

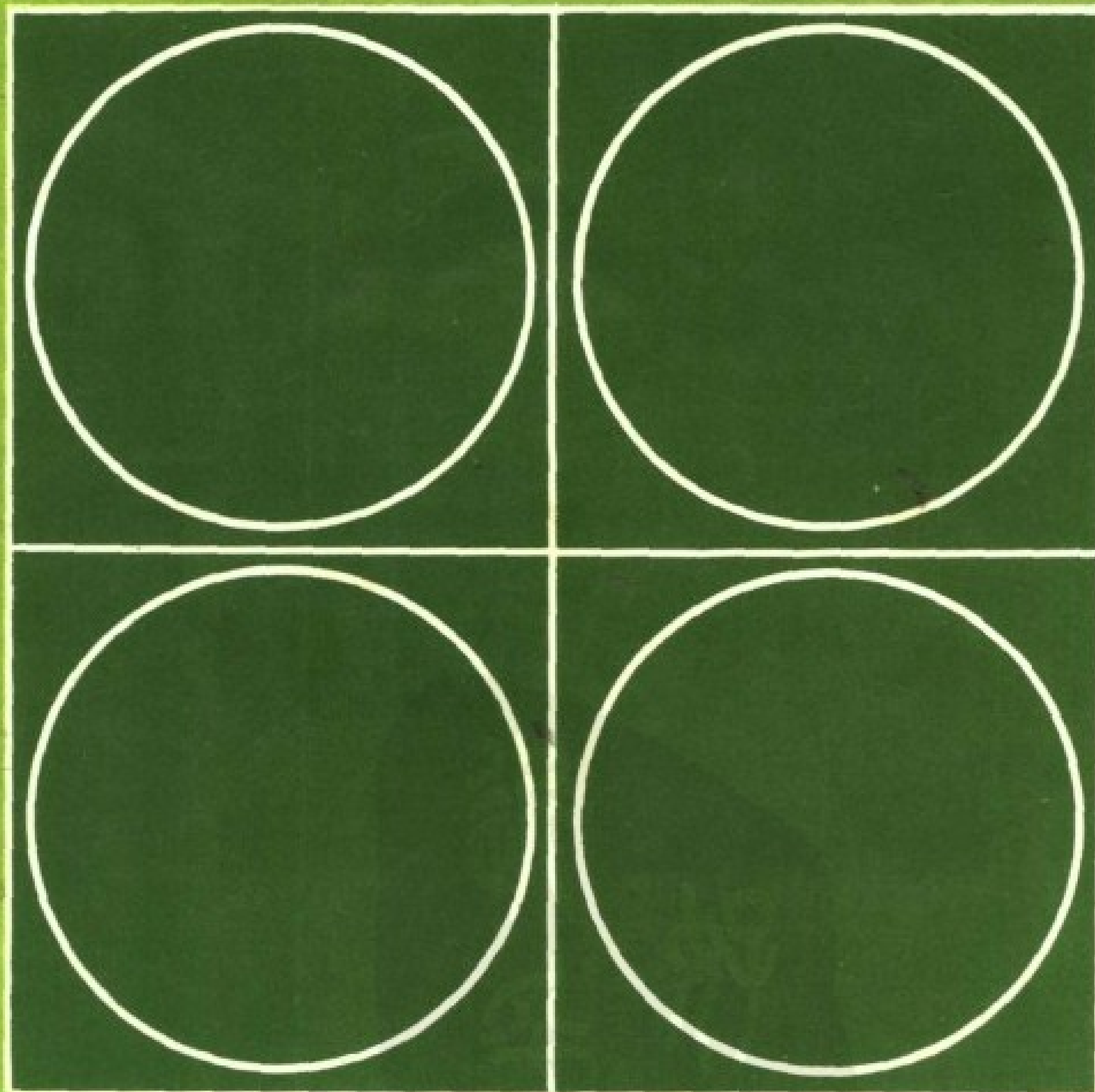
部編大學用書

表面物理化學

主編者：國立編譯館

ARTHUR W. ADAMSON 原著

陶 雨 台 譯



千華圖書出版事業有限公司 發行

部編大學用書

表面物理化學

ARTHUR W. ADAMSON原著
陶 雨 台 譯

國立編譯館主編



千華出版公司

新學社

好學

PDG

版權所有・翻印必究

表面物理化學

著作權所有人／國立編譯館

發行人：廖 雪 鳳

原 著：ARTHUR W. ADAMSON

譯 者：陶 雨 台

發行所：千 華 出 版 公 司

臺北市金山南路二段138號2樓

電話：(02)3952248•3962195

郵 撥：第01010213號本公司帳戶

登記證：行政院新聞局局版台業字第3388號

印刷所：雨 利 美 術 印 刷 公 司

地 址：臺北市延平北路三段1巷5號

定價：360元

中 華 民 國七十七年五月二十五日初版

序 言

這個第四版的性質與方向大致與第三版相同。我希望表面物理化學能繼續作為高年級和研究所程度課程的教科書，不論學術界或工業界。和過去一樣，我假設學生已經修完一般大學程度的物理化學。

我也希望專業化學家仍會覺得本書值得參考並作為踏入一個正式訓練中常被忽略的領域的入門書。當然表面化學仍然對許多已有的工業化學與技術很重要。另外本書對於表面化學領域中較新的一類份子也很有用。例如分子光譜學家與理論學家發現高真空表面化學的現象學很具挑戰性。其次許多有機與無機化學家已瞭解到高表面積系統對於成功轉換太陽能的重要性。

不過本書主要是本教科書—教學用的。有許多既定的基本資料必須討論—這些資料隨時間增長得相當慢。因而在連續各版中，這部分材料改變得很慢。不過和前幾版一樣，我也適時地加了新的理論或基本材料，並且刪掉或略過價值減低的舊資料（本書已經夠長了。）

其他的一些特別改變如下：專門有一章討論高真空或“乾”的表面化學，研究衆多的繞射與光譜效應。全書中的說明實例都已更新；引述的文獻也有相當大的更換，許多舊的圖形也由新的圖形取代。我仍認為SI單位系統對於物理化學不是很有用或很有直接關係，但是為了尊重外國讀者或部分美國學生，現在也比較注意SI與cgs單位的互換。電學上的數量尤其如此（見第六章）。新增加了一些習題，包括一些使用SI單位的。

第三版的序言中曾經提到“乾”的表面化學家與較傳統的“濕”表面化學家逐漸隔遠。膠體與表面化學分會（美國化學會）深深惋惜這種隔離，因而設立了一個蘭穆爾獎講座，每年由一個濕的表面化學家與一個乾的表面化學家作緊接的正式演講。我實在很希望有更多上述這種活動並能成功地促使兩種集團保持接觸。我深信每一方都可由另一方學到

1960/6/52

序 2 表面物理化學

許多。遇有可能時我都會試著介紹或指出兩領域之間的橋樑。

這一版本大部分是我在澳洲布里斯班昆士蘭大學作訪問教授時寫成。內人與我非常感謝整個化學系熱誠的招待，尤其是 Hall 夫婦與 Barnes 夫婦。感謝許多同事對第三版的批評指教以及寄贈最近研究抽印本。還有 Derjaguin 在第三版俄文譯本的分隔壓力後加了一段附錄，這一版中我借用了這個附錄。我要感謝 L. Dormant, W. A. Steele, G. Somorjai, 特別是 B. Crawford 看過有關單位的幾節。最後我尤其感謝 V. Slawson 與內人 Virginia 他們所花在校對上的時間。因為他們的盡力，這本書錯誤才能減至最少。

一九八二年五月

ARTHUR W. ADAMSON

表面物理化學 目次

第 1 章 緒論	1
第 2 章 毛細作用	4
1. 表面張力與表面自由能	4
2. 楊格一拉卜拉士方程式	6
3. 肥皂膜的一些實驗	9
4. 毛細上升之處理	10
A. 引言	10
B. 毛細上升問題的精解	13
C. 毛細上升法的實驗部分	17
5. 最大泡壓法	18
6. 滴重法	21
7. 圓環法	23
8. 威氏薄片法	25
9. 根據靜態液滴或氣泡形狀的方法	27
A. 懸滴法	28
B. 固著液滴或氣泡法	32
C. 變形的界面	34
10. 表面張力的動態測量法	36
A. 流動法	36
B. 毛細波	38
11. 不同方法得到的表面張力值	39

目 2 表面物理化學

12. 習 題	39
參考書籍	45
課文參考文獻	46

第3章 液體界面之性質與熱力學..... 48

1. 單成分系統	48
A. 純質之表面熱力學量	48
B. 總表面能, E^s	51
C. 曲面之蒸氣壓變化	53
D. 曲率對表面張力之影響	54
E. 壓力對表面張力之影響	55
2. 液態界面之構造與理論處理	55
A. 表面區熱力學的進一步處理	58
B. 液體表面能與自由能之計算	60
3. 界面處之方位	62
4. 溶液之表面張力	65
5. 二元系之熱力學——吉布士方程式.....	70
A. 表面超量之定義	70
B. 吉布士方程式	72
C. 選定分界面之其他方法	73
D. 應用表面相觀念的表面熱力學	77
E. 其他表面熱力學關係	77
6. 吉布士方程式之證明——表面超量之直接測量	79
A. 測量表面超量的微切片法	79
B. 測量表面超量的示踪法	80
C. 測量表面超量的橢圓度法	83
7. 吉布士單層	83

A. 二度空間理想氣體定律	84
B. 非理想二度空間氣體	87
C. 滲透壓觀點	89
D. 溶液之動態表面性質	91
E. Traube's 定律	93
F. 有關吉布士單層的進一步討論	94
8. 習 題	95
參考書籍	99
課文參考文獻	99

第 4 章 液態底質上之表面膜..... 102

1. 引 言	102
2. 一液體在另一液體上之散佈	106
A. 散佈之判斷標準	106
B. 散佈過程之動力學	112
C. 透鏡狀滴	114
3. 研究單分子薄膜之實驗技術	114
A. π 的測量	115
B. 表面電位	118
C. 表面粘度	120
D. 單層之光學性質	125
E. 超顯微鏡	127
F. 電子顯微學與繞射	127
G. 其他技術	128
4. 單分子膜之狀態	128
5. π 與三度空間壓力之間的對應關係	132
6. 單分子薄膜狀態的進一步討論	132

目 4 表面物理化學

A. 氣態膜	132
B. L_1 —G 轉換	133
C. 液體膨脹態	134
D. 中間態與 L_2 膜	136
E. 固 態	137
F. 水溶液底質變化之影響	138
G. 單層之流料學	139
H. 分子結構與所形成薄膜型態之一般關係	140
7. 混合膜	143
8. 穿過單分子層的蒸發速率	148
9. 單層的溶解速率	150
10. 單分子膜內之反應	152
A. 薄膜內反應之動力學	152
B. 酯的形成與水解之動力學	154
C. 其他化學反應	157
11. 生物與聚合體薄膜	158
A. 一般性質與結構	158
B. 蛋白質薄膜之反應	163
C. 油—水界面之薄膜	163
D. 聚合體薄膜	165
12. 液體—液體界面與非水液體表面之薄膜	166
13. 帶電薄膜	168
A. 帶電薄膜之狀態方程式	168
B. 界面電位	174
14. 表面張力波	175
15. 附著於固體上之薄膜	179
A. 堆疊膜	179
B. 單 層	179

16. 習 題	181
參考書籍	184
課文參考文獻	185

第5章 表面化學之電學觀點..... 194

1. 引 言	194
2. 電雙層	194
3. 單位—SI 系統	199
A. 電 位	199
B. 庫倫定律與靜電方程式	199
4. 史特恩的電雙層分析法	200
5. 史特恩層與擴散層的進一步處理	202
6. 擴散雙層的自由能	205
7. 兩平面雙層之間的斥力	206
8. ζ 電位.....	208
A. 電 泳	209
B. 電 滲	211
C. 流電位	213
D. 沈積電位	214
E. 電動力現象理論的進一步發展	214
F. ζ 電位的一般觀察——膠體之穩定性.....	214
9. 電毛細作用	216
A. 電毛細效應之熱力學	217
B. 實驗方法	221
C. 水銀—水溶液界面之結果	223
D. 未帶電溶質與溶劑改變之影響	225
E. 其他電毛細系統	228

目 6 表面物理化學

10. 帶電之固體—液體界面	228
A. 電極—溶液界面	229
B. 鹵化銀—溶液界面	230
11. 牽涉兩個相的電位種類以及電位差意義	230
A. 電位的各種類型	230
B. 伏打電位，表面電位差以及熱離子功函數	232
C. 電極電位	234
D. 不可逆電極現象	236
12. 習 題	239
參考書籍	243
課文參考文獻	243

第6章 長程力

1. 引 言	246
2. 原子與分子間的力	247
3. SI 系統	252
4. 長程力	253
A. 分散效應造成的引力	253
B. 受阻的分散引力	255
C. 實驗證明	256
5. 溶液中之長程力	259
A. 凝質中的分散引力	259
B. 電雙層斥力	260
C. 其他實驗方法	262
6. 分隔壓力	264
7. 偶極感應偶極之傳播	265
8. 表面深處位向之證據	266

9. 反常水	268
10. 習 題	270
參考書籍	273
課文參考文獻	273

第7章 固體表面..... 276

1. 引 言	276
A. 固體之表面移動性	276
B. 過去經歷對固體表面狀況之影響	278
2. 晶體之熱力學	279
A. 表面張力與表面自由能	279
B. 晶體之平衡形狀	280
C. 克耳文方程式	282
3. 表面能與自由能之理論估計	283
A. 共價鍵晶體	283
B. 稀有氣體晶體	284
C. 離子晶體	287
D. 分子晶體	289
E. 金 屬	289
4. 影響實際晶體表面能與表面張力之因素	291
A. 細分狀態	291
B. 對理想情況的偏差	292
C. 錯 位	294
D. 表面不均勻性	297
5. 表面能與自由能之實驗估計	297
A. 依賴表面張力直接顯現的方法	297
B. 由溶解熱得到之表面能與自由能	299

目 8 表面物理化學

C. 由晶體平衡形狀而得的相對表面張力	300
D. 其他物理性質對固體界面表面能變化之關係	301
6. 固體表面之反應	303
7. 習 題	305
參考書籍	308
課文參考文獻	308

第8章 固體表面：顯微學與光譜學..... 312

1. 引 言	312
2. 表面之顯微學	312
A. 光學與電子顯微學	312
B. 掃描電子顯微鏡	317
C. 場發射與場離子顯微鏡法	318
3. 低能量電子繞射 (LEED)	323
4. 光譜法	329
A. 鄂惹電子光譜法 (AES)	329
B. 光電子光譜法 (ESCA)	331
C. 離子散射 (ISS, LEIS)	332
5. 習 題	334
參考書籍	335
課文參考文獻	335

第9章 新相的形成—成核與晶體成長..... 338

1. 引 言	338
2. 古典成核理論	338
3. 成核研究之結果	345

4. 晶體成長	347
5. 習 題	349
參考書籍	349
課文參考文獻	350

第10章 固體—液體界面——接觸角..... 352

1. 引 言	352
2. 由溶解度變化求表面自由能	352
3. 由浸沒、吸附與陷沒研究表面能與自由能差異	354
A. 浸沒熱	354
B. 由吸附研究求表面能與自由能變化	356
C. 陷 沒	358
4. 接觸角	358
A. 楊氏方程式	358
B. 非均勻表面	361
5. 接觸角測量之實驗方法與結果	362
A. 接觸角之測量	362
B. 接觸角測量之遲滯現象	366
C. 接觸角測量之結果	370
6. 接觸角現象之理論	377
A. 楊氏方程式之熱力學	377
B. 半實驗模型——Girifalco-Good - Fowkess - Young 方程式	379
C. 位能—扭曲模型	382
D. 微觀彎月面輪廓	384
7. 習 題	385
參考書籍	389

課文參考文獻	389
--------------	-----

第11章 固體—液體界面——來自溶液之吸附394

1. 稀溶液中非電解質的吸附	394
A. 吸附等溫線	395
B. 吸附研究的定性結果—Traube's 定則	398
C. 多層吸附	403
2. 聚合體之吸附	404
3. 表面積測定	408
4. 二元液體系統中之吸附	409
A. 固體—溶液界面處之吸附	409
B. 固體—溶液界面處之吸附熱	415
5. 電解質之吸附	416
A. 史特恩層吸附	416
B. 由負吸附測表面積	420
C. 相反離子之吸附—離子交換.....	422
6. 習 題	424
參考書籍.....	426
課文參考文獻	427

第12章 磨擦與潤滑—黏著 430

1. 引 言	430
2. 未潤滑表面間之磨擦	430
A. 阿蒙頓定律	430
B. 兩固體表面間接觸的性質	431
C. 剪力與掘起之角色——阿蒙頓定律之解釋	434

D. 靜止與“貼一滑”磨擦	436
E. 滾動磨擦	437
3. 磨擦的兩個特例	437
A. 由滑行痕跡估計車輛速度	437
B. 冰與雪	439
4. 金屬磨擦—氧化物膜之影響	440
5. 非金屬間之磨擦	441
A. 各向大致同性之晶體	441
B. 層狀結晶	442
C. 塑 膠	442
6. 磨擦的進一步性質	443
7. 潤滑表面之間的磨擦	445
A. 界面潤滑	445
B. 界面潤滑機構	447
8. 黏 著	454
A. 理想黏著	454
B. 實際黏著	456
9. 習 題	459
參考書籍	461
課文參考文獻	461

第13章 潤濕、浮選與清潔作用..... 464

1. 引 言	464
2. 潤 濕	464
A. 接觸角現象代表的潤濕	464
B. 毛細作用現象中的潤濕	467
C. 第三級石油回收	468

目 12 表面物理化學

3. 拒水性	468
4. 浮 選	470
A. 接觸角在浮選中的角色	470
B. 金屬礦物的浮選	475
C. 非金屬礦物的浮選	477
5. 清潔作用	479
A. 污垢清除之一般情形	479
B. 膠體電解質溶液之性質	480
C. 清潔作用中之因素	485
D. 清潔劑在織品上之吸附	487
E. 商用清潔劑	488
6. 習 題	489
參考書籍	491
課文參考文獻	492

第14章 乳液與泡沫..... 495

1. 引 言	495
2. 乳液——一般性質	496
3. 決定乳液穩定性之因素	498
A. 乳液穩定化之巨觀理論	498
B. 特定化學與結構效應	500
C. 決定乳液穩定性之長程力	501
D. 以固體粒子穩定之乳液	504
4. 乳液之老化與轉化	505
A. 絮凝與膠凝之動力學	505
B. 乳液之轉化與分離	507
5. 自發乳化——微胞或微乳液	509
6. 親水—親油性平衡	510

7. 乳液的實用方面	513
8. 泡沫—泡沫之結構	513
9. 泡沫流失	516
A. 單一薄膜的流失	516
B. 泡沫的流失	518
10. 泡沫之穩定性	518
11. 發泡劑與重要的實用泡沫	521
12. 習 題	522
參考書籍	523
課文參考文獻	524

第15章 固體—氣體界面——概論528

1. 引 言	528
2. 固體之表面積	529
A. 表面積之意義	529
B. 必須知道表面自由能或總能量的方法	531
C. 溶解速率	532
D. 水銀孔隙計	534
E. 其他表面積計算法	536
3. 固體表面之結構與化學性質	538
4. 固體—吸附質錯合物之性質	540
A. 吸附對吸附質之影響	540
B. 吸附質對吸附劑之影響	548
C. 吸附質—吸附劑鍵	549
5. 習 題	550
參考書籍	551
課文參考文獻	551

第16章 氣體與蒸氣在固體上之吸附	555
1. 引 言	555
2. 吸附時間	557
3. 蘭穆爾吸附等溫線	559
A. 動力學推導	559
B. 統計熱力學推導	561
C. 吸附焓	565
D. 橫向作用	568
E. 蘭穆爾方程式之實驗應用	570
4. 實驗步驟	571
5. BET 以及相關之等溫線	573
A. BET 方程式之推導	574
B. BET 方程式之性質	577
C. BET 方程式之改良	578
6. 根據吸附膜狀態方程式的等溫線	579
A. 由吸附等溫線作膜壓—面積圖	579
B. 由二度空間狀態方程式求吸附等溫線	580
7. 位能理論	583
A. Polanyi 處理法	583
B. 位能理論與二度空間膜理論之間的對應關係	585
C. 由假設之位能與距離變化所得之等溫線	586
D. 極化模型	588
8. 由不同多層模型所得表面積之比較	590
9. 特性等溫線及相關之觀念	592
10. 應用於次單層吸附之位能理論	594
11. 吸附階梯與相轉變	598

12.	非潤濕性系統內之吸附.....	600
13.	吸附的熱力學	601
	A. 理論考慮	601
	B. 實驗吸附熱與焓	607
14.	不同吸附模型之批評比較	613
	A. 蘭穆爾—BET 模型	613
	B. 二度空間狀態方程式處理	614
	C. 位能模型	614
15.	不均勻表面上之吸附	616
	A. 位置能量分佈	616
	B. 不均勻表面上吸附之熱力學	624
16.	吸附速率	625
17.	多孔固體上之吸附—遲滯現象	626
	A. 分子篩	626
	B. 毛細冷凝	627
	C. 微孔分析	634
18.	習 題	634
	參考書籍	640
	課文參考文獻	640

第17章 化學吸附與觸媒作用..... 646

1.	引 言	646
2.	化學吸附—分子觀點	647
	A. LEED 結構	647
	B. 化學吸附質之光譜學	648
	C. 功函數與有關的測量	649
	D. 瞬時解吸	649
3.	化學吸附等溫線	652

目 16 表面物理化學

A. 可變吸附熱	653
B. 位置及吸附質配位數效應	655
C. 吸附熱力學	657
4. 化學吸附的動力學	657
A. 活化能	657
B. 吸附速率	659
C. 解吸速率	661
5. 表面流動性	662
6. 化學吸附鍵	664
A. 局部鍵方法	665
B. 金屬	667
C. 半導體	670
D. 酸-鹼系統	672
7. 異相觸媒作用之機構	674
A. 吸附或解吸為速率決定步驟	674
B. 吸附膜內之反應為速率決定步驟	676
8. 吸附等溫線對異相觸媒動力學之影響	678
A. 單分子表面反應	678
B. 雙分子表面反應	680
C. 等溫線複雜性之效應	682
9. 幾種觸媒反應機構	682
A. 氨的合成	682
B. 費雪-缺卜夕式反應	683
C. 乙烯的氫化	684
D. 烴類的媒裂及相關之反應	686
E. 表面的光化學和光輔助反應	687
10. 習題	688
參考書籍	690
課文參考文獻	691

第 **1** 章

緒 論

顧名思義，本書是討論表面的物理化學。雖然這已夠明顯了，但仍值得一提的是我們實際上都是在討論兩個相之間的界面，而通常一個界面的性質會受其中任一個相的改變的影響。

從物質的三態——固態、液態、和氣態所可能產生的界面可以正式綜合如下：

氣態——液態

氣態——固態

液態——液態

液態——固態

固態——固態

兩相之間要有穩定的界面存在，其先決條件是形成界面的自由能為正的；如果為負的或零，則意外的振盪就會造成表面區域的不斷擴張而終於導致一種物質完全分散於另一種物質中。單位面積的自由能不足以阻止分散力的界面例子包括兩稀薄氣體或兩種可混合液體或固體之間的界面。

上面已經暗示，熱力學在這門學問中佔有重要地位。在這門學問中，表面積和一般的質量和體積同屬外延量（*extensive quantities*），而表面張力，表面組成就和壓力、溫度和整體組成一樣，是內含量（*intensive quantities*）。一個界面的自由能，焓和熵等熱力學函數也同樣可以定義出來。第二章和第三章性質上大部分是熱力學，第五章也是，其中又加上電位與電荷為熱力學變數。

含有界面的系統通常是介穩的（*metastable*），即在某些方面顯出平衡的性質而整個系統在其他方面却是不穩定的。固態——氣態界面就是一個普通的例子。我們可以有吸附平衡，並能計算吸附過程的各種熱

2 表面物理化學

力學量；但是固體粒子對於最後趨向單一完美的晶體的平衡狀況而言是不穩定的。因此第十章與第十六章內容多半是熱力學。

物理化學家對動力學非常有興趣——如化學反應機構，速率的理論，和以時間為變數的一般問題。因此，界面的力學是一個重要的課題。我們可以想見，速率現象的種類很多，研究它們的精密層次也很廣。有時候是相的面積或數量有改變，有時則牽涉到蒸發、冷凝、溶解、沉澱、絮凝（floculation）和凝聚（coagulation）、吸附和解吸（desorption）。其他的例子還有表面組成的改變，例如在單層中的反應。觸媒作用這個領域主要則是表面反應的機構動力學研究。

界面的一個重要特徵就是它有方向性。一項性質沿界面方向和垂直界面的方向有不同的變化。這一點提供了研究分子間力量，尤其是長程力的一種手段。例如，我們有可能直接測量一物質的兩部分之間的凡得瓦力。在這一方面，表面物理化學家曾對整個物理化學有過基本的貢獻。另外，在第六章所特別討論的分子間吸引與排斥的位能在本書中會重覆出現。

結構在表面物理化學中的重要性與它在一般化學中的重要性一樣，一種結晶固體的結構可以用X-射線繞射研究來決定，而一種固體的表面結構也可由類似的低能量電子繞射（LEED）來測定。吸附分子的結構與化學狀態可以用各種表面光譜來研究，第八章就是專門討論這一個題目。事實上高真空表面光譜學已經成為一門主要的研究領域。比較新而且比較有得發展的是吸附分子的光化學和激態特性。

我們設法在表面物理化學和表面化學物理以及固態物理之間劃一界線。後兩者主要是波動力學，含有高深的數學；它們很可自成一門學問。

我們也想在表面物理化學與膠體及聚合體物理化學之間劃明界線。其間的區分並不是都很容易，也不一定都很恰當。不過表面物理化學的重點是在於界面的熱力學、構造、和反應速率等，直接強調而且多少也直接研究界面區域的性質。而膠體和聚合體物理化學的重點多半在於一

個分散系統的整體性質。例如被懸浮液散射的光不是表面化學家的主要興趣。他對長鏈聚合體在溶液中混亂盤繞的組態或是聚合體彈性 (elasticity) 也無直接興趣。但是如果聚合體是吸附在一個界面上時，以上兩個問題都變得重要了；因此前面指出的各科之間的分野並不是很明顯。

最後，從現象學上來看，也就是巨觀的表面物理化學還有許多很有實用價值的特殊情形。接觸角代表三個相交界處的表面張力平衡，它是龐大浮選 (flotation) 工業的根本。潤濕 (wetting)，粘著與清潔力都與界面張力的控制很有關係。要使乳液和泡沫穩定或不穩定也可從表面活性劑的選擇而做到，此外還有許多其他應用。本書包括許多這方面的問題。唯重點將放在已經很受注意的題目，以便討論容易控制。所牽涉的表面化學原理都是相當為人瞭解而且已發展出有用的物理化學模型者。

顯然“表面物理化學”涵蓋的論題範圍很廣。其中的大多數在本書都有涉及，而重點則是在基本原理與重要的理論模型。對每一論題都有當前文獻的評註，所選錄的通常是含有參考書目而能提供詳細來源材料的文獻。

第 2 章

毛細作用

1. 表面張力與表面自由能

毛細作用這個問題與能夠充分流動而達到平衡形狀的界面有關。最常見的例子是一液體在空氣中或在另一液體中形成的彎月面 (meniscus) 和液滴，以及形成肥皂泡的薄膜。由於毛細作用討論到平衡組態，它在一般熱力學中也佔有一席之地——它討論的是界面的巨觀上和統計上的性質而不是分子結構的細節。

表面張力雖然是指每單位面積的自由能，它也可以看成是每單位長度的力。有兩個例子可用來說明這些觀點。首先試看一個伸張在金屬線框上的肥皂膜，線框的一邊可以移動 (圖 2 - 1)。實驗觀察的結果是在圖中箭頭相反的方向上有力量作用在活動的邊上。如果單位長度的力量值以 γ 表示，則將活動邊延伸一段距離 dx 所作的功為：

$$\text{功} = \gamma l dx \quad (2 - 1)$$

2 - 1 式也可寫成

$$\text{功} = \gamma dA \quad (2 - 2)$$

其中 $dA = l dx$ ，因此是面積的改變。在第二個式子中， γ 看來是每單位面積的能量。所以習慣上，其單位可以是每平方厘米厄格 (厄格/平方厘米) 或每厘米達因 (達因/厘米)；它們屬於相同的次元。其對應的 S I 單位當然就是每平方米焦耳 (焦耳/平方米) 或每米牛頓 (牛頓/米)。

第二個有關肥皂膜的例子就是肥皂泡。在此我們要把 γ 看成每單位面積的能量。在沒有力場，例如重力的影響下，肥皂泡呈球形，這是對一定內含體積的最小表面積形狀。試考慮一個半徑為 r 的肥皂泡，如圖 2 - 2。其總表面自由能為 $4\pi r^2\gamma$ 。如果半徑減少 dr ，則表面自由能的

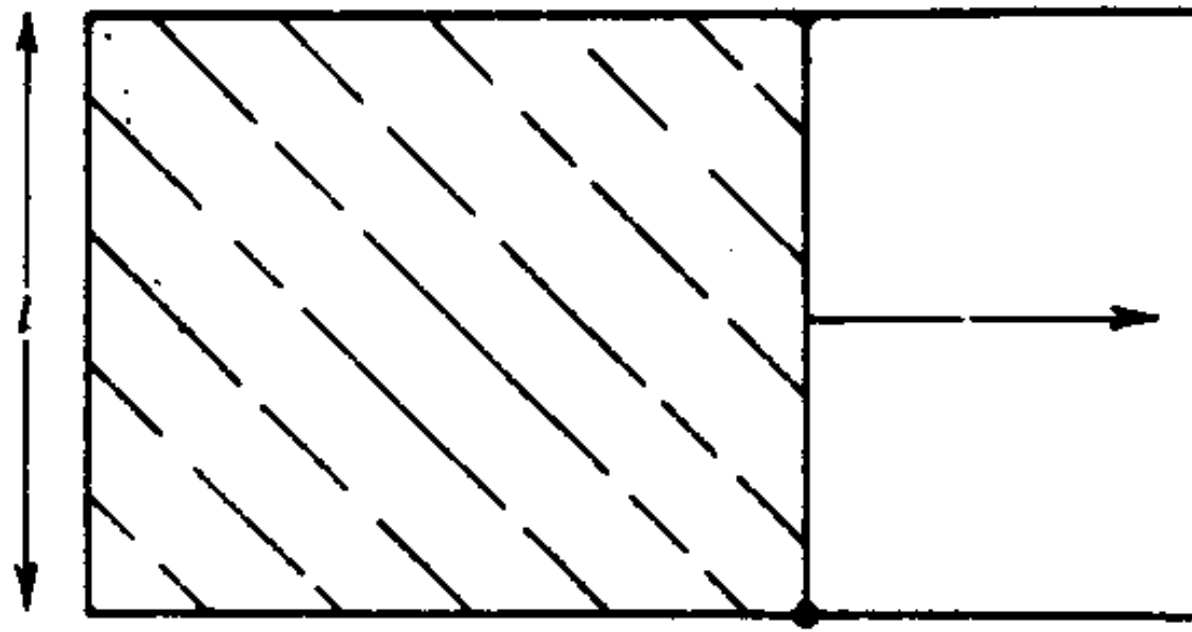


圖 2-1

改變為 $8\pi r\gamma dr$ 。由於收縮會減少表面能量，這種傾向必然要被薄膜兩邊的壓力差 ΔP 所平衡，使得對抗這種壓力差所作的功 $\Delta P 4\pi r^2 dr$ 剛好等於表面能減少的量，因此：

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

或

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

我們於是得到一個重要的結論，那就是氣泡愈小，內部空氣壓力比外面大愈多。這個結論可以很容易地用實驗加以證明：如圖 2-3，用一根空氣管接通兩個氣泡。這種安排並不穩定，較小的氣泡會縮小，另一個會變大。但是要注意，較小的氣泡不會無限制地縮小，當它的半徑與接管半徑相同時，進一步縮小則會增加其半徑，最後必定達到一個階段使兩邊氣泡的半徑相同，如圖中虛線所示。這時的最終狀態即是一種機械平衡。

可能大家會注意到，在一般使用時， γ 的定義是一個界面的表面張

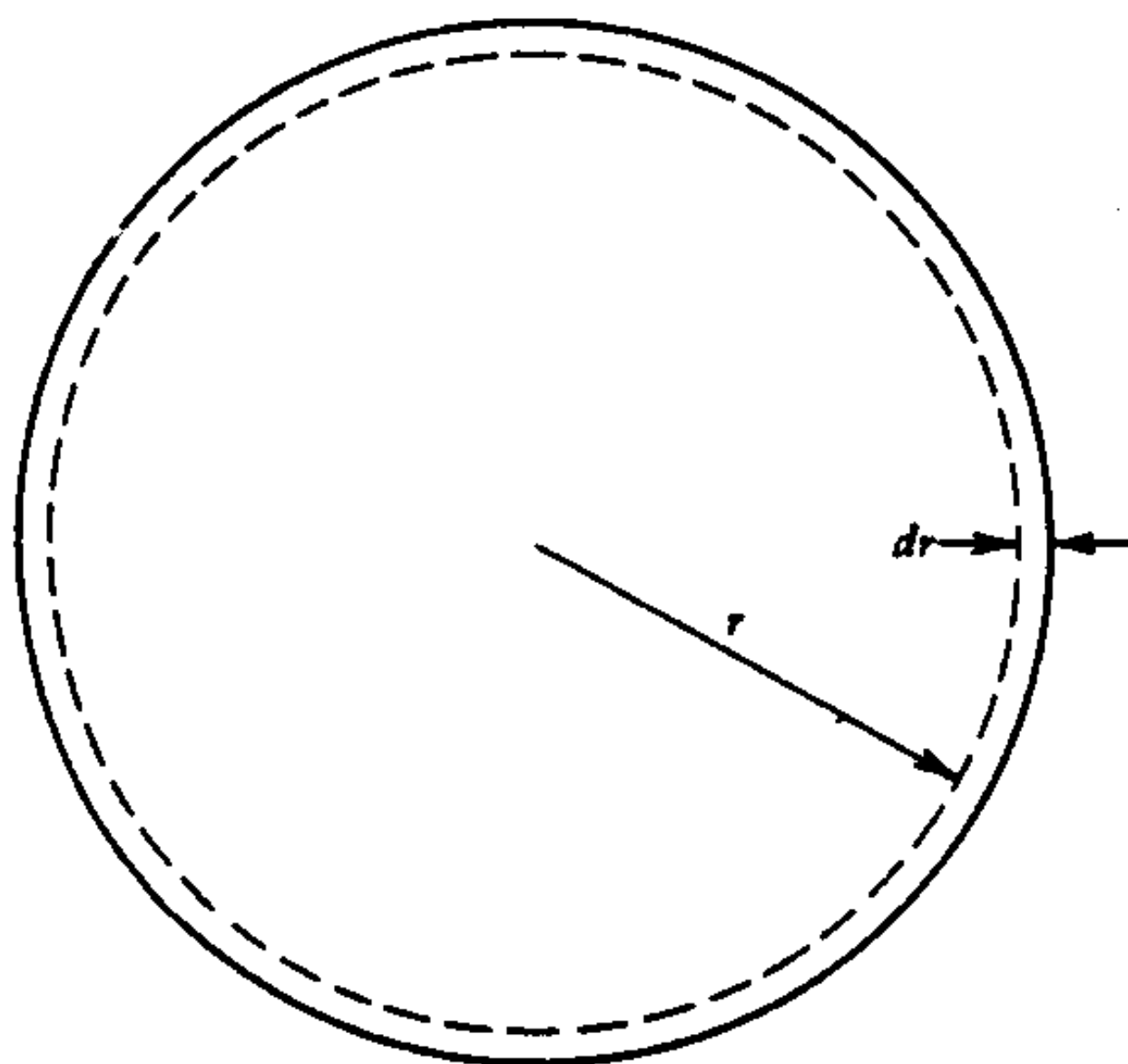


圖 2-2

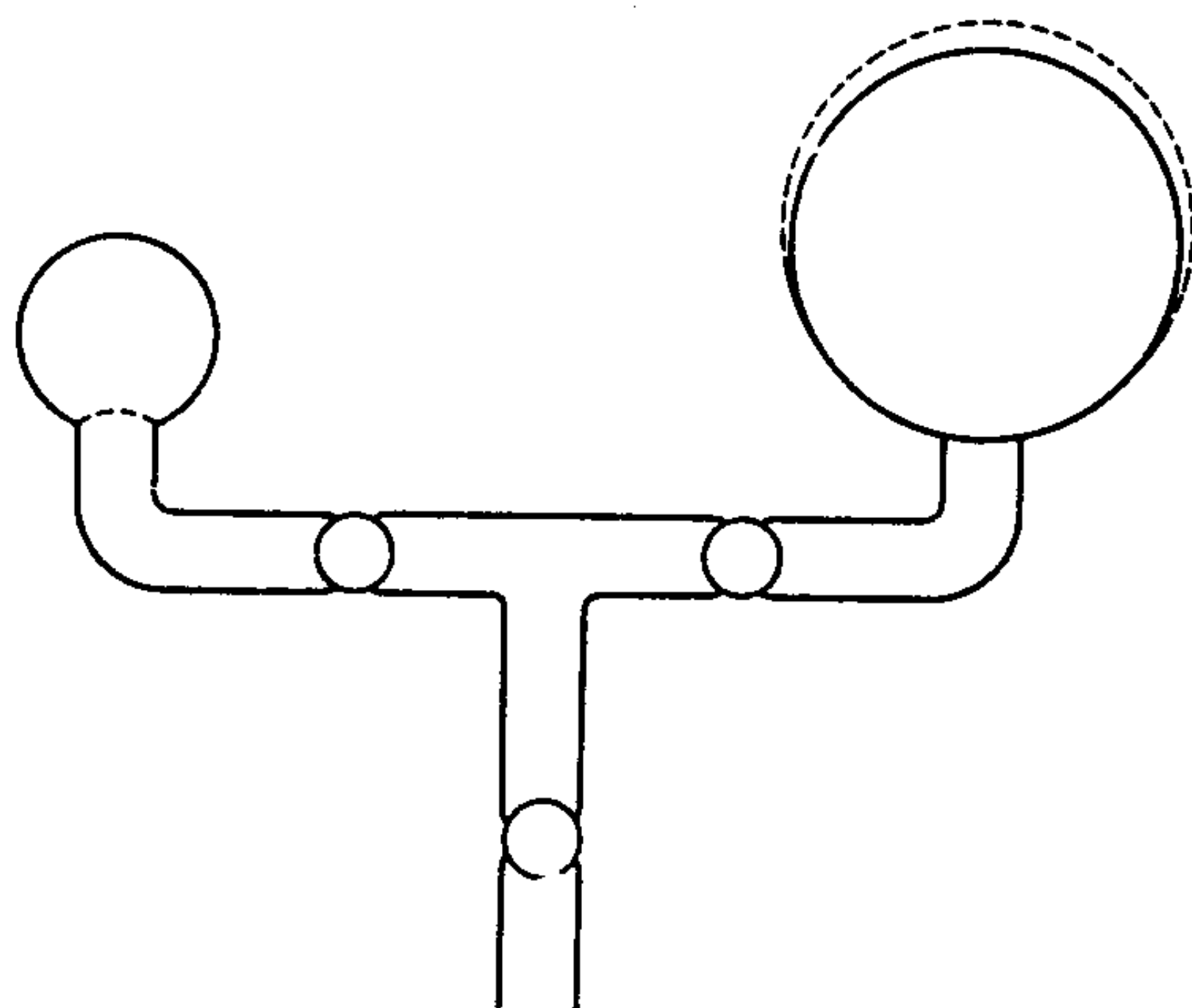


圖 2-3 楊格—拉卜拉士方程式

力。因此當應用到肥皂膜或其他的兩面膜時，前面方程式最好是使用 2γ 而不是 γ 。

以上的例子說明平衡的表面可用表面張力的觀念（或數學上等義的）表面自由能觀念來作數學處理。（由表面張力觀點推導了 3-2 式是本章末的一道習題）。這種數學相等性在毛細現象中，到處都成立。如 3-2 節的討論，在分子階層也可以作類似的雙重觀點爭論。所以要決定究竟表面張力還是表面自由能是較基本的觀念，全憑各人喜好。在本書中通常兩個名詞可以互換使用。

表面張力一詞的起源較早；它可以追溯到以前所謂液體表面有某種收縮“皮”的觀念。它有時讓人有個錯誤印象，以為伸張液體表面就會拉長其中的分子。相較之下，表面自由能只提到形成更多表面所需要的功——也就是從某一相的內部把更多分子帶到表面區域所需的功。為此緣故，也為了能與傳統的化學熱力學語言相配合，在硬要作一選擇時，作者以為表面自由能的觀念比較好。

2. 楊格—拉卜拉士方程式 (Equation of Young and Laplace)

前面 2-4 式只是一個更普遍關係式的特例。那就是毛細作用的基

本方程式，在1805年由楊格(Young)(1)和拉卜拉士(Laplace)(2)導出。通常要描述一個曲面，必需用到兩個曲率半徑；對球形而言，兩曲率半徑相同，對其他情形則不一定。圖2-4顯示一個任意曲面的一小部分。圖中有標示出兩個曲率半徑 R_1 與 R_2 ⁺，而且這塊表面小到 R_1 與 R_2 實際上是常數。現在如果把這表面向外移動一小段距離，面積的改變為

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

為形成這多出來的表面所作的功為

$$\text{功} = \gamma (x dy + y dx)$$

表面兩邊會有一壓力差 ΔP ；它作用在面積 xy 上，經過一段距離 dz 。

⁺或許值得在曲率半徑問題上打個岔。任意曲面的兩個曲率半徑可以如下求出：在表面上一點作一條法線，然後作一包含此法線的平面與此表面相交。相交的線通常是彎曲的，其曲率半徑即是在該點與曲線相切的圓之半徑。第二個曲率半徑是作另一包含相同法線的平面與曲面相交，但同時與第一平面垂直，這樣得到第二條相交線以及第二個曲率半徑。

如果將第一個平面旋轉整整一圈，第一個曲率半徑會經過一個極小點，在此極小點的值即稱為主曲率半徑。第二個主曲率半徑則是在第二平面上並與第一個成垂直者。由於圖2-4與2-7式是任意選定第一平面的方向而得到的，半徑 R_1 與 R_2 未必是主曲率半徑。不過壓力差 ΔP 不應與 $R_1 R_2$ 選擇的方式有關，所以 $(1/R_1 + 1/R_2)$ 之和與第一平面的位向無關（當然第二平面一定與第一平面垂直）。

在毛細作用中遇到的情形多半牽涉到旋轉軌跡。對這些就可以選定平面1使它通過旋轉軸而直接寫出 R_1 與 R_2 的式子。

如圖2-9(a)所示， R_1 在紙平面上旋轉，也就是說它在該點的輪廓曲率。 R_1 即可由解析幾何，一條線的曲率公式得到

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

其中 y' 與 y'' 表示對 x 的第一和第二次微分。半徑 R_2 一定在與紙面垂直的平面上。對旋轉軌跡而言，一定是由延長輪廓上法線直到與旋轉軸相交而得到，仍如圖2-9(a)所示。再看圖2-9(b)，圖上座標 (x, y) 的 R_2 值由 $1/R_2 = \sin \phi / x$ 得到。由於 $\tan \phi$ 等於 y' ，我們即得到以下的 R_2 公式

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

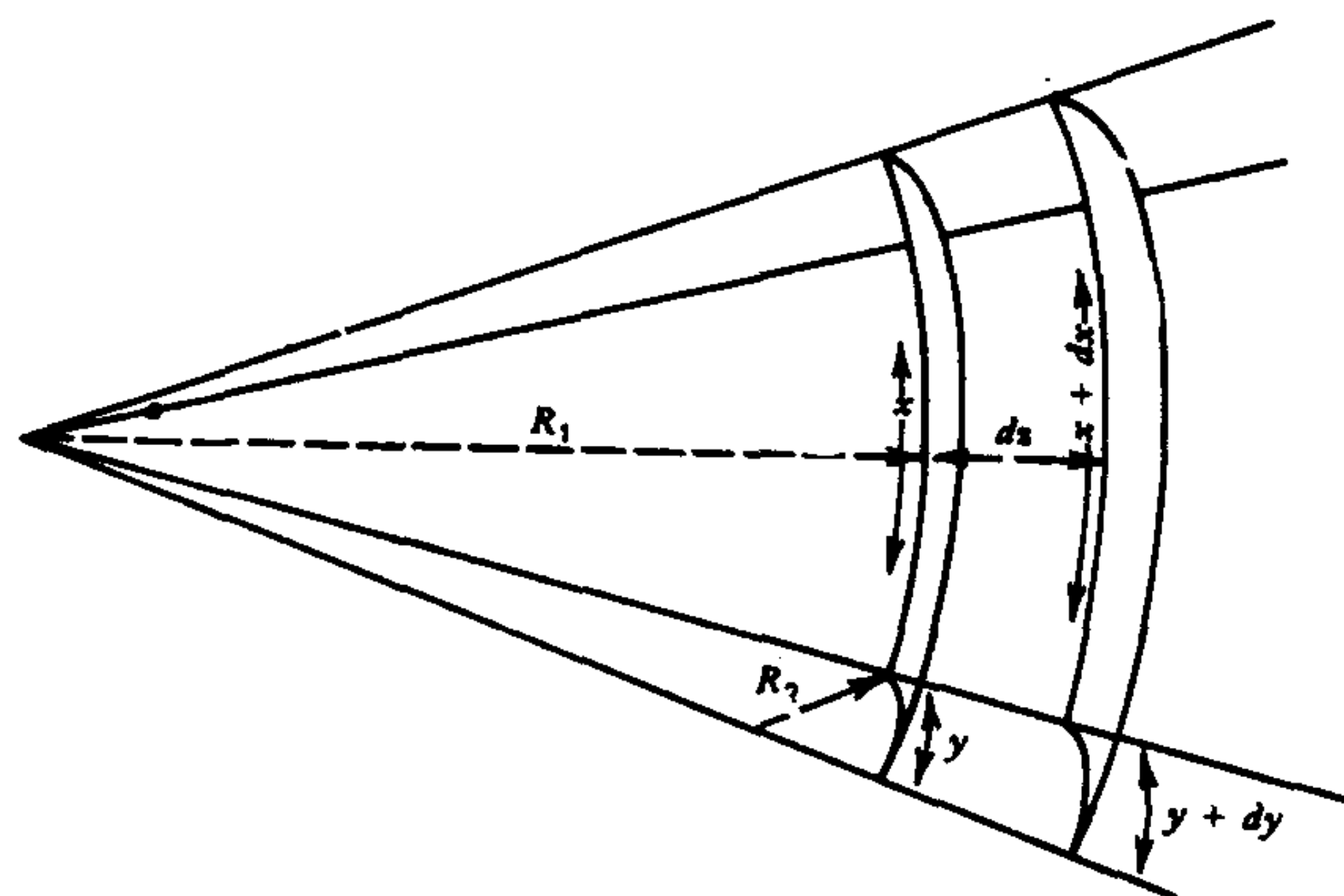


圖 2-4

對應的功則爲

$$\text{功} = \Delta P xy dz$$

由相似三角形比較，可得到

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad \text{或} \quad dx = \frac{x dz}{R_1}$$

以及

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad \text{或} \quad \frac{y dz}{R_2}$$

如果表面呈機械平衡，上面所列的兩個功的量必須相等。令兩式相等並代入 dx 與 dy 的式子，最後即得到

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2-7)$$

2-7 式是毛細作用的基本方程式，在本章中將反覆出現。

顯然如果兩個半徑相等，如同在球形的情況，2-7 式即變成 2-4 式。對於平坦表面而言，兩個半徑分別爲無限大，因此 ΔP 爲零；所以在平坦表面兩邊沒有壓力差存在。

3. 肥皂膜的一些實驗

有許多相當簡單的實驗是用肥皂膜漂亮地說明楊格-拉卜拉士方程式一些涵義。上面已提到其中的兩個。如圖 2 - 1 所示，如果忽略重力效應，在一線框內伸展的膜會是平面的，因為薄膜兩邊的壓力相等。圖 2 - 3 所示的實驗說明球形肥皂泡內部壓力與其曲率半徑之間的關係；如果接上一個壓力計，即可直接測量 ΔP 。

如果在兩個圓筒之間做肥皂泡，我們可得到一些有趣的形狀，如圖 2 - 5 所示。圖 2 - 5 a 中，上面圓筒與大氣相通，所以各處壓力相等， ΔP 必須為零。雖然表面看來是彎曲的，它與 2 - 7 式却沒有互相矛盾。兩個曲率半徑標明於圖 2 - 5a 中，其中 R_1 在紙面上旋轉而 R_2 在與它垂直的面上旋轉。結果 R_1 與 R_2 大小相等但是符號相反，因為它們是在薄膜的相反兩邊，在 2 - 7 式中剛好互相抵銷。

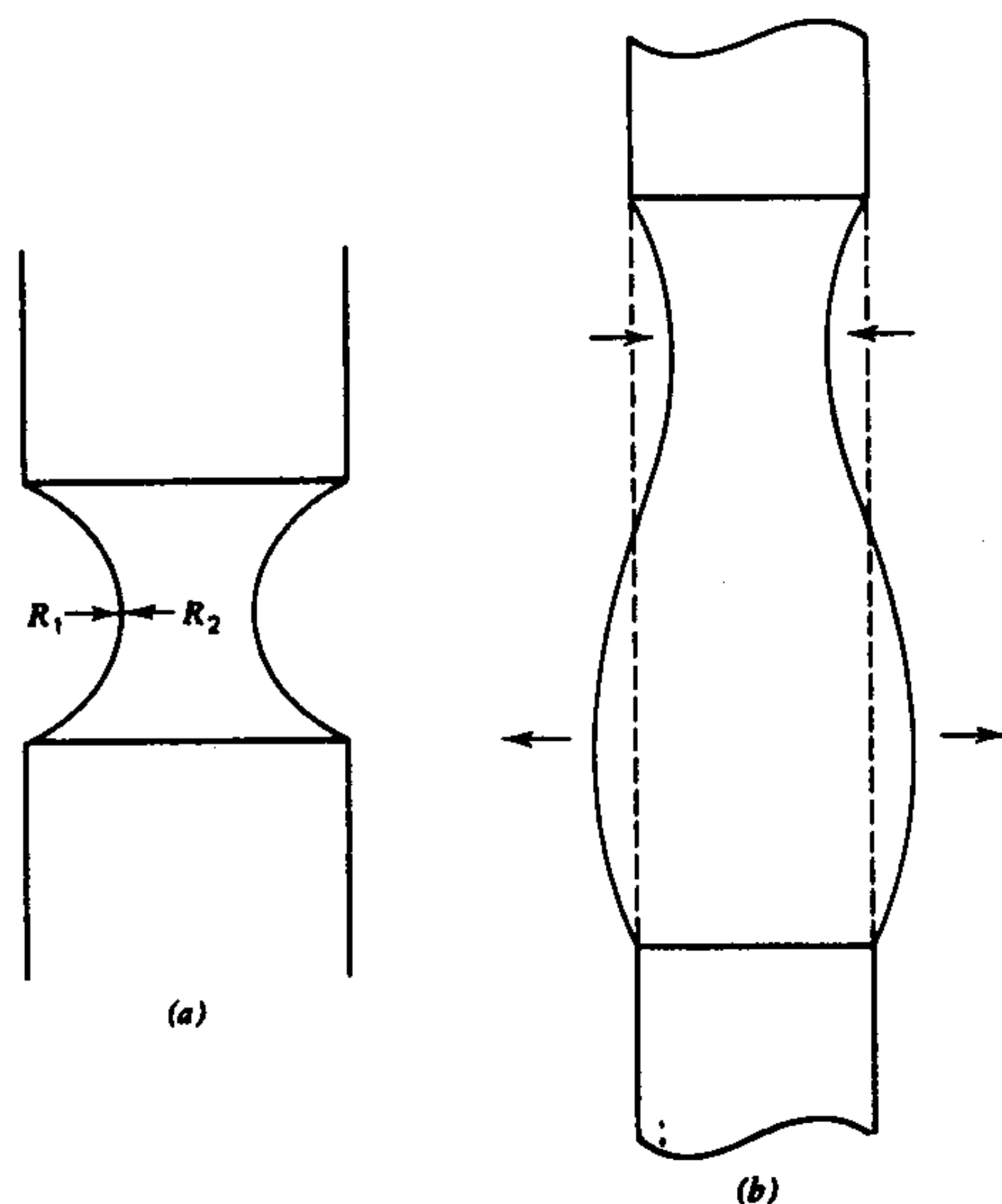


圖 2 - 5 (a) 筒狀肥皂膜。(b) 過長筒狀肥皂膜破裂的情形。

圓筒柱的不穩定性 C.V. Boys 在他一本很好的小書(3) (1890年) 中討論到準圓筒膜進一步的重要性質。如果圖 2 - 5a 中，上面的圓筒是封閉的，下面的圓筒接到一根空氣管與壓力計，我們就可調節空氣壓力使肥皂膜形成一均勻圓筒狀。這時有一重要現象發生。均勻圓筒有一個臨界長度，超過它，筒狀膜即不穩定而會一端變窄另一端膨脹，如圖 2 - 5b 所示。這個長度即等於圓筒的周長。超過這一臨界長度的筒狀泡即立刻破裂成爲一大一小的氣泡。液柱也有同樣的現象。從圓噴嘴出來的液流就是一個例子。圖 2 - 6 是這種液流攝影的複製圖(4)，它清楚地顯示變窄的過程導致液流斷成大小交替的液滴。對這一效應最近的討論可在文獻 5 找到。

再回到平衡形狀，在許多邊界條件下的楊格—拉卜拉士公式已被解出，包括重力不能忽略的情形。最近的評論請參考文獻 6 與 7。

4. 毛細上升之處理

A. 引言

用楊格—拉卜拉士公式可以很容易求得毛細上升現象的近似解。如果液體能潤濕管壁，則液面必定要平行管壁，整個表面就成爲下凹的形狀。界面兩邊的壓力差由 2 - 7 式表示，其符號定法是使液相的壓力小於氣相的壓力。對於這一點，不妨記住曲率半徑（兩個同號時）總是在界面兩側中壓力較大的一邊。

如果毛細管截面是圓形而且半徑不太大，則彎月面大致是半球形，如圖 2 - 7 所示。兩個曲率半徑相等而且與毛細管半徑相等。2 - 7 式即簡化成

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2-8)$$

其中 r 爲毛細管半徑。如果 h 表示彎月面超出水平液面（其 ΔP 必爲零）以上的高度，則 2 - 8 式中的 ΔP 必然也等於毛細管柱內的水壓落差。因此， $\Delta P = \Delta \rho gh$ ，其中 $\Delta \rho$ 表示液相與氣相之間的密度差， g 爲重力加速度。2 - 8 式即變成

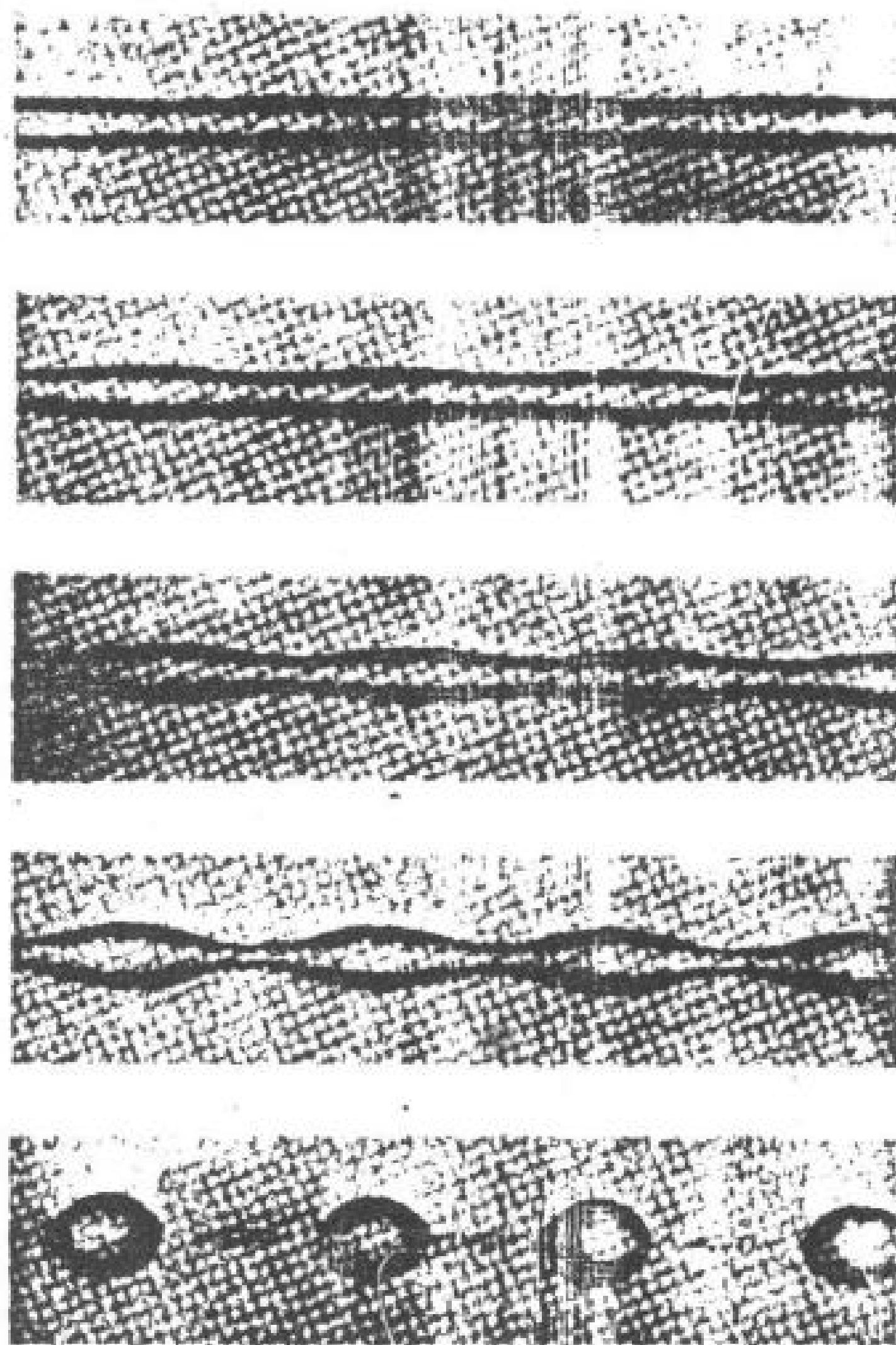


圖 2-6 液流的窄化

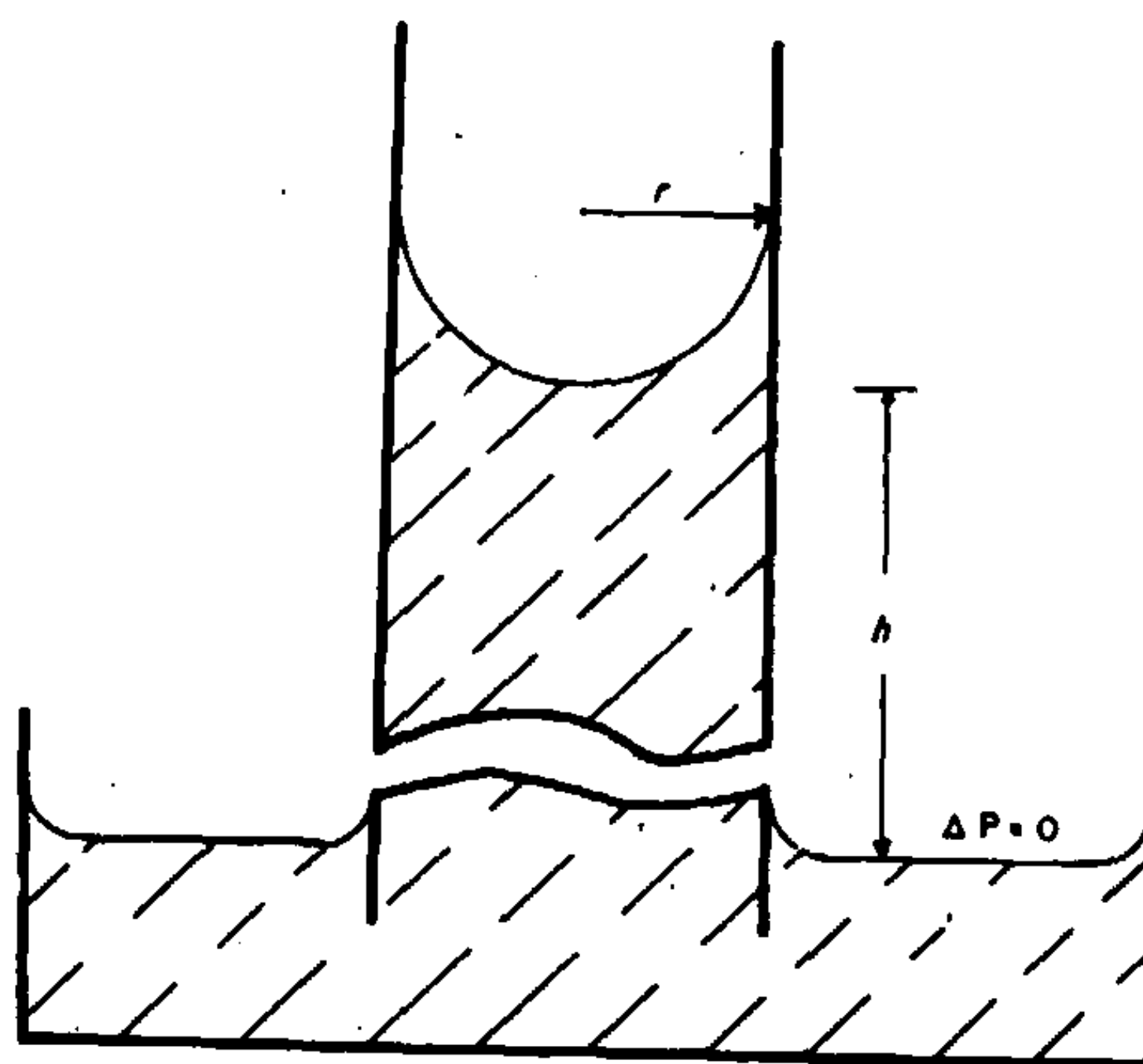


圖 2-7 毛细上升现象（毛细管对底盘之比例经过大幅放大）

12 表面物理化學

$$\Delta \rho g h = \frac{2 \gamma}{r} \quad (2-9)$$

或

$$a^2 = \frac{2 \gamma}{\Delta \rho g} = r h \quad (2-10)$$

由2-10式所定義的 a 值即所謂毛細常數（有些作者定義成 $a^2 = \gamma / \Delta \rho g$ ，是造成混淆的來源）。

同樣，對於完全不能潤濕管壁的液體，也即與管壁之間接觸角為 180° 而非 0° 的液體，簡單的處理可得到完全相同的方程式。不過這時是毛細下降，因為彎月面為凸形，而 h 即為下降的深度，如圖2-8

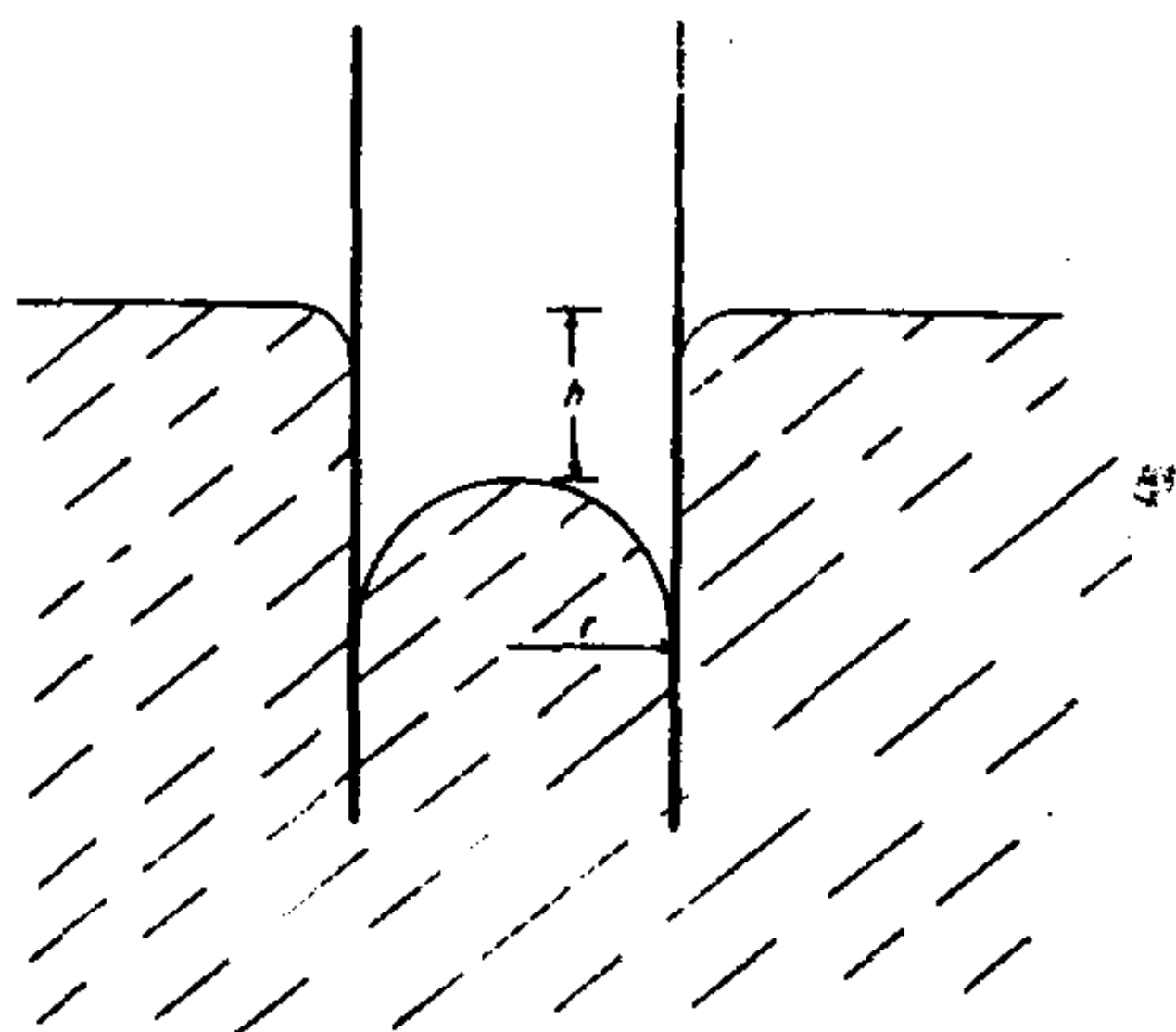


圖 2-8 毛細下降

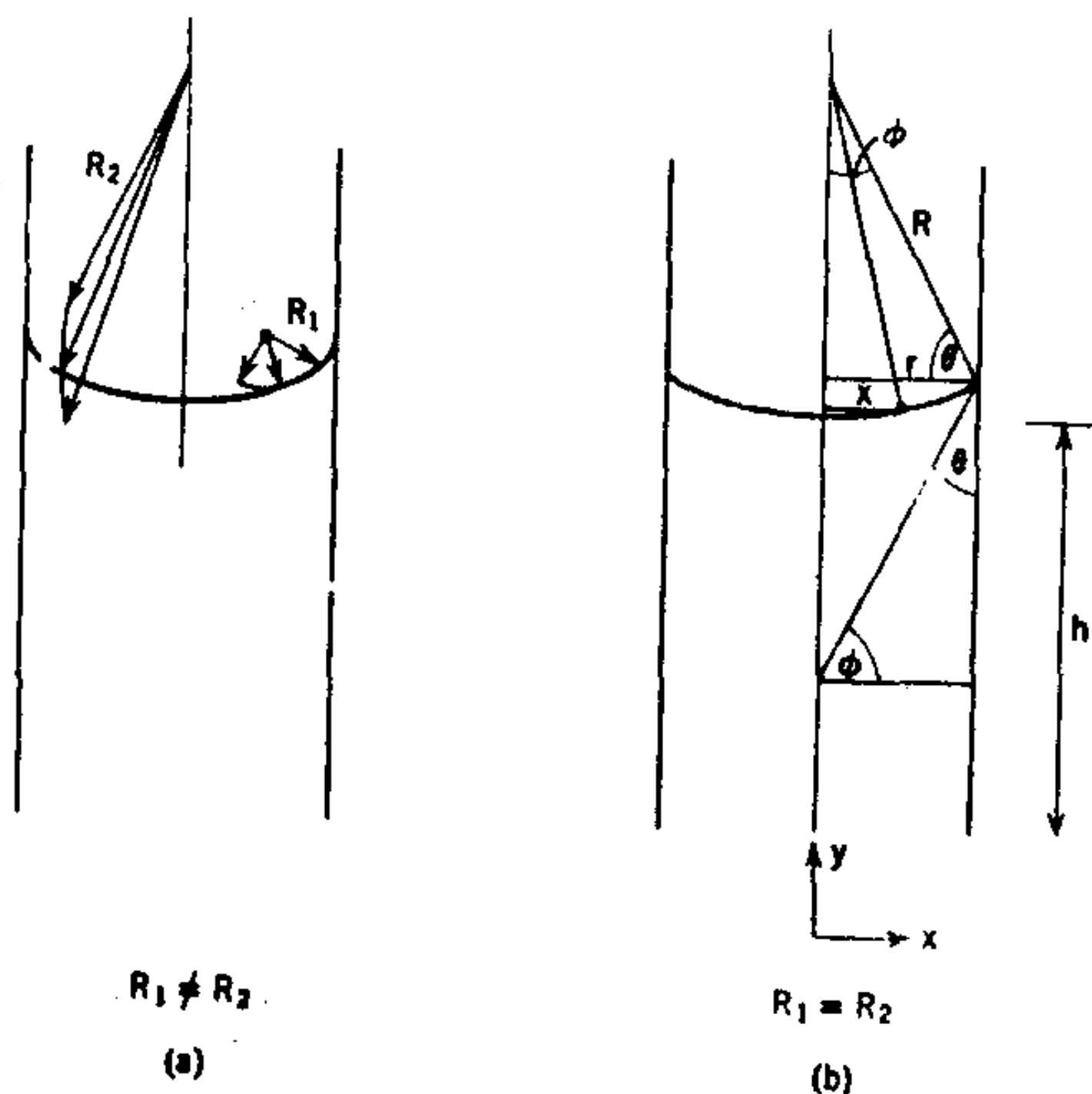


圖 2-9 以旋轉圖表示的毛細管內彎月面

所示。

比較普遍的情形是液體與毛細管壁交會形成某一角度 θ ，如圖2-9

所示。如果仍把彎月面看成球形，由簡單的幾何分析可得到 $R_2 = r / \cos \theta$ ，而且因為 $R_1 = R_2$ ，2-9 式即變成

$$\Delta \rho g h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2-11)$$

B. 毛細上升問題的精解

毛細上升的精確處理必須考慮到彎月面並非球形的情形，即在彎月面上的每一點都必須符合 $\Delta P = \Delta \rho g h$ ，其中 y 是該點在水平液面以上的高度。這個條件的正式敘述就是對彎月面上任一點 (x, y) 寫出楊格-拉卜拉士方程式，其中 R_1, R_2 以 2-2 節附註內以解析幾何導出的式子代替。我們仍然假設毛細管截面為圓形，因此彎月的形狀是個旋轉軌跡，如圖 2-9， R_1 在紙面上旋轉， R_2 在與紙面垂直的面上旋轉。因此得到

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

其中 $y' = dy/dx$ ，而 $y'' = d^2y/dx^2$ 。

毛細管內液柱的總重量可由 2-12 式得到精確值。令 $p = y'$ ， $y' = pdp/dy$ ，方程式即可寫成

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

由於 W 是

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

用 2-13 式消去 y 即導致以下方程式

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

被積函數恰好是 $xp/(1+p^2)^{1/2}$ 的正微分，因此 2-15 式即簡化成

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

由於 $p = dy/dx$ ，在 $x = r$ 時， $p = \tan \phi$ ，其中 $\phi = 90^\circ - \theta$ 。代入這些極限值就可得到

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

請注意 2-17 式也正是假設彎月面是從毛細管壁懸掛而下，其重量由表面張力的垂直分量 $\gamma \cos \theta$ 乘上毛細管截面的圓周長 $2\pi r$ 來支撐所得到的式子。所以這裏再次看出“表面張力”與“表面自由能”在數學上是等義的觀念。

雖然 2-17 式是精確解，實驗上使用則需要測定毛細管內液柱的總重量，這不是都很方便的事。較普遍的方法是測量到彎月面底部的高度 h 。

可惜用一般的實驗參數 h ，無法得到通式（2-12 式）的詳解。不過對 $\theta = 0$ 的情形，可以得到足夠精確的近似解。最後這項限制並非很罕見，因為一般的觀察是只有 θ 為零的角度，在實驗上才容易再現。

這些近似解有兩種形式。第一種是由 Raleigh 公爵提出的序列近似法(8)。此處不擬重覆推導，但是對接近球形的彎月面例子，也就是 $r \ll h$ ，對一偏差函數展開可產生以下方程式

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

由第一項可得到基本方程式（2-10 式）。第二項考慮彎月面的重量，並假設它為球形（見本章末之習題 3）。以後各項是對非球形誤差的修正。

對一般通例 Bashforth 和 Adams (9) 曾用重覆法解出，並經 Sugden 引伸(10)。同時請參考文獻 6 與 7。在旋轉軌跡的例子，兩個曲率半徑在頂點必然相等（即在毛細上升的凹面底部）。如果這個曲率半徑以 b 表示，而表面上任一點高度以 z 表示，其中 $z = y - h$ ，則 2-7 式可寫成

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

譬如 $z = 0$ 時， $\Delta P = 2\gamma/b$ ，而在任何其他 z 值， ΔP 的改變等於 $\Delta \rho g z$ 。2-19 式可再經重組成只含不具次元的參數

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

其中 R_2 已由其對等量 $x/\sin \phi$ 取代，而不具次元的 β 值為

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

這一參數對於扁形的旋轉軌跡，如附著滴、平面下方的氣泡和毛細管中的彎月面等為正值。對於偏長的軌跡，如懸滴或依附泡為負值。

Bashforth 和 Adams 用數值積分法得到 2-20 式的解（ R_1 用解析幾何的式子代替）。（這是在高速數位電腦時代之前，其工作非常耗力）。他們的結果是對差別很小的 β 值和 ϕ 值，列出 x/b 與 z/b 值的表。對一定的 β 值， z/b 對 x/b 作圖可產生滿足 2-20 式的特定旋轉軌跡圖。為說明起見， $\beta=80$ 的結果轉載在表 2-1。注意 $\phi=90^\circ$ 時， x/b 達到極大值，因此在接觸角為零時，表面與毛細管壁成切線關係，因此 $(x/b)_{max}=r/b$ 。對應的 r/a 值可由 $(r/b)\sqrt{\beta/2}$ 得到。Sugden 以這種方式收集了 r/b 對 r/a 的表，其結果列在表 2-2 與 2-3。

這些表的用途最好以一個數例說明。測量苯的表面張力時，可得到以下數據：

表 2-1

$\beta = 80$ 時，1-20 式之解

ϕ, deg	x/b	z/b	$\phi, \text{度}$	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			

16 表面物理化學

表 2-2 毛細管上升且接觸角爲零時，楊格一拉卜拉士方程式之解
(r/a 值在 0.00 至 2.29 之間的 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

表 2-3 r/a 值大於 2.00 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

毛細管半徑：0.0550 厘米

苯之密度：0.8785 克／立方厘米；空氣密度：0.0014
克／立方厘米（兩者都在 20° C）；

因此 $\Delta\rho=0.8771$ 克／毫升

毛細管上升高度：1.201 厘米

我們先用 2-10 式 ($a^2 = rh$) 計算毛細常數的初步近似值 a_1 。然後可求得 r/a_1 之比，對應的 r/b 值可從表 2-2 讀到；以目前這個例子， $a_1^2 = 1.201 \times 0.0550 = 0.0660$ ，因此 $r/a_1 = 0.0550 / 0.2569 = 0.2142$ 。由表 2-2， r/b_1 則為 0.9855。由於 b 是彎月面底部的 R_1 和 R_2 值，方程式

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

是精確的。由 r/b_1 的值，我們得到 b 的初步近似值，即 $b_1 = 0.0550 / 0.9855 = 0.05590$ 。將此 b 值代入 2-22 式，可得到 a 的第二個近似值，即 $a_2^2 = b_1 h = 0.05590 \times 1.201 = 0.06710$ 。在本例中不需要做第二回合的近似法，而可從計算 r/a_2 ；然後由表 2-2， r/b_2 等等來推算。此處得到的 a^2 值 0.06710 產生苯的表面張力 28.86 達因/厘米（在 20°C 時）。

喜好或熟悉 S I 單位的人可重覆這些計算（不過請參閱文獻 11）。此時半徑為 5.50×10^{-4} 米，密度為 878.5 和 1.4 仟克/米³， h 為 1.20×10^{-2} 米。我們求出 $a_1^2 = 6.60 \times 10^{-6}$ 米²；無次元的 r/a_1 比值不變。最後的近似法得到 $a^2 = 6.710 \times 10^{-6}$ 米²，而

$$\gamma = \frac{877.1 \times 9.807 \times 6.710 \times 10^{-6}}{2} = 2.886 \times 10^{-2}$$

牛頓/米（或焦耳/米²）

注意 S I 單位的表面張力是 cgs 單位的 10³ 倍。

Paddy 與合作者(12)和 Lane (13)都曾重新計算 Bashforth, Adam 與 Sugden 的表。後者 (Lane) 並列出 b/r 為 r/a 函數的精確分析式，特別改進了表 2-3 的值。最後還有 Erikson (14)發表了非球形界面面積的電腦計算。

C 毛細上升法的實驗部分

毛細上升法通常被認為是所有方法中最準確者，部分是因為有相當精確的理論根據，部分也因為實驗變數可嚴格掌握。這些多少屬於歷史

性的巧合，現在其他方法的價值已能與毛細上升法相當或者超越它。

對毛細上升法實驗討論得最完善的是 Richards 和 Carver (15) 及 Harkins 和 Brown (16)。最精確的實驗必須要使液體能濕潤毛細管壁以便接觸角能確定。由於玻璃毛細管的透明性以及能被大多數液體濕潤，故使用得最普遍。玻璃表面必須非常乾淨，而且即使很乾淨，也最好使用退過的彎月面。毛細管必須絕對垂直，半徑也要準確而均勻，截面與正圓形的誤差不得超過幾個百分率。

由本方法的理論可知， h 必須是從 ΔP 為零的表面，也即水平液面往上升的高度。因此在實際測量上， h 是相對於一個寬大的外管或盤中之液面來測量，如圖 2 - 7 所示。而且必須瞭解的是在較寬的管中，仍可能有相當的毛細上升。譬如對水而言，雖然在半徑 2.7 厘米的管中，只有 0.0009 毫米上升，在半徑 1.6 厘米的管中，就有 0.04 毫米的上升。

毛細上升法的通性可總結如下。它被認為是最好而且最準確的絕對方法之一，可精確到萬分之幾。另一方面，為了能更實用，接觸角需要為零，所需的液體也較多。對玻璃毛細管，溶液的鹼性有一定極限。毛細上升法的變通方法可參考文獻 6、7 和 17 至 20。

5. 最大泡壓法

如圖 2 - 10 所示，這個方法是從插入待測液體表面的管中，吹入鈍氣的氣泡。圖中也顯示對於小的管口，氣泡成長過程中的形狀雖然一直是球面的一部分，但其半徑在氣泡呈半球形時達到最小值。此時的半徑與管半徑相等，而且因為半徑最小， ΔP 即為最大。 ΔP 值由 2 - 4 式求得，其中 r 為管半徑。如果液體能濕潤管材，則氣泡會從內管壁形成， r 就是管的內半徑。實驗則是測量氣泡無法再長大而斷離時的管內最大氣壓。再參考圖 2 - 10，由於管口是在液面下任一深度 t ， ΔP_{max} 是由 $(P_{max} - P_t)$ 得到，其中 P_{max} 是測得最大壓力， P_t 為對應於管口 t 的液壓。

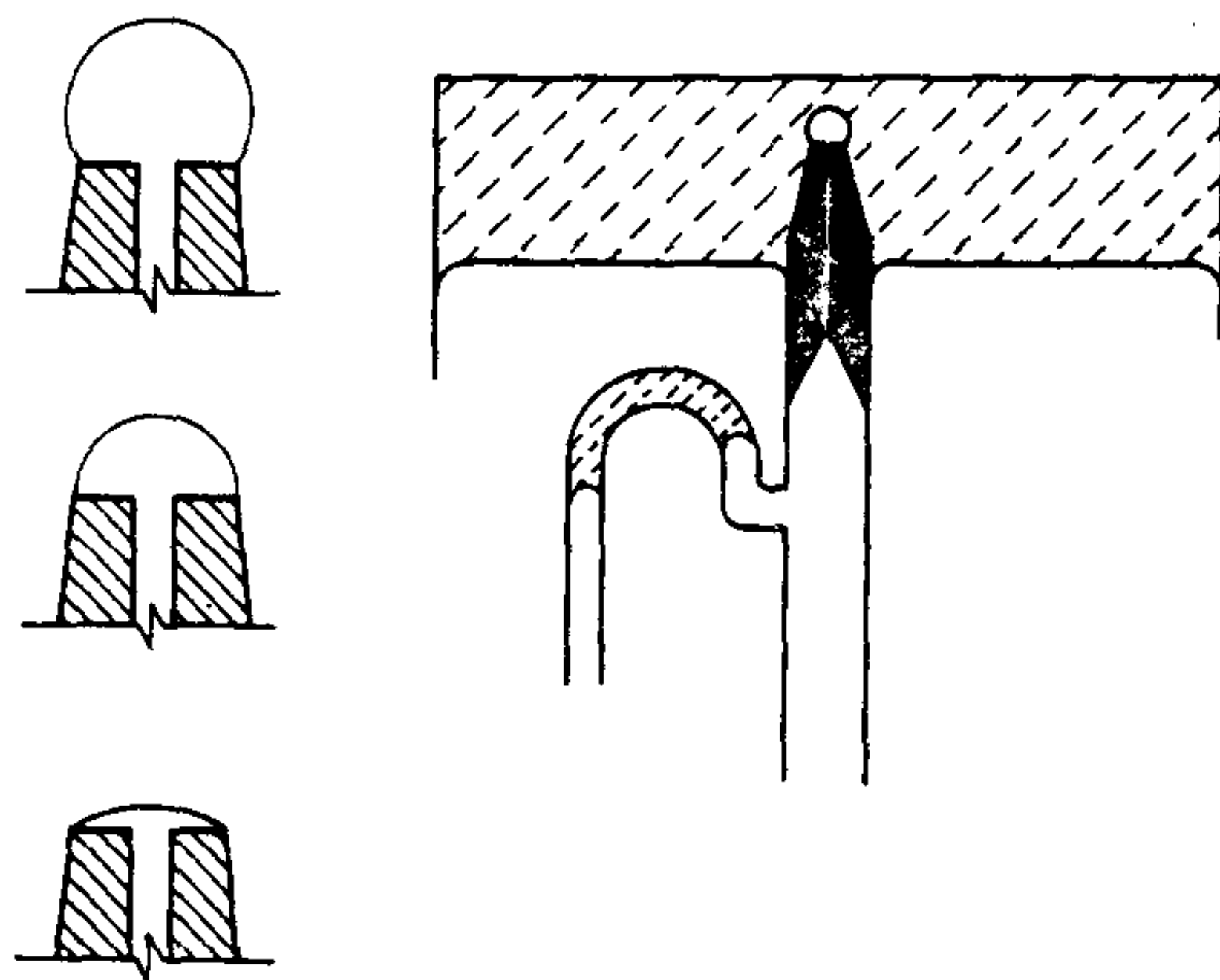


圖 2-10 最大泡壓法

如果 ΔP_{\max} 是用液柱的對應高度表示，亦即 $\Delta P_{\max} = \Delta \rho gh$ ，則其關係與 2-10 式所得的簡單毛細上升情形完全相同。

有一點必須瞭解的是，前面的處理是對管徑夠小的極端情形，而即使 r/a 值才 0.05，仍會與 2-10 式的極端情形有相當誤差。較實際的情形則如圖 2-11 所示，在 ϕ 比 90° 大許多時，才會達到最大壓力。

和毛細上升的情形一樣，Sugden (21) 利用 Bashforth 和 Adams 的表來計算這一方法的修正因數。由於圖形仍是旋轉軌跡， $h = a^2/b + z$ 方程式仍然正確，其中 b 為原點處 $R_1 = R_2$ 之值， z 為 OC 距離。此方程式就是說以液柱高表示的 ΔP 等於液壓加上界面兩邊壓力差；稍加整理即可寫成

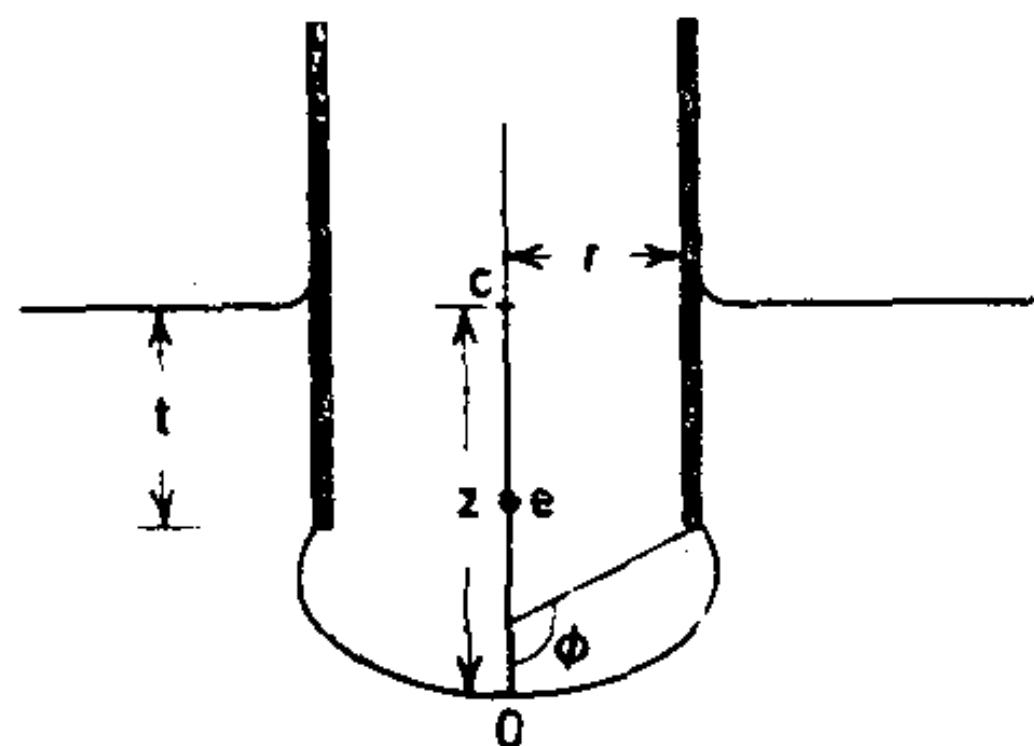


圖 2-11

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

其中 β 由2-21式而得， $X=a^2/h$ 。對任一 r/a 值，都有一系列 r/x 值對應於一系列的 β 與 ϕ 值。對每一假設的 r/a 值，Sugden以不同的 β 值代入等式 $r/b=(r/a)(2/\beta)^{1/2}$ 而計算出一系列 r/b 值。藉著Bashforth和Adams的表(9)，從每個用到的 β 值和對應的 r/b 值，可得到一個 z/b 值乃至於 r/x 值（由2-23式）。由於 r/X 與氣泡內壓力成比例，對一定 r/a 值，改變 β 時，一序列的值會經過一個極大值。於是對每一個假設值，Sugden用表列出這個 r/X 的極大值。他的值在表2-4中以 x/r 對 r/a 方式列出。

這個表的用法與毛細上升的表 2 - 2，2 - 3 的用法相同。初步近似時，先假設簡單的 2 - 10 式適用，亦即 $X = r$ ；如此得到毛細常數的初步近似值 a_1 ，由此又可得到 r/a_1 並從表 2 - 4 讀到對應的 X/r 值。由 X 的推導（ $X = a^2/h$ ）可得到毛細常數的第二次近似值 a_2 ，依此再類推

表 2-4

最大泡壓法的修正因數

(r/a 值從 0 到 1.50 的最小 X/r 值)

[illegible]

。最近 Johnson 與 Lane (22) 曾做了更多計算。

最大泡壓法可以精確到千分之幾，與接觸角無關（只是要看使用管壁的內半徑或外半徑），如果用雙管的話，只要大概知道液體的密度，而且可以迅速測量。成泡速率大約 $\frac{1}{2}$ 秒，因此這個方法是準動態法，牽涉到新形成的液體——空氣界面。也因此不太能用來研究表面的老化。但是用純液體時，表面活性雜質的影響可減到最小。這個方法也可以遙控操作，用來測量像熔融金屬等不易接近的液體表面張力(23)。還有一種微分法可用(24)。

6. 滴重法

這是相當準確的方法，而且可能是測量液態——氣態或液態——液態界面表面張力最方便的實驗方法。其步驟如圖 2 - 12 所示，是在一細管的末端形成液滴，讓它落入一容器內，直到收集足夠的量以後，每滴的重量即可精確決定。

這是很古老的方法，Tate 曾在 1864 年對它作過評論(25)。液滴重量 W 由所謂 Tate's 定律的簡單公式表示⁺：

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

這裏又出現了較老的“表面張力”觀念，因為 2 - 24 或可看成支撐液滴重量的最大力即為每厘米的表面張力乘上末端的周長。

實際操作上得到的重量是 W' ，它比“理想”值 W 為小。如果仔細觀察液滴形成的過程即知理由很明顯。實際發生的情形在圖 2 - 13 有說明。液柱變窄引起的機械不穩定性造成小的液滴（見 2 - 3 節）；不論如何，顯然到達不穩定狀態的液滴只有一部分真的掉下去，仍然附在管口的液體可能高達 40%。

一般方法是加一個修正因數 f 於 2 - 24 式，所以 W' 是等於

$$W' = 2\pi r \gamma f \quad (2 - 25)$$

⁺ Tate 實際上的敘述為：“其他條件相等時，液滴的重量與形成它的管徑成比例”。見文獻 26 與 27 的討論。

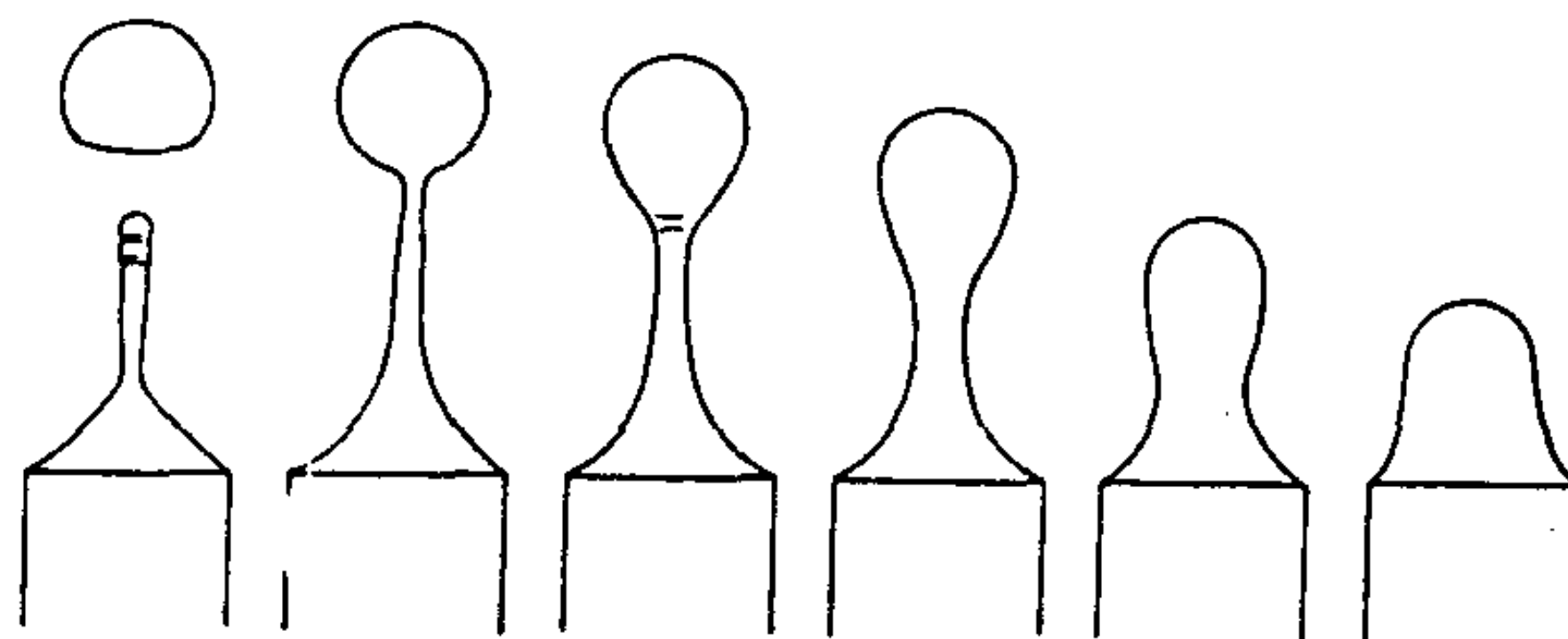
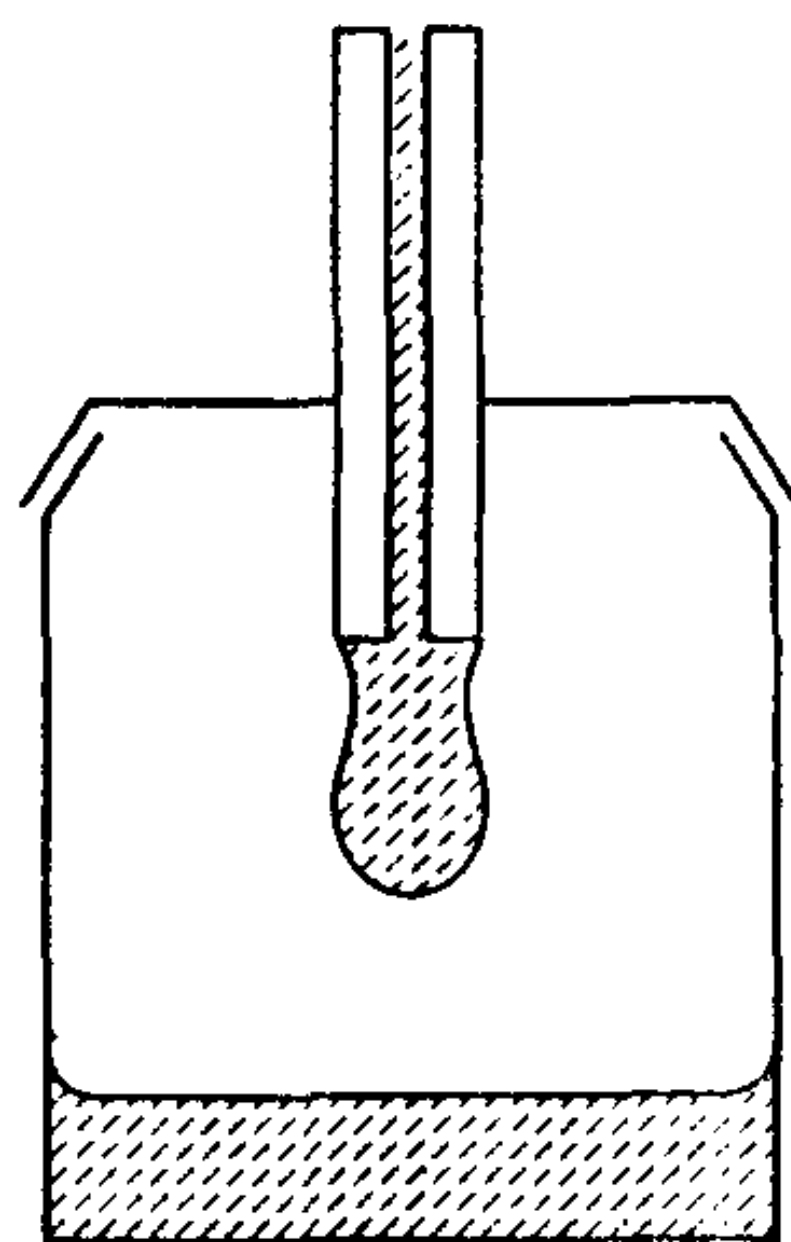


圖 2-12 滴重法 (液滴與管口經過放大)

圖 2-13 落滴的高速攝影圖

Harkins 與 Brown (16) 下結論說 f 應為無次元的比值 r/a 或是 $r/V^{1/3}$ 的函數， V 為液滴體積。(更新近的討論請見文獻 26 與 27。) 他們用不同半徑的管口做實驗，測定水和苯的液滴重，從而證實了這一點。由毛細上升測量得知 γ 值，然後得知各別的 a 值， f 即可測定。表 2 - 5 列出得到的 f 與 $r/V^{1/3}$ 之變化。

$r/V^{1/3}$ 以使用在 0.6 至 1.2 之間的值最好，這時 f 的變化最緩和。此表的用法如下。由實驗值 m 和液體密度可以決定每滴質量與每滴體

表 2-5
滴重法修正因數

$r/V^{1/3}$	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 本行的 f 值不及其他行準確

積 V 。 $r/V^{1/3}$ 即可求出。再由表2-5決定對應的 f 值,則正確的表面張力值就從下式

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r f} \quad (2-26)$$

得到。要注意的是不僅修正量會相當大,而且對一定的管徑,也要依液體的性質而定。譬如使用同樣的管徑而假設兩液體的滴重與各自的表面張力成正例是不正確的方法。最後, $r/V^{1/3} < 0.3$ 的修正值已有人用汞滴測定出來(28)。

使用本方法時,有件重要的預備工作,就是使用的管尖必須磨光滑,而且不得有任何刻痕。如果液體不能濕潤管尖, r 即為內半徑。對揮發性液體,必須使用某種密閉系統以免蒸發損失。Harkins 與 Brown 即有這種系統的描述。液滴應慢慢形成,雖然實際上只要在分離前的最後階段如此。即使是一分鐘的滴落時間也只有0.2%誤差。不過這方法可準確到0.1%。

液滴法當然也可用於測定液體——液體界面張力。這時是在一種液體內形成另一種液體的小滴。原方程式仍然適用,只是要記住現在 W' 和 m 代表液滴重量和質量減去所取代液體的重量和質量。還有,兩液體比較粘稠時,表2-5則不一定正確(26)。

此方法也可應用於溶液,但因為它是動態的,不太適合緩慢達成表面張力平衡的系統。

7.圓環法

一個被廣泛用到的方法是測定由液面拉出一個圓環或線圈所需的力。這個方法屬於分離法一類。這類之中的例子還有滴重法(2-6節)和威氏薄片法中的一種(2-8節)。這個方法一般歸功於杜諾伊氏(du Nouy)(29)。和其他分離法一樣,我們可設想分離力的初步近似值是以表面張力乘以被分離的表面周長。因此,如圖2-14所示,對一圓環,

$$W_{\text{總}} = W_{\text{環}} + 4\pi R\gamma \quad (2-27)$$

不過Harkins 與 Jorden(30)發現2-27式常有嚴重誤差,而以滴重

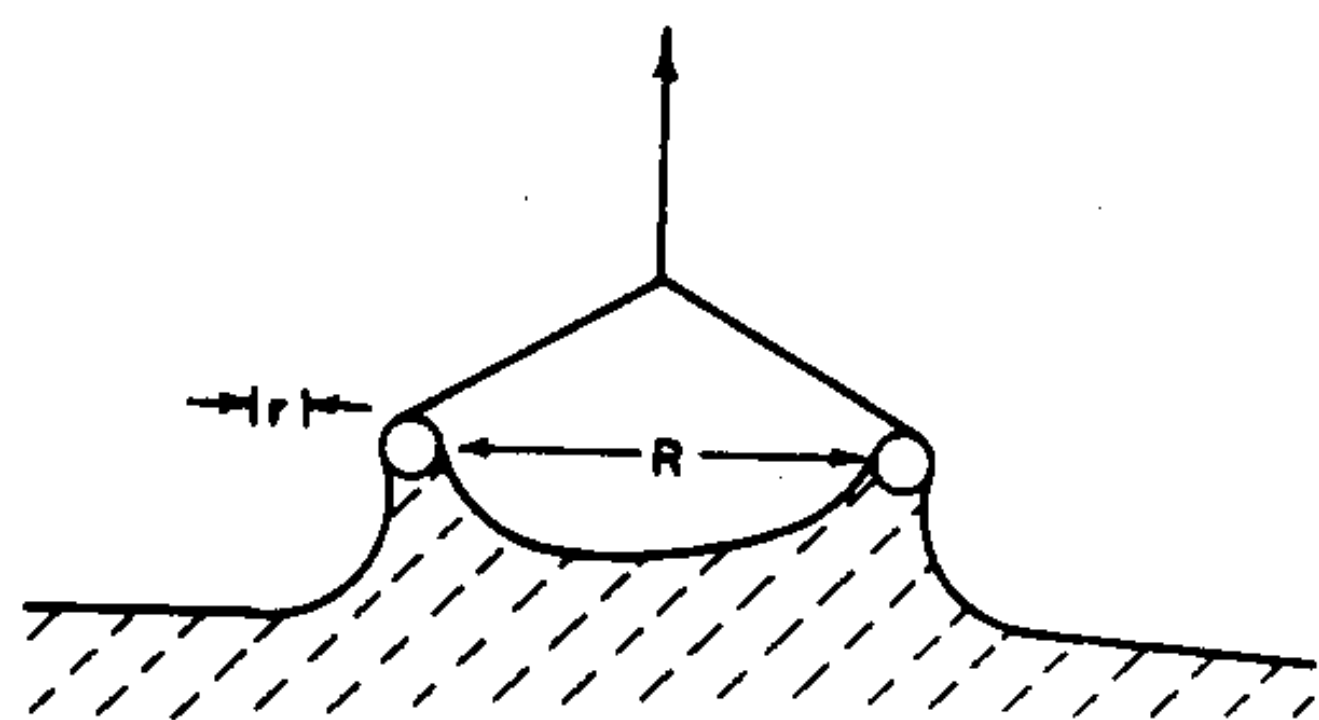


圖 2-14 圓環法

法中同樣的方法得出一套實驗修正因數。不過這裏又多了一個變數，所以修正因數 f 由兩個無次元的比值而定。即

$$f = \left(\frac{\gamma}{p} \right) = f \left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r} \right) \quad (2-28)$$

其中 p 表示由 2-27 式計算的“理想”表面張力， V 是彎月面的體積。圖 2-15 將 Harkins 與 Jordan 的廣泛數據表以曲線總括起來。由圖可看出簡單的方程式誤差可能高到 25%。現在已有將此表擴大到包含較高密度與較低 γ 值的範圍(31)。此方法的詳細理論相當複雜，但已經 B.B.Freud 與 H.Z.Freud 發展出來(32)。 f 的計算值與實驗值相差在實驗精確度的 0.25% 之內。

實驗上，這種方法有達到高精確度的可能。Harkins 與 Jordan 使用鏈動式天平以測定最大拉力，但是這種所謂張力計，有較簡單而普遍

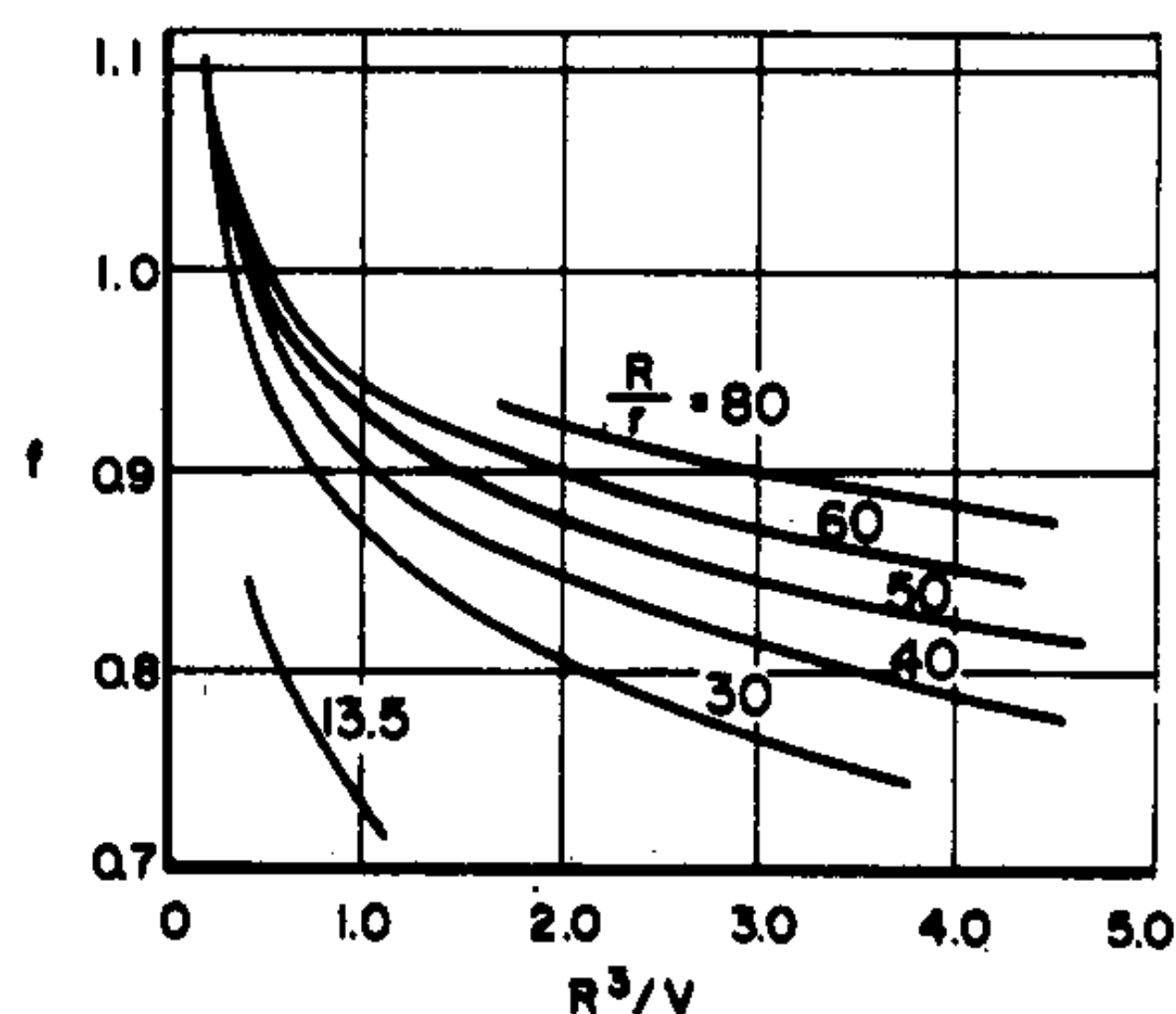


圖 2-15 圓環法修正因數作圖。

的一種型式是利用扭力線，裝置相當小巧。實驗細節部分需要提到的有：使用（通常由鉑製成）的環之輕重，圓環應保持水平（差 1° 可能造成 0.5 % 的誤差，差 2.1° 可造成 1.6 % 的誤差），在接近分離的關鍵時刻應避免擾動表面。圓環通常在使用前要以火焰燒過以除去油脂等表面污染物。盛液體的容器必須能使液體滿溢，以便保證液面的清潔。

接觸角必須為零或接近零；否則結果會偏低。表面活性劑溶液即有這種現象，環上的吸附改變了它的潤濕特性，而待測的又是液體——液體界面張力時。在這種情形可使用鐵弗龍或聚乙烯環(33)。用以研究單層時，必須知道斷離時面積的增加，這方面的一些計算有文獻可查(34)。

8. 威氏薄片法 (Wilhelmy Slide Method)

到目前為止，討論的方法多少都需要表格式的解，或用修正因數得到各自的“理想”方程式。但是有一個方法不需要這種修正，而且使用簡單。這個方法應歸功於 1863 年的 Wilhelmy (35)。

基本的觀察是一塊薄片，如顯微鏡蓋玻片或白金箔，能支撐一個彎月面，其重量不論由靜態測量或斷離法測量，都可用“理想”方程式精確表示（假設接觸角為零）：

$$W_{\text{總重}} = W_{\text{薄片}} + \gamma p \quad (2-29)$$

其中 p 為周長。實驗裝置示於圖 2-16。此斷離法使用時，步驟與圓環法實際上相同，但是 2-29 式可準確到 0.1 % 以內，所以不需修正（36-38）。

必須一提的是，和毛細上升一樣，薄片上有一層吸附的蒸氣膜（見 10-6D 節），它與彎月面很平滑地會合。彎月面並不是從薄片懸垂而下，而是從液態膜懸垂而下(39)。不過這層膜的重量可以忽略。

另一個方法或許是現在用得較多的方法，是將液面緩緩上升到剛好接觸從天平（通常是如圖 2-16 所示的能記錄之電動天平）懸垂而下的薄片，然後記下重量的增加。一般方程式為

$$\gamma \cos \theta = \frac{\Delta W}{p} \quad (2-30)$$

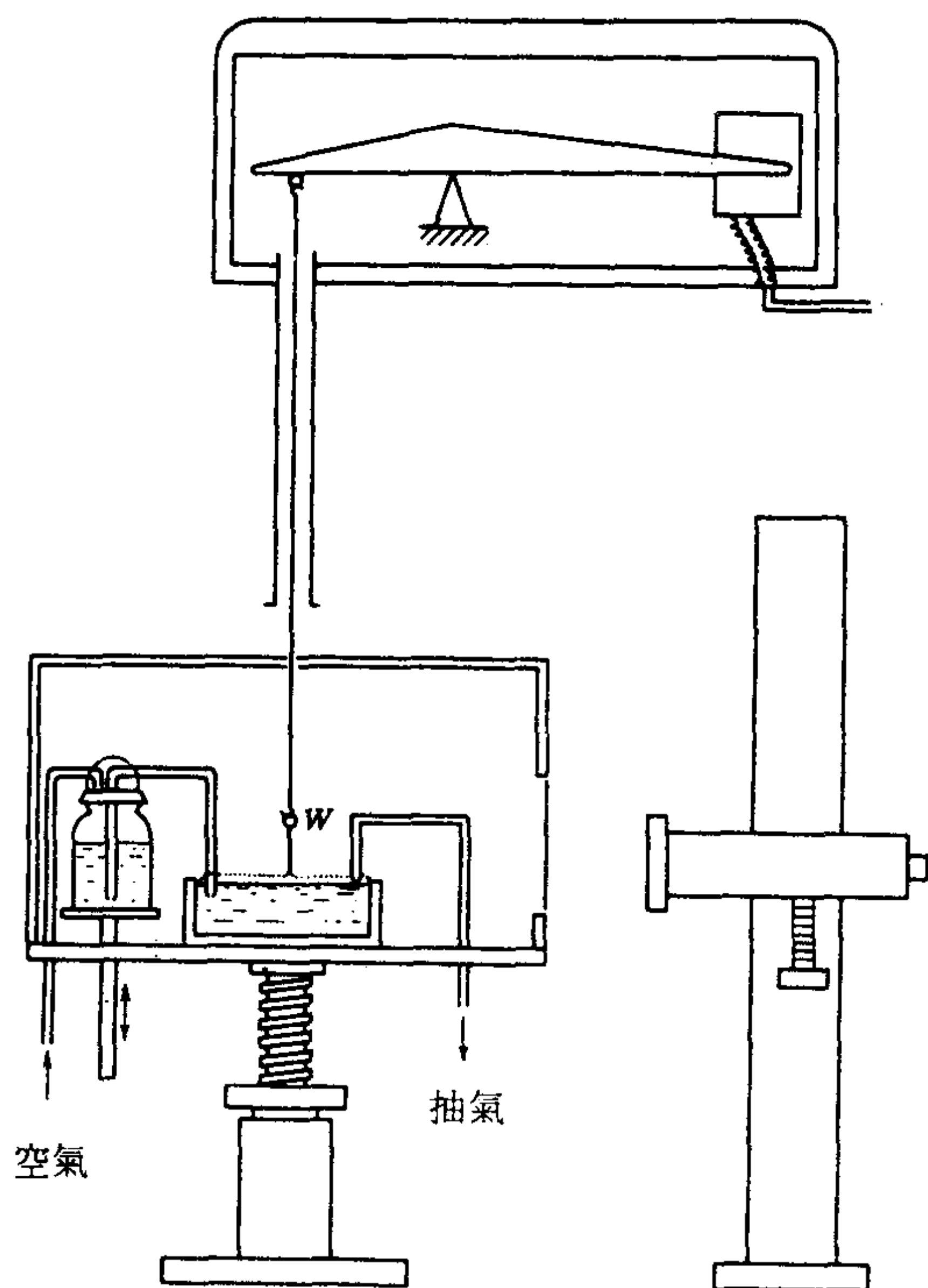


圖 2-16 測量界面張力的時間關係之裝置（取自文獻40）。空氣與抽氣接管可幫助達到所需的表面清潔程度。W表示威氏薄片，從具有記錄器輸出的卡恩電動天平懸垂而下。

其中 ΔW 為薄片與液體接觸時的重量（亦即作用力）變化， p 為薄片周長。如果接觸角不為零，也可在實驗中同時測量(40)。將 2-13 式積分（記住 R_2 無限大，因此右邊第二項為零）得到

$$\left(\frac{h}{a}\right)^2 = 1 - \sin\theta \quad (2-31)$$

其中的 h ，如圖 2-17 所示，是凹面頂端超出水平液面的高度。如果只對液體表面張力有興趣，則接觸角最好為零；將表面稍微磨粗糙可能會有幫助，見文獻 41。

另一個應用的例子是 Neumann 與 Tannen (40) 用此方法觀察硫酸十二

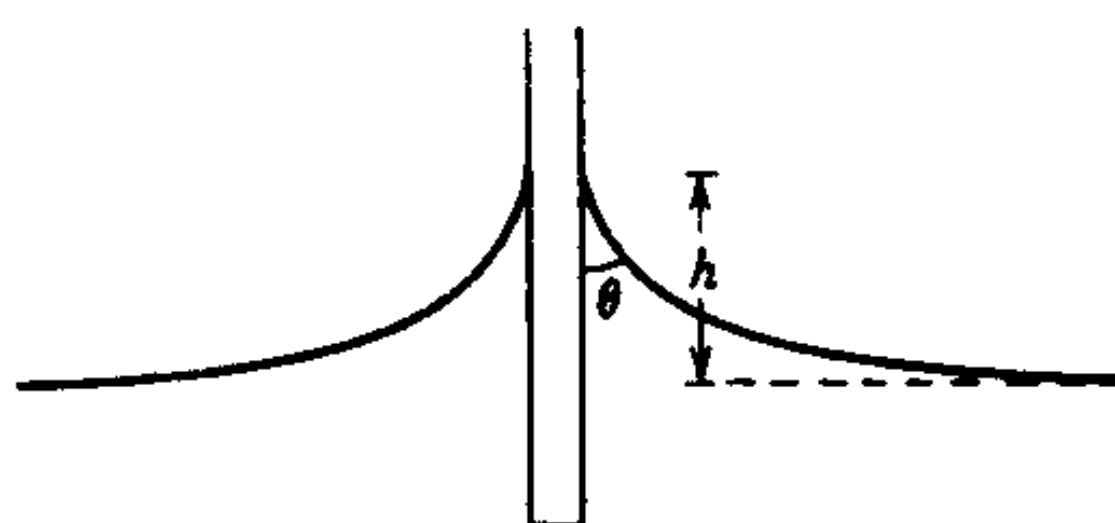


圖 2-17

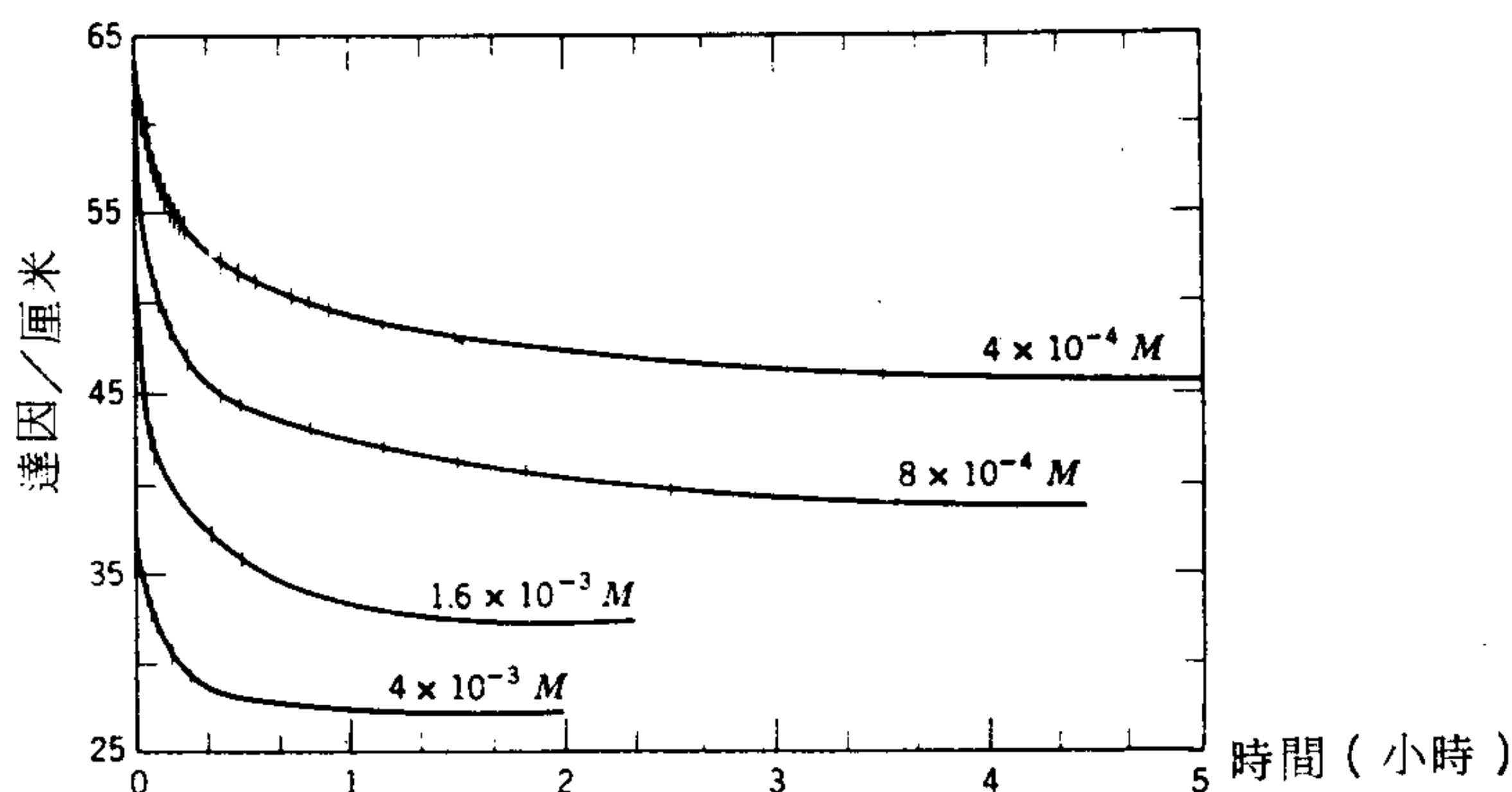


圖 2-18 不同濃度硫酸十二酯鈉鹽水溶液隨時間之變化（取自文獻42）。稍後以高純度物質所得實驗數據見文獻42。

酯鈉鹽水溶液表面張力對時間的變化。其結果示於圖 2-18，由圖可以看出一緩慢但是可觀的變化。

前面步驟的一種改良是將薄片懸住，令一部分浸入液體中，從乾重與浸入重決定彎月面重量。這種方法在研究表面吸附或單層上，特別有用，因為此時要測量表面張力的變化。對這方面應用，Gaines 有詳細的討論(43)。

9. 根據靜態液滴或氣泡形狀的方法

小的液滴或氣泡易呈球形，因為表面力與面積有關。面積隨線性大小的平方而減少。而重力效應造成的變形與體積有關，體積却隨線性大小的立方減小。同理，一滴液體在等密度的另一液體中也是球形。不過

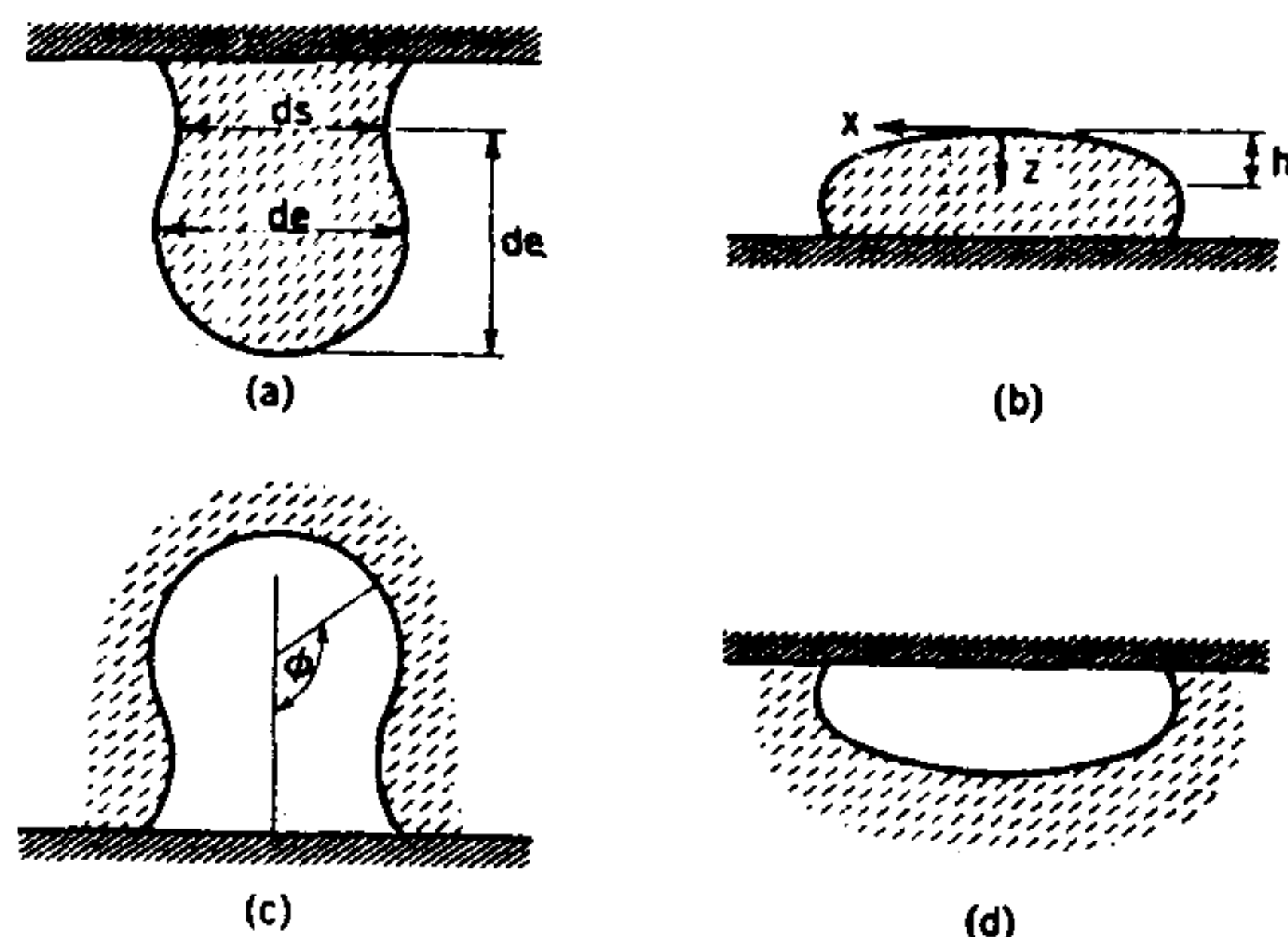


圖 2-19 固著與懸掛的液滴和氣泡形狀：(a)懸滴，(b)固著滴，(c)懸泡，(d)固著泡。

重力與表面張力效果相當時，原則上測量液滴或氣泡的形狀即可決定表面張力。合乎 2-19 式的各種情況示於圖 2-19。

一般步驟是在沒有擾動的情況下形成液滴或氣泡，然後對其大小作某種測量，例如透過攝影。準確度通常可達千分之幾。這種方法很適合觀察表面張力的長時間變化。

A. 懸滴法

懸掛在管尖的液滴（或附着的氣泡）變大時會拉長，因為與頂點曲率產生的壓力相比，液壓變化 ΔP 終於變得可觀。和在彎月面的情形一樣，2-12 式可以改寫成 2-20 式，而在目前的例子，無次元參數 β 為負值。 β 通常不易直接測量，但是這個決定形狀的變數與其他比較容易測量的變數有關。

就懸滴而言，Andreas 等人(44)認為最容易測量的有關形狀的量是 $S = d_s/d_e$ 。如圖 2-19 所示， d_e 是相當於赤道區的直徑， d_s 是距離液滴底部 d_e 處的直徑。藉定義 $H = -\beta (d_e/b)^2$ ，2-20 式中難以測量的體積參數 b 可與 β 合併。所以

$$\gamma = \frac{-\Delta \rho g b^2}{\beta} = \frac{-\Delta \rho g d_e^2}{\beta (d_e/b)^2} = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H} \quad (2-32)$$

然後與形狀有關的 H 量和實驗可測，也與形狀有關的 S 量之間的關係可由水的懸滴實驗決定。Niederhauser 與 Bartell (45) 曾得到一組相當準確的 $1/H$ 對 S 值關係——同時參考文獻 26 與 46。這些是用 Bashforth 和 Adams 的表(9)並根據基本的 2-20 式，作數值積分法而得到。補充 Bashforth 和 Adams 式的一些表已有計算出來， $\beta = -0.45$

表 2-6

 $\beta = -0.45$ ，2-20 式之解

ϕ	x/b	z/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	2.673373
1.690226	0.841424	2.772393

表 2-7

以懸滴法計算界面張力 $1/H$ 對 S 函數的數值表 (可作線性內插)

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	7.09837	7.03966	6.98161	6.92421	6.86746	6.81135	6.75586	6.70099	6.64672	6.59306
0.31	6.53998	6.48748	6.43556	6.38421	6.33341	6.28317	6.23347	6.18431	6.13567	6.08756
0.32	6.03997	5.99288	5.94629	5.90019	5.85459	5.80946	5.76481	5.72063	5.67690	5.63364
0.33	5.59082	5.54845	5.50651	5.46501	5.42393	5.38327	5.34303	5.30320	5.26377	5.22474
0.34	5.18611	5.14786	5.11000	5.07252	5.03542	4.99868	4.96231	4.92629	4.89061	4.85527
0.35	4.82029	4.78564	4.75134	4.71737	4.68374	4.65043	4.61745	4.58479	4.55245	4.52042
0.36	4.48870	4.45729	4.42617	4.39536	4.36484	4.33461	4.30467	4.27501	4.24564	4.21654
0.37	4.18771	4.15916	4.13087	4.10285	4.07509	4.04759	4.02034	3.99334	3.96660	3.94010
0.38	3.91384	3.88786	3.86212	3.83661	3.81133	3.78627	3.76143	3.73682	3.71242	3.68824
0.39	3.66427	3.64051	3.61696	3.59362	3.57047	3.54752	3.52478	3.50223	3.47987	3.45770
0.40	3.43572	3.41393	3.39232	3.37089	3.34965	3.32858	3.30769	3.28698	3.26643	3.24606
0.41	3.22582	3.20576	3.18587	3.16614	3.14657	3.12717	3.10794	3.08886	3.06994	3.05118
0.42	3.03258	3.01413	2.99583	2.97769	2.95969	2.94184	2.92415	2.90659	2.88918	2.87192
0.43	2.85479	2.83781	2.82097	2.80426	2.78769	2.77125	2.75496	2.73880	2.72277	2.70687
0.44	2.69110	2.67545	2.65992	2.64452	2.62924	2.61408	2.59904	2.58412	2.56932	2.55463
0.45	2.54005	2.52559	2.51124	2.49700	2.48287	2.46885	2.45494	2.44114	2.42743	2.41384
0.46	2.40034	2.38695	2.37366	2.36047	2.34738	2.33439	2.32150	2.30870	2.29600	2.28339
0.47	2.27088	2.25846	2.24613	2.23390	2.22176	2.20970	2.19773	2.18586	2.17407	2.16236
0.48	2.15074	2.13921	2.12776	2.11640	2.10511	2.09391	2.08279	2.07175	2.06079	2.04991
0.49	2.03910	2.02838	2.01773	2.00715	1.99666	1.98623	1.97588	1.96561	1.95540	1.94527
0.50	1.93521	1.92522	1.91530	1.90545	1.89567	1.88596	1.87632	1.86674	1.85723	1.84778
0.51	1.83840	1.82909	1.81984	1.81065	1.80153	1.79247	1.78347	1.77453	1.76565	1.75683
0.52	1.74808	1.73938	1.73074	1.72216	1.71364	1.70517	1.69676	1.68841	1.68012	1.67188
0.53	1.66369	1.65556	1.64748	1.63946	1.63149	1.62357	1.61571	1.60790	1.60014	1.59242
0.54	1.58477	1.57716	1.56960	1.56209	1.55462	1.54721	1.53985	1.53253	1.52526	1.51804
0.55	1.51086	1.50373	1.49665	1.48961	1.48262	1.47567	1.46876	1.46190	1.45509	1.44831
0.56	1.44158	1.43489	1.42825	1.42164	1.41508	1.40856	1.40208	1.39564	1.38924	1.38288
0.57	1.37656	1.37028	1.36404	1.35784	1.35168	1.34555	1.33946	1.33341	1.32740	1.32142
0.58	1.31549	1.30958	1.30372	1.29788	1.29209	1.28633	1.28060	1.27491	1.26926	1.26364
0.59	1.25805	1.25250	1.24698	1.24149	1.23603	1.23061	1.22522	1.21987	1.21454	1.20925
0.60	1.20399	1.19875	1.19356	1.18839	1.18325	1.17814	1.17306	1.16801	1.16300	1.15801
0.61	1.15305	1.14812	1.14322	1.13834	1.13350	1.12868	1.13389	1.11913	1.11440	1.10969
0.62	1.10501	1.10036	1.09574	1.09114	1.08656	1.08202	1.07750	1.07300	1.06853	1.06409
0.63	1.05967	1.05528	1.05091	1.04657	1.04225	1.03796	1.03368	1.02944	1.20522	1.02102
0.64	1.01684	1.01269	1.00856	1.00446	1.00037	0.99631	0.99227	0.98826	0.98427	0.98029
0.65	0.97635	0.97242	0.96851	0.96463	0.96077	0.95692	0.95310	0.94930	0.94552	0.94176
0.66	0.93803	0.93431	0.93061	0.92693	0.92327	0.91964	0.91602	0.91242	0.90884	0.90528
0.67	0.90174	89822	89471	89122	88775	88430	88087	87746	87407	87069
0.68	86733	86399	86067	85736	85407	85080	84755	84431	84110	83790
0.69	83471	83154	82839	82525	82213	81903	81594	81287	80981	80677
0.70	80375	80074	79774	79477	79180	78886	78593	78301	78011	77722
0.71	77434	77148	76864	76581	76299	76019	75740	75463	75187	74912
0.72	74639	74367	74097	73828	73560	73293	73028	72764	72502	72241

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.73	71981	71722	71465	71208	70954	70700	70448	70196	69946	69698
0.74	69450	69204	68959	68715	68472	68230	67990	67751	67513	67276
0.75	67040	66805	66571	66338	66107	65876	65647	65419	65192	64966
0.76	64741	64518	64295	64073	63852	63632	63414	63196	62980	62764
0.77	62550	62336	62123	61912	61701	61491	61282	61075	60868	60662
0.78	60458	60254	60051	59849	59648	59447	59248	59050	58852	58656
0.79	58460	58265	58071	57878	57686	57494	57304	57114	56926	56738
0.80	56551	56364	56179	55994	55811	55628	55446	55264	55084	54904
0.81	54725	54547	54370	54193	54017	53842	53668	53494	53322	53150
0.82	52978	52808	52638	52469	52300	52133	51966	51800	51634	51470
0.83	51306	51142	50980	50818	50656	50496	50336	50176	50018	49860
0.84	49702	49546	49390	49234	49080	48926	48772	48620	48468	48316
0.85	48165	48015	47865	47716	47568	47420	47272	47126	46980	46834
0.86	46690	46545	46401	46258	46116	45974	45832	45691	45551	45411
0.87	45272	45134	44996	44858	44721	44585	44449	44313	44178	44044
0.88	43910	43777	43644	43512	43380	43249	43118	42988	42858	42729
0.89	42600	42472	42344	42216	42089	41963	41837	41711	41586	41462
0.90	41338	41214	41091	40968	40846	40724	40602	40481	40361	40241
0.91	40121	40001	39882	39764	39646	39528	39411	39294	39178	39062
0.92	38946	38831	38716	38602	38488	38374	38260	38147	38035	37922
0.93	37810	37699	37588	37477	37367	37256	37147	37037	36928	36819
0.94	36711	36603	36495	36387	36280	36173	36067	35960	35854	35749
0.95	35643	35538	35433	35328	35224	35120	35016	34913	34809	34706
0.96	34604	34501	34398	34296	34195	34093	33991	33890	33789	33688
0.97	33587	33487	33386	33286	33186	33086	32986	32887	32787	32688
0.98	32588	32489	32390	32290	32191	32092	31992	31893	31793	31694
0.99	31594	31494	31394	31294	31194	31093	30992	30891	30790	30688
1.00	30586	30483	30379							

的結果列於表 2 - 6。 $1/H$ 對 $S = ds/de$ 的函數在表 2 - 7。作者指出，爲了實用的緣故，管尖的大小要使 r/a 約爲 0.5 或更小。表 2 - 7 還包括 Stauffer (47) 所發表的 0.3 至 0.67 的 S 值。

Andreas 等人曾測量硬脂酸鈉溶液表面張力對時間的變化，圖 2 - 20 是某一溶液老化時，液滴形狀變化的標準程序。和圖 2 - 18 的硫酸十二酯鈉鹽溶液一樣，表面張力改變相當大。

懸滴法應用非常廣泛，只須少量液體，而且可應用在高溫或高活性物質等實驗上較困難的測量。若有好的光學裝置，它可準確到千分之幾。

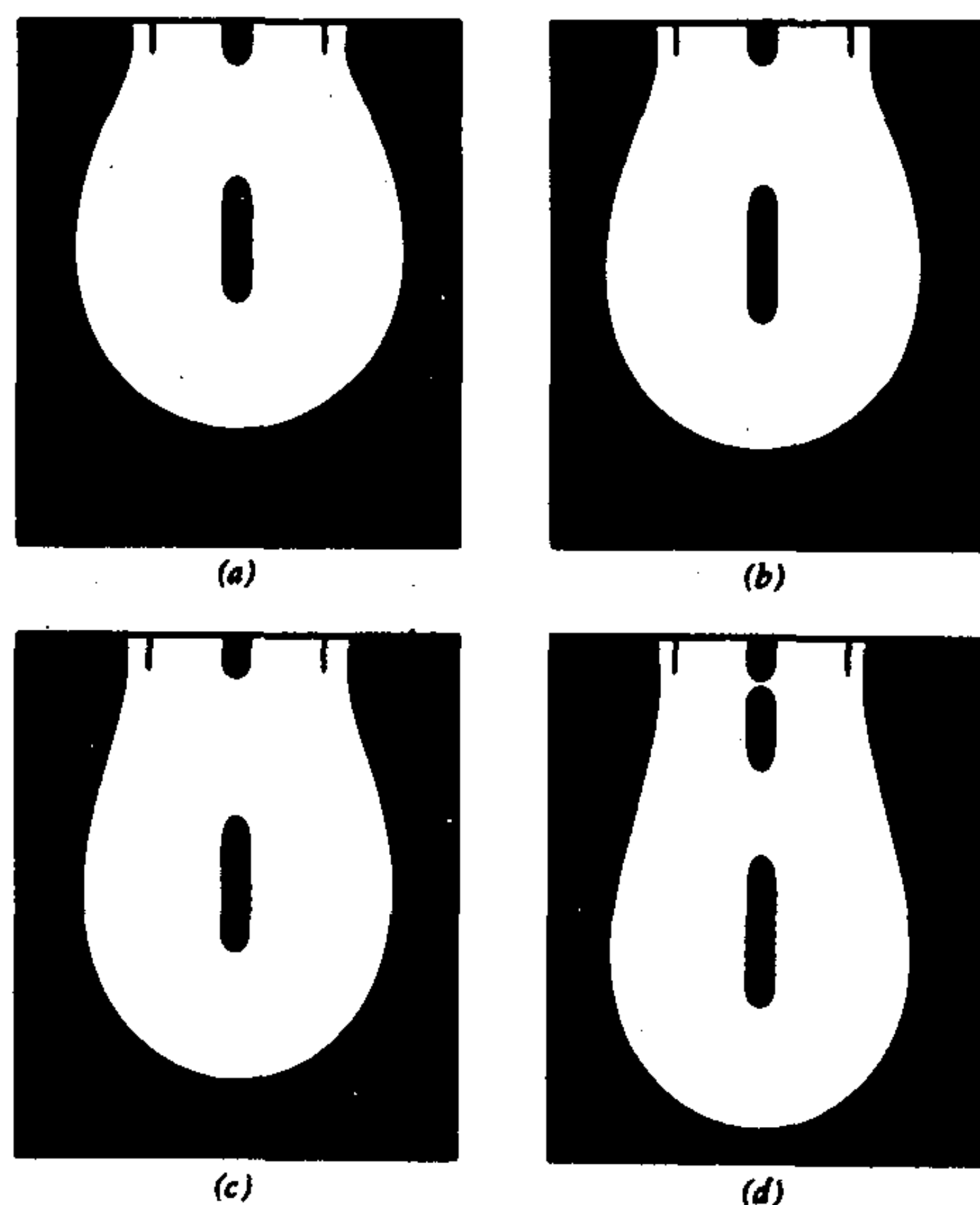


圖 2-20 硬脂酸鈉溶液懸滴形狀對時間的函數 (44)。(a)時間 = 10 秒, $\gamma = 71.9$; (b)時間 = 60 秒, $\gamma = 58.2$; (c)時間 = 120 秒, $\gamma = 54.4$; (d)時間 = 1800 秒, $\gamma = 39.2$ 。

B. 固著液滴或氣泡法 (*Sessile Drop or Bubble Method*)

如圖 2-19 所示,固著液滴與氣泡的情形是對稱的,但前者在表面張力測量上應用較為普遍。現在即根據它來討論。Porter (48)曾使用 Bashforth 與 Adams 的表(9)計算 $h^2/2r^2$ 與 $a^2/2r^2$ 的差 Δ , 其中 r 為赤道處半徑而 h 代表頂點至赤道面距離 (圖 2-19 b), Δ 隨 h/r 的變化符合一個實驗式:

$$\Delta = 0.3047 \left(\frac{h^3}{r^3} \right) \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \quad (2-33)$$

Wheeler 與合作者曾提供一些實驗細節和進一步的討論(49)。這種方法據稱能準確到 0.2%。

使用 2-33 式的確需要相當大的液滴,而且無法自行檢驗不規則滴

形的可能性，例如潤濕不規則所造成滴形不符合旋轉軌跡。Smolders 與 Duyvis (50) 則提出另一個方法。由 2-21 式 β 的定義可得到

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g b^2}{\beta} \quad (2-34)$$

b 雖然很難測定，Bashforth 與 Adams 的表(9)列有 (x_e/b) 為 β 的函數，其中 x_e 為赤道處的半徑（圖 2-19），所以 2-34 式可寫成

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g x_e^2}{[f(\beta)]^2}, \quad \frac{x_e}{b} = f(\beta) \quad (2-35)$$

因為 x_e 可以精確測定，問題就簡化成 β 的測定。這可從比較實際滴形與表中所得各種 β 值的滴形而決定。既知 β 值， $f(\beta)$ 就可由同一表內讀出。 γ 則可由 2-35 式計算。準確度據稱可達 0.1%。

一個應用的例子是 Nutting 與 Long (51) 用它來觀察月桂酸鈉溶液表面張力對時間的變化。這個方法在測定融熔金屬的表面張力方面甚為有用（52-54）；它也被用在測定水銀——電解質溶液的界面張力(55)。

液滴或氣泡很大的情形較容易，因為只需考慮一個曲率半徑（作圖平面上的一個）。2-12 式即變成

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

或

$$\frac{2y}{a^2} = \frac{p dp/dy}{(1+p^2)^{3/2}} \quad (2-36)$$

其中 $p = dy/dx$ 。積分得到

$$\frac{y^2}{a^2} = \frac{-1}{(1+p^2)^{1/2}} + \text{常數} \quad (2-37)$$

由於 h 為頂點到赤道面之距離，在 $y = h$ 時， $p = \infty$ ，2-37 式變成

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

還有， $y = 0$ 時， $p = 0$ ，從而得到 $h^2/a^2 = 1$ 或 $h = a$

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g h^2}{2} \quad (2-38)$$

這個結果非常簡單，並且與接觸角無關，因為它只牽涉到赤道面與頂點之間的組態。

C. 變形的界面

到目前為止的討論都是有關均勻重力場中的界面。有幾種與此不同的情形，其中有的在測量非常小的液體——液體界面張力時很有用。試考慮一滴A液體懸浮在B液體中的例子。如果A的密度小於B的密度，則旋轉整個液體時，A液滴會向中心移動，如圖2-21所示，形成跨騎旋轉軸的液滴。增加轉速時，A液滴即拉長，因為離心力逐漸可抗拒趨向最小界面積的界面張力。簡而言之，A液滴由球狀變成長橢圓狀。旋轉速度夠高時，液滴近似一條拉長的圓柱。

一般分析雖不難，但是很複雜；不過對長得實際像圓柱的液滴却不難處理。考慮體積為V的一截長柱（圖2-21 b）。單位體積的離心力為 $\omega^2 r \Delta \rho$ ， ω 為旋轉速度， $\Delta \rho$ 為密度差。距旋轉軸 r 的地方之位能為 $\omega^2 r^2 \Delta \rho / 2$ ，長度 ℓ 的圓柱總位能為 $\ell \int_0^{r_0} (\omega^2 r^2 \Delta \rho / 2) 2\pi r dr = \pi \omega^2 \Delta \rho r_0^4 \ell / 4$ 。界面自由能為 $2\pi r_0 \ell \gamma$ 。總能量即為

$$E = \frac{\pi \omega^2 \Delta \rho r_0^4 \ell}{4} + 2\pi r_0 \ell \gamma = \frac{\omega^2 \Delta \rho r_0^2 V}{4} + \frac{2V\gamma}{r_0}$$

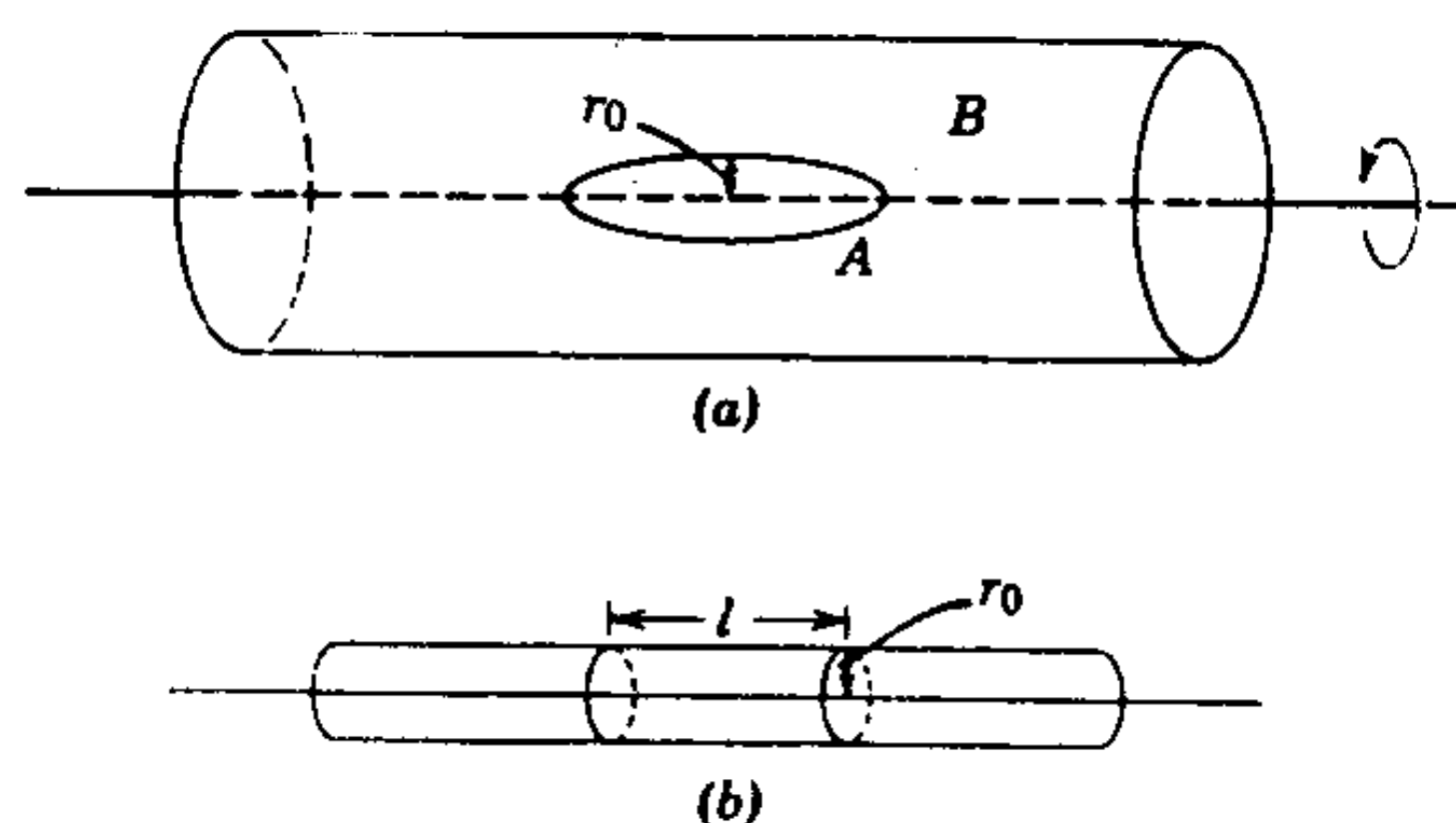


圖 2-21

因爲 $V = \pi r_0^2 \ell$ 。令 $dE/dr_0 = 0$ ，即得到

$$\gamma = \frac{\omega^2 \Delta \rho r_0^3}{4} \quad (2-39)$$

2-39 式又被稱爲 Vonnegut's 方程式(56)。

Princen 與合作者曾研究旋轉滴的情形(57)，（見文獻 58 與 59），也

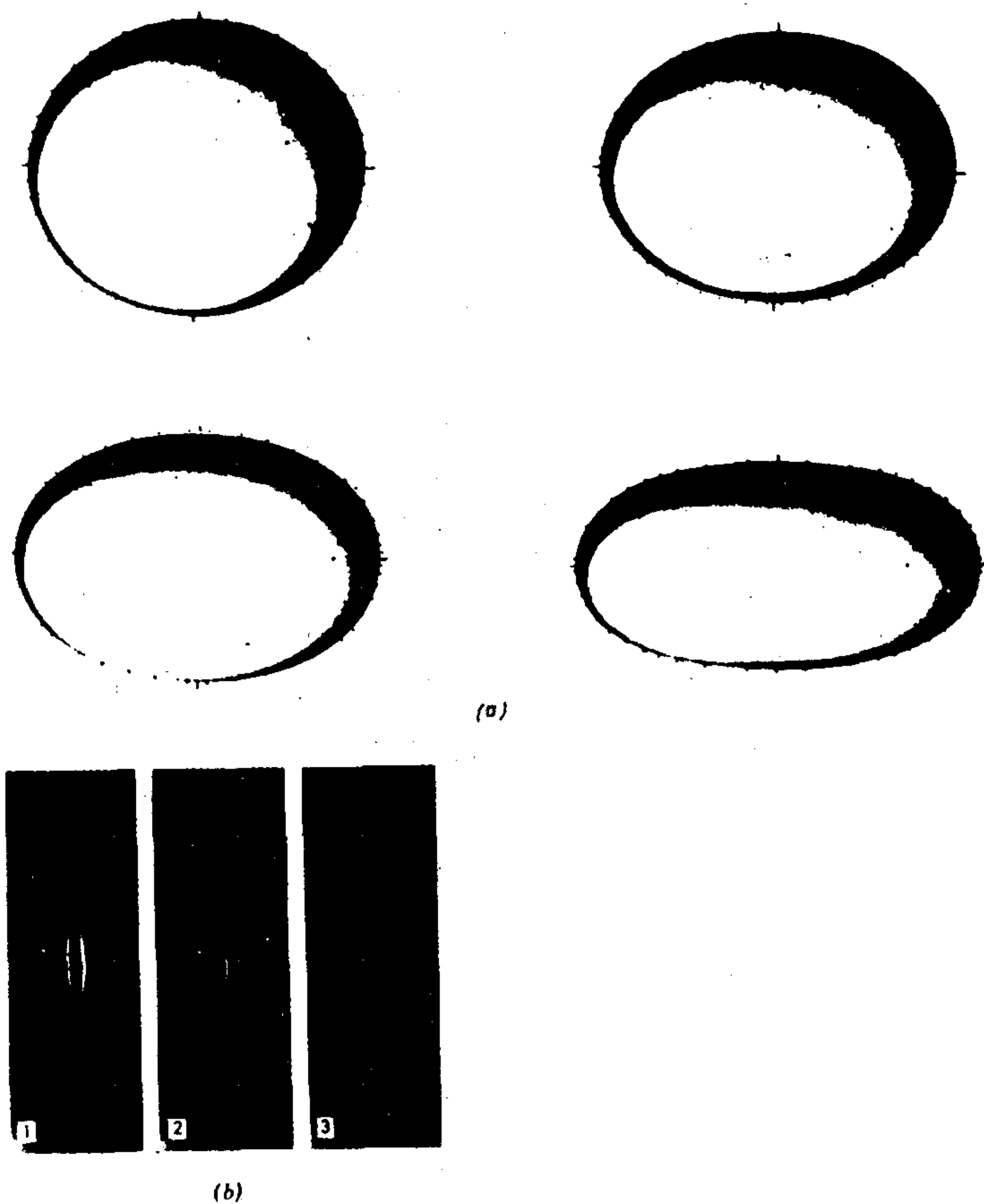


圖 2-22 一種液體在另一種液體中的變形。(a)懸浮在有密度梯度的另一種液體中之液滴(62)。(b)在直流電場下，矽氧油在蓖麻油中的變形（最後導致爆裂）(64)。

研究過旋轉的垂直管中彎月面的形狀(60)。Wade 與合作者應用旋轉滴法(圖 2 - 21)研究界面張力極低的系統(61)； 0.001 達因／厘米(或毫牛頓／米)左右的值可以輕易而準確地測量。

Lucassen 敘述過另一個方法，是測量在有小幅密度梯度 (gradient) 的液體中懸浮的液滴形狀變化。圖 2 - 22a 顯示一些標準的形狀。外圍的點是計算出來的對應圖形。在 10^{-4} 達因／厘米(或毫牛頓／米)範圍的界面張力也可以測量。

液滴在剪場 (shear field) 中會變形 (見文獻 63)，在電場中也會變形(64)，如圖 2 - 22 b 所示。最後這一效應在 1871 年，Kelvin 公爵曾注意到(65)。反過來沒有重力，離心力或其他力場下的系統情形具有很有趣而且可能很重要的應用。沒有這些力場時，一個液滴應該呈完美的球形。特別是融熔的金屬液滴也應如此。則凝固時，應該可以得到球軸承般品質的圓球。這個構想正由美國太空計劃測試之中。

10 表面張力的動態測量法

毛細上升、Wilhemmy 薄片、懸滴、固著滴或氣泡等方法基本上是平衡狀態的方法，因為牽涉的表面是靜止的。前面也已看到，這些方法可用來研究出現緩慢表面張力變化的一些溶液。不過對瞬間的表面老化和緩解 (relaxation) 效應的研究也是很重要的，這些研究就需要動態方式。前面各種斷離法中，表面在臨界點發生延伸時是動態的，但是要定義表面的正確壽命則很困難。以下討論的方法則可以做到。

A. 流動法

從非圓形小孔噴出的液流是處於機械不穩定狀態，這不僅是對 2-3 節所討論最終會破碎成小液滴而言，也是對剛從非圓形截面的小孔射出的液流而言。液流將會產生振盪，因為液體的動量可帶動它達到所要的圓形截面。這情形在圖 2 - 23 有所說明。

此方法的數學分析先由 Rayleigh 公爵在 1879 年發展出來，Bohr

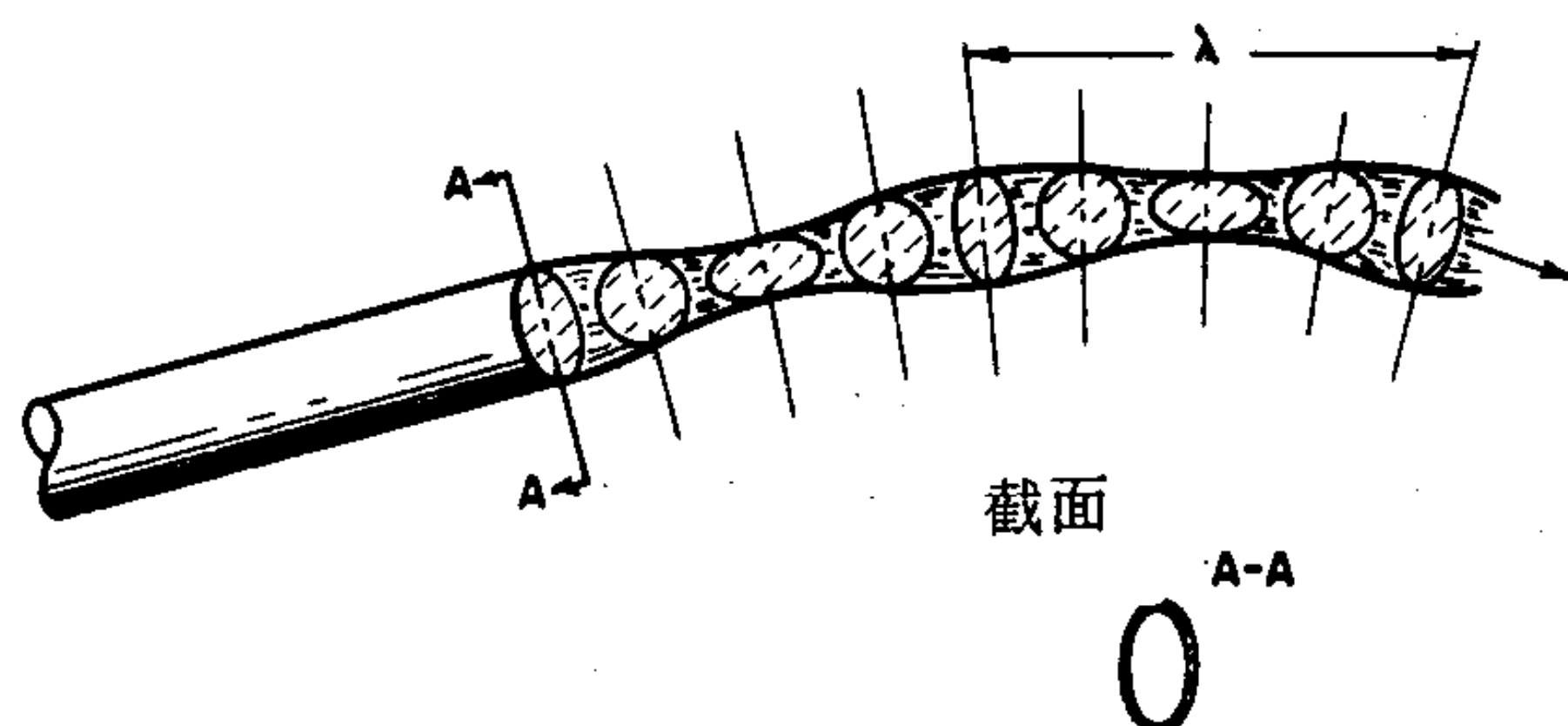


圖 2-23 橢圓液流的振盪

所作的更精確分析，後來曾由 Sutherland 評論過(66)，他寫出以下公式：

$$\gamma_{app} = \frac{4\rho v^2 (1 + 37b^2/24r^2)}{6r\lambda^2 (1 + 5\pi^2 r^2/3\lambda^2)} \quad (2-40)$$

其中 ρ 為液體密度， v 為流體速度， λ 為波長， r 為最大與最小半口徑的和， b 是它們的差。需要的液流大小由光學方法決定，普通一個典型實驗要用大小 0.03 厘米，速度大約 1 厘米³/秒的液流，產生的 λ 值在 0.5 厘米左右。初步的近似假設是某一節點的表面壽命就等於離噴嘴的距離除以液流的線速度，在以上的例子應該是每波長大約 1 毫秒。

例如最近的一項研究測定出水的表面張力在 0.6 毫秒的時間內緩解到其平衡值(67)。

振盪液流法在研究表面活性劑溶液方面很有用。圖 2-24 顯示噴出的液流在起初瞬間內常可觀察到仍具有純水的表面張力。達到平衡值之所以緩慢，可能部分是因為表面活性劑擴散到表面需要時間，部分則因為在界面的化學速率作用。對庚酸的類似研究可參考文獻 68，一些異常的效應可參考文獻 69。

對於不到 5 毫秒的時間必須作一修正以顧及一項事實，那就是液體在噴嘴內的表面速度為零，從噴嘴出來之後要經過幾個波長才能增加到液流的速度。修正因數有表格可供參考 (70, 71)；另外請參閱文獻 72。

振盪液流法不適合研究液體——空氣的界面，這種界面的壽命在十

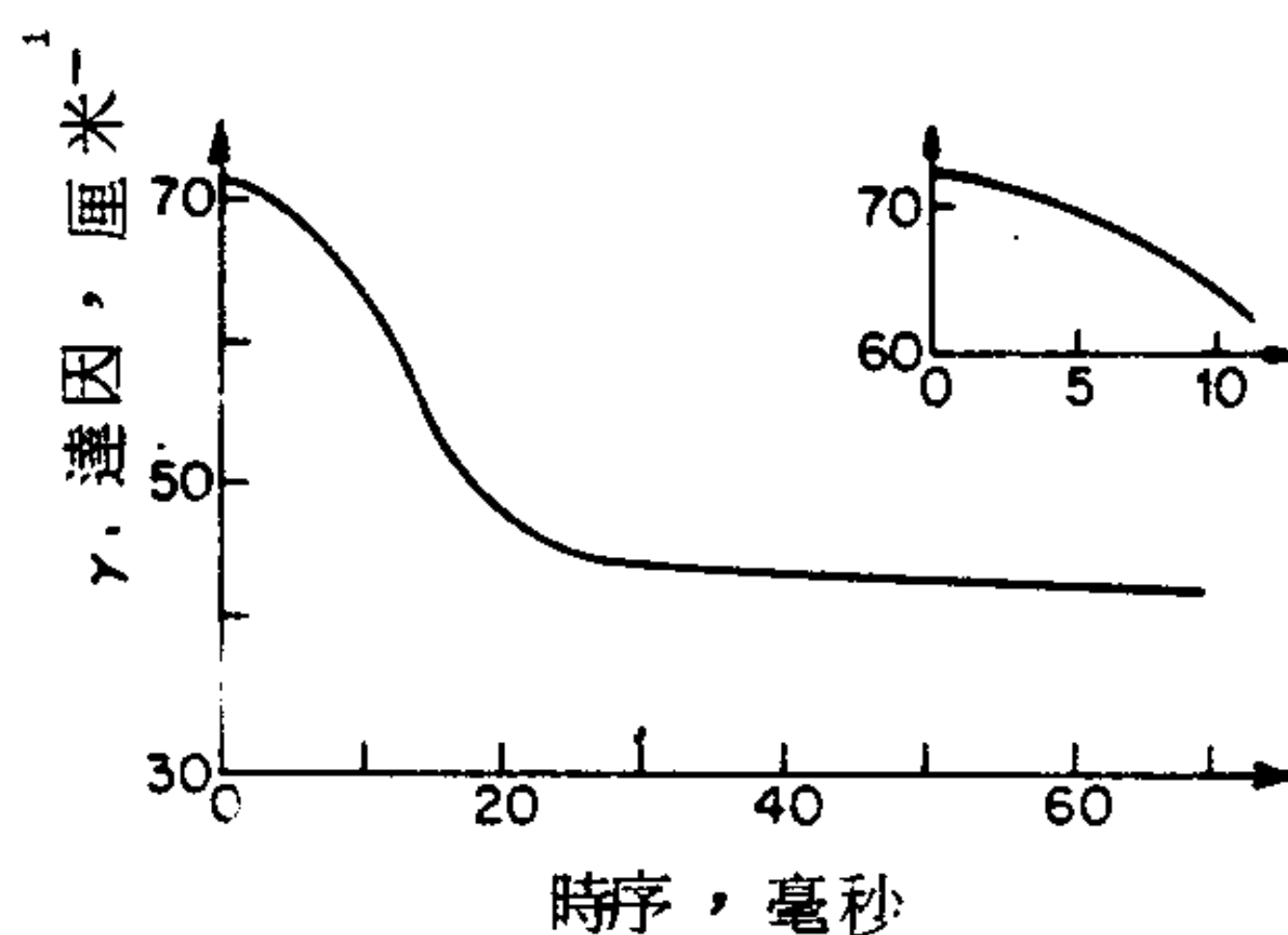


圖 2-24 0.05 克 / 100 厘米³ 的雙 (2 - 乙戊基) 磺丁二酸鈉 (Sodium di-(2 - ethyl hexyl sulfosuccinate)) 溶液用不同種類噴嘴測定的表面張力對壽命函數 (72)

分之幾秒的範圍，另有一個方法是根據落下液柱形狀與表面張力之間的關係。因為液壓乃至線速度隨離開噴嘴的距離變大而增加，而液柱的截面積也因物質平衡的要求而對應地減小。表面張力的效應是反抗這種截面積的收縮。這個方法是由 Addison 與 Elliot (73) 發展出來。最近 Garner 與 Mina 曾有過討論 (74)。

B. 毛細波 (Capillary Wave)

在一潭很深液體的表面，漣漪的波長與表面張力有關。根據 Kelvin 公爵的一個公式 (65)，

$$v^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi r}{\rho\lambda} \quad (2-41)$$

$$\gamma = \frac{\lambda^3 \rho}{2\pi \tau^2} - \frac{g\lambda^2 \rho}{4\pi^2}$$

其中 v 為傳播速度， λ 為波長， τ 為漣漪的周期。對水而言， $\lambda = 1.7$ 厘米的最小速率約為 0.5 哩 / 小時； $\lambda = 0.1$ 厘米時，速度應為 1.5 哩 / 小時，而 $\lambda = 10^5$ 厘米時，應為 89 哩 / 小時。

實驗上，波動是從其駐波測量。這種情形下可能會被認為是靜態的方法。但是在表面附近的各個液態分子都在進行近於圓形的運動，表面不斷地擴張和收縮。結果即使是純液體也會發生阻尼 (damping) 現象

，溶液或是薄膜覆蓋的表面更有這種現象。這種表面在瞬間擴張或收縮時，會有相當大的局部表面張力變化，表面層之間也有物質輸送現象發生。Lucassen 與 Hansen (75)曾對最近的一些進展作過評論，較詳盡的討論須等到第三章，此處可以提到的一點是阻尼係數的分散（即對頻率的變化）可用來研究表面的緩解過程。

11.不同方法得到的表面張力值

對於純液體，不論使用何種測量方法，得到的表面張力應該而且也的確是相同的，只是有時對複雜現象的數學處理困難也許會導致明顯的差別。但是對於溶液，動態方法，包括斷離法常產生較高的結果。

Paddy 與 Russell曾詳細討論過這一點(76)。能稍微混合的液體之間界面張力也可能有這種情形。

表 2 - 8 選列了許多表面張力數據，目的是提供解習題所需的數據，同時也是常被研究的界面張力之參考表。此外也包括一些罕見物質或狀態的幾種數值（例如融熔金屬）以便瞭解此種性質的範圍和文獻涵蓋程度。雖然這些數值都有經過選擇，却不代表精選出來的最佳值。最後，表內提到的參考文獻許多都包括其他溫度下或是與表內同類液體的表面張力數據。

12.習題

1. 從“表面張力”觀點推導 2 - 4 式。建議：考慮球形是由兩半合成，沿接合處的表面張力恰好平衡要將兩半分開的力量 ΔP 。
2. 圖 2 - 25 內的各種圖樣代表不同設計與安排的毛細管。各圖中的毛細管部分直徑相同，除非有註明，所有毛細管都由玻璃製成。最左圖顯示水的平衡上升高度。試在各圖中畫出以下情形的彎月面位置：(a)水在清潔乾燥管內上升達到的高度，(b)水被吸到毛細管頂端然後退到的高度。可假設毛細管內的彎月面為球形。

表 2-8 表力張力值

液 體	溫度, °C	γ 達因/厘米, 毫牛頓/米	液 體	溫度 °C	γ 達因/厘米 毫牛頓/米
液體 - 氣體界面					
水	20	72.88			
	25	72.14			
	30	71.40			
有機化合物					
二碘甲烷 ^b	20	67.00	乙酸丁酯 ^b	20	25.09
碘 ^d	20	54.7	壬烷 ^a	20	22.85
二甲亞碲 ^d	20	43.54	甲醇 ^a	20	22.50
碳酸丙烯酯 ^e	20	41.1	乙醇 ^a	20	22.39
二甲基苯胺 ^f	20	36.56		30	21.55
硝基甲烷 ^g	20	32.66	辛烷 ^a	20	21.62
苯 ^a	20	28.88	庚烷 ^a	20	20.14
	30	27.56	乙醚 ^a	25	20.14
甲苯 ^a	20	28.52	十六氟甲基環己烷 ^a	20	15.70
氯仿 ^a	25	26.67	十六氟庚烷 ^a	20	13.19
丙酸 ^a	20	26.69	硫化氫 ⁱ	20	12.3
丁酸 ^a	20	26.51	十二氟戊烷 ^a	20	9.89
四氯化碳 ^a	25	26.43			
低沸點物質					
‘He’ ^j	1°K	0.365	C ₂ H ₆ ^m	180.6°K	16.63
H ₂ ^k	20°K	2.01	Xe ⁿ	163°K	18.6
D ₂ ^k	20°K	3.54	N ₂ O ⁿ	182.5°K	24.26
N ₂ ^l	75°K	9.41	Cl ₂ ^a	-30	25.56
Ar ^l	90°K	11.86	NOCl ^a	-10	13.71
CH ₄ ^a	110°K	13.71	Br ₂ ^o	20	31.9
F ₂ ^a	85°K	14.84			
O ₂ ^a	77°K	16.48			
金屬					
Hg ^p	20	486.5	Ag ^q	1100	878.5
	25	485.5	Cu ^q	mp	1300
	30	484.5	Ti ^u	1680	1588
Na ^p	130	198	Pt ^q	mp	1800
Ba ^q	720	226	Fe ^q	mp	1880
Sn ^r	332	543.8			

表 2-8 表力張力 (續)

鹽					
NaCl ^v	1073	115	NaNO ₃ ^x	308	116.6
KClO ₃ ^w	368	81	K ₂ Cr ₂ O ₇ ^w	397	129
KNCs ^w	175	101.5	Ba(NO ₃) ₂ ^x	595	134.8

液體 - 液體界面

液體 1 : 水					
正丁醇 ^y	20	1.8	硝基苯 ^y	20	25.2
乙酸乙酯 ^y	20	6.8	苯 ^z	20	35.0
庚酸 ^z	20	7.0	四氯化碳 ^z	20	45.0
苯甲醛 ^x	20	15.5	正庚烷 ^z	20	50.2

液體 1 : 水銀					
水 ^{aa}	20	415	正庚烷 ^z	20	378
	25	416	苯 ^{aa}	20	357
乙醇 ^z	20	389			
正己烷 ^z	20	378			

液體 1 : 氟化碳聚合體

苯 ^{bb}	25	7.8	水 ^{bb}	25	57
-----------------	----	-----	-----------------	----	----

^a J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 841 (1972). W. V.Kayser, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 622 (1976). 文獻中所提水的值較高^b R. Grzeskowiak, G. H. Jeffery, and A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4728.^c J. E. Fredrickson, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 506 (1974).^d H. L. Clever and C. C. Snead, *J. Phys. Chem.*, **67**, 918 (1963).^e M. K. Bennett, N. L. Jarvis, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 328 (1962).^f Ref. 15.^g C. C. Snead and H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 393 (1962).^h J. B. Griffin and H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 390 (1960).ⁱ C. S. Herrick and G. L. Gaines, Jr., *J. Phys. Chem.*, **77**, 2703 (1973).^j K. R. Atkins and Y. Narahara, *Phys. Rev.*, **138**, A437 (1965).^k V. N. Grigor'ev and N. S. Rudenko, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.*, **47**, 92 (1964) (through *Chem. Abstr.*, **61**, 12669^c (1964)).^l D. Stansfield, *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 854 (1958).^m A. J. Leadbetter, D. J. Taylor, and B. Vincent, *Can. J. Chem.*, **42**, 2930 (1964).ⁿ A. J. Leadbetter and H. E. Thomas, *Trans. Far. Soc.*, **61**, 10 (1965).^o M. S. Chao and V. A. Stenger, *Talanta*, **11**, 271 (1964) (through *Chem. Abstr.*, **60**, 4829^c (1964)).^p C. C. Addison, W. E. Addison, D. H. Kerridge, and J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2262.^q C. C. Addison, J. M. Coldrey, and W. D. Halstead, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3868.^r J. A. Cahill and A. D. Kirshenbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 206 (1964).^s I. Lauerman, G. Metzger, and F. Sauerwald, *Z. Phys. Chem.*, **216**, 42 (1961).

- ^c B. C. Allen, *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 1175 (1963).
^d J. Tille and J. C. Kelley, *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, No. 10, 717 (1963).
^e J. D. Patdey, H. R. Chaturvedi, and R. P. Pandey, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1750 (1981).
^f J. P. Frame, E. Rhodes, and A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2039 (1959).
^g C. C. Addison and J. M. Coldrey, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 468.
^h D. J. Donahue and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **56**, 480 (1952).
ⁱ L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957).
^{aa} E. B. Butler, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1419 (1963).
^{bb} F. M. Fowkes and W. M. Sawyer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1650 (1952).

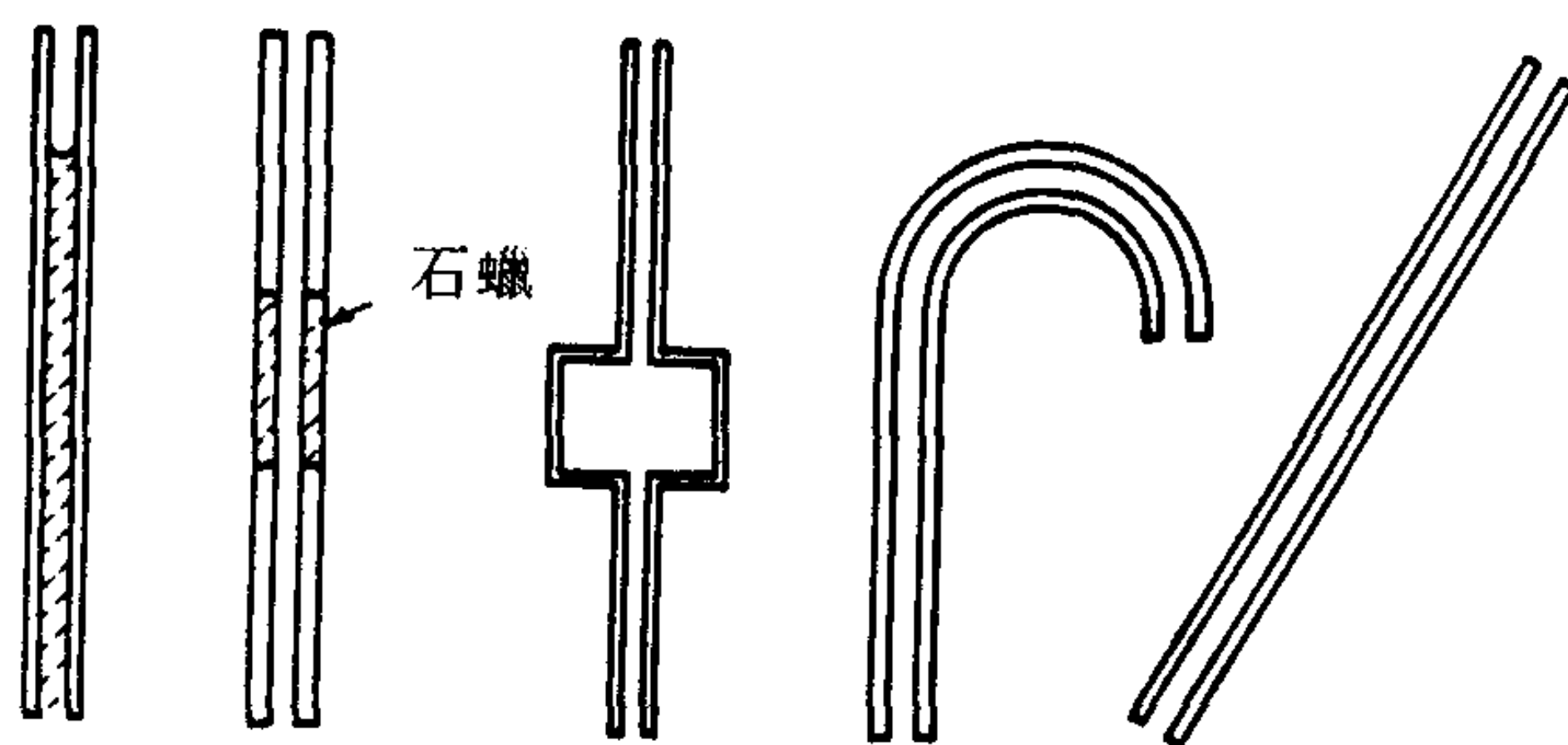


圖 2-25

- 證明 2 - 18 式的第二項對彎月面而言確實正確。(假設彎月面為球形)。
- 計算 20°C 時，水在直徑 1.5 厘米的毛細管內上升的高度，精確到 1%。
- 參看 2 - 21 式之後的數例，如果其他數據不變，而液體的密度為 2.500 克/厘米^3 ，則表面張力應為多少？
- 圖 2 - 20 所顯示的液滴是否為實際大小？如果不是，計算被縮小或放大之倍率。
- 某種能潤濕玻璃之液體表面張力，是由一個兩邊口徑 r_1, r_2 不同的 U 形管之彎月面高度差 Δh 決定。以下為已知數據： $\Delta h = 1.90 \times 10^{-2}$ 米， $r_1 = 1.00 \times 10^{-3}$ 米， $r_2 = 1.00 \times 10^{-2}$ 米， 20°C 的 $\rho = 950\text{ 仟克/米}^3$ 。試用(a)簡單的毛細上升處理和(b)用表 2 - 2，2 - 3 作適當修正，以計算該液體的表面張力。
- 推導 2 - 6 式。

9. 某種有機液體之表面張力是以滴重法測定。使用的管尖外徑為 6×10^{-4} 米，內徑為 2×10^{-5} 米時，20 滴液滴的重量為 8×10^{-4} 仟克。液體密度為 950 仟克/米³。它能濕潤管尖。使用適當的修正因數計算此液體之表面張力。
10. 試推導平行板之間的毛細上升公式，包括彎月面重量之修正項。假設接觸角為零，彎月面為柱狀，並忽略邊端效應。
11. Boucher 與 Evans (26) 反對 2-24 式，認為從最簡單的基礎也不正確，並另外給我們一個第一級方程式

$$W = 2\pi r\gamma \sin \phi - \pi r^2 \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

此處的 ϕ 為圖 2-19 中定義的角度， r_1 與 r_2 為曲率半徑，都是對管底部的液滴表面而言。試解釋這方程式如何得到。

12. 在旋轉液滴的測量中，如果兩液體密度差為 0.15 克/厘米³，旋轉速度為每分鐘 50 轉，液滴體積 0.3 厘米³，延伸的液滴長 6.1 厘米，界面張力為多少？
13. 根據簡單的考慮，導出如圖 2-26 所示兩個互成 θ 角並交會於液面的無限長平行板之間的毛細作用。假設接觸角為零，彎月面的截面為圓形。記住液體表面積隨其位置而改變。
14. 以下是不同作者所報導 25°C 時， 10^{-4} M 的油酸鈉溶液表面張力值：(a) 由毛細上升法， $\gamma = 43$ 毫牛頓/米；(b) 油滴重法， $\gamma = 50$ 毫牛頓/米；(c) 由固著滴法， $\gamma = 40$ 毫牛頓/米。解釋何以有以上的差別。那一個數值最可靠，為什麼？
15. 推導 2-31 式。
16. 用參考文獻 13 的公式計算 (r/a) 值為 0.50，1.00，1.50，2.00 和 3.00 時的 (r/b) 值。將你的答案與表 2-2，2-3 的對應行比較。
17. 在熔點 82°C 的融熔萘與同溫度的水密度相同。提出兩個能夠測定萘——水界面張力的方法。詳細討論你的建議以說明這些方法相當容易進行，並可產生準確到 1% 的結果。

44 表面物理化學

18. 利用表 2 - 6，計算 $\beta = -0.45$ 的懸滴之 S 與 $1/H$ 。提示：表內的 x/b 在 x 為赤道面半徑時為最大值。將你的結果與表 2 - 7 內的對應行比較。
19. 密度為 0.80 的某液滴之 β 為 -0.45 ， de 為 0.50 厘米。(a)計算此液滴的表面張力。(b)假設 r_t/a 為 0.55， r_t 為管尖半徑，試計算由頂點到管尖的液滴形狀。
20. 利用表 2 - 1 計算一個能濕潤毛細管壁而且形狀相當於 $\beta = 80$ 的彎月面之 r/b 與 r/a 值。
21. 水銀在 24.5°C 的表面張力為 471 達因/厘米。從一系列測量中(28)，得到以下滴重的數據，(管尖直徑厘米值，滴重克數)：(0.04293，0.05443)，(0.07651，0.09093)，(0.10872，0.26028)。計算對應的 f 與 $r/V^{1/3}$ 以補足表 2 - 5。
22. Johnson 與 Lane (22)提出一個最大氣泡壓力公式：

$$h = \frac{a^2}{r} + \frac{2}{3}r + \frac{1}{6} \frac{r^3}{a^2}$$

對某一液體， $a^2 = 0.0670$ 厘米²， $r = 0.100$ 厘米。利用以上方程式計算 X/r 與 r/a 的值，並與表 2 - 4 所列的 X/r 值比較。

23. 一個液滴放置在一個不被它濕潤，而成 θ 角接觸(從液相量起)的平坦表面上。液滴高出平面 0.45 厘米，其赤道直徑為 1.50 厘米；密度為 2.5，其形狀相當於 $\beta = 80$ (見表 2 - 1)。(a)計算此液體的表面張力。(b)計算接觸角。

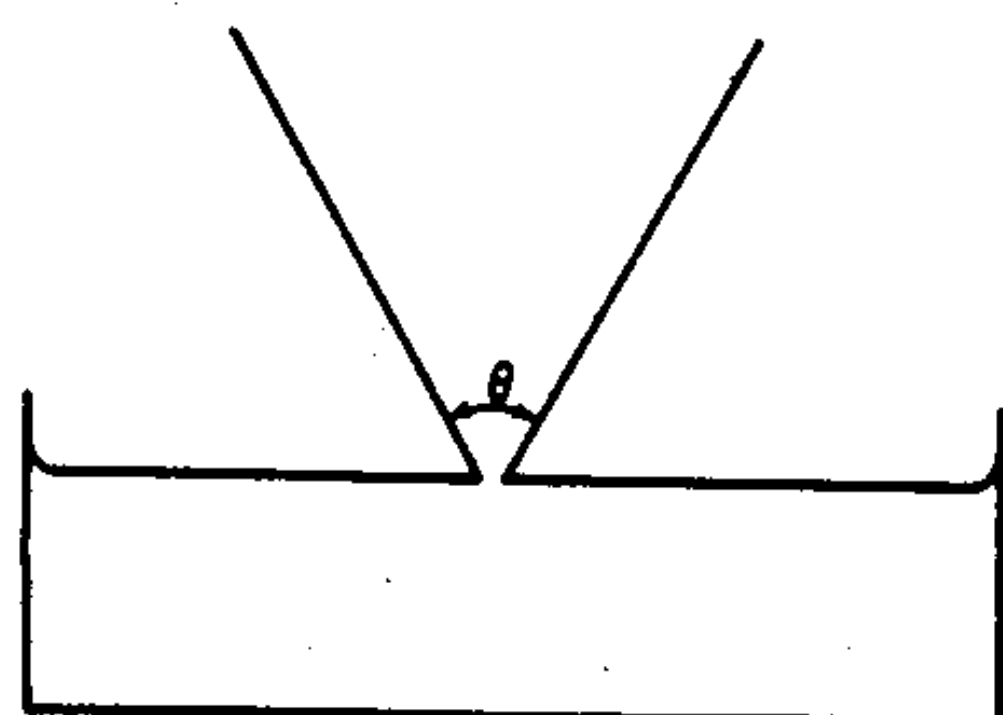


圖 2 - 26

24. 根據簡單的公式，最大氣泡壓是 $P_{max} = \frac{2\gamma}{r}$ ，其中 r 為圓形管截面的半徑， P 是已將管口浸入深度的液壓修正過後的值。利用適當的表計算由簡單公式計算的 γ 誤差不超過 5% 時可用的最大管半徑。假設液體的 $\gamma = 30$ 達因/厘米；密度為 1.10。
25. 某一密度為 2.5 克/厘米³ 的液體在一金屬毛細管內形成的彎月面形狀相當於 $\beta = 80$ ，接觸角為 30° 。毛細上升為 0.074 厘米。用表 2 - 1 計算液體表面張力與毛細管半徑。
26. 積分 2 - 31 式可以得到相對於一垂直平板的彎月面之形狀；積分後形式在文獻 39 中。試計算水在 20°C ，而且(a)能夠濕潤平板，(b)接觸角為 50° 時的彎月面形狀。在(b)的情形，由你的作圖求出 h 值，並與 2 - 31 式計算而得的比較。
27. 2 - 40 式可以寫成以下形式

$$\lambda = \frac{2 \times 10^3 \rho v^2 (1 + 1.542 b^2/r^2)}{3r\lambda^2 + 5\pi^2 r^3}$$

解出 λ 的單位。

參考書籍

- 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, New York, 1963.
- W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, London, 1977.
- 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.
- L. I. Osipow, *Surface Chemistry, Theory and Industrial Applications*, Krieger, New York, 1977.
- J. R. Partington, *An Advanced Treatise of Physical Chemistry*, Vol. II, Longmans, Green, New York, 1951.
- D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1966.

課文參考文獻

1. T. Young, *Miscellaneous Works*, G. Peacock, ed., J. Murray, London, 1855, Vol. 1, 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. B. J. Carroll and J. Lucassen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **70**, 1228 (1974).
6. E. A. Boucher, *Rep. Prog. Phys.*, **43**, 497 (1980).
7. H. M. Princen, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, 1969.
8. Lord Rayleigh (J. W. Strutt), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A92**, 184 (1915).
9. F. Bashforth and J. C. Adams, *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, University Press, Cambridge, England, 1883.
10. S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1921**, 1483.
11. A. W. Adamson, *J. Chem. Ed.*, **55**, 634 (1978).
12. J. F. Padday and A. Pitt, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 323 (1972).
13. J. E. Lane, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 145 (1973).
14. T. A. Erikson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1809 (1965).
15. T. W. Richards and E. K. Carver, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 827 (1921).
16. W. D. Harkins and F. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499 (1919).
17. S. S. Urazovskii and P. M. Chetaev, *Kolloidn. Zh.*, **11**, 359 (1949); through *Chem. Abstr.*, **44**, 889 (1950).
18. P. R. Edwards, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 744.
19. G. Jones and W. A. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 187 (1937).
20. W. Heller, M. Cheng, and B. W. Greene, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 179 (1966).
21. S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 858; **1924**, 27.
22. C. H. J. Johnson and J. E. Lane, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 117 (1974).
23. Y. Saito, H. Yoshida, T. Yokoyama, and Y. Ogina, *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 440 (1978).
24. R. Razouk and D. Walmsley, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 415 (1974).
25. T. Tate, *Phil. Mag.*, **27**, 176 (1864).
26. E. A. Boucher and M. J. B. Evans, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A346**, 349 (1975).
27. E. A. Boucher and H. J. Kent, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 10 (1978).
28. M. C. Wilkinson and M. P. Aronson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69**, 474 (1973).
29. P. Lecomte du Noüy, *J. Gen. Physiol.*, **1**, 521 (1919).
30. W. D. Harkins and H. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930).
31. H. W. Fox and C. H. Chrisman, Jr., *J. Phys. Chem.*, **56**, 284 (1952).
32. B. B. Freud and H. Z. Freud, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1772 (1930).
33. J. A. Krynitsky and W. D. Garrett, *J. Colloid Sci.*, **18**, 893 (1963).
34. F. van Zeggeren, C. de Courval, and E. D. Goddard, *Can. J. Chem.*, **37**, 1937 (1959).
35. L. Wilhelmy, *Ann. Phys.*, **119**, 177 (1863).
36. R. Ruysen, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 580 (1946).

37. D. O. Jordan and J. E. Lane, *Australian J. Chem.*, **17**, 7 (1964).
38. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1961.
39. A. W. Adamson and A. Zebib, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2619 (1980).
40. A. W. Neumann and W. Tanner, *Tenside*, **4**, 220 (1967).
41. H. M. Princen, *Australian J. Chem.*, **23**, 1789 (1970).
42. J. Kloubek and A. W. Neumann, *ibid.*, **6**, 4 (1969).
43. G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966; *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 191 (1977).
44. J. M. Andreas, E. A. Hauser, and W. B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001 (1938).
45. 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.
46. S. Fordham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A194**, 1 (1948).
47. C. E. Stauffer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1933 (1965).
48. A. W. Porter, *Phil. Mag.*, **15**, 163 (1933).
49. O. L. Wheeler, H. V. Tartar, and E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2115 (1945).
50. C. S. Smolders and E. M. Duyvis, *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 635 (1961).
51. G. C. Nutting and F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 84 (1941).
52. P. Kosakévitch, S. Chatel, and M. Sage, *CR.*, **236**, 2064 (1953).
53. C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 526 (1946).
54. N. K. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1907.
55. H. Vos and J. M. Vos, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 360 (1980).
56. B. Vonnegut, *Rev. Sci. Inst.*, **13**, 6 (1942).
57. H. M. Princen, I. Y. Z. Zia, and S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 99 (1967).
58. J. C. Slattery and J. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 371 (1978).
59. G. L. Gaines, Jr., *Polymer Eng.*, **12**, 1 (1972).
60. M. P. Aronson and H. M. Princen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 555 (1978).
61. 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.*, **59**, 39 (1977).
62. J. Lucassen, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 355 (1979).
63. W. J. Phillips, R. W. Graves, and R. W. Flumerfelt, *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 350 (1980).
64. S. Torza, R. G. Cox, and S. G. Mason, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **266**, 295 (1971).
65. Lord Kelvin (W. Thomson), *Phil. Mag.*, **42**, 368 (1871).
66. K. L. Sutherland, *Australian J. Chem.*, **7**, 319 (1954).
67. N. N. Kochurova and A. I. Rusanov, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 297 (1981).
68. R. S. Hansen and T. C. Wallace, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1085 (1959).
69. W. D. E. Thomas and D. J. Hall, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 328 (1975).
70. D. A. Netzel, G. Hoch, and T. I. Marx, *J. Colloid Sci.*, **19**, 774 (1964).
71. R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2012 (1964).
72. W. D. E. Thomas and L. Potter, *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 397 (1975).
73. C. C. Addison and T. A. Elliott, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2789.
74. F. H. Garner and P. Mina, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1607 (1959).
75. J. Lucassen and R. S. Hansen, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 32 (1966).
76. J. F. Padday and D. R. Russell, *J. Colloid Sci.*, **15**, 503 (1960).

第 3 章

液體界面之性質與熱力學

1. 單成分系統

第一章曾明白指出表面張力是兩流體相之間界面的一種明確而且可以準確測量的性質。說更詳細點，如果是粘滯性普通的純物質，其表面張力值可以很迅速地測得；動態法顯示正常的表面張力可以在毫秒甚至更短的時間內確定(1)。本節稍後會討論到，計算結果顯示大部分的表面自由能都是在幾個分子直徑的表面層內發展產生。

A. 純質之表面熱力學量

圖 3 - 1 畫的是一個假想系統，包括一些液體，裝滿在帶有活動蓋子的盒內；蓋子的材料與液體之間的界面張力恰好為零。如果拉開蓋子，露出某一定量的表面 dA ，所需作的功即為 γdA 。這是在定壓定溫下的可逆功，因而使整個系統的自由能增加（16 - 13 節有對表面熱力學作較詳細的討論）。

$$dG = \gamma dA \quad (3 - 1)$$

此系統的總自由能即為液體的莫耳自由能乘以總莫耳數再加上每單位面積的表面自由能 G^s 乘以總表面積。所以

$$G^s = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P} \quad (3 - 2)$$

由於這是可逆的過程，連帶的熱即產生表面熵（surface entropy）

$$dq = TdS = TS^s dA \quad (3 - 3)$$

其中 S^s 為每平方厘米之表面熵。

因為 $(\partial G / \partial T)_P = -S$ ，所以

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial T} \right)_P = -S^s \quad (3 - 4)$$

或者，與 3 - 1 式連合，

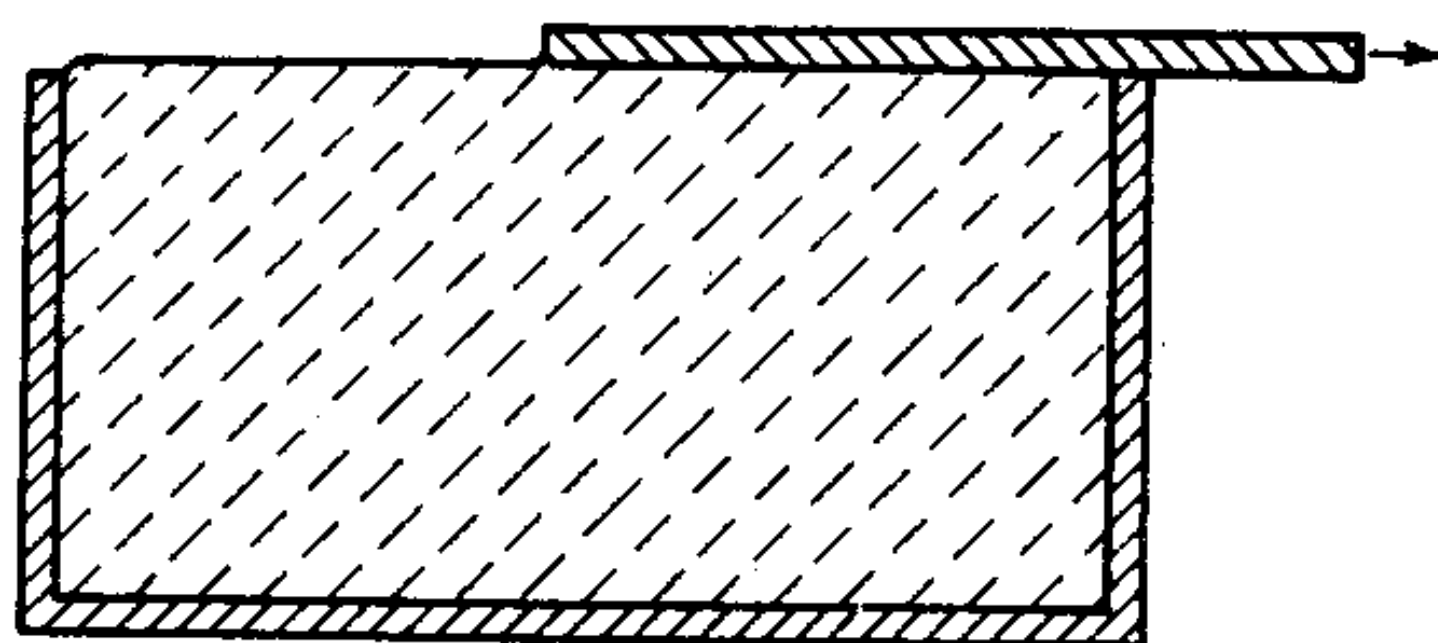


圖 3-1

$$\frac{d\gamma}{dT} = -S^s \quad (3-5)$$

最後，每平方厘米的總表面焓 H^s 為

$$H^s = G^s + TS^s \quad (3-6)$$

通常 H^s 與表面能 E^s 差不多而可以假設無差別，所以 3-6 式常有以下形式

$$E^s = G^s + TS^s \quad (3-7)$$

或

$$E^s = \gamma - \frac{T d\gamma}{dT} \quad (3-8)$$

總表面能 E^s 通常大於表面自由能。它常是兩者中較有用的量，或者至少它較容易與分子模型相關聯。

其他熱力學關係式將在本章中先後導出。不過表面比熱 C^s (很少有人區分 C_P^s 與 C_V^s) 是這裏要提到的另一個量。它是等於

$$C^s = \frac{dE^s}{dT} \quad (3-9)$$

大多數液體的表面張力隨溫度增加而接近線性地減少，如圖 3-2 所示。這種近於線性的關係引起許多可產生真正線性關係的代數式之建議。一個古老而有名的關係是由 Eötvös (3) 所提，

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

式中的 V 為莫耳體積。在臨界溫度時，我們可預料表面張力會變為零，但是還未到臨界溫度時，界面似乎就已變得模糊。Ramsay 與 Shields

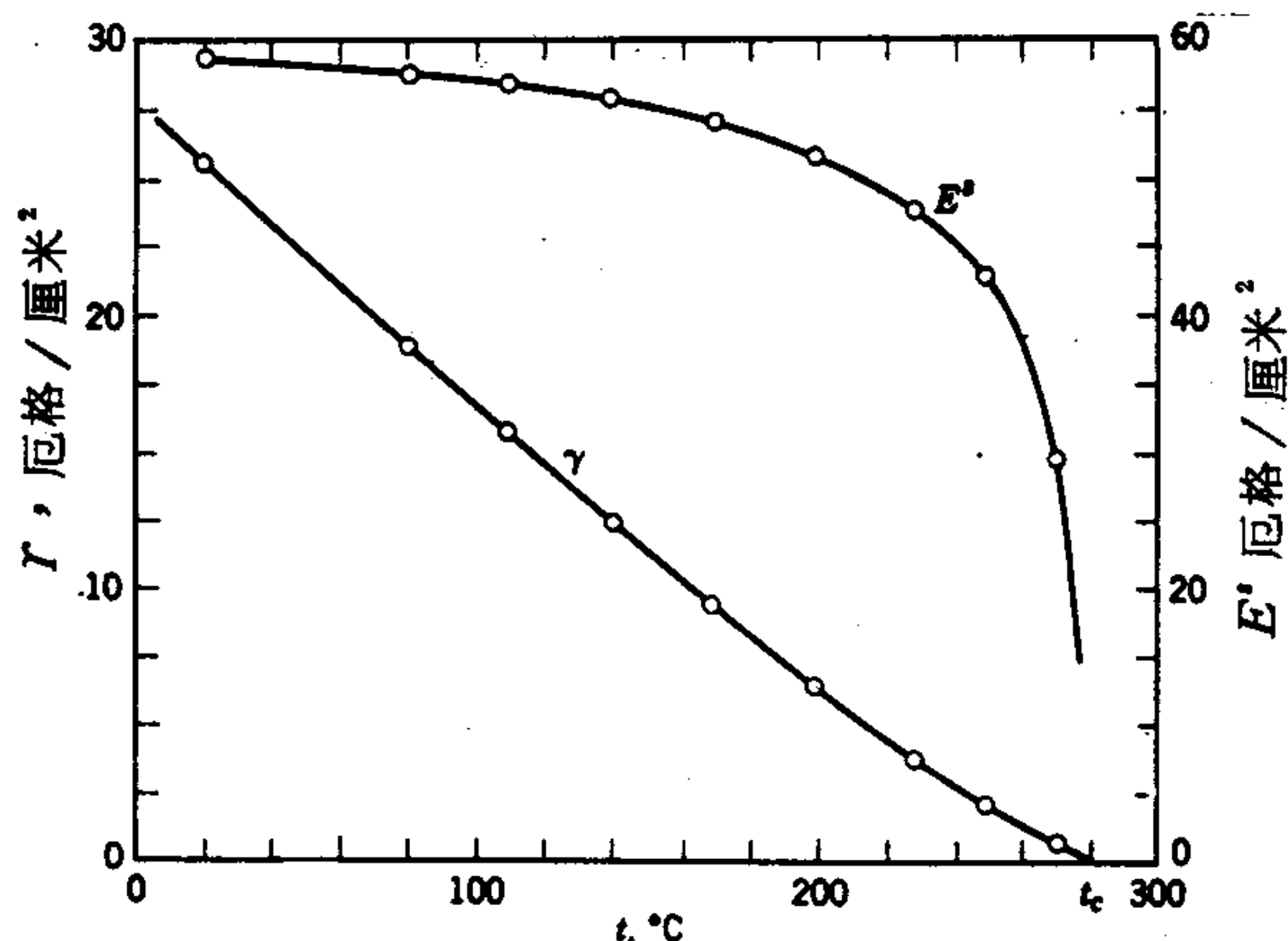


圖 3-2 CCl_4 表面張力與總能量對溫度之變化（數據取自文獻 2）。

(4)即將 3-10 式中的 T_c 以 $(T_c - 6)$ 代替。這兩種式子中的常數 k 對大多數液體而言，大約都相同，其值約為 $2.1 \text{ 厄格} / ^\circ\text{K}$ 。另一個由凡得瓦爾在 1894 年提出，但是由 Guggenheim (5) 進一步發展完成的公式為

$$\gamma = \gamma^\circ \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (3-11)$$

對於許多有機液體，式中的 n 均為 $11/9$ ，但是對金屬則接近 1 (5)。

關於單位有一個偶爾會造成誤解的情形可在此作一說明。 $\gamma V^{2/3}$ 的性質是每莫耳的表面自由能，但是它的單位却似乎是每（莫耳） $^{2/3}$ 的能量。3-10 式中的 k 就會是厄格/度 - （莫耳） $^{2/3}$ 。不過（莫耳） $^{2/3}$ 這個詞是無意義的，因為“莫耳”不是一個單位，而是指牽涉到亞佛加德羅數（Avogadro's number）的分子。因為亞佛加德羅數本身也是一個任意數（例如它要看用的是克分子量或是磅分子量系統），為了賦予 k 一個有理意義，我們應該以每分子為計算基礎；這樣即得到 $k' = 2.9 \times 10^{-16} \text{ 厄格} / \text{度} - \text{分子}$ 。Lennand-Jones 與 Corner (7) 曾指出以簡單的統計數學處理液體，自然會產生 3-10 式，而且 k' 等於波茲曼常數（ 1.37×10^{-16} ）乘以一個位數的因數。

3-10式與3-11式當然只是近似處理，Cahn與Hilliard (8)曾詳細檢討過整個情形，並發現對於一般溶液只要不太靠近臨界溫度，也可用3-11式作近似處理。

另一個半實驗性的關係式是由Sugden (9)提出，他定義一個他稱之為“等張比容”(parachor)的量 P ：

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{\Delta\rho} \quad (3-12)$$

式中的 M 為分子量， $\Delta\rho$ 為液體與蒸氣的密度差。等張比容可看成將分子間的壓縮效應修正後的莫耳體積。實際上，對一定物質的這個量幾乎與溫度無關。

等張比容是對原子或官能基的可加成性質；這一點與莫耳偏極性(molar polarization)相似。例如將實驗得到的 P 值與 P 的各種計算值比較，可以決定一有機化合物的異構物結構。Quayle曾經評論過有關有機化合物等張容比的文獻(10)。(另外也請參考文獻11與前面的論文。)不過已經有人指出等張容比並不是真正可以精確地加成；事實上，現今的光譜和結晶學方法大致上已使等張容比值落得無用。

B. 總表面能， E^s

如果密度乃至於莫耳體積對溫度的變化很小，則由3-10和3-8式可知 E^s 幾乎與溫度無關。事實上，3-11式中的 $n=1$ 時，該式即可寫成

$$\gamma = E^s \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (3-13)$$

這說明在 0°K ，表面張力與表面能相等。如果液體的溫度不是太接近其臨界溫度， E^s 大致可說與溫度無關，雖然如圖3-2所示， E^s 最後還是會下降，因為到臨界溫度，它必須為零。

查看表3-1可知表面張力與 E^s 值的範圍很廣。不過 E^s 值是以每莫耳能量為計算根據，它的比較較為有用。對半徑為 r 的球形分子，每莫耳面積為

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

其中 N_0 指亞佛加德羅數。只有四分之一的球表面積會露在界面上，如此則3-14式即變成

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

其中 V 為莫耳體積而 f 為幾何因數的總合，其值接近1。則

$$E^{s'} = AE^s \quad (3-16)$$

$E^{s'}$ 的值列於表3-1；從表可以看出 $E^{s'}$ 的變化比 E^s 為小。

例題：我們將表3-1中鐵的一行重寫如下。首先 $E^s = 1880 - (1808)(-0.43) = 2657$ 厄格/厘米。其次， V 經估計大約為7.1 厘米³/莫耳，並設 f 為1， $A = (6.02 \times 10^{23})^{1/3} (7.1)^{2/3} = 3.1 \times 10^8$ 厘米²/莫耳，從而 $E^{s'} = (2657)(3.1 \times 10^8)/(4.13 \times 10^7) = 20,100$ 卡/莫耳。

表3-1 表面張力之溫度關係

液 體	r , 厄格/厘米	溫度, °C	dr/dT	E^s , 厄格/厘米 ²	E^s 卡/莫耳	文 獻
He	0.308	2.5K	-0.07	0.47	8.7	13
N ₂	9.71	75K	-0.23	26.7	585	14
乙 醇	22.75	20	-0.086	46.3	1,340	ICT
水	72.88	20	-0.138	113	1,590	15
NaNO ₃ ^a	116.6	308	-0.050	146	2,150	16
C ₇ F ₁₄ ^b	15.70	20	-0.10	45.0	2,610	17
苯	28.88	20	-0.13	67.0	2,680	ICT
正辛烷	21.80	20	-0.10	51.1	2,920	ICT
鈉	191	98	-0.10	228	3,850	18
銅	1,550	1,083	-0.176	1,355	10,200	18
銀	910	961	-0.164	1,234	11,050	18
鐵	1,880	1,535	-0.43	2,657	20,100	19

在表面區域的分子或可看成是處於氣相和內部之間的中間狀態。

Skapski (12)作過以下的簡單分析。若只考慮最鄰近分子的作用而且 n_i 和 n_s 分別表示在液體內部和在表面區域的最鄰近分子數目，則對每一分子

$$E^{s'} = \left(\frac{N_0 \epsilon}{2} \right) (n_i - n_s) \quad (3-17)$$

式中的 ϵ 為作用能。根據於此，氣化能應為 $\epsilon n_i / 2$ 。對緊密堆集的球而言， $n_i = 12$ 而 $n_s = 9$ 。所以 $E^{s'}$ 應為氣化能的四分之一（因為 f 的緣故，也不是剛好）。以此為準，金屬的表面能比預期的小了一點。不過從表3-1 氮到鐵所涵蓋的範圍中，我們可以看出每平方厘米表面能的變化與分子間力的變化、堆集密度或分子大小，幾乎都同樣有關。

C. 曲面之蒸氣壓變化

有一個非常重要的熱力學關係式是有關一物質的表面曲率對其莫耳自由能的影響。由楊格一拉卜拉士方程式2-7所得，界面兩邊存在的壓力差 ΔP ，可以輕易地瞭解這一效應。根據熱力學，在定溫下，機械壓力的改變對一物質的莫耳自由能影響為

$$\Delta G = \int V dP \quad (3-18)$$

或者將莫耳體積視為常數， ΔP 用2-7式表示，則

$$\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3-19)$$

假設蒸氣為理想氣體，則一物質的自由能與其蒸氣壓的關係有一方便的式子， $G = G^\circ + RT \ln P$ 。對半徑為 r 的球形表面，我們就可得到

$$RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{2\gamma V}{r} \quad (3-20)$$

其中 P° 為液體的正常蒸氣壓而 P 為曲面上觀察到的蒸氣壓。3-20式常被稱為克耳文方程式（Kelvin equation），它是繼楊格一拉卜拉士方程式之後，而為表面化學的第二個基本關係式。

對小液滴而言， ΔP 為正的，因此蒸氣壓有增加：例如水，如果 r 為 10^{-4} 厘米， P/P° 約為1.001，如果 r 為 10^{-5} 厘米， P/P° 為

1.011，如果 r 為 10^{-6} 厘米， P/P^0 即為 1.114。這種小滴的蒸氣壓增加，經過實驗證實的液體包括水，二丁基苯二甲酯，水銀和其他等(20)，半徑範圍小到 0.1 微米左右。用這種現象可以很容易解釋蒸氣的過飽和情形。一個新液相的形成必定是按部就班的，先是分子團，然後可能成長或聚結成為小滴，小滴再成長為大液滴。如果沒有灰塵或外物等的表面存在以便跳過以上的步驟，則這些初期狀態形成時，因有彎曲的表面，相當於自由能增加，所以有一活化能存在（見 9-2 節）。

雖然 3-20 式經證明可應用於小液滴，但想應用到該有蒸氣壓下降的毛細管內液體時，却發現有驚人的偏差。Shereshefsky 與合作者(21)曾報導水和甲苯一類液體在半徑數個微米的毛細管內的蒸氣壓比用克耳文士方程式計算的低 10 倍到 80 倍。其後在 1970 年代間，經 N.N. Fedyakin 然後尤其是 B.V. Berjaguin 及合作者肯定，認為冷凝到小毛細管內的水有反常的性質，其後整個問題就大大地被歪曲。有好長一段時間，有人認為是發現了新形式的水——反常水或聚合水（Poly water）。但是現在公認的看法是，那些不同效應是由於各種雜質所產生的結果。雖然 Everett, Haynes 與 McElroy (22) 在 1971 年下結論說克耳文士方程式缺乏實驗證明，這種情形後來終於有了改變。Fisher 與 Israelachvili (22a) 曾報導在絕對平滑的雲母交柱之間形成的環己烷凹面，於平均曲率半徑低到 4 毫微米時，都顯示出預期的蒸氣壓下降。

D. 曲率對表面張力之影響

Tolman (23) 根據熱力學發現當表面足夠彎曲時，表面張力本身的价值也會受到影響。他的結果是

$$\frac{\gamma}{\gamma^0} = \frac{1}{(1 + 2\delta/r)} \quad (3-21)$$

式中的 δ 據估計應在 10^{-8} 厘米左右（見 3-2B 節）。因此 $\delta/r = 0.1$ 時， γ/γ^0 為 0.83，依此類推。

這個效應只有在半徑很小時才顯出重要，不過它可應用到與小蒸氣團的過量表面能有關的成核理論上（見 9-2 節）。像 3-21 式這樣的方

程式有其根本的困難。那就是這種處理如果不屬於模式性而為半實驗性時，它要假設一個連續的介質，但是其效應只有在曲率接近分子大小時，才變得重要。Ficher 與 Israelachvili (23a) 測量在相交雲母柱之間懸垂液圈的 Laplace 壓力，下結論說有些有機液體的有效表面張力在曲率半徑小到 0.5 毫微米時仍不改變（對水則是到 5 毫微米）。所以 3-21 式的用處很有疑問。

E. 壓力對表面張力之影響

根據熱力學，以下的關係式成立(24)：

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_{A, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{P, T} \quad (3-22)$$

式中的 A 表示面積。換句話說，壓力效應是與分子由內部移至表面區域的莫耳體積改變有關。這種改變是正的，因此壓力的效應是增加表面張力。

可惜在液體表面加以壓力就必定要在系統中引入第二個成分，例如鈍氣。但這樣就增加了氣相中的物質密度，甚至有些氣體會吸附在液體表面，而有體積的改變 V_g 。對面積的總體積變化為

$$\frac{\partial \gamma}{\partial P} = - \frac{\Gamma ZRT}{P} + \Delta V^s = - \Gamma V_g + \Delta V^s \quad (3-23)$$

其中 Z 為壓縮因數，對理想氣體 ZRT/P 即變成 V_g 。

Eriksson (25) 和後來的 King 及合作者(26)的研究顯示吸附項支配了整個變化。蒸氣的壓力對它與界面活性溶液的界面之間作用的影響(27)也是值得研究的題材。最後，報導中所謂 3-21 式與實驗不合可能是因為很大的負 Laplace 壓力之下， γ^0 有一個補償性變化。

2. 液態界面之構造與理論處理

前面說過表面自由能可看作是將分子由液體內部帶到表面所需的功。這個功的起因是：雖然分子在整個巨相的內部沒有感受到淨力，但是在移至表面時，各作用力就不平衡了。如果在 3-17 式以及下節的討論

中所說，知道分子間作用的位能函數，就可計算總表面能；如果它又可寫成溫度的函數，則表面自由能也可算出。

作用在分子上的不平衡力是朝向內部，有人或許要問，爲甚麼這會是表面“張力”。圖 3-3 顯示一個機械類比物，說明提升一個重物的功可表現成水平方向上的拉力；在液體的情形，表面的延伸即導致分子由內部被拉到表面區域。

下一個重要的問題就是表面區域或是力量有顯著不平衡的區域大約有多深。這一點主要是看分子間力量能達到的範圍而定。除了有離子的情形以外，分子間主要的力是所謂凡得瓦爾力（見 6-1 節）。這種力隨分子間距離的七次方減少，因此只有分子的最近一兩層相鄰分子才重要。換句話說，一個分子在離開表面幾個分子直徑的距離以外，感受的力就是對稱的了，所以表面區域的厚度就在這種範圍。以布氏角（Brewsterian angle）入射的光⁽²⁸⁾，反射時有小程度的橢圓性，這一點證實了對表面區厚度的估計（見 6-3D 節）。（這一敘述有些地方需要修正，這在 16-5 節將再作討論。）

有一點必須認識的是這個薄薄的表面區是處於一種非常擾攘的狀態。由於液體與其蒸氣成平衡，所以顯然由氣相撞擊並凝結在表面的分子與表面蒸發到氣相的分子可算是雙向而平衡的往來。由氣體動力理論，每秒鐘撞擊在 1 厘米² 的表面上之莫耳數爲

$$Z = P \left(\frac{1}{2\pi MRT} \right)^{1/2} \quad (3-24)$$

在室溫下，液態水上飽和蒸氣的 Z 約爲 0.02 莫耳／厘米² 秒或約爲 1.22×10^{22} 分子／厘米² 秒。則在平衡時，蒸發速率必須等於凝結速

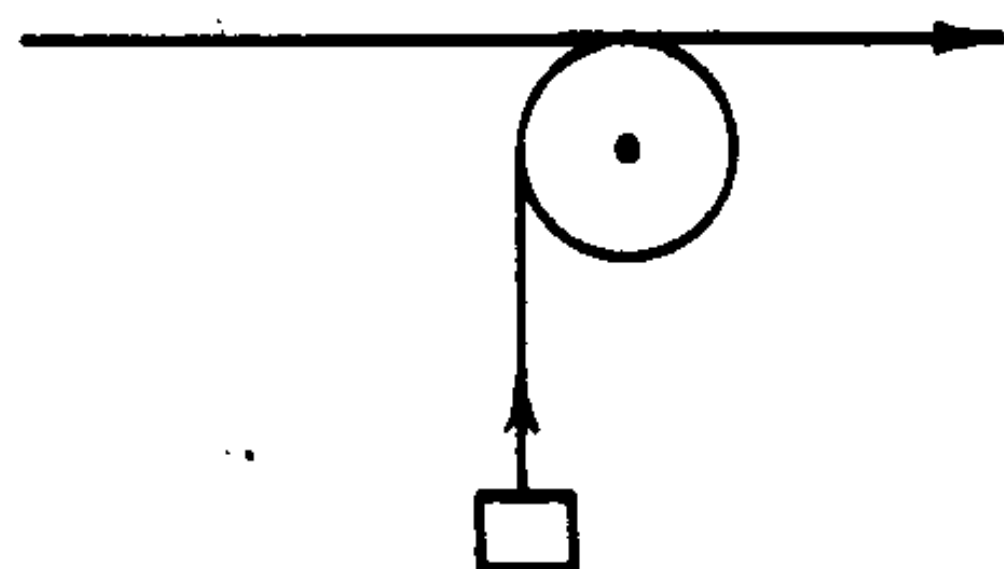


圖 3-3 表面張力的機械類比

率，後者與前面數字之比不到1但很接近1（稱為凝結係數）。因此每平方厘米的液態水面每秒有 1.2×10^{22} 個分子抵達與離開。則在相當於一個水分子面積的 10 \AA^2 面積上有 1.2×10^7 次／秒的往來。所以一個分子在表面上的存在期只有一微秒的十分之一左右。

表面區域與鄰近層的液體之間也互有往來。對多數液體，在室溫的擴散係數約為 10^{-5} 厘米²／秒左右，而對一個淨位移 x ，擴散係數 \mathcal{D} 與時間 t 的關係可用一個愛因斯坦導出的方程式得到

$$\mathcal{D} = \frac{x^2}{2t} \quad (3-25)$$

如果 x 等於 100 \AA ，則 t 約為 10^{-6} 秒，所以表面與鄰近液態區的分子，由於布朗運動而迅速在交換。

如此呈現的情況就是：“靜止”的表面從分子階層看，實際上是處於激烈的擾動狀態，各個分子在表面與巨相之間以及表面兩邊迅速來回穿梭。在適當放大倍數的顯微鏡底下觀察，表面區域看起來應是模糊不清的，由液相到氣相平均密度呈連續改變。

至於固體，表面分子間無疑地會有一橫向的張力（也許是各向異性的（anisotropic））。而且與表面區域實際的伸張或壓縮有關。這之所以有可能是因為固體表面是不動的。同理對於厚度可能小到 100 \AA 的肥皂薄膜，膜的伸張擴展就可能牽涉到分子間距離的對應變化以及真正的分子間張力。

不過為了公平，必須要說明的是，即使是對普通的液體——蒸氣界面，表面“張力”這個觀念仍然是有用的，這有一個例子，讀者可參閱 Brown (29) 和 Gurney (30) 的論文。由於表面“張力”與表面“能量”在數學上等義，使事情顯得微妙。對液體而言，那一種觀念較為“真實”，多少有點屬於形而上的爭執。現在討論的不是在懷疑表面張力是否是平行作用於表面的可測量力，也就是擴張表面是否需要作功的問題，而是在於將表面張力效應看成“將分子由內部帶至表面的能量要求所引起”這樣的觀念是否比較有益。

作者相信可以根據表面量改變時，表面區分子間實際距離有無改變來作選擇。對於液體，表面的性質與其範圍無關，所以表面能的觀念較好。至於薄膜與固體表面，可能就必須承認有表面張力的存在並且實際上應將表面自由能與（或許各向相異的）表面張力看成兩個不同量。讀者可參閱第七章對最後這一點的討論。除非有這些區別，否則我們仍將非正式地將表面張力與表面自由能混用。

A. 表面區熱力學的進一步處理

試考慮一個與其蒸氣成平衡的液體。兩個相 α 與 β 並不是在界面處突然由一種轉變成另一種，而是如圖 3-4 所示，有一個區域，其中密度與局部壓力都在改變。由於實際的界面區沒有明確的邊界，發明一個數學上的分界面會很方便。在處理外延性質（ G, E, S, n 等等）時，就可給整個相設定一個值，如果整個相都是均勻連續直到分界面為止，該相就都具有這個值。整個系統的實際值與兩個相數值總和的差，就是屬於表面區的超量（excess）或不足量（deficiency）。

如此則有以下關係成立：

$$\text{體積：} V = V^\alpha + V^\beta \quad (3-26)$$

$$\text{內能：} E = E^\alpha + E^\beta + E^\sigma \quad (3-27)$$

$$\text{熵：} S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad (3-28)$$

$$\text{莫耳數：} n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad (3-29)$$

我們將用附字 σ 表示由前面的假設所計算的表面量，也就是整個相一直到假想的數學分界面都不變。對任何偏離平衡的變化，

$$dE = TdS + \sum u_i dn_i - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + C_1 dc_1 + C_2 dc_2 \quad (3-30)$$

式中 C_1 與 C_2 表示兩個曲率（曲率半徑倒數）， C_1 與 C_2 為常數。最後兩項可寫成 $\frac{1}{2}(C_1 + C_2)d(C_1 + C_2) + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)d(C_1 - C_2)$ ，這些再加上 γdA 一項，即是面積與曲率變化的效應。由於實際的效應應與所選的分界面位置無關，因此可以對 C_1 與 C_2 加一條條件限制，這個條件可以是 $C_1 + C_2 = 0$ 。這一特定條件可產生一特定位置的分界

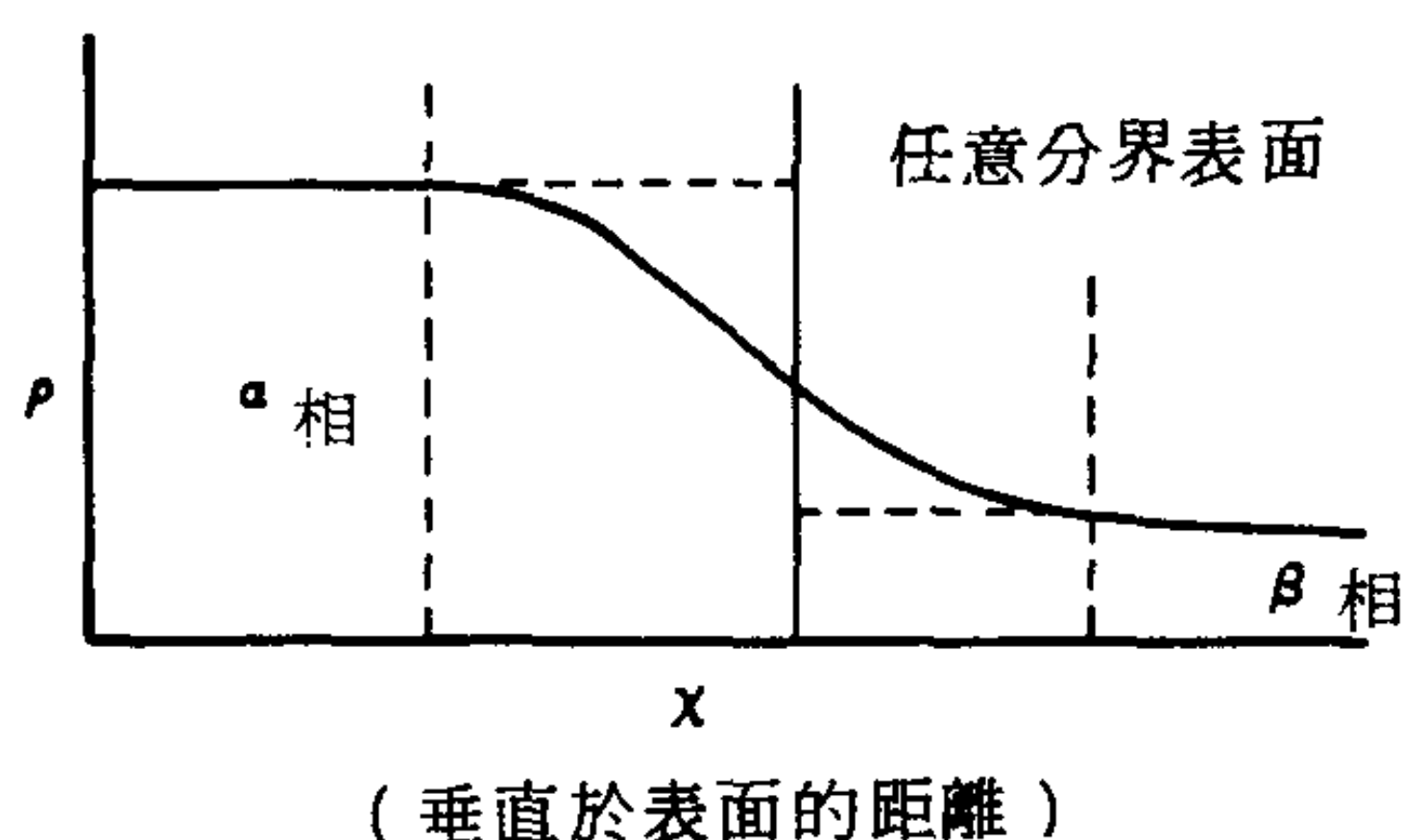


圖 3-4

面，稱為張力表面 (surface of tension)。

如果曲率比表面區厚度小很多的話， $d(C_1 - C_2) = 0$ (對於平面或是球面，這一關係確實正確)，3-30式可簡化為

$$dE = TdS + \sum_i \mu_i dn_i - \mathbf{P}^\alpha dV^\alpha - \mathbf{P}^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} \quad (3-31)$$

由於

$$G = E - TS + \mathbf{P}^\alpha V^\alpha + \mathbf{P}^\beta V^\beta \quad (3-32)$$

其中G為吉氏自由能 (Gibbs free energy)，所以

$$dG = -SdT + \sum_i \mu_i dn_i + V^\alpha d\mathbf{P}^\alpha + V^\beta d\mathbf{P}^\beta + \gamma d\mathcal{A} \quad (3-33)$$

(3-33式是從3-32式微分，再與3-31式比較得來。) 平衡時，對一定的一組S和 n_i 值，能量必須為極小值，而且

$$-\mathbf{P}^\alpha dV^\alpha - \mathbf{P}^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} = 0 \quad (3-34)$$

但是

$$dV = 0 = dV^\alpha + dV^\beta \quad (3-35)$$

所以

$$(\mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta) dV^\alpha = \gamma d\mathcal{A} \quad (3-36)$$

3-36式可適用於被張力 γ 的薄膜分開的兩個相。

如果表面區移動一段距離 dt ，

$$d\mathcal{A} = (C_1 + C_2) \mathcal{A} dt \quad (3-37)$$

而因為

$$dV^\alpha = \mathcal{A} dt = -dV^\beta \quad (3-38)$$

則

$$(\mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta) A dt = \gamma (c_1 + c_2) A dt \quad (3-39)$$

或是

$$\Delta \mathbf{P} = \gamma (c_1 + c_2) \quad (3-40)$$

3-40 式即是楊格—拉卜拉士方程式 2-7 式。

以上只是表面區域的詳細熱力學的簡介；其方法即是吉布士(31)的方法，Tolman (32)曾有評論。還有一個關係式是以下的式子：

$$\gamma = \int_{-a}^0 (\mathbf{P}^\alpha - \mathbf{p}) dx + \int_0^a (\mathbf{P}^\beta - \mathbf{p}) dx \quad (3-41)$$

x 表示垂直表面方向的距離， a 與 $-a$ 兩點分別在兩個相中。

對於平的表面， $\mathbf{P}^\alpha = \mathbf{P}^\beta$ ，而且

$$\gamma = \int_{-a}^a (\mathbf{P} - \mathbf{p}) dx \quad (3-42)$$

此處的 \mathbf{P} 為巨相中的壓力，在兩個相中相同， \mathbf{p} 為局部壓力，在界面兩邊不同。對於吉氏分界面的這一點和其他方面，Lucassen Reynders(33)曾有過評論。

再回到找尋分界面的問題， $(C_1 + C_2) = 0$ 所定義的位置通常會使在整個相到分界面都不改變的假設下所計算的 $n^\alpha + n^\beta$ 與實際的 n 不同。也就是即使是單一的純質都有一個不為零的表面超量 Γ （可以為正值或負值）。這樣的規則雖然在數學上很方便，但直覺上不大令人喜歡，所以 Kirkwood 與 Buff (34) 和 Buff (35) 曾討論過另一種分界面位置，使 $\Gamma = 0$ 。從物理觀點考慮，這兩種分界面位置相差只在一個分子直徑大小的距離，結果是只有在極彎曲的表面，兩者差別才顯得重要。更新近的討論請參見文獻 36 與 37。

B. 液體表面能與自由能之計算

熱力學的功能是提供現象上的關係式，而其效力有熱力學定律本身一般的權威。但是如果有特定的模型或作其他假設，則可以更進一步。例如利用凡得瓦爾方程式可以對 3-42 式中的 \mathbf{P} 在界面兩邊如何改變作半實驗性的分析，而 Tolman 也以張力表面為準，算出水在 20°C 的表面超量為正值，而且大約為 10^{-8} 克/厘米²。

在這一領域的統計熱力學有高度的進展，細節部分讀者可參考典型的研究工作（例如參考文獻38）；另外也請參考15-4A和16-3B節。

這種方法的一大優點是我們可用分子間力量的基本假設來定義一個模型系統。流體很難處理，但是一個廣泛被研究的特定模型是所謂“硬球”流體模型，假設流體是由大小為 a 而相互作用能為 ϵ 的硬球組成。Reiss與合作者(39)曾應用硬球理論，決定在一系統中加入球洞時，自由能所受的影響，從而計算出表面張力。

這種方法也提出表面張力與液體的可壓性之間的關係式。以比較古典的方法所得到的方程式如下(40)：

$$\gamma = \frac{a}{8} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (3-43)$$

式中的 a 為一分子立方體積的一邊。係數 $(\partial E / \partial V)_T$ 就是液體的內壓，可用 $(\alpha T / \beta - P)$ 代替，其中 α 和 β 為熱膨脹和可壓性係數， P 為周圍壓力（見文獻41）。

統計力學的一個問題是它很難從波動力學得到所需的能階的詳細資料。較實際的方法是利用徑向分佈函數 $g(r)$ ，它是距離某一定分子 r 處找到另一分子的概率。這一函數可從實驗得到，例如液體的x-射線散射數據。此外還需要兩分子間作用的位能函數 $\epsilon(r)$ 。Kirkwood與Buff(34)證明

$$\gamma = \left(\frac{\pi}{8} \right) \rho^2 \int_0^\infty g(r) \epsilon'(r) r^4 dr \quad (3-44)$$

$$E^s = \left(-\frac{\pi}{2} \right) \rho^2 \int_0^\infty g(r) \epsilon(r) r^3 dr \quad (3-45)$$

式中的 ρ 為每單位體積的平均分子數， $\epsilon'(r)$ 代表 $d\epsilon(r)/dr$ 。一個常用、方便而且成功的 $\epsilon(r)$ 式子是Lennard-Jones的：

$$-\epsilon(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (3-46)$$

如圖3-5所示，式中的 ϵ_0 為極小點的位能， σ 為有效分子直徑。液體的

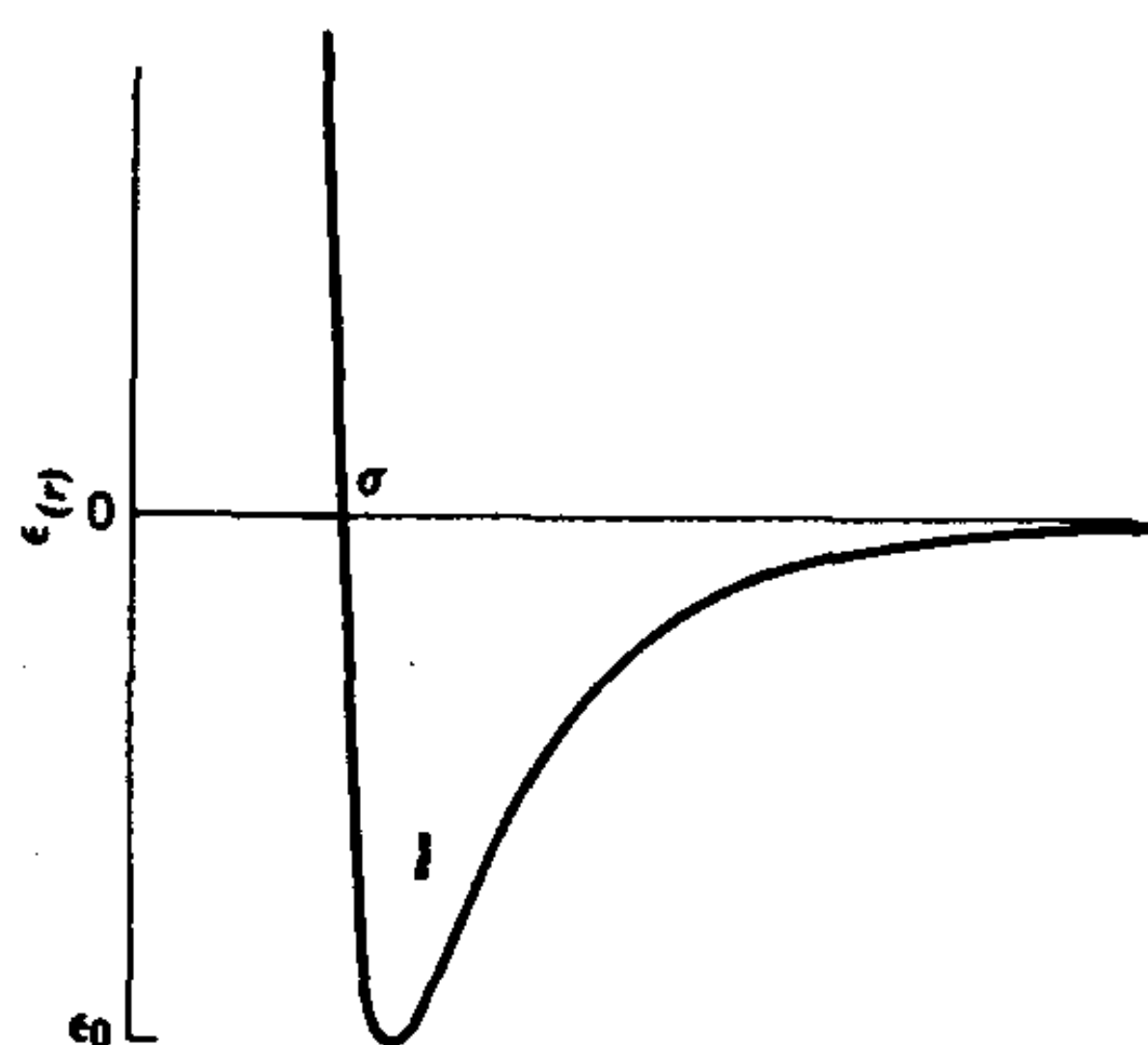


圖 3-5 Lennard-Jones 位能函數。

內壓和內能也都是 $g(r)$ 和 $\epsilon(r)$ 的函數。在一項最近的研究中，內壓和內能這兩個實驗量曾被用來計算 3-46 式中的常數 ϵ_0 和 σ_0 。然後由 3-44 和 3-45 式，即可求出 γ 和 E^s (42)。例如氫在 84.3 °K 的 γ 之計算值與實驗值分別為 15.1 和 13.2 厄格 / 厘米²；氮在 77 °K 則分別為 11.5 和 8.9 厄格 / 厘米²。 E^s 值比較不符合。

處理界面自由能的另一個類似方法在 10-6 B 節有討論。必須注意的是所有這些方法在對付單原子或至少是球形對稱的分子時最好，因為要擴大 $g(r)$ 和 $\epsilon(r)$ 以包括分子間角度關係是一大難題。而且非對稱分子在界面處可能有高度方向性，如下節的討論。所以 $g(r)$ 角度在表面和內部會大不相同。這種方法也曾應用到熔融鹽混合物(43)。

3. 界面處之方位

在討論溶液界面熱力學性質之前，對液體—空氣和液體—液體界面還有一點尚待考慮，這也是很重要的一點，那就是在界面處分子的方位問題。

不對稱分子在界面處有一定方位的觀念已普遍被接受，無須再作爭論。但是簡述一下這個觀念的歷史也很有趣。Hardy (44) 和 Harkins (45) 曾花費很多精力在分子周圍“力場”的觀念上；場的強弱視極性和結構詳情而定。方位性是以“力場的最少突變”原則處理。也就是說在界面

的分子排列方位是要使一相到另一相的轉移盡可能緩和。如果我們以“作用能”代替“力場”，這個原則也可合理地改寫成分子排列方位要使其相互作用能達到極大。

根據這個原則，一個比較定量的發展是蘭穆爾 (Langmuir) (46) 的所謂獨立表面作用原理 (Principle of independent surface action)。他提議在定性上，我們可假設分子的每一部分都有一個局部表面自由能。以乙醇為例，我們可用此一原理決定表面分子是否應該照圖 3-6 a 或 b 的情形排列。第一個例子所表現的表面是羥基的表面，其表面能以水的表面能引伸推斷，應為 190 厄格/厘米²。第二個表面應是像烴類化合物的表面，即是 50 厄格/厘米² (見表 3-1)。兩者差別為 140 厄格/厘米² 或約為每分子 30×10^{-14} 厄格。由於每分子的 kT 約為 4×10^{-14} 厄格，有利於圖 3-6 b 的波茲曼因數， $\exp(-\epsilon/kT)$ 應該約為 10^5 。實驗觀察支持這個結論，因為乙醇的實際表面張力為 22 厄格/厘米²，可說與烴類化合物相差不遠。蘭穆爾的原理聽來很原始，但事實上，它在今日仍以各種 (常經改裝的) 形式被廣泛使用，而且很有效。

Harkins (45) 曾用過另一個理論，在此重述一遍可以順便介紹一些重要的定義。兩相之間的所謂粘著功 (work of adhesion) w_{AB} 是

$$w_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (3-47)$$

如圖 3-7 a 所示， w_{AB} 是將一平方厘米的 AB 界面分開成為兩個液體—蒸氣界面 A 與 B 所需的功。同理，單一液體 A 的所謂內聚功 (work of cohesion) w_{AA} 為

$$w_{AA} = 2\gamma_A \quad (3-48)$$

相當於將一液柱分開的可逆功，如圖 3-7 b 所示。

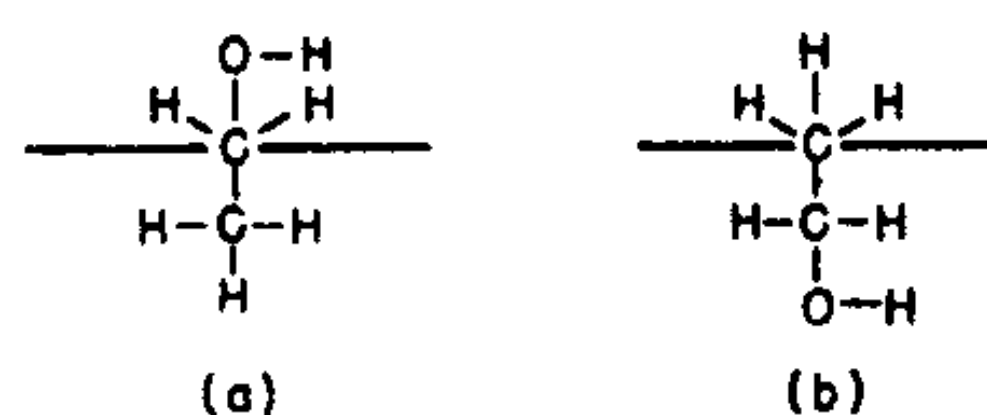


圖 3-6

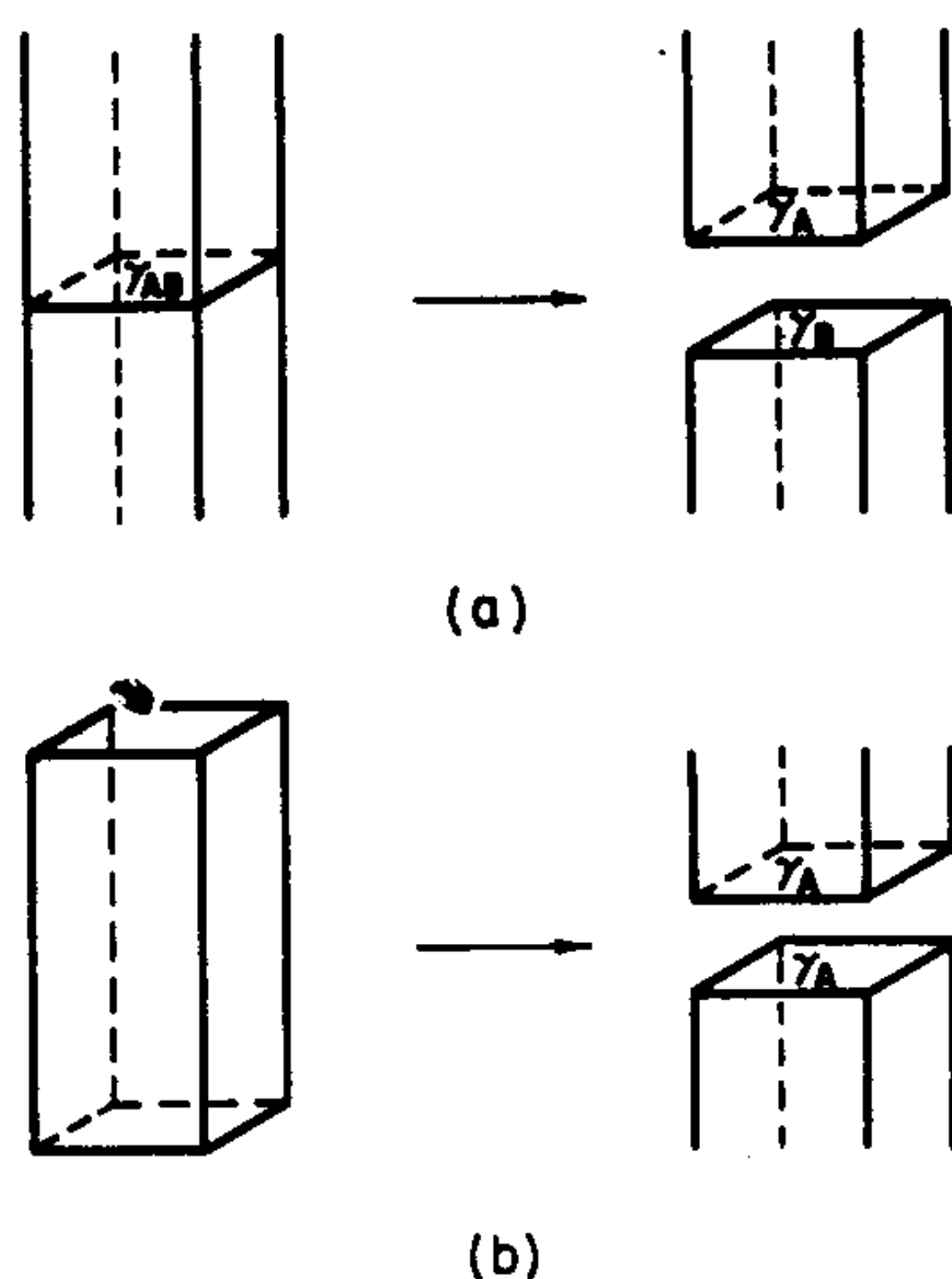


圖 3-7 黏著功與內聚功

表 3-2 部分黏著功與內聚功之值

液體 - 空氣界面	內聚功	液體 - 液體界面	黏著功
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

