时有确认此项总是可以略去的一些趋势(还可参看下面进一步的讨论)。

略去式 (VII-43) 中的 π_{sv}^{0**} 项, $\cos \theta$ 应是 $1/\sqrt{\gamma_L}$ 的线性函数, 各种液体在聚四氟乙烯上的数据确是合理地很好地密集于这样的一条直线附近^[99]。后来, Good^[98] 在他提出的势函数中加进了偶极相互作用项, 从而增进了符合的程度。

Fowkes^[100] 加上了一个极富有成效的建议。他指出, 对于极性液体(例如水), 产生 γ_L 的分子间势大部分是由于氢的成键作用和各种偶极型相互作用, 而这些作用在例如水-碳氢化合物这类界面上应当并不重要。他提出横越这种界面只有色散相互作用才是重要的, 并将式 (VII-42) 改成:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} \quad (\text{VII-44})$$

其中 γ^d 代表由于色散作用引起的有效表面张力或一般的界面张力的 van der Waals 分量。对于水 (W) 和饱和的碳氢化合物 (H), 假设 $\gamma_H^d = \gamma_H$, 由此可发现 γ_W^d 为 22 尔格/厘米²。与此相似, 对于汞, 可得 $\gamma_{Hg}^d = 200$ 尔格/厘米²。然后再假设 γ_A^d 是物质 A 在任何 AB 界面上都成立的一种性质; 这样就有可能去计算其他的 γ^d 值和二种极性液体之间的界面张力。这样, 式 (VII-43) 即变为(略去有 π_{sv}^0 的项):

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2}/\gamma_L \quad (\text{VII-45})$$

式 (VII-45) 可以恰当地叫作 Girifalco-Good-Fowkes-Young 公式。对于 $\gamma_L^d = \gamma_L$ 的液体, 式 (VII-45) 暗示 Zisman 的临界表面张力相当于 γ_s^d 。例如, 这一处理解释了为什么作为极性液体的水在其

* 原文误为 $-\pi_{sv}^0/\gamma_L$, 已改正。——译者注

** 原文误为 π_{sv}^0 , 已改正。——译者注

朝向碳氢化合物时的行为，就好象它的表面是非极性的这一现象（但是 § XIV-12B 中还将提到一种迹象，它表明水和碳氢化合物之间的极性相互作用是重要的）。

在一篇很好的细致评论中，Fowkes^[100] 将 γ_d 与色散相互作用的理论处理联系起来（见第六章），这样也就将 γ_d 与 Hamaker 常数联系起来来了。

我们回过来看式 (VII-43) 和 (VII-45) 中的 π_{sv}° 是否可以忽略这一问题。首先可以指出，Girifalco 和 Good 的模型理论上隐含着一个有效的 π_{sv}° ^[92]，更重要的是表 VII-2 提供了解说性计算所需的数据。考虑正辛烷在 PTFE 上的情形，我们取 $\theta = 26^\circ$ 和 $r_{sv}^{\circ} = 1.8$ 尔格/厘米²，设 $r_L^d = r_L$ ，略去 π_{sv}° 项，可得 $r_s = 19.5$ 。若包括 π_{sv}° 项，结果为 $r_s = 21.2$ 尔格/厘米²，也就是约近于大了 2 尔格/厘米²。1.8 尔格/厘米² 可能是最小值，因为吸附等温线的低压部分并未测定，所以这部分对 π_{sv}° 的贡献已被忽略了。

倘若我们假设 Teflon 的 r^d 取“习用”值 19.5 尔格/厘米²，再自接触角数据计算水的 r_L^d ，我们发现结果与选用的 θ 值关系很大。对于 $\theta = 98, 112$ 和 115° ，若略去 π_{sv}° ，则分别得出水的 r_L^d 为 49.3、26.0 和 22.1 尔格/厘米²；若包括 π_{sv}° ，则分别得 64.2、37.1 和 32.5 尔格/厘米²。由此可见在所有三种情形中此项的影响都相当大。

普通的情形是无论是式 (VII-43) 还是式 (VII-45) 的类似形式中，膜压力校正都是作为 (π_{sv}°/r_L) 项出现的。因此这种校正的重要性可以通过将此项的值与 $\cos \theta$ 比较而衡量出来。表 VII-2 中列出的 (π_{sv}°/r_L) 值多数在 0.1 和 0.3 之间。在此范围内，对 θ 的校正在 θ 小时为 $25-45^\circ$ ，在 θ 为 90° 附近时则为 $5-10^\circ$ 。

无论是 r_s 的概念还是式 (VII-45) 都确实是有用的，我们希望能找出二者不忽略 π_{sv}° 的改造的形式。这需要我们对吸附膜的热力学的和结构的性质，以及液-固界面边界层有较好的了解。有关这些方面更多的讨论可参考 Neumann 等^[101a]的工作，文中还给出了一种“状态方程”的处理。

C. 势-扭变模型

一种颇为不同的方法是研究可能的吸附等温线形式，以应用式 (VII-41)。

* 原文是 π_{sc}° ，疑有误，已改正。——译者注

如在 § XIV-7 中将较充分地讨论的, 约在 1914 年 Polanyi 提出吸附作用可以当作在固体的势场 $\epsilon(x)$ 中蒸气的压缩作用来处理; 在足够的压缩作用下, 蒸气就会凝聚成液体吸附物。若以 $\epsilon_0(x)$ 代表发生这一过程所需的场, 则

$$\epsilon_0 = KT \ln P^{0'}/P \quad (\text{VII-46})$$

其中 $P^{0'}$ 是液膜的蒸气压。若将实测的吸附体相归结为凝聚的似液层, 则 $\Gamma = x/d^3$, 其中 d 具有分子的尺寸, 其值相当于 d^3 等于分子的体积。Halsey 等^[102]取 $\epsilon(x)$ 等于式 (VI-24); 但为我们的目的, 采用式 (VI-41) 的指数形式, 即 $\epsilon_0 = \epsilon^\circ e^{-ax}$ 是方便的。于是式 (VII-46) 变成:

$$KT \ln P^{0'}/P = \epsilon^\circ e^{-ax}; \quad \Gamma = x/d^3 \quad (\text{VII-47})$$

将这些关系代入式 (VII-11), 可得出 π 的解析表示式(见文献 [92])。

图 VII-1 所示的吸附等温线形状相应于式 (VII-47) 的, 也就是说它不能解释接触角现象。在有接触角的情况下这种液膜与体相液体共存的能力, 暗示膜结构已为固体所改变, 使其与液体的有所不同; 用经验的方法可以将此改变了的结构看作是相应于有效蒸气压 $P^{0'}$ 的, $P^{0'}$ 代表具有膜的结构体相液体之蒸气压。这种结构的微扰应随膜厚度的增加而越来越缓和, 并以指数的形式来表示:

$$KT \ln P^{0'}/P^\circ = \beta e^{-ax} \quad (\text{VII-48})$$

其中 P° 是正常液体吸附物的蒸气压。

将式 (VII-47) 和 (VII-48) 结合, 可得:

$$KT \ln P/P^\circ = \epsilon^\circ e^{-ax} - \beta e^{-ax} \quad (\text{VII-49})$$

图 VII-17 所示的即此等温线的形状, 自 $\epsilon^\circ e^{-ax_0} = \beta e^{-ax_0}$ 的条件可确定 x_0 。于是式 (VII-40) 的积分变成:

$$\Delta I = (\epsilon^\circ/d^3) e^{-ax_0} (1/a - 1/\alpha) \quad (\text{VII-50})$$

于是有限接触角的条件是 $\Delta I < 1$, 或是吸附势场的衰减较结构的微扰作用更快。

图 VII-17 说明式 (VII-49) 与接近 P° 的吸附数据的符合情况, 体系是热解的碳-硅平滑表面对水的吸附, 是用椭圆光度法测定的^[66]。在将参数代入式 (VII-41) 后可得接触角的计算值为 72° , 与实验的结果一致。

我们没有理由认为扭变参数 β 应不包含熵和能的分量, 因此可将 β 写作 $\beta = \beta_0 - sT$ 。相对于体相液体, 吸附熵变为 $\Delta S^\circ = s \exp(-ax)$ 。这样就暗示有一个使接触角为零的临界温度 $T_c = \beta_0/s$ 。例如, 对于正辛烷-PTFE 体系, 通过使吸附数据和接触角数据的一致, 可计算出 T_c 为 174°C 。

一个有意义的问题是厚吸附膜[例如所报告的各种液体在 P° 时吸附在

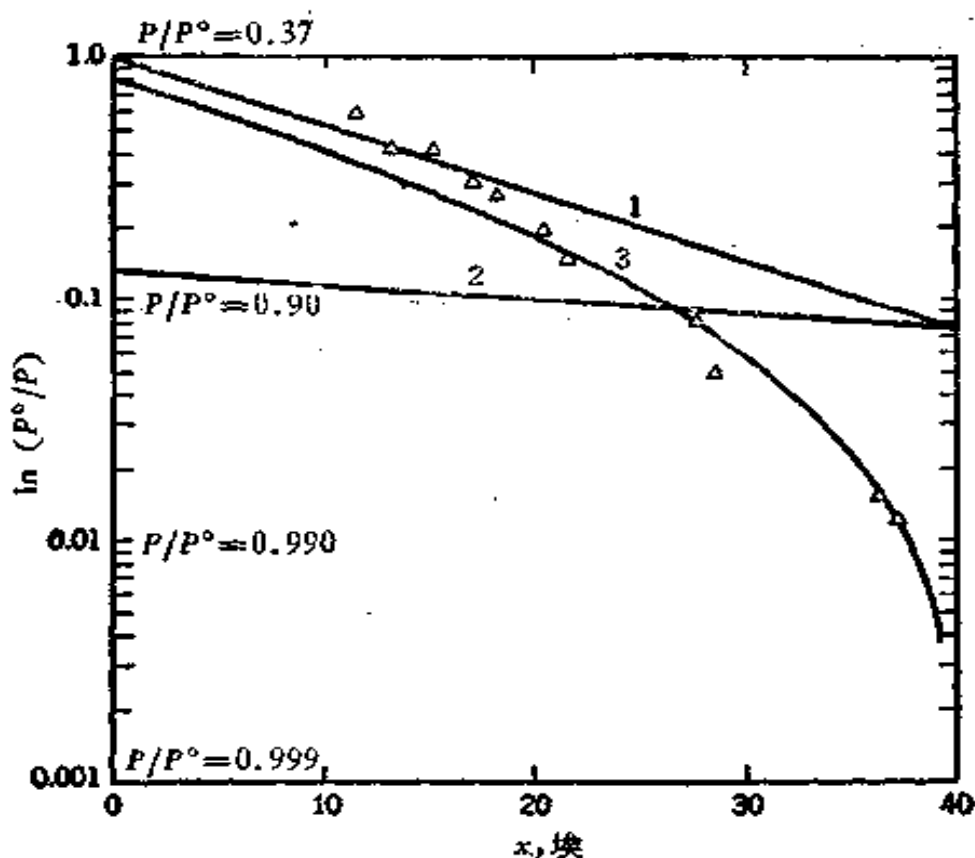


图 VII-17 21.5°C 时水在热解的炭(含 10% Si) 上的吸附
 (1) $(\sigma^0/KT)\exp(-\alpha x)$; (2) $(\beta/KT)\exp(-\alpha x)$; (3) 根据式 (VII-49) 的差别曲线; Δ 实验结果(数据引自文献 [68])。

玻璃上^[73]和水在 P° 时吸附在热解的炭上^[68] 之上是体相液体时会发生些什么, 也就是说, 若将固体浸湿于液体被吸附物之中时, 究竟仍是存在同样清楚和较厚的界面膜并形成了与体相液体的某种不连续性或界面呢, 还是自表面到体相区在性质上是平滑地逐渐变化的? 虽然这类问题的答案对于流体流动问题和为溶液中的吸附现象提出较好的模型(见 § IX-1) 都可能是很重要的, 但看来还未曾研究过。

§ VII-6 习 题

1. Dunder 和 Mark 报告颗粒大小为 0.3 微米的 CaF_2 , 溶度增加 18%。试计算界面张力。
2. 某 SrSO_4 制品显示溶度增加 3%, 问颗粒的表观球半径是多大? 采用 25°C 的界面张力值为 85 尔格/厘米²。设表面张力和表面能相等, 估计由于表面能效应 SrSO_4 的溶解热(卡/克)增加多少。
3. 已知水-石墨体系的下述数据: 25°C 时的粘附能 = 280 尔格/厘米²; 水

的表面张力在 20、25 和 30°C 时分别为 72.8、72.0 和 71.2 尔格/厘米²；25°C 时的接触角为 90°，试计算 25°C 时 (a) 石墨在水中的浸湿能，(b) 水和石墨的粘附张力，(c) 水和石墨的粘附功，和 (d) 水在石墨上的展开系数。

4. 试计算 25°C 时 Teflon 在正癸烷中的浸湿热，已知 25°C 时的接触角是 32°， $d\theta/dT$ 是 -0.12 度/°C。

5. 试用适当的循环证明式 (VII-15) 中的确应有 $\Gamma\Delta H_v$ 项。

6. 对于正癸烷-PTFE 体系，曾估得 15°C 时 π^0 为 0.82 尔格/厘米²，70°C 时 π^0 为 1.54 尔格/厘米²。试计算 25°C 时 1 厘米² 干净 PTFE 表面和 1 厘米² 有与 P^0 成平衡的吸附膜的表面在正癸烷中的浸湿热之差。

7. 试导出式 (VII-26)。提示：建议以得出式 (I-15) 时所用的代数方法作为引导。

8. 作为习题 7 的一个推广，作第二次积分以得出 Newmann 法中的弯月面纵切面图之公式。将此纵切面以 (y/a) 对 (x/a) 作图，其中 y 是弯月面上某点的垂直高度（平液面以上的）， x 是与吊片的距离， a 是毛细管常数的平方根。（不管接触角的大小，所有弯月面的纵切面图皆能在此图上定位。）

9. Bartell 等以粉末碳作多孔塞的实验，报告了下述毛细压力数据。能润湿炭的苯，毛细压力为 6,200 克/厘米²；对水则为 12,000 克/厘米²，对以苯顶替多孔塞中的水，入口压力为 5,770 克/厘米²。试计算水-炭和炭-苯-水的接触角以及苯-炭界面的粘附张力。

10. Bartell 和 Jennings⁽¹⁰³⁾ 报告以水顶替重晶石矿（水能润湿此矿石）中的空气，顶替压力为 1.02×10^3 达因/厘米²，以溴化萘 (A) 顶替空气时为 5.7×10^3 达因/厘米²。以 A 顶水时，需要 5.2×10^4 达因/厘米² 的压力。A 的表面张力为 44 尔格/厘米²，水-A 的界面张力为 46 尔格/厘米²。试计算表观孔半径，重晶石和 A 之间的接触角。以及重晶石、水和 A 之间的接触角。还计算水-重晶石、A-重晶石之间的粘附张力，以及这二种液体对重晶石的粘附功和展开压力。

11. 利用表 VII-2 的数据，试估计苯在辉铋矿上的接触角和相应的粘附张力。

12. 利用表 VII-2 的数据，试估计镓在玻璃上的接触角和相应的粘附张力。镓-汞的界面张力在 25°C 时为 37 尔格/厘米²，镓的表面张力约为 700 尔格/厘米²。

13. 25°C 时正癸烷在 Teflon 上的接触角是 35°。在 Teflon 上吸附正癸烷的膜压力可高达 9 尔格/厘米²。试计算此膜压力对于 θ 的贡献，也就是说

倘若膜压力为零而所有其他界面性质都不变时 θ 或 K 是多少。

14. 已知水-固体萘体系的数据如下：25°C 时的接触角为 90°；25°C 时水的表面张力和表面能分别为 72 和 200 尔格/厘米²；水与萘的粘附能 25°C 时为 290 尔格/厘米²。试计算 (a) 每厘米²萘晶体在水中的浸湿能，(b) 水与萘的粘附功，(c) 水在萘上的粘附张力，和 (d) 水在萘上的展开系数。

15. 设若 $\gamma = \gamma^0 - bC$ ，其中 C 是表面活性剂溶液的溶质浓度， γ 是此溶液的表面张力， γ^0 是纯溶剂的表面张力。试推导证明吸附的单分子层应服从二维理想气的状态方程。

16. Fowkes 和 Harkins 报告 25°C 时水在石蜡上的接触角为 111°；0.1M 的丁胺溶液，表面张力为 56.3 达因/厘米，接触角为 92°。试计算吸附在石蜡-水界面上的丁胺之膜压力。说明作了那些假设。

17. 若将固体-熔体弯月面引起的 Laplace 压力与 Clapeyron 公式相结合，可得出一个很类似于式 (VII-6) 的公式。试作出此推导，并对你所得的结果和式 (VII-6) 的进行比较和讨论 [见 D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, 57. 1541 (1961)]。

18. 利用表 I-8 的适当数据，用简单的 Girifalco 和 Good 公式计算水-汞界面张力，再用 Fowkes 改进后的公式 (VII-44) 计算此界面张力。

19. 已知下述数据：

	表面张力		40°C时在Teflon上的接触角	$d\theta/dT$
	°C	20°C		
正辛烷	23.8	21.8	30°	-0.125
正癸烷	26.1	23.9	40°	-0.10

试计算 (a) 正辛烷和正癸烷的 E^s ，(b) 用 Zisman 法求 Teflon 的临界表面能 E_c^s ，(c) 用简单的 Girifalco 和 Good 公式求 E_{Teflon}^s (相似地得出正辛烷-Teflon 界面的 E_{ls} 值)，(d) 用适当的内插和外推，求 170°C 时正十六烷在 Teflon 上的接触角 (实验值为 48°)。

20. 已知的数据和所作的假设如下：(1) 正十六烷和正癸烷的表面张力分别为 28 和 24 尔格/厘米²；(2) 碳氢化合物混合物的表面张力与克分子分数成直线关系，混合物的行为就象是具有平均链长的单一的碳氢化合物；(3) Teflon 和聚乙烯的临界表面张力分别为 20 和 30 尔格/厘米²，对于 Teflon 和聚乙烯的混合物，其临界表面张力与混合物的成分成直线关系；(4) 正十

六烷在 Teflon 上的接触角是 46° ，所有以 $\cos \theta$ 对 r 作图 (Zisman 图) 所得的直线皆相互平行 (也就是说不管所用的高分子混合物是什么成分)。试计算 (a) 50% 正十六烷-正癸烷在以 50% 混合的 Teflon-聚乙烯高分子上的接触角, (b) 在 60% Teflon 高分子混合物上, 给出的接触角和 (a) 中的一样时碳氢化合物的链长应是多少? (c) 高分子中含多少 Teflon 时正癸烷恰好展开, (d) 若高分子表面是粗糙的, 其 r 为 1.1, 问此时 (a) 和 (c) 的答案是什么?

21. 100°C 时钠和汞的表面张力分别约为 220 和 460 尔格/厘米², 它们在玻璃上的接触角分别为 66° 和 143° 。试估计玻璃的表面张力, 并解释你所用的方法和假设。

22. 设某宇宙航行小组被委托实验测定几个体系的接触角 (以试验在空间失重条件下有所不同的可能性), 讨论适宜采用的某些方法和不适宜采用的某些方法。

23. 一次美国的到月球去的宇宙飞行中, 系统遇到了神秘的故障。液体燃料火箭在事先调整时关闭了一个时期之后按程序重新点火, 但点不着。经过激动的商量, 一个表面化学家提出了令人震惊的可能性, 即燃料不能很好地润湿槽壁以及燃料在空间失重条件下形成上浮的“球状”物, 如图 VII-18

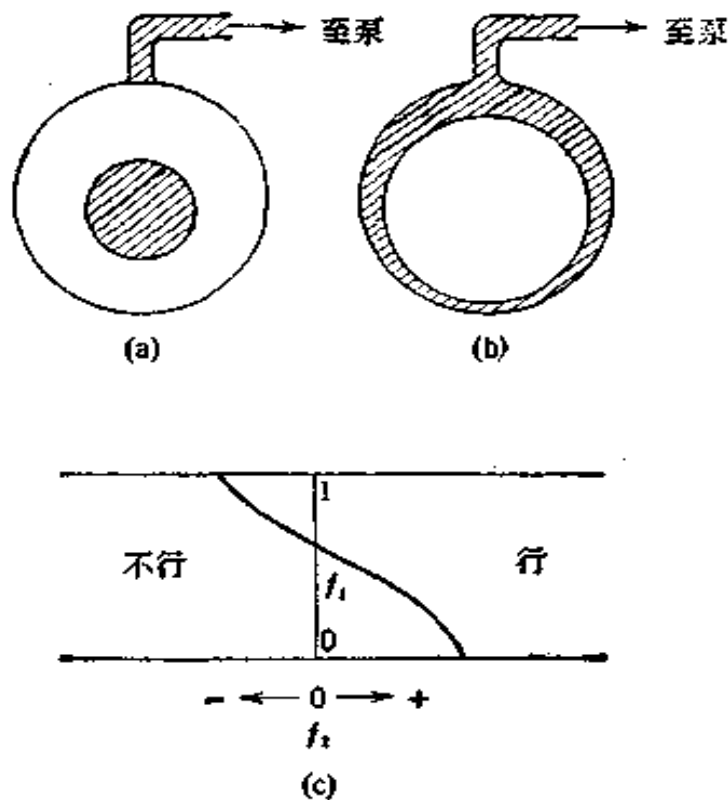


图 VII-18

(a) 所示。我们希望的情况当然是如图 VII-18(b) 所示的。

工程师们希望知道(很快地)体系的什么物理性质或操作因素能使图中(b)的条件成为更稳定的。于是表面化学家作了一张如图 VII-18(c) 所示的图,其中 f_1 和 f_2 分别代表发动机运转时间的一定函数和油槽与燃料的表面特性的一定函数。假定槽是球形的。

试问表面化学家作了什么分析? 函数 f_1 和 f_2 可能是什么? 试计算在“行”与“不行”的条件之间的边界曲线。宇宙航飞行员应当做什么?

24. 25°C 时乙二醇在石蜡上的接触角是 83° , 乙二醇的 γ_L^d 是 28.6 达因/厘米。水的 γ_L^d 是 22.1 达因/厘米, 水和乙二醇的表面张力分别是 72.8 和 48.3 达因/厘米。在忽略 π_{SL}^d 的情况下, 试自上述数据计算水在石蜡上的接触角应是多少。

25. 人的皮肤的临界表面张力是多少? 查出必要的的数据, 并以在皮肤上的接触角对水-乙醇混合物的表面张力按 Zisman 的方法作图(参考文献 [69])。

26. 试从图 VII-17* 求出参数 δ° 、 β 、 a 和 α , 并计算 ΔI 和 $\cos \theta$ 。

27. 根据正丙醇在 PTFE 上的接触角计算正丙醇的 γ_L^d , 取 PTFE 的 $\gamma = 19.5$, 考虑二种情况 (a) 包括 π_{SL}^d , (b) 忽略 π_{SL}^d 。

28. 假设萘与水的相互作用只是色散力, 试计算萘的 γ^d 。

一般参考文献

- Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1963.
R. Defay and I. Prigogine, *Surface Tension and Adsorption*, Wiley, New York, 1966.
R. E. Johnson, Jr., and R. H. Dettre, *Surface and Colloid Science*, Vol. 2, E. Matijević, ed., Wiley-Interscience, New York, 1969.

原始参考文献

- [1] B. V. Entüstün and J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4502 (1960).
[2] M. L. Dundon and E. Mack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 2479 (1923); M. L. Dundon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 2658 (1923).

* 原文是图 VII-16, 疑误, 已改正。——译者注

- [3] D. Balarew, *Kolloid Z.*, **96**, 19 (1941); **97**, 300 (1941).
- [4] E. Cohen and J. J. A. Blekkingh, Jr., *Z. Phys. Chem.*, **186**, 257 (1940).
- [5] F. van Zeggeren and G. C. Benson, *Can. J. Chem.*, **35**, 1150 (1957).
- [6] L. F. Knapp, *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 457 (1922).
- [7] H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York, 1951.
- [8] A. Skapski, R. Billups, and A. Rooney, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1350 (1957).
- [9] W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, *Phil. Mag.*, **19**, 1161 (1969).
- [10] S. C. Hardy and S. R. Coriell, *J. Cryst. Growth*, **5**, 329 (1969).
- [11] J. C. Melrose, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 416 (1967).
- [12] A. C. Makrides and N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 594 (1959).
- [13] J. W. Whalen, *Advances in Chemistry Series*, No. 33, American Chemical Society, Washington, D. C., 1961, p. 281; *J. Phys. Chem.*, **65**, 1676 (1961).
- [14] G. E. Boyd and W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1190 (1942).
- [15] A. C. Zettlemoyer and J. J. Chessick, *Advan. Chem. Ser.*, No. 43, p. 88 (1964).
- [16] A. C. Zettlemoyer, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 27 (1965).
- [17] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Reinhold, New York, 1952.
- [18] W. H. Wade and N. Hackerman, *Advances in Chemistry Series*, No. 43 American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 222.
- [19] J. W. Whalen and W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 372 (1967).
- [20] J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey, and G. J. Young, *Can. J. Chem.*, **33**, 251 (1955).
- [21] F. H. Healey, Yung-Fang Yu, and J. J. Chessick, *J. Phys. Chem.*, **59**, 399 (1955).
- [22] 见 R. L. Venable, W. H. Wade, and N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 317 (1965).
- [23] T. Young, *Miscellaneous Works*, Vol. I. G. Peacock, ed., Murray, London, 1855, p. 418.
- [24] A. Dupré, *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Paris, 1869, p. 368.
- [25] J. C. Melrose, *Advances in Chemistry Series*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 158.
- [26] D. H. Bangham and R. I. Razouk, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1459 (1937).
- [27] W. D. Harkins and H. K. Livingston, *J. Chem. Phys.*, **10**, 342 (1942).
- [28] 见 F. E. Bartell and L. S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2205 (1934).
- [28a] A. W. Neumann and R. J. Good, *Surface Colloid Techniques*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1976.
- [29] N. K. Adam and G. Jessop, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 1863.
- [30] F. M. Fowkes and W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 3377 (1940).

- [31] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946); 亦见 R. E. Johnson and R. H. Dettre, *Op. cit.*, **20**, 173 (1965).
- [32] J. Leja and G. W. Poling, *Preprint*, International Mineral Processing Congress, London, April, 1960.
- [33] R. H. Ottewill, 私人通讯, 亦见 A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1957, p. 163.
- [34] A. W. Adamson, F. P. Shirley, and K. T. Kunichika, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 461 (1970).
- [35] A. W. Neumann and D. Renzow, *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, **68**, 11 (1969); W. Funke, G. E. H. Hellweg, and A. W. Neumann, *Angew. Makromol. Chemie*, **8**, 185 (1969).
- [36] A. W. Neumann, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **41**, 339 (1964).
- [37] F. E. Bartell and H. H. Zuidema, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1449 (1936).
- [38] P. Reh binder, M. Lipetz, M. Rimskaja, and A. Taubmann, *Kolloid-Z.*, **65**, 268 (1933).
- [39] J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem, Anal. Ed.*, **13**, 443 (1941).
- [40] F. E. Bartell and C. W. Walton, Jr., *J. Phys. Chem.*, **38**, 503 (1934); F. E. Bartell and C. E. Whitney, *J. Phys. Chem.*, **36**, 3115 (1932); F. E. Bartell and H. J. Osterhof, *Colloid Symposium Monograph*, The Chemical Catalog Company, New York, 1928, p. 113.
- [41] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936); *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1466 (1949).
- [42] A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
- [43] R. Shuttleworth and G. L. J. Bailey, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 16 (1948).
- [44] R. J. Good, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5041 (1952); 亦见 J. D. Eick, R. J. Good, and A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 235 (1975).
- [45] S. Baxter and A. B. D. Cassie, *J. Textile Inst.*, **36**, T67 (1945); A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
- [46] R. H. Dettre and R. E. Johnson, Jr., *Symp. Contact Angle*, Bristol, 1966.
- [47] R. H. Dettre and R. E. Johnson, Jr., *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 112, 136. 亦见文献 [44] .
- [48] A. M. Schwartz and F. W. Minor, *J. Colloid Sci.*, **14**, 584 (1959).
- [49] R. E. Johnson, Jr. and R. H. Dettre, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1744 (1964).
- [50] D. C. Pease, *J. Phys. Chem.*, **49**, 107 (1945).
- [51] R. H. Dettre and R. E. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507 (1965).
- [52] A. S. Michaels and R. C. Lummis, 私人通讯.
- [53] A. S. Michaels and S. W. Dean, Jr., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1790 (1962).
- [54] R. J. Good, J. A. Kvikstad, and W. O. Bailey, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 314 (1971).
- [55] F. E. Bartell and H. J. Osterhof, *Colloid Symposium Monograph*, The Chemical Catalog Company, New York, 1928, p. 113.

- [56] 见 W. A. Zisman, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
- [57] *International Critical Tables*, Vol. IV, McGraw-Hill, New York, 1928, p. 434.
- [58] H. K. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **48**, 120 (1944).
- [59] H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 428 (1952).
- [60] J. R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 302 (1970).
- [61] P. Hu and A. W. Adamson, 未发表结果.
- [62] J. W. Whalen, *Vacuum Microbalance Techniques*, A. W. Czanderna, ed., Vol. 8, Plenum Press, 1971.
- [63] F. D. Petke and B. R. Ray, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 216 (1969).
- [64] H. Schonhorn, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4086 (1966).
- [65] H. Schonhorn, *Nature*, **210**, 896 (1966).
- [66] A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 343 (1968).
- [67] H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3811 (1966).
- [68] M. E. Tadros, P. Hu, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 184 (1974).
- [69] A. W. Adamson, K. Kunichika, F. Shirley, and M. Orem. *J. Chem. Ed.*, **45**, 702 (1968).
- [70] A. El-Shimi and E. D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 242 (1974).
- [71] J. B. Jones and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 646 (1968).
- [72] J. A. Koutsky, A. G. Walton, and E. Baer, *Surface Sci.*, **3**, 165 (1965).
- [72a] G. E. Boyd and H. K. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2383 (1942).
- [73] B. V. Derjaguin and Z. M. Zorin, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, London, 1957*, Vol. II, p. 145.
- [74] H. W. Fox, E. F. Hare, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1097 (1955); O. Levine and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1068, 1188 (1967).
- [75] W. R. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 63 (1973).
- [76] C. L. Sutula, R. Hautala, R. A. Dalla Betta, and L. A. Michel, Abstracts, 153rd Meeting, American Chemical Society, April, 1967.
- [77] H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **5**, 514 (1950).
- [78] A. W. Newmann, G. Haage, and D. Renzow, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 379 (1971).
- [79] A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973).
- [80] E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
- [81] W. D. Bascom and C. R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **66**, 236 (1962).
- [82] H. Peper and J. Berch, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1586 (1964).
- [83] E. B. Butler, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1419 (1963).
- [84] R. J. Good, W. G. Givens, and C. S. Tucek, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
- [85] M. C. Phillips, and A. C. Riddiford, *Nature*, **205**, 1005 (1965).
- [86] W. H. Wade and J. W. Whalen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2898 (1968).
- [87] T. D. Blake and W. H. Wade, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1887 (1971).
- [88] A. H. Ellison and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58**, 260 (1954).

- [89] A. Baszkin and L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 190 (1973).
- [90] 见 M. K. Bennett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1241 (1959).
- [91] R. J. Ruch and L. S. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **64**, 513 (1960).
- [92] A. W. Adamson and I. Ling, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
- [93] F. M. Fowkes and W. M. Sawyer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1650 (1952).
- [94] J. J. Bikerman, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, London, 1957*, Vol. III, p. 125.
- [95] R. E. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1655 (1959).
- [96] J. B. Aton and J. I. Frenkel, *J. Exp. Theor. Phys. (Moscow)*, **20**, No. 5, 1950, and preceding papers.
- [97] H. Lomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 548 (1970). 亦见 H. M. Princen, *ibid.*, **36**, 157 (1971) and H. Lomas, *ibid.*, **37**, 247 (1971).
- [98] L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957). 亦见 R. J. Good, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 74.
- [99] R. J. Good and L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1960).
- [100] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538 (1963); *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 99.
- [101] F. M. Fowkes, *Chemistry and Physics of Interfaces*, S. Ross, ed., American Chemical Society, 1971.
- [101a] A. W. Neumann, *Advances in Colloid and Interface Science*, **4**, 105 (1974); A. W. Neumann, R. J. Good, C. J. Hope, and M. Sejpal, *J. Colloid and Interface Science*, **49**, 291 (1974).
- [102] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
- [103] F. E. Bartell and H. Y. Jennings, *J. Phys. Chem.*, **38**, 495 (1934).

第八章 新相的形成——成核过程和晶体生长

§ VIII-1 引 言

形成新相的动力学和机理是一个相当困难、但也是很有意义的重要课题，例如蒸气的凝聚、液体的凝固、或溶质自溶液中的沉淀皆属于此。将这一课题安排在此处讨论是因为，虽然成核理论主要是根据液-蒸气界面的情况而得到证实的，但它在估计固-液界面自由能时却有重要的应用。

我们知道在没有可借以发生沉淀作用的杂质表面存在时，新相形成的一般顺序是先形成很小的分子集团，再由这种分子集团生长变成可以看到的小滴或晶粒，最后再由这些小滴或晶粒结合或生长产生大量的新相。此外，在正常的实验中，倘若蒸气压只比饱和值稍高一点或是液体只是稍为过冷一点，则并不发生上述顺序的事件。不仅如此，通常蒸气压可以超过平衡值相当多而不发生什么情况，直到达到某一个很分明的极限，这时才发生普遍的凝聚作用，形成小滴的雾。与此相似，溶液或液体可以相当多地过饱和或过冷。例如，很纯的液体水，在自动结冰之前可以冷至 -40°C 。早在1714年 Fahrenheit 就曾作过这类观察（见文献[1]）。

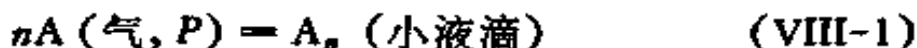
显然对于形成新相的阻碍与分子集团的额外表面能有关，这种额外的表面能使得分子集团不易形成。倘若这种分子集团很小，则可叫作生长点 (germs)^[2]；若稍大一些，则可将其看成是新相的先躯，并将其叫作核 (nuclei)。近年来成核过程的机理和动力学引起了很大的注意，下面几节将简要地介绍所得的结果。

无论是自蒸气还是自熔体的晶体生长过程，在每一个相继的晶格面上，皆涉及成核过程。此外，一个生长着的晶体的形状或惯

态常常为表面化学的因素所决定。

§ VIII-2 经典的成核过程理论

关于分子集团的生成自由能，可以写出一些重要的热力学关系。设有过程：



在没有表面张力的影响时，则上述过程的 ΔG 等于自活度或压力为 P 的蒸气相中将 n 克分子转移到活度或压力为 P° 的液相时的自由能，亦即：

$$\Delta G = -nkT \ln P/P^\circ \quad (\text{VIII-2})$$

但液滴具有表面能 $4\pi r^2\gamma$ ，故 ΔG 实际上是：

$$\Delta G = -nkT \ln x + 4\pi r^2\gamma \quad (\text{VIII-3})$$

其中 x 代表 P/P° 。设液体的密度是 ρ ，则克分子体积为 M/ρ ，因此式 (VIII-3) 可写成：

$$\Delta G = -(4/3)\pi r^3(\rho/M)RT \ln x + 4\pi r^2\gamma \quad (\text{VIII-4})$$

因上式右边二项在 x 大于 1 时符号相反，并且与 r 的依赖性也不同，故以 ΔG 对 r 作图经过最大值。图 VIII-1 是水在 0°C 、 $x = 4$ 时的结果^[3]。在最大值时 $r = r_c$ ，令 $d(\Delta G)/dr = 0$ ，即可自式 (VIII-4) 得：

$$RT \ln x = 2\gamma M/r_c \rho = 2\gamma \bar{V}/r_c \quad (\text{VIII-5})$$

因为形成大小为 r_c 的液滴的自由能有最大的正值，故可将 r_c 叫作临界半径；在上例中， r_c 约为 8 埃，由此可知临界液滴约含 90 个水分子。式 (VIII-5) 也就是 Kelvin 公式 (II-20)，它给出了半径为 r 的液滴的平衡蒸气压。

将式 (VIII-4) 与 (VIII-5) 结合，可得 $\Delta G_{\text{最大}}$ ：

$$\Delta G_{\text{最大}} = 4\pi r_c^2\gamma/3 \quad (\text{VIII-6})$$

由此可得出 Gibbs 的结论^[4]，即 $\Delta G_{\text{最大}}$ 等于整个核的表面自由能的三分之一。通过消去 r_c 可得另一形式：

$$\Delta G_{\text{最大}} = 16\pi\gamma^3 M^2/[3\rho^2(RT \ln x)^2] \quad (\text{VIII-7})$$

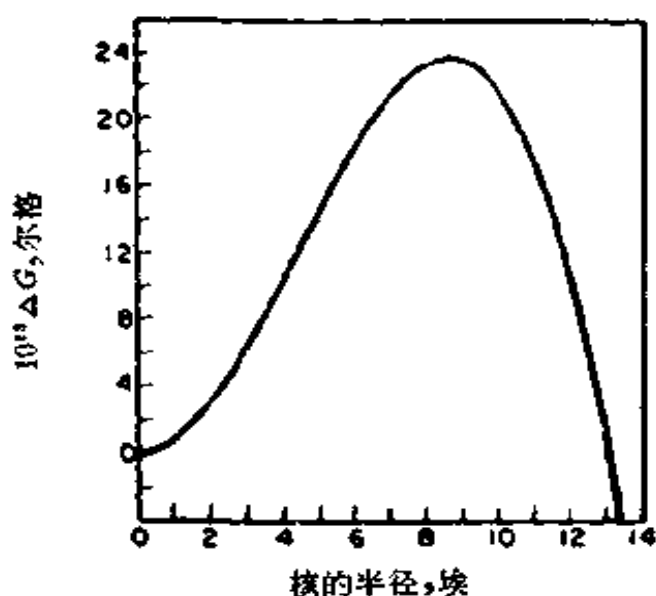


图 VIII-1 ΔG 与液滴大小的关系⁽⁵⁾

式 (VIII-7) 也可应用于晶体, 但若晶体形状非球形, 式中的数值因子应有所改变。

于是可得出压力近于 P° 时蒸气的动态图象如下。设若 P 小于 P° , 则分子集团的 ΔG 稳定地随其大小的增加而增大; 同时虽然在原则上所有的大小分子集团都可以存在, 但实际上除最小的以外其他大小的都很少, 它们的数目受无序的起伏所支配。与此相似, 在 P 大于 P° 时, 小于 r_c 的初生核的数目将有起伏。若核一旦达到临界大小, 则适当的起伏将导致其无限地生长。实验的最大过饱和压力是大量核通过临界大小产生小液滴的雾时的压力。

自以上的讨论, 可知问题的关键是估计临界大小的核的生成速度, Becker 和 Doring^(5,6) 对此作了不很严格的处理, 他们把问题作了简化, 以使处理成为可能, 即考虑稳定态的情形, 此时任何大小的核的平均数是常数, 也就是说含有 2、3、4、 \dots 、 N 个分子的核的平均数, 虽然各各不同, 但不随时间而变。然后详细地将每种大小的核的蒸发速度和凝聚速度相平衡的关系列出, 通过巧妙的积分, 可估计通量 I 或自含 $(n-1)$ 个分子的核生成含 n 个分子的核之速度。整个处理虽不困难但却相当冗长, 欲知详情可参考文献 [1, 3, 5—7]。

Becker 和 Doring 所得最后的公式可以用下述定性的论点立即写出来。因为通量 I 对于任何大小的核都取为相同的, 结果它就与二个分子的集团的生成速度 Z 相关, 也就是说与气体动力碰撞频率(每秒每厘米³的碰撞次数)相关。

对于稳定态的情形, 除了临界核的正的生成自由能等于活化自由能之外, Z 应当也就是临界核的前向生长速度或通量。若我们相应地以 $\exp(-\Delta G_{\text{最大}}/kT)$ 项乘上速度 Z , 即可得 I 的近似值:

$$I \approx Z \exp(-\Delta G_{\text{最大}}/kT) \quad (\text{VIII-8})$$

虽然 Becker 和 Doring 得到了一个较复杂的函数代替上式的 Z , 但此函数的数值约与 Z 相等; 实际上最重要的指数项是一样的, 于是完全的表示式是:

$$I = (Z/n_c)(\Delta G_{\text{最大}}/3\pi kT)^{1/2} \exp(-\Delta G_{\text{最大}}/kT) \quad (\text{VIII-9})$$

其中 n_c 是临界核中的分子数目。

为得到 I 的完全公式, 可将 $\Delta G_{\text{最大}}$ 的表式和 Z 的气体分子动力学表式代入式 (VIII-9):

$$I = 2n^2\sigma^2(RT/M)^{1/2} \exp[-16\pi\gamma^3 M^2/3kT\rho^2(RT \ln x)^2] \quad (\text{VIII-10})$$

其中 σ 为碰撞横截面, n 是每厘米³中蒸气分子的数目。因 Z 约为 $10^{23}P^2$, 其中 P 以毫米汞表示, 式 (VIII-10) 可简化为:

$$I = 10^{23}P^2 \exp[-17.5V^2\gamma^3/T^3(\ln x)^2] \quad (\text{核/厘米}^3 \cdot \text{秒}) \quad (\text{VIII-11})$$

为了作一说明, 表 VIII-1 中以 0°C 时的水为例, 列出式 (VIII-11) 中各项的值。取 \bar{v} 为 20 厘米³/克分子, γ 为 72 尔格/厘米², P^0 为 4.6 毫米, 式 (VIII-11) 变成:

$$I = 2 \times 10^{24}x^2 \exp[-118/(\ln x)^2] \quad (\text{VIII-12})$$

表中数据清楚地表明 I 随 x 很快增加, 一般可以 $\ln I$ 等于某任意值如 1, 以规定临界过饱和压力。

在研究蒸气相的过饱和问题时常常不是直接改变蒸气压 P , 而是将蒸气冷却从而改变 P^0 。若 T 是饱和压力等于实际压力 P 时的温度, 则在任何温度 T 时的 $P/P^0 = x$ 由下式给出:

$$\ln x = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{VIII-13})$$

表 VIII-1 x 为不同值时式 (VIII-12) 的计算结果

x	$\ln(x)$	$118/(\ln x)^2 = A$	e^{-A}	I , 核/厘米 ³ ·秒
1.0	0		0	0
1.1	0.095	1.31×10^4	10^{-3700}	10^{-3600}
1.5	0.405	720	10^{-310}	10^{-280}
2.0	0.69	246	10^{-167}	10^{-82}
3.0	1.1	95.5	10^{-42}	10^{-17}
3.5	1.25	75.5	10^{-33}	2×10^{-8}
4.0	1.39	61.5	$10^{-26.7}$	0.15
4.5	1.51	51.8	$10^{-22.9}$	10^3

其中 ΔH_v 是蒸发潜热。于是自式 (VIII-5) 可得出:

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{2\gamma M T_0}{r_c \Delta H_v \rho} = \frac{2\gamma \bar{V} T_0}{r_c \Delta H_v} \quad (\text{VIII-14})$$

又利用式 (VIII-6), $\Delta G_{\text{最大}}$ 可以 ΔT 表示。对于过冷的熔体, 以熔化热 ΔH_f 代替 ΔH_v , x 此时是液体与固体的蒸气压之比, 则可得类似的公式。象 P 变化时的情形那样, 成核速度随过冷程度如此激烈地增加, 以致对于 ΔT 存在一个相当明显的临界值。

在温度够低时, 成核的相将是晶体而不是液体。文献 [1] 曾评述了理论; 它与液滴的成核过程理论相似, 但需考虑核的生长速度可因方向的不同而不同(见 §VIII-4), 因此较为复杂。

对于自凝聚相 (通常是熔体的相) 的成核过程可作相似的处理。主要的修正是式 (VIII-8) 中的频率因子; 代替蒸气分子之间自由碰撞的则是紧密堆积的液相。因此分子集团的生长速度与扩散过程有关, Turnbull 和 Fisher^[8] 曾对此作过处理。在此处仍只用定性的理由证明其最后的公式, 读者若欲了解其详细的推导可参考原始文献。设晶核是在过冷的熔体中形成的, 则另外的分子加到晶核上去的速度可看作是由分子从液体中的一个位置恰好跳到固体表面上的另一位置的频率所决定。这种跳跃和扩散作用中的跳跃是同类的, 其频率用绝对速度理论处理可近似地等于频率因子 kT/h 乘上包含扩散活化自由能的指数因子。此时每厘米³ 液体发生这种跳跃的总速度是:

$$Z = n \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (\text{VIII-15})$$

其中 n 是每厘米³中液体的分子数目。仍用稳定态的处理法，最后可得类似于式 (VIII-8) 的结果：

$$I = n \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{核}}}{kT}\right) \quad (\text{VIII-16})$$

对于在熔点附近合理地是流体的液体，式 (VIII-16) 中的动力学因子约为 10^{33} /厘米³·秒，故式 (VIII-16) 变为：

$$I = 10^{33} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{核}}}{kT}\right) \quad (\text{VIII-17})$$

其中 $\Delta G_{\text{核}}$ 由式 (VIII-7) 给出，或者，对于非球形晶体，需将式 (VIII-7) 稍加修正。

在熔体或溶液的情形下，关于核的生成速度的另一重要之点是随过冷程度的增加速度会达到最大。为了看出这是怎么来的，可将式 (VIII-16) 和对于液体的类似式 (VIII-14) 的公式联立而消去 r_c ，即得：

$$I = \frac{nkT}{h} e^{-A/KT} \quad (\text{VIII-18})$$

其中

$$A = \Delta G_D + \frac{4\pi\gamma}{3} \left(\frac{2\bar{V}\gamma T_0}{\Delta H_f \Delta T}\right)^2$$

令 dl/dT 等于零，即得在最大速度时 y 的表示式：

$$(y-1)^3/y^2(3-y) = \frac{4\pi\gamma}{3\Delta H_D} \left(\frac{2\gamma\bar{V}}{\Delta H_f}\right)^2 \quad (\text{VIII-19})$$

其中 ΔH_D 是扩散过程的活化能， $y = T_0/T$ 。定性地说，当核的浓度随过冷度的增大而增大时，核的生成速度却下降，这是由于扩散所需的活化能增加了，或主要地是由于介质的粘度增大了。在制造玻璃时，需将其在流态下很快地冷却，在成核作用实际上尚未大量发生之前就使其迅速越过成核过程能相当快发生的温度区域。

对于过饱和或过冷的溶液的情形，可直截了当地将上述公式

加以修正。如式 (VIII-5), 其中的 x 此时代表实际的溶质活度与饱和溶液的溶质活度之比。对于非电解质的情形, $x = S/S_0$, 其中 S 代表浓度; 对于电解质, 其形式由式 (VII-3) 给出。此时式 (VIII-14) 应用克分子溶解热 ΔH_s 。

在这一节开始扼要介绍的成核理论是一种比较简单的宏观理论, 它包含了有潜在危险的假设和简化的数学。小的分子集团可以作为体相的一部分来处理这一假设曾由 Cahn 和 Hilliard^[9] 讨论过, 他们得出结论认为, 随着过饱和度的增加, 临界核的大小降低, 而临界核的界面则变得越来越弥散。有关的忧虑是在高度弯曲的表面预期表面张力会有改变^[10, 11], 以及张力表面位置的定界问题(见 § II-2A)。

原则上说, 对任何过饱和作用和指定时间应都能发生成核过程, 临界过饱和比是用基于人的主观所确定的使成核过程很快进行所需的条件人为地规定的。如表 VIII-1 所说明的那样, 成核速度 I 是如此快地随过饱和程度而改变, 以致很幸运地指数前的项 [例如式 (VIII-12) 的] 即使有 10 的几次方的误差也只有很小差别。但是, 1962 年 Lothe 和 Pound^[12] 加上了二个迄今为止大大被忽视的因子, 总计可使预期的成核速度增加 10^{40} (!)。他们基本提出临界核的 $\Delta G_{\text{最大}}$ 是不完全的, 而应包括平动的和转动的熵贡献。Oriani 和 Sundquist^[13] 和 Dunning^[14] 讨论过此问题。涉及到一些精细的统计热力学, 在经过一段不明时期之后, 看来原来的处理 (与数据相符) 是正确的。Derjaguin^[15] 的分析证实了这一结论; 关于这点亦见 Reiss 的文章 [13a]。

§VIII-3 成核过程研究结果

1. 单组分体系。 如所预期的, 最易于解释的研究对象是蒸气的成核过程, 并且一般地说, 实验结果与 Becker 和 Doring 的理论很一致。例如 Volmer 和 Flood^[14] 利用云雾室实验技术使含水蒸气的空气绝热膨胀, 发现水蒸气在 261°K 时的 x 的临界值为 5.03。当 $\ln I$ 约为 1 时, x 的理论值为 5.14。Sander 和 Damköhler^[15] 发现水蒸气的 x 之临界值及其温度系数皆与理论合理地符合。

Higuchi 和 O'Konski^[16] 给出了成核过程理论的一些方面, 即

利用湍流喷射进行测定,并对当时流行的数据作了评论.表 VIII-2 总结了他们以及 Volmer 和 Flood^[146] 给出的一些结果.自表中数据可见,一般地说,理论和实验的符合是很好的.正如 LaMer 和 Pound^[171] 所指出的,这暗示即使对于核、甚至即使对于半径约为 10 埃的分子集团,宏观的表面张力仍能有效地应用.这与 Tolman 的公式矛盾,该式给出滴大小对表面张力的影响.正如 § II-1D 中指出的那样, Tolman 的处理假设介质是连续的,因此对于很小的滴是不准确的;就其应用式 (VIII-5) 而言,在 Becker 和 Doring 的处理中也同样如此.然而,可能直至很小的分子集团,比表面自由能随分子集团大小的改变确实很小. Benson 和 Shuttleworth^[148] 曾发现即使微晶小到只含 13 个分子时, E^* 仍只比平表面的小 15%. 但是这种计算的可靠性难于评价; Walton^[149] 较多地考虑了扭变,发现稜上有四个离子的 KCl 晶体的表面能增加了 35%. 正就是核的界面张力和宏观的界面张力基本相同这一假设,提供了从成核过程的数据计算固体界面张力的基础.自纯的过饱和蒸气(也就是不存在惰性气体)的凝聚与理论符合得不

表 VIII-2 蒸气的临界过饱和压力

物 质	温度, °K	γ , 尔格/厘米 ²	x 的 临 界 值	
			实 验	计 算
水	275	77.0	4.2	4.2
	264		4.85	4.85
	261		5.0	5.1
甲 醇	270	24.8	3.0, 3.2	1.8
乙 醇	273	24.0	2.3	2.3
正 丙 醇	270	25.4	3.0	3.2
异 丙 醇	265	23.1	2.8	2.9
正 丁 醇	270	26.1	4.6	4.5
硝基甲烷	252	40.6	6.0	6.2
乙酸乙酯	242	30.6	8.6—12	10.0
邻苯二甲酸二丁酯	332	29.4	26—29 ^a	
三 甘 醇	324	42.8	27—37 ^a	

^a 根据湍流喷射的测定结果用各种公式算出的核的界面张力值^[149].

好^[20], 可能是因为热平衡不充分。

回过来看涉及固体的情形, 通常都采用在小液滴上实现液体的过冷, 因为若使用普通的体积就很难消除杂质和外来表面的影响。作为粗略的规则, $\Delta T_{\text{最大}}$, 或可能的最大过冷程度, 约为熔点的 0.18^[3]; 此规则可应用于相当多的金属: 铝, 镉, 锡, 铅, 铋, 铜, 银, 金, 锰, 铁, 钴, 镍, 钨和铂。二个具有反常低熔点的金属汞和镓的 $\Delta T/T_m^*$ 约为 0.25。对非金属液体, $\Delta T/T_m^*$ 的变化较大, 但一般在 0.1—0.2 之间; 对于水则是 0.14, 相当于 $\Delta T = 40^\circ \text{K}$ 。Staveley 等^[21, 22]用式 (VIII-16) 计算各种无机和有机物质的界面张力, 发现克分子表面张力[式 (II-16)] 与 ΔH_f 之比近于约为 0.3 的常数; 但若 T_m 较低, 此常数有变小的趋势。Mason^[23] 根据水滴的过冷估计出冰和水之间的界面张力约为 22 尔格/厘米²。这个结果与根据毛细孔中熔点的改变 (§ VII-2) 所求出的值 26 尔格/厘米²和 Gurney 的理论估计值 10 尔格/厘米²^[24]可相比拟。Turnbull 和 Cormia^[25] 给出正十七烷、正十八烷和正二十四烷的固-液界面张力分别为 7.2、9.6 和 8.3 尔格/厘米²。

自然临界过冷温度相当于大的 ΔT 值的物质, 可能表现出式 (VIII-19) 所指示的习性; 也就是说, $I_{\text{最大}}$ 可以足够小, 以致可经过其相应的温度区域而得到玻璃态, 或实际上使得在 I 随粘度强烈变化的温度区域内研究 I 的变化成为可能。Frenkel^[7] 和 Danilov^[26] 曾用水杨酸苯酯、二苯甲酮、胡椒碱等作过这类实验。与此有关的一种有意义的技术是核的“热展开 (heat development)”。在预先规定的时间内将液体维持在欲研究的温度下, 此时晶核逐渐累积起来; 然后将溶液快热至恰好比 T_0 低一点的温度下, 在这种条件下并无新核生成, 但原有的核会很快生长, 因此可以看到微晶。

2. 溶液。尽管溶液中的过饱和是一种极重要的现象, 但遗憾的是这一领域中的数据有不太可靠的倾向。其原因不仅在于难于避免由于杂质而引起

* 原文为 T/T_m , 疑有误, 已改正。——译者注

的意外的成核过程,而且溶液也和纯液体一样都有“记性”,因此可以得到的过饱和度还取决于溶液过去的历史,特别是热的历史。对于微溶盐,由于几乎在试剂混合时即生成沉淀,因此很难知道有效的过饱和程度。

若以 S/S_0 代替 x , 则式 (VIII-11)* 取下述形式:

$$\ln I = k_1 - k_2 r^3 / T^3 (\ln S/S_0)^2 \quad (\text{VIII-20})^{**}$$

Stauff^[27] 发现氯酸钾溶液的情况与此式符合得很好。若假设诱导时间或可见沉淀的时间反比于 I , 则 $\ln I$ 可以 $-\ln t$ 代替, 硫酸钾铝的沉淀作用服从式 (VIII-20) 的这种形式^[27]。Gindt 和 Kern^[29] 取平均成核速度 (N/t) 正比于 I , 其中 N 为产生晶体的数目; 自 $\log(N/t)$ 对 $1/(\ln S/S_0)^2$ 作图所得的斜率, 他们推得 KCl 和其他卤化碱的固-溶液界面张力很低, 约为 2—3 尔格/厘米²。另一方面, 自临界过饱和比, 也就是将 S/S_0 外推到沉淀速度无限大或诱导时间为零处时的值, 也可作出估计。Enüstün 和 Turkevich^[30] 发现 SrSO_4 的值为 7.5, 加上他们由溶度估计出的表面张力值 (见 § VII-2) 可推得临界晶核的半径约 18 埃。假定 BaSO_4 的大小与此相同, 并应用 LaMer 和 Dinegar^[31] 得出的 BaSO_4 的临界过饱和比值 22, 可估计得界面张力为 150 尔格/厘米² (亦见 [32]^{***})。

Nielson 等 (见文献 [32]) 指出在 BaSO_4 的情况下, 可见沉淀的时间和形成晶体的数目同样与 S^a 成正比, a 在 10—18 之间。这暗示对 I 可列出质量作用的公式, 以及相应地有一个含 a 个离子的临界的晶核或生长点。

§ VIII-4 晶体生长

在结晶过程中生长出的可见晶体既可以是由它本身物质所构成的晶核生长的结果, 也同样可以是在杂质物质表面上生长的结果。暂且不顾杂质的影响, 那么成核理论对溶液中的某些定性观察可提供一种解释。

在过饱和溶液中一旦形成核, 它们就开始累积而生长, 结果溶液中物质的浓度下降。所以物质在成核和晶体生长这二个过程之

* 原文是式 (VIII-16), 疑有误, 已改正。——译者注

** 原文式 (VIII-20) 左端是: $\ln t$, 疑有误, 已改正。——译者注

*** 原文是 [103], 疑有误, 已改正。——译者注

间就有竞争。成核过程越快，则在过饱和解除以前形成的晶核的数目就越多，但最后的晶体就越小。这就是所谓 von Weimarn 定律^[33]的定性基础，此定律是：

$$\frac{1}{d} = k \frac{S}{S_0} \quad (\text{VIII-21})$$

其中 d 是颗粒大小的某种量度。虽然此定律基本上是经验性的，但可近似地成立。

LaMer 等^[34]对单分散溶胶的研究，提供了成核和晶体生长两过程速度之间调节平衡的漂亮说明。通过酸分解 $S_2O_8^{2-}$ 可以制得精确地单分散的硫溶胶。分解作用进行很慢，故已溶解的硫慢慢地达到临界成核作用点；于是成核过程发展了，经过一个短时期，直到硫浓度降至临界点以下。自这一阶段起，由硫代硫酸盐分解而产生的新的硫将为硫核的生长所消耗，同时因晶体生长的速度常数足够大以致硫的浓度再也不能达到成核过程的水平。利用这一方法可得一次产生的晶核，然后这种晶核再均匀生长，这样就得到单分散的溶胶。

晶体生长的机理已经成为一个很有意义的课题。对于理想的晶体，新层的开始涉及一种成核过程，因为加上去的头几个原子必占据能量高的位置。事实上，Becker 和 Doring^[35] 曾用这种表面成核过程处理了晶体生长的问题。Sholl 和 Fletcher^[36] 近来也作过这种处理。位错也可以成为表面成核位置，特别是 Frank^[36] 提出晶体生长可能发生在螺旋位错的台阶上（见 § V-4C），因而表面应以螺旋方式推进。然而，尽管结晶现象现时占了相当大的文献，但对于支配晶体生长的机理究竟如何仍很不清楚。Buckley^[37] 认为螺旋的花样有点不寻常，并且它只能发生在很好发展了的因而很慢地生长的那种晶面上。利用干涉法研究生长着的晶体周围的浓度梯度得出的一些结果^[38,39] 指出，最大的浓度梯度既可以发生在晶面中心的附近，也可以发生在稜的附近，视晶体而定；在指定晶体周围的条纹图样不时地有相当可观的变化，而且与局部的生长速度未必有任何直接的关系。显然，必须考虑表面淀积发生在某点随即通过表面迁移到最后的位置这种可能性。另一方面，Frank 机理已被广泛地接受，并在个别情形中已有可能观察到晶体生长时有螺旋形花样慢慢地回旋着^[40]。

生长着的晶体的形态稳定性也是一个有意义的问题。例如，圆柱状的冰在横切面中和沿圆柱体的轴向都显现波纹；这是一种表面张力的效应^[41]。

体系通过外来物体引起的成核过程当然是众所周知的现象。大多数化学家通过实践都知道刮擦玻璃器皿的内壁可诱导产生结晶。Wylie^[42]指出,没有物质能比冰本身更能在接近 0°C 时使水成核。碘化银,其晶体结构和冰的一样,晶胞大小也很接近,但在颗粒为 1 微米时,只有在低于 -4°C 时才能使水成核^[43];不过更好的试剂或已发现^[44]。Fletcher^[45]认为,在杂质颗粒表面上冰集团生长的自由能垒,在颗粒-冰-水的接触角小时应为最小,这意味着表面应是憎水的。自然,在人工降雨中,这一课题具有重大的意义。

最后要指出,有时我们希望形成玻璃态,而不希望出现成核作用。混合溶剂体系在冷却时常得玻璃态,一般的标准看来是在液态中各组分之间强烈地相互溶剂化(例如水和甘油)而又不形成混合晶体。

§ VIII-5 习 题

1. 设水的 ΔG_D 为 5 千卡/克分子,试计算几个温度下冰核的成核速度,并找出最大速度的温度。利用这一结果讨论为何很难得到玻璃态的水。

2. 若式 (VIII-11)* 中的频率因子的确是偏低了一个因子 10^{10} , 试计算水的临界过饱和比应是多少。另外,取临界过饱和比的实验值为 4.2,“校正”后的理论给出的水的表面张力应是多少?

3. 试证明图 VIII-1。

一 般 参 考 文 献

- R. S. Bradley, "Nucleation in Phase Changes," *Quart. Rev. (London)*, **5**, 315 (1951).
- H. E. Buckley, *Crystal Growth*, New York, 1951.
- P. P. Ewald and H. Juretschke, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago Press, Chicago, 1953.
- W. E. Garner, *Chemistry of the Solid State*, Academic Press, New York, 1955.
- K. Nishioka and G. M. Pound, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, ed., Wiley, New York, 1976.
- Nucleation*, A. C. Zettlemoyer ed., Marcel Dekker, New York, 1969.
- The Physics of Rainclouds*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1962.

* 原文是式 (VII-11), 疑有误,已改正。——译者注

原 始 参 考 文 献

- [1] W. J. Dunning, *Nucleation*, A. C. Zettlemoyer ed., Marcel Dekker, New York, 1969.
- [2] J. A. Christiansen and A. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 673 (1951).
- [3] R. S. Bradley, *Quart. Rev. (London)*, **5**, 315 (1951).
- [4] J. W. Gibbs, *Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, p. 322.
- [5] R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys.*, **21**, 719 (1935).
- [6] 参见 M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan, 1945.
- [7] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, The Clarendon Press, Oxford, 1946.
- [8] D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
- [8a] R. C. Reid, *American Scientist*, **64**, 146 (1976).
- [9] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959).
- [10] 参见 I. W. Plesner, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1510 (1964).
- [11] R. A. Oriani and B. E. Sundquist, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2082 (1963).
- [12] J. Lothe and G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080 (1962).
- [13] B. V. Derjaguin, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 517 (1972).
- [13a] H. Reiss, *Nucleation*, II, A. C. Zettlemoyer, ed., Marcel Dekker, 1976.
- [14] M. Volmer and H. Flood, *Z. Phys. Chem.*, **A170**, 273 (1934).
- [15] A. Sander and G. Danköhler, *Naturwiss.*, **31**, 460 (1943).
- [16] W. L. Higuchi and C. T. O'Korski, *J. Colloid Sci.*, **15**, 14 (1960).
- [17] V. K. LaMer and G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1337 (1949).
- [18] G. C. Benson and R. Shuttleworth, *J. Chem. Phys.*, **19**, 130 (1951).
- [19] A. G. Walton, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3162 (1963).
- [20] B. Barschdorff, W. J. Dunning, P. P. Wegener, and B. J. C. Wu, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 166 (1972).
- [21] H. J. de Nordwall and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc.*, 1954, 224.
- [22] D. G. Thomas and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4569.
- [23] B. J. Mason, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 65 (1952).
- [24] R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **63A**, 444 (1950).
- [25] D. Turnbull and R. L. Cormia, *J. Chem. Phys.*, **34**, 820 (1961).
- [26] V. I. Danilov, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.*, **19**, 235 (1949), 通过 *Chem. Abstr.*, **45**, 9956 (1951).
- [27] J. Stauff, *Z. Phys. Chem.*, **A187**, 107, 119 (1940).
- [28] K. Neumann and A. Miess, *Ann. Phys.*, **41**, 319 (1942).
- [29] R. Gindt and R. Kern, *CB*, **256**, 4186 (1963).
- [30] B. V. Enüstün and J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4502 (1960).
- [31] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 380 (1951).

- [32] A. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 441 (1961).
- [33] P. P. von Weimarn, *Chem. Rev.*, **2**, 217 (1925).
- [34] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
- [35] C. A. Sholl and N. H. Fletcher, *Acta Metallurgica*, **18**, 1083 (1970).
- [36] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 48 (1949).
- [37] H. E. Buckley, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, R. Gomer and C. S. Smith, eds., University of Chicago Press, Chicago, 1952, p. 271.
- [38] G. C. Krueger and C. W. Miller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2018 (1953).
- [39] S. P. Goldsztaub and R. Kern, *Acta Cryst.*, **6**, 842 (1953).
- [40] W. J. Dunning, private 私人通讯.
- [41] S. R. Coriell, S. C. Hardy, and R. F. Sekerka, *J. Crystal Growth*, **11**, 53 (1971).
- [42] B. G. Wylie, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B66**, 241 (1953).
- [43] B. Vonnegut, *J. Appl. Phys.*, **18**, 593 (1947).
- [44] V. A. Garten and R. B. Head, *Nature*, **205**, 160 (1965).
- [45] N. H. Fletcher, 私人通讯.

第九章 固-液界面——自溶液中的吸附

这一章讨论自溶液中的吸附,即有溶剂存在时的吸附现象,而且只选择较直接和重要的方面来讨论。关于此题文献极多,因此作为一本教科书,在选材方面将侧重于较重要且有特点的现象和理论,这是必要和合理的。

对于非电解质溶液,可合理地按吸附质溶液的浓度是否稀的来分类。对稀溶液,处理的方法和气体吸附的很相似;但若是浓溶液,则需考虑溶剂的吸附。关于电解质的吸附只作扼要处理,主要是从非孔性固体颗粒表面上,或离子交换剂或泡沸石中的表面上双电层中组分的交换来讨论。

吸附现象的一个极重要应用是色谱法;在此法中,吸附质被滞留在固定床中,而溶液则沿床通过。但此处不予讨论,这一方面是因为色谱法所涉及的一些问题并不严格属于表面化学;另一方面是因为作为应用领域,此法范围极大,已不可能用少量篇幅作充分的处理。

§ IX-1 自稀溶液中吸附非电解质

在固-液界面上非电解质的吸附可以从两种有些不同的物理图象来看。第一种是将吸附看作主要是发生在紧挨表面的单分子层中的,这意味着单分子层以上的各层实际上是正常的体相溶液,这个图象与化学吸附气体的(见第十五章)相似,这也与溶质-固体相互作用随距离的增加迅速减弱的假设一致。但是,与气体的化学吸附不同,自溶液中吸附的吸附热一般很小,其值远低于化学键能,约略与溶解热相近。

第二种图象是将界面层看作是多分子层的(可能达100埃

厚),通过此层存在着随距离的增加而缓慢减弱的吸附质与固体之间的相互作用势 (§ VII-5C)。这种情形更近于蒸气的物理吸附(见第十四章),在物理吸附中,接近饱和蒸气压时,吸附就变成多分子层的(例如见图 VII-15)。由此观点看,溶液吸附相当于在体相和界面相之间的分配。

这二种模型都有一些实验支持,但对于简单的分析,用单分子层模型容易处理得多。因此本章的讨论大都采用此模型,不过有时需加以说明。我们将首先考虑自稀溶液中的吸附,因其与通常的实验情况相符;再者,与浓溶液相比,稀溶液的吸附更易用较简单的代数形式来讨论各种吸附模型。

A. 吸附等温线

实验测定的每克吸附剂吸附的溶质克分子数是 $\Delta C_2 V_{\text{溶液}}/m$, 其中 ΔC_2 是吸附前后溶质浓度的变化, $V_{\text{溶液}}$ 是溶液的总体积, m 是吸附剂的重量(克)。为便于讨论,我们把克分子数和其他广延量皆规定为指一克吸附剂的。这样,每克吸附剂吸附的溶质克分子数 n_2^g 为:

$$n_2^g = V \Delta C_2 = n_0 \Delta N_2 \quad (\text{IX-1})$$

其中 V 是对每克吸附剂的溶液体积*, n_0 是对每克吸附剂的溶液之总克分子数(溶质+溶剂), ΔN_2 是吸附前后溶质克分子数的变化。在稀溶液中,这二种形式是相等的**,但对浓溶液就不同了 (§IX-4)。Everett^[1] 曾讨论过各种定义和术语。

对指定体系,通常 n_2^g 是溶质平衡浓度 C_2 和温度的函数,即 $n_2^g = f(C_2, T)$ 。恒温时, $n_2^g = f(C_2)$, 此即所谓的吸附等温函数。通常可通过实验测定此函数,即在恒温下测定吸附量与浓度的关系。

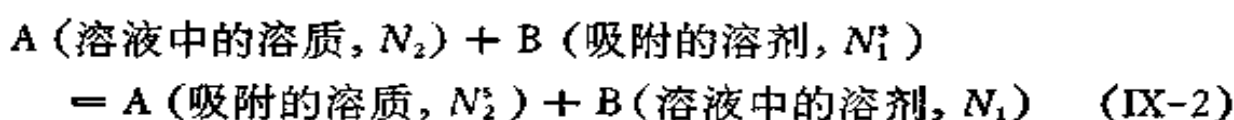
无论自实验结果或特殊模型都曾提出过函数 f 的各种形式。根据特殊模型提出的一个特别重要的例子就是 Langmuir 吸附公式^[2]。与气体吸附中的推导 (§ XIV-3) 相似, Langmuir 模

* 为避免误会,这一句是翻译时添加的。——译者注

** $V \Delta C_2$ 相当于 Γ_2^V , $n_0 \Delta N_2$ 相当于 Γ_2^N , 请参看 § II-5 A。——译者注

型假设表面有许多吸附位,每个吸附位的面积是 σ° , 每个吸附分子只与一个吸附位作用,而吸附分子间则无相互作用,因此吸附只限于单分子层。但是,对于溶液吸附,这个模型的另一种说法可能更合理些。即吸附仍限于单分子层,但此层可看作是大小相同、面积为 σ° 的溶质和溶剂分子的二维理想溶液。这样,在吸附位图象中不存在的侧面相互作用在理想溶液层的图象中则是由于其与组成无关而消去了。但在前一图象中, σ° 是固体点阵的性质,而在后一图象中则是吸附分子的性质。二种图象都把吸附性质的差异完全当作是吸附物—固体相互作用的差异所导致的结果。溶质和溶剂都存在吸附,而且是相互顶替的结果。

幸运的是上述二种说法导致相同的代数式; 但我们将用克分子分数表示表面浓度,以暗示倾向于二维溶液的图象。这样吸附过程可写为:



此过程的平衡常数是:

$$K = \frac{N_2^s a_1}{N_1^s a_2} \quad (\text{IX-3})$$

其中 a_1 和 a_2 是溶液中溶剂和溶质的活度。又因模型的特点,吸附层中各组分的活度分别等于克分子分数 N_1^s 和 N_2^s *。因处理是限于稀溶液的,故 a_1 是常数。令 $b = K/a_1$, 又因 $N_1^s + N_2^s = 1$, 故式 (IX-2) 可写成:

$$N_2^s = \frac{b a_2}{1 + b a_2} \quad (\text{IX-4})$$

因 $n_2^s = N_2^s n^s$, n^s 是每克吸附剂吸附位的克分子数,故式 (IX-3)

* 我们曾研究硅胶从苯-甲苯、苯-氯苯、甲苯-氯苯、甲苯-溴苯和氯苯-溴苯五个典型的二元理想溶液中的吸附热力学,结果表明所有吸附层中各组分的表面活度系数皆小于 1,也就是说吸附层皆是非理想的。因此假设吸附层是理想溶液的吸附理论严格而论是有问题的。见李培森,顾悖人,中国科学,22,1082(1979)。
——译者注

亦可写成:

$$n_2^* = \frac{n^* b a_2}{1 + b a_2} \quad (\text{IX-5})$$

或

$$\theta = \frac{b a_2}{1 + b a_2}$$

其中 $\theta = n_2^*/n^*$, 即表面被占的分数。又

$$n^* = \frac{\Sigma}{N\sigma^0} \quad (\text{IX-6})$$

其中 Σ 是每克吸附剂的表面积。对于稀溶液, 活度系数的影响并不重要, 故式 (IX-4) 中的 a_2 可以 c_2 代替。

平衡常数 K 可写成:

$$K = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT} \quad (\text{IX-7})$$

其中 ΔH^0 是净吸附焓, 通常以 $-Q$ 表示, Q 是吸附热。这样常数 b 可写为

$$b = b' e^{Q/RT} \quad (\text{IX-8})$$

可以将吸附熵和吸附焓从形式上分成与各组分相应的量:

$$K = \frac{K_2}{K_1}, \quad \Delta S^0 = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0, \quad \Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 \quad (\text{IX-9})$$

进一步, 若将式 (IX-5) 写成下述形式:

$$\theta/(1-\theta) = K \frac{a_2}{a_1} = b a_2 \approx b c_2 \quad (\text{IX-10})$$

并将第二组分设想为“真空”或空洞, 且 $a_1 = 1$, 而吸附熵和能皆为零, 就可使它与气体吸附的 Langmuir 公式在形式上完全相同^[3]。将模型限制于理想的位置这一点并非必要; Everett^[3] 曾引入表面活度系数以对 N_1^* 和 N_2^* 作修正, 推广了这种处理*。

回过来看式 (IX-4), 以 C_2 代 a_2 ; 在低浓度时 n_2^* 与 C_2 成

* 关于溶液吸附可参看 D. H. Everett 等的几篇很好的总结: D. H. Everett, ed., *Colloid Science, Special Periodical Reports*, Vol. 1(1973); Vol. 2(1975); Vol. 3(1979); Vol. 4(1983), The Chemical Society, London.——译者注

正比^{*}，其斜率是 n^*b ；在高浓度时， n_2^* 趋于极限值 n^* 。因此可将 n^* 作为吸附剂吸附容量的度量，而以 b 作为吸附强度的度量。在理想模型中， n^* 应与温度无关；而 b 应与温度成指数关系，如式 (IX-8) 所示，式 (IX-5) 可写成：

$$\frac{C_2}{n_2^*} = \frac{1}{n^*b} + \frac{C_2}{n^*} \quad (\text{IX-11})$$

以 C_2/n_2^* 对 C_2 作图，应得直线，其斜率是 $1/n^*$ ，截距是 $1/n^*b$ ，由此可求出常数 n^* 和 b 。

若将表面区当作界面溶液相以代替吸附位，用类似于 § II-7C 中的处理方法，结果亦可得与式 (IX-4) 相同的公式。但此时的条件是 $v^* = n_1^* \bar{V}_1 + n_2^* \bar{V}_2$ 。若界面相中两个组分的活度 a_1^* 和 a_2^* 以体积分数 V_1^* 和 V_2^* 代替，即可得：

$$v_2^* = \frac{v^* b a_2}{1 + b a_2} \quad (\text{IX-12})$$

其中 v_2^* 是已被吸附的溶质的体积， v^* 是界面溶液的体积(常数)^[6]。

还可指出二种处理。Wagner^[5] 曾评论了吸附的唯象学的热力学，Baret^[6] 曾应用重要的结构理论，将溶液和吸附相皆当作是“似气体”和“似固体”分子的混合物处理。

多数固体表面是不均匀的，故式 (IX-8) 中的 b 随 θ 而变。这样吸附等温线就应写成：

$$\Theta(C_2, T) = \int_0^\infty f(b) \theta(C_2, b, T) db \quad (\text{IX-13})$$

其中 $f(b)$ 是 b 的分布函数， $\theta(C_2, b, T)$ 是吸附等温函数 [例如式 (IX-5)]， $\Theta(C_2, T)$ 是实验测定的吸附等温线。在某种意义上，这是不同于运用表面活度系数的另一种处理方法。

* 最近我们研究多组分溶液的吸附，从理论和实验都证明当有一种能被强烈吸附的主要溶质存在时，其他各痕量溶质的吸附量都是各自浓度的线性函数，而且直线的斜率不受其他痕量溶质是否存在的影响，见 Ti-ren Gu (顾惕人) and M. Manes, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4221(1982); **87**, 3334(1983); *J. Colloid Interface Sci.* **91**, 591 (1983); *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 55(1984); 顾惕人, 环境化学, **3**(2), 1(1984)。——译者注

上述积分式的解将在 § XIV-14 中讨论,但在此处要指出一种特殊情况.倘若 $\theta(C_2, b, T)$ 由式(IX-5)给出,并且 b 随 θ 的变化完全可归结为吸附热的变化,同时 $f(\theta)$ 取下述形式:

$$f(\theta) = \alpha e^{-Q/nRT} \quad (\text{IX-14})$$

则式 (IX-13) 的解之形式是[7, 8]:

$$\theta = \frac{n_2^s}{n^s} = aC_2^{1/n} \quad (\text{IX-15})$$

式中 $a = \alpha RTnb'$, b' 由式 (IX-8) 规定. 式 (IX-15) 即是以其应用者命名的 Freundlich 吸附等温式^[9].

与 Langmuir 公式不同, Freundlich 公式在低浓度时不成直线而仍弯向浓度坐标. 在高浓度时则不存在饱和或极限值. 以 $\log n_2^s$ 对 $\log C_2$ 作图应得直线,由此可求出 (an^s) 和 n 两个常数. 粗略地可将 an^s 作为吸附剂吸附容量的量度,而斜率 $1/n$ 作为吸附强度的量度. 正象才指出的,等温线的形状是 n 值大于 1 的那种类型.

上面推导 Freundlich 公式的方法并不保证是唯一的. 因此,即使数据与公式相符也不能作为是表面不均匀的证明,而只能说表面象是不均匀的. 根本上说,此式是经验公式,其应用为其与数据吻合的情况所限制*.

B. 吸附研究的定性结果——Traube 规则

自溶液中吸附非电解质的研究大多是关于有机物的吸附;其中包括脂肪酸、芳香酸、酯和其他只带一个功能基的化合物;还有更复杂的化合物,如卟啉、胆汁色素、类胡萝卜素、类脂和染料**.

* 在混合吸附中,也常需考虑表面不均匀的影响,例如见 M. Jaroniec, Ti-ren Gu (顾惕人), and A. Dabrowski, *Przem. Chem.*, **62**, 293 (1983). ——译者注

** 文献中较少研究多组分溶液的吸附,例如在色谱中常使用混合溶剂,但很少有研究从混合溶剂中吸附溶质的. 我们曾发现硅胶和糖炭从苯、四氯化碳或乙醇中都能强烈吸附苯甲酸,但从苯-乙醇或四氯化碳-乙醇混合溶剂中吸附苯甲酸却很少,这一有趣的现象的真正原因现时还不清楚,见 Chih-ching Chang, Ti-ren Gu (张之晶,顾惕人), *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 254 (1981); 及化学学报, **39**, 287 (1981). ——译者注

但是，这类较为复杂的化合物的吸附研究往往只限于其在色谱中的行为。虽然由此可得到这些化合物的相对吸附能力的定性知识，但往往不知道它们的吸附等温线。

典型的吸附剂(特别在早期的文献中)包括铝胶、硅胶、各种炭(血炭、糖炭等和炭黑)、各种天然矿物、不溶性盐以及许多有机物如糖和淀粉。对于含水氧化物和炭，吸附性质不仅取决于其组成和细分状态，而且还与其含湿量和活化条件有关。从溶剂方面看，大多是以水的体系为对象，但各种普通的有机溶剂也是常用的

用式(IX-9)中各别的吸附常数，可以初步定性预示指定体系的吸附行为。一个规则是极性吸附剂易自非极性溶液*中优先吸附极性组分，而非极性吸附剂易自极性溶液*中优先吸附非极性组分。这里所说的极性是指形成氢键的能力或偶极-偶极型相互作用的大小等一般意义而言的。Traube 规则^[10]就是上述定性规则的半定量推广。根据 Freundlich^[9] 此规则可用下述说法：“自水溶液中吸附同系有机物时，吸附量随链长的增加而有规律地迅速增加”**。

图 IX-1 (a) 是 Traube 规则的例证，自图可见起始斜率，即式(IX-4)的 b 值按下述次序递增：丁酸 > 丙酸 > 乙酸 > 甲酸，吸附剂是活性炭，溶剂是水。Holmes 和 McKelvey^[11] 将 Freundlich 的说法加以合理地推广。他们指出 Traube 规则实际上是一种相对的规则，倘若用极性吸附剂和非极性溶剂，则次序正好相反。图 IX-1 (b) 是硅胶自甲苯溶液吸附脂肪酸的结果。Bartell 和傅鹰^[12] 进一步指出，甚至自水中用硅胶吸附脂肪酸时，也是碳链越长的酸吸附量越小***。

* 这里说的非极性溶液(或极性溶液)是指溶剂是非极性(或极性)的溶液。——译者注

** 运用此规则时需加小心，因常会遇到例外。——译者注

*** 与此相似，炭自非极性的四氯化碳中吸附脂肪酸时，也是碳链越长的酸吸附量越小。自溶液中吸附时，影响 Traube 规则的因素很多。已经证明，同系物的吸附次序可以因吸附剂、吸附剂的活化条件、溶液的浓度或溶剂的不同而完全相反，见张朝炎、顾惕人，科学通报，18，223 (1973)；王翰瑾、赵存福、顾惕人，科学通报，18，267 (1973)；程仲彪、顾惕人，化学学报，32，153 (1966)；赵振国、顾惕人，化学学报，39，503 (1981)；41，1091 (1983)。——译者注

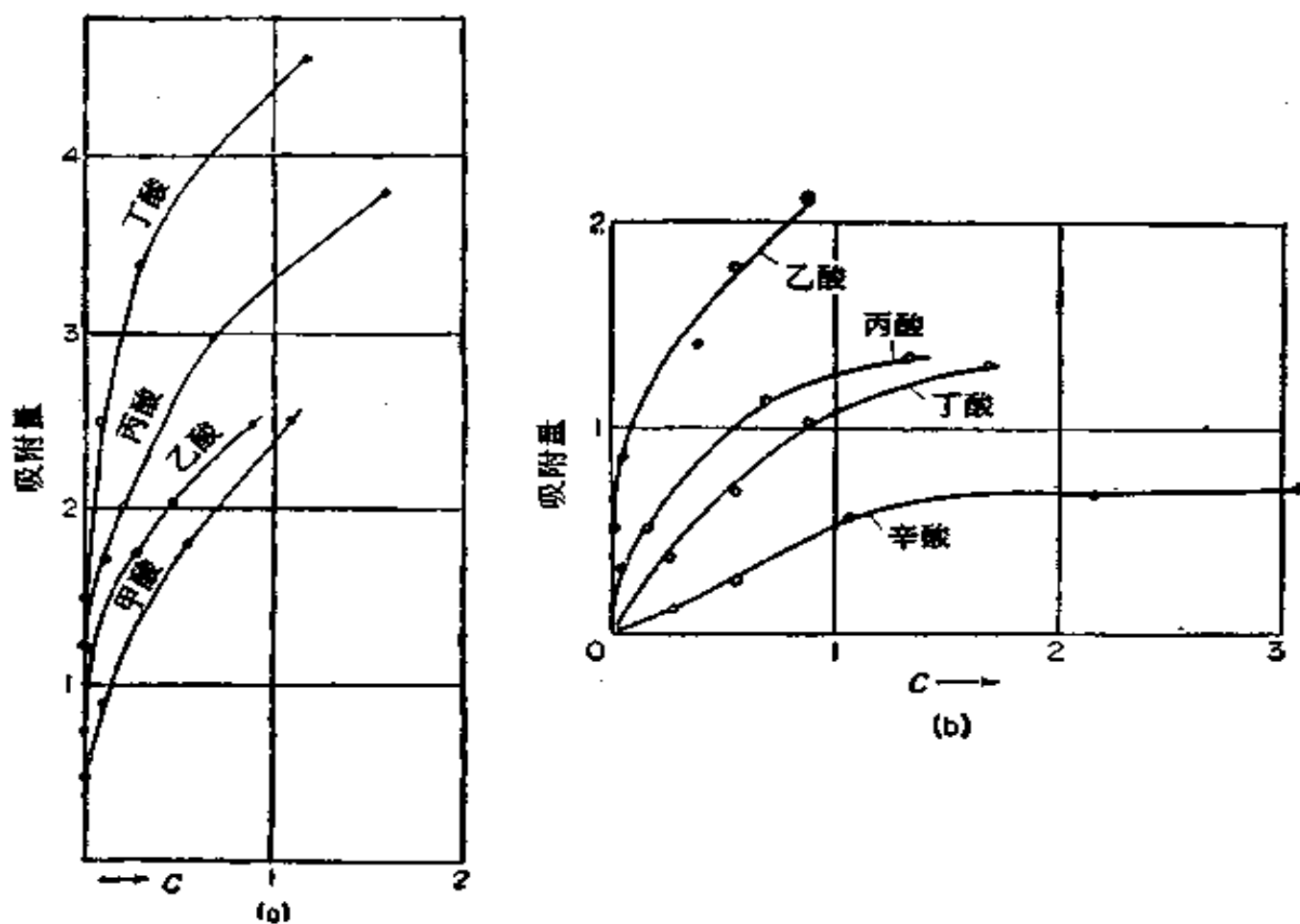


图 IX-1 Traube 规则的例证

- (a) 炭自水溶液中吸附脂肪酸；
 (b) 硅胶自甲苯中吸附脂肪酸⁽¹¹⁾。

第二章中曾指出,同系物每增加一个 CH_2 时,吸附功的增加是一个常数,故同系物的吸附能力随分子量有规律地变化。对于稀溶液,可用类似于式 (VII-11) 的公式求膜压力 π :

$$\pi = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^{c_2} n_2^2 d \ln C_2 \quad (\text{IX-16})$$

若等温线符合 Langmuir 公式,则将式 (IX-5)、(IX-6) 与 (IX-16) 联立,可得:

$$\pi = \frac{RT}{N\sigma^0} \ln(1 + bC_2) \quad (\text{IX-17})$$

若 bC_2 值相同,则 π 值也相同。式 (IX-17) 就是 Szyszkowski 公式⁽¹³⁾。这样图 IX-1 (a) 所表明的吸附次序可以如此解释: 随同系物中碳链的增加,满足相同的膜压力所要求的浓度就越小。这

一说法与 Traube 规则应用于溶液表面张力时的平常形式是完全一致的 (§ II-7D)。

实验还指出吸附量的多少与吸附物在溶剂中的溶度有关；溶度越大，吸附量就越少。例如，Hansen 和 Craig^[14] 发现若以吸附量(毫克分子/克)与对比浓度 (C_2/C_2^0 , C_2^0 是饱和溶液的浓度)作图，则许多脂肪酸或醇的同系物的吸附等温线将会重叠*。所用吸附剂是 Graphon 和 Spheron**，前者是将炭黑经部分石墨化而得的一种表面相当均匀的吸附剂，溶剂是水。类似的等温线重叠现象也曾在蒸气吸附中发现过 (§XIV-9)。图 IX-2 是 Hansen 和 Craig 的结果之一；在 C_2/C_2^0 大时，低分子量的同系物发生了偏

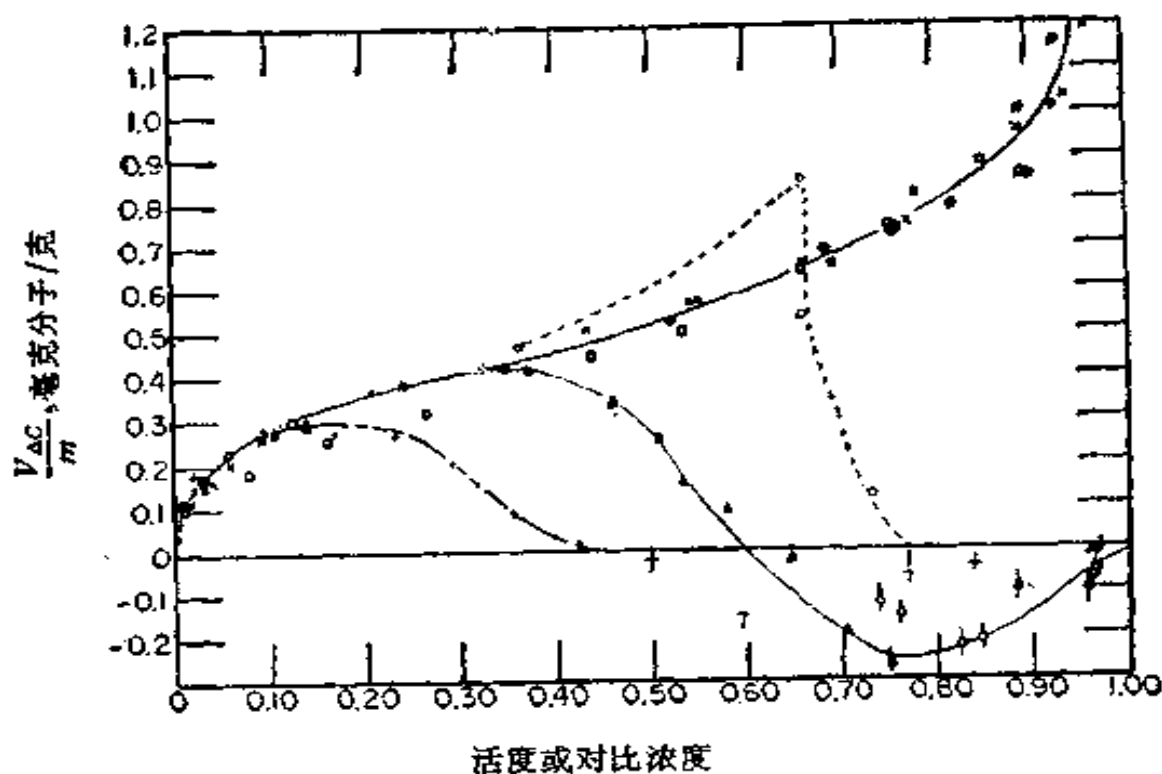


图 IX-2 Spheron6 对脂肪酸的吸附^[14]

+ 乙酸； Δ 丙酸；
 ○ 正丁酸； × 正戊酸；
 ● 正己酸； □ 正庚酸。

* 这种等温线的重叠现象是溶液中物理吸附的一种反映。我们曾以 θ (吸附量/单层饱和吸附量)对 C_2/C_2^0 作图，得到多种同系物在多种石墨和炭黑上的吸附等温线完全重叠的结果，见顾惕人，科学通报，23，266 (1978)。——译者注

** Spheron 是一种槽法炭黑 (channel Black)，将其在 2700°C 加热得到的炭即为 Graphon。——译者注

离,这是因为小分子的溶度很大,以致存在着二级效应,即溶剂的作用(见 § IX-4)。

C° 的相关作用加强了将吸附看作是在溶液相和界面相之间的分配这一观点;式 (IX-9) 中的 K_1 和 K_2 可分别看作是两个组分的分配系数。因此,一个良溶剂会通过影响 ΔS_2 和 ΔH_2 而使 K_2 减小;结果 $K_2 C^\circ$ 定性地趋于常数。增高温度,一般使吸附减少,即降低了式 (IX-9) 中的 b 或 K 。这是可以理解的,因吸附通常是放热的,另外从溶度 C° 随温度而增大的角度也可得到说明。但 Bartell、Thomas 和傅鹰^[15]用炭自水中吸附正丁醇,发现虽然在稀溶液中吸附随温度的升高而降低;但浓度大时,吸附却随温度的升高而增加*。他们的解释是:因丁醇在水中的溶度随温度的升高而降低,故在浓度大时,溶度下降而使吸附增加的效应可以大于温度升高而使吸附减少的效应。

Polanyi 吸附理论可以推广到从溶液中的吸附(这个理论的详细介绍可见 § XIV-7)**。简要地说,吸附的物质事实上可看成是吸附势吸引所造成的自溶液中的沉淀。我们可得出:

$$RT \ln \frac{C^\circ}{C} = \epsilon_{sl} \quad (\text{IX-18})$$

其中 C° 是吸附物的溶度, ϵ_{sl} 是吸附势。后者是吸附量的函数,并随吸附层厚度的增加而降低。因此这是一种多层吸附的模型。关于这种处理的讨论可参考文献^[16]***。

以上的讨论说明自溶液中的吸附是很复杂的;它不仅取决于溶质和溶剂与吸附剂的相互作用,而且还与溶液中和表面区中溶质—溶剂相互作用的性质有关。所以很难对吸附物的结构效应作出比 Traube 规则更细致得多的结论。但一般说,对于吸附剂-吸附质之间能形成氢键的特殊情况,可望吸附常数 K 是大的。Kipl-

* 原文的意思正好相反,已按原始文献改正。——译者注

** 关于 Polanyi 理论在溶液吸附中的推广与应用,可参看:顾惕人,化学通报,1 (1982);关于 Polanyi 理论在溶液中多层吸附的应用,可参看顾惕人,科学通报,23,266 (1978)。——译者注

*** 原文是 [19],已改正。——译者注

ing^[17] 引用的例子是硅胶对一系列二苯胺和 N-乙替苯胺(N-ethyl-aniline) 的硝基和亚硝基衍生物的相对亲合性^[18], 以及炭对苯酚的吸附远比对二邻叔丁基苯酚的强^[19]. 应当指出, 许多炭皆具有部分氧化的表面, 例如有表面氧的 Spheron6^[20], 能自苯中优先吸附乙醇; 但若在 2700°C 加热之后(得到的炭就是 Graphon), 却优先吸附苯^[21]. 芳环化合物比脂族化合物更易被优先吸附, 例如在炭上就是如此. 估计可能是 π 电子的作用或是芳环较易极化的性质所造成的. 倘若有大的取代基, 会降低其吸附选择性, 这可能是因为大的取代基妨碍了芳环与吸附剂表面的紧密接近^{[19]*}. 高分子量的物质如糖、染料和高聚物的吸附有随分子量的增加而增强的趋势. 在色谱法中, 洗提次序通常与吸附作用的 K 值相反; 这类定性的文献结果仍能提供大量资料以用作比较, 读者可参考 Neher^[22] 的评述.

Linde 5A 分子筛能自苯中优先吸附己烷, 明显地这纯粹是几何效应起的作用, 因为只有己烷能进入孔中, 而苯进不去, 所以上述结果是可以预料的. 孔径较大的 10 X 和 13 X 分子筛则显示对苯有较强的吸附^[23]. 与选择性效应颇不相同, 有人把多孔固体中吸附的基本机理看成是更类似于毛细凝结 (§ XIV-16 B), 而不是表面吸附. Hansen 和 Hansen^[24] 就支持这个观点; 溶液吸附中的毛细凝结是这样的: 由于溶液-吸附相-固体的接触角 θ 很小, 同时吸附相-溶液界面有一定的界面张力, 结果使聚集在孔中的吸附相可以相当厚. 在体系接近溶度极限时, 这种机理有一定的可能性 (§ IX-1C), 但将其作为一般的解释, 则就又当别论了^[4,25].

最后, 吸附剂-吸附物相互作用可以具有如此的特定性, 可适当地将其称为化学吸附. 这时等温线是简单的 Langmuir 型, 其 K 值很大, 而吸附速度可能是慢的, 许多金属对脂肪酸的吸附常属此型, 这可能是酸与金属表面氧化层作用形成盐的结果. 例如 Hackerman 等^[26] 发现以铁和钢粉吸附脂肪酸、腈等时, 吸附服从

* 我们曾以硅胶的亲水表面与水相比拟, 利用有机物与水的界面张力或在水中的溶度大小来预示有机物的吸附次序, 结果与实验定性相符, 见李培森, 顾惕人, 武汉大学学报(自然科学版), 85 (1980).——译者注

Langmuir 等温式,但有一部分吸附是不可逆的; Smith 和 Allen^[27]以铜、镍、铁、铝吸附正十九酸,发现暴露在空气中加工所得的金属与浸在溶剂中(以隔绝空气中的氧)加工所得的结果很不一样。附带指出,这一问题对于防锈涂层的研究是有意义的^[28,29]。

C. 多层吸附

虽然自稀溶液吸附的许多结果可用 Langmuir 公式 [式 (IX-5)] 表示,但也曾报导过一些颇有意义的 S 型曲线。Hansen, 傅鹰、Bartell^[30]用多种炭黑和石墨自水溶液中吸附某些酸和醇(碳原子数在四或四以上的),发现等温线没有极限饱和值,其形状有一般多层吸附的特征 (§ XIV-5); 当浓度接近饱和溶液的浓度时,吸附量急剧上升。

这种情形与低温气体吸附的情形很相似。在气体吸附的等温线上,经过一段半平的区域之后,随压力逐渐接近饱和压力 P° , 吸附量迅速上升; 对于这种气体吸附等温线,合理的参数是对比压力 P/P° 。在溶液吸附中,如前已指出的,对应的参数是 C/C° 。图 IX-2 是 Hansen 等的部分结果, 吸附肯定是多层的, 因为根据单层吸附的假设所求出的分子面积小得非常不合理。

既然承认了自溶液的吸附可以是多层的,那么第十四章中讨论的吸附势理论的应用就值得考虑了, 但将吸附势理论应用于自溶液的吸附的工作很少,而大多应用更普通的 BET 公式 (§ XIV-5)。在上述例子中,应用 BET 三常数公式可以代表实验结果,求得的 n (层数)约为 3*。上面所说的吸附势理论中的 Polanyi 模型,对于处理多层吸附看来是很好的^{[16]**}。

和气体吸附不同,自溶液中吸附时二种组分皆可被吸附; 我们没有理由认为发生多层吸附时,只吸附溶质而完全不吸附溶剂。换句话说,多层吸附更可能是一种通过固体表面的作用或毛细效应的诱导而引起的相分离。前者的有力例子是 Kiselev 等^[31]曾发现硅胶自庚烷溶液吸附甲醇时的 S 型吸附等温线在 C_1/C_2° 接近于 1 时升得很高。另一方面, Bartell 和 Donahue^[32]

* 对于溶液中多层吸附的 S 型等温线, de Boer-Zwicker 公式(参考第十四章)适用的浓度范围往往比 BET 三常数公式的大, 见顾惕人, 科学通报, 23, 266 (1978)。近来我们采用改进的 BET 公式,也得到了很好的结果, 见Ti-ren Gu (顾惕人), *J. Colloid Interface Sci.*, 85, 601 (1982)。——译者注

** 原文是 [19], 已改正。——译者注

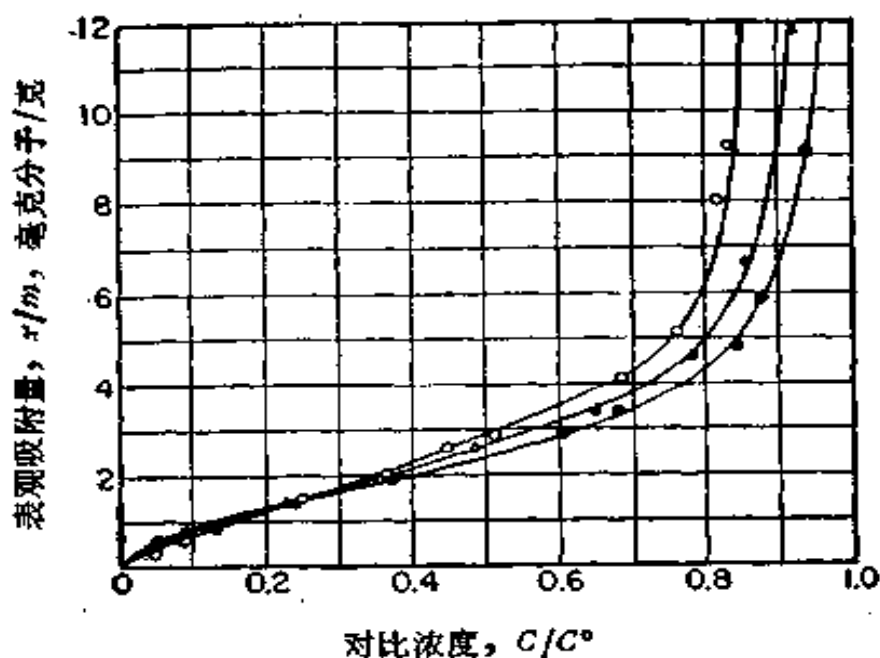


图 IX-3 硅胶自庚醇溶液中毛细吸附水⁽³²⁾
 ○ 45°C; △ 25°C; ● 0°C.

研究硅胶自庚醇中吸附水^{*}，发现 C/C° 在 0.8 附近时，吸附等温线上升很快，如图 IX-3 所示。在气体吸附中，这种性质是毛细凝结的特征，在此处则可能是发生了毛细诱导的相分离。因水是被优先吸附的，故随其浓度的增加，水富集的相就有在孔中聚集的趋势；这是由孔中形成的弯月面引起的毛细压力所导致的结果。只要毛细压力使孔中的 C_i 降低，即可发生上述现象。

一种较简单的多层吸附可能是分子在其本身的化学吸附层上进一步发生了物理吸附。这时测出的等温线可能是两个 Langmuir 等温线之和。倘若在低浓度下化学吸附层即已吸附满，则除了等温线的原点向吸附量坐标上方移一段距离外，其形状和平常的一样。铜对己酸和硬脂酸的吸附⁽³³⁾就是这种情形。虽然对这个例子可援引上面的解释，但原则上还存在另一种可能性，即存在二种表面，其中之一比另一种有强烈得多的吸附作用。

§ IX-2 高分子的吸附

高分子的吸附研究是与高分子化学的整个领域密切相关的专门课题，这里只能作一扼要总结。首先，由于要求高分子是可溶性的，故溶液中高分子

* Bartell 和 Donahue 采用了四种醇（正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇）作溶剂，所得结果是类似的。——译者注

的吸附研究主要限于线性高分子。根据 Eirich 等的二篇短评^[34,35]和 Kipling 的著作^[17]，其中包括合成橡胶、纤维、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯、聚苯乙烯等，吸附剂则大多用炭（这可能与橡胶工业有关），溶剂则大多是极性较大的有机溶剂。其次是通常制得的高分子是多分散的，故其吸附与自多组分体系中的吸附相似，即吸附时会发生分级效应。近来的工作强调至少要采用分子量范围较窄的级分。第三点，和在水-空气界面上（§ III-12）一样，高分子在固-液界面上可以有許多构型，也许正由于这一点使得达到吸附平衡的过程很慢；虽然吸附作用可能在一、二小时之后出现平缓，但实际上未达平衡，延长时间吸附继续上升，这个过程可长达几天甚至几个月（例如见 [36]）。Heller^[37] 给出下式：

$$1/(x/m) = k + k't \quad (IX-19)$$

其中 x/m 是每克吸附剂吸附的克数， t 是时间。第四点是描述界面上高分子的状态需要较多的参数，其中包括吸着点的数目，由平均半径 $(\bar{r}^2)^{1/2}$ 给出的水平展开性，以及厚度 Δr ，如图 IX-4 所示。事实上，自吸附数据可以得出的参数比实在的更多，正是这一点使得很难判断各种提出的模型是否正确。

利用质量作用定律可以导出一个很简单的模型。将式 (IX-2) 改写成一个小分子可顶替 ν 个溶剂分子。因为引入了 $(N_1^*)^\nu$ ，式 (IX-10) 即成^[38]：

$$\theta/\nu(1-\theta)^\nu = bC, \quad (IX-20)$$

然后再引入关于吸附统计的各种假设，例如末端-末端距离的 Gauss 分布，以进行处理。下述公式就是由这类处理所导出的^[39]：

$$\theta/(1-\theta)e^{2K_2\theta} = (KC)^{1/\nu} \quad (IX-21)$$

Silberberg^[40]（见图 III-42）和 DiMarzio 等^[41]曾作过更细致的处理。Everett 等^[42]曾对单体和 ν 链节体的吸附过程作过统计力学的计算。McCrackin^[43]计算出每个链节的吸附能约比 kT 大，被吸附的链节分数相当大，虽然线团在溶液内部仍应是伸展开的*。

由各种处理的复杂性来看，为难的是多数高分子的吸附数据在实验误差范围之内既与简单的 Langmuir 公式 (IX-10) 符合，也与任何其他公式相符合^[36,37,43]。在分子这种复杂情况下，欲对质量作用定律的处理结果[如式 (IX-20)] 为何会明显地失败作出分析并不容易。

* 关于高分子吸附在固-液界面上时的形态问题还可参考 F. R. Eirich, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 423 (1977)。——译者注

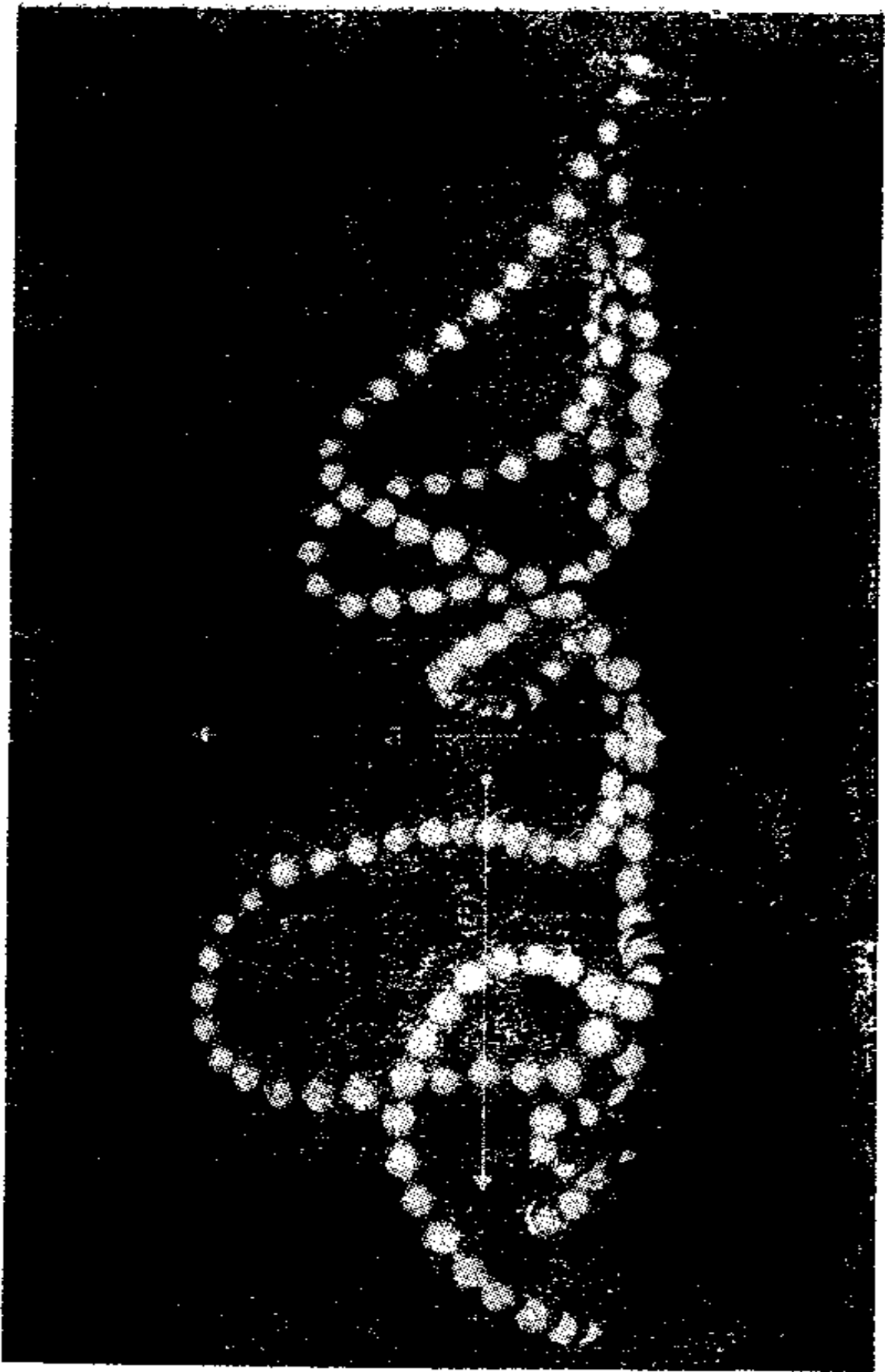


图 IX-4 一个被吸附的链状分子的假设构象 [33]

高分子吸附的另一不同点是吸附可随温度的升高而增加,如图 IX-5 所示(但有例外,见 [44]); 因此吸附必是在熵上而不是在能量上有利。又因吸附时高分子的熵必降低,故吸附一定是溶剂的熵增加的结果。自式(IX-20)失败的角度来看,显然不能将熵的增加简单地解释为被吸附的溶剂解吸进入溶液的结果。界面相的观点可能是更真实的;如图 IX-6 所示,高分子吸附膜可以相当厚。膜的厚度,即图 IX-4 和 IX-6 中的 Δr , 常可用流体力学方法测定,例如通过粘度-浓度关系可以测定吸附剂颗粒表观半径的增加。另外,也可测定吸附后毛细流动中有效孔直径的变化。椭圆光度法也曾得到应用^[45]。

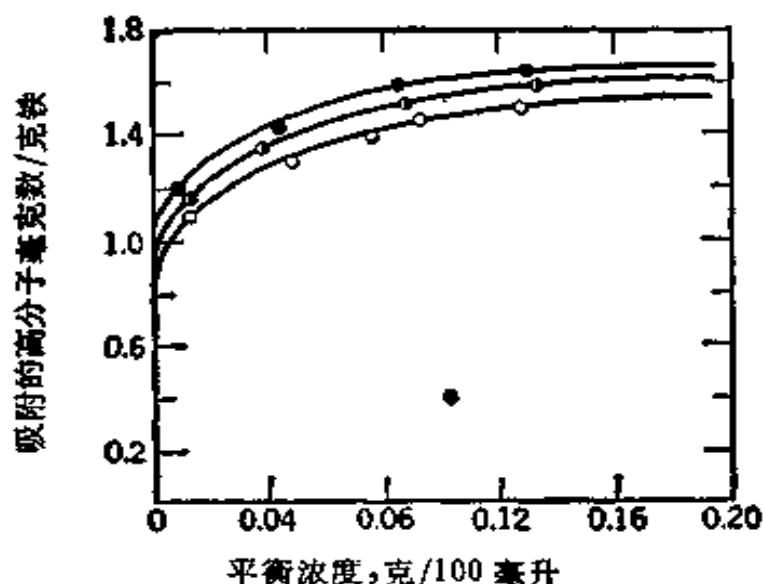
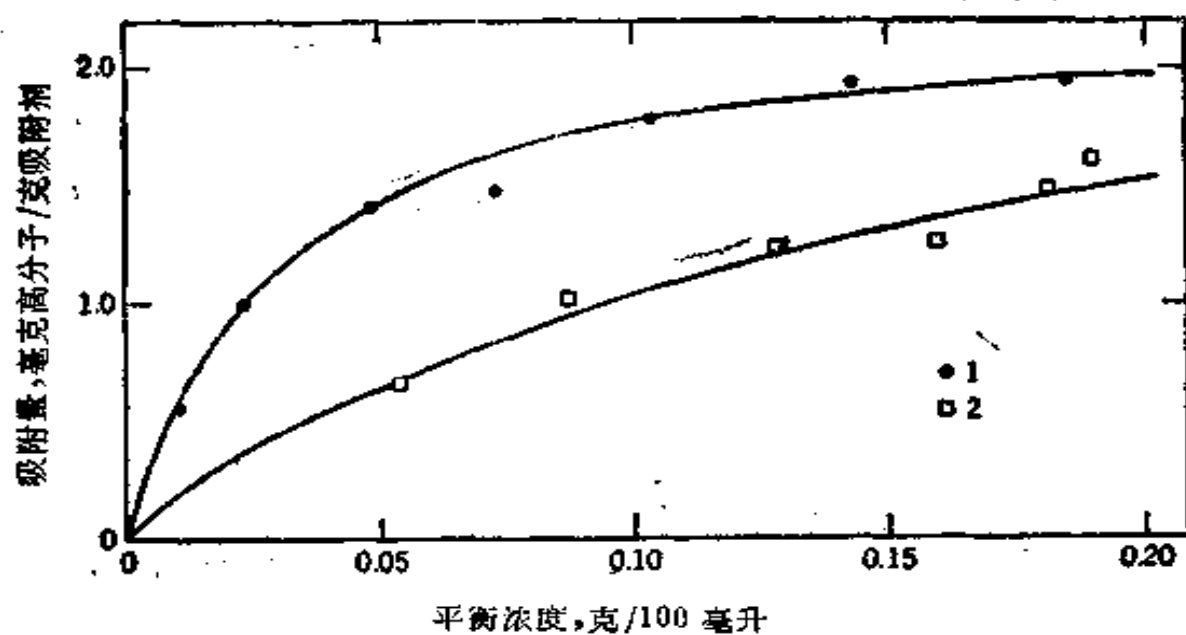
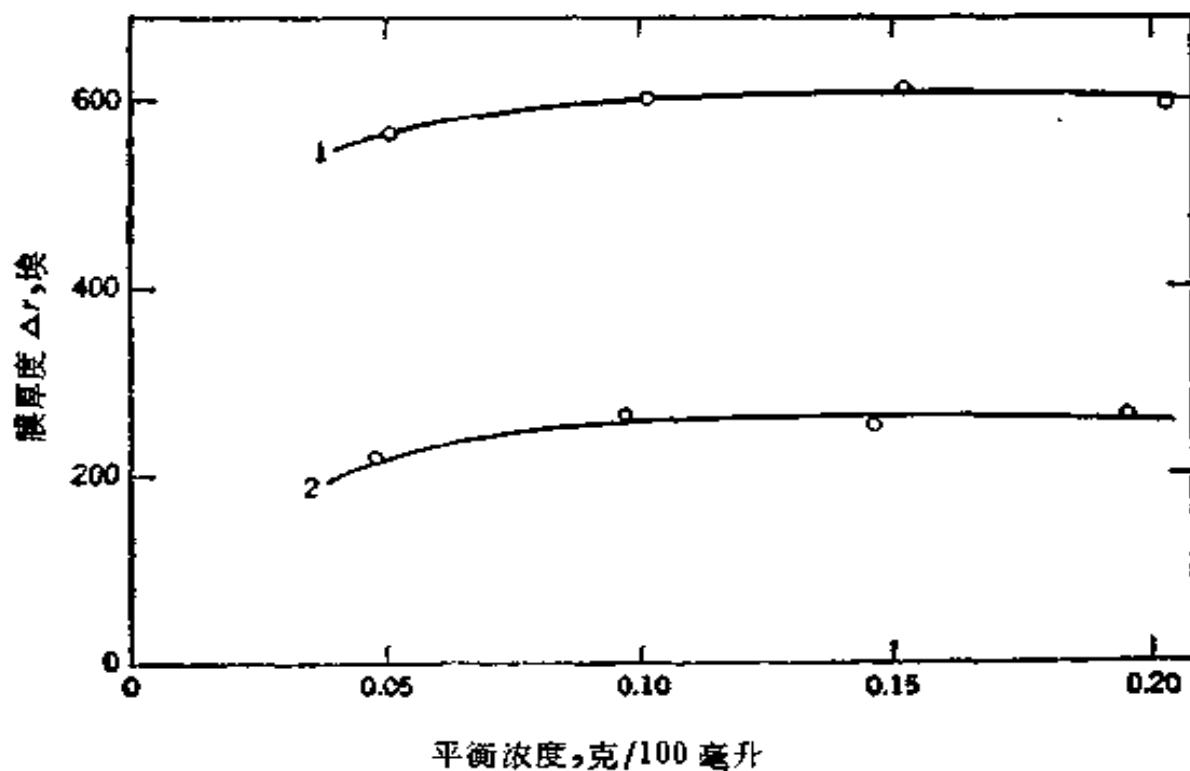


图 IX-5 铁粉自四氯化碳中吸附聚乙酸乙烯酯^[45]
 ● 69°C; ◐ 51°C; ○ 31°C.

应当提醒,高分子吸附的数据很少能代表最后的平衡,在脱附时往往可观察到滞后现象(例如见[36, 45 a]). 残剩的一部分高分子极难脱附,也就是说滞后圈是开放式的,而不是象在毛细凝结体系中那样封闭的 (§ XIV-16). 这是一个颇有意义的情况。倘若吸附达到平衡之后,将溶液以(同一种)纯溶剂稀释或替代,则缓慢发生脱附。但吸附的高分子并非与表面不可逆地结合的! 若将标记的高分子加入平衡混合物,即可与吸附的高分子发生交换。这表示吸附的高分子可为别的高分子所取代,但却不能为溶剂取代。但若以良溶剂代替原来用的不良溶剂,则脱附可以是快的(这里说的良溶剂是指溶剂-高分子有强的相互作用,因此高分子在溶液中有大的盘绕半径;不良溶剂的情形则正相反)(参看 [46])。



(a)



(b)

图 IX-6 (a) 30°C 时 Pyrex 玻璃自苯中吸附聚苯乙烯^[41a]

曲线 1: 高分子分子量为 950,000;

曲线 2: 高分子分子量为 110,000;

(b) 相应的 Δr 值.

§ IX-3 表面积的测定

利用溶液吸附估计表面积的研究,在许多方面的想法都和气体吸附的相似;但因涉及的分子较大,它在表面上的取向和渗入孔中的可能性常不能肯定,因而增加了复杂性。先决的条件是要服从一定的吸附模型,实际上这意味着面积的测定只限于简单的 Langmuir 公式 (IX-5) 可以成立的情况*。将数据按式 (IX-11) 作图,求出常数 σ° ,再自式 (IX-6) 可求出比表面积 Σ ,问题是选择正确的 σ° 值。

在用气体吸附测定比表面的 BET 法中 (§ XIV-5),可合理地采用吸附分子的 van der Waals 面积。再者,由于吸附分子很小,有时甚至是单原子分子,因此表面取向不是主要问题。但在自溶液的吸附中,吸附可能是化学吸附的,也可能是物理吸附的。若是化学吸附,则 σ° 为吸附位的间距所决定;若是物理吸附,则 σ° 更可能是由吸附分子的面积所决定,而吸附分子的面积却又为其特定的取向方式所决定。

因为许多情形下证明脂肪酸分子在表面上是垂直定向的,其密堆排列的分子面积为 20.5 埃²,故可利用脂肪酸的吸附来估算表面积。Smith 和 Hurley^[47] 测定炭黑、Tingle^[48] 测定正电性不很大的金属(亦见 [33])及 TiO₂^[49] 的表面积时皆采用此法。在这些例子中,因涉及到与表面氧或是形成氢键,或是形成盐,故吸附可能是化学吸附的。为避免在第一层顶上形成多层吸附,一般皆用有相当极性的溶剂。尽管如此,所得的表面积仍因所用溶剂的不同而异。采用 $\sigma^{\circ} = 20.5$ 埃²所得之面积值比气体吸附法的结果小;例如 TiO₂ 吸附硬脂酸的结果就是如此^[50] (习题 IX-4)。这可能是因为 σ° 为晶格间距所决定的缘故,也可能是吸附膜排列松散的结果。倘若吸附是多层的,或者吸附分子与金属上的厚氧化层发生反应,那么得出的面积值就可能偏大。在石墨化的炭表面,即 Graphon 上吸附硬脂酸时,等温线虽仍是 Langmuir 型的,但却是物理吸附,分子躺在表面上如图 IX-7 所示^[51]。简言之,采用此法时需加小心,而且应有确切的证据。

第二类常用的吸附质是染料,采用染料是因为可用比色法分析其浓度。

* 即使 Langmuir 公式可以应用于实验结果,也并不表示可用来测定比表面,因为溶剂的吸附是不可避免的,见金积铨,顾惕人,化学学报,32,140(1966)。——译者注

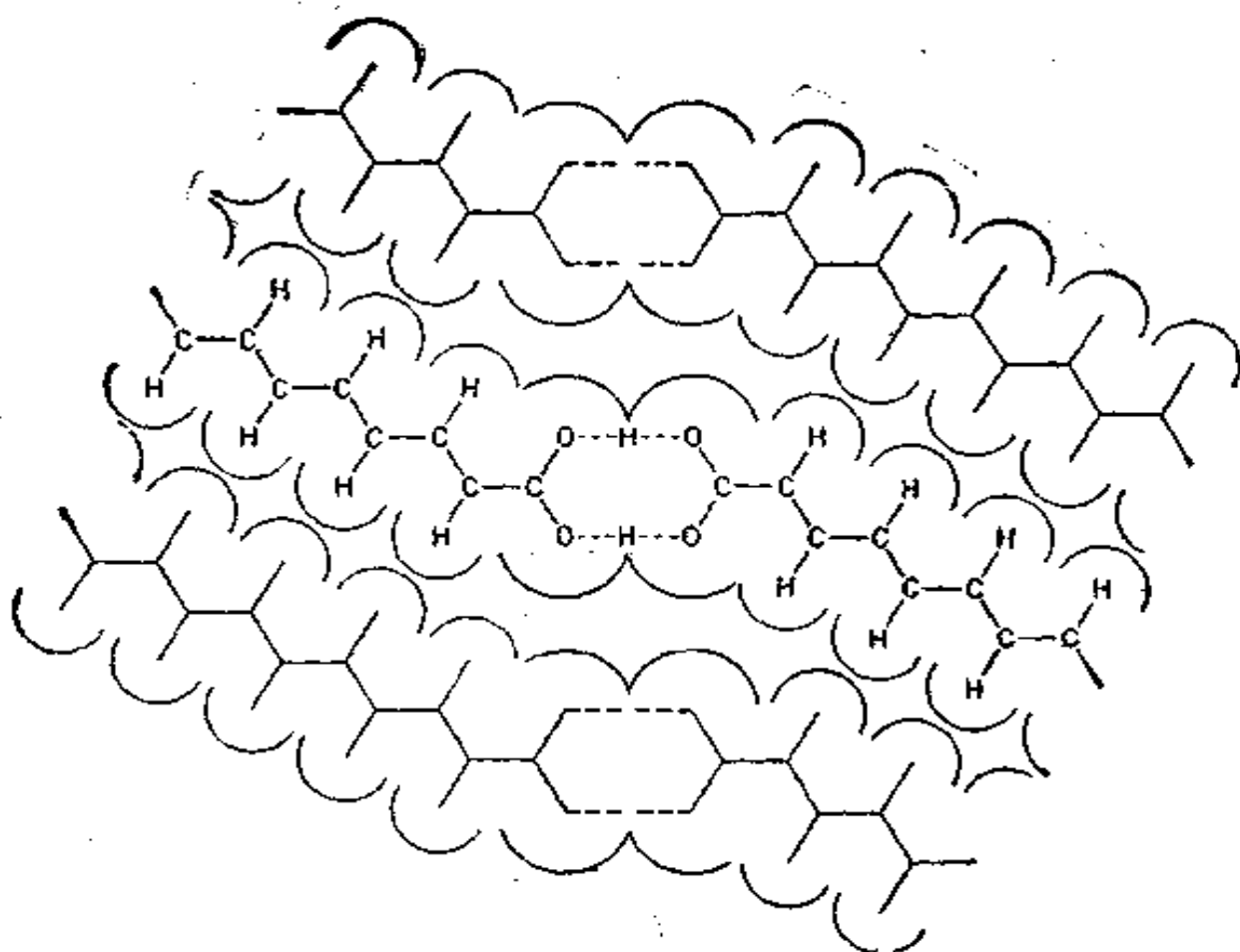


图 IX-7 在石墨化炭表面上硬脂酸吸附分子的排列^[51]

吸附通常服从 Langmuir 公式，但也可以是多层的。例如，Kolthoff 和 Mac-Nevin^[52] 报道硫酸钡上羊毛紫分子面积是 1 米²/毫克，而 Jopling^[53] 发现吸附的染料可高达此量的三倍，这取决于 Ba²⁺ 的浓度（也许还取决于表面电势，因为这种染料分子是离子型的）。Graham^[54] 发现次甲基蓝在 Graphon 上的表观分子面积是 197 埃²，比实际分子面积 175 埃²要大些。但在氧化较多的 Spheron 炭表面上则约为 105 埃²/分子^[55]。Paddy^[56] 曾指出，染料在溶液中和表面上的缔合会引起问题。显然，和脂肪酸法一样，采用染料吸附法时也需加小心。

Giles 等^[57] 曾提出用对硝基苯酚作为测定表面积的吸附质，另外也有采用碘和苯酚测定表面积的^[58]。

有二种颇为不同的方法如下。Everett^[59] 提出一种应用二元液体体系的方法 (§ IX-4)；Schay 和 Nagy^[60] 近来对此法作了评论。表面积也可自荷电界面排斥电荷符号相同的离子而估算出来^[60]。这个方法，将在 § IX-5 中进一步讨论，其令人感兴趣之处是不必推测吸附位或分子的面积。

但一般地说,利用溶液吸附测定表面积虽然实验方便,却不能认为是没有系统误差的。在 §XIII-2 中讨论了如何唯象地定义表面积,可以参考。然而,对指定体系,若用独立的方法加以校正,并使溶液吸附的步骤标准化,则此法用来测定一系列相似材料的相对面积是很有用的。

§ IX-4 二元液态体系的吸附

A. 固体—溶液界面上的吸附

上面的讨论皆限于溶质是很稀的溶液体系,因此吸附并不伴随着溶剂活度任何有意义的变化。自二元液体溶液中吸附时,自纯 A 到纯 B (A 和 B 都是液体) 的整个浓度范围都有变化,情况就不同了,故需更细致的分析。这时所谓的溶质和溶剂之称就没有什么意义了;但为方便起见,在用公式作计算时总是针对一个组分进行的,我们将此组分指定为 2。

在浓溶液中,因密度也是组成的函数,这就使浓度单位的应用不很方便。为此,吸附量虽仍由式(IX-1)定义,但只取其下述形式:

$$n_2^{\text{I}} \text{ (表观)} = n_0 \Delta N_2^{\text{I}} \quad (\text{IX-22})$$

其中符号 I 表示溶液相。按此式规定的吸附量是一种表观吸附量,它并不代表被吸附分子的实际克分子数*。下面将证明,表观吸附量与表面过剩之间有简单的关系。

设 Gibbs 分界面 (§ II-5) 位于固体表面上(假设固体是不溶解的)。则根据定义,表面过剩 Γ_2^{I} 是(习题 8):

$$\Gamma_2^{\text{I}} = \frac{n^{\text{I}}}{\Sigma} (N_2^{\text{I}} - N_2^{\text{I}}) \quad (\text{IX-23})$$

其中 n^{I} 是吸附层的总克分子数, N_2^{I} 和 N_2^{I} 分别为平衡时吸附层和溶液中组分 2 的克分子分数。和前面一样,为了方便假设克分子数皆系对一克吸附剂而言的。式 (IX-23) 可写成:

$$\Gamma_2^{\text{I}} = \frac{n^{\text{I}}}{\Sigma} \left(\frac{n_2^{\text{I}}}{n^{\text{I}}} - \frac{n_2^{\text{I}}}{n^{\text{I}}} \right) \quad (\text{IX-24})$$

* 实际上式 (IX-1) 规定的吸附量也是表观吸附量。但在稀溶液中,表观的吸附量和实际的相差极小,故可将二者等量齐观。——译者注

其中 n_2^s 和 n_2^l 是吸附层和溶液中组分 2 的克分子数。因 $n_2^s + n_2^l = n_2^0$ ，即组分 2 的总克分子数；又 $n^s + n^l = n_0$ ，即体系的总克分子数；故式 (IX-24) 可写成：

$$\Gamma_2^s = \frac{n_0}{\Sigma} (N_1^0 - N_2^l) = \frac{n_0 \Delta N_2^l}{\Sigma} \quad (\text{IX-25})$$

其中 N_2^0 是吸附前组分 2 的克分子分数。

自式 (IX-23)，并注意 $N_1^l + N_2^l = 1$ 和 $n^s = n_1^s + n_2^s$ ，可得式 (IX-25) 的另一形式：

$$\Gamma_2^s = \frac{n_0 \Delta N_2^l}{\Sigma} = \frac{n_2^s N_1^l - n_1^s N_2^l}{\Sigma} \quad (\text{IX-26})$$

指出下面这一点是重要的，即实验测得的或表观吸附量 $n_0 \Delta N_2^l / \Sigma$ ，

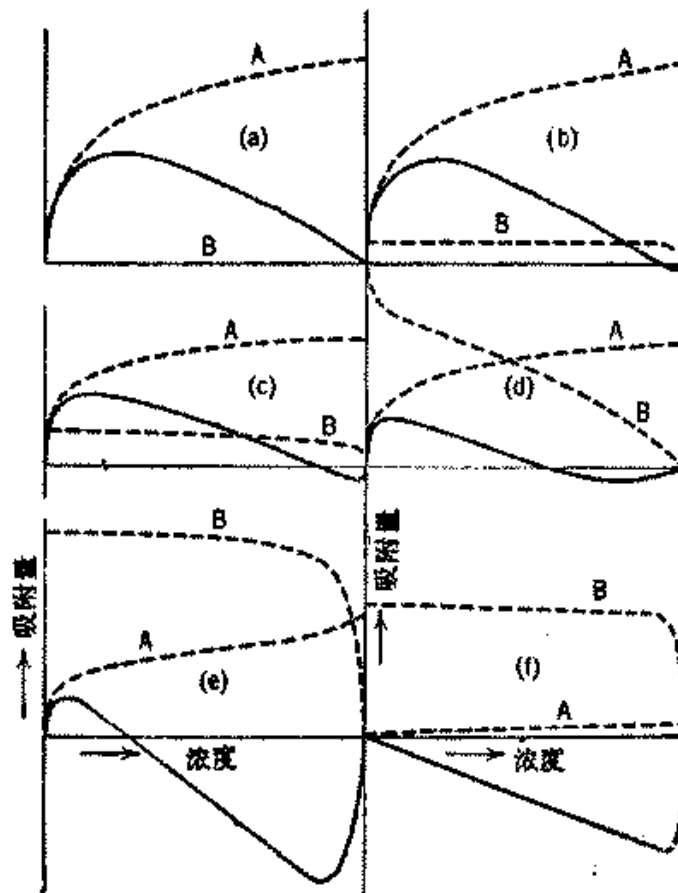


图 IX-8 复合吸附等温线^[61]

--- 各别等温线；
— 组成变化等温线。

虽然它给出 Γ_2^s ，但它并不是吸附层中组分 2 的量 n_2^s 。只有在稀溶液中，即在 $N_2^s \rightarrow 0$ 和 $N_1^s \simeq 1$ 时，表观吸附量才等于 n_2^s 。因此，吸附等温线，即 $\Gamma_2^s - N_2^s$ 图是一种复合等温线，有时也叫组成变化等温线。

式 (IX-26) 表明 Γ_2^s 可看作是组分 1 和 2 的各别吸附等温线之差。上页图 IX-8 表示出各种各别等温线结合而成的复合等温线^[61]。特别是图 IX-8 (a)，它表明，即使组分 1 无吸附时，组分 2 的表观吸附也有极大值[由于式 (IX-26) 中有因子 N_1^s]；在所有其他情况下，组分 2 的表观吸附量在浓溶液中将是负的。

Everett 等^[62]叙述了一种改良的实验步骤以得到 Γ_2^s 量。他们的部分数据示于图 IX-9 中，注意在低温度时 n_2^s 出现负值区。

式 (IX-26) 中的 n_1^s 和 n_2^s 曾用各别的等温线函数代替。例

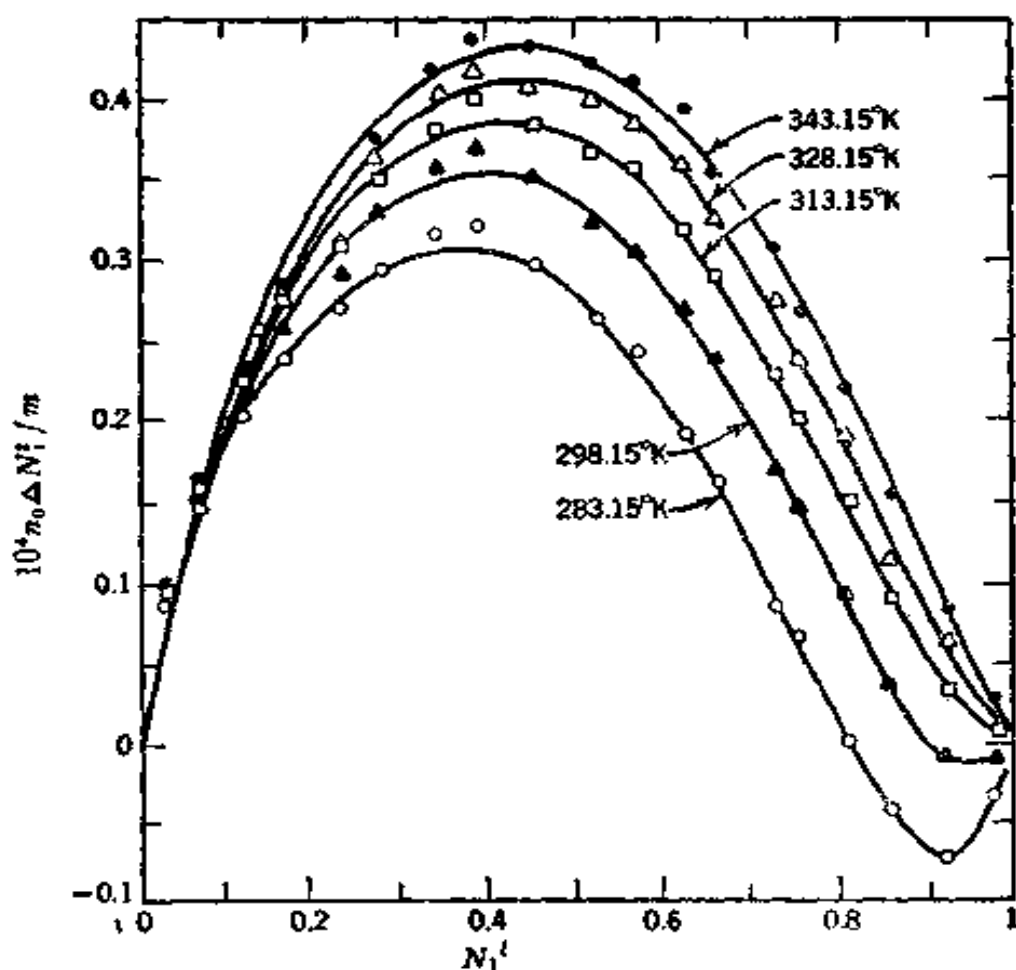


图 IX-9 苯 (1) 和正庚烷 (2) 在 Graphon 上吸附的组成变化等温线或表面过剩等温线^[42]

如 Williams^[61], Bartell 等^[64]就曾将 Freundlich 等温式应用于二个组分。因组分 1 和 2 的各别的等温线各有二个经验常数 [见式 (IX-15)], 故结合之后的公式中有四个可调节的常数。因此虽然通过常数值的调节可使公式与实验吻合, 但却难于对其意义作出说明。

Kipling 和 Tester^[65]提出的方法是更有意义的。他们测定炭上苯和乙醇的各别吸附等温线; 将吸附剂置于与指定溶液成平衡的蒸气中进行吸附, 自吸附剂重量的增加和溶液组成的变化, 可计算各组分在吸附膜中的量。将此各别组分的等温线代入式 (IX-26) 即可算出表观吸附等温线。结果与实验直接测定的很相符, 图 IX-10 就是他们得到的结果。他们还分别单独测定了苯在炭上和乙醇在炭上的吸附等温线, 结果符合气体吸附的 Langmuir 公式 (IX-4):

$$\theta_1 = \frac{b_1 P_1}{1 + b_1 P_1}, \quad \theta_2 = \frac{b_2 P_2}{1 + b_2 P_2} \quad (\text{IX-27})$$

由此可分别求得常数 b_1 和 b_2 。利用这些常数, 并假设不存在空白表面, 即可计算图 IX-10 (a) 中的复合蒸气吸附等温线。对于二种气相组分的顶替吸附, Langmuir 型的公式是(参见 § XIV-3):

$$\theta_2 = \frac{b_2 P_2}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_2} \quad (\text{IX-28})$$

根据他们的假设, 式 (IX-28) 可写成:

$$\theta_2 = \frac{b_2 P_2}{b_1 P_1 + b_2 P_2} \approx \frac{b_2 P_2^\circ N_2^I}{b_1 P_1^\circ N_1^I + b_2 P_2^\circ N_2^I} \quad (\text{IX-29})$$

并将其中的 b_1 和 b_2 看作是与分别自式 (IX-27) 得出的 b_1 和 b_2 一样的。这样计算的结果也与实验一致, 如图 IX-10 (a) 中的虚线所示。

在 § IX-1 中讨论过的 Langmuir 模型可直接应用于式 (IX-23)^[63]。将 N_1 和 N_2 (为了清楚起见, 略去现在已不再必要的右上标符号 I) 代替式 (IX-3) 中的 a_1 和 a_2 , 解 N_2^I (以 $1-N_2$ 代替 N_1) 可得:

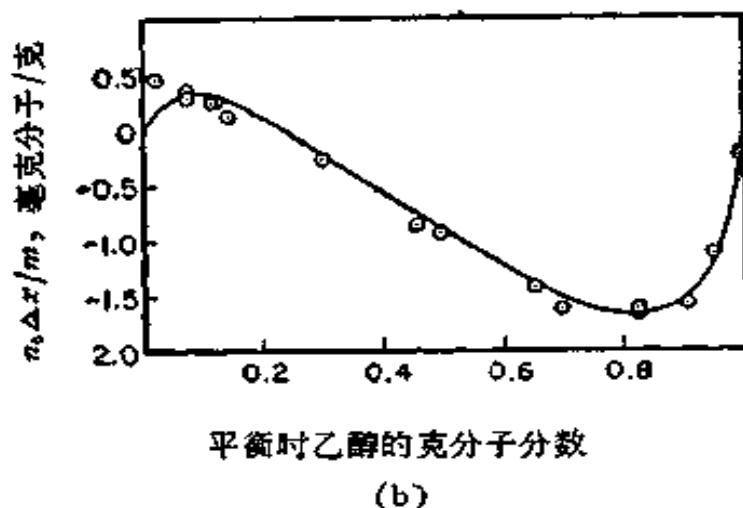
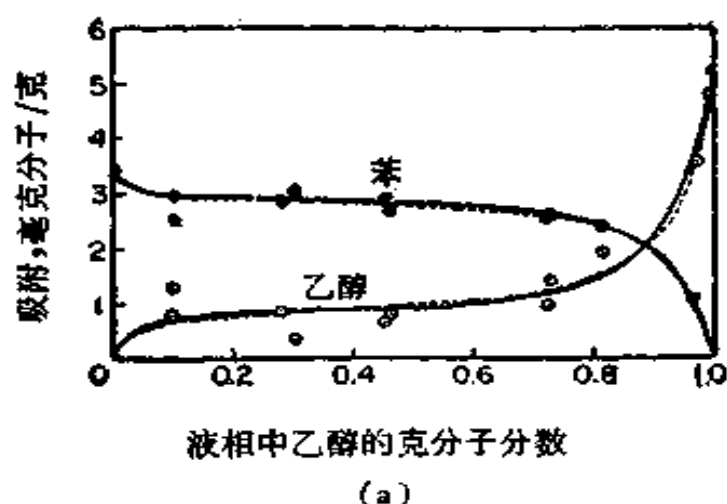


图 IX-10 自二元液体混合物中的吸附与自溶液之饱和蒸气中各别蒸气的吸附等温线的关系^[65]

(a) 各别的混合蒸气等温线;

(b) 自液体混合物吸附时,测定和计算的结果。

$$N_2^s = N_2 \frac{K}{1 + (K-1)N_2} \quad (\text{IX-30})$$

将其代入式 (IX-23), 即得:

$$\Gamma_2^s = \frac{n^s}{\Sigma} \frac{(K-1)N_1N_2}{1 + (K-1)N_2} \quad (\text{IX-31})$$

若用表观吸附量 $n_0 \Delta N_2$, 式 (IX-31) 可写成直线式:

$$\frac{N_1N_2}{n_0 \Delta N_2} = \frac{1}{n^s(K-1)} + \frac{1}{n^s} N_2 \quad (\text{IX-32})$$

这与简单的 Langmuir 公式 (IX-11) 相类似。注意若 $K=1$, 则 $\Gamma_2^s=0$, 也就是说在界面上不发生分级作用。Everett^[3] 发现

式 (IX-32) 可应用于某些体系, 例如 Spheron 6 对苯和环己烷的吸附。

下面介绍一种有意义的发展, 它可以避免假设吸附相中的活度能以克分子分数代替, 若二种吸附分子的大小不同, 则式 (IX-2) 可合理地写成:

$$\frac{\text{溶液中的组分 1}}{\sigma_1} + \frac{\text{吸附相中的组分 2}}{\sigma_2} = \frac{\text{吸附相中的组分 1}}{\sigma_1} + \frac{\text{溶液中的组分 2}}{\sigma_2} \quad (\text{IX-33})$$

其中 σ 代表分子面积 (或体积, 倘若假设吸附相厚度是常数)。式 (IX-3) 即成:

$$K = \frac{a_1^1}{a_1^2} \left(\frac{a_2^2}{a_2^1} \right)^{\sigma_1/\sigma_2} \quad (\text{IX-34})$$

通过应用象式 (II-57) 这样的公式, 以表面张力差表示活度比, 再利用 Gibbs-Duhem 公式和 Gibbs 吸附公式 [式 (II-86) 和 (II-83)], 以及积分:

$$\ln K = -\sigma_1 \int_{a_1=0}^{a_1=1} \frac{\Gamma_2^2}{N_2} d \ln a_1 \quad (\text{IX-35})$$

而将其消去 (见文献 [3, 60, 66])。Schay⁽⁶⁷⁾ 曾作过类似的发展。

图 IX-8 (a) 的等温线在 N_2 大时近于直线, 即:

$$n_0 \Delta N_2^1 = a - b N_2^1 \quad (\text{IX-36})$$

将式 (IX-26) 写成以下形式:

$$n_0 \Delta N_2^1 = n_2^* - n^* N_2^1 \quad (\text{IX-37})$$

(因 $n^* = n_1^* + n_2^*$, $N_1 + N_2 = 1$)。比较式 (IX-36) 和 (IX-37), 可知自斜率 b 可得单分子层容量 n^* 。若知分子面积即可求出表面积 Σ 。此处理假设在直线范围内表面主要为分子 2 所占, 故 n_2^* 近于常数。关于这个问题可参考文献 [58] 和 [59]。

B. 各种界面吸附之间的联系

上面讨论的是固体-溶液界面的吸附, 此外, 溶液-蒸气界面也会发生选择吸附, 在第二章中曾作为 Gibbs 吸附讨论过。还有上面说到过的溶液的混合

蒸气在固体-蒸气界面上的吸附。这三类界面的吸附现象之间有许多有意义的联系。此节的目的是扼要讨论这些联系。

1. 溶液-固体和溶液-蒸气界面。在上节中,表面过剩量 Γ_2^s 是规定分界面位于固体表面上的,分界面的另一种定位法是位于靠近表面的溶液相中某处,以使组分 1 的表面过剩为零。这样规定的表面过剩是 Γ_2^l , 其优点在 § II-5 中已讨论过。

表面过剩 Γ_2^l 是表面区中组分 2 过剩的克分子数,也就是表面区和含同克分子数组分 1 的体相溶液相比时,组分 2 的过剩,即

$$\Sigma \Gamma_2^l = n_2^s - n_1^s \frac{N_2}{N_1} = n^s \left(N_2^s - \frac{N_1^s N_2}{N_1} \right) \quad (\text{IX-38})$$

或

$$\Sigma \Gamma_2^l = \frac{n^s}{N_1} (N_2^s - N_2) \quad (\text{IX-39})$$

故

$$\Gamma_2^l = \frac{\Gamma_2^s}{N_1} = \frac{n_0 \Delta N_2}{\Sigma N_1} \quad (\text{IX-40})$$

将式 (IX-40) 代入式 (IX-31), 得:

$$\Gamma_2^l = \frac{n^s}{\Sigma} \frac{(K-1)N_2}{1 + (K-1)N_2} \quad (\text{IX-41})$$

注意,当 $N_2 \rightarrow 1$ 时, Γ_2^l 并不趋于 0; 这一性质在 § II-5 中讨论溶液-蒸气界面时曾指出过。参考该节可得:

$$N_1 \Gamma_2^l = \Gamma_2^s = \Gamma_2^N \quad (\text{IX-42})$$

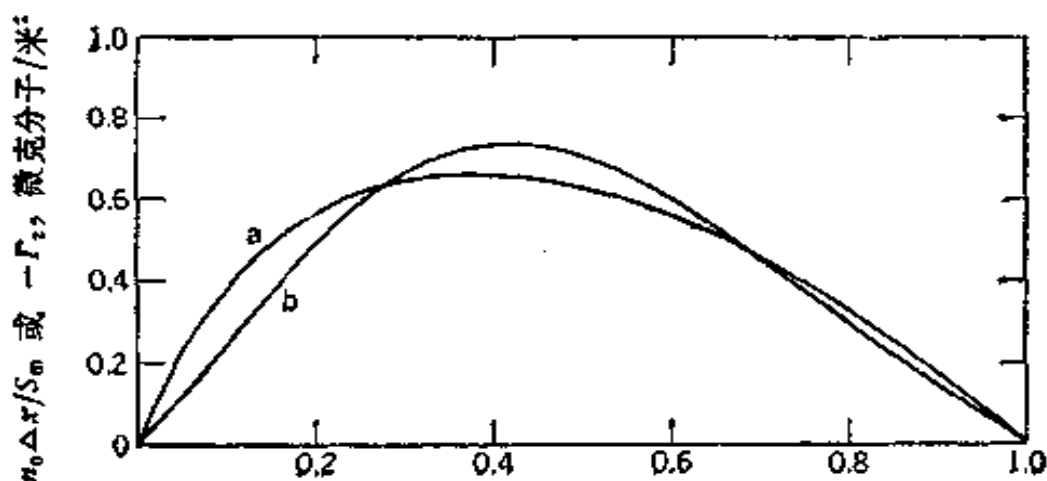
式 (IX-38) 与式 (II-123) 是一致的, 将其与 Gibbs 公式 (II-85) 结合, 可得:

$$\pi_{\text{SL}_{12}} = \gamma_s - \gamma_{\text{SL}_{12}} = \frac{RTn^s}{\Sigma} \ln[1 + (K-1)N_2] \quad (\text{IX-43})$$

此式与 Szyszkowski 公式 (II-67) 相类似, 只是在后者以克分子分数而不是以克分子/升表示组成的单位时应以 $(K-1)$ 代替常数 $1/a$ 。

这样就可能将固体-溶液界面的 K 与溶液-蒸气界面的进行比较。例如前曾指出 Spheron 6 对苯-环己烷的吸附服从式 (IX-32), 其 $K_{\text{SL}_{12}}$ 为 6.8⁽³⁾, 有利于环己烷的吸附; 自相应的溶液-蒸气界面数据⁽⁴⁾ 可得 $K_{\text{L}_{12}\text{v}}$ 约为 11; 其中 K 的右下标为表面界面的类型。这表明二种界面皆选择吸附环己烷, 不过炭-溶液界面的吸附选择性较小些。

略为不同的处理是结合应用式 (II-58), 可得



吡啶 (曲线 a) 或环己烷 (曲线 b) 在液相中的克分子数
图 IX-11 环己烷-吡啶(氮己环)体系的表面过剩等温线^[17]

a 在液体-Graphon 界面;
b 在液体-蒸气界面.

$$K_{SL_{12}} = \frac{N_2^s N_1}{N_1^s N_2} = \exp\left[(\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2}) \frac{\sigma^0}{kT}\right] \quad (\text{IX-44})$$

其中 γ_{SL_1} 和 γ_{SL_2} 是纯液体-固体的界面张力, σ^0 是一个分子的面积, 并假设二种分子的面积是相等的. 对溶液-蒸气界面, 类似的公式是:

$$K_{L_{12}V} = \exp\left[(\gamma_{L_1V} - \gamma_{L_2V}) \frac{\sigma^0}{kT}\right] \quad (\text{IX-45})$$

倘若液体不润湿固体, 则利用 Young 和 Dupré 公式 (VII-18), 可得:

$$(\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2}) = (\pi_{S_2V}^0 - \pi_{S_1V}^0) + (\gamma_{L_2V} \cos \theta_1 - \gamma_{L_1V} \cos \theta_2) \quad (\text{IX-46})$$

由此可计算 $K_{SL_{12}}$. 另外, 利用式 (VII-39) 定义的 l , 可得:

$$(\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2}) = (\gamma_{L_2} - \gamma_{L_1}) + (l_{SL_2} - l_{SL_1}) \quad (\text{IX-47})$$

无论液体是否润湿固体, 式 (IX-47) 皆可应用. 作为一种近似, 可将 $(l_{SL_2} - l_{SL_1})$ 略去, 由此可得:

$$K_{SL_{12}} = \frac{l}{K_{L_{12}V}} \quad (\text{IX-48})$$

采用 Langmuir 模型, 则在固体-溶液界面上的 Γ_2^s 服从的公式与在溶液-蒸气界面上 Γ_2^N 服从的形式相同 [式 (IX-42)]. 因此式 (IX-48) 暗示在固体-溶液界面上的吸附等温线 (Γ_2^s 对 N_2 作图) 应与溶液-蒸气界面上的吸附等温线 (Γ_2^N 对 N_2 作图) 相重叠. 图 IX-11 是 Kipling^[17] 的结果, 证明这一近似的倒数关系与事实相符.

3. 固体-溶液和固体-蒸气界面. 式 (IX-31) 可写成另一形式:

$$\theta = \frac{(K-1)N_1N_2}{1+(K-1)N_2} = \frac{(K-1)N_1N_2}{N_1+KN_2} \quad (\text{IX-49})$$

或

$$\theta = \frac{KN_2}{N_1+KN_2} - N_2 \quad (\text{IX-50})$$

式 (IX-50) 右边第二项的出现是因为在计算固体-溶液界面的吸附时, 只是根据溶液组成不变地达到界面而求出的过剩量; 也就是说若 $K=1$, θ 必为零。在其他方面, 式 (IX-50) 与式 (IX-29) 一样, 由此可得:

$$K = \frac{b_2 P_2^0}{b_1 P_1^0} \quad (\text{IX-51})$$

其中 P_1^0 和 P_2^0 是纯液体的蒸气压。利用这个方法, Kipling 和 Tester 能够自各别的单纯蒸气吸附等温线算出固体-溶液的复合吸附等温线, 如图 IX-10 的结果即是。

由此可见, 利用固体-蒸气界面上各别的蒸气吸附等温线知识, 通过式 (IX-48), 还可计算溶液-蒸气界面的吸附。这样, 利用 Langmuir 理想溶液模型, 就可以由任何一种界面的吸附性质估计另外二种界面上的吸附性质。当然, 这种计算的结果不会是严格正确的。

C. 固体-溶液界面上的吸附热

关于溶液在固体上的润湿热研究很少, 但有二个例子暗示这类性质是相当理想的。Young 等^[63]研究 Graphon-丁醇水溶液体系, 在很低浓度时丁醇的单分子层吸附即已完成。他们直接根据吸附的研究测定 θ_b (丁醇的表面覆盖度) 与浓度的关系。再根据 θ_b , 将溶液的浸湿热按比例分摊为 Graphon 在丁醇和水中的浸湿热 (分别为 111 和 32 尔格/厘米²)。假设吸附膜中每个组分只和与其接触的表面相互作用, 而各组分之间互不影响, 即:

$$q_{\text{浸湿}} = N_1 q_1 + N_2 q_2 \quad (\text{IX-52})$$

其中 $q_{\text{浸湿}}$ 是在溶液中的浸湿热, q_1 和 q_2 分别代表在二纯液体中的浸湿热。对此按比例分摊而算出的 $q_{\text{浸湿}}$, 加上利用体相溶解热数据可以求出的、丁醇自其水溶液浓缩为界面溶液时因组成变化而引起的热效应之后, 他们发现如此求得的浸湿热与实验值符合得很好。

现以数字作为说明。自溶液吸附数据, 知丁醇水溶液浓度为 0.3 克/100 毫升时 $\theta = 0.5$ 。丁醇的溶解热约为 25 卡/克。丁醇的分子面积取为 40

埃²,相当于 3×10^{-8} 克/厘米²或在 $\theta = 0.5$ 时的 1.5×10^{-8} 克/厘米²。把这么多丁醇分子自溶液中取出约需 15 尔格,此溶液与 Graphon 的相互作用热为 $(111+32)/2^*$ 或 72 尔格;由此可算出净浸湿热约为 57 尔格/厘米²,与实验测定值接近。类似的方法也已颇有成效地应用于苯-环己烷-炭的体系^[70]。这类计算的成功暗示在混合表面相中吸附物与吸附物之间并无重要的相互作用。

利用式 (IX-35) 可自图 IX-9 计算 K 与温度的关系,这是一条更基本的不同路子。以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图求出的热焓量应当等于 Graphon 在苯中和正庚烷中的浸湿热之差。浸湿热之差的实验值是 2.4×10^{-3} 卡/米²,用上法求出的是 2.6×10^{-3} 卡/米²^[62],可以认为二者没有可察觉的差别。

§ IX-5 电解质的吸附

吸附剂与电解质的相互作用可以取几种形式之一。下面将简短讨论某些形式。例如电解质可以作为整体被吸附,这种情形和分子的吸附相似。但是,更经常出现的真实情况是某种离子被强烈吸附,而另一种符号相反的离子形成扩散(或次要)层。表面可能是极性的,其电势为 ψ ,则可以用 Stern 模型 (§ IV-3) 处理主要吸附 (primary adsorption); 或者,吸附作用还可能涉及扩散层中的离子交换。

在离子交换剂的情形中,主要吸附的离子处在高分子的骨架中,并被化学键合;而交换则发生在扩散层中的离子之间。下面考虑各种类型的一些例证。

A. Stern 层吸附

荷电表面上同时涉及静电力和化学力的吸附作用曾在联系其他问题时作过一些讨论。这里将把这些例证和另外增添的资料一起作一个简要的评述。Stern 公式 (IV-18), 可写成更类似于 Langmuir 公式 (IX-10) 的形式:

* 原文为 $(113+32)/2$, 已改正。——译者注

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_2 \exp \frac{ze\phi + \phi}{KT} \quad (\text{IX-53})$$

其作用是把吸附自由能或近似地是吸附能 Q 看作是静电力和化学力的共同贡献。

在讨论离子对 ζ 电势的影响 (§ IV-8)、电毛细现象 (§ IV-9)、电极势 (§ IV-10) 和电解质对荷电单分子层的影响 (§ III-14) 等问题时皆曾涉及 Stern 层吸附。特别在离子晶体吸附电解质时更是这样。这方面已积累了大量工作，这不仅因为它对分析化学中沉淀的纯度有重要意义，而且也因其在胶体化学中的聚沉和其他过程中起着重要的作用。

例如 Weiser^[71] 研究硫酸钡对各种离子的吸附，结论是影响吸附的主要因素是离子所成钡盐的溶度而不是离子的电荷。Paneth, Hahn 和 Fajans 研究这类吸附得出的结论是：若离子能与晶体点阵中相反符号的离子形成难溶或弱解离的化合物，则此种离子易为此晶体强烈吸附^[72]。由此可见，这类吸附主要是由式 (IX-53)* 中的 ϕ 而不是 ψ 所控制的。

在离子晶体上的吸附常因陈化效应而复杂化。通常新生沉淀的表面积随着时间的延长而逐渐缩小，这是和边、角和其他高能点数目减少所引起的比表面能降低相一致的。Kolthoff 等^[73] 在这方面有过细致的研究。

其次，即使在特殊的化学相互作用不重要时，中性分子也可因双电层而被吸附。在讨论图 IV-3 时曾提到过，在二个荷电板之间溶剂的渗透压会降低。因此，与体相溶液的平衡可通过外边的离子强度而变化。这种效应的一个典型例子是，蒙脱土(图 IX-16, 层状硅酸铝)的内层间隔与外边的离子强度关系很大，在稀电解质中此间隔约为 19 埃，而在 1—2 M 的 1-1 电解质中即降至约 15 埃^[74]。唯象地，水的强烈吸附会因加入电解质而被抑制。

倘若特殊的化学相互作用(例如溶度)不占支配地位，则离子

* 原文为 (IX-51)，已改正。——译者注

的吸附在很大程度上将取决于其电荷。这是早期结论的^[75]一个基础。此结论说：溶胶对离子的吸附作用随离子的电荷而增大，吸附的多少反过来又决定离子聚沉溶胶的能力，这也说明了与此有关的说法：离子的电荷越多，则聚沉溶胶的能力越大。这也就是在 § VI-4C 中讨论过的 Schulze-Hardy 规则。

往往化学的和电的相互作用都是重要的。例如，Connor 和 Ottewill^[76] 的结论是：长链季铵离子在橡胶质点上的吸附开始时在很大程度上是静电的。因表面上有羧基，故一开始是带负电的。在图 IX-12 中的等温线的弯曲部位，这些表面电荷已被中和（质点的电泳方向相反了），而进一步的吸附是由于烷烃链为表面所吸引。在最高浓度时，可能发生了某种缔合作用。Fuerstenau 等^[77] 提出在这类体系（他们的一个独特的体系是十二烷基苯磺酸钠在

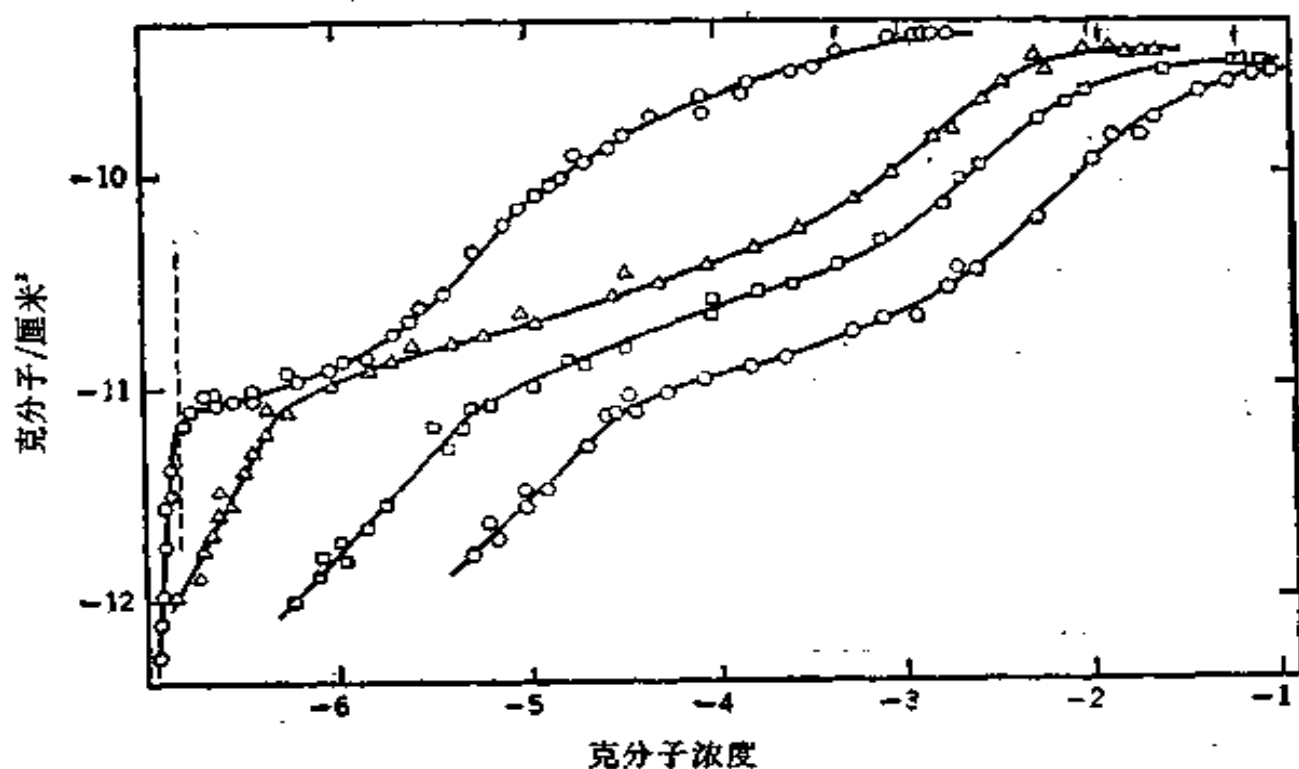


图 IX-12 在 $10^{-3} M$ KBr 溶液中， $pH = 8$ 时，橡胶-G 质点上的吸附等温线^[76]

- 十六烷基三甲基铵离子；
- △- 十二烷基三甲基铵离子；
- 十烷基三甲基铵离子；
- 八烷基三甲基铵离子。

箭头指示 cmc 值，垂直虚线表示在十六烷基三甲基铵离子的情况下，电荷符号改变的位置。

氧化铝上的吸附) 中表面聚集作用会形成半胶团 (hemi-micelles)。这是针对胶态电解质溶液超过一定浓度(即 cmc, 临界胶团浓度, 见 § XI-5) 时形成的胶团形式而言的; 既然有理由设想会发生表面缔合, 则就产生了其结构是否与溶液中的胶团相似的问题。

通过电泳可以测定吸附作用对于吸附剂质点上电荷的影响, 并可以 ζ 电势的变化来表示。图 IX-13 表明, 石英吸附了烷基铵离子, 最终可使 ζ 电势降到零。和 Traube 规则的情况相似 (§ IX-1B), 倘若给出 ζ 电势所要求的浓度主要为式 (IX-53)* 中的 ϕ 所决定, 则可预期实验应得出 $\log C_2$ 与链长成线性关系。进一步, 设 n 是链长, 自斜率 $(\partial \ln C_2 / \partial n)_{\zeta=0}$ 得出的能量增值约为 600 卡/CH₂, 大致与水-空气界面的一样 (§ II-7D)。Fuerstenau 将其解释为表面缔合或形成“半胶团”的证据。

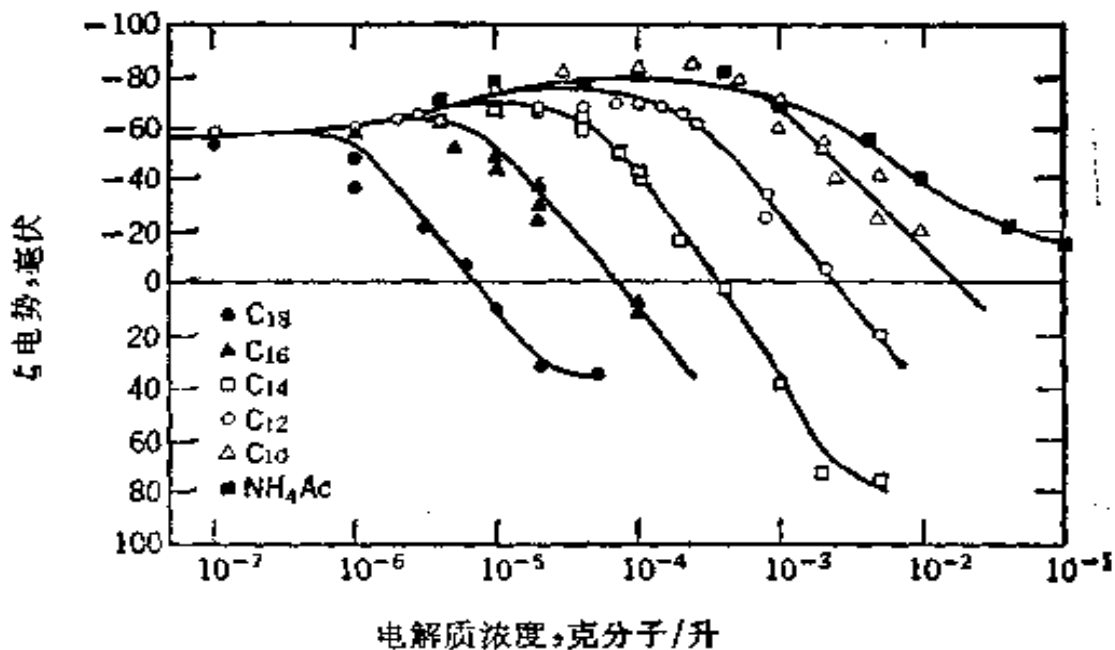


图 IX-13 在乙酸烷基铵和乙酸铵溶液中碳氢链长对石英 ζ 电势的影响^[79]

表面电荷可以被决定电势的离子所控制或固定。表 IX-1^[79] 列出了决定电势的离子和使矿物表面呈零电荷时的离子浓度。对很多矿物而言氢离子(或氢氧离子)是决定电势的, 如氧化物、硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐等。在这些场合下, 表面活性剂离子的吸附与

* 原文为式 (IX-51), 已改正。——译者注

表 IX-1 决定电势的离子及其零电荷点^[79]

材 料	决定电势的离子	零 电 荷 点
氟化磷灰石, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	H^+	pH 6
羟基化磷灰石, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	H^+	pH 7
氧化铝, Al_2O_3	H^+	pH 9
方解石, CaCO_3	H^+	pH 9.5
萤石, CaF_2	Ca^{2+}	pCa 3
重晶石(合成), BaSO_4	Ba^{2+}	pBa 6.7
碘化银	Ag^+	pAg 5.6
氯化银	Ag^+	pAg 4
硫化银	Ag^+	pAg 10.2

pH 密切相关, 图 IX-14 是一个例子, 这类性质在浮选中有重要

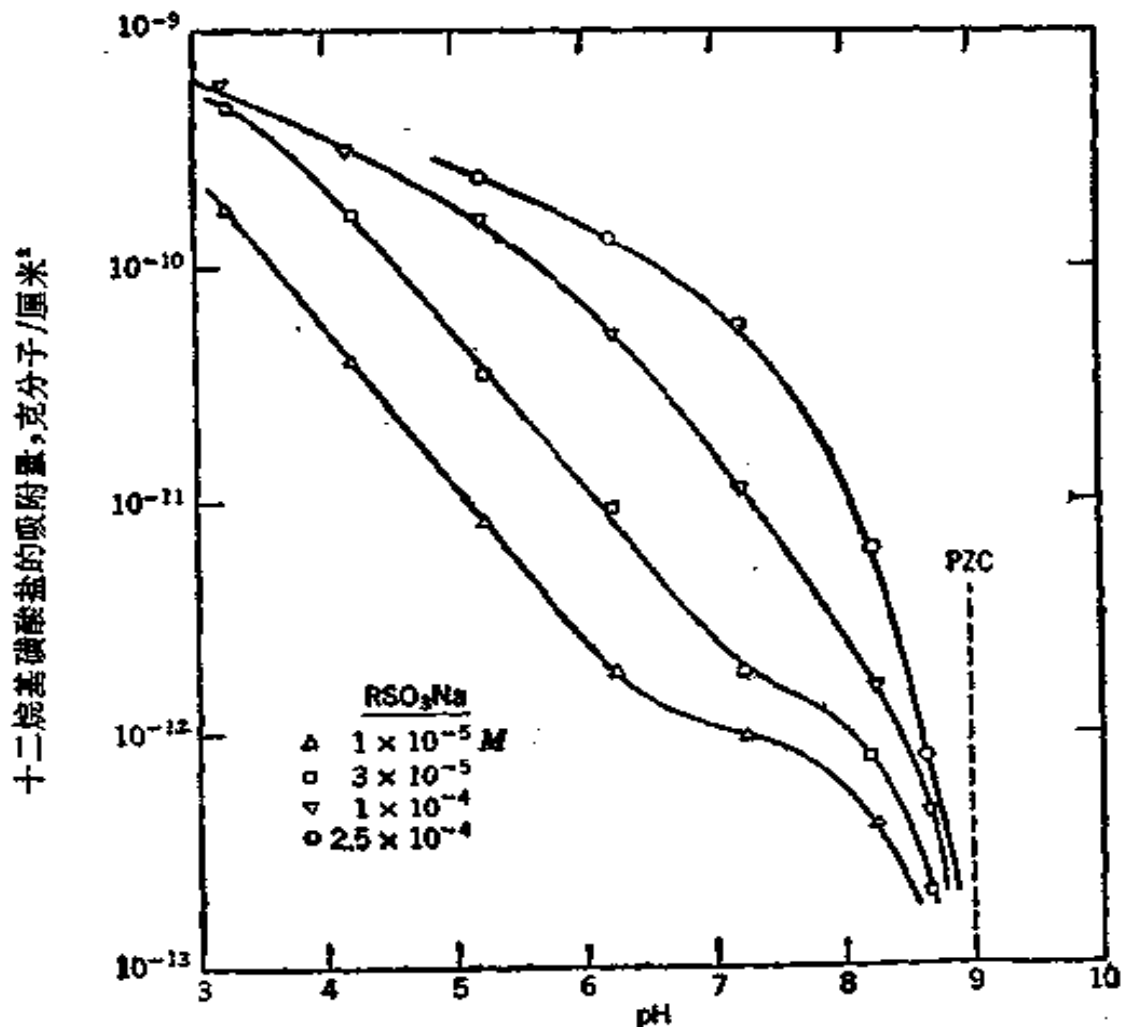


图 IX-14 在 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ NaCl 溶液中十二烷基硫酸钠在氧化铝上的吸附与 pH 的关系^[79]

的应用,这还将在 § XI-4 C 中作进一步的讨论。

在电化学中,电解质在金属上的吸附是重要课题。曾经报道用椭圆光度法研究各种阴离子在 Ag、Au、Rh 和 Ni 电极上的吸附作用,但因电荷对金属光学性质的影响使其解释复杂化了⁽⁸⁰⁾。

B. 从负吸附求表面积

双电层理论的一种有意义的应用是从离子被固-液界面的排斥程度估计表面积,这些离子与在界面上的离子具有同样的电荷。根据式 (IV-2) 和如图 IX-15 所说明的,在靠近带负电的界面处负离子的浓度应降低。由于这种排斥的结果,溶液浓度在与固体平衡时应自 n_0 增至 n_0' 。自物料平衡,可得:

$$\omega \Gamma^- = V \Delta n_0 \quad (\text{IX-54})$$

其中 ω 是加到体积为 V 的溶液中的固体表面积, Γ^- 是负离子的表面(负)吸附量, $\Delta n_0 = n_0' - n_0$ 是浓度的增加。

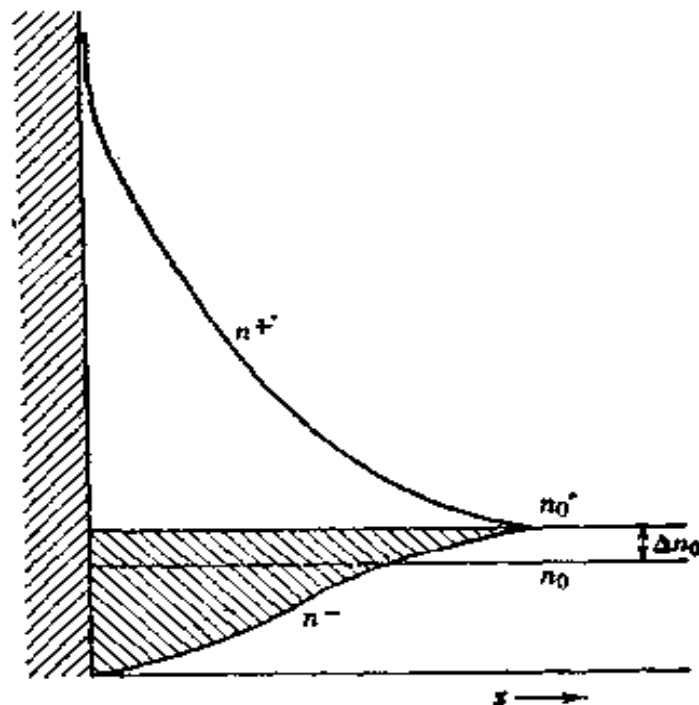


图 IX-15 在不带电的表面上离子的分布 (n_0) 和在带负电荷的表面上并假设 ψ_0 很大时离子的分布⁽⁸⁰⁾

由图中所示的阴影面积所给出的负吸附为:

$$\Gamma^- = \int_0^{\infty} (n_0^- - n^-) dx \quad (\text{IX-55})$$

若以相应的式 (IV-2) 代替 n^- ，并利用式 (IV-11) 以 $d\phi$ 来表示 dx ，即得最后的表示式。Van den Hul 和 Lykiema^[60] 将结果简化，得出对于 20°C 时 1-1 电解质水溶液的近似公式为：

$$\mathcal{A} = 0.52 \times 10^9 V \Delta n_0 / \sqrt{n_0'} \quad (\text{IX-56})$$

其中 V 以厘米³表示，浓度以克分子/厘米³表示。此法曾成功地用来测定 AgI (悬浮液) 的表面积；通过加入适当浓度的 Γ^- 离子，可满足所需要的假设，即 ϕ_0 为常数 (且很大)。

负吸附法是 Schofield^[81,82] 所创用的，他假设固体具有恒定的表面电荷，得到了和上面相似的公式。按此假设，此法特别适合于沸石和粘土这些电荷象是由于分开的荷电位置引起的样品。Edwards 和 Quirk^[83] 最近利用氯离子排斥作用测定了蒙脱土的 \mathcal{A} 。

C. 反离子吸附——离子交换

由于离子或离子基团束缚于晶格中而具有荷电位置的固体是一类十分重要的吸附剂。例如在蒙脱土中，组成层状结构的 SiO 四面体单元与由氧和羟基配位的 Al^{3+} 的八面体共角，如图 IX-16 所示。在酸度不太强的溶液中，并因层状结构的膨胀效应，有可能发生与质子的阳离子交换。这种膨胀可以用离子强度对双电层排斥作用的影响来解释 (见 § VI-4B 及文献 [85])。

硅酸铝可看成是硅氧四面体的骨架，其中有些硅为铝所取代；由于电中性的要求，因此还含有羟基 (也就是质子) 或其他阳离子。已知其结构变化多端，其中有些具有三维骨架的结构是多孔性的，足以显示其有与层状结构类型相同的膨胀现象和离子交换性质。沸石即属此类，它无论是用作离子交换剂还是用作气体吸附剂，皆已得到广泛的研究 (例如见文献 [86, 87])。

有机离子交换剂在 1935 年开始出现，现时可利用的已有许多种了。最初出现的是混有各种天然酚成分的酚-甲醛高分子，而现时更普遍的是各种聚苯乙烯高分子。其阴离子 RSO_3^- ，是通过磺

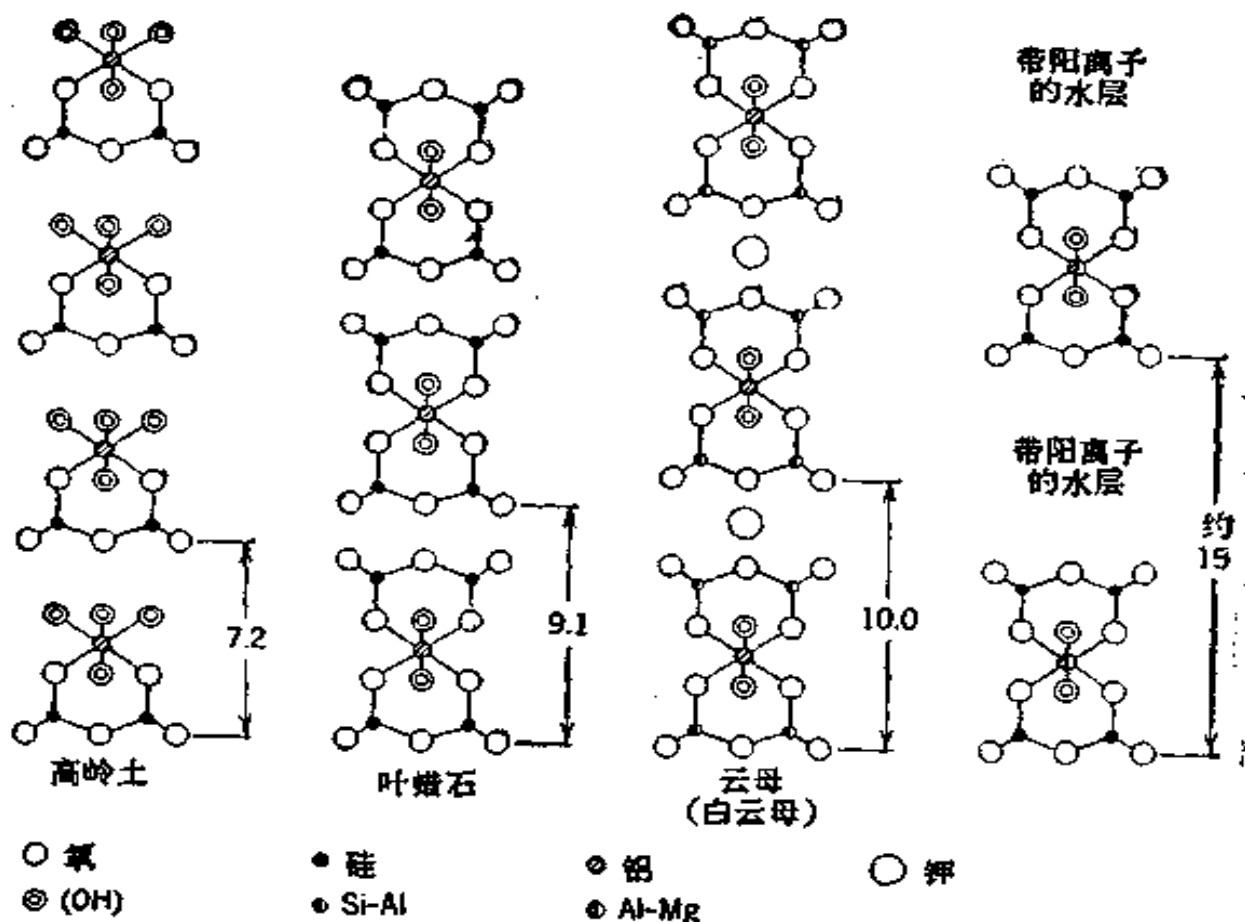


图 IX-16 粘土、叶蜡石和云母的层状结构^(*)

化高分子而引入的,它有足够的酸性,以致能在相当强的酸性溶液中仍能发生离子交换。交换剂的性质可通过磺化程度和交联度加以控制。通过引入其他阴离子基团,如 RCOO^- , 可以改变选择性。具有 RNH_2 基团的阴离子交换剂也有广泛的应用。对于这类交换剂,加入酸会形成 RNH_3^+X^- , 因而使阴离子能与 X^- 发生交换。

无论自动力学或平衡的角度,离子交换所涉及的问题都并不只是纯粹的表面化学问题。例如,交换的表示式是:



其中 R 代表交换剂骨架, A 和 B 是交换的离子。AR 和 BR 中心是分布在全部分交换剂相内的,故可将其看成是一个非理想溶液。若

* 原文为 RCCO^- , 已改正。——译者注

以克分子分数表示浓度,这时一般需引入活度系数校正;或将交换剂相基本上当作浓电解质溶液来处理,此时用体积浓度,但仍需以活度系数校正. 对非理想状态可自以下的考虑入手,即将交换剂看作是可渗透的介质,阳离子可以透过,而 R 或晶格离子不能透过,故此离子交换就象是 Donnan 平衡 (§ IV-11 C),这样就能对发生的膨胀效应得到特殊的认识.

离子交换的速度一般由扩散过程决定;决定速度的步骤可以是穿过溶液边界膜的扩散作用,或是在交换剂基底中的扩散^[88]. 由于电中性的限制控制着各种离子的流动,而使整个问题复杂化了^[89,90].

离子交换吸附和色谱的领域极为庞大,这里只是简略地总结一下. 有兴趣的读者可参考文献 [91—94]*,其中包括有代表性的专题讨论和评论文章.

§ IX-6 习 题

1. 参照式 (IX-1), 证明 $\sum n_i = 0$, 假如加和是包括溶液所有组分在内的.

2. 一种商品吸附剂 Vulcan R 对于 Aerosol OT** 的吸附服从 Langmuir 公式^[91]. 以 C/x 对 C 作图成直线, 其中 C 以毫克分子/升表示, x 以毫克分子/克表示. $C = 0.5$ 时, C/x 为 100; 直线基本上通过原点. 试计算以毫克分子/克表示的饱和吸附量.

3. 有人曾研究了炭自甲苯溶液中吸附分子量为 300,000 的聚苯乙烯. 所用的炭之比表面为 120 米²/克, 此高分子的饱和吸附量为 33 毫克/克炭. 在分子浓度为 0.1 毫克/毫升时的吸附量为 28 毫克/克炭. (a) 设吸附服从 Langmuir 公式, 试计算 Langmuir 公式中的 b . (b) 应用式 (IX-20), 假设 $\nu = 50$, 计算常数 b . (c) 根据 (a) 和 (b) 的结果分别计算并绘出全等温线, 并指出为区别二者所要求的实验精确度. (d) 试计算在饱和吸附时 1 克炭上吸附的高分子之分子数目.

4. 以 Spheron 6 自多种溶剂中吸附硬脂酸, 得结果如下:

* 原文为 [74—77], 疑有误, 已改正. ——译者注

** Aerosol OT 是二辛基磷基琥珀酸钠. ——译者注

溶 剂	吸附量,毫克分子/克	
	$N_2 = 0.001$	$N_2 = 0.004$
环己烷	0.030	0.050
乙 醇	0.015	0.025
苯	0.008	0.010

假设 Langmuir 公式可以应用, 试计算各种情形下 Spheron 6 的表观比表面。说明计算时所作的其他假设, 并讨论结果的意义。

5. 今有次甲基蓝水溶液 100 毫升, 浓度为 1.5 毫克染料/升, 在某波长时其光密度(或克分子吸收)为 0.65。将此溶液与 25 毫克炭同摇, 平衡后上层清液的光密度为 0.20。试估计此炭的比表面。

6. 今测得某钢粉样品自正己烷溶液中吸附硬脂酸的结果如下:

浓度,毫克分子/升	吸附量,毫克/克	浓度,毫克分子/升	吸附量,毫克/克
0.01	0.786	0.15	1.47
0.02	0.864	0.20	1.60
0.04	1.00	0.25	1.70
0.07	1.17	0.30	1.78
0.10	1.30	0.50	1.99

试解释此体系的性质, 并计算钢粉的比表面。

7. 自溶液中吸附染料的方法可用来估计粉末固体的表面积。设若以 1 克骨炭与起始浓度为 $10^{-4} M$ 的 100 厘米³次甲基蓝溶液平衡, 最后染料的浓度为 $0.6 \times 10^{-4} M$; 若以 2 克骨炭作此实验, 最后染料的浓度为 $0.4 \times 10^{-4} M$ 。

假设染料的吸附服从 Langmuir 公式, 试计算骨炭的比表面(米²/克)。在单分子层中次甲基蓝的分子面积可取为 65 埃²。

8. 试导出式 (IX-23)。

9. 蒸气 A 和 B 在某固体上的吸附皆服从 Langmuir 公式 (IX-27)。覆盖一半表面时, 蒸气 A 和蒸气 B 的压力分别为 5 和 2 毫米汞柱; 温度是 25°C。纯 A 和纯 B 的液体之蒸气压分别为 75 和 50 毫米汞柱。试计算并绘出 (a) 此二蒸气的各别蒸气吸附等温线, (b) 将固体与不同组成的溶液(自纯 A 至纯 B)之蒸气相成平衡, 求蒸气吸附复合等温线中各组分的吸附, (c) 自 A 和 B 的溶液中表观吸附的吸附复合等温线。假设体相溶液、界面层和蒸

气皆是理想的。

10. 异辛烷-苯混合物的表面张力如图 II-8 (a) 所示, 若 σ 取为 112 埃²/分子, 则可很好地服从式 (II-60)。试计算溶液-空气界面上的 $\Gamma_2^N - N_2$ 图, 其中 2 指苯。相似地, 再计算溶液-固体界面上的 $\Gamma_2^S - N_2$ 图, 设式 (IX-45) 对此固体可以应用。

11. 今以 Spheron 6 自苯-环己烷溶液吸附, 以 $N_1 N_2 / n' \Delta N_2$ 对 N_2 (环己烷是组分 2) 作图, 得到一条斜率为 2.3、截距为 0.4 的直线。(a) 计算 K , (b) 取分子面积为 40 埃², 试计算 Spheron 6 的比表面, (c) 作组成变化的吸附等温线。

12. Kipling^[17] 给出苯-丁醇在 Graphon 和 Spheron 6 上各别组分的复合蒸气吸附等温线, 如图 IX-17 所示。试计算并绘出此二吸附剂自苯-丁醇混合物中吸附时的组成变化的吸附等温线。

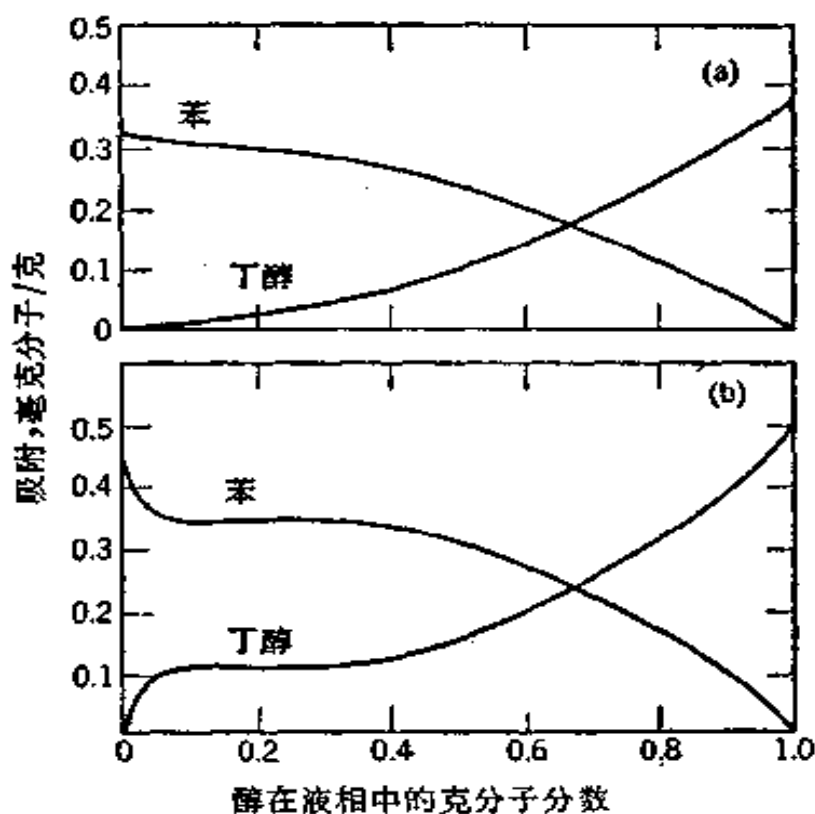


图 IX-17 自正丁醇和苯的混合物中的吸附(各别等温线)^[17]

(a) Graphon;

(b) Spheron 6.

13. 参考习题 12, 计算并绘出 Graphon 和 Spheron 6 上苯和丁醇的蒸气吸附等温线, 也就是体系中只有一种蒸气时的吸附等温线。

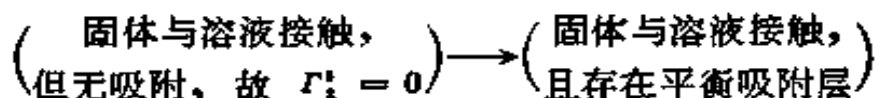
14. 式 (IX-31),

$$n_2^*(\text{表观}) = n_2' \frac{(K-1)N_1N_2}{1+(K-1)N_2}$$

在一定条件下,预示会有负的表观吸附。在这种条件占优势时,问计算出的吸附等温线将最密切地相应于图 IX-8 中的哪一种组成变化的等温线,解释之。

15. 试计算 Graphon 在丁醇浓度为 0.1 克/100 毫升的丁醇水溶液中的浸湿热(参考 § IX-4 C)。

16. § IX-4C 中叙述的吸附热测定实际上就是指的浸湿热。下述过程给出与气体吸附中的吸附热较接近的类比:



试利用 § IX-4 C 中的数据,计算 Graphon 在浓度为 0.3 克/100 毫升的丁醇水溶液中上述过程的吸附热值(尔格/厘米²)。

17. 在分子溶液的吸附体系中,若将平衡的溶液稀释,高分子的脱附很慢;但同样的平衡体系却显示出能与标记的高分子发生快交换,试讨论为什么会这样。

18. 参考 § IX-5 B 和图 IX-15, 共离子(与界面有相同电荷的离子)的排斥效应结果使溶液浓度自 n_0 增至 n_0' 。因溶液必保持电中性,这就意味着反离子(离子的电荷与界面的相反)的浓度也必自 n_0 增至 n_0' 。但图 IX-15* 指示反离子是正吸附的。在溶液中加入吸附剂后其浓度是否应该降低? 解释之。

一般参考文献

- B. Defay and I. Prigogine, *Surface Tension and Adsorption*, transl. by D. H. Everett, Wiley, New York, 1966.
- W. Eitel, *Silicate Science*, Vol. I, Academic Press, New York, 1964.
- H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926.
- J. J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, New York, 1965.
- E. Lederer and M. Lederer, *Chromatography*, Elsevier, New York, 1955.
- J. A. Marinsky and Y. Marcus, eds., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, M. Dekker, New York, 1973.
- K. L. Mittal, *Adsorption at Interfaces*, ACS Symposium Series No. 8, Ame-

* 原文是图 IX-14, 疑有误,已改正。——译者注

- rican Chemical Society, Washington D. C., 1975.
- F. C. Nachod and J. Schubert, *Ion Exchange Technology*, Academic Press, New York, 1956.
- G. H. Osborn, *Synthetic Ion Exchangers*, 2nd ed., Chapman and Hall, London 1961.
- O. Samuelson, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1955.
- G. Schay, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, ed., Wiley-Interscience, New York, 1969.

原始参考文献

- [1] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 579 (1972).
- [2] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- [3] D. H. Everett, *Trans. Far. Soc.*, **60**, 1803 (1964); **61**, 2478 (1965). 亦见 S. G. Ash, D. H. Everett, and G. H. Findenegg, *Trans. Far. Soc.*, **64**, 2645 (1968).
- [4] A. Klinkenberg, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 83 (1959).
- [5] C. Wagner, *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, II. Mathematisch-Physikalische Klasse*, No. 3, 1 (1973).
- [6] J. F. Baret, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **246**, 636 (1971).
- [7] J. Zeldowitsh, *Acta Physicochim. (USSE)* **1**, 961 (1934).
- [8] G. Halsey and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **15**, 624 (1947).
- [9] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926.
- [10] I. Traube, *Ann.*, **265**, 27 (1891) 及前文.
- [11] H. N. Holmes and J. B. McKelvey, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1522 (1928).
- [12] F. E. Bartell and Y. Fu, *J. Phys. Chem.*, **33**, 676 (1929).
- [13] B. von Szyszkowski, *Z. Phys. Chem.*, **64**, 335 (1908); H. P. Meissner and A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2782 (1949).
- [14] R. S. Hansen and R. P. Craig, *J. Phys. Chem.*, **58**, 211 (1954).
- [15] F. E. Bartell, T. L. Thomas, and Y. Fu, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 1456 (1951).
- [16] M. Manes and L. J. E. Hofer, *J. Phys. Chem.*, **73**, 584 (1969).
- [17] J. J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, New York, 1965.
- [18] W. A. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1122 (1951).
- [19] O. H. Wheeler and E. M. Levy, *Can. J. Chem.*, **37**, 1235 (1959).
- [20] W. R. Smith and W. D. Schaeffer, *Proc. Rubber Technol. Conf.*, 2nd, London, 1948.
- [21] C. G. Gasser and J. J. Kipling, *Proc. Conf. Carbon*, 4th, Buffalo, 1959, p. 55.
- [22] R. Neher, *Chromatog. Rev.*, **1**, 99 (1959).

- [23] S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, and L. F. Pavolova, *Kinetics Catalysis (USSR)*, **3**, 391 (1962).
- [24] R. D. Hansen and R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.*, **9**, 1 (1954).
- [25] J. L. Morrison and D. M. Miller, *Can. J. Chem.*, **33**, 350 (1955).
- [26] N. Hackerman and A. H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1481 (1954).
亦见 F. A. Matsen, A. C. Makrides, and N. Hackerman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1800 (1954).
- [27] H. A. Smith and K. A. Allen, *J. Phys. Chem.*, **58**, 449 (1954).
- [28] H. F. Finley and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 259 (1960).
- [29] G. Kar, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau, *Corrosion Sci.*, **13**, 375 (1973).
- [30] R. S. Hansen, Y. Fu, and F. E. Bartell, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 769 (1949).
- [31] O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, and K. G. Krasilnikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **58**, 413 (1947).
- [32] F. E. Bartell and D. J. Donahue, *J. Phys. Chem.*, **56**, 665 (1952).
- [33] E. L. Cook and N. Hackerman, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 549 (1951).
- [34] R. Ullman, J. Koral, and F. R. Eirich, *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd, London, 1957*, Vol. III, p. 485.
- [35] F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, and F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, September 1965, p. 46.
- [36] C. Peterson and T. K. Kwei, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1830 (1961).
- [37] W. Heller, *Pure Appl. Chem.*, **12**, 249 (1966).
- [38] H. L. Frisch, M. Y. Hellman, and J. L. Lundberg, *J. Polymer Sci.*, **38**, 441 (1959).
- [39] H. L. Frisch and R. Simha, *J. Chem. Phys.*, **27**, 702 (1957), 及早先的论文。
- [40] A. Silberberg, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872, 1884 (1962); *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 217 (1972).
- [41] C. A. J. Hoeve, E. A. DiMarzio, and P. Peyser, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2558 (1965).
- [42] S. G. Ash, D. Everett, and G. H. Findenegg, *Trans. Far. Soc.*, **66**, 708 (1970).
- [43] B. J. Fontana and J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **65**, 480 (1961);
亦见 F. McCrackin, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1980 (1967).
- [44] E. R. Gilliland and E. B. Gutoff, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 26 (1960).
- [45] R. R. Stromberg, D. J. Tutas and E. Passaglia, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3955 (1965).
- [45a] F. W. Rowland and F. R. Eirich, *J. Polymer Sci.*, **4**, 2421 (1966).
- [46] F. R. Eirich, *Interface Conversion for Polymer Coatings*, P. Weiss and G. D. Cheever, eds., American Elsevier, 1969.
- [47] H. A. Smith and R. B. Hurley, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1409 (1949).
- [48] E. D. Tingle, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 98 (1950).

- [49] 参见 J. J. Kipling and E. H. M. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3535.
- [50] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952, p. 244.
- [51] J. J. Kipling and E. H. M. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1962, 855.
- [52] I. M. Kolthoff and W. M. MacNevin, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1639 (1937).
- [53] D. W. Jopling, *J. Appl. Chem. (London)*, 2, 642 (1952).
- [54] D. Graham, *J. Phys. Chem.*, 59, 896 (1955).
- [55] J. J. Kipling and R. B. Wilson, *J. Appl. Chem.*, 10, 109 (1960).
- [56] J. F. Padday, *Pure and Applied Chemistry, Surface Area Determination*, Butterworths, London, 1969.
- [57] C. H. Giles, T. H. MacEwen, S. N. Nakhwa, and D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3973.
- [58] D. H. Everett, *Trans. Far. Soc.*, 61, 2478 (1965).
- [59] G. Schay and L. G. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 302 (1972).
- [60] H. J. Van den Hul and J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 500 (1967).
- [61] J. J. Kipling, *Quart. Rev. (London)*, 5, 60 (1951).
- [62] S. G. Ash, R. Bown, and D. H. Everett, *J. Chem. Thermodynamics*, 5, 239 (1973).
- [63] 参见 B. Gustaver, *Kolloid-Z.*, 31, 358 (1922).
- [64] F. E. Bartell and G. N. Scheffler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 2507 (1931) 及前文。
- [65] J. J. Kipling and D. A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4123.
- [66] G. D. Parfitt and P. C. Thompson, *Trans. Far. Soc.*, 67, 3372 (1971).
- [67] G. Schay, *Surface and Colloid Sci.*, 2, 155 (1969); *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 478 (1973).
- [68] J. J. Kipling, *Proc. Intern. Congr. Surface Activity*, 3rd, Mainz, 1960, Vol. 2, p. 77.
- [69] G. J. Young, J. J. Chessick, and F. H. Healey, *J. Phys. Chem.*, 60, 394 (1956).
- [70] D. F. Billett, D. H. Everett, and E. E. H. Wright, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 1964, July, p. 216.
- [71] H. B. Weiser, *Colloid Chemistry*, Wiley, New York, 1950.
- [72] K. Fajans, *Radio Elements and Isotopes; Chemical Forces and Optical Properties of Substance*, McGraw-Hill, New York, 1931.
- [73] I. M. Kolthoff and B. C. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1508 (1954).
- [74] A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. Colloid Sci.*, 19, 798 (1964).
- [75] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, 19, 363 (1915).
- [76] P. Connor and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 642 (1971).
- [77] S. G. Dick, D. W. Fuerstenau, and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 595 (1971).
- [78] P. Somasundaran, T. W. Healy, and D. W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.*,

- 68, 3562 (1964).
- [79] D. W. Fuerstenau, *Chem. Biosurfaces*, **1**, 143 (1971).
- [80] W. Paik, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4266 (1970).
- [81] R. K. Schofield, *Nature*, **160**, 408 (1947).
- [82] R. K. Schofield and O. Talibuddin, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 51 (1948).
- [83] D. G. Edwards and J. P. Quirk, *J. Colloid Sci.*, **17**, 872 (1962).
- [84] F. F. Aplan and D. W. Fuerstenau, in *Froth Flotation*, D. W. Fuerstenau, ed., American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, New York, 1962.
- [85] G. H. Bolt and R. D. Miller, *Soil Sci. Amer. Proc.*, **19**, 285 (1955); A. V. Blackmore and R. D. Miller, *op cit.*, **25**, 169 (1961), H. van Olphen, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1276 (1957).
- [86] R. M. Barrer and R. M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2569 (1963). 及以前的文献。
- [87] G. L. Gaines, Jr., and H. C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2322 (1955).
- [88] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).
- [89] J. J. Grossman and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 97 (1952).
- [90] R. Schlögl and F. Helfferich, *J. Chem. Phys.*, **26**, 5 (1957).
- [91] J. A. Marinsky and Y. Marcus, eds., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, M. Dekker, New York, 1973.
- [92] G. H. Osborn, *Synthetic Ion Exchangers*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1961.
- [93] F. C. Nachod and J. Schubert, *Ion Exchange Technology*, Academic Press, New York, 1956.
- [94] R. Kumin and R. J. Myers. *Ion Exchange Resins*. Wiley, New York, 1950.
- [95] J. C. Abram and G. D. Parfitt, *Proc. 5th Conf. Caron*, Pergamon Press, New York, 1962, p. 97.

第十章 摩擦与润滑——粘附作用

§ X-1 引言

表面化学在许多广阔的领域中都有重要的应用，这一章以及随后介绍的两章就是对于其中某些领域中这类应用的例证。摩擦和润滑是有关表面化学的教科书中值得提到的合适课题，这一方面是因为这些课题直接地涉及表面，另外也因为润滑的许多方面都取决于表面膜的性质。在这一章中也简要地处理了粘附的课题，主要也是因为它在很大程度上取决于固体界面上的表面膜的性质，另外也因为它与摩擦和粘附有一定的相互关系。

§ X-2 不润滑的表面间的摩擦作用

A. Amontons 定律

二固体之间的摩擦系数 μ 可定义为 F/W ，其中 F 代表摩擦力， W 为垂直于表面的负荷或力，如图 X-1 所示。关于摩擦系数 μ ，有一个服从得惊人地好的很简单的定律。这就是著名的 Amontons 定律，此定律说 μ 与表观的接触面积无关；如图中所指示的，它意味着在负荷 W 相同时，小滑块的摩擦力与大滑块的一样。结果自然是 μ 与负荷无关。也就是说，若 $W_1 = W_2$ ，则 $F_1 = F_2$ 。

虽然物体之间的摩擦是很平常的经验，但希奇的是 Amontons 定律尽管相当普遍地有效，却似乎与直觉的想象很矛盾。的确，当



图 X-1 Amontons 定律

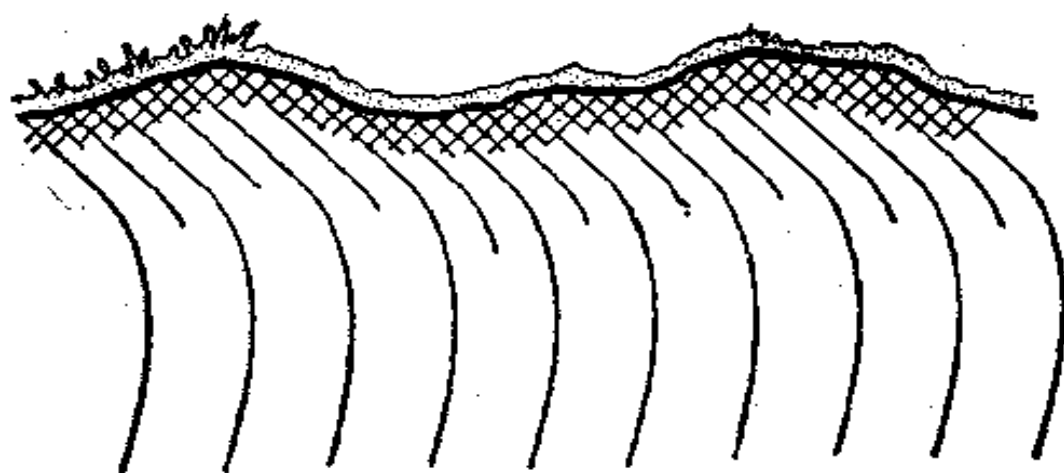
1699年法国的军事工程师 Amontons 在皇家学会发表他的发现时 (*Mém. Acad. Roy. Sci.*, 1699, 206), 遇到了某些怀疑。在他的文章中, Amontons 预料到这点并尝试用定性的理由解释他的发现, 但正如事情常是那样的, 一个由实验数据得出的定律的确立要通过时间的考验而不是其解释。Amontons 有点认为摩擦是由于垂直运动的功引起的, 这种垂直运动是表面粗糙性的结果; 如下面要指出的那样, 实际的解释 (或至少是现时接受的一种) 却颇为不同。Amontons 接着断言摩擦系数总是三分之一; 这确是通常的约值, 但如 § X-4 中所讨论的那样, 在真正干净的表面之间的摩擦系数可以大得多; 在某些塑料的情况下, 却又可以小得多。

虽然摩擦的基本定律已得知了相当长的时间, 但只是近来才普遍接受了一种对它可能是正确的解释。这一解释依赖于有关表面微观性质和表面之间是如何接触的详细知识。

B. 二固体表面间接触的性质

有众多的证据表明, 即使外表看来很平滑的表面在分子尺寸的距离上也是不规则的。这种表面不规则性的性质可通过小角度反射法或碳复制法用电子显微镜进行研究。分辨率也许可达 10 埃^[1], 这就允许很直接地评价表面上存在的非理想性、台阶等 (见 § V-4), 以及一表面滑过另一表面所留下的凹槽。低能电子衍射和场发射技术也能提供关于表面结构的许多情报 (见 § V-6)。光干涉法能鉴定表面高度低达 10 埃的变化; 而在较粗尺度上的表面粗糙度, 可通过带钻石尖端的探针慢慢地在表面上经过时的运动, 经放大后观测之。

这类研究结果使我们清楚地知道, 结晶物质的表面可有深度为几百或几千埃的很不规则的台阶, 而磨盘磨过的 (lapped) 或研磨的表面在这一尺度的距离上也是参差不齐的, 甚至经磨光后的金属表面也并不真正是平滑的。如在 § V-1 B 中曾指出过的, 磨光看来会导致局部熔化, 其效应能使凹凸不平之处变平; 即便如此, 最后的表面仍呈现波纹状。在金属的情况下, 还每每会有氧化物



氧化物约0.01至0.1微米 磨光或 Beilby 层 0.1微米
 严重变形 1-2 微米 粗的变形 5-10 微米
 小的变形 20-50 微米

图 X-2 典型的磨光金属样品的地势和结构示意图
(引自 Samuels, 见文献 [1])

覆盖层,如图 X-2 所示^[1]。

即使是可资利用的最平滑的表面也是不规则的,这一性质的后果是二个表面接触时将只以孤立的区域相互接触。事实上,在开始接触时,可预期至多只接触三点;但即使总负荷很小,它在这些点上所产生的压力也足以引起变形而导致多点接触。实际的接触区如图 X-3 所示。



图 X-3

因此真实的接触面积要比表观面积小很多;例如可以通过二固体之间的电导测定估计此真实接触面积的大小。倘若电阻完全是由于电流的收缩而引起的,则可以证明测出的电导应正比于 $A^{1/2}$, 其中 A 是真实接触面积^[2]。对于实验室条件下的钢表面,在 10 公斤负荷下, A 约为 0.004 厘米²,或约为表观面积的 0.01%。

摩擦局限于远小于表观面积的真实接触面积的另一证据是,

在滑动运动中能得到很高的局部温度。这可以通过将一个金属的滑子在另一金属的表面上摩擦，并记录由此而产生的电势差而测定之。图 X-4 所示是这类实验的一些结果，用的是钢滑子，所用的表面如图中所示^[2]。由此可见局部温度可升高好几百度；并且若以 ΔT 对滑动速度作图，看来确在最高温度相当于熔点较低的金属的熔点时曲线一般会变平。另一步骤是，若表面之一是透明的，如玻璃，则可采用红外光敏电池检视局部的热点，并根据发射光的光谱估计局部温度。利用这一方法，曾发现钢在玻璃上滑动时局部温度可高达 1200°C ^[3]。

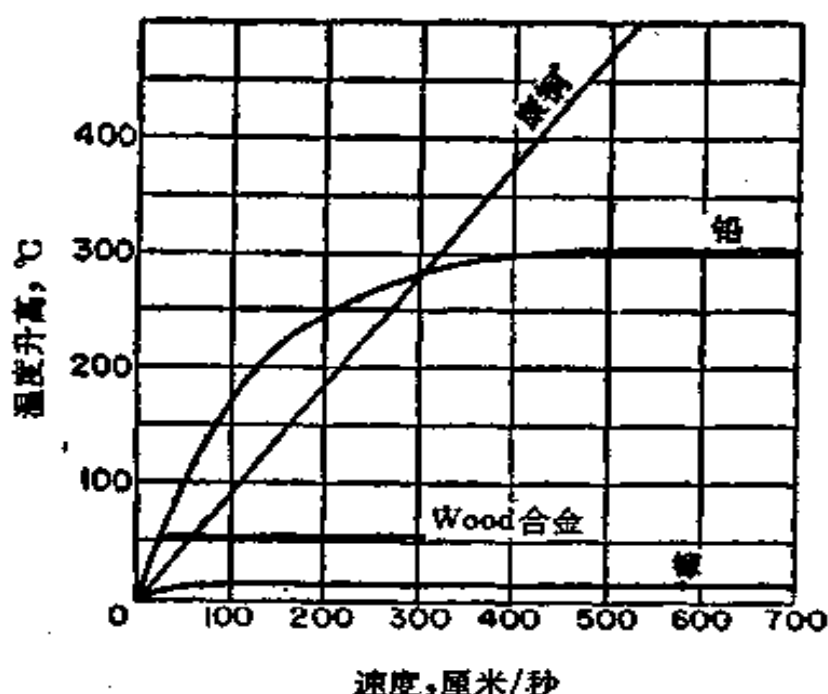


图 X-4 局部温度对滑动速度的关系*

总起来说，现在已很清楚二个表面之间的接触只局限在表观面积的很小一部分，其后果之一是摩擦时能显示颇高的局部温度。另一个下面要详细讨论的后果是还有颇高的局部压力。最后是同一时期的工作^[4,5]证明二个表面相互滑过时并非保持不受损伤的。用显微镜检验滑子留下的痕迹，指示有由于部分较软的金属被较硬的金属拉出而形成的槽和不规则的坑。相似地，通过将照相乳

* 康铜的成分是：60% 铜，40% 镍；Wood 合金的成分是：50% 锡，25% 铅，12.5% 锡和 12.5% 镉。——译者注

剂压在较硬的金属上所得到的放射性同位素显迹图^{*}, 显示出有相当于用放射性标记的较软金属的暗斑。这类证据, 意味着在接触的位置上发生相当强烈的胶着或实际上发生了熔接。

C. 剪切和犁的作用——Amontons 定律的解释

将两个表面一上一下挨在一起时, 在开始的接触点上压力非常大, 并立即发生变形, 而且越来越厉害。这种塑性流动一直继续下去直到总接触面积达到这样的大小, 此时局部压力降至较软物质的特征屈服压力 P_m 。如图 X-5 所说明的那样, 每个接触区的周围有一塑性区, 再外面是弹性的形变。

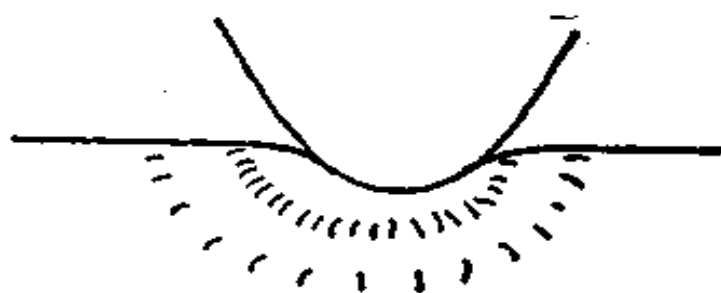


图 X-5 接触区周围的塑性形变

正常的情况下, 实际的接触面积为屈服压力所决定, 故

$$A = W/P_m \quad (X-1)$$

对多数金属, P_m 值在 10—100 公斤/毫米²; 故在负荷为 10 公斤的摩擦实验中, 真正的接触面积确是自电导测定估计得的约 10^{-3} 厘米²。但是, 用此法计算出的 A 的绝对值有相当大的不肯定性, 因为在接触点上可以发生加工硬化, 其结果使 P_m 增大, 超过了原来金属的 P_m 。尽管 P_m 的准确值可能有疑问, 但式 (X-1) 给出的关系应仍然可用。对于负荷很轻因而并未超出弹性的极限时, 分析结果指出对于平表面上的半球形滑子可得:

$$A = kW^{1/2} \quad (X-2)$$

故在这种情况下, 接触面积不再正比于负荷。

* 原文为 radioautograph, 或译作放射性显迹图。——译者注

在摩擦的典型测量中,滑子压在静止的大块上,然后测定移动滑子所需之力 F 。一般此力包含二项。第一项是在实际的接触点上剪切接点所需之力 F ,它由下式给出:

$$F = A s_m \quad (\text{X-3})$$

其中 s_m 是单位面积的剪切强度。第二项是自较硬材料的前缘排代较软材料所需之力 F' 。对于硬度不同的金属,若以较硬的金属用作滑子,则将在较软的金属上犁出一道痕迹,故有一功项与此作用相结合。 F' 一般可望与滑子的横截面成正比(见图 X-6),即:

$$F' = k A' \quad (\text{X-4})$$

其中 A' 代表犁出的痕迹的横截面。

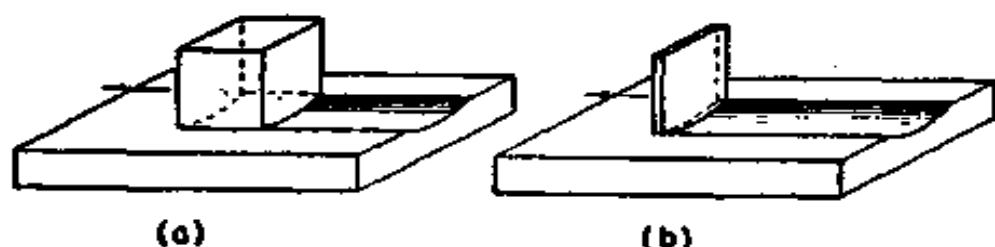


图 X-6 剪切(a)和犁(b)作用的说明

利用很薄的滑子,如图 X-6 (b) 所示,可估计犁作用的贡献,因剪切的贡献此时降至极小。通常犁的贡献只是在硬材料对软材料摩擦的情形下才是重要的;倘若二种材料皆是硬的,则摩擦主要是由于剪切项。于是近似地说,可自式 (X-1) 和 (X-3) 消去 A , 得出:

$$F = W(s_m/P_m) \quad (\text{X-5})$$

或

$$\mu = s_m/P_m = \text{常数} \quad (\text{X-6})$$

这就是这一章开始几段所说过的 Amontons 定律。

与式 (X-6) 相联系的另一点是,屈服和剪切二者涉及的主要是较软的材料,故此 μ 是由同一物质的不同性质之比所给出的。此比例应几乎与金属本身的性质无关,因为 s_m 和 P_m 有一起变化的趋势,这与实验的观测一致,对于多数摩擦的情况,摩擦系数约在 0.5—1.0 之间。此外,温度应对 μ 无多大影响,实验结果也是

这样。

正如上面的分析所暗示的那样，倘若二个表面都不是太软的，那么 Amontons 定律的确能很好地成立。例如 Bowden 和 Tabor^[2]引证了铝在铝上的摩擦系数数据，在负荷自 0.037 至 4000 克范围内， μ 值近于常数。但是对于高分子，情形就不那么简单了，如在 § X-5 C 中要讨论到的那样，此时塑性形变在决定 A 时是相当重要的。

摩擦系数也与二个表面的相对速度有关。这会影响到例如局部温度、金属加工硬化的程度以及犁和剪切项的相对重要性。这些事实产生的效果是摩擦系数有随滑动速度增加而下降的趋势^[6,7]；这与有时叫作 Coulomb 定律所说的矛盾，此定律认为 μ 应与滑动速度无关。在通常应用的约为 0.01 厘米/秒的很低速度下，此效应很小，因此在摩擦的讨论中通常不予考虑（还可参看下节）。

D. 静摩擦和“粘-滑”摩擦

一般说必须区别静的和动的摩擦系数 μ_s 和 μ_k 。前者是由开始运动所需之力给出，而后者则是为维持指定的滑动速度所需之力所决定。用一般的理由可指示 $\mu_s > \mu_k$ 。设想 μ_s 小于 μ_k ，则在负荷为 W 时， $F_s = W\mu_s$ 和 $F_k = W\mu_k$ ，也就是说 $F_s < F_k$ 。现在若施以一个大小介于二者之间的力，即出现自相矛盾的情形。因为 F 大于 F_s ，滑子应当移动；但因 F 小于 F_k ，滑子又不应当移动。由于这一矛盾无法避免，因而导致静的摩擦系数必等于或大于滑动的或动的摩擦系数这一结论。静摩擦系数有随接触时间而增大的趋势，并认为时间为零时 μ_s 应等于 μ_k 。实际上， μ_k 是滑动速度的函数，并随速度的增加经过最大值。对于钛此最大值约在低于 10^{-3} 厘米/秒的速度时出现，铝约在 10^{-2} 厘米/秒时出现，对很软的聚四氟乙烯塑料约在 1 厘米/秒时出现^[9]。因此多数材料的 μ_k 在滑动速度为平常的 0.01 厘米/秒范围内，显示负的滑动速度系数*。可以指出由于粗糙而胶住的多数接点看来大小约为 0.001 厘米，因此为得到有意义的 μ_k 值必须经过大约这样的距离。于是在很小的滑动速度下进行实验受到了实际的限制。

* 也就是说 μ_k 随滑动速度的增加而下降。——译者注

所谓的粘-滑摩擦 (stick-slip friction)* 是指滑子可以很高频率的跃动方式移动的摩擦作用, 这种现象特别易于在低滑动速度时出现。此种效应部分地是由于把握滑子的机械装置有游隙和刚性不够, 因此一旦发生暂时的粘着, 滑子将对抗由于机械装置继续运动造成的弹性复原力而被推回。当复原力超过相应于 μ_s 的力时, 滑子很快地向前移动, 若有足够的游隙就会走过头, 并再次粘着。在静的和滑动的摩擦系数之间的差别越大, 体系越有粘-滑摩擦的倾向; 对于润滑的表面, 可以有一个相当确定的温度, 在此温度以上可观察到此现象。

μ_k 的正的滑动速度系数使滑子不便于越过去, 故有使粘-滑效应降低的趋势。顺便指出, 或许对于学生说来粘-滑作用最普通的说明是粉笔划在黑板上时发出的尖叫声。

§ X-3 摩擦的二种特殊情形

A. 用滑道痕迹估计车速

Amontons 定律的一个很有意义的实际应用是根据车子的滑道痕迹**的长度计算车子的最低速度。

在没有打滑***的情况下, 可应用静摩擦系数; 在每一瞬间, 与路面接触的轮胎部分速度为零。倘若在正常的路面上发生了打滑, 则因橡皮是较软的材料, 故由式 (X-6) 给出的摩擦系数主要由所用橡皮的性质所决定, 而与路面材料的类型几乎无关。实际的 μ 值约为 0.7—0.8。

设在打滑期间 μ 取作常数, 则应用 Amontons 定律可得出一个很简单的关系, 可说明车子的起始速度和滑痕长度之间的关系。起始动能为 $mv^2/2$, 这一动能完全为刹车的作用所消耗, 而刹车作用等于所施的力 F 乘上打滑距离 d 。根据 Amontons 定律:

$$F = \mu W = mg\mu \quad (\text{X-7})$$

于是

* 或译作粘着-滑脱摩擦。——译者注

** 也就是刹车印。——译者注

*** 原文为 skidding, 是指车轮不转而滑行的情形。——译者注

$$\frac{mv^2}{2} = Fd = mg\mu d \quad (\text{X-8})$$

或

$$v = (2d\mu g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{X-9})$$

也就是说,倘若 Amontons 定律成立,则起始速度完全由摩擦系数和滑痕长度所决定。此关系并不涉及到车子的质量,也不涉及轮胎的大小和宽度,另外也不管刹车的难易程度,而只要充分保持打滑即可。

如所预期的,上述简单图象并不那么理想地成立。摩擦系数有随速度增大而增大的趋势,而若路面是湿的,摩擦系数又会变小^[9]。在湿路上, μ 可小到 0.2;事实上,所以将轮胎面和边制成带花的,主要理由就是为了防止水层滞留在轮胎和路面之间。与此相似,路面的结构对于湿摩擦的性质也是重要的。但只要应用得当,滑痕长度的测量可以提供一开始使用刹车时车子速度的保守估计;在发生严重车祸的现场上,这已是例行要取得的数据了。

B. 冰 和 雪

通常二个不润滑表面之间的摩擦系数在 0.5—1.0 范围之内,因此关于物体在冰或雪上滑动的摩擦系数只有 0.03 左右的很低值这点,是一件很有意义的事情。第一种解释是 Reynolds 在 1901 年提出的,他认为局部的压力引起熔化,因此有一薄层水存在。定性地说,这一解释为下述观测所支持,即倘若滑动速度很小,则温度降低时摩擦系数很快升高,特别在低于约 -10°C 时是如此。再者,实际上涉及水膜的形成这点很少怀疑^[1,10]。

虽然压熔的理论是引人的,但在作较定量的考虑时遇到一定的困难。例如若使冰点不过下降至 -10°C ,局部压力必须达到大约 1000 公斤/厘米²,对于人体平均重量,这相当于实际接触面积为百分之几厘米²。在滑雪板的情况下,这代表了总面积的一个不合理的小分数。实际上,在 -10°C 时,小速度下的 μ 约为 0.4。但当滑动速度约为 5 米/秒时,发现 μ 很快地降至约 0.04^[11]。

另一种解释是:在较低温度下导致低摩擦的水膜是局部受热的结果所产生的。在此处,尝试计算结果表明摩擦的能量足以熔化相当的冰或雪层,而不必假设实际接触的面积反常地小。再者,用不同材料制成的或用不同

制剂上了蜡的滑雪板做实验，结果表明滑雪板表面热导率低的比热导率高的有较小的摩擦系数^[11]。因为仍然可预期实际的接触面积只是表观面积的一小部分，故此摩擦的理论要求摩擦所生的热不致为滑雪板的本体过快地传导走。

压熔的解释可能不正确*的另一迹象是冰的摩擦系数随温度的变化与其他固体如固态氮和二氧化碳^[12]以及二苯甲酮和硝基苯^[11]的大致一样。前二者的数据见图 X-7，此图是以 μ 对相对温度作图的。在这些情形中，固体的密度大于液体的，因此在接近熔点时 μ 的下降并不是压熔引起的。

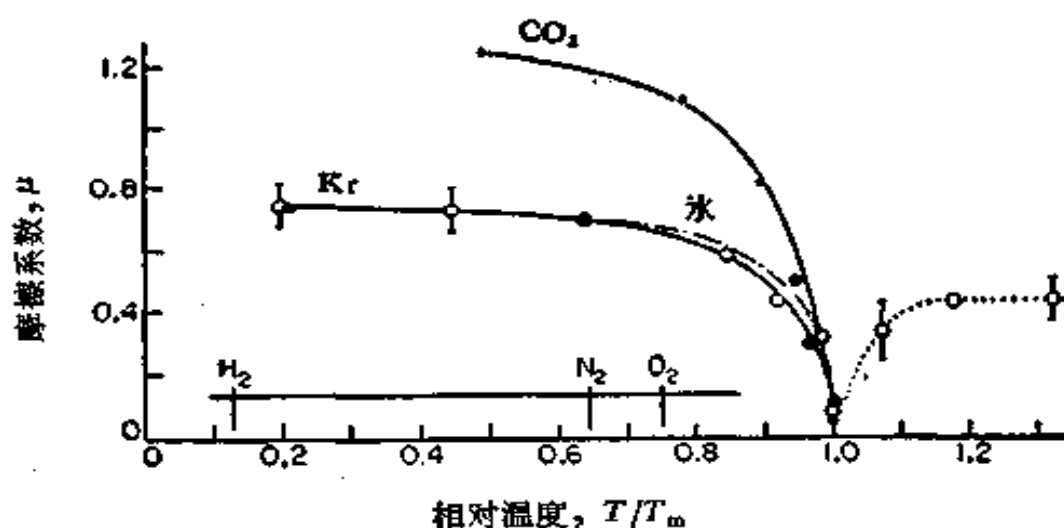


图 X-7 接近熔点的摩擦系数^{[12]**}

滑子系用各种固化材料覆盖。上面的标尺指示参照氮的相对标尺时的标准沸点。

虽然压熔对于接近 0°C 的雪和冰可能是重要的，但即便在此处仍可能有另一种重要的解释。冰是一种具有反常的结构复杂性的物质，并曾推想在接近熔点时有似液的表面层存在^[13,14]；倘若这是正确的，那么在近于 0°C 时低滑动速度下所观测到的低 μ 值可能是由于水的独特表面性质，而不是压熔。

附带说一下，固态氮显示出正常的摩擦系数（在温度低于其熔点相当多时）这个事实说明了前面在联系到式 (X-6) 时提过的一点。固态的氮是很软的，故其剪切强度 s_m 很小。单是这一点应倾向于使 μ 小，但这一效应为 P_m 所平衡，由于 P_m 也小，因而实际的接触面积反常地大。因此比例 s_m/P_m 趋于保持近于常数，甚至在每个分别的量对于不同物质会有较大变化范围时也仍是如此。

* 原文意为“可能正确”，疑有误，故作了修改。——译者注

** 原文图中实验点的注有误，已按原始文献将实验点的注移入图中。 T_m 为氮的标准沸点。——译者注

§ X-4 金属的摩擦——氧化膜的影响

研究金属之间的摩擦结果证明大致有二类课题——一类与真正干净的金属表面有关，另一类涉及吸附了气体或有氧化物覆盖层的金属。若将金属表面在真空中加热，并以电子轰击之，即可去除所有的表面污垢；在此种条件下，钨、铜、镍和金的摩擦系数可以很大。Bowden 和 Hughes^[15] 发现其值为 3—6。将这种方法处理过的镍表面相互接触并稍稍摩擦就会“轧住”，也就是说发生了金属-金属坚固的焊接，必须用杠杆来撬才能使其分开^[16]；在室温下铁表面的 μ 值为 3.5，要在 300°C 才能“轧住”。Machlin 和 Yankee^[17] 用在惰性气体下经机床加工形成的新鲜表面作实验，也发现通常会发生“轧住”。但是，倘若用二种不同的金属，而这二种金属又是不互溶的，就不总是发生这种现象了。例如镉和铁，二者不互溶，摩擦时能焊接在一起，但银和铁就不成。在发生“轧住”时形成的焊接头看来是全强度的；也就是说，对于二种同样的金属，这种焊接的强度基本上就是金属本身的强度。

另一种有意义的观察是用很干净的金属表面进行实验，在滑动一开始，起始的摩擦可能相当低，但很快就增大到高的值，甚至可达到“轧住”点。这可能与缺少延性有关，但一旦通过滑动产生少许局部加热即可得到补救（但要参看 § X-6）。

在有空气存在时的性质很不一样。例如，Tingle^[18] 将干净铜表面不断暴露以使氧化物层厚度不断增加，发现铜表面之间的摩擦不断降低， μ 值自 6.80 降至 0.80。如 Whitehead^[19]（亦见文献 [1]）所指出的，有几种可能的图象。在负荷很轻时，氧化层可以有效地防止金属-金属接触（和电的传导）；这时摩擦系数趋于 0.6—1.0 范围之内。在较重的负荷（由金属决定）下，膜会破坏，同时 μ （和电导）因形成金属-金属接触而增加。对于铜确是如此，但对于铝或银则不然。在铝的场合下，甚至在很小的负荷时，氧化膜即破裂，这可能是因为基底金属较其氧化物为软，所以氧化物易于

破裂。在银的情形中，氧化物的生成可忽略不计，所以摩擦作用比较地不依赖于负荷。在所有情形下，甚至即使有金属-金属接触存在，摩擦系数皆比真正纯表面之间的值小，其原因既可能是吸附的气体，也可能是氧化物的斑点和碎片。

Bowden 和 Tabor^[20] 提出对于这样的不均匀表面有如下关系。

$$F = A[\alpha s_m + (1 - \alpha)s_o] \quad (X-10)$$

其中 α 是金属-金属型接触表面的分数， s_m 和 s_o 分别代表金属和氧化物的剪切强度。可以推测到，从某一方面看，氧化物覆盖层对于摩擦性质的影响是一般膜效应的特殊情况。在 § X-7 中讨论的边界润滑，将进一步扩充这一论题。

§ X-5 非金属间的摩擦

A. 相对地各向同性的晶体

属于这类的物质，举例说来包括氮、氯化钠和金刚石，因此并不奇怪在摩擦的性质上会有细节上的差别。倘若温度不太接近于熔点，则较软的固体倾向于服从 Amontons 定律，其 μ 值约在 0.5—1.0 的“正常”范围。离子晶体，如氯化钠，由于其脆性，倾向于显示裂缝形式的不可逆的表面损伤；但仍仍有服从 Amontons 定律的趋势。这暗示接触的面积主要为塑性流动而不是为弹性形变所决定。

金刚石的行为与上面的有所不同，它的 μ 只有约 0.1，并且与负荷有关；倘若接触面积为式 (X-2) 所决定，即可预示 μ 与负荷的关系^[1]。显然，涉及的是弹性形变而不是塑性流动。又若负荷在一定的临界值以上，就会发生表面破裂。蓝宝石的行为与此相似^[11]。然而，对于真空中的金刚石干净表面， μ 升至约 0.6；这暗示吸附的水可起润滑剂的作用。金刚石表面也有发生某种形式的氧化作用的能力；天然形成的金刚石表面可以是亲水的，也可以是憎水的，视其是否是暴露在空气和水中形成的。至于表面润湿性和摩擦作用之间的关系看来还未曾研究过。

B. 层状晶体

许多物质如石墨、滑石和二硫化钼都具有层状晶体结构，故可以设想

沿层的剪切强度应当是小的，因而摩擦系数也是小的。的确，石墨的 μ 约为0.1^[21,22]。但是，完全脱气后， μ 可升至约0.6，可见吸附的气体有重要作用^[21,23]。此外，用显微镜检验滑子痕迹，结果显示有石墨层的小条卷起成直径约为0.05微米的滚柱^[24]，可能低的 μ 值就是这些滚柱引起的结果。吸附气体的作用可能是有利于断片层的分离。

结构上相似的二硫化铝也有低的摩擦系数，但其在真空中摩擦系数并不增大^[25]。和石墨相比，二硫化铝的层间力要小得多，因此摩擦机理可能不同。对于在分子水平上光滑的云母表面，摩擦系数与负荷关系很大；在负荷小时，摩擦系数可升得很高^[1]；在正常负荷和在有空气存在的情况下， μ 降至接近正常的水平。

C. 塑 料

近年来对于有机的高分子作了许多摩擦的研究。大部分的摩擦系数在正常范围内，其值略如自式(X-6)所预期的。但是详细的结果显示出一些重要的复杂性。首先一点是 μ 与负荷关系很大，图X-8所示的是一种四氟

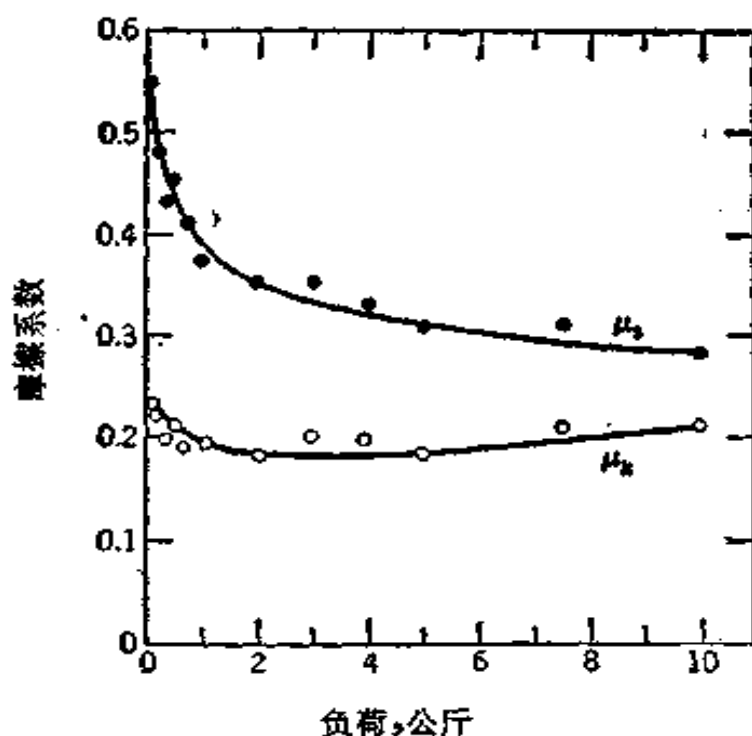


图 X-8 钢在一种四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物*上滑动的摩擦系数与负荷的关系
(初次通过)速度为0.01厘米/秒;温度25°C^[26]。

* 原文为六氟丙烯，已按原始文献作了改正。——译者注

乙烯*和六氟丙烯的共聚物的结果^[24]，显然接触面积更多地是为弹性形变而不是塑性形变所决定的。静摩擦系数和动摩擦系数之间的差别，可归因于滑动时高分子的定向膜转移到钢滑子上以及此膜与高分子表面间的低粘附作用。聚四氟乙烯具有低的摩擦系数，约为 0.1；在一细致的研究中，将比较低的摩擦系数和其他的差别归因于聚四氟乙烯分子有较平滑的分子外形^[25]。

在分子的情况下，随温度的增加摩擦系数可以出现最高点。显然，这种效应只是由于弹性和剪切强度二者的温度依赖性有所不同才引起的^[26]。因塑料一般较软，故有一种将摩擦归因于犁犁或其他宏观变形作用的想法。Bowers 和 Zisman^[26] 觉得这种作用并不重要，但 Bowden 和 Tabor^[11] 指出由于弹性滞后引起的功损耗是颇为重要的。这种功损耗可从指定负荷下使球在表面上滚动的力估计出来。

§ X-6 摩擦作用的某些更深一层的情况

摩擦的一个有意义的方面是，发生滑动时接触面积变化的方式。在金属的情况下，这种变化可通过电导测定之；电导与 $A^{\frac{1}{2}}$ 成正比，它主要为许多小的金属对金属的接头所限制。另外这种变化也可用正常的粘附作用，即分开二物质的力测定之。下例可作为后一种方法的说明。将一负荷为 15 克的钢球短暂地压在钢上，为使其随即分开大约仍需要 15 克^[28]。若有相对的运动，可测得 μ 值为 5；而停下后再要使其分开，所需的垂直力曾升至 100 克。100 克与 15 克之比即为二种情况下接头面积之比。

即使没有发生可察觉的运动（还可参见下文），施加一力也会导致一个表面相对于另一表面的微位移，并且常会引起接触面积大大增加。在这样的实验中，比例 F/W 可叫作 ϕ ，因其既不相当于 μ_s 又不相当于 μ_k ； ϕ 可半经验地与面积变化联系如下^[29]。我们假设二固体相互压紧，静止时接触面积 A_0 由塑性流动低限条件的式 (X-1) 给出。但若剪切和法向应力皆存在，则可得低限塑性流动更一般的关系：

* 原文为六氟乙烯，显然是不正确的，已按原始文献作了改正。——译者注

$$P^2 + \alpha s^2 = P_m^2 \quad (\text{X-11})$$

其中 α 是常数, P 是在滑动条件下存在的压力. 因 W 保持不变, 故 P_m/P 必等于 A/A_0 , 其中 A 是指滑动时的面积. 又 $As = \phi W$ 和 $AP = W$, 故式 (X-11) 变为:

$$1 + \alpha \phi^2 = (A/A_0)^2 \quad (\text{X-12})$$

常数 α 可用下法估计. 施加负荷以建立 A_0 , 然后移去此负荷并测定引起运动的力 F_0 . 在这些条件下, $P = 0$, $A_0 s = F_0$ 和 $A_0 P_m = W$, 故自式 (X-11) 可得:

$$\alpha = (W/F_0)^2 \quad (\text{X-13})$$

对于钢在钢上, α 约为 3; 而铂对铂的 α 约为 $12^{(1)}$; 在这二种情况下, 以 ϕ 对自粘附数据或自电导数据估计出的 $(A/A_0)^2$ 作图, 结果与式 (X-12) 很好地符合. 这种分析的结果并不改变体现于式 (X-6) 的原来的结论, 而是增加了有关接头的性质和它对历史的依赖性的情报. 它还对于认为在接头上的粘附有足够的强度, 以致剪切乃是发生在较软材料的本体之中而不是实际的界面上这种想法, 给与了一些支持.

式 (X-12) 暗示接触面积和 ϕ (或 μ) 应无定限地一起增加. 在“轧住”的是很干净的金属表面的情况下所发生的差不多就是如此, 特别在给定一个小的起始剪切作用时是这样. 但是, 面积增长的过程正常地为杂质、表面不连续性等所中断; 此时体系转向滑动摩擦. 另一点是滑动的条件由式 (X-3) 给出, 将此式与式 (X-12) 并消去 A 即给出产生滑动的力, 而与 A 因力诱导而增长无关 (见习题 8).