表 3-2 列有部分粘著功與內聚功之值。從數據可看出，許多有機液體的內聚功大致相同，表示界面也相似，即主要為烴類化合物的性質。純烴類化合物對水的粘著功也是很低。但是最後三個 w_{AB} 屬於水和極性—非極性物質的界面，這些就比較大。較合理的結論是在這些界面，有機分子的極性端朝向水。

當然現在也已經有大量有關表面方向性的直接證據。其中許多可在討論表面薄膜和吸附的各章中找到。Good (47)曾計算許多液體的表面莫耳焓，實際上就是結合 3-4 式與 3-15 式，他發現極性液體比非極性液體約低 3 卡 / (K) (莫耳)。差異的原因他認為是極性表面分子能有的方

向數目比非極性表面分子爲少。同時請參考文獻 48。

再回到粘著功的觀念，4-2 節將討論它的一些困擾，如有固體存在，問題更多，這些將在 12-8 節討論。

4. 溶液之表面張力

本節要討論的重點是二元系統表面張力隨組成而變化的情形。其他變數如壓力和溫度的影響與純質的情形相似，此處將不考慮對二成分系統的詳盡處理。另外對不互溶液體的界面張力問題在 4-2 節討論。

對理想溶液或近似理想溶液，有一個有用而簡單的處理法，是由 Guggenheim 發展出來(49)。以下將作簡單的推導。一物種的自由能可寫成

$$G_i = kT \ln a_i \quad (3-49)$$

其中 a_i 爲絕對活性，它又可寫成

$$a_i = N_i g_i = g_i \quad (\text{對純液體 } i) \quad (3-50)$$

式中 N_i 爲莫耳分率（如果不爲 1 的話）， g_i 由分配函數（partition function） Q_i 而來。對純液體 1，表面張力可寫成

$$\gamma_1 \sigma_1 = -kT \ln \frac{a_1}{a_1^s} \quad (3-51)$$

或

$$\exp \left(\frac{-\gamma_1 \sigma_1}{kT} \right) = \frac{g_1}{g_1^s} \quad (3-52)$$

其中表面可看成對應於 g_1^s 的分子態的兩度空間相， σ_1 爲分子面積，也就是將分子帶到表面的功可用 3-49 式表示成 ΔG 。

同樣的關係可應用到溶液中的每一成分

$$\exp \left(\frac{-\gamma \sigma_1}{kT} \right) = \frac{N_1 g_1}{N_1^s g_1^s} \quad (3-53)$$

$$\exp \left(\frac{-\gamma \sigma_2}{kT} \right) = \frac{N_2 g_2}{N_2^s g_2^s} \quad (3-54)$$

其中 N_i' 表示在表面相的莫耳分率。由 3-53 和 3-54 式可分別解出 N_1' 和 N_2' ，並代入 $N_1' + N_2' = 1$ 的條件。如果假設 $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ ，就得到

$$\exp\left(-\frac{\gamma\sigma}{kT}\right) = \frac{N_1 g_1}{g_1^i} + \frac{N_2 g_2}{g_2^i} \quad (3-55)$$

然後與 3-52 式合併

$$e^{-\gamma\sigma/kT} = N_1 e^{-\gamma_1\sigma/kT} + N_2 e^{-\gamma_2\sigma/kT} \quad (3-56)$$

Hildebrand 與 Scott (50) 曾展開 3-56 式，其中並未假設 $\sigma_1 = \sigma_2$ 。

Guggenheim (49) 將他的方法引伸到一般溶液的情形，也即是那些符合以下關係的溶液

$$RT \ln f_1 = -\alpha N_2^2, \quad RT \ln f_2 = -\alpha N_1^2 \quad (3-57)$$

式中 f 代表活性係數。對這種普通溶液有個很簡單的關係式是由 Prigogine 與 Defay (51) 提出：

$$\gamma = \gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2 - \beta N_1 N_2 \quad (3-58)$$

式中的 β 為半實驗性常數。

圖 3-8(a) 顯示相當理想的溶液的一些數據 (50)，其中實線 2, 3 和 6 是以 3-56 式與實驗數據配合的情形；實線 4 則以 σ 為純實驗常數；實

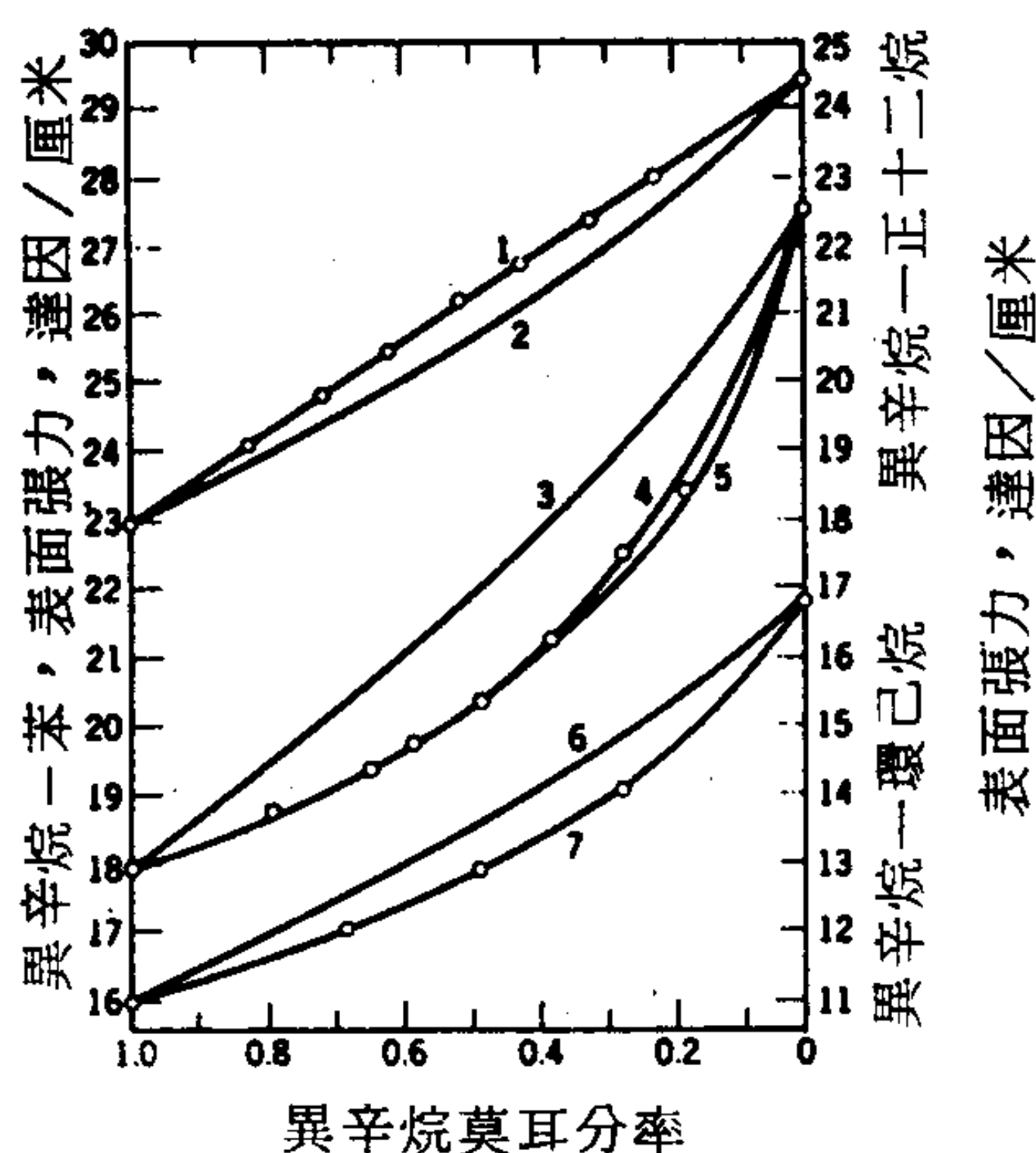
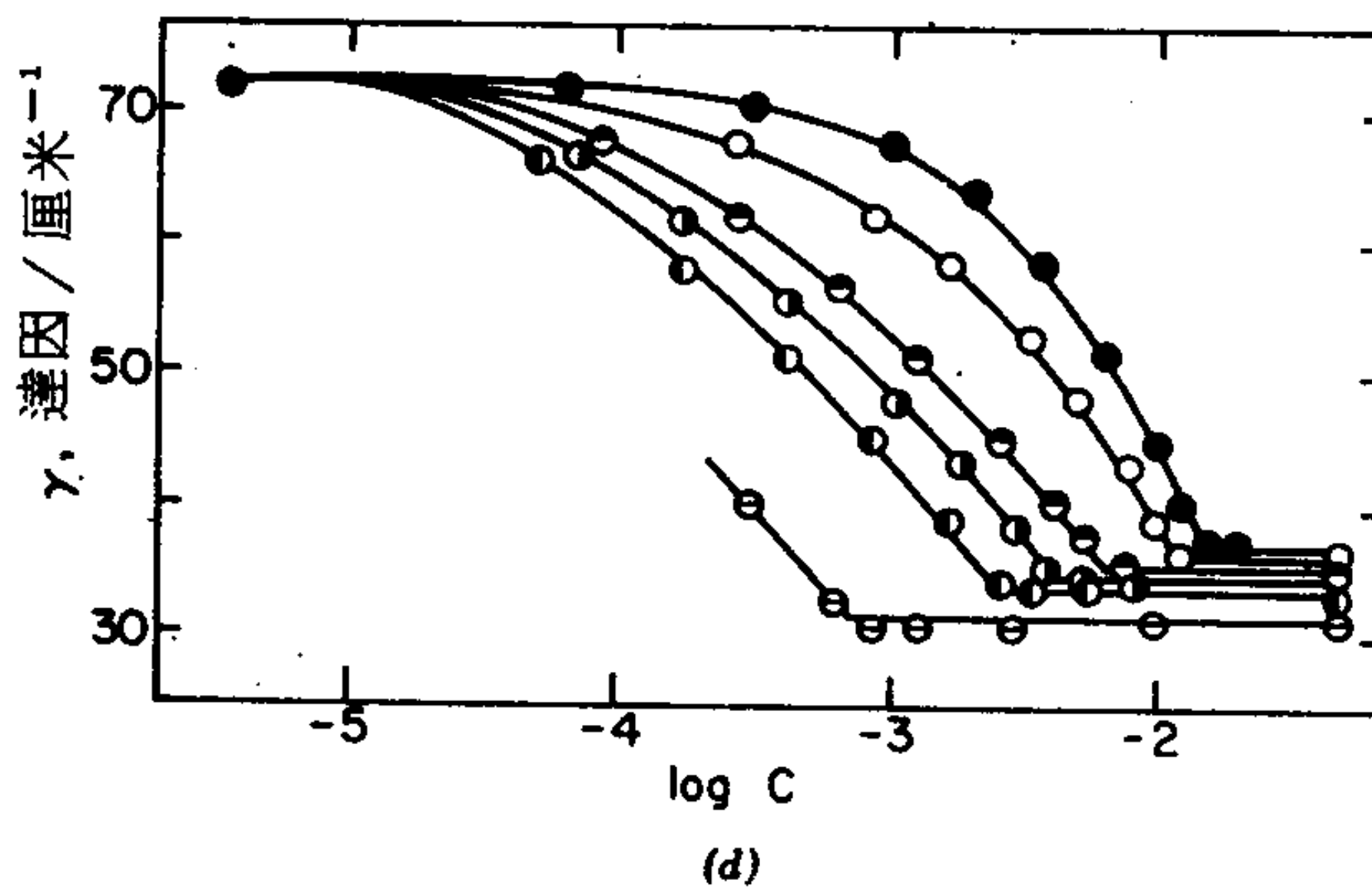
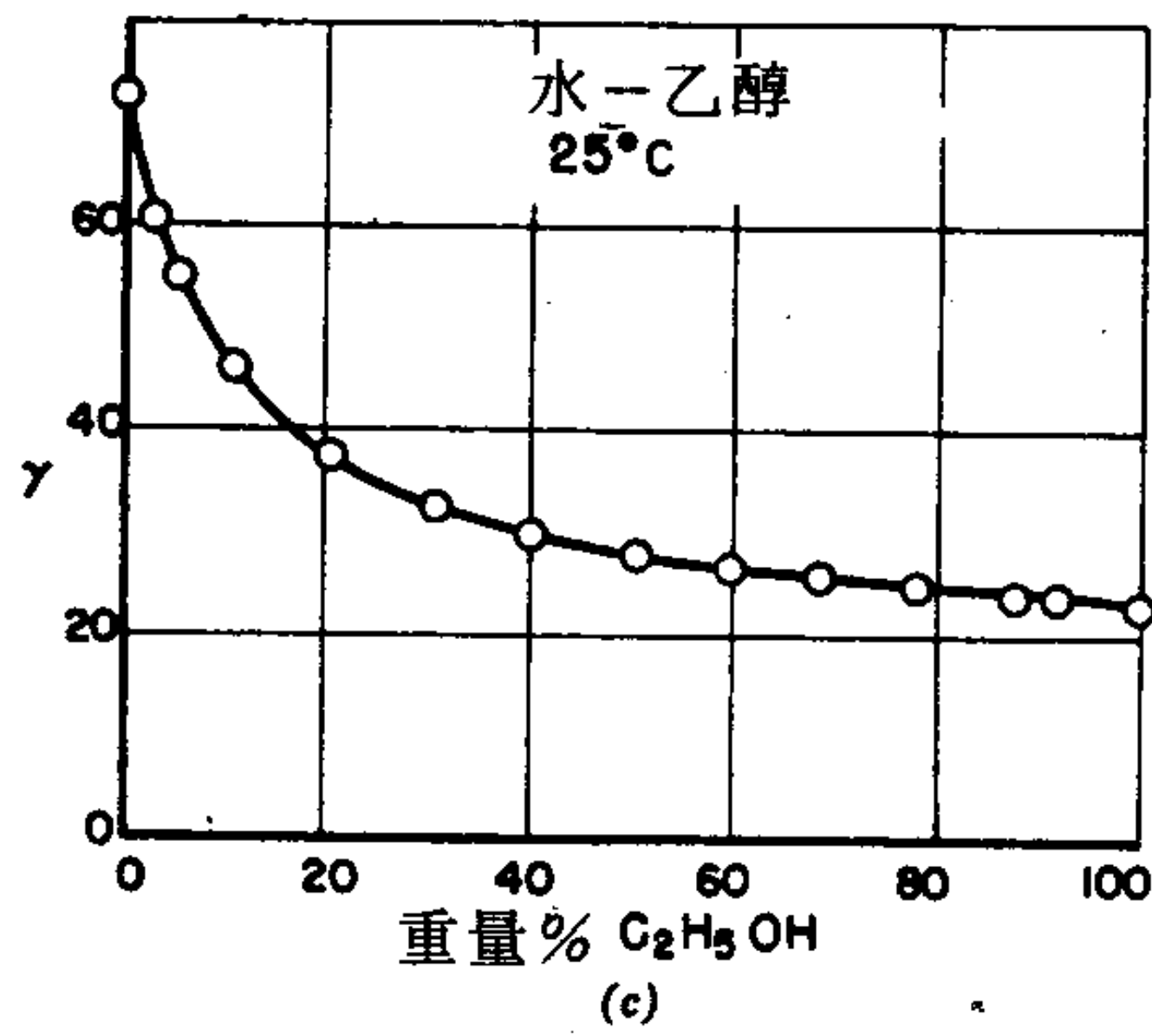
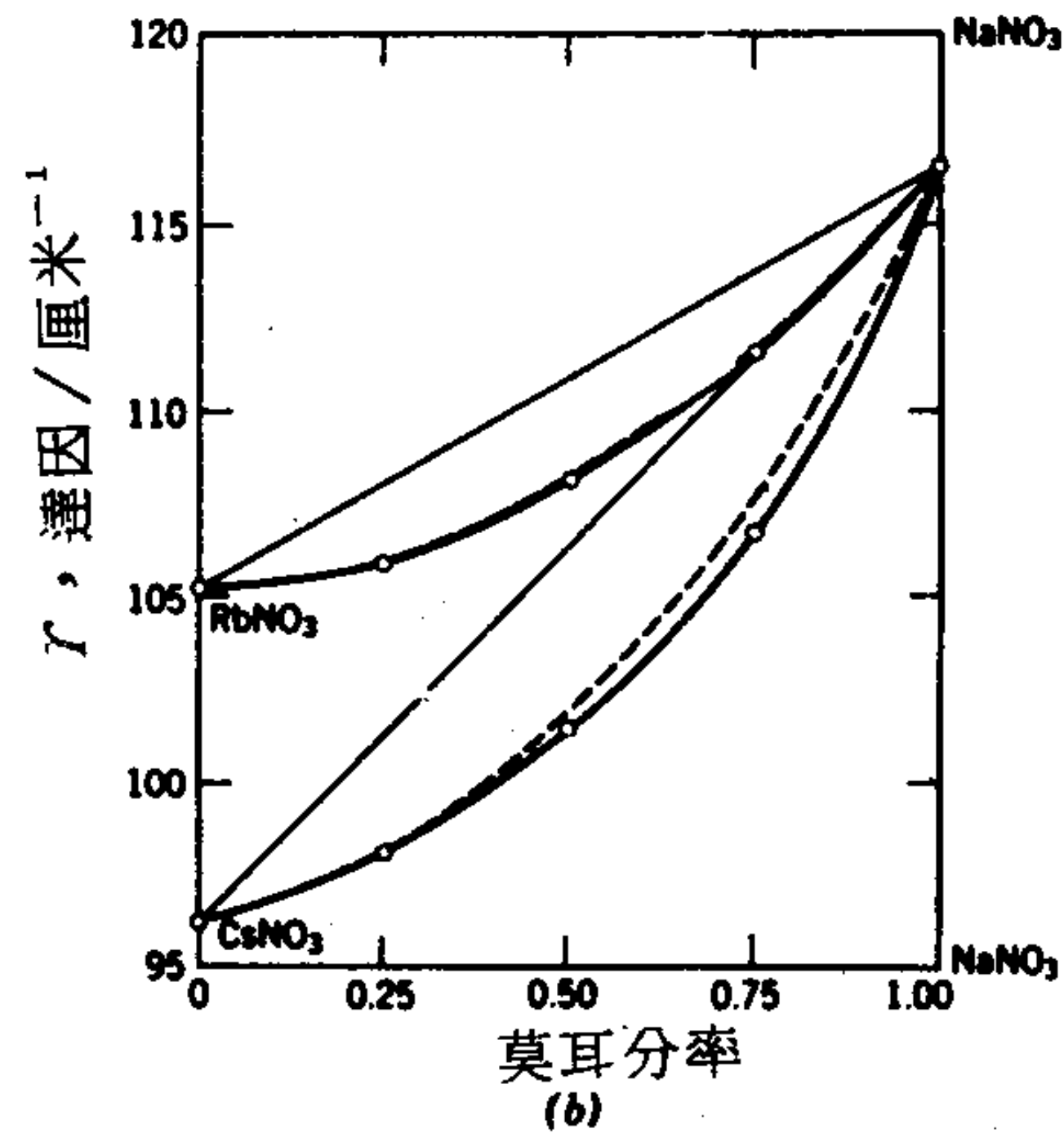


圖 3-8

(a)



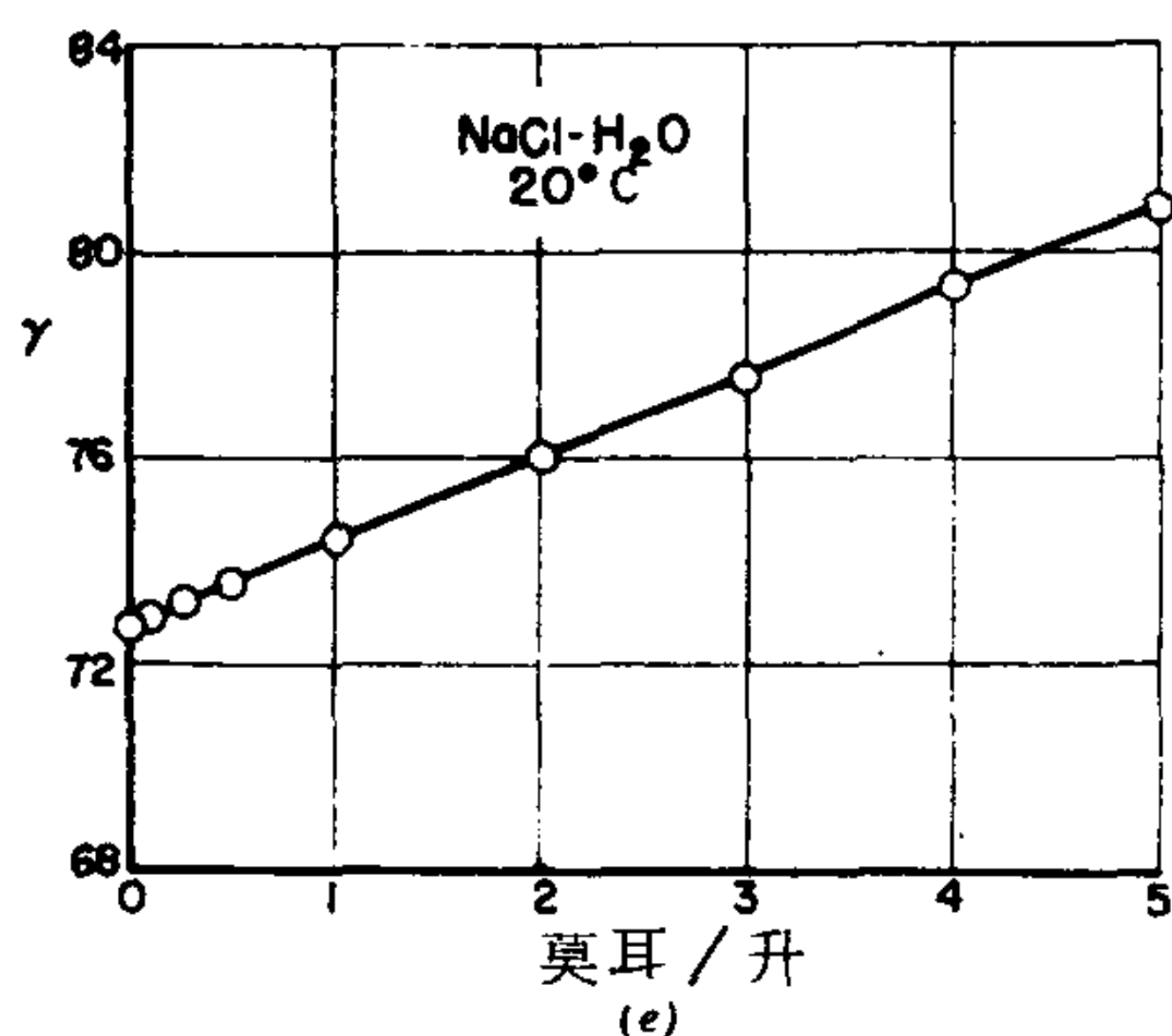


圖 3-8 表面張力與組成關係之代表圖。(a) 30°C 之異辛烷—正十二烷：1 線性，2 理想溶液， $\sigma = 48.6$ 。 30°C 之異辛烷—苯，3 理想溶液 $\sigma = 35.4$ ，4 似理想的情形，實驗 $\sigma = 112$ ，5 不對稱的， $\sigma_1 = 136$ ， $\sigma_2 = 45$ 。 30°C 之異辛烷—環己烷：6 理想溶液， $\sigma = 38.4$ ，7 似理想的情形，實驗 $\sigma = 109.3$ (σ 值以 $\text{\AA}^2/\text{分子}$ 表示) (取自文獻 58)。(b) $(\text{N}_s - \text{R}_s)\text{NO}_2$ 與 $(\text{N}_s - \text{C}_s)\text{NO}_2$ 系統在 350°C 之表面張力等溫線。點線表示與 3-58 式配合結果 (取自文獻 52 a)。(c) 25°C 之水—乙醇，(d) 氯化十二烷基二甲銨在不同濃度 NaCl 之水溶液： $C(\text{M})$ ：●，0；○，0.01；◐，0.05；◑，0.10；◒，0.20；⊖，0.94 (取自文獻 59)。(e) 20°C 之氯化鈉水溶液。

線 5 是利用 Hildebrand 與 Scott 方程式(50)的結果。溶液性質的進一步例子包括在圖 3-8 (b)，它顯示熔融的鹽混合物的數據(52)；點線顯示與 3-58 式配合的情形。

對各種非理想溶液，Defay, Prigogine 與合作者曾用一種格子模型作過廣泛的研究 (參考文獻 51)；他們的處理方法容許大小不同的作用分子。Nissen (見文獻 52) 應用此一方法於熔融鹽混合物，Gaines 也曾做類似的應用(53)。Gaines 與合作者也曾處理過高分子溶液的表面張力 (見文獻 54)。Reiss 與 Mayer (55) 由液體的硬球處理法發展出熔融鹽表面張力的公式 (3-2B 節)，並把這個方法引伸到溶液。Eyring 與合作者發展的統計力學模型也有同樣的情形。

Eberhart (57) 有一個簡單的半實驗性處理是假設一個二元溶液的表面張力與表面組成呈線性關係，所以

$$\gamma = N_1^s \gamma_1 + N_2^s \gamma_2 \quad (3-59)$$

而且兩種成分在溶液界面相之間，根據簡單的分佈定律分佈（見3-7C節），

$$S_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{N_1^s / N_1}{N_2^s / N_2} \quad (3-60)$$

經過代數運算即得到

$$p = 1 - S_{12} \frac{p}{r} \quad (3-61)$$

式中

$$p = \frac{\gamma - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$$

而且

$$r = \frac{N_2}{N_1}$$

3-61式被發現能與許多雙成分系統密切相合。Goodisman (57a) 曾對熔融鹽混合物的各種處理法，包括 Eberhart 的，作過評論。

我們已經考慮過幾個極不相同的系統之表面張力行爲，現在要對甚爲重要的水溶液混合物情形作較深入的討論。如果各別純液體的表面張力差很多，比如醇—水混合物的例子，則加入少量的第二成分通常會造成溶劑水的表面張力顯著下降。乙醇與水的例子顯示於圖3-8C。下一節將會看到，這種效應可用醇在界面的選擇性吸附來解釋。對有機物質的稀薄水溶液，有一個半實驗性方程式(60)

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - B \ln \left(1 + \frac{C}{a} \right) \quad (3-62)$$

式中 γ_0 爲水的表面張力， B 爲該有機同類化合物的特性常數， a 爲每一化合物的特性常數， C 爲其濃度。假設表面吸附遵循蘭穆爾的吸附方程式，即可導出此式（見習題3-8和11-1A節與16-3節）。

乙醇—水系統所顯出的行爲也有更爲極端的例子，那是在溶質爲高

分子量的極性—非極性型分子時，比如各種肥皂與清潔劑。如圖 3 - 8 d 所示，即使在很低的濃度，表面張力就已開始下降，然後再保持一固定值。此點的濃度即是微膠粒 (micelle) 形成濃度 (見 13 - 5 B 節)；注意它對鹽濃度很敏感。

最後，電解質水溶液的情形則如圖 3 - 8 e 所示的 NaCl—水系統的例子，也就是表面張力隨濃度而上升。

5. 二元系之熱力學—吉布士方程式 (Gibb's Equation)

我們現在要討論一個非常重要的課題，就是表面張力對組成變化的熱力學處理。這個處理法起源自吉布士 (Gibbs) (31)，但又經過 Guggenheim 與 Adam (61) 用一種更方便易懂的方式擴大 (61)。

A. 表面超量之定義

如 3 - 2 A 節的敘述，若假設兩個相 α 和 β 在到任意分界面 S 前都是均勻如圖 3 - 9 所示，將是一個方便的方法。我們僅限於 c_1 與 c_2 為零的平表面，而且平衡條件並未限定 S 在任何特定位置。和前面一樣，我們根據以上的假設計算各種外延量，並與整個系統的值相比較。任何超量或不足都可歸根於表面區域。

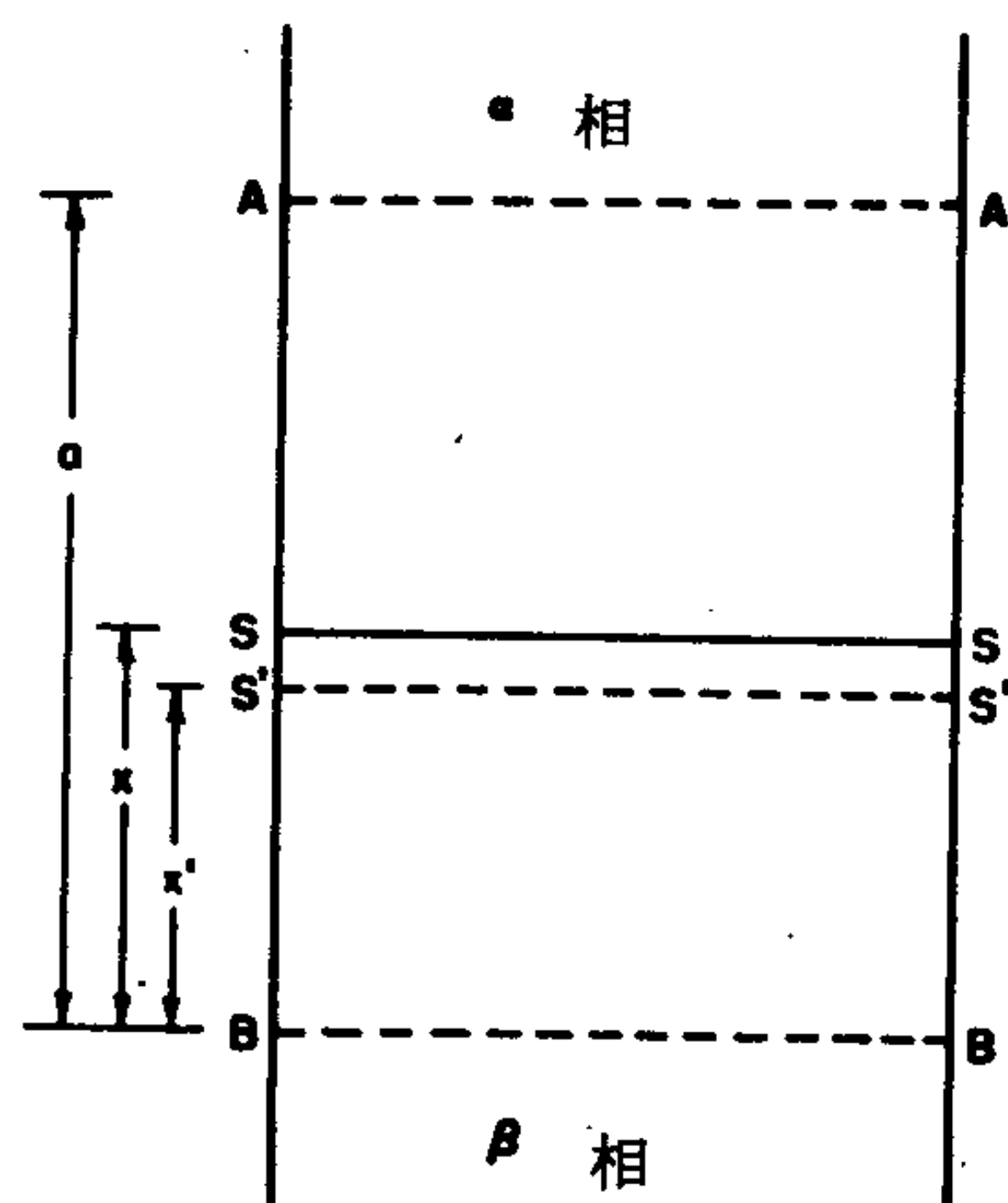


圖 3 - 9

現在以圖 3-9 所示的一段為單位截面積，如果整個相到 S 為止都是均勻的，則其中第 i 個成分的量應為

$$xC_i^a + (a - x)C_i^b \quad (3-63)$$

此處的距離 x 和 a 是相對於遠離表面區的平面 A 和 B ，在這兩個平面主要都是巨相的性質。在 A 與 B 之間區域的 i 成分實際量應為

$$xC_i^a + (a - x)C_i^b + \Gamma_i^s \quad (3-64)$$

其中 Γ_i^s 代表每單位面積的表面超量⁺。

如果 B 相是氣態， C_i^b 可以忽略，3-63 與 3-64 的量即變成

$$xC_i^a \text{ 與 } xC_i^a + \Gamma_i^s$$

如果再任意選擇另一個分界面。即 S' 與距離 x' ，則必然

$$x'C_i + \Gamma_i^{s'} = xC_i + \Gamma_i^s \quad (3-65)$$

（沒有必要加附字 α ，故去掉），因為不論分界面在那裏， A 與 B 之間的 i 成分總量都應該相同。所以

$$\frac{\Gamma_i^{s'} - \Gamma_i^s}{C_i} = x - x' \quad (3-66)$$

因此

$$\frac{\Gamma_1^{s'} - \Gamma_1^s}{C_1} = \frac{\Gamma_2^{s'} - \Gamma_2^s}{C_2} = \text{依此類推} \quad (3-67)$$

或者通式

$$\frac{\Gamma_i^{s'} - \Gamma_i^s}{N_i} = \frac{\Gamma_j^{s'} - \Gamma_j^s}{N_j} \quad (3-68)$$

其中 N 表示莫耳分率，或

$$\Gamma_j^s N_i - \Gamma_i^s N_j = \Gamma_j^{s'} N_i - \Gamma_i^{s'} N_j \quad (3-69)$$

由於 S 與 S' 的位置純屬任意，3-69 式只有在兩邊分別等於一個常數才成立

$$\Gamma_j^s N_i - \Gamma_i^s N_j = \text{常數} \quad (3-70)$$

⁺ 表面超量會是一個代數量。如果是正的，該成分就實際有超量，如果是負的，表面就有不足。另一個曾被用過的名稱為佈面密度 (superficial density)。

B. 吉布士方程式

前面介紹過表面超量的處理後，我們現在要開始推導表面化學的第三個基本方程式（拉卜拉士與克耳文方程式，2-7式與3-20式，是另外兩個方程式），即所謂吉布士方程式。

對一系統能量上的小而可逆的改變 dE ，可得到以下式子

$$\begin{aligned} dE &= dE^\alpha + dE^\beta + dE^\sigma \\ &= TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + TdS^\beta + \sum \mu_i dn_i^\beta \\ &\quad - P^\beta dV^\beta + TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \end{aligned} \quad (3-71)$$

因爲

$$dE^\alpha = TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha \quad (3-72)$$

對於 β 相也一樣，結果是

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (3-73)$$

如果現在讓能量，焓和含量由零增加到某一定值，而 T ， A （面積）和 n_i^σ 保持一定，3-73式即變成

$$E^\sigma = TS^\sigma + \sum \mu_i n_i^\sigma + \gamma A \quad (3-74)$$

3-74式通常都成立，而且現在可以用一般方式微分而得到

$$\begin{aligned} dE^\sigma &= TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i \\ &\quad + \gamma dA + A d\gamma \end{aligned} \quad (3-75)$$

與3-73式比較得到

$$\theta = S^\sigma dT + \sum n_i^\sigma d\mu_i + A d\gamma \quad (3-76)$$

或者每單位面積

$$d\gamma = -S^\sigma dT - \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (3-77)$$

對溫度一定的二成分系統，3-77式即簡化成

$$d\gamma = -\Gamma_1^\sigma d\mu_1 - \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (3-78)$$

還有，因爲 Γ_1^σ 與 Γ_2^σ 是相對於任意選定的分界面而定義的，所以原則上可以把該平面設在使 $\Gamma_1^\sigma = 0$ 的地方（以下將作詳細討論），所以

$$\Gamma_2^1 = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T \quad (3-79)$$

或

$$\Gamma_2^1 = - \left(\frac{a}{RT} \right) \left(\frac{d\gamma}{da} \right) \quad (3-80)$$

其中 a 為溶質的活性係數， Γ 右上角的附字 1 表示分界面是選在 $\Gamma_1^0 = 0$ 的地方。因此如果 $d\gamma/da$ 為負的，如圖 3-8C，則 Γ_2^1 為正的，即表面的溶質實際有超量。如果 $d\gamma/da$ 為正的，如圖 3-8e，則溶質在表面不足。

C. 選定分界面的其他方法

回到 3-78 式，用 Gibbs-Duhem 方程式可將它寫成另一形式⁺。

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (3-81)$$

利用 3-81 式從 3-78 式中消掉 $d\mu_1$ ，即得到

$$-d\gamma = d\mu_2 \left[\Gamma_2^0 - \left(\frac{N_2}{N_1} \right) \Gamma_1^0 \right] \quad (3-82)$$

方括弧內的項必須與分界面位置無關，所以我們又得到 3-70 式中所說的結論。

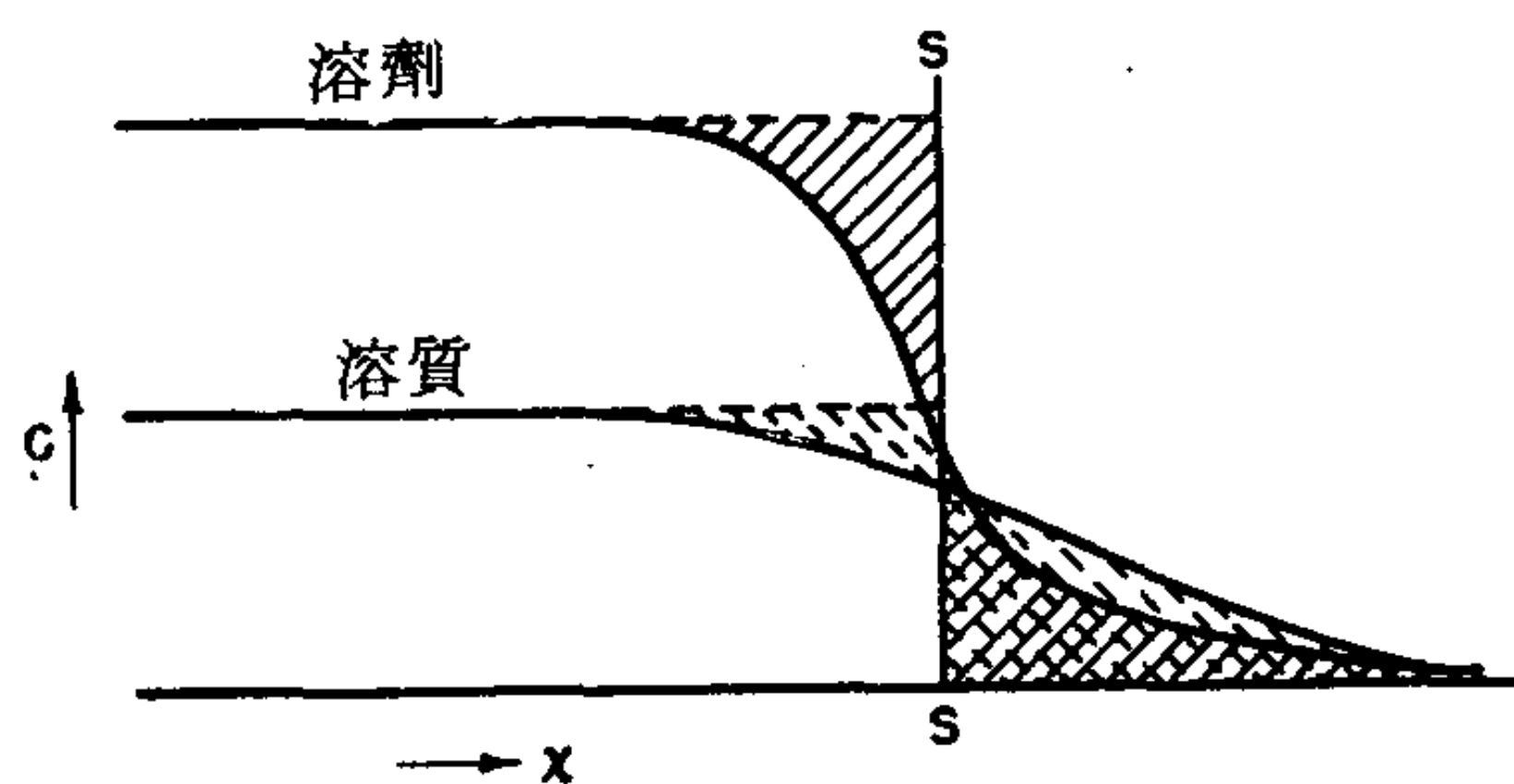


圖 3-10 表面超量圖示法

⁺ 將應用到 3-73 式的同一套運算應用到 3-72 式，即可得到 3-81 式。

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

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

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

對於定溫定壓下的二成分系統

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

圖 3 - 10 顯示濃度在經過液體——蒸氣界面時改變的詳細情形。此圖是對附字爲 1，即 $\Gamma_1^0 = 0$ 的情形。分界線的畫法要使兩個實線陰影區相等，溶劑的表面超量即爲零。分界面右側的虛線陰影區面積減去分界面左側類似但較小的陰影區面積即相當於（本例中的）正的溶質表面超量。

因此 Γ_2^1 這個量可定義爲截面積 1 厘米² 的表面區中所含超出與該表面區具相同溶劑莫耳數的巨相內應含有的成分 2 之代數量。

顯然還有一個對稱的定義 Γ_1^2 存在。此時 Γ_2^0 定爲零， Γ_1^2 代表截面積 1 厘米² 的表面區中所含超出與該表面區具有相同溶質莫耳數的巨相內應含有的成分 1 之量。

還有一個選定分界面的方法是使圖 3 - 10 中分界線右側面積代數和等於線左側的面積和。如此定義的表面超量即寫成 Γ_i^N 。此處 Γ_i^N 是在截面積 1 厘米² 的表面區中所含超出與該表面區含有相同總莫耳數的巨相內應含有的 i 成分之量。

同樣地， Γ_i^M 是在表面區內所含超出與該區具有相同總質量的巨相內應含的 i 成分莫耳數。最後， Γ_i^V 是在表面區內所含超出與該表面區具有相同總體積的巨相內應含有的 i 成分莫耳數。

這時如有一個數例，無疑地會很有幫助。先假設我們有一個乙醇水溶液，莫耳分率爲 50%，我們先切取一片表面區，而且因切得夠深，也包括一些巨相溶液，就像切過圖 3 - 10 最左邊的一截。假設這一表面區樣品代表 1 厘米² 的一塊，並含有 10 莫耳的水與 30 莫耳的乙醇。進一步的數據是水和乙醇分子量分別爲 18 和 46，莫耳體積分別爲 18 和 58 毫升/莫耳。

不同定義的表面超量就是：

第一例， Γ_2^1

表面區：	10 莫耳水	30 莫耳乙醇
相比較之巨相區：	10 莫耳水	10 莫耳乙醇
超量：	0	20

因此， $\Gamma_2^1 = 20 / \mathcal{A}$

第二例， Γ_1^2

表面區：	10 莫耳水	30 莫耳乙醇
相比較之巨相區：	30 莫耳水	30 莫耳乙醇
超量：	-20	0

因此， $\Gamma_1^2 = -20 / \mathcal{A}$

第三例， Γ_1^N 與 Γ_2^N

表面區：	10 莫耳水	30 莫耳乙醇
與含有相同總莫耳數 的巨相區相比：	20 莫耳水	20 莫耳乙醇
超量：	-10 莫耳水	10 莫耳乙醇

因此， $\Gamma_1^N = -10 / \mathcal{A}$ ，而 $\Gamma_2^N = 10 / \mathcal{A}$

第四例， Γ_1^M 與 Γ_2^M

表面區：	10 莫耳水	30 莫耳乙醇
	180 克水	1380 克乙醇
與含有相同總克數，即 1560 克之巨相區比較。		
此巨相區含有：	24.4 莫耳水	24.4 莫耳乙醇
	440 克水	1120 克乙醇
	-14.4 莫耳	5.6 莫耳
	-260 克	260 克

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

讀者可自行計算 Γ_1^V 與 Γ_2^V 。

我們可以看出表面超量遵守一個關係式

$$P_1 \Gamma_1 + P_2 \Gamma_2 = 0 \quad (3-83)$$

式中的 P 是由決定如何選擇分界面時所牽涉的有關特定性質決定。因此對 Γ_1^N ， P 為 1；對 Γ_1^M ， P_i 為 M_i ，分子量；對 Γ_i^V ， P_i 為 V_i ，莫耳體積。

3-83 式可與 3-82 式合併，得到

$$\begin{aligned}
 -\frac{d\gamma}{d\mu_2} &= \Gamma_2 \left(1 + \frac{P_2 N_2}{P_1 N_1} \right) \\
 -\frac{d\gamma}{d\mu_1} &= \Gamma_1 \left(1 + \frac{P_1 N_1}{P_2 N_2} \right)
 \end{aligned}
 \quad (3-84)$$

整個情形可綜合成：

$$\begin{aligned}
 -\frac{d\gamma}{d\mu_2} &= \Gamma_2^1 = \Gamma_2^N \left(1 + \frac{N_2}{N_1} \right) \\
 &= \Gamma_2^M \left(1 + \frac{M_2 N_2}{M_1 N_1} \right)
 \end{aligned}
 \quad (3-85)$$

或

$$\begin{aligned}
 -\frac{N_1 d\gamma}{d\mu_2} &= N_1 \Gamma_2^1 = \Gamma_2^N = \left(\frac{\bar{M}}{M_1} \right) \Gamma_2^M \\
 &= \left(\frac{\bar{V}}{V_1} \right) \Gamma_2^V
 \end{aligned}
 \quad (3-86)$$

式中 $\bar{M} = N_1 M_1 + N_2 M_2$ 而 $\bar{V} = N_1 V_1 + N_2 V_2$ 。

圖 3-11 顯示這些不同表面超量隨組成分變化的情形。注意 Γ_2^1 與

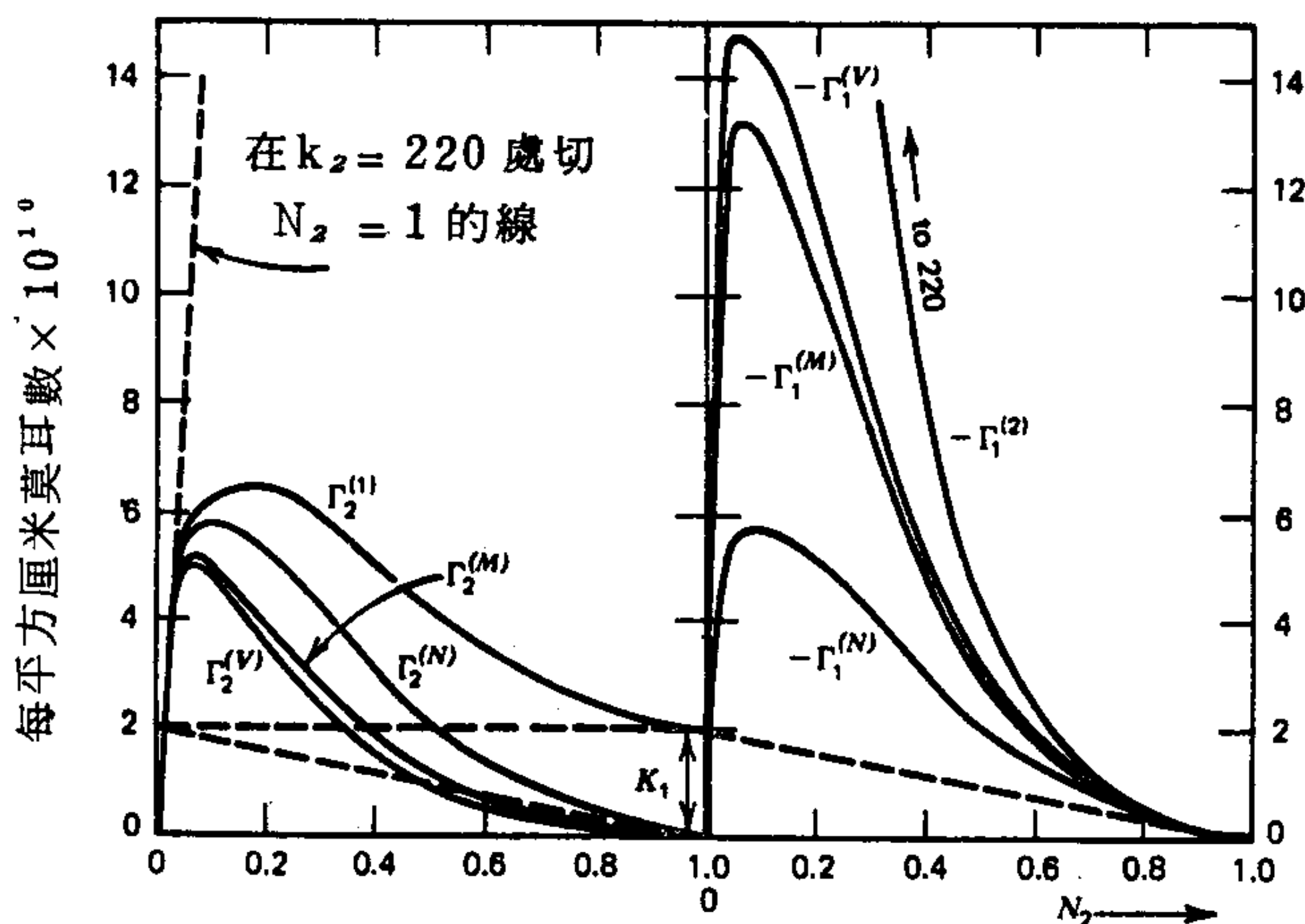


圖 3-11 水-乙醇系統之表面超量 (取自文獻 61.)。

Γ_1^2 在 N_2 和 N_1 分別趨近於 1 時，並不變成零，爲甚麼？

D. 應用表面相觀念的表面熱力學

Guggenheim(62) 曾發展出一個頗有用的方法，它避免了人爲的吉氏分界面的觀念，而假設表面區實際上是一個巨相區域，其上下限是在 α 與 β 相中，離實際表面不太遠，例如圖 3-9 中的 AA 與 BB 線。

如此定義的表面區 S，厚度爲 τ ，體積 $V^s = \tau A$ ，具有一般外在的熱力學性質。雖然壓力在巨相 α 與 β 中是各向相同的，在表面相中却不是。另一方面，在平行於表面的平面上，每單位面積的壓力與整個的壓力相同，但是在垂直表面的平面上，每單位面積的力隨表面相內由 AA 到 BB 移動的位置而改變。這個壓力與距離的積分即是 3-42 式中的表面張力。熱力學推導與 3-5B 節中相似。

$$dE^s = TdS^s - PdV^s + \sum \mu_i dn_i^s + \gamma dA \quad (3-87)$$

式中的附字 s 是用來與吉布士定義表面量的方法區別。積分時，保持 T ， P 等參數爲常數，並與 3-87 式比較，即得到

$$d\gamma = -SdT + VdP - \sum T_i^s d\mu_i \quad (3-88)$$

其中外延量是以每單位面積爲準。在定溫定壓下，3-88 式簡化成與 3-78 式相同的形式，並且使用 Gibbs Duhem 關係式可得到

$$-d\gamma = d\mu_2 \left[\Gamma_2^s - \left(\frac{N_2}{N_1} \right) \Gamma_1^s \right] \quad (3-89)$$

它與 3-82 式相似，與 3-79 式相比即得到對應關係：

$$\Gamma_2^1 = N_2 \left(\frac{\Gamma_2^s}{N_2} - \frac{\Gamma_1^s}{N_1} \right) \quad (3-90)$$

Γ_2^s 與 Γ_1^s 是任意量，因爲它們視上下邊界的位置而定，但是在 3-90 式中的組合即產生一個與邊界位置無關的特定值。

E. 其他表面熱力學關係

本節前面部分集中於熱力學對多成分系統最重要的現象方程式——吉布士方程式。當然還有其他熱力學形式的關係式。其中許多都總括在文獻 63 中。這一問題將在 16-13 節中進一步討論，但是這裏仍值得舉出

78 表面物理化學

一些特別適用於溶液的關係式。

用吉布士定義表面量的方法，我們定義

$$G^\sigma = E^\sigma - TS^\sigma \quad (3-91)$$

所以

$$dG^\sigma = dE^\sigma - TdS^\sigma - S^\sigma dT \quad (3-92)$$

或者，與 3-73 式合併

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (3-93)$$

另一個作法是對整個系統而言（即包括巨相在內）

$$dG = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (3-94)$$

因此

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T, n_i^\sigma} \quad (3-95)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad (3-96)$$

令內涵量 T ， μ_i 與 γ 為常數，積分 3-93 式得到

$$G^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma + \gamma A \quad (3-97)$$

或

$$G^\sigma = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i^\sigma \quad (3-98)$$

式中的外延量是以每單位面積為準。 G^σ 為比表面超量自由能（specific surface excess free energy），而且與純液體（3-2 式）不同的是它通常不等於 γ 。最後這種關係只有在沒有表面吸附因而 Γ^σ 為零的不可能情況下才成立。（有些作者用同樣有效的定義 $G^\sigma = A^\sigma - \gamma A$ ，這時 γ 不出現在對應於 3-98 式的式子中——見文獻 63）。

如果用 3-5D 節的表面相方法，可得到類似前面的方程式。不過要記住 $V^\sigma \neq 0$ 而且現在

$$G^\sigma = A^\sigma + PV^\sigma \quad (3-99)$$

以及

$$H^\sigma = E^\sigma + PV^\sigma$$

其中 A 代表 Helmholtz 自由能。

6. 吉布士方程式之證明—表面超量之直接測量

雖然吉布士在 1875 年就發表了他有關異相平衡的不朽論述，但他的工作直到本世紀初才普遍被接受，其後又經過許多年，表面化學發展的程度使吉布士方程式的實驗應用變得重要。

許多表面化學家都想以實驗證實吉布士方程式。有幾個研究者試過的方法是吹氣泡進入一溶液然後將泡沫收集到另一容器內。收得的泡沫破滅後所得的溶液與原來溶液應該不同，其差別即是由於溶質的表面超量。不過氣泡表面積必須能夠估計，但是不管怎樣，結果都不理想。

在此要對測試吉布士或其他任何熱力學關係式的正當與否作一扼要評論。首先，這種作法也許可說是愚蠢的，因為它等於是對熱力學定律本身的效力有了懷疑，但是這些定律却是不容置疑的！在某些特別的例子中，這種批評很正當，但是一般而言，作者不以爲它很正當。熱力學定律是對可觀察到的或操作上定義的量的現象定律，若牽涉到這些定律較微妙的推導時，有些變數的操作定義究竟爲何可能也不太明確。這個問題在討論有關接觸角和固態界面的表面張力意義時將會出現（見 10-6 節），在以後討論多成分系統的“成分”之涵義時也會出現。第二，熱力學推導也許用的是非常嚴格的邏輯，但很有可能有些非必然的結果會摻入，這些避過了人的注意，直到實驗上發生不符時，才使人重新檢查推導過程。通常測試熱力學關係也暴露了系統中一些意外的複雜問題。

A. 測量表面超量的微切片法

這些是 McBain 與合作者(64)所作的研究。其實驗是用一種微切片機 (microtome) 的裝置實際從溶液表面切下一片來。該裝置是由一個銳利的刀片裝在一座台架上，台架裝在傳送軌上而成。台架可以高速推進，同時刀鋒略低於表面，則可挖起薄薄的一層溶液，貯存在刀片上的一個貯存槽中。從 1 m^2 表面上挖起約 0.1 厘米厚的溶液即可得到幾公克

的溶液。如果 C 是溶液濃度， ΔC 是它與微切片機取下的試樣濃度之差，且兩者均以每公克水中所含溶質克數表示，則

$$\Gamma_2^1 = \left(\frac{\Delta C}{A} \right) \left(\frac{w}{1 + C + \Delta C} \right) \quad (3-100)$$

此處 A 為取得試樣的表面積， w 為試樣克數。

用對一甲苯胺，酚和正己酸的結果發現實驗與吉布士方程式 3-80 式之差在 10% 以內。有趣的是，當濃度增加時， Γ_2^1 趨向一極限值，相當於完整的一層單層溶質分子平鋪在表面上，對於 $d\gamma/dC$ 為正的氯化鈉水溶液情形，則發現到意料中的鹽的表面不足。或者也可看成一層純水在上面，厚度 τ 為

$$\tau = \frac{1000\Gamma_2^1}{m} \quad (3-101)$$

式中 m 為重量莫耳濃度。這些 τ 值大小都在幾個 Å 左右，而且隨鹽的濃度增加而減少。

B. 測量表面超量的示踪法

微切片法是儀器設計上的一大成功，其結果也回答了一個重要問題。但它不是個獲得表面超量的方便方法，從表面張力的測量，常常很難得到明確的 Γ 值，這種情形在有高表面活性雜質存在，或是水解或其他平衡造成不只一種形式的溶質，乃至於表面區電子結構複雜的離子表面活性劑等都會發生。

Salley, Dixon 與合作者曾發展出一個有趣的方法(65)。欲研究的溶質以放出弱 β 輻射的放射性同位素標識，如 ^{14}C 或 ^{35}S 。然後如圖 3-12 所示，在接近溶液的表面放一個偵測器，測量輻射強度。由於這種 β 射線的射程很短（對 ^{14}C 約為 30 毫克/厘米²，大部分的減弱都發生在前十分之二的範圍），測到的放射性屬於表面區再加上一層薄的溶液（如果是 ^{14}C ，約為 0.06 厘米）。詳細的儀器設置參閱文獻 66。

Salley 等人得到 ^{35}S 一標識的 OTN 霧劑陰離子表面活性劑二-正-辛基磺丁二酸鈉， $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}\cdot\text{SO}_3^-)-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ 的數

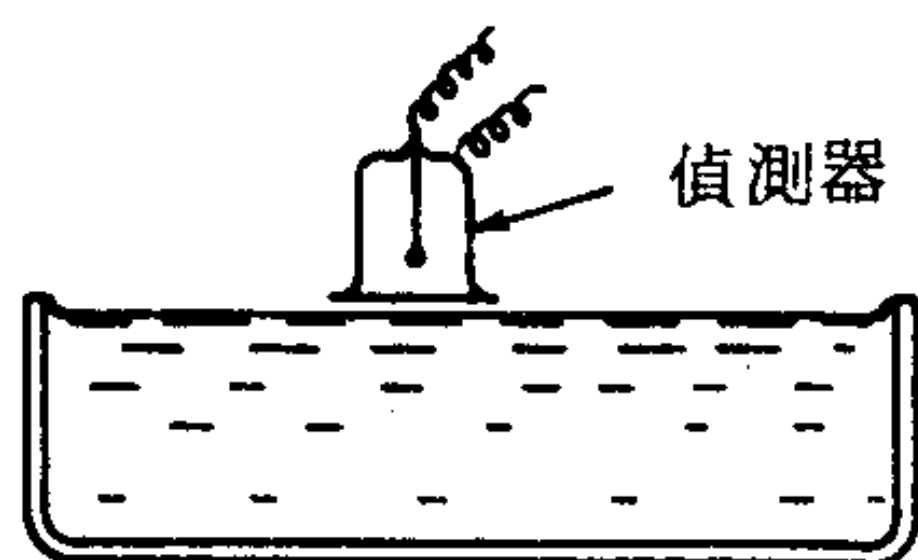


圖 3-12 測量表面超量的放射性示踪法

據。其結果導致的結論是光研究表面張力的數據所無法得到的。測得的表面超量經發現只有在假設表面吸附的物種是未解離的酸（即由鈉鹽水解而得），才與吉布士方程式計算所得的相符。以下是兩種可能情形：

1. 該鹽為表面活性物質。其活性由 $(a_{Na^+})(a_{X^-})$ 而得，並忽略活性係數效應，

$$\Gamma_2 = - \left(\frac{1}{2RT} \right) \frac{d\gamma}{d} \ln C \quad (3-102)$$

2. 未解離酸 HX 為表面活性物質； C_{HX} 應與 C 成比例而不是與 C^2 ，因為在低濃度時，pH 實際維持一定值，並且等於溶劑的 pH 值。因此

$$\Gamma_2 = - \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{d\gamma}{d} \ln C \quad (3-103)$$

實驗的 Γ_2 值大致與 3-103 式預測的值相符，但是與 3-102 式所預測低 50 % 的值完全不符這說明了本節開始所作以實驗檢驗熱力學方程式的論點；在本例中，要標明表面層的組成需要三種而非兩種成分（ NaX ， HX 和 H_2O ，或 NaX ， $NaOH$ 和 H_2O ）。通常牽涉到物質在兩相之間分佈時，如果在一個相中的成分是由另一相中的成分間反應所產生，則組成分數目即會增加(67)。

還有其他的 β 粒子發射源也可利用，如 ^{14}C 與 3H 。使用氚（ 3H ）標識尤其有利，因為 3H 的 β 粒子弱到來自巨相溶液的放射性修正量也極小。Tajima 與合作者(66)即利用這種形式的標識得到十二烷基硫酸鈉鹽在溶液—空氣界面處的吸附。如圖 3-13 所示，其結果與從表面張力數

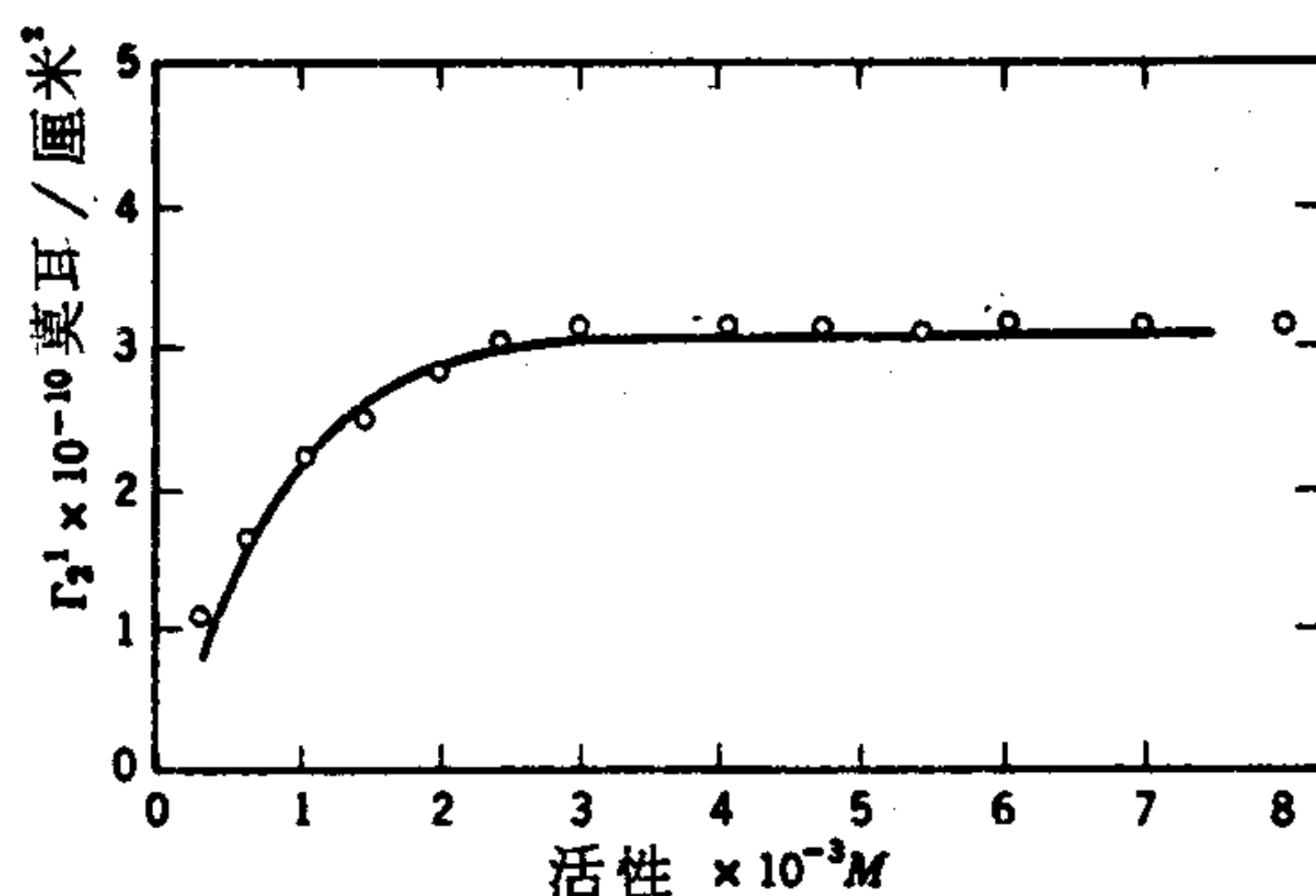


圖 3-13 以放射性示踪法證明吉布士方程式。對十二烷基硫酸鈉水溶液的 Γ_2^1 實驗值(o)與計算值(線)。(取自文獻66.)

據所計算的非常符合，但是現在用的是 3-102 式（並作過活性係數修正）。所以在這個例子是塩而非其水解產物為表面活性物質。後來一項以 0.1 M 氯化鈉為電解液的研究(68)結果與 3-103 式相符，這也是可料到的，因為現在 (Na^+) 實際是常數。

硬脂酸鈉塩溶液性質與 OTN 霧劑相同，表面吸附物質是未解離的酸(69)。示踪法也曾成功地被用在非離子表面活性劑(70)。

Steiger 與 Aniasson (71)利用重原子反彈效應的技術測量表面濃度。其他利用示踪法的例子有 Shinoda 和 Ito (72)利用放射性鈣測定鈣離子在十二烷基硫酸鈉水溶液表面的吸附，還有 Rehfeld (73)測量氙化的十二烷基硫酸鈉在聚合物—溶液界面的吸附。

前面的資料說明一點，就是直接測量表面活性物質在表面的吸附絕不只是“證明”熱力學第二定律的枯燥工作，它產生了一些其他方法所無法獲得的有關吸附物種化學性質的資料。

再舉一個例子以作為結束，示踪法曾幫助解決了一個困擾人的情況。早期的數據(74)顯示月桂基磺酸溶液的表面張力，如果立即測量的話，隨濃度增加而平穩地減少，表面張力對濃度的平衡曲線經過一個極小值。由於在極小值的斜率為零，3-80式即得到 Γ_2^1 為零。但是在極小值的低表面張力（30 達因/厘米）明顯表示在界面處有表面活性劑存在。

後來在月桂基硫酸鈉鹽溶液也發現有類似的矛盾現象。這個問題最後經查出是有一些月桂醇雜質存在。Nilsson (75) 用氙化的醇作了很漂亮的研究，顯示當月桂基硫酸鈉鹽濃度增加時，月桂醇先是集中在表面區（見 4-7 節對這種“穿透”效應的討論），然後在更高的表面活性劑濃度下，回到巨相溶液中。這種反轉可以解釋表面張力的極小值，它很可能是由於活性劑到了某一濃度以上，就形成聚集體或微膠粒而將月桂醇溶解（見 13-5 B 節）。如果使用高純度的十二烷基硫酸鈉鹽；這種表面張力極小值的效應就不存在（見文獻 76）。醇的選擇性吸附可能相當大——曾有報導聲稱其選擇性因素接近 60 (77)。

C. 測量表面超量的橢圓度法 (Ellipsometric Method)

橢圓度的技巧在 4-3D 節有討論。此處只須提及這個方法可以從薄膜覆蓋的表面反射的光產生的橢圓率計算吸附膜的厚度。知道厚度 τ ，則 Γ 可由 $\Gamma = \tau / V$ 的關係算出， V 為分子體積。最後這一項可由分子模型或巨相液體密度估計。

Smith (78) 曾研究正戊烷在水銀表面的吸附，測定了表面張力變化和橢圓度膜厚對戊烷平衡壓力的函數。然後 Γ 可由 3-117 式那種形式的吉布士方程式及 τ 計算，結果非常相符。

7. 吉布士單層

如果一液體的表面張力因加入某種溶質而降低，則根據吉布士方程式，該溶質必定吸附在界面上。這種吸附的量可能足夠有一層單分子層的溶質在表面上。例如圖 3-13 中， Γ_2^1 的極限值產生每分子的面積為 52.0 \AA^2 ，這正是緊密排列的十二烷基硫酸鹽離子應有的值。因此將 Γ_2^1 看成是表面活性劑在單分子膜內的兩度空間濃度應是個物理上合理的觀念。

這種單層可看成有一個膜壓 π ，而

$$\pi = \gamma_{\text{溶劑}} - \gamma_{\text{溶液}} \quad (3-104)$$

這一膜壓（或“兩度空間”壓力）的單位是每厘米達因，並且可以直接測量。如圖 3-14 所示，如果有一個槽，由一薄橡膠膜隔成兩半，一半

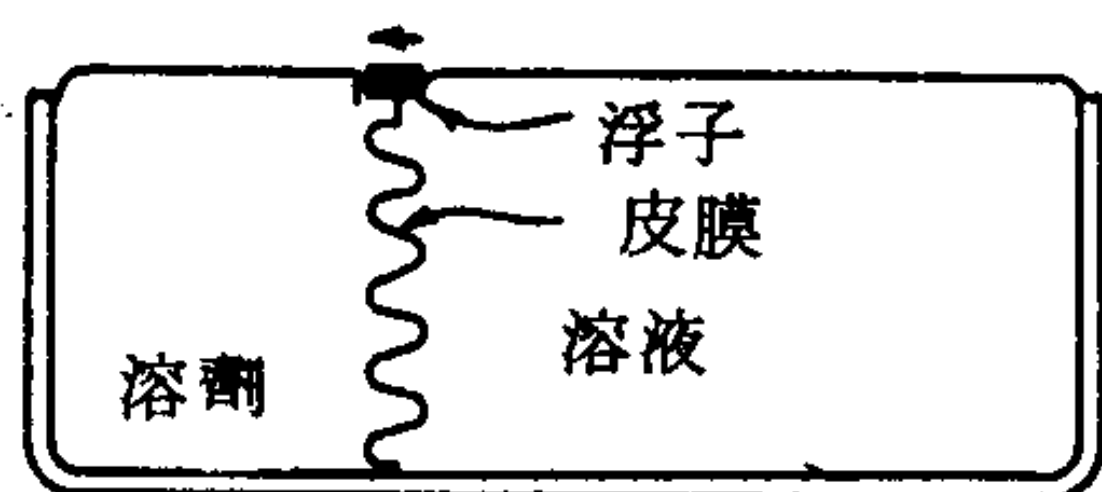


圖 3-14 PLAWM槽

以溶劑填滿，另一半以溶液填滿，則可觀察到有力量作用在橡膠膜上端的浮子。在PLAWM⁺槽(79)中，橡皮膜非常薄，而且表面以下的部分也高度捲曲，所以可以輕易地歪斜以便使兩溶液之間的任何液壓差變成完全相等。因此在浮子上觀察到的力純粹是來自表面張力而且是因為向高表面張力的表面方向移動可以降低整個系統的表面自由能。這個力量可以直接測量，那就是測定防止浮子移動所必須在一槓桿扭力線上所施的相反力。

在前面的解釋將 π 看成是由兩表面張力之間的差所造成，但在物理上却表現為加在分開兩表面的障壁上每單位長度的力。整個情形可以看成有兩個表面，其中一個表面上有可以自由移動但不能超越障壁的表面吸附溶質分子，除此以外兩表面完全相同。吸附膜的分子具有兩度空間移動能，膜壓 π 可以當作是這些分子對障壁撞擊的結果，這和把氣體壓力看成是分子對容器壁撞擊的結果一樣。這樣解釋 π ，則可以三度空間系統作出許多令人滿意而且有益的對比。在下一章討論低溶解度的單層時，這種觀念在物理上尤其可行。

不過這也不是唯一的解釋。另外還有一個說法，對於不需PLAWM槽橡皮膜的不溶性單層也特別有用。它將障壁看成半透膜，水可以通過（實際上即繞過），但是表面膜却不能。則表面區可以看成一個相當濃的溶液，具有一滲透壓 π_{os} ，作用在半透膜上。

有一點必須記得的是，兩種說法都只是模型，而且有用到超出熱力學的觀念。除了數學上的設定以外，沒有“兩度空間”氣體這種東西，而這種可計算出滲透壓的“溶液”，組成分並不均勻，平均濃度與假設的表面層深度有關。

A. 兩度空間理想氣體定律

+ Pockels - Langmuir - Adam - Wilson - McBain.

對於稀薄溶液，溶質——溶質作用並不重要（即亨利定律成立），表面張力對濃度的變化會呈線性關係（至少對非電解質是如此）。所以

$$\gamma = \gamma_0 - bC \quad (3-105)$$

式中 γ_0 表示純溶劑的表面張力，或

$$\pi = bC \quad (3-106)$$

則根據吉布士方程式

$$-\frac{d\gamma}{dC} = \frac{\Gamma_{\frac{1}{2}} RT}{C} \quad (3-107)$$

由 3-105， $-d\gamma/dC$ 等於 b ，所以 3-107 式變成

$$\pi = \Gamma_{\frac{1}{2}} RT \quad (3-108)$$

或

$$\pi\sigma = kT, \pi A = RT \quad (3-109)$$

式中 σ 和 A 分別表示每分子和每莫耳的面積。3-109 式類似理想氣體定律。這就可看出在稀薄溶液中，吸附的溶質膜遵守兩度空間理想狀態方程式。圖 3-15a 顯示一系列醇類水溶液的 π 在低濃度時，隨 C 呈線性增加，因此圖 3-15c 顯示當 π 趨近於零時， $\pi A/RT$ 趨近於 1。

以下例子可說明如何從圖 3-15a 的數據計算出圖 3-15c。

3-107 式可寫成

$$A = \frac{RT}{d\pi/d \ln C} \quad (3-110)$$

或者，在 25°C 而且 σ 是 \AA^2 的單位時， $\sigma = 411.6/[d\pi/d(\ln C)]$ 。對正乙醇， $C = 0.1020$ 時， π 為 15.4 達因/厘米， $C = 0.0675$ 時， π 為 11.5 達因/厘米。取這兩點間連線的斜率，我們即得到

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

這樣即定出 π 值約為 $(11.5 + 15.4)/2$ 或 13.5 達因/厘米處的一點

。所以 $\pi A/RT = 1.41$ 。

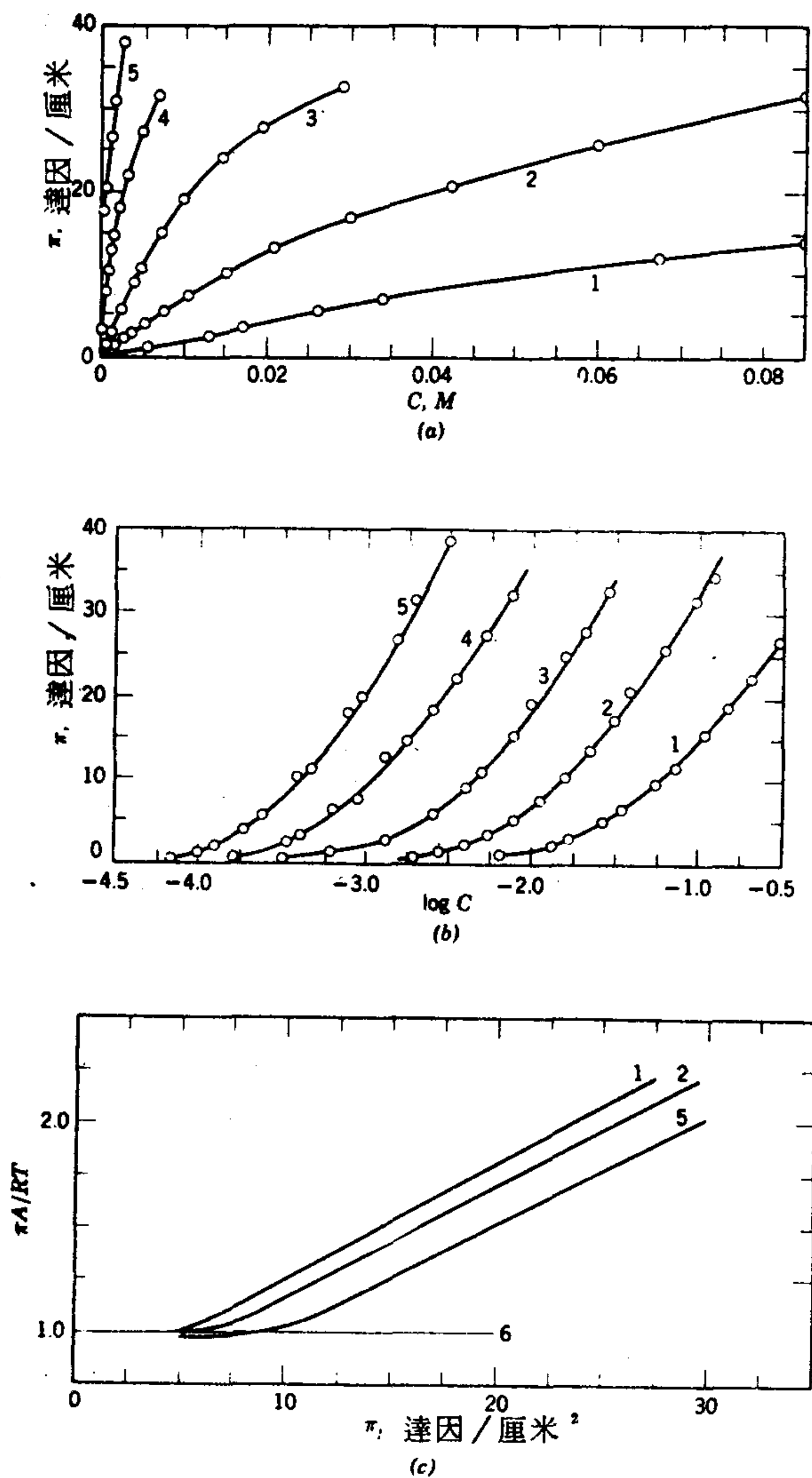


圖 3-15 醇類水溶液表面張力數據；吉布士方程式應用實例。(1)正丁醇；(2)正戊醇；(3)正己醇；(4)正庚醇；(5)正辛醇。(數據取自參考文獻 80)

B. 非理想二度空間氣體

吉布士單層偏離理想二度空間氣體定律的情形可以 $\pi A/RT$ 對 π 作圖處理，如圖 3-15 c 所示。在這裏我們發現對直鏈醇系列，與理想性的偏差隨膜壓增加而增加，但在低 π 值時， $\pi A/RT$ 的極限值也可能達到 1。

這種情形使人想到可用 Amagat 應用於高壓氣體的一個方程式；其二度空間形式為

$$\pi (A - A^\circ) = qRT \quad (3-111)$$

其中 A° 等於是每莫耳該剔除的面積， q 是內聚力的度量。重組即產生線性的形式

$$\frac{\pi A}{RT} = \left(\frac{A^\circ}{RT} \right) \pi + q \quad (3-112)$$

在圖 3-15 c 中， π 值在 5 到 10 達因/厘米以上時，相當符合此一方程式。結果每分子約有 22 \AA 的極限面積或 σ° 值，與鏈長度幾乎無關。如果分子的最終方向是與表面垂直，則這一結果應該是可料到的。

還有其他各種非理想氣體二度空間狀態方程式的提議，通常都是比照氣體。Volmer 與 Mahnert (81) 只將理想氣體方程式加了一項共體積 (covolume) 修正量：

$$\pi (A - A^\circ) = RT \quad (3-113)$$

當然也可用凡得瓦爾方程式的二度空間修正式：

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2} \right) (A - A^\circ) = RT \quad (3-114)$$

液體——液體界面當然也會發生吸附。例如在十二烷基硫酸鈉吸附在正烷——水界面時(76)，即發現有類似圖 3-8 d 所示的性質。3-102 式即用來計算 Γ_2^1 值。在水——己烷界面的 1-十八醇膜的壓力以及溫度，組成的效應也曾有人研究過 (81a)。

吸附的發生，也可能是來自氣相而非來自溶液相。圖 3-16 即顯示水暴露於各種烴類蒸氣下，表面張力的下降； P° 為飽和壓力，即純液態

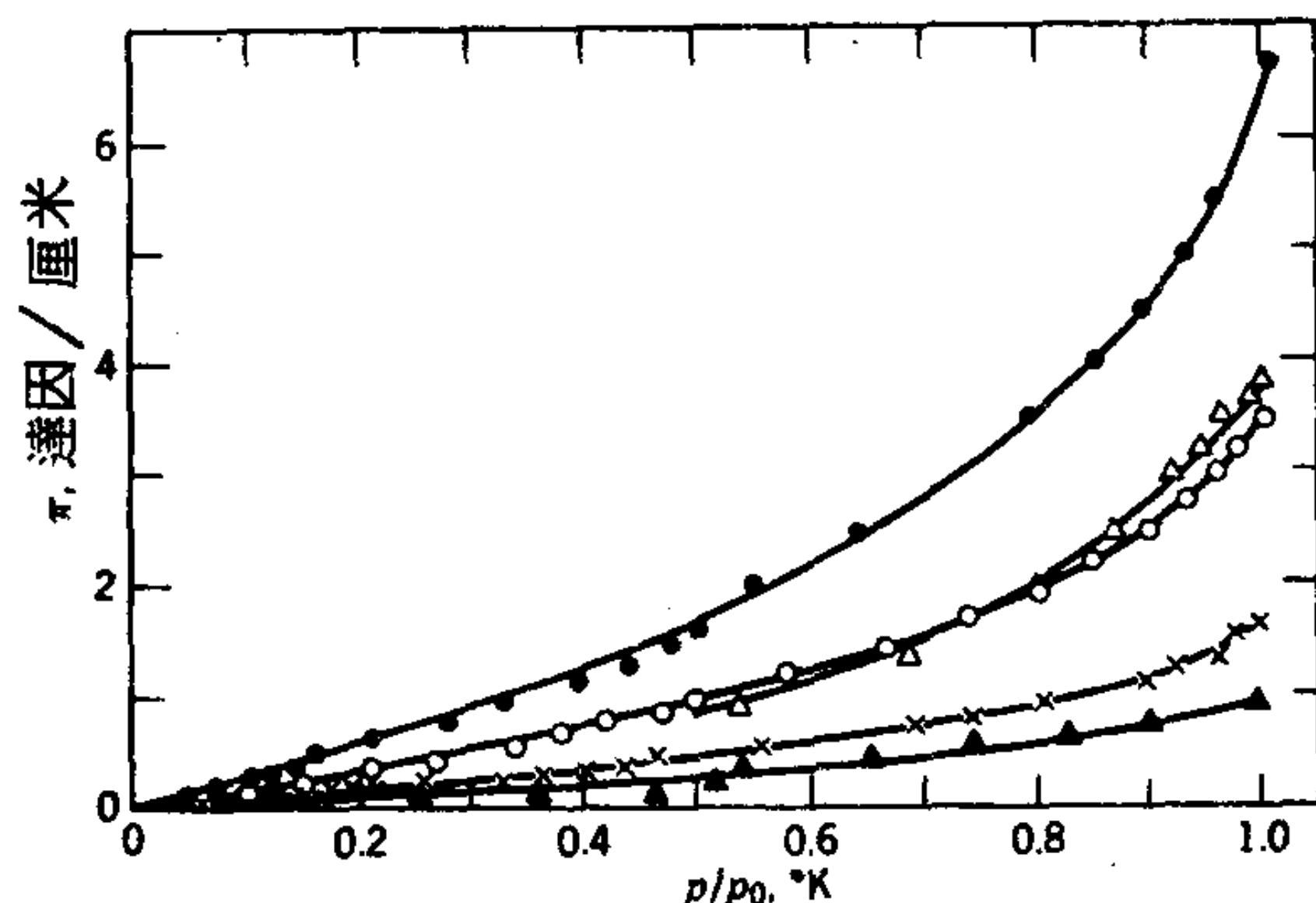


圖 3-16 水在 15°C 由於烴類吸附造成的表面張力下降。●，正戊烷； Δ ，2,2,4-三甲戊烷；○，正己烷；X，正庚烷；▲，正辛烷（取自文獻 82）。

烴的蒸氣壓。烴的活性是以其蒸氣壓表示，吉布士方程式的形式為

$$-d\gamma = d\pi = \Gamma RT d\ln P \quad (3-115)$$

（為了簡單，我們只寫了 Γ 而不是正確的表示法 Γ_2^1 ）， Γ 即可由類似 3-110 式的式子計算出來。

$$\Gamma = \left(\frac{1}{RT} \right) d\pi / d\ln P \quad (3-116)$$

所得數據可由傳統的 π 對 σ 或 $\pi\sigma$ 對 π 作圖表示，如圖 3-17 的例子。由圖中可以看出吸附的戊烷膜行為即屬於非理想二度空間氣體。

這些數據也同樣可以用 Γ 對 P 作圖表示，或者以傳統的吸附等溫線的形式表示，如圖 3-18 的例子。這些等溫線的形狀在 10-6A 節將有討論。所以吉布士方程式銜接了吸附等溫線與二度空間狀態方程式。例如 3-62 式對應於吸附等溫線

$$\Gamma = \frac{aC}{1 + bC} \quad (3-117)$$

（式中 a ， b 為常數），它是蘭穆爾吸附方程式的另一種形式（見 11-1A 節）。

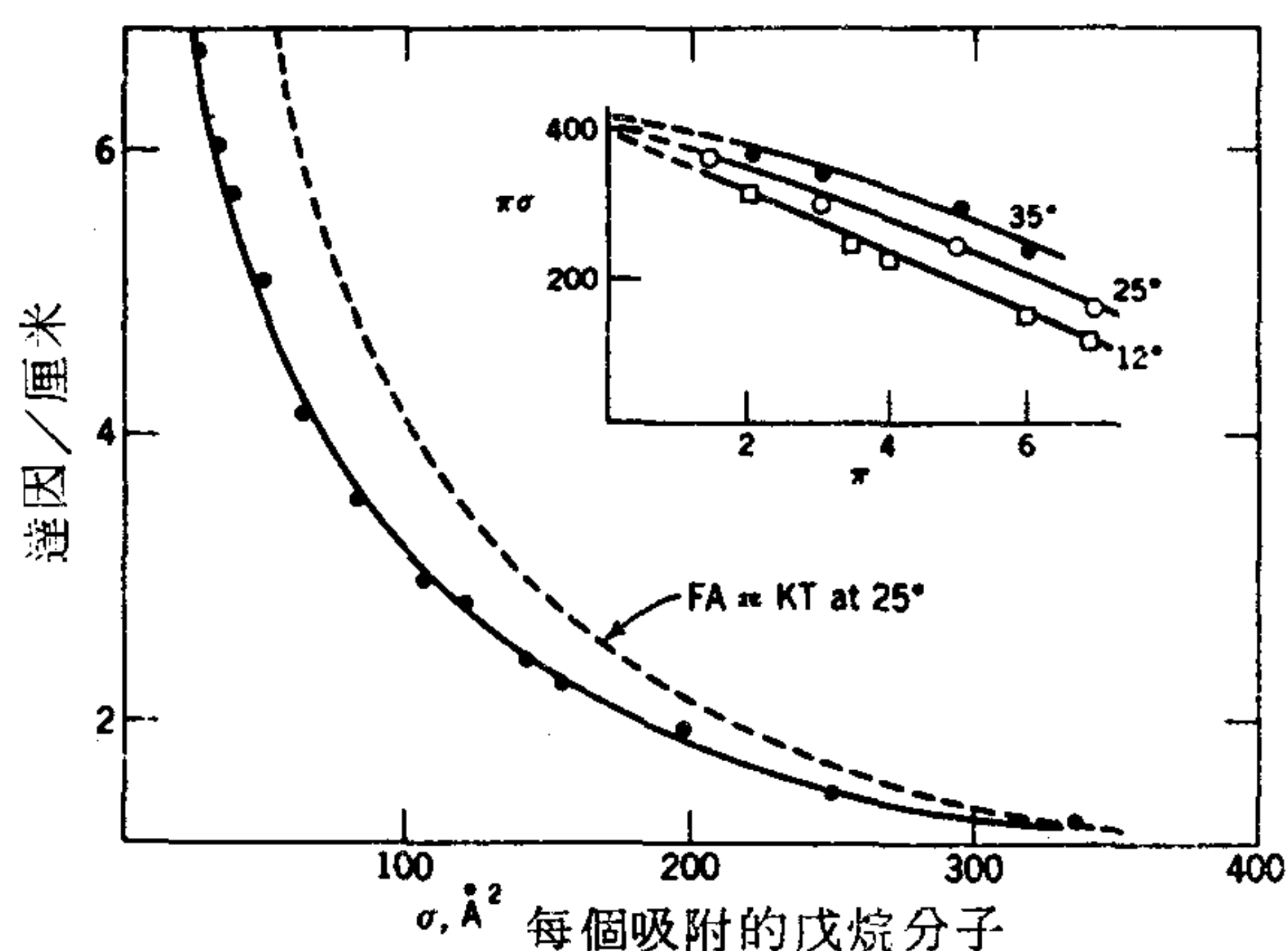
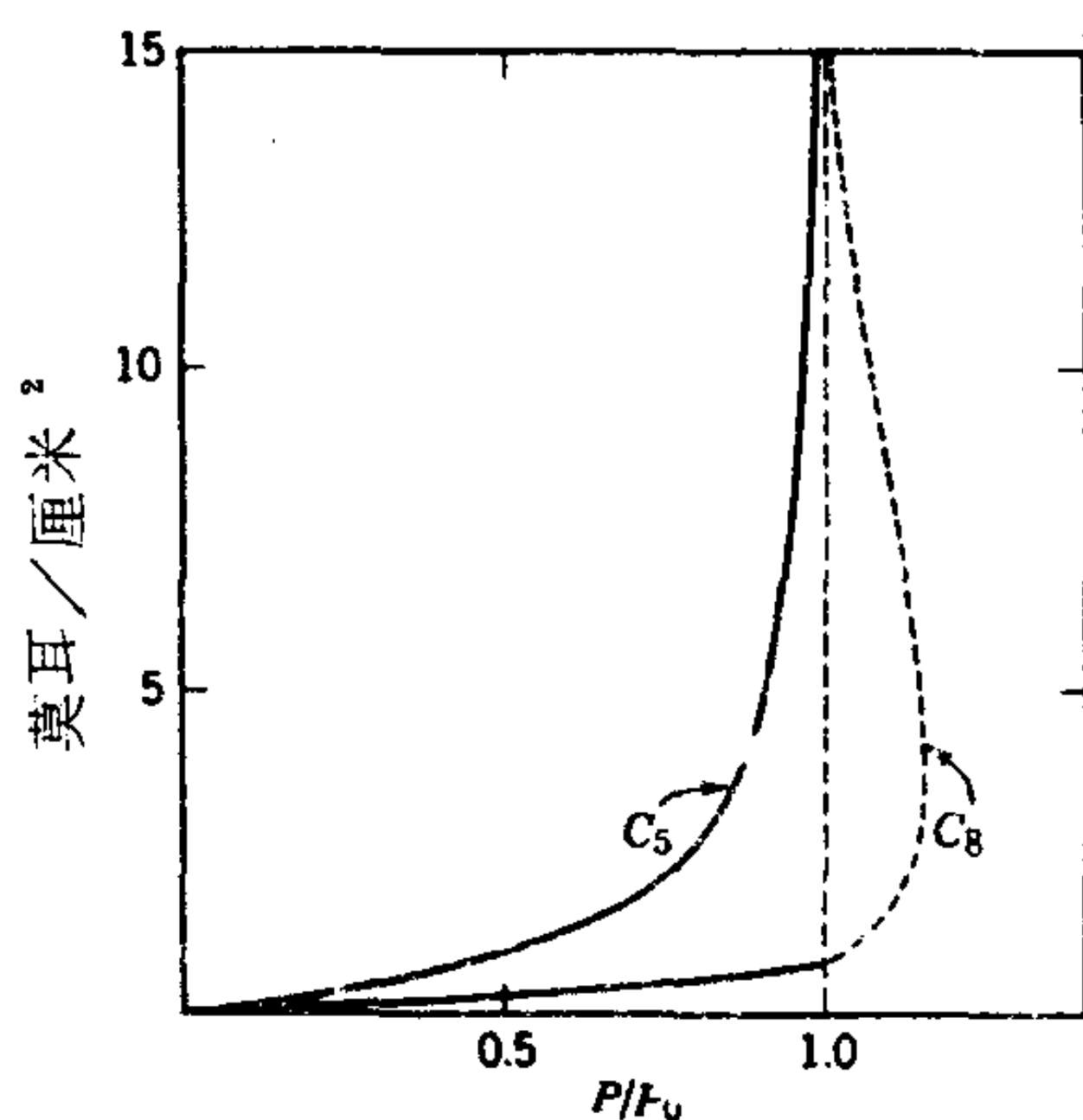


圖 3-17 戊烷在水上的吸附 (取自文獻 83)


 圖 3-18 正戊烷與正辛烷在 15°C 的吸附等溫線。點線表示 $P/P_0 = 1$ 以上的假想等溫線，箭頭標出對應於一單層的 Γ 值。(取自文獻 81)

C. 滲透壓觀點

本節開始曾指出 π 可以看成是由具有吸附膜的表面區與純溶劑的表面區之間滲透壓差所導致。將這一觀點進一步發揮會很有裨益。根據 3-55 式的方式處理也可以，但是我們將使用以下的方法。

首先扼要複習一下在三度空間情況下的滲透壓，它是將溶液中溶劑

的蒸氣壓提升到純溶劑的蒸氣壓所需的壓力。因此回憶 3-18 式，

$$RT \ln \frac{a_1^0}{a_1} = \int V_1 dP = \pi_{os} V_1 \quad (3-118)$$

其中 a_1 表示溶劑的活性；通常假設溶劑的可壓性可以忽略，所以積分可由 $\pi_{os} V_1$ 取代， V_1 為莫耳體積。對理想溶液， a_1/a_1^0 之比是 N_1 ，溶劑的莫耳分率，對於稀薄溶液， $-\ln N_1$ 接近 N_2 ，它又大約為 n_2/n_1 ，即溶質對溶劑的莫耳比。將這些近似值代入 3-18 式，即得到最後的形式

$$\pi_{os} V_1 = \frac{n_2}{n_1} RT \text{ 或 } \pi_{os} V = n_2 RT \quad (3-119)$$

現在讓我們假設表面區可以看成是深度為 τ ，面積為 A ，因而體積為 V^s 的區域。如果純是溶劑，體積 V^s 的表面區應為

$$V^s = n_1^{s0} V_1 \quad (3-120)$$

如果是由溶劑與表面吸附的溶質組成，並假設莫耳體積 V_1 與 V_2 為常數，則為

$$V^s = n_1^s V_1 + n_2^s V_2 \quad (3-121)$$

在此表面區的溶質莫耳分率即為

$$\begin{aligned} N_2^s &= \frac{n_2^s}{n_1^s + n_2^s} \\ &= \frac{n_2^s V_1}{n_1^{s0} V_1 - n_2^s (V_2 - V_1)} \end{aligned} \quad (3-122)$$

其中是用 3-120 式和 3-121 式消去 n_1 。這時有一個滲透壓，大約為

$$\pi_{os} V_1 = RT N_2^s \quad (3-123)$$

如果將此看成作用在一個半透障壁上，膜壓就是滲透壓乘以它所作用的表面區深度，即

$$\pi = \pi_{os} \tau \quad (3-124)$$

現在 3-122 和 3-123 式可與 3-124 式合併得到

$$\pi = \frac{\tau RT n_2^s}{n_1^{s0} V_1 - n_2^s (V_2 - V_1)} \quad (3-125)$$

但是， $n_1^{s0} V_1 / \tau$ 剛好是表面 \mathcal{A} ，而且 V_1 / τ 與 V_2 / τ 正具有莫耳面積的次元。如果將表面區看成一個分子厚， V_1 / τ 與 V_2 / τ 即變成實際的莫耳面積 A_1^0 與 A_2^0 ，所以 3-125 式即有以下的形式

$$\pi = \frac{RT n_2^s}{\mathcal{A} - n_2^s (A_2^0 - A_1^0)} \quad (3-126)$$

或者經過重排，並回憶 $A = \mathcal{A} / n_2^s$ ，

$$\pi [A - (A_2^0 - A_1^0)] = RT \quad (3-127)$$

如果再進一步， A_1^0 與 A_2^0 相比可以忽略，則 3-127 式變成與非理想氣體定律的 3-113 式相同。

這種推導的方式正好顯出其中所作的非常重要，以及有時不太一致的假設。但是將表面區當作一種溶液來處理，就可應用到我們對溶液物理化學的廣泛知識來估計結合離子間引力和其他非理想性的效應。作者認為另一個優點是強調溶劑在表面區域也扮演一部分角色，這可以改變一般的想法，以為液體只是提供可供吸附物質分子自由移動的平坦而無作用的表面。二度空間狀態方程式的處理方法即會導致這種傾向。這個方法並不比用二度空間非理想氣體的方法更具實驗性，Fowkes 曾常常用到它(84)。

前面已經指出 (85, 86) 不必用到表面溶液模型，也可以導出代數上相同的式子。用到的則是吉布士方法所定義的表面超量，分界面的位置總是使表面超量的和為一個常數值。最方便的值就是 Γ_2^1 的極大值。

D. 溶液之動態表面性質

第二章曾經提到表面活性劑溶液要達到其平衡表面張力可能需要一點時間 (見圖 2-18 與 2-24)。反之，如果一個溶液的表面積改變了，表面吸附膜或吉氏單層可能不會作立即的反應，向巨相溶液釋出或汲取溶質。其結果是表面膜本身被壓縮或擴張，也就是說，如果表面積

改變的時間範圍夠短，表面膜的反應就像一層不可溶的單層（第四章）。

一個薄膜覆蓋的表面之彈性（elasticity）（或表面擴張模數） E 的定義為：

$$E = - \frac{d\gamma}{d \ln \mathcal{A}} \quad (3-128)$$

式中 \mathcal{A} 為表面的幾何面積。如果與巨相溶液之間沒有分子的往返，單層的量即應為一常數，則 3-128 式中的 \mathcal{A} 可以由每莫耳面積 A 取代。這時 3-128 式的另一個形式為

$$E = \frac{d\pi}{d \ln \Gamma} \quad (3-129)$$

測量 E 的實驗裝置如圖 3-19 所示。振盪的特夫倫（Teflon）桿 E ， E 位於表面上，平穩地架在固定的特夫倫支桿 D ， D 上，後者也與表面接觸。包圍在兩組橫桿間的面積即有周期性的變化，其表面張力由放在 G 處的 Wilhelmy 薄片記錄（見圖 2-16）。由於 Wilhelmy 薄片放在中央，所以不受橫桿振動的干擾。

圖 3-20 顯示對 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 型之表面活性劑所觀察到的情形(87)。對於新形成的表面， π 為零，即沒有發生顯著的表面活性劑吸

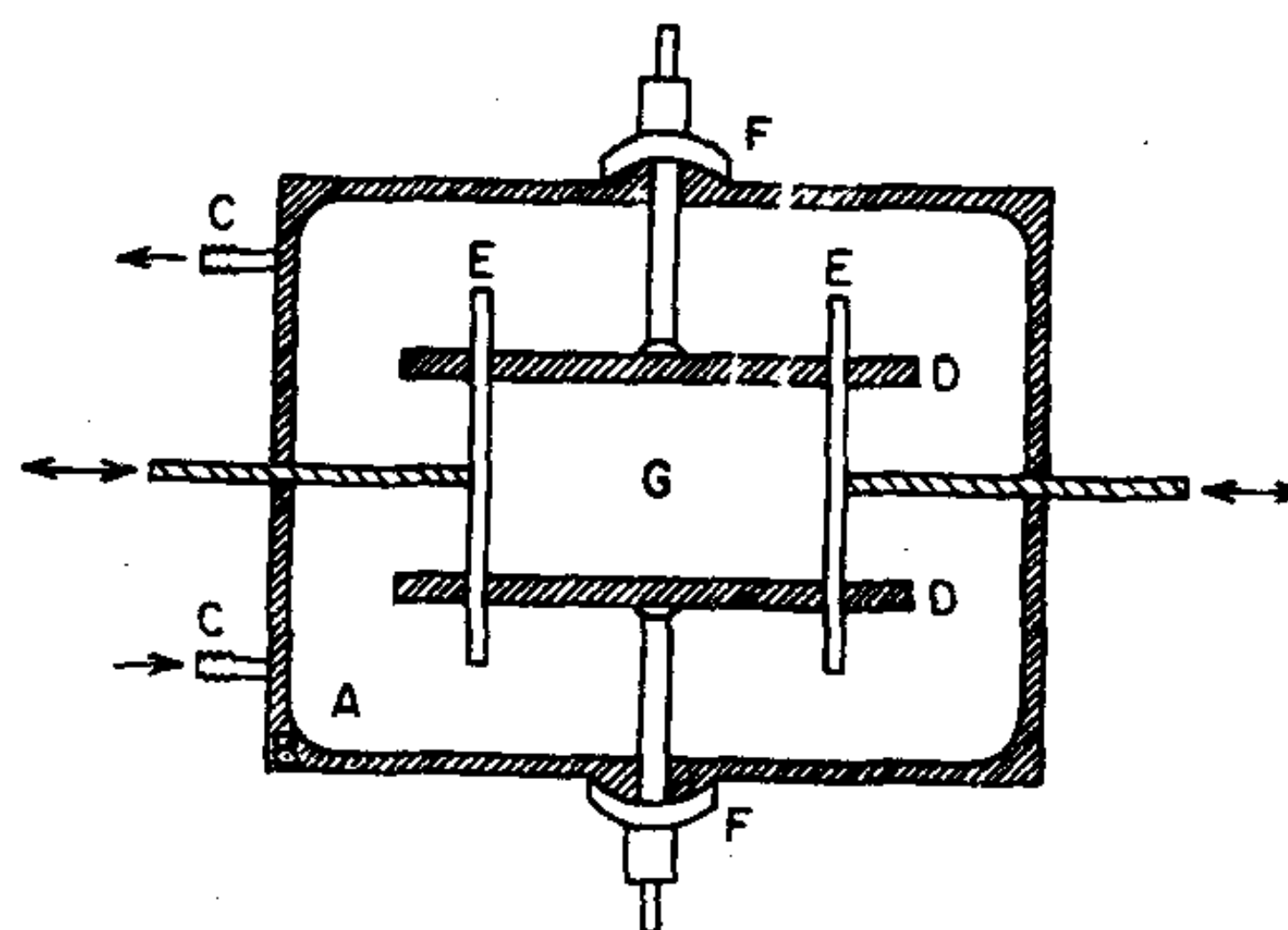


圖 3-19 動態表面測量槽：A，不銹鋼盤；B，鋁殼；C，恒溫入水口；D，下特夫倫橫桿；E，振盪桿；F，下橫桿連接裝置；G，威氏薄片。（取自文獻 87a）。

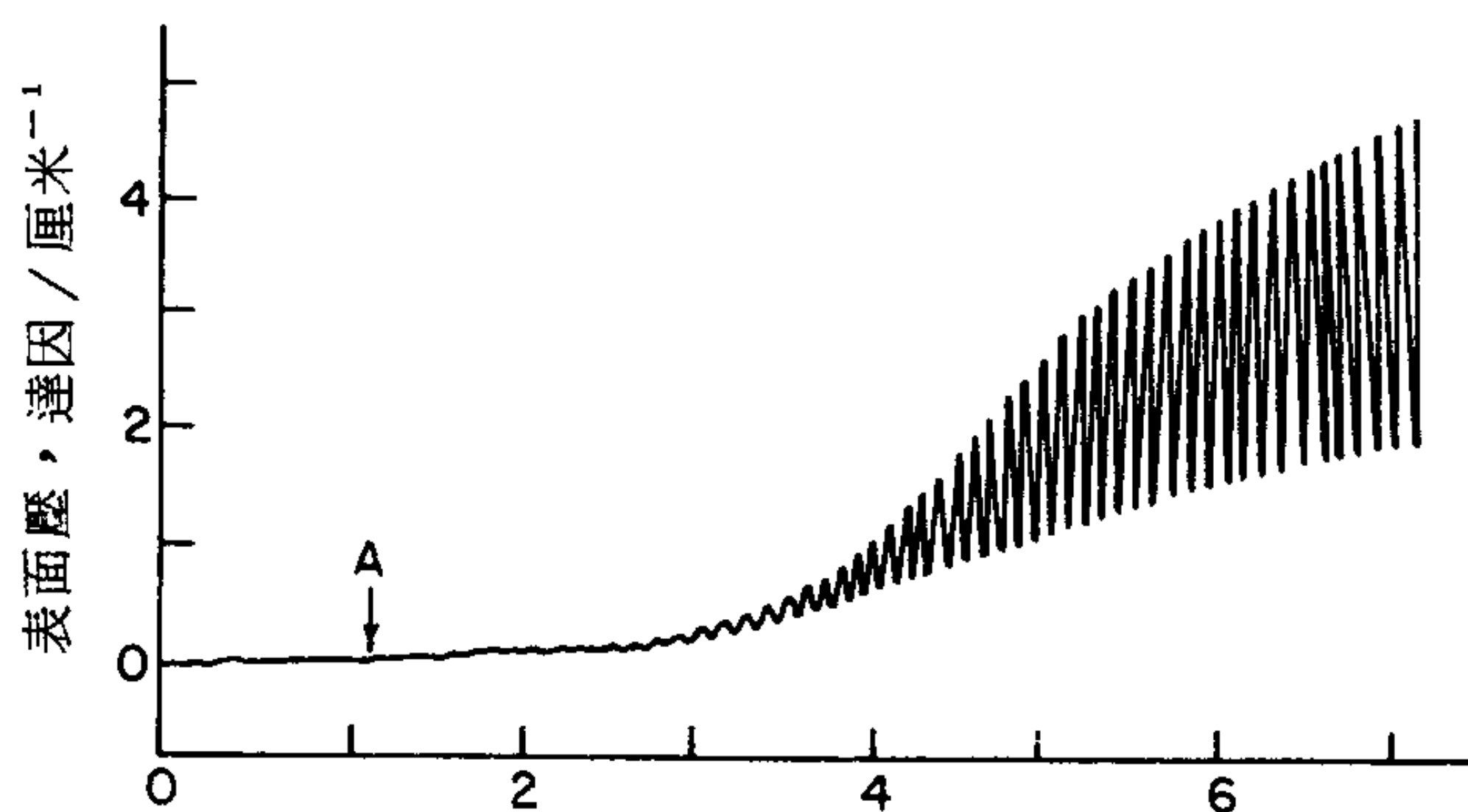


圖 3-20 表面張—彈譜 (tensio-elastogram) 之一例，顯示表面張力和擴散模數對時間的變化。頻率為每分鐘 10 週。A 是週期性表面變形的起點 (取自文獻 87a)

附。然後膜壓慢慢上升，這時它也對面積的週期性改變有反應。由 π 振盪的幅度和時差經過的時間乃至溶液的膜壓的函數，可以計算出一個 $E_{\text{外視}}$ 值。 $E_{\text{外視}}$ 值隨面積振動的頻率而增加，最後達到一個極限值 E ，這時即可適用 3-129 式。在低頻率時， $E_{\text{外視}} / E$ 之比可以換算成巨相對表面的擴張速率。對一系列 R 為 C_{12} 到 C_{14} 的烴基而 $n = 3 - 6$ 的表面活性劑， E 對 π 的作圖都是一條斜率為 2 的直線，而且 E 值可高到 70 達因/厘米 (毫牛頓/米)，對應的 π 值可到 40 達因/厘米。(注意本章習題第 28 題)。

E. Traube's 定律

屬於同一類有機化合物，如 $R(CH_2)_nX$ ，系列溶液的表面張力有一些規則性。Traube 發現大致上每增加一個 CH_2 基，產生某一表面張力所需的濃度即減少 3 倍。這一定律在圖 3-15b 中也顯出；在 $\log C$ 軸上，連續各曲線距離幾乎同為 0.5。

蘭穆爾對這個定律有個很好的解釋。將一莫耳溶質從巨相溶液帶到表面溶液所需的功應為

$$W = RT \ln \frac{C'}{C} = RT \ln \frac{\Gamma}{\tau c} \quad (3-130)$$

其中 C^s 為表面濃度，等於 Γ/τ ，其 τ 為表面區的厚度。對鏈長為 n 和 $n-1$ 的溶質，此功的差即為

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln \frac{\Gamma_n / \tau C_n}{\Gamma_{n-1} / \tau C_{n-1}} \quad (3-131)$$

由 Traube's 定律，如果 $C_{n-1}/C_n = 3$ ，則 $\gamma = \gamma_{n-1}$ ，而且兩個表面濃度也假設為相等。如此，則

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln 3 = 640 \text{ 卡 / 莫耳} \quad (3-132)$$

640 卡 / 莫耳這個數字可看成將一個 CH_2 基由液體內部帶到表面區所需的功。由於每個 CH_2 基的值似乎與鏈長無關，所以可以合理地假設所有的 CH_2 基在表面的處境類似，那就是分子鏈為平躺著的。

如果知道一個溶液對溫度以及組成的關係，吸附的焓和熵也可從適當的熱力學關係式算出（見文獻 51）。例如 Nearn 與 Spaul1 (90) 就曾計算一系列直鏈醇的表面吸附焓。他們發現每個 CH_2 基增加約 470 卡 / 莫耳的焓。

F. 有關吉布士單層的進一步評論

有一點必須認清的是：原則上，到目前為止討論的吸附膜與那些藉散佈不溶物質於液面上而形成的單層，或是由氣相中吸附到固體（或液體）表面的薄膜，在性質上並沒有甚麼一定的差別。其間確實有的區別則是與能獲得的實驗數據種類有關。在吉布士單層的例子，溶質相當可溶，不太容易直接測量 Γ 。所以一般都是測量表面張力的變化，然後用吉布士方程式得到 Γ 。至於散佈的單層，物質的溶解度通常甚低，所以在溶液中的濃度不太容易測量，但 Γ 值可直接得知，它是散佈在每單位表面積的量，而表面張力也可以直接測量。至於吸附的例子， Γ 可由吸附質濃度（或壓力）的減少得知，所以 Γ 和濃度或壓力（是氣體吸附的話）為已知。但通常無法測量固體表面的表面張力。所以通常三個量 γ ， Γ 和 C 或 P 中，只有兩個可以測量。

往後的材料大致依照測得的實驗值種類而分類，因為大部分文獻也是如此分類。下一章討論散佈的單層，以後幾章將研討來自溶液的吸附和氣體的吸附。不論實驗類別如何，有關可動的吸附膜之性質，諸如構

造以及狀態方程式的結論通常都可成立。所以這裏只有限度地討論了吉布士單層，至於溶液的接觸電位或液體——液體界面的吸附等相關問題，均未談到。這些問題在以後再作討論比較能有效率。

8. 習題

1. 一個重量 2 % 的表面活性劑水溶液在 20 °C 的表面張力為 69 達因 / 厘米 (或毫牛頓 / 米)。(a) 計算含有一個分子的表面面積 σ ，寫出由以上數據作計算必須要作的假設。(b) 現在有更進一步的資料，即 2.2 % 溶液表面張力為 68.8 達因 / 厘米。如果表面吸附膜遵守狀態方程式 $\pi (\sigma - \sigma_0) = kT$ ，結合上面數據計算一分子的實際面積， σ_0 值。
2. 已知甲醇在 20 °C 的 $d\gamma/dT$ 為 -1×10^{-4} 焦耳米² / K，計算 E^s 與 $E^{s'}$ 。如有需要，請自行找出其他有關甲醇的物理性質數據。
3. 參考第二題，計算甲醇在 20 °C 的 S^s 與 $S^{s'}$ 。對正 - 辛烷試作相同的計算 (數據來自表 3-1)，比較並討論你的結果。
4. 計算在半徑 1 微米毛細管內水的蒸氣壓 (假設接觸角為零)。將你的結果表示成對 25 °C 正常值的百分率變化。
5. 完成 3-5 C 節中 Γ_1^V 與 Γ_2^V 之計算。
6. 證明 3-100 式確實定義出一個 Γ_2' 量。
7. 在 3 m 氯化鈉溶液表面的純水層厚度 τ 約為 1 Å。假設此鹽溶液的表面張力與濃度成線性變化，試計算此溶液的表面張力。活性係數效應可忽略。
8. Langmuir-Szyszkowski 方程式有三種形式，3-62 式，3-117 式和第三種將 π 表示為 Γ 函數的形式。(a) 由 3-117 式導出 3-62 式，(b) 導出第三種形式。
9. 以下為 20 °C 時，酚之水溶液數據 (美國橡膠公司，化學與物理手冊)：

96 表面物理化學

酚之重量% 0.024 0.047 0.118 0.417 0.941 3.76 5.62

γ , 達因/厘米 72.60 72.20 71.30 66.50 61.10 46.00 42.30

試作出 γ 對重量莫耳濃度之圖。用一平滑曲線將此數據轉變成類似 15 b 和 15 c 的圖形。

10. 以下為 20°C 時，甲醇——水混合物之數據（美國橡膠公司，化學與物理手冊）：

甲醇重量% 7.5 10.0 25.0 50.0 60.0 80.0 90.0 100

γ , 達因/厘米 60.90 59.04 46.38 35.31 32.95 27.26 25.36 22.65

根據 3-56 式，作一表面張力對組成的理論圖形，並與實驗比較（計算水與甲醇分子相當的球直徑，取兩者的平均值為 σ_0 ）。

11. 由 3-61 式對第 10 題數據的配合，計算甲醇—水的 S_{12} 。
12. 水在 25°C 暴露於烴蒸氣的各種相對壓力之下，表面張力的改變如下：

P/P^0 0.10 0.20 0.30 0.40 0.50 0.60 0.70 0.80 0.90

π , 達因/厘米 0.22 0.55 0.31 1.35 1.85 2.45 3.15 4.05 5.35

計算並作 π 對 σ （以每分子 \AA^2 表示）和 Γ 對 P/P^0 的圖。此烴看來是否能潤濕水（注意參考文獻 82）？

13. 就表面活性電解質的情形，導出吸附膜的狀態方程式，亦即 π 與 σ 的關係式。假設電解質的活性係數為 1，而且溶液稀到表面張力是電解質濃度的線性函數，電解質本身（而不是某種水解後的形式）又是表面吸附物質。對很濃的 1 : 1 電解質與很濃的 1 : 3 電解質作同樣的計算。
14. 某水溶液的表面張力依照 $\gamma = 72 - 350C$ 的公式而隨濃度改變（假設 C 少於 0.05 M）。計算溶質表面超量對濃度變化的常數，這個 k 是由 $\Gamma_2^1 = kC$ 所定義。溫度為 25°C。
15. 異辛烷——苯溶液的表面張力數據經測定列於表 3-3。試計算不同濃度下的 Γ_1^2 ， Γ_2^1 ， Γ_1^N 和 Γ_2^N ，並將這些值對溶液的莫耳分率作圖。假設溶液為理想溶液。
16. 一個所謂 Temkin 方程式(91)的吸附等溫線的形式為： $\pi = \alpha \Gamma^2 / \Gamma^\infty$

，其中 α 爲一常數， Γ^∞ 爲對緊密排列的表面活性劑單層的表面超量極限值。用吉布士方程式求出 π 對 C 和 Γ 對 C 的函數。

17. 用 3-43 式估計苯和水在 20°C 的表面張力，自行找出需要的熱膨脹與壓縮數據。
18. Tajima 與合作者(66)曾用比放射活性 (specific activity) 9.1 居里 / 莫耳的氘化表面活性劑，以放射活性法測量十二醇硫酸酯鈉塩的表面超量。暴露於偵測器的溶液面積爲 37.50 厘米^2 。在某一次實驗中發現， $1.0 \times 10^{-2}\text{ M}$ 的表面活性劑，表面計數率爲每分鐘 17.0×10^3 次計數，分別校正顯示這其中有 14.5×10^3 次計數是由底下的溶液而來，其餘則屬於表面超量。對表面物質的計數效率也經測定爲 1.1% 。計算此溶液的 Γ 。
19. 由第一和第二熱力學定律及相關的定義，導出 3-22 式。
20. 以下的兩個敘述似乎相衝突而且看來都似是而非。(a)一個在定溫定壓下的平衡系統，其中物質的化學位能必定是到處相同；因此如果有一液體與其蒸氣（界面是平面）成平衡，該物質在表面區的化學位能一定與整個液體內的相同，所以將分子從液體內帶到表面區不須要作功。(b)從液體內將分子帶到表面區一定要作功，因爲如此表示表面積的增加，因而系統的表面自由能增加。討論這兩種敘述，並將其衝突，作一調解（參見文獻 85）。
21. Nicholas 等人(92)得到的一些數據列於表 3-4，是有關水銀在 25°C 與不同壓力的水蒸氣接觸下的表面張力。試計算水在水銀表面的吸附等溫線，並作成 Γ 對 P 的圖。

表 3-3 異辛烷—苯系統之數據

異辛烷 莫耳分率	表面張力 達因/厘米	異辛烷 莫耳分率	表面張力 達因/厘米
0.000	27.53	0.583	19.70
0.186	23.40	0.645	19.32
0.378	21.21	0.794	18.74
0.483	20.29	1.000	17.89

表 3-4 在 25°C 水蒸氣在水銀上的吸附

水蒸氣壓 大氣壓	表面張力 達因/厘米	水蒸氣壓 大氣壓	表面張力 達因/厘米
0	483.5	7.5	459
1×10^{-3}	483	10	450
3	482	15	442
4	481	20	438
5	477	25	436
6	467		

22. 液態鎘在其熔點的表面張力為 570 毫焦耳 / 米²，其臨界溫度為 2290°K。計算鎘的 (3-16 式的) E^s 。自行找出所需的其他數據；解釋任何設定的假設。
23. 用圖 3-8 a 與 3-56 式，計算環己烷與苯混合物的表面張力對莫耳分率作圖。
24. 導出一液體蒸發熱對液滴半徑 r 函數的方程式。
25. 用蘭穆爾的獨立表面作用原理，作一定性計算以決定在乙醇—水銀界面，是否乙醇的極性端或非極性端應朝向水銀相。
26. 以下熔融鹽混合物的 S 值為： $S_{RbNO_3, KNO_3} = 1.43$ ， $S_{RbNO_3, NaNO_3} = 2.92$ 。 KNO_3 ， $NaNO_3$ 與 $RbNO_3$ 的表面張力分別為 112，117，103 達因/厘米。所有數據都是在 350 °C 所測。參考 3-61 式，計算(a) 25 莫耳百分率的 $RbNO_3$ 溶於 $NaNO_3$ 溶液之表面張力，和(b) 25 莫耳百分率的 KNO_3 溶於 $NaNO_3$ 溶液之表面張力。
27. 銅—鎳系統在 1550 °C 的 S 值 (3-61 式) 為 1.77，某一系統的整個組成爲 25 莫耳百分率的銅，試計算銅的表面莫耳分率。
28. 在 3-7 D 節曾提到，對一系列表面活性劑，表面彈性 E 對 π 的作圖爲斜率是 2 的直線。這相當於那一個狀態方程式，也就是說， π 與 σ 的函數關係爲何？

參考書籍

- 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.
- J. 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.
- H. van Olphen and K. J. Mysels, *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, Theorex (8327 Jolla Scenic Drive), California, 1975.

課文參考文獻

1. D. A. Netzels, 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. Ramsey 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. Quayle, *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. Narahara, *Phys. Rev.*, **138**, A437 (1965).
14. D. Stansfield, *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 854 (1958).
15. W. V. Kayser, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 622 (1976).
16. C. C. Addison and J. M. Coldrey, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 468.
17. J. B. Griffin and H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 390 (1960).
18. S. Blairs, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 548 (1978).
19. B. C. Allen, *AIME Trans.*, **227**, 1175 (1963).
20. V. K. LaMer and R. Gruen, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 410 (1952).
21. See M. Folman and J. L. Shereshefsky, *J. Phys. Chem.*, **59**, 607 (1955).
22. D. H. Everett, J. M. Haynes, and P. J. McElroy, *Sci. Prog. Oxf.* **59**, 279 (1971).
- 22a. L. R. Fisher and J. N. Israelachvili, *Nature*, **277**, 548 (1979).
23. R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949).
- 23a. L. R. Fisher and J. N. Israelachvili, *Chem. Phys. Lett.* (in press).
24. G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York, 1923, p. 248.

25. J. C. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2199 (1962).
26. C. Jho, D. Nealon, S. Shogbola, and A. D. King, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 141 (1978).
27. C. Jho and A. D. King, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 529 (1979).
28. C. V. Raman and L. A. Ramdas, *Phil. Mag.*, **3**, No. 7, 220 (1927).
29. R. C. Brown, *Proc. Phys. Soc.*, **59**, 429 (1947).
30. C. Gurney, *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 639 (1947).
31. J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, Vol. I, p. 219.
32. R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 758 (1948); **17**, 118 (1949).
33. E. H. Lucassen-Reynders, *Prog. Surf. Membrane Sci.*, **10**, 253 (1976).
34. J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 338 (1949).
35. F. Buff, "The Theory of Capillarity," in *Handbuch der Physik*, Vol. 10, S. Flügge and Marburg, Eds., Springer-Verlag, Berlin, 1960.
36. Boruvka and A. W. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5464 (1977).
37. M. J. Mandell and H. Reiss, *J. Stat. Phys.*, **13**, 107 (1975).
38. T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1956.
39. H. Reiss, H. L. Frisch, and E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **32**, 119 (1960).
40. H. T. Davis and L. E. Scriven, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2805 (1976).
41. A. W. Adamson, *Textbook of Physical Chemistry*, 2nd ed., Academic, 1979.
42. P. D. Shoemaker, G. W. Paul, and L. E. Marc de Chazal, *J. Chem. Phys.*, **52**, 491 (1970).
43. J. Goodisman and R. W. Pastor, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2078 (1978).
44. W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A88**, 303 (1913).
45. W. D. Harkins, *Z. Phys. Chem.*, **139**, 647 (1928); *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
46. I. Langmuir, *Colloid Symposium Monograph*, The Chemical Catalog Company, New York, 1925, p. 48.
47. R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 810 (1957).
48. R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 398 (1977).
49. E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 150 (1945).
50. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950, Chap. 21.
51. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green and Co., London, 1966.
52. D. A. Nissen, *J. Phys. Chem.*, **82**, 429 (1978).
- 52a. G. Bertozzi and G. Sternheim, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2908 (1964).
53. G. L. Gaines, Jr., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2320 (1969).
54. G. L. Gaines, Jr., *J. Polym. Sci.*, **10**, 1529 (1972).
55. H. Reiss and S. W. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2001 (1961).
56. T. S. Ree, T. Ree, and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **41**, 524 (1964).
57. J. G. Eberhart, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1183 (1966).
- 57a. J. Goodisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 115 (1980).
58. H. B. Evans, Jr., and H. L. Clever, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3433 (1964).
59. S. Ozeki, M. Tsunoda, and S. Ikeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 28 (1978).
60. B. von Szyszkowski, *Z. Phys. Chem.*, **64**, 385 (1908); H. P. Meissner and A. S. Michaels, *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. K. Tajima, M. Muramatsu, and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1991 (1970).
67. J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, Vol. I, p. 63.
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. K. Tajima, M. Iwahashi, and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3251 (1971).
71. N. H. Steiger and G. Aniansson, *J. Phys. Chem.*, **58**, 228 (1954).
72. K. Shinoda and K. Ito, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1499 (1961).
73. S. J. Rehfeld, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 46 (1969).
74. J. W. McBain and L. A. Wood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A174**, 286 (1940).
75. G. Nilsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1135 (1957).
76. S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **71**, 738 (1967).
77. K. Shinoda and J. Nakanishi, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2547 (1963).
78. T. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 531 (1968).
79. 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).
80. A. M. Posner, J. R. Anderson, and A. E. Alexander, *J. Colloid Sci.*, **7**, 623 (1952).
81. M. Volmer and P. Mahnert, *Z. Phys. Chem.*, **115**, 239 (1925); M. Volmer, *ibid.*, **115**, 253 (1925).
- 81a. N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2800 (1978).
82. F. Hauxwell and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 473 (1970).
83. C. L. Cutting and D. C. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4067; M. Blank and R. H. Ottewill, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2206 (1964).
84. See F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3515 (1964), and preceding papers.
85. E. H. Lucassen-Reynders and M. van den Tempel, *Proc. IV Int. Cong. Surface Active Substances, Brussels, 1964*, Vol. 2, J. Th. G. Overbeek, ed., Gordon and Breach, New York, 1967, p. 779.
86. E. H. Lucassen-Reynders, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 156 (1972).
87. J. Lucassen and D. Giles, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 217 (1975); E. H. Lucassen-Reynders, J. Lucassen, P. R. Garrett, D. Giles, and F. Hollway, *Adv. Chem.*, **144**, 272 (1975).
88. I. Traube, *Annalen*, **265**, 27 (1891).
89. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).
90. M. R. Nearn and A. J. B. Spaul, *Trans. Far. Soc.*, **65**, 1785 (1969).
91. M. I. Temkin, *Zh. Fiz. Khim.*, **15**, 296 (1941).
92. M. E. Nicholas, P. A. Joyner, B. M. Tessem, and M. D. Olson, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1373 (1961).

第 4 章

液態底質上之表面膜

1. 引言

將一微溶性物質放在某一液體——空氣界面時，它會散佈開來，形成一層薄膜而且多半是單分子的膜。雖然這種系統的熱力學原則上與吉氏單層相同，但是該物質在溶液中的濃度已不再是實驗上容易測得的量。事實上，溶液濃度通常已無關緊要，很少會有必要利用到吉布士方程式來計算它的改變。現在重點轉移到界面性質本身的直接測量，我們即將詳細討論這些性質，以及一些觀察與結論。

首先要回顧一下這個問題的歷史發展。Gaines 在他的書(1)中提醒我們 Pliny 長老與 Plutarch 注意到油有平靜怒海的效應，而 Benjamin Franklin 在 1774 年特地作了更定量的觀察，說是一茶匙的油足夠平靜半英畝的池面。後來在 1890 年，Raleigh(2)發現在水面上散佈一層只有 16\AA 厚的油酸，就可以阻止其上的樟腦的不規則運動。這個數字剛好給油酸的分子大小乃至於分子量定了一個上限，所以可以估計亞佛加厥數的最低值。其結果剛好在正確的範圍。

大約在此同時，Pockels 小姐(3)示範如何使用障壁將薄膜局限起來；她從而發現脂肪酸薄膜的表面張力在每分子面積相當於 20\AA^2 之前（Pockels 點），很少改變。1899 年，Raleigh 評論說 Pockels 點的一個合理解釋是：在此面積，表面物質的分子正好互相接觸。那時對表面薄膜發展出的見解是分子“浮在”表面上，在實際互相接觸之前都沒有作用。在 Pockels 點擠壓薄膜就是將壓縮能加在膜上，這個能可用來降低總自由能以形成更多的表面；也就是表面張力降低。

還有，這些早期的實驗清楚地顯示一層單分子膜可以施加一物理力於浮著的障壁上。一根浮著的鬆弛線圈內若撒以某種表面活性劑，就會

，這一觀察只可能表示在這一點，分子是垂直排列。從棕櫚酸的分子量與密度。我們可算出一個分子體積為 495\AA^3 ；一個分子在表面上只佔有 21\AA^2 ，則一邊可為 4.5\AA 。但必須是 23\AA 長。用這個方法，我們就可開始獲得分子的形狀、位向以及大小等方面的資料。

以上有關在界面的位向的證據，加上 3 - 3 節所作的考慮，清楚顯示極性端是朝向水而烴基的尾端朝向空氣。另方面，由吉氏單層研究的證據（3 - 7 節）顯示較小的分子會平躺在表面上。以後我們將看到，位向不僅與化學組成有關，而且與其他變數，如膜壓 π 有關。

現在再扼要回顧一下歷史，單層這個題目在大戰期間發展迅速，其中蘭穆爾，亞當斯（Adam），哈金斯（Harkins）與雷笛耳（Rideal）大概是最有名的幾個名字。這一門學問已成為精確而成熟的科學研究。二次大戰後期中，有許多定量上的研究。雖然它比一般科學研究的高度膨脹情形仍落後一截，而且與一些大的學術中心較少關聯。由於一般相信固體界面比液體界面容易瞭解，使得研究重點偏向固體界面。但這些問題並不是真的可以劃分，某一方面的進展常可促進另一方面的發展。人們對生物和液晶材料的薄膜愈來愈有興趣，而且目前對太陽能轉換的注意，也刺激了對具有光化學活性的薄膜之興趣。

在環境方面，海洋湖泊的表面常被發現覆蓋有天然的薄膜，主要是醣蛋白(7)。由於它們是由生物而來，這種薄膜的多寡似乎有季節性。污染油面，尤其是油輪漏出者，愈來愈重要，它們的清理是個有趣的表面化學問題。

最後要對名詞定義作一評論。前面的討論薄膜（film）與單分子膜（monomolecular film）可交替使用。嚴格來說，薄膜是一層物質，散布在一表面上，其厚度小到重力效應可以不計。而一層分子膜，或簡稱單層，是只有一個分子厚度的薄膜。雙層膜（duplex film）這種膜的厚度足以使兩個界面（如液體——膜和膜——空氣）互相獨立，各有各的特性表面張力。此外，放在界面上的物質可能形成一個透鏡狀物，也就是有一定程度的厚層，其形狀受重力限制。這些膜也可能組合，

撐緊成一圓形。在物理上，這可以看成是薄膜分子推擠障壁的結果。

Devaux (5)並發現在液面上散佈的薄膜可將輕滑石粉推開，以及有些薄膜可以輕易地被空氣流扭曲，另一些薄膜却比較堅固。

蘭穆爾在 1917 年發展出一個新的實驗技術(6)，因而大大促進單分子層薄膜方面的研究。如圖 4 - 1 所示，他在一邊用一個堅固但可調整的障壁，另一邊用一個浮著的障壁將薄膜侷限起來。藉小的空氣噴嘴防止薄膜從浮的障壁末端漏出。加在障壁上的力量經直接測量即得到膜壓 π (見 3 - 7 節)，他和 Pockels 小姐一樣，發現移動浮游的障壁，並隨時保持與表面接觸。即可輕易地將表面上的薄膜完全掃除。移動障壁的時候，它的後面即形成一個新的乾淨水面。浮游障壁接至一個刀口天平，從而可測量障壁上的力。障壁是由紙上塗以石蠟做成，所以不會被水濕潤。

蘭穆爾也適當地強調了必須使用純物質而非以前用的各種天然油脂。結果他發現棕櫚酸，硬脂酸和蟲蠟酸 (cerotic acid) (在 Pockels 點) 的極限面積都一樣，也就是每分子為 21\AA^2 。(為讀者方便，本章內經常提到的各種烴衍生物的俗名列於表 4 - 1。)

烴鏈長度可以從 16 個碳原子改變到 26 個碳原子而不影響極限面積

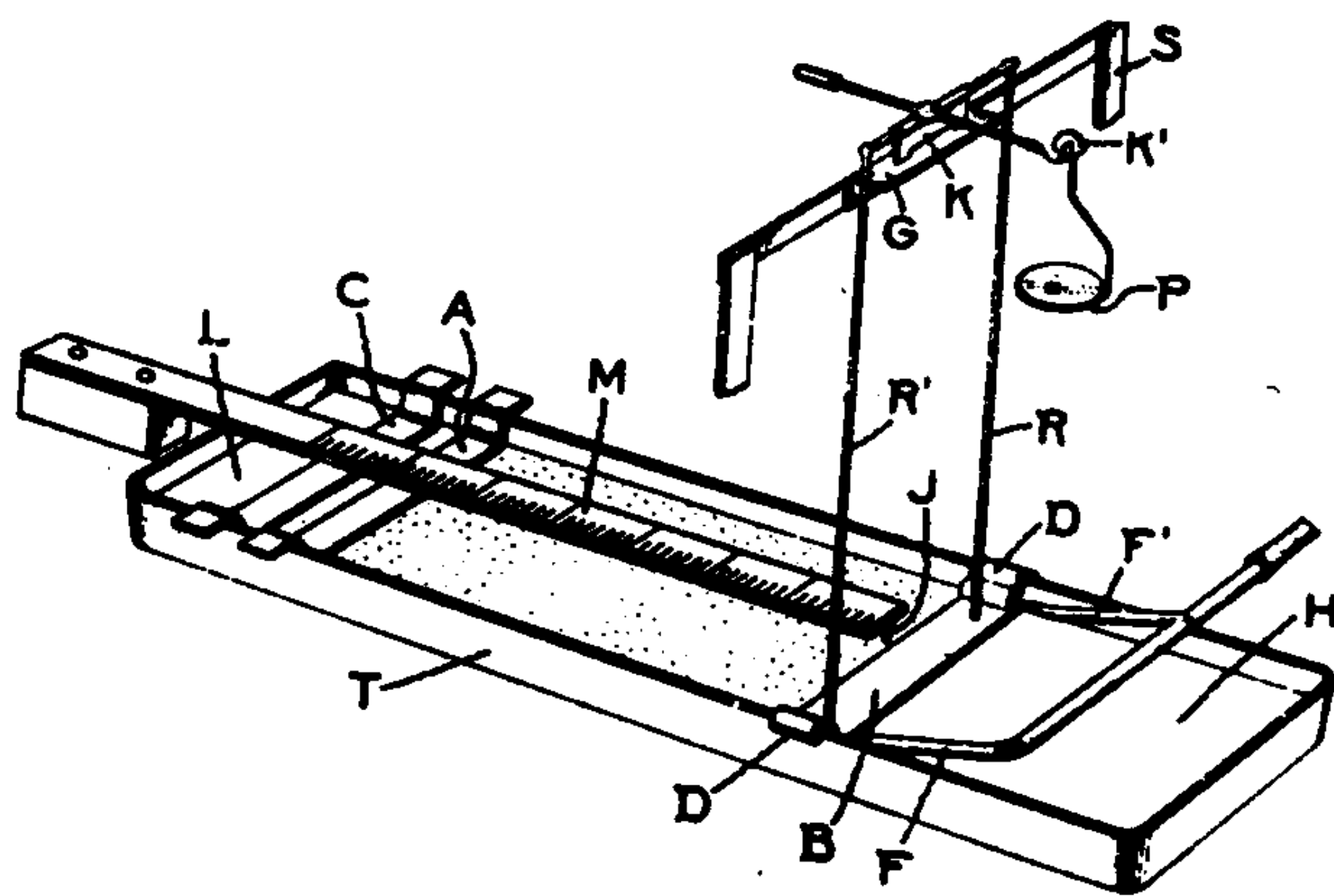


圖 4-1 蘭穆爾的薄膜天平 (取自文獻 6.)

表 4-1 長鏈化合物之俗名

分子式	名 稱	日 內 瓦 名 稱
$C_{10}H_{21}COOH$	十一酸 (Undecoic acid)	十一酸 (Undecanoic acid)
$C_{11}H_{23}OH$	十一醇 (Undecanol)	1-十一醇 (1-Hendecanol)
$C_{11}H_{23}COOH$	月桂酸 (Lauric acid)	十二酸 (Dodecanoic acid)
$C_{12}H_{25}OH$	月桂醇 (Lauryl alcohol)	1-十二醇 (1-Dodecanol)
	十二烷基醇 (dodecyl alcohol)	
$C_{12}H_{25}COOH$	十三酸 (Tridecylic acid)	十三酸 (Tridecanoic acid)
$C_{13}H_{27}OH$	十三烷基醇 (Tridecyl alcohol)	1-十三醇 (1-Tridecanol)
$C_{13}H_{27}COOH$	肉荳蔻酸 (Myristic acid)	十四酸 (Tetradecanoic acid)
$C_{14}H_{29}OH$	十四烷基醇 (Tetradecyl alcohol)	1-十四醇 (1-Tetradecanol)
$C_{15}H_{31}COOH$	棕櫚酸 (Palmitic acid)	十六酸 (Hexadecanoic acid)
$C_{16}H_{33}OH$	鯨蠟醇 (Cetyl alcohol)	1-十六醇 (1-Hexadecanol)
$C_{16}H_{33}COOH$	珠光脂酸 (Margaric acid)	十七酸 (Heptadecanoic acid)
$C_{17}H_{35}OH$	十七烷基醇 (Heptadecyl alcohol)	1-十七醇 (1-Heptadecanol)
$C_{17}H_{35}COOH$	硬脂酸 (Stearic acid)	十八酸 (Octadecanoic acid)
$C_{18}H_{37}OH$	十八烷基醇 (Octadecyl alcohol)	1-十八醇 (1-Octadecanol)
$C_{18}H_{35}CH=CH(CH_2)_7COOH$	反油酸 (Elaidic acid)	反-9-十八烯酸 (trans-9-Octadecenoic acid)
$C_{18}H_{37}CH=CH(CH_2)_7COOH$	油酸 (Oleic acid)	順-9-十八烯酸 (cis-9-Octadecenoic acid)
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8OH$	油醇 (Oleyl alcohol)	順-9-十八烯醇 (cis-9-Octadecenyl alcohol)
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8OH$	反油醇 (Elaidyl alcohol)	反-9-十八烯醇 (trans-9-Octadecenyl alcohol)
$C_{19}H_{39}COOH$	十九酸 (Nonadecylic acid)	十九酸 (Nonadecanoic acid)
$C_{19}H_{39}OH$	十九烷基醇 (Nonadecyl alcohol)	1-十九醇 (1-Nonadecanol)
$C_{19}H_{39}COOH$	落花生酸 (Archidic acid)	二十酸 (Eicosanoic acid)
$C_{20}H_{41}OH$	二十醇 (Eicosyl alcohol)	1-二十醇
	落花生醇 (Arachidic alcohol)	
$C_{21}H_{43}COOH$	蘿酸 (Behenic acid)	二十二酸 (Docosanoic acid)
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	順蕁薹酸 (Erucic acid)	順-13-二十二烯酸 (cis-13-Docosenoic acid)
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	反蕁薹酸 (Brassidic acid)	反-13-二十二烯酸 (trans-13-Docosenoic acid)
$C_{25}H_{51}COOH$	蟲蠟酸 (Cerotic acid)	二十六酸 (Hexacosanoic acid)

註：注意通常那些含有偶數個碳原子的酸才有特別的俗名。因為這些是自然存在於蔬菜和動物油中者。

譬如放在水面上的物質可能散開產生一個單層，剩餘的量就滙集成一透鏡狀滴。

2. 液體在另一液體上的散佈

在進到本章主題——即液面上的散佈膜之性質與行為——之前，可以先考慮物質在液面上散佈這個較廣泛的問題，我們將敘述有關散佈是否發生的一些通則，其現象本身也很有趣。

A. 散佈的判斷標準

如果將某大量物質放在一液面上，起初可形成有相當厚度的一層，如圖 4 - 2 所示 下一步將如何有兩種可能。這最好用一個所謂散佈係數來處理。在一定溫度與壓力下，圖 4 - 2 所示系統的表面自由能的一個小變化是以全微分來表示

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}_A} \right) d\mathcal{A}_A + \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}_{AB}} \right) d\mathcal{A}_{AB} + \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}_B} \right) d\mathcal{A}_B \quad (4-1)$$

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

其中液體 A 是底質，而

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}_A} \right) = \gamma_A, \text{ 依此類推}$$

係數 $-(\partial G / \partial \mathcal{A}_B)$ 面積即是液體 B 的薄膜在液體 A 上散佈的自由能變化，稱為 B 在 A 上的散佈係數。因此

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (4-2)$$

如果散佈的同時，自由能降低，也即自動地散佈，則 $S_{B/A}$ 為正的。由黏著功與內聚功的定義（3 - 47 式與 3 - 48 式）可看出散佈係數是 A 與 B 之粘著功與 B 之內聚功的差

$$S_{B/A} = W_{AB} - W_{BB} \quad (4-3)$$

4 - 2 式與 4 - 3 式所敘述的過程即為圖 4 - 2 中所描繪者，其中 B

形成一個厚膜或雙層膜，這是將一液體放在另一液面上而且如果 S 為正時，首先會發生的事。一般而言，將低表面張力的液體放在高表面張力的液面上，就會產生這種現象。表 4 - 2a 至 4 - 2d 顯示一些示範性數據；其中可看出苯與長鏈的醇可望會散佈在水上，而 CS_2 與 CH_2I_2 應該維持成透鏡狀。一個極端的例子就是幾乎任何液體在水銀表面上都會散佈開來，形成一層薄膜，這可從表中數據看出。反之，高表面張力的液體不應該在低表面張力液面上散開；因此在表 4 - 2d 中所有例子的 $S_{A/B}$ 都是負的。

現在有個問題發生。4 - 2 式中， A 與 B 的表面張力是純液體的表面張力。但是兩物質互相接觸時，會互相飽和，所以 γ_A 會變成 $\gamma_{A(B)}$ 。而 γ_B 變成 $\gamma_{B(A)}$ 。這裏的規則是某一相所含飽和的物質或相的符號寫在其後的括弧中，對應的散佈係數即寫成 $S_{B(A)/A(B)}$ 。

對於苯在水上的例子，

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

$$S_{B(A)/A} = 72.8 - (28.8 + 35.0) = 9.0 \quad (4 - 5)$$

$$S_{B(A)/A(B)} = 62.2 - (28.8 + 35.0) = -1.6 \quad (4 - 6)$$

所以最終散佈係數為負的，因此如果將苯加在水面上，先是迅速散開，然後互相飽和之後，苯即縮回成為透鏡狀滴；但是留下的水面並不純，其表面張力為 62.2，相當於苯溶於水的飽和溶液的吉布士單層（或者也相當於和飽和苯蒸氣成平衡的苯薄膜）。

以苯為例說明的情形似乎是水底質上的普遍情形。低表面張力液體的最初散佈係數為正的，但是最終散佈係數則接近零或為負的。這之所以會發生是因為吉布士單層的膜壓 π 大得足以將水——空氣界面的表面張力降到比另兩者的和為低的值。所以有機液體放在水面上的平衡狀況通常是一層單層，同時過量的液體滙集成為透鏡狀滴。

散佈係數 $S_{B(A)/A}$ 可以直接測量，Zisman 與合作者曾報導了許多



表 4-2a 20°C 時，液體在水面上的散佈係數

液體，B	$S_{B/A}$	液體，B	$S_{B/A}$
異戊醇	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	鄰 - 一溴甲苯	-3.3
對 - 蒔蘿烴 (<i>p</i> -Cymene)	10.1	二硫化碳	-8.2
苯	8.8	碘化苯	-8.7
異戊烷	9.4	二碘甲烷	-26.5

表 4-2b 水銀表面上之液體(8)

液體，B	$S_{B/A}$	液體，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 4-2c 水面上之最初與最終散佈係數 (8, 9)

液體，B	r_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	S_{AB}	$S_{A(B)/B(A)}$
異戊醇	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 4-2d 水銀面上的最初與最終散佈係數^a

液體, 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	-720
正-辛烷	21.8	(21.8)	400	378	85	0	-841	-756

^a 水銀面上的平衡膜壓數據取自文獻10.

這種值(11)。(注意本章習題第六題。)

對界面張力的處理，理論上的發展相當多。所用的方法類似 3-44 式的方法，但是用的是平均密度而不是實際的徑向分佈函數——對表 4-2 那些系統通常不易得到其徑向分佈函數。如圖 4-3 所示，將液體 A 和 B 之間界面延伸的功或自由能可以看成是將分子 A 和 B 帶到各自的液體——蒸氣界面的功的和，即 $\gamma_A + \gamma_B$ ，減去界面間作用的自由能。由 3-47 式

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_{AB} \quad (3-47)$$

需要的理論計算就是將兩個界面分離的功 W_{AB} 的計算，如果知道 A—B 作用的位能函數就可以算出。Girifalco 與 Good (9) 假設幾何平均定律 ($\epsilon_{AB}(r) = [\epsilon_A(r)\epsilon_B(r)]^{1/2}$ ，參考 3-44 式，得到

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma_A\gamma_B)^{1/2} \quad (4-7)$$

其中 Φ 為兩液體莫耳體積的函數，實驗上，它的值是從 0.5 到 1.15。如果用 Skapski 忽略最鄰近分子以外的作用的方法（見 3-17 式）也可得到 4-7 式(13)。

分子間力有許多種（分散力、偶極——偶極力、氫鍵等等，見 6-1 節），但是在 A—A 或 B—B 作用中最重要之力，不一定對 A—B 作用有相同的貢獻。例如考慮水——烴類系統。水的位能函數 $\epsilon_w(r)$ 包含重要的氫鍵成分——在水—烴作用的函數 $\epsilon_{wH}(r)$ 中，却沒有這一部分。既認識了這一點，4-7 式較普遍的形式是

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma'_A\gamma'_B)^{1/2} \quad (4-8)$$

其中的一撇表示液體A和B的分子間位能只含有與A B間相同種的作用力時，A與B應有的表面張力（見文獻12,14-16）。以烴類為例Fowkes (12)假設 $\epsilon_H(r)$ 只來自分散作用力， $\epsilon_{WH}(r)$ 也如此，所以對水—烴系統，4-8式變成

$$\gamma_{WH} = \gamma_W + \gamma_H - 2(\gamma_W^d \gamma_H)^{1/2} \quad (4-9)$$

其中 Φ 已假設接近1，而 γ_W^d 是只有分散效應對水表面張力的貢獻。如表4-3所示，有許多系統非常符合4-9式，其中20°C的 $\gamma_W^d = 21.8$ 厄格/厘米² (17)。Fowkes曾討論過不是21.8達因/厘米的情形，並將其變化歸因為烴類中各方向不同的分散作用。

對於兩種液體均為極性的情形，Fowkes（見文獻18）曾寫成

$$W_{AB} = W_{AB}^d + W_{AB}^p + W_{AB}^h \quad (4-10)$$

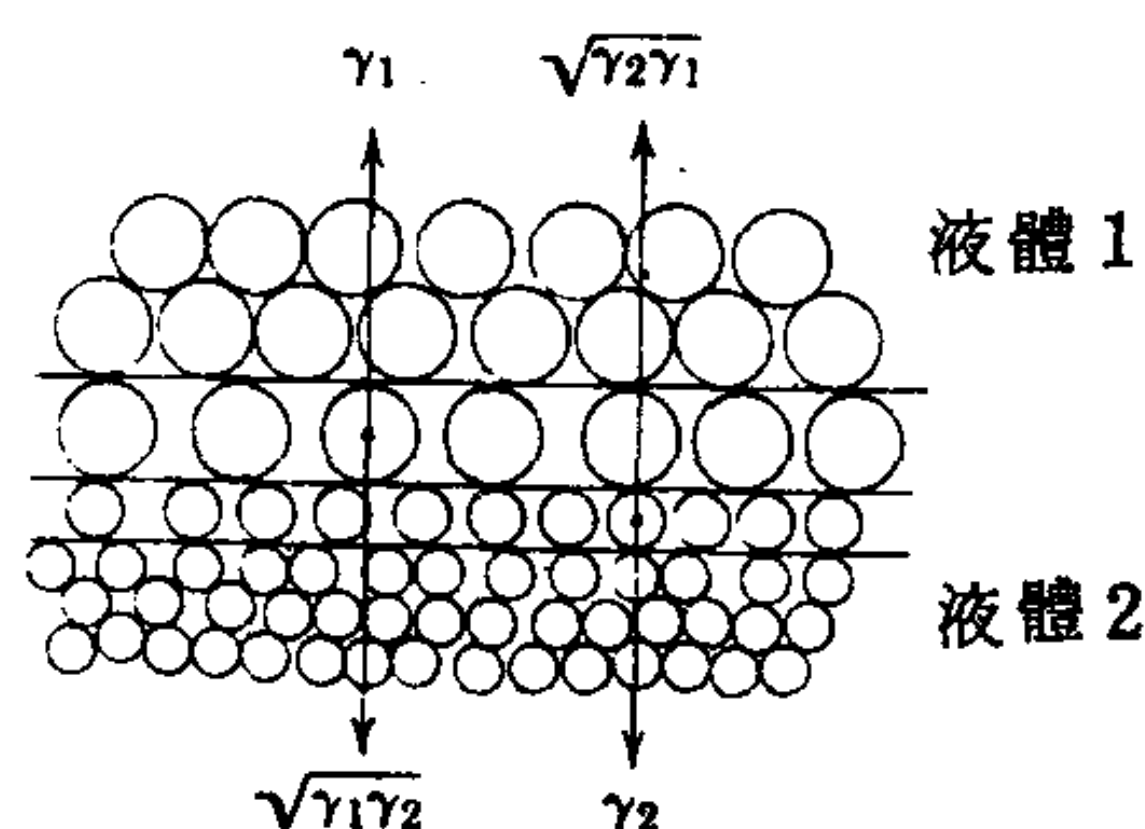


圖4-3 計算界面張力的Good-Fowkes模型（取自文獻12）。

表4-3 20°C時， γ_W^d 之計算(17)

烴類	γ_H	γ_{WH} , 耳格/厘米 ²	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
環己烷	25.5	50.2	22.7
十氫萘	29.9	51.4	22.0
白油	28.9	51.3	21.3

21.8 ± 0.7

其中附字 p 和 h 分別指偶極作用和氫鍵作用。也就是假設各種凡得瓦爾力是獨立作用的（見第六章）。這種方法也被 Tamai 與合作者(19)及 Panzer (20)採用。

Good-Fowkes 的方法是計算將一界面分開產生兩個純液面的功，因此這種處理本來就會使 4 - 7 式和 4 - 8 式中出現 γ_A 與 γ_B 而非 $\gamma_{A(B)}$ 與 $\gamma_{B(A)}$ 。如果液體 A、B 本身就是溶液，則分開的過程會留下假想的 A、B 表面，其組成與各自的互相溶液相同。Good (15)於是寫出

$$\gamma_{AB} = g_A + g_B - 2 (g_A g_B)^{1/2} \quad (4 - 11)$$

對雙成分溶液， g 可近似成

$$\begin{aligned} g_A &= N_{1,A} \gamma_1 + N_{2,A} \gamma_2 \\ g_B &= N_{1,B} \gamma_1 + N_{2,B} \gamma_2 \end{aligned} \quad (4 - 12)$$

式中 γ_1 與 γ_2 為純液體的表面張力，而 N 指溶液的莫耳分率。

這些處理將在 10 - 6B 節進一步討論。但有些保留須在此一提。有人 (21a, b, c) 懷疑在 3 - 47 式求 w_{AB} 的步驟中所假設在分開過程的各階段兩個液相從內部到表面，結構與組成都維持不變這種說法是否正確。可逆的分開過程應該會有表面密度和組成的改變，對應於 4 - 7 式的式子就是以 $\gamma_{A(B)}$ 與 $\gamma_{B(A)}$ 取代 γ_A 與 γ_B 。Girifalco-Good 方程式和其衍生式之所以如此有用，可能是因為在推導的過程中，消去了一些誤差。

寫 4 - 9 式所作的假設曾受到質疑(13)，那就是水—烴之間只有分散作用力的假設。有很好的證據顯示第一層烴與水之間的作用力有很強的極性力成分 (21-23)。所以水—烴界面的高界面張力乃至於 (由 3 - 47 式) 其低黏着功可由修正的 γ_w^d 觀念而加以解釋。在分開兩相的可逆過程中，水面上留有一層烴的薄膜，厚度接近一個單層。所以所做的功是對薄膜—烴的作用而非水—烴的作用而做。有效的 γ_w ，即 γ_w' ，是屬於薄膜——空氣的界面。最後這一界面近似烴——空氣的界面，所以我們預期 γ_w' ($= \gamma_w^d$) 約為 20 厄格/厘米²。

4 - 7 式的一個前提是所謂 Antonow's 定律的一個關係式(24)，它是

$$\gamma_{AB} = | \gamma_{A(B)} - \gamma_{B(A)} | \quad (4-13)$$

許多系統大都遵守此一定律，但現在也已知有許多例外。進一步的討論請參考文獻 25-28。這個定律可用一個簡單的物理說法來理解。在液體 A 的表面應該有一層物質 B（表面張力較低者）的吸附膜或吉布士膜。我們如果將此薄膜看成具有巨相液體 B 的性質，則 $\gamma_{A(B)}$ 就等於是一個雙層表面的界面張力，並等於 $[\gamma_{AB} + \gamma_{B(A)}]$ 。請注意這個說法與前面討論 γ_w ^d 所引用的說法類似。

B. 散佈過程之動力學

散佈過程本身也是某些研究的對象。很早(29)就有人注意到由散佈造成的擾動只限於緊接於正在擴大的散佈質之外緣。因此如果將滑石粉或一些其他不起反應的粉末灑在水面上，然後加上一滴油，散開的油會將滑石粉向後掃成圍在膜周圍的累積稜紋，距離遠一點的滑石粉則完全未受干擾。所以散佈的“驅動力”是侷限在油與水的線性界面，也許最好看成界面處分子的穩定偏倚，造成相當快速的淨運動。

散佈速率 v 通常都在 15-30 厘米／秒左右；O'Brien, Feher 與 Leja (30) 曾列出許多這種值的表。一系列類似物的速度大約隨膜壓而呈線性變化，唯對醇而言， π 似乎至少要達到一最小值， v 值才夠顯著。表面以及下面的底質顯示出冷却現象，可能是因為散佈的潛熱，對於脂肪酸， v 與 $d\pi/T$ 有線性關係。有趣的是，如圖 4-4 所示，底下的水也被帶動至某一深度（在油酸的例子為 0.5 毫米），在更深處則有一補償性的回流(31)。與此有關的觀察是 v 會隨底質的粘滯度成反比變化（32-34）。

以上討論的是有關薄膜前緣行進的速率。如果是在一有限的表面積內散開，例如在一實驗室內進行的實驗，這個前緣很快就到達槽邊。在此階段的膜壓較低，然後均勻薄膜的 π 值再慢慢增加到最終的平衡值。這個第二階段的過程速率主要是由 dn/dt 決定，即從物質來源（例如一塊結晶）釋出分子的速率。Saylor 與 Barnes(35) 發現這時表面濃度是比 π 更好的驅動力變數，尤其是如果薄膜在達到平衡過程中有發生相的變

化時（見4-4節）。他們提出一個方程式

$$\frac{dn}{dt} = k_{sp} l (\Gamma_e - \Gamma) \quad (4-14)$$

式中 k_{sp} 為散佈速率常數， l 為散佈源的寬度， Γ_e 為平衡表面濃度， Γ 為時間 t 的值。

散佈速率的問題對於用單層作蒸發控制（見4-8節）的技術上很重要，就相反的意義上，在精密軸承的潤滑方面也很重要。例如用在手錶中的小油滴必須維持在定位而不致因散佈而消失。Zisman 與合作者發現散佈速率可因少量雜質的存在而增加或減少；特別是吸附力強的表面活性劑可形成一層薄膜，使油不會在上面散開⁽³⁶⁾。

前面提過的散佈速率對底質黏滯度的關係顯示薄膜確實與整體液相有強烈作用，不能看成只是由兩度空間內自由移動的分子組成。這一效應使單層黏滯度的解釋變得複雜（4-3C節）。它也是所謂Marangoni效應的一面，即巨相物質被表面張力梯度引起的運動所帶動。一個常見（也是聖經上）的例子就是酒在杯內形成的小滴。當酒精從杯內的彎月狀膜蒸發，導致局部的表面張力上升，然後引起表面以及附帶的酒向上流，累積的液體再以小滴的形式流回。

一滴油在表面活性劑溶液上散開時，可能會散發出細絲般的帶紋⁽³⁷⁾

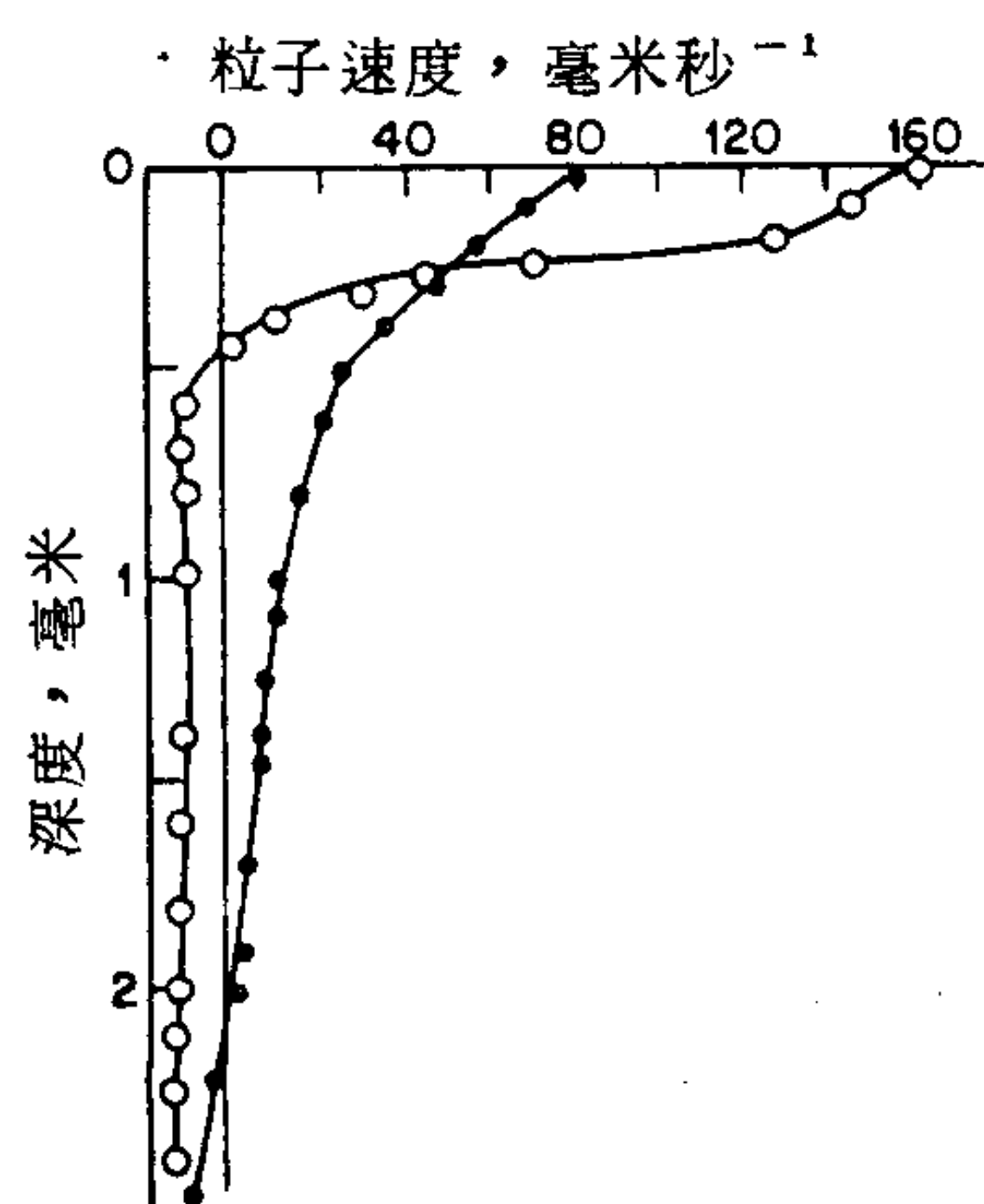


圖 4-4 油酸散佈時，懸浮在水中粒子於不同時距後之速度圖。散佈開始後的時間：○， $\frac{1}{8}$ 秒，●， $\frac{1}{2}$ 秒（取自文獻31。）

。從一晶體散開的速度可能視其輪廓，或者晶體的實際情況而各方向不同。在這種情形下，可能因力量的不平衡而使固體粒子迅速旋轉，就像把樟腦放在清潔水面上的情形。Sternling 與 Seriven(38)曾對許多這方面的效應有過一番評論。

C. 透鏡狀滴

對浮在液面上的透鏡狀滴之平衡形狀，蘭穆爾(39)，Miller (40)，Donahue 與 Bartell(41)等人曾考慮過。圖 4 - 5 顯示一個浮在水上的透鏡狀油滴的輪廓。三種表面張力的平衡可以 Newman 的三角原理處理：

$$\gamma_{A(B)} \cos \gamma = \gamma_{B(A)} \cos \beta + \gamma_{AB} \cos \alpha \quad (4 - 15)$$

Donahue 與 Bartell 曾證明數種有機醇—水系統符合 4 - 15 式。

至於很大的透鏡狀滴，則有一個極限厚度 t_{∞} 。蘭穆爾提出以下方程式

$$t_{\infty}^2 = -\frac{2S\rho_A}{g\rho_B\Delta\rho} \quad (4 - 16)$$

將此厚度與散佈係數和液體密度 ρ_A 和 ρ_B 聯繫起來。實際上觀察到的 t 可能比 t_{∞} 大很多，是因為在圖中 J 點線性張力 f 的壓縮效應之故，對於石蠟油， f 約為 6 達因。

Princen 與 Mason(42)曾將透鏡狀滴的可能輪廓形狀分析加以引伸並普遍化。他們也包括了在兩個不互溶液體界面間的透鏡狀滴。

3. 研究單分子薄膜之實驗技術

在研究不溶物質的薄膜時，溶液中物質的濃度已不是能輕易得到的

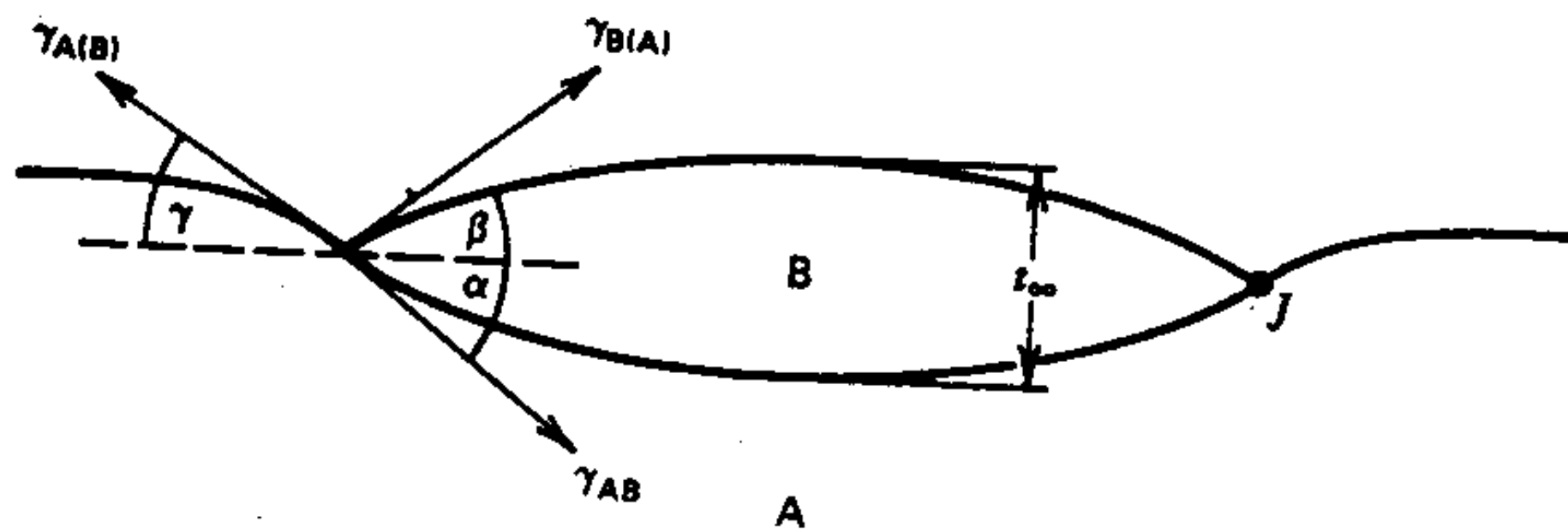


圖 4 - 5 水上透鏡狀滴圖

實驗量。但是我們却可直接得到 Γ 值，因為它就是放在每單位面積上的物質量。還有這時我們通常用一種薄膜天平直接測量膜壓 π ，而不測量表面張力。接觸電位，表面粘滯度等等也都可以測定。以下將介紹些實用的定義並討論一些測量的技術。

A. π 的測量

膜壓 π 的定義是純溶劑與薄膜覆蓋的表面之表面張力差。因此原則上任何測量表面張力的方法都可以應用。但是因為各種緣故，大多數毛细管方法都不適於測量薄膜覆蓋的表面，唯一例外的Wilhelmy薄片法（2 - 8節）。它非常適合研究流動的薄膜(43)，並且能測量低表面張力，精確到0.01達因／厘米。

似乎最好的辦法是將部分薄片浸在液面下，然後決定在固定的上拉力之下，薄片高度的改變，或是薄片位置固定時，上拉力的改變。如果是用後者，則

$$\pi = \Delta W/p$$

其中 ΔW 為拉力的改變，例如用天平所測的結果（見圖2 - 16）， p 為薄片的周長。用作薄片的材料有玻璃、鉑、雲母與濾紙等(44)。

這個方法有兩個缺點。第一，它測量 γ 或 γ 的改變而不是直接測量 π 。其結果是任何溫度變化和偶然的污染造成的 γ 改變也可能被誤作是膜壓的改變。第二，在純液體時，要求接觸角為零，通常不是問題，但是對薄膜覆蓋的表面則可能有問題，因為膜質會吸附在薄片上。這個問題可能會很嚴重，將薄片磨粗也許會有幫助。Gaines 曾綜合了最近一些有關的技巧之文獻(45)。另一方面，Wilhelmy薄片法的裝置與使用相當簡單而且便宜，並且可以和以下要講的薄膜天平一樣準確。

通常膜壓 π 都是用一種薄膜天平直接測量。如圖4 - 1所示，這個方法的原理是直接測量分開薄膜與清潔劑表面的浮子上的水平力。自從蘭穆爾使用的原始模型以後，薄膜天平已經被大幅度地改良，而且在許多實驗室中，已經成為測量膜壓的精密儀器，能夠準確到每平方厘米百分之一達因。Gaines（1，45）曾對各種測量膜壓的方法做過評論；

另外也可參考 Costin 與 Barnes(46)的文獻。Kim 與 Cannell (46a) 曾描述一個測量極小膜壓的薄膜天平。

圖 4 - 6 顯示的是一個新式薄膜天平的概圖。容槽是由一個淺的長方形盤構成，二或三尺長，大約一呎寬，由銅、不銹鋼、玻璃或特夫龍做成。有時表面必須清掃過（見以下），而且爲了限制薄膜，水面必須高過槽緣，所以如果容槽是由金屬或玻璃做成，就必須塗上一層石蠟或瓷漆等等，以確保高接觸角。當然也絕對不能有表面活性劑的污染（見參考文獻 47）。

“ 支架 ” 是位在離一端三分之一的地方，由支持扭線，平面鏡和浮子懸吊系統的柱子組成。浮子本身是由一個塗有石蠟或覆以塑膠的薄雲

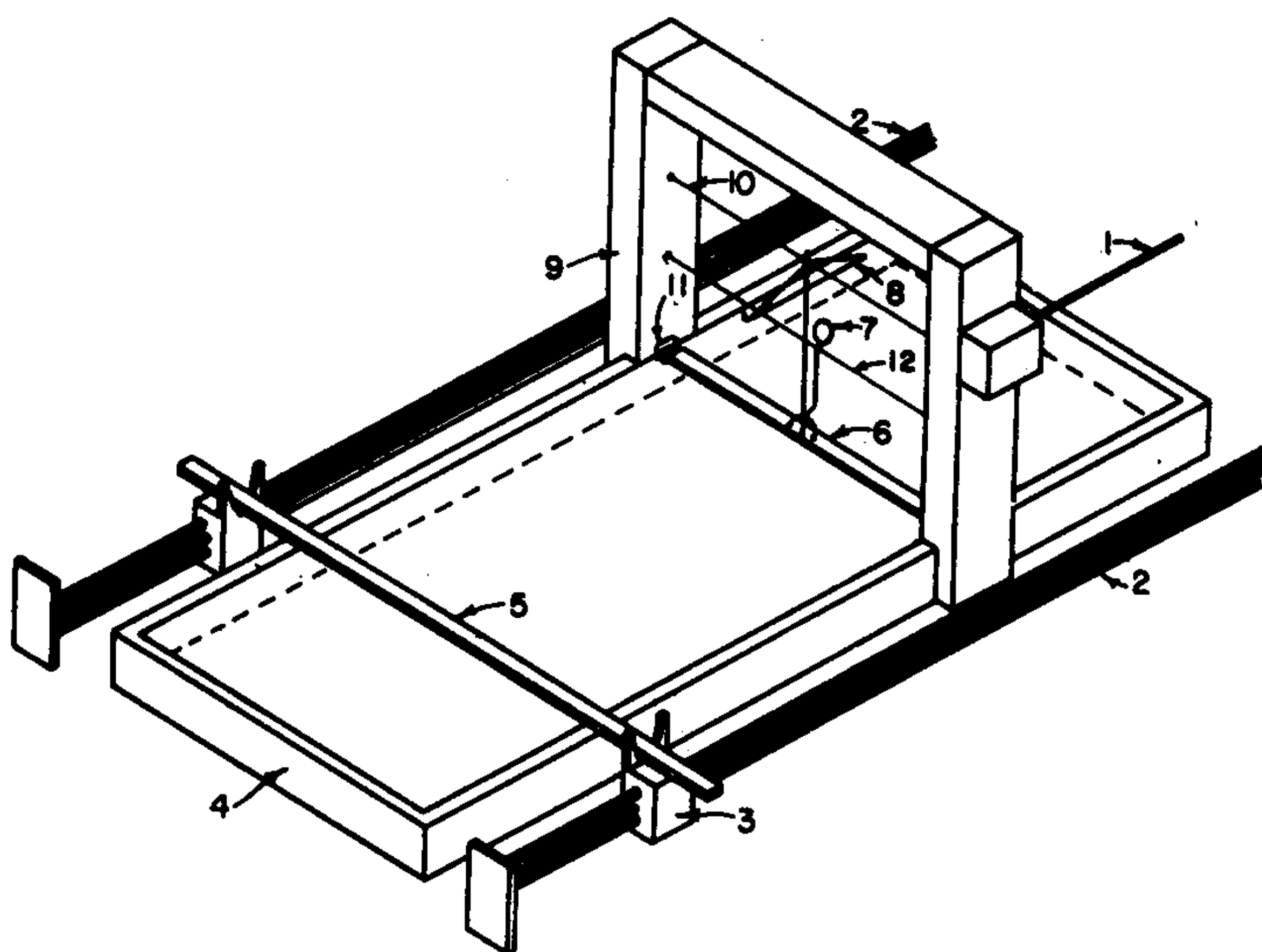


圖 4 - 6 新式的薄膜天平；1 熱力線控制柄；2 清掃桿控制柄，3 清掃桿固定座；4 容槽；5 清掃桿；6 浮子；7 平面鏡；8 校正臂；9 支架；10 主扭力線；11 金箔障壁；12 平面鏡線。

母、銅或白金條，或是特夫龍條，能自由浮在表面上。兩端的空隙由薄的金箔或塑膠箔封閉起來，使得浮子可以移動但是膜質却不致漏出。一支剛硬的金屬線將浮子連接到扭力線，經由它，力量即可加在浮子上，浮子的位置可用一個接在第二根線並帶有平面鏡的第二個馬蹄片監視。浮子的任何移動都會旋轉平面鏡，可根據光的反射點位置而準確測量。

要做精密測量的話，可將薄膜天平放在一個空氣恒溫室內，所有的控制柄都從外面操作。作測量的一般步驟如下：容槽先裝滿液質，讓整個組合達到熱平衡。將幾根長的清掃桿放在容槽的任一端。然後操作清掃桿控制柄以清掃浮子前後的液面。其作法是將清掃桿帶到支架處，降低，放在槽緣上，然後將它向槽的一端移動。如此清掃桿就將表面上可能有的任何灰塵或其他污染物掃在它前面。每次使用乾淨的掃桿，重覆幾次。表面清潔了以後，檢查浮子的靜止點，然後散佈薄膜。

雖然有人曾稱過形成薄膜的物質重量，但是不太方便，因為重量只有十分之幾微克。一般是將要研究的物質溶在一些揮發性溶劑如苯或石油醚中，然後小心地用吸管將已知量的這種液體滴在浮子前方表面上。待溶劑蒸發後，要測的物質薄膜即留在表面上，並侷限於浮子和清掃桿之間，後者放在靠近槽的末端。然後將清掃桿一點一點向前移，並注意每一點的膜壓，這可由維持浮子於定位所需的力決定。數據通常報導成 π 對 σ 的關係。可以一提的是有人關切甚至爭辯，到底溶劑的蒸發是否都很完全，以及溶劑的選擇是否影響 $\pi - \sigma$ 作圖（1，48，49；同時請參考文獻46與53）。

除了壓縮固定量的膜質外，也可以保持一定面積而連續增加物質量。不過產生的 $\pi - \sigma$ 數據可能有點不同，硬脂酸單層即有這種情形(50)。

理論上，壓縮極限（或最大 π 值）就是使薄膜與巨相物質達成平衡。壓縮超過這一點就會迫使膜質形成固體或液體的散片，不過實際上有時可以壓縮超過這一點。例如硬脂酸受到緩慢壓縮時，約在15 達因／厘米處，薄膜崩解，也就是說膜質開始變到三度空間狀態。壓縮速率較快時， $\pi - \sigma$ 等溫線可以繼續到50 達因／厘米，也即早已進入介穩定

區域。崩解的機構可能牽涉到薄膜的翻摺而成爲雙層（注意圖 4 - 22）。

有人喜歡將Wilhelmy薄片和薄膜天平裝置自動化，不僅是爲了省力，也爲了能使壓縮速率均勻穩定或是作動力學研究，在定壓下測量薄膜面積對時間的關係。Gaines（1，45）在他的書中，有這種裝置的描述。傳統的扭力線也可以功率轉換器和光學感應裝置取代；這種感應器號稱可以達到 10^{-4} 達因／厘米的靈敏度(52)。

B. 表面電位

對薄膜可作的第二種測量就是接觸或表面電位，通常與壓力一面積測量同時做。實際上是測量液面與金屬探針之間的伏塔（Volta）電位。

這個測量有兩種步驟。第一個如圖 4 - 7 所示，是利用一個覆有 α 發射源，如鈾或 ^{241}Am （約 1 毫居里）的金屬探針。它引起的空氣游離使得探針與液體之間間隙足以導電，電位差可用標準電位計電路中作爲零電位指示器的高阻抗直流電壓計測量。電極 E 可以是銀—氯化銀電極。一般都是希望比較有薄膜和沒有薄膜覆蓋的表面之電位。先後測量或同時測量的方法都已有報導（54，55）。

另一個不需使用超高電阻電壓計，又可在液體——液體界面使用的方法是所謂振動電極法（1，56）。其設計顯示於圖 4 - 8。其中是一個聲頻電流驅動一塊羅雪鹽（Rochelle salt）或是擴音器磁鐵，其振動再以機械方式傳送到一個平行液面而且距離液面 0.5 毫米的小圓片上。圓片的振動引起其下空氣間隙電容的對應變化，繼而在另一電路中引起一個交流電，大小視間隙兩邊的電位差而定。這個電流經過一個交流放大器放大，用耳機可聽出一種嗡嗡聲。調整電位計以使這種聲音消失

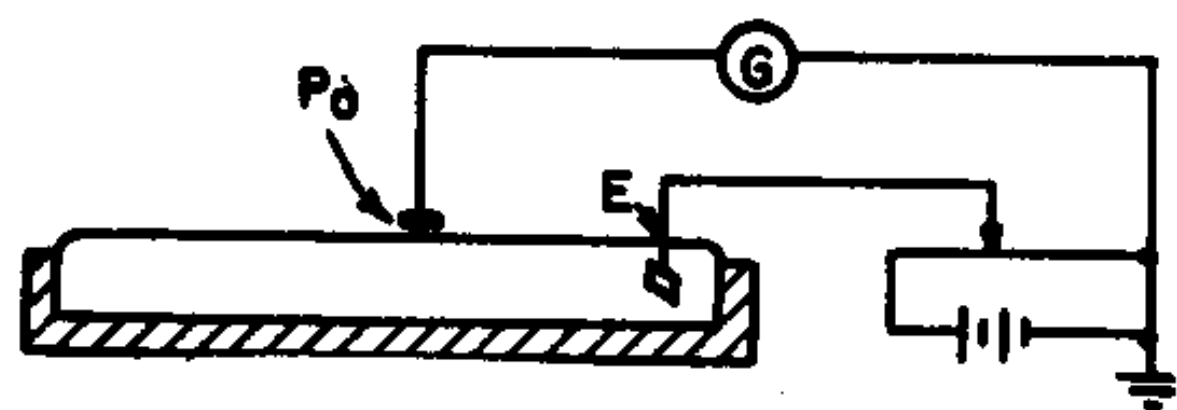


圖 4 - 7 測量表面電位的針電位法；E，參考電極；G 檢流計

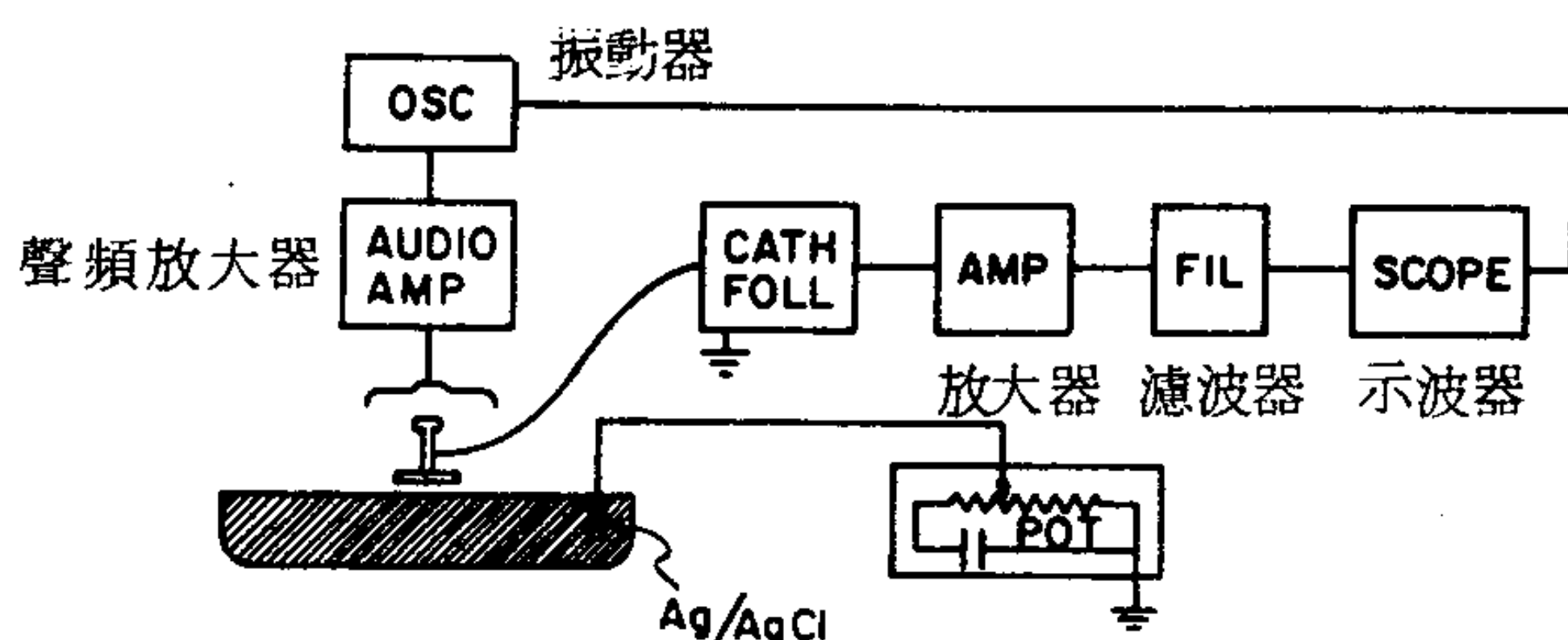


圖 4-8 測量表面電位的振動電極法。(取自文獻 1.)

。這個方法能夠得到大約 0.1 毫伏的電位，也比針電極法精確，只是比較容易故障。

對於單一的表面電位值，一般都不去做解釋，而是討論底質和有薄膜覆蓋的底質之表面位差。這個差 ΔV 即歸因於薄膜，而且一般都比照蓄電板而予以定性的解釋。兩片距離為 d ，包含電荷密度 σ 的導電板會有一電位差 ΔV ，其公式由 Helmholtz 提出

$$\Delta V = \frac{4\pi\sigma d}{D} \quad (4-17)$$

其中 D 為介電常數。實際上就是把整個情形假設成圖 4-9 的情形，其中由於一有效偶極矩 $\bar{\mu}$ 的存在產生的電荷分離即類似一個平行蓄電板。如果有 n / 厘米² 個偶極矩（或許相當於每平方厘米有 Γ 個極性薄膜分子），則 $\sigma d = ned = n\bar{\mu}$ 而 4-18 式即變成

$$\Delta V = \frac{4\pi\bar{\mu}n}{D} = 4\pi n\mu \cos\theta^+ \quad (4-18)$$

習慣上假設 D 為 1，而 $\bar{\mu} = \mu \cos\theta$ 其中 θ 為實際偶極偏離法線的角度。

Harkins 與 Fischer (57) 指出以上的解釋含有實驗性，因而喜歡只考慮 Δ

⁺ 方程式 4-17 與 4-18 是對厘米·克·秒/靜電單位的單位系統； σ 是以每平方厘米的靜電單位表示， ΔV 是以伏特靜電單位表示（1V 靜電單位 = 300 普通 V）。在 SI 系統，方程式也變成 $\Delta V = \sigma d / \epsilon_0 D$ 和 $\Delta V = \bar{\mu} n / \epsilon_0 D = n\mu \cos\theta$ ，其中 $\epsilon_0 = 1 \times 10^7 / 4\pi c^2 = 8.85 \times 10^{-12}$ 。這時電荷密度為每平方米庫倫， ΔV 是普通的伏特。見 5-3 節。

V 與表面濃度 Γ 有比例關係。其比例常數是因薄膜而異的特定值。如此謹慎也有道理，因為有各方面結果顯示水的表面具有某種結構，而形成薄膜的物質會改變這種結構，（見參考文獻 23）。這種在表面處的底質的結構重組一定也使它對表面電位的貢獻改變，所以 ΔV 不應完全或太硬性的歸因於薄膜分子。

不過 4 - 16 式由於能夠合理解釋膜壓和液體組成對 ΔV 的影響，因而廣泛為人使用。雖然絕對 ΔV 值的解釋仍有些疑問，這種測量仍是決定薄膜內分子濃度的另一個有用方法（例如在研究反應或溶解速率時），也是確定薄膜是否均勻的方法之一。如果在探測一層薄膜的不同區域而發現有明顯的不同時，則很可能有兩個相存在。

此中有些理論上的困擾，例如文獻 58 和 59 的情形。實驗上的困擾包括溶劑或薄膜在電極上的吸附（60，61）；這種效應可用來偵測空氣中的污染（62）。

C. 表面黏度

本節的標題顯示這一節的範圍有限，並不討論流料學的一般問題，部分是因為篇幅的限制，部分也因為流料性質的全貌，應該包括黏彈效應（viscoelastic effects）及其時間和剪率（shear rate）關係等等，這些方面仍未發展完全。Van den Tempel (63) 曾對表面流料學從各個角度做過評論。波阻尼（wave damping）的問題在 4 - 15 節再討論。

此處我們只限於討論兩種表面黏度，即擴張黏度和剪黏度。在三度空間系統，前者也是所謂巨相黏度，與液體或固體對外加各向相同的壓力縮讓的速率有關。對於薄膜，表面擴張黏度 κ 的類似定義是

$$\Delta\gamma = \kappa \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \quad (4-19)$$

也就是， $1/\kappa$ 為每單位時間內單位外加表面壓力的面積變化分率。

Van den Tempel 與合作者 (64) 曾描述過一個測量 κ 的方法。以兩個障壁將表面伸張，兩障壁移動的速率恰好使伸張的相對速率 $d \ln A / dt$

爲一常數。薄膜的擴張或消失會造成較高的表面張力，這可由位於兩障壁中央的Wilhelmy薄片法測量，在這裏液體沒有流動。這個方法被用在表面活性劑上，但是不溶性單層應該也可適用。

還有一個相關的測量是表面偶極位向的改變速率，可由表面積改變後的接觸電位變化量出(65)。

相當於 k 的一個平衡量是表面彈性模數 (modulus of surface elasticity) E ，定義爲

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (3-128)$$

一層薄膜的可壓縮度 K 正好是 $1/E$ 。表面活性劑溶液的 E 之測量在 3-7 D 節有討論。液體或固體的巨相黏度是一個相當含糊的性質，主要是因爲其效應沒有甚麼實際上的重要性；但是 K 和 E 大概是界面和薄膜最重要的流料性質。在討論毛細波 (4-14 節) 和泡沫 (14-8 節) 時，將進一步討論這些性質，它們的重要性是因爲界面較常受到擴張應力而非剪應力。

一層薄膜的剪黏度 η' 雖然在表面化學上較少實際的重要性，却比擴張黏度更廣被研究；也許是受到剪黏度對液體很重要的主觀觀念影響。兩度空間剪黏度的牛頓定義類似對三度空間的定義。如果一個表面的兩個線單位 (相對於三度空間的兩個面積單位) 要互相以 dv/dx 的速率梯度移動，如圖 4-10 所示，則需要的力爲

$$f = \frac{\eta' l dv}{dx} \quad (4-20)$$

其中 l 爲該線單位之長度。

η' 的測量可用完全類似測液體的 Poiseuille 法，測定薄膜在兩度空間壓力梯度 $\Delta \gamma$ 之下，流過一個狹窄管道的速率。其裝置如圖 4-11a 所示。在通道內的黏滯性流動之方程式可推導如下。如圖 4-11b，作用在離長度 l 管道中心 x 處的一條線上的黏滯力爲

$$f_{\eta} = \frac{2\eta^s l dv}{dx} \quad (4-21)$$

這個力被二度空間壓力梯度引起的力所平衡，作用在 $2x$ 的面積上：

$$f = 2x\Delta\gamma \quad (4-22)$$

令其總和爲零以解出 dv ：

$$dv = \frac{-\Delta\gamma}{l\eta^s} x dx \quad (4-23)$$

積分並由 $x = d$ ， $v = 0$ 的條件求出積分常數 b ，即得到

$$v = \frac{\Delta\gamma}{2\eta^s l} (d^2 - x^2) \quad (4-24)$$

其中 $d = a/2$ ，是管道的半寬。面積流率 dA/dt 恰爲

$$2 \int_0^d v dx$$

將 4-24 式的 v 代入並積分，得到

$$\frac{dA}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{\Delta\gamma d^3}{\eta^s l} \right) \quad (4-25)$$

或

$$\eta^s = \frac{\Delta\gamma a^3}{12l (dA/dt)} \quad (4-26)$$

4-26 式是 Myers 與 Harkins (66) 所提出，Harkins 與 Kirkwood (67) 又提出一個修正式：

$$\eta^s = \frac{\Delta\gamma a^3}{12l (dA/dt)} - \frac{a\eta}{\pi} \quad (4-27)$$

其中加入的一項是考慮到底下黏度 η 的溶劑之拖曳。此方法的應用可參考 Nutting 與 Harkins (69)，Ewers 與 Sack (70)，和 Hansen (71) 等人的文獻。薄膜黏度的大小約在 10^{-2} 到 10^{-4} 克/秒或表面泊 (poises) (sp)，例如一個 0.01sp 的薄膜在 10 達因/厘米的表面壓力差之下，流過長 5 厘米，寬 0.1 厘米的缺口時，速度約爲 2 厘米²/秒。4-27 式的修正項在本例可以忽略。

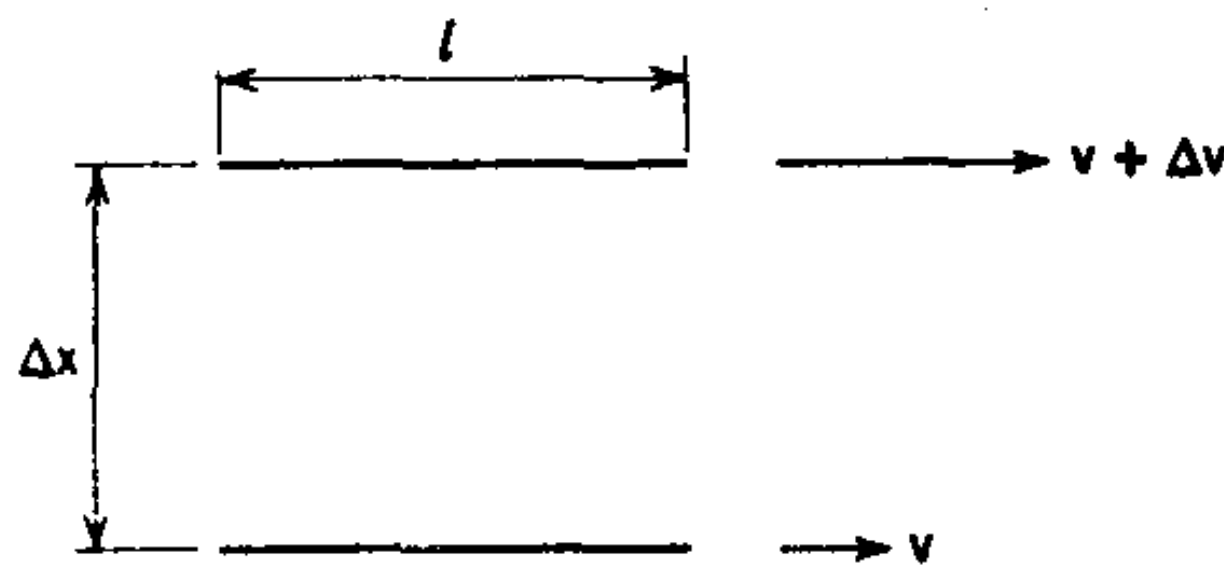
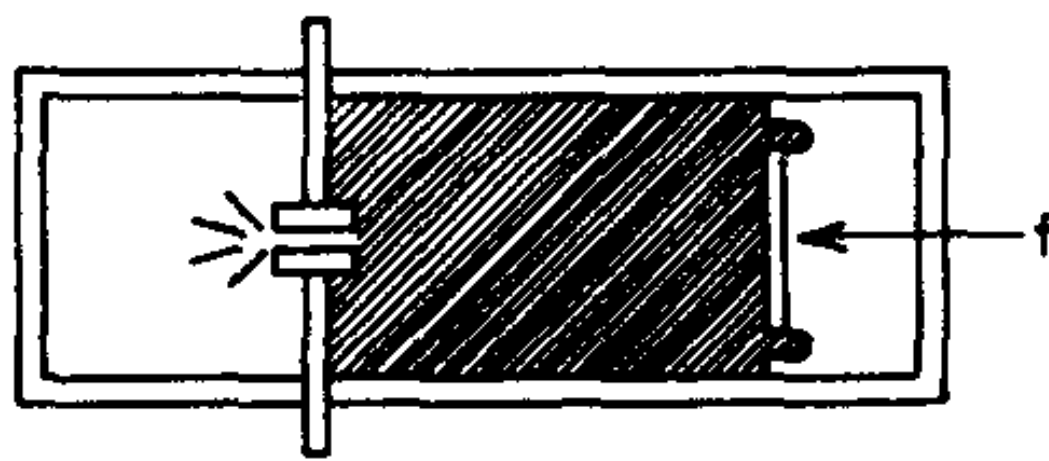


圖 4-10

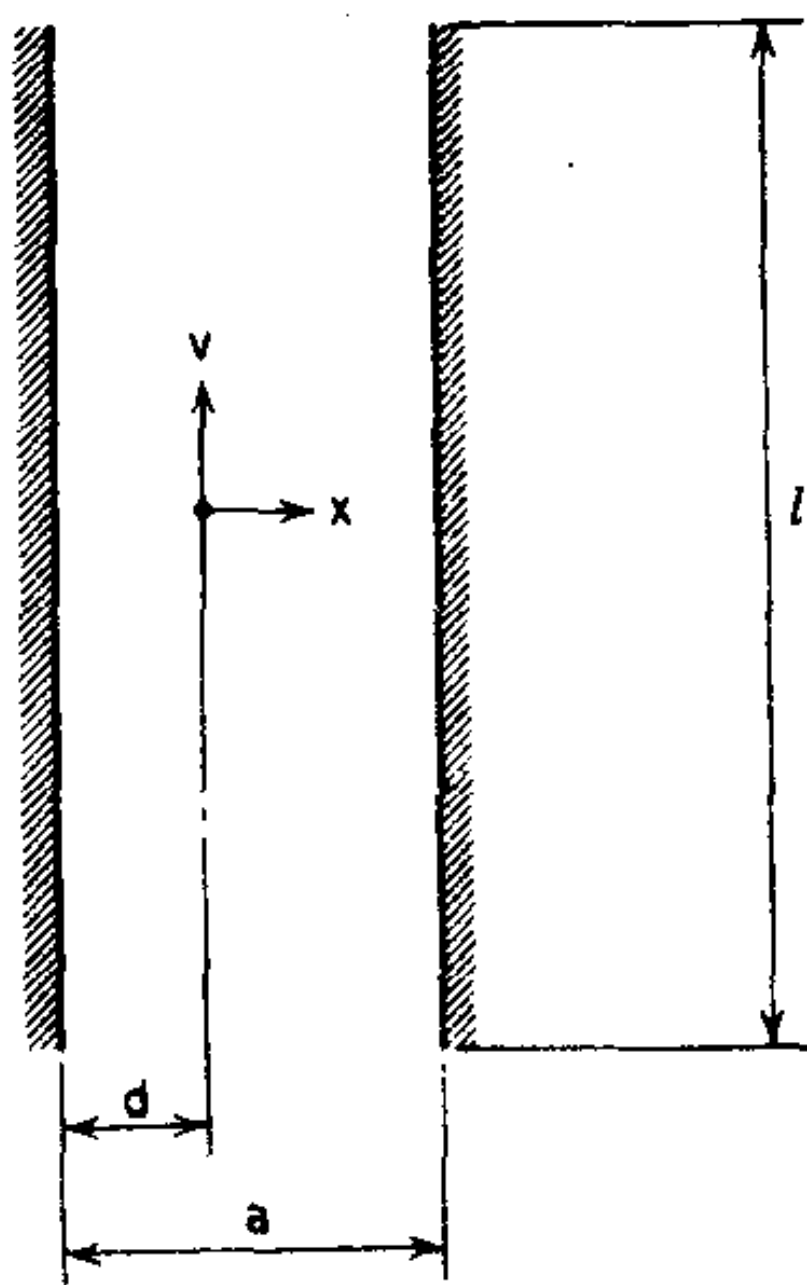
管道黏度計可以測量絕對黏度，底質拖曳的效應可用理論分析，但是在單一膜壓下不能作測量，因為必須有一梯度，剪率常數也無法測量。在這些方面比較有利的第二種基本方法可追溯到柏拉圖(72)。這個方法是測量如圖 4-12 所示的扭力擺，或圖片或環的擺動的阻尼現象。

Gaines(1)提出以下方程式

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



(a)



(b)

圖 4-11 管道式黏度計(a)俯視圖 (取自文獻 1, 並請參考文獻 68) (b)管道的放大圖。

其中 a 爲圓片或環的半徑， b 爲薄膜覆蓋的圓形面積之半徑， λ 與 λ_0 分別爲有薄膜和沒有薄膜時，連續擺幅比的自然對數， I 爲擺臂的慣性矩。扭力常數 τ 是

$$\tau = \frac{4\pi^2 I}{P_0^2} \quad (4-29)$$

其中 P_0 爲擺在空氣中的周期。Tschoegl (73) 曾詳細分析過扭擺法，包括對底質拖曳的困難理論處理。

至於黏滯牽引黏度計 (viscous traction viscometer) 是將薄膜散佈在同心圓柱形成的圓環道內 (見文獻 74)。如果旋轉的環與液體——空氣或液體——液體界面只作刀口式的接觸，則底質拖曳的問題可大爲減少 (75, 76)；見圖 4-13。初步假設是剪梯度主要限於圓形膜的外部，內部區域只成一均勻的島狀物旋轉。很有用的一個簡單方程式是：

$$\eta' = 0.5631 \left(\frac{\Omega}{\omega} \right) \eta a \quad (4-30)$$

其中 Ω 爲中央島狀物旋轉速度， ω 爲刀口環的速度， a 爲外柱 (和刀口環) 的半徑。

薄膜與普通流體的黏度有一個有趣的比較。翻到圖 4-10，在三度空間的對應推導必須將直線 l 以垂直紙面的平面取代，4-20 式中的 l 就要換成此平面的面積。如果薄膜的黏度是發生在一個厚度 τ 的膜中，則應該可以導出一個普通的三度空間黏度，其中平面的面積即寫成 $l \tau$ 。所以

$$\eta' = \eta_f \tau \quad (4-31)$$

式中的 η_f 是以三度空間現象觀點來看的薄膜黏度。一個典型的膜厚爲 20\AA ，因此典型的 10^{-3} 表面泊的 η' 相當於 $10^{-3} / 2 \times 10^{-7}$ 的 η_f 或 5000 P 。因此這種薄膜有如一層厚油脂般的堅固。

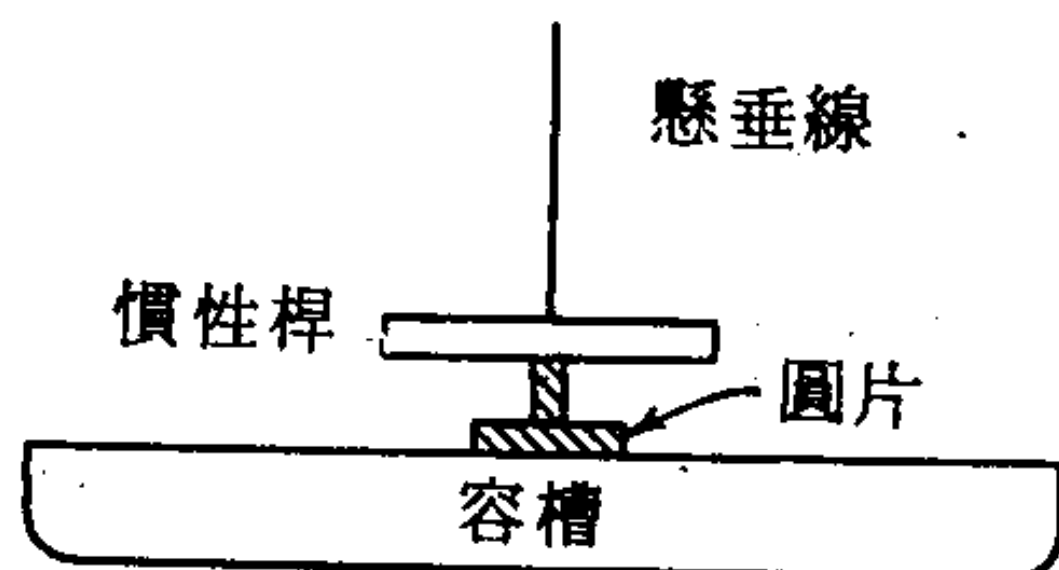


圖 4-12 扭力擺表面黏度計。(取自文獻 1)

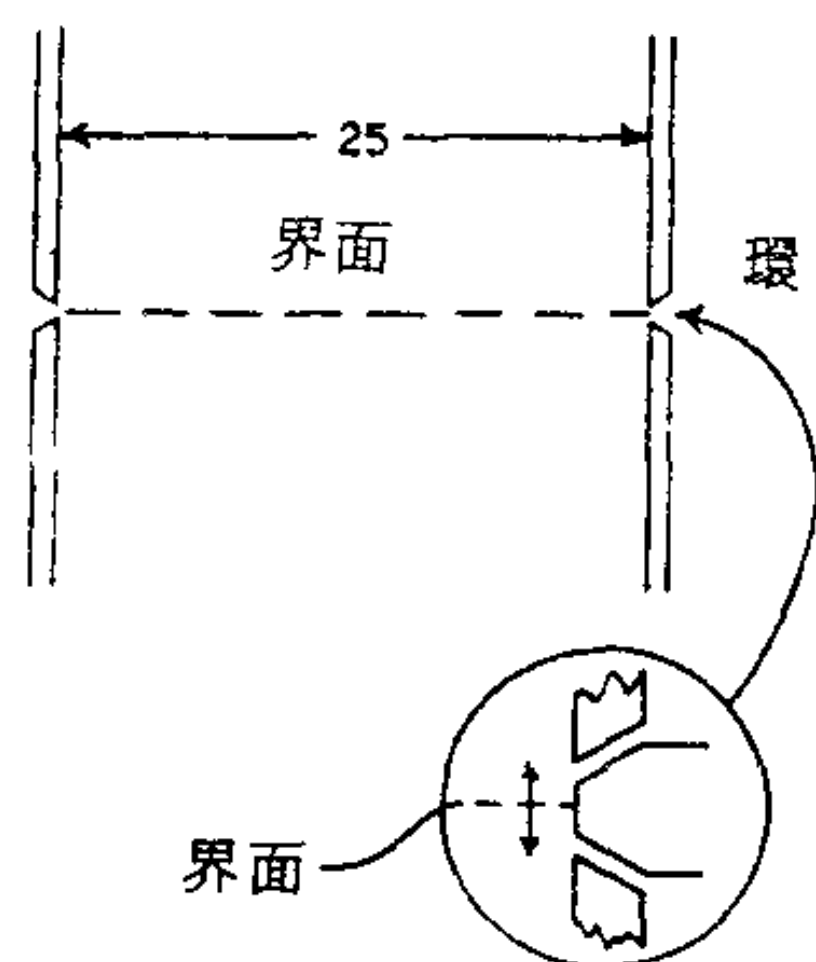


圖 4-13 刀口黏度計。一個圓槽，深度至少等於其半徑，一個刀口環插入其壁上。環旋轉時，刀口與管壁同高而且就在界面處（取自文獻 75）。

以上的計算說明當前的一個問題。薄膜黏度的理論模型導出比實驗觀測值小 10^6 倍的值（77, 78）。也許實驗現象學不是如 4-27 或 4-28 式的推導中所假設的情形，也就是說實驗並未測量人們自以為在測量的現象。實際上，也許所有測量到的表面黏度是底質經過與薄膜分子的極性部分作用而發展形成的。注意圖 4-4，這個問題在 4-6G 節再作討論。

D. 單層之光學性質

原則上，詳細察驗通過界面或被界面反射的光之行爲可以決定不均勻區域之厚度、折射率和吸收係數，後兩者是波長的函數。橢圓度法（Ellipsometry）就是這些研究的精密方法。我們只概述一下這個方法，讀者可參考各種專書內更完整的處理（79-81）。

從某一角度入射到一表面的平面偏極光可以分解成平行和垂直於入射面的兩個成分。這兩個成分的反射情形不同，結果反射的光束就成為橢圓偏極化的光。一個特例就是當入射角為布氏角（Brewsterian Angle） $\tan^{-1}n$ ，其中 n 為底質的折射率，並且假設介質與空氣的界面絕對明確，則只有垂直分量會被反射。在這種情形下普通（未偏極化）光會反射成為平面偏極化的光。Raman 與 Ramdas 發現對於清潔的水面，這一點接近事實，其中稍有一點橢圓度正顯示大約有一個分子厚的過渡區——這又是一個表面區厚度的指示。

標準的橢圓度實驗如圖 4-14 所畫。一個單色光源（如今有時就用一小束雷射光）首先變成平面偏極光，然後射在要研究的界面上（最佳角度通常不是清潔表面的布氏角）。反射光將是橢圓偏極光，然後再用補償器將之變回平面偏極光。這一偏極角度由偵測器顯示光完全消失時，分析器的讀數決定。因此，實驗測定的角度是極化器角度 p 和分析器角

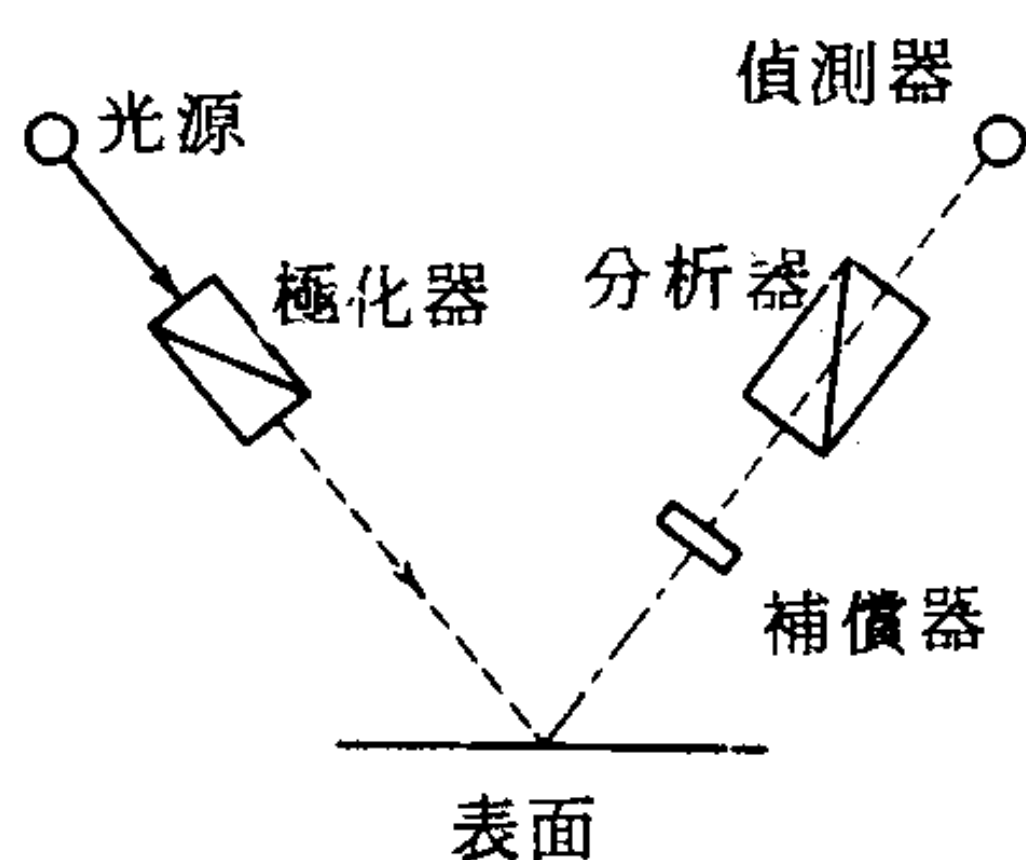


圖 4-14 橢圓度法裝置圖；——，未偏極光；
—— — —，平面偏極光；—— — —，
橢圓偏極光。（取自文獻 1.）

度 a 。從這些值就能產生基本上所需的量，亦即平行與垂直分量之間的相改變 Δ 和這些成分振幅比的變化 $\tan \Psi$ 。譬如 $\Delta = 2\phi + \pi/2$ 以及 $\Psi = a$ 。

如果表面很乾淨， Δ 與 Ψ 直接與表面區的複折射率 $\hat{n}' = n' (1 - ik')$ 有關，其中 n' 為普通的折射率， k' 為衰減指數（attenuation index）或有理的消光係數（extinction coefficient）。如果有一折射率不同的薄膜存在其上，則 Δ 與 Ψ 與 \hat{n}_f ， \hat{n}_s 和膜厚有關。這種技術非常靈敏；可以偵測平均厚度為 0.2 \AA 的薄膜或是大約 0.05 個單層。

對不到一個單層的薄膜 Archer 與合作者(81)提出一個很有用的關係式：

$$\Delta = \bar{\Delta} - \alpha d \quad (4-32)$$

$$\Psi = \bar{\Psi} + \beta d \quad (4-33)$$

Δ 與 Ψ 兩個值是對清潔表面而言， $\bar{\Delta}$ 與 $\bar{\Psi}$ 是對有薄膜覆蓋的表面而言； d 為膜厚， α 與 β 是由光束入射角， n_f ， n_s 和光波長所決定的常數。

至於散佈的單層，尚不太有人注意其膜厚與折射率。不過有一個有趣的例子是 Smith 所作的水銀上硬脂酸單層的研究(82)；膜厚從 3 到 6 \AA 不等。對固體表面上薄膜的研究較多，見 4-15 與 10-6 節。參考文獻 83 列有一種掃描橢圓度儀的裝置和細節的一些參考書目。

干涉法（Interferometry）是根據光從一層薄膜的前後界面反射行經的距離不同而產生的干涉效應。由前面反射的光會發生相的反轉，因為 n 值大於 1。若是對於肥皂膜或是背後物質的折射率比薄膜的為小，則由內面反射的光就沒有相的反轉。請參考文獻 84 的通盤評論。這個方法曾被用在附著固態物質上的薄膜（85，86），或肥皂膜（14-8

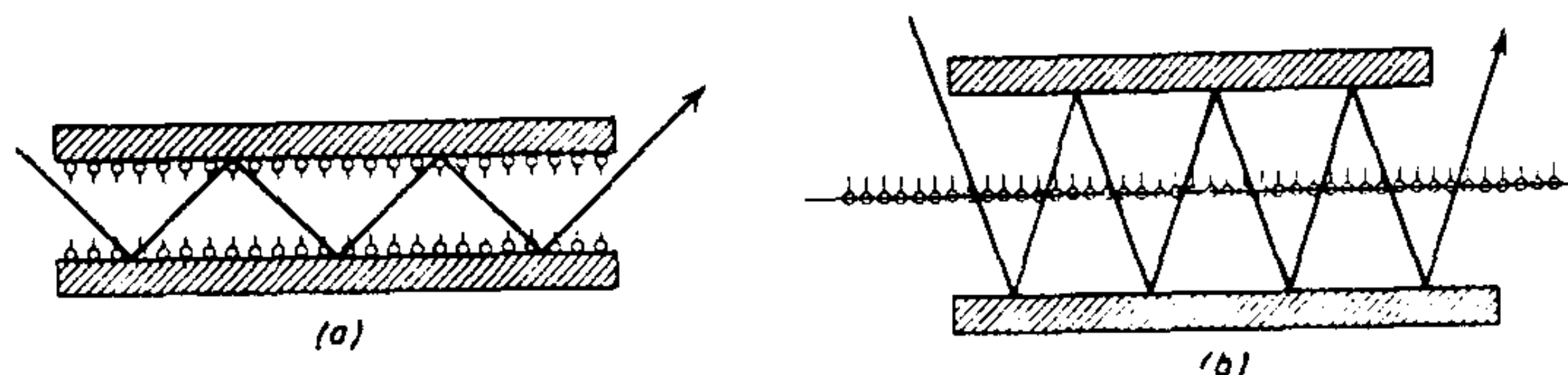


圖 4-15 使光束與單層之間有足夠作用的方法(a)單層附著在反射面上並檢視反射光。(b)在界面上下的鏡面間來回反射的光束，穿過液面上的單層（取自參考文獻 1.）。

節），而最有趣的應用則是在測量正在蒸發的表面的溫度梯度（4-8節）。

在研究不溶性單層時，較有趣的是吸收光譜學，目前主要限於可見光。一個主要問題是因為薄膜很薄，吸收太少，所以需要某種方法以增強吸收的效應。Gaines (1)敘述了幾種方法，其中兩種說明於圖 4-15。一種適合就原狀（in situ）檢視散佈單層，顯示於 4-15 b，光線在界面上下的兩個鏡面間多次反射(87)。對於固體上薄膜的紅外光譜學雖已發展成熟（見 15-4節），却很難應用到液體上面的單層。

由散佈單層發出的螢光可以被測量，Tweet與合作者(88)以及 Trooper 與合作者(89)曾敘述過這種測量裝置，以及它在葉綠素單層發射研究上的應用。最近 Gaines 與合作者曾報導 $\text{Ru}(\text{雙吡啶})_3^{2+}$ 單層的發射光，其中一個雙吡啶配位基接有 C_{18} 的烴鏈(90)。至於吸附在固體上薄膜的發射，請參閱文獻 91 與 92。

E. 超顯微鏡

在 1930 年，Zocher 與 Stiebel (93)曾報導在發散光照射之下以顯微鏡檢視薄膜，可以很靈敏地察覺不均勻性。一塊塊未散開的物質或聚集物顯得比單層為亮，後者看來是暗的。還有一個特別戲劇性的效果是在壓縮氣態膜經過凝結區而到液態時，產生一種兩度空間液膜的膠態霧，顯得特別亮。最近應用這一技術的研究是 Brunn(94)對崩解薄膜的研究。

F. 電子顯微學與繞射

Ries 與合作者能將正一三十六酸 (95a)，2-羥基二十四酸 (95b)，蛋黃素 (95c)，膽固醇 (95d) 的散佈膜轉移到支撐在網柵上的珂羅琺膜上，然後經過斜角鍍膜 (shadow casting)，得到非常有趣的電子顯微圖片 (見圖 4-22 與 4-6E 節)。

電子繞射研究也有人做過，但只是對轉移到擔體上的薄膜(96)。至於低能量電子繞射將在討論氣體吸附時一併討論 (8-3 節)。

G. 其他技術

正如放射性示踪劑可被用於吉氏單層的研究上 (3-6B 節)，它們也可用在一般吸附的薄膜。有些散佈的單層，曾就原狀被測量過；Gaines (97) 發現對於放射性硬脂酸，由這個方法得到的結果與把薄膜轉移到雲母片上的結果相同 (見 4-15 節)。Spink (98) 曾報導轉移 ^{14}C 標識的硬脂酸單層到各種固體上的轉移效率或轉移比的廣泛研究。Cook 與 Ries (99) 也曾使用放射性硬脂酸，發現每分子面積超過 35\AA^2 時，有證據顯示薄膜不均勻。

對於有自旋標識的分子單層，也可做 E_{sr} 的測量 (99a)；結果顯示 $\pi-\sigma$ 變化並不太能指出分子運動的種類。對於散佈的單層似乎尚未有核磁共振研究的報導。

4. 單分子膜之狀態

這一節的標題規避了一個問題：單層是否有所謂“狀態”，它們又是如何定義的？首先，它的意思是各種薄膜間有顯著的性質差異，而在與巨相物質相比較時，可以歸屬成氣態狀的，液態狀的和固態狀的。第二點，而且是較不易辯解的是，次一級的性質分類也被稱呼為某種或他種的狀態，而且不同的研究者常常還使用不同的名稱。這種複雜的性質無疑是因為形成薄膜的分子都是極性——非極性型的；極性端（或頭端）與底質的水之間有強烈作用；這也許是牽涉氫鍵、離子環境之類效應而有某種規律結構的作用，而非極性的一端（尾端）也有作用，只是以另一種方式互相作用。以下將會看到，對許多單層行為的解釋是根據對

兩組性質互相獨立而被各別分析的結果之結合。

圖4-16是說明大多數行為的圖形。它們可分述如下：

1. 氣態膜 (G) 這種膜遵守類似完美氣體的狀態方程式；每分子的面積比實際的分子面積為大，而且薄膜可無限擴張而沒有相的改變。和巨相物質一樣，這種狀態只要面積夠大就可達到，只是在實際上，有時膜壓低到0.001達因/厘米仍然不夠。
2. 液態膜 (L) 這種膜具有某種程度的內聚作用；它們看來像液體（相對於堅固的或出現屈服點 (yield point) 的情形）。其 $\pi-\sigma$ 作圖外延到零 π 值的面積大於對應的分子截面積（大到幾倍），表示結構有些鬆散或不規則。
 - (a) 液態膨脹膜 (L_1) L 薄膜至少可以區分出兩種。第一種 Adam (100) 與 Harkins(8) 都稱之為液態膨脹膜，以 L_1 表示。若是單鏈分子，這種膜外延到極限或零 π 值的面積約為 50\AA^2 ，如圖4-16的d曲線所示。這種膜比起巨相的液態有較高的可壓縮性，但看來又只有一個相，例如用表面電位探測不出島狀或塊狀結構。 L_1 膜特徵是在低壓時，它會經過一級轉換成為氣態膜。而且

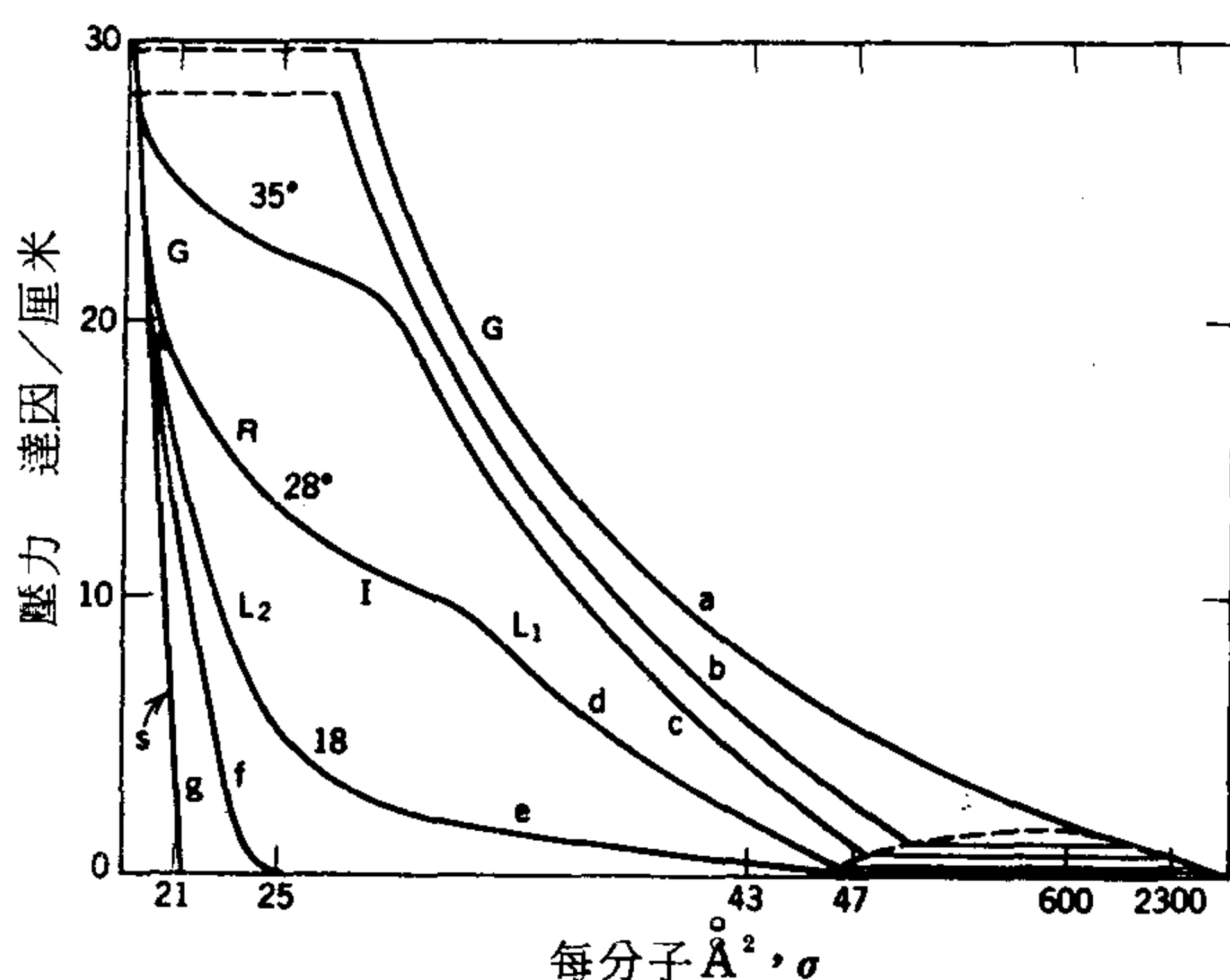


圖4-16 單層之狀態 (圖例)

受壓縮時，會有一個明確但不突然的改變，成為可壓縮性較高的薄膜。這種高壓縮區，稱為中間區（I），將在4-6節討論。

- (b) 液態凝聚膜（ L_2 ）將中間型的薄膜壓縮會造成一逐漸的轉換，成為具有線性 $\pi - \sigma$ 行為，但是可壓縮性較低的區域。在此區域的薄膜稱為液態凝聚膜或 L_2 型薄膜(8)或是“具有緊密排列的頭端，受壓縮會重排”的薄膜(80)。如圖4-16所示，在低溫時曲線e的 $L_2 - I - L_1$ 序列會產生一個 L_2 型膜，它可經過相的變化而成氣態膜，或者無限膨脹而沒有中斷，彷彿在臨界溫度以上。Adam曾經稱這種膜為“蒸氣膨脹的”，因為它膨脹的終點是一個G型而非 L_1 型薄膜。

它或許像是 L_1 型薄膜的極端情形，壓縮性小得像固態膜一樣， $\pi - \sigma$ 作圖的線性部份外延到大約 22\AA^2 （比烴鏈的截面積大百分之20）。鯨蠟醇即顯示這種行為，雖然從流料學觀點來看，它像是液態。

3. 固態膜（S）有些薄膜，比如在水上的脂肪酸膜，會顯出相當線性的 $\pi - \sigma$ 圖，壓縮性與巨相物質一樣低，而且外延到零壓力的面積為 20.5\AA^2 ，這個面積大約是緊密排列的烴鏈面積，這種薄膜也似乎相當堅固；如果將滑石粉灑在表面上可看出整個薄膜會一起移動。或者如圖4-16的曲線f，在較低壓力處有一轉折點到 L_2 型性質的薄膜。

以上的分類已經過份簡化，而且假設對各種膜的流料學都已很清楚，實際的瞭解却相反。不過它的確可以引介各種特性與命名。不屬於簡單直鏈構造的物質顯出的行為較不明確。在壓力很低時為氣態，而在壓力較高時，呈液狀或膠狀的凝聚態。

第4-6節將更詳細地討論各種狀態，此處只對它們的性質再作幾點評論。如前面說過的， $L_1 - G$ 轉換顯然是第一級的；不僅在圖4-16的 $\pi - \sigma$ 圖上，對應於虛線區的直線有一不連續點，而且這種轉移也牽

涉有蒸發的潛熱，更有些證據顯示在轉換過程中，薄膜會含有不同相的小塊。對 L_1 型或 G 型薄膜表面電位到處都一樣，但是若將探針在 L_1 —G 轉換過程中的薄膜上方移動，表面電位有很激烈的波動（101）。同樣地，反射光的橢圓率也是各區域不同，相當於凝結的島狀膜被氣態膜環繞(62)，前面一節也提過，用超顯微鏡檢視時，可看出在過渡區中的薄膜是不均勻的。

表面電位 ΔV 和計算的有效偶極矩 $\bar{\mu}$ 對每分子面積 σ 的一般變化顯示於圖 4-17。由圖中可看出 ΔV 經過 I 和 L_1 狀態連續下降， $\bar{\mu}$ 比較固定，這表示雖然表面密度變化很大，分子的極性部分平均位向仍然不變。所以在 I 區沒有任何第一級的相變化；I “相” 的性質在 4-6 節進一步討論。

除了 L—G 轉換外，另一個與巨相系統相似的地方就是相律（phase rule）觀念似乎可以適用。Crisp（102）提出以下式子：

$$F = C - P^b - (P^s - 1) \quad (4-34)$$

其中 F 表示自由度數目； $C = C^b + C^s$ ，其中 C^b 是在整個系統中成平衡的成分數目， C^s 為侷限在表面的成分數； P^s 是表面相的數目； P^b 為巨相的數目。假設壓力與溫度固定，則 F 為此兩者以外的自由度數目。例如有 L_1 相與氣相，並成平衡的不溶性單層， $C = 1 + 1 = 2$ ， $P^s = 2$ ， $F = 0$ 。

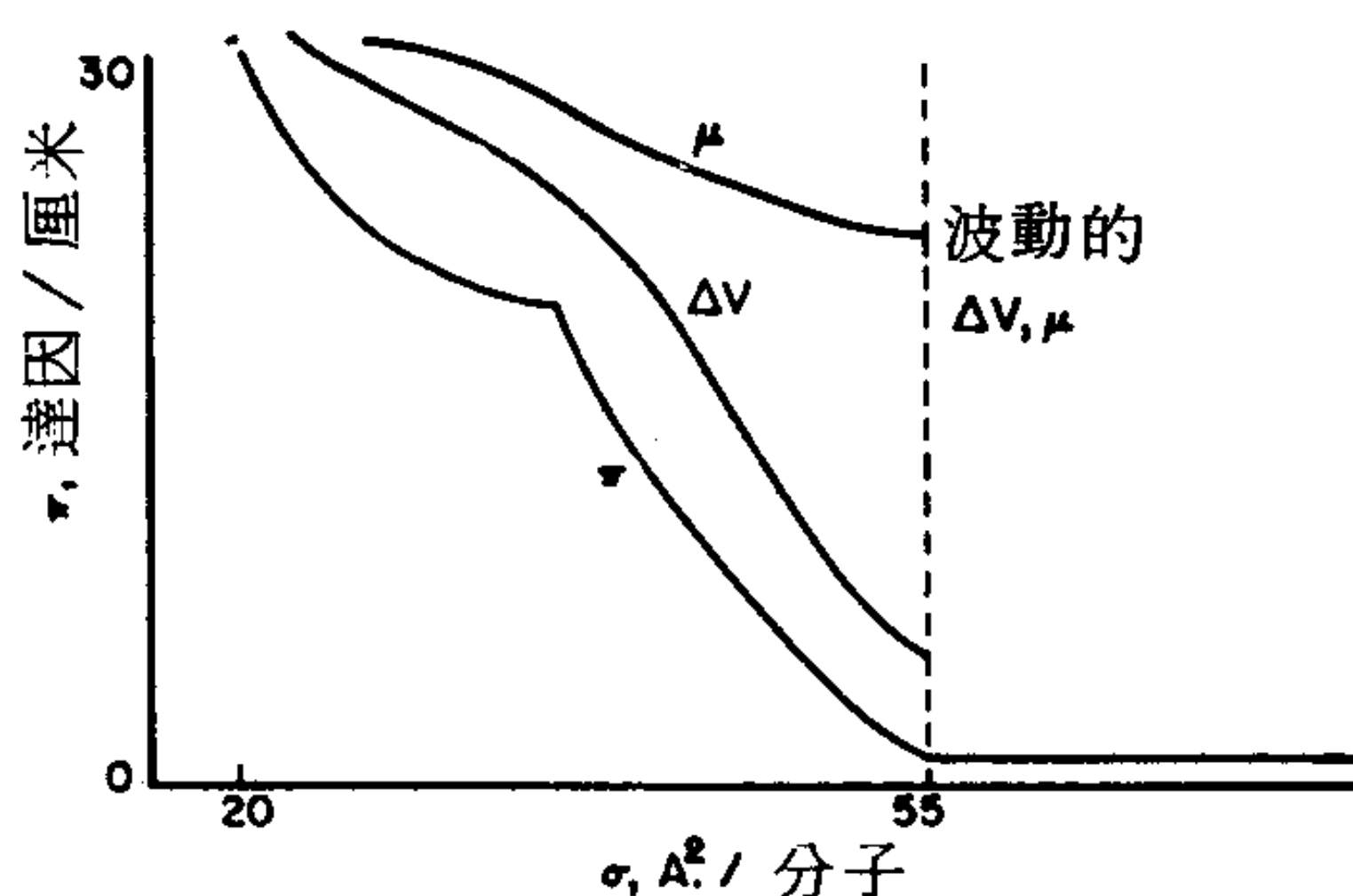


圖 4-17 V 與 $\bar{\mu}$ 對單層狀態的變化。本圖為十四酸在 0.01 N 鹽酸上的數據。

5. π 與三度空間的壓力之間的對應關係

在詳細討論單層行為之前，值得讓讀者認識 π 值與普通三度空間壓力之間有何種對應關係。例如 π 的單位雖然是每單位長度上的力，但實際上是分佈在薄膜厚度上的壓力。由此一解釋，則

$$P = \frac{\pi}{\tau} \quad (4-35)$$

其中 τ 為薄膜厚度。由於單層的 τ 大小約在 10\AA ，對於 $\pi = 1$ 達因/厘米， $P = 10^7$ 達因/厘米²，也就是將 π 乘以 10 得到相當的三度空間大氣壓數。這並沒有不合理。例如對應於 L_1-G 轉換的二度空間蒸氣壓大小約為每厘米零點幾個達因，因此相當於幾個大氣壓的巨相壓力，S 膜的可壓縮性約為 5×10^{-4} (達因/厘米)⁻¹ 或用以上的換算因數，約為 5×10^{-5} (大氣壓)⁻¹；這個大小與巨相的液體或固體的值相當。

在 3-7 C 節的另一個滲透壓力法也可得到這種相當的 P 值。當然如果假設在膜內厚度 $2a$ 等於 τ 的區域內存在一固定的壓力 P ，則 3-42 式也自然產生 4-35 式。

在此介紹 π 與 P 之間對應關係的目的是要讀者在考慮單層的各種物理狀態時，瞭解到薄膜天平上測量到的幾個達因或幾十個達因的微弱力量，可能相當於在分子階層的幾百或幾千個大氣壓的壓縮效應。

根據前面的分析，氣態、液態和固態單層的膜壓和可壓縮性大約就是巨相的對應值。奇怪的是單層的粘度就沒有這種對應關係（見 4-3 C 節），它比預期的高了 10^6 倍。

6. 單分子薄膜狀態的進一步討論

A. 氣態膜

前面討論吉布士單層時，曾提過氣態膜（3-7 節），但是這種二度空間表面溶液模型有必要在此作進一步討論。讀者或許還記得這種模型產生的膜壓來源是含有第二成分的界面與純溶劑界面之間的滲透壓力

差，而且假設作用的深度為 τ 。有些原始的構想來自 Ter - Minassian - Saraga 與 Prigogine (103)，而後經 Fowkes (104) 和 Gaines (105) 的一些發展。

在這個模型中，氣態膜被看成是水中表面活性劑的稀薄表面溶液，可用 3-11 式的前身描述，其中滲透壓 π_{os} 可寫成

$$\pi_{os} = - \left(\frac{RT}{V_1} \right) \ln N_1' \quad (4-36)$$

式中 V_1 為溶劑的莫耳體積， N_1' 為表面區的莫耳分率。如果該區的厚度為 τ ，則 V/τ 的單位是莫耳面積，4-36 式可寫成

$$\pi = - \left(\frac{RT}{A_1} \right) \ln f_1' N_1' \quad (4-37)$$

其中 A 為溶劑的莫耳面積（嚴格來講， $\bar{A}_1 = (\partial \mathcal{A} / \partial n_1')_T$ ）， f_1' 為溶劑在膜內的活性係數，對氣態膜而言是 1 [Gaines(105) 計算對十五酸薄膜的值為 1.01 至 1.02]。我們再加上一個條件

$$\mathcal{A} = A_1 n_1' + A_2 n_2' \quad (4-38)$$

所以 4-37 式可寫成

$$\pi = \frac{RT}{A_1} \left[\ln \left(1 + \frac{A_1 \Gamma_2}{1 - A_2 \Gamma_2} \right) - \ln f_1' \right] \quad (4-39)$$

其中 Γ_2 為每單位面積的膜質莫耳數。 A_1 由水的分子面積估計得知為 9.7 \AA^2 ， A_2 或則可以估計，從而計算出 $f_1'_{\cdot 2}$ 或者就保留為實驗參數。

另一種方法是將薄膜當作非理想的二度空間氣體處理。使用適當的狀態方程式，例如 3-114 式。不然也可由正規的熱力學計算薄膜活性係數對膜壓的函數關係 (105a)。

B. $L_1 - G$ 轉換

在 4-4 節曾經提到，壓縮氣態膜時，會發生第一級轉換到 L_1 態。這個轉換已被徹底研究過；對於十五酸的數據顯示於圖 4-18，彎曲的線表示兩個相區的界線。這個情形令人想起三度空間的蒸氣——液態凝結，可用二度空間凡得瓦爾方程式 (3-114 式) 處理。不過十五酸

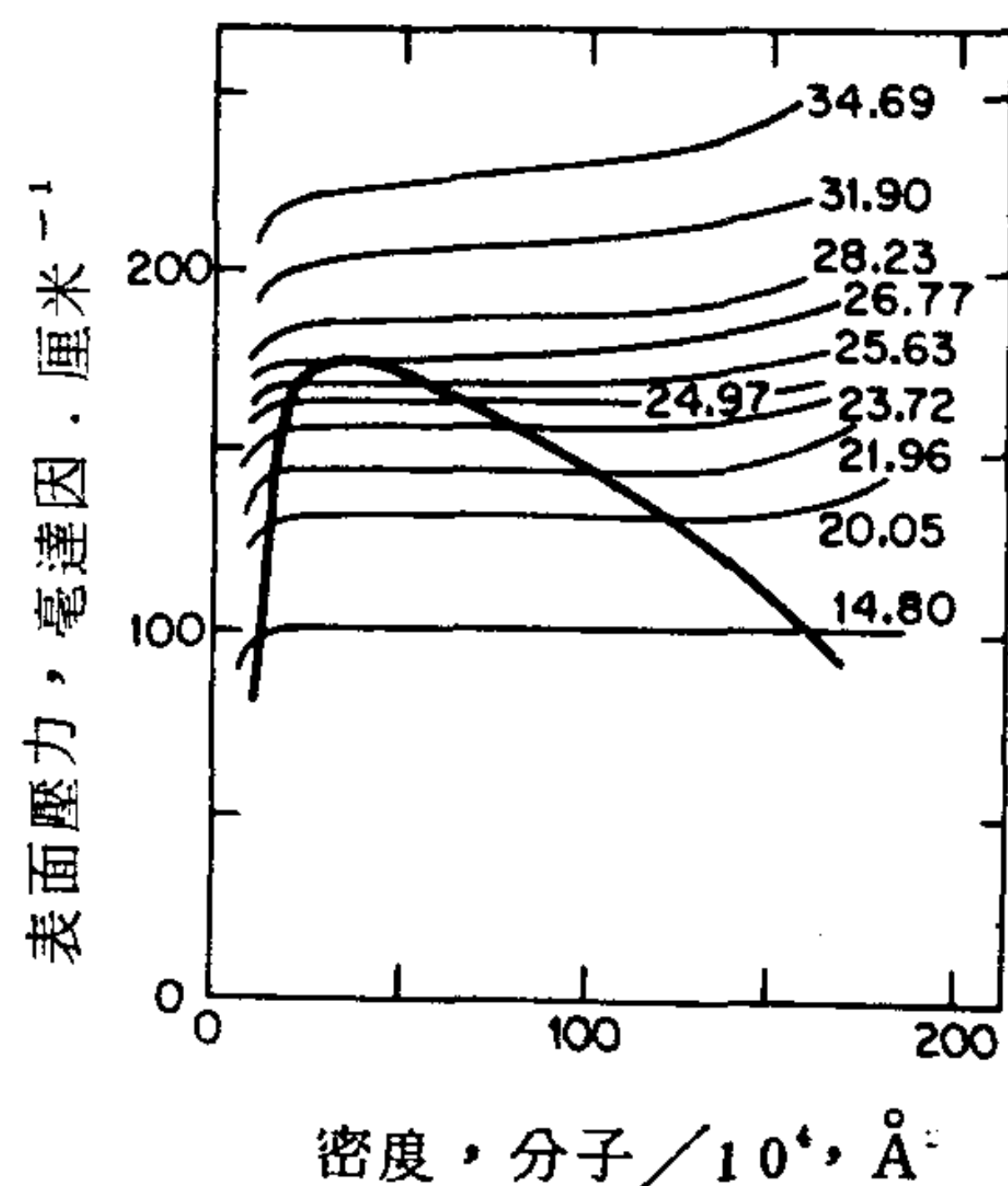


圖 4-18 散佈在 pH2 的水面上之十五酸薄膜表面壓力對密度作圖。彎曲的線標明的是 $L_1 - G$ 兩相區，等溫線以攝氏度數標識，圖中顯示幾個代表性數據點（取自文獻 46. a）

在臨界溫度附近的 $\pi - \sigma$ 等溫線與方程式誤差很大，Stoeckly(106)提出的解釋是氣相中有相當多的團聚（clustering）現象。

我們也可應用 Clapeyron 方程式的二度空間類似式

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta A} \quad (4-40)$$

其中 ΔH 為 L_1 狀態的蒸發潛熱。十三、十四、十五酸的代表值分別為 2、3.2 和 9.5 仟卡／莫耳 (100)。由於 G 相與 L_1 相的極性羧酸基都被溶合住，故蒸發潛熱可看成主要由烴鏈端之間的引力所造成。所以這些潛熱比巨相物質的潛熱小許多也是很容易瞭解的。

C. 液態膨脹態

通常具有高極性基，如酸、醇、醯胺和氟的長鏈化合物都可觀察到 L_1 態。依化合物的不同， $\pi - \sigma$ 圖外延到零 π 值時，可得到 40 到 70 \AA^2 的值。十五酸的一些代表性數據示於圖 4 - 19 (107)。

至於如何定出液態膨脹型的單層狀態方程式，一直在爭論之中。這種單層是流動而且凝聚的（所以是液狀），但是分子間的平均距離比巨相液體的分子平均距離大了許多。標準的液體密度比對應的固體大約少 10%，但是液態膨脹單層的分子面積可能有固態單層的兩倍。

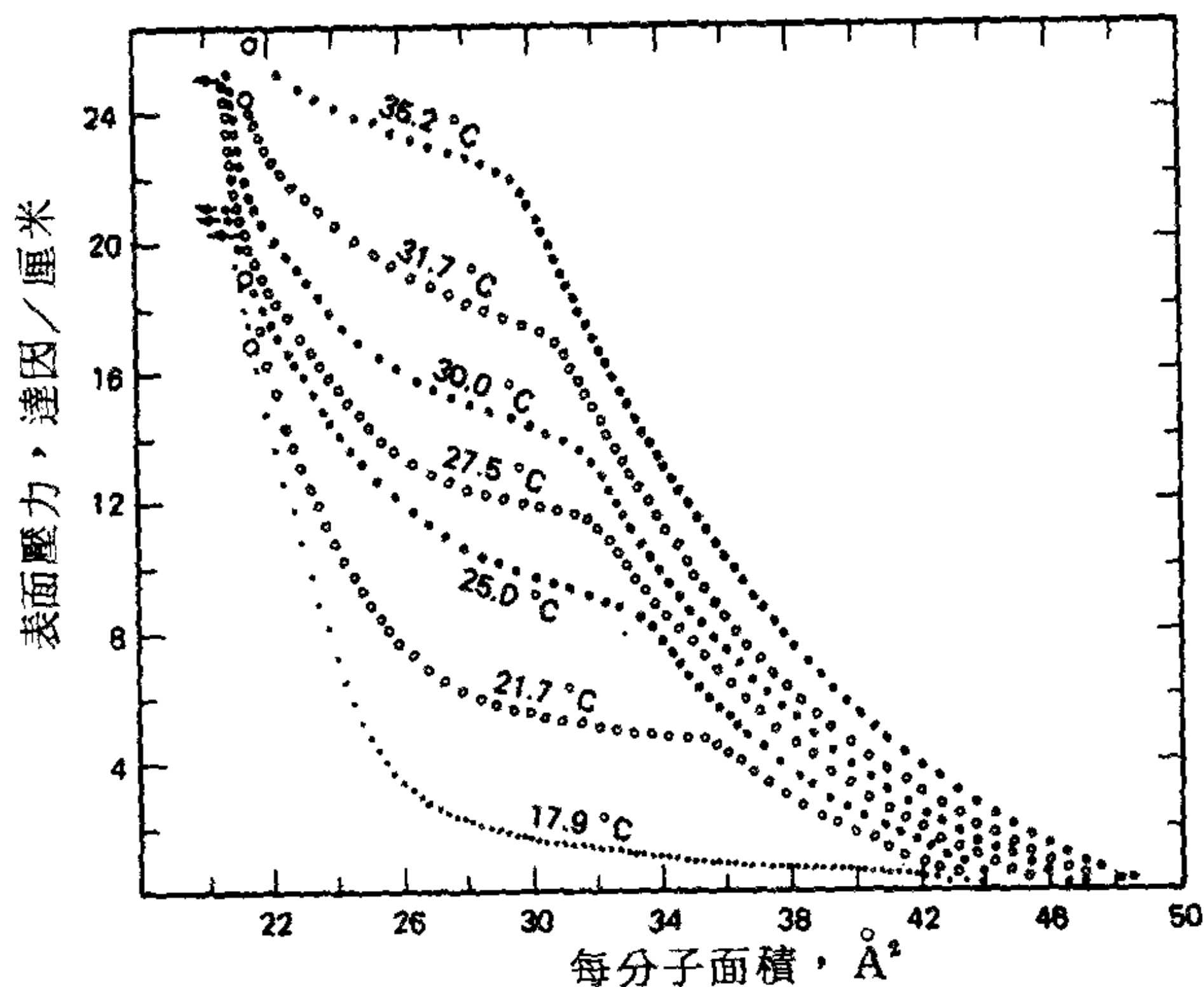


圖 4-19 在 pH2 水面上，十五酸單層的壓力－面積關係（取自文獻 107）

Gershfeld 曾經指出 (108)，二度空間凡得瓦爾方程式有各種修正式，都可成功地與數據配合。本書作者偏好構造上較明白的 Mittelman 與 Palmer 的模型 (109)。如圖 4-20 所示，液體膨脹態被看成是從分子都平躺在表面的氣態到分子都垂直於表面的凝結態的過渡情形。各種可能的組態間假設有一統計分佈，每一個的能量是

$$\epsilon = (\pi + w) al' + \epsilon' \quad (4-41)$$

其中 $\pi al'$ 為抵抗膜壓的功， a 是表面上鏈的寬度， l' 為長度； w 為 CH_2 基對水的粘著功（很小）， ϵ' 為旋轉 C—C 鍵的功（約為 800 卡/莫耳）。則用來得到每一組態概率的波茲曼公式為：

$$p = k \exp \left(-\frac{\pi al' + \epsilon'}{kT} \right) \quad (4-42)$$

每個分子的平均面積則為

$$\sigma = \sigma_n + \frac{\alpha \sum_0^l l' \exp[-(\pi al' + \epsilon')/kT]}{\sum_0^l \exp[-(\pi al' + \epsilon')/kT]} \quad (4-43)$$