回过来看量 ϕ , 它实际上就是摩擦系数, 即使施加的力很小因而只发生蠕动或慢移动时也是这样. 例如以 μ (或 ϕ) 对滑动速度作图, 体系仍是钢在钢上的, 结果指示即使力很小也能产生稳定的运动, 如图 X-9 所示⁽²⁾. 其实在这里有一个如何规定静摩擦系数的意义的问题! 经验地, 可以产生可见的滑动 (亦即大约 0.01 厘米/秒) 的力来确定; 在此例中, 这样规定的 μ_s 与最大的 μ 值相符. 但是一般而言不一定如此; 并且应当承认, μ_s 与 μ_k 相比, 是

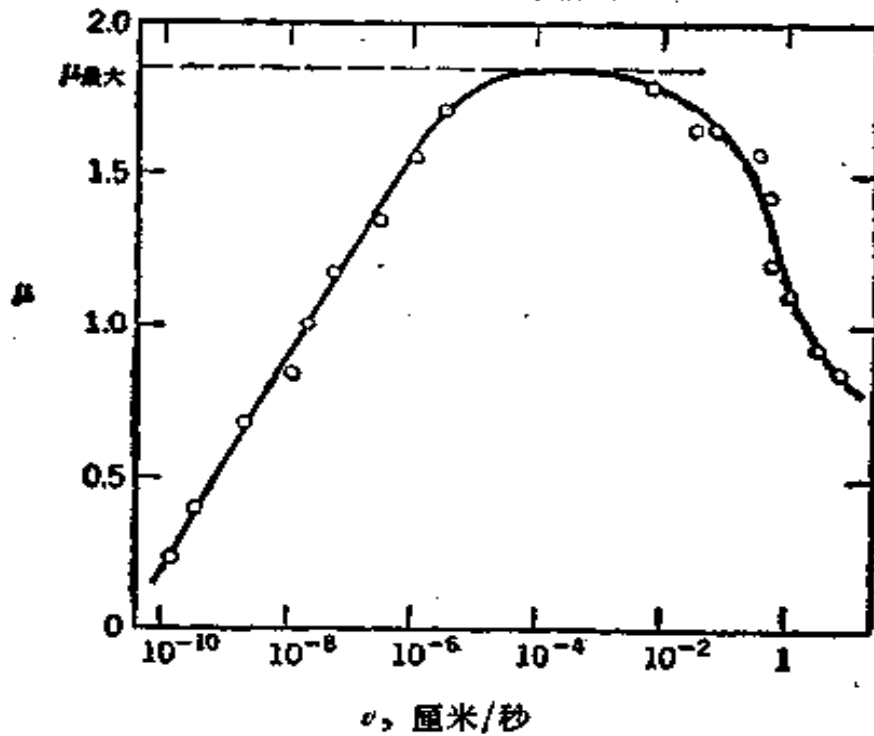


图 X-9 摩擦系数与最终滑动速度的关系^[29]
干净钢在钢上, 负荷 300 克。

一个没有那么很好地规定的量。

图 X-9 中的曲线是在固定 W 时改变 F 而测出的。一个问题是, 倘若 W 变了, 曲线可能会以某种不一致的方式移位。常规的 μ_s 对负荷的曲线图可能仅仅代表性质复杂的图象的某一人为的片段。

图 X-9 中所示的结果进一步暗示在很小速度时 μ 可接近于零*。除了在滑动速度很小时出现了蠕动或分子的流动, 曲线应在相当于 μ_s 的 $\mu_{最大}$ 处变平, 这表明对于摩擦来说微扰现象是更为基本的。

最后可以指出 Derjaguin 等^[31]提出的公式:

$$F = \mu W + \mu A P_0 \quad (X-14)$$

其中, 由于内部的压力或粘附压力 P_0 , $A P_0$ 实际上加到外力 W 上了。其实, 若干与 Amontons 定律发生偏离的体系, 除了证明所引的性质(石蜡在玻璃上)以外, 应近似地符合式 (X-14)。

* 原文此处还有一句: “也就是说, μ 具有粘滞系数的性质”。这显然是不正确的, 故将其删去。——译者注

倘若滑动的表面是与电解质溶液相接触的，则分析指示摩擦系数应取决于所用电势^[30]。

§ X-7 润滑表面间的摩擦作用

A. 边界润滑

应用润滑作用时存在二种极限情形。第一种情形中，油膜的厚度大到足以使表面区之间基本上是互不相干的，摩擦系数取决于油的流体力学性质，特别是粘度。在这种场合下，既不涉及 Amontons 定律，也不涉及固体表面的特殊性质。

在负荷增大和相对速度降低时，二个表面之间的膜变得越来越薄，表面区之间的接触则增加了。摩擦系数从可能是流体摩擦的很低值上升至某一个通常小于不润滑表面的数值。这类表面区的性质很重要的润滑作用，就叫作边界润滑。图 X-10 是用所谓的 Stribeck 曲线说明润滑的一般图象^[32]。

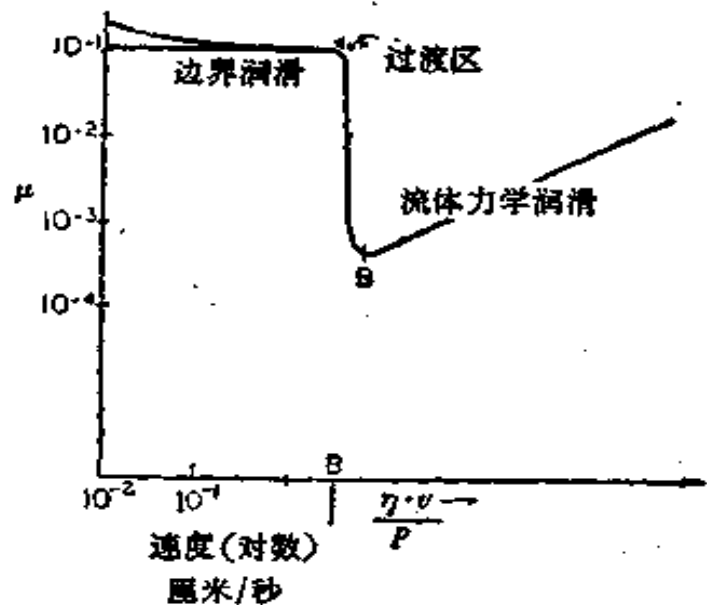


图 X-10 流体动力学润滑区和边界润滑区^[32]

William Hardy 曾作了许多关于边界润滑的经典工作^[33,34]。他指出边界润滑可以用润滑剂的吸附膜来解释，并提出这种膜的碳氢化合物表面减弱了二部分之间的力场。

Hardy 研究了许多碳氢化合物类型的润滑剂，例如长链烷烃类、醇类和酸类。一般使用过量的润滑剂，或是以纯液体的形式或是以固体在石油醚中的溶液的形式。在有的情形下金属表面是经过磨光的。一般实验得出的 μ 值为 0.05—0.15，也就是说远较不润滑表面的低。对于指定的同系物， μ 随分子量的增加近于线性地

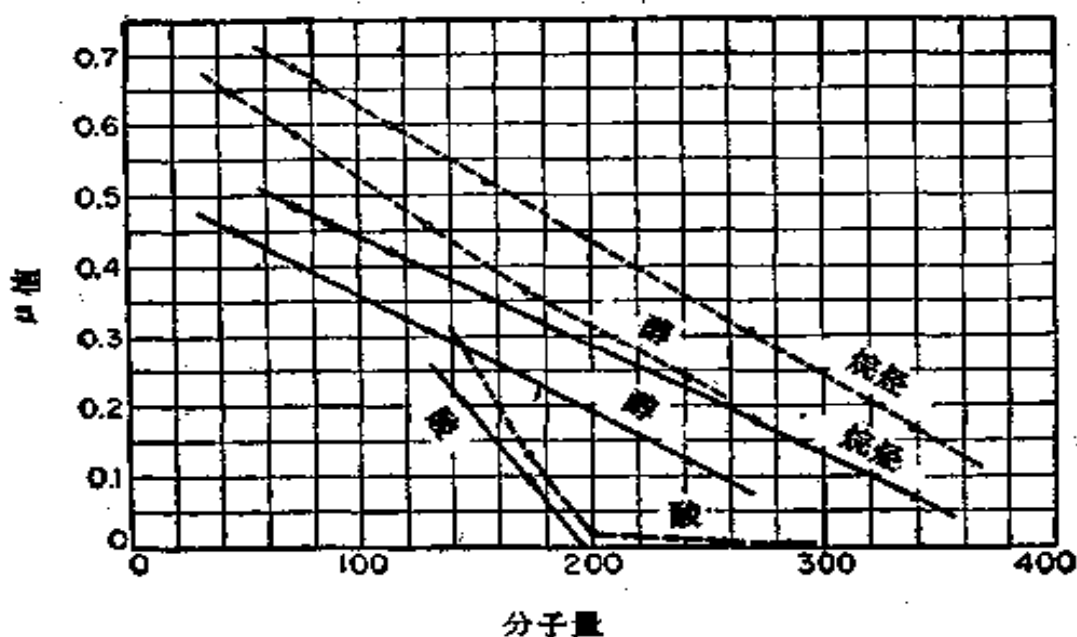


图 X-11 μ 随边界润滑剂分子量而变化的关系^[35]

—— 用球状滑子所得的曲线；
 ---- 用平面滑子所得的曲线。

下降。但对于脂肪酸，分子量为 200 时， μ 在约 0.05 处变平。图 X-11 绘出这类实验的结果。

近来，Levine 和 Zisman^[35] 利用从溶液或从熔融化合物的吸附，将膜淀积在玻璃和金属的表面上，证实并推广了 Hardy 的结果。对于醇，约在分子量为 280 时变平，仍在 $\mu = 0.05$ 处；因此其性质与酸的相近，只不过曲线向分子量较大的方向移动了。对于铜上的碳氢化合物，Russell 等^[36] 的一些数据指出约在分子量为 400 和 $\mu = 0.10$ 时变平。Levine 和 Zisman 认为 μ 不再降低的这些点相当于形成了凝聚的单分子层。实验表明空气-二碘甲烷-膜接触角约在同样的位置上停止了随分子量的增加，这个结果支持了上面的结论。

无疑象上面那样的润滑剂所引起的 μ 的降低，是由于吸附物形成薄的、也许是单分子膜的结果。例如 Frewing^[37] 发现用半球形钢滑子作实验时，不管是用过量的润滑剂，还是用 Langmuir-Blodgett 技术 (§III-16) 建起的一个或多个单分子层，各种醇类、酯类和酸类的摩擦系数大致相同。近来，用蒸气相吸附在钢表面上形成低分子量的醇类、醛类，烷烃类 and 水的膜，发现在达到单分子

层饱和点时 μ 值降至最小^[36]。相似地，自水或有机溶剂的溶液或自蒸气相吸附在金属或玻璃载片上的卤代化合物，也导致边界润滑典型的 μ 值^[36]。

此外，在边界润滑的条件下，摩擦系数显然与单分子层的状态有颇大的关系。Frewing 发现加热时 μ 值在一特征温度很突然地自 0.1 左右升至 0.4 左右。在其他情况下，转变温度更多的是以自平滑到粘滑滑动的转变，而不是以 μ 本身的很大变化为标志的。对于碳氢化合物、醇类和酮类，转变温度接近于体相熔点；图 X-12 说明了碳氢化合物的性质^[36]。类似地，当同系物的链增长时， μ 的变平发生在熔点相当于测定温度的那个化合物^[35]。这些变化点很

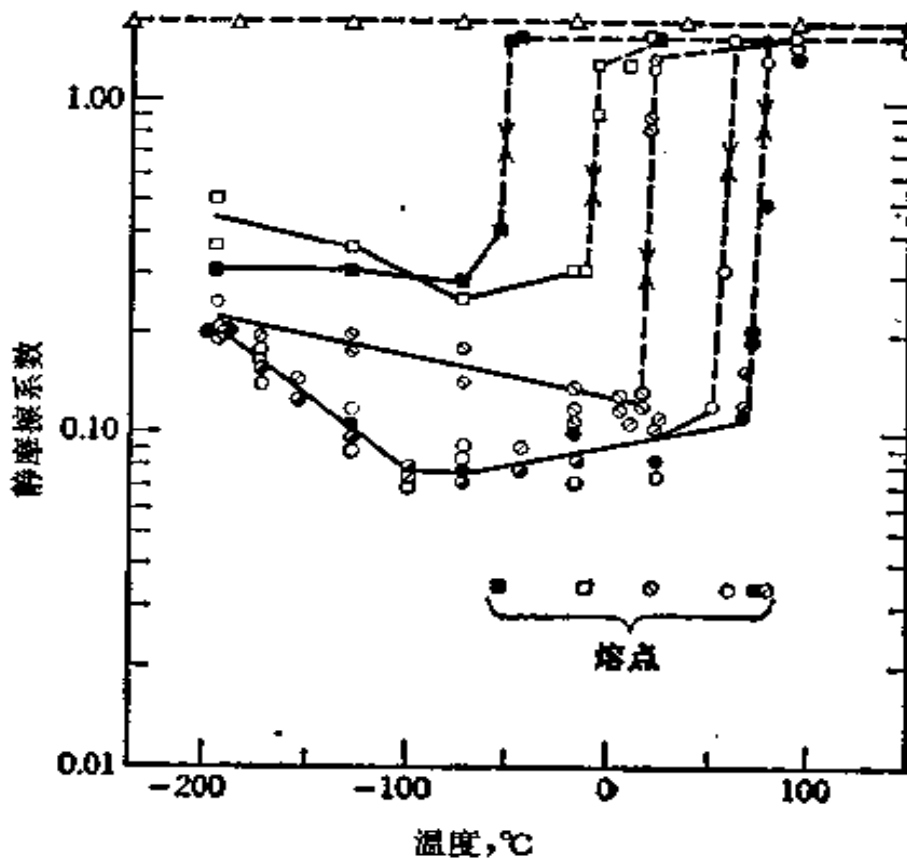


图 X-12 在干燥氮中以碳氢化合物润滑的一对铜表面的静摩擦随温度的变化关系^[36]

- 1, 3, 5-三甲基苯
- 十二烷
- 十六烷
- ◇ 二十八烷
- ◇ 三十六烷
- 三十二烷
- △ 不润滑的铜
- 动摩擦
- - - 粘-滑摩擦

象是对应于扩张膜和凝聚膜之间的转变；对于在水上的膜，也存在与体相熔点之间的类似关系(见表 III-4)。

脂肪酸单分子层的性质进一步说明了好的边界润滑需要凝聚膜。对于玻璃^[35]、铂^[38]和各种高分子^[7]上的脂肪酸膜， μ 的变化与体相熔点的关系约略与其他膜的相同，但对于铜上的十二酸， μ 的变化发生在约 110°C ^[2]；对于锌上的硬脂酸，约在 130°C ^[39]。这些温度都分别比它们的体相熔点 43°C 和 69°C 高得多，而相当于这些脂肪酸的相应的金属盐的软化点。事实上，从吸附的研究已知脂肪酸可借与氧化物覆盖层生成盐，而被正电性更强的金属所化学吸附(见 § IX-1B)。

B. 边界润滑的机理

对于在边界润滑条件下测得的低摩擦系数，Hardy 认为是由于吸附膜使表面之间的力场减弱的结果。大体上说，这一解释无疑是正确的，但是还有许多有待改进之处，因此进一步考虑有关边界润滑机理的更细致的建议是有意义的。

已经指出过在边界润滑中 μ 值与吸附膜的状态关系很大；一般说来，必需是凝聚态的膜才给出低摩擦系数。与 Hardy 的解释结合起来，可设想接触区的图象犹如图 X-13 所示的。但至少有两个理由说明这并不正确。第一，通常在负荷很轻时，处于边界润滑条件下的摩擦系数可升至近于正常的数值^[1,19]；这种效应不能用 Hardy 模型来解释。图 X-14 说明了此种效应。顺便提一下，可以理解在负荷很大时边界润滑即失效^[40]，而且重复经过同样的轨迹^[41]。

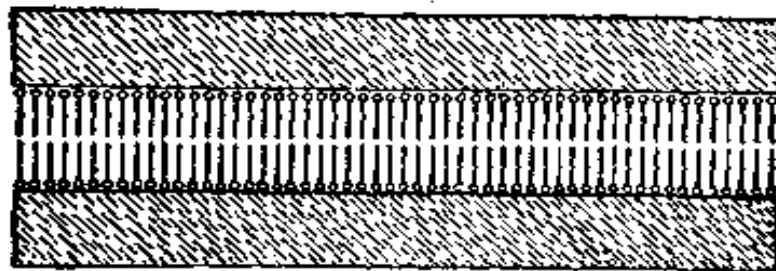


图 X-13 根据 Hardy 的边界润滑中的接触区^[14]

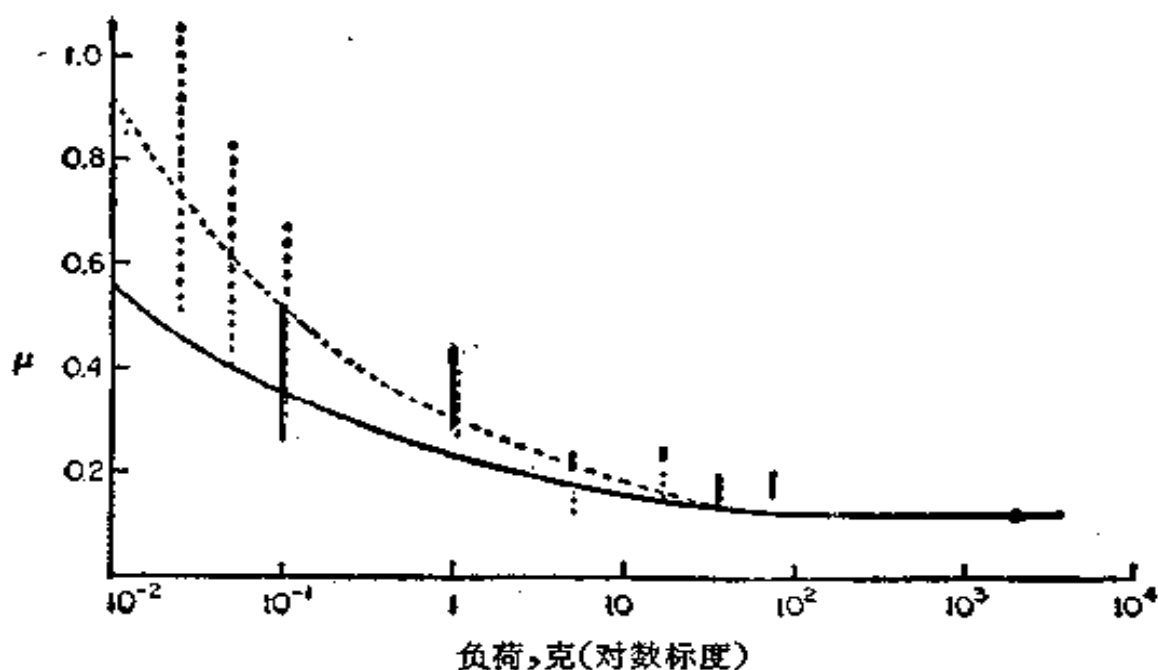


图 X-14 μ 随负荷的变化^[19]

数据是铜在铜上的摩擦

—— 以十二酸作润滑剂*；

--- 以廿八酸作润滑剂*。

第二个理由如下。曾发现即使在 μ 很小的正常的边界润滑条件下,也仍然存在金属-金属接触。利用放射显迹法对这一问题进行的研究曾提供了十分清楚的证据^[39]。将表面放在照相乳剂上,然后注意变黑的地方,即可从图上获知金属从带放射性的滑子转移到表面上的情况。所得结果的意义在于,虽然在有边界润滑时总的转移量比没有润滑作用时的大为减少,但这种减少主要是由于每个碎片的大小,而不是碎片的数目。换言之,润滑和不润滑的表面的放射显迹图之差别主要是由于斑点的强度而不是其数目。Bowden 和 Tabor^[4] 指出,在以脂肪酸作边界润滑剂时,斑点的数目可能减少为原来的三分之一或四分之一,而金属转移的总量则降低达 10^5 倍。这一实验结果为下述有重要实际意义的事实所支持,即各种边界润滑剂能给出大致一样的摩擦系数,但它们在允许磨耗的量上仍有巨大的差别。

* 原文二者的符号未加区别,据原始文献修正。——译者注

上面的实验结果暗示了图 X-15 所示的第二种模型^[2]。遵循放射显迹的研究结果,可设想负荷是为面积 A 所支持,此面积的某一部分 αA 属于剪切强度为 s_m 的金属-金属接触,而其余部分属于剪切强度为 s_f 的膜-膜接触。于是以类似于式 (X-10) 的方式可得总摩擦力 F 如下:

$$F = A[\alpha s_m + (1 - \alpha)s_f] \quad (X-15)$$

或

$$F = A_1 s_m + A_2 s_f \quad (X-16)$$

对于边界润滑,为了说明拾取(pickup)金属的大幅度下降, α 必须是 10^{-4} 的数量级。必然的一个结果是,在边界润滑条件下的摩擦作用大部分应归因于膜-膜相互作用。

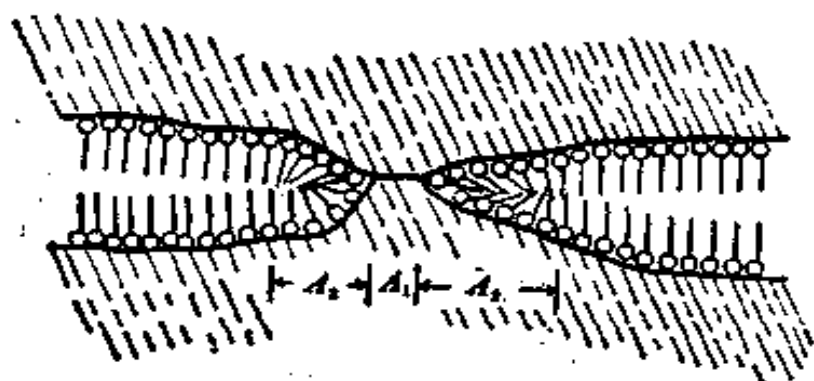


图 X-15 根据 Bowden 和 Tabor 的边界润滑中接触区之性质^[2]

第二个图象虽然比 Hardy 的有所前进,但仍然有困难。它没有解决 A_2 为何能比 A_1 大那么多或是为什么在小的负荷时 s_f 应较大。此外,它也不能解释电导的性质。在小负荷时,电导很小;这是可以用此模型预期到的,因为 A_1 值很小,而膜的电阻可能很高。但是,在负荷能使 μ 降至其正常的低值时,电导却升至大致和非润滑表面的一样。这时金属-金属接触仍很少,故此膜必已变成导电的了。此外,为了解释为什么在平常负荷范围内的边界润滑服从 Amontons 定律,必须设想 A_2 是与负荷成正比的。但是这个模型并没有说明为何能够如此。

第三个模型是前些年提出的^[42],似能满足这些要求。设想两个表面在增加负荷时紧压在一起,只有在负荷很小时情况才如图

X-15 所示。也就是说，负荷小时只有少量金属-金属接触区，周围都是基本上正常的单分子层。这时负荷是由金属-金属接触区和膜-膜接触区二者所支持的。因为 A_2 相当于周围的膜-膜接触区的面积，故当 A_1 降低时，由于所处位置的几何要求， A_2/A_1 会增大。因此在负荷小时 Amontons 定律不成立；并且 μ 应当近于由 A_1 引起的不润滑表面的正常值。此外，由于碳氢链纠缠的位阻结果， s_f 可以相当大。

现在再来看正常负荷的情形，无疑这时大部分负荷是为边界膜所支持的，因而膜本身处于机械的压力之下。这必须通过高低不平的金属表面的变形才能发生，这种变形不足以将膜顶走而形成金属-金属接触，但却足以使膜有些压缩，也就是有压力加在膜上。施加机械的压力于膜上的影响，可归结为在其自由能上附加一项 $\bar{v}dP$ 的积分，其中 \bar{v} 是克分子体积， P 是机械的压力。用大致相同的方式，可知在机械的压力下液体的逃逸趋势和蒸气压会增加。于是对不可压缩的液体可得：

$$RT \ln P/P^0 = \bar{v}P \quad (X-17)$$

其中 P 和 P^0 分别代表新的蒸气压和正常的蒸气压。

在边界润滑的情形中，必须记住实际的接触面积无疑只是总表观接触面积的一小部分，因此只偶而有小片膜处于机械压力之下。加了压的膜物质的逃逸趋势之增加，看来将表现为将加压区的膜分子转移至邻近正常的区域，如图 X-16 所示。对于受到机

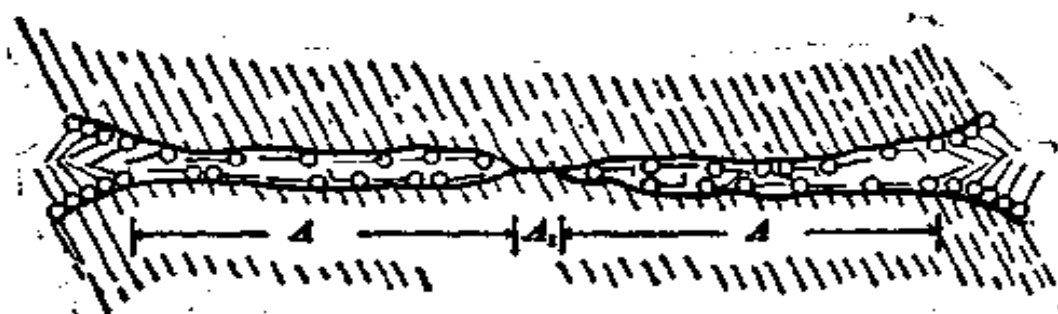


图 X-16 边界润滑的加压膜模型

械压力的那部分膜，其膜分子的新的平衡条件即变为：

$$\int_0^P V dP + \int_0^{\pi'} \sigma' d\pi' - \int_0^{\pi} \sigma d\pi \quad (\text{X-18})$$

其中 π 和 π' 分别代表正常膜和加压膜的膜压力, σ 和 σ' 是相应的分子面积。根据 Gibbs 公式 [见式 (VII-11)], 上式中第二和第三个积分项给出二种膜状态的蒸气压, 因此式 (X-18) 等于下述说法: 在 π' 下膜的较低的固有蒸气压, 因施加机械压力而充分地提高到等于膜在 π 时的蒸气压。

如前所述, 看来一种好的边界润滑膜应是凝聚态或固态的, 而如图所示, 在加压的膜中分子或多或少是平躺着的, 因此应与单分子层的 L_1 态相似。式 (X-18) 即可写为:

$$P\bar{V} \cong \int_{\pi'}^{\pi} \sigma d\pi; \quad \pi \cong \pi_s, \quad \pi' \cong \pi_{L_1} \quad (\text{X-19})$$

此处近似地将二膜状态当作是在同样的 π - σ 图上的, 并假设 \bar{V} 是常数。考查水面上脂肪酸单分子膜的图 III-19, 可提出进一步的近似:

$$P\sigma\tau = (\pi - \pi')\sigma; \quad P\tau = \Delta\pi \quad (\text{X-20})$$

其中 τ 是凝聚膜的厚度, σ 是分子面积, 故 $\bar{V} = \sigma\tau^*$ 。

倘若与 π 相比 π' 可忽略, 则式 (X-20) 变为:

$$P\tau = \pi \quad (\text{X-21})$$

或因 $P = W/A$, 可得:

$$A = \frac{\tau}{\pi} W \quad (\text{X-22})$$

和

$$\mu = \frac{\tau s_L}{\pi} \quad (\text{X-23})$$

若 π 取为 60 达因/厘米, τ 取为 10 埃, 则 (π/τ) 相当于约 6 公斤/毫米², 作为比较, 铅、铜和软钢的弹性极限在用同样的单位时分

* 另一近似的推导如下: 设与平衡有一小的偏离, 其加压膜的厚度减少了 $d\tau'$ 。结果单位面积上就有 dn 分子从加压膜转移至正常的膜中, 其中 $dn = d\tau'/\bar{V} = d\tau'/\sigma\tau$ 。机械功为 $Pd\tau'$, 并为对抗表面压差转移 dn 分子的功所平衡。因此 $Pd\tau' = (\pi - \pi')\sigma dn = \Delta\pi d\tau'/\tau$, 重排后即得式 (X-20)。

别约为 2、31 和 65。

下面是边界润滑机理的图象。在反常地凸起的粗糙不平处，局部的压力超过了金属的屈服压力，膜物质即被完全顶走，于是发展出了金属-金属接触面积。但是，只要金属发生很小的也许是弹性的变形，即可使相当大面积的膜处于变化着的机械压力之下，以致大部分负荷是“浮动”在加压的膜上。对于式 (X-20) 或 (X-21) 的近似，加压的膜的面积正比于负荷，所以 Amontons 定律应成立。此外，这时膜-膜部分的剪切系数 s'_1 是适用于平躺着的膜分子上的，并取为远小于 s_m 或 s_1 ，相当于在边界润滑条件下正常负荷时观测到的低 μ 值。

Bowden 和 Tabor^[41] 用交叉圆柱形式的边界润滑的云母表面，并假设在这种情况下表观和真实接触面积是一样的，由此他们估计得 s'_1 为 250 克/毫米²。当然这样得出的 s'_1 可能是错误的，但将其与其他数目应用于式 (X-23)*， μ 的估计值变为 0.04，很接近于一般边界润滑剂的实验结果。他们还进一步支持了 Wilson^[42] 在 1955 年提出的一般观念，即在承受负荷的区域中膜分子被迫处于水平的构型。应当注意，在这一处理中未涉及固体的屈服压力；它只要求此屈服压力足够低，以致在超过产生 L_1 膜的压力（在上例中是 6 公斤/毫米²）之前即可发生变形。因此边界润滑的 μ 值相对地不依赖于固体的性质，就象实验观测到的那样。

我们不要忘记任何边界润滑的机理都必定是动态的，因为一般涉及的是动的而不是静的摩擦系数。在非润滑表面的情况下，可设想在表面相互移过时，接触区形成并被剪切，其新区因新的粗糙之处相互移过而不断地形成。于是形成了稳定态情形。可以设想，在边界润滑的情形中也有相似的情况，其中如图 X-16 所示的那种区域时生时灭。在高的滑动速度下，平衡公式 (X-18) 和 (X-22) 能否很精确地应用是可疑的，因为固体的变形和膜分子从加压区至不加压区的迁移都需要一定的时间。关于后一点，下面的数字估算是有帮助的。

● 已知即使是凝聚膜也有表面扩散的流动性；Rideal 和 Tadayan^[44] 发现

* 原文是式 (X-22)，疑有误，已改正。——译者注

硬脂酸膜从一个表面转移到另一表面的过程涉及表面扩散到固体之间偶然的接触点。当然，在实际的摩擦实验中也能观察到这种转移，这时没有覆盖层的滑子很快地从它经过的表面上得到一层边界润滑剂^[43]。但是，关于实际的表面扩散系数可靠的定量结果很少。与此有关的一个数值是 Ross 和 Good^[44]得出的对丁烷在 Spheron 6 上的单分子层的，约为 5×10^{-3} 厘米²/秒。若平均的接头大小约为 10^{-3} 厘米，这大致也是膜分子应当迁移的平均距离，则所需时间应约为 10^{-4} 秒。这一接头相互经过的速度相当于 10 厘米/秒的滑动速度，因此对于加压膜的形成来说平常 0.01 厘米/秒的速度应当并不太快。

在上面的分析中，假设了一般的膜压力 π 是很高的，相当于凝聚膜。但是，若 π 是由很小开始的，则 $\Delta\pi$ 也小，而支持负荷 W 的 L_1 型加压膜的面积则变得反常地大。另一方面，加压的膜应很稀，以致对于金属-金属接触很少妨碍。在边界润滑中升高温度(或降低润滑剂的分子量)时发生的情形显然就是如此。膜转向扩张态，同时加压的膜变得很稀以致有很多的金属-金属接触，结果 μ 就增大了。

作为边界润滑剂，癸二酸 ($\text{HOOC}-\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{COOH}$) 的性质是很有意义的。可以推测在所有的膜压力下膜中的取向皆是平躺的，并且膜可能是高度凝聚的，因此 π 很大，且膜加压模型应仍然可以应用，虽然这时存在一种可能性，即表面扩散很慢以致平衡关系不再成立。无论如何，由于分子是平躺的，我们预期可以应用与直链化合物的加压膜相同的 μ 值。摩擦系数的确约为边界润滑剂的平常值；但有意义的实验结果是，与其他情形的不同， μ 在负荷小时并不增大^[45]。这暗示负荷即使在很小时，其大部分仍是由膜而不是由金属-金属接触所支持的。对于直链润滑剂可能也是如此，这意味着或许就象上面所提出的那样，由于位阻或链纠缠的效应， μ 的确是的。

在极端的压力条件下，边界润滑也会损毁。这一效应被认为是与增加温度的效应相关的^[46]；这并不是没有理由的，因为散失的热量随负荷而增加，同时可预期局部的温度也平行地增高。又若膜是扩张的，则膜加压机理由于同样的理由将预示 μ 会升高。

最后要指出，加压膜模型可以解释与非润滑的金属表面相比时，为什么边界润滑的表面之间电阻增加不多。这是因为极性基头密切接近面对面的表面，故加压膜的电阻率(或是介电击穿的电势)应比体相膜物质的低得多；Wilson^[47]曾提出过通过隧道效应而传导的可能性。

§ X-8 粘附作用

在此书中粘附一词到目前为止只在有限制的和理想的意义上使用过，如粘附功的概念 (§ II-3) 就是这样。它的更广泛、更实际的意义简单地说是某些特定的试验中特定接头的破坏负载。现时这后一定义包含了水泥和胶的实际性能的极广泛的课题，这将在下面实际的粘附节中简要地加以考虑。

A. 理想的粘附

理想的粘附仅仅意味着在这种或那种模型的情形下所预期的粘附。例如，式 (II-51) 和 (VII-8) 定义的粘附功和粘附能是指将原来有一公共界面的二相分开时每厘米²的可逆功和能。末端效应未予考虑。虽然可能更切合实际情况的是能而不是可逆功，但我们却限于考虑后者。

式 (II-51) 可以写成更完全的形式：

$$\begin{aligned} W_{A(B)B(A)} &= \gamma_{A(B)} + \gamma_{B(A)} - \gamma_{AB} \\ &= W_{AB} - \pi_{A(B)} - \pi_{B(A)} \end{aligned} \quad (\text{X-24})$$

括号中的相是指其前面的那一相是为它所饱和的。回到 § III-2A 中的例子，对于水 (A) 和苯 (B)， $W_{A(B)B(A)} = 56$ 尔格/厘米²和 $W_{AB} = 76$ 尔格/厘米²。对于粘附功这些是很有代表性的数值；它们相当于颇大的分离力，指出这点是有益的。理由是这些能量应当大部分由分离的头几个分子直径范围所承担的，因为分子间力是颇短程的。例如，倘若有效的距离取为 10 埃，则 56 尔格/厘米²的数字即变成 5.6×10^8 达因/厘米²或 560 公斤/厘米²的平均力，这比多数胶粘接头的破坏负载要大得多。

式 (X-24) 可以与各种半经验公式相结合。例如应用 Antonow 规则[式 (III-12)]，可得：

$$W_{A(B)B(A)} = 2\gamma_{B(A)} \quad (\text{X-25})$$

(对于苯-水的例子符合得很好)。用 Girifalco 和 Good 的公式 (III-7), 给出:

$$W_{AB} = 2(\gamma_A \gamma_B)^{1/2} \quad (X-26)$$

(符合得不那么好)。若物质 B 对物质 A 有一定的接触角, A 当作固体来处理, 则可得

$$W_{A(B)B(A)} = \gamma_{B(A)}(1 + \cos\theta_B) \quad (X-27)$$

将其与 Zisman 关系式 (VII-36) 结合, 可得:

$$W_{A(B)B(A)} = \gamma_{B(A)}(2 + \beta\gamma_c) - \beta\gamma_{B(A)}^2 \quad (X-28)$$

式 (X-28) 的有意义的含意是, 对于指定的固体, 在 $\gamma_{B(A)}$ 变化时粘附功经过极大值⁽⁴⁶⁾。微分式 (X-28) 得出下述结果:

$$W_{max} = \frac{1}{\beta} \left(1 + \frac{\beta\gamma_c}{2}\right)^2 \quad (X-29)$$

对于 Zisman 等研究的低能表面, β 约为 0.04, W_{max} 近似地等于临界表面张力 γ_c 本身; 相应于此最佳粘附, 液体有颇高的接触角。

第二个粘附的理想模型如图 I-27 所示, 其中液体润湿着二块板, 形成圆形的弯月面。在此处, Laplace 压力 $P = 2\gamma_L/x$ 将二板拉在一起; 对于给定体积的液体, 可得:

$$F = \frac{2\gamma_L V}{x^2} \quad (X-30)$$

故若膜做得很薄, 则分开二板所需的力会很大。如第一章习题 6 所指出的, 对式 (X-30) 有一个涉及各种界面面积随分离距离 x 而变化的附加项。

B. 实际的粘附

上面的讨论表明二个界面之间的理想粘附作用是很大的; 事实上, 二种不同物质之间的粘附功应当超过作用力较弱的那个物质的内聚功。这在摩擦的研究中看来得到了证实, 在那里剪切发生在较弱的物质中而不是接头界面上。即使是在界面上中断的情况, Bikerman⁽⁴⁷⁾ 认为界面实际应是一种弱边界层。这可以想象为一薄层 (但大于分子的尺寸) 机械强度小于二体相的改变了的物

质。虽然氧化物、杂质等能构成弱边界层，但弱边界层也可能是改变了结构的纯物质。有意义的是 Schonhorn 和 Ryan^[48] 发现经过适当清洗的塑料，能大大改进其与金属基底结合的能力。Good^[49] 认为分子的界面可能常是最弱的层，如果是这样，那么胶粘中断应当发生在真实界面上而不是在任何邻近的区域。

象在 § X-8 A 中那样，有关粘附作用的讨论大多要涉及表面自由能的量，例如在将粘附与粘附功相联系或与润湿和接触角相联系时即是。曾经指出，在吸附层中普遍存在结构的扭变；倘若体相液体吸附物与基底形成一定的接触角，那么这种结构的扭变一定存在^[50]。因此吸附的熵和能同样都是重要的（相对于体相液体）。在液-固或固-固界面上看来同样也是如此，并曾提出存在二种极端类型的层次^[51]。在 A 类体系中，界面上结构微扰作用很小，故粘附熵很小。在 B 类体系中，在界面区内一相或二相中的结构变化是重要的，并有一不利的粘附熵，为一较预期更大的粘附能所补偿。在实际的粘附情形中，能与熵之间的区别可能是重要的。接头的实际胶粘强度或许更多地是为粘附能而不是粘附自由能所决定的；倘若关键的中断点是作为不可逆过程而不是可逆过程发生的话，情况确是如此。在包括粘附自由能在内的其他方面一样时，A 类体系的实际的粘附作用应比 B 类体系的小。有关的讨论可参看 § VII-5。

在实际的粘附情形中颇为不同的其他方面常起支配作用，与摩擦的情形相反，为了得到好的粘附要有相当大的实际界面的接触面积。但是，如图 VII-8 所示，液体在粗糙表面上越过时能截留住空气，故此只有一部分表观面积可能处于好的界面接触。小的接触角有助于防止这种复合表面的形成，考虑到这一点，因此有人主张好的粘附的标准之一是粘附剂能在欲粘合的表面上展开^[52]，尽管如上面所指出的，这可能并不给出最适宜的理想粘附功。

但是，“好”的胶粘接头的实际强度大约只有理想值的十分之一^[53]，因此不能完全润湿看来不是一个满意的解释。因为胶粘接头既承受剪切力也承受法向力，故所施之力集中在棱上而产生了

裂缝,并随即传播,就象是一种“剥皮”效应。无需深思熟虑即知这种应力集中是能发生的,仅仅是因为界面区有不完善性和截留的气泡。Zisman^[46]认为,胶粘剂对粗糙表面可得到较强的接合,就是由于这种不完善性,其中包括截留的空气泡;由于这种不完善性不是共平面的,故裂缝的传播或发展就不那么容易了。这可以图 X-17 说明之。一个可能的实例是冰对固体(通常是被忽视的一种情况)的粘附作用。对于金属,粘附很好,中断倾向于在冰本身之中发生;而对聚四氟乙烯,粘附不好;理由显然是靠着它所不能很好地润湿的表面结冰时,冰-塑料界面上会产生空气泡。这些气泡允许应力集中并导致界面裂缝的传播。但是,若使水经过结冰和融化几次循环,则空气就逐渐被顶走,水就能较好地渗透入表面。此时粘附作用可变得很强^[50]。关于冰对金属和对塑料的粘附作用的各种研究可参考文献[55-57]。在剪切作用下冰-基底界面上的蠕变也可能是重要的^[58]。

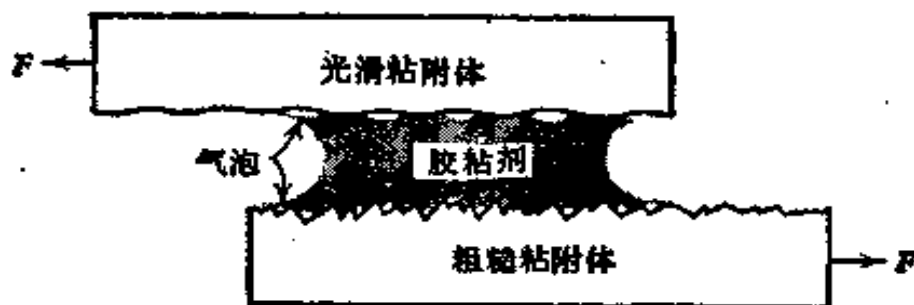


图 X-17 表面粗糙度对气泡的共平面性的影响^[46]

粘附在生物体系中已成为很重要和引人(但目前研究方向还颇为分散)的课题。对于上绷带、某些组织培植以及牙科医术等,皆希望有好的粘附作用。但对于人造脉管、心脏瓣膜和其他修复术来说,血液组分之间粘附不好是重要的。关于这方面 Baier 曾有过评论^[59]。

§ X-9 习 题

1. 在一系列试验中,将一车开到一定的速度,然后在刹车脚踏上施加一

定的力 F 使其刹车，并测定减速 a 。路面是干的混凝土，恰好引起打滑的力是 F_0 。试粗略地描绘出你认为的 a 对 F 图应当是怎样的（直至 F 值相当地超出 F_0 ）。

2. 在阿拉斯加发生了一件意外事故。一架装备了滑雪展的飞机在覆盖着雪的路上紧急着陆，在逐渐停下来之前与一辆静止的车碰撞了。一名警官，他记得在城市交通事故中应用的联系到路面上滑痕的常规公式，将其照搬地应用于飞机造成的滑痕长度上。于是他提出了计算的飞机着陆时的速度。

试讨论这种情形与路面上的汽车滑痕的情形二者间的差别，再讨论那个警官所得的答案究竟应当是高了、低了、近似地正确、还是会导致大而完全不能预计的误差？

3. 试导出路面与水平倾斜成 θ 角的情况下，相当于式 (X-9) 的公式。

4. 用边界润滑剂 (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 和 (b) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 研究了钢在钢上的摩擦。试估计并解释情形 (a) 中的摩擦系数值；情形 (b) 的值应大致相同，还是较高或较低，解释之。实验是在 25°C 时常规条件下进行的。试较一般地讨论在这二种情形中可以发现那些摩擦性质上的差别。

5. 铜在铜上的摩擦系数约为 0.8。假设粗糙处或接头可以底和高各约 10^{-3} 厘米的圆锥来代表，并取铜的屈服压力为 30 公斤/毫米²，试计算应当产生的局部温度。设想摩擦热禁闭在粗糙处，并取滑动速度为 10 厘米/秒，负荷为 15 公斤。

6. 圆形接头所引起之电阻为 $R = 1/2ak$ ，其中 a 为接头的半径， k 是金属的比电导。对于二块钢板的情形，测得负荷为 30 公斤时的电阻是 5×10^{-4} 欧姆；钢的屈服压力为 60 公斤/毫米²，比电阻为 4×10^{-8} 欧姆/厘米。请计算接头的数目，假定测得的电阻是由这些接头的电阻结合起来的結果。

7. 许多金属的屈服压力与屈服应力之比约为 5。根据这点，并结合式 (X-3) 和 (X-12)，试计算钢在钢上开始滑动时的 ϕ 值（即 μ_0 ）。

8. 自图 X-8，利用 μ_0 的数据，试推论接触面积是怎样随负荷变化的，并绘出 A 对 W 图。

9. 某固体块置于一倾斜的平面上，若摩擦系数为 0.40，试计算保持固体不动的最大倾斜角。

10. 有人报告过铜表面之间摩擦作用，得到了不润滑表面的结果和用十六醇、十二酸或石蜡油润滑的表面的结果。下表是部分结果；全部数据属于上述润滑条件之一，且是针对某一指定滑动速度的。

25°C		100°C		120°C	
负荷, 克	力, 克	负荷, 克	力, 克	负荷, 克	力, 克
0.010	0.010				
1.0	0.30				
10.0	1.0	10.0	1.0	10.0	3.0
100.0	10.0			100.0	30.0
1000.0	100.0	1000.0	100.0		

自上述数据, 你能得出这是使用了滑润剂的结论吗? 倘若表面确是滑润了的, 试问用了哪一种滑润剂(或上述滑润剂的混合物)? 解释之。

11. 试计算与 $\gamma_c = 20$ 的表面的粘附功为最大的液体之表面张力。其接触角应多大?

12. 今有下述说法: 二种不同物质之间的粘附功应大于较弱的一种物质的内聚功。试论证这种说法是正确的基础和这种说法可以认为是不正确的根据。

13. deBruyne⁽⁴⁰⁾ 提出下述规则: 用极性胶粘剂的极性粘附体决不能做成强的接头。试用理想粘附的概念讨论此规则看来是否合理。

一般参考文献

- Adhesion*, D. D. Eley, ed., The Clarendon Press, Oxford, 1961.
- Adhesion and Adhesives*, R. Houwink and G. Salomon, eds., Elsevier, New York, 1965.
- J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York, 1961.
- F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Part I (1950) and Part II (1964), The Clarendon Press, Oxford.
- Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Advances in Chemistry Series No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
- Friction and Wear*, R. Davies, ed., Elsevier, New York, 1959.
- Mechanisms of Solid Friction*, P. J. Bryant, M. Lavik, and G. Salomon, eds., New York, 1964.
- F. P. Tabor, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.

原始参考文献

- [1] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*,

Part II, The Clarendon Press, Oxford, 1964.

- [2] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford University Press, New York, 1950.
- [3] F. P. Bowden and P. H. Thomas, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A223, 29 (1954).
- [4] 参见“*A Discussion on Friction*,” *Proc. Roy. Soc. (London)*, A212, 439 (1952).
- [5] B. W. Sakmann, J. T. Burwell, and J. W. Irvine, *J. Appl. Phys.*, 15, 459 (1944).
- [6] J. T. Burwell and C. D. Strang, *J. Appl. Phys.*, 20, 79 (1949).
- [7] T. Fort, Jr., *J. Phys. Chem.*, 66, 1136 (1962).
- [8] E. Rabinowicz, *Friction and Wear*, R. Davies, ed., Elsevier, New York, 1959; 亦见 J. T. Burwell and E. Rabinowicz, *J. Appl. Phys.*, 24, 136 (1953).
- [9] C. E. O'Hara and J. W. Osterburg, *An Introduction to Criminalistics*, Macmillan, New York, 1959, p. 310.
- [10] F. P. Bowden and T. P. Hughes, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A172, 289 (1939).
- [11] F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A217, 462 (1953).
- [12] F. P. Bowden and G. W. Rowe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A228, 1 (1955).
- [13] N. H. Fletcher, *Phil. Mag.*, 7, No. 8, 255 (1962).
- [14] A. W. Adamson, L. M. Dormant, and M. Orem, *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 206 (1967).
- [15] E. P. Bowden and T. P. Hughes, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A172, 263 (1939).
- [16] F. P. Bowden and J. E. Young, *Nature*, 164, 1089 (1949).
- [17] E. S. Machlin and W. R. Yankee, *J. Appl. Phys.*, 25, 576 (1954).
- [18] E. D. Tingle, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 93 (1950).
- [19] J. E. Whitehead, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A201, 109 (1950).
- [20] F. P. Bowden and D. Tabor, *Ann. Rept.*, 42, 20 (1945).
- [21] F. P. Bowden and J. E. Young, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A208, 444 (1951).
- [22] I. M. Feng, *Lubrication Eng.*, 8, 285 (1952).
- [23] F. P. Bowden, J. E. Young, and G. Rowe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A212, 485 (1952).
- [24] J. Spreadborough, *Wear*, 5, 18 (1962).
- [25] 参见 G. W. Rowe, *Wear*, 3, 274 (1960).
- [26] R. C. Bowers and W. A. Zisman, *Mod. Plastics*, 41 (December 1963).
- [27] C. M. Pooley and D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. London*, A329, 251 (1972).
- [28] J. S. McFarlane and D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A202, 244 (1950).
- [29] J. T. Burwell and E. Rabinowicz, *J. Appl. Phys.*, 24, 136 (1953).

- [30] J. O'M. Bockris and S. D. Argade, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1622 (1969).
- [31] B. V. Derjaguin, V. V. Karassev, N. N. Zakhavaeva, and V. P. Lazarev, *Wear*, **1**, 277 (1957—58).
- [32] A. Bondi, *Physical Chemistry of Lubricating Oils*, Reinhold, New York, 1951.
- [33] W. B. Hardy and I. Bircumshaw, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A108**, 1 (1925).
- [34] W. B. Hardy, *Collected Works*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1936.
- [35] O. Levine and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1068, 1188 (1957).
- [36] J. A. Russell, W. E. Campbell, R. A. Burton, and P. M. Ku, *ASLE Trans.*, **8**, 48 (1958).
- [37] J. J. Frewing, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A181**, 23 (1942).
- [38] A. V. Fraioli, F. H. Healey, A. C. Zettlemoyer, and J. J. Chessick, *Abstracts of Papers, 130th Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, New Jersey, September 1956*.
- [39] D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 498 (1952).
- [40] C. G. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 512 (1952).
- [41] R. L. Cottingham, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 513 (1958).
- [42] A. W. Adamson, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1960 以及未发表论文, 1959.
- [43] R. W. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **68B**, 625 (1955).
- [44] E. Rideal and J. Tadayon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A225**, 346, 357 (1954).
- [45] J. W. Ross and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1167 (1956).
- [46] W. A. Zisman, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 1.
- [47] J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1968.
- [48] H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Polymer Sci.*, **7**, 105 (1969).
- [49] R. J. Good, *J. Adhesion*, **4**, 133 (1972).
- [50] A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973).
- [51] A. W. Adamson, F. P. Shirley, and K. T. Kunichika, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 461 (1970).
- [52] J. R. Huntsberger, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 180; also, L. H. Sharpe and H. Schonhorn, *ibid.*, p. 189.
- [53] 参见 *Adhesion*, D. D. Eley, ed., The Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [54] W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, No. 10, 18 (1963).
- [55] H. H. G. Jellinek, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 192 (1967).
- [56] W. D. Bascom, R. L. Cottingham, and C. R. Singleterry, *J. Adhesion*, **1**, 246 (1969).

- [57] M. Landy and A. Freiburger, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 231 (1967).
- [58] P. Barnes, D. Tabor, and J. C. F. Walker, *Proc. Roy. Soc. London*, **A324**, 127 (1971).
- [59] B. E. Baier, *Adhesion in Biological Systems*, Academic Press, New York, 1970; B. E. Baier and L. Weiss, *Adv. in Chem.*, **145**, 300 (1975).
- [60] N. A. deBruyne, *The Aircraft Engineer*, **XVIII**, No. 12, 52 (1939).

第十一章 润湿、浮选和洗涤

§ XI-1 引 言

在此章中，我们接着第十章继续讨论应用表面化学的各个领域。在此处将几个课题这样地组合在一起是因为它们在某些方面是共同的。在每一种情况下接触角（通常是液体和固体之间的接触角）都是重要的，并且这些课题中任何一个的大部分发展皆涉及到表面活性物的应用，这些表面活性物吸附在所存在的一种或多种界面上，并从而改变其相应的界面张力。

就象在摩擦和润滑的情形中那样，在润湿，浮选和洗涤的各领域中所做的大量工作也已达到这样的程度，即既发展了特别的理论，又丰富了应用表面化学的文献。但是，在此处同样并没有用任何限定的方式来讨论这些领域的意思，而只不过是利用它们来说明表面化学在有实际意义的领域中所起的作用。

§ XI-2 润 湿

A. 作为一种接触角现象的润湿作用

在各种实际场合下使用润湿和不润湿这两个名词时，倾向于用所要求的效果来定义它们。但平常所谓的润湿意味着液体和固体之间的接触角是零或接近于零，以致液体易于在固体上展开；而所谓的不润湿则意味着接触角大于 90° ，以致液体倾向于成球和易于滚出表面。

简要地回顾一下，图 XI-1 是接触角情况的说明，中心的关系是 Young 公式（见 § VII-4 A）：

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{XI-1})$$

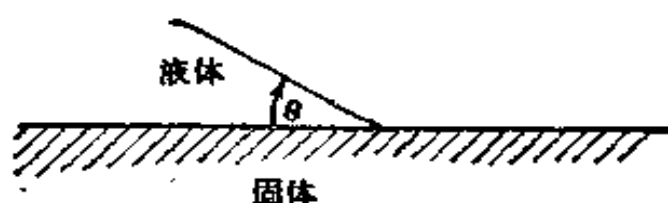


图 XI-1

这是指有一定接触角的情况；对于发生润湿的情形，则有展开系数， S_{LS} ：

$$S_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{XI-2})$$

定性地讲，如欲展开，则 γ_{SL} 和 γ_{LV} 应当是越小越好。从实践的角度出发，最好是向液相中加进一种表面活性剂，这种表面活性剂可吸附在固-液和液-空气界面上从而能降低其界面张力。倘若表面活性剂是非挥发性的，可假定不影响 γ_{SV} （还请参考 § VII-4 E）。

在许多场合下，我们希望在一种液体（通常是含水的）和一种油状的、油脂状的或蜡质的表面之间有好的接触。这种例子包括各种喷雾，如杀虫喷雾，它应能润湿叶的蜡质表面或昆虫的表皮；动物的浸渍，希望能润湿多脂的毛；墨水，它应能适当地润湿纸；织物纤维的洗净，其中包括去掉不要的天然油类和随后以合意的润滑剂润湿纤维；使灰尘不扬，此时必需使液体能渗入灰尘质点之间，如路面上或煤矿中的情形就是。

如上所述，润湿作用一般是通过应用表面活性的添加剂来实现的。我们可能会想只要保证很好地降低 γ_{LV} 就够了，并因而只要很少几种添加剂即可满足所有的需要。实际上，用表面活性剂来降低 γ_{SL} 如果不是更重要的，也至少是同样地重要，而且每种固体有其自己的要求。

润湿剂，或一般地说表面活性物质，典型地由极性-非极性型分子所组成。非极性部分通常有碳氢化合物的性质，但也可以是碳氟化合物；它可以是脂肪族的，也可以是芳香族的。极性部分几乎可以涉及有机化学中的任何官能团。这些基团可以是含氧的，如羧酸类、酯类、醚类或醇类；可以是含硫的，如磺酸类及其酯类、

硫酸盐类或其酯类；也可以是含磷、氮或卤素的；它可以是离子的，也可以是非离子的。文献 [1, 2, 3] 中有这类物质的目录。

润湿中另一个问题是接触角的滞后现象(见 § VII-4 D)。平常重要的是前进角；但在羊的浸渍中，当动物浸没后，重要的是后退角和浸渍的保留程度。如 § VII-4 D 中所指出过的，表面活性剂吸附膜若具有流动的性质可能有助于减小滞后现象(亦见 [4])。这意味着膜应当是液态而不是固态的。

B. 作为一种毛细作用现象的润湿作用

对于有些润湿，其作用的基本机理涉及的不只是接触角问题。在使尘土不扬和润湿织物的情形就是这样，因为在这些场合下要求液体能渗透入灰尘颗粒之间或织物的纤维之间。此现象与毛细上升有关，其推动力是弯月面曲面二边的压力差。有关的公式是式(VII-28)，

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r} \quad (\text{XI-3})$$

其中 r 代表毛细管的半径(或等当半径)。将式 (XI-3) 分别写成下面二种形式是有益的。若 θ 不等于零，则得

$$\Delta P = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r} \quad (\text{XI-4})$$

因此欲使 ΔP 大，主要的要求是 γ_{SL} 要尽可能地小，因为实际上一般不可能去选择 γ_{SV} 。另一方面，若 θ 等于零，则式 (XI-3) 取下述形式：

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad (\text{XI-5})$$

欲使 ΔP 大，则要求 γ_{LV} 大。我们追求的目标就是去找出一一种能降低 γ_{SL} 而同时又不降低 γ_{LV} 的表面活性剂。因为任何给定的表面活性剂对二种界面张力都有影响，故可预期对于不同的体系产生这种相反影响的最好的表面活性剂，比起通常的润湿剂来，甚至更随体系而异。

为了促进毛细渗透，除了 ΔP 要大以外，还希望进入的速度也

大。对于水平的毛细管，或者一般地说重力可以略去的情况下，Washburn^[5] 给出液体进入毛细管的速度公式如下：

$$v = \frac{r \gamma_{L_1 L_2} \cos \theta_{L_1 L_2}}{4(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)} \quad (\text{XI-6})$$

此式是对于润湿液 L_1 顶替液 L_2 的一般情况而言的，其中 l_1 和 l_2 分别代表液 L_1 和液 L_2 的液柱长度， η_1 和 η_2 分别代表液 L_1 和液 L_2 的粘度。对于单一的液体顶替空气的情形，量 $r_L(\cos\theta)/\eta$ 具有速度的因次，故可用以量度指定情况下液体的渗透能力。

Newmann 等^[6]曾给出过式 (XI-6) 的更一般的形式。Good^[7] 提出以一膜压力项修正推动力。不出所料，对式 (XI-6) 的考验遇到了复杂性。一些用 5—35 微米毛细管进行顶替研究的结果，暗示在用油顶替时，毛细管壁能覆盖一层厚达 100 埃的环形水膜^[8]。由移动的弯月面所形成的接触角看来似与运动的速度和方向有关，虽然在引用的研究中未曾注意到^[9]。

C. 三次采油

三次采油现时是很重要的问题。典型的情形是一个新油井开始是自动产油，然后用泵抽油直到流出的油变得不经济为止。剩下的油可通过将水打进地层(注水)，再泵出(在其他地点)油和水的混合物，而将油采出。这样做的结果最后也变得不经济了，而这时地层中仍留下 30—50% 的原油。所谓三次采油是指目的在于抽提这部分残油的过程，这种残油通常是以断续的方式分布在多孔性储油层的毛细管系统中的。利用表面活性剂的工艺变得越来越重要了^[10]，但是其作用的物理化学并不十分清楚。降低各油-水弯月面二边的压力降看来是重要的；通过降低油-水界面张力，有可能改变接触角以使水能在液-固界面顶替油。Melrose^[11] 曾讨论过有关这些方面的一些情况。

§ XI-3 防 水

与润湿互补的就是防水。在此处，追求的目标是 θ 越大越好。例如，在蒸气冷凝器中，若凝聚的水不能润湿表面而以水滴形式下落，导热性能即可得到改善。

将前面所说的促进织物的润湿的条件反过来，可使织物成为防水的。换句话说，这仍然是毛细作用的问题，不过现在希望的是 ΔP 负得越多越好。如图 XI-2 (a) 所示，若 ΔP 是负的（也就是若接触角大于 90° ），液体将不易渗进纤维之间；而若 ΔP 是正的，液体将很容易通过。应当指出，倘若织物经过处理使其作用如图 XI-2 (a)，则织物只能说是防水的，而不能说是不透水的。织物仍保留多孔性的结构，因此只要施以足够的静压，水即可通过。

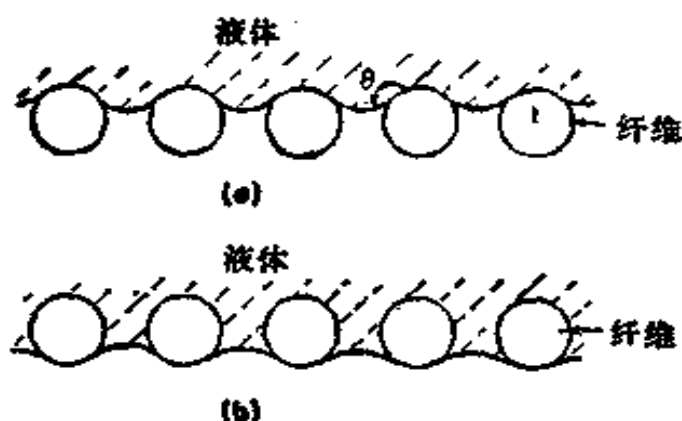


图 XI-2 接触角在决定织物是否防水时的影响

因有一定的接触角，故涉及的是式 (XI-4)。也就是说，并不直接涉及液体的表面张力，而只涉及量 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ ，后者必须是负的。这可以通过涂覆固体以使 γ_{sv} 尽可能地减小而达到此目的。从临界表面张力的概念 (§ VII-4 E) 来看，这意味着应使固体的 γ_c 降低到小于约 40，如果可能应更低些。有商业意义的二类织物涂料是 Zelan 和各种有机硅聚合物^[12]。Zelan 的化学式是：



它是在水溶液中应用的。织物加热至 $120-150^\circ C$ ，再经漂洗和干燥。可推测，这一处理会使季铵盐分解为酰胺 $(C_{17}H_{35}CONH)_2CH_2$ ，它能在纤维上形成一种粘附的蜡质涂层。有机硅聚合物具有一 $O-Si-O-Si$ 链，且有烷基侧链，因此能提供一种碳氢化合物型的表面；它们同样能为织物牢牢地束缚住。

有助于使织物不透水的因素是网眼或筛孔式结构，这种结构

能导致较大的接触角 [式(VII-34)]。另外,应用防水剂以便使表面有微观的粗糙度,也会引起接触角的增加[式(VII-31)]。

防止柏油路的损坏是属于另一种防水的类型,这种路面铺了压碎的岩石,并覆以沥青物质。问题是水有展开入石-油界面的倾向,从而会使集块由其结合处脱开^[12,13]。虽然已经发现多种洗涤剂型的添加剂对于解决这一问题有所帮助,但还未得到完全满意的解决。这一问题还需要大力研究。

当代对于污染问题的关心,使得处理溢出的油层成为很重要的事情。适当应用表面活性剂可使这种油层的展开逆转,从而使油层集中,便于清除^[14]。

§ XI-4 浮 选

利用所谓浮选以使各种固体颗粒彼此分离,是表面化学的一种很重要但也很复杂的应用。此法对采矿工业有巨大的意义;此法可以大规模地和经济地处理粉碎了的矿石,以使有用的矿与脉石或矿石中的杂质分离。浮选法原来只能应用于某些硫化矿或氧化物矿,现今则不仅可应用于这些场合,而且也能应用于许多其他场合。工业上可用此法处理的部分矿石包括镍矿、金矿、以及方解石(calcite)、萤石(fluorite)、重晶石(barite)(硫酸钡)、白钨矿(scheelite,即钨酸钙)、碳酸锰和二氧化锰、氧化铁、石榴石(garnet)、氧化铁钛、硅石(silica)和硅酸盐类、煤、石墨、硫黄、可溶性盐类如钾盐(sylvite,即氯化钾)。曾有人估计近年来每年用浮选法处理的矿石竟达 10^9 吨^[15,16]!

约在1920年之前,浮选法还是较粗糙的,并且主要停留在铜和铅-锌矿浆(粉碎的矿石与水的混合物)用大量脂状和油性物质处理后能够富集(增进矿物的含量)之实验观察。矿石颗粒聚集在油层之中,并可与脉石和水分离。自那时以后,这种油浮选法已大部为所谓的泡沫浮选法所取代。在后法中,只需使用少量的油,而泡沫是通过搅拌或吹空气而形成的。矿石颗粒浓集在油性泡沫上,因此将泡沫刮下即可收集之。

很早就观察到稍稍改变油的组成即能引起效果上的很大差

别,如今已有许多秘方正在使用着。这是一个经验性的实践领先、理论力争去解释的不平常的领域。但是有一些基本的方面已相当明白,并且已有了大量专用的添加剂。其中包括促集剂,它吸附在矿石颗粒上能如愿地根本改变接触角;活化剂,它能增进捕集剂的选择作用;抑制剂,它能选择性地降低捕集剂的作用;以及起泡剂,以促进泡沫的形成。以后将看到起泡剂对浮选本身可以起直接的作用。

A. 接触角在浮选中的作用

浮选涉及的基本现象是:矿石的颗粒靠着附在空气泡上而被泡沫带上来,如图 XI-3 所示。约在 1915 年左右开始研究这一问题时,为了解释稳定的附着是怎样发生的提出了各种理论。例如,曾提出过空气泡是带负电的,黄铁矿 (pyrites) 颗粒是带正电的,而石英颗粒则又是带负电的。于是设想选择粘附本质上是电性的。但是约在 1919 年,接触角的重要性得到了普遍的承认。然而,前进的道路虽然不是环形的却常常是螺旋形的,如今公认颗粒所带的电荷在决定吸附时起着作用,从而对接触角和气泡粘附也起着作用。

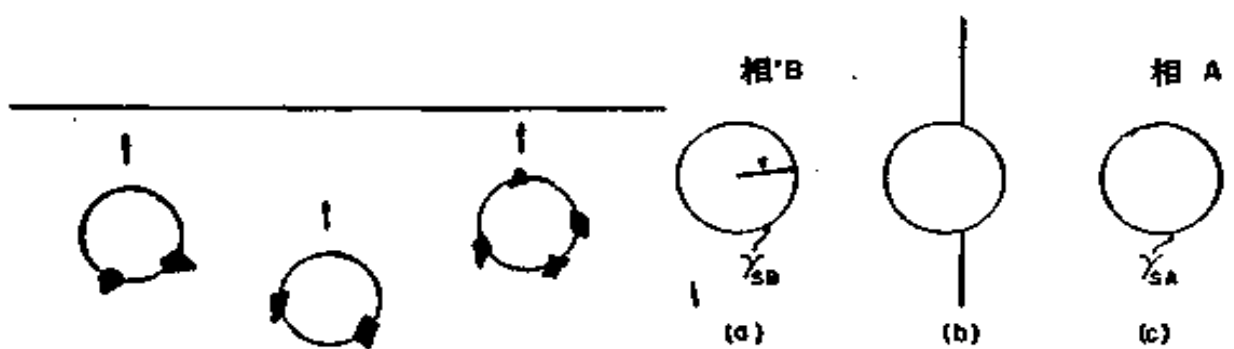


图 XI-3 借负载着矿石的气泡进行浮选

图 XI-4

为了看到一个颗粒是怎样在界面上占据一个稳定位置的,我们首先考虑如图 XI-4 所示的无重力影响的情况。固体的颗粒假定是球形的,并假设颗粒和液相 A 和 B 的密度都是相同的。颗粒可以完全处于相 A 中,或完全处于相 B 中。另一方面,颗粒也可定

位于界面,这时 γ_{SA} 和 γ_{SB} 对总自由能皆有贡献。但是有一些液-液界面却消失了。

现在来考虑图 XI-5 中的细致的描绘。平衡的条件是,伴随颗粒的一个小的位移,净自由能变化为零,或是该位置的总表面自由能是在最低点。设 h 代表颗粒进入相 A 的距离。固-液 A 界面的面积为 $2\pi rh$, 固-液 B 界面的面积为 $(4\pi r^2 - 2\pi rh)$ 。为固体所占据的液-液界面面积为 πl^2 , 其中 $l = [r^2 - (r-h)^2]^{1/2}$, 或 $\omega_1 = \pi(2rh - h^2)$ 。平

衡条件为:

$$\begin{aligned} dG = 0 = & \gamma_{SA}(2\pi r dh) \\ & + \gamma_{SB}(-2\pi r dh) \\ & - \gamma_{AB}\pi(2r - 2h)dh \end{aligned} \quad (\text{XI-7})$$

上式可简化为:

$$\begin{aligned} \gamma_{SA} - \gamma_{SB} = & \left(1 - \frac{h}{r}\right) \gamma_{AB} \\ = & \cos\theta \gamma_{AB} \end{aligned} \quad (\text{XI-8})^*$$

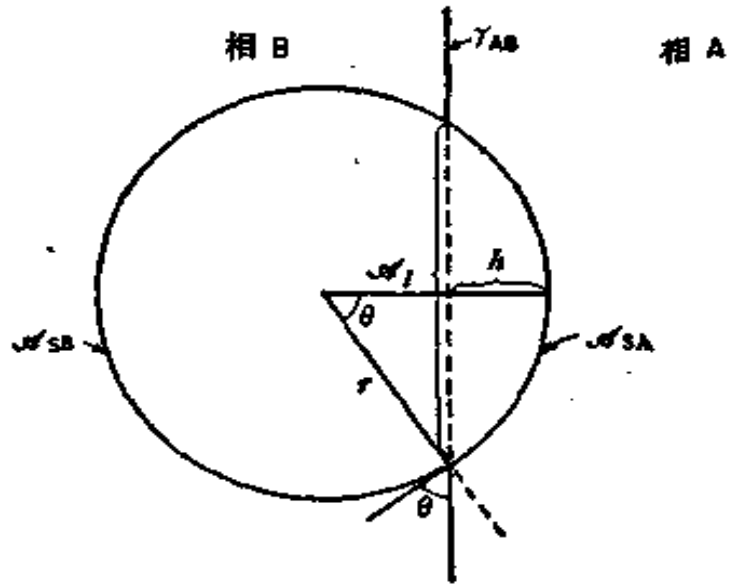


图 XI-5

式 (XI-8) 即是关于接触角平衡的 Young 公式, 自上面的分析可得出结论: 颗粒将在液-液界面找到这样的位置, 以使其 θ 角成为平衡接触角; 换言之, 倘若 θ 是有限的, 则颗粒在界面上必然是稳定的。

对于颗粒在液-液界面的表面张力稳定作用的大小, 作一定性的考虑是有益的。为简单起见, 我们假设 $\theta = 90^\circ$, 或即 $\gamma_{SA} = \gamma_{SB}$ 。又因颗粒位于界面上并为液-液界面平面所二等分, 故关于界面面积有 $\omega_{SA} = \omega_{SB}$, 而 $\omega_{AB} = \pi r^2$ 。于是将颗粒自其稳定位置排代的自由能即为 $\pi r^2 \gamma_{AB}$ 。设颗粒的半径为 1 毫米, $\gamma_{AB} = 40$ 尔格/厘米², 则此自由能等于约 1 尔格。这粗略地相当于 10 达因的复原力; 这是因为此功必消耗在将颗粒自表面移走, 而这等于将颗粒移动相当于其半径的距离。

* 原文式 (XI-8) 第二个等号左边的 γ_{AB} 误为 γ_{BB} , 已改正。——译者注

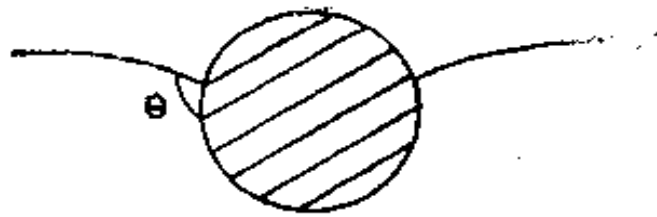


图 XI-6



图 XI-7

图 XI-6 表示平常的情形,说明液-空气界面可克服颗粒的重力而将其托起。可以理解,使颗粒稳定在界面上的复原力近似地随颗粒半径而变化:为了使颗粒保持浮游,此复原力必须等于或大于重力。因为重力随颗粒半径的立方而变,所以显然存在着一个能使颗粒维持在界面上的最大颗粒大小限度。对于上面所说的例子,若颗粒密度为 3 克/毫升,则颗粒的最大半径约为 0.1 厘米。

在实践中,有可能小心地使稍大于理论最大值的颗粒浮游。如图 XI-7 所说明的,倘若颗粒是不规则形状的,则倾向于以三相接触发生在凸起之处的方式浮游;为了使接触线得以前进,颗粒必须沉下去相当多。但是,对于好的浮游作用,颗粒在界面上的稳定性必须有相当大的富裕,以便不致因矿浆的机械搅拌而被赶出界面。对于这一机理,颗粒大小的实用的上限约为 0.3 毫米。另外也有一个实用的下限。Leja^[11] 指出颗粒若小于约 5 微米即不能处理,因为所形成的矿泥太稳定了。

倘若有不止一个气泡附着在颗粒上,则颗粒大小可以超过上面所说的上限*。Leja 和 Poling^[17] 曾讨论过与此有关的以及与气泡附着到颗粒上时存在的势垒有关的问题(亦见[18,19])。气泡附

* 这可以用下述家庭实验作有益的说明。将玻璃杯中盛一些水,加入约 1% 重量的碳酸氢钠,再放进几颗卫生球。小心地加入大约为三分之一体积的醋。慢慢地产生的二氧化碳气泡就会附着在卫生球上,当浮力超过重力时卫生球即上升到表面。当到了表面时,有的气泡即破裂,卫生球又下沉了。这一过程又可重复出现。

着到表面可分为几个步骤,如图 XI-8 (a, b, c) 所示,其中气泡首先发生扭变,然后再粘附到表面上。步骤 1,扭变作用,实际上并非不真实的,当气泡碰撞表面时就会发生这种扭变,并且只有在气泡和表面之间的液膜变得足够薄时才突然发生粘附作用^[18,20]。此步骤 1 的表面自由能变化是:

$$\Delta G_1 = \Delta \sigma_{LV} \gamma_{LV} \quad (\text{XI-9})$$

其中 $\Delta \sigma_{LV} = (\sigma'_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{LV})$, 对于步骤 2,则是:

$$\Delta G_2 = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) \sigma_{SV} = -W_a \sigma_{SV} \quad (\text{XI-10})$$

因此整个过程的表面自由能变化是:

$$\Delta G = -W_a \sigma_{SV} + \gamma_{LV} \Delta \sigma_{LV} = -W_{\text{实际}} \quad (\text{XI-11})$$

其中 W_a 是粘附功(与 W_{SL} 的不同)。量 $(-\Delta G)$ 代表气泡与平表面的实际粘附功,而 ΔG_1 近似地等于粘附作用的活化能垒。

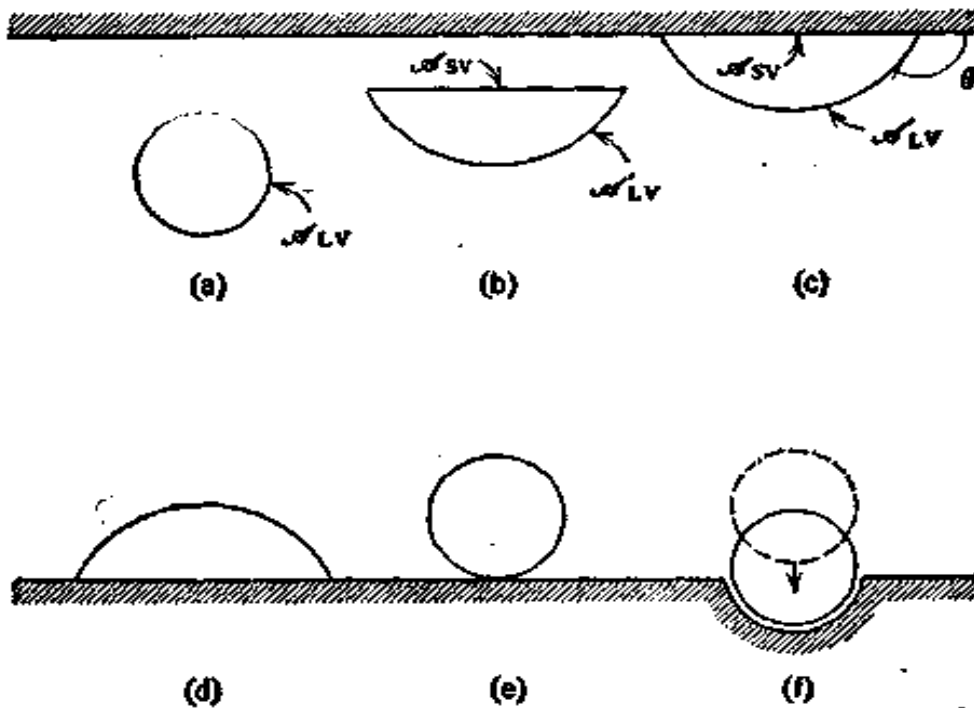


图 XI-8 气泡的扭变和粘附

今以数字实例作为说明。设有一直径为 0.1 厘米的气泡在一体系中,该体系的 $W_a = 30$ 尔格/厘米², $\gamma_{LV} = 30$ 尔格/厘米², $\theta = 90^\circ$ 。在扭变的气泡正好是半球形时,我们发现 $W_{\text{实际}} = 0.19$ 尔格, $\Delta G_1 = 0.18$ 尔格。从向上运动可利用的重力能只有 0.066 尔格或小于 ΔG_1 能垒,可知很难发生粘附。反之,若气泡附着在表面的上面,如图 XI-8 (d) 所示,则 ΔG_1 给出了脱

离的能垒的度量,其值为 0.38 尔格;同样,此能垒也大于可利用的重力能,但此时气泡的重心是以倒过来的第一步加第二步的方式向上运动的。这样就定性地说为什么气泡不愿附着到表面上,以及一旦附着之后就不愿离开的原因。

若接触角为零,如图 XI-8 (e),此时应无粘附于表面的倾向。但 Leja 和 Poling 指出,如图 XI-8 (f) 所示,若表面形成半球形的“杯子”,其半径和气泡的一样,则附着步骤 1a 的自由能变化是:

$$\Delta G_{1a} = -W_{a,c} \cos \theta_{sv} \quad (\text{XI-12})$$

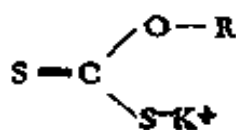
也就是说,此时无扭变能。用上述的数字实例,粘附功将为 0.47 尔格,或大于平表面和接触角为 90° 的情况。

上面的例证是对气泡的矿化作用提出的两个主要机理。Taggart^[21] 认为颗粒是核心,气泡就在颗粒表面上生长;例如由机械搅拌器叶片造成的旋涡所产生的低压区中的过饱和现象,就可以引起这种结果。在空穴中这样生长出的气泡将特别不易脱离。另一方面, Gaudin^[22] 提出上升的气泡与颗粒相碰撞。Klassen (参看 [12]) 指出这可能是二者相结合的过程,也就是说如果颗粒已在其表面上生长了微泡,则碰撞相遇的效率就更高。一般地说,相遇的机理看来是更重要的^[23]。

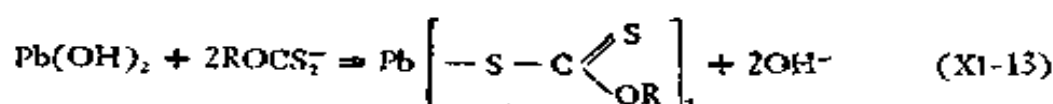
B. 金属矿物的浮选

显然,重要的是在固体颗粒-溶液-空气界面上有大的接触角。有些矿物,如石墨,是天然憎水的;但即使对这些矿物来说,在体系中加进一些能吸附在固体表面形成憎水膜的物质也是有利的。当然,在天然亲水的矿物如硅石类的场合下,这类促集剂的使用就是至要的了。

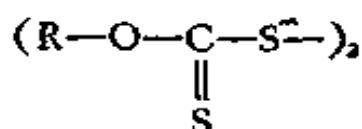
在铅矿和铜矿的场合下,已广泛应用了黄原酸盐:



合理的解释是发生了下述反应:



现时已公认，早期的实验观察所发现的溶解的氧起一定作用仍是正确的。例如，乙基黄原酸盐在排除了空气的体系中不吸附在铜上^[24,25]；不仅看来表面的氧化作用是重要的，而且实际的表面活性剂可能是黄原酸盐的氧化产物，二黄原（dixanthogen）：



Gaudin^[26] 指出对于矿物-促集剂相互作用的化学，氧起着决定性的作用。另一个说明浮选复杂性的例子是吸附的十二酸既可以十二酸铜也可以十二酸根离子的形式存在^[27]。

可以运用各种化学的手段。例如锌矿不能很好地用黄原酸盐浮选，但若以稀硫酸铜预处理使在矿石颗粒上电沉积一薄层铜，即可改正这种情况。另一个例子是用稀氰化物处理含铁、锌、铅的混合矿石，会阻碍前二者对促集剂的吸附，但对最后一种则无此种影响。在此情况下，氰化物就叫作抑制剂。

除了大的接触角以外，还希望带着矿物的气泡在到达矿浆的表面时不破裂，也就是说能形成稳定的泡沫（虽然不过分稳定）。考虑到这一点，因此通常实践时在体系中加入各种起泡剂，如长链醇类、松油等。但是，起泡剂和促集剂的作用并不是互不相干的。

例如，由于一个完全的促集剂单分子层应给出最大的接触角（并且确是如此），人们可能会预期这也是浮游的最好条件。但 Gaudin 和孙^[28] 发现当存在仅相当于一个完全的单分子层的 5—15% 时浮游最佳，超过此点以后就对气泡粘附有抑制作用。Schulman 和 Leja^[29] 对黄原酸盐-十二醇-铜体系所概括的数据提供了满意的解释，表明十二醇能渗透入吸附的乙基黄原酸盐或与其形成混合膜（见 § III-8）。如图 XI-9 所示，在气泡和颗粒分离时，起泡剂浓集在气泡的液-空气界面上，而促集剂浓集在颗粒的液-固界面上。当气泡和颗粒的界面合并时，促集剂膜即为起泡剂膜所渗透，结果形成的固-液-空气接触极为稳定。倘若促集剂的浓

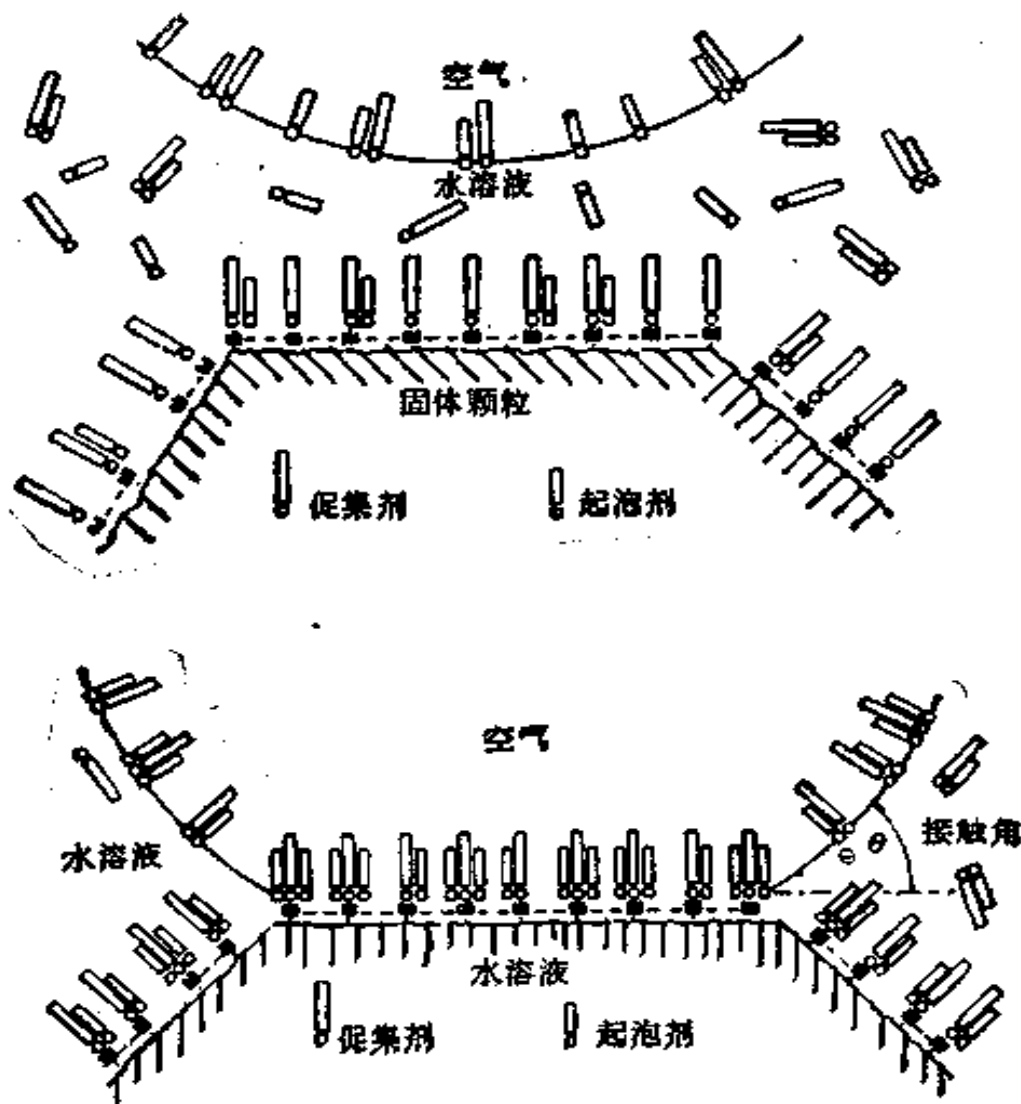


图 XI-9 乳化剂和促集剂的膜的渗透作用^[23]

度太高以致在固-液界面形成完全的单分子层,则此种“锁合”效应不能很好发生,因为阻碍了起泡剂的渗透作用。毕竟大接触角的主要要求是 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ 为负的;而颗粒-液界面上促集剂的吸附只是使吸附膜-液的界面张力可以大于膜-空气的值,因此其意义是间接的。在膜-空气界面上的起泡剂的渗透作用具有不必影响 γ_{sl} 而降低 γ_{sv} 的直接作用。

因此起泡剂的主要作用是使颗粒稳定地附着在气泡上,而它本身的起泡能力则是次要的(亦见[30]和第十二章)。另外,正如

* 乳化剂往往也是起泡剂。——译者注

下一章要提到的，很好地矿化的气泡本身就构成了稳定的泡沫体系。

C. 非金属矿物的浮选

上节所说的用黄原酸盐浮选铅和铜矿的例子，是化学力在促集剂的吸附作用中占着支配地位。浮选过程已应用于许多其他类型的矿物，如离子型的氯化钾，又如不溶性的氧化物，象石英或氧化铁。在这些场合下有些附加的因素看来是重要的。

一个例子是利用长链胺如十二烷基铵盐，可在饱和溶液中通过选择浮选而将钾盐 (sylvite, KCl) 与岩盐 (halite, NaCl) 分离。有点不可思议的是为什么如此相似的盐却可以为如此简单的试剂所分离。有人认为这是由于 $R-NH_3^+$ 离子足够小以吻合 K^+ 离子空缺，但要替换 Na^+ 离子就太大了；在前一情况下强烈的表面吸附可能是由于一种类质同晶型的 (isomorphous) 表面取代作用^[19,31]。利用油酸作为促集剂，可将重晶石 ($BaSO_4$) 与不需要的氧化物分离；对于方解石 (CaF_2) 同样也是这样。很可能在这些场合下，由于脂肪酸碱土金属盐的不溶性，吸附作用是强烈的 (注意 § III-6F)。

不溶性的氧化物矿的浮选证明最好用双电层理论来理解。也就是说，矿物的电势 ϕ 和特殊的化学相互作用同样重要。氢离子是决定电势的离子 (见 § IV-6)；对于石英，零电荷的 pH 约为 3，而对于例如针铁矿 [goethite, $FeO(OH)$] 为 6.7^[32]。如图 XI-10 所示，对于针铁矿，pH 小于 6.7 时阴离子表面活性剂有效，因此时矿物带正电；而阳离子表面活性剂在较高的 pH 下工作，因此时矿物带负电。

吸附看来是进入 Stern 层的；如图 IX-13 所说明的那样。也就是说，吸附作用本身降低了这种矿物的 ζ 电势；事实上，在表面活性剂的表面覆盖度较高时， ζ 电势可以逆转，指示化学力至少可与静电力相比拟。Gaudin 和 Fuerstenau 认为在一定浓度之后 ζ 电势相当突然的降落是由于表面活性剂的吸附膜中能发生某种近于相变的过程^[33]。他们提出的其实就是表面胶团的形成，这令人

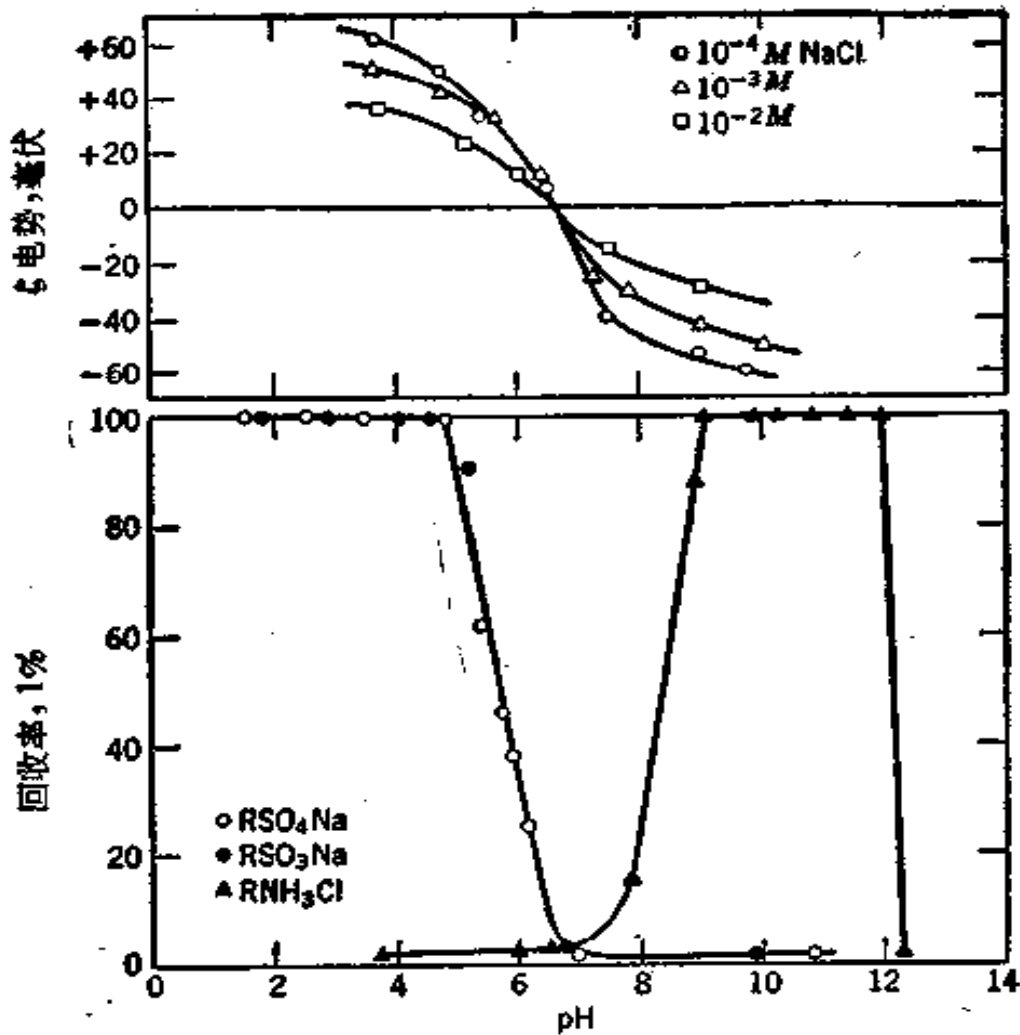


图 XI-10 针铁矿的浮选性质与表面电荷的关系

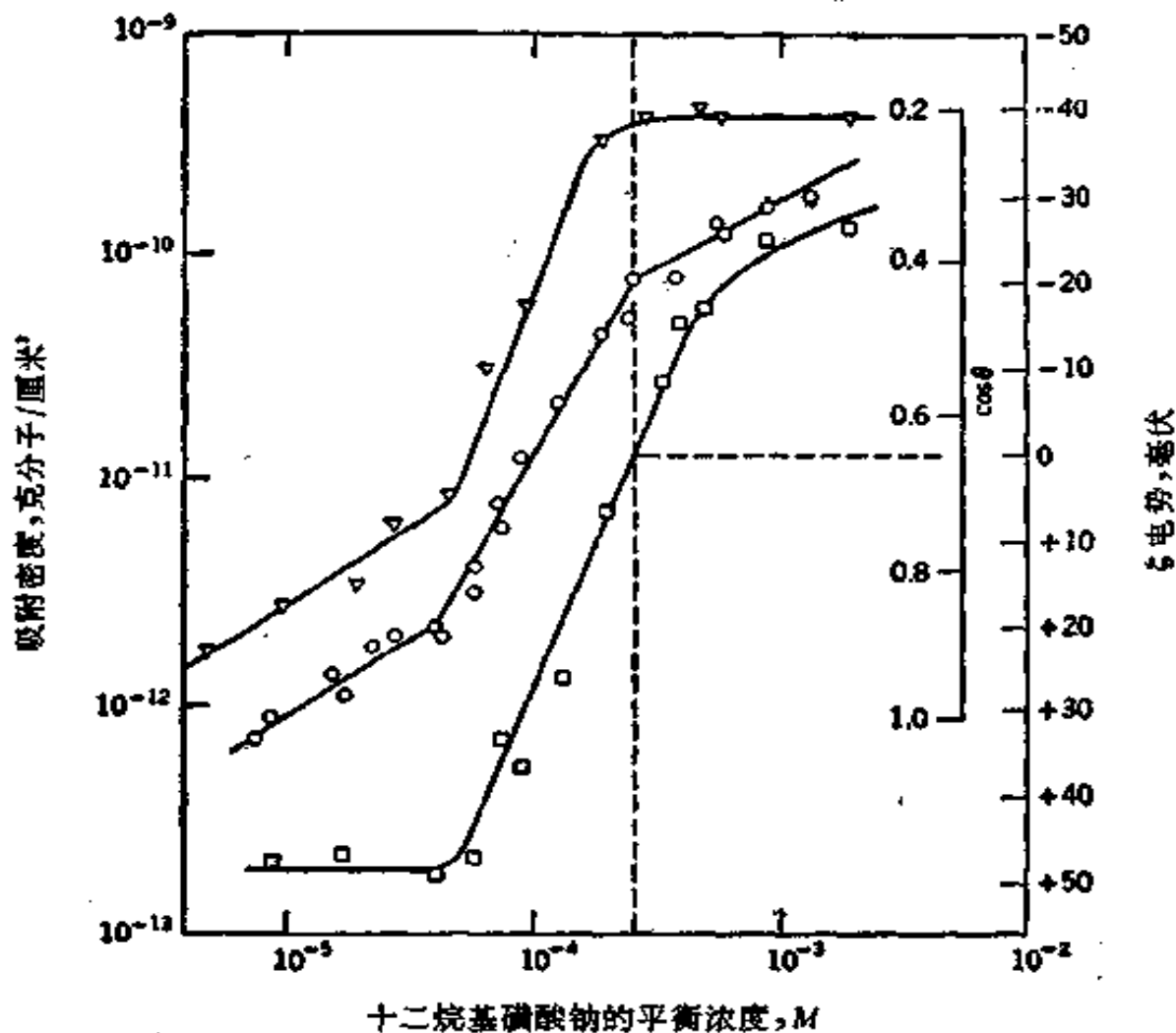
上图的曲线是 ζ 电势在不同氯化钠浓度时与 pH 的关系；下图的曲线是在 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 、 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 或 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 的 $10^{-3} M$ 溶液中的浮选回收率^[33]。

想起 Langmuir 关于液体基底上中间型膜的解_释 (§ III-6 c)。

氧化铝-十二烷基磺酸钠水溶液体系可提供更深一层的例证^[34]。如图 XI-11 所示，在_近于 $10^{-1} M$ 时吸附很快增加，这被认为是生成表面或半胶团的结果。当 ζ 电势的符号反转时，吸附减缓而接触角保持不变。

除了促集剂外，多价离子也能足够强烈地吸附在氧化物矿上，以致起到决定电势的离子之作用，它可以增强或是阻碍促集剂的吸附。因此，和 pH 的控制一样，得当地加入电解质，可以得到可观的选择性。

Sebba^[35] 曾叙述过一种不同的浮选过程，他将其叫作离子浮选（亦见



十二烷基磷酸钠的平衡浓度, M
 图 XI-11 氧化铝-十二烷基磷酸钠水溶液体系
 $pH 7.2$, 离子强度 $2 \times 10^{-3} N$, $24^{\circ}C$.
 ∇ 接触角; \circ 吸附密度; \square 电泳迁移率^[344].

§ III-6F). 此法利用适当地挑选的表面活性剂, 可使其与溶液中的离子形成不溶性盐或凝乳状物 (例如二价铜离子与脂肪酸表面活性剂) 这一事实. 将空气通过体系吹泡, 凝乳状物即收集于泡沫中, 利用此法有可能很好地选择性地去除特定的离子. 一个有意义的想法是此法可能用来浮选海水中的痕量的矿物.

§ XI-5 洗 涤

所谓洗涤是指利用表面化学的方法将固体表面的外来物质去掉的实践和理论. 这样的定义包括从织物、金属表面等除去污垢的广泛和重要的课题. 但它排除了纯粹的机械清除 (例如用磨去一

层表面的方法)或纯粹的化学过程(例如将杂质用化学方法溶解)。平常的肥皂无疑是最老和最著名的洗涤剂,用肥皂洗衣服则是洗涤剂作用的最好例子。

A. 去污的一般情况

聚集在织物上的污垢一般是油性的,并含有灰尘、煤灰等的颗粒。油性物质包括动物脂肪和脂肪酸,石油碳氢化合物,以及多种多样物质的残渣物^[36,37]。

由于天然污垢的复杂性和不可重复性,因此有必要发展或多或少是标准的污垢和污垢化的方法,以及标准的洗涤方法。标准污垢通常是由灯黑和某种油脂如凡士林的混合物所组成的,标准的洗涤设备就是叫作“洗涤计(laundrometer)”的。利用洗涤计,可在搅动程度、温度等都能很好重复的条件下,将标准的布条与洗涤剂溶液一起搅动。通过对于上述这些变数的控制,即可得出各种洗涤剂的特性数据。通常利用固体量与布的洁白度之间的经验关系,织物上的污垢量即可通过测定其反射率来度量。在有的场合下,应用放射性污垢,则布上的污垢量即可用放射测定法测定。

设若污垢的去除规定为如图 XI-12 中所示的,即一个油性的颗粒为几种表面张力的力所粘附,即可说出简单的要求。若使污垢脱离,则表面自由能的变化是:

$$\Delta G = \gamma_{wo} + \gamma_{sw} - \gamma_{so} \quad (\text{XI-14})$$

过程自发的条件是 $\Delta G \leq 0$, 或

$$\gamma_{so} \geq \gamma_{wo} + \gamma_{sw} \quad (\text{XI-15})$$

另一方面,污垢也可能是液体的,则情况就变为一个接触角的问题了;对于图 XI-13 中规定的 θ 而言, θ 就越小越好。对于 $\theta = 0$ 的情形,也就是水相的展开系数是零或是正的,则仍得式 (XI-15) 的结果。

考察式 (XI-15),可知为了使污垢与固体的粘附作用为零或负的,应尽可能降低 γ_{wo} 和 γ_{sw} ,而伴随的 γ_{so} 变化最小。由于这个理由,一种能同时吸附在油-水和固体-水界面的表面活性剂应当是有效的。另一方面,仅仅降低水-空气界面的表面张力,例如从

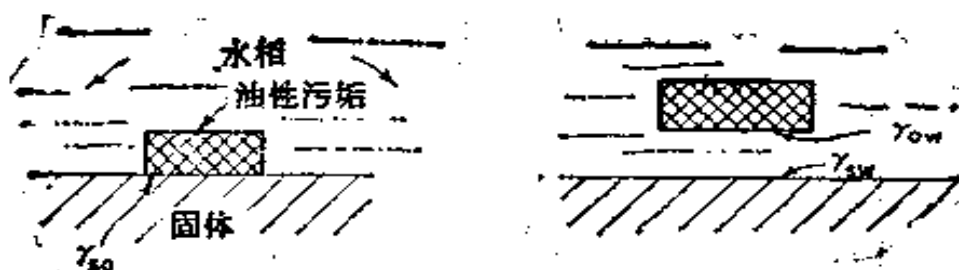


图 XI-12 去除污垢时的表面张力的关系

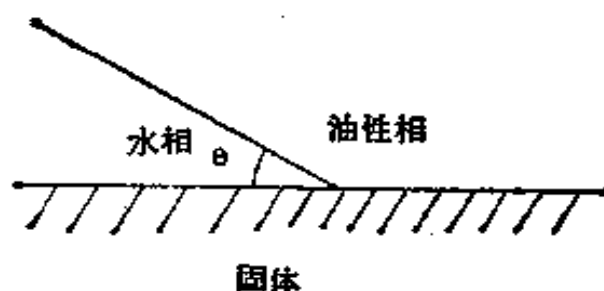


图 XI-13 去除液体污垢时的表面张力的关系

生成的泡沫可以证明这点，却并不直接表示这种表面活性剂能很好地起洗涤剂的作用。

但是，可能象预期的那样，还涉及到许多相互有关的效应。下面简要地评述这些问题。

B. 胶态电解质溶液的性质

洗涤剂的溶液一般显示有所谓“胶态电解质”的一系列很特殊的和有意义的特征性质。对于指定物质的洗涤能力而言，这些性质即便不起直接的也至少起着间接的重要作用。因此在较细致地考虑洗涤作用的机理之前，先简要地叙述一下这些性质。

图 XI-14 所展示的是象十二烷基硫酸钠这样的典型胶态电解质溶液的各种物理性质的一般情况^[38,39]。由图可见各种物理性质都在一个叫作临界胶团浓度 (cmc) 的小范围内发生突然的改变。在 cmc 以上渗透压接近常数这一点，暗示发生了类似于相分离的过程；虽然未能观察到大量相分离，但光散射的突然增加指示体系的性质确是变成胶态的了。事实上，有很好证据的解释是，在 cmc 区内长链电解质开始聚集为相当大的荷电单位。这些单位通常就叫作胶团。虽然细致地讨论胶团生成的物理化学不在此书设

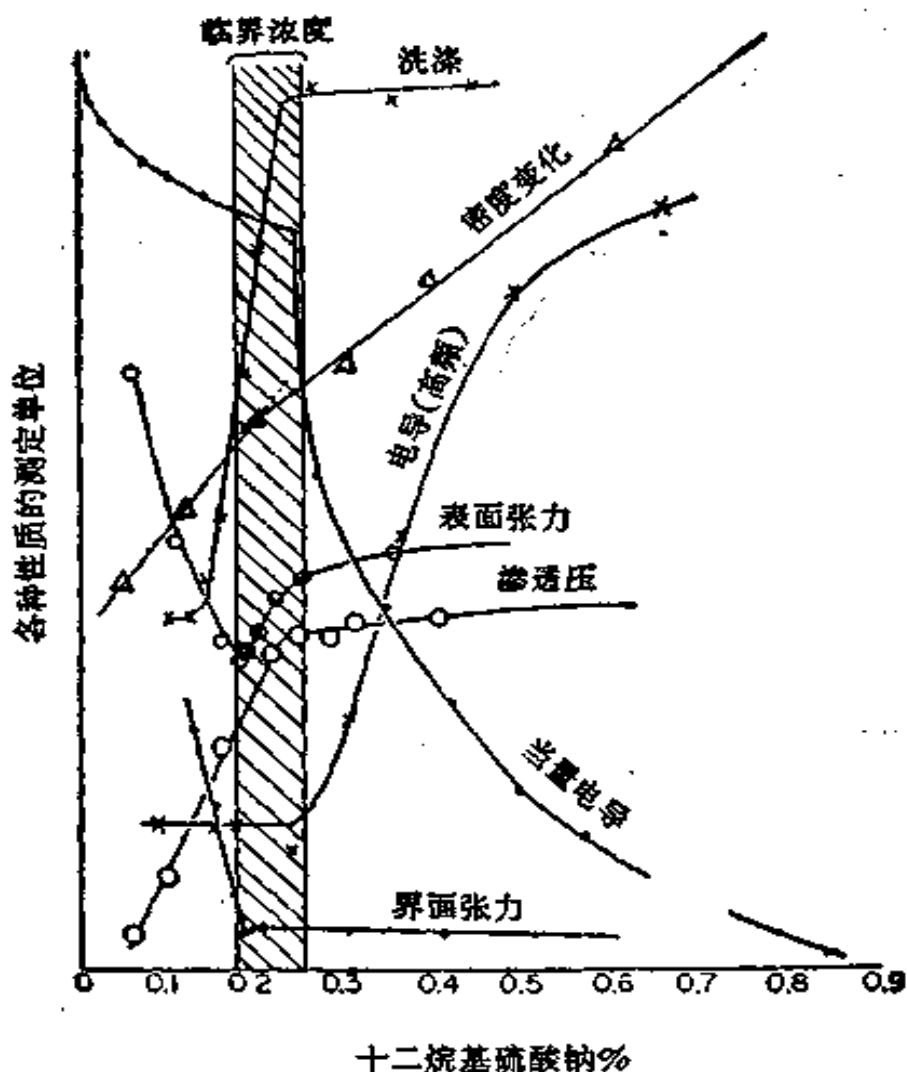


图 XI-14 胶态电解质溶液——十二烷基硫酸钠的性质^[40]

想的范围之内，但这一现象对于洗涤剂溶液来说是如此具有特征性，故有必要简要讨论之。

大约自 1913 年^[40]起，人们就认识到在 cmc 以上的洗涤剂溶液中存在有聚集体；以后又发表了大量关于胶态电解质溶液的文献。现时认为胶团的大小范围相当窄，每个胶团约含有 50—100 个单体。重要的证据是从光散射的研究得出的（参见[41—43]）；例如表面活性剂十二烷基硫酸钠的分子量在 12,000 到 40,000 克/克分子之间，随离子强度的增加而增大。

另一方面的证据来自扩散的研究。在这种情形中，利用了胶态电解质溶液的一种很有意义的性质，即所谓的加溶作用。在 cmc 以上的胶态电解质溶液能将原来不溶的有机分子如苯和各种

染料带进溶液中。例如染料 Orange OT^{*}，不能使纯水染色，但有十二烷基硫酸钠时却得到明亮的深红色溶液。看来加溶物是并入了胶团本身，因为对于这种效应必须存在胶团，同时也因为还有其他的证据。测定加溶染料在本来是均匀的洗涤剂溶液中的扩散速度，可得出存在胶团的自扩散系数的近似值。结果约为 6×10^{-8} 厘米²/秒，并随离子强度的增加而减小^[44,45]。

倘若单体是电解质，则胶团是带电的；因为聚集的是长链离子，而带相反电荷的反离子并不聚集。例如，自其电泳迁移率显然可知胶团上存在大量电荷^[46]。但是，净电荷小于聚集度，因为有的反离子与胶团保持缔合，可推想是作为 Stern 层的一部分存在的（见 § IV-3）^[47]。将自扩散和电泳迁移率的测定结合起来指明，典型的胶团约由 100 个单体组成，但净电荷只有 50—70^[48,49]。

胶团的结构多年来一直是讨论和争论的问题。Hartley^[50] 提出球状胶团，而 McBain^[51] 相信层状胶团的形式也可存在。图 XI-15 说明了这二种胶团的结构。许多讨论都围绕着如何解释 X 射线衍射数据这一问题，读者欲知其详可参考这些文章和 Harkins 的著作^[52]。现在看来证据与球状胶团相符^[53,54]，一般将其作为近

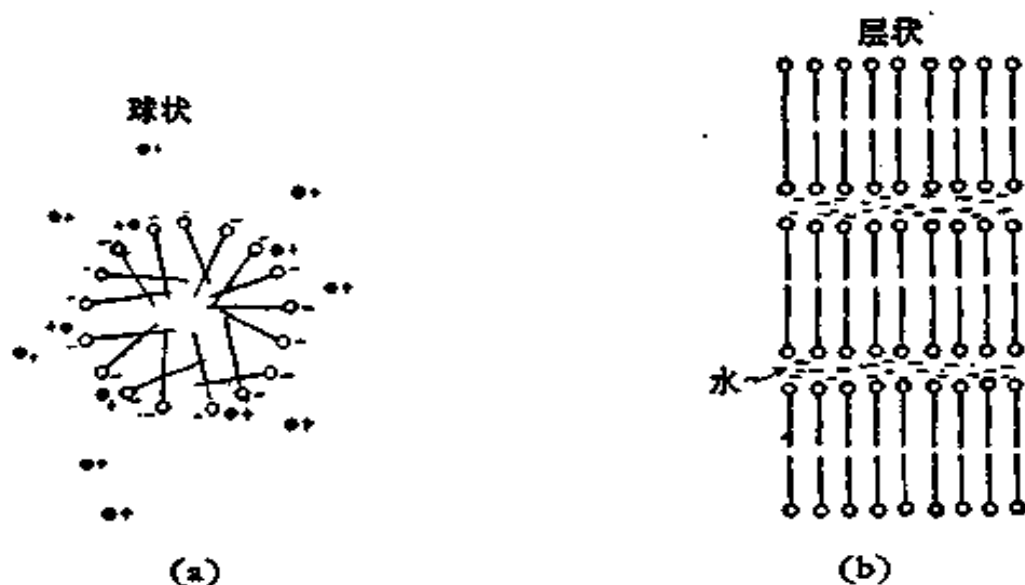


图 XI-15 球状胶团 (a) 和层状胶团 (b) 的图示^[53]

* 即橙 OT，是一种橙色染料，其化学名称是邻甲苯基偶氮基-β萘酚。——译者注

似的胶团结构接受。Debye^[41,55], Reich^[56] 和 Phillips^[57] 都曾对形成胶团的力作过一些理论的考虑; Tanford^[58] 提出了椭球状的胶团。

图 XI-16 说明阴离子洗涤剂的情况下, 各种存在品种的浓度随洗涤剂化学计算的浓度之实际变化。超过 cmc 以后, 自由 R^- 离子的浓度随整个浓度的增加而降低, 而反离子如 Na^+ 的浓度则上升。由 Na^+ 和 R^- 的活度之乘积给出的电解质的活度稍稍增大, 胶团的浓度则自 cmc 开始随整个浓度的增加近于直线地上升。自精密的电导研究得出的证据暗示在 cmc 以下可能有一些二聚体形成^[59], 但后来电化学的研究暗示预缔合度还要小得多^[60]。

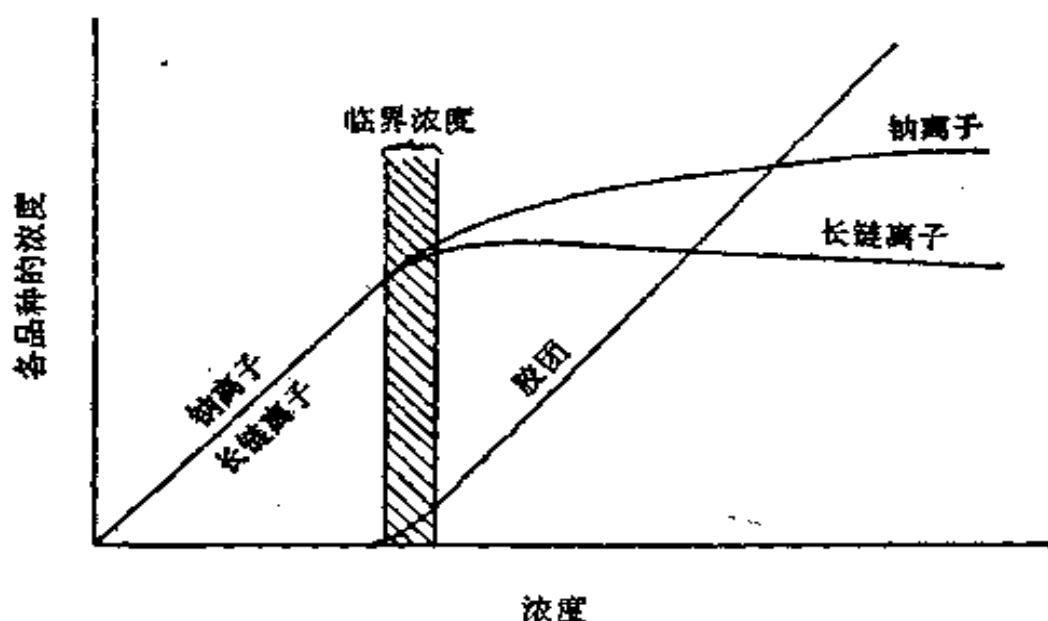


图 XI-16 在胶态电解质溶液中存在的个别品种的浓度^[61]

图 XI-17 是自另一种观点来考虑洗涤剂-水体系的情形^[62], 它相当于一个定性的相图。相应于 B 点的温度 T_K 即所谓的 Krafft* 温度, 在此温度以上胶态电解质的溶度很快增加。注意, 在 T_K 以下增加体系中胶态电解质的成分导致固体皂的沉淀, 而不是形成胶团。有意义的是在其 Krafft 温度以下, 皂不能很好地发挥作用。

曾经研究过胶态电解质溶液的其他性质, 其中包括混合洗涤剂体系中 cmc 随成分的变化^[63]。利用氧化氮自由基作为加溶的自旋标记进行了电子自旋共振的研究, 指示胶团中的“环境”是相当刚性的^[64]。自快反应松弛法(快速流动混合, 温度跳跃)得出胶团解离的速度常数为 100 秒^{-1} 数量级^[65]。核磁共振的研究指示速度要大得多^[66], 但可能核磁共振和动力学的研究测定的是过程的不同内容。

* 原文误为 Kraft, 已改正。——译者注

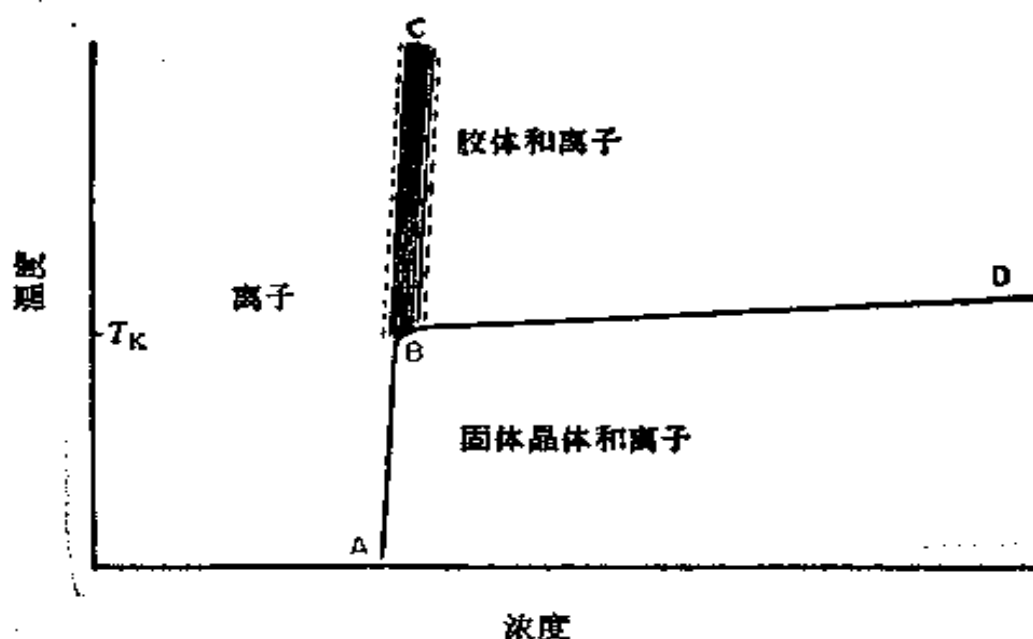


图 XI-17 胶态电解质的相图^[39]

传统的胶态电解质是 M^+R^- 型的,其中 R^- 是表面活性离子,通常是在水溶液中研究的。但这类盐在非水(和非极性)溶剂中也可形成胶团。若有一些水可资利用,则这种胶团的结构看来是以极性基朝里的;在近于无水的介质中,则有极为复杂的结构(见 [65] 及 § XII-5 中关于胶团的乳状液)*。

有许多洗涤剂是非离子型的——往往是具有极性和非极性部分的低分子量聚合物。它们也能形成胶团并显示有加溶作用^[66,67]。

C. 洗涤剂作用的诸因素

有成效的洗涤剂似乎总是显示出上面所讨论过的胶体性质这一事实,使人们想到胶团必直接与洗涤作用有关。例如,McBain^[68] 提出加溶作用是洗涤作用的因素之一。因为胶团能加溶染料和其他有机的分子,这意味着油性污垢也能进入洗涤剂胶团之中。但如图 XI-14 所指示的,在达到 cmc 之前洗涤能力上升,但达到 cmc 之后即保持恒定。因为胶团的浓度从 cmc 起开始稳定地增

* 关于水溶液中的胶团可参考 L. R. Fisher 和 D. G. Oakenfull [*Chem. Soc. Reviews*, 13, 259 (1976)] 的评论;关于有机溶剂中表面活性剂形成胶团的物理化学可参考 A. S. Kertes 和 H. Gutman 的总结[见 *Surface and Colloid Science*, E. Matijević (ed.), Vol.8, Wiley, New York, 1976, p. 193]。——译者注

加，所以在胶团浓度和洗涤作用之间没有直接关系。由此必然可得出结论：洗涤作用是和单体的长链离子或分子相联系的；并且造成好的洗涤作用的性质也导致胶团的形成，但后者很象是一种竞争过程，而不是对洗涤做出贡献的过程。

在考虑洗涤作用的可能机理时，无疑图 XI-12 和 XI-13 中所说明的那种作用是首要的。Adam 和 Stevenson^[69] 以一些漂亮的照片(图 XI-18 即是其中之一)说明，当在水相介质中加进十六烷基硫酸钠时，粘附在羊毛纤维上的羊毛脂膜是如何“滚起”成易于脱离的球体的。这正好就是图 XI-13 所示的那种效应，其中油-水-固体接触角稳定地随皂浓度的增加而不断下降。如前所指出的，接触角的这种变化必是由于或是 γ_{wo} 或是 γ_{sw} 的降低，或是二者同时降低；而根据 Gibbs 公式(见 § II-5)，这暗示洗涤剂有相应的吸附。这就进一步保证了已知的皂为织物所吸附这一事实^[71-73]，故此 γ_{sw} 肯定是降低了(见 § XI-5D)。另外，显然洗涤剂分子(极性-非极性型)将吸附在油-水界面(见 § III-13)，结果 γ_{wo} 下降。因此对于流体污垢，预期的由洗涤剂引起的界面张力变化或许足以说明观察到的污垢与织物之间粘附作用的急剧下降。应当指出，通过洗涤剂的作用不仅能使油滴自纤维脱离，而且可使其自动乳化(见 § XII-5)并因而不再以分明的相出现了。Zettlemoyer 等曾研究过空气-水加上水-固体界面顶替空气-油加上油-固体界面的复杂情况^[74]。

许多平常的污垢含有多少是油脂性物质的微粒，洗涤剂的一个重要特性就是具有使这些物质一旦自织物脱离即能悬浮于溶液中的能力，这样就可防止污垢的再淀积。如果没有这种作用，则洗涤将是污垢的重新分布而不是去污了。因此洗涤剂要有悬浮能力。例如，若无洗涤剂时，炭悬浮液中的炭很快就会沉降；但若加进洗涤剂，则可以很稳定；其他固体如二氧化锰也有类似情况^[75,76]。显然，洗涤剂是吸附在颗粒-溶液界面的；可见悬浮作用部分是由于颗粒电荷发生变化而引起的，或许主要是通过原来是附聚物颗粒的解絮而引起的。除了电荷的排斥作用，吸附了的长链分子也

防止颗粒的聚结，其情形很象边界润滑中防止表面互相接触的那种方式（见 § X-7 B）。在洗涤剂的配方中常加入羧甲基纤维素以利于悬浮污垢^[77]；它的作用可能类似于洗涤剂的吸附，但或许特别有效，这是因其具有高分子的性质，故应有厚而难于脱离的吸附膜（见 § IX-2）。与此有关的、对于好的洗涤作用也是重要的另一作用即所谓的保护作用。这是指防止固体颗粒粘附到织物上去的作用。

洗涤剂配方的另一组分就是所谓的 builder*，这是一种本身并无洗涤性质却能增进洗涤剂实用性能的物质^[78]。典型的这种组分是焦磷酸钠 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ；其作用可能部分地是作为使水变硬的金属离子的多价螯合剂^[79]。它可能对表面电荷有一定的影响^[79]。由于大量磷酸盐排入天然水而造成环境污染问题，导致近来关心寻找别的代用品。采用电解质和多价螯合剂的混合物已取得一些成就^[80]。

展现出来的洗涤作用的一般图象是几种相反的力之间的平衡^[37]。污垢可以通过表面张力的粘附作用或机械的截留作用，使其有留在织物上的倾向；另一方面，由于洗涤剂的悬浮能力和保护作用的结果，污垢也有留在悬浮液中的趋势。无论从哪一方面都可接近达到稳定状态的条件；Reich^[81]曾提出搅动所起的作用定性地与温度在化学平衡中所起的作用一样。

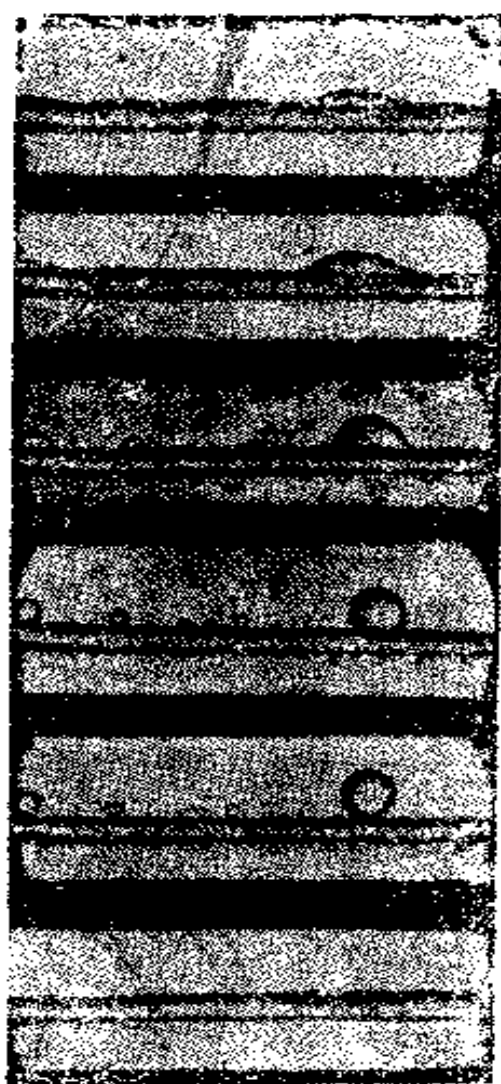


图 XI-18 自纤维上清除油的洗涤作用^[69]

* builder, 有时将其译作“组分”，但也许将其译为“填料”更恰当些。——译者注

D. 洗涤剂在织物上的吸附

应当简要地提一下洗涤剂型的分子吸附在织物上以及一般地在固体-溶液界面上所显示的复杂性。图 XI-19 是一些很有特征性的结果^[42]。在 A 点处斜率突然增加，随后吸附量出现极大值。Saleeb 和 Kitchener^[43]（亦见 [70—72]）以及近来的 Mukerjee 和 Anavil^[44] 都报道过类似的结果。问题在于如果这类数据代表真正的平衡，并且没有发生组分分级的作用（见 § II-6B），那就可能作出违反第二定律的议论。

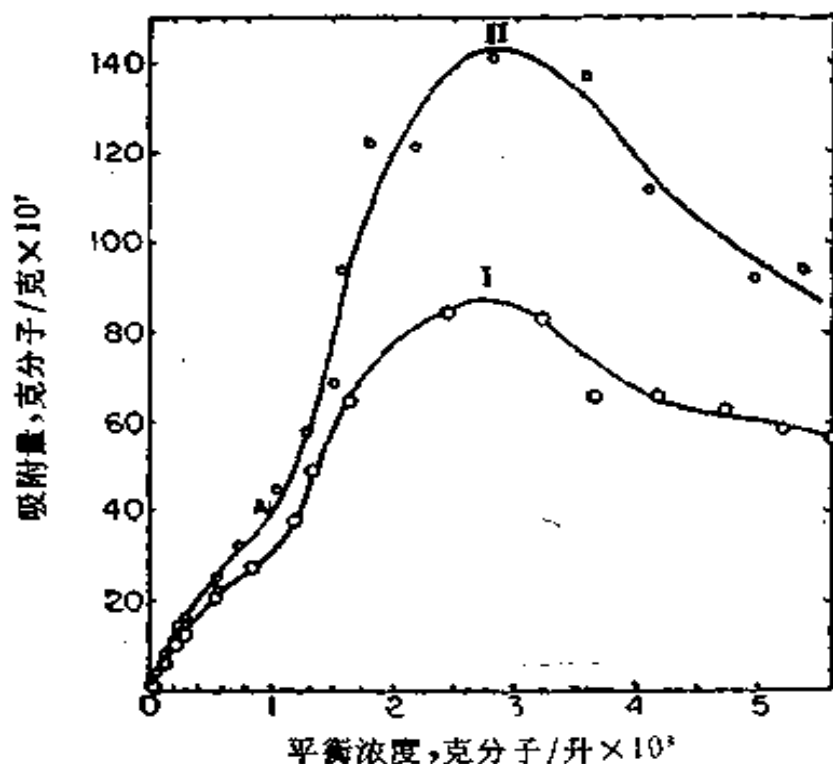


图 XI-19 十二烷基苯磺酸钠在棉上的吸附等温线^[42]
曲线 I 30°C；曲线 II 0°C。

对于这种吸附极大的出现直到目前尚无完全满意的解释；但有迹象指出答案可能在于溶液中存在的品种的性质上，而不是吸附剂的某种特殊作用，因为用镍作吸附剂吸附十二烷基苯磺酸钠所得到的等温线和用棉时的很相似。Mukerjee 和 Anavil^[44] 提出了一种动人的看法，他们认为这种吸附极大与二元体系中见到的（例如图 IX-8）类同，是由于表面活性剂胶团受到带同样电荷的表面区的排斥的结果。这一图象值得进一步注意。

E. 工业应用中的洗涤剂

关于这方面的详情，读者可参考一般参考文献中所指出的专著。但是

很简要地说,洗涤剂有三大类,即阴离子型的、阳离子型的和非离子型的。第一类可以 MR 表示,其中 R 是洗涤剂阴离子,包括传统的皂类(脂肪酸的盐类)和大量的合成洗涤剂如硫酸盐类和磺酸盐类(例如十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠)。阳离子型洗涤剂,可以 RX 表示,在此处 R 是洗涤剂阳离子,包括各种长链的季胺类和胺盐类如 Sapamines, 例如



这类表面活性剂较多地应用在与润湿、防水、乳状液的形成或破坏、墨的分散等有关的场合。

非离子型洗涤剂,正如其名词所暗示的,不是电解质,但它们仍具有一般表面活性剂的极性-非极性的典型特征。普通型的例子中包括聚醚酯类,例如 $RCO(OCH_2CH_2)_xCH_2CH_2OH$; 烷基-芳基聚醚醇类,例如



和酰胺类,例如 $RCON[(OCH_2CH_2)_xOH]_2$ 。这类洗涤剂与皂类和合成阴离子洗涤剂相比毫不逊色,并在家用产品,如洗窗和洗车用的制品(即便清洗不充分,未能流畅地流走,却能在干燥过程中不致留下粉末状残留物)、杀虫剂和自动洗涤剂用的洗涤剂中有不少应用。

关于合成家用洗涤剂的课题,在早期应用时曾出现一个吓人的问题,就是在排放废水的池塘和河流中形成了泡沫“山”。现在通过采用起泡能力小的洗涤剂和泡沫抑制剂,泡沫问题基本上已能控制;另一个有关的问题,即洗涤剂的生物降解能力也是这样。一般地说,皂类和直链硫酸盐易于降解,因此河流能自己净化,而带给鱼类和其他动物的生命损害最小;但芳香族的和带支链的洗涤剂则应避免之。

§ XI-6 习 题

1. 人们常说起所谓的“负表面张力”。例如,在水-空气或水-油界面上,曾提出加入表面活性剂能产生一个超过起始界面张力的界面膜压力 π 。讨论 (a) 在产生了负界面张力的体系中结果可能会引起哪些行为, (b) 用什么方法可以对负界面张力作出实验的估算。

2. 下表引用了在有实际意义的体系中发生的某些界面张力类型。每行

* 原文为 $[(CH_3)_3CCH=CH_2NHCOC_{12}H_{25}]_2^+SO_4^{2-}$, 疑有误, 已改正。——译者注

相应于一个不同体系；在一指定体系中并不一定存在所有的界面张力类型；而存在的界面张力类型则根据情况的性质，有的是不在控制之下的（也就是说，从实践的观点是不能改变的）。

	γ_{SA}	γ_{SW}	γ_{SO}	γ_{OW}	γ_{WA}
(a)		减	增	减	
(b)	减	增			
(c)		减			减
(d)		减			增

对每个体系指出了一定的变化，它组成了该情形下的要求目的，例如润湿、洗涤等。因此“增”（“减”）意味着加入表面活性剂将使涉及的该表面张力增大（减小），而可望有良好的性能。

说明各种情况下所涉及的实际情形，并简要地讨论为什么可望发生所指示的表面张力变化。（表中 S = 固体，A = 空气，W = 水或水相，O = 油相或不溶于水的有机相。）

3. 某织物是以密度为 1.3 克/厘米³、单纤维直径为 20 微米的羊毛纤维制成的。水在单纤维上的前进接触角为 120°。试计算 (a) 编织后的整体密度为 0.8 克/厘米³ 的织物上水的接触角，(b) 在织物上的水层能维持多厚而不渗透过织物。作（并说明）必要的简化假设。

4. Templeton 以油（正十六烷）顶替直径为 30 微米的毛细管（事先以水润湿）中之水。毛细管长 10 厘米，推动压力为 45 厘米的水，得出顶替速度的结果如下：当弯月面离毛细管的油端 2 厘米时，弯月面的运动速度为 3.6×10^{-3} 厘米/秒；当弯月面离油端为 8 厘米时，其速度为 1×10^{-2} 厘米/秒。水能润湿此毛细管，油-水界面张力为 30 达因/厘米。

试计算油和水的表观粘度。假设二者皆显示实际体相粘度的 0.9，计算毛细管中停滞不流动的环状液膜的厚度。

5. 某浮选体系的 W_{SL} 为 25 尔格/厘米²， r_L 为 35 尔格/厘米²，试计算一个气泡的 ΔG_1 、 ΔG_2 和 $W_{实际}$ (§ XI-4A)。并计算气泡在表面上半球形杯中的粘附自由能 ΔG_{1a} 。取气泡的半径为 0.2 厘米。

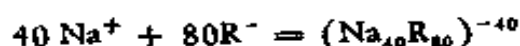
6. Fuerstenau 等发现以石英吸附长链铵离子 RNH_4^+ ，浓度为 $10^{-3}M$ 时吸附六分之一的单分子层， ζ 电势为零。但在 $10^{-5}M$ RNH_4^+ 时， ζ 电势为 -60 毫伏。请计算与 $10^{-5}M$ 溶液平衡时应吸附单分子层的多大分数。假设可用简单的 Stern 模型。

7. $\cos \theta^*$ 正比于 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$, 因此加入能吸附在固-溶液界面的表面活性剂应降低 γ_{sl} , 从而增加 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$, 结果使 θ 变小. 但在浮选体系中加入此种表面活性剂却仍使 θ 增大. 试讨论开始的说法有何错误.

8. 在有接触角滞后现象的情况下, 讨论浮选中气泡的粘附作用时, 你想应当用前进角还是后退角较为正确? 解释之.

9. 在 § XI-5 D 中说到象图 XI-19 所指出的吸附极大值暗示违反了第二定律. 论证此说. 试述一系列特定的操作或一种“机器”以使其付诸实际.

10. 胶团的形成可以作为一种质量作用平衡来处理, 例如:



25°C 时十二烷基苯磺酸钠的 cmc 约为 $10^{-3} M$. 假设上述反应是胶团形成过程中发生的唯一过程, 试计算上述反应的 K . 算出足够多的点, 使你能绘出相应于图 XI-16 的定量结果. 在你绘出的图中还应包括 $(\text{Na}^+)(\text{R}^-)$ 的结果. 注意: 在你开始计算以前, 值得化点时间考虑一下如何着手!

11. 有人假定污物颗粒重新吸附在织物上的趋势部分地取决于此二固-液界面的电荷状态. 试简要地描述有助于试验这一假定的一些实验.

12. 已知某表面活性剂能降低水的表面张力, 能吸附在水-油界面, 但不吸附于水-织物界面. 简要地解释此洗涤剂是否将在 (1) 织物的防水或 (2) 织物的洗涤中 useful.

一般参考文献

- F. M. Fowkes, *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, K. Shinoda, ed., Marcel Dekker, New York, 1967**.
- D. W. Fuerstenau, *Pure and Applied Chemistry*, 24, 135 (1970).
- A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1957.
- J. C. Harris, *Detergency Evaluation and Testing*, Interscience, New York, 1954.
- J. L. Moilliet, B. Collie, and W. Black, *Surface Activity*, E. & F. N. Spon, London, 1961.
- W. W. Niven, Jr., *Industrial Detergency*, Reinhold, New York, 1955.
- M. J. Rosen and H. A. Goldsmith, *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- A. M. Schwartz, J. W. Perry, and J. Berch, *Surface Active Agents*, Vol. II, Interscience, New York, 1958.
- E. Jungermann, *Cationic Surfactants*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.

* 原文为接触角, 显然有误, 已改正. ——译者注

** 原文书名有误, 已改正. ——译者注

- Surface Activity and Detergency*, K. Durham, ed., Macmillan, New York, 1961.
- K. L. Sutherland and I. W. Wark, *Principles of Flotation*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1955.
- Waterproofing and Water Repellency*, J. L. Moilliet, ed., Elsevier, New York, 1963.

原始参考文献

- [1] C. B. F. Young and K. W. Coons, *Surface Active Agents*, Chemical Publishing Company, New York, 1945.
- [2] A. M. Schwartz and J. W. Perry, *Surface Active Agents*, Interscience, New York, 1949.
- [3] P. L. Walker, Jr., E. E. Peterson, and C. C. Wright, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2389 (1952).
- [4] D. G. Dervichian and F. Lachamp, *Bull. Soc. Chim. (France)*, **1951**, 289.
- [5] E. W. Washburn, *Phys. Rev. Ser. 2*, **17**, 273 (1921).
- [6] J. Szekely, A. W. Newmann, and Y. K. Chuang, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 273 (1971).
- [7] R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 473 (1973).
- [8] C. C. Templeton and S. S. Rushing, Jr., *J. Petrol. Technol.*, September 1956.
- [9] G. E. P. Elliott and A. C. Riddiford, *Nature*, **195**, 795 (1962) 亦见 M. Haynes and T. Blake, 私人通讯.
- [10] W. B. Gogarty and H. Surkalo, *J. Petrol. Technol.*, **24**, 1161 (1972) 及所附文献.
- [11] J. C. Melrose, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 638 (1970).
- [12] J. L. Moilliet, ed., *Water Proofing and Water Repellency*, Elsevier, New York, 1963.
- [13] R. P. Dron, *Advances in Chemistry Series No. 43*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 310.
- [14] F. Sebba, *Chem. Ind.*, p. 1157 (1971).
- [15] M. G. Flemming and J. A. Kitchener, *Endeavor*, **24**, 101 (1965).
- [16] J. Leja, *Chemistry in Canada*, April 1966, p. 2; *J. Chem. Ed.*, **49**, 157 (1972).
- [17] J. Leja and G. W. Poling, *Preprint, International Mineral Processing Congress*, London, April 1960.
- [18] V. I. Klassen and V. A. Mokrousov, eds., *An Introduction to the Theory of Flotation*, Butterworths, London, 1963.
- [19] A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1957.
- [20] S. P. Frankel and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **66**, 190 (1962).
- [21] A. F. Taggart, *Handbook of Ore Dressing*, Wiley, New York, 1945.

- [22] A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1932.
- [23] K. L. Sutherland, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 394 (1948).
- [24] G. W. Poling and J. Leja, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2121 (1963).
- [25] C. Guarnaschelli and J. Leja, *Separation Sci.*, **1**(4), 413 (1966).
- [26] A. M. Gaudin, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 309 (1974).
- [27] R. V. Scowen and J. Leja, *Can. J. Chem.*, **45**, 2829 (1967).
- [28] A. M. Gaudin and S. C. Sun, *AIIME. Tech. Pub.* 2005, May 1946.
- [29] J. H. Schulman and J. Leja, *Kolloid-Z.*, **136**, 107 (1954).
- [30] K. L. Sutherland and I. W. Wark, *Principles of Flotation*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1955.
- [31] D. W. Fuerstenau and M. C. Fuerstenau, *Mining Eng.*, March 1956.
- [32] F. F. Aplan and D. W. Fuerstenau, *Froth Flotation*, 50th Anniversary Volume, D. W. Fuerstenau, ed., American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, New York, 1962.
- [33] A. M. Gaudin and D. W. Fuerstenau, *Mining Eng.*, October 1955.
- [34] (a) D. W. Fuerstenau and T. W. Healy, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press, 1971, p. 92. (b) D. W. Fuerstenau, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 135 (1970).
- [35] 参见 M. W. Rose and F. Sebba, *J. Applied Chem.*, **19**, 185 (1969) 及所附文献。
- [36] F. D. Snell, C. T. Snell, and I. Reich, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **27**, 1 (1950).
- [37] A. M. Schwartz, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, ed., Wiley-Interscience, 1972, p. 195.
- [38] W. C. Preston, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 84 (1948).
- [39] R. J. Williams, J. N. Phillips, and K. J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 728 (1955).
- [40] J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99 (1913).
- [41] P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1 (1949).
- [42] K. J. Mysels and L. H. Princen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1696 (1959).
- [43] H. F. Huisman, *Koninkl. Nederl. Akademie Van Wetenschappen-Amsterdam*, Proceedings Series B, **67**, 367 (1964).
- [44] D. Stigter, R. J. Williams, and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 330 (1955).
- [45] J. Clifford and B. A. Pethica, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3345 (1966).
- [46] D. Stigter, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 593 (1954).
- [47] D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3603 (1964).
- [48] A. P. Brady and D. J. Salley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 914 (1948).
- [49] K. J. Mysels and C. I. Dulin, *J. Colloid Sci.*, **10**, 461 (1955).
- [50] G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts*, Hermann et Cie., Paris, 1936.
- [51] 参见 *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, Reinhold, New York, 1944; 亦见文献 [38].

- [52] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- [53] G. S. Hartley, *Ann. Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc. London)* 45 (1948) 33.
- [54] B. A. Pethica, *Proc. 3rd Intern. Congr. Surface Activity*, Vol. I, 1960, p. 212.
- [55] P. Debye, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51, 573 (1949).
- [56] I. Reich, *J. Phys. Chem.*, 60, 257 (1956).
- [57] J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 561 (1955).
- [58] C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, 78, 2469 (1974).
- [59] P. Mukerjee, K. J. Mysels, and C. I. Dulin, *J. Phys. Chem.*, 62, 1930 (1958).
- [60] F. van Voorst Vader, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 110 (1961).
- [61] H. Lange and K. H. Beck, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, 251, 424 (1973).
- [62] M. J. Povich, J. A. Mann, and A. Kawamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, 41, 145 (1972).
- [63] A. H. Colen, *J. Phys. Chem.*, 78, 1676 (1974).
- [64] N. Muller, *J. Phys. Chem.*, 76, 3017 (1972).
- [65] N. Muller, *J. Phys. Chem.*, 79, 287 (1975).
- [66] M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, 240, 872 (1970).
- [67] F. M. Fowkes, *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, K. Shinoda, ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
- [68] *Advances in Colloid Science*, Vol. I, Interscience, New York, 1942.
- [69] N. K. Adam and D. G. Stevenson, *Endeavour*, 12, 25 (1953).
- [70] F. R. M. McDonnell, *Proc. 3rd Intern. Congr. Surface Activity*, Vol. III, 1960, p. 251.
- [71] J. G. Griffith, *Proc. 3rd Intern. Congr. Surface Activity*, Vol. IV, 1960, p. 28.
- [72] W. J. Schwartz, A. R. Martin, B. J. Rutkowski, and R. C. Davis, *Proc. 3rd Intern. Congr. Surface Activity*, Vol. IV, 1960, p. 37.
- [73] A. L. Meader, Jr. and B. A. Fries, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1636 (1952).
- [74] M. C. Wilkinson, M. P. Aronson, and A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 498 (1971).
- [75] J. W. McBain, R. S. Harborne, and A. M. King, *J. Soc. Chem. Ind.*, 42, 373T (1923).
- [76] L. Greiner and R. D. Vold, *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 67 (1949).
- [77] J. L. Moilliet, B. Collie, and W. Black, *Surface Activity*, E. & F. N. Spon, London, 1961.
- [78] K. Durham, ed., *Surface Activity and Detergency*, Macmillan, New York, 1961.
- [79] K. Durham, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, Vol. IV, 1957, p. 60.
- [80] P. Krings, M. J. Schwuger, and C. H. Krauch, *Naturwissenschaften*,

- 61, 75 (1974); P. Berth, G. Jakobi, E. Schmadel, M. J. Schwuger, and C. H. Krauch. *Angewandte Chemie*, 87, 115 (1975).
- [81] I. Reich and R. D. Vold, *J. Phys. Chem.*, 63, 1497 (1959).
- [82] A. Fava and H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 60, 890 (1956).
- [83] F. Z. Saleeb and J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, 1965, 911.
- [84] P. Mukerjee and A. Anavil, *Adsorption at Interfaces*, K. L. Mittal, ed. ACS Symposium Series, Vol. 8, Washington, D. C., 1975, p. 107.

第十二章 乳状液和泡沫

§ XII-1 引 言

关于表面化学的特殊应用领域的讨论将在此章结束，不过有关接触催化的一些材料将在第十四章讨论。在此章论及的课题也有广泛的工艺的重要性，并且涉及到极大量的工业的和半经验的文献。同样，我们在这里只考虑与表面化学有关的较为基本的某些方面。

在此章中将乳状液和泡沫组合在一起，这是因为二者涉及的皆是二种部分混溶的流体，并且几乎一定也都用了表面活性剂。二者皆涉及一相在另一相中的分散作用；若两种流体皆是液体，则此体系就叫乳状液；而若其中有一种流体是气体，则体系可成为泡沫（或是一种气溶胶）。在这两种情况下，分散的体系通常也都是由相当大的单位所组成的，也就是说，液珠或气泡的大小范围平常在十分之几的微米以上。这些体系一般是不稳定的，能分离为两个流体相；也就是说乳状液会破坏，泡沫会崩溃；它们实际的稳定程度大都由界面上的电荷和表面膜所决定。

虽然很难划出明确的分界线，但乳状液和泡沫与平常所指的胶态体系还是有所不同的。例如虽然平常的奶油是油在水中的乳状液，但自含油蒸气凝聚得到的油珠很细的水悬浮液却基本上是胶态的，因此叫作油的水溶胶（oil hydrosol）。在这种情况下，油只占体系体积的一小部分，同时油的质点足够小，以致它们的自然的沉降速度如此之慢，甚至只需很小的热对流即可使其保持悬浮状态。另一方面，对于奶油，还有泡沫，内相占总体积相当大的比例；同时体系是由界面的网络所构成的，由于吸附膜的效能或是电的排斥作用，这些界面起着防止崩溃或聚结的作用。但是，除了上

面这些情况外,还将考虑自动乳化和液珠大小可与胶团(见 § XI-5B)相比拟的乳状液的情形。

§ XII-2 乳状液——一般性质

乳状液可定义为一种液体的质点与另一种液体的混合物;同时因为几乎其中之一总是水相的,所以乳状液两种普通的类型是油在水中(O/W)和水在油中(W/O),其中所谓的“油”是指不溶于水的流体。

图 XII-1 说明这两种类型的情形,显然有一相(即外相)是连续的,而另一相(即内相)是不连续的。通常要确定何者是外相或内相并不很困难,有经验的老手只凭对乳状液的触觉即可判别之。比较客观的方法是加进一些油或水;如果乳状液很易稀释,则所加的液体相即乳状液的外相。另一方法是在乳状液中加入只能溶于其中一相的染料;若染料很易分散并显示其颜色,则染料易溶于其中的就是外相。最后是 O/W 乳状液的导电能力应比 W/O 乳状液的高得多。

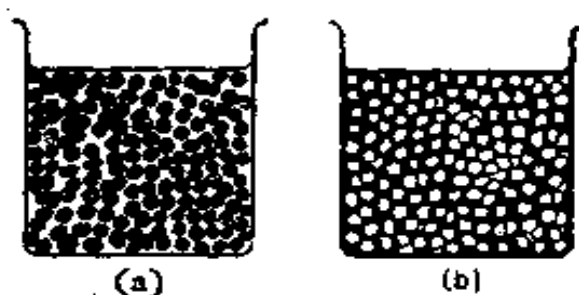


图 XII-1 乳状液的两类型
(a) 油在水中, O/W; (b) 水在油中, W/O.

除了化学成分外,描述乳状液的一种重要参数就是内相与外相的体积比 ϕ 。代表球体密堆积的 ϕ 的自然值为 0.74,这在 § XII-4B 中还将进一步讨论。在较稀的乳状液中,内相的确以球体存在,故处理粘度时 ϕ 是适宜的参数。对于刚性球体, Einstein 的极限定律是^[1]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (\text{XII-1})$$

在 ϕ 约大于 0.02 时, 上式开始出现偏差, 这可用 ϕ 的幂级数代替上式括号中的项来进行半经验性的处理。Becher^[2] 和 Sherman^[3] 给出普遍的公式:

$$\eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1 = a\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + \dots \quad (\text{XII-2})$$

其中 η_{sp} 叫作增比粘度*。Sherman 列出许多体系的常数 a 、 b 和 c 的经验值。 b 的理论值约在 3—6 范围内(见习题 3)。乳状液的液珠并不真是刚性的, Taylor 从理论上近似地考虑了这一点之后得出下述公式^[4]:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2.5\phi \left[\left(p + \frac{2}{5} \right) / (p + 1) \right] \right\} \quad (\text{XII-3})$$

其中 p 是内相与外相的粘度之比。此外, 较浓的乳状液之粘度是非 Newton 型的, 故 η 依赖于切变速度。再者, η 不仅依赖于 ϕ , 而且也依赖于液珠的大小和分布^[5]。用平常的显微镜检验法难于得到液珠大小分布的精确结果, 往往只给出液珠的平均大小或数目浓度 n 。

其他物理性质的测定包括电导、介电常数 (W/O 乳状液的) 和电泳迁移率。与时间有关的效应包括切变速度对粘度的影响 (触变性和震凝)**, n 随时间而降低的速度 (聚结或聚集), 和分层 (creaming) 的速度。这里所说的分层速度是指乳状液 (如奶) 分离成较浓和较稀的两层乳状液的趋势。

局部的物理性质可通过介电弛豫法、核磁共振法^[6] 和红外吸收光谱法的研究来探讨。这些方法可提供相对于体相区的界面的化学状态。在液珠很小或甚至具有胶团的性质时, 光散射^[7] 或低角 X 射线衍射法^[8] 能提供有关大小和分布的情报。SEM 技术 (即扫描电子显微镜——见 § V-6) 能提供乳状液质点的形状和大小

* 原文为 specific viscosity, 或译作比粘度; 其实它并不是粘度, 而是与溶剂比较时粘度增加的分数。——译者注

** 触变性 (thixotropy) 是指体系的内部结构在搅拌或摇荡时可暂时被破坏 (成流体), 而静置时又可逐渐恢复原来的结构 (成凝胶) 的性质; 震凝 (rheopexy) 是指体系的内部结构的建立或胶凝作用可因缓慢的搅拌或摇荡而加速的性质。——译者注

的分布之精确图象^[82]。

上面的综览说明了乳状液体系的复杂性和可利用的实验方法的丰富多采。不过在这里我们只限于选择了一些简单和直接的性质。

§ XII-3 决定乳状液稳定性的因素

若两种互不混溶的纯液体,如苯和水,放在一起激烈摇动,即形成分散体系;但如果说这一相或那一相本质上总是成外相或内相的则就靠不住了。此外,在停止搅动后,相的分离发生得如此之快,以致对这种体系是否能真正用乳状液一词也值得怀疑了。看来只是在油的水溶胶和类似的情况下才可能得到一种液体在另一种液体中相对地稳定的悬浮液。上面已经指出,将这类体系当作胶态悬浮液要比乳状液更恰当些。

除了上面可能的例外以外,为了得到一个稳定的或合理地稳定的乳状液,一般总是需要加进表面活性剂组分。例如在苯-水体系中加入一点皂,摇动之后即成真正的乳状液,分离只是很慢地发生。因此乳状液稳定性的各种理论所关心的是对于稳定性显然很重要的界面膜的性质以及在防止液珠聚结时它们的作用机理。

A. 乳状液稳定作用的宏观理论

首先很明显的是由于乳状液存在大的界面积,故界面张力的降低必降低聚结的推动力,并因而增加稳定性。这就是乳化剂作用的简单的热力学基础。例如 Harkins^[9] 指出,纯石蜡油-水的界面张力为 41 达因/厘米;但水相中若有 0.001 M 的油酸,则界面张力即降为 31 达因/厘米,在此条件下即可形成相当稳定的乳状液。以 0.001 M 氢氧化钠将其中和之,界面张力又降为 7.2 达因/厘米;倘若再加入氯化钠,浓度为 0.001 M,则界面张力可小于 0.01 达因/厘米。以橄榄油代替石蜡油,最后的界面张力为 0.002 达因/厘米。这最后的体系能自动地乳化,也就是说,将油和水放在一起不

必搅动即可发生乳化作用。

不那么复杂的例子是有一临界混溶温度的两种部分混溶的液体,这个临界温度同时也是两相之间的界面张力变为零的温度^[10]。若将溶液刚好冷却到低于此温度,即产生乳光 (opalescence),故此可将其看成是乳状液,而且可能是由很低的界面张力形成的一种乳状液。

表面张力的标准表明,若内相的体积分数超过 0.74,稳定的乳状液就不会存在(见习题 2)。实际上,却可制得内相体积分数高达 99% 的有一定稳定性的乳状液。实际乳状液的内相的球体并不是一样大小的,而通常具有一大小的分布^[11]。因此实际体系是处于由整体自由能最低之外的另一些因素所控制的介稳平衡。

有必要作各种模型处理。例如,可以用界面张力合理地解释乳状液的类型。Bancroft^[12] 以及后来的 Clowes^[13] 提出稳定乳状液的表面活性剂的界面膜可看成有双重膜的性质,这样就可从内界面张力和外界面张力的角度来讨论问题。在此基础上,形成的乳状液的类型(W/O 对 O/W) 应使内表面成为张力较大的表面。例如钠和其他碱金属皂倾向于稳定 O/W 乳状液;这可以这样解释:水溶性较油溶性大的表面活性剂的膜-水界面张力应较膜-油的为低。反之,对于相对地更油溶性的金属皂类,结果正好相反;即应稳定 W/O 乳状液,事实也是如此。

双重膜模型中包含了一种早期的更为机械的图象,即所谓的定向楔理论^[14]。自然,这一理论假定所有稳定的膜皆必须以极性基在水中的方式取向。表面分子可看成是楔形或锥形的,它应能稳定表面分子较大的一头朝外的乳状液类型。例如钠皂,离子的羧酸基较碳氢链大,应朝外,故稳定 O/W 乳状液。另一方面,锌皂的极性基束缚了两个羧基,故应小于形成分子另一端的两个碳氢链。结果应能稳定 W/O 乳状液。

虽然定向楔理论显然是过于简单而用处不多了^[15],但双重膜的模型,如果不看得过于认真,却是有帮助的,至于简单的表面活性剂,界面膜是单分子的,不是双重的,以致此模型只能大致象 Lang-

muir 表面独立作用原理 (§ II-3) 那样定性地有效。另一方面，它却使分别考虑界面两边的双电层以及经验加和规则如 HLB 体系 (§ XII-6) 的发展合理化了。

B. 特殊的化学和结构效应

当有两个或两个以上的溶质存在时，成膜的力能学和动力学看来特别重要，因为此时涉及到单分子层的穿透作用或形成复合物(见 § III-8) 的问题。特别是 Schulman 等曾指出，当表面活性物的吸附膜能与存在于油相中的品种形成强穿透性复合物时，可得特别稳定的乳状液。例如 Schulman 和 Stenhagen^[46] 发现将溶有胆甾醇的 Nujol* 分散于含有十六烷基硫酸钠的水中，可得极好的 O/W 乳状液。在继续的研究中，Schulman 和 Cockbain^[47] 指出，对比起来，单独用胆甾醇不能形成乳状液，而单独用十六烷基硫酸钠也只能形成不好的乳状液。这种混合膜的稳定作用可能在于它们的脱附速度很小(注意 § XI-4B)，虽然下面将指出这一作用也与表面粘度有关。

在形成穿透性复合物时空间因子的重要性可自下述实验看出。虽然十六烷基硫酸钠加上十六醇可得极好的乳状液(实际上是一种油脂)，但若以油醇代替十六醇却只能得到很不好的乳状液。如图 XII-2 所说明的，我们可用难以在膜中安排扭曲的油醇链来解释。作为一般的意见，上述作者们觉得为了避免表面刚性过大，界面膜应是液态凝聚型的(与固态凝聚型相对比)。

吸附膜稳定乳状液的一个重要方面是膜在阻止两个内相液珠的聚结上的作用。这种聚结涉及相遇点上的局部机械压缩，这种压缩受到了阻抗(很象在 § X-7B 中讨论过的二个边界润滑表面的接近)；并且如果发生聚结，就会自表面释出一些表面活性物质。Alexander^[48] 指出脱附可能是一个受阻过程；因此可成为聚结的障碍。另一后果是排出的表面物质可能作为纤维或晶体的固相出

* 一种精炼过的矿物油，在医药上常用作润滑油。——译者注

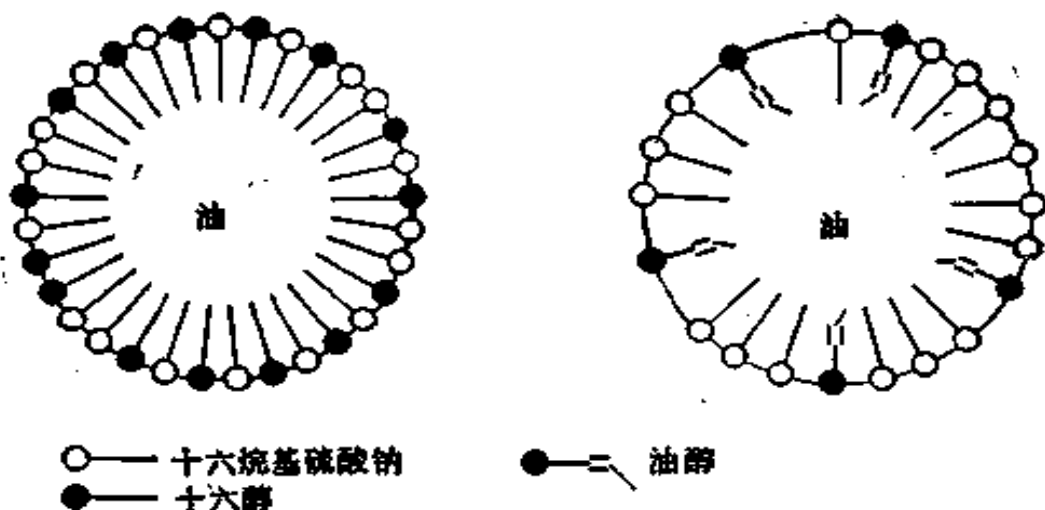


图 XII-2 十六醇和油醇对十六烷基硫酸钠单分子层穿透作用中的空间效应

现。在以多价金属皂膜和以蛋白质稳定的乳状液的情况下可能就是如此。

关于后一类乳状液，蛋白质、葡糖苷、类脂化合物、甾醇等，虽然一般很易溶于水，但仍常能相当当地增进乳状液（和泡沫）的稳定性。具有稳定乳状液这种性质的天然物质有琼脂、皂角苷、白朊、果胶、明胶、卵磷脂和酪朊，这些是 Berkman 和 Egloff^[19] 根据稳定苯-水乳状液的效力依次递降而排列的。

正如 § III-12 中讨论过的那样，蛋白质类可展开在水-空气和水-油界面成粘性的但多少是非晶态的和粘性的膜，其结构不完全是天然蛋白质的，而涉及到由于各种侧链的扩张引起的部分变性。一经展开，这些物质和其他物质并不易于回到体相溶液中。倘若液滴发生了扭变，如在乳状液机械加工中那样，这时表面积增加并形成了更多的表面膜；但在液滴恢复球形时，这个过程却并不可逆；成膜物不再回到溶液中，但在驱出的凝乳聚集时可使界面起皱或使其变厚。两个液滴聚结时同样也是如此。这种过程可用以解释以生物物质稳定的乳状液中可见到颇厚的膜或隔膜（例如见 [10]）。此外，Cockbain 和 McRoberts^[20] 认为排出的膜碎片为哪一相所优先润湿的性质能决定乳状液的类型。

C. 作为乳状液稳定性因素之一的长程力

乳状液的崩溃表现为二个阶段：絮凝和聚结。前者是指乳状液质点发生了聚集，形成了一些集团；后者是指质点数目因合并而

减少的过程^[21,22]。聚结速度很可能主要取决于膜-膜表面化学的排斥和膜脱附的不可逆程度,如上所述。但是若将乳状液离心,即可产生类似于泡沫的压挤的多面体结构^[22,23](见 § XII-8),此时聚结的机理可能与泡沫变薄时起作用的因素有较多的联系。

另一方面,絮凝涉及的是质点接近的第一阶段,故应与长程力密切相关。首先,在 O/W 乳状液中的油珠一般带负电;图 XII-3 是 Nujol-水体系的油珠迁移率与表面活性剂浓度关系的一些结果^[24],可作为说明。图 XII-4 表明电势在油-水界面两边的变化

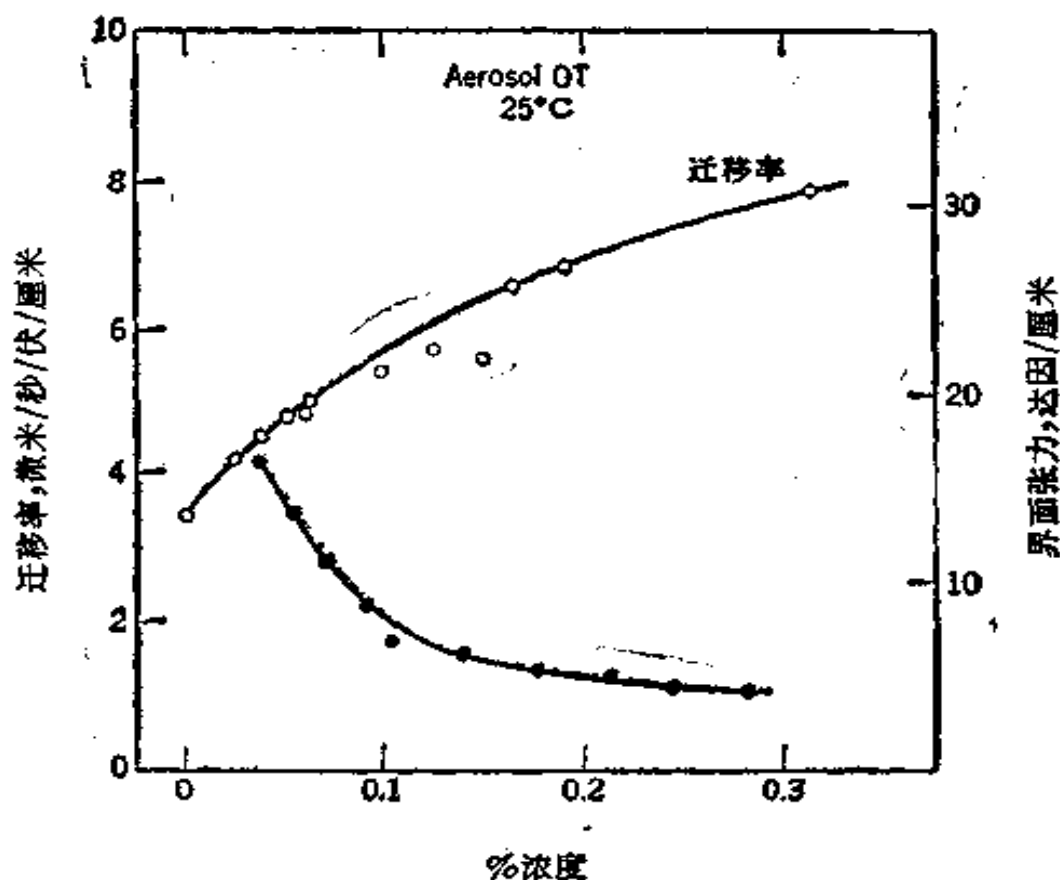


图 XII-3 在 Aerosol OT* 溶液中 Nujol 珠的迁移率,以及 Aerosol OT 溶液-Nujol 的界面张力与浓度的关系^[24]

方式,引自 van den Tempel^[25]的工作。在此处 ΔV 代表两相间的电势差, χ 是表面电势跃(见 § IV-11)。若有电解质存在,阳离子和阴离子在两相中的溶度一般是不同的。通常阴离子的油溶性大于阳离子的,因此如图 XII-4(b) 所说明的,油珠上应有净负电荷。

* 二辛基磺基琥珀酸钠。——译者注

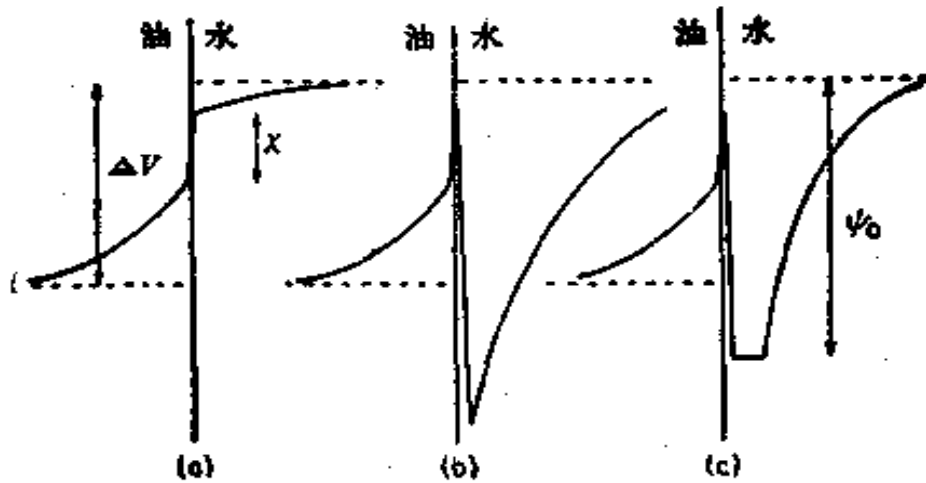


图 XII-4 油-水界面二边电势的变化^[25]

- (a) 无电解质时;
- (b) 有电解质时;
- (c) 有皂离子和大量盐时。

Cheesman 和 King^[26] 指出, 扩散层的厚度越大以及表面电势 ψ_0 值越大, 则油珠间防止絮凝的排斥越有效。但是扩散层厚度和表面电势这两个量与电解质浓度的关系正好相反。总表面电势应随电解质浓度的增加而增加, 因为油相中阴离子超过阳离子的绝对过剩应增大。另一方面, 双电层的半厚度随电解质浓度的增加而减小。例如 Cheesman 和 King 发现, 对于戊醇-水乳状液, 以乳状液稳定性对电解质浓度作图所得曲线在约 2 毫克当量/升时经过极大, 他们的解释已如上述。

若存在离子型表面活性剂, 则电势变化如图 XII-4 (c) 所示, 或类似于非表面活性剂的电解质的情况。但是表面活性剂的吸附降低了界面张力, 因而对乳状液的稳定性有利。正如在讨论带电单分子层(见 § III-14) 时指出的那样, 带电的极性基的相互排斥有使膜扩张的倾向, 并因而有较低的 κ 值。加入电解质使反离子的浓度增加, 因而使这种排斥力降低; 结果膜变得较稠密, 而其膜压力则增大。这样就可以定性地解释加入电解质对于降低表面张力并因而稳定乳状液所起的作用。

回过来看一般的情况, 很可能不仅存在着对于聚结有阻碍作

用的双电层，而且 DLVO 理论(见 § VI-4B) 还预示净相互作用势中会存在一个浅的极小。图 XII-5^[27] 是一个计算过的例子(亦见 [27 a])。这一极小的作用是使乳状液质点可以絮凝至相距此第二极小处这样的距离，而不会有进一步互相接近的趋势。

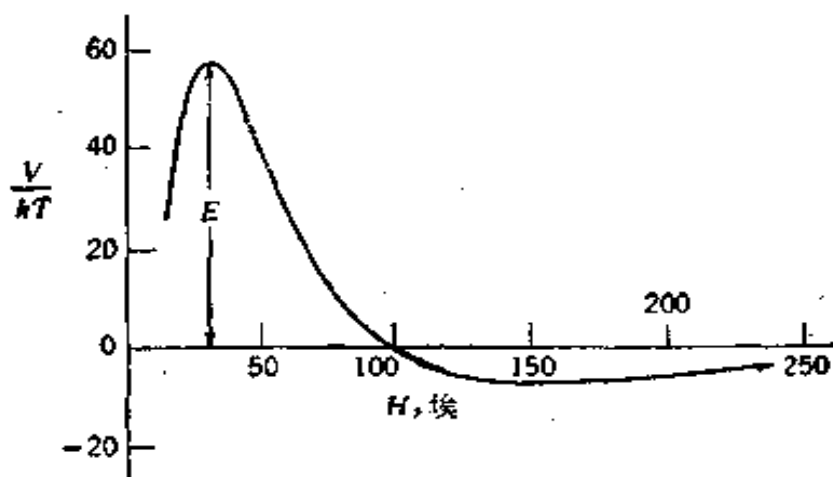


图 XII-5 以牛血清白蛋白稳定的石蜡油珠的相互作用能计算曲线^[27]

对 W/O 乳状液也作了一些研究；这时液珠是水的，并带正电荷^[28,29]。此时 ζ 电势和稳定性之间的关系很小，Albers 和 Overbeek^[28] 认为这是由于油外相的电解质浓度很小以致双电层的半厚度可高达几微米的结果。因为这样一来，乳状液的质点就处于相互的双电层之中，而只经受较小的电排斥。在他们的第三篇文章中，他们还从足以使絮凝的质点脱离的切变梯度估算了 van der Waals 长程吸引力的大小(亦见 [30])。

D. 固体颗粒对乳状液的稳定作用

粉末是很有意义的一类乳状液稳定剂。例如，苯-水乳状液可以为碳酸钙所稳定，固体颗粒会聚集在油-水界面并形成苯珠的“盔甲”。与此相似，Scarlett 等^[31] 报告了以黄铁矿* (pyrite) 稳定甲苯-水乳状液和以炭或碘化汞稳定水-苯乳状液；甘油三硬脂酸酯晶体能稳定水-石蜡油乳状液^[32]。

在 § XI-4A 中曾指出，若固体颗粒和二液相之间有一定的接触角，则颗粒的稳定位置是在液-液界面上。因为将颗粒自界面顶走需做功，所以阻碍

* 二硫化铁。——译者注

了聚结。此外，还可用接触角值说明所形成的乳状液类型究竟是 O/W 还是 W/O 的。如图 XII-6 所示，颗粒的体相将处于最接近于润湿它的那种液体

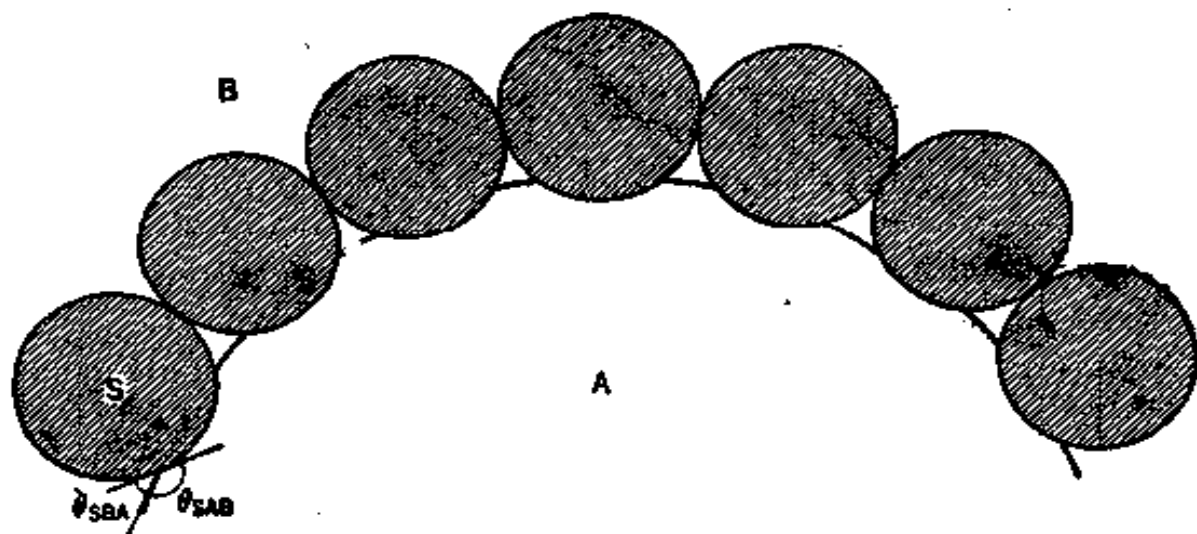


图 XII-6 小颗粒对乳状液的稳定作用

之中，并根据定向楔的原理（看来这是一种正确的应用）此液体应成为外相。进一步，表面活性剂的作用应可从它们对接触角的影响预示出来。Schulman 和 Leja^[33] 在研究以硫酸钡稳定的乳状液的稳定作用时，发现情况确是如此。

在液-液界面上的固体对乳状液的稳定作用也可涉及没有故意加进固体的场合中。只要表面膜有足够的刚性，或与体相的平衡足够慢，则如上所述，由于液珠聚结或液珠形状机械地发生扭变的结果，成膜物可以被迫成为固体或凝胶相。

§ XII-4 乳状液的老化和变型

如图 XII-7 所示，乳状液的老化过程至少有三种。内相液珠可能经历絮凝，也就是聚集在一起而并未失去各液珠的个性；倘若作为絮凝过程的一部分，或在絮凝之后，絮凝物经受一种重力分离，整个过程即谓之分层（creaming）*。如果发生了聚结，乳状液最后必破坏而成二液层。变型（inversion）** 是一种极复杂的动

* 将 creaming 译作分层不很确切，因此时乳状液并未真正破坏，而是分为二层乳状液，在一层中分散相比原来的多，在另一层中则相反。这个更浓的乳状液叫作奶油（cream），因此也可将 creaming 译作分出奶油。——译者注

** 这是指乳状液类型的转变（由 O/W→W/O 或由 W/O→O/W），亦可译作转型。——译者注

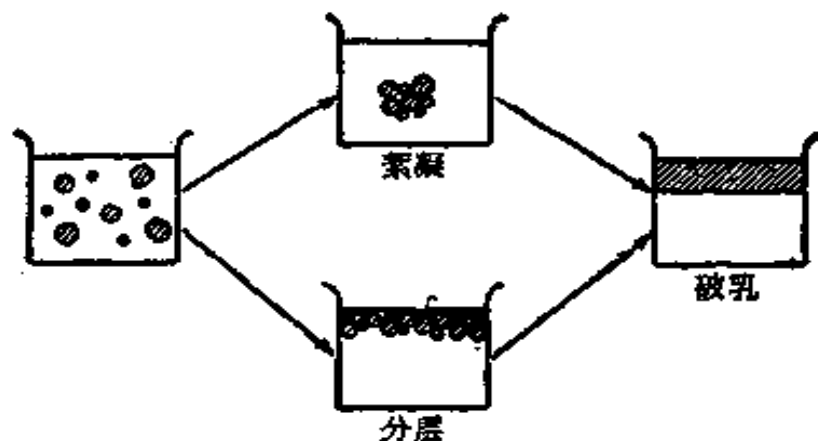


图 XII-7 乳状液不稳定性的类型

力学过程,下面还要进一步讨论。

A. 絮凝和聚沉动力学

液珠的絮凝和聚沉的动力学研究建立在两个基础之上。首先是 Smoluchowski^[34] 关于球形质点扩散相遇的速度的公式:

$$R = 16\pi D r n^2 \quad (\text{XII-4})$$

其中 n 是每厘米³中半径为 r 的质点数目, D 是质点的扩散系数。对于球形质点, Stokes-Einstein 的扩散系数公式是

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

倘若对聚沉有能垒 E^* , 则有效的相遇速度 dn/dt 变为:

$$dn/dt = -kn^2 \quad (\text{XII-5})^*$$

其中

$$k = (8kT/3\eta)e^{-E^*/kT}$$

量 dn/dt 基本上是原始质点的消失速度, 因此也就是质点总数的减少速度。积分后得:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + kt \quad (\text{XII-6})$$

式 (XII-6) 是很近似的, Kruyt^[35] 和 Becher^[2] 给出过较为细致的

* 注意: 这里的 k 是速度常数, 不要与下一公式右端 kT 中的 Boltzmann 常数 k 混淆。——译者注

处理；问题是在于如何处理二个质点以上的聚集体的形成。结果是式 (XII-6)* 的形式服从得不好，但 $d(1/n)/dt$ 可用以度量絮凝或聚沉速度。

例如，van den Tempel^[25] 曾报告了电解质浓度对一种 O/W 乳状液的絮凝速度之影响，结果示于图 XII-8。注意 $d(1/n)/dt$ (在简单理论中等于 k) 随离子强度很快增加，推测是由于双电层半厚度的降低，或许还由于有一些正离子的 Stern 层吸附。式 (XII-5) 中的指数前因子 $k_0 = (8kT/3\eta)$ 应约为 10^{-11} 厘米³，但在电解质浓度低时，图中的值会小十倍或百倍。这种减小可定性地归结为电荷排斥的结果，Davies^[26] 应用了式 (IV-31) 的极限形式，因此 $E^* = \frac{1}{4} \phi_0^2$ ，其中 $\frac{1}{4}$ 是经验因子，它使以毫伏表示的 ϕ_0 给出以卡表示的 E^* 。

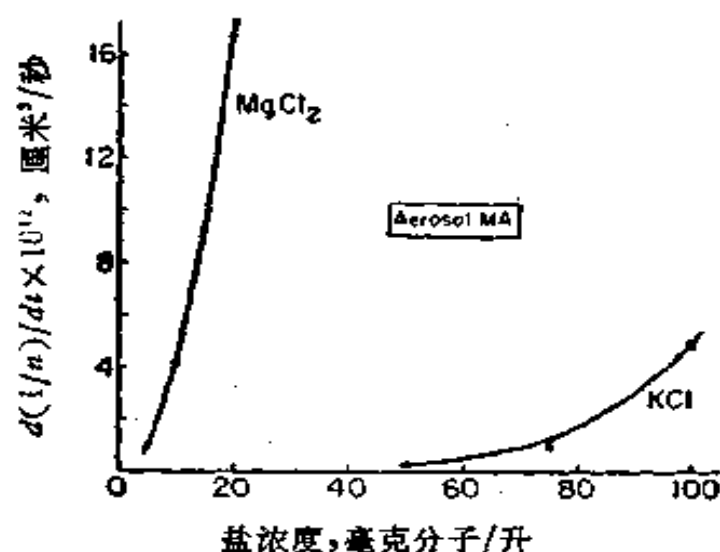


图 XII-8 电解质对以 Aerosol MA** 稳定的乳状液的聚沉速度的影响^[25]

以上的处理主要是对于絮凝速度的，而乳状液的不可逆老化涉及液珠的聚结，其先兆则是将液珠隔开的液膜之变薄。Spielman^[27] 和 Honig 等^[28] 发展了类似的理论，他们对基本的 DLVO 理论加上了流体力学的考虑。Bernstein 等^[29] 对这些公式做了成功的实验检验。

* 原文误为“式 (XII-8),” 已改正。——译者注

** Aerosol MA 是二己基磺基琥珀酸钠。——译者注

关于二个相互挤压的液珠的平衡形状^[403]和膜变薄的速度^[411, 422]也做过一些研究,但都是根据流体力学公式,而没有考虑膜-膜对最终破裂的障碍。正是在这一点上,乳状液稳定作用的化学肯定起了重要的作用。

B. 乳状液的变型和破坏

A/B型的乳状液转变为B/A型的乳状液是一种有意义的效应。一般说来,导致变型的方法需引进使相反类型的乳状液在正常情况下能稳定的条件。首先,倘若内相是大小一致的硬球,则 ϕ 超过0.74时乳状液即会发生变型;正如在§XII-3中指出,这一 ϕ 值是密堆积的结果。当然,实际乳状液的液珠是可变形的,而且不是单分散的,故上述判据的适用性受到限制。Wellman和Tartar^[45]观察以硬脂酸钠稳定的苯-水乳状液在增加 ϕ 时自O/W转变为W/O,发现在理想值0.74之前相当多时即可发生这种转变。Salisbury等^[43]发现在制备冷霜时,变型发生在 $\phi = 0.45$ 。Robertson^[44]报道 ϕ 的临界值为0.9;Pickering^[45]报道用皂作乳化剂制备了一种油占99%(体积)的O/W乳状液。因此尽管连续地加进内相的结果可能发生变型,但却不能保证发生,并且肯定并不是由 ϕ 的理论值0.74所控制的。一个极端的例子是Sebba^[45a]曾制得所谓的“双液泡沫(biliquid foams)”,即内相液体成多面体,外相成薄膜,外表看起来很象泡沫的乳状液。

其次,我们当可记得一价离子的皂倾向于稳定O/W型乳状液,而多价离子皂稳定W/O乳状液。因此并不奇怪在以钠皂稳定的O/W乳状液中加入钙盐可导致变型。这类效应曾为Clowes^[33]研究过,并将在§XII-6中作进一步讨论。多价电解质并非总是必须用的;例如Kremnev和Kuibina^[46]报告苯在相当浓的油酸钠(0.3 M)中的乳状液,可通过加入氯化钠或其他1:1电解质使其在水相中的浓度为0.25—0.3 M,即可使乳状液破坏并变型。最后,除了改变相体积和应用对抗剂(antagonistic agent)之外,温度的改变也可能导致变型。例如Wellman和Tartar^[45]发现用硬脂酸钠稳定的O/W乳状液在冷却时会发生变型。

一般的印象是在内相不是太稀时，乳状液的类型是由各种因素的动力平衡所稳定的，并且很易对条件的变化起反响。Clowes^[13] 特别对正在经受着变型的乳状液的外观作了一些成功的观察，图 XII-9 就是他得到的著名的图象。在以钠皂稳定的 O/W 乳状液中加入钙盐时，他指出油球先是扭变，然后变长直到接近临界点，并同时有显著的“Brown 运动”。最后变长了的水相部分将变长的油相在颈部收紧以得出 W/O 体系。在临界变型点时二相的扰乱的外貌和显著的流动可能是由于加入的钙盐与体系混合时产生的 Marangoni 效应 (§ III-2B) 所引起的局部浓度涨落的结果。

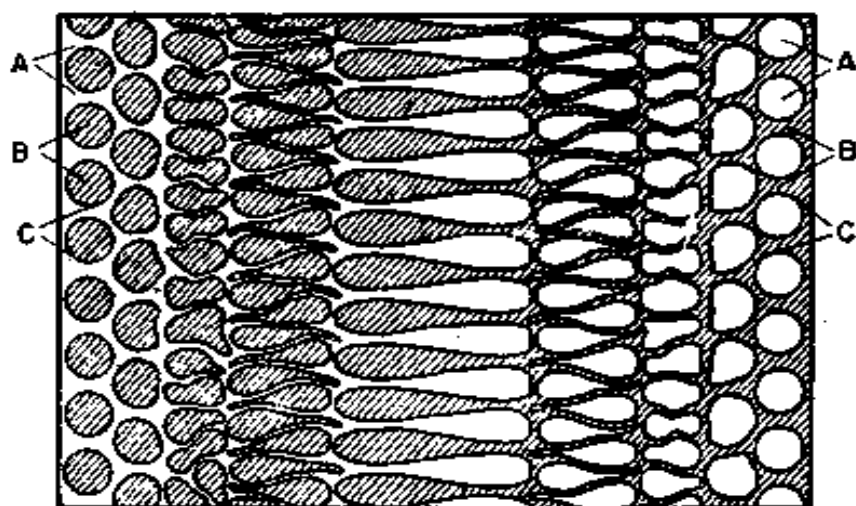


图 XII-9 变型过程

- A 水相；
- B 油或其他非水相；
- C 皂或其他分散剂的表面膜^[13]。

恰当地应用上面使乳状液变型的方法之一，或采用能加速液珠聚结速度的方法，可导致乳状液的破坏，即破乳。此外，二液相之一发生相变也有助于破乳；例如将乳状液加热至内相的沸点附近或使其结冰之后再加温，可导致破乳。曾有人利用吸附色谱法*以除去乳化剂，并因而导致破乳^[17]。

温度对 Nujol-水乳状液稳定性的影响也曾见报道^[18]。最后，还曾有人观测过电化学的效应^[19]。油在水中的乳状液经过金属粒

* 原文是吸收色谱法，不很确切，按原始文献作了改正。——译者注

混合床后会导致破乳。

§ XII-5 自动乳化——胶团或微乳状液

在 § XII-3 中曾指出过有的体系会自动乳化,也就是说,极小心地将一种液体连同表面活性剂极缓慢地加入另一液体,可自动引起扰动或流展出由乳化的细液珠形成的蕨类叶状的“花样”。这一效应是无可怀疑的(说明可参看 [2]),但它可能只是局部的浓度和扩散梯度以及与之相联系的 Marangoni 效应所造成的结果。我们所关心的是这种现象的出现是否意味着得出的乳状液是绝对稳定的,还是这只是有关表面活性剂的扩散*和二相相互饱和的一种现象,而最终仍将聚结成体相。

真正稳定性的较严格的检验要求液珠大小对于组成或条件的变化有可逆的反响,某些体系看来能符合这一标准。Bowcott 和 Schulman^[10] 发现,开始时一个粗的 O/W 型乳状液,例如以油酸钾稳定的苯在水中的乳状液,在加入长链醇如己醇后会引液珠的大小不断变小,直到混合物成为透明的和均匀的。实际上,油珠只是变得极小,其直径约 100—500 埃;它们类似于膨胀的胶团而不象正常的油珠,并因其大小比可见光的波长小得多而不能见到。但是光散射和 X 射线衍射研究指出有第二相的存在^[11]。Winsor^[12] 曾观测到类似的性质,另外这种胶团乳状液 (micellar emulsions) 既能与油的也能与水的体相成平衡。

Schulman 等将这类体系叫作微乳状液 (microemulsions); 但这里用的胶团乳状液这一名称,看来能更好地强调其几个重要的特征。胶团乳状液类似于平常的乳状液, ϕ 能在 0.5 左右,即内相不是稀的。这一内相是水的**,而且是高度结构化的,需要有洗涤剂 and 醇两种组分;另外这些单元的小尺寸暗示甚至在它们的中心也不能达到正常体相的性质。例如,虽然这类体系将无定限地接受水,最终转变为大概是正常的 O/W 乳状液。但若加进电解质,则此胶团乳状液体系能作为第二相与体相的电解质水溶液成平衡。这些实验结果暗示在单元内的水的活度是小的或是具有高于正常的渗透压,因此只有通过加入电解质使其外面的渗透压适当降低才能抑制水的自动进入。这是膨胀胶团的体系的性质,这种胶团与其环境成平衡并对其变化作可逆

* 原文无“扩散”二字,这是翻译时为使意义更确切一些而增补的。——译者注

** 但微乳状液既可以是 W/O 型的,也可以是 O/W 型的。——译者注

的反响^[55]。

近年来胶团乳状液越来越引起了注意；例如在三次采油过程中它们就很重要^[56]。曾提出过一个模型^[57]以解释胶团乳状液相与电解质水溶液相成平衡的能力，并以此模型检验电解质、水和表面活性剂在此二相间的分配数^[58]。其他的研究还有粘度^[59]、核磁共振性质^[60]和微乳状液中的反应^[61]。Ebling 和 Parts^[62]报道了硬脂酸乙烯酯的“微乳状液”。Rosano 等^[63]曾评论过这个课题*。

§ XII-6 亲水-亲油平衡

许多工艺都要使用乳状液，关于预示一组指定组成的物质将能生成的乳状液属何类型和稳定性如何的问题，有点象浮选的情况那样，经验仍领先于理论。一个粗略的规则是：稳定剂能较多地溶于其中的那一相将成为外相^[60]——注意表 XII-1。此处简要地讨论这种规则的一些细心工作。

表 XII-1 HLB 标度

表面活性剂在水中的溶解性能	HLB 数	应用
在水中无分散能力	{ 0	W/O 乳化剂
分散能力不好	{ 2	
乳状分散；不稳定	{ 4	润湿剂
乳状分散；稳定	{ 6	
半透明到透明溶液	{ 8	
透明溶液	{ 10	O/W 乳化剂
	{ 12	
	{ 14} 洗涤剂	
	{ 16} 增溶剂	
	{ 18	

有一种应用很广泛的数字评价法，即 Griffin^[61]推荐的所谓亲水-亲油平衡 (HLB) 数。首先，如表 XII-1 所给出的，数字被指定在表面活性剂作用的一维标度上；注意与上面说过的溶解规则

* 关于胶团或微乳状液有一篇很好的评论：K. Shinoda and S. Friberg, *Advances in Colloid and Interface Science*, 4, 281 (1975), 值得参考。——译者注

的关系。然后每一表面活性剂按此标度评价（详细的表见 [2]），并假定表面活性剂混合物可在按重量比例的基础上指定其 HLB 数。

HLB 系统的主要假设可说明如下。设欲得某 O/W 乳状液。以各种比例的 Span 65（失水山梨糖醇三硬脂酸酯*，HLB = 2.1）和 Tween 60（聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯，HLB = 14.9）的混合物乳化油和水相。发现以 80% Tween 60 和 20% Span 65（HLB = 12.3）所得的乳状液最好。再假定任何其他表面活性剂混合物对此特定的体系有最佳效果者仍是 HLB = 12.3 的；例如，若用 Span 85（失水山梨糖醇三油酸酯，HLB = 1.8）和 Tween 20（聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯，HLB = 16.7）的混合物，则要求此混合物的比例为 70% 的 Tween 20 和 30% 的 Span 85 时才能得最好的乳状液。虽然这二种混合物的绝对效果可能不同，但各自都处在其最佳条件。在实践时，下一步骤就是收集许多这种最佳混合物并找出其中绝对效果最好的那一种。

Davies^[36] 发展了表 XII-2 给出的一系列功能基的 HLB 数，进

表 XII-2 功能基 HLB 数

亲 水 基	HLB	亲 油 基	HLB
-SO ₃ Na	38.7	-CH-	-0.475
--COOK	21.1	-CH ₂ -	
-COONa	19.1	-CH ₂ -	
磷酸基	约 11.0	-CH-	
-N(叔胺)	9.4	-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-)	-0.15
酯基(失水山梨糖醇环)	6.8		
酯基(自由)	2.4		
-COOH	2.1		
-OH(自由)	1.9		
-O-	1.3		
-OH(失水山梨糖醇环)	0.5		

* 原文 Sorbitol tristearate (山梨糖醇三硬脂酸酯)疑为 Sorbitan tristearate (失水山梨糖醇三硬脂酸酯)之误。——译者注

一步引入了加和性原理。指定表面活性剂的经验 HLB 数可按功能基 HLB 数的代数和加 7 算出。例如十六醇 $C_{16}H_{33}OH$ 的 HLB 数,为 $7 + 1.9 + 16(-0.475) = 1.3$ 。此外, HLB 数与相反转的温度也有关系^[62]。

HLB 系统使我们有可能将许多相当杂乱的知识组织起来,并设计出很有效的接近乳状液制备最佳条件的系统方法。但是若求之过甚,则此系统失之于其复杂性。这种复杂性可自图 XII-10 看出,此图说明以 Tween 40 和 Span 80 的混合物稳定的乳状液中界面膜上分子的可能情形。毫不奇怪, HLB 数并不真是加和的;它们的有效值依赖于涉及的是什么样的油相等。如前面曾指

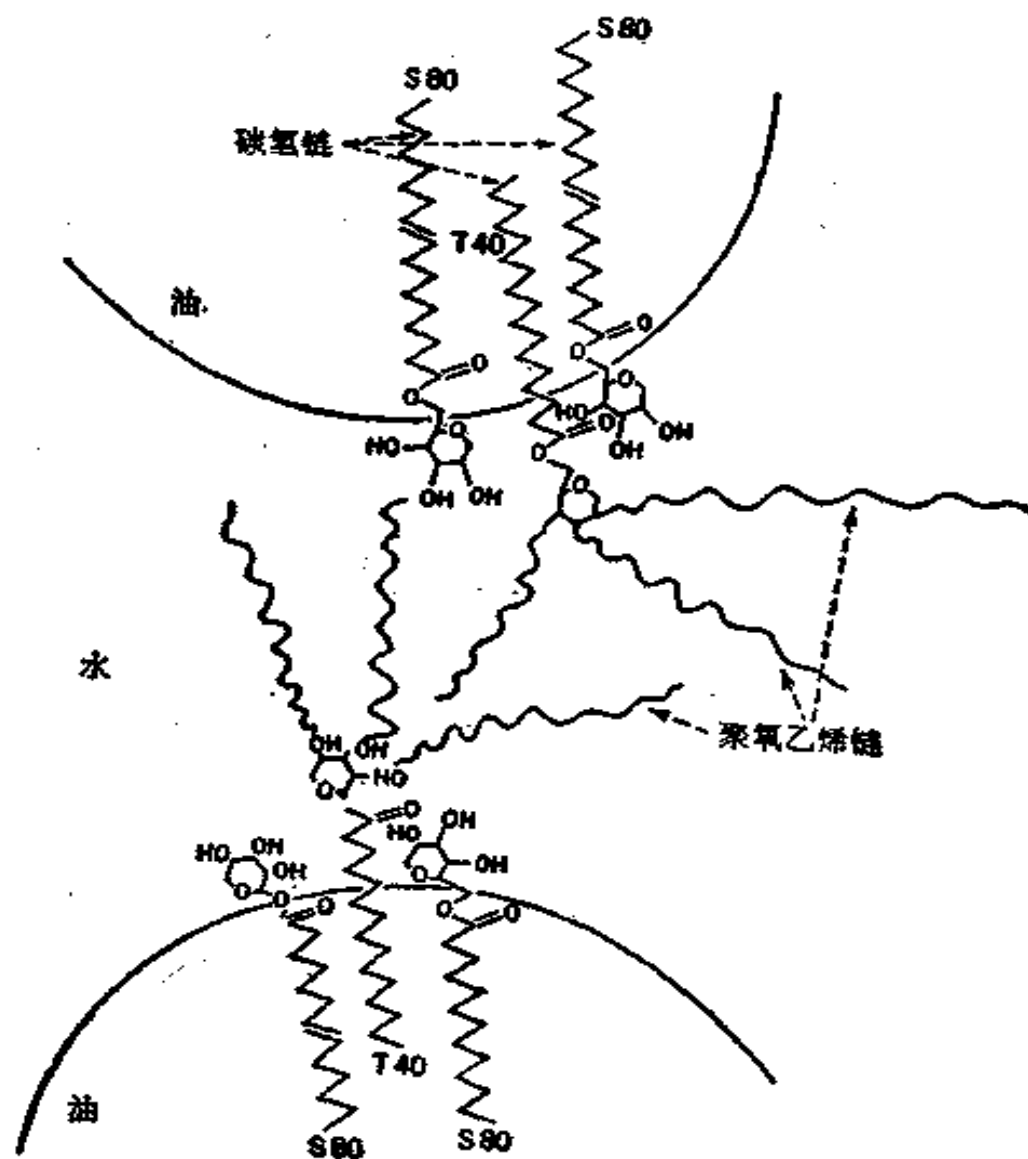


图 XII-10 油-水界面上吸附混合膜中 Tween 40 和 Span 80 的分子取向示意图^[63]

出过的,究竟乳状液是 O/W 还是 W/O 的问题也还取决于 ϕ 值,同时完全地描述一个乳状液所必须一一枚举的大量细致的物理特征显然不能用单一的 HLB 数来包容。

§ XII-7 乳状液的实践方面

在工业制备中自动地形成乳状液的情形是例外,通常都使用各种各样的搅打、研磨、混合和均化等设备。基本的作用可以图 XII-11 来说明。此图说明较大的液滴在流动或受到机械力的作用时会使其变长,而形成圆柱状。在 § I-3 中曾指出过若液体圆柱的长度超过其周长即不稳定,而会破裂为一小一大的二部分;因此液体的长柱或射流将破裂为一系列液珠。在乳化时,大液滴会拉长,同时表面张力(以及涡流)将使其破裂成一系列小得多的液滴,然后再进一步降级。显然这一过程在相体积比等于 1 左右时特别复杂,因此时二个液相都能被彻底破坏,故可推测初生的乳状液是二种类型的混合物。预定是外相的液珠必优先于内相的液珠发生聚结。这个图象就是前面叙述过的 Davies 的动力学处理的基础。

关于乳状液的实际应用,可部分地引述如下: 可用在路面和屋顶上的沥青乳状液,汽油乳状液(例如用于火焰喷射器、燃烧弹等),涂料乳状液(包括胶乳涂料),农用喷雾,各种除垢剂和皂制品,大多数化妆用的雪花膏和洗剂,以及各种食品乳状液,如人造黄油、冰激凌和拌色拉的调味汁。另外,有许多医药品也是乳状液,例如 O/W 型的烧伤用软膏和对干燥皮肤能镇痛的 W/O 软

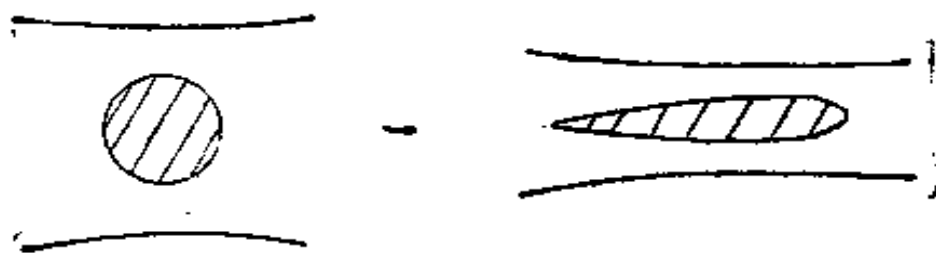


图 XII-11 乳化时液滴的扭变作用

膏。将乳状液破坏在实践中也常是重要的。将 O/W 型的奶破乳以得奶油，以及讨厌的盐水在原油中的乳状液之破坏即是常见的例子。

§ XII-8 泡沫——泡沫的结构

泡沫可以看成是内相是气体的一种乳状液。和乳状液一样，为了使泡沫稳定，必须有一些表面活性剂组分存在。当泡沫是由厚液膜所隔开的近于球状的气泡所组成时，这种相似性就特别明显；这种泡沫曾为 Manegold^[64] 叫作球体泡沫 (kugelschaum)。

第二类气泡包含的几乎全是由薄膜或薄层所分隔开的气相。“小室”的形状是多面的，故泡沫可想象为由多少有点扭变的多面体将空间填满而形成的填密物；这种泡沫叫作多面体泡沫 (polyederschaum)。它们可自球体泡沫经充分排泄液体而产生，或在液体粘度低的情况下直接形成。这也与乳状液的情形相似，经过离心的乳状液可以是由外相液体薄膜分隔开的内相液体的多面“小室”所构成的。Sebba^[65] 报道了在这二种极端之间的泡沫，将其叫作微气乳状液 (microgas emulsions)，即包容气泡的集团。

在这里将限于讨论较普通的泡沫类型，即多面体泡沫，因其与表面化学关系较密切。首先讨论其几何方面的问题。若有三个泡连在一起，其外观将如图 XII-12 所示；三个隔膜或中隔相交之处形成三角式的液柱（垂直于图中的纸面），叫作 Plateau 边界*。Plateau^{[65]**} 和 Gibbs^[66] 曾详细研究这种三个液体薄层之间的平衡，在膜排水***的机理中这种叫作 Plateau 边界的渠道起重要的作用。图 XII-12 (b) 是其放大的样子；最重要的是，由图可见面积 A 的边界有大的曲率，这必然意味着在气相和液相之间有可观

* Plateau's border, 有时也叫 Gibbs 棱 (edge) 或 Gibbs 环 (ring), 但 Plateau 的工作比 Gibbs 的约早三十年。——译者注

** 这篇古老的论文读起来令人神往。

*** 原文 drainage 是指排泄液体，但在泡沫中最普通的液体是水的，故译作排水，但更确切地应译作排液。——译者注

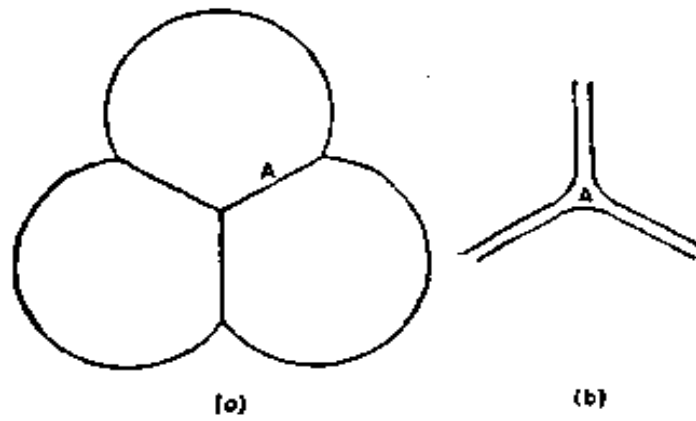


图 XII-12 Plateau 边界

的压力降。我们将看到，由此而产生的液体由膜被吸进 Plateau 边界的趋势，在泡沫排水中起着重要的作用。

对于三个泡相遇的情形，倘若体系是力学上稳定的，则隔膜必以互成 120° 的方式相交。如图 XII-13 (a) 所示，可以加进第四个泡，但这不是稳定的。极微小的不平衡或扰动即足以使隔膜在附近移动，直到最后配置成如图 XII-13 (b) 的结果。因此二维泡沫是由大致均匀的六角式网状结构所构成的。

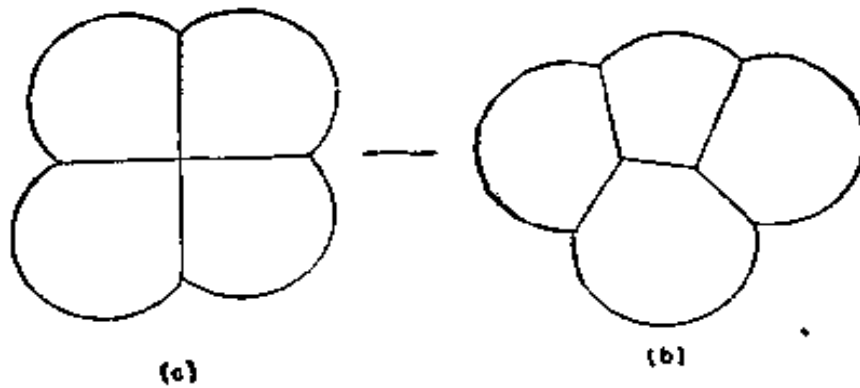


图 XII-13

三维泡沫的情形就更复杂了。因为隔膜应都是相同的，所以三个隔膜仍应互成 120° 相交成边界或线，同时四条线又应互以四面体的 $109^\circ 28'$ 角相遇于一点。在 Matzke^[67] 对于实际泡沫的几何特点作广泛的统计研究中，观察到的情形就是如此。

直观地，人们想使这些小室由某种单一型式的规则多面体所构成。一种接近于满足上述要求的多面体是五角十二面体（其外

形有 12 个五角形的面)。Matzke 曾发现实际泡沫中的面有一半以上是五边形的，而有 10% 的多面体是五角十二面体的。更早时，Desch^[68] 也得出过类似的结论。

但是五角十二面体给出的角与要求的稍有偏离（面间夹角为 $116^{\circ}33'$ ，线间夹角为 108° ）；再者，它不能完全将空间填满。这一问题曾为 Gibbs^[69] 和 Lord Kelvin^[70] 所研究过；后者指出截去顶端的八面体（其外形有六个正方形面和八个六角形面）能完全将空间填满，同时适当地使面弯曲可给出要求的角。但根据实验，在 Matzke 的泡沫中，只有 10% 的面是四边形的。

上面的讨论引起了下述问题，即实际的泡沫是否满足在各面、边界和角上合力为零的条件，而在薄层的液体内部不产生局部的压力变化。若有这种压力变化，它会影响到泡沫排水的性质（见下），并且还可能导致这样的结果，即在排水时，使泡沫结构中的膜比孤立的平膜能较快地达到不稳定点。

§ XII-9 泡沫排水

A. 单膜的排水

首先考虑伸展在直角框架上的平皂膜的简单情况，如图 XII-14 所示。将框架浸入皂溶液然后小心提出（在密封体系中以避免蒸发），开始时形成的皂膜是相当厚的。但立即开始了排水，若皂所形成的是液态（与固态的相反）界面膜，则很快地发展出了干涉条纹的花样。如图中阴影所指出的，这种花样是由膜的前后表面反射光之间的干涉而引起的颜色似虹的重复带所构成的（见 § III-3 D）。排水的结果，使膜的厚度自底至顶递降，同时相应地在顶部的条纹间隔很宽，但很快地在厚度与可见光的波长相比变大时条纹就相互接近了。变薄的过程是很好看的；在发生这一过程时，每一色带向下移动，同时它们之间的间隔增大。最后，顶部区成银色；接着发展出了黑膜，同时银膜和黑膜之间的边界向下移动直到除了膜的底部之外全成黑膜为止。这类干涉效应的理论处理颇有些复杂，读者若有兴趣可参考 Rayleigh^[70]、Reinhold 和 Rucker^[71]，以及 Bikerman^[72] 的著作。

关于黑膜有些特殊的意义；根据 Perrin^[73]，以及近来 Mysels 等^[74] 和



图 XII-14 皂膜的排水(承 K. J. Mysels 教授特许)

Overbeek^[75] 的实验结果,可同时存在不止一种黑膜,显然在不同斑纹之间的厚度有阶梯式的过渡。这些黑膜中最薄的(在皂膜的情况下)约厚 45 埃,或略大于皂单分子层厚度的二倍;所以表现为黑的是由于下面事实的结果,即膜薄得足以使在全部可见波长范围内的前后表面的反射光之间的干涉都是破坏性的。不排水的水平膜的厚度为边界抽吸的程度所决定,并反映着几种力(可能主要是二个双电层之间的静电排斥力和长程 van der Waals 吸引力)之间的平衡(见 § VI-4 B)。事实上,他们的工作提供了一种研究这些力的方法^[75,76]。和此课题密切相关的是关于平皂膜和 Plateau 边界之间的接触角研究^[76]。

上面的讨论可能令人想到液体皂膜薄时呈现相当静止的外貌。实际情况却正相反。在考察这种膜时,可看到有多种颜色活动着,特别是沿着膜与支持它的框架之间的边界处。它表现为一种有很复杂特征的快速流体运动,粗略地说,由边上产生的较薄的膜(并因而带了不同的颜色)的旋涡所构成,这些旋涡向内向上地运动着。对这些孔雀尾巴的检验指示较薄的膜的相当大的斑纹形

成并上升到其厚度相当于一膜厚度的水平上，然后逐渐隐没。此外，在银色膜中的黑膜斑纹皆沿着膜的宽度形成并上升至银膜与黑膜的边界，在达到边界时即喷出银膜的小喷泉。Princen 和 Mason^[77] 列出了对各种膜厚度的颜色表。

关于膜排水的这一简要叙述强调了下述事实，即一般皂膜的变薄机理涉及边界上较薄膜的斑纹之形成，过剩的液体可能被排放入边界渠道。因此排水是由一种棱效应所决定的，其速度则是由膜边界上发生的过程所控制的；其结果是变薄的一般速度与膜的宽度成反比^[78]。如前面讨论时曾指出的，在膜边上必有高的曲率以致在边界渠道中的液体必较膜的本体处于更低的压力；可以推测正是由于这一压力差才使薄的斑纹得以形成^[79]。

或许可以想象膜应依靠液体通过其内部逐渐下降的方式来排水，但较严密的考虑指示这一机理除了很厚的膜外实际上应并不重要。这种排水应相当于二平行板间液体的粘性流动，对于这种情形 Gibbs^[63] 导出了下列公式：

$$v_{\text{平均}} = \frac{\rho g \delta^2}{8\eta} \quad (\text{XII-7})$$

因此平均速度是膜厚度 δ 、液体粘度 η 和密度 ρ 的函数。对于厚 1 微米的水膜，式 (XII-7) 给出的排水速度只有 10^{-4} 厘米/秒。再者，可以预期膜内部的粘度应比体相液体的高，虽然对于一些实验结果的分析指出能够存在的改变了粘度的层厚不超过 10 埃^[63]。这一结论为近来的电子自旋共振研究所支持^[79]，但自 § VI-2A 的讨论来看却是出于意外的。

B. 泡沫的排水

膜很厚的泡沫或球体泡沫的排水机理可能是流体力学的；但薄膜式多面体泡沫所具有的隔膜类似于上面讨论的单个皂膜，故此可能也是借边界机理来排水的。排水的结果，膜薄层就越来越薄，开始在各处发生破裂。在一些场合下，最上面的膜首先破裂，因此泡沫的体积随时间稳定地下降；但在另一些场合，破裂的多半是内部的薄层，因此气体小室变大了，泡沫的密实度则降低了。此外，小室的损毁和小室之间的气体扩散都能使小室的大小和形状

的分布随时间而变。

在此书的第二版中曾说过皂膜破裂的机理还不清楚。现在通过精巧的实验已增加了许多新的知识。例如，对伸展在框架上的皂膜的情形(如图 XII-14)，现已知道破裂发端于边缘，如图 XII-15 所示^[50]。

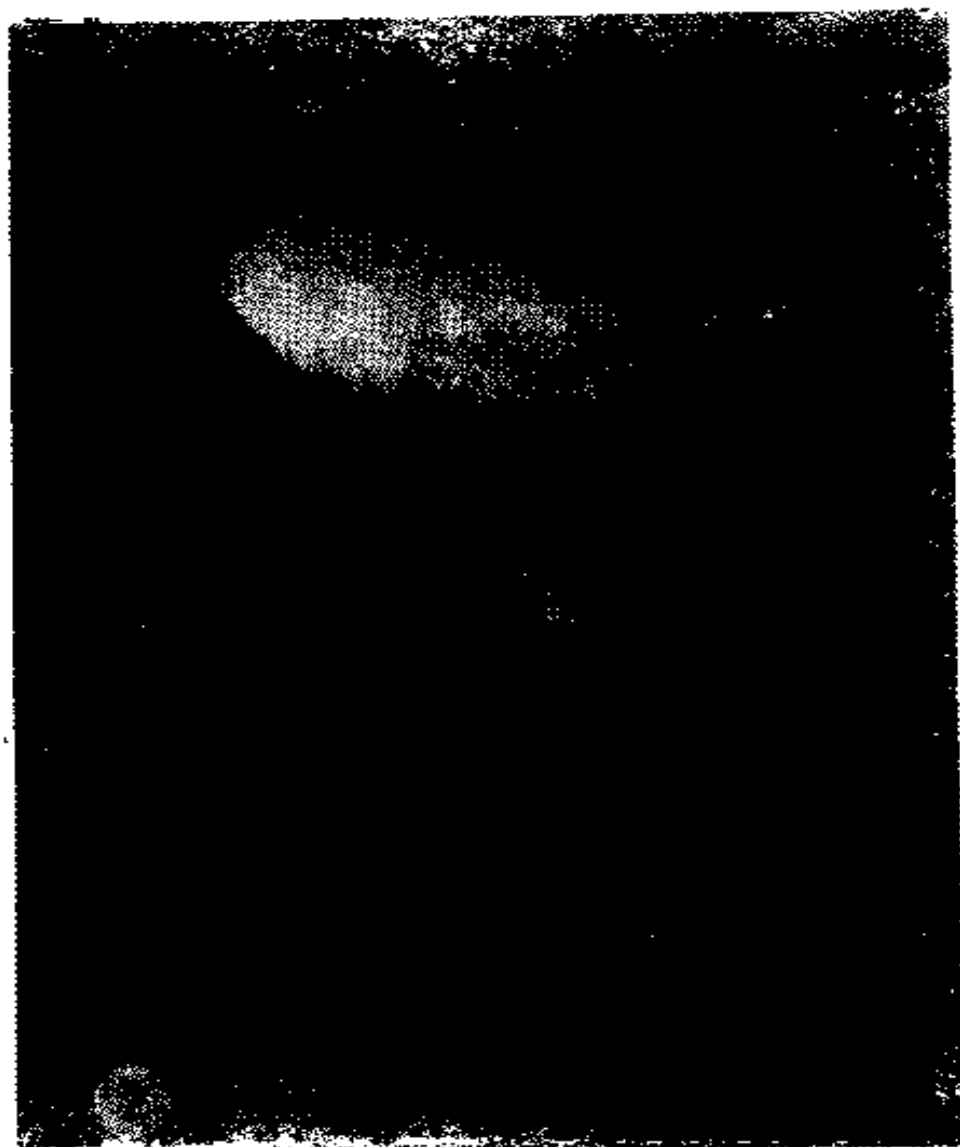


图 XII-15 一个 2 厘米宽的玻璃框架所支持的垂直平皂膜的自动破裂^[73]

§ XII-10 泡沫的稳定性

稳定膜的显著特征是它们对机械扰动的对抗能力。Gibbs^[66]认为重要的性质是膜的弹性 E ，

$$E = \frac{2d\gamma}{d \ln \mathcal{A}} \quad (\text{XII-8})$$

其中 \mathcal{A} 是膜的面积 (见 § III-3 C)。对于二组分体系, 式 (XII-8) 可取下列形式:

$$E = 4(\Gamma_2^s)^2 \frac{d\mu_2}{dm_2} \quad (\text{XII-9})$$

其中 Γ_2^s 是组分 2 的表面过剩, μ_2 是此组分的化学势, m_2 是单位面积的膜上此组分的量。定性地说, E 是在瞬时的应力下膜调节其自身表面张力的能力的一种量度。倘若表面扩大, 表面活性剂的表面浓度即下降, 因而局部表面张力升高; 结果膜受保护而不破裂。对于纯液体, 上面给出的 E 应为零, 这与纯液体不能稳定泡沫的实验结果相一致。反之, 式 (XII-9) 指示为使 E 大, 应使 Γ_2^s 和 $d\mu_2/dm_2$ 二者皆大。实际上, 这意味着表面活性剂浓度应当大, 但不是太大。这一结论为 Bartsch^[81] 所证实, 他发现稳定性最大的泡沫是发生在脂肪酸和醇浓度远低于表面张力最低时的浓度之处。一些 E 的测定值约在 10—40 达因/厘米的范围内^[82]。

上面是一种平衡或可逆的概念; 另外还曾提出过对于膜的复原来说是重要的一些瞬时效应。Rayleigh^[70] 指出由于扰动而新形成的表面应具有大于平衡的表面张力值 (注意图 I-19)。Ross 和 Haak^[83] 指出倘若表面活性剂能自膜的内部很快地扩散到表面, 则瞬时产生的稀薄点可在膜未发生加厚之前通过这一机理恢复到它原来的表面张力。因此表面张力变化总是无需膜恢复到其原来的厚度即可“复原”, 并且在一短时间内此区会保留弱的力学性能。根据这一分析, 泡沫稳定剂很重要的一点是要能表面-吸附得很慢 (在毫秒的时间尺度上)。Prins 和 van den Tempel^[85] 曾详细研究过膜对外部扰动的反响。

除了高弹性和复原的性质对于泡沫的稳定性有贡献外, 高表面粘度看来也是重要的。Brown 等^[86] 研究含有十二醇加上各种其他表面活性剂的泡沫, 发现泡沫的稳定性与膜粘度之间有某些关系; Davies^[84] 也作过这类研究, 图 XII-16 是他的一些结果。可

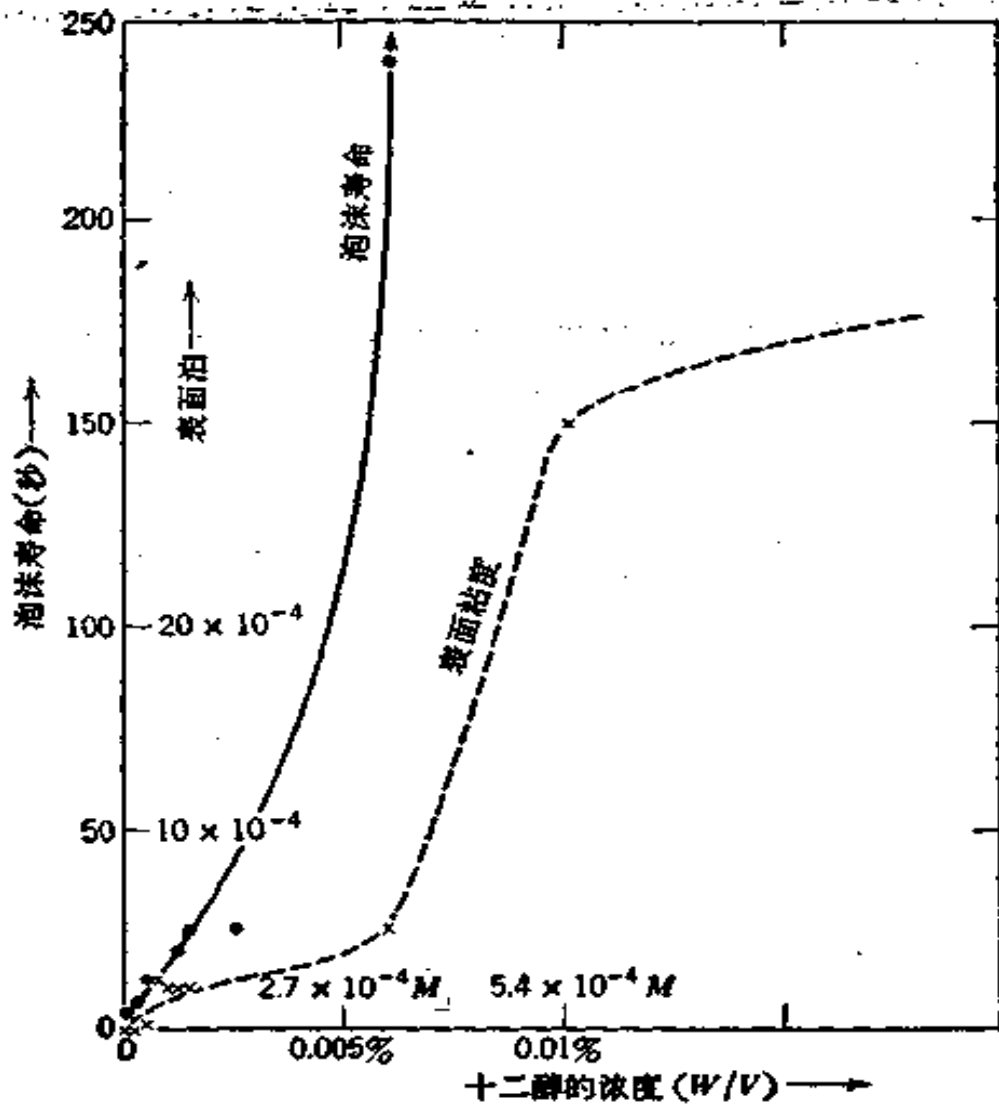


图 XII-16 在pH 为 10 时 0.1% 十二酸钠的泡沫寿命和表面粘度与加入十二醇量的关系

十二醇为 0.01% 时泡沫寿命升至 6.5 分钟，
十二醇为 0.025% 时则升至 30 分钟^[24]。

能所有这些都与边界膜排水过程的速度随膜粘度的增加而降低有关。在单个的皂膜研究中，对于那些表面活性剂的吸附膜是固态的体系，其边界排水过程很明显要慢得多。

总之，看来对决定泡沫稳定性的各种因素之间的相互关系还没有很严格分析的可能。定性地说，泡沫寿命依赖于排水速度，其次依赖于变薄了的膜对于蒸发和机械冲击的稳定性，其中包括发生隔膜破裂和邻近小室壁的突然移动时通过泡沫群传送过来的冲击。Burcik^[27] 以及 Camp 和 Durham^[28] 曾作过一般性的讨论。

消泡剂在防止起泡中的作用可以沿着与上面类似的方式去分

析。当然，首要的是消泡剂应能从界面上顶走引起泡沫的表面活性剂。其次是消泡剂本身应当具有不良的稳定泡沫的特性。Ross等^[89]曾讨论过这一问题。

§ XII-11 起泡剂和有实际意义的泡沫

已经清楚泡沫稳定剂一般是表面活性剂，但更明确地说，较好的起泡剂似乎涉及胶态电解质类型的表面活性剂（已结合洗涤剂讨论过，见 § XI-5B）和生物物质如蛋白质，它们给出的膜与基底不能很快平衡。此外，就象乳状液那样，固体颗粒也能用作泡沫稳定剂。

泡沫的重要应用包括泡沫灭火（皂角苷或水解的蛋白质可用作表面活性剂，以得出相当坚固的泡沫）、泡沫浮选（见 § XI-4）和许多家用产品，其中最普通的例子有搅乳酪、打蛋白、剃须修面用泡沫和各种清洗用泡沫。

当然，避免起泡有时是很重要的。用于锅炉水的消泡剂中有聚酰胺（例如硬脂酸三酰胺与二乙撑三酰胺的共聚物）。一般的消泡剂如烷基聚硅氧烷和磷酸三丁酯有着广泛的应用。有关这方面的许多细节可参考 Bikerman^[90] 的专著。

§ XII-12 习 题

1. 简要地讨论至少二个理由，以说明为何二种不互溶的纯液体不能形成稳定的乳状液。
2. 试证明在乳状液是由大小一样的刚性圆球构成的情况下， ϕ 可能的最大值为 0.74。
3. 试指出式 (XII-2) 中 a 的理论值应是多少。
4. 根据乳状液稳定作用的定向楔理论，由于其楔形之故油酸钠可稳定 O/W 乳状液。若一乳状液中液珠之直径为 1 微米；按此理论，倘若极性基为 45 埃²，试问每个碳氢链的面积应为多大？
5. 参考习题 4，另一种解释乳状液稳定作用的理论是双重膜理论。考虑一个油-水-表面活性剂体系，能以 O/W 或 W/O 的形式存在，在这二种情

形下液珠直径皆为 1 微米。倘若 ϕ 为 0.5, 假定的上述变型过程的自由能变化为 200 卡/厘米³ 乳状液, 试计算膜-水和膜-油界面张力之差。

6. 参考图 XII-6, 考虑一单个的直径为 10 微米的油珠, 有 10,000 个小球颗粒一个个以恰好接触的方式排列而形成了此油珠的“盔甲”。外相是水; 油-水界面张力为 4.0 达因/厘米; 固-油和固-水界面张力之差为 3.5 达因/厘米, 即 $r_{so} - r_{sw} = 3.5$ 。试计算 (a) 大小一致的小球颗粒的直径, (b) 油-水-固接触角, 即此角是在水相之中量度的, 和 (c) 颗粒脱离油珠 (使油珠周围是水相, 而颗粒周围也是水相并沉降到容器底部) 的功。

注: 这是一个困难的问题; 可回忆图 XI-5。

7. 试计算一个以 0.2% Aerosol OT 稳定的 Nujol 乳状液中液珠聚结的速度 $d(1/n)/dt$ 。采用简单的 Smoluchowski 理论, 就象 Davies 应用的那样; 数据可取自图 XII-4。注: 可回忆第四章习题 9。

8. 设 70% Tween 60 和 30% Span 65 的混合物对某指定乳状液体系可得出最好的结果。采用十二烷基硫酸钠和十六醇的混合物时, 欲对同一乳状液体系也得最好的结果, 试问混合物的百分组成应如何?

9. 表面活性剂混合物的 HLB 数为 8 时应能使油相是羊毛脂的 W/O 乳状液很稳定。试提出二种可能的表面活性剂混合物给排汗化妆品化学师考虑使用, 他已被告知在配方中必须含 10% 十六醇。

10. 考虑二个具有公共隔膜的皂泡。皂泡的曲率半径为 R_1 和 R_2 , 公共隔膜的曲率半径则为 R 。试指出在什么条件下 R 应为零, 什么条件下 R 应等于 R_1 。

11. 试从式 (XII-8) 导出式 (XII-9)。说明所作的近似假设。倘若表面活性剂的体相浓度约为其 cmc, 试解释此时表面活性剂膜的表面弹性究竟应是大还是小。

12. 试估计由三个薄黑膜相交形成的 Plateau 边界中可能存在的静压。计算中所作的假设要说清楚。

一般参考文献

- P. Becher, *Emulsions*, 2nd ed., Reinhold, New York, 1965.
S. Berkman and G. Egloff, *Emulsions and Foams*, Reinhold, New York, 1961.
J. J. Bikerman, *Foams*, Springer-Verlag, New York, 1973.
J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1961.
E. Manegold, *Schaum, Strassenbau, Chemie und Technik*, Heidelberg, 1953.

- J. L. Moilliet, B. Collie, and W. Black, *Surface Activity*, E. & F. N. Spon, London, 1961.
- L. I. Osipow, *Surface Chemistry*, Reinhold, New York, 1962.
- J. Th. G. Overbeek, *Proc. IVth Int. Cong. Surface Active Substances*, Vol. 2, Gordon and Breach, New York, 1967, p. 19.
- P. Sherman, *Emulsion Science*, Academic Press, New York, 1968.

原始参考文献

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys.* **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
- [2] P. Becher, *Emulsions*, Reinhold, New York, 1965.
- [3] P. Sherman, *Emulsion Science*, Academic Press, New York, 1968, p. 131.
- [4] G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A133**, 41 (1932).
- [5] P. Sherman, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2531 (1963).
- [6] P. D. Cratin and B. K. Robertson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1087 (1965).
- [7] A. F. Stevenson, W. Heller, and M. L. Wallach, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1789, 1796 (1961).
- [8] 参见 O. Kratky, *Kolloid-Z.*, **182**, 7 (1962).
- [8a] K. J. Lissant and K. G. Mayhan, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 201 (1973).
- [9] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Active Films*, Reinhold, New York, 1952, p. 90.
- [10] O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, **64**, 976 (1960).
- [11] K. J. Packer and C. Rees, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 206 (1972).
- [12] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913).
- [13] G. H. A. Clowes, *J. Phys. Chem.*, **20**, 407 (1916).
- [14] 参见 W. D. Harkins and N. Beeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1674 (1929).
- [15] V. E. Wellman and H. V. Tartar, *J. Phys. Chem.*, **34**, 379 (1930).
- [16] J. H. Schulman and E. Stenhagen, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **B126**, 356 (1928).
- [17] J. H. Schulman and E. G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 651 (1940).
- [18] A. E. Alexander, "Surface Chemistry and Colloids", H. Mark and E. J. W. Verwey, eds., *Advances in Colloid Sciences*, Vol. III, Interscience, New York, 1950.
- [19] S. Berkman and G. Egloff, *Emulsions and Foams*, Reinhold, New York, 1941, pp. 93f, 175.
- [20] E. G. Cockbain and T. S. McRoberts, *J. Colloid Sci.*, **8**, 440 (1953).
- [21] R. D. Vold and R. C. Groot, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **14**, 233 (1963).
- [22] S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1966 (1962).
- [23] R. D. Vold and R. C. Groot, *J. Colloid Sci.*, **19**, 384 (1964).

- [24] B. D. Powell and A. E. Alexander, *Can. J. Chem.*, **30**, 1044 (1952).
- [25] M. van den Tempel, *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 419 (1953).
- [26] D. F. Cheesman and A. King, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 241 (1940).
- [27] J. A. Kitchener and P. R. Musselwhite, *Emulsion Science*, P. Sherman, ed., Academic Press, New York, 1968, p. 104.
- [27a] F. Huisman and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **73**, 489 (1969).
- [28] W. Albers and J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **14**, 501, 510 (1959); *ibid.*, **15**, 489 (1960).
- [29] W. Rigole and P. Van der Wee, *J. Colloid Sci.*, **20**, 145 (1965).
- [30] T. Gillespie and R. M. Wiley, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1077 (1962).
- [31] A. J. Scarlett, W. L. Morgan, and J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1586 (1927).
- [32] E. H. Lucassen-Reynders and M. van den Tempel, *J. Phys. Chem.*, **67**, 731 (1963).
- [33] J. H. Schulman and J. Leja, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 598 (1954).
- [34] M. von Smoluchowski, *Phys. Z.*, **17**, 557, 585 (1916); *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).
- [35] H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, 1952, p. 378.
- [36] J. T. Davies, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, London, Vol. I*, p. 426.
- [37] L. A. Spielman, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 562 (1970).
- [38] E. P. Honig, P. H. Wiersma, and G. J. Roeberson, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 97 (1971).
- [39] D. F. Bernstein, W. I. Higuchi, and N. F. H. Ho, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 439 (1972).
- [40] H. M. Princen, *J. Colloid Sci.*, **18**, 178 (1963).
- [41] T. Gillespie and E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 173 (1956).
- [42] S. P. Frankel and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **66**, 190 (1962).
- [43] R. Salisbury, E. E. Leuallen, and L. T. Chavkin, *J. Amer. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)*, **43**, 117 (1954).
- [44] T. B. Robertson, *Kolloid-Z.*, **7**, 7 (1910).
- [45] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 1907, 2002; 亦见 E. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **36**, 1401 (1932).
- [45a] F. Sebba, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 468 (1972).
- [46] L. Ya. Kremnev and N. I. Kuibina, *Colloid J. (USSR)*, **17**, 31 (1955).
- [47] T. Green, R. P. Harker, and F. O. Howitt, *Nature*, **174**, 659 (1954).
- [48] R. D. Vold and K. L. Mittal, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 436 (1973).
- [49] F. M. Fowkes, F. W. Anderson, and J. E. Berger, *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 510 (1970).
- [50] J. E. Bowcott and J. H. Schulman, *Z. Elektrochem.*, **59**, 283 (1955).
- [51] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677 (1959).
- [52] P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376 (1948).

- [52a] L. M. Prince, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 182 (1975).
- [53] W. B. Gogarty and H. Surkalo, *J. Petrol. Tech.*, **24**, 1161 (1972) 及所附文献.
- [54] A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 261 (1969).
- [55] W. C. Tosch, S. C. Jones, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 297 (1969).
- [56] J. W. Falco, R. D. Walker Jr., and D. O. Shah, *A. I. Ch. E. J.*, **20**, 510 (1974).
- [57] D. O. Shah, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **204**, 125 (1973).
- [57a] K. Letts and R. A. MacKay, *Inorg. Chem.*, **14**, 2993 (1975).
- [58] E. Elbing and A. G. Parts, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 635 (1971).
- [59] H. L. Rosano and R. C. Peiser, *Rev. Francais des Corps Gras*, April 1969, p. 249.
- [60] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913); *ibid.*, **19**, 275 (1915).
- [61] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **1**, 311 (1949); *ibid.*, **5**, 249 (1954).
- [62] C. Parkinson and P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 328 (1972).
- [63] J. Boyd, C. Parkinson, and P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 359 (1972).
- [64] E. Manegold, *Schaum, Strassenbau*, Heidelberg, 1953, p. 83.
- [64a] F. Sebba, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 643 (1971); ACS Symposium Series No. 9, 1975.
- [65] J. Plateau, *Mem. Acad. Roy. Soc. Belgique*, **33**, (1861), sixth series 及前文.
- [66] J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. I, Longmans, Green, New York, 1931, pp. 287, 301, 307.
- [67] E. B. Matzke, *Amer. J. Botany*, **33**, 58 (1946).
- [68] C. H. Deach, *Rec. Trav. Chim.*, **42**, 822 (1923).
- [69] 参见 A. F. Wells, *The Third Dimension in Chemistry*, The Clarendon Press, Oxford, 1956, p. 57; and D. W. Thompson, *Growth and Crystal Form*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1943, p. 551.
- [70] J. W. S. Rayleigh, *Scientific Papers*, Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge, England, p. 498.
- [71] A. W. Reinhold and A. W. Rucker, *Trans. Roy. Soc. (London)*, **172**, 447 (1881).
- [72] J. J. Bikerman, *Foams*, Reinhold, New York, 1953, p. 137.
- [73] J. Perrin, *Ann. Phys.*, **10**, No. 9, 160 (1918).
- [74] M. N. Jones, K. J. Mysels, and P. C. Scholten, *Trans. Faraday. Soc.*, **62**, 1336 (1966).
- [75] J. Th. G. Overbeek, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1178 (1960).
- [76] K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3441 (1964).
- [76a] K. J. Mysels, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **37**, 23 (1972).

- [77] H. M. Princen and S. G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **20**, 453 (1965).
- [78] 参见 K. J. Mysels, K. Shinoda, and S. Frankel, *Soap Films, Studies of Their Thinning and a Bibliography*, Pergamon Press, New York, 1959.
- [79] M. J. Povich and J. A. Mann, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3020 (1973).
- [80] K. J. Mysels, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 159 (1971).
- [81] O. Bartsch, *Kolloid Chem. Bei.*, **20**, 1 (1925).
- [82] A. Prins and M. van den Tempel, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2828 (1969).
- [83] S. Ross and R. M. Haak, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1260 (1958).
- [84] J. T. Davies, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*, Vol. 1, p. 220.
- [85] A. Prins and M. van den Tempel, *Special Discuss. Faraday Soc.*, No. 1, 1970, p. 20.
- [86] A. G. Brown, W. C. Thuman, and J. W. McBain, *J. Colloid Sci.*, **8**, 491 (1953).
- [87] E. J. Burcik, *J. Colloid Sci.*, **8**, 520 (1953).
- [88] M. Camp and K. Durham, *J. Phys. Chem.*, **59**, 993 (1955).
- [89] S. Ross, A. F. Hughes, M. L. Kennedy, and A. E. Mardoian, *J. Phys. Chem.*, **57**, 684 (1953).
- [90] J. J. Bikerman, *Foams*, Springer-Verlag, New York, 1973.