其中 σ_n 表示頭端的面積。由這個處理法，對油酸 L_1 態觀察到的 π 對 σ 值相當符合，並且能夠預測膜壓對雙鍵化學活性的效應（4 - 10節）。這個方法雖是從文獻(82)演進而來，其缺點是不能適當地解釋熵的情形。而且它也不能解釋為何從 L_1 到 G 狀態中會有第一級的相轉換。

再看看兩度空間表面溶液模型，4 - 39 式可以應用到 L_1 狀態。若是十五酸， f_1^s 的值為 1.1 到 1.2(105)。不過這個方法似乎不能用來處理 $L_1 - G$ 的相轉換。

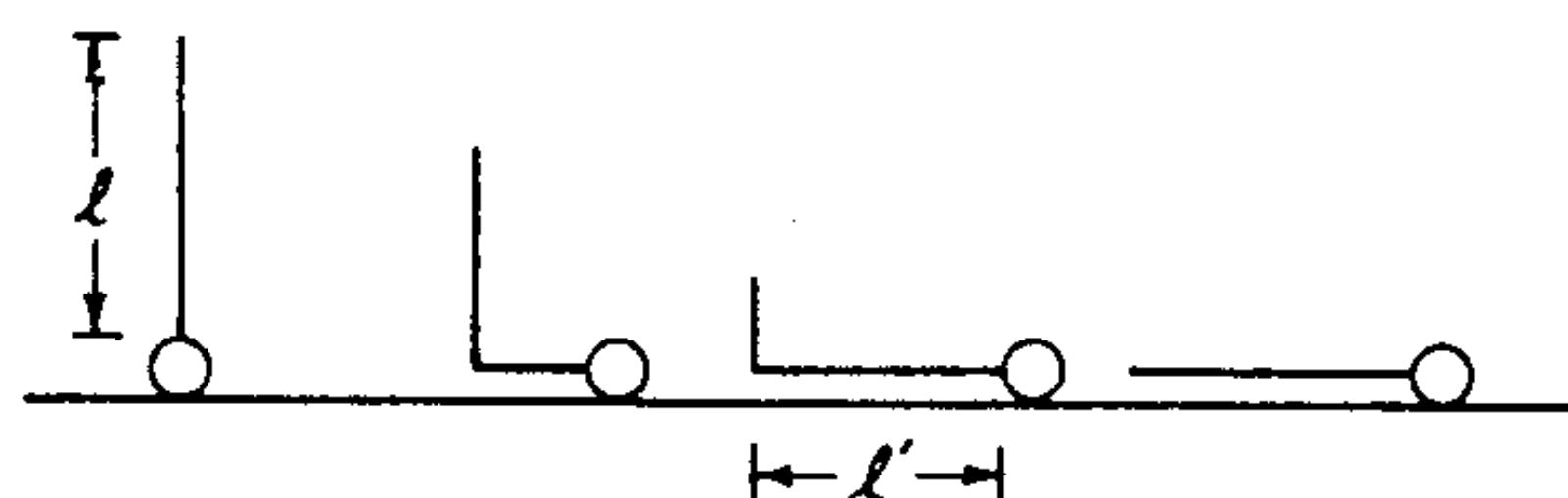


圖 4-20

D. 中間態與 L_2 膜

Adam (100) 與蘭穆爾(39)將 L_2 型模看成是極性頭端之間多少有些水的半固態膜。受到壓縮時，水即被擠出，最後得到固態膜，有時候極性端較大，它們逐漸採取一種交錯的排列，也就是“受壓縮時重排”，Harkins(8)認為與溶劑的氫鍵程度可以決定 L_2 型薄膜的可壓縮程度。

對於 L_2 薄膜， $\pi - \sigma$ 圖跡近直線，因此可以用以下形式的方程式代表

$$\sigma = b - a\pi \quad (4 - 44)$$

如果 a 很小，壓縮性會接近常數；對於這種膜的數值，以 cgs 單位表示的話，約在 10^{-3} 到 10^{-2} 。

在低壓力下仍遵守 4 - 44 式的薄膜，若是用較高溫度或代以鏈長較短的物質，則在中度壓力時，通常會經過一個 $L_2 - I$ 轉換。大致而言，差一個 CH_2 基相當於 5° 的溫度變化。蘭穆爾認為 $L_2 - I$ 轉換牽涉到 L_2 膜的打散，成為分子團或“微膠粒”(“micelles”)。這些微膠粒小到像非理想氣體般，有相當的蒸氣壓，不過它們又可分解成為較混亂的 L_1 狀態。若採用 Mittelman 和 Palmer 對 L_1 狀態的說法(109)，薄膜

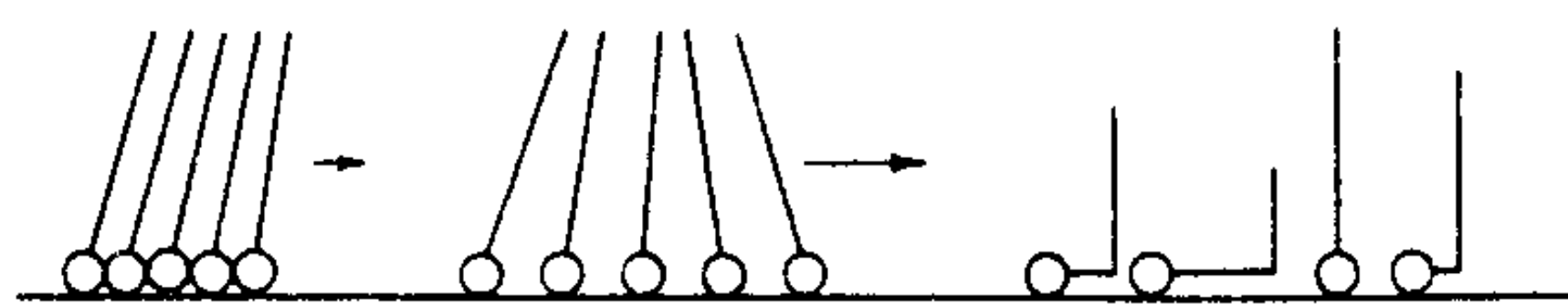


圖 4-21

構造的一般過程會像圖 4 - 21 所描繪的一樣。

Harkins 與 Boyd (107) 對微膠粒模型有所批評，因為如果真有微膠粒的存在，則它們的大小必有不同，才能解釋在此區域擴張能的行為，I 狀態的另一個解釋是在圖 4 - 16 的 J 點，此系統漸漸開始失去轉動的自由度，到了 R 點，分子不能再轉動（另見參考文獻 110，111）。

另一個常被提出的概括性問題就是這種中間狀態是否是個非平衡的介穩定狀態 (105, 108)。L₁—I 轉換似乎是第二級轉換，根據理論，很難接受一個系統的可壓性可以在從低密度態轉到高密度態却仍增加的說法。實驗的等溫線似乎是可逆的，但是這一點也有人懷疑 (112)。整個事情仍然沒有解決。

E. 固態

S 型薄膜一般看來屬於高密度，或者堅固或者塑膠狀的相。大多數脂肪酸或醇在溫度夠低或碳鏈夠長時，都會出現這種膜。其狀態方程式就是 4 - 44 式，對於脂肪酸以 cgs 單位表示的標準 a 值為 0.02， σ 的極限為 20.5 \AA^2 。這比從三度空間結晶構造所得的 18.5 \AA^2 一值為大。較早期的結果顯示分子鏈均勻傾斜離垂直線約 26° ；這一特定角度使得鋸齒狀烴鏈能夠互相連鎖。不過有人指出，在表面上的羧基最有利的排列自然會造成 20.5 \AA^2 的面積值而無須假設分子鏈的傾斜 (113, 114)。對緊密堆集偶極的靜電作用能計算顯示它可為正的或負的，視陣列的幾何形狀而定 (115)。不過結論是靜電作用影響總是比烴鏈之間的吸引力為小。

前面各種狀態模型中，都沒有考慮鄰近薄膜的各層溶劑之結構。Garfias (116) 曾強調這一忽略，認為在長鏈醇的固態單層中，表面的水分子有半數是被薄膜分子取代，整個系統形成一個非常規則的結構。

以下是一個截然不同的結構問題。到目前為止討論的都是以單層出現的薄膜，或許還包括在界面區的水。Ries 與合作者曾獲有轉移至火棉膠上並側向製模的電子顯微相片(95)。就正一三十六酸 (C_{36}) 的例子，相片顯示出分隔得很遠的島狀膜，這使人要問原來的散佈膜是否也是這種構造。這種效應也可能是人爲的，由於準備做電子顯微照相時，在真空乾燥薄膜的過程中，有水份甚至部份脂肪酸蒸發的結果 (117, 118)。即使真是這種情形，仍有一個地方有待解釋，那就是增加 (一直是“固態”的) 薄膜壓時，顯微相片看來也有變化。2-羟基-二十四酸在 68 達因/厘米崩解 (壓力並不下降)，顯微相片清楚顯示高達 2000 \AA 的突起，如圖 4-22 所示。可能的崩解過程示於圖 4-22 b。

F. 水溶液底質變化之影響

改變底質的 pH 常可看到顯著的影響。很明顯的一個例子就是脂肪酸單層；這些酸在鹼性底質上會解離，然後由於帶電極性基之間斥力的結果，薄膜在比原來酸膜較低的溫度就變成氣態或液體膨脹態 (119)。

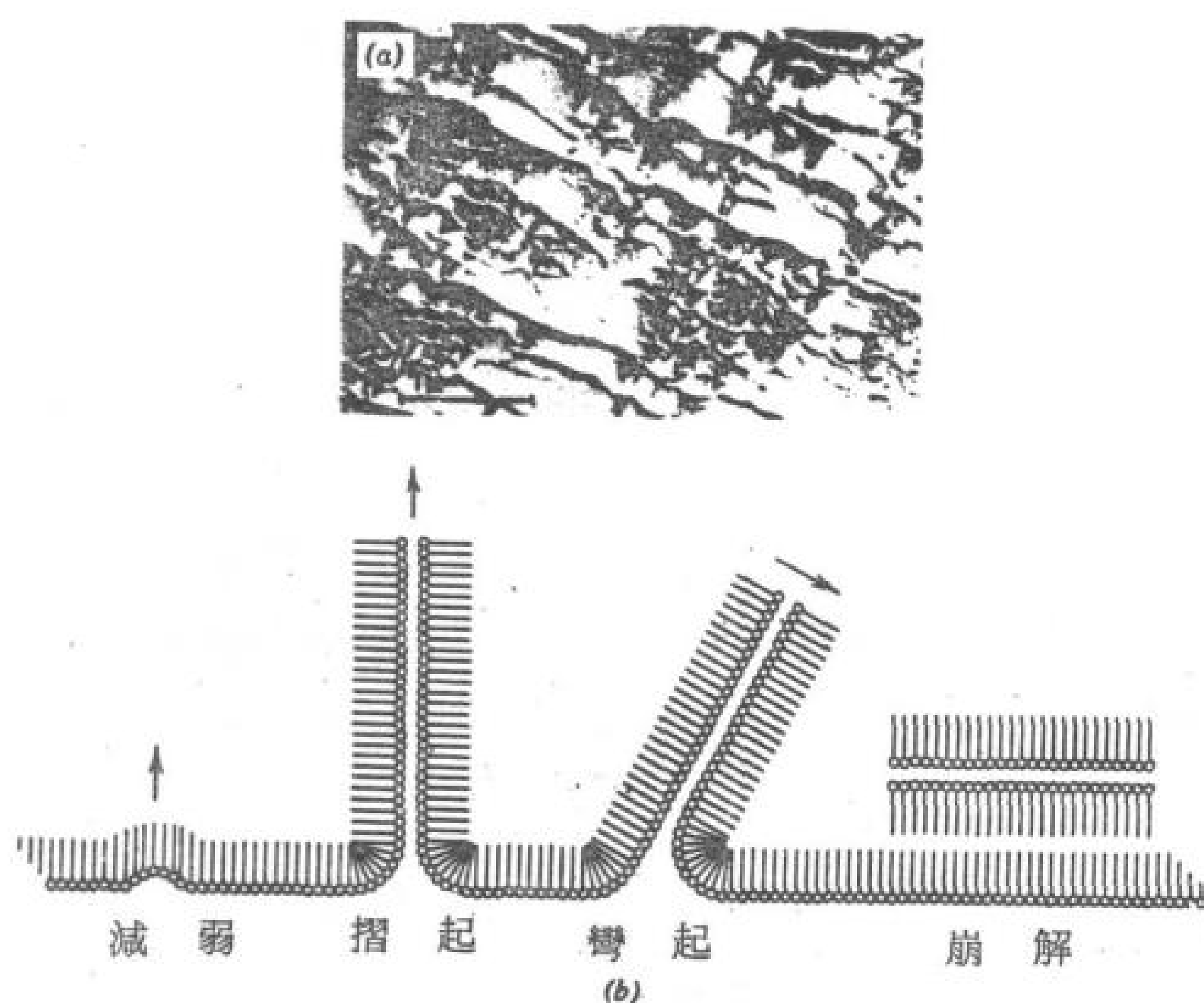


圖 4-22 (a)崩解之 2-羟基十四酸薄膜之電子顯微照相圖。比例桿：1 微米
 (b)單層崩解之機構 (取自文獻 95 b)

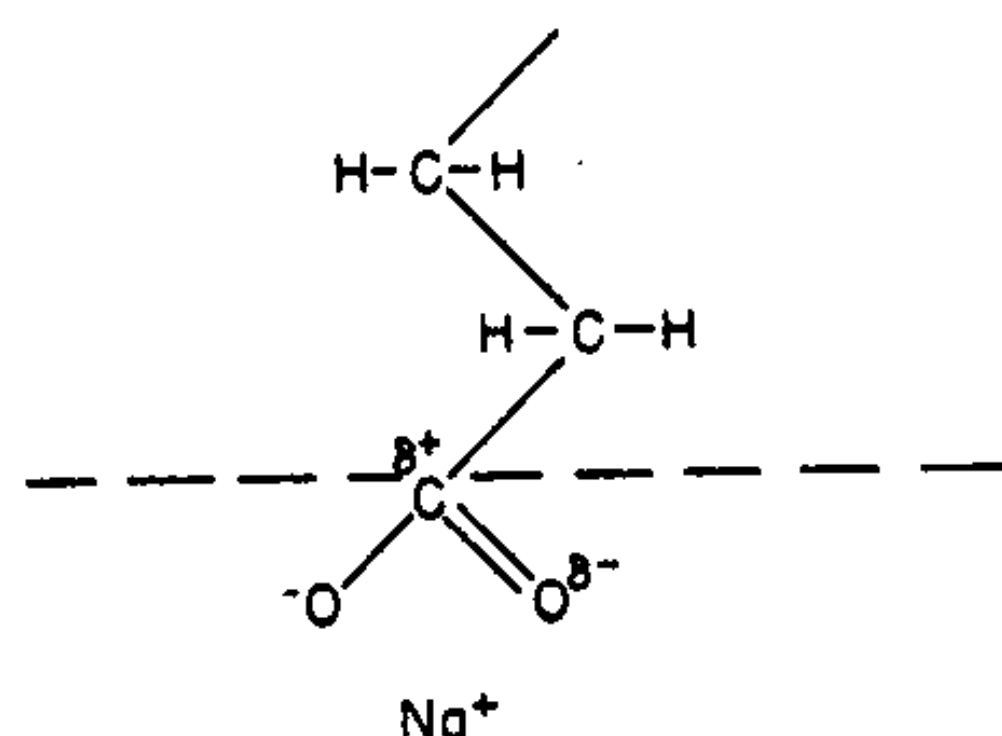
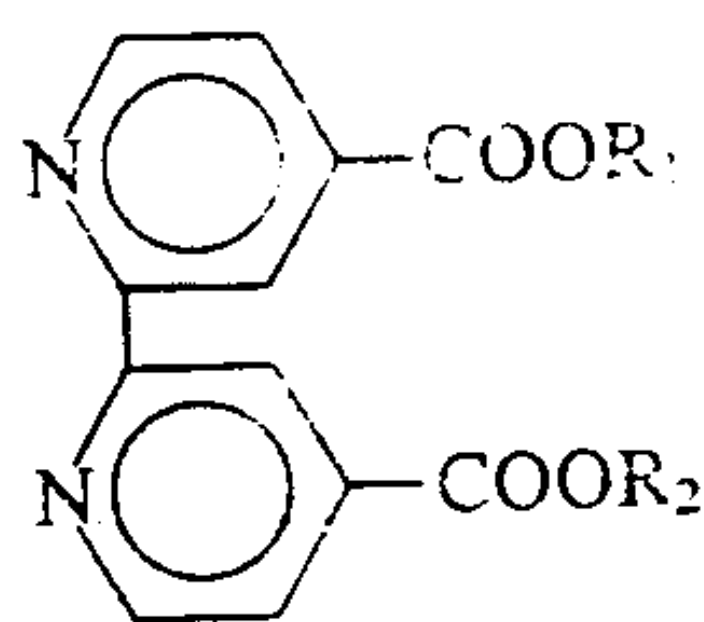


圖 4-23

並且表面電位也因為附近有反離子造成與原偶極相反方向的偶極而降低，如圖 4 - 23 的說明。類似的情形也發生在酸性底質上的長鏈胺薄膜 (120)。這個效應也不光是 pH 的關係。如圖 4 - 24 所示，硬脂酸單層在 0.01M 氫氧化四甲銨溶液上是高度膨脹的，但是在 0.01M LiOH 上根本沒有膨脹，KOH 和 NaOH 的影響居中。顯然反離子的性質非常重要。(另見參考文獻 120a)。如果與薄膜離子會形成不溶的鹽時，影響更加顯著。譬如相當低濃度 ($10^{-4}M$) 的二價離子就會導致脂肪酸的金屬肥皂膜，除非 pH 值很低。這種膜比脂肪酸單層本身的凝聚性更高 (121, 122; 另見參考文獻 123)。此外還可參考 4 - 13 節對帶電單層的討論。

對於化合物 $R_1L_2L'^{2+}$ ，其 L 為雙吡啶而 L' 為



其中 R_1 與 R_2 為不同的直鏈烴，其單層的 $\pi - \sigma$ 和發射特性都隨陰離子的性質而有顯著不同 (123a)。

G. 單層的流料學

若現在此評判現存的大量數據和理論分析，將會不切實際；讀者可參閱 Joly (125) 和 Barnes (125a) 最近的專書。一些說明性的數據示於圖 4 - 25。注意從液體膨脹態到凝聚態增加了一百倍。問題是在醇的例子，粘度與剪率很有關係〔雖然對長鏈脂肪酸則沒有關係 (126)〕。表面粘度與溫度有關，活化能可從 10 到 15 仟卡/莫耳。

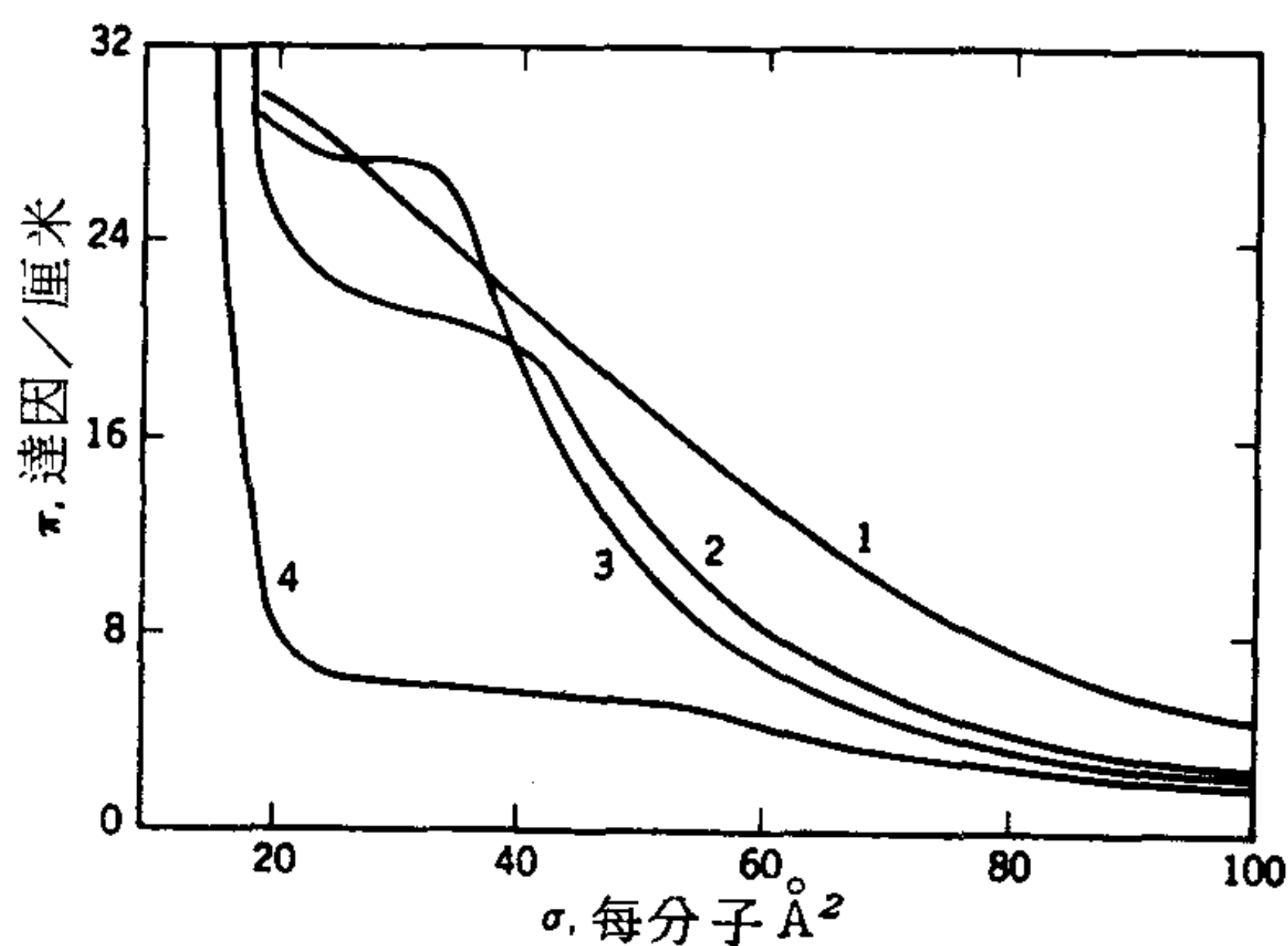


圖 4-24 26°C 時，在 0.01 M XOH 和 0.09 M XCl 溶液上脂肪酸之 $\pi - \sigma$ 等溫線。曲線 1：X = 四甲銨離子；曲線 2：X = Na^+ ；曲線 3：X = K^+ ；曲線 4：X = Li^+ 。（取自文獻 124）

長鏈脂肪化合物的粘度對極性基的性質很敏感；脂肪酸的粘度比對應的脂肪醇為小，後者可能又比胺小。底質的 pH 很重要。長鏈胺如果是散佈在酸性底質上則會離子化，薄膜膨脹，黏度減低。

有關聚合體和生物物質薄膜的研究報告有很多。例如磷脂 (phospholipid) 單層的表面黏度因表面積的微小變化而有很大的改變 (128, 另見 108)。聚合體物質的薄膜可能顯出相當大的黏彈性，類似三度空間的膠體。

表面流料學這個題目多少還在“流動”的狀態。究竟如何分辨底質拖曳和薄膜本身的影響，仍沒有完全定論。有趣的是表面黏度比從薄膜物質的巨相性質所預期的大 10^6 倍 (見 4-3C 節)。這表示有許多底質分子都參與膜質的連鎖結構。

H. 分子結構與所形成薄膜型態之一般關係

選擇適當的鏈長與溫度，可讓直鏈烴衍生物，如醇和酸出現 4-4 節所敘述的各種單層狀態。較長的碳鏈或較低的溫度可造成固態或 L_2 -型薄膜，較短的碳鏈或較高的溫度可產生 I - 或 L_1 - 或 G -型薄膜。如前面

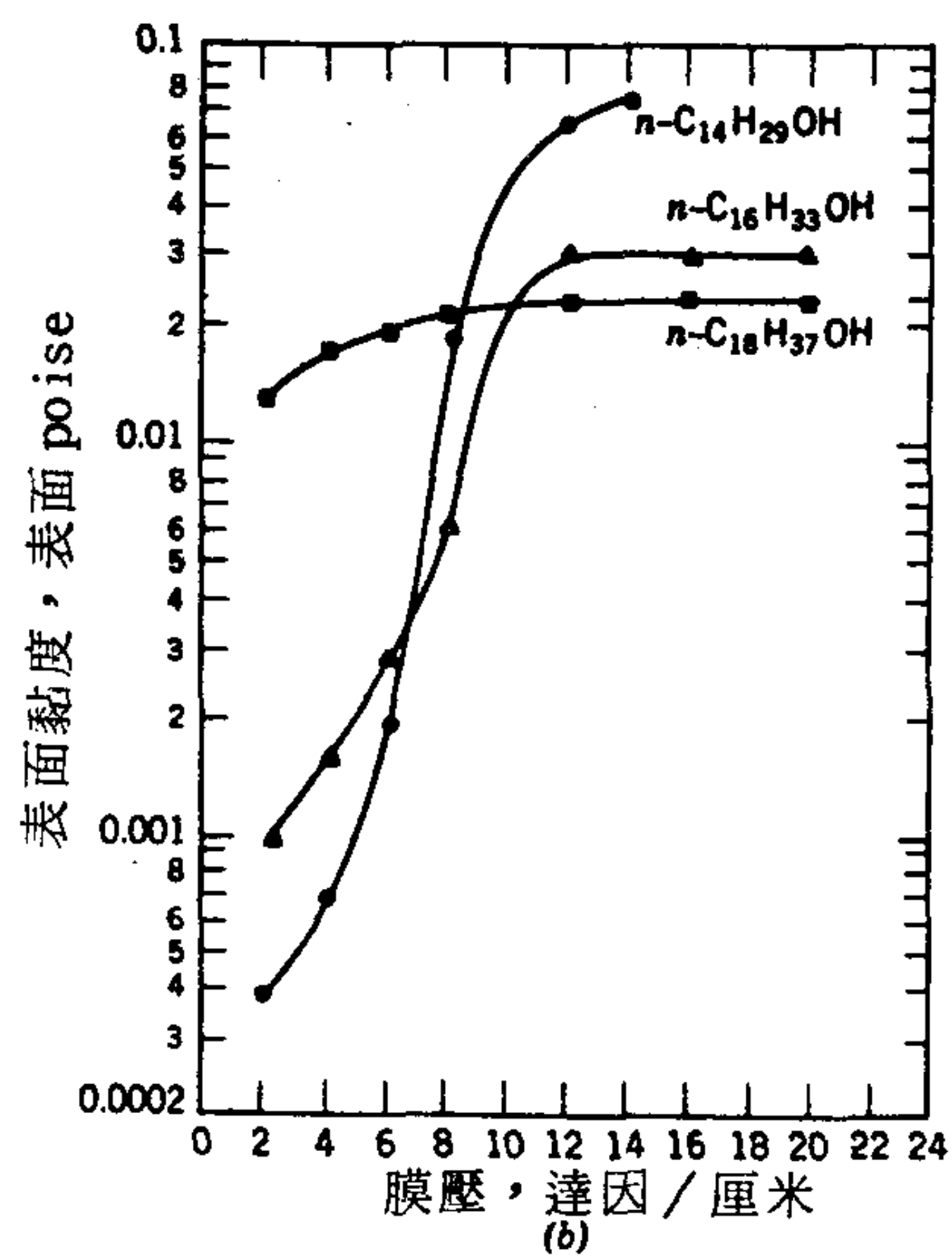
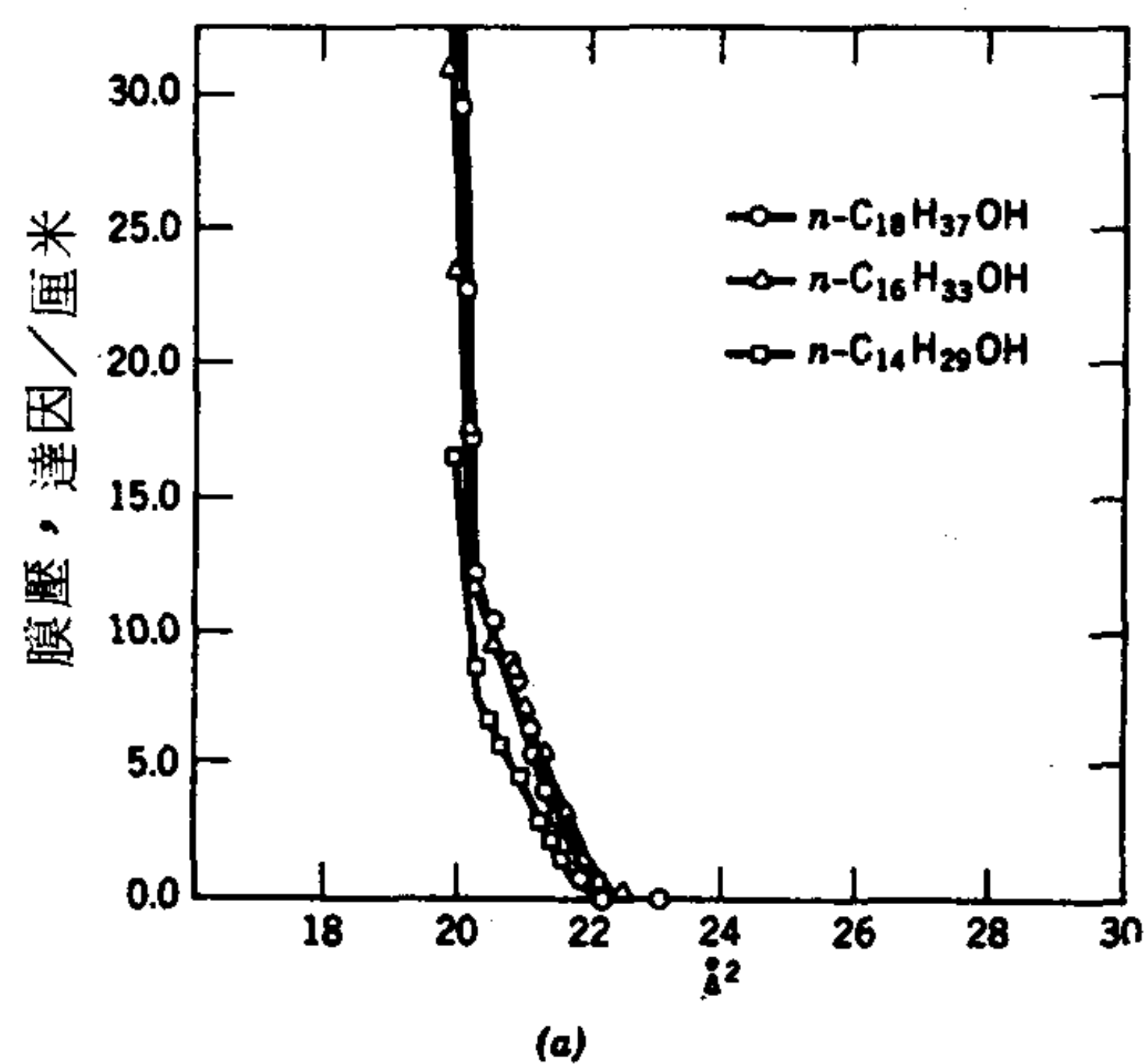


圖 4-25 (a) 20°C 時，在 $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶液上的長鏈醇之 $\pi - \sigma$ 圖。(b) 在相當低的 0.02 厘米/秒薄膜流動率下，對應的表面黏度。

提到的，一個 CH_2 基大約相當於 5° 的溫度變化。前面也討論過，離子化的薄膜膨脹溫度較低，所謂膨脹溫度就是在此溫度以下產生 S -型或 L_2 -型膜，在此溫度以上，產生膨脹膜。較輕度解離而有多價離子的鹽，膨脹溫度較高。

尾端體積較大時，容易得到 L_2 型而非 S -型膜，因為外延的面積和可壓性比標準的 S -型膜為高。分子中也可能不只一個極性基，如油酸和其他不飽和化合物，羧基酸，環酯等等。如果次要的極性基很接近主要的或末端的極性基，則薄膜的性質就像是單一極性的薄膜，居間的甲烯基留在底質面上或其下。但是如果極性中心分隔很遠，例如9-或16-羧基十六酸，薄膜就變成雙極性型， $\pi - \sigma$ 等溫線上的轉折處標示次要的極性基被迫離開界面的壓力(129)。酯的薄膜比對應的酸的薄膜來得膨脹（見文獻130的一個例外）。

還有一種情形，分子可能會有不只一個烴鏈，像甘油三硬脂酸和異戊四醇四酯的酯類和甘油酯。這些的性質與酸類似，視鏈長和溫度，得到凝聚和膨脹的薄膜。烴鏈部分性質的重要性可由以下觀察看出：直鏈狀的雲薑酸（反-12-二十二烯酸）產生凝聚膜而彎鏈狀的順雲薑酸（erucic acid）（順-12-二十二烯酸）產生非常膨脹的膜（131）。胆固醇和其相關化合物的薄膜可能因為取代基和異構組態而有顯著的差異（132）。蛋白質薄膜將在4-11節討論。

卟啉酯（Porphyrin esters）的單層會比較堅固，其卟啉平面在水溶液界面垂直排列。吸收光譜比在溶液中的偏移甚多(133)。

逐次氟化的脂肪酸單層曾被Berrett與Zisman(134)研究過，即使碳原子數目有17到23個，這種膜却是 L_2 型而非 S 型，也許是因為牽涉有體積較大的氟化部分，排列比較困難。脂肪酸的 ΔV 雖是正的，氟化脂肪酸的 ΔV 却是負的而且相當大（高到0.9 V），這可由其中的較大而且朝外的負偶極解釋。

另一個比較專門的題目是液晶物質的薄膜和透鏡狀滴顯出的規則結構，甚至能在偏極光下看到(135)。看來，線張力似乎很重要，也就是在底質—蒸氣—液晶交會處的張力。

7. 混合膜

混合膜已成為相當重要的研究對象。由理論觀點，單成分膜的各種模型大都可引伸到混合膜；而從實際觀點來看，我們可以更接近模擬生物的細胞膜。依照 Gershfeld(108) 的方法，我們可將各種系統分類如下：

1. 兩種成分都能形成不溶的單層。
 - (a) 可觀察到混合凝聚相和混合蒸氣相之間的平衡。
 - (b) 只觀察到凝聚相。
2. 一成分形成不溶的單層，另一成分則可溶。這種現象即傳統上所謂穿透 (penetration)。
3. 兩種成分都可溶。

第3類在第三章中有討論，第2類本節稍後將作處理。

第1類系統的凝相可能表現近乎理想溶液的性質，極端非理想的性質或幾乎完全不相混合的性質。此時可以作如下定義

$$A_{..} = N_1 A_1 + N_2 A_2 \quad (4-45)$$

其中 A_1 與 A_2 為純成分在一定 π 值的莫耳面積。超量面積 $A_{..}$ 則由下式得到

$$A_{..} = A - A_{..} \quad (4-46)$$

如果形成的是理想溶液，則實際的莫耳面積 A 剛好是 $A_{..}$ （而 $A_{..} = 0$ ）。不幸的是，如果兩成分完全不互混合，也可得到同樣的結果！不過如果 1 a 類適用，則可以區別，也就是可觀察到凝聚膜與氣態膜之間的平衡；因而可以測量表面蒸氣壓。圖 4-26a 所示的十四酸—油酸系統就在凝聚的 L_1 相形成理想溶液。

我們也可定義一個混合自由能 (136)。3-91 所得 G^σ 的另一個（同樣可以為人接受的）定義是：

$$G^{*\sigma} = E^\sigma - TS^\sigma - \gamma dA \quad (4-47)$$

微分後再與 3-73 式合併產生

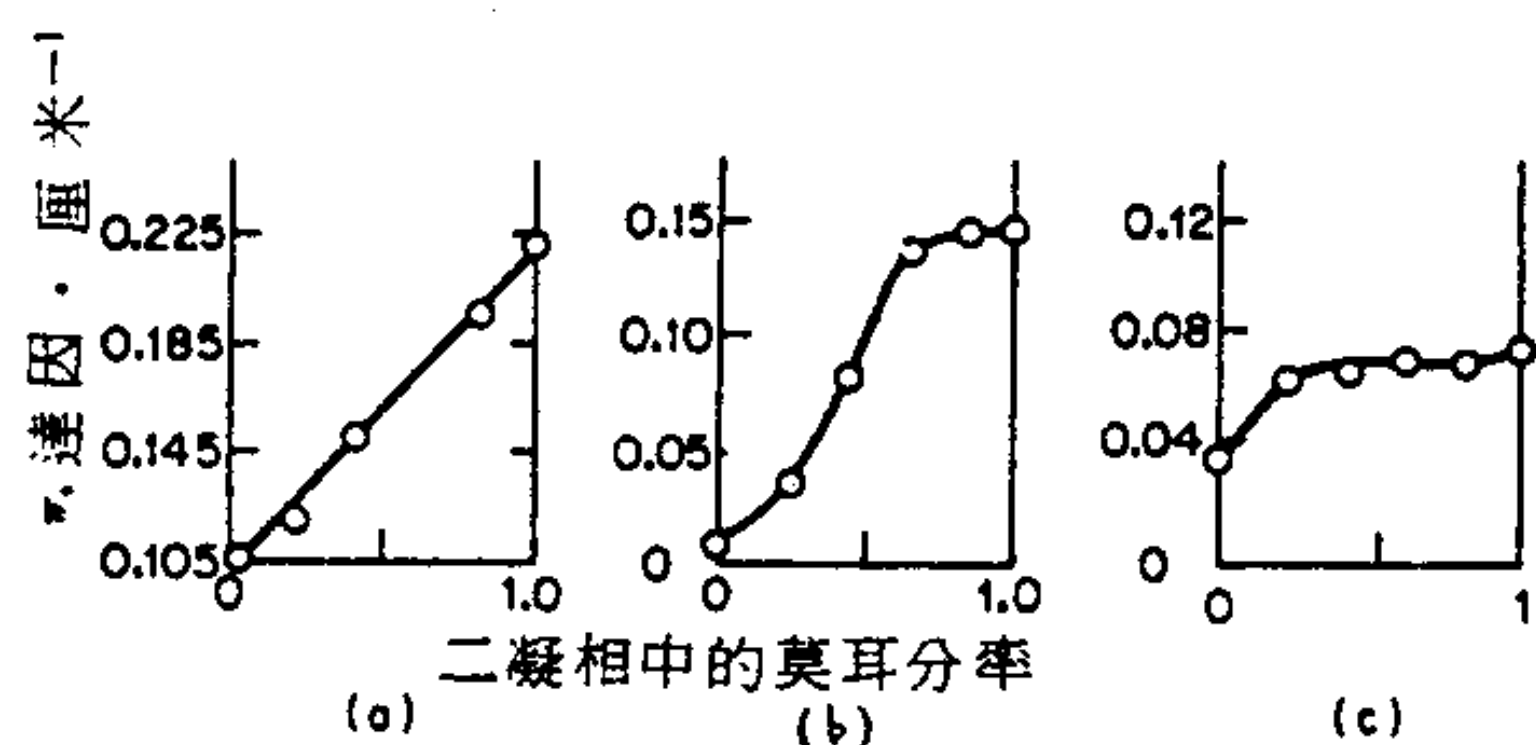


圖 4—26 表面蒸氣壓對凝相組成圖。(a) 肉荳蔻酸+油酸，27.5°C，底質 PH_2 。(b) 十六烯酸+膽固醇，27.5°C，底質 PH_2 。(c) 油酸+棕櫚酸，15°C，底質 $\text{pH}_{2.0}$ 。(取自文獻 136)

$$dG^{*o} = -S^o dT + \sum \mu_i dn_i - A d\gamma \quad (4-48)$$

溫度與莫耳數一定時

$$dG^{*o} = -A d\gamma \quad (4-49)$$

現在考慮以下混合過程

[在 π 壓力下的薄膜(1) μ_1 莫耳] + [在 π 壓力下的薄膜(2) μ_2 莫耳] = [在 π 壓力下的混合膜]

首先，讓各個膜膨脹到較低的壓力， π^* ，然後根據 4-49 式，自由能變化為

$$\Delta G_{1,2}^{*o} = -N_1 \int_{\pi^*}^{\pi} A_1 d\pi - N_2 \int_{\pi^*}^{\pi} A_2 d\pi$$

壓力 π^* 夠低，所以薄膜有如理想薄膜，因此混合時

$$\Delta G_{m\pi^*}^{*o} = RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$$

現在再將混合膜壓縮回到 π

$$\Delta G_{12}^{*o} = \int_{\pi^*}^{\pi} A_{12} d\pi$$

整個過程的 ΔG^{*o} 即為

$$\Delta G^{*o} = \int_{\pi^*}^{\pi} (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi + RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (4-50)$$

混合的自由能超量即為

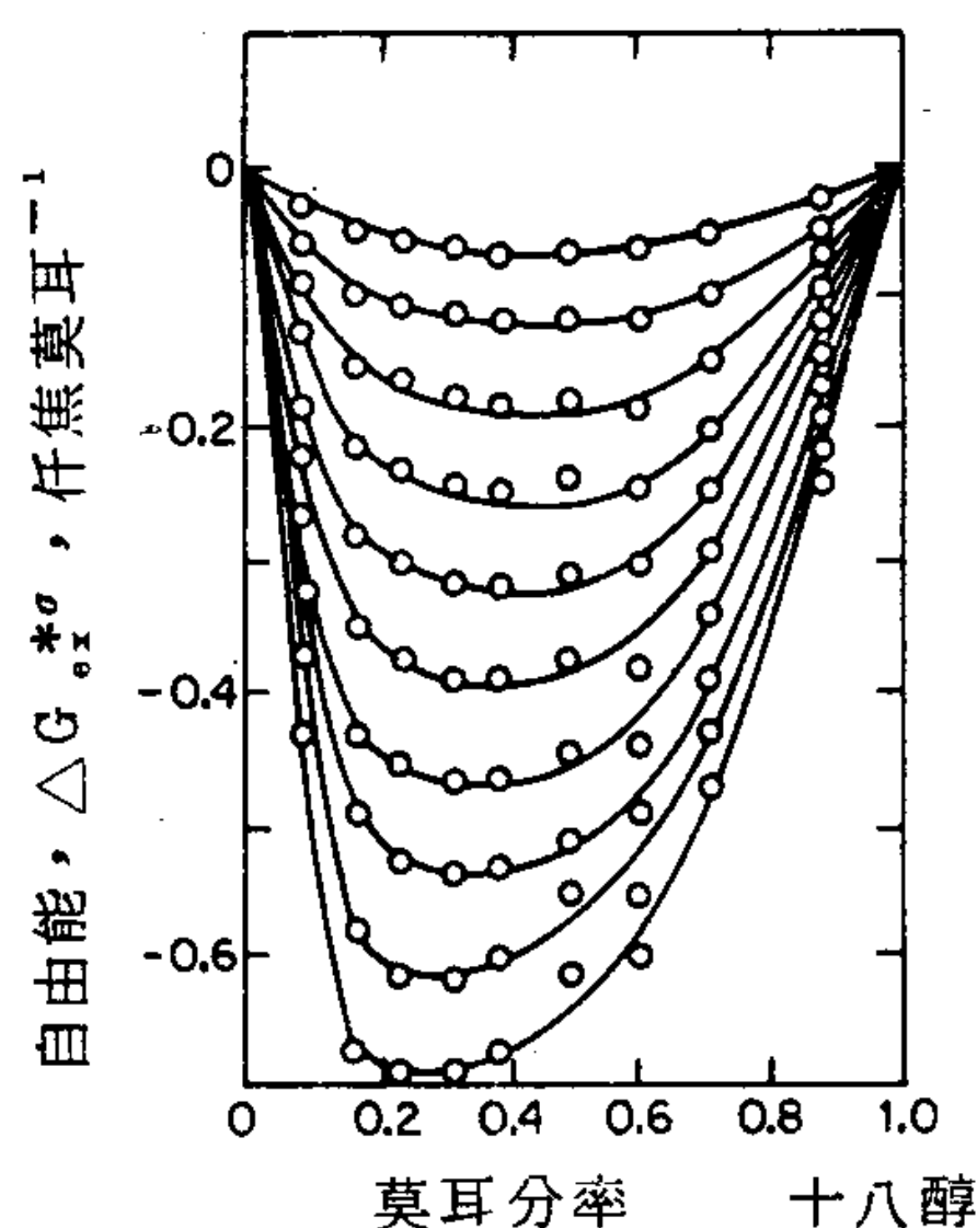


圖 4-27 25°C 不同膜壓下，十八醇—十二烷基硫酸酯凝聚膜之混合自由能超量。最上曲線： $\pi = 5$ 達因/厘米；最下曲線： $\pi = 50$ 達因/厘米；中間曲線以 5 達因/厘米為間隔。這些曲線未對低膜壓的混合項作修正。（取自文獻 142）

$$\Delta G_{ex}^{*o} = \int_{\pi^*}^{\pi} (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi \quad (4-51)$$

十八醇+十二烷基硫酸酯的凝聚膜之 ΔG_{ex}^{*o} 對組成作圖顯示於圖 4-27。Gaines(138)和 Cadenhead 與 Demchak(139)曾將以上方法引伸，而 Barnes 與合作者也曾將此問題作過引伸與評論（見文獻 140）。

其他對混合膜的研究可見 Ries 與 Swift(141)，Cadenhead 與 Müller-handau(143)，和 Tajima 與 Gershfeld(144) 等工作。Cadenhead 與合作者曾討論過一個在低 π 值不相混合的例子(145) Ter-Minassian Saraga 曾用線性吸附劑上的吸附，處理磷酯與聚合皂（polysoap）的混合膜(146)。Motomura 與合作者（見文獻 147）在處理混合膜時，發展出一個相關的熱力學方法。Hendrikx(148)報導過有關陰離子肥皂+陽離子肥皂+鯨蠟醇的三成分系統。Shah 與 Shiao (149) 討論過長鏈醇的鏈長相容性。

另一個表面相的方法是將 4-39 式擴大得到混合膜的 (150)：

$$\pi = \frac{RT}{A_1} \left\{ \ln \left[1 + \frac{A_1(\Gamma_2 + \Gamma_3)}{1 - A_2\Gamma_2 - A_3\Gamma_3} \right] - \ln f_1' \right\} \quad (4-52)$$

第2類混合膜，也就是那些由穿透形成的混合膜，也有其重要性。這時底質中略具表面活性的成分進入到散佈單層內，有時多到能大大稀釋單層。所以如果底質中含有溶解的低分子量酸或醇，像醋酸，則長鏈的胺或固醇單層將大幅地膨脹。Rideal(151)曾將早期對穿透現象的研究作過總結。例如有許多是研究十六烷基硫酸鈉和類似的清潔劑物質穿透到生物物質薄膜的情形。Goddard與Schulman(152)認為十六烷基硫酸鈉與洋地黃皂甘(digitonin)和二十胺形成1:1的錯合薄膜。Pethica與合作者(153)和Fowkes(154)研究過十二烷基硫酸鈉對鯨蠟醇薄膜的穿透現象，Fowkes(155)研究過鯨蠟醇與十六烷基硫酸鈉的混合單層同時使用氯化鈉水溶液以降低清潔劑的溶解度。Lucassen-Reynder應用4-52一類的式子於月桂酸鈉——月桂酸這種系統(156,157)。

在實際的操作上，通常是將不溶性單層散佈以後，再將可溶成分注射到底質溶液內。原因是先做成溶液，則表面張力可能低到單層不易散佈的程度。Mc Gregor與Barnes曾敘述過一種有用的注射法(158)。

對穿透的物理化學研究上一個難題是存在於單層內的可溶分量不容易由實驗獲得。雖然藉放射性標識(3-6節)可以直接測量，但是這種技術到目前為止，用途有限。

有兩個方法可以避開這個困難。一個是Pethica(160)所提出〔此外另見Alexander與Barnes(161)的文獻〕，方法如下。對一定溫度下並選定分界面使 Γ_1 為零的三成分系統，吉布士方程式3-77式變成

$$d\pi = RT\Gamma_f d\ln a_f + RT\Gamma_s d\ln a_s \quad (4-53)$$

其中的附字 f 與 s 分別表示不溶性單層和表面活性劑， a 為有理活性。我們可由以下方法從4-53式消去實驗所無法獲得的量 $\ln a_f$ 。莫耳分面積(partial molar area)的定義為 $(\partial A / \partial n_i)_{T, n_j} = \bar{A}_i$ ，而由4-49式(對 n_f 微分)可得：

$$RT \left(\frac{\partial \ln a_f}{\partial \pi} \right)_{T, n_j} = \bar{A}_f \quad (4-54)$$

與 4 - 53 式合併得到

$$d\pi = \left(\frac{A_f}{A_f - \bar{A}_f} \right) RT \Gamma_f^1 d \ln m_s \quad (4 - 55)$$

其中 $A_f = 1/\Gamma_f^1$ ，而因為表面活性劑溶液多半都是很稀的， a_s 可近似等於重量莫耳濃度 m_s 。（如果表面活性劑為離子性，而且沒有過量電解質存在之下，4 - 55 式可能出現一個 2 —— 見 3 - 6B 節。）Pethica 假設在一定膜壓下，在混合膜中的 \bar{A}_f 應與純膜中的相同。 A_f 只是在混合膜中每莫耳膜質的實驗面積。係數 $(\partial\pi / \partial \ln m_s)_{T,\pi}$ 可由實驗數據得到而 Γ_f^1 可由 4 - 55 式求出。圖 4 - 28 顯示他所做膽固醇單層被十二烷基硫酸鈉穿透的結果。

Alexander 與 Barnes(161)曾指出前面的熱力學中有一項近似假設，使得這個方法只有在某些情況下成立。另一個估計 Γ_f^1 的方法是假設穿透分子能達到未實際被薄膜分子佔有的面積，即 $a = \mathcal{A} - n_f A_f^*$ ，並寫出

$$\Gamma_f^1 = \frac{\mathcal{A} - n_f A_f^*}{\mathcal{A}} \Gamma_{f,\pi}^1 = \frac{A_f - A_f^*}{A_f} \Gamma_{f,\pi}^1 \quad (4 - 56)$$

其中 A_f^* 為一莫耳薄膜分子的實際面積， $\Gamma_{f,\pi}^1$ 是在壓力 π 之下但沒有膜質存在時，表面活性劑的表面超量。實際上其中假設了幾何加成性。見

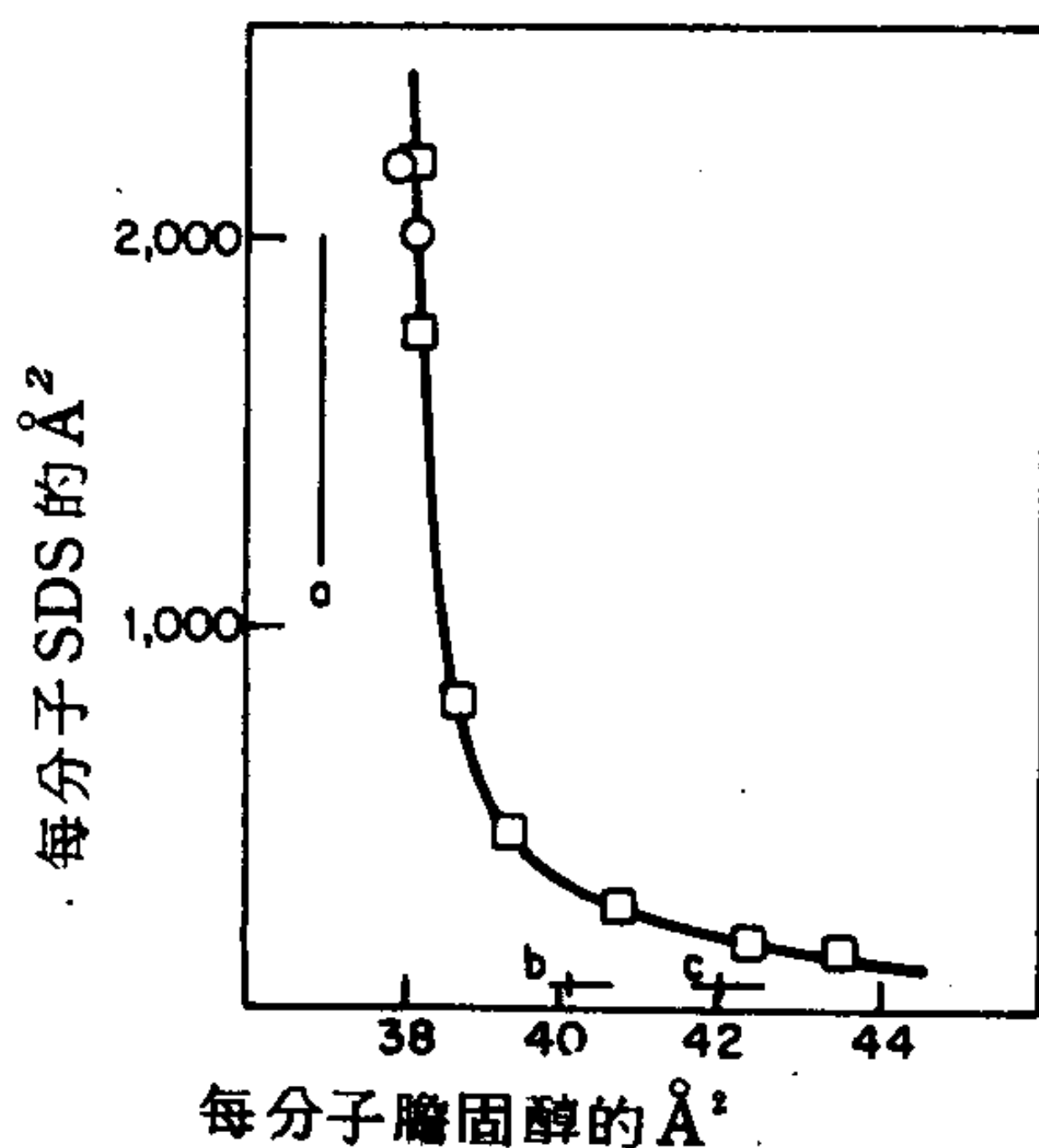


圖 4 - 28 膽固醇單層被十二烷基硫酸鈉穿透的實驗。膜壓為 30 達因/厘米；20 °C。0 未加電解質，同 0.145M NaCl。記號 a，b 和 c 分別指出膽固醇單層有電解質與沒有電解質的十二烷基硫酸鈉單層的分面積（都在 $\pi = 30$ 達因/厘米）。（取自文獻 160）

文獻 162。

混合膜的流料學也有人研究過。對於完全不能混合的薄膜，我們預期黏度的倒數，也就是流動度 (fluidity) 應是平均值，理想混合物可能也是如此。這個問題 Joly 曾經評論過 (125)。

另一個形成混合膜的證明就是薄膜吸收有機蒸氣。硬脂酸單層強烈吸收已烷到最高 1:1 的比例 (163)，其數據使人想到氣體在固體上的吸附等溫線，只是單層的表面密度構成另一變數。

8. 穿過單分子層的蒸發速率

將表面用一層薄膜覆蓋會有一項有趣的結果，那就是底質的蒸發速率減低。大多數這一類的研究都是以水溶液底質上的薄膜來做的；在這種情形下，水的活性實際未受影響，因為膜質的溶解度很低，受到影響的只是蒸發速率而不是平衡蒸氣壓。

有一個方法是利用一個盒子，在其絲幕製成的底面上，放置粉狀的乾燥劑，通常是氯化鋰。盒子放在表面上方 1 到 2 毫米處，並測量在沒有薄膜和有薄膜覆蓋的表面上，重量的增加速率。水分吸收的速率以 $v = m/tA$ ，或克/秒—厘米² 表示。這被認為與 $(C_w - C_d)/R$ 成比例，其中 C_w 與 C_d 分別是與水和乾燥劑成平衡的水蒸氣濃度， R 為擴散通過表面與絲幕之間間隙的阻滯。定性而言， R 可看成是一連串對應於各個擴散梯度的阻滯總和：

$$R_{\text{總合}} = R_{\text{表面}} + R_{\text{薄膜}} + R_{\text{乾燥劑}} = R_w + R_{\text{薄膜}} \quad (4-57)$$

此處的 R_w 代表沒有薄膜存在時的阻滯。我們可以寫成

$$r = A(C_w - C_d) \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_w} \right) \simeq A C_w \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_w} \right) \quad (4-58)$$

其中 r 為比蒸發阻滯 (specific evaporation resistance) (秒/厘米)，附字 f 與 w 分別指有和沒有薄膜的表面。

圖 4-29 顯示 LaMer 與合作者所得到的相當典型的結果 (164)。膜壓高時，蒸發速率降低大約 60-90%——這是非常顯著的效應。

許多脂肪酸和其酯類都有類似的結果(165,166)。Barnes與合作者曾報導過混合的單層系統(167,168)。能”達到“的面積， $a = A - n_f A_f$ ，(見4-56式)是很好的相關參數，表示 $v_f = [(A - a) / A] v_w$ 或

$$r = \left(\frac{AC_w}{v_w} \right) \left(\frac{A}{a} - 1 \right) \quad (4-59)$$

所以定性上，在固定的A(或 Γ)之間比較各系統要比傳統上在固定 π 值下比較各系統更為重要。

由r的溫度關係，可以得到一個活化能，對長鏈醇而言，每增加一個 CH_2 基增加約200卡/莫耳，但它與壓力有關，其間關係顯示需要的能量是爲了在緊密排列的單層形成一個洞所需的能量(169)。Barnes與合作者(見文獻170)曾用穩定狀態動力模型處理蒸發阻滯問題，將水分子看成沿著烴鏈，從一個孔洞跳到另一個孔洞。做定量分析的一個潛在的嚴重問題是蒸發使緊鄰界面下的水層冷卻，若有阻滯則冷卻較緩和(171,172)。在決定真正蒸發速率而非淨蒸發速率，也即蒸發至真空的速率時，也有相關問題存在。理想的情形，可由3-24式求出，但是必須假設由氣相打到表面的分子，附著其上的效率一致，或者蒸發係數 α 為1(173,174)。Cammenga(175)曾評論過液體蒸發機構的各種問題。

最後一點是r值的再現性有時候會有問題(176)。這些都被追查出來是因單層物質或是所用散佈溶劑中的雜質，其影響可能很嚴重，如圖4-30所示。注意其中需要相當繁複的純化手續。還有，其效應在低 π 值時最重要，在高度壓縮時，顯然雜質也被擠出界面。

蒸發阻滯研究的重要性相當明顯。LaMer(167)估計每年從美國西部儲水壩蒸發而損失的水就高達一千六百萬英畝一呎。首先嘗試用單層來減少水庫蒸發的是澳洲的Mansfield(177)，以後在許多地方皆有相當成功的試驗。

在所有這些試驗中，鯨蠟醇是商品化的表面活性劑，可兼顧比阻滯與散佈速率。高散佈速率很重要；不僅要在施放時很容易形成薄膜，而

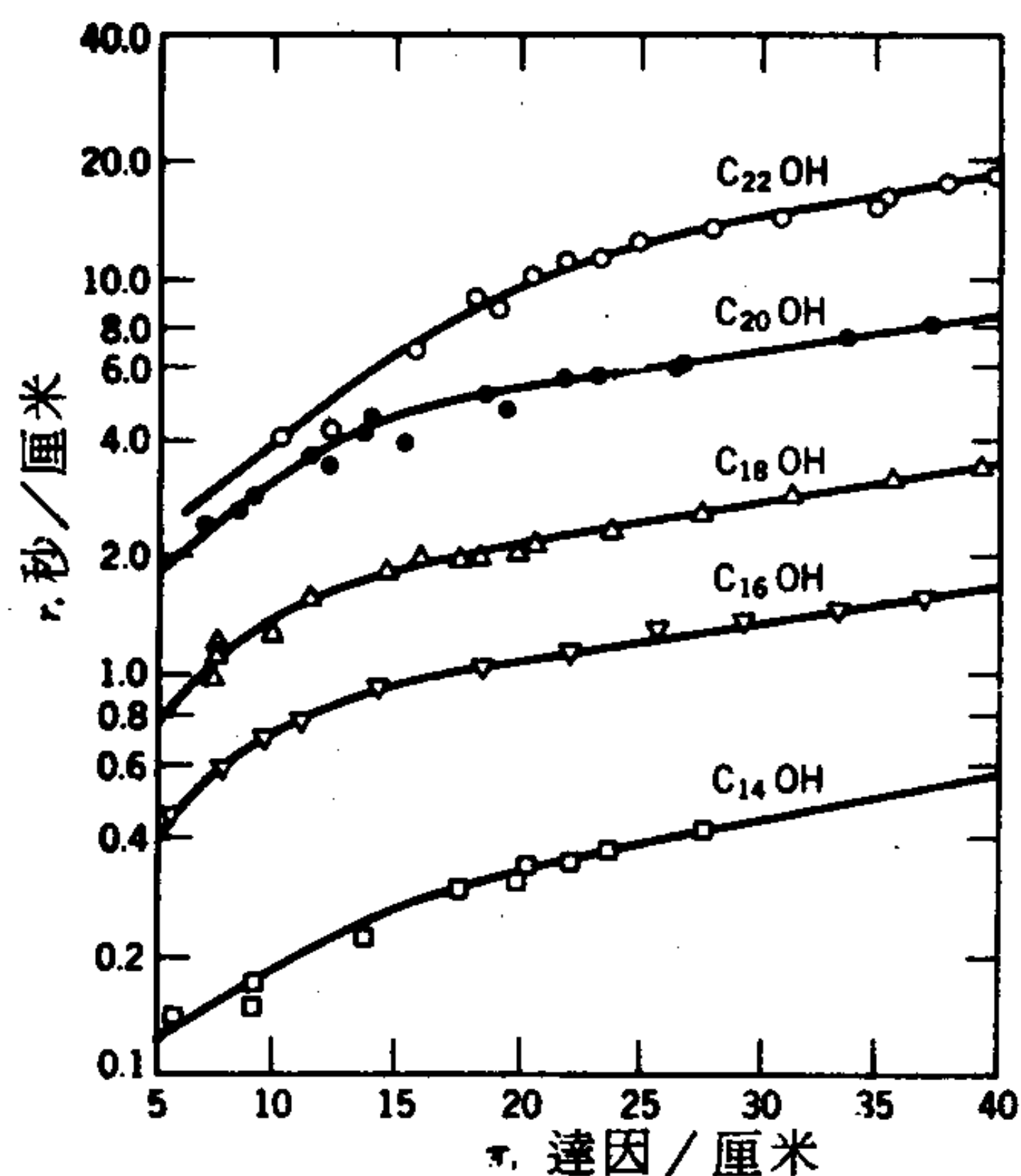


圖 4-29 正 - 醇類烴鏈長度對 25°C 水分蒸發的阻滯效應。(取自文獻 164)。

且要能逆風向形成，還要能夠很快復合波浪或船行所造成的缺口。其他須注意的是形成薄膜的物質不能很快就被生物分解，而且不能影響水中生物，例如阻礙水的適當通氣。

9. 單層的溶解速率

單層的溶解速率是個有趣而且常是重要的實際問題。例如它影響到用於控制蒸發的單層物質的損失。由物化觀點來看，這個問題等於是研究不溶性單層是否與底下的巨相溶液成平衡。薄膜溶解也代表第二章討論過的表面活性劑溶液慢慢老化或建立平衡表面張力過程的逆步驟（見圖 2 - 18）。

通常的情形是在一個短暫的初期之後，如果薄膜保持在一定膜壓，該系統即遵循以下方程式

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (4-60)$$

4 - 60 式的微分形式可寫成

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_\pi = -kn \quad (4-61)$$

其中 n 為存在的薄膜之莫耳數。如 Ter-Minassian-Saraga(178) 的討論，這個形式可用一穩定狀態擴散過程解釋。如圖 4 - 31 所示，我們假設薄膜是與緊接著的底質溶液成平衡，濃度為 C_f ，速率限制步驟是擴散通過一層厚度 δ 的不動溶液的速率。根據 Fick's 定律，並記住 $n = \mathcal{A} \Gamma$

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{A} \mathcal{D} \frac{dC}{dx} = -\left(\frac{n}{\Gamma}\right) \left(\frac{\mathcal{D}}{\delta}\right) (C_f - C) \quad (4 - 62)$$

此處 \mathcal{D} 為擴散係數， C 為巨相溶液中的濃度。對於初速， C 與 C_f 相比可以忽略，所以由 4 - 61 與 4 - 62 式，我們可得到

$$k = \frac{\mathcal{D} C_f}{\delta \Gamma} = \frac{\mathcal{D}}{\delta K} \quad (4 - 63)$$

其中

$$K = \frac{\Gamma}{C_f} \quad (4 - 64)$$

若容許膜質的活性係數改變，則 Gershfeld 與 Patlak(105a) 可得到 4 - 65 式，它和肉荳蔻酸與鯨蠟醇單層的情形相符合。

$$\frac{d \ln k}{d\pi} = \frac{\mathcal{A}}{RT} - \kappa \quad (4 - 65)$$

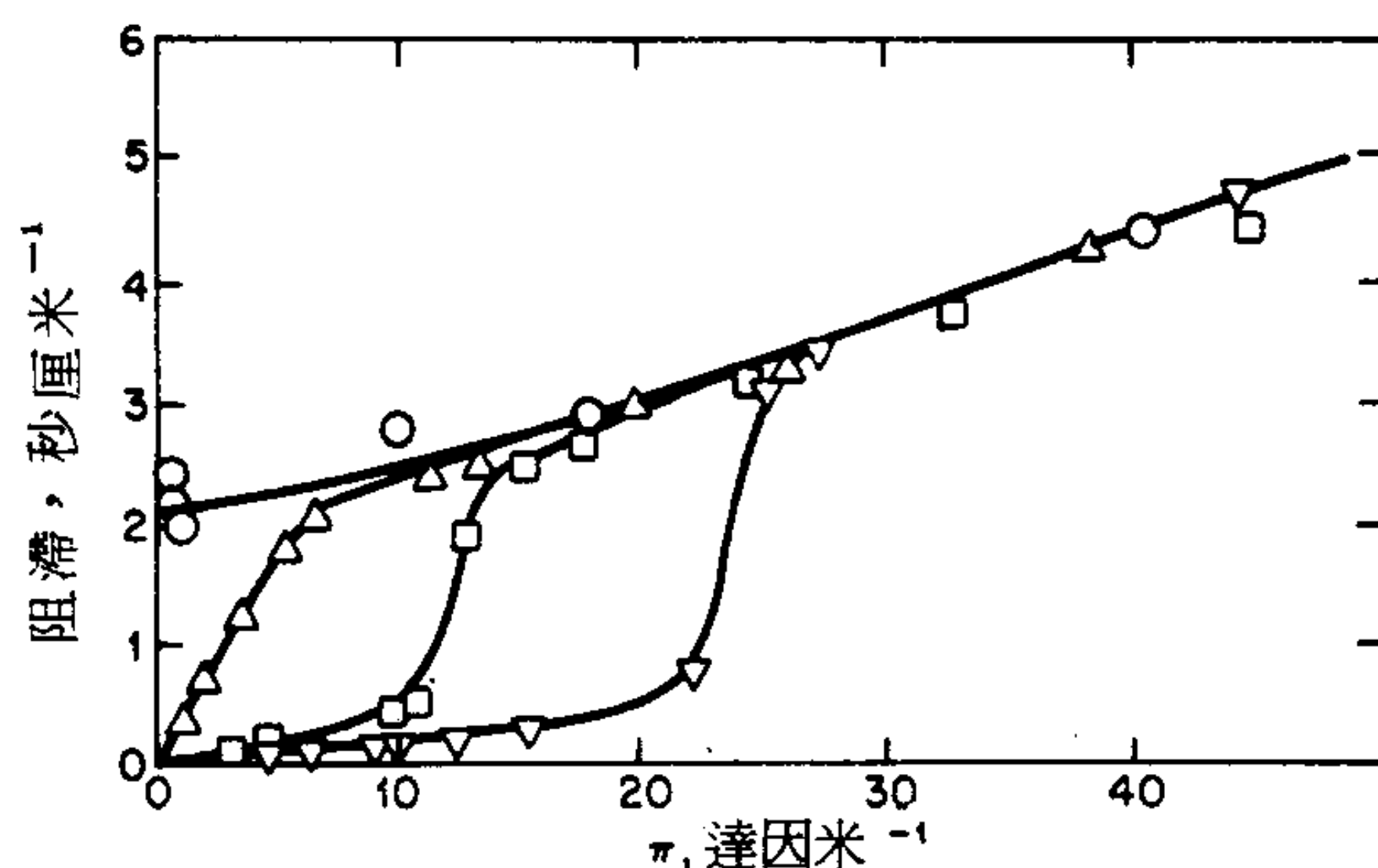


圖 4 - 30 在水上十八醇薄膜的蒸發阻滯：□ 原來的商品；▽ 由製備用氣態—液態色層分離純化；△，由管柱色層分離純化；○，經尿素晶籠 (Clathration) 純化。(取自文獻 176)

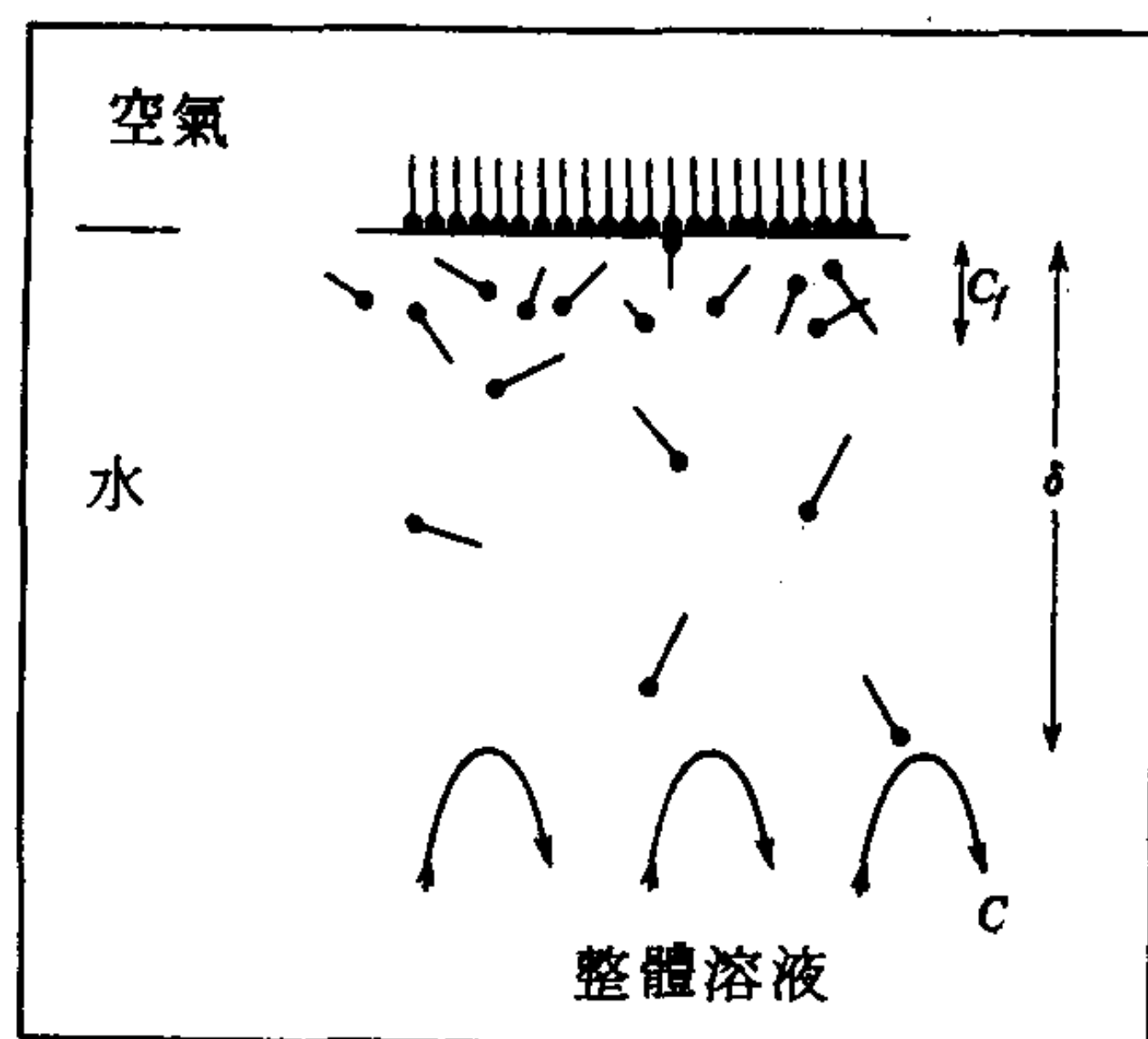


圖 4-31 薄膜溶解的穩定狀態擴散模型。(取自文獻 179)

擴散機構對單層溶解速率設了上限。將膜質由薄膜轉移到底下的溶液可能會有一個化學活化能障，雖然速率定律仍可由 4-61 式獲得，這時的 k 值會比從擴散機構預測的為小。Hansen(180)曾處理過化學反應與擴散過程耦合的例子。

好在單層的溶解過程通常很慢，所以研究單層薄膜的平衡性質時，可以不受干擾，因為許多薄膜在這方面本來就不太穩定。Gaines (1)提到硬脂酸的平衡溶解度為 3 毫克/升，只含有應溶解量十分之一的薄膜仍可以被研究而查覺不出溶解的跡象。同樣地，蛋白質薄膜的溶解似乎也有很大的能障。不過溶解仍然常是問題，尤其是對低分子量或帶電的單層而言。

10. 單分子膜內之反應

單分子薄膜內的反應是相當有趣的研究課題。不僅可以研究許多的一般化學反應（當然受到其中一種物質須形成單層的限制），單層還有一個特點就是改變膜壓即可控制分子在空間的方向。還有一點，許多在膜內發生的反應有其特別的重要性，因為它們和生物系統相近。Davies 曾有一份早期的評論 (181)。

A. 薄膜內反應之動力學

想用巨相系統中用到的測量方法來觀察薄膜內的反應，通常很不方便，有時也不可能。要做化學分析以決定反應過程也很困難而且不方便，即使反應物之一是在底質的溶液中，所牽涉的量都非常少（頂多一微莫耳）。當然使用放射性標識的話，這種分析就容易得多。還有，崩解並離開表面的薄膜曾有人收集並分析紅外光譜(182)。如果反應過程中，有標識的物質進出界面，或者反應改變了膜質的某一強烈吸收光譜，如葉綠素的例子(183)，則測量可就地進行。另外，反應物與反應產物也可以利用高效能液態層析法分析(184)。

最普遍的情形是一層薄膜與底質溶液中某物質反應。例如酯的單層之水解和不飽和長鏈酸被過錳酸根水溶液氧化。反應的結果可能使膜質發生改變而有不同的分子面積，或者分裂而產生可溶的產物。因此我們可以觀察定壓下面積的改變，或是一定面積下膜壓的改變（有如均勻的氣相反應）；在這兩種情形，都可同時測量表面電位。

例1 有一化學反應在一定膜壓下發生，其產物可溶於底質。此處 $\mathcal{A}^\infty = 0$ ，而

$$\frac{n_A}{n_A^0} = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}^0} \quad (4-66)$$

一般與底質中物質的反應，後者濃度實際保持不變，可應用第一級速率定律：

$$n_A = n_A^0 e^{-kt} \quad (4-67)$$

因此

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 e^{-kt} \quad (4-68)$$

例2 一化學反應在一定膜壓下發生，產物不可溶而留在單層中。這時通常假設面積為一可加成性質，就是總面積是反應物與產物分別佔有的面積之和。如果化學反應造成的改變不是太大，這個假設還算可以，不過4-7節對混合單層的討論顯示其中可能有嚴重的誤差。如果根據這個假設

$$\frac{n_A}{n_A^0} = \frac{A - A^\infty}{A^0 - A^\infty} \quad (4-69)$$

而第一步又是速率決定步驟並且底質反應物的濃度固定，我們又可應用第一級速率定律：

$$\frac{A - A^\infty}{A^0 - A^\infty} = e^{-kt} \quad (4-70)$$

例3 一化學反應在一定的總面積下發生，只是 π 在改變。照樣我們可寫出一個類似4-70式的式子

$$\frac{\pi - \pi^\infty}{\pi^0 - \pi^\infty} = e^{-kt} \quad (4-71)$$

但是這樣就意味著一定面積下，膜壓是組成分的加成函數。這種限制只在理想二度空間氣體混合物或是符合4-44式的混合膜才成立，其中 a 為常數， b 與組成為線性關係，這種條件相當特別。

例4 表面電位可測量成時間的函數。這時因為根據4-19式， $\Delta V = 4\pi n \bar{\mu} / D$ ，則

$$A \Delta V = (4\pi) n_A \bar{\mu}_A = \alpha_A n_A \quad (4-72)$$

由於莫耳數是可加成的，所以只要在反應過程中，每一物種的 α 保持為一常數，乘積 $A \Delta V$ 也會是可加成的量。最後這個條件基本上意味著有效偶極矩乃至各物種的方向也保持一定，這種情形在膜壓固定時最有可能。如果反應也是第一級的，則

$$\frac{A \Delta V - A^\infty \Delta V^\infty}{A^0 \Delta V^0 - A^\infty \Delta V^\infty} = e^{-kt} \quad (4-73)$$

B. 酯的形成與水解之動力學

鹼性水解的一個例子就是硬酯酸甘油單酯單層的皂化反應(185)；所產生的甘油可溶解而硬酯酸陰離子仍存留而與反應物形成混合膜。此反應遵循4-70式， $k = k' (\text{OH}^-)$ 而且測得的活化能為10.8仟卡/莫耳。Davies(186)研究了這一反應的逆反應， γ -羥基硬酯酸（在酸性底質上）的環酯化。分別的試驗顯示在一定的 π 值之下，環酯與酸的

混合膜的 ΔV 是組成份的線性函數，所以可以用一個 4-73 式的修正式。擬一級 (pseudo first order) 速率常數與氫離子濃度成比例並隨膜壓而改變如圖 4-32 所示。k 對 π 的這種變化可以假設 γ -羥基硬脂酸能有不同組態來解釋，如圖 4-33 的說明，每種組態以 Mittelman 與 Palmer (4-6B 節) 所用的方法，以波茲曼因數權衡，假設唯一能反應的組態是一羥基在表面上的那些組態，然後反應的立體因素即計算成 π 的函數。同樣地，活化能對 π 的改變也可用估計的立體因素的溫度係數解釋；所以

$$k = \phi z p e^{-E/RT} \quad (4-74)$$

其中 ϕ 為可變的立體因素，因此

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = \frac{E}{R} + \frac{d \ln \phi}{d(1/T)}$$

以及

$$E_{\text{實測}} = E + E_{\text{立體}} \quad (4-75)$$

對於酯類水解更詳盡的處理就是 Davies 與 Rideal (187) 對單十六烷基琥珀酸離子的鹼性水解。須記住的一點是因為界面帶有電荷，所以氫氧離子的局部濃度不會與巨相底質中的相同。表面區被看成一個厚度 10\AA 的巨相，並用 Donnan 方程式計算出酯和氫氧離子的實際濃度以及它們的活性係數之梗概。同樣地，加入氯化鈉對水解速率的 Donnan 效應也可測量，並與理論估計相比較。計算結果得到的表面區濃度相當高

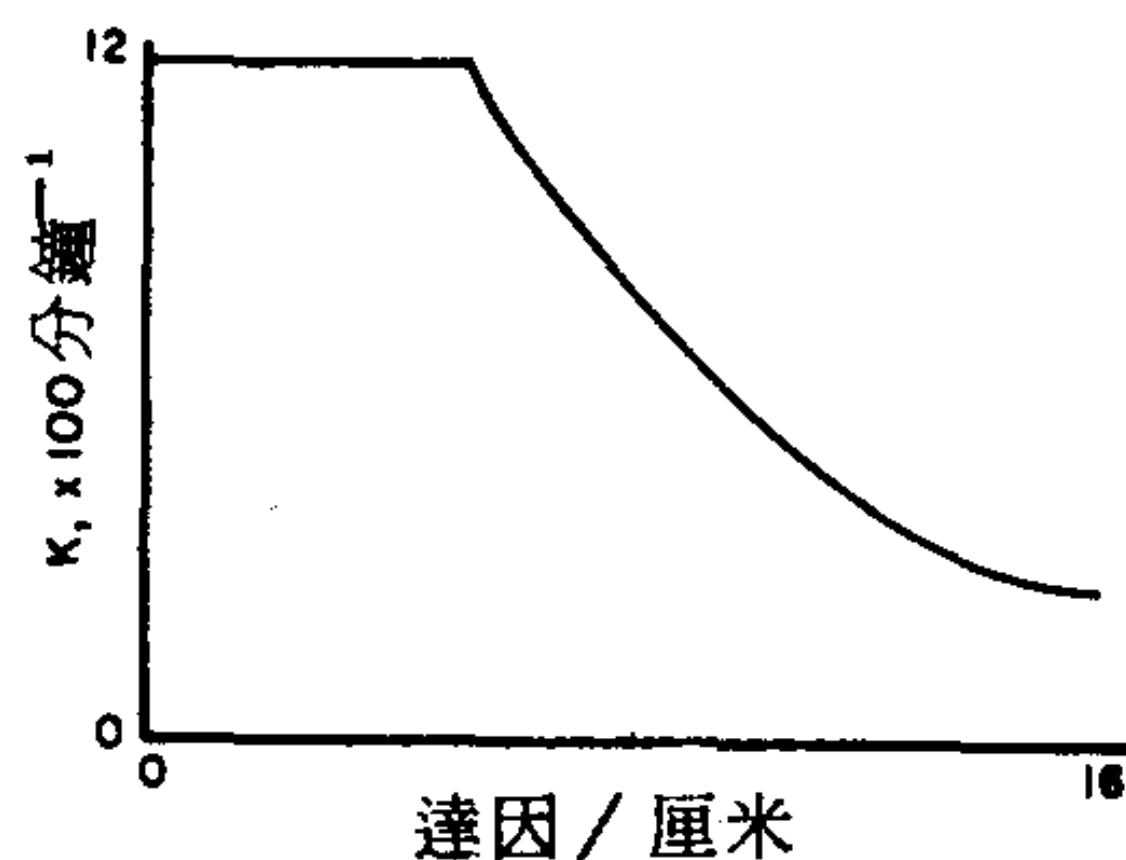


圖 4-32 γ -羥基硬脂酸環酯化速率與膜壓的函數關係。

(1 - 3M)，而且由於位向效應，這個區域一定不是各向同性的，所以這種方法似乎只能算半實驗性的。另一方面，氫氧離子顯然會被帶電的單十六烷基琥珀酸膜靜電排斥，這一點大致可由 Donnan 關係式預測。有一個更漂亮的方法在 4 - 13 節討論帶電單層時再談。

不過由 Donnan 效應的例子，在 $\pi = 10$ 時，薄膜的分子佔有 55 \AA ，則名義上的表面濃度為 3.0 M 。Donnan 的條件的來源是令巨相中的氫氧化鈉活性，或 $(\text{Na}^+)(\text{OH}^-)$ ，與表面相中的氫氧化鈉活性相等而得

$$(\text{Na}^+)_s (\text{OH}^-)_s = (\text{Na}^+)_b (\text{OH}^-)_b, \quad (4-76)$$

或

$$C^2 = (3.0 + x)(x) \quad (4-77)$$

其中 C 為巨相的氫氧化鈉濃度， x 為表面濃度（假設表面相維持電中性，單十六烷基琥珀酸離子有 3.0 M 的 Na^+ ）。所以如果 $C = 0.1$ ，則 $x = 0.0033$ ，而如果 $C = 1.0$ ，則 $x = 0.3$ ， C 增加 10 倍造成 x 增加 100 倍，反應速率也增加 100 倍。這也正是實際觀察到的效應。

最近有一個兩階段水解的例子是 4 - 78 式所示的反應（同時請注意

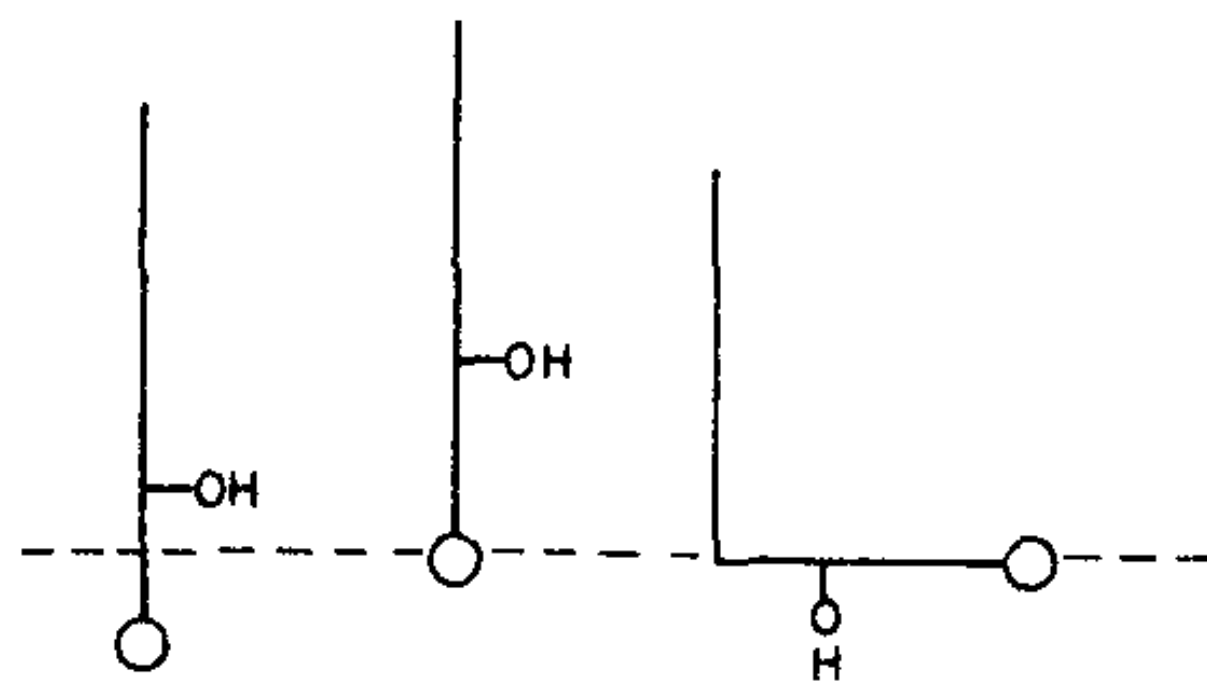
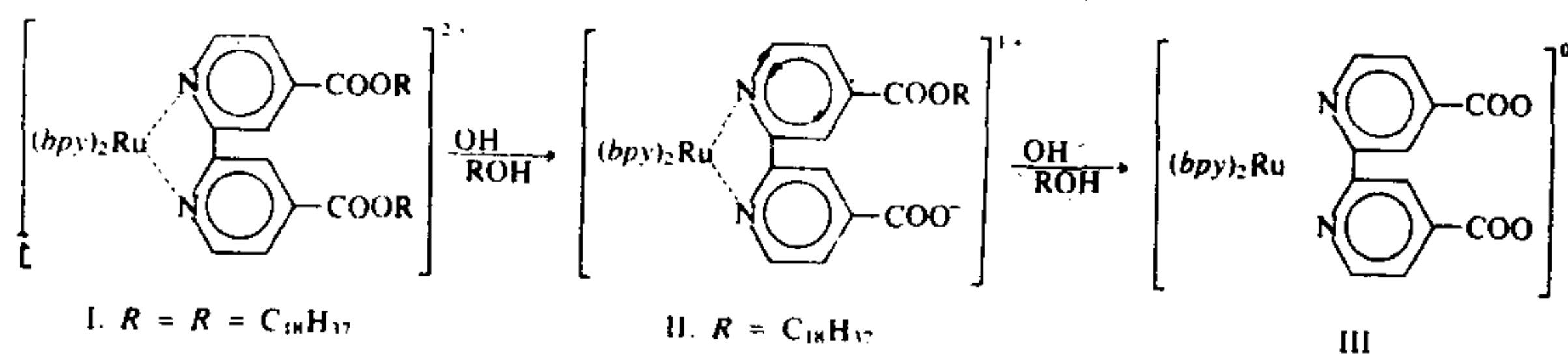


圖 4-33 r -烴基硬脂酸的可能位向。

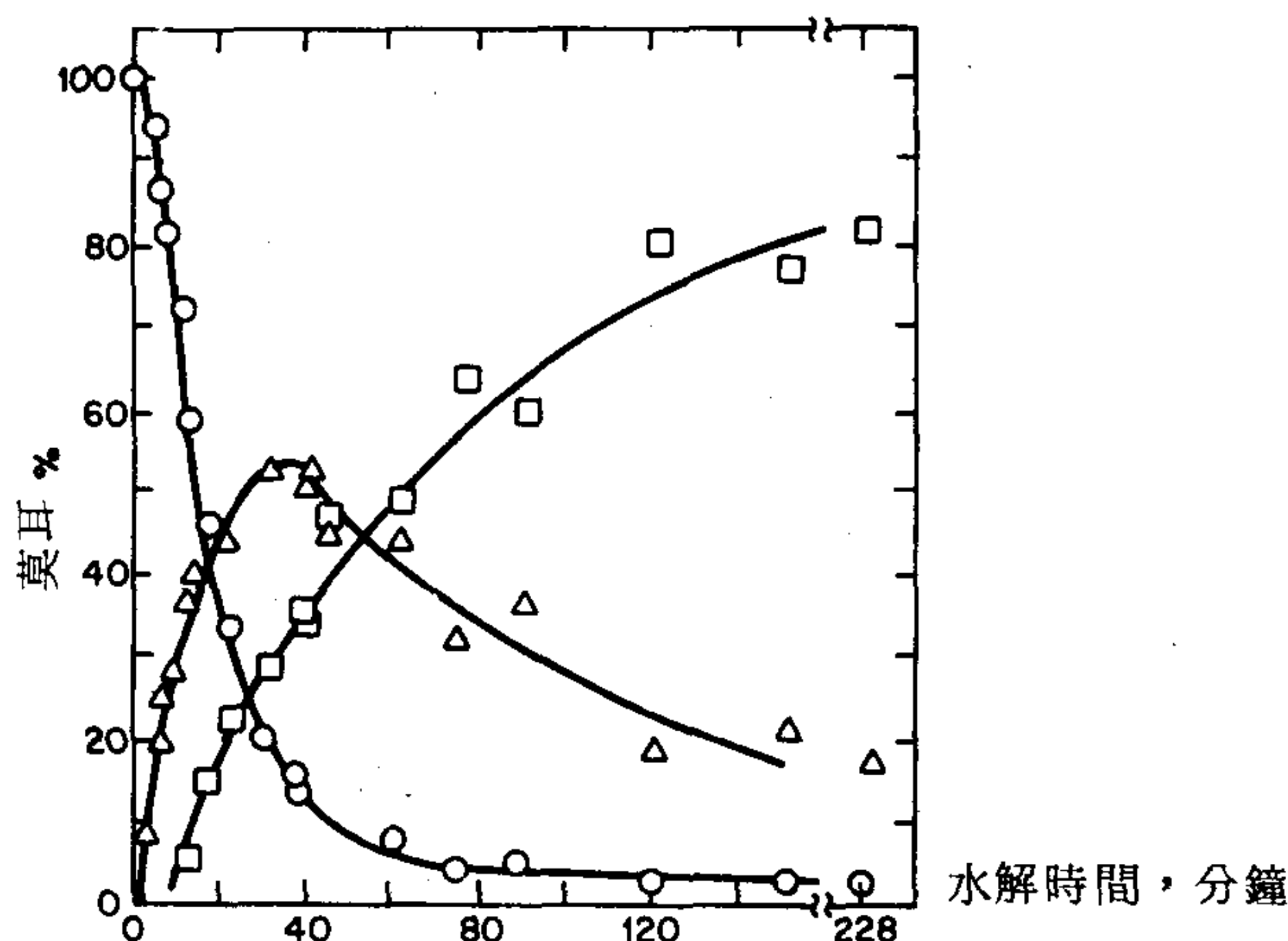
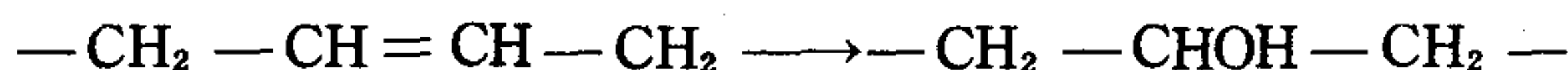


圖 4-34 在 22°C，膜壓 10 達因/厘米，0.1 M NaHCO₃/N.C1 底質上水解時，反應物 I，O，與產物 II，Δ，及 III，□ (4-78 式) 的相對濃度。

4-6F 節)。其動力學說明於圖 4-34，大致上是兩個第一級反應的動力學，只是因中間物 II 為離子態而變得較複雜 (184)。

C. 其他化學反應

另一種曾被研究過的反應就是雙鍵的氧化。在三油酸甘油酯 (triolein) 的例子，Mittelman 與 Palmer (109) 發現在稀薄過錳酸根底質上，固定膜壓下的面積起先增加，然後減少。增加是因為以下的反應：



結果使分子的中間部分更加固著在表面區。後來表面積的減少似乎是因為分子斷成兩個比較可溶的物質。初反應符合 4-69 式，擬一級反應速率常數與過錳酸根濃度成比例。膜壓增加，速率常數也減小，由計算雙鍵處於表面上的概率之變化而可作半定量的解釋。(一般步驟見 4-6B 節)。

至於產物仍留在膜內 (如以上例子) 的反應，因為反應物與產物面積的不可加成而變得複雜，也就是形成非理想的混合膜。Gilby 與

Alexander(188) 於進一步研究不飽和酸在過錳酸根底質上的氧化時，發現不飽和酸與二羥基酸（氧化的中間產物）的混合膜的確很不理想。不過若考慮兩酸各自在混合膜中偏離理想性的情形，他們即能解釋油酸與二十二烯—13—酸的數據。

其他例子還包括聚合反應，例如十八醛的聚合(184)，光化學反應，以及各種生物和螢光的淬熄（quenching）(183,191)。最近有一項很有趣的研究就是 Whitten(190) 觀察到軟脂酸甘油三脂和順—硫代靛藍染料混合膜的面積因紫外光照射異構化而成反式時，有顯著減少。不飽和脂肪酸或其酯在矽膠上的次單層（submonolayer）會以比均勻溶液中為慢的速率進行自我氧化(192)。

11. 生物與聚合體物質薄膜

A. 一般性質與結構

蛋白質與其他聚合體薄膜在實驗上與理論上都是個複雜的課題。天然和合成的聚胜都有一個實驗上的問題，那就是雖然它們通常可溶於所用的水溶液，但是平衡表面膜的形成却是很緩慢，實際上需要用到散佈單層的技術。讓蛋白質溶液沿著一根與表面接觸的棒子緩緩流下(193)，或者由針筒一滴一滴緩緩加到表面上(194-196)。有些蛋白質似乎難免與巨相底質混合而消失，但是其餘的則形成一層薄膜，可以進行傳統的 $\pi - \sigma$ 測量。只要不把薄膜壓到超過20達因／厘米，這些薄膜的等溫線都相當可逆；壓縮過度則可能形成不可溶的凝乳塊（例子見參考文獻197），無法再散開。

麥膠蛋白質（gliadin）與雞蛋蛋白質的一些數據顯示於圖4-35；各種合成胺基酸聚合物的數據則示於圖4-36。膜壓很低時，其行為接近於兩度空間氣體定律的情形；Bull(198)發現3-127式很能表達他的數據。在理想氣體的極限情形，蛋白質分子量可由下式計算

$$M = \frac{wRT}{\pi A} \quad (4-79)$$

其中 w 為散佈的蛋白質質量。例如Gaustalla(199)估算雞蛋蛋白質的分子量為40,000,與超離心分離所獲得的值相符。從大約 $1 \text{ 米}^2/\text{毫克}$ 或每胺基酸殘基 17 \AA^2 開始, π 即迅速上升;在每殘基為5到 10 \AA^2 附近崩解;但是壓縮度(見3-128式)可能實際上隨膜壓增加而上升(195, 200)。表面電位通常不太隨膜壓改變(見圖4-36),這表示 π 減少時,薄膜偶極矩的垂直分量上升(圖4-35a與4-36a)。視聚脞的種類不同,等溫線也許出現接近平坦的區域,這表示發生某種相的轉換,如圖4-36的情形。

由於薄膜的構造不能很確定,理論的處理更加困難。有一段時間人們認為散佈的蛋白質薄膜大都是展開成延伸的線性聚合體或 β 組態(203)。其極性基與底質的水形成氫鍵,側鏈視其性質向上或向下延伸(見圖4-37)。然後視散佈的條件,原先的 α -螺旋構造有一部分仍存在,如圖4-38所示。最後這種構造的存在可由崩解的一些紅外吸收光譜特徵顯示(204)。也許有人可以辯稱螺旋組態可以是在崩解過程中,重新形成,針對這個疑問的另一項重要證據就是薄膜與底質的氬交換速率太低,因此與展開的薄膜構造不符(205)。這些觀察,再加上崩解膜中(用電子繞射)所發現的結晶性(205)導致圖4-39所示的頗不相同的說法。這時薄膜被看成由完整的 α -螺旋構成而壓縮時形成第二(以及更多)層。另見參考文獻206。

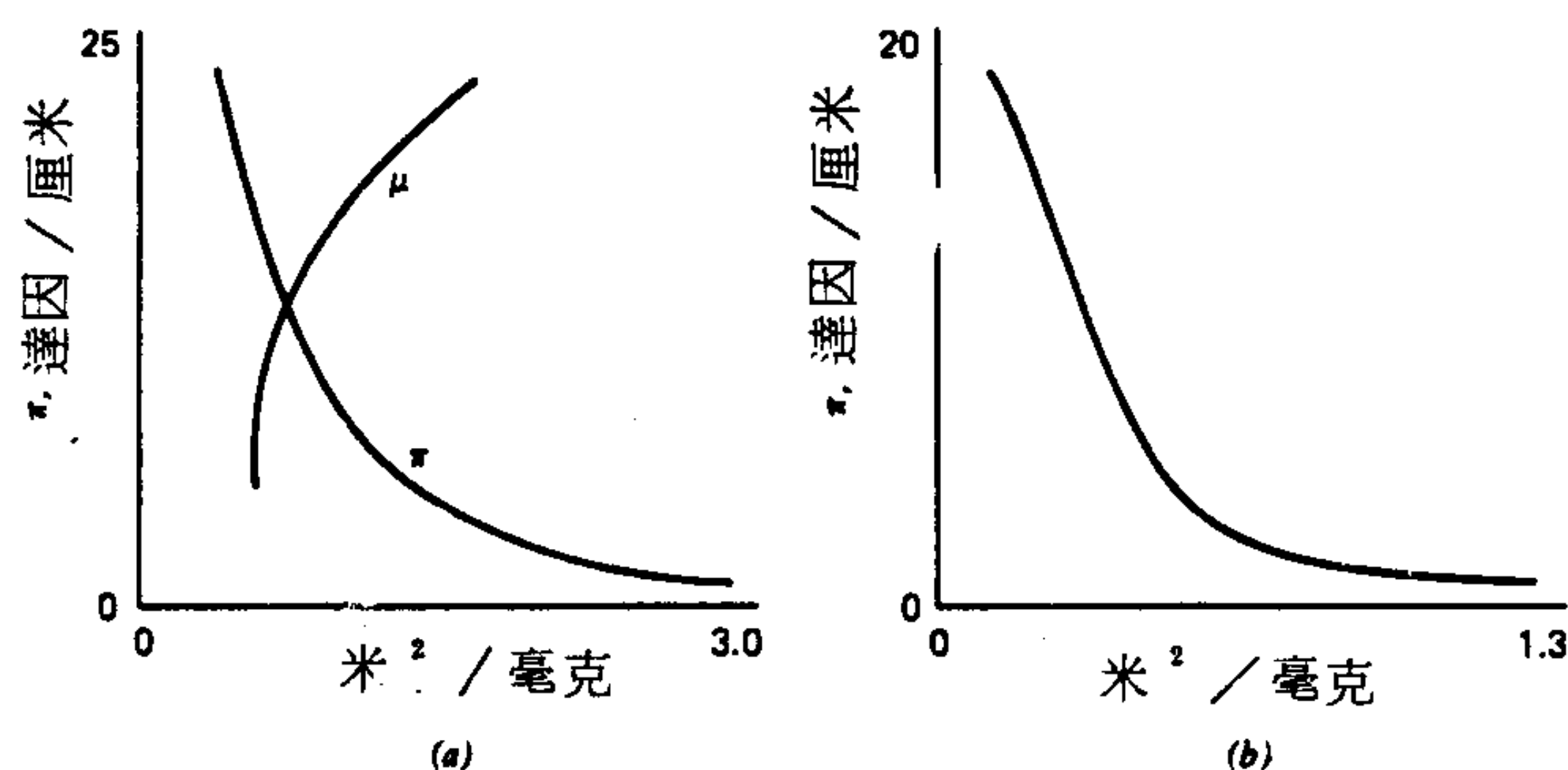


圖 4-35 蛋白質單層;(a)麥膠蛋白質, pH5.9;(b)雞蛋白質散佈在35%硫酸銨溶液表面上。(取自文獻201)

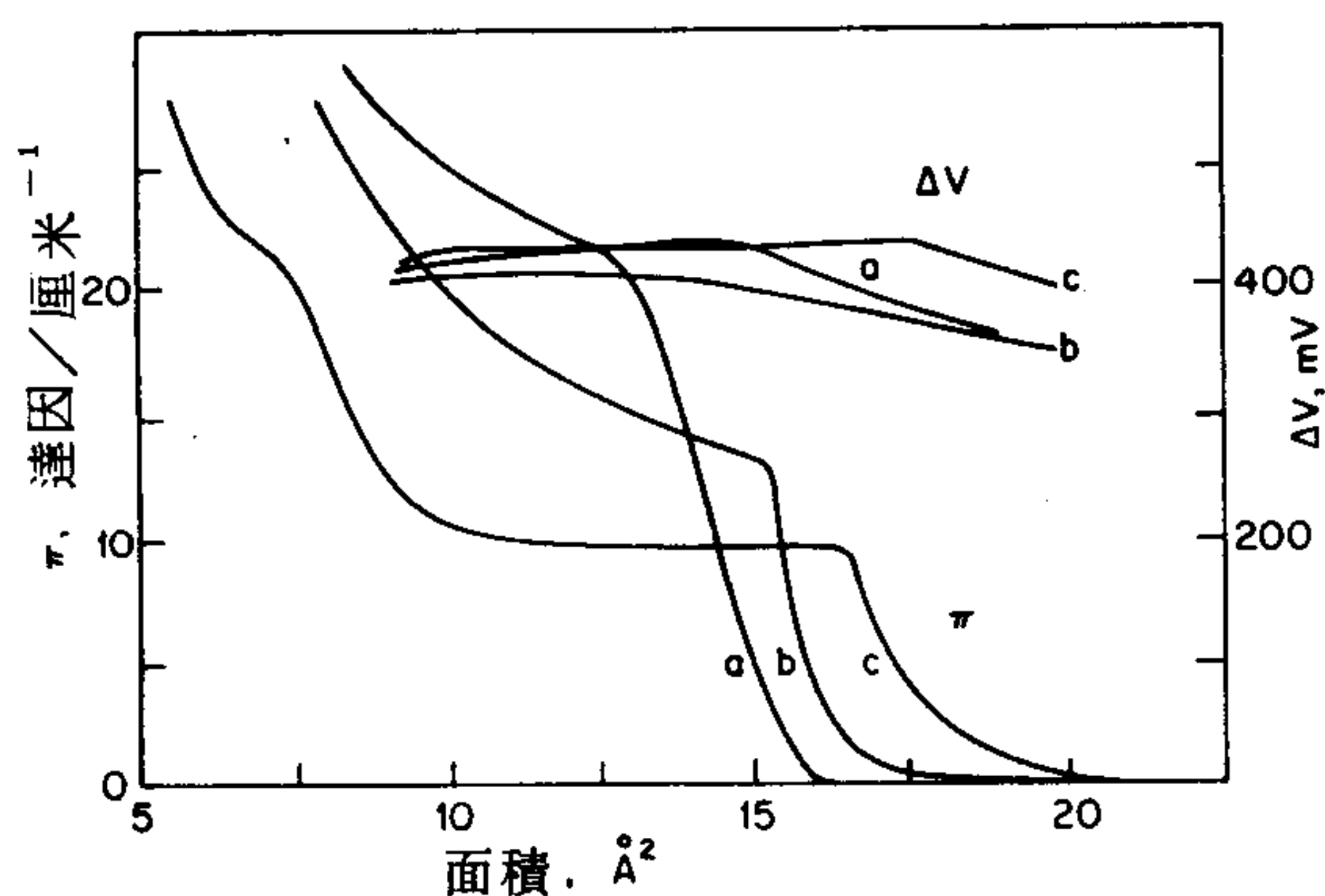


圖 4-36 表面壓 π 與表面電位面積作圖：(a) 聚 (L-白胺酸)，(b) 聚 (L-甲硫胺酸) 與 (c) 聚 (L-正胺酸) 在蒸餾水表面上。(取自文獻 202)

這些結構上的問題仍未獲得解決。有一點必須記得的是蛋白質薄膜不會與溶解的蛋白質達成平衡 (注意問題 24)，所以一定有某種 (大概是結構上的) 障壁阻止薄膜分子受壓縮時溶解。

表面壓非常低的薄膜，也可能以展開的形式存在，Singer(205) 曾將 Flory-Huggins 對聚合體溶液的處理方法引伸到這種情形。假設一條鏈有 n 個鏈節 (若為蛋白質，則指胺基酸)，每個鏈節有一個彈性度 z ，如果是堅固的鏈， z 即為 2，有彈性的鏈， z 可以高到 4。一個斷面緊密堆集的面積為 b ，每斷面的平均值為 σ 。一個長的彈性鏈既不會完全展開也不會完全摺起，而是有某種居間的最可能散佈態，受到壓縮時，它變得很緊，但是組態熵却有降低。所以 n 與 z 都會影響膜壓。

Singer 提出的方程式 (簡化的形式) 為

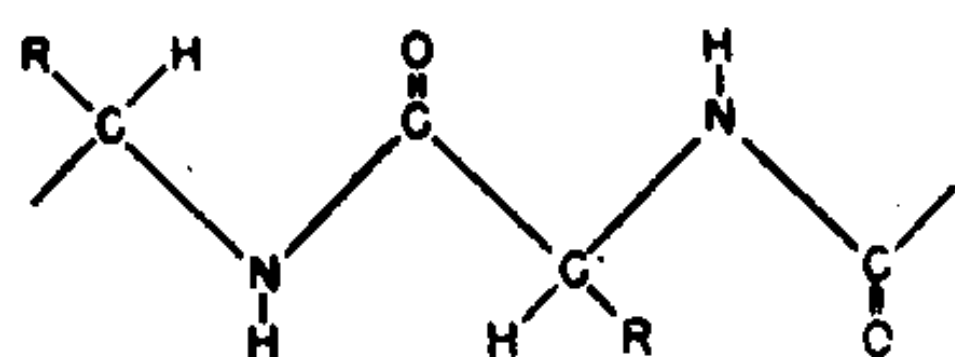


圖 4-37

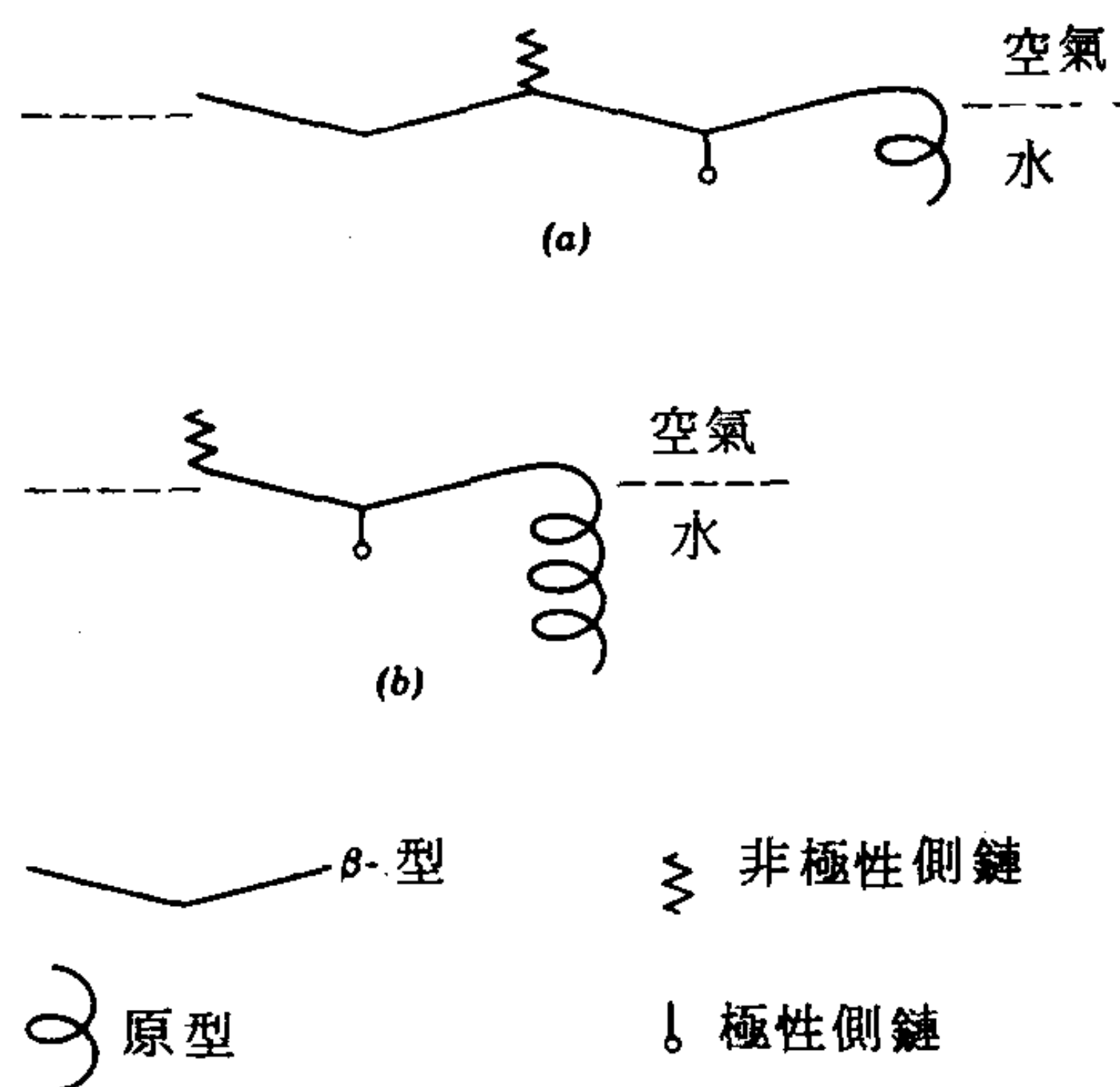


圖4-38 界面上蛋白質分子示意圖(a)完全展開的；(b)不完全展開的。(取自文獻196)

$$\pi = -\frac{kT}{b} \left[\ln \left(1 - \frac{b}{\sigma} \right) - \left(\frac{n-1}{n} \right) \left(\frac{z}{2} \right) \ln \left(1 - \frac{2b}{z\sigma} \right) \right] \quad (4-80)$$

蛋清蛋白的數據示於圖4-40，實線部分是 $z = 2.015$ 的4-80式。在低 π 值而且 $z = 2$ 時，方程式即簡化成理想氣體定律4-37式 ($f_1' = 1$)。

Frisch 與 Simha(208) 曾考慮過一個更一般化的處理，將部分聚合鏈浸入溶液相的可能性也考慮進去；沒有這個效應時，他們的式子就簡化成 Singer 的式子。這些理論中使用的方法基本上是隨機的 (stochastic)，就是一步一步數算可能的組態種類數目。要如此做時，假設吸附（以及鄰近的溶液）位置是在一個簡單幾何陣列或格子內，這樣便於簡化整個情形。圖4-41是假設表面具有四方形晶格位置，而

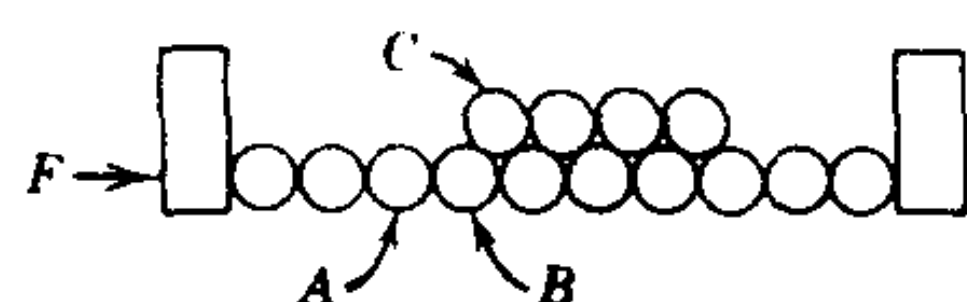


圖4-39 成螺旋陣列的聚脞單層，受壓縮時形成雙層。(取自文獻205)

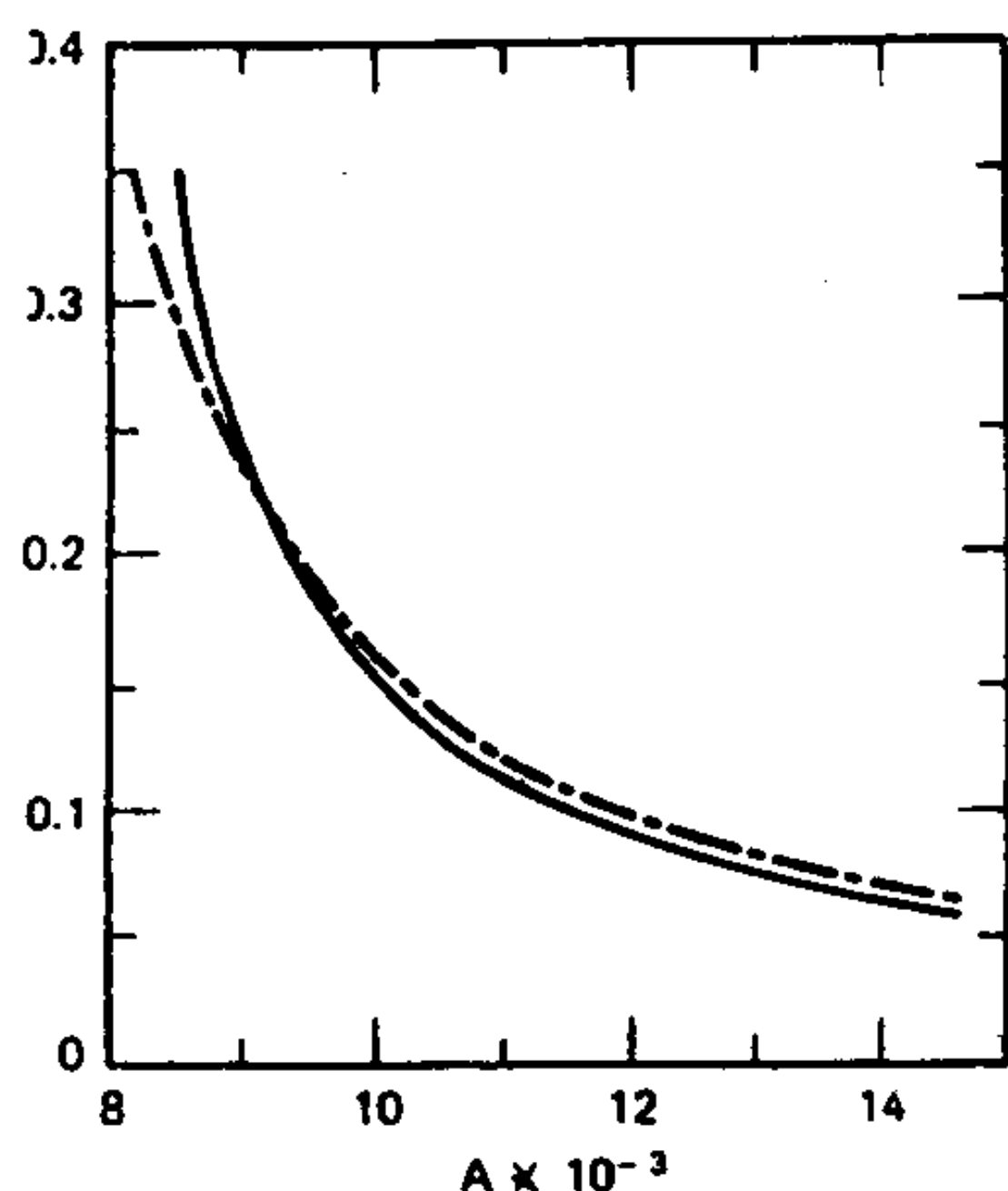


圖 4-40 Singer 方程式的試驗；雞蛋蛋白質散佈在 35 % 硫酸銨溶液上（低壓區域）。實線代表實驗曲線。（取自參考文獻 206）

從底下往上看的情形。它說明有些鏈環浸入巨相溶液的組態種類。這個圖形要溯源於 Silkerbery(209)，他考慮不同結構限制對吸附平衡的影響。

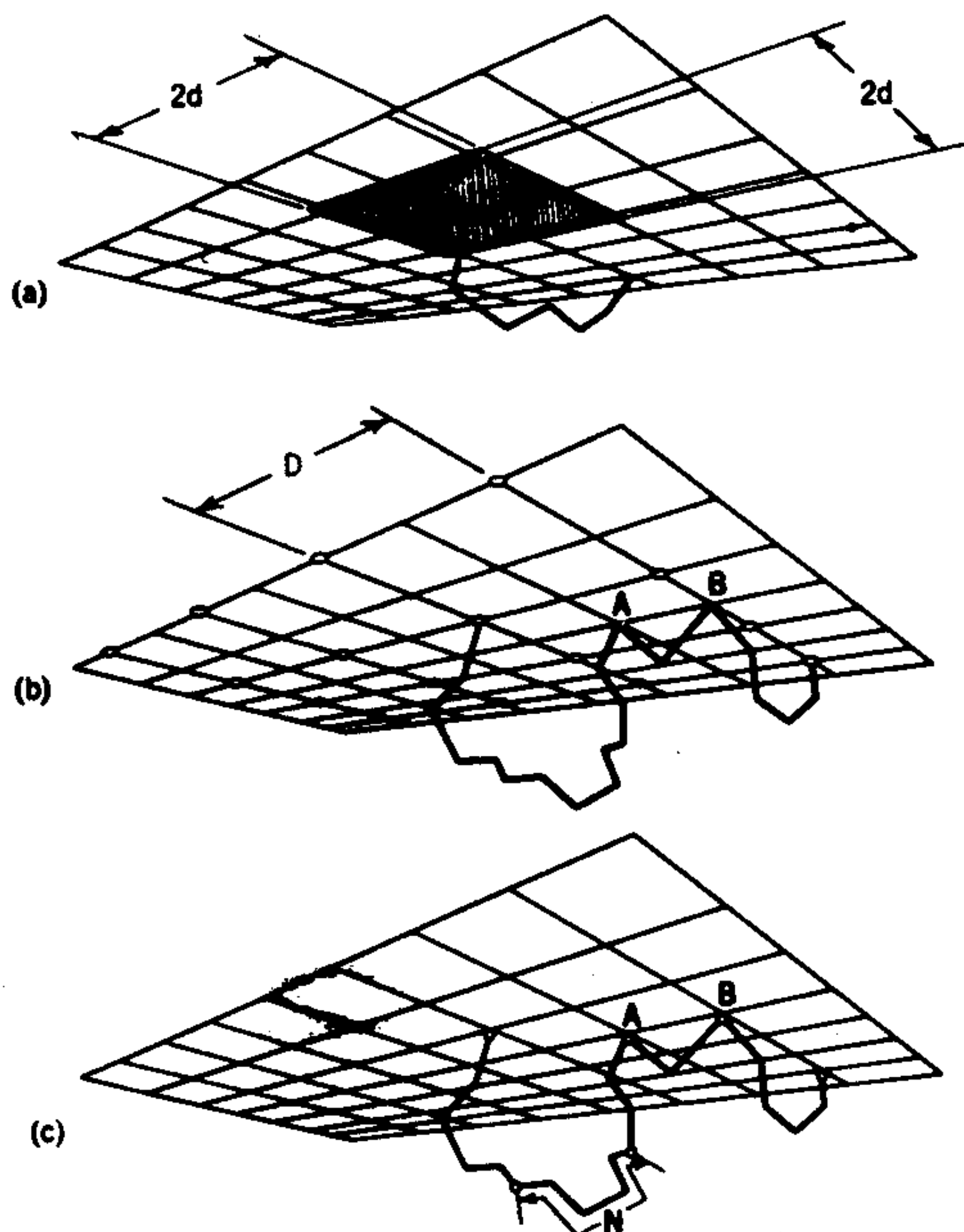


圖 4-41 在立方晶格內的吸附鏈環。圖形代表從底下看表面位置的情形。

響。例如不是所有的表面位置或者不是所有的聚合體各截都有吸附時的情形。

B. 蛋白質薄膜之反應

混合膜內的許多作用都曾有人報導過。例如 Dervichian(210)曾討論過生物物質混合物中的許多化學計量 (stoichiometric) 作用的例子 (不過請參考 3 - 8 節這種解釋的可能難處)。有一系列有趣的研究顯示 Wasserman 抗體比人體球蛋白更容易穿透進入心脂 (cardio-lipin) 和胆固醇 1:1 的混合單層 (211)。葉綠粒 (chloroplast) 成分之一的維他命 K_1 在混合膜並不與葉綠素 a 強烈作用,但是却是有效的螢光消止劑 (212)。類固醇——蛋黃素單層的分子排列曾被 Muller-Landan 與 Cadenhead(213) 研究過, Ter-Minassian Saraga 與合作者則曾研究過有關 Folch- Lees 衍蛋白 (apoprotein) 單層 (214), 以及髓素—磷脂混合膜 (214a) 的靜電作用。

許多人對酵素單層是否仍保有觸媒活性的問題很有興趣,對這一點的證據互有砥觸。Kaplan(215)發現將接觸酵素散佈成單層然後壓縮成纖維狀時,仍能催化過氧化氫的分解,而 Cheesman 與 Schuller(216)懷疑他們用的是否是完全展開的薄膜,並發現將濾紙拉過底質從而附著其上的胃液酵素並沒有活性。Hayashi(217)曾報導胃液酵素在與蛋白的混合膜中能催化後者的分解。回收的胰酵素膜仍具有酵素活性,其程度與其他方法估計的展開膜構造比例相符 (195)。

一個化學反應的例子就是脂質單層的酵素水解與表面壓的關係 (218)。還有些是光化學與輻射分解的研究。Kaplan 與合作者 (215,219) 評論說蛋黃蛋白質單層在紫外輻射之下膨脹可能是因為散佈時就斷裂的弱鏈 (大部分為氫鍵) 以外的鍵也遭到破壞。

C. 油—水界面的薄膜

一般對蛋白質、類固醇、脂質等等薄膜的興趣都有其生物上的背景。雖然空氣——水界面方面的研究也很有益,但是天然系統則更接近水——油界面。即使這種界面在實驗上比較困難,仍有許多研究工作被提

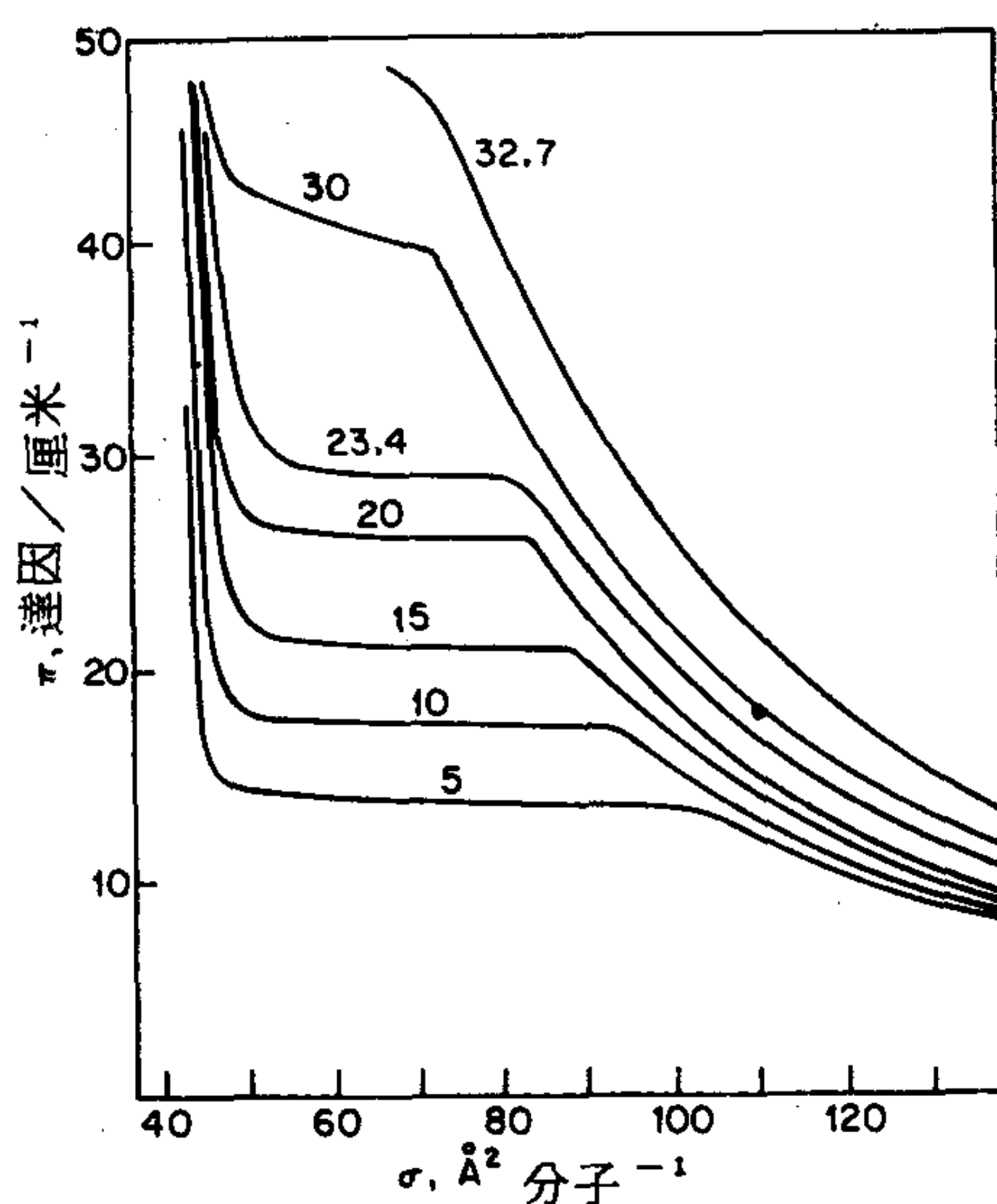


圖 4-42 1, 2 - 二硬脂酸蛋黃素在正 - 庚烷 / N_2Cl 水溶液界面的 $\pi - \sigma$ 等溫線。其中數字為攝氏溫度度數。(取自文獻 227)

出報導。

在水——油界面的蛋白質單層比在空氣——水界面的要為膨脹些 (220)。Davies(221)研究過在水——石油醚界面的血紅蛋白、血清蛋白、麥膠蛋白質與合成聚胜聚合體，以便決定生物學上很重要的 $\epsilon-NH_2$ 基之行爲，結論是受壓縮時，它們被迫進入油相。

這種膜的 $\pi - \sigma$ 數據仍然符合 4 - 80 式，但是 z 值較大，表示分子鏈有很大彈性。也許這是因為油相的存在減低了蛋白質分子中斥水側鏈之間的凝聚力。

Pethica 與合作者曾研究過磷脂單層，如圖 4 - 42 所示，其中有一個擬第一級的相轉換。這一點很令人驚訝，因為我們會以為在水——油界面的鏈——鏈作用比在水——空氣界面時弱得多。

這種行爲可使用界面的格子模型來敘述，與得到 4 - 80 式所用的方法相同 (222)。一項特別的假設就是位向上的規則——不規則性。位向

狀態 1 與 2 在相鄰的一對為 1-1 和 2-2 時，作用能為 $-(\epsilon + \epsilon')$ ，但是相鄰的是 1-2 對時，作用能為 $-(\epsilon - \epsilon')$ 。結果得到的方程式為

$$\frac{\pi A_0}{kT} = \frac{1}{2} z \ln \left[\frac{u + \beta (1 + s^{z-1})}{u} \right] + \left(\frac{1}{2} z - 1 \right) \ln (1 - \theta) \quad (4-81)$$

其中 A_0 為晶格位置的面積， z 為最鄰近的鏈數， s 為一位向參數，當 $s = 1$ ，此系統為不規則的，如果 $s > 1$ ，則有長距離的規則性。參數 u 定義為

$$u = \frac{s^{z-1} - s - (s^z - 1) \alpha}{\beta (s - 1)} \quad (4-82)$$

其中 α 與 β 分別為波茲曼因數 $\exp(-2\epsilon'/kT)$ 與 $\exp[-\frac{1}{2}(\epsilon + \epsilon')/kT]$ ； θ 為被佔有位置的分率。根據這一模型，圖 4-42 的轉換中，面積高的一邊相當於不規則的流體相而面積低的一邊則相當於有長距離位向規則性的狀態。4-81 式的應用比較複雜，因為 s 不是該系統的常數，它隨薄膜密度而變。

很有趣的一點是，在水中有可能形成非常薄的膜，也就是可以有水——薄膜——水的系統。譬如脂質可以伸張在水下的網架上，當它變薄時，會經過一連串的干涉顏色，最後可能變成厚約 60 到 90 Å 的黑膜 (224)。這種情形令人想起空氣中的肥皂膜 (見 14-9 節)；它也可能代表生物薄膜的重要模型。Good 曾討論過一個理論模型 (225)。

表面對於引起血液的凝固方面可能很有影響，目前有很多研究是在尋找抗血凝的合成材料以應用於血管的外科修補 (見文獻 226)。可能表面必須強烈吸附上層保護性的蛋白質 (227)。水的構造在細胞與細胞壁的作用中，可能也扮演重要的角色 (228)。

D. 聚合體薄膜

前面曾經指出，高分子量的聚合體薄膜的物理性質常與蛋白質的類似。它們的 $\pi - \sigma$ 圖形的一般外觀也類似，4-11A 節討論到的理論分

析可以應用到聚合體，也可以應用到蛋白質薄膜。在中等壓力下，圖形接近線性或 L_2 型（4-4節），由此區域外延到零壓力得到的面積值，對於鑑定薄膜很有用處。這個面積（通常報導成每截的面積，並附註崩解壓力），再加上適合4-80式或相關形式的 b 值，也許再加上壓縮度就構成綜合聚合體薄膜行為的有用資料。Crisp(229)和Eirich及合作者(230)有一篇對早期文獻的評論。

許多聚合體形成的薄膜似乎都具有平躺的分子組態。因此各種聚酯(23)的外延面積約為 $2.5 \text{ 米}^2/\text{毫克}$ ，相當於每截面積 60 到 70\AA ，或是厚 3\AA 到 5\AA 的單層。聚(乙烯乙酯)單層也有類似的情形，不過相形之下，聚(乙烯苯甲酯)的行為却不大相同(232)。聚(乙烯苯甲酯)形成非常緊密的單層，每單體單位的外延面積為 9\AA^2 ，相當於 20\AA 的膜厚；它的壓縮度倒有點像硬脂酸的 $0.006\text{厘米}/\text{達因}$ ，而不是一般聚合體薄膜的 0.02 至 $0.1\text{厘米}/\text{達因}$ 。顯然在這個例子中，苯環是呈緊密的排列。Ries與合作者(233)也曾研究立體上規則的聚(2-甲基丙烯酸甲酯)，發現整聯型(isotactic)與間列型(syndiotactic)的 $\pi-\sigma$ 圖大不相同⁺。

Gaines(234)曾報導含有二甲基矽氧物的塊狀共聚合物之研究。有趣的是，如果有機塊本身不散佈開的話，此種塊狀共聚合物的面積只與矽氧化物量成比例，表示有機塊不佔有任何面積。如果有機塊本身也可以散佈開來，則它也對此塊狀共聚物的表面積有貢獻，只不過是加成性的貢獻。

12. 液體—液體界面以及非水液體表面之薄膜

近年來漸受注意的一個領域就是在液體——液體界面的薄膜，通常其中一種液體為水。前面一節討論蛋白質與聚合體薄膜時，已經敘述過一

⁺ 如果將 $(\text{CH}_2\text{CHR})_n$ 型的聚合物想像成伸長的形式，碳骨架形成平面鉅齒鏈，H與R原子就會在平面的一側或另一側。整聯聚合物是所有R都在平面的同一邊，間列聚合物是R基輪流在平面的兩邊，無定向(atactic)聚合物則是指混亂排列。

些這方面的工作。Huchinson(235) 曾報導過許多在水—苯，水—環己烷和水— $C_{14}H_{30}$ 界面之直鏈酸與醇的薄膜測量。醇（己醇、辛醇、癸醇和十二醇）比酸（丁酸、己酸、辛酸和十二酸）更為凝聚，造成 20\AA^2 的緊密排列面積。通常在一定膜壓下，醇與酸的面積比在水——空氣界面的為大，這一點並不令人感覺意外，因為非極性的溶劑應該會減低烴鏈之間的內聚力。不過轉換到凝相的壓力也較低，也許是因為在高壓縮時，極性基之間的橫向黏著力超過了尾端之間減低的內聚力。也有些工作是在研究油——水界面中的帶電單層，這在下一節有扼要討論。

至於實驗技術，已被應用的有幾種方法。第一，薄膜天平可經改良而用來直接測量膜壓(236,237)；不過障壁處的漏失是一個問題。由於形成薄膜的物質常常可溶於油相，在不同濃度作界面張力的測量也許就足夠了。Huchinson(238) 應用附著氣泡法，其他人則用圓環法或威氏薄片法(239)（見2-8節）。Brooks與Pethica(240)設計出一種薄膜天平式的容槽，可以掃除油——水界面並且直接壓縮界面的薄膜，但是他們用斥水性的威氏薄片以測量 γ ，從而得到 π 值。這種方法據稱比使用固定界面面積的方法好，後者增加膜壓的方法是連續加入薄膜生成物質，而在已有高表面壓的界面上，膜質不一定都能完全散佈開來。有人用振盪電極測量出界面電位來(241)；至於極性的油，可以用高阻抗的電壓計直接測量(242)。對於薄膜黏度則可以使用扭力擺測量(243)。

現在已有相當多關於水銀——水界面薄膜的報導，Smith(82)曾作過綜合的評論，包括實驗的技巧與結果。

Ellison與Zisman(237) 曾經報導有關聚—甲基矽氧聚合體和玉蜀黍朮(zein)蛋白質在白礦物油，正一十六烷和磷酸甲苯這類底質上的單層研究。Jarvis與Zisman(244)曾報導過許多氟化有機化合物在各種有機液體——空氣界面的定性散佈研究和一些吉氏單層系統的 $\pi-\sigma$ 數據。

13. 帶電薄膜

A. 帶電薄膜之狀態方程式

一個有重要發展的領域就是帶電薄膜的行爲與理論，如在鹼性底質上的脂肪酸或四級胺鹽薄膜即是。4-10B 節曾經指出有一種方法就是將表面區看成一個薄的巨相區，並應用 Donnan 關係式以決定其離子組成。圖 4-43 畫的是一個電力線圖 (Davies, 245)；在離子基的 CD 平面上，它是個週期性的力場，而再稍微進到溶液中，其效應就像是均勻帶電的表面。如果假設從溶液來的離子能穿透進到 CD 區域本身，甚而存在 CD 與 AB 之間，則 Donnan 處理法最爲合理。

我們仍記得 Donnan 效應是將帶相同電荷的底質離子由帶電表面區排斥開 (4-76 式)，這種斥力，以及帶相反電荷離子的濃度，可以用 Donnan 電位 Ψ_D 表示。例如對帶正電荷的表面活性劑離子 S^+ ，我們可寫出

$$\frac{c_s^+}{c^+} = e^{-e\psi_D/kT} \quad (4-83)$$

以及

$$\frac{c_s^-}{c^-} = e^{+e\psi_D/kT} \quad (4-84)$$

其中 c^+ 與 c^- 爲非表面活性劑離子的濃度，附字 s 表示這個濃度是對厚度爲 τ 的界面區而言。忽略活性係數，兩方程式相乘即得到所需的條件， $(c^+)(c^-) = (c_s^+)(c_s^-)$ 或是在不溶的表面活性劑離子情形，因爲 $c^+ = c^- = c$ ，也即整個電解質濃度，此條件即變成

$$c^2 = (c_s^+)(c_s^-) \quad (4-85)$$

在界面區，爲達到電中性的要求，必須要 $c_s^- = (S^+) + c_s^+$ ，所以 4-85 式變成

$$(S^+) = \frac{c^2}{c_s^+} - c_s^+ \quad (4-86)$$

或者，使用 4-83 式

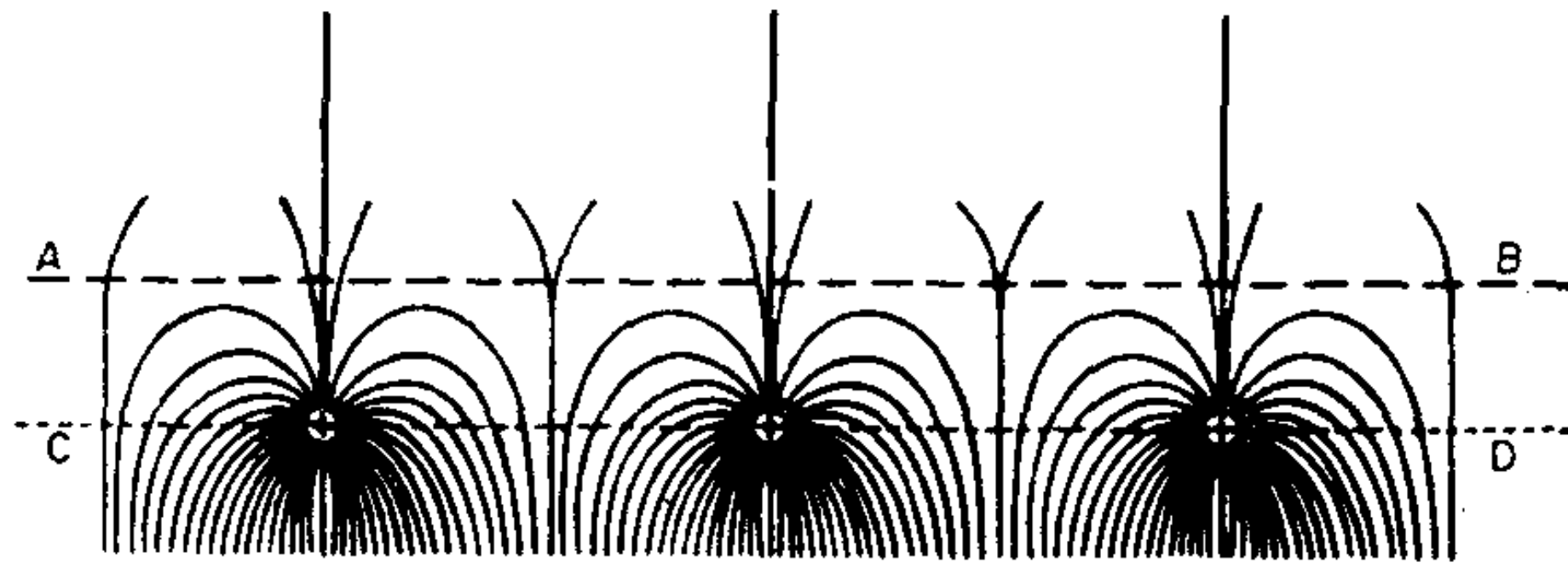


圖4-43 帶電單層之電力線 (取自文獻245) 。

$$(S^+) = (e^{\epsilon \phi_D / kT} - e^{-\epsilon \phi_D / kT}) c \quad (4-87)$$

$$= 2c \sinh \left(\frac{e \Psi_D}{DkT} \right) +$$

然後 $(S^+) = 1000 \Gamma / \tau$ ，其中 Γ 是以每平方厘米莫耳數表示的表面超量，或是 $(S^+) = 1000 \times 10^{16} / N\tau\sigma$ ，其中 σ 為每分子的 \AA^2 數。將這些代入 4-87 式即可解出 Ψ_D

$$\Psi_D = \frac{kT}{e} \sinh^{-1} \left(\frac{1000 \times 10^{16}}{2N\tau\sigma c} \right) \quad (4-88)$$

這時候如果將代表離子區分的深度 τ 假設等於 $1/\kappa$ ，即 Debye-Huckel 理論中的離子圍層 (ion atmosphere) 厚度 (見 5-2 節)，則可以作一個有趣的簡化。以目前的 1:1 電解質例子， $\kappa = (8\pi e^2 N / 1000 DkT)^{1/2} c^{1/2}$ ，代入 4-88 式並將數字代入 (20°C 水的情形)，我們就可得到以毫伏特表示的 Ψ_D ：

$$\Psi_D = 25.2 \sinh^{-1} \left(\frac{2 \times 134}{\sigma c^{1/2}} \right) \quad (4-89)$$

我們現在可以用 3-123 式的近似式計算膜壓中 Donnan 效應所佔成分：

$$\pi_o, V_1 = RTN_2 = \frac{RTn_2}{n_1^o} \quad (4-90)$$

或

⁺ 讀者應記得 $\sinh(x) = \frac{1}{2} (e^x - e^{-x})$ 以及 $\cosh x = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x})$

$$\pi_{\text{os}} = RT \left(\frac{n_2'}{\mathcal{A}} \right) \quad (4-91)$$

表面區的總莫耳數等於 $C \mathcal{A} \tau / 1000$ ，其中 C 為存在的離子物種的濃度和

$$C = (S^+) + c_s^+ + c_s^- = (S^+) + 2c \cosh \left(\frac{e\psi_D}{kT} \right) \quad (4-92)$$

實際上，我們需要的是淨濃度，

$$C_{\text{淨}} = (S^+) + 2c \left[\cosh \left(\frac{e\psi_D}{kT} \right) - 1 \right] \quad (4-93)$$

將這些結果與 4-91 式合併

$$\pi = RT\Gamma_s^+ + \left(\frac{2c\tau RT}{1000} \right) \left[\cosh \left(\frac{e\psi_D}{kT} \right) - 1 \right] \quad (4-94)$$

Donnan 效應的部分即 4-94 式的第二項，也就是

$$\pi_D = \left(\frac{2c\tau RT}{1000} \right) \left[\cosh \left(\frac{e\psi_D}{kT} \right) - 1 \right] \quad (4-95)$$

對於 20°C 的水，與 4-89 式合併即得到

$$\pi_D = 1.52 c^{1/2} \left[\cosh \sinh^{-1} \left(\frac{2 \times 134}{\sigma c^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (4-96)$$

τ 還是定為 $1/\kappa$ 。

如果 $(2 \times 134 / \sigma c^{1/2})$ 夠大 (約為 4)，4-94 式即可簡化為

$$\pi_D = \frac{kT}{\sigma} - 1.52 c^{1/2}$$

或者，包括來自 (S^+) 的貢獻，

$$\pi_{\text{離子}} = \frac{2kT}{\sigma} - 1.52 c^{1/2} \quad (4-97)$$

這個處理法是假設表面電荷漫佈在 $\tau = 1/\kappa$ 的厚度內。另一種方法是假設電荷均勻散佈在 CD 平面上，而反離子則以擴散雙層 (diffused double layer) 處理 (見 5-2 節)，其電位稱為 Gouy 電位，是

$$\Psi_G = 50.4 \sinh^{-1} \left(\frac{134}{\sigma c^{1/2}} \right) \quad (4-98)$$

這仍是對 20°C 的水而言，並且假設 1:1 的電解質，而 Ψ_G 以毫伏特表示。這樣的結果與 4-89 式所得的 Ψ_D 差不多。假設 $(134/\sigma c^{1/2})$ 為 2，(例如每分子的 $\sigma = 67 \text{ \AA}^2$ ，底質濃度為 1M)， Ψ_G 為 73 毫伏， Ψ_D 為 53 毫伏。 Ψ_D 應該比較小，因為界面電荷是漫佈在厚度 τ 的區域內而非集中在一個平面上。

再參考 5-2 節，一個電位為 Ψ_0 的表面之雙層系統，在形成時，每單位面積的自由能或 π 必須是

$$\pi_s = 6.10 c^{1/2} \left[\cosh \left(\frac{e\Psi_0}{2kT} \right) - 1 \right] \quad (4-99)$$

(仍是對 20°C 的水和 1:1 的電解質)。4-99 式與 4-98 可以合併得到

$$\pi_s = 6.10 c^{1/2} \left[\cosh \sinh^{-1} \left(\frac{134}{\sigma c^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (4-100)$$

方程式 4-100 是由 Davies 提出 (245)，其中假設 Ψ_G 與 Ψ_0 相等。

利用 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 在氯化鈉底質上的單層數據，可測驗以上的假設如下。壓力——面積的結果顯示於圖 4-44。在每分子 85 \AA^2 和 $c = 0.01$ 時， Ψ_G 可由 4-98 式求出為 177 毫伏。令此數值等於 4-99 式中的 Ψ_0 ，就得到 π_s 值為 9。由於測量的膜壓為 5.5 達因/厘米，假想的未解離薄膜 π_0 即為 -3.5 達因/厘米，也就是假設

$$\pi_{\text{薄膜}} = \pi_s + \pi_0$$

既知道 π_s 值，在不同鹽濃度的 Ψ_0 值即可算出，其結果顯示於圖 4-45。實線部分代表由 Guoy 方程式 (4-98 式) 算出的 Ψ_G ，由圖中可以看出，在有關的數據範圍內， Ψ_0 與 Ψ_G 幾乎都相等。

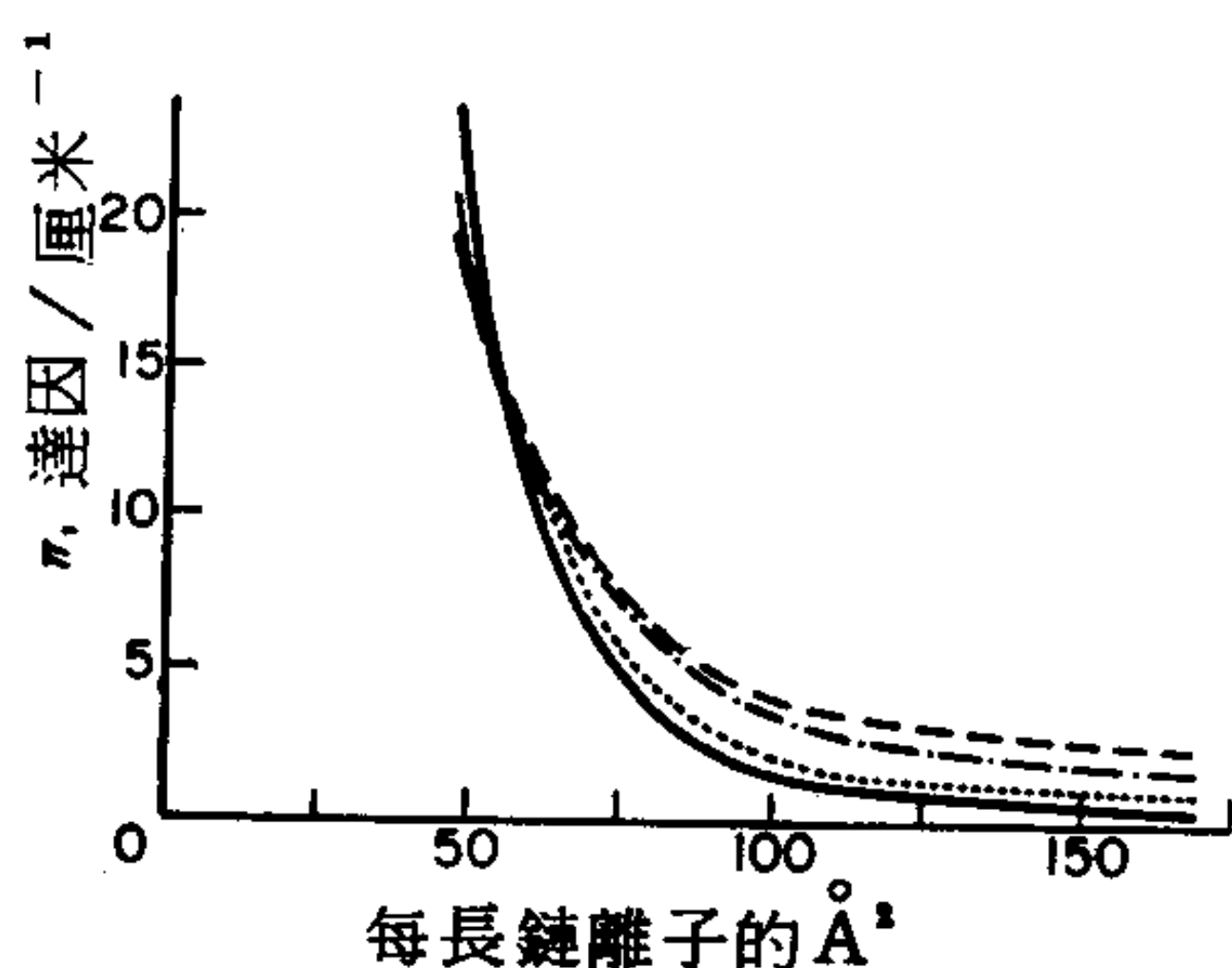


圖 4-44 21°C 時， $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)^+$ 在氯化鈉水溶液上的壓力—面積曲線。(取自文獻 245)

雖然數據能相配合，但是由前面的式子我們很難知道能作多少解釋。 π_s 項的使用是非常實驗性的，因為它是根據雙重薄膜的假設（見 4-6B 節）；烴的實際膜壓（而非一個厚膜的散佈壓）是正而非負的。如果假設 π_s 的值是略為正的，則圖 4-44 的數據可以和根據 Donnan 效應的 4-96 式相合。兩種處理法都忽略了活性係數（即離子間引力）效應和各別的離子效應。譬如 Sears 與 Schulman(246) 發現硬脂酸薄膜在 MOH 水溶液底質上的壓力—面積圖與 M 為 Li^+ ， Na^+ 或 K^+ 有很大關係。

如果 $(134 / \sigma c^{1/2})$ 夠大，4-100 式可以簡化成

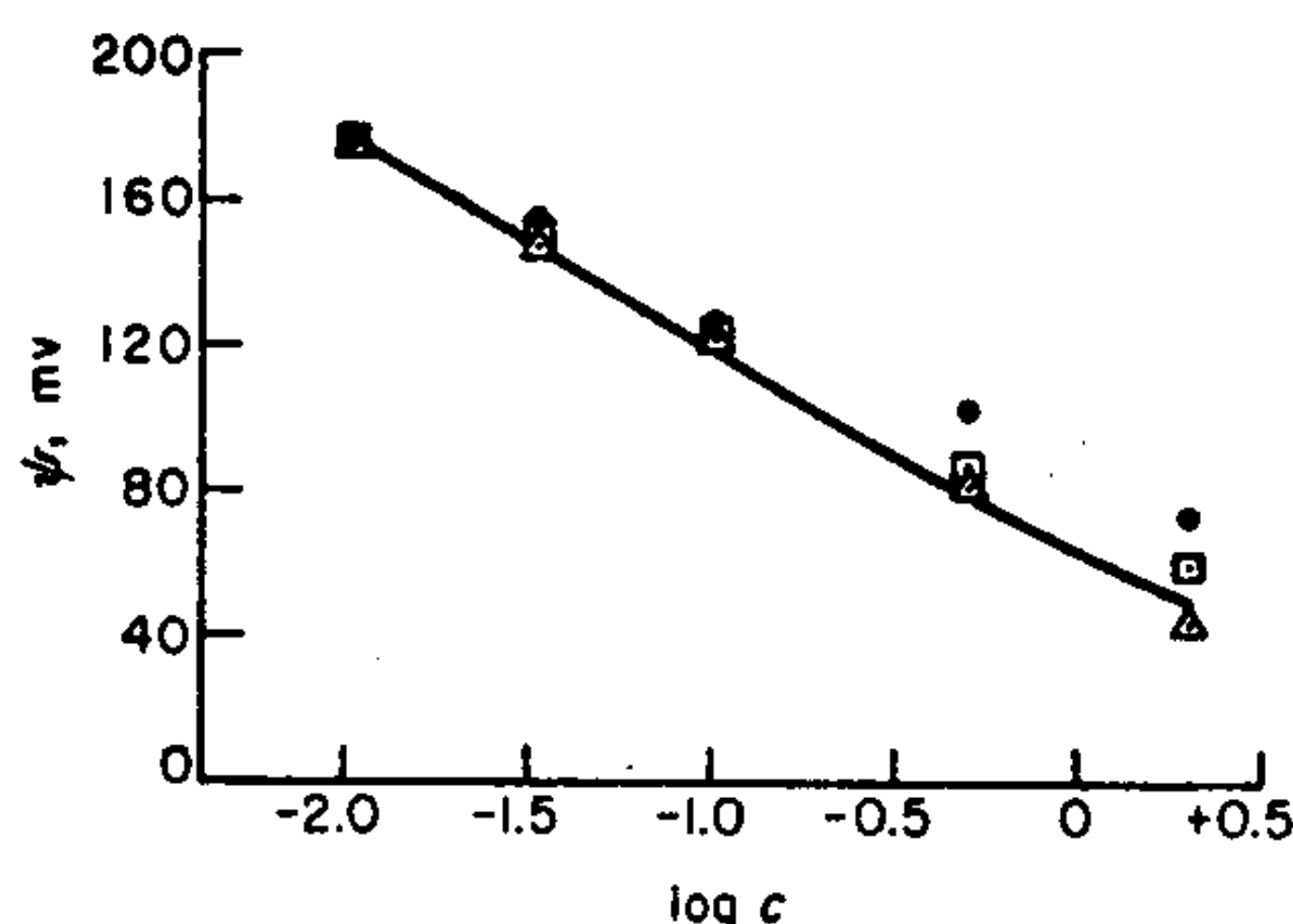


圖 4-45 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)^+$ 單層的 Ψ 對氯化鈉濃度的函數圖。實線部分為 Guoy 理論計算出的： Δ ， Ψ_{AB} 得自 ΔV ； \circ ， Ψ_s 得自 $(S\pi/St)85\text{\AA}^2$ ； \square ，得自 $\pi - \sigma$ 。(取自文獻 245)

$$\pi_s = \frac{2kT}{\sigma} - 6.1c^{1/2} \quad (4-101)$$

這與根據 Donnan 處理法的 4-97 式相似。如果薄膜的未解離部分又提供另一理想氣體項，我們得到

$$\pi_{\text{薄膜}} = \frac{3kT}{\sigma} - 6.1c^{1/2} \quad (4-102)$$

如果是散佈在油——水界面，還有一種第四級胺鹽的數據也大致符合 4-102 式 (247)。不過也有其他研究得到 $\pi\sigma = 2kT$ 為低 c 值的極端形式 (248)。

Davies (249) 後來提出一個修正的方程式：

$$\left[\pi + \frac{Kn}{\sigma^{3/2}} - 6.1c^{1/2} \left(\cosh \sinh^{-1} \frac{134}{\sigma c^{1/2}} - 1 \right) \right] (\sigma - \sigma_0) = kT \quad (4-103)$$

其中 σ_0 為實際的分子面積，如果 σ 是以 \AA^2 表示， K 值即為 400， n 是 CH_2 基的數目。 K 內的項代表鏈之間的內聚力，這是根據 Guastella (250) 的一個提議。不過 Mingins 等人 (251) 評論說 4-103 式即使在低 π 值都與實驗不符，表示該式對鏈的內聚未能作正確估計。

Gaines (252) 曾將表面相的方法應用到解離態薄膜，得到

$$\pi = \frac{RT}{A_1} \left[\ln \left(1 + \frac{v^2 \bar{A}_1}{A - A_3} \right) - \ln f_1 + \ln f_1 v_1 \right] \quad (4-104)$$

4-104 式與 4-52 式類似，成分 1 是溶劑，成分 2 是電解質，成分 3 是膜質。假設膜質解離成 v^+ 離子，反離子與電解質相同。 \bar{A}_1 與 \bar{A}_3 為莫耳面積，分界面的位置是剛好使 Γ_2 等於零。最後 $\ln f_1 v_1$ 項容許底質中電解質濃度不為零。4-104 式相當能代表溴化十二烷基三甲胺在 0.01 M 不同 1:1 電解質底相上的 $\pi - \sigma$ 行為。和前面的情形一樣，我們看到兩個外表頗不相同的模型，却同樣能代表實驗數據。離子與單層的作用之一般性問題曾經由 Ter-Minnasian-Saraga 評論過 (253)。

B. 界面電位

對於離子化的薄膜，Cassie 與 Palmer(254) 提出一個方程式：

$$\Delta V = \frac{12\pi\bar{\mu}}{\sigma} = \frac{12\pi\bar{\mu}_0}{\sigma} + \Psi_{AB} \quad (4-105)$$

(其中的 12 是將 $\bar{\mu}$ 以毫德拜(millidebyes)表示， σ 以每單位電荷的 \AA^2 表示， ΔV 以毫伏特表示所得的值。) 然後

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \sigma}\right)_c = \left(\frac{\partial \bar{\mu}_0}{\partial \sigma}\right)_c + \frac{1}{12\pi} \left\{ \frac{\partial (\sigma \Psi_{AB})}{(\partial \sigma)_c} \right\}$$

而且

$$12\pi \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial \sigma \partial \ln c} = \frac{\partial^2 (\sigma \Psi_{AB})}{\partial \sigma \partial \ln c} \quad (4-106)$$

由 4-98 式

$$12\pi \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial \sigma \partial \ln c} = -\frac{kT}{e} \quad (4-107)$$

如果鹽的濃度低於 0.1 M，Davies 的結果與 4-107 式相當符合，超過這一濃度就有相當的誤差產生(255)，而且這個誤差與溶解的電解質之陰離子性質特別有關。其解釋是在高濃度時，反離子進入表面區域，因而與帶電平面的假設相違背；這種情形之下，以 Donnan 處理法會產生較好的結果。

Davies 與 Rideal(256) 曾深入討論界面電位的問題，並畫出圖 4-46 所示的 Galvanic 電位 Φ (見 5-10 節) 在水——油界面兩邊變化的情形。如果表面吸附的是正離子， Φ 在通過相界時上升到極大值，但是後來又因為在油相中建立起來的負電雙層而下降。如果有關的電解質在油相內很難溶，此雙層的厚度即變大，而它的建立也較緩慢。這種情形也正是水——空氣界面的情形，在這種情形下，振盪電極就在雙層區域之內， ΔV 實際就是相交界處電位改變 $\Delta \Psi$ ，因此直接與吸附的薄膜性質有關。但是如果電解質在油相內有相當的溶解度，則雙層較薄，形成也較快，所以振盪電極所在的區域具有巨相油相的性質。這時在電極測到的電位改變為 $\Delta \Phi$ ，如果薄膜的溶解度不大，巨相的性質不受它

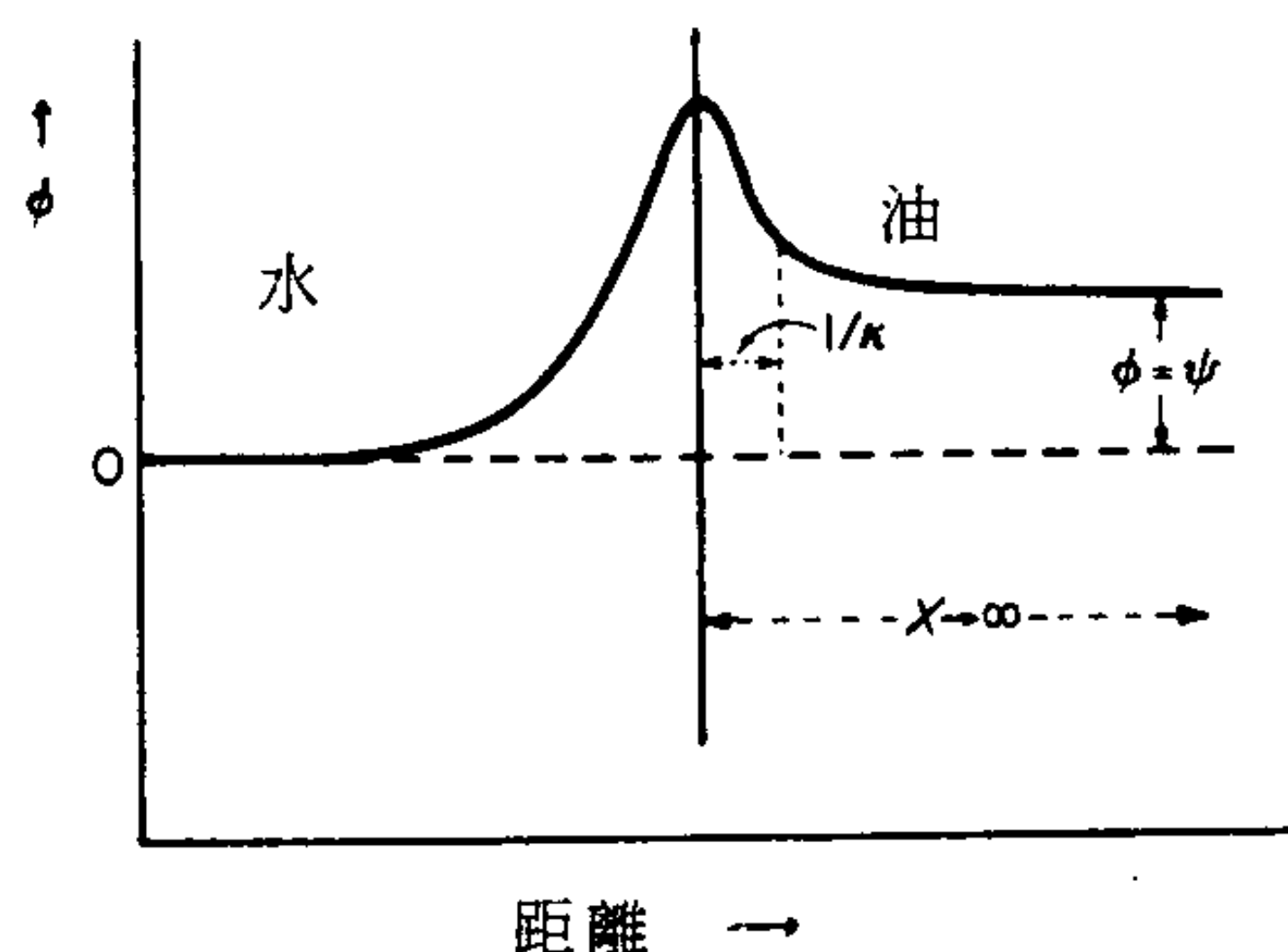


圖 4-46 在油—水界面兩邊之 Galvani 電位變化。(取自文獻 255)

影響， ΔV 就很小而且與存在的電解質性質有關而非與膜質有關，也就是說，這時候就相當於對電化學電池的測量。

14. 表面張力波 (Capillary Waves)

在 2 - 10B 節曾簡單提到，表面張力波或漣漪，也就是性質由表面所決定而非重力所決定的波動現象。最近由於人們瞭解到這種波可以對吸附在液體界面薄膜的時變性質提供一些有用的資料，所以激起了對於它的研究。這個領域還不成熟，而且由於篇幅的限制，此處只能作概括性的敘述。

這方面的數學理論，至少就目前的形式而言，相當複雜，因為基本的運動方程式要受到具有黏彈性的表面的特殊邊界條件之限制。一個流體單位通常須滿足兩種守恒方程式。第一個是質量守恒，

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (4 - 108)$$

其中 x 與 y 表示流體單位的水平與垂直座標，如圖 4 - 47 所示。 u 與 v 是它們的時間微分，也即是該流體的速度。如果考慮一個單位立方體，令 x 與 y 方向的淨流動之和為零，即可導出 4 - 108 式。第二個守恒關係式是力量的平衡或能量的守恒，可以寫成一對所謂 Navier- Stokes 方程式。分別是

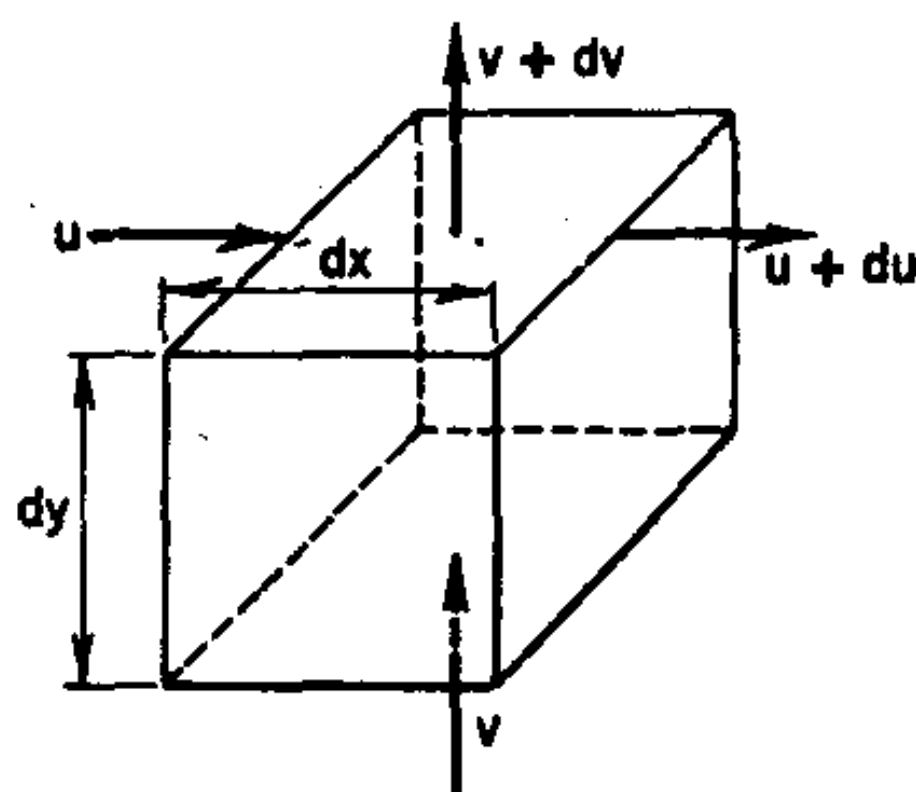
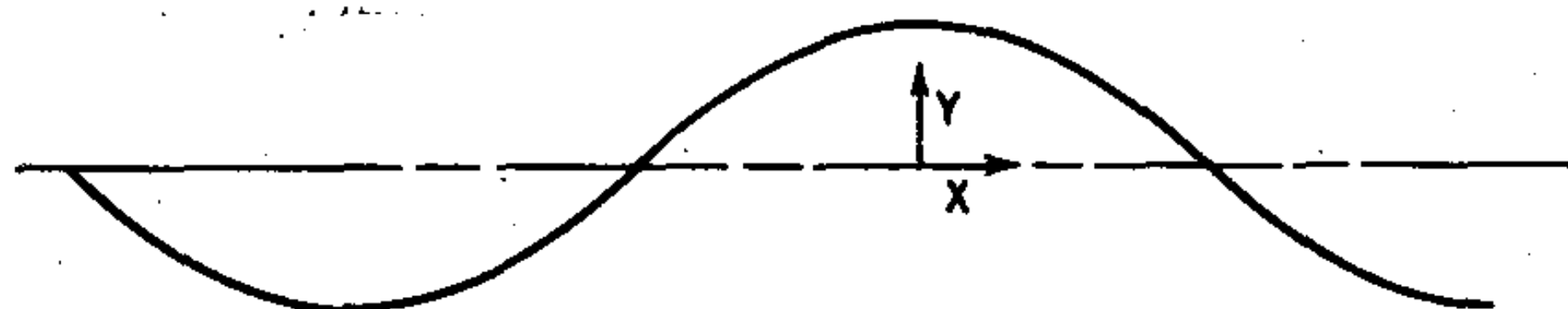


圖 4-47

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \eta \Delta u$$

以及

(4 - 109)

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \eta \Delta v - \rho g$$

(1) (2) (3) (4) (5) (6)

其中 ρ 表示密度。左邊的三項為慣性項，即力 = $d(mv)/dt = mdv/dt + vdm/dt$ ，其中質量在改變；第(1)項相當於 mdv/dt 分量，第(2)與(3)項相當於 $vd m/dt$ 分量。第(4)項是任何由於壓力梯度產生的平衡力分量，第(5)項則考慮黏滯磨擦；第(6)項是由於重力的力量。邊界條件是表面的邊界條件；垂直壓力分量是氣相的壓力加上 Laplace 壓力 (2 - 7 式或平面波的 γ/r)，而水平分量是表面張力對面積的梯度 $\partial\gamma/\partial A$ ，對純液體而言這是零，但是對薄膜覆蓋的表面則牽涉到表面彈性和任何相關的時變性質，這時可能就有相的落後發生。習慣上我們都是假設表面層與底質間沒有滑移或黏滯性異常等的發生。

在實驗步驟中，振盪桿實際產生的是正弦波，因此 4 - 108 與 4 - 109 式的解可以寫成

$$u = U_1 \exp(i\omega t) + U_2 \exp(2i\omega t) \cdots \quad (4-110)$$

$$v = V_1 \exp(i\omega t) + V_2 \exp(2i\omega t) \cdots$$

這些式子代入守恒方程式中，邊界條件即提供一組定義 U 與 V 係數的關係式。到目前為止的敘述都是取自 Van den Tempel 與 Van de Riet (257) 的論文；這個題目較早曾由 Goodrich(258)處理過，同時期的 Hansen 與 Van den Tempel(259)也曾處理過。得到的解並不是封閉的形式，而是以連續的近似法表示，例如 Mann 與 Hansen 的解(260)就是如此。理論方面的整個情形有 Stone 與 Rice 作過評論(261)。

詳細的數學進展雖然難以瞭解，但 Garrett 與 Zisman(262)提出的則是一個簡單而有用的方法。如果重力作用不重要，2-41式可以簡化成

$$v^2 = \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda} \quad (4-111)$$

從一個無限長的線形振源發出一列波之振幅隨離開振源的距離 x 而成指數關係遞減。

$$A = A_0 e^{-kx} \quad (4-112)$$

由 Goodrich 提出的一個關係式(258)是

$$k = \frac{8\pi\eta\omega}{3\gamma} \quad (4-113)$$

其中 ω 為波的頻率。最近的實驗研究顯示4-113式與清潔水面的數據相當吻合(263)。雖然要把數據分析成詳細的流變學參數仍然很難。研究阻滯係數 k 對膜壓的改變也能對結構改變提供靈敏的指示，（我們該記得比 k 簡單得多的薄膜黏滯度實驗值都很難解釋。）

圖4-48顯示雖然 $\pi - \sigma$ 關係相當簡單，但 k 對膜壓的變化，却可能很複雜。其結果與薄膜彈性的變化之關係超過與薄膜黏滯度的關係，定性上這可用與水底質有不同程度氫鍵或不同程度結構規律性的連續薄膜構造解釋。注意 k 對頻率的敏感度；對 k 分散性的詳盡研究應該可以產生有關不同薄膜構造特性緩解時間的資料。

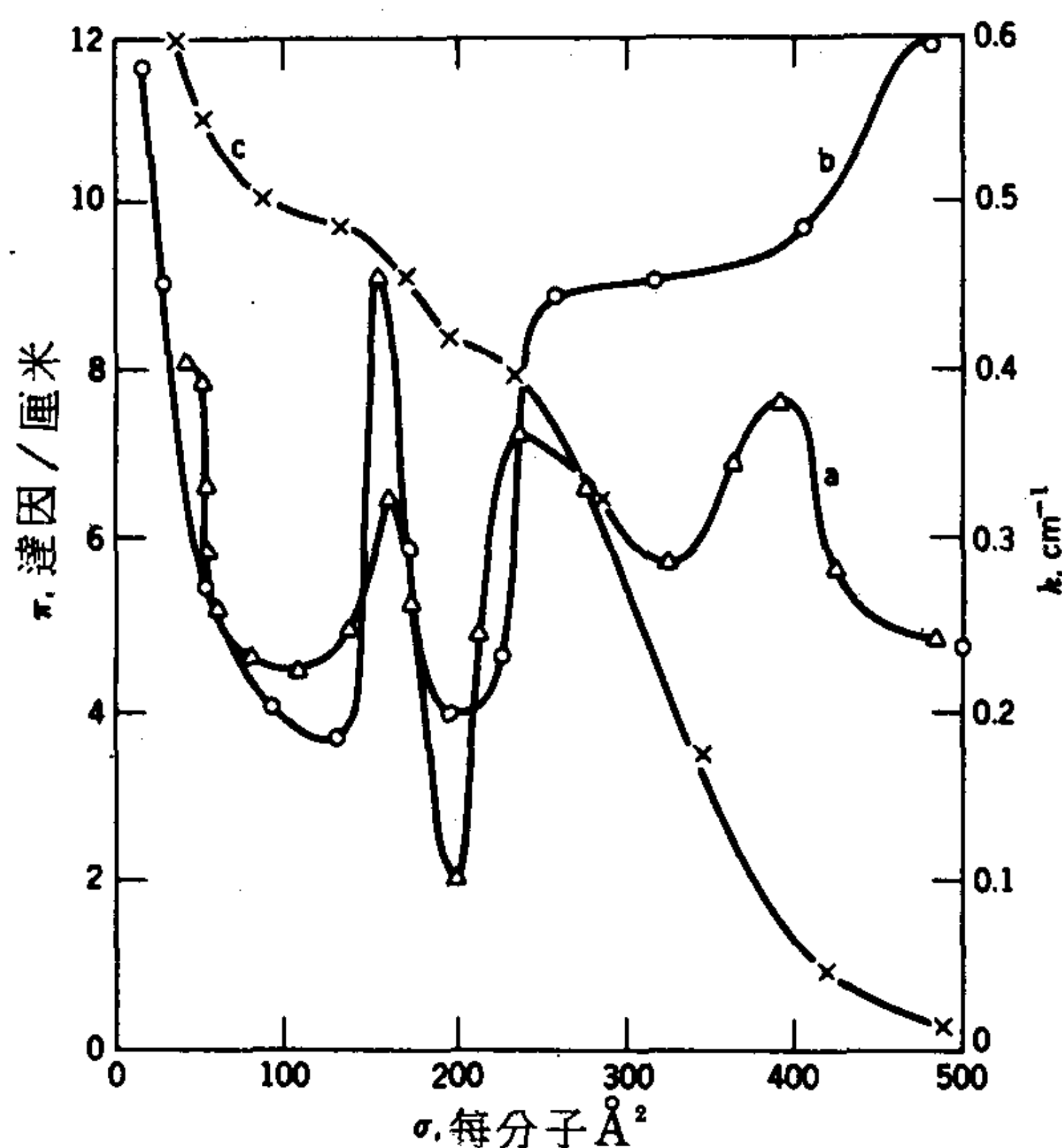


圖 4-48 25°C 之聚二甲矽氧十七體 (heptadecamer) 在水上的波阻泥性質。(a) 在 60 週/秒的時候 (b) 在 150 週/秒的時候。曲線 (c) 是 $\pi - \sigma$ 行為。(取自文獻 262)

Hansen 與合作者的實驗方法用到一個擴音器磁鐵 (以上下移動的方式) 驅動一個與表面接觸的桿子, 其偵測器的感應元件是個留聲晶匣。Zisman 與合作者用一個電動功率轉換器驅動一個直的刀鋒以產生線狀波 (262)。駐波是藉一個閃光測頻器的光而由目測決定。最近對波的阻泥則是以反射的雷射光束研究。

單層覆蓋的表面之彈性可以用 3 - 7 D 節敘述的方式研究圖 4 - 49 顯示聚-L-離胺酸單層以十二烷基硫酸鈉為穿透劑的一些結果 (264)。其頻率關係大概是因為穿透劑以一定速率進出界面區域。Ter-Minassian-Saraga 與合作者 (265) 和 Van den Tempel 與合作者 (266) 曾討論過部分理論, 後者並引介使用 "電報" 方程式。

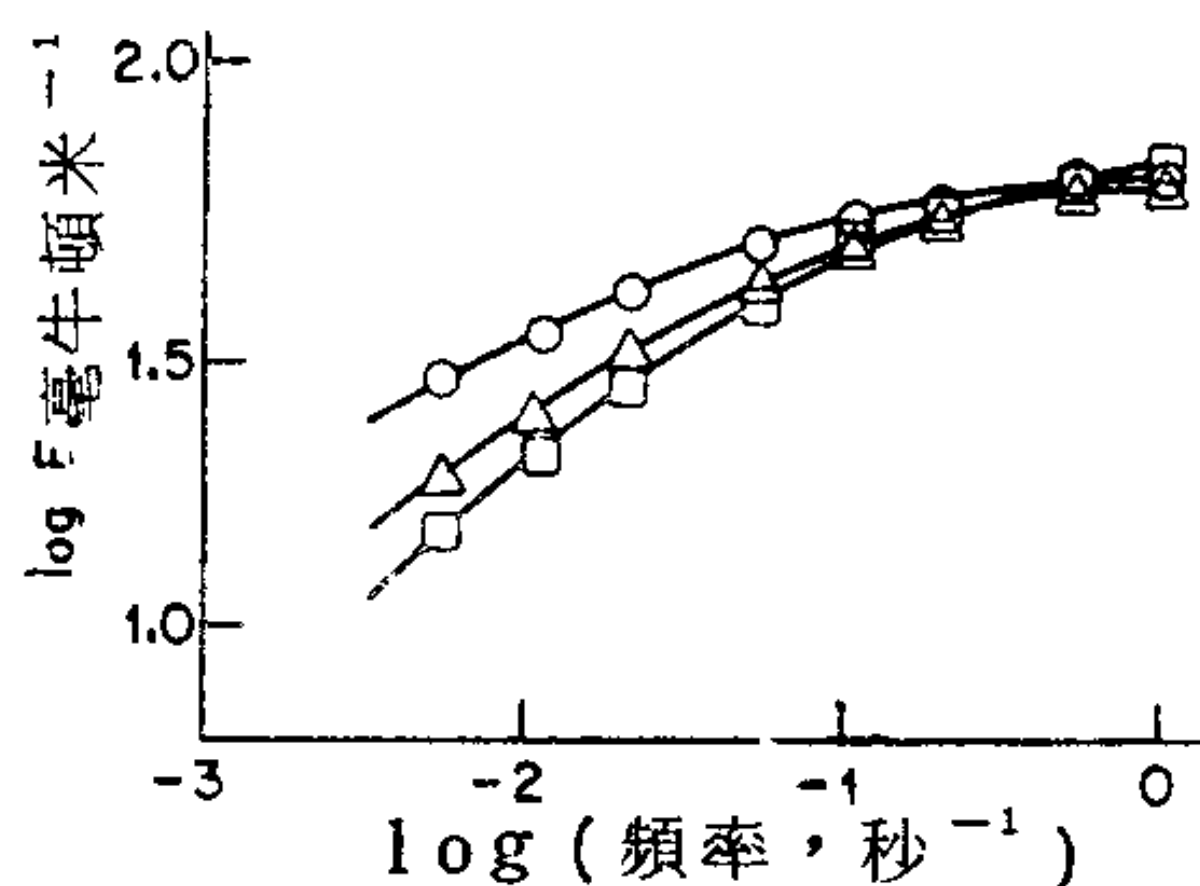


圖 4-49 聚-L-離氨酸 (分子量 4800) 與十二烷基硫酸鈉 (SDS) 混合物的表面擴張模數與頻率的函數關係。SDS/聚-L-離氨酸混合比: ○, 260; □, 32; Δ, 5。實線部分是單一成分溶液的理論行為。(取自文獻264)

15. 附着於固體上之薄膜

A. 堆疊膜

有一些有趣但是相當複雜的研究是有關附著於固體如玻璃或金屬片上的薄膜。例如一片玻璃如果從散佈在水面上的硬脂酸鋁中拉起，則如圖 4-50 所示，附到玻璃上的薄膜會以烴的表面朝外。這種覆有薄膜的表面是斥水性的而且比固態硬脂酸鋁本身的斥水性更強。然後此玻璃片可以再浸入薄膜覆蓋的表面“背對背”附上第二層。Blodgett 女士 (267) 稱呼用此種方法堆疊起來的連續多層為 Y 薄膜。這種膜的表面可能是斥水性的，也可能是親水性的，要看玻璃片最後一次通過表面是那一個方向而定。同樣地，各單層方向相同的 X 薄膜也可以堆疊起來。這種堆疊膜可以多到一百層，並可用干涉紋測量。

連續多層內各層的方向似乎不一定是固定的；Ehlert (268) 曾評論並自己做了一些硬脂酸鋁的 X 和 Y 型堆疊膜的 X 射線研究，他的結論是兩者的內部方向相同。較穩定的可能是 Y 結構。

Gaines 曾經詳細討論過堆疊膜的問題 (1)。最近 Kuhn 與合作者利用堆疊膜的技術得到一些有關激發態反應的有趣結果 (92 及一般文獻中 Van Olphen 與 Mysels 的文獻。) Swalen (268a) 討論了薄膜中分子的光學 (表面) 波動光譜學。

B. 單層

Gaines 將附著的薄膜區分為“反應性的”與“非反應性的”兩種

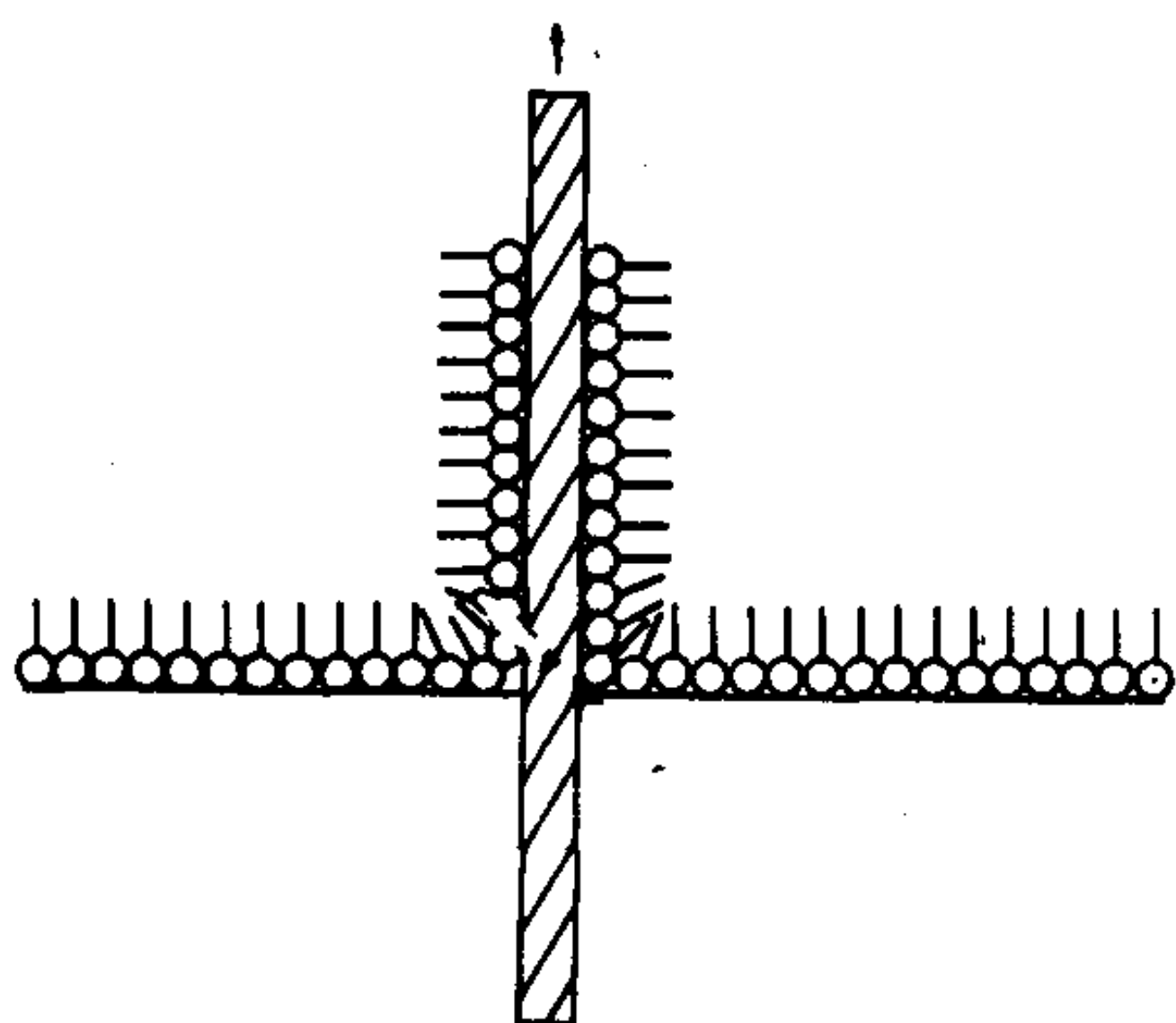


圖 4-50

。前者是起初存在於薄膜和固體之間的水層很快就被排除掉，後者則否。
。反應性膜附著力甚強，非反應性膜則常常可轉移回到水面上。Spinks (98) 已證實硬脂酸膜附著固體上時，所覆蓋的面積與它在水面上的面積相同，也就是轉移比約為 1。他並發現附在雲母和各種金屬表面上的薄膜很穩定，但是附在砂土和玻璃上的薄膜會聚成結晶帶，也許是因為其間留有一層水膜，阻止了極性基與固體間的密切作用。Gaines 與 Ward (269) 曾報導即使是公認形成薄膜的最佳物質二十酸鎘鹽在一個雙層那樣薄的膜內，也有微小的裂縫存在。因此欲將轉移膜看成絕對完整時，必須格外小心。

前面提到附著的硬脂酸鋇單層斥水性很強。Zisman 與合作者發現“撤回”膜 (“retracted" film)，也就是將薄片從長鏈的 R—X 型化合物溶液或融溶液中拉出時所形成的膜，常常不會被巨相的原化合物濕潤 (見文獻 270)。這種薄膜即稱為有自斥性的 (auto-phobic)。其解釋類似於蘭穆爾的解釋，就是外露表面是由緊密排列的甲基構成，就像是具有一層表面張力比巨相化合物液體張力還低的表面。Zisman 的解釋是用“臨界表面張力”表示，這個觀念在 10-5 C 節將作討論。

這種 R—X 型化合物如脂肪酸和胺的附著單層可能有很強的附著力。這一點可從磨擦實驗 (271) (另見 12-7 節) 和此單層高真空揮發的

穩定性(272)看出。當然底質的性質也很重要；脂肪酸膜附在NiO表面上時(無疑的，其間有反應發生)，奇數鏈長與偶數鏈長的表面電位出現交替變化。如果用的是惰性的底質如Pt(273)則沒有這種效應。即使是烴類化合物如己烷，在金屬表面上也會形成很緊的單層(61)，這說明在使用揮發性溶劑時，認為從溶液中附著的薄膜沒有雜質存在是一種很危險的假設。

不過現在已有證明顯示雲母和各種金屬片上附著的單層可從原固態底質轉移到另一底質上(274)。被提出的機構是在兩固體接觸點形成的橋架間的表面擴散作用。但是後來也有研究顯示其機構是蒸氣轉移(275,118)。

液晶物質薄膜可能有強烈的方向性，現在在“LC”計算機與錶的顯示幕方面有重要的應用，因為其方向可以由外加的電場改變。參考文獻276-278有一些這類系統的化學研究。

16. 習 題

1. 本章開始時，提到富蘭克林的實驗。試由他的結果估計亞佛加厥數的大概數值！請將計算寫清楚。答案會有一點偏差；解釋如果富蘭克林能做更精確的測量的話，是否會有幫助。
2. 根據4-7式($\Phi = 1$)，一種低表面張力的液體散佈在另一種高表面張力的液體上的散佈係數一定是負的。證明這句敘述的真偽。
3. 在清潔作用中，想要在表面活性劑水溶液W內，使油性污漬O從固體纖維S分離的條件為 $\gamma_{so} = \gamma_{wo} + \gamma_{sw}$ 。利用簡單的實驗性表面張力關係式推論在下列的情形是否能符合以上的條件。(a) $\gamma_s = \gamma_w$ ，(b) $\gamma_o = \gamma_w$ 或(c) $\gamma_s = \gamma_o$ 。
4. 如果液體b散佈在液體a上的初散佈係數只是零，則簡單的Good與Girifalco方程式所暗示的 γ_a 與 γ_b 之間關係如何？
5. 根據報導庚醇在20°C的水上之 $S_{B/A}$ 為36.0達因/厘米； γ_B 為26.0達因/厘米。試計算 γ_{AB} 。

6. 以下是一個決定 $S_{B/A}$ 的直接方法，一層惰性或“活塞”單層散佈在薄膜天平槽中，然後放一滴液體 B 在表面上，再測量這一系統的膜壓 $F_{B/A}$ 。試證明 $F_{B/A} = S_{B/A}$ 。液體 A 是槽中的巨相液體；活塞單層的惰性是指它不與 B 混合，只是傳達液體 B 所產生的表面壓力的介質。
7. 假設 Φ 為 0.85，用 Girifalco 與 Good 方程式計算習題 5 中的 γ_{AB} 。
8. 試推導一物質 C 在兩液體 A 和 B 之界面的散佈係數公式（用適當的黏著功與內聚功）。
9. 用 Good-Fowkes 方法，計算 20°C 之表面張力為 29 達因／厘米的烴之 γ_{WH} 。此烴可以是苯，將你的結果與實驗的 γ_{WH} 比較，並評論其間的差異。
10. 參考圖 4 - 5，正庚醇在水面上的透鏡狀滴之 α 與 β 角度分別為 67° 和 16° ，含飽和量醇的水表面張力為 28.8 達因／厘米；兩液體間的界面張力為 7.7 達因／厘米，正庚醇的表面張力為 26.8 達因／厘米。試計算與圖中 γ 角的值。4 - 7 式或 4 - 13 式那一個方程式較能代表這些數據？計算在水面上，一無限大正庚醇透鏡狀滴的厚度。
11. 根據 Antonow 的定律，試證明 $S_{B(A)} / A(B)$ 應為如何？
12. 求出 4 - 14 式的積分式。假設 2.0 厘米寬的散佈源之散佈速率在 15 秒內就可達到平衡濃度的一半。試計算 k_s 。發生散佈的面積為 2.5 米^2 。
13. 對某一特定單層，在每分子面積 30 \AA^2 的 ΔV 為 300 毫伏，在每分子面積 45 \AA^2 時為 175 毫伏。試計算其有效偶極矩；同時用 cgs/esu 單位和 S I 單位表示。從兩個有效偶極矩的値之比較，試作一些結論。
14. 試以三度空間氣體的簡單氣體動力理論的類似導法，導出二度空間理想氣體定律。
15. 用 Mittelman 和 Palmer 的方法（4 - 6B 節）計算油酸的 k / k°

對 π 的理論作圖。此處 k° 為油酸在過錳酸根水溶液上氧化的極限（最大）速率常數。假設雙鍵在表面中以最大速率反應，在表面之外則根本不反應。

16. 根據吉布士方程式，如果單層狀態方程式為 $\pi\sigma = 3kT$ ，表面張力應如何隨濃度變化？
17. 試由4-37式導出4-39式。某一氣態膜的膜壓為0.18達因／厘米，比理想氣體定律之值小了10%。假設每分子的 A_2 為 25\AA^2 ，試計算 f_1° 。
18. 由4-80式導出4-39式，描述並訂定適當的近似與假設。
19. 假設一水溶性溶質根據蘭穆爾方程式吸附在水銀——水界面：

$$\frac{x}{x_m} = \frac{bC}{1 + bC}$$

其中 x_m 為最大可能量，在 $C = 0.2M$ 時， $x/x_m = 0.5$ 。忽略活性係數效應，估計當 C 為 $0.1M$ 時，水銀——溶液界面張力值。溶液的極限分子面積為每分子 20\AA^2 。溫度為 25°C 。

20. 肉荳蔻酸膜在 20°C 每分子面積 23\AA^2 時的膜壓為10達因／厘米；在高壓的極限面積可設定為每分子 20\AA^2 。利用4-39式並以 $f = 1$ ，計算膜壓應為多少，根據該模型，水在界面溶液的活性係數為多少？
21. 某一蛋白質單層每 1.50米^2 含有0.80毫克，在 25°C 產生0.05厄格／厘米的膜壓。假設理想氣體的情況，計算該蛋白質的分子量。
22. 圖4-26C似乎有一段水平部分，表示有兩個表面相存在。試討論這一點與相律4-34式有無相符。
23. 用圖4-18的數據，估計十五酸的兩度空間蒸發熱。討論在你的計算中可能的誤差來源。
24. 假設標準的蛋白質分子量為35,000，試估計 π 每增加1達因／厘米時，預期的蛋白質膜溶解度的增加。這問題的答案再次顯示蛋白

質膜不是與底質中溶解的蛋白質成平衡。

25. 計算圖 4 - 42 中所示轉移的潛熱，以連續各對等溫線來做，評論你的結果。
26. 計算十五酸在 25 °C 和 12 達因／厘米的膜壓下之溶解速率，使用 4 - 63 式和 4 - 19 圖的數據。十五酸的溶解度為 10 毫克／升，其擴散係數可設為 1×10^{-6} 厘米²／秒，擴散層厚度為 1×10^{-3} 厘米，以 S I 單位重覆計算一次。從計算結果你可得到何種結論。
27. 說明在何種極端條件下，4 - 89 式與 4 - 98 式會變得相同。
28. 根據 Donnan 處理和根據 Gouy 處理，散佈在 0.02M NaOH 上的脂肪酸在何種分子面積才會有 5 達因／厘米的膜壓？假設薄膜的烴鏈部分行為類似一理想氣體。另假設溫度為 20 °C。
29. Davies(245) 發現月桂酸鈉和月桂酸膜在 21.5 °C 之分子面積分別為每分子 70 與 50 Å² 時，解吸速率之比為 6.70:1。試計算 Ψ_0 ，即圖 4 - 43 中平面 CD 處的電位。
30. 速率式

$$\frac{\Delta V - \Delta V^\infty}{\Delta V^0 - \Delta V^\infty} = e^{-kt}$$

在何種物理限制或假設下才成立？

31. 試推導 4 - 52 式。
32. 一層 0.02 表面 poise 的薄膜以 0.3 厘米²／秒的速率在 8 達因／厘米的壓力差之下流過 0.5 厘米的狹縫。試計算薄膜在狹縫中心移動的線性速度。

參考書籍

- N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
- J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic, New York, 1963.
- D. H. Everett, Ed., *Specialist Periodical Reports*, Vols. 2 and 3, The Chemical Society London, 1975, 1979.
- G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966.
- Techniques of Surface and Colloid Chemistry*, R. J. Good, R. L. Patrick, and R. R. Stromberg, Eds., Marcel Dekker, 1972.
- V. K. LaMer, Ed., *Retardation of Evaporation by Monolayers: Transport Processes*, Academic Press, New York, 1962.
- Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Vol. 5, Wiley-Interscience, 1972.
- S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, London, 1977.
- 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.
- L. I. Osipow, *Surface Chemistry, Theory and Industrial Applications*, Krieger, New York, 1977.
- D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1966.
- E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.

課文參考文獻

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. R. E. Baier, D. W. Goupil, S. Perlmutter, and R. King, *J. Rech. Atmos.*, 571 (1974).
8. W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952, Chap. 2.
9. L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957).
10. F. E. Bartell, L. O. Case, and H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2769 (1933).
11. 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).
12. F. M. Fowkes, *Adv. Chem.*, **43**, 99 (1964).
13. A. W. Adamson, *Adv. Chem.*, **43**, 57 (1964).
14. F. M. Fowkes, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 493 (1968).
15. R. J. Good, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 54 (1970).
16. J. C. Melrose, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 403 (1968).
17. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538 (1963).
18. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **84**, 510 (1980).
19. Y. Tamai, T. Matsunaga, and K. Horiuchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 112 (1977).

20. J. Panzer, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 142 (1973).
- 21a. A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2284 (1968).
- 21b. J. F. Padday and N. D. Uffindell, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1407 (1968); see also Ref. 21c.
- 21c. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3700 (1968).
- 22a. R. H. Ottewill, Thesis, University of London, Queen Mary College, 1951; see also Ref. 22b.
- 22b. F. Hauxwell and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 473 (1970).
23. M. W. Orem and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 278 (1969).
24. G. Antonow, *J. Chim. Phys.*, **5**, 372 (1907).
25. W. D. Harkins, *Colloid Symposium Monograph*, Vol. VI, The Chemical Catalog Company, New York, 1928, p. 24.
26. G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 593 (1978).
- 26a. G. L. Gaines, Jr., and G. L. Gaines III, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 394 (1978).
27. M. P. Khosla and B. Widom, *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 375 (1980).
28. J. C. Lang, Jr., P. K. Lim, and B. Widom, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1719 (1976).
29. O. Reynolds, *Works*, **1**, 410; *Brit. Assoc. Rept.*, 1881.
30. R. N. O'Brien, A. I. Feher, and J. Leja, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 474 (1976).
31. R. N. O'Brien, A. I. Feher, and J. Leja, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 366 (1975).
32. A. Cary and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A109**, 301 (1925).
33. J. Ahmad and R. S. Hansen, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 601 (1972).
34. D. G. Sudio, O. Smigelschi, and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 520 (1970).
35. J. E. Saylor and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 143 (1971).
36. M. K. Bennett and W. A. Zisman, *Adv. Chem., Ser.* **43**, 332 (1964); W. D. Bascom, R. L. Cottingham, and C. R. Singleterry, *ibid.*, p. 355.
37. F. Sebba, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 278 (1980).
38. C. V. Sternling and L. E. Scriven, *A.I.Ch.E. J.*, December 1959, 514.
39. I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **1**, 756 (1933).
40. N. F. Miller, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1025 (1941).
41. D. J. Donahue and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **56**, 480 (1952).
42. H. M. Princen and S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **20**, 246 (1965).
43. H. M. Princen, *J. Colloid Sci.*, **18**, 178 (1963).
44. G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 191 (1977).
45. G. L. Gaines, Jr., *Surface Chemistry and Colloids*, (MTP International Review of Science), M. Kerker, Ed., Vol. 7, University Park Press, Baltimore, 1972.
46. I. S. Costin and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 94 (1975).
- 46a. M. W. Kim and D. S. Cannell, *Phys. Rev. A*, **13**, 411 (1976).
47. K. J. Mysels and A. T. Florence, *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, G. Goldfinger, Ed., Marcel Dekker, New York, 1970.
48. D. C. Walker and H. E. Ries, Jr., *Nature*, **203**, 292 (1964).
49. G. L. Gaines, Jr., *J. Phys. Chem.*, **65**, 382 (1961).
50. Y. Hendriks and L. Ter-Minassian-Saraga, *CR*, **276**, Ser. C, 1065 (1973).
51. W. Rabinovitch, R. F. Robertson, and S. G. Mason, *Can. J. Chem.*, **38**, 1881 (1960).
52. N. L. Gershfeld, R. E. Pagano, W. S. Friauf, and J. Fuher, *Rev. Sci. Inst.*, **41**, 1356 (1970).

53. H. E. Ries, Jr., *Nat. Phys. Sci.*, **243**, 14 (1973).
54. J. A. Bergeron and G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 292 (1967).
55. M. Plaisance and L. Ter-Minassian-Saraga, *CR*, **270**, 1269 (1970).
56. C. D. Kinloch and A. I. McMullen, *J. Sci. Inst.*, **36**, 347 (1959).
57. W. D. Harkins and E. K. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 852 (1933).
58. J. R. MacDonald and C. A. Barlow, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2575 (1965) and preceding papers.
59. B. A. Pethica, M. M. Standish, J. Mingins, C. Smart, D. H. Iles, M. E. Feinstein, S. A. Hossain, and J. B. Pethica, *Adv. Chem.*, **144**, 123 (1975).
60. M. Blank and R. H. Ottewill, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2206 (1964).
61. K. W. Bewig and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1804 (1964).
62. B. Kamiński, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser.*, **13**, 231 (1965).
63. M. van den Tempel, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2**, 205 (1977).
64. F. van Voorst Vader, Th. F. Erkens, and M. van den Tempel, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1170 (1964).
65. L. Ter-Minassian-Saraga, I. Panaiotov, and J. S. Abitboul, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 54 (1979).
66. R. J. Myers and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **5**, 601 (1937).
67. W. D. Harkins and I. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**, 53 (1938).
68. D. W. Criddle, *Rheology*, F. R. Eirich, Ed., Vol. 3, Academic, New York, 1960.
69. G. C. Nutting and W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3155 (1940).
70. W. E. Ewers and R. A. Sack, *Australian J. Chem.*, **7**, 40 (1954).
71. R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 637 (1959).
72. J. Plateau, *Phil. Mag.*, **38**, No. 4, 445 (1869).
73. N. W. Tschoegl, *Kolloid Z.*, **181**, 19 (1962).
74. R. J. Mannheimer, and R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 225 (1970) and preceding papers.
75. F. C. Goodrich, L. H. Allen, and A. Poskanzer, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 201 (1975).
76. F. C. Goodrich and D. W. Goupil, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 590 (1980).
77. M. Blank and J. S. Britten, *J. Colloid Sci.*, **20**, 789 (1965).
78. E. R. Cooper and J. A. Mann, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3024 (1973).
79. C. Bouhet, *Ann. Phys.*, **15**, 5 (1931).
80. F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and H. L. Steinberg, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **A67**, 363 (1963).
81. R. J. Archer, *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and J. Kruger eds.; *Natl. Bur. Stand.*, Misc. Publ. No. 256; 1964, p. 255.
82. T. Smith, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 161 (1972).
83. T. Smith, *Surf. Sci.*, **56**, 212 (1976).
84. R. N. O'Brien, *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. W. Rossiter, Eds., Part 3 A, Wiley, New York, 1972.
85. K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
86. R. E. Hartman, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 192 (1954).
87. A. G. Tweet, *Rev. Sci. Inst.*, **34**, 1412 (1963).
88. A. G. Tweet, G. L. Gaines, Jr., and W. D. Bellamy, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2596 (1964).
89. T. Trosper, R. B. Park, and K. Sauer, *Photochem. Photobiol.*, **7**, 451 (1968).
90. S. J. Valenty, D. E. Behnken, and G. L. Gaines, Jr., *Inorg. Chem.*, **13**, 2160 (1979).

91. L. W. Weiss, T. R. Evans, and P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6109 (1968), and references therein.
92. H. Kuhn, D. Mobius, and H. Bucher, *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. Rossiter, Eds., Vol. 7, part 3B, Chapter 7, p. 577. Wiley-Interscience, New York, 1972.
93. H. Zocher and F. Stiebel, *Z. Phys. Chem.*, **147**, 401 (1930).
94. H. Bruun, *Arkiv. Kemi*, **8**, 411 (1955).
95. (a) H. E. Ries, Jr. and W. A. Kimball, *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*, Vol. 1, 1957; H. E. Ries, Jr. and D. C. Walker, *J. Colloid Sci.*, **16**, 361 (1961). (b) H. E. Ries, Jr., *Nature*, **281**, 287 (1979). (c) H. E. Ries, Jr., M. Matsumoto, N. Uyeda, and E. Suito, *Adv. Chem.*, **144**, 286 (1975). (d) H. E. Ries, Jr., M. Matsumoto, N. Uyeda, and E. Suito, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 396 (1976).
96. L. H. Germer and K. H. Storks, *J. Chem. Phys.*, **6**, 280 (1938).
97. G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Sci.*, **15**, 321 (1960).
98. J. A. Spink, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 9 (1967).
99. H. D. Cook and H. E. Ries, Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1533 (1956).
- 99a. T. R. McGregor, W. Cruz, C. I. Fenander, and J. A. Mann, Jr., *Adv. Chem.*, **144**, 308 (1975).
100. N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
101. M. W. Kim and D. S. Cannell, *Phys. Rev. A*, **14**, 1299 (1976).
102. D. J. Crisp, *Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1949, p. 17.
103. L. Ter-Minassian-Saraga and I. Prigogine, *Mem. Serv. Chim. Etat*, **38**, 109 (1953).
104. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 385 (1962).
105. G. L. Gaines, Jr., *J. Chem. Phys.*, **69**(2), 924 (1978).
- 105a. N. L. Gershfeld and C. S. Patlak, *J. Phys. Chem.*, **70**, 286 (1966).
106. B. Stoeckly, *Phys. Rev. A*, **15**, 2558 (1977).
107. W. D. Harkins and E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **45**, 20 (1941); G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **62**, 536 (1958).
108. N. L. Gershfeld, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 350 (1976).
109. R. Mittelman and R. C. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 506 (1942).
110. J. G. Kirkwood, *Surface Chemistry*, Publication of the American Association for the Advancement of Science, No. 21, 1943, p. 157.
111. D. A. Cadenhead and R. J. Demchak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1372 (1968).
112. F. Müller-Landau and D. A. Cadenhead, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 264 (1980).
113. M. J. Vold, *J. Colloid Sci.*, **7**, 196 (1952).
114. J. J. Kipling and A. D. Norris, *J. Colloid Sci.*, **8**, 547 (1953).
115. M. C. Phillips, D. A. Cadenhead, R. J. Good, and H. F. King, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 437 (1971).
116. F. J. Garfias, *J. Phys. Chem.*, **83**, 3126 (1979).
117. G. T. Barnes, private communication.
118. A. W. Adamson and V. Slawson, *J. Phys. Chem.*, **85**, 116 (1981).
119. N. K. Adam and J. G. F. Miller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **142**, 401 (1933).
120. J. J. Betts and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1581 (1956).
- 120a. G. T. Barnes, *Specialist Periodical Reports*, D. H. Everett, Ed., Vol. 2, The Chemical Society, London, 1975.
121. E. D. Goddard and J. A. Ackilli, *J. Colloid Chem.*, **18**, 585 (1963).
122. J. A. Spink, *J. Colloid Sci.*, **18**, 512 (1963).

123. N. W. Rice and F. Sebba, *J. Appl. Chem. (London)*, **15**, 105 (1965); F. Sebba, *Nature*, **184**, 1062 (1959).
- 123a. G. L. Gaines, Jr., P. E. Behnken, and S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6549 (1978).
124. E. D. Goddard, O. Kao, and H. C. Kung, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 297 (1967).
125. M. Joly, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Vol. 5, Wiley-Interscience, 1972.
- 125a. G. T. Barnes, *Specialist Periodical Reports*, D. H. Everett, Ed., Vol. 3, The Chemical Society, London, 1979.
126. A. Poskanzer and F. C. Goodrich, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 213 (1975).
127. N. L. Jarvis, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1789 (1965).
128. R. W. Evans, M. A. Williams, and J. Tinoco, *Lipids*, **15**, 524 (1980).
129. B. M. J. Kellner and D. A. Cadenhead, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 452 (1978).
130. B. M. J. Kellner and D. A. Cadenhead, *Chem. Phys. Lipids*, **23**, 41 (1979).
131. J. Marsden and E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1163; N. K. Adam, *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A101**, 516 (1922).
132. F. Müller-Landau and D. A. Cadenhead, *Chem. Phys. Lipids*, **25**, 299 (1979).
133. J. A. Bergeron, G. L. Gaines, Jr., and W. D. Bellamy, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 97 (1967).
134. M. K. Bennett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1534 (1963).
135. J. E. Proust, E. Perez, and L. Ter-Minassian-Saraga, *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 666 (1978).
136. R. E. Pagano and N. L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1238 (1972).
137. F. C. Goodrich, *Proc. Inter. Congr. Surf. Act.*, 2nd, London, 1957, **1**, 85 (1957).
138. G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 315 (1966).
139. D. A. Cadenhead and R. J. Demchak, *ibid.*, **30**, 76 (1969).
140. K. J. Bacon and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 70 (1978), and preceding papers.
141. H. E. Ries, Jr. and H. Swift, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 111 (1978).
142. I. S. Costin and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 106 (1975).
143. D. A. Cadenhead and F. Müller-Landau, *Chem. Phys. Lipids*, **25**, 329 (1979).
144. K. Tajima and N. L. Gershfeld, *Adv. Chem.*, **144**, 165 (1975).
145. D. A. Cadenhead, B. M. J. Kellner, and M. C. Phillips, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 1 (1976).
146. L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 245 (1979).
147. H. Matuo, N. Yosida, K. Motomura, and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **52**, 667 (1979), and preceding papers.
148. Y. Hendriks, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 493 (1979).
149. D. O. Shah and S. Y. Shiao, *Adv. Chem.*, **144**, 153 (1975).
150. E. H. Lucassen-Reynders and M. van den Tempel, *Proceedings of the IVth International Congress on Surface Active Substances, Brussels, 1964*, J. Th. G. Overbeek, Ed., Vol. 2, Gordon and Breach, New York, 1967; E. H. Lucassen-Reynders, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 554 (1973); **41**, 156 (1972).
151. E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 423.
152. E. D. Goddard and J. H. Schulman, *J. Colloid Sci.*, **8**, 309 (1953).
153. P. J. Anderson and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1080 (1956).
154. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 385 (1962).
155. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1982 (1963).
156. E. H. Lucassen-Reynders, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 563 (1973).

157. Y. Hendrikx and L. Ter-Minassian-Saraga, *Adv. Chem.*, **144**, 177 (1975).
158. M. A. McGregor and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 408 (1977).
159. Y. Hendrikx and L. Ter-Minassian-Saraga, *CR*, **269**, 880 (1969).
160. B. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1402 (1955).
161. D. M. Alexander and G. T. Barnes, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **76**, 118 (1980).
162. M. A. McGregor and G. T. Barnes, *J. Pharma. Sci.*, **67**, 1054 (1978); *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 291 (1978) and preceeding papers.
163. R. B. Dean and K. E. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5583 (1954).
164. V. K. LaMer, T. W. Healy, and L. A. G. Aylmore, *J. Colloid Sci.*, **19**, 676 (1964).
165. H. L. Rosano and V. K. LaMer, *J. Phys. Chem.*, **60**, 348 (1956).
166. R. J. Archer and V. K. La Mer, *J. Phys. Chem.*, **59**, 200 (1955).
167. I. S. Costin and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 122 (1975).
168. G. T. Barnes, K. J. Bacon, and J. M. Ash, *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 263 (1980).
169. V. K. LaMer and T. W. Healy, *Science*, **148**, 36 (1965).
170. T. I. Quickenden and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 415 (1978).
171. R. N. O'Brien, A. I. Feher, K. L. Li, and W. C. Tan, *Can. J. Chem.*, **54**, 2739 (1976).
172. G. T. Barnes and A. I. Feher, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 584 (1980).
173. G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 566 (1978); see also pp. 574, 576.
174. G. T. Barnes and H. K. Cammenga, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 140 (1979).
175. H. K. Cammenga, *Current Topics in Materials Science*, in press.
176. I. S. Costin and G. T. Barnes, Proceedings, Fourth International Congress on Surface Active Materials, Carl Hanser Verlag, Munich, 1973, p. 441.
177. W. W. Mansfield, *Nature*, **175**, 247 (1955).
178. L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, **52**, 181 (1955).
179. N. L. Gershfeld, *Techniques of Surface and Colloid Chemistry*, R. J. Good, R. L. Patrick, and R. R. Stromberg, Eds., Marcel Dekker (1972).
180. R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.*, **16**, 549 (1961).
181. J. T. Davies, *Adv. Catal.*, **6**, 1 (1954).
182. J. Bagg, M. B. Abramson, M. Fishman, M. D. Haber, and H. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2759 (1964).
183. W. D. Bellamy, G. L. Gaines, Jr., and A. G. Tweet, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2528 (1963).
184. S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1 (1979).
185. H. H. G. Jellinek and M. H. Roberts, *J. Sci. Food Agric.*, **2**, 391 (1951).
186. J. T. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 448 (1949).
187. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A194**, 417 (1948).
188. A. R. Gilby and A. E. Alexander, *Australian J. Chem.*, **9**, 347 (1956).
189. J. E. Bresler, D. L. Talmud, and M. F. Yudin, *J. Phys. Chem. (USSR)*, **14**, 801 (1940).
190. D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 594 (1974).
191. A. G. Tweet, G. L. Gaines, Jr., and W. D. Bellamy, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1008 (1964).
192. V. Slawson, A. W. Adamson, and J. Mead, *Lipids*, **8**, 129 (1973); V. Slawson and A. W. Adamson, *Lipids*, **11**, 471 (1976).
193. H. J. Trurnit, *J. Colloid Sci.*, **15**, 1 (1960).
194. G. I. Loeb and R. E. Baier, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 38 (1968).
195. L. G. Augenstine, C. A. Ghiron, and L. F. Nims, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1231 (1958).

196. K. S. Birdi, *Kolloid-Z Z. Polym.*, **250**, 222 (1972).
197. F. MacRitchie, *J. Colloid Sci.*, **18**, 555 (1963).
198. H. B. Bull, *J. Biol. Chem.*, **185**, 27 (1950).
199. J. Guastalla, *CR.* **208**, 1078 (1939).
200. M. Blank, J. Lucassen, and Max van den Tempel, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 94 (1970).
201. H. B. Bull, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 4 (1945).
202. B. R. Malcolm, *Applied Chemistry at Protein Interfaces*, R. E. Baier, Ed., *Adv. Chem.*, **145**, 338 (1975).
203. D. F. Cheesman and J. T. Davies, *Adv. Protein Chem.*, **9**, 439 (1954).
204. G. I. Loeb and R. E. Baier, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 33 (1968).
205. B. R. Malcolm, *Proc. Roy. Soc.*, **A305**, 363 (1968).
206. B. R. Malcolm, *Biopolymers*, **16**, 2591 (1977).
207. S. J. Singer, *J. Chem. Phys.*, **16**, 872 (1948).
208. H. L. Frisch and R. Simha, *J. Chem. Phys.*, **27**, 702 (1957).
209. A. Silberberg, *J. Phys. Chem.* **66**, 1872 (1962).
210. 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.
211. P. Geiduschek and P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3110 (1952).
212. G. L. Gaines, Jr., A. G. Tweet, and W. D. Bellamy, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2193 (1965).
213. F. Müller-Landau and D. A. Cadenhead, *Chem. Phys. Lipids*, **25**, 315 (1979).
214. L. Ter-Minassian-Saraga, G. Albrecht, C. Nicot, T. Nguven Le, and A. Alpsen, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 542 (1973).
- 214a. C. Thomas and L. Ter-Minassian-Saraga, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **8**, 357, 369 (1978).
215. J. G. Kaplan, *J. Colloid Sci.*, **7**, 382 (1952).
216. D. F. Cheesman and H. Schuller, *J. Colloid Sci.*, **9**, 113 (1954).
217. H. Sobotka and S. Rosenberg, *Monomolecular Layers*, Publication of the American Association for the Advancement of Science, Washington, D.C., 1954, p. 175.
218. H. Cohen, B. W. Shen, W. R. Synder, J. H. Law, and F. J. Kézdy, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 240 (1976).
219. J. G. Kaplan, D. H. Andrews, and M. J. Fraser, *J. Colloid Sci.*, **9**, 203 (1954).
220. C. H. Bamford, A. Elliott, and W. E. Hanby, *Synthetic Polypeptides*, Academic, New York, 1956.
221. J. T. Davies, *Biochem. J.*, **56**, 509 (1954).
222. G. M. Bell, J. Mingins, and J. A. G. Taylor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 223 (1978).
223. B. Y. Yue, C. M. Jackson, J. A. G. Taylor, J. Mingins, and B. A. Pethica, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 2685 (1976).
224. P. Mueller, D. O. Rudin, H. T. Tien, and W. C. Wescott, *J. Phys. Chem.*, **67**, 535 (1963).
225. R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 540 (1969).
226. R. E. Baier, *Surface Chemistry of Biological Systems*, Plenum Press, p. 235, 1970; see also *J. Biomed. Res.*, **9**, 327 (1975).
227. L. Vroman and A. L. Adams, *J. Biomed. Mater. Res.*, **3**, 43 (1969).
228. W. Drost-Hansen, *Fed. Proc.*, **30**, 1539 (1971).
229. See *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst, and A. C. Riddiford, Eds., Pergamon, New York, 1958.
230. F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, and F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*,

- September 1965, p. 46.
231. W. M. Lee, R. R. Stromberg, and J. L. Shereshefsky, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **66A**, 439 (1962).
 232. H. E. Ries, Jr., N. Beredjick, and J. Gabor, *Nature*, **186**, 883 (1960).
 233. N. Beredjick, R. A. Ahlbeck, T. K. Kwei, and H. E. Ries, Jr., *J. Polymer Sci.*, **46**, 268 (1960).
 234. G. L. Gaines, Jr., *Adv. Chem.*, **144**, 338 (1975).
 235. 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.
 236. F. A. Askew and J. F. Danielli, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 785 (1940).
 237. A. H. Ellison and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **60**, 416 (1956).
 238. E. Hutchinson, *J. Colloid Sci.*, **3**, 219 (1948).
 239. D. J. Cheesman, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **B22**, No. 1, 8 (1946).
 240. J. H. Brooks and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 208 (1964).
 241. J. T. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1052 (1952).
 242. J. Mingins, F. G. R. Zobel, B. A. Pethica, and C. Smart, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A324**, 99 (1971).
 243. J. T. Davies and G. R. A. Mayers, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 691 (1960).
 244. N. L. Jarvis and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 727 (1959).
 245. J. T. Davies, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A208**, 224 (1951).
 246. D. F. Sears and J. H. Schulman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3529 (1964).
 247. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1963.
 248. I. D. Robb and A. E. Alexander, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 1 (1968).
 249. J. T. Davies, *J. Colloid Sci.*, **11**, 377 (1956).
 250. J. Guastella, *CR*, **228**, 820 (1949).
 251. J. Mingins, J. A. G. Taylor, N. F. Owens, and J. H. Brooks, *Adv. Chem.*, **144**, 28 (1975).
 252. G. L. Gaines, Jr., *J. Chem. Phys.*, **69**, 2627 (1978).
 253. L. Ter-Minassian-Saraga, *Prog. Surf. Membrane Sci.*, **9**, 223 (1975).
 254. A. B. D. Cassie and R. C. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 156 (1941).
 255. J. T. Davies and E. K. Rideal, *J. Colloid Sci.*, Suppl. No. 1, 1954, p. 1.
 256. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Can. J. Chem.*, **33**, 947 (1955).
 257. M. van den Tempel and R. P. van de Riet, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2769 (1965).
 258. F. C. Goodrich, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A260**, 503 (1961).
 259. R. S. Hansen and J. A. Mann, Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 152 (1964).
 260. J. A. Mann, Jr., and R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.*, **18**, 805 (1963).
 261. J. A. Stone and W. J. Rice, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 160 (1977).
 262. W. D. Garrett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1796 (1970).
 263. D. Byne and J. C. Earnshaw, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 467 (1980).
 264. J. Lucassen, F. Hollway, and J. H. Buckingham, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 432 (1978).
 265. D. S. Dimitrov, I. Panaiotov, P. Richmond, and L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 483 (1978).
 266. A. H. M. Crone, A. F. M. Snik, J. A. Poullis, A. J. Kruger, and Van den Tempel, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 1 (1980).
 267. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
 268. R. C. Ehlert, *J. Colloid Sci.*, **20**, 387 (1965).
 - 268a. J. D. Swalen, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1438 (1979).
 269. G. L. Gaines, Jr. and W. J. Ward, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 210 (1967).

270. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
271. O. Levine and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1188 (1957).
272. G. L. Gaines, Jr., and R. W. Roberts, *Nature*, **197**, 787 (1963).
273. C. O. Timmons and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 984 (1965).
274. E. K. Rideal and J. Tadayon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A225**, 346, 357 (1954).
275. Young, J. E., *Aust. J. Chem.*, **8**, 173 (1955).
276. F. J. Kahn, G. N. Taylor, and H. Schonhorn, *Proc. IEEE*, **61**, 823 (1973).
277. J. E. Proust and L. Ter-Minassian-Saraga, *Colloid Polym. Sci.*, **254**, 492 (1976).
278. E. Perez and J. E. Proust, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 48 (1979).