第十三章 固-气界面——一般考虑

§ XIII-1 引 言

最后这几章将从各个方面来论述某些吸附物在固相与气相之间的分配这一重要现象。从唯象学的观点，将固相和气相机械地分开时，吸附物 A 在二相之间有一定的分配。例如，此分配可以每克固体吸附标准状态下气体的厘米³数 ν 对压力 P 的关系来表示。一般来说，此种分配与温度有关，因此完全经验的描述可以吸附函数 $\nu = f(P, T)$ 来表示。

虽然用 $f(P, T)$ 即可完全地发展热力学的处理；但应用吸附模型，最好知道每厘米²的 ν 而不是每克的 ν ，或者知道表面覆盖的分数 θ 。因此，无论是固-气界面的物理化学还是应用化学，比表面 Σ 是极端重要的。

近年来对于获得有关固体表面的结构和化学状态以及固体-吸附物复合物的详细知识的巨大兴趣，超过了对于吸附的宏观描述。所有的气体，在其临界温度以下，皆会因其与固体表面之间存在通常所谓的 van der Waals 相互作用，而有被固体表面吸附的倾向。这种吸附就叫作物理吸附，对它的兴趣集中在吸附剂-吸附物相互作用的性质和大小以及吸附分子之间相互作用的性质和大小这些方面。另外对于表面不均匀程度以及吸附分子有多少平动和内部自由度的问题也得到了关注。

近年来关于在吸附过程中吸附剂的表面结构可能改变的问题越来越得到了重视。定性地说，倘若吸附能与吸附剂的表面能可相比拟时（在单位分子的基础上），每每易于发生这种结构上的微扰。如表 XIII-1 中总结的，物理吸附可能会改变分子固体吸附剂（如冰、石蜡和分子）的表面结构，但不改变高表面能的难熔固体（如

表 XIII-1 吸附体系的类型

吸附物-吸附剂相互作用类型	吸 附 剂 类 型	
	分 子 的	难 熔 的
van der Waals 型(物理吸附)	吸附时表面重结构化	吸附时表面结构无变化
化学的(化学吸附)	(化学反应改变了吸附剂)	吸附时表面发生重结构化

平常的金属和金属氧化物, 炭黑)。化学吸附则可以改变难熔固体的表面结构。

这一章的目的是总结测定上述二种吸附体系中的物理和化学状态的某些普通方法。

§ XIII-2 固体的表面积

若欲对某一种吸附剂的性质作任何详细的物理化学解释, 则固体的比表面是首先必须测定的数据之一。这种测定可以通过对吸附本身的研究来完成, 这一方面将在下章讨论; 但另外还有许多其他的方法, 则将在下面加以总结。限于篇幅, 不允许对这些方法作全面讨论, 特别是那些实际上相当于颗粒或孔大小的测定方法, 如光学显微镜和电子显微镜、X 射线衍射、渗透性研究, 大部分省略了。欲知其详可参考文献 [1, 2]。

A. 表面积的意义

测定表面积的方法总是通过测量某种定性地观测到是依赖于表面大小、并能用理论将其与实际表面积相联系的性质。但重要的是应当认识到不同方法所得结果是不同的, 一般说这也是意料中的。问题在于, 一加追究, 表面积的概念就变得很难捉摸了。

就某一方面的意义说, 固体“表面积”的含意之困难, 可以用某一段海岸线的“长度”的含意是什么这样的问题来说明。表面上看来很简单, 一段海岸线的长度就是该二点之间沿着海岸的长度。但地理书本上总喜欢用这样的说法, 如“由于其有许多弯曲之处,

缅因*的海岸实际约长 2000 英里”。我们有理由认为缅因的海岸应比一段段直线加起来的距离大，增加了的长度是由于海岸上有港口、海湾、山岬等等，这些也都应包括在内。但是一旦考虑到这种不规则性，问题就会变得没完没了。图 XIII-1 表示假定的海

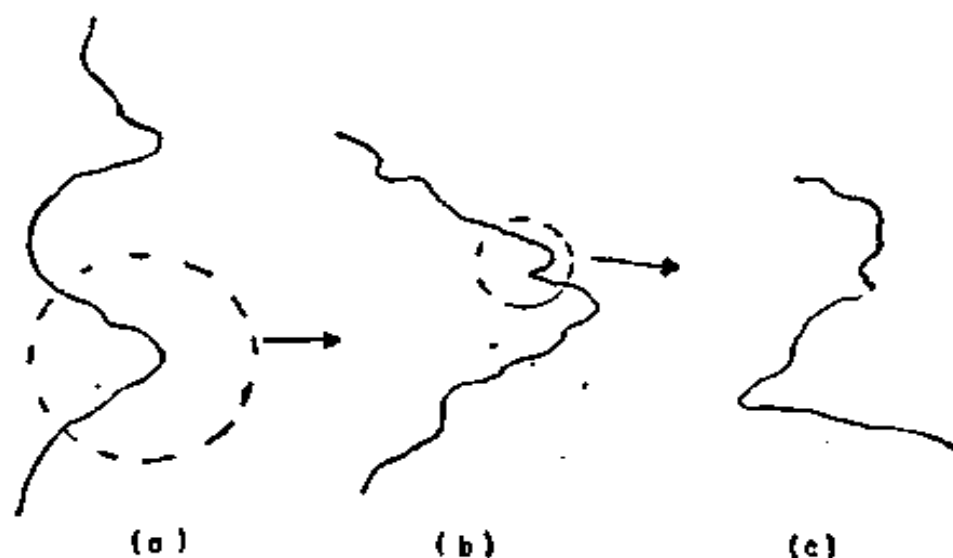


图 XIII-1 假定的海岸线的连续放大

岸线经不断地放大后的模样，显然曲折之中还有曲折，每放大一次，海岸线的实际长度就大致按一因数成比例地增加一次。

若欲求得海岸线长度的“绝对”值，则上面所说的放大步骤几乎可以一直继续下去而没有合乎逻辑的终止点。我们可以不断地将不规则性看作是岸上的个别礁石、个别沙粒、每粒上的表面粗糙度、最后是个别的分子和原子的表面积所引起的。在我们这一特例中，潮水和波浪也会妨碍确切地进行上述不断放大的步骤；即使不说这一点，那么最终 Heisenberg 原理仍会告诉我们电子的位置是很不确定的以及原子的“表面积”是一种带点儿哲理的概念。

很明显，地理学家克服上述困难的办法就是人为地决定小于某尺寸的不规则性就不再考虑了。在表面积的估计中也常用类似的同样是人为选定的方法。不规则性的最小尺寸可用显微镜的分辨能力或吸附分子的大小来规定。

* 美国地名。——译者注

另一方法是累计法。例如在缅因海岸线的情况下，可以数出海岸边的村庄和码头数，并以此作为海岸线拉伸长度的量度。在固体表面的情形中，可通过某种方法计算出表面上的原子或分子数。虽然由此得出的结果无疑是有用的，但它并不具有“绝对表面积的唯一量度”这种性质。也许最接近表面积的这种量度的要算是液体平表面的几何面积了。

最后，在固体的情况下，还有另一困难，即表面上不同位置的分子和原子性质各各不同。§ V-4 的讨论表明固体可以有各种表面不均匀性。而依赖于表面原子或分子状态的那些测量方法，一般受这种不均匀性的影响却并不一样。例如，因为在表面区的分子的熵和能相互之间不一定成比例，故表面中不稳定构型的存在对于表面自由能和总表面能的影响可以不同。在吸附依赖于表面能量或原子间距的情况下，一系列具有同样的总面积、但表面能不同或暴露的晶面不同的固体假想样品对某物的吸附量可能很不一样。在这种情况下，甚至不同样品的相对吸附量也并不是相对面积的唯一量度。

上面的讨论目的是强调一点，即在本章和下面几章所讨论的问题虽然均与表面积这一普通性质有关，但其引出的答案的实际意义一般带有所用方法和理论的特征。幸而通常更有意义的是相对表面积而不是精确的“绝对”表面积值。任何指定的方法，通常在测定各种样品之间的表面积比值时都是有价值的（在前面所作保留的前提下）。特别是当要预示或联系的性质与用来测定表面积的那种性质密切相关时，这种比较尤为有用。例如，用吸附法估得的表面积来预示别的类似吸附物的吸附结果，就比去预示相对润湿热或显微镜法测得的相对表面积应如何变化的可能更准确。

B. 需要表面自由能或总能量知识的方法

以前曾叙述过估计表面自由能或总能的许多方法。一般地说，对这些方法都必须假设表面积是通过一些别的方法测知的。反之，若有可以利用的比热力学量的估计值，则就可以反其道而

行之，将其用于表面积测定。例如已知某粉末样品的溶解热 (§V-5 B)，或其浸湿热 (§VII-3 A)，或其溶度增加 (§VII-2)，即是*。

可以指出企图给出绝对表面积的两种此种类型的方法。Bartell 和傅鹰^[1]提出将粉末在一指定液体中的浸湿热

$$q_{\text{浸湿}} = \Sigma(E_{sv} - E_{sl}) \quad (\text{XIII-1})$$

与该液体的接触角的温度系数数据相结合，可得样品的面积 Σ 。于是自式 (VII-37) 可得：

$$q_{\text{浸湿}} = \Sigma \left(E_L \cos \theta - T \gamma_L \frac{d \cos \theta}{dT} \right) \quad (\text{XIII-2})$$

其中 $q_{\text{浸湿}}$ 是以每克为基础的，因此 Σ 是每克的面积。在应用当时可资利用的数据时，Bartell 和傅鹰硬性假定式 (XIII-2) 中的 $d \cos \theta / dT$ 项可以忽略。考察表 VII-2 的数据表明这并不是一个可靠的假设，实际利用式 (XIII-2) 以得 Σ 值是很不容易的^{[4]**}。

上述方法的普通类型，即将实验的浸湿热与每厘米²上的预计值进行比较以求出总面积的方法，曾经许多作者讨论并使用过^[5-7]。例如，自吸附数据或自所谓的等量吸附热(见 §XIV-12 B) 皆可估计 $(E_{sv} - E_{sl})$ 。在许多只要求近似的相对面积的情况下，如测定煤炭和其他天然产物的相对面积时，常推荐使用浸湿热法^[8]。但 Pethica 等^[9]强调，对于微孔吸附剂，自浸湿热得出的所谓表面积与自吸附研究得出的结果有时会很不一样。

第二个曾经提出作为求绝对表面积的方法的步骤如下。若先将固体与饱和蒸气平衡，则被吸附物质的克分子自由能必等于其纯液体的克分子自由能。故一个合理的(但非热力学的)推论是此时吸附膜-蒸气界面的界面能 E_L 与液体-蒸气界面的相同。注意

* 傅鹰和 F. E. Bartell [*J. Phys. Chem.*, **55**, 662 (1951)] 曾根据多孔固体的吸附分两个阶段(在第一阶段中，固体表面为固-液界面和液-气界面所取代，第二阶段中液-气界面逐渐消失)，用热力学方法导出了不必假定分子面积的比表面测定方法，所得结果与 BET 法的很好地相符。——译者注

** 在五十年代，傅鹰教授就曾向译者指出这个方法的基本假定有问题，所得好结果可能是偶然的。——译者注

由于膜-蒸气界面与固体-膜界面被看作是不同的，此处的吸附膜被认为具有双重膜性质。若此时将固体浸入纯液体吸附物中，膜-蒸气界面即不存在了，释出之热应相当于 $\mathcal{A} E_L$ ，由此可得面积 \mathcal{A} 。

Harkins 和 Jura^[9] 曾援引上述假设，应用此法于 $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系，取得了一些成效。但问题是如果吸附膜是厚的，则颗粒间凝结和毛细孔凝结将是重要的；如果膜是薄的，则其表面能将与体相液体吸附物的不同。

应当指出，上述批评并无过分贬低这些表面积测定方法的意思。就象在本书中其他地方一样，这里的意图仅仅是反对偶而会有人声称某法给出了“绝对”表面积*。

C. 溶解速度

与上面所说的颇为不同的方法是基于一种可溶物的溶解速度的方法。在任何指定的温度下，可以预期起始溶解速度是与其表面积成正比的。对于岩盐，此点已经实验证实^[10]，在此处，正、逆速度皆是重要的，其速度公式是：

$$R_f = \frac{-d(\text{NaCl})}{dt} = k_f \mathcal{A} \quad (\text{XIII-3})$$

$$R_b = \frac{d(\text{NaCl})}{dt} = k_r \mathcal{A} a_{\text{NaCl}} \quad (\text{XIII-4})$$

其中 a_{NaCl} 是溶解了的氯化钠的活度。若用一颗立方形的岩盐，因其形状在溶解相当多之后仍大致不变，故在任何时候剩下的盐之重量 W 与其面积 \mathcal{A} 有一定的关系。实验发现当水流稳定地流过岩盐时 R_f 的公式成立；又盐在固定体积的水中溶解时，其净速度定律，即 R_f 和 R_b 之和成立。由此可估得粉末样品的面积。

在上述情况下，发现速度常数 k_f 和 k_r 与搅拌程度有关，尽管平衡时它们的比值当然与搅拌无关。如图 XIII-2 所示，紧挨固体表面的液层将只具有很小的垂直于表面的速度，故控制速度的步骤可能是通过边界液膜的扩散。溶解时，在固体附近的溶液很快就达到饱和溶液的浓度 C_0 ，而与固体表

* 例如 Harkins 就将他的用润湿热测比表面的方法叫作“绝对”的。但由 § XIII-2 A 中的讨论，可知比表面只有相对的意义。——译者注

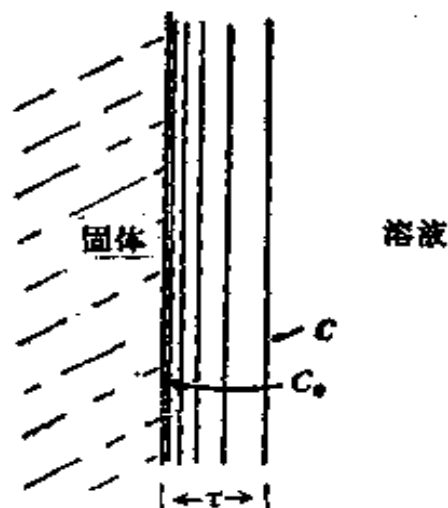
面相隔某一距离 τ 处的浓度等于体相浓度 C 。溶解速度取决于溶质横越此浓度梯度的扩散速度:

$$R_p = \frac{-d \frac{dC}{dt}}{\tau} = \frac{D \sigma (C_0 - C)}{\tau} \quad (\text{XIII-5})$$

将此式与式 (XIII-3) 和 (XIII-4) 比较, 可知 $k_1 = D C_0 / \tau$, $k_2 = D / \tau$ 。因厚度 τ 与搅拌速度有关, 故 k_1 和 k_2 也与搅拌速度有关。经验证明, 若液体流过固体, τ 与液流线速度的关系为^[11]:

$$\tau = \left(\frac{a}{v} \right)^n \quad (\text{XIII-6})$$

其中 v 是速度, a 和 n 是常数。Zdanovskii^[12] 曾讨论过 NaCl 和 KCl 的这类数据, Copper^[13] 曾研究过扩散过程更细致的处理。



虽然溶解速度的测定同样可得出总表面积, 但此面积乃包括了一定厚度的膜的面积, 此膜的厚度约为几微米, 但基本上是很不确定的。因此用此法得出的面积并未考虑到微观粗糙度对面积的贡献。

另一方面, 溶解中的慢步骤可以是溶解本身的化学过程。研究氧化硅在氢氟酸中的溶解速度时遇到的显然就是这种情况。^[14] 先测定具有确定几何面积的棒状氧化硅的溶

解速度以校正此法, 然后再应用于测定粉末样品。溶解速度不受搅拌速度的影响, 而且如此得出的氧化硅粉末的比表面约为 $0.5 \text{ 米}^2/\text{克}$, 与自气体吸附等温线估得的很好地相符。这一结果表明表面上的化学作用是决定速度的步骤, 而溶解速度可以给出反映小达分子尺寸的表面不规则性的面积。显然, 对于所研究的每一特定体系, 需要确定控制速度步骤的性质, 以便知道控制速度的过程是何种类型的。

D. 从吸附层电势求表面积

若将一金属电极置于不与其反应的溶液中, 如银或铂电极置于稀硫酸溶液中。利用灵敏的电流计或只引出极小电流的电子管伏特计, 可测得大致重复的起始电势。若使体系通过约每厘米² 几微安的小电流, 则电势将上升到一个新的稳定值。

Bowden 和 Rideal^[15] 在研究这类现象时, 发现若以电势对时间

作图,在开始通过电流的一段时间内可近似成直线:

$$-E = kq + \text{常数} \quad (\text{XIII-7})$$

其中 q 代表在阴极表面上的活性物质之量,或电流乘时间。实质上,此线性关系意味着表面双电层的电容是常数,故体系的 k 值应与表面积成比例^[16],而二个电极的 k 值之比应给出其比表面之比。设液体汞的几何面积与实际面积相同,由此可确定 k , Bowden 和 Rideal 发现对于固体金属一般说来真正面积要比表观或几何面积大得多。对于镀铂的铂,二种面积之比为 1830。此法的进一步讨论可参考文献 [17—19]。另外, Joncich 和 Hackerman^[20] 得出镀铂的铂的面积与 BET 气体吸附法(见 § XIV-5)得出的结果很接近。

E. 汞孔率计

这是一种不能用来直接测定表面积,但却能测定多孔材料或压紧的粉末的孔大小分布的方法,此法已得到广泛的应用,并且用到了表面化学基本公式之一的 Laplace 公式 (I-7)。我们可回忆起 Bartell 等曾利用液体进入多孔塞所需之压力以测定平均孔半径 (§ VII-4B)。

为求得孔大小的实际分布,更适宜的方法是采用不能润湿固体的液体,例如汞^[22]——在玻璃上的接触角约为 140° 。倘若所有的孔都可同样地接近,则只有孔的 r 能满足下述关系的才能为液体所充满:

$$r > \frac{2\gamma |\cos\theta|}{P} \quad (\text{XIII-8})$$

因此施加的压力每增加一点,就会使其次的一组较小的孔为液体所充满,即渗透进固体的汞的总体积就会相应地增加一些。

Ritter 和 Drake^[22,23] 采用所谓的汞孔率计作这类研究。将多孔固体置于一长颈样品球管中,然后将整个膨胀计充满汞后放入保护弹中,此弹能耐达 60,000 磅/英寸²的氮气压。当加压后,汞即逐渐渗进固体的孔中,同时膨胀计长颈中露出的金属电阻丝

长度就相应增加;从金属丝电阻的测定,即可算出渗进孔的汞之体积。Winslow 和 Shapiro^[24] 较晚些时候也曾叙述过这类装置。

渗进的汞体积对压力的数据可按下述步骤分析。令 dV 为孔半径在 r 与 $r + dr$ 之间的孔体积; dV 一般可通过某分布函数 $D(r)$ 与 r 相联系:

$$dV = D(r)dr \quad (\text{XIII-9})$$

在固定 θ 和 r 时 (实际指示接触角与压力的关系不大), 可自 Laplace 公式得出:

$$Pdr + r dP = 0 \quad (\text{XIII-10})$$

将此式与式 (XIII-9) 结合即得:

$$dV = -D(r) \frac{r}{P} dP = -D(r) \frac{2\gamma \cos\theta}{P^2} dP \quad (\text{XIII-11})$$

或

$$D(r) = \frac{P}{r} \frac{dV}{dP} \quad (\text{XIII-12})$$

若以 V 对 P 作图,即可自斜率求得 $D(r)$, 图 XIII-3 是一些实例的结果。对于因毛细凝结而显示滞后现象的蒸气吸附数据进行分析,也能算出同样的分布函数(见 § XIV-16), Joyner 等^[25]发现对

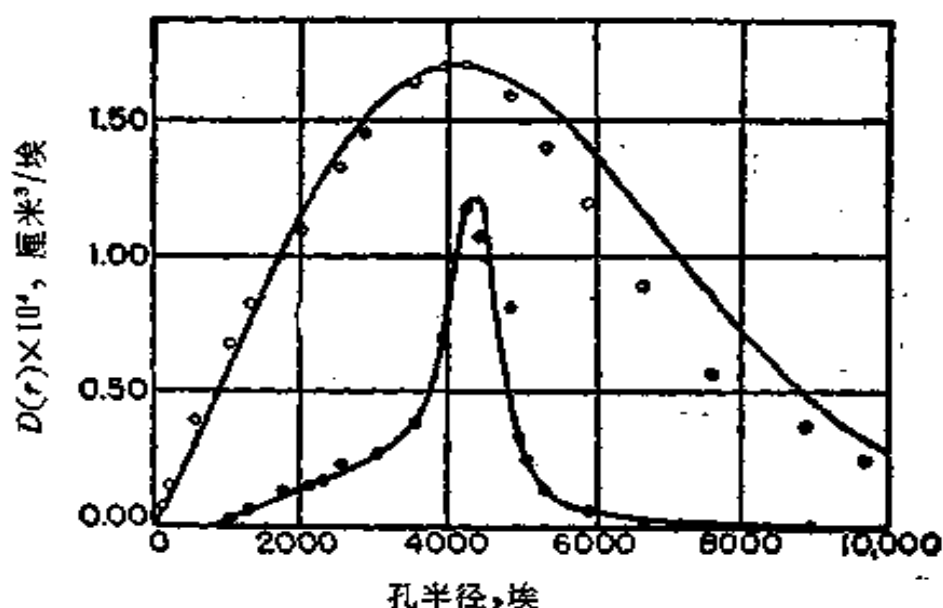


图 XIII-3 以汞孔率计测出的孔大小分布^[25]

○ 硅藻土; ● UF 多孔玻璃。

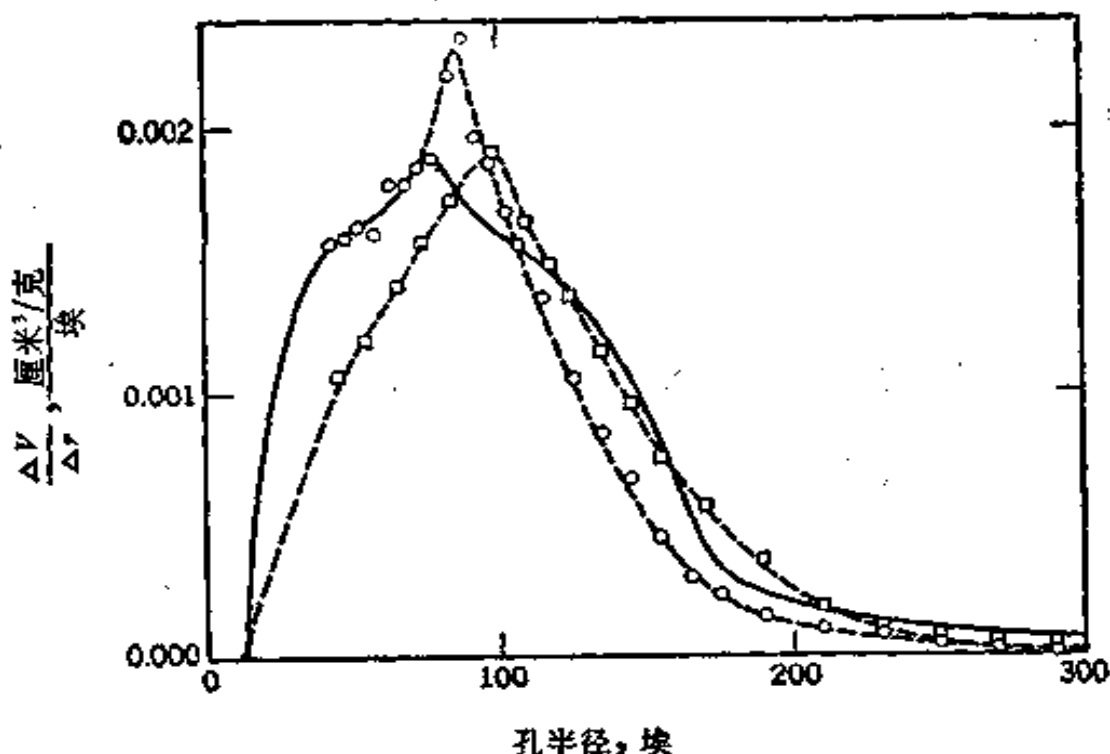


图 XIII-4 以孔率计和吸附等温线测得的炭的孔体积分布曲线之比较^[25]
孔率计法的数据系假设接触角为 140° 和 130° 而得出的。

	面积(米 ² /克)
——氮等温线	65.8
-○- 孔率计 ($\theta = 130^\circ$)	64.5
-□- 孔率计 ($\theta = 140^\circ$)	42.2
测定的 (BET)	66.4

于炭,这二种方法的结果很相似,如图 XIII-4 所说明的那样。

在上面的分析中将多孔固体当作是一束大小不同的毛细管,但显然不致引人很大误差,因为多孔固体确是由许多相互连接的孔道所构成的,以致所有的孔都可同样地接近^[26];这意味着必定可以通过相等或更大的孔进入某指定大小的孔。相反情况的极端例子是“墨水瓶”孔,如图 XIII-5 所示。这种孔的内部比瓶口宽大得多,因此要等到压力上升到相应于毛细管进口的半径时,汞才能进入孔内,当一旦达到此压力,则整个孔将完全被汞充满,因此对于这种毛细管半径将得出错误的偏高的表观孔体积。这种情况也会引起滞后效应,也就是说,在降低压力时,在某一适当压力下汞会离开毛细管进口,但在“墨水瓶”里面的却仍截留在那里。Drake 和 Ritter^[27] 发现若以 V 对 P 作图,在降低压力时一般不走原路,

图 XIII-6 是他们对活性炭得出的滞后效应的典型结果。这种“墨水瓶”的总容量可自降压曲线的终点估得；在不同固体中，其变化很大，例如硅铝胶中“墨水瓶”孔占总孔体积的百分数可以忽略，而在活性炭中“墨水瓶”孔的体积可占总孔体积的 80% 以上。

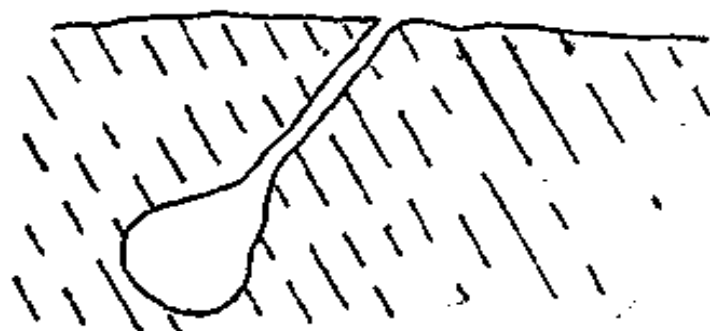


图 XIII-5 “墨水瓶”孔

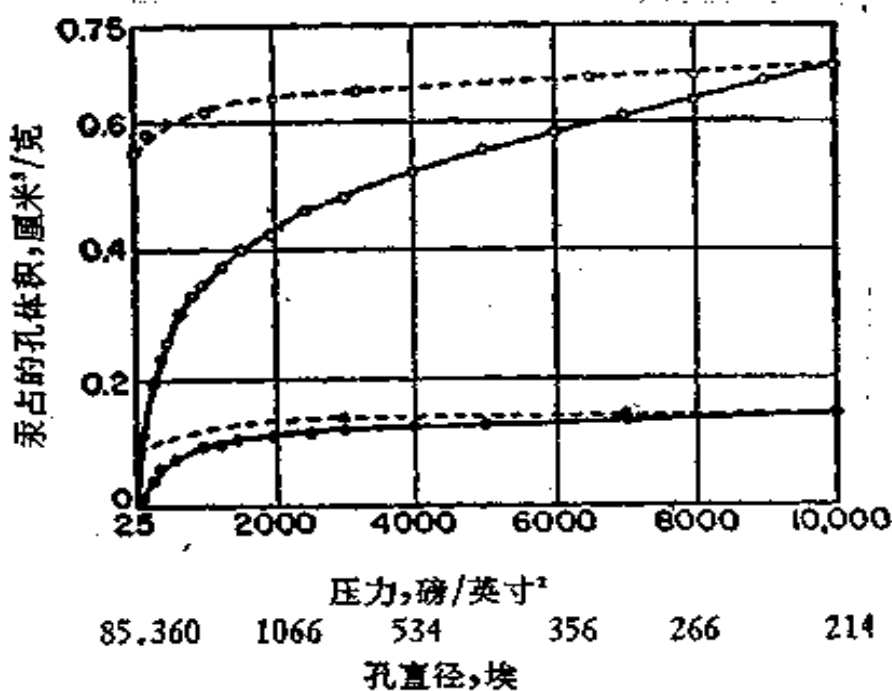


图 XIII-6 对于活性炭(○)和硅铝胶(●)的加压-减压循环中的滞后现象^[27]

—— 加压； - - - 减压。

F. 估测表面积的其他方法

有许多方法可用以估计表面积，其中包括直接用显微镜或电子显微镜的检定法。X 射线衍射花样的扩散性可用以估计结晶度，从而估计颗粒大小^[27]。适用于多孔介质的一种普通方法是渗透性 (permeability) 的测定；虽

然它有点超出了讨论的范围,但至少应简要地提到。

简单的 Darcy 定律(1956)说: 通过单位面积的体积流速与压力梯度成正比;设将多孔介质当作一束毛细管来处理,则此定律应用于通过多孔介质的粘性流动时可得:

$$Q = \frac{r^2 A}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} = K \frac{A \Delta P}{\eta l} \quad (\text{XIII-13})$$

其中 Q 是体积流速, r 是毛细管半径, A 是多孔介质的总截面积, l 是其长度, ΔP 是压力降, η 是流体的粘度, K 就叫作介质的渗透性。

将式 (XIII-13) 应用于实际的多孔床时,取 r 正比于空间体积、反比于总表面积,因空间体积为 $A_0 e$, 其中 e 为孔隙度;于是可得:

$$r = \frac{k e}{A_0 (1 - e)} \quad (\text{XIII-14})$$

其中 A_0 为做成多孔床的颗粒的比表面,亦即颗粒的面积/体积,其中颗粒体积为 $A_0 (1 - e)$ 。再进一步假设有效面积或开放面积为 σA , 则式 (XIII-13) 中的 K 变为:

$$K = \frac{1}{8} \left(\frac{k}{A_0} \right)^2 \frac{\sigma^2}{(1 - e)^2} \quad (\text{XIII-15})$$

Kozeny^[22] 曾详细研究过这些公式,上面所述主要是根据他的工作;读者还可参考 Carman^[23] 和 Collins^[24] 的著作。显然,根据有关多孔体系地形的假设,自 K 的测定可估计 A_0 。在气体流动的情况下,所得公式也与此相似;读者可参考 Barrer^[30] 和 Kraus 等^[31] 的文章。

虽然不同方法得出的表面积往往严重地不相符合,但因此而持完全否定的看法是不公平的。Emmett^[32] 关于氧化锌颜料的一些数据列于表 XIII-2, 自表可见各种方法的结果尚称相符。

表 XIII-2 氧化锌颜料的颗粒大小测定^[32]

	样 品		
	F-1601	K-1602	G-1603
-195℃ 时氮吸附面积(米 ² /克)	9.458	8.80	3.88
平均颗粒大小(微米)			
显微镜计数法	0.21	0.25	0.49
硬脂酸甲酯吸附法	0.19	0.24	0.55
超显微镜计数法	0.135	0.16	0.26
渗透性法	0.12	0.15	0.25
氮气吸附法	0.115	0.124	0.28

§ XIII-3 固体表面的结构和化学性质

我们已简要地考虑了固体吸附剂的重要的宏观描述，即比表面和多孔固体的孔大小分布。另一重要的方面是关于表面的微观结构，这方面的知识当然越多越好，在 § V-6 中讨论过的近代表面光谱和衍射技术可以提供许多这类知识。用位置能量分布亦可得到这方面的情况 (§ V-4 D 和 § XIV-14)，不过由此得到的情报在增进具体知识上较少而统计性更大。又在 § V-4 中还讨论了由于表面非理想性和位错而引起的较大尺寸上的结构问题。

表面原子或分子的组成和化学状态是很重要的问题，特别是在接触催化的领域中，在那里混合的表面组成是很普通的。因为过渡金属在催化中有着广泛的应用，故测定其价态是有意义的。从磁化率的测定^[33]、电子自旋共振^[34]和 X 射线吸收光谱可得出有关化学状态的指示，X 射线吸收光谱的精细结构能反映出金属的化学环境^[35]。由于 d 电子能级的分裂，过渡金属离子具有低的电子能态，这种分裂的程度和性质取决于价和最紧邻的微扰场的对称性。结果，从它们的可见吸收光谱可得出有用的化学知识^[36-38]。

许多固体的表面紧紧结合着杂质原子或分子基团，以致这些杂质原子和分子基团实际上并不进入吸附-脱附平衡，故可将其作为表面结构的一部分。曾经指出过炭黑的部分表面氧化对其吸附性质有重要的影响 (§ VII-3A)；根据条件，氧化表面可以是酸的或碱的^[39]，并且可能影响炭环的表面花样^[40]。另一例子是硅铝催化剂，对它的酸位的化学性质曾有过许多讨论。主要的问题曾是酸位究竟是 Brønsted (质子供体) 酸还是 Lewis (电子受体) 酸。证据是混杂的，虽然红外光谱曾指示存在有表面羟基^[41]。

§ XIII-4 固体-吸附物复合物的性质

在下面二章详细讨论物理吸附和化学吸附之前，值得先简要

地和一般地考虑一下能够得到何种类型的有关固体-吸附物复合物的化学和结构状态的情报。用复合物这一名词是为了避免通常讨论吸附时将其当作是在惰性表面上发生的惯例。实际涉及的效应应有三类：(1) 吸附剂对吸附物分子结构的影响，(2) 吸附物对吸附剂结构的影响，(3) 吸附位置与吸附物之间形成直接的键或局部相互作用的特征。

A. 吸附对吸附物性质的影响

首先，从热力学或统计力学的观点看，处于吸附态的分子之内能和熵应与在气态中的不同。这与吸附键的能量本身或是与将分子限制在表面区有关的熵是完全两回事。例如，很明显吸附分子可能失去部分或全部转动自由能。

在这里对计算与转动相联系的能和熵的统计力学基础作一简要介绍是有意义的(以后也有用)。根据 Boltzmann 原理，分子的时间平均能为：

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum N_j \epsilon_j}{\sum N_j} = \frac{\sum g_j \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum g_j e^{-\epsilon_j/kT}} \quad (\text{XIII-16})$$

其中加和是对能态 ϵ_j 进行的， g_j 是第 j 态的统计权重。统计热力学假设一个分子的时间平均能等于此种分子的体系的瞬时平均能。故体系的平均克分子能 E 可取为 $N\bar{\epsilon}$ 。式 (XIII-16) 可写成下列形式：

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (\text{XIII-17})$$

其中 Q 是配分函数，其定义为式 (XIII-16) 中的分母项。于是热容为：

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)^2} \quad (\text{XIII-18})$$

若取 0°K 时的熵为零，由上式可得熵

$$S = \int_0^T C_v d \ln T = \frac{E}{T} + R \ln Q \quad (\text{XIII-19})$$

Helmholtz 自由能为 $E - TS$ ，故

$$A = -RT \ln Q \quad (\text{XIII-20})$$

刚性分子的转动能为 $J(J+1)h^2/8\pi^2IkT$ ，其中 J 为量子数， I 为转动惯量；但若能级间距小于 kT ，在求 $Q_{\text{转动}}$ 时可以积分代替加和，即得：

$$Q_{\text{转动}} = \frac{1}{\pi\sigma} \left(\frac{8\pi^3IkT}{h^2} \right)^{n/2} \quad (\text{XIII-21})$$

式 (XIII-21) 是具有 n 个独立的转动方式和转动惯量为 I 的分子的一般情形，对于不对称分子， I 是几个主要转动惯量的(几何)平均。量 σ 为对称数，或分子转动时所能具有的不可区分的位置数。转动能和熵为⁽⁴²⁾：

$$E_{\text{转动}} = \frac{nRT}{2}$$

$$S_{\text{转动}} = R \left\{ \ln \left[\frac{1}{\pi\sigma} \left(\frac{8\pi^3IkT}{h^2} \right)^{n/2} \right] + \frac{n}{2} \right\} \quad (\text{XIII-22})$$

分子的转动惯量约为 10^{-39} 克·厘米²；以此为单位，则苯、N 和 NH₃ 的 I 分别为 18、1.4 和 0.28。对苯的气体， $\sigma = 6$ ， $n = 3$ ，25°C 时的 $S_{\text{转动}}$ 约为 21 卡/度·克分子。吸附时若苯不能转动，则此熵全部失去；若只能绕一轴转动(当苯限于只能平躺在表面上时可能就是如此)，则失去此熵的一部分。与此相似，吸附时将释出转动能 (0.88 千卡/克分子) 的全部或一部分，也许转化为振动能。

在常温，振动能态分开到如此程度，以致不能对小分子的熵或能作出很多贡献；但在温度较高时可能不是这样，这时由于吸附时振动能级的变化可以引起内部的熵和能二者的变化。自另一有些不同的观点看，显然即使是在物理吸附中吸附分子在表面上也应是极化的 (见 § VI-3 C)；而在化学吸附中应发生较为激烈的微扰。因此可能影响到吸附分子的内部键能。

红外吸收光谱对于此一般性问题提供了许多情报^(43,44)。作为一个特例，Blyholder 和 Richardson⁽⁴⁵⁾ 研究氨在活性氧化铁上的吸附时，发现在 3.0 和 6.1 微米的谱带只稍稍移至 3.1 和 6.3 微米，但强度比则变了。若有铵离子生成，可预期在 3.4 和 6.9 微米上有吸

收,由此得出结论: 氨是照样存在的, 虽然可能有一些氢键形成。自谱带的形状, 似乎已失去了转动的自由度。在与水共吸附时, 出现了铵离子的谱带。图 XIII-7 表明应用红外吸收光谱研究 SiO_2 表面的结果。干燥的 SiO_2 在 3700 厘米^{-1} 处显示吸收, 可归因于孤立的表面羟基。表面经水化后, 在 3400 厘米^{-1} 处增加了一个宽带, 这是吸附的分子水引起的。

红外吸收是对称禁阻的, 因而分子吸附之后可以使原来在气体分子的谱中不出现的谱带出现, 这一点是有意义的。例如 Sheppard 和 Yates^[47] 发现甲烷和氢吸附在玻璃上的情形中, 可以鉴定出正常情况下的禁带; 这意味着分子的对称性有所降低。在甲烷的情况下, 自谱带的形状看来转动自由度有所降低。图 XIII-8 指明氮吸附在镍上时正常情况下禁阻的 N—N 伸缩出现了吸收带, 此带的出现和同位素组分证明并未

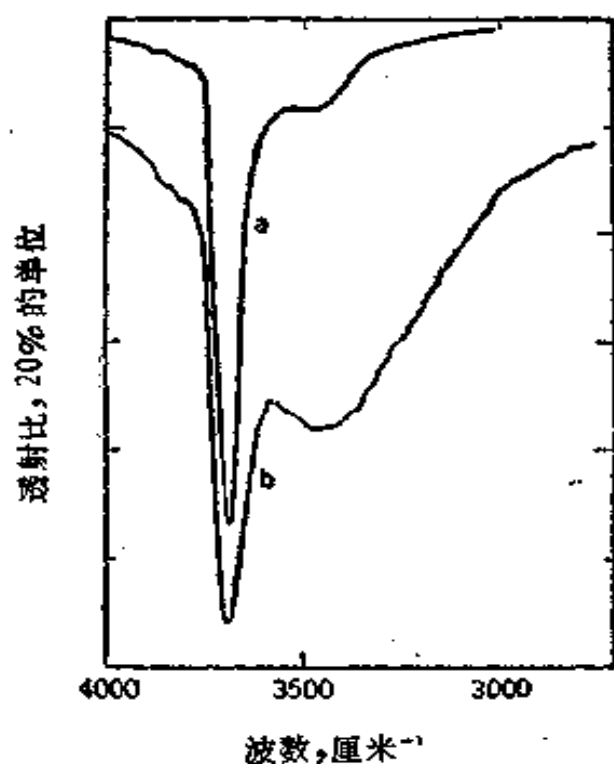


图 XIII-7 悬浮在 CCl_4 中的 SiO_2 的光谱^[46]

- (a) 事先在 750°C 干燥;
- (b) 重新水化后。

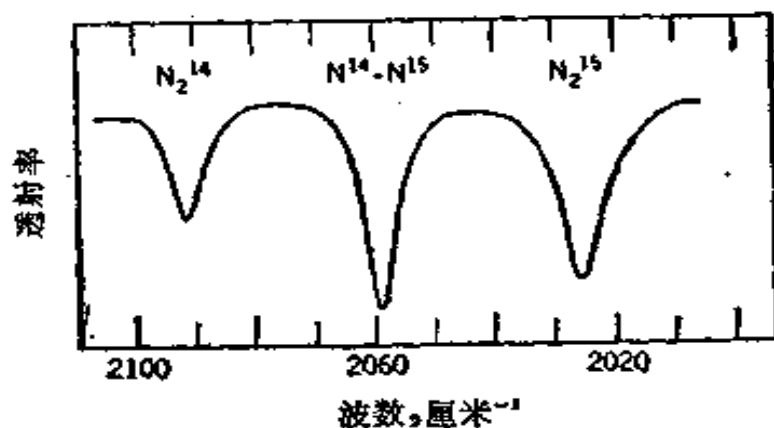


图 XIII-8 $^{14}\text{N}_2$ 、 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ 的混合物化学吸附在镍上的红外吸收谱^[44]

解离成氮原子。

下面是几个进一步说明红外光谱应用的实例。Yates^[48] 研究化学吸附在金上的 CO 的氧化作用，发现随着氧化作用的进行，CO 的红外谱带逐渐消失，而吸附的 CO₂ 的谱带逐渐显示。Quirk 等^[49] 曾报道了吡啶型分子与粘土络合后的红外光谱。Zettlemyer 等^[50] 研究了在部分憎水的二氧化硅上吸附水的各种类型*。

Raman 光谱也可用以研究表面吸附的品种，在有些情况下还表明比常规的红外光谱较少受来自吸附剂的干扰^[51]。到目前为止还未能得到吸附分子的微波谱，可能是因为即使对转动的少许阻碍也会引起谱线过度变宽之故。

另一种可以指示吸附分子的能态、从而内能与气态分子的不相同的方法就是根据电子吸收谱的改变。Leftin 和 Hall^[52] 观察到 α -甲基苯乙烯吸附在硅-铝胶吸附剂上时，在 400 毫微米出现一个新的吸收带。这可解释为化学的方式，即形成了碳离子。若相互作用的选择性小些，发生的效应也小些。Kiselev 等^[53] 发现苯和其他芳香族化合物吸附在 Aerosil（一种二氧化硅）上时的紫外吸收光谱向较长波长的方向移动 200—300 厘米⁻¹（约 700 卡/克分子）。Leermakers 等^[54] 曾对吸附的有机物的光谱和光化学作过广泛的研究。因为吸收峰只给出基态和激发态之间的能差，故上述位移虽然颇小，却能反映出两种状态的绝对能量上较大而平行的变化。换句话说，上述位移暗示吸附时基态能量发生了可观的变化。和失去转动能一样，这种变化应表现为对吸附热的贡献。电子顺磁共振对吸附在硅-铝胶上的二叔丁基氧化氮的研究指示因分子与表面的相互作用而引起了微扰^[55]。

到目前为止所讨论的关于吸附的分子内的微扰，在表面覆盖度很小时将占支配地位。在覆盖度较大时，吸附分子之间的相互作用也变得重要了，特别是在膜是多分子层时肯定是这样。这可以经验性地用相互作用能进行处理，或是半经验性地通过假设分子间的势函数进行处理。这些方法的某些方面将在下一章中考虑 (§ XIV-10)。目前，我们将讨论限于表征吸附膜状态的实验方法。

* 我们曾用红外光谱研究了热处理对于硅胶表面结构(自由羟基和缔合羟基)的影响,可参看戴国光,高月英,赵振国,顾惕人,高等学校化学学报,2, 495 (1981).
——译者注

有一种技术是核磁共振 (NMR)。O'Reilly^[55] 曾评述了此法的理论、实验装置和实验步骤。Resing^[56] 曾较详细地评述过此法能得出的各种结果。NMR 的研究限于核磁矩不等于零的那些原子,从吸附研究的角度看主要限于氢、氟、钠、铝和硅。此外,谱线的宽度有使化学位移模糊的倾向。结果是,最有意义的工作是从松弛时间和谱线宽度的观点出发以质子 NMR (主要是水的) 完成的。Brey 和 Lawson^[57] 研究水、甲醇等吸附在氧化钪上时,质子 NMR 谱线宽度和松弛时间随表面覆盖度和温度而变化的情况。对于正庚烷吸附在 Spheron 或金刚石上的情况下,第一个吸附层的谱线宽度很大,但在第三层或更高的吸附层时显示出了线形结构^[58]。此外,窄的谱线是与足以使局部磁场均匀化的流动性有关的,这可以解释为第二层以上的吸附层是流动的。纵向和横向的松弛时间 (T_1 和 T_2) 可以相关时间 τ 解释^[59], τ 约为分子旋转一段弧度或移动一段距离 (均可与其本身大小相比) 所需要的时间。Resing 等^[60] 发现水吸附在硬木炭上时的 τ 近似地等于 $\tau_0 e^{Q/RT}$, 其中 τ_0 为 3×10^{-23} 秒, Q 为 12 千卡/克分子; 不过有迹象表明存在着不止一种水。与此相似, Zimmerman 和 Lasater^[61] 研究吸附在硅胶上的水,发现覆盖度大于 0.5 时有二种水,并发现了计算的相关时间随覆盖度的变化,如图 XIII-9 所示,暗示约在预期的单分子层点时表面流动性充分显露了。根据 25°C 水的 τ 约为 10^{-11} 秒,而冰 (或“刚性”水) 的 τ 约为 10^{-5} 秒,可以试作相鉴定。也就是说,图 XIII-9 暗示在 $\theta = 0.5$ 以下时吸附水是似固体的,而在 $\theta = 1$ 以上时则是似液体的。

NMR 结果的另外一项化学上的应用实例是乙烯在泡沸石上的吸附。NMR 位移与红外吸收带的位移是相关的,并认为是由结构的变形引起的^[62]。

测定吸附膜的介电吸收是一种颇为不同的方法,但却能得出类似于 NMR 研究得出的结论。图 XIII-10 表明吸附了的水的介电常数随所用频率以及表面覆盖的程度而变化的情形。根据介电常数对频率的依赖关系,特别是结合着介电损失对频率的依赖

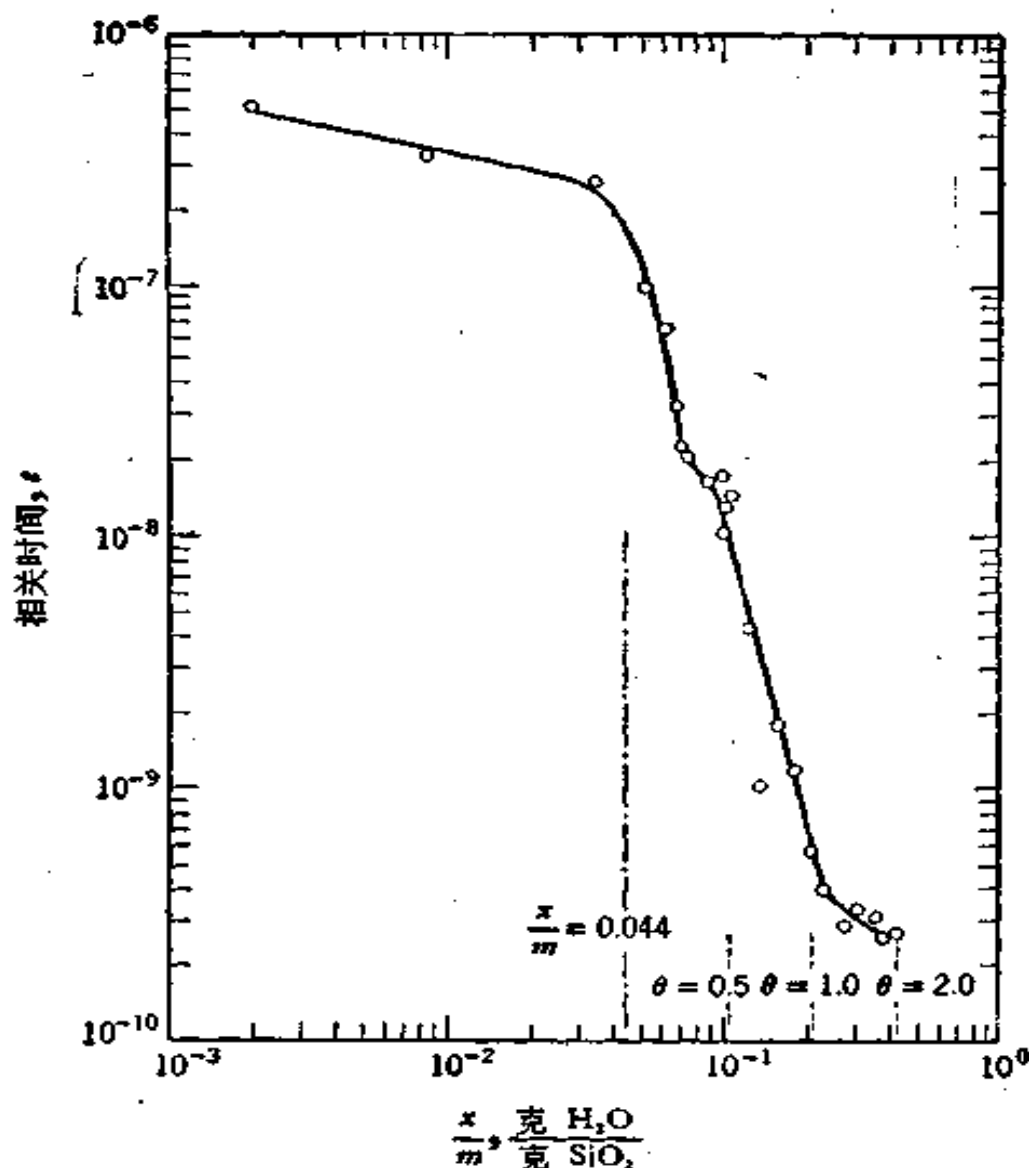


图 XIII-9 水吸附在硅胶上的核相关时间^[61]

性，可以估得特征松弛时间 τ 。此松弛时间主要用于分子的移动或再取向以顺应不断变化着的电场。在上例中，对于在 $\alpha-Fe_2O_3$ 的水， τ 从单分子层覆盖时的约 1 秒变到几个吸附层时的 10^{-4} 秒^[63]。因为特征时间远大于体相液体水的 10^{-10} 秒，故结论是吸附水是以似冰的、以氢键键合的结构方式存在的。

Ebert^[64] 曾类似地详细研究了水在氧化铝上的吸附，结论也相似。同样，对于吸附在 Vycor 玻璃上的氨也发现有类似的结果^[65]。

通常在联系到吸附模型和吸附熵的分析时（见 § XIV-3B），吸附物的状态常描述为“流动的”或“定位的”。类似于体相的流动

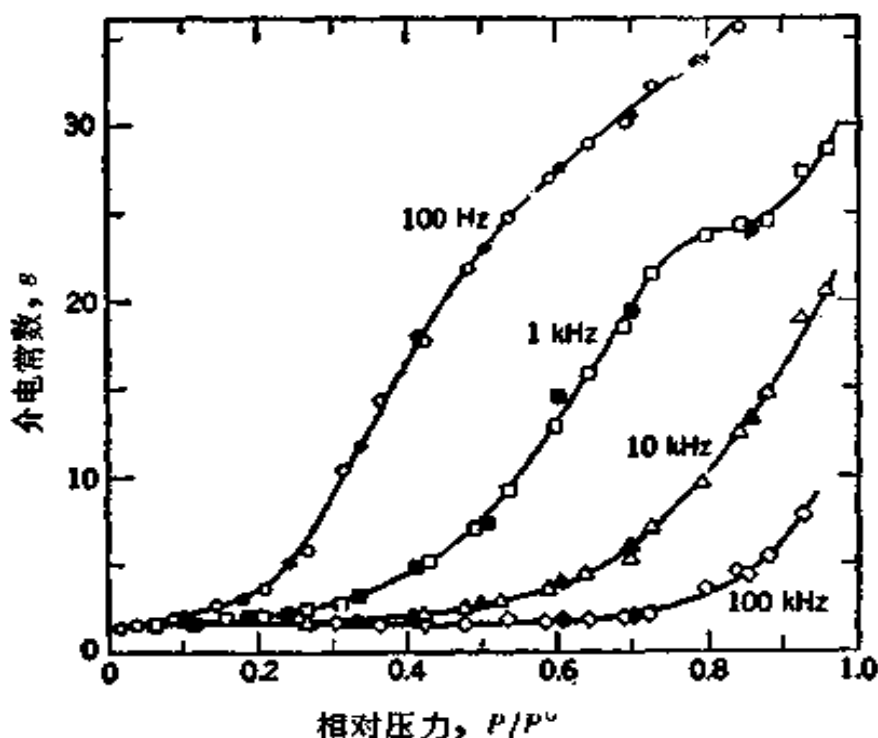


图 XIII-10 15°C 时水吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的介电等温线(实点指脱附的结果)
 在 $P/P^\circ = 0.1$ 时存在着饱和单分子层, $P/P^\circ = 0.8$ 时有几个吸附水层^[62]

性的情形, 更直接的标准是由表面扩散系数所反映的流动性的大小。这种表面扩散系数可自介电松弛时间估得; Resing^[56] 给出吸附水的扩散系数, 其范围可自近于体相液体的值 (10^{-5} 厘米²/秒) 直至低达 10^{-9} 厘米²/秒。

B. 吸附物对吸附剂的影响

自以上材料显然可见吸附物的化学和物理状态是一个中心问题。我们没有理由认为吸附物不会影响到吸附剂的表面结构。事实上, 以上所述的有些性质, 特别是热力学性质, 应是很适宜地指吸附物-吸附剂体系而言的, 而并不仅仅是指吸附物的。介电性质的测量也是如此, 只是程度上较小而已。这一问题常被忽视, 但有一些结果说明在其与吸附物的相互作用中, 吸附剂远不是惰性的。

首先, 在吸附时完全有可能发生表面不均匀性和非理想性的多少可逆的重分布。如在 § V-4B 中指出的, Dunning 认为吸附

分子的存在应能改变特定位置的能量(如图 V-8 所说明的),因此在表面流动性的临界温度以上,位置的分布应与吸附的多少有关。另外,固体晶面的头几层会发生扭变(见图 V-7);而倘若有吸附层存在,则此种扭变无疑应会改变;但在这里并不涉及到固体原子的质量输送。这种效应是有一些证据的。Lander 和 Morrison 以低能电子衍射法研究锗表面,得出结论说碘的吸附会引起可观的表面重排。Ehrlich 等^[66]利用场发射显微镜观察到伴随着氮的吸附或脱附,钨的表面会发生重排。Somorjai^[67]曾联系化学吸附体系对此作过评论。在分子固体上的物理吸附*中,也曾指示有表面重结构化^[68]。在冰上吸附着正己烷的情况下,温度在 -35°C 以上时有表面重结构化的征兆^[69]。

如在联系表 XIII-1 时所讨论过的那样,只要吸附能与固体的键能或克分子表面能相比是有意义的,看来可合理地预期伴随着吸附会发生重要的表面结构变化。参考表 II-1,这意味着在固体如金属和离子晶体上的化学吸附将会影响表面重排。因为化学吸附能的范围在 10—50 千卡/克分子之间,结果使表 II-1 中的 E^* 值都符合上述因化学吸附而引起表面结构变化的条件^[70]。在物理吸附的情况下,吸附能一般与吸附物的凝聚能相近,或小于 10 千卡/克分子。这意味着象炭或各种金属或金属氧化物这类高表面能固体,除了在表面扭变的图案上有小的变化之外,应是比较惰性的。但是对于低能固体,如塑料或分子固体,吸附着蒸气的情形却不是如此,上面引用的正己烷吸附在冰上的情形就是一例。

Wu 和 Copeland^[71]指出吸附时必引起吸附剂表面热力学性质的变化,在一定程度上可从吸附数据计算出来。例如在吸附水时 BaSO_4 的焓变化与水本身的吸附热可相比拟。总的说,可能除了在高能的刚性固体上的物理吸附以外,吸附物诱发的吸附剂中的微扰看来可能很重要,应当引起比迄今为止所给予的更多的注意。

* 原文误为物理吸收,已改正。——译者注

C. 吸附物-吸附剂键

可以设想吸附剂-吸附物的相互作用是发生在吸附剂和吸附物彼此相邻的原子之间的。这在总是形成真实化学键的化学吸附中肯定是如此,在物理吸附的情况下也大都如此,可能的例外是多分子层,它可以看作是弱的长程力场造成的结果。另一种可能的例外是有电子离域倾向的分子,如带芳香环的化合物。

习惯上将所有实验测定的吸附热都当作是吸附键的贡献,但前面的讨论清楚地说明了别的定域程度较小的贡献也可能是重要的。关于与表面形成键方面的量子力学已有了一些讨论^[72-74],但因几乎全面缺乏直接的实验情报,使这一课题受到束缚。例如没有可靠的键长数据,也没有发现任何红外吸收可指定是某一种已观察到的吸附键的。通常设想后一情况的原因是,对于在平常可达到的波长范围内的吸收而言,这种键是太弱或过于多中心了。氢吸附于铂上时,在 4.7 微米附近产生一个弱带,曾认为可能是 H—Pt 键引起的^[75]。

在物理吸附体系的情况下观察由吸附键引起的红外吸收带,困难就更大了,因为此时吸附物-吸附剂的相互作用还要弱得多。例如,对于氨在炭上的吸附体系,Everett^[76] 根据吸附焓估计这一类型的带在 300 微米左右(约相当于 1 千卡/克分子)。根据假设的势函数,可以对物理吸附中的吸附键作计算。曾有人在这方面作过细致的工作^[77,78],不过用的是模型法,因此更适于在下章中讨论 (§XIV-10)。

§ XIII-5 习 题

1. 25°C 时水在萘单晶上的接触角是 89°, $d\theta/dT$ 是 -0.13 度/°K。今有比表面为 10 米²/克的萘粉样品,用以作浸湿的研究,试利用表 II-1 中必要的的数据,计算萘在水中的浸湿热(卡/克)^[79]。

2. Bartell 和傅鹰^[8]测得水-二氧化硅界面的粘附张力 $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ 为 82.8

尔格/厘米²，其温度系数为 -0.173 尔格/厘米²·°K。二氧化硅样品在水中的浸湿热是 15.9 卡/克，试计算样品的表面积(厘米²/克)。

3. Harkins 和 Jura⁽¹⁾ 发现有一厚层吸附水的某 TiO₂ 样品在水中的浸湿热为 0.409 卡/克，试计算此 TiO₂ 的比表面(厘米²/克)。

4. 利用图 XIII-4 中—□—□—给出的曲线，试定性地重新作出原始数据图，即渗透进每克炭的汞体积对所施压力的关系。

5. 用光学显微镜检验某细银粉，结果看来象是直径为 1 微米的球形颗粒。此物质的密度为 3 克/厘米³。在亚微观的尺度上，此表面实际上是相当粗糙的，并设想经过表面的横截面实际上具有如图 XIII 1 所示海岸线的外貌，设图中左边的箭头代表 0.1 微米的距离，右边二图依次各放大十倍。

利用下述各法进行研究，试估计比表面的数值应各为多少，并说明所涉及的各种假设。(a) 溶解速度的研究，(b) Harkins 和 Jura 发现在 P^0 时水蒸气吸附量为 8.5 厘米³ STP/克(然后将其再进行浸湿热的测定)，(c) Bowden 和 Rideal 将粉末压紧成盘作为电极，(d) 测定液体流过一压紧的粉末多孔塞的渗透性。

6. 试计算 25°C 时转动对炭上的苯的吸附熵之贡献，假设吸附的苯只有一个转动自由度。

7. 试计算 -35°C 时转动对硅胶上的氨的吸附熵之贡献，假设 (a) 吸附的氨只保留一个转动自由度，(b) 吸附的氨无任何转动自由。在 (a) 的情况下假设氮与表面成键。

一般参考文献

- Advances in Catalysis*, Vol. 10, Academic Press, New York, 1958; *ibid.*, Vol. 12, 1960, and Vol. 16, 1966.
- Advances in Chemical Physics*, Vol. 9, I. Prigogine, ed., Interscience, New York, 1965.
- J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, London, 1951.
- R. E. Collins, *Flow of Fluids Through Porous Materials*, Reinhold, New York, 1961.
- A. E. Flood, ed., *The Solid-Gas Interface*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1967.
- S. J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, Reinhold, New York, 1951.
- M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1962.

- R. R. Irani and C. F. Callis, *Particle Size*, Wiley, New York, 1963.
- S. Ross and J. P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964.
- H. Saltsburg, J. N. Smith, Jr., and M. Rogers, eds., *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*, Academic Press, New York, 1967.
- G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1972.

原始参考文献

- [1] R. R. Irani and C. F. Callis, *Particle Size*, Wiley, New York, 1963.
- [2] E. E. Collins, *Flow of Fluids Through Porous Materials*, Reinhold, New York, 1961.
- [3] F. E. Bartell and Y. Fu, "The Specific Surface Area of Activated Carbon and Silica," in *Colloid Symposium Annual*, Vol. 7, H. B. Weiser, ed., Wiley, New York, 1930.
- [4] J. W. Whalen and W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 372 (1967).
- [5] 参见 G. Jura, "The Determination of the Area of the Surfaces of Solids" in *Physical Methods in Chemical Analysis*, Vol. 2, W. G. Berl, ed., Academic Press, New York, 1951.
- [6] W. D. Harkins and G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1195 (1942).
- [7] S. Ergun, *Anal. Chem.*, **24**, 388 (1952).
- [8] R. L. Bond and F. A. P. Maggs, *Fuel*, **28**, No. 8, 169 (1949).
- [9] A. J. Tyler, J. A. G. Taylor, B. A. Pethica, and J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 483 (1971).
- [10] G. W. Gleeson, *J. Chem. Educ.*, **15**, 187 (1938).
- [11] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2836 (1947).
- [12] A. B. Zdanovskii, *Zh. Fiz. Khim.*, **25**, 170 (1951); *Chem. Abstr.*, **48**, 4291c (1964).
- [13] A. R. Cooper, Jr., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2468 (1962).
- [14] W. G. Palmer and R. E. D. Clark, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A149**, 360 (1935); 亦见 E. Darmois, *Chim. Ind.-(Paris)*, **59**, 466 (1948) and I. Bergman, J. Cartwright, and E. A. Bentley, *Nature*, **196**, 248 (1962).
- [15] F. P. Bowden and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A120**, 59 (1928).
- [16] G. Kortüm and J. O'M. Boekris, *Textbook of Electrochemistry*, Vol. 2, Elsevier, New York, 1951, p. 360.
- [17] E. U. Franck and H. Biedermann, *Kolloid-Z.*, **129**, 137 (1952).
- [18] A. K. Wiebe and C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, **31**, 665 (1953).
- [19] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 72 (1950).

- [20] M. J. Joncák and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1286 (1964).
- [21] 参见 F. E. Bartell and L. S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2202 (1934).
- [22] H. L. Ritter and L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 782 (1945).
- [23] L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 780 (1949).
- [24] N. M. Winslow and J. J. Shapiro, *ASTM Bull.*, No. 236, p. 39 (1959).
- [25] L. G. Joyner, E. P. Barrett, and B. Skold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3155 (1951).
- [26] D. H. Everett, in *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, ed., Dekker, New York, 1967.
- [27] L. C. Drake and H. L. Ritter, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 787 (1945).
- [27a] D. J. C. Yates, *Can. J. Chem.*, **46**, 1695 (1968).
- [28] J. Kozeny, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Wasserwirtschaft Math. Nat., Kl. IIa*, **136**, 271 (1927); *Wasserwirtschaft*, **22**, 67, 86 (1927).
- [29] P. C. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engrg. (London)*, **15**, 150 (1937).
- [30] R. M. Barrer, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 61 (1948); 亦见 R. M. Barrer and D. M. Grove, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 826 (1951).
- [31] G. Kraus, J. W. Ross, and L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **57**, 330 (1953); 亦见 G. Kraus and J. W. Ross, *J. Phys. Chem.*, **57**, 334 (1953).
- [32] P. H. Emmett, *Catalysis*, Vol. I, Reinhold, New York, 1954, p. 60.
- [33] 参见 P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 1956.
- [34] D. E. O'Reilly and D. S. MacIver, *J. Phys. Chem.*, **66**, 276 (1962).
- [35] P. H. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **66**, 105 (1962).
- [36] 参见 F. S. Stone, *Chem. Ind.*, **41**, 1810 (1963).
- [37] L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry*, Butler & Tanner, London, 1960.
- [38] D. A. Dowden, *Endeavour*, **24**, 69 (1965).
- [39] H. P. Boehm, *Advan. Catalysis*, **16**, 179 (1966).
- [40] G. R. Henning, *Z. Elektrochem.*, **66**, 629 (1962).
- [41] M. R. Basila, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2223 (1962).
- [42] C. Kemball, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A187**, 73 (1946).
- [43] L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Molecules*, Academic Press, New York, 1966.
- [43a] M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [44] R. P. Eischens, *Accts. Chem. Res.*, **5**, 74 (1972).
- [45] G. Blyholder and E. A. Richardson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2597 (1962); G. D. Parfitt, J. Ramsbotham, and C. H. Rochester, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 841 (1971).

- [46] W. D. Bascom, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3188 (1972).
- [47] N. Sheppard and D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A238**, 69 (1956).
- [48] D. J. C. Yates, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 194 (1969).
- [49] S. Olejnik, A. M. Posner, and J. P. Quirk, *Spectrochimica Acta*, **27A**, 2005 (1971).
- [50] K. Klier, J. H. Shen, and A. C. Zettlemoyer, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1458 (1973).
- [51] P. J. Hendra, I. D. M. Turner, E. J. Loader, and M. Stacey, *J. Phys. Chem.*, **78**, 300 (1974).
- [52] H. P. Leftin and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1457 (1962).
- [53] V. N. Abramov, A. V. Kiselev, and V. I. Lygin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 1507 (1963).
- [53a] 参见L. D. Weis, T. R. Evans, and P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6109 (1968) 及所附文献。
- [54] G. P. Lozos and B. M. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **78**, 200 (1974).
- [55] D. E. O'Reilly, *Advan. Catalysis*, **12**, 31 (1960).
- [56] H. A. Resing, *Advan. Molecular Relaxation Processes*, **1**, 109 (1967—68); *ibid.*, **3**, 199 (1972).
- [57] W. S. Brey, Jr. and K. D. Lawson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1474 (1964).
- [58] D. Graham and W. D. Phillips, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, London*, Vol. II, p. 22.
- [59] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
- [60] H. A. Resing, J. K. Thompson, and J. J. Krebs, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1621 (1964).
- [61] J. R. Zimmerman and J. A. Lasater, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1157 (1958).
- [62] G. M. Muha and D. J. C. Yates, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5073 (1968).
- [63] E. McCafferty and A. C. Zettlemoyer, *Discuss. Faraday Soc.*, 239 (1971).
- [64] G. Ebert, *Kolloid-Z.*, **174**, 5 (1961).
- [65] I. Lubezky, U. Feldman, and M. Folman, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1 (1965).
- [66] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1421 (1961).
- [67] G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1972, p. 239ff.
- [68] A. W. Adamson and M. W. Orem, *Progress in Surface and Membrane Science*, D. A. Cadenhead, J. F. Danielli, and M. D. Rosenberg, eds., Academic Press, New York, 1974, Vol. 8.
- [69] A. W. Adamson, L. M. Dormant, and M. W. Orem, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 206 (1966); M. W. Orem and A. W. Adamson, *ibid.*, **31**, 278 (1969).
- [70] G. Ehrlich, *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 349 (1964).

- [71] Y. C. Wu and L. E. Copeland, *Advan. Chemistry Ser. No. 33*, 348 (1961).
- [72] T. B. Grimley, *Advan. Catalysis*, 12, 1 (1960).
- [73] W. J. Dunning, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, ed., Marcel Dekker, New York, 1966.
- [74] J. Koutecky, *Advan. Chem. Phys.*, 9, 85 (1965).
- [75] W. A. Fliskin and R. P. Eischens, *Abstracts of the April 1959 Meeting, American Chemical Society, Boston*.
- [76] D. H. Everett, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 1957, p. 38.
- [77] W. A. Steele and G. D. Halsey, Jr., *J. Phys. Chem.*, 59, 57 (1955).
- [78] J. A. Barker and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1608 (1962).
- [79] J. B. Jones and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, 72, 646 (1968).

第十四章 气体和蒸气在固体上的吸附

§ XIV-1 引言

气体吸附是一个很广泛的课题，因此我们并不试图对这方面的大量文献作全面的讨论；而与以前各章一样，只是选择主要的模型或理论作介绍，部分是根据它们本身的原因，部分是作为引进有特征性的数据的方法。

如在上一章的引言中所说的，吸附可以唯象地用经验的吸附函数 $v = f(P, T)$ 来描述，其中 v 是吸附量，习惯上以 STP 下的厘米³/克表示。为了实验的方便，通常测定吸附等温线 $v = f_T(P)$ ；在细致的研究中，可在几个温度下测定之。图 XIV-1 是 Drain 和 Morrison^[1] 的一些结果。对于物理吸附体系中低压下的数据，如图 XIV-1 (a) 所示，很普通的设想是吸附将趋于达到极限值；但当压力接近于饱和或凝聚压力 P° (对于 75°K 的 N_2 ， P° 约近于 1 大气压) 时，吸附继续增加，如图 XIV-1 (b)。

另一方面，也可在恒压下以 v 对 T 作图，或在恒 v 下以 P 对 T 作图。这样得到的就分别叫作等压线和等量线(注意习题 1)。

如在上一章中曾指出过的，习惯上将吸附分为两大类，即物理吸附和化学吸附。物理吸附的平衡达到得很快(当在多孔吸附剂内部或气相中的传质速度受到限制时是例外)，并且是可逆的，通过降低压力可使吸附物照原样脱附。可以设想产生这种吸附的原因是和那种负责使蒸气凝聚成液体的、相对地非专一性的分子间力同样类型的力。因此物理吸附中的吸附热应近于凝聚热。通常物理吸附只对临界温度以下的气体(即蒸气)才是重要的。

化学吸附可快可慢，发生的温度也是可高于或低于吸附物的临界温度。其与物理吸附的定性区别在于化学吸附有较高的化学

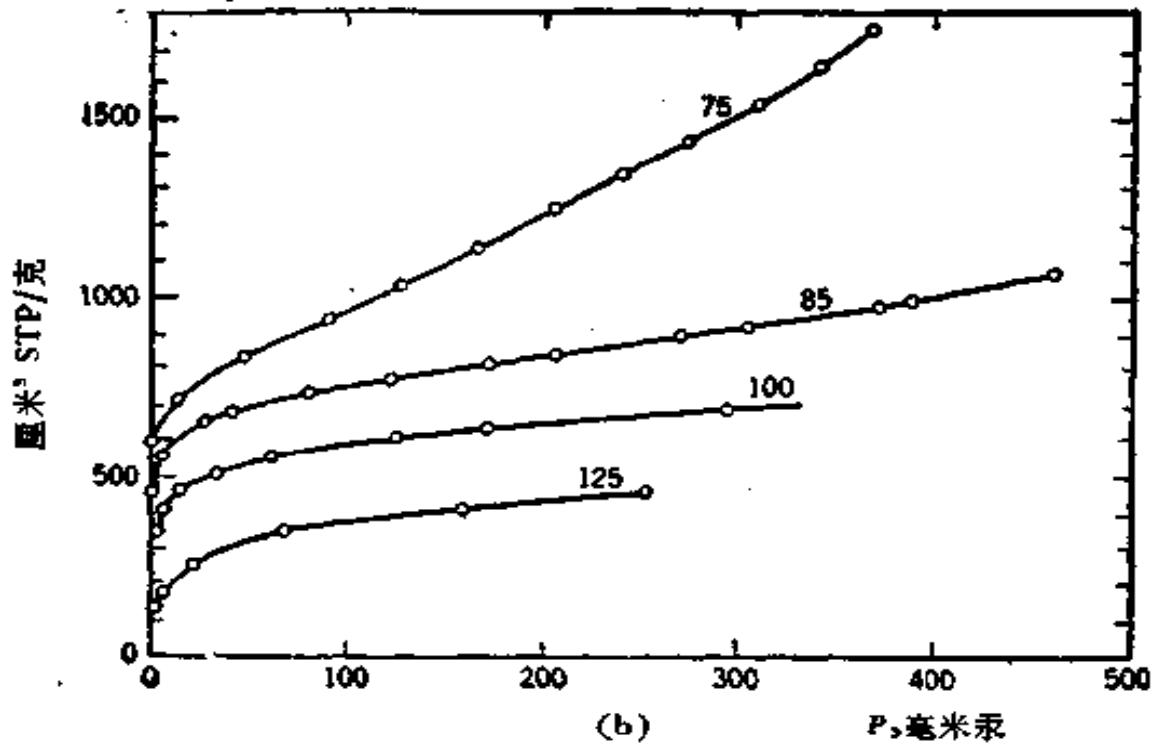
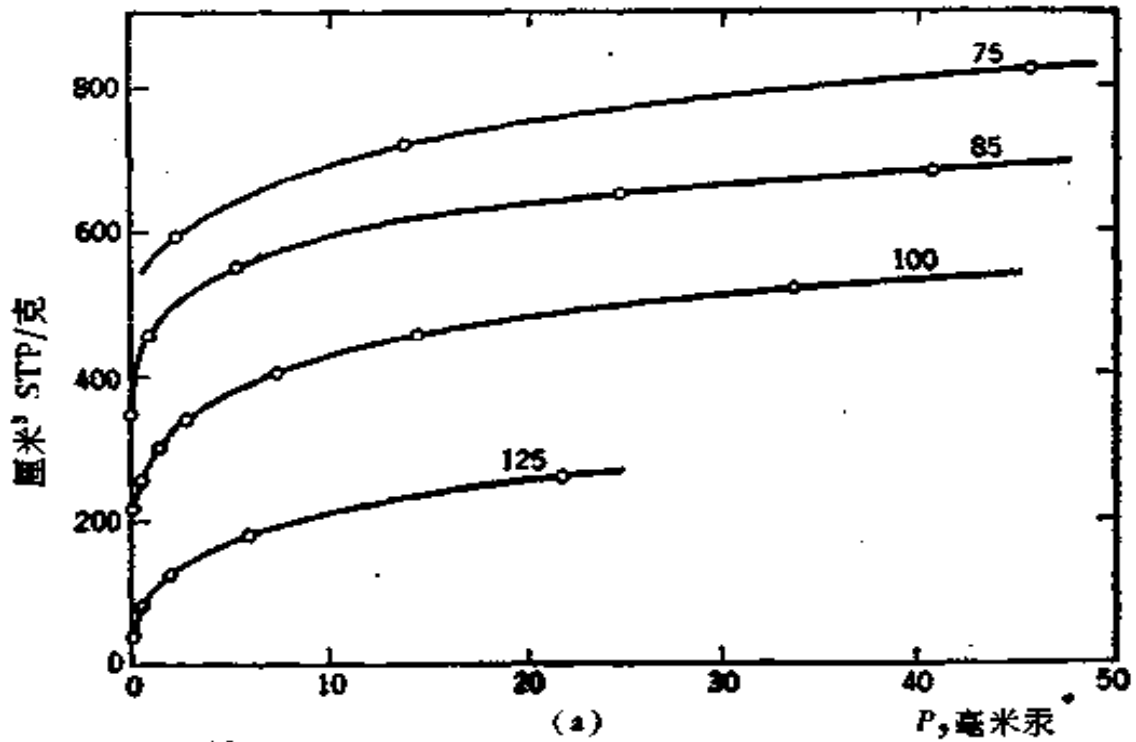


图 XIV-1 N₂ 在金红石上的吸附
图中曲线上标明的数字是温度(°K).
(a) 低压区; (b) 高压区.

专一性, 以及吸附能大得足以设想发生了完全的化学键合. 化学吸附的气体很难去除, 脱附时可能伴随化学变化. 例如吸附在炭上的氧很牢固, 加热时放出的却是 CO 和 CO₂ 的混合物^[2]. 由于

其性质,化学吸附可预期只限制在单分子层;联系着图 XIV-1 曾提到过物理吸附并不受此限制,事实上物理吸附可以发生在化学吸附层上或旁(注意 § IX-1C)。吸附在 κ -氧化铝上的 CO_2 的红外光谱暗示同时存在有物理吸附的和化学吸附的分子^[1]。

化学吸附可以很慢,其速度的性质指示存在活化能。实际上,很可能气体分子在表面上首先发生物理吸附,然后再与固体表面缓慢进行化学反应。在低温时,化学吸附可以极慢以致实际上只能观察到物理吸附;但在高温下,物理吸附很少(因吸附能小),而只发生化学吸附。例如氢在镍上的吸附即是,图 XIV-2 是其等压线。图中曲线 1 指示物理吸附随温度升高而正常地下降,曲线 2 是化学吸附的结果。在过渡区,曲线 3,此时化学吸附速度虽然仍慢但却已不能忽略,因此实验点的位置依赖于允许的平衡时间;换句话说,曲线 3 并不是平衡的结果,在降低温度时曲线并不按原路返回,而是沿曲线 3 和 4 之间某一途径,视速度而异。

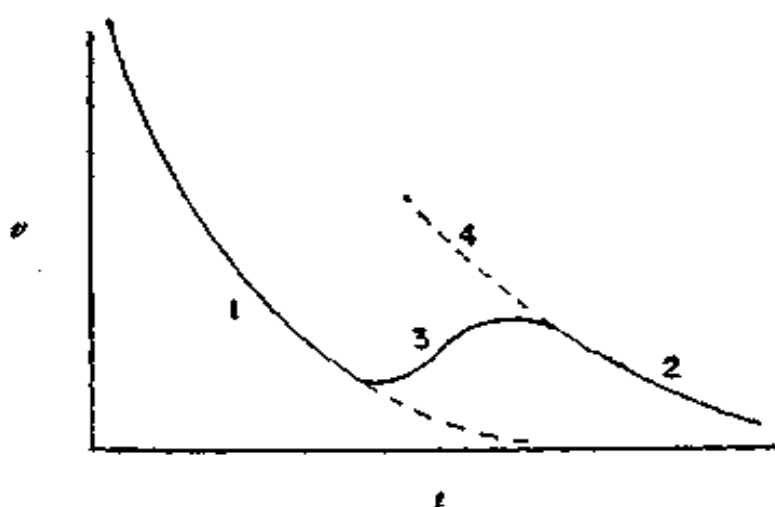


图 XIV-2 物理吸附和化学吸附之间的过渡

如在下面还要阐明的,这二类吸附的极端情形虽很易区别,但二者之间却并无清楚的分界线。虽然多数实验工作的确有群集在这些极端的倾向,但这除了反映实际的兴趣和人的天性外并不说明别的*。总而言之,虽然这一章在表面上看是专门讨论物理吸附

* 意指将吸附区分为物理吸附和化学吸附是人为的。——译者注

的,但大部分材料对于化学吸附也可应用。目前,我们是从这样的意义上来假定吸附过程是可逆的,即当平衡达到之后,在脱附时吸附物仍保持不变。

§ XIV-2 吸 附 时 间

de Boer^[4] 曾从吸附时间的观点出发来讨论吸附现象,这是一种有用的方法。考虑气相中的一个分子正在接近固体的表面。若固体和分子之间无任何吸引力,则分子在表面附近逗留的时间与分子振动时间的数量级相同,或约 10^{-13} 秒,同时其调节系数 (accommodation coefficient) 应为零。调节系数为零这一点意味着分子和表面之间无能量交换,分子保持原来的能量。一个“热”分子撞在一冷表面上弹回时仍具有它原来的能量,同时分子从表面的反射是镜反射。

若有吸引力存在,则根据 Frenkel 的公式(见 [2]), 分子在表面上逗留的平均时间为:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (\text{XIV-1})$$

其中 τ_0 为 10^{-12} — 10^{-13} 秒; Q 是相互作用能,即吸附能。若 τ 长达几个振动周期,即可合理地认为发生了吸附;分子和表面之间的温度达到了平衡,并且分子在脱附时离开表面的方向与其到达时的方向无关;此时我们就说调节系数等于 1。

除了 Q 和 τ 以外,表面浓度 Γ 也是一个有意义的量:

$$\Gamma = Z\tau \quad (\text{XIV-2})$$

在此处若 Z 以每秒钟撞在每厘米² 上的克分子数表示,则 Γ 就是每厘米² 上的克分子数。我们假设凝聚系数为 1,也就是说,所有撞到表面的分子皆粘在上面。在 Q 值很小时,由式 (XIV-2) 给出的 Γ 的数量级,可预期正好与根据气相浓度连续不变地达到表面时得出的净表面浓度 [例如式 (IX-23) 中的 Γ] 基本上为零相一致。表 XIV-1 中头二行就是这种情况。此表总结了吸附性质谱。若 Q 值介于中间,约为几千卡时, Γ 即增至约略相当于单分子

表 XIV-1 吸 附 谱

Q , 千卡/克分子	τ , 秒(25°C)	Γ_{∞} , 克分子/厘米 ²	注 释
0.1	10	0	无吸附; 镜反射; 调节系数为零
1.5	10^{-12}	0	
3.5	4×10^{-11}	10^{-12}	物理吸附区; 调节系数为 1
9.0	4×10^{-7}	10^{-8}	
20.0	100		化学吸附区
40.0	10^{11}		

层饱和的水平*。这种中间区域相当于物理吸附。

第三个区域是 Q 值约为化学键能数量级的; 此时 τ 值变得很大, 表示脱附可能很慢, 而由式 (XIV-2) 算出的 Γ 变得不合理地大。这种数值显然是没有意义的, 出现此种困难的原因在于式 (XIV-2) 中所作的假设, 即碰撞频率给出了撞上表面并粘在上面的分子数。当单分子层接近盖满时, 可以期望越来越多的分子将撞在已被吸附的分子上面并被弹回, 而并不经历此全 Q 值。在下节论述 Langmuir 吸附公式时, 将提起改正此种影响的一个方法。

§ XIV-3 Langmuir 吸附等温线

下面几节将论述吸附的各种理论或模型。吸附等温线不仅是得到和绘制实验数据最方便的形式, 而且也是理论处理最易于发展的形式。因此对于一个吸附理论首先的要求之一就是能给出与实验相符的吸附等温线。以后将见到, 这一考验是不充分的, 更灵敏的考验各种模型的方法需要考虑吸附能和熵是如何随吸附量而变化的。

A. 动力学推导

下面的推导基本上是 Langmuir^[5] 在 1918 年所采用的**, 在此

* 因为每厘米²固体表面约有 10^{15} 个原子(或吸附位), $\Gamma = 10^{-8}$ 克分子/厘米²(见表 XIV-1 第四行)约相当于 10^{15} 分子/厘米²。——译者注

** 实际上, Langmuir 的单分子层吸附理论最早是在 1915 年提出的。——译者注

推导中需分别写出蒸发速度和凝聚速度。假设表面有一定数目的位置 S ，其中 S_1 位置已被吸附分子占据，未被占据的吸附位置 $S_0 = S - S_1$ 。令蒸发速度正比于 S_1 或等于 $k_1 S_1$ ，而凝聚速度正比于空白表面 S_0 和气体压力 P ，或等于 $k_2 P S_0$ 。平衡时：

$$k_1 S_1 = k_2 P S_0 = k_2 P (S - S_1) \quad (\text{XIV-3})$$

因 S_1/S 等于 θ ，即表面覆盖度，故式 (XIV-3) 可写成：

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{XIV-4})$$

其中

$$b = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{XIV-5})$$

另一方面， θ 可以 v/v_m 代替，其中 v_m 代表单分子层饱和点时吸附的 STP 厘米³/克。于是可得：

$$v = \frac{v_m bP}{1 + bP} \quad (\text{XIV-6})$$

检验一下式 (XIV-6) 的代数性质是有意义的。在低压下，吸附量变为与压力成正比*：

$$v = v_m bP \quad (\text{XIV-7})$$

而在高压时， v 接近于极限值 v_m 。图 XIV-3 是其典型的形状。为便于检验数据，可将式 (XIV-6) 写成直线式：

$$P/v = \frac{1}{bv_m} + \frac{P}{v_m} \quad (\text{XIV-8})$$

以 P/v 对 P 作图应得直线，自直线的斜率和截距可求得式中二常数 v_m 和 b 。然后可将 v_m 与固体的面积联系起来：

$$v_m = \frac{\Sigma v_0}{N_0 \sigma^0} \quad (\text{XIV-9})$$

其中 Σ 代表固体的表面积， σ^0 是一个位置的面积， v_0 就是 STP 数，即 22400 厘米³/克分子， N_0 是 Avogadro 数。因此若能以某种方法估得 σ^0 ，即可自 v_m 的实验值计算出 Σ 。

* 有时也叫 Henry 区。——译者注

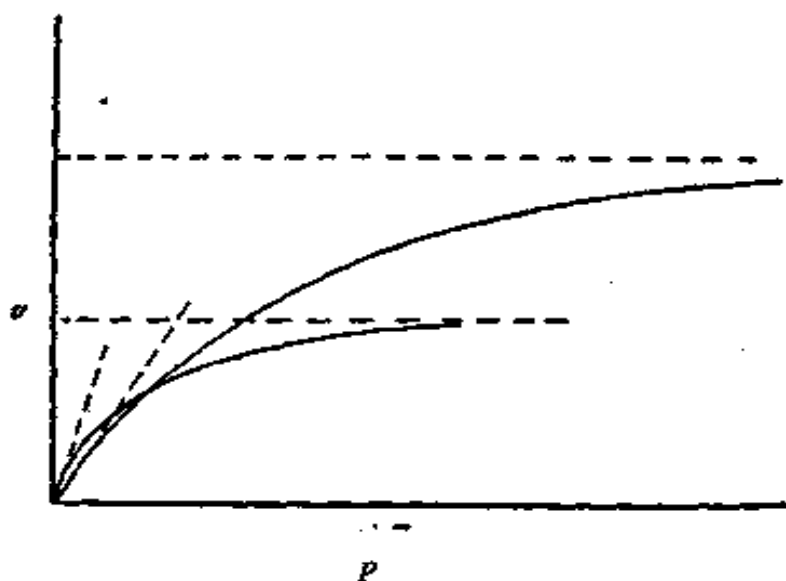


图 XIV-3 Langmuir 等温线

若有几种相互竞争的吸附物,类似于上面的推导可给出:

$$v_i = \frac{v_{mi} b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j} \quad (\text{XIV-10})$$

速度常数 k_1 和 k_2 与上节所说的概念联系如下。首先, k_1 简单地就是吸附时间的倒数,即:

$$k_1 = \frac{1}{\tau_0} e^{-Q/RT} \quad (\text{XIV-11})$$

为求 k_2 , 假设吸附位置可当作二维势箱, 于是吸附速度即为分子撞到位置面积 σ^0 上的速度。自气体分子运动论:

$$k_2 = \frac{N_0 \sigma^0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (\text{XIV-12})$$

Langmuir 常数 b 即成:

$$b = \frac{N_0 \sigma^0 \tau_0 e^{Q/RT}}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (\text{XIV-13})$$

为了方便可将 b 写为:

$$b = b_0 e^{Q/RT} \quad b_0 = \frac{N_0 \sigma^0 \tau_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (\text{XIV-14})$$

其中 b_0 具有频率因子的性质。例如氮在其正常沸点 77°K 时, 若以大气压表示压力, σ^0 取为 16.2 埃²/位置(实际上, 这是估计的氮

的分子面积), τ_0 取作 10^{-12} 秒, 则 b_0 为 9.2×10^{-4} 。

B. 统计热力学推导

基于一定的力学图象的上述推导, 优点是易于直观地领会; 但是平衡关系的动力学推导具有一个普遍的缺陷, 即一般需要作多于必要的假设。自有关二个状态的统计热力学的考察, 完全可能得出 Langmuir 公式(其他吸附等温线也一样)。

下面是经过修改的 Fowler 和 Guggenheim^[6] 的推导。设吸附分子与气体分子的不同在于其势能和局部配分函数(见 § XIII-4A) 有了变化, 代替气体分子正常的平动运动, 吸附分子却限制在定域的位置上, 而且与邻近的分子之间无相互作用, 但具有吸附能 Q 。

因平动能和内能(转动和振动的)是互不相干的, 故气体的配分函数可写成:

$$Q^g = Q_{\text{平}}^g Q_{\text{内}}^g \quad (\text{XIV-15})$$

吸附的或表面态的配分函数可写成:

$$Q^s = Q_{\text{位}}^s Q_{\text{内}}^s e^{Q/RT} \quad (\text{XIV-16})$$

其中位置配分函数 $Q_{\text{位}}^s$ 的意义下面再作解释, 包括 $e^{Q/RT}$ 项意味着 Q^s 的参考状态是气态。再者, Q^s 只是温度的函数, 而与位置被占据的程度无关。全配分函数等于 Q^s 乘上将 N 个分子放在 S 个位置上的可分辨的方法数。此数可得出如下: 放第一个分子时有 S 个方法, 放第二个分子时有 $(S-1)$ 个方法, 等等; 对于 N 个分子, 方法数是:

$$S(S-1) \cdots (S-N+1) \text{ 或 } S!/(S-N)!$$

其中, 因分子并无标记, 故有 $N!$ 个方式是不可分辨的, 故 N 个分子的全配分函数变为:

$$Q_{\text{总}}^s = \frac{S!}{(S-N)!N!} (Q^s)^N \quad (\text{XIV-17})$$

吸附层的 Helmholtz 自由能为 $-kT \ln Q_{\text{总}}^s$ [式 (XIII-20)], 应用 Sterling 近似, $x! = (x/e)^x$, 可得:

$$A^s = kT[-S \ln S + N \ln N + (S-N) \ln(S-N)]$$

$$- N \ln Q^1 \quad (\text{XIV-18})$$

化学势 μ^s 是 $(\partial A^s / \partial N)_T$, 故

$$\mu^s = kT \ln \frac{N}{S - N} - kT \ln Q^s \quad (\text{XIV-19})$$

对于气相,

$$\mu^g = -kT \ln Q^g \quad (\text{XIV-20})$$

此二化学势相等时(记住 $\theta = N/S$), 可得:

$$\theta / (1 - \theta) = Q^1 / Q^g \quad (\text{XIV-21})$$

现在有必要来更仔细地考察配分函数。假设平动能态可由量子力学描述箱中的粒子而得出。对于长度为 a 的一维箱,

$$\epsilon_n = n^2 h^2 / 8a^2 m \quad (\text{XIV-22})$$

故一维平动的配分函数为:

$$\begin{aligned} Q_{\text{一维}} &= \sum_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \approx \int_0^\infty \exp\left(-\frac{n^2 h^2}{8a^2 m kT}\right) dn \\ &= \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{1/2} a \end{aligned} \quad (\text{XIV-23})$$

因通常各态相互很接近,以致对量子数 n 的加和可以积分代替(也许与直觉的相反,甚至在 a 是分子大小时仍如此)。对于二维箱:

$$Q_{\text{二维}} = \frac{2\pi m kT}{h^2} a^2 \quad (\text{XIV-24})$$

在三维箱时:

$$Q_{\text{三维}} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} kT/P \quad (\text{XIV-25})$$

此处 a^3 已为体积所代替,也就是为 kT/P 所代替。将式 (XIV-25) 和 (XIV-16) 代入式 (XIV-21) 可得:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{\left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{3/2}}{kT} \frac{Q_{\text{位}}^s Q_{\text{内}}^s}{Q_{\text{平}}^s} e^{Q/RT} P \quad (\text{XIV-26})$$

或

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = bP \quad (\text{XIV-27})$$

此式与 Langmuir 公式 (XIV-4) 相同,但式 (XIV-14) 的 b_0 在

此处为:

$$b'_0 = \frac{\left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{3/2}}{kT} \frac{Q_{\text{位}}^s Q_{\text{内}}^s}{Q_{\text{平}}^s} \quad (\text{XIV-28})$$

对这二种 b_0 的表示式可使之在形式上相同,说明如下。设想在吸附时三个平动自由度表现为限制在面积为 $a^2 = \sigma_0$ 的二维箱中的二个平动运动的自由度,加上一个垂直于表面的吸附键中的振动自由度。前者的配分函数可由式 (XIV-24) 给出。对于简谐振子的情形,一个振动自由度的能态是:

$$e_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu^0 \quad (\text{XIV-29})$$

配分函数为:

$$Q_{\text{平}} = \sum_n \exp\left(-\frac{e_n}{kT}\right) = \frac{e^{h\nu^0/2kT}}{e^{h\nu^0/kT} - 1} \quad (\text{XIV-30})$$

若吸附键是弱的,以致 $h\nu^0/kT \ll 1$, 则式 (XIV-30) 展开后可得 $Q_{\text{平}} \simeq kT/h\nu^0$ 。若现在令

$$Q_{\text{位}}^s = Q_{\text{平}}^s \times Q_{\text{吸附键}}^s \quad (\text{XIV-31})$$

则

$$Q_{\text{位}}^s = \frac{2\pi m kT \sigma_0 kT}{h^2 h\nu^0} \quad (\text{XIV-32})$$

因 ν^0 相当于 $1/\tau_0$, 故可得:

$$b'_0 = \frac{N\sigma_0\tau_0}{(2\pi M R T)^{1/2}} \frac{Q_{\text{内}}^s}{Q_{\text{平}}^s} = b_0 \frac{Q_{\text{内}}^s}{Q_{\text{平}}^s} \quad (\text{XIV-33})$$

由此可见,通过一系列假设,包括假设二种状态的内部配分函数是相同的^[8],可使动力学的推导和统计力学的推导相一致。但正如 §XIII-4A 中曾讨论过的,几乎可以肯定二种状态的内部配分函数相同的假设并不是实际情况,因为在吸附时至少应当会有失去一些转动自由度的效应。

C. 吸 附 熵

1. 构型熵。式 (XIV-17) 中的阶乘表式项可以叫作构型配分函

数；正就是配分函数中的这部分是由给定状态的排列方法造成的，于是

$$Q_{\text{构型}}^{\circ} = \frac{S!}{(S-N)!N!} \quad (\text{XIV-34})$$

因为 $Q_{\text{构型}}^{\circ}$ 与温度无关，我们从式 (XIV-19) 可得 $S_{\text{构型}}^{\circ} = k \ln Q_{\text{构型}}^{\circ}$ 。应用 Sterling 近似，并除以 N 以得到以每个分子为基础的 $\bar{S}_{\text{构型}}^{\circ}$ ，结果是：

$$\bar{S}_{\text{构型}}^{\circ} = -k \left[\frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln \theta \right] \quad (\text{XIV-35})$$

这是一个积分熵；微分熵可通过运算 $\bar{S} = \partial(NS)/\partial N = S + N \times (\partial S/\partial N)$ 得出，结果是：

$$\bar{S}_{\text{构型}}^{\circ} = -k \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{XIV-36})$$

1 因为 $\bar{S} = -\partial\mu/\partial T$ ，故只考虑公式中的构型项时，可从式 (XIV-9) 得出同样的结果。）

因此，用热力学描述的 Langmuir 模型是：吸附能 Q 是常数，吸附熵按式 (XIV-36) 随 θ 而变。

为了进一步强调体现在 Langmuir 模型中的假设的构型熵的特殊性质，我们再假设表面分子是流动的，并重复推导之。从动力学推导的角度，这相当于凝聚速度等于 k_2PS 而不是 k_2PS_0 ，这样的结果是 $\theta = bP$ 。对统计热力学推导的影响首先是式 (XIV-17) 中的阶乘项变为 $1/N!$ 乘上 S^N （因为现在每个分子有 N 个放法），结果是式 (XIV-21) 变为：

$$\theta = \frac{Q}{Q^{\circ}} \quad (\text{XIV-37})$$

其次是在求 $Q_{\text{位}}^{\circ}$ 时，应以总面积 $\omega = S\sigma^{\circ}$ 而不是以位置面积 σ° 代替式 (XIV-24) 中的 σ° 。作了这些替代，结果是：

$$\begin{aligned} \theta &= bP \\ b &= b'_0 e^{Q/RT} = b_0 e^{Q/RT} \end{aligned} \quad (\text{XIV-38})$$

此时构型熵是：

$$S_{\text{吸附}}^{\circ} = -k \ln \theta + k \quad (\text{XIV-39})$$

$$\bar{S}_{\text{吸附}}^{\circ} = -k \ln \theta \quad (\text{XIV-40})$$

上述所有的熵只要以 R 代替 k 即可将其置于每克分子的基础之上。

对于液体表面吸附其自身蒸气的情形，无疑应相当于流动性吸附。此处 θ 为 1 和 $P = P^{\circ}$ ，即蒸气压。这时吸附能就是凝聚热 Q_c ，对于这种情形，将 Langmuir 常数定义为 b° 是方便的；于是从式 (XIV-38) 可得：

$$1 = b^{\circ} P^{\circ} = b_0 P^{\circ} \exp \left(\frac{Q_c}{RT} \right) \quad (\text{XIV-41})$$

倘若我们进一步令 $c = b/b^{\circ}$ 和 $x = P/P^{\circ}$ ，Langmuir 公式即可成下述形式：

$$\theta = \frac{cx}{1 + cx} \quad (\text{XIV-42})$$

2. 吸附熵。 通常并不认为 Langmuir 模型暗示吸附的总熵变有任何特定值，但统计热力学的处理很易得出其各种假定的可能值。例如，在考虑 1 大气压下 1 克分子气体吸附在表面覆盖度为 θ 时的微分熵变时，实际就是一个把各种可能的贡献组合起来的问题。

首先，1 克分子气体的总配分函数为：

$$Q_g^{\circ} = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N \quad (\text{XIV-43})$$

应用 Sterling 近似，以 kT/P 代替 V/N ，再应用式 (XIII-19) 并令 $P = 1$ 大气压，最后即得 Sackur-Tetrode 公式：

$$\bar{S}_g^{\circ} = R \ln (T^{5/2} M^{3/2}) - 2.30 \quad (\text{XIV-44})$$

对于 77°K 时的氮， \bar{S}_g° 为 29.2 EU* (卡/度克分子)。

对于定位吸附，需知吸附键的贡献。将式 (XIII-19) 应用于式 (XIV-30)，即得一个振动自由度的贡献：

* 即熵单位。——译者注

$$S_{\text{平}}^{\circ} = R \left\{ \frac{h\nu^{\circ}/kT}{e^{h\nu^{\circ}/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu^{\circ}/kT}) \right\} \quad (\text{XIV-45})$$

它近似于 $R[1 - \ln(h\nu^{\circ}/kT)]$ 。若 T 为 77°K ， ν° 取作 10^{11} 秒⁻¹，则 $S_{\text{平}}^{\circ}$ 为 2.9 EU/自由度。其次，如上述动力学推导所暗示的那样，若将吸附位置当作二维势箱，则必须算出相应的平动熵。 N 个分子的总配分函数为 $[(2\pi mkT/h^2)\sigma^{\circ}]^N$ ，经运算可得：

$$\bar{S}_{\text{平}}^{\circ} = R \ln(MT\sigma^{\circ}) + 63.8 \quad (\text{XIV-46})$$

对于 77°K 时的氮， $\sigma^{\circ} = 16.2$ 埃²，此熵变成 11.4 EU。

若吸附的气体是流动的，总配分函数为

$$\left(\frac{S^N}{N!} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \mathcal{A} \right)^N$$

记住 $\mathcal{A}/N = \sigma^{\circ}/\theta$ ，可得⁽⁷⁾：

$$S_{\text{平}}^{\circ} = -R \ln \theta + R \ln(MT\sigma^{\circ}) + 65.8 \quad (\text{XIV-47})$$

另一方面，

$$\bar{S}_{\text{平}}^{\circ} = -R \ln \theta + R \ln(MT\sigma^{\circ}) + 63.8 \quad (\text{XIV-48})$$

注意式 (XIV-48) 中的非构型部分正好是式 (XIV-46) 给出的熵。

现在我们可以对吸附熵 $\Delta S_{\text{吸附}}^{\circ}$ 进行各种估计了。常会遇到的有二种极端的情形⁽¹¹⁾。第一种情形是定位吸附，假设只有构型熵的贡献。于是：

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{定位}}^{\circ} &= -R \ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) - \bar{S}_{\text{平}}^{\circ} & (\text{XIV-49}) \\ &= 0 - 29.2 \\ &= -29.2 \end{aligned}$$

其中的数值是指 77°K 时的氮和 $\theta = 0.5$ 的。对于流动膜，其结果是：

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{流动}}^{\circ} &= -R \ln \theta + S_{\text{平}}^{\circ} - \bar{S}_{\text{平}}^{\circ} & (\text{XIV-50}) \\ &= 1.4 + 11.4 - 29.2 \\ &= -16.4 \end{aligned}$$

上二吸附熵之差别看来相当大，足以判别吸附膜究竟属于何种状态。但是，为了与 Langmuir 公式的动力学推导相一致，需要设想位置的作用如同一个势箱，并且设想存在一个弱吸附键，其 ν^0 相当于 $1/\tau_0$ 。根据这些规定，我们可得出：

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{定位}}^{\circ} &= -R \ln \left(\frac{\theta}{(1-\theta)} \right) + S_{\text{势箱}}^{\circ} + S_{\text{弱吸附}}^{\circ} - \bar{S}_{\text{气}}^{\circ} \quad (\text{XIV-51}) \\ &= 0 \qquad \qquad \qquad + 11.4 + 2.9 - 29.2 \\ &= -14.9 \end{aligned}$$

由此可见“定位”吸附的熵有相当宽的范围，其值取决于将吸附位看作是相当于熵可略去的强吸附键，还是势箱加弱吸附键^[8]。此外，在流动吸附的情况下， $\Delta \bar{S}_{\text{流动}}^{\circ}$ 的估计应包括可能的表面振动之贡献。又所有的计算皆会碰到吸附时失去转动熵和吸附剂变化所引起的熵变(见 § XIII-4B) 这些可能的贡献。上述这些不定的因素使得单靠熵的测定来确定吸附膜的状态在实际上成为不可能。为了确定吸附膜的状态，还需要有关表面流动性和表面振动态的独立情报。今以 Ross^[11] 的工作为例作为说明，他发现正丁烷在 Spheron 6 炭上的 $\Delta \bar{S}_{\text{流动}}^{\circ}$ 值约相同于式 (XIV-50) 对流动膜给出的值；但表面扩散系数表明有约为 6 千卡左右的活化能，因此吸附的正丁烷实际上并不处于流动的状态。

D. 侧面相互作用

在 Langmuir 的模型中假设吸附分子虽然占据了作用能为 Q 的位置，但吸附分子相互之间却并无作用。Fowler 和 Guggenheim^[12] 曾提出了一种考虑到此种相互作用的处理方法。给定位置的被占几率为 N/S ，设若每个位置有 Z 个邻居，则邻居位置也被占据的几率为 ZN/S ，故有关的吸附分子的分数是 $Z\theta/2$ ，因数 $\frac{1}{2}$ 是因为重复计算了二次而进行的校正。设侧面相互作用能是 ω ，附加的吸附能为 $Z\omega\theta/2$ ，而附加的微分吸附能就是 $Z\omega\theta$ 。

修正后的 Langmuir 公式成为：

$$\begin{aligned} \theta/(1-\theta) &= b'P \\ b' &= b_0 \exp[(Q + Z\omega\theta)/RT] = b \exp(Z\omega\theta/RT) \quad (\text{XIV-52}) \end{aligned}$$

为便于说明侧面相互作用的影响,可在 $\beta = Z\omega/RT$ 的不同值时以 θ 对 bP 作图,结果见图 XIV-4. 在 $\beta < 4$ 时,等温线只是比 Langmuir 公式更陡些;但若 $\beta > 4$, 则 bP 出现一极大和一极小,以致象图 VI-2 那样暗示了存在二相平衡,这二相的 θ 值在虚线的二端上.

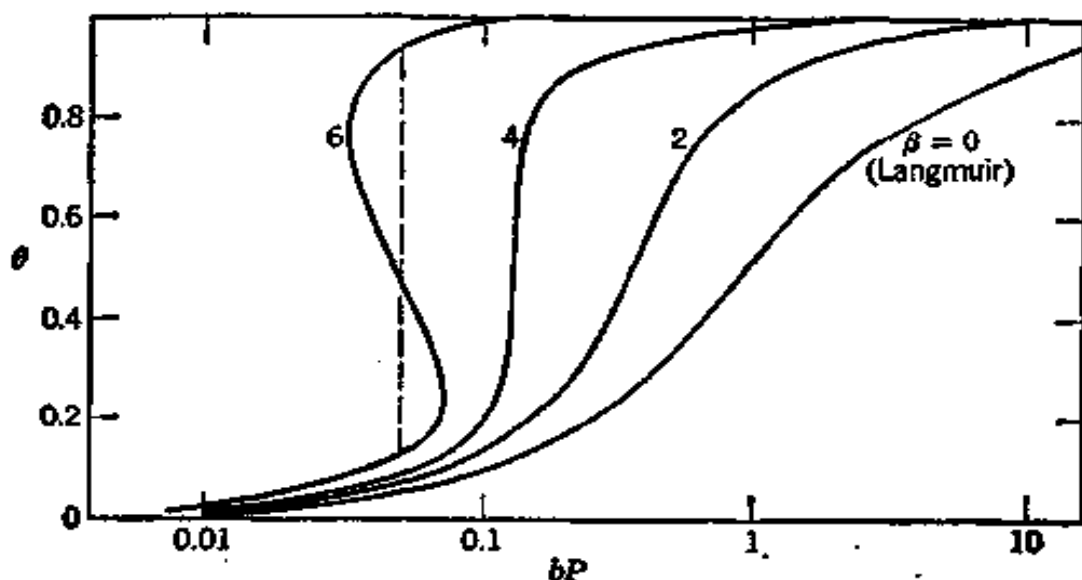


图 XIV-4 Langmuir 加侧面相互作用的等温线

量 $Z\omega$ 与吸附位置之间的距离有很大关系;若此距离足够小,则相邻吸附分子可以显示它们正常的 van der Waals 吸引力;例如,若取 $Z\omega$ 为蒸发能的 $\frac{1}{4}$ ^[13], 则对于服从 Trouton 规则的液体在其正常的沸点下, β 应为 2.5. 临界压力 P_c , 即相应于 $\beta = 4$ 时 $\theta = 0.5$ 的压力,将同时取决于 Q 和 T . 利用式 (XIV-41) 和 (XIV-42) 的定义,可将其表示为^[14]:

$$P_c/P^\circ = 1/c^2c \quad (\text{XIV-53})$$

因为 c 可用 BET 公式(见 § XIV-5) 估计出来,故上式是有用的. 曾提出过许多比上述多少细致些的侧面相互作用的处理. 例如 Kiselev 等根据他们对物理吸附的广泛研究,提出下述形式的公式:

$$K_1x = \theta/(1 - \theta) - K_1K_2\theta_2 \quad (\text{XIV-54})$$

其中 K_2 反映吸附物-吸附物相互作用的程度, $c = K_1 + K_1K_2$; 故若 K_2 为零,式 (XIV-54) 即还原为式 (XIV-42). 关于这方面更详细的情况读者可参考 Young 和 Crowell^[15] 的专著和 Honig^[17] 的文章.

E. Langmuir 公式的实验应用

多方面的吸附实验数据皆与 Langmuir 公式很好地符合,在

Brunauer^[18], Schwab, Taylor 和 Spence^[19], 以及 Young 和 Crowell^[16] 的著作中都有许多代表性的例证。一般将数据按式 (XIV-8) 的直线式作图, 从符合得最好的直线算出常数 v_m 和 b 。倘若 σ° 是已知的, 即可从式 (XIV-9) 求得比表面。但关于这一点还有点问题。实际应用时常将 σ° 取作吸附物的分子面积, 后者可从液体或固体的密度估计出来; Brunauer 等在他们研究各种气体在炭上的吸附时就是这样做的^[20]。在溶液吸附的情形中, 也常是如此实行的 (见 § IX-3)。另一方面, Langmuir 模型是围绕着吸附位概念造出来的, 而吸附位的间距应是吸附剂的特征。但是, 欲得吸附位的间距所需要的表面结构知识要比正常情况下可资利用的多得多。实际上广泛应用的基于吸附物的 σ° 值, 主要是一种不得已的权宜之计。关于 σ° 值的讨论还可见 § XIV-5B。

Langmuir 公式的真正符合暗示 v_m 和 Q 皆与温度无关, 而服从式 (XIV-8) 形式的体系常常经不起这一更严格的考验。在有些情况下, 多分子层的形成 (见后) 也是困难的一个来源; 但一般说来, 理论与实验体系不能真实细致地相符的原因还在于 Langmuir 模型本身的过于简单。但是, 较复杂的模型又会引进更多的半经验参数, 结果除了与实验符合较好之外, 好处不大。因此简单的 Langmuir 模型既保持了很大的普遍适用性, 又是许多改进 [例如式 (XIV-52)] 的出发点。

§ XIV-4 实 验 步 骤

此章的其余部分将涉及气体吸附研究中日益增加的特殊发展, 但在继续讨论这些材料之前, 先简要考虑取得气体吸附数据的一些重要实验技术看来是适宜的。Ross 和 Olivier^[21] 曾对这些方面作过详细的一般评述。

或许应用最广的技术是通过测量吸附前后气体的压力-体积关系以确定吸附量。图 XIV-5 是适用于此种目的真空系统基本装置*。通常将固

* 关于测定吸附等温线的容量法的详细实验装置、操作方法、校正手续和计算步骤等可参看顾惕人, 化学通报, 1963 (1), 8。——译者注

体粉末的吸附剂置于球管 A 中,此球管保持在所研究的吸附温度 T_1 , 在真空线路中还包括一个压力计 B 和一个量气管 C。实验时首先测定“死空间”,即三通活塞 a 以下球管 A 中的气体体积。测定前先将系统抽空,然后引入某种不被吸附的气体(如氦),其压力和体积可自压力计和量气管读得。转动活塞 a,使 A 与 C 相通,记下压力和体积读数的变化。因为死空间包括一部分在 T_1 的体积和一部分在室温 T_2 的体积,故为了确定这二部分各自的体积必须独立地进行二次上述的测定。然后将氦抽走,并在活塞 a 关闭时加入吸附物气体。加入的气体量可从压力计和量气管读数确定。再转动活塞以使 A 和 C 相通,在经过适当的平衡时间之后,再重新读数并由此计算出吸附量。图中的 D 是蒸气压力温度计,它与样品球管浸于同一浴中。Hobson^[22] 讨论了有关在极低压下工作的某些专门问题。Davis 等^[23] 描述了大学生实验的步骤。

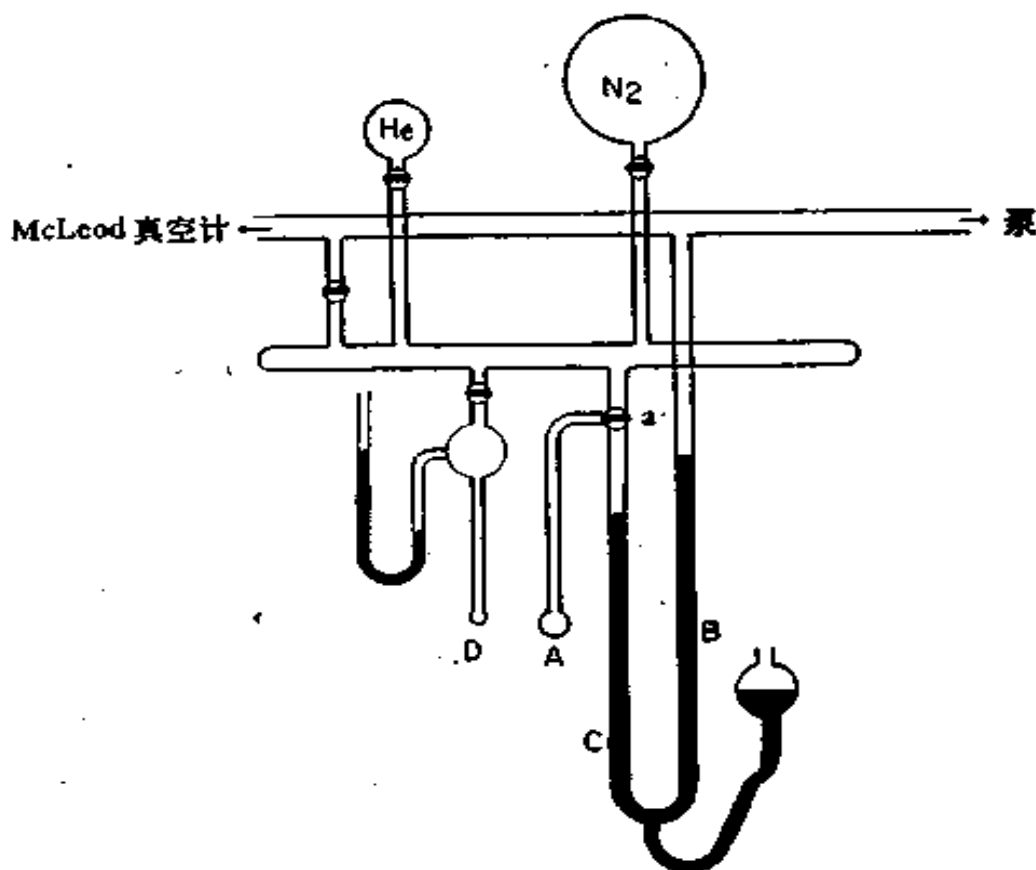


图 XIV-5 测定气体吸附的真空线路
 A 样品球管; B 和 C 量气管和压力计;
 D 蒸气压力温度计; a 三通活塞。

第二类一般的方法是 McBain^[24] 创用的,即直接称得吸附量。他采用一个灵敏的石英螺旋弹簧,但近代的设备一般采用微量天平或电功率传送器

(例如见[25])。

若总表面积很小(如几百厘米²)，此时吸附量变得如此之小以致采用正常的步骤进行测量会遇到困难*。例如让气体来到吸附剂上时，由于吸附而引起压力-体积乘积的变化变得很小，以致精确度受到损失。

一种避免此种困难的方法是使 T_1 低至一定程度，以致液体吸附物的蒸

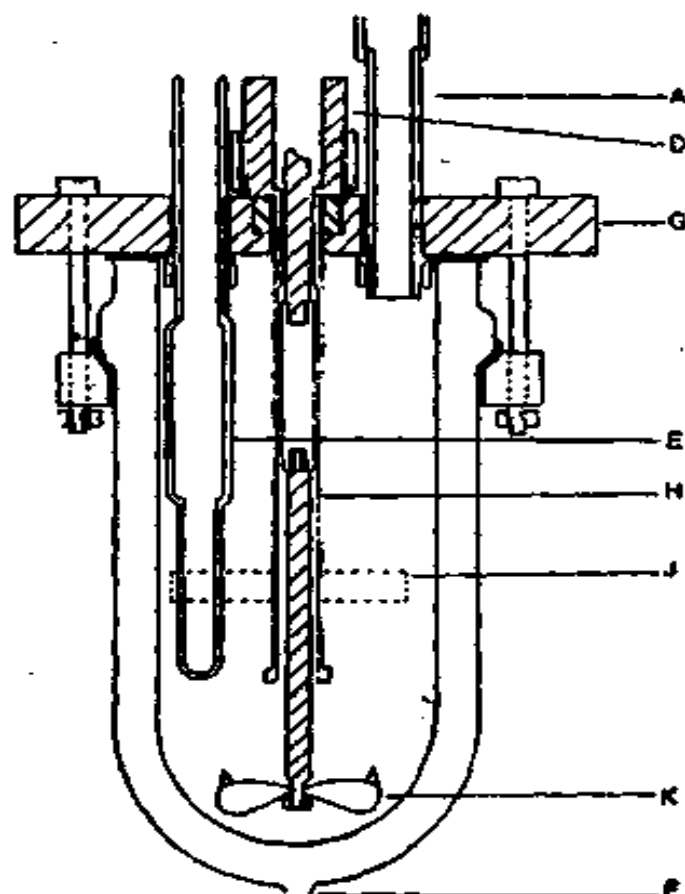


图 XIV-6 浸湿热量热计^{□□}

- A 溶剂和干燥氮的入口系统；
- B 将量热计固定在恒温槽中的支架**；
- C 加热器的四根引线 and 测定系统**；
- D 搅拌器密气封填料盒；
- E 热敏电阻袋；
- F 量热计套管抽空接口；
- G 尼龙盖；
- H 加热器支架和搅拌器导向装置；
- J 样品座；
- K 搅拌器叶片。

* 关于测定小吸附量(吸附剂的比表面低于约 1 米²/克)的实验装置、原理等可参看: 顾惕人, 科学仪器, 2, 312(1964)。——译者注

** 图中未绘出。——译者注

气压极低(例如氮在 -195°C)^[16,17]。通常在达到约十分之几的饱和压力时会形成单分子层,而不管饱和压力的绝对值多大;若 P° 很小,那么即使吸附量很小也将引起真空线路中气体的压力-体积乘积相对地大的变化。

超高真空技术现在已很普通了,特别是在与表面能谱和衍射的研究连用时是这样,在研究极干净表面上的吸附时也是如此。这一技术已成为相当专门的了,有兴趣的读者可参考文献[22]及其中所引的资料*。

吸附热是一种重要的实验量。Beebe 等^[23] 描述的量热计可直接测量接连地加入的每份吸附物蒸气所释出的热。另一方面,也可以测定事先吸附了不同量吸附物的吸附剂在此吸附物液体中的浸湿热。二值之差与二个表面覆盖度之间的积分吸附热相关(见 § VII-3B)。上页图 XIV-6 是现代量热计的一个实例^[24],关于量热计还可参考文献[30]。石英晶体发振器也可用作温度感测器^[25]。最后,也象溶液吸附的情形那样,气体吸附也可以用色谱方法测定之^[26]。

§ XIV-5 BET 和有关的等温线

吸附等温线的形状当然不全是 Langmuir 型的, Brunauer^[18] 认为有五种主要的类型,如图 XIV-7 所示。类型 I 是 Langmuir 型

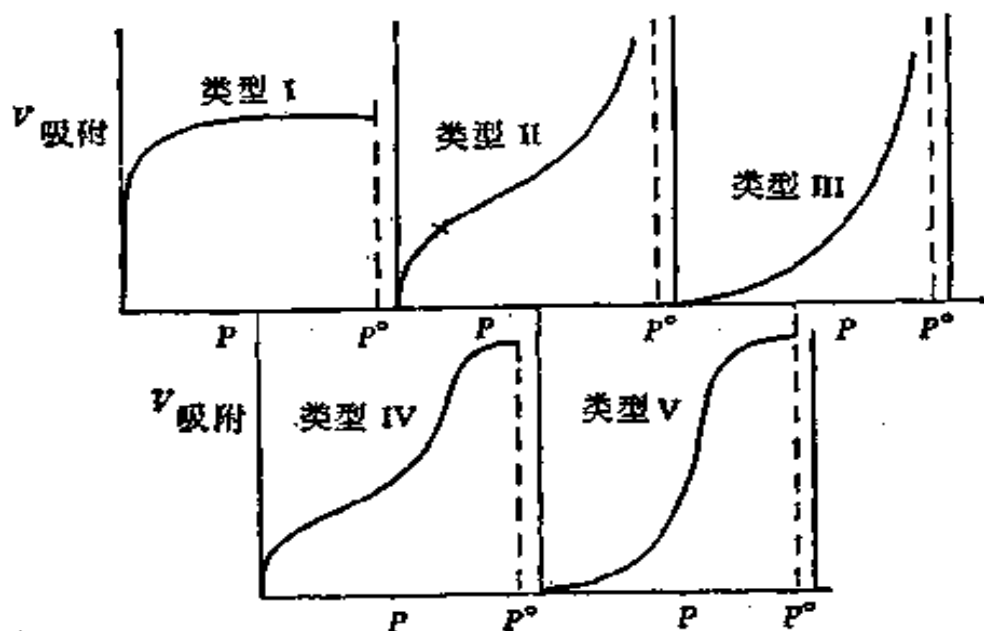
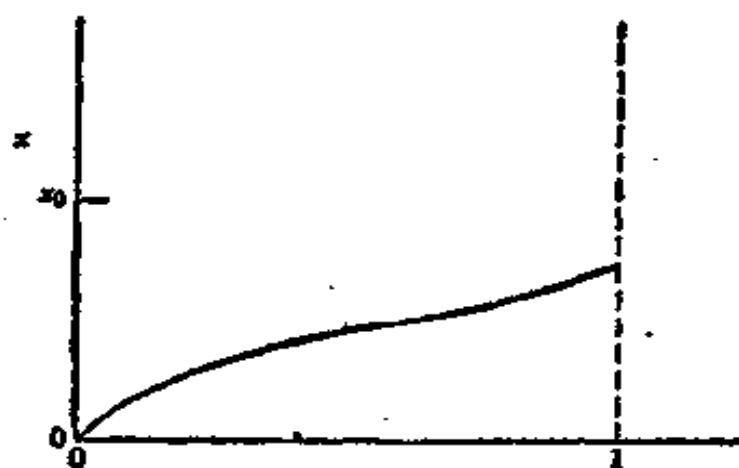
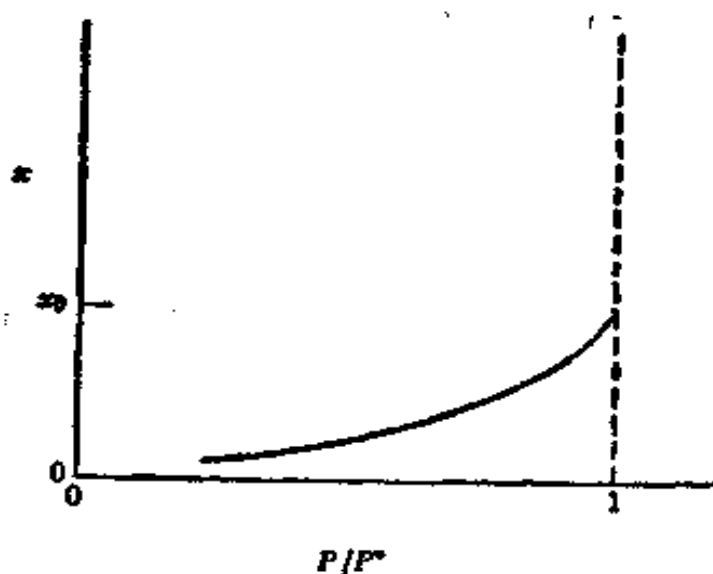


图 XIV-7 Brunauer 的五种吸附等温线类型^[18]

* 关于超高真空与吸附的关系可参看: 郭元恒, 顾惕人, 科学通报, 1965, 320; 物理通报, 1964, 337; 真空技术, 26, 145(1978)。——译者注



(a) 类型 VI



(b) 类型 VII

图 XIV-8 预期会在不湿润的吸附物-吸附剂体系中出现
的另外二种吸附等温线类型^[34]

的,其粗略的特征是单调地趋于极限吸附,此极限吸附估计相当于一完全的单分子层.类型II是在物理吸附情形下很普通的一种,并且无疑相当于形成多分子层*.多年来,实践中常以曲线的拐点B作为完成单分子层之点,并且由此法得出的表面积与用等温线

* “无疑”二字有问题,应当改为“往往是”.仅仅由等温线形状来判断吸附是单分子层还是多分子层的理由,至少是不充分的,见本章文献[4] Chap. 8. ——译者注

属于类型 I 的吸附物所得的结果很相符。类型 III 比较少,近来的例子是氮在冰上的吸附^[32],此型的特征是吸附热等于或小于吸附物的液化热。类型 IV 和 V 的等温线在达到饱和压力之前开始变平,这被认为是毛细凝结现象的反映,并且这二种类型的等温线可能有滞后效应。

上面是传统的描述,下面再依次略加注释。类型 I 等温线的水平区从未测至接近于 P° 的压力;这类等温线是压力远低于 P° 时的化学吸附的典型结果。类型 II 和 III 是逐渐地趋近于 P° 线的;对于粉末样品上的吸附可以实验测定这种性质,同时膜厚度趋向于无限这一点实际上是由于颗粒间的凝聚而引起的^[33](见 § VII-4E);但若体相液体的吸附物能润湿吸附剂,那么即使是在平表面上的吸附,也可预期会有这种行为。类型 IV 和 V 是专门指多孔性固体的。有必要至少再认识两种另外的等温线类型,如上页图 XIV-8 所示。这是在体相液体吸附物与吸附剂成有限接触角的情况下,在平表面上吸附的两种简单的可能类型^[35]。

A. BET 公式的推导

由于在物理吸附的研究中流行以高能的粉末固体为对象,因此类型 II 等温线具有很大的实际意义。Brunauer, Emmett 和 Teller^[20] 将 Langmuir 的方法推广到多分子层吸附,得出了著名的 BET 公式。下面是根据正逆速度细致平衡的传统推导方法。

基本的假设是 Langmuir 公式可应用于每一层,附加的假设是除第一层的吸附热 Q 有特殊的值外,其余各层的吸附热皆等于液体吸附物的凝聚热 Q_c 。进一步假设蒸发和凝聚只发生在暴露的表面上。这可以图 XIV-9 来说明,图中未被覆盖的表面部分为

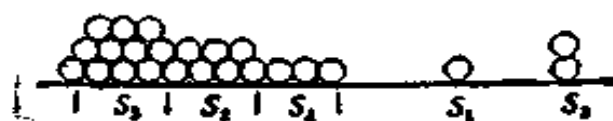


图 XIV-9 BET 模型

S_0 , 表面为单层覆盖的部分为 S_1 , 为双层覆盖的为 S_2 , 等等。平

衡的条件取为每种表面的量相对于下一种较厚的表面达到了稳定态。这样对于 S_0 , 可得:

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \quad (\text{XIV-55})$$

对所有其他各层则为:

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_i/RT} \quad (\text{XIV-56})$$

于是可得:

$$S_1 = y S_0, \quad S_2 = x S_1$$

和

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0$$

其中

$$\begin{aligned} y &= (a_1/b_1) P e^{Q_1/RT} \\ x &= (a_i/b_i) P e^{Q_i/RT} \end{aligned} \quad (\text{XIV-57})$$

和

$$c = y/x = (a_1 b_i / b_1 a_i) e^{(Q_1 - Q_i)/RT} \approx e^{(Q_1 - Q_i)/RT} \quad (\text{XIV-58})$$

然后可得:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = c S_0 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + c S_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (\text{XIV-59})$$

上式可化简为*:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx/(1-x)^2}{1 + cx/(1-x)} \quad (\text{XIV-60})$$

重排后得:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)[1 + (c-1)x]}, \quad x = P/P^0 \quad (\text{XIV-61})$$

下一步主要是将频率比项 (a_i/b_i) 取为吸附物液体-蒸气平衡的频率比, 故以式 (XIV-57) 和 (XIV-41) (其中 $b_i^0 = a_i/b_i$) 相结

* 因 $\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$, $\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$. ——译者注

合,可证明 x 等于 P/P° 。通常在用式 (XIV-58) 的近似形式解释常数 c 时,也假设 $a_1/b_1 = a_2/b_2$ 。

上面的推导是比较容易的,另外 BET 公式也可以自统计力学导出,所用方法与 Langmuir 公式的情形相似^[36,37]。

B. BET 公式的性质

BET 公式不仅弥补了对吸附等温线的解释的恼人的缺陷,而且在其出现的 1938 年它还由于提供了从吸附数据得出表面积的一般方法而受到欢迎。此式可写成下述直线式:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c-1)x}{cv_m} \quad (\text{XIV-62})$$

故若以 $x/v(1-x)$ 对 x 作图,即可自最佳直线之斜率和截距求得 v_m 和 c 。于是只要已知 σ° ,即可自式 (XIV-9) 求得比表面。在多分子层吸附的情况下,看来可合理地将 σ° 取作吸附分子(而不是吸附剂位置)的面积,其值可根据温度自固体或液体的密度求出。能给出自相一致的表面积的分子面积值(埃²/分子)为: N₂, 16.2; O₂, 14.1; Ar, 13.8; Kr, 19.5; 正-C₄H₁₀, 18.1。McClellan 和 Harnsberger^[38] 曾精密地评论了这些值和其他吸附物的面积值。上述面积值接近于从沸点温度下的液体密度所算出的值,这一点对于多分子层吸附的场合是合理的。可能有特殊的情况, Pierce 和 Ewing^[39] 认为对于石墨型的表面,控制分子有效面积的是吸附剂的晶格间距,结果 N₂ 的分子有效面积变为 20 埃²,而不是平常的 16.2 埃²。

从实验的观点, BET 公式易于应用,由此得出的表面积也合理地一致(进一步的讨论见 § XIV-8)。事实上此式已成为实际中测定表面积的标准公式,通常以氮为吸附物,温度是 77°K,且一般任何体系都得类型 II 等温线。另一方面,公式与实验相符的范围不很大,根据式 (XIV-62) 作图所得结果的直线部分典型地约在 P/P° 为 0.05 至 0.3 的范围内(如 608 页图 XIV-17 所示)。公式和实验的典型的偏差是: 低压下公式预示的吸附量偏低,高压下

则偏高。

BET 公式看来还概括了图 XIV-7 中五种等温线的前三种。例如对于 c 很大的情形, 即 $Q_1 \gg Q_2$, 公式即还原为 Langmuir 公式 (XIV-42); 若 c 很小, 结果是 III 型的等温线, 如图 XIV-10 所

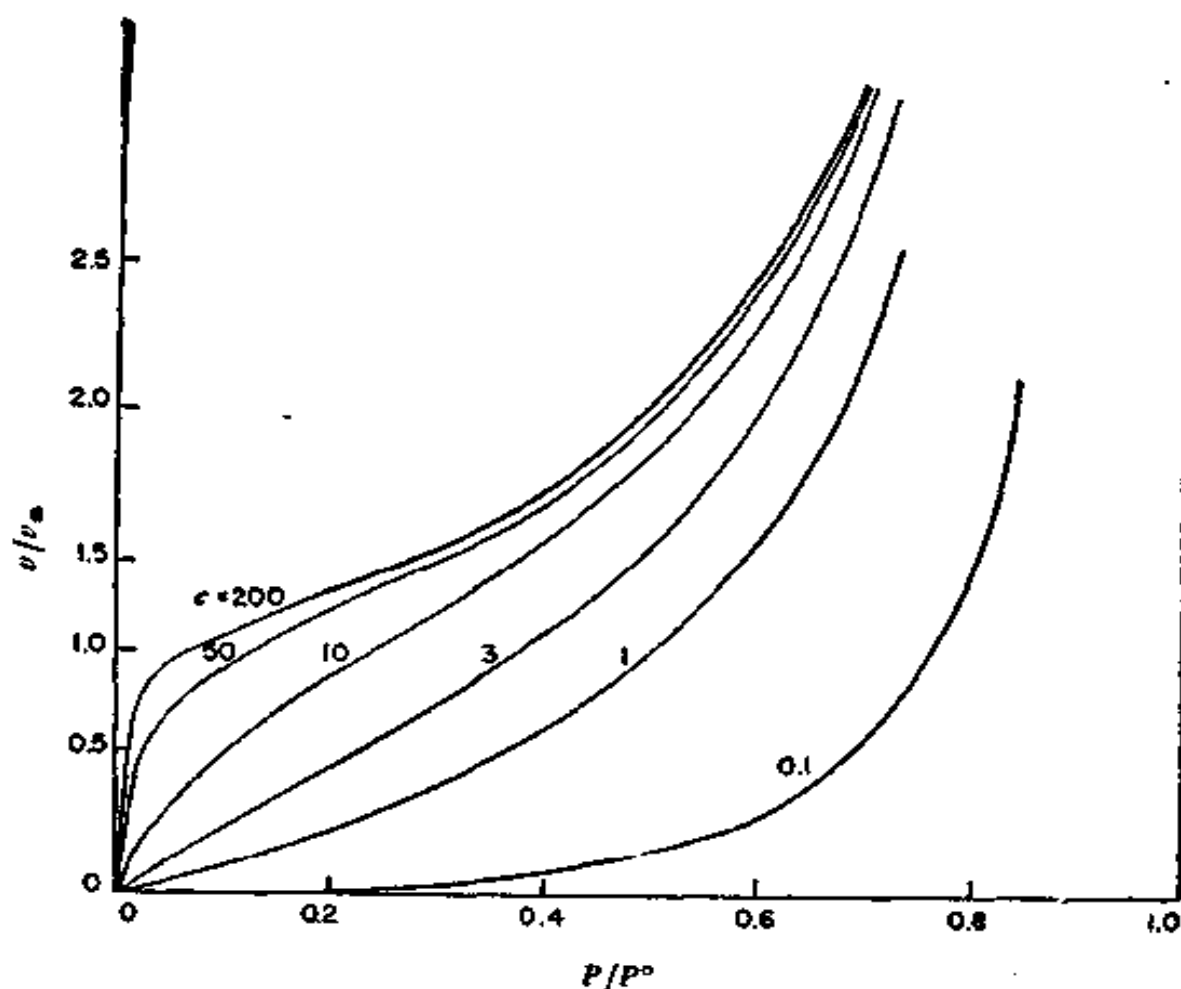


图 XIV-10 BET 等温线

示。然而对于相对惰性的气体如氮、氩等在极性表面上的吸附, c 值一般约在 100 左右, 相当于 II 型的等温线。对于这类体系, 式 (XIV-61) 的近似形式是:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{1-x} \quad (\text{XIV-63})$$

此式能在平常 BET 公式适用的范围内很好地应用, 因此可用“一

点*法估计表面积^{[40]*}。

C. BET 公式的修正

由于 BET 公式取得了很大的成就，这就促使许多人进一步考虑对其作修正，以改进其近似性，并使其能更好地符合类型 II 等温线。例如假设形成的多分子层限制于 n 层，这可能是由于涉及的毛细管是壁壁对向的结果；这一假设导致下述公式^[11]：

$$v = \frac{v_m c x}{1 - x} \frac{1 - (n + 1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c - 1)x - c x^{n+1}} \quad (\text{XIV-64})$$

自图 XIV-11 可见，选择适宜的 n 值，可使上式在 P/P° 值较大时

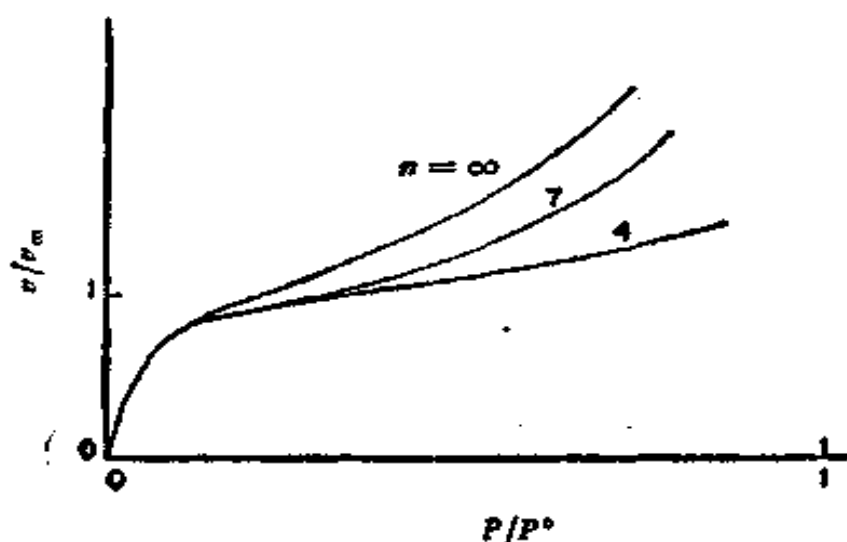


图 XIV-11 吸附限制于 n 层的 BET 等温线

预示的吸附量降低，并且一般能得出与实验符合较好的结果**。Kiselev 等^[15]曾提出一个平行于式 (XIV-54) 的公式，在侧面相互作用的参数 K_s 等于零时可还原为 BET 公式。还有其他的修正，虽能与实验较好地符合，但也引入了一个或更多的附加参数。Young 和 Crowell^[16] 以及 Gregg 和 Sing^[41] 的专著中有关于这类

* 关于气体吸附法测定固体比表面的简易装置(包括“一点”法)可参看：顾惕人，科学仪器，4，41(1966)。——译者注

** Brunauer, Deming 夫妇和 Teller 还曾考虑了毛细管中吸附层最后相遇时对吸附热的额外贡献，发展了更复杂的公式，虽然实用意义不大，但却可以解释类型 IV 和 V 的等温线。——译者注

修正的细致总结,可供参考。这里只再指出一例就够了。倘若吸附膜是不很似液的,以致 $a_i/b_i \neq b_i^0$, 其有效蒸气压将是 P^0' , 而不是 P^0 (注意 § VII-5C), 这个效应相当于将 x 乘上一个 k 因子⁽⁴²⁾。

§ XIV-6 基于吸附膜状态方程的等温线

在 § VII-3 B 中曾指出膜压力或固体表面自由能之降低可从积分 $v d \ln P$ 求出。反之,若假设吸附了的物质可以当作二维膜来处理,就象在研究液体基底上的单分子层时所发现的那样,即能有吸附等温线公式的一大新的来源。

A. 从吸附等温线得出的膜压力-面积图

按照式 (VII-12), 直接应用 Gibbs 公式给出:

$$\pi_{\text{在 } P_x} = (RT/v_0 \Sigma) \int_0^{P_x} v d \ln P \quad (\text{XIV-65})^*$$

为避免积分下限 $P \rightarrow 0$ 时 $\ln P \rightarrow -\infty$ 的困难,可采用分段积分的办法。设在压力小于 $P_1 (P_1 < P_x)$ 时可得到直线或 Henry 定律区,其 P/v 比是常数;故式 (XIV-65) 中的积分(自 $P = 0$ 至 $P = P_1$)为 v_1 。这样式 (XIV-65) 即成:

$$\pi_{\text{在 } P_x} = (RT/v_0 \Sigma) \left[\int_{P_1/v_1}^{P_x/v_x} v d \ln(P/v) + v_1 \right] (\text{XIV-66})^*$$

设若等温线直到 v_1 均为直线,则吸附量为 v_1 时**式 (XIV-66) 可

* 原文关于式 (XIV-66) 及围绕此式的一段讨论是这样的:

$$\pi_{\text{在 } P_1} = (RT/v_0 \Sigma) \int_0^{P_1} v d \ln P \quad (\text{XIV-65})$$

将式 (XIV-65) 写成下述形式,对于吸附数据的图解积分常更方便,

$$\pi_{\text{在 } P_1} = (RT/v_0 \Sigma) \left[\int_{P_1/v_1}^{P_1/v_1} v d \ln(P/v) + v_1 \right] \quad (\text{XIV-66})$$

在低压下可得到直线或 Henry 定律区,其 P/v 比是常数;因此以 v 对 $\ln(P/v)$ 作图,在偏离直线之前,积分所得面积为零。设若……”。显然是错误的,因此在翻译时作了全面的修改和增补[自式(XIV-65)至式(XIV-66)]。——译者注

** 为了确切起见,这一句是翻译时补加的。——译者注

化为:

$$\pi = \frac{RTv_1}{v_0\Sigma} = \Gamma RT \quad \text{或} \quad \pi\sigma = RT \quad (\text{XIV-67})$$

Gregg^[42a] (亦见文献 [4]) 曾总结过从吸附等温线可得出各种力-面积图。定性地说, 固体上的吸附膜与液体表面上的相似性足以说明二维状态方程可能是有用的。

B. 从二维状态方程得出的吸附等温线

固体、液体或气体有许多种状态方程, 二维的情形也是如此; 下面只考虑其中的一部分。

1. 理想气体定律。此处可应用式 (XIV-67), 并且当将导出此式之步骤反过来时可得:

$$kP = \theta \quad (\text{XIV-68})$$

因此理想气体的状态方程可导致直线或 Henry 定律的等温线。

理想气体定律的一种自然的修正应包括协体积项*:

$$\pi(\sigma - \sigma^0) = RT \quad (\text{XIV-69})$$

于是(记住 $\theta = \sigma^0/\sigma$) 可得:

$$\begin{aligned} \ln P &= \frac{1}{RT} \int \sigma d\pi \\ &= \int \frac{d\theta}{[\theta(1-\theta)^2]} \end{aligned} \quad (\text{XIV-70})$$

由此即得:

$$kP = [\theta/(1-\theta)] e^{\theta/(1-\theta)} \quad (\text{XIV-71})$$

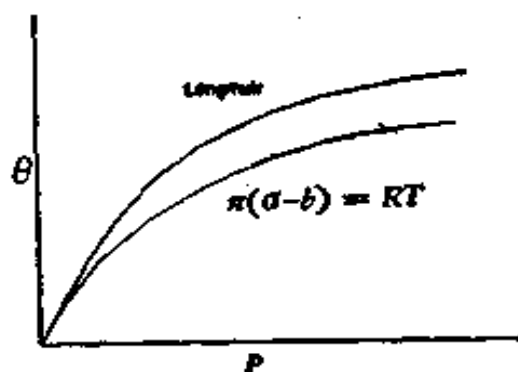


图 XIV-12 Langmuir 公式与修正的二维气体定律等温线之比较

如图 XIV-12 所说明的, 式 (XIV-71) 与 Langmuir 公式极为相似 (可参看 de Boer 的专著 [4]), 以致是否总可以实验将其区别成了问题。Volmer^[43] 得到一个相同形式的公式:

$$\ln kP = \ln \pi + \frac{b\pi}{RT} \quad (\text{XIV-72})$$

* 原文如此, 其实在此处应为协面积项。——译者注

Kemball 和 Ridcal^[44] 发现许多有机蒸气在汞上的吸附数据与此式很好地符合。

2. Van der Waals 型状态方程。 合乎逻辑的一步是采用同时包括协面积改正和引力改正的状态方程,正象 van der Waals 公式那样。de Boer^[4] 以及近来 Ross 和 Oliver^[21] 曾对此类公式给予特别重视。著者也曾较详细地探讨过能得出的吸附等温线类型^[45]。

必须记住,一般说来 van der Waals 公式的常数 a 和 b 是与体积和温度有关的;例如 Benson 和 Golding^[46] 提出的修正是:

$$\left[P + \frac{a}{V^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}} \right] [V - bV^{-\frac{1}{2}}] = RT \quad (\text{XIV-73})$$

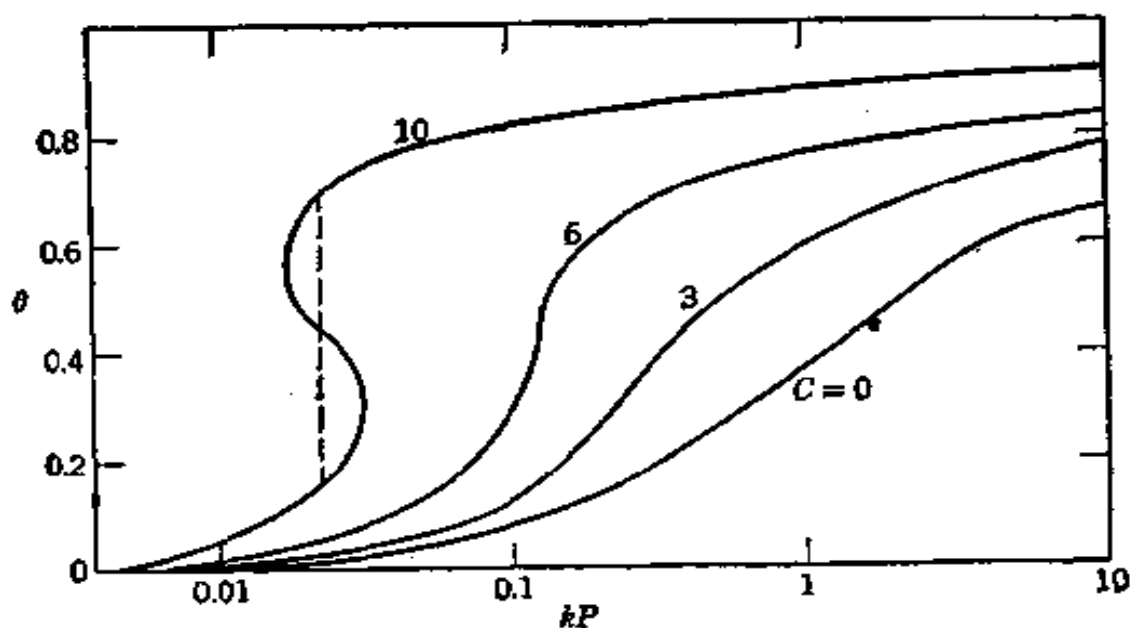


图 XIV-13 Van der Waals 状态方程的等温线

因此可以有种种修正,表 XIV-2 中列有其中的一部分及其相应的吸附等温线。所有这些修正都导致相当复杂的吸附公式,但自其中任何一个公式所引出的一簇等温线的一般外观可以图 XIV-13 来说明。图中的虚线代表特定等温线推测的实际路径并相当于从气态到液态的二维凝聚现象。注意这与图 XIV-4 所示的 Langmuir 加侧面相互作用的公式有一般的相似性。

表 XIV-2 二维状态方程及其相应的等温线

状态方程	相应的等温线
理想气体型 $\pi\sigma = RT$	$\ln kP = \ln \theta$
$\pi(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta}$
van der Waals 型 $(\pi + a/\sigma^2)(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - c\theta$
$(\pi + a/\sigma^3)(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - c\theta^2$
$(\pi + a/\sigma^3)(\sigma - \sigma^0/\sigma) = RT$	$\ln kP = \frac{1}{1-\theta} + \frac{1}{2} \ln \frac{\theta}{1-\theta} - c\theta$ ($c = 2a/\sigma^0 RT$)
Viral 型 $\pi\sigma = RT + d\pi - \beta\pi^2$	$\ln kP = \frac{\phi^2}{2\omega} + \frac{1}{2\omega}(\phi + 1)[(\phi - 1)^2 + 2\omega]^{1/2} - \ln\{(\phi - 1) + [(\phi - 1)^2 + 2\omega]^{1/2}\}$ ($\phi = 1/\theta, \omega = 2\beta RT/\alpha^2$)

上面这些公式可很好地应用于经精选的不足单分子层的吸附。例如 Ross 和 Winkler^[47] 发现 77.8°K 时氮在炭黑上的吸附，在 θ 值等于 0.1—0.5 之间时服从表 XIV-2 的第三个公式。和各种修正的 BET 公式一样，困难在于有够多的代数变化的可能性和够多的参数 (σ_m , c 和 k)，以致很难说公式与实验数据的符合能力究竟有多大意义。关于相变的可能将在 § XIV-11 中讨论，至于表面不均匀性的复杂影响将在 § XIV-14 中叙述。

3. 凝聚膜。Harkins 和 Jura^[48] 提出 II 型等温线可以式 (III-50) 的下述形式表示：

$$\pi = b - a\sigma \quad (\text{XIV-74})$$

利用 Gibbs 变换，可得：

$$\ln(P/P^0) = B - \frac{A}{v^2} \quad (\text{XIV-75})$$

其中

$$A = \frac{a\Sigma^2 v_0^2}{2RT} \quad \text{和} \quad \Sigma = kA^{1/2} \quad (\text{XIV-76})$$

按式 (XIV-75), 以 $\ln(P/P^\circ)$ 对 $1/v^2$ 作图应得直线。对许多 II 型等温线确是如此, 例如氢在二氧化钛上的吸附就是。根据经验, 对指定的吸附物, 式 (XIV-76) 中的 k 与固体的性质无关; 在 Σ 以米²/克表示时, 氮在 77°K 的 k 值为 4.06。

§ XIV-7 吸附势理论

A. Polanyi 处理

多分子层吸附的另一种处理认为固体的表面存在势场, 分子就是“落入”这种势场而被吸附的。因此吸附层就好象是围绕行星的大气, 它在固体的表面上被压缩得最紧, 随着离表面距离的增加, 密度越来越降低。这种想法虽然很早就有了, 但却直至约在 1914 年才由 Polanyi 首先赋以一定的形式——参看 Brunauer 的专著[18]。如图 XIV-14 所示, 可将等势面在表面区横截面图中画为线。每一组等势面之间的空间相应于一定的体积, 因此在势 ϵ 和体积 ϕ 之间有某种关系。

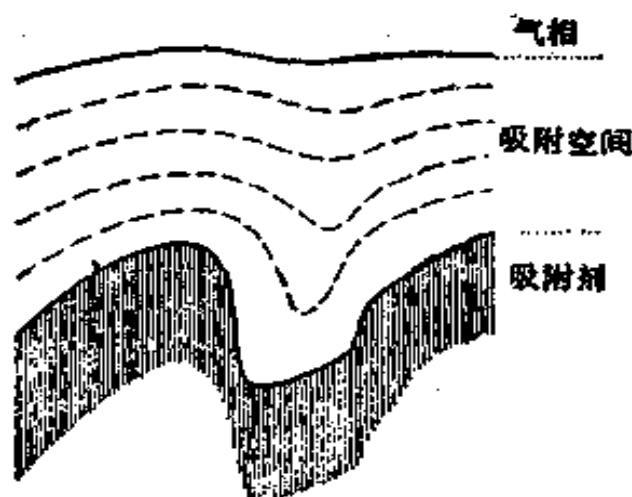


图 XIV-14 等势的轮廓^[18]

设考虑一气体与表面成吸附平衡, 此时将少量吸附物从一区转移至另一区必无净自由能变化。因势 ϵ_x 代表吸附力将吸附物自气相带到离表面 x 距离时所作之功, 故必有因压缩而引起的吸附物自由能之增加作为补偿。于是:

$$e_x = \int_{p_g}^{p_x} V dp \quad (\text{XIV-77})$$

存在的吸附物之质量为:

$$w = \Sigma \int_0^{\infty} (\rho_x - \rho_g) dx \quad (\text{XIV-78})$$

若知吸附物的状态方程, 即可求得所需要的密度 ρ 和压力之间的关系. 自这些公式即可将任一等温线转变为所谓的特性曲线, 即 e 对 ϕ 图, 或转变为 ρ 对 ϕ 图. 后者的图解示例见图 XIV-15, 说

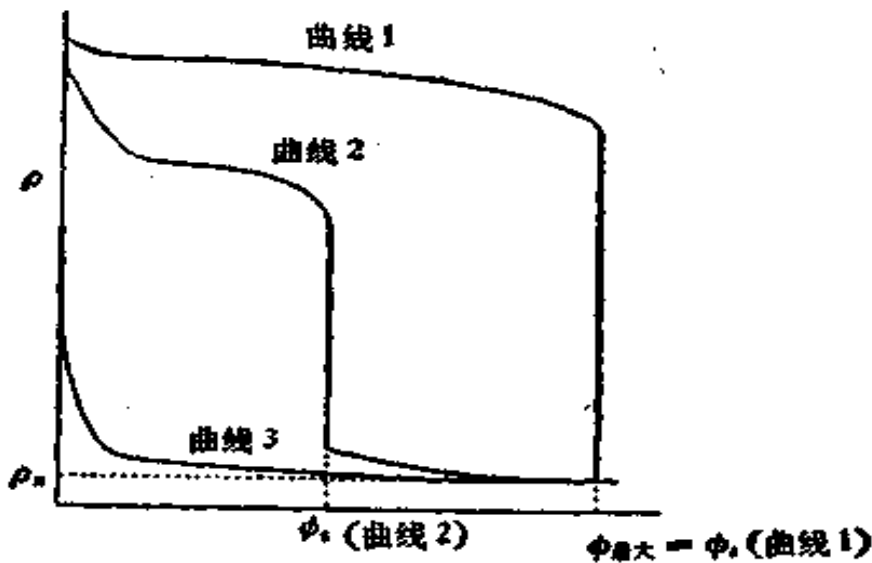


图 XIV-15 根据吸附势理论在吸附相中密度的变化^[10]

明在高温下吸附物保持为气体, 并只在势场中才被压缩; 但在较低温度时, 吸附物的压力将达到 P^0 , 并凝聚成液体.

这一处理本质上是热力学的, 它并未暗示 $e(\phi)$ 函数的任何特殊形式, 也未提供测定 Σ 的方法. 然而, 函数 $e(\phi)$ 应与温度无关, 也就是说对于指定的体系所有等温线应给出同一特征函数. 在许多场合下看来是如此. 例如 McGavack 和 Patrick^[49] 发现在 193—373° K 之间的八个温度下硅胶吸附二氧化硫的结果皆落在同一特性曲线上, 如图 XIV-16 所示. 这一处理也适用于单分子层

* 曲线 1, 远低于临界温度, 压力近于饱和; 曲线 3, 远高于临界温度; 曲线 2, 温度介于曲线 1 与 3 之间^[10]. ——译者注

以下的范围,在这种情况下 σ 实际上是 θ 而不是 ϕ 的函数,也就是说,此时处理的是不均匀表面。其结果是对于不均匀表面的位置能量分布的计算相当于得到表面的特性曲线(见 § XIV-14)。

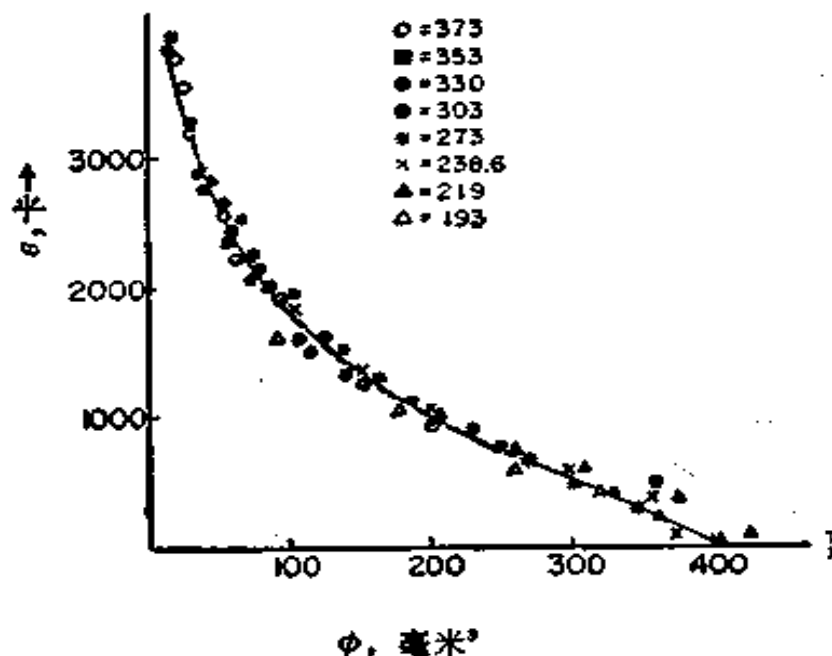


图 XIV-16 硅胶吸附二氧化硫的特性曲线^[49]

在多层吸附的情况下,看来可合理地设想发生了凝聚,形成了液膜(如图 XIV-15 的曲线 1 或 2 的情形)。若假设吸附量完全是这种膜的贡献,且液体的可压缩性可以忽略,则膜的厚度与 v 的关系是:

$$v = \frac{\sum x v_0}{V_1} \quad (\text{XIV-79})$$

其中 V_1 是液体的克分子体积,在 x 处恰好足以引起凝聚的势为:

$$\sigma_x = \frac{RT \ln P^0}{P_g} \quad (\text{XIV-80})$$

其中 P_g 是与吸附膜成平衡的蒸气压。此时特性曲线就是 $RT \ln P^0 / P_g$ 对 x (或对 v , 倘若 Σ 是未知的)的曲线。Dubinin 等^[50] 提出 x 和 σ_x 之间的下述经验关系:

$$x = x_0 \exp(-b\sigma^2) \quad (\text{XIV-81})$$

并利用此式作了许多应用;对于多孔性固体,式中的 x_0 取作孔体

积, x 是在指定 P^0/P_g 值时的吸附体积。对于叫作 Dubinin-Radushkevich 公式的式 (XIV-81) 的变种可参看文献[51]。

B. 势理论和二维膜理论之间的相应关系

在吸附势的处理与表面或膜压力的概念之间存在着有意思的相应关系。按式 (XIV-78), 三维压力 P 随离表面的距离之变化与 $\epsilon(x)$ 和吸附物的三维状态方程有关。另一方面, 式 (II-43) 在这里变成:

$$\pi = \int_0^{\infty} (P - P_g) dx \quad (\text{XIV-82})$$

因 $P(x)$ 是已知的, 故对每一 P_g 可得出一相应的 π 值。

一个有意义的特殊情况就是方井势 (square-well potential), 其 ϵ 值在 x_0 之前是 ϵ_0 , 在 x_0 之后是零。在井内压力为 P^0 , 井外则为 P_g , 故

$$\pi = (P^0 - P_g)x_0 \cong P^0 x_0 \quad (\text{XIV-83})$$

其中 P^0 为式 (XIV-78) 和吸附物的状态方程所决定。又 σ 等于 V/x_0 。倘若三维状态方程是某一函数 $V = f(P)$, 则二维状态方程将是同一函数, 即 $x_0\sigma = f(\pi/x_0)$ 。因此若 $f(P)$ 为 van der Waals 公式:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (\text{XIV-84})$$

则自 Gibbs 公式算出的膜压力将按下述关系随 σ 而变:

$$(\pi + a/x_0^2\sigma^2)(\sigma - b/x_0) = RT \quad (\text{XIV-85})$$

故可预期吸附膜的临界温度与体相状态的一样。然而, 如果吸附物分子真是限制在表面上移动, 而不是处于基本上仍然是三维的薄层中的话, 则根据 de Boer^[42] 的分析表明二维 van der Waals 气体的临界温度应为正常值的一半。另外, 方井势的处理当然并未考虑表面取向和极化效应对于吸附物状态方程的影响, 这种影响可使吸附物质的状态方程和体相吸附物的不同。

C. 基于势随距离变化之假设的等温线

自以上可知单分子层处理可以认为是方井情况下的势理论, 合乎逻辑的下一步是考虑势井的其他形状。对于特别有意义的多层吸附的情形, 一个合理的假设是固体和吸附物之间的主要相互作用是色散型的; 因此对于固体平表面, 势应随距离的三次方的倒数而下降(见 § VI-3A)。为避免在表面上的势成为无限大, 势函数可写成:

$$\epsilon(x) = \frac{\epsilon_0}{(a+x)^3} \quad (\text{XIV-86})$$

其中 a 是与分子半径同数量级的距离*。

将式 (XIV-81) 和 (XIV-86) 结合, 可得:

$$RT \ln(P^0/P) = \frac{\epsilon_0}{(a+x)^3} \quad (\text{XIV-87})$$

其中 P 是气体压力, 为了清楚起见取消了下标符号 g 。解 x 并代入式 (XIV-80), 即得

$$v = -\alpha + \beta\omega^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{XIV-88})$$

其中

$$\alpha = av_0\Sigma/V_1, \beta = (v_0\Sigma/V_1) (\epsilon_0/RT)^{\frac{1}{3}}, \omega = \ln(P^0/P)$$

因此物理的模型是凝聚在立方倒数势场中的液膜, 其厚度随 P 趋于 P^0 而增至无限大。

结果证明式 (XIV-88) 与 II 型吸附等温线符合得很好——一般比 BET 公式好。并且势函数的确切形式并不要求很严; 倘若采用平方倒数的依赖关系, 所得结果的符合情况与采用立方倒数定律的结果同样地好, 此时的公式与式 (XIV-76) 相似。这是根据很不相同的模型却可导出很相似的公式的又一例证。

追溯起来, 一般的处理是 Frenkel^[53] 最早提出的, 嗣后又经 Halsey^[54], Hill^[55], McMillan 和 Teller^[56] 细心研究。 $a=0$ 时, 式 (XIV-88) 成下述形式:

$$(v/v_m)^n = \frac{A}{\ln(P^0/P)}, \quad A = \frac{\epsilon_0}{x_m^n RT} \quad (\text{XIV-89})$$

其中 x_m 是在单分子层饱和点时的膜厚度。此式常叫作 Frenkel-Halsey-Hill 公式。在这一形式中, $\epsilon = \epsilon_0/r^n$ 中的指数 n 可当作一个经验参数。Halsey^[54] 曾对多种体系的 n 值列了表, 通常

* 式 (XIV-86) 所根据的假设是固体是连续的, 但实际上对于晶体表面上多层吸附的头几层中的分子而言这是一个很拙劣的近似。又常数 ϵ_0 写为 $(\epsilon_{0,SL} - \epsilon_{0,LL})$ 较好^[57], 其中各个相互作用常数具有式 (VI-24) 给出的形式, 即 $\epsilon_{0,SL} = (\pi/6)n_s A_{SL}$, $\epsilon_{0,LL} = (\pi/6)n_L A_{LL}$ 。

n 在 2—3 之间。Pierce^[57] 发现氮的 $n = 2.75$ ，基本上与固体无关。

就象对 BET 公式那样，对于式 (XIV-88) 或 (XIV-89) 也提出了若干修正，但同时增加了复杂性和经验参数。Greenliet 和 Halsey^[58] 提出：

$$P = bn \exp\left(\frac{c}{b}\right) + P^\circ \exp[-a(v/v_m)^{-3}] \quad (\text{XIV-90})$$

其中 c 是负的常数， a 和 b 是正的常数， n 是吸附的气体量， v 和 v_m 的意义如前。在低压下式 (XIV-90) 接近于要求的 Henry 定律形式(见 §XIV-10)，同时在高压极限下又可避免 BET 的困难(见 §XIV-13A)。有意思的是它还能给出图 VII-15 中的等温线类型。Adamson^[59] 提出下式：

$$kT \ln(P^\circ/P) = g/x^3 + \epsilon_0 e^{-ax} - \beta e^{-ax} \quad (\text{XIV-91})$$

右边第一项是普通的立方倒数定律，第二项是膜厚度适中时经验上较重要的形式(同时也与极化模型一致，见 §XIV-7D)，最后一项考虑了相对于体相液体吸附物而言吸附膜中的结构微扰。此式在将吸附等温线与接触角性质(见 §VII-5C) 联系起来时有用。Roy 和 Halsey^[40] 曾用过类似的公式；更早些时候，Halsey^[61] 考虑到表面不均匀性，假定式 (XIV-89) 中的 ϵ_0 值有某种分布。Dubinin 的公式 (XIV-82) 已经提到过了；Bonnetain 等^[62] 曾用过其另一种改变形式。

D. 极化模型

1929 年 de Boer 和 Zwikker^[63] 提出了另一种有意义的表示 $\epsilon(x)$ 的方法。他们认为非极性分子的吸附可以解释如下。假设由于极性吸附剂表面的诱导，使第一层的吸附分子产生了偶极矩，成了偶极子，第一层的偶极子又使第二层的分子诱导成了偶极子，如此继续下去。如 §VI-3C 中所表明的，这一处理可导致：

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 e^{-ax} \quad (\text{XIV-92})$$

将其与式 (XIV-79) 和 (XIV-80)* 结合，给出：

$$RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P} \right) = \epsilon_0 e^{-ax} \quad (\text{XIV-93})$$

* 原文是式 (XIV-80) 和 (XIV-81)，已改正。——译者注

或

$$\ln \ln (P^{\circ}/P) = \ln \frac{\epsilon_0}{RT} - \frac{qV_1}{v_0 \Sigma} \quad (\text{XIV-94})$$

因此以 $\log \log (P^{\circ}/P)$ 对 v 作图应得直线, 同时式 (XIV-94) 的确很成功*。

极化理论曾遭到 Brunauer^[18] 的严肃批评, 他的根据是诱导效应不够大; 而极化理论也多为人所不顾。近来有些迹象指示这种忽视可能是错误的。Bewig 和 Zisman^[64] 发现正己烷吸附在多种金属上能引起表面电势差 ΔV 的很大变化, 这意味着存在着大的诱导偶极矩, 约为 0.3 德拜 (D)。根据估计的极化率, 可算得表面电场约需 10^7 伏/厘米。与此相似, 稀有气体吸附在金属上能使 ΔV 产生相当大的变化^[65]。特别是 Pritchard^[66] 研究 -183°C 时氩吸附在铜、镍、金和铂上, 发现 ΔV 值为 0.2 至 0.8 伏; 而且以 ΔV 对 v 作图所得曲线的斜率急剧下降之处看来与单分子层饱和值一致。Benson 和 King^[67] 提出惰性气体在氧化铝上的吸附大都是通过强的局部静电场引起的吸附物的极化所致。又石墨化的表面看来具有强的表面电场, 这是因为负的 π 电子云和正的碳原子之间有电荷的分离作用。近来又进一步积累了一些证据。在 §XIII-4 中曾指出过各种光谱的证据指明吸附品种有相当的极化。在 §XIV-10 中的资料支持了下述结论: 即便是在分子的固体上, 吸附物的吸附能也只是一部分是色散力引起的; 再者, 当吸附剂覆盖有惰性的预先吸附的膜作为居间层时, 吸附剂的势场近于指数地衰减。由此可以证明对于头几层的吸附, 静电极化作用[式 (VI-38)] 和色散力同样地重要是很普通的。

在此章所说的多层吸附是指粗略地在 BET 的 P/P° 值范围内的吸附, 或 v/v_m 至多为 3 (当 $P/P^{\circ} \rightarrow 1$ 时形成深厚的多层的问题曾在 §VII-5 B 中考虑过了)。因此理论上的问题主要是估计

* 关于 Polanyi 吸附势理论与 de Boer-Zwicker 公式 (XIV-94) 的关系可参看: 顾惕人, 科学通报, 23, 266(1978)。——译者注

在第二层和第三层中诱导偶极子的相互作用，同时在计算中将分子考虑成点球实际并不好。在 §VI-3 C 中，为防止这一困难所取的方法是经验地将式 (XIV-92) 中的 a 写成：

$$a = -\frac{1}{d_0} \ln \left(\frac{\alpha}{d^3} \right)^2 \quad (\text{XIV-95})$$

其中 d 可以小于分子直径 d_0 ，在这种情况下式 (XIV-94) 取下述形式：

$$\ln \ln \left(\frac{P^0}{P} \right) = \ln \left(\frac{\sigma_0}{RT} \right) - \left[\ln \left(\frac{d^3}{\alpha} \right)^2 \right] \frac{v}{v_m} \quad (\text{XIV-96})$$

若将式 (XIV-96) 应用于 II 型等温线，如 CO 或 N₂ 在二氧化硅“C”^[64] 或 N₂ 在 KCl^[65] 上的吸附， α/d^3 结果约为 0.4，由此可知 d 约为原子的半径^[66]。

$\epsilon(x)$ 的极化处理暗示了在多分子层中应存在有远比色散作用强得多的定向效应，而且它们的结构与正常液体相比可以有可观的微扰。如在 §VII-5 中曾见到的那样，这种微扰对于接触角现象的解释是必不可少的。当然，严格而论，这是一个极为困难的问题。Hill 在 1952 年^[55] 曾指出，即便是对于单原子的液体，当时也没有满意的液体理论，因此欲以电势和色散势相结合对液体作详细的处理还是很遥远的事。虽然这方面已有了些进展，但仍然是一个极困难的问题^[67]。

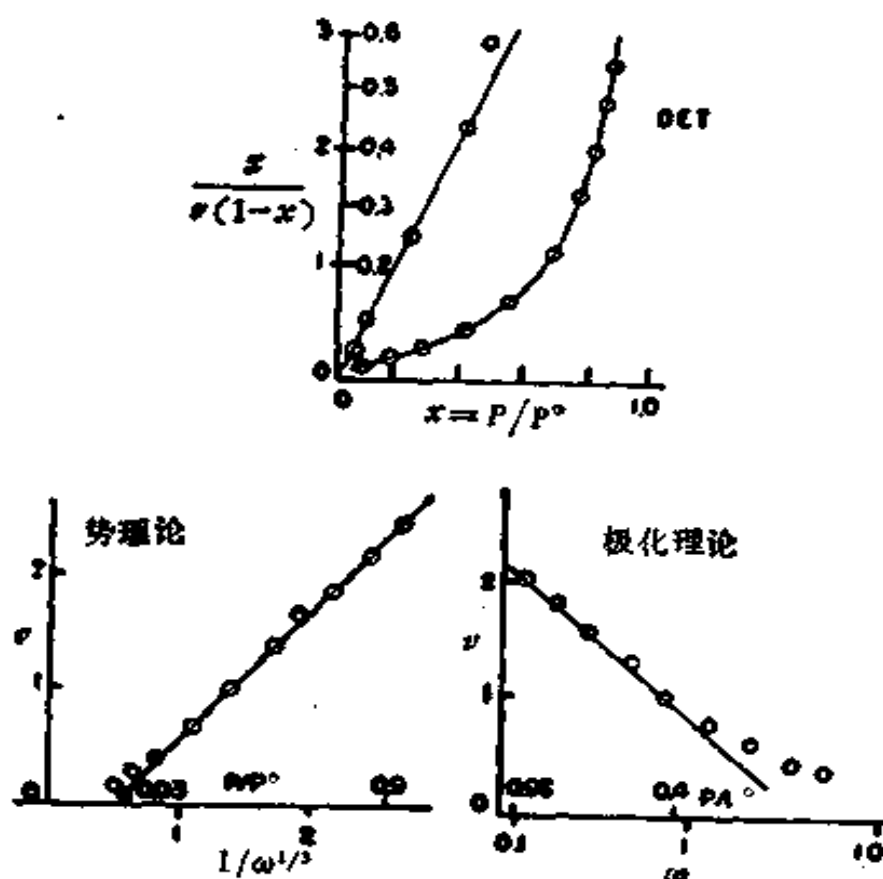
§ XIV-8 比较得自各种多层模型的表面积

前面曾反复强调过一个等温线公式与实验数据相符不是理论可靠性的充分的检验(但其实用性则是另一回事)。为了进一步强调这一点，我们在图 XIV-17 中按三个公式*处理 79°K 的氯化钾粉末吸附氮的等温线数据^{[70]**}，各公式皆与实验满意地符合。对简单气体如氮、氧、氩等，BET 公式一般适用的范围约在 P/P^0 值

* 原文为“…四个公式…”，已改正。——译者注

** 原文为[63]，已改正。——译者注

为 0.05 至 0.3 之间；势理论[式 (XIV-88)] 的适用范围在 0.1 至 0.8；极化公式 (XIV-96) 的适用范围与此相似，但很少有在各种模型之间做出选择的；这部分地由于传统和闻名，同时部分地因为如此明晰地引入了 ν_m ，因此事实上 BET 公式几乎是唯一使用的。



图XIV-17 79°K 时氮在氯化钾上的吸附，按各种公式作图
(数据引自文献 [70])。

看来较严格的考验是用指定的公式去求各种固体的面积比，以确定此比值是否与吸附物的性质无关。表 XIV-3 中所总结的数据是从文献中选出的，主要是因为这些文献的作者都是用二种或二种以上的固体吸附二种或二种以上的吸附物以求出面积的。自表可见采用不同的吸附物时，BET 公式给出的面积比可在 10*—15% 范围内变化；Harkins-Jura 公式的效果稍好些**，各种形式的

* 原文如此，根据表中数据似应为 4。——译者注

** 原文如此，但由表中数据看，并非如此——译者注

表 XIV-3

气体	温度 (°K)	面积比 ^a				特征等温线
		BET	HJ	吸附势理论 ^b	极化理论 ^c	
蛋白脎的 $\Sigma^d/KCl-2$ 的 Σ						
O ₂	90	4.0	5.2	5.5	5.3	5.2
Ar	90	4.0	7.0	5.7	5.6	6.7
N ₂	78	<u>5.3</u>	<u>5.6</u>	<u>5.7</u>	<u>4.4</u>	<u>5.4</u>
		4.4	5.9	5.6	5.1	5.8
		±15%	±12%	±2%	±6%	±10%
TiO ₂ 的 $\Sigma/KCl-2$ 的 Σ						
O ₂	78	5.2	8.8	8.1	6.7	8.1
N ₂	78	<u>6.4</u>	<u>6.8</u>	<u>7.9</u>	<u>6.7</u>	<u>7.1</u>
		5.8	7.8	8.0	6.7	7.6
		±10%	±13%	±1%	±0%	±7%
Si(C) 的 $\Sigma/Sterling\ S450$ 的 Σ^*						
CO	78	3.0	3.1	2.9	2.7	3.0
N ₂	78	2.9	3.2	2.6	2.8	3.0
C ₂ H ₂ Cl	195	<u>2.7</u>	<u>2.4</u>	<u>3.2</u>	<u>2.5</u>	<u>2.4</u>
		2.9	2.9	2.9	2.7	2.8
		±4%	±11%	±7%	±4%	±9%

^a 数据来源如下: 蛋白脎^[11]; KCl^[10]; TiO₂^[11]; Si(C) 和 Sterling S450^[11].

^b 式 (XIV-88).

^c 式 (XIV-96).

^d 这是一种冷冻干燥蛋白质.

势理论也是如此, 无论是立方倒数或极化势、或是作为特征等温线都是这样. 注意 BET 公式得出的面积比与另外四种方法得出的显然不同; 这可能反映了一个事实, 即 BET 公式和实验相符的区域与其他模型的相比是在较低的 P/P° 范围**. 关于各种模型的相对价值在 §XIV-13 中还要较详细地讨论.

* Sterling S450 是一种经 450°C 脱气的炭黑. ——译者注

** 测定比表面的关键区是 $\theta = 0.5-1.5$, 约相当于 $P/P^\circ = 0.05-0.35$ 范围, 也正是 BET 公式的适用范围, 这是 BET 法测定比表面所以成功的一个原因. 从与实验数据相符的压力范围而言, 有许多公式比 BET 公式更好; 但自测定比表面的角度来看, BET 法仍是现时最好的. ——译者注

§ XIV-9 特征等温线和有关概念

按不同公式作图在取得相对一致结果方面的成功，暗示除了通过 Σ 的变化作修正外，等温线在多层区中的形状倾向于呈现吸附物的特性，而与固体的性质无关*。这种看法可以考验如下。

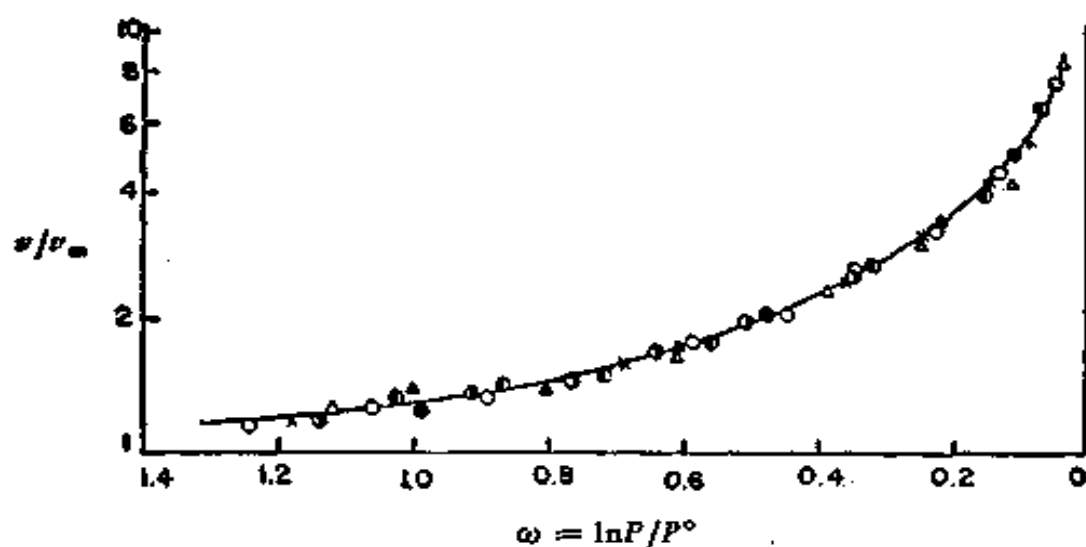


图 XIV-18 78°K 时氮在多种固体上的特征等温线

○ KCl-1^[70]; △ 蛋白脲 61^[71]; ● 牛
白脲 68^[71]; × 二氧化钛[引自 W. D. Harkins
and G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 919
(1944)]; ⊙ Graphon^[76]; ▲** 蛋白脲
59^[71]; ● 聚乙烯[引自 A. C. Zettlemyer,
A. Chand, and E. Gamble, *J. Amer. Chem.
Soc.*, **72**, 2752(1950)].

以 $\log v$ 对 P/P^0 的某任意函数作图，若上述看法是正确的，那么对于指定吸附物在各种固体上的等温线除了垂直的位移之外应当是一样的。如此书的 1960 年第一版^[74]所指出的这一预言，其结果惊人地好。图 XIV-18 表明许多氮吸附等温线都重叠在一起。每种

* 译者曾发现在固-液界面的吸附中也有类似现象，参看：顾惕人，科学通报，**23**，266(1978)。——译者注

** 原文是△，已改正。——译者注

吸附剂*都给出同样的等温线形状，其差别在实验误差范围之内。倘若选择 v_m 的最佳值以垂直地调节每一等温线，则可使 P/P° 在 0.3—0.95 范围内的全部数据皆落在一根曲线上。约在 P/P° 低于 0.3 时，曲线之间的差别变大了，据推测这是各种固体的个性产生了影响的结果。较早时期，Pierce^[57]，Halász 和 Schay^[75] 以及 Dubinin^[50] 亦曾作过有些类似的观测**。

图 XIV-18 的曲线实质上是 Polanyi 理论的特性曲线，但自所作之图的形式看来，把它叫作特征等温线可能更好些。进一步，根据 Polanyi 理论，对于指定的吸附物，若以 $RT \ln(P/P^\circ)$ 代替 $\ln(P/P^\circ)$ 作横坐标，则不同温度所得曲线形状近于不变。这样作图得出的曲线可叫作特征吸附曲线。

上述这种情况的存在(对于非孔性固体)，解释了为何前面所说的和以表 XIV-3 中的数据为例证的面积比的考验，能有如此好的效果。根本地是，在多层区中与实验数据相符的任何等温线必须含有一个与表面积成正比的参数。事实上，这一结果解释了“B”点法 (§XIV-5) 和其他单点法所以成功的原因，因为对于在特征等温线区中的任何 P/P° 值，实验测定的 v 与固体的表面积只差一个与固体性质无关的比例常数。

de Boer 等^[77,78] 曾精心研究了特征等温线的概念。若采用从与一个标准体系相符的 BET 公式得出的 v_m 作为参考，并假设了吸附膜的密度，就可以将 v/v_m 转变为膜厚度 t 。于是对于指定吸附物的特征等温线就可以 t 对 P/P° 作图。对于任何新体系，不同 P/P° 值时的 t 可从标准 t -曲线读出， v 可从新等温线读出。表 XIV-4 给出了 de Boer 等的 t 值。倘若实验的等温线与参考特征等温线的形状一样，则以 t 对 v 作图应得直线，直线的斜率给出 Σ ：

$$\Sigma = 15.47 \frac{v}{t} \quad (\text{XIV-97})$$

* 原文是吸附物，疑有误，已改正。——译者注

** 比上述诸家更早得出这类结果的是：P. H. Emmett and T. Dewitt, *Ind Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 28(1941)。——译者注

表 XIV-4 78°K 时 N₂ 的 t 数据^a

P/P°	t (埃)	P/P°	t (埃)	P/P°	t (埃)	P/P°	t (埃)
0.08	3.51	0.32	5.14	0.56	6.99	0.80	10.57
0.10	3.68	0.34	5.27	0.58	7.17	0.82	11.17
0.12	3.83	0.36	5.41	0.60	7.36	0.84	11.89
0.14	3.97	0.38	5.56	0.62	7.56	0.86	12.75
0.16	4.10	0.40	5.71	0.64	7.77	0.88	13.82
0.18	4.23	0.42	5.86	0.66	8.02	0.90	14.94
0.20	4.36	0.44	6.02	0.68	8.26	0.92	16.0 ^b
0.22	4.49	0.46	6.18	0.70	8.57	0.94	17.5 ^b
0.24	4.62	0.48	6.34	0.72	8.91	0.96	19.8 ^b
0.26	4.75	0.50	6.50	0.74	9.27	0.98	22.9 ^b
0.28	4.88	0.52	6.66	0.76	9.65		
0.30	5.01	0.54	6.82	0.78	10.07		

^a 引自文献[77].

^b 这些是外推值,无疑包含了颗粒间的凝聚作用的重要贡献.

其中 Σ 的单位是米²/克, v 是厘米³ STP/克, t 是埃. Sing⁽⁷⁸⁾ (亦见 [41]) 曾评论过文献中有关特征等温线的这类应用. 为了避免参考 BET 公式,他提出用 v/v_x 代替 t , 此处 v_x 是在 $P/P^\circ = 0.4$ 时的吸附量.

回到前面的讨论,对于每个吸附物存在一个特征等温线这个结果在下述意义上是有促进作用的,即看来,兴趣主要在于相对表面积值的研究者能根据方便来选择等温线公式,而对其基础是否正确不必过分担心. 另一方面,我们愿意知道有无任何能诊断一个等温线模型正确性的实验上的区别点. 这样的评价只可能在某种程度上做到,有关内容将在 §XIV-13 中再讨论.

§XIV-10 应用于不到单分子层吸附的势理论

应用短程吸附剂-吸附物相互作用势的明确表式于吸附能和自由能的计算,是一个得到较多发展的领域. 势函数可以具有式 (V-10) 的类型,即:

$$e(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (\text{XIV-98})$$

另一方面,也可应用指数的排斥项:

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + B e^{-Cr} \quad (\text{XIV-99})$$

对于液体或固体,式中的常数可从内聚能和压缩系数的数据估算出;对于蒸气,可从气体的非理想性估得。图 XIV-19 示出一些典型的结果^[79]。

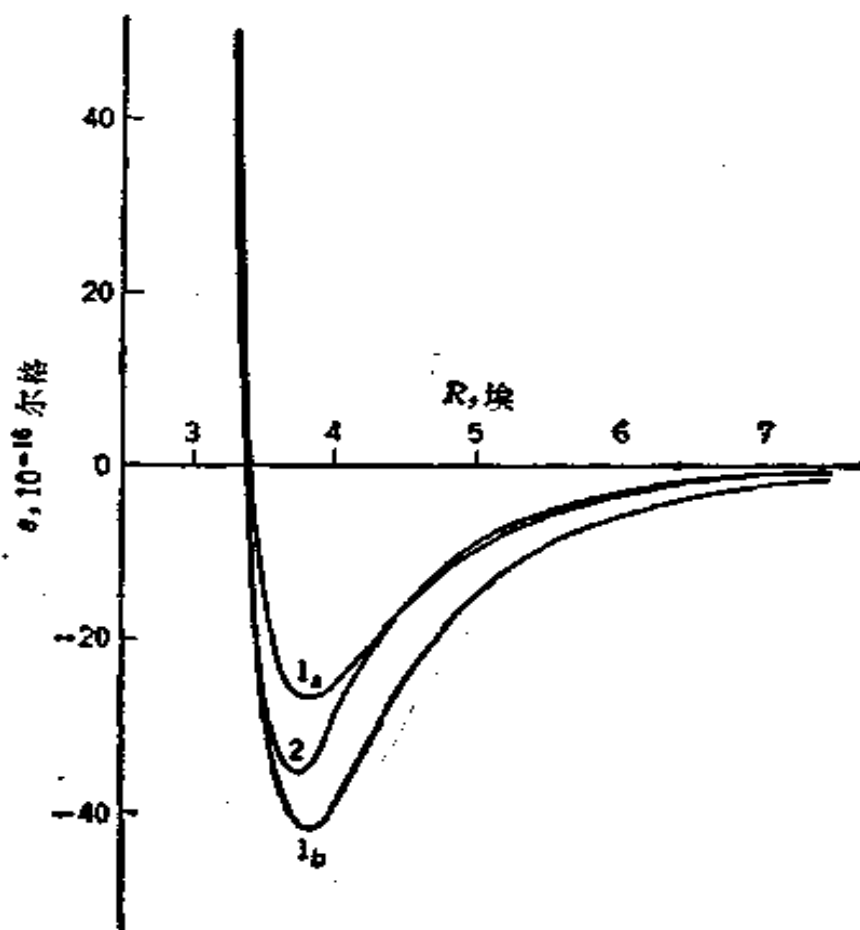


图 XIV-19 碳原子之间 van der Waals 相互作用的势定律
曲线 1_a 和 1_b 系按式 (XIV-98) 算得的,其常数系分别自石墨的内聚能和压缩系数估算出来的, 曲线 2 系根据式 (XIV-99) 的结果^[79]。

吸附量可按下式计算:

$$n_a = \mathcal{A} \int_0^{\infty} (C - C_g) dr \quad (\text{XIV-100})$$

其中

$$C = C_g e^{-\phi/RT}$$

因气相中的浓度 C_g 等于 P/RT , 故可得:

$$k\omega = n_s/P = \frac{\omega}{kT} \left[\int_a^\infty (e^{-\epsilon/kT} - 1) dr \right] \quad (\text{XIV-101})$$

其中 k 是 Henry 定律的常数*, 亦即吸附等温线的极限斜率。在此处假设吸附是在足够低的 θ 下发生的, 以致 θ 与压力成正比, 同时表面当然假定是均匀的。 a 取作 θ 为零处的距离, 亦即 van der Waals 引力和短程斥力二者相等之处。

倘若式 (XIV-98) 或 (XIV-99) 的系数是从其他数据(压缩系数, 气体非理想性等)得出的, 则式 (XIV-101) 的积分即可绝对地算出。于是将计算出的 Henry 定律常数与实验的 n_s/P 比较即可给出吸附剂的表面积。计算对于 a 值的选择很敏感, 但通过使其给出与 Henry 定律常数 k 的温度依赖性最佳地符合, 可以经验地求出参数 a 的值。用此方法可以不作任何象吸附物的横截面积这样的特殊假设, 即可确定 ω 。

上述方法主要是 Steele 和 Halsey^[10] 的贡献; Everett 等^[11] 也做了许多工作, Steele^[12] 则作过一般评论。问题在于其积分对于代表 $\epsilon(r)$ 的函数的选择是很敏感的, 而又没有一个严格的独立方法可以从体相吸附剂和吸附物液体或蒸气的性质来计算吸附剂-吸附物势的常数, Steele^[13] 和 Ricca 等^[14] 曾较详细地研究过将吸附剂表面作为周期性的原子排列 (而不是平滑表面) 的问题。

此种一般方法的进一步发展曾考虑稍高 θ 的区域, 此处 n_s/P 开始偏离恒值, 而将此种偏差归因于侧面相互作用的贡献。倘若已知表面浓度 n_s/ω , 则这种侧面相互作用也可自这样或那样假定的势函数计算出来; 反之, 从与 Henry 定律的偏离的大小可以计算 ω 。这里又遇到了分子大小的选定问题, 不过现在是以二维碰撞横截面的形式出现的; 这既可自气体吸附物与理想性的偏离数据得出, 也可用前面对 k 本身的分析求出。增加的复杂性是吸附分子并不真是在平面中移动, 而是有垂直于表面的振动运动, 因此 n_s/ω 并不代表真正的平均分离距离。这样, 手续就变得很复杂, 需要近似几个循环, 才能找到一组能最佳地符合于 k 、 k 的偏离和 k 的温度依赖性的参数。根据是否考虑到吸附膜中的分子运动偏离出了平面, Baker 和 Everett^[15] 得出炭黑的 ω 为 86 和 128 米²/克**。Johnson 和 Klein^[16] 曾利用石墨化炭黑 (P-33)

* 注意这是指式 (XIV-101) 等号前 $k\omega$ 中的 k , 勿与等号后 kT 的 k (Boltzmann 常数) 相混淆。——译者注

** 此句原文为: “Baker 和 Everett^[15] 对于上面指出的炭得到的值是 86 和 128 米²/克”。但实际上上面并未指出过此炭(第二版的原文是有的, 但在第三版中删去了), 因此翻译时稍作了修改。——译者注

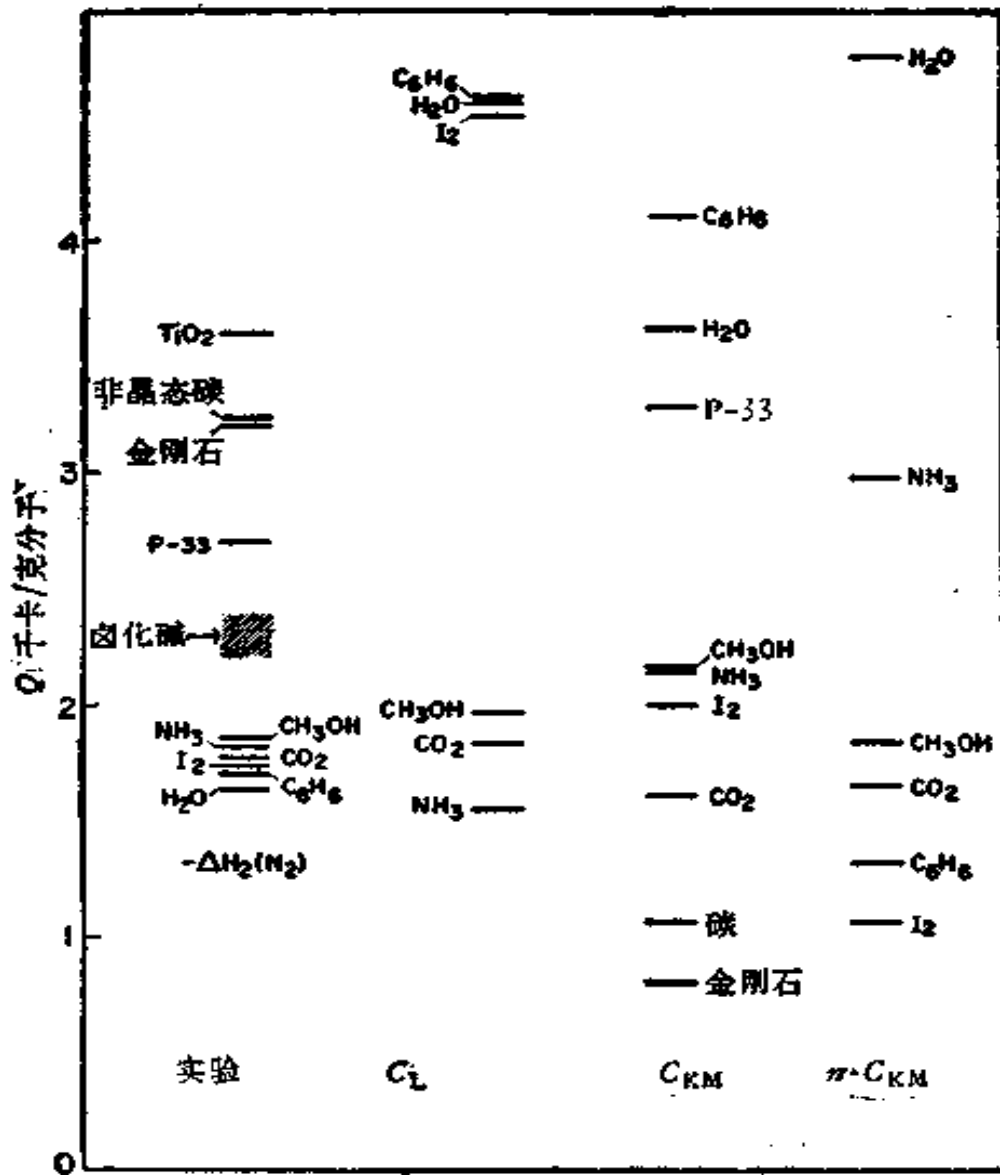


图 XIV-20 相互作用能的实验和计算值

常数 C 是根据式 (VI-17) (London) 或式 (VI-19) (KM) 定值的式 (VI-23) 中的系数。最后一列 (密度 * 乘上 Kirkwood-Müller C) 是按甲醇是正确的来绘制的; TiO_2 、金刚石、P-33 炭和非晶态碳都出了标尺^[66]。

吸附量的数据, 进一步讨论过吸附分子之间相互作用势形式的不同选择之影响; 发现数据的解释对势的排斥部分的形式并不很敏感。Everett^[64] 在评论这一方法时得出的结论是: 与根据 Henry 定律常数本身直接估价的方法相比, 此法对表面不均匀性的敏感性较小, 对完全的理论计算的依赖性也较小。

* 根据原始文献, 密度, 即 n , 是每厘米³吸附剂的作用单元数目。——译者注

作过上述各种计算的,多数是以石墨(或高温分解的炭)为吸附剂的体系;对于在这类吸附剂上的吸附只涉及色散力的假设,尤其是对于氮在固体上的吸附通常只是由色散力引起的[例如式(XIV-87)所暗示的]假设,曾有过批评。分子固体在用作吸附剂时,倾向于有较均匀的表面^[61],已完成了 N_2 在如冰、 NH_3 、 CO_2 、 CH_3OH 、 I_2 和苯这些固体上吸附的一系列研究^[62]。因为在分子固体的表面上化学键并未破坏,故吸附的相互作用必定完全是 van der Waals 型的。上页图 XIV-20 指出了实验的吸附热(对于各种碳和卤化碳的文献值也一并列入),以及用色散势的多种形式[式(VI-17)和 (VI-19)]的计算结果。这些计算结果不仅绝对值不正确,而且更重要的是各种吸附剂的顺序与实验结果不符。结论是极化相互作用至少与色散相互作用同样重要。关于这一课题在 §XIV-13 中还要进一步讨论。

§ XIV-11 吸附阶梯和相变

到目前为止所提出的等温线例子全都呈连续的外貌,多年来这也是唯一得到许多注意的类型。现在认识到光滑的等温线往往是表面不均匀的结果,并且吸附物(也可能是吸附物-吸附剂复合物)有可能发生种种相变,但却只有在很均匀的表面才可见到。Halsey 在 1965 年接受 Kendall 奖金*时的演讲中曾集中了所有可能发生的各种相变于一张图中,即图 XIV-21。

首先,看来在单分子区以下可以发生从稀释的膜到凝聚膜的二维凝聚作用。可以指出无论对于有侧面相互作用的定位膜[式(XIV-52)],还是非理想的流动膜,如总结于表 XIV-2 中的服从二维 van der Waals 公式和有关公式的那种膜,都可预示有这种性质。现时已知道许多例证,早期的一个例子是 Kr 在 NaBr 上的吸附^[63]。图 XIV-22 所示的是近来研究 Kr 在石墨的 0001 面上吸附的结果^[64]。图中的虚线描画了可能的相图;在大约 85°K 以下有气-固膜平衡的二相区,高于 85°K 时则有气-液膜平衡区。因此二维的气-液-固平衡三相点在 85°K。对于其他蒸气吸附在炭

* 这是美国化学会一年一度的胶体和表面化学最高奖。——译者注

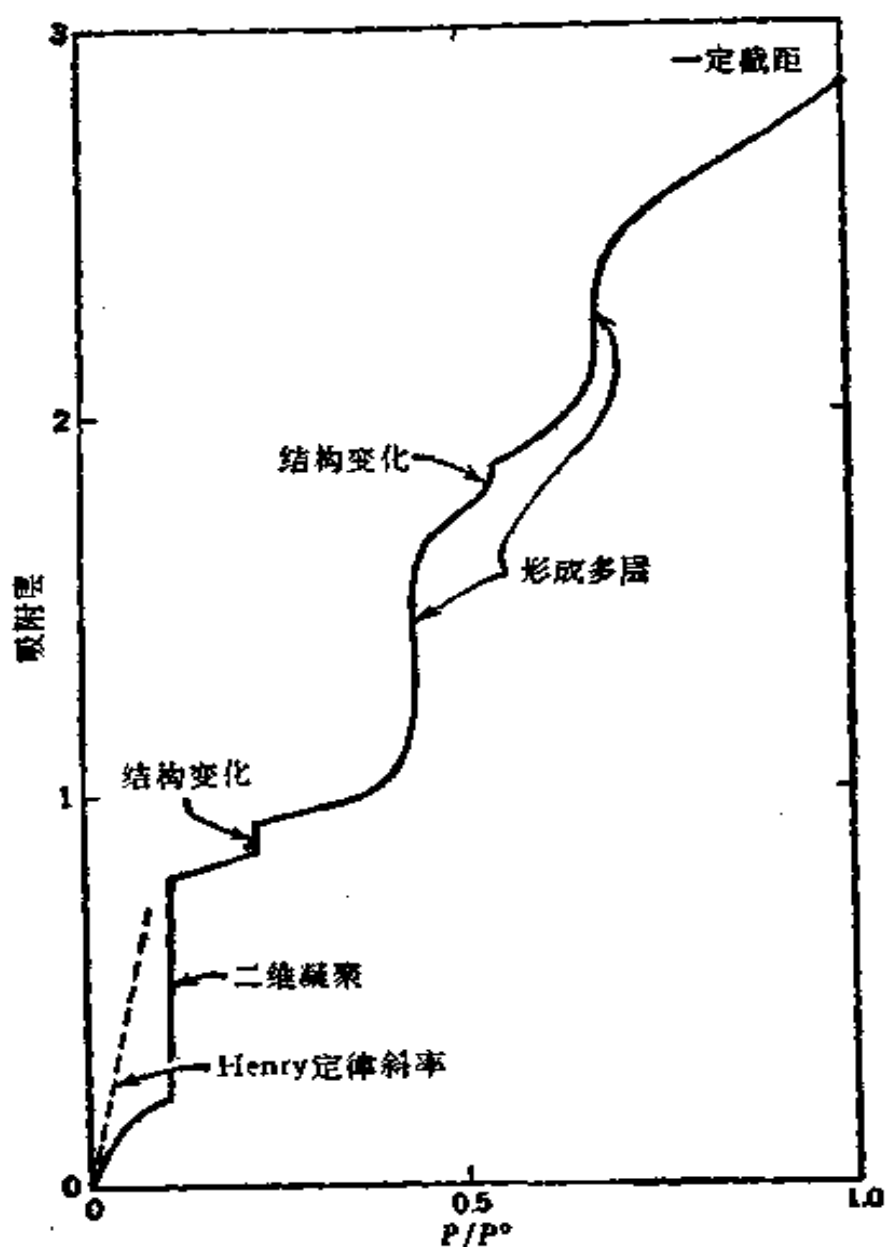


图 XIV-21 示范的吸附等温线图(根据 Halsey)*

上^[89]和在别的吸附剂上^[90]也曾报道过类似的相变。在 LiF 的 (001) 表面上吸附乙醇的情形中, 利用一束 He 原子进行的衍射测定, 发现在 150°K 左右有自无序膜到有序膜的转变。

相变既可以在单分子以下的区域中发生, 也同样可以在多分子层区中发生。图 XIV-23 是 Davies 和 Pierce^[92] 的一些数据,

* 原文图中横坐标未注明是什么, 翻译时增补上了 P/P° 。——译者注

指出氯乙烷吸附在 Sterling MT 石墨上时，在单分子层以下和在第二层中皆出现阶梯。

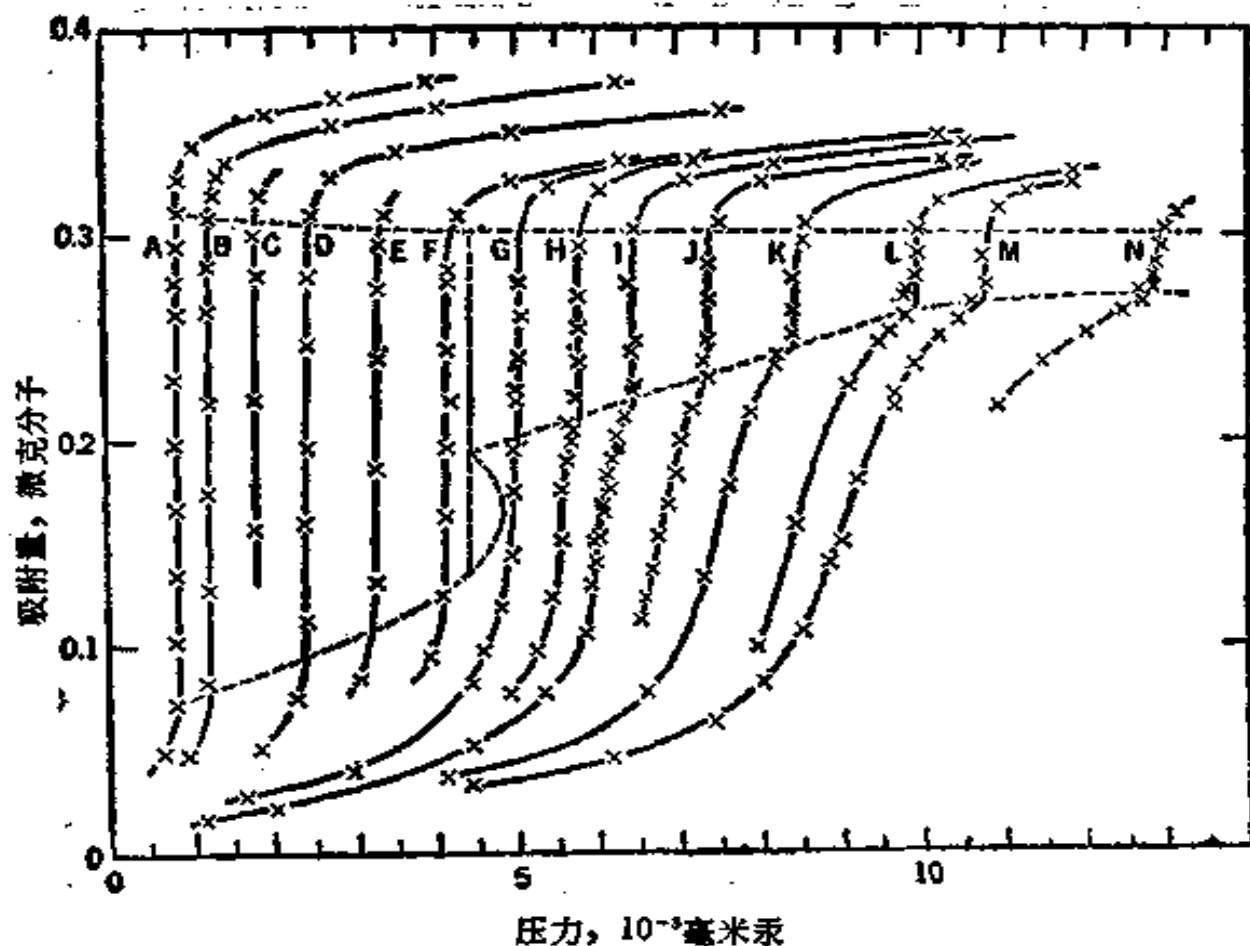


图 XIV-22 Kr 在石墨 (0001) 面上单分子层范围内的吸附等温线。各线的温度 (K) 如下：

- A 79.24; B 80.54; C 81.77; D 82.83; E 83.84; F 84.69;
 G 85.33; H 85.74; I 86.12; J 86.58; K 87.08; L 87.61;
 M 87.81; N 88.46⁽¹⁰⁰⁾

可以推测对于出现任何一种垂直阶梯的先决条件是表面要足够均匀，即转变不会在不同部位、不同压力下发生而使阶梯的形状模糊不清。石墨化的炭和某些其他吸附剂所以可认为是具有相当均匀的表面，部分根据就在于此。这种论点虽然合理，但还不能作为一般的证明；而反过来的结论，即给出光滑等温线的表面一定是不均匀的则肯定更不可靠。

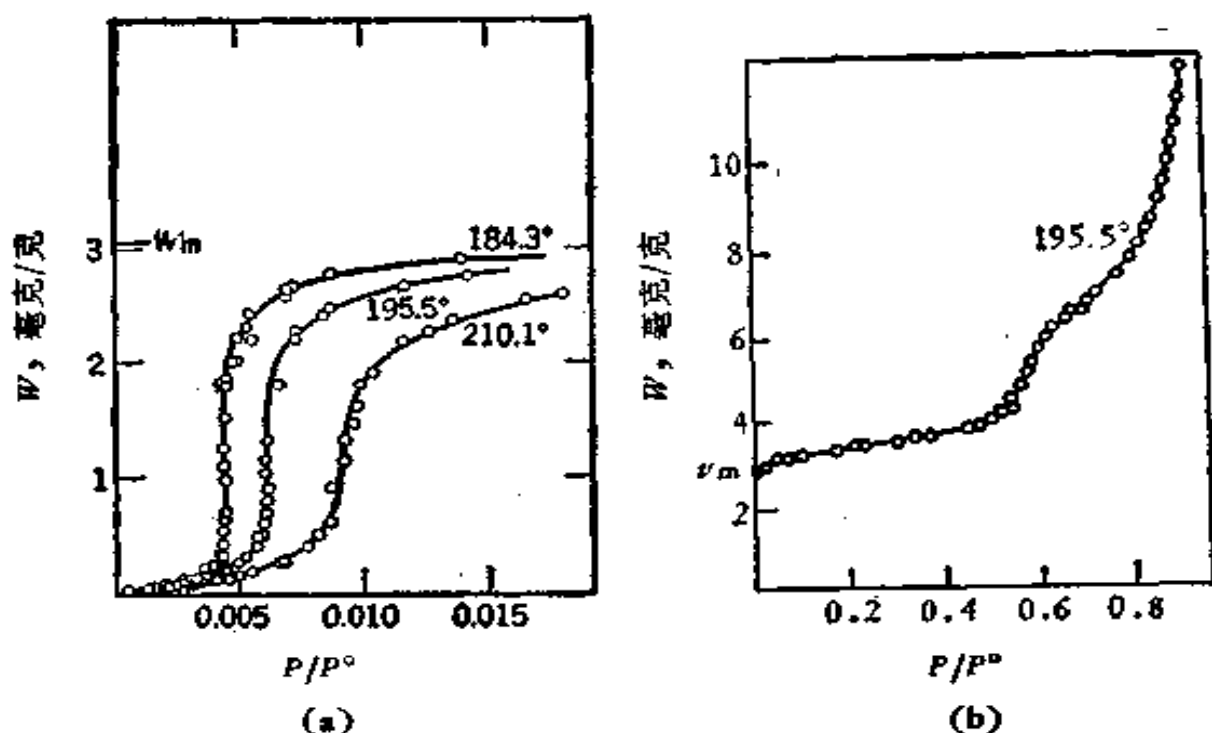
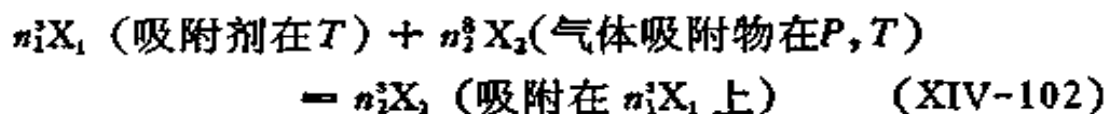


图 XIV-23 氯乙烷在 Sterling MT 石墨上的吸附等温线^[22]

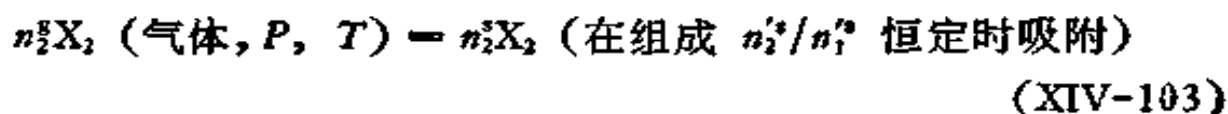
§ XIV-12 吸附热力学

A. 理论的考虑

我们在这里将讨论特别适合于气体吸附的吸附热力学的一些问题。有二种过程是有意义的；第一种可叫作积分吸附，可写作：



其中 X_1 是吸附剂， X_2 是吸附物。若过程是在恒容下进行的，释出之热 Q_i 即等于能量的变化 ΔE_i ，或者对 1 克分子吸附物而言即 $q_i = \Delta \bar{E}_i$ （下方加一个点的字母代表平均克分子数量）。另一方面，过程可以是：



这时释出的热叫微分吸附热，在恒容下等于 Q_d ，或对 1 克分子而言，等于 $q_d = \Delta \bar{E}_2$ ， $\Delta \bar{E}_2$ 是偏克分子能的变化。由此可得：

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_i} \right)_{T, V} \quad (\text{XIV-104})$$

1. 吸附热和焓。不必唯象地说明过程究竟是吸附、吸收还是溶解，即可对吸附剂-吸附物复合物写出正规的公式如：

$$dG^* = \bar{G}_1^* dn_1 + \bar{G}_2^* dn_2 \quad (\text{XIV-105})$$

和

$$G^* = n_1 \bar{G}_1^* + n_2 \bar{G}_2^* \quad (\text{XIV-106})$$

然而，根据惰性的吸附剂，并完全集中注意于吸附物的热力学处理的主体已得到了发展。此处将根据 Hill^(53,93) 和 Everett⁽⁹⁴⁾ 的工作作简略的介绍。首先，我们规定下述关系：

$$dE^* = TdS^* - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2, \quad E^* = TS^* - \pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2 \quad (\text{XIV-107})$$

$$dH^* = TdS^* - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2, \quad H^* = TS^* - \pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2 \quad (\text{XIV-108})$$

$$dA^* = -S^* dT - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2, \quad A^* = -\pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2 \quad (\text{XIV-109})$$

$$dG^* = -S^* dT - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2, \quad G^* = -\pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2 \quad (\text{XIV-110})$$

第二组公式是从第一组公式在固定强度变数时通过 Gibbs 积分而得出的，如在得出式 (II-79) 时所作的那样。在处理表面品种时，引入一些专门定义是方便的，其中的二个是：

$$d\mathcal{H}^* = TdS^* + \mathcal{A} d\pi + \mu_2 dn_2, \quad \mathcal{H}^* = TS^* + \mu_2 n_2 \quad (\text{XIV-111})$$

$$d\mathcal{G}^* = -S^* dT + \mathcal{A} d\pi + \mu_2 dn_2, \quad \mathcal{G}^* = \mu_2 n_2 \quad (\text{XIV-112})$$

这样，对于 \mathcal{H}^* 和 \mathcal{G}^* 的表式就与体相体系中的 H 和 G 有了同样的外貌。

现在来考虑过程 (XIV-103)，其中 P 是吸附物的平衡压力，可有

$$\Delta \bar{G}_2 = \bar{G}_2 - \bar{G}_2^* = RT \ln P \quad (\text{XIV-113})$$

其中量 \bar{G}_2^* 定义为 $(\partial G_1^* / \partial n_2^*)_{T, A} = \mu_2$ 。一个标准的热力学关系

是:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i^{\circ, g}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, n_i^g} = - \frac{\bar{H}_i^{\circ, g}}{T^2} \quad (\text{XIV-114})$$

其中右上角的小圈指标准状态(一大气压下的气体)。自上述定义可得:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i^g}{T} \right)}{\partial T} \right]_{A, n_i^g} = - \frac{\bar{H}_i^g}{T^2} \quad (\text{XIV-115})$$

将其与式 (XIV-113) 结合, 假设气相是理想的并取消不必要的右上角的符号, 又因 $n_i^g/\mathcal{A} = \Gamma$, 即可得:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_r = - \frac{\bar{H}_i^g - \bar{H}_i^{\circ, g}}{RT^2} = - \frac{\Delta H_2}{RT^2} = \frac{q_{\pi}}{RT^2} \quad (\text{XIV-116})$$

其中 q_{π} 就叫作等量吸附热。

因为 $\mathcal{G}_i = (\partial \mathcal{G}_2 / \partial n_i^g)_r = \mu_i$ 和 $\mathcal{G}_i^g = \bar{G}_i^g$, 式 (XIV-113) 可用另一种说法表示为:

$$\Delta \mathcal{G}_2 = \mathcal{G}_i - \bar{G}_i^{\circ, g} = RT \ln P \quad (\text{XIV-117})$$

和

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mathcal{G}_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_r = - \frac{\mathcal{H}_i^g}{T^2} \quad (\text{XIV-118})$$

于是可得:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_r = - \frac{\mathcal{H}_i^g - \bar{H}_i^{\circ, g}}{RT^2} = - \frac{\Delta \mathcal{H}_2}{RT^2} = \frac{q_{\pi}}{RT^2} \quad (\text{XIV-119})$$

Hill 将量 $\Delta \mathcal{H}_2$, 叫作平衡吸附热。自上述定义可得:

$$\mathcal{H}_i^g = \bar{H}_i^g + \frac{\pi}{\Gamma} \quad (\text{XIV-120})$$

又可以证明⁽¹³⁾:

$$\Delta \mathcal{H}_2 = \Delta \bar{H}_2 + \frac{T}{\Gamma} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{p, \Gamma} \quad (\text{XIV-121})$$

总起来, 四种常见的热量是:

1) 量热积分热

$$q_i = \left(\frac{Q_i}{n_i} \right)_v \quad (\text{XIV-122})$$

2) 量热微分热

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_i} \right)_{T, v} \quad (\text{XIV-104})$$

3) 等量或热力学微分热

$$q_n = -\Delta \bar{H}_2 = q_d + RT \quad (\text{XIV-123})$$

4) 热力学积分热

$$q_s = -\Delta \mathcal{H}_2 = q_i + RT - \frac{\pi}{\Gamma} \quad (\text{XIV-124})$$

自规定的关系可得:

$$\bar{H}_i = T \bar{S}_i + \bar{G}_i \quad (\text{XIV-125})$$

和

$$\mathcal{H}_i = T S_i + \mathcal{G}_i \quad (\text{XIV-126})$$

故可得

$$\Delta \bar{S}_2 = \bar{S}_2 - S_2^{\circ} = \frac{\Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{G}_2}{T} \quad (\text{XIV-127})$$

和

$$\Delta S_2 = S_2 - \bar{S}_2^{\circ} = \frac{\Delta \mathcal{H}_2 - \Delta \mathcal{G}_2}{T} \quad (\text{XIV-128})$$

其中

$$\Delta \bar{G}_2 = \Delta \mathcal{G}_2 = RT \ln P \quad (\text{XIV-129})$$

因此自吸附等温线及其与温度的关系, 即可计算微分或积分吸附熵随表面覆盖度的关系。前者的直接物理意义可能较大, 但后者通常是统计热力学吸附模型中首先得出的量。

吸附态似乎常与液体吸附物相似, 如在多层区中的吸附热接

近于凝聚热。由于这个理由，通常选择自由吸附物的标准状态为纯液体。如此可得：

$$\Delta \bar{G}_{2(l)} = \Delta \mathcal{G}_{2(l)} = RT \ln x \quad (\text{XIV-130})$$

和

$$\Delta \bar{H}_{2(l)} = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^{*l}, \quad \Delta \bar{\mathcal{H}}_{2(l)} = \mathcal{H}_2^* - \bar{H}_2^{*l} \quad (\text{XIV-131})$$

$$\Delta \bar{S}_{2(l)} = \bar{S}_2 - \bar{S}_2^{*l}, \quad \Delta S_{2(l)} = \bar{S}_2^* - S_2^{*l} \quad (\text{XIV-132})$$

又

$$q_{2(l)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_r = q_{2l} - \Delta \bar{H}_2 \quad (\text{XIV-133})$$

和

$$q_{2(s)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_s = q_{2s} - \Delta \bar{H}_2 \quad (\text{XIV-134})$$

于是这些新的热力学吸附热和熵与前面所述的相差一项液体吸附物的蒸发热和熵。

最后，完全有可能对表面相选定一个标准状态。de Boer^[11] 对于取分子间的平均距离与 STP 下气相中的相等时的 π° 值作了辩解。这是一个假想的标准状态，对于具有上述分子间距离的理想二维气体，其 π° 在 0°C 时为 0.338 达因/厘米。于是标准分子面积为 $4.08 \times 10^{-16} T$ 厘米²*。这样选择的主要优点是简化了二维和三维标准状态平动熵之间的关系。

2. 吸附剂的热力学量。 计算吸附过程中吸附剂热力学量变化也是可能的，Copeland 和 Young^[96] 曾予以讨论。有一个问题是如何定义象 \bar{G}_i [式 (XIV-105) 中的] 那样的量，因为当体系由吸附剂颗粒组成时，无法作微小变化 dn_i 而不改变比表面。这个问题可以如此解决：取变化 Δn_i 相当于加入一个颗粒，但热力学量仍作为连续函数来处理，这可基于它们通过代表连续增量 Δn_i 之点的轨迹而实现。在此基础上，即可应用平常的二组分热力

* 厘米² 是翻译时加的。关于标准分子面积可参看 S. J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, 2nd ed., Chapman and Hall, p74, 1961.——译者注

学进行处理。

于是对于微分过程方程式 (XIV-103), dn_i 为零, 并自式 (XIV-105) 即可得:

$$\Delta G = \int_0^{n_2} \bar{G}_2 dn_2 = RT \int_0^{n_2} \ln P dn_2 \quad (\text{XIV-135})$$

又自 Gibbs 公式:

$$d\pi = \frac{n_2}{\Sigma' n_i} RT d \ln P$$

其中 Σ' 在这里是指 1 克分子吸附剂的面积。因为 n_i 是常数, 故结合式 (XIV-113) 可得:

$$\Sigma' \pi = \frac{RT}{n_1} \int_0^{n_2} n_2 d \ln P = \frac{1}{n_1} \left(n_2 \Delta \bar{G}_2 - \int_0^{n_2} \Delta \bar{G}_2 dn_2 \right) \quad (\text{XIV-136})$$

或

$$\Sigma' \pi = (1/n_1) \int_0^{n_2} n_2 d \Delta \bar{G}_2 = -\Delta \bar{G}_2 \quad (\text{XIV-137})$$

因自式 (XIV-105) 和 (XIV-106), 知 $0 = n_1 d \bar{G}_1 + n_2 d \bar{G}_2^*$, 故得上式。于是微分吸附热为:

$$\Delta \bar{H}_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}_1}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{n_1, n_2, \Sigma'} \quad (\text{XIV-138})$$

和

$$\Delta \bar{H}_2 = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}_2}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{n_1, n_2, \Sigma'} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_r \quad (\text{XIV-139})$$

[或同式 (XIV-116)]. 可能 $\Delta \bar{H}_1$ 最便于得出如下:

* 原文有误, 已改正。——译者注

$$\Delta \bar{H}_1 = \frac{\Delta H}{n_1} - \frac{n_2}{n_1} \Delta \bar{H}_2 \quad (\text{XIV-140})$$

可以证明

$$\Delta H = -\pi \mathcal{A} + n_2 RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\pi \quad (\text{XIV-141})$$

(因此, 除以 n_2 即可得 $\Delta \mathcal{C}_2 = \Delta H + \pi/\Gamma$). 利用与式 (XIV-125) 平行的关系可得出熵。

Wu 和 Copeland^[97] 将上述分析应用于水在 BaSO_4 上的吸附数据, 结果见图 XIV-24. 不仅量热的和第二定律的 $\Delta \bar{H}_2$ 很好相符, 而且 $\Delta \bar{H}_1$ 当然不等于零. 事实上, 虽然给出的是每克分子固体的值, 但如果设想其效应是集中在表面层中的, 那么就变得完全可以与 $\Delta \bar{H}_2$ 相比较了. 对于 $\Delta \bar{G}_1$ 和 $\Delta \bar{S}_1^*$ 也同样如此. 因

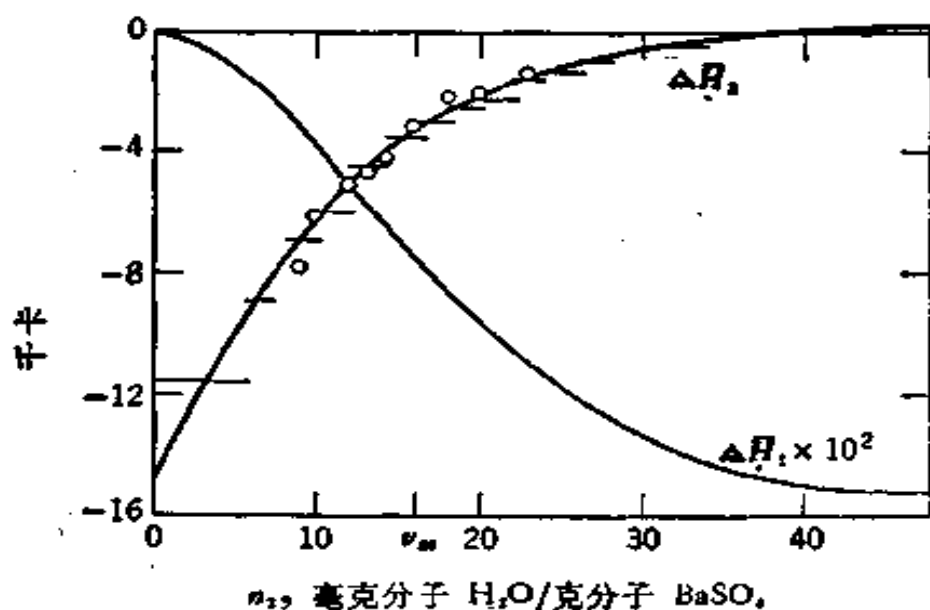


图 XIV-24 硫酸钡上吸附水(液体)时的微分焓变^[97]

$\Delta \bar{H}_2$, 水的偏克分子焓变化; — 量热数据的弦标;
 ○ 自 P/P^{**} 的温度系数计算出的结果; $\Delta \bar{H}_1$, 硫酸钡的偏克分子焓变化.

此, 如果使用的吸附剂具有可以测出的挥发性, 则可以预期, 伴随着吸附, 其蒸气压会有变化. 进行这类实验检验是很有意义的, 例

* 原文为: $\Delta \bar{G}_1$ 和 $\Delta \bar{G}_1$, 显系误印, 已改正. ——译者注

** 原文为 X , 根据原始文献它是 P/P^0 . 故翻译时作了修改. ——译者注

如已报道了有关冰上吸附蒸气的研究^[85]，并且应有可能确定碳氢化合物蒸气吸附在冰上(比如在 0° 和 -50°C 之间)是否影响冰的蒸气压。自其影响的大小，可以估计出与蒸气相成平衡的冰表面的深度。

对于难熔固体，可用其他方法检验结构的变化。吸附时，固体表面最低限度应当发生一些应力的缓和，关于它对吸附力能学的贡献之计算，Cook 等曾作过有意义的尝试^[99]。

B. 实验的吸附热和熵

在讨论吸附热和熵的测定结果之前，简要评述为取得这些数据所采用的各种不同方法也许是值得的。

积分吸附热 Q_i 可以用量热计直接测定将所要求的吸附物量加到干净固体表面上时所释出之热。或者，测定固体在纯液体吸附物中的浸湿热也许更方便。干净固体的浸湿给出在 $P = P^{\circ}$ 时的积分吸附热，亦即 $Q_i(P^{\circ})$ 或 $q_i(P^{\circ})$ ；设若固体事先与压力为 P 的吸附物平衡，则给出的是 $[q_i(P^{\circ}) - q_i(P)]$ ，由此可得出 $q_i(P)$ ^[100,101]。微分吸附热 q_d 可自 Q_i 对 n_2^0 图的斜率求出，或通过测定加入少量吸附物的增量时所释出之热^[102]。

或者， q_{st} 可以利用二个或二个以上温度下的吸附数据应用式 (XIV-116) 求出^[76]。与此相似， q_i 可以利用式 (XIV-124) 自等温线数据得出；但此时只有在低压下的等温线可以利用、因而可以通过 Gibbs 积分得出 π 值时才可行。

偏克分子吸附熵 $\Delta\bar{S}_2$ 可通过式 (XIV-127) 自 q_d 或 q_{st} 确定之，并因此既可从量热计热加上一个吸附等温线得出，也可从两个或两个以上温度下的吸附等温线求出。积分吸附熵 可通过式 (XIV-119) 和 (XIV-128) 从两个或两个以上温度下的等温线数据得出，在此时需要完全的等温线。或者， ΔS_2 可以利用式 (XIV-124) 自量热计热加上单个完全的吸附等温线得出。Jura 和 Hill^[100] 曾推荐用这种方法以得出较精确的积分熵值。

再来看这类测定的结果，也许最有兴趣的一点是量热吸附热

和热力学吸附热在事实上是否按式(XIV-123)和(XIV-124)那样一致,看来是这样的。Brunauer^[18]给出几个例子,包括有炭上吸附二氧化碳、甲醇、氮和水这些蒸气,它们的 q_d 和 q_{st} 在实验误差内一致。Greyson和Aston^[103]研究氮在石墨化的炭上的吸附,发现 q_d 随吸附量的复杂细致的变化和它们的 q_{st} 值很接近;进一步的例证是水在BaSO₄上的吸附,其结果见图XIV-24。另请注意图XIV-25(c),其中同时示出了等量的和量热的值。但存在的问题也不是无关紧要的;对于显示滞后现象(见§XIV-16)的体系这种一致性就不能保证,而在表面不均匀的情况下这种一致性又难于在严格的热力学基础上给予肯定。

微分吸附热通常随吸附量的增加而稳定下降;在物理吸附的情况下,当 P 趋于 P° 时,微分吸附热接近于吸附物的液化热。图XIV-25是一些代表性例证。可以设想 q_{st} 的急剧下降可作为单分子层点的标记,如图XIV-25(c);图XIV-25(a,b)所示较稳定的

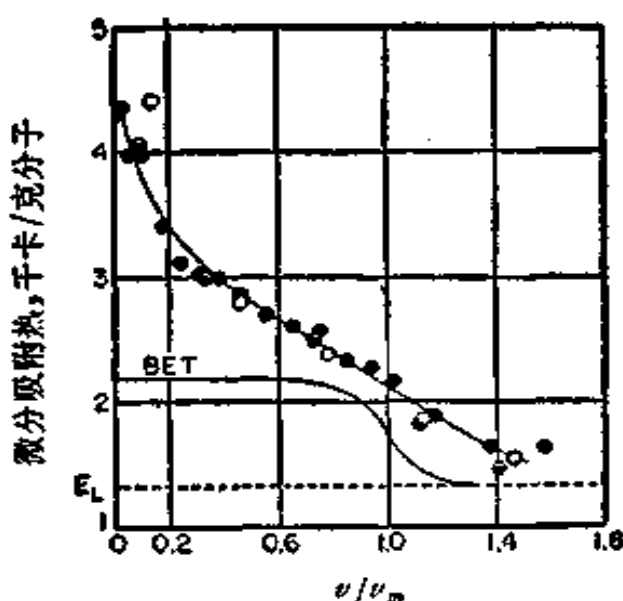


图 XIV-25 (a) 78.5°K 时氮在炭黑 (Spheron 6) 上的微分吸附热^[102]

下降可能指示表面的不均匀性。图XIV-25(d)指示-35°C左右正己烷在冰上的性质的有趣变化可归因于在较高温度下形成了表面笼形物。图XIV-25(e)表明只要二个单分子层的乙烯即足以

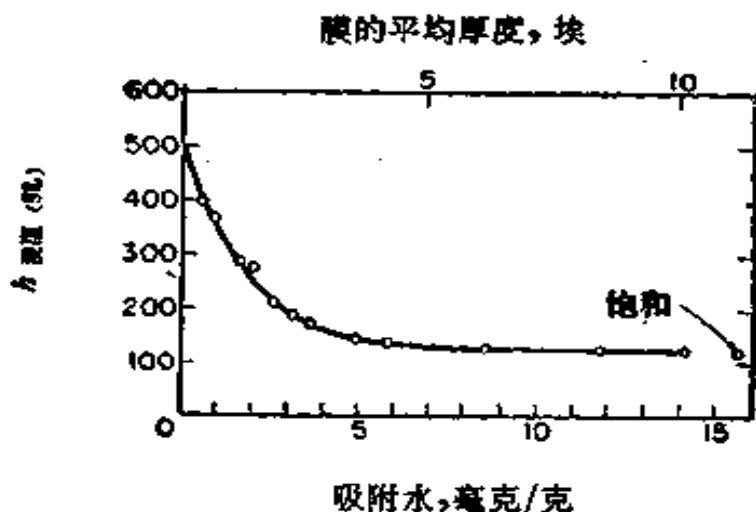


图 XIV-25 (b) 水膜厚度和每厘米²二氧化钛表面上的浸湿热^[104]

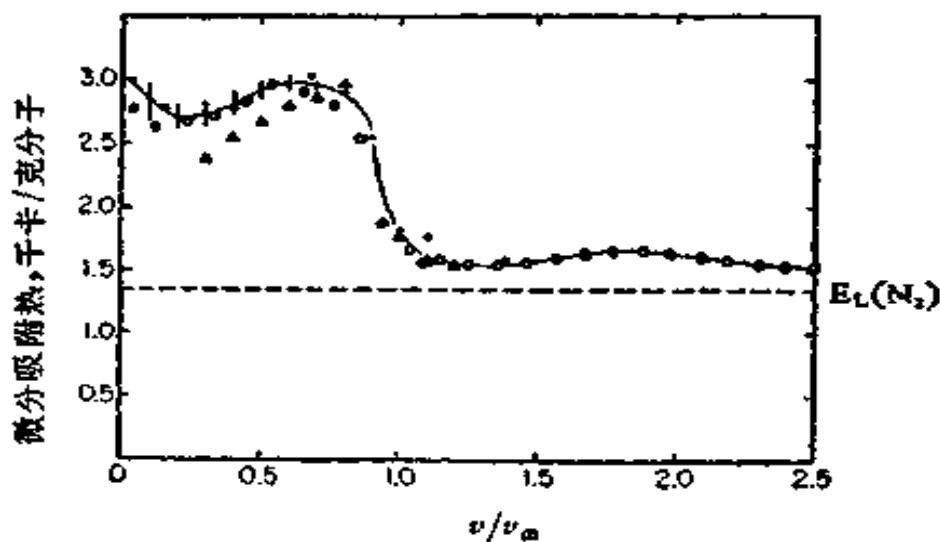


图 XIV-25 (c) 氮在 Graphon 上的微分吸附热 (●和○是用量热计法测定的)^[73]

将石墨化炭黑与 Ar 屏蔽开, 因为层数更多的乙烯并不使 Ar 的 q_{st} 有进一步的变化. Gregg 和 Sing^[10] 给出过其他的例子.

图 XIV-26 是吸附熵的一些有代表性的结果; 一般说, $T\Delta\bar{S}_1$ 可与 ΔH_1 相比拟, 因此熵对吸附自由能的贡献是重要的. 注意图 XIV-26(a) 和 (b), 可见熵的曲线与焓的曲线几乎成镜象. 结果在分别作的图中所出现的极大和极小倾向于对消, 而给出光滑地变化的自由能曲线, 亦即吸附等温线.

就象吸附焓那样, 在 P 接近 P^0 时, 熵趋近于凝聚熵, 这个结果进一步支持了吸附物的性质接近于液态的结论.