第 5 章

表面化學之電學觀點

1. 引言

本書中討論的許多課題都是一方面幾乎可以無限延伸到廣大的實際應用領域中，另一方面也可以無限延伸到同樣廣大的相近的物理和化學領域。上一章即是這種情形，僅只有限地涉及表面膜在生物學上的情形，以後在討論潤滑、清潔、吸附等等作用時，也將如此。本章的內容也會有些限制，因為此處不打算討論膠體化學或電化學等龐雜領域，也不想探討金屬與半導體導電等問題。

本章僅限於討論界面電學現象的兩個概括題目：第一個就是在含有電解質溶液界面上賦以電荷所產生的結果，第二就是在兩相交界處發生的電位之性質。雖然有這些限制，我們仍會常常參考討論有關這類題目的特別理論，但是不會直接通盤討論文獻。有一項重要的應用，即分子與表面間以及粒子間長距離力的處理，將在下一章討論。

現有的一個麻煩就是單位問題。介紹性的推導都是以傳統的 cgs/esu 系統表示，但是另一種合乎國際單位系統 (SI) 的形式將在 5-3 節舉出，並有實例示範。⁺第六章對兩種系統有進一步的比較。

2. 電雙層 (Electrical Double Layer)

有一類很重要的電學現象是與電場存在下，溶液中離子分佈的性質有關。首先考慮一個帶有均勻電荷密度的平表面，與含有正負離子的溶液相接觸。說得更明確點，假設表面帶有正電，在表面的電位定為 ϕ_0 ，它以一种特定的方式隨伸入溶液中的距離而遞減。在任一點的電位 ϕ 決定了離子在該電場中的位能 $ze\phi$ ，其中 z 為離子價數， e 為電子上電荷

⁺ 作者不認為 SI 系統適合物理化學。見一般文獻中，Adamson 的論文。

。在某一點找到一離子的機率與波茲曼因數 $e^{-z\phi/kT}$ 成比例，這種情形與氣體在重力場中類似，此時位能為 mgh ，濃度隨高度的變化為

$$n = n_0 e^{-mgh/kT} \quad (5-1)$$

其中 n_0 為零高度的濃度。5-1 式即為人所熟知的氣壓公式。

對於含有 $+z$ 與 $-z$ 兩種電荷大小相等符號相反離子的電解質溶液

$$n^- = n_0 e^{z\phi/kT} \quad n^+ = n_0 e^{-z\phi/kT} \quad (5-2)$$

與重力場的情形相比較，此處還有其他的問題存在。首先，正電荷被表面排斥，負電荷被表面吸引；第二，整個系統必須是電中性的，所以在離表面較遠處 $n^+ = n^-$ 。但是在靠近表面的地方，負電荷會超過正電荷，因而有一淨電荷存在；溶液中的總淨電荷被表面上大小相等而符號相反的淨電荷所平衡。最後一個比重力場複雜的情形是局部電位受局部電荷密度影響，兩者之間的關聯必須要考慮。

在任一點的淨電荷密度 ρ 為

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = -2n_0ze \sinh \frac{ze\phi}{kT} \quad (5-3)$$

(見 4-13 節的註腳)。

將 ρ 積分到無限遠處就得到溶液中每單位面積的總超量電荷，這與表面電荷密度 σ 大小相等，符號相反。

$$\sigma = - \int \rho dx \quad (5-4)$$

這種情形就是電荷的雙層，一層局限在平面上，另一層在延伸入溶液的漫佈區域中產生。

再加上一個定理，其數學理論就完全了。這是 Poisson 的方程式，將某一點電位梯度的散度 (divergence) 與該點的電荷密度關聯在一起：

$$\nabla^2 \phi = - \frac{4\pi\rho}{D} \quad (5-5)$$

此處的 ∇^2 為 Laplace 算符 ($\partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$)， D 為介質的介電常數。

5-3 式與 5-5 式不同形式的解曾經被 Gouy (1)，Chapman (2) 和

Debye 與 Hückel (3) 研究過，就此處的目的而言，這些研究業經 Verwey 與 Overbeek (4) 和 Kravtsov (5) 總結過。也許最有名的處理是簡單的 Debye-Hückel 理論，它考慮到電解質溶液中離子間引力效應。將 5-3 式代入 5-5 式產生

$$\nabla^2 \phi = \frac{8\pi n_0 z e}{D} \sinh \frac{ze\phi}{kT} \quad (5-6)$$

然後假設 $ze\phi$ 比 kT 小很多，所以 5-6 式的指數部分可以序列展開，只取第一項。這樣可得到

$$\nabla^2 \phi = \frac{8\pi n_0 z^2 e^2 \phi}{DkT} = k^2 \phi \quad (5-7)$$

若有不同電荷的離子，

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_i n_i z_i^2 \quad (5-8)$$

對第 j 種離子，5-7 式的解為

$$\phi_j(r) = \frac{z_j e}{Dr} e^{-\kappa r}$$

它說明電位如何隨距離而降。現在 κ 值與每一離子周圍的離子氛圍大小有關， $1/\kappa$ 通稱為離子氛圍半徑。此外，使一離子周圍帶電所作的功，使離子的自由能加上一電學成分，通常以濃度的活性係數修正量表示。離子間引力理論的詳細分析和其各種改良型態及困難當然不在此處興趣範圍內，但是這些可在 Harned 與 Owen (6) 的專書內找到。

至於平的帶電表面及它引起的擴散雙層之分析主要是 Gouy 與 Chapman 的研究結果。這時 $\nabla^2 \phi$ 可以由 $d^2 \phi/dx^2$ 取代，因為現在 ϕ 只是與表面的垂直距離有關。為方便起見，茲定義 y 與 y_0 量為

$$y = \frac{ze\phi}{kT} \quad y_0 = \frac{ze\phi_0}{kT} \quad (5-9)$$

將 5-2 與 5-3 式合併即得到簡單的形式

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \kappa^2 \sinh y \quad (5-10)$$

用邊界條件 ($x = \infty$ 時, $y = 0$, 且 $dy/dr = 0$), 第一次積分得到

$$\frac{dy}{dx} = -2\kappa \sinh \frac{y}{2} \quad (5-11)$$

再加上新的邊界條件 ($x = 0$ 時, $y = y_0$), 最後結果為

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}} \quad (5-12)$$

(注意本章習題第3題)。

對於 $y_0 \ll 1$ 的情形 (或是對室溫下的一價離子, $\phi_0 \ll 25$), 5-12 式就變成

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (5-13)$$

因此 $1/\kappa$ 為電位降到表面值的 $1/e$ 時的距離, 並且與空間電荷作用中心重合。在 $x = 1/\kappa$ 的平面即被當作擴散雙層的有效厚度。

對於 $y_0 \gg 1$ 而且 $x \gg 1/\kappa$, 5-12 式變成

$$\phi = \frac{4kT}{ze} e^{-\kappa x} \quad (5-14)$$

這表示在某一距離以外的電位似乎依照 4-13 式, 只是 ϕ_0 值為 $4kT/ze$, 與實際值無關。對室溫的單價離子, 這個 ϕ_0 應為 100 毫伏。

一旦得到 ϕ 的解, 就可用 5-2 式求出 n^+ 與 n^- 對距離的函數。 ϕ 對距離和濃度變化的示範曲綫示於圖 5-1。更進一步, 用 5-4 式可得到 σ 與 y_0 之間的關係。

$$\begin{aligned} \sigma &= - \int_0^\infty \rho dx = - \frac{D}{4\pi} \int_0^\infty \frac{d^2 \phi}{dx^2} dx \\ &= - \left(\frac{D}{4\pi} \right) \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned} \quad (5-15)$$

將 5-11 式的 $(d\phi/dx)_{x=0}$ 代入就產生

$$\sigma = \left(\frac{2n_0 D k T}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{y_0}{2} \quad (5-16)$$

4-98 式與 5-16 式相同，只是解出了 ϕ_0 並假設 20°C 以及 $D = 80$ 。對於小的 y_0 值，5-16 式變成

$$\sigma = \frac{D \kappa \phi_0}{4\pi} \quad (5-17)$$

比照 Helmholtz 的電容公式（並參見 4-3 B 節），對較小的電位，擴散雙層可以看成板距離 $1/\kappa$ 的電容器。但對於較大的 y_0 值， σ 增加速率比 ϕ_0 快，雙層的電容也開始增加。

Guoy-Chapman 的幾個特性可以圖 5-1 說明。譬如電解質濃度愈高，電位隨距離下降得愈快，這可從圖 5-1b 的較大 κ 值推斷出來。圖 5-1c 顯示對同一濃度，雙層厚度隨價數增加而減小。圖 5-1d 是假設 0.001 M 的 $1:1$ 電解質時，表面電荷密度 σ 與表面電位 ϕ_0 之間的關係，此圖也說明這兩個值在 ϕ_0 值很小的時候，互成比例，所以雙層性質就像是電容固定的電容器。最後，圖 5-1d 與 e 顯示電解質濃度與價數對電荷—電位曲線的效應。

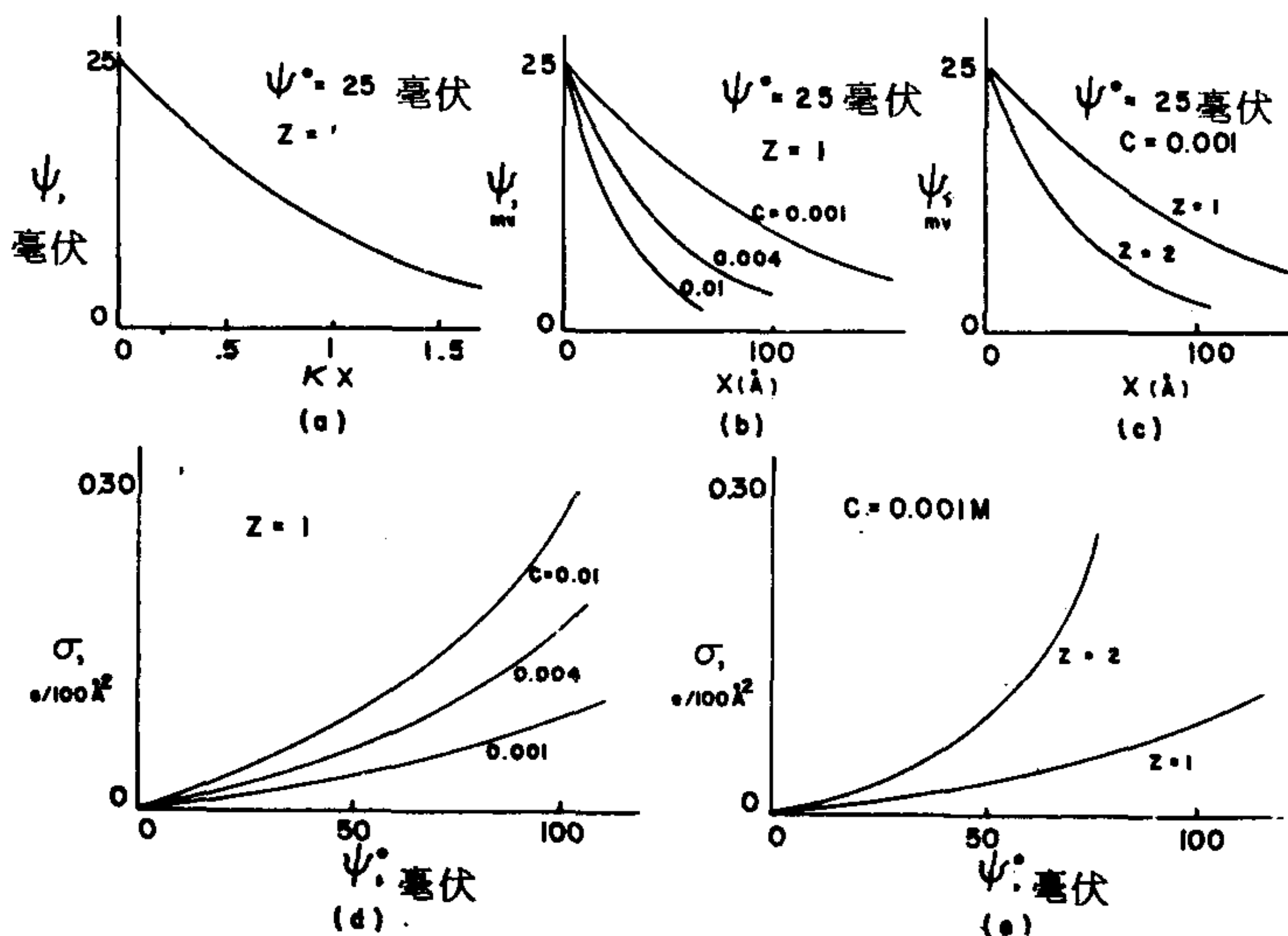


圖 5-1 擴散雙層（取自文獻 7。）

3. 單位—SI 系統

5-2 節的方程式是以 cgs/esu 單位系統表示，此處要列出以 SI 系統表示時的形式，同時將作些比較與示範性計算。

A. 電位

像 5-3 式中出現的 $e\phi/kT$ 一項，在兩系統中相同。在 cgs/esu 系統中， e 是以 esu 表示， $e = 4.8032 \times 10^{10}$ esu，如果 ϕ 是以 esu 表示， $e\phi$ 的乘積就是以厄格表示的能量，則 k 為 1.3805×10^{-16} 厄格/分子 ($^{\circ}K$)。1 個 esu 的電位實際等於 300 伏特，或 $1 \text{ V}_{\text{esu}} = 300 \text{ V}$ 。為了方便使用， kT/e 在 25°C 的值為 25.69 毫伏。

以 SI 系統表示時， e 以庫倫(C)表示， $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C，如果 ϕ 是以伏特表示， $e\phi$ 乘積便是以焦耳(J)表示的能量。這時波茲曼常數為 $k = 1.308 \times 10^{-23}$ 焦耳/分子 ($^{\circ}K$)。在 25°C ，還是 $kT/e = 25.69$ 。

B. 庫倫定律與靜電方程式

以 cgs/esu 表示的庫倫定律就是

$$f = \frac{q_1 q_2}{x^2 D} \quad \epsilon = \frac{q_1 q_2}{xD} \quad (5-18)$$

其中 f 是在介電常數 D 的介質中，距離 x 厘米的電荷 q_1 與 q_2 (以 esu 表示) 之間的力，以達因表示； ϵ 是以厄格表示的對應位能，如果兩個 q 的符號相反則為引力。但是在 SI 系統中，我們必須寫成

$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 x^2 D} \quad \epsilon = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 Dx} \quad (5-19)$$

這時候，電荷以庫倫(C)表示， x 以米(m)表示， f 與 ϵ 結果分別為牛頓(N)與焦耳。但是庫倫定律是自然界的一個基本定律，以新系統表示時，必須有一個調整常數 ϵ_0 ，稱為(真空的)介電係數(Permittivity)， $\epsilon_0 = 10^7/4\pi c^2 = 8.854 \times 10^{-12}$ 。因此介質係數將達因轉變成牛頓(或厄格變成焦耳)，厘米變成米，靜電單位(esu)變成庫倫(C)；其 4π

與 5-19 式中的 4π (放在那裏只是爲了好看) 相抵消。

Poisson 方程式, 5-5 式現在就變成

$$\nabla^2 \phi = \frac{-\rho}{\epsilon_0 D} \quad (5-20)$$

ϕ 以伏特表示, ρ 以立方厘米表示。相關的式子中, 也有同樣的改變。

例如 5-6 式變成

$$\nabla^2 \phi = \frac{2n_0 z e}{\epsilon_0 D} \sinh \frac{z e \phi}{kT} \quad (5-21)$$

其中 n_0 是每立方米中以分子數表示的濃度。一般而言, 以 cgs/esu 表示的方程式如果將 ϕ 用 $(4\pi\epsilon_0)^{1/2} \phi$ 取代, e 用 $e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ 取代, 就變成 SI 單位系統。例如作這些取代後, 5-7 式就變成

$$\nabla^2 \phi = \frac{2n_0 z^2 e^2 \phi}{\epsilon_0 D kT} \quad (5-22)$$

如同 4-19 式的註腳中所提, 以 SI 系統表示的平行板電容器方程式爲:

$$\Delta V = \frac{\sigma d}{\epsilon_0 D} \quad (5-23)$$

一個測驗就是用前面的代入規則, 的確可以把 4-18 式變成 5-23 式。這時 V 是以 $(4\pi\epsilon_0)^{1/2} V$ 取代, 電荷密度 σ 以 $\sigma/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ 取代。

還有, 一平行板電容器的電容 C 爲每單位面積

$$C = \frac{D}{4\pi d} \quad (\text{cgs/esu}) \quad C = \frac{\epsilon_0 D}{d} \quad (\text{SI}) \quad (5-24)$$

如果 d 是以厘米表示, C 是每平方厘米 statfarad, $1 \text{ statfarad} = 1.1126 \times 10^{-12} \text{ F}$; 如果 d 是以米表示, 使用 SI 表示時, C 就是每平方米法拉弟。

4. 史特恩 (Stern) 的電雙層分析法

剛才描述的 Guoy-Chapman 雙層處理法在 ϕ_0 很大而 κx 很小時, 就

有了困難。例如 ϕ_0 為 300 毫伏， y_0 為 12，如果 C_0 是 10^{-3} 莫耳 / 升時，陰離子在表面附近的局部濃度，根據 5-2 式，應為 $C^- = 10^{-3} e^{12} = 160$ 莫耳 / 升！問題出在點電荷的假設。

實際離子的處理比較困難，史特恩(8)提議將接近表面的區域劃分成兩部分來處理，第一部分是一層吸附在表面的離子，形成一層緊密的內雙層，第二部分是散漫的 Guoy 層，大致而言，電位是照圖 5-2 所示的情形隨距離而變化。

史特恩處理法的要點是估計離子進入緊密內層的程度從而 ϕ 被減小的程度，也就是 ϕ_δ 值。史特恩把表面區與互相溶液區都劃分成可佔有的位置（就像在處理聚合體吸附的情形，4-11 A 節），並假設在各區域被離子佔有的分率是由波茲曼公式表示。如果 S_0 表示表面上可佔有位置數，則 $\sigma_0 = zeS_0$ 而 $\sigma_s/(\sigma_0 - \sigma_s)$ 是被佔與未被佔位置之比。對於稀溶液相，對應的比就是溶質的莫耳分率。史特恩認為這兩個比之關係如下：

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s} = N_s e^{(ze\phi_s + \phi)/kT} \quad (5-25)$$

其中 ϕ_s 為緊密層與擴散層交界處的電位而 ϕ 則是將任何其他化學吸附電位考慮進去。緊密層的電荷密度則為

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = \frac{N_s e^{-(ze\phi_s + \phi)/kT}}{1 + N_s e^{-(ze\phi_s + \phi)/kT}} \quad (5-26)$$

這式子通常可以忽略分母的第二項而簡化。

因此整個情形看來就是一個厚度 δ 的緊密層，其中 $d\phi/dx$ 接近 $(\phi_0 - \phi_\delta)/\delta$ ，因此

$$\sigma_s = \frac{D'}{4\pi\delta} (\phi_0 - \phi_\delta) \quad (5-27)$$

緊密層的電容 $D'/4\pi\delta$ 可由電毛細作用和有關的研究（見 5-8 節）估計。原則上 D' 是可能與互相溶劑不同的局部介電常數。緊密層之外就是由 5-12 與 5-15 式定義的擴散 Gouy 層， ϕ_0 以 ϕ_δ 取代。總表面電荷

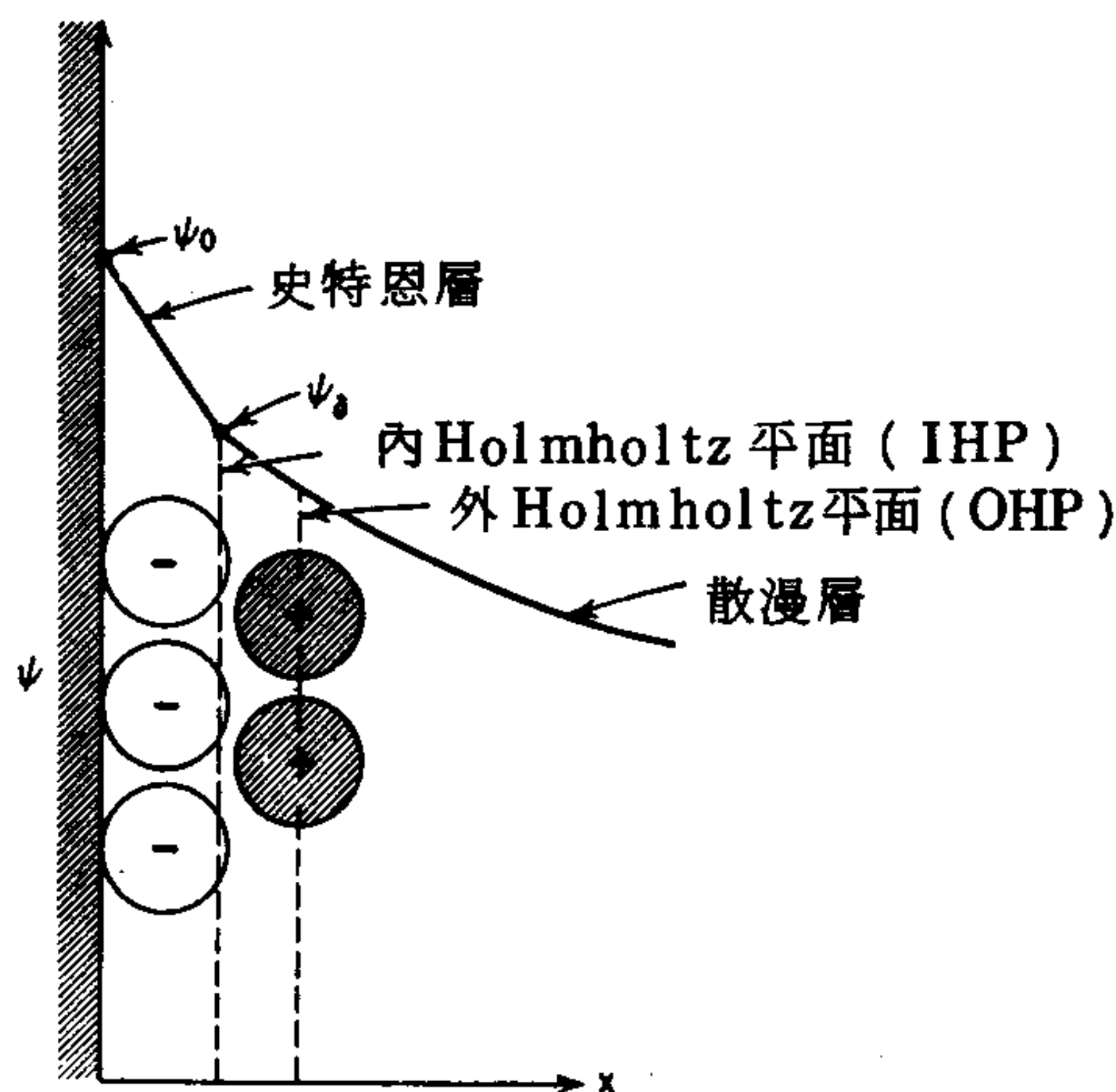


圖 5-2 史特恩層

密度 σ 是兩層的 σ_s 與 σ_d 之和，總電容可看成是成串聯的電容

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_d} \quad (5-28)$$

在濃溶液，根據 5-17 式應為 $D\kappa/4\pi$ 的 C_d 可能大到使 C 接近 C_s 。

5. 史特恩層與擴散層的進一步處理

史特恩的方法將“雙層”分割成兩個區域，或兩個電荷雙層，第一個相當於緊密層或吸附層，第二個相當於擴散層或 Guoy 層。以下將說明還可以有一些其他的分法存在。首先考慮一個與其飽和溶液成平衡的碘化銀溶膠。雖然粒子本身會因碘離子的優先吸附而帶負電，但是溶液中銀離子與碘離子濃度實際上相同。現在如果 Ag^+ 濃度增加 10 倍（例如，加入硝酸銀），銀離子的熱力學電位即增加

$$\mu = kT \ln \frac{C}{C_0} \quad (5-29)$$

這個電位在 25°C 等於 57 毫伏。結果有些銀離子即吸附在碘化銀的表面，但這些很少（以莫耳的尺度而言）而且與其他表面銀離子混雜，無法分辨。所以在碘化銀中的 Ag^+ 化學電位實際未變。另一方面，在兩相中的 Ag^+ 總電位或電化學電位必須相等（見 5-11 節），如此只有表面電位增加 57 毫伏才有可能。因此 ϕ_0 的改變可以直接由 5-29 式計算，在前面的例子，就是 ϕ_0 比原來多了 57 毫伏。由於 Ag^+ 的濃度可以輕易地以 10 的指數倍改變，所以 ϕ_0 也可以改變幾百個毫伏特。在此情形， Ag^+ 就稱為決定電位的離子。更進一步，測量一個有銀 - 碘化銀電極的電池電動勢（emf），就可決定加入硝酸銀前後的 Ag^+ 濃度，所以吸附量，乃至表面電荷以及表面電位變化都可以決定(9)。

就氧化物和蛋白質及生物質的例子， H^+ 常常是決定電位的離子，這是因為酸或鹼解離度與溶液 pH 的關係。氫離子不屬於前節所討論的史特恩層。而且電位決定離子不必是膠體粒子已有的離子。譬如 Cl^- 離子是金溶膠的電位決定離子，顯然這是因為它與表面原子形成很穩定的氯錯合物。這種電位決定離子可以看成已完全離開了溶液相，因為它們已不被溶劑溶合並與固體作緊密的化學結合。

現在顯然可以將表面區作進一步的區分。如圖 5-3 所示，固體表面有一電位 ϕ_0 ，它可能由電位決定離子控制，這些離子可能與固體中已有的離子相同，例如 Ag^+ 或 I^- 與 AgI 的例子，因此我們不能提表面濃度或（與電化學電位有別的）化學電位。其次，在氧化物表面可能有一層化學結合的未被溶合的離子如 H^+ 或 OH^- （或是 Au 上的 Cl^- ）。如果有這一層，如圖中所示，它就有一個 ϕ_0 以及表面電荷密度 σ_0 。再來就是緊密結合但仍然常被溶合的史特恩離子層，電位為 ϕ_B ，淨表面電荷密度 σ_B 。因此我們有一個電容與介電常數分別為 C_1 與 D_1 決定電位的緊密內層，以及電容與介電常數分別為 C_2 與 D_2 的緊密外（史特恩）層。從此向外就是 5-2 節所說的散漫層。

就垂直表面方向的移動性而言，史特恩層可看成相當固定的一層，因為如果吸附力強，離子在層內的時間相當長（見 16-2 節）。此外，

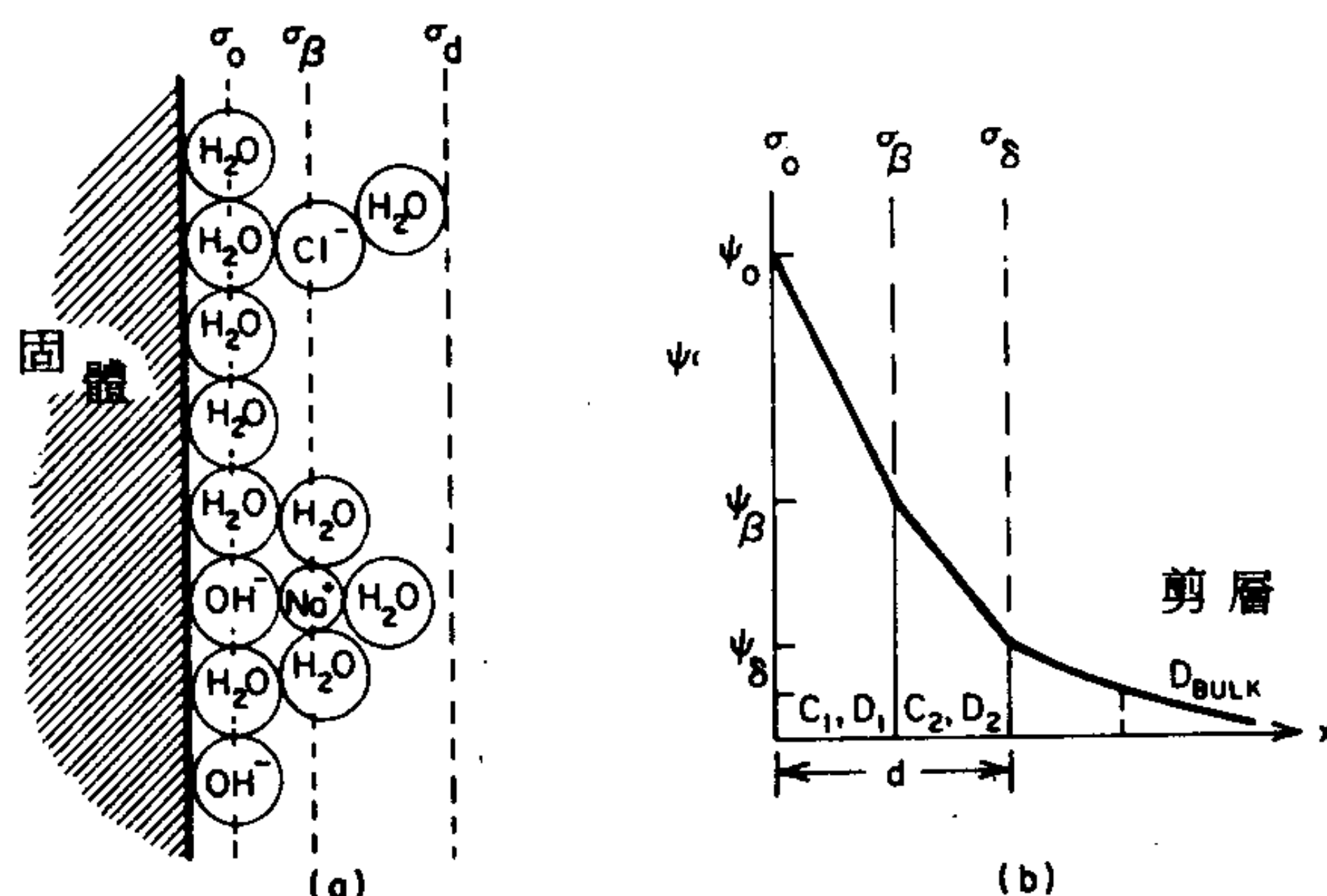


圖 5-3 某氧化物界面圖解。(a)構成電荷的分子可能位置。(b) 電位由表面開始下降(取自文獻10)。

還有橫向的移動性，或對剪力的抵抗。史特恩層中的離子和周圍介質可能是強有力地被吸住，而史特恩層本身也能抵抗剪力，因而也是固定的。由於這種固定性是指對整個介質而言，所以主要就是對溶劑。剪面實在沒有理由會像圖 5-3b 所暗示，與史特恩層的邊界重合，它很可能更向外一點。在這剪層的電位即是所謂 ζ 電位，是電動力學現象中所牽涉的電位，5-7 節將再討論。

由圖 5-3 的情形，我們可以寫出在緊密內層中，物種的酸一鹼平衡常數和緊密外層的離子對 (ion-pair) 結合常數。這些都是普通的平衡常數，只不過在某一層內離子 (H^+ , OH^- , Na^+ 等) 的濃度或活性與巨相溶液中的濃度或活性有一個 $\exp(-e\psi/kT)$ 的關係，其中 ψ 是適當的電位(10)。在緊密內外層的電荷密度是每單位面積的兩種電荷離子量的代數和，這與溶液中移走的離子量有關。後者可由 pH 滴定之類的方法決定。如果雙層的電容可以估計，則電荷密度與電位之間的關係也可知道，從而得到與實驗可測量的 ζ 電位之間的關係(見文獻 11)。

還有一些其他可能的方法。例如 Sparnaay (12) 提出的方法考慮到離

子的實際體積。而且由電學觀點，緊密層也可劃分為內 Helmholtz 平面（用 Helmholtz 電容公式），它位於吸附的史特恩離子層表面，再就是外 Helmholtz 平面，位於次一層離子中心的平面，也是擴散層的起點。這些層在圖 5-2 中分別標為 IHP 與 OHP，5-9 C 節將再進一步討論。Levine 與合作者(13)在一系列論文中提倡一個各別電荷效應，其中決定吸附的局部史特恩電位不是平均電位，而是被一離子“自電位”修正過的電位。或者可以看成是吸附離子之間的斥力。這種處理的一個結果是能夠預測在 OHP 的電位在 ψ_0 增加時，會經過一個極大值，這是研究電毛細作用所導出的效應。（另見本章習題第10題。）

6. 擴散雙層之自由能

此處計算所牽涉的是個很複雜的觀念，最好的闡釋可參考 Verwey 與 Overbeek (4)和 Krut (5)或 Harned 與 Owen (6) 的論文。定性上，我們必須做的是計算以下過程的可逆靜電功：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{帶電表面加上} \\ \text{離子擴散雙層} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{未帶電表面加上未帶} \\ \text{電離子的正常溶液} \end{array} \right\} \quad (5-30)$$

有一個方法是利用吉卜士方程式（3-78式）的以下形式（另見 5-9 A 節）

$$dG^s (=d\gamma) = -\sum \Gamma_i d\mu_i = -\sigma d\psi_0 \quad (5-31)$$

此處唯一的表面吸附是為平衡雙層電荷的電荷之吸附，電化學電位改變即等於 ψ_0 的改變。積分即得到

$$G_{\text{電}}^s = G_d = - \int_0^{\psi_0} \sigma d\psi_0 \quad (5-32)$$

利用 5-16 式即可得到每平方厘米擴散雙層的靜電自由能

$$G_d = - \frac{8n_0kT}{\kappa} \left(\cosh \frac{y_0}{2} - 1 \right) \quad (5-33)$$

普通的離子間 Debye-Hückel 引力因為只屬次要而被忽略了。

在此必須一提的是 G_d 與雙層的相互靜電能不同，其間相差了一個熵

的項。這一項可以看成是巨相溶液中較混亂的離子排列與雙層中離子排列的熵的差。在計算電解質自由能中由於離子間引力的靜電部分時也有類似的數學處理。雖然熵這一項不利，但是 G_a 仍為負的，這可看成是因為吸附能效應或接近帶電表面之離子濃度效應佔上風的結果。

7. 兩平面雙層之間的斥力

如果兩個平行的雙層平面系統互相靠近，其間就會產生斥力——這個斥力在決定防止膠體粒子的膠凝和肥皂膜中力量平衡方面（見 6-5B 節），扮演重要的角色。圖 5-4 說明了這種情形，其中是在距離 $2d$ 的兩平面間，兩個 ψ 對 x 的曲線，以及實際電位變化應有的情形。

蘭穆爾曾指出(14)，作用在平面上的總力可以看成是滲透壓力（由於離子濃度與鄰近的巨相介質不同）和電場的力之和。在兩平面間的空間之總力必須是常數，而且因為中點處的 $d\psi/dx$ 為零，總力即等於在此點的淨滲透壓。

如果溶液很稀，則

$$(\pi_{os})_{\text{淨}} = P = n_{\text{超量}} kT = [n_0 (e^{z\psi_M/kT} + e^{-z\psi_M/kT}) - 2n_0] kT \quad (5-34)$$

式中最後一項是修正巨相溶液的滲透壓， ψ_M 是在中點的電位。 ψ 很大的情形很簡單。5-34 式可簡化成

$$P = n_0 kT e^{z\psi_M/kT} \quad (5-35)$$

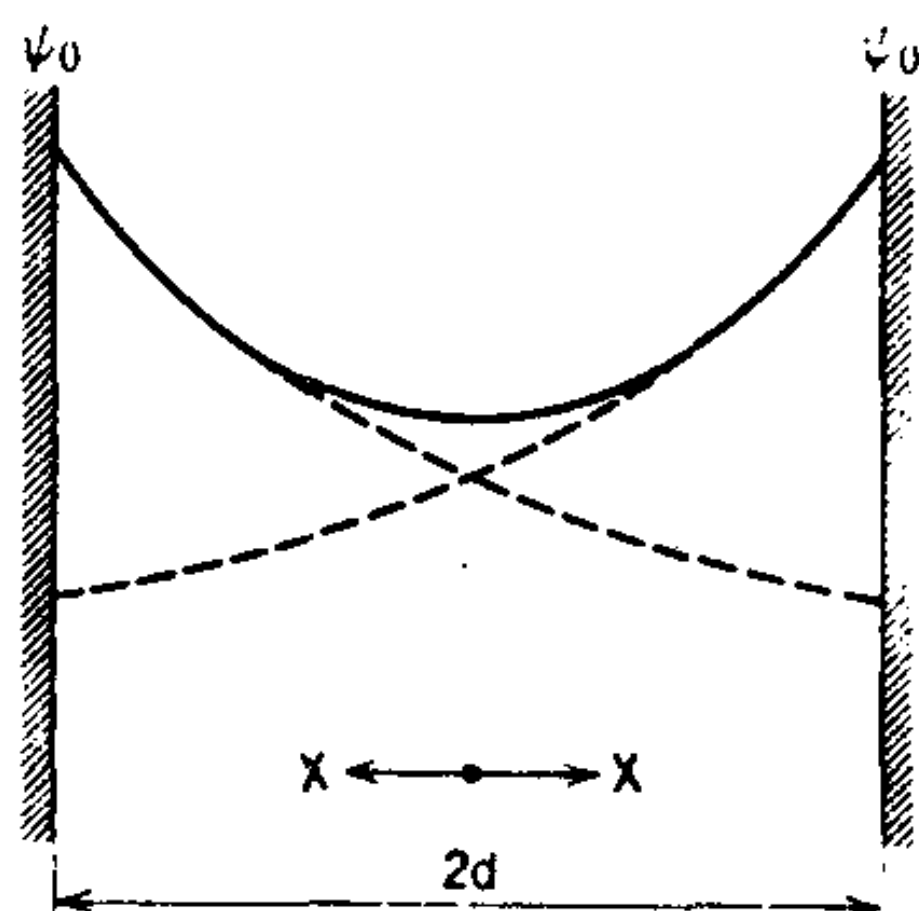


圖 5-4 兩互相作用的雙層。

這在Kruyt (5)的論文中有詳細的推導。積分 5-11 式，加上新的邊界條件，並與 5-35 式合併即產生

$$P = \left(\frac{2\pi}{\kappa d} \right)^2 n_0 kT = \frac{\pi}{2} D \left(\frac{kT}{ed} \right)^2 \quad (5-36)$$

或者對 20°C 的水而言，

$$P = \frac{8.90 \times 10^{-7}}{d^2} \quad \text{達因 / 厘米}^2 \quad (5-37)$$

兩平面的位能等於

$$\begin{aligned} \epsilon_d &= -2 \int_{\infty}^d P dd \\ &= \frac{1.78 \times 10^{-6}}{d} \quad \text{厄格 / 厘米}^2 \end{aligned} \quad (5-38)$$

以上的處理限於 ψ_M 很大同時 $\kappa d > 3$ 的情形。對於表面距離較遠因而 ψ_M 較小，作用較弱的情形，Kruyt (5) 提出以下方程式

$$\epsilon_d = \frac{64n_0 kT}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa d} \quad (5-39)$$

其中

$$\gamma = \frac{e^{\psi_0/2} - 1}{e^{\psi_0/2} + 1}$$

對一般情形，這些方程式非常難解，近來有幾本書討論到它們的解 (15-17)，包括具有一層固定偶極的表面情形(17)。一般情形的一個要點是作積分時需要假設 ψ_0 或者 σ_0 對 d 的變化。習慣上都是以 ψ_0 為常數；不過物理上而言， σ_0 也可以是常數，其值由表面上存在的帶電位置而定。如圖 5-5 所示，在 d 值小時，結果相當分歧。不過有趣的是，如果表面電荷是由於弱酸性位置，以致於以下平衡



佔優勢，其中 S 表示表面基，則解離度 α 會隨 ψ_0 改變而改變，也就是 σ_0 以平衡的方式隨 d 變化(15)。其結果也顯示於圖 5-5，有些類似於 ψ_0 固定

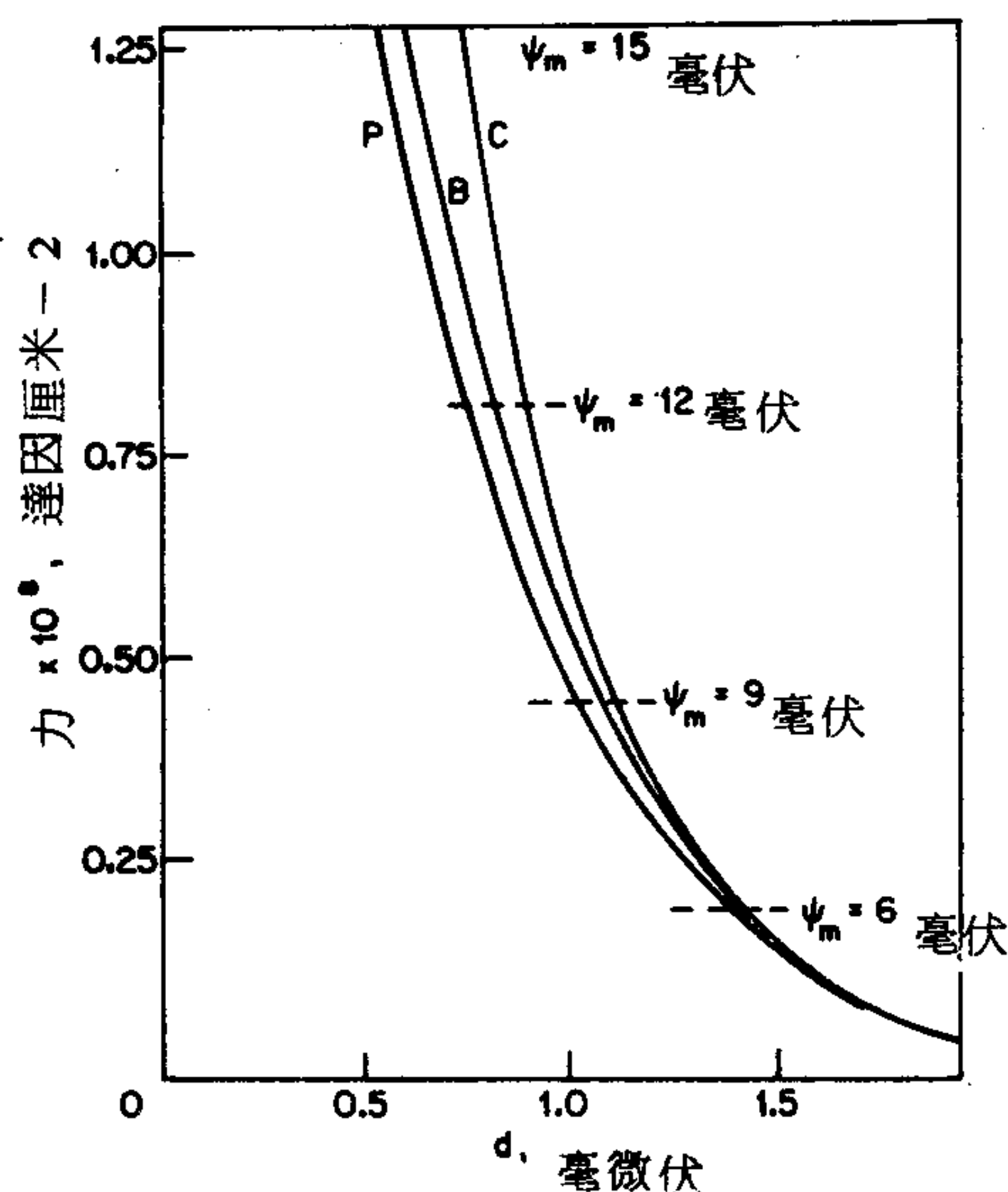


圖 5-5 對固定的 Ψ_0 (P)，固定的 σ_0 (C) 和 $d = \infty$ 時 5-40 式的平衡 α 為 0.5 的情形，帶電表面之間力對 d 的函數。水平虛線表示對不同的 ψ_m ， d 之變化。假設此電解質溶液與生物系統的類似， $1/\kappa = 0.8$ 毫微米， $d = \infty$ 的 ψ_0 為 18 毫伏。（取自文獻 15。）

的結果。

8. ζ 電位

許多電動力現象有一個共同的特性就是它們都牽涉到帶電表面與巨相溶液之間的相對運動。基本上，帶電表面在電場中會感受到一種力，反過來，這種表面的相對運動也會造成一個力場。在此兩種情形中，都牽涉到雙層與介質之間的滑行面，測量的結果可以由其電荷密度解釋。

ζ 電位並不是真正的相界電位，因為它完全是在流體區域內形成。它可看成是一均勻介質中，距離表面某處之一點和剪面上一點之間的電位差。

為了便於參考不同電動力效應之間的關係，表 5-1 有一綜合的說明。

表 5-1 電動力效應

固體表面性質		
電 位	固定的 (如內壁或容器表面)	移動的 (如膠體粒子)
外加的	電滲 (Electroosmosis)	電泳 (Electrophoresis)
感應產生的	流電位 (Streaming potential)	沈積電位 (Sedimentation)

A. 電泳

最爲人熟悉的電動力學實驗就是在含有帶電粒子的溶液中加入一個電位梯度，然後測定它們的運動速率。如果粒子是小的分子態離子，這種現象就稱爲離子電傳導；如果粒子是較大的單位如蛋白質分子，或膠體粒子，就稱爲電泳。

若是小的離子，從 Hittorf 轉移電池測量加上電導數據即可求出離子的流動率，也即在溶液中每單位電位梯度的速度，或稱爲當量電導 (equivalent conductance)。另一個方法就是利用移動邊界法直接測量。

對於離子，電荷很確定，速度等於

$$v = ze\omega F \quad (5-41)$$

其中 F 爲厘米的電場伏特數 (此處爲靜電單位 / 厘米)， ω 爲內在流動率 (對於球體，Stoke's 定律之 ω 值爲 $1/6\pi\eta r$)。如果 F 以每厘米的伏特數表示，則

$$v = \frac{ze\omega F}{300} = zuF \quad (5-42)$$

式中 u 即爲電化學流動率，根據當量電導的定義，可得到

$$\lambda = Fuz \quad (5-43)$$

其中 F 爲法拉第常數。

因此就離子的情形，通常即利用這種測量以得到流動率值，再由 Stoke's 定律或相關的方程式估計離子的有效大小。

至於帶電的粒子，總電荷並不可知，但是如果直到剪平面前的擴散雙層都可看成是個平行的電容器，則我們可寫出

$$\sigma = \frac{D\zeta}{4\pi\tau} \quad (5-44)$$

式中的 τ 是從剪面向外算起，雙層的有效厚度，通常等於 $1/\kappa$ 。作用在每平方厘米表面上的力為 σF ，這個力（在達到穩定狀態速度時）被黏滯拖曳 $\eta v/\tau$ 所平衡，其中 η 為溶液的黏滯度。因此

$$v = \frac{\sigma F \tau}{\eta} = \frac{F \tau \sigma}{300\eta} \quad (5-45)$$

其中的 $\frac{1}{300}$ 是把 F 變為實際的伏特數，或

$$v = \frac{\zeta D F}{4\pi\eta} \quad (5-46)$$

每單位電場的速度與 ζ 電位成比例，或者與 $\sigma\tau$ 乘積成比例，後者即有時所謂每平方厘米的電矩（electric moment）。

膠體粒子的電泳流動率之實驗測量無法由簡單的電導測量做到，因為溶液中的電解質太多。但它可由移動邊界型的裝置測量或直接用顯微鏡觀察粒子在外加電場下的運動。

電泳動的詳細理論中當然有許多問題存在（5，18）。擴散雙層的有效黏滯度也受到層內因電場 F 而運動的離子之影響，這就產生了所謂的“電泳阻滯”。扼要而言，雙層中流體區的淨電荷與表面區的符號相反，這些離子全部以和表面相反的方向運動。而它們又挾帶著溶劑，所以介質的局部運動與帶電粒子或表面運動的方向相反。實驗觀察到的速度就等於簡單處理計算所得的速度減去局部介質速度。

這其中也有緩解效應，就是由於粒子的運動，雙層稍微落後，這也是一種阻滯的效應。另一點就是雙層區域是電導的根源，粒子本身的表面也是。後者很難估計，所以要得到可靠的 ζ 電位，必須用非導電性粒子。

B. 電滲

所謂的電滲或電內滲 (electroendosmosis) 效應與電泳效應相互有關。後者是在加以電場後，表面或離子相對於靜止的（對實驗室座標而言）溶劑而運動。但是如果表面固定，則在電場下是擴散層同時挾帶著溶液在移動。如果有一根半徑 r 的管子，管壁上有某一 ζ 電位與電荷密度，則 5-45 式與 5-46 式仍能適用，只是這時的 v 是擴散層的速度。

實驗上， ζ 電位可藉圖 5-6 所示的裝置用這種方法測量。如圖所示，電位由電極提供，液體在管內的傳送可由提供回程的毛細管內之氣泡移動而觀察。對 25°C 的水，如果 ψ_0 為 100 毫伏，要產生 1 厘米 / 秒的速度大約需要 1500 伏 / 厘米的電場。

此一效應以及其他電動力學效應的簡單處理曾由 Smoluchowski (19) 清楚闡明；對電滲作用其他的解釋如下。半徑 r 的管內之體積流動 V （毫升 / 秒）等於線性速度 v 乘以管截面積

$$V = \pi r^2 v \quad (5-47)$$

或

$$V = \frac{r^2 \zeta DF}{4\eta} \quad (5-48)$$

或者，如圖 5-7 所示，用一個多孔的隔膜分開兩個液體貯槽（孔的半徑必須大於雙層厚度）。此處的回程是在每根管的中心或是隔膜的

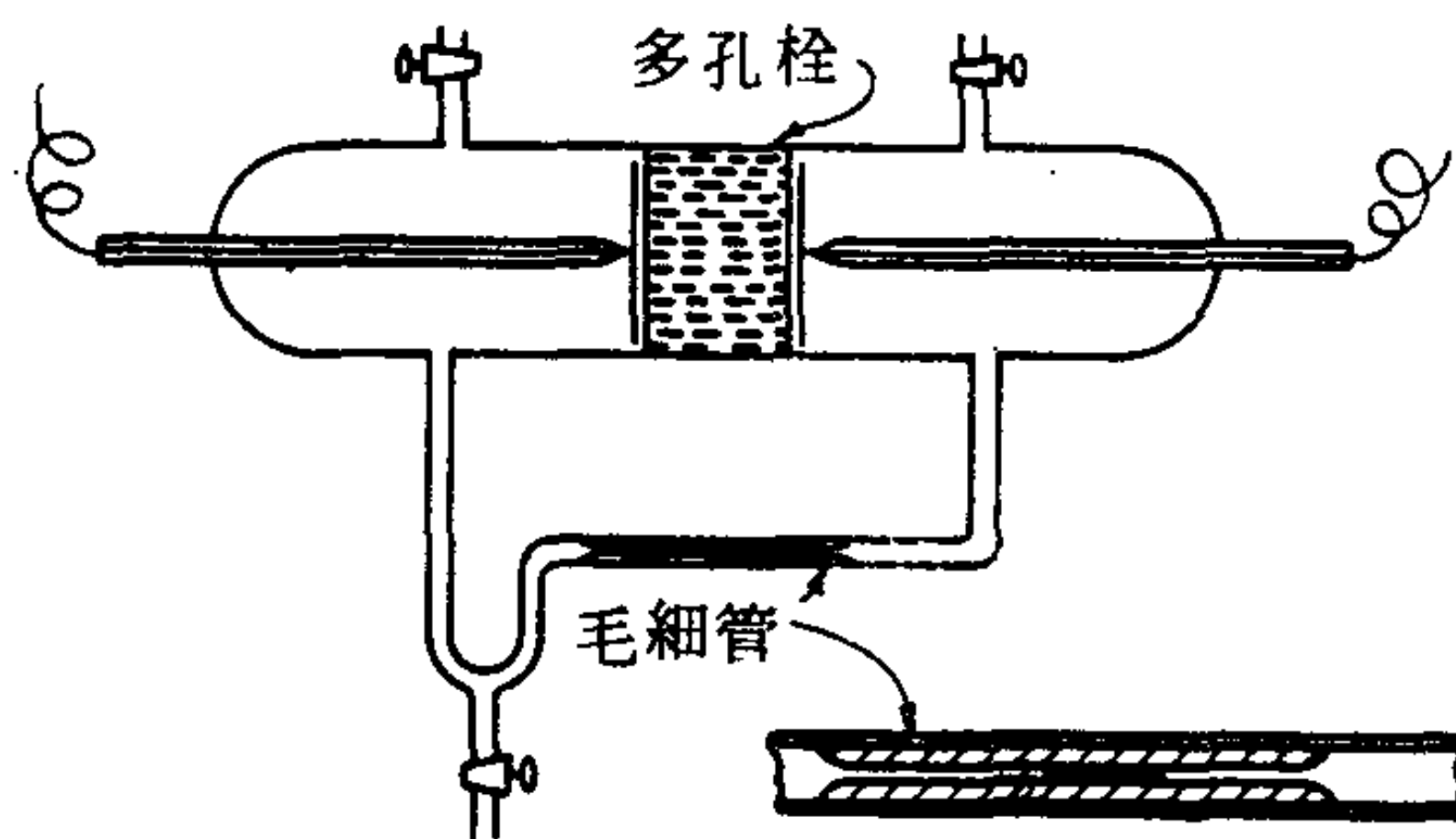


圖 5-6 測量電滲之毛細管法。

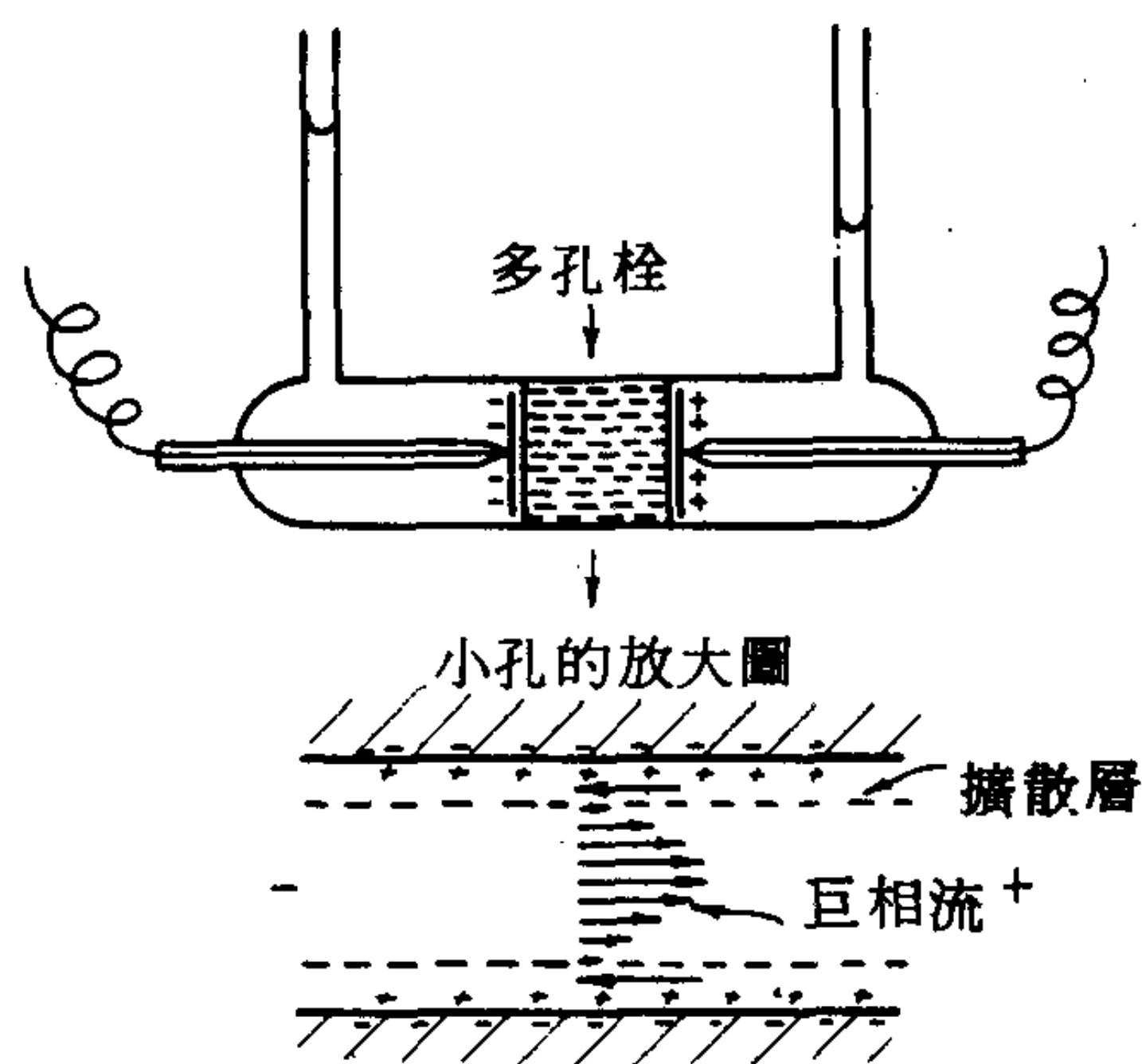


圖 5-7 測量電滲壓的另一裝置。

小孔，而且如圖中溶液的流程圖所示，接近管壁是一個方向，在中心處則是相反的方向。電場建立之後，電滲流動即發生，一會兒後，液體有淨輸送通過隔膜，因此垂直管中的液面高低有別。液壓產生之後，又產生一個逆流，最後達到一個穩定狀態的電滲壓，使反流動正好與管壁處的流動相抵消。壓力 P 與反流動的關係有 Poiseuille 的方程式

$$V_{(\text{反流})} = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta l} \quad (5-49)$$

其中 l 為管長度。由 5-48 式與 5-49 式，穩定狀態壓力為

$$P = \frac{2 \zeta D E}{\pi r^2} \quad (5-50)$$

其中 $E = F l$ ，是外加的總電位。對於 25°C 的水，

$$v = 7.8 \times 10^{-3} F \zeta \quad (\text{厘米/秒}) \quad (5-51)$$

$$P = \frac{4.2 \times 10^{-8} l E \zeta}{r^2} \quad (\text{厘米 Hg}) \quad (5-52)$$

式中電位是以實際伏特數表示，長度以厘米表示。例如，如果 ζ 為 100 毫伏特，1 伏特的外加電位可在半徑約 1 微米的毛細管內產生 1 厘米汞柱

的壓力。

C. 流電位 (Streaming Potential)

電滲的情形也可以倒過來，就是讓溶液沿管流下，測量感應的電位，即流電位。其推導也是由 Smoluchowski (19) 提出，方法如下。假設流動是流線形，則距離管心半徑 r 處的速度為

$$v = \frac{P(r^2 - x^2)}{4\eta l} \quad (5-53)$$

雙層的中心在 $x = r - \tau$ 處，代入 5-53 式並忽略 τ^2 項即得到

$$v_d = \frac{\tau r P}{2\eta l} \quad (5-54)$$

由雙層運動而產生的電流為

$$i = 2\pi r \sigma v_d \quad (5-55)$$

或

$$i = \frac{\pi r^2 \sigma \tau P}{\eta l} \quad (5-56)$$

如果 k 為溶液的比電導，則毛細管中液體的實際電導為 $C = \pi r^2 k / l$ ，而根據歐姆定律，流電位即等於 $E = i / C$ 。合併這些方程式（包括 5-54 式），

$$E = \frac{\tau \sigma P}{\eta k} \quad (5-57)$$

或

$$E = \frac{\zeta P D}{4\pi \eta k} \quad (5-58)$$

至於更詳細的推導，請參考 Krulyt (5) 的論文。

就像一般的電動力學效應一樣，流電位測量的再現性差，曾被用過的一種裝置就只是以壓力強迫液體流過多孔栓或毛細管，再用電極在另一邊測量溶液的 E (5, 8, 20, 21)。

或者，這個液流可以是在兩平行板之間(22)。有趣的是，其 E 與 ζ 之

間關係與 5-58 式相同，也就是與幾何形狀無關。

低導電度液體可能會產生相當大的流電位。這種效應可能引起實際的問題，例如在噴射飛機中，噴射燃料的快速流動就可能引起火花。

D. 沉積電位

電動力學現象中最後一個而且較不常被注意的一種就是沈積電位。如果帶電粒子因為離心力等原因而相對於介質運動時，也會有一種感應電位 E 。 E 與 ζ 和其他參數的關係式為 (21, 23)

$$E = \frac{C_m}{k} \frac{D\zeta}{6\pi n} \frac{\omega^2}{2} (R_2^2 - R_1^2) \quad (5-59)$$

其中 C_m 為每立方厘米中分散物質的視重， ω 為離心的角速度， R_1 與 R_2 是要測沈積電位的兩點離旋轉軸的距離。

E. 電動力現象理論的進一步發展

在電滲中，可證明有下式

$$\frac{V}{i} = \frac{\zeta D}{4\pi \eta k} \quad (5-60)$$

較老的一個關係式，係由 Sax'en (20) 提出，是說在零壓力下的 V/i 等於在零電流的流電位比 (E/P)。Mazur 與 Overbeek (25) 和 Lorenz (26) 曾將這種交錯效應和電動力學與流力學效應的一般現象學發展進一步推廣；這題目是 Onsager 相互關係應用的一個重要例子。

由於這些效應常是用多孔栓測定的，必須要提到的是在修正表面導電度上，有問題發生。這一問題的討論可參考 Rutgers, de Smet 與 Rigole 的文獻(27)。

F. ζ 電位的一般觀察—膠體穩定性

許多種固體—溶液界面的 ζ 電位都有人測量出來，結果並不是都很一致。顯然在史特恩層吸附的雜質會有顯著影響。圖 5-8 所示是玻璃—水界面的一些示範數據。如我們預料的， ζ 電位隨電解質濃度增加而降低，因為固定層內的 ψ 愈來愈低。

碘化銀的 ζ 電位範圍在 ± 75 毫伏特內，可以是正的或負的，視

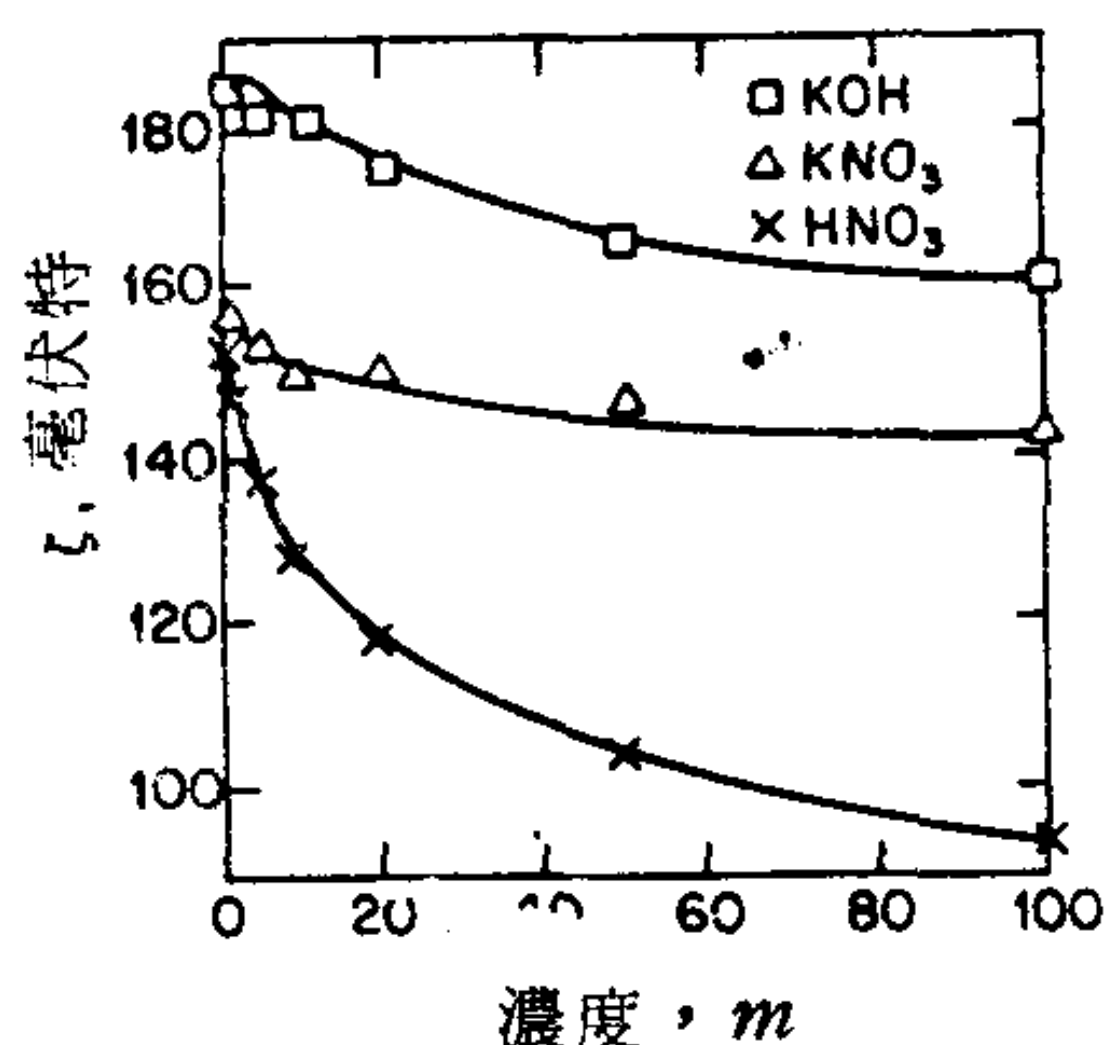


圖 5-8 水溶液在玻璃—溶液界面的 ζ 電位—濃度曲線。(取自文獻 27.)

Ag^+ 或 I^- 的濃度而定，因此說明了電位決定離子的存在可以改變 ζ 電位的符號。金屬溶膠的 ζ 電位通常是負的，顯示這與它的功函數或電極電位沒有特別的關係，可能是與氧化物覆膜(5)的雙極層有關。不過特定離子可能有很強的電位決定效應，例如前面提到的 Cl^- 對金溶膠的情形。

雙層系統在決定膠體粒子穩定性方面扮演重要角色。斥油性溶膠通常被認為是被一層表面電荷所穩定。要凝聚時，兩粒子必須緊密靠近，而兩個雙層則有阻礙的作用（如 5-7 節的討論）。因此 ϕ_0 的變化對這種溶膠的穩定性有顯著影響；例如以硝酸銀滴定碘離子時，總是會觀察到只要銀離子有稍微過量，即發生膠凝。表 5-2 是 Burton (28) 的數據，清楚顯示金溶膠在含有外加 Al^{3+} 的溶液例子中的穩定性與 ζ 電位之間的一般關係。

電解質的效力通常是以其絮凝值 (flocculation value) 衡量，這是以一定時間內使溶膠凝聚所需的濃度表示（例如，每升毫莫耳）。離子由一價到兩價到三價，其效力大約增加 10 倍到 100 倍；這可能部分是因為雙層厚度減小，不過主要似乎是因為雙層吸附了較多的高度帶電離子進入史特恩層(14)的緣故。這種價數的效應即所謂 Schulze-Hardy 定律。此外一定價數的離子效力也有一個次序，是所謂 Hofmeister 次序，其中絮凝值直接隨離子的水合半徑變化（或是效力成反比）。見

6-5 節的進一步討論。

表 5-2
金溶膠的凝聚

Al ³⁺ 濃度 當量/升 $\times 10^6$	電 泳 速 度 厘米 ² /VS $\times 10^6$	穩 定 性
0	3.30 (對陽極)	永遠穩定
21	1.71	4 小時內絮凝
—	0	自動絮凝
42	0.17 (對陰極)	4 小時內絮凝
70	1.35	4 天內不完全絮凝

9. 電毛細作用 (Electrocapillarity)

與電解質溶液接觸的水銀彎曲表面之形式很久以來就為人知道是與其帶電狀態有關(29)，而最早對電毛細作用做過通盤研究的是 1875 年的 Lippmann (30)。他用的裝置描繪在圖 5-9。

定性上的觀察是起初水銀表面帶正電，藉著外加電位減低此一電荷時，可發現水銀柱高也就是水銀的界面張力會增加，經過一個極大值，然後減低。這一表面張力對外加電位的拋物線狀曲線，即所謂電毛細曲線 (electrocapillary curve)。對水銀，這個極大值發生在 -0.48

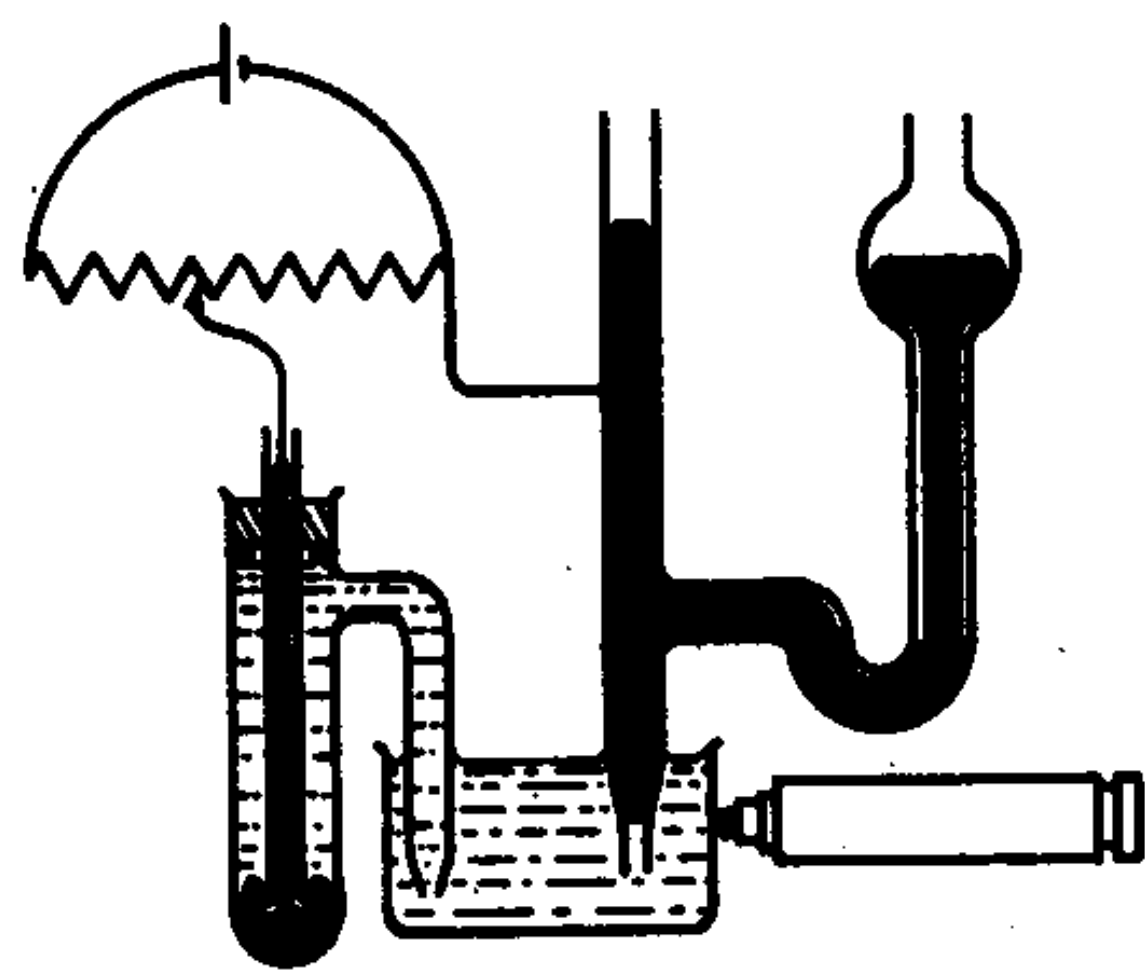


圖 5-9 觀察電毛細效應的 Lippmann 裝置。

伏特的外加電位 $E_{\text{極大值}}$ (在“隋性”電解質，如碳酸鉀的存在下，並相對於普通甘汞電極 NCE)。在 25°C ， 0.116MKCl 存在下 V_{os} 與 L_{os} (31) 得到相對於 NCE 的 $E_{\text{極大值}}$ 為 -0.5084 伏特，其與 -0.48 伏特的差異可能是因為 Cl^- 吸附在 $\text{Hg} / \text{溶液}$ 界面之故。

電毛細曲線的左半邊即所謂上升線或陽極線，右半邊即所謂下降線或陰極線。下節將會討論，左半邊通常對電解質中的陰離子性質敏感而右半邊是對陽離子性質敏感。溶劑的改變可能影響整個曲線的外形與位置，至於非離子性溶質，對曲線的影響主要是在中間區域。

此處必要的一點是水銀或其他金屬的表面必須是極化的，也就是沒有電流流過界面。如此就沒有化學反應發生，電毛細效應就完全是因為界面的電位改變以及對應的吸附層和擴散層之改變。

再想想本章前段對史特恩與擴散層的理论即可瞭解改變水銀—電解質溶液界面電位會改變不同離子吸附的程度。電毛細作用研究的一大優點是界面的自由能可以直接測量；經由吉布士方程式，可以計算表面超量，而由表面張力對外加電位的變化，可以計算表面電荷密度。因此雙層理论的主要參數都可以直接測定。這就把原本是個模糊現象的電毛細作用變成研究所有金屬—溶液界面之界面區結構的有力方法。

A. 電毛細效應之熱力學

電毛細作用的基本方程式是 Lippmann 方程式(30)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu} = -\sigma \quad (5-61)$$

以及相關的方程式

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{\mu} = -\frac{\partial \sigma}{\partial E} = C \quad (5-62)$$

其中 E 為外加電位， σ 為界面在溶液一方每平方厘米的電荷量， C 為雙層的微分電容，附字表示溶液（與金屬相）的組成為常數。

還有許多大致相同的電毛細作用式 5-61 式的推導，Grahame (32) 對這些曾有評論。Lippmann 的推導所根據的一項假設是界面類似一個平行的板電容器，因此面積與電荷改變引起的可逆功 dG 是等於

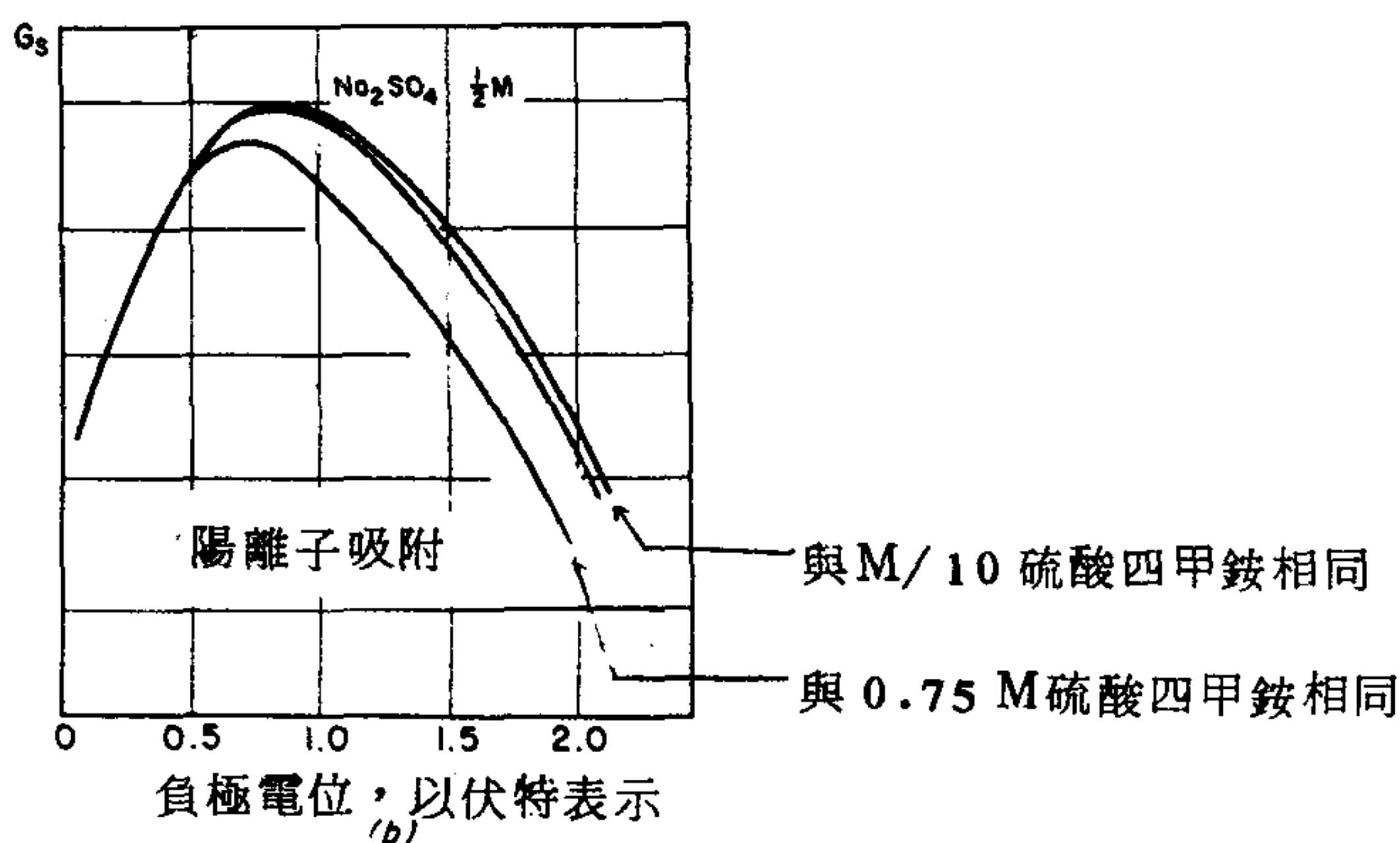
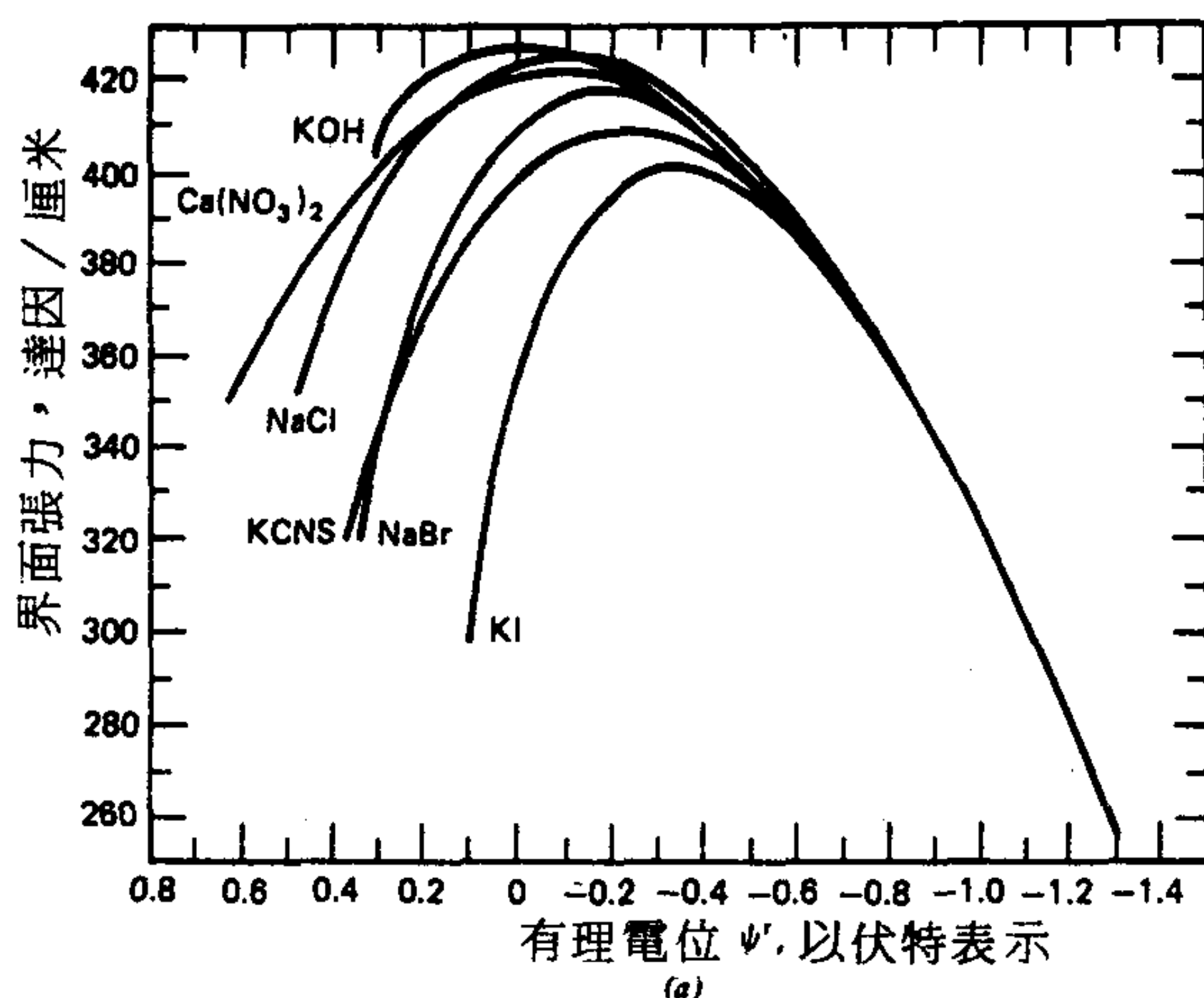


圖 5-10 電毛細曲線：(a)陰離子吸附（取自文獻32.）；(b)陽離子吸附（取自文獻5.）；(c)改變溶劑之效應（取自文獻33.）。(d)正一戊酸在 0.1 NHClO_4 中之電毛細曲線。由上至下的溶質活性為 0, 0.04761, 0.09096, 0.1666 與 0.500（取自文獻34.）。

$$dG = \gamma dA + \Delta\phi dq \quad (5-63)$$

其中 q 是總電荷， $\Delta\phi$ 是電位的差，因此右邊第二項是增加電容上電荷所做的功。令 γ 與 $\Delta\phi$ 為常數積分 5-63，可得到

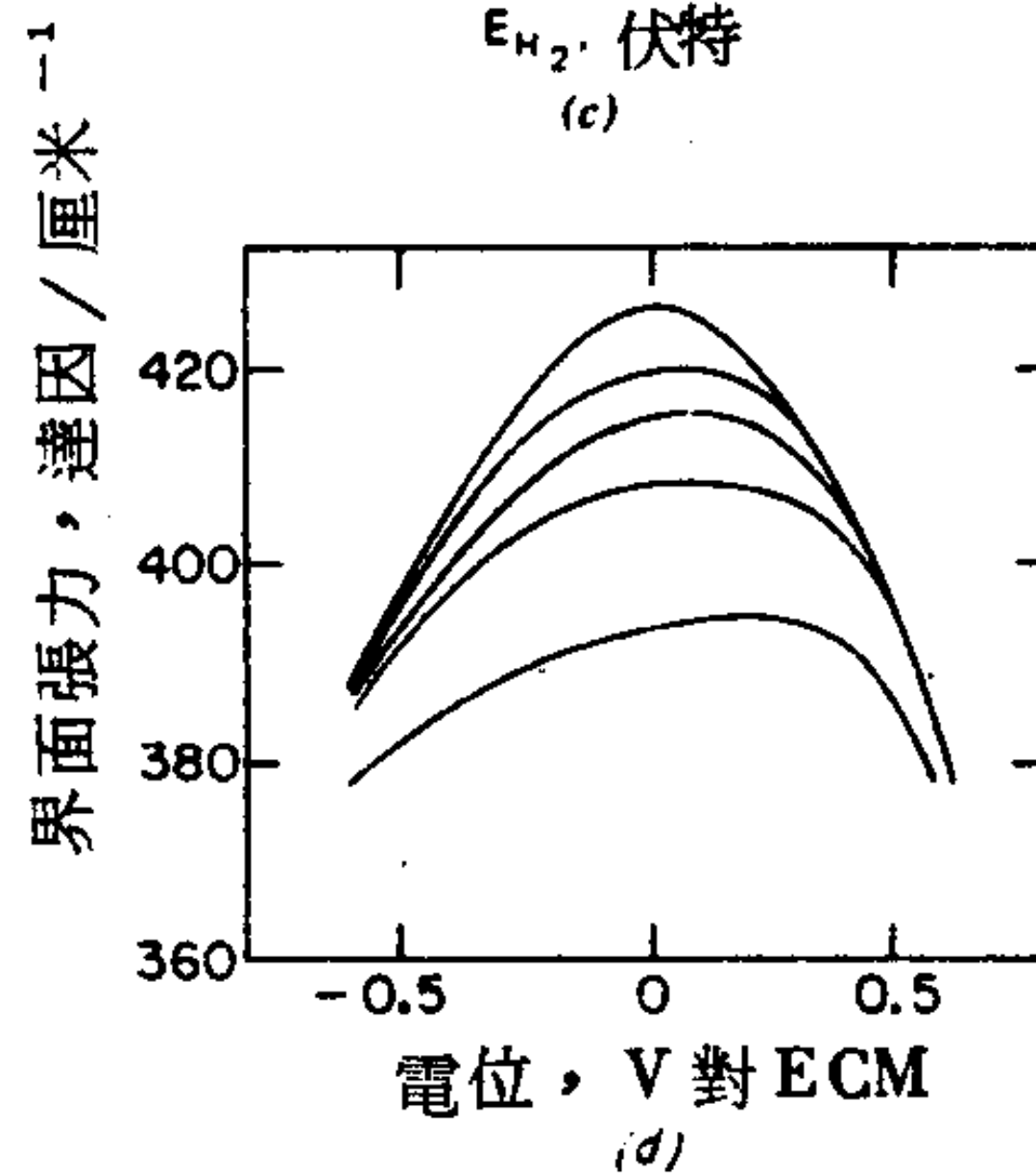
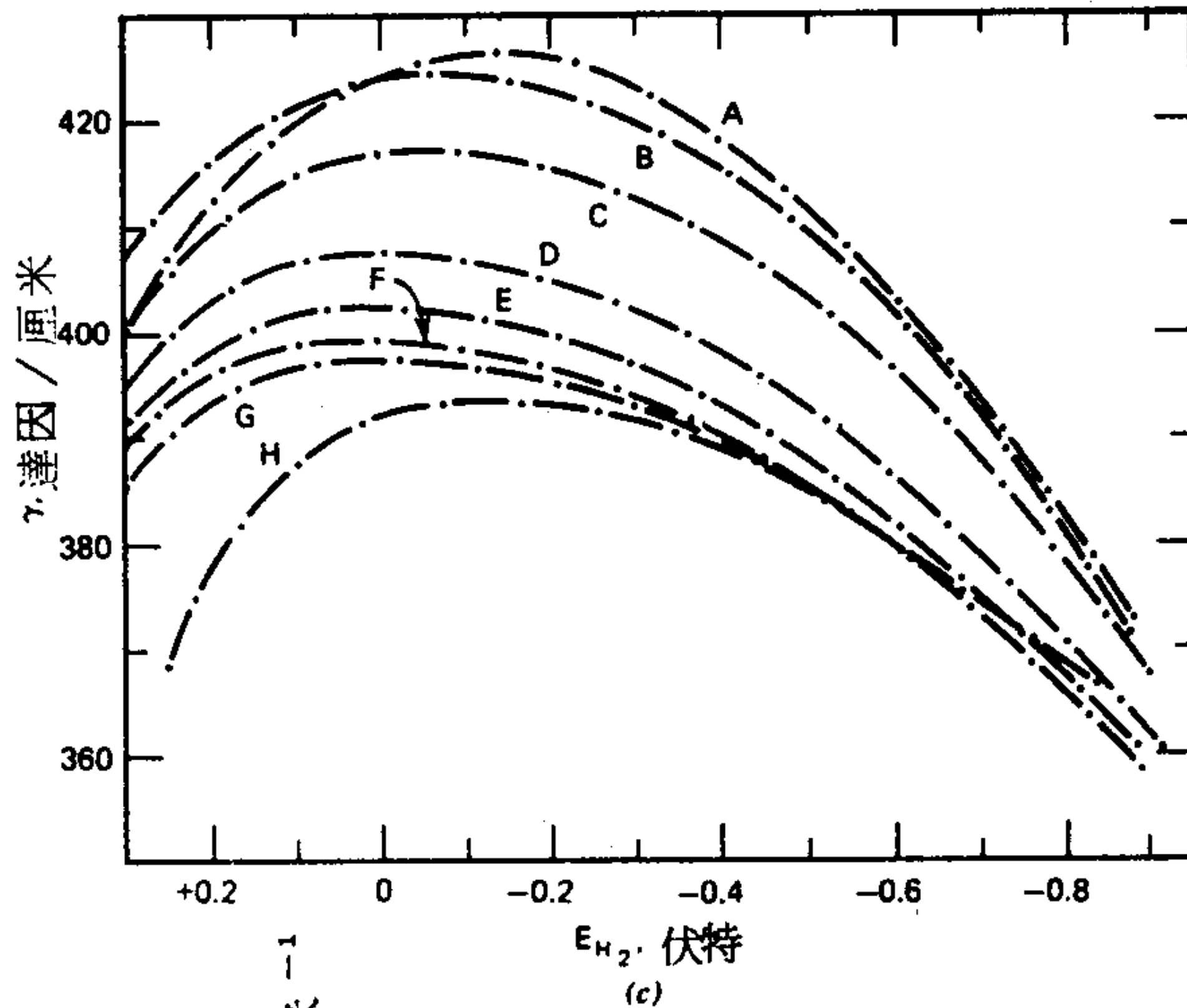
$$G = \gamma \mathcal{A} + \Delta\phi q \quad (5-64)$$

現在 5-64 式可再做微分，而且與 5-63 式結果相比較時，可得到

$$0 = \mathcal{A}d\gamma + qd(\Delta\phi) \quad (5-65)$$

由於 $q/\mathcal{A} = \sigma$ ，5-65 式經過重組即得到 5-61 式。

此處與吸附層性質密切有關的處理是利用吉布士方程式推導的一般熱力學架構（3-5 B 節），但是差別是對離子物種的電化學電位和表面超量的處理（13，35-37）。此處的推導是採取 Grahame 與 Whitney (37) 的方法。3-73 式是合併第一與第二定律對表面超量的敘述



$$dE^s = TdS^s + \sum_i \mu_i dm_i^s + \gamma dA \quad (5-66)$$

還有

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_j, A} \quad (5-67)$$

或者，以莫耳而言

$$\bar{\mu}_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (5-68)$$

由於相的電荷可能不同，化學電位 μ_i 已普遍化成為電化學電位 $\bar{\mu}_i$ 。

現在有個問題就是我們要處理各個離子物種，而這些並不是可獨立改變的。在目前的處理中，解決的方法是將金屬相的電子看成非獨立成分，其數量是與爲了維持電中性而加入或取走的帶電成分有關。因此對 i 個帶電物種，我們可寫出

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \bar{\mu}_i + z_i \bar{\mu}_e \quad (5-69)$$

其中 $\bar{\mu}_e$ 爲系統中電子之電化學位能。吉布士方程式 (3-77 式) 即成爲

$$d\gamma = -S^s dT - \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i - \sum_i \Gamma_i z_i d\bar{\mu}_e \quad (5-70)$$

現在電化學位能 $\bar{\mu}_i$ 可以用化學位能 μ_i 與電學位能表示 (見 5-11 節)。

$$d\bar{\mu}_i = d\mu_i + z_i \mathcal{F} d\phi \quad (5-71)$$

其中 $d\phi$ 爲該相的電學位能變化 (對未帶電物種 $z_i = 0$ ，因此電化學位能與化學位能相等)。由於金屬相 α 是處於某一均勻電位 ϕ^α 中，而溶液相 β 同樣地是處於某一電位 ϕ^β ，各成分依照其所處的相而分類。加上這一區分後，將 5-71 式代入 5-70 式即產生

$$\begin{aligned} d\gamma = & -S^s dT - \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i - \sum_i^c \Gamma_i z_i d\mu_e - \mathcal{F} \sum_i^\alpha \Gamma_i z_i d\phi^\alpha \\ & - \mathcal{F} \sum_i^\beta \Gamma_i z_i d\phi^\beta + \mathcal{F} \sum_i^\alpha \Gamma_i z_i d\phi^\alpha \\ & + \mathcal{F} \sum_i^\beta \Gamma_i z_i d\phi^\alpha \end{aligned} \quad (5-72)$$

要得到 5-72 式時，必須記住 $d\bar{\mu}_e = d\mu_e - \mathcal{F} d\phi^\alpha$ ，因為電子局限於金屬相。消去並合併各類，即得到

$$d\gamma = -S^s dT - \mathcal{F} \sum_i \Gamma_i z_i d(\phi^\beta - \phi^\alpha) - \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i \\ - \sum_i^c \Gamma_i z_i d\mu_e \quad (5-73)$$

或者，由於電中性的要求

$$\sum_i^c \Gamma_i z_i = \Gamma_e, \quad d\gamma = -S^s dT - \sigma d(\phi^\beta - \phi^\alpha) \\ - \sum_i^{c+1} \Gamma_i d\mu_i \quad (5-74)$$

在前面的式子中，總合序數 C 顯示相加是對電子以外的所有成分。5-73 式的 $\mathcal{F} \sum_i \Gamma_i z_i$ 就是 σ ，界面之溶液一邊的超量電荷。不過通常這種關係不一定成立，因為 Γ 與分界表面位置有關。對於完全極化的表面，意即界面兩邊都沒有離子物種存在時，分界表面的位置即無關緊要，5-74 式即可應用。溫度與組成固定時，5-74 式可簡化成爲 Lippmann 方程式（5-61 式）；不過要注意的是 5-61 式的 E 是指外面測量的電位差。而 $\Delta\phi$ 是被研究的兩個相之間的電位差。這兩個相實際並不相等，但是通常被認為只相差一個常數，這常數與系統中參數電極和其他接連處的性質有關；不過它們的改變可看為相等的，因此 dE 可以用 $d(\Delta\phi)$ 取代。

我們也可研究 γ 對溶質濃度的變化。Grahame (32) 曾討論過電解溶質的例子；非電解質的情形則在 5-9 D 節討論。

B. 實驗方法

與電毛細作用有關的各種實驗方法可分成兩類，一類是要決定表面張力對外加電位的函數關係，另一類是要直接測量雙層的電荷或電容。

Lippmann (30) 發明的毛細靜電計 (Capillary electrometer) 示於圖 5-9，是一種典型而且仍然很重要的裝置。它是由一根接到水銀貯

槽的直立管構成，下端形成毛細管，這一毛細管末端稍細，直徑約在 0.05 毫米。同時有一個光學裝置，例如 Cathetometer 可用來觀察毛細管中的彎月面。其餘的部分就是待測溶液，毛細管即插入其中，還有一個參數電極，和可改變所加電壓的電位計線路。我們所要測量的是水銀柱高度對外加電位 E 的函數。由於柱高與表面張力有關，所以溶液必須能夠濕潤毛細管使水銀—玻璃接觸角為 180° ，彎月面即可假設呈半球形，這樣就可用 2-11 式求出 γ 。

一般都是改變水銀壓力或氣體壓力使毛細管的彎月面達到一固定的參考點(33)。Koenig (38)，Hansen 與 Williams (39)，和 Grahame 與合作者(40)對毛細靜電計裝置有更詳細的敘述。較新的一篇論文是 Hills 與 Payne (41)的論文。如今毛細靜電計通常都是與電容測量（見以下）同時使用。

Vos 與 Los (31)敘述過使用固著滴輪廓圖(3-9B)以測量界面張力，因此不必假設溶液— Hg —玻璃的接觸角。

表面電荷密度 σ 可以利用圖 5-11 所示的裝置直接測量，其中令一連串穩定的小水銀滴落入溶液中。由於水銀的表面帶正電，每一小滴形成時，電子經由外面電路流回貯槽到底下的電極。Lippmann 和 Grah-

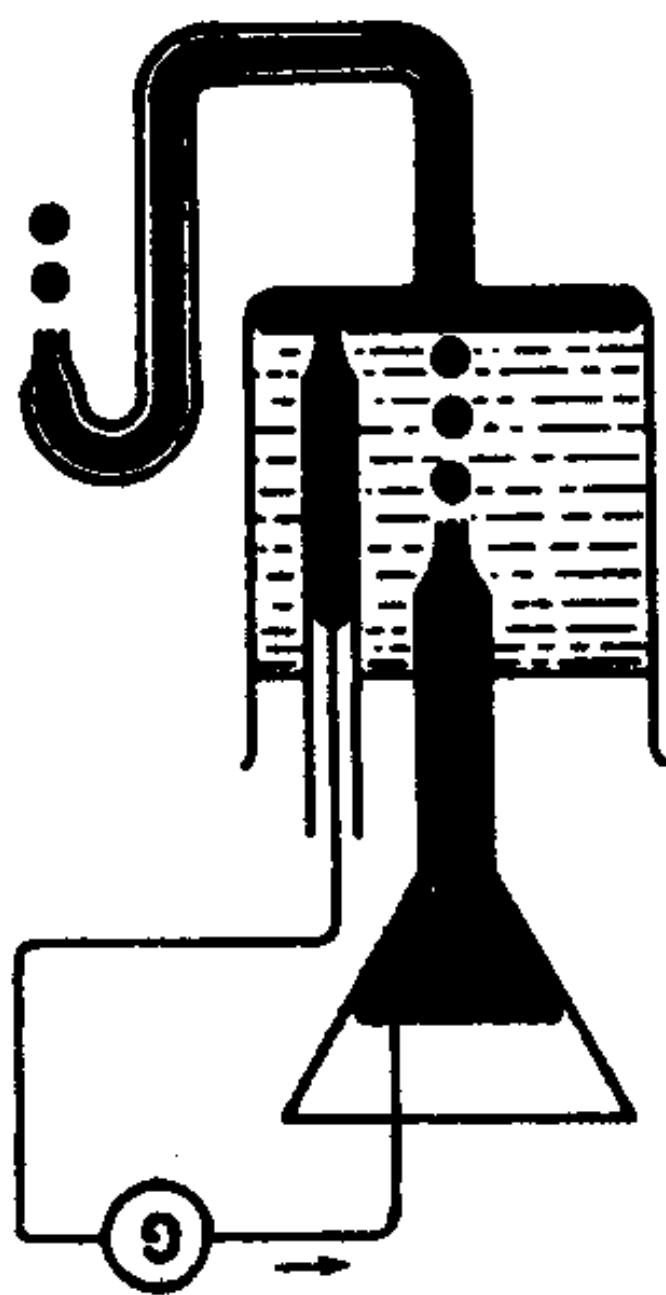


圖 5-11 直接測量表面電荷的 Lippmann 裝置。

ame (42) 有對這種裝置的敘述。如果將通過電流計的總庫倫數除以總滴數，再除以每滴的表面積即得到 σ 。此外，還可以在落滴的電極加以電壓來觀察電流乃至 σ 對 E 的變化，唯要考慮表面張力也同時在改變，因而汞滴的大小也在改變。

另外 Grahame (42) 也敘述了一種電容橋，可以直接測定雙層的電容。其方法是使液滴以一緩慢而均勻的速率形成，並由於系統的電容隨液滴大小改變，計算一滴落下與次一滴達到使電容橋中有一短暫平衡的液滴大小之瞬間的時差。假設液滴經過一連串的球狀，則在該瞬間的電容即可得知，在平衡點的液滴面積也可算出。

在此必須一提的是由 $C_i = \sigma / E'$ 所得的電容是個積分電容，其中的 σ 是由落滴電極的電流或 5-61 式獲得 (E' 是相對於電毛細極大值的電位，此處假設是將它等於界面兩邊的電位差)。5-62 式的微分電容也可寫成

$$C = C_i + E' \left(\frac{\partial C_i}{\partial E'} \right)_\mu \quad (5-75)$$

C. 水銀—水溶液界面之結果

如果假設雙層像是一個有固定電容 C 的蓄電器，則電毛細曲線的形狀很容易計算。這時候將 5-62 式兩次積分即得到

$$\gamma = \gamma_{\text{極大}} - \frac{1}{2} C (E')^2 \quad (5-76)$$

順便一提，有個叫做有理電位 (rational potential) 的 ϕ' 是定義為水銀—水界面 (沒有加電解質) 的 E' ，所以通常如果使用正常的甘汞參考電極則 $\phi' = E + 0.480$ 伏特

5-76 式是個拋物線，而電毛細曲線形狀也的確近似拋物線。因為 $E_{\text{極大}}$ 與 $\gamma_{\text{極大}}$ 對某些電解質 (如硫酸鈉和碳酸鈉) 而言非常接近，通常可假設沒有特定吸附效應存在， $E_{\text{極大}}$ 就是水銀—水界面特有的常數 (-0.480 伏特)。對其他多數電解質，極大電壓有偏移，所以 $\phi'_{\text{極大}}$ 等於 $(E_{\text{極大}} - 0.480)$ 。表 5-3 列有一些這種值(32)。許多這方面的資

料都是 Guoy (43) 的研究結果，不過從本節提到的其他許多文獻也可找到更多實驗結果。

表 5-3
在電毛細極大的電雙層性質

電解質	濃度, M	$E_{\text{極大}}$	$\psi'_{\text{極大}}$	$\Gamma_{\text{極大}}$ 微庫倫/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	很小
Na ₂ SO ₄	0.5	-0.48	0.00	很小

積分電容對 E 的變化示於圖 5-12，這是由表面張力和電容的直接測量所決定的；數據間的一致性肯定了一般熱力學關係的正確性。 E 值負得愈多時，微分電容 C 通常會減少，但是可能會包括極大與極小；非電解質的情形在下一小節將提到。

在電毛細極大值， $d\gamma/dE$ 為零，因此 σ 為零。離子仍可能吸附，但是量相等，也就是 $\Gamma_{+ \text{極大}} = \Gamma_{- \text{極大}}$ （對 1:1 電解質）。

由 5-74 式可得到

$$\frac{d\gamma_{\text{極大}}}{d\mu} = -\Gamma_{\text{極大}}^{\text{極大}}$$

表 5-3 內包括 Grahame 的一些 $\Gamma_{\text{極大}}^{\text{極大}}$ 與 $\psi'_{\text{極大}}$ 之值。對相同陽離子陰離子吸附性增加次序與 Hofmeister 研究膠凝的次序類似，很顯然其中有特定吸附效應存在。

圖 5-13 說明一些常被接受的特性。界面上可能化學吸附了與界面相同電荷的離子，在此例為陰離子；這些是非水合的而且內 Helmholtz

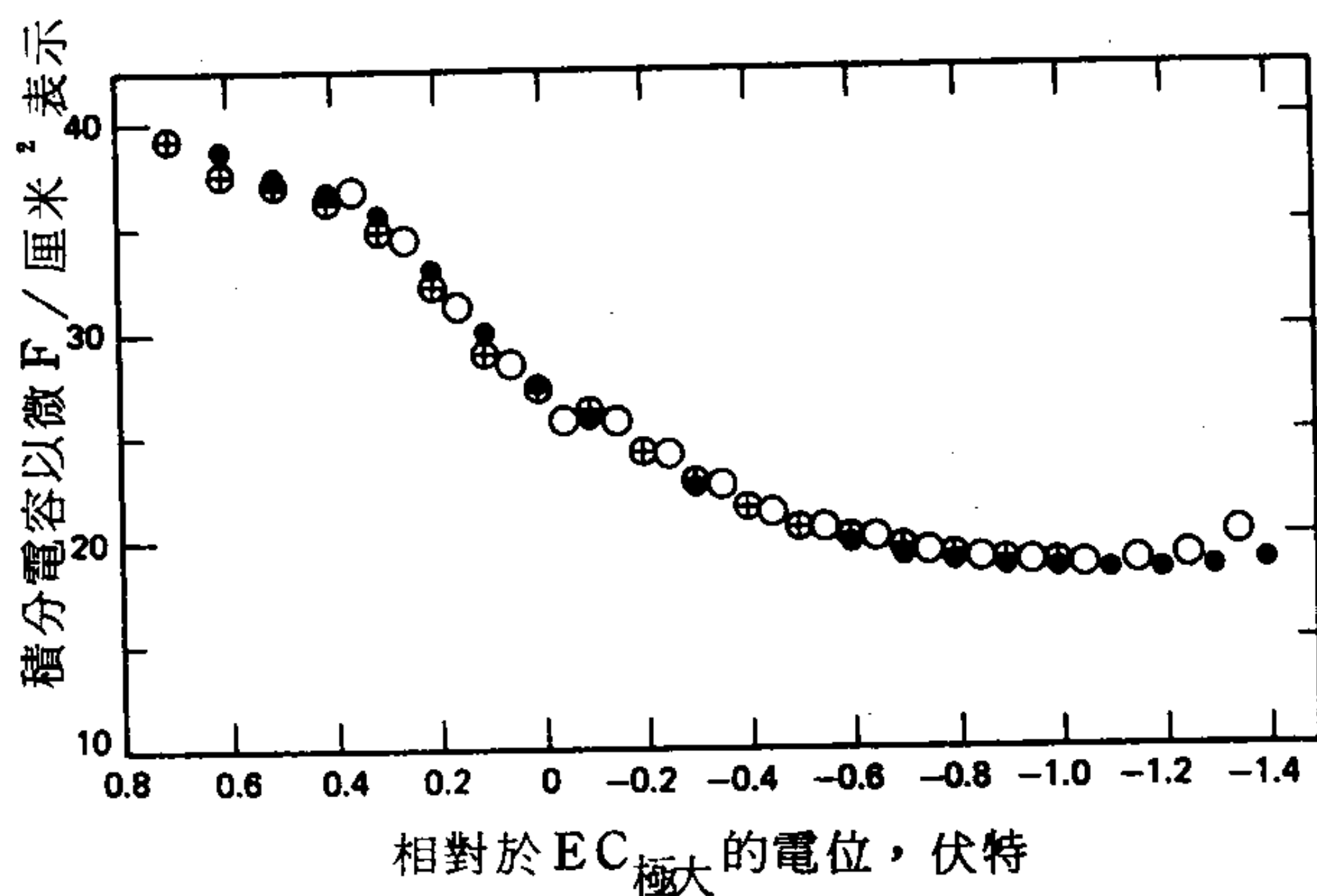


圖 5-12 對 1 N 硫酸鈉，雙層積分電容對電位之變化。●，得自微分電容測量；⊕得自電毛細曲線；○得自直接測量。（取自文獻32）

平面（IHP）通過它們的中心。接著是一層主要為靜電吸附的史特恩型陽離子層，外 Helmholtz 平面（OHP）通過這些離子的中心。注意界面大部分是被溶劑水分子所佔據；即使是高度帶電的界面，表面吸附的離子濃度仍然相當低——標準值大約是每離子 100 \AA^2 。表面的溶劑分子層有高度方向性；其結果是它們的有效偶極矩很低。

對於圖 5-13 所顯示的這種圖，本書作者有一點警告。在後面一章（14-4 B 節）會指出一個液體表面可能因吸附質的干擾而成不均勻的。似乎也沒有甚麼特別理由不能把水銀表面看成波浪狀的。還有 IHP 與 OHP 只是電性的平均平面；實際的局部電位如果能被測量的話，在接近吸附離子之處與只有溶劑水存在之處必然相差很大。

D. 未帶電溶質與溶劑改變之影響

整個電毛細曲線的形狀與位置都受到介質一般性質改變的影響。這可由圖 5-10c 的 0.01 N 鹽酸溶液在不同組成的水—乙醇介質中之數據說明（33，37.）。利用 5-78 式所得甲醇的表面吸附量

$$\Gamma^* = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_E \quad (5-78)$$

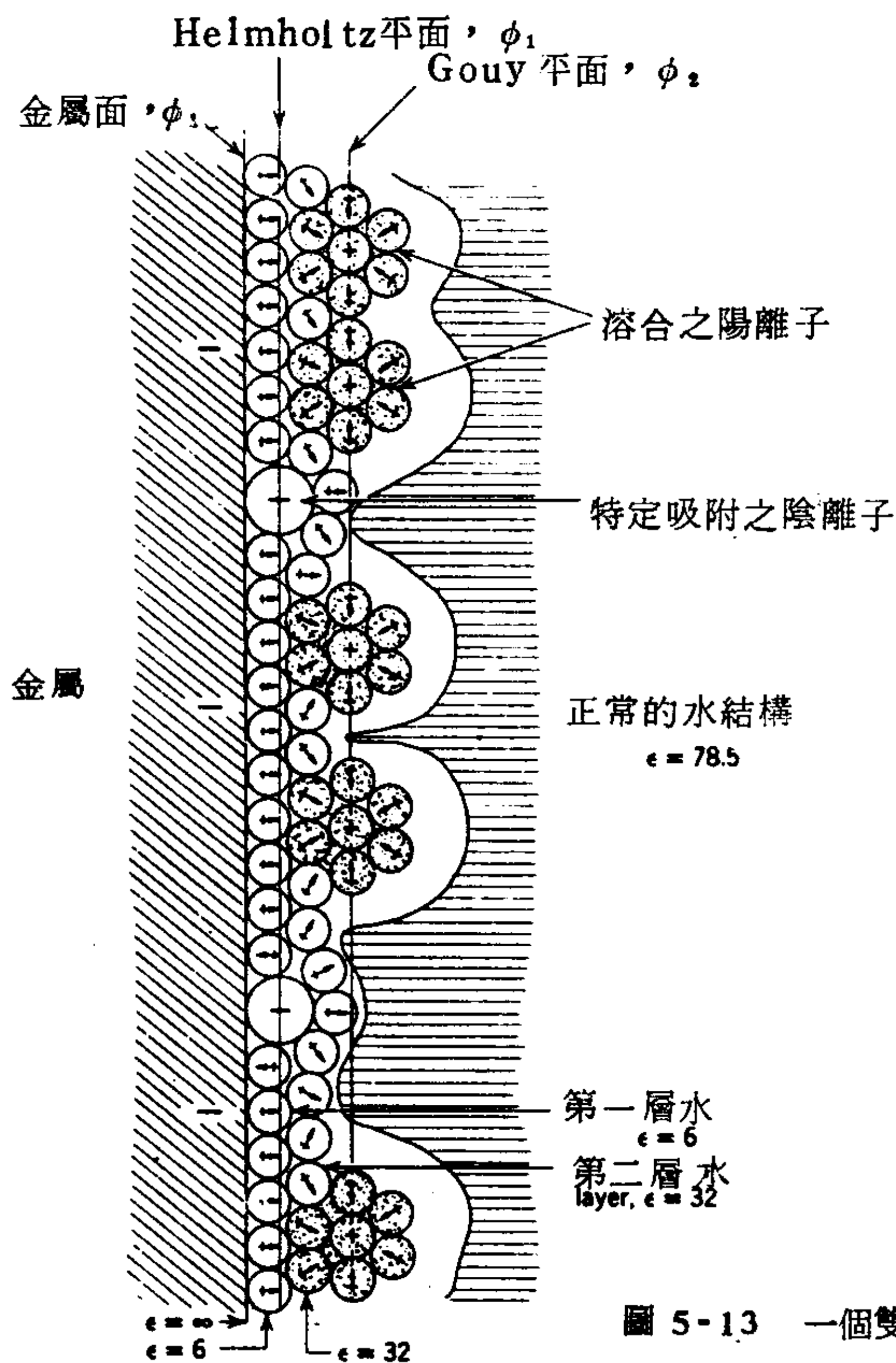


圖 5-13 一個雙層的詳細模型 (取自文獻48.)

一定是正的，而且對溶液組成變化的情形類似在溶液—空氣界面的行為。

Gouy (43) 以及其後的許多其他人包括最近的 Hansen 與合作者曾測定了許多添加有機溶質的影響。圖 5-10 d 顯示正一戊酸溶液的數據；其他酸和各種醇也有類似的結果。這些數據可作如下處理。首先作出一定電位下， π 對 $\ln a$ 的圖形，其中 a 為溶質活性，定義為 C/C_0 ， C_0 為溶質溶解度。對一定系統，這些圖形形狀都相同，而且如果沿橫軸適

當地移動，也就是將 a 乘以一個常數（對每個電壓有不同值），則可相重合。3-戊醇的組合圖形示於圖 5-14（44，另見文獻34，45-47。）微分並利用 5-78 式即可產生作 Γ 對 a 圖形所需數據，此即吸附等溫線。

這些等溫線可配合 Frumkin 方程式，

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Bae^{2\alpha\theta} \quad (5-79)$$

其中 $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ ， Γ_m 是最大覆蓋時的 Γ ，常數 B 與 α 分別描述吸附平衡與橫向作用。後來(34)也有人試過一種“Flory-Huggins”等溫線方程式

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^x} = Bae^{2\alpha\theta} \quad (5-80)$$

常數 x 是考慮吸附劑可能在界面取代一個以上溶劑分子的情形。 x 的實驗值，也就是最佳符合值，却不太有甚麼實際的物理意義；增加這一個參數只是使數據更能與方程式配合。

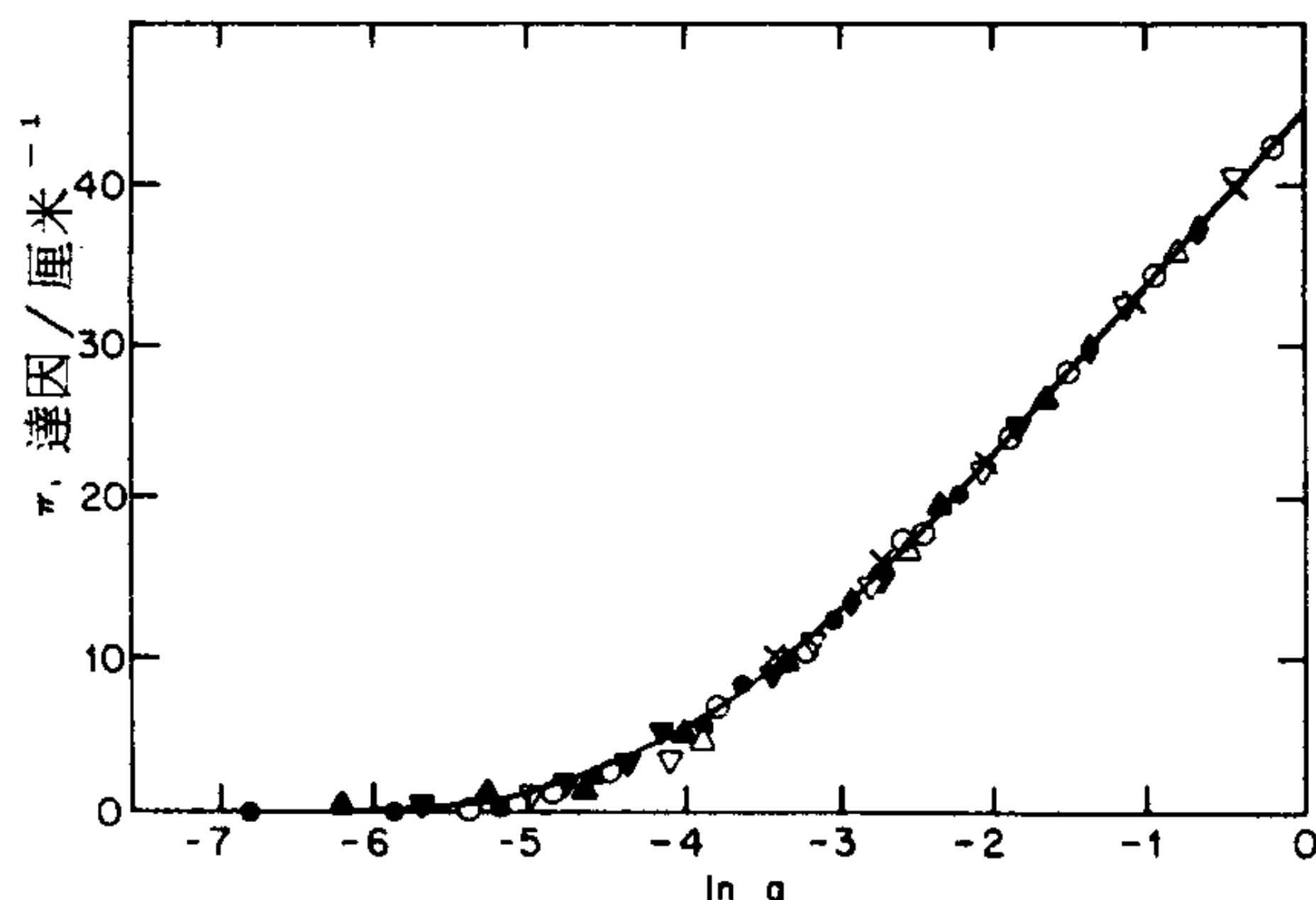


圖 5-14 3-戊醇的 π 對 $\ln a$ 之組合圖。不同的數據點是在不同的 E 值；對一定 E 的各曲線經過平移以與參考曲線作最佳配合，參考曲線是 E 接近電毛細極大的曲線（取自文獻44。）。

圖 5-15 所示是一個微分電容對 E 的標準圖形。如果用的是 Frumkin 方程式，而且將界面看成由平行蓄電器組成，一個是 Hg -溶劑界面，另一個是 Hg -吸附劑界面，則微分電容數據與理論相當符合。極大值可解釋成當表面電荷與電場增加時，高介電常數的物質喜歡在緊密層或吸附層，結果是水分子取代了有機分子。這種效應的進一步和另一種解釋可參考 Frumkin 與 Damaskin 的文獻(49)。

E. 其他電毛細系統

除了純水銀以外，其他液態金屬相的電毛細作用的數據也散見於各處。Frumkin 與合作者(50)曾報導不如水銀貴重的金屬如鉍或鎢的汞齊之電毛細曲綫。一般的效應是極大值向右移動，Koenig(36)曾討論金屬溶液在界面吸附的熱力學處理。液態鎂的曲綫與水銀的類似，也是向右移動；這些系統以及含有融熔塩爲溶質的其他系統被 Delahay(51)評論過。Narayan 與 Hackerman(52)曾研究在 $In-Hg$ -電解質界面的吸附。

對於固態金屬-電解質界面，電毛細作用方程式變得較複雜。問題在於如果表面是處於彈性應變下伸張微量界面所耗的功不等於形成微量新表面所耗的功，Couchman 與合作者(53, 54)和 Mohliner 與 Beck(55)以及其他人都曾討論過這種情形下的熱力學，包括一些名詞上的問題。

10. 帶電之固體-液體界面

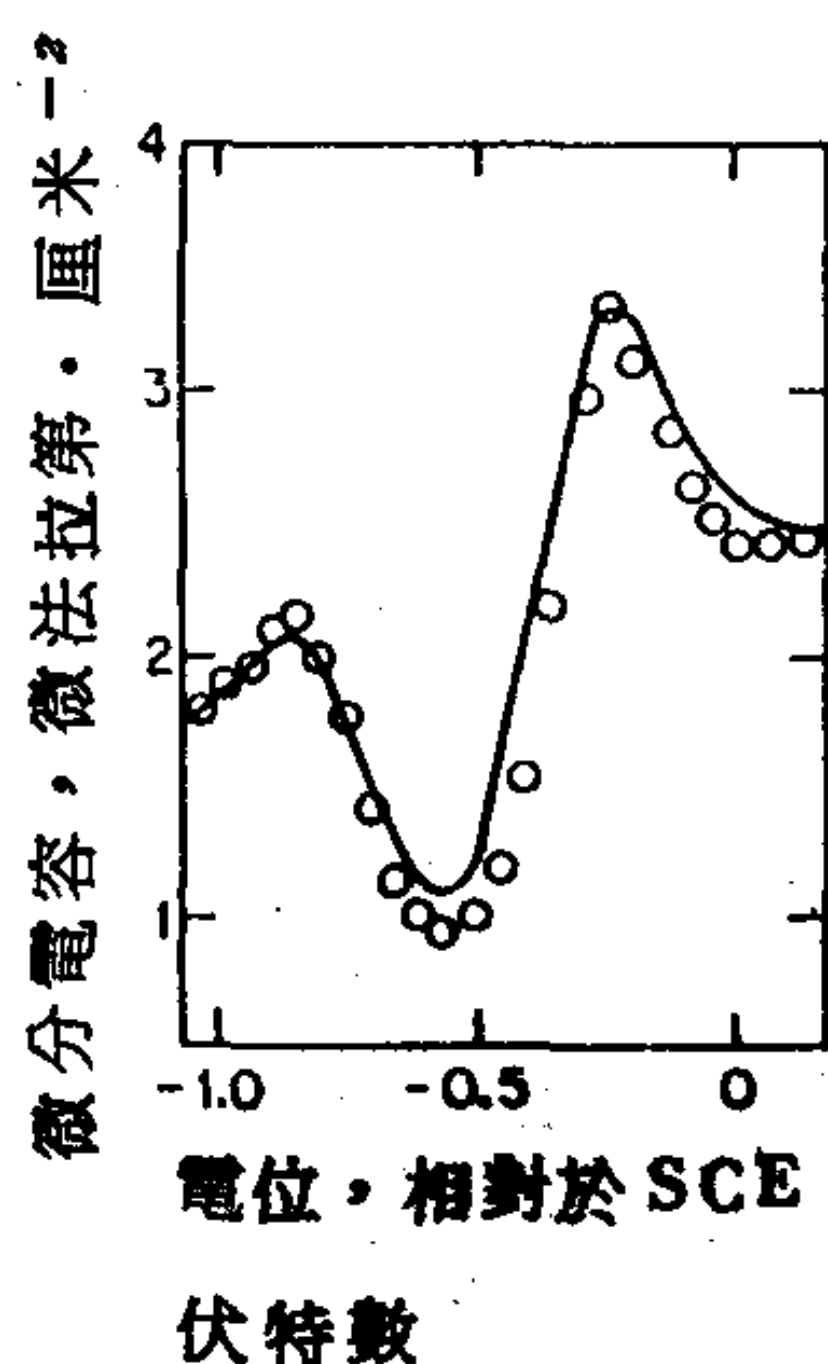


圖 5-15 含有正一戊酸的 0.1 N HClO_4 溶液之微分電容曲綫 $a = 0.04761$ ，各點是直接得自實驗測量，實線是由 Frumkin 方程式計算得到。

有關帶電固體—液體界面行爲的研究工作非常多。這個題材與較廣的電化學和半導體的固態物理領域有重疊，本節和以後一節只對某些方面作扼要處理。

當然比起水銀—液體界面的情形，是有些問題存在。諸如界面張力無法直接測量，電毛細曲線是由間接方法得到。以下是兩個主要方法。第一，如果固體爲導體，可以當作電極來研究。如今有各種技術可以測量界面區的電容對電位、電解質等等的函數關係。第二種是固體可以呈微粒的懸浮液—實際上就是膠體相。雖然絕對界面電位無法直接測量，但是藉改變決定電位的離子之濃度，可定量改變界面電位。還有，從電泳測量可以決定 ζ 電位，其結果可近似界面電位。最後，微粒狀的固體有足夠的表面積，可以直接測量吸附的電解質和其他物種的量。

A. 電極—溶液界面

一般普遍有興趣的一種電位就是使界面電荷爲零的外加電位 (pzc)。Bockris與合作者(56)〔也可參考Bockris與Reddy的文獻(57)〕比較了三種測定 pzc 的方法 (由 5-61 式 這也是在電毛細曲綫極大值的電位)。利用放射性標識的吸附劑可以測量即使是電極的小表面積上之吸附。中性的吸附劑在 pzc 應出現最大 (或最小) 的吸附。界面電容在 pzc 應通過一個極小值，有趣的是，金屬—電解質溶液界面的磨擦似乎在 pzc 通過一個極大值。對四種金屬 Ag , Au , Ni 與 Pt 用以上三種方法得到的 pzc 值大致相同。也許有人會認爲在 pzc 的 σ 爲零，外加的電位應該相當於金屬與溶液相之間的絕對電位差。事實不然，因爲中性溶質以及溶劑的吸附也在金屬—溶液界面產生電位效應。絕對半電池的電動勢曾有 Gomer 與 Tryson (58) 討論過，見 5-11 C 節。

在一個電壓的脈衝之後，由電位對時間的行爲可測量出金屬—溶液界面的電容。對於鐵與氧化物膜的例子，一般都假設

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_d} \quad (5-81)$$

其中 C_f 爲氧化物膜的電容， C_d 爲電雙層的電容（估計約爲 20 微法拉弟 / 厘米²）(59)。對於厚度約 100 Å 的薄膜，由 C 與 5-81 式求得的 C_f 相當於一個介電常數約 80 的薄膜。

B. 鹵化銀—溶液界面

許多有關鹵化銀—溶液界面的研究工作都是對膠體懸浮液所作；由於鹵化銀的單分散 (monodispersed) 溶膠的製備(12)能相當成功，因此可以研究它明確的界面。有跡象顯示在界面的電荷狀態以及對溶液中銀離子或鹵素離子濃度的變化因爲鹵化銀的半導體性質而變得複雜。例如缺陷的存在（見第七章）即可能在固相中產生一個擴散雙層。

11. 牽涉二個相的電位種類以及電位差意義。

A. 電位的各種類型

本章以及前一章曾提到的各種電位，它們之間的關係就是本節要討論的題目。主要的問題是有些種類的電位差有物理意義，因爲它們是以實驗定義的。其他一些只能模糊談到的實際上只是觀念性的，無法以實驗定義。

比如說，空間中兩點間的電位差很容易定義，這可根據庫倫定律定義爲將單位電荷由一點遷移到另一點所需的功。同樣地，空間中一點的電位等於把單位電荷由無限遠處帶到該處所需的功。這種定義就是伏打電位 (Volta potential) ϕ 所牽涉的定義，它是緊鄰於一個相的電位，或說得實際點，離該相 10^{-3} 厘米處的電位。它的定義是 $1/e$ 乘以由無限遠處將單位電荷帶到接近表面的一點所需的功。同樣地，在同一相內兩點之間的電位差可以定義成由一點遷移一單位電荷到另一點所需的功。一個例子就是巨相溶液與帶電粒子的剪層間之 ζ 電位或電位差。

一個相內的靜電位，也即 $1/e$ 乘以將單位電荷由無限遠的真空內帶到相內的電功，是稱爲賈法尼電位 (Galvanic potential) 或內部電位 ϕ 。同樣地，兩相之間的靜電位差爲 $\Delta\phi$ 。不過這個量很微妙。如果我們想將一電荷由無限遠的真空內帶到一相內，從而測量該物質的 $\Delta\phi$ ，則所作的功包含兩部分，第一個是將電荷剛好帶到表面之外的功，就是伏打

電位，第二個就是將電荷帶過相界進到內部的功，就是跨表面電位 χ 。(surface potential jump) 這個情形說明於圖5-16。 ϕ 與 ψ 與 χ 之間的關係只不過是

$$\phi = \chi + \psi \quad (5-82)$$

以上有關它們之間的區別是由Lange所提出(60)。

問題是 ϕ 的定義雖然明顯，但是無法作絕對的實驗測量。其中困難在於一個單位電荷在實際以必須是某個物理實體例如電子或離子。當某一實際帶電物種轉移過界面時。必定牽涉到功，但是除了靜電功之外，還有一項可以看成是由於凡得瓦力，交換力，映像力等等的化學功。有些人作過 χ 的理論估計，Verwey (61) (並見文獻57.) 得到水—真空界面的 χ 為 -0.5 V ，其物理意義是表面分子有方向性，氫朝向外。

電化學位能 $\bar{\mu}_i^\alpha$ 是定義為將物種 i 由真空帶入 α 相內所作的總功，所以是可由實驗定義的。它可劃分為一化學功 μ_i^α 即化學位能，以及靜電功 $z_i e \phi^\alpha$ ：

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i^\alpha &= \mu_i^\alpha + z_i e \phi^\alpha \\ \bar{\mu}_i^\alpha &= \mu_i^\alpha + z_i e (\chi^\alpha + \psi^\alpha) \end{aligned} \quad (5-83)$$

由於 ϕ^α 可由實驗測量，很可以再定義另一個電位，實際位能 α_i^α ：

$$\alpha_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e \phi^\alpha \quad (5-84)$$

$$\text{或} \quad \bar{\mu}_i^\alpha = \alpha_i^\alpha + z_i e \chi^\alpha \quad (5-85)$$

因此 $\bar{\mu}_i$ ， α_i 與 ψ 都可由實驗定義，而跨表面電位 χ ，化學化能 μ 以及兩相同的賈法尼電位差 $\Delta\phi = \phi^\beta - \phi^\alpha$ 則不能由實驗定義。雖然 $\bar{\mu}_i$ 可以定義，但要進行一個其中唯一的改變是帶電物種由一相轉移到另將5-

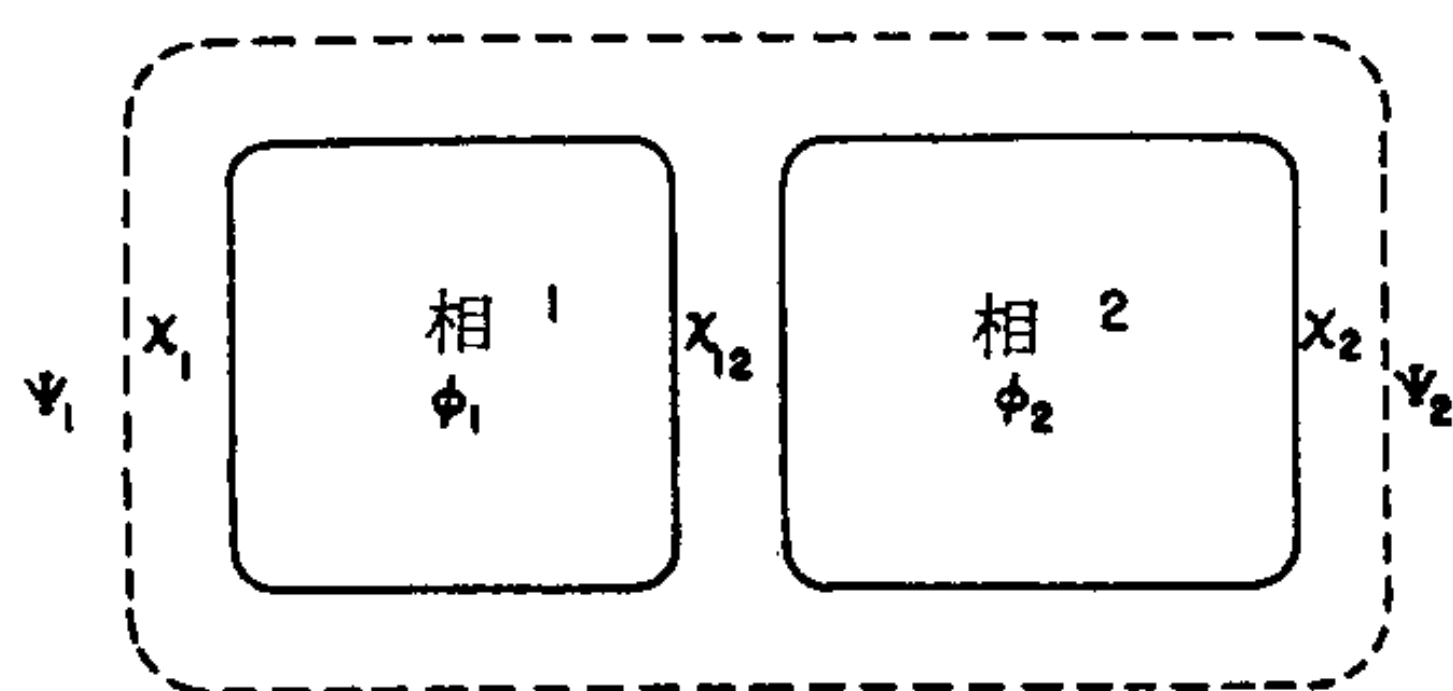


圖5-16 兩相系統中的伏打電位 ψ ，賈法尼電位 ϕ 以及跨表面電位 χ (取自文獻60)

一相的實驗却有實際上的困難；在一可逆的過程中，通常系統會維持電中性，所以會有一對物種轉移，例如一個陽離子和一個陰離子，所以測定的是它們的電化學位能變化的和。有一個重要的特例，就是一物種 i 在組成完全相同的兩相之間的化學電位差是等於

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = z_i e (\phi^\beta - \phi^\alpha) = z_i e (\psi^\beta - \psi^\alpha) \quad (5-86)$$

因為這時 $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$ 而 $\chi^\beta = \chi^\alpha +$ 。

最後，兩相的伏打電位之差即是表面電位 ΔV ，第 3 章曾有討論：

$$\Delta V = \psi^\beta - \psi^\alpha \quad (5-87)$$

另一個在下節會提到的電位是熱離子功函數 Φ ，而 $e\Phi$ 即等於將一電子從一金屬的最高佔有能階移至金屬外一點所需的功。我們可以寫成

$$\Phi = \mu + e\chi \quad (5-88)$$

雖然有些電位，比如兩相之間的賈法尼電位差，不能明確地以實驗定義，它們的變化有時候却能與某一明確的實驗量相關聯。譬如在電毛细作用的例子，於相界加以電位 E 就表示 $\Delta\phi$ 發生對應的改變，即 $dE = d(\Delta\phi)$ 。還有就是將一帶電物種的電化學位能分成化學部分與靜電部分，實際上是任意的作法，不是熱力學處理上一定必要的。Brønsted (62) 與 Guggenheim (63) 曾用這種方法分出帶電物種的共有性質，使它們的自由能確實與存在的電場值有關。對這些不同電位的進一步討論，可參考 Butler (64)，Adam (65)，de Boer (66) 的論文，Case 等人 (67) 曾報導實際電位的測定和 χ 的估計。

B. 伏打電位，表面電位差以及熱離子功函數

金屬的熱離子功函數可相當準確地測量，這方面的文獻有很多。例如一金屬會自然發射出電子，因為它們逃向空間的傾向比起金屬正離子要大得多。最後達到的平衡狀態就是金屬上累積了足夠的正電荷，能夠阻止電子進一步脫離。或者如果金屬絲是帶負電，電子即會由它流向陽極；發射速率與溫度很有關係， Φ 即可由這種溫度關係計算出來 (68)。 Φ

⁺ 嚴格說來，在不同電位的兩個相不會有完全相同的化學組成。不過，只要 10^{-17} 莫耳的電子或離子就可將 1 毫升物質的靜電位改變 1 伏特，所以誤差很小。

也可由電子的光電射發之溫度係數或發射的長波長極限獲得。這些測量的性質顯示 Φ 代表的是能量而非自由能。

當兩金屬如圖 5-17 所示，聯接在一起時，在瞬間電子會從功函數較小的金屬流向另一金屬，以使電子的電化學位能相同。對於兩金屬 α 與 β ，

$$\bar{\mu}_e = -e(\Phi^\alpha + \phi^\alpha) = -e(\Phi^\beta + \phi^\beta) \quad (5-89)$$

伏打電位差 ΔV 也是本書中所稱的表面（或接觸）電位，即等於

$$\Delta V = \phi^\alpha - \phi^\beta = \Phi^\beta - \Phi^\alpha \quad (5-90)$$

第四章討論單分子膜時提到的就是這一電位差。由於它是在相之間的空間形成，所以沒有相界電位的不確定性存在。

對於液面上薄膜的情形， ΔV 可直接測量，不必由熱離子功函數測定。不過正如吸附膜顯著影響 ΔV ，它一定也影響 Φ 。至於金屬的情形，吸附氣體對 ΔV 的影響可以很容易從測定功函數的改變來研究，這也是今日廣泛被用到的方法（見 8-2 C 節）。蘭穆爾早期對鎢上化學吸附的研究，有許多是因為他意識到吸附氣體對真空管的性質扮有重要角色。

半導體自成特別的一類物質，這類物質的表面效應非常重要。對這類物質的討論，不屬於本書的範疇，只是在討論其他物質時，常常會提到半導體物質的結果。Holmes (69) 曾編輯一本有關半導體電化學的專書。

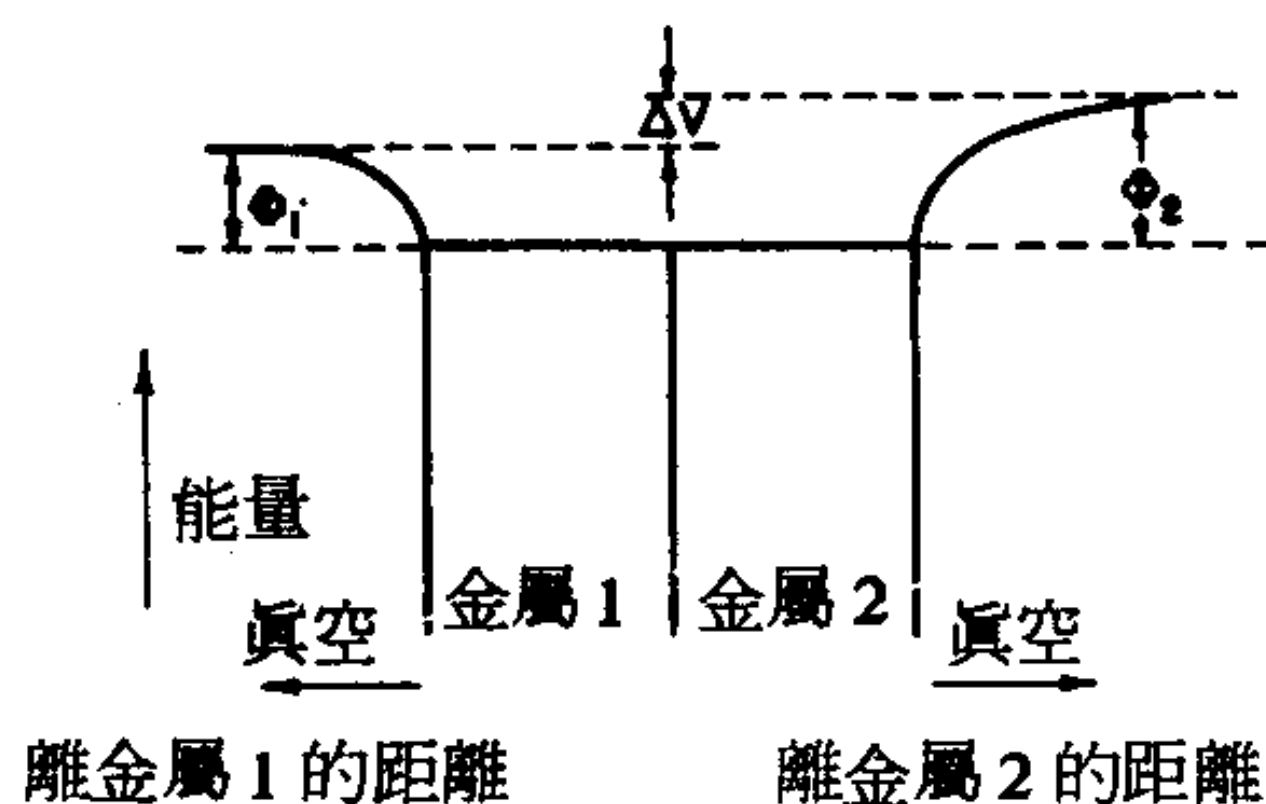


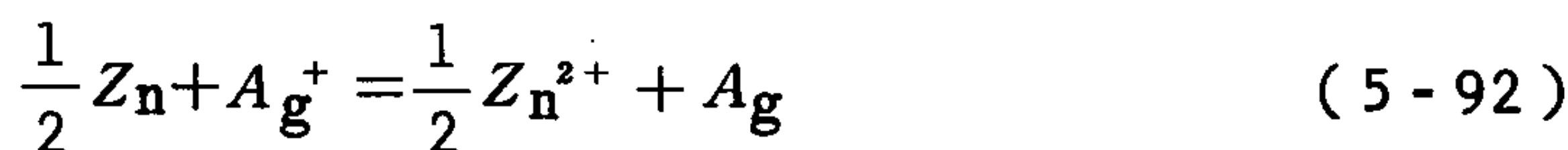
圖 5-17 表面電位差 ΔV 。

C. 電極電位

我們現在要扼要討論一下電極電位。大家熟悉的涅恩斯特方程式 (Nernst equation) 曾經被人以電極中金屬的“溶液壓”處理過，但是較好的處理法還是直接考慮 1 法拉弟 (\mathcal{F}) 流動引起的淨化學變化，並將電功等於自由能變化。譬如對以下電池



淨電池反應為



而且

$$-\mathcal{F}\xi = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2} \mu_{Z_n}^{Z_n} - \mu_{Ag^+}^s + \frac{1}{2} \mu_{Z_n^{2+}}^s \quad (5-93)$$

式中小的附字表示所牽涉的相。5-93 式可以縮寫為

$$\mathcal{F}\xi = \Delta\mu_0 - RT \ln \frac{a_{Z_n^{2+}}^{1/2}}{a_{Ag^+}} \quad (5-94)$$

如果考慮化學位能相等，電子在 Z_n' 與 Z_n'' 兩極的電化學位能間的差即等於 $\Delta\phi$ ，從而得到 ξ ，如此就可較詳細地推導出 5-94 式。因此

$$\bar{\mu}_e'' - \bar{\mu}_e' = -(\phi'' - \phi') = -\mathcal{F}\xi \quad (5-95)$$

因為電子是在平衡狀態，

$$\bar{\mu}_e' = \bar{\mu}_e^{Z_n} \quad \bar{\mu}_e'' = \bar{\mu}_e^{Ag} \quad (5-96)$$

還有，每一電極內的電子、金屬離子以及金屬原子間也成平衡：

$$\frac{1}{2} \bar{\mu}_{Z_n^{2+}}^{Z_n} + \bar{\mu}_e^{Z_n} = \frac{1}{2} \mu_{Z_n}^{Z_n} \quad (5-97)$$

$$\bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} + \bar{\mu}_e^{Ag} = \bar{\mu}_{Ag}^{Ag} \quad (5-98)$$

$$\text{則} \quad -\mathcal{F}\xi = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2} \mu_{Z_n}^{Z_n} - \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} + \frac{1}{2} \bar{\mu}_{Z_n^{2+}}^{Z_n} \quad (5-99)$$

此外，兩相內的金屬離子間也成平衡，

$$\bar{\mu}_{Z_n^{2+}}^{Z_n} = \bar{\mu}_{Z_n^{2+}}^s \quad \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} = \bar{\mu}_{Ag^+}^s \quad (5-100)$$

100 式代入 5 - 99 式即得到 5 - 93 式，因為

$$\frac{1}{2} \bar{\mu}_{Zn^{2+}}^s - \bar{\mu}_{Ag^+}^s = \frac{1}{2} \mu_{Zn^{2+}}^s - \mu_{Ag^+}^s$$

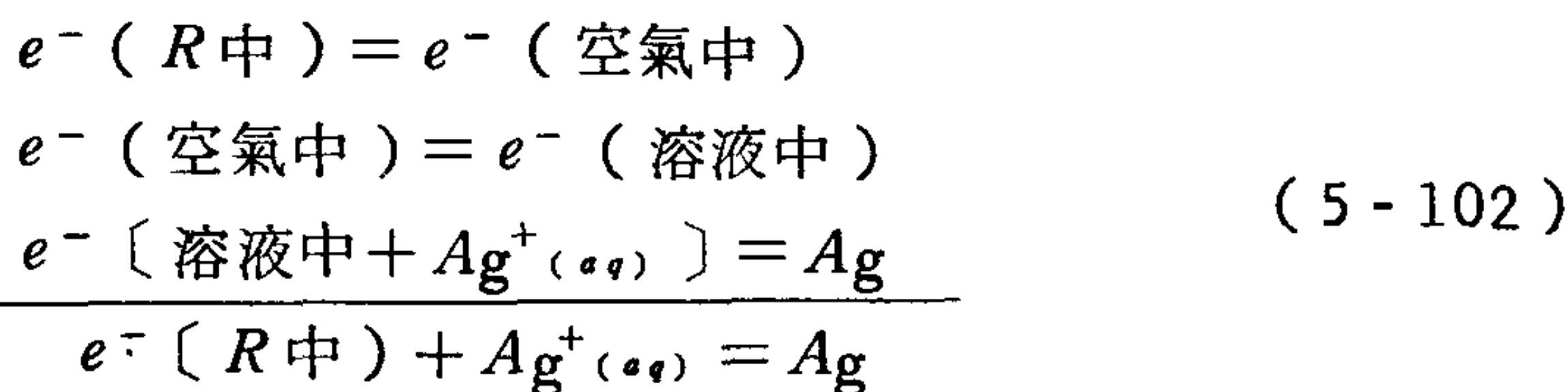
這個常被 Guggenheim(63) 使用的方法看來複雜，但遇到比以上更複雜的情形時，它就會是很有力的一個方法。

一個很吸引表面化學家的問題是我們能否經由適當的測量決定絕對半電池電位。如果能決定某一標準半電池電位絕對值，則透過標準電位表，所有其他的都可得知。譬如，我們若是知道以下反應的 ξ°

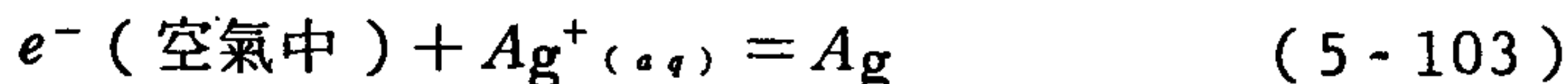


則由於 25°C 的 $\xi^\circ_{A/Ag^+} - \xi^\circ_{H_2/H^+}$ 為 -0.800 伏特，我們立刻可得到 $\xi^\circ_{H_2/H^+}$ 。

Ag 與 $Ag^+(aq)$ 的標準狀態的定義仍如傳統的定義，但是 e^- 的標準狀態定義却有些含混。假設一參考電極 R 是放在一個 $AgNO_3$ 溶液的上方，溶液又與 Ag 電極接觸。 Ag 電極與 R 由一根電線連接。對每法拉弟，發生的反應有：



對應於可逆全反應的電位為可測量的 $V_{實測}$ 。如果我們知道 R 的功函數，也即 $e^-(R中) = e^-(空氣中)$ 的電位 Φ_R ，則 $V_{實測} - \Phi_R$ 即為以下反應的 ξ



修正至單位活性的 $Ag^+(aq)$ 後，可得到 ξ°_{Ag/Ag^+} 。在此定義中，忽略了電子溶合能。

圖 5 - 18 顯示 Gomer 與 Tryson (58) 用來測量 $V_{實測}$ 的裝置。雖然他們的分析（以及文獻評論）比上面的討論詳細得多，他們的結論是 $\xi^\circ_{H_2/H^+}$ 在 25°C 為 -4.73 ± 0.05 伏特。

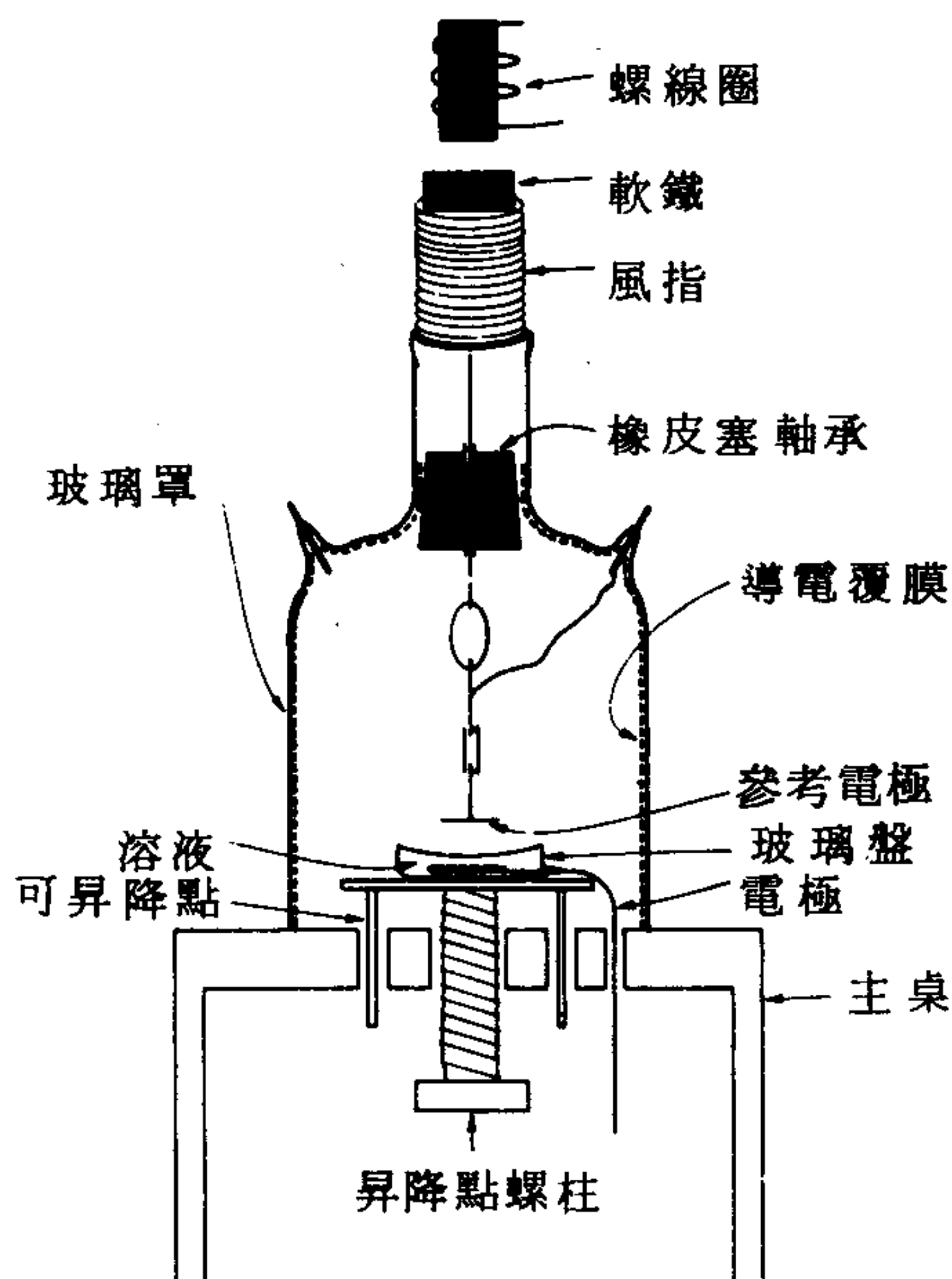
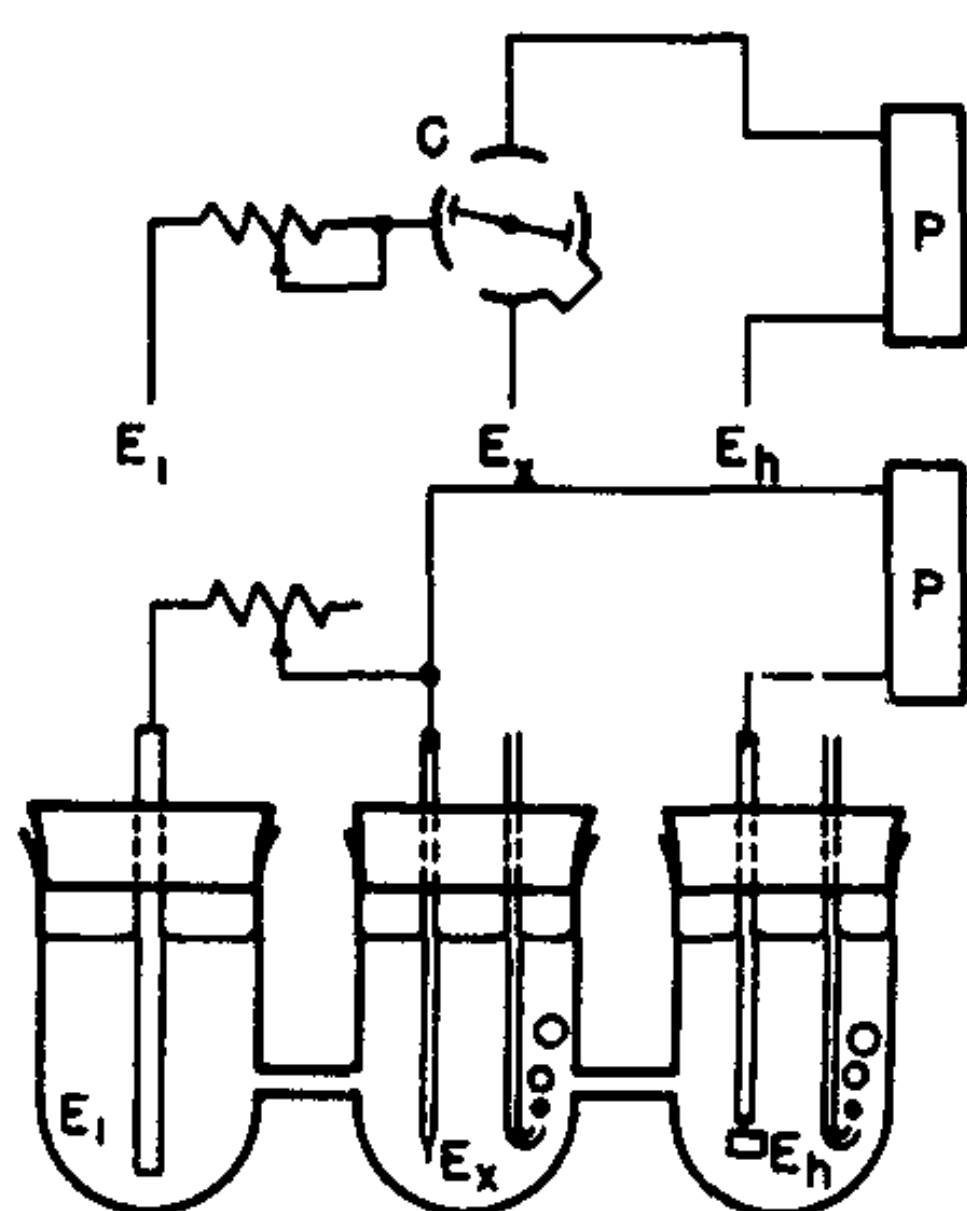


圖 5-18 測量 V 實測裝置之圖解 (見課文)。振盪的參考電極放在靠近 AgNO_3 溶液表面, 溶液中有一 Ag 電極, 後者又與參考電極有電接觸 (取自文獻 58)。

D. 不可逆電極現象

有一重要而且普遍的現象就是過電壓 (overvoltage) 現象, 是要在電化學電池中通過相當電流時, 常需在電極上加以大於可逆電位的電壓。研究過電壓的一個簡單方法示於圖 5-19。將所要的電流藉電路 $E_1 - E_2$ 通過欲研究的電極 E_2 , 在 E_2 的電位變化則由電位計線路 $E_2 - E_3$ 測量。我們可在電流正通過線路 $E_1 - E_2$ 時測量電位, 或是利用旋轉整流器或閘流開關, 在關了電流之後立即測量。

過電壓效應的原因大致可分為三大類。第一, 每當電流流通時, 電極都有化學變化, 在緊鄰的溶液中, 物質都呈局部累積或耗空狀態。這種所謂濃度偏極化的效應可能很嚴重。不過藉著適當的攪拌通常能將它



C- 整向器
P- 電位計

圖 5-19 測量過電壓之裝置。

消除。第二，過電壓是起自歐姆定律，有相當電流通時，電位下降。只有少量電流時這一效應並不重要，而且利用線路 $E_x - E_h$ ， E_h 以探針形式放在接近 E_x 而且是面對 E_1 一邊的相反邊就可進一步減小這種效應。換向器 (Commutator) 方法也是用來消除歐姆過電壓。最後，最有趣的一類過電壓效應是在電極反應本身中有某一重要步驟很慢，也許是因為牽涉到活性的化學反應。通常這三類過電壓現象的進一步區分是關掉極化電流後，歐姆電流立刻停止，濃度偏極化也以一種複雜的方式慢慢消失，而活化偏極化常是以指數關係消失。

現在只考慮第三種過電壓，大多數牽涉到金屬以及其離子溶液的電極都相當可逆，要產生相當的過電壓需要很高的電流密度。實際上，這種效應的研究主要都是對氣體電極特別是對於氫的過電壓。這種情形下，只要很小的電流 (微安/厘米²) 即可產生很大的過電壓效應而可看到有氫氣放出；數值可從鍍鉑的鉑極之零伏特 (平滑的鉑極為 0.09) 到水銀的 0.78 伏特。

Tafel 在 1905 年提出的電極動力學第一定律⁽⁷⁰⁾是說過電壓 η 與電流密度 i 依據以下公式變化

$$\eta = a - b \ln i$$

(5-104)

式中的 η 對陰極反應而言為負的，對陽極反應而言為正的。

這一定律可簡單解釋如下：



正反應速率為

$$R_f = i_f = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_f^{0*}/RT} (O) \quad (5-106)$$

其中 ΔG_f^{0*} 為標準的活化自由能。同樣地，逆反應速率，

$$R_b = i_b = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_b^{0*}/RT} (R) \quad (5-107)$$

現在假設 ΔG_f^{0*} 由一化學成分和一電學成分組成，只有後者受電極電位改變的影響。此特定假設就是

$$\Delta G_f^{0*} = (\Delta G_f^{0*})_{\text{化學}} + \alpha \mathcal{F}(\phi_M - \phi_s) \quad (5-108)$$

也就是金屬與溶液相之間電位差的某一分率 α 成為活化能。此一係數 α 就是所謂轉移係數 (transfer coefficient) (見文獻57.)。則

$$i_o = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta G_f^{0*})_{\text{化學}}/RT} e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)(\phi_M - \phi_s)} (O) \quad (5-109)$$

5-109 這樣的方程式是所謂 Butler - Volmer 方程式(57)。達到平衡時，正反方向的電流相等， $i_f^0 = i_b^0 = i^0$ 。由 5-109 式，外視的交換電流 i^0 為

$$i_o = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta G_f^{0*})_{\text{化學}}/RT} e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)(\phi_M^0 - \phi_s)} (O) \quad (5-110)$$

其中 $(\phi_M^0 - \phi_s)$ 是在電極的平衡電位差。合併 5-109 式與 5-110 式

$$\begin{aligned} i_f &= i^0 e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)(\phi_M - \phi_M^0)} \\ &= i^0 e^{-(\alpha \mathcal{F}/RT)\eta} \end{aligned} \quad (5-111)$$

5-111 式可寫成以下形式

$$\ln i = \ln i^0 - \frac{\alpha z}{RT} \eta \quad (5-112)$$

此式重組即成爲 Tafel 方程式。

更詳細的處理可以假設速率決定步驟實際是由外 Helmholtz 平面（相對於溶液的電位爲 ϕ_2 ）的 O 物種變成同一地方的 R 物種。此一效應使得 i^0 與 ϕ_2 有關，因而受到電雙層的任何變化影響。這種分析能對電極反應的動力學情形作較詳細的解釋，而且將這一問題與本章的大題目銜接起來。

由 Tafel 方程式的實驗斜率來測量 α 可以有助於決定電極反應中的速率決定步驟。譬如水的還原以放出 H_2 氣體，如果緩慢步驟是 H_3O^+ 與金屬 M 反應形成表面氫原子， $M-H$ ， α 就應該爲 $\frac{1}{2}$ 左右。反之如果緩慢步驟是兩個表面氫原子結合形成 H_2 ，這是第二級反應， α 應該爲 2（見文獻57.）。

一個新近引人興趣的問題是在“明確”表面的電化學，也就是在像 P ，這種電極，其表面構造已由表面光譜和繞射方法鑑定過(71)。另一個古老但是由於對太陽能轉換的興趣而新近受到鼓勵的題目就是受光輔助的電極反應。

12. 習 題

1. 在 25°C 與 0.001M NaCl 水溶液接觸的某一矽土表面的 ϕ_0 爲 -50 毫伏。假設簡單的 Guoy-Chapman 理論成立，試計算(a)離表面 100 \AA 的 ϕ ，(b)離表面 5 \AA 的 Na^+ 與 Cl^- 之濃度，(c)以每單位面積電子電荷表示的表面電荷密度。
2. 利用 Guoy-Chapman 方程式計算對 0.001M 和 0.01M $1:1$ 電解質溶液，離表面 10 \AA 的 ϕ 對 ϕ_0 （ 25°C 由 0 至 100 毫伏）的函數並作圖。
3. 證明 5-12 式可寫成以下相同的形式

$$y = 2 \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh(y_0/4)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh(y_0/4)} \right]$$

4. 推導 5-14 式。
5. 推導 4-99 式（包括證明其數值係數 6.10）。
6. 證明 5-8 式（對 κ^2 ）以 SI 系統表示時應成的形式。用 SI 單位，計算 25 °C，0.01M 1:1 電解質的 κ ；以 cgs/esu 系統重覆一次計算並證明結果是相同的。
7. 證明 5-16 式（對 σ ）以 SI 系統表示時應變成的形式；計算 25 °C $\phi_0 = -50$ 毫伏特時，0.01M 1:1 電解質的 σ 。
8. 證明 5-34 式是否能通用於圖 5-5 的 P，B 與 C 圖，假設是在 20 °C 與 1:1 電解質。
9. 由 Guoy - Chapman 方程式推導擴散雙層的微分電容之一般方程式。作出表面電荷密度 σ 對此電容的圖形。證明在何種情形下你的式子會簡化成 5-17 式的簡單 Helmholtz 公式。
10. 用 Guoy - Chapman 理論，估計以下導數

$$\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \ln n_0} \right)_\sigma$$

證明在何種情況下此導數會等於 $-kT/e$ 。Esin 與 Markov 效應就是說實驗上此一係數會比 $-kT/e$ 負得更多，此一說明曾被用來推理個別電荷效應的存在（見文獻 12）。得到這一結論的定性上或物理上理由為何？

11. 一塊面積 10 厘米² 金屬圓片平行放在距離溶液上方 d 處，如同作表面電位測量的情形。溫度為 25 °C
 - (a) 首先，假設溶液界面的 ϕ_0 為 50 毫伏特，計算 ϕ 對 x 的函數， x 為空氣一邊垂直表面的距離。假設空氣有 10^7 離子/厘米³（此部分可忽略金屬片）畫出你的結果。
 - (b) 假設金屬片的 ϕ_0 也是 50 毫伏特，利用 5-39 式計算 $d = 3$ 厘米時，金屬片與溶液間的排斥電位。在此例子，方程式的假設是否

成立？解釋之。

(c)如果現在金屬片是當作表面電位測量的探針，並且離表面 1 毫米，試計算溶液—空氣界面對表面電位的貢獻。

12. 用蘭穆爾對雙層斥力的近似條件，計算 25 °C 水中，粒子距離 80 Å 時，雙層排斥能等於 kT 的粒子大小。

13. 對 25 °C 的水而言，5-46 式可寫成

$$\zeta = 12.9 v / F$$

顯示 ζ ， v 與 F 必定是何種單位？

14. 證明 5-46 式如果以 SI 系統表示會成甚麼形式。參考 13 題的方程式，證明如果 ζ 以伏特表示， v 以每秒米表示， F 以每米伏特表示，12.9 一值應成多少。

15. 前面曾經提到流電位在噴射機中可能會成爲一個問題。假設有一介電常數爲 8，粘滯度爲 0.03 泊(P)的烴類燃料被 30 大氣壓的驅動壓力壓入。管與燃料之間的電位爲 125 毫伏特，燃料中的離子濃度很低，相當於 10^{-8} M NaCl。設定並敘述任何必要而且合理的假設，計算應該產生的流電位。注意：小心單位的處理。

16. 用實際演算證實 5-52 式之後的數例。證明此方程式在 SI 系統中成何形式，並以 SI 單位重新計算。證明其結果與用 cgs/esu 單位所得到的相當。

17. (a)計算在 25 °C 的純水，在 10 大氣壓壓力下流經一石英管應產生的流電位。令 ζ 爲 125 毫伏。(b)證明在 SI 系統中，5-57 式與 5-58 式應成何種形式，並以 SI 單位重新計算(a)部分。

18. 假設我們要用一玻璃毛細管和一特定電解質溶液，例如 0.01M 醋酸鈉水溶液來作流電位測量。討論由流電位測量計算得到的 ζ 電位應否隨溫度而顯著改變。

19. 雖然以下計算的結果不會有很正確的物理意義，只作爲一個練習：已知鉀離子在 25 °C 水中的當量電導爲 50 厘米² / (當量) (歐姆)，試計算其 ζ 電位。

20. 由圖 5-12 的積分電容對 E^s 之圖作半定量轉換成爲電荷密度 σ 對 ϕ' 的作圖。圖中的點是得自三種實驗測量，對每一例子，清楚解釋數據爲何，作了何種處理以得到 σ 對 ϕ' 的圖形。三種測量相互的一致性證實了甚麼？解釋它是否證實 ϕ' 確實是絕對界面電位差。
21. 假設某一塩類，MX (1:1 型) 根據蘭穆爾方程式吸附在水銀—水界面：

$$\frac{x}{x_m} = \frac{bc}{1 + bc}$$

其中 x_m 爲最大可能量，在 $C = 0.1\text{M}$ 時 x/x_m 爲 0.5。忽略活性係數效應，估計使用 0.01M 塩溶液時，在 25 °C 電毛細極大處的水銀—水界面張力值。

22. 利用吉卜士方程式，由 5-80 式求 π 對 θ 函數的對應公式。計算在水銀—0.1N HClO_4 界面，對正—丁醇 π 對 $\ln a$ 關係並作圖。令 Γ_m 爲 5.186×10^{-10} 莫耳/厘米²， β ， x ， α 分別爲 7.770，0.433 與 0.624。
23. 參考 5-81 式，計算所提到例子的 C 值，即介電常數爲 80 的 100 Å 薄膜。選擇此題，以 SI 系統，重複前面計算。
24. 以實際演算證實 5-86 式後面註腳的敘述。
25. 推導以下方程式，這是研究電毛細作用的有用方程式：

$$\Gamma_+ = -v + \sigma \left(\frac{dE}{d\mu} \right)_r$$

(見文獻 32.)。

參考書籍

- A. W. Adamson, *J. Chem. Ed.*, **55**, 634 (1978); *J. Chem. Ed.*, **56**, 665 (1979) (regarding SI).
- J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, 1970.
- J. A. V. Butler, *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.
- 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.
- J. Th. G. Overbeek, *Advances in Colloid Science*, Vol. 3, Interscience, New York, 1950.
- M. J. Sparnaay, *The Electrical Double Layer*, Pergamon, New York, 1972.
- E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.

課文參考文獻

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. J. Lyklema and J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **16**, 595 (1961).
10. J. A. Davis, R. O. James, and J. A. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480 (1978).
11. R. O. James, J. A. Davis, and J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 331 (1978).
12. M. J. Sparnaay, *The Electrical Double Layer*, Pergamon, New York, 1972.
13. See S. Levine and G. M. Bell, *J. Colloid Sci.*, **17**, 838 (1962); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1408 (1963).
14. I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **6**, 873 (1938); R. Defay and A. Sanfeld, *J. Chim. Phys.*, **60**, 634 (1963).
15. A. Dunning, J. Mingins, B. A. Pethica, and P. Richmond, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 2617 (1978).

16. W. Olivares and D. A. McQuarrie, *J. Phys. Chem.*, **84**, 863 (1980).
17. P. L. Levine and G. M. Bell, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 530 (1980).
18. See J. Th. Overbeek, *Advances in Colloid Science*, Vol. 3, Interscience, New York, 1950, p. 97.
19. N. von Smoluchowski, *Bull. Int. Acad. Polon. Sci., Classe Sci. Math. Nat.*, **1903**, 184.
20. P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **57**, 430 (1953).
21. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic, New York, 1963.
22. R. A. Van Wagenen and J. D. Andrade, *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 305 (1980).
23. A. J. Rutgers and P. Nagels, *Nature*, **171**, 568 (1953).
24. U. Saxén, *Wied Ann.*, **47**, 46 (1892).
25. P. Mazur and J. Th. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **70**, 83 (1951).
26. P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **57**, 430 (1953).
27. A. J. Rutgers, M. de Smet, and W. Rigole, *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Chemistry*, H. Van Olphen and K. J. Mysels, Eds., Theorex (8327 La Jolla Scenic Drive), La Jolla, California, 1975.
28. E. F. Burton, *Phil. Mag.*, **11**, No. 6, 425 (1906); **17**, 583 (1909).
29. W. Henry, *Nicolson's J.*, **4**, 224 (1801).
30. G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 494 (1875).
31. H. Vos and J. M. Los, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 360 (1980).
32. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
33. R. Parsons and M. A. V. Devanathan, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 673 (1953).
34. K. G. Baikerikar and R. S. Hansen, *Surf. Sci.*, **50**, 527 (1975).
35. A. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, **103**, 55 (1923).
36. F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.*, **38**, 111 and 339 (1934).
37. D. C. Grahame and R. B. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1548 (1942).
38. F. O. Koenig, *Z. Phys. Chem.*, **154**, 454 (1931).
39. L. A. Hansen and J. W. Williams, *J. Phys. Chem.*, **39**, 439 (1935).
40. D. C. Grahame, R. P. Larsen, and M. A. Poth, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2978 (1949).
41. G. J. Hills and R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 317 (1963).
42. D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1207 (1941).
43. G. Gouy, *Ann. Phys.*, **6**, 5 (1916); **7**, 129 (1917).
44. D. E. Broadhead, R. S. Hansen, and G. W. Potter, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 61 (1969).
45. R. S. Hansen and K. G. Baikerikar, *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 403 (1977).
46. D. E. Broadhead, K. G. Baikerikar, *J. Phys. Chem.*, **80**, 370 (1976).
47. K. G. Baikerikar and R. S. Hansen, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 277 (1975).
48. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, and K. Müller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **274**, 55 (1963).
49. A. Frumkin and B. B. Damaskin, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Eds., Butterworths, London, 1954.
50. A. Frumkin and A. Gorodetskaja, *Z. Phys. Chem.*, **136**, 451 (1928); A. Frumkin and F. J. Cirves, *J. Phys. Chem.*, **34**, 74 (1930).
51. P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York, 1965.
52. R. Narayan and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1426 (1971).
53. P. R. Couchman, D. H. Everett, and W. A. Jesser, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 410 (1975).
54. P. R. Couchman and C. R. Davidson, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 407 (1977).

55. D. M. Mohliner and T. R. Beck, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1169 (1979).
56. J. O'M. Bockris, S. D. Argade, and E. Gilead, *Electrochim. Acta*, **14**, 1259 (1969).
57. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, 1970.
58. R. Gomer and G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4413 (1977).
59. K. S. Yun, S. M. Wilhelm, S. Kapusta, and N. Hackerman, *J. Electroanal. Soc.*, **127**, 85 (1980).
60. See E. Lange and F. O. Koenig, *Handbuch der Experimentalphysik*, Vol. 12, Part 2, Leipzig, 1933, p. 263.
61. E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. Chim.*, **61**, 564 (1942).
62. J. N. Brønsted, *Z. Phys. Chem.*, **A143**, 301 (1929).
63. E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Interscience, New York, 1949; *J. Phys. Chem.*, **33**, 842 (1929); **34**, 1540 and 1758 (1930).
64. J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, London, 1951.
65. N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
66. J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, Macmillan, New York, 1935.
67. B. Case, N. S. Hush, R. Parsons, and M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 360 (1965).
68. N. K. Adam, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, London, 1958; see also Ref. 66.
69. P. J. Holmes, Ed., *The Electrochemistry of Semiconductors*, Academic, New York, 1962.
70. J. Tafel, *Z. Phys. Chem.*, **50**, 641 (1905).
71. A. T. Hubbard, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 177 (1980).

第 6 章

長 程 力

1. 引 言

表面現象很顯然與分子間力量有關。特別是和在界面力量的不對稱或不平衡有關。例如 3 - 2 B 節的計算是根據圖 3 - 5 所示的 Lennard-Jones 位能函數。這種函數在下一章用到更多，其中要計算的是結晶固體的表面能。定性來講，液體界面的位向問題（3 - 3 節）牽涉到分子間力量的評估。離子間力量主要為靜電力，是第五章的主要內容。

本章將力量的各種基本類型當作一個題目扼要討論。一般而言，原子間力為短程的；若不是如此，則物質的能量應與其在巨觀系統內的大小有關；舉個例子，我們若不指明實驗的規模就不可能列出物質的莫耳生成焓。另一方面，有時界面之間的作用力可能是相當長程的，對這種情形的討論正是本章的主題。

我們雖然知道有重力、磁力以及電力，通常却只有最後一樣在化學上有其重要性。電力暫時又可分為排斥力與吸引力。前面曾經考慮過兩種排斥力；相同電荷離子之間的庫倫排斥力以及任何兩原子過分靠近所引起的一般性斥力。如圖 3 - 5 所顯示，最後這種斥力是非常短程的，當原子或分子近到某一距離之後迅速上升。事實上，這一臨界距離就定義了原子或分子的“直徑”。這種斥力在數學上可以用分子間距離十二次方的倒數表示，如 3 - 46 式。基本上，這一效應是由於兩原子的電子雲不願相互重疊，而由於波動函數的徑向部分為指數形，所以重疊，乃至排斥效應與距離的關係較接近指數形而不是乘方倒數關係，通常排斥力關係式也就如此表示（例如，注意 7 - 10 式）。

吸引力本質上也屬於靜電力。當然大部分的化學就是與造成化學鍵的波動力學或交換力有關，而這也是短程的。不過此處要強調的是使蒸

氣冷凝成液體的那種較無特定性，基本上屬靜電作用的吸引力，為此緣故，這種力常被稱為凡得瓦力。

說到此立刻有件麻煩事就是現在有兩種單位系統，cgs / esu 與 SI 系統。如 5 - 1 節一樣，本章各個方程式都是以傳統的 cgs / esu 系統表示。根據 5 - 3 節的結果，接著再以 SI 系統改寫一遍。

2 原子與分子間的力

我們最好從庫倫定律開始，根據此定律兩點電荷之間的力是等於

$$f = \frac{q_1 q_2}{x^2} \quad (6-1)$$

我們假設真空的介電常數，以 cgs 系統就是 1。\$x\$ 為分隔的距離。作用的位能 $\epsilon = \int f dx$ 是等於

$$\epsilon = \frac{q_1 q_2}{x} \quad (6-2)$$

其中如果 \$q\$ 是以靜電單位表示，\$x\$ 以厘米表示，則 \$\epsilon\$ 是以厄格表示。電荷 \$q\$ 的電位定義為

$$V = \frac{q}{x} \quad (6-3)$$

表示單位相反電荷 \$q\$。在距離 \$x\$ 處會感到一位能 \$-qq_0/x\$。如果 \$q\$ 的符號為負的，\$V\$ 的符號即為負的。此處的 \$V\$ 是以伏特靜電單位表示，

1V 靜電單位 = 300 V (普通伏特)。一電荷 \$q\$ 的位能即為

$$\epsilon(q, V) = qV \quad (6-4)$$

其次我們考慮具有偶極矩 \$\mu\$ 的分子，也就是電荷 \$q^+\$ 與 \$q^-\$ 相隔距離 \$d\$，造成一偶極矩 \$\mu=qd\$ 的分子。對於一均勻電位，偶極沒有受到淨作用力，因為兩電荷受到的影響相等而方向相反。如果電位有一梯度，或是有一電場，定義為 \$F = dV/dx\$，則有淨效應。沿一電場排列的偶極之位能為

$$\epsilon(\mu, F) = -Vq + \left(V - \frac{dV}{dx}d\right)q = -\mu F \quad (6-5)$$

如果 μ 是以靜電單位表示， V 以靜電單位表示，則 ϵ 也是以厄格表示。傳統的偶極矩單位為德拜 (debye)， 1×10^{-18} 靜電單位厘米，相當於距離 0.21\AA 的單位電荷。反之，偶極也產生一電位。因此對於比 d 為大的距離，一試驗電荷感受到的位能為

$$\epsilon(q_0, \mu) = \frac{\mu}{x^2} q_0 \quad (6-6)$$

以致此一偶極的電位為

$$V(\mu) = \frac{\mu}{x^2} \quad (6-7)$$

注意本章的第 1 題習題。偶極的電場（沿偶極的線）就是

$$F(\mu) = \frac{2\mu}{x^3} \quad (6-8)$$

（電位與電場都以正號出現；電荷或偶極的作用能如是吸引則為負的，如為排斥則為正的）。

兩偶極各自與對方的力場作用產生

$$\epsilon(\mu, \mu) = -\mu \frac{2\mu}{x^3} = -\frac{2\mu^2}{x^3} \quad (6-9)$$

這是偶極端點間的作用。在液體中，熱擾動會使相對位向混亂，而作用能則有利於排列。這種分析類似對莫耳偏極化的分析，導致以下結果（1912 年 Keesom 提出）

$$\epsilon(\mu, \mu)_{\text{平均}} = -\frac{2\mu^4}{3kTx^6} \quad (6-10)$$

所以這種有位向的吸引力與偶極間距離的六次方成反比。不過要記住，推導過程中曾假設偶極間距離要比 d 為大。

更進一層的作用是一電場在可偏極化分子或原子中會感應出一個偶極矩。我們得到

$$\mu_{\text{感應}} = \alpha F \quad (6-11)$$

其中 α 為偏極率，在 cgs 系統中單位為體積。由 6-5 式可得到

$$\epsilon(\alpha, F) = -(\mu_{\text{感應}})(F) = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (6-12)$$

(嚴格來說，我們必須積分 $\int_0^F \mu_{\text{感應}} dF$ ，所以有個 $\frac{1}{2}$ 在內)。感應偶極(與分子運動相比)是瞬時的，因此偶極與一可偏極化物種之間的位能與溫度無關：

$$\epsilon(\mu, \alpha) = -\frac{1}{2} \alpha \left(\frac{2\mu}{x^3} \right)^2 = -\frac{2\alpha\mu^2}{x^6} \quad (6-13)$$

將偶極在每個方向的作用平均就得到最後結果，Debye 在 1920 年即解出：

$$\epsilon(\mu, \alpha) = -\frac{\alpha\mu^2}{x^6} \quad (6-14)$$

以下算是個練習：可偏極化分子與一電荷 q 的作用應不難證明是等於

$$\epsilon(\alpha, q) = -\frac{(q)^2 \alpha}{2x^4} \quad (6-15)$$

以上的說法統統不能解釋不帶電荷和沒有偶極矩的原子和分子之間普遍存在的吸引力。畢竟大小相似的 CO 與 N_2 分子，只有前者有偶極矩，但是它們的蒸發熱大致相當，表示分子間吸引力也相當。

London(1,2) 在 1930 年證明原子間還存在有一種電力具有所要求的特性。這是所謂分散力，或倫敦——凡得瓦力。它一定是吸引力，發生的原因是即使是中性的原子，因有正的核與負的電子的存在，構成振盪的電荷系統。其推導可略述如下。原子 1 在電場 F 中的能量為

$$\epsilon(x) = -\frac{1}{2} \alpha_1 F^2$$

在此例中 F 可以寫成

$$F = \frac{2\bar{\mu}_2}{x^3} \quad (6-16)$$

式中的 $\bar{\mu}_2$ 是第二原子的振盪電子——核系統之平均偶極矩(或實際上

的均方根平均)。現在——原子的極化率可表示成所有激發態激發態平 (transifion moment) 轉移矩平方和除以能量，如果以最大一項代表，則對原子 2

$$\alpha_2 \cong \frac{(\overline{ed})^2}{hv_0} \quad (6-17)$$

其中 $(ed)^2$ 為電荷乘以位移並平均成 $\overline{\mu^2}$ ； hv_0 大約為游離能。因此原子 1 在原子 2 的平均偶極場中之能量為

$$\epsilon(x) = -\frac{\frac{3}{4}hv_0\alpha_1\alpha_2}{x^6} \quad (6-18)$$

($\frac{3}{4}$ 一數來自詳細的推導)。

以同樣的近似法，兩不同原子的對應形式為(3)：

$$\epsilon(x) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{x^6[(1/hv_1) + (1/hv_2)]} \quad (6-19)$$

其中 hv_1 與 hv_2 指原子 1 和 2 的特性 (大致即游離) 能量。一個有用的寫法(4)為

$$\epsilon(x) = -\frac{363\alpha_1\alpha_2}{x^6[(\alpha_1/n_1)^{1/2} + (\alpha_2/n_2)^{1/2}]} \quad (6-20)$$

n_1 與 n_2 為外殼中的電子數， x 以埃為單位， $\epsilon(x)$ 以每莫耳仟卡表示， α 以立方埃為單位。另一個常被用到的所謂 Kirkwood-Muller 形式為

$$\epsilon(x) = -6mc^2 \frac{\alpha_1\alpha_2}{(\alpha_1/\chi_1) + (\alpha_2/\chi_2)} \frac{1}{x^6} \quad (6-21)$$

其中 m 為電子質量， c 為光速， χ_1 與 χ_2 為反磁感性 (diamagnetic susceptibility) (5；同時也參考文獻 6)。

距離較小或是對電荷分佈較複雜的分子，一般式為

$$\epsilon(x) = -C_1x^{-6} - C_2x^{-8} - C_3x^{-10} \dots\dots\dots (6-22)$$

方程式 6-19 到 21 式給的只是 C_1 或偶極——偶極作用項。 C_2 項被稱為偶極——四極作用〔四極可以表示成 $(-q_1) - (q_2) - (-q_1)$ ，其中電荷 q_2 是電荷 q_1 值的兩倍〕， C_3 項可以是由偶極——八極和四極——四極作用產生。

Fontana (7)估計對於Ar的 C_1 ， C_2 ， C_3 分別為1400，3000與7900，對Na為1750，5800與24,000； x 以埃的單位表示，算出的 $\epsilon(x)$ 會是以25°C的 kT 為單位。

最近一個研究凡得瓦力的重要方法是用凡得瓦分子的光譜學。這些分子的例子有 Ar_2 ， O_2-O_2 與 $Ar-N_2$ (8)。

表6-1 (文獻1)顯示的是幾種分子的Keesom ($\mu-\mu$)作用，偶極——可偏極分子 $\mu-\alpha$ 作用，與分散 $\alpha-\alpha$ 作用的大略值。即使對高極性分子，最後一項也很重要。

我們稱那些產生與分子間距離六次方成反比之吸引電位的分子作用為“凡得瓦力”。這是非理想氣體凡得瓦方程式中 a/V^2 項所代表的關係，

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (6-23)$$

式中 V 為每莫耳體積， a 與 b 為常數，前者是吸引電位的大小，後者是每莫耳分子的實際體積。表6-1的三種作用力就屬於這種凡得瓦型。對於凝聚系統，前兩項 $\mu-\mu$ 與 $\mu-\alpha$ 很難處理，因為它們對分子位向

表6-1
中性分子間作用能之成分^a

分子	$10^{18} \mu$ (esu·厘米)	$10^{24} \alpha$ (厘米 ³)	$h\nu_0$ (eV) ^b	$10^{60} \phi x^6$ (厄格厘米 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 取自 J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, 與 R.B.Bird 的氣體與液體分子理論修訂版, Wiley, New York 1964, 988 頁

^b 一電子伏特 (eV) 相當於 1.602×10^{-12} 厄格 (或 23 仟卡 / 莫耳)

^c 對 20°C 的計算

，也就是結構很敏感。

不過，分散作用 $\alpha - \alpha$ 與（第一級）結構無關，而且對於一群分子而言，大致是可加成的。定性的理由是分散引力起自相當小的電子運動干擾，因此許多這種小干擾可相加而沒有嚴重的相互作用。就是因為這種簡化以及分散引力無庸置疑的重要性，這種力似乎大大左右了表面與膠體化學家的想法。分散效應能夠導致長程力的方式在 5 - 4 節有討論。

3. SI 系統

我們在此繼續 5 - 3 節的討論，庫倫定律重寫為

$$\epsilon = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 D x} \quad (5-19)$$

其中 ϵ_0 為真空的“介電係數”；如果 q 以庫倫表示， x 以米表示，則 ϵ 是以焦耳為單位。不只是單位的改變， $(4\pi\epsilon_0)$ 這個值也可能出現在各種方程式中。如 5 - 3 節提到，cgs / esu 系統的方程式要轉變為 SI 系統時， V 以 $(4\pi\epsilon_0)^{1/2} V$ 取代， q 以 $q / (4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ 取代。表 6 - 2 即將這個方法引伸到前一節的各個量。這個表的用途例子如下：6 - 4 式不改變， $(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ 相消去，6 - 9 式變成

$$\epsilon(\mu, \mu) = -\frac{2\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)x^3} \quad (6-24)$$

6 - 12 式不改變，6 - 18 式變成

表 6-2

由 cgs/esu 方程式轉變為 SI 方程式的對應關係

Cgs/Esu 中的參數	SI 中的參數	Cgs/Esu 中的參數	SI 中的參數
V	$(4\pi\epsilon_0)^{1/2} V$	μ	$\mu / (4\pi\epsilon_0)^{1/2}$
q	$q / (4\pi\epsilon_0)^{1/2}$	α	$\alpha / (4\pi\epsilon_0)$
F	$(4\pi\epsilon_0)^{1/2} F$		

$$\epsilon(\alpha, \alpha) = - \frac{\frac{3}{4} h \nu_0 \alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad (6-24a)$$

使用 S I 的方程式時，記得能量是以焦耳表示，電荷以庫倫表示，偶極矩以庫倫——米表示。極化率的單位在 S I 系統中是 $\text{As}^4\text{kg}^{-1}$ ，也就是說 $\alpha_{SI} = (4\pi\epsilon_0)(10^{-6})\alpha_{cgs}$ ，見本章習題 3 與 5。

4. 長 程 力

此處的討論並沒有牽涉甚麼新的基本力，但是考慮到一部分物質，例如膠體粒子與一個分子或另一粒子之間的作用，基本作用力的總和會產生影響一系統表面化學與膠體行為的重要力。目前發展最積極的兩種情形就是有關電雙層系統的作用力以及分散力的情形。就某一方面來說，兩者都是長程力，因為兩者都以粒子間相互傳播的靜止或振盪的力場來處理。

A. 分散效應造成的引力

如果假設力能夠簡單地加成，則一個原子與一塊無限寬深的物質平板之間的總作用力可由所有原子——原子作用力相加得到。雖然以上的假設並不嚴謹，但却是人們在此刻常作的假設，更進一步，如果原子與該塊平板表面的距離大於原子直徑，則相加成可以用三度積分取代。

Boer (9) 就曾如此作，用的是簡單的分散公式，6-18式。由 6-22 式，我們可寫出

$$\epsilon(x) = - \frac{C_1}{x^6} \quad (6-25)$$

其中 C_1 等於 $(\frac{3}{4})h\nu_0\alpha^2$ 。由於游離電位大約在 10 到 20 電子伏特或 20 到 40×10^{-12} 厄格的範圍內，偏極率約為 1 到 2×10^{-24} 厘米³（注意表 6-1），所以 C_1 值的範圍約為每原子 10 到 100×10^{-60} 厄格·厘米⁶。

三度積分的結果改變了對 x 的關係，並引入一個量 n ，即每立方厘米的原子數：

$$\epsilon(x)_{\text{原子-平板}} = - \frac{(\pi/6)nC_1}{x^3} \quad (6-26)$$

原子感受到的吸引力是等於 $\epsilon(x)$ 對 x 的導數。現在如果我們要求兩塊平板之間的吸引能量，則需對第二塊板的深度進一步積分，如圖 6-1 的說明。此一能量將隨 x^{-2} 改變。

$$\epsilon(x)_{\text{平板-平板}} = - \left(\frac{\pi}{12} \right) \left(\frac{n^2 C_1}{x^2} \right) \quad (6-27)$$

或是

$$\epsilon(x)_{\text{平板-平板}} = - \left(\frac{1}{12\pi} \right) \left(\frac{H}{x^2} \right) \quad (6-27a)$$

其中 ϵ 以每平方厘米厄格表示， H 是所謂 Hamaker 常數以紀念初用者⁺，它等於 $\pi^2 n^2 C_1$ 。我們可以看出 H 含有 $(n\alpha)^2$ 或 $(\alpha/V)^2$ 量，其中的 V 為分子體積。對大多數元素，這一比值約為 0.1，所以 Hamaker 常數的大小約在 10^{-2} 厄格。對兩個邊長 d 的正方板而言，

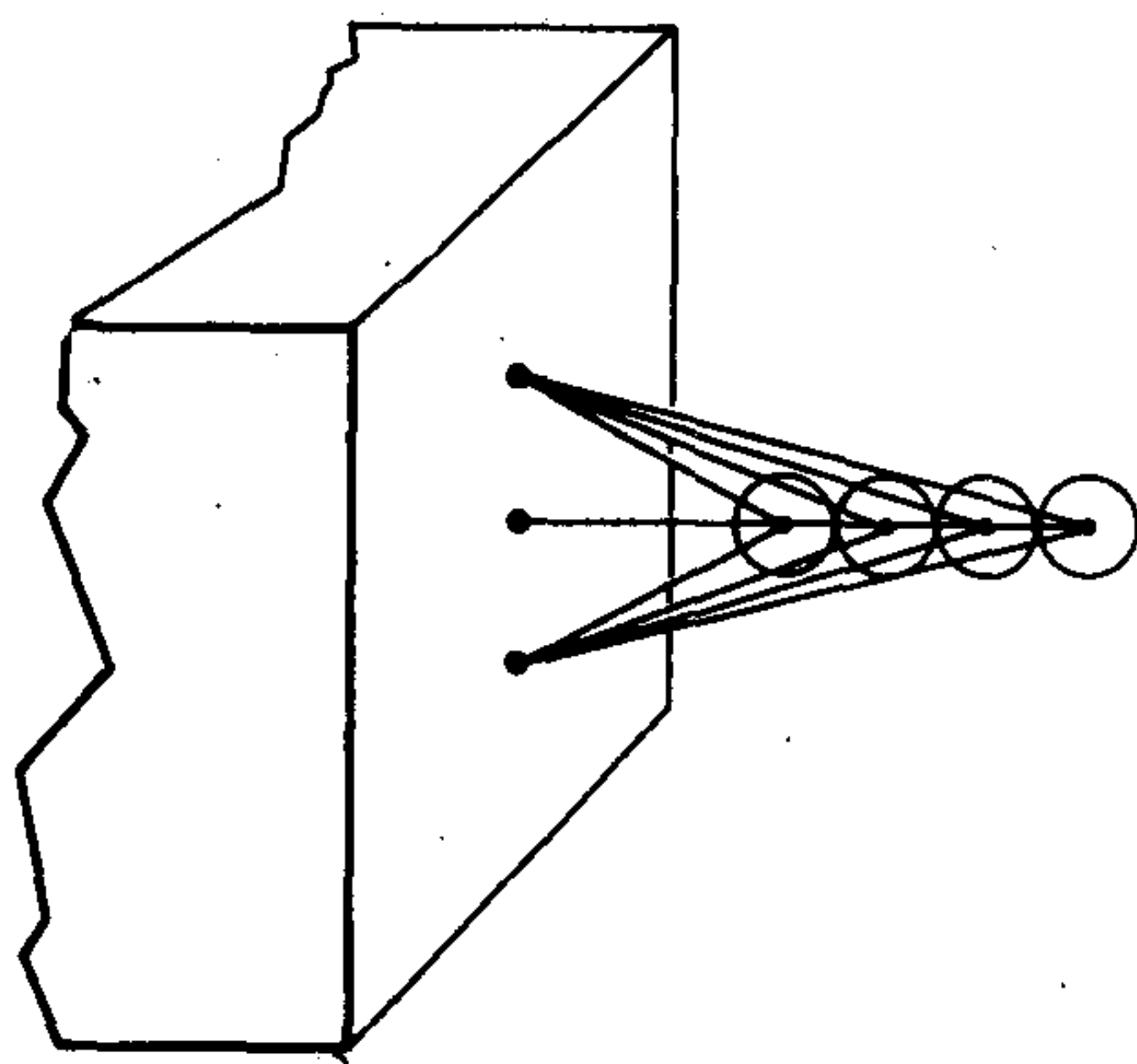


圖 6-1 一表面與一行分子之間的凡得瓦力。

⁺ 更常用的 Hamaker 常數符號為 A

$$\frac{\epsilon}{kT} = -\frac{200}{T} \left(\frac{d}{x} \right)^2 \quad (6-28)$$

因此其作用能與相互距離等於其邊長的兩塊板之熱運動能相當。

對各種巨相形狀，6-24式都可積分。膠體化學上一個重要的例子就是兩個半徑 r 的球的例子，如果 $x < r$ ， x 為表面至表面距離，則

$$\epsilon(x) = -\frac{rH}{12x} \quad (6-29)$$

直接測量 H 時，用一個球（或更實際一點，一塊透鏡或球的一截）和一块平板較容易，這時

$$\epsilon(x) = -\frac{Hr}{6x} \quad (6-30)$$

若是相交的圓柱，積分也得是得到同樣的方程式，如果半徑不同，則 $r = (r_1 r_2)^{1/2}$ 。注意 $\epsilon(x)$ 與 x 有簡單的倒數關係，因此引力確實是長程的。對所有這些例子，兩物體之間的力都只是 $d\epsilon(x)/dx$ 。

B. 受阻的分散引力

分散力與振盪電場的傳播，或者另一種說法，與原子間虛光子（virtual photons）的交換有關，因此它應該是以介質中的光速傳播。6-18式的 ν_0 頻率，或大約 10^{15} /秒，可容許光在一個振盪期間進行 1000\AA ，因此在這種距離的原子應該變成不同相（out of phase）。這個效應是所謂阻滯效應，Casimir 與 Polder(1) 早期的處理得到兩原子間的受阻電位為

$$\epsilon(x) = -\frac{23hc\alpha^2}{8\pi^2 x^7} \quad (6-31)$$

其中 h 為浦郎克常數， c 為光速。兩平板之間的作用能變成

$$\epsilon(x) = -\left(\frac{23hc}{240\pi x^3}\right) \sum \alpha_i n_i \quad (6-32)$$

其中的總和是對存在的所有各種原子相加。這一總和可由 Clausius-Mosotti 方程式而與介電常數關聯，將此式代入並作微分，6-32式

即變成

$$f(x) = \frac{207hc}{1280\pi^3 x^4} \left(\frac{D-1}{D+2} \right)^2 \quad (6-33)$$

讀者也可參考 McLachlan (12) 的論文。

介電常數，極化率以及光的反射理論上都是有關聯的，因此分散引力有幾種看來相當不同的處理法（事後看來）並不令人稀奇。Lifshitz 早期的一個理論(13)在當時曾被廣泛應用（例如參考文獻 14-16）。造成分散引力的振動電磁場也決定了物質的反射性。對兩塊巨相的平板，Lifshitz 理論得到的吸引力為

$$f(x) = \frac{\pi hc}{480x^4} \left(\frac{D-1}{D+1} \right)^2, \quad \phi = \frac{B}{x^4} \quad (6-34)$$

式中 D 為一介電常數平均值，大約等於物質折射率的平方， ϕ 為介電常數之函數，其值接近 1。更一般的形式則牽涉到對所有頻率作該物質光學性質的積分(15)。不過請注意 6-34 式與 6-33 式之間的相似性。

至於一個透鏡和一塊平板以及兩相交圓柱的情形，受阻力變成

$$f(x) = \frac{2\pi Br}{3x^3} \quad (6-35)$$

B 的典型理論值約為 10^{-19} 厄格—厘米。對應的未受阻之力的方程式，根據 6-30 式，為

$$f(x) = \frac{Hr}{6x^2} \quad (6-36)$$

注意受阻與未受阻體系，對 x 關係的差別。

C. 實驗證明

從 1950 年起，許多人即嘗試要直接證明對兩巨觀物體之間所預期的長程分散引力。有幾個研究者（17-19）報導了兩平行玻璃或石英板之間或一平板與一球面透鏡之間力的測量(18)。如果分隔 1 微米左右，兩者間的力量約在 0.01 達因／厘米²，可以想見實驗上相當困難。有關的表面必須非常平滑，絕對無塵，而且沒有任何靜電荷。更進一步，如果

兩表面互相靠近，力量迅速增加，使用的平衡系統必須有足夠的恢復力矩以防止表面互相吸住。Overbeek 與 Sparnaay 與合作者使用一根硬彈簧並用平行蓄電板之電容變化以測量距離；Derjaguin 與合作者曾用一個附帶回饋電路的精密天平，產生需要的恢復力但不影響靈敏度。

實驗上要使用兩個平板非常困難，因為一點點凹凸不平或偶而的灰塵都會造成嚴重的誤差，而且雖然初步結果證實了理論預測的引力大小，但是要區別 6-35 式與 6-36 式却不容易。後來的研究則利用一面平板與一透鏡或兩個交叉圓柱或線。圖 6-2 顯示 Rouweler 與 Overbeek (20) 所得到的結果，證實了 6-35 式所預測的 x 很大時 $\log f$ 對 $\log x$ 作圖

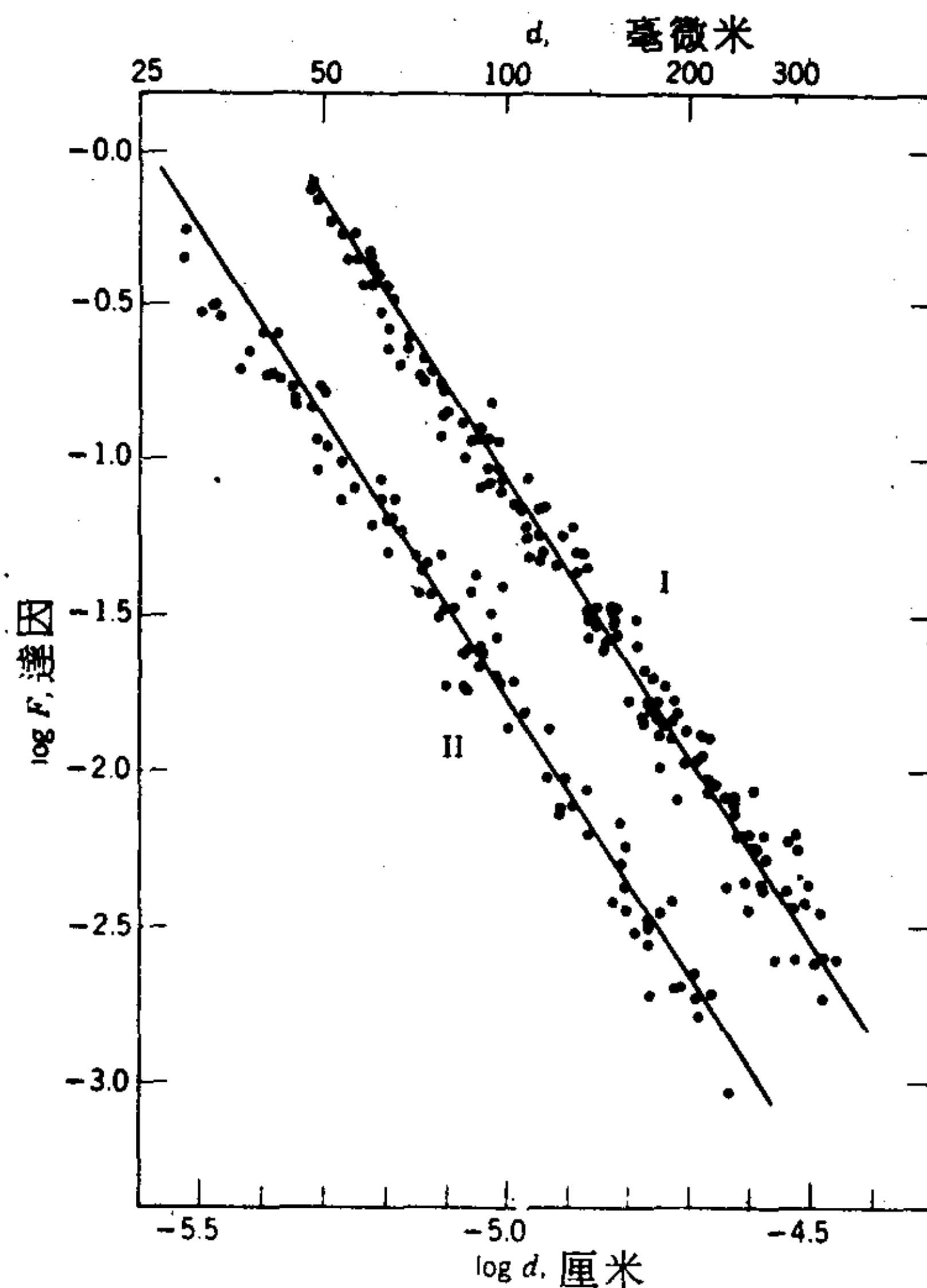


圖 6-2 一平板與一半徑 413.5 厘米 (例 1) 或 83.75 厘米 (例 2) 圓球之間的引力，所有都是熔矽石材料。兩條線的斜率為 -3.00 (取自文獻 20)

應有的斜率值了。

雲母的表面實際上一直平滑到原子階層，利用半徑約 1 厘米的交叉雲母圓柱，Tabor 與 Winterton⁽²⁾能夠測到未受阻區域的 f ，因而同時得到 H 與 B 兩個值。最近有人利用半徑 0.1-0.5 毫米範圍的交叉線或絲，將這種測量引伸到其他物質上。圖 6-3 顯示 Derjaguin, Rabinovich 與 Churaev 使用的裝置（見文獻 16），圖 6-4 顯示他們的一些結果。注意在相隔 30 毫微米處斜率改變，代表由未受阻引力轉換到受阻引力的情形。

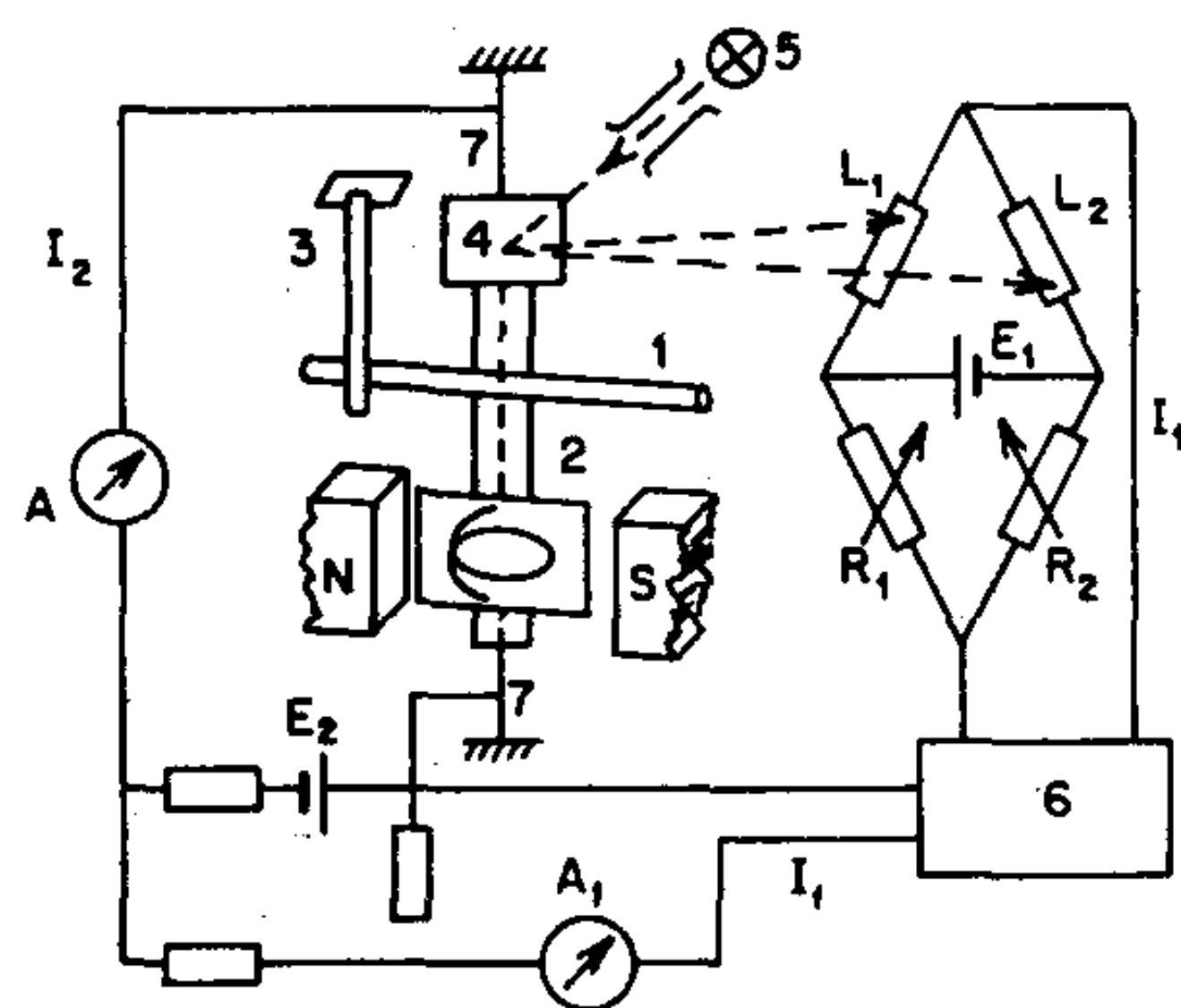


圖 6-3 測量相交線之間分散引力的裝置圖解，細線之一(1)接在一電流計的活動支架上(2)，電流計放在一磁場中。另一細線(3)位置固定。電流計的支架(2)是利用一細橡皮筋或皮帶(7)懸住。由一固定光源(5)來的光束由接在電流計支架上的鏡子反射，反射光束照在光電阻 L_1 與 L_2 上，兩者與可變電阻 R_1 與 R_2 構成一橋電路。細線之間的距離可由 R_1 與 R_2 位置以及使 I_1 為零所需從電源 E_2 來的電流。吸引力是由毫微安培計 A_2 所測的電流 I_2 決定。微安培計 A_1 與放大器(6)監視電橋對角的電流 I_1 。
(細節請參考文獻 16.)

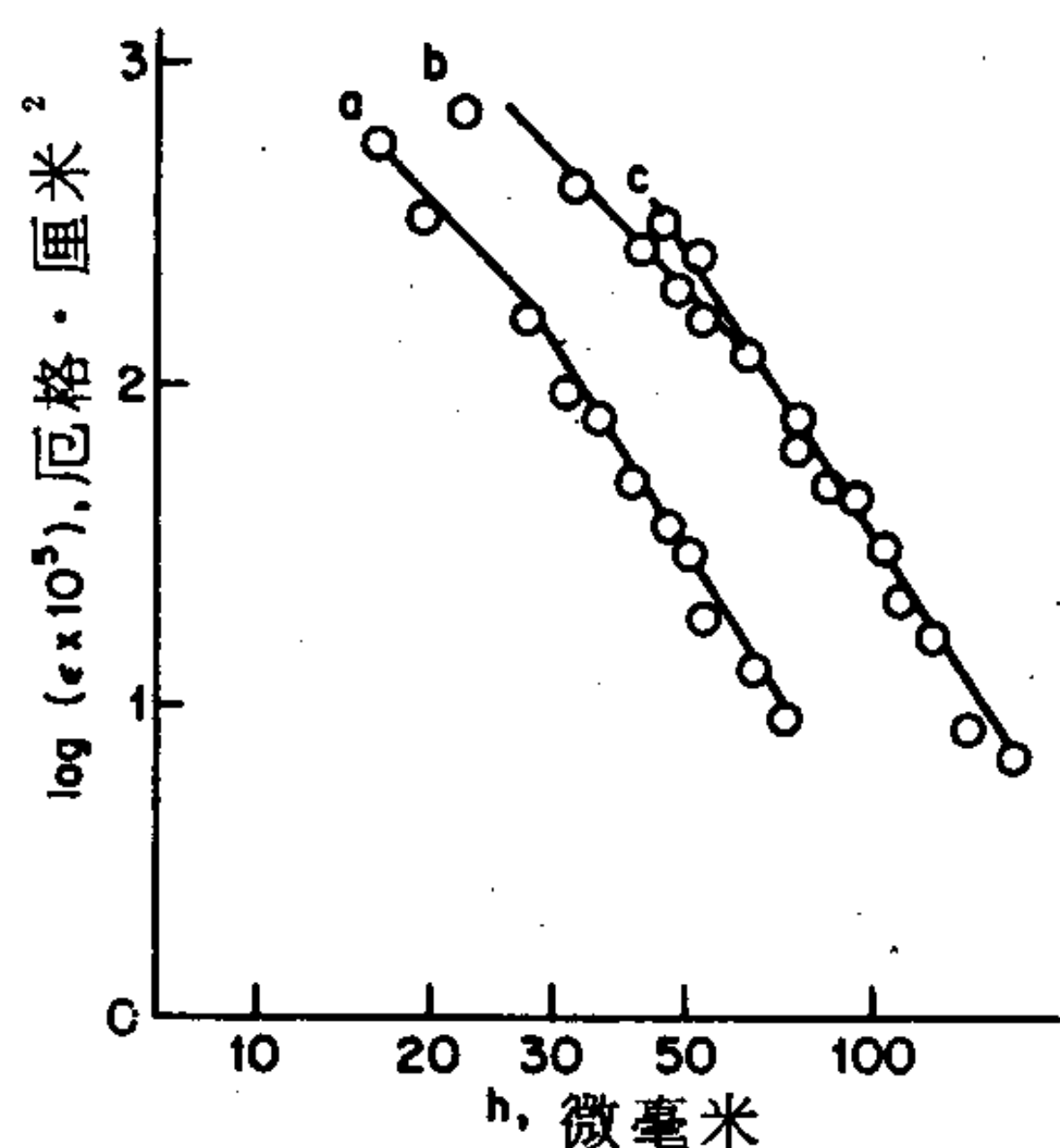


圖 6-4 由空氣中交叉細線間引力測量所計算而得的假想平板之 ϵ 的關係。(a) 石英, (b) 鉑 (c) 金。(取自文獻 16.)

5. 溶液中之長程力

能證實預測中的空氣中兩物體間長程分散引力是實驗上的一大成功。但是吸引更普遍興趣的則是溶液中粒子間的長程力，這也是膠體化學上很重要的課題。目前理論上有兩種困難。第一就是如何處理凝質中物體間的凡得瓦力，第二就是電雙層之間的靜電斥力。一併處理的方法就是所謂 DLVO (Derjaguin, Landau, Vervy, Overbeek) 理論。當然實驗上，我們只能測量淨作用位能與分隔距離 x 的函數關係。以下幾節將扼要討論這幾種情形。

A. 凝質中的分散引力

浸在一介質中的兩平板間位能仍由 6-27 式表示。新的一點就是浸在介質 3 中之物體 1 與 2 間分散作用是由一淨 Hamaker 常數 H_{132} 決定。有人證明 (22, 23) 可以有以下的近似關係

$$H_{132} = H_{12} - (H_{13} + H_{23} - H_{33}) \quad (6-37)$$

因此如果 H_{33} 大於 $(H_{13} + H_{23})$ 則 H_{132} 應該超過 H_{12} 。斥水性結合一詞是用來敘述當溶劑——粒子作用比溶劑——溶劑作用弱時，兩粒子在該溶劑中增強的引力。相反地，如果 H_{13} 與 H_{23} 夠大， H_{132} 應該為負的，則兩平板，或更普遍而言，兩粒子看來應該互相排斥。

Hamaker常數可與黏著功關聯。如果相接觸的兩平板分開到無限遠，分開過程如果為可逆的而且只牽涉到分散力，則需要的功 $\epsilon(x=0)$ 就是黏著功（注意文獻 24）。一個簡單的說明就是考慮兩面油性或斥水性平板浸在水中。分開時，每平方厘米的表面自由能為 $2\gamma_{HW}$ ，其中 γ_{HW} 為烴——水界面的表面自由能。如果拿到一起使界面重合，此一界面自由能即損失。所以將兩平板拉到一起可獲得 $2\gamma_{HW}$ 的能量。這有各種模型處理，通常著重接近斥水物種的水與被水環繞的水之能量差（見文獻 25 與其中的文獻）。在此 Hamaker 常數方法與 Good - Fowkes 模型有相當大的相似處；請參見 6 - 2 節與 8 - 4 節。不過也請注意本章的習題 18。

B. 電雙層斥力

在許多情形中，凡得瓦引力都被電雙層斥力平衡。一個特出的例子就是疏液膠體的凝聚。由帶電粒子組成的溶膠同時會感受到雙層斥力與凡得瓦引力效應，這些力的平衡決定粒子能否充分靠近以聚結乃至於聚結速率。Verwey 與 Overbeek(26,27) 考慮過具膠體大小的兩個球的例子，合併適當的方程式後，對 $\Psi_0 = 25.6$ 毫伏特（即 25°C 的 $\Psi_0 = \frac{kT}{e}$ ）他們得到數組如圖 6 - 5 所示那種淨位能對分隔距離的曲線。在以 κ 衡量的低離子強度下，雙層斥力居壓倒性，除非在非常小的距離，但是當 κ 增加時，不管距離如何，淨引力都會達到另一極限條件。 κ 值有一臨界區域，在此區域分隔距離 x 約等於粒子直徑時，會有一最小位能，其值約為 $\frac{1}{2} kT$ 。

所以定性上我們可以看出為何增加溶液的離子強度可促進絮凝。淨位能約等於 5 - 29 式與 6 - 27 式的合併（對兩平板而言）：

$$\epsilon(x)_{\text{淨}} = \frac{64n_0 kT}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa x} - \frac{(1/12\pi)H}{x^2} \quad (6-38)$$

如果要快速絮凝的條件是沒有障壁存在，實際上就等於要求在某一 x 值的 $\epsilon(x) = 0$ 和 $d\epsilon(x)/dx = 0$ 。這就導致以下條件（將 κ 以 5 - 8 式代入後）

$$n_o = \left[\frac{2^7 3^2}{\exp(4)} \right] \left[\frac{D^3 k^5 T^5 \gamma^4}{e^6 H^2} \right] \frac{1}{z^6} \quad (6-39)$$

因此對一 z - z 電解質，1-1，2-2 與 3-3 電解質的濃度對等條件次序分別為 $1 : (\frac{1}{2})^6 : (\frac{1}{3})^6$ 或 $100 : 1.6 : 0.13$ ，這正是涵蓋在價型對離子絮凝能力影響的 Schulze-Hardy 定則下的實驗觀察。實際上，對高電荷離子，特定吸附的傾向增加，所以絮凝能力變成與 Ψ_0 的減少以及雙層厚度減少有關。

對絮凝速率的定量研究提供了 Hamaker 常數的估計值，大致與理論相符。一般是假設粒子經由擴散而絮凝，但是要凝聚必須有足夠的活化能以通過圖 6-5 所示的那種位能障。障壁高度由測量的絮凝速率估計；由其他測量可得到 ζ 電位（假設粒子靠近時保持不變），從此二數據即可估計 Hamaker 常數（見文獻 28-30）。

現在人們已可以直接測量電解液中物體間的力，從而得到圖 6-5

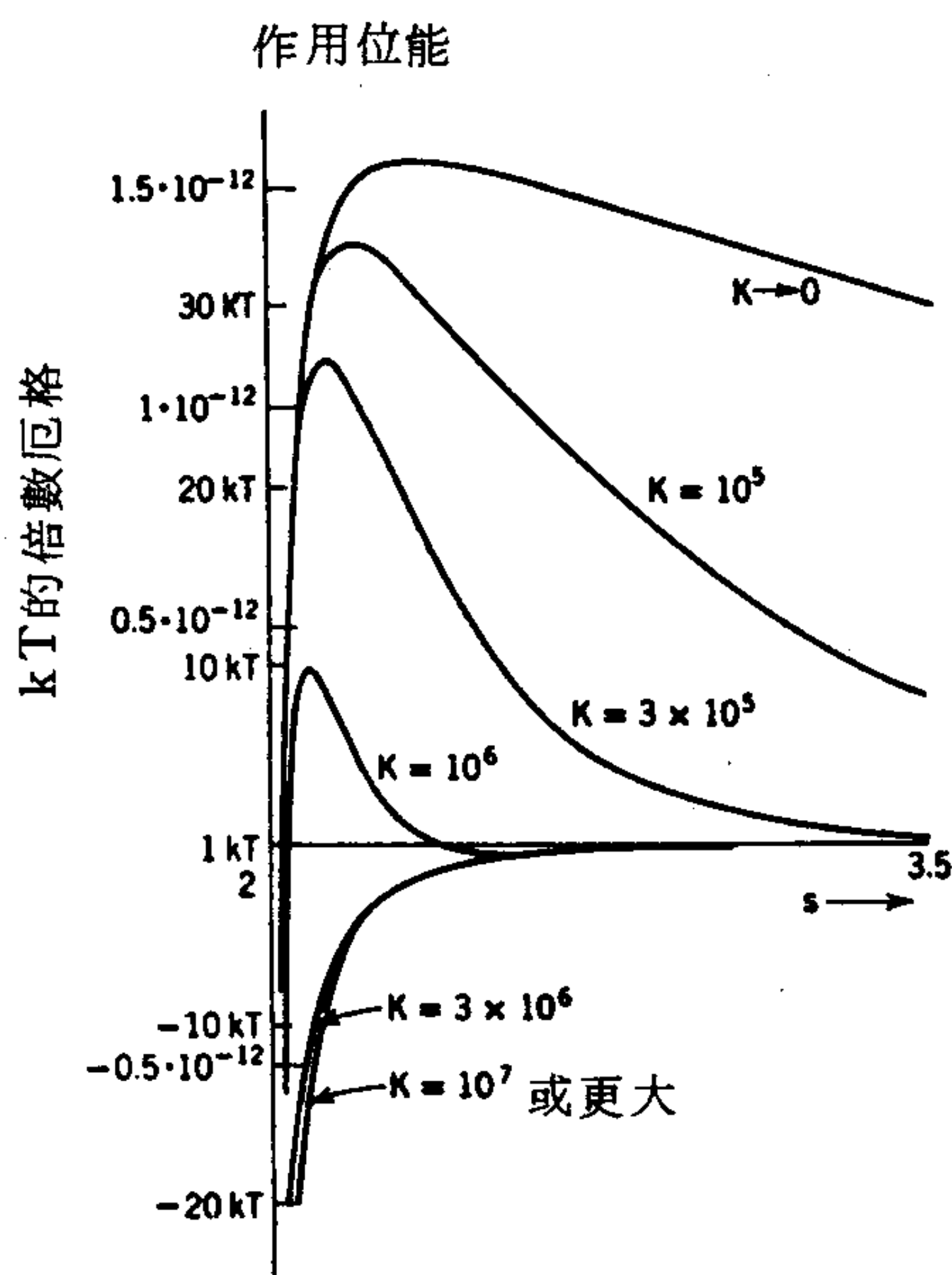


圖 6-5 電解質濃度對兩球體間作用位能之影響。（取自文獻 26）

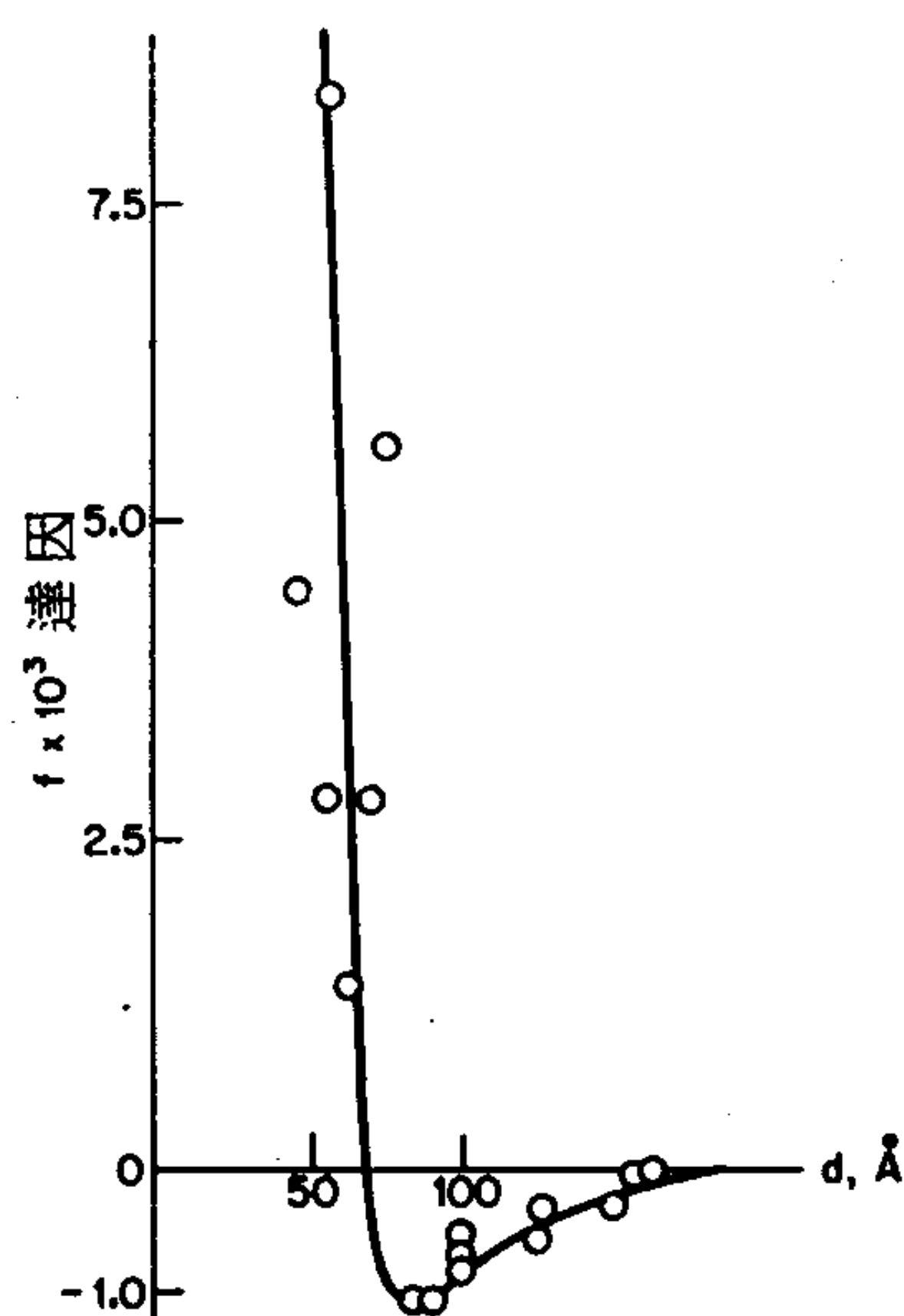


圖 6-6 對 0.1 MKCl 中，相交的 1 毫米玻璃線，作用力對分隔距離的變化。（取自文獻 16.）

所示的實驗曲線。Israelachvili 與合作者（見文獻 31）測量了水溶液中相交雲母柱間的力，用 1:1 電解質的結果與 DLVO 理論相當符合。Derjaguin 與合作者用不同材料的相交細線也作過類似測量，圖 6-6 所示的是玻璃在 0.1MKCl 中的情形。由引力的極小值處可以估計此系統的 H 值（ 1.2×10^{-13} 厄格）。注意本章的習題 14。

C. 其他實驗方法

在許多不如以上所述直接的方法也可估計 Hamaker 常數。例如很多證據顯示片狀膠體粒子在相當遠的距離就能互相察覺對方的存在。譬如氧化鐵（ Fe_2O_3 ）和三氧化鎢（水合的 WO_3 溶膠），片狀粒子沈下來時，會以水平層狀排列，各層間被厚達 8000\AA 的水層分隔（32,33）。這種席勒 “Schiller”，或虹彩層的形成就表示小膠體片之間可能有某種長程作用存在。布朗運動的性質也暗示有長程的引力（34）。

還有，含有大而不對稱粒子的溶液似乎常會發生許多類似的現象。譬如煙草斑點病毒溶液的行爲就實在很特別。病毒本身是大致圓柱狀的蛋白質單位，大約 3420\AA 長，直徑 150\AA （35）。含有 1 或 2 重量% 這種

病毒的溶液會分離成兩個液相，其中較濃的一層似乎具有結晶的規則性(36)。病毒粒子在幾分的弧度內相互平行排列，雖然其間可能有高達 500\AA 的溶劑存在。另一方面， x —射線與其他證據顯示上層或兩者中較稀的一層（其中粒子的平均距離為 1500\AA ）却未呈現任何規則的病毒分子。

稀溶液與濃溶液能夠共存表示牽涉的還不僅是長程力。Onsager (37) 提出一個與熵有關的解釋。簡單來說，由稀溶液過渡到濃溶液被看成是非常不對稱的粒子損失了一兩個轉動自由度。

除了以上的複雜情形外，片狀粒子尋求平衡距離的傾向明顯提示 $\epsilon(x)$ 函數有第二個極小值（圖 6 - 5 與 6 - 6 有說明）舉更定量的例子，有些黏土具有片狀結晶構造，當結晶與電解質水溶液平衡時，各層間似乎都有一平衡距離。這個可能高達 100\AA 的距離隨電解質濃度而改變，如果這個距離代表凡得瓦引力與靜電斥力達成平衡，則變化情形正如預期的(38)。另一方法是測量水在小片之懸浮液中的滲透壓。此方法曾應用於微晶高嶺石（montmorillonite）懸浮液(39)。

肥皂膜的厚度至少由三種力量的淨力決定。首先，薄膜——空氣界面因為帶電所以電雙層的斥力提供一個向外的壓力。第二，長程凡得瓦引力提供一個收縮的壓力；這正是距離等於膜厚的兩平板之間的引力（見習題 9），因此由 6 - 27 式可得到此引力。第三，如果薄膜與巨相液體連接，實驗上有可能吸引巨相液體因而改變膜內液壓。此外當然任何延伸的結構都會嚴重影響以上壓力平衡所決定的膜壓。

平衡膜厚對離子強度（它可改變雙層斥力）函數以及對外加液吸力（hydrostatic suction）的函數之測量是以實驗測驗雙層斥力理論與長程引力的方法。對這一問題的評論可見文獻 40。

本節之初曾經提到，Hamaker 常數可與界面張力相關聯——見 8 - 5 B 節。估計固體——固體與固體——液體界面張力的一個有趣實驗方法就是“陷沒”研究(24)。令某溶劑 1 形成一前進的冷凝或固化前緣。懸浮的固體 2 的小球或者是被 S_1-L_1 界面掃著走或者被固體溶劑 S_1 陷沒

。實驗結果可以產生各有關界面張力的資料（注意 8 - 4 節）。

6. 分隔壓力 (Disjoining Pressure)

到目前為止，對長程力的討論都是以作用能或力表達。Derjaguin 與合作者（見文獻 16）曾提出一個相關量叫做分隔壓力， Π 。對圖 6-7 所示的兩個浸在介質中的平板， Π 是要使兩板間維持一定距離，除外壓以外所必須施加於介質的壓力。在此情形， Π 值正是兩板之間每單位面積的吸引力（或排斥力） f 。更一般化的定義是

$$\Pi = -\frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\partial G}{\partial x} \mathcal{A}, T, V \quad (6-39)$$

其中 x 為膜厚或表面間區域厚度（見文獻 41）。

此一觀念也可應用於肥皂膜（請看習題 15），以及在固體——蒸氣界面的吸附層（見 8 - 4 節）。特別是對後者， Π 的另一個有用的定義是加在一巨相物質以使它與同物質的一定薄膜成平衡的機械壓力。另一個例子就是 Ter-Minnsian-Saraga 與合作者曾研究的液晶薄膜的分隔壓力（41）。

Derjaguin(16)瞭解到 Π 與作用能一樣，可看成是幾個成分的淨力。這些包括 Π_{vdW} ，起自分散作用， Π_e 來自帶電表面的漫雙層重疊， Π_s 來自中性分子的吸附層重疊， Π_{st} 是因為邊界層區域溶劑構造的改變。

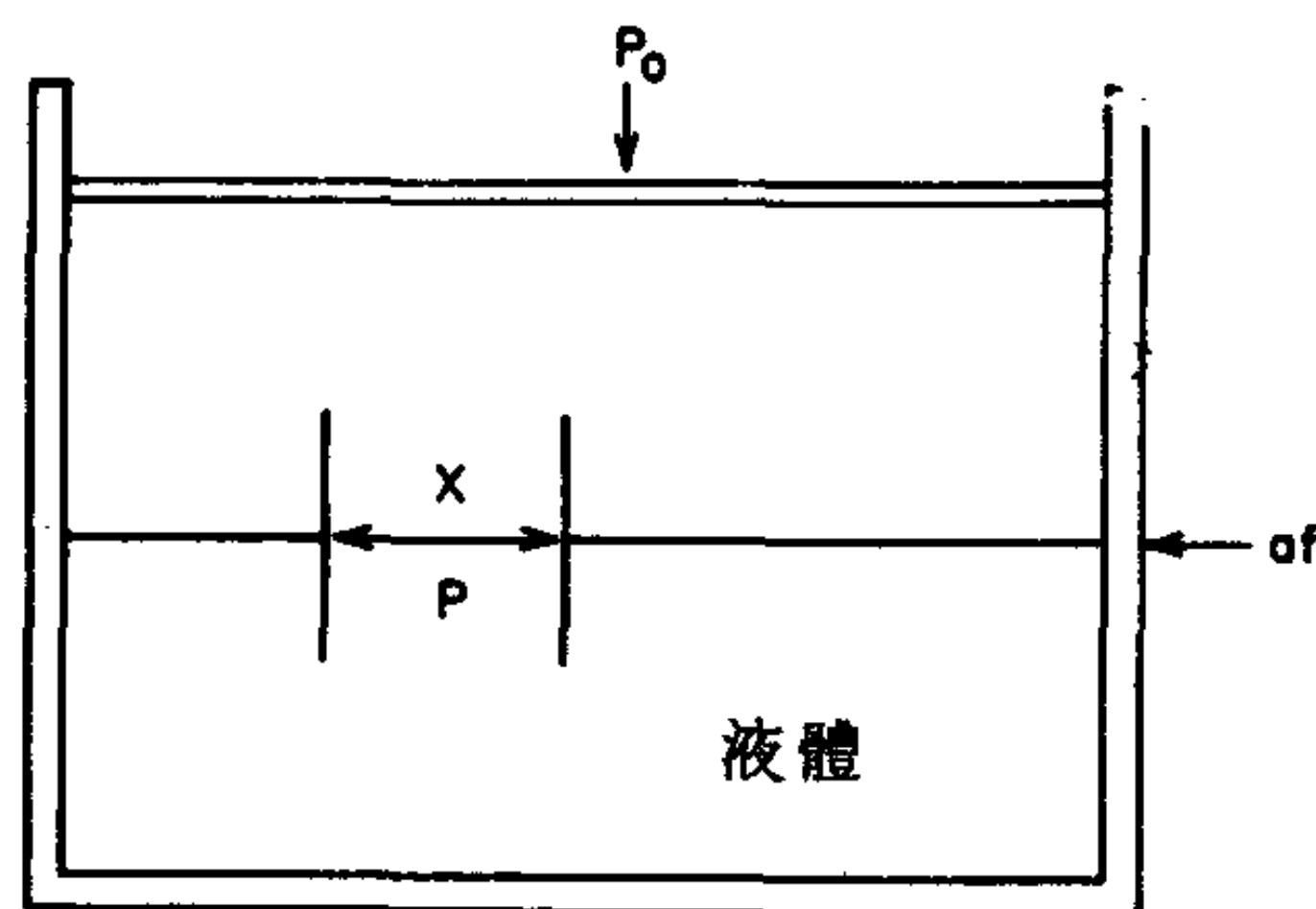


圖 6-7 分隔壓力圖示。在此例中， $\pi = P - P_0$ 。（取自文獻 41。）

實驗上很難區分最後兩個成分，綜合而言，它們可看成“結構”對II的貢獻。薄界面區的結構方面在6 - 8節將作討論。

7. 偶極感應偶極之傳播 (Dipole - Induced Dipole Propagation)

目前為止討論的是分散位能與電雙層斥力這些較無特定性的長程效應。還有一種比較不同的長程引力就是偏極化的傳播，也即偶極感應的偶極效應。這可用表面吸附有原子層的情形描述。如果將表面看成含有各別為 ze 的表面電荷（ z 可以是極性表面原子上的形式電荷 (formal charge) ），則由6 - 7式與吸附在表面上的可偏極化原子的作用能為

$$\epsilon_{01} = -\frac{(ze)^2 \alpha}{2d^4} = -\frac{(ze)^2}{2d} \frac{\alpha}{d^3} \quad (6-40)$$

其中 d 為相隔距離；原子的感應偶極矩為 $ze\alpha/d^2$ ，相當於在原子內沿垂直表面方向感應了相等而符號相反的電荷 $ze\alpha/d^3$ 。如果有第二層原子存在，此電荷 $ze\alpha/d^3$ 的電場在鄰近的第二層原子感應另一偶極矩，對應的作用能為

$$\epsilon_{12} = -\frac{(ze)^2}{2d} \left(\frac{\alpha}{d^3}\right)^2 \quad (6-41)$$

整個情形圖示於6 - 8。繼續一步一步傳播導致一個一般項

$$\epsilon_{i(i+1)} = \epsilon_{(i-1)i} \left(\frac{\alpha}{d^3}\right)^2 \quad (6-42)$$

連續的 ϵ 值可用一指數關係代表

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 e^{-ax} \quad (6-43)$$

其中 x 代表離開表面的距離， a 是等於

$$a = -\frac{1}{d_0} \ln \left(\frac{\alpha}{d^3}\right)^2 \quad (6-44)$$

其中 d_0 為原子直徑。

距離 d 可以看成是一有效值，比 d_0 為小。

由以上可看出偶極感應的偶極之傳播得到的 $\epsilon(x)$ 對 x 的關係是指

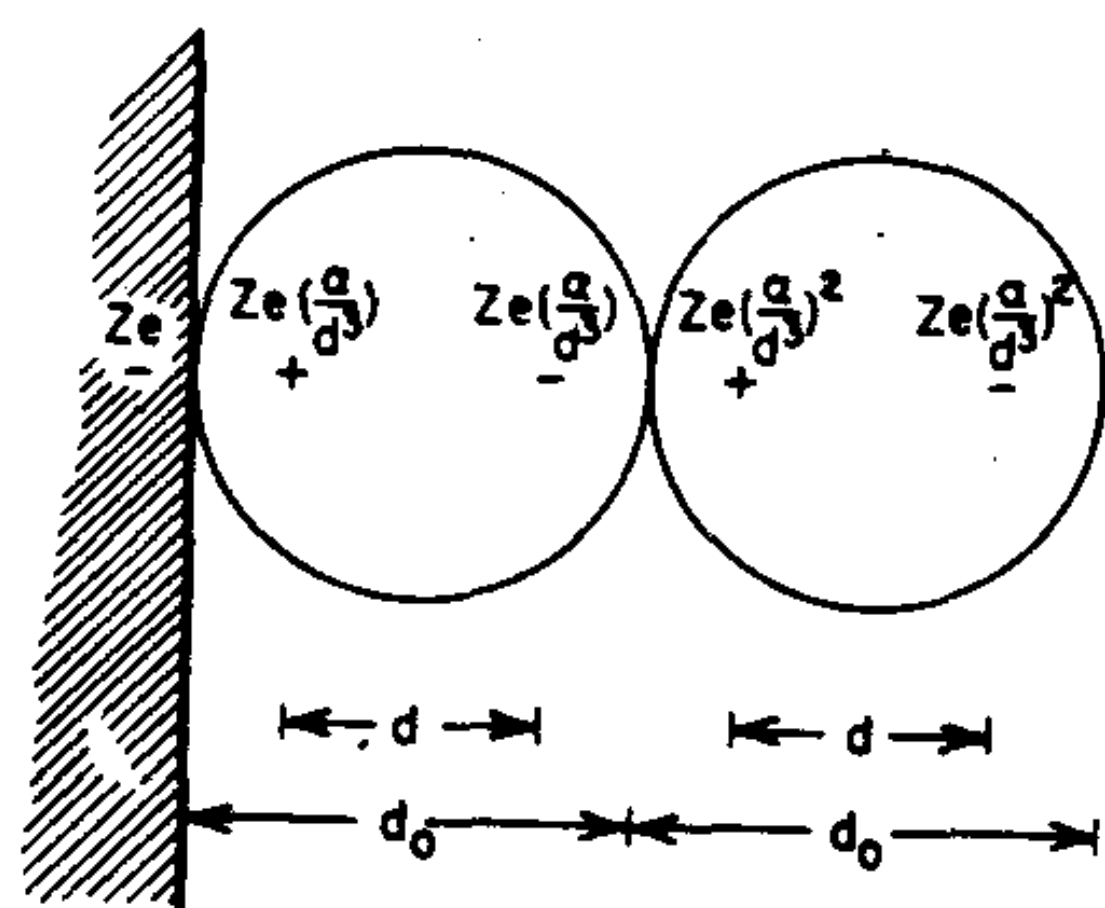


圖 6-8 經由偏極化傳播的長程作用。

數的關係而非 x 立方倒數的關係。它與分散電位一樣，其作用與極化率有關，但與分散情形不同的是只牽涉到吸附物種的極化率。16-7D 節將討論應用 6-43 式於物理吸附上。目前的處理只說明“短程”作用力的傳播如何造成“長程”的作用力。

8. 表面深處位向之證據

有許多證據顯示一層物質薄膜與整個凝相的性質會有不同。例如，吸附膜必須是多分子膜，其表面性質才與巨相性質接近（見 16 章）。尤其引人注意的是由壓力接近凝結壓 P^0 的氣相所得吸附膜的數據。在 Derjaguin 與 Zorin(41a) 一份已成典範論文中，他們發現某些極性液體在玻璃上的吸附膜於 P^0 之下可達到大約 100 \AA 的極限厚度，也就是玻璃底質的存在使一層厚膜成為與巨相液體平衡共存的另一狀態。最近的研究（42-43）報導類似的膜厚以及薄膜——巨相液體——固體底質的接觸角之測量。如 10-6 節的進一步討論，這種膜的結構一定與巨相不同。

近來利用相交圓柱的技巧（6-5 節），已能進一步測量距離小到毫微米區域的表面間之力。Horn 與 Israelachvili(44) 利用一種大的溶劑分子 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ 觀察到相交雲母柱之間的力出現一個大約 10 \AA 週期的受阻振盪，而且延伸到 50 \AA 的距離，這歸因於雲母表面附近溶劑的結構。對電解質水溶液，雲母柱之間有比較短距離的斥力，這是因為有一層水合的反離子（44a, 44b）。

當然有些液體我們已確知有排列成“液晶”形式的性質。化合物對

一偶氮苯甲醚在這一方面很特出；此液體有雙折射性 (birefringent)，在其他方面肯定是各向相異的。有趣的是，向異性的方向與用來裝盛的容器壁性質有關。只要敲敲玻璃片，在其上加熱到向異性溫度以上的液體於冷卻時即會出現偏好的方向。所以液晶物質薄膜有高度方向性（或分隔壓力中含有結構的成分）並不令人驚訝——請看文獻 41。在熔點以上幾度的液態長鏈脂肪酸厚膜在幾百個分子的深度內都是各向相異的。

Shereshefsky 與合作者對毛細管內液體蒸氣壓的有趣結果（見 3 - 1 C 節）顯示毛細管壁能改變一個微米距離以內的液體結構。可惜反常水一事（6 - 9 節）則表示異常低的蒸氣壓可能主要是因為雜質的緣故。

不過 Drost-Hansen(45) 的確證明了在界面的水結構可能被擾亂深達幾百個埃的厚度。他稱這種水為“鄰近水” (“vicinal” water)。有時還對溫度有明確而幾乎呈週期性的性質變化。例如 Wiggins 報導在矽膠與巨相水之間 K^+/Na^+ 分佈比對溫度有很顯著的上下變化。這有生物學上的意義 (45, 46)。與此有關聯的是 Benson(47) 證明水的許多巨相性質之溫度關係可以用兩種異構結構的平衡來解釋，其中一種是像冰的結構。所以兩種結構的比例在界面區可能有顯著改變。

有證據顯示薄液態膜的黏度有點反常。以空氣流吹薄液膜的實驗顯示幾千埃厚度的潤滑油黏度比巨相黏度高 10 倍 (48)。細毛細管中水的黏度據報導也比巨相值高 40 % (49)。相比之下，由吹氣法 (blow-off method) 顯示聚二甲矽氧薄膜的黏度比巨相值為低 (50)。不過對這個方法有一些保留之處。請看 Mysels(40) 的論文，文獻 51 之後的討論以及 Bascom 與 Singleterry(52) 最近的結果，顯示反常的薄化情形可能是因為表面不平或是接觸角不為零。不過 Derjaguin 與合作者由毛細管中冰柱移動速率的研究報導在冰—石英界面的液態水膜黏度比正常值為高 (53)。

在金屬表面的長鏈化合物膜之電子繞射與 x-射線繞射研究顯示有一

種熔點遠在巨相熔點之上的結構，有 100 個分子厚，還有許多觀察(54)也發現厚膜的熔點以及其他物理性質可能與對應的巨相特性截然不同（見 4 - 15 節）。再談到水—石英或玻璃界面，紅外光研究顯示有一層深（弱的）而結構上有擾動的分子層存在(55)。介電常數與核磁共振測量（nmr）顯示在鋁土與其他固體上吸附的水膜的結構上的擾動可達相當的深度（見文獻 51 以及 16-14 節）。

其他有關界面處結構被擾動的厚層綜合證據可參見 Henniker(56)，Kitchener(57)，Derjaguin(58)與 Drost-Hansen 的論文。許多這方面證據都只算暗示性的，仍有實驗上的疑問或其他的解釋。不過仍然有些充分而確實的觀察，無疑地顯示構造有顯著的干擾存在，對於氫鍵結的液體如水，這些干擾尤其重要。此種構造的理論預測並不容易。當然它牽涉的力比分散力和電雙層斥力更明確。除了氫鍵外，這些也可能是 6 - 7 節討論的那種偶極感應的偶極作用。

9. 反常水 (Anomalous Water)

這裏要提一下也許是 1966 到 1973 年期間表面與膠體化學家之間的主要話題。事情的開始是有關小毛細管內液體，特別是水的不尋常性質之報導。早期的報導之一是 Shereshefsky 與合作者在 1955 年所報導毛細管中液體蒸氣壓低得令人意外（3 - 1C 節），但是“反常水”連鎖事件的真正開始是 1962 年 Fedyakin 的一篇論文，和緊接著 Derjaguin 的一連串論文。（到 1970-1971 年為止的詳細文獻目錄請參見文獻 59。）

這些報導非常驚人。由蒸氣凝結進入直徑 10 至 100 微米的石英或派熱司（pyrex）毛細管的水密度為 1.4 克／厘米³，黏度是普通水的 10 倍，凝固點低而不明確，在 -40 至 20° 溫度範圍內，熱膨脹行為非常不同，表面張力高（約 75 達因／厘米），異常的 nmr 光譜，而且很重要的一點，蒸氣壓比正常水為低。各種分子量測量顯示分子量約為 180，相當於 (H₂O)₁₀。最後這一項加上蒸氣壓結果意味著有一種新的分子形

式的水存在，它比普通水更穩定。不只如此，其蒸氣還可以通過 700 至 800 °C 的管子蒸餾然後再凝結（到毛細管中）回復到同樣不尋常的性質。蒸發熱經估計為 6 仟卡／莫耳（正常水約為 10 仟卡／莫耳）。

蘇聯科學家稱呼此種新形式的水為“反常水”或“第二種水”。雖然以上大部分的研究工作都出現在 1962-1965 年蘇聯的雜誌上，但是直到 Deryaguin 在 1966 年與 1967 年訪問英國與美國，西方科學家才真正開始有興趣。其間爭論很多——大自然怎麼可能隱藏了一種比我們所知的更穩定形式的水達這麼久？也許數據不正確。（本書作者從開始就認為數據可能正確，但是作了錯誤解釋了，這些數據並不意味著有一新的、更穩定形式的水存在。）

到了 1968 年在英國和美國的各實驗室重覆了 Deryaguin 與合作者的實驗，大部分都肯定了他的結果。政府研究經費也大量投入反常水的研究。一般新聞界也開始出現令人興奮的報導。有人談論製備幾加侖然後幾千加侖的反常水以利用它的各種長處。

科學界的努力仍在加強。1969 年出現第一個紅外光譜 (60)，與任何已知物質都不同，有人提出一種六角形聚合構造，也有人建議一個新的名稱“聚水”（polywater），這名稱在美國變得非常流行。理論家也加入行列了。CNDO 式的計算號稱“確定並鑑定”了聚水的存在（有人提出更新的名稱“環形水”（cyclimetric water）(61)。有人提出新的鍵結方式 (62)。1970 年的全國膠體研討會大部分就是環繞著反常水這個題目。（讀者可參考 1971 年的膠體與界面科學雜誌（*Journal of Colloid and Interface Science*）有關此次研討會的論文。）

到了 1969 年底才開始出現大量反駁的證據；這些證據是要粉碎有新而穩定的水存在這個觀念。雖然實驗室能得到的反常水量極微而且難以分析，但是新的技術（見第八章）甚至可以對擠在於平底質上的試樣作元素分析。1970 年初一份重要的論文報導含有大量雜質的試樣竟能得到與較早紅外光譜一樣的結果。這一點非常重要；在此之前，雜質的報導可以被摒除是因為在某一處製出不純的物質不能證明別人無法製出

純的物質。加上製造大量反常水的一切努力也都失敗，於是有人開始注意到只能用剛拉好的毛細管這一不尋常的條件。原先大家以為新的表面具有形成聚水所需的特殊催化性質，但是現在大家瞭解到它也提供了一大堆可滲出的雜質。

許多科學（以及趣聞）細節在此不得不省略。整件事到此由 Deryaguin 與合作者在 1974 年的誠實而勇敢的論文 (64) 結束，他們證實並承認反常水是溶解雜質的膠體與分子態的混合物。

這件事提供了一個很好的例子，說明科學界對一個偉大的發現如何反應，並最後證實或否定它。其中含有許多教訓。問題不在於數據，這些都是真的數據，而是在於解釋。大家都有忽略微小但是惱人的線索以及熱力學定律對設定可能的事物之極限。我們應該學習到在化學中，光譜學與波動力學頂多是門驗證性的學問，對於瞭解以其他方法建立的事情上 useful。

10. 習 題

1. 推導 6 - 7 式。明白表示作了何種近似假設。對何種 x/d 比會有 10% 的誤差？
2. 對兩個距離 10\AA 的 Ar 原子計算 $\epsilon(\alpha, q)$ ，並與 77°K (約為 Ar 的沸點) 的 kT 比較。同時以 cgs / esu 和 SI 單位作此一題目。
3. 偶極矩的原子單位 (a.u.) 是一正一負電荷距離等於第一波耳軌道半徑 a_0 的情形。同樣地，極化率的 a.u. 是 a_0^3 (64)。用 cgs / esu 和 SI 方法，將 HCl 的 μ 和 α 以原子單位表示。
4. 推導 6 - 15 式。
5. 將表 6 - 1 的最後三行以 SI 單位表示。
6. 由 6 - 24 式進行所要的三度積分推導 6 - 25 式。
7. 定性解釋，也就是不必實際做詳細積分，為何 6 - 30 式同時適用於相交圓柱的情形和透鏡或球與平板的情形。
8. 對於有兩種原子的物質，Hamaker 常數是以 $(n_1^2\alpha_1^2 + n_2^2\alpha_2^2 +$

$2n_1n_2\alpha_1\alpha_2$) 取代 $n^2\alpha^2$ 。解釋為何這種形式是正確的，並計算冰的 H ，假設 H 與 O 的極化率分別為 0.67×10^{-24} 和 3.0×10^{-24} 厘米³。計算兩塊距離 100 \AA 的厚冰板之間預期的力。對兩個半徑 1 微米距離也是 100 \AA 的冰球作同樣的計算。

9. 對於一薄膜，長距離凡得瓦作用所提供的內聚壓力等於同材料的兩平板在距離等於膜厚之處時，每平方厘米的相互引力。考慮一根同材料的長柱，具有單位截面積。今它從中切為兩半，互相距離為 d ，即膜厚。然後從每一段的外端，切下厚度為 d 的一層，其中一層插入中間的縫隙中。現在這個系統與起初的差別是有一獨立的薄層，如圖 6 - 9 所示。適當分析此程序以證明開頭的敘述正確。注意：大概唯一需要的假設是作用可以重疊，並且距離範圍有限。
10. 由圖 6 - 2 的數據計算 6 - 35 式中的 B 。令 D 為 2.1， ϕ 為 0.35 與 B 的理論值比較。
11. 有理論顯示 (53) Hamaker 常數可用幾何平均定律獲得

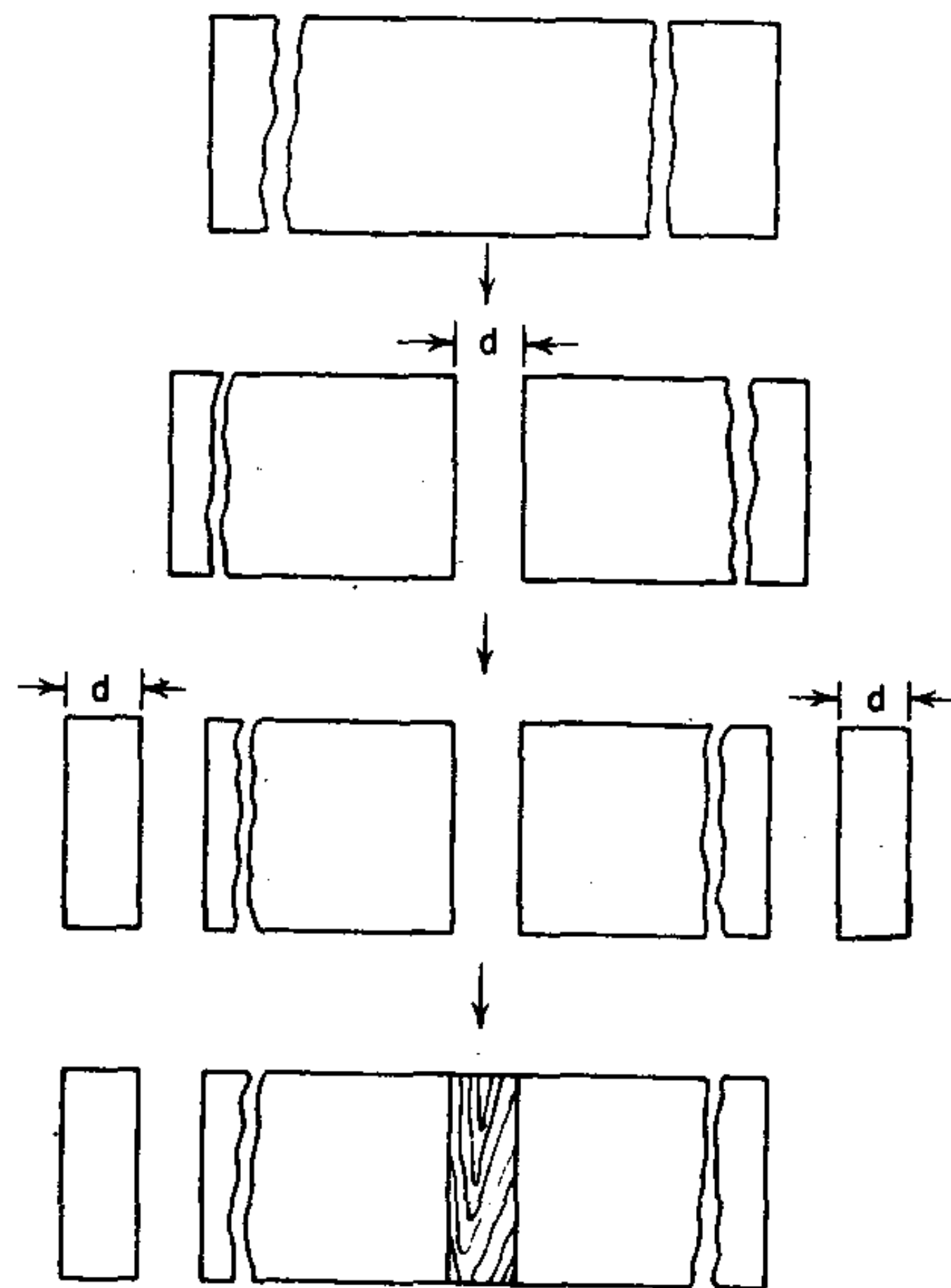


圖 6 - 9

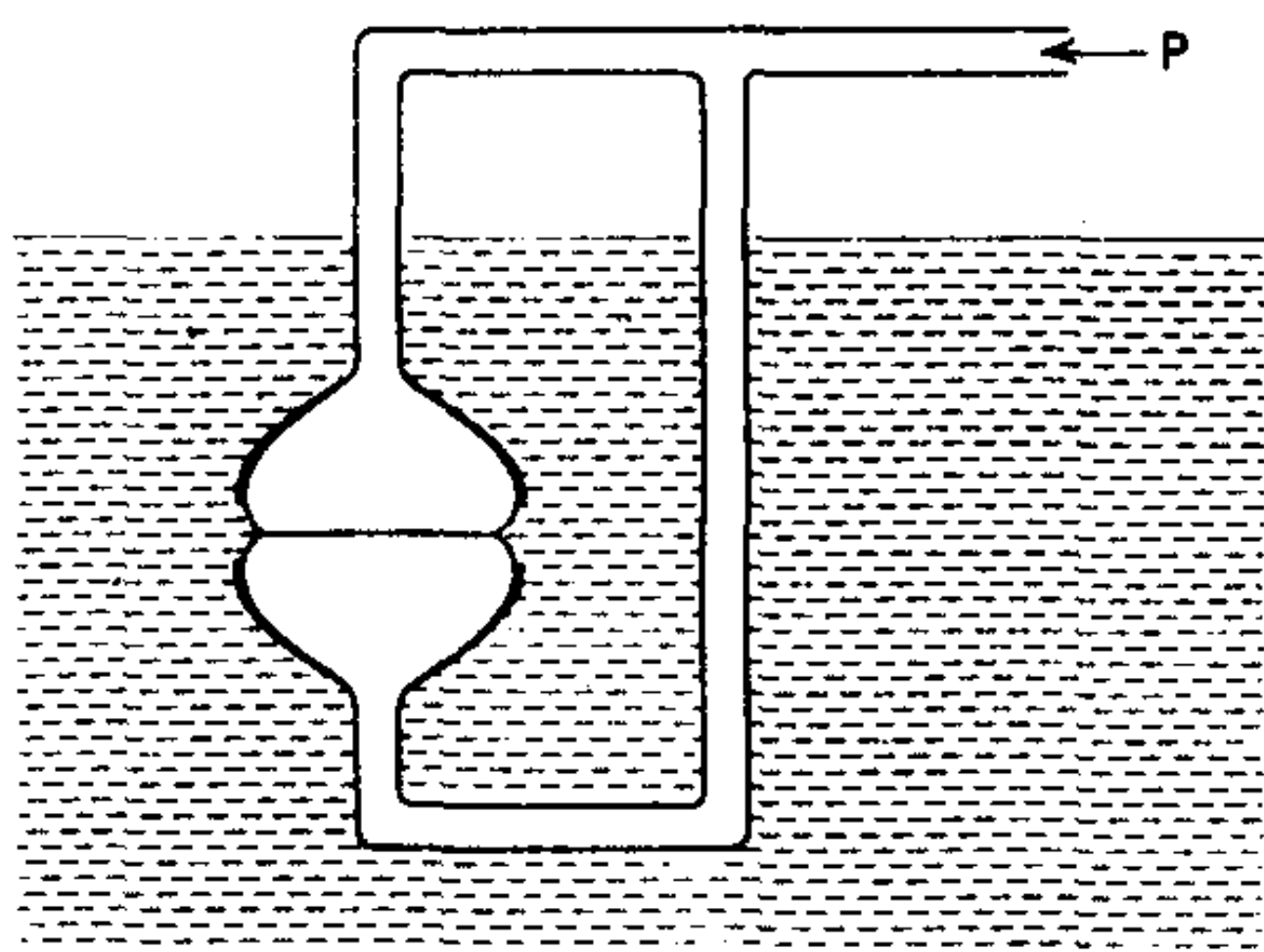


圖 6-10 分隔壓力之測量

$$H_{12} = (H_{11}H_{22})^{1/2} \quad (6-45)$$

推導 6-37 式中的 H_{132} 式子，其中所有 H_{ij} 項都被消去。

12. 兩個球狀膠體粒子半徑為 200\AA ，有一個 25.7 毫伏特的 Ψ_0 電位，其 Hamaker 常數為 3×10^{-14} 厄格。它們是在 25°C ， 0.002M 的 $1:1$ 電解溶液中。計算對電雙層斥力和凡得瓦引力的 $\epsilon(x)$ 對 x 之函數。將結果以及淨作用電位作圖。
13. 寫出在物質 1 的兩粒子（例如小屑）在溶劑 S 中之 6-37 式，類似習題 9 的分析可以證明你的方程式，設計出這一證明；它是由 Hamaker 提出（參看文獻 22）。
14. 由圖 6-4 的數據計算 H 與 B。
15. 將圖 6-6 作半定量轉換成 $\epsilon(x)$ 對 x 的圖。
16. 考慮圖 6-10 所示的情形，其中兩個在液體中形成的氣泡相互壓迫以致其間存在一液態膜。將此膜的分隔壓力與氣泡中的拉卜拉士壓力相關聯。
17. Deryaguin 與 Zorin 報導在 25°C ， 98% 飽和蒸氣壓下的水在石英上吸附得到 40\AA 厚的薄膜。計算此薄膜的分隔壓力值並寫出其符號。
18. 證明 6-44 式確實可由 6-42 式得到。
19. 6-5 A 節中的敘述有些矛盾的地方。一方面由 6-37 式似乎 H_{131} 應該是負的，以致兩塊同材料的平板在液態介質 3 中會互相排斥。

但是黏著功就是 $W = 2\gamma_{13}$ ，應該都是正的，所以將兩板分開一定要消耗功。你能解決這個矛盾嗎？（文獻10與23可能有幫助。）

參考書籍

- A. W. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, 2nd ed., Academic, New York, 1979.
- J. N. Israelachvili and B. W. Ninham, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 14 (1977) (a discursive review of intermolecular forces).
- J. Mahanty and B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic, New York, 1976.
- H. van Olphen and K. J. Mysels, Eds., *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.
- M. J. Sparnaay, *The Electrical Double Layer*, in the *International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, D. H. Everett, Ed., Vol. 4, Pergamon, New York, 1972.
- E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

課文參考文獻

1. See A. W. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, 2nd ed., Academic, New York, 1979.
2. F. London, *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 222 (1930).
3. See 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); see also *ibid.*, **125**, 1597 (1962).
8. G. E. Ewing, *Accts. Chem. Res.*, **8**, 185 (1975).
9. J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 10 (1936); M. Polanyi and F. London, *Naturwiss.* **18**, 1099 (1930).
10. H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937).
11. H. B. G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.*, **73**, 360 (1948).
12. A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **7**, 381 (1963-64).
13. E. M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)*, **2**, 73 (1956).
14. M. van den Tempel, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 137 (1972).
15. J. Mahanty and B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic, New York, 1976.
16. B. V. Derjaguin, Y. I. Rabinovich, and N. V. Churnaevev, *Nature*, **272**, 313 (1978).
17. See W. Black, J. G. V. de Jongh, J. Th. G. Overbeek, and M. J. Sparnaay, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1597 (1960) and preceding papers.