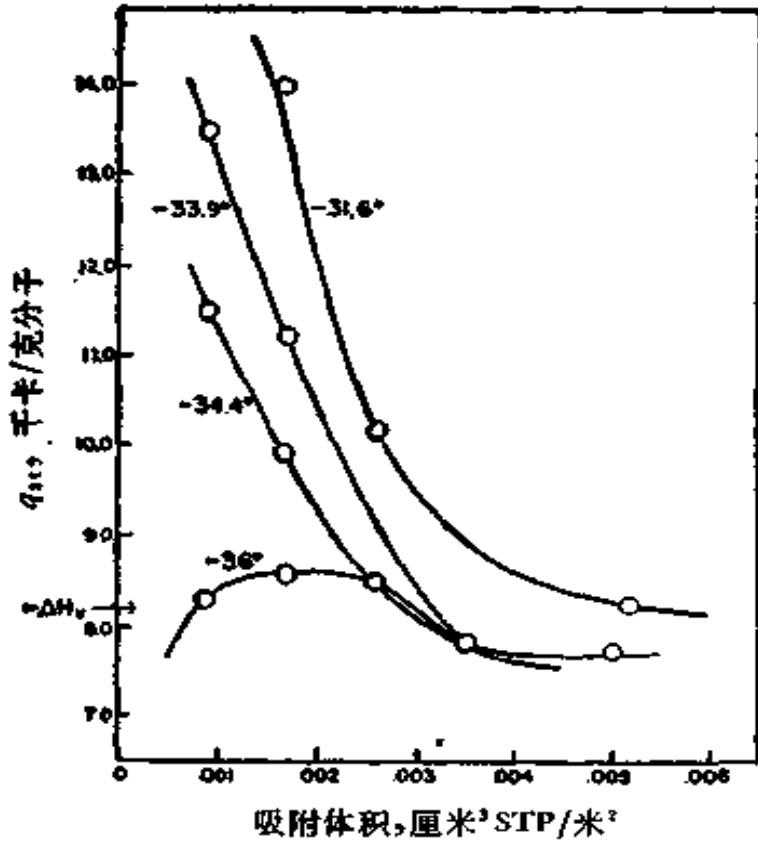


图 XIV-25 (d) 正己烷在冰上的等量吸附热^[1057]
 $v_{\infty} = 0.073$ 厘米³ STP

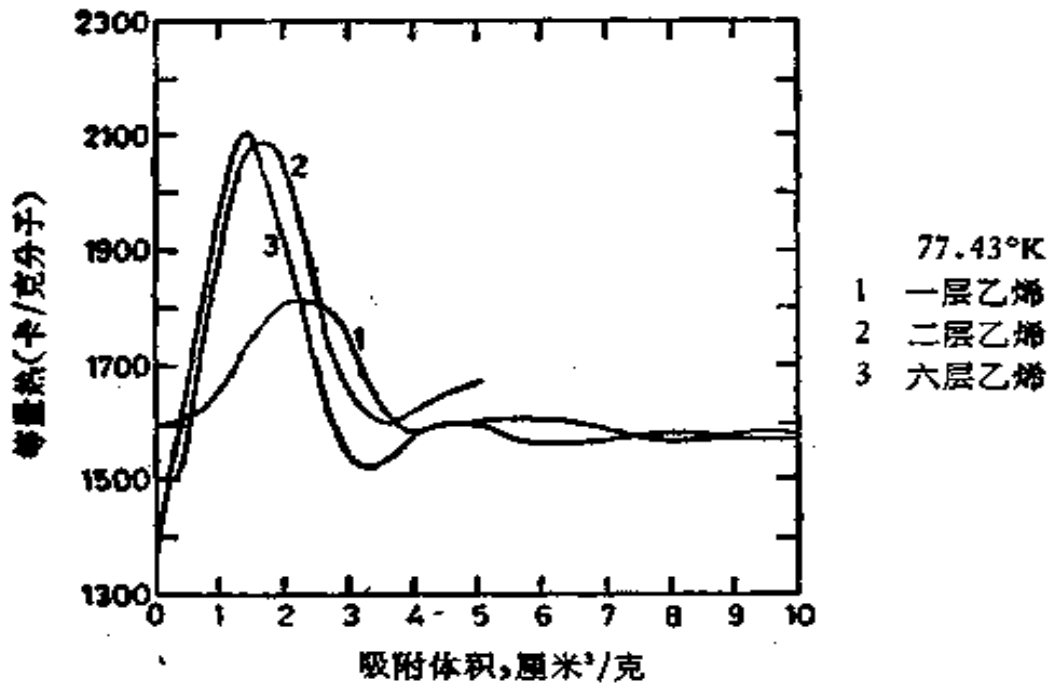


图 XIV-25 (e) Ar 在石墨化炭黑上的等量吸附热^[1061]
 石墨化炭黑事先吸附了乙烯

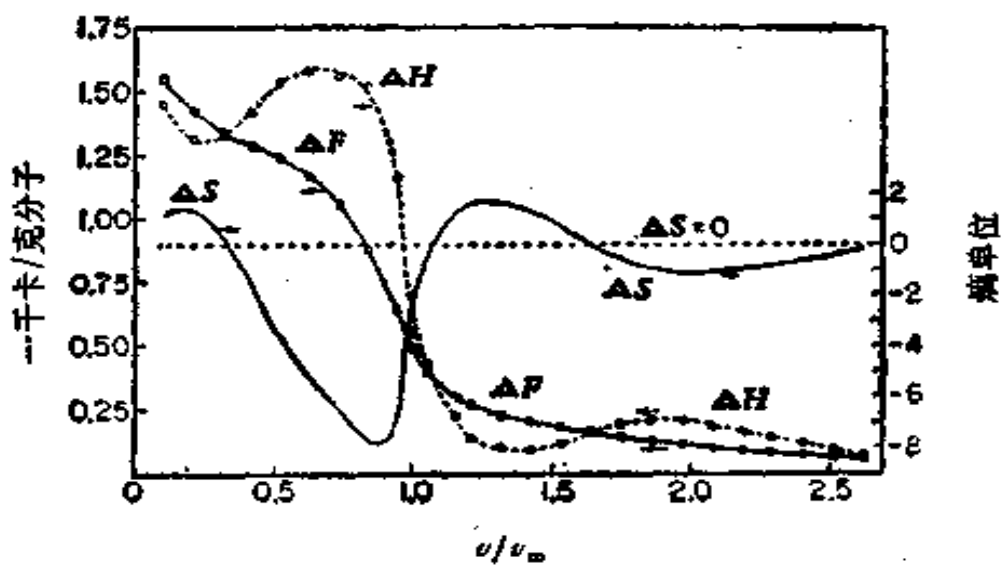


图 XIV-26 (a) 78.3°K 时氮在 Graphon 上相对于液态的吸附焓、焓和自由能^[14]

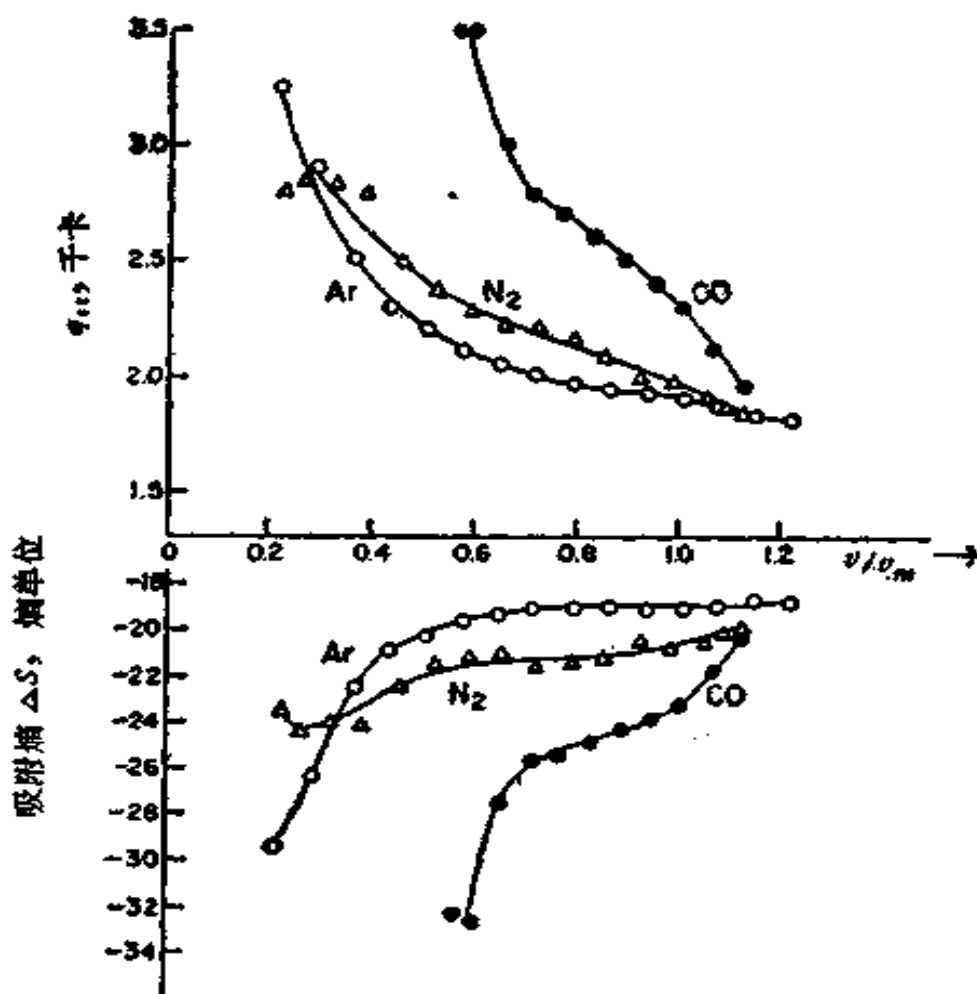


图 XIV-26 (b) 77°K 时 Ar、N₂ 和 CO 在冰上的等量吸附热和每克分子吸附焓^[14]

最后，常常观测到当 $\nu = \nu_m$ 或 ν 近于 ν_m 时 $\Delta\bar{S}_2$ 经过极小。Isirikyan 和 Kiselev^[15] 关于多种炭上吸附正己烷的一些数据提供了此种效应的有趣的例子，结果见图 XIV-26(c)。极小点的深度随石墨化的程度而增加，因而也就是随表面均一化的程度而增加。Hill 等^[108] 曾报道了在另一种具有十分均匀的表面的炭——Graphon 上吸附氮时， $\Delta\bar{S}_2$ 有十分清晰的极小。

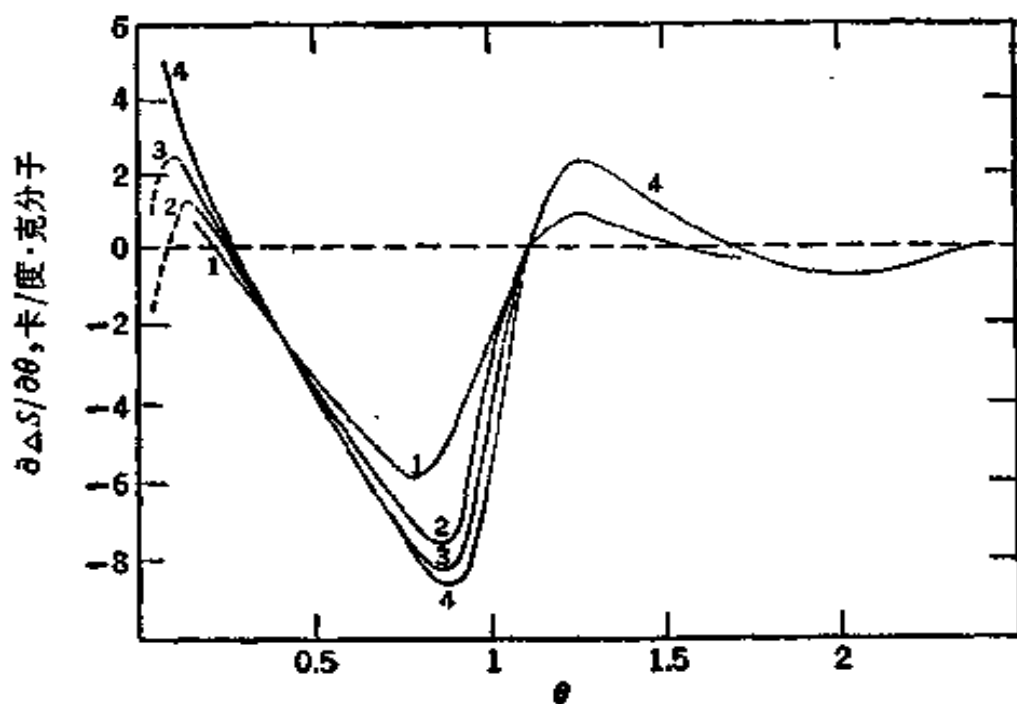


图 XIV-26(c) 正己烷的差分吸附熵^[15]

- 1 经 1700°* 热处理的 Spheron 6 ; 2 经 2800°* 热处理;
3 经 3000°* 热处理; 4 Sterling MT-1, 经 3100°* 热处理。

现时关于极小的解释是：此点代表表面完全为单分子层覆盖时的那一点；按照式 (XIV-36)，在此点时 $\bar{S}_{\text{均}}^*$ 应为负无限大，但在实际体系中，由于发生多层吸附而产生的正的贡献起了抵消的作用。关于不均匀吸附剂场合下的吸附熵的性质将在 §XIV-14 中作进一步的讨论。

* 原书此处无温标，一般而言，热处理温度皆是摄氏温标。——译者注

§ XIV-13 各种吸附模型的鉴定比较

在 § XIV-8 中曾指出过,一个理论上的等温线公式和某一温度的实验数据相符是导出此公式的前提,是有效的必要的、但很不充分的条件。基于很不相同的模型可能得出实验上不能区别的公式,有时甚至在数学上是等同的。在多分子层区中,往往等温线的形状相对地不依赖于固体的性质,因此可以用与实验数据相符的任何公式得出基本相同的不同固体的相对表面积。由此可见表面积测定结果的一致性也不能提供评价理论的灵敏标准。

吸附热和熵的数据却提供了辨别吸附模型的较好的检验方法,但甚至用这种方法也仍只能得出一些较为定性的结论。这些将在下面讨论。

A. Langmuir-BET 模型

此模型要求在所有的层中皆是定位吸附的,对于第一层来说 $\Delta\bar{H}_1$ 是常数,而以后各层的 $\Delta\bar{H}_i$ 皆等于凝聚热。对在低 P/P° 时的吸附,Langmuir 模型是完美的*;但正如在 § XIV-3 C 中见到过的,利用 $\Delta\bar{S}_i$ 并不能将其与流动的吸附容易地区别出来;在 § XIV-6 B 中还曾指出过,利用这二种模型得出的等温线的代数形式也难予区分。欲作出可靠的判断,看来需要有关表面扩散系数或吸附剂-吸附物复合物能态的独立的数据(亦见 § XIII-4)。关于表面不均匀性的复杂效应将在 § XIV-14 中讨论。

对于多层区,BET 模型的实际假设并不是真实的。如图 XIV-25(a) 所说明的,它既不能给出 q_d 随 θ 的正确变化关系(但部分原因是表面不均匀的结果),也不能给出正确的 $\Delta\bar{S}_i$ 。从基本方面看,有可靠的证据说明当 P 趋近于 P° 时吸附膜的性质接近于

* 实际上,低 P/P° 的条件虽可排除吸附分子之间的相互作用,但不能排除表面不均匀的影响,因此不能说 Langmuir 模型在低 P/P° 时是完美的。——译者注

体相液体的, 而 BET 关于吸附能的假设虽然反映了这一点, 但定位多层的假设却与此点不符, 并且给出了错误的构型熵. 与此有关的是 Cassel^[109] 所指出的灾难, 即在 BET 模型中式 (VII-39) 的积分 I 是无限大. Arnold^[109a] 曾提供了一些进一步的证据, 说明多层膜具有似液态的性质. 他发现假设第二及第三层具有正常液体的克分子熵, 并应用 Raoult 定律, 即可解释氧-氮混合物在二氧化钛上的吸附数据*; 而 BET 处理与实验结果符合的情况要差得多. 其他的例子如 Whalen 等发现 N_2 和 Ar 在 Teflon 6 上的 BET 图是高度非线性的^[110]; 对于各种脱水的 TiO_2 (金红石), N_2 等温线给出错误的 BET 面积^[111]; 最后一点是如果存在微孔, BET 面积将会出错误^[112].

Brunauer^[113, 114] 曾为这些缺点辩解, 认为它们是为了得到实用的二常数公式所必需的慎重的近似. 关于第一层中的吸附热是常数这一假设相当于表面不均匀性与侧面相互作用二种影响相互抵消了, 假设在以后各层中吸附热是常数而不是随层数的增加而降低, 抵消了吸附熵的过头估计. 这些注释有助于解释为何这一模型能取得它所达到的成效. 但是, 因为这些近似是在处理中所固有的, 这就可以说明为何利用 BET 模型不易进一步细致地洞察多分子层真实的物理本质. 总的说, BET 公式在表面积的测定中无疑将仍是有用的, 同时它也提供了关于吸附膜性质的一些物理知识**, 但这只是在模型中固有近似的水平上的知识. 主要的是从 c 值可以估计在公式符合的区域内第一层的平均吸附热.

B. 二维状态方程处理

无疑地, 至少对 II 型等温线, 我们可以说出多分子层吸附大

* 原文是“脱附数据”.——译者注

** 此外, BET 模型对于混合气体吸附也是有用的, 我们曾导出了 BET 型的混合气体吸附公式, 在一定条件下与实验符合很好. 可参看: Ti-ren Gu (顾惕人), *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 584 (1981); **88**, 599 (1982); **91**, 289 (1983).——译者注

致是从哪一点开始的。但将二维相的概念应用于多层吸附时，看来是无效的，因为不易让吸附膜厚度变为变量；当然若是为了方便而经验地使用这类等温线公式那就是另一回事了。

另一方面，当应用于单分子层以下的区域时，可以作出和定位模型同样的注释。也就是说，虽然二维非理想气体状态方程是完全可以接受的概念，但在实际上却极难与定位吸附的图象区别开来。即使只有少许表面不均匀性存在，这种区别事实上就会变得不可能 (§XIV-14)。甚至于相变的情形也可在二者之中任何一个的基础上得到解释。然而，Ross 和 Olivier^[21] 广泛地发展了 van der Waals 状态方程模型的工作，为 Langmuir 图象提供了必要的平衡。著者预料，当单分子层以下的吸附逐渐能用吸附剂-吸附物复合物的能态、吸附物-吸附物的相互作用、以及倘若表面不均匀时还能用它们的分布来考察时，上述二种方法会逐渐汇合起来。但是，这类知识的积累需要独立的实验测量，例如在第十三章中曾叙述过的那些实验，而不是靠使吸附公式和数据相符从而经验地得到的参数值。

C. 势模型

对于多层吸附，势模型看来是基本正确的。它考虑到了下述经验事实，即在 $RT \ln(P/P^\circ)$ 值相同时体系基本上处于对应状态，而当 P 趋于 P° 时多层的性质趋近于液体的。然而，特定的处理仍必须认为是有点原始的。对 $\epsilon(x)$ 提出的种种函数只是粗略的近似。甚至一般看来式 (XIV-81) 也不是正确的，因为它并未考虑到结构的微扰所造成的膜与体相液体之间的差别。一般说来应当会有这种微扰，尤其是对于不能在吸附剂上展开的液体肯定存在这种微扰 (§VII-5)。式 (XIV-91) 的最后一项，虽然是合理的，但至多也只能代表考虑结构微扰的一个半经验的尝试。

特征等温线（或 ϵ -图）的存在给出了关于吸附势知识的一个很重要的侧面，至少对于经过实验证实的极性固体是这样。直接

的含意是膜厚度或 v/v_m 是由 P/P^0 所决定的，而不依赖于吸附剂的性质。于是我们可得：

$$\frac{v}{v_m} = f\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{XIV-142})$$

其中函数 f (和任何与其相结合的常数) 是不依赖于固体的性质的 (但可随吸附物而变)。

不幸，在提出的各种形式的势理论中没有一个能满足这个标准！式 (XIV-88) 显然不行；式 (XIV-89) 由于 f 包含了含有色散能 ϵ_0 的常数 A ，因而转而取决于吸附剂的性质。式 (XIV-94) 的处境也并不更好些，因为按其推导 ϵ_0 反映了吸附剂的表面极性 [注意式 (VI-38)]，看来似乎在表面覆盖了一层或至多二层吸附物之后，吸附物膜即可有效地与吸附剂隔离开。

这种隔离作用实际上看来是会发生的。图 XIV-27 是 Dubinin 等^[115] 的一些结果。图中的氮吸附等温线是对于事先吸附了不同量苯的炭黑在 -195°C^* 下测定的。仅仅大约吸附了 1.5 统计单层的苯之后，氮吸附等温线就不再发生进一步的变化了。所有的等温线皆有同样的形状，并因而基本上符合同一特征等温线；唯一的效应就是在事先覆盖 0—1.5 层的范围内计算的 v_m 有所降低。Halsey 等^[116] 报道了在 TiO_2 上预吸附的水量增加时，对 Ar 和 N_2 的吸附也有类似的行为。在此情况下，大约在预吸附了 4 个统计层的水时即达到极限等温线，接近极限形式的方式是近似指数的。有意义的是在以 N_2 为吸附物时所得到的最后的等温线，与 N_2 在直接制备的并可能是非晶态的冰粉上的结果很相似^[117, 118]。另一方面，随着炭上预吸附的甲醇厚度的增加， N_2 的吸附稳定地下降，并不出现极限等温线^[119]。

显然，我们更期望能用某种方法得到关于多分子层膜的细致的结构知识，为的是或能解决如何得当地设计出势函数的问题。对于利用统计力学处理势场中的分子已作过一些尝试，但成效有限；这可以说是最困难的一个问题^[120, 121, 122]。

* 原文是 -185°C ，据原始文献改正。——译者注

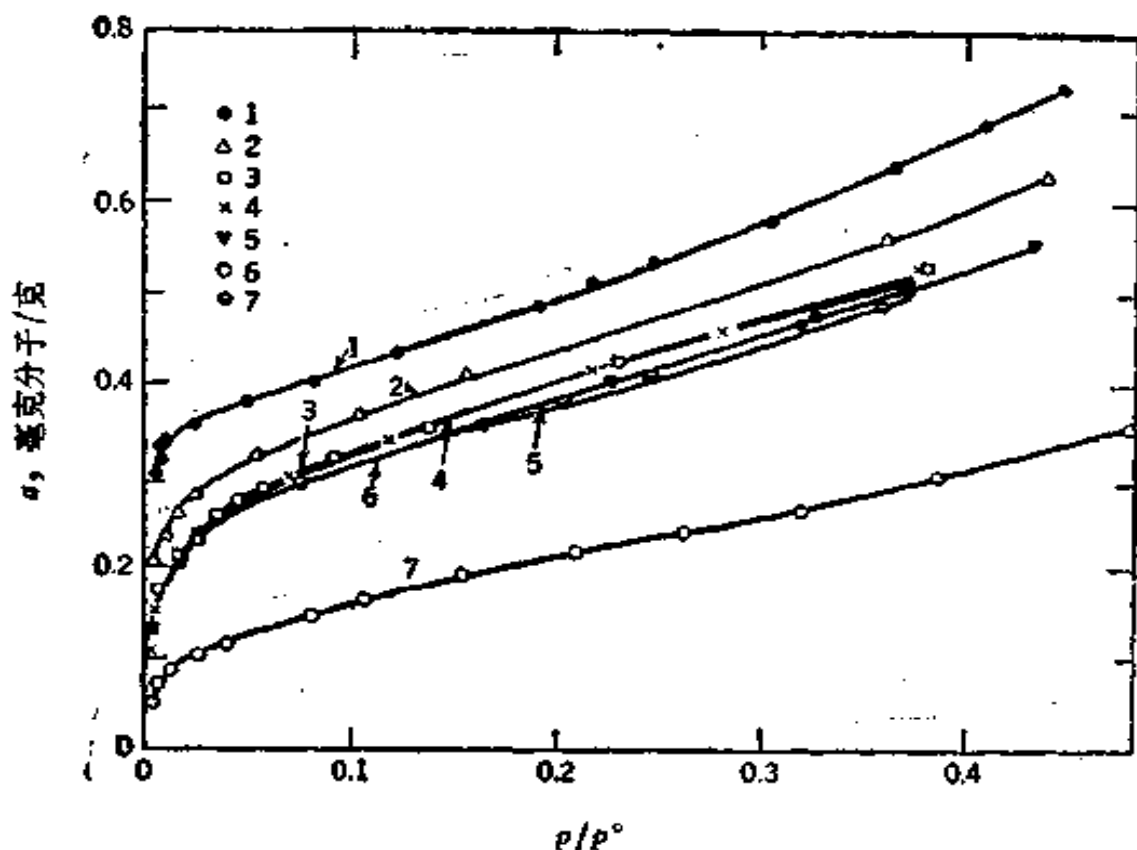


图 XIV-27 -195°C 时在纯炭黑上氮的吸附等温线⁽¹¹⁷⁾
 1 在未覆盖的表面上；2—6 分别代表覆盖了 0.6、1.1、1.5、4.5 和 6.2 统计的单分子层的苯之后的结果；7 在纯苯晶体上*。

§ XIV-14 不均匀表面上的吸附

上节中关于吸附模型的讨论受到相当的限制，因为实际情况是几乎对所有被研究的体系都忽视了一种效应，使得它实际上既不可能作为模型可靠性的实验证明，也不可能建立任何严格的基本理论处理。这一效应即表面的不均匀性。现在已很清楚固体表面一般皆不是均匀的（例如见 §V-4），而图 XIV-25 和 XIV-26 的数据则提供了吸附热和吸附熵非均一性的直接证据。

A. 位置能量分布

为使问题可以处理，我们将吸附限制在单分子层以下的区域，这样就可以不管模型而用一般的方法处理不均匀表面上的吸附问

* 原文曲线 7 无注释，据原始文献补注，——译者注

题,把表面被覆盖的分数想象为 Q 、 P 和 T 的某种函数 θ , 其中 Q 是吸附能。倘若表面是不均匀的,则某处的吸附能在 Q 与 $Q + dQ$ 之间的几率可以分布函数 $f(Q)dQ$ 来描述。实验测定的吸附将是所有在不同种类表面上的吸附之总和,并因而是 P 和 T 的函数 Θ 。于是

$$\Theta(P, T) = \int_0^{\infty} \theta(Q, P, T) f(Q) dQ \quad (\text{XIV-143})$$

或者,可以定义积分分布函数 F 为吸附能等于或大于给定的 Q 的表面分数,

$$f(Q) = \frac{dF}{dQ} \quad (\text{XIV-144})$$

故

$$\Theta(P, T) = \int_0^1 \theta(Q, P, T) dF \quad (\text{XIV-145})$$

q_d 随 Θ 的变化一般将与 $F(\Theta)$ 的不同,因为有些吸附将发生在表面的所有部分,以致吸附 dn_i 克分子所释出之热将是一种权重平均。但有一个例外,即在 0°K 时的吸附;这时吸附将相继发生在 Q 值逐渐降低*的部分,以致此时的 $q_d(\Theta)$ 即 $F(\Theta)$ 。Drain 和 Morrison^[1] 曾利用过这种情形,他们在一系列温度下测定了氩、氮和氧在二氧化钛上的 $q_d(\Theta)$, 并外推到 0°K 。此法相当困难,而且在外推时还有一些近似性。显然,很希望找到一种解积分式的方法,以便能自常规温度下的数据得出位置或吸附能的分布。

一种方法是假设 $\theta(Q, P, T)$ 和 $f(Q)$ 的函数,以使积分成为可能。例如,若 $f(Q) = \alpha e^{-Q/nRT}$, $\theta(Q, P, T)$ **是 Langmuir 公式,即可得到 Freundlich 公式(见 §IX-1A)。Ross 和 Olivier^[21] 取 $f(Q)$ 为 Gauss 分布, $\theta(Q, P, T)$ 为二维 van der Waals 公式,他们选择各种参数将式 (XIV-145) 的解列成了很大的表。

* 原文是增加,疑有误,已改正。——译者注

** 原文是 $\theta(Q, R, T)$, 已改正。——译者注

可以设法迂回过整个处理；Temkin^[118] 令所有位置的 Q 按照公式 $Q = Q_0(1 - \alpha\theta)$ 而变，并直接代入 Langmuir 公式中的 b 的表式，得出：

$$\ln P = -\ln(b_0 e^{Q_0/RT}) + \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) + \frac{Q_0 \alpha \theta}{RT} \quad (\text{XIV-146})$$

回到积分式上，第二种方法是对 $\theta(Q, P, T)$ 选择一函数以能反过来运用积分式从实验等温线得出 $f(Q)$ 。Hobson^[119] 选择一局部的等温线函数，基本上是因袭了 van der Waals 的形式，在直线的低压区后继之以垂直的阶梯直到 $\theta = 1$ 。Sips^[120] 证明若采用 Langmuir 模型，则可将式 (XIV-143) 转变成标准变换。于是可写成：

$$\theta(P, T) = \int_0^{\infty} \frac{f(Q) b P}{1 + b P} dQ = \int_0^{\infty} \frac{e^{Q/RT} f(Q)}{e^{Q/RT} + \frac{1}{b_0 P}} dQ$$

或 (XIV-147)

$$\frac{1}{RT} \theta \frac{1}{b_0 y} = \int_1^{\infty} x \frac{f(RT \ln x)}{x + y} dx \quad (\text{XIV-148})$$

其中 $y = 1/b_0 P$ 和 $x = e^{Q/RT}$ 。现在此式的形式是：

$$\chi(y) = \int_1^{\infty} \frac{x \phi(x)}{x + y} dx \quad (\text{XIV-149})$$

其解为：

$$\phi(x) = \frac{\chi(xe^{-\pi i}) - \chi(xe^{\pi i})}{2\pi i} \quad (\text{XIV-150})$$

对于此法，必须将 θ 表示为 P 的解析函数。例如，若

$$\begin{aligned} \theta(P, T) &= AP^c \\ \chi(y) &= \frac{A}{RT b_0^c} y^{-c} \end{aligned} \quad (\text{XIV-151})$$

和自式 (XIV-150)，

$$\phi(x) = \frac{A}{RT b_0^c} \frac{(xe^{-\pi i})^{-c} - (xe^{\pi i})^{-c}}{2\pi i}$$

$$= \frac{A}{RTb_0} \sin \pi c \frac{x^{-c}}{\pi} \quad (\text{XIV-152})$$

或

$$f(Q) = \frac{A}{RTb_0} \sin \pi c \frac{1}{\pi} \exp \frac{-cQ}{RT} \quad (\text{XIV-153})$$

这是式(IX-14)较严格的推导。倘若为了要有一个给出极限 θ 的形式,可选择 $\theta = AP^c/(1 + AP^c)$,结果 $f(Q)$ 是似 Gauss 型的。Honig 和 Reyersen^[221]发现氮在二氧化钛上的数据在 θ 自 0.5 至 0.9 的范围内可以用 $\theta = [P/(A + P)]^c$ 表示,同时由此得出的 $f(Q)$ 随 Q 的增加稳定地下降,实验数据也会符合公式

$$\theta = A \ln [(kP + C)/(P + C)]$$

但此时自式(XIV-150)得出的 $f(Q)$ 在 Q 值的一定范围内是一常数,在此范围外是零。

在这一点上显然一般积分式(XIV-143)的解对于特别是 $\theta(P, T)$ 的解析式的选择是很敏感的;而就什么形式允许找出变换而言,数学的限制支配了选择,结果与数据的符合可能不很好。其后果是很难知道产生的 $f(Q)$ 的真实意义究竟怎样。

另一方法是用连续近似法解式(XIV-143)^[222]。其步骤如下。首先选择一 $\theta(bP)$ 关系;这可以是任何函数,其中 b 正比于 $e^{Q/RT}$,以致可以应用 Langmuir 型的公式或是表 XIV-2 中的那些公式。然后将此函数列表或作图,如图 XIV-28(b)所示,在此图中选择的是 Langmuir 公式,但这仅仅是作为最简单的例证。作为第一次近似,可以阶梯函数代替 $\theta(bP)$;在此例中,阶梯取在 $bP = 1$,以使 $bP < 1$ 时 $\theta = 0$, $bP > 1$ 时 $\theta = 1$ 。对于阶梯函数,其情形类似于在 0°K 的,即吸附位置是严格按次序填充的,指定 b (从而 Q)值的位置在 $P = 1/b$ 时填充了吸附分子;或反之,压力达到指定的 $1/P$ 值时,所有 b 值等于或小于此值的位置都填充了,而其他的位置皆空着。结果,在此一级近似中, θ 对 $1/P$ 图也就是 F 对 b 图,见图 XIV-28(a)。

第二次近似步骤如下。注意到对于指定的 P 值,可自图 XIV-

1. 将实验的等温线以 θ 对 $1/P$ 作图, 于是:

$$\theta = F, \quad 1/P = b$$

对每个 P , $\theta(Q)$ 给出 θ 对 b 的关系
对每个 P 作 θ 对 F 图.

$$2. \theta(Q) = \frac{bP}{1 + bP}$$

3. 于是: $\theta_{\text{计算}} = \int \theta dF$

$$F_2 = F_1 \frac{\theta_{\text{实验}}}{\theta_{\text{计算}}}$$

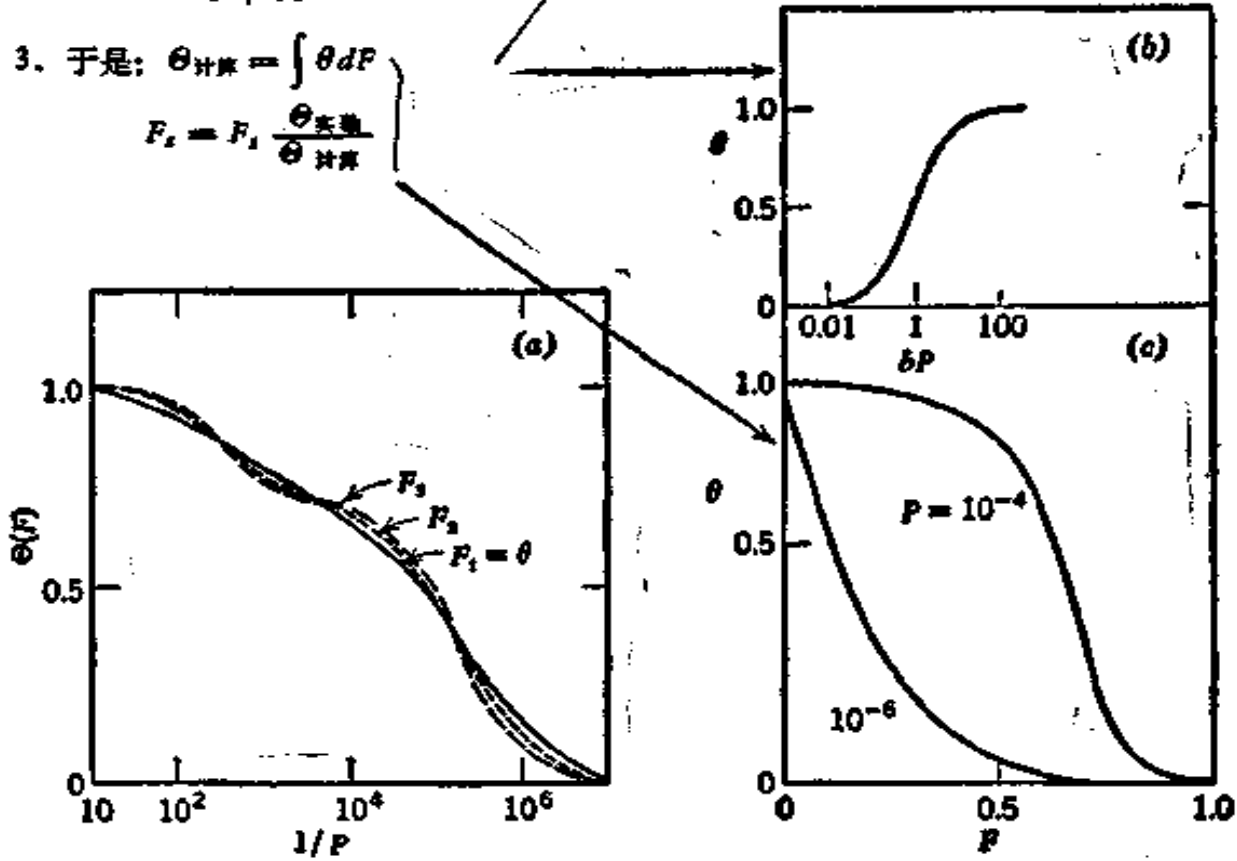


图 XIV-28 求得位置能量分布的方法纲要^[122]

(a)——以 θ 对 $1/P$ 作图的吸附等温线, --- 连续近似于 F 对 b ; (b) $\theta(Q)$ (在此情况下是 Langmuir 公式); (c) 二个不同压力下的 θ 对 F 图.

28(b) 得出每个 b 的 θ 值, 自图 XIV-28(a) 可得 F . 通过取一系列的 b 值, 即可构成辅助用的 θ 对 F 图, 如图 XIV-28(c) 所示.

全部的占据表面 θ 必然是由 $\int \theta dF$ 给出, 故辅助曲线下的面积即为该 P 的 $\theta_{\text{计算}}$. 但是该 P 的实验的 θ 一般将有些不同; 故需作调整, 即 F 的第二次近似 F_2 , 由 $F_2 = F_1 \theta_{\text{实验}} / \theta_{\text{计算}}$ 给出. 然后将此 F_2 点在 b 值等于 $1/P$ 的 F 对 b 图上. 再选择第二个压力, 重复全部步骤, 即得另一 b 值 (也就是等于相应于第二次所选择的压力的那个 b) 的 F_2 . 用此法可得出的一系列点, 并由此可绘

出第二次近似的 F 对 b 的积分分布图。

可能还需要作第三轮近似,如图 XIV-28(a)所指的那样。其步骤与第二轮的相同。选择一个 P 值,然后取一系列的 b 值以作出辅助曲线,其面积给出 $\Theta_{H,P}$,由此可得 F 的第三次近似 F_3 ,其 b 值等于相应于所选压力的那个 b 。选择一系列 P 值,重复上述步骤,即可绘出 F_3 对 b 图。

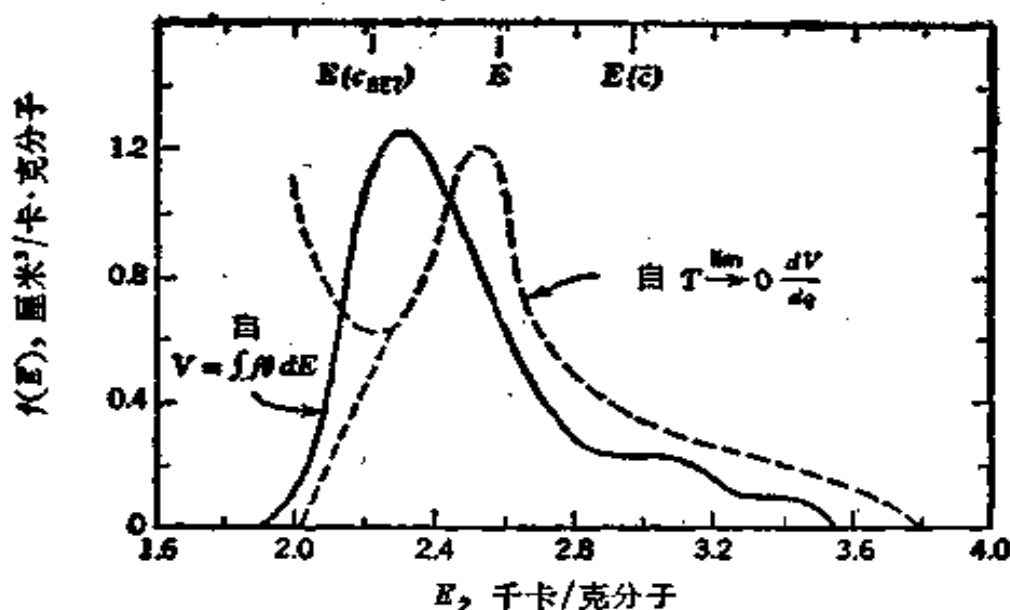
实际情况是式 (XIV-143) 一般无精确的解;这仅仅是因为实验数据有误差和假设的 θ 函数对该体系并不完全正确。其后果是对于 F 对 b 图的连续近似并不完全收敛,特别对近于均匀的表面是如此。往往相当快地可以达到这样一点,此时连续的近似差别不大,况且是非循序的,以致不再出现连续的趋势。当然,整个过程可以用数字计算机来实现。

最后的 F 对 b 图可转变为 F 对 $Q(b)$ 图*(在 Langmuir 公式的情况下 $b = b_0 e^{Q/RT}$),由此可得 $f(Q)$ 对 Q 图。已经得到的这类图的例子如下:利用 BET 公式作为局部等温线函数^[123]将上述方法应用于 Drain 和 Morrison^[1] 的数据,以及利用 Langmuir 的等温线和有关的等温线将上述方法应用于 Honig 和 Reyerson^[124] 的数据,其结果见图 XIV-29。图 XIV-29(a) 说明此法近似于真实的位置能量分布的程度;图 XIV-29(b) 说明了一点,即分布不仅取决于吸附剂,也同样取决于吸附物。

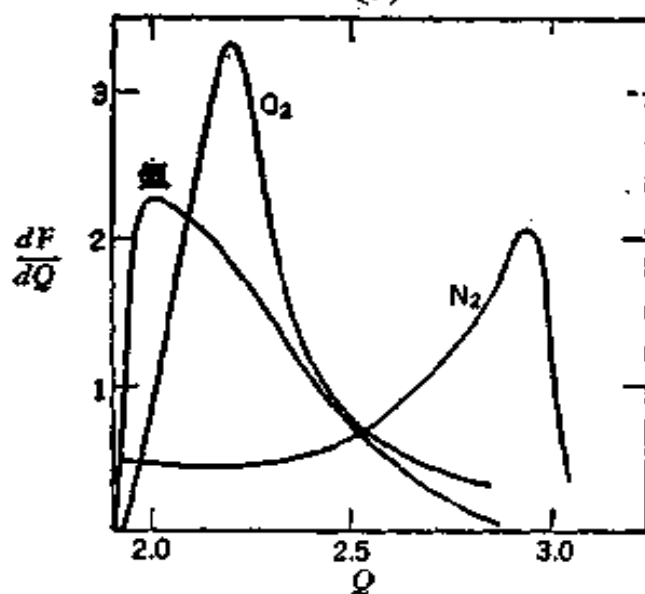
对于很不均匀的表面,可能得到的唯一有意义的情报就是位置能量分布,并且它基本上不依赖于任何有关吸附模型的假设。在假设的吸附熵(例如 b_0) 中的严重的误差可以从分布并非与温度无关这一点检察出来;若采用考虑了侧面相互作用的模型,则分布将会沿 Q 坐标移动,移动的多少相当于平均的侧面相互作用。

此种分析对于不均匀的表面比较精确,特别是对于分析由于这样那样的处理而引起的吸附剂的变化尤有价值。图 XIV-30 即是一例^[124]。这类应用也曾用于研究经核辐射照射后的二氧化钛^[125]以及炭黑和硅铝催化剂^[126]。House 和 Jaycock^[127] 将 Ross 和

* 原文是 F 对 $Q(b) = b_0 e^{Q/RT}$, 疑有误,已按第二版的原文改正。——译者注



(a)



(b)

图 XIV-29 (a) 根据 Drain 和 Morrison^[11] 的 Ar 在金红石上的数据得到的位置能量分布

实线根据 85°K 的等温线计算的；虚线 Drain 和 Morrison 根据外推到 0°K 得出的；淡虚线是他们假设在低能量时结束的结果。

(b) 对于氮、氧和氩在 TiO₂ 上的位置能量分布(数据来源: [121])

Olivier^[21] 和 Adamson^[22] 的方法应用于锐钛矿 (TiO₂) 上 Kr 的吸附，并作了比较；它们都能代表数据，但位置能量分布依赖于方法和局部等温线函数的选择（是 Langmuir 型的还是二维 van der Waals 型的）。

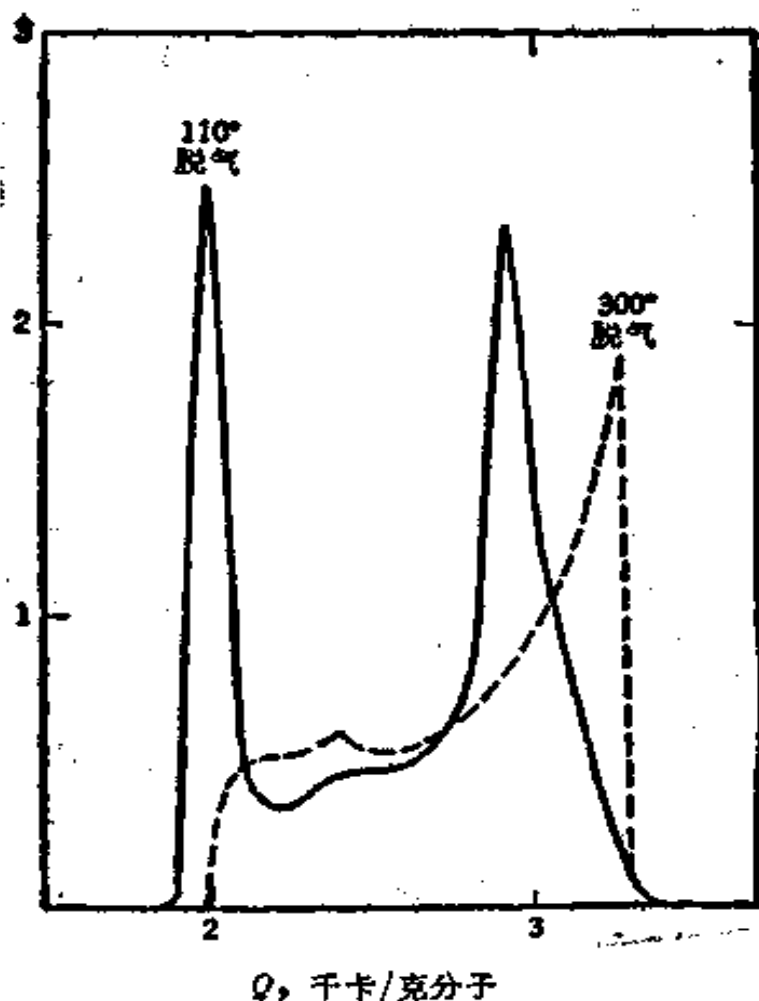


图 XIV-30 氮吸附在二氧化硅 SB 上的位置能量分布^[124]

回过来看比较均匀的表面的情形，应用位置能量分布的分析剖明了一种难于处理的情况。和以前一样，可以采用各种吸附模型以得出 $f(Q)$ ，但因此时 $f(Q)$ 代表一种很窄的位置能量分布，故不同的吸附模型给出显著不同的分布。图 XIV-31 是氮在 BN^* 上的情形^[128]（数据是文献[129]的），可以说明此点；这三种分布和结合这些分布所选定的 $\theta(Q, P, T)$ 与实验结果的符合情况完全不相上下。这样在近于均匀表面的情形下，有点模棱两可的情况是既不能断言何种吸附模型也不能断言何种位置能量分布是最好的。

困难还并不止这一点。采用假设了侧面相互作用的模型应用上述位置能量分布的分析，默含了假设不均匀性是以小片方式存在的。事实上，情

*氮化硼 (boron nitride).——译者注

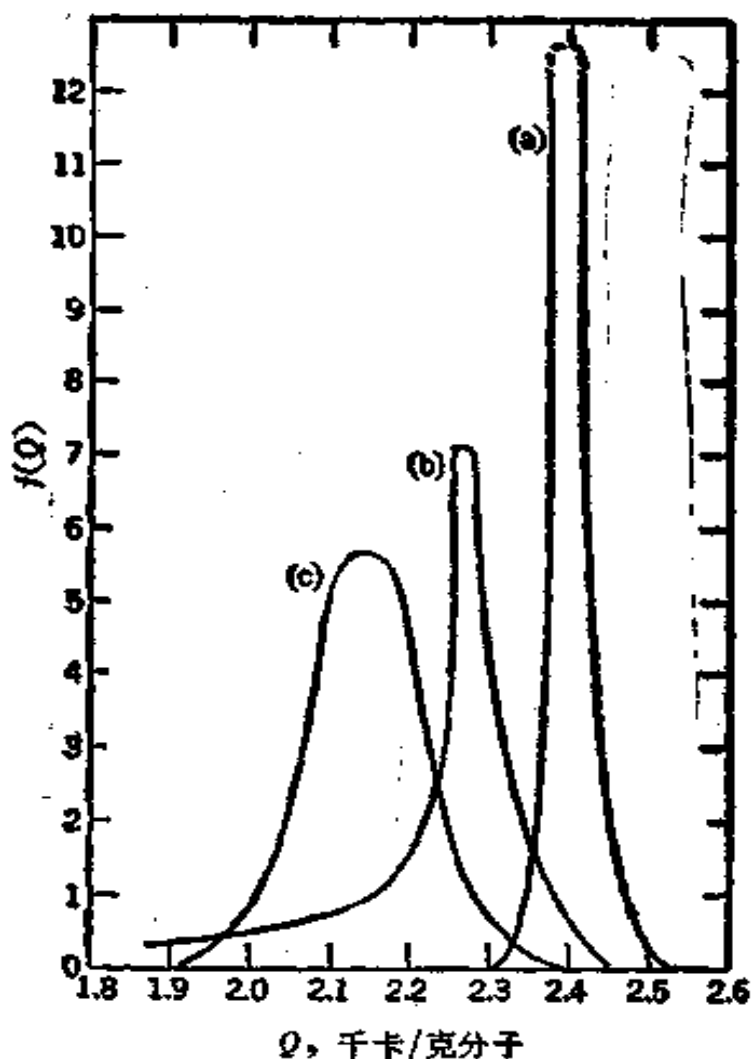


图 XIV-31 氮在 BN 上的相互作用能量分布^[129]

(a) Langmuir; (b) Langmuir 加侧面相互作用; (c) van der Waals.

况并不如此,不均匀性的统计的完全描述包括了指定能量位置邻近的位置能量分布. 在这一方面,单从吸附数据可能引出的变数就太多了,虽然用大小不同的吸附物的等温线进行比较会有些帮助(例如,比较氮和丁烷^[113]). Steel^[130] 曾用正规的统计力学方法处理过这个问题.

B. 不均匀表面上的吸附热力学

一般假设不均匀表面上得出的等量热力学热与量热计热仍保持简单的关系[式 (XIV-123)], 虽然在用热力学证明此点时需要假设当 θ 变化时吸附物的化学势是连续的^[131]. 对于 $\theta(Q, P, T)$ 是 Langmuir 公式这样一种特殊情况, 曾有过分析证明^[132].

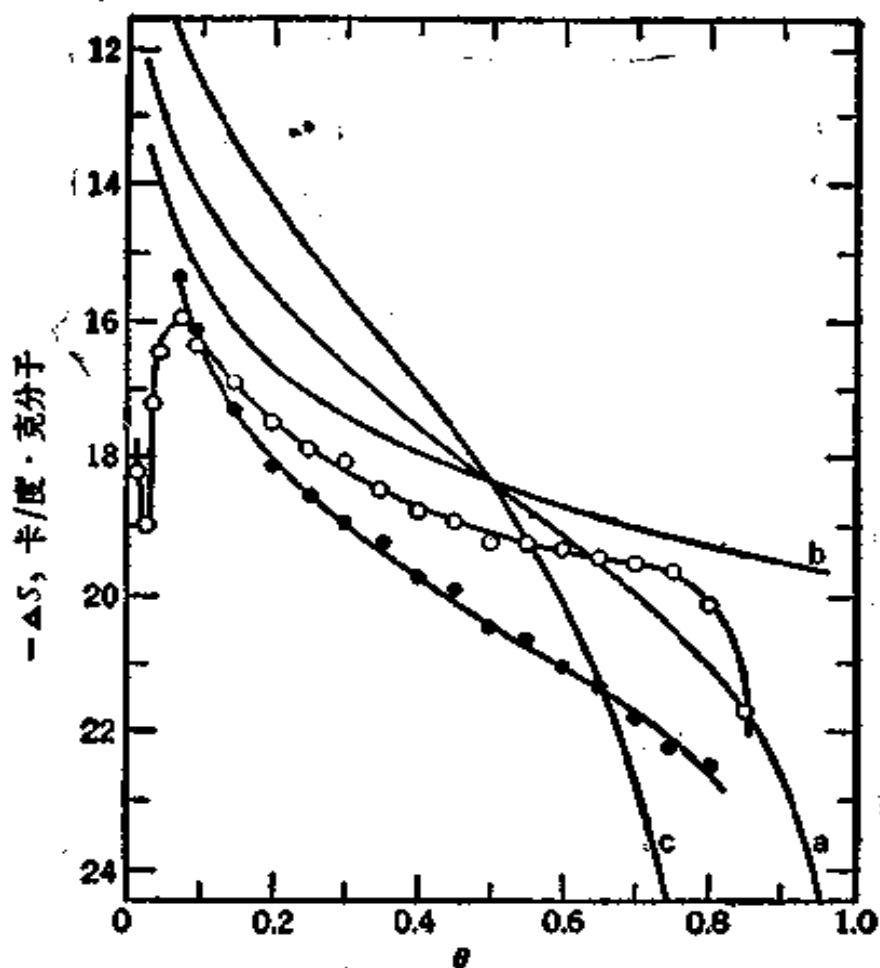


图 XIV-32 对于 N_2 在 TiO_2 上的理想的和计算的吸附熵
 实线 理想熵, 根据 Langmuir 模型 (a)、理想气模型 (b)、van der Waals 模型 (c), 均匀表面, 是按三者 $\theta = 0.5$ 时相重合而作出的。 \circ 计算的, 用文献[125]的 $f(Q)$ 和 Langmuir 模型^[123]。
 \bullet 类似的计算结果, 用 van der Waals 模型。

Everett^[9] 曾指出表面不均匀性对吸附熵有剧烈的影响。这可以图 XIV-32 说明之, 图中指出了 ΔS 随 θ 的变化, 首先对于各种吸附模型假设表面是均匀的, 然后再假设各种模型算出不均匀体系的值(利用氮在二氧化钛上的位置能量分布^[122])。此处关心的是构型熵如何随 θ 而变化, 而不是绝对吸附熵; 问题是在不均匀表面上如此改变的 \bar{S}_{ads} 不可能区别各种模型。物理的解释是: 在不均匀表面的情形下, 每加进一点吸附物将只限于在很小部分的表面上被吸附。对于一个极不均匀的表面, 不管什么模型, 除了在 $\theta \rightarrow 0$ 和 $\theta \rightarrow 1$ 的极端情况 \bar{S}_{ads} 将为零 (除了由于多层吸附而引起的复杂情况以外)。

再看正面的情况。因为对于一个不均匀的表面，无论是位置能量的分布还是构型熵与模型的关系都不很灵敏；故前者可给出有关体系力能学的比较明确的情报，吸附熵则可归结为形成吸附剂-吸附物复合物时的熵变而不必去估计构型熵校正。

§ XIV-15 吸附速度

另一种测定表面积的方法是利用吸附速度的测定和注意发生突变的那一点。例如 Jura 和 Powell^[133] 发现对于氮在裂化催化剂上和氮在二氧化钛上的情况下，用动力学法测定的面积与 BET 的数值很一致。相似地，Calvet^[134] 发现水在二氧化钛上的情形中，在单分子层点时释出的热发生突变。

此类效应可以不是化学动力学的。Benson 等^[135] 研究水在冷冻干燥的蛋白质上的吸附速度，指出由于吸附时释出的热会使样品显著受热这一事实，结果使得经验的吸附速度大为复杂化。事实上，实际的吸附速度很快；同时在一开始引入吸附物时，样品受热，然后逐渐冷却，结果吸附剂上的吸附物压力与时间的依赖关系仅仅是由于样品在冷却过程中其温度随时间变化的结果。

Deitz 和 Carpenter^[136] 发现只有在最终的 θ 仅有几%的条件下金刚石对氮和氮的吸附才很慢。他们排除将热传递作为速度的控制步骤来考虑，并得出结论：虽然吸附过程本质上是很快的，但在吸附开始以前样品冷却时金刚石表面的性质缓慢地改变为活性更大者。这种变化表现为可逆的，并可能是在 § XIII-4B 中讨论过的 Dunning 效应的一种例证。Good 等^[137] 援引过一种与此有关的解释。在研究 Al_2O_3 和 SiO_2 在水中的浸湿热时，他们注意到有缓慢释出的残余的热，他们将其归结为缓慢的表面水化作用的结果。

总之，任何缓慢地达到物理吸附平衡的实验观测都应小心地仔细分析，这样做之后，可发现此种现象或是由于平常的原因，或是由于一些意料之外的、有意义的其他效应引起的。

§ XIV-16 多孔固体的吸附——滞后现象

作为一般的规则，温度超过吸附物的临界温度时等温线不是

多分子层类型的。在这种情况下，多孔性吸附剂和任何别的吸附剂的行为是相似的，除非孔的大小和分子相近，此时吸附和吸收之间的区别就模糊了。在临界温度以下，可能形成多分子层和发生毛细凝结。在此节中简要地讨论多孔性固体在这二方面的行为。

A. 分子筛

吸附剂的孔若足够小，其作用就象分子筛，以致按照吸附物分子的大小所得出的表观表面积将因吸附物分子而异。McBain^[337]将此种现象叫作“超吸附 (persorption)”。在这一点上泡沸石特别令人感兴趣，因其 $(Al, Si)O_4$ 四面体的骨架结构所造成的具有大孔穴和进入孔穴的大窗孔的通道。这可以图 XIV-33 说明之^[338]。

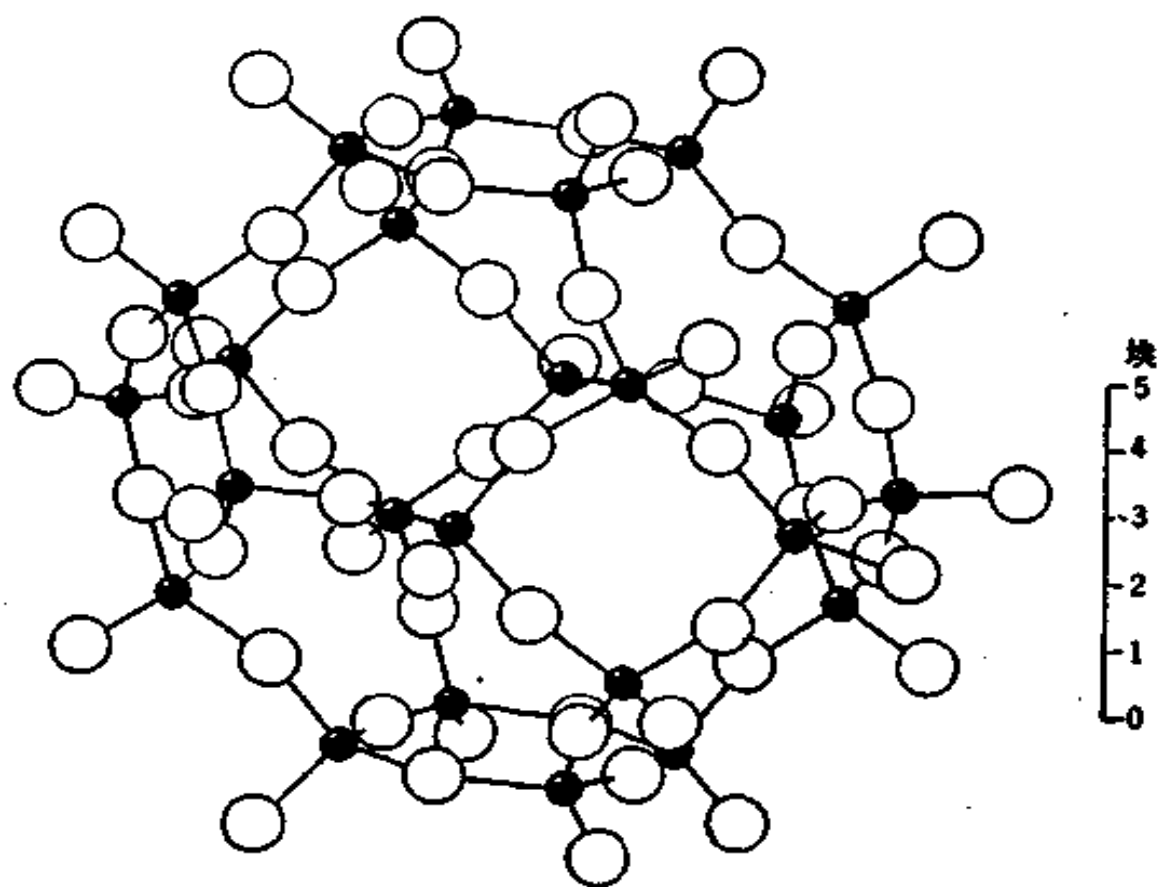


图 XIV-33 在一些类长石和泡沸石中发现的由 $(Al, Si)O_4$ 四面体排列而成的立方-八面体孔穴^[338]

作为一个特定的例子，菱沸石* (chabasite) 的笼形结构的孔穴直径约 10 埃，并有六个直径约 4 埃的窗孔。单原子的和双原子的气体、水和正烷烃能进入此种孔穴，但较大的分子则不行。因此它能从正烷烃中分离出异丁烷，甚至根据速度的不同，还可将丙烷与乙烷分离^[139]。此外，尺寸较小的孔看来还能区分氢和氮^[140]。用其他离子取代钙（泡沸石有离子交换的性质——§ IX-5c）能对其相对吸附行为有相当大的影响。现时已有可利用的叫作 Linde 分子筛的各种合成泡沸石，其窗孔直径范围在 4—10 埃^[138]。

吸附等温线常近似于 Langmuir 型的（在不大可能形成多分子层的条件下），同时 v_m 和 b 皆随存在的阳离子而异。例如 Yates^[141] 曾报道过乙烯在各种八面沸石** (faujasite) 型泡沸石（假设有二种吸附位置）上的这类吸附等温线。有人曾提出泡沸石孔穴的填充看来是累进的，其等温线类似于式 (XIV-81)***，但式中的 e' 应以 e'' 取代之^[142]。

笼形化合物可以认为是超吸附的一种特殊情形。在此处虽有笼存在，但无出入窗孔；因此为了发生“吸附”，通常固体必须在“吸附物”存在的情况下结晶出来。例如以这种方式结晶的醌醇 (quinol) 有直径为几埃的孔穴；倘若结晶时有足够小的溶剂或气体分子存在，则每个孔穴可结合进一个或更多的这种分子。这种结合是可以象这样地按化学计量的，但涉及的是拓扑结构因素而不是特殊的化学因素；对于醌醇的情况，象二氧化硫、甲醇、甲酸和氮这些很不相同的分子品种都能与其形成笼形化合物^[143]。

冰是一种特别有趣的笼形化合物；其孔穴是由单位晶胞中的六个直径为 5.9 埃和二个直径为 5.2 埃的笼所组成^[144]，它能笼合多种多样的分子，其范围从稀有气体到卤素和碳氢化合物。冰体系提供了一个例证，说明笼形化合物并非总是必须在其原来的结晶过程中才能实现的。Barrer 和 Ruzicka^[145] 报道冰粉与氩和氦在 -78°C 时能自发形成笼形化合物；又在试图研究 -96°C 时乙烷在冰上的吸附时，也曾发现会自发形成乙烷水合物^[146]；对 CO_2 在冰上

* 菱沸石为 $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 。——译注者

** 八面沸石为 $\text{H}(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 。——译者注

*** 原文为式 (XIV-82)，疑有误，已改正。——译者注

的吸附也发现有类似的行为^[146]。这些情形可以看作是吸附物诱导的表面重排的极端例子。

B. 毛细凝结

在吸附物的临界温度以下, 吸附一般是多层型的; 而孔的存在不仅能影响吸附物的可能层数 [见式 (XIV-64)], 还会引起毛细凝结现象。现时使用的多孔性吸附剂范围很宽, 并且通常其孔的大小和形状具有宽分布, 不象泡沸石那样。这类吸附体系最一般的特征就是有滞后现象; 如图 XIV-34 所示, 脱附线在吸附线的左边; 此外, 等温线在 P/P° 接近于 1 时趋于变平 (注意图 XIV-7)。在此节中我们关心的是图 XIV-34(b) 和 (c) 中指明的那种滞后环类型, 关于图 XIV-34(a) 所示的开环至少有二种解释; 一种是与图 XIII-6 有联系的, 即能够捕集吸附物的墨水瓶型孔。另一种或许较可取的解释是在蒸气的情况下 (与液体汞相对比), 吸附时孔结构中可能发生了不可逆变化, 以致脱附的情况与吸附时确实是不同的^[147]。

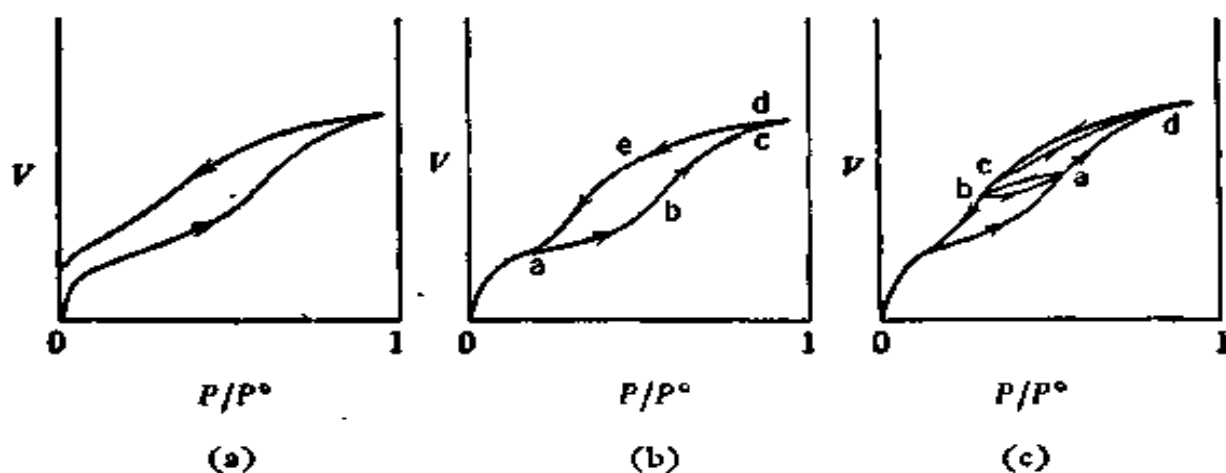


图 XIV-34 吸附中的滞后环

图 XIV-35 是氮在各种固体上的吸附结果, 可以作为例子说明实验中可能观察到的多种多样的封闭的滞后环形状 (亦可见文献[149])。

利用毛细凝结的基本解释是 Zsigmondy^[150] 首创的, 他将吸附

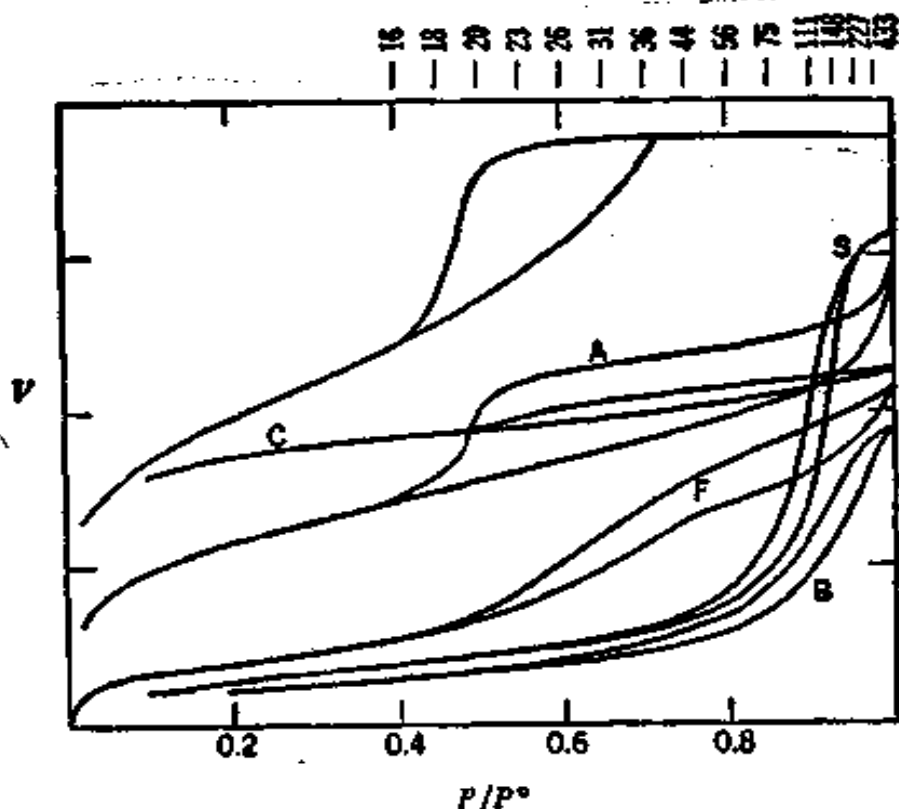


图 XIV-35 氮的等温线^[147]

图中吸附体积的坐标是任意的。上面的横坐标*是对应于各相对压力的孔半径(埃)。

样品: A Oulton 催化剂; B 骨炭 452 号; C 活性炭; F Aluminas 催化剂 F12; G 多孔玻璃; S 二氧化硅气胶 (silica aerogel)。

的滞后现象归因于杂质引起的接触角滞后现象; 这可以说明图 XIV-34(a) 所示的那种结果, 但对于滞后环可以反复重现的许多体系一般不适用。许多早期的分析和近代的工作都采用一束各种粗细的毛细管作为吸附剂的模型。Cohan^[151] 建议用吸附支线——图 XIV-34(b) 中的 abc 曲线——代表厚膜的不断增长, 这种厚膜的曲率半径就是毛细管的半径 r , 因此在每个阶段, 刚好充满的毛细管的半径将由相当于 Kelvin 公式 (II-20) 的下式给出:

$$x_2 = e^{-rV/rRT} \quad (\text{XIV-154})$$

在 c 点时所有这种毛细管都充满了; 并在脱附时通过曲率为 $2/r$

* 原书漏印, 现已根据原始文献补上。——译者注

的弯月面的退却而变空,因此在脱附支线 (dea) 的每个阶段,变空的毛细管的半径将是:

$$x_d = e^{-2rV/rRT} \quad (\text{XIV-155})$$

cd区可以认为是由于充满和变空时没有滞后现象的比较大的锥形孔的结果. 因为 P_d 不仅有曲率半径的贡献,还将因吸附势(也就是说平常的多分子层)而复杂化;这样的一般分析的作用是强调利用脱附支线以求得孔大小分布. 基本操作导源于 Barrett 等^[152] 和 Pierce^[148] 提出的方法(亦见[50]), 其中有效的弯月面曲率半径被认为等于毛细管半径减去在该 P/P° 下所预期的平常的多层吸附的厚度. 这种厚度可从性质相似但是非孔性材料上的吸附数据估计出来,为此广泛应用了 de Boer 的 ϵ 曲线(见表 XIV-4). 一般的计算方法如下*. 每降低一次 P_d (脱附线上的压力)后,从式 (XIV-155) 可计算出有效的毛细管半径,将其加上估计的多分子层厚度即得真正的半径. 于是暴露出的孔体积和孔面积即可从该次 P_d 降低中脱附的体积计算得到. 对于 P_d 第一次降低以后的历次降低,首先需校正脱附体积,因为先前暴露的孔面积因多层变薄也会引起脱附. 用此法可得出大于一给定 r 的孔半径的累计孔体积的表,从相当的曲线之斜率可得孔的大小分布. 图 XIII-4 是用这种方法得出的分布与汞孔率计得出的结果之比较,二者符合得很好.

Everett^[153] 曾指出毛细管束的模型对于真实体系可能有很大的差距,以致用上面这种分析所得出的结果虽然内在地一致,也仍只能得出关于真实孔结构的最粗略的情报**. 有一个问题是“墨水瓶”孔的(图 XIII-5),它在瓶口的毛细蒸气压力下开始蒸发,但随

* 可参看: 严继民, 张启元, 《吸附与凝聚——固体的表面与孔》, 科学出版社, 1979. ——译者注

** 此外,作这类孔分布计算时,除假设孔的模型外,还常假设: (1) Kelvin 公式可以应用; (2) 在毛细孔中,液体的表面张力和密度与平常的一样. 这些假设是否正确,现时仍是悬案,至少对于细孔是这样. 因此 Everett 的看法是很正确的. ——译者注

即释出较宽大的瓶腔中的物质。Barrer 等^[154]也曾讨论过孔的种种几何情况,这些孔的充满和变空有不同的途径。

Brunauer 等^[155,156]提出了求得孔大小分布的“无模型 (model-less)”法;此法对毛细管形状不作假设。利用的是 Kiselev^[157]导出的一般热力学关系:

$$r d\mathcal{A} = \Delta\mu dn \quad (\text{XIV-156})$$

其中 $d\mathcal{A}$ 是当孔为毛细凝结液所充满时消失了的表面, $\Delta\mu$ 是化学势的变化,等于 $RT \ln P/P^\circ$, dn 是被孔容纳的液体的克分子数。可以证明 Kelvin 公式是式 (XIV-156) 的特殊情况(习题 36),式 (XIV-156) 的积分形式是:

$$\mathcal{A} = - \frac{RT}{\gamma} \int_{n_b}^{n^*} \frac{\ln P}{P^\circ} dn \quad (\text{XIV-157})$$

现在定义水力的孔半径 (hydraulic pore radius) r_b 如下:

$$r_b = V/\mathcal{A} \quad (\text{XIV-158})$$

其中 V 和 \mathcal{A} 分别代表一组孔的体积和面积。余下的步骤和上面叙述过的相似。沿着脱附支线每走一步,变空的那组孔的体积由 n 的改变给出,它们的面积则由式 (XIV-157) 给出。它们的水力孔半径即可自式 (XIV-158) 得出。将 BET 公式应用于滞后环以前的等温线部分可估计得总的孔表面积,自分布计算出的总孔面积与 BET 面积的一致可以作为孔分布分析的一种核对。图 XIV-36 是 Portland 水泥浆硬化后的孔体积分布,分别用 Brunauer-Mikhail-Bodor^[155] 的无模型法和较老的用 Kelvin 公式并假设孔是圆柱形的方法进行计算的结果。考虑到圆柱孔的水力半径为其直径的四分之一,可认为二种方法所得的分布差不多。

关于孔体系更详细的知识可从图 XIV-34(c) 所示的“扫描曲线”得到。例如吸附仅达到 a 点,随即开始脱附,则将沿上面的 ab 曲线走;若在 b 点继续吸附,则将沿下面的 ba 曲线走*,等等。任何圆满模型应详细考虑到这

* 原文是:“自 a 点开始脱附,将沿下面的 ab 曲线走;若在 b 点继续吸附,则将沿上面的 ab 曲线走。”疑有误,故翻译时作了修改。——译者注

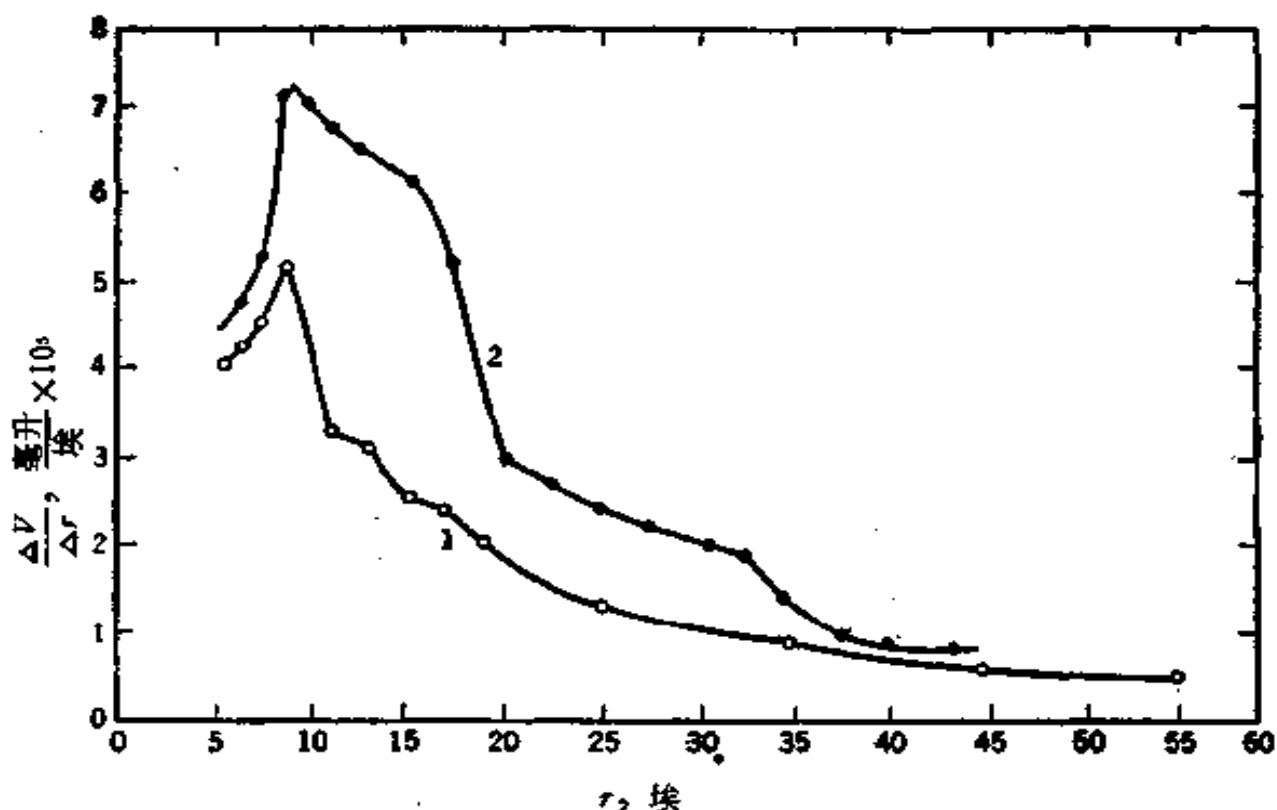


图 XIV-36 Portland 水泥浆硬化后的孔体积分布^[153]
 曲线 1 无模型法(见书中所述); 曲线 2 假设孔是圆柱形的。

种扫描曲线。反之,通过扫描曲线的充分描绘可得到有关孔的性质的许多情报。Rao^[153]和 Emmett^[154]曾总结过许多这类结果。

Everett^[160]的方法有潜在的威力,他把孔体系当作一组“领地”来处理,在一级近似中这些领地是独立地起作用的。每个领地由吸附剂的一些要素所组成,即在某一特定的相对压力 $x_c(t)$ 时充满,在另一特定的相对压力 $x_d(t)$ 时变空,以及与其伴随的体积 V_i 。于是每个领地可以由这三个变数来表征,函数 $V(x_c, x_d)$ 的图将是三维空间中的表面,有点象立体地图。这可以图 XIV-37 说明之,表面地形用周期性的断面来显示。现在考虑当压力自 x_c 增至 $x_c + dx_c$ 时应当发生些什么。充满压力在此范围内的所有领地都应充满,但这些领地的变空压力 x_d 一般应在 $x_d = 0$ 至 $x_d = x_c$ 的范围内。在这个 x_c 上的断面给出这个 x_d 分布,而其面积乘 dx_c 即给出这种领地的总体积,因而也就给出了吸附等温线上的体积增量 dV 。因为任何领地的 x_d 不能超过其 x_c (因变空时的压力不能高过充满时的压力!),故拓扑结构图的基底必是 45° 三角形。

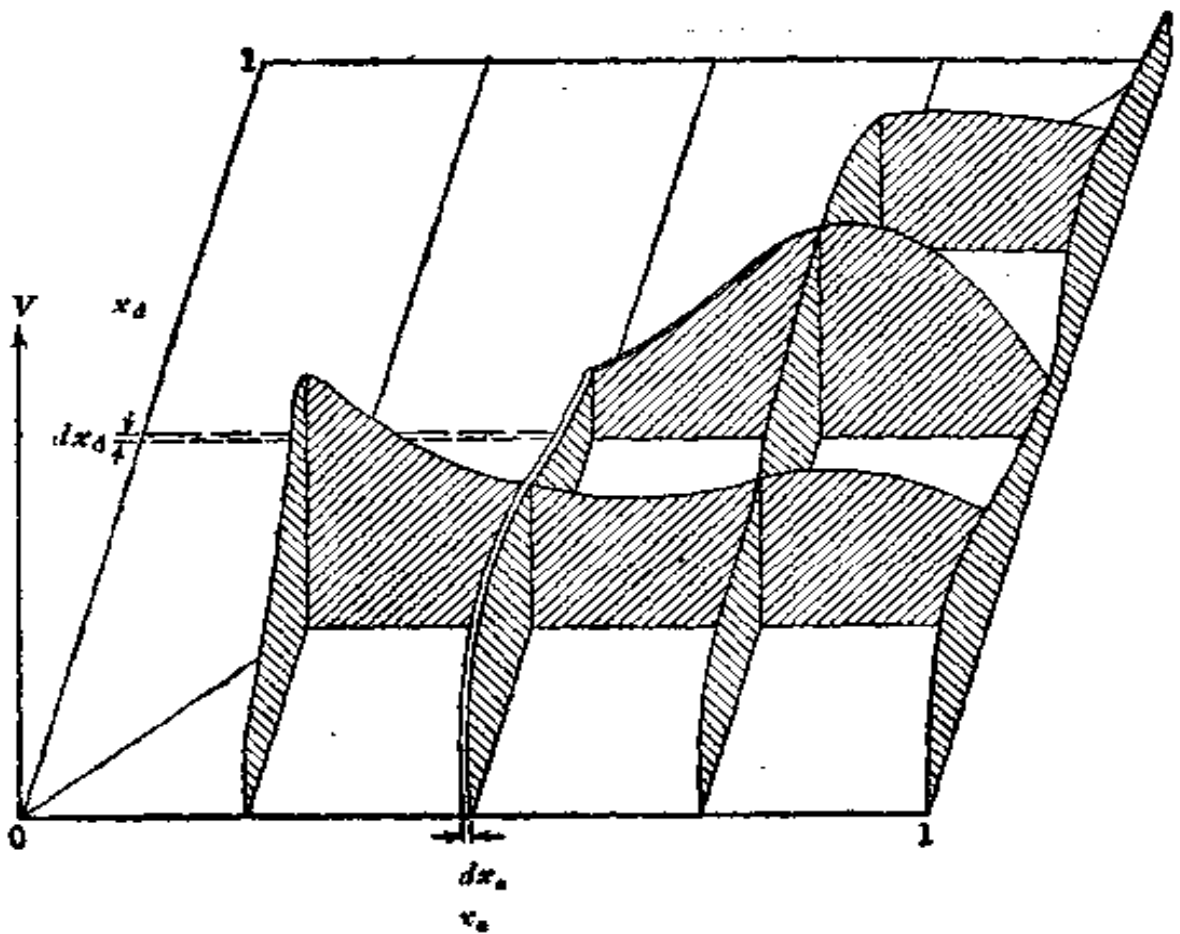


图 XIV-37 假想的领地图的各断面之透视

在吸附时,随 x_a 连续地增加扫描过一系列断面;然而在脱附时,一步 dx_a 即能使该变空压力的所有领地都变空,但这些领地将有一个充满压力的分布,其范围可从 $x_a - x_a$ 至 $x_a = 1$ 。这样,分布即为平行于 x_a 轴的图中指示出的断面,断面的面积乘上 dx_a 即为脱附体积增量 dV_d 。因此这种详细的图能预示吸附和脱附支线,当然同样也能预示所有扫描环的完全的细节。如何从吸附数据得到这种图的问题与在 § XIV-14 A 中讨论位置能量分布的相似,但后者涉及的是要求得二维分布的更为困难得多的问题。

关于这类体系中的吸附与温度的关系可以作一结论性的评注。拿一个带活塞的圆筒做实验,可以证明一个滞后体系经过循环必将失去机械功(也就是说转变为热)。因此涉及的是一个不可逆的过程,并且在一个小的步骤中其熵变一般不等于 $\delta q/T$ 。正如 LaMer^[16] 曾指出过的,这意味着第二定律的公式在此处*不再有简单的意义。当然,在滞后体系中,自吸附支线和脱

* 原文是“如式 (XIII-116)”,显然有误,故作了修改。——译者注

附支线可以得出二套 q_{st} 值。这二套 q_{st} 值通常不相等,并且可以预期一般也都与量热计热不相等。这个问题的另一说法是体系不是局部可逆的。 n 增加 δx 时吸附所走的路线并不与压力降低 δx 时的重合。这意味着虽然 q_{st} 代表物理的热量,但在处理其值时应极端小心,尽管在个别情况下或采用特定的模型时 q_{st} 和量热计热之间的差异很可能并不大。

C. 微孔分析

吸附剂如某些硅胶和某些类型的炭和泡沸石,其孔的大小和分子的大小同数量级,即孔的直径在几埃至 10—15 埃。在这种孔中的吸附并不易于当作毛细凝结现象来处理——事实上,典型地它没有滞后环。当多分子层的吸附发展时,发生的事情的物理实质是:通过相对的孔壁上的吸附膜变厚而相遇使孔充满。吸附等温线开始可能看起来象图 XIV-10 中高 c 值的 BET 曲线,但随即变平而更象一个 Langmuir 等温线(图 XIV-3);这是因为随着吸附的增加,孔被填满了,可供进一步吸附利用的表面积迅速减少了。对于将吸附限制在 n 层的 BET 型公式 (XIV-64) 有时能附合这类行为。

Mikhail, Brunauer 和 Bodor^[153] 提出了得到微孔大小分布的方法,此法是求表面积的 t -曲线法 (§XIV-9) 的一个推广。在此法中,将 v (每克吸附剂吸附的 STP 下的厘米³数)对相应于 P/P° 的 t 值(例如,由表 XIV-4 给出的)作图;根据式 (XIV-97),应得到斜率正比于比表面积 Σ 的直线。但如图 XIV-38 所示,这类曲线可以是弯的。此处不是将其当作与特征等温线原理的偏差来解释,而是将其看成是微孔充满时发生了表面积的不断减少的迹象。Mikhail 等提出在每点上的斜率给出了对该 P/P° 和 v 值的正确的表面积。于是在相继二点之间表面积的降低给出了在这二点的平均 P/P° 下被充满的微孔体积,以及平均 t 值和被充满的孔的大小。用此法可得出孔大小的分布。此法给出了合理的结果(亦可参看[156]),但 Dubinin^[154] 曾对其主张作过一些正当的批评。著者愿意再加上的一点就是 t -曲线法的有效性的假设正好在应当发

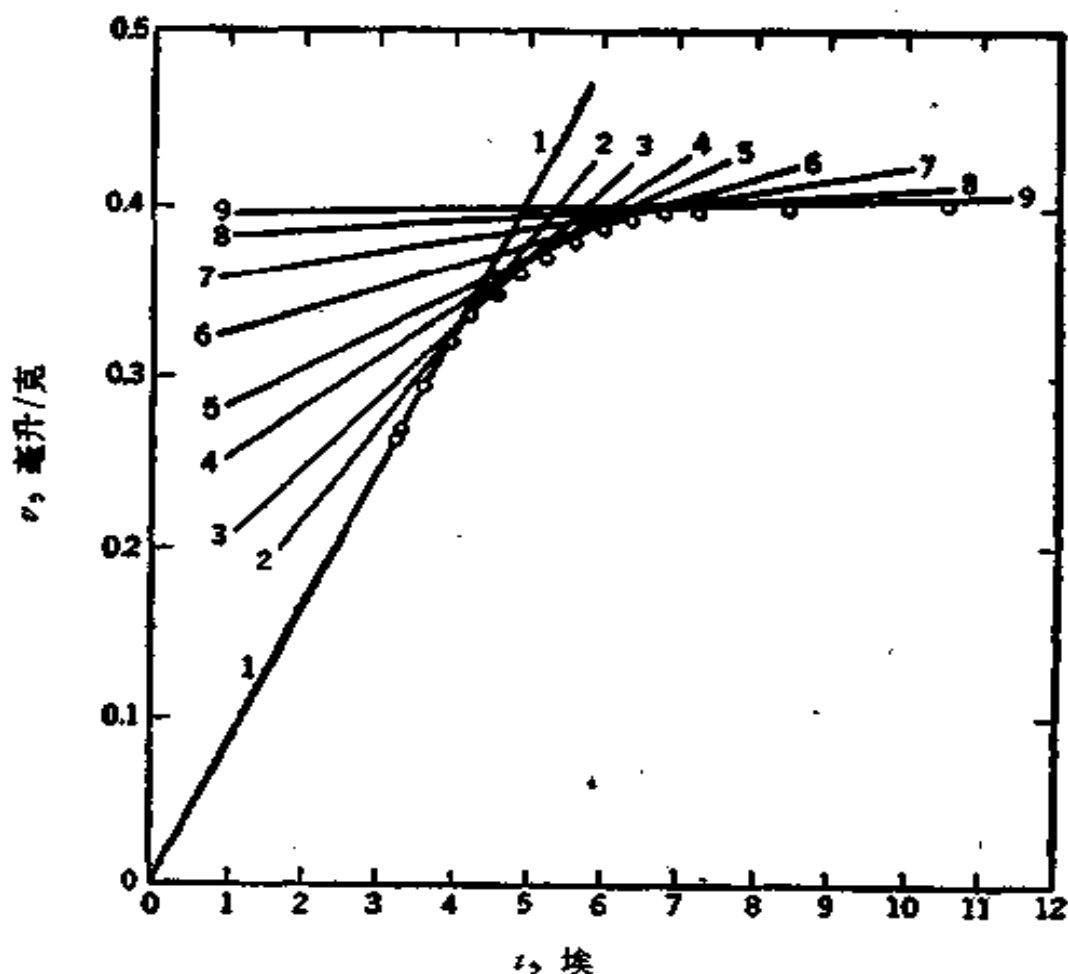


图 XIV-38 77.3°K 时 N_2 在硅胶上的吸附, 以 v 对 r 图表示, 说明微孔分析的方法^[163]

生微孔充满的较低的 P/P^0 区中最成问题。

§ XIV-17 习 题

1. 将图 XIV-1 中的点读出, 并绘出一组相应的等量线和等压线。
2. 试导出 Langmuir 公式的普遍形式, 式 (XIV-10)。
3. 根据质点在一维箱中的波动力学图象, 计算前三个能级的值。设取氮在 4 埃的箱中的情形, 用积分近似和直接估算加和 $\sum_n \exp(-\epsilon_n/kT)$ 二种方法计算 78°K 时的 $Q_{\text{平}}$ 。

4. 气体 A 和 B 在某固体上的吸附等温线分别服从 Langmuir 公式, 并可假设这二种气体的混合或顶替吸附也服从 Langmuir 公式的相应形式*。

气体 A 本身在 $P = 100$ 毫米汞时吸附至 $\theta = 0.01$; 气体 B 本身在 $P = 10$ 毫米汞时吸附至 $\theta = 0.01$, 二种情况中的 T 皆为 77°K 。(a) 试计算二吸附热 Q_A 和 Q_B 之差。简要说明计算时所作的假设或近似。(b) 计算当 A 和 B 的混合物最终的压力各为 200 毫米汞时, 与此混合物成平衡的该固体 (温度仍是 77°K) 表面的 θ_A 。(c) 若所有的数据皆同上, 但已知表面是不均匀的, 假设局部等温线函数仍是 Langmuir 公式; 试问 b 是升高、降低、还是为不能预期的方式所影响, 并解释之。

5. 自溶液中吸附染料可以用来估计粉末状固体的表面积。设若 1 克骨炭与 100 厘米³ 起始浓度为 $10^{-4} M$ 的次甲基蓝溶液共摇, 最后的染料浓度为 $0.6 \times 10^{-4} M$; 而若用 2 克骨炭于上述实验, 则最后的浓度将为 $0.4 \times 10^{-4} M$ 。

假设吸附结果服从 Langmuir 公式, 试计算骨炭的比表面积为多少米²/克。单分子层中次甲基蓝的分子面积可以取为 65 埃²。

6. 试计算单原子吸附物在 $\theta = 0.1$ 时的 $\Delta\bar{S}$, 此单原子吸附物与吸附剂形成有三个振动自由度的弱吸附键。

7. 试讨论 Langmuir 公式的动力学推导中给出的 b_0 与统计热力学推导中给出的 b_0 相同时的条件的物理含意。并讨论为了得到与式 (XIV-49) 中隐含的假设相当的 b_0 值, 动力学推导中将有些什么要求。

8. 323.1°K 时苯在某表面上的标准吸附熵 $\Delta\bar{S}$, 已知为 -25.2 熵单位; 标准状态是 1 大气压的蒸气和每个分子的面积为 $22.5 \times T$ 埃² 的膜。试通过适当的计算讨论此吸附膜可能是什么状态, 特别是膜是流动的还是定位的。

9. 试导出式 (XIV-53)。

10. 试证明式 (XIV-52) 中 β 的临界值的确是 4, 也就是说 β 值大于 4 时 bP 即出现极大和极小。 θ 的临界值是多大?

11. Drain 和 Morrison^[12] 报告了 75°K 时 N_2 在金红石上的吸附数据如下页的表, 其中 P 以毫米汞、 v 以 STP 厘米³/克为单位。

按 BET 公式作图, 并计算 v_m 和 c , 求出比表面积 (米²/克)。 N_2 的饱和蒸气压 P° 可自下式得出^[13]:

* 就是指 Langmuir 型的混合吸附公式 (XIV-10)。——译者注

P	v	P	v	P	v	P	v
1.17	600.06	239.0	1343.74	429.4	2144.98	487.3	3107.06
14.00	719.54	275.0	1441.14	443.5	2279.15	491.1	3241.28
45.82	821.77	310.2	1547.37	455.2	2418.34	495.0	3370.38
87.53	934.68	341.2	1654.15	464.0	2561.64	498.6	3499.13
127.7	1045.75	368.2	1766.89	471.2	2694.67	501.8	3628.63
164.4	1146.39	393.3	1890.11	477.1	2825.39		
204.7	1254.14	413.0	2018.18	482.6	2962.94		

$$\log P^{\circ} = -\frac{339.8}{T} + 7.71057 - 0.0056286T^*$$

12. 按照 BET 公式的直线式作图处理 77°K 时 N₂ 在 Graphon 上的吸附数据, 得到截距为 0.005 和斜率为 1.5 (二者皆以 STP 厘米³/克表示)**。假设 N₂ 的分子面积为 16.2 埃****, 计算 v_m****。另外再计算第一层的吸附热 (N₂ 的凝聚热为 1.3 千卡/克分子)。倘若将截距取为零 (斜率不变), 问 v_m 的答案会有多大差别? 简要地说明你所得结论的实际意义。

13. 考虑 BET 公式中的 c = 1 的情形。试计算这种情况下在 θ 值为 0.1 和 1.5 时过程:

A (液体吸附物, 在温度 T) = A (吸附的, 在温度 T 与压力 P 成平衡) 的吸附热。再计算同样 θ 值时的吸附熵。最后试导出相应的吸附膜的二维状态方程。

14. Hütig⁽¹⁶⁾ 提出的公式是:

$$\frac{x(1+x)}{v} = \frac{1}{cv_m} + \frac{x}{v_m} \quad (\text{XIV-159})$$

此式可用 BET 方法导出, 但需假设每层都是独立作用的 Langmuir 膜, 且每层的最大覆盖度等于它下面那一层的实际大小。试作出此推导。

* 原文此式最后一项漏掉了 "T", 现根据 H. Melville and B. G. Gowenlock *Experimental Methods in Gas Reactions*, 2nd Ed., London, Macmillan and Co., Ltd. (1964) 一书作了更正。——译者注

** 原文如此; 确切地说, 截距和斜率的单位都是吸附量单位的倒数, 因此应当是克/厘米³ (STP)。——译者注

*** 原文是 16 埃², 已改正。——译者注

**** 原文如此; 估计是比表面之误, 因为计算 v_m 不必假设 N₂ 的分子面积。——译者注

15. 假设吸附层是多层结构, Langmuir 公式可以应用于第一层, 以后各层则服从 Raoult 定律, 并设想一个分子的逃逸趋势不受其是否有别的分子覆盖在上面的影响, 即可导出与 BET 公式很相似的公式. 试作出此推导, 加上需要的适当假设.

16. 按照式 (XIV-64) 计算并绘出等温线. 假设 $c = 200$, $n = 4$, 绘出 v/v_m 对 P/P° 图.

17. 试自式 (XIV-70) 导出式 (XIV-73).

18. 按照式 (XIV-76) 将习题 11 的数据作图; 计算 v_m , 假设 k 等于书中给出的 4.06.

19. 对于服从 Dubinin-Rudushkevich 公式 (XIV-81)* 的吸附, 试证明 $\bar{s}_{\text{Rud}} = 0$.

20. 根据式 (XIV-88) 和 (XIV-89) 分别以习题 11 的数据作图. 评论结果.

21. 根据式 (XIV-94) 以习题 11 的数据作图. 评论结果.

22. 利用习题 11 的数据(假设可以应用表 XIV-4) 作出 v 对 t 的图, 并计算金红石的比表面积.

23. 在 77°K 以氮为吸附物, 以比表面积为 $90 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的二氧化钛为吸附剂的情形下, 计算并绘出式 (XIV-76). 试计算 $B = 1, 2$ 和 4 的曲线. 证明曲线是否符合 BET 公式(平常的程度); 如果符合, BET 的 v_m 值将是多大. 对上述各种情况的吸附膜作半定量的 π 对 σ 图.

24. 某吸附体系服从式 (XIV-89) 的下述形式:

$$\ln v = B - \frac{1}{n} \ln \ln \frac{P^\circ}{P}$$

其中 $n = 2.75$, $B = 3.2$. 现在假定你的数据符合此式规定的曲线, 试计算相应的 BET v_m 和 c 值.

25. 将表 XIV-4 的数据以 v/v_m 对 P/P° 作图, 并按照 (a) BET 公式, (b) 式 (XIV-89), 和 (c) 式 (XIV-94) 分别作图.

26. 利用图 XIV-1 的数据计算一系列 v 值的 q_{st} , 并结合习题 11, 绘出 q_{st} 对 v/v_m 图.

27. 作为不均匀表面的简单模型, 假设表面的 15% 由 $Q = 2$ 千卡/克分

* 原文为 "Dubinin 公式 (XIV-82)", 已改正. ——译者注

子的位置所组成；50%的位置是 $Q = 3$ 千卡/克分子的；剩下的位置是 $Q = 4$ 千卡/克分子的。试计算氮在 77 和在 90°K 时的 $\theta(P, T)$ ，假设吸附服从 Langmuir 公式，其中的 b_0 由式 (XIV-14) 给出。计算几个 θ 值的 q_{st} ，并将结果与假设的积分分布函数比较。

28. 假设图 XIV-35 中的体积标度是每格 50 厘米³ STP (图中满标度为 200 厘米³ STP)，试将体系 A 的等温线读出数据并列表，并据表计算出孔大小分布。

29. 若 $\theta(P, T)$ 是 $\theta = bP/(1 + bP)$ ，试从式 (XIV-150) 引出 $\phi(x)$ 的结果。

30. 若无滞后环，也就是说吸附是可逆的情况下，试描画出图 XIV-37 的领地图，看看象什么。

31. 领地图在其基底上的投影对于描述吸附-脱附操作是一种方便的二维图示法。此处，充满的领地区可以 45° 基底三角形的适当部分用阴影来指示。试指出下述情形的适当阴影：(a) 吸附到 $x_a = 0.7$ ；(b) 吸附到 $x_a = 0.7$ 之后再脱附到 $x_d = 0.4$ ；(c) 然后再自 $x_d = 0.4$ 吸附到 $x_a = 0.6$ 。

32. 某气体的吸附服从 BET 公式，试估算式 (VII-39) 的积分¹。

33. 今测定了某细分的非孔性固体上氮的吸附等温线。发现在 $\theta = 0.5$ ， P/P° 在 77°K 为 0.05*，在 90°K 为 0.2。试计算在 77°K 时吸附的等量吸附热、 $\Delta\bar{S}^\circ$ 和 $\Delta\bar{G}^\circ$ 。写出你计算的量所相应的过程。试解释吸附的 N_2 的状态看来是较接近于似气的还是似液的。 N_2 的正常沸点为 77°K，其蒸发热是 1.35 千卡/克分子。

34. 试讨论气体在不均匀表面上的吸附等温线可能发生垂直阶梯的物理情况。

35. 试导出处于 de Boer 推荐的表面标准态情况下的吸附物的二维平动配分函数表示式。将你的结果进一步以 $\bar{S}_{平动}^{O_2}$ 表示，然后将此标准态熵用 $\bar{S}_{平动}^{O_2}$ 表示(答案的形式是 $\bar{S}_{平动}^{O_2} = \bar{S}_{平动}^{O_2} + b \ln T + c$)。

36. 试导出式 (XIV-156)，并由此导出 Kelvin 公式 (II-20)。

* 原文此处缺数值，现根据 Adamson (著者) 的私人通讯补上“0.05”。——译者注

一般参考文献

- J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, The Clarendon Press, Oxford, 1953.
- E. A. Flood, ed., *The Solid-Gas Interface*, Vols. I and II, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.
- R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1952.
- S. J. Gregg and K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1967.
- S. Ross and J. P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964.
- H. Saltzburg, J. N. Smith, Jr., and M. Rogers, eds., *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*, Academic Press, New York, 1967.
- D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London 1962.

原始参考文献

- [1] L. E. Drain and J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 654 (1953).
- [2] M. T. Coltharp and N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, 72, 1171 (1968).
- [3] S. J. Gregg and J. D. F. Ramsay, *J. Phys. Chem.*, 73, 1243 (1969).
- [4] J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, The Clarendon Press, Oxford, 1953.
- [5] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).
- [6] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1952.
- [7] D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962.
- [8] J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A156, 6, 29 (1936).
- [9] D. H. Everett, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 1957, 38.
- [10] C. Kemball, *Proc. Roy. Soc., London*, A187, 73 (1946).
- [11] J. H. de Boer and S. Kruyer, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, 55B, 451 (1952).
- [12] J. W. Ross and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, 60, 1167 (1956).
- [13] S. Ross and J. P. Olivier, *The Adsorption Isotherm*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1959, p. 39f.
- [14] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 15, 767 (1947).
- [15] A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, 66, 205, 210 (1962).
- [16] D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962.

- [17] J. M. Honig, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
- [18] S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1945.
- [19] G. M. Schwab, H. S. Taylor, and R. Spence, *Catalysis*, Van Nostrand, New York, 1937.
- [20] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [21] S. Ross and J. P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964.
- [22] J. P. Hobson, *A. I. Ch. E. Symposium Series*, **68**, No. 125, 16 (1972).
- [23] B. W. Davis, G. H. Saban, and T. F. Moran, *J. Chem. Ed.*, **50**, 219 (1973).
- [24] J. W. McBain and A. M. Bakr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 690 (1926).
- [25] T. D. Blake and W. H. Wade, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1887 (1971).
- [26] R. A. Beebe, J. B. Beckwith, and J. M. Honig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1554 (1945).
- [27] A. J. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2929 (1956).
- [28] G. H. Amberg, W. B. Spencer, and R. A. Beebe, *Can. J. Chem.*, **33**, 305 (1955).
- [29] A. J. Tyler, J. A. G. Taylor, B. A. Pethica, and J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 483 (1971).
- [30] 参见 J. J. Chessick and A. C. Zettlemoyer, in *Advances in Catalysis*, Vol. XI, Academic Press, New York, 1959, and W. H. Wade, M. L. Deviney, Jr., W. A. Brown, M. H. Hnoosh, and D. R. Wallace, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 117 (1972).
- [31] J. E. Gardner, J. S. Rmey, and W. H. Wade, *Rev. Sci. Inst.*, **38**, 652 (1967).
- [32] A. W. Adamson and L. Dormant, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2055 (1966).
- [33] W. H. Wade and J. W. Whalen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2898 (1968).
- [34] A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 180 (1968).
- [35] M. E. Tadros, P. Hu, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 184 (1974).
- [36] A. B. D. Cassie, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 450 (1945).
- [37] T. Hill, *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1946) 及前文。
- [38] A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967).
- [39] C. Pierce and B. Ewing, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2562 (1964).
- [40] M. J. Katz, *Anal. Chem.*, **26**, 734 (1954).
- [41] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, New York, 1967.
- [42] R. B. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 686 (1946).
- [42a] S. J. Gregg, *J. Chem. Soc.*, 1942, 696.

- [43] M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, **115**, 253 (1925).
- [44] C. Kemball and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A187**, 53 (1946).
- [45] A. W. Adamson, 未发表论文, 1954.
- [46] S. W. Benson and R. A. Golding, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1413 (1951).
- [47] S. Ross and W. Winkler, *J. Colloid Sci.*, **10**, 319 (1955); 亦见 *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2637 (1954).
- [48] W. D. Harkins and G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1366 (1944).
- [49] J. McCavaek, Jr., and W. A. Patrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 946 (1920).
- [50] M. M. Dubinin, *Russ. J. Phys. Chem. (English Transl.)*, **39**, 697 (1965); *Quart. Rev.*, **9**, 101 (1955).
- [51] 参见 M. J. Sparnaay, *Surface Sci.*, **9**, 100 (1968).
- [52] A. W. Adamson and I. Ling, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964.
- [53] Y. I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, The Clarendon Press, Oxford, 1946. (Reprinted by Dover Publications, 1955.)
- [54] G. D. Halsey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
- [55] T. L. Hill, *Advan. Catalysis*, **4**, 211 (1952).
- [56] W. G. McMillan and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **19**, 25 (1951).
- [57] C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1076 (1959).
- [58] C. M. Greenlief and G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, **74**, 677 (1970).
- [59] 参见 A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973); A. W. Adamson and I. Ling in *Advan. Chem.*, **43**, 57 (1964).
- [60] N. N. Roy and G. D. Halsey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 798 (1970).
- [61] G. D. Halsey, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2693 (1951).
- [62] J. Ginous and L. Bonnetain, *CR*, **272**, 879 (1971).
- [63] J. H. de Boer and C. Zwikker, *Z. Phys. Chem.*, **B3**, 407 (1929).
- [64] K. W. Bewig and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1804 (1964).
- [65] A. Eberhagen, *Fortschr. Phys.*, **8**, 245 (1960).
- [66] J. Pritchard, *Nature*, **194**, 38 (1962).
- [67] S. W. Benson and J. W. King, Jr., *Science*, **150**, 1710 (1965).
- [68] A. W. Adamson, 未发表论文.
- [69] W. A. Steele, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
- [70] A. G. Keenan and J. M. Holmes, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1309 (1949).
- [71] S. W. Benson and D. A. Ellis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2095 (1950).
- [72] J. R. Arnold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2104 (1949).
- [73] C. Pierce and B. Ewing, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2562 (1964).
- [74] A. W. Adamson, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1960, 及未发表论文, 1954.
- [75] I. Halász and G. Schay, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **14**, 315 (1956).
- [76] L. G. Joyner and P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2353 (1948).

- [77] B. C. Lippens, B. G. Linsen, and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964); J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and Th. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405 (1956). 亦见 R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Advan. Catalysis*, **9**, 143 (1957).
- [78] M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing, and D. H. Turk, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 109 (1972).
- [79] C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti, *J. Phys. Chem.*, **77**, 657 (1973).
- [80] W. A. Steele and G. D. Halsey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **22**, 979 (1954).
- [81] J. A. Barker and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1608 (1962).
- [82] W. A. Steel, *Surface Sci.*, **36**, 317 (1973).
- [82a] L. Battezzati, C. Pisani, and F. Ricca, *J. Chem. Soc., Far. Trans. II*, **71**, 1629 (1975).
- [83] J. D. Johnson and M. L. Klein, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1964 (1964).
- [84] D. H. Everett in *Surface Area Determination, Proc. Int. Symp., Bristol, 1969*, Butterworths, London.
- [85] A. W. Adamson and M. W. Orem, *Progr. Surface Membrane Sci.*, **8**, 285 (1974).
- [86] L. M. Dormant and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 459 (1968).
- [87] B. B. Fisher and W. G. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2969 (1957).
- [88] Y. Larher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **70**, 320 (1974).
- [89] W. A. Steele and R. Karl, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 397 (1968).
- [90] Y. Nardon and Y. Larher, *Surface Sci.*, **42**, 299 (1974).
- [91] B. F. Mason and B. R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1895 (1972).
- [92] B. W. Davis and C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1051 (1966).
- [93] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **17**, 520 (1949).
- [94] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 453 (1950).
- [95] R. N. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3477 (1952).
- [96] L. E. Copeland and T. F. Young, *Advances in Chem.*, **33**, 348 (1961).
- [97] Y. C. Wu and L. E. Copeland, *Advances in Chem.*, **33**, 357 (1961).
- [98] A. W. Adamson, L. Dormant, and M. Orem, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 206 (1967).
- [99] M. A. Cook, D. H. Pack, and A. G. Oblad, *J. Chem. Phys.*, **19**, 367 (1951).
- [100] G. Jura and T. L. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1598 (1952).
- [101] A. C. Zettlemoyer, G. J. Young, J. J. Chessick, and F. H. Healey, *J. Phys. Chem.*, **57**, 649 (1953).
- [102] G. L. Kington, R. A. Beebe, M. H. Polley, and W. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1775 (1950).
- [103] J. Greyson and J. G. Aston, *J. Phys. Chem.*, **61**, 610 (1957).
- [104] W. D. Harkins and G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 919 (1944).

- [105] M. W. Orem and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 278 (1969).
- [106] C. Plenzlow, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 849(1971).
- [107] N. K. Nair and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2229 (1970).
- [108] T. L. Hill, P. H. Emmett, and L. G. Joyner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5102(1951).
- [109] H. M. Cassel, *J. Chem. Phys.*, **12**, 115(1944); *J. Phys. Chem.*, **48**, 195 (1944).
- [109a] J. R. Arnold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 104(1949).
- [110] J. W. Whalen, W. H. Wade, and J. J. Porter, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 379(1967).
- [111] R. E. Day and G. D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 708(1967).
- [112] S. J. Gregg and J. F. Langford, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1394 (1969).
- [113] S. Brunauer, L. E. Copeland, and D. L. Kantro, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, ed., Dekker, New York, 1966.
- [114] S. Brunauer, in *Surface Area Determination, Proc. Int. Symp.*, Bristol, 1969, Butterworths, London.
- [115] A. I. Sarakhov, M. M. Dubinin, and Yu. F. Bereskina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1165 (July 1968).
- [116] F. E. Karasz, W. M. Champion, and G. D. Halsey, Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 376(1956).
- [117] W. A. Steele, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, ed., Dekker, New York, 1966.
- [118] 参见 B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Academic Press, New York, 1955, p. 124.
- [119] J. P. Hobson, *Can. J. Phys.*, **43**, 1934(1965).
- [120] R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **16**, 490(1948).
- [121] J. M. Honig and L. H. Reyerson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 140(1952); J. M. Honig and P. O. Rosenbloom, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2179(1955).
- [122] A. W. Adamson and I. Ling, in *Advances in Chem.*, **33**, 51 (1961).
- [123] L. M. Dormant and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 285 (1972).
- [124] J. W. Whalen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1557(1967).
- [125] A. W. Adamson, I. Ling, and S. K. Datta, in *Advances in Chem.*, **33**, 62 (1961).
- [126] P. Y. Hsieh, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1068(1964); *J. Catalysis*, **2**, 211 (1963).
- [127] W. A. House and M. J. Jaycock, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 50(1974). (1974).
- [128] A. W. Adamson, I. Ling, L. Dormant, and M. Oram, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 445(1966).
- [129] S. Ross and W. W. Pultz, *J. Colloid Sci.*, **13**, 397(1958).

- [130] W. A. Steel, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2016(1963); see also J. M. Honig, *Advances in Chem.*, **33**, 239 (1961).
- [131] D. H. Everett, 私人通讯.
- [132] L. G. Helper, *J. Chem. Phys.*, **16**, 2110(1955).
- [133] G. Jura and R. E. Powell, *J. Chem. Phys.*, **19**, 251(1951).
- [134] J. Calvet, *CR*, **232**, 964 (1951).
- [135] V. R. Deitz and F. G. Carpenter, in *Advances in Chem.*, **33**, 146 (1961).
- [136] C. A. Guderjahn, D. A. Paynter, P. E. Berghausen, and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2066(1959).
- [137] J. W. McBain, *Colloid Symp. Monograph*, **4**, 1(1926).
- [138] B. M. Barrer, *Proc. 10th Colston Symp.*, Butterworths, London, 1958, p. 6.
- [139] R. M. Barrer, *Discuss. Faraday Soc.*, **7**, 135(1949); *Quart. Rev.*, **3**, 293(1949).
- [140] E. Rabinowitsch and W. C. Woor, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 947(1936).
- [141] D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3693(1968).
- [142] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, *Advances in Chem.*, **102**, (1971).
- [143] H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2658.
- [144] R. M. Barrer and W. I. Stuart, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A243**, 172 (1957).
- [145] R. M. Barrer and D. J. Ruzicka, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2262(1962).
- [146] A. W. Adamson and B. R. Jones, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 831 (1971).
- [147] A. Bailey, D. A. Cadenhead, D. H. Davies, D. H. Everett, and A. J. Miles, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 231 (1971).
- [148] C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149(1953).
- [149] R. I. Razouk, Sh. Nashed, and F. N. Antonious, *Can. J. Chem.*, **44**, 877 (1966).
- [150] R. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911).
- [151] L. H. Cohan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938); 亦见 *ibid.*, **66**, 98 (1944).
- [152] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- [153] D. H. Everett, *Proc. 10th Colston Symp.*, Butterworths, London, 1958, p. 95.
- [154] R. M. Barret, N. McKenzie, and J. S. S. Reay, *J. Colloid Sci.*, **11**, 479 (1956).
- [155] S. Brunauer, R. Sh. Mikhail, and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451 (1967).
- [156] J. Hagymassy, Jr., I. Odler, M. Yudenfreund, J. Skalny, and S. Brunauer, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 20 (1972).
- [157] A. V. Kiselev, *Usp. Khim.*, **14**, 367 (1945).

- [158] K. S. Rao, *J. Phys. Chem.*, **45**, 517 (1941).
- [159] P. H. Emmett, *Chem. Rev.*, **43**, 69 (1948).
- [160] D. H. Everett, *The Solid-Gas Interface*, Vol. II, E. A. Flood, ed., Dekker, New York, 1966; D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1551 (1955).
- [161] V. K. LaMer, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 297 (1967) (遺著).
- [162] G. L. Kington and P. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 705 (1964).
- [163] R. Sh. Mikhail, S. Brunaner, and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968).
- [164] M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 351 (1974).
- [165] G. F. Hüttig, *Monatsh. Chem.*, **78**, 177 (1948).