18. See I. I. Abrikossova and B. V. Derjaguin, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*, Butterworths, London, Vol. 3, 1957, p. 398; see also B. V. Derjaguin and I. I. Abrikossova, *Phys. Chem. Solids*, **5**, 1 (1958); B. V. Derjaguin, I. I. Abrikossova, and E. M. Lifshitz, *Q. Rev. (London)*, **10**, 292 (1956).
19. J. A. Kitchener and A. P. Prosser, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A242**, 403 (1957).
20. G. C. J. Rouweler and J. Th. G. Overbeek, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2117 (1971).
21. D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 364 (1969); D. Tabor and R. H. S. Winterton, *Proc. R. Soc.*, **A312**, 435 (1969).
22. D. Bargeman and F. van Voorst Vader, *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 45 (1972).
23. J. Visser, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
24. See A. W. Neumann, S. N. Omenyi, and C. J. van Oss, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 413 (1979); C. J. van Oss, S. N. Omenyi, and A. W. Neumann, *ibid.*, **257**, 737 (1979).
25. R. B. Hermann, *J. Phys. Chem.*, **79**, 163 (1975).
26. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
27. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 117 (1946).
28. R. H. Ottewill and A. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **173**, 7 (1960).
29. G. D. Parfitt and N. H. Picton, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1955 (1968); G. D. Parfitt and D. G. Wharton, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, p. 13, 1969.
30. C. G. Force and E. Matijević, *Kolloid-Z.*, **224**, 51 (1968).
31. J. N. Israelachvili and B. W. Ninham, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 14 (1977); J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *Nature*, **262**, 774 (1976).
32. P. Bergmann, P. Low-Beer, and H. Zocher, *Z. Phys. Chem.*, **A181**, 301 (1938).
33. S. Levine, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 102 (1946).
34. S. Hachisu and K. Furusawa, *Sci. Light (Tokyo)*, **12**, No. 1, 157 (1963); see *Chem. Abstr.*, **61**, 65g (1964).
35. C. T. O'Konski and A. J. Haltner, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3604 (1956).
36. J. D. Bernal and I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.*, **25**, 111 (1941).
37. L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
38. A. V. Blackmore and R. D. Miller, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **25**, 169 (1961); A. V. Blackmore and B. P. Warkentin, *Nature*, **186**, 823 (1960).
39. L. Barclay, A. Herrington, and R. H. Ottewill, *Kolloid-Z.*, **250**, 655 (1972).
40. K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3441 (1964).
41. E. Perez, J. E. Proust, and L. Ter-Minassian-Saraga, *Colloid and Polym. Sci.*, **256**, 784 (1978); E. Manev, J. E. Proust, and L. Ter-Minassian-Saraga, *Colloid and Polym. Sci.*, **255**, 1133 (1977); J. E. Proust and L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Phys.*, **40**, C3-490 (1980).
- 41a. B. V. Derjaguin and Z. M. Zorin, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity (London)*, **2**, 145 (1957).
42. M. E. Tadros, P. Hu, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 184 (1974).
- 42a. J. Tse and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 515 (1979).
43. M. Hirata, M. Ichikawa, and S. Iwai, *Abs., ACS/CSJ Chem. Congr.*, Honolulu, April, 1979.
44. R. G. Horn and J. N. Israelachvili, *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 192 (1980).
- 44a. R. M. Pashley, *Colloids and Surfaces*, in preparation.
- 44b. R. M. Pashley and J. N. Israelachvili, *Colloids and Surfaces*, in preparation.

45. W. Drost-Hansen, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 251 (1977); *Phys. Chem. Liq.*, **7**, 243 (1978).
46. P. M. Wiggins, *Clin. Exp. Pharm., Phys.*, **2**, 171 (1975); P. M. Wiggins, *Cell-Associated Water*, W. Drost-Hansen and J. S. Clegg, Eds., Academic, New York, 1979.
47. S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5640 (1978).
48. B. V. Deryaguin and V. V. Karassev, *2nd Int. Conf. Surface Act.*, **3**, 531 (1957).
49. N. V. Churayev, V. D. Sobolev, and Z. M. Zorin, *Discuss Far. Soc.*, 213 (1971).
50. B. V. Deryaguin, V. V. Karasev, I. A. Lavygin, I. I. Skorokhodov, and E. N. Khromova, *Spec. Discuss. Faraday Soc.* **98**, No. 1 (1970).
51. W. Drost-Hansen, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 10 (1969).
52. W. D. Bascom and C. R. Singleterry, *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 559 (1978).
53. S. S. Barer, N. V. Churaev, B. V. Derjaguin, O. A. Kiseleva, and V. D. Sobolev, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 173 (1980).
54. G. Karagounis, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 805 (1954).
55. N. K. Roberts and G. Zundel, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2706 (1981).
56. J. C. Henniker, *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 322 (1949).
57. J. A. Kitchener, *Endeavor*, **22**, 118 (1963).
58. B. V. Deryaguin, *Pure Appl. Chem.*, **10**, 375 (1965).
59. L. C. Allen, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 554 (1971).
60. E. R. Lippincott, R. R. Stromberg, W. H. Grant, and G. L. Cessac, *Science*, **164**, 1482 (1969).
61. L. C. Allen and P. A. Kollman, *Science*, **167**, 1443 (1970); note, however, *Nature*, **233**, 550 (1971).
62. J. W. Linnett, *Science*, **167**, 1719 (1970).
63. D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, *Science*, **167**, 1715 (1970).
64. B. V. Deryaguin, Z. M. Zorin, Ya. I. Rabinovich, and N. V. Churaev, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 437 (1974).
65. J. Gready, G. B. Bacskay, and N. S. Hush, *Chem. Phys.*, **31**, 467 (1978).

第 7 章

固體表面

1. 引 言

本章將由基本上現象學的觀點討論固體與蒸氣（或一惰性氣體）的界面。我們對表面能與自由能以及它們的測量方法或理論估計有興趣。藉光譜學與繞射方法從分子階層研究固體表面已自成一個大的領域，將在第 8 章討論。

A. 固體之表面移動性

根據定義，固體是堅固並能抵抗應力的物質。雖然固體表面原則上必須用表面自由能與總能量等來描述，但是顯然一般的毛細作用方法不太有用。這些方法畢竟是測量與平衡或等電位表面有關的性質，如拉卜拉士方程式（2 - 7 式）即是。一般而言，固體以一種彈性方式變形以應付外加的力量，其形狀多半由過去經歷而不是表面張力等力量決定。

不過實際而言，一般看成固體的物質可能有足夠的塑性，至少能慢慢流動，在這種情形下，改良的毛細作用方法也許可以適用。有一個例子就是細銅絲在接近熔點時，會縮短（即使在少量的負荷下），由應變速率為零的應力計算出表面張力為 1370 達因／厘米(1)。不僅如此，它也能夠燒結（sintering），因為金屬與其他固體都有一些巨相與表面的移動性。例如粉末狀的金屬，通常在某一壓力下，加熱到熔點溫度的三分之二的溫度以上時，可發現在粒子接觸的地方有熔合現象發生。降低總表面積乃至於表面自由能是主要的驅動力。因此在燒結的溫度，巨相與表面的擴散通常都相當顯著。例如銀表面的刮痕在加熱到接近熔點時會填合(2)，如果銅或銀球放在相同金屬的平坦表面上，則也是在加熱到略低於熔點時，球與表面間的縫隙會填合起來(3)。當然“加熱”一詞是相對的。在 -10°C 的小冰球如果相接觸，會產生連接頸，對此過程

的詳細動力學研究可顯示在不同情況下，此過程是由於巨相擴散或是表面擴散(4,5)的結果。金屬的燒結問題曾由Herring(6)和Kuczynski(7)評論過。

一個固體的表面原子究竟有多大移動性是個值得研究的問題。依照3-2節的方法，我們可先考慮蒸發—冷凝的平衡。根據氣體動力理論，每秒鐘打在1厘米²表面上的莫耳數為

$$Z = P \left(\frac{1}{2} \pi M R T \right)^{1/2} \quad (7-1)$$

對於室溫下的飽和水蒸氣， Z 約為 1×10^{22} 分子/(厘米²)(秒)而在平衡時被相同的蒸發速率所平衡。如此導致的結論是一分子在水—氣體界面的平均壽命約為1微秒。現在如果運用同樣的方法於非常難發揮的金屬如鎢上，其在室溫的蒸氣壓估計為 10^{-40} 大氣壓，則 Z 變成 10^{-17} 原子/(厘米)²(秒)，如此一個表面原子的平均壽命約為 10^{32} 秒！即使是比較易發揮但仍耐高溫的固體，如其他大部分的金屬與大部分的鹽類，在室溫的平均壽命仍然非常長。與燒結一樣，這也是相對的。銅在725℃的蒸氣壓估計為 10^{-8} 毫米Hg(8)，估計的表面壽命約為1小時，低熔點的固體，如冰、碘與各種有機固體在低溫的表面壽命與液體的相當。

並非所有打在表面上的分子都會凝結，7-1式的 Z 只是冷凝速率的上限，因而也是蒸發速率的上限。另一說法是，實際測量的蒸發速率經由7-1式，產生有效蒸氣壓 P_e ，它可能比實際蒸氣壓 P^o 為低。

P_e/P^o 之比即稱為蒸發係數 α 。一個或許很極端的例子就是砷的(111)表面的 α 只有 8.3×10^{-5} (9)。

如果考慮擴散速率，一般的情形也都類似。對於725℃的銅，巨相的自我擴散係數約為 10^{-11} 厘米²/秒(10)，利用愛因斯坦方程式

$$\bar{x}^2 = \frac{2Dt}{\quad} \quad (7-2)$$

其中 \bar{x} 為時間 t 內的平均布朗位移，結果產生100Å的位移的時間約為0.1秒。不過在室溫，時間應該是 10^{27} 秒，因為這時候擴散的外視活化

能約為 54 仟卡／莫耳。表面擴散是第二種擴散過程，在表面化學效應中通常比巨相擴散為重要。約在 700 °C，銅上面的表面擴散已可察覺得到(11)，而且由於它的活化能低，在很重要的溫度範圍內表面擴散都是主要的輸送過程。利用場發射顯微鏡 (field emission microscope) (見 8 - 2 節)，即使在溫度低到固體明顯蒸發的溫度之半，也可看出表面的移動。最後，對於接近熔點的固體，表面區可能實際像液態(12)。

由以上看來，固體表面性質的範圍很廣。那些最常在室溫研究的是屬於難熔的一類，也就是遠在其熔點以下。對這一類，表面原子比較不易移動，只在其平衡位置或半平衡位置振動；表面很受其過去經歷限制，而且不能由普通的毛細作用方法研究，在接近熔點之固體的表面移動性是表現在氣相和內部之間往來，不過尤其可能表現在表面區的側向移動性。

B. 過去經歷對固體表面狀況之影響

難熔固體表面原子的固定性，至少大範圍的固定性，造成一項結果就是表面能和其他物理性質非常受該物質直接經歷的影響。一晶體的清潔裂面與粉狀或磨過的同物質表面即有不同的（也許較低）表面能，與加熱處理過的表面也不同。尤其是將表面磨光也大大改變其性質。磨光過程牽涉的機械手續與磨粉過程大不相同，在後者必須使用與被磨物表面一樣硬或更硬的材料，而在前者，磨光材料比較軟（例如鐵丹或氧化鐵）而且最好以皮革或布等軟物為襯底。

研究固體表面區的一項有用工具就是電子繞射，所用的低能量電子進入固體的範圍可能只有十分之幾埃，因此得到的繞射圖案主要是來自表面區 (13,14)。例如利用這種技巧研究的結果顯示，磨粉過程主要是對表面機械磨擦，對其分子結晶性並無太大改變，磨光時却留下相當深而且近於非晶形的表面層。這種由磨光造成的表面層通稱為 Beilby 層，因為 Beilby 發現這種表面層在顯微鏡底下看來是非晶形的，並且外觀像是一層黏滯的液膜不僅均勻地覆蓋在表面上而且流入表面不規則處如裂縫和刻痕內 (15,16)。磨光的表面即使不是由金屬真正熔化至少也是經過軟化而形成(17)。研究結果顯示對如金和鎳的金屬，Beilby

層的深度在 20 至 100\AA 之間(18)。

金屬的冷處理也影響其表面區的性質。例如鐵、銅和鋁的表面，先由機械磨光，再在磷酸或過氯酸浴中以電解法磨光，則 Beilby 層特有的那種模糊電子繞射光環就變成金屬或金屬氧化物較正常的結晶圖案(19)。顯然經電解法磨光的表面性質較接近正常的表面。

表面缺陷是表面情況中另一項與經歷有關的性質，7 - 4 C 節將作討論。這種不完美性多少可逆地受到像吸附等過程的影響，所以甚至對難熔的固體其表面原子位置都不能看作是固定的。最後必須記得的是固體表面很容易污染；在液態汞的情形，表面張力可以直接測量，而其表面污染的重要性及其易於發生都是很明顯的事。至於固體表面，要偵測污染就比較不容易（請參考文獻 20），每每有了新的超高真空與表面清潔技術，以往表面化學的整個領域就要改寫一次。

在考慮決定固體表面性質的方法以及所獲得結果的性質之前，有必要對表面能量方面的理論作一扼要討論。這在以下兩節敘述。

2. 晶體之熱力學

A. 表面張力與表面自由能

固體與液體的情形不同，表面張力不一定就等於表面應力。吉卜士(21)曾經指出，前者是形成每單位表面積所花的功（或者也可稱為表面自由能，見 2 - 1 節與 3 - 2 節），而後者牽涉到伸展表面所耗的功。我們可以把一單原子物質形成新的表面的過程想像成有兩步驟：首先，固體或液體分裂開以暴露出新的表面，但仍維持原子原先在巨相中佔有的位置；第二步，在表面區的原子重新排列到它們最後的平衡位置。在液體的情形，兩步驟合而為一，但對於固體而言，第二步可能因為表面區的固定性而很慢。因此對固體，有可能伸展或壓縮其表面區却不改變其中的原子數目，只改變原子間距離的情形。

在第 3 章中，表面自由能與表面應力是當成同一件事處理，兩者都是以形成單位新表面的能量來討論。現在必須對表面應力作一獨立，更

機械性的定義。如果一表面被一垂直於它的平面切割，則爲了維持切割面兩邊的原子於平衡狀態，必須在原子上加一外力。每單位長度的這種力之總和即爲表面應力，沿相互垂直的切面的兩表面應力和之半即等於表面張力。（同樣地，在一液體內三主軸方向應力和的三分之一即等於其液壓。）對於液體或是各向同性的固體，兩表面應力相等，但對非各向同性固體或晶體則不然。這時候表面分應力（partial surface stress）或伸展力可表示爲 τ_1 或 τ_2 。

Shuttleworth (22) 提出一個表面自由能與伸展力之間的關係如下。對一各向異性固體，如果面積是在兩方向以 dA_1 與 dA_2 增加，如圖 7-1 所示，則總自由能的增加等於對表面應力做的可逆功，即

$$\tau_1 = G' + A_1 \left(\frac{dG'}{dA_1} \right) \text{ 與 } \tau_2 = G' + A_2 \left(\frac{dG'}{dA_2} \right) \quad (7-3)$$

式中 G' 爲每單位面積之自由能。如果固體爲各向同性，7-3 式簡化爲

$$\tau = \frac{d(A G')}{dA} = G' + \frac{A dG'}{dA} \quad (7-4)$$

對於液體，7-4 式的最後一項爲零，因此 $\tau = G'$ （或 $\tau = \gamma$ ，因爲我們把 G' 與 γ 互相換用）；對於一固體如果面積改變 dA 時，仍然一直保持一平衡表面組態則同樣關係也成立。譬如在可逆的情況下伸展一金屬線表示內部的原子移入表面，以致表面積增加但並未改變任何特定表面性質。但是如果伸展時的情況並未達到完全的平衡，則會有一表面應力存在，其值與 γ 的差可能與時間有關並與 $A dG' / dA$ 一項有關。

B. 晶體之平衡形狀

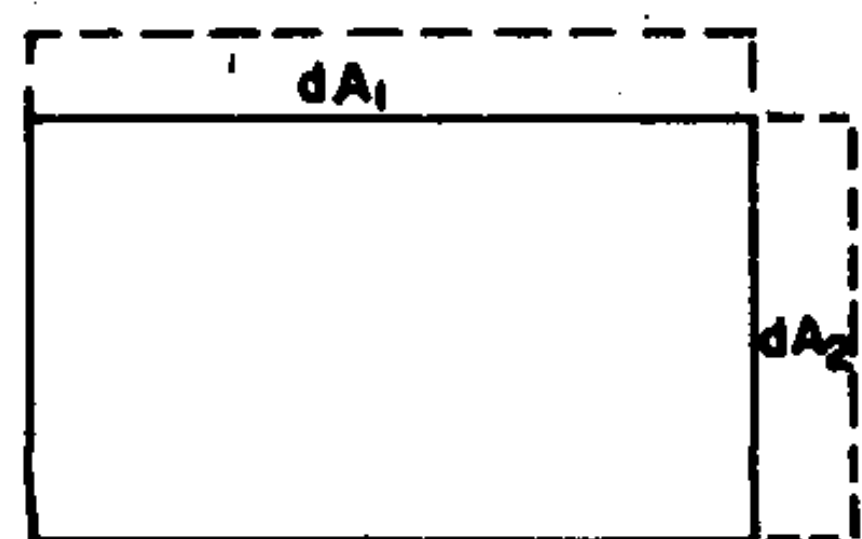


圖 7-1

晶體的平衡形狀是個很有趣的問題。由於不同面的表面自由能通常不同，晶體形狀問題就變成如何建立一個某一體積的形狀而使總表面自由能為最低。一個一般性，類幾何學上的解釋是由Wulff提出(23)，可由以下的幾何構圖來描述。

假設有一組不同晶體平面的表面自由能，由一共同點畫出一組向量，長度與表面自由能成比例而方向與結晶平面垂直。在垂直每一向量方向建起一組平面並放在各向量末端。則我們一定能夠找出一個幾何圖形其邊是完全由某一種平面組成而且不與任何其他平面相交。圖7-2所示是對一個兩度空間晶體而且 γ_{10} 為250 厄格/厘米而 γ_{11} 為225 厄格/厘米所示範的步驟。注意最佳的形狀是同時用到兩種平面的形狀。對於以上假設的特定表面張力，將全部為(11)邊的正方形晶體去掉各角，可以減少週長而獲得自由能。請參考本章習題7-1。

Wulff定理是說對一平衡晶體，其內部存在一點，該點對第 i 平面的垂直距離與 γ_i 成比例。這當然就是畫7-2圖的根據。

Herring (24)雖然同意Wulff的作法，但他指出實際的晶體不會有絕對明確的邊。他下結論認為實際上平衡的曲率半徑會很小。最近Benson與Patterson(25)提出Wulff定理的分析證明，Drechsler與Nicholas計算了面心與體心立方晶體的平衡形狀(26)。結晶尋求這種最低自由能多面體的傾向似乎與事實符合。譬如岩鹽(27)與金屬(28)起初具有不規則凹洞在加熱後即成為規則的形狀。對於夠小的不規則晶體加熱後徐冷即會以平衡形狀呈現(29)。

由於結晶性可受動力學以及其他非平衡效應的影響，所以也有可能實際的結晶面與Wulff構圖的平衡面不同。例如，如果(100)平面是一種穩定平面，但是經過像磨碎等處理後，實際上的表面與此平面差了一個小角度，因此名義上可用(x 00)平面來描述，其中 x 為一大數字，則如果該面再分解成一組(100)與(010)的面即能局部降低自由能。決定某一平面是否會自然發生這種局部分解的一般判斷標準已有人解出(見文獻30)。

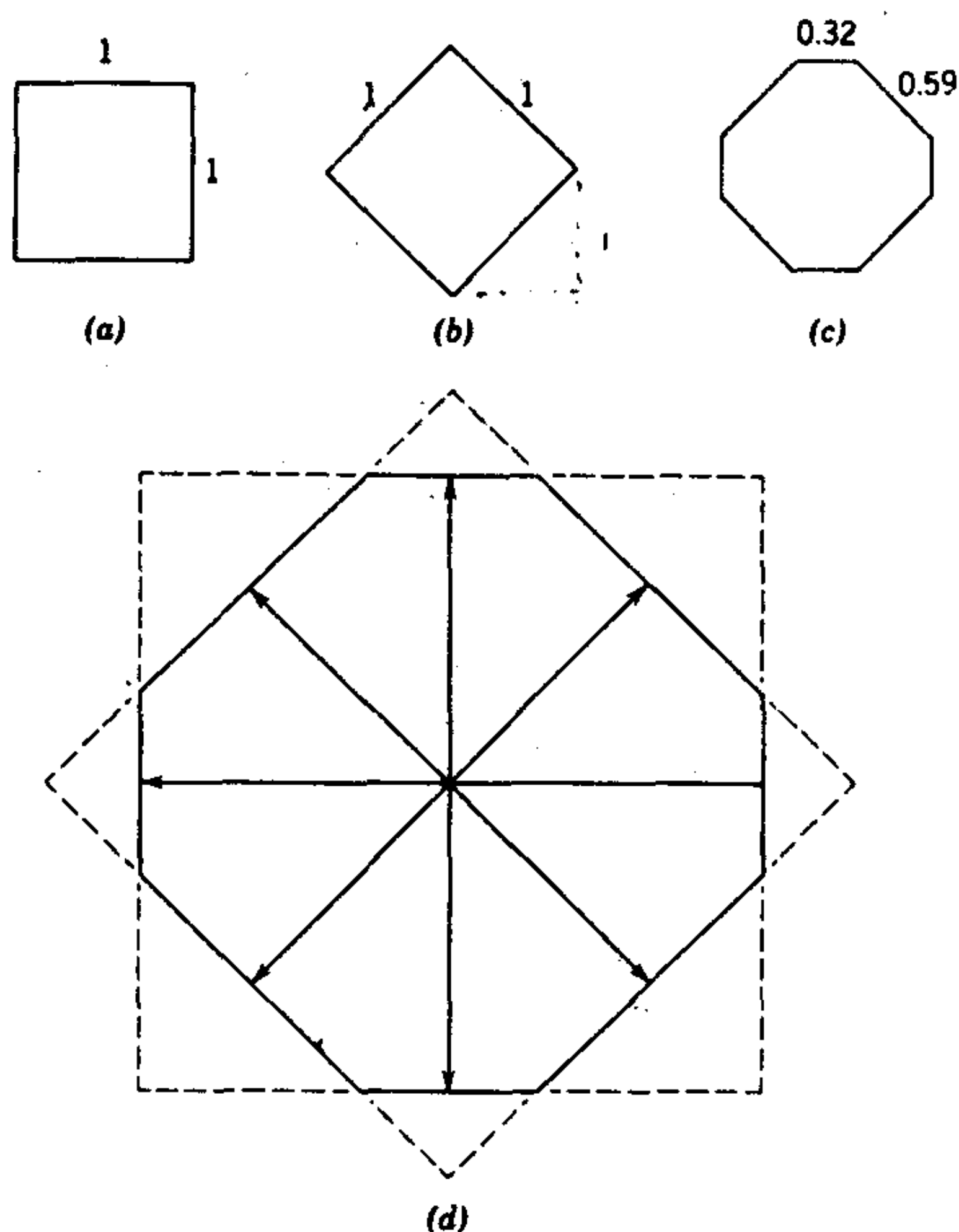


圖7-2 假想的二度空間晶體構形，(a)只有(10)型平面。對於面積1厘米²的晶體，總表面自由能為 $4 \times 1 \times 250 = 1000$ 厄格(b)只有(11)型平面。對於面積1厘米²晶體，總表面自由能為 $4 \times 1 \times 225 = 900$ 厄格。(c)由Wulff構圖得到的形狀，1厘米²晶體的總表面自由能為 $[(4 \times 0.32 \times 250) + (4 \times 0.59 \times 225)] = 851$ 厄格(d)只考慮(10)與(11)型平面的Wulff構圖。

C. 克耳文方程式

克耳文方程式(3-20式)，是求彎曲表面乃至於小液滴的蒸氣壓增加之公式，應該也可應用於晶體。因此

$$\frac{RT \ln P}{P^\circ} = \frac{2\gamma \bar{V}}{r} \quad (7-5)$$

由於實際晶體的形狀會是多面體，可能暴露的表面各有不同的表面張力，問題是該用那一個 γ 值與 r 值。討論圖7-2時已提到，Wulff定理說平衡晶體的各個面之 γ_i / r_i 為一常數。在圖7-2中， r_{10} 是內接於(10)面的圓半徑， r_{11} 為內接於(11)面的圓半徑。(請同時參考文獻31)。7-5

式也可適用於小結晶的溶解度（見8 - 2節）。對於比較對稱的晶體，7 - 5式可當成近似的方程式，其中 r 與 γ 看成是平均值。

3. 表面能與自由能之理論估計

A. 共價鍵晶體

計算表面能的理論方法隨要考慮的固體種類而有不同性質。或許最簡單的情形就是結晶位置被原子佔有的共價鍵晶體，這個時候不需考慮長程作用力，這種計算的最佳例子就是鑽石的表面能計算。Harkins (32) 認為在 0°K 的表面能就只是切斷通過 1厘米^2 的鍵數目所需能量之半，也即

$$E^s = \frac{1}{2} E_{\text{內聚能}}$$

鑽石的單位晶體如圖7 - 3所示，由圖可看出平行於(111)平面的分割面可切斷三個鍵。由(111)平面間距離 2.32\AA ，與鑽石密度 3.51克/厘米^3 ，可以算出有 1.83×10^{15} 個鍵牽涉在內，再以 90 仟卡/莫耳 為鍵能，產生的表面能為 5650 厄格/厘米^2 。對於(100)平面，其值為 9820 厄格/厘米^2 。由於這些數字為 0°K 的值，它們也等於該溫度的表面自由能。

然後Harkins估計鑽石的 T_c 約為 6700°K ，利用3 - 10式，他發現在 25°C 的熵修正量可以忽略，所以前面的值也近似室溫的表面自由能。不過這些值不可能絕對正確，因為沒有考慮到表面變形（見7 - 3B，

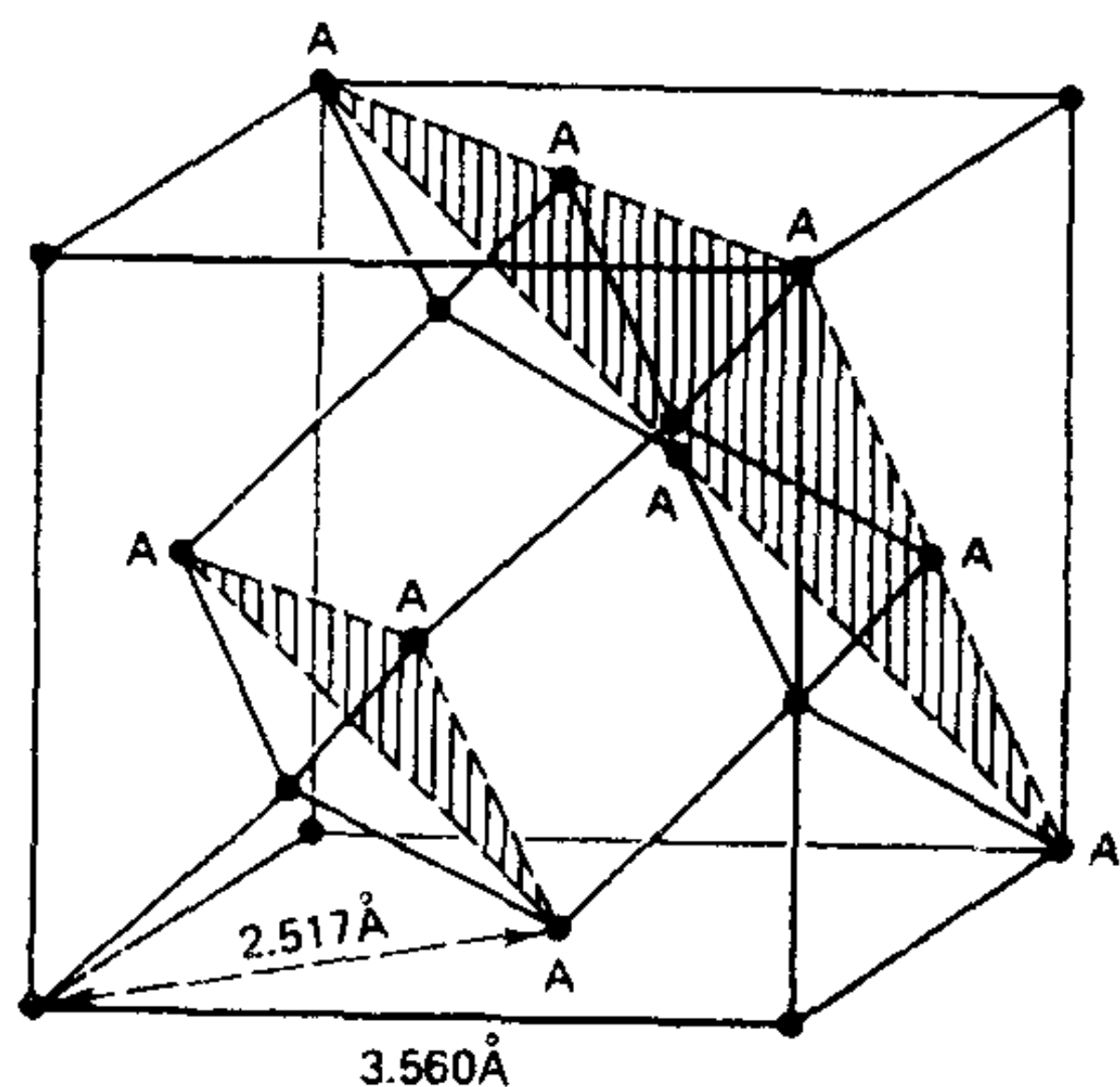


圖 7-3 鑽石結構。（取自文獻32。）

C 節)。

B. 稀有氣體晶體

一種常見的固體是主要由凡得瓦力或再加上庫倫力所維繫在一起的固體。如果晶格位置是由原子或單原子離子佔有則沒有位向效應，表面能的計算也最容易。

我們之所以要對稀有氣體晶體作較詳細的討論是因為其步驟簡單，扼要敘述就已足夠。其晶格是面心立方，可以看成簡單的立方晶格而每間隔一個位置未被佔據。現在主要的問題是要計算經過一平面的淨作用能，如圖 7-4 所畫的虛線代表的平面。換句話說，和鑽石的情形一樣，在 0°K 的表面能即接近表面分子的過剩位能。

實際計算分為兩步。首先如圖示把晶體分成兩部分，維持原子固定在原位，如此得到表面能的主要貢獻 $E^{s'}$ 。其次，由於表面層跟著重組到其平衡位置，計算 $E^{s'}$ 因而降低的值。也即

$$E^s = E^{s'} - E^{s''} \quad (7-6)$$

檢視圖 7-4 可以看出一對平面如果相距 a ，即發生一次相互作用，如果相距 $2a$ ，即發生兩次相互作用依此類推，因此如果平面以序數 l 標識，如圖中所示，則相互的位能為

$$2u' = \sum_{l \geq 1} l \epsilon(r) \quad (7-7)$$

此處 u' 為平表面中每原子的表面能。 $\epsilon(r)$ 為以原子間距離 r 表示的位能函數。

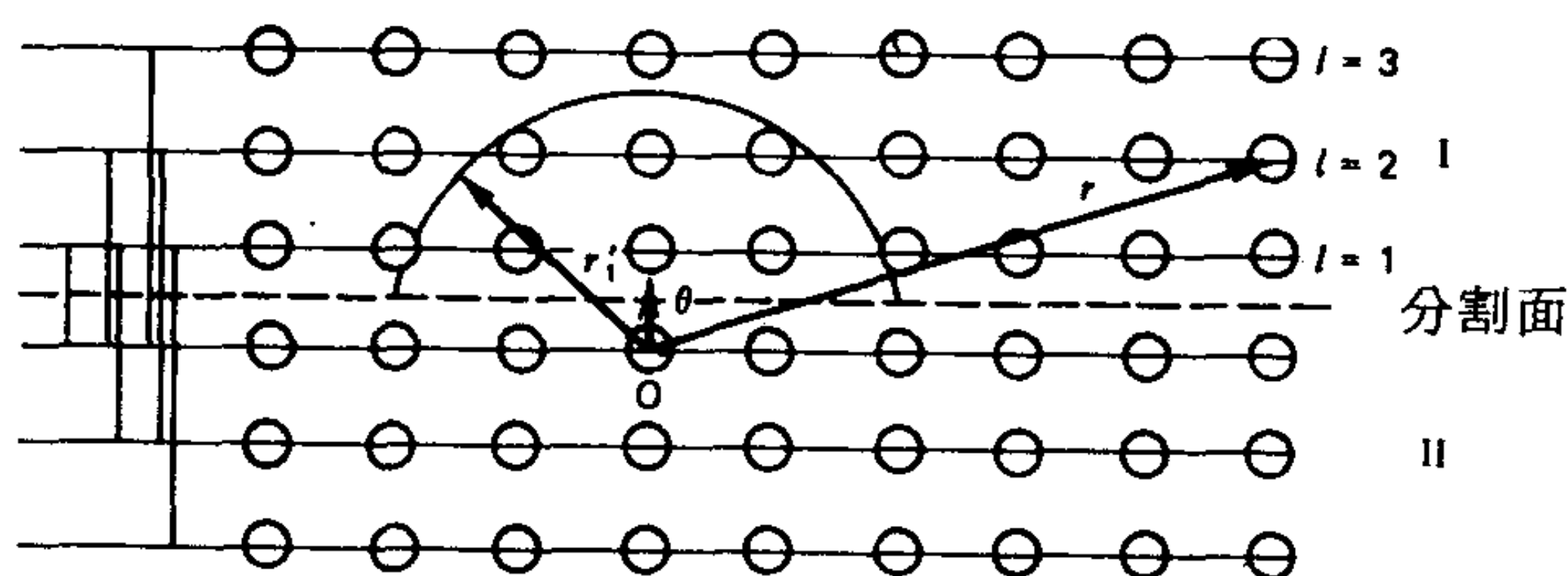


圖 7-4 對稀有氣體晶體經過一分割表面之作用力。(取自文獻33)

被人提出的 $\epsilon(r)$ 函數有許多，Suttleworth 使用的是一個典型的型式(3)：

$$\epsilon(r) = \lambda r^{-s} - \mu r^{-t} \quad (7-8)$$

第一項是原子間的斥力，由於 s 約為 12，這一項只有距離很小時才重要；第二項相當於凡得瓦引力， t 的最佳值約為 6。（ s 與 t 的實驗值可由稀有氣體的維里（virial）係數得到。）7-7 式所代表的總和必須是對所有的原子間距離進行加成。由原點至晶格內一點的距離為

$$d = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

其中 x ， y 與 z 等於 $m_1 a$ ， $m_2 a$ 與 $m_3 a$ ； a 是簡單立方單位晶體的一邊； m 為整數。因此

$$d = a(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{1/2} \quad (7-9)$$

則 7-9 式即變成

$$\begin{aligned} -2u' = \lambda a^{-s} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶數}}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{s/2}} \\ - \mu a^{-t} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶數}}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{t/2}} \end{aligned} \quad (7-10)$$

只有偶數的 $(m_1 + m_2 + m_3)$ 值被用到，因為每隔一個位置都是空的。這些晶格總和的數值視 $\epsilon(r)$ 所用的指數而定，7-10 式可寫成

$$-2u' = B_s \lambda a^{-s} - B_t \mu a^{-t} \quad (7-11)$$

同樣地，蒸發能 ϵ_0 等於

$$\begin{aligned} -2\epsilon_0 = \lambda a^{-s} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶數}}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{s/2}} \\ - \mu a^{-t} \sum_{\substack{(m_1+m_2+m_3) \\ \text{偶數}}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{t/2}} \end{aligned} \quad (7-12)$$

或

$$-2\epsilon_0 = A_s \lambda a^{-s} - A_t \mu a^{-t} \quad (7-13)$$

在這些方程式中，加成產生的量是所要的量之兩倍，因為每個原子被算

過兩次。此外，原子必須在其平衡距離這一條件可產生以下由 7 - 13 式微分而得的關係

$$sA_s\lambda a^{-s} = tA_t\mu a^{-t} \quad (7-14)$$

由 7 - 11，7 - 13 與 7 - 14 式消去 λa^{-s} 與 μa^{-t}

$$u' = \frac{\epsilon_0(sB_s/A_s - tB_t/A_t)}{s-t} \quad (7-15)$$

如果忽略非最相鄰原子間的作用力，則 B/A 之比分別等於（分界面上）一表面原子最鄰近原子數目與內部原子最鄰近原子數目之比。其計算就可簡化成 3 - 17 式的方式。

回到完整的計算， E_s' 即等於 u' 乘以某特定結晶面中每單位面積的原子數。

Shuttleworth 計算晶格扭曲項 E_s'' 的方法是讓表平面對鄰近的內平面移動直到達到最低能量的位置為止，他發現第一個平面間距離增加了百分之幾。Benson 與 Claxton⁽³⁴⁾，利用電腦的方法，進行對前五層的計算發現扭曲迅速遞減；第一層有 3.5%，到第五層就只有 0.04%，不僅如此，對稀有氣體結晶而言，更精密的計算對於僅達 E_s' 百分之一的 E_s'' 值也沒有多少改變。他們也用過以下位能函數作過計算

$$\epsilon(r) = be^{-r/\rho} - cr^{-6} \quad (7-16)$$

其中排斥項的形式有些改變，這對計算的 γ 值影響仍然很小。他們的結果（利用 Lennard-Jones 6 - 12 位能函數，7 - 8 式）列在表 7 - 1

表 7-1
稀有氣體結晶在 0 °K 的表面能

稀有氣體	$a, \text{\AA}$	$E_{\text{蒸發}}$ 厄格/原子	E_s' 厄格/厘米 ²			$E_s^{\text{液}}$ 厄格/厘米 ²
			(100)	(110)	(111)	
Ne	4.52	4.08×10^{-14}	21.3	20.3	19.7	15.1
Ar	5.43	13.89	46.8	44.6	43.2	36.3
Kr	5.59	19.23	57.2	54.5	52.8	
Xe	6.18	26.87	67.3	64.1	62.1	

中。

Shuttleworth (33) 也利用 7 - 4 式計算了表面應力，得到約為表面能十分之一的負值。

C. 離子晶體

1. 0°K 的表面能 整個有關計算簡單離子晶體表面能的一連串努力過程過於冗長而且複雜，不能在此詳述，以下只是扼要的總結。標準的方法與前面對稀有氣體結晶所敘述的完全類似，只不過以帶電原子佔有晶格位置，並且使用更複雜的位能函數。對於面心立方鹼鹵化物晶體，如果選擇某一離子作為原點，具有相同電荷的所有離子坐標的 $(m_1 + m_2 + m_3)$ 都是偶數，而相反電荷離子坐標的總和為奇數。和稀有氣體晶體的情形一樣，第一步是計算通過分裂面兩半的相互位能，牽涉的晶格總和也很類似，不過要看情形使用相同或相反離子的適當位能函數。早期這種性質的計算是由 Born 與合作者所作(35)。

Lennard-Jones, Taylor 與 Dent(36-38)又作了些改良，包括對表面扭曲的考慮。他們得到氯化鈉 (100) 平面在 0°K 的 E_s 值為 77 厄格/厘米²。後來 Shuttleworth 得到的是 155 厄格/厘米² (33)。

其後在幾個方向上有重要的發展。其間所用的位能函數種類曾經過改良，目前被用到的是 Huggins 與 Mayer (39) 的處理法，它的形式是

$$\epsilon_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{d_{ij}}{r^8} + b b_i b_j e^{-r/\rho} \quad (7-17)$$

其中右邊的第一項給的是離子 i 與 j 之間的庫倫能量，次兩項是以偶極—偶極與偶極—四極作用形式表現的凡得瓦引力，最後一項給的是電子斥力。結果顯示凡得瓦項雖不是總晶格能的重要成分，偶極—偶極 (r^6 倒數) 項却佔表面能的 20 ~ 30 % (33, 40)。對於多價離子晶體如 CaF_2 、 CaO 等等的情形，結果似乎與所用的位能函數形式有很密切的關係。

Benson 與 McIntosh (41) 算得的 MgO (100) 平面表面能的值視此一變數的不同，範圍可從 -298 到 1362 厄格/厘米！

離子晶格的動力模型明白設定離子間的彈力常數和它們的偏極狀態

。在“層殼”(“shell”)模型中，離子是以一層外殼與一核心代表，以彈簧耦合(見文獻42-44)，各參數值的估計是以配合巨相的彈性及介電性質而求出。將這些模型應用於表面區即曾算出表面振動模式(45)以及LEED繞射圖案(46-48)(見8-3節)。

有一件很重要的事就是如何對不對稱力場在表面引起的表面扭曲作完整的評估。通常這是個難以處理的問題，假設扭曲只限於垂直於平面的運動，則可以將問題簡化。這是Verwey(49)以及最近的Benson與合作者(50)所採用的方法；他們計算的氯化鈉前五個(100)平面的位移示於圖7-5。對 E' 的扭曲修正量約等於100 厄格/厘米²或約為 E' 本身的一半。圖7-5所示的位移表示有形成離子對的傾向，Moliere與Stranski(51)提議產生二重離子(ion-doublet)構造的側向位移也應考慮。不過Tasker(52)的計算產生的位移值比圖7-5所示的小得多。

由於無法明確選擇位能函數以及估計表面扭曲貢獻，使得計算的離子晶體表面能也頗難確定。表7-2是一些結果，但是比較不同文獻時，就會產生很大差異。實驗證明也很困難(見7-5節)。定性而言，一個固體的表面能應該比液體的表面張力明顯高出很多，例如表中氯化鈉(100)平面的212 厄格/厘米²的確就比熔融鹽的表面張力190 厄格/厘米²為高(33)。實際而言，利用像文獻56那種半實驗理論將熔融鹽的值外延到室溫可能仍是最可靠的方法。

2. 表面應力與邊能(Edge Energies) 表7-2包含了一些表面張力，也即表面應力 τ 值。這些是應用7-4式於適當的晶格總和而得到。這種計算對於使用的晶格位能的形式很敏感。早期的計算結果差別很大，還包括負的 τ 值(33,36,37)。

適當設定晶格總和即可求得邊能(Edge energies)，就是兩個有共同邊的正方體之相互位能。邊能 k 的次元是每厘米厄格，Lennard-Jones與Taylor(36)的計算得到不同鹼鹵化物的 k 值大約為 10^{-5} 。最近對氯化鈉(100)平面間邊能的一項估計為 3×10^{-6} (57)。與這些數字與表面應力值一樣，只能看成是暫時的估計。

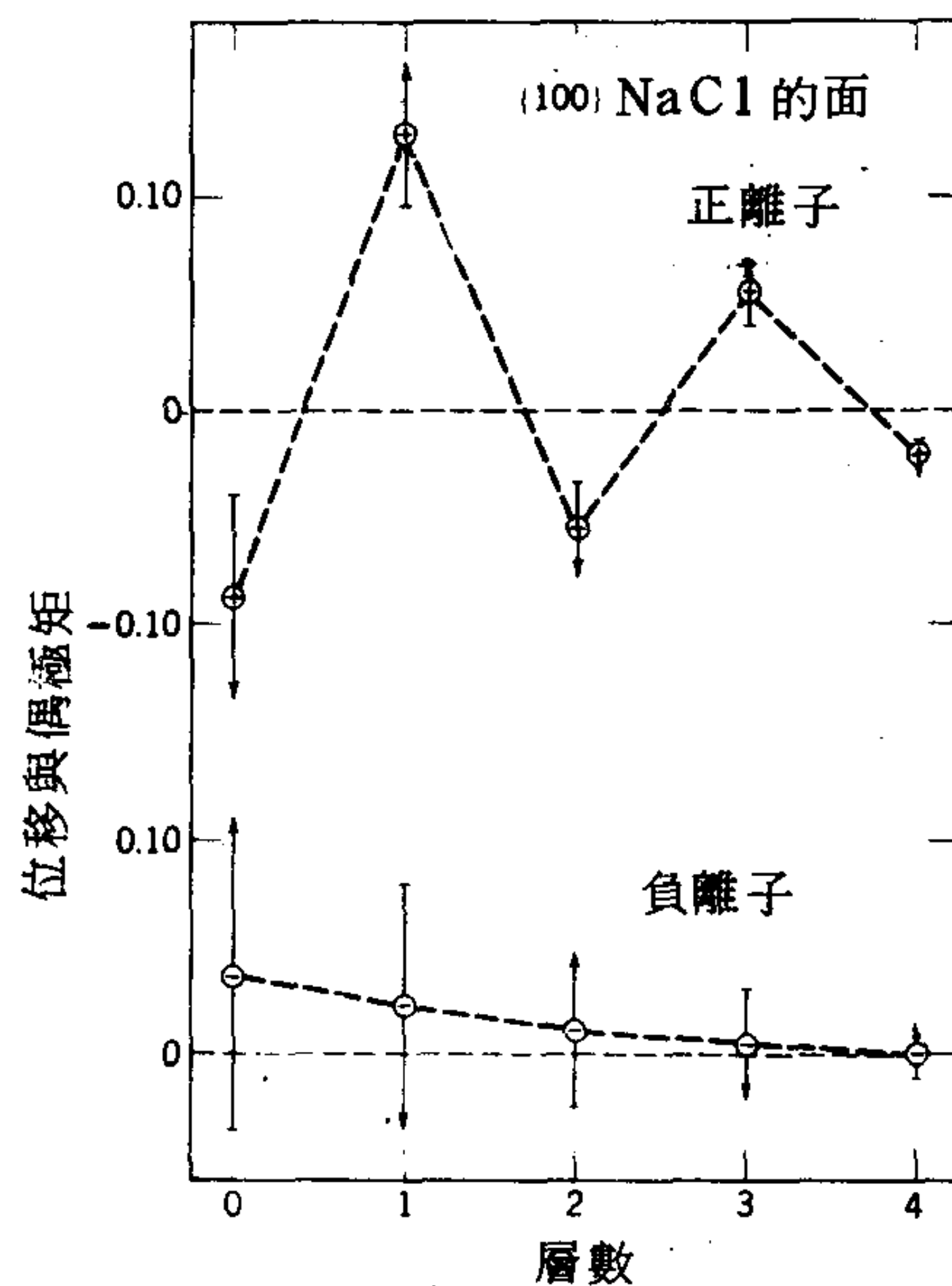


圖 7-5 NaCl 的 (100) 面前五層之平衡組態。位移以 a 為單位，正值代表極矩方向垂直向外。偶極運動（以德拜為單位）的方向以箭頭表示。對於負離子，箭頭長度相當於偶極矩的十分之一。（取自文獻 50。）

D. 分子晶體

分子晶體是晶格位置被分子而不是原子或單原子離子所佔有的晶體，大多數固體即屬於這一類。其中包括無數鹽類，例如包含分子離子的 BaSO_4 ；大多數非離子性無機化合物如 CO_2 與 H_2O ；還有所有的有機化合物。理論上的處理很困難。牽涉到的是比較長程的凡得瓦力（見第 6 章）；現在表面扭曲還包括表面方向重排效應。

冰是很受到人注意的一種分子固體。Fletcher (58) 的一篇評論提到計算的表面張力值為 $100\text{--}120$ 厄格/厘米²（見文獻 59）相較之下實驗測量值為 109 厄格/厘米² (60)。有許多證據顯示約從 -35°C 開始，在冰—蒸氣界面即產生一種液狀層，隨溫度升高而變厚 (58, 61, 62)。

E. 金屬

表 7-2

計算之表面能與表面張力 (以厄格/厘米²表示)

晶體 ^a	(100) 平面		(110) 平面	
	E^s	γ	E^s	γ
LiF	480	1530	1047	407
LiCl	294	647	542	252
NaF	338	918	741	442
NaCl	212	415	425	256
NaBr	187	326	362	221
NaI	165	231	294	182
KCl	170	295	350	401
CsCl ^b			219	
CaO ^b	509-879			
MgO ^b	360-924			
CaF ₂ ^b			1082	

^a 除非註明，否則均取自文獻52^b 取自53，也請參考文獻54與55.

金屬表面能的計算有兩個相當不同的方式。第一個就是 Skapski 的方法，概述於 3 - 1B 節。其最簡單的形式只是根據表面原子最鄰近原子數目對內部原子最鄰近原子數目比而將表面能按比例分配成蒸發能。其效果是免除對金屬內聚力正確計算的理論問題，當然也忽略了表面扭曲這回事。

不過實驗上結果還算相當準確，這方法也非常有用。MacKenzie 與合作者(63)曾將它應用到各種 Miller 序面 (index plane)。與此有關的是 Reiss 與合作者(64)的一個統計力學處理〔同時請參考 Schonhorn (64)的論文〕。

還有一個相關的方法就是用適當的原子間電位進行晶格總和，與對稀有氣體晶體所作的很相似(66)。我們也可藉 Lifshitz 理論 (6 - 34 式) 估計 Hamaker 常數 H ，從而求出 E^s 的分散成分，但是也是利用晶格總和(67)。譬如對一 fcc 晶體，分散力的貢獻為

$$E^s(100) = \frac{0.09184 H}{a^2} \quad \text{和}$$

$$E^s(110) = \frac{0.09632 H}{a^2} \quad (7-18)$$

式中 a 爲最鄰近原子距離。對水銀如此計算的值約爲液體表面張力之半，並且接近 Fowkes 的 γ^d (68, 見 4 - 2 節)。

斷鍵法經由 Nason 與合作者 (見文獻 69) 引伸到計算 E^s 對合金表面組成的函數。加上一項混合的焓即得到表面自由能，然後使自由能減至最小。

第二種模型是盒中電子的模型，盒子的邊相當於金屬的表面；因此這是量子力學處理法。實際上與牽涉的晶格種類無關。最簡單的形式是 Brager 與 Schuchowitsky(70)所假設的牆壁無法穿透的情況，這表示電子駐波必須在牆壁處有一節點。這一要求消除了許多原本許可的狀態，對應於這些被摒除點的動能即等於表面能。這一方法曾經過 Huany 與 Wyllie (71)的修改，後又經 Huntington (72)和 Ewald 與 Juretschke (73)的修改。最近的 (也較複雜的) 電子氣體模型 (見文獻 74 與 75) 更顯著增進與實驗估計的吻合。

與稀有氣體和離子晶體一樣，金屬也應有表面扭曲。Burfon 與 Jura (76)曾對各種金屬應增加的平面間間隔作過理論估計。

4. 影響實際晶體表面能與表面張力之因素

A. 細分狀態

表面化學家常對具有高比表面積的微粒狀固體很有興趣，因此在此要簡短討論表面性質隨粒子大小改變的實際數例。我們的計算是對 1 克的氯化鈉試樣，密度 2.2 克/厘米³，假設的表面能爲 200 厄格/厘米²，邊能 3×10^{-6} 厄格/厘米。將原先 1 克的立方體連續細分成較小立方體，這種立方體的數目，表面積與表面能，邊長以及邊能均綜合列在表 7 - 3。

由表可看出只有在粒子小於 1 微米或表面積大於每克幾平方米的時候，表面能才變得重要。只有非常小的粒子，邊能才重要，至少以完美

立方體的假設而言。

B. 對理想情況的偏差

以上所給的數例是極端理想化的，因此任何實驗與引述的數字若相符也只可能是個巧合。在此或許值得列舉出有關的幾項難處。

1. 表中的數字是對 0°K 的 (100) 平面之理論估計，基於前節討論的理由，這些仍有很大的不準確性。
2. 為得到在室溫的表面能，需要一項修正，這是根據表面對熱容量的貢獻， C_s 的積分（見 7-22 式）；理論上這種修正很難估計但是對難熔固體應該很小。任何以第三定律形式的熱容量積分估計表面自由能的努力都很難被證明是準確的。
3. 暫且繼續限於討論平衡表面，晶體的最穩定形狀會是由 Wulff 定理預測的某種多面體（7-2B 節），因此比表面能會是各種平衡面的加權平均。
4. 任一個面的平衡表面似乎不是平滑的。Temperley (77) 指出如果表面是平的，對一定外觀表面積，總表面能的確是極小值，但這將需要一個不可能的規則排列，最低自由能是代表最佳能量與熵

表 7-3

比表面積與粒子大小的變化^a

邊，厘米	總面積 厘米 ²	總邊長 厘米 ²	表面能 厄格/克	邊長 厄格/克
0.77	3.6	9.3 ⁻	720	2.8×10^{-5}
0.1	28	550	5.6×10^3	1.7×10^{-3}
0.01	280	5.5×10^4	5.6×10^4	0.17
0.001	2.8×10^3	5.5×10^6	5.6×10^5	17
10^{-4} (1 μ)	2.8×10^4	5.5×10^8	5.6×10^6 (0.1 cal)	1.7×10^3
10^{-6} (100 Å)	2.8×10^6	5.5×10^{12}	5.6×10^8 (13 卡)	1.7×10^7 (0.4 卡)

^a 1 g NaCl, $E_s = 200$ 厄格/厘米², $k = 3 \times 10^{-6}$ 厄格/厘米

平衡的鋸齒狀表面（齒或波紋有幾百個埃那麼高）。Burton 與 Cabrera(78)根據不同的分析也預測有類似的效果，他們預期有一表面熔點，只有在此熔點以上才會出現平衡分子凹凸性。不論是那一種方法，表面積與表面能應該都比表 7 - 3 綜合的簡單步驟所得為大。

5. 如果牽涉的是非平衡晶體，還有幾項因素也有影響。即使假設有完美的分裂面，佔優勢的面仍將由實驗條件決定。母液中某些成分的選擇性吸附會阻礙某些面的向外成長因而改變結晶性；例如氯化鈉在尿素溶液中以八面體形式結晶而不是立方體。在空氣中徐冷的小顆粒銀結晶形狀與在氮氣中徐冷者不同；顯然是吸附的氧的關係(30)。不只如此，如 7 - 2B節提到的，如果有足夠的表面移動性，鄰近於方位穩定的平面之平面可能自然分解成為階狀或溝狀表面。
6. 實際的結晶平面在許多方面都會不完全與不完美。非平衡表面應力可藉表面缺陷以得到緩解。這些包括過度成長，不完整平面，階層（steps），錯位（dislocation）等等，如圖 7 - 6 所示。因此，除了移去表面原子或離子的理想能量以外，還有其他在內部角落、內部邊、邊沿等等不同的位置能值。Stranski(80, 81)討論過幾打不同位置種類，並估計移去氯化鈉單位的能量；他們的差別很大。Dunning(82)曾指出吸附分子的存在改變各種類位置的能值而且視表面移動性而定也會改變它們的分佈。
7. 除了以上幾點外，一個晶體的表面狀況也會受磨擦，燒結或磨光的顯著影響，因而機械上的經歷非常重要。

由於這些理論與實際上的問題，所以計算的固體表面能只能作為實驗預期值的參考。引伸的推論是同一物質的不同樣品可能有不同 E' 值，以及對同一樣品差別很大的實驗方法可能產生不同的 E'' 值。最後這一點可特別參考 7 - 5 節。

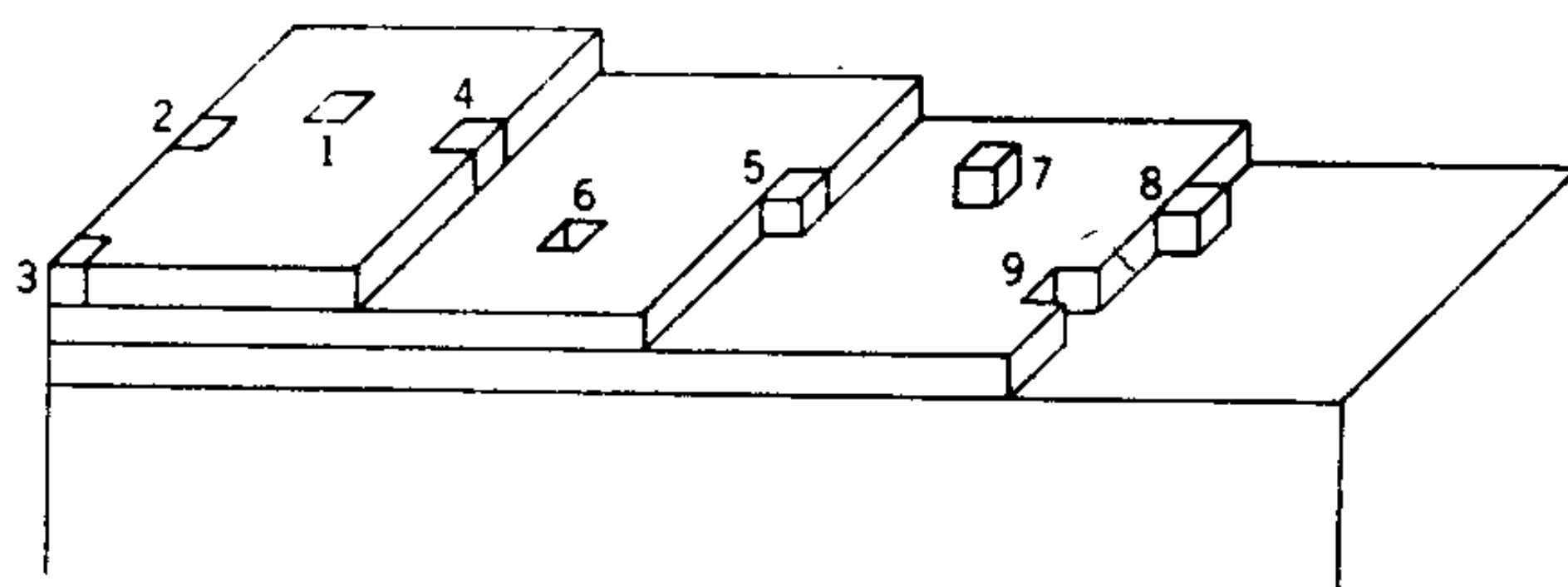


圖 7-6 表面位置種類。(取自文獻 79)

C. 錯位

屬於固態物理題材之一部分的錯位理論有點超越了本書的範圍，但是我們有需要扼要看看它在表面化學上的含意。也許最基本的一類缺陷就是有一個額外或間隙的原子—Frenkel 缺陷(83)—或是少一個原子或空位—Schottky 缺陷(84)。這種點缺陷在處理固態中擴散與導電性以及某種鹽在另一或不同價型的寄主晶格(host lattice)中溶解度時，扮演重要角色(85)。就其形成的能量與熵而言，點缺陷的存在有熱力學的根據，這情形類似在表面上形成獨立的洞或不規則原子。另一方面，錯位可以看成是點缺陷有組織的集合；它們是晶體缺陷，在固體的可塑變形機構中扮演重要角色。晶格缺陷或錯位就點缺陷而言不是熱力學的結果，它們的形成與最初的成核和晶體成長機構有關(見 9 - 4 節)，它們是表面瑕疵的一個重要來源。

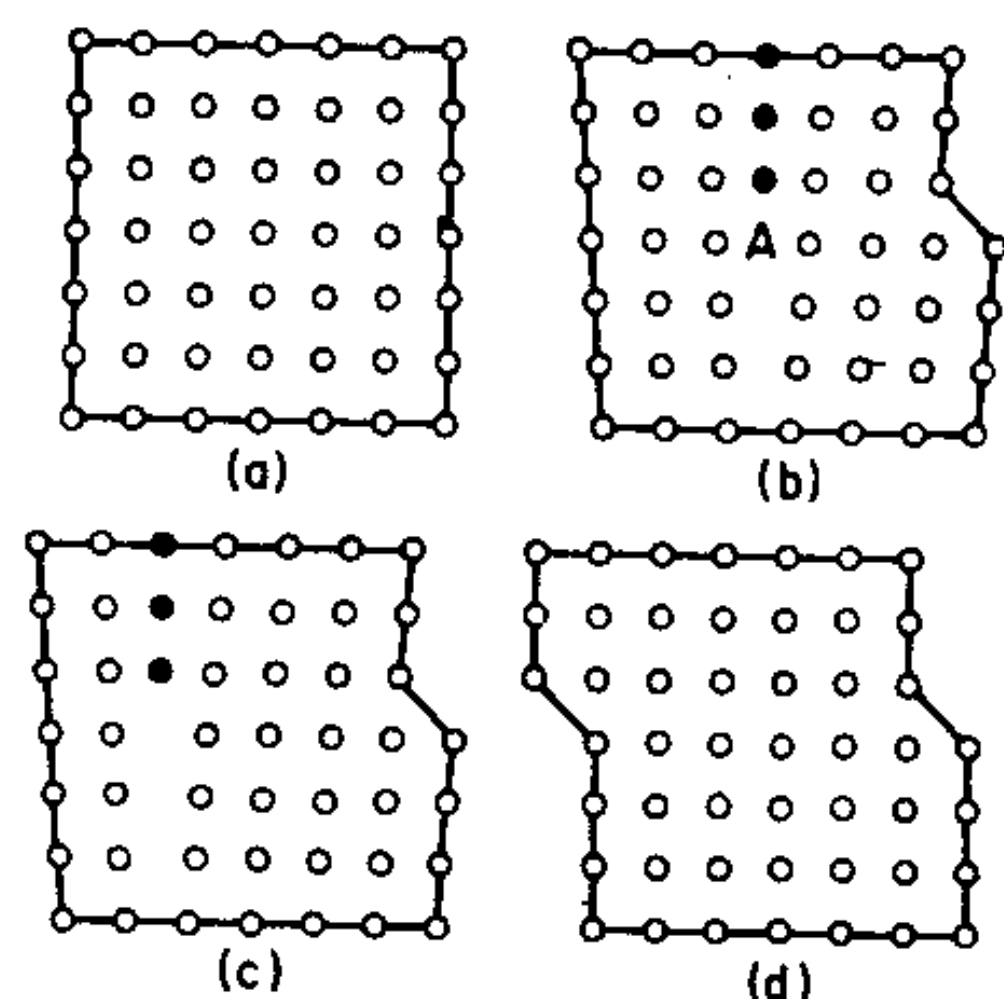


圖 7-7 進行滑動變形中的結晶之邊差排。(a) 未變形晶體。(b, c) 差排由右至左移動的連續階段。(d) 未變形結晶。(取自文獻 86)

有一種錯位是邊錯位，解釋於圖7-7中。我們想像晶體的上半部相對於下半部被推動，顯示的過程是錯位的連續動作，多出的一个面，以實心圓標示，從晶體內穿過直到從左邊出現。這個过程很像藉地毯上推起的一个皺摺來移動它。

錯位可由沿環繞圖7-7b中A點的反時針路線來描述，沿著每一軸或排的正反方向都可數出同數目的晶格點。如果晶體是完美的，則這種線路是封閉的，但是如果有錯位存在，則如圖所示，不是封閉的。這種線路是所謂 *Burgers* 線路(87)；不能封閉就是錯位與點缺陷不同的地方。線路終點定義一個向量，*Burgers* 向量 b ，*Burger* 向量的大小與角度即用來定義錯位的大小與種類。

第二種錯位是螺旋錯位 (screw dislocation)，可由 Frank 論文(88)裏的圖形7-8a與b說明；每個方塊代表一個原子或晶格位置。這種幾何形狀可想像成一塊橡膠切了一半，一截相對於另一截向上彎起。晶體有個單一平面，呈螺旋的彎道形式；將任何含有錯位線AB的平面滑動即可產生螺旋錯位—圖7-8b。沿著螺旋錯位的扭曲主要是剪力，如圖7-8a以方塊單位體互相在滑行向量方向上移動表示。當然螺旋錯位與邊錯位也可能一併發生。圖7-9是一金鋼砂結晶的顯微照相圖，說明螺旋成長的紋路(89)。

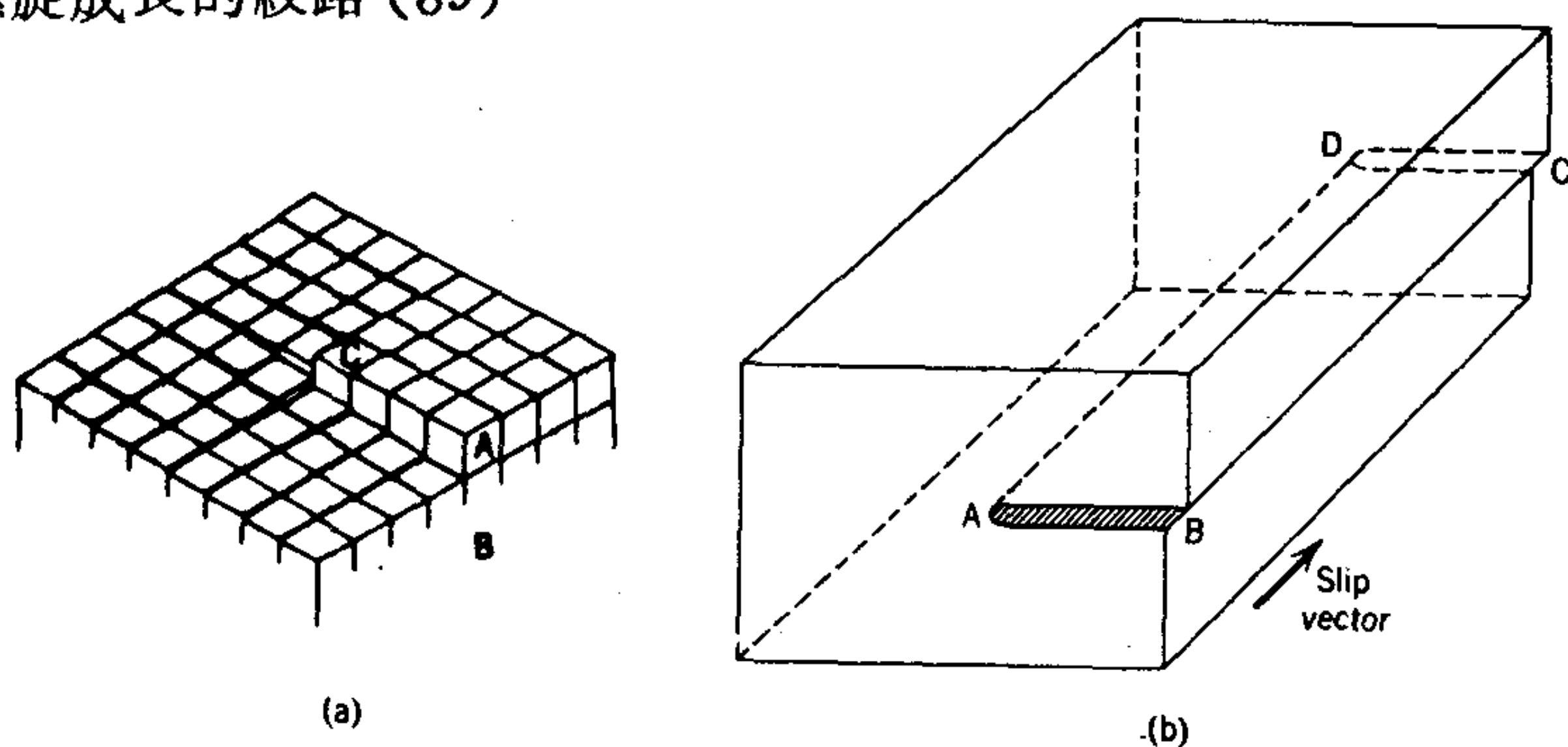


圖7-8 (a)螺旋錯位 (取自文獻88)，(b)造成螺旋形錯位的滑動。單位滑行發生在ABCD。螺旋錯位AD與滑行向量平行 (取自W.T. Read, Jr的“晶體中之錯位”15頁)



圖 7-9 金剛砂晶體中的螺旋錯位 (取自文獻 89)

錯位密度通常以晶體內與單位面積相交的錯位線數目表示；它可從“好”晶體的 10^8 / 厘米² 到冷鑄金屬的 10^{12} / 厘米²。因此錯位距離約 10^2 至 10^4 \AA ，或每個大於 100 \AA 的結晶粒表面都會有錯位，每一千個原子就有一個可能很接近錯位。根據彈性理論，接近錯位的晶格位能增加與 $|b|^2$ 成比例。錯位核心或錯位線極度繃緊，其中物質的化學位能可能高得足以使它成為中空的。Frank(90)將硬度模數 μ ，表面張力與 Burgers 向量 b 以下式相關聯

$$r = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 \gamma} \quad (7-19)$$

其中 r 為中空柱的半徑。在溶劑中長成的晶體特別容易有中空的錯位，也許是因為固體—液體界面張力比較低的緣故。氣體的吸附可能降低 γ 到使外表看來與表面齊平的錯位變成一凹洞(82)。蝕刻晶體會優先從錯位位置移去物質，產生蝕洞，蝕洞的產生事實上是以顯微學看錯位和計算錯位的一個方法。通常錯位的表面位置可能多到嚴重影響表面的均勻性

，並且與過去經歷有某種關聯。也可能與所要研究的表面現象例如吸附相互作用。此外表面錯位似乎在表面動力學過程如晶體長成與催化反應等，扮演重要角色。

D. 表面不均勻性

本節已經說明清楚一物質的總表面與其細分的狀態有關，而且一特定物質的平均比表面能是可變的並與其理想值不同。剩下要強調的一點是平均 E^* 並不能適當地描述一個真實表面。

如果從分子階層一部分一部分地檢視實際固體的表面，局部的 E^* 變化很大，此一變化統計上可由一歸化 (normalized) 的分佈函數， $f(E^*)$ 來描述，使

$$\bar{E}^* = \int_0^\infty f(E^*) dE^* \quad (7-20)$$

其中 \bar{E}^* 代表平均值。討論吸附現象時就必須用到這種方程式 (16-15節) 更詳細的統計解釋需要一個相關函數以表示局部 E^* 值分佈對離表面能 E_i^* 之特定位置 i 距離的函數。

比起對缺陷、差排等等的分子描述而言，以上統計的方法，只是描述真實表面的粗略而巨觀的方式。不過這個方法至少提供了應用熱力學於實際系統表面現象的近似法。

5. 表面能與自由能之實驗估計

能獲得表面能與自由能實驗值的方法非常有限，而且其中許多都是針對特定固體或情況。唯一的一般方法是由液體表面張力估計固體表面張力的實驗法。由一些直接測量 (見 7-1A 節) 和成核研究 (9-3 節) 得來的結果顯示接近熔點的固體表面張力比液體的高 10 至 20%—與昇華熱對液體蒸發熱的比例大致相同，因此在熔點估計的值可以利用 3-10 式一類的方程式引伸到另一溫度。

A. 依賴表面張力直接顯現的方法

前面在討論燒結時曾經提到 (7-1A 節) 接近熔點的固體會有些巨相的流動；固體的應變速率與所加應力成比例，就像黏滯的液體一樣。

如圖 7 - 10 所示，在小量負載下千分之一吋之金線接近 1000°C 的應變速率（每單位時間之延長分率）對應力（每單位面積外加負載）幾乎是呈直線關係(91)。零負載下的負應變速率被認為是因為金屬的表面張力，因此產生零應變速率的應力必須剛好平衡沿金線周長的表面張力。

Udin 與合作者(1)利用這個方法得到銅在接近其熔點的值為 1370 達因／厘米，Alexander 與合作者(91)得到金在 1000°C 的值在 1300 至 1700 達因／厘米。有趣的是，在低應力下長時間受熱的金屬線顯出交替的粗細部分；2 - 3 節討論過液柱的類似現象。Greenhill 與 McDonald(92)同樣發現固態石蠟在 50°C 的表面張力約為 50 達因／厘米，液態則為 25 達因／厘米。

從小晶體因表面張力壓縮而產生的晶格參數變化也可間接估計表面張力。例如 Nicholson(93)報導的氧化鎂與氯化鈉的正值。其結果代表的也許是非平衡表面應力而非表面張力（見文獻 53）。不過對比較硬的物質，表面應力可能導致皺痕 (93a)。

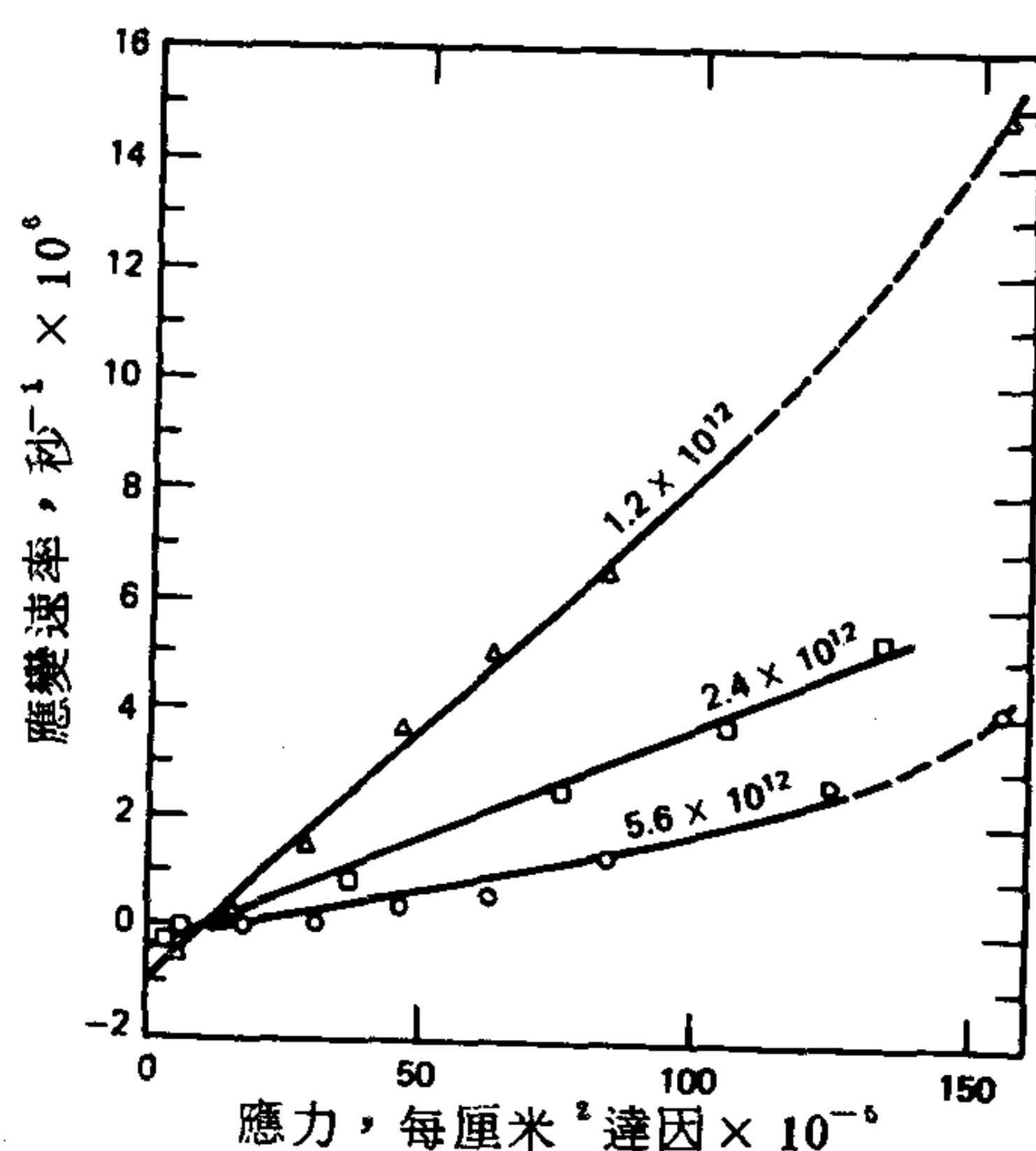


圖 7-10 千分之一吋金線在不同溫度的應變速率對應力之關係：Δ 1020°C ；□， 97°C ；○， 920°C 。（取自文獻 91）

由分裂晶體的功有時可以直接測量表面張力。特別是雲母，它具有明確的分裂面，可以分裂成零點幾毫米厚的大塊。Orowan (94)在評論雲母性質時，提出以下公式

$$2\gamma = \frac{T^2 x}{2E} \quad (7-21)$$

其中 T 為厚度 x 被分裂之雲母片上張力， E 為彈性模數。實際上我們是將被形成的兩個表面的表面張力能量與每平方厘米的彈性能量平衡。此過程不完全可逆，所以得到的值也只是近似值。有趣的是，在空氣中它是 375 厄格／厘米在真空中是 4500 厄格／厘米，顯然前者代表兩個吸附有水的表面的內聚功。

Gilman (95)和Westwood 與 Hitch(96)曾應用分裂技術於許多晶體。他們研究過的鹽有（括弧內附註分裂面以及表面張力的最佳值）LiF (100, 340)，MgO(100, 1200)，CaF₂(111, 450)，BaF₂(111, 280)，CaCO₃(001, 230)，Si(111, 1240)，Zn(0001, 105)，Fe(3% Si)(100, 約為 1360)，和NaCl(100, 110)。兩篇作者都提到他們的值與 1919 年 Born 與 Stern 簡單估計的表面能非常符合，該項簡單估計只用了庫倫項以及硬球斥力。不過最近 Becher 與 Freiman(96a)的研究報導的 γ 值却高了許多，是所謂“臨界斷裂能”。Westwood 與 Hitch認為分裂實驗因為不是完全可逆，可能只能產生斷鍵型或最鄰近原子型的表面能，沒有來自表面扭曲的成分。

B. 由溶解熱得到之表面能與自由能

表 7 - 3 裏的說明數據顯示大小在 1 微米的粒子，每克的總表面能可能等於十分之幾卡。當固體界面被破壞，像經過溶解，表面能即以過剩的溶解熱出現，利用精確的量熱學（calorimetry）即有可能測量粗細結晶物質溶解熱之間的微小差異。

這方面研究的一個很好例子就是 Benson 與合作者的研究 (97, 98)，例如他們發現氯化鈉的 E^* 值為 276 厄格／厘米²。量熱學必須很精確，因為粗細粒子物質溶解熱之間的差異可能每莫耳只有幾卡。後者的表

面積可由 BET 氣體吸附法決定（見 16 - 5 節）。

Brunauer 與合作者 (99,100) 測得 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與 tobermorite（一種矽酸鈣水合物）的 E^* 值分別為 1310, 1180 與 386 厄格/厘米²；Jura 與 Garland(101) 報導氧化鎂的值為 1040 厄格/厘米²。他們也測量過粉狀與粗粒子物質在低溫下的熱含量，因而可以估計表面焓；即

$$S^* = \frac{1}{A \int_0^T \Delta C_p d \ln T} \quad (7 - 22)$$

使用 7 - 22 式有一個問題就是它暗示有可逆性，但是表面，尤其是小晶體的表面很少是平衡的表面。

那麼以上所得到的似乎只是一特定而且一定是非平衡的表面組態之焓。這個問題 Bauer 說得好，他擔心實驗的溶解熱表面效應與熱含量是否真的是屬於外延性質因而與結晶大小及形狀無關。Patterson 與合作者 (103) 用揮發法製出不同大小的氯化鈉微粒，利用此種微粒的確發現表面對低溫的熱含量貢獻大致與面積成比例，面積則由氣體吸附測定。如能對其他方法製備的氯化鈉試樣作類似測量應該很有趣。

在對表面並非平衡表面的微粒固體上之吸附平衡作熱力學處理時，也有類似的問題。這方面在 10 - 3 節有更詳細討論。

最後，Jura 與 Pitzer(104) 對粉末在低溫的一些理論考慮認為在絕對溫度幾度下，非常小粒子（約 100 \AA ）的表面熱含量主要來自粒子本身的移動與轉動。

C. 由晶體平衡形狀而得的相對表面張力

7 - 2 節曾經提到，已知各個結晶面的表面張力值，就可用 Wulff 定理求出平衡或最低自由能的形狀。這個方法也可以倒過來用。小的晶體在接近熔點徐冷時會慢慢呈現平衡形狀，同樣地，在一物質中的小氣泡也會形成平衡形狀的“負”晶體（negative crystals）第二種方法的可能好處是不太可能有固體—空氣界面的污染。

7 - 2B 節有提到這種平衡的一些例子。說更明確點 Nelson 等人(28)

利用平衡洞法 (equilibrated hole approach) 測定銅在 600 °C，鋁在 550 °C 與鉬在 2000 °C 的 $\gamma_{100}/\gamma_{110}$ 之比分別為 1.2, 0.98 與 1.14，鋁在 450 °C 的 $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ 為 1.03。場發射研究中的金屬針尖 (見 8 - 2 C 節) 會具有平衡晶面，這些形狀與計算結果相當吻合 (105)。

Sundquist (29) 研究小的金屬晶體時，注意到它們有強烈傾向形成較圓滑的形狀，他結論說對銀、金、銅、鐵不同種類的結晶面之間，表面張力變化不超過 15 %。這一觀察受到 Herring (24) 的理論根據支持，他下結論說在某些情況下，極性的 γ - 圖 (或 Wulff 圖) 應該由在尖角交會的圓滑區域 (為球形的一部分) 組成。不過平衡形狀究竟是圓滑的或多面的很可能與溫度有關；此處提到的結果是在表面移動性很高的溫度條件下得到的。事實上，7 - 1A 節已經提到，接近其熔點的固體表面區域甚至可能像液體。

與結晶面有關的進一步討論將在 10 - 4 節提到。

D. 其他物理性質對固體界面表面能變化之關係

另外還有些現象也值得一提。首先有幾項將不包括在此，因為其他地方會詳細討論。譬如固體-液體界面張力可從溶解度測量估計 (10 - 2 節) 也可從成核研究決定 (9 - 3 節)。此外，固體-蒸氣界面的界面自由能變化或差異可由氣體吸附研究獲得 (10-3 節)，對應的表面能差異可由浸沒熱數據得到 (10-3 節)。接觸角的測量可產生固體-液體與固體-蒸氣界面自由能之間的差異 (10-4 節)，第 5 章也顯示如何估計電位對固體-電解質溶液界面自由能的影響。

1. 固體因吸附而造成的膨脹 有許多固體因吸附了氣體或液體而明顯地膨脹。在某些多孔性固體吸附氣體的例子，固體的線性膨脹百分率與吸附物質的膜壓之間有線性的關係 (106)。最後這一點是利用吉卜士方程式由吸附等溫線計算而得，16 - 6 節有討論，

$$\pi = (\text{常數}) \int v d \ln p \quad (7 - 23)$$

其中 π 為膜壓， v 為吸附蒸氣的體積， p 為蒸氣壓力。Yates 的研究 (107) 證實一系列吸附在多孔玻璃上的鈍氣有線性的關係，他導出的一個形式是

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial V}\right)_T = \frac{3}{2} K \quad (7-24)$$

其中 V 為多孔物質的體積， K 為吸附劑的巨相模數。

2. 固體之抗拉強度 (Tensile Strength) 大多數固體表面都有小裂縫等缺陷，似乎顯然就是因為這種表面缺陷的存在使觀察到的抗拉強度常常落在理論值之下。譬如氯化鈉，理論的抗拉強度約為 200 仟克/毫米²，為 Stranski 提出的數據 (108)。若假設兩分開面之間作用力範圍有某一距離 d ，抗拉強度，或斷裂應力 τ ，即可與內聚功 2γ 相關聯起來

$$2\gamma = d\tau \quad (7-25)$$

Polanyi (109) 取 d 為 10\AA ，根據此值氯化鈉的 τ 大略為 $2 \times 10^7 \times 190 = 4 \times 10^9$ 達因/厘米² 或約為 40 仟克/毫米²。實際的斷裂應力可能只有這個值的百分之一或千分之一，視岩鹽的表面情況而定。

Stranski 發現測量到的岩鹽晶體的抗拉強度與其大小有顯著關係，結晶變小，強度增加，接近理論值的最大值是從邊長的 0.02 毫米的晶體得到。將晶體覆以飽和溶液使表面附著小的晶體，結果導致很低的抗拉強度，但是如果溶液中含有一些尿素則不會。

當然玻璃很容易在刮痕處裂開是個普通常識，但是除此之外，外表上看來無瑕疵的玻璃表面仍有許多微細的裂痕 (110, 111)，剛拉好的玻璃具有較高的初抗拉強度，然後隨時間迅速減小。

根據表面裂痕對抗拉強度的顯著效應，再加上 7-25 式的關係式顯示的抗拉強度與實際表面張力的關係，則固體的實驗抗拉強度受其環境的影響，而影響方式直接與其表面強力變化有關，就不會令人覺得稀奇。一般而言，任何固體界面張力的降低都應該降低觀察到的抗拉強度。譬如玻璃在不同液體中的抗拉強度隨著液體極性的降低而穩定地減小 (112)。

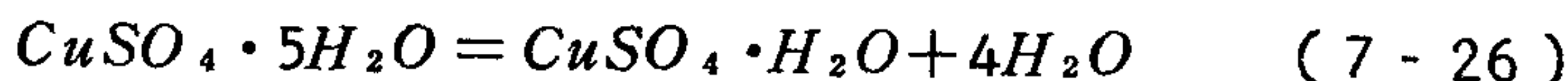
Frumkin (113) 討論 Rehbinder 與合作者的研究工作，顯示浸在電解質溶液中的金屬之測得硬度隨外加的電位而變化，變化方式與電毛細

曲線相同。表面張力效應的一個戲劇性展示就是錫與鋅的單晶表面如果覆有一層油酸單層則很容易變形(114)。

6. 固體表面之反應

也許最簡單的固體表面反應的例子就是反應產物不斷移走的例子，如可溶鹽溶解於水中或金屬或金屬氧化物溶解於酸溶液中。這種情形在 15 - 2C 節討論表面積測定時將連帶討論。

動力學上更複雜的反應就是固體與液體或氣體反應產生第二種固體，例如，



一般的情形，也是前三個反應的情形，就是反應物與產物固體互相不可溶。... 穆爾(115)指出這種反應無疑是發生在兩固相之間的線性界面。因此兩個相缺了一個，反應速率即很小。不止於此，由於正反應速率與逆反應速率都與共同的固體—固體界面的量有關，其關係程度在平衡時相抵消，這合於熱力學的結論所說像 26-28 式的反應，平衡常數就只由氣體壓力決定，與兩固體相的量沒有關係。

定性的例子有很多。碳酸鈉、硫酸鈉或磷酸鈉的完美晶體可以保存幾年都不風化，但是一有刮傷就立刻風化。受到過度加熱或“燒”過的石灰或石膏剛開始很難吸水。這類型的反應通常是自我催化的。起初由於缺乏必要的線性界面以致反應速率緩慢，但是產物愈來愈多時速率也加快。其他例子請看文獻 116-122。拓模化學反應 (topochemical reaction) 就是兩相的邊界規律移動的反應。拓模型反應 (topotactic reaction) 是產物或幾種產物維持反應晶體外表的結晶形狀(123)。不過凹痕、龜裂、孔洞等的形成都還牽涉到複雜的形態學像碳酸鈣(124)的例子即是。

至於反應 7 - 29，反應物與產物互相可溶。蘭穆爾辯稱在這種情形，氧從巨相的 Fe_2O_3 逸出要比從 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 這樣界面逸出容易。所以反應進行中氧氣慢慢從 Fe_2O_3 的各部分逸出，產生兩種氧化物的固體溶液。

有新相形成的反應動力學會因該相妨礙反應物互相接近的難易而變得複雜。這也是腐蝕與金屬失色反應的情形。譬如金屬被氧腐蝕的反應，愈來愈厚的氧化物覆膜愈來愈會阻礙反應的進行。標準的速率式是對數定律

$$y = k_1 \log (k_2 t + k_3) \quad (7 - 30)$$

其中 y 代表膜厚，還有拋物線定律

$$y^2 = k_1 t + k_2 \quad (7 - 31)$$

當然還有未受妨礙反應的簡單定律

$$y = kt \text{ 或 } y = k_1 + k_2 t \quad (7 - 32)$$

譬如輕金屬如鈉，鈣或鎂的氧化依照 7 - 32 式，鐵的低溫氧化依照 7 - 30 式而高溫氧化遵循 7 - 31 式。控制因素似乎就是氧化物覆膜所提供保護的程度 (125)。如果像輕金屬的情形，產生的氧化物體積小於所消耗的金屬，則氧化物會是多孔性而無保護性，因而速率是一常數。

Evans (125) 提出產物膜有各自的機械剝落時，即會有對數方程式的結果。至於重金屬，產生的氧化物體積大於所消耗金屬的體積，雖然這樣會產生較緊的保護膜，如果體積差異太大，產生的壓縮應力即會造成片狀或其他形式的機械剝落。

金屬上不同結晶面氧化物薄膜成長速率曾有人用橢圓度法研究過。銅的 (100), (101), (110) 與 (311) 各面的速率確實不同 (126)；而且在 (311) 面上的薄膜是各向異性的，因為其外視厚度隨對薄膜法線旋轉角度而改變。

速率定律會隨溫度改變。譬如 7 - 28 式的反應速率在 470°C 以下為側線性的（即起初彎曲，然後為線性的），在此溫度以上則為拋物線狀 (127)，可能因為這時 CuS_2 產物有黏著力。覆有鐵-矽固體溶液的鐵

(128) 或覆有四氮化三碳的鋇 (129) 之氧化速率都很複雜；這些反應中都有幾層物質存在。

如果產物形成均勻的覆膜使反應物之一或兩者的擴散穿透成為速率控制步驟時，即可導出拋物線定律 (130)。例如液態硫與銀之間反應的例子，經測定發現銀擴散穿透形成的 Ag_2S 而反應發生在 Ag_2S -S 交界而非 Ag - Ag_2S 交界 (131)。拋物線的速率定律式中的速率常數 k_1 通常對溫度有一指數關係，與決定速率的擴散過程有關。不過 Gomes 曾強調過 (132)，由速率常數的溫度關係所計算出來的活化能，除了以特定的機構解釋以外，沒有多大意義。

以上的討論指出腐蝕產物如何能在金屬上面形成一保護性覆膜從而防止全面的反應。也許最佳的說明例子就是鋁雖然與水起激烈反應，却可用來製造廚具。但是如果覆膜受到損壞則可看到預期的金屬活性。譬如與汞混合的鋁表面的確與水反應，以硝酸汞或氯化汞溶液弄濕的鋁箔捲緊時可因反應的熱而達到白熱的程度。在金屬鈍化與抗腐蝕這方面的一些代表性研究可參考 Hackerman 與合作者的文獻 133 與 134。光引發的腐蝕，特別是半導體因與太陽能轉換系統有關，成為當前大家興趣所在，見文獻 135。

7. 習 題

1. 某一立方結晶物質之表面張力為 $\gamma_{100} = 150$ 厄格/厘米²， $\gamma_{110} = 120$ 厄格/厘米²， $\gamma_{210} = \gamma_{120} = 120$ 厄格/厘米²。作一 Wulff 構形並決定在 x y 平面上的晶體平衡形狀。如果以紙面為 x y 平面，則所有給予的值都是與紙面垂直，Wulff 圖即簡化為二度空間者，而且 $\gamma_{100} = \gamma_{010}$ ，等等。
2. 考慮一假想的具有簡單正方單位體的二度空間晶體。已知 γ_{10} 為 400 厄格/厘米， γ_{11} 為 200 厄格/厘米，作一 Wulff 構形以顯示平衡晶體應該由 (10) 型或 (11) 型邊組成。直接計算兩種情形的邊能以證明你的結論。

3. 參考圖 7 - 2，假設(10)型平面的表面張力為 350 厄格／厘米。(a)穩定的結晶性恰好為圖 7 - 2a所示的情形時，10型面的表面張力為多少，(b)穩定結晶性恰好為圖 7 - 2b所示的情形時，11 型面的表面張力為多少？解釋你的做法。
4. 圖 7 - 11是一個晶體的放大圖；為簡單起見假設結晶為二度空間的。假設這是平衡形狀，如 γ_{10} 為 275 達因／厘米，計算 γ_{11} 選擇性吸附可能改變結晶習性。為使平衡結晶只出現 10 面 γ_{10} 值必須減少百分之多少（譬如說，經由染料分子對該面的選擇性吸附）。顯示出你的計算。
5. 某晶體屬於立方系統，平衡截面形狀為正八邊形，各邊長度相等並輪流由 (100) 與 (110) 型面組成。計算 $\gamma_{100} / \gamma_{110}$ 之比。
6. Bikerman(136) 辯稱克耳文方程式不應適用於晶體，就是對小晶體增加的蒸氣壓或溶解度而言。理由是不論何種大小的完美晶體表面都是平面構成因而曲率應該是無限大。在分子階層而言，他的爭論點是結晶面上的冷凝—蒸發平衡不應受平面大小也就是晶體大小的影響，因為分子力是短程的。這個結論與 7 - 2C節的結論相反。討論這一情形。此處有個問題需要慎重考慮。
7. 根據 Beamer 與 Maxwell(137)，元素 *Po* 是簡單的立方結構， $a = 3.34\text{\AA}$ 。利用 Harkins 的方法估計 100 與 111 平面的表面能。設蒸發能為 50 仟卡／莫耳。
8. 對每平方厘米固態氮（最近原子距離 3.97\AA ）的表面能作以下近似計算，並將你的結果與表 7 - 1 比較。(a)對 100，110 與 111 平面作計算，只考慮最鄰近原子的作用。(b)對 100 平面作計算，考慮在總和 $(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)$ 所定義的半徑為 8 以內的所有作用。
9. 已知氮的蒸發熱為 35×10^{-14} 厄格／原子，氮原子的結晶半徑為 2.5\AA ，計算在 0°K ，100 平面的表面能。其結晶構造可假設與其他稀有氣體的相同。你可將計算結果應用到其他稀有氣體。
10. 利用最鄰近原子的方法，並假設元素屬面心立方結構，計算以下情

形的每原子表面能：(a)位在 111 平面之上的原子(b)靠在部分形成的 111 平面階梯上之原子（例如圖 7 - 6 的位置 8）。假設蒸發能為 60 仟卡／莫耳。

11. 只考慮最鄰近原子的作用，計算固態氫在 0°K 的線或邊張力 k 之值。 k 的單位應該是每厘米厄格。
12. 利用 7 - 18 式，計算 Ar 晶體的 Hamaker 常數，將你的值與第 6 章數據和方程式估計出來的值相比。
13. 金屬 A 與 B 形成合金或固態溶液。考慮一個假想例子，假設結構是簡單的立方結構，因此每個內部原子有六個最鄰近原子，每個表面原子有五個。某一特別合金的巨相莫耳分率 $x_A = 0.50$ ，單位體的邊長為 4.0\AA ，純金屬的蒸發能 E_A 與 E_B 分別為 30 與 35 仟卡／莫耳。 $A-A$ 鍵能為 E_{AA} ， $B-B$ 鍵能為 E_{BB} ；假設 $E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$ 。計算表面能 E_s 對表面組成的函數關係。 0°K 的表面組成應為多少？加熱時應向何方向改變，為什麼？
14. 計算金在 1020°C 的表面張力。由圖 7 - 10 取得你的數據。
15. 微粒狀氯化鈉的試樣 A，過量溶解熱為 18 卡／克，試樣 B 為 12 卡／克。面積是對已知重量試樣作粒子的顯微計數而決定，結果發現每克含有的試樣 A 粒子數是試樣 B 的 15 倍。兩試樣的比表面能量是否相同？如果不同，計算其比值。
16. 對某一金屬失色的研究顯示速率式遵守拋物線定律 7 - 31 式， $k_2 = 0$ ，在一固定時間間隔後，於一連串不同溫度的實驗中測量膜厚 y 。據發現如此測量的 y 隨溫度成指數變化，由 $d \ln y / d(1/T)$ 得到一個 10 仟卡／莫耳的活化能。如果 7 - 31 式的 k_1 事實上是與擴散係數成比例，求出擴散過程的活化能。

參考書籍

- 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.
- R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 1966.
- P. P. Ewald and H. Juretschke, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago Press, Chicago, 1953.
- R. S. Gould and S. J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, Reinhold, New York, 1951.
- W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-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, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.

課文參考文獻

1. H. Udin, A. J. Shaler, and J. Wulff, *J. Met.*, **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. Met.*, **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. Hersch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1529 (1953).
9. G. M. Rosenblatt, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 169 (1976).
10. G. Cohen and G. C. Kuczynski, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1339 (1950).
11. E. Menzel, *Z. Phys.*, **132**, 508 (1952).
12. N. H. Fletcher, *Phil. Mag.*, **7**, No. 8, 255 (1962).
13. L. H. Germer, in *Frontiers in Chemistry*, R. E. Burk and O. Grummitt, Eds., Vol. 4, Interscience, New York, 1945.
14. See L. H. Germer and A. U. MacRae, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2923 (1962).
15. G. Beilby, *Aggregation and Flow of Solids*, Macmillan, New York, 1921.
16. R. C. French, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A140**, 637 (1933).
17. F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, The Clarendon Press, Oxford, 1950.
18. S. J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, Reinhold, New York, 1951.

19. J. J. Trillat, *CR*, **224**, 1102 (1947).
20. M. L. White, *Clean Surfaces, Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, G. Goldfinger, Ed., Marcel Dekker, New York, 1970.
21. J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, p. 315.
22. R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **63A**, 444 (1950).
23. G. Wulff, *Z. Krist.*, **34**, 449 (1901).
24. C. Herring, *Phys. Rev.*, **82**, 87 (1951).
25. G. C. Benson and D. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 670 (1955).
26. M. Drechsler and J. F. Nicholas, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2609 (1967).
27. H. G. Müller, *Z. Phys.*, **96**, 307 (1935).
28. R. S. Nelson, D. J. Mazey, and R. S. Barnes, *Phil. Mag.*, **11**, 91 (1965).
29. B. E. Sundquist, *Acta Met.*, **12**, 67, 585 (1964).
30. W. M. Mullins, *Phil. Mag.*, **6**, 1313 (1961).
31. W. J. Dunning, in *Structure of Surfaces*, D. Fox, M. M. Labes, and A. Weissberg, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963.
32. W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **10**, 268 (1942).
33. R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A62**, 167 (1949); **A63**, 444 (1950).
34. G. C. Benson and T. A. Claxton, *Phys. Chem. Solids*, **25**, 367 (1964).
35. See M. Born and W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **23**, 388 (1924); M. Born and J. E. Mayer, *Z. Phys.*, **75**, 1 (1932).
36. J. E. Lennard-Jones and P. A. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A109**, 476 (1925).
37. J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A121**, 247 (1928).
38. B. M. Dent, *Phil. Mag.*, **8**, No. 7, 530 (1929).
39. M. L. Huggins and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 643 (1933).
40. F. van Zeggeren and G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1077 (1957).
41. G. C. Benson and R. McIntosh, *Can. J. Chem.*, **33**, 1677 (1955).
42. B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **112**, 90 (1958).
43. M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, *J. Phys. C*, **3**, 1026 (1970).
44. C. R. A. Catlow, K. M. Diller, and M. J. Norgett, *J. Phys. C*, **10**, 1395 (1977).
45. T. S. Chen and F. W. de Wette, *Surf. Sci.*, **74**, 373 (1978).
46. M. R. Welton-Cook and M. Prutton, *Surf. Sci.*, **74**, 276 (1978).
47. A. J. Martin and H. Bilz, *Phys. Rev. B*, **19**, 6593 (1979).
48. C. B. Duke, R. J. Meyer, A. Paton, and P. Mark, *Phys. Rev. B*, **8**, 4225 (1978).
49. E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 521 (1946).
50. G. C. Benson, P. I. Freeman, and E. Dempsey, *Adv. Chem. Ser.*, No. 33 American Chemical Society, 1961, p. 26.
51. 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).
52. P. W. Tasker, *Phil. Mag. A*, **39**, 119 (1979).
53. G. C. Benson and K. S. Yun, in *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, 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. Reiss and S. W. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2001 (1961).
57. H. P. Schreiber and G. C. Benson, *Can. J. Phys.*, **33**, 534 (1955).

58. N. H. Fletcher, *Rep. Progr. Phys.*, **34**, 913 (1971).
59. A. U. S. de Reuck, *Nature*, **179**, 1119 (1957).
60. W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, *Phil. Mag.*, **19**, No. 162, 1161 (1969).
61. H. H. G. Jellinek, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 192 (1967).
62. M. W. Orem and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 278 (1969).
63. J. K. MacKenzie, A. J. W. Moore, and J. F. Nicholas, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 185 (1962).
64. H. Reiss, H. L. Frisch, E. Hefland, and J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **32**, 119 (1960).
65. H. Schonhorn, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4878 (1967).
66. J. F. Nicholas, *Australian J. Phys.*, **21**, 21 (1968).
67. T. Matsunaga and Y. Tamai, *Surf. Sci.*, **57**, 431 (1976).
68. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
69. F. W. Williams and D. Nason, *Surf. Sci.*, **45**, 377 (1974).
70. A. Brager and A. Schuchowitsky, *Acta Physicochim. (USSR)*, **21**, 13, 1001 (1946).
71. K. Huang and G. Wyllie, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A62**, 180 (1949).
72. H. B. Huntington, *Phys. Rev.*, **81**, 1035 (1951).
73. 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.
74. N. D. Land and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1**, 4555 (1970).
75. J. H. Rose and J. F. Dobson, *Solid State Communications*, in preparation.
76. J. J. Burton and G. Jura, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1937 (1967).
77. H. N. V. Temperley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **48**, 683 (1952).
78. W. K. Burton and N. Cabrera, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 33 (1949).
79. S. Brunauer, *Pure Appl. Chem.*, **10**, 293 (1965).
80. I. N. Stranski, *Z. Phys. Chem.*, **136**, 259 (1928).
81. See also W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
82. W. J. Dunning, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2023 (1963).
83. J. Frenkel, *Z. Phys.*, **35**, 652 (1926).
84. C. Wagner and W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, **11B**, 163 (1930).
85. See F. A. Kruger and H. J. Vink, *Phys. Chem. Solids*, **5**, 208 (1958).
86. R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 1964.
87. J. M. Burgers, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **52**, 23 (1940).
88. F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 48 (1949).
89. A. R. Verma, *Phil. Mag.*, **42**, 1005 (1951).
90. F. C. Frank, *Acta Cryst.*, **4**, 497 (1951).
91. B. H. Alexander, M. H. Dawson, and H. P. Kling, *J. Appl. Phys.*, **22**, 439 (1951).
92. E. B. Greenhill and S. R. McDonald, *Nature*, **171**, 37 (1953).
93. M. M. Nicolson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 507 (1955).
- 93a. A. I. Murdoch, *Int. J. Eng. Sci.*, **16**, 131 (1978).
94. E. Orowan, *Z. Phys.*, **82**, 235 (1933); see also A. I. Bailey, *Proc. Int. Congr. Surf. Act.*, 2nd, Vol. 3, p. 406 (1957).
95. J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208 (1960).
96. A. R. C. Westwood and T. T. Hitch, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3085 (1963).
- 96a. P. F. Becher and S. W. Freiman, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3779 (1978).
97. For a description of the apparatus see G. C. Benson and G. W. Benson, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 477 (1955).
98. G. C. Benson, H. P. Schreiber, and F. van Zeggeren, *Can. J. Chem.*, **34**, 1553 (1956).

99. S. Brunauer, D. L. Kantro, and C. H. Weise, *Can. J. Chem.*, **34**, 729 (1956).
100. S. Brunauer, D. L. Kantro, and C. H. Weise, *Can. J. Chem.*, **37**, 714 (1959).
101. G. Jura and C. W. Garland, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6033 (1952); **75**, 1006 (1953).
102. S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1004 (1953).
103. D. Patterson, J. A. Morrison, and F. W. Thompson, *Can. J. Chem.*, **33**, 240 (1955).
104. G. Jura and K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6030 (1952).
105. M. Drechsler and J. F. Nicholas, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2609 (1967).
106. D. H. Bangham and N. Fakhoury, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1324; see also *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A147**, 152, 175 (1934).
107. D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A224**, 526 (1954).
108. I. N. Stranski, *Bericht* **75B**, 1667 (1942).
109. M. Polanyi, *Z. Phys.*, **7**, 325 (1921).
110. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A221**, 163 (1920).
111. W. C. Hynd, *Sci. J. Roy. Coll. Sci.*, **17**, 80 (1947).
112. D. McCammond, A. W. Newmann, and N. Natarajan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 15 (1975).
113. A. Frunkin, *J. Colloid Sci.*, **1**, 277 (1946).
114. P. A. Rehbinder, V. I. Likhtman, and V. M. Maslennikov, *CR Acad. Sci. U.R.S.S.*, **32**, 125 (1941).
115. See I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).
116. See W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
117. T. S. Renzema, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1412 (1952).
118. B. Reitzner, *J. Phys. Chem.*, **65**, 948 (1961).
119. B. Reitzner, J. V. R. Kaufman, and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **66**, 421 (1962).
120. F. P. Bowden and H. M. Montague-Pollock, *Nature*, **191**, 556 (1961).
121. P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, and V. R. P. Verneker, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1113 (1962).
122. F. L. Hirshfield and G. M. J. Schmidt, *J. Polym. Sci.*, **2(A)**, 2181 (1964).
123. L. S. D. Glasser, F. P. Glasser, and H. F. W. Taylor, *Q. Rev.*, **16**, 343 (1962).
124. R. Sh. Mikhail, S. Hanafi, S. A. Abo-el-enein, R. J. Good, and J. Irani, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 74 (1980).
125. U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 207.
126. J. V. Cathcart, J. E. Epperson, and G. F. Peterson, *Acta Met.*, **10**, 699 (1962); see also *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and J. Kruger, Eds., *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Misc. Publ., **256** (1964).
127. P. Hadjisavas, M. Caillet, A. Galerie, and J. Besson, *Rev. Chim. Miner.*, **14**, 572 (1977).
128. A. Abba, A. Galerie, and M. Caillet, *Mater. Chem.*, **5**, 147 (1980).
129. M. Caillet, H. F. Ayedi, and J. Besson, *J. Less-Common Met.*, **51**, 323 (1977).
130. G. Cohn, *Chem. Rev.*, **42**, 527 (1948).
131. N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, The Clarendon Press, Oxford, 1940.
132. W. Gomes, *Nature*, **192**, 865 (1961).
133. N. Hackerman, D. D. Justice, and E. McCafferty, *Corrosion*, **31**, 240 (1975).
134. F. M. Delnick and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 732 (1979).
135. K. W. Frese, Jr., M. J. Madou, and S. R. Morrison, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3172 (1980).
136. J. J. Bikerman, *Phys. Stat. Sol.*, **10**, 3 (1965).
137. W. H. Beamer and C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1293 (1949).

第 8 章

固體表面：顯微學與光譜學

1. 引言

最近幾年已展出許多方法，可提供有關固體表面結構，組成以及所存在氧化態方面的資料。幾乎所有的方法都是以一束離子、電子或電磁輻射探測固體—高真空界面，然後觀察各種繞射、散射或其他原子過程。

本章的目的是評論這些不同方法，重點在牽涉的現象種類和能獲得的資料。其中許多效應都很複雜，理論上還不很清楚。也許是爲了這個緣故，每一種實驗都有一個別的名稱，現在簡直有個名稱的大雜燴，許多都是勉強的頭字語。表 8 - 1 是個簡短的目錄。不需要高真空的光譜方法不包括在內，例如核磁共振，電子順磁共振，紅外吸收；這些有的在 15 章有討論。

在表 8 - 1 之後，將扼要討論一些較常用的技術；未討論到的則在表中列有代表性參考文獻。還有，許多測量方法則適合研究吸附的狀態，其用途的進一步例子可在 15.16. 與 17. 章中找到。

2. 表面之顯微學

A. 光學與電子顯微學

傳統的光學顯微鏡法能分辨小到可見光波長，或約 5000\AA 大小的特徵。小平面與錯位都可看到（如圖 7 - 9）。

橢圓度法（見 4 - 3D 節）不能分辨特徵但能測量膜厚。厚度的分辨力能夠好到 0.5\AA 。

電子顯微鏡法可分辨小到 10\AA 的特徵。不過由於電子可穿透過試樣，此技巧不太適合研究表面。

表 8-1 研究表面構造與組成之技術

	技 術	原 子 過 程	資 料 種 類	示 範 文 獻
顯微鏡法				
FEM	場發射顯微鏡法 (Field Emission Microscopy)	電子在高電場中由金屬頭發射	表面結構	1
FIM	場離子顯微鏡法 (Field ion Microscopy)	在高電場中於金屬頭形成 He 離子	表面結構	2
SEM	掃描電子顯微鏡法 (Scanning electron Microscopy)	由一表面散射的電子被聚焦	表面形態	3, 4
繞射法				
HEED	高能電子繞射 (High energy electron diffraction)	彈性反散射電子之繞射 (約 20 KeV, 近平行入射)	表面結構	5
RHEED	高能電子反射繞射 (Reflection high energy electron diffraction)	類似 HEED	表面結構, 組成	6, 7
SHEED	掃描高能電子繞射 (Scanning high energy electron diffraction)	類似 RHEED, 掃描繞射紋強度	表面不均勻性	7
LEED	低能電子繞射 (Low energy electron diffraction)	電子的彈性反散射 (10-200 eV)	表面結構	8
ELEED	彈性低能電子繞射 (Elastic low energy electron diffraction)	與 LEED 相同		
PhD	光電子繞射 (Photo electron diffraction)	X-射線 (40-1500 eV) 打出光電子, 測量強度對能量與角度函數	表面結構	9, 9a, 9b
NPD	正常的 PhD (Normal PhD)			

A P D 方位角 PhD
(Azimuthal PhD)

光譜法—發出的X—射線或光子之分析

IRE	紅外發射 (Infra-red emiss- ion)	金屬表面的紅外發射 的角度分佈受吸附物 影響	吸附分子之位 向	10
OSEE	光激發外電子發射 (Optically Stimul- ated exoelectron emission)	光照在電位場內之表 面導致電子發射	吸附物存在與 性質之定性資 料	11
SXES	弱X-射線發射光譜法 (Soft x-ray emiss- ion spectroscopy)	x-射線或電子來打 出K電子，決定其後 x-射線的光譜	吸附分子之能 階與化學狀態 ；表面組成	12
XES	X-射線發射光譜法 (X-ray emission spectroscopy)	與SXES相同		
光譜法—發出的電子之分析				
AES	鄂惹電子光譜法 (Auger electron spectroscopy)	入射高能電子打出原 子的內層電子。其外 的電子（如L層）落 入空軌域內；放出的 能量給予一個外電子 就是射出的鄂惹電子	表面組成	7,13,14
CELS	特性能量損失光譜法 (Characteristic energy loss spectro- scopy)	入射電子被非彈性散 射	表面能量狀態 吸附物之組成 與能量狀態	
EELS	ELS 電子損失光譜法 (Electron loss spec- troscopy)	與CELS相同		15,16
EIS	電子衝擊光譜法 (Electron impact spectroscopy)	與CELS相同		16

HRELS	高分辨力電子能量損失光譜法 (High resolution electron energy loss spectroscopy)	與 CELS 相同	由振動能量光譜鑑定吸附物	17
ESCA	化學分析電子光譜法 (Electron spectroscopy for chemical analysis)	單能量 X-射線由不同原子能階打出電子；測量電子能量光譜	表面組成，氧化態	7,18
PES	光電子光譜法 (Photo electron spectroscopy)	類似 ESCA，利用 UV 光		
UPS	紫外光發射光譜法 (Ultraviolet photoemission spectroscopy)	與 PES 相同		
XPS	X-射線光電子光譜法 (X-ray photoelectron spectroscopy)			
INS	離子中和光譜法 (Ion neutralization spectroscopy)	打在表面上的鈍氣離子與表面原子射出的鄂惹電子中和	表面反應之動力為：化學吸附發生時的改變	

光譜法一射出的離子或分子的分析

EID	電子衝擊解吸 (Electron Impact desorption)	電子束 (100-200eV) 打在表面上，測量打出的離子	鑑定表面位置與吸附物	20
ISS	離子散射光譜法 (Ion scattering spectroscopy)	離子的非彈性反散射 (大約 1KeV 離子束)	表面組成	7,18,21
LEIS	低能離子散射 (Low energy ion scattering)	單一能量稀有氣體離子束被表面原子彈性散射	表面組成	22
MBRS	分子束光譜法 (Molecular beam spectroscopy)	調整過之分子束打在表面上測量產物出現之時差	表面反應之動力學：化學吸附發生時的改變	23

SIMS	二級離子質譜法 (Secondary ion mass spectroscopy)	游離之表面原子被 1 KeV 離子衝擊而出，接著做質量分析	表面組成	7 ; 7a
TPRS	調溫反應譜法 (Temperature programmed reaction spectroscopy)	吸附質持續被加熱時，化學吸附物質在特定溫度離開表面	鑑定表面位置與吸附物	24
FDS	瞬間解吸譜法 (Flash desorption spectroscopy)	與 TPRS 相同		25
TDS	熱解吸譜法 (Thermal desorption spectroscopy)	與 TPRS 相同		
光譜法—發出的中子之分析				
	中子散射 (Neutron scattering)	高能中子被非彈性散射	表面振動狀態	26
入射束光譜法				
APS	外表電位光譜法 (Appearance potential spectroscopy)	測量發射 X-射線或鄂惹電子對入射電子能之函數	表面組成	7
AEAPS	鄂惹電子外表電位光譜法 (Auger electron appearance potential spectroscopy)	與 APS 相同		
SXAPS	弱 X-射線外表電位光譜法 (Soft X-ray appearance potential spectroscopy)	與 APS 相同		
EXAFS	延伸 X-射線吸收詳細構造 (Extended X-ray adsorption fine structure)	X-射線吸收變化對超過吸收線的 X-射線能量函數；概率受鄰近原子發射電子之背散射影響	表面原子數目與間隔	27
SEXAFS	表面 EXAFS (Surface EXAFS)			

B. 掃描電子顯微鏡

掃描電子顯微鏡法廣泛被用來觀察表面；視試樣之性質，分辨力可小到幾千埃。如圖 8 - 1 所示，表面被一聚焦的電子束掃描，然後觀察第二級電子的強度。第二級電子偵測器的輸出改變一陰極射線管的像幕，此幕也同時被聚焦的電子束掃描。陰極管（實際上就是一個電視型管）像幕（或成像區）上的每一點對應試樣表面上的一點，每點的像之強度隨表面上對應點產生的第二級電子強度而改變。和電視一樣，影像品質視訊號強弱而定，訊號強弱變化很大，因而影像可有很好的對比，掃描線數目愈多，也可使分辨力增加。

掃描電子顯微鏡影像一般對比的範圍很大；也就是在很暗或很亮的區域都可看到細節。影像的聚焦深度也大，表面上很低或很高的點都很清晰。結果即使是粗糙的表面也清楚得驚人並有深度感（參考文獻 4）。圖 8 - 2 顯示小氯化鈉晶體如何清楚地突出來。其他例子請參考文獻 28。

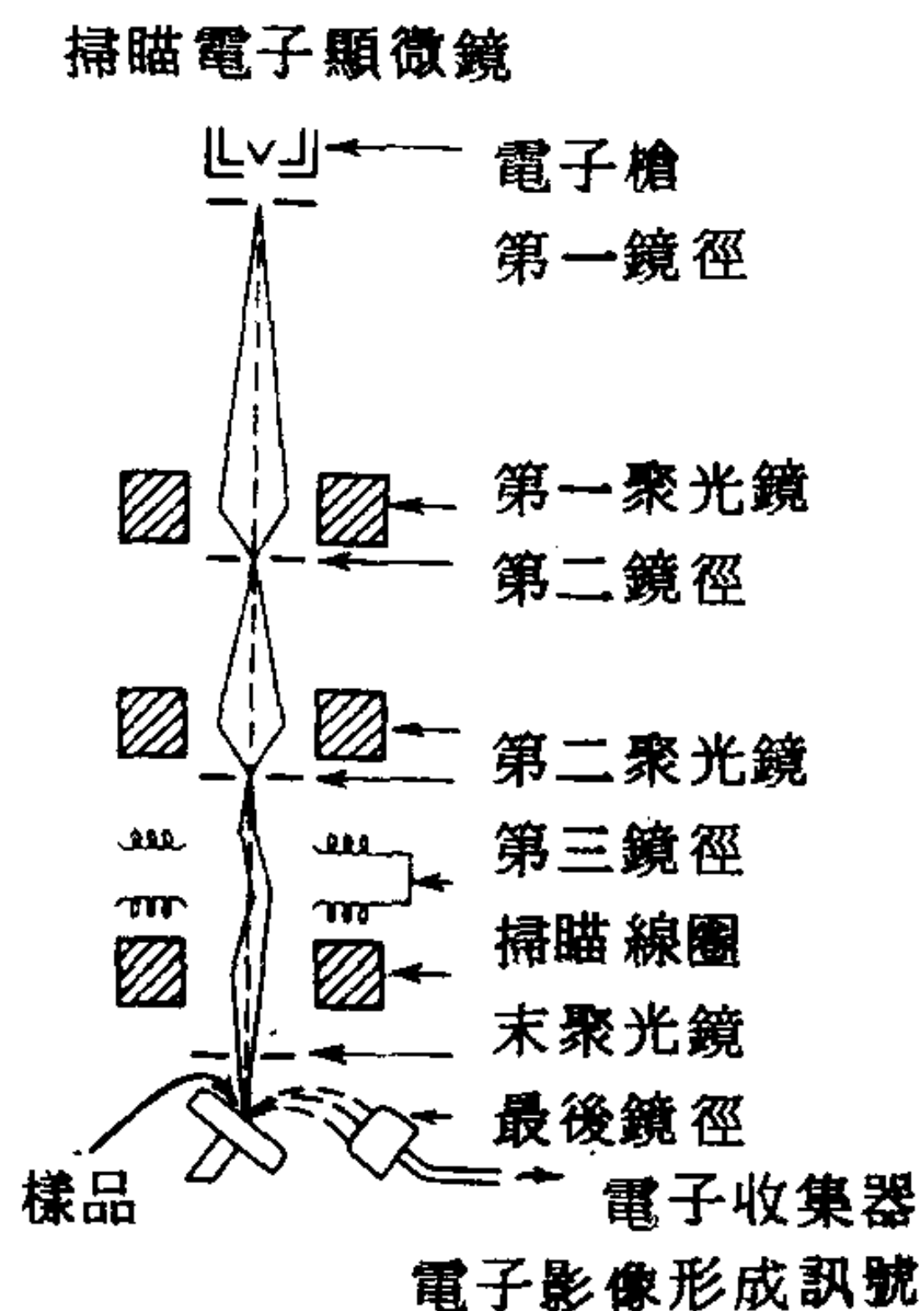


圖 8-1 掃描電子顯微鏡成像圖。（取自文獻 4）

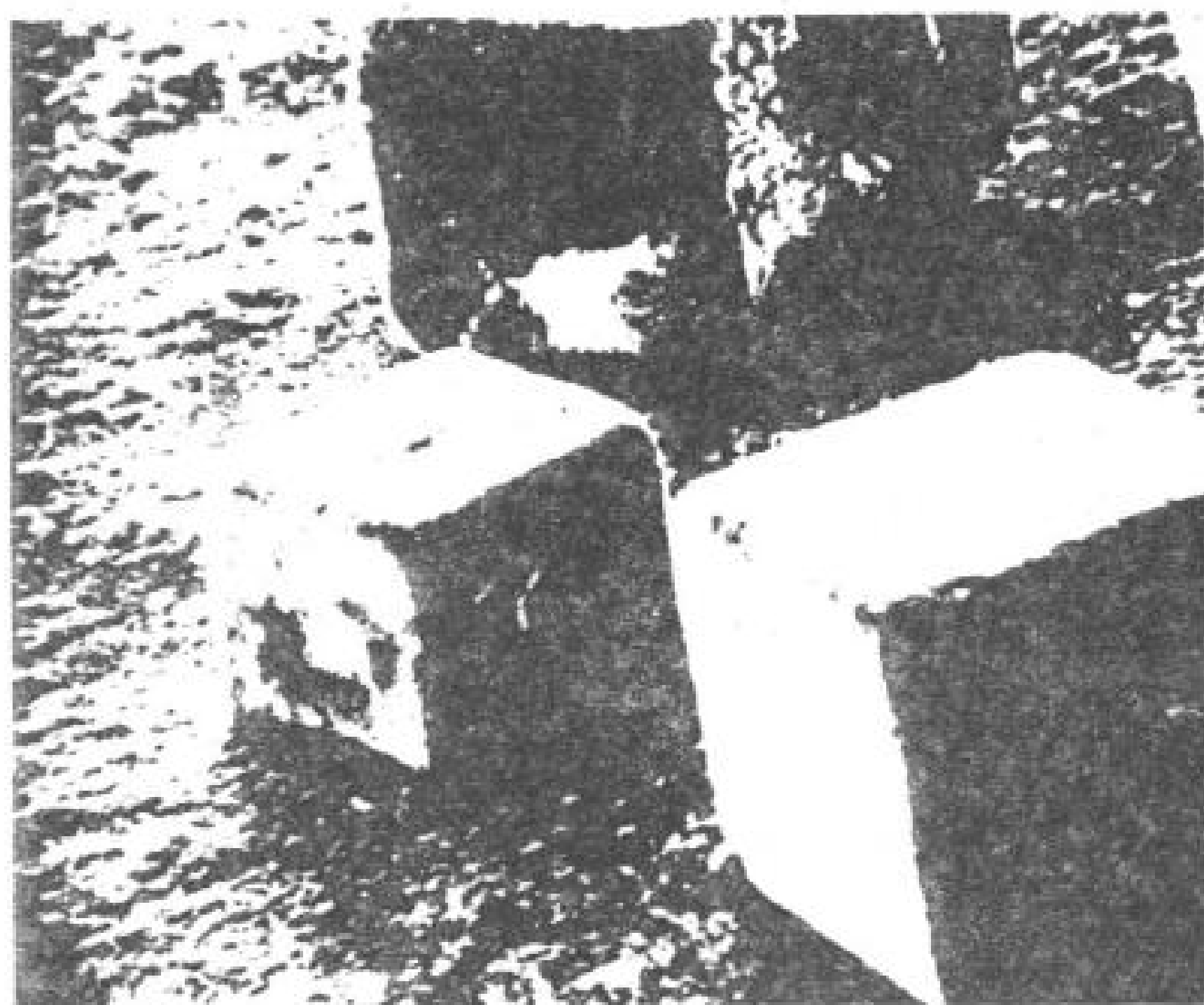


圖 8-2 小 NaCl 晶體之掃描電子器顯微鏡圖片。

C. 場發射與場離子顯微鏡法

場發射顯微鏡是 Muller 在 1936 年發明(31)，此技術以及相關的發展對表面結構的研究是一主要貢獻。這一題目曾有 Ehrlich(29)的評論；也可參考 Somorjai 的專書(8)。這一部分已有高度發展，此處只作選擇性的介紹。直接與化學吸附有關的進一步詳情在 17 章有討論。

基本的裝置可以很簡單，如得自文獻 30 的圖 8-3 所示。有一個耐高溫的金屬頭，例如鎢，小心通電加熱打光，產生一個接近半球形半徑 10^{-5} 厘米的頭端。在此頭端與半球形螢光幕之間加以 10,000 V 的電壓，如果兩者曲率半徑分別為 a 與 b ，在頭端的電場可以計算如下。電場 F 必須等於 kr^2 ，因為它隨距離平方倒數下降，總電位差 V 即為

$$V = \int_a^b F dr = -k \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) \quad (8-1)$$

如果 $1/b$ 與 $1/a$ 相比可以忽略，則 $k = aV$ 而 $Fa_{\text{處}} = V/a$ 。因此在本例中， F 應為 $10^9 V / \text{厘米}$ ，這麼高的值，相當於 $10 V / \text{\AA}$ ，足以將電子從金屬中拉出，這些電子沿著徑向線加速向螢光幕打去。每個原子都

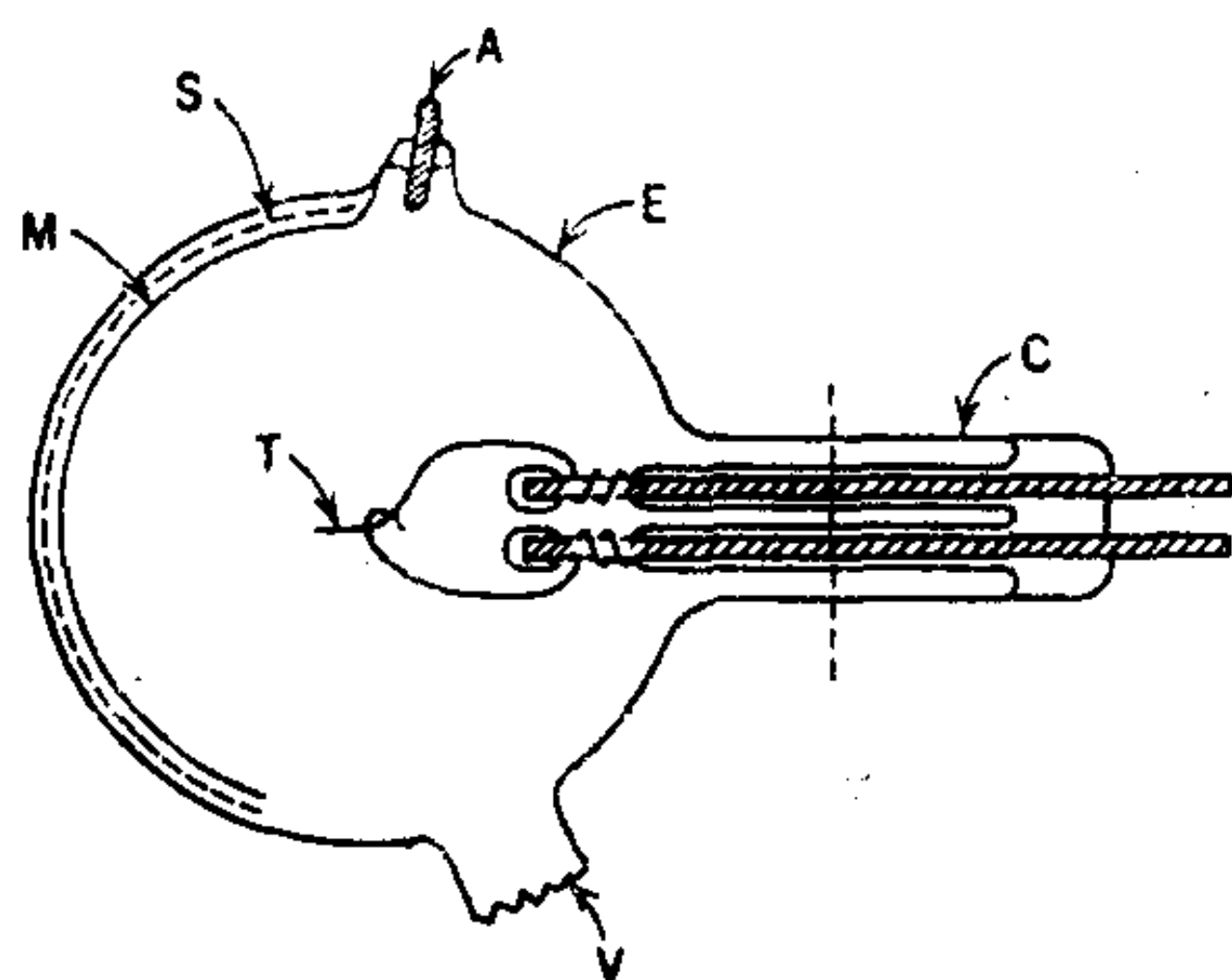


圖 8-3 場發射顯微鏡之一種的圖解：E，玻璃套；S，磷光幕，M，金屬底膜；A，陽極端；T，發射端；C，金屬端支撐裝置；V 真空頭。

是發射中心，不同的結晶面發射強度也不同，視堆集密度與功函數而定。由於放大倍數 (b/a) 很大 (約為 10^6)，可想像我們應該可以看到各別的原子，但是實際的分辨力受到金屬中電子在發射線垂直方向運動的動能限制，可得到的分辨力約在 30 到 50 Å。即使如此，它仍產生奇妙的圖片以黑白的圖案顯示形成尖端的各個結晶面，如圖 8-4 的例子，此圖片也顯示附著的氮如何增加發射強度，因此氮原子在表面上的移動也可以得知。

場發射顯微鏡的一項聰明改良，也是 Müller 所發明(31)，是所謂場離子顯微鏡，利用的現象是尖端如果帶正電，接近它的氣體分子即被奪去電子，產生的陽離子即以輻射狀加速打到螢光幕上。目前氮是最常用到的氣體，雖然其他氣體也有被用到。事實上，早期離子發射效應的觀察是表面上吸附原子如氫的場感應發射。所用到的設備類似場發射的設備，只是現在能加進控制好的極低氣壓的氮，而且能冷卻金屬端。

這個題目也算是高度發展的一個；詳細情形可看 Müller 與 Tsony 的專書(1)。場離子顯微鏡法的一個很大好處是能使用低溫甚至冰點溫度，而且分辨力是幾個埃，所以可看到各別的原子。圖 8-5 是一張很好的鎢尖端的場離子發射圖片 (取自文獻 2) 其中小點代表各別的鎢原子，圖案是因為不同結晶面的幾何形狀。某些平面上的原子如 (110) 與 (211) 平面上的原子，在使用的電壓下局部場強度不至於游離氮因而不

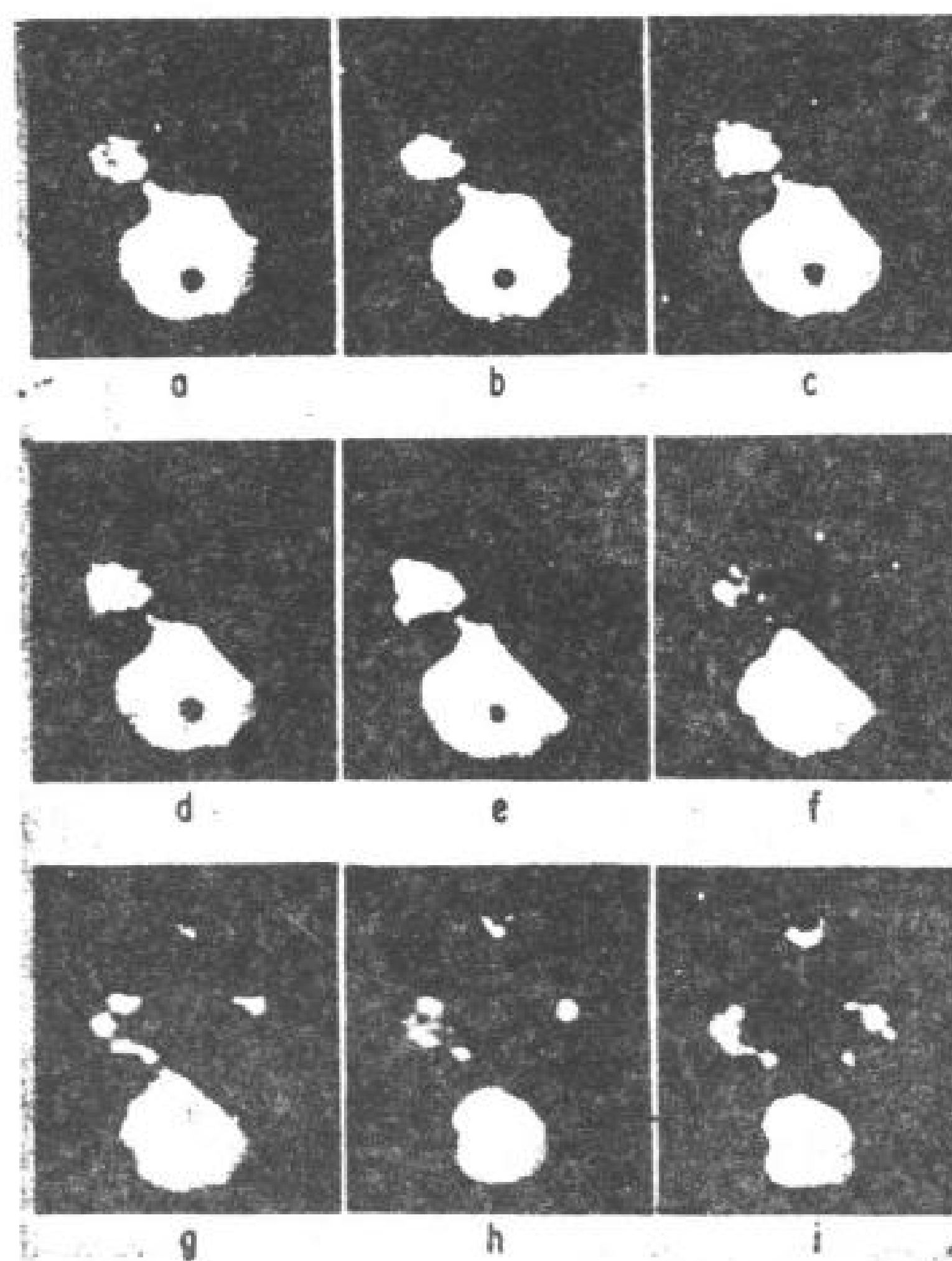


圖 8-4 20°K 附著在鎢上氮之移動。附著物最初在尖端的左上方，當尖端漸漸加熱時，附著的氮即有選擇性地散佈到不同面上。（取自文獻 29。）

出現在螢光幕上的圖案中。圖 8-6 是鎢原子在大致半球形尖端的球模型排列(2)。這說明雖然我們可以做出很圓的等高圖，却是用了一些較高 Miller 序面，它們可能具有較低的表面原子密度，而且常常在排列時造成很寬的凹槽或洞穴。這些不同種類的平面不僅游離氮的效率不同（突出的原子最有效）。在一定電壓下不同平面的蒸發概率也不同（見文獻 34）。還有各平面的吸附能力也可以料到有所不同。場顯微鏡在這方面的工作以後將更詳細討論（17-2D 節）。

雖然場離子顯微鏡法是觀察表面原子模紋與表面上各別吸附原子及其運動的有效工具，但它不能提供表面能量性質的物理測量。就這一方面而言，場發射法較好。有關這一點的主要方程式是 Fowler 與 Nord-

heim (35) 提出，可求得外加電場對電子發射速率的影響。圖 8 - 7 所示是簡化的情形。在沒有電場存在下，有一個相當於熱離子功函數 Φ 的障壁防止電子從費米海 (Fermi sea) 中逃離。外加電場使這一障壁隨向外的距離成比例減小，淨障壁為 $(\Phi - V)$ ，其中電位 V 隨距離依公式 $V = xF$ 而呈線性減小， F 是以每厘米伏特表示的電場。現在淨電位障是一有限值。這時候有可能發生量子力學上的隧道效應 (Tunneling process) 在一定電位的盒內電子之解是

$$P = \text{常數} \exp \left[- \frac{2^{2/3} m^{1/2}}{\hbar} \int^l (\Phi - V) dx \right] \quad (8-2)$$

其中 P 為逃離概率， m 為電子質量， l 為障壁 Φ/F 寬度。在進行式中

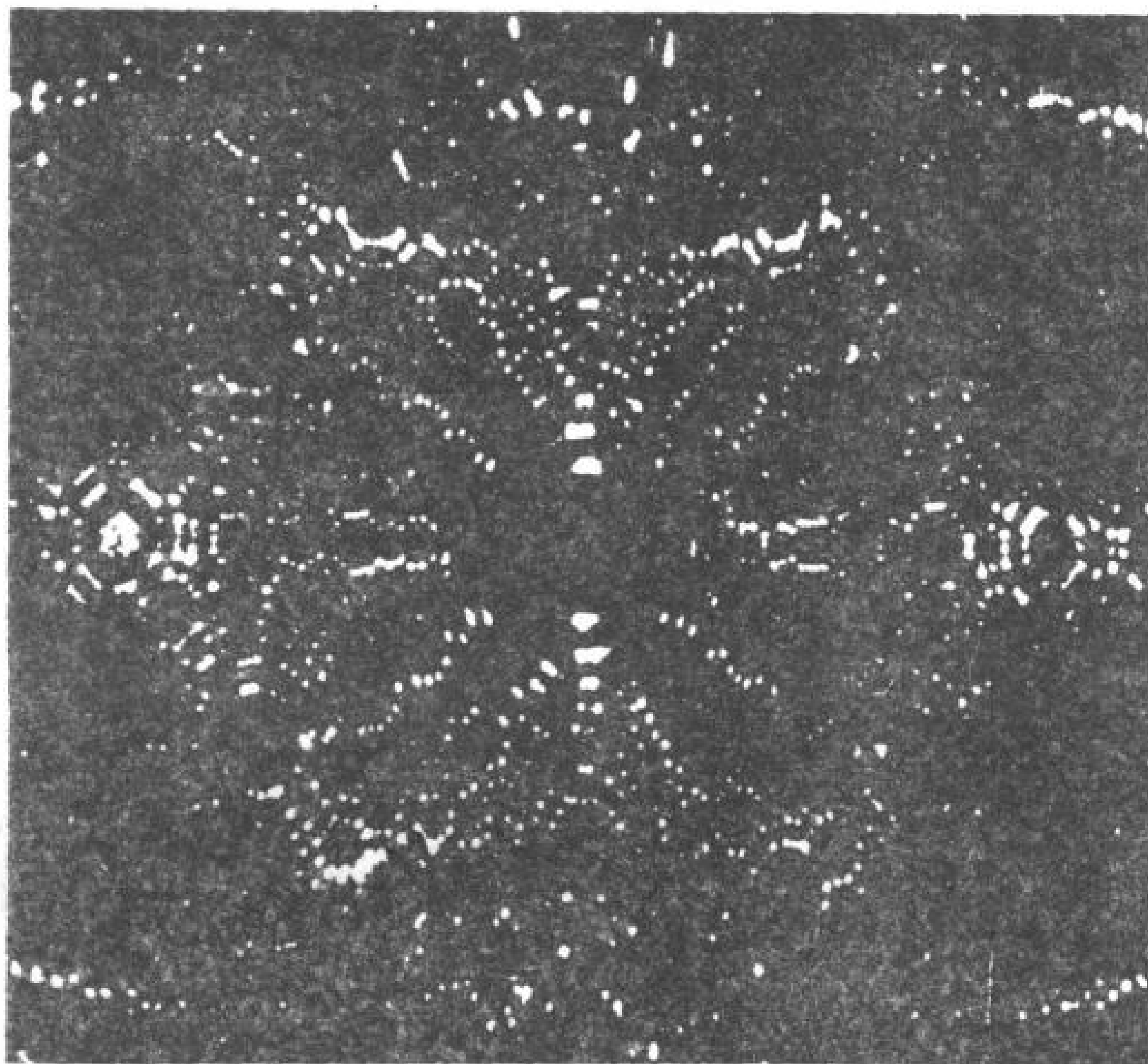


圖 8-5 清潔鎢表面的離子發射。(取自文獻33.)

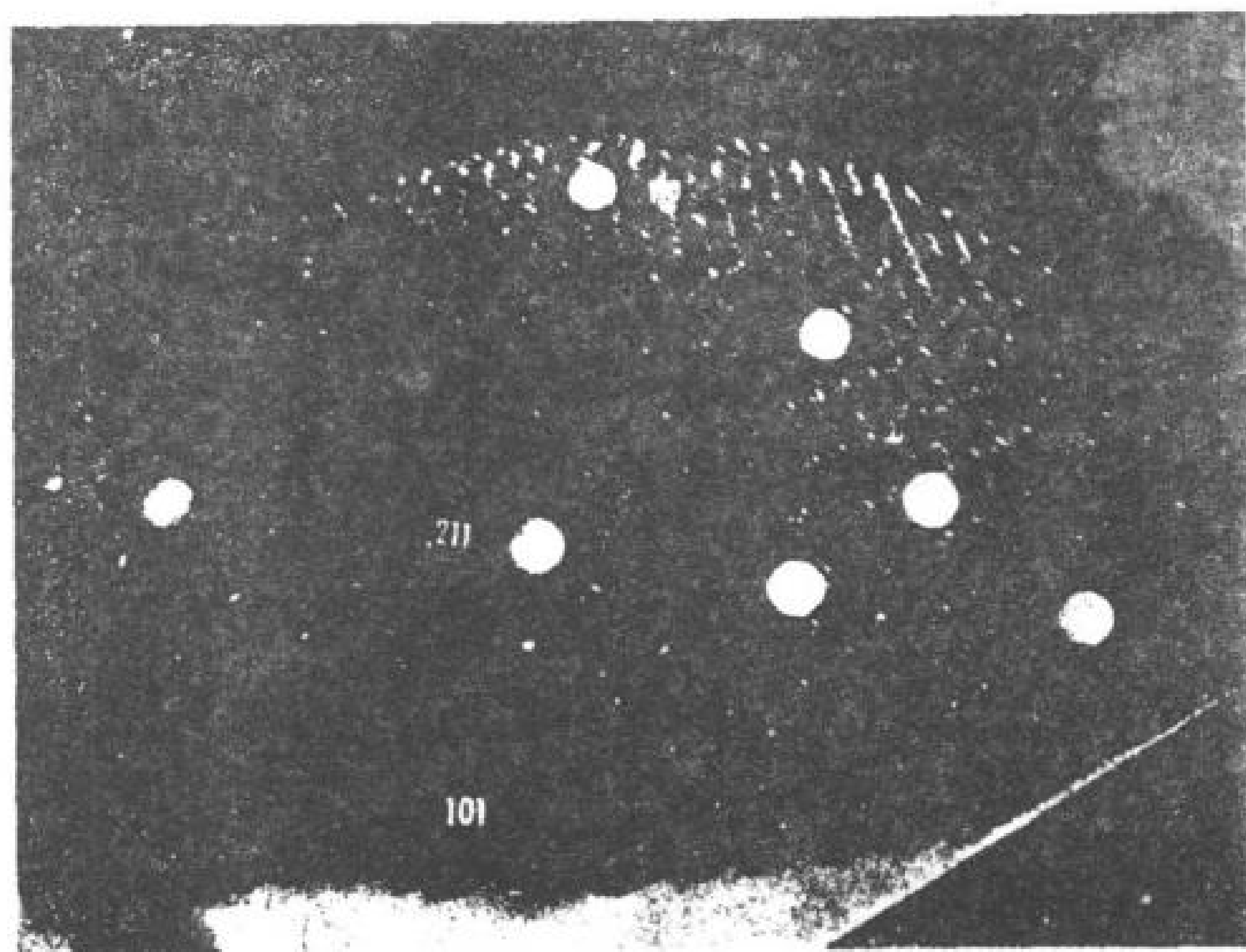


圖 8-6 吸附在硬球模型的鎢尖端之 Xe 原子。(取自文獻 2)

所指的積分時，可得到一個近似的方程式

$$P = \text{常數} \left[\exp \frac{2^{1/2} m^{1/2}}{\hbar} \Phi^{3/2} F \right] \quad (8-3)$$

它可以寫成傳統的實驗式

$$\frac{i}{V^2} = A \exp - \frac{B \Phi^{3/2}}{V} \quad (8-4)$$

其中 i 為總發射電流， V 為所加電壓， A 與 B 為 Φ 與幾何因素所決定的常數。 i 對 V^2 的關係是由更詳細的考慮而來，包括電子到達表面速率。不過 8-4 式的重點是發射電流與 $1/V$ 有指數關係，並有一個係數，由它可估計功函數。

實驗上，改變 V 時可觀察到一特定原子的電子發射。（也即螢光幕上一特定點的強度），因而得到該原子的功函數。而且當該位置被一吸附原子蓋住造成的功函數改變也可決定。譬如氮在鎢上的吸附，使 (100) 平面的功函數由 4.71 降至 4.21V (112)。事實上我們可以原子為單位

，測定 4 - 3B 節的表面電位變化 ΔV ，然後得到有關吸附原子偶極分佈的大小及方向之化學結論。譬如吸附在鎢的 100 平面上之氮似乎是在表面偶極的負端。而吸附在 111 平面上的氮似乎恰好相反。進一步細節可參考 Gomer (37) 的專書；以及文獻 104。還有些問題在 17 章討論化學吸附時將進一步討論。

至於不同結晶面對表面張力的部分資料可由觀察場離子顯微鏡法中不同面的相對發展而得到。Brenner (38)，在研究鉍的表面時也觀察到吸附的氧優先降低 110 與 113 面的表面自由能，因為這些面大量增加。

3. 低能量電子繞射 (LEED)

早在繞射研究史的初期，人們就知道正如 X 一射線和較高能電子（例如 50KeV）能產生晶體巨相周期性的資料，穿透能力只有幾個原子直徑的低能量電子（約 100eV）應該可以產生固體表面結構的資料。第一

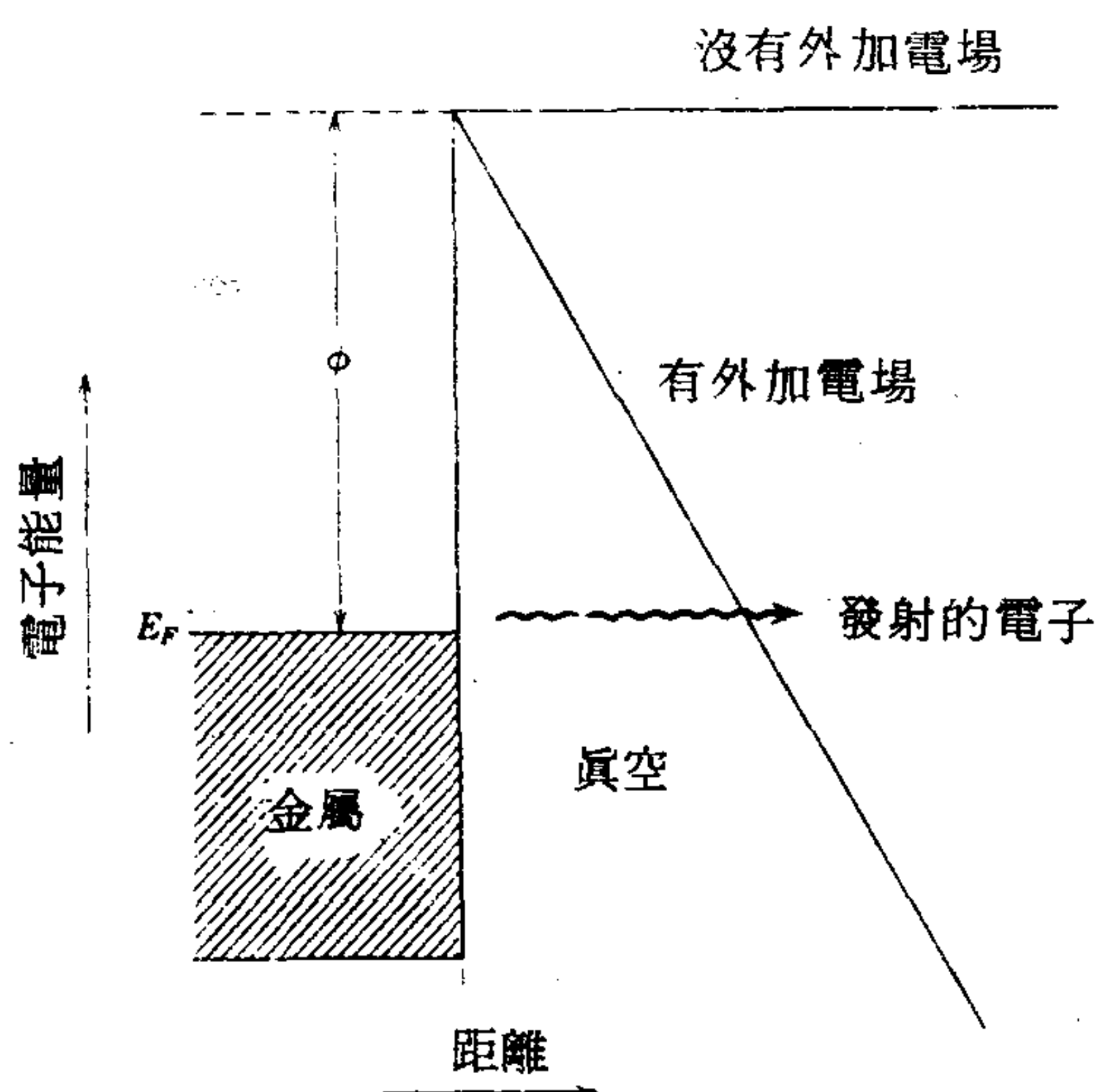


圖 8-7 在有與沒有外加電場下，金屬中電子的能量圖， d = 功函數； μ = 費米海深度。（取自文獻 8。）

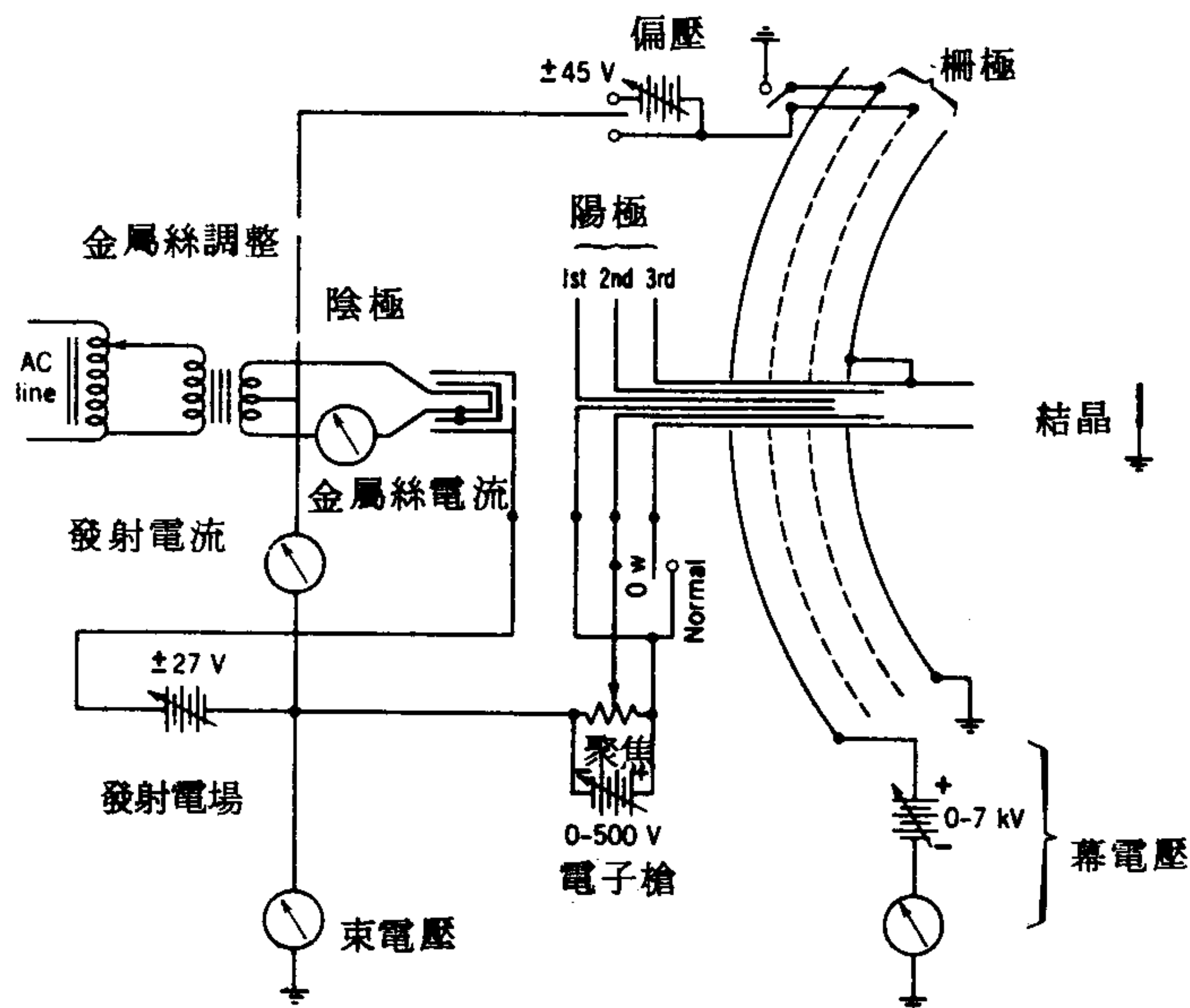


圖 8-8 低能量電子繞射 (LEED) 裝置。(取自文獻 8.)

個被報導的實驗是 Davisson 與 Germer 在 1927 年的工作⁽³⁹⁾，只有些起碼的結果。由於實驗上很難產生單一能量的電子束並偵測其散射，尤其那時超真空技術仍未發展出來，所以這方面工作非常困難。即使在 10^{-6} torr (毫米 Hg) 的壓力下，一個表面在 1 秒鐘內就會被一層吸附的氣體單層覆蓋，要確定有個清潔的表面壓力需要低到 10^{-10} torr。

許多實驗上的進展都是 MacRae 與合作者⁽³⁾所作。圖 8 - 8 所示是當時的一個實驗裝置 (8,40,41)。由熱金屬絲來的電子經過均勻加速後垂直打在晶體表面上。散射的電子可能是經過彈性或非彈性散射；只有前者是用於繞射實驗。圖中所示的幾個柵極，第一個是與晶體等電位，第二個是排斥柵極，只容許原來能量的電子通過—即那些非彈性散射，因而能量較低的電子被阻止住。最後的柵極帶正電以加速被接受的電子到螢幕上。然後繞射圖案可被拍攝下來。

這個繞射基本上就是光柵的繞射。如圖 8 - 9 所示，對垂直入射於

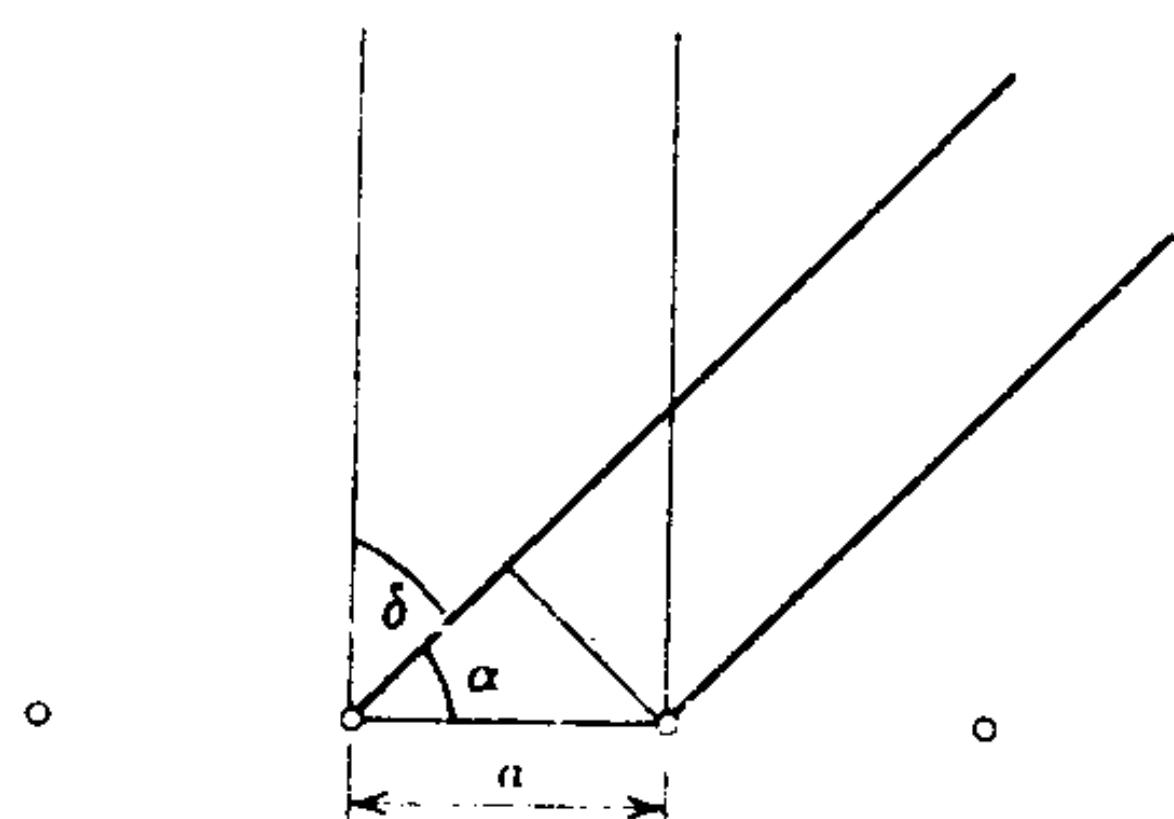


圖 8-9

表面的 Laue 條件是

$$a \cos \alpha = n_1 \lambda \quad (8-5)$$

其中 a 為一個方向上的重覆距離， n_1 為一整數， λ 為電子的波長。對一般兩度空間原子柵的情形，第二個方向有以下關係

$$b \cos \beta = n_2 \lambda \quad (8-6)$$

繞射圖案是由少數點組成，其排列的對稱性就是表面原子柵的對稱性。圖 8-10 顯示 MacRae 的一個繞射圖案；是得自 Ni 的 (110) 面形成的表面。像圖 8-10 的圖案在電子束能量減少或增加時即會膨脹或收縮。這個圖案主要是由於第一層的原子，因為低能量電子的穿透能力很小（或者在 HEED 中，因為使用接近平行的入射角）；不過也可能有很弱的第二或第三層散射的跡象。

因為表面原子的振動，繞射點的強度與溫度有關。一個近似關係式是

$$d \ln \frac{I}{dT} = \frac{12h^2 (\cos^2 \Phi)}{mk \lambda^2 \theta_D^2} \quad (8-7)$$

其中 I 為某一點的強度， θ 為入射電子束與繞射電子束方向間的角度（通常很小）， λ 為電子波長， θ_D 為晶格的德拜溫度（debye temperature）(43)。

LEED 點的強度也隨電子束能量改變。當然這是可料到的，因為電子的波長也在改變，但是詳細的強度—電壓圖的形狀對原子之間間隔與

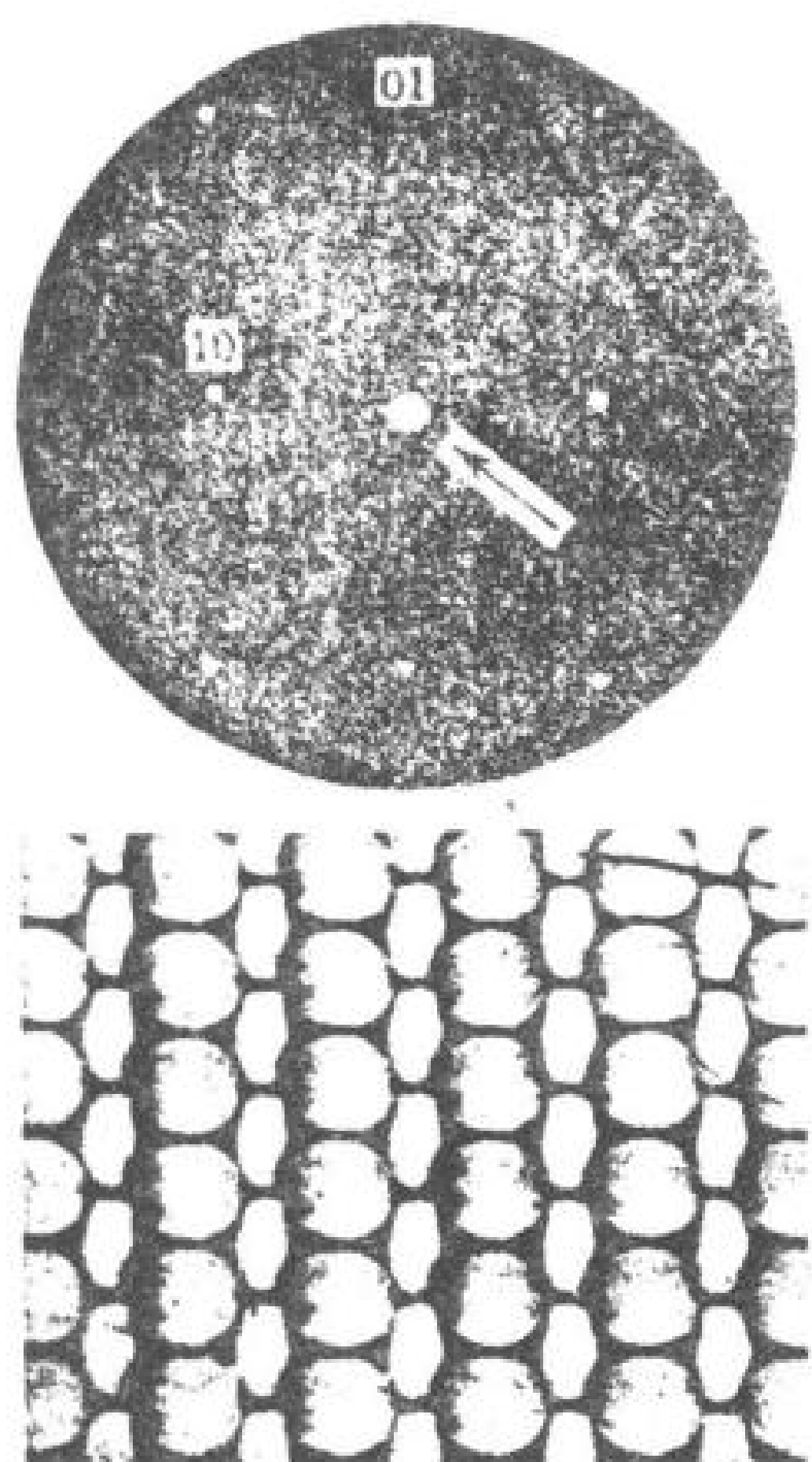


圖 8-10 上圖：清潔Ni(110)表面的繞射圖案，用的是76-V電子。箭頭表示00點的位置。下圖：正中央晶體(110)表面的模型。(取自文獻3.)

原子種類很敏感。或者，要計算這種圖時，可將晶格用一週期性位能函數表示。如圖8-11顯示，實驗與理論也相當吻合；在其他情形這却並不容易（請看文獻44）。

我們也許會想像一個乾淨的表面，如金屬單晶的表面結構應該就是像巨相的結構。事實上不一定如此；回想鹼金屬鹵化物的例子，表面層的離子位移不同（圖7-5）。但是表面結構應該剛好“合”在巨相結構上，結果習慣上都是用後者來描述前者。一個 (1×1) 的表面結構應該與對應的巨相結構結晶面有相同的週期性或“網孔”，如圖8-12(a)所示。如果間隔排的原子移動了，表面結構就變成 $C(2 \times 1)$ 構造，C代表有一中心原子存在，如圖8-12b所示。圖8-12c則顯示一組由(111)平面所得的結構。

LEED研究的一般目的是決定表面的結構。這並不是都很容易，即

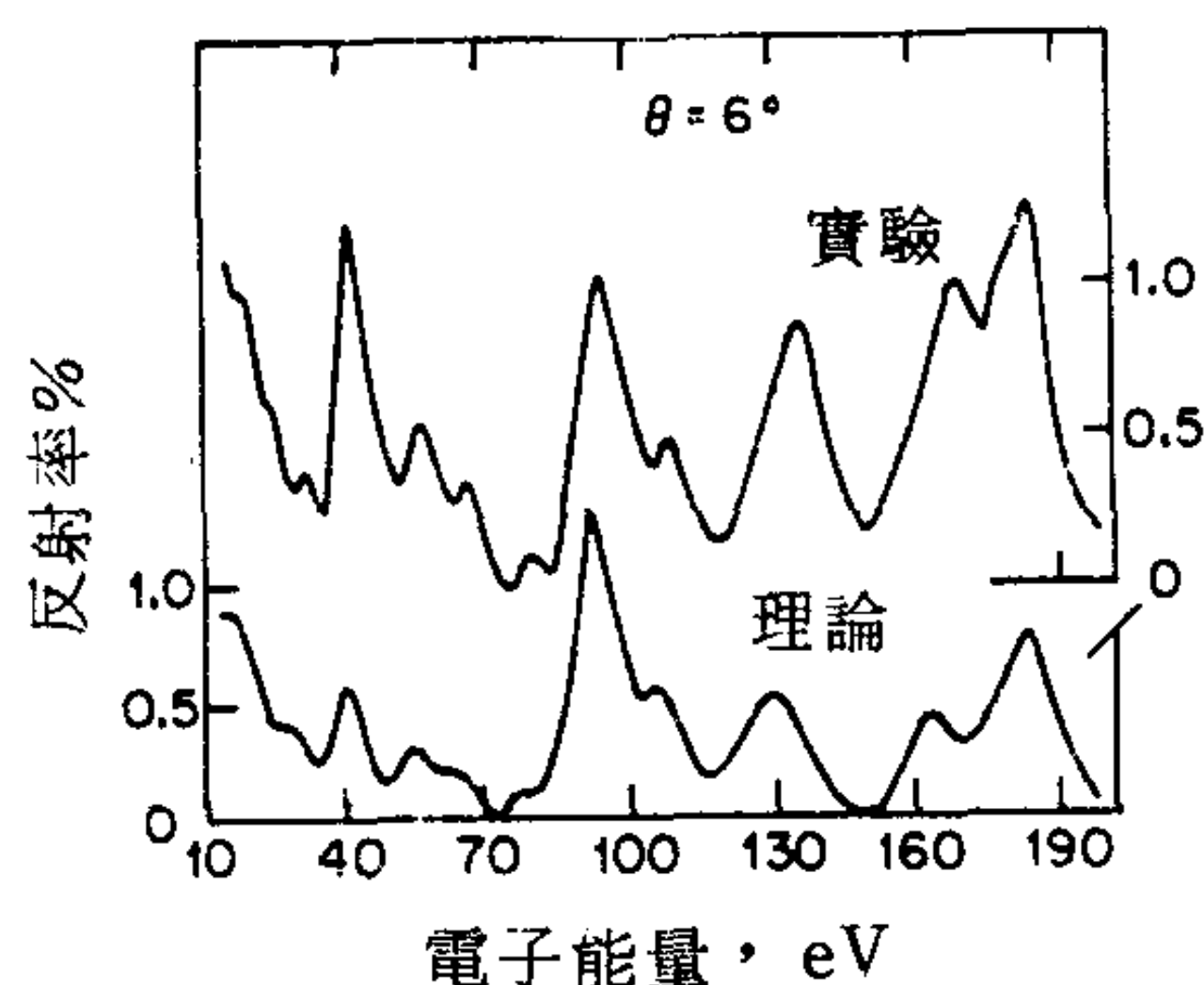


圖 8-11 LEED 強度－電壓的實驗圖與理論圖之比較。(取自文獻 41.)

使我們可能知道電子束所打的結晶表面是由那一種結晶面所形成。問題在於 LEED 圖案並不就是表面結構圖；它是其反商點陣 (reciprocal lattice) 的圖。也就是說 LEED 圖案只顯示重覆的距離與它們之間的各種角度。通常可能不止一種表面結構可產生同樣的 LEED 圖案，爲了決定是某一種，不僅需要計算各點每一個預期的位置，也要計算每個強度－電壓圖 (如圖 8-11) (見文獻 8, 41, 44, 48, 49)。若考慮多重散射，這可能就有問題。而且如果表面名義上是高 Miller 序面，實際上有一些低 Miller 序面構成的階梯或突起(41)，這時就可能出現繞射點的分裂。

大多數 LEED 研究都是對元素晶體所作，如金屬 Si、Ge 對這方面，也有些理論的研究。譬如 Burton 與 Jura(47) 以 (實驗上) 假想的 (100) Ar 表面開始，理論上估計由 (1×1) 表面轉換至 $C(2 \times 1)$ 結構的自由能是等於

$$\Delta G = 4.83 - 0.0592 T \text{ (厄格/厘米}^2\text{)} \quad (8-8)$$

在 81.5K 以上， $C(2 \times 1)$ 結構變得較穩定。其中有兩個重點是第一，由一個表面結構改變到另一個表面結構時，巨相不需要改變。第二，兩種結構之間的能量差可能不大，而且自由能差可能與溫度很有關係。

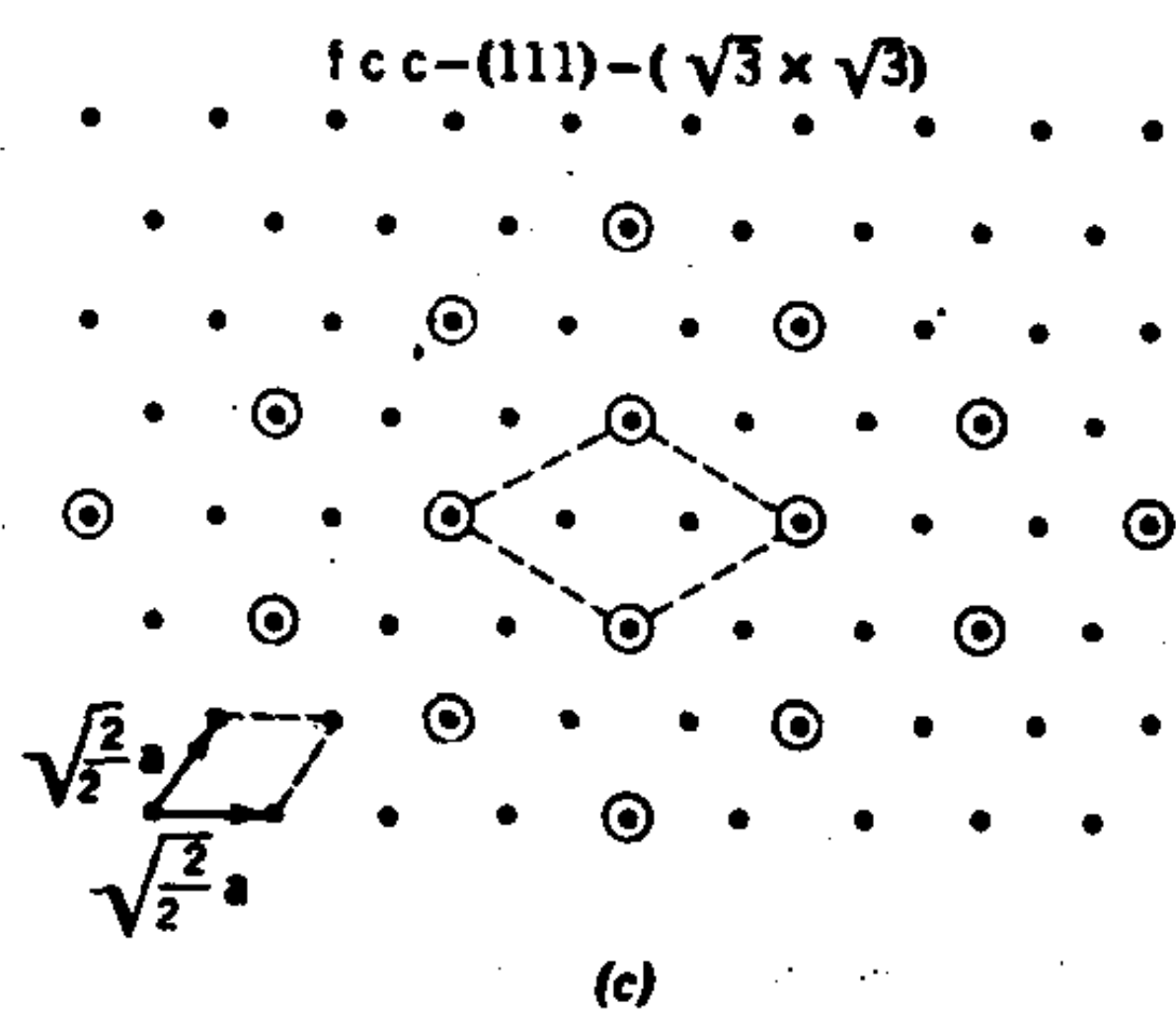
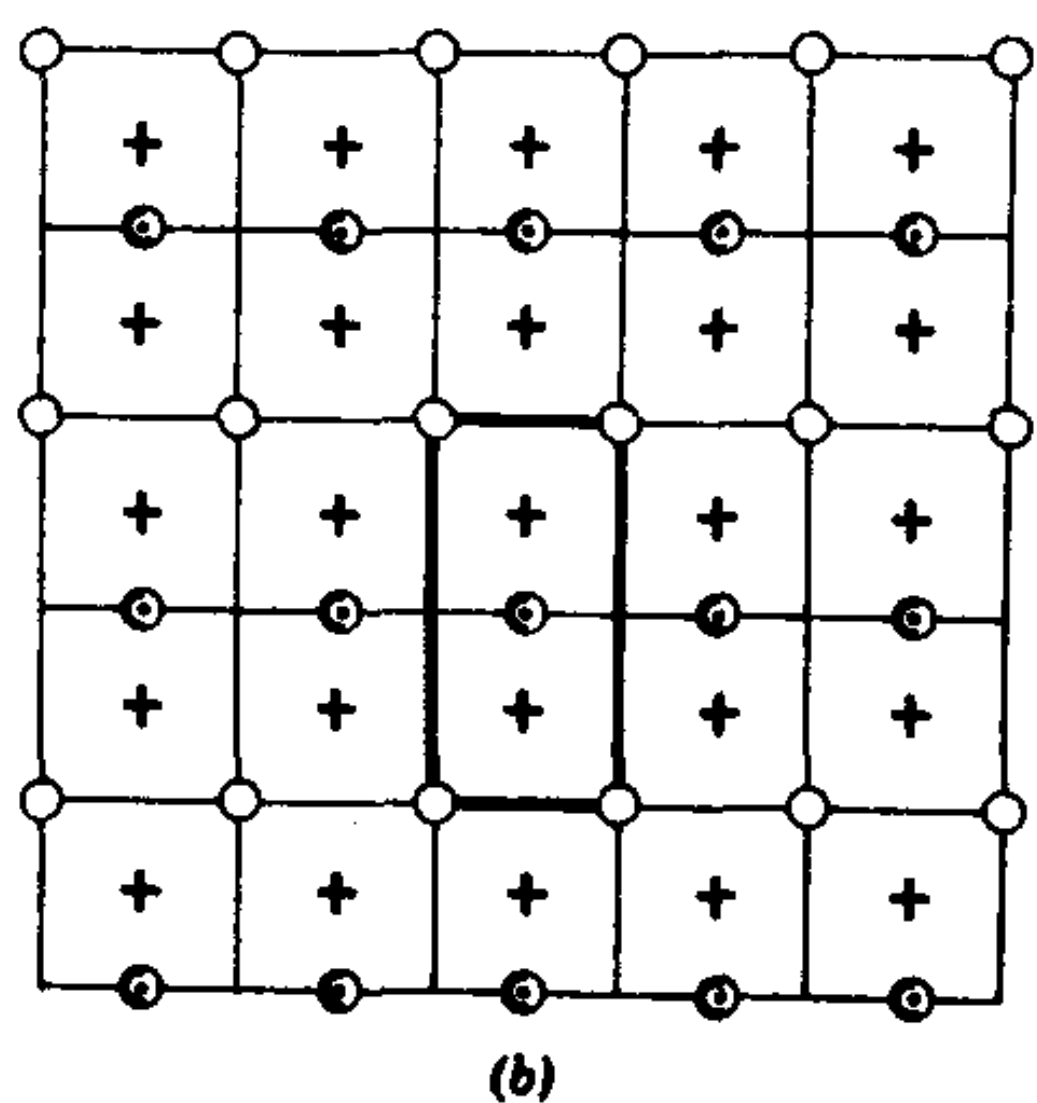
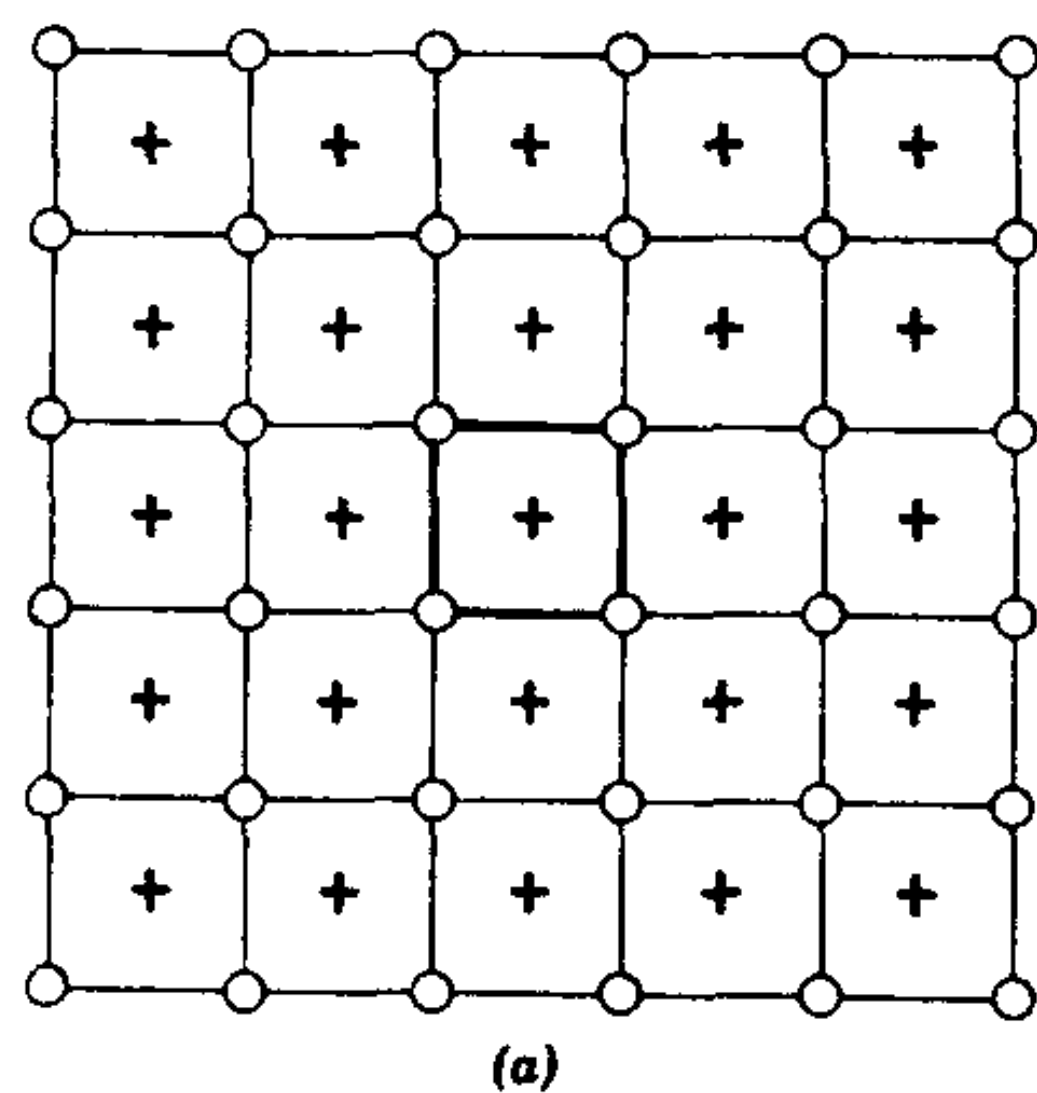


圖 8-12 表面結構(a) fcc 結晶的 (100) 表面上 (1×1) 結構 (取自文獻 47.)。(b) fcc 結晶的 (100) 表面上 (2×1) 結構 (取自文獻 47.)。在這兩種情形單位體都是以粗線表示。在(b)中暗圈表示移動過的原子。(c)具有六重旋轉對稱性的底質一般表面結構。(取自文獻 14.)

前面兩點的一項可能後果就是一些其他物質吸附在表面上會改變表面結構。這一方面在16章與17章有進一步討論，不過一個例子就是Orent與Hansen (43)所報導的不同溫度下 O_2 或 NO 吸附在Ru上的LEED結構。

最後，從附著在金屬底面上的分子固體膜也可得到LEED圖案。例子包括冰與萘(50)和各種 *phthalocyanines*(51)。(金屬底面可幫助防止表面帶電)。

4. 光譜法

如果一個表面，通常指金屬表面，被一束光子、電子或離子（通常是正離子）照射，一般都會發現有不同組合的光子、電子和離子產生。某一特定的方法就是用某一特定的探測粒子束並偵測產生的某一特定物種。如果在一定的探測粒子束能量下，研究某一現象的強度和效率對產生物種能量的函數，或倒過來，那就變成光譜法。由表8-1可以看出這可以有許多組合，此處只考慮其中的幾個。

不同的光譜法確實有共通的地方，那就是它們通常可以分析表面的組成。有些也可估計要研究的原子之化學狀態。不過有一個問題就是要估計表面層相對於第二、第三等層的貢獻就很困難。

A. 鄂惹電子光譜法 (Auger Electron Spectroscopy, AES)

這個方法的物理基礎如下：一個探測電子（通常2至3 eV）將一表面原子的內層電子游離，造成一個空位。假設入射電子束（X-射線）打出的是K電子。則較外層的電子就會掉進這個空位。例如一個 L_1 電子掉進空位則可有 $E_K - E_{L_1}$ 的能量放出，並以特別的X-射線形式出現。但是另一種可能是這個能量給了一個外層電子將它打離原子。例如，這個鄂惹電子可能是從 L_{111} 層來的，這時它的動能應該是 $(E_K - E_{L_1}) - E_{L_{111}}$ 。 $L_1 - K$ 轉換是比較可能的方式，而鄂惹光譜主要則是 $(E_K - E_{L_1}) - E_i$ 系列，其中第 i 種外層電子被打出。

鄂惹光譜的主要用途是測定表面組成，不過高峯位置對原子價狀態

也有一點點敏感性。見文獻 52 與 53 的評論。

實驗上常常是同一個基本設備同時有 LEED 與鄂惹的能力。對於鄂惹測量，入射電子的入射角需要接近平行，以使表面原子的貢獻達到最大。阻滯柵極（圖 8 - 8）上的電壓可調整到使偵測器訊號只對該能量的電子有反應。如圖 8 - 13 所示，我們就可得到一導數（derivative）圖。請注意圖中對鎢表面的清潔如何移去了碳與氧的雜質。

鄂惹光譜的最後一點就是鄂惹電子的強度隨觀察的角度而改變。通

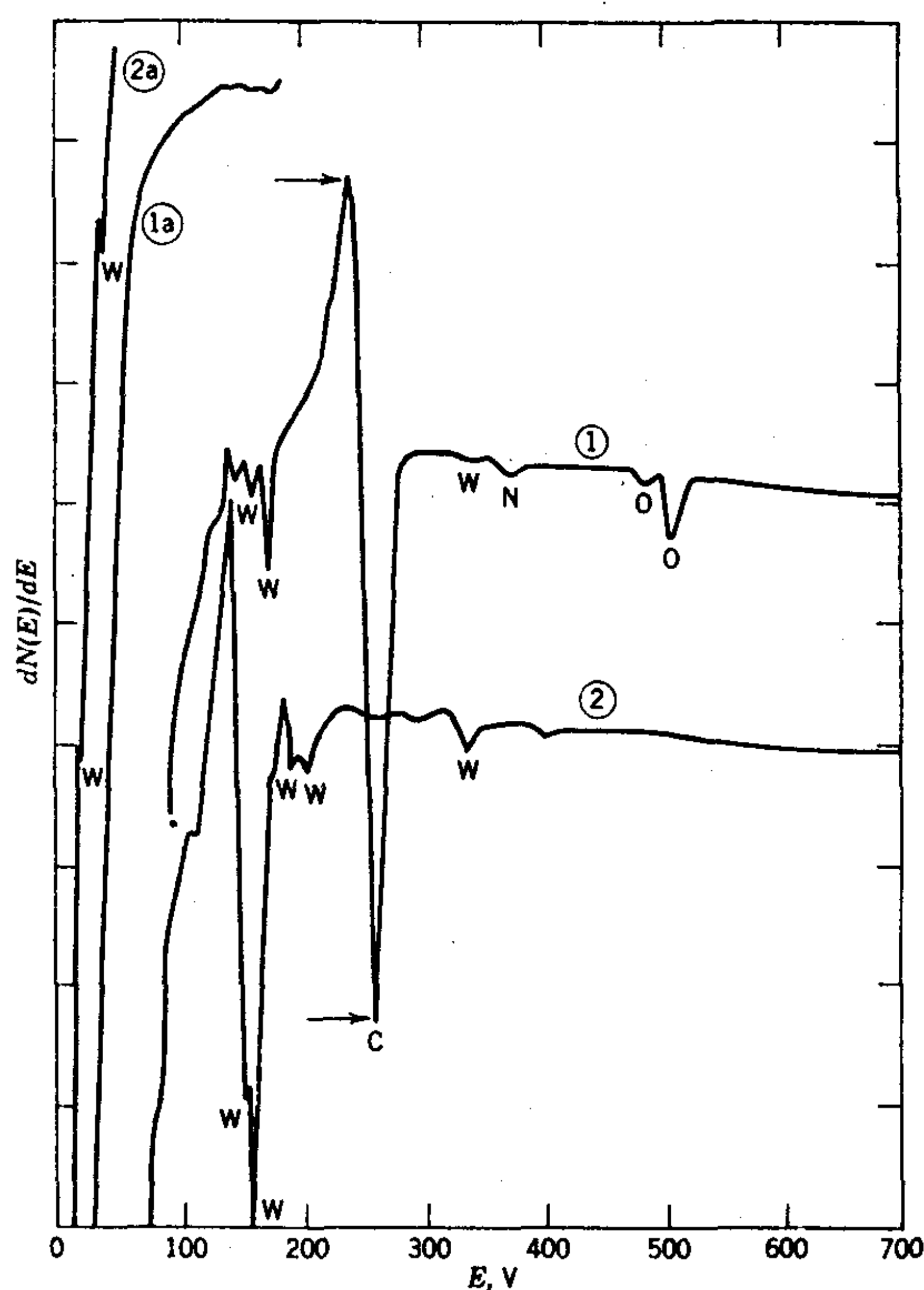


圖 8-13 W (110) 晶體表面在離子撞擊與加熱至 1300°C 之前（曲線 1）之後（曲線 2）的鄂惹譜圖（取自文獻 53）。

常強度隨 $\cos\theta$ 而降低，其中 θ 是離表面法線的角度，但由於繞射效應而有很強的波動(49)。這個效應可產生有關表面幾何形狀與組成的資料。

B. 光電子光譜法 (ESCA)

光電子光譜法是以單能量 X-射線打出內層 ($1s, 2s, 2p$, 等等) 電子，然後電子能量是 $E_0 - E_i$ ， E_0 為 X-射線量子能量， E_i 是第 i 種電子的能量。打出電子的能量利用電子譜計決定，因而同時得到第一級光電子與鄂惹電子的譜圖。這個方法比鄂惹光譜法更準確，因此可以觀察到因原子價數不同而有不同能量的電子。譬如 $1s$ 硫電子，有個 5V 的化學位移 (chemical shift)，硫的價數從 -2 到 +6 游離能也隨之增加。圖 8-14 顯示對鋁的這種效應，可看出如何能分析表面上氧化的鋁。文獻 54 是有關氟碳聚合物表面的例子。由於這個方法常用於化學分析，所以常稱為 ESCA，代表化學分析電子光譜法。

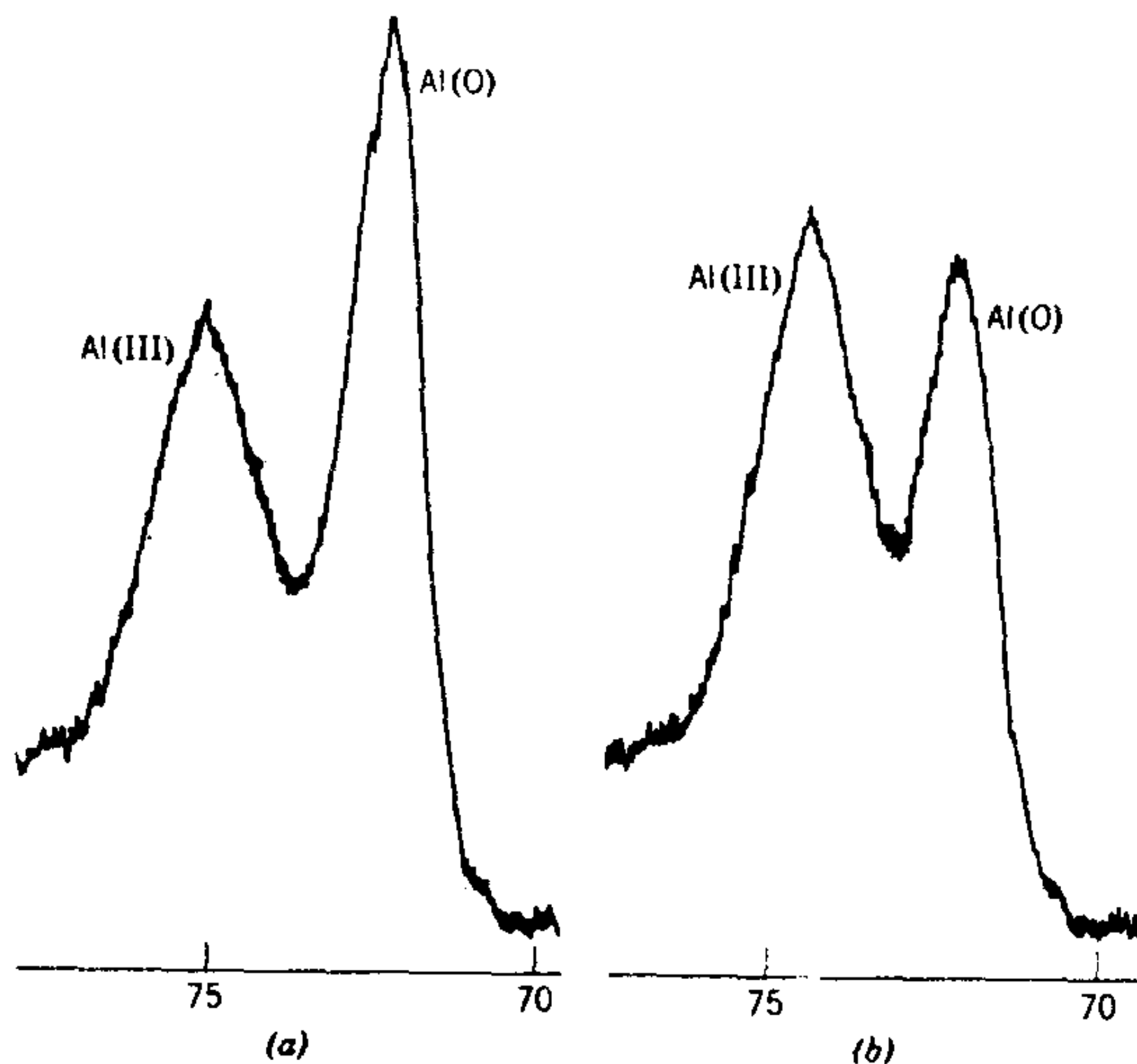


圖 8-14 顯示金屬峰的鋁表面 ESCA 譜圖。Al(0) 和表面經氧化的鋁 Al(III)。 (a) 甫經磨過的樣品；(b) 在室溫暴露於空氣中五天的樣品，顯示因為表面氧化 Al(III)/Al(0) 比例增加 (取自文獻 55。)

由於這個方法用到具有穿透力的X—射線，所以必須使用特殊技巧以強調表面原子的貢獻。例如其中一個方法就是將X—射線束定在近於平行表面的角度。

C. 離子散射 (ISS, LEIS)

如圖8-15所示，如果一束質量 M_i 的單能量離子被質量 M_a 的表面原子彈性散射，由動量與能量守恒定律可得到

$$E_s = \left[\frac{\cos\theta + (r^2 - \sin^2\theta)^{1/2}}{1+r} \right]^2 E_i \quad (8-9)$$

E_s 為散射離子的能量， E_i 為其初能量， $r = M_a/M_i$ 。如果 $\theta = 90^\circ$ ，8-9式即可簡化為

$$E_s = \frac{(M_a - M_i)}{(M_a + M_i)} E_i \quad (8-10)$$

這些方程式表示被散射離子的能量對表面中散射原子 s 的質量很敏感。掃描被散射離子的能量就可得到一種表面組成的質譜分析。圖8-16是這種譜圖的一個例子。中性的，也就是分子束與離子束都可以用，只是在前者需要一個速度選擇器以定義 E_i 。

8-9式與8-10式是將散射與 M_a 關聯在一起的有用公式。散射強度對散射角度的變化也是很有意思的研究。我們最好現在就要認識到表

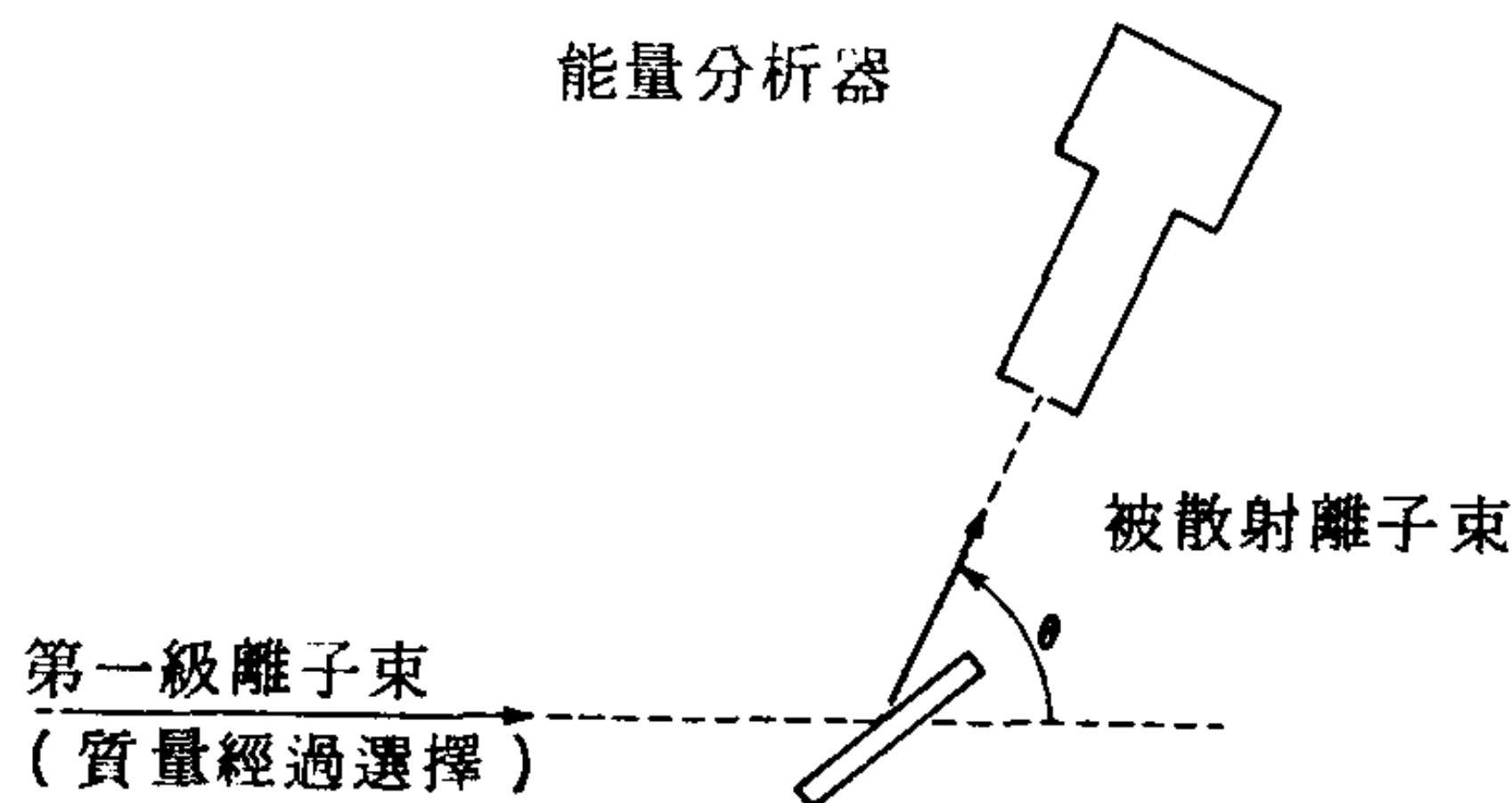


圖8-15 離子散射裝置。(取自文獻56)

面原子不容易平行於表面移動，只是可以垂直於表面運動。這一限制意味著入射離子或分子束垂直於表面的速度分量在散射後不改變。根據分析（見文獻8）顯示散射實際是反射性的，強度在反射角等於入射角處迅速上升；這可由圖8-17中 H_2 的曲線說明。

一個有用的複雜情形就是如果動能不守恒的情形，也就是如果碰撞是非彈性的，這時會有相當不同的角度散射分佈。一個極端情形就是如果入射分子停留在表面一陣子才蒸發離開，則它已不記得入射的方向，這時最可能的“散射”方向是垂直於表面的方向，其概率隨離法線角度的餘弦而減小。中間的情形是分子與表面間可能發生轉動與振動能量的部分但非全部的交換。圖8-17的實驗顯示 D_2 和 HD 能夠與表面交換轉動能量，但是 H_2 不能； H_2 的明顯極大值與反射角在其他兩種分子都看不到。 H_2 不能有效地交換轉動能量可能是因為這時候的轉動激發態能量間隔比較大。

非彈性散射的研究在異相觸媒上相當重要。從分子被反射散射的程度可得知它們在表面上停留的時間。常常有新的化學物種出現時，其離開表面的軌跡多少與入射分子束的軌跡有關聯。這種反應性散射的研

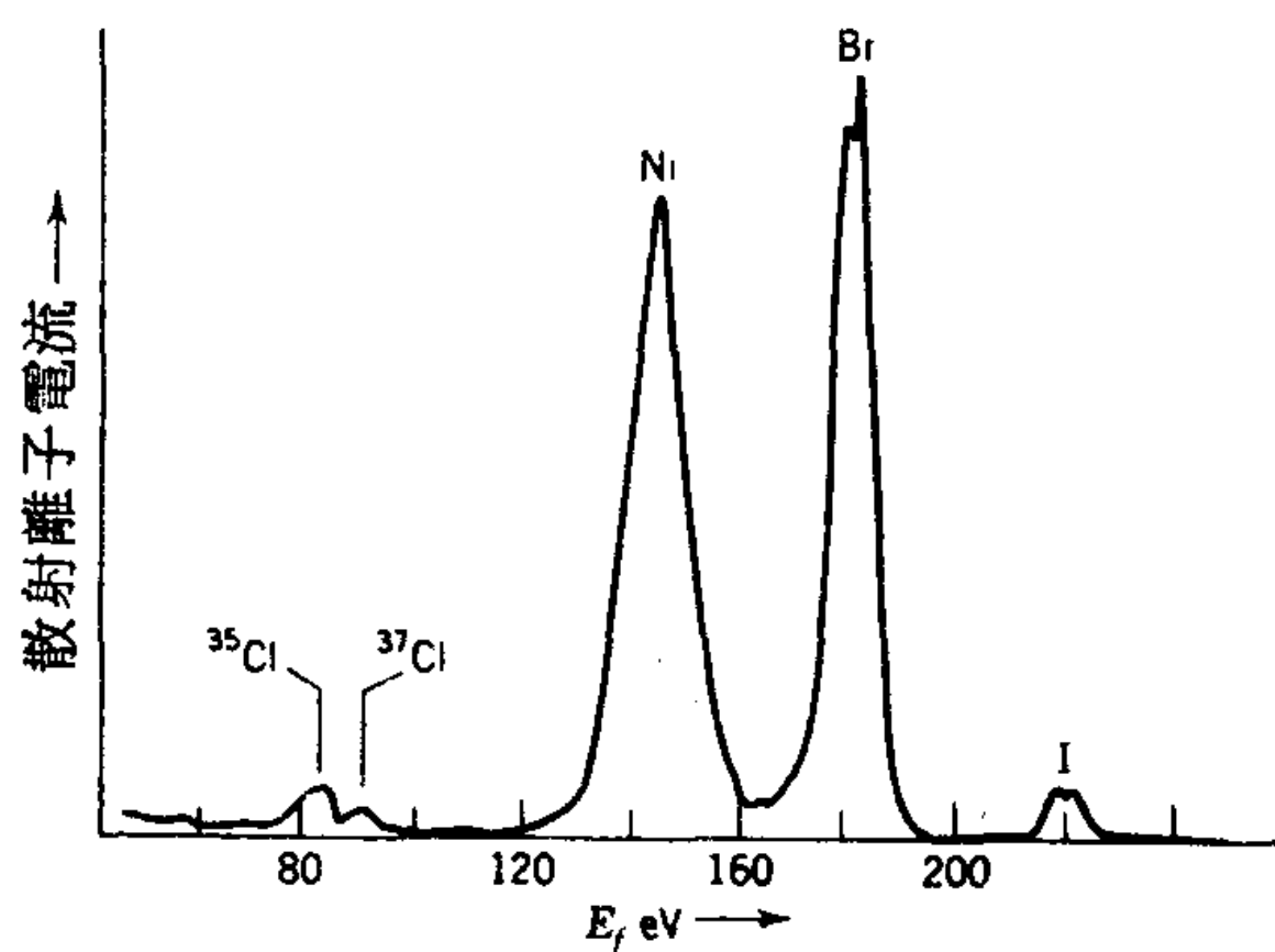


圖8-16 被鹵化的鎳表面作 90° 散射的 Ne^+ 離子之能量譜。入射離子能量為300 V（取自文獻）。

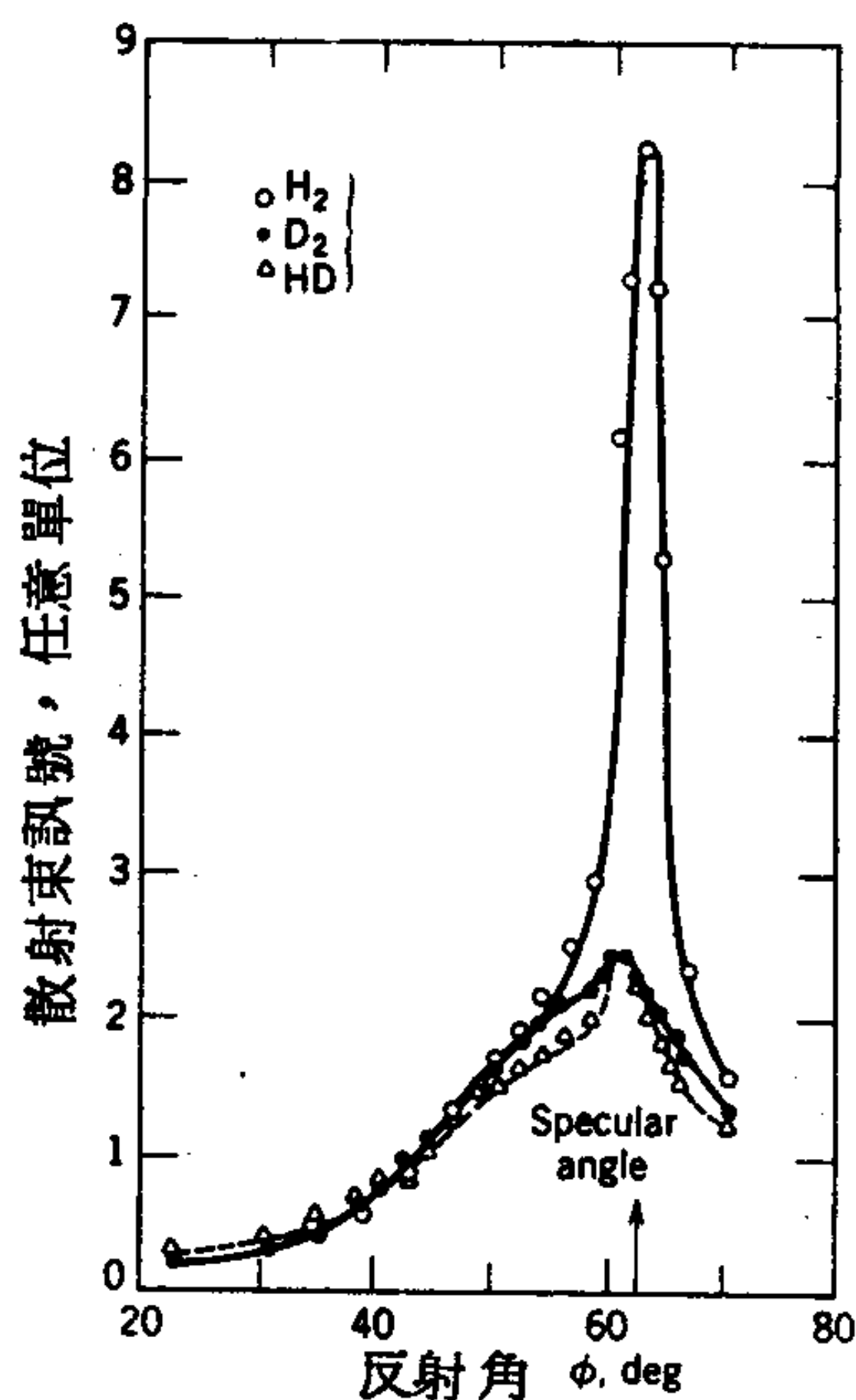


圖 8-17 H_2 , D_2 與 HD 分子束從規律的銀 (111) 薄膜散射的角度分佈。(取自文獻 8.)

究可產生有關表面反應機構的資料。

5. 習 題

1. 某一元素結晶為面心緊密堆集系統，其 111 表面有一 LEED 紋。說明這個繞射紋的對稱外觀看來應如何。只須考慮第一級最鄰近原子的繞射。
2. 推導 8 - 5 與 8 - 6 式。
3. 推導 8 - 10 式。
4. Ehrlich 與合作者在研究鎢表面時發現， $\log (i/V^2)$ 對 $10^4/V$ 的作圖是一直線，正是 Fowler-Nordheim 式所預期的。對清潔鎢表面其斜率為 -2.50，由此斜率他們計算 Φ 為 4.50V。在放入低氣壓的氮氣六分鐘後，同樣圖形的斜率為 -2.35。計算部分被

氮覆蓋的表面之 Φ 。

5. 用 390eV 電子所得某 LEED 繞射點相對強度在 300°K 爲 0.25，在 570°K 爲 0.050。計算此結晶表面的德拜溫度（本例爲 Ru 金屬）。
6. 如果圖 8 - 2 的試樣是由如圖前方所示的均勻立方體組成，而且此表面積爲 2.8×10^4 厘米² / 克。計算圖 8 - 2 的放大倍數。
7. 計算波長相當於 2.0 Å 的 X - 射線，電子、4He⁺ 離子與 H₂ 分子的能量。
8. 對電子被微晶體非彈性散射的實驗，試創造一個字頭語。

參考書籍

- R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, 1961.
- C. S. Fadley, *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, C. R. Brundle and A. D. Baker, Eds., Vol. 2, Pergamon, New York, 1978.
- N. B. Hannay, *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6A, Surfaces I, Plenum, New York, 1976.
- E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier, New York, 1969.
- G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
- G. A. Somorjai, *Science*, **201**, 489 (1978).
- J. P. Thomas and A. Cachard, Eds., *Material Characterization Using Ion Beams*, Plenum, New York, 1976.
- P. R. Thornton, *Scanning Electron Microscopy*, Chapman and Hall Ltd., 1968. See also *Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications 1973*, The Institute of Physics, London, 1973.

課文參考文獻

1. E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier, New York, 1969.
2. G. Ehrlich, *Ad. Catal.*, **14**, 255 (1963).
3. A. U. MacRae, *Science*, **139**, 379 (1963); see also L. H. Gerner and A. U. MacRae, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2923 (1962).
4. F. L. Baker and L. H. Princen, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 15, Wiley, New York, 1971, p. 498.
5. M. R. Leggett and R. A. Armstrong, *Surf. Sci.*, **24**, 404 (1971).
6. P. B. Sewell, D. F. Mitchell, and M. Cohen, *Surf. Sci.*, **33**, 535 (1972).
7. E. G. MacRae and H. D. Hagstrom, *Treatise on Solid State Chemistry*, N. B.

- Hannay, Ed., Vol. 6A, Part i, Plenum, New York, 1976.
- 7a. R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 737 (1981).
 8. G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
 9. S. D. Kevan, D. H. Rosenblatt, D. R. Denley, B. C. Lu, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **20**, 4133 (1979).
 - 9a. L. G. Petersson, S. Kono, N. F. T. Hall, S. Goldberg, J. T. Lloyd, and C. S. Fadley, *Mater. Sci. Eng.*, **42**, 111 (1980).
 - 9b. S. Kono and C. S. Fadley, *Nucl. Instrum. Methods*, **177**, 207 (1980).
 10. R. G. Greenler, *Surf. Sci.*, **69**, 647 (1977).
 11. Y. Momose, T. Ishii, and T. Namekawa, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2908 (1980).
 12. S. Evans, J. Pielaszek, and J. M. Thomas, *Surf. Sci.*, **55**, 644 (1976).
 13. J. L. Gland and V. N. Korchak, *Surf. Sci.*, **75**, 733 (1978).
 14. G. A. Somorjai and F. J. Szalkowski, *Adv. High Temp. Chem.*, **4**, 137 (1971).
 15. Y. Sakisaka, K. Akimoto, M. Nishijima, and M. Onchi, *Solid State Commun.*, **29**, 121 (1979).
 16. S. Trajmar, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 14 (1980).
 17. G. B. Fisher and B. A. Sexton, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 683 (1980).
 18. D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown, and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2898 (1980).
 19. G. A. Somorjai, *Treatise on Solid State Chemistry*, N. B. Hannay, Ed., Vol. 6A, Part I, Plenum, New York, 1976.
 20. M. Nishijima, K. Fujiwara, and T. Murotani, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3089 (1975).
 21. H. H. Brongersma, M. J. Sparnaay, and T. M. Buck, *Surf. Sci.*, **71**, 657 (1978).
 22. E. T. Taglauer and W. Heiland, *Surf. Sci.*, **47**, 234 (1975).
 23. R. J. Madix and J. A. Schwarz, *Surf. Sci.*, **24**, 264 (1971).
 24. Y. Viswanath and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4184 (1973).
 25. L. W. Anders and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4652 (1975).
 26. K. H. Rieder, *Surf. Sci.*, **26**, 637 (1971).
 27. Boon-Teng Teo, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 412 (1980).
 28. L. H. Princen, *Treatise on Coatings*, R. R. Meyers, Ed., Vol. 2, Part II, Chapter 7, Marcel Dekker, New York, 1976.
 29. G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1421 (1961).
 30. R. Gomer, *Adv. Catal.*, **7**, 93 (1955).
 31. E. W. Müller, *Z. Phys.*, **120**, 261 (1942).
 32. E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier, New York, 1969.
 33. G. Ehrlich, *J. Appl. Phys.*, **15**, 349 (1964); G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3233 (1962).
 34. A. J. W. Moore and J. A. Spink, *Surf. Sci.*, **44**, 198 (1974).
 35. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A112**, 173 (1928).
 36. T. A. Delchar and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2686 (1965).
 37. R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1961.
 38. S. S. Brenner, *Surf. Sci.*, **2**, 496 (1964).
 39. C. J. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).
 40. G. A. Somorjai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 92 (1977).
 41. L. K. Kesmodel and G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 392 (1976).
 42. E. W. Müller, *Z. Phys.*, **37**, 838 (1936).

43. T. W. Orent and R. S. Hansen, *Surf. Sci.*, **67**, 325 (1977).
44. C. B. Duke, R. J. Meyer, A. Paton, and P. Mark, *Phys. Rev.*, **18**, 4225 (1978).
45. S. Y. Tong and L. L. Kesmodel, *Phys. Rev. B*, **8**, 3753 (1973).
46. J. E. Demuth and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.*, **42**, 261 (1974).
47. J. J. Burton and G. Jura, *Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, G. Somorjai, Ed., Wiley, New York, 1969.
48. M. J. Sparnaay, *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 101 (1972).
49. A. J. Martin and H. Bilz, *Phys. Rev. B*, **19**, 6593 (1979).
50. L. E. Firment and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1037 (1975).
51. J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **66**, 573 (1977).
52. G. A. Somorjai and F. J. Szalkowski, *Adv. High Temp. Chem.*, **4**, 137 (1971).
53. T. Smith, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2964 (1972).
54. D. W. Dwight and W. M. Riggs, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 650 (1974).
55. From Instrument Products Division, E. I. du Pont de Nemours Co., Inc.
56. H. H. Brongersma and P. M. Mul, *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 380 (1972).
57. H. H. Brongersma and P. M. Mul, *Surf. Sci.*, **35**, 393 (1973).

第 9 章

新相的形成—成核與晶體成長

1. 引言

一個既困難又有趣的重要問題就是一種新相形成的動力學與機構，例如蒸氣的冷凝、液體的凝固或溶質由溶液中沈澱。在此處涵蓋這一題目是因為雖然成核理論 (Nucleation Theory) 主要以包含液體—蒸氣界面的情形證明，但是它的一項重要應用却是估計固體—蒸氣界面的自由能。

我們都知道在沒有其他表面參與的情形下，一個新相的形成的一般步驟是先形成小的分子團，然後這些再漸漸成長到足以辨識的小滴或小晶體，這些最後再凝聚或成長產生大量的新的相。不僅如此，正常的情形是如果蒸氣壓略高或液體只是稍微過冷，並不會發生這些現象。倒是蒸氣壓可以增加到比平衡值高許多而仍無任何事情發生，一直到了某一明顯的極限，整個凝結成為霧狀小滴。同樣地溶液或者液體可以過飽和或過冷。例如非常純的水可以冷到 -40°C 才自然凝固。早期這一類的觀察是 1714 年的 Fahrenheit 所作 (見文獻 1)。

形成新相的障礙顯然是與小分子團的高表面能有關，以致難於形成。這種小分子團如果很小的話，被稱為種 (germs) (2) 如果比較大，可看出一個新相的前身，即被稱為核。有許多人致力研究成核的動力學與機構，以下是結果的簡要敘述。

晶體成長不論是從氣態或熔融態都會在每個連續的晶格面有成核的發生，此外一個成長晶體的形狀或晶性 (habit) 也常由表面化學因素決定。

2. 古典成核理論

關於形成分子團的自由能，有一些重要的熱力學關係式。考慮以下的反應

$$nA(\text{氣體}, P) = An(\text{小液滴}) \quad (9-1)$$

在沒有表面張力效應存在下， ΔG 等於從活性或壓力為 P 的氣相轉移 n 莫耳活性或壓力為 P° 的液相，所需的自由能，也即

$$\Delta G = -nkT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (9-2)$$

但是這一滴液體却具有一表面能 $4\pi r^2\gamma$ ，所以 ΔG 實際上為

$$\Delta G = -nkT \ln x + 4\pi r^2\gamma \quad (9-3)$$

其中 x 代表 P/P° 。如果液體密度為 ρ ，莫耳體積即為 M/ρ ，9-3式可寫成

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} RT \ln x + 4\pi r^2\gamma \quad (9-4)$$

如果 x 大於1，兩項符號即相反而且對 r 的關係不同， ΔG 對 r 的作圖會經過一個極大值。這可由圖9-1所示的水在 0°C 而 $x=4$ 的例子作說明(3)。在極大值， $r=r_c$ ，令 $d(\Delta G)/dr=0$ ，由9-4式即可得到

$$RT \ln x = \frac{2\gamma M}{r_c \rho} = \frac{2\gamma \bar{V}}{r_c} \quad (9-5)$$

由於形成大小為 r_c 的液滴的自由能具最大的正值，這一半徑即是所謂臨界半徑；在前面的例子大約為 8\AA ，而臨界滴約含有90個水分子，9-5式也就是克耳文方程式(3-20式)，由它可求出半徑為 r 的液滴之平衡蒸氣壓。

合併9-4式與9-5式，可得到 ΔG 極大：

$$\Delta G_{\text{極大}} = \frac{4\pi r_c^2\gamma}{3} \quad (9-6)$$

9-7式也可應用於結晶，只是這時候數字有些小改變，因為晶體的形狀不是球形。

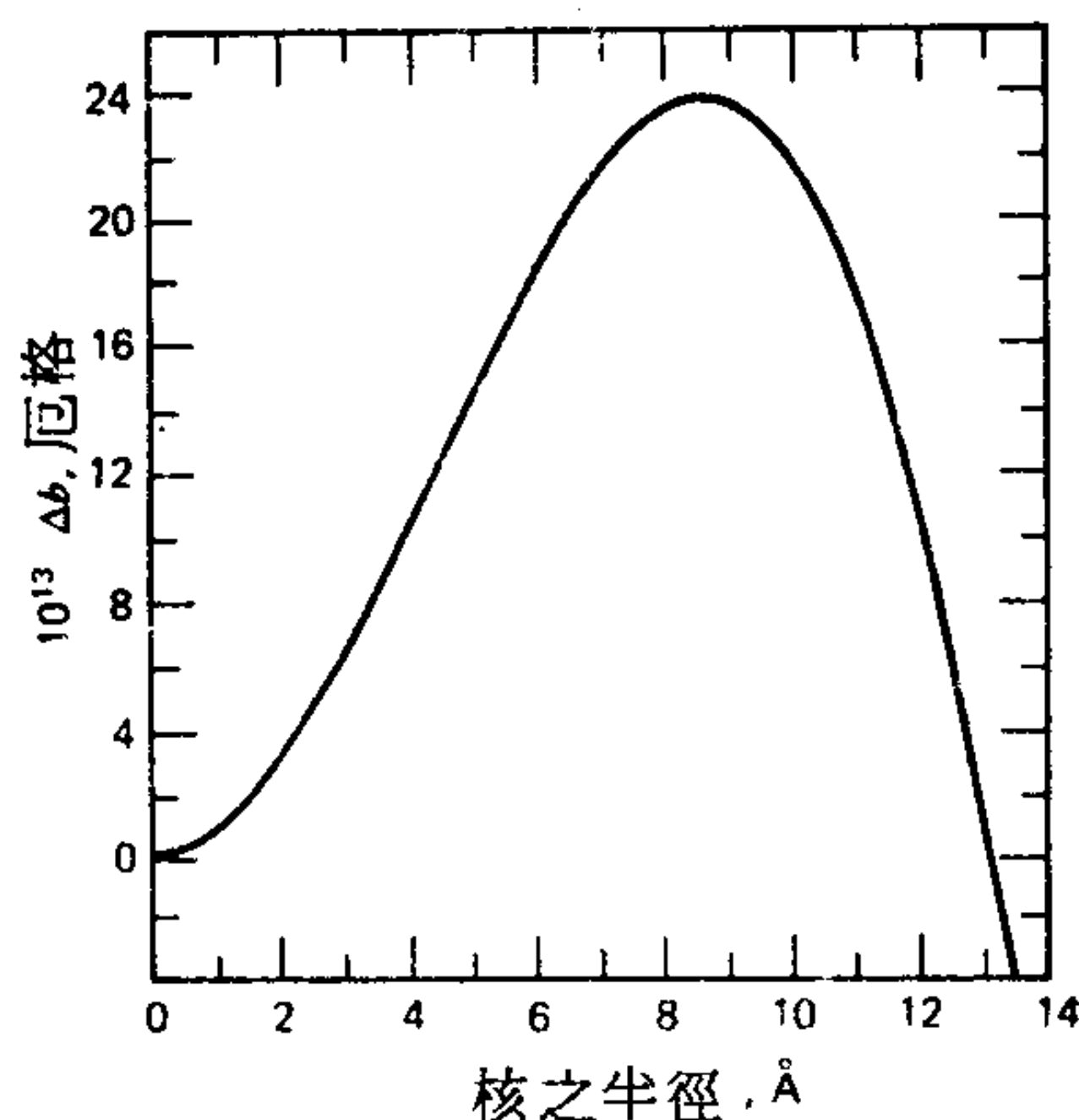


圖 9-1 ΔG 對液滴大小之變化。縱軸代表 $10^8 \Delta G$ ，以厄格表示：（取自文獻 3。）

所以壓力接近 P^* 的蒸氣之動態情況大致如下，如果 P 小於 P^* ，則分子團的 ΔG 隨其大小穩定增加，原則上雖然各種大小的分子團都存在，除了最小的以外，其他都很稀少，其數目也有很大波動。同樣地，如果 P 大於 P^* ，比 r_c 為小的初生核數目也有波動。不過一旦一個核達到了它的臨界大小，有利的波動就會使它無限地成長下去。實驗的過飽和壓力就是有大量的核超過其臨界大小，結果產生霧狀的液滴。

由以上的討論可知問題的重心就是估計達臨界大小的核之形成速率，Becker 與 Döring(5,6) 曾有一個半嚴謹的處理法。這種處理之所以可能是因為用到一種簡化方法，就是考慮一穩定狀態情況，其中由 2, 3, 4……N 個分子組成的核心數雖各不相同，但是不會隨時間改變。然後對每一大小的核之蒸發與冷凝速率有一詳細的平衡，經過一個很聰明的積分法，通量 (flux) I ，或從含有 $(n-1)$ 個分子的核形成含有 n 個分子的核的速率即可估計。詳細的處理雖不困難但是很冗長，細節讀者可參考文獻 1, 3 和 5 到 7。

用以下定性的理由可立刻寫出 Becker 與 Döring 所得到的最終方程式。因為通量 I 對任何大小的核心都一樣，所以它與兩分子形成分子團的速率有關，也就是與 Z ，氣體動力碰撞頻率（每立方厘米一秒的碰撞

) 有關。

對於穩定狀態的情形， Z 也可產生正向形成速率或臨界核通量，只是其形成的正自由能就等於活化自由能。如果將速率 Z 以 $e^{-\Delta G_{\text{極大}}/kT}$ 項修正，就得到 I 的一個近似值：

$$I = Z \exp \left(\frac{-\Delta G_{\text{極大}}}{kT} \right) \quad (9-8)$$

雖然 Becker 與 Doring 得到一個較複雜的函數代替 Z ，其數值大約等於 Z ，結果是兩者都用到的指數項最重要。因此完整的表示法為

$$I = \frac{Z}{n_c} \left(\frac{\Delta G_{\text{極大}}}{3\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-\Delta G_{\text{極大}}}{kT} \right) \quad (9-9)$$

其中 n_c 為臨界核中的分子數。

I 的完整方程式就是把 $\Delta G_{\text{極大}}$ 的式子以及 Z 的氣體動力式代入 9-9 式：

$$I = 2n^2\sigma^2 \left(\frac{RT}{M} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 M^2}{3kT\rho^2(RT \ln x)^2} \right] \quad (9-10)$$

式中 σ 為碰撞截面積， n 為每立方厘米中的蒸氣分子數目。由於 Z 大約等於 $10^{23} P^2$ ， P 以毫米水銀柱表示，9-10 式即可簡化為

$$I = 10^{23} P^2 \exp \left[\frac{-17.5 V^2 \gamma^3}{T^3 (\ln x)^2} \right]$$

[以核心數/(厘米³)(秒)表示] (9-11)

表 9-1 是對水在 0°C 時，9-11 式中的各項之值。令 \bar{V} 為 20 厘米³/莫耳， γ 為 72 厄格/厘米²， P° 為 4.6 毫米，9-11 式變成

$$I = 2 \times 10^{24} x^2 \exp \left[-\frac{118}{(\ln x)^2} \right] \quad (9-12)$$

表中的數字清楚顯示 I 如何迅速隨 x 增加。通常定義臨界過飽和壓力，是只要使 $\ln I$ 為一任意值，例如 1，即可。

對蒸氣相過飽和的研究常常不是直接改變蒸氣壓力 P 而是將蒸氣冷卻從而改變 P° 。如果 T_0 是飽和壓力等於實際壓力 P 的溫度，則在任一溫

表 9 - 1 對不同 x 值，9 - 12 式之計算

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^{-5700}	10^{-5680}
1.5	0.405	720	10^{-310}	10^{-286}
2.0	0.69	246	10^{-107}	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	$10^{-22.5}$	10^3

度 T ， $P/P^\circ = x$ 可由下式得到

$$\ln x = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (9-13)$$

其中 ΔH_v 為蒸發的潛熱。則由 9 - 5 式可得到

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{2\gamma MT_0}{r_c \Delta H_v \rho} = \frac{2\gamma \bar{V} T_0}{r_c \Delta H_v} \quad (9-14)$$

而利用 9 - 6 式， ΔG 極大可以用 ΔT 表示，對熔融液的過冷也可寫出類似的方程式，其中是以熔化熱 ΔH_f 取代 ΔH_v ，而且這時 x 是液體對固體的蒸氣壓之比。與 P 變化的情形一樣，成核速率隨過冷的程度增加極快，因而 ΔT 有相當明確的臨界值。

在充分低的溫度，形成核的相應該是結晶態而非液態。其理論在文獻 1 中有評論；它類似液滴的成核理論，但是因需考慮核的成長速率在各方向可能不同而變得複雜（注意 9 - 4 節）。

由凝相，通常即熔融相，成核的例子也可作類似處理。對 9 - 8 式所需作的主要修正是頻率因素；這時沒有蒸氣分子之間的自由碰撞而是緊密排列的液相。因而分子團增長的速率與擴散過程有關，這種情形曾由 Turnbull 與 Fisher 處理過 (8)。至於詳細的推導，讀者可參考原來的文獻，此處只用定性的理由證明最後的方程式。如果考慮在過冷的熔融液中形成的一個結晶核，則其他分子加上來的速率可看成由分子從液體中某一位置剛好跳至固體表面上另一位置的頻率決定。這種跳躍與擴

散過程中牽涉的情形類似，其頻率可用絕對速率理論近似求得，是等於頻率因數 kT/h 乘以含有擴散之活化自由能的指數項。每立方厘米液體這種現象的總速率爲

$$Z = n \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G_D}{kT} \right) \quad (9-15)$$

其中 n 爲每立方厘米中的液體分子數。再次使用穩定狀態處理法，最後的結果類似 9-8 式：

$$I = n \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G_D}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{極大}}}{kT} \right) \quad (9-16)$$

對於在熔點附近流動性高的液體而言，9-16 式中的動力項約等於 $10^{33} / (\text{厘米}^3)(\text{秒})$ ，因此 9-16 式變成

$$I = 10^{33} \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{極大}}}{kT} \right) \quad (9-17)$$

其中 $\Delta G_{\text{極大}}$ 由 9-7 式得到，或略爲修正以考慮非球狀的結晶體。

與熔融液或溶液中核之形成速率有關的另一個重點是速率會隨過冷的程度而達到一極大值。要知道這是如何發生的，可將 r_c 從 9-16 式和對液體的 9-14 式類似式之間消去，得到

$$I = \frac{n kT}{h} e^{-A/kT} \quad (9-18)$$

其中

$$A = \Delta G_D + \frac{4\pi\gamma}{3} \left(\frac{2\bar{V}\gamma T_o}{\Delta H_f \Delta T} \right)^2$$

令 dI/dT 等於零，就得到在極大速率下 y 的式子

$$\frac{(y-1)^3}{y^2(3-y)} = \frac{4\pi\gamma}{3\Delta H_D} \left(\frac{2\gamma\bar{V}}{\Delta H_f} \right)^2 \quad (9-19)$$

其中 ΔH_D 爲擴散的活化能， $y = T_o/T$ 。定性上來講，雖然核的濃度隨過冷程度而增加，它們的形成速率却因擴散的活化能而減少，或實際上即是因爲介質黏度的增加而減少。如玻璃冷得太快，實際成核發生時可

能已超過了迅速成核的溫度範圍。

還有另一個情形就是過飽和或過冷的溶液，前面的方程式都³截的修正。譬如 9 - 5 式，這時 x 代表實際溶質活性對飽和溶液⁸活性之比。至於非電解質的情形， $x = S / S_0$ ，其中 S 代表濃度 - 14 式這時含有 ΔH_s ，莫耳溶解熱。

本節開始所敘述的成核理論是相當簡單的巨觀理論，它含有一³在的危險假設和簡化的數學。將小分子團當作一巨相的一部分處理^果種假設曾由 Cahn 與 Hilliard(9) 討論過，他們的結論是過飽和^和加，分子團也減少時，臨界核的界面也變得愈來愈模糊。其他有關^F題就是高度彎曲表面的界面張力的預期變化 (10,11)，以及張力表^置置的定義等等 (見 3 - 2 A 節)。

原則上，只要時間足夠，任何過飽和情形都會發生成核，而臨^飽飽和比 (critical supersaturation ratio) 是以主觀上迅速成^需需的條件而任意定義的。表 9 - 1 可說明，成核速率 I 隨過飽和程^變變化之快速，使得前指數項 (例如 9 - 12 式的) 雖有 10 幾次方之^也也沒有甚麼不同。不過在 1962 年 Lothe 與 Pond(12) 加了兩個迄^都都被忽略的因數，結果等於預期的成核速率增加了 10^{20} 倍(!)。基本^他他們提出的解釋是臨界核的 ΔG 極大並不完整，應該包含移動與轉動^貢貢獻。這個問題 Oriani 與 Sundquist(11) 和 Dunning(1) 曾有過^討討論。其中有些微妙的統計熱力學，經過一段不肯定的時期之後，看來^的的處理 (與數據也相符) 還是正確的。Deryaguin 的一項分析(13)也^前前這一結論；另外請參考 Reiss(14) 的文獻。

若是在接近臨界溫度成核時，古典的成核理論就必須加以修正，^際際所觀察到的過冷或過熱情形遠超過傳統理論的預測，McGraw 與^{Re}Reiss(15a) 指出如果將一個常被忽略的體積項保留，結果會顯著增^臨臨界核的自由能。另外一種麻煩問題就是在二元系統的情形，核的組^會會與巨相的組成不同；這種情形也曾有人處理過，見文獻 156。

一個有趣而且重要的狀況就是離子的成核。這是霧室 (cloud

r)內的作用；其現象在大氣物理中很重要。它的理論曾被人重(16a, 16b)，有趣的是，似乎只有在5到10個水分子與一離子才能達到該離子的全部溶合熱(17a)。

3. 成核研究之結果

成分系統 蒸氣的成核可以料到是最容易解釋的研究，而且通常結果也和Becker與Doring的理論相當符合。譬如Volmer與Flood利用絕熱膨脹水蒸氣—空氣的霧室法發現在261°K，水蒸氣的臨界為5.03。對 $\ln I$ 約等於1的 x 理論值為5.14。Sander與Schuler(18)發現水蒸氣的 x 臨界值和其溫度關係與理論蠻能吻合。他一些成核理論的觀點，測量使用的激烈噴射液流以及當初數據Miyaguchi與O'Konski提出評論。他們的一些結果，以及Volmer與Flood(17b)的結果綜合在表9-2，由表可看出理論與實驗之間相當符合，正如LaMer與Pound(20)所說，這表示即使是對核而言，也就只有10Å的分子團而言，巨觀的表面張力仍能應用。這與Tolman式却有衝突，他的方程式是計算液滴大小對表面張力的效應。前節已經指出，Tolman的處理是假設有連續的介質，因而對非常小的液滴並不真確，Becker與Doring處理因為用到9-5式，所以也比較正確。不過也許比表面自由能雖有改變，但是對很小的分子團而言，影響很小，Benson與Shuttleworth(21)發現即使是只含有13個分子的晶體，其 E^s 也只比平表面的少15%而已。不過這種計算的可靠性很難說。Walton (22)進一步考慮到變形，發現一邊有四個離子的KCl晶體能增加35%。就是假設核與巨觀的界面張力實際一樣，才能夠由數據計算固體界面張力。純的過飽和蒸氣（即沒有鈍氣存在）之冷卻理論不太相符(23)，也許是因為缺乏熱平衡。

再談有關固體的情形，液體的過冷實驗通常都是以小滴進行，因為用的是普通體積大小，則很難除去雜質和其他表面的影響。有一個的法則就是過冷的最大可能程度約為熔點乘以0.18 (3)。不過最近

的一些研究報導利用油乳液中的金屬可以達到更高的過冷程度。一個例子就是汞的 ΔT 可達到 84K 或熔點的 0.36 倍 (23a)。對非金屬液體， T/T_m 變化較大，但是通常在 0.1 至 0.2 範圍之內；對於水是 0.14，相當於 $\Delta T = 40^\circ$ 。Staveley 與合作者 (24, 25) 利用 9-16 式計算不同無機與有機物質的界面張力並下結論說莫耳表面張力 (3-16 式) 對 ΔH_f 之比是接近 0.3 的常數，不過對較低的 T_m 值，則有下降的趨勢。Mason (26) 由水滴的過冷實驗估計冰與水之間的界面張力約為 22 厄格/厘米²。這與從毛細管中熔點改變所得的 26 厄格/厘米² (10-2 節) 以及 Gurney 理論估計的 10 厄格/厘米² (27) 相比還算好。Turnball 與 Cormia (28) 所得正一十七烷，正一十八烷與正一二十四烷的固體—液體界面張力分別為 7.2, 9.6 與 8.3 厄格/厘米²。

一個有趣的技巧就是核的“熱開發”(heat development)。將液體保持某一溫度一段預定的時間，核即逐漸開始累積；然後將溶液迅速加熱到略低於 T_0 的溫度，這時不再有新的核形成，但是原有的核則迅速成長，變成可見到的小結晶。

溶 液 溶液中的過飽和現象當然非常重要，不幸的是，這一方面的數據比較不太可靠。不僅是雜質引起的意外成核難以避免，而且溶液以及純液體會有記憶效應，能達到的過飽和程度與溶液過去經歷有關，尤其是熱的經歷。對於微溶的鹽，將試劑混合就會造成沈澱，有效的過飽和程度很難得知。

如果 x 以 S/S_0 取代，9-16 式即有以下形式

$$\ln t = k_1 - \frac{k_2 \gamma^3}{T^3 (\ln S/S_0)^2} \quad (9-20)$$

Stauff (29) 發現氯酸鉀溶液的情形與此方程式相當符合。Gindt 與 Kern (30) 假設平均成核速率 (N/t) 與 I 成比例，其中 N 是產生的晶體數目，然後由 $\log(N/t)$ 對 $1/(\ln S/S_0)^2$ 的作圖推導出 KC1 和其他鹼鹵化物的固體—溶液界面張力值只有 2 到 3 厄格/厘米² 那麼低。或者，我們也可從臨界過飽和比作估計，也就是 S/S_0 值外插至無限大的沈

澱速率或零感應時間。Enüstün 與 Turkevich (31)發現 SrSO_4 的這個值為 7.5，並由溶解度數據估計的界面張力（見 10-2 節）推論出臨界核大小約為半徑 18\AA 的核。

4. 晶體成長

在結晶過程中所產生的可見晶體是在該物質本身的核上成長起來或是在有同一作用的外來物質表面上成長而得。若暫且忽略雜質這回事，

表 9-2
蒸氣之臨界過飽和壓力

物 質	溫 度 K	γ , 厄格/厘米 ²	x 臨界值	
			觀測值	計算值
水	275		4.2	4.2
	264	77.0	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
異丙醇	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
苯二甲酸二丁酯	332	29.4	26-29 ^a	
次乙二氧基乙二醇	324	42.8	27-37 ^a	

成核理論可以解釋溶液中的某些定性觀察。

一旦過飽和溶液中有核形成，它們即開始因添加而增大，結果剩下物質的濃度即下降。因此成核與晶體成長兩過程間就會有物質的競爭。成核愈快，在解除過飽和前形成的核數目愈大，最終的晶體也比較小。定性上，這就是所謂 Von Weimarn's 定律(32)：

$$\frac{1}{d} = \frac{kS}{S_0} \quad (9-21)$$

其中 d 是粒子大小的某種度量。雖然只是個實驗式，這定律似乎大致成立。

對成核速率與晶體成長速率之間調節性的平衡有一個很漂亮的例子，就是 LaMer 與合作者對單分散溶膠的研究(33)。將 $S_2O_3^{2-}$ 以酸分解可以很精確的產生單分散的硫溶膠。分解反應很緩慢，溶解的硫慢慢累積到臨界成核點，然後成核開始進行一段短時間直到硫濃度降到臨界值以下。從這一階段開始，硫代硫酸根分解而新產生的硫被成長中的硫核所吸收，而結晶成長的速率常數也大到使硫的濃度不再會達到成核的程度。用這個方法可一次產生許多核，然後它們均勻成長得到分散溶膠。

結晶成長機構是個相當重要的題目。在完美晶體的情形，新一層的開始也牽涉到一種成核現象，因為最初加上去的幾個原子必須佔有高能量位置。事實上 Becker 與 Doring 曾以這種表面成核過程來處理過晶體成長(5)。更近的一種處理是 Sholl 與 Fletcher (34)的處理。錯位也可作為表面成核的位置，特別是 Frank(35)提議晶體成長可能是發生在螺旋錯位階上（見 7 - 4 C 節）因而表面可能呈螺旋狀前進。現在有關結晶現象的文獻雖然佔有相當大的篇幅，但是那一種是主要的結晶成長機構仍不是很清楚。Buckley(36)評論說螺旋型晶體比較不常見，而且是發生在已經確立因而慢慢成長的表面上。對成長晶體附近的濃度梯度的一些干涉研究(37,38)顯示，視晶體的不同，最大梯度可能發生在一個面的中心或接近其邊緣，而且在同一晶體附近的干涉紋可能隨時間有顯著變化，但不一定與局部的成長速率有任何直接關聯。顯然我們必須考慮在某一點發生表面附著，接著進行表面移動到一最終位置的可能性。另一方面，Frank 機構已廣泛被人接受，在一些個別的例子，曾經有人能夠觀察到晶體成長時，螺旋紋的慢慢旋轉(39)。

一個系統利用外物來成核當然是個大家熟知的現象。大多數化學家都知道刮燒杯壁以引發結晶這個方法。特別有趣而與人造雨有關的是冰的成核現象。與冰有相同結晶構造而且單位體大小也很相近的碘化銀可以在 -4°C 之下使水成核(40)。還有些其他的試劑也為人發現。有一種氟化金雲母 (fluoro phlogopite) 是雲母的一種，效果比 AgI 還要好(41)。(另見文獻42)。

成核現象的一個有趣應用就是對大氣中微量 SO_2 的偵測。在成核室內行光氧化可產生 SO_3 ，是一種有效的成核劑 (43；另見文獻 44)。成核也可發生在液體或液體溶液表面上，例如對稱的三氯苯的 CCl_4 溶液 (45)。Fletcher (46) 評論說在外物粒子表面生長冰分子團的自由能障於粒子—冰—水接觸角很小時為最小，這表示表面應該是疏水性的。這整個題材在人造雨方面當然非常重要。

最後一項評論就是，有時候人們需要的不是成核而是形成玻璃態。混合溶劑系統冷卻時通常會產生玻璃態，一般的準則似乎是其成分在液態能強力互相溶合（例如水與甘油）但是不形成混合的晶體。

5. 習 題

1. 計算對正—辛烷的例子，9 - 4 式的 ΔG ，並對 $r = 5\text{\AA}$ 到 300\AA 範圍的 r 以 $x = 3$ 與 $x = 300$ 兩情況下作圖。
2. 假設水的 ΔG_D 為 7 仟卡／莫耳，計算數種溫度下冰核的成核速率並找出最大速率的溫度。以此結果討論為何玻璃狀的水可能很難得到。
3. 如果 9 - 11 式的頻率因數確實小了 10^{20} 倍，計算水的臨界過飽和比應為多少。或者定臨界過飽和比的實驗值為 4.2，則修正的理論應得到的水表面張力值為多少？
4. 證明 9 - 1 圖。

參考書籍

- R. S. Bradley, "Nucleation in Phase Changes," *Q. Rev. (London)*, **5**, 315 (1951).
H. E. Buckley, *Crystal Growth*, H. Publisher, 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, 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.

課文參考文獻

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, *Q. 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.*, **24**, 719 (1935).
6. See 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, *Am. Sci.*, **64**, 146, (1976).
9. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959).
10. See 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. Deryaguin, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 517 (1972).
14. H. Reiss, *Nucleation II*, A. C. Zettlemoyer, Ed., Marcel Dekker, New York, 1976.
- 15a. R. McGraw and H. Reiss, *J. Stat. Phys.*, **20**, 385 (1979).
- 15b. H. Reiss and M. Shugard, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5280 (1976).
- 16a. A. W. Castleman, Jr., P. M. Holland, and R. G. Keese, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1760 (1978).
- 16b. A. I. Rusanov, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 32 (1979).
- 17a. N. Lee, R. G. Keese, and A. W. Castleman, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 555 (1980).
- 17b. M. Volmer and H. Flood, *Z. Phys. Chem.*, **A170**, 273 (1934).
18. A. Sander and G. Damköhler, *Naturwiss.*, **31**, 460 (1943).
19. W. L. Higuchi and C. T. O'Konski, *J. Colloid Sci.*, **15**, 14 (1960).
20. V. K. LaMer and G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1337 (1949).
21. G. C. Benson and R. Shuttleworth, *J. Chem. Phys.*, **19**, 130 (1951).
22. A. G. Walton, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3162 (1963).
23. B. Barschdorff, W. J. Dunning, P. P. Wegener, and B. J. C. Wu, *Nat. Phys. Sci.*, **240**, 166 (1972).
- 23a. J. H. Perepezko and D. H. Rasmussen, *Metall. Trans. A*, **9A**, 1490 (1978) (and later papers).
24. H. J. de Nordwall and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 224.
25. D. G. Thomas and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4569.
26. B. J. Mason, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 65 (1952).
27. R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **63A**, 444 (1950).
28. D. Turnbull and R. L. Cormia, *J. Chem. Phys.*, **34**, 820 (1961).
29. J. Stauff, *Z. Phys. Chem.*, **A187**, 107, 119 (1940).
30. R. Gindt and R. Kern, *CR*, **256**, 4186 (1963).
31. B. V. Enüstün and J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4502 (1960).
32. P. P. von Weimarn, *Chem. Rev.*, **2**, 217 (1925).
33. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
34. C. A. Sholl and N. H. Fletcher, *Acta Metall.*, **18**, 1083 (1970).

35. F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 48 (1949).
36. 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.
37. G. C. Krueger and C. W. Miller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2018 (1953).
38. S. P. Goldsztaub and R. Kern, *Acta Cryst.*, **6**, 842 (1953).
39. W. J. Dunning, private communication.
40. B. Vonnegut, *J. Appl. Phys.*, **18**, 593 (1947).
41. J. H. Shen, K. Klier, and A. C. Zettlemoyer, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 957 (1977).
42. V. A. Garten and R. B. Head, *Nature*, **205**, 160 (1965).
43. D. C. Marvin and H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1897 (1978).
44. A. W. Gertler, B. Almeida, M. A. El-Sayed, and H. Reiss, *Chem. Phys.*, **42**, 429 (1979).
45. J. Rosinski, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1829 (1980).
46. N. H. Fletcher, private communication.

第 10 章

固體—液體界面——接觸角

1. 引言

對固體—液體界面的研究當然不比固體—氣體界面容易。所有在 7-4 節提到的困難都還存在。一般而言，第八章的表面結構與光譜法也不適用，因為這時有液相存在，無法使用電子或分子束；不過也有例外，請看文獻 1。還有，固體—液體界面是許多實際應用的重心，對它的研究使表面化學家得到遠比第七、八兩章更多的不同系統。例如現在“固體”還包括了聚合體，各種形式的液體也得考慮。

這裏也不得不回到現象學上的敘述並且著重實驗規則與半實驗模型。我們會把固體當作一均勻介質來處理；頂多對於不同液體引起的不均勻性和可變的表面結構，會用一些平均性的修正參數處理。另外，在此通常無法求得絕對值所以重點會在數量的差異或變化。

10-2 與 10-3 節討論估計固體—液體界面性質的方法，這些自然應屬於本章。不過主要的重點是在接觸角的測量及其解釋。其測量是相當簡單，這個現象也有很大的實用性，而且也有許多有益而令人滿意的（但是屬於模型上的）分析。

2. 由溶解度變化求表面自由能

這一節等於是 7-5 節的延續，該節主要是討論固體—氣體界面量的直接估量。雖然原則上該節敘述的方法中有些可以應用到固體—液體界面，但是除了以下對克耳文效應的研究和第九章討論的成核研究外，很少有直接應用的情形。

對於一個晶體的情形，克耳文方程式可寫成

$$\frac{RT \ln a}{a_0} = \frac{2\gamma \bar{V}}{r} \quad (10-1)$$

γ 爲某一面的界面張力， r 爲內接球的半徑（見 7-2C 節）； a 代表活性，例如由固體溶解度所測量得到。由於整個晶體處於平衡狀態，我們假設界面張力與自由能相等。

因此原則上在一定溶劑內小的晶體溶解度應該比大的晶體爲高。同時一項推論就是大量小的晶體最終都應再結晶成爲單一晶體。這正是微粒沈澱經由化解（digestion）變粗糙的理由。嚴格說來，10-1 式應該只能應用於飽和溶液中的單一晶體情形。但是 Enüstün 與 Turkevich (2) 提出證據顯示在混合晶體的情形，是由最小的一類粒子決定溶解度。

至於解離成 ν^+ 陽離子 M 與 ν^- 陰離子 A 的難溶性塩類，溶解度 S 是等於

$$S = \frac{(M)}{\nu^+} = \frac{(A)}{\nu^-} \quad (10-2)$$

如果忽略活性係數溶質活性是等於

$$a = (M)^{\nu^+} (A)^{\nu^-} = S^{(\nu^+ + \nu^-)} (\nu^+)^{\nu^+} (\nu^-)^{\nu^-} \quad (10-3)$$

代入 10-1 式，則

$$\frac{RT(\nu^+ + \nu^-) \ln S}{S_0} = \frac{2\gamma \bar{V}}{r} \quad (10-4)$$

大多數對克耳文效應的研究都是以塩類來做的，結果出入很大而且相互矛盾；細節讀者可參攷 Enüstün 與 Turkevich (2) 的論文。例如他們報導 SrSO_4 —水界面的 γ 值爲 85 厄格／厘米² 最近的一項研究也肯定這個數值(3)。NaCl 在酒精中的值則爲 171 厄格／厘米² (4)。未解決的問題包括一個非均勻非平衡的結晶群之溶解度測量在熱力學上的意義，以及可能存在的電雙層等其他因素的角色等，對最後這一效應，Knapp (5 以及 6) 有以下方程式

$$\frac{RT \ln S}{S_0} = \frac{2\gamma\bar{V}}{r} - \frac{q^2\bar{V}}{8\pi D r^4} \quad (10-5)$$

假設粒子具有一個電荷 q 的固定雙層。其他可能的困難在於溶液活性係數的估計和影響小晶體化學電位的缺陷等等。請參考文獻 7 與 8。

Skapski 等人 (9) 曾敘述一個估計固體與其融熔液間界面張力的有趣而且相關的方法。在一毛細管內的冷卻帶出現一個半球形的彎月面，結果造成凝固點的下降，等於如下：

$$T = T_m - \frac{2T_m \gamma_{SL}}{r q_f \rho_s} \quad (10-6)$$

其中 T_m 為正常熔點， q_f 為每克的熔化熱， ρ_s 為固體密度。例如對冰—水界面，報導的值為 26 厄格/厘米²。相比之下，由晶粒邊界接觸角法 (grain boundary contact angle method) (10) 得到的值為 33 厄格/厘米²，由圓柱界面形狀穩定性研究 (11) 所得的值則為 22 厄格/厘米²。

3. 由浸沒、吸附與陷沒研究表面能與自由能差異

A. 浸沒熱 (Heat of Immersion)

如果一清潔固體表面浸入一液體內，通常會有熱放出，這個浸沒熱可寫成

$$q_{\text{浸沒}} = E_S - E_{SL} \quad (10-7)$$

式中 E 代表所指界面之總表面能 (見 3-1 A 節)。同時我們可定義一個類似黏著功 (3-47 式) 的黏著能。

$$E_{A(SL)} = W_{SL} - T \frac{\partial W_{SL}}{\partial T} = E_S + E_L - E_{SL} \quad (10-8)$$

此處牽涉的是凝相，而且未區分焓與能量；其間差異很小。更嚴謹的處理請看文獻 12。

測量清潔固體或固體粉末浸入液體中放出的熱即可決定浸沒熱，實驗技巧方面有其他幾個作者敘述過 (13-17)，16-4 節也有敘述。由

於這些值都是在每平方厘米幾百個厄格的範圍，所以必須使用粉末狀固體，其絕對表面積必須以某一獨立方法，通常是氣體吸附法，來估計。

表 10-1 是一些 $q_{\text{浸沒}}$ 數據。極性固體在極性液體中會顯出較大的浸沒熱，在非極性液體中，浸沒熱則較小，非極性固體，如 Graphon 與特夫侖，其浸沒熱較低，與固體性質關係很小。Chessick 與合作者(22)發現相對於水的浸沒熱實際與固體性質無關。反過來，Zettlemoyer (18)提到對一定固體， $q_{\text{浸沒}}$ 實際上是潤濕液體的偶極矩之線性函數。

固 體	$q_{\text{浸沒}}$ 厄格/厘米 ²				
	H_2O	C_2H_5OH	正—丁胺	CCl_4	$n-C_6H_{14}$
TiO_2 (金紅石)	550 ^a	400 ^a	330 ^a	240 ^b	135 ^a
Al_2O_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
特夫侖 6	6 ^a				47 ^a

a.文獻 18

b.文獻 19

c.文獻 20 (視粒子大小與除氣情況， $q_{\text{浸沒}}$ 有相當大變化)

d.文獻 21

這其中還有些複雜之處。碳黑的潤濕與表面氧化程度有很大關係；Healey 等人(23)發現在水中的 $q_{\text{浸沒}}$ 隨親水位置分率而改變，後者可由水吸附等溫線決定。至於 TiO_2 與 SiO_2 等氧化物， $q_{\text{浸沒}}$ 可因預處理和比表面積而有很大變化(20)。碾碎的石英粉每平方厘米的浸沒熱只有較粗物質的一半(24)。對此現象的解釋是碾碎研磨會造成非晶形表面。

我們也可得到清潔表面浸沒熱與先吸有相同液體薄膜表面浸沒熱的差。這個差與薄膜的吸附熱有關，有關這方面的浸沒數據在 16-4 節有進一步討論。

B. 由吸附研究求表面能與自由能變化

要準確測得一固體表面自由能變化要比獲得絕對的實驗值容易得多。其步驟與方法現在都已很清楚，其計算也有熱力學的根據，但是這個改變的物理意義仍有一些疑問。以下以及 10-6 節將作進一步討論。

在固體—氣體界面總會有些氣體或蒸氣的吸附；對於壓力接近飽和壓力的蒸氣，吸附的量可能相當大而接近甚至超過一個單層。這種蒸氣接近飽和壓力的吸附被稱為物理吸附；造成這種吸附的力與一般冷凝過程中的作用力性質類似，可籠統稱為“凡得瓦”力，這在第 6 章已有討論。第 16 章將提到有關這方面的大量文獻。

目前的討論僅限於說明，原則上如何應用吸附數據來決定固體—氣體界面自由能的變化。圖 10-1 是一個典型的（物理吸附式的）吸附等溫線。在此圖中，以每克固體吸附的標準壓力溫度下氣體立方厘米數表示的吸附量 V 對 P/P° 作圖，其中 P 為氣體的實際壓力， P° 為飽和壓力（即純液態吸附質之蒸氣壓）。由於此一關係是對某一特定溫度，此圖即被稱為吸附等溫線。

每平方厘米的表面超量 Γ 即等於 n / Σ ，其中 n 為每克吸附的莫耳

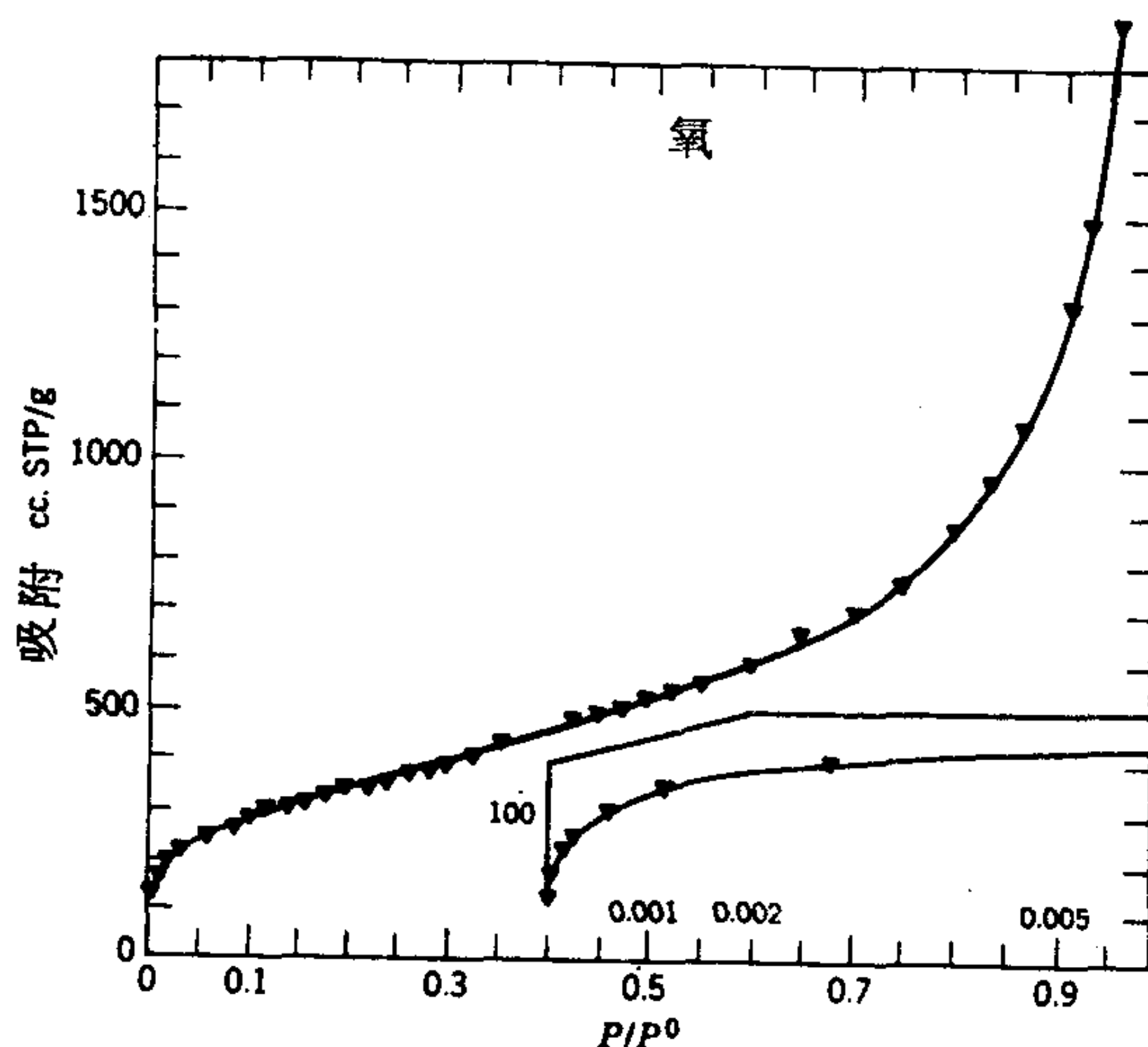


圖 10 - 1 氧在 78.2 °K 在二氧化鈦上的吸附（取自文獻 25）

數， Σ 爲比表面積。利用吉卜士方程式（3-80），我們可寫出以下關係式

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln a \quad (10-9)$$

對於理想氣體，活性可以壓力取代，而

$$\text{或} \quad d\gamma = -\Gamma RT d \ln P \quad (10-10)$$

$$\pi = -\int d\gamma = RT \int \Gamma d \ln P \quad (10-11)$$

其中 π 爲膜壓。然後即得到

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sv} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^P n d \ln P \quad (10-12)$$

$$\pi^0 = \gamma_s - \gamma_{sv0} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^{P^0} n d \ln P \quad (10-13)$$

其中 n 爲吸附的莫耳數。

10-12 式與 10-13 式即對吸附所引起的界面自由能變化提供一熱力學的評估。10-5 C 會進一步討論到，固體上吸附膜的標準 π 值範圍可高到 100 厄格／厘米²。

以下是一個比較微妙的難題。吸附等溫綫常常是完全可逆的，也就是吸附曲綫與解吸曲綫完全相同，另一方面，固體通常不會是一平衡晶體，事實上常常是有不均勻表面。因此 γ_s 與 γ_{sv} 兩個量不是很明確的不同，似乎最好還是把可逆吸附中很確定的 π 值看成界面自由能的改變，至於進一步的區別就由標準的方式處理。

膜壓還可作進一步的熱力學處理，如 16-13 節的討論。譬如

$$\pi - T \frac{d\pi}{dT} = H_s - H_{sv} \quad (10-14)$$

其中附字 sv 代表有一層（與蒸氣壓爲 P 的氣態吸附質成平衡的）吸附膜之固體。10-14 式類似單成分系統的 3-8 式。

浸沒熱可以是指一個清潔固體表面的浸沒熱 $q_{s \text{ 浸沒}}$ ，或是表面上有一層吸附膜的固體之浸沒熱。如果後者是浸入吸附質液體，則我們記錄爲 $q_{sv \text{ 浸沒}}$ ，如果吸附膜是與吸附質的飽和蒸氣壓（也就是液態

吸附質的蒸氣壓 P^0)成平衡，我們即寫成 q_{sv}^0 浸沒。由這些定義可得到

$$q_s, \text{浸沒} - q_{sv}, \text{浸沒} = \pi - T \frac{d\pi}{dT} + \Gamma \Delta H_v \quad (10-15)$$

其中最後一項是(每平方厘米表面上)吸附的莫耳數乘以液態吸附質的蒸發莫耳焓(文獻 12)。

這些對氣體吸附的討論也同樣可應用到溶液中的吸附，這個題目在 11 章將有更詳細的討論。

C. 陷沒 (Engulfment)

陷沒一詞是用來描述一個不同粒子被前進中界面追及的情形如正在冷凝之固體與其融熔液間界面所發生的情形。實驗的觀察可能是該粒子與前進界面“並進”，或者被新的相陷沒。與球形粒子有關的代數式在 13-4 A 節曾有提出。陷沒的條件是 γ_{ps} 小於 γ_{pl} 其中P代表粒子而S與L分別代表固體與其融熔液。反之，如果 $\gamma_{ps} > \gamma_{pl}$ ，則粒子層被排斥，仍然留在液相。這種實驗在測試有關固體—液體，固體—蒸氣和液體—蒸氣界面張力之半實驗性理論上很有用(26)。另見 10-6 B 節。

4. 接觸角

A. 楊氏方程式

根據觀察，在大多數的情形下，放在一固體上的液體不會將固體潤濕，而是保持成液相與固相間有一定接觸角的液滴。這種情形，圖解於圖 10-2，類似液面上的透鏡狀滴(4-2 C 節)，簡單的推導可以得到一個很有用的關係式。

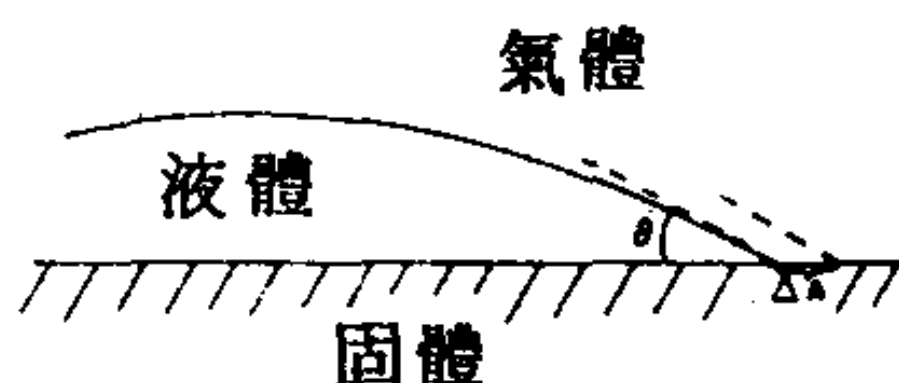


圖 10 - 2

當液體有一很小的位移以致覆蓋的固體面積改變 ΔA 時，伴隨的表

面自由能變化 ΔG^s 爲

$$\Delta G^s = \Delta \mathcal{A} (\gamma_{SL} - \gamma_{sv^0}) + \Delta \mathcal{A} \gamma_{LV} \cos (\theta - \Delta \theta) \quad (10-16)$$

平衡時

$$\lim_{\Delta \mathcal{A} \rightarrow 0} \frac{\Delta G^s}{\Delta \mathcal{A}} = 0$$

而

$$\gamma_{SL} - \gamma_{sv^0} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0^+ \quad (10-17)$$

或

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{sv^0} - \gamma_{SL} \quad (10-18)$$

或者，與黏著功的定義（3-47式）合併；

$$W_{SLV} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (10-19)$$

10-17 式在 1805 年曾由楊氏作過定性的敘述(27)，目前使用時都稱它爲楊氏方程式，此處將照這個用法，相同的方程式 10-19，以及黏著功的定義，是在 1869 年由都卜利（Dupr'e）以數學的形式敘述。對這兩個實際相同的方程式之另一稱呼是楊—都卜利方程式（見文獻 29 有人堅決反對的意見）。

我們必須記住的一點是各相之間相互成平衡。特別是 γ_{sv^0} 的寫法就是要提醒我們固體表面必須與飽和蒸氣壓 P^0 成平衡，因而是有一膜壓 π^0 的吸附膜覆蓋（見 10-3 B 節）。因此

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} - \pi^0 \quad (10-20)$$

這個 γ_s 與 γ_{sv^0} 的區別，似乎首先由 Bangham 與 Razouk 所提出(30)；Harkins 與 Livingstone 也曾強調它(31)。另一個由 Bantell 與合作者(32)提出的量是黏著張力 \mathbf{A} ，在此定義爲

$$\mathbf{A}_{SLV} = \gamma_{sv^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (10-21)$$

此處以及 10-19 式的小字 SLV 都是要指出黏著功與黏著張力牽涉的是

⁺ 不論系統的巨觀形狀如何， $\Delta \theta / \Delta \mathcal{A}$ 可以被證明像是一個第二級微分，在取 $\Delta \mathcal{A} \rightarrow 0$ 的極限時即去掉了。

γ_{sv} 而不是 γ_s 。

在實用的情況中，如果接觸角大於 90° ，就稱該液體不能濕潤該固體——在這種情形下，液滴會很容易在表面上移動，而且不會進到毛細孔內。另一方面，一液體只在接觸角為零時才被認為濕潤該固體。此處必須瞭解的是後一條件只是幾何意義上的一個極限情形。如果 θ 為零，10-17 式即不成立，表面自由能的不平衡即由一散佈係數表示（見 4-2 A 節）

$$S_{L/S(V)} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (10-22)$$

或者說，黏著張力超過 γ_{lv} ，而可以寫成 $K S_{lv}$ 。

前面的定義是針對固體—液體—氣體接觸角的處理。牽涉到兩個互相不溶的液體時，也很可能有一個固體—液體—液體的接觸角。這時仍可用同樣的關係式，只是要更小心標明互相飽和的程度。譬如對一固體和液體 A 和 B，楊氏方程式變成

$$\gamma_{AB} \cos \theta_{SAB} = \gamma_{SB(A)} - \gamma_{SA(B)} = A_{SAB} \quad (10-23)$$

此處 θ_{SAB} 代表在液體 A 中測量的角度，而括弧中的相被緊鄰的前一個相飽和。更嚴格的命名還要更複雜，我們只要假設 A 與 B 被固體飽和，並認為在一特定界面的兩個相互相飽和。如果忽略相互飽和的效應，則合併 10-23 與 10-21 式即得到

$$A_{SA} - A_{SB} = \gamma_{SB} - \gamma_{SA} = A_{SAB} \quad (10-24)$$

如果應用 10-24 式時，得到相當於 $\theta = 0$ 的黏著張力，則液滴會散開，其結果應以 K 或一散佈係數表示。因此黏著張力是涵蓋接觸角與散佈行為的統一參數。10-24 式較正式而嚴格的形式是

$$A_{SAV} - A_{SBV} = A_{SAB} + (\pi_{SV(B)} - \pi_{SV(A)}) + (\pi_{SB(A)} - \pi_{SA(B)}) \quad (10-25)$$

其中 $\pi_{SB(A)}$ 是在固體—液體 B 界面因為對 A 飽和而造成的膜壓或界面自由能下降。

對於接觸角方程式的物理化學意義，其中還有些微妙的地方，將在 10-6 節討論。不過前面這一部分是爲了對傳統定義作一介紹以便討論實驗觀察結果。

B. 非均勻表面

對於非均勻固體表面，以上接觸角方程式的推導可以改成一實驗性的形式。首先，表面可以是一粗糙表面，有一係數 r 表示實際面積對外觀或投影面積之比。這時候 $\Delta A_{SL}(\text{實際}) = r \Delta A_{SL}(\text{外觀})$ ， ΔA_{SV} 也一樣，則 10-18 式變成

$$\cos \theta_r = r \cos \theta_{\text{實際}} \quad (10-26)$$

10-26 式在 1948 年就有幾個作者提出 (33-35)；更近的一次是 Good (36) 的推導。注意根據這一方程式如果 θ 小於 90° ，它會因粗糙性而減低，如果 θ 大於 90° ，却會因粗糙性而增加。

另一種情形是表面可能是複合的 (composite)、就是由不同種類的小塊構成。如果我們可以假設接觸角平衡實際上是由相當巨觀的變動決定，以致 ΔA_{SL} 與 ΔA_{SV} 能有效地平均不均勻性，則對於表面上佔有分率 f_1 與 f_2 的兩種部分，可得到

$$\gamma_{LV} \cos \theta_c = f_1 (\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}) + f_2 (\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}) \quad (10-27)$$

或

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (10-28)$$

10-28 式的一個有趣的應用就是網篩狀物質，這時 f_2 為開放的區域分率， γ_{S2V} 為零，而 γ_{S2L} 就是 γ_{LV} 。此關係式即變成

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (10-29)$$

Wenzel (33)，Baxter 與 Cassie (37)，和 Dettre 與 Johnson (38) 發現水滴在石蜡金屬篩、紡織纖維、浮凸的聚合物表面上的外視接觸角對 f_2 的變化，確實如 10-29 式所預測的情形。

當然這個題目在防水布方面有直接的重要性，羽毛的構造是自然界的一個例子。如 Cassie 與 Baxter (37) 所指出，羽毛主幹的兩邊都帶有羽枝，而羽枝又支撐有更小的羽枝。羽枝一邊的小羽枝帶有缺口，而另一邊的小羽枝帶有勾，因此兩邊鉗合形成有彈性的多孔架構。對於典型的羽毛， f_2 約為 0.5，視接觸角約為 150° (後退角)，而真實的接觸角約為 100° 。

如果接觸角很大而表面也相當粗糙，液體可能會捕住空氣而產生複合表面效果，如圖 10-3 所示。10-29 式即變成

$$\cos \theta_{\text{外視}} = rf_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (10-30)$$

在圖中暗示了一個捕住空氣的可能機構。如果假設液體在一粗糙表面前進時，局部或真實角度 θ_t 保持不變，則 θ_t 很大時，液面後凹與次一凸點接觸，即可在兩凸點之間將空氣捕住。

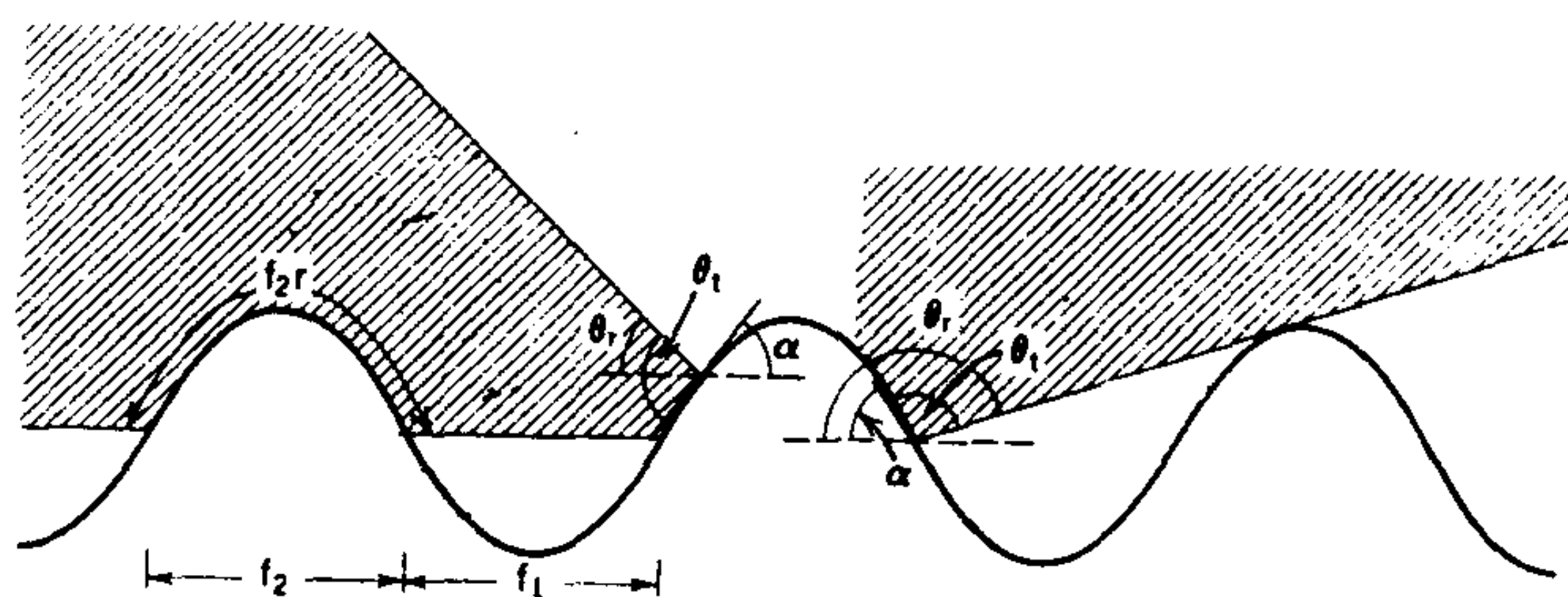


圖 10-3 粗糙表面上液滴的邊緣

這裏要強調的一點是前面這一小段的式子是相當實驗性與模式性的。例如在複合表面中，究竟是像 10-28 式中的 $\cos \theta$ 被平均，或是 θ 或是 θ 的某一其他函數被平均則不是很清楚。粗糙性用 r 定義並不完全適當，它也與形狀有關；同樣的粗糙性而成平行溝槽的形式就會與坑狀的粗糙表面產生完全不同的結果。這一點以及其他方面 Neumann 曾經討論過(39)。

5. 接觸角測量之實驗方法與結果

A. 接觸角之測量

測量接觸角的各種技巧 Neumann 與 Good 曾經詳細評論過(40)。最常用的方法是直接測量一滴液體放在平的固體表面上的 θ ，如圖 10-4 所示。Zisman 與合作者(41)只是從一個裝有量角規的精密顯微鏡觀察一個固著滴，從而直接測量角度。Leja 與 Poling (42)則從稍微傾斜的角度攝下固著或依附的氣泡，因而氣泡的一部分由表面反射，正影與反射影交

會的角度就是接觸角的兩倍。Ottewill(43)利用捕捉氣泡法，是以一微量注射筒形成一個氣泡，並使它與表面接觸，如圖 10-5 所示。接觸角可由氣泡外廓的攝影測量，或直接利用量角之顯微望遠鏡測量(44)，這個方法的優點是它可輕易地將氣泡膨脹或收縮以得到前進角與後退角，意外污染也可減至最小，而固體—蒸氣界面也無疑地是與液體的飽和蒸氣壓平衡。不過如果 θ 很小時，可能氣泡會很難附著在表面上。

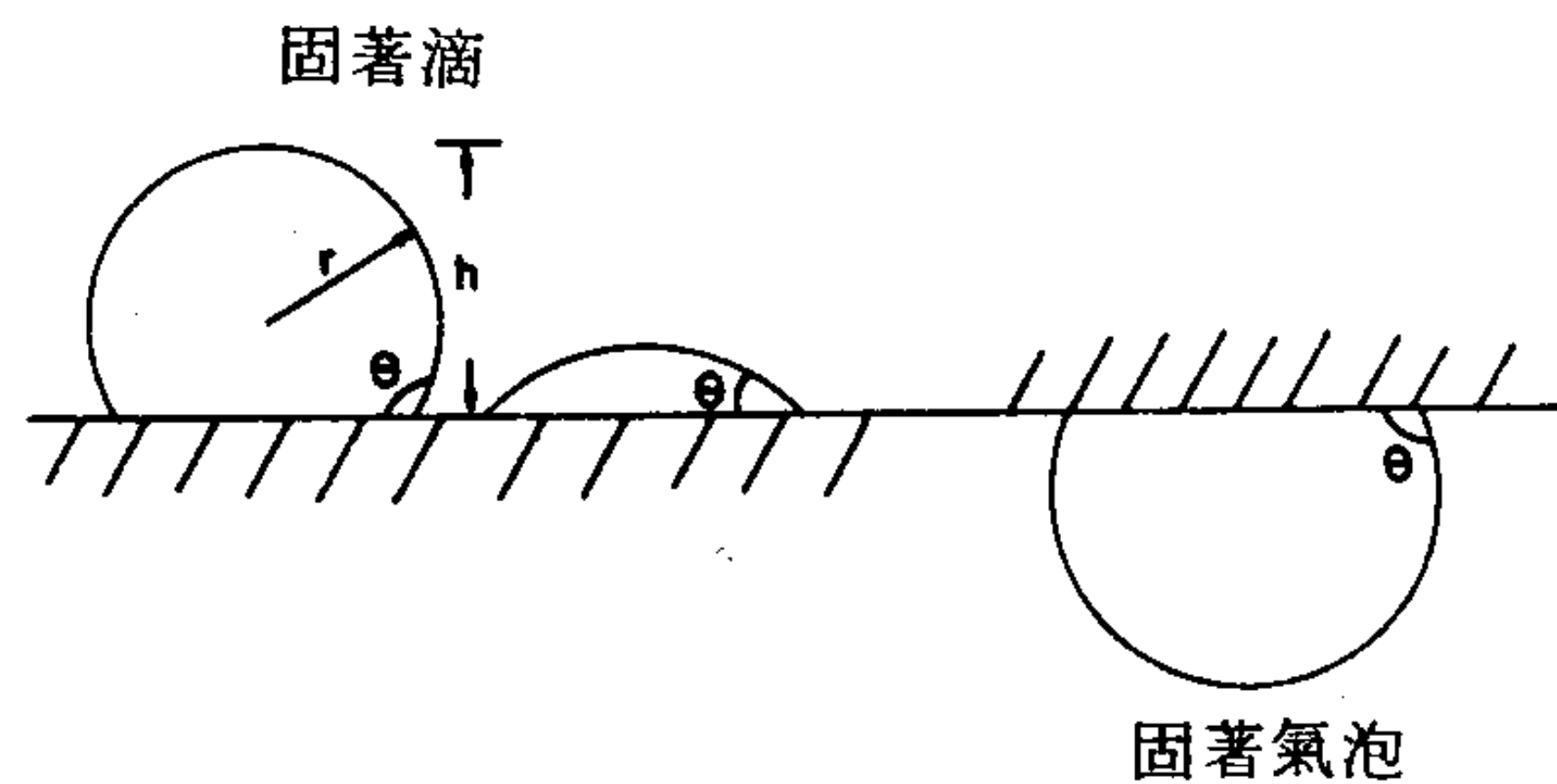


圖 10-4 利用固著滴或氣泡以測量接觸角

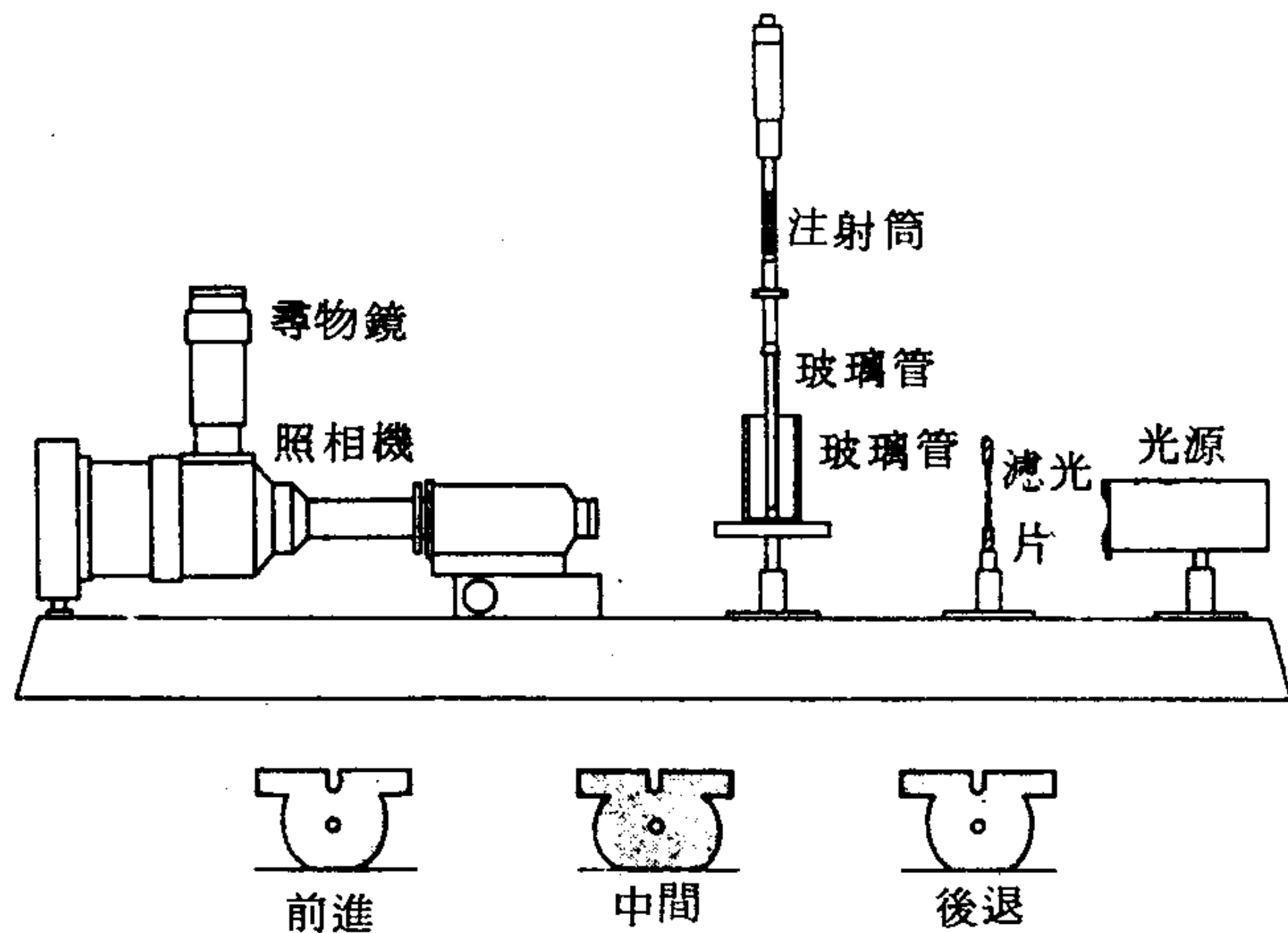


圖 10-5 捕捉氣泡法

Neumann(45)利用Wilhelmy薄片技巧(2-8節)還發展出一種方法能夠得到準確到 0.1° 的接觸角(一般通常準確到 1°)。如圖 10-6

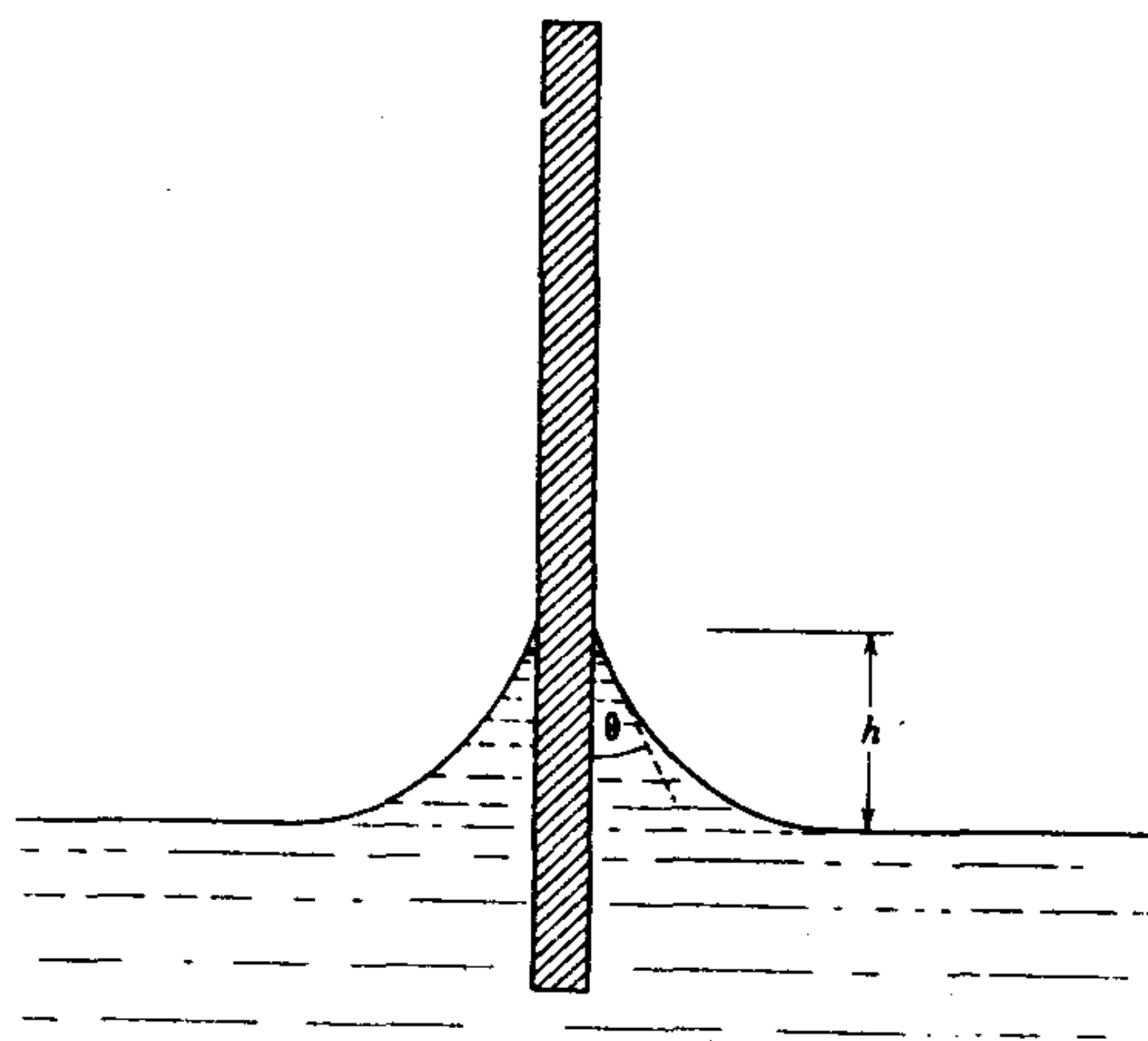


圖 10-6 Neumann 的接觸角測量法

所示，在部分浸入的薄片上，如果 θ 角一定，彎月面即上升到一定的高度 h 。方程式為

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\gamma} = 1 - \left(\frac{h}{a}\right)^2 \quad (10-31)$$

其中 a 為毛細常數(2-10節)。彎月面的盡頭在適當照片下相當明確(除非 θ 很小)， h 可用一游動顯微鏡測量。此方法很適合求接觸角的溫度關係；圖 10-7 所示是一些示範數據。

Langmuir-Schaeffer 法(46)也很有用(但不常被用到)。這個方法是找出能使從一垂直薄片或毛細管上彎月面邊緣反射的光束恰好沿入射

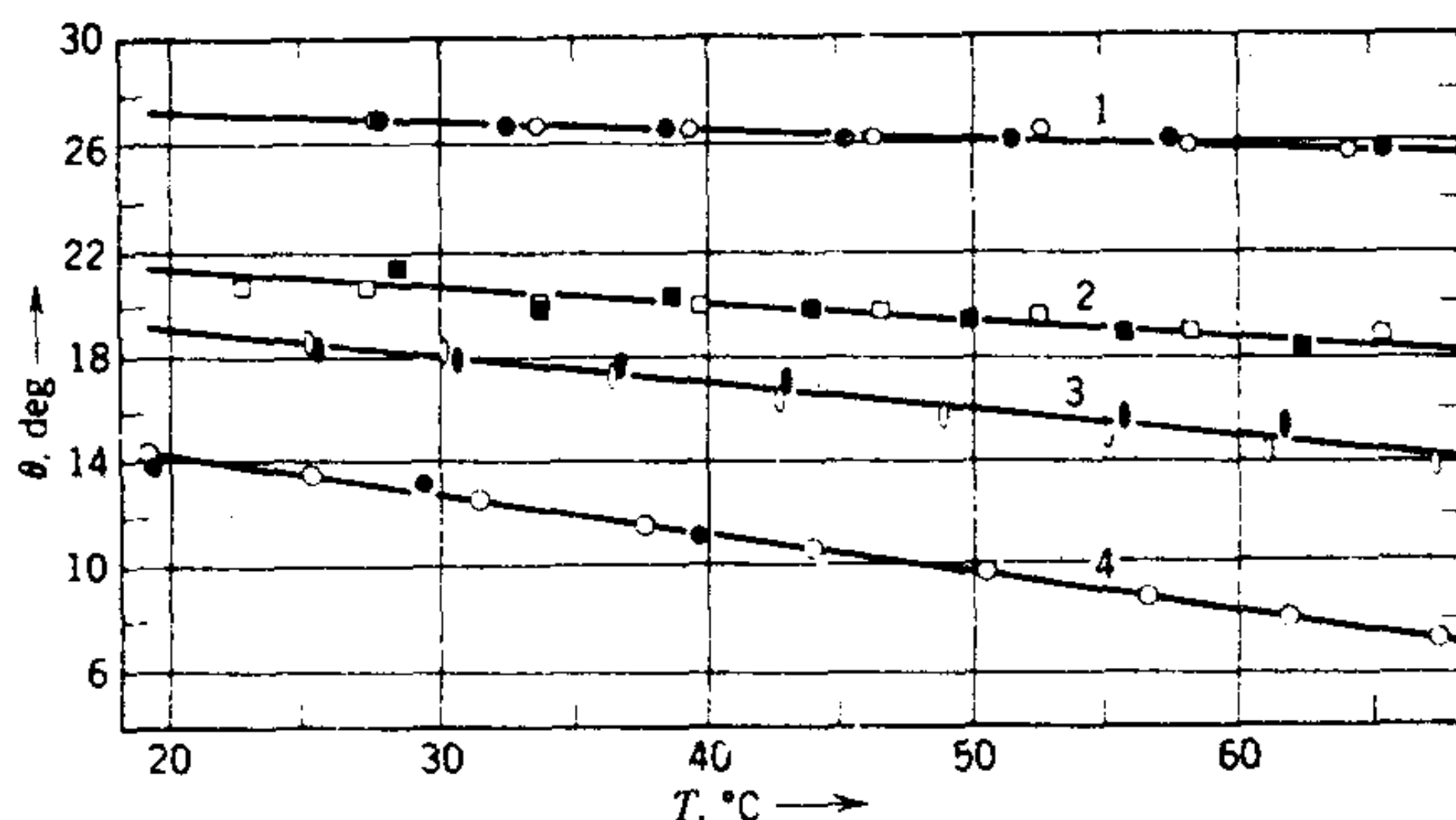


圖 10-7 各種正一烷類在覆有矽氧化物之玻璃片上 θ 的溫度關係。(1)正一十六烷；(2)正一十四烷；(3)正一十烷。(取自文獻 49)

光束方向回去的入射角；見文獻 47。

一個能獲得精確結果的典型方法就是 Adam 與 Jessop (47a) 的所謂傾斜片法（另見文獻 48）。將一塊數厘米寬的固體薄片浸入液體，改變其傾斜度直到液面看來一直到與固體表面處都保持完全水平。不過這個方法用途有限，因為它需要一塊大而平的固體表面以及大量的液體。

接觸角也可由測量固著滴而間接獲得。譬如參考圖 10-4，如果可以假設液滴呈球形（50, 51），

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \quad (10-32)$$

另一個方法是要測量已知體積之液滴的直徑；見文獻 52，53。

需要測量接觸角的固體可能只呈微粒的形式存在，也許無法壓緊成夠平的表面以應用前節所說的方法。則有另一個方法是 Bartell 與合作者提出(54)，將該物質壓成一多孔的栓塞，再測量待測液體的毛細壓力。

如果將多孔塞看成一束平均半徑為 r 的毛細管，則由拉卜拉士方程式（2-7 式）可得到

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r} \quad (10-33)$$

其中視 θ 的值， ΔP 為強迫液體進入或阻止其進入所需的壓力。對濕潤性液體，

$$\Delta P_o = \frac{2\gamma_{LV,o}}{r} \quad (10-34)$$

這個方法的原理是從測量防止濕潤性液體進入所需壓力而獲得有效毛細半徑 r 。然後對非濕潤性液體再作測量，並由 10-33 式與 10-34 式消去 r ，

$$\cos \theta = \frac{\Delta P}{\Delta P_o} \frac{\gamma_{LV,o}}{\gamma_{LV}} \quad (10-35)$$

B. 接觸角測量之遲滯現象

前進接觸角與後退接觸角常常會差別很大；一個日常的例子就是髒玻璃窗上的雨滴（請看文獻 54a 與 54b，這是討論傾斜面上的液滴情形。）這個效應可能很大；在礦物表面的水，前進角可能比後退角高出 50° ，對鋼上的水銀，曾有差到 154° 的報導。在接觸角有必要儘可能小的情形下，最好是設法達成後退角。

遲滯現象的原因似乎有三種。第一，顯然液體或固體表面有污染時即容易產生遲滯現象。例如假設固體表面起初有油性的污染。與水接觸後，大部分的油都散佈在水的表面上，測量後退角時從水中出現的表面比液體前進時所面臨的新固體表面的 π 值較低或 γ_{SL} 較高，考慮 10-18 式顯示其效應是產生的後退角比前進角為小。Fowkes 與 Harkins (48) 在用石墨與滑石粉作實驗時，發現嚴格清潔液體和固體表面之後，實際可消除遲滯情形。他們認為在純的、不溶的均勻固體表面上，不會有接觸角的遲滯現象。

第二，粗糙表面一定會有遲滯現象。Mason 與合作者 (55) 曾評論過去的觀察並報導在許多確知的粗糙表面上之測量。Dettre 與 Johnson (55a) 早期的數據示於圖 10-8，即是相當典型的結果。注意只有前進角的行為才會如 10-26 式所預測，不過對於 $\theta < 90^\circ$ 的系統，前進角也隨 r 而增加，而 10-26 式相反。後退角之突然增高是表面因捕住的空

氣而成爲複合表面時所發生。

Dettre 與 Johnson (55a) [另見 Good 的文獻(37)] 曾用一個截面如圖 10-3 所示的正弦狀溝槽，並與一球形液滴成同心圓的數學模型作過計算（即重力忽略不計）。假設以楊氏方程式決定局部接觸角，將表面自由能減至最小所導致的圖 10-3 中液滴之視接觸角 θ ，即等於

10-26 式所得者，不僅如此，當一定體積液滴不斷變平因而液滴前緣經過連續的突起時，該系統的自由能也經過連續的極大值。實際的障壁高度很小，但是其存在即暗示遲滯現象是因爲液滴的巨觀振動能量不足以超越它們。其他提出類似的定性論據的還有 Bikerman (52)，

Shuttleworth 與 Bailey (36)，和 Schwartz 與 Minor (56)。

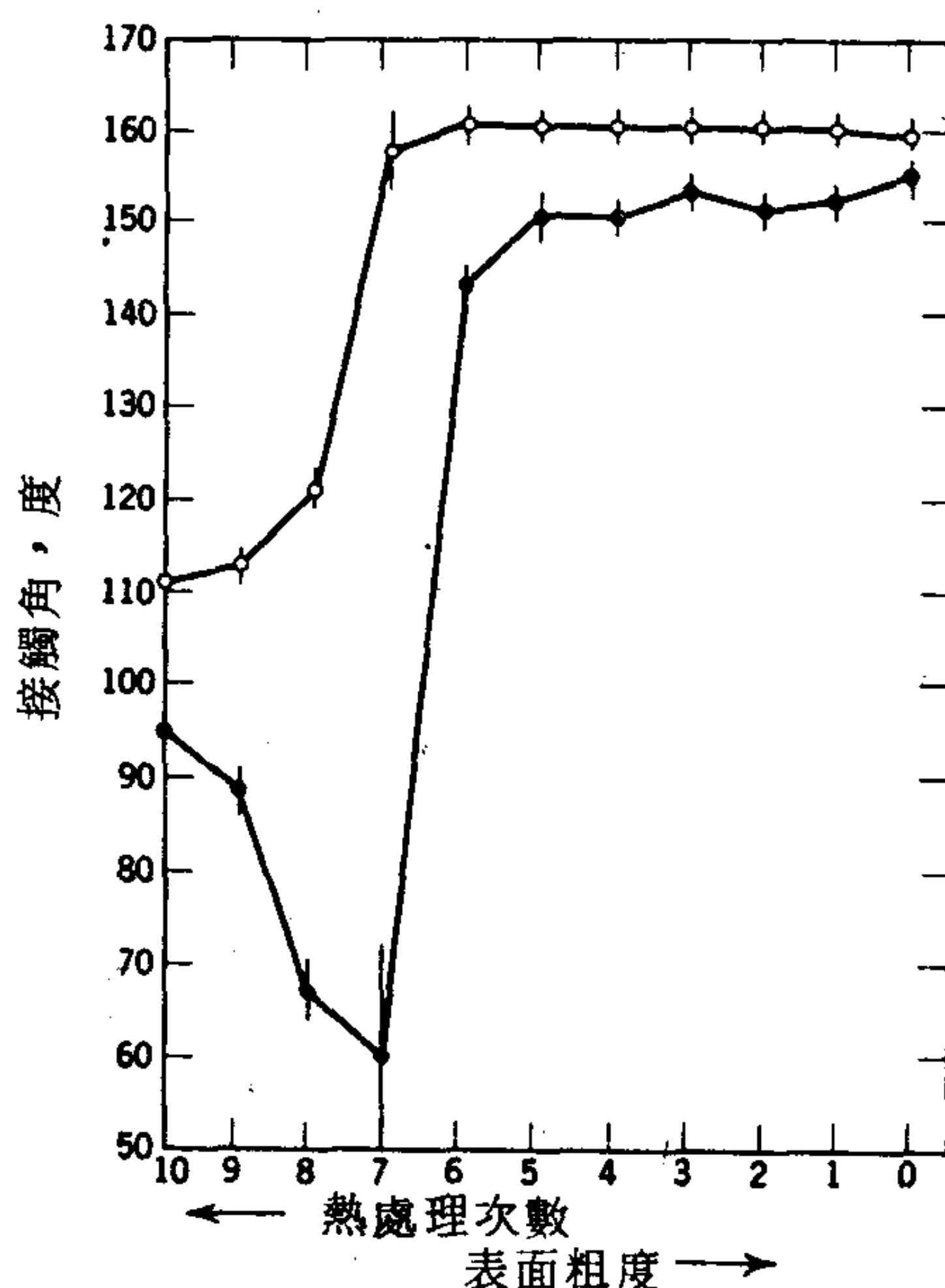


圖 10-8 在 TFE—甲醇短鍊聚體 (Telomer) 蠟表面上水接觸角對粗糙度之函數；○前進角；●後退角。（取自文獻 55a）

Johnson 與 Dettre(57)曾對不均勻表面的數學爲模型作過計算，結論與前段類似；Neumann 與 Good (58)曾對其模型進一步討論。較早期

Pease (59)曾作過相同但更定性的分析。如圖 10-9 所示，Dettre 與 Johnson (60)發現部分覆以 TiO_2 ，部分覆以氯化三甲基十八銨的薄片出現相當大的遲滯現象，並且與預期的情形接近，未經 TiO_2 處理時的遲滯現象是由於疏水劑的不完全吸附，以及有些部分沒有吸附。定性而言，一般認為前進角大致由不均勻表面的低極性部分決定，而後退角是由高極性部分決定。可預料的是，對接近潤濕性液體，遲滯情形會很小（文獻 61）。

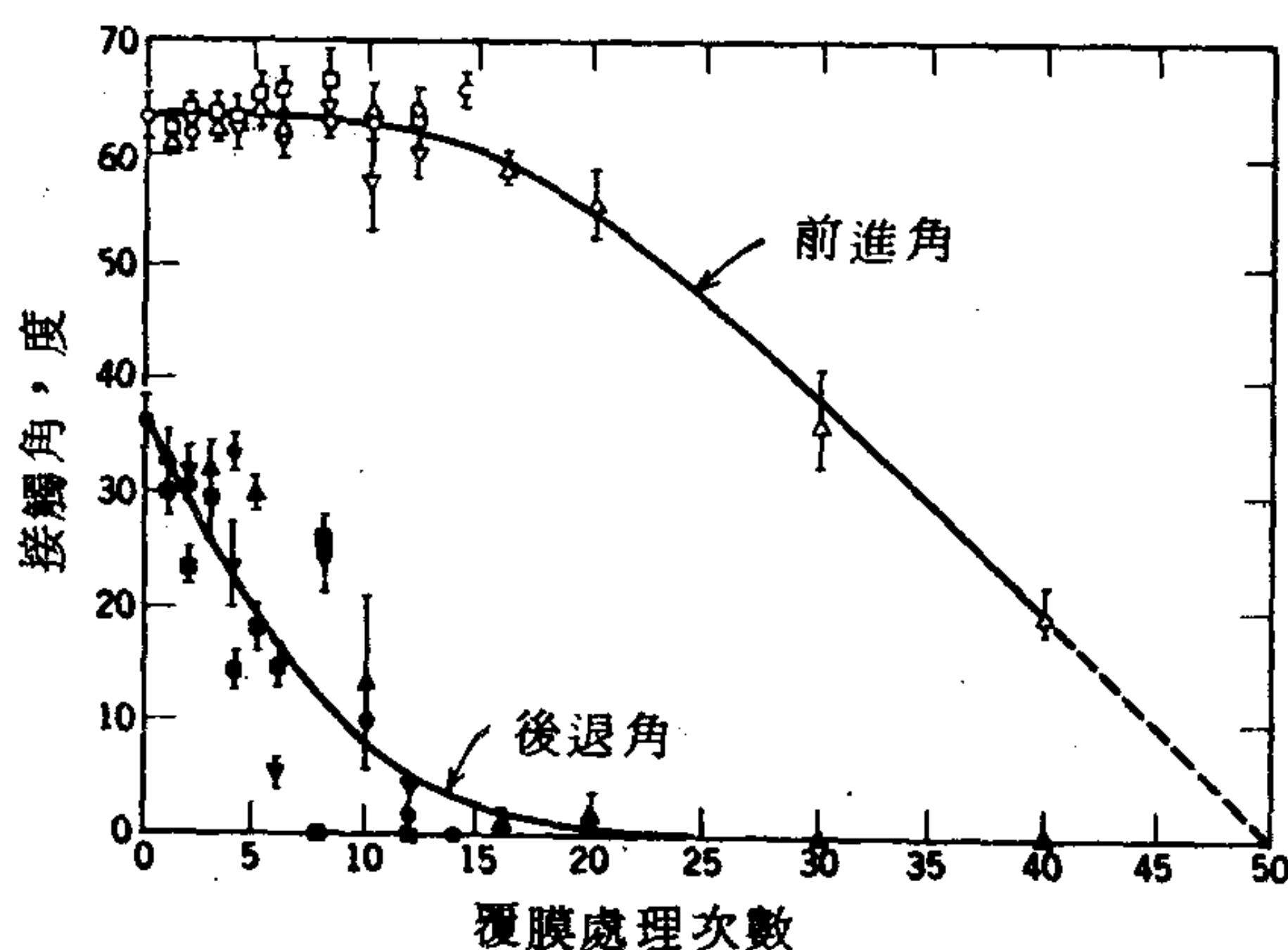


圖 10-9 覆有二氧化鈦玻璃以氯化三甲基十八銨溶液處理後，水潤濕性對以 1.1 % 聚鈦酸二丁基脂處理次數之函數作圖（取自文獻 60）。

本作者認為如果粗糙性或不均勻性的規模比液滴本身不是小太多的話，巨觀自由能障的觀念確實能適當解釋遲滯現象，微觀的表面不均勻性造成的障壁，在任何實驗室的周圍環境振動下，應很容易超越，因此這種情形下存在的遲滯現象應該是由於以上討論過的雜質，或是下節要討論的第三種原因。進一步的討論見 10-6 節。

出現遲滯的第三個原因是巨分子的靜止性。這方面的一個例子是二碘甲烷在洋菜水膠上出現很大的遲滯現象（ 66° 對 30° ）(62)，在化學上無法以表面粗度或不均勻性解釋（洋菜條都包有一層水）。但是洋菜表面會有一塊塊不動的表面，如果三相交會線的移動牽扯到底質（薄膜的

黏滯性測量可顯示有此現象，見(4-3 C 節)，則對移動有一障礙，須由非平衡接觸角增加的分力來克服。對於固體表面上的液體而言，對應的要求就是吸附的蒸氣膜要能移動，如果液體中含有界面活性劑，則由於固體—液體界面解吸回到巨相太緩慢，或受阻礙無法散佈超過三相交會線以形成一平衡組成的固體—蒸氣膜都會造成低移動性，引起遲滯現象，一個例子就是蠟油在矽膠上的情形，其中有十六醇界面活性劑，結果示於圖 10-10 (63)。有人利用拉長的（因而是各向異性的）聚合物膜作接觸角研究時，也曾發展出類似的理論(64)。對遲滯現象的其他一些一般評論可參考文獻 65 與 66。

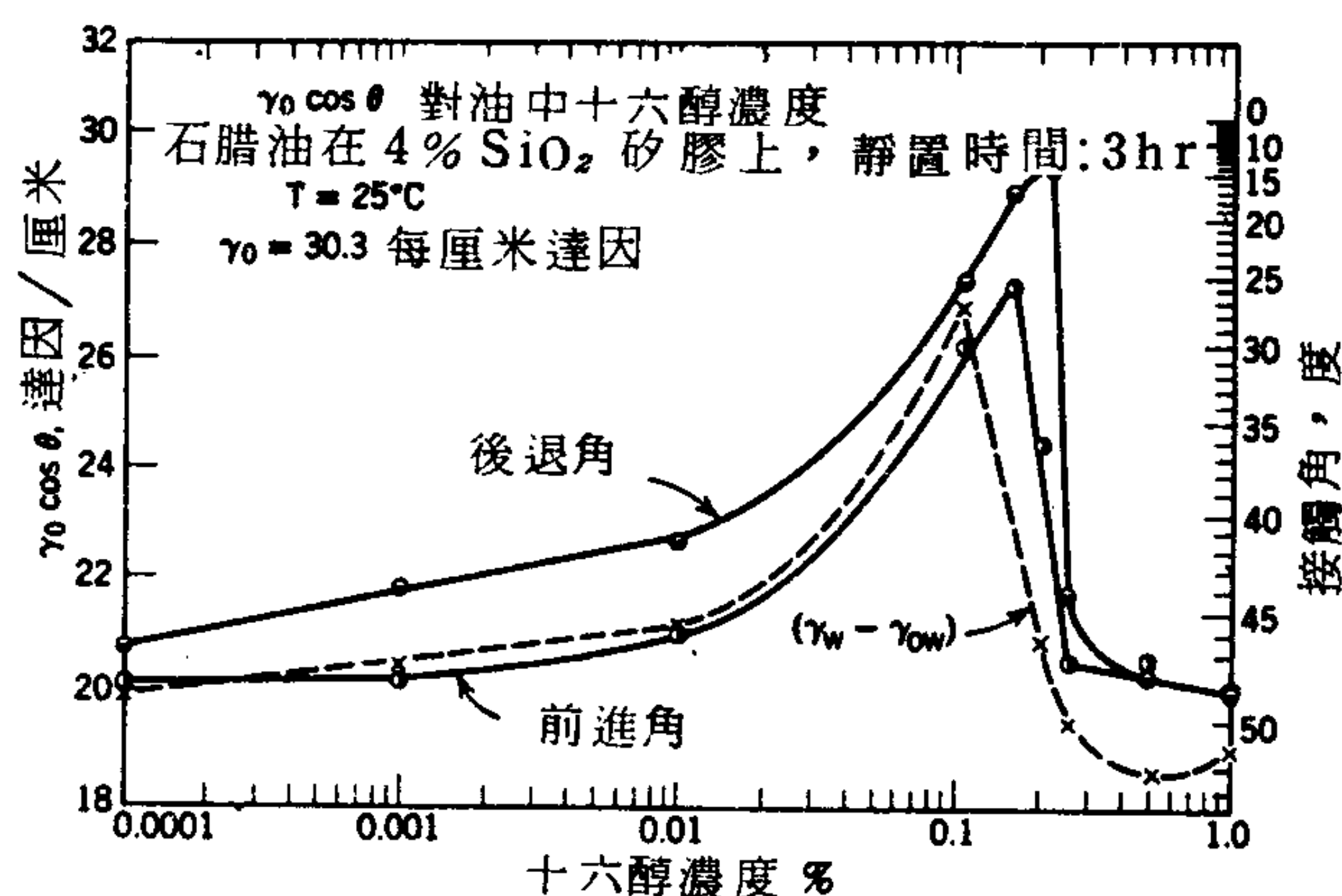


圖 10-10 楊氏方程式之測驗。石臘油在矽膠上之 $\gamma \cos \theta$ 對界面活性劑濃度——出水溶液和水溶液—油界面張力計算的值。（取自文獻 63）

接觸角也可能與三相線前進或後退的速度有關。參考文獻 67 與 68 對這一點以及其動態效應之討論。

最後，也有些實驗觀察發現接觸角隨液滴大小而改變（69，70），或者如果是捕捉氣泡法，隨氣泡的大小而改變(43)。一般認為液滴大小本身，也就是重力效應不會影響接觸角，另一個可能的解釋就是線性張力 f （4-2 C 節）隨液滴大小的遞減而愈來愈重要。10-18 式的相關修正是(69)：

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{sv}^{\circ} - \gamma_{SL} - \frac{f}{r} \quad (10-36)$$

其中 r 爲三相線之曲率半徑。線性張力可以是正的或負的(71)，而前面報導的效應需要有負的 f 。另一方面，實驗與理論均顯示 f 通常都是很小而且正的 (71, 71a)，這一點有待進一步研究。

C. 接觸角測量之結果

由前面的討論可見文獻報導的接觸角可以有相當大的變化幅度。因此表 10-2 收集的數據主要只是要指出對各系統可預期的情形，較老的數據主要是對難熔與較極性固體的結果，而新近的數據則是對低能量聚合體一類的表面。

Bartell 與合作者(72)，曾利用石墨、輝銻礦一類的固體，觀察到許多接觸角的規則行爲，可惜的是大多數有機液體似乎都會濕潤這一類固體。Zisman 與合作者(73)能利用低表面能聚合體方便的形狀，廣泛研究過同類系列有機液體的接觸角。表 10-2 還包括一些接觸角對溫度關係的數據以及一些 π° 值，即在飽和壓力 P° 下吸附蒸氣的膜壓。

表 10-2 所報導的許多系統都有相當大的接觸角遲滯現象；該表依照習慣，報導的是前進角。

有一件逸事是有關金到底能否被水濕潤這個有趣的問題，正反兩邊都各有許多論文支持。Smith 曾對這些經過作過評論(74)。現在一致的看法是絕對的純金可被水濕潤，不能濕潤的報導正顯示金表面容易受污染的程度（見文獻 75 和 76）。表面污染物的偵測與控制，White 曾經討論過(76)；也可參攷 Gaines 的論文（76a）。

表 10-2
前進接觸角 20-25°C

液 體		θ ,	$d\theta/dT$,	π° ,	
γ , 厄格/厘米 ²	固 體	度	度/°K	厄格/厘米 ²	參考文獻
水銀 (484)	PTFE ^a	150			73
水 (72)	玻璃	128-148			47,79,80
	n-H ^b	111			77

	石蜡	110		81
	PTFE ^a	112		81
		108		73
		98	8.8	82
	FEP ^c	108	-0.05	83
	聚丙烯	108	-0.02	84
	聚乙烯	103	-0.01	85
		96	-0.11	83
		94		86
		93		87
		88	14	88
	皮膚	90		89
		75 ^d		90
	萘	88	-0.13	91
	輝銻礦	84		48
	石墨	86	19	92
			59	93
	Graphon	82		86
	裂解碳	72	228	88
	硬脂酸	80	98	88
	金	0		74
	鉑	40		86
	碘化銀	17		94
	玻璃	很小	ca. 20 ^e	95
CH ₂ I ₂ (67,50.8 ^f)	PTFE	85,88		90,109
	石蜡	61		81
		60		90
	滑石粉	53		50
	聚乙烯	46,51.9		90,109
		40 ^g		87
甲醯胺(58)	FEP ^c	92	-0.06	83
	聚乙烯	75	-0.01	83
CS ₂ (ca.35 ^h)	冰	35	0.35	45
苯(28)	PTFE ^a	46		73
	n-H ⁱ	42		77

表 10-2 (續前)

前進接觸角 20-25°C						
液 體 γ , 厄格/厘米 ²	固 體	θ , 度	$d\theta/dT$, 度/°K	π^0 , 厄格/厘米 ²	參考文獻	
	石蜡	0			96	
	石墨	0			96	
正丙醇(23)	PTFE ^a	43		8.8	91	
	石蜡	22			97	
	聚乙烯	7		5	98	
正-癸烷(23)	PTFE ^a	40	-0.11	ca. 1.0	99, 100	
		35			101	
		32	-0.12		102	
正-辛烷(21.6)	PTFE ^a	30	-0.12		102	
		26		1.8, 3.0	82, 103	
		26			101	

固體—液體—液體接觸角

接 觸 角					文獻
固 體	液 體 1	液 體 2	θ_{S12}		
輝鎂礦	水	苯	130		72
氧化鋁	水	苯	22		72
PTFE ^a	水	正癸烷	180		100
	卞醇	水	30		104
PE ^b	水	正-癸烷	180		100
	石蜡油	水	30		104
水銀	水	苯	ca. 100 ^c		105
玻璃	水銀	錄	ca. 0		106

a. 聚四氟乙烯 (特夫綸)

b. 正-三十六烷

c. 四氟乙烯—六氟丙烯共聚物

d. 未清除天然油

e. 單晶

f. 附著於銅上之 Langmuir-Blodgett 膜

g. 由文獻 95 數據之圖形積分而得

h. 見文獻 109

i. 約在 -10°C

Zisman 與合作者對接觸角數據的合理歸納很有貢獻。他們發現對同一類系列液體 $\cos \theta$ (前進角) 通常是 γ_L 的單純函數。他們提出的函數關係為

$$\cos \theta_{SLV} = a - b \gamma_L = 1 - \beta(\gamma_L - \gamma_c) \quad (10-37)$$

圖 10-11 顯示不同系列液體在特夫綸 (聚四氟乙烯) 上的 $\cos \theta$ 對 γ_L 作圖(73)。每條綫都在某一 γ_L 值外推到 θ 為零處，這個值 Zisman 稱為臨界表面張力 γ_c ；由於不同系列大致外推到同一值，他認為 γ_L 是一定固體的一個特性值，對於特夫綸，代表性 γ_c 約等於 18，這被認為是由一 CF_2 一基構成的表面之特性值。

臨界表面張力的觀念是綜合濕潤行為的有用方法，並且能夠作內插式的預測。圖 10-12 是 γ_c 值的綜合圖示(77)。此外，不同系統的實際接觸角也可以估計，因為 10-37 式中的 β 值通常在 0.03 至 0.04 之間。

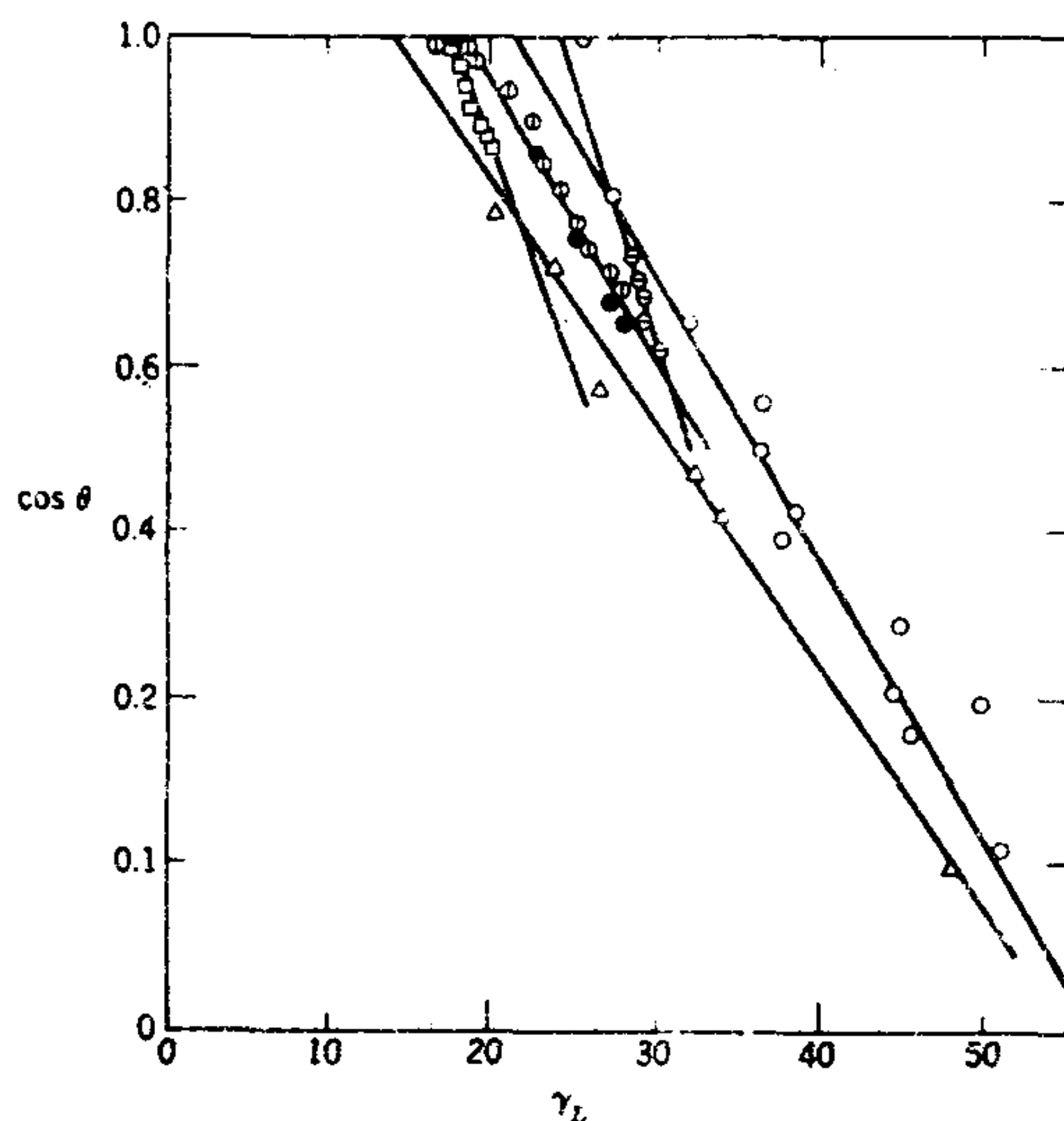
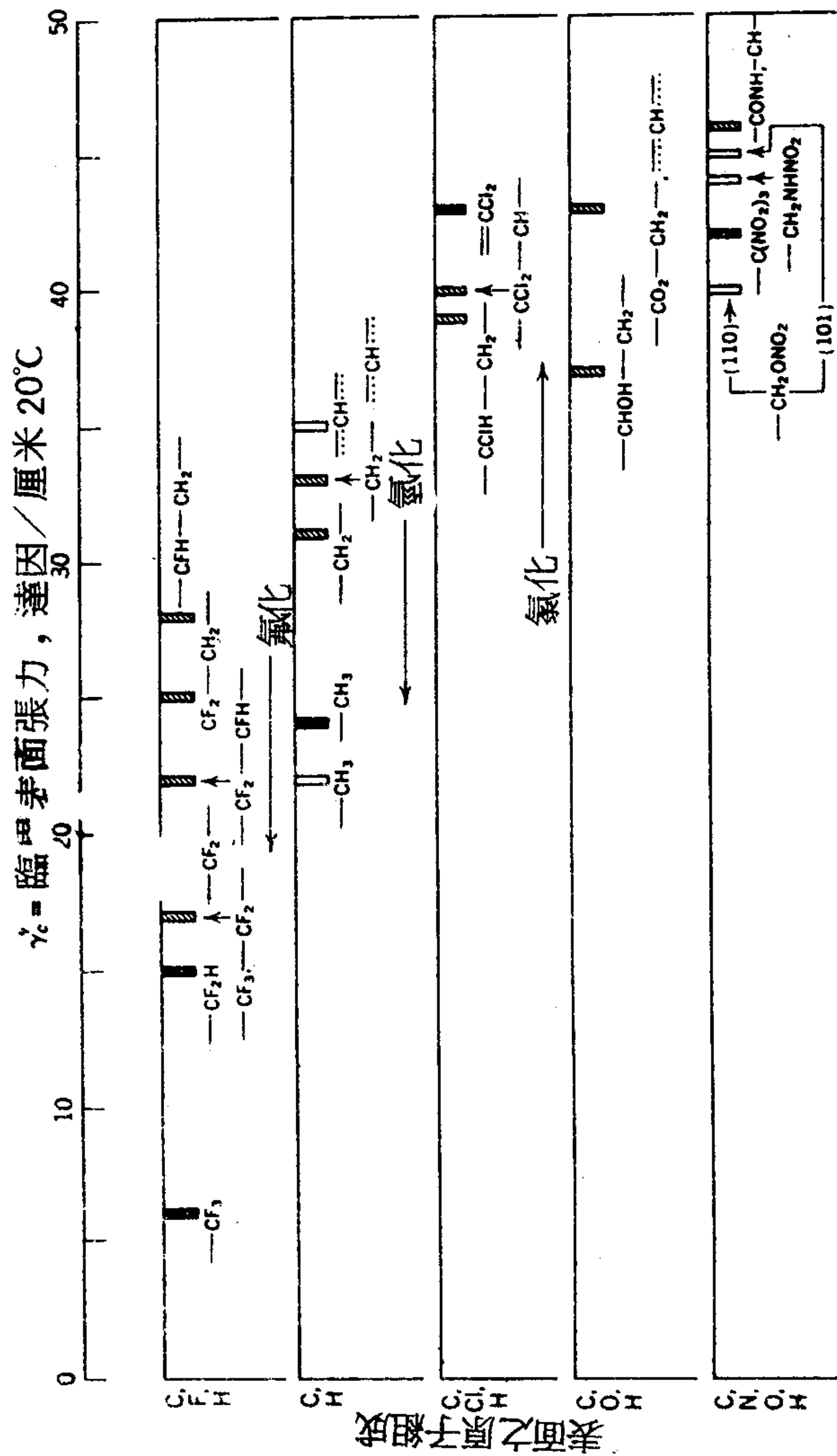


圖 10-11 Zisman 的不同系列液體在特夫綸上接觸角之作圖：O，RX；⊖，烷基苯；①正一烷類；●，二烷基醚；□，矽氧物；Δ，其他極性液體。(取自文獻 73.之數據)



晶體 單層 聚合體

圖 10-12 幾種低能量表面之濕潤性“圖譜”。(取自文獻 104.)

實際觀察結果顯示，溫度對接觸角的效應通常不大。表 10-2 也包括一些 $d\theta/dT$ 值；共同的數字約為 -0.1 度/K（但是請注意 CS_2 在冰上的例子； L_1-L_2-S 系統也可能有相當大的溫度改變（見文獻 78）。

已知 θ 的溫度係數就能計算浸入熱。對 7-18 式微分產生

$$q_{\text{浸沒}} = E_{sv} - E_{sl} = E_L \cos \theta - \frac{T\gamma_{LD} \cos \theta}{dT} \quad (10-38)$$

由於 10-38 式的一邊可由浸沒熱測量決定，一邊可由接觸角數據決定，故都是可以實驗決定的值，所以可以對楊氏方程式的熱力學身分作一試驗。圖 10-13 顯示對正烷類量熱數據(21)與接觸角數據(40)的比較。其間符合程度的確令人振奮。

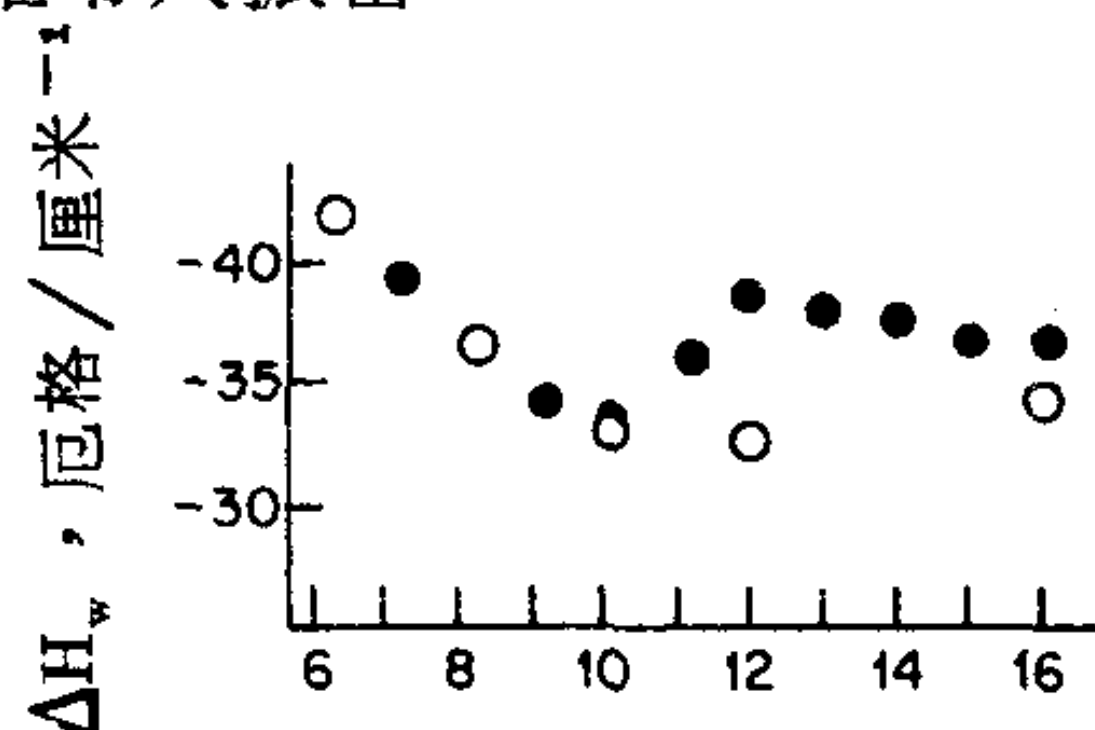


圖 10-13 PTFE 在正·烷類中之潤濕熱、●，與浸沒熱量。

（接觸角待測之液體）蒸氣吸附膜之膜壓， π° 之值非常少見。在這種情形下，10-13 式所需的蒸氣相吸附數據無法以普通的容積法求得（見 16 章）。容積法需要使用粉狀試樣（以便有足夠的吸附可測量），粒子間毛細凝結會嚴重扭曲 $0.9 P^\circ$ 以上壓力的等溫綫（107）。當然還有接觸角數據一般是對平滑的巨觀固體表面而言，至於呈粉狀的固體表面性質，無法保證仍然與巨觀固體一樣。由重量法可求得更有用而可靠的結果（見 16 章），即直接稱量吸附的量而得到。這時候可以使用 200 到 300 張薄層物質，以得到足夠的吸附劑表面（見文獻 108）。不過最令人滿意的方法可能是以橢圓度法測量吸附膜的厚度（4-3 D 節）；這時不可能有毛細凝結效應，而同一平滑的巨觀表面可以用來測量接觸角。表 10-2 中大多數的 π° 數據就是以這一最後方法得到；對應的接觸角則是相同表面上測量。除了表 10-2 中的值以外，Whalen 與 Hu 曾提

到正一辛烷、四氯化碳，與苯在特夫綸上的 π° 是 5 至 7 厄格/厘米² (108a)；Tamai 與合作者 (108b) 發現不同的烷在特夫綸上的 π° 是 5 到 11 厄格/厘米²。

一個新近的方法是在一種與形成接觸角液體不互溶的第三成分蒸氣存在或不存在下，測量接觸角 (109)。然後由接觸角的不同，推出 π° 值。Fowkes 與合作者利用這種方法，得到環己烷在聚乙烯上的 π° 為 7 厄格/厘米²，而水與二碘甲烷的值，却為零。水的這個值與表 10-2 之值的差異可能是因為聚乙烯試樣的不同，而且有人認為 (109)，蒸氣吸附法反映了極性位置，而接觸角主要是由非極性區域決定。不過也有可能第三成分蒸氣對接觸角效應的解釋是錯的。這個方法是以第三成分的吸附能力抵消形成接觸角液體的吸附能力，因此並不真的得到單一物種的單純 π° 。

接觸角通常以規則的方式，隨液體組成改變，如圖 10-14 所示（並也請參考文獻 89！）。當然有表面活性劑溶質存在更會顯著改變接觸角。溶於石蠟油中的十六醇，以 4% 矽膠為“固體”的例子，已經提到過（見圖 10-10）。 $\gamma_{\text{油}} \cos \theta$ 的突然上升與另外由 $A_{\text{wo}} = (\gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{油水}})$ 測量所預測的點線行為非常一致。如果我們同意矽膠表面雖然巨觀上是堅硬的，但實際上是像水的，因而 $A_{\text{wo}} = A_{\text{膠-油}}$ ，數據即清楚顯示接觸角如何分別受到界面活性劑在各個界面吸附的影響。Zisman 與合作者 (110) 大部分是以 10-37 式處理界面活性劑對水接觸角的影響，那就是 γ_{L} 的降低，但他們也瞭解到在其他兩界面的吸附也扮演重要的角色；因此 $\gamma_{\text{L}} \cos \theta$ 值根本就不是常數，如果界面活性劑的唯一作用只是降低 γ_{L} 則它應為常數。事實上，Fowkes 與 Harkins (48) 就利用 $\gamma_{\text{L}} \cos \theta$ 的改變計算正丁醇在水溶液和石蠟、石墨和滑石之類固體界面上吸附的膜壓。不過這裏暗含的假設也無疑是錯誤的假設是固體—蒸氣界面沒有發生改變。Ruch 與 Bartell (112)，研究癸胺水溶液—鉑系統時，直接估計過鉑—溶液界面的吸附，由此以及接觸角數據，再利用楊氏方程式發現固體—蒸氣界面自由能因癸胺的吸附而發生高達 40 厄格/厘米² 的改

變（見文獻 112）。Zisman 與合作者的自疏性（autophobic）系統 (73)（4-15 B 節）也說明了在固體—蒸氣界面吸附的薄膜有主宰的潛力，要對這種系統作完整研究需要分開測量界面活性劑在所有三種界面的吸附，到目前為止，仍沒有人這樣做。

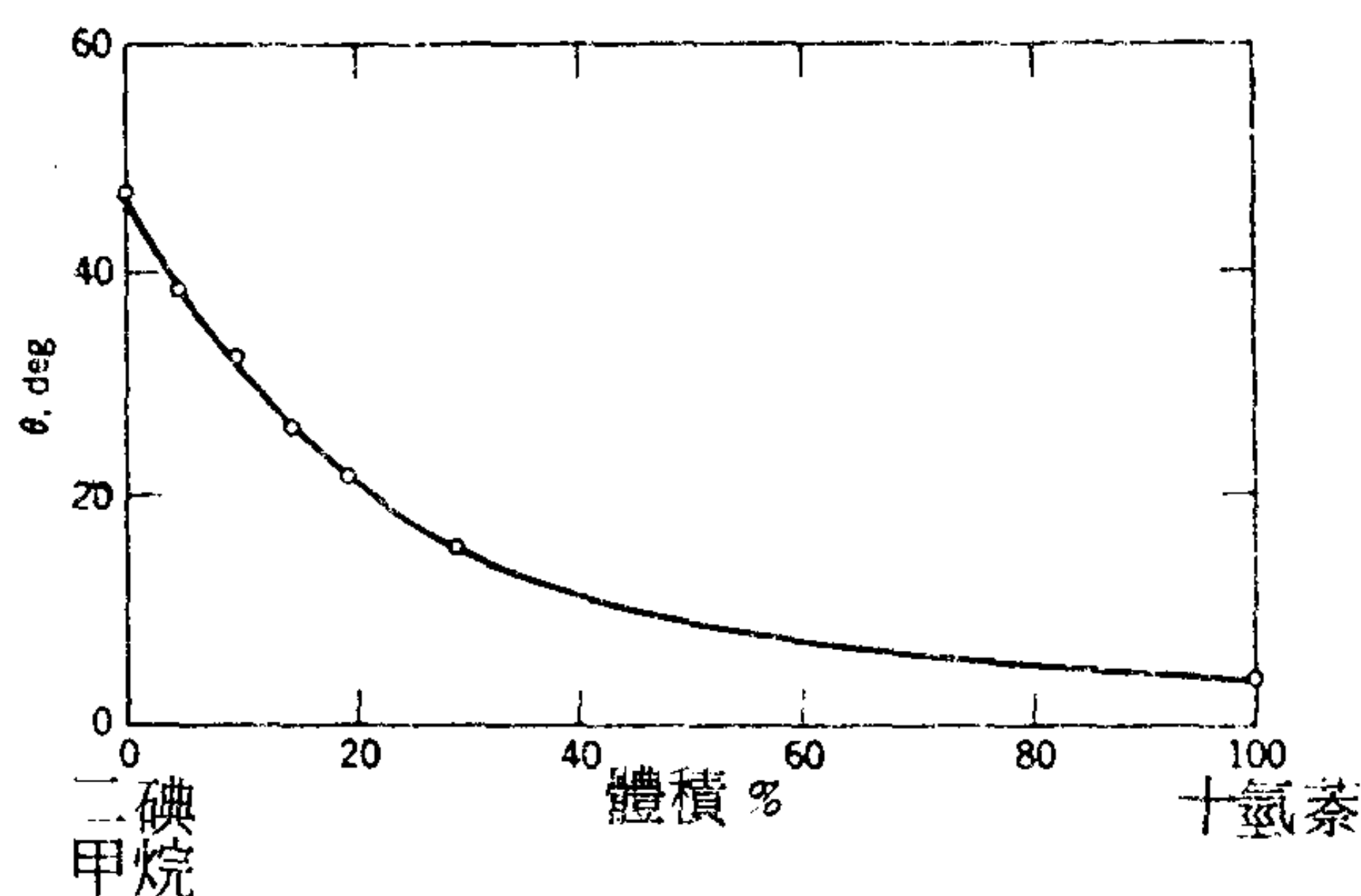


圖 10-14 二碘甲烷—十氫萘混合物在聚乙烯上之接觸角（前進角）。
（取自文獻 111. 數據）

6. 接觸角現象之理論

A. 楊氏方程式之熱力學

前節廣泛使用到楊氏方程式（10-18 式），顯示它已廣泛被接受。但是奇怪的是，這個式子從未被實驗證實過（如果 10-5 B 節 Michaels 與 Dean 的工作 (63)，因用到的稀矽膠表面不是堅固固體而不算的話）。當然這個問題是在於固體的表面張力不容易測量。Fowkes 與 Sawyer (92) 宣稱用某些液體在玻璃態氟碳聚合體上證實了楊氏方程式，但它根據的假設是玻璃的表面張力與聚合程度較低的流體相同。然而，成核研究顯示一固體與其液體之間的界面張力相當大，在這例子裏很難結論說它有何不同。另一方面，圖 10-13 所示的試驗却相當成功。另一個可能的實驗測試就是將觀察到的溶質對接觸角影響與分別的吸附研究計算所得的結果相比較。文獻 113 有部分成功的這種試驗。

Bikerman (114) 曾批評 10-18 式的推導，因為他認為 γ_L 的垂直分量 $\gamma_L \sin\theta$ 被忽略了。這一分量確實存在；在柔軟表面，一液體的周圍會有一圓形的突起（例如參考文獻39）。在較硬的固體上，雖看不出甚麼效應，但是應力是在那裏。這一力量所在處的三相綫厚度很難估計，但是如果它是屬於分子大小範圍，則這一垂直分量產生的局部應力可能甚至接近極堅硬固體的屈服壓（yielding pressure）。有人認為接觸角是由表面應力而不是表面自由能的平衡來決定，對一非平衡固體這兩者不一定相同（見 7-2 節）。

事實上，對一定系統，可能至少有三種不同的接觸角！我們稱之為 θ_m ， θ_{th} 與 θ_{app} 。第一個 θ_m ，是液體與固體突起之間的微觀角度；它是由考慮局部變形後之表面應力的平衡而定。第二個 θ_{th} ，是熱力學角度；這是由 10-18 式推導得到的角度，通常也是使整個系統自由能為極小時所得到的角度。最後，如果表面不平或是不均勻，則三相交會綫會成皺摺，實驗上即可得到一個外觀的角 θ_{app} ，它是個平均值。例如 10-28 式即將 $\cos\theta$ 平均。

再回到 θ_{th} ，有許多熱力學證明顯示楊氏方程式代表在一平坦、均勻與不可壓縮固體之三相交界處的熱力學平衡情況；例如，請參考 Johnson 的文獻 (115)。使整個系統自由能達極小值比較困難，因為變了形的液滴的表面積不容易分析表示；不過，無限大液滴的情形則不難，結果仍然得到楊氏方程式 (116)。請參考文獻 70 對楊氏方程式熱力學的扼要討論。

以下是一個比較不同的論點。由於 γ_{sv} 與 γ_{sl} 總是以差的形式出現，可能這個差（黏著張力）就是一個基本參數。一蒸氣在固體上的吸附等溫綫的形式可能如圖 10-1 所示，在達到飽和壓力時漸漸趨近無限量的吸附，代表在 P° ，固體與互相液體成平衡。

如 Derjaguin 與 Zorin (95) 所說（另見文獻 116），在一接觸角系統中，吸附等溫綫必定與 P° 綫相交，並有一不穩定區域，如圖 10-15 所示。請參閱 16-12 節，將吉卜士方程式，積分至第一個交會點即得到

$$\pi^{\circ} = \gamma_s - \gamma_{sv}^{\circ} = RT \int_{r=0}^{r^{\circ}} \Gamma d \ln P \quad (10-39)$$

而積分至無限厚乃至雙重膜的極限條件時，即產生

$$I = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_L = RT \int_{r=0}^{\infty} \Gamma d \ln P \quad (10-40)$$

由 10-39 與 10-40 式的差，可得到

$$\gamma_{sv}^{\circ} - (\gamma_{sl} + \gamma_L) = RT \int_{r=r^{\circ}}^{\infty} \Gamma d \ln P = \Delta I \quad (10-41)$$

其中 ΔI 是等於圖中陰影區的淨面積。同時 ΔI 也剛好等於散佈係數 S_{LSV} ，或

$$\Delta I = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (10-42)$$

積分值 ΔI 雖然也可以用表面自由能差來表示，但是它並不用這種各別量來定義。譬如接觸角的情況可以看成兩個狀態：巨相液體與薄膜能夠共存的結果。

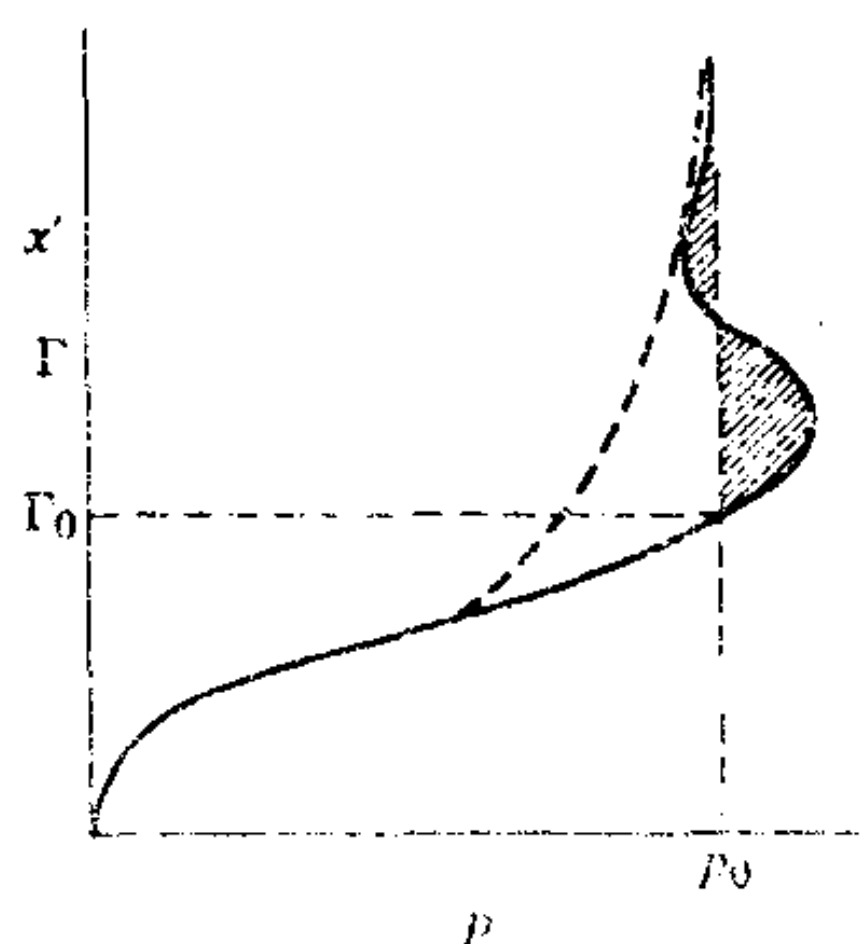


圖 10-15 吸附膜厚隨壓力的變化。

或者 10-42 式也可以由一個分隔壓（6-6 節）積分來表示（117）：

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_L + \int_{x^{\circ}}^{\infty} \Pi dx \quad (10-43)$$

此處 x 代表膜厚而 x° 是相當於 Γ° 的膜厚。

B. 半實驗模型—Girifalco-Good-Fowkes-Young 方程式

對於研究接觸角現象一個很令人鼓舞的模型是先由 Girifalco 與 Good 的一個提議（118）開始（見 4-2 A 節）。如果假設兩個相完全不

互溶而相互間只有可加成的分散作用力，其常數符合幾何平均定律，也即 6-22 式中的 $C_{1,AB} = (C_{1,AA}C_{1,BB})^{1/2}$ ，則界面自由能應符合以下方程式

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma_A\gamma_B)^{1/2} \quad (10-44)$$

如果分子直徑也符合幾何平均定律則參數 Φ 應為 1 (119)，因而常可忽略掉。如果應用 10-44 式至楊氏方程式並省去 Φ ，即得到以下關係式 (118)

$$\cos \theta = -1 + 2 \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L} \right)^{1/2} - \frac{\pi^\circ}{\gamma_L} \quad (10-45)$$

$-\pi^\circ/\gamma_L$ 一項是修正蒸氣在固體上的吸附。(基於接觸角是一平衡性質，固體必須與巨相液體的飽和蒸氣壓 P° 成平衡。)這一項通常都被忽略，主要是缺乏數據；不過也有跡象顯示如果 θ 很大這一項常常是可以忽略(例如文獻 40；不過也請參考前面對 π° 的討論以及以下的進一步討論)。

若忽略 10-45 式中的 π° 項， $\cos \theta$ 應為 $1/\sqrt{\gamma_L}$ 的綫性函數，而不同液體在 PTFE 上的數據也相當能沿此綫分佈(120)。後來 Good 於他的位能函數中加入了偶極作用項，更增加了他結果的一致性(見文獻 121)。

Neumann(122)發現對一系列液體在不同聚合體上的 $\gamma_L \cos \theta$ 與 γ_L 呈有系統的變化，並由此推論出 10-44 式中的 Φ 對 γ_{sL} 有一綫性關係(忽略 π°)。與 10-44 式合併，即得到

$$\gamma_s = \frac{[\gamma_s^{1/2} - \gamma_L^{1/2}]^2}{1 - 0.015(\gamma_s\gamma_L)^{1/2}} \quad (10-46)$$

然後 10-46 式即可與楊氏方程式一併使用以作預測。

以下還有一些進一步的評論，將分散力相加起來的方式仍值得商榷，其中問題包括忽略了結構或焓等方面，見文獻 123，一般認為除了分散力以外，其他力也可能對決定界面張力很重要，諸如偶極—偶極與偶極—感應偶極力(見 6-2 節)以及氫鍵等。我們也可在 10-44 式加上其他項(見文獻 123)或對 Φ 作更複雜的定義(見文獻 124)。對分散與極

性作用力也可用另一種合併定律（文獻 125，126）或是在 10-44 式加入一個實驗項（見文獻 127）。和使用凡得瓦模型一樣，基本的方法可能不同（128）。綜合以上可知問題並不簡單，也有人試過許多實驗性方法。

Fowkes(129)還提出一個很有用的建議。他說對極性液體（如水）產生 γ_L 的分子間位能大多是由於氫鍵和各種偶極作用，這些力量在像水—烴類界面應該不重要。他認為在這種界面只有分散作用才重要，10-44 式經過修正成爲

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} \quad (10-47)$$

其中 γ^d 代表界面張力中由於分散力或一般凡得瓦分量而來的有效表面張力。對於水(W)和飽和烴(H)，假設 $\gamma_H^d = \gamma_H$ 從而得到 γ_W^d 等於 22 厄格／厘米。同樣地，對水銀而言， $\gamma_{Hg}^d = 200$ 厄格／厘米。因此 γ_A^d 即假設爲任何界面 A B 中，物質 A 之性質；如此一來即可以計算兩極性液體間，另一液體的 γ^d 值以及界面張力。10-45 式現在就變成（忽略在 π_{sv}° 中的項）

$$\cos \theta = -1 + \frac{2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2}}{\gamma_L} \quad (10-48)$$

10-48 式可以稱爲 Girifalco-Good-Fowkes-Young 方程式。對於 $\gamma_L^d = \gamma_L$ 的液體，10-48 式表示 Zisman 的臨界表面張力對應於 γ_s^d 。這樣處理可以解釋爲何極性的水對烴而言，表面像是非極性的（不過也請參考 16-13 節，有一證據顯示極性作用在水與烴類界面也很重要）。

Fowkes 在一個相當詳盡的評論中，將各 γ^d 值與分散作用的理論推導相關聯（見第六章），因而與 Hamaker 常數有關（130）。

我們再來討論 10-45 式與 10-48 式中的 π° 是否可以放心地忽略掉。事實上，像表 10-2 中所列的數值會對 γ_s^d 的估計造成嚴重誤差。考慮正-庚烷在 PTFE 上的例子，其 $\theta = 26^\circ$ 而 $\pi^\circ = 1.8$ 厄格／厘米²。我們令 $\gamma_L^d = \gamma_L$ 並忽略 π° 項，得到 $\gamma_s = 19.5$ 厄格／厘米²。如果包括 π° 項，結果是 21.2 厄格／厘米²，高了將近 2 厄格／厘米²。而且 π°

的1.8 厄格/厘米²之值可能是最小值，因為吸附等溫綫的低壓力部分並未被測量，因而它對 π° 的貢獻未被計入。

如果我們假設特夫綸的 γ^d 值是“傳統”的19.5 厄格/厘米²，並由接觸角數據逕行計算 γ_L^d ，我們會發現結果對所選擇的 θ 值非常敏感。對 $\theta = 98^\circ$ ， 112° 與 115° ，忽略 π° 值所得水的 γ_L^d 分別為49.3，26.0與22.1厄格/厘米²，如果包括 π° 項，則分別為64.2，37.1與32.5厄格/厘米²，因此在所有三個例子中，這一項的效應都相當大。

以上的例子說明了 π° 對估計固體界面張力相當重要，這個問題至今仍沒有解決。如 10-5 C 節提到，水在聚乙烯上的實驗值仍有些爭論。它與理論也不符合。一方面有人證明Girifalco與Good的模型已暗示 π° 一般很重要(116)，另一方面，Good (119)與Fowkes (見文獻109)都曾提出預測水在低能量聚合體上 π° 為零的式子。顯然我們需先得到正確而無可辯駁的 π° 值。

另外還需要對液體—固體界面的吸附薄膜以及邊界層之熱力學與結構性質有較佳的瞭解。

C. 位能—扭曲模型

一個相當不同的方法是研究可能的吸附等溫綫形式以用於 10-42 式。16-7 節將詳細討論到，Polanyi 大約在 1914 年提出將吸附當成蒸氣在固體的位能場 $\epsilon(x)$ 下的壓縮狀態處理；充分壓縮即會凝結成液態吸附質。如果 $\epsilon_0(x)$ 表示達到這種情況所需的位能場，則

$$\epsilon_0 = kT \ln \frac{P^{\circ'}}{P}$$

其中 $P^{\circ'}$ 為液態膜之蒸氣壓。如果實驗觀察到的吸附都是由於凝結的液態層，則 $\Gamma = x/d^3$ ，其中 d 為分子大小，而且 d^3 等於分子體積。

Halsey與合作者(131)將 $\epsilon(x)$ 等於 6-25 式所得者，但是就目前的需要，最好是用 6-43 式的指數形式， $\epsilon_0 = \epsilon^\circ e^{-ax}$ 。10-48 式即變成

$$kT \ln \frac{P^{\circ'}}{P} = \epsilon^\circ e^{-ax}; \Gamma = \frac{x}{d^3} \quad (10-49)$$

將這些關係式插入 10-11 式即產生一個 π 的分析式（見文獻 116）。

對應於 10-49 式的吸附等溫綫形狀如圖 10-1 所示，也就是它無法解釋接觸角現象。在有接觸角情況下一層液膜能與巨相液體共存就表示薄膜構造已經被固體改變而與液體不同了，就實驗上而言；這個改變過的結構相當於一有效蒸氣壓 $P^{\circ'}$ 。 $P^{\circ'}$ 代表巨相液體結構如與薄膜相同時，應有的蒸氣壓。這種結構變動應該隨膜厚增加而減小，這可以指數形式代表

$$kT \ln \frac{P^{\circ'}}{P^{\circ}} = \beta e^{-\alpha x} \quad (10-50)$$

其中 P° 是正常液態吸附質的蒸氣壓。

合併 10-49 與 10-50 式即產生

$$kT \ln \frac{P^{\circ}}{P} = \epsilon^{\circ} e^{-\alpha x} - \beta e^{-\alpha x} \quad (10-51)$$

這個等溫綫的形狀如圖 10-15 所示，其 x_0 由 $\epsilon^{\circ} e^{-\alpha x_0} = \beta e^{-\alpha x_0}$ 的條件決定。10-41 式的積分即變成

$$\Delta I = \left(\frac{\epsilon^{\circ}}{d^3} \right) e^{-\alpha x_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (10-52)$$

對有一確定接觸角的條件則為 $\Delta I / \gamma_L < 1$ ，或是吸附位能場比結構擾動衰減得快。

10-51 式與不同蒸氣在低能量固體上吸附的數據符合，由參數 a 與 α 的值能預測 θ 之觀測值（88，98）。

扭曲變數 β 除了能量成分外，沒有理由不該包含一個熵的項，因此我們可以寫成 $\beta = \beta_0 - sT$ 。相對於巨相液體的吸附熵即變成 $\Delta S^{\circ} = s \exp(-\alpha x)$ 。此處即暗示有一個臨界溫度， $T_c = \beta_0 / s$ ，在此溫度的接觸角變成零（100）。例如將正庚烷—PTFE 系統的吸附與接觸角數據與方程式配合，即可算出 T_c 等於 174°C 。

有一個有趣的問題就是當一個厚的吸附層（如文獻所報導的不同液體於 P° 在玻璃上（95）以及水在裂解碳上（88）的吸附層）上再有一層巨

相液體時情形又如何。也就是如果固體浸在液體吸附劑內，則究竟是否仍有一明顯而相當厚的界面膜存在，形成某種不連續性或與巨相液體間的界面，還是從表面到巨相區，性質上有一均勻的逐漸改變。這種問題似乎沒有人研究過，但是它的答案應該對流體流動問題以及尋找溶液中吸附現象的更好模型方面很重要（見 11-1 節）。

D. 微觀彎月面輪廓

即使可簡單假設固體表面是均勻而堅硬的，一個彎月面或液滴的微觀輪廓，仍是一個數學上的難題。由於巨相液體的存在，此系統必定與局部的蒸氣壓成平衡，因而必定有一平衡的吸附膜存在。對一非潤濕性液滴在一平坦表面上情形的可能圖形如圖 10-16 a 所示。在液滴輪廓與固體平面相接時，有一個負曲率的區域。對這種情形的分析 Good (124) 作過評論。最近在 Wayrer (132) 的數學分析中，出現了一個特性距離 x_0 ，就是吸附膜的厚度，並等於 1 至 2 Å。不過在此分析中，吸附被看成只是由於分散力，而且其中也有一些近似假設。

前面對 x_0 的估計與直接從橢圓度測量各種有機蒸氣在 PTFE 或聚乙烯上吸附膜厚所得的 5 至 60 Å 成明顯的對比 (82, 98)。這事情還需有更多人研究。理論上來說，如果使用的是 6-25 式那種吸附位能函數，對原子直徑那樣大小的距離不可能正確的，因此還需有更嚴格的分析。就實驗上來說，觀察到的膜厚可反映著填入表面上不規則處或極性位置的“湖”，這時應該使用的接觸角應更接近後退角而不是前進角。

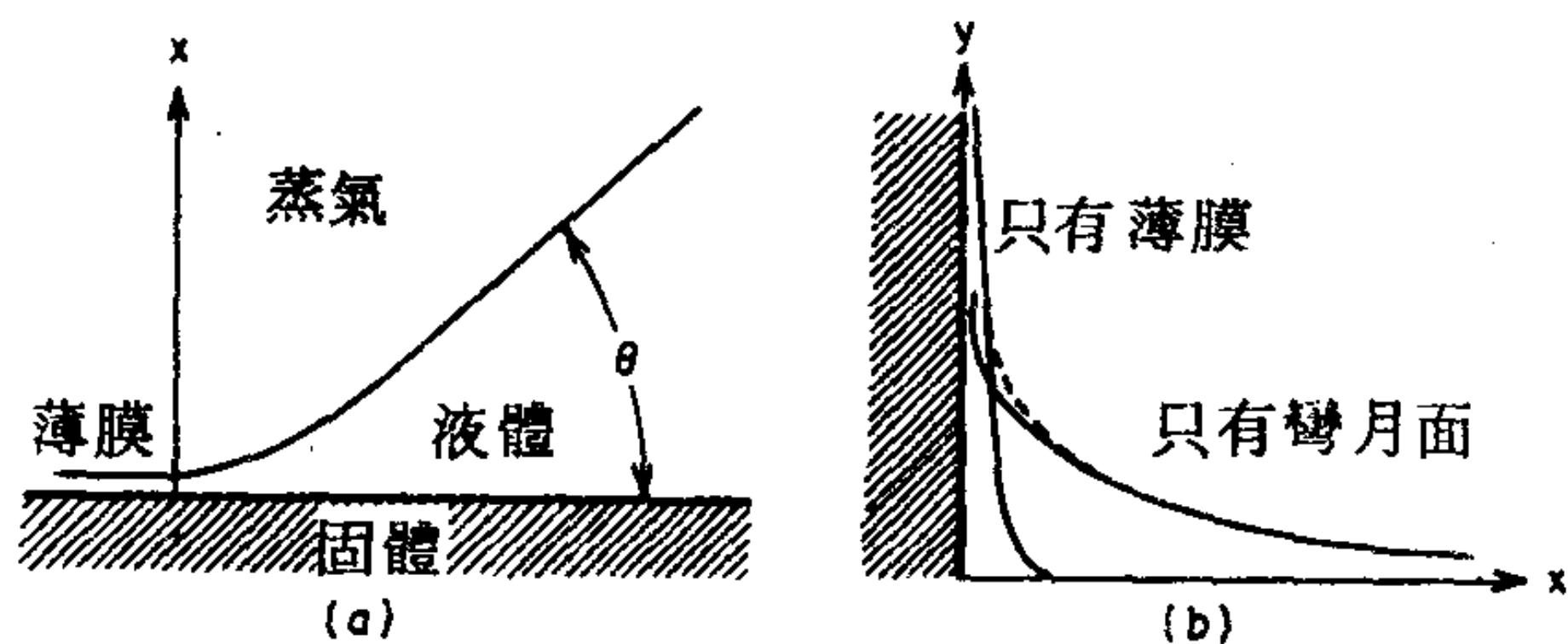


圖 10-16 (a)三相接觸區域的微觀圖。(b)相對於垂直表面的潤濕性彎月面，只顯示出彎月面，只顯出吸附膜以及合併之輪廓。（取自文獻 133）。

第二種情形，即對一平坦面的濕潤性彎月面，可以作一詳細的數學分析，圖示於 10-16 b 圖。有關的方程式是 (133)

$$y'' [1 + y'^2]^{-1.5} = \frac{2y}{a^2} - \frac{\epsilon}{\gamma_v} \quad (10-53)$$

其中 a^2 為毛細常數， V 為液體的莫耳體積， ϵ 為吸附位能函數。10-

53 式曾有人以數值法解出 $\epsilon = \epsilon_0/x^n$ ， $n = 2, 3$ 的情形。這時，仍有一個特性距離 x_0 存在。但是如果 ϵ 函數要配合觀察到的吸附等溫綫，它的大小，就必須在 1000 \AA 左右。對於相關的情形，如在兩水平平板間的濕潤性彎月面，同時上板長過下板的例子，有人做過一些比較不完整的分析 (134, 135)。

7. 習 題

- 1 對於在多孔玻璃內形成的 SrSO_4 微晶之溶解度增加曾有人測量過。直徑 25 \AA 之晶體溶解度積為大晶體的 6.58 倍。計算 $\text{SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 界面之表面張力。
- 2 如果一劑 SrSO_4 溶解度增加 3%，則其粒子之外視球半徑為多少？用 85 毫焦耳/米² 作為 25°C 的界面張力。表面張力與表面能相等，以每仟克焦耳表示由於表面能效應造成的 SrSO_4 溶解熱之增加。
- 3 文獻 3 有一方程式 $\log(a/a_0) = 16/x$ 其中 a 為晶體溶解度活性， a_0 為正常值， x 是以埃表示的晶體大小。試導出此式子。
- 4 假設有以下水—石墨系統之數據，計算在 25°C 時 (a) 石墨在水中之浸沒能，(b) 水在石墨上之黏著張力，(c) 水對石墨之黏著功，(d) 水在石墨上之散佈係數。黏著能： 25°C 時 280 毫焦耳/米²；水在 20° ， 25° 與 30°C 之表面張力分別為 72.8，72.0 與 71.2 毫焦耳/米²； 25°C 之接觸角為 90° 。
- 5 計算 25°C 特夫綸在正癸烷中之浸沒熱，假設 25°C 的接觸角為 32° 而且 $d\theta/dT$ 為 -0.12 度/ $^\circ\text{C}$ 。
- 6 由課文內可得到的數據計算 20°C 左右，特夫綸在正辛烷中之 q 浸沒

。

7. 利用適當的循環證明 $\Gamma \Delta H$ 項確實屬於 10-15 式中。
8. 某一特定液滴靜置於一平坦表面上，接觸角為 40° 。此液滴形狀相當於 Bashforth 與 Adams 表中 $\beta = 80$ 的形狀。其底面直徑為 1.5 厘米。計算(a)中心點液滴高度，(b)此液體之 a^2 值。
9. 根據估計對於正一癸烷—PTFE 系統，在 15°C 的 π° 為 0.82 毫焦耳/米²，在 70°C 為 1.54 毫焦耳/米² (101)。試計算 1 米² 清潔 PTFE 表面和 1 米² 帶有一層與 P° 成平衡的吸附薄膜之 PTFE 在正癸烷中浸沒熱之差異。假設溫度為 25°C 。
10. 導出 10-31 式。提示：可用得到 2-15 式的代數方法作參考。
11. 引伸第 10 題，作第二次積分以求出 Newman 方法中彎月輪廓之方程式，以 (y/a) 對 (x/a) 作出此圖，其中 y 為彎月面上一點（離水平液面）的垂直距離， x 為此點離薄片的距離， a 為毛細常數。（不論接觸角如何，所有的彎月面輪廓都可在此圖上找到）。
12. Bartell 與合作者報導了以下使用碳粉之多孔塞中的毛細壓力數據。能濕潤碳的苯顯示 6200 克/厘米²之毛細壓力。對水的毛細壓為 12,000 克/厘米²，而以苯取代塞中的水，進入壓力為 5770 克/厘米²。計算水—碳與碳—苯—水接觸角與苯—碳界面之黏著張力。
13. 利用表 10-2 的數據，估計苯在輝銻礦上的接觸角以及對應的黏著張力。
14. 利用表 10-2 的數據，估計鎳在玻璃上的接觸角以及對應的黏著張力。鎳—水銀界面張力在 25°C 為 37 毫焦耳/米²，鎳的表面張力約為 700 毫焦耳/米²。
15. 水在 20°C 靜置於萘固體上的接觸角為 90° ，而一個表面張力為 35 達因/厘米的水—乙醇溶液顯示 30° 的接觸角。計算(a)水對萘的黏著功，(b)萘的臨界面張力，與(c)萘的 γ^d 。
16. 估計乙醇在特夫綸上的接觸角。作個有根據的猜測，也即要能解釋，如果乙醇中有 10 % 己烷應否顯著影響 θ ，如果有影響，是朝何種

方向。(b)如果是耐綸而非特夫綸爲底質，回答相同的問題〔耐綸實際上是 $(\text{CONH}-\text{CH}_2)_x$ 〕。(c)討論以上兩種情形中，在那一種己烷應更強烈吸附在溶液—固體界面。

17. 已知有以下水—固態萘系統的數據：在 25°C 的接觸角爲 90° ，水在 25°C 的表面張力與表面能分別爲 72 與 200 毫焦耳/米²；在 25°C 水對萘的黏著能爲 290 毫焦耳/米²。計算(a)每平方厘米萘晶體在水中的浸沒熱，(b)水對萘的黏著功，(c)水在萘上的黏著張力，以及(d)水在萘上的散佈係數。

回答前面問題時，忽略水蒸氣吸附在固態萘上的傾向。不過最後一個問題是(e)畫出水在萘上吸附的實際吸附等溫綫數據之可能形狀，特別著重 P/P° 在 0.3 至接近 1.0 的範圍。有些定性的特徵都與預料的相同。

18. Fowkes 與 Harkins 報導在 25°C 水在石腊上的接觸角爲 111° 。對於表面張力 56.3 毫焦耳/米² 的 0.1 M 丁胺溶液，接觸角爲 92° 。計算吸附在石腊—水界面的丁胺之膜壓。寫出任何設定的假設。
19. 液態鈉在 100°C 的表面張力爲 220 厄格/厘米²，它在玻璃上的接觸角爲 66° 。(a)估計玻璃在 100°C 的表面張力，並解釋你的做法。(b)如果又已知水銀在 100°C 的表面張力爲 460 厄格/厘米²，它在玻璃上的接觸角爲 143° ，用一個與(a)中不同的方法估計玻璃的表面張力。所謂“不同”是指觀念不同的方法。
20. 利用表 2-8 中適當的數據，以簡單的 Sirifalco 與 Good 方程式然後用 Fowkes 的修正式計算水—水銀界面的張力。
21. 將一根直徑 0.1 毫米的纖維（實際上是一根圓棒）放低到恰好與二碘甲烷表面接觸，這時形成了一個彎月面。導出適當的簡單公式並計算如果二碘甲烷與纖維的接觸角爲 45° 時，纖維獲得的重量。
22. 參考圖 10-5，解釋那一個氣泡顯示的是前進角，那一個顯示後退角。
23. 假設某一三相綫的綫性張力爲 1×10^{-2} 達因。如果對一大滴的值爲

60° ，計算 0.1，0.01 和 0.001 厘米液滴的 θ 。

24. 在 25°C ，乙二醇在石蜡上的接觸角為 83° ，乙二醇的 γ_L^d 為 28.6 毫焦耳/米²。水的 γ_L^d 為 22.1 毫焦耳/米²，乙二醇與水的表面引力分別為 48.3 與 72.8 毫焦耳/米²。忽略各個 π° ，由以上數據計算水在石蜡上的接觸角應為多少。
25. 一個太空人小組的任務之一是測量幾個系統的接觸角（以測驗這些在無重力太空中有所不同的可能性）。討論一些比較適合的方法和一些不太適合的方法。
26. 人類皮膚的臨界表面張力為多少？找出任何必要的數據並作出皮膚上接觸角對水—酒精混合物表面張力的 Zisman 圖（請看文獻 89）。
27. 用正丙醇在 PTFE 上的接觸角計算 γ_L^d ，PTFE 的 γ 用 19.4 毫焦耳/米²，並且 (a) 包括 π_{sl}° (b) 忽略 π_{sl}° 。
28. 計算萘的 γ^d ，假設它與水之間只有分散力。
29. 由 10-46 式導出一個將 θ ， γ_{sv} 與 γ_L 關聯的式子。
30. 導出 10-42 式
31. 證明根據 Girifalco 與 Good 對界面張力的處理（ $\Phi = 1$ ），應得到固體表面張力 γ_s 等於 Zisman 臨界表面張力 γ_c 的結果。註明其中所作的任何主要假設。
32. 用課文內的數據和半實驗關係式估計 20°C 時，丁基乙酯在特夫綸（實際上是一個 CF_2 表面）上的接觸角。(b) 用 Zisman 的關係式求出表示液體在固體上散佈係數 $S_{L/s}$ 的式子，只牽涉 γ_L 為變數。如果 $\gamma_L = \gamma_c$ ， $S_{L/s}$ 應為多少（忽略有關 π° 的問題）。

參 考 書 籍

- Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964.
- J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic, 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.
- J. Mahanty and B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic, New York, 1976.
- K. L. Sutherland and I. W. Wark, *Principles of Flotation*, Australian Institute of Mining and Technology, Inc., Melbourne, 1955.

課 文 參 考 文 獻

1. A. T. Hubbard, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 177 (1980).
2. B. V. Enüstün and J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4502 (1960).
3. B. V. Enüstün, M. Enuysal, and M. Dösemeci, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 143 (1976).
4. F. van Zeggeren and G. C. Benson, *Can. J. Chem.*, **35**, 1150 (1957).
5. L. F. Knapp, *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 457 (1922).
6. H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York, 1951.
7. R. I. Stearns and A. F. Berndt, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1060 (1976).
8. See *J. Phys. Chem.* **80**, 2707–2709 for comments on Ref. 5.
9. A. Skapski, R. Billups, and A. Rooney, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1350 (1957).
10. W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, *Phil. Mag.*, **19**, 1161 (1969).
11. S. C. Hardy and S. R. Coriell, *J. Cryst. Growth*, **5**, 329 (1969).
12. J. C. Melrose, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 416 (1967).
13. A. C. Makrides and N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 594 (1959).
14. J. W. Whalen, *Adv. Chem. Ser.*, No. 33, 281 (1961); *J. Phys. Chem.*, **65**, 1676 (1961).
15. S. Partya, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 21 (1979).
16. A. C. Zettlemoyer and J. J. Chessick, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, 88 (1964).
17. M. Topic, F. J. Micale, H. Leidheiser, Jr., and A. C. Zettlemoyer, *Rev. Sci. Instr.*, **45**, 487 (1974).
18. A. C. Zettlemoyer, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 27 (1965).
19. W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Reinhold, New York, 1952.
20. W. H. Wade and N. Hackerman, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, 222 (1964).
21. J. W. Whalen and W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 372 (1967).
22. J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey, and G. J. Young, *Can. J. Chem.*, **33**, 251 (1955).
23. F. H. Healey, Yung-Fang Yu, and J. J. Chessick, *J. Phys. Chem.*, **59**, 399 (1955).

24. See R. L. Venable, W. H. Wade, and N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 317 (1965).
25. J. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 104 (1949).
26. S. N. Omenyi and A. W. Neuman, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3956 (1976).
27. T. Young, *Miscellaneous Works*, Vol. 1. G. Peacock, Ed., Murray, London, 1855, p. 418.
28. A. Dupré, *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Paris, 1869, p. 368.
29. J. C. Melrose, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, 158 (1964).
30. D. H. Bangham and R. I. Razouk, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1459 (1937).
31. W. D. Harkins and H. K. Livingston, *J. Chem. Phys.*, **10**, 342 (1942).
32. See F. E. Bartell and L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2205 (1934).
33. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936); *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1466 (1949).
34. A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
35. R. Shuttleworth and G. L. J. Bailey, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 16 (1948).
36. R. J. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5041 (1952); see also J. D. Eick, R. J. Good, and A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 235 (1975).
37. S. Baxter and A. B. D. Cassie, *J. Text. Inst.*, **36**, T67 (1945); A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
38. R. H. Dettre and R. E. Johnson, Jr., *Symp. Contact Angle, Bristol*, 1966.
39. A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 105 (1974).
40. A. W. Neumann and R. J. Good, *Surface and Colloid Science*, Vol. 2. R. J. Good and R. R. Stromberg, Eds., Plenum, New York, 1979.
41. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946); see also R. E. Johnson and R. H. Dettre, *J. Colloid Sci.*, **20**, 173 (1965).
42. J. Leja and G. W. Poling, *Preprint*, International Mineral Processing Congress, London, April, 1960.
43. R. H. Ottewill, private communication; see also A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1957, p. 163.
44. A. W. Adamson, F. P. Shirley, and K. T. Kunichika, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 461 (1970).
45. 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).
46. I. Langmuir and V. J. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2405 (1937).
47. R. J. Good and J. K. Paschek, *Wetting, Spreading, and Adhesion*, J. F. Padday, Ed., Academic, 1978.
- 47a. N. K. Adam and G. Jessop, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 1863.
48. F. M. Fowkes and W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3377 (1940).
49. A. W. Neumann, *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, **41**, 339 (1964).
50. F. E. Bartell and H. H. Zuidema, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1449 (1936).
51. P. Reh binder, M. Lipetz, M. Rimskaja, and A. Taubmann, *Kolloid-Z.*, **65**, 268 (1933).
52. J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 443 (1941).
53. L. R. Fisher, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 200 (1979).
54. 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.
- 54a. H. Lomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 548 (1970). See also H. M. Princen,

- J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 157 (1971) and H. Lomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 247 (1971).
- 54b. R. A. Brown, F. M. Orr, Jr., and L. E. Scriven, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 76 (1980).
55. J. F. Oliver, C. Huh, and S. G. Mason, *Colloid Surf.*, **1**, 79 (1980).
- 55a. R. H. Dettre and R. E. Johnson, Jr., *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, 112, 136 (1964). See also Ref. 50.
56. A. M. Schwartz and F. W. Minor, *J. Colloid Sci.*, **14**, 584 (1959).
57. R. E. Johnson, Jr. and R. H. Dettre, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1744 (1964).
58. A. W. Neumann and R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 341 (1972).
59. D. C. Pease, *J. Phys. Chem.*, **49**, 107 (1945).
60. R. H. Dettre and R. E. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507 (1965).
61. L. S. Penn and B. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 238 (1980).
62. A. S. Michaels and R. C. Lummis, private communication.
63. A. S. Michaels and S. W. Dean, Jr., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1790 (1962).
64. R. J. Good, J. A. Kvikstad, and W. O. Bailey, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 314 (1971).
65. T. D. Blake and J. M. Haynes, *Prog. Surf. Membrane Sci.*, **6**, 125 (1973).
66. I. W. Work, *Australian J. Chem.*, **30**, 205 (1977).
67. R. E. Johnson, Jr., R. H. Dettre, and D. A. Brandreth, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 205 (1977).
68. W. Radigan, H. Ghiradella, H. L. Frisch, H. Schonhorn, and T. K. Kwei, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 241 (1974).
69. R. J. Good and M. N. Koo, *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 283 (1979).
70. B. A. Pethica, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 567 (1977).
71. S. Torza and S. G. Mason, *Kolloid-Z. Polym.*, **246**, 593 (1971).
- 71a. F. P. Buff and H. J. Saltzburg, *J. Chem. Phys.*, **26**, 23 (1957).
72. F. E. Bartell and H. J. Osterhof, *Colloid Symposium Monograph*, The Chemical Catalog Company, New York, 1928, p. 113.
73. See W. A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, (1964).
74. T. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 51 (1980).
75. M. E. Schrader, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2313 (1970).
76. M. L. White, *Clean Surfaces, Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, G. Goldfinger, Ed., Marcel Dekker, New York, 1970.
- 76a. G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 295 (1981).
77. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 428 (1952).
78. M. C. Phillips and A. C. Riddiford, *Nature*, **205**, 1005 (1965).
79. *International Critical Tables*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1928, p. 434.
80. H. K. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **48**, 120 (1944).
81. J. R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 302 (1970).
82. P. Hu and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 605 (1977).
83. F. D. Petke and B. R. Ray, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 216 (1969).
84. H. Schonhorn, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4086 (1966).
85. H. Schonhorn, *Nature*, **210**, 896 (1966).
86. A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 343 (1968).
87. H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3811 (1966).
88. M. E. Tadros, P. Hu, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 184 (1974).
89. A. W. Adamson, K. Kunichika, F. Shirley, and M. Orem, *J. Chem. Ed.*, **45**, 702 (1968).
90. A. El-Shimi and E. D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 242 (1974).

91. J. B. Jones and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 646 (1968).
92. F. M. Fowkes and W. M. Sawyer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1650 (1952).
93. G. E. Boyd and H. K. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2383 (1942).
94. J. A. Koutsky, A. G. Walton, and E. Baer, *Surf. Sci.*, **3**, 165 (1965).
95. B. V. Derjaguin and Z. M. Zorin, *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act., London, 1957*, Vol. 2, p. 145.
96. 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 (1957).
97. W. R. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 63 (1973).
98. J. Tse and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 515 (1979).
99. A. W. Newmann, G. Haage, and D. Renzow, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 379 (1971).
100. A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973).
101. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **5**, 514 (1950).
102. C. L. Sutula, R. Hautala, R. A. Dalla Betta, and L. A. Michel, Abstracts, 153rd Meeting, American Chemical Society, April, 1967.
103. J. W. Whalen, *Vacuum Microbalance Techniques*, A. W. Czanderna, Ed., Vol. 8, Plenum Press, 1971.
104. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
105. W. D. Bascom and C. R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **66**, 236 (1962).
106. H. Peper and J. Berch, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1586 (1964).
107. W. D. Wade and J. W. Whalen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2898 (1968).
108. T. D. Blake and W. H. Wade, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1887 (1971).
- 108a. J. W. Whalen and P. C. Hu, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 460 (1978).
- 108b. Y. Tamai, T. Matsunaga, and K. Horiuchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 112 (1977).
109. F. M. Fowkes, D. C. McCarthy, and M. A. Mostafa, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 200 (1980).
110. See M. K. Bennett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1241 (1959).
111. A. Baszkin and L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 190 (1973).
112. R. J. Ruch and L. S. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **64**, 513 (1960).
113. R. Williams, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1274 (1975).
114. J. J. Bikerman, *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act., London, 1957*, Vol. 3, p. 125.
115. R. E. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1655 (1959).
116. A. W. Adamson and I. Ling, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, (1964).
117. Z. M. Zorin, V. P. Romanov, and N. V. Churaev, *Colloid Poly. Sci.*, **257**, 968 (1979).
118. L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957). See also R. J. Good, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, 74 (1964).
119. R. J. Good and E. Elbing, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 398 (1977).
120. R. J. Good and L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1960).
121. R. J. Good, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 54 (1970).
122. A. W. Newmann, R. J. Good, C. J. Hope, and M. Sejpal, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 291 (1974).
123. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3700 (1968); J. F. Padday and N. D. Uffindell, *ibid.*, 3700 (1968).
124. R. J. Good, *Surface and Colloid Science*, Vol. 11, R. J. Good and R. R. Stromberg, Eds., Plenum, 1979.

125. S. Wu, *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, 19 (1971); *J. Adhes.*, **5**, 39 (1973).
126. A. El-Shimi and E. D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 242 (1974).
127. Y. Tamai, T. Matsunaga, and K. Horiuchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 112 (1977). See also Y. Tamai, *J. Phys. Chem.*, **79**, 965 (1975).
128. D. E. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **74**, 2604 (1981).
129. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538 (1963); *Adv. Chem. Ser.*, No. 43, 99 (1964).
130. F. M. Fowkes, *Chemistry and Physics of Interfaces*, S. Ross, Ed., American Chemical Society, 1971.
131. G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
132. P. C. Wayner, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 495 (1980).
133. A. W. Adamson and A. Zebib, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2619 (1980).
134. F. Renk, P. C. Wayner, Jr., and B. M. Homsy, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 408 (1978).
135. See B. V. Derjaguin, V. M. Starov, and N. V. Churaev, *Colloid J.*, **38**, 875 (1976).

第 11 章

固體—液體界面——來自溶液之吸附

本章對溶液中吸附的討論只是要找出有溶劑存在下的吸附現象中較直接而重要的特性。有關這個題目的一般性文獻非常廣，在教科書中有必要而且也應該只限於討論比較重要的特性與理論。

對於非電解質，本章是根據吸附質溶液是稀或濃的溶液來作邏輯的分類。對於前者的處理很類似於氣體吸附的處理，而對於後者，溶劑的角色則更明顯。對電解質的吸附本章也有扼要的處理，主要是討論非多孔性粒子或離子交換劑或沸石表面的電雙層內成分之交換。

吸附現象的一項重要應用是色層分析法，就是被吸附的物質留住在一固定的基底，而溶液沿著它流下去。這個題目在此不予討論，一方面是因為色層分析的條件牽涉到不完全與表面化學有關的性質，一方面這是一個太大的應用領域，無法在有限篇幅內作適當的處理。

1. 稀溶液中非電解質的吸附

非電解質在固體—溶液界面的吸附可從兩個不太相同的物理觀點來看。第一個就是吸附實際上僅限於緊接於表面的一個單層，這表示接下來的各層都是正常的巨相溶液。這個觀點很類似氣體的化學吸附（見17章），它附帶的假設是溶質—固體的作用隨距離迅速遞減。但是與氣體的化學吸附不同的是，溶液中的吸附熱通常相當小，與溶解熱相當而不是與化學鍵能相近。

第二種觀點就是厚度有幾個分子層（甚至或許 100\AA 厚），與固體作用力緩慢遞減的一個界面層或區域（請參考 10 - 6C 節）。這個情形就比較類似蒸氣的物理吸附（見 16 章），在接近飽和蒸氣時變成多層（例如圖 10 - 15）。從這個觀點來看，溶液中的吸附相當於巨相與界面相之間的分界。

雖然兩種模型都有一些實驗結果支持，不過單層模型更容易做簡單分析。因此本章的大部分討論都是根據它所做，當然偶爾也會告停。我們首先考慮由稀溶液吸附的情形，因為它也是一般實驗的情形，也因為不同的吸附模型都有一個較簡單的數學形式，因而比濃溶液的情形容易推衍。

A. 吸附等溫線

實驗上每克吸附劑上吸附的溶質莫耳數是等於 $\Delta C_2 V_{\text{sol}}/m$ 其中 ΔC_2 是吸附之後溶質濃度的改變， V_{sol} 是溶液的總體積， m 是吸附劑重量。為了方便，在以下的推衍中，假設莫耳數和其他外延量都是以每克吸附劑為標準，因此 n_2' ，即每克吸附的溶質莫耳數是等於

$$n_2' = V \Delta C_2 = n_0 \Delta N_2 \quad (11-1)$$

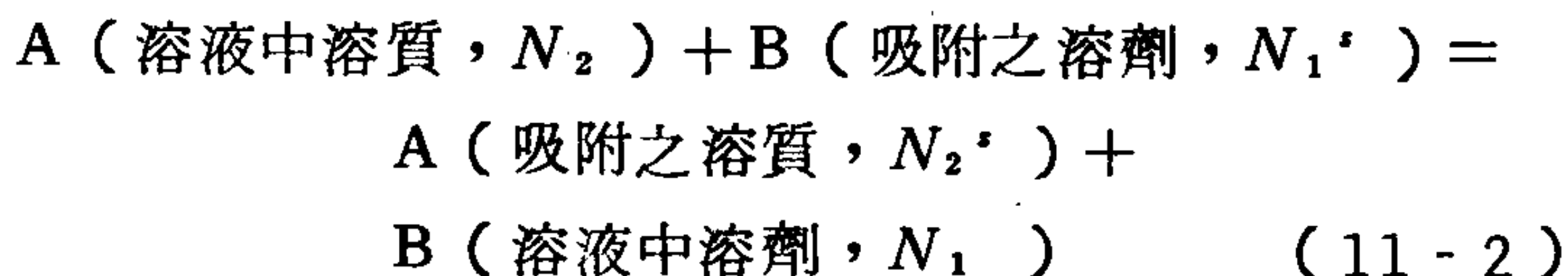
其中 n_0 為每克吸附劑的溶液總莫耳數而 ΔN_2 為吸附之後溶質莫耳分率的改變。在稀溶液中，兩種形式是相等的，雖然在其他情形則不然，這在 11-4 節可看到。對定義與名詞的討論請看 Everett (1) 與 Schay (2) 的論文。例如 n_2' 曾被稱為比減表面過剩 (specific reduced surface excess)。

n_2' 值通常是平衡溶質濃度 C_2 的函數，也是一定系統內溫度的函數，也就是 $n_2' = f(C_2, T)$ 。在一定溫度下， $n_2' = f_T(C_2)$ ，這即稱為吸附等溫線函數。一般的實驗方法是測定這一函數，也就是在一定溫度下測量吸附對濃度的函數。

被人提出的 f 函數形式有許多種，有的是來自實驗觀察的結果，有的是根據特定的模型，後者中尤其重要的例子是所謂的蘭穆爾吸附方程式(3)。比照對氣體吸附情形的推導（見 16-3 節），蘭穆爾模型假設表面是由吸附位置構成，每個位置的面積為 σ° ；所有吸附的物種都只與一個位置作用而不相互作用，因此吸附僅限於一個單層。不過對於溶液中的吸附，考慮這個模型的另一說法似乎更合理。那就是吸附仍然限於單層，但是現在這一層看成是由大小相等，面積為 σ° 的溶質和溶劑分子形成的兩度空間理想溶液。因此在位置模型中所沒有的側向作用在理

想溶液層模型中也相互抵消，因為它與組成無關。不過第一個模型中 σ° 是固體格子的性質，而在第二模型中，它却是吸附物種的性質；兩種模型都將吸附行為的差異完全歸因於吸附質—固體作用之間的差異。兩個模型都把吸附作用看成溶質與溶劑之間的競爭。

上兩種說法都導致相同的代數式子，這也許是很幸運，但是我們會以莫耳分率來表示表面濃度，如此也暗示我們偏好兩度空間溶液的說法。現在吸附過程可寫成



此一過程的平衡常數為

$$K = \frac{N_2' a_1}{N_1' a_2} \quad (11-3)$$

其中 a_1 與 a_2 為溶液中溶劑與溶質的活性，而由於這個模型，活性就等於各別的莫耳分率 N_1' 和 N_2' 。因為這個處理是限於稀溶液， a_1 為一常數，我們可寫成 $b = K / a_1$ ；又因為 $N_1' + N_2' = 1$ 所以 11-2 式變成

$$N_2' = \frac{b a_2}{(1 + b a_2)} \quad (11-4)$$

又因為 $n_2' = N_2' n'$ ， n' 為每克的吸附位置莫耳數，11-3 式也可寫成

$$n_2' = \frac{n' b a_2}{(1 + b a_2)} \quad (11-5)$$

或

$$\theta = \frac{b a_2}{(1 + b a_2)}$$

其中 $\theta = n_2' / n'$ ，是被佔據的表面分率。而且

$$n' = \frac{\Sigma}{N\sigma^0} \quad (11-6)$$

其中 Σ 代表每克的表面積。在充分稀釋的溶液中，活性係數效應不重要，因此在 11-4 式中， a_2 可以由 C_2 取代。

平衡常數 K 可以寫成

$$K = e^{\Delta S^0/R - \Delta H^0/RT} \quad (11-7)$$

式中 ΔH^0 為吸附的淨焓，常以 $-Q$ 代表，此處 Q 為吸附熱。因此常數 b 可以寫成

$$b = b' e^{Q/RT} \quad (11-8)$$

吸附的熵與焓可以正式分開寫成每一成分的各別量：

$$K = \frac{K_2}{K_1}, \quad \Delta S^0 = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0,$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 \quad (11-9)$$

此模型也不一定僅限於理想化的位置；Everett (4) 曾將這個處理法引伸，加入表面活性係數以修正 N_1' 與 N_2' 。

再回到 11-4 式，以 C_2 代替 a_2 ，在低濃度時 n_2' 會與 C_2 成比例，斜率為 $n'b$ 。濃度夠高時， n_2' 接近極限值。因此 n' 是吸附劑能力的衡量而 b 是吸附強度的衡量。根據理想模型， n' 應該與溫度無關，而 b 應該與溫度有一如 11-8 式指數關係。將 11-5 式寫成以下形式即很容易求出兩常數

$$\frac{C_2}{n_2'} = \frac{1}{n'b} + \frac{C_2}{n'} \quad (11-10)$$

那就是 C_2/n_2' 對 C_2 的作圖可產生一條斜率為 $1/n'$ ，截距為 $1/n'b$ 的直線。

如果不用位置吸附模型而將表面區看成一個界面溶液相，也可得到一個數學上與 11-4 式相等的式子，用的是像 3-7C 節的處理。這時的條件是 $v^s = n_1'\bar{V}_1 + n_2'\bar{V}_2$ 。如果兩成分在界面相的活性 a_1' 和 a_2' 以體積分率 V_1' 與 V_2' 表示，結果即為

$$v_2' = \frac{v' b a_2}{(1 + b a_2)} \quad (11-11)$$

此處 v_2' 是吸附溶質的體積， v' 是界面溶液的（固定）體積(5)。

大多數表面都是不均勻的，因此 11-8 式中 b 會隨 θ 改變。這時吸附等溫線可以寫成

$$\Theta(C_2, T) = \int_0^\infty f(b) \theta(C_2, b, T) db \quad (11-12)$$

式中 $f(b)$ 為 b 的分佈函數， $\theta(C_2, b, T)$ 為吸附等溫線函數（如 11-5 式）， $\Theta(C_2, T)$ 為實驗觀察到的吸附等溫線。就某種意義而言，這是使用表面活性係數的另一方法。

此一積分方程式之解在 16-15 節討論，但是有一特例值得在此處提到。如果 $\theta(C_2, b, T)$ 可由 11-5 式得到，而 b 與 θ 的變化完全是歸因於吸附熱 Q 的改變，而且 $f(Q)$ 是等於

$$f(Q) = \alpha e^{-Q/nRT} \quad (11-13)$$

則 11-12 式的解之形式是 (6, 7)

$$\Theta = \frac{n_2'}{n'} = a C_2^{1/n} \quad (11-14)$$

其中 $a = \alpha RT n b'$ 而 b 是如 11-8 式所定義。11-14 式即所謂的 Freundlich 吸附等溫線，以紀念其始用者(8)。

與蘭穆爾方程式不同的是 Freundlich 方程式在低濃度時並不變成直線，而是維持對濃度軸呈凸狀；它也沒有飽和或極限值。常數 ($a n'$) 與 n 可由 $\log n_2'$ 對 $\log C_2$ 的作圖獲得，而且大致上，截距 $a n'$ 是吸附劑能力的衡量，斜率 $1/n$ 是吸附強度的衡量。正如剛才提到的，等溫線形狀剛好使 n 大於 1。

Freundlich 方程式的推導並不保證是唯一的；因此如果數據與方程式符合只表示表面有可能是不均勻的但並不證明它是不均勻的。基本上此方程式是一實驗式，它的用處與解釋數據的能力有限。

B. 吸附研究的定性結果—Traube's 定則

被人研究過的非電解質大多數都是有機化合物；這些包括脂肪酸、芳香酸、酯以及其他單一官能基化合物，加上許多較複雜的物種如卟啉 (porphyrins)、膽色素 (bile pigments)、類胡蘿蔔素、脂質與染料等。常常這些較複雜的物質只有它們的色層分析行為被研究過。因此雖可知道相對吸附力的定性資料但不是實際的等溫線。

典型的吸附劑，尤其是在較老的文獻中，包括了鋁土、矽膠各種形式的碳（血炭、糖炭等等以及碳黑），各種有機化合物如糖與澱粉。至於水合的氧化物與炭，不僅組成與顆粒狀態很重要，吸附性質也與水分含量、加熱程度或使用的活化過程有密切關係。至於溶劑，許多工作都是對水溶液作的，但是因為有機吸附質很普遍，我們也可找到在一般有機溶劑中的溶液數據。

一特定系統的行為可從 11 - 9 式的各別吸附常數作定性預測。其法則是極性（非極性）吸附劑會優先吸附—非極性（極性）溶液中的較極性（非極性）成分。此處的極性是廣義的能發生氫鍵或偶極—偶極式作用的能力，而不是非特定的分散作用力。對以上這部分的半定量引伸就是所謂 Traube's 定律(9)，根據 Freundlich(8)的敘述是：“水溶液中有機物質的吸附隨同類系列的增長而強烈並規律性地增加。”

說明 Traube 定則的數據示於圖 11 - 1a，由該圖可看出初斜率，也就是 11 - 4 式的 b 值隨以下次序增加：甲酸、醋酸、丙酸、丁酸。這一例子是從水溶液吸附到碳上。Holmes 與 McKelvey (10)將 Freundlich 的敘述作了很合邏輯的引伸，說實際的情形是相對的，而且如果用極性的吸附劑與非極性溶劑，則次序會相反。譬如圖 11 - 1 b 即顯示，脂肪酸由甲苯溶液吸附到矽膠上時，次序的確倒過來。Bartell 與 Fu (11)進一步提到即使用的是水溶液，在矽膠上也有此相反的次序。

第三章曾經討論過，對於一系列化合物吸附能力的均勻穩定的變化可以理解成每多一個 CH_2 基，吸附功即增加一固定值。

膜壓 π 可利用對稀溶液吸附情形作過修正的 10 - 11 式而由吸附等溫線計算：

$$\pi = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^{C_2} n_2' d \ln C_2 \quad (11-15)$$

如果遵守蘭穆爾方程式，則合併 11-5，11-6 與 10-15 式可得到

$$\pi = \frac{RT}{N\sigma^0} \ln (1 + bC_2) \quad (11-16)$$

因此 bC_2 值相等即相當於 π 值相等。11-16 式是所謂 Szyszkowski 方程式(12)。圖 11-1a 的次序即可解釋成：當沿著一系列化合物增長時，足以產生同樣膜壓的濃度即連續減低。最後這一敘述完全與 Traube 定則應用於溶液的表面張力時的一般形式相似（3-7E 節）。

另一項觀察結果就是一物種的吸附程度與它在所用溶劑中的溶解度通常有一反比關係，也就是該物質溶解度愈低，它就愈容易吸附。例如 Hansen 與 Craig (13) 發現一系列脂肪酸或醇的成員之吸附等溫線作圖如

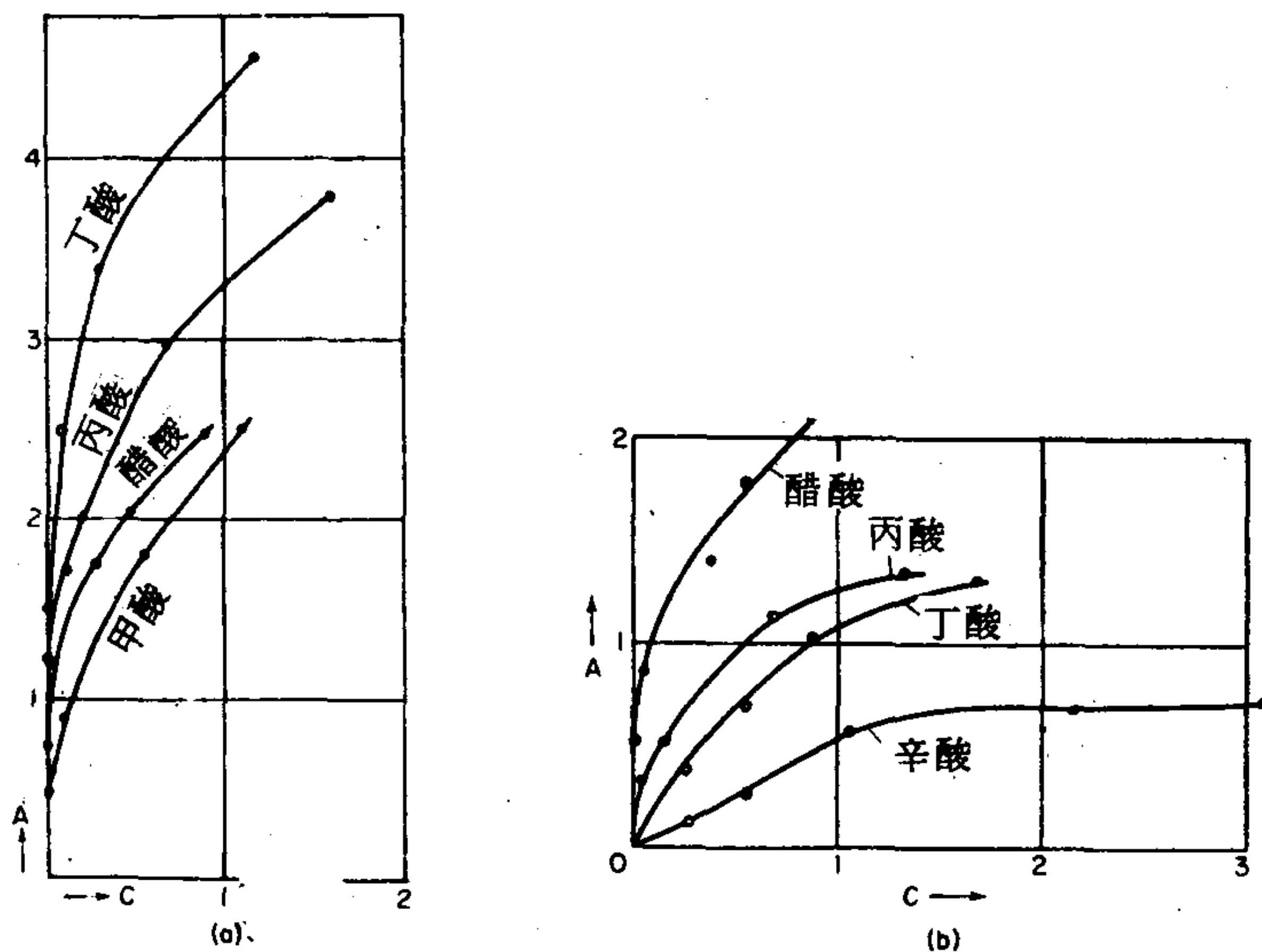


圖 11-1 Traube 定則的圖例：(a)脂肪酸由水溶液吸附至碳上；
(b)脂肪酸由甲苯溶液吸附至矽膠上。（取自文獻 9。）

果是以每克吸附劑所吸附的克數對約化濃度 (reduced concentration) C_2/C_2° 作圖，則可以相互重疊，此處的 C_2° 代表吸附質在溶劑中之溶解度，其使用的吸附劑是 Graphon 與 Spheron，前者是相當均勻的表面碳，是由碳黑部分經石墨化而得到，溶劑則為水。蒸氣的吸附也發現有類似的可重疊性 (見 16 - 9 節)。圖 11 - 2 所示的是 Hansen 與 Craig 的一個圖；較短的成員在高 C_2/C_2° 值時之誤差是因為它們的溶解度相當高以致有一個次級效應 (11 - 4 節有討論) 存在。

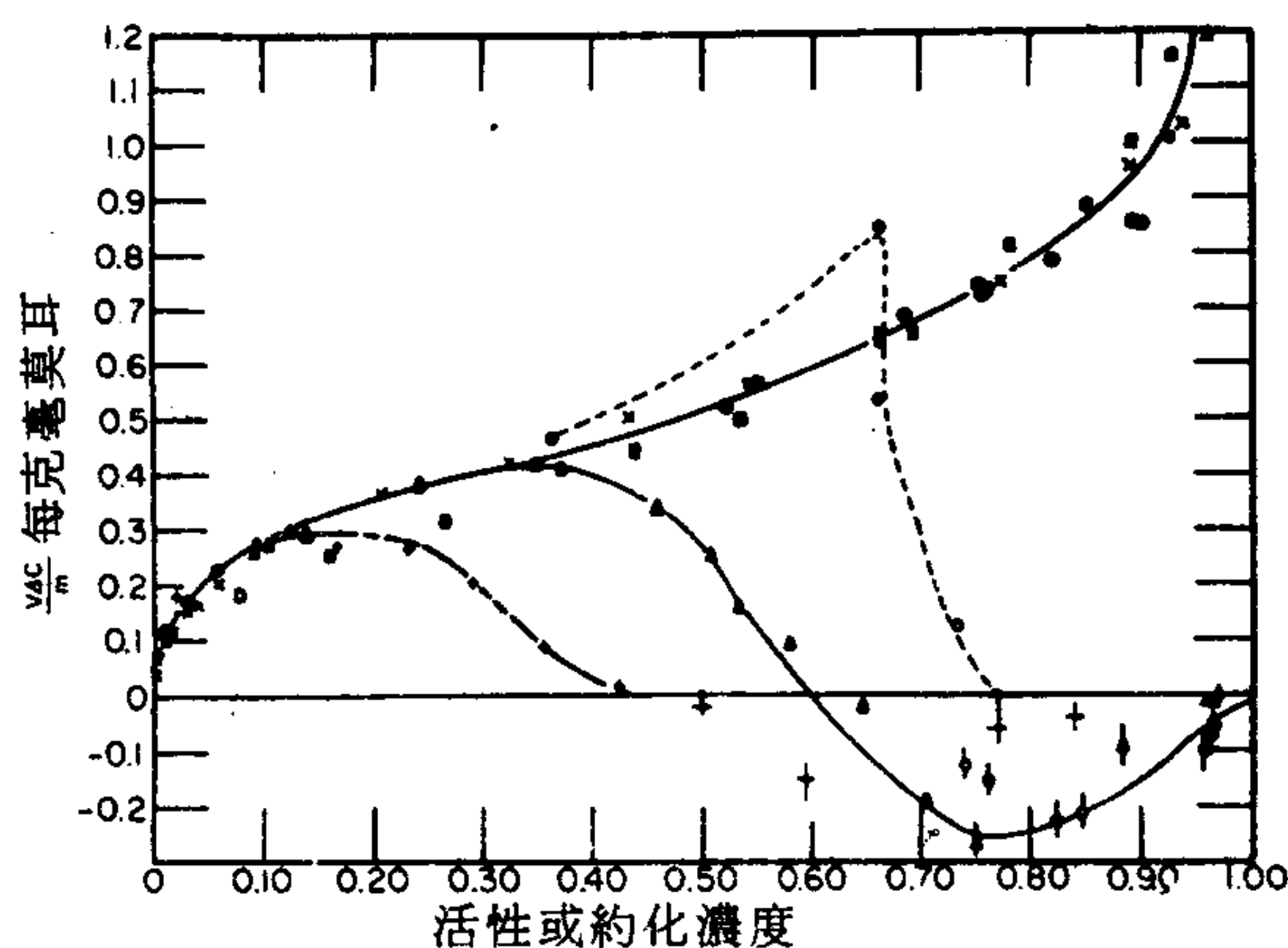
C_2° 所扮演的關聯性角色正強調了吸附是在溶液與界面相之間分配作用的觀念；11 - 9 式的 K_1 與 K_2 可以看成是各自的分配係數。譬如一個好的溶劑會影響 ΔS_2 與 ΔH_2 以致降低 K_2 ，而定性上， $K_2 C_2^\circ$ 會是一常數。增高溫度的效應通常是減少吸附，也即減少 11 - 9 式中的 b 或 K ，這效應可以用吸附通常是放出能量的說法來解釋，或是如上面所說，反映 C_2° 的增加來解釋。例如 Bartell (14) 發現正丁醇由稀溶液吸附到焦炭的量隨溫度增加而增加，但是較濃的溶液却有相反的關係。這種相反的關係是因為丁醇在水中的溶解度隨溫度增加而減少。

Polanyi 的吸附理論可以引申到溶液中的吸附 (此一理論的詳細敘述請參考 16 - 7 節)。簡單而言，吸附的物質實際上是被看成因爲吸引的吸附電位而從溶液中沉澱出來。我們可寫出

$$RT \ln \frac{C^\circ}{C} = \epsilon_{SL} \quad (11 - 17)$$

其中 C° 爲吸附質的溶解度， ϵ_{SL} 爲吸附電位，後者是吸附量的函數，隨吸附層厚度的增加而減少。所以這是一多層吸附的模型。對這一方法的討論請參考文獻 16。

以上的討論強調了溶液中的吸附是相當複雜的現象，它與溶液相和界面區域中溶質—溶劑的作用有關，也與它們和吸附劑的作用有關。由此可瞭解對於基本效應我們無法說得比 Traube 定則所說的更明確了。不過一般而言，如果有特定的機會可形成吸附劑與吸附質之間的氫鍵，則吸附常數 K 可以料到會很大。Kipling (16) 提到一系列二苯胺和 N—乙基



■ 11-2 脂肪酸在 spheron 6 上之吸附：+，醋酸； Δ ，丙酸； \circ ，正丁酸； \times ，正戊酸； \bullet ，正辛酸； \square ，正庚酸
(取自文獻13)

苯胺之硝基和亞硝基衍生物在矽膠上的相對親和力的例子以及酚在焦炭上比其二鄰第三丁基衍生物 (diorthotertiarybutyl derivative) 吸附力強的例子(18)。在此必須一提的是許多焦炭的表面都有部分氧化。所以帶有表面氧的 Spheron(19)，優先吸附醇而不是苯，但是在 2700°C 加熱後 (產生 Graphon)，它却優先吸附苯(20)。例如在炭上，芳香環化合物比脂肪族化合物容易吸附，可能是因為 π 電子的作用，或是另一個說法，這種環有較高的極化性。體積大的取代基會降低這種優先吸附性；也許是因為它們阻礙了環與吸附劑表面緊密的接觸(18)。高分子量物質如糖、染料與聚合體比低分子量物質吸附得更強。在層析法中沖提 (elution) 的次序通常與吸附的 K 值成相反關係，因此即使定性的文獻也提供了許多比較，讀者可參考像 Neher 等人寫的評論(21)。

純粹的幾何效應顯然也會很重要，譬如 5 \AA 的林得分子篩 (Linde molecular sieve) 先吸附己烷而不吸附苯，可能是因為只有前者能夠穿入孔中；孔徑較大的 10 與 13 \AA 分子篩則對苯有較強的吸附(22)。與這種特定效應大相逕庭的是，有人懷疑在多孔固體上的吸附之基本機構倒

更類似於毛細凝結（見 16 - 16 B 節）而不像表面吸附之機構。Hansen 與 Hansen (23) 也支持這種觀點；整個情形就變成有一片比較厚的吸附層，由一個低的溶液—吸附相—固體接觸角和一定的吸附相—溶液界面張力所維繫。這種情形在接近溶解度極限的系統絕對有可能（見 11 - 1 C 節），但是對於一般情形，這種機構的解釋已有人有力地反駁（5，24）。

最後，吸附劑—吸附質作用可能很有特定性，以致稱作化學吸附反而較妥；其等溫線會類似簡單的蘭穆爾式，有一個很大的 K 值，而且可能很慢達成。脂肪酸在金屬上的吸附常常就是這種型式，也許是因為與金屬表面氧化物覆膜形成塩的關係。譬如 Hackerman 與合作者(25)發現脂肪酸、腈等等在鐵和鋼粉上顯出半不可逆的吸附，同時符合蘭穆爾等溫線，而 Smith 與 Allen (26)發現正十九酸在銅、鎳、鐵和鋁上的吸附與所用的表面是否曾在空氣中經過加工或在溶劑底下，遠離氧氣下加工而有很大關係。這個問題剛好也是在防銹覆膜研究上相當重要的問題（27, 28）。

C. 多層吸附

11 - 5 式的蘭穆爾方程式適用於許多稀薄溶液系統的吸附，但也有人報導過一些有趣的 S 形等溫線例子。Hansen 等人(29)發現從水溶液吸附至各種碳上的許多較長鏈酸和醇（四個碳原子以上），其等溫線沒有出現飽和效應而是一般多層吸附特有的形狀（見 16 - 5 節）。值得注意的是在最後接近飽和濃度時，吸附顯著增加。

類似低溫氣體吸附的解釋很容易令人接受，就是在等溫線的一個半高原區域之後，吸附突然因為達到飽和壓力 P^0 而增加。對於這種氣體吸附等溫線，合理的變數是約化壓力 P/P^0 ，至於溶液中吸附的情形，前節已提到 C/C^0 為相關的變數。圖 11 - 2 是 Hansen 等人報導的一些數據。其中似乎可確定有某種形式的多層吸附發生；要不然它就代表每分子的面積小得離譜。

我們一旦接受溶液中多層吸附的可能性，則第 16 章中討論的各種可

能等溫線都可拿來考慮。不過很少人會將它們應用到溶液中的吸附，常被用到的是較普遍的 BET (Brunauer Emmett , 與 Teller) 方程式 (16-5 節)。前面的例子中，用一個吸附極限為二層的修正後的 BET 方程式即可與數據相合。前面小節中提到 Polanyi 模型似乎很適合處理多層吸附(18)。

在溶液吸附中必須有兩個可能相吸的成分存在，這與氣體吸附不同，而且我們沒有適當理由假設溶質的多層吸附完全不包含溶劑。換句話說，這個情形最好是看成由固體表面作用引起的相分離，或看成一種毛細效應。第一種情形的例子是 Kiselev 與合作者(30)發現庚烷中甲醇被矽膠吸附的 S 形等溫線，在 C_2/C_2° 接近 1 時上升至很高的值。另一方面 Bartell 與 Donahue(31)報導水從己醇溶液中被矽膠吸附的等溫線，最後吸附的迅速增加是在 C_2/C_2° 值接近 0.8 時發生。在氣體吸附的情形中，這正是毛細冷凝特有的行為，所以也有可能在這裏是毛細作用引起了相的分離。因為水是優先吸附，因此當濃度增加時，含水多的一層有可能增厚到在小孔中形成一彎月面，只要此彎月面產生的曲面之毛細壓力可提供足夠的驅動力。如果該壓力的效果是使局部的 C_2° 值變小，就會有這種情形。

比較簡單的一種多層吸附就是一物種在它本身的化學吸附層上再發生物理吸附。實驗觀察到的等溫線則可能是兩個蘭穆爾等溫線的和，但是如果化學吸附在低濃度就很完全，則其結果是一個一般形狀的等溫線，只是在圖上吸附軸的較高點開始。這種吸附情形曾在己酸與硬脂酸在鋼上的吸附中觀察到(32)雖然這種解釋合理，但是原則上有兩種表面存在而一種吸附力比另一種強時，也會有相同的行為。

2. 聚合體之吸附

對於聚合體吸附的研究與整個聚合體化學關聯密切因而相當專門化，此處只想作一扼要的總結。首先，聚合體必須是可溶的，這項要求使得溶液吸附研究主要限於線性巨分子。Eirich 與合作者 (33,34) 以及

Kipling(16)的兩篇短的評論文章中即曾作過總結，這些包括了合成橡膠聚合體，纖維素類的聚合體，甲基丙烯酸酯，乙烯，苯乙烯等等的聚合體，大多數是在相當極性的有機溶劑內，而且大多數以碳為吸附劑（也許是因為橡膠工業上的偏好）第二點就是一般製備的聚合體通常是多分散狀，它們的吸附多少有點像是多成分系統，因此分離效果（fractionation effect）可能顯得重要。最近的工作則多強調使用比較窄的分子量範圍的部分。第三，和在水—空氣界面一樣（4 - 11節），在固體—溶液界面有許多可能的組態；也許就是這個原因使吸附平衡的達成非常緩慢；有些看來在一兩個鐘頭後吸附已經平緩的情形實際上在數天或數月內仍在繼續上升（請看文獻35）。Heller (36)提出以下方程式

$$\frac{1}{(x/m)} = k + k't \quad (11-18)$$

式中 x/m 為每公克吸附劑所吸附的克數， t 是時間。第四，要描述在一界面的聚合體狀態需要好幾個參數。這些包括接著點數目，以平均半徑 $(\bar{r}^2)^{1/2}$ 表示的水平散佈，以及厚度 Δr ，如圖 11 - 3 所示。事實上，需要的參數比從吸附數據中所能抽取的參數為多，也因此而很難肯定或否定各種被提出的模型。

有一個很簡單的模型是由質量作用法所導出，其中 11 - 2 式經修正寫成對每一聚合體分子有 ν 個溶劑分子被取代。如此即引入了 $(N_1^s)^\nu$

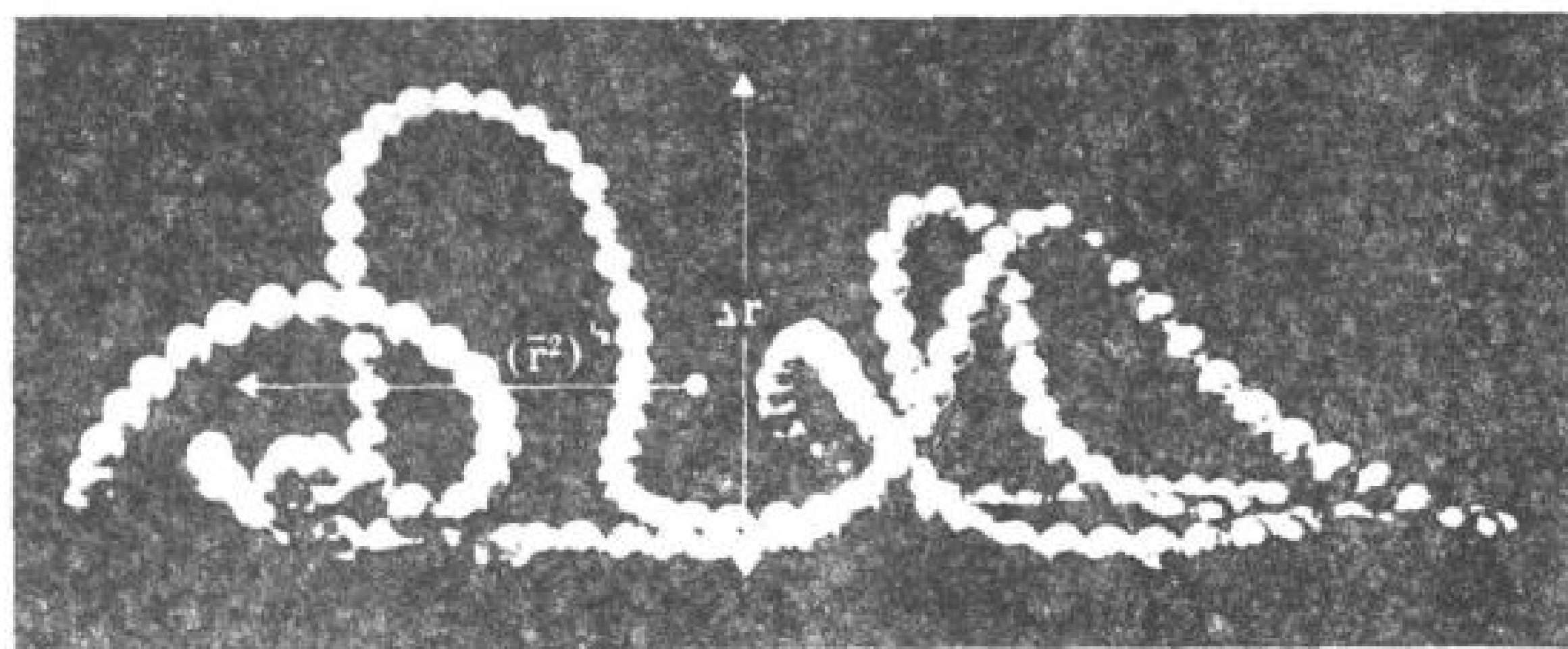


圖 11-3 一個吸附的鏈狀分子之假想組態。（取自文獻34）

因而我們得到(37)

$$\frac{\theta}{v(1-\theta)^v} = bC_2 \quad (11-19)$$

其次，我們也可以引入有關吸附統計學方面的各種假設，例如末端至末端距離，存在一高斯分佈態。這種方法導致以下方程式(38)

$$\frac{\theta}{(1-\theta)e^{2\kappa_2\theta}} = (KC)^{1/2} \quad (11-20)$$

另外更詳細的方法就是 Silberberg (39) (請看 4-41 圖) 和 DiMarzio 與合作者(40)的方法。Everett 與合作者曾作過單體和 r 體吸附的統計力學計算(41)。

從各種處理法複雜的程度看來，大多數聚合體吸附數據竟能在實驗誤差範圍以內，和其他任何系統同樣地符合簡單的蘭穆爾方程式 11-5 式，這實在令人有些難為情（見文獻 36，42）。

圖 11-4 是一個吸附等溫線之代表。就聚合體而言，這是個夠複雜的情形，因而要分析為何質量作用法預期的結果，11-19 式，顯然不成立，並不是件容易的事。不過一個與預期相符的情形示於圖 11-5。吸附之聚合體薄膜的均方根極限厚度的確隨聚合體長度的平方根而增加，表示有一長截的聚合體延伸入溶液並且和溶解的聚合體一般地捲曲。

聚合體吸附的另一個反常現象是吸附會隨溫度增加而增加；則吸附必定是因熵的有利而非能量上有利。由於聚合體在吸附時一定會有熵的損失，所以這一效應必然是來自溶劑熵的獲得。但是由於 11-19 式的不成立，可知這種獲得不是簡單可從吸附的溶劑被釋放至溶液來解釋。界面相的觀點或許比較實際；吸附的聚合體膜可以相當厚，如圖 11-5 所示。圖 11-3 中的膜厚度 Δr 通常是以流體力學法測量，就是以黏滯度—濃度測量所得的外視吸附劑粒子半徑增加來表示。或者可以測量在吸附後，毛細流動的有效孔徑改變。也有人使用橢圓度法(44)研究。

解吸時通常可觀察到遲滯現象，這也可提醒我們聚合體吸附數據很少代表著最終的平衡（例如，參考文獻 35 與 43）。所採的遲滯形式似

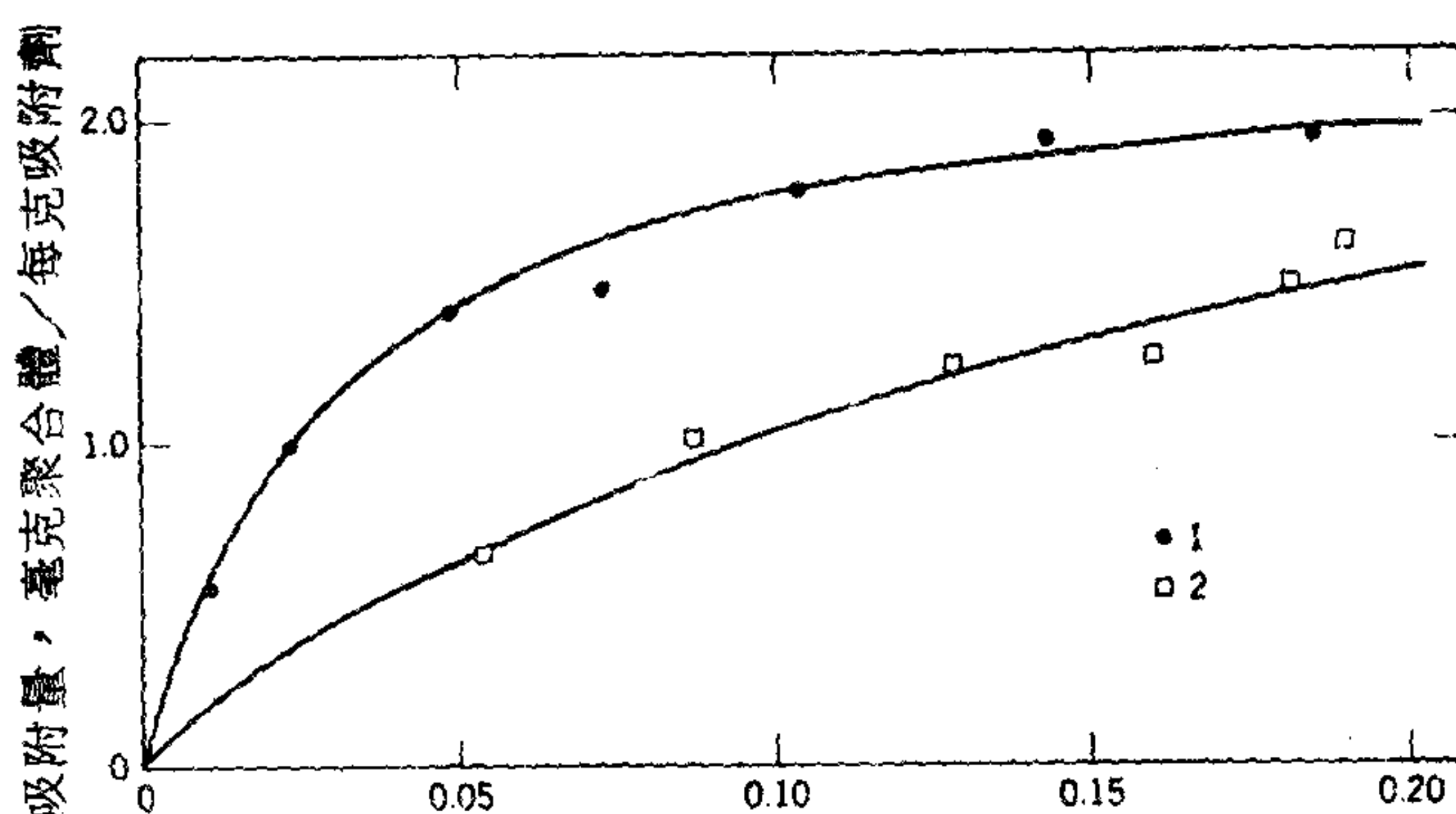


圖 11-4 聚苯乙烯在 30 °C 由苯溶液中吸附至派熱司玻璃上情形。
 曲線 1：聚合體分子量 950,000；曲線 2：聚合體分子量 110,000。(取自文獻 43.)

乎倒有點像有殘存的難解吸的聚合體，也就是有一開放的迴路，而不是像在毛細冷凝系統中所看到的封閉迴路（見 16 - 17 節）。這是很有趣的情形。在達到一個吸附的平衡之後，如果將溶液稀釋或以純的（但仍相同的）溶劑取代，解吸過程很緩慢。但是吸附的聚合體並非不可逆地接在表面上！如果將有標識的聚合體加入一平衡混合物中，則它們會與

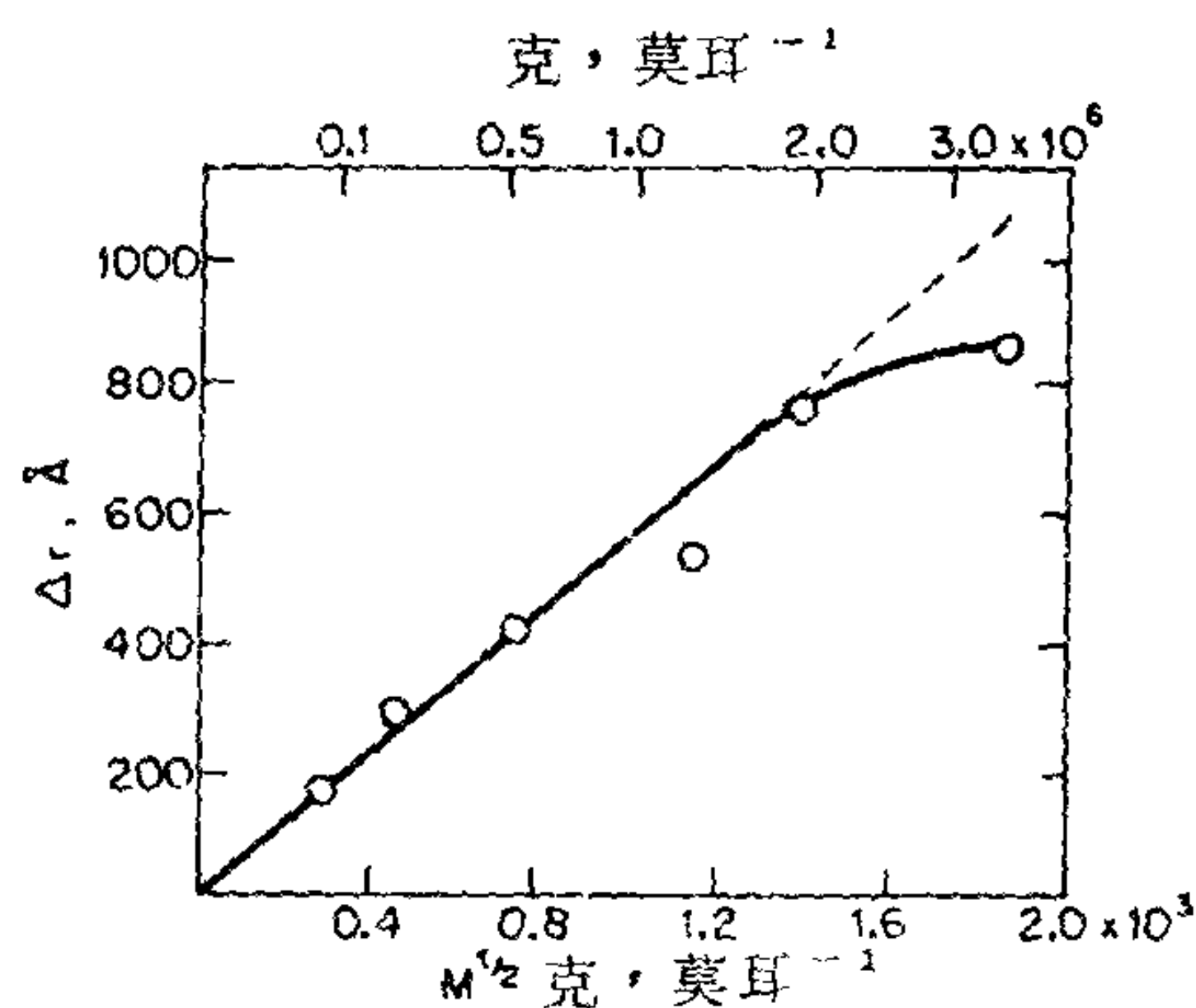


圖 11-5 聚苯乙烯在鉻鐵板上吸附高原區之均方根厚度對分子量平方根之作圖。溶劑為環己烷。(取自文獻 33.)

吸附的聚合體發生交換。這表示吸附的聚合體可以被另一聚合體分子取代，但是不會被溶劑取代。還有，如果用一好的溶劑取代原先差的溶劑，解吸也可能很快（本文的“好”表示溶劑—聚合體作用較強而聚合體分子在其溶液中有較大迴旋半徑的溶劑；“差”的溶劑則情形相反）。（見文獻45）。

在懸浮粒子上的聚合體吸附可能有很重要的穩定性效果。當兩粒子接近時，伸張的吸附聚合體環受到壓縮，導致不利的焓效應。還有，溶液中的聚合體也會被擠出，也產生相同的結果(46)。

3. 表面積測定

從溶液吸附研究估計表面積所需考慮的事項，有許多與氣體吸附情形相同，但是增加了一項麻煩，就是牽涉到的分子較大，而它們的表面位向與孔隙穿透力可能不太確定。第一個條件是必須要能遵守一個明確的吸附模型，這實際上就意味著表面積測定僅限於那些簡單的蘭穆爾方程式，11-5式，能成立的情形。例如常數 n' 是由根據11-10式的數據作圖而得，然後由11-6式得到比表面積 Σ 。問題是如何選擇正確的 σ° 值。

在使用BET方法的氣體吸附情形（16-5節），我們可以合理地使用吸附質分子的凡得瓦面積；而且因為分子較小甚至是單原子的，表面位向不是一個主要問題。但是在溶液中吸附的情形，吸附有可能是化學吸附，其 σ° 由吸附劑位置間隔決定，也可能是物理吸附，其 σ° 多半由吸附質分子在其特定位向下的面積決定。

脂肪酸的吸附曾被用來決定表面積，因為有證據顯示其位向常常是與表面垂直而且每分子具有緊密排列的 20.5\AA 面積。這些對於在碳黑以及正電性不太高的金屬和 TiO_2 等各類固體上的吸附都似乎成立。在所有這些例子中，其吸附類型可能屬化學吸附，牽涉到氫鍵或與表面氧實際形成鹽。為了避免在第一層之上形成多層，常常使用相當極性的溶劑，但是即使如此，得到的視面積仍然隨使用的溶劑而改變。在硬脂酸於

石墨化的碳表面 Graphon 上，其吸附雖然仍遵守蘭穆爾方程式，但看來像是物理吸附，其分子平躺在表面上。簡而言之，這個方法必須小心使用，而且要有肯定性的證據。另一個例子是 Bisio 與合作者 (46a) 在研究表面活性劑在聚碳酸酯上的吸附時，下結論說根據表面活性劑與濃度的不同，吸附的分子可以是平鋪在表面上，垂直於表面或是形成雙層。

第二類常被用到的吸附質是染料；這個方法能吸引人是因為很容易以量熱的方法分析。其吸附通常都遵守蘭穆爾方程式，但是可以是多層。Graham 發現亞甲藍在 Graphon 上的視分子面積為 197\AA^2 (47)，比實際的分子面積 175\AA^2 為大，但是在氧化態較高的 Spheron 上，每分子的視表面積約為 105\AA^2 (48)。正如 Padday 所作的討論 (49)，問題可能在於染料分子在溶液中以及在表面上結合。和脂肪酸吸附一樣，染料法也須小心使用。

Rahman 與 Ghosh (49a) 曾經利用吡啶吸附在不同氧化物上以獲得表面積。其吸附遵守蘭穆爾方程式；吡啶的有效分子面積為每分子 24\AA^2 。

以下有兩個很不相同的方法。Everett (50) 曾提出一個利用二元液體系統的方法（見下一節）；這個方面 Schay 與 Nagy (51) 最近曾詳細討論過。表面積也可從帶電界面上排出的相同電荷離子數估計 (52)。這個方法在 11 - 5 節有進一步討論，令人困惑的是它不需要估計吸附位置或分子面積。

不過通常利用溶液吸附研究來測定表面積雖然做起來方便，但是並非沒有系統性誤差。對於表面積在現象學上如何定義請參閱 15 - 2 節。雖然如此，對某一定系統如果一個溶液吸附方法經過獨立的檢驗法標準化後，在決定一系列類似物質的相對面積時，會非常有用。

4. 二元液體系統中之吸附

A. 固體—溶液界面處之吸附

到目前為止的討論僅限於那些溶質很稀薄，以致吸附後對溶劑活性不致有任何明顯改變的系統。至於在二元液體混合物中的吸附，因為純液體 A 對純液體 B 可有各種相對的濃度範圍，這時即需要一個更詳細的分析。溶劑與溶質兩名詞已不具意義，不過針對其中一個成分來寫方程式仍是比較方便，此處姑且定為成分 2。

吸附仍然是由 11 - 1 式定義，只是形式變成

$$n_2' \text{ (外視)} = n_0 \Delta N_2' \quad (11 - 21)$$

因為在濃溶液中，用濃度單位比較不方便，這時密度也是組成的函數；上標 ' 將用來幫助顯示某量是對溶液相而言。還有一點，11 - 21 式所定義的吸附是外視的吸附，也就是說不再是吸附成分的實際莫耳數。不過外視吸附量與表面超量之間也有個很簡單的關係式，以下將會證明。

我們假設吉卜士分界面（見 3 - 5 節）是位於固體的表面（表示固體本身不可溶）。根據這一定義表面超量 Γ_2' 是等於（見習題 11 - 7）。

$$\Gamma_2' = \frac{n'}{\Sigma} (N_2' - N_2') \quad (11 - 22)$$

此處的 n' 代表吸附層的總莫耳數，而 N_1' 與 N_1 分別是在該層和平衡下的溶液中的莫耳分率。和以前一樣，為了方便，其莫耳數是對於一公克吸附劑有關的系統量。11 - 22 式可寫成

$$\Gamma_2' = \frac{n^s}{\Sigma} \left(\frac{n_2'}{n'} - \frac{n_2'}{n'} \right) \quad (11 - 23)$$

其中 n_2' 與 n_2' 是成分 2 在吸附層和在溶液中的莫耳數。由於 $n_2' + n_2' = n_2^s$ ，即成分 2 的總莫耳數，而 $n' + n' = n_0$ ，即系統中的總莫耳數，代入 11 - 23 式即得到

$$\Gamma_2' = \frac{n_0}{\Sigma} (N_2^s - N_2') = \frac{n_0 \Delta N_2'}{\Sigma} \quad (11 - 24)$$

其中 N_2^s 為成分 2 在吸附前之莫耳分率。

11 - 24 式還可有另一形式（由 11 - 23 式加上 $N_1' + N_2' = 1$ 以

及 $n' = n_1' + n_2'$) :

$$\Gamma_2' = \frac{n_0 \Delta N_2'}{\Sigma} = \frac{n_2' N_1' - n_1' N_2'}{\Sigma} \quad (11-25)$$

有一點必須注意的是實驗上定義的，即外視吸附 $n_0 \Delta N_2' / \Sigma$ 雖然是等於 Γ_2' ，它並不會等於在吸附層內的成分 2 之量 n_2^s 。只有在稀薄溶液中因 $N_2' \rightarrow 0$ 以及 $N_1' \cong 1$ ，這才為真。因此 Γ_2' 對 N_2 所作的吸附等溫線是一複合等溫線，或者有時候被稱為組成變化等溫線。

11-25 式顯示 Γ_2' 可以看成與成分 1 與 2 的各別吸附等溫線之間差異有關。圖 11-6(53) 顯示不同的各別等溫線合併所得的複合等溫線。尤其請注意圖 11-6 a，它顯示即使是沒有成分 1 的吸附，成分 2 的吸附也一定會通過一極大值（由於 11-25 式中 N_1' 因數的緣故），還有在所有其他的情形，成分 2 的外視吸附在濃溶液中為負的。

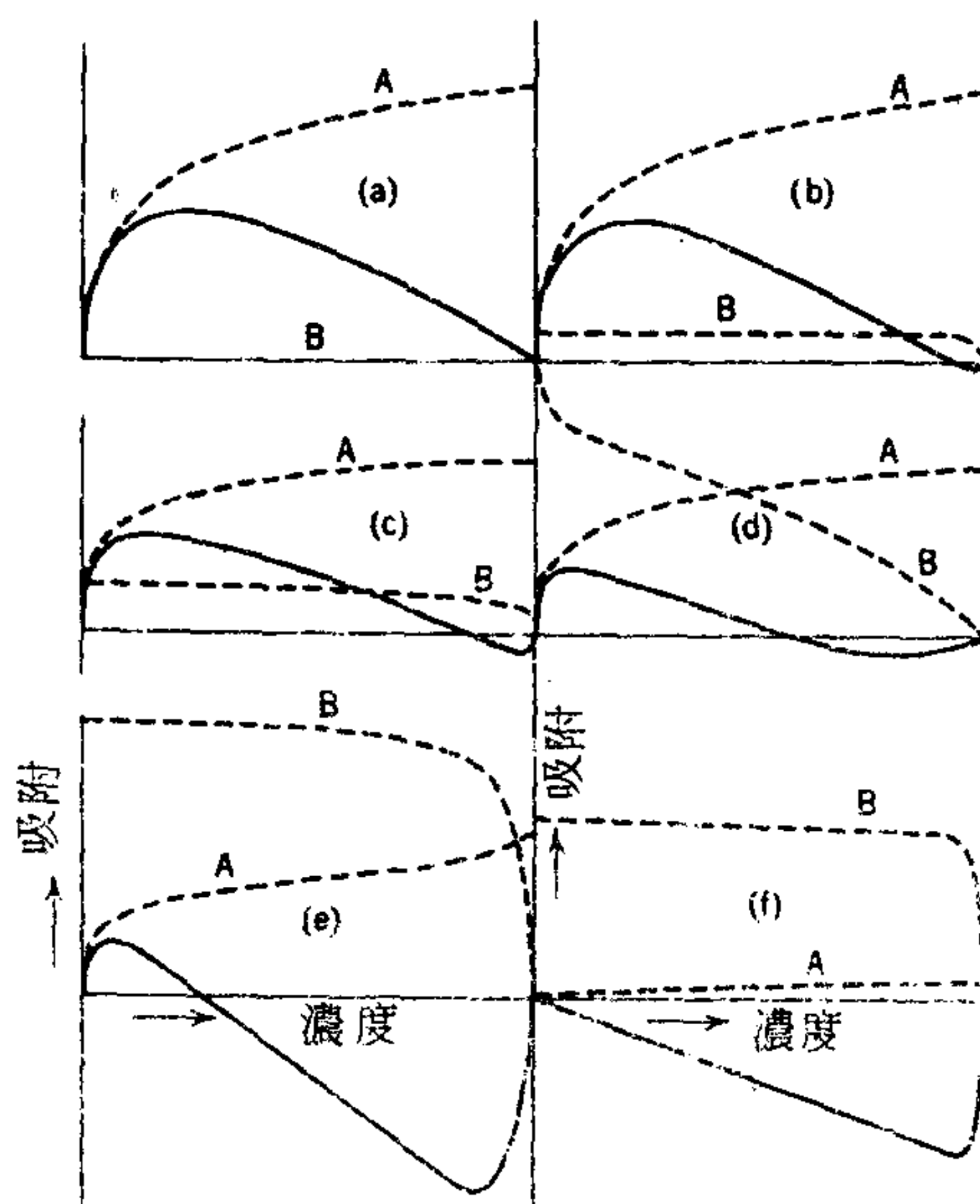


圖 11-6 複合吸附等溫線；——各別等溫線；——組成變化等溫線（取自文獻 53）

Everett與合作者(54)敘述過一個求 Γ_1' 量的改良實驗步驟。圖11-7是他們的一些實驗數據。注意在較低溫度下 n_1' 的負值區域。

一個漂亮又有趣的方法是Kipling與Tester所提出的方法(55)，他們測定苯與乙醇蒸氣在焦炭上吸附的各別等溫線，即吸附劑與和一定溶液成平衡的蒸氣達到平衡。由吸附後，吸附劑重量的增加以及溶液組成的改變可計算出吸附膜內每一成分的量。然後這些各別成分等溫線可以插入11-25式以得到一個計算的外視溶液吸附等溫線，事實上這個等溫線與直接測定的相當符合。他們的數據示範於圖11-8。他們也測定了苯與焦炭和乙醇與焦炭的各別吸附等溫線；這些都遵守氣體吸附的蘭穆爾方程式(11-4式)

$$\theta_1 = \frac{b_1 P_1}{1 + b_1 P_1} \quad \theta_2 = \frac{b_2 P_2}{1 + b_2 P_2} \quad (11-26)$$

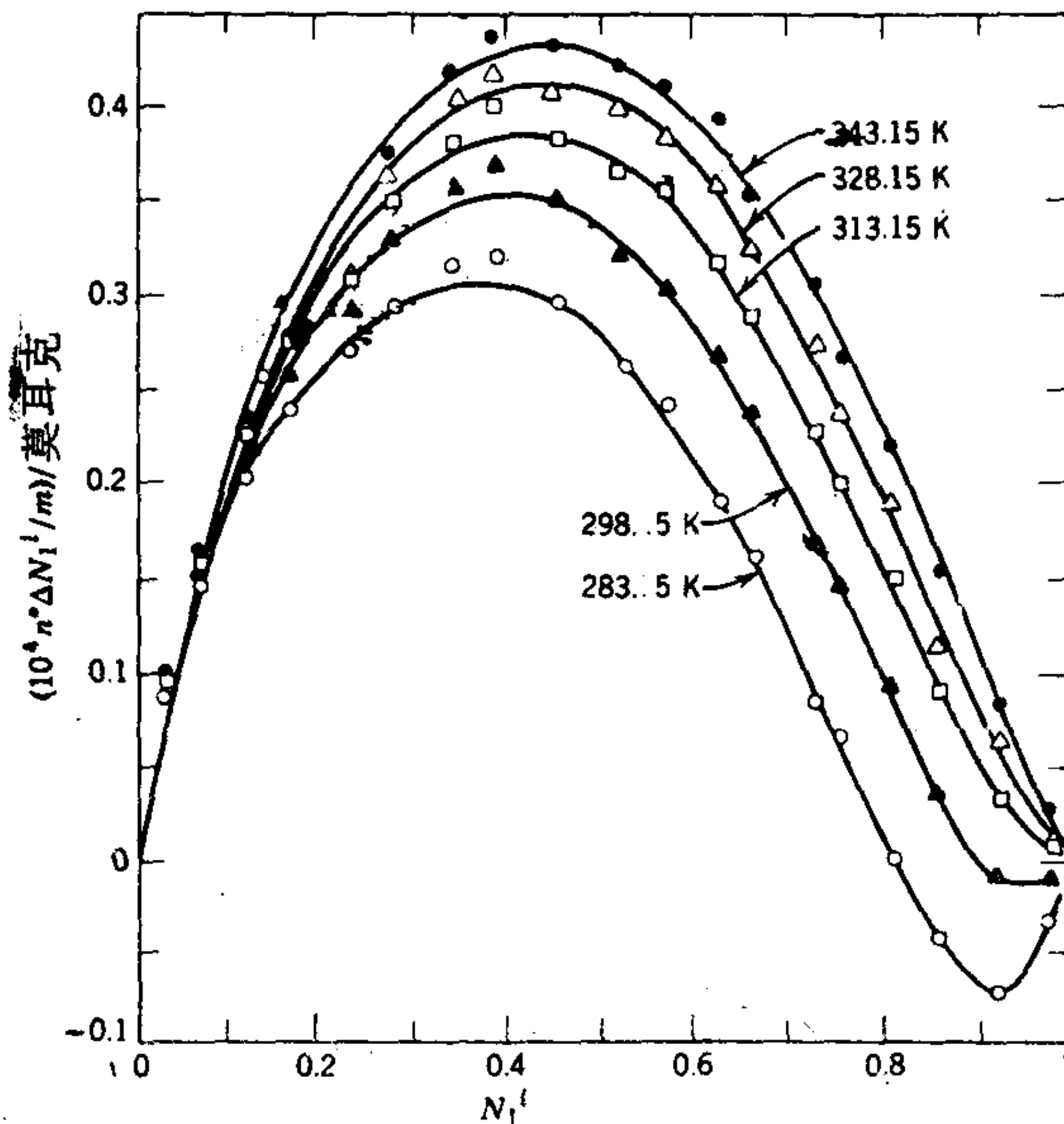


圖 11-7 對於苯(1)與正一庚烷(2)在 graphon 上吸附的組成變化等溫線或表面超量等溫線。(取自文獻54)

由這些式子可分別求出常數 b_1 與 b_2 的值然後利用這些常數以及一個新加的假設，即在此情形下，沒有暴露的表面存在；就可以計算出圖 11 - 8a 的複合蒸氣吸附等溫線。對於兩個氣相成分的競爭性吸附的蘭穆爾方程式為（見 16 - 3 節）

$$\theta = \frac{b_2 P_2}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_2} \quad (11 - 27)$$

而他們的假設結果是使 11 - 27 式成以下形式

$$\theta_2 = \frac{b_2 P_2}{b_1 P_1 + b_2 P_2} \simeq \frac{b_2 P_2^\circ N_2'}{b_1 P_1^\circ N_1' + b_2 P_2^\circ N_2'} \quad (11 - 28)$$

並將 b_2 與 b_1 分別等於 11 - 26 式計算出的值。如圖 11 - 8a 的虛線所示，得到的結果仍然很相符。

11 - 1 節所發展出來的蘭穆爾模型可以直接應用於 11 - 22 式(4)。我們將 11 - 3 式中的 a_1 與 a_2 用 N_1 與 N_2 取代（為清楚起見，省掉不必要的上標 l ）並解出 N_2' （ N_1 以 $1 - N_2$ 取代）：

$$N_2' = N_2 \frac{K}{1 + (K - 1) N_2} \quad (11 - 29)$$

這一項再代入 11 - 22 式，得到

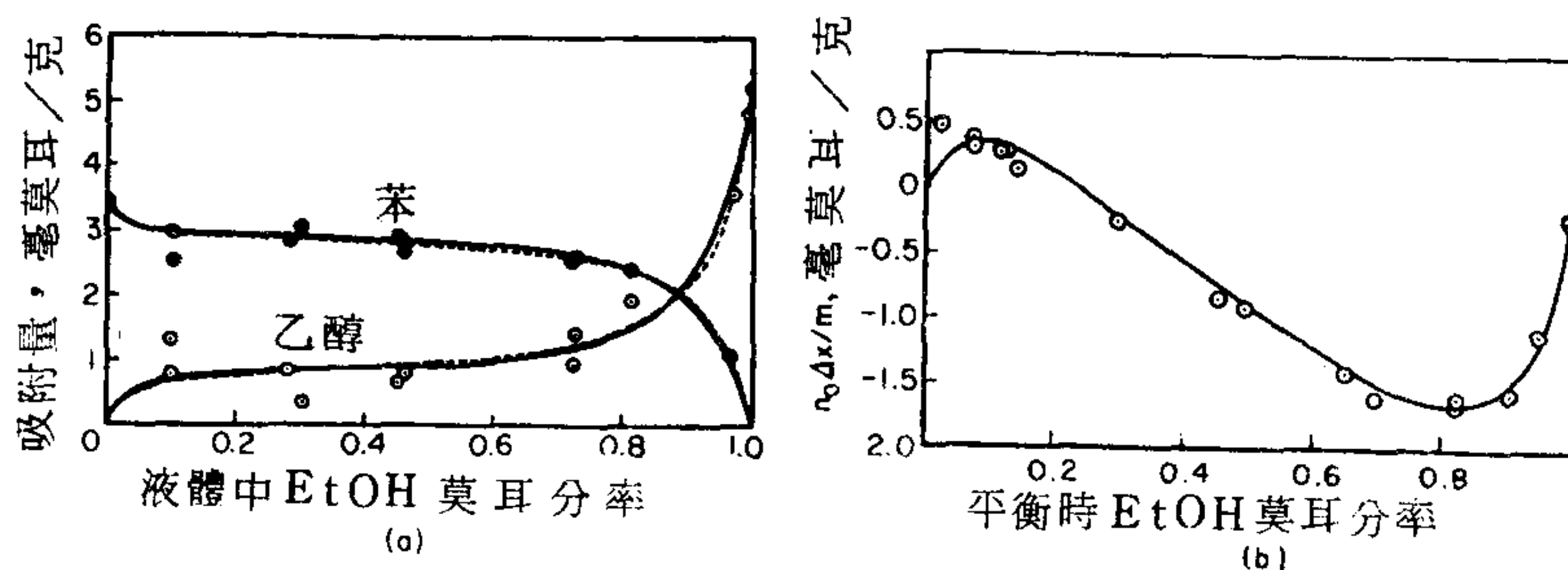


圖 11-8 由二元混合液體吸附與各別蒸氣壓吸附等溫線系統之關係：乙醇—苯—焦炭；(a)各別的混合蒸氣等溫線；(b)計算與觀察的混合液體中之吸附（取自文獻 55。）

$$\Gamma_2' = \frac{n' (K-1) N_1 N_2}{\Sigma 1 + (K-1) N_2} \quad (11-30)$$

或者利用外視吸附 $n' \Delta N_2$ ，11-30 式可以寫成線性形式

$$\frac{N_1 N_2}{n' \Delta N_2} = \frac{1}{n' (K-1)} + \frac{1}{n'} N_2 \quad (11-31)$$

這與簡單的蘭穆爾方程式 11-10 式很相像。注意對 $K=1$ ， $\Gamma_2' = 0$ ，也就是在界面上沒有分離現象 (fractionation)。Everett(4)發現有幾個系統遵守 11-31 式，例如苯與環己烷在 Spheron6 上即是一個例子。

一個不必假設吸附相活性可用莫耳分率代表的有趣發展如下。第一，如果兩個吸附物種的分子大小不同，11-2 式似乎就可寫成

$$\frac{\text{溶液中物種 1}}{\sigma_1} + \frac{\text{吸附相中物種 2}}{\sigma_2} = \frac{\text{吸附相中物種 1}}{\sigma_1} + \frac{\text{溶液中物種 2}}{\sigma_2} \quad (11-32)$$

其中 σ 代表分子面積 (或體積，如果假設吸附相厚度固定的話)。然後 11-3 式可以寫成

$$K = \frac{a_1'}{a_1} \left(\frac{a_2'}{a_2} \right)^{\sigma_1/\sigma_2} \quad (11-33)$$

利用 3-53 式一類的方程式活性比可由表面張力差表示，後者又可藉 Gibbs-Duhem 與吉卜士吸附方程式 (3-81 式與 3-78 式) 和積分消去：

$$\ln K = -\sigma_1 \int_{a_1=0}^{a_1=1} \frac{\Gamma_2'}{N_2} d \ln a_1 \quad (11-34)$$

(見文獻 4, 52 與 56)。Shay 也曾作過類似的推導(57)。

圖 11-6 的 a 類等溫線在 N_2 較大時，比較近乎線性，即

$$n' \Delta N_2' = a - b N_2' \quad (11-35)$$

現在 11-25 式可以寫成以下形式

$$n_0 \Delta N_2' = n_2' - n' N_2' \quad (11-36)$$

(因爲 $n' = n_1' + n_2'$ 及 $N_1 + N_2 = 1$)。比較 11-35 式與 11-36 式，斜率 b 即等於單層含量 n' 。如果分子面積可以估計即可得到表面積 Σ 。這個處理假設在線性區域，表面大部分是被物種 2 所佔有，因此 n_2' 幾乎是常數。參見文獻 58 與 59。

由二元溶液在固體—溶液界面以及在溶液—蒸氣和固體—蒸氣界面的吸附之間有許多很令人滿意及有用的關係。不過這些題目都很專門，讀者可參考一般參考文獻尤其是文獻 17。

前面的討論都默認了一項假設，就是表面是均勻，也即是一致的。通常這並非事實，各別的吸附等溫線方程式相對應地更複雜。而且當表面不均勻性改變時，組成變化等溫線也可能有重大影響。例如在甲醇—苯於炭黑上的吸附，改變邊緣原子或表面氧化物的量時，即有這種現象 (60)。

B. 固體—溶液界面之吸附熱

有關固體在溶液中的濕潤熱的研究做的很少，但有兩個例子顯示出相當理想的行爲。Young 等人 (59) 研究了 Graphon—丁醇水溶液系統，其中丁醇的單層吸附在很低濃度即達到完全。他們由直接吸附研究決定了表面被丁醇覆蓋分率 θ ，對濃度的函數。然後他們根據 θ 按比例分配 Graphon 在丁醇中的浸沒熱 113 厄格/厘米²。和 Graphon 在水中的浸沒熱，32 厄格/厘米²。也就是在吸附膜內的每一成分與表面部分的作用，被認為是與其他成分無關，

$$q_{\text{浸沒}} = N_1' q_1 + N_2' q_2 \quad (11-37)$$

其中 $q_{\text{浸沒}}$ 是在溶液中的浸沒熱， q_1 與 q_2 爲純的各別成分液體的浸沒熱。這個按比例而得的 $q_{\text{浸沒}}$ 加上由丁醇水溶液濃縮成其界面組成的熱效應（這可從巨相溶解熱數據得到）。他們發現如此計算所得的浸沒熱與實驗值相當吻合。

實際的一個例子就是由溶液吸附數據得到丁醇濃度在 0.3 克/100 毫升的 $\theta = 0.5$ 。溶解熱約爲每克溶解的丁醇 25 卡。丁醇分子面積定爲

40Å，在 $\theta = 0.5$ 時相當於 3×10^{-8} 克/厘米² 或 1.5×10^{-8} 克/厘米²。要從溶液中移出那麼多丁醇需要大約 15 厄格，而與 Graphon 的作用熱為 $(113 + 32) / 2$ 或 72 厄格，如此計算即得到 57 厄格/厘米² 的淨浸沒熱，這與實驗觀察到的很接近。類似的方法用在苯—環己烷—焦炭系統結果也相當好(61)。這種計算的成功，顯示在混合的表面相中，吸附質—吸附質作用不太重要。

另一個不同而且更基本的方法是利用 11 - 34 式，由圖 11 - 7 的等溫線可計算出 K 對溫度的函數。 $\ln K$ 對 $1/T$ 作圖產生一個焓，它應該恰好等於 Graphon 在苯裏面和在正—庚烷裏面的浸沒熱之差，或 2.6×10^{-3} 卡/米² (54)。實驗得到的浸沒熱差為 2.4×10^{-3} 卡/米²，可說沒有區別。

5. 電解質之吸附

電解質與吸附劑的作用可能有幾種形式。其中有些將在下面扼要討論。電解質可能是完全地吸附，其情形與分子吸附類似。不過比較常發生的是某一符號的離子被吸附得較緊，而相反符號的離子形成擴散漫層或第二層。其表面可能是極性的，具有電位 Ψ ，所以第一級吸附可以用史特恩模型來處理（5 - 4 節），也可能研究者有興趣的吸附牽涉到擴散層內的離子交換。

如果是離子交換劑，第一級離子都是化學鍵結在聚合體架構上，交換是與第二層內的離子之間交換。以下是幾種不同過程的說明。

A. 史特恩層吸附

在帶電表面既牽涉靜電力又牽涉特定化學力量的吸附已在討論其他各題目時討論過一些。這些例子在此要拿來一起複習一下並增加些更明確的材料。史特恩方程式，5 - 25 式可以寫成更類似蘭穆爾方程式，11 - 5 式的形式：

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = C_2 \exp \left(\frac{ze\Psi + \phi}{kT} \right) \quad (11 - 38)$$

其效應是將吸附自由能，或近似的吸附能 Q 寫成靜電與化學成分量的和。

史特恩層吸附在討論離子對 ζ 電位（5 - 8 節），電毛細行為（5 - 9 節）與電極電位（5 - 10 節）之效應時都曾牽涉到，並且直接與電解質對帶電單層的影響有關（4 - 13 節）。更明確地說，這種行為發生在電解質被離子晶體吸附時。有關這方面的研究工作很多，部分因為這種效應對分析上很重要的沉澱物純度有重要影響，部分是因為這種吸附在膠凝和其他膠體化學反應上扮演的角色。

舉個例子，Weiser (62) 研究過不同離子在硫酸鋇上的吸附，他結論說與吸附程度較有關聯的是離子的鋇鹽的溶解度而不是離子電荷。

Paneth, Hahn 與 Fajans 在研究這一類吸附時下結論說一個離子若能與一晶體的帶相反電荷離子形成難溶或弱解離的化合物則會緊緊吸附在該結晶固體上(63)。因此似乎這一類吸附受 11 - 38 式中的 ϕ 控制程度超過受 Ψ 項的控制。

離子晶體上的吸附很容易因一種老化（aging）效應而變得複雜。新形成的沉澱之表面積通常隨時間而漸漸減少，同時也因為邊、角和其他高能量所在的數目減少以致比表面能減少。被詳細研究過的一個例子是 Kolthoff 與合作者的研究(64)。

其次由於電雙層的結果，中性物質也有可能被吸附，即使這時特定的化學作用並不重要。前面討論 5 - 4 圖時曾提到，在兩個帶電板之間的溶劑滲透壓會減小。因此巨相溶液有一個平衡可因改變外界離子濃度而移動。這種效應的典型例子是微晶高嶺石（一種片狀或層狀鋁—矽酸鹽，見 11 - 9）的各層間間隔與外界離子強度很有關係。在稀電解質中間隔為 19\AA ，而在 1 至 2 M 1 : 1 電解質中即減少為 15\AA (65)。就現象學上來講，加入電解質可抑制緊密的水吸附。

如果特定化學作用並不重要，離子物種的吸附大致是由其電荷決定。這一點是早期一項結論的根據(66)，這個結論是說溶膠對離子吸附的增加次序即是電荷增加的次序。吸附的程度又決定了這種離子凝聚溶膠的

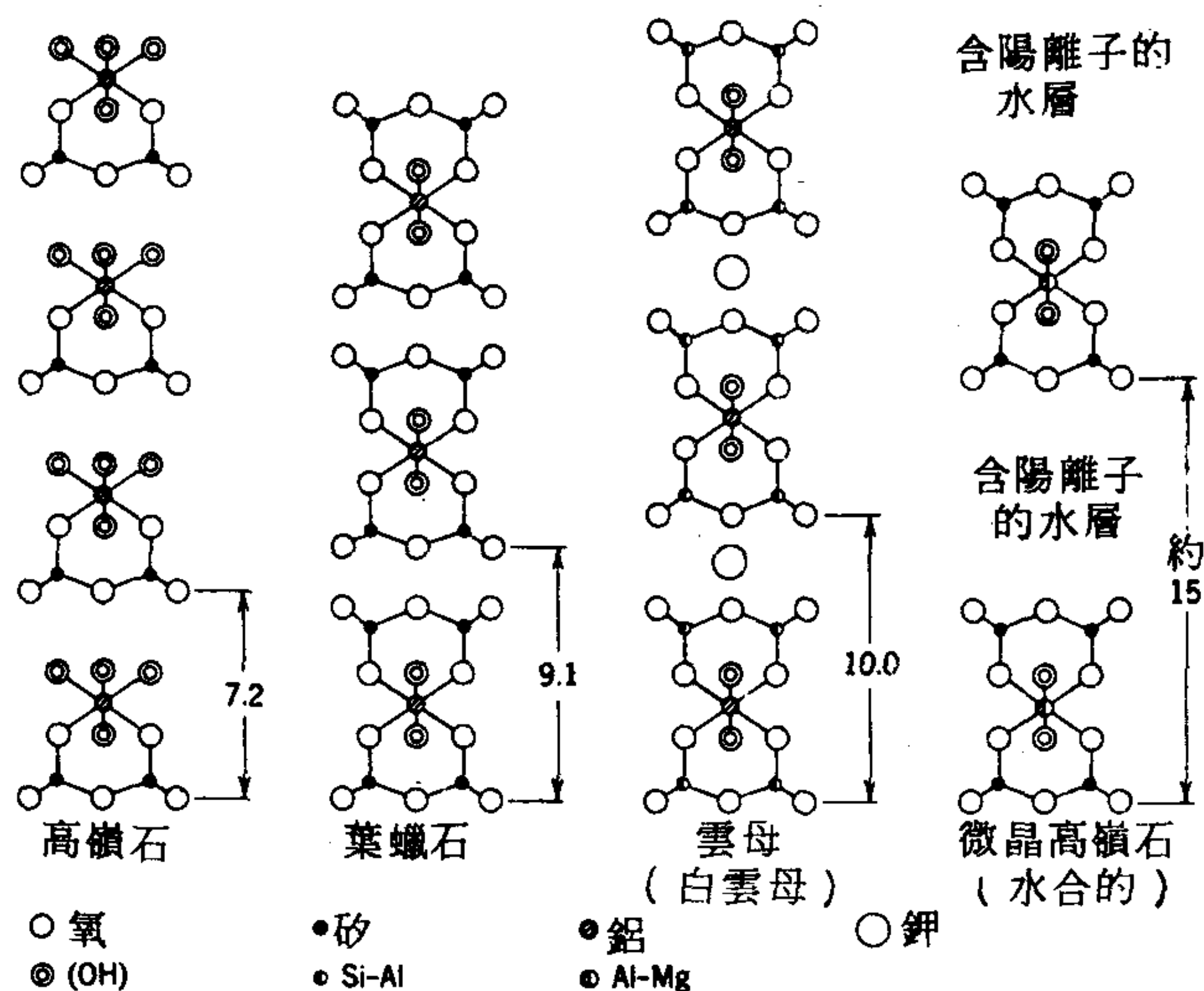


圖 11-9 黏土、葉蠟石及雲母的層狀結構的側視圖。(取自文獻 68)

能力，它也解釋了一個說法，即一個離子的電荷愈高，其凝膠的能力愈大。這個又稱為 Schulze-Hardy 定則的法則在 6 - 5 B 節有討論。

通常化學作用與電的作用都很重要。例如，Connor 與 Ottewill 結論說長鏈第四級銨離子在乳膠粒子上的吸附最初主要是由於靜電力(67)。粒子表面起初因為羧基的關係而帶負電。在圖 11 - 10 等溫線的彎曲部分，此表面電荷被中和（電泳動方向反轉），進一步的吸附是由於烷鏈對表面的吸引力。在最高濃度處也許會有一些結合發生，事實上 Fuerstenau 與合作者提議在這種系統中（對他們的特定系統是十二烷基磺酸鈉鹽在鋁土上的吸附），會發生表面聚結產生半微膠粒（hemimicelle）(69)。這裏提到的微膠粒，就是膠體電解質濃度到某一定程度一臨界微膠粒濃度（cmc）時所形成的微膠粒（見 13 - 5 節）。表面聚結的發生雖然合理，但是其結構是否會像溶液中微膠粒那樣很有可疑。

吸附現象對於吸附劑粒子電荷的效應可由電泳動測量決定，然後以

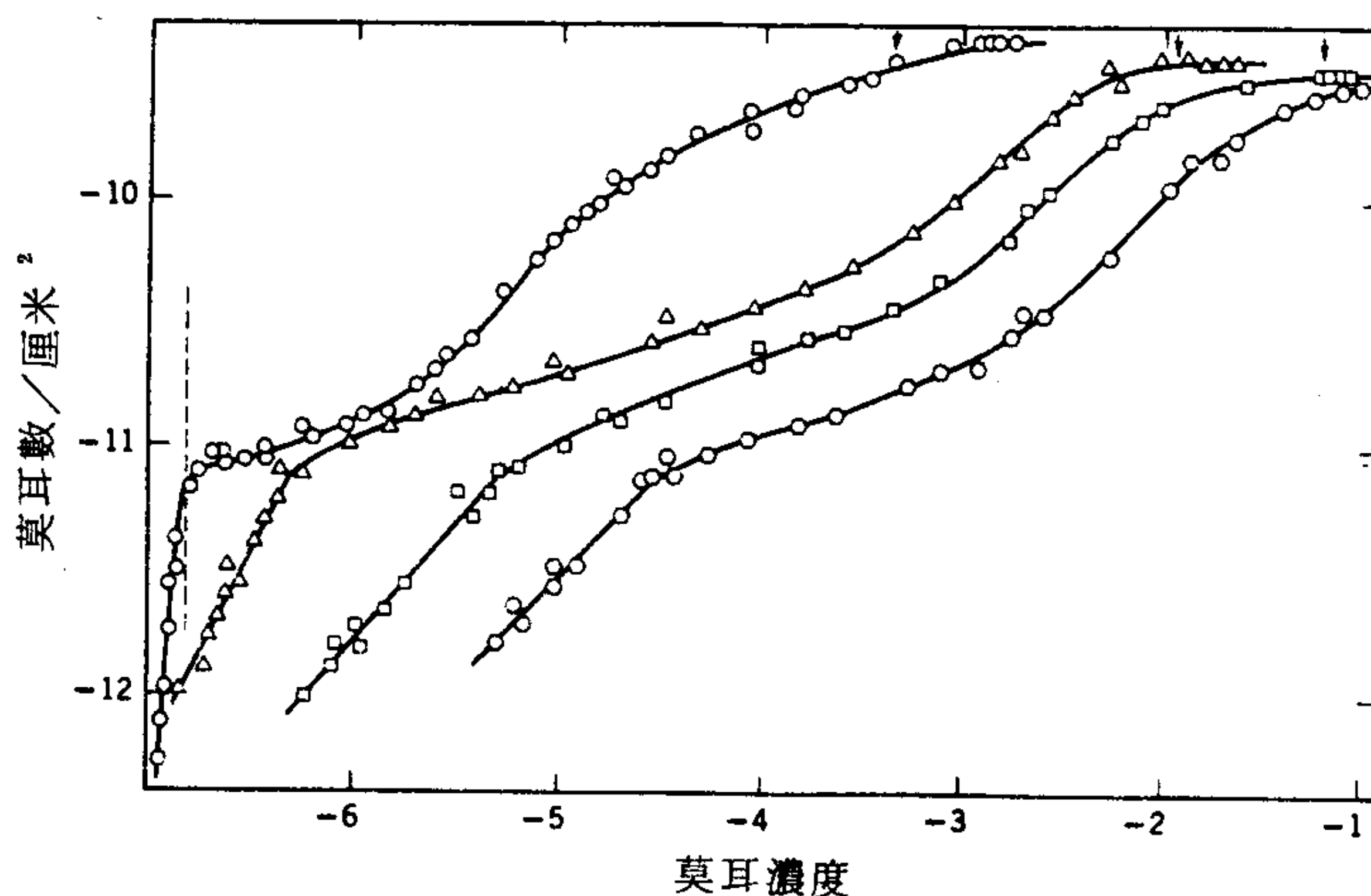


圖 11-10 Latex-G 粒子於 pH8 在 10^{-3} M KBr 溶液中的吸附等溫線。○，十六烷基三甲銨離子， Δ ，十二烷基三甲銨離子；□，癸基三甲銨離子；◇ 辛基三甲銨離子。箭頭標出 cmc 值；垂直虛線標出十六烷基三甲銨離子的電荷顛倒處（取自文獻 67。）

ζ 電位的變化表示。圖 11 - 11 即提供了一個例子，顯示陽離子被石英吸附，最後終於將 ζ 降為零。和 Traube 定則研究的方式一樣（11 - 1 B 節）產生 ζ 電位所需的濃度可看成主要由 11 - 38 式中的 ϕ 決定，則 $\log C_2$ 對鏈長度的線性關係就能解釋。不僅如此，斜率（ $\partial \ln C_2 / \partial n$ ） $\zeta = 0$ ，其中 n 為鏈長，產生一個 600 卡 / CH_2 基的能量增加，與在水—空氣界面的相同（見 3 - 7 D 節）。Fuerstenau 將這個結果解釋成表面聚結或形成“半微膠粒”的證據。

表面電荷可由一決定電位的離子來控制或固定。表 11 - 1（取自文獻 71）列出一些決定電位離子及其在礦物上產生零電荷的濃度。

氫離子（或氫氧離子）是許多礦物的決定電位離子—如氧化物、矽酸塩、磷酸塩、碳酸塩等等。表面活性劑在這些上面的吸附與 pH 很有關係。圖 11 - 12 就是一個例子。這種行為在浮選上有很重要的應用，在 13 - 4 C 節有進一步討論。

電解質在金屬上的吸附作用在電化學上很重要。有一項研究是利用

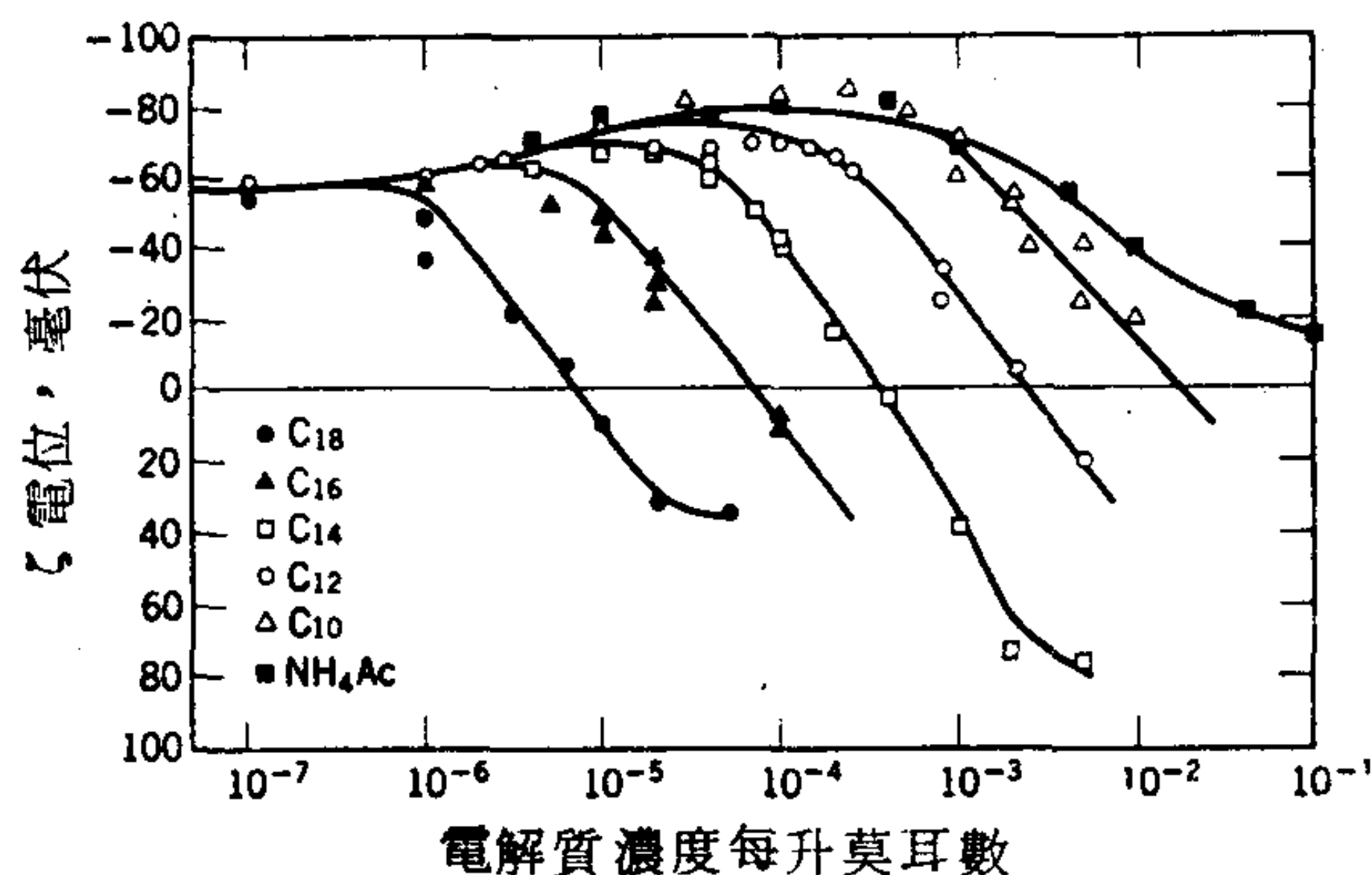


圖 11-11 烴鏈長度對石英在乙酸烷基銨鹽溶液和乙酸銨鹽溶液中的 ζ 電位效應。(取自文獻 70)

橢圓度法報導不同陰離子在 Ag, Au, Rh 與 Ni 電極上的吸附。其解釋比較困難，因為電荷對金屬的光學性質有影響(72)。

B. 由負吸附測表面積

電雙層理論的一個有趣應用就是利用具有與界面處相同電荷的離子從固體—溶液界面被排開的程度來估計表面積。根據 5 - 2 式以及圖 11 - 13 的說明，帶負電的界面附近之負離子濃度應該減少。由於這種排開

表 11-1 決定電位離子與零電荷點^a

物質	電位決定離子	零電荷點
Fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$ 氟磷灰石	H^+	pH 6
Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 煙磷灰石	H^+	pH 7
Alumina, Al_2O_3 鋁土	H^+	pH 9
Calcite, CaCO_3 方解石	H^+	pH 9.5
Fluorite, CaF_2 氟石	Ca^{2+}	pCa 3
Barite (synthetic), BaSO_4 (合成) 重晶石	Ba^{2+}	pBa 6.7
Silver iodide 碘化銀	Ag^+	pAg 5.6
Silver chloride 氯化銀	Ag^+	pAg 4
Silver sulfide 硫化銀	Ag^+	pAg 10.2

^a 取自文獻 71.

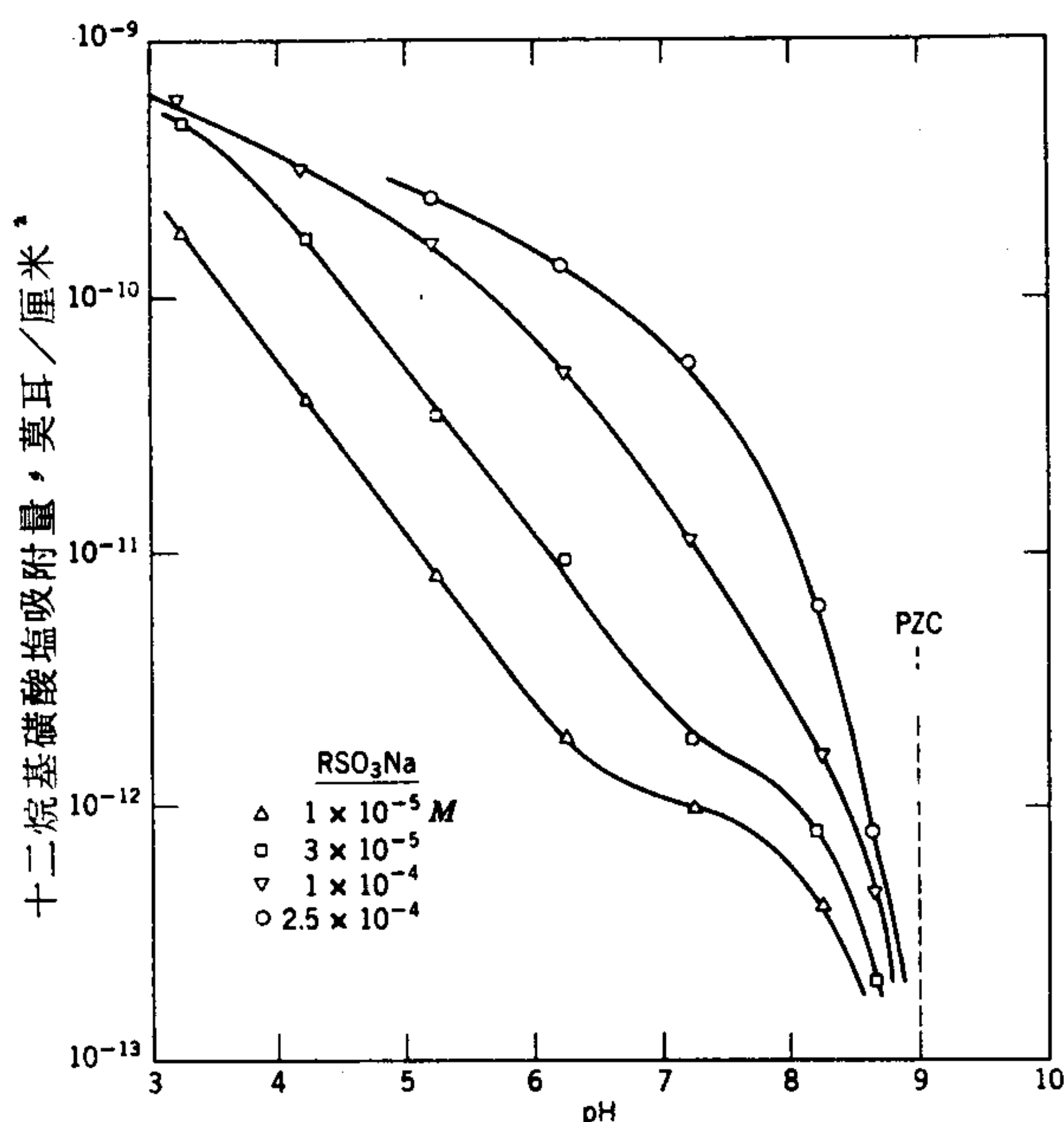


圖 11-12 在 $2 \times 10^{-3} \text{ M NaCl}$ 溶液中，十二烷基磺酸鈉在膨土上
 吸附對 pH 的函數。(取自文獻 71.)

的結果，與固體達成平衡的溶液濃度應該由 n_0 增加至 n_0' 。由物質平衡

$$\alpha \Gamma^- = V \Delta n_0 \quad (11-39)$$

式中 α 為加至體積 V 的溶液中之固體表面積， Γ^- 為負離子的表面（負）
 吸附量， $\Delta n_0 = n_0' - n_0$ ，是濃度的增加。

負吸附量等於圖中的陰影區域面積，是為

$$\Gamma^- = \int_0^\infty (n_0' - n^-) dx \quad (11-40)$$

如果 n^- 以 5-2 式代替，而 dx 利用 5-11 式以 $d\Psi$ 表示，即得到一最終式子。Van den Hul 與 Lyklema (52) 簡化這個結果，得到在 20°C 1:1 電解質水溶液中的近似式子：

$$\alpha = \frac{0.52 \times 10^9 V \Delta n_0}{\sqrt{n_0'}} \quad (11-41)$$

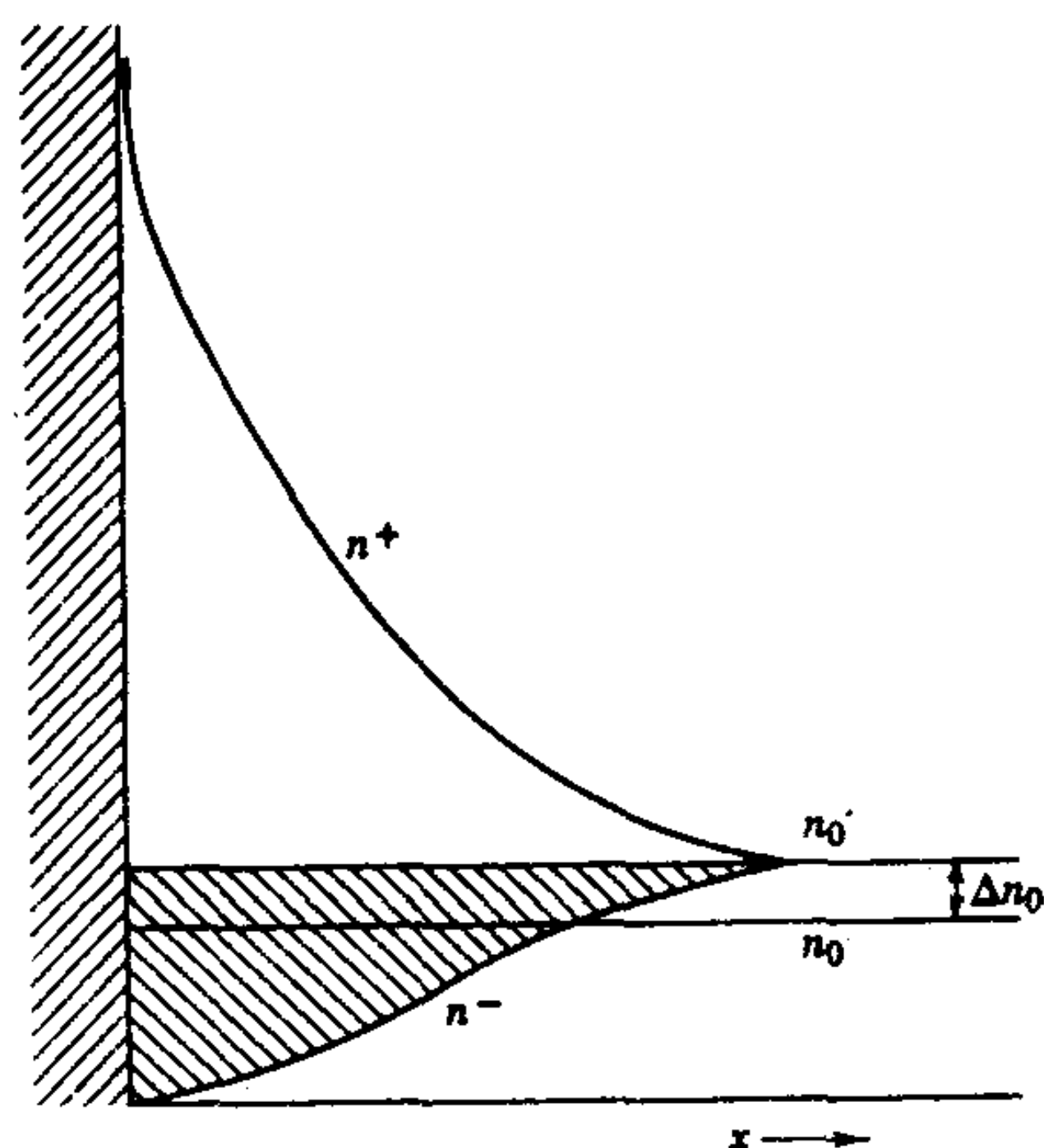


圖 11-13 離子在未帶電表面 n^0 和在帶負電表面的分佈，假設 Ψ_0 很大。（取自文獻 52）

其中 V 以立方厘米表示，濃度以每立方厘米莫耳數表示。這個方法曾很成功地應用到 AgI 懸浮液的表面積測量， Ψ_0 必須是常數（而且很高）的假設可由加入適當濃度的 I^- 離子達成。

負吸附法是由 Schofield 所引介 (73, 74)，他發展出類似前面的式子，但是假設固體具有固定的表面電荷。在此假設下，這個方法特別適用於沸石與黏土，它們的電荷由於帶電位置的分隔而比較接近固定。Edwards 與 Quirk (75) 曾利用氯離子的排除測定微晶高嶺石的 α 值。

C. 相反離子之吸附—離子交換

有一類很重要的吸附劑就是其帶電位置是由於離子或離子基接在格架內而成。例如微晶高嶺石是由四面體的 SiO_4 單位層構成，各四面體的 SiO_4 與八面體的 Al^{3+} 共用角，配位的是氧與羥基，如圖 11-9 所示 (68)。在酸性不強的溶液中，可以與質子進行陽離子之交換，而且是因為層狀結構，會發生膨脹效應，這一點由離子強度對雙層斥力的效應來看是可理解的（見 6-5 B 節與文獻 76）。矽酸鋁可以看成是矽酸塩四面

體的網狀結構，部分被鋁取代，為維持電中性，必須包入氫基（即質子）或其他陽離子。已知的這種結構非常多，有些的三度空間網狀結構是多孔的，甚至顯示和層狀結構一樣的膨脹現象——以及離子交換行為。沸石就屬於後面這一類，並被廣泛研究作為離子交換劑和氣體吸附劑（例如，文獻 77 與 78）。最近的例子就是 Goulding 與 Talibudeen 報導的幾種鋁矽酸塩的等溫線和 $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^{+}$ 交換熱量(79)。

有機離子交換劑在 1935 年被引介到現在已有很多種類。最初的一種是由酚—甲醛聚合體構成，其中接了中性的酚。但是現在更普遍的是各種聚苯乙烯聚合體。由聚合體磺化而得到的 RSO_3^- 基酸性強到即使在相當酸性的溶液中也可發生離子交換。這類聚合體性質可藉磺化程度和架接程度來控制。其他陰離子基如 RCOO^- 也可以引入以改變選擇性。還有帶 RNH_2 基的陰離子交換劑也廣泛被使用。這時加入酸即產生 RNH_3^+X^- 官能基，陰離子即可與 X^- 交換。

離子交換的動力與平衡問題牽涉到不僅純粹的表面化學考慮。譬如，交換的正規表示法是



其中 R 代表本體， A 與 B 代表交換的離子，這式子暗示一個簡單的質量作用處理。 AR 與 BR 中心遍佈在交換劑內部各處，可以看成形成一個非理想溶液。我們可將它們的濃度以莫耳分率表示，這時通常需要很大的活性係數修正，或者另一個方法是將交換劑相當作高濃度的電解質溶液處理，因而使用體積濃度，不過仍然需要活性係數修正。欲瞭解其非理想性，可以將交換劑看作一個介質，可讓陽離子通過，但是 R 或架構離子不能通過，因此離子交換就看來像一杜南平衡（見 4-10B 節），如此即可對發生的膨脹效應特別瞭解。

離子交換的速率通常是由擴散過程決定；速率決定步驟可能是擴散通過溶液的分界膜，或是擴散進入或穿過交換劑基底(80)。整個現象又受到主宰各離子流動的電中性限制而變得複雜(81,82)。

我們可以想像，離子交換吸附與層析法這個領域太廣，在此頂多只

能作個總結式介紹。讀者可參考文獻 83 至 86，其中包括了代表性課本與評論性文章。

6. 習 題

1. 一百毫升的亞甲藍水溶液每升含有 3.0 毫克染料，在某一波長的光學密度（或莫耳吸收度）為 0.80。然後此溶液與 25 毫克焦炭達成平衡，結果上面的澄清液之光學密度為 0.20，試估計焦炭的比表面積。

2. 硬脂酸由正己烷溶液到鋼粉試樣上的吸附測量有以下結果：

濃 度	吸附量	濃 度	吸附量
M/升	毫克/克	毫M/升	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

解釋此系統的行爲並計算此鋼試樣的比面積。

3. 染料由溶液吸附至粉末固體上，可用來估計其表面積。假設如果 2.0 克的骨焦炭與 100 厘米³ 最初為 10^{-4} M 亞甲藍達成平衡，最終的染料濃度為 0.4×10^{-4} M，而如果用 4.0 克的骨焦炭，最終濃度就會是 0.3×10^{-4} M。

假設染料的吸附遵守蘭穆爾方程式，計算骨焦炭的比面積以每克平方米為單位。在單層內的亞甲藍分子面積定為 65 \AA^2 。

4. Aerosol OT 在 Vulcan R 上的吸附被發現是遵守蘭穆爾方程式 (87)。 C/x 對 C 的作圖為直線，其中 C 是以每升毫莫耳數表示， x 是以每克微莫耳數表示。對於 $C = 0.5$ ， C/x 為 100；圖形實際通過原點。計算每克飽和吸附的微莫耳數。
5. 利用各種溶劑測量硬脂酸在 Spheron 6 上的吸附，結果如下：

每克吸附之毫莫耳數

溶 劑	每克吸附之毫莫耳數	
	$N_2 = 0.001$	$N_2 = 0.004$
環 己 烷	0.030	0.050
乙 醇	0.015	0.025
苯	0.008	0.010

假設蘭穆爾方程式成立，計算在各例子中，Spheron 的外視比表面積。說出其他任何需要的假設；討論你的結果之意義。

- 參考 11 - 1 式，證明如是對所有的溶液成分作總和時， $\sum n_i' = 0$ 。
- 導出 11 - 22 式。
- 蒸氣 A 與 B 都根據蘭穆爾方程式，11 - 26 式，吸附在某一固體上。在 25 °C 氣體 A 的半覆蓋壓力為 10 毫米 Hg，氣體 B 則為 4 毫米 Hg，純液體的蒸氣壓分別為 40 毫米 Hg 與 20 毫米 Hg。計算並畫出(a)兩種蒸氣吸附的各別等溫線，(b)將固體與含不同組成純 A 與純 B 的溶液之蒸氣平衡所得之複合蒸氣吸附等溫線中，各成分的吸附，(c)由 A 與 B 溶液的外視吸附之複合吸附等溫線。假設巨相溶液、界面層和蒸氣都屬理想行為。
- 由苯—環己烷溶液至 Spheron 6 的吸附，其 $N_1 N_2 / n_0 \Delta N_2$ 對 N_2 的作圖（環己烷為成分 2）斜率為 2.3，截距為 0.4。(a)計算 K (b)令每分子面積為 40 \AA^2 ，計算 Spheron 6 的比表面積(c)作一組成變化的等溫線。
- 方程式 11 - 30。

$$n_2' \text{ (外視的)} = n^* \frac{(K-1) N_1 N_2}{1 + (K-1) N_2}$$

在某些情況下會預測負的外視吸附。屬於這種情況時，解釋計算的等溫線與圖 11 - 6 的那一個組成變化等溫線最相近。

- 計算 Graphon 在一含有 0.1 克 / 100 毫升丁醇的水溶液中之浸入熱。
- 11 - 4 B 節所敘述的吸附熱測量實際上指的是浸入熱。比較接近氣

體吸附的吸附熱情形應是等於以下程序：

$$\left(\begin{array}{l} \text{固體與溶液接觸，但是} \\ \text{沒有吸附，因此 } \Gamma_2' = 0 \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{l} \text{固體與溶液接觸並有} \\ \text{一平衡吸附層} \end{array} \right)$$

參考該節的例子，計算在 0.3 克 / 100 毫升丁醇溶液中每平方厘米 Graphon 此一吸附熱之值，以厄格表示。

13. 分子量 300,000 之聚苯乙烯由甲苯溶液吸附至碳上的情形曾被研究過。所用的碳之比面積為 $120 \text{ 米}^2 / \text{克}$ ，結果發現每克碳的飽和吸附量為 33 毫克聚合體。在每毫升 0.1 毫克聚合體的濃度下，吸附量為 28 毫克 / 克。(a) 假設其吸附遵守蘭穆爾方程式，計算蘭穆爾 b 常數。(b) 利用 11 - 19 式並假設 $v = 50$ ，再計算一次。(c) 根據(a)與(b)的計算，畫出完整的等溫線並評論要區別兩者所需要的實驗精確程度。(d) 計算在飽和時，每個粒子吸附的聚合體分子數目。
14. 討論如何有可能當一平衡溶液被稀釋時，聚合體的解吸非常慢，但是同一平衡系統顯示與標識的聚合體有迅速的交換。
15. 參考 11 - 5 B 節以及圖 11 - 13，同離子（與界面相同電荷的離子）的排除效應造成溶液中濃度由 n_0 增加至 n_0' 。由於溶液必須維持電中性，這代表相反離子（電荷與界面電荷相反的離子）濃度必然也由 n_0 增加至 n_0' 。不過圖 11 - 13 顯示相反離子是正向地被吸附。那麼在加入吸附劑到溶液中，它們的濃度不是應該減少嗎？解釋之。

參考書籍

- Advances in Chemistry*, Vol. 79, American Chemical Society, Washington, D.C., 1968.
- R. Defay and I. Prigogine, *Surface Tension and Adsorption*, transl. by D. H. Everett, Wiley, New York, 1966.
- W. Eitel, *Silicate Science*, Vol. 1, Academic, New York, 1964.
- F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, 1962.
- J. X. Khym, *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.
- J. J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic, 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*, Marcel Dekker, New York, 1973.
 K. L. Mittal, *Adsorption at Interfaces*, ACS Symposium Series No. 8, American Chemical Society, Washington, D.C., 1975.
 G. H. Osborn, *Synthetic Ion Exchangers*, 2nd ed., Chapman and Hall, London 1961.
 G. Schay, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1969.
 H. van Olphen and K. J. Mysels, Eds., *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, Theorex, La Jolla, California, 1975.

課文參考文獻

1. D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 579 (1972).
2. G. Schay, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 393 (1976).
3. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
4. D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1803 (1964); **61**, 2478 (1965). Also S. G. Ash, D. H. Everett, and G. H. Findenegg, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2645 (1968).
5. A. Klinkenberg, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 83 (1959).
6. J. Zeldowitsh, *Acta Physicochim. (USSR)* **1**, 961 (1934).
7. G. Halsey and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **15**, 624 (1947).
8. H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926.
9. I. Traube, *Annals*, **265**, 27 (1891), and preceding articles.
10. H. N. Holmes and J. B. McKelvey, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1522 (1928).
11. F. E. Bartell and Y. Fu, *J. Phys. Chem.*, **33**, 676 (1929).
12. B. von Szyszkowski, *Z. Phys. Chem.*, **64**, 385 (1908); H. P. Meissner and A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2782 (1949).
13. R. S. Hansen and R. P. Craig, *J. Phys. Chem.*, **58**, 211 (1954).
14. F. E. Bartell, T. L. Thomas, and Y. Fu, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 1456 (1951).
15. M. Manes and L. J. E. Hofer, *J. Phys. Chem.*, **73**, 584 (1969).
16. J. J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic, New York, 1965.
17. W. A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1122 (1951).
18. O. H. Wheeler and E. M. Levy, *Can. J. Chem.*, **37**, 1235 (1959).
19. W. R. Smith and W. D. Schaeffer, *Proc. Rubber Technol. Conf.*, 2nd, London, 1948.
20. C. G. Gasser and J. J. Kipling, *Proc. Conf. Carbon*, 4th Buffalo, 1959, p. 55.
21. R. Neher, *Chromatog. Rev.*, **1**, 99 (1959).
22. S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, and L. F. Pavolova, *Kinet. Catal. (USSR)*, **3**, 391 (1962).
23. R. D. Hansen and R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.*, **9**, 1 (1954).
24. J. L. Morrison and D. M. Miller, *Can. J. Chem.*, **33**, 350 (1955).
25. N. Hackerman and A. H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1481 (1954). See also F. A. Matsen, A. C. Makrides, and N. Hackerman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1800 (1954).
26. H. A. Smith and K. A. Allen, *J. Phys. Chem.*, **58**, 449 (1954).
27. H. F. Finley and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 259 (1960).
28. G. Kar, T. W. Healy, and D. W. Fuerstenau, *Corros. Sci.*, **13**, 375 (1973).
29. R. S. Hansen, Y. Fu, and F. E. Bartell, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 769 (1949).

30. O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, and K. G. Krasilnikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **58**, 413 (1947).
31. F. E. Bartell and D. J. Donahue, *J. Phys. Chem.*, **56**, 665 (1952).
32. E. L. Cook and N. Hackerman, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 549 (1951).
33. F. R. Eirich, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 423 (1977).
34. F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, and F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, September 1965, p. 46.
35. C. Peterson and T. K. Kwei, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1330 (1961).
36. W. Heller, *Pure Appl. Chem.*, **12**, 249 (1966).
37. H. L. Frisch, M. Y. Hellman, and J. L. Lundberg, *J. Polym. Sci.*, **38**, 441 (1959).
38. R. Simha, H. Frisch, and F. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **57**, 584 (1953); *J. Chem. Phys.*, **25**, 365 (1953); *J. Polym. Sci.*, **29**, (1958).
39. See A. Silverberg, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **59**, 203 (1975).
40. E. Di Marcio and R. Rubin, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **11**, 1239 (1970); E. Di Marcio, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2101 (1965).
41. S. G. Ash, D. Everett, and G. H. Findenegg, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 708 (1970).
42. B. J. Fontana and J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **65**, 480 (1961); also, F. McCrackin, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1980 (1967).
43. F. W. Rowland and F. R. Eirich, *J. Polym. Sci.*, **4**, 2421 (1966).
44. R. R. Stromberg, D. J. Tutas, and E. Passaglia, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3955 (1965).
45. F. R. Eirich, *Interface Conversion for Polymer Coatings*, P. Weiss and G. D. Cheever, Eds., American Elsevier, 1969.
46. R. I. Feigin and D. H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 525, 567 (1980).
- 46a. P. D. Bisio, J. G. Cartledge, W. H. Keesom, and C. J. Radke, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 225 (1980).
47. D. Graham, *J. Phys. Chem.*, **59**, 896 (1955).
48. J. J. Kipling and R. B. Wilson, *J. Appl. Chem.*, **10**, 109 (1960).
49. J. F. Padday, *Pure and Applied Chemistry, Surface Area Determination*, Butterworths, London, 1969.
- 49a. M. A. Rahman and A. K. Ghosh, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 50 (1980).
50. D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2478 (1965).
51. G. Schay and L. G. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 302 (1972).
52. H. J. Van den Hul and J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 500 (1967).
53. J. J. Kipling, *Q. Rev. (London)*, **5**, 60 (1951).
54. S. G. Ash, R. Bown, and D. H. Everett, *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 239 (1973).
55. J. J. Kipling and D. A. Tester, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4123.
56. G. D. Parfitt and P. C. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3372 (1971).
57. G. Schay, *Surf. Colloid Sci.*, **2**, 155 (1969); *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 478 (1973).
58. J. J. Kipling, *Proc. Int. Congr. Surf. Act.*, 3rd, Mainz, 1960, Vol. 2, p. 77.
59. G. J. Young, J. J. Chessick, and F. H. Healey, *J. Phys. Chem.*, **60**, 394 (1956).
60. M. I. Coltharp and N. Hackerman, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 177, 185 (1973).
61. D. F. Billett, D. H. Everett, and E. E. H. Wright, *Proc. Chem. Soc. (London)*, **1964**, July, p. 216.
62. H. B. Weiser, *Colloid Chemistry*, Wiley, New York, 1950.
63. K. Fajans, *Radio Elements and Isotopes; Chemical Forces and Optical Properties of Substance*, McGraw-Hill, New York, 1931.
64. I. M. Kolthoff and R. C. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1503 (1954).

65. A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. Colloid Sci.*, **19**, 798 (1964).
66. W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **19**, 363 (1915).
67. P. Connor and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 642 (1971).
68. F. F. Aplan and D. W. Fuerstenau, in *Froth Flotation*, D. W. Fuerstenau, Ed., American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, New York, 1962.
69. S. G. Dick, D. W. Fuerstenau, and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 595 (1971).
70. P. Somasundaran, T. W. Healy, and D. W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3562 (1964).
71. D. W. Fuerstenau, *Chem. Biosurfaces*, **1**, 143 (1971).
72. W. Paik, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4266 (1970).
73. R. K. Schofield, *Nature*, **160**, 408 (1947).
74. R. K. Schofield and O. Talibuddin, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 51 (1948).
75. D. G. Edwards and J. P. Quirk, *J. Colloid Sci.*, **17**, 872 (1962).
76. G. H. Bolt and R. D. Miller, *Soil Sci. Am. Proc.*, **19**, 285 (1955); A. V. Blackmore and R. D. Miller, *ibid.*, **25**, 169 (1961). H. van Olphen, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1276 (1957).
77. R. M. Barrer and R. M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2569 (1963), and preceding references.
78. G. L. Gaines, Jr., and H. C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2322 (1955).
79. K. W. T. Goulding and O. Talibudeen, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 15 (1980).
80. G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).
81. J. J. Grossman and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 97 (1952).
82. R. Schlögl and F. Helfferich, *J. Chem. Phys.*, **26**, 5 (1957).
83. J. A. Marinsky and Y. Marcus, Eds., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcel Dekker, New York, 1973.
84. G. H. Osborn, *Synthetic Ion Exchangers*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1961.
85. F. C. Nachod and J. Schubert, *Ion Exchange Technology*, Academic, New York, 1956.
86. R. Kunin and R. J. Myers, *Ion Exchange Resins*, Wiley, New York, 1950.
87. J. C. Abram and G. D. Parfitt, *Proc. 5th Conf. Caron*, Pergamon, New York, 1962, p. 97.

第 12 章

磨擦與潤滑—黏著

1. 引言

本章以及接下來要介紹的兩章是要說明一些表面化學能有重要應用的領域。在表面化學的教科書裏，磨擦與潤滑是應該提到的題目，一半是因為這些問題的確直接牽涉到表面，一半是因為潤滑的許多問題都與表面薄膜的性質有關。粘著的問題在本章也有扼要處理，主要是因為它與固體界面的表面膜行為有很大關係，也因為磨擦與粘著之間有些關聯。

還有磨擦與其相關的題材已經成為所謂的磨擦學 (Tribology)。磨擦學是研究相對運動中的作用表面，希臘字根 *tribos* 表示磨擦。

2. 未潤滑表面間之磨擦

A. 阿蒙頓定律

兩固體之間的磨擦係數 μ 是定義為 F/W ，其中 F 代表磨擦力，而 W 是垂直表面方向的負載或力；如圖 12-1 所示。對於磨擦係數 μ 有一個非常簡單的定律，這個定律被遵守的情形令人吃驚。這個所謂阿蒙頓定律是說 μ 與外視的接觸面積無關；如圖所示這表示對相同的負載 W 而言，一個小的滑行塊與一個大的滑行塊，其磨擦力相同。一項很自然的推論就是 μ 與負載無關。因此如果 $W_1 = W_2$ ，則 $F_1 = F_2$ 。



圖 12-1 阿蒙頓定律

雖然物體間的磨擦是大家日常經驗的事，奇怪的是一般均成立的阿蒙頓定律似乎與我們直覺的想法相反。事實上在1699年法國陸軍工程師阿蒙頓將他的研究發現提出來向皇家學院報告時(Mem. Acad. Roy. Sci. 1699, 206)，就面臨到一些懷疑。阿蒙頓在他的論文中也有預料到這些懷疑，因此企圖以定性的說理來解釋他的發現。不過和常例一樣，由數據產生的定律倒經得起時間的考驗而不是附帶的解釋。阿蒙頓以為磨擦多少是由於表面粗度造成的垂直運動所牽涉的功，而經證明實際的解釋（或至少現在被接受的解釋）相當不同。阿蒙頓進一步聲稱磨擦係數總是 $\frac{1}{3}$ ；這確實是一般的值，但是12-4節將討論到，真正清潔的表面之間的磨擦係數可能大得多；對某些塑膠它也可能小得多。

磨擦的基本定律已存在很久了。事實上，阿蒙頓之前就有達芬奇，他的筆記簿內就用圖說明了磨擦係數與外視的接觸面積無關（見文獻1.與2.），但是直到最近，一個可能正確的解釋才被普遍接受。

B. 兩固體表面間接觸的性質

有許多證據顯示即使是看來非常平滑的表面在分子階層的距離內是不規則的。這種表面不規則性的特性可以藉低角度反射或碳複製法而用電子顯微鏡研究。解析度可以達到大約 10 \AA ，（見文獻3.）這時已可直接看出表面上的缺陷、階梯等等的存在（見7-4節），以及一個表面滑過另一表面所留下的溝槽。低能量電子繞射與場發射技術也提供了許多有關表面結構的資料（見8-3節）。光學干涉法能偵測小到 10 \AA 的表面高度變化，而在較粗略的範圍，表面粗度可從裝了鑽石頭的尖針慢慢劃過表面的運動之放大影像來觀察。

這些研究清楚顯示結晶物質表面可能會有深達幾百或幾千埃單位的不規則階梯，而在這種距離範圍，層疊或磨砂的表面可能很像鋸齒狀。甚至磨光的金屬表面也不是真正平滑。7-1 B節有提到，磨光過程似乎造成局部的熔化，其效果是粗糙之處變平了；但是即使如此，得到的表面仍有波浪狀的外觀。至於金屬，也很容易有一層氧化物覆膜，如圖12-3所示(3)。

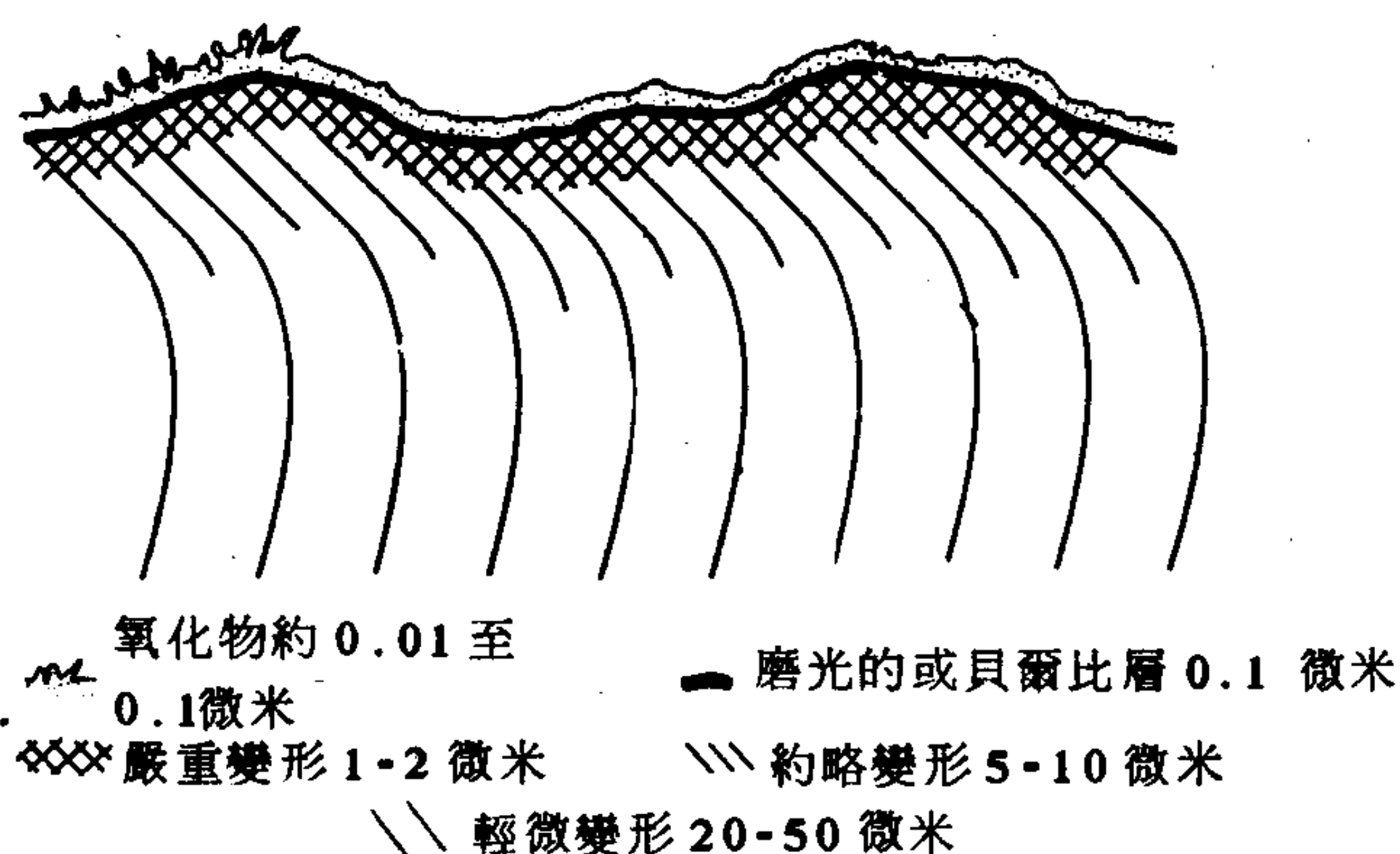


圖 12-2 典型磨光之金屬樣品形狀與構造圖。(取自文獻 3, Samuels 論文)

即使最平的表面都會不規則，因此當兩個表面接觸在一起時，只有幾個孤立的區域相接觸到。事實上最初接觸時，我們預期應該只有三點接觸，但是即使總負載很小，在這些點的壓力都會大到造成變形而導致多重接觸。實際接觸區域也許像圖 12-3 所示。圖中 a 情形適用於局部壓力高到足以造成兩種金屬的塑膠態流動而局部熔接的金屬—金屬接觸。b 情形則是說明一件軟的物質，例如塑膠，壓向一件硬的物質，例如金屬，所得的情況。

真實的接觸面積顯然比外視面積為小。前者可以直接由兩個接觸金屬的電阻估計。如果由粗度測量知道統計上的表面外形，也可計算出真實接觸面積。例如兩塊鋼的表面在 10 公斤負載下，真實接觸面積 A ，約為外視面積的 0.01 % (4)。

另一個顯示磨擦局限於比外視面積小得多的實際面積的線索就是在滑動時，局部的溫度可能很高。這可由磨擦兩片金屬表面然後觀察產生的電位差估計 (4)。若其中一個表面是透明的，如玻璃，則另一個方法是用對紅外線敏感的電池觀察局部熱點並由發射的紅外光譜線估計局部

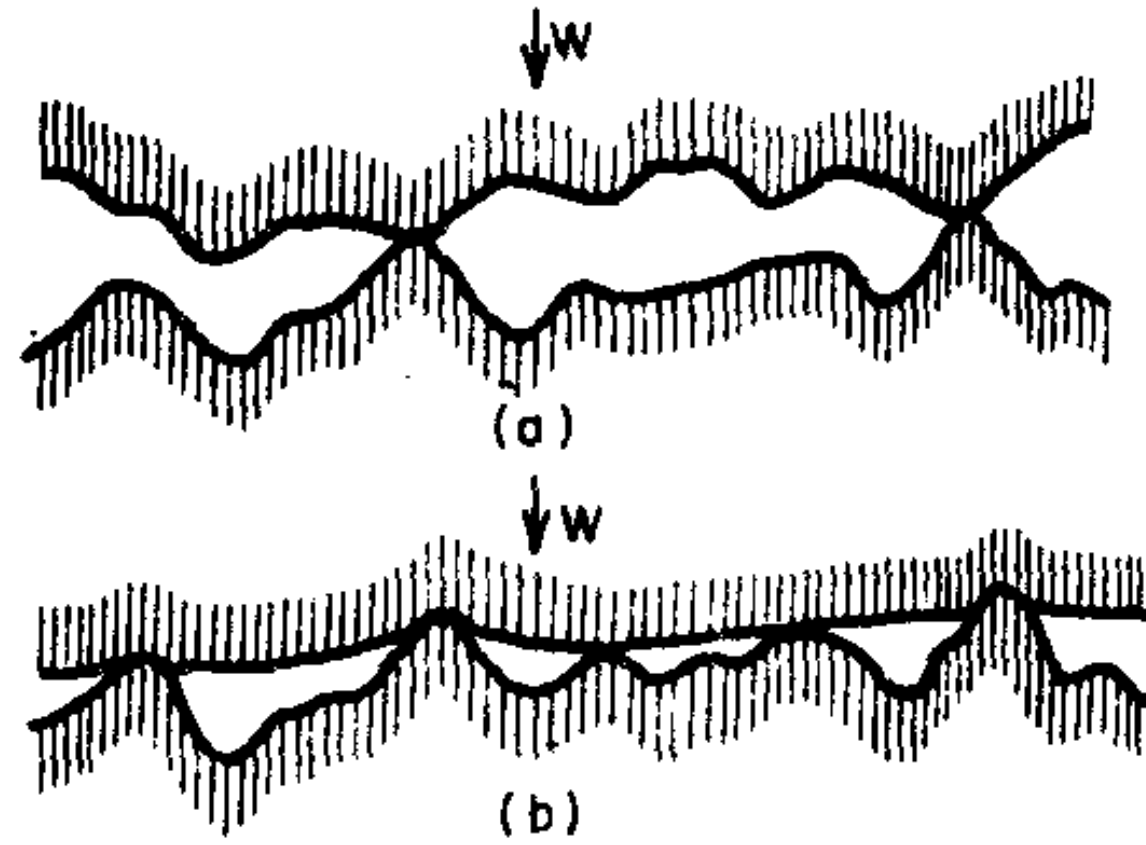


圖 12-3 (a)金屬—金屬和(b)塑膠—金屬實際接觸面積比較。(取自文獻 1.)

溫度(5)。這些方法曾經用來記錄幾百度的局部溫度增加；其最終限制可能就是較低熔點物質的熔點。至於塑膠，用顯微鏡沿著滑塊截面上痕跡觀察顯示有融化到某一深度的現象。如圖 12-4 所示(6)。如果塑膠與玻璃磨擦，融化區域比起與易導熱的鋼磨擦所得者深得多。

總而言之，很顯然兩表面之間的接觸只限於外視面積的一小部分，其結果之一就是在磨擦時可能產生很高的局部溫度。另一個後面要詳細討論的結果就是局部壓力也可能很高。最後，有直接證據顯示(7, 8)兩個表面相互滑過後不會維持原狀。用顯微鏡觀察滑塊遺下的痕跡顯

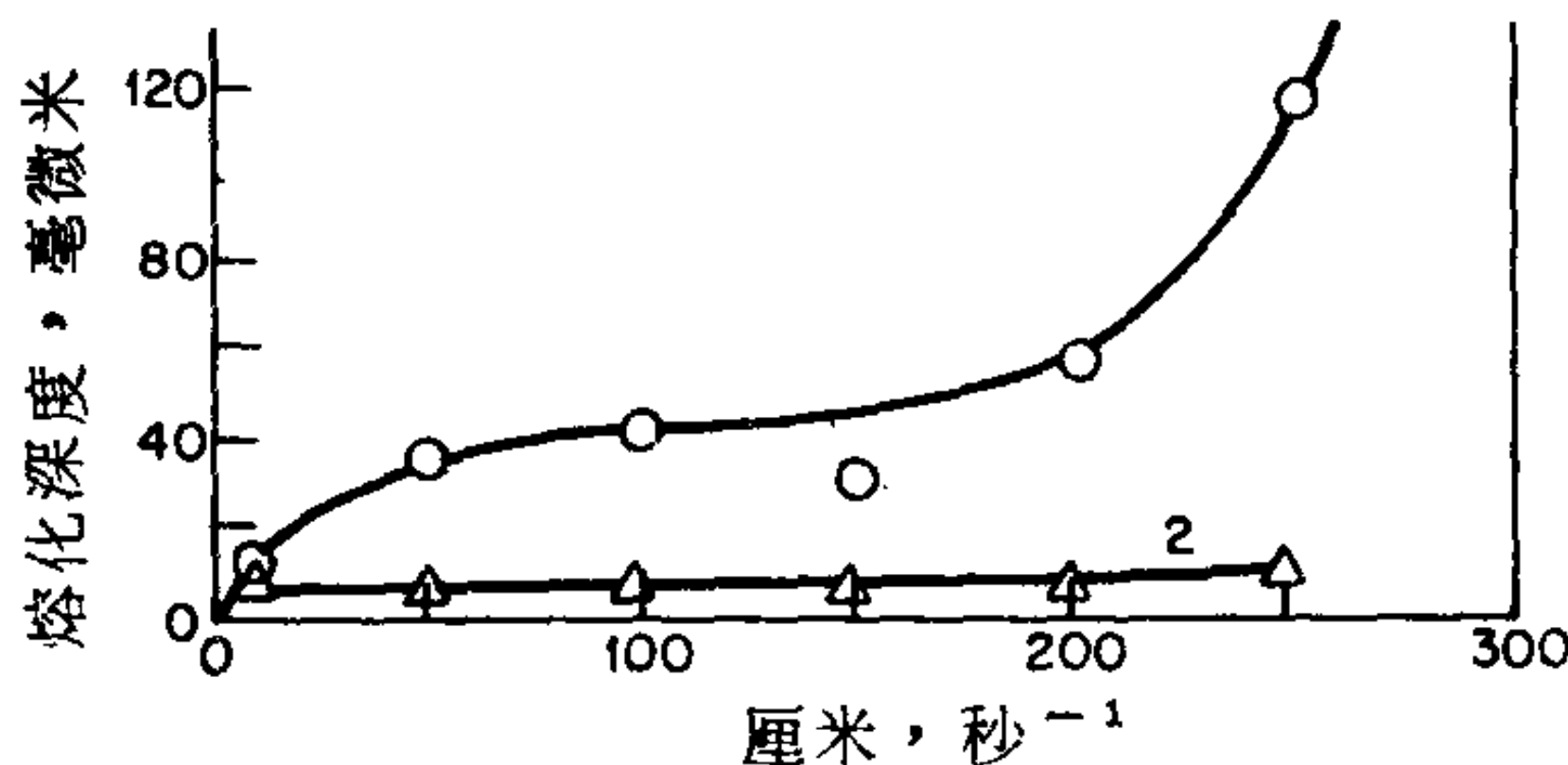


圖 12-4 尼龍對(1)玻璃(2)鋼磨擦時，滑行速度對熔化深度之影響。(取自文獻 6.)

示出軟一點的金屬部分被硬一點的金屬挖鑿出所留下的溝槽和不規則坑洞。同樣地，以照相乳液壓在硬的金屬上所得的放射攝影圖顯示有黑點，相當於有放射性標識的軟金屬之斑點。這種證據被解釋為接觸位置上有相當強的抓取現象 (seizure) 或實質上的融合。

C. 剪力與掘起之角色—阿蒙頓定律之解釋

將兩個表面帶到一起時，在起初的幾個接觸點壓力極大，因此立刻就發生變形以產生更多的接觸。這種塑膠流動持續到總接觸面積可使局部壓力降到較軟物質的特定的屈服壓力 P_m 。例如圖 12-5 所示，在每一接觸區域周圍有一可塑帶，再向外則有彈性變形區。

因此一般而言，實際接觸面積是由屈服壓力決定，以致

$$A = \frac{W}{P_m} \quad (12-1)$$

對於大多金屬， P_m 值都在 10 至 100 千克/毫米² 的範圍，因此在一個負載為 10 千克的磨擦實驗中，實際接觸面積由電導測量估計的確約為 10^{-3} 厘米²。不過由此計算的 A 的絕對值相當不確定，因為在接觸點的材料可能硬化，結果使 P_m 比原來金屬為高。雖然正確的 P_m 值可能有疑問，12-1 式所寫的關係仍應成立。對於負載非常輕因而未超過彈性極限的情形，分析結果顯示對於平坦表面上的半球形物體

$$A = kW^{2/3} \quad (12-2)$$

因此這種情形下，接觸面積不再直接與負載成比例。但是這是對只有單一接觸區而言。如果粗糙度有一高斯分佈，結果 A 又會與 W 成比例(1)。

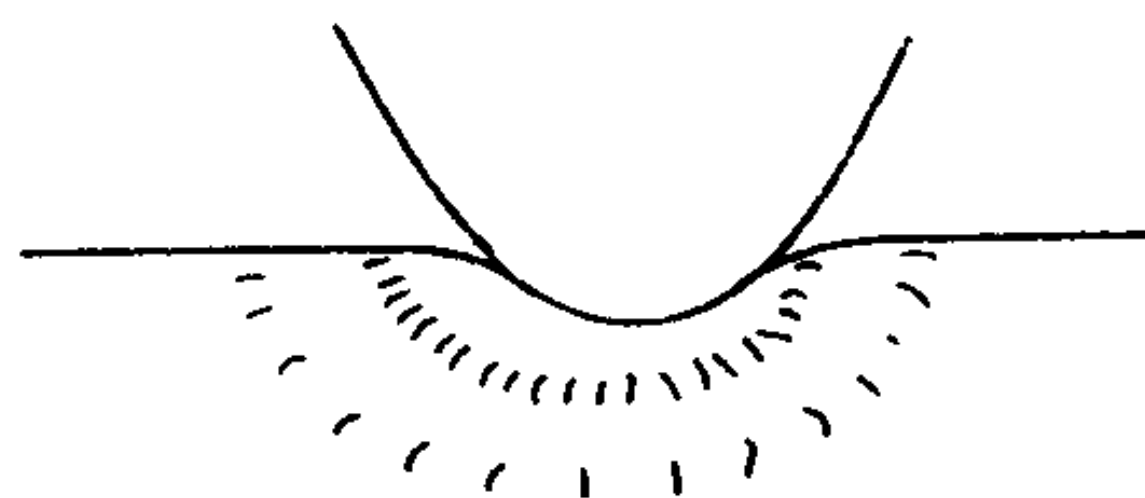


圖 12-5 接觸區周圍的可塑變形。

典型的磨擦測量是將一滑行體壓放在一靜止塊上，然後測量要移動滑行塊所需的力 F 。這個力通常包括兩個項。第一是在實際接觸的地方需要一個力 F 以使連接處移動。這個力是等於

$$F = A s_m \quad (12-3)$$

s_m 是每單位面積的剪強度。第二項 F' 是將較硬材料前端的較軟材料移走所需的力。若是有不同硬度的金屬，而以較硬者為滑動塊，則它會在較軟材料上挖掘出一條痕跡，因此這個掘起的作用就連帶有一個功的項。一般而言， F' 應該與滑塊的截面積成比例（見圖 12-6），

$$F' = k A'$$

其中 A' 代表掘出的痕跡之截面積。

掘起作用的大小可利用一個很薄的滑片來估計，如圖 12-6 b，這時剪力的成分可以減至最小。通常挖掘一項只有在以硬物磨擦一較軟物質時才重要；如果兩者都是硬的物質，則磨擦主要都是由於剪力這一項。一個接近的解法可將 A 從 12-1 式與 12-3 式消去，得到

$$F = W \frac{s_m}{P_m} \quad (12-5)$$

或

$$\mu = \frac{s_m}{P_m} = \text{常數} \quad (12-6)$$

這就是本章開頭所述的阿蒙頓定律。

與 12-6 式有關的另一點就是屈服與剪力主要都牽涉到較軟物質，因此 μ 是同一物質的性質之比。這個比值應該幾乎與金屬本身性質無關，因為 s_m 與 P_m 會同時改變，這一點與大多數情形下磨擦係數在 0.5 與 1.0 之間之觀察結果相合。另外溫度不應對 μ 有影響，實際觀察也是如此。

前面分析顯示只要兩種表面都不是太軟，阿蒙頓定律都能成立。譬如 Bowden 與 Tabor (4) 提到鋁在鋁上磨擦係數的數據，負載範圍從 0.037 至 4000 克， μ 都幾乎是一常數值。不過聚合體情形則不是那麼簡單，

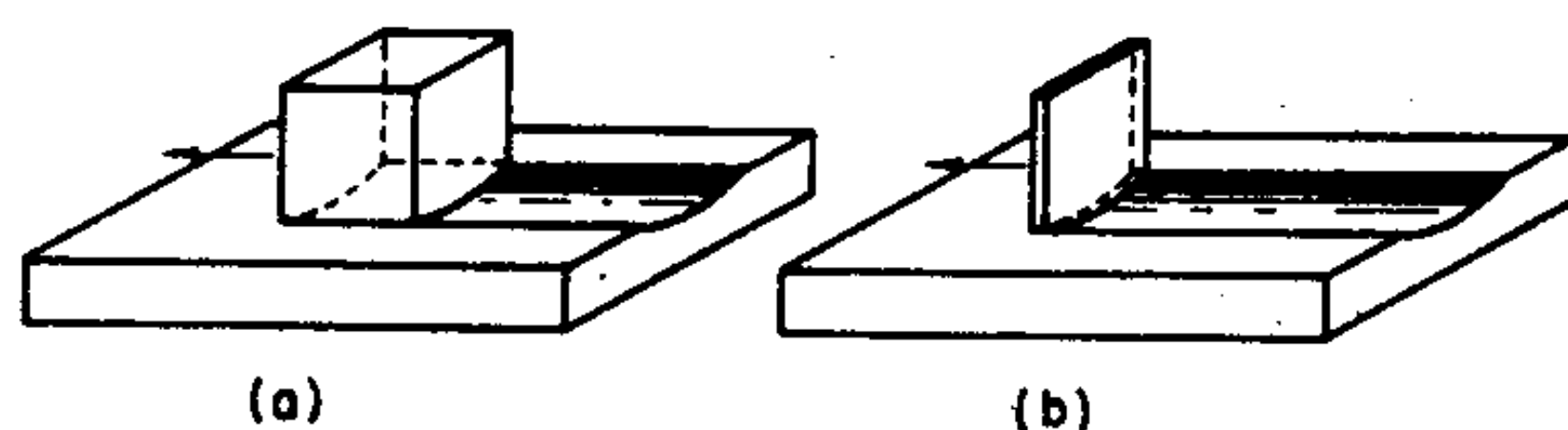


圖 12-6 圖示為(a)剪力與(b)掘起作用

因為塑膠態變形對決定 A 很重要，這在 12-5 C 節有討論。

磨擦係數也可能與兩表面的相對速度有關。例如相對速度會影響局部溫度，金屬材料硬化程度，以及挖掘和剪力項的相對重要性。這些事實的結果是磨擦係數會隨滑動速度增加而減少（2，9），這與有時所謂庫倫定律相反，該定律是說 μ 應該與滑行速度無關。在通常所用的大約 0.01 厘米／秒的極低速之下，此效應很小，因此通常不包括在對磨擦的討論中（但是，請看下節）。

D. 靜止與“貼—滑”磨擦

通常我們必須分辨靜磨擦係數與動磨擦係數， μ_s 與 μ_k 。前者是由引發移動所需的力而得，而後者是由維持一定滑行速度所需的力而得。一般的論據證明 $\mu_s > \mu_k$ 。假設 μ_s 是小於 μ_k ，則對一負載 W ， $F_s = W\mu_s$ ， $F_k = W\mu_k$ ，也即 $F_s < F_k$ 。現在如果施加的力量屬於這兩個值之間，就會出現一個自相矛盾的情況。因為 F 會大於 F_s ，滑塊應該在移動，但是 F 又小於 F_k ，滑塊又不該移動，這個矛盾是免不了的，因此結論是靜磨擦係數是等於或大於滑行的或動磨擦係數。靜磨擦係數會隨接觸的時間而增加，有人認為時間為零的 μ_s ，應該等於 μ_k 。實際上， μ_k 是滑行速度的函數，似乎隨速度的增加而經過一個極大值。對於鈦，這個極大值在 10^{-8} 厘米／秒以下，對於鈹，約為 10^{-4} 厘米／秒，對於非常軟的塑膠，特夫倫約為 1 厘米／秒(11)。因此大多數物質在一般的 0.01 厘米／秒滑行速度範圍都有一負的係數 μ_k 。須注意的是大多數由於表面粗糙造成的聯接處大小似乎都在 0.001 厘米，因此必須要移動大約這個距離才能得到有意義的 μ_k 值。因而滑行速度非常小的時候，實驗上有實際的限制。

一個可能發生的現象，尤其是滑行速度慢時，是所謂的貼—滑（stick-slip）磨擦，這時滑塊可能以相當高的頻率，跳著移動。這個效應部分是因為維持滑塊的機構的不夠牢。一旦暫時貼住了，滑塊即是對著維繫機構的彈性恢復力推回，如果恢復力超過了相當於 μ_s 的力，滑塊即會迅速移動，如果有充分的自由即會往前衝些後再一次貼住。靜止與滑動磨擦係數差別愈大，這個系統愈有可能發生貼滑磨擦；對於有潤滑的表面，有一個明確的溫度，超過此溫度即可觀察到此一現象。如果 μ_s 隨滑行速度減少以及隨 W 增加而減少，貼滑磨擦即容易發生(10)。貼滑磨擦的一個常見的課堂示範就是粉筆在黑板上刮過的情形。

E. 滾動磨擦

一個在表面上滾動的輪子或球之所以慢下來，正確地說並不是由於磨擦效應，因為並沒有一個表面對另一個表面滑動。但是這個效果好像有個磨擦力存在，因而應該提一下。如圖12-7所示，在一柔軟表面上滾動的硬球是在一個移動的凹穴中前進。該物質在球前端被壓下而在球後端彈起，如果這個物質是完全彈性的，則壓下時儲存的能量在球之後端再還給球。不過，實際物質都不是完全彈性的，因此能量會消散，其結果是滾動的動能轉變為熱。

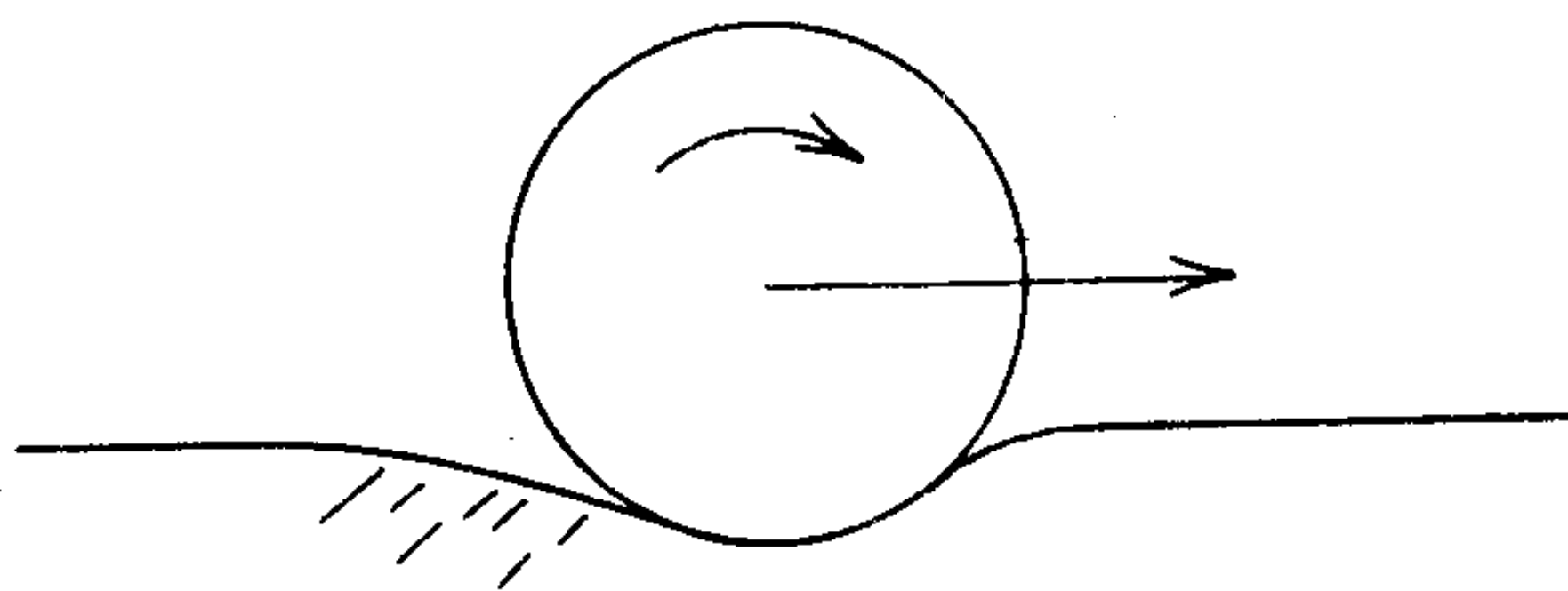


圖 12-7

3. 磨擦的兩個特例

A. 由滑行痕跡估計車輛速度

阿蒙頓定律的一個有趣而很實際的應用就是由車輛滑行痕跡的長度來計算它的最低速度。

沒有滑行時，靜磨擦係數適用；在每一時刻，與道路接觸的輪胎部分速度為零。轉動輪胎的“磨擦”比較像 12-7 節所討論的形式。但是如果發生滑行，則因為橡膠是較軟的物質，12-6 式所得的磨擦係數主要是由所用的橡膠性質而定，而且對不同的道路都幾乎一樣。實際的 μ 值結果接近 1。

如果把在滑行中的 μ 當作常數，應用阿蒙頓定律即導致車輛初速與滑行痕跡長度之間一個很簡單的關係式。起初動能為 $mv^2/2$ ，這些完全因煞車作用而消散，而煞車即等於是有一個力量 F 加在滑行距離 d 上。根據阿蒙頓定律

$$F = \mu W = mg \mu \quad (12-7)$$

則

$$\frac{mv^2}{2} = Fd = mg \mu d \quad (12-8)$$

或

$$v = (2d\mu g)^{1/2} \quad (12-9)$$

因此如果滑行確實遵守阿蒙頓定律，則初速完全是由磨擦係數與滑行痕跡長度來決定。車輛的質量不牽涉在內，與胎紋大小與寬度也無關，與煞車鬆緊程度無關，只要煞到足以維持滑行。

不過實際情形還要複雜些，因為拖住滑行輪胎的因素有部分是由於 12-2 E 節所討論的彈性遲滯效應。也就是說道路的凹凸不平在輪胎上產生一個行進的凹陷，能量的損失是由於輪胎材料的不完全彈性。事實上，由高彈性遲滯材料製成的輪胎會有較佳的抗滑性與磨擦係數。

我們可以想像這種簡單的說法並不完全成立。磨擦係數會隨速度的增加而增加，而如果道路潮濕則會變小(12)。在濕的路上， μ 可以小到 0.2，事實上，將輪胎面與邊作以花紋的主要原因之一就是防止輪胎與道路表面之間留了一層水。同樣地，路面的結構對於濕磨擦的行為也很重要。如果運用適當，測量滑行距離可對剛踩煞車時的車速提供保守的估計，這一類數據已成為嚴重車禍現場例行要收集的資料。

B. 冰與雪

兩個未潤滑固體之間的磨擦係數通常是在 0.5 至 1.0 之間，因此物體在冰或雪上滑行的磨擦係數特別低，約 0.03，倒是很有趣的事實。

Reynolds 在 1901 年提出的第一個解釋是局部的壓力造成熔化，因而有一層水膜存在。定性而言，這個解釋是受到一個觀察結果的支持，那就是如果滑行速度緩慢時，溫度下降則磨擦係數迅速上升，尤其是溫度低於 -10°C 時。另外，水膜的形成也毫無疑問是有關係的 (2, 3)。

雖然加壓熔化的理論很吸引人，但是要作更定量的考慮時，却有一些困難產生。譬如，如果凝固點只降到 -10°C ，必須有一個大約 1000 仟克/厘米² 的壓力，對普通重量的人而言，這相當於實際接觸面積只有一平方公分的百分之幾。若是對滑雪而言，這比總面積小得離譜。事實上，在 -10°C ，低速時 μ 約為 0.4。但是在大約 5 米/秒的滑行速度， μ 即迅速降到大約 0.04 (3)。

另一個解釋是溫度較低時，由於局部加熱而產生了能導致低磨擦的水膜。對於這個說法，有一項試驗性計算顯示不必非要假設實際接觸面積很小，磨擦的能量就足以熔化相當多的冰或雪。還有，用不同材料做成雪橇或塗以不同的蠟的雪橇所作實驗顯示，表面導熱度較低的雪橇比導熱度較高的雪橇，所得到的磨擦係數較小 (3)。由於實際接觸面積仍然只佔外視面積的一小部分，磨擦熔化理論的條件是磨擦產生的熱不致太快被雪橇本體傳導開來。

另一個顯示加壓熔化的解釋可能正確的觀察是冰的磨擦係數對溫度的變化與其他固體大致相同，如固態氮、二氧化碳 (14)、二苯酮和硝基苯 (3)。在這些例子中，固體密度大於液體密度，因此接近熔點時 μ 的降低不會是因為加壓熔化的緣故。

雖然加壓融化對接近 0°C 的冰雪很重要，另一個解釋也可能很重要。冰是一種結構異常複雜的物質，有人懷疑在接近熔點時，有一層液狀的表面層存在 (15, 16)；如果這一點正確，則在 0°C 低滑行速度下所觀察到的低 μ 值可能是因為冰表面性質的特異性而不是由於加壓熔化。

4. 金屬磨擦—氧化物膜之影響

對金屬間磨擦的研究幾乎是有兩個主題——一個是與真正清潔金屬表面有關，一個是與具有吸附氣體或氧化物覆膜的金屬有關。如果在真空中以電子轟擊加熱的金屬表面使之除去所有的表面污染，則鎢、銅、鎳、金等的磨擦係數可達到相當大。同樣地，如此處理過的鎳表面相互接觸並輕輕相磨擦就會連在一起，也即是發生堅固的金屬—金屬焊接，必須用力才能撬開(17)；在室溫鐵表面的 μ 值為 3.5，但是在 300°C 即連在一起。Machlin 與 Yankee (18) 使用在鈍氣下製造出的新形成表面也發現常會連在一起。但是若兩金屬不同而兩金屬不能互溶則不一定會發生連接。譬如鎢與鐵，兩者不能互溶，在磨擦時確能焊接在一起，但是銀與鐵則不會。連接在一起時形成的焊接處似乎有完全的強度，也就是兩金屬相同時，焊接處的強度就是金屬本身的強度。Buckley (19) 曾報導一個有趣的一般關係。如圖 12-8 所示，磨擦係數隨 d —鍵性質增加而穩定地減少。

有空氣存在下的行為則大不相同。例如 Tingle (20) 發現銅表面之間

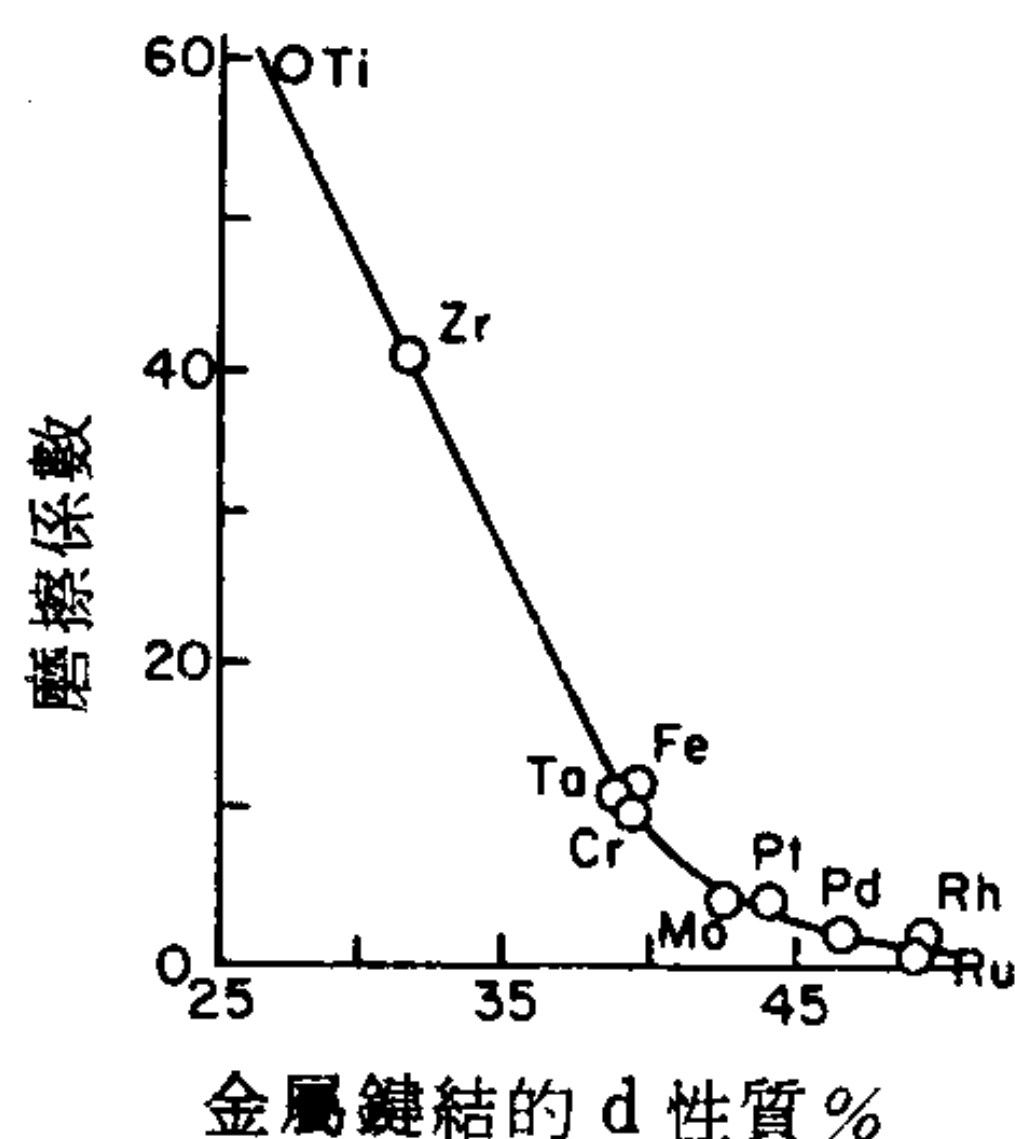


圖 12-8 在 25°C 所指金屬對於金屬表面之磨擦係數。(取自文獻 19.)

的磨擦情形在清潔表面一直暴露空氣中以致氧化物層厚度增加時， μ 值從 6.8 可降到 0.80。如 Whitehead(21)所提的，有幾種可能的行為模式。在負載很輕時，氧化物層能有效防止金屬接觸（以及電的傳導）；則磨擦係數會在 0.6 至 1.0 的範圍。負載加重時，視金屬的不同氧化物膜可能會被破壞，金屬—金屬發生接觸 μ 即增加（電導也增加）。這是銅的情形，但不是鋁或銀的情形。對於鋁，即使負載很輕，氧化物膜也會破掉，大概是因為底質金屬比其氧化物為軟，因而後者很容易裂掉。至於銀，氧化物的形成可以忽略，因此磨擦比較與負載無關。總之，即使有金屬—金屬接觸；磨擦也比真正純表面的為小，或許是因為吸附的氣體；也可能是有小塊的氧化物存在。

Bowden 與 Tabor (22)提議對這種不均勻表面，有以下關係

$$F = A (\alpha s_m + (1 - \alpha) s_o) \quad (12-10)$$

其中 α 為屬於金屬—金屬類的表面接觸分率， s_m 與 s_o 分別是金屬與其氧化物的剪強度。由以上所談可知，氧化物覆膜對磨擦性質的效應有點算是一般覆膜效應的一個特例。12-7 節討論的邊界潤滑進一步再談這個問題。

5. 非金屬間之磨擦

A. 各向大致同性之晶體

屬於這一類物質的例子有氮、氯化鈉與鑽石，這些物質的磨擦性質有細節上的差別一點也不稀奇。較軟的物質如果不是太靠近其熔點，都比較遵守阿蒙頓定律， μ 值在 0.5 到 1.0 的“正常”範圍。離子晶體，如氯化鈉，由於比較脆，會出現裂痕形成的不可逆表面損傷，但是仍然會遵守阿蒙頓定律。這表示接觸面積主要是由塑膠態流動決定而不是由彈性變形決定。

鑽石情形比較不同，它在空氣中的 μ 很低，約為 0.1。不過它與牽涉到那一個結晶面有關，而且在真空中（加熱後）上升數倍(1)。藍寶石情形類似(23)。還有，鑽石表面也可以有氧化物層。天然鑽石可以是親水

性的或是疏水性的，要看是暴露於空氣還是水的岩層中發現的。表面潤濕性與磨擦之間的關係似乎還沒有人研究過。

B. 層狀結晶

許多物質如石墨、滑石與二硫化鉬，都具有片狀結晶構造，我們可以想像沿著這些層之間的剪強度會很小，因而磨擦係數會很小。石墨的 μ 值的確只有0.1左右(23, 24)。不過吸附的氣體也扮演著角色，因為徹底除去氣體之後， μ 上升至0.6左右(1, 23, 25)。還有以顯微鏡檢視滑塊軌跡顯示一片片石墨層捲起成直徑 $0.05\ \mu$ 的小捲筒狀(26)，很可能是因為這些捲筒才造成低 μ 值。吸附氣體的角色可能是促使層狀破片易於分離。

結構相似的二硫化鉬也具有低磨擦係數，但是它在真空中不會增加(1, 27)。不過各層間的力量比石墨的低得多，磨擦的機構也可能有所不同。對於平坦到分子階層的雲母表面，磨擦係數與負載很有關係，在負載小時可能會上升到極高的值(3)；正常負載下並有空氣存在時， μ 降低到正常範圍。

C. 塑膠

近年來有許多磨擦研究是針對有機聚合體。磨擦係數大多數是在正常範圍，其數值與12-6式預期者接近。不過詳細的結果顯示一些嚴重的問題。第一，對於四氟乙烯與六氟丙烯的共聚合物的 μ 與負載很有關係(28)，如圖12-9所示，顯然接觸面積是由彈性變形而非塑膠變形決定。靜磨擦係數與動磨擦係數之間的差別是歸因於滑行時一層有方向性的聚合物膜轉移到鋼製滑塊上，此薄膜與聚合物表面的粘著力很小。四氟乙烯(特夫倫)的磨擦係數很低，約在0.1，而有一項詳細的研究認為這麼低的係數以及其他差異是因為特夫倫分子比較均勻的分子外形(29)。

最近有人強調聚合體與底質表面間的粘著力為磨擦的主要解釋(30)，其他的貢獻就是來自彈性遲滯現象(見12-2 E節)。粘著力大部分是因為凡得瓦力，但有些時候也有來自帶靜電的結果。

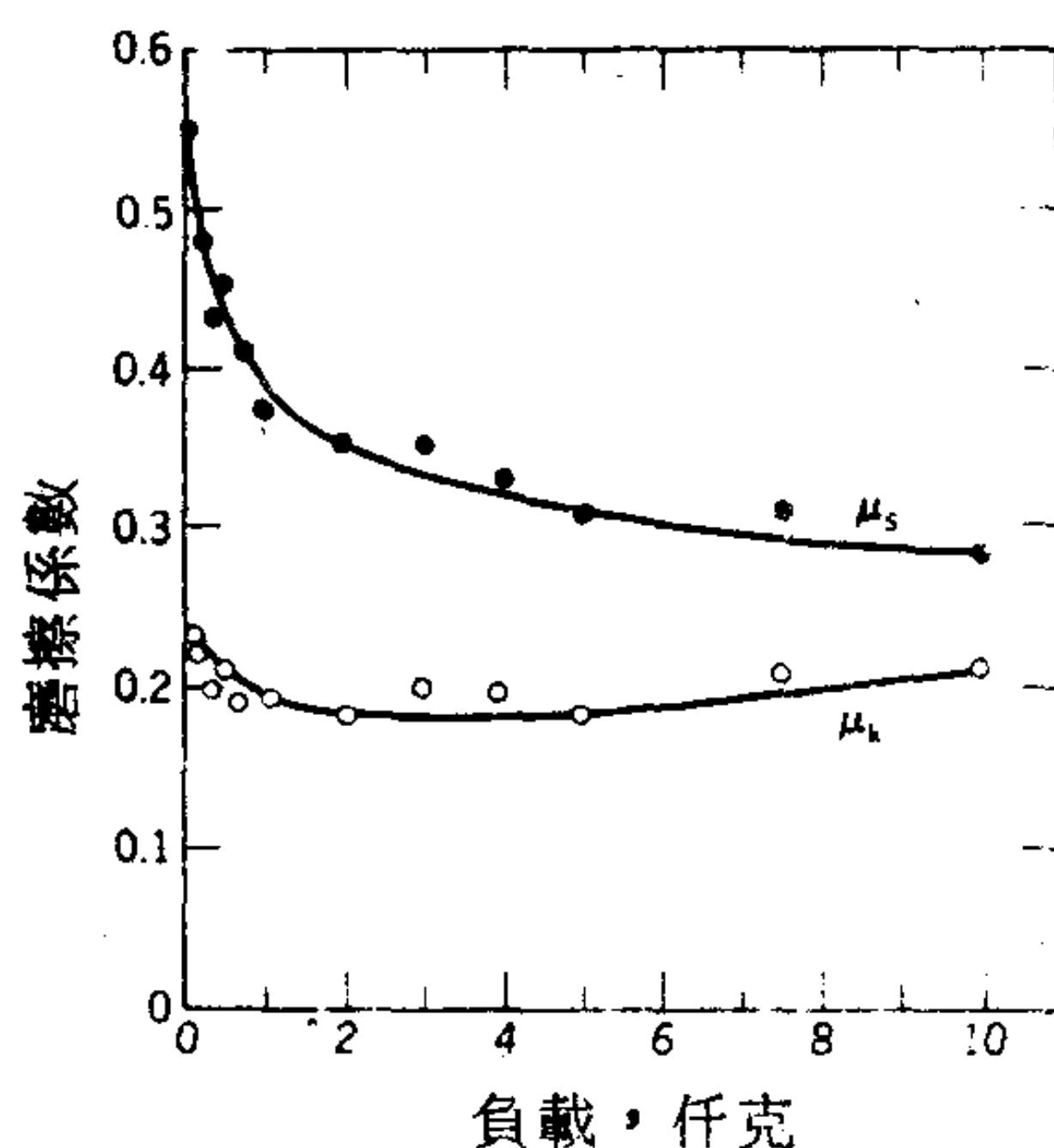


圖 12-9 鋼塊在六氟丙烯上滑行的磨擦係數對負載的函數（第一條橫線）。速度為 0.01 厘米/秒，25℃。（取自文獻 28）

6. 磨擦的進一步性質

磨擦的一項有趣性質是在滑動時，接觸面積改變的方式。這項改變可由電導測量，如果和金屬一樣主要受到小的金屬—金屬連接點數目的限制，則是與 $A^{1/2}$ 成比例，或者可由普通的粘著力測量。也即分開兩物質的力。後者的一個例子就是將一個鋼球在鋼上以 15 克的重量壓一下，然後約需要 15 克的力將它拿開(31)。如果開始相對運動，得到的 μ 值為 5。停止後，要使它分開的垂直力量上升至 100 克。100 與 15 之比可以當作在兩情形下連接面積的比例。

即使看不出有運動（不過請看後段），施以壓力時會導致一表面相對於另一表面的微觀位移，通常也使接觸面積大增。在此種實驗中 F/W 的比稱為 ϕ ，因為它既不相當於普通的 μ ，也不相當於 μ_k ， ϕ 可以半實驗性地與面積變化相關連如下(32)。我們假設兩固體互相靜態對壓：接觸面積 A_0 可由 12-1 式得到， $A = W/P_m$ 。不過，如果有剪力與垂直方向的應力存在之下，低限塑膠流動的更基本關係式為

$$P^2 + \alpha s^2 = P_m^2 = \alpha s_0^2 \quad (12-11)$$

444 表面物理化學

其中 s 爲界面區域的剪強度， s_0 爲巨相金屬的剪強度；常數 α 部分與幾何形狀有關，視粗糙的性質而定。如果我們令 $s = ms_0$ ，並寫成 $\mu = s/P$ ，即可得到以下關係(33)

$$\mu = \left(\frac{m^2}{\alpha (1 - m^2)} \right)^{1/2} \quad (12-12)$$

常數 α 的求法是先加一負載以得到 A_0 。然後移去負載並測量造成移動所需的力 F_0 。在這些條件下， $P = 0$ ， $A_0 s_0 = F_0$ ，而 $A_0 P_m = W$ ，因此從 12-11 式，可得

$$\alpha = \left(\frac{W}{F_0} \right)^2 \quad (12-13)$$

對於放在鋼上的鋼而言， α 約爲 3，而對於放在鉑上的鉑則約爲 12 (3)。

對於非常清潔的金屬表面， m 應該趨近於 1，而 μ 會變得非常大，實際觀察也是如此； m 值即使是稍有減少， μ 值就會降到接近 1，或是降到幾乎“清潔”的表面的對應值。如果有一界面膜存在，使得 $m < 0.2$ ，12-12 式即簡化爲

$$\mu = \left(\frac{m^2}{\alpha} \right)^{1/2} = \left(\frac{m^2 s_0^2}{\alpha s_0^2} \right) = \frac{s}{P_m} \quad (12-14)$$

這是 12-6 式的更一般化式子。

Deryaguin 與合作者(34)曾提出以下式子

$$F = \mu W + \mu A P_0 \quad (12-15)$$

此處等於是外力 W 之外又加了一項 $A P_0$ ，是由於一個內在的或說是粘著壓力 P_0 。事實上除了已提到的（石蠟在玻璃上）肯定性質外，許多與阿蒙頓定律有偏差的系統中，有的大致符合 12-15 式。

早期一個所謂庫倫定律說 μ 與移動速度無關。這只在一個小的範圍內爲事實，至於一般的觀察則是 μ 隨移動速度增加而減少，有時幾乎呈指數關係遞減(1)。速度很高時還可能有局部的熔化。最後，移動表面如果是與一電解溶液接觸，分析的結果顯示磨擦係數應與所加的電位有關(35)。

7. 潤滑表面之間的磨擦

A. 界面潤滑

用到潤滑時有兩個極端的情況。第一種是油膜足夠厚以致兩個表面區實際上互不相關，磨擦係數與油的流體力學性質，尤其是粘度有關。這種情形下，阿蒙頓定律不適用，也與固體表面的特性無關。

當負載增加而相對速度減低時，兩表面間的油膜愈來愈薄，表面區之間的接觸愈多。磨擦係數從接近液體磨擦那麼低的值上昇到只比未潤滑表面為低的值。這種表面區域性質顯得重要的潤滑即所謂界面潤滑。通盤的情形如圖 12-10 由所謂 Stribeck 曲綫說明(33)；橫軸的量，（粘度）（速度）／（負載）是所謂廣義的 Sommerfeld 數值(1)。

有關界面潤滑的許多古典研究工作都是 William Hardy 公爵所進行的（37，38）。他證明界面潤滑可以由潤滑劑的吸附膜來解釋並提議這種膜的烴表面降低了兩部分之間的力場。

Hardy 研究過許多烴類的潤滑劑，如長鏈的石臘、醇與酸。潤滑劑通常都用過量，或用純液體或用固體溶在石油醚中的溶液。有時候金屬

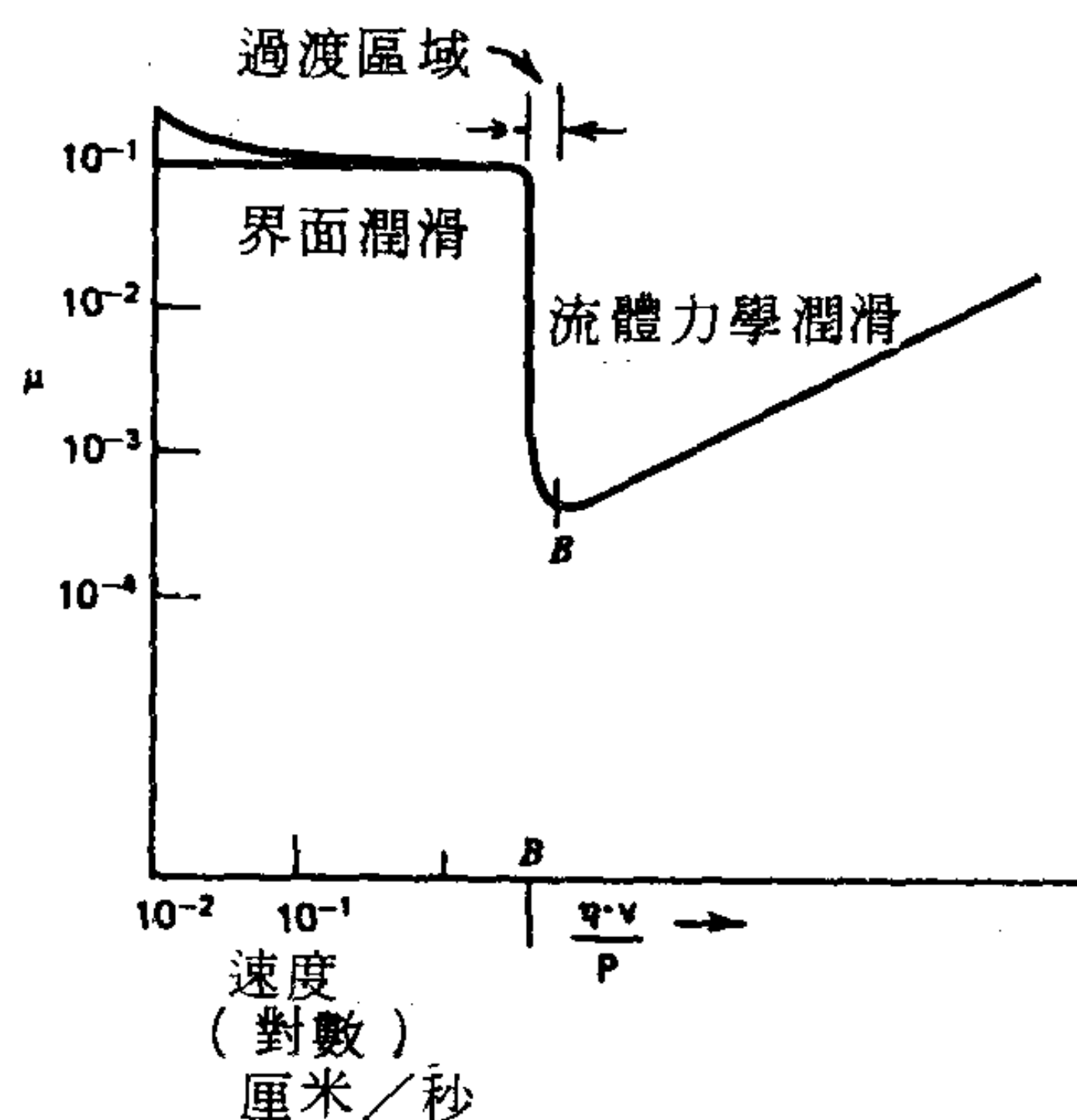


圖 12-10 流體力學潤滑區與界面潤滑區（取自文獻36）

表面再加以磨光。一般的結果是得到 0.05 至 0.15 的 μ 值，也就是比未潤滑表面的值低得多。還有，對同類化合物系列， μ 幾乎是隨分子量增加而作綫性減少，只是脂肪酸的 μ 在分子量 200 時即平緩到 0.05。這些關係示於圖 12-11。

Levine 與 Zisman (39) 利用從溶液或是熔融化合物吸附著到玻璃和金屬表面上的薄膜，證實並且引伸了 Hardy 的結果。對於醇分子量約在 280 時，磨擦係數平緩下來，又是在 $\mu = 0.05$ 處，因此其行為與酸相同，只是移到分子量較高處。至於銅上的烴類化合物，Russell 與合作者的一些數據(40)顯示分子量到了 400 時才平緩， $\mu = 0.10$ 。對這些 μ 值不再減低之點，Levine 與 Zisman 認為是相當於凝聚單層的形成。由空氣—二碘甲烷—薄膜接觸角在同一階段不再隨分子量增加而增加這一點可支持以上結論。

前面潤滑劑所造成 μ 的降低無疑是因為有一層薄的甚至可能是單分子的吸附膜之故。譬如 Frewing (41) 利用半球形鋼製滑塊作實驗發現對不同的醇、酯和酸，不論是用過量或是以 Langmuir Blodgett 方法（

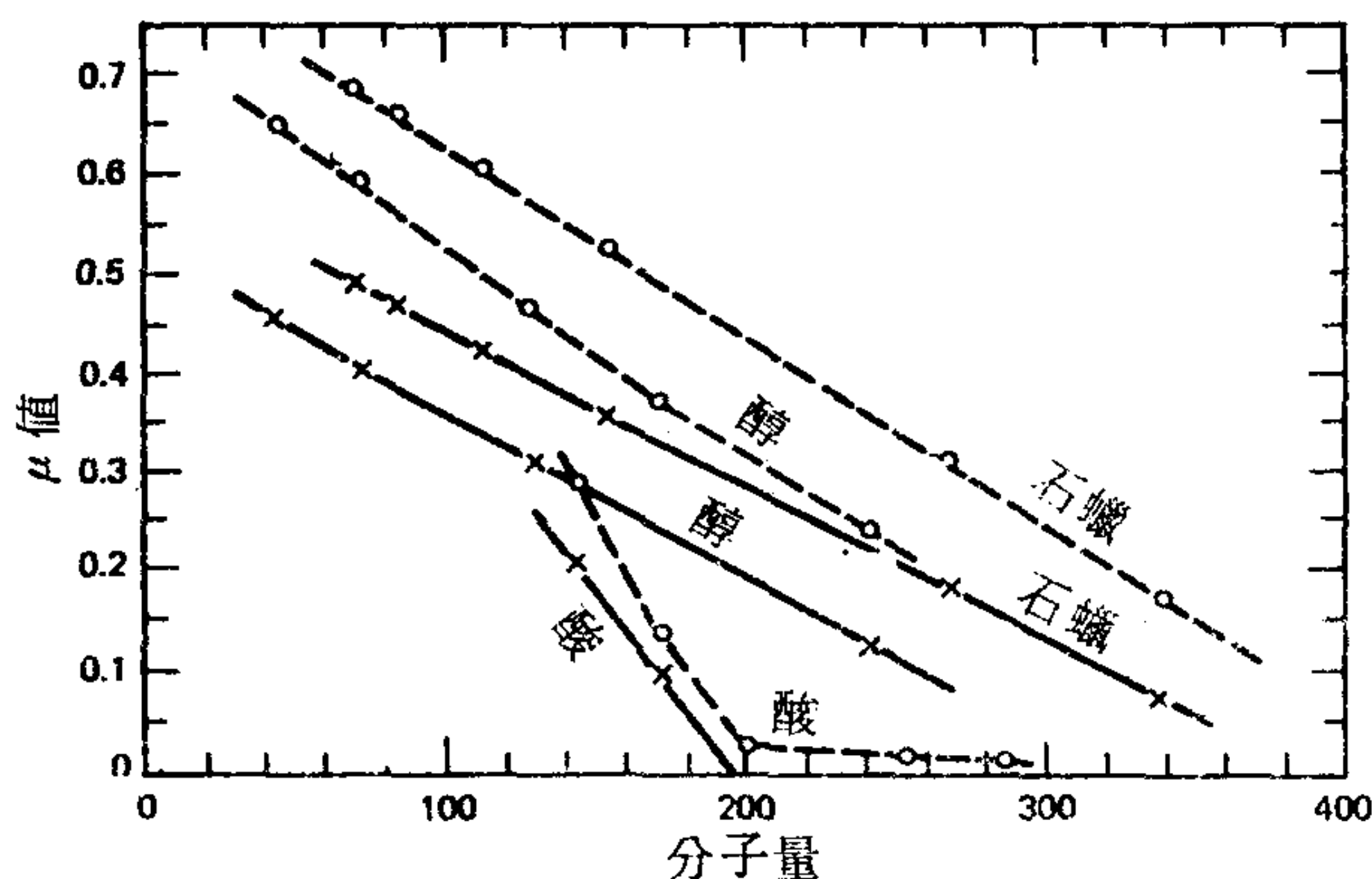


圖 12-11 μ 值對界面潤滑劑分子量之變化：——，球形滑塊之曲線
——，平面滑塊之曲線。（取自文獻 37。）

見 4-15 節) 作成的一層或多層，其磨擦係數都一樣。後來以氣相吸附法在銅表面吸附的低分子量醇、醛、石臘和水的薄膜也顯示在達到單層時 μ 值減到極小值(42)。同樣地，由水溶液或有機溶劑或由氣相吸附到金屬或玻璃片上的鹵化物單層也使 μ 值接近典型的界面潤滑值(40)。

另外，在界面潤滑條件下，磨擦係數顯然與單層的狀態很有關係。Frewing 發現加熱時， μ 值在一特定溫度迅速上昇，由 0.1 提高到大約 0.4，在其他情形，這種轉換溫度的標示不是由 μ 本身的顯著改變顯示，而是由平滑的移動變成貼一滑移動看出。對於烴類、醇與酮，轉換溫度接近巨相的熔點。同樣地，對一系列同類化合物而言， μ 值的平緩是發生在化合物熔點等於測量溫度時（見文獻 39.）。很可能這些變化點相當於膨脹膜與凝聚膜之間的轉換；水上的薄膜也有類似的與巨相熔點之關係。

好的界面潤滑需要凝聚膜的進一步證據是脂肪酸單層的行爲。對於玻璃上(39)，鉑上(42)以及不同聚合體上(9)的薄膜， μ 的改變與巨相熔點的關連與其他薄膜相似，但是對於銅上的月桂酸， μ 的改變發生在 110 °C (4)，而鋅上的硬脂酸是在 130 °C (43；另見文獻 33.) 這些溫度比各自的巨相熔點 43 與 69 °C 高了許多，不過它們仍相當於脂肪酸對應的金屬鹽的軟化點。事實上，由吸附研究得知脂肪酸在比較正電性金屬上會與其氧化物覆膜形成鹽而成爲化學吸附（見 11-1 B 節）。

B. 界面潤滑機構

對於界面潤滑情況下所觀察到的低磨擦係數，Hardy 解釋爲吸附膜所造成表面間的力場減弱，這一點一般而言當然是正確的。不過還有很多地方有待解釋，對界面潤滑的機構很有必要提出更詳細的建議。

前面已經指出，在界面潤滑中， μ 值與吸附膜的狀態很有關係，一般而言，這個膜必須是呈凝聚態才會得到低磨擦係數。結合 Hardy 的解釋，接觸區域的情形可能看來如圖 12-12 所示。但是這個圖至少有兩點理由說明它有錯誤。第一，通常在負載極輕時，界面潤滑情況下的磨擦係數會上升到接近正常值（3.，21.）；這種效應無法用 Hardy 的模型解

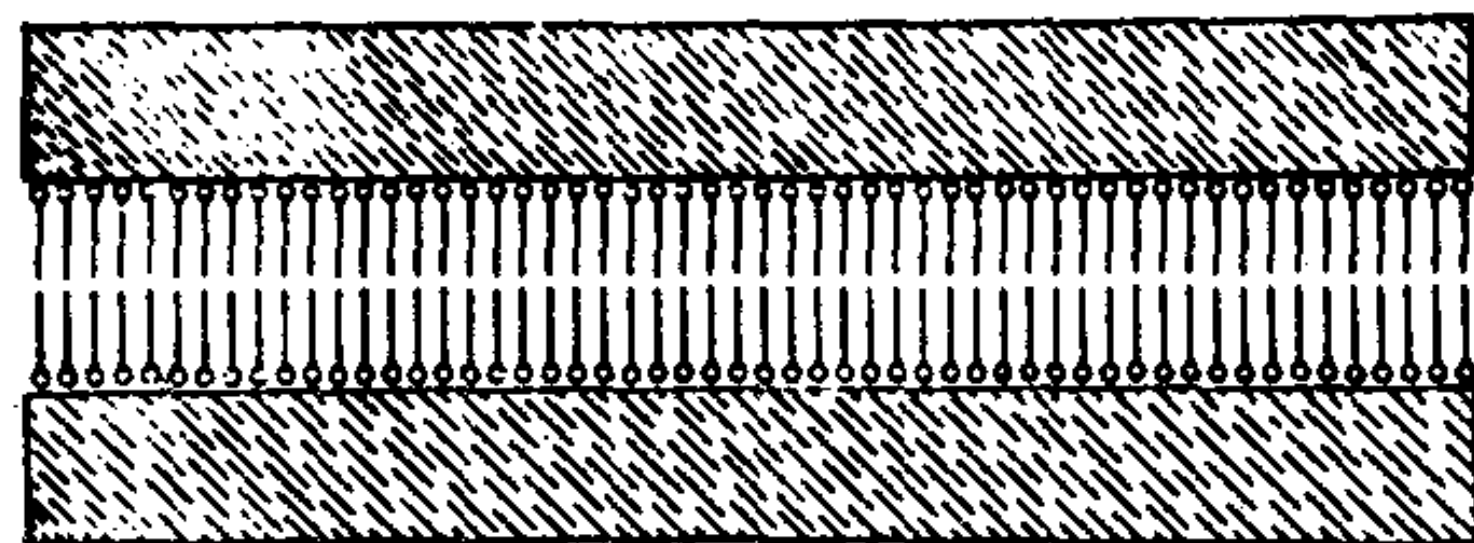


圖 12-12 根據 Hardy 解釋的界面潤滑之接觸區域。(取自文獻 38)

釋。這一效應在圖 12-13 有說明。附帶要說明的，也是很可理解的就是界面潤滑在負載極高時瓦解(44)，在同一軌跡上重覆來回時也會失效(45)。

第二，即使是在 μ 很低的正常界面潤滑情況下，仍可發現有金屬—金屬的接觸。關於這一點有放射攝影研究的清楚證據(43)。將表面放在感光乳膠上並觀察暗點可描繪出從放射性滑塊轉移而來的金屬情形。這方面的重要結果是有界面潤滑劑比沒有界面潤滑劑，總轉移量雖然大減，減少的是每塊的大小而不是其數目。換句話說，有潤滑與沒有潤滑表面的輻射攝影差異在於黑點的強度而不是在於黑點的數目。Bowden 與 Tabor(3)發現到以脂肪酸作潤滑劑，黑點的數目減少約 3 至 4 倍而金屬

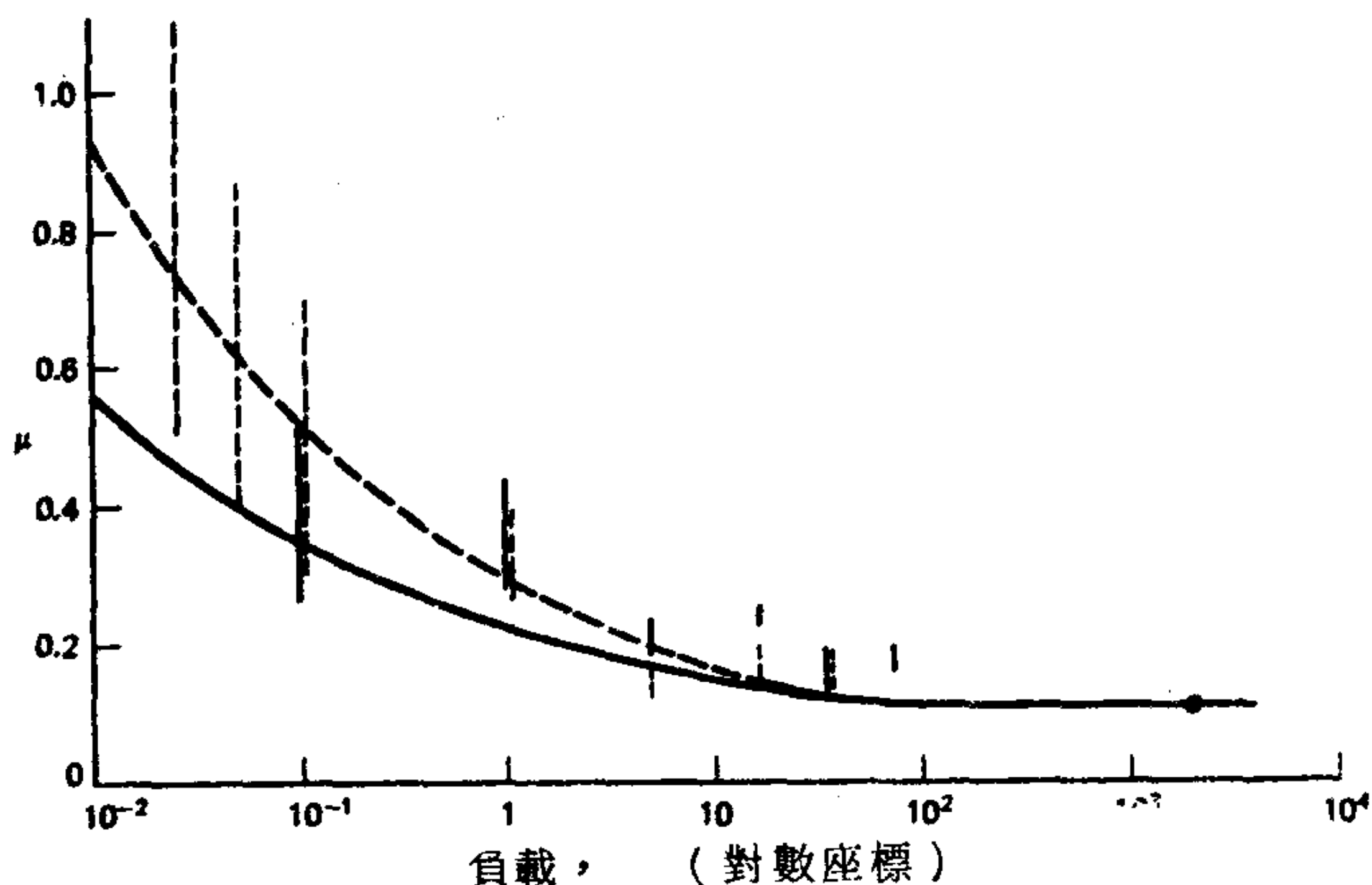


圖 12-13 μ 隨負載的變化。本數據是銅以月桂酸 (——) 和以二十八酸 (----) 潤滑的結果。(取自文獻 21.)

轉移的總量則可能降了 10^5 倍。這項觀察具有很實際的重要性，那就是，不同的界面潤滑劑可能會產生相同的磨擦係數；但在能容許的磨損量方面，各潤滑劑之間仍有極大差異。

前面的觀察引發了第二個模型，如圖 12-14 (4) 所示。爲了與輻射攝影結果一致，一般是假設負載是由面積 A 支持，而此面積的一部分 αA 是由剪強度 s_m 的金屬—金屬接觸面構成，而其餘則由剪強度 s_f 的薄膜—薄膜接觸面構成。因此以類似 12-10 式的方式，我們可寫出總磨擦力 F 的式子爲

$$F = A [\alpha s_m + (1 - \alpha) s_f] \quad (12-16)$$

或

$$F = A_1 s_m + A_2 s_f \quad (12-17)$$

對於界面潤滑， α 必須在 10^{-4} 的範圍才能解釋金屬攫取量的大幅減少。由此引伸的推論就是在界面潤滑情況下，大部分的磨擦是由於薄膜—薄膜作用。

這第二個說法雖然比 Hardy 的有進步，但是仍遭遇到困難。它並未解釋爲何 A_2 會比 A_1 大如此多，或者爲何負載小時 s_f 會比較高。而且它也未解釋電導的行爲。負載小時電導很小，根據模型也可預期如此，因爲 A_1 的值很小而且薄膜的電阻可能很高。但是在負載大到 μ 降低至其正常的低值時，導電度上升到大致與未潤滑表面相同。金屬—金屬接觸面仍然很小，因此這時薄膜必定變成導電的。還有，爲了解釋在一般的負載

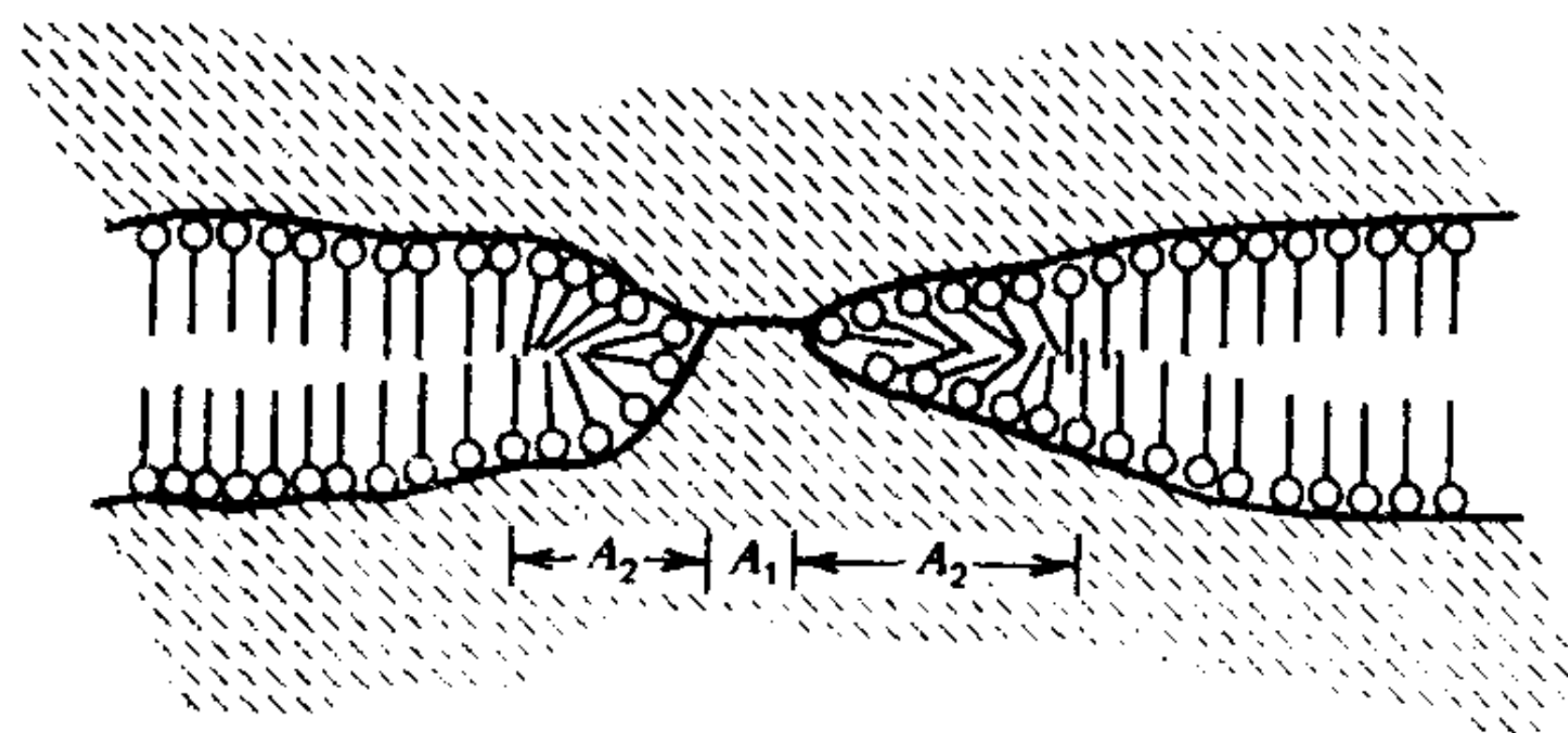


圖 12-14 根據 Bowden 與 Tabor 理論，界面潤滑中，接觸區域的性質。（取自文獻 4。）

範圍內的界面潤滑，阿蒙頓定律都成立，必需要假設 A_2 與負載成比例。這個模型未能解釋為何會如此。

第三個模型是由本書作者在幾年前提出(46)，它似乎能解決這些問題。它假設當兩個表面以遞增的負載壓在一起，只有在負載很輕時才是圖 12-14 的情形。也就是在低負載時，會有少許的金屬—金屬接觸區域，周圍則是正常的單層。因此負載是同時被金屬—金屬接觸區域和薄膜—薄膜接觸區所支撐。由於 A_2 對應於周圍的薄膜—薄膜接觸區的面積，這時的幾何條件是 A_1 減少時 A_2/A_1 增加。所以在負載很少時，阿蒙頓定律不會被遵守，此外，對未潤滑表面， μ 值因是由於 A_1 而來，應該接近正常值。還有 s_f 本身可能由於烴鏈的纏結造成的立體結果而變得相當大。

再談到正常負載的情形，毫無疑問地大部分的負載是由界面薄膜支撐，因而薄膜本身有受到機械壓力。這自然是透過不平金屬的變形而發生——這種變形還不足以實際取代薄膜而形成金屬—金屬接觸，但已足以給薄膜某種壓力。在薄膜上施以機械壓力的效果是在其自由能上再加上一項，實際上即 $\bar{V}dP$ 的積分， \bar{V} 為莫耳體積而 P 為機械壓力。同理，一液體的逃逸傾向與蒸氣壓在機械壓力下也會增加。譬如對一無法壓縮的液體，

$$RT \ln \frac{P}{P^0} = \bar{V}P \quad (12-18)$$

其中 P 與 P^0 分別代表新的蒸氣壓與正常蒸氣壓。

在界面潤滑的情形下，必須記住的是實際接觸面積無疑只是總共外觀接觸面積的一小部分，所以只是偶爾有小塊的薄膜是處於機械壓力之下。結果受壓薄膜物質的高逃逸傾向表現出來的就是薄膜分子由受壓區域轉移至鄰近的正常區域，如圖 12-15 所示。脂肪酸的輸送無疑地可在短距離內迅速發生，或是經由表面移動性或是藉氣相的躍動(47)。由於薄膜上機械壓力的結果，膜質分子的新平衡條件即變成

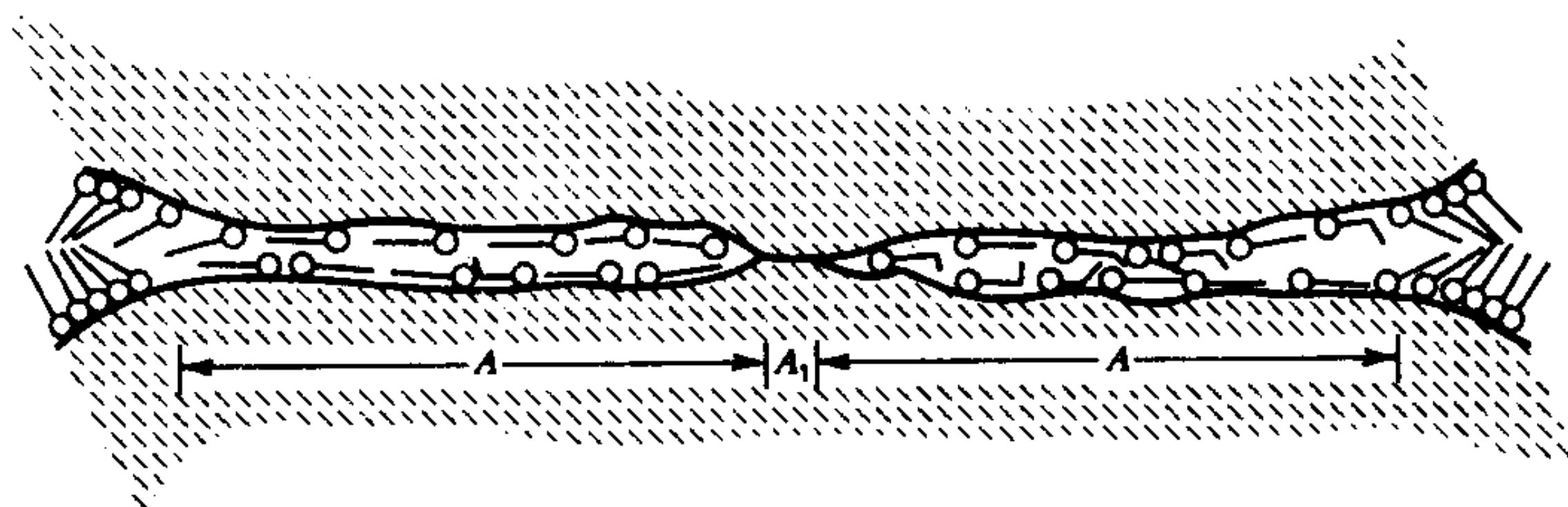


圖 12-15 界面潤滑的受壓薄膜模型

$$\int_0^P V dP + \int_0^{\pi'} \sigma' d\pi' = \int_0^{\pi} \sigma d\pi \quad (12-19)$$

其中 π 與 π' 分別為正常薄膜與受壓薄膜的膜壓， σ 與 σ' 為對應的分子面積。根據吉卜士方程式（見 10-11 式），第二與第三個積分可產生兩種薄膜狀態的蒸氣壓，因此 12-19 式等於是說薄膜在 π' 的較低固有蒸氣壓被機械壓力增強到等於薄膜在 π 的蒸氣壓。

前面曾經討論到，良好的界面潤滑膜似乎都是成凝聚態或固態，但是如圖中所示，受壓薄膜可能是由大致平躺的分子構成，因而類似單層的 L_1 態。12-19 式可以寫成

$$P\bar{V} \cong \int_{\pi'}^{\pi} \sigma d\pi; \pi \cong \pi_s, \pi' \cong \pi_{L_1} \quad (12-20)$$

其中兩個薄膜狀態是當作在同一 $\pi - \sigma$ 圖上，而且假設 \bar{V} 為常數。檢視圖 4-19 脂肪酸單層在水上的情形顯示可進一步假設

$$P\sigma\tau = (\pi - \pi')\sigma; P\tau = \Delta\pi \quad (12-21)$$

其中 τ 為凝聚膜的厚度， σ 為分子面積，因此 $\bar{V} = \sigma\tau^+$ 。

如果 π' 與 π 相比較可以忽略，則 12-21 式變成

$$P\tau = \pi \quad (12-22)$$

或是由於 $P = W/A$

⁺ 另一個接近的推導如下。設想原平衡狀態有一小小的移動，其中受壓膜的厚度減少了 $d\tau'$ 。結果就有 dn 個分子從受壓膜轉移到正常膜，其中每單位面積的 $dn = d\tau'/\bar{V} = d\tau'/\sigma\tau$ 。機械功為 $Pd\tau'$ ，它和把 dn 個分子反抗表面壓力差而轉移所作的功相抵。因此 $Pd\tau' = (\pi - \pi')\sigma dn = \Delta\pi d\tau'/\tau$ ，然後重組成 12-21 式。

$$A = \frac{\tau}{\pi} W \quad (12-23)$$

和

$$\mu = \frac{\tau s'_f}{\pi} \quad (12-24)$$

如果設 π 爲 60 達因 / 厘米而 τ 爲 10 Å ，則 π / τ 約相當於 6 仟克 / 毫米²。相比之下，鉛、銅與軟鋼的彈性極限以同樣單位表示分別爲 2，31 與 56。

界面潤滑的機構可以看成如下。在特別粗糙之處，局部壓力超過金屬的屈服壓力，膜質完全被移開，有金屬—金屬接觸面生成。不過，一個小小的，或許是彈性的金屬變形就足以使相當大的面積薄膜處於不同機械壓力之下，因此大部分的負載是“浮”在受壓薄膜上。以 12-21 或 12-22 式的假設而言，受壓膜的面積與負載成比例，因此阿蒙頓定律應當被遵守。此外薄膜一薄膜部分的剪力係數 s'_f ，現在適用於平躺著的薄膜分子，它比 s_m 或 s_f 小得多，相當於以正常負載在界面潤滑條件下觀察到的低 μ 值。

Bowden 與 Tabor (3) 利用呈相交圓柱的界面潤滑雲母表面，並假設這時的外觀與實際接觸面積相同，估計出 s'_f 爲 250 克 / 毫米²。這個值可能有錯，但是與前例的其他數值代入 12-23 式時，估計的 μ 值即成爲 0.04，與一般界面潤滑劑所觀察到的值非常接近。這些作者並對薄膜分子在有負載區域內被迫成水平組態的觀念，引述了進一步的支持證明，該觀念是由 Wilson 在 1955 年提出(48)。可以注意到的是這個處理方法中並未牽涉固體的屈服壓力；唯一要求是它要低得使變形會先發生而不致超過了產生 L_1 膜的壓力（在上面例子是 6 仟克 / 毫米²）。所以界面潤滑的 μ 值應該與固體的性質不太有關係，這也是實際觀察到的情形。

有一點必須記得的是任何界面潤滑的機構都必須是動態的，因爲通常它牽涉的是動磨擦係數而不是靜磨擦係數。至於無潤滑表面，一般是假設先形成接觸區，而在表面相對移動時，接觸區相切而在新的粗糙區

相遇時不斷形成新的接觸區。因此就有一個穩定狀態。可能在界面潤滑情況下也有類似的情形，如圖12 - 15所示的區域不斷形成又消失。平衡式12 - 19與12 - 23能否在高滑行速度下也適用很有疑問，因為固體的變形以及薄膜分子由受壓區移動到未受壓區都需要一定的時間。以下的例子可幫助瞭解後面這一項要求。

我們已知即使是凝聚膜都一定會有表面擴散移動性；Rideal 與 Tadayon (49)發現硬脂酸膜在一表面上可以經由一個似乎牽涉表面擴散至固體接觸點的方法轉移至另一表面上。當然這種轉移在實際磨擦實驗中也有觀察到，因為一個沒有塗潤滑劑的滑塊很快就從它所滑過的表面得到一層界面潤滑劑(39)。但是對於實際表面擴散係數却沒有甚麼定量的資料。一個可能有關的值是 Ross 與 Good (50) 所得到在 Spheron 6上丁烷單層的 5×10^{-3} 厘米² / 秒。如果接點大小平均是 10^{-3} 厘米，這也是薄膜分子必須要移動的平均距離，而所需的時間即為 10^{-4} 秒。這一接點擦過的速率相當於 10 厘米 / 秒的滑行速率，因此平常 0.01 厘米 / 秒的速度對受壓膜的形成不算太快。請參考文獻47的最近另一項表面移動性機構研究，即蒸發性跳躍。

以上的分析是假設一般的膜壓 π 都很高，相當於凝聚膜。但是如果 π 很小，則 $\Delta\pi$ 也小，則支持負載 W 的 L_1 -型受壓膜的面積就變得過大。或者說受壓膜稀薄到無法阻止金屬—金屬接觸。這顯然是溫度上升（或潤滑劑分子量降低）時，界面潤滑所發生的情形。薄膜變成膨脹態，受壓膜稀薄到有更多的金屬—金屬接觸，導致 μ 的增加。

泌酯酸（ $\text{HOOC} - \text{C}_8\text{H}_{16} - \text{COOH}$ ）作為界面潤滑劑的情形很有趣。在所有膜壓下，薄膜的方向應該都是平的，而且薄膜可能是高度凝聚的因而 π 很大，薄膜受壓膜型應該仍然適用，只是這時候有可能表面擴散太慢而使平衡關係不成立。但是因為分子是平躺的，我們預料與直鏈化合物受壓膜相同的 s' 值可以適用。結果磨擦係數確實是一般界面潤滑劑的值，但是值得注意的是負載小時 μ 不增加，這與其他情形不同(4)。這表示即使在負載很小時，其整個負載大部分也是由薄膜支撐而不是由金屬—金屬接點支撐。從此可得的暗示是直鏈潤滑劑也可能有相同情

形，這表示 s_f 由於立體或者碳鏈纏結的結果，也許的確如人所報導的變得很大。

在極端壓力條件下，界面潤滑也有瓦解的時候。這個結果被認為是與溫度的上升有關(44)；這並無不合，因為隨負載的增加，要消散的熱量也增加，局部溫度也可望同時增加。當然薄膜受壓機構仍會以對膨脹型薄膜相同的理由預測 μ 會上升。

最後一個評論是，受壓薄膜模型也許能解釋為何界面潤滑表面比起未潤滑金屬表面，其電阻並不增加。此處的理由是由於接於相對面的極性基距離近，受壓膜的電阻（或者說是介電電位瓦解）應該比巨相膜質低得多；Wilson (48)建議有可能經由隧道效應（tunnel effect）而導電。

8. 黏 著

到目前為止，本書中用到的粘著一詞意義都是有限制而且在理想情形下的，和粘著功觀念一樣（3-3節）。它還有更廣泛和實際的意義，就是在某些特定的試驗中，某一接點的斷開負載（failing load）。後一定義就包括了水泥與膠水等之實際作用的廣泛題材。這在實際粘著的子題下將扼要討論。

A. 理想黏着

理想粘著只是指在某一模型狀況下所預期的粘著。例如，3-47與10-8式所定義的粘著功與能量是指將兩個起初具有共同界面的相分開，每平方厘米所需的可逆功與能。終結效果並不考慮。雖然能量比起可逆功更與實際情形有關，我們仍只限於討論後者。

3-47式可以寫成更完整的形式

$$W_{A(B)B(A)} = \gamma_{A(A)} + \gamma_{B(A)} - \gamma_{AB} = W_{AB} - \pi_{A(B)} - \pi_{B(A)} \quad (12-25)$$

其中括弧內的相把它前面的相飽和。回憶4-2 A節的例子，對於水A和苯B， $W_{A(B)B(A)} = 56$ 厄格/厘米²， $W_{AB} = 76$ 厄格/厘米。這些是相

當有代表性的粘著功數值，值得注意的是它相當於很大的分離力量。理由是這些能量必須在最初幾個分子直徑的距離內形成，因為分子間力量都是矩程的。例如，如果有效距離是 10 \AA ，則 56 厄格/厘米^2 這個數字變成平均 5.6×10^{-8} 達因/厘米² 的力，或 560 仟克/厘米^2 ，這比大多數的粘著點之斷開負載大得多。

12-25 式可與不同的半實驗式合併。譬如如果應用 Antonow 定律 (4-13 式)，可得到

$$W_{A(B)B(A)} = 2\gamma_{B(A)} \quad (12-26)$$

(與苯—水的例子很符合)。由 Girifalco 與 Good 方程式，4-7 式得到

$$W_{AB} = 2(\gamma_A \gamma_B)^{1/2} \quad (12-27)$$

(並不是那麼符合)。如果將 A 物質當作固體，B 物質對 A 物質有一定的接觸角，則

$$W_{A(B)B(A)} = \gamma_{B(A)}(1 + \cos \theta_B) \quad (12-28)$$

與 Zisman 的關係式，10-37 式合併，

$$W_{A(B)B(A)} = \gamma_{B(A)}(2 + \beta \gamma_c) - \beta \gamma_{B(A)}^2 \quad (12-29)$$

12-29 式的有趣暗示是對一定固體， $\gamma_{B(A)}$ 改變時，粘著功會經過一極大值(51)。對於 Zisman 與合作者所研究的低能量表面， β 約為 0.04， W 極大大約與臨界表面張力 γ_c 本身相等；能有這種最佳粘著的液體會具有相當高的接觸角。

有人對簡單的 Girifalco 與 Good 關係式，12-7 式，作了相當複雜的推導。如 4-2 A 與 10-6 B 節所提，出現在平方根下面的表面自由能可以表示成分散項，極性項等等成分的總和。這種方法是由 Dann (52) 與 Kaelble (53) 以及 Schonhorn 與合作者 (見文獻 54.) 所發展出來。Good (見文獻 55.) 喜歡在詳細分析 4-7 式中 Φ 的意義時，加入極性作用項。雖然極性作用無疑是很重要，但是這些都與位向有關因而對結構很敏感。本作者懷疑除非對界面區域的結構知道得很詳細，否則這種作

用只有從實驗估計。

粘著的第二個理想模型是一液體濕潤兩片板，形成圓形的彎月，如圖 12-16 所示。此處有一拉卜拉士壓力 $P = 2\gamma_L/x$ 將兩片板拉在一起，而且對一定體積的液體

$$f = \frac{2\gamma_L V}{x^2} \quad (12-30)$$

因此如果薄膜若是很薄，則分離兩片板的力量 f 可能很大（請看問題 12-12）。

B. 實際黏着

一般的實際情形就是兩固體藉某種膠或水泥而接著在一起。圖 12-17 是比較複雜的一個接著點。接點的強度可由不同的方法測量。一個普遍的標準方法就是剝離試驗 (peel test)，是測量分離接點的垂直力量，如圖 12-18 所示。（參考文獻 58，其中也用到一個更精密的懸臂光束裝置，還有文獻 59。）或者也可測定剪黏著強度 (shear adhesive strength)，就是打開接點所需的平行表面的力，如圖 12-19 所示。

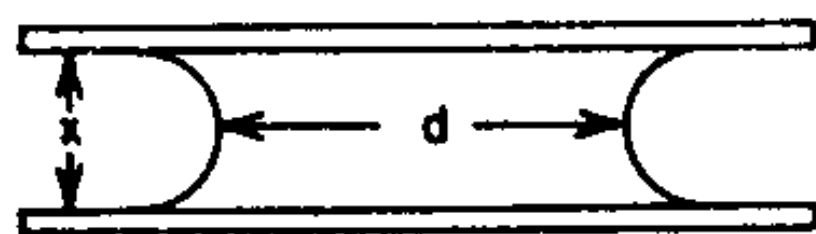


圖 12-16 兩片板之間由於一濕潤液體的彎月形造成的黏著

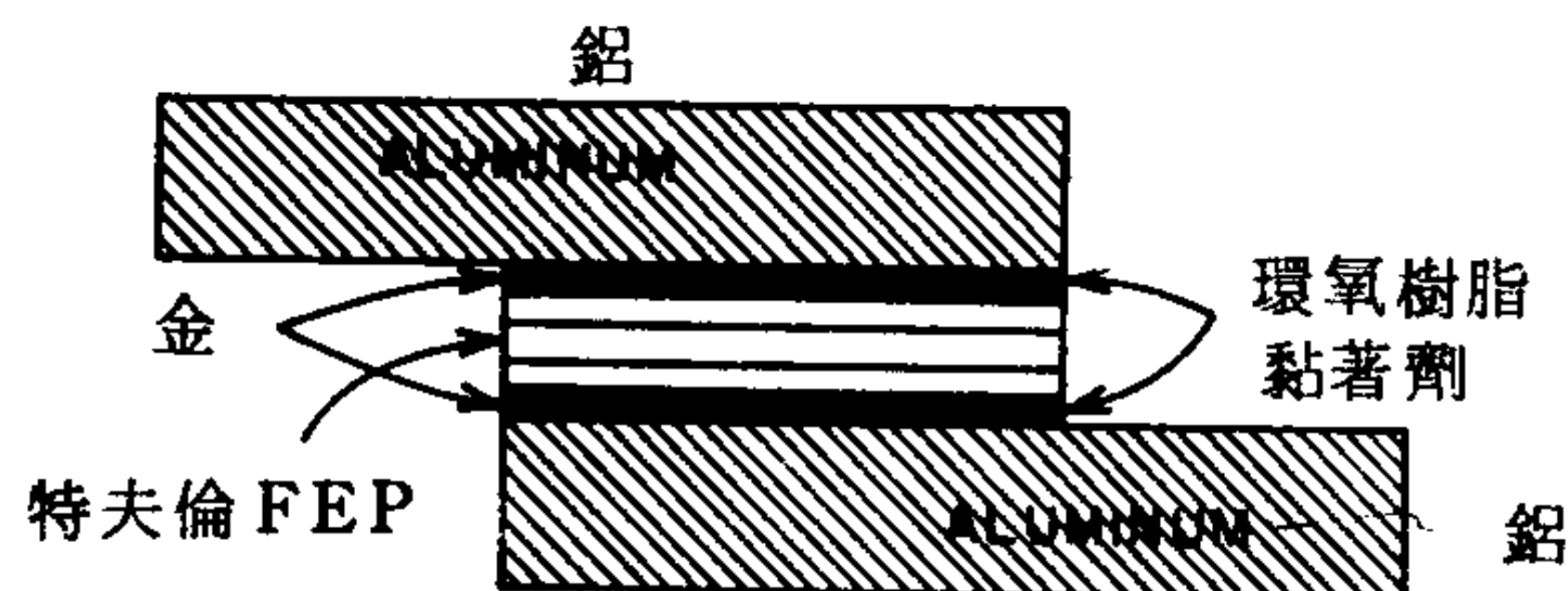


圖 12-17 複合黏著接點。（取自文獻 56）

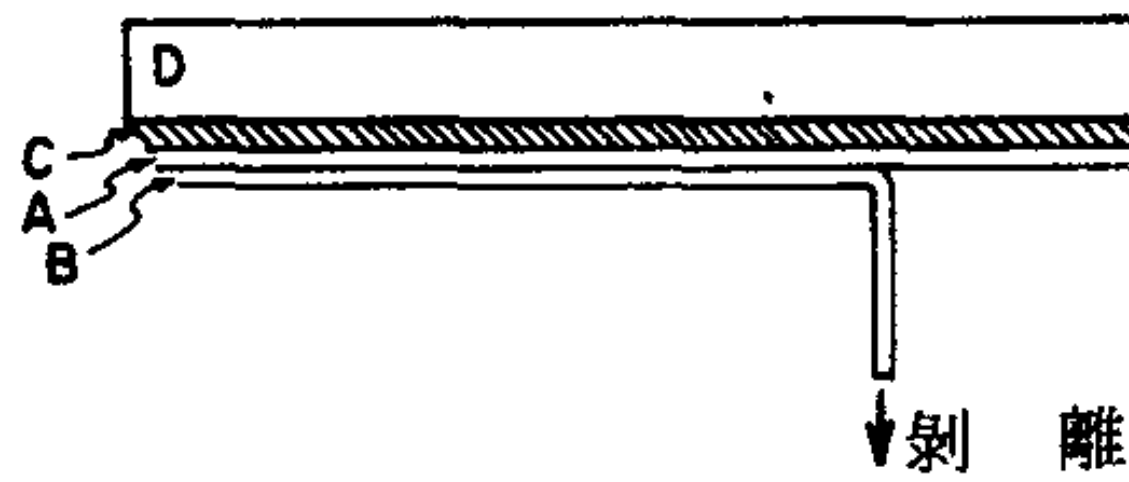


圖 12-18 剝離試驗概圖。A 與 B 為黏著點；C，雙面膠帶，D 為堅固支撐體。（取自文獻 57。）

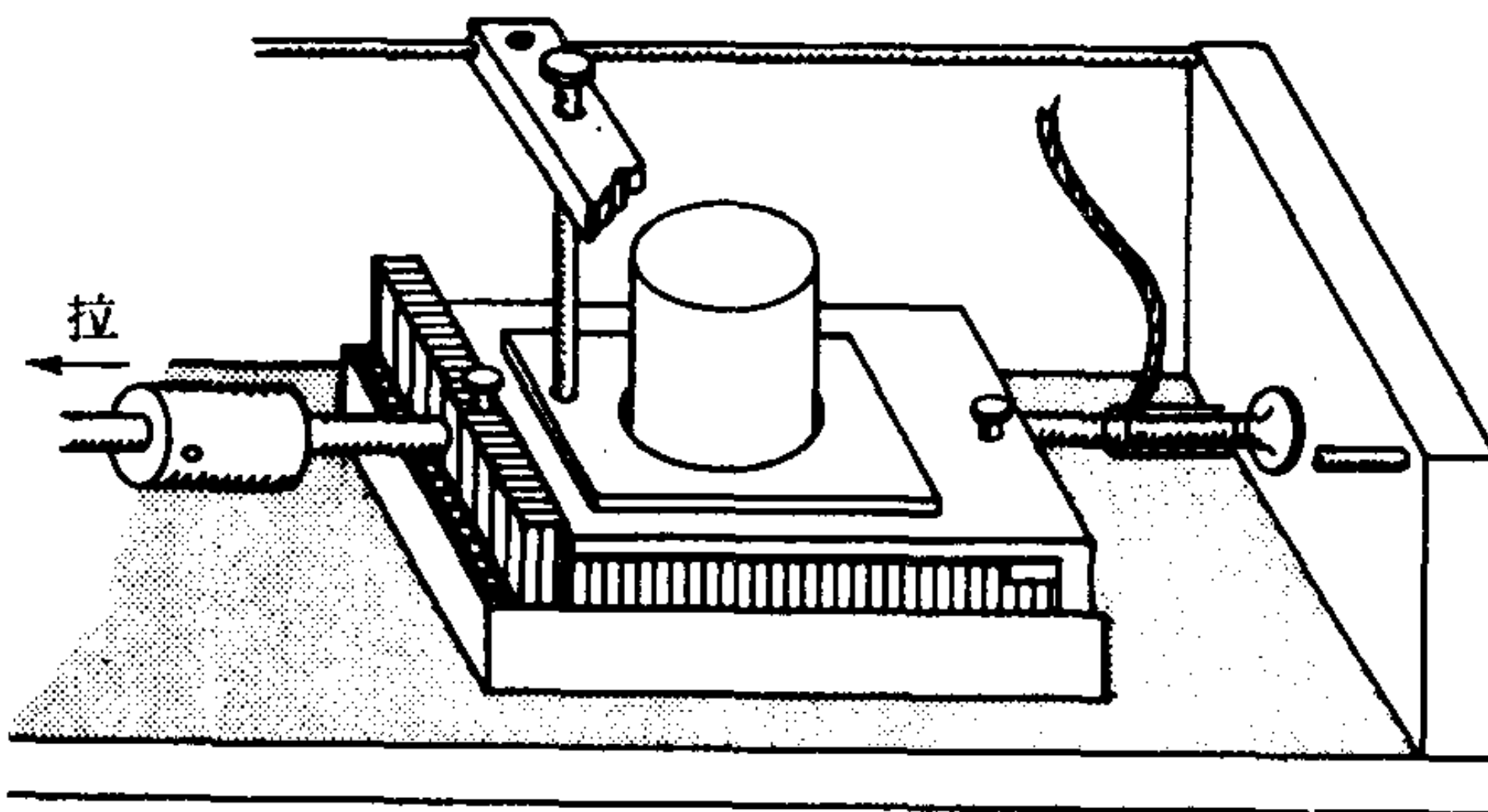


圖 12-19 剪黏著之測量。（取自文獻 60。）

黏著點斷開的兩種模型如下。一個實際上是古典的機械說法，將儲存的彈性能與裂縫蔓延的功相關連；所謂的 Griffith-Irwin 標準（見文獻 61.）。但是 Bikerman (62) 辯稱實際的情形通常是有一弱界面層。它被看成是一改變了的薄層物質（但是超過分子的大小），其機械強度比兩個巨相的都要小。雖然氧化物、污染等等都可構成一個弱界面層，也有可能這一層只是結構改變但仍是純質。有趣的是，Schonhorn 與 Ryan (63) 發現適當地清潔一塊塑膠可以大大增進它與金屬底質接著在一起的能力。Good (64，不過也請看文獻 61.) 曾辯稱分子界面是最弱的一層，粘著失效是發生在真正的界面。另一個比較不同的觀念是由 Deryaguin (參考文獻 65.) 提出，特別適用於剝離試驗過程。一個接點

的剝離會產生靜電（有時可看到火花或閃光），事實上大部分的功就是由於分離帶了電的兩塊電容板的電功。

再回到表面化學方面的考慮。大部分認為粘著與粘著功或接觸角有關聯的文獻討論都在討論表面自由能值。有人指出吸附層中通常有結構扭曲存在，如果巨相液體吸附質與底質形成一定的接觸角，更表示一定有結構扭曲存在（見文獻 66）。因此（相對於巨相液體的）吸附焓與吸附能都很重要。在液體—固體或固體—固體界面也可能如此，有人提議在兩個極端的種類之間存在著逐漸的變化(67)。在 A 類系統界面之處沒有甚麼結構擾動因而沒有甚麼粘著焓。在 B 類系統，界面區域的一個或兩個相的結構變化很重要，因而有不利的粘著焓，它被一個比預期為大的粘著能抵消。焓與能的區別在實際粘著應用上可能很重要。一個接點的實際粘著強度是由粘著能而不是粘著自由能決定；如果斷開的決定點是個不可逆的過程就會如此。其他因素，包括粘著自由能，相同的情形下，A 類的實際粘著應該比 B 類的為小。相關的討論請參見 10-6 節。

在實際的粘著狀況中，常有其他因素成為主要的因素。比起磨擦的情形，好的粘著需要相當大的實際界面接觸面積。但是在粗糙表面上前進的液體可以捕住空氣，因而只有外視面積的一部分真正有很好的界面接觸。低接觸角可幫助防止這種複合表面的形成，根據這一點，有人倡言粘著力好的一個標準是要粘著劑能在要被粘合的表面上散開（68），即使上面已證明，這不一定會產生最佳的理想粘著功。

不過，“好”的粘著點之實際強度只有理想值的十分之一(69)，因此不能完全潤濕表面似乎不是適當的解釋。由於粘著處有受到垂直力與剪力，所以會有一“剝離”作用；這時外加的力量集中在一個邊上，產生一裂縫，然後蔓延。即使不是有意的，也可能因為界面區域的不完美和捕住的氣泡而發生這種應力集中情形。Zisman (51) 說道粘著劑在粗糙表面產生較強的連接，可能就是因為這種缺陷，包括捕住的空氣泡，不會在同一平面，裂痕的蔓延不致那麼容易。這在圖 12-20 有說明。

利用紫外光照射或電子轟擊以增加聚合體表面交連程度可以增加聚

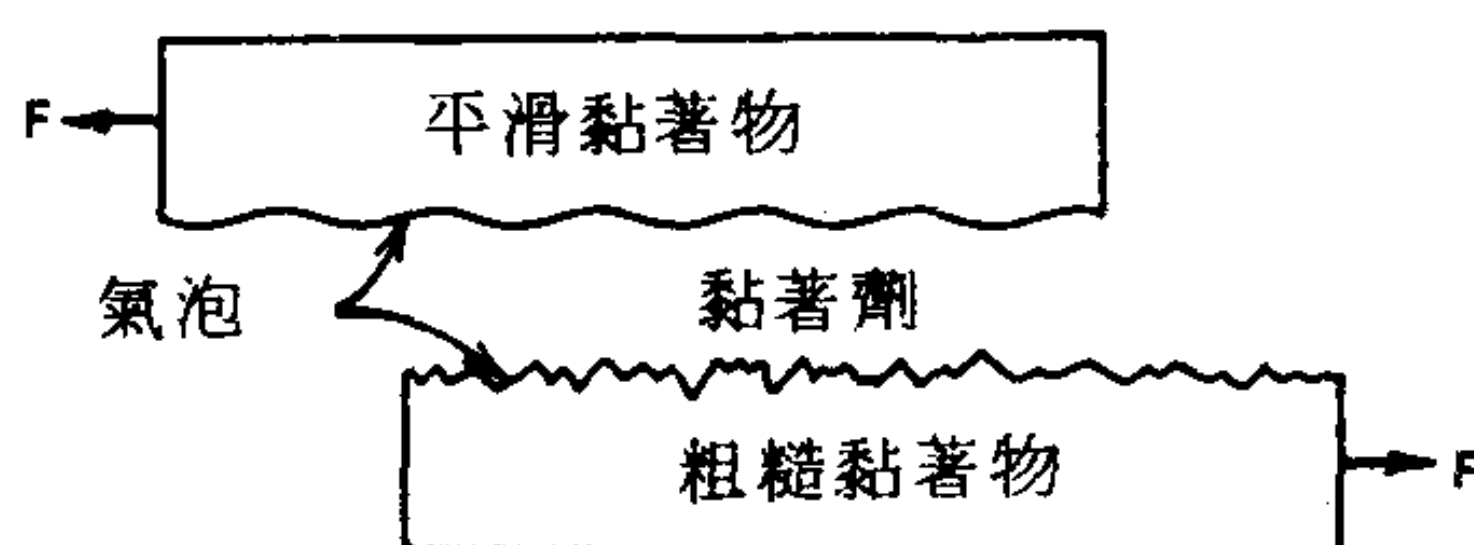


圖 12-20 表面粗度對氣泡共平面性的影響。(取自文獻 51.)

合體的黏著性 (70, 71.)。黏著處可因水的穿透而變弱(54)；這個效應在柏油路上因水穿透到石塊與柏油之間界面而造成的“脫落”方面很有重要性。

生物系統中的黏著是個重要、富挑戰性但又相當混亂的題目。對於綑帶、某些組織移植物和牙科等方面常需要有好的粘著性。但是在人造動脈、心臟瓣膜和其他修補學上又要對血液成分有較差的粘著性。

Baier (72, 73.) 與 Newmann (74) 曾對這一方面作過評論。

前面提到，有些情況下最好是缺乏粘著性。對這一特性有一新詞是缺黏性 (abhesion)。有一個非生物上的例子就是冰與金屬或聚合體表面 (如機翼上或冰盤上) 常需要有好的缺粘性。冰對金屬的缺粘性很差，問題都是發生在冰本身。冰對聚四氟乙烯 (特夫倫) 的缺粘性很好，顯然部分原因是在一個它不能潤濕的表面上凝結時，冰—塑膠界面處產生了氣泡。這些氣泡使得應力集中，導致界面裂痕蔓延。但是如果冰經過幾次凝結熔化的循環，溶解的空氣即被除去，缺粘性即變差 (參考文獻 75-79)。有人報導冰對聚矽氧—聚碳酸鹽共聚物有很好的缺粘性，粘著強度經發現可以低到 200 克/厘米^2 。

9. 習 題

1. 銅在銅上的磨擦係數約為 0.9，假設不平處或是連接點可以用底和高都為 10^{-3} 厘米的錐體代表，並假設銅的屈服壓為 30 仟克/毫米^2 ，計算應該產生的局部溫度。假設磨擦熱局限於凹凸不平之處，並

令滑行速度為 10 厘米 / 秒而且負載為 15 仟克。

2. 圓形連接點之電阻等於 $R = \frac{1}{2} ak$ ，其中 a 為連接處之半徑， k 為金屬的比電導。對兩塊銅板而言，負載 35 仟克測量到的電阻為 $5 \times 10^{-5} \Omega$ ；鋼的屈服壓為 60 仟克 / 毫米² 比電阻為 $5 \times 10^{-5} \Omega$ / 厘米。試計算連接點數目，假設它們的合併電阻就是測到的值。
3. 由圖 12-9 利用 μ_s 的數據，推導接觸面積如何隨負載而變化，並作 A 對 W 的作圖。
4. 如果磨擦係數為 0.40，計算一塊固體在一斜面上靜止的角度。
5. 在某一連串的試驗，一部車先被加速到某一速度，然後在利車板上加以某一力量 F ，並測量其減速度 a 。馬路是乾的混凝土， F_0 是剛足以造成滑行的力量。大略畫出你認為的 a 對 F 的圖形，到 F 值遠超過 F_0 以上。
6. 對於路面對水平面有一斜角 θ 的情形，導出相當於 12-9 式的式子。
7. 如果 μ 隨滑行速度而減，試討論為何對貼一滑磨擦就有利。
8. 茲以 (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 和 (b) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 作為界面潤滑劑，研究鋼在鋼上的磨擦。解釋你對 (a) 情形下磨擦係數的估計值，以及 (b) 情形的值應該是相同，較高或較低。其測量是在傳統條件下， 25°C 時作的。概括地討論兩種情形之間有何磨擦行為的差異。
9. 利用受壓膜模型（圖 12-15），估計如果某一界面潤滑劑的 $\mu = 0.01$ 而 $s' = 250$ 克 / 毫米²，需要的膜壓。
10. 有一敘述聲稱兩不同物質之間的粘著功應該大於較弱物質的內聚功。提出這個敘述為正確的根據以及說這個敘述為錯誤的根據。
11. 由 12-29 式導出只含 β 與 γ_c 的最大粘著功式子。若 $\gamma_c = 18$ 達因 / 厘米， $\beta = 0.030$ ，計算此一最大功，以及其 γ_L ，和接觸角。
12. 如圖 12-16 所示，一滴水放在兩塊大的平行板之間；它同時濕潤兩塊板。圖中的毛細常數 a 與 d 都比板間隔 x 大得多。導出兩板之

間的力量之公式並計算 20°C 下，對 2—厘米^3 水滴的值， $x = 1$ 毫米。

參考書籍

- J. I. Bickerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic, 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.
 F. P. Bowden and D. Tabor, *Friction, An Introduction to Tribology*, Anchor Books, New York, 1973.
 P. J. Bryant, M. Lavik, and G. Salomon, Eds., *Mechanisms of Solid Friction*, New York, 1964.
Contact Angle, Wettability and Adhesion, Advances in Chemistry Series No. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964.
 D. D. Eley, Ed., *Adhesion*, The Clarendon Press, Oxford, 1961.
 R. Houwink and G. Salomon, Eds., *Adhesion and Adhesives*, Elsevier, New York, 1965.
 D. H. Kaelble, *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
 D. F. Moore, *Principles and Applications of Tribology*, Pergamon, New York, 1975.
 J. A. Schey, *Metal Deformation Processes*, Marcel Dekker, New York, 1970.
 F. P. Tabor, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.

課文參考文獻

1. D. F. Moore, *Principles and Applications of Tribology*, Pergamon, New York, 1975.
2. F. P. Bowden and D. Tabor, *Friction*, Anchor Books, New York, 1973.
3. F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Part II, The Clarendon Press, Oxford, 1964.
4. F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford University Press, New York, 1950.
5. F. P. Bowden and P. H. Thomas, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A223, 29 (1954).
6. K. Tanaka and Y. Uchiyama, *Advances in Polymer Friction and Wear*, Lieng-Huang Lee, Ed., Vol. 5B of *Polymer Science and Technology*, Plenum, New York, 1974.
7. See "A Discussion on Friction," *Proc. Roy. Soc. (London)*, A212, 439 (1952).
8. B. W. Sakmann, J. T. Burwell, and J. W. Irvine, *J. Appl. Phys.*, 15, 459 (1944).
9. T. Fort, Jr., *J. Phys. Chem.*, 66, 1136 (1962).

10. B. J. Briscoe, D. C. B. Evans, and D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 9 (1977).
11. E. Rabinowicz, *Friction and Wear*, R. Davies, Ed., Elsevier, New York, 1959; see also J. T. Burwell and E. Rabinowicz, *J. Appl. Phys.*, **24**, 136 (1953).
12. C. E. O'Hara and J. W. Osterburg, *An Introduction to Criminalistics*, Macmillan, New York, 1959, p. 310.
13. F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A217**, 462 (1953).
14. F. P. Bowden and G. W. Rowe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 1 (1955).
15. N. H. Fletcher, *Phil. Mag.*, **7**, No. 8, 255 (1962).
16. A. W. Adamson, L. M. Dormant, and M. Orem, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 206 (1967).
17. F. P. Bowden and J. E. Young, *Nature*, **164**, 1089 (1949).
18. E. S. Machlin and W. R. Yankee, *J. Appl. Phys.*, **25**, 576 (1954).
19. D. H. Buckley, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 36 (1977).
20. E. D. Tingle, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 93 (1950).
21. J. R. Whitehead, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A201**, 109 (1950).
22. F. P. Bowden and D. Tabor, *Ann. Rep.*, **42**, 20 (1945).
23. F. P. Bowden and J. E. Young, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A208**, 444 (1951).
24. I. M. Feng, *Lub. Eng.*, **8**, 285 (1952).
25. F. P. Bowden, J. E. Young, and G. Rowe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 485 (1952).
26. J. Spreadborough, *Wear*, **5**, 18 (1962).
27. See G. W. Rowe, *Wear*, **3**, 274 (1960).
28. R. C. Bowers and W. A. Zisman, *Mod. Plast.*, **41** (December 1963).
29. C. M. Pooley and D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. London*, **A329**, 251 (1972).
30. D. Tabor, *Advances in Polymer Friction and Wear*, Lieng-Huang Lee, Ed., Vol. 5A, of *Polymer Science and Technology*, Plenum, New York, 1974.
31. J. S. McFarlane and D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A202**, 244 (1950).
32. J. T. Burwell and E. Rabinowicz, *J. Appl. Phys.*, **24**, 136 (1953).
33. C. H. Riesz, *Metal Deformation Processes*, J. A. Schey, Ed., Marcel Dekker, New York, 1970.
34. B. V. Deryaguin, V. V. Karassev, N. N. Zakhavaeva, and V. P. Lazarev, *Wear*, **1**, 277 (1957-58).
35. J. O'M. Bockris and S. D. Argade, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1622 (1969).
36. A. Bondi, *Physical Chemistry of Lubricating Oils*, Reinhold, New York, 1951.
37. W. B. Hardy and I. Bircumshaw, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A108**, 1 (1925).
38. W. B. Hardy, *Collected Works*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1936.
39. O. Levine and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1068, 1188 (1957).
40. J. A. Russell, W. E. Campbell, R. A. Burton, and P. M. Ku, *ASLE Trans.*, **8**, 48 (1958).
41. J. J. Frewing, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A181**, 23 (1942).
42. 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.
43. D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 498 (1952).
44. C. G. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 512 (1952).
45. R. L. Cottington, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 513 (1958).

46. A. W. Adamson, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1960; also, unpublished work, 1959.
47. A. W. Adamson and V. Slawson, *J. Phys. Chem.*, **85**, 116 (1981).
48. R. W. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **68B**, 625 (1955).
49. E. Rideal and J. Tadayon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A225**, 346, 357 (1954).
50. J. W. Ross and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1167 (1956).
51. W. A. Zisman, *Advances in Chemistry*, No. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964, p. 1.
52. J. R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 302 (1970).
53. D. H. Kaelble, *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
54. H. Schonhorn and H. L. Frisch, *J. Polym. Sci.*, **11**, 1005 (1973).
55. R. J. Good, *Adhesion Science and Technology*, Vol. 9A, L. H. Lee, Ed., Plenum, New York, 1975.
56. R. F. Roberts, F. W. Ryan, H. Schonhorn, G. M. Sessler, and J. E. West, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 255 (1976).
57. A. Baszkin and L. Ter-Minassian-Saraga, *Polymer*, **19**, 1083 (1978).
58. W. D. Bascom, P. F. Becher, J. I. Bitner, and J. S. Murday, Special Technical Publication 640, American Society for Testing and Materials, 1978.
59. D. Maugis and M. Barquins, *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **11**, 1989 (1978).
60. H. H. G. Jellinek, H. Kachi, S. Kittaka, M. Lee, and R. Yokota, *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 544 (1978).
61. R. J. Good, Special Technical Publication 640, American Society for Testing and Materials, 1978.
62. J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, 2nd ed., Academic, New York, 1966.
63. H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Polym. Sci.*, **7**, 105 (1969).
64. R. J. Good, *J. Adhes.*, **4**, 133 (1972).
65. H. Schonhorn, *Polymer Surfaces*, D. T. Clark and W. J. Frost, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1978.
66. A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973).
67. A. W. Adamson, F. P. Shirley, and K. T. Kunichika, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 461 (1970).
68. 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.
69. See D. D. Eley, Ed., *Adhesion*, The Clarendon Press, Oxford, 1961.
70. G. M. Sessler, J. E. West, F. W. Ryan, and H. Schonhorn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3199 (1973).
71. H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 235 (1974).
72. R. E. Baier, *Adhesion in Biological Systems*, Academic, New York, 1970; R. E. Baier and L. Weiss, *Adv. Chem.*, **145**, 300 (1975).
73. R. E. Baier, *Adsorption of Microorganisms to Surfaces*, G. Bitton and K. C. Marshall, Eds., Wiley, New York, 1980.
74. A. W. Newmann, *Wetting, Spreading and Adhesion*, J. F. Padday, Ed., Academic, New York, 1978.
75. W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, No. 10, 18 (1963).
76. H. H. G. Jellinek, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 192 (1967).
77. W. D. Bascom, R. L. Cottingham, and C. R. Singletary, *J. Adhes.*, **1**, 246 (1969).
78. M. Landy and A. Freiburger, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 231 (1967).
79. P. Barnes, D. Tabor, and J. C. F. Walker, *Proc. Roy. Soc. London*, **A324**, 127 (1971).

第 13 章

潤濕、浮選與清潔作用

1. 引言

在本章中，我們要繼續討論12章所開始的應用表面化學的各個領域。此處要討論的幾個題目因有某些共通性而放在一起討論。在每一情形中，接觸角都很重要——通常是液體與固體之間的接觸角——而且在各領域中，許多的發展都牽涉到利用設計好要吸附在某一或數個界面的表面活性劑來改變對應的界面張力。

和磨擦與潤滑一樣，有關潤濕與浮選的研究工作很多。多到已有某些特別的理論出現，以及大量的應用表面化學文獻。但是這裏並不是要很明確地涵蓋所有這些領域，而只是利用它們來說明表面化學在重要的實際應用中所扮演的角色。

清潔作用當然也是很重要的——一個題目。只是它更應看成是膠體化學內的一個題目，本章中只作概略的討論。

2. 潤 濕

A. 接觸角現象代表的潤濕

在各種實際情況中所用的潤濕與不潤濕二詞常是以所想要的效應來定義。不過，通常潤濕意指某一液體與某一固體之間的接觸角為零或很接近於零，以致液體很容易在固體上散佈，不潤濕意指接觸角大於90°，以致液體會成球狀並容易從表面滑走。

先作扼要複習，接觸角的情形如圖13-1所示，主要的關係式就是楊氏方程式（見10-4 A節）：對接觸角有限的情形

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (13-1)$$

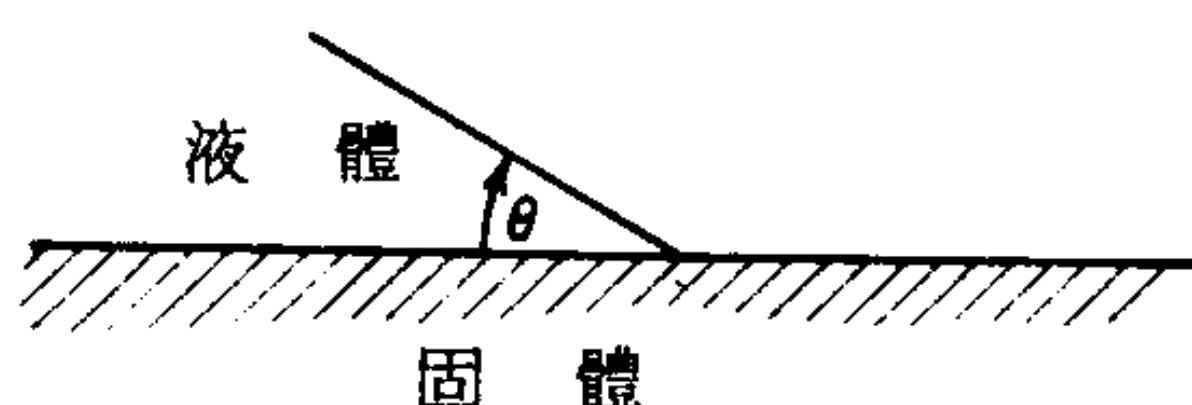


圖 13-1

若是發生潤濕現象，則散佈係數 S_L/s 有以下關係

$$S_L/s = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (13-2)$$

定性而言，如果要發生散佈現象， γ_{sl} 與 γ_{lv} 應儘可能地小。由實際的觀點來看，這最好是在液相中加入界面活性劑，使之吸附在固體—液體與液體—空氣界面，因而降低這些界面張力。如果界面活性劑是非揮發性的，通常的假設是它不影響 γ_{sv} （不過也請看 10-5 C 節）。

有許多時候我們需要一液相，通常是水，與一油膩或含蠟的表面之間有良好的接觸。例子包括各種噴霧劑，如殺蟲霧劑，它必須能潤濕樹葉的蠟質表面或昆蟲的表皮；動物消毒液必須能潤濕油性毛髮；墨水，必須能適當地潤濕紙張；紡織纖維的洗滌，包括除去不要的天然油脂以及後來以需要的潤滑劑潤濕纖維；消除塵埃，這時必須用一液體滲透道路上或煤礦內的灰塵粒子。

前面說過，使用界面活性添加物通常可達到潤濕作用。可能有人以為只要確定能夠充分降低 γ_{lv} 就足夠了，並且只要少數幾種添加物就可應付所有的需要。事實上，界面活性劑能降低 γ_{sl} 至少也一樣重要，而且每一種固體都有其特定的需要。

潤濕劑或一般的界面活性物質基本上都是由極性—非極性類型的分子組成。非極性部分通常屬於碳氫類，但也可以是碳氟類；它可以是脂肪族或是芳香族的。極性部分幾乎可以是有機化學裏的任何一種官能基。這些官能基可以是含氧的，如羧酸，酯、醚或醇；也可以是含硫的，如磺酸及其酯類，或硫酸鹽或其酯類；也可以含有磷、氮或鹵素；可以是離子性的也可以不是。

潤濕現象的另一個問題就是接觸角的遲滯現象（見 10-5.B 節）。

通常重要的是前進角，但是像羊消毒液，是在動物浸入之後的後退角，以及消毒液留滯的程度比較重要。上面提到的那一節有說到，表面活性劑吸附膜屬於流動性的話，可能可以幫助減小遲滯現象。這表示薄膜應該屬於液態型而不是固態型。

Zettlemoyer 與合作者曾作過一項有趣的研究，就是在四相系統中所能發生的不同組態(1)。典型的情形是固體表面覆有厚厚一層水膜然後加上一滴油。視各系統的不同以及水膜的厚度和油滴的體積，可得到如圖 13-2 所示的各種組態。這種情形在像是清潔力、石印印刷和浮選等廣泛應用上都有重要性。

潤濕速度的測量方法包括用一條物質從上往下經液體—空氣界面潤濕，或是經由界面由下往上潤濕。對於一根聚酯帶和甘油—水混合物，有文獻報導潤濕速度約為 20 厘米 / 秒而乾涸速度約為 0.6 厘米 / 秒(2)。

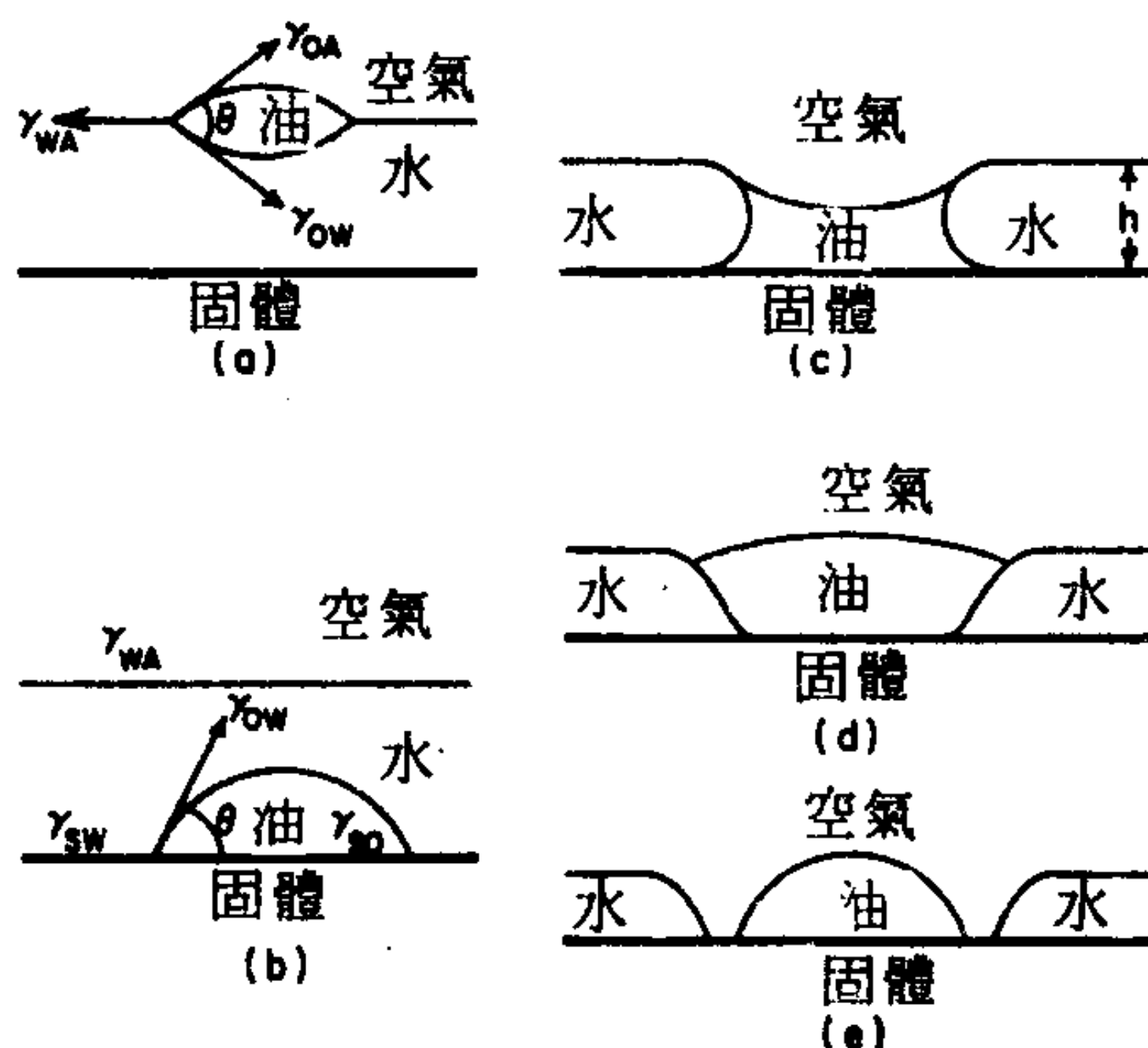


圖 13-2 四相系統可能發生的組態(a)水上的油鏡滴，(b)陷於水內的油滴，(c)部分陷入的油滴與疏油性固體，(d)與(c)相同但是親油性固體，(e)油與水未接觸。(取自文獻 1.)

B. 毛細作用現象中的潤濕

有些類型的潤濕作用的基本機構牽涉到的不光是接觸角而已。例如消塵與布的潤濕，因為在這些例子中，液體必需要能滲透到灰塵粒子中間或是布的纖維中間。這個現象與毛細上升作用有關，驅動力就是彎月面之曲狀表面兩邊的壓力差。有關的式子就是 10-33 式

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad (13-3)$$

其中 r 代表毛細管的半徑（或相當半徑）。13-3 式大可寫成兩個不同的形式。如果 θ 不為零，則

$$\Delta P = \frac{2 (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r} \quad (13-4)$$

因此要得到較大 ΔP 的主要條件就是要使 γ_{SL} 儘可能地小，因為就實際的因素，通常無法選擇 γ_{SV} 。另一方面，如果 θ 為零，11-3 式則變成以下形式

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{LV}}{r} \quad (13-5)$$

ΔP 變大的條件是 γ_{LV} 要大。所以最後目標是找到一個界面活性劑能降低 γ_{SL} 而不會同時降低 γ_{LV} 。由於任一種界面活性劑都同時影響兩種界面張力，能產生這種相反效應的最佳活性劑應該是比普通潤濕劑更能隨系統不同而有所不同。Princen 曾研究過在平行柱狀組合中之毛細現象(3)。

爲了增進毛細滲透作用，除了 ΔP 要大以外，滲入的速率也要大。對於水平毛細管或是一般重力可以忽略的情形，Washburn (4) 導出以下液體滲入毛細管的速率公式：

$$v = \frac{r \gamma_{L_1 L_2} \cos \theta_{SL_1 L_2}}{4 (\eta_1 \ell_1 + \eta_2 \ell_2)} \quad (13-6)$$

此一方程式適用於潤濕液體 L_1 取代液體 L_2 的一般情形，其中液柱的各別長度爲 ℓ_1 與 ℓ_2 ，粘度爲 η_1 與 η_2 。對於取代空氣的單一液體， γ_L (

$\cos \theta$)/ η 一值具有速度的單位，等於得到液體在某一定情況下滲入能力的衡量。

對於半徑由 0.3 微米到 400 微米的玻璃毛細管中之水和環己烷的例子，最近實驗結果證實 Washburn 方程式成立(5)。但是由一個移動的彎月面形成的接觸角可能與靜止彎月面形成的不同(5, 6)。Good 與 Lin(7)發現一個除氣過的毛細管與一個帶有吸附蒸氣膜的毛細管，滲入速率不同，他們提議驅動力要以一個膜壓項來修正。

C. 第三級石油回收

第三級石油回收是目前很重要的一項課題。標準的情形是一口新的油井先是自然湧出油，然後以幫浦抽取直到油量變得不太經濟為止。要回收再多的油，可以將水打入地層(水溢流)(water flooding)，然後(在其他處)抽出水與油的混合物。最後這樣也會不合經濟，但是最初的油仍有 30 至 50 % 的留在地層內。第三級石油回收是指爲了抽取這些剩油的過程——這種油是經由含油的多孔地層內之毛細系統而不連續地分佈者。界面活性劑的應用愈來愈重要(10)，但是它們的物理化學仍然不太爲人瞭解。似乎減小油——水彎月面兩邊之壓力差是一個重要因素，這最好是由降低油——水界面張力來達成。這些問題的種種曾有 Melrose 與 Brandner (8)和Wade 與合作者(9)討論過。

3. 拒水性 (Water Repellency)

與潤濕有相對關係的就是拒水性。這時的目標是使 θ 儘可能地大。例如在蒸氣冷凝管上，如果冷凝水不會潤濕表面而是成滴狀流下，則導熱性會改善。

將前面討論促進紡織品潤濕性的條件反轉過來，可以使紡織品有拒水性。換言之，這又是一個毛細作用的問題，只是這時候需要的是一個大的負 ΔP 值。如圖 13-3 a 所示，如果 ΔP 爲負的(因而接觸角大於 90°)，則液體不致於穿入纖維中間，而 ΔP 爲正時，液體則很容易穿過。必須注意的是經過如圖 13-3 a 處理的紡織品只是拒水的而不是防

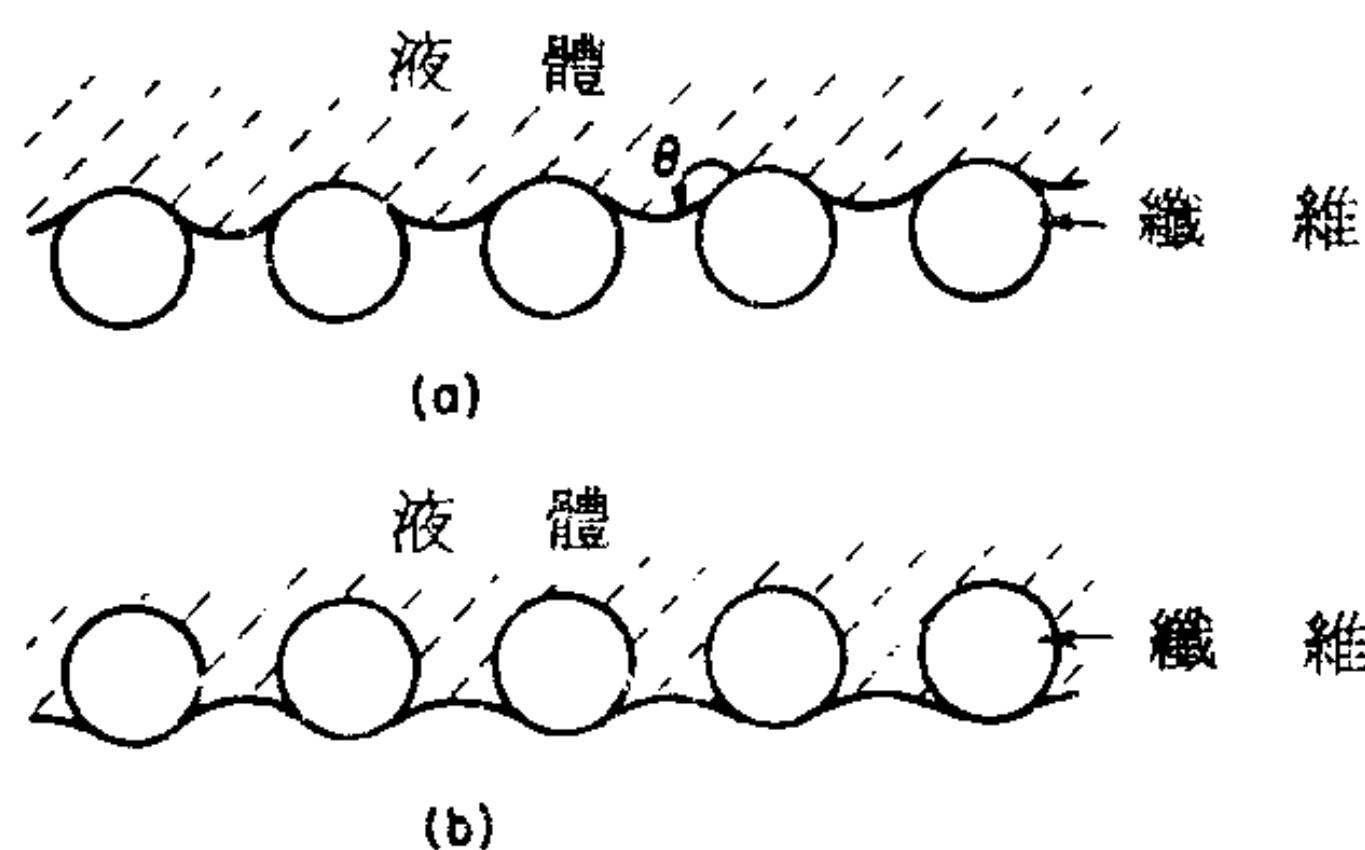


圖 13-3 接觸角在決定紡織品拒水性的效應

水的 (waterproof)。紡織品仍是多孔狀，如果加以足夠的水壓，水仍然會穿過去。

由於有一確定的接觸角存在，13-4 式是應該用到的式子。也就是並不直接牽涉到液體的表面張力，而是 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ 一值必須變成負的。要達到這一點可在固體上覆以薄膜來儘可能降低 γ_{sv} ；由臨界面張力的觀念（10-5 C 節），這代表固體的 γ_c 必須降低到 40 以下。

一項有助於紡織品防水性的因素就是網狀或篩狀結構可使接觸角比正常的更大（10-29 式）。另外，應用防水劑以得到微觀上粗糙的表面也會增加接觸角（10-26 式）。

柏油路面是由覆有瀝青物質的碎石構成，為防止其惡化，需要另一種拒水性。這裏的問題是水會散佈到石頭—油的界面之中，使粘附物脫離（10,11）。雖然各種清潔劑型的添加物略有幫助，但是仍然沒有令人完全滿意的解決方法。這個問題還需要更多的研究。

當前人們對污染的關切使得對溢油的油膜處置成為一個重要問題。適當運用界面活性劑可以改變油膜的散開性，從而將油膜濃縮而便於除去。

4. 浮 選

表面化學的一個很重要但是相當複雜的應用就是把不同種類的固體粒子用所謂浮選的方法相互分開。這類方法在礦冶工業上非常重要。它可將碾碎的礦作大規模並且很經濟地處理，將所要的礦物質從礦皮或非礦物中分離出來。浮選法最初只是應用在某些硫化物或氧化物的礦石，現在則應用到許多其他的情形。商業上作過這種處理的礦石例子包括鎳與金礦，以及方解石、氟石、重晶石、（硫酸硃）重石（鎢酸鈣）；碳酸錳與氧化錳、氧化鐵、柘榴石、氧化鐵鈦、矽土與矽酸鹽，煤，石墨，硫以及可溶鹽如鉀鹽石（氯化鉀）。根據估計每年有 10^9 噸的礦石是以浮選法處理（12, 13.）！

在 1920 年以前，浮選法還很粗略，根據的主要現象就是銅和鉛—鋅礦的礦漿（碾碎的礦與水混合）以大量脂肪和油質處理後，其含礦量會增加。礦物粒子收集在油層而可與礦皮和水分開。從那以後，這種油浮選法已大部分為所謂泡沫浮選法所取代。在此法中只用到少量的油，藉振盪或將空氣通入物質中以產生泡沫。帶油的泡沫凝聚了礦物粒子，然後可以從上層刮下。

很早就有人發現稍微改變所用油的組成即可造成很大的效果差異，今天在使用中的有很多都是秘密的配方。這個領域的特別之處就是經驗領先，而理論在力求解釋。不過有些基本原則已相當為人瞭解，而且有許多特別的添加物都可買得到。這些包括收集劑（collectors），它們吸附在礦物粒子上以作必要的接觸角改變，活化劑（activators），它們增加收集劑的選擇作用，抑止劑（depressants），有選擇地抑制其作用；還有發泡劑，促進泡沫的形成。稍後將會說明發泡劑在浮選本身可以扮演一個直接的角色。Wark 的扼要評論(14)對當前的狀況作了一個總結。

A. 接觸角在浮選中的角色

浮選牽涉的基本現象就是礦石粒子因為接著於空氣泡而包含於泡沫

中並被帶向上，如圖 13-4 所示。爲了看清一個粒子如何能在一界面上佔有一個穩定位置，讓我們先看看圖 13-5 所示的無重力下的情形。假設固體粒子是球形，並且它與兩個液相 A 和 B 都有相同的密度。這個粒子可以完全在 A 相中，也可以完全在 B 相中。或者它也可以處在界面上，這時 γ_{SA} 與 γ_{SB} 都對其總自由能有貢獻，但是却少掉了一些液體—液體界面。

試考慮圖 13-6 的詳細圖，平衡的條件是粒子的少許移動所伴隨的淨自由能改變爲零，或是該位置的總表面自由能是一極小值。令 h 代表粒子深入 A 相內的距離。固體—液體 A 的界面面積爲 $2\pi rh$ ，而固體—液體 B 的界面面積則爲 $(4\pi r^2 - 2\pi rh)$ 。固體所佔去的液體—液體界面爲 πl^2 ，其中 $l = [r^2 - (r-h)^2]^{1/2}$ ，或 $A_l = \pi(2rh - h^2)$ 。達到平衡的條件是

$$dG = 0 = \gamma_{SA}(2\pi r dh) + \gamma_{SB}(-2\pi r dh) - \gamma_{AB}\pi(2r - 2h)dh \quad (13-7)$$

13-7 式簡化爲

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SB} = \left(1 - \frac{h}{r}\right) \gamma_{AB} = \gamma_{AB} \cos \theta \quad (13-8)$$

13-8 式就是達到接觸角平衡的楊氏方程式，而以上分析導致的結論是一個粒子會在液體—液體界面找到一個位置以使角度 θ 變成平衡接觸角；換一個說法，如果 θ 爲一確定值，則粒子一定是在界面處比較穩定。

定性考慮一個粒子在液體—液體界面的表面張力穩定化的數值大小很

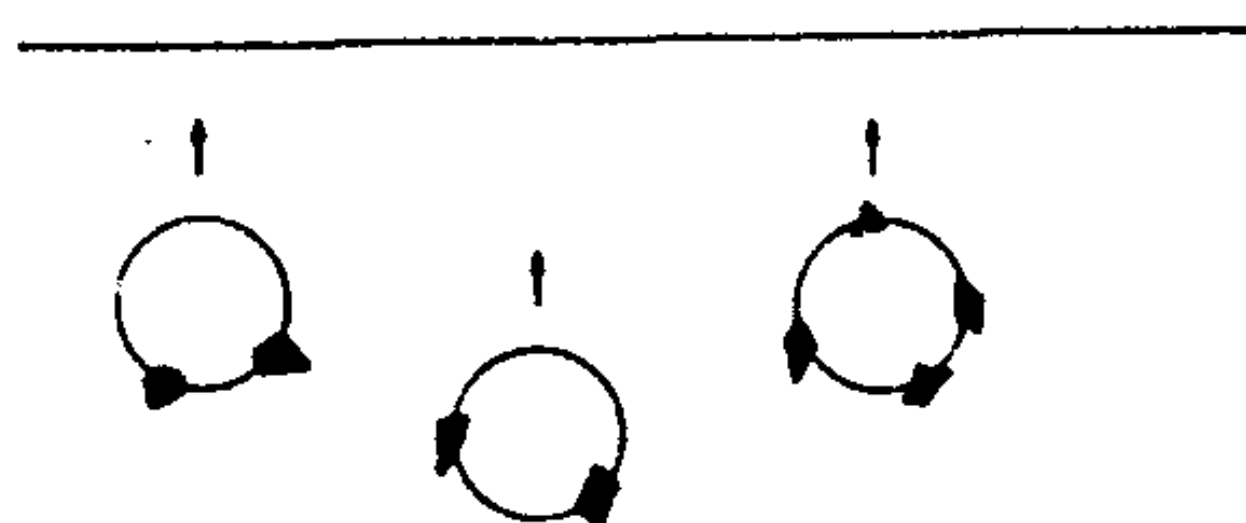


圖 13-4 以含礦物之空氣泡浮選

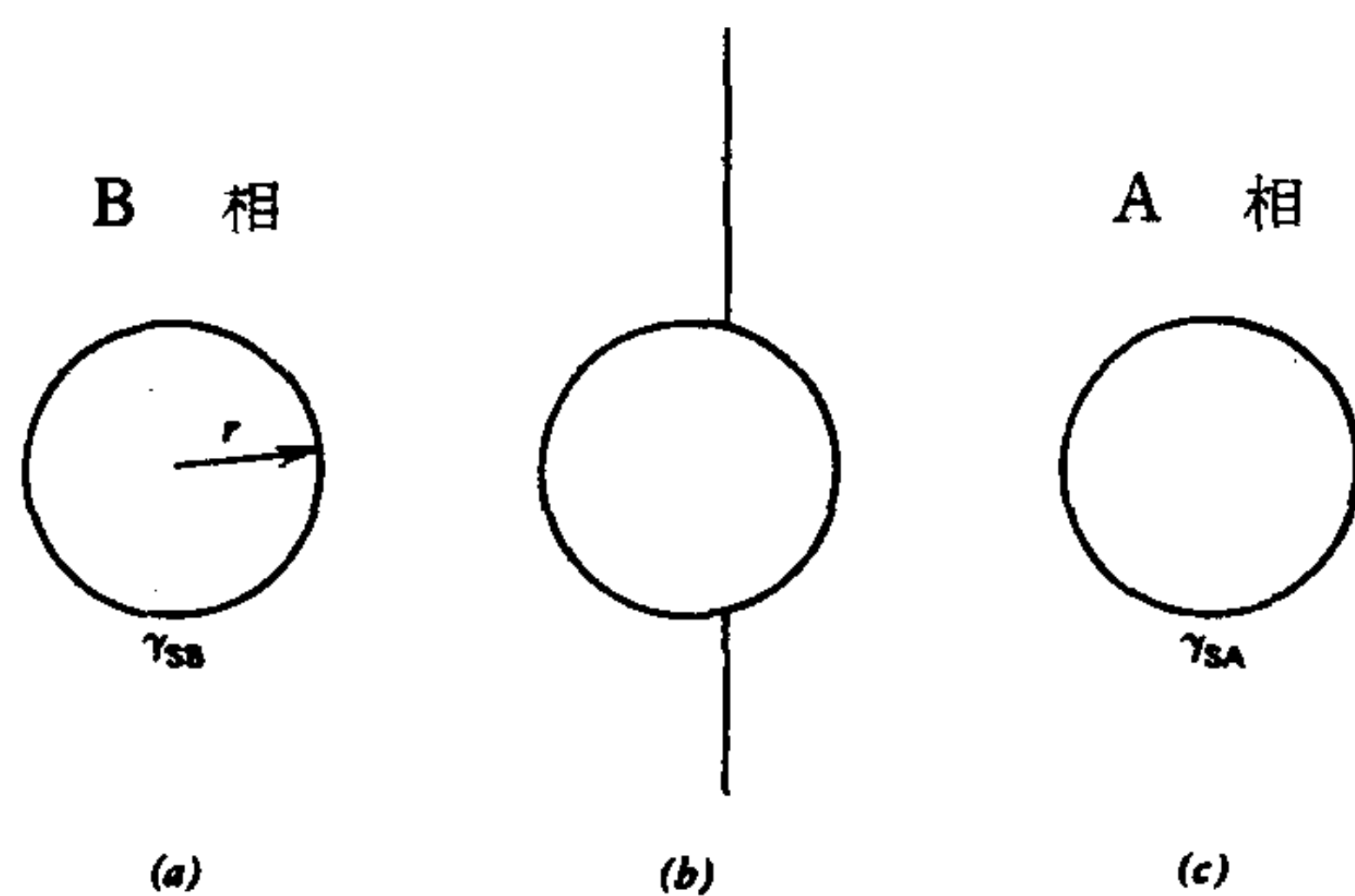


圖 13-5

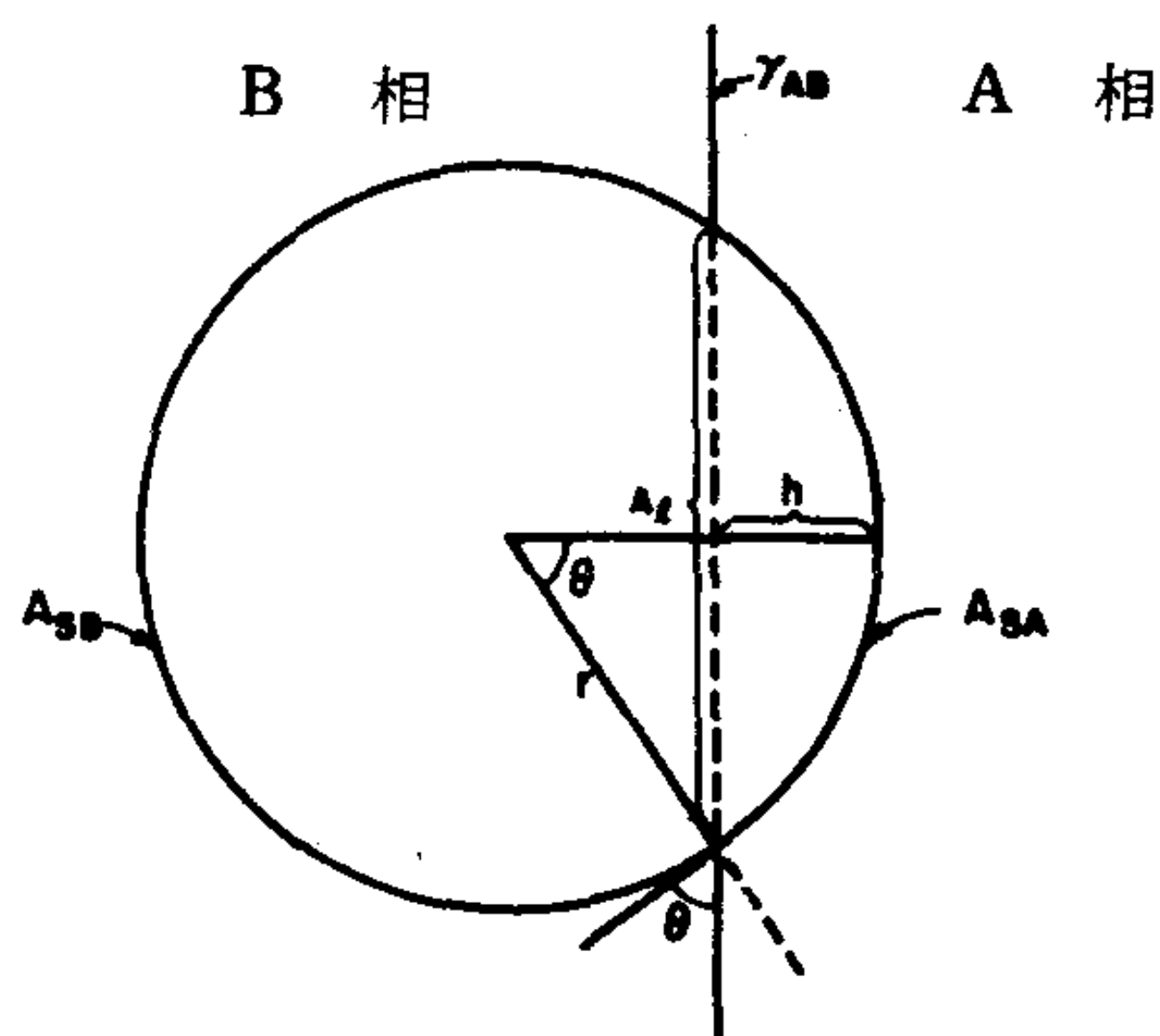


圖 13-6

有幫助。爲了簡單起見，我們假設 $\theta = 90^\circ$ 或 $\gamma_{SA} = \gamma_{SB}$ 。另外，對於界面面積， $A_{SA} = A_{SB}$ ，因爲粒子的位置是剛好被液體—液體界面從中切過，而 $A_{AB} = \pi r^2$ 。將粒子由其穩定位置移去的自由能剛好是 $\pi r^2 \gamma_{AB}$ 。對於 1 毫米半徑的粒子，如果 $\gamma_{AB} = 40$ 厄格 / 厘米²，這就是等於 1 厄格。而且這也大致相當於 10 達因的還原力，因爲將粒子由界面移走要花這麼多的功，這等於粒子半徑的位移。

一般的情形則如圖 13-7 所示，其中粒子在液體—空氣界面被撐起，抵抗重力引力。前面已看到，將粒子穩定在界面的還原力大致隨粒子半徑而改變；爲了維持粒子浮起，這個還原力必須等於或是超過重力。由於後者隨半徑的立方改變，顯然能維持在界面的粒子大小有一最大的極限。譬如參考前面的例子，如果粒子的密度爲 3 克 / cc ，則最大半徑約爲 0.1 厘米。以上是最基本的分析；Rapacchietta 與 Neumann (15) 研究過如何決定圖 13-7 的實際表面輪廓的複雜問題。

事實上，如果小心的話，比理論極大值還要大的粒子也可以浮起。如圖 13-8 所示，如果粒子的形狀不規則，它浮起時，三相接觸點是在凸起處，因爲要使接觸線再向前進必須將粒子用力下壓。Mason 與合作者曾研究過繞過尖突處的阻力(16)。

如果一個粒子接了不止一個氣泡，則可以超過前面粒子大小的上限。⁺ 與這一點有關以及氣泡接到粒子上所存在的障礙等問題，曾有 Leja 與 Poling 討論過 (17；並請參考文獻 18 與 19.)。一個氣泡接到表面可

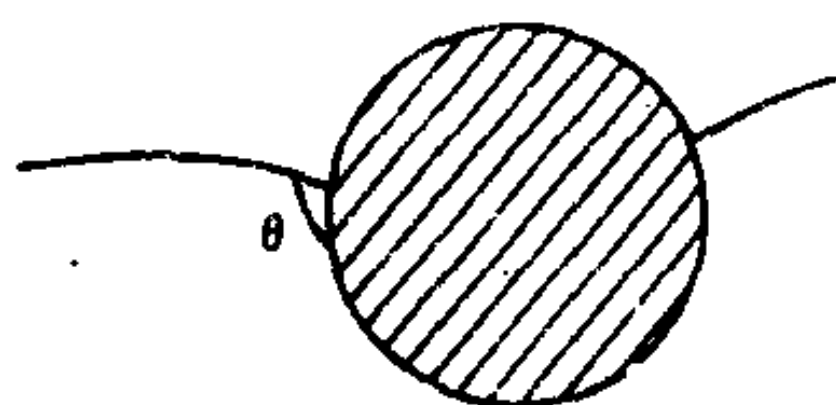


圖 13-7



圖 13-8

⁺ 關於這一點，以下的客廳實驗很有意義並且好看。將水倒入一個玻璃碗中，然後加入大約 1% 重量的碳酸氫鈉和一些樟腦丸。然後小心倒入約三分之一體積的醋。慢慢產生的二氧化碳形成氣泡附著在樟腦丸上，當有足夠浮力時，樟腦丸即上升，到達表面以後，有些氣泡破裂，丸子又沉下，這個過程不斷反覆。

以分成幾個步驟進行，如圖 13-9 a, b, c 所示，其中氣泡首先被扭曲，然後再吸附到表面上。步驟 1 的扭曲步驟並非不切實際，因為打到表面的氣泡確實會變形，然後在它與表面之間的液膜變得夠薄後；則突然發生附著（參考文獻 18 與 20-22）。對於步驟 1，表面自由能的變化為

$$\Delta G_1 = \Delta A_{LV} \gamma_{LV} \quad (13-9)$$

其中 $\Delta A_{LV} = (A_{LV} + A_{SV} - A_{LV})$ ，對於第二步，

$$\Delta G_2 = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) A_{SV} = -w_a A_{SV} \quad (13-10)$$

因此對整個過程

$$\Delta G = -w_a A_{SV} + \gamma_{LV} \Delta A_{LV} = -w_{\text{實際}} \quad (13-11)$$

其中 w_a 為粘著功（與 w_{SL} 不同）。因此 $-\Delta G$ 一值代表氣泡對一平坦表面的實際粘著功，而 ΔG_1 大略等於粘著的活化能障。

現在考慮一個數值上的例子，一個直徑為 0.1 厘米的氣泡在一個系統中的 $w_a = 30$ 厄格/厘米²， $\gamma_{LV} = 30$ 厄格/厘米² 而 $\theta = 90^\circ$ 。扭曲後的氣泡為半球形，並且 $w_{\text{實際}} = 0.19$ 厄格而且 $\Delta G_1 = 0.18$ 厄格。由向上運動可得的重力能量只有 0.066 厄格，或比 ΔG_1 能障為低

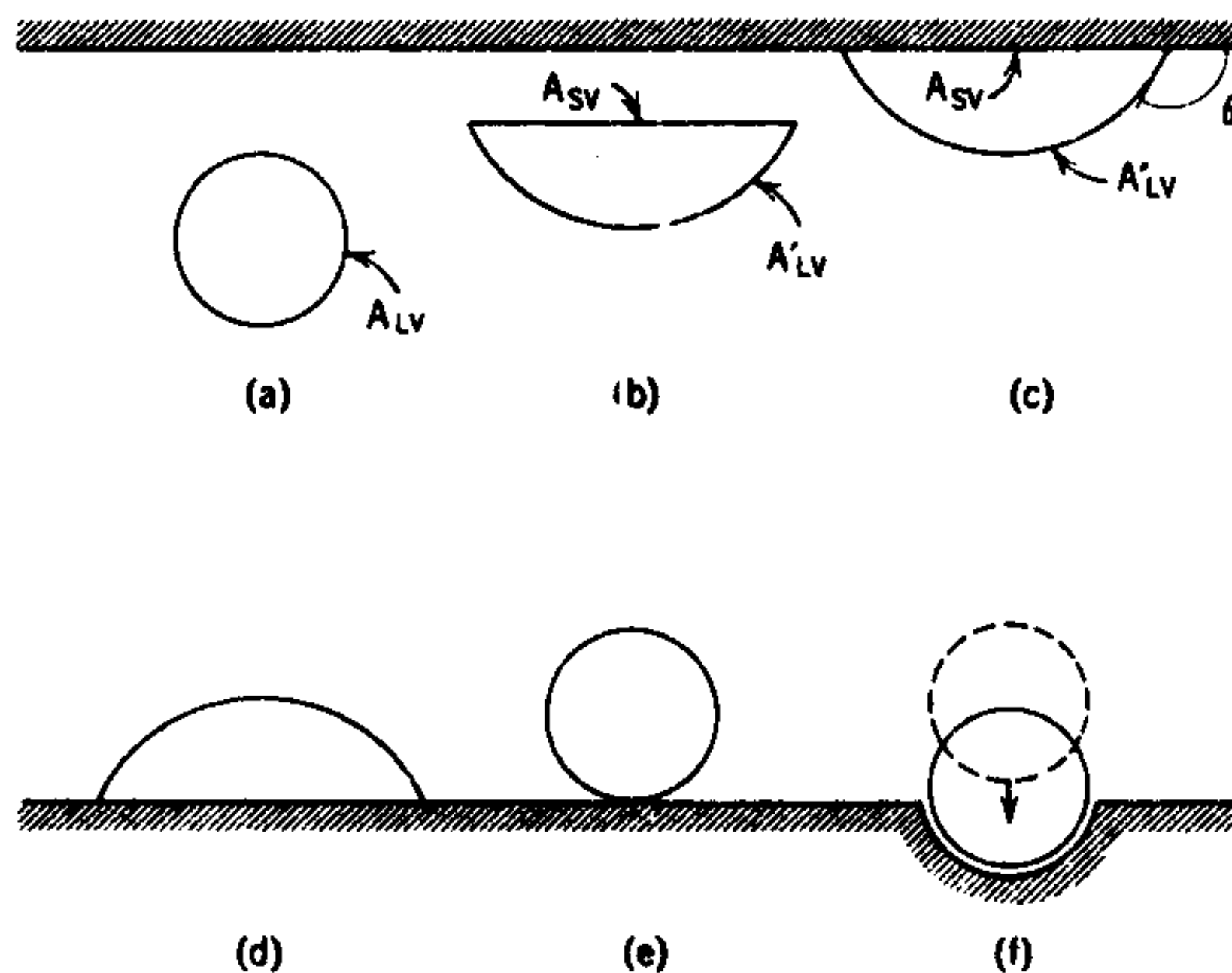


圖 13-9 氣泡變形與黏著

，因此粘著可能有困難。相反地，如果一個氣泡附著在一表面的上面，如圖13-9(d)所示，衡量分離能障的 ΔG_2 是0.38厄格；這時的能障仍然比重力能量大，後者是步驟1加步驟2反過來的氣泡重心向上運動所得來。因此我們可以定性地解釋氣泡為何不願接在一表面上，而一旦接上去後，又不願離開。

如果接觸角如圖13-9 e所示的為零，則氣泡應無粘著在平坦表面上的能力。不過Leja與Poling指出，如果表面是在一個與氣泡半徑相同的半球形杯中形成，如圖13-9f，則對於步驟1 a，接上的自由能變化為

$$\Delta G_{1a} = -w_a A_{sv} \quad (13-12)$$

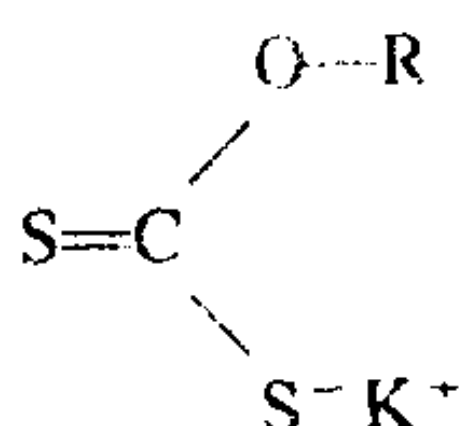
也就是這時候沒有扭曲能量。由以上的數值例子，粘著功應該是0.47厄格，或是比接觸角為 90° 而且在平坦表面上的情形為大。

這些例子涉及有關氣泡礦化的兩個主要機構。Taggart(23)認為粒子先成核然後在粒子表面成長，例如由機械攪拌器槳葉造成的漩渦之低壓力區的過飽和現象的結果。如此在空穴中生長的氣泡特別穩定不易脫離。另外Gaudin(24)則提議上升的氣泡與粒子發生碰撞。Klassen（見文獻10.）則說可能兩種過程都有，而如果粒子的表面已經有微泡生成則碰撞遭遇會更有效率。一般而言，碰撞機構似乎是比較重要的機構(14)。

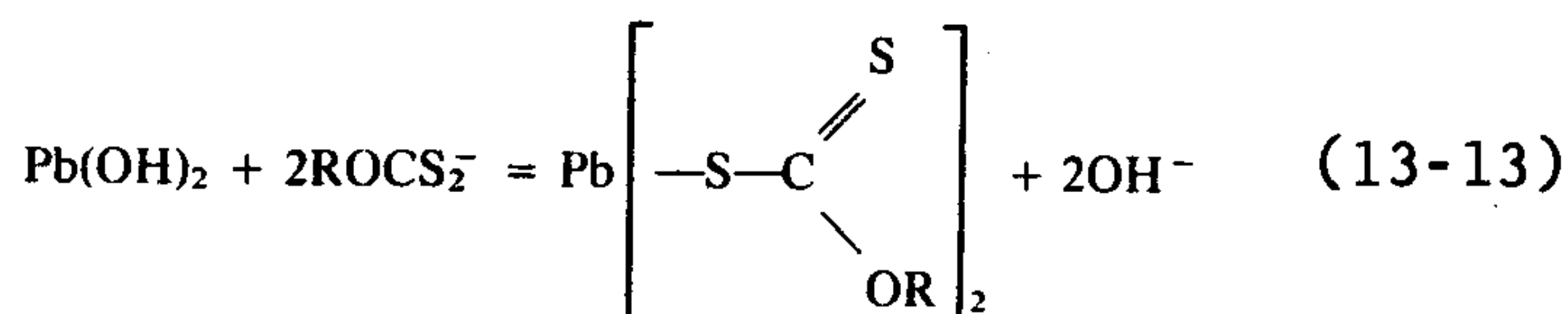
B. 金屬礦物的浮選

顯然在固體粒子—溶液—空氣界面有一個大的接觸角是很重要的一點。有些礦物，如石墨，本來就是疏水性的，但即使是對這些物質，最好也要加些物質使之吸附固體表面而產生一疏水膜。當然在本來就是親水性礦物，如矽土方面使用這種收集劑是更有必要的。

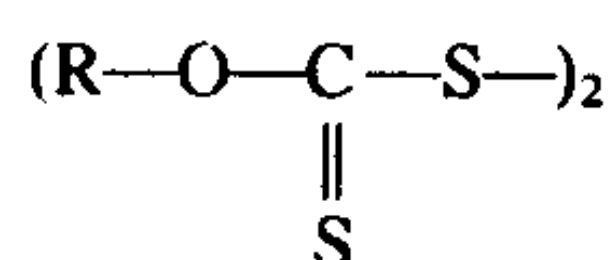
對於鉛和銅礦，廣泛被使用的是黃原酸酯（xanthates），



一個合理的解釋就是發生了下類的反應



不過，早期實驗所觀察到的溶解氧也扮演一個角色，這個現象如今仍被認為是正確的。譬如黃原酸乙酯在除去空氣的系統中並不會吸在銅上（25，26）；不僅表面的氧化似乎很重要，而且實際的表面活性劑可能就是黃原酸酯的氧化產物，二黃原酸（dixanthogen），



也有可能有过黃原酸酯離子⁽¹⁴⁾。即使到今天，這個表面反應的真正性質仍不明（14，27，18.），只知道 Gaudin (29) 所說氧在這個礦物收集劑作用的化學中扮演決定性的角色。

還有各種的化學把戲。譬如鋅礦無法以黃原酸酯浮選，但是先以稀硫酸銅處理而在礦物粒子上電化學沈積薄薄一層銅即可改變浮選情況。另一個例子是以稀氰化物處理含有鐵、鋅與銅礦的混合物可以抑制收集劑吸附在前兩者上，但不會抑止在後者上的吸附。在這種情形下，氰化物即稱為抑止劑（depressant）。

除了要有大的接觸角外，帶有礦物的氣泡還要在碰到漿體時不致於破掉，也就是要能產生穩定（但不是過分穩定）的泡沫。為了這個目的，所以常常會加入各種起泡劑於系統中，如長鏈的醇和松節油。不過事實結果顯示起泡劑與收集劑的作用並不是互相獨立的。

例如一個完整的收集劑單層應該（也的確）產生最大的接觸角，我們可想見在這種情況下也應產生最佳的浮選。但是 Gaudin 與 Sun (30) 發現在只有 5 到 15% 的完整單層時的浮選為最佳狀況，超過這一點氣泡的粘著即受到抑制。Schulman 與 Leja (31) 所綜合對黃原酸酯—月桂醇—

銅系統的數據可提供一令人滿意的解釋，那就是月桂醇可穿透或是與吸附的黃原酸乙酯形成混合膜（見 4-8 節）。當氣泡與粒子是分開的時候，起泡劑是集中在氣泡的液體—空氣界面，而收集劑是集中在粒子的液體—固體界面。當氣泡與粒子界面合併，收集劑膜被起泡劑滲透，結果是大大穩定了固體—液體—空氣的接觸面。如果收集劑濃度太高而在固體—液體界面形成了完整的單層，就不太容易發生這種“鉗鎖” lock-ing-in 的效應，因為起泡劑無法滲入。總之，接觸面要大的主要條件是 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ 為負的，而收集劑在粒子—液體界面的吸附能有所幫助只是因為吸附膜—液體的界面張力可能比薄膜—空氣的界面張力值為高。起泡劑在最後這一界面滲入薄膜的立即效果是降低 γ_{sv} 而不一定影響 γ_{sl} 。

由此看來起泡劑的主要功用是穩定粒子對氣泡的附著，而其起泡能力本身倒是次要的事情。而且下一章將會提到，礦化良好的氣泡本身就構成一個穩定的泡沫系統。

C. 非金屬礦物的浮選

在前一節以黃原酸酯浮選鉛與銅礦的例子是化學力量左右了收集劑的吸附。浮選過程也曾被應用到許多其他或是離子型如氯化鉀的礦物，或是不溶的氧化物，如石英或氧化鐵。在這些情形，似乎還有其他的因素很重要。

一個例子就是利用長鏈胺如十二銨塩可在飽和溶液中作選擇性浮選而將鉀塩石 (KCl) 與岩塩 ($NaCl$) 分開。為什麼這麼類似的塩類會被這麼簡單的試劑分開，很有幾分神秘。一個解釋是因為 $R-NH_3^+$ 離子小到能夠放入 K^+ 離子空位，而又太大不能取代 Na^+ 離子，因為對前者的有力表面吸附是由於一種同形表面取代作用 (19, 32, 尤其是 33)。利用油酸為收集劑可將重晶石 ($BaSO_4$) 從不要的氧化物中分離；方解石 (CaF_2) 也可如此。浮選也廣泛地被用來從含矽土和碳酸塩礦石中分離磷酸鈣(34)。

對於不溶氧化物礦石的浮選最好用電雙層理論來瞭解。也就是礦物的電位 Ψ 與特別的化學作用一樣重要。氫離子是決定電位離子（見 5-5

節)；對於石英，零電荷的 pH 約為 3 而對於像針鐵礦， $\text{FeO}(\text{OH})$ ，則為 6.7 (35)。如圖 13-10 所示，在 pH 6.7 以下，陰離子界面活性劑針對鐵礦有效，因為這時礦物是帶正電，而在較高 pH 時陽離子界面活性劑有效因為這時礦物是帶負電。

這裏的吸附似乎是進入了史特恩層；如圖 5-2 所示。也就是吸附本身降低了這種礦物的 ζ 電位；事實上在較高的表面活性劑覆蓋下， ζ 電位可能反過來，表示化學力至少與靜電力相當。Gaudin 與 Fuerstenau 認為超過了某一濃度， ζ 電位突然下降表示在吸附的界面活性劑膜中有某種近似相轉換的情形發生(37)。事實上他們提議表面微膠粒開始形成，這令人想起蘭穆爾對液態底質上的中間型薄膜的解釋(4-6 C 節)。

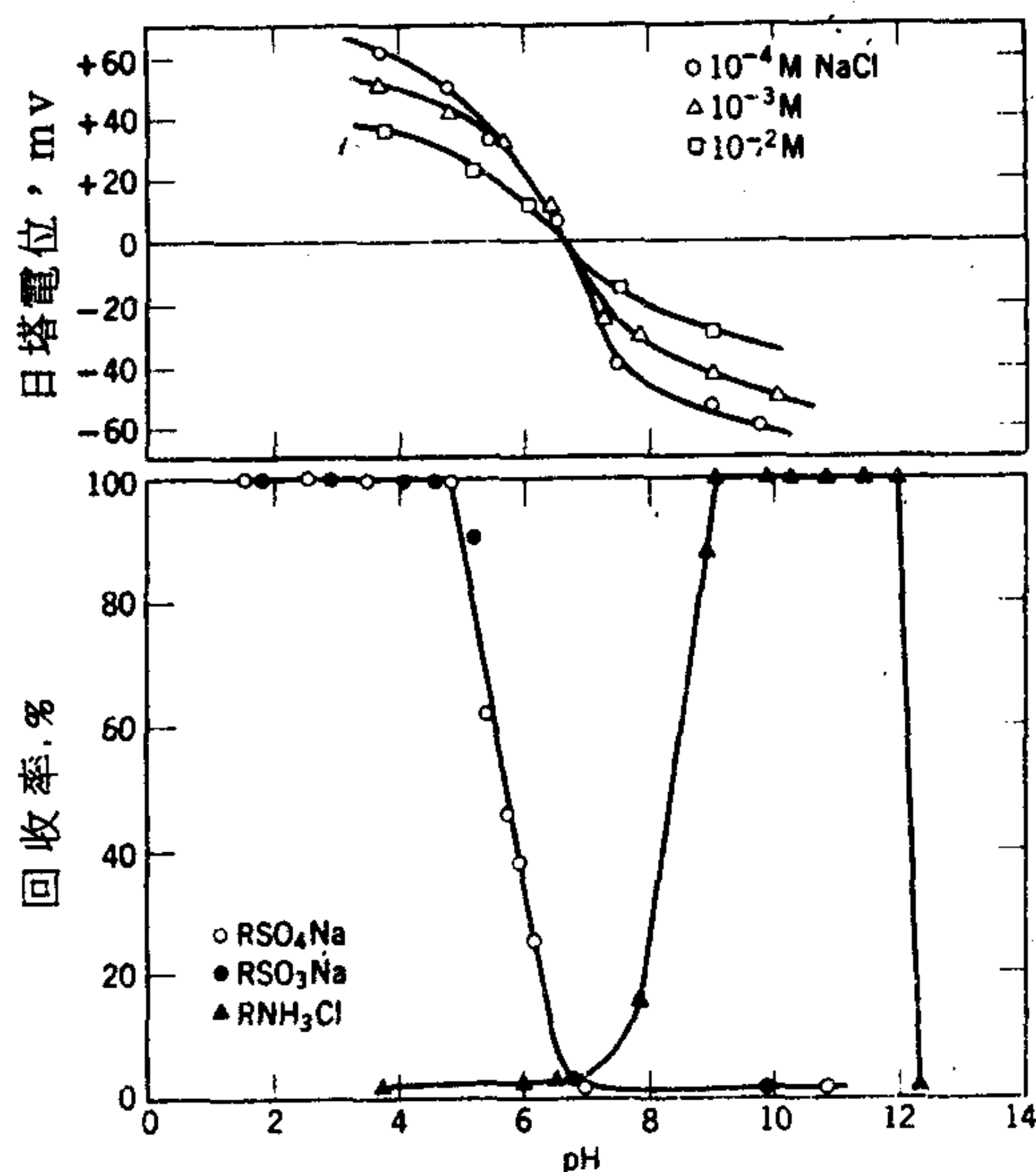


圖 13-10 針鐵礦浮選性質與表面電荷的關係，上面曲線是在不同氯化鈉濃度下， ζ 電位對 pH 的函數下面曲線是在 10^{-3} M 的氯化十二銨，十二烷基硫酸鈉或十二烷基磺酸鈉溶液中的浮選回收率。(取自文獻 35)

除了收集劑以外，多價離子在氧化物礦石上也可能出現足夠有力的吸附而成爲決定電位離子，或是增強或是抑制收集劑的吸附。所以適當加入各種電解質並且控制 pH 值可以達到相當大程度的選擇性。

5. 清潔作用

清潔作用可以定義爲以表面化學方法將異物從固體表面除去的理論與實務。這個定義包含了將污垢由紡織物、金屬表面等等除去這個既廣泛又重要的問題。但是它不包含純粹的機械清洗（例如把表面磨掉）或純粹的化學反應（例如將雜物進行化學溶解）。一般的肥皂無疑是最古老而最爲人熟悉的清潔劑，用它來洗衣服就是清潔作用的最佳例子。

A. 污垢清除之一般情形

累積在紡織物上的污垢通常都屬於油性，含有灰塵、油煙之類的顆粒。油性物質由動物脂肪與脂肪酸、石油烴化物以及其他瑣碎的殘渣物質構成（38，39）。

由於自然污垢的複雜和無再現性，所以有必要發展出比較標準的污垢以及弄髒的步驟，還有標準洗濯操作。通常標準的污垢是由煤煙以及一些油脂如凡士林的混合物組成，標準的清洗裝置是一種所謂“洗滌計”（launderometer）的機器。利用洗滌計，可將標準的布堆與清潔劑溶液在相當可再現的攪動程度、溫度等等條件下加以攪動。由控制這些數據，我們可以得到不同清潔劑的效能數據。通常在紡織物上的污垢量是由其反射比來衡量，利用的是固體數量與布的潔白度之間的實驗關係式。有時候也用到放射性的污垢，布中存在的污垢量由放射性分析來決定。

如果清除污垢的模型是如圖 13-11 所示的情形，也就是一個油性粒子由表面張力作用而粘著，則我們可寫出簡單的要求。將污垢除去的表面自由能變化就是

$$\Delta G = \gamma_{wo} + \gamma_{sw} - \gamma_{so} \quad (13-14)$$

這個過程要自然發生的條件是 $\Delta G \leq 0$ ，或

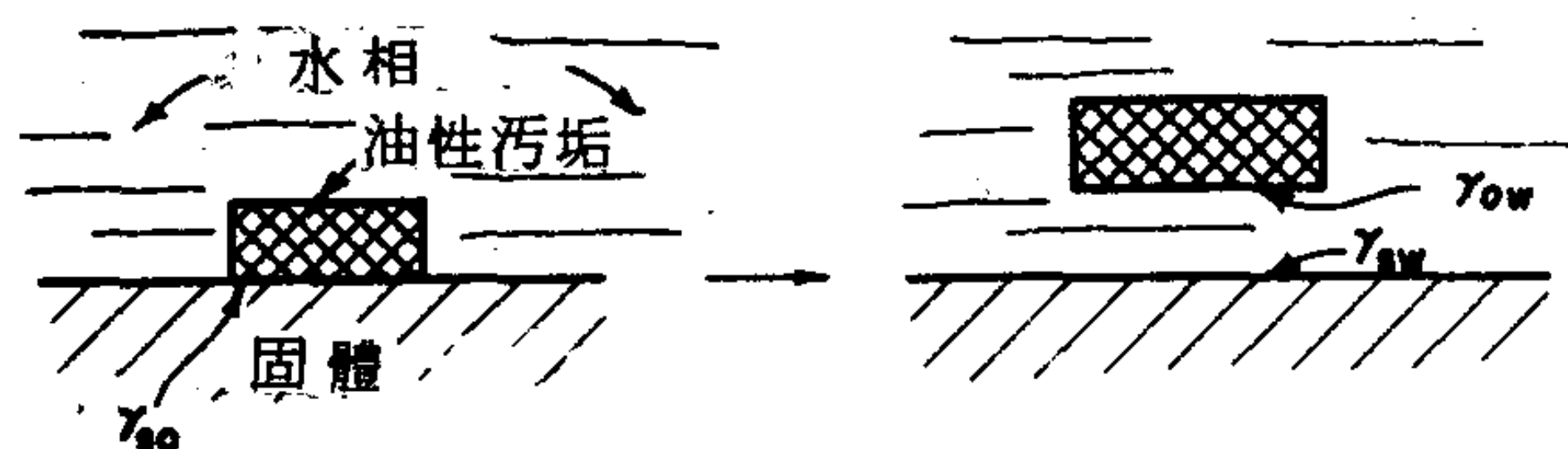


圖 13-11 清除污垢時的表面張力關係

$$\gamma_{so} \geq \gamma_{wo} + \gamma_{sw} \quad (13-15)$$

或者污垢可以看作是一流體，則整個情勢就變成了接觸角的問題，其中 θ 要儘可能地小，如圖 13-12 中所定義的。如果 $\theta = 0$ ，也即水相的散佈係數為零或正的，則又得到 13-15 式。

檢視 13-15 式顯示，爲了使污垢對固體的粘著力爲零或是負的， γ_{wo} 與 γ_{sw} 必須儘可能減少，同時 γ_{so} 的變化要很小。根據這個推理，能同時吸附在油—水和固體—水界面的界面活性劑應該會有效。另一方面，單單減少水—空氣界面的表面張力，比如看到泡沫形成，這並不是直接表示這個界面活性劑會是很好的清潔劑。

不過我們可以想見這其中牽涉到許多相關聯的效應。以下就是扼要的評論。

B. 膠體電解質溶液之性質

清潔劑溶液通常會呈現一些“膠體電解質”特有的有趣性質。這些性質即使不是直接也會間接地決定某一物質的清潔能力，因此在詳細考慮清潔作用的機構之前，先在此扼要敘述一下這些性質。

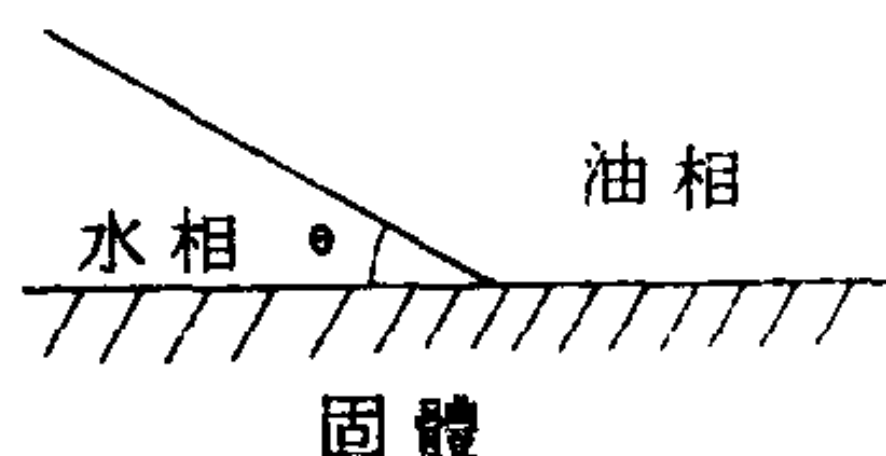


圖 13-12 清除液態污垢時的表面張力關係

圖 13-13 所顯示的是典型膠體電解質如十二烷基硫酸鈉溶液的各種物理性質（見文獻40與41）。由圖可以看出各種物理性質在所謂的“臨界微胞濃度”（cmc）區域發生顯著的改變。在 cmc 之後滲透壓的跡近常數表示發生了類似相分離的情形，即使觀察不到明顯的相分離，但是光散射的突然增加顯示這個系統已變成膠體性的。事實上很多文獻記載的解釋是在 cmc 區域，長鏈的電解質開始聚集成為相當大的帶電單位。這些單位一般稱為微胞。要詳細討論微胞形成的物理化學會有點偏離本書應有的範圍，但是這個現象是清潔劑溶液非常特有的現象因而有必要簡短討論一下。

在超過 cmc 的清潔劑溶液中有聚集體存在的事實早在 1913 年就為人所知(42)，從那以後有極多有關膠體電解質的文獻出現；至於當前的評論請看文獻43。微胞的大小範圍很窄，含有 50 至 100 個單體單位，唯

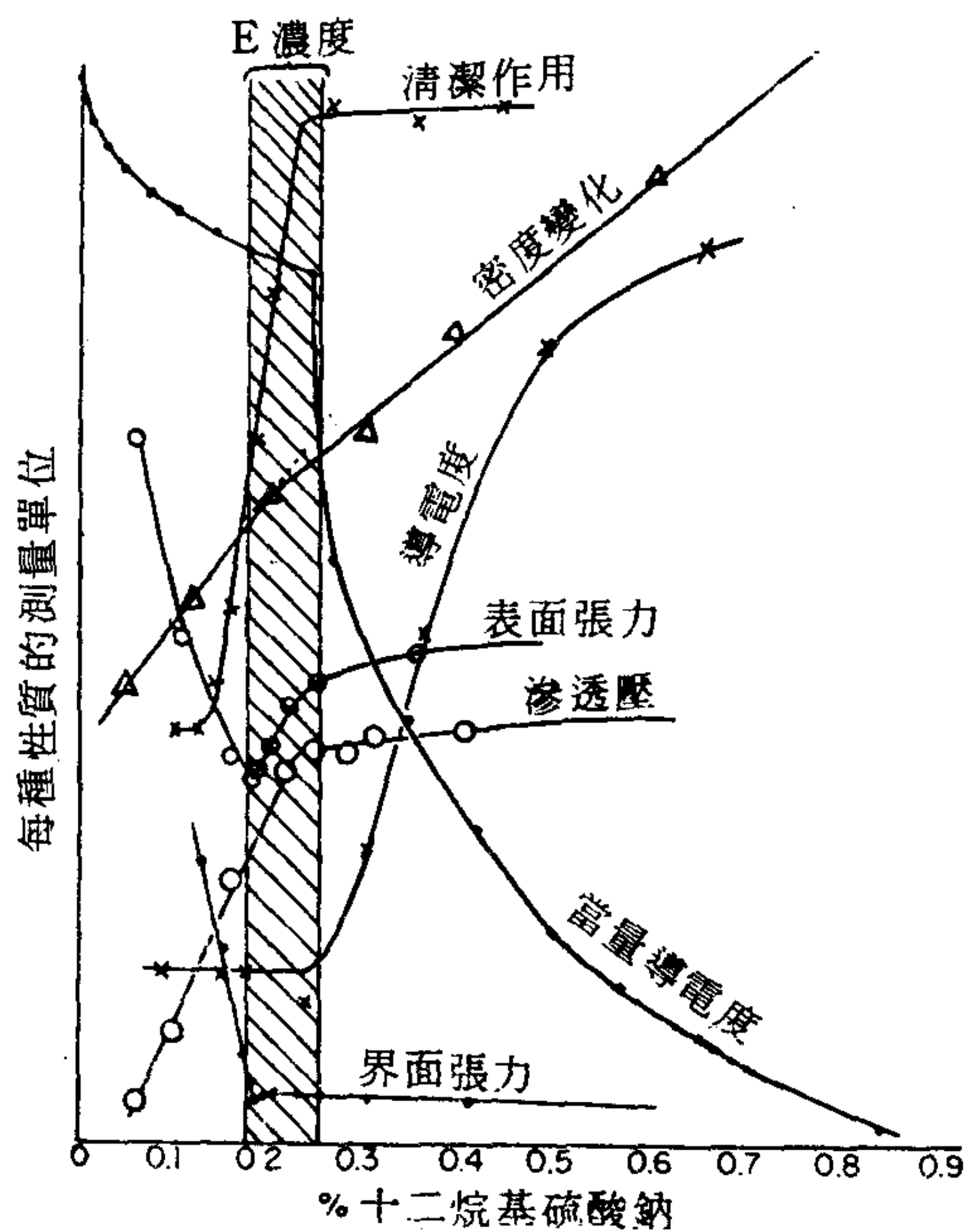


圖 13-13 膠體電解質溶液—十二烷基硫酸鈉之性質。（取自文獻41。）

非離子清潔劑聚集數目也有報導高達 370 的（見文獻44.）。重要的證據是來自光散射研究（見文獻43.，45-46），包括最近較能的雷射光技巧（見文獻47.）以及螢光淬熄（47.a）。對於像月桂基硫酸鈉和十二烷基硫酸鈉這些界面活性劑的微胞分子量範圍在 12,000 至 40,000 克/莫耳，並隨離子強度之增加而增加。

另方面的證據則得自擴散研究。這是利用膠體電解質溶液的一項非常有趣的性質，即助溶性（solubilization）。在 cmc 以上的膠體電解質溶液能夠把原本不溶的有機分子如苯和各種染料溶進溶液中。例如橙色素 OT 不會使純水帶有顏色，但是有十二烷基硫酸鈉時則呈鮮明的深紅色。溶解的物質似乎是被包在微胞之中，因為這種效應必須有微胞存在才有，也因為有其他證據顯示。溶解的染料在原本均勻的清潔溶液中之擴散速率可以測量得出，因此可得到其中存在的微胞之自我擴散係數之近似值。這些值結果大約是 6×10^{-8} 厘米²/秒，隨離子強度增加而減少（48.，49.）。

如果單位體是電解質則微胞帶電，因為是長鏈離子聚集起來，但是帶相反電荷的相反離子却仍是分散的。微胞上有很高電荷可從其電泳動能力即可看出(50)。不過淨電荷少於聚集程度，因為有些相反離子仍與微胞結合在一起，大概是史特恩層的一部分（見 5-5 節）(51)。由自我擴散與電泳動能力測量結果顯示典型微胞是由大約 100 個單位體構成，但是淨電荷則在 50 到 70。

微胞的結構是許多討論與辯論的焦點（文獻43.）。Hartley(52)提議是一球形，而McBain相信層狀形式也存在。這兩種結構說明於圖 13-14。很有可能是圖 13-15 所示的大致球形(43)。例如螢光去極化研究顯示溶解的分子是在比較像流體的介質中（不過請看文獻54.），只是 UV 或 NMR 光譜數據仍無法明確決定這種分子到底是在完全是烴的介質或是在圖 13-15 所示模型的空隙中以致仍部分暴露於溶劑水中。微胞形狀也不一定要球形，比如 Tanford (55)提出了一種橢圓形模型。

對於陰離子清潔劑，溶液中存在的各種物種濃度對清潔劑計量濃

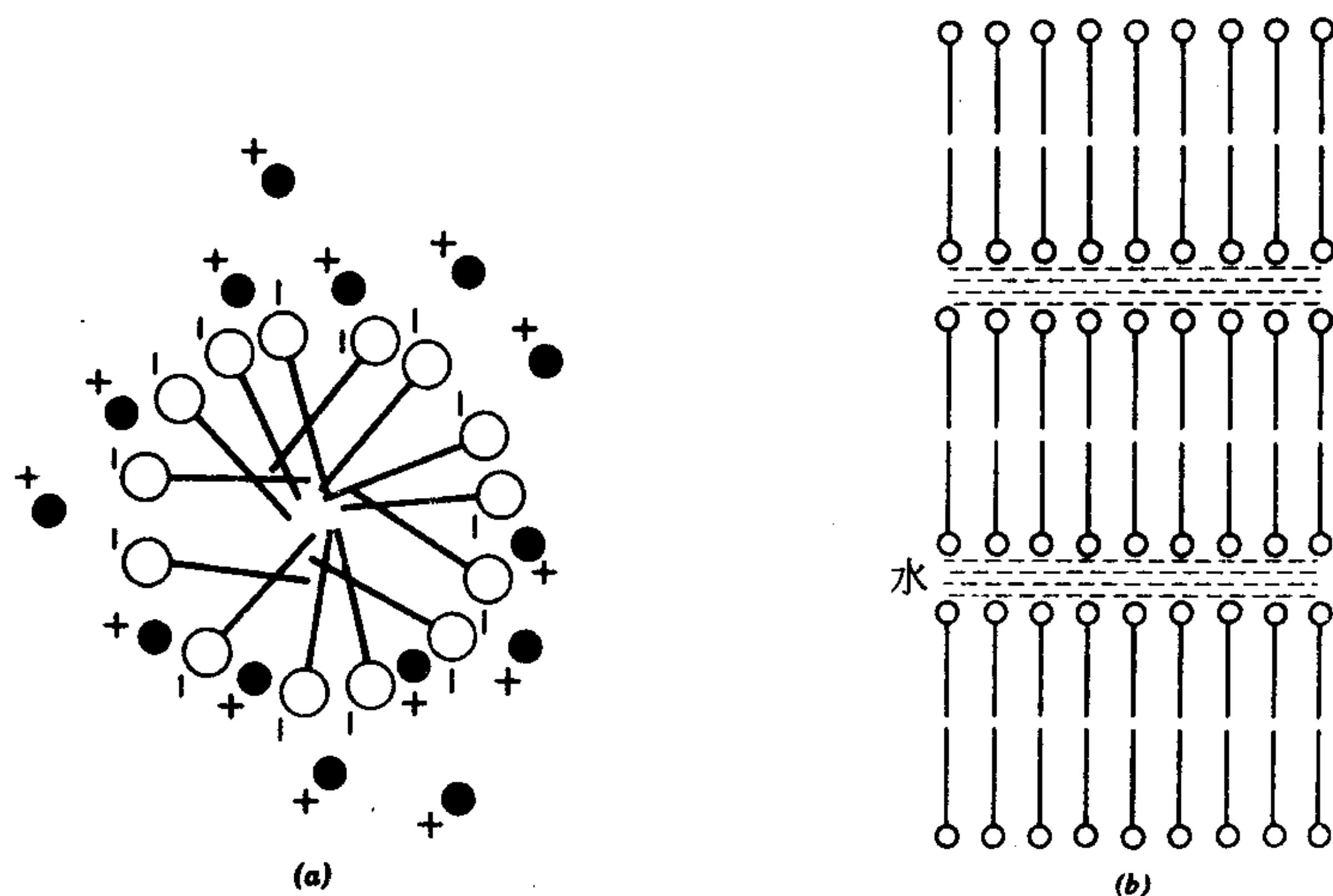


圖 13-14 (a)球形微胞與(b)層狀微胞之圖示。(取自文獻40)

度的實際變化函數示於圖 13-16。在 cmc 以上，自由的 R^- 離子濃度隨整個濃度的增加而減小，而相反離子，如 Na^+ 的濃度則增加。由 Na^+ 與 R^- 活性相乘積所得的電解質活性稍有增加。最後，從 cmc 開始，微胞濃度隨整個的組成呈接近線性的上升。圖 13-16 有過分簡化的地方，就是在 cmc 以上，微胞的大小有一分佈函數，較小的聚集體（雙體，三體）在 cmc 以下就開始存在，在 cmc 以上也有。這種分佈的詳細情形曾有人以各種質量作用定律模型研究過（56—58）。

圖 13-17 是從另一觀點來考慮清潔劑—水系統(40)，它等於是一個定性的“相圖”。對應於 B 點的溫度 T_K 代表 Kraft 溫度，在它之上膠體電解質的溶解度迅速增加。請注意在 T_K 以下，增加系統中膠體電解質的組成導致固態肥皂的沈澱而不是形成微胞。肥皂在其 Kraft 溫度以下不太能作用，這一點很重要。

其他被研究過的膠體電解質溶液的性質包括微胞形成熱的卡計測量

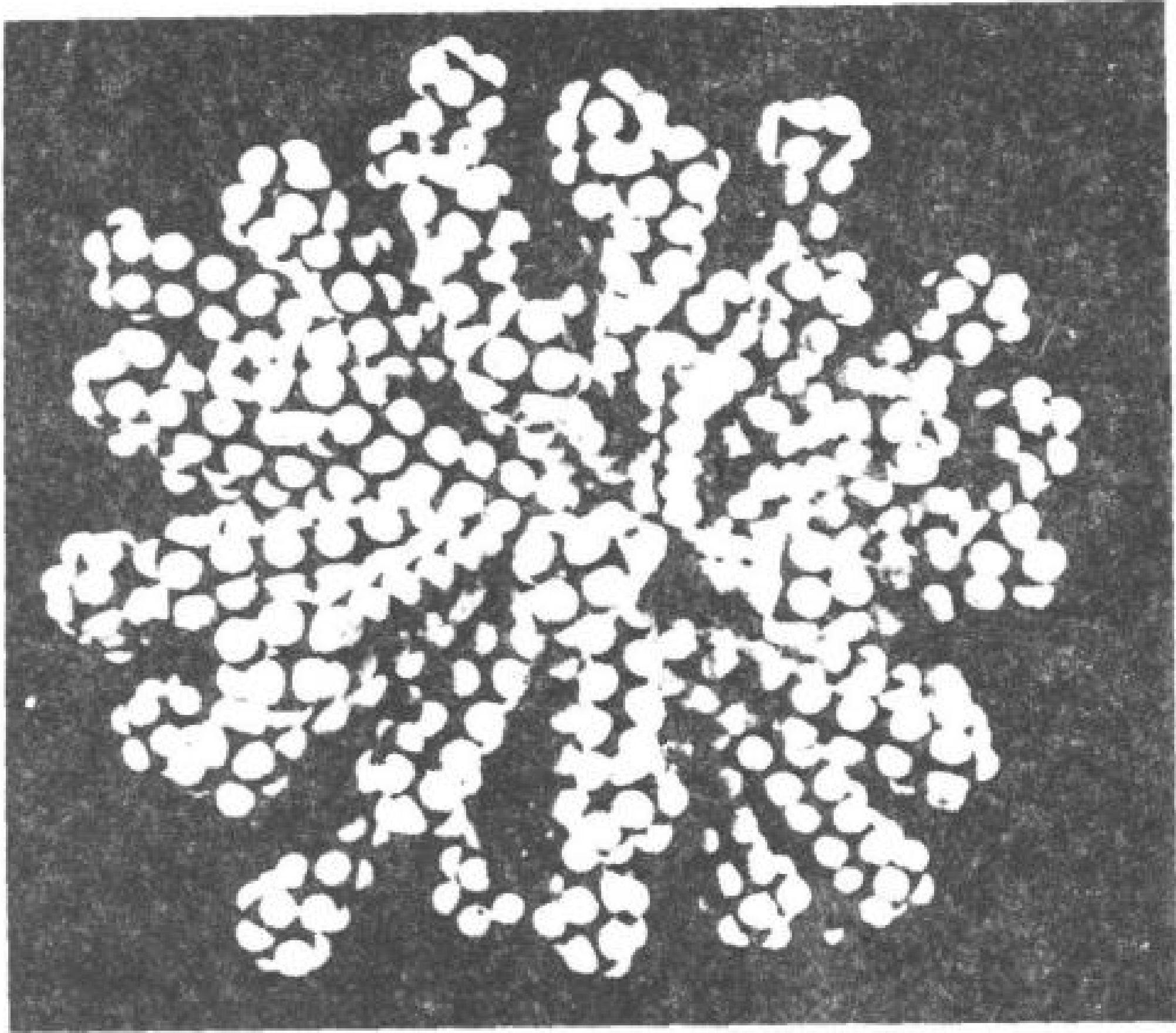


圖 13-15 聚集數目 58 的十二烷基三甲基銨離子微胞模型，接近微胞表面的碳鏈中有一派分子。（取自文獻 43）

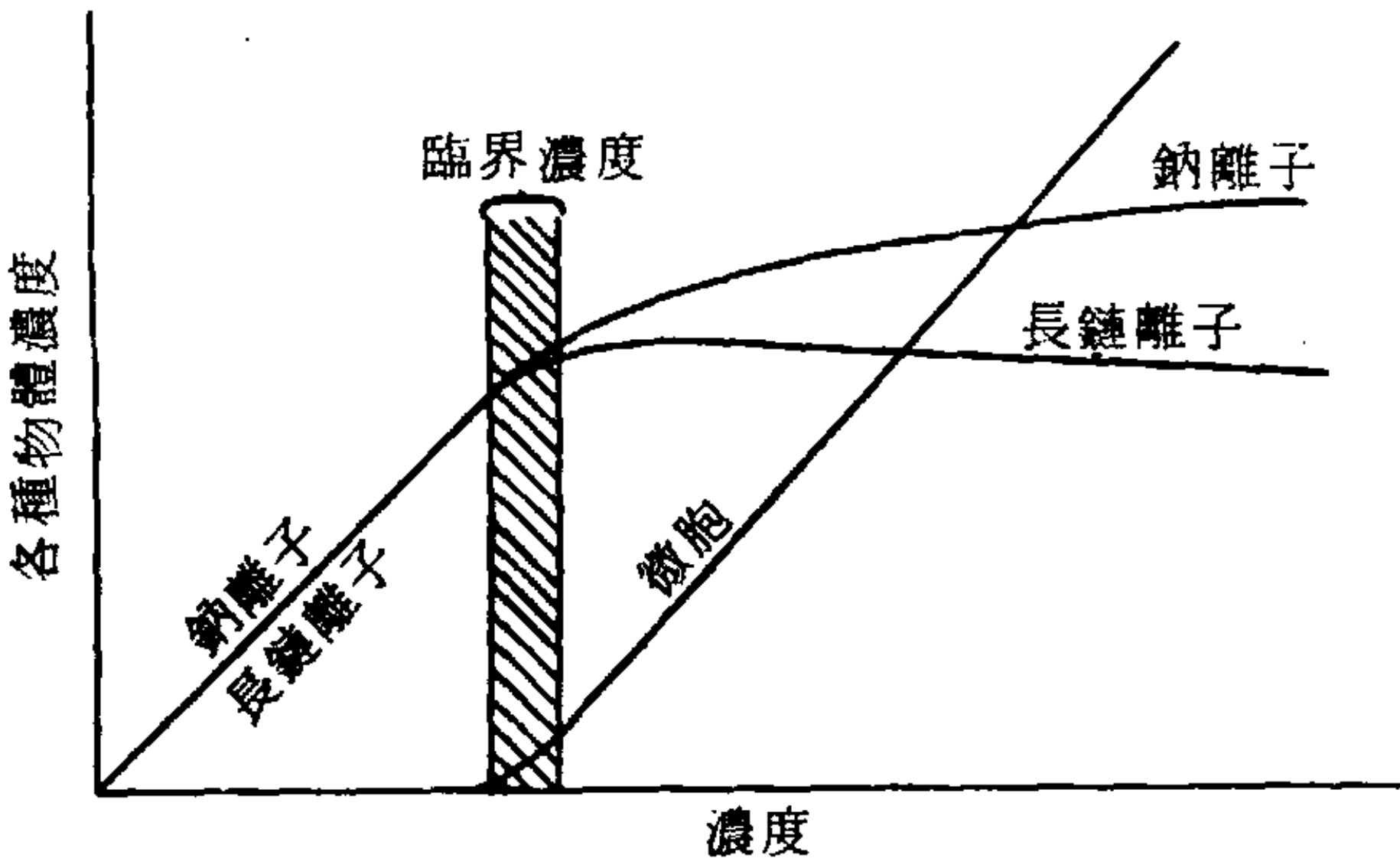


圖 13-16 膠體電解質溶液中存在的各別物種濃度。（取自文獻 40）

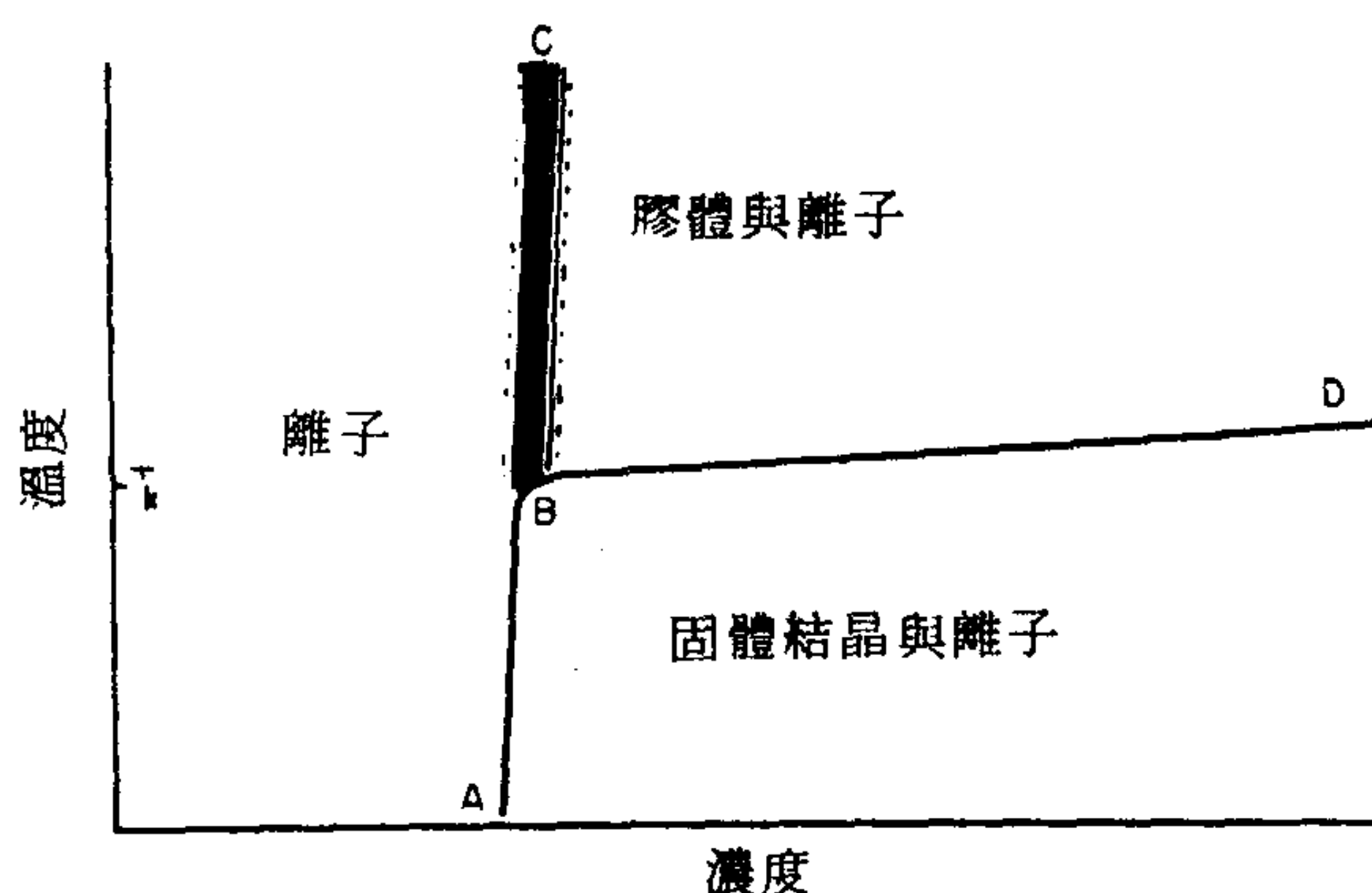


圖 13-17 膠體電解質之相圖。(取自文獻40.)

(對非離子物種約為 6 仟卡 / 莫耳，見文獻59.) 以及高壓的效應 (減低聚集數目，見文獻60.)。快速反應緩解法 (液流迅速混合，壓力跳升、溫度跳升) 顯示出有兩個緩解時間 t_1 與 t_2 ，對它們的解釋有許多相反的意見——見文獻61，一個 $t_1 \sim 1$ 毫秒的“快速”過程可能代表各別單位加到微胞或從微胞離開的速率，一個 $t_2 < 100$ 毫秒的“慢”過程可能代表微胞完全溶解的速率 (61.; 也請參考文獻 63-64 a)。

傳統的膠體電解質都是在水溶液中研究的 M^+R^- 型式，其中 R^- 為界面活性劑離子。這種鹽在非水 (和非極性) 溶劑中也形成微胞。如果有一點水存在的話，其結構似乎是極性基朝向內，在接近無水的介質中，結構就非常複雜 (參考文獻65.和第十五章第五節微胞乳液的討論)。

非離子清潔劑有許多種——通常是具有極性與非極性部分的低分子量聚合體。這些也會形成微胞並呈現助溶現象 (見文獻66.與67.)。

C. 清潔作用中之因素

有效的清潔劑似乎總是會出現前面討論到的膠體性質，這件事實使人認為微胞一定直接與清潔作用有關。例如 McBain 提議助溶作用就是清潔作用中的一個因素。由於微胞能使染料和其他有機分子溶解，這表示油性污垢也同樣可以包在清潔劑微胞中。但是如圖 13-13 所示，清

潔力在達到 cmc 之前即上升，然後實際保持不變。而微胞濃度是從 cmc 之後才穩定上升，因此其濃度與清潔作用沒有直接的關聯。所以我們似乎必須下結論說清潔作用是與長鏈單體離子或分子有關，而且很可能促成良好清潔作用的性質也會促成微胞的形成，後者是一個相競爭的反應而不是有貢獻的因素。在考慮清潔作用的可能機構時，首先能說的就是圖 13-11 與 13-12 所示那種作用無疑都很重要。Adam 與 Stevenson(69) 曾展示精采圖片，顯示粘著於木纖維的羊毛脂膜在加了鯨蠟醇硫酸酯鈉鹽的水溶液中如何“捲起”成為容易分離的小球。這正是圖 13-12 所示的那種效應，當肥皂濃度增加時，油—水—固體的接觸角穩定減少。如前面提過的，這個接觸角的變化必定是因為 γ_{wo} 或 γ_{sw} 或兩者同時減少，而根據吉卜士方程式（見 3-5 節），這意味著清潔劑的吸附。因此可確定的是肥皂已知會吸附在纖維上（見文獻 70-73）， γ_{sw} 必定有降低（見 13-5 D 節）。另外很顯然清潔劑型（極性—非極性）分子也會吸附在油—水界面，結果降低了 γ_{wo} 。譬如對流體污垢，由清潔劑所造成的界面張力變化可能就足以解釋污垢與織品之間粘著力的驟減。不僅油滴因清潔劑作用而從纖維脫落，甚至可能自然進行乳化（見 14-5 節）因而消失到單一相中。

一般的污垢都是粒狀的，多少有些油性，而清潔劑的一項重要功能就是能夠使這種物質從織品脫離後維持懸浮於溶液中而不致再附著。如果沒有這種作用，則洗滌只是將泥垢重新分佈而不是除去。所以清潔劑確實具有懸浮能力。例如原本會迅速下沉的碳懸浮液若有清潔劑存在，就會永遠穩定，其他固體如二氧化錳也是如此（74，75）。顯然清潔劑是吸附在粒子—溶液界面，而懸浮作用似乎部分是因為粒子上產生的電荷變化，可能最主要則是因為原先黏聚的粉子被分散了。除了電荷排斥以外，有一層吸附的長鏈分子也防止了粒子的凝聚，就像這種吸附層在界面潤滑中防止表面的接觸（見 12-7 B 節）。清潔劑成品中也常加了羧甲纖維以幫助懸浮污垢(76)；它的作用可能類似清潔劑的吸附，但是可能因為這東西的聚合體性質會產生厚而難脫離的吸附膜，所以特別有效（見 11-2 節）。另一項對良好清潔力也很重要的相關作用是稱為

保護作用這是指防止固體粒子黏附到織品上。

清潔劑配方中另一項成分是所謂補助劑 (builder) ——一種本身沒有清潔作用但是能增強清潔劑性能的物質 (見文獻 77)。典型的補助劑是焦磷酸鹽, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 它的效用部分是作為造成水的硬性的金屬離子之分離劑 (76)。它也可能影響表面電荷(78)。最近大家對過量磷酸鹽排放到自然水源中的關切使人們開始尋找其他的補助劑。有些電解質與分離劑的混合物有初步的成功(79)。

由以上所呈現的清潔作用的一般原理就是一個相反力量的平衡 (見文獻 39.)。污垢會因表面張力的粘著或是陷困在纖維上, 而另一方面會因為清潔劑的懸浮能力和保護作用而懸浮在溶液中。從兩邊都可以達到一種穩定狀態。

D. 清潔劑在織品上之吸附

清潔劑類型的分子在織品上乃至於一般固體—溶液界面上的吸附很複雜, 在此要大略一提。圖 13-18 是一些相當有代表性的數據(80)。在 A 點有一折點, 表明斜率突然上升, 然後吸附量達到一極大值。Trogus, Schechter 與 Wade (81)的文章有提到許多其他的例子。問題是如果這種數據代表真正的平衡, 而且沒有成分分離 (見 3-6 B), 則有可能違反熱力學第二定律。

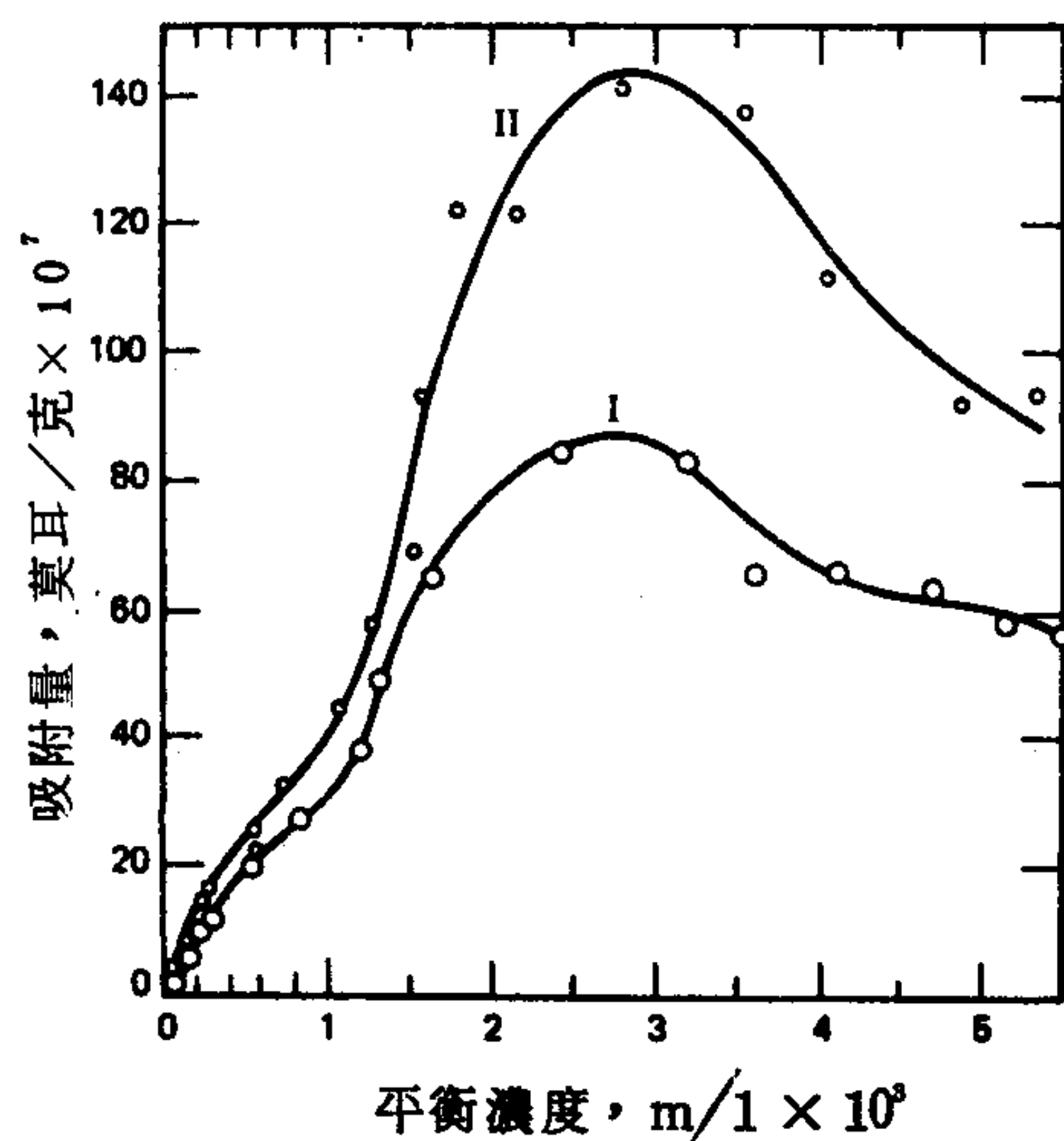


圖 13-18 十二烷基苯磺酸鈉的吸附等溫線, 曲線 I, 30 °C ; 曲線 II, 0 °C。(取自文獻 80)

這種現象不僅發生在織品—清潔劑水溶液系統上，而且也發生在目前很重要的第三級石油回收的問題上。將岩層中殘餘的油取出的一個方法是使用清潔劑混合物（通常是石油醚磺酸鹽），而清潔劑由於在含油岩層上吸附所損失的程度是極重要的事情。在實驗室測定的等溫線上有吸附的極大值（甚至極小值）至少是令人痛苦的事。Trogus, Schechter 與 Wade (81) 等人參考了早期各種對吸附極大的解釋後，提出了一個或許是到目前為止最令人滿意的解釋。定性而言，如果表面活性劑至少有兩種物種組成（它們也可以是很密切相關的），則會發生吸附極大值。其條件是如圖 13-19 所示，物種 2 比物種 1 優先形成微胞（即具有極低的 cmc），並且吸附得較強（例如 11-5 式中的 b 值較高）。

E. 商用清潔劑

有關的細節，讀者請參考一般文獻中的專書，不過簡單而言，清潔劑有三大類：陰離子性、陽離子性和非離子性。第一種可以寫成 MR，

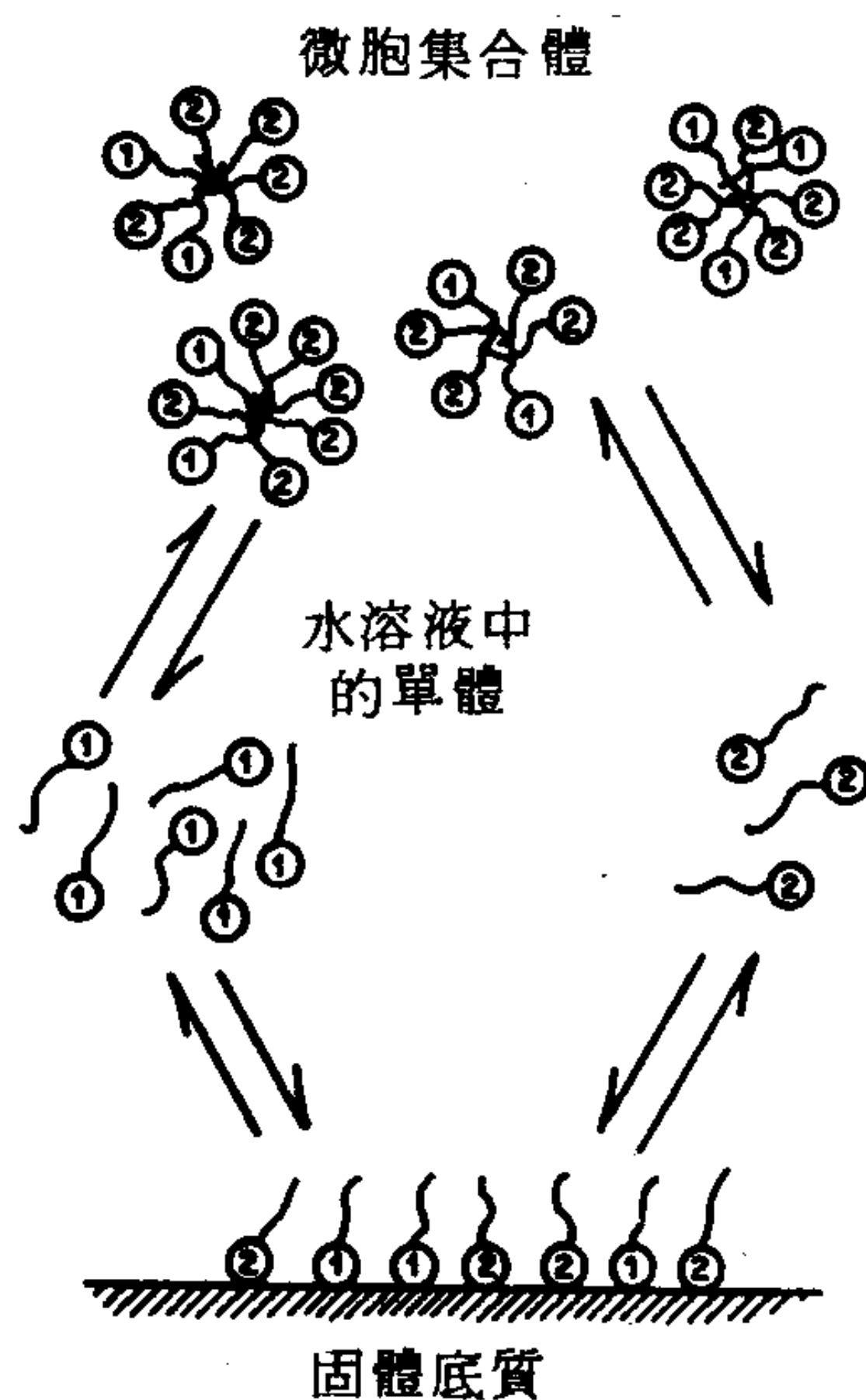


圖 13-19 二元表面活性劑在水溶液與固體表面間分佈的圖示。

（取自文獻 81）

R 是清潔劑陰離子，這包括傳統的肥皂（脂肪酸鹽）和許多的合成清潔劑如硫酸鹽和磺酸鹽（例如十二烷基苯磺酸鈉和十二烷基硫酸鈉）。陽離子清潔劑 RX ，這時的 R 為清潔劑陽離子，包括許多長鏈的第四級胺與胺鹽如撒帕明（Sapamine）如 $\left[\left(CH_3 \right)_3 CCH=CH_2 NHCO C_{16}H_{33} \right]_2^+ SO_4^{2-}$ 。這一類的界面活性劑在有關潤濕、防水、乳化的生成或破壞，墨水的分散劑等等方面有用到。

非離子界面活性劑如其名稱所表示的，不是電解質，但它們確實有典型界面活性劑一般的極性—非極性性質。普通的類型包括聚醚酯，如 $RCO(OCH_2CH_2)_xCH_2CH_2OH$ ；烷基—芳香基醚醇，如 $RC_6H_5(OCH_2CH_2)_xCH_2CH_2OH$ ；以及醯胺，例如 $RCON[(OCH_2CH_2)_xOH]_2$ 。這一類型的清潔劑比肥皂和合成的陰離子清潔劑相比並不遜色，在家用產品如洗玻璃或洗車劑（使得不完全的沖洗下，水仍能均勻地流下而乾了以後不致留下粉狀的殘餘物），殺蟲劑和自動洗衣機的清潔劑等上面應用廣泛。

在使用合成的家用清潔劑的早期，有一個令人擔心的問題就是廢水池及其所排入的河流中出現大量的泡沫。這個泡沫問題已大致解決，就是使用起泡力較低的清潔劑和泡沫分散劑，這是另一個相關的問題，即清潔劑的生物分解性（biodegradability）。一般而言，肥皂和直鏈性的硫酸鹽較容易分解，因此河流能自我淨化，對魚類及生物的危害達到最小，而芳香族和支鏈的清潔劑則需避免。

6. 習 題

1. 以下的表列出一些在實際重要的系統中產生的界面張力種類。每一列相當於一個不同的系統；在某一系統中不一定所有的各種界面張力都存在，而那些存在的界面張力也因情況的性質，有的無法控制（即由實際的觀點無法加入修改）。

對每一系統，某些指出的改變是在該情況下希望的目標，例如潤濕、清潔力等等。譬如“增”（“減”）代表要有好的功效必須加入一種會增加（或減少）牽涉的特定表面張力之界面活性劑。

	γ_{SA}	γ_{SW}	γ_{SO}	γ_{OW}	γ_{WA}
(a)		減	增	減	
(b)	減	增			
(c)		減			
(d)		減			增

(S = 固體、A = 空氣、W = 水或水相、O = 油或不溶於水的有機相)
對每一例子，說明牽涉的是那一種實際情況，並扼要討論為何表面張力必須作所述的修正。

2. 某一織品是由各個直徑 $20\ \mu$ 密度 $1.3\ \text{克/厘米}^3$ 的羊毛纖維製成。水在單一一根纖維上的前進接觸角為 120° 。計算(a)織成整體密度為 $0.8\ \text{克/厘米}^3$ 的織品上之接觸角，(b)水層能停留在織品上而不致透入的深度。請作（並敘述）必要的簡化假設。
3. Templeton 得到以下水在 $30\text{-}\mu$ 微米毛細管中被油（正一十六烷）取代速率的數據（毛細管先被水潤濕過）。毛細管有 $10\ \text{厘米}$ 長而驅動壓力為 $45\ \text{厘米}$ 的水。當彎月面離毛細管的油端 $2\ \text{厘米}$ 時，其移動速率為 $3.6 \times 10^{-2}\ \text{厘米/秒}$ ，當彎月面離油端為 $8\ \text{厘米}$ 時，其速度為 $1 \times 10^{-2}\ \text{厘米/秒}$ 。水能潤濕毛細管，水—油界面張力為 $30\ \text{達因/厘米}$ 。
計算油與水的外視粘度。假設兩者結果都是實際巨相粘度的 0.9 倍，計算毛細管中停滯的液體環膜之厚度。
4. 證明在液體—空氣界面，13-6 式預測一液體滲入毛細管的距離隨時間的平方根而增加。
5. 計算在一個 W_{SL} 為 $20\ \text{厄格/厘米}^2$ ，而 r_L 為 $30\ \text{厄格/厘米}^2$ 的浮選系統中的氣泡之 ΔG_1 ， ΔG_2 與 $W_{\text{實際}}$ （13-4 A 節）。另外計算 $\Delta G_{1.}$ ，此氣泡在表面上一個半球形杯中粘著的自由能。設氣泡的半徑為 $0.15\ \text{厘米}$ 。
6. Fuerstenau 與合作者觀察一長鏈銨離子 RNH_3^+ 在石英上的吸附，發現在濃度為 $10^{-3}\ \text{M}$ 時，吸附有 10 分之 6 個單層而 ζ 電位為零。但是在 $10^{-5}\ \text{MRNH}_3^+$ ，電位為 -60 毫伏。計算與 $10^{-5}\ \text{M}$ 溶液成

平衡時吸附的單層分率。假設用簡單的史特恩模型。

7. 有人提出假設認為灰塵粒子再吸附在織品上的傾向與兩種固體—液體界面的電荷狀態有部分關係。扼要敘述一些能夠幫助試驗這一假說的實驗。
8. 已知有一界面活性劑能降低水的表面張力，而且會在水—油界面吸附，但是不太能在水—織品界面吸附。簡單解釋這一表面活性劑是否能用於(1)織品的防水或(2)織品的清潔或洗滌。
9. 接觸角與 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ 成比例，因此加入能在固體—溶液界面吸附的表面活性劑應該降低 γ_{sl} ，因而增加以上的值而使 θ 變小。但是在浮選系統加入這種活性劑却增加 θ 。試討論開場白中，那些是錯誤或是會引起誤解的。
10. 有接觸角遲滯現象時，對於浮選中氣泡的粘著，那一項比較重要，前進角或後退角？解釋之。
11. 13-5 D 節中曾說到如圖 13-18 所示的吸附極大值表示違反第二定律。證明這一點。敘述特定的一組操作或“機器”能利用這一反常現象。
12. 微胞的形成可以當作一質量作用平衡處理，例如



十二烷基苯磺酸鈉的 cmc 在 25°C 約為 10^{-3}M 。計算以上反應的 K ，假設這是形成微胞唯一發生的反應，計算足夠的點來作你自己相當於圖 13-16 的定量作圖。在你的圖中加入 (Na^+) (R^-) 的作圖。注意。開始計算之前不妨花點時間想想如何進行！

參考書籍

- F. M. Fowkes, *Solvent Properties of Surfactant Molecules*, K. Shinoda, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
 D. W. Fuerstenau, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 135 (1970).
 A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1957.
 J. C. Harris, *Detergency Evaluation and Testing*, Interscience, New York, 1954.
 E. Jungermann, *Cationic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1970.

- J. L. Moilliet, B. Collie, and W. Black, *Surface Activity*, E. & F. N. Spon, London, 1961.
- Waterproofing and Water Repellency*, J. L. Moilliet, Ed., Elsevier, New York, 1963.
- S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, London, 1977.
- K. J. Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, Interscience, New York, 1959.
- L. I. Osipow, *Surface Chemistry; Theory and Industrial Applications*, Krieger, New York, 1977.
- 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. 2, Interscience, New York, 1958.
- D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1966.
- K. L. Sutherland and I. W. Wark, *Principles of Flotation*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1955.

課文參考文獻

1. M. C. Wilkinson, A. C. Zettlemoyer, M. P. Aronson, and J. W. Vanderhoff, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 508 (1979) and preceding papers.
2. T. D. Blake and K. J. Ruschak, *Nature*, **282**, 489 (1979).
3. H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 171 (1970).
4. E. W. Washburn, *Phys. Rev. Ser. 2*, **17**, 273 (1921).
5. L. R. Fisher and P. D. Lark, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 486 (1979).
6. G. E. P. Elliott and A. C. Riddiford, *Nature*, **195**, 795 (1962); also M. Haynes and T. Blake, private communication.
7. R. J. Good and N. J. Lin, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 52 (1976).
8. J. C. Melrose and C. F. Brandner, *J. Can. Pet. Technol.*, Oct.-Dec., 1 (1974).
9. J. L. Salager, J. C. Morgan, R. S. Schechter, W. H. Wade, and E. Vasquez, *Soc. Pet. Eng. J.*, April, 107 (1979).
10. J. L. Moilliet, Ed., *Water Proofing and Water Repellency*, Elsevier, New York, 1963.
11. R. P. Dron, *Adv. Chem. Ser. No. 43*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964, p. 310.
12. M. G. Flemming and J. A. Kitchener, *Endeavor*, **24**, 101 (1965).
13. J. Leja, *Chem. Can.*, April 1966, p. 2; *J. Chem. Ed.*, **49**, 157 (1972).
14. I. W. Wark, *Chem. Aust.*, **46**, 511 (1979).
15. A. V. Rapacchietta and A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 555 (1977).
16. J. F. Oliver, C. Huh, and S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 568 (1977).
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. Vrij, *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 23 (1966).
22. I. B. Ivanov, B. Radoev, E. Manev, and A. Scheludko, *Discuss. Faraday Soc.*,

- 66, 1262 (1970).
23. A. F. Taggart, *Handbook of Ore Dressing*, Wiley, New York, 1945.
24. A. M. Gaudin, *Flotation*, McGraw-Hill, New York, 1932.
25. G. W. Poling and J. Leja, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2121 (1963).
26. C. Guarnaschelli and J. Leja, *Sep. Sci.*, **1** (4), 413 (1966).
27. N. P. Finkelstein and G. W. Poling, *Miner. Sci. Eng.*, **4**, 177 (1977).
28. R. N. Tipman and J. Leja, *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 4 (1975).
29. A. M. Gaudin, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 309 (1974).
30. A. M. Gaudin and S. C. Sun, *AIME*, Tech. Pub. 2005, May 1946.
31. J. H. Schulman and J. Leja, *Kolloid-Z.*, **136**, 107 (1954).
32. D. W. Fuerstenau and M. C. Fuerstenau, *Min. Eng.*, March 1956.
33. V. A. Arsentiev and J. Leja, *Colloid and Interface Science*, Vol. 5, Academic, 1976.
34. D. J. Johnston and J. Leja, *Miner. Process. Extr. Metall.*, **87**, C237 (1978).
35. 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.
36. D. W. Fuerstenau and T. W. Healy, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press, 1971, p. 92; D. W. Fuerstenau, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 135 (1970).
37. A. M. Gaudin and D. W. Fuerstenau, *Min. Eng.*, October 1955.
38. F. D. Snell, C. T. Snell, and I. Reich, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 1 (1950).
39. A. M. Schwartz, *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Wiley-Interscience, 1972, p. 195.
- W. C. Preston, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 84 (1948).
41. R. J. Williams, J. N. Phillips, and K. J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 728 (1955).
42. J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99 (1913).
43. R. M. Menger, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 111 (1979).
44. M. J. Schick, S. M. Atlas, and F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1326 (1962).
45. P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1 (1949).
46. H. F. Huisman, *K. Ned. Akad. Van Wetenschappen-Ams.*, Proceedings Series B, **67**, 367 (1964).
47. H. W. Offen, D. R. Dawson, and D. F. Nicoli, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 118 (1981).
- 47a. M. Almgren and J. E. Lofroth, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 486 (1981).
48. D. Stigter, R. J. Williams, and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 330 (1955).
49. J. Clifford and B. A. Pethica, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3345 (1966).
50. D. Stigter, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 593 (1954).
51. D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3603 (1964).
52. G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts*, Hermann et Cie., Paris, 1936.
53. See *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, Reinhold, New York, 1944; also see Ref. 40.
54. M. J. Povich, J. A. Mann, and A. Kawamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 145 (1972).
55. C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2468 (1974).
56. R. Nagarajan and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 221 (1977).
57. G. Kegeles, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1728 (1979).
58. A. Ben-Naim and F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2872 (1980).
59. J. L. Woodhead, J. A. Lewis, G. N. Malcolm, and I. D. Watson, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 454 (1981).

60. N. Nishikido, M. Shinozaki, G. Sugihara, M. Tanaka, and S. Kaneshina, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 474 (1980).
61. G. Kegeles, *Arch. Biochem. Biophys.*, **200**, 279 (1980).
62. E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, B. Zana, J. Lang, and C. Tondre, *J. Phys. Chem.*, **80**, 905 (1976).
63. N. Muller, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3017 (1972).
64. A. H. Colen, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1676 (1974).
- 64a. M. Grubic and R. Strey, quoted in M. Teubner, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 453 (1981).
65. N. Muller, *J. Phys. Chem.*, **79**, 287 (1975).
66. M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z.-Polym.*, **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 Int. Congr. Surf. Act.*, Vol. 3, 1960, p. 251.
71. J. G. Griffith, *Proc. 3rd Int. Congr. Surf. Act.*, Vol. 4, 1960, p. 28.
72. W. J. Schwartz, A. R. Martin, B. J. Rutkowski, and R. C. Davis, *Proc. 3rd Int. Congr. Surf. Act.*, Vol. 4, 1960, p. 37.
73. A. L. Meader, Jr. and B. A. Fries, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1636 (1952).
74. J. W. McBain, R. S. Harborne, and A. M. King, *J. Soc. Chem. Ind.*, **42**, 373T (1923).
75. L. Greiner and R. D. Vold, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 67 (1949).
76. J. L. Moilliet, B. Collie, and W. Black, *Surface Activity*, E. & F. N. Spon, London, 1961.
77. K. Durham, Ed., *Surface Activity and Detergency*, Macmillan, New York, 1961.
78. K. Durham, *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.*, Vol. 4, 1957, p. 60.
79. 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, *Angew. Chem.*, **87**, 115 (1975).
80. A. Fava and H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **60**, 890 (1956).
81. F. J. Trogus, R. S. Schechter, and W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 293 (1979).

第 14 章

乳液與泡沫

1.5 引言

除了第十七章有關接觸觸媒的一些材料以外，本章是討論表面化學特殊應用方面的最後一章。此處涉及的題材也有很廣泛的技術上的重要性，並且接觸許多工業上與半實驗性的文獻。這裏也只考慮一些與表面化學有關的比較基本的原理。

乳液與泡沫收集在這一章是因為在這兩種情形中都牽涉到兩個部分互溶的液體，而且一定也都有表面活性劑存在。兩種情形都是有一個相分散於另一個相中，如果兩種流體都是液體，則這一系統即稱為乳液，如果有一流體是氣體，這個系統即可能形成泡沫（或者氣溶膠）。還有，在兩種情形中被分散的系統通常由比較大的單位構成，亦即液滴或氣泡的大小通常在零點幾個微米以上。這些系統通常不穩定而會分離成兩個流體相，也就是乳液會分離，泡沫會破滅，它們的實際穩定程度主要是由界面的電荷與表面膜決定。

即使明顯的界定很難，但乳液與泡沫與通常所稱膠體系統又有些不同。譬如普通的乳酪是油在水中的乳液，由於油蒸氣冷凝而造成的微細油滴之水懸浮液實際上是屬於膠體，稱為油的水溶膠。在這種情形下，油只佔有整個系統體積的一小部分，油粒子小到其自然沉積速率很慢，即使是小小的熱對流就足以使它們保持懸浮；另一方面，對於乳酪，以及泡沫的例子，其內部相佔有總體積的大部分，這個系統藉著吸附膜或電斥力，構成一個不會瓦解或結合的界面網。不過也有例外的情形，如自然乳化和小滴大小與前面討論清潔力提到的微胞大小相當的乳液。

2. 乳液——一般性質

乳液可以定義為一種液體粒子與另一種液體粒子的混合物。因為其中一種液體幾乎必定是水，所以兩種常見的乳液種類是油在水中的乳液（O/W）和水在油中的乳液（W/O）；“油”一詞泛指不溶於水的流體。

這兩種乳液說明於圖 14 - 1，由圖可清楚看出一個相（“外”相）是連續的，而另一個相（“內”相）則不是。通常要分辨何者是何者不是並不難——專家只要用手感覺乳液即可知道。比較客觀的方法是加入其中一種或另一種液體；如果所加的液體是外相液體，則乳液應很容易被稀釋。或者是在此系統中加入只溶於一種相的染料；如果它能溶的相是外相，則此染料會很快分散而產生通體的顏色。最後，O/W乳液比W/O乳液的導電度高得多。

除了化學組成以外，描述乳液的另一個重要變數是內相與外相的體積比 ϕ 。14 - 4 B節會進一步討論到， ϕ 的自然值是0.74，代表圓球的緊密堆集。在比較稀的乳液中，內相確實呈球狀存在，因此 ϕ 是要處理黏度的適當變數。對於剛球，愛因斯坦的極限定律為(1)：

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi) \quad (14 - 1)$$

ϕ 值超過了大約0.02，即開始有偏差，這時可以用半實驗式處理，將括弧內的項以 ϕ 的指數系列代替。Becher (2)與Sherman(3)提出一般的方程式

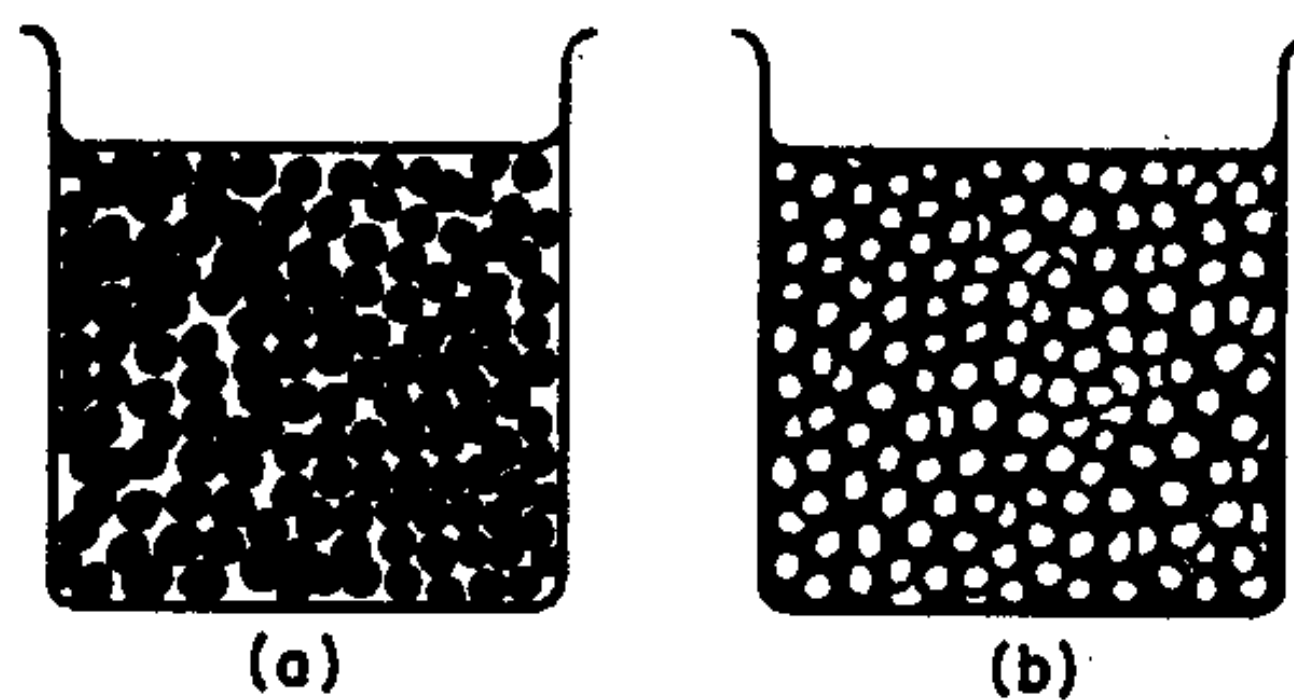


圖 14-1 乳液的兩種類型；(a)油在水中，o/w；(b)水在油中，w/o

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = a\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + \dots \quad (14-2)$$

其中 η_{sp} 稱為比黏度。Sherman 表列出許多系統的 a ， b 與 c 常數的實驗值。 b 的理論值約在 3 到 6 之間（見習題 3）。乳液小滴並不是真的是剛球，考慮到此點的近似理論處理是 Taylor 提出的一個方程式(4)：

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2.5\phi \left(\frac{p + \frac{2}{5}}{p + 1} \right) \right] \quad (14-3)$$

其中 p 是內相對外相的黏度比。另外，比較濃的乳液的黏度不屬於牛頓定律（Newtonian），因此 η 與剪速率有關。還有， η 不僅與 ϕ 有關，而且與液滴大小和其分佈有關(5)。後者很難由一般顯微檢驗的方法作精確測定，通常只能得到平均的大小或液滴的數目濃度 η 。

其他的物理性質包括導電度、介電常數（W/O 乳液）、以及電泳動能力的測量。與時間有關的效應包括黏度的剪速率（趨流性（thixotropy）與流動減黏性（rheopexy））， η 隨時間減少的速率（合併或聚集），以及凝稠速率（rate of creaming）最後一項是指一乳液分離成為較濃和較稀的乳液相之傾向（例如牛奶）。

局部的物理性質可由介電緩解、核磁共振(6)及紅外吸收等方法來研究測量。這些可提供在界面和巨相區域內的化學狀態資料。如果液滴很小，甚至像微胞一般，則先散射(7)或小角度 X 射線繞射(8)可提供有關其大小及分佈的資料。SEM 技術（掃描電子顯微鏡一見 8 - 2 B 節）可提供乳液之大小形狀分佈的精確圖片(9)。

乳液小滴的大小分佈通常是以 *Coulter* 計數器來測定。當乳液流過一個分隔兩個隔間的小孔時，它們之間的電阻因乳液通過小孔而改變。改變的量即是液滴大小的度量，新式的儀器能自動累積數據而報導大小的分佈。乳液粒子大小分佈通常屬於對數歸化（log normal）型，也就是遵守以下方程式：

$$p = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln x_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (14-4)$$

此處的 p 是如果 x_m 為平均大小而 σ 是對數據標準誤差時，找到大小為 x 的乳液滴概率。定性而言，對數歸化分佈與普通高斯誤差曲線的不同是在於它在 x 的極端值有較大概率。請看文獻 10。

以上的概觀說明了乳液系統之複雜以及可用的實驗方法之多。不過我們在此只限於討論少數比較直截的性質。

3. 決定乳液穩定性之因素

如果將兩種純的不互溶之液體如苯與水放在一起激烈振盪，它們會形成一個分散相，但是那一個是內相那一個是外相却有疑問。而且停止振盪以後，立刻發生相的分離以致是否該稱此系統為乳液都有問題。似乎只有在油的水溶膠或類似情形才有可能得到一種純液體在另一種純液體的穩定懸浮液，而前面已指出這種系統應該看成是膠體懸浮液而不是乳液。

除了這些可能的例外，要得到穩定或還算穩定的乳液似乎都需要一個表面活性劑成分。譬如把一小塊肥皂加入苯—水系統，搖盪的結果是一個真正的乳液。而且分離得非常緩慢。因此乳液穩定性的理論都是在研究顯然很重要的界面膜以及它們防止小滴結合的機構。

A. 乳液穩定化之巨觀理論

首先很顯然的，由於乳液有很大的界面面積，任何界面張力的降低都一定會減小合併的驅動力而提高穩定性。因此對於乳化劑的角色我們就有一個簡單的熱力學基礎。例如 Harkins (11) 提到的石蠟油—水系統的例子。用純液體時，界面張力為 41 達因／厘米，在水溶液相有 0.001 M 的油酸時，界面張力即降為 31 達因／厘米，在這種情況下即可形成一還算穩定的乳液。以 0.001M 的氫氧化鈉中和以後，界面張力即降至 7.2 達因／厘米，如果再有 0.001M 的氯化鈉，則變成不到 0.01 達因／厘米。若是以橄欖油取代石蠟油，最後的界面張力為 0.002。最後這

幾個系統自然就乳化——也就是油相與水相併在一起，不需振盪就會發生乳化現象。

由表面張力的標準顯示內相體積分率超過 0.74 時，不應有穩定的乳液存在（參考習題第2題）。但實際上，有人製備了內相體積分率高達 99 % 的穩定乳液，請看 Lissant 的文獻(12)。以下是兩種可能的解釋。如果乳液的粒子大小非常不均勻（請注意文獻 10），由於小滴可以佔據大滴之間的空隙，更小滴又可佔據小滴之間的空隙， ϕ 即可能超過 0.74。當然這種系統不是個平衡的系統。不過似乎有時候分開兩個乳液滴的薄膜的表面張力比巨相的界面張力為低(13)。結果是兩個相靠近的小滴會自動變形而產生一個平坦的液滴—液滴接觸區，使液滴成了多面體的形狀。對於一大片這種變形的液滴， ϕ 可能相當大。圖 14 - 2 是說明一群液滴的外觀。液滴之間的三角空間即所謂 Plateau 邊界，在這一例子，邊界的表面並未與平坦的液滴—液滴界面均勻重合而是與它形成某一特定的接觸角（參考文獻 14）。相反的，就是有這種角度才形成高 ϕ 值的密集乳液。這種乳液類似雙液體“泡沫”；Sebba(14a) 稱呼這種乳液的單位格子為“aphrons”。

乳液的類型可以由界面張力來解釋。Bancroft (15) 與後來的 Clowes (16) 提議穩定乳液的表面活性劑的界面膜可以看成有兩重性質，因此有內外界面張力可以討論。以此為準，形成的乳液類型（W/O 對 O/W）應該是內表面的表面張力較高。譬如鈉與其他鹼金屬肥皂會穩定 O/W 乳液，其解釋應該是，這些物質比較溶於水，薄膜—水界面張力應該比薄膜—油界面為低。相反地，對比較油溶性金屬肥皂，情形相反，它們應該穩定 W/O 乳液，事實上也是如此。

雙重膜模型裏還含有一個比較早的較機械的觀念，所謂的定向楔子（oriented wedge）理論(17)。當然一般認為乳液要能穩定，薄膜必須有方向性，使極性基在水相中。然後表面分子就可以看成是楔形或錐形的，並且應該穩定使較大的一端朝向外的那種乳液。譬如鈉肥皂的離子性酸根基是比烴鏈為大的基，因而應該朝向外而穩定 O/W 乳液。相反的

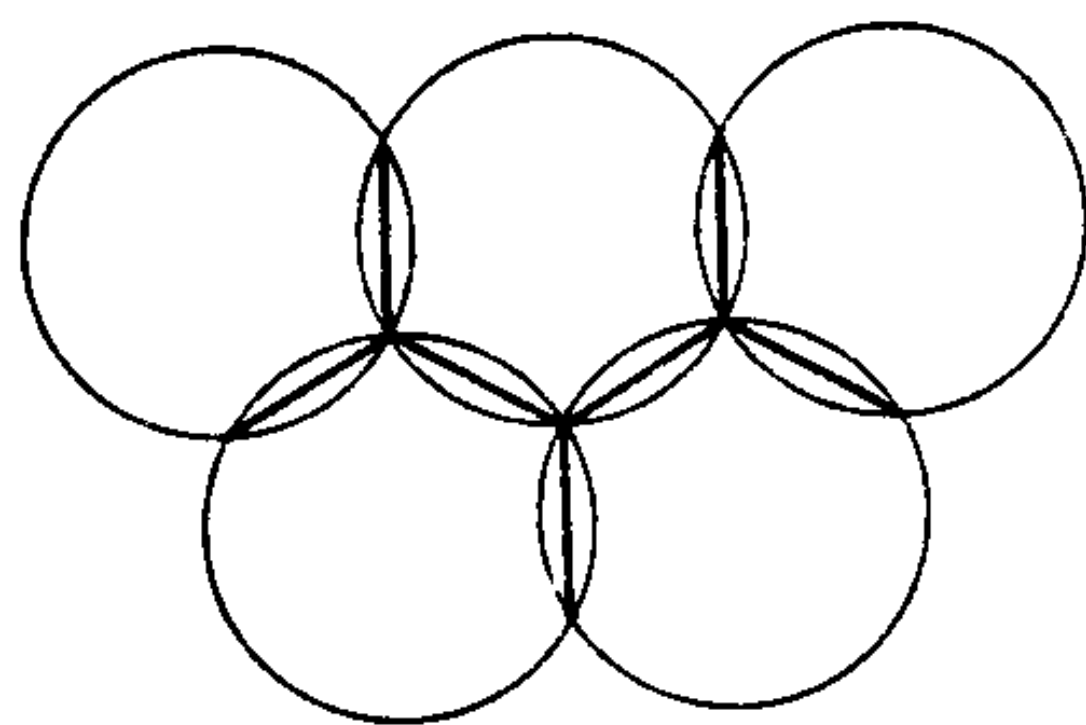


圖 14-2 自動變形的乳液小滴羣

，鋅肥皂的極性基與兩個酸根接在一起，應該比另一端的兩個烴鏈為小。因此 W/O 乳液應該較穩定。

雖然定向楔子理論太粗略沒有太大用處（參考文獻 18），雙重膜模型只要不看得太認真，倒是一個有用的模型。對於簡單的表面活性劑，界面膜是單分子層而不是雙重的，因此這個模型與蘭穆爾的獨立表面作用原理（3 - 3 節）有一樣的定性地位。另一方面它確實合理解釋界面兩邊的電雙層應該分開考慮，以及實驗加成定律的發展，例如 HLB 系統（見 14 - 6 節）。

B. 特定化學與結構效應

當有兩種或更多溶質存在時，薄膜形成的能量與動力理論似乎特別重要，因為這時有單層滲透或錯合物形成的問題出現（見 4 - 8 節）。例如 Schulman 與合作者提到表面活性物質的吸附膜與油相中存在的物質能形成很強的滲透錯合物時，可得到特別穩定的乳液。這種混合膜的穩定效應可能在於它們解吸得非常緩慢（另請看 13 - 4 B 節），雖然後來有人指出這個效應也與表面黏度有關聯。

雖然十六烷基硫酸鈉加上十六醇可產生極佳的乳液，但是使用油醇

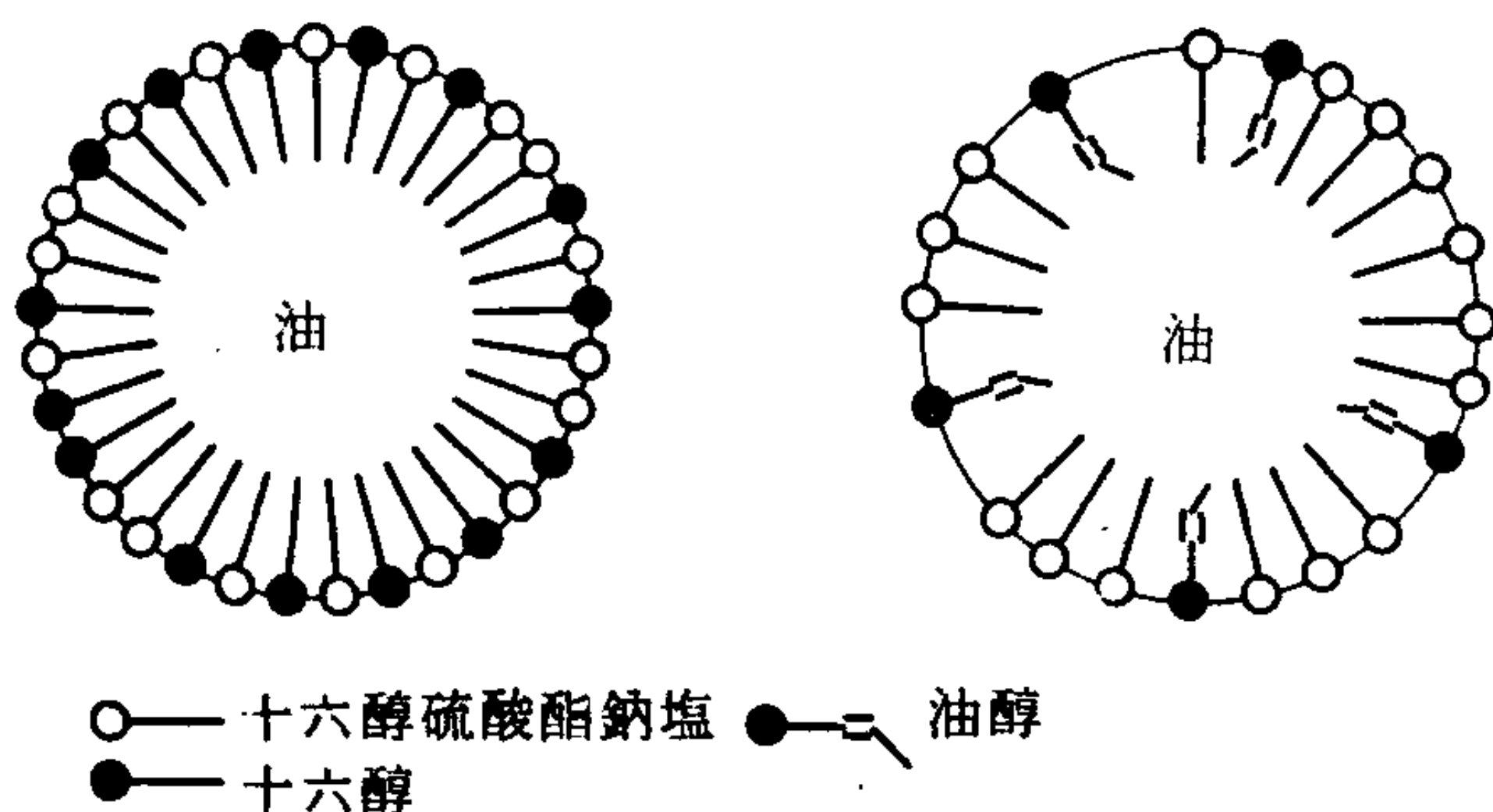


圖 14-3 十六烷基硫酸鈉被十六醇和油醇滲透的立體效應。

代替十六醇却產生很差的乳液，由此很明顯看出立體因素對滲透錯合物形成的重要性。其解釋如圖 14 - 3 所示，可能在於彎摺的油醇鏈較難安置在膜中。

吸附膜穩定乳液的一個重要性質是薄膜在防止兩個內相液滴的合併所扮演的角色。這種合併除了在接觸點的局部機械壓縮會受到阻力（例如 12 - 7 B 節所討論兩個界面潤滑表面相靠近時的情形）以外，還有如果發生合併，有些表面活性物質必須從表面區域放出。Alexander (19) 指出解吸可能是一個受阻的過程；因此它可能是合併的一個障礙。另一個結果是排出的表面物質可能變成固相的纖維或結晶。多價金屬肥皂薄膜和以蛋白質穩定的乳液即可能是這種情形。

對於最後這一種乳液，蛋白質、葡萄糖甘、脂類、固醇等等，雖然通常很易溶於水，但是常常可使乳液（和泡沫）相當穩定。洋菜、皂素、蛋白質、果膠、明膠、蛋黃素、酪素等是能穩定乳液的天然物質中的一些——這些是 Berkman 與 Egloff (20) 提出對苯—水乳液效力依次遞減的物質。

4 - 11 節有討論到，蛋白質的確能散佈在水—空氣和水—油界面，產生一個連續但是無定形而黏滯的薄膜，其構造與天然蛋白質不盡相同，由於各支鏈的散開而有部分變性。一旦散佈開，這些和其他物質就不容易再回到巨相溶液中去。如果一個液滴變形，例如在機械攪拌乳液時，其表面積增加，有更多界面膜形成，但是是不可逆的，因此如果液滴又回到球形，膜質並不回到溶液中而會皺摺在界面處或是呈擠出的聚乳狀而加厚薄膜；如果兩滴合併也有相同情形。這一過程可以解釋以生物物質穩定的乳液常可見到的厚膜或皮（例如參見文獻 21）。另外 Cockbain 與 McRoberts (22) 評論被擠出的薄膜塊被一個相或另一個相優先潤濕的情形也可決定乳液的種類。

C. 決定乳液穩定性之長程力

乳液的瓦解似乎有兩個階段：絮凝，即一些乳液滴聚集在一起，然後合併。就是各別液滴數目減少（見文獻 23-25）。合併速率很可能主要是與薄膜—薄膜表面化學排斥力及薄膜解吸的不可逆程度有關，這在

前面已有討論。但是如果乳液以離心加速處理，可得到類似泡沫的壓縮的多面體結構（24-26）——見14-8節——這時合併的機構倒是與泡沫變稀薄所牽涉的機構有關。

另一方面，絮凝應該對長程力敏感，因為它牽涉液滴相靠近的初步階段。第一，在O/W乳液中的小油滴通常是帶負電，圖14-4是對Nujol—水系統中，流動性對表面活性劑濃度的一些結果(27)以為說明。電位在油—水界面兩邊應有的變化情形示於圖14-5，這是van den Tempel (28)的結果。此處 ΔV 代表兩相之間的表面電位差， X 是表面電位跳升（見5-11節）。如果有電解質存在，通常陽離子比陰離子較易溶於油，因此如圖14-5b所示，小油滴上應該有一淨負電荷。

擴散層的厚度愈大以及表面電位 Ψ_0 值愈高，小油滴之間的斥力對防止絮凝愈有效。但是這兩個量與電解質濃度的關係相反。總表面電位應該隨電解質濃度而增加，因為在油相內的陰離子對陽離子的絕對超量應該增加。另一方面，雙層的半厚度却隨電解質濃度的增加而減少。乳液穩定性對電解質濃度的作圖可能就會通過一個極大值。

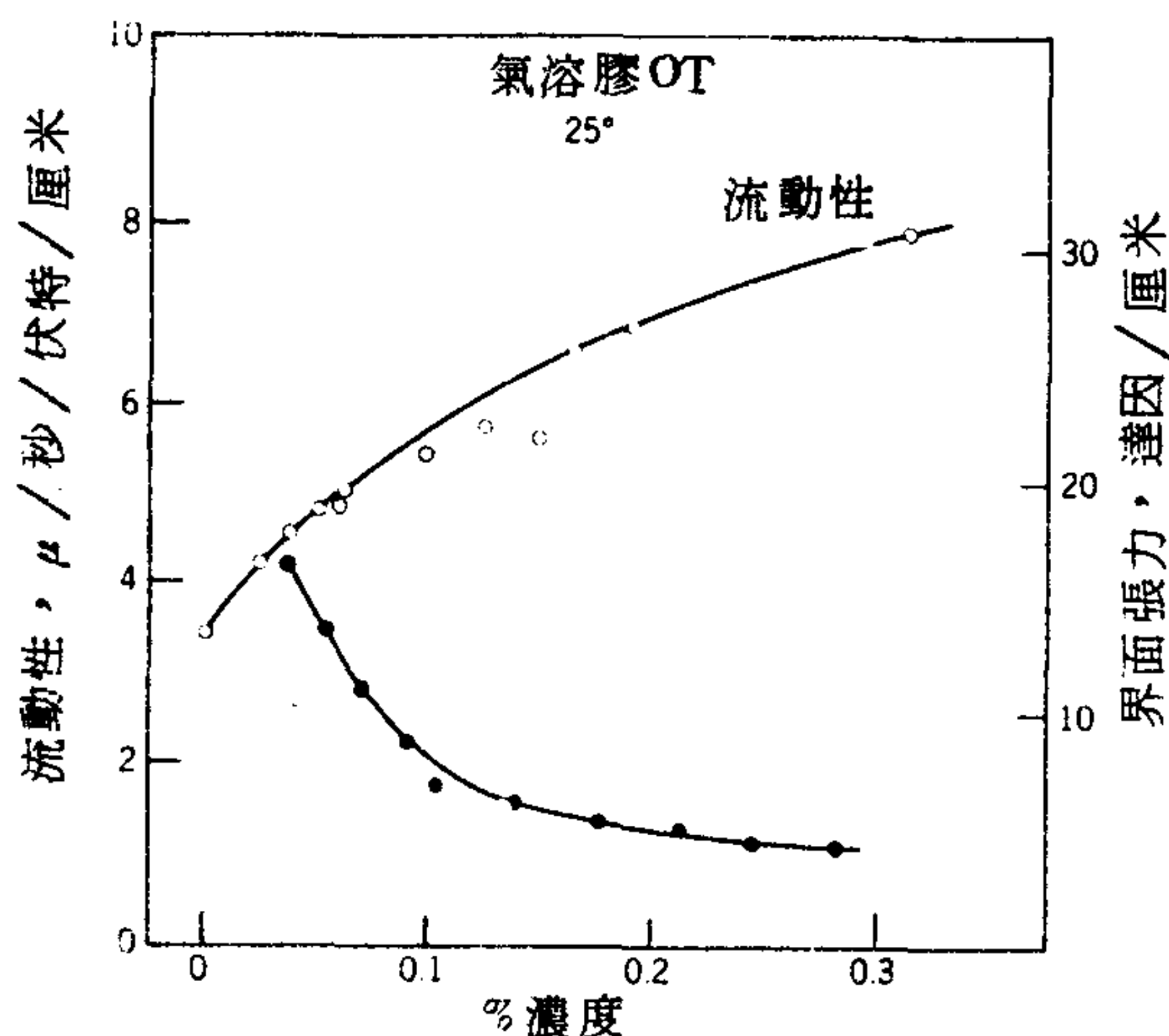


圖14-4 Nujol 小滴在氣溶膠OT 中的流動性；
氣溶膠OT 水溶液相對於Nujol 的界面
張力。（取自文獻27）

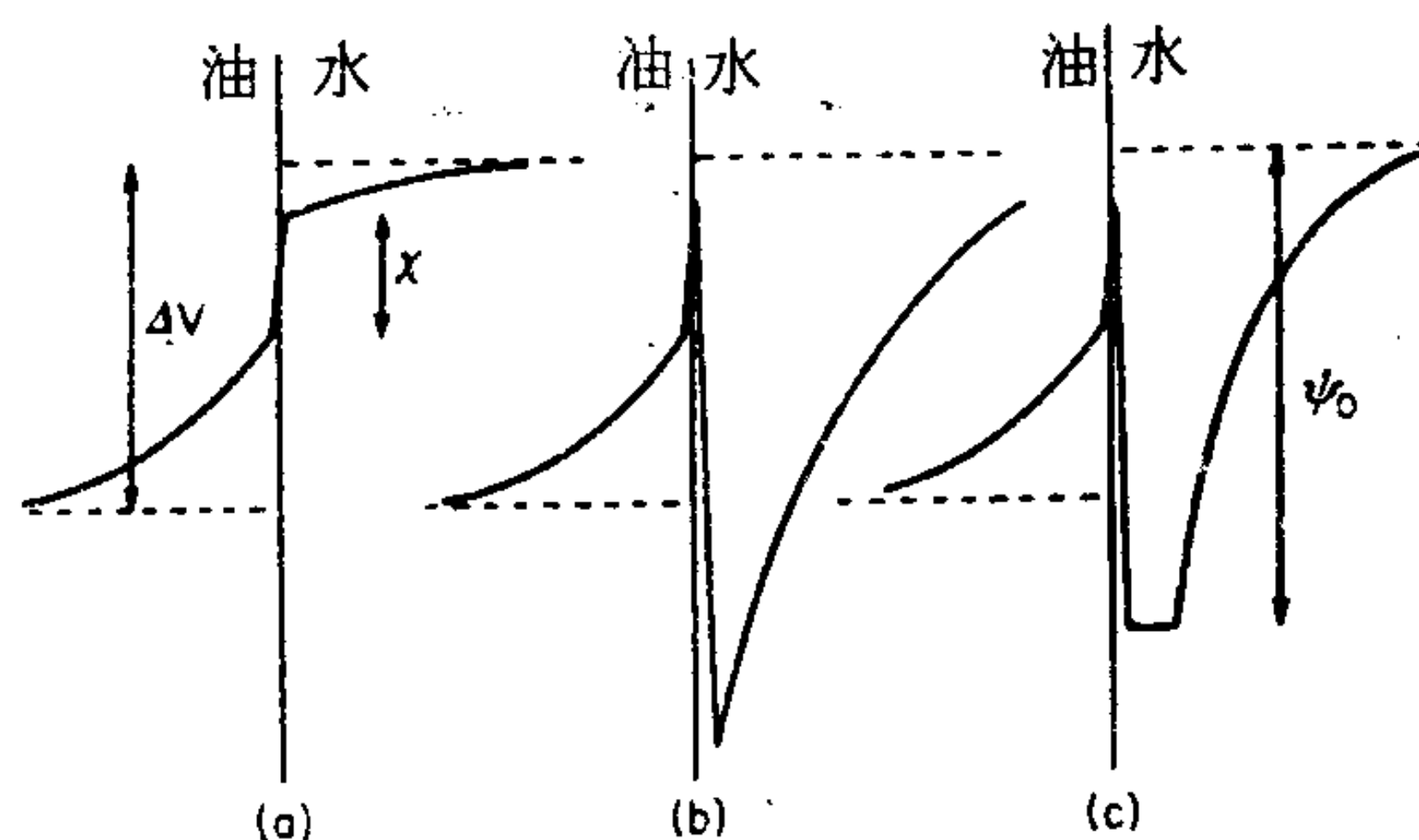


圖 14-5 油—水界面兩邊電位的變化：(a)沒有電解質存在時，
(b)有電解質存在時，(c)有肥皂離子與大量鹽存在時。

(取自文獻 28)

如果是離子性表面活性劑存在時，電位變化應該如圖 14-5 C 所示的情形，或類似於有非表面活性電解質的情形。但是表面活性劑吸附又降低了界面張力因而促進了乳液的穩定。在討論帶電單層時曾經提到（見 4-14 節），帶電極性基之間的斥力會使這種膜膨脹因而 π 值比較低，加入的電解質因增加了相反離子的濃度而降低這種斥力；如此薄膜即變得比較凝聚，其膜壓也增加。所以外加電解質對降低界面張力從而穩定乳液的角色也可以定性地解釋。

再回到一般的情形，不僅電雙層對可能發生的絮凝是一種障礙，而且 DLVO 理論（見 7-4 B 節）也預測淨作用電位可能存在一個淺的極小值。圖 14-6 所示是一個計算出來的例子⁽²⁹⁾（另請參考文獻 30, 31）。這種極小值的效果是乳液小滴可能絮凝到這一次等極小值的距離之外而不進一步互相靠近。

有人曾對 W/O 乳液作過一些研究；這時的微滴是水溶液並且帶正電^(32, 33)。這時的 ζ 電位與穩定性幾乎沒有甚麼關聯，Albers 與 Overbeek⁽³²⁾認為這可能是由於油性外相的電解質濃度很低的結果，以致於雙層半厚度高到幾個微米。其後果是乳液小滴位於相互的雙層內，很少感受到靜電斥力，這兩位作者在他們的第三篇論文裏還從足以分開

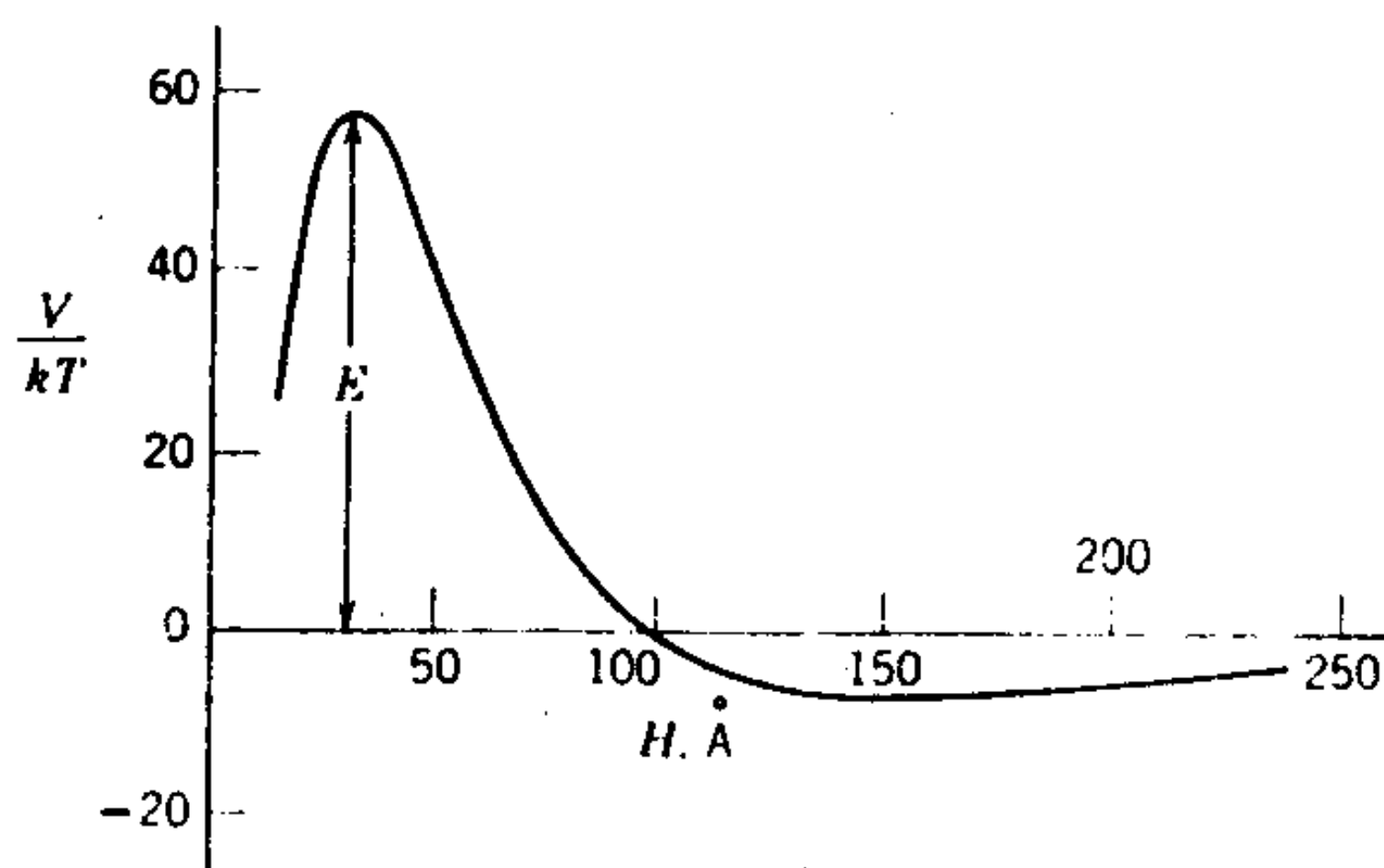


圖 14-6 石蠟油滴被牛血清蛋白穩定的作用能量計算曲線。（取自文獻 29。）

絮凝的小滴之剪梯度估計出長程凡得瓦引力的大小（見文獻 34）。

D. 以固體粒子穩定之乳液

粉末是很有趣的一種乳液穩定劑。例如苯—水乳液可以碳酸鈣穩定，固體粒子集中在油—水界面，包圍著苯的微滴。同樣地，Scarlett 與合作者(35)報導過甲苯—水乳液被黃鐵礦穩定，以及水—苯乳液被焦炭和被碘化汞穩定；甘油三硬脂酸酯晶體可穩定水—石蠟油乳液(36)。

前面在 13-4A 節曾經指出，如果一個固體粒子與兩個液相之間的接觸角是一有限值，則此粒子的穩定位置是在液體—液體界面。不能合併是因為要花費功來移去界面的粒子。此外我們只要從接觸角的值也可解釋所形成乳液的種類為 O/W 或 W/O。如圖 14-7 所示，大部分的粒子會位在最能潤濕它的液體內，然後正確應用定向楔子原理，這個液體就構成外相。還有，從表面活性劑對接觸角的效應可以預測出它們的作用。Schulman 與 Laja (37) 研究以硫酸鋁穩定的乳液即是這種情形。

有時候沒有刻意加入固體也會發生液體—液體界面被固體穩定的乳液。當表面膜相當堅韌，或是與巨相的平衡很緩慢時，則前面討論過，膜質會因微滴的合併或機械造成的滴形改變而被迫擠出成為固體或膠體相。

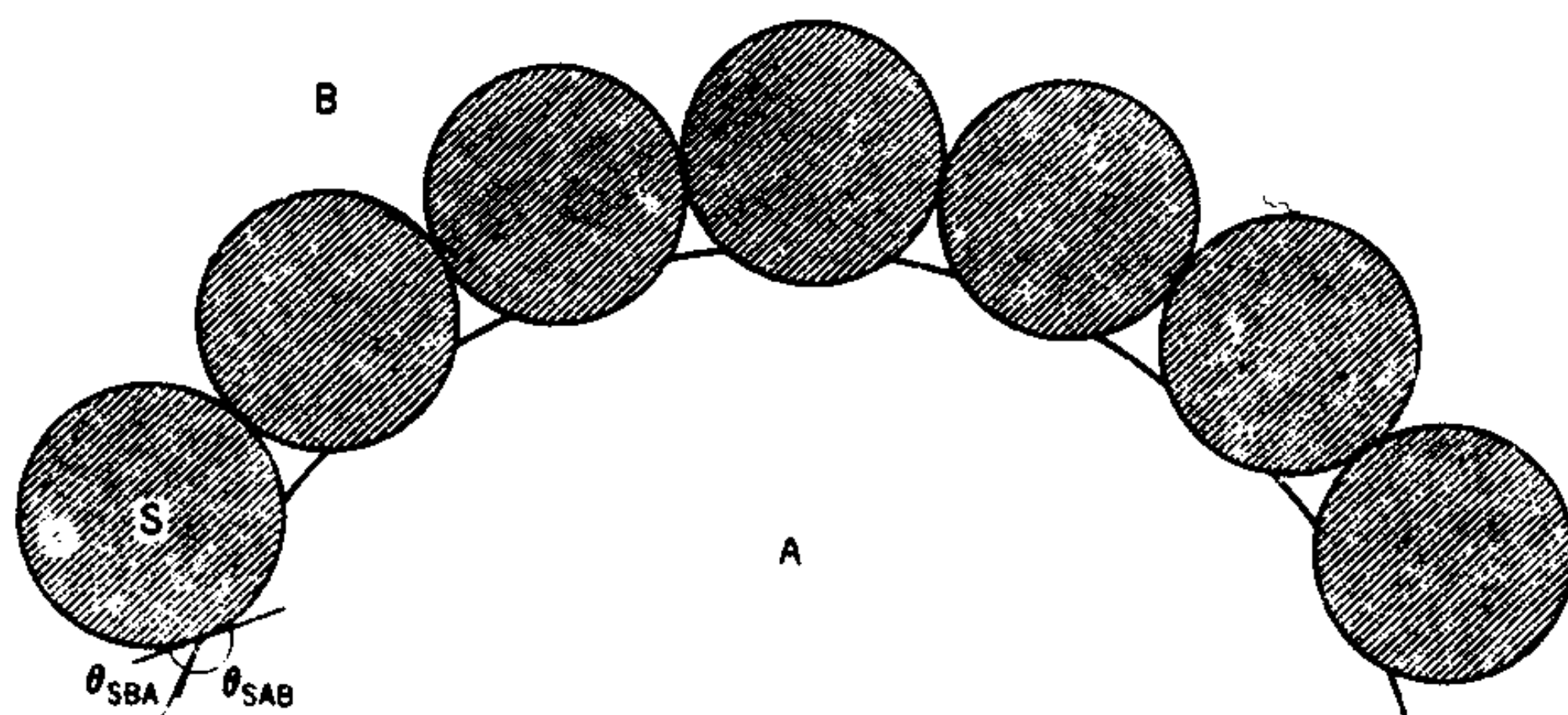


圖 14-7 由小粒子穩定的乳液

4. 乳液之老化與轉化

如圖 14 - 8 所示，乳液的老化過程至少有三種。內相液滴可能發生絮凝，也就是聚集在一起但不失去原狀；如果絮凝時或絮凝後，集合體發生重力分離，這個過程就稱為成皮（creaming）。如果發生合併，乳液最後終於會分離產生兩個液層。轉化（inversion）可以是一個非常動態而複雜的過程；以下將進一步討論。

A. 絮凝與膠凝之動力學

研究微滴絮凝與膠凝的動力學有兩個根據。第一個是來自 Smoluchowski 所提球形粒子擴散相遇速率的關係式而來。

$$R = 16\pi \mathfrak{D} r n^2 \quad (14 - 5)$$

其中 n 為每立方厘米內半徑 r 的粒子數， \mathfrak{D} 為擴散係數。對於球體，

Stokes-Einstein 的 \mathfrak{D} 之表示法為 $\mathfrak{D} = kT/6\pi\eta r$ 。如果絮凝有一能量障 E^* ，則有效相遇的速率 dn/dt 即變成

$$\frac{dn}{dt} = - kn^2 \quad (14 - 6)$$

其中

$$k = \frac{8kT}{3\eta} e^{-E^*/kT}$$

dn/dt 一值實際上即基本粒子的消失速率，因而也是總粒子數減少的速率。積分得到

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + kt \quad (14-7)$$

14-7式只是比較近似的，更詳細的處理是Kruyt+(39)與Becher (2)的處理；問題是對於兩個以上粒子形成聚集體的處理。因為如此，14-7式並不常被遵守，但是 $d(1/n)/dt$ 可被用來作為絮凝或膠凝速率的衡量。

例如 van den Tempel(28)報導了圖14-9所示電解質濃度對一個O/W乳液絮凝速率影響的結果。注意 $d(1/n)/dt$ (等於簡單理論中的 k) 隨離子強度迅速增加，大概是因為雙層半厚度的減小，也可能是一些正離子在史特恩層的吸附。14-6式的指數前因數， $k_0 = (8kT/3\eta)$ ，其值應該約為 10^{-11} 厘米³，但是在低電解質濃度，圖中的值要小上十倍或一百倍。定性上這個減少可以歸因於電荷斥力，Davies (40)曾利用過5-29式的一個極限型，其 $E^* = 1/4\Psi_0^2$ ，其中的 $1/4$ 是從毫伏特表示的 Ψ_0 。求 E^* 卡數的實驗因數。

前面這種處理主要是與絮凝速率有關，而不可逆的乳液老化則牽涉到小滴的合併，其前奏就是隔開小滴的液膜變薄。Spielman (41)和Honig與合作者(42)也發展出類似的理論，除了基本的DLVO理論外並加

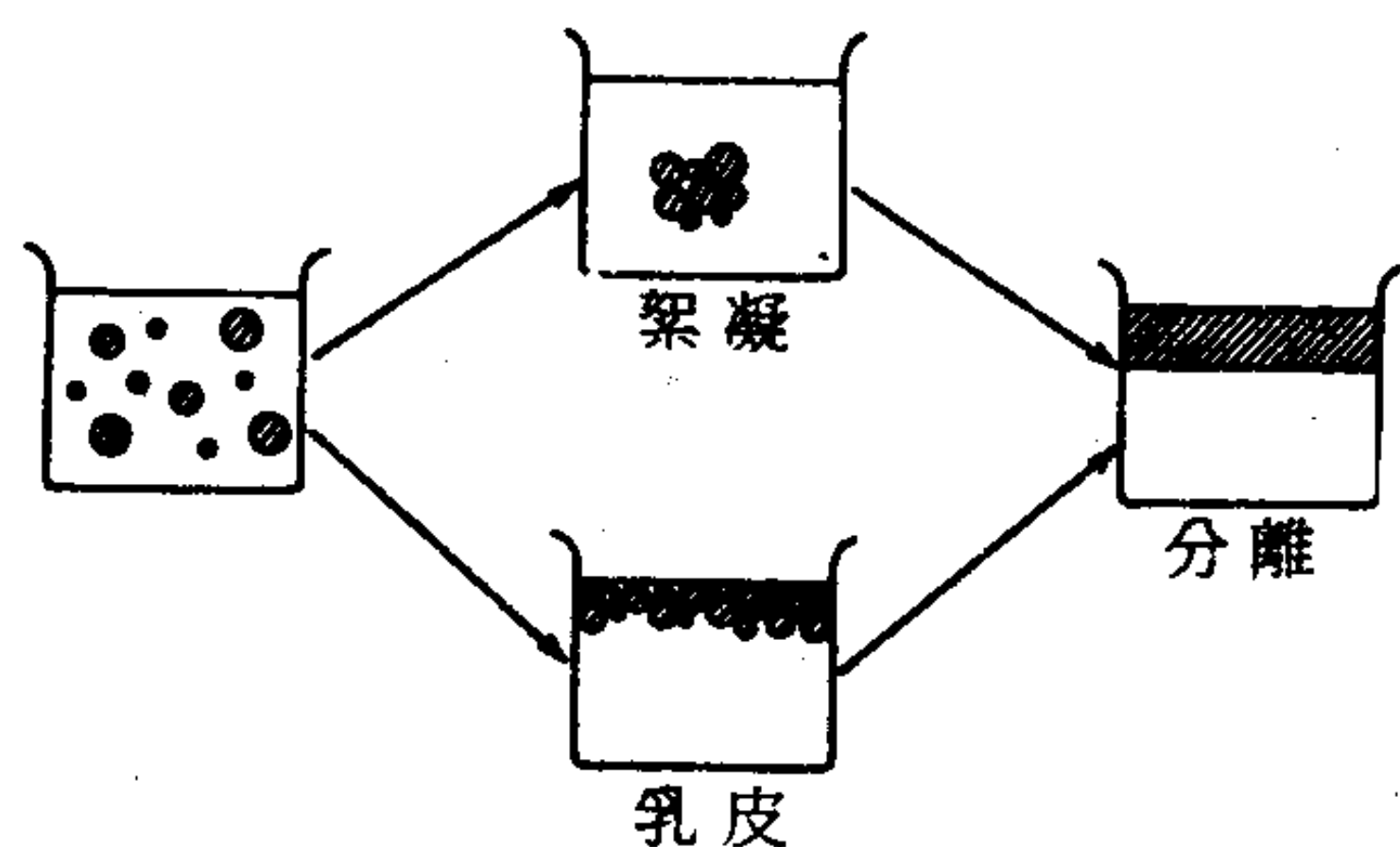


圖 14-8 不穩定乳液的種類

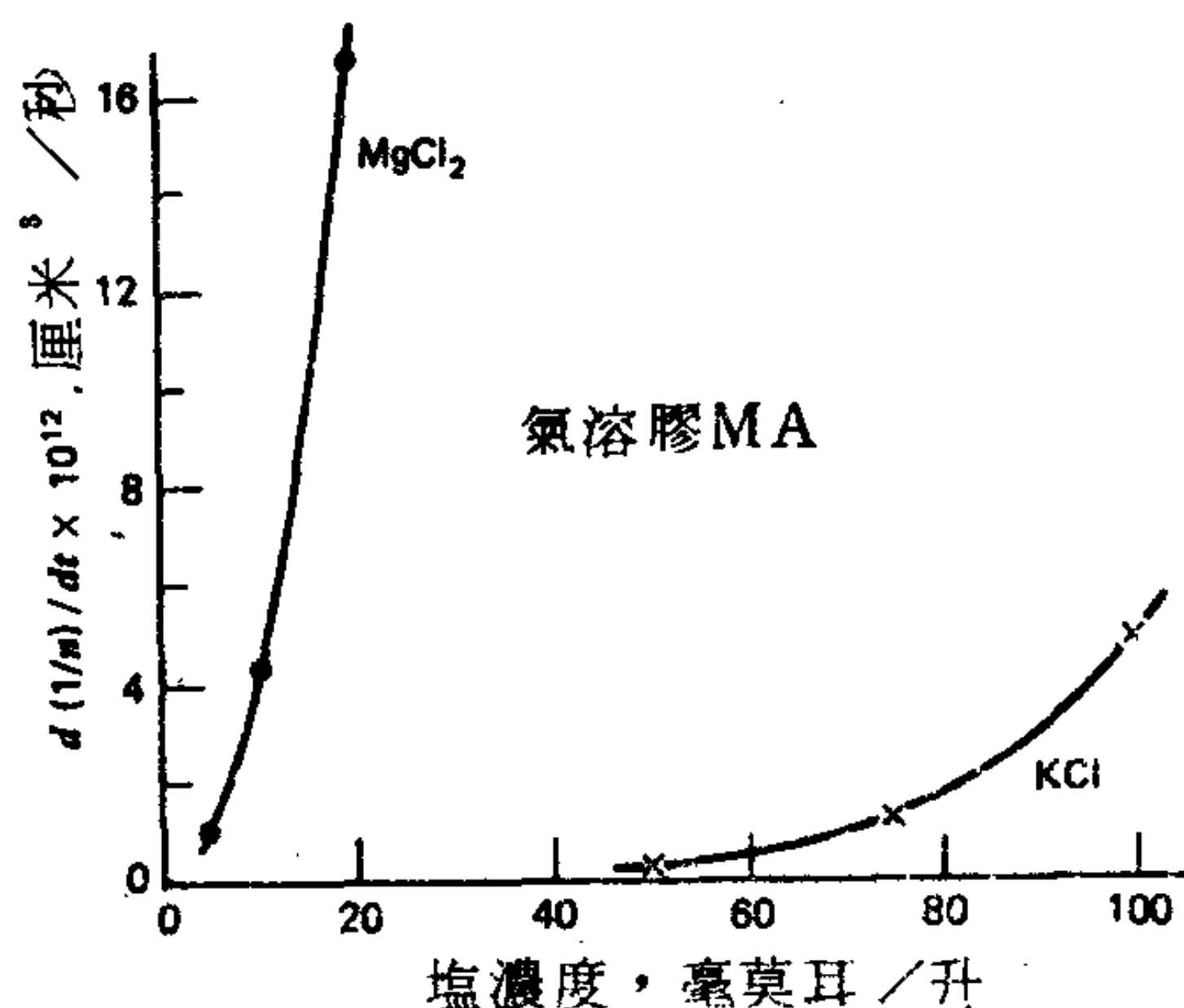


圖 14-9 電解質對以氣溶膠穩定的乳液之膠凝速率影響。(取自文獻 28)

上流體力學的考慮。Bernstein與其合作者曾對這些方程式作過成功的試驗(43)。

對於兩個小滴相壓時的平衡形狀(參考文獻 44)以及薄膜變薄的速率(45-47)有過一些研究，但是這些都是根據流力方程式，並不考慮最後斷開的薄膜—薄膜障壁。當然在這一時刻，使乳液穩定的化學扮演了重要的角色。

B. 乳液之轉化與分離

一項有趣的效應就是一個 A/B 型的乳液可以轉化成 B/A 型。一般而言，使轉化發生的方法是造成一個情況使得相反型的乳液變得比較穩定。首先，如果內相是由均勻的剛球組成，則 ϕ 超過 0.74 時，乳液必須要轉化，14-3 節有提到這個 ϕ 值代表緊密堆集的值。當然，實際的乳液小滴形狀是可變的，而且不是單一分散態的，但是前面的標準的確能作有限度的應用。Wellman 與 Tarton(18)發現以硬脂酸鈉穩定的苯—水乳液隨 ϕ 的增加，由 O/W 轉化成 W/O，但是這發生在 ϕ 值到達 0.74 的理想值之前；Salisbury 等人(48)發現對冷霜製品，轉化發生在 $\phi = 0.45$ 時。Robertson (49)報導過 0.9 的臨界 ϕ 值，而 Pickering (50)曾報導一個以肥皂為乳化劑的 O/W 乳液 99% 的體積含的是油。因

此雖然不斷加入內相可能會造成轉化，這種效應却不是保證發生而且可肯定是不受 ϕ 的理論值 0.74 所控制。一個極端例子就是 Sebbä(51)曾製備出“雙液泡沫”也就是具有多面體內液單元體以及很像泡沫的外液薄膜。

其次我們應仍記得具單價離子的肥皂會穩定 O/W 型乳液，而具多價離子的肥皂則穩定 W/O 乳液。所以在以鈉肥皂穩定的 O/W 乳液中加入鈣塩會造成轉化就不足為奇了，這種效應是由 Clowes (16)所報導，在 14 - 6 節有進一步討論。但是也不一定非要用多價電解質；Kremnev 與 Kuibina (52)就報導過苯在相當濃 (0.3 M) 的油酸鈉的乳液若使水相含有 0.25 至 0.3 M 的氯化鈉或其他 1:1 電解質，就可分離然後轉化。最後，除了改變相的體積和利用相反的乳化劑造成顛倒以外，溫度的改變也會造成轉化。譬如 Wellman 與 Tartar (18)發現硬脂酸鈉穩定的 O/W 乳液冷卻時會轉化。

一般而言，當內相不是太稀時，乳液型態是由各種因素的某種動態平衡所決定而且很容易隨情況的改變而變化。例如 Clowes (16)曾對正進行轉化的乳液外觀作過一些驚人的觀察。他說在以鈉肥皂穩定的 O/W 乳液中加入鈣塩時，小油滴先是變形，然後在達到臨界點時拉長，同時有明顯的“布朗”運動。然後拉長的水相部分截入而產生 W/O 系統。在臨界轉化點的擾動外觀以及兩相的明顯拉長很可能是加入的塩與系統混合造成的 Marangoni 效應 (4 - 2 B 節) 而有局部的濃度變動。

去乳化 (Deemulsification) 或是乳液的分離可以藉前面使乳液轉化的方法之一或是加速小滴膠凝的方法來達成。另外，兩個液相中之一的相改變也可能有用；譬如加熱以接近內相的沸點或是藉冷卻再加溫都可能使乳液分層。吸收層析法可被用來除去乳化劑從而使乳液分層 (53)。

Shinoda 與合作者發現相轉化溫度 (PIT) 有非常有用的相關性質 (參考文獻 54)。

5. 自發乳化—微胞或微乳液

在 14 - 3 節曾經提到有些系統會自發地進行乳化，也就是輕輕地將一液體（加上表面活性劑）加到另一液體時，自然就散佈出微小的乳化小滴。這個效應的存在毫無疑問（見文獻 2 的說明），但是它很可能只是局部濃度和擴散梯度和聯帶的 Marangoni 作用的結果。現在牽涉的問題是發生這種現象時，是否代表產生的乳液確實很穩定或是它只是暫時兩個相互飽和而且對表面活性劑也飽和，最終還是要瓦解併到巨相中。

真正穩定性的嚴格試驗必須是小滴的大小可隨組成或情況而作可逆的改變，某些系統即確實符合這一標準。Bowcott 與 Schulman (55) 發現以一個很粗的 O/W 型乳液例如苯在水中以油酸鉀穩定的乳液，加入長鏈的醇如己醇造成小滴不斷地減小，到了某一程度混合物變成透明而看來均勻。實際上，小油滴只是變得非常小，直徑 100 到 500 Å；它們不像正常的油滴，倒像膨脹的微胞，而且由於其大小比起可見光波長為小所以看不見。但是藉光散射和 X 一射線繞射研究可顯示出第二相的存在（見文獻 56）。Winsor (57) 也觀察到類似的行為，而且這種微胞乳液可以與油的巨相或水的巨相成平衡。

Schulman 與合作者稱呼這種系統為微乳液（microemulsion）；但是此處用的名詞，微胞乳液（micellar emulsion），似乎更能強調幾種重要的特性。微胞乳液與普通乳液類似之處是 ϕ 可以在 0.5 左右，也就是內相並不稀薄。此一內相是水溶液，但是有高度組織，和清潔劑及醇類組成分一樣，而且單位之小顯示即使在它們的中心也未達到正常巨相的性質。例如這種系統雖然可以無限制地溶解水，也許最後轉化成正常的 O/W 乳液，但是加入電解質時，微胞乳液系統可以變成與巨相電解質溶液成平衡的第二個相。這些觀察表示在各單元內的水活性很低或是滲透壓較正常為高，只有在加入電解質使其外滲透壓同時降低才能阻止水的自然進入。這種行為正是一個與其環境成平衡的膨脹微胞系統，對其內的變化作可逆的應變（請看文獻 58）。

近年來微胞乳液愈來愈受到矚目；例如它們在第三級石油回收上很重要(59,60)。曾有人提出模型(61)以解釋微胞乳液相能與電解質水溶液相成平衡的原因，而電解質、水與表面活性劑在這兩個相之間的分佈數據也曾以這個模型來研究過(62)。請看文獻 63 與 64 中所提的另一個最近的方法。使用 D_2O 取代 H_2O 可顯著影響微胞乳液性質(65)。其他的研究包括黏度(66)，核磁共振(67,68)，導電度(69,70)以及光(71)和中子散射(72,73)，介電緩解(74)。小滴的流體力學大小可用薄膜擴散法估計(75)。最近更有許多有關在微胞乳液系統中之反應，包括光物理與光化學反應的研究(見文獻 76-79)。最後請看 Prince (80)對於微乳液與微胞之區別的討論，Rosano 與合作者的早期評論(81)以及影響微胞乳液形成的變數之討論(81a)。

6. 親水—親油性平衡

利用到乳液的技術非常之多，但是和在浮選的情形一樣，實驗觀察仍舊領先理論，在此是指在某一定的組成之下，對所產生的乳液之類型與穩定性的預測。例如一個大概的法則是穩定劑比較易溶的相會成為外相(82)—請看表 14 - 1，此處要簡單討論一下這種法則的細節。

Griffin(83)曾提出一個數字等級表，所謂親水—親油性平衡 (HLB) 值，而且已被廣泛應用。首先如表 14 - 1 所表示，在一度空間標尺上，賦予表面活性劑作用一個值；請注意其中提到的對溶解度法則的關係。然後每一個表面活性劑再根據此一標尺分級(詳細清單請看文獻 2)，表面活性劑混合物則假設可根據加權方法賦予一個 HLB 值。

HLB 系統的主要假設可以說明如下：假設我們需要某一 O/W 乳液。並假設油相與水相是利用不同比例的 Span65 (花楸醇三硬脂酸酯， $HLB=2.1$) 與 Tween60 (聚氧乙烯花楸醇單硬脂酸酯， $HLB=14.9$) 加以乳化。結果發現最佳的乳液是在有 80% Tween60 與 20% 的 Span65 時得到 ($HLB=12.3$)。這時的假設是用其他任何表面活性劑混合物時，對此一特定系統的最佳效果都是在 $HLB=12.3$ 時；例如用

表 14-1

HLB 標尺

表面活性劑在水中	HLB	
溶解度情形	值	應用
在水中無法分散	{ 0	W/O 乳化劑
	{ 2	
	{ 4	
分散性差	{ 6	潤濕劑
乳狀分散，不穩定	{ 8	
	{ 10	
乳狀分散穩定	{ 12	清潔劑 } O/W 乳化劑
半透明至澄清溶液	{ 14	
	{ 16	
澄清溶液	{ 18	

Span85 (花楸醣三油酸酯; $HLB=1.8$) 和 Tween20 (聚氧乙烯花楸醣單月桂酸酯, $HLB=16.7$) 以必要的比例混合時, 也就是 70% Tween20。兩種混合物的絕對效果也許不同, 但每一種必須都是在其最佳情形。實際上下一步就是做出許多這種最佳混合物然後找出絕對效果最佳的一個。

表 14-2
官能基 HLB 值

親水基	HLB	親油基	
$-\text{SO}_4\text{Na}$	38.7	$-\text{CH}-$	-0.475
$-\text{COOK}$	21.1	$-\text{CH}_2-$	
$-\text{COONa}$	19.1	$-\text{CH}_3-$	
磺酸酯	約 11.0	$-\text{CH}=\text{}$	
$-\text{N}$ (三級胺)	9.4	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$	-0.15
酯 (花楸醣環)	6.8		
酯 (自由的)	2.4		
$-\text{COOH}$	2.1		
$-\text{OH}$ (自由的)	1.9		
$-\text{O}-$	1.3		
$-\text{OH}$ (花楸醣環)	0.5		

Davies (40)將加成原理進一步推廣，提出一系列HLB 官能基值的表，如表 14 - 2所示。某一表面活性劑的實驗HLB 值是將官能基值的代數加上 7 而得。譬如鯨蠟醇 $C_{16}H_{33}OH$ 的HLB 值應該是 $7 + 1.9 + 16(-0.475) = 1.3$ 。HLB 值也與相轉化溫度有關(84)。

HLB 系統可以將大量繁雜的資料組織起來並且有效而且有系統地找尋最佳的乳液製備。但是如此過分深究這個系統也會作繭自縛。這一點可從圖 14 - 10 看出，它說明被 Tween40 與 Span80 混合物穩定的乳液小滴界面膜的分子可能排列情形。HLB 值當然並不真正都是可加成；它們的有效值視牽涉那一種油相等而定。乳液究竟是 O/W 或是 W/O 也與 ϕ 值有關，而且要完整敘述乳液所需指明的許多詳細物理特性

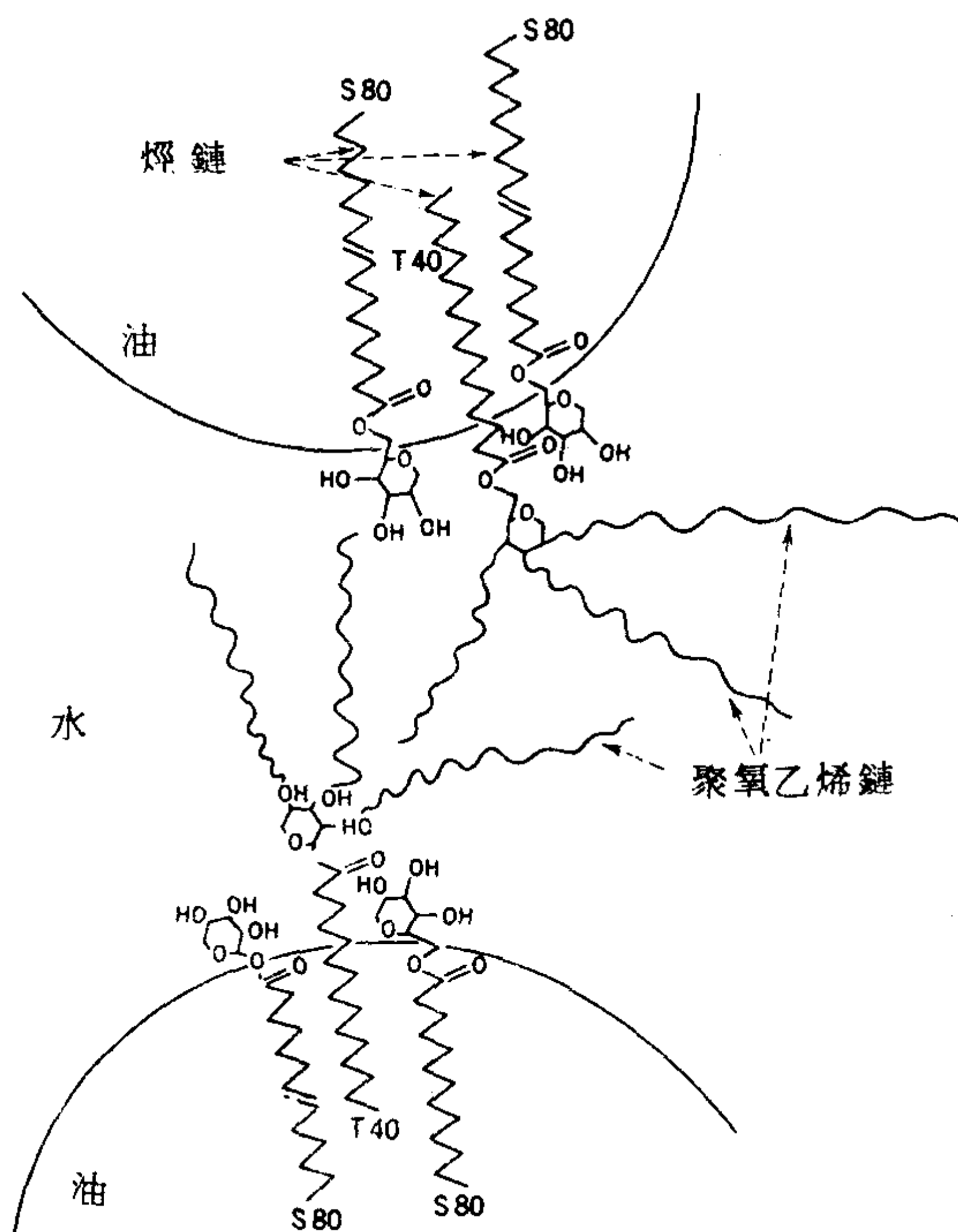


圖 14-10 在油—水界面吸附的混合膜中 Tween 40 與 Span 80 分子位向圖解。(取自文獻 86)

也不是單單一個HLB值所能涵蓋的。

Shinoda與合作者(85, 85a)曾研究溫度對HLB值的影響，並且將HLB系統與用PIT（相轉化溫度）相關聯。

7. 乳液的實用方面

自然形成的乳液是工業製劑中的例外，實際上要使用到許多打擊、研磨、混合與攪拌的裝置。基本的作用似乎是如圖14-11所示。就是比較大的液滴受到流體或機械的力量而變長，圖中的例子是變成圓柱形。在2-3節中曾經指出一個液柱的長度超過其周長時是不穩定的，會斷成一大一小兩部分，因此一個長長的液柱或液流會斷成一連串的小滴。所以在乳化過程中，一個大的液滴被拉長，表面張力（以及漩流）使它斷裂成一連串較小的液滴；這些可能又進一步再斷裂。這個過程在相體積比接近1時顯然特別複雜，因為這時兩個液相都在變細碎，新生的乳液可能是兩種類型的混合物。而將要變成外相的液滴必須比內相物質優先合併。這就是前面一節所述，Davies 動力處理的基礎。

關於乳液的實際應用，包括瀝青乳液，用在路面以及屋頂，氣油乳液（例如火焰噴射器），油漆乳液（包括乳膠漆），農藥噴霧，各種清潔液與肥皂製品，大多數化粧乳霜與乳液，以及各種食品乳液如人造奶油、冰淇淋和沙拉醬。還有許多藥品也是成乳液的形式，例如O/W型的灼傷油膏和減輕皮膚乾燥的W/O型軟膏。乳液的分層常有實用上的重要性。例子就是牛奶的O/W乳液的分層可得到奶油，和塩水在原油中的惱人乳液之分層。

8. 泡沫—泡沫之結構

泡沫可以看成是一種乳液，其中內相是氣體，而且和乳液一樣，似乎需要有某些表面活性劑成分以產生穩定性。特別是由厚的液膜隔開的近球形氣泡構成的泡沫，這種相似性更近；這種泡沫Manegold 給它取名叫Kugelschaum(87)。

第二種泡沫大部分是氣相，以薄膜分開。各氣泡體呈多面形，而且

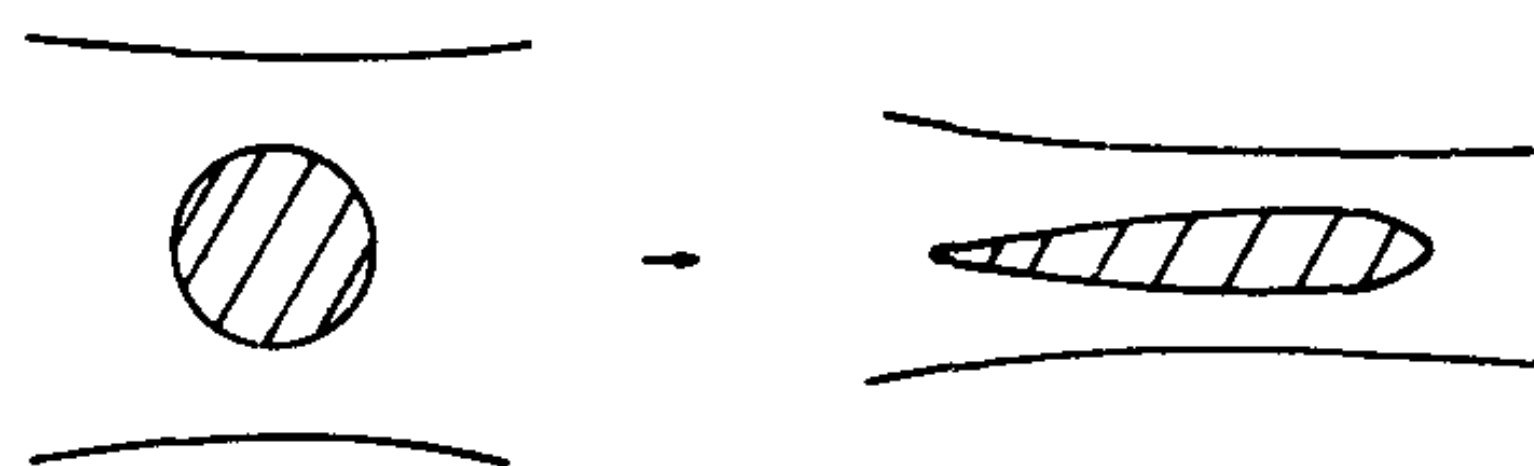


圖 14-11 乳化過程中液滴的變形

泡沫可以看成多少變了形的多面體填充堆集；這種泡沫被稱為 *Polyederschaum*。若是在低黏度的液體它們可能是由 *Kugelschaum* 充分流失得到或是直接形成。這時仍與乳液有類似的關係—離心加速過的乳液可能是由外相液體薄膜分隔的內液多面體構成。Sebba(87a) 報導了居於兩種極端之間的泡沫，他稱之為微氣乳液 (*microgas emulsions*)，也就是封閉的氣泡團。

此處的討論只限於比較普遍的一種泡沫，*polyederschaum*，因為它與表面化學比較有關。首先，它的幾何形狀很有趣。如果三個氣泡相連，其外觀會如圖 14-12；三個分隔膜相會產生一個小的三角形液柱（與圖中紙面垂直）是所謂 *Plateau's* 邊界。*Plateau*⁺ (88) 和吉卜士 (89) 曾對這三個流體層之間的平衡作過詳細研究，而所謂 *Plateau* 邊界的管道在薄膜流失的機構中扮演重要的角色。圖 14-12b 是它的放大圖，首先由圖可以看出區域 A 的邊緣的高曲率代表氣相與液相間一定有相當的壓力下降。結果液體從薄膜被吸進邊界的傾向在泡沫流失中扮演重要角色，以下將會看到。

三個氣泡在一起時，隔膜必須以 120° 交會，這個系統才有機械穩定性。第四個氣泡可以如圖 14-13 所示地加入，但是這樣不會穩定。稍微有一點不平衡或擾動就足以使隔膜移動直到如圖 14-13b 的安排。因此二度空間泡沫是由大致均勻的六角形的網狀結構組成。

三度空間的泡沫情形更加複雜。由於所有隔膜都必須相同，三個就必須以 120° 交會形成邊界或邊線，四條線就必須在一點交會，形成 $109^\circ 28'$ 的四面體角度。*Maizke* (90) 在他深入的統計研究實際泡沫之幾

⁺ 這個古老的處理是很精彩的文章！

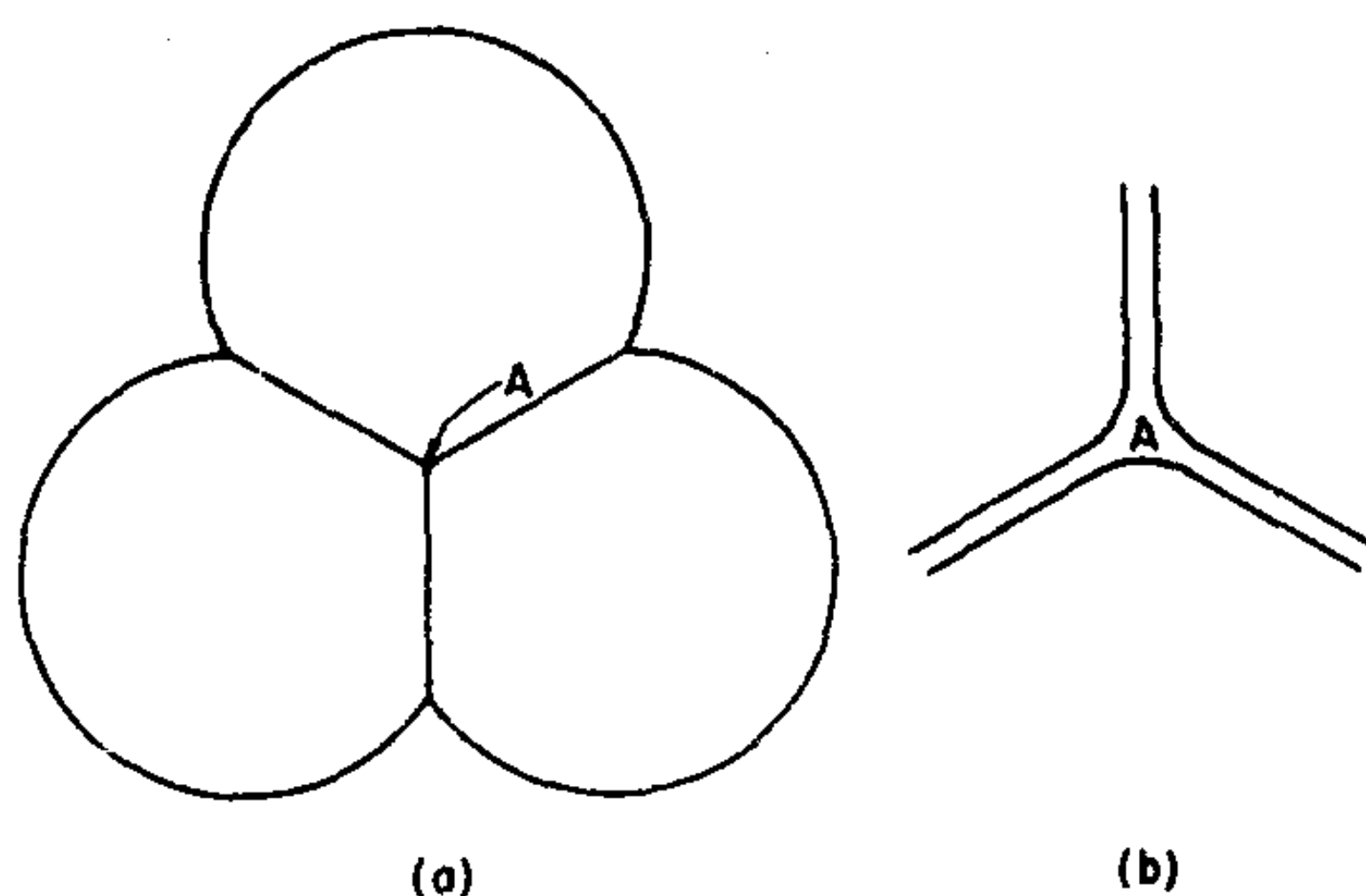


圖 14-12 Plateaus 邊界

何形狀時，確實觀察到這些現象。

直覺上我們希望各氣泡單位是由一種規則的多面體組成，與前面要求比較符合的是五邊形十二面體（有 12 個五邊形的圖形）。Matzke 發現實際泡沫中一半以上確實是有五個邊，大約有 10 % 的多面體是五邊形十二面體。在他之前，Desch (91) 也得到類似的結論。

但是五邊的十二面體的角度稍有偏差（各面之間是 $106^{\circ} 33'$ ，各邊之間是 108° ）而且它不能剛好填滿空間。吉卜士(89)與克耳文公爵(92)曾討論空間填滿的問題；後者證明一個削角的八面體（有六個正方形與八個六角形的面）可以剛好填滿空間，再適當地將面彎曲就可得到所要的角

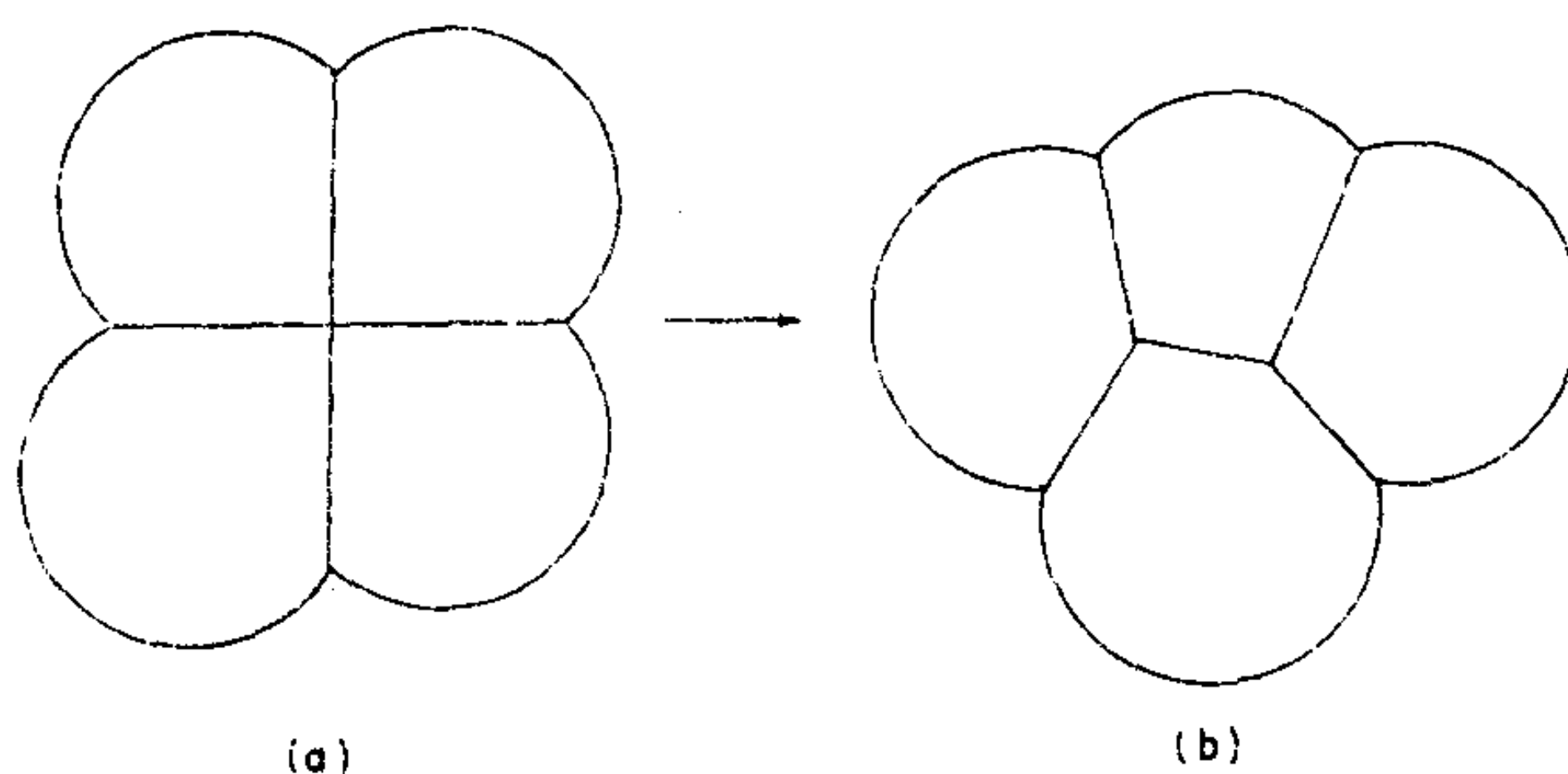


圖 14-13

度。不過實驗上，Matzke 的泡沫中只有 10% 的面是四邊形。

以上的討論導致一個問題，就是實際的泡沫是否確實可以滿足在各面，邊界和角落的合力爲零的條件而不致在薄膜的液體內部造成局部壓力變化。這種壓力變化會影響泡沫流失的性質（見以下）而且使得泡沫結構內的薄膜在流失時，比獨立的平面膜更快達到不穩定點。

9. 泡沫流失

A. 單一薄膜的流失

先考慮一個平面肥皂膜伸張在一方形框架上的簡單例子，如圖 14-14 的說明。將框架浸入肥皂溶液然後小心提起（在密閉系統中做，以免揮發），最初形成的膜相當厚。但是流失現象立刻開始，對形成液態（而非固態）界面膜的肥皂，立刻會產生干涉花紋。由圖中暗影顯示的這種花紋是由重疊的彩虹般色帶構成，這些色帶是由薄膜前面反射的光和後面反射的光干涉而得（見 4 - 3 D 節）。由於流失的結果，薄膜厚度由下而上遞減，因而在上端的條紋間隔較寬，但是當厚度比可見光波長爲大時，即迅速互相接近。變薄的過程非常美觀；當它發生時，每一色帶都向下移，其間的距離則增加。最後上端呈銀色；接著產生一個黑色的膜，它與銀色膜的交界往下移，直到底部以外全部變成黑色膜。這些干涉效應的理論處理有些複雜，讀者請參考 Rayleigh (93)，Reinhold 與 Bucker (94)，和 Bikerman (95) 等人的文獻。

黑色膜有特殊的重要性；根據 Perrin(96)，以及 Mysels 與合作者(97)和 Overbeek (98)最近的觀察，可能有不只一種黑色膜存在，顯然是由一種到另一種厚度一步一步地轉變。其中最薄的黑色膜（肥皂膜的情形）約爲 45\AA 厚，比肥皂單層厚度的兩倍大不了多少；呈黑色是因爲它們薄得由前面反射的光與由後面反射的光之間的干涉，對所有可見光波長都屬破壞性的。水平不流失的膜之厚度是由邊界處拉扯的程度決定，它反映了力量的平衡，主要大概就是兩個雙層之間的靜電斥力和長程凡得瓦力（見 6 - 4 B 節）。事實上，這方面的研究正提供了研究這種力的方法(98,99)。與這個題目有密切關聯的是一個平面肥皂膜與 Plateau 邊



圖 14-14 肥皂膜的流失

界之間的接觸角（見文獻 100）。Derjaguin 與 Prokhorov(101a)曾提出黑色膜瓦解的理論。

前面的討論或許暗示液態肥皂膜變薄時，看來很平靜。事實正相反。我們注意看這種膜時，可看到多種顏色變化，尤其是在薄膜與其支架的交界處。它看來是非常迅速而複雜的流體運動，大致上包括由邊沿升起的較薄（而且不同顏色）膜渦旋，朝內朝上移動。細看這種孔雀尾顯示有頗大的薄膜塊形成，上升到其厚度相當於整個的膜厚，然後就消失。此外一塊塊黑色膜沿著整個銀色膜邊形成並且上升到銀色膜與黑色膜的交界，到達邊界時並揚起小小噴泉狀的銀色膜。Princen 與 Mason (101) 列出了各種厚度薄膜的顏色。

這一段有關薄膜流失的敘述是爲了強調一般肥皂膜變薄所經過的機構是在邊緣形成更薄的膜塊，多餘的液體大概就排放到邊緣的管道內。所以流失是由一種邊緣效應決定，其速率與膜寬成反比(102)。早先也有討論到，在薄膜邊緣必定有很高的曲率以致於在邊界管道內的液體的

壓力比薄膜內的爲低；大概就是因爲這一壓力差才會形成較薄的膜塊（見文獻 98）。

也許有人會想薄膜的流失應該是液體從其內部逐漸下降，但是仔細考慮即可看出這種機構除了在相當厚的膜以外，應該不重要。這種流失相當於兩平行板之間的黏滯液流，對這種情形吉卜士(89)導出一個方程式：

$$V_{av} = \frac{\rho g \delta^2}{8\eta} \quad (14-8)$$

這裏平均速度是膜厚 δ ，液體黏度 η 和密度 ρ 的函數。對一個厚 1 微米的水膜，14-8 式求出的流失速度只有 10^{-4} 厘米/秒。還有，我們可料到在薄膜內部的黏度應該比巨相液體內爲高，雖然一些實驗結果分析顯示黏度不同的膜層不會超過 10\AA 厚(99)。最近的一些 esr 研究也支持這個結論(103)，但是從 6-8 節的討論看來，這仍是有些意外。

B. 泡沫的流失

非常厚的泡沫或是 Kugelschaum 型泡沫也許確實是經由流體力學機構流失，但是薄膜 Polyederschaum 型泡沫有類似各別肥皂膜的隔膜，很可能是以相同的邊界機構流失。由於這種流失的結果，膜層愈來愈薄，最後到處開始破裂。有時候是最上端的薄膜先破裂，以致泡沫體積隨時間穩定地減少，有時候主要是內部膜層破裂，因此氣泡愈來愈大而泡沫愈來愈疏。此外，氣泡破裂與氣泡間的氣體擴散也隨時改變了氣泡的大小與形狀的分佈。

在本書第二版曾說到肥皂膜破裂的機構仍不清楚。藉著聰明的實驗；現在又增加了許多新資料，例如對橫跨如圖 14-14 所示的框架上的肥皂膜，現在已知破裂是從邊緣開始，如圖 14-15 所示(104)。

10. 泡沫之穩定性

穩定膜的一個明顯特徵就是它能抵抗機械干擾。吉卜士(89)認爲這個重要性質是薄膜的彈性 E ，

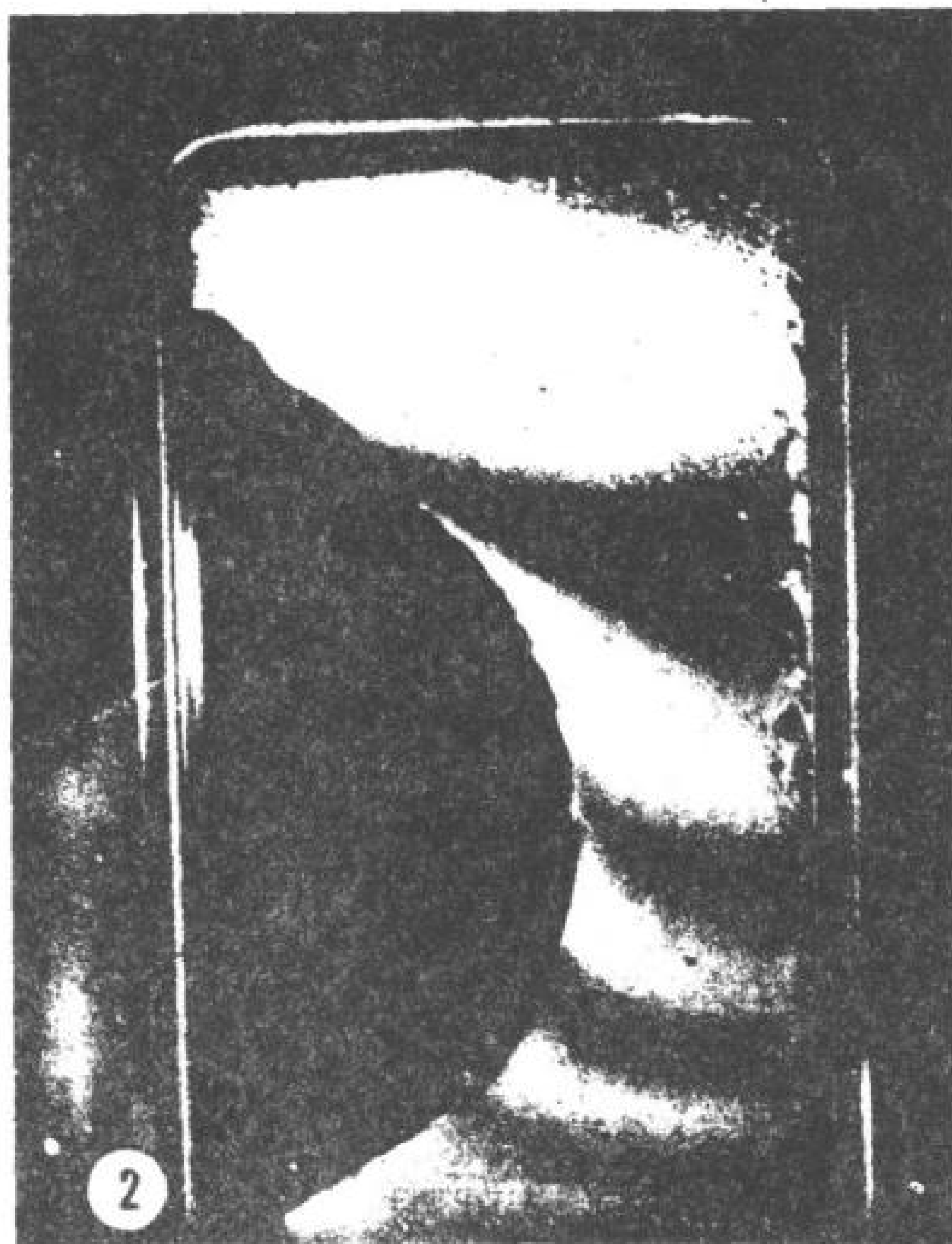


圖 14-15 由一個 2 厘米寬玻璃架支撐的垂直平面肥皂膜自然破裂的情形。
(取自文獻 102)

$$E = \frac{2d\gamma}{d \ln A} \quad (14-9)$$

其中 A 為薄膜面積 (見 4 - 3 C 節) 。對於二成分系統，14 - 9 式可以寫成

$$E = 4 (\Gamma_2^1)^2 \frac{d\mu_2}{dm_2} \quad (14-10)$$

這裏的 Γ_2^1 是成分 2 的表面超量， μ_2 為該成分的化學電位， m_2 為每單位薄膜面積的量。定性而言， E 是衡量薄膜在突然應力之下調整其表面張力的能力。如果表面要擴張，表面活性劑的表面濃度即下降，因而局

部的表面張力即上升；所以薄膜即保持不破裂。對於純液體，上面的 E 應為零，這與已知純液體不能產生穩定泡沫的事實相符。相反地，14-10 式也指出 E 要變大的話， Γ_2^1 與 $d\mu_2/dm_2$ 都要變大。實際上這表示表面活性劑濃度要高，但是不能太高。這一結論經過 Bartsch 的肯定 (105)，他發現產生最大的泡沫穩定性的脂肪酸和醇的濃度遠在產生最低表面張力的濃度之下。一些對 E 的測量得到的值都在 10 至 40 達因/厘米的範圍 (106)。

前面所說是一個平衡或是可逆的觀念，有人提議一些瞬間效應對於薄膜的彈性也很重要。Rayleigh (93) 提到觸擊薄膜而新形成的表面具有比平衡值為高的表面張力（請看圖 2-18）。Ross 與 Haak (107) 指出如果薄膜內部的表面活性劑能夠迅速擴散到表面，瞬間的薄點即可由此機構回復到原來的表面張力而薄膜不致於加厚。因此表面張力的變化即可“恢復”而薄膜不必回到原先的厚度，這個區域就會有一段時間維持機械上的薄弱。根據這一分析，一個泡沫穩定劑必須要慢慢地吸附到表面（毫秒時間內）。Prins 與 van den Tempel (108) 對於薄膜對外來干擾的反應作了詳細的研究。

除了高彈性是使泡沫穩定的性質之外，高表面黏度似乎也很重要。Brown 等人 (109) 發現含有月桂醇加上其他各種表面活性劑的泡沫之穩定性與薄膜黏度之間有一些關聯。Davies (110) 也有類似的發現，圖 14-16 是他的一些結果。也許其中牽涉的只是邊界膜流失過程的速率隨薄膜黏度的增加而減少。用單一肥皂膜作研究時，如果吸附的表面活性劑薄膜是屬於固態時；很顯然邊界流失也非常緩慢。

總而言之，對於決定泡沫穩定性因素之間的關係，似乎無法有很嚴格的分析。定性而言，泡沫存活期視流失速率而定，然後又與變薄的膜對揮發與機械震動的穩定性有關，這些震動包括隔膜破掉以及鄰近氣泡壁突然發生移動，透過泡沫整體傳送而來的震動。這個題目曾有 Burcik (111) 和 Camp 與 Durham (112) 討論過。

定性上，抗泡劑 (antifoam agent) 防止起泡的作用可以用類似

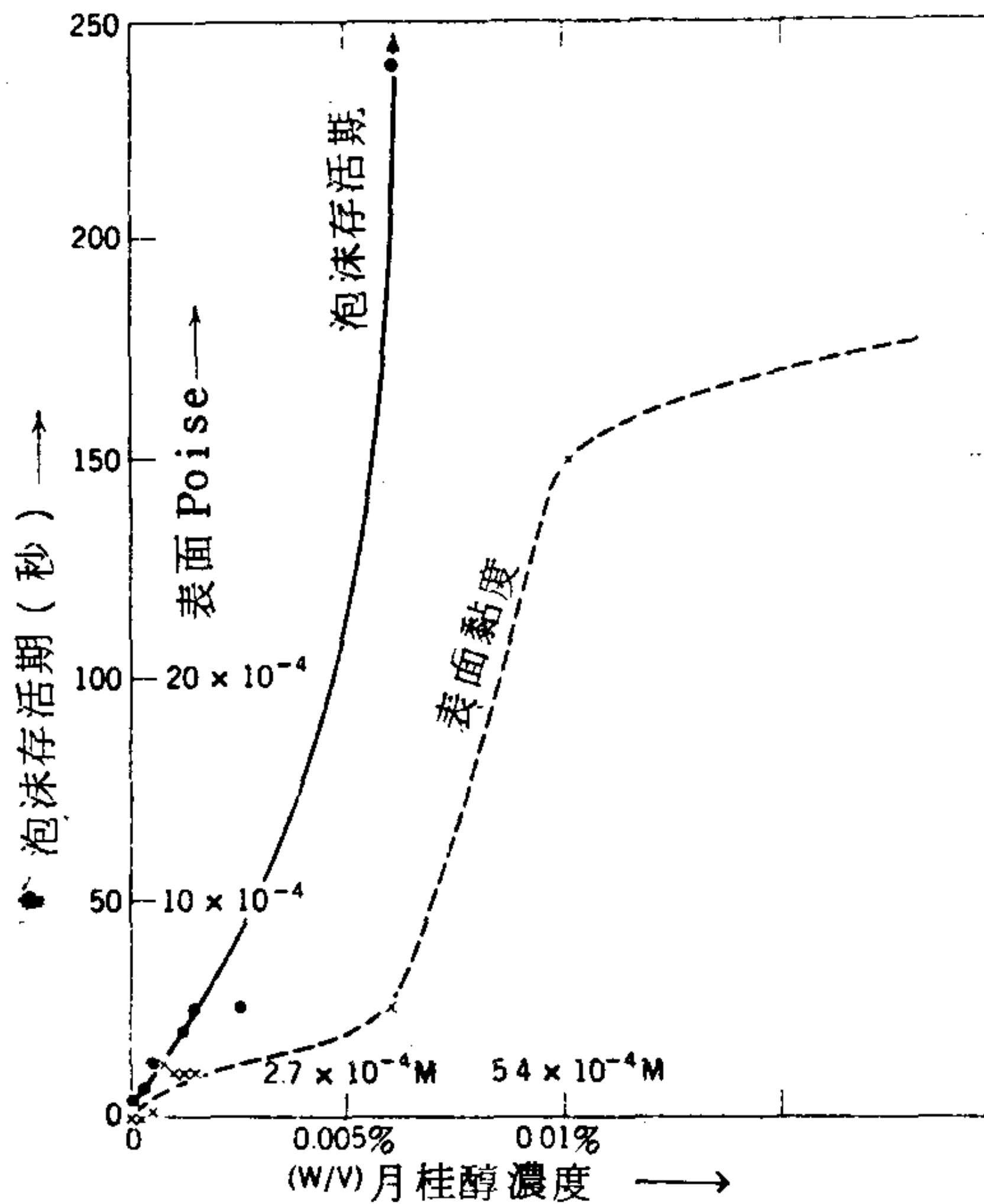


圖 14-16 在 PH 10 並加了月桂醇的 0.1 % 月桂酸鈉溶液中，泡沫存活期與表面黏度。泡沫存活期在 0.01 % 月桂醇時上升至 6.5 分鐘，有 0.025 % 月桂醇時，上升至 30 分鐘。（取自文獻 110）

前面的方法分析。當然首先這些抗泡劑必須能從界面中取代造成泡沫的表面活性劑。然後它要將本身較差的穩定泡沫特性帶入系統中。這方面 Ross 與合作者曾經有討論過 (113)。

11. 發泡劑與重要的實用泡沫

我們已經表明泡沫穩定劑通常都是表面活性劑，但是說得更明確點，較好的發泡劑似乎都是討論清潔力時提到的膠體電解質表面活性劑（13 - 5 B 節）以及生物物質如蛋白質，它產生的薄膜不會很快與底質達到平衡。另外，和在乳液的情形一樣，固體粒子也能用作泡沫穩定劑。

重要的泡沫種類包括用於滅火的泡沫（皂素或水解的蛋白質可用作

表面活性劑以產生相當堅固的泡沫)，用於泡沫浮選中的泡沫（見13-4節）和許多家庭用品中的泡沫。最後一項的常見例子包括乳霜、打散的蛋白、刮臉霜和各種清洗泡沫。

當然防止起泡有時候也很重要。水鍋爐的抗泡劑包括聚醯胺（例如硬脂酸與二次乙基三胺的三醯胺）。一般的抗泡劑如烷基聚矽氧化物與三丁基磷酸酯用途很廣。Bikerman的專書中列有很多細節（114）。

12. 習 題

1. 扼要討論至少兩種理由為何兩種純的不互溶液體不會形成穩定的乳液。
2. 證明一個由均勻堅硬圓球構成的乳液中，最大可能的 ϕ 值為0.74。
3. 證明14-2式中 a 的理論值應該是多少。
4. 證明由均勻堅固的圓圈（或一堆圓柱）構成的兩度空間乳液，最大可能的 ϕ 值應是多少。
5. 已知乳液A的小滴大小分佈遵守高斯誤差曲線。最可能的大小是5微米。作出 $P/P(\max)$ （ $P(\max)$ 為最大機率）對大小的圖，如果在 $P/P(\max)=\frac{1}{2}$ 的寬度相當於1.02微米的標準誤差。乳液B的大小分佈遵守對數正常分佈，14-4式，最可能的大小與乳液A的相同，而且對數標準誤差1.02。在乳液A的同一圖上作出乳液B的分佈。
6. 根據乳液穩定性的定向楔子理論，油酸鈉因為呈楔形而穩定O/W乳液。如果在某一乳液，小滴直徑為1微米，根據這一理論，如果極性基的面積為 45\AA^2 每根烴鏈的面積應為多少？
7. 參考第六題，雙重膜理論是解釋乳液穩定性的另一理論。考慮一個能呈O/W或W/O形式的油—水—表面活性劑系統，微滴大小都是直徑1微米。如果前面假想的反轉過程的自由能是每厘米²乳液200卡，計算薄膜—水和薄膜—油界面張力的差。假設 ϕ 為0.5。

8. 考慮一個 1 升油在 1 升水的乳液，油滴直徑 0.5 微米。如果油—水界面含有每分子 20\AA 的緊密堆集單層表面活性劑，計算有多少莫耳表面活性劑存在。
9. 含有 70 % Tween60 與 30 % Span65 的某一乳液系統產生最佳效力。在同一系統中，月桂基硫酸鈉與鯨蠟醇混合物以何種組成也會產生最佳效力。
10. 某一 HLB 值為 B 的表面活性劑混合物在以羊毛脂為油相的系統中可產生很好的 W/O 乳液。提出兩種化粧品化學家可能用到的表面活性劑混合物；他的配方中已被限定必需含有 10 % 鯨蠟醇。
11. 考慮共有一個隔膜的兩個肥皂泡，肥皂泡的曲率半徑為 R_1 與 R_2 ，而共有的隔膜曲率半徑為 R 。證明在何種情況下 P 應該為零，在何種情況下它應等於 R_2 。
12. 由 14 - 9 式推導 14 - 10 式，說出其中的近似假設。解釋如果巨相表面活性劑濃度約等於其 cmc 時，此活性劑膜的表面彈性應該是小或是大。
13. 估計三個薄黑色膜交會所形成的 Plateau 邊界內存在的流體靜水壓力。明白說出你計算中的假設。

參考書籍

- P. Becher, Ed., *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- H. Bennett, J. L. Bishop, Jr., and M. F. Wulfinhoff, *Emulsions*, Chemical Publishing Co., New York, 1968.
- 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, 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.
- L. H. Princen, *Treatise on Coatings*, R. R. Myers and J. S. Long, Eds., Vol. 1, Part 3, Chapter 2, Marcel Dekker, New York, 1972.
- P. Sherman, *Emulsion Science*, Academic, New York, 1968.
- K. Shinoda, *Principles of Solution and Solubility*, Marcel Dekker, New York, 1978.

課文參考文獻

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, New York, 1968, p. 131.
4. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A138**, 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. See O. Kratky, *Kolloid-Z.*, **182**, 7 (1962).
9. K. J. Lissant and K. G. Mayhan, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 201 (1973).
10. L. H. Princen, *Appl. Polym. Symp.*, No. 10, 159 (1969).
11. W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Active Films*, Reinhold, New York, 1952, p. 90.
12. K. J. Lissant, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **21**, 141 (1970).
13. H. M. Princen, M. P. Aronson, and J. C. Moser, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 246 (1980).
14. H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 55 (1979).
- 14a. F. Sebba, *J. Theor. Biol.*, **78**, 375 (1979).
15. W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913).
16. G. H. A. Clowes, *J. Phys. Chem.*, **20**, 407 (1916).
17. See W. D. Harkins and N. Beeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1674 (1929).
18. V. E. Wellman and H. V. Tartar, *J. Phys. Chem.*, **34**, 379 (1930).
19. A. E. Alexander, "Surface Chemistry and Colloids," in H. Mark and E. J. W. Verwey, Eds., *Advances in Colloid Sciences*, Vol. 3, Interscience, New York, 1950.
20. S. Berkman and G. Egloff, *Emulsions and Foams*, Reinhold, New York, 1941, pp. 93f, 175.
21. K. J. Packer and C. Rees, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 206 (1972).
22. E. G. Cockbain and T. S. McRoberts, *J. Colloid Sci.*, **8**, 440 (1953).
23. R. D. Vold and R. C. Groot, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **14**, 233 (1963).
24. S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1966 (1962).
25. S. R. Reddy and H. S. Fogler, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 105 (1981).
26. R. D. Vold and R. C. Groot, *J. Colloid Sci.*, **19**, 384 (1964).
27. B. D. Powell and A. E. Alexander, *Can. J. Chem.*, **30**, 1044 (1952).
28. M. van den Tempel, *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 419 (1953).
29. J. A. Kitchener and P. R. Musselwhite, *Emulsion Science*, P. Sherman, Ed., Academic, New York, 1968, p. 104.
30. F. Huisman and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **73**, 489 (1969).
31. L. H. Princen, *Treatise on Coatings*, R. R. Myers and J. S. Long, Eds., Vol. 1, Part 3, Chapter 2, Marcel Dekker, New York, 1972.
32. W. Albers and J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **14**, 501, 510 (1959); *ibid.*, **15**, 489 (1960).
33. W. Rigole and P. Van der Wee, *J. Colloid Sci.*, **20**, 145 (1965).
34. T. Gillespie and R. M. Wiley, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1077 (1962).
35. A. J. Scarlett, W. L. Morgan, and J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1566 (1927).

36. E. H. Lucassen-Reynders and M. van den Tempel, *J. Phys. Chem.*, **67**, 731 (1963).
37. J. H. Schulman and J. Leja, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 598 (1954).
38. M. von Smoluchowski, *Phys. Z.*, **17**, 557, 585 (1916); *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).
39. H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, 1952, p. 378.
40. J. T. Davies, *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.*, London, Vol. 1, p. 426.
41. L. A. Spielman, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 562 (1970).
42. E. P. Honig, P. H. Wiersma, and G. J. Roeberson, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 97 (1971).
43. D. F. Bernstein, W. I. Higuchi, and N. F. H. Ho, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 439 (1972).
44. H. M. Princen, *J. Colloid Sci.*, **18**, 178 (1963).
45. T. Gillespie and E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 173 (1956).
46. S. P. Frankel and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **66**, 190 (1962).
47. S. Hartland and D. K. Vohra, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 295 (1980).
48. R. Salisbury, E. E. Leuallen, and L. T. Chavkin, *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)*, **43**, 117 (1954).
49. T. B. Robertson, *Kolloid-Z.*, **7**, 7 (1910).
50. S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **1907**, 2002; see also E. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **36**, 1401 (1932).
51. F. Sebba, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 468 (1972).
52. L. Ya. Kremnev and N. I. Kuibina, *Colloid J. (USSR)*, **17**, 31 (1955).
53. T. Green, R. P. Harker, and F. O. Howitt, *Nature*, **174**, 659 (1954).
54. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968).
55. J. E. Bowcott and J. H. Schulman, *Z. Elektrochem.*, **59**, 283 (1955).
56. J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677 (1959).
57. P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376 (1948).
58. L. M. Prince, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 182 (1975).
59. W. B. Gogarty and H. Surkalo, *J. Pet. Tech.*, **24**, 1161 (1972) and references therein.
60. V. K. Bansal and D. O. Shah, *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, Vol. 1, K. L. Mittal, Ed., Plenum, 1977.
61. A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 261 (1969).
62. W. C. Tosch, S. C. Jones, and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 297 (1969).
63. J. Biais, P. Bothorel, B. Clin, and P. Lalanne, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 136 (1981).
64. E. Ruckenstein and R. Krishnan, *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 188 (1980).
65. S. I. Chou and D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 49 (1981).
66. J. W. Falco, R. D. Walker Jr., and D. O. Shah, *A.I.Ch.E.J.*, **20**, 510 (1974).
67. D. O. Shah, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **204**, 125 (1973).
68. C. Kunar and D. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1895 (1980).
69. R. A. Mackay and R. Agarwal, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 225 (1978).
70. M. Laguès and C. Sauterey, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3503 (1980).
71. C. Hermansky and R. A. Mackay, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 324 (1980).
72. R. Ober and C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2418 (1980).

73. M. Dvolaitzky, M. Laguës, J. P. Le Pesant, R. Ober, C. Sauterey, and C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1532 (1980).
74. S. I. Chou and D. O. Shah, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1480 (1981).
75. S. I. Chou and D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 249 (1980).
76. M. Almgren, F. Grieser, and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3188 (1980).
77. J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1485 (1980).
78. R. A. Mackay, K. Letts, and C. Jones, *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, K. L. Mittal, Ed., Vol. 2, Plenum, 1977.
79. C. A. Jones, L. E. Weaner, and R. A. Mackay, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1495 (1980).
80. L. M. Prince, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 182 (1975).
81. H. L. Rosano and R. C. Peiser, *Rev. Fr. Corps Gras*, April 1969, p. 249.
- 81a. H. L. Rosano, T. Lan, A. Weiss, W. E. F. Gerbacia, and J. H. Whittam, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 233 (1979).
82. W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913); *ibid.*, **19**, 275 (1915).
83. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311 (1949); *ibid.*, **5**, 249 (1954).
84. C. Parkinson and P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 328 (1972).
85. K. Shinoda and H. Kunieda, *Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher, Ed., Marcell Dekker, New York, 1981.
- 85a. K. Shinoda and H. Sagitani, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 68 (1978).
86. J. Boyd, C. Parkinson, and P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 359 (1972).
87. E. Manegold, *Schaum, Strassenbau, Chemie und Technik*, Heidelberg, 1953, p. 83.
- 87a. F. Sebba, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 643 (1971); ACS Symposium Series No. 9, 1975.
88. J. Plateau, *Mem. Acad. Roy. Soc. Belg.*, **33**, (1861), sixth series and preceding papers.
89. J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. 1, Longmans, Green, New York, 1931, pp. 287, 301, 307.
90. E. B. Matzke, *Am. J. Bot.*, **33**, 58 (1946).
91. C. H. Desch, *Rec. Trav. Chim.*, **42**, 822 (1923).
92. See 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.
93. J. W. S. Rayleigh, *Scientific Papers*, Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge, England, p. 498.
94. A. W. Reinhold and A. W. Rucker, *Trans. Roy. Soc. (London)*, **172**, 447 (1881).
95. J. J. Bikerman, *Foams*, Reinhold, New York, 1953, p. 137.
96. J. Perrin, *Ann. Phys.*, **10**, No. 9, 160 (1918).
97. M. N. Jones, K. J. Mysels, and P. C. Scholten, *Trans. Faraday. Soc.*, **62**, 1336 (1966).
98. J. Th. G. Overbeek, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1178 (1960).
99. K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3441 (1964).
100. K. J. Mysels, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **37**, 23 (1972).
101. H. M. Princen and S. G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **20**, 453 (1965).
- 101a. B. V. Derjaguin and A. V. Prokhorov, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 108 (1981).

102. See K. J. Mysels, K. Shinoda, and S. Frankel, *Soap Films, Studies of Their Thinning and a Bibliography*, Pergamon, New York, 1959.
103. M. J. Povich and J. A. Mann, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3020 (1973).
104. K. J. Mysels, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 159 (1971).
105. O. Bartsch, *Kolloid Chem. Bei.*, **20**, 1 (1925).
106. A. Prins and M. van den Tempel, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2828 (1969).
107. S. Ross and R. M. Haak, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1260 (1958).
108. A. Prins and M. van den Tempel, *Special Discuss. Faraday. Soc.*, No. 1, 1970, p. 20.
109. A. G. Brown, W. C. Thuman, and J. W. McBain, *J. Colloid Sci.*, **8**, 491 (1953).
110. J. T. Davies, *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.*, Vol. 1, p. 220.
111. E. J. Burcik, *J. Colloid Sci.*, **8**, 520 (1953).
112. M. Camp and K. Durham, *J. Phys. Chem.*, **59**, 993 (1955).
113. S. Ross, A. F. Hughes, M. L. Kennedy, and A. R. Mardoian, *J. Phys. Chem.*, **57**, 684 (1953).
114. J. J. Bikerman, *Foams*, Springer-Verlag, New York, 1973.

第 15 章

固體—氣體界面——概論

1. 引言

這裏結尾幾章要討論很重要的一種情形，那就是吸附質分佈在一固相和一氣相之間的情形。由現象學觀點來看，當我們機械分離固相和液相時，吸附質在它們之間就有某種分佈。例如這可以表示成 n ，對壓力 P 每克固體吸附的莫耳數。通常這種分佈與溫度有關，因此完整的實驗敘述應該是以一吸附函數 $n = f(P, T)$ 來描述。

完全根據 $f(P, T)$ 雖然也可以作熱力學處理，爲了應用吸附模型，最好要知道每平方厘米的 n 數目而不是每克的 n 數目，或者要知道 θ ，覆蓋的表面比例。因此在固體—氣體界面的物化和應用化學方面，比表面積 Σ 非常重要。

近年來大家很有興趣的是想超越對吸附的巨觀敘述，獲得有關固體表面和固體—吸附質錯合物的結構與化學狀態的詳細資料。所有在臨界溫度以下的氣體因爲與固體表面的一般凡得瓦作用，都會有吸附。在這種稱爲物理吸附的情形，一般的興趣是集中在吸附劑—吸附質作用以及吸附質分子之間作用的大小與性質。令人關切的是表面不均勻的程度以及吸附分子所具有的移動自由度和內自由度的程度。

最近幾年大家愈來愈瞭解到吸附劑的表面構造在吸附過程中可能會改變，定性而言，這種結構干擾在吸附能與吸附劑的表面能相當時（以每分子單位爲準），容易發生。如表 15 - 1 的綜合結果，物理性吸附（有時即稱爲物理吸附）有可能改變分子固體吸附劑（如冰、石蜡與聚合體）的表面結構，但不會改變高表面能量，難熔的固體之表面結構（如一般金屬與金屬氧化物以及碳黑）。化學吸附可能改變難熔固體的表面結構。

表 15-1

吸 附 系 統 種 類

吸附質—吸附劑作用種類	吸 附 劑 種 類	
	分 子	難 熔
凡得瓦力 (物理性吸附)	吸附時表面構造改變	吸附時表面結構無改變
化學性 (化學吸附)	化學反應改變吸附劑	吸附時表面發生改變

本章的作用是在綜合一般在這兩種吸附系統中測定物理與化學狀態的方法。

2. 固體之表面積

要想對吸附劑的行爲作詳細的物理化學解釋，最先要決定的事項之一就是固體的比表面積。這種測定可以由吸附研究本身得到，這方面將在下一章討論；不過還有許多其他方法，綜合敘述於後。限於篇幅不能詳細討論，尤其是那些等於是粒子或孔徑大小的測定方法，如光學與電子顯微學，X—射線繞射和穿透性研究大部分都省略掉了。

A. 表面積之意義

以下我們會看到每一個測定表面積的方法都牽涉到測量某個定性上與表面發展程度有關的性質，而這個性質可由理論而與實際表面積相關聯。必須瞭解的很重要一點是不同方法得到的結果不同，我們也預期它們不會相同。問題是表面積的觀念愈仔細研究，就變得愈抽象。

一個固體的“表面積”究竟是何意義，這個問題的難處就像一個類似的問題：某一段海岸線的“長度”是何意義。表面上，這個長度似乎只是沿著海岸兩點之間的距離。但是地理書却會說“由於許多凹進處，緬因州 (Maine) 的海岸線實際上有大約 2,000 哩長”。緬因的海岸線要比邊界到邊界畫的直線爲長應該是合理的事，由於海港、海灣、尖岬等等多出來的長度也應包括在內。但是一旦要考慮到不規則狀，問題就

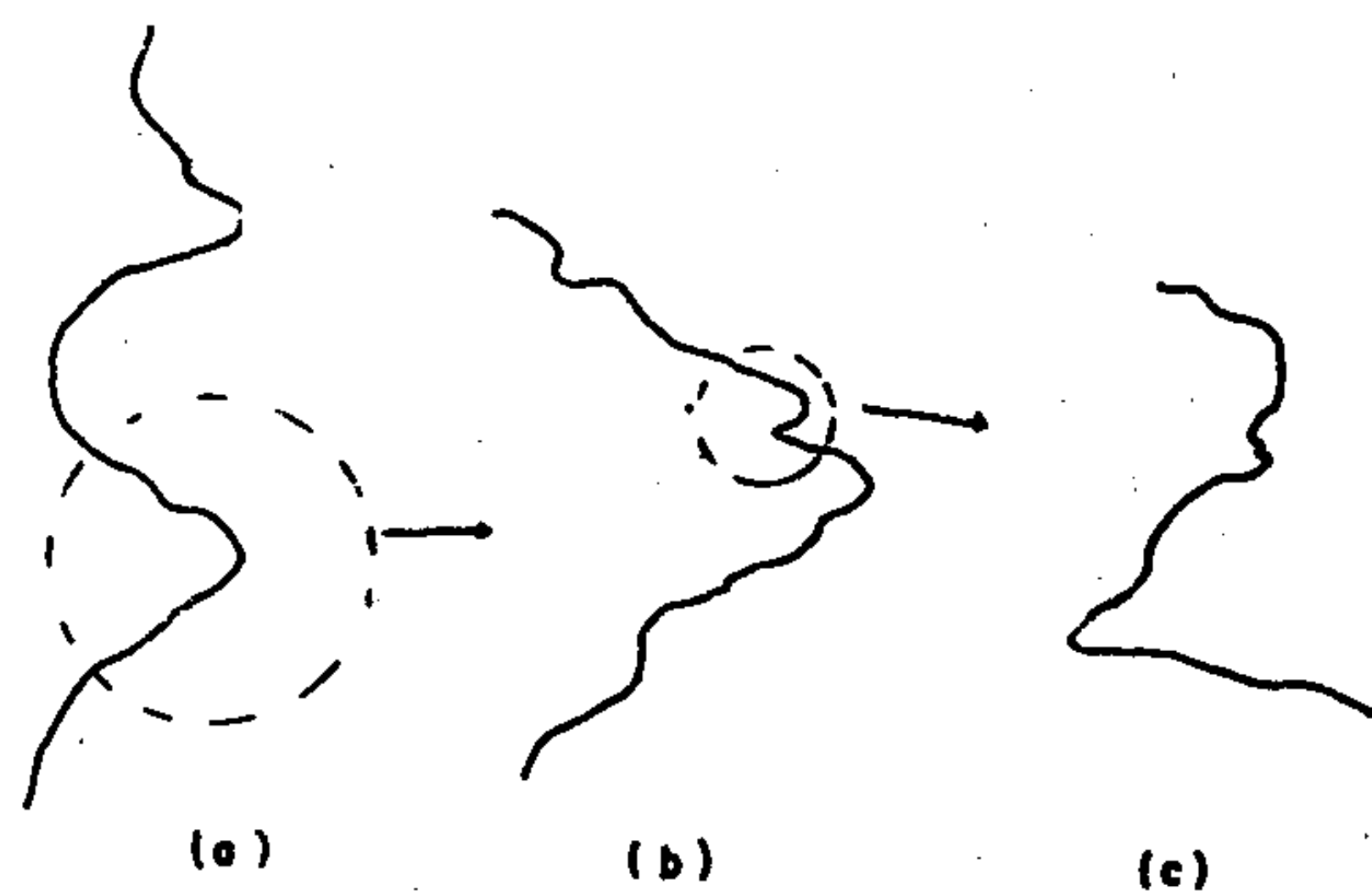


圖 15-1 假想海岸線連續放大圖

變成何時停止。圖 15 - 1 顯示一段假想的海岸線連續放大時看來的景像。顯然凹入處內還有凹入處，每放大一次，計算的海岸線就要增加一個常數倍。

如果有人要追究海岸線長度的某種“絕對值”，這種連續放大的過程似乎可以沒有止境。譬如我們可以考慮到海灘上的各別石頭、各個沙粒，甚至每個砂粒上的表面粗度，乃至於考慮各個原子和分子的面積等這些不規則性。在我們所舉的這個特例中，當然海潮與海浪會使得這種細分不可能，但是除此以外，最後海森堡定律還是告訴我們電子的位置有相當的不準度，因而原子的“面積”只是個形式上的觀念。

當然地理學家要解決這個邏輯上的問題就是任意決定他不考慮某一特定大小以下的不規則性。測定面積時也常作類似而且同樣屬於任意的選擇。要考慮的最小不規則性可以用一顯微鏡的解析度來訂定或是以吸附質分子的大小來決定。

另一個方法是重覆法。像緬因州海岸線的例子，我們可以計算海邊村莊或登陸碼頭的數目而以這個數目作為海岸長度的衡量。至於固體面積，我們可用一個方法計算表面上原子或分子的數目。得到的結果當然會很有用，但是它仍然不是一個絕對面積的獨一測量。或許最接近這種面積衡量方法是一個水平液面的幾何面積。

最後在固體的情形，還有一個困難就是表面原子與分子的性質隨位置而有不同。7 - 4 節的討論也清楚說明固體可能有各種不同的不均勻性。依賴表面原子或分子狀態來作測量的方法通常會因這種不均勻性而受到不同程度的影響。譬如在表面區的一個分子的能量與焓不一定相互成比例，表面存在的不穩定組態可能對表面自由能與總表面能有不同的影響。如果吸附與表面能的值或原子間間隔有關時，在一系列總面積相同但是表面能不同或是暴露不同結晶面的固體樣品上，吸附的物質量也可能不大相同。在這種情形下，甚至不同樣品上吸附的相對量也不能作為相對面積的獨一測量。

以上的討論是要強調一點，那就是雖然在本章以及以後各章所討論的各種題目都與一共同性質—表面積—有關，所得到的答案的真實意義通常與所用的方法及其理論有關。幸而我們通常對相對表面積而不是精確的“絕對”值有興趣。任何一個方法通常在決定不同物質的面積比都會有用（除了前節的限制以外）。另外，這種比較若是用在預測或關聯那些與用來作測量的性質很相近的性質時，特別有效。例如根據吸附研究所估計得到的表面積來預測其他類似吸附質的行為比起預測相對浸沒熱或相對微觀面積變化可能更正確有效。

B. 必須知道表面自由能或總能量的方法

前面各節曾經討論過許多估計表面自由能或是總能量的方法。通常都需要假設表面積可由某些其他方法得知；反過來如果知道某一特定熱力學的量，相反的應用就可得到表面積。在粉末的溶解熱（7 - 5 B 節），浸沒熱（10 - 3 A 節）或其溶解度增加量（10 - 2 節）為已知時，就是這種情形。

有兩個這種方法，號稱可得到絕對表面積，在此可以提一提。

Bartell 與 Fu (1) 提議粉末在某一液體內的浸沒熱

$$q_{\text{浸沒}} = \Sigma (E_{\text{sv}} - E_{\text{sl}}) \quad (15 - 1)$$

與該液體接觸角對溫度關係的數據合併，可得到試樣的表面積 Σ 。譬如由 10 - 38 式，

$$q_{\text{浸沒}} = \Sigma \left(E_L \cos \theta - \frac{T \gamma_L d \cos \theta}{dT} \right) \quad (15-2)$$

其中 $q_{\text{浸沒}}$ 是以每克而言，因而 Σ 是每克的面積。實際應用 15-2 式來求 Σ 值却絕不簡單（見文獻 2）。

比較每平方厘米浸沒熱的實驗值與預期值這種一般方法曾有很多作者討論過也應用過 (3,4)。例如由吸附數據或是所謂的等立體 (isosteric) 吸附熱可以估計出 $(E_{sv} - E_{sl})$ (見 16-12 B 節)。在許多時候只需要近似的相對面積，如對煤或其他天然物，浸沒熱方法很值得採用。不過 Pethica 與合作者 (5) 曾強調，對於微孔性吸附劑，由浸沒熱得到的表面積可能與由吸附研究得來的差很多。

第二種能夠得到絕對表面積的方法如下。如果固體先與飽和的蒸氣達成平衡，吸附物質的莫耳自由能必然就等於純液體的莫耳自由能，因此一個合理的（但是非熱力學的）說法是吸附膜—蒸氣界面的界面能 E_L ，應該與液體—蒸氣界面的相同。注意這裏的吸附膜是被看成是雙重的，因為薄膜—蒸氣界面被認為與薄膜—固體界面有別。如果現在固體浸入純液態吸附質，薄膜—蒸氣界面即被破壞，放出的熱量應該等於 $\mathcal{A}E_L$ ，如此即可得到 \mathcal{A} 。

Harkins 與 Jura (3) 成功地應用此法於非多孔性粉末時即提出這一假設。但是令人擔心的是如果吸附膜很厚，則會發生粒子間的以及毛細冷凝，得到的視表面積太低。不過最近 Rouquerol 與合作者 (6) 證明在相當於有 1.5 個統計單層的低 P/P° 值時（ P° 是飽和蒸氣壓），浸沒熱即變為常數。他們所得石英粉—水系統的數據示於圖 15-2。

C. 溶解速率

與前面方法很不相同的一個方法是根據一可溶物質的溶解速率。在任一溫度，我們可預期最初溶解速率與表面積成比例，以岩塩所作實驗即證實了這個預測（見文獻 7,8）。在此正反速率都很重要，速率式為

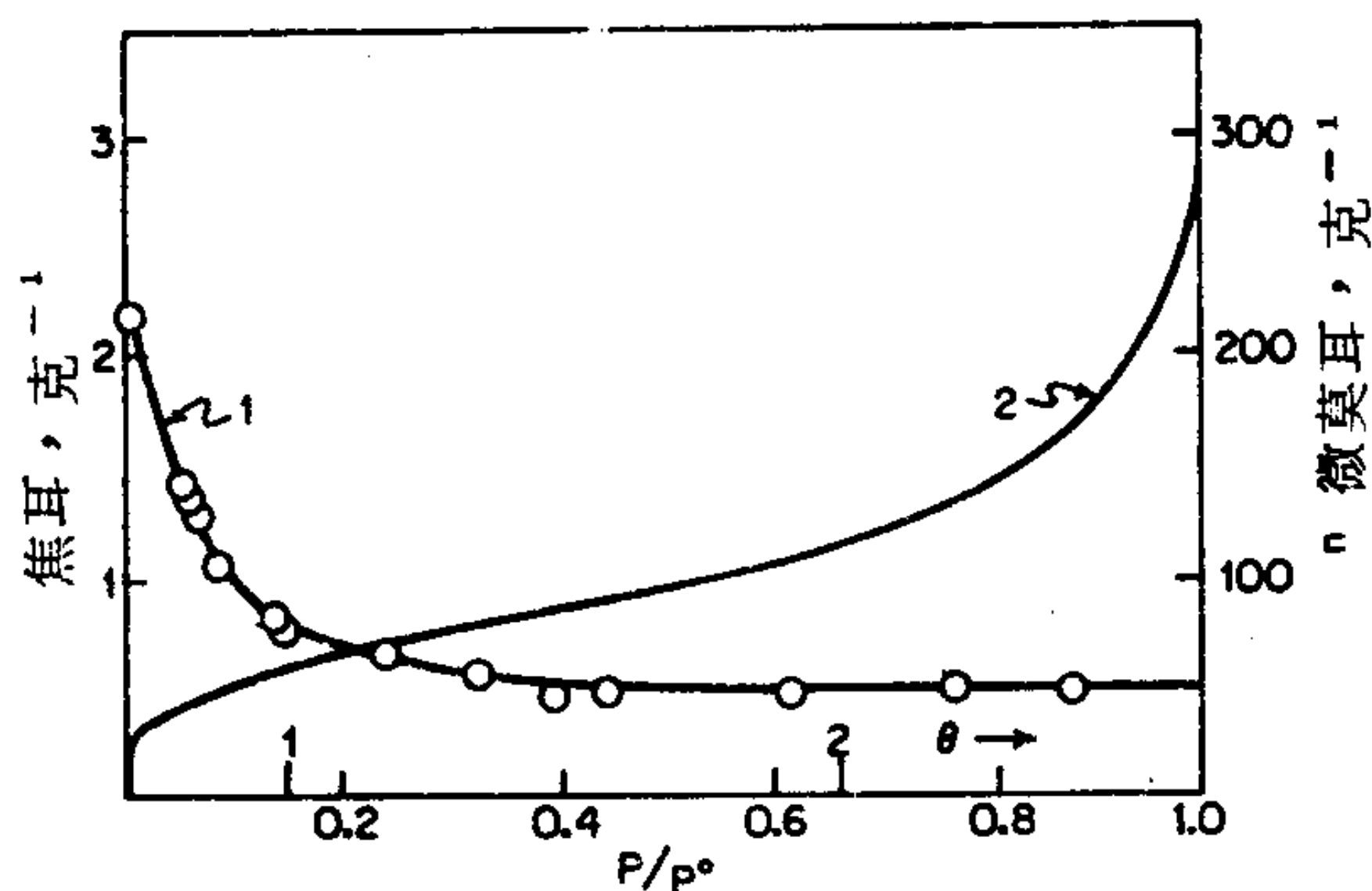


圖 15-2 在 31°C，石英粉—水系統的浸沒焓對覆蓋前壓力作圖。(曲線 1，左軸以及對應的吸附等溫線，曲線 2，是右軸)(取自文獻 6)

$$R_f = -\frac{d(NaCl)}{dt} = k_1 A \quad (15-3)$$

$$R_b = \frac{d(NaCl)}{dt} = k_2 A a_{NaCl} \quad (15-4)$$

其中 a_{NaCl} 代表溶解的鹽之活性。利用一塊立方形岩鹽，表面積 A 可與剩餘鹽的質量 W 相關連，因為實驗結果發現即使溶解了相當多的量之後，岩鹽大致仍維持其立方形狀。 R_f 的式子在有一股穩定的水流流經這塊岩鹽時，嚴格成立，而當鹽是溶解在一定體積的水中時淨速率式，也就是 R_f 與 R_b 的和都能被遵守。如此粉狀試樣的面積即可算出。

在這種情形下，速率常數 k_1 與 k_2 是與攪拌程度有關，雖然在平衡時它們的比值與攪拌無關。因此控制速率步驟可能是擴散通過邊界液膜的步驟，因為緊接於固體表面的液態層在垂直固體表面方向上的速度很小。溶解時，在緊接固體表面處會產生一個等於飽和溶液的濃度 C_s ，但是在某一距離 τ 以外，濃度等於巨相溶液濃度 C 。溶解速率是由溶質擴散通過這一濃度梯度的速率決定。

雖然溶解速率測量確實能產生總表面積值，這個面積必須包括一層

厚度在幾微米但基本上相當不確定的薄膜面積。因此由這一方法測定的面積不會包括微觀的粗糙度。

另一種情形是溶解的緩慢步驟可能是溶解本身這個化學過程。對於以氟酸溶解的矽土的速率研究(9)顯然就是這種情形。這個方法先以測定一定面積的矽棒溶解速率來校正，然後應用到粉狀物質樣品。速率不受攪拌速率影響，而且如此所得的矽土粉末比表面積，約 $0.5 \text{ 米}^2 / \text{克}$ ，與從吸附等溫線所計算的相當一致。因此看來表面上的化學侵蝕是決定速率的步驟，溶解速率產生的面積可反映到分子階層的表面不規則性。顯然對每一個要研究的系統都必須找出速率決定步驟的性質以便知道控制速率的是那一種過程。

有時還有其他困難。在半導體氧化物， NiO ，的例子，Smart與合作者(10)發現在酸中的溶解速率隨界面處的電位而改變，這一電位由決定電位離子， H^+ ，所決定。結果是 $\log(\text{速率})$ 對 pH 的導數是常數，另外在 MgO 的例子，表面積最初的改變很快，這是因為對缺陷位置侵蝕的緣故(11)。

D. 水銀孔隙計

這裏要敘述的方法並不能直接測定表面積，而是測定多孔物質或壓緊的粉末之孔隙大小分布。這個方法應用很廣，而且確實利用到表面化學的一個基本方程式，拉卜拉士方程式（2 - 7 式）。我們或許仍記得 Bartell 與合作者(12,13)由液體進入多孔栓的壓力測定了孔隙的平均大小（10 - 5 A 節）。

更適於獲得實際孔隙大小分布的方法是用到一種非潤濕性液體如水銀(14)——它在玻璃上的接觸角約為 140° 。如果水銀可以達到所有的孔隙，則只有那些

$$r > \frac{2\gamma |\cos\theta|}{P} \quad (15 - 5)$$

的孔隙才會被填住，所以壓力每增加一點就使次小的一些孔隙被填住，同時也增加了滲入固體內的水銀總體積。

這種實驗是由 Ritter 與 Drake(14,15)利用一種所謂水銀孔隙計來進行。多孔物質先是放在一個長頸試樣球內，然後整個膨脹計再裝滿了水銀並放置在一個保護的壓力室內，再施以 60,000 磅／平方吋的氮氣壓。施以壓力時，水銀逐漸滲入固體的孔隙內，膨脹計頸管露出的阻抗線長度也增加；測量阻抗線即可計算出滲入的體積。Winslow 與 Shapiro 有對這種裝置的敘述(16)，更近期的研究是 de Wit 與 Scholten 的工作(17)。

直接數據，也就是滲透的體積對壓力的分析如下。令 dV 為半徑在 r 與 $r + dr$ 之間的孔隙之體積； dV 與 r 可由某一分布函數 $D(r)$ 關連：

$$dV = D(r) dr \quad (15 - 6)$$

對固定的 θ 與 γ （接觸角與壓力不太有關係），我們從拉卜拉士方程式可得到

$$P dr + r dP = 0 \quad (15 - 7)$$

它與 15 - 6 式合併，得到

$$dV = D(r) \frac{r}{P} dP = D(r) \frac{2\gamma \cos\theta}{P^2} dP \quad (15 - 8)$$

或

$$D(r) = \frac{(P/r) dV}{dP}$$

因此 $D(r)$ 是由 V 對 P 作圖的斜率而得。分析由於毛細冷凝而出現遲滯現象的蒸氣吸附數據也可計算出同樣的分布函數（見 16 - 16 節），

Joyner 與合作者(19)發現這兩個方法在焦碳的例子，所得的結果非常類似，如圖 15 - 3 所示。Good 與 Mikhail(18)提議由於表面粗度的關係，正確而實際的接觸角應該是 180° 。他們從 de Wit 與 Scholten 的數據中可得到實驗上的支持。

以上分析是將多孔固體看成一束大小不同的毛細管，但是如果所有孔隙都同樣不受阻礙，這樣假設也不致有太大錯誤，因為事實上這些固體就是由相聯的管道構成（見文獻 20）；所謂不受阻礙的意思是要到達某

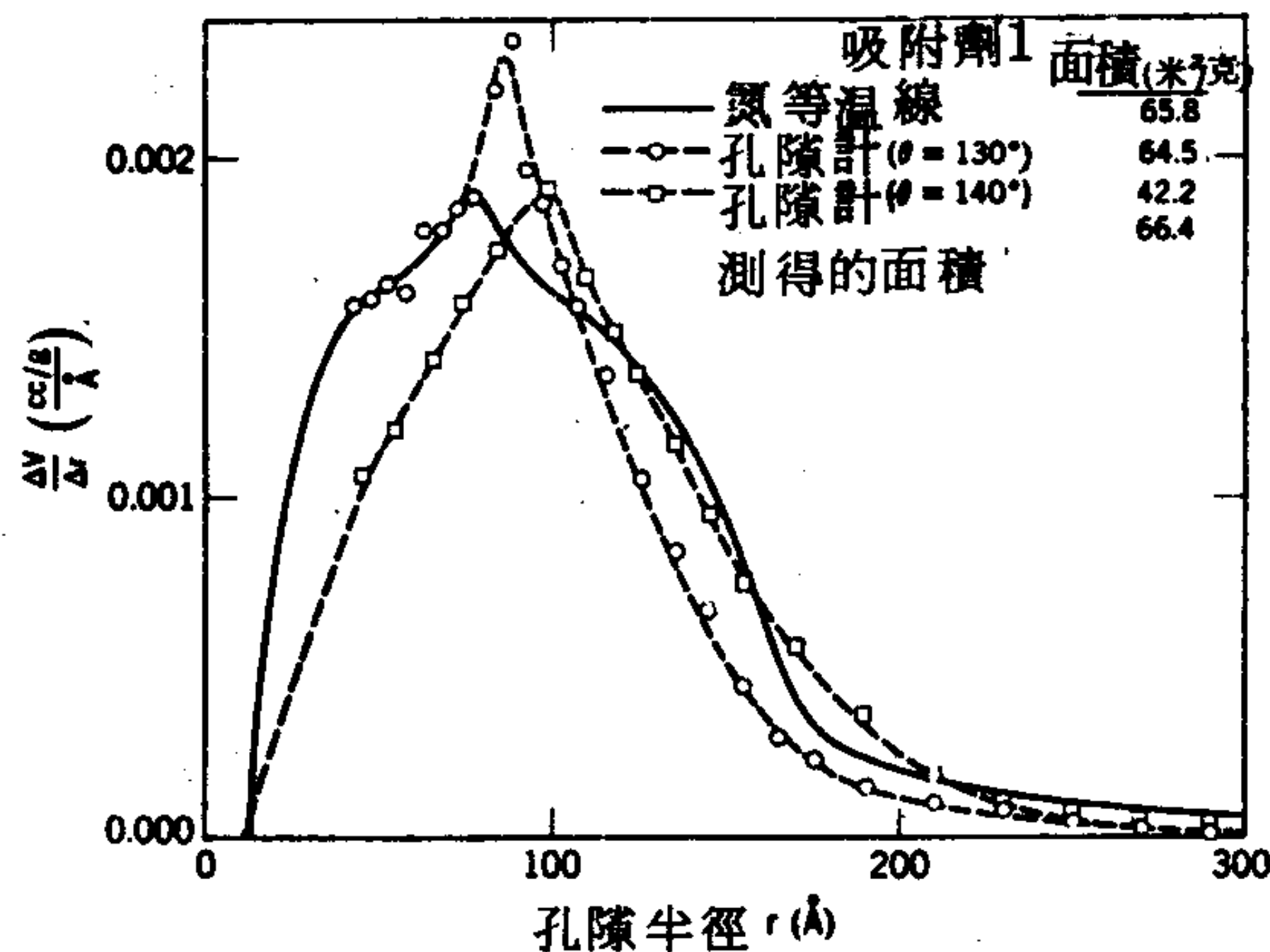


圖 15-3 對焦炭假設接觸角為 140° 與 130° ，由孔隙計數據所得孔隙體積分佈曲線與由等溫線法所得分佈曲線之比較

一大小的孔隙總是可以經由相同大小或更大的孔隙。一個相反的極端情形就是如圖 15 - 4 所示的“墨水瓶”孔隙。這些是內部比出口為大的孔隙，因此水銀只有在壓力達到對應於入口毛細管半徑的值時才能進入。但是一旦達到這一壓力，整個空間都會填滿，因而得到的那種大小之毛細孔體積會過高而不正確。這種效應也會產生遲滯效應，那就是壓力減少時，水銀會在適當的壓力下離開毛細入口，但是在“墨水瓶”內的水銀則被陷住了。Drake 與 Ritter (21) 確實發現 V 對 P 的作圖在減壓時並不沿原線回去，圖 15 - 5 是對活性碳典型的遲滯效應圖。這種“墨水瓶”的總含量可由減壓曲線的終點計算，在矽土—鋁土膠的情形，這部分只佔總孔隙體積的微不足道的一部分，但在活性碳的例子却超過 80%。

E. 其他表面積計算法

其他估計表面積的方法還有許多種，包括簡單的如以顯微鏡或電子顯微鏡檢視。由極化的電極表面帶電的速率也可得出相對速率。

Bowden 與 Rideal (22) 利用此法發現鍍鉑的鉑電極面積是幾何面積或外

視面積的 1800 倍。Joncich 與 Hackerman⁽²³⁾所得鍍鉑極表面積很接近由 BET 氣體吸附法所得的面積（見 16 - 5 節）。X 射線繞射圖案的模糊也可用來估計結晶程度，因而可估計離子大小⁽²⁴⁾。對多孔物質很有用的一個重要方法就是穿透度（permeability）測定。雖是超出本書範圍，但值得在此略為一提。

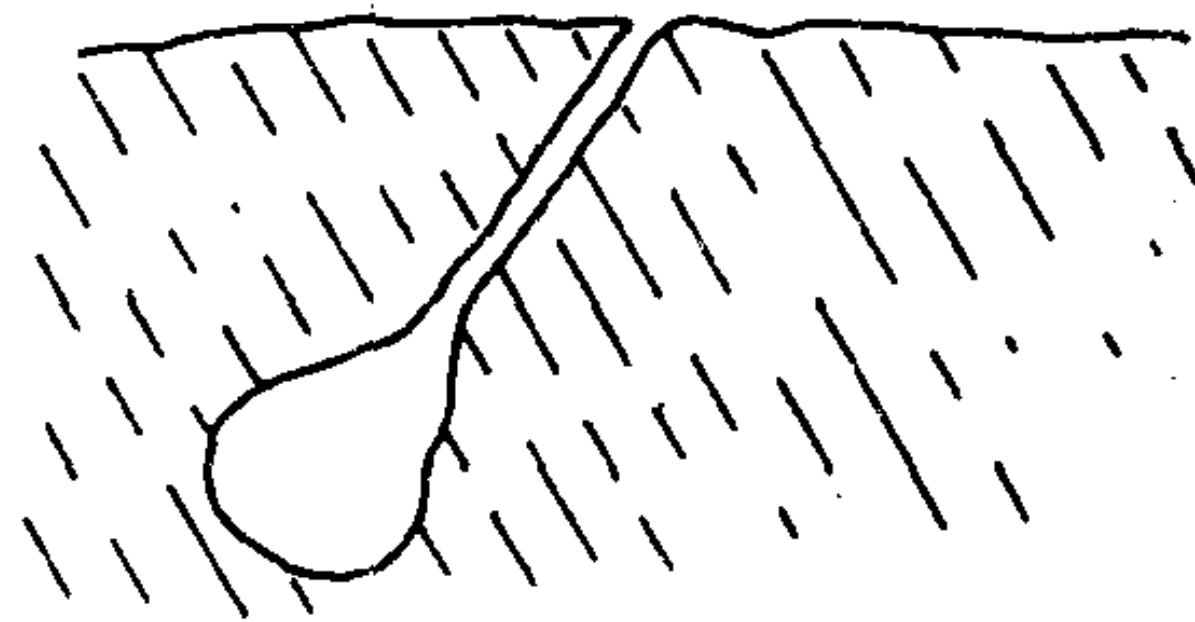


圖 15-4 墨水瓶式的孔隙

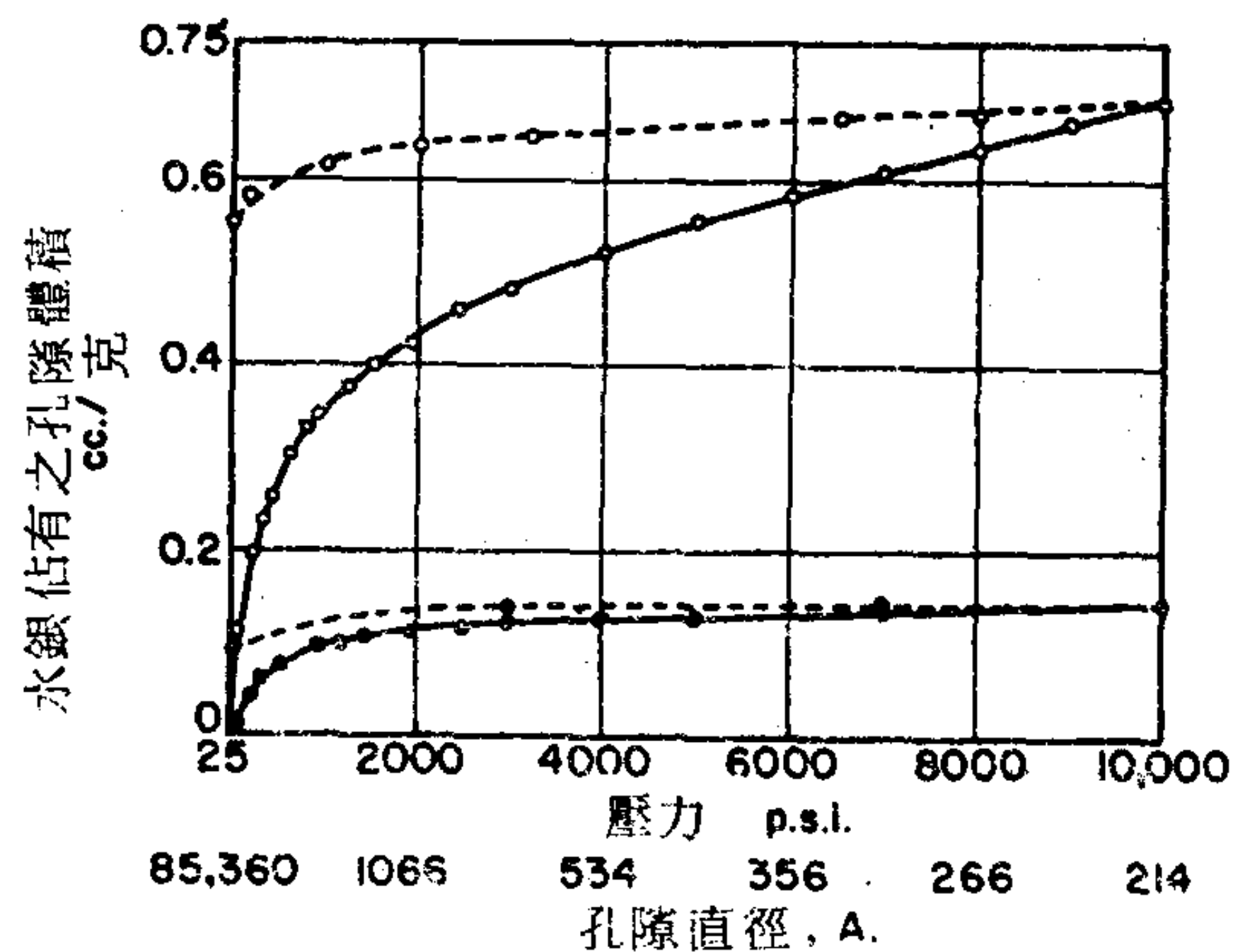


圖 15-5 活性炭與矽鋁膠加壓—解壓循環的遲滯作用：○，活性炭；●，矽鋁膠；——，加壓時；——，解壓時。（取自文獻 21）

一個簡單的所謂 Darcy's 定律（1956）說每單位面積的體積流速與壓力梯度成比例，如果是流經看成一束毛細管的多孔物質的黏滯流動，

$$Q = \frac{r^2 A}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} = K \frac{A \Delta P}{\eta l} \quad (15-10)$$

其中 Q 為體積流速， r 為毛細管半徑， A 為多孔物質的總截面積， l 為其長度， ΔP 是壓力降而 η 是液體的黏度。 K 即稱為此物質的穿透度。

應用 15-10 式於實際的多孔床時， r 是與空隙體積 $Al\epsilon$ 成比例， ϵ 為孔隙度 (porosity) 除以表面量；或是

$$r = \frac{k\epsilon}{A_s(1-\epsilon)} \quad (15-11)$$

其中 A_s 為構成多孔床的粒子之比表面積，也即是面積除以粒子的體積 $Al(1-\epsilon)$ 。再進一步假設有效的或是開放的面積為 ϵA ，15-10 式中的 K 即變成

$$K = \left(\frac{1}{8}\right) \left(\frac{k}{A_s}\right)^2 \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \quad (15-12)$$

以上這些方程式主要都是由 Kozeny (52) 提出；讀者也可參考 Collins (26) 的文章。不過很顯然在多孔系統形狀的假設之下，測定 K 可以估算出 A_s 。類似的方程式也可應用到氣體的流動；讀者請參考 Barrer (27) 和 Kraus 與合作者 (28) 的文獻。

雖然不同方法得到的表面積之間常有嚴重的差異，完全否定這些方法也不太公平。表 15-2 是 Emmett (29) 所得到有關氧化鋅顏料的一些數據，由表可看出不同的方法間也能相當吻合。

3. 固體表面之結構與化學性質

我們已經簡單考慮過固體吸附劑的重要巨觀敘述，那就是它的比表面積以及多孔時的孔隙大小分佈。此外儘可能知道表面的微觀構造也很重要。第八章討論的現代表面光譜與繞射技巧即能提供許多這方面的資料。用處稍小而且比較偏統計方面的是位置能量分佈 (7-4 D 節與 16-14 節)。另外在 7-4 節討論的是由於表面缺陷與錯位造成的比較大規模的構造。

表面分子或原子的組成與化學狀態非常重要，尤其是在接觸觸媒方面，這種情形下常有混合的表面組成。這一方面在十七章將更詳細地討

表 15-2 氧化鋅顏料粒子大小測量

	試 樣		
	F — 1601	K — 1602	G — 1603
在 -195 °C，以氮吸附法 平均粒子大小，微米	9.48	8.80	3.88
顯微計數法	0.21	0.25	0.49
甲基硬脂酸酯吸附法	0.19	0.24	0.55
超顯微計數法	0.135	0.16	0.26
穿透度法	0.12	0.15	0.25
氮吸附法	0.115	0.124	0.28

論。由於過渡金屬廣泛應用於觸媒，測定它們的價態也就比較重要。可能化學態的線索可以從磁感性測量(30)，電子自旋共振(31)，與 X — 射線吸收光譜，後者的細微構造能反映金屬的化學環境 (32, 33)。過渡金屬離子因為 d — 電子能階的分裂而具有較低的電子能量狀態，分裂的程度與性質視其價數以及最鄰近原子的干擾電場對稱性而定。其結果就是它們的可見光吸收光譜可產生有用的化學資料（見文獻 34, 35 與 36）。

有許多固體的表面緊緊附著了其他的原子或分子群，這些原子或分子群實際上不進行吸附—解吸平衡，因此可以看成是表面結構的一部分。前面提到過碳黑的部分表面氧化對其吸附行為有重要影響（10 - 3 A 節）；視條件的不同，氧化的表面可以是酸性或鹼性（文獻 37），而表面碳繞射環的紋理也會受到影響(40)。另一個例子就是矽—鋁土觸媒的酸性位置之化學性質成為討論的對象。主要問題就是到底這些位置代表布忍斯特（質子供給者）酸或是路易士（電子接受者）酸。雖然紅外光譜顯出有表面羥基的存在（文獻 39, 40），已有的證據仍很混淆。

4. 固體—吸附質錯合物之性質

在下兩章詳細討論物理與化學吸附之前，不妨扼要討論一下一般能從固體—吸附質錯合物化學與結構狀態得到的資料。使用錯合物一詞是爲了避免一般常以爲的吸附是發生在惰性表面上。實際上是有三種效應：(1) 吸附劑對吸附質分子結構的效應，(2) 吸附質對吸附劑結構的效應與(3) 吸附位置與吸附質之間的直接結合或局部作用之性質。

A. 吸附對吸附質之影響

首先由熱力學或統計力學觀點來看，在吸附狀態的分子之內能與熵應該與氣態的不同。這與吸附鍵能本身或限定分子於界面區所牽涉的熵不一樣。例如吸附分子顯然可能喪失全部或一部分轉動的自由度。

在這裏有必要（以後也有用）概述一下計算轉動的能量與熵的統計熱力學。根據波茲曼原理，分子能量對時間的平均值是等於

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum N_j \epsilon_j}{\sum N_j} = \frac{\sum g_j \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum g_j e^{-\epsilon_j/kT}} \quad (15-13)$$

其中的總和是對所有的能階態 ϵ_j ， g_j 是第 j 態的統計加權量。統計力學的假設是此分子的能量時間平均與這種分子系統的能量瞬間平均相同。系統 E 的平均莫耳能量是等於 $N_0 \bar{\epsilon}$ 。15-13 式可以寫成以下形式

$$E = \frac{RT^2 \partial \ln Q}{\partial T} \quad (15-14)$$

其中 Q 爲分配函數且定義爲 15-13 式的分母。則熱容量即爲

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial (1/T)^2} \quad (15-15)$$

如果令 $0^\circ K$ 的熵爲零由此可得到熵是等於

$$S = \int_0^T C_v d \ln T = \frac{E}{T} + R \ln Q \quad (15-16)$$

Helmholtz 自由能 A 是等於 $E - TS$ ，因此

$$A = -RT \ln Q \quad (15-17)$$

一個堅硬分子的轉動能量是等於 $J(J+1)h^2/8\pi^2IkT$ ，其中 J 為量子數， I 為慣性矩，但是如果能階間隔比起 kT 來為小，總和可以用積分取代以求 Q 轉動，即變成

$$Q_{\text{轉動}} = \frac{1}{\pi\sigma} \left(\frac{8\pi^3 IkT}{h^2} \right)^{1/2} \quad (15-18)$$

15-18 式適用一般具有 n 個獨立轉動方式以及慣性矩 I 的分子，對非對稱分子， I 是主慣性矩的（幾何）平均值。 σ 是對稱數，即分子藉轉動可以達到無法分辨位置的數目。轉動能量與熵為(41)

$$E_{\text{轉動}} = \frac{nRT}{2}$$

$$S_{\text{轉動}} = R \left\{ \ln \left[\frac{1}{\pi\sigma} \left(\frac{8\pi^3 IkT}{h^2} \right)^{1/2} \right] + \frac{n}{2} \right\} \quad (15-19)$$

分子慣性矩約為 10^{-39} 克/厘米²；因此苯， N_2 與 NH_3 的 I 值以同樣的單位表示分別為 18, 1.4 與 0.28。對於苯氣體， $\sigma = 6$ 而 $n = 3$ ，在 25°C $S_{\text{轉動}}$ 約為 21 卡/° 莫耳。吸附之後，如果苯不能轉動，所有這些熵都會失去，如果只能對一個軸轉動（例如苯只是被限制平貼於表面就屬這種情形），則會損失一部分的熵。同樣地，所有或部分轉動能 0.88 仟卡/莫耳在吸附時都會放出，或是轉變成振動能。

振動能量態分隔很遠因而在普通溫度，對小分子的熵或能量不會有太大貢獻，但在較高溫度則非如此，吸附時由於振動能階的改變，內熵與能量都會發生改變，由另一個不同的觀點來看，很顯然即使是在物理吸附、吸附質分子表面上應該是偏極化的（見 6-7 節），在化學吸附時應有更劇烈的干擾發生，因此吸附分子的內鍵能也受到影響。

在這一方面，紅外吸收光譜曾提供了很多資料；請看文獻 42-44。一個特别的例子就是 Blyholder 與 Richardson (45) 在研究氨在活化氧化鐵上的吸附時發現在 3.0 與 6.1 微米的吸收帶於吸附後只移動了一點點到 3.1 與 6.3 微米，雖然強度也改變了。如果有形成銨離子，則應預期在 3.4 與 6.9 微米有吸收，結論是氨呈原狀存在，只是可能有些氫鍵而已

。由吸收帶的形狀看來似乎轉動的自由度已喪失，與一些水共同吸附時，銨離子吸收帶出現。吸附在 ZnO 表面上的 NH_3 與 ND_3 之紅外光譜顯示分解性吸附與配位性鍵結都有發生(46)。圖 15 - 6 即說明紅外吸收光譜用於 SiO_2 表面的研究。乾燥的 SiO_2 顯示在 3700 厘米^{-1} 有吸收，這可歸因於獨立的表面羥基。表面水合之後，由於吸附的水分子，在 3400 厘米^{-1} 有一個寬的吸收帶出現。

有一點很有趣的就是因對稱性不許可而不在氣態分子光譜中出現的紅外吸收可能在分子吸附時出現。譬如 Sheppard 與 Yates (48) 發現甲烷和氫吸附在玻璃上時通常不許可的吸收帶，也能被偵測到；這表示分子對稱性減低。在甲烷的例子，由吸收帶形狀看來似乎轉動的自由度有些降低。圖 15 - 7 顯示氮吸附在鎳上時通常不許可的 $\text{N}-\text{N}$ 伸張吸收。這一吸收帶的出現以及各向同性的成分，肯定氮分子沒有分解成氮原子。

其他幾個利用紅外光譜的例子如下。Yates(49)從 CO 的紅外吸收帶

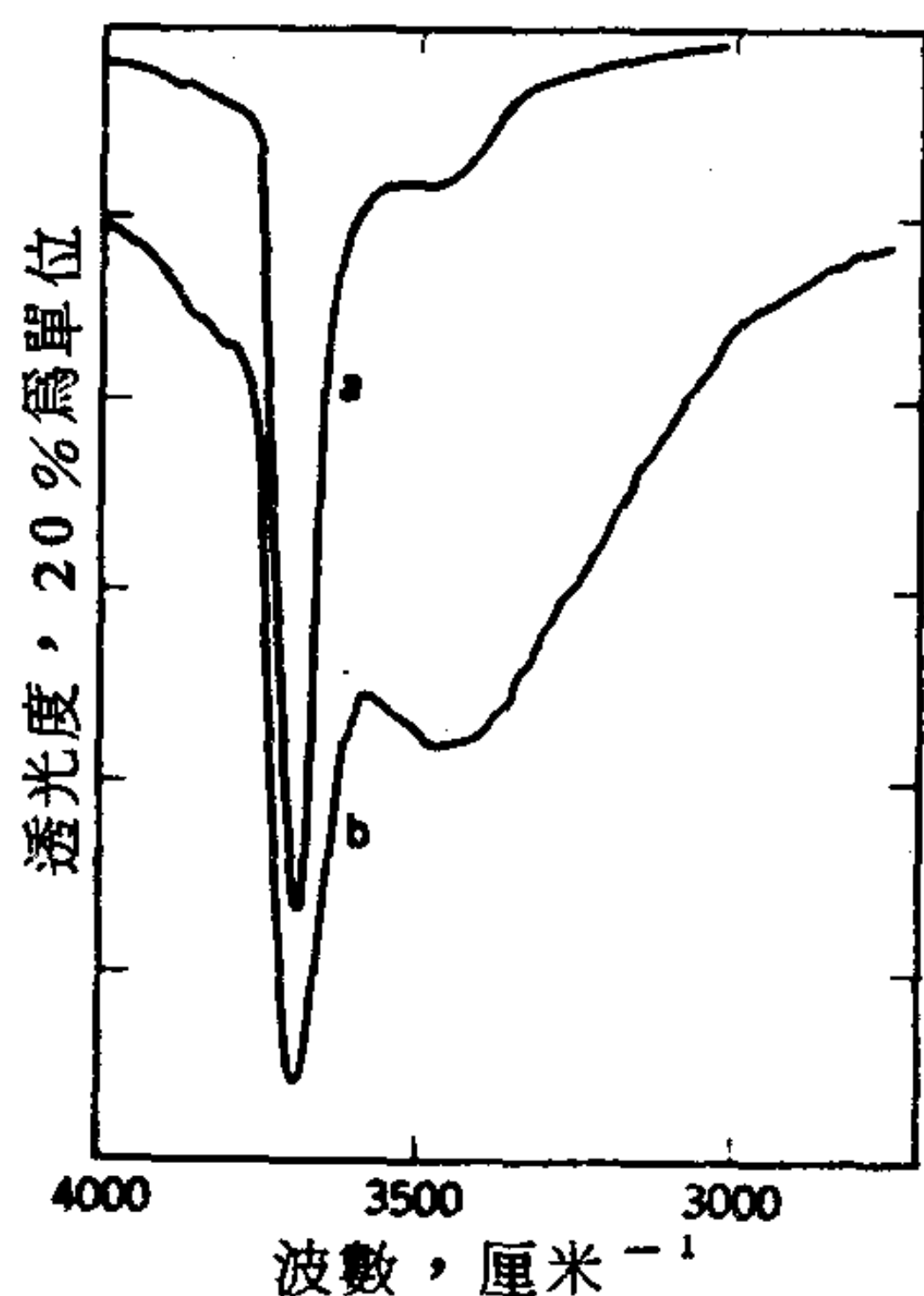


圖 15-6 懸浮於 CCl_4 中之 SiO_2 光譜：(a)預先在 750°C 乾燥；(b)重新水合後。

由文獻47.轉載。

之逐漸消失及吸附 CO_2 紅外吸收帶的出現來追蹤化學吸附於金屬表面的 CO 之氧化。Quirk 與合作者(50)曾報導吡啶類物質與黏土錯合的紅外光譜。Zettlemoyer 與合作者(51)曾研究在部分疏水的矽土上吸附的各種型態的水。Boerio 與 Chen 曾報導金屬表面之十二酸與 1-十八醇膜之紅外光譜；在鋁土上各種氘化醇的光譜也有人報導(56a)。

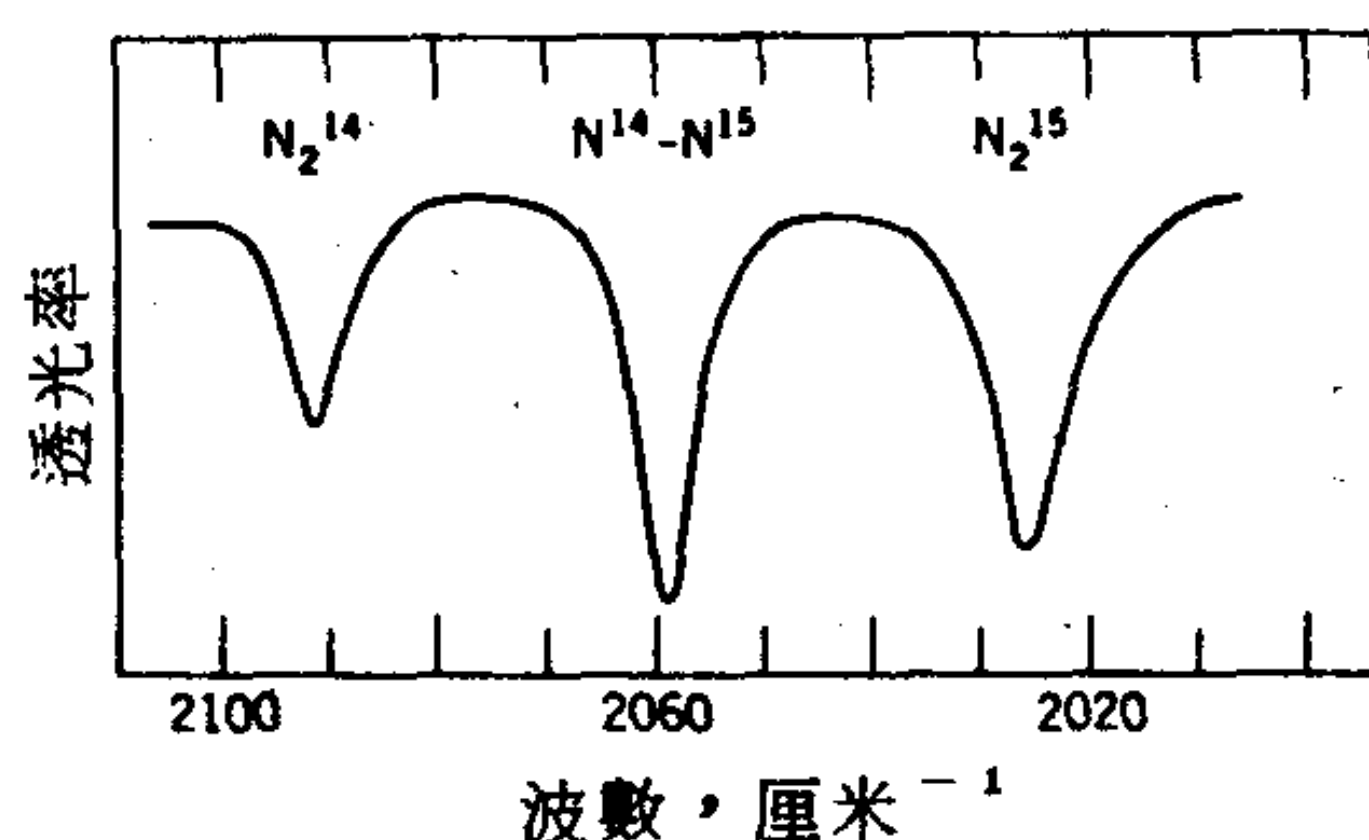


圖 15-7 化學吸附於鎳上之 $^{14}\text{N}_2$ ， $^{15}\text{N}_2$ 與 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 混合物光譜。(取自文獻 44)

表面吸附物質也可以測拉曼光譜，而且有時候由吸附劑而來的干擾比傳統紅外光譜的較少（請看文獻 53, 54）。到目前為止還無法測得吸附分子的微波光譜，也許是因為即使轉動稍有阻礙就會造成吸收線大幅變寬。

也有人測得吸附膜的共振拉曼光譜。例子包括在玻璃—水界面的各種染料分子(55)和吸附在矽土、鋁土、半導體表面上的苯胺與疊氮衍生物(56)。至於吸附在磨粗的銀表面之吡啶，有人報導了驚人的共振拉曼強度的增強(57-59)。這一效應有個縮寫 SERS（表面增強拉曼散射）。但是也有可能這是因為實際面積比想像的大，這可能與碳的附著有關（參考文獻 60）。

吸附分子的能量狀態乃至內能含量與氣態分子者不同。有一個線索就是電子吸收光譜會改變。譬如 Hall 與 Leftin(61)觀察到 α -甲基苯乙烯吸附在矽土—鋁土吸附劑上時在 400 微米有一個新的吸收帶。這個例

子的解釋是化學反應形成了銓離子。如果作用比較不特定，發生的效應也較小。Kiselev與合作者(62)觀察到苯與其他芳香物質吸附到 Aerosil (一種矽土) 上時，其紫外吸收光譜向長波長方向移動 200 至 300 厘米⁻¹ (約 700 卡/莫耳)，Leermaker 與合作者(63)對吸附的有機物質的光譜與光化學作過廣泛的研究。Ru (雙吡啶)₃²⁺ 的吸收光譜在吸附於矽膠上時稍有移動(64)。吸收峯位置反映基態與激發態之間的能量差，因此這個移動雖然相當小，却有可能反映兩狀態絕對能量較大但是平行的改變。換句話說，這個移動代表吸附時，基態能量有相當大的變化。和損失的轉動能量一樣，這些結果造成部分的吸附熱。

對吸附系統也有幾個電子自旋共振 (esr) 研究的報導 (65-68)。Esr 訊號強得足以使很少量的未成對電子被偵測到，而在吸附的過渡金屬離子情形，訊號的形狀也能顯示吸附位置的幾何形狀。

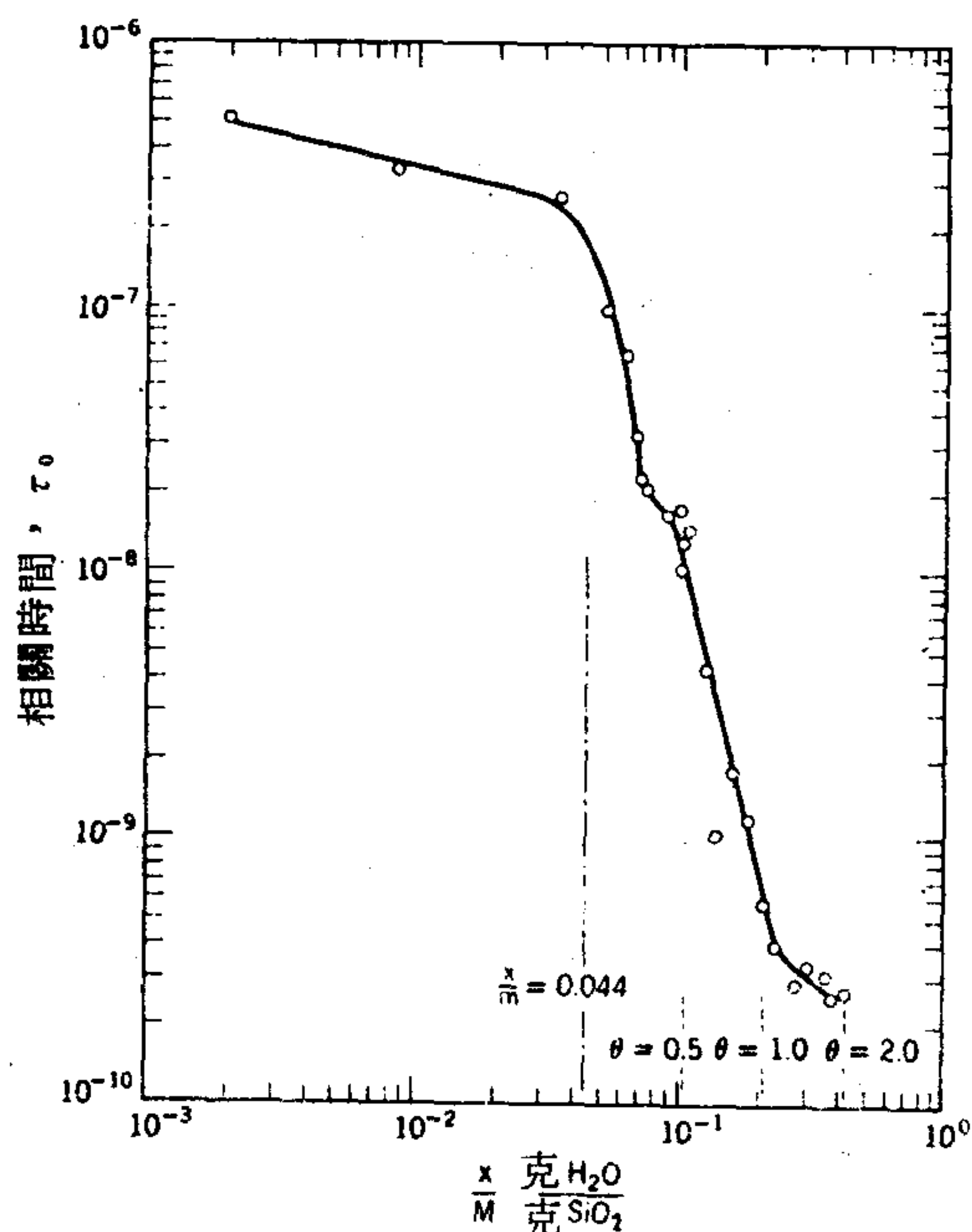


圖 15-8 吸附在矽膠上水之核相關時間。

(nuclear correlation times)。(取自文獻 75)

目前為止討論的吸附時分子內干擾在表面覆蓋程度小的時候是主要影響。覆蓋程度高時，尤其對多層分子膜，吸附質間作用也會變得重要。這些可利用作用能方式作實驗性的處理，或是以假設的分子間位能函數作半實驗性處理。下一章將討論部分這些方法（16-10節）。目前的討論只限於鑑定吸附膜狀態的實驗方法。

一個技巧就是核磁共振（NMR）。其理論與實驗設備和方法 O'Reilly 曾作過評論(69)。Resing 曾詳細評論所能得到的結果之種類(70)。NMR 研究限於具有非零核磁矩的原子，由吸附研究的觀點就是主要限於氫、氟、鈉、鋁與矽的範圍。此外線寬也有可能掩蓋化學遷移。因此最有趣的研究都是有關質子 NMR，主要對水，而且是從緩解時間與線寬的觀點來研究。Brey 與 Lawson(71)研究了水、甲醇等等吸附在氧化銨上時，質子 NMR 線寬與緩解時間變化對表面覆蓋率與溫度的函數。對於正庚烷吸附在 Spheron 或鑽石上的例子，第一個吸附層的線寬很大，但是有三層或更多吸附層以後，即有線結構變化產生(72)。窄的線表示有充分流動性，局部磁場可被平均，解釋就是超過第二層以後的吸附層是可流動的。縱向與橫向緩解時間 T_1 與 T_2 可以用相關時間 t 來解釋(73)，它大約是分子轉一週度或移動相當本身大小的距離所需的時間。Resing 與合作者(74)發現吸附在硬木焦炭上的水， t 大致等於 $t_0 e^{Q/RT}$ 其中 t_0 約為 3×10^{-23} 秒而 Q 為 12 仟卡/莫耳，但是有證據顯示存在的水不只一種。同樣地，Zimmerman 與 Lasater (75)研究吸附在矽膠上的水時發現表面覆蓋率超過 0.5 時，有兩種水存在，同時計算的相關時間與覆蓋率的變化如圖 15-8 所示，此關係表示在預期的單層點就有完全的表面流動性。根據水在 25°C 的 t 約為 10^{-1} 秒，而冰（或“堅硬”的水）約為 10^{-5} 秒的數據，可以暫作一相的識別。也就是研究圖 15-8 可以推斷在 $\theta = 0.5$ 以下時，吸附的水為固體狀，但是在 $\theta = 1$ 以上則為液體狀。一項有趣的應用就是利用 NMR 線寬對平衡吸附壓力的變化以決定物理吸附熱(76)。

NMR 結果比較偏化學方面的應用是乙烯吸附在沸石上的例子。

NMR移動可與紅外吸收帶的移動相關聯並歸因於結構的變形(77)。碳13 NMR也有用到。圖 15 - 9顯示含有能吸收高達四個苯分子的空隙之沸石在吸附苯之後產生的行為。線的加寬(乃至於相關時間)隨 n 而增加, n 是每個空隙內的分子數,可高到 $n = 4$ 。超過這一點吸收線即迅速變窄,表示有一新的高度流動的相存在(78)。在研究甲醇在MgO上的化學吸附時, ^{13}C NMR 顯示在半個單層覆蓋率以下時,分子被牢牢吸住,但是在較高覆蓋率時即產生各向相同的轉動分子(79)。

還有一個不同的方法,產生的結論與NMR研究結果類似,就是藉吸附膜決定介電吸收。圖 15 - 10 顯示吸附水的介電常數如何隨所用的頻率以及表面覆蓋程度而改變。由介電常數對頻率的關係可估計出一特別的緩解時間 τ , 尤其是與介電損失對頻率關係合併考慮時。這個緩解時間實際上是分子移動或重新調整方向以適應改變的電場的時間。對於 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的水, τ 從單層覆蓋時的 1 秒到幾個吸附層時的 10^{-4} 秒(80)。由於這個特定時間比巨相水的 10^{-10} 秒大了許多,結論是吸附的水是

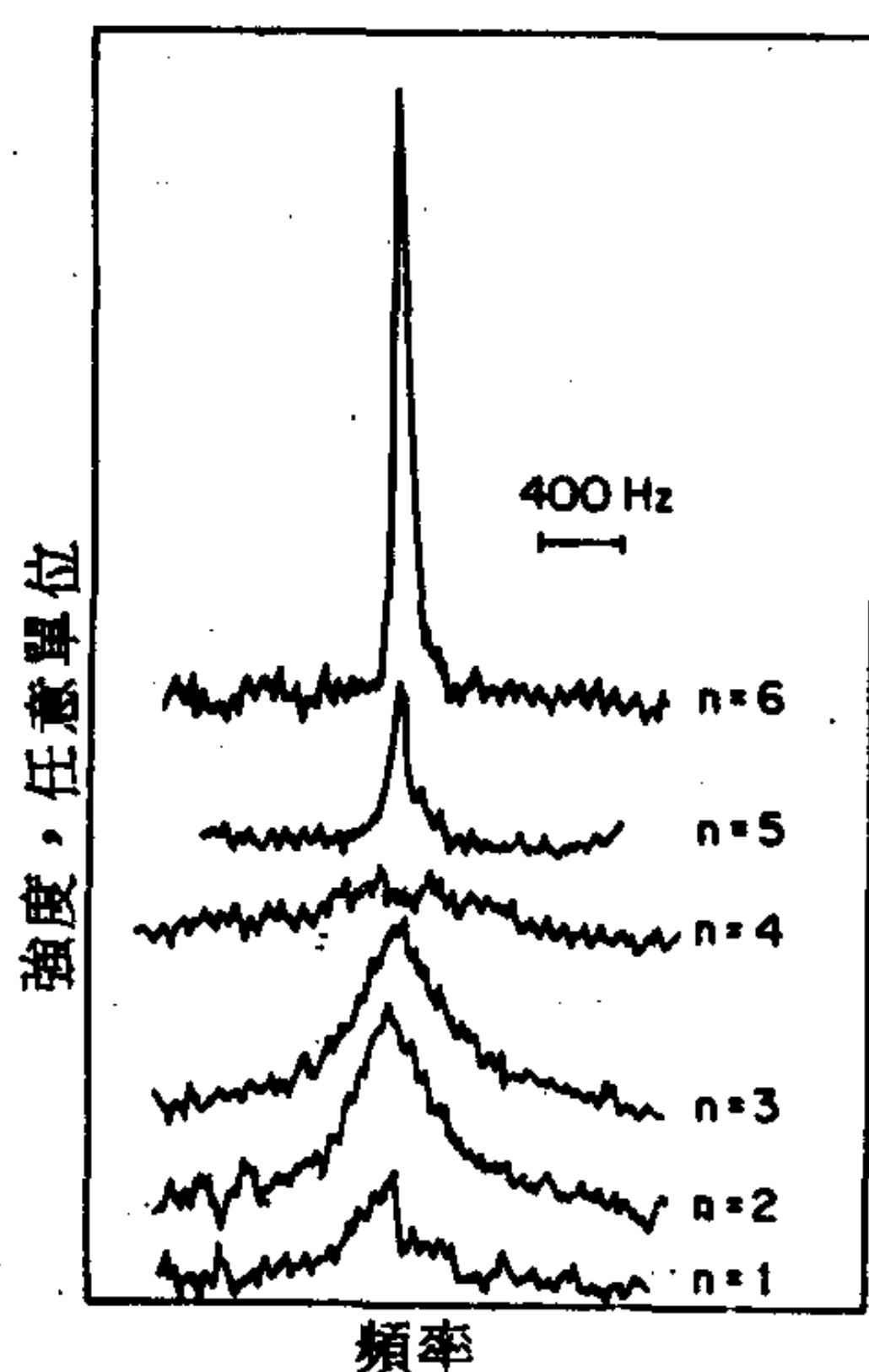


圖 15-9 吸在 Na^+ 沸石內的苯之碳 13 NMR 光譜; n 為每個空隙內之苯分子數 (見 16-17 節)。(取自文獻 78)

以冰一般的有氫鍵結的構造存在。

Ebert (81) 也對吸附在鋁土上的水作過詳細研究，得到類似的結論。吸附在沸石上的水顯示介電常數只有 14 至 21，表示水的偶極移動性大為減少(82)。吸附在耐熱玻璃 (Vycor glass) 上的氫經發現也有類似的結果(83)。Klier 與 Zettlemoyer (84) 曾評論過在無機物質表面的水分子結構與動力學的一些性質。

通常在提到吸附模型以及分析吸附焓時，吸附質的狀態常以“流動的”或“定域化”的來描述。(見 16 - 3 B 節) 更直接的一個標準是表面擴散係數所反映的流動程度，類似巨相的流體性。這可由介電緩解時間估計：Resing (70) 對吸附水的擴散係數值從接近巨相液體的值 (10^{-5} 厘米²/秒) 低到 10^{-9} 厘米²/秒。

第八章有提到，吸附膜的結構有時可從繞射與光譜結果看出。再一個例子是對吸附在 K C 1 上的四氟乙烯之 LEED - AES 研究顯示 CN

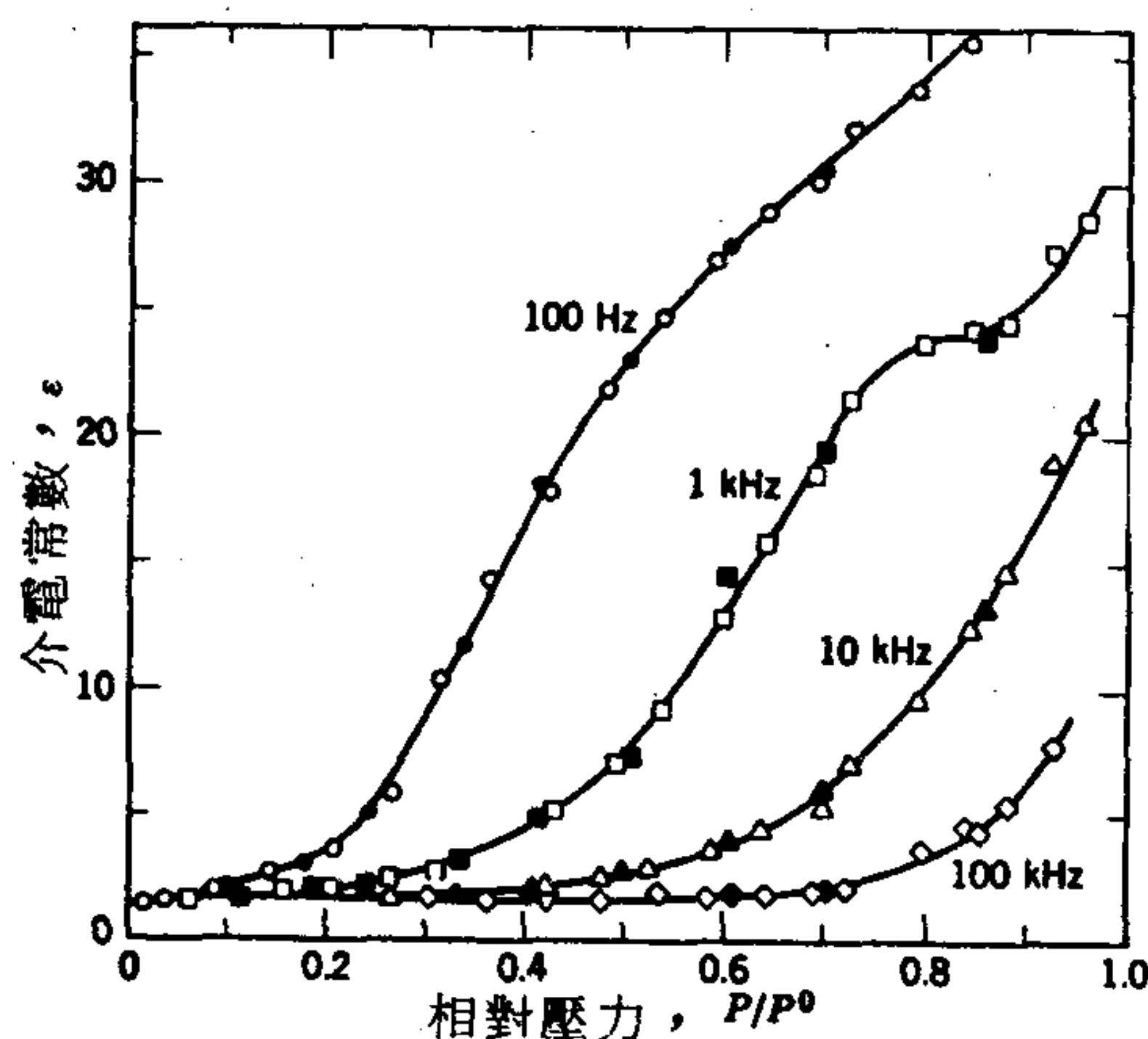


圖 15-10 15°C 時吸附在 α -F₂O₃ 上之水蒸氣的介電等溫線 (實心點表示解吸)。在 $P/P^\circ = 0.1$ 時已有完整的單層存在，到了 $P/P^\circ = 0.8$ ，已有幾層的吸附水存在。(取自文獻 80)

基是直接位於 K^+ 離子之上(85)。在一篇評論角度解析的光發射光譜的文章中提到吸附在 $Ni(100)$ 表面上的 CO 的方向是垂直於表面(86)。X-射線繞射研究顯示吸附在 Spheron (一種炭黑) 上的 Xe 是呈液體狀存在(87)。

B. 吸附質對吸附劑之影響

由前節的討論可看出很多人的興趣集中在吸附質的化學與物理狀態。但是我們沒有理由不去相信吸附質會影響吸附劑的表面結構；事實上有些已討論過的性質，特別是熱力學上的性質應該算是吸附質—吸附劑系統的而非只是吸附質的。介電方面的測量也是如此，只是沒那麼顯著。這是一個較受忽視的題目，但是現在已有許多跡象顯示吸附劑在與吸附質作用時絕不是沒有變化的。

第一是在吸附過程中絕對有可能表面不均勻處與缺陷處會進行某種可逆的重新分佈。7-4 B 節曾經提到，Dunning 曾考慮到由於吸附分子的存在會改變特定位置的能量（如圖 7-6 所示），在某一表面流動性的臨界溫度之上，它們的分佈應該與吸附程度有關。另外，一固體的最外幾層結晶表面都有扭曲（見 7-5 圖），如果有一層吸附層，這種扭曲一定會改變；在此並沒有牽涉到固體原子的質量輸送。這種效應已有一些證據。Lander 與 Morrison 在以 LEED 研究鎢表面時，下結論說當碘吸附時發生相當大的表面重排。Ehrlich 與合作者（見文獻 88）在場發射顯微鏡中也觀察到鎢的表面在吸附或解吸氮時發生重排。這一題目 Somorjai (89) 在討論化學吸附系統時有評論過。在分子固體上的物理吸附也有表面重組發生(90)。在正—己烷吸附在冰上的例子，溫度超過 $-35^\circ C$ 即有表面重組發生(91)。

在討論表 15-1 時曾提到，當吸附能與固體的鍵能或莫耳表面能相比不算小時即有理由預期吸附時會伴隨重要的表面結構變化。參考表 3-1，這表示在如金屬和無機晶體等固體上的化學吸附應該會影響表面重排。畢竟化學吸附能可從 10 到 50 仟卡/莫耳，表 3-1 中的 E' 值也是(92)。而在物理吸附時，吸附能通常都在吸附質的凝結能附近，或是低

於10仟卡／莫耳 這表示高表面能固體如碳或各種金屬或金屬氧化物應該比較不起變化，只是在表面扭曲的型式上有小改變而已。不過在蒸氣吸附於低能量固體如塑膠或分子固體上則不是如此，正—己烷在冰上的吸附即是一個例子。

Wu 與 Copeland(93)指出吸附劑的表面熱力學性質在吸附時一定會改變，改變的方式可從吸附數據計算。譬如在 BaSO_4 上吸附了水的焓改變與水本身的吸附熱相當，見 16 - 13 A 節。總之，可能除了在高能量，堅硬固體上的物理吸附以外，吸附質在吸附劑上引起的干擾可能相當重要，值得受到比目前更多的注意。

C. 吸附質—吸附劑鍵

吸附質—吸附劑作用的最緊接位置應該是兩各別物質的相鄰原子間的位置。在化學吸附中一定是這種情形，這時都有實際的化學鍵形成，在物理吸附中大部分也是這種情形，可能的例外是形成多層時，那可以看成是弱的長距離力場的結果。另一個可能的例外是分子中電子有非定域化現象存在的情形，例如芳香環系統。

習慣上所有觀察到的吸附熱都會被歸因於吸附鍵，雖然前面的討論已明確指出其他比較不定域化的成分也可能很重要。對表面鍵的形成也有一些量子力學的討論（見文獻 94-96），但是這個問題因為幾乎完全沒有任何直接的實驗資料而變得困難。因此鍵長也不可知，也沒有觀察到任何可以指明是屬於吸附鍵的紅外吸收。對最後這一情形一般認為理由是其鍵結或則是太弱或是太多中心（multicentered），以致吸收不在一般可達到的波長區域內。在 4.7 微米附近的一個弱吸收帶曾被認為可能是由於 $\text{H} - \text{Pt}$ 鍵；這發生在氫吸附於鉑上時(97)。

在作用力更弱的物理吸附系統，吸附鍵的紅外吸收帶更難觀察到。譬如 Everett(98)根據像氫吸附在焦炭上的系統的吸附焓估計，認為此種吸收帶在 300 微米左右（相當於 1 仟卡／莫耳）。根據假設的位能函數也可以計算出物理吸附中的吸附鍵。這方面有人做過詳細的計算(99, 100)，但是其方法只屬於一種模型，在下一章討論（16 - 10 節）比較恰當。

5. 習 題

1. 在 25°C 時，水在萘單晶上的接觸角是 89° ， $d\theta/dT$ 爲 -0.13 度/ K 。如有需要請用表 3 - 1 的數據，如果用 $10\text{ 米}^2/\text{克}$ 的粉狀萘作浸入研究，試計算萘在水中的浸沒熱，以卡/克表示。（注意文獻 101）
2. Bartell 與 Fu (1) 能夠測定水—矽土界面的黏著張力，即 $\gamma_{..} - \gamma_{..L}$ 爲 82.8 厄格/ 厘米^2 ，其溫度變化爲 -0.173 厄格/ $(\text{厘米})^2$ (K)。矽土試樣在水中的浸沒熱爲 15.9 卡/克。計算試樣的表面積，以每克平方厘米表示。
3. Harkins 與 Jura (3) 發現一個帶有厚厚吸附水層的 TiO_2 試樣在水中的浸沒熱爲 0.409 卡/克。計算 TiO_2 的比表面積以每克平方厘米表示。
4. 用圖 15 - 2 所示的數據計算所用的石英粉之比表面積。
5. 一固體的溶解速率是由擴散通過一層邊界溶液層之速率而定。推導出淨溶解速率的式子。令 C_0 爲飽和濃度 d 爲擴散層的有效厚度，擴散係數以 D 表示。
6. 以圖 15 - 3 中方點所得的曲線，重新定性作出每克滲入水銀的體積對所施壓力的原數據作圖。
7. 以光學顯微檢視一些細微的銀粉顯示大約是直徑 1 微米的球體。此物質密度爲 $3\text{ 克}/\text{cc}$ ，其表面在次微觀階層而言實際相當粗糙，假設通過表面的截面看來像圖 15 - 1 所示的海岸線，左邊的箭頭代表 0.1 微米，其次每次放大十倍。試以 (a) 溶解速率研究，(b) Harkins 與 Jura 所發現水蒸氣的 P° 的 $8.5\text{ cc STP}/\text{克}$ （然後進行浸沒熱測量），(c) 液體流經緊密粉末栓之穿透度測量所應得到的比表面積之值，並解釋用到的假設。
8. 計算在 25°C 苯吸附在炭上的轉動熵，假設吸附的苯有一個轉動自由度。

9. 計算在 -35°C 氮吸附於矽土上之轉動熵，假設(a)吸附的氮仍保持有一個轉動自由度，(b)沒有轉動自由度。在(a)情形，假設氮是鍵結於表面。

參考書籍

- Advances in Catalysis*, Vol. 10, Academic, New York, 1958; Vol. 12, 1960; Vol. 16, 1966.
- 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.
- I. Prigogine, Ed., *Advances in Chemical Physics*, Vol. 9, Interscience, New York, 1965.
- 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, New York, 1967.
- G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1972.

課文參考文獻

1. 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.
2. J. W. Whalen and W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 372 (1967).
3. See 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, New York, 1951.
4. S. Ergun, *Anal. Chem.*, **24**, 388 (1952).
5. A. J. Tyler, J. A. G. Taylor, B. A. Pethica, and J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 483 (1971).
6. S. Partyea, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 21 (1979).
7. A. B. Zdanovskii, *Zh. Fiz. Khim.*, **25**, 170 (1951); *Chem. Abstr.*, **48**, 4291c (1964).
8. A. R. Cooper, Jr., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2468 (1962).
9. W. G. Palmer and R. E. D. Clark, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A149**, 360 (1935); see also E. Darmois, *Chim. Ind.-(Paris)*, **59**, 466 (1948) and I. Bergman, J. Cartwright, and R. A. Bentley, *Nature*, **196**, 248 (1962).

10. C. F. Jones, R. L. Segall, R. St.C. Smart, and P. S. Turner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **74**, 1615 (1978).
11. R. L. Segall, R. St.C. Smart, and P. S. Turner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **74**, 2907 (1978).
12. F. E. Bartell and C. W. Walton, Jr., *J. Phys. Chem.*, **38**, 503 (1934).
13. See F. E. Bartell and L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2202 (1934).
14. H. L. Ritter and L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 782 (1945).
15. L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 780 (1949).
16. N. M. Winslow and J. J. Shapiro, *ASTM Bull.*, No. 236, p. 39 (1959).
17. L. A. de Wit and J. J. F. Scholten, *J. Catal.*, **35**, 36 (1975).
18. R. J. Good and R. Sh. Mikhail, *Powder Technol.*, **29**, 53 (1981).
19. L. G. Joyner, E. P. Barrett, and R. Skold, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3155 (1951).
20. D. H. Everett, in *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
21. L. C. Drake and H. L. Ritter, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 787 (1945).
22. F. P. Bowden and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A120**, 59 (1928).
23. M. J. Joncich and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1286 (1964).
24. D. J. C. Yates, *Can. J. Chem.*, **46**, 1695 (1968).
25. J. Kozeny, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Wasserwirtsch. Math. Nat., Kl. IIa*, **136**, 271 (1927); *Wasserwirtschaft*, **22**, 67, 86 (1927).
26. R. E. Collins, *Flow of Fluids Through Porous Materials*, Reinhold, New York, 1961.
27. R. M. Barrer, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 61 (1948); see also R. M. Barrer and D. M. Grove, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 826 (1951).
28. G. Kraus, J. W. Ross, and L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **57**, 330 (1953); see also G. Kraus and J. W. Ross, *J. Phys. Chem.*, **57**, 334 (1953).
29. P. H. Emmett, *Catalysis*, Vol. 1, Reinhold, New York, 1954, p. 60.
30. See P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 1956.
31. D. E. O'Reilly and D. S. MacIver, *J. Phys. Chem.*, **66**, 276 (1962).
32. Boon-Teng Teo, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 412 (1980).
33. P. H. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **66**, 105 (1962).
34. B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, New York, 1968.
35. See F. S. Stone, *Chem. Ind.*, **41**, 1810 (1963).
36. D. A. Dowden, *Endeavour*, **24**, 69 (1965).
37. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179 (1966).
38. G. R. Henning, *Z. Elektrochem.*, **66**, 629 (1962).
39. F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Ghiotti, C. Morterra, and A. Zecchina, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1298 (1978).
40. B. A. Morrow, I. A. Cody, and L. S. M. Lee, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2761 (1976).
41. C. Kemball, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A187**, 73 (1946).
42. L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Molecules*, Academic, New York, 1966.
43. M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967.
44. R. P. Eischeis, *Acc. 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. T. Morimoto, H. Yanai, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, **80**, 471 (1976).
47. W. D. Bascom, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3188 (1972).
48. N. Sheppard and D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A238**, 69 (1956).
49. D. J. C. Yates, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 194 (1969).

50. S. Olejnik, A. M. Posner, and J. P. Quirk, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 2005 (1971).
51. K. Klier, J. H. Shen, and A. C. Zettlemoyer, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1458 (1973).
52. F. J. Boerio and S. L. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 176 (1980).
53. P. J. Hendra, I. D. M. Turner, E. J. Loader, and M. Stacey, *J. Phys. Chem.*, **78**, 300 (1974).
54. J. F. Rabolt, R. Saito, and J. D. Swalen, *Appl. Spectrosc.*, **13**, 549 (1979).
55. T. Takenaka and K. Yamasaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 37 (1980).
56. J. F. Brazdil and E. B. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **85**, 995, 1005 (1981).
- 56a. J. Lavalley, J. Calliod, and J. Travert, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2083 (1980).
57. J. A. Creighton, C. G. Blatchford, and M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **75**, 790 (1979).
58. C. S. Allen and R. P. van Duyne, *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 455 (1979).
59. A. Otto, *Surf. Sci.*, **75**, L392 (1978).
60. M. R. Mahoney, M. W. Howard, and R. P. Cooney, *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 59 (1980); M. W. Howard, R. P. Cooney, and A. J. McQuillan, *J. Raman Spectrosc.*, **9**, 273 (1980).
61. H. P. Leftin and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1457 (1962).
62. V. N. Abramov, A. V. Kiselev, and V. I. Lygin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 1507 (1963).
63. See L. D. Weis, T. R. Evans, and P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6109 (1968) and references therein.
64. J. Namnath and A. W. Adamson, unpublished work.
65. G. P. Lozos and B. M. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **78**, 200 (1974).
66. M. B. McBride, T. J. Pinnavaia, and M. M. Mortland, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2430 (1975).
67. S. Abdo, R. B. Clarkson, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2431 (1976).
68. M. F. Ottaviani and G. Martini, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2310 (1980).
69. D. E. O'Reilly, *Adv. Catal.*, **12**, 31 (1960).
70. H. A. Resing, *Adv. Mol. Relaxation Processes*, **1**, 109 (1967-68); *ibid.*, **3**, 199 (1972).
71. W. S. Brey, Jr. and K. D. Lawson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1474 (1964).
72. D. Graham and W. D. Phillips, *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act., London*, Vol. II, p. 22.
73. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
74. H. A. Resing, J. K. Thompson, and J. J. Krebs, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1621 (1964).
75. J. R. Zimmerman and J. A. Lasater, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1157 (1958).
76. C. L. Kibby, V. Yu. Borovkov, and V. B. Kazansky, *J. Catal.*, **46**, 275 (1977).
77. G. M. Muha and D. J. C. Yates, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5073 (1968).
78. V. Yu. Borovkov, W. K. Hall, and V. B. Kazanski, *J. Catal.*, **51**, 437 (1978).
79. I. D. Gay, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3230 (1980).
80. E. McCafferty and A. C. Zettlemoyer, *Discuss. Faraday Soc.*, 239 (1971).
81. G. Ebert, *Kolloid-Z.*, **174**, 5 (1961).
82. K. R. Foster and H. A. Resing, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1390 (1976).
83. I. Lubezky, U. Feldman, and M. Folman, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1 (1965).
84. K. Klier and A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 216 (1977).
85. H. Saijo, N. Uyeda, and E. Suito, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **73**, 517 (1977).
86. E. W. Plummer and T. Gustafsson, *Science*, **198**, 165 (1977).
87. G. W. Brady, D. B. Fein, and W. A. Steele, *Phys. Rev. B*, **15**, 1120 (1977).
88. G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1421 (1961).

89. G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1972, p. 239ff.
90. 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, New York, 1974, Vol. 8.
91. 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).
92. G. Ehrlich, *Br. J. Appl. Phys.*, **15**, 349 (1964).
93. Y. C. Wu and L. E. Copeland, *Adv. Chem. Ser. No. 33*, 348 (1961).
94. T. B. Grimley, *Adv. Catal.*, **12**, 1 (1960).
95. W. J. Dunning, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966.
96. J. Koutecky, *Adv. Chem. Phys.*, **9**, 85 (1965).
97. W. A. Pliskin and R. P. Eischens, *Abstracts of the April 1959 Meeting, American Chemical Society, Boston*.
98. D. H. Everett, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 1957, p. 38.
99. W. A. Steele and G. D. Halsey, Jr., *J. Phys. Chem.*, **59**, 57 (1955).
100. J. A. Barker and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1608 (1962).
101. J. B. Jones and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 646 (1968).

第 16 章

氣體與蒸氣在固體上之吸附

1. 引言

氣體的吸附實在是個很廣泛的問題，此處並不想對成篇累牘的有關文獻作完整的討論。而是和前面數章一樣，只討論主要的模型與理論，部分是因爲它們本身值得討論，部分也是要引介特別的數據。

在前一章的引言有提到，吸附在現象學上是以一個實驗性的吸附函數 $n = f(P, T)$ 描述， n 爲吸附量。爲了實驗上方便，我們通常測定吸附等溫線 $n = f_T(P)$ ；在較詳細的研究中，則在數種溫度測量。圖 16-1 顯示的是 Drain 與 Morrison (1) 廣泛數據中的一部分。物理吸附系統中常有的現象是低壓力數據顯示已達到吸附極限，如圖 16-1 a，但是在接近飽和或是凝結壓力 P° （對 75 °K 的 N_2 約接近 1 大氣壓），却仍繼續進一步吸附，如圖 16-1 b。

另一個方式是在一定壓力下，以 n 對 T 作圖，或在一定的 n 以 P 對 T 作圖。因此我們可以有等壓線與等量線（isosteres）（請看問題 1.）。

前一章也提到，習慣上吸附是被分爲兩大類，那就是物理吸附與化學吸附。物理吸附平衡很容易達到（除非是在氣相或多孔吸附劑內，受到質量輸送速率限制）而且是可逆的，降低壓力即可將吸附質以原狀除去。一般認爲這種吸附的力量與造成蒸氣冷凝成液體的力量同屬於非特定性的分子間力，在物理吸附中的吸附熱應該就在凝結熱的範圍。物理吸附通常只對臨界溫度以下的氣體，也就是對蒸氣很重要。

化學吸附可快可慢，可能發生在吸附質臨界溫度以上或以下。定性上它與物理吸附是可區別的，因爲其化學特定性較高而吸附能也大到可顯示有完整的化學鍵發生。化學吸附的氣體可能很難除去，而且解吸可

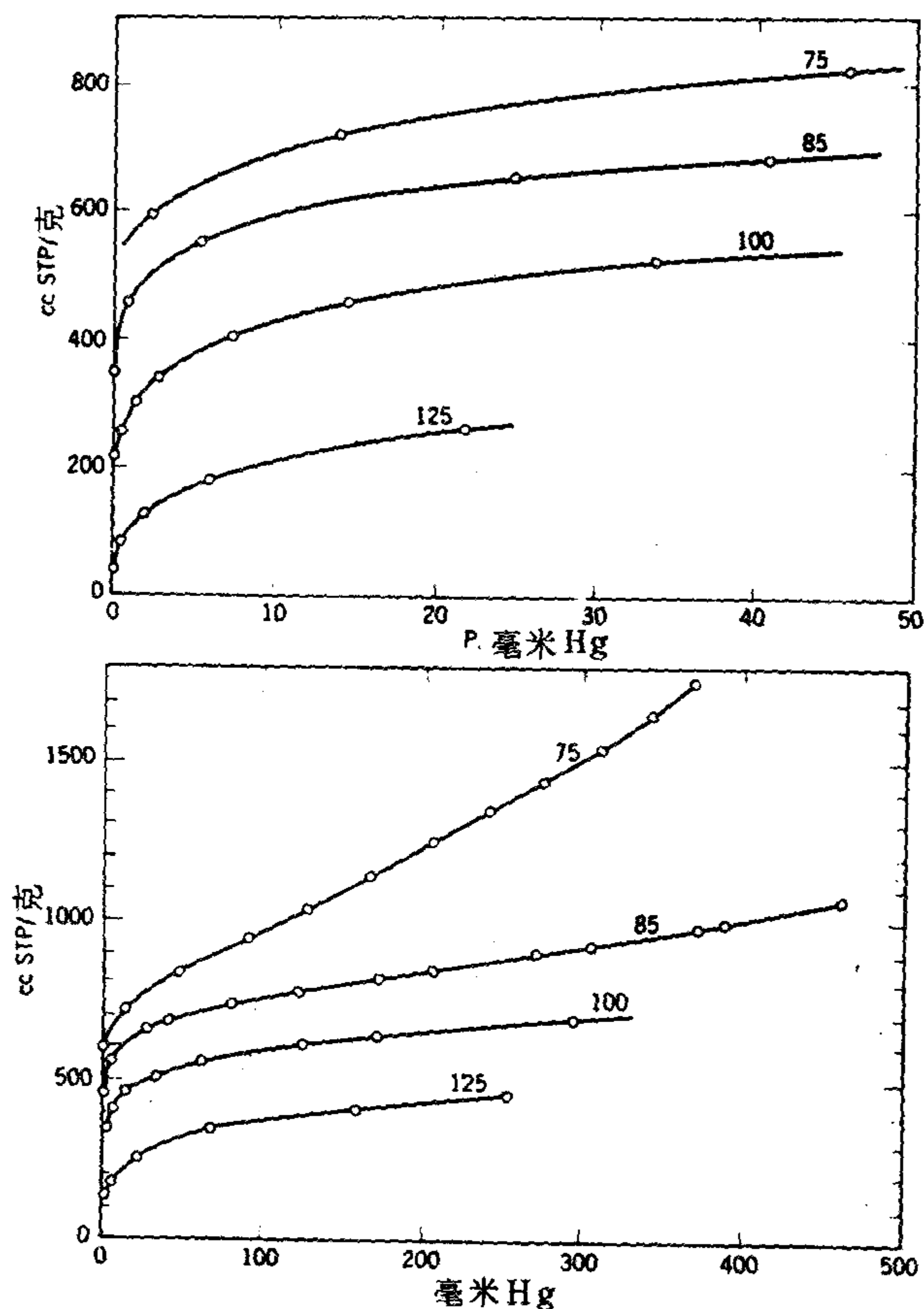


圖 16-1 N_2 在金紅石上的吸附；所寫溫度是以 $^{\circ}K$ 表示
(a) 低壓力區；(b) 高壓力區。

能會伴隨有化學變化。例如吸附在炭上的氧是牢牢地被吸住；加熱後它以 CO 和 CO_2 的混合物形式離開(2)。因為這一性質，化學吸附可預期是限於單層的；這由圖 16-1 可看出，物理吸附則不限於此，事實上它可能在一化學吸附層的上邊或旁邊發生（注意 11-1 C 節）。吸附在 γ -鋁土上的 CO_2 紅外光譜顯示有物理吸附也有化學吸附的分子(3)。

化學吸附可能很慢，其速率行為表示有活化能存在；事實上一氣體有可能先是物理吸附然後慢慢地與固體的表面發生某種化學反應。在低溫時，化學吸附可能很慢，實際上只觀察得到物理吸附，但是在高溫時，物理吸附很小（因為吸附能低），只有化學吸附發生。一個例子就是鎳上面的氫，其等壓線圖示於圖 16-2。曲線 1 顯示物理吸附隨溫度的正常減少，曲線 2 則是化學吸附隨溫度的正常減少。在過渡區域，曲線 3，化學吸附的速率很慢，但是不可忽略，因此點的位置視容許的平衡時間而定，所以曲線 3 不是平衡的曲線，冷卻時並不沿原線回來，而是在曲線 3 與 4 之間的某一曲線，視速率而定。

在下一節將可看出，雖然這兩種吸附的極端情形很容易辨別，但是其間並沒有明確分界線。大多數實驗工作都是集中於這些極端的情形，不過這只是反映了人性與對實用的興趣而不是別的。不論如何，本章表面上是專討論物理吸附，但很多材料都可應用於化學吸附上，就目前我們暫時假設吸附過程是可逆的。因為它可達到平衡，而在解吸之後，吸附劑仍回到原狀。

2. 吸附時間

對吸附現象一個有用的研究方法是由吸附時間的觀點來看，de Boer 對此曾有討論(4)。試考慮一個正朝向固體表面接近的分子。如果

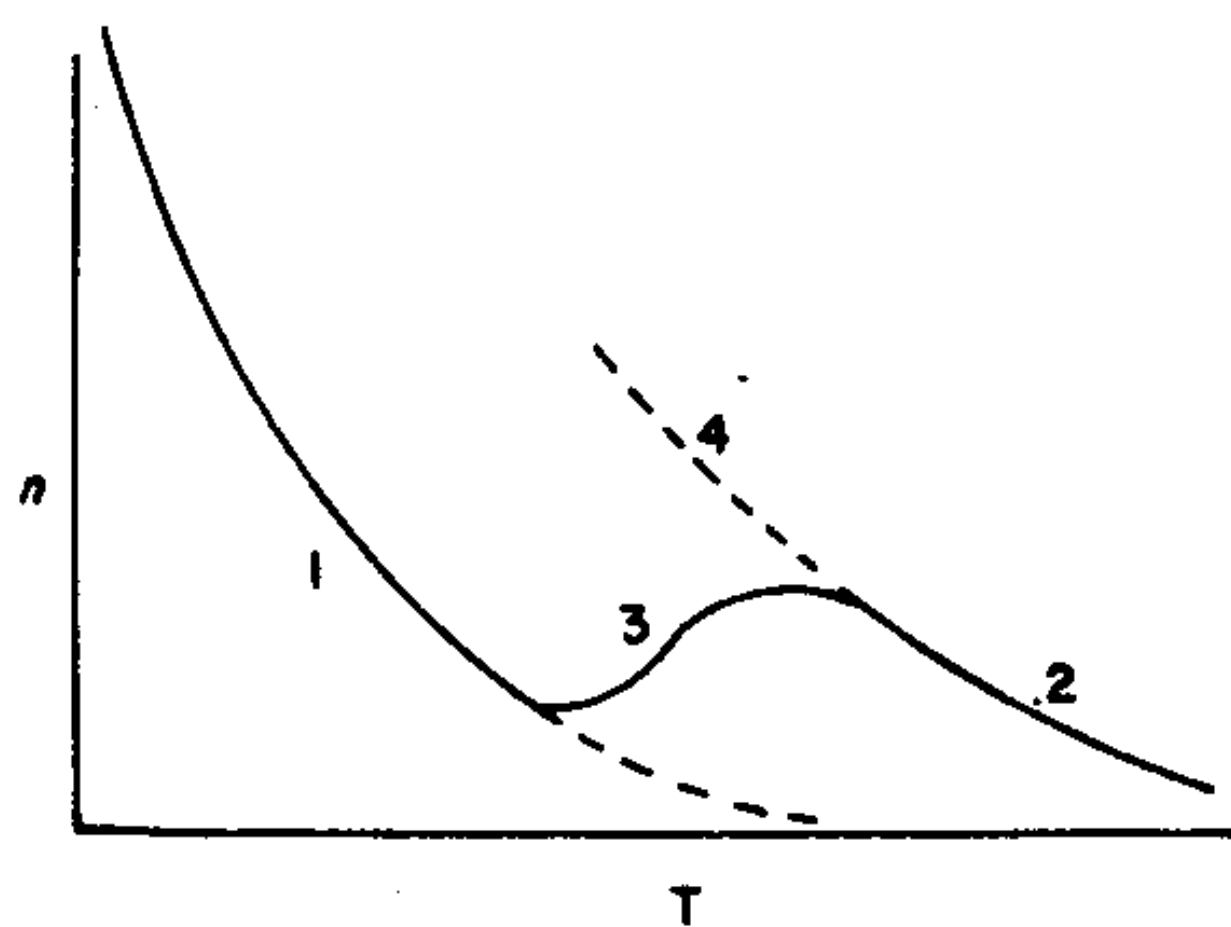


圖 16-2 物理吸附與化學吸附之過渡

此分子與固體之間根本沒有吸引力，則此分子在表面附近逗留的時間大約是分子的振動時間，約 10^{-13} 秒，其轉換係數 (accomodation coefficient) 應為零。最後一詞的意思是分子仍維持其原有能量。因此一個“熱”的分子打到冷的表面應該帶著原有能量反彈，它從表面的反彈只是簡單的反射。

如果有吸引力存在，則根據 Frenkel 方程式 (文獻 2.)，分子在表面的平均逗留時間應為

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (16-1)$$

其中 τ_0 為 10^{-12} 至 10^{-13} 秒而 Q 為作用能，也即吸附能。如果 τ 長達幾個振動期間，就可合理地當作發生了吸附；分子與表面之間也達成溫度的平衡，解吸後分子離開表面的方向與其抵達的方向無關；這時轉換係數可說為 1。

除了 Q 與 τ 之外，另一個重要的量是表面濃度 Γ ，其中

$$\Gamma = Z\tau \quad (16-2)$$

這裏如果 Z 是以每秒每平方厘米碰撞莫耳數表示， Γ 即是以每平方厘米莫耳數表示。我們假設冷凝係數為 1，即所有打到表面的分子都被吸住。在 Q 值很低時，由 16-2 式所得的 Γ 與根據氣相是均勻而連續地直到表面為止所預期的的大小相近，所以淨表面濃度 (例如 11-22 式中的 Γ_s) 實際上是零。在表 16-1 頭兩行就屬於這種情形。這個表綜合了不同程度的吸附行為，顯示 Q 值在幾個仟卡的中等值時， Γ 上升到相當於完整單層的值。這一中間區域相當於物理吸附的一種。

第三個區域是 Q 值在化學鍵能範圍； τ 值變得相當大，表示解吸可能很慢，由 16-2 式計算的 Γ 變得高得離譜。這種值顯然沒有意義，這個問題在於 16-2 式所含的假設，即碰撞頻率即是分子打在表面並附著在上的數目。在接近單層覆蓋時，可以料到愈來愈多打上去的分子會打到已被佔住的區域而未感受到整個 Q 值就反彈回去。修正這一效應的一個方法在下節討論，這一節是討論蘭穆爾吸附方程式。

表 16-1
吸附譜

Q , 仟卡/莫耳	τ , 秒 (25°C)	Γ , 淨莫耳數 /厘米 ²	附註
0.1	10^{-13}	0	無吸附, 單純反射, 係數為零 轉換
1.5	10^{-12}	0	物理吸附區; 係數為 1 轉換
3.5	4×10^{-11}	10^{-12}	
9.0	4×10^{-7}	10^{-8}	
20.0	100		化學吸附區
40.0	10^{17}		

3. 蘭穆爾吸附等溫線

以下幾節是討論吸附的各種理論與模型。結果顯示吸附等溫線不僅是獲得實驗數據與作圖的最方便形式，它也是最容易發展理論處理的形式。所以一個吸附理論的第一個要求是它能產生正確的實驗吸附等溫線。後面將會證明這個試驗並不夠充分，對不同模型的更靈敏試驗需要考慮吸附能量與熵如何隨吸附量而改變。

A. 動力學推導

以下的推導實際上是蘭穆爾(5)在 1918 年提出，其中先各別寫出蒸發與冷凝的速率。假設表面是由某一數目的 S 位置構成，其中 S_1 被佔住， $S_0 = S - S_1$ 則空著。蒸發速率是與 S_1 成比例，或等於 $k_1 S_1$ ，而冷凝速率則與露出表面 S_0 以及氣體壓力成比例，或是等於 $k_2 P S_0$ 。在平衡時，

$$k_1 S_1 = k_2 P S_0 = k_2 P (S - S_1) \quad (16-3)$$

由於 S_1/S 等於 Q ，即被覆蓋表面分率，16-3 式可以寫成

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (16-4)$$

$$\text{其中 } b = \frac{k_2}{k_1} \quad (16-5)$$

或者 θ 可以用 n/n_m 取代， n_m 代表在單層點每克吸附的莫耳數。因此

$$n = \frac{n_m b P}{1 + b P} \quad (16-6)$$

看看 16-6 式的數學意義很有趣。在低壓力時，吸附量與壓力成比例

$$n = n_m b P \quad (16-7)$$

但是在高壓時， n 接近極限值 n_m 。圖 16-3 顯示一些典型的形狀。爲了試驗數據的方便，16-6 式可以寫成線性的形式

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{b n_m} + \frac{P}{n_m} \quad (16-8)$$

P/n 對 P 的作圖應得到一直線， n_m 與 b 兩個常數可以由斜率與截距求得。然後 n_m 可以與固體表面積關聯：

$$n_m = \frac{\Sigma}{N_0 \sigma^0} \quad (16-9)$$

其中 Σ 代表固體的比表面積， σ^0 爲一個位置的面積。吸附的氣體或蒸氣的量常是以體積法測量，並可以 v 表示，即每克吸附的 STP 立方厘米數。將 v 以 n 代替， v_m 以 n_m 代替在數學上 16-6 至 16-8 式都不改變

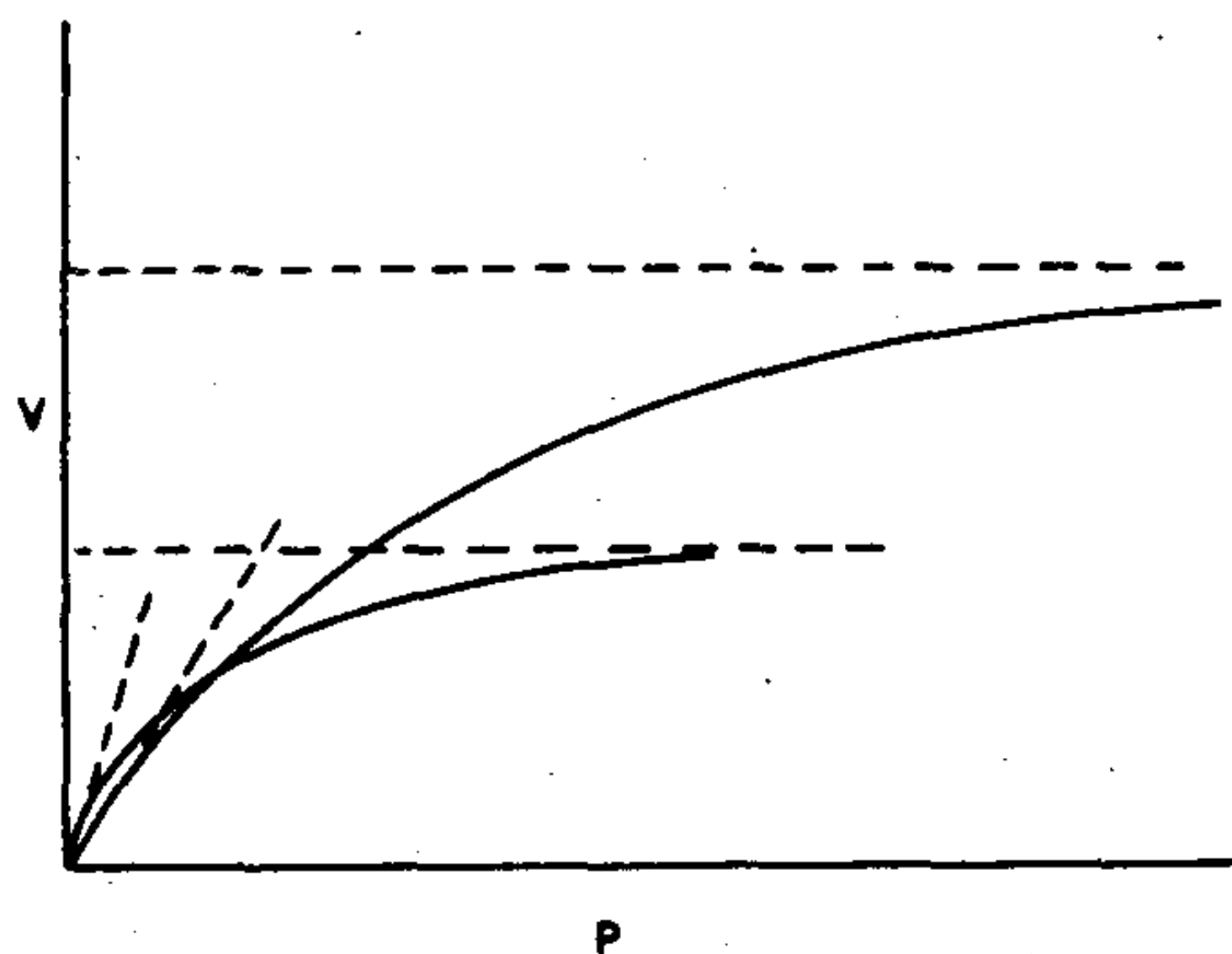


圖 16-3 蘭穆爾等溫線

。因爲 $n = v/v_0$ ， v_0 爲 STP 數， 22400 厘米³/莫耳，16-9 式變成

$$v_m = \frac{\Sigma v_0}{N_0 \sigma^0} \quad (16-10)$$

如果 σ^0 可以估計， Σ 可以由實驗的 n_m 或 v_m 求出。

如果有幾種吸附質在競爭，類似前面的推導就得到

$$n_i = \frac{n_m b_i P_i}{1 + \Sigma b_i P_i} \quad (16-11)$$

速率常數 k_1 與 k_2 與前面一節的觀念之間的關係如下。首先 k_1 只是吸附時間的倒數，即

$$k_1 = \left(\frac{1}{\tau_0} \right) e^{-Q/RT} \quad (16-12)$$

在求 k_2 時，如果一個位置可以看成一個兩度空間位能盒，則吸附速率是等於分子打在空位面積 σ_0 上的速率。由氣體動力理論，

$$k_2 = \frac{N_0 \sigma^0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (16-13)$$

而蘭穆爾常數 b 即變成

$$b = \frac{N_0 \sigma^0 \tau_0 e^{Q/RT}}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (16-14)$$

常數 b 最好寫成

$$b = b_0 e^{Q/RT} \quad b_0 = \frac{N_0 \sigma^0 \tau_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (16-15)$$

其中 b_0 具有頻率的性質。譬如氮在其正常沸點 $77^\circ K$ 時，壓力以大氣壓表示，令 σ^0 爲每位置 16.2 \AA^2 （實際上這是估計的氮的分子面積）， τ_0 爲 10^{-12} 秒， b_0 即爲 9.2×10^{-4} 。

B. 統計熱力學推導

以上的推導是根據一個明確的機械觀點，直覺上很容易瞭解；對平衡關係的動力學推導有一個共同的缺點，就是它們常作了不必要的假設

。只要檢視牽涉到的兩系統之統計熱力學就很可能達到蘭穆爾方程式（以及其他吸附等溫線方程式）。

以下的推導是根據Fowler與Guggenheim的推導修正而來（6，7）。被吸附分子與氣體分子不同之處是其位能與分配函數（見15-4 A節）有改變，它們不再具有正常的移動運動，而是被限制在一局部的位置，除了一個吸附能 Q 之外，鄰近分子間沒有任何作用。

由於移動與（轉動和振動）內能是相互獨立的，氣體的分配函數可以寫成

$$Q^g = Q_{\text{移}}^g Q_{\text{內}}^g \quad (16-16)$$

對於吸附態或表面態，我們可寫成

$$Q^s = Q_{\text{位置}}^s Q_{\text{內}}^s e^{Q/RT} \quad (16-17)$$

其中位置分配函數 $Q_{\text{位置}}^s$ 的意義在後面解釋，而包括了 $e^{Q/RT}$ 一項是表示 Q^s 是指氣態。進一步， Q^s 只是溫度的函數而不是位置佔有程度的函數。完整的分配函數是將 Q^s 乘以將 N 個分子放在 S 個位置上之不同方法數目而得到。這一數目可以如下得到：第一個分子可有 S 個放法，第二個分子有 $(S-1)$ 個方法，依此類推；對 N 個分子，放法的數目為

$$S(S-1)\cdots[S-(N-1)] \text{ 或 } S!/(S-N)!$$

其中有 $N!$ 個方法是無法分辨的，因為分子沒有標識，因此 N 個分子的完整分配函數即變成

$$Q_{\text{總}}^s = \frac{S!}{(S-N)!N!} (Q^s)^N \quad (16-18)$$

吸附層的Helmholtz自由能是等於 $-kT \ln Q_{\text{總}}^s$ （15-20式），利用Sterling的階乘近似值 $x! = (x/e)^x$ 可得到

$$A^s = kT[-S \ln S + N \ln N + (S-N) \ln (S-N) - N \ln Q^s] \quad (16-19)$$

化學位能 μ^s 是等於 $(\partial A^s / \partial N)_T$ ，所以

$$\mu^s = kT \ln \frac{N}{S-N} - kT \ln Q^s \quad (16-20)$$

對於氣相

$$\mu^g = -kT \ln Q^g \quad (16-21)$$

將兩化學位能相等（記住 $\theta = N/S$ ）即得到

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{Q^s}{Q^g} \quad (16-22)$$

現在有必要對分配函數作更詳細的考慮。移動的能量態假設是可從盒內粒子的量子力學觀點得到。對於長度 a 的一度空間盒子，

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m} \quad (16-23)$$

因此一度空間的移動分配函數為

$$\begin{aligned} Q_{\text{移一度}} &= \sum_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \simeq \int_0^\infty \exp\left(-\frac{n^2 h^2}{8a^2 m kT}\right) dn \\ &= \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{1/2} a \end{aligned} \quad (16-24)$$

其中因為能態很接近故對所有量子數 n 的總和可以用積分取代（或許與直覺相反的是，即使 a 是只有分子大小也成立）。對於二度空間盒子

$$Q_{\text{移二度}} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right) a^2 \quad (16-25)$$

三度空間

$$Q_{\text{移}} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{kT}{P} \quad (16-26)$$

其中 a^3 是以體積取代，體積又可以 kT/P 取代。將 16-26 與 16-17 式代入 16-22 式即得到

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{(h^2/2\pi m kT)^{3/2} Q_{\text{位置}}^s Q_{\text{內}}^s}{kT Q_{\text{內}}^g} e^{q/RT} P \quad (16-27)$$

或是

$$\frac{\theta}{1-\theta} = bP \quad (16-28)$$

這與蘭穆爾方程式 16-4 式相同，但是 16-16 式的 b_0 是等於

$$b_0' = \frac{(h^2/2\pi m kT)^{3/2}}{kT} \cdot \frac{Q_{\text{位置}}^s Q_{\text{內}}^s}{Q_{\text{內}}^s} \quad (16-29)$$

兩個 b_0 的式子可以經以下推導而成爲一致。發生吸附時，移動的三個自由度可以假設成爲在面積爲 $a^2 = \sigma_0$ 的兩度空間盒子內的兩個移動自由度；再加上垂直表面方向的吸附鍵的一個振動自由度。前者的分配函數是由 16-25 式得到。對於另一個振動自由度，如果是簡諧振動子能階態爲

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu^0 \quad (16-30)$$

分配函數爲

$$Q_{\text{振}} = \sum_n \exp(-\epsilon_n/kT) = \frac{e^{h\nu^0/2kT}}{e^{h\nu^0/kT} - 1} \quad (16-31)$$

如果吸附鍵很弱以致 $h\nu^0/kT \ll 1$ ，16-31 式展開即得到 $Q_{\text{振}} = kT/h\nu^0$ 。現在如果我們作以下的區別：

$$Q_{\text{位置}}^s = Q_{\text{移}}^s \times Q_{\text{振}}^s \quad (16-32)$$

$\sigma^0 \text{ 盒}$ 吸附鍵

則

$$Q_{\text{位置}}^s = \frac{2\pi m kT}{h^2} \sigma^0 \frac{kT}{h\nu^0} \quad (16-33)$$

因爲 ν^0 相當於 $1/\tau_0$ ，我們即得到

$$\begin{aligned} b_0' &= \frac{N\sigma^0 \tau_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \left(\frac{Q_{\text{內}}^s}{Q_{\text{內}}^s}\right) \\ &= b_0 \frac{Q_{\text{內}}^s}{Q_{\text{內}}^s} \end{aligned} \quad (16-34)$$

所以藉著一系列特定的假設，包括假設兩狀態的內分配函數相同，動力學與統計力學的推導結果即一致（見文獻8.）。不過如15-4 A節的討論，最後這假設一定不對的，因為至少在吸附時會損失一些轉動的自由度。

C. 吸附熵

1. 組態熵 16-18式的階乘式子可以稱為組態分配函數；它是與某一狀態的排列方式有關的分配函數。因此

$$Q_{\text{組態}}^s = \frac{S!}{(S-N)!N!} \quad (16-35)$$

由於 $Q_{\text{組態}}^s$ 與溫度無關，由16-20式我們可知 $S_{\text{組態}}^s = k \ln Q_{\text{組態}}^s$ 。應用Sterling的階乘近似值並遍除以 N ，以求每莫耳的 $S_{\text{組態}}^s$ ，其結果是

$$S_{\text{組態}}^s = -k \left[\frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln \theta \right] \quad (16-36)$$

這是一項積分熵；微分熵是由 $\bar{S} = \partial(NS)/\partial N = S + N(\partial S/\partial N)$ 的運算得到，結果是

$$\bar{S}_{\text{組態}}^s = -k \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (16-37)$$

（同樣結果可由16-20式得到，因為只考慮該式中的組態項則 $\bar{S}^T = -\partial \mu/\partial T$ 。）

因此蘭穆爾模型的熱力學敘述就是吸附能為一常數而吸附熵根據16-37式而隨 θ 改變。

為進一步強調蘭穆爾模型中所含的組態熵假設之特性，讓我們假設表面分子是可動的，再作一次推導。就動力學的推導而言，這等於是令凝結速率等於 k_2PS 而不是 k_2PS_0 ，結果是 $\theta = bP$ 。對統計熱力學推導的效應是首先16-18式中階乘組合變成只是 $1/N!$ 乘以 S^N （因為現在 N 個分子的每一個都有 S 種放置方法），結果是16-22式變成

$$\theta = \frac{Q^s}{Q'} \quad (16-38)$$

566 表面物理化學

第二是在求 $Q_{位置}^s$ 時，16-25 式中的 a^2 是被總面積 $A = S\sigma^0$ 取代而不只是被位置面積 σ^0 取代。代入這些之後，結果是

$$\begin{aligned}\theta &= bP \\ b &= b_0' e^{Q/RT}\end{aligned}\quad (16-39)$$

現在組態熵為

$$S_{組態可動}^s = -k \ln \theta + k \quad (16-40)$$

$$S_{組態可動}^{-s} = -k \ln \theta \quad (16-41)$$

將 R 代替 k 即使這些熵成為每莫耳的值。

蒸氣吸附在它自身液體表面的情形顯然應相當於可動的吸附。這時 θ 為 1 而 $P = P^0$ ，即蒸氣壓。現在吸附能即是冷凝能 Q_v ，在這種情形將蘭穆爾常數定義為 b^0 會較方便；譬如由 16-39 式

$$1 = b^0 P^0 = b_0 P^0 \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \quad (16-42)$$

如果我們進一步寫成 $c = b/b^0$ ， $x = P/P^0$ ，對蘭穆爾方程式即可寫成

$$\theta = \frac{cx}{1 + cx} \quad (16-43)$$

2. 吸附熵 一般不認為蘭穆爾模型可暗示吸附時，熵的總改變值應如何，但是由統計力學方法却很容易假設出各種可能的值。例如要考慮一莫耳氣體在 1 大氣壓下吸附在覆蓋率 θ 的表面上之微分熵變化，問題就是將各種可能的貢獻組合起來。

首先，1 莫耳氣體的總移動分配函數為

$$Q_{總}^s = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N \quad (16-44)$$

應用 Sterling 的近似法，將 V/N 以 kT/P 代替，並利用 16-20 式設 $P = 1$ 大氣壓，最後的結果是所謂的 Sackur-Tetrode 方程式

$$\bar{S}_{移}^{0,s} = R \ln (T^{5/2} M^{3/2}) - 2.30 \quad (16-45)$$

對於在 $77^\circ K$ 的氮， $\bar{S}_{移}^0$ 為 $29.2 EU$ (卡 / K 莫耳)。

對定域化的吸附，我們需要來自吸附鍵的貢獻。對每個振動自由度，我們應用 16-20 式至 16-31 式，得到

$$S_{振}^s = R \left\{ \frac{h\nu^0/kT}{e^{h\nu^0/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu^0/kT}) \right\} \quad (16-46)$$

它接近 $R [1 - \ln(h\nu^0/kT)]$ 。如果 T 為 $77^\circ K$ 而 ν^0 設為 10^{12} 秒 $^{-1}$ (見文獻 9.)，則每個自由度的 $S_{振}^s$ 為 $2.9 EU$ 。其次，如果吸附位置被當作是個二度空間位能盒，如以上動力學推導所暗示的，則我們必須算出對應的移動熵， N 個分子的總分配函數是 $[(2\pi mkT/h^2)\sigma^0]^N$ ，經過一般的運算即得到

$$\bar{S}_{移_{\sigma^0 \text{ 盒}}}^s = R \ln(MT\sigma^0) + 63.8 \quad (16-47)$$

對於 $77^\circ K$ 的氮， $\sigma^0 = 16.2 \text{ \AA}^2$ ，這個熵即變成 $11.4 EU$ 。

如果吸附氣體是可動的，總分配函數為 $(S^N/N!)[(2\pi mkT/h^2)\mathcal{A}]^N$ ，它產生 (見文獻 7.)

$$S_{移_{二度}}^s = -R \ln \theta + R \ln(MT\sigma^0) + 65.8 \quad (16-48)$$

記住 $\mathcal{A}/N = \sigma^0/\theta$ ，或者

$$\bar{S}_{移_{二度}}^s = -R \ln \theta + R \ln(MT\sigma^0) + 63.8 \quad (16-49)$$

注意 16-49 式中的非組態部分正是 16-47 式所得的熵。

我們現在可進一步估計各種吸附熵 $\Delta \bar{S}_{吸附}^0$ 。有時會有兩種極端的立場出現 (文獻 10.)。第一是假設在定域化的吸附，唯一的貢獻是組態熵。則

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{吸附定域}^0 &= -R \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \bar{S}_{移動}^0 \\ &= 0 - 29.2 \\ &= -29.2 \end{aligned} \quad (16-50)$$

其中的數值是對 $77^\circ K$ 的氮， $\theta = 0.5$ 而言。這與可移動膜的值可作對比

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{S}_{\text{吸附可動}}^0 &= -R \ln \theta + S_{\text{移}}^s - \bar{S}_{\text{移}}^{0, \varepsilon} \\
&\quad \sigma^0 \text{ 盒} \\
&= 1.4 + 11.4 - 29.2 \\
&= -16.4 \quad (16-51)
\end{aligned}$$

這種差異大到足以用來判斷吸附膜的狀態。但是爲了與蘭穆爾方程式的推導一致，我們必須假設吸附位置有如一個位能盒，並有一個相當於 $1/\tau_0$ 的弱吸附鍵 ν^0 存在。在這些前提之下，我們得到

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{S}_{\text{吸附定域}}^0 &= -R \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + S_{\text{移}}^s - \bar{S}_{\text{移}}^{0, \varepsilon} \\
&\quad + S_{\text{振}}^s - \bar{S}_{\text{振}}^{0, \varepsilon} \\
&\quad \text{吸附鍵} \quad \sigma^0 \text{ 盒} \\
&= 0 + 11.4 + 2.9 - 29.2 \\
&= -14.9 \quad (16-52)
\end{aligned}$$

因此“定域化”吸附的熵範圍較廣，要看吸附位置是相當於一個熵可忽略的強吸附鍵，或是看成一個位能盒加上一個弱鍵而定（見文獻 8.）。此外，在可動吸附的情形 $\Delta \bar{S}_{\text{吸附}}^0$ 必須要包括可能的表面振動貢獻，所有的計算都會面臨吸附時轉動熵的損失以及吸附之後吸附劑結構變化所造成的貢獻（見 15-4 B 節）。由於這些值無法確定，實在是無法單從熵的測量來肯定吸附膜的狀態。對於這一點，還需要其他有關表面流動性與表面振動態的獨立資料。一個例子是 Ross (11) 發現正丁烷在 Spheron 6 碳上的 $\Delta \bar{S}_{\text{吸附}}^0$ 約等於 16-51 式所得流動膜之值；但是表面擴散係數顯示有一個大約 6 仟卡的活化能，所以吸附的丁烷實際上不可能是處於流動態。

D. 橫向作用

蘭穆爾模型裏假設雖然吸附分子佔據了能量 Q 的位置，它們之間却沒有作用。Fowler 與 Guggenheim (6) 的一個方法則考慮到這種作用。某一位置被佔住的概率爲 N/S ，如果每個位置有 z 個相鄰位置，則一個相鄰位置被佔住的概率爲 zN/S ，因此牽涉的吸附分子分率爲 $z\theta/2$ ，二分之一是爲了修正重覆計算。如果橫向作用能爲 ω ，增加的吸附能即

爲 $z\omega\theta/2$ ，增加的微分吸附能只有 $z\omega\theta$ 。

修正的蘭穆爾方程式變成

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b'P$$

$$b' = b_0 \exp\left(-\frac{Q + z\omega\theta}{RT}\right) = b \exp\left(-\frac{z\omega\theta}{RT}\right) \quad (16-53)$$

爲了便於說明橫向作用能效應，可對不同的 $\beta = z\omega/RT$ 值作 θ 對蘭穆爾變數 bP 的圖，如圖 16-4 所示的情形。對於 $\beta < 4$ 時，等溫線只是比較陡峭的一種蘭穆爾方程式情形，但是如果 $\beta > 4$ 時， bP 的極大值與極小值均出現，因此表示有兩個相的平衡，虛線的兩端是各相的 θ 值。

$z\omega$ 的值要看吸附位置是否近到相鄰吸附質分子能夠發生正常的凡得瓦引力；例如，如果 $z\omega$ 是等於蒸發能的四分之一(12)，對於遵守 Trouton 定律並在其正常沸點的液體， β 應爲 2.5。臨界壓力 P_c ，就是 $\beta