第十五章 化学吸附和催化

§XV-1 引言

在这最后一章中，我们要讨论固体对气体的化学吸附的一些问题。倘若吸附剂-吸附物键的强度与通常的化学键相近，并且吸附物在吸附态时的化学性质可能显著不同，这样的吸附一般叫作化学吸附。虽然如第十四章的引言中曾指出过的，物理吸附和化学吸附的区别有时是模糊的，并且物理吸附的许多原理对于二类吸附皆可应用。因为在化学吸附体系中第一层的吸附热通常远大于以后各层的，故物理吸附和化学吸附的一个实验上的界线是后者几乎完全只涉及单分子层以下的吸附。事实上，大多数化学吸附体系涉及的温度高于吸附物的临界温度，因此多层吸附的通常处理不适用。

有一个时期化学吸附和催化的孪生课题是如此密切地纠在一起以致实际上是不能区别的。化学吸附是吸附的方式，多相或接触催化则是其有意义的后果。催化体系的工业意义倾向于侧重研究那些有专一催化性质的体系。近年来高真空工艺以及结合光谱和衍射技术(见 § V-6) 的巨大发展，使化学吸附已成熟为表面化学的独立领域，研究的兴趣也不是直接针对催化了(虽然常可与催化相关)。强调分子水平的近代化学吸附增加了对催化过程表面化学的认识的深度和广度，有助于催化领域的发展。与催化牵连在一起的还有金属表面和金属有机化学；现时正在研究的金属原子簇化合物 (metal cluster compounds) 与载体基底上的多原子金属碎片几乎是不能区别的。

此章的内容安排如下。我们首先从分子的观点然后从唯象的观点，将化学吸附作为特殊的课题来讨论。然后讨论多相催化，首

先从唯象的(和工艺上重要的)观点开始,再用有关表面结构的分子水平上的近代知识来讨论。

和以前一样,读者当知在这样一本教科书中不可能很广泛地包罗文献,而只能将重点主要放在原理和例证上。关于更详细的知识可参考几本专著(见一般参考文献);另外有一篇颇有教益的半通俗的评述^[1]和一篇关于化学吸附理论的新近的评论^[2]可供参考。

§XV-2 化学吸附——分子的观点

A. 低能电子衍射结构

低能电子衍射(LEED, §V-6B)技术提供了有关化学吸附层本身排列方式的大量情报。Somorjai^[2a]总结了许多体系的LEED结果。下面即是一例。化学吸附在镍的(110)面上的氧给出氧原子的(2×1)点阵或网眼(mesh);CO给出化学吸附的CO的(1×1)网眼。在化学吸附氢的情况下,花样是(1×2),但这是表面镍原子的,因为氢原子的电子密度低,以致LEED不能检出它。

化学吸附分子的组织可随覆盖度而变。如图XV-1所示,吸附在Pd的(100)面上的一氧化碳是与专一的随机位置键合的,一直到覆盖度约为单分子层的一半;此点以后转换为与晶格点阵不合拍的吸附层。在Somorjai^[2]评述过的其他情形中,低覆盖度时无序的或基本上是随机的吸附逐渐为高覆盖度时的有序结构(通常是与基底合拍的)所代替,其中包括Xe在Cu的(100)面上和Ir的(100)面上以及苯在Pt的(111)面上。

Somorjai提出了有用的规则,即表面吸附物结构具有:1)为分子大小所允许的最小单位晶胞,2)基底的旋转对称性^[2]。

B. 化学吸附品种的光谱

在§V-6中叙述过的用于鉴定表面组成和固体状态的光谱法一般也可应用于化学吸附的品种。一种广泛应用的工具是红外光

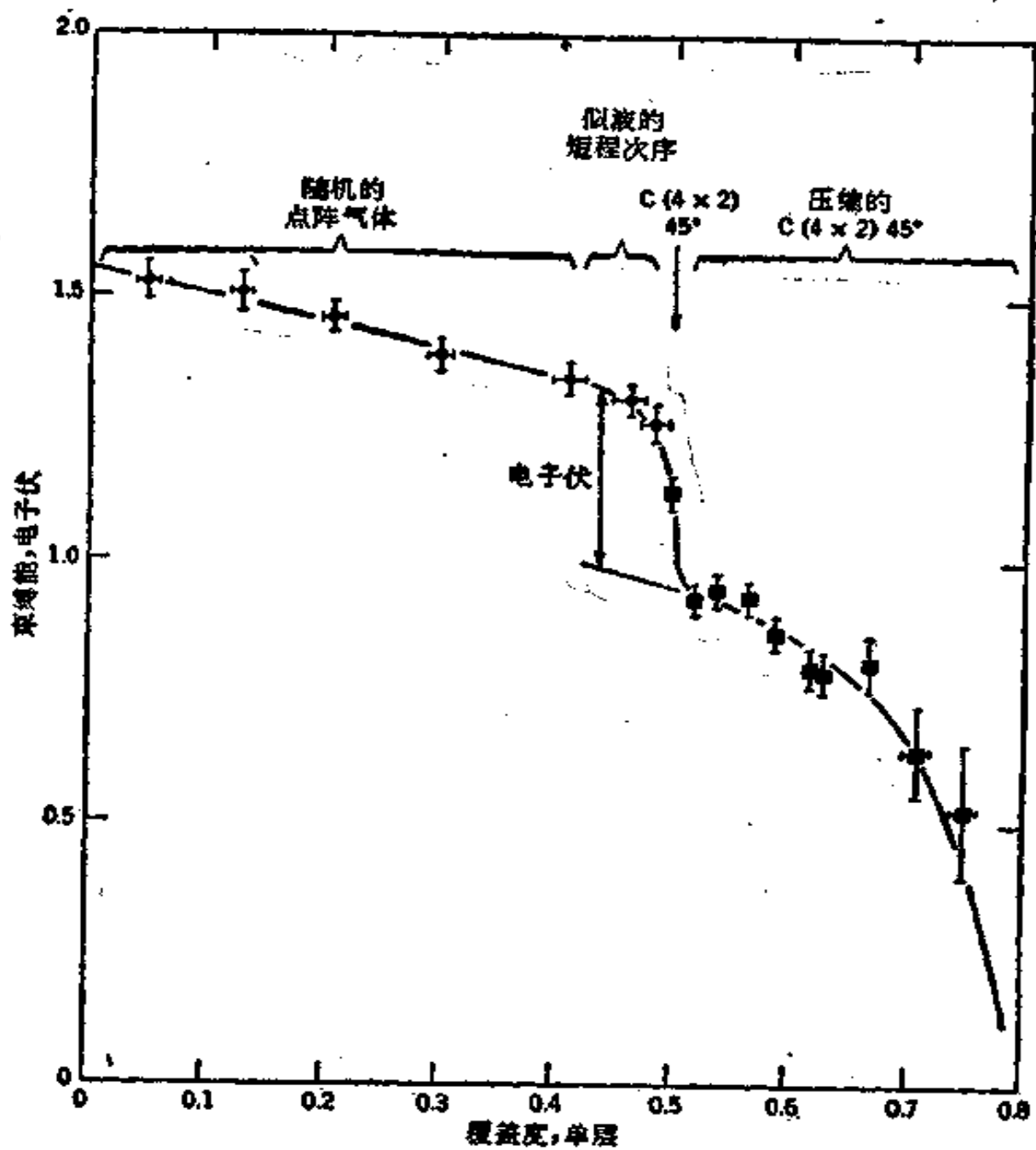


图 XV-1 CO 吸附在 Pd 的 (100) 面上^[33]

谱(亦见 § XIII-4)。下面是一些例子。Eischens 和 Jacknow^[41] 发现当 $^{15}\text{N}_2$ 吸附在以二氧化硅为载体的镍表面上时, 在 2128 厘米^{-1} 处有一个带, 若用 $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ 则此带移至 2160 厘米^{-1} 。同位素的位移确认了二氮分子, 证实了它在表面大都并不解离为原子。提出的表面结构是 $\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{N}^+$, 计算得 $\text{Ni}-\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{N}$ 键的力常数分别为 3×10^5 达因/厘米和 19.1×10^5 达因/厘米。随着第二种反应气体的加入, N_2 频率会发生变化。在另一情形中, 在多种金

属表面上吸附 CO 和 NO 的混合物导致在 2260 厘米^{-1} 出现一个带,这可归结为形成了化学吸附的异氰酸盐 $M-\text{NCO}^{[5]}$ 。

原来红外光谱是用高表面积粉末得出的透射光谱。然而,用大的人射角并将样品安置在反射的金属表面上能获得足够的灵敏度,以致可得到单晶吸附剂上的红外光谱^[6]。有可能将单晶表面的 LEED 和其他研究与在实际催化剂的复杂表面上唯象的测定结果联系起来。

其他技术,如化学分析电子谱 (ESCA)、紫外光电子谱 (UPS) 和电子激发脱附 (ESD) 都是有用的^[7]。图 XV-2 是化学吸附在钨

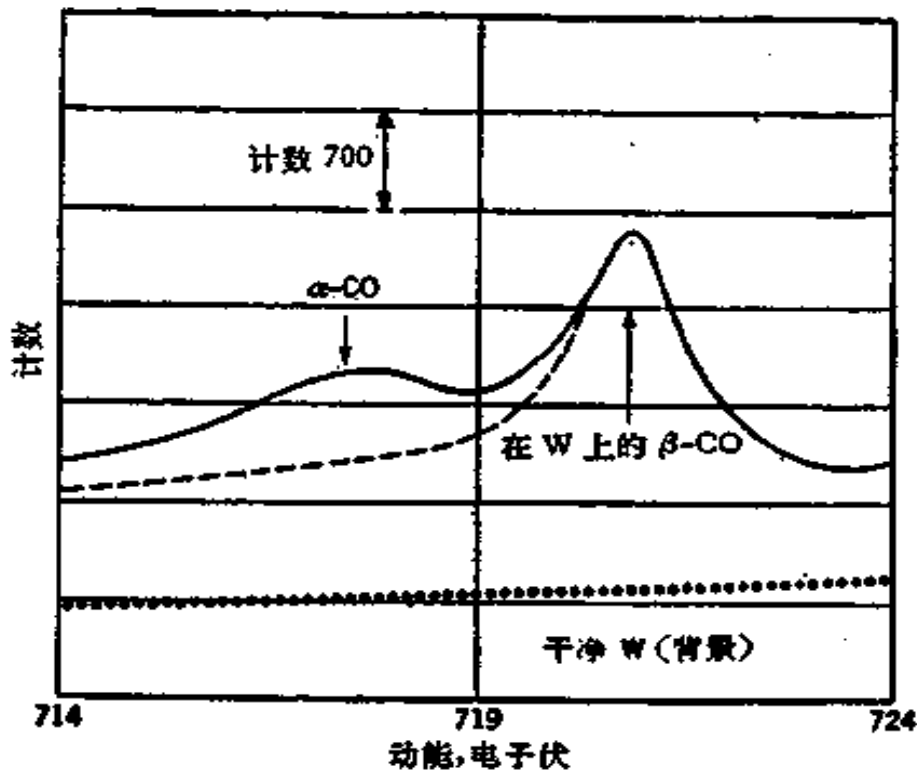


图 XV-2 钨上化学吸附的 CO 的 ESCA 谱

上面的实线指示吸附 CO 的二种类型 α -和 β -型;虚线表示选择脱附 α -型 CO 之后的谱;下面的点线是干净钨表面的^[1,7]。

上的 CO 的 ESCA 谱,清楚地指示有二种结合,即所谓的 α -CO 和 β -CO。最后,电子顺磁共振已应用于鉴定小量的杂质^[7]。

C. 功函和有关的测定

在 § V-6C 中曾讨论过横越相边界的功函受吸附品种的存在

的强烈影响。反之，功函数变化可诊断出表面结合的类型变化。Somorjai^[2] 总结了许多由化学吸附引起的 $\Delta\Phi$ 的测定结果，其值自 CO 在铁上的 -1.5 伏到氧在镍上的 1.6 伏。也可以观测表面状态的变化。化学吸附在干净铝上的氧可以增加或降低功函数；根据条件的不同，可以形成化学吸附的表面层或是氧可被结合进表面下面的区域中^[9]。

可测出各有其特征 $\Delta\Phi$ 值的不同类型的化学吸附位置。如上面指出过的，化学吸附在钨上的 CO 看来存在几种吸附态。Pethica 等^[10] 报道在钨上的 α -CO 和 β -CO 态的 $\Delta\Phi$ 分别为 0.6 和 -0.1 伏。这些化学吸附的状态可能是不同类型的化学吸附键合，或许涉及不同类型的表面位置。许多证据初期是从闪光脱附 (flash desorption) 的研究得来的，下面讨论的就是这种研究方法。

D. 闪光脱附

闪光脱附是研究吸附和脱附速度的很有威力的技术。一般的步骤如下(参见 [11, 12] 和下文所引文献)：将已知压力的低压气体稳定地流过一干净的丝或表面(通常是金属的)。因压力可以很低，例如 10^{-7} 毫米 Hg 或更低，以致即使是非活化的吸附也要若干分钟才能达到表面完全被覆盖。此技术虽然困难，但若假设粘附几率为 1，即可计算在所考虑的时间内应吸附多少。然后将表面加热，如果是金属，可通电加热，这样即可使吸附的气体释出。自体系中气体压力的增加可以计算实际上吸附了多少，从而可得粘附几率。

倘若加热过程是很快达到高温的，或是“闪光”的，则所有的吸附气体不加区别地都被去除。但若加热是逐渐的，则可观测到分步的陆续的脱附。图 XV-3 是吸附在钨的 (100) 面上的 CO 的一系列脱附谱(对不同表面覆盖度)^[13]。最易于脱附或 α -态脱附的表观活化能约为 15 千卡/克分子。较高温区的包络线暗示了一组状态，即 β_1 、 β_2 和 β_3 ；这些状态的脱附活化能范围可达 90 千卡/克分子。 α -态是作为一种金属的似羰基结合 $W-CO$ 来考虑的；在强烈地结合的 β -态中 C—O 键大为减弱，并可能部分地解离为 C

和 O^{11} 。Eirich^[10] 报道了 N_2 在钨上的几种吸附态，结合得弱的 α -和 γ -态可能涉及分子氮，结合得强的 (81 千卡/克分子) β -态可能是由以原子结合的 N 构成的。

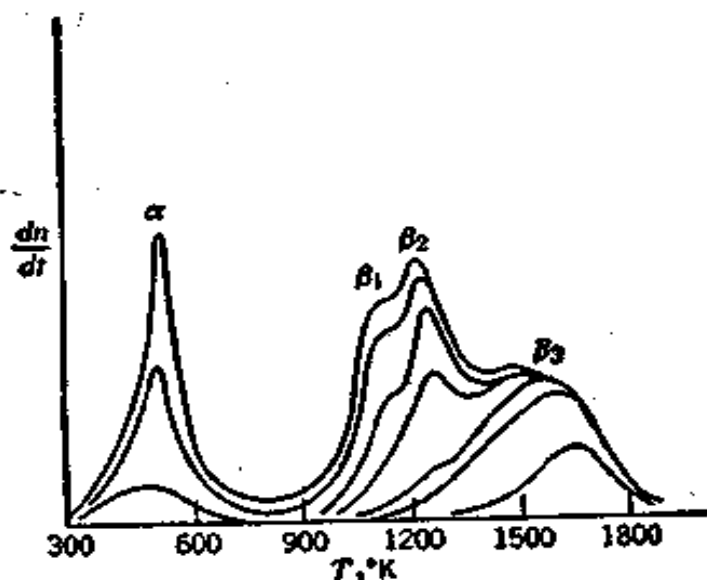


图 XV-3 从钨的干净 (100) 面上 CO 的闪光脱附谱
连续的包络线代表开始脱附前不同的起始表面覆盖度^[11]。

在同一金属的不同晶面上化学吸附态的类型可以很不一样。图 XV-4 表示化学吸附在钨的 (100) 和 (111) 面上 H_2 的脱附

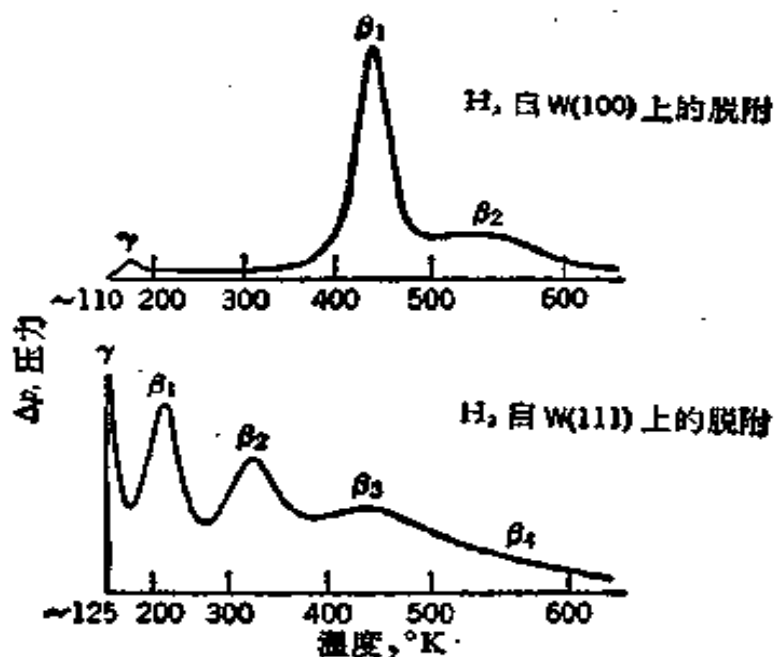


图 XV-4 从钨 (100) 和 (111) 面的单分子覆盖层得出的分子氢脱附谱^[12]

谱⁽¹⁵⁾。γ-态被考虑为代表分子氢，而β-态涉及吸附在各种位置上的H原子。

现在已有许多这类知识可资利用，上面所举的例子说明了许多化学吸附体系——特别是有催化活性的体系——的复杂性。

图 XV-3 和 XV-4 指示每种吸附的品种在脱附“谱”中，亦即以脱附速度对温度所作的图中有一个峰。假设加热的速度是恒定的， $T = T_0 + bt$ ，* 经分析可得⁽¹⁶⁾：

$$-b \frac{dn}{dT} = -\frac{dn}{dt} = An^m e^{-E_d^*/RT} \quad (\text{XV-1})$$

其中 n 是吸附原子的数目， A 是频率因子， E_d^* 是脱附活化能， m 是脱附动力学的级数。指数项使速度在低温下变慢；在达到高温时，由于 n 很小，故速度又是小的。

§XV-3 化学吸附等温线

在考虑化学吸附的等温线模型时，重要的是要记住所涉及的体系类型。如前所述，决定平衡状态的条件一般是这样的，即物理吸附并不重要，多层吸附也不重要，虽然前者特别是在化学吸附动力学中有一定的作用。

可以设想在化学吸附中的吸附键是比较强的，因此基础的吸附模型是 Langmuir 型的(而不是二维非理想气体的)。所以对于此处的讨论，Langmuir 模型是基本的，但为了节省篇幅就不重复了，读者可参考 § XIV-3 和 § XIV-13 的材料作准备。然而，在化学吸附体系中并不经常服从象式 (XIV-4) 这样的 Langmuir 公式：

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{XV-2})$$

一个服从此式的例证是氢在铜上的吸附⁽¹⁷⁾。但更平常地会出现复杂情况，下面的资料大都与必须特别加以陈述的 Langmuir 模型的内容有关。其中包括处理表面不均匀性和侧面相互作用的方法的

* 原文为 $T = T_0 \geq bt$ ，疑有误，已改。——译者注

评论，以及要求有二个相邻位置才能发生吸附或是吸附时会发生解离的情况下引起的新的等温线形式。

A. 可变的吸附热

自上节的资料来看，化学吸附热常常会随表面覆盖度而变化并不奇怪。图 XV-5 是一些例证。考虑二种解释是合宜的(实际的体系涉及二者的某种结合)。首先，表面可能是不均匀的，因此涉及到位置的能量分布 (§XIV-14)。

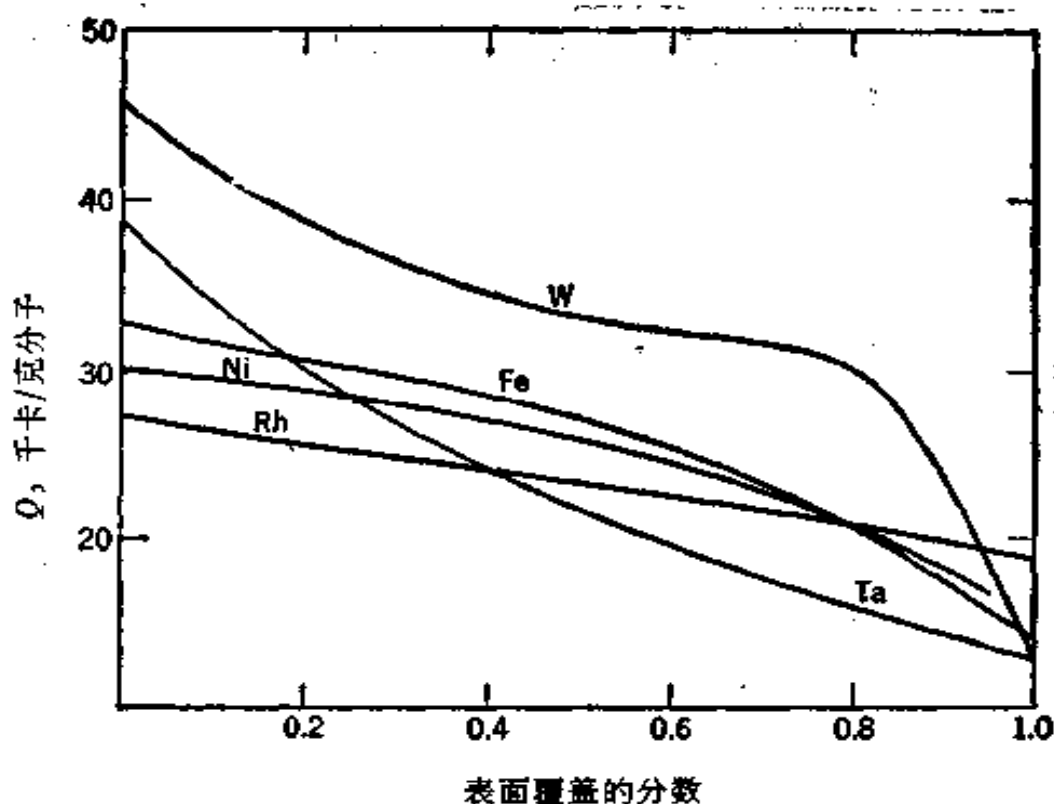


图 XV-5 氢在多种金属上的吸附热^[113]

倘若微分分布函数的 Q 是指数的[式 (XIV-153)]，则最后得出的 $\Theta(P, T)$ 就是 Freundlich 等温线：

$$\Theta(P, T) = AP^c \quad (\text{XV-3})$$

其中 c 一般小于 1，故常写成 $1/n$ 。(在讨论涉及表面不均匀的情形下，我们用 Θ 代表平均表面覆盖度，而以 θ 代表给定的、 Q 是均匀的小片的表面覆盖度)。式 (XV-3) 的直线式是：

$$\log v = \log(v_m A) + \frac{1}{n} \log P \quad (\text{XV-4})^*$$

的确有一些实验等温线在 Θ 值的某一范围内服从此式。例如氮和氢在钨粉上的吸附即是^[19]。正如 $f(Q)$ 的指数形式所暗示的那样，曾发现表面覆盖度在中等到很大的范围内吸附热确是随 $\log \Theta$ 直线地变化；这相当于图 XV-5 中 Θ 的中间区域。

作为模型，Freundlich 公式显然有其缺点，因为它预示在压力无限增加时 Θ 是无限的，或是说因为涉及的 $f(Q)$ 要求在覆盖度为零时 Q 为无限大和覆盖度为无限大时 Q 为零。所以此式只能用在吸附等温线的中间范围。如 § XIV-13A 中曾指出过的，为克服此种困难可假设：

$$\Theta = \frac{AP^c}{1 + AP^c} \quad (\text{XV-5})$$

其 $f(Q)$ 的形状近于 Gauss 型的，并且是可以归一化的；但是在 $\Theta = 0$ 时 Q 的困难依然存在。

第二种假设是

$$Q = Q_0(1 - \alpha\Theta) \quad \text{或} \quad \Theta_0 = \frac{1}{\alpha} \frac{1 - Q}{Q_0} \quad (\text{XV-6})$$

在 Θ 值的中间范围内，可导出近似公式：

$$\Theta = \frac{RT}{Q_0\alpha} \ln P + \text{常数} \quad (\text{XV-7})$$

此即 Temkin 等温线的形式^[20] [亦见式 (XIV-146)]。又此式也只适用于等温线的中间区域；一个例子就是氢在钨丝上的吸附^[21]。然而，这些不同公式之间的差别常常很难辨别。例如氮在铁粉上的吸附等温线的中间范围，既符合 Langmuir 型的式 (XV-2)，也能符合 Freundlich 或 Temkin 公式^[22]。

看来用 § XIV-14 中评述过的方法将化学吸附等温线转化为相应的位置能量分布，比选择解析方便的 $f(Q)$ 函数为好。第二

* 原公式中末项是： $-n \log P$ ；显然有误。——译者注

种方法倾向于给出与数据只能是经验地相符合的公式，而且由此得出的推论可能不真实。另一种对于化学吸附可能有用的方法是分开地研究吸附和脱附的速度；这将在 § XV-4 中讨论。

表面不均匀性可能仅仅是不同类型的化学吸附的反映，图 XV-3 和 XV-4 中的例子可能就是这种情形。由于各种晶面的存在，如粉末的情形那样，可以导致不均匀吸附的行为。不均匀性可以是偶然的、由表面不完善性或杂质而引起的。它也可以是有意造成的；许多催化剂采用合金和活性表面的其他组合。在合金的情况下，应当指出表面组成并不一定和体相组成一样，正象液体溶液那样其中这种或那种组分可以是表面过剩的。例如，铜-镍合金看来具有铜高度富集的表面^[22]。

吸附热变化的第二个一般原因是吸附物-吸附物的相互作用。在物理吸附中，通常表现为在吸附物分子之间起作用的 van der Waals 力的侧面吸引作用的效应。通过简单的处理可导致式 (XIV-52)。

与化学吸附能相比，这种吸引力是较弱的；并且在化学吸附中似乎排斥作用更重要些。这种排斥作用有二类。首先一类是只能影响最近邻的分子的短程排斥力，就好象位置之间的间距对于吸附物品种而言是不自由地小时那样。于是相邻吸附分子的电子云之间即可引起短程排斥力，通常可以式 (V-19) 中所用的一个指数项来表示。在 § XIV-3D 中给出的侧面相互作用的处理中，微分吸附热的增量是 $z\omega\theta$ ，其中 z 是最近邻数目， ω 是相互作用能，在排斥力的情况下是负的。如 Fowler 和 Guggenheim^[23] 曾讨论过的，更精细的方法要考虑到这样的事实，即平衡时，倘若能量上有利 (ω 是正的)，则相邻位置被占据的机会要比统计所预期的为大；反之，若有侧面排斥力 (ω 是负的)，则最近邻位置被占据的机会要比没有排斥力时所预期的小。

第二类排斥作用是长程的。倘若形成的吸附键使吸附物极化了，或使存在的偶极子强烈地定向，则吸附物膜将由相似地直立的偶极子所组成，这些偶极子相互间有静电排斥作用。如在 § V-6C

中曾指出过的，这种偶极子的存在可自吸附时表面电势差 ΔV 的变化推断出来。结果相互作用应同时包括短程和长程的排斥力；前者是由相邻偶极子的同号电荷相互排斥而引起的短程 Coulomb 排斥力，可以考虑为 ω 的一部分；后者是由偶极场引起的长程排斥力，它与距离的立方成反比。已知表面偶极矩的值，即可估计出长程排斥力。例如钠在钨上的情形下，当 θ 从 0 增至 1 时， μ 自 23D 变至 3.8D，而吸附热从 32 千卡/克分子降至 17 千卡/克分子，可完全归因于偶极子的长程静电排斥力。 μ 本身随 θ 的增加而剧烈地下降可认为是由于表面偶极子的相互去极化作用^[10]。

短程排斥力的定量估计是很难的；将预期的与实验的 Q 对 θ 图的形状作比较所遇到的困难是单独用 ω 的处理是没有多大意义的；还需要表面不均匀性的一些知识。注意，例如，假定表面不均匀性的式 (XV-6) 中 Q 和 θ 的依赖关系，与假定侧面相互作用的式 (XIV-52) 中的在形式上是类似的。

B. 位置的影响和吸附物配位数

既然在化学吸附体系中可合理地设想吸附剂-吸附物的强相互作用是与专一的吸附位置相伴随的，因此可能引起这样的情形，即吸附物分子占据了两个相邻近的位置，或妨碍了分子在相邻位置的吸附。这意味着每个分子实际需要二个相邻的位置。采用 Langmuir 公式的动力学推导进行的分析^[9]，指示这时的吸附速度应是：

$$\text{吸附速度} = k_2 P \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2 \quad (\text{XV-8})$$

而脱附速度仍是：

$$\text{脱附速度} = k_1 \theta \quad (\text{XV-9})$$

其中 z 仍是指一个位置的最近邻数目。令上述二速度相等，即得二次方形式的 Langmuir 公式：

$$bP = \frac{z - \theta}{z} \frac{\theta}{(1 - \theta)^2} \quad (\text{XV-10})$$

倘若吸附分子是因解离而占据二个位置的，则脱附速度取下形式：

$$\text{脱附速度} = k_1 \frac{(z-1)^2}{z(z-\theta)} \theta^2 \quad (\text{XV-11})$$

故等温线变为：

$$(b'P)^{1/2} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{XV-12})$$

其中

$$b' = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{z}{z-1} \right)^2$$

最后这种情况的例证是氢在钨上的吸附，在低压下 $\log v$ 对 $\log P$ 图的斜率取为 $1/2^*$ 。在此区域内吸附热近于常数，因此这并不是表面不均匀性引起的效应⁽²³⁾。应当小心的是涉及 z 的因子之正确性并未真正得到实验的证实，而涉及的代数形式是模型的。

上面的处理是基于定位吸附的而不是流动吸附的概念。从实验上来区别二者是困难的；关于这点可参看关于图 XIV-31 的讨论。至于概念上的微妙之处，可参看 § XV-5。

C. 吸附热力学

为物理吸附而发展的热力学处理当然也可应用于化学吸附，故此读者可参看 § XIV-12。如同物理吸附中的情形那样，吸附热力学的主要用途是从吸附数据的温度依赖关系计算吸附热，亦即得出 q_{st} 值。也和物理吸附中的情形一样，这种吸附热应与量热的微分吸附热一样（除了相差 RT 这一项小值），可能甚至对于不均匀的表面也是如此。然而，数据并不代表平衡吸附的这种危险性，在化学吸附工作中要大得多；在 § XV-5 中讨论的 Beeck 对表面流动性规定的标准代表了假定只有部分表面是与气相成平衡的极端情形。应当牢记在这种情况下 q_{st} 值并无简单的物理意义。

吸附熵亦同样可用第十四章中讨论的步骤得出。

* 原文为 2，已改正。——译者注

§ XV-4 化学吸附动力学

A. 活化能

在 § XIV-1 中曾指出过,在低温下化学吸附可能变慢,所以,尽管从热力学观点看低温对吸附有利,但实际上观察到的可能只是物理吸附的过程。这暗示化学吸附需要活化能,关于这一效应的本质有过许多讨论。

对于化学吸附时发生解离的情形中存在着活化能的经典解释,是 Lennard-Jones^[23] 提出的,可以图 XV-6 说明之。标有 $M+$

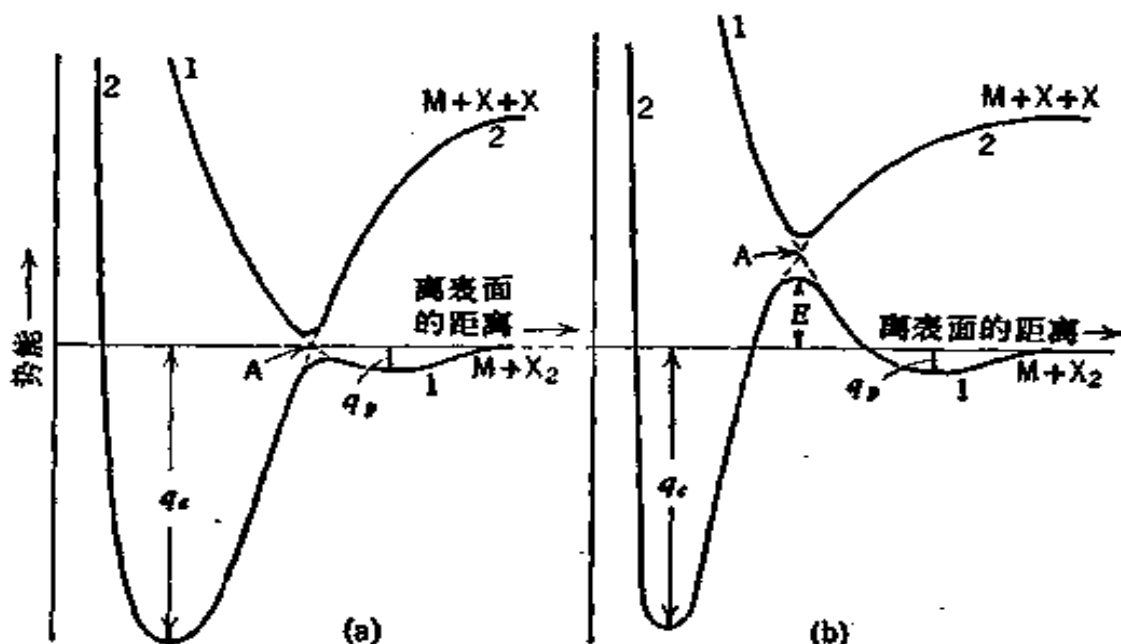
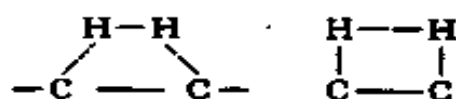


图 XV-6 物理吸附 (a) 和化学吸附 (b) 的势能曲线^[11]

X_2 的曲线代表分子 X_2 接近表面时势能的变化;浅的最低点相当于物理吸附能,并定位在表面原子和吸附物分子的 van der Waals 半径之和之处。标有 $M+2X$ 的曲线代表二个 X 原子的势能;在远离表面时它与第一根曲线相差 X_2 的解离能。倘若有原子被引到表面并为与表面形成的化学键所束缚,则将沿 $M+2X$ (即一个原子的二倍)的曲线而行。此曲线的最低点较深,其距离较物理吸附的最低点要小些,这可自图中看出(此图是以有点夸张的方式表示

的)。因二曲线相交，故此吸附物可从第一线落进第二线；实际上二势能曲线混在一起，并因波动力学的效应而使曲线相交区变圆滑了。这样，在图中(a)的情况下，应易于发生化学吸附；一个物理吸附的分子可以在失去其物理吸附的能量以前直接进入化学吸附态，或者至多也不过只需要很小的活化能就可以克服势垒。然而在(b)的情况下，从物理吸附过渡到化学吸附所需要的活化能等于 X_2 的解离能的相当大的一个分数，故化学吸附应十分明显地是活化的。

图 XV-6 是将情况简单化了的，因为并未指出 X—X 的原子间距离，而此距离是对能量有影响的。也就是说，化学吸附的势垒可能涉及到为了匹配吸附位置之间的距离而使 X—X 键拉伸的能量。例如，氢在多种炭表面上吸附的情形中，可采取一个氢分子接近一对表面碳原子这样的图象，此时同时发生 H—H 键的拉伸和 C—H 键的生成以得到化学吸附氢原子的最后状态：



早期 Sherman 和 Eyring^[27] 所作的计算，得出了理论上的活化能随 C—C 距离的变化，如图 XV-7 所示，指示在 C—C 间距为 3.5 埃时活化能有最低点，约为 7 千卡/克分子。

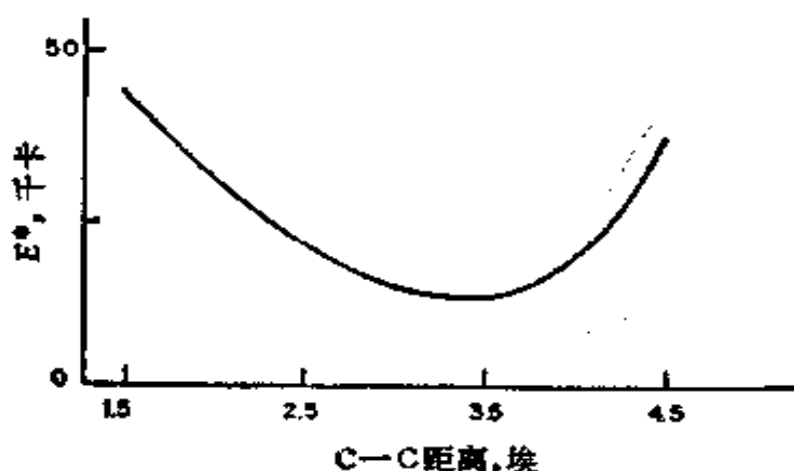


图 XV-7 氢在炭上吸附的理论上的活化能随 C—C 距离的变化关系

最低点的定性解释如下。倘若 C—C 距离太大, 则 H—H 键必须在由于开始形成 C—H 键得到更多能量上的好处之前被显著地拉伸, 因此需要大的活化能。倘若 C—C 距离太短, 则由于克服 H—H 的排斥力也会使活化能增大。在石墨和金刚石的情况下, C—C 间距分别为 1.42 和 1.54 埃, 由此算出的活化能约为 45 千卡/克分子, 比 22 和 14 千卡/克分子的实验值大得多^[29]。但是如果不顾最近邻距离(一种可能有疑问的作法), 则可发现一定的碳原子对之间的间距约为 2.8 埃时, 即可使计算出的活化能与实验值相符^[30]。顺便指出, 在应用根据 α 的单一假设值的式 (XV-10) 这类公式时, 这种位置对的不同选择构成了困难的另一来源。

一种更细致的理论方法发展了表面分子轨道的概念, 并进行了各种重叠积分的计算^[29]。对于氢在 Pt 的 (111) 面上所作的计算与闪光脱附和 LEED 的数据一致。一般说来, 化学吸附膜 LEED 结构的大为增进了的有效性已使人们能以进行相当细致的理论解释, 例如通常观察到的 (C2 × 2) 结构即是^[30](亦见文献[3])。但 Weinberg 和 Merrill^{[29]*} 在 1972 年还评论说直到那时仍然没有化学吸附的真实的一般量子力学描述。

B. 吸附速度

在 § XV-2D 中曾提到过闪光脱附; 这一近代技术可给出有关特种的分子状态的吸附和脱附的专门知识, 至少在应用于单晶表面时是如此。有关的动力学理论基本上即是 § XIV-3A 中所用的。在那里把吸附速度简单地取为分子从气相撞到位置面积 σ° 上的速度乘上空位置的分数 θ 。为了有较大的普遍性, 则必须包括一附加因子, 即凝聚系数 c , 它给出撞到面积 σ° 上的分子被粘住的分数。又若吸附是活化的, 则撞到表面并被粘住而能进入化学吸附态的分子分数由 $\exp(-E^*/RT)$ 给出。式 (XIV-12) 的吸附速度常数变为:

* 原文是[28], 已改正。——译者注

$$k_2 = \frac{[Nc\sigma^0 \exp(-E_s^*/RT)]}{(2\pi MRT)^{1/2}} = A \exp(-E_s^*/RT) \quad (\text{XV-13})$$

于是吸附速度为:

$$R_s = \frac{d\theta}{dt} = k_2 f(\theta) P \quad (\text{XV-14})$$

其中 $f(\theta)$ 是有效面积的分数, 在简单的 Langmuir 推导中取为 $(1 - \theta)$; 但也不可能取其他形式, 例如当分子必须找到两个相邻的空位置时才能吸附的情形就是. 第二个量即粘附系数 (sticking coefficient), 定义为 $s = cf(\theta)\exp(-E_s^*/RT)$, 代表气体分子与表面碰撞的实际效率.

另一方面, 也可以将处理纳入绝对速度理论的体制, 其中援引了对应于生成活化状态或过渡状态的平衡常数. 这种过渡状态具有图 XV-6(b) 中势能最高点上的体系构型, 推导的结果是以涉及过渡状态的配分函数的表示式代替了凝聚系数 $c^{[31,32]}$.

在 E_s^* 大到可以观测到时, 吸附速度可以用平常的方法得出. Scholten 等^[32] 用真空天平法能够测定氮在比表面积为 6 米²/克的铁催化剂上的吸附; 催化剂重 87 克, 而氮在 $\theta = 1$ 时的吸附量为 39 毫克. 速度随 θ 的增加迅速降低, 故数据是以 $(1/P)(d\theta/dt)$ 对 θ 报道的, 从指定 θ 的情况下速度随温度的变化可得出图 XV-8 所示的 E_s^* 对 θ 关系曲线. 注意曲线上折点的位置约与 Q 随 θ 的变化曲线上的点一致.

E_s^* 随 θ 而变化是很普通的, 倘若应用经验关系 $E_s^* = E_0^* + \alpha\theta$, 式 (XV-14) 即变为

$$\frac{d\theta}{dt} = Af(\theta)P \exp\left(-\frac{E_0^* + \alpha\theta}{RT}\right) \quad (\text{XV-15})^*$$

因此在指定温度下, 速度应按 $f(\theta)e^{-\alpha\theta}$ 而变. 式 (XV-15) 的形式就是著名的 Elovich 公式^[33].

在上例中, $\theta = 0.07$ 到 0.22 的范围内, 速度可以下式表示:

* 原文此式等号右边的指数项中缺半个圆括号, 已补正. ——译者注

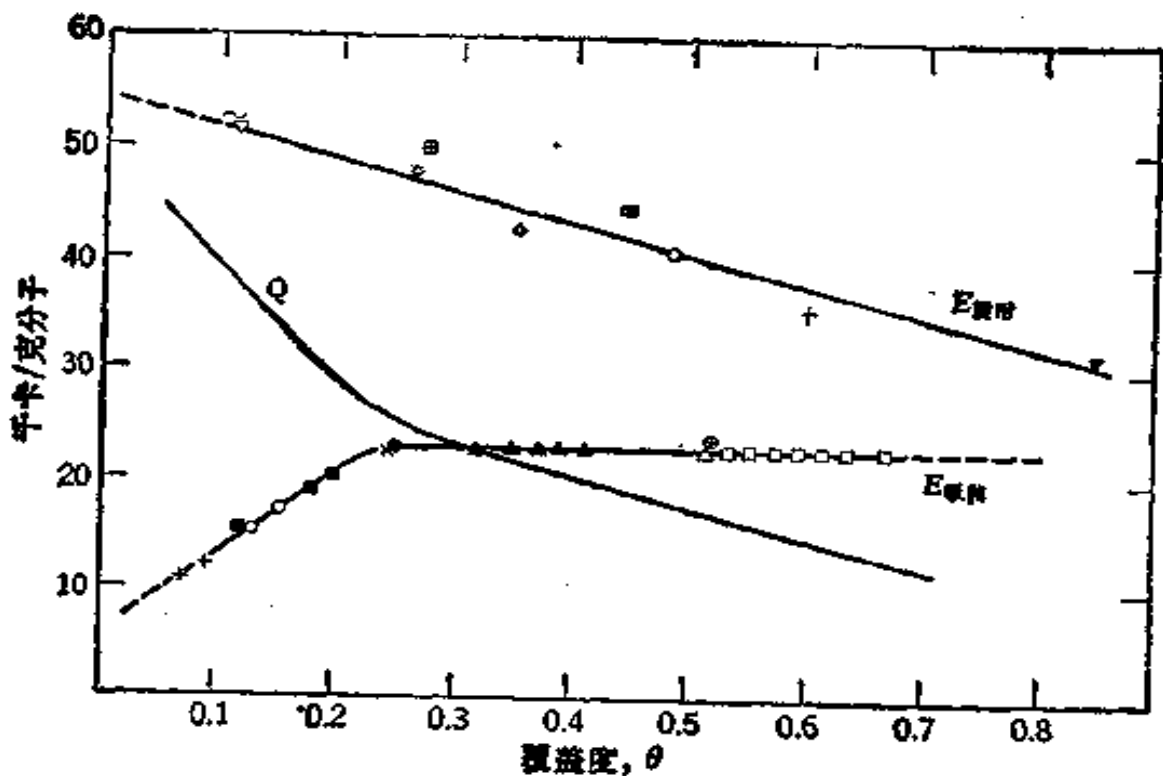


图 XV-8 氮在铁催化剂上的吸附和脱附活化能及化学吸附热^[32]

铁催化剂是单助催化剂并经强烈还原的; Q 系自

$Q = E_{\text{脱附}} - E_{\text{吸附}}$ 计算出来的。

$$\frac{d\theta}{dt} = 21.9 P_{N_2} e^{132.4\theta/R} e^{-(5250+77500\theta)/RT} \quad (\text{XV-16})$$

其中压力以厘米汞表示, 时间以分表示。式 (XV-16) 可写成式 (XV-15) 的形式; 因为推测吸附是二位的, 所以 $f(\theta)$ 可假定为 $(1-\theta)^2$, 但在涉及到的 θ 值的小范围内, 这又可近似为 $e^{-2.22\theta}$, 它对于其他指数项来说是可以忽略的修正。在同样的 θ 范围内, 频率因子[式 (XV-13) 中的 A] 增加 10^5 倍, 指示凝聚系数或者过渡状态的配分函数有某种递变发生。这种变化颇为普通; 氧在硅上的粘附系数随 θ 的增加而剧烈下降就是另一个例子^[34]。

通过上述例子介绍的一般图象, 即活化能和频率因子皆随 Q 的降低或 θ 的增加而增大, 是很有代表性的。在比较一系列平均 Q 不同的类似催化剂上催化反应的速度时, 也可发现同样的行为。Schwab 等^[35] 将 A 的变化表示为正比于 $e^{E^*/h}$, 其中 h 是经验常数, E^* 是催化反应活化能。Constable^[36, 37] 指出倘若表面是不均匀的, 且具有给定 E^* 的位置分数正比于 $e^{E^*/h}$, 即得上述结果。上面所引用的结果是老的, 但其物理图象则仍然有效, 即当 E^* 随 θ

的增加而增大时,具有该活化能的表面分数也是这样.在催化反应的情况下,可以设想表面只有一小部分参与反应,因此可以允许 θ 在很宽的范围内随 E^* 而变化,但上述氮吸附的例子要求此一般解释不用 θ (其变化是已知的,并且是小的)而用凝聚系数随 E^* 的变化来表述.通过这样在术语上的变换,催化速度和吸附速度的实验可以纳入同一体制.

上述关系的物理解释看来是活化位置有相对地负的吸附焓,可能因为吸附物是高度定位的,但高吸附能有助于发生化学吸附所需要的键变形.因此在图 XV-6(b)中,一个具有较深最低点因而有较大 Q 值的 $M + 2X$ 的势能曲线将与 $M + X_2$ 曲线相交在较低之处,结果给出的吸附活化能较低.

回到图 XV-8 的体系,显然在 $\theta = 0.22$ 以后表面态的性质一定发生了变化;活化能和吸附热更近于恒定,而此时频率因子随 θ 的增加而降低. Scholten 等^[32]将此区域解释为是一种流动吸附.但是,也可能这时氮停止了解离,或是这时氮吸附在晶面上但允许有更多的振动和转动自由度.

C. 脱附速度

脱附过程总是活化的,因为 E_d^* 至少等于吸附能 Q . 它们的关系是:

$$E_d^* = E_a^* + Q \quad (\text{XV-17})$$

这意味着脱附活化能可比吸附活化能大得多,并且与 θ 的关系很大,因为 Q 随 θ 的变化直接影响到脱附活化能.根据 Langmuir 模型的动力学处理,脱附速度可写成:

$$R_d = -\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) f(\theta) \quad (\text{XV-18})$$

其中 $f(\theta)$ 在 Langmuir 推导中简单地就是 θ (§ XIV-3),但在化学吸附体系中可取其他形式,例如在二个表面原子必须联合起来脱附时即成 θ^2 .

对氮在铁上的情形,实验的脱附活化能也表示在图 XV-8 中;脱附速度由下述经验公式表示:

$$-\frac{d\theta}{dt} = 4.8 \times 10^{14} \theta^2 e^{-10.64\theta} e^{(-55000 + 29200\theta)/RT} \quad (\text{XV-19})$$

时间也是以分表示的。注意存在 θ^2 项；对于找到二个相邻位置的统计， $e^{-10.64\theta}$ 可以代表对 θ^2 的经验补偿。无论如何，一般的图象是吸附态是由氮原子组成的，脱附时氮原子又结合为 N_2 。另一个有意义之处是 E_a^* 对 θ 图在 $\theta = 0.22$ 时有折点，而 E_d^* 对 θ 图则无（由此可以推测 Q 对 θ 在 $\theta = 0.22$ 时也有折点）。用过渡状态理论可解释如下：活化态的性质与吸附态的很相似，因此虽然它随 θ 的变化会影响吸附动力学，却不影响脱附动力学。在其他情况下， E_a^* 可以很接近 Q ，例如二氧化碳在多种氧化物如锌、铬和镁的氧化物上就是如此^[38]。在这种场合下，看来涉及到通过表面反应生成碳酸盐。

§XV-5 表面流动性

在前面曾多次遇到表面流动性的问题。实际上看来涉及到二个概念。第一个是在讨论物理吸附时曾援引过的，即吸附物是否能在表面上如此自由地移动以使其基本上是二维非理想气体的状态。对于吸附物在这一意义上是流动的场合，表面势垒与 kT 相比必定是很小的。看来在化学吸附中不象会涉及到这类流动吸附层；虽然在提出某些情况下金属的表面电子可能离域到如此程度以致确实能发生流动的吸附时，曾引用过氢在镍上吸附时反常地低的活化能作为例子。

一般地说，看来较合理的设想是：在化学吸附中涉及的是专一的位置，所以对于侧面的运动需克服一定的势垒。故此吸附应服从定位态的统计热力学。另一方面，如果发生表面跃迁，吸附和催化过程的动力学将与这种跃迁的频率和性质有很大关系。在这一动力学的意义上膜能相当流动，但不能期望会显示出与定位态的构型熵有任何有意义的偏差。

关于这第二种意义上的表面流动性，场发射的研究提供了很详细的情报，虽然只限于有限数目的体系。有可能将少数吸附分子沉积在尖端的一边，然后通过发射强度花样的变化观察尖端加

热到不同温度时吸附分子在表面分散的速度和方式(见图 V-20)。例如,氮原子约在钨的(111)面周围开始易于迁徙的温度约在 400°K ^[39]。Hayward 和 Trapnell^[41] 指出表面迁徙变得重要的温度约为开始可探测出蒸发时的温度之半;这一结论,虽然是从钨的实验结果引出的,却可能是很普遍的。再者,利用场离子发射技术,有可能观察个别的原子,并从而可以研究个别原子的迁徙。有了充分的实验结果,就可用基本统计学求单位时间内的平均表面位移,并从而可粗略地得出表面扩散系数。

宏观流动性的测定很难实现,故不常用。早期的一个例子是 Bosworth^[39] 的工作,他利用钾的存在会增加紫外光电效应以测定钨上吸附了钾的斑点的展开。估计得 480°K 时扩散系数为 6×10^{-6} 厘米²/秒,活化能为 15 千卡/克分子。

近来,利用形成放射性镍的斑点和观察连续的放射显迹图可以追踪 Ni 原子在镍的(111)面上的表面自扩散^[40]。所得结果服从下式:

$$D_s = 300e^{-E^*/RT} \text{ 厘米}^2/\text{秒} \quad (\text{XV-20})$$

其中 E^* 为 38 ± 4 千卡/克分子。

一种间接得多的方法是将吸附熵与理论值进行比较。欲知其详者可参考 Hayward 和 Trapnell 的专著^[41],主要的原理与 §XIV-3C 和 §XIV-13 中讨论过的一样,遇到的困难也大都相同。看来无论是吸附熵的绝对值或是其随 θ 的变化能否用作可靠的判据是可疑的。

对于多孔固体的情形,Beck^[42] 提出了表面流动性的较为经验性的标准。曾假设这种固体实际上总是不均匀的,故吸附热应随 θ 而变化。但若表面流动性如此之低,以致表面的各部分之间并不处于平衡,于是首先加入的吸附物将使最易接近的位置饱和,给出的平均吸附热可代表整个表面的。下一次加入的吸附物将吸附在其次容易接近的位置上,给出同样的平均吸附热。借助于这种机理,表面吸附热应是常数。Grimley 和 Walker^[42] 曾援引过基本上同样类型的标准(但用更细致的语言表达),即对于均匀表面来说若吸附是流动的,则侧面相互作用将是最适宜化的,而 D 将包含 θ^2 项;对于非

流动的吸附将不存在这一项。

总而言之,有三种可能的不同的表面流动性的定义可以使用。统计热力学的标准声称吸附膜的熵应包含一可以描述为二维自由平动的贡献(根据著者的意见这种情况不见得会有)。平衡热力学的标准是吸附原子通过表面扩散(或任何其他方法)在表面上找到最低自由能的排布所需的时间比吸附实验的时间来得短。这主要是上面提到的 Beecck 的和 Grimley 和 Walker 的观点。流动性的第三个定义是吸附膜应显示宏观的表面迁徙或流动。

第一个定义事实上不是很有效果的,有那么多因子可以影响吸附熵,以致对于特定体系的吸附熵实验值不能作为统计热力学类型的表面流动性的判据。第二个定义是有用的,特别在化学吸附中;与物理吸附不同,此时吸附键足够强,以致非流动性可以的确意味着吸附品种具有随机的而不是那种平衡的表面分布。

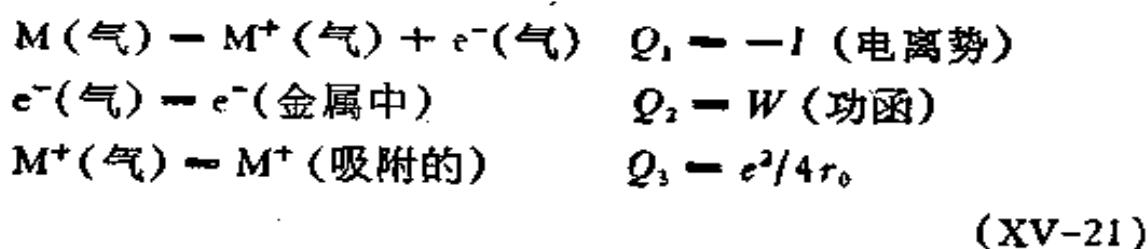
第三个定义主要是流变学的,而且是能够在实验上明确地应用的;它也代表着我们用于体相的标准在膜中之推广,同时当然它也是区别液体基底上的膜状态之基础。就象在第三章中讨论过的,固态膜应是有序的,并应显示弹性和屈服点的行为;液态膜应是粘附的并显示有粘性流动的性质;气态膜应与表面所有部分很快地成平衡。虽然对于固体基底上的膜来说,这种区别不那么好,但方法是一样的。著者的意见是无论从实用性和一致性来看,皆只应采用第三种流动性的定义。

§ XV-6 化学吸附键

现时尚不可能对化学吸附键作出完全理论的处理。毕竟,除了最简单的双原子的品种之外,化学键理论也仍然只是建立在半经验的基础之上的;而在化学吸附中还有另外的问题,即当有外来的分子存在时应当考虑界面区中会发生的变化,这类似于在估计纯固体表面能时所遇到的问题。因此化学吸附键的处理必然取近似地描述化学态(分子的形式,价,等等)和对这类或那类体系比较简单的专一化模型这样的途径之形式。Gomer^[1a]曾对这个课题作过评述。

A. 定域键法

一种颇富效果的化学吸附处理法是简单地把吸附看成是吸附物分子的原子与吸附剂的原子之间形成了化学键，其力能学就如同形成双原子分子时的那样。于是对于金属表面吸附碱金属原子，可写出下述步骤：



Q_3 相当于离表面 r_0 处由于静电映象力而引起的离子的势能(静电映象力作为金属导体的一种性质，即是指离子好象是被位于表面下面 r_0 处的电量相等、符号相反的电荷所吸引)。如表 XV-1⁽¹¹⁾ 所指出的，相互作用能的计算值与实验的 Q 值大致相符。在上述处理中，虽然将金属看作是无结构的，但化学吸附的碱金属离子的图象基本上就是卤化碱金属中相应离子的；因此 r_0 可取为离子的晶格半径。

表 XV-1 碱金属的化学吸附热⁽¹¹⁾

体 系	I, 千卡	W, 千卡	Q ₃ , 千卡	Q (计算), 千卡	Q (实验), 千卡
Na 在W上	118.0	104	44.5	30.5	32
K 在W上	99.6	104	35.9	40.3	
Cs 在W上	89.4	104	31.1	45.7	64

假定形成的是共价键，则有可能采用电负性系统⁽¹²⁾以估计键能。例如对于氢在钨上的化学吸附(同时有解离)，



和

$$Q = 2E_{W-H} - E_{H-H} \quad (\text{XV-23})$$

假设不需要打开 W—W 键。H—H 键能是已知的，从下述关系式即可得出 E_{W-H} 值，

$$E_{W-H} = \frac{1}{2} (E_{W-W} - E_{H-H}) + 23(X_W - X_H)^2 \quad (\text{XV-24})$$

其中 X 是各相应原子的电负性。于是吸附能是:

$$Q = E_{W-W} + 46(X_W - X_H)^2 \quad (\text{XV-25})$$

W—W 键能约为升华能的六分之一 (注意看 §II-1B); 为了估计电负性有多种方案, 其中 Mulliken^[44] 的可能是最基本的。近似地说, 因 $(X_W - X_H)$ 与键的离子性有关, 故自表面电势测定得到的表面偶极矩可估计出此差值^[45,46]。

另一方面, 根据波动力学的近似^[47], E_{W-H} 可以自纯离子键 [用式 (XV-21), 但 $Q_s = e^2/r_0$] 和纯共价键 [用式 (XV-24), 其 $(X_W - X_H) = 0$] 的值按比例算得:

$$E_{W-H} = \frac{[fE_i - (1-f)E_c]}{2f-1} \quad (\text{XV-26})$$

其中右下角的符号 i 和 c 是指纯离子型和纯共价型二种极端的估计; f 是离子性的分数, 由 $f = \mu/er_0$ 给出, 其中 μ 是根据表面电势差测定得出的偶极矩。表 XV-2 中总结了 Hayward 和 Trapnell^[48] 采用此法得出的一些数值。Somorjai^[2] 给出了另一些实验值。

一种得到电负性的方法涉及选定的键能之结合^[49], 因此可以猜想, 上面的整个处理有可能代之以将表面键能简单地取作代表性化合物的键能。例如, 1 克分子氧从气态元素生成 WO_3 (气) 的生成热是 193 千卡, 而氧在钨上的化学吸附热是 194 千卡/克分子, 二者很好地符合; 相似地, 对于 CO, 自 Ni (气) 和 CO (气) 生成 $Ni(CO)_4$ (气) 的生成热是 35 千卡/克分子, 而化学吸附的 Q 是 42 千卡/克分子^[49]。

看来同样的看法也可应用于碳上的吸附。例如氢在碳上的化学吸附可写成:



设若 C—H 键能是正常的值 (例如甲烷中总键能的四分之一), 于是 Q 可按下式计算出来:

$$Q = 2E_{C-H} - E_{H-H} \quad (XV-28)$$

对于更复杂的分子的吸附,方法也相似,但较复杂。当然,在所有这些例子中, Q 的计算值依赖于对生成键的性质所作的假设。例如,在某特别的表面上(例如铜),氢的吸附实际上发生在覆盖了氧化物的部分,而不是发生在自由金属表面部分,在任何 Q 的计算中必须承认这一事实。

表 XV-2 中列出的 Q 值表明定域键法可得中等程度的成功,并且在这一程度上看来表面化学键与简单化合物中平常的化学键之性质差别不很大。然而在这个体制中,正如 Q 的计算值和实验值之间更多的极端的偏差所指示的,对于专一作用是大有余地的。下面对某些专一性的方面作进一步讨论。

表 XV-2 化学吸附热的计算值和实验值^(11,12)

体 系		Q , 千卡/克分子	
吸附物	固 体	计 算	实 验
H ₂	W	37	45
H ₂	Fe	20	32
H ₂	Ni	18	30
O ₂	W	74	194
O ₂	Pt	54	70
N ₂	W	106	95
CO	Ni	35	42
C ₂ H ₄	W	73	102
NH ₃	C	32	17

B. 金 属

一般地说,不管什么吸附物(至少对于普通的如氢、氮、氨、一氧化碳、乙烯和乙炔这些吸附物),其在各种金属上的起始吸附热遵循一公共的格局。 Q 值通常按下述次序递降: Ta > W > Cr > Fe > Ni > Rh > Cu > Au; 这可以图XV-9 来说明⁽¹¹⁾。显然,首先的一点是过渡金属是化学吸附活性最大的元素,其次是在指定周期的过渡金属中,活性自左而右地递降。这一性质的格局强

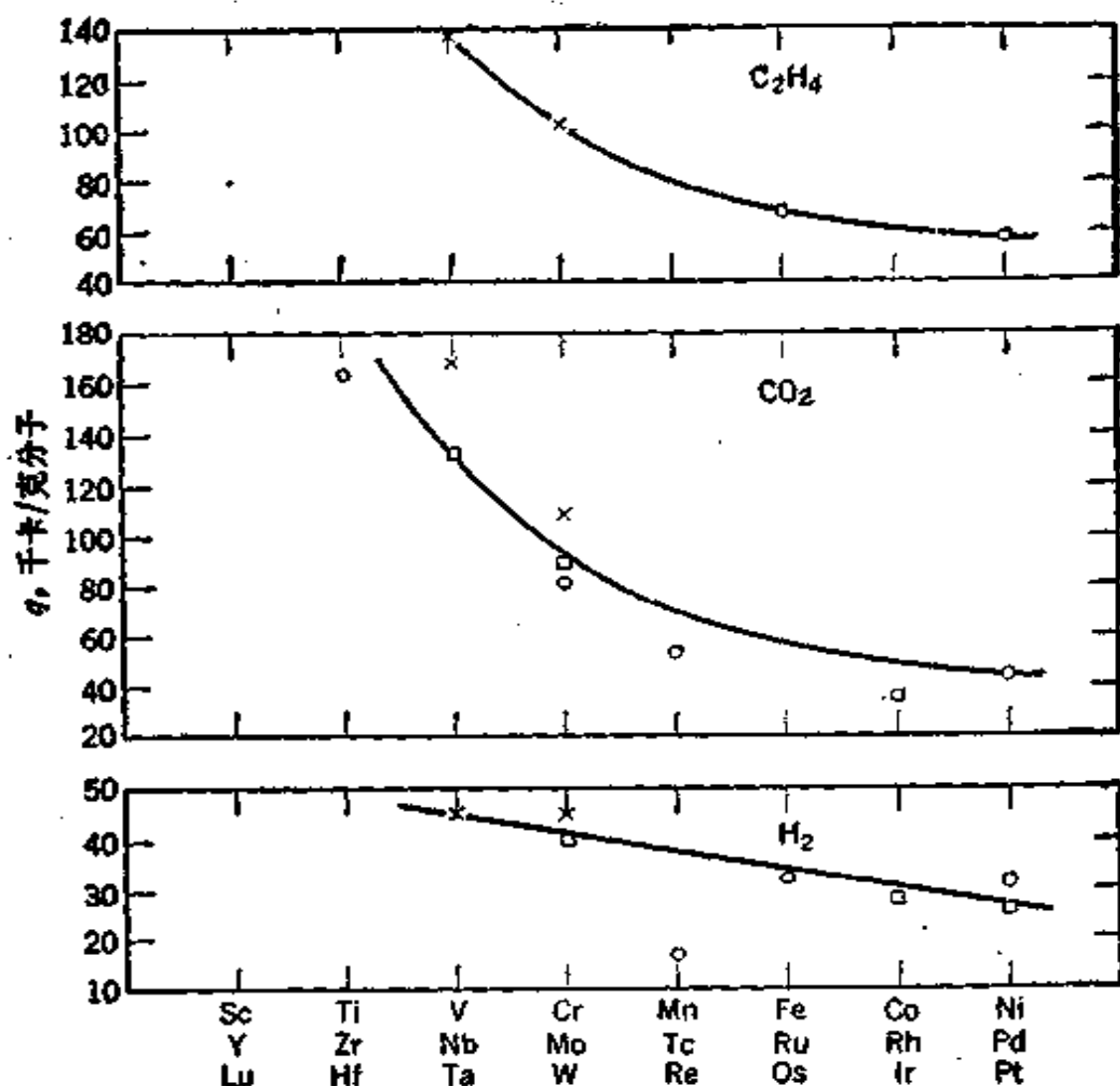


图 XV-9 按照周期分类法绘出的在过渡金属上的化学吸附热图^[11]
○, □ 和 × 分别代表第一、二和三周期。

烈地暗示金属在形成吸附键时涉及使用 d 轨道的能力，有人曾试图找出其与金属-金属键合中 d 特性百分数的关系，但只取得部分成功^[11,50]；虽然 Beeck^[41] 曾发现乙烯加氢的催化活性有这种关系，如图 XV-10 所示。进一步的证据来自磁化率的数据。Selwood 等^[51] 发现镍粉的饱和磁化强度随化学吸附氢量的增加直线地下降，并估计出每吸附一个氢原子使用了 0.7 个未成对的 d 电子。又虽然在 -196°C 时物理吸附的氢不影响此温度下的磁化，但将体系升温时磁化强度即下降，而氢就变成化学吸附的了^[51,52]。对于其他吸附物，如苯、环己烷、乙烯和乙烷也曾发现磁化强度有类

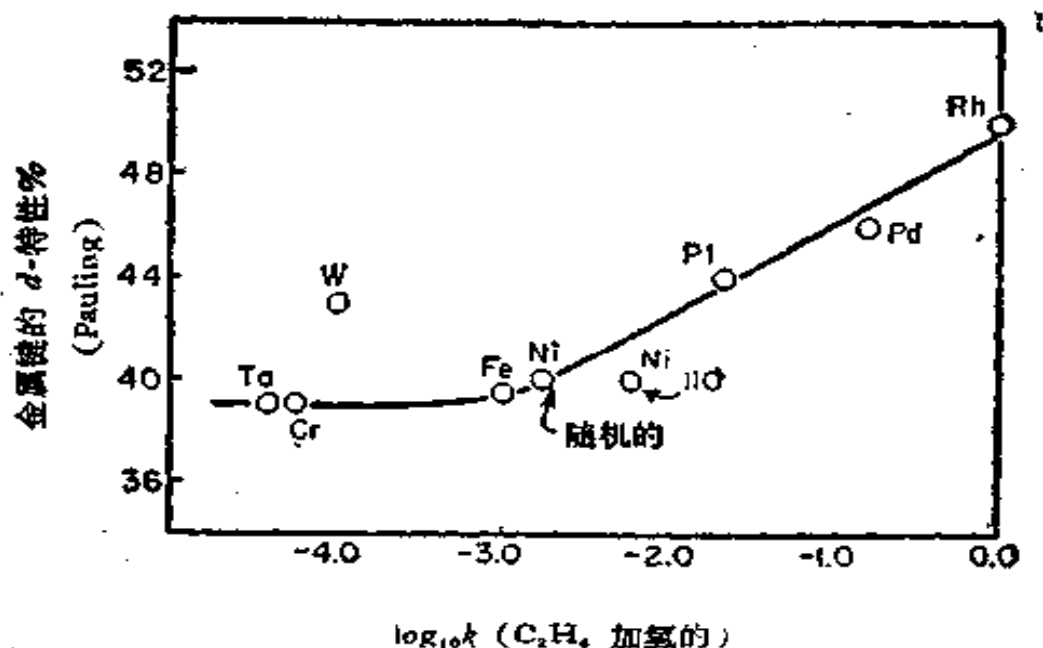


图 XV-10 乙烯加氢催化活性与金属催化剂中金属键的 d -特性百分数的关系^[53]

似的效应。

几个指出过的吸附物,如一氧化碳和乙烯,能与过渡金属形成很稳定的配位化合物^[53],因此很可能,与其去考虑它与金属中金属-金属键合的特性之关系,倒不如去考虑它与配位化学的关系。在这类配位的键合中涉及到的是低能量的空 d 轨道,并且它们的可利用性按化学吸附 Q 值的一般趋势而变化。自 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生成热成功地计算了 CO 在镍上的 Q 这一事实支持了上述看法。复杂性在于如果环境不是对称的,则各个 d 轨道并不相等,一般分裂为二个或二个以上的组。例如,在正八面体配位化合物中,用于成键的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道形成一组;而 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道形成另一组,由金属的电子占据。配位键的键能受这种分裂的影响;并且有这种可能,配位场效应,象这样被称为简并度而去除的,在化学吸附中^[54,55]和光致脱附^[55]的一些情形中都是重要的。金属原子簇化合物,即具有由三个或更多的金属相互结合作为中心单元的配位化合物的发展,促进了相同配位体的化学吸附的类似发展。例如,关于一氧化碳与(100)和(111)面上 Ni 原子簇的相互作用,已用

CNDO 法(完全忽略微分重叠——一种很有用的波动力学方法)作了计算^[56]。对金属上的化学吸附,另一种颇为不同的方法是把吸附物的相互作用归因于导电电子的间接相互作用^[57]。

C. 半 导 体

在氧化物和其他半导体上的吸附的某些方面可以用固体的电学性质来处理,对这些将在此作简要评述。更详细的内容可见 Hayward 和 Trapnell 的专著^[11]。

在许多晶体中,相邻原子的原子轨道有足够的重叠,以致可将各给定量子态的组当作晶体轨道或带来处理。这些晶体若有部分充满的带,即有导电能力;但若是全充满或全空的带,则导电性就小。金属氧化物即是这类晶体的一个例子;倘若是完全化学计量的,则所有的带不是全满就是全空,导电能力就很小。但若氧化物中有过量的金属,它将供给氧离子的 $3s$ 或 $3p$ 轨道所形成的空带以电子,这样产生了导电性能。例如 ZnO 就是,通常它有过量的锌。

倘若氧在这种氧化物上的吸附涉及的过程是:



则吸附作用倾向于受过量锌存在的多少的限制;也就是说,吸附将是少的,并且由于自导带取出电子而使导电能力下降;这二种预见皆已得到实验证实。这类吸附叫作消耗型的 (depletive)。

另一方面,有的氧化物如 NiO 是富氧的,也就是说 Ni^{2+} 是不足的,为保持电中性某些镍将处于 $+3$ 价状态。这些 Ni^{+3} 离子从其他充满的导带中取得电子,于是也满足了导电所需要的条件。按照式 (XV-29) 氧吸附可以动用已经稍许消耗了的带中的电子(或是可以产生不受限制的另一些 Ni^{+3}), 并因而能进行到形成单分子层。进一步,因为吸附使近于充满的带中产生更多的空缺,所以电导应升高。上述预言也得到了实验的支持^[58]。

因此,一般说来,对于生成阴离子的吸附物, p -型半导体(如 NiO) 较绝缘材料活泼,而绝缘材料又较 n -型半导体(如 ZnO) 活泼。当然,半导体类型并不一定为“天生”的离子过剩或不足所确

定；常常有目的地加进一些杂质，也能产生同样的作用。例如在 NiO 的点阵位置中存在 Li^+ 离子，则为保持电中性必另有一些 Ni^{+3} 离子存在；这些离子此时将与氧竞争电子，并降低氧吸附的活性。

在半导体上能电离的* 品种的消耗型吸附可用所谓边界层理论作定量的处理^[11,59]，在此理论中假设吸附的结果会生成深度为 l 的荷电层。并进而假定所有产生荷电中心的缺陷在此深度内皆被中和了，因此设若缺陷密度为 n_0 （例如每厘米³ ZnO 中超额的锌原子数），则 $n_0 l$ 等于吸附物表面浓度，或

$$\theta = n_0 l \sigma^0 \quad (\text{XV-30})$$

其中 σ^0 是位置面积，约为 10^{-15} 厘米²。在此层中的电荷密度 ρ 取为常数，并简单地就等于 $e n_0$ ，故可积分 Poisson 公式[式 (IV-5)] 得出：

$$V_s = \frac{2\pi\rho l^2}{D} = \frac{2\pi e n_0 l^2}{D} \quad (\text{XV-31})$$

在式 (XV-30) 和式 (XV-31) 之间消去 l 给出：

$$\theta = \sigma^0 \left(\frac{D V_s n_0}{2\pi e} \right)^{1/2} \quad (\text{XV-32})$$

其中 V_s 是由于吸附而引起的表面电势变化。若 V_s 以伏表示， D 假定为 10， σ^0 假定为 10^{-15} ，则式 (XV-32) 近似为：

$$\theta = 3 \times 10^{-2} (n_0 V_s)^{1/2} \quad (\text{XV-33})$$

若缺陷等于比如说是 10^{18} /厘米³，并根据吸附时表面电势变化的一般实验值将 V_s 取为 1 伏，则 θ 约为 0.003。因此根据这一机理吸附量是相当小的，尽管对表面的电学状态影响却很大。此外，还有光效应；照明表面能够改变边界层中的电子密度，并视半导体的特定类型可导致吸附的增加或减少。

半导体表面上的吸附会影响到半导体电子元件的好坏，通常是不利的^[60]，因此半导体表面的吸附成了一种重要的现象。例如，

* 原文是 iogenic，疑是 iongenic 之误。——译者注

水、氧和二氧化碳吸附在锗或硅表面形成半导体氧化物,这种吸附能在 n-型表面上产生 p-型层。反之,利用这种效应可以检验出很小量的吸附物。

倘若半导体上覆盖了一薄层催化的金属,会发生一些复杂的、现时尚不清楚的效应。例如,淀积在半导体上的银对于甲酸脱氢反应的活化能随载体 n-型导电性的降低而降低^[60a]。

D. 酸碱体系

在另一类吸附体系中,吸附时吸附剂的位置和吸附物之间或是发生了质子转移,或是发生了 Lewis 酸-碱型的反应。Benson 和 Seehof^[61] 发现冷冻干燥的蛋白质对 HCl 和 NH₃ 有强烈的和很专一的吸附作用,并认为这种吸附相当于碱的或酸的位置的滴定。配位键的生成可当作是 Lewis 酸(金属离子)和 Lewis 碱(配位体)之间的反应;例如,在部分脱水的硫酸镍上产生很强的表面酸性被归结为表面上存在镍的空 d 轨道的结果^[62]。此酸性可用非水溶剂中的碱来滴定或用碱性气体的吸附来中和;这种中心可能有催化活性(在这一特定的情况下,如三聚乙醛的解聚)。

广泛地用作裂化催化剂的各种硅铝胶是具有酸位的一类重要固体。这些位置集中在表面铝离子上,但如图 XV-11 所说明的,它可以是质子给予体 (Brønsted 酸)或是 Lewis 酸型的。位置的类型可用红外光谱鉴别,因为吸附的碱,如氨与吡啶,既可以铵或吡啶离子的形式也可以配位的形式存在。图 XV-12^[63] 为吡啶吸附在硅铝催化剂上的部分红外光谱,可以作为说明。在 1450 厘米⁻¹的吸收*是吡啶吸附在 Lewis 酸位上的贡献,而 1490 厘米⁻¹的吸收则是吡啶吸附在 Brønsted 位上的结果。可以看出将催化剂暴露于水蒸气中会增加 Brønsted 位的比例;这种效应是可逆的,如在去除水之后的光谱 d 实际上与初始的光谱 a 是相同的。

* 原文是 adsorption, 当系 absorption 之误。——译者注

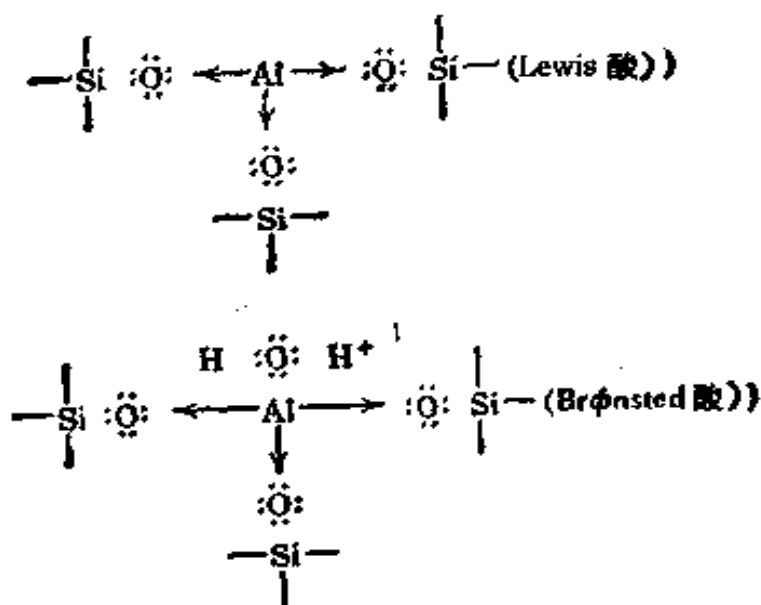


图 XV-11

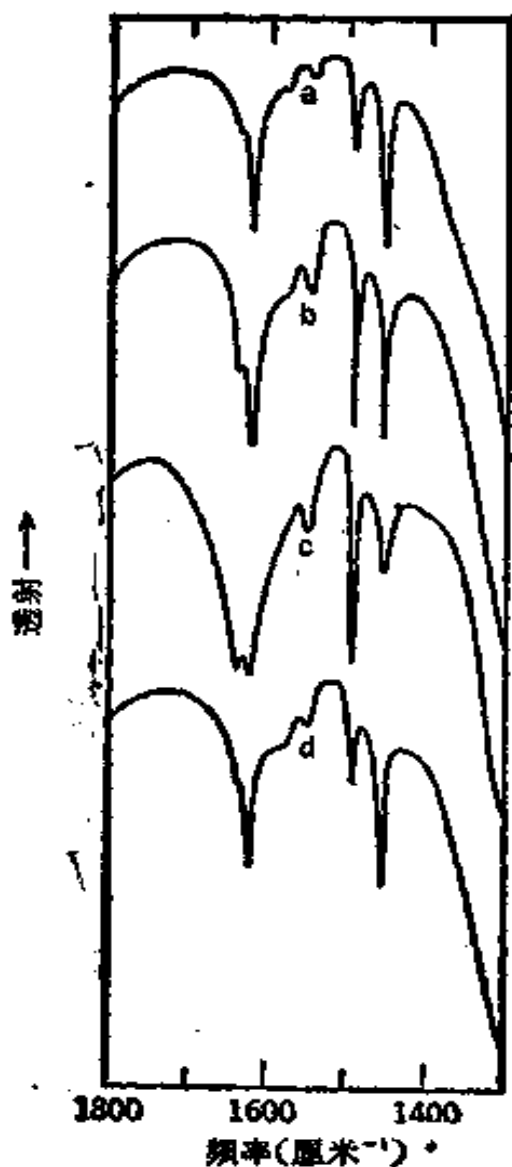


图 XV-12 吡啶和水在硅铝胶上的二重吸附^[63]

- a 固体在 150°C、17 毫米汞的吡啶下暴露 1 小时, 再在 150°C 下抽空 16 小时。
- b 暴露于 150°C、15 毫米汞的 H₂O 下 1 小时, 再在 150°C 下抽空 1 小时。
- c 暴露于 25°C、15 毫米汞的 H₂O 下 1 小时, 再在 25°C 下抽空 1 小时。
- d 在 150°C 下抽空 16 小时。

§ XV-7 多相催化的机理

表面催化反应中连续发生的事件包括：(1) 反应物扩散到表面(通常认为是快的)；(2) 几种反应物吸附在表面上(若是活化的，则是慢的)；(3) 反应物表面扩散至活性位置(倘若吸附是流动的)；(4) 吸附品种的反应(往往是决定速度的步骤)；(5) 反应产物的脱附(往往是慢的)；(6) 产物扩散离开表面。如果讨论的是多孔性催化剂，则过程(1)和(6)可以是决定速度的步骤^[64]。吸附和脱附的动力学已在 § XV-4 中讨论过，我们在这里将集中讨论过程(4)，即吸附品种的反应。

A. 吸附或脱附作为决定速度的步骤

过程(2)，即一种或多种反应物的吸附往往很快，这在 § XIV-15 中已曾指出过；另一方面，过程(4)，即产物的脱附却总是活化的，其活化能至少等于吸附热 Q ，并因而更倾向于是慢的。事实上，由于这样预期，无疑会出现外表上自相矛盾的情况。例如，在金属表面上氢和氘之间的催化交换，在远低于室温的温度下和在产物 HD 的脱附速度看来象是慢的环境下，可以很快进行。所以 Rideal^[65] 曾提出另一种机理来解释这一结果。

Bonhoeffer 和 Farkas^[66] 较早的设想可以图 XV-13(a) 说明，氢和氘都以原子形式被化学吸附，并通过 H 和 D 随机地再化合而发生交换，最后是 HD 的脱附。Rideal 的建议认为反应是发生在化学吸附的原子和碰撞上来的或物理吸附的分子之间的，如图 XV-13(b) 所示。对于正-仲氢在金属表面的催化转化也可写成类似的二种不同机理。另一例子是 Fischer-Tropsch 合成，其净反应为：

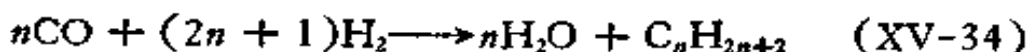


图 XV-13(c) 是此反应的 Rideal 机理，氢是与化学吸附的 CO、C、CH₂ 等反应的。

于二个表面浓度的乘积。表观速度定律，即用气体压力表示的速度，则取决于吸附等温线的形式，这在下面还要讨论到。另外，表面反应也可以用绝对速度理论来处理^[69]。

现在简要地考虑一个有意义的问题，即为什么接触催化剂能够用来提供一条比均相反应来得快的反应途径。在双分子反应的情况下，一个简单的理由是：反应品种在表面膜中的浓度远大于其在气相中的浓度，因此一个催化剂可以纯粹是因为浓度因子而起作用的，这样表面反应本身的特征并不一定与均相反应有任何不同。

但是在许多场合下，经很好地设计的催化剂可以提供本质上不同的反应途径，并且催化剂表面的专一性质是很重要的。很清楚，对于这种情形下的单分子反应，表面浓度效应是不适用的。

催化剂位置的原子间距这一精确的性质，看来对于催化活性是一种重要的特效因子。在 §XV-4A 中讨论到金刚石、石墨等的 C—C 距离对氢的吸附活化能的影响时已曾指出过。Beeck 等^[70]发现凝聚在玻璃板上的镍膜主要是以(110)面存在的，并且其活性远大于不定向的膜。另一例子是以铜催化的氢和氧之间的反应，曾发现在(111)面上的反应速度是(110)面上的二倍。Griffith^[71]曾讨论过催化作用中的几何因子。

Balandin^[72]曾强调过另一种更重要的类型，其主要的特色是：催化剂表面的几何状态应能以某种适当的方式匹配吸附物。例如，在苯的加氢中，为使分子平躺在表面上，催化剂表面应具有六重对称性，象六方密堆晶格和面心立方晶格的(111)面那种情况。有许多例子表明具有体心晶格的物质其活性远低于面心晶格的，或是表明(111)面的活性大于(110)或(100)面的，现时从场发射显微镜、场离子显微镜以及从 LEED 和有关的研究可以得到许多这类证据。例如，如图 XV-14 所表明的，将 Pt 单晶切割所得的有(111)阶梯的表面比纯粹的(111)表面具有更大的催化活性(对于正庚烷的脱氢环化)^[73]。由此可见不仅催化剂的“一级”表面结构，即表面原子的对称性和间距是重要的，而且“二级”表面结

构,即阶梯、棱和其他微观地形的特点也同样是重要的。

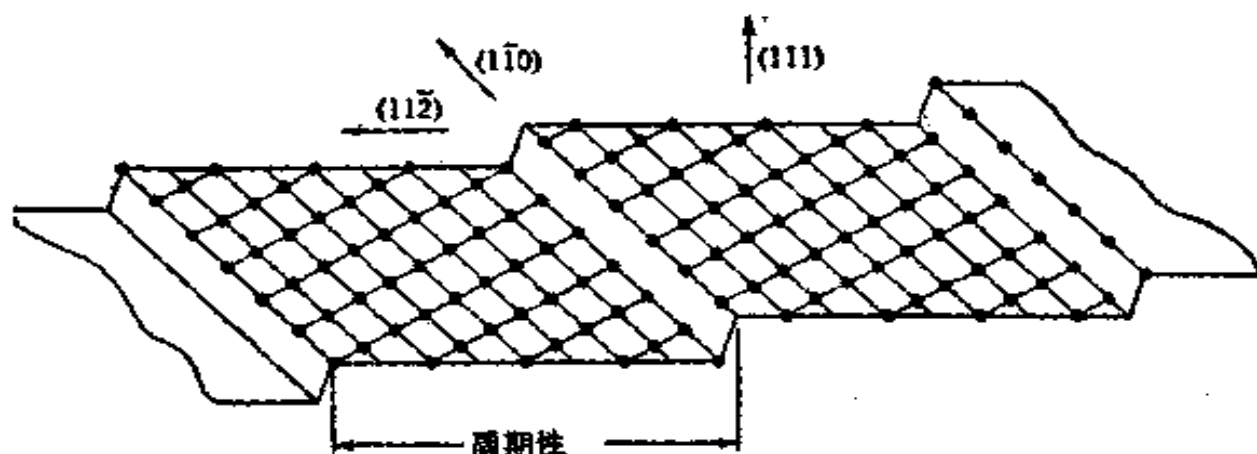
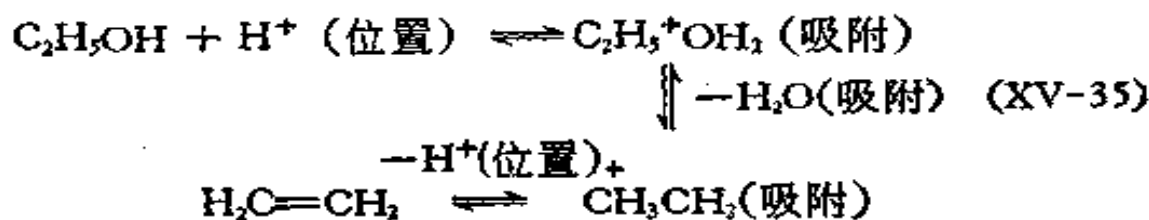


图 XV-14 有矮的(111)阶梯的、切割出的铂单晶示意图^[74]

在其他情形中,催化剂可以有更多的浓缩试剂的作用。用氧化铝催化的乙醇脱水生成乙烯就可能确实是这样,对于此反应曾提出了酸-碱机理^[74,75]:



这与溶液中的均相反应所写出的机理基本相同。

总的说来,催化剂的表面几何学看来会影响吸附和脱附的活化能和强度,并因而控制了表面品种的性质、浓度和流动性。倘若表面品种是基团,则反应是通过种种再化合反应而发生的,并因表面浓集效应而加速反应。另一方面,催化剂可以有酸(或碱)的作用,通过形成正碳离子(carbonium ion)或氧鎓离子(oxonium ion)中间物而加速反应。实际上应当有可能发展物理吸附的催化剂,它可以通过多分子层吸附的浓集效应和定向作用而起作用。

§XV-8 吸附等温线对多相催化动力学的影响

研究多相催化动力学比均相体系的动力学更困难的原因之一是实验中可观测的是气相中反应物和产物的浓度,而不是实际发

生反应的表面相中的浓度。用表面浓度表示的速度定律可以叫作真实的速度定律,并且是类似于均相体系的速度定律的。但是,实验测出的是表观速度定律,给出的是速度与各种气体压力的依赖关系。真实速度和表观速度是由吸附平衡相联系的,因为吸附平衡是将表面相的浓度和气相浓度联系起来的。在此处要讨论的就是这一关系的性质。

处理表面会遇到实际不能回避的问题,即表面的不均匀性和存在复杂的侧面相互作用效应,结果不得不作一些剧烈的简化假设。在极端的形式中,假设膜是充分地流动的以致吸附分子在脱附之前会相遇许多次,因此可以写作质量作用的速度表示式;并假定服从简单的 Langmuir 公式。这就是著名的 Langmuir-Hinshelwood 模型,下面扼要叙述一些基本应用。

我们当可回忆[或 (XIV-10)],在竞争吸附的情况下 Langmuir 公式取下述形式:

$$S_i = S \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (\text{XV-36})$$

其中

$$b_j = b_{0j} e^{Q_j/RT} \quad (\text{XV-37})$$

若表面反应是品种 A 和 B 的双分子反应,则可假设速度正比于 $S_A \times S_B$ 。现在我们将以这一解释应用于一些特殊的情形中。

A. 单分子表面反应

我们设想反应的类型是:



且表面反应的进行系按下述速度定律:

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS_A \quad (\text{XV-38})$$

或

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_C P_C + b_D P_D} \quad (\text{XV-39})$$

若产物 C 和 D 是吸附很弱的, 式 (XV-39) 可化为:

$$\frac{dn_A}{dt} = kS \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} = \frac{k' P_A}{1 + b_A P_A} \quad (\text{XV-40})$$

这意味着表观速度定律应显示类似于 Langmuir 公式的行为, 即在 P_A 小时速度应正比于 P_A , 而在 P_A 大时速度应趋于极限值 kS . 碘化氢在金和铂上的分解^[76,77] 和一氧化二氮在三氧化二铟上的分解^[78] 看来服从式 (XV-40).

若产物的一种或多种是吸附很强的, 则式 (XV-39) 取另一类型的极限形式:

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS \frac{b_A P_A}{1 + b_C P_C} = -\frac{k' P_A}{1 + b_C P_C} \quad (\text{XV-41})$$

[此处产物 C 的吸附较 A 和 D 的更强; 在 C 的吸附极强的极限情况, 式 (XV-41) 的右边变为 $-k' P_A / b_C P_C$]. 一个例子是一氧化二氮在 Pt 上的分解 (600—1200°C), 其中氧是阻滞产物^[79].

就象表面动力学和表观动力学是通过吸附等温线而联系起来的一样, 表面活化能或真实的活化能与表观活化能是通过吸附热而联系起来的. 在上述公式中的表观速度常数 k' 包含二个与温度有关的量, 即真实的速度常数 k 和参数 b_A . 于是:

$$k' = k b_A S_A = k b_{0A} S_A e^{Q_A/RT} \quad (\text{XV-42})$$

若忽略 S_A 和 b_{0A} 对于温度的轻度依赖性, 则可得:

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E_{\text{表观}}}{RT^2} = \frac{E_{\text{真实}} - Q_A}{RT^2} \quad (\text{XV-43})^*$$

或

$$E_{\text{表观}} = E_{\text{真实}} - Q_A$$

因此表观活化能比表面反应本身实际的活化能小, 相差一个吸附热. 上面引用的代数式大都由于存在复合的分母而复杂化了, 这个复合的分母本身与温度有关, 因此从实验数据求 k' 时必须考虑这一点. 但是式 (XV-43) 可直接应用于式 (XV-40) 的低压极限形式. 另一有意义的极限形式是一种产物支配吸附的结果,

* 原文此式左端为 $\frac{d \ln k'}{dt}$, 疑误, 已改正. ——译者注

因此速度定律变为:

$$\frac{dn_B}{dt} = -\frac{k'P_A}{P_C} \quad (\text{XV-44})$$

由此可得:

$$E_{\text{表面}} = E_{\text{气相}} - Q_A + Q_C \quad (\text{XV-45})$$

但从以上结果不应得出这样的推论, 即吸附热效应是能使催化反应活化能与均相反应不同的唯一效应。真实或表面活化能本身就可以与均相反应的很不一样。例如, 钨催化分解氨的真实活化能只有39千卡/克分子, 而气相反应的活化能约为90千卡/克分子。

B. 双分子表面反应

继续展开吸附等温线对表观反应动力学的影响的正规的叙述, 我们再来考虑表面上发生双分子反应的情形:



其表面反应速度定律是:

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS_A S_B \quad (\text{XV-46})$$

这时, 对于表观速度定律的一般表式是:

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS \frac{b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + \sum b_{P_i} P_{P_i})^2} \quad (\text{XV-47})$$

只需要考虑许多可能的特殊情形中的二个。倘若产物和反应物的吸附都是弱的, 则

$$\frac{dn_A}{dt} = -k'P_A P_B \quad (\text{XV-48})$$

例如玻璃上二氧化氮和氧之间的反应(在85°K)^[60]或活性碳上乙烯的加氢(-80°C, 低压下)^[61]皆是。倘若A和产物都是弱吸附的, 但B是强吸附的, 则可得:

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{k'P_A}{P_B} \quad (\text{XV-49})$$

由此可见反应被一种反应物所阻滞是可能的。

还曾观察到相当于有二种表面的速度定律，其中一种表面吸附反应物 A，另一种吸附反应物 B，速度则正比于 $S_A \times S_B$ 。关于 Langmuir-Hinshelwood 速度定律更详细的讨论可参考文献^[69,82,83]。

C. 等温线复杂性的影响

式(XV-16)和(XV-19)提供了吸附焓和吸附能二者同时遇到复杂性的类型的很好例证；显然将这些式子与质量作用速度表式相结合的任何尝试将导致难于应用的公式，至于证实那就更困难了。然而在 §XV-4B 中曾指出的是定性的观察，即当 Q 随 θ 而变化时，往往在催化反应的频率因子中易于引起起补偿作用的变化。例如，根据经验，表面不均匀性对 k 值随 θ 而变化的影响往往不如预期的那么大。

在表面覆盖度变化很宽的条件下，通过使质量作用速度表示式与实验的速度定律相符以建立一种机理的困难，有限制 Langmuir-Hinshelwood 型公式的趋势。最好能在极限形式预期能成立的条件下进行工作；对于复杂的催化体系，应更多地着重于利用同位素交换、红外光谱、表面酸性研究等方法鉴定反应的中间化合物，而不是去尝试细致地吻合理论的速度定律。

§ XV-9 几个催化反应的机理

下面简短讨论几种经过选择的催化反应，因为它们很重要，另外也因为对于这些反应已经进行过许多研究，并对其复杂性能作出评价。选出的反应有：合成氨，Fischer-Tropsch 型反应，乙烯脱氢和碳氢化合物的催化裂化；但这仅仅代表著者对许多有意义的体系经过一番权衡后的一种选择。

A. 氨的合成

Brunauer 和 Emmett^[84] 和 Frankenburg^[85] 曾讨论过有效的工业催化剂类型。一般的类型是铁-氧化铁催化剂，并加进铝和钾的氧化物作助催化剂，但氧化钾只有在有氧化铝存在的情况下才是有益的。毒物包括二氧化碳和一氧化碳，前者可能吸附在氧化钾上，

后者可能吸附在铁的位置上；另外氢和氧也是毒物。近来，利用单晶钨表面作了许多工作，用 LEED、功函、闪光脱附等技术对单晶钨的研究甚易进行，已提供了有关 N_2 和 H_2 单独的详细的化学吸附化学、 NH_3 的详细的化学吸附化学以及 NH_3 的表面催化分解的许多知识。McAllister 和 Hansen^[66] 的文章提供了一个很好的例子。

催化合成氨的机理研究之所以复杂，一方面是因为涉及到的催化剂具有广泛的多样性，另一方面还需要包括象助催化作用这类效应的解释；此外，单是可利用数据的量也已使问题复杂化了。无论如何，看来反应的途径涉及下述各种步骤：

- (1) $N_2(\text{气}) \longrightarrow N_2(\text{吸附})$
- (2) $N_2(\text{吸附}) \longrightarrow 2N(\text{吸附})$
- (3) $H_2(\text{气}) \longrightarrow H_2(\text{吸附})$
- (4) $H_2(\text{吸附}) \longrightarrow 2H(\text{吸附})$
- (5) $N + H \longrightarrow NH(\text{生成亚胺})$
- (6) $NH + H \longrightarrow NH_2(\text{生成酰胺})$
- (7) $NH_2 + H \longrightarrow NH_3(\text{吸附})$
- (8) $NH_3(\text{吸附}) \longrightarrow NH_3(\text{气})$

通常认为对于合成氨的催化剂首先要求其能实现活化 N—N 键的困难任务，但又不形成过于强的表面键合（例如象在实际生成氮化物中那样），否则氮就不能进一步发生反应。氢的活化也是重要的，但是第二位的，就如氢化催化剂在合成氨中一般无活性所证明的那样。反应(2)可能是复杂的，因为虽然用¹⁵氮可以发生交换^[67]，但在很快合成氨的条件下却进行得很慢，而若有一些氢存在却可使这种交换大为加速。接下去的(3)和(4)也是大为简化了的。除了低温物理吸附外，氢在单或双助催化的铁催化剂上至少有二种化学吸附；在 H—D 交换或正-仲氢转化的反应中各各表现出它自己的性质。

实验测定的速度定律还取决于所用催化剂的类型；对于有助催化剂的铁催化剂，测得的速度与氮、氢和氨的压力有很复杂的关系，并且难于从实验数据得出任何确定的形式。然而，由 Temkin

和 Pyzhev^[85] 提出并进一步为 Love 和 Emmett^[87, 89] 所发展的机理获得了相当的成功。主要的假设是氮的吸附是决定速度的步骤，因此氨的生成速度正比于氮的压力和无氨和氢的表面分数，假定氮的吸附是与中间化合物 $M-H$ 、 $M-NH$ 和 $M-NH_2$ 处于平衡的，其中 M 是指催化剂表面。

另有一种方法曾用于研究氨分解的动力学。McAllister 和 Hansen^[86] 发现：

$$-\frac{d(NH_3)}{dt} = a + bP_{NH_3}^2 \quad (XV-50)$$

但对于单晶钨催化剂的(111)、(100)和(110)面，上式的 a 和 b 值是不同的。他们的结论是表面大多为品种 $W-N$ 所覆盖，式(XV-50)中的前一项 a 是慢步骤： $2W-N \longrightarrow W_2N + \frac{1}{2} N_2$ 的结果。

速度定律中的第二项与 Temkin-Pyzhev 机理不符合，代之以提出了涉及到表面品种 $W_2N_3H_2$ 和 WNH 和气态氨之间的平衡。

B. Fischer-Tropsch 型反应

在前面联系到 Rideal 机理时曾提到过 Fischer-Tropsch 合成[式(XV-34)]，涉及到从一氧化碳和氢生产碳氢化合物(加水)，主要是用钴催化剂。总之，此过程构成了生产汽油、柴油机燃料和一般的碳氢化合物的一种重要方法。此法发现(或更确切地说是公开)于1913年，并在1925年前后为 Fischer 和 Tropsch 加以广泛发展(见[90])；它在德国曾受到特别的重视，因为从煤生产的水煤气很易得到必需的2:1的 H_2 与 CO 之比。

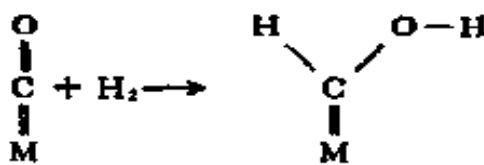
使用的催化剂中包括以硅藻土作载体的 $Co-ThO_2-MgO$ 混合物，以锰和其他金属取代二氧化钍的各种变种，或是以镍、钴或锌取代钴，因此品种繁多。用钴催化剂时，典型的操作条件是压力1—10大气压和温度为200℃左右；在这些条件下，液体产品的大约50%是 C_4-C_{10} 范围的碳氢化合物。

Fischer 和 Tropsch 提出了一个类似于图 XV-13(c) 所示的

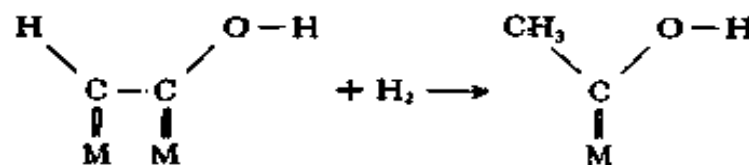
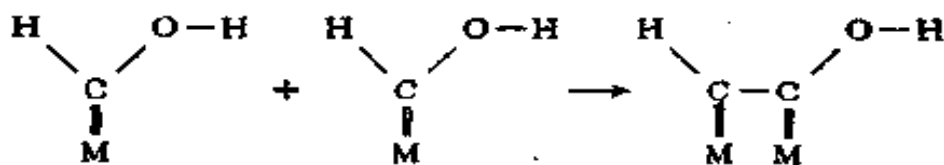
机理，不同的是所有的品种都想象是被化学吸附的。这一机理的主要特点是设想金属碳化物是中间化合物。虽然在这种碳化物机理的基础上已发表了专利，但关于它不断有怀疑。例如 Weller 等^[91]发现事先碳化的钴催化剂会抑制合成；用过的催化剂样品用 X 射线分析指出无碳化物，虽然事先碳化的催化剂却有。Kummer 等^[92]发现用一氧化碳预处理以使含 ¹⁴C 的碳淀积在催化剂上后，¹⁴C 却并不出现于合成的碳氢化合物产品中。

现时更普遍地为人们所接受的机理是 Elvins 和 Nash^[93] 提出并经 Storch 等^[94]精心发展的，在这一机理中不涉及碳化物中间物。如图 XV-15 所示，提出了氧化的或醇化的中间物类型作代替。Kummer 等^[95]曾提供出一些直接的证据以说明这种机理的正确性；他们在 Fischer-Tropsch 反应途径中引入以 ¹⁴C 标记的醇，证明结果会导致标记的碳氢化合物的产物。

链的引发：



链的传递：



链的终止：

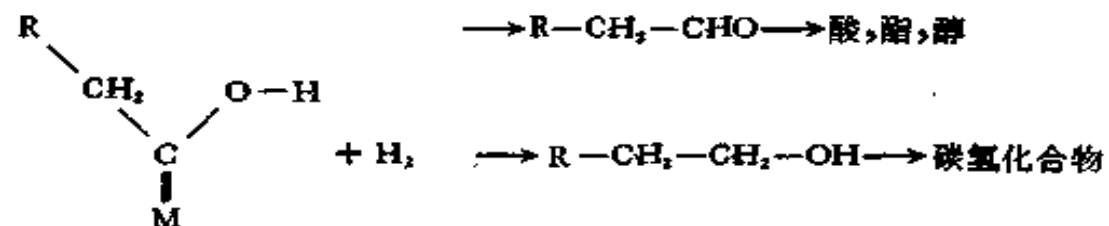
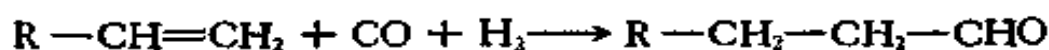


图 XV-15 Fischer-Tropsch 反应的机理

正如图 XV-15 所指出的那样，在醇的生产中这个一般的催

化体系也是重要的^[83],特别是对于甲醇,这时有效的催化剂是氧化锌,并混合了其他高熔点和不易还原的氧化物如三氧化二铬、氧化亚铁和氧化镁作为助催化剂。Natta 等^[96]曾研究其动力学,所得速度表示式的复杂性与合成氨的不相上下。

还有另一变化,即所谓的羰基合成 (oxosynthesis),或双键的醛化 (hydroformylation)*:



或



所用的催化剂与 Fischer-Tropsch 合成中的相似。

C. 乙烯加氢

乙烯的催化加氢可发生在多种金属催化剂上,如镍(包括从 NiSi₂ 或 NiAl、NiAl₂ 合金溶解出硅或铝而制成的活性镍或骨架镍),还原的铜、铂、铑、铁和铬。Eley^[97] 曾给出过文献评述(亦见 [83]),和前面一样,在这里只试图作一简要的讨论。

根据催化剂和氢与乙烯的相对压力之不同,速度定律也可以不同;其动力学可能相当于式 (XV-47)**,其中反应物 B,即乙烯,是被强吸附的,因此结果得速度定律式 (XV-49)。另一方面,速度定律也可以是:

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -kP_{H_2} \quad (XV-51)$$

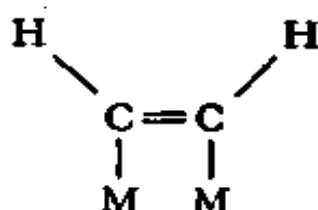
大约在 1955 年之前,乙烯化学吸附和加氢的多数研究是采用气体分析和气体容量法的吸附技术而实现的;自那时以来已越来越多地采用了各种物理方法,其中包括磁化率、红外吸收光谱和其他。

早期的研究,如 Jenkins 和 Rideal^[98] 的工作,弄清楚了乙烯在镍上化学吸附时碳-氢键会发生断裂,McKee^[99] 的工作确立了

* 原文是 hydroformulation,疑是 hydroformylation 之误。——译者注

** 原文是式 (XV-49),疑有误,据第二版原文改正。——译者注

C—C 键也能发生断裂；观察到在镍上化学吸附的乙烯脱附时产生了甲烷。镍上化学吸附的乙烯的红外光谱暗示存在下述品种：



在加进氢后则存在化学吸附的自由基如 $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot$ ^[100]。

氢解作用 (hydrogenolysis)，即镍上乙烷催化转化为甲烷和其他催化作用现在已是众所周知的了^[101]。其速度服从下式：

$$\text{速度} = kP_E^n P_H^m \quad (\text{XV-52})$$

其中 P_E 和 P_H 是乙烷和氢的分压^[101]；指数 n 和 m 约分别为 1 和 -1.3。有意思的是当镍中混进铜形成合金时(注意 § XV-3A 和文献[22])催化活性骤然下降，虽然对于环己烷转化为苯的脱氢反应的活性却很少影响。显然在加氢-脱氢体系中有复杂的表面化学。

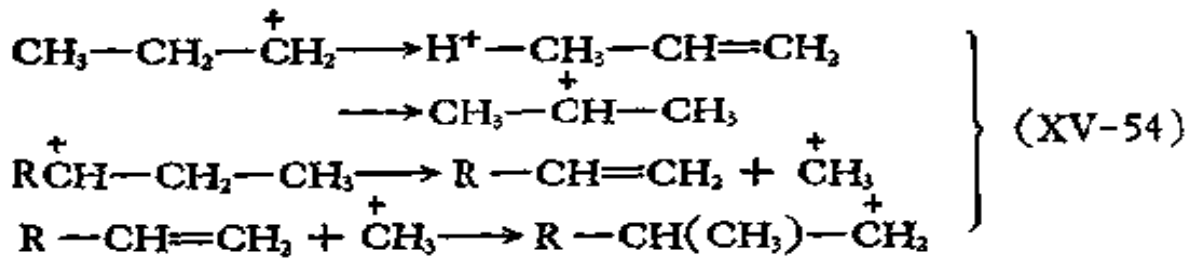
D. 碳氢化合物的催化裂化和有关反应

碳氢化合物的许多有关反应都可被酸性氧化物型的物质催化。这些反应包括高分子量碳氢化合物裂解为低分子量的碳氢化合物，如从石油生产汽油；重整，这涉及通过加氢-脱氢步骤而引起的异构化和分子量的重新分布；和烷化，这可看作是裂化的逆反应。一种早期的裂化过程，即 Houdry 过程，发表于 1933 年^[102]，系采用活性膨润土作催化剂。流行的催化剂还包括合成硅铝酸盐，系在硅胶存在的情况下使氧化铝沉淀下来，再经过滤、洗涤、干燥和煅烧而制得的。其活性相当肯定地是与酸位的存在联系在一起的^[103]，尽管在讨论图 XV-12 时曾经指出过这种酸位究竟是 Brønsted 型的还是 Lewis 型的还存在一些问题。

裂化机理的一般特征是羰离子的生成，其反应类型为：



其中酸位可能是 Brønsted 型的，例如图 XV-12 所示。所生成的羰离子再经过各种重排和断裂反应，如：



并借反应 (XV-53) 的逆反应而终止。

因为这些过程在工业上有重大意义，故现时已积累了许多实践的知识，并已能颇准确地控制产品的不饱和度、异构化程度和芳香性了；与早期非催化的热裂解过程相比，大有进步。但是可以想象，详细的动力学是很复杂的，许多问题还有待通过基础的研究去解决。

§XV-10 习 题

1. 为鉴定在给定体系中的吸附究竟是物理吸附还是化学吸附，试述四种你认为能给出好证据的试验的试验、测定或标准。
2. 已经指出过一个双分子反应可以只是通过浓缩效应而为催化剂所加速。作为一个计算例证，假设在气相中 A 和 B 以 1:1 化学计量反应，且反应符合双分子速度定律，在 0°C 时二级速度常数 k 等于 10^{-3} 升·克分子/秒。倘若现在有一等分子气体混合物凝聚在一催化剂表面上成液态膜，并将凝聚的液体溶液中的速度常数取作和气相反应的一样，试计算 0°C 时在气相中和在催化剂表面上反应完成一半的时间之比。又假设液相的密度为气相的 1000 倍。
3. 为使表 XV-1 完全，试计算 Li 和 Rb 在钨上的吸附热。
4. 在一个闪光脱附实验中可测定的是压力的变化速度，即当体系以 $dT/dt = b$ 的速度加热和气体空间以恒速抽气时在时间 t 测定压力。实际上，在任何时候测出的压力正比于 $-dn/dt$ ，其中 n 是吸附的克分子数。对二级脱附的情形，积分式 (XV-1)，找出 $d(dn/dt)/dT$ 的最大值。利用你的结果去计算图 XV-3 中 β_1 、 β_2 和 β_3 峰的 E_d^\ddagger 。你可以假设 A 为 0.01 厘米²/分子·秒， b 为 2°K/秒，在最大脱附速度的温度下 n 为 10^{14} 分子/厘米²。
5. 情形和习题 4 的一样，但脱附是一级过程。根据第十四章中 Lang-

muir 公式的处理, 试估计频率因子 A , 假设 b 和 n 和习题 4 中的一样, 并估计图 XV-3 中 α 态的 E_s^* 。

6. 试计算 600°K 时 Ni 原子在 Ni(111) 表面上的表面自扩散系数。并计算在此温度下 1 小时内, 一指定表面原子平均而言将扩散多远。

7. 利用 Frankenburg⁽²²⁾ 的数据, 试计算氮在钨粉上几个 θ 值 (解释你选择的 ν_m) 时的等量吸附热, 并作 $q_m - \theta$ 图。

8. 利用在 §XV-4B 中给出的 Scholten 等的的数据, 计算氮在铁催化剂上几个 θ 值时的吸附熵 $\Delta \bar{s}_s$ 。

9. 式 (XV-6) 中的量 θ_Q 相当于式 (XIV-145) 中的 $F(Q)$ 。试利用这些关系导出 $\theta(P, T)$, 并证明此结果可化为式 (XV-7); 又将你的结果与式 (XIV-146) 作比较, 并讨论二者不同的原因。

10. 假设 i_s 是以原子形式吸附在铜上的, 试用二种独立的方法估计吸附热。

11. 某化学吸附的速度服从速度定律

$$\frac{d\theta}{dt} = Ae^{-\theta/\theta_0}$$

试证明 $\theta - \log t$ 图是否应为直线 (Elovich 公式的一种形式)。

12. 在 $n_s = 10^{13}$ 缺陷/厘米², $D = 10$, $\nu_s = 1$ (实际伏), $\sigma^0 = 10^{-15}$ 厘米² 的半导体上吸附的情形下, 计算边界层的深度。

13. 试讨论氮在 (a)ZnO 和 (b)NiO 上能解离的化学吸附是否将限制于一很小的 θ 值。

14. 发现 Pt 催化分解 NO (成为 N₂ 和 O₂) 服从下述实验的速度定律:

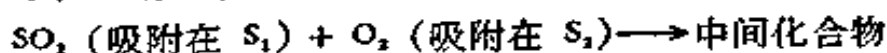
$$\frac{dP_{NO}}{dt} = -\frac{kP_{NO}}{P_{O_2}}$$

假设吸附的气体服从 Langmuir 公式, 试从表面反应的某种合理的假定机理出发导出上述速度定律。

若 NO 的吸附热为 20 千卡/克分子, O₂ 的是 25 千卡/克分子, 已知表观活化能 (也就是从上述 k 值的温度系数得出的) 为 15 千卡/克分子, 试问表面的实际活化能应是多少?

15. 关于在铂化石棉催化剂上 SO₂ 催化氧化为 SO₃ 的一些早期研究得出了下述结果: (1) 速度正比于 SO₂ 的压力, 反比于 SO₃ 的压力; (2) 表观活化能为 30 千卡/克分子; (3) SO₂、SO₃ 和 O₂ 的吸附热分别为 20、25 和 30 千卡/克分子。

通过利用适当的 Langmuir 公式, 试表明速度数据的一种可能解释是: 有二种表面 S_1 和 S_2 存在, 并且决定速度的步骤是:



在此基础上, 试问在下述二种情况下速度和压力的关系预期是怎样的? 这二种情况是: (a) 氧的压力低时; (b) 在反应起始阶段, 当存在的 SO_2 可以忽略时. 最后, 假设决定速度的是上述步骤, 试计算真实的活化能.

16. 根据 Schwab, 在 Pt 上氨分解的动力学是:

$$(a) \text{ 在低 } N_2 \text{ 压下: } dP_{NH_3}/dt = -kP_{NH_3}/P_{N_2}$$

$$(b) \text{ 在低 } H_2 \text{ 压下: } dP_{NH_3}/dt = -k'P_{NH_3}/P_{H_2}$$

其中的 P 都代表分压. 试写出能给出上述极限速度定律的简单的 Langmuir-Hinshelwood 机理.

一般参考文献

- P. G. Ashmore, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London, 1963.
- Catalysis*, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, 1956.
- Fundamentals of Gas-Surface Interactions*, H. Saltzberg, J. N. Smith, Jr., and M. Rogers eds, Academic Press, New York, 1967.
- D. O. Hayward and B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
- Molecular Processes on Solid Surfaces*, E. Draublis, R. D. Gretz, and R. I. Jaffee, eds., McGraw-Hill, New York, 1968.
- Solid State Surface Science*, M. Green, ed., Marcel Dekker, New York, 1969.
- G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
- H. H. Storch, N. Golombic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Systems*, Wiley, New York, 1951.
- The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, G. A. Somorjai, ed., Wiley, New York, 1969.

原始参考文献

- [1] J. T. Yates, Jr., *Chem. Eng. News*, p. 19 (August 26, 1974).
- [1a] R. Gomer, *Accts. Chem. Res.*, 8, 420 (1975).
- [2] (a) G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972. (b) G. A. Somorjai and L. L. Kesmodel, *MTP International Review of Science*, Butterworths, London, 1975.

- [3] J. C. Tracy and P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4852 (1969).
- [4] B. P. Eischens and J. Jacknow, *Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis*, Amsterdam 1964, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965.
- [5] M. L. Unland, *Science*, **179**, 567 (1973).
- [6] (a) M. A. Chesters, J. Pritchard, and M. L. Sims, *Chem. Commun.*, 1454 (1970). (b) J. Pritchard and M. L. Sims, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 427 (1970).
- [7] D. J. Miller and D. Haneman, *Surface Sci.*, **19**, 45 (1970).
- [8] J. T. Yates, Jr., T. E. Madey, and N. E. Ericyson, *Surface Sci.*, **43**, 257 (1974).
- [9] R. L. Wells and T. Fort, Jr., *Surface Sci.*, **33**, 172 (1972).
- [10] M. P. Hill and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 876 (1969).
- [11] D. O. Hayward and B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
- [12] G. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1388 (1956); *J. Appl. Phys.*, **32**, 4 (1961).
- [13] Y. Viswanath and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **59**, 4184 (1973).
- [14] G. Eirich, *Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis*, North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 113.
- [15] T. E. Madey, *Surface Sci.*, **29**, 571 (1972).
- [16] P. W. Tafm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4775 (1971).
- [17] A. F. H. Ward, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A133**, 506 (1931).
- [18] O. Beeck, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).
- [19] W. G. Frankenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1827 (1944).
- [20] 参见 B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Academic Press, New York, 1955, p. 124.
- [21] T. W. Hickmott, *J. Chem. Phys.*, **32**, 810 (1960).
- [22] D. A. Cadenhead and N. J. Wagner, *J. Catalysis*, **27**, 475 (1972).
- [23] R. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge England, 1952, p. 437.
- [24] R. C. L. Bosworth, *Proc. Roy. Soc.*, **A162**, 32 (1937).
- [25] W. G. Frankenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1827 (1944).
- [26] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 333 (1932).
- [27] A. Sherman and H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2661 (1932).
- [28] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1256 及后文.
- [29] W. H. Weinberg and R. P. Merrill, *Surface Sci.*, **33**, 493 (1972).
- [30] T. L. Einstein, and J. R. Schrieffer, *Phys Rev. B*, **7**, 3629 (1973).
idem, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 956 (1972).
- [31] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [32] J. J. F. Scholten, P. Zwietering, J. A. Konvalinka, and J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2166 (1959).
- [33] S. Yu, Elovich and G. M. Zhabrova, *Zh. Fiz. Khim.*, **13**, 1761 (1939).

- [34] J. Eisinger and J. T. Law, *J. Chem. Phys.*, **30**, 410 (1959).
- [35] G. Schwab and E. Schwab-Agallidis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1806 (1949).
- [36] G. Schwab, H. S. Taylor, and R. Spence, *Catalysis*, Van Nostrand, New York, 1937, pp. 197, 183.
- [37] F. H. Constable, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A108**, 355 (1925).
- [38] W. E. Garner, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1239.
- [39] R. C. L. Bosworth, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 112 (1936).
- [40] J. R. Wolfe and H. W. Weart, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, G. A. Somorjai, ed., Wiley, New York, 1969.
- [41] O. Beeck, *Advan. Catalysis*, **2**, 151 (1950).
- [42] T. B. Grimley and S. M. Walker, *Surface Sci.*, **14**, 395 (1969).
- [43] 参见 M. C. Day, Jr., and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Reinhold, New York, 1962, p. 112.
- [44] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935).
- [45] D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 34 (1950).
- [46] R. V. Culver and F. C. Tompkins, *Advan. Catalysis*, **11**, 67 (1959).
- [47] I. Higuchi, T. Ree, and H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1330 (1957).
- [48] 参见 B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Academic Press, New York 1955.
- [49] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- [50] W. A. Hickmont and G. Ehrlich, *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 47 (1958).
- [51] R. E. Dietz and P. W. Selwood, *J. Chem. Phys.*, **35**, 270 (1961).
- [52] P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3893 (1956).
- [53] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Interscience, New York, 1966.
- [54] W. J. Dunning, *The Gas-Solid Interface*, Vol. I, E. A. Flood, ed., Marcel Dekker, New York, 1966.
- [55] F. S. Stone, *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim.*, **61B**, 109 (1965).
- [56] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **79**, 756 (1975).
- [57] T. B. Grimley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3016 (1968).
- [58] W. E. Garner, F. S. Stone, and P. F. Tiley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A211**, 472 (1952).
- [59] F. S. Stone, *Advan. Catalysis*, **13**, 1 (1962).
- [60] *The Electrochemistry of Semiconductors*, P. J. Holmes, ed., Academic Press, New York, 1962.
- [60a] G. Schwab, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 237 (1970).
- [61] S. W. Benson and J. M. Seehof, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5053 (1951).
- [62] T. Takeshita, R. Ohnishi, T. Matsui, and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4077 (1965).
- [63] M. R. Basila, T. R. Kantner, and K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68**,

3197 (1964).

- [64] P. B. Weisz and C. D. Prater, *Advan. Catalysis*, **6**, 143 (1948).
- [65] E. K. Rideal, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **35**, 130 (1938).
- [66] K. F. Bonhoeffer and A. Farkas, *Z. Phys. Chem.*, **B12**, 231 (1931).
- [67] D. D. Eley and P. B. Norton, *Discuss. Faraday Soc.*, No. 41, 135 (1966).
- [68] (a) G. C. Smith, T. P. Chojnacki, S. B. Dasgupta, K. Iwatate, and K. L. Watters, *Inorg. Chem.*, **14**, 1419 (1973); (b) A. L. Robinson, *Science*, **185**, 772 (1974).
- [69] P. H. Emmett, *Catalysis*, Reinhold, New York, 1954.
- [70] O. Beeck, A. Wheeler, and A. E. Smith, *Phys. Rev.*, **55**, 601 (1939).
- [71] R. H. Griffith, *Advan. Catalysis*, **1**, 91 (1948).
- [72] A. A. Balandin, *Z. Phys. Chem.*, **B3**, 167 (1929).
- [73] G. A. Somorjai, *Catal. Rev.*, **7**, 87 (1972).
- [74] F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1932).
- [75] H. Pines and J. Manassen, *Advan. Catalysis*, **16**, 49 (1966).
- [76] C. N. Hinshelwood and C. R. Prichard, *J. Chem. Soc.*, 1925, 1552.
- [77] C. N. Hinshelwood and R. E. Burk, *J. Chem. Soc.*, 1925, 2896.
- [78] G. Schwab, R. Staeger, and H. H. von Baumbach, *Z. Phys. Chem.*, **B21**, 65 (1933).
- [79] C. N. Hinshelwood and C. R. Prichard, *J. Chem. Soc.*, 1925, 327.
- [80] M. Temkin and V. Pyzhev, *Acta Physicochem. (USSR)*, **2**, 473 (1935).
- [81] C. Schuster, *Z. Phys. Chem.*, **B14**, 249 (1931).
- [82] G. Schwab, H. S. Taylor, and R. Spence, *Catalysis*, Van Nostrand, New York, 1937.
- [83] P. G. Ashmore, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London, 1963.
- [84] P. H. Emmett, *J. Chem. Educ.*, **7**, 2571 (1930); S. Brunauer and P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1732 (1940).
- [85] W. G. Frankenburg, *Catalysis*, Vol. III, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, 1955, p. 171.
- [86] J. McAllister and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **59**, 414 (1973).
- [87] G. G. Joris and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **7**, 893 (1939).
- [88] M. Temkin and V. Pyzhev, *Acta Physicochim. (USSR)*, **12**, 327 (1940).
- [89] K. S. Love and P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3297 (1941).
- [90] R. B. Anderson, *Catalysis*, Vol. IV, Reinhold, New York, 1956, pp. 1, 29; 亦见 H. H. Storch, *Advan. Catalysis*, **1**, 115 (1948).
- [91] S. Weller, L. J. E. Hofer, and R. B. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 799 (1948).
- [92] J. T. Kummer, T. W. DeWitt, and P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3632 (1948).
- [93] O. C. Elvins and A. W. Nash, *Nature*, **118**, 154 (1926).
- [94] H. H. Storch, N. Golumbic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch*

- and Related Synthesis*, John Wiley, New York, 1951. 亦见 R. B. Anderson, *Catalysis*, Vol. IV, P. H. Emmett, ed., Reinhold Publishing, New York, 1956.
- [95] J. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer, and P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 564, (1951).
- [96] G. Natta, *Catalysis*, Vol. III, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, 1955.
- [97] D. D. Eley, *Catalysis*, Vol. III, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, 1955, p. 49.
- [98] G. I. Jenkins and E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, 2490 (1955).
- [99] D. W. McKee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1109 (1962).
- [100] R. P. Eischens and W. A. Pliskin, *Advan. Catalysis*, **10**, 2 (1958).
- [101] J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catalysis*, **24**, 283 (1972).
- [102] R. V. Shankland, *Advan. Catalysis*, **6**, 271 (1954).
- [103] L. B. Roland, M. W. Taelle, and J. N. Wilson, *Catalysis*, Vol. VII, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, 1960, p. 1.

重要人名、公式索引 (包括重要定律、理论等)

- Amagat 公式 88
Amontons 定律 443, 447
Antonow 公式 112
Becker 和 Doring 公式 388
Beilby 层 256
BET 理论 589—596, 632
Blodgett 187
Boltzmann 表式 210
Burgers 向量 274
Clapeyron 公式 138
Coulomb 定律(摩擦) 449
Darcy 定律 555
Debye-Hückel 理论 206
DLVO 理论 335
Donnan 公式 164, 178, 243
Dubinin-Radushkevich 公式 603
Du Noüy 张力计 20
Eötvös 公式 49
Fick 定律 159
Fischer-Tropsch 合成 707
Fowler 和 Nordheim 公式 296
Frenkel-Halsey-Hill 公式 604
Freundlich 公式 404, 637, 675
Galvani 182, 239
Gibbs 公式 70, 78, 227
Gibbs-Duhem 公式 72
Good 和 Fowkes 公式 111
Girifalco 和 Good 公式 110, 372
Girifalco-Good-Fowkes-Young 公式 372
Gouy-Chapman 理论 206
Guggenheim 公式 50
Hamaker 常数 327
Harkins-Jura 599
Helmholtz 电容器公式 208
Henry 定律 596
Hofmeister 序列 224, 233
Houdry 过程 710
Keeton 317
Kelvin 公式 53, 261, 346, 650
Kirkwood-Möller 公式 615
Kiselev 585
Kozeny 公式 555
Krafft 温度 498
Langmuir 公式 400, 575—586, 632, 637, 674
Langmuir-Hinshelwood 机理 702
Lennard-Jones 势能 265
Lippmann 公式 226
London 公式 615
Marangoni 效应 114, 525
McBain 天平 587
Navier-Stokes 公式 184
Oulton 催化剂 650
Plateau 边界 531
PLAWM 膜天平 84
Pockels 点 103
Poiseuille 公式 123
Poisson 公式 206
Polanyi 理论 600
Raman 光谱(吸附分子) 560
Ramsay 和 Shields 公式 49
Rideal 机理(催化) 698, 699
Schulze-Hardy 规则 224, 336
Singer 170
Smoluchowski 公式 521
Stern 理论 210, 216
Stokes-Einstein 公式 521
Sugden 等张比容 50, 63
Szyszkowski 公式 69, 406
Tafel 公式 246
Tamman 温度 259
Tate 定律 18
Temkin 公式 676
Traube 规则 93, 404
van der Waals 公式 88, 141

Volta 电势 238
Vonnegut 公式 33
von Weimarn 理论 396
Washburn 公式 482
Wasserman 抗体 173
Wilhelmy 吊片法 21, 115, 177, 355

Wulff 结构 260, 281
Young 和 Dupré 公式 352
Young 和 Laplace 公式 4
Young 公式 352, 369
Zisman 图 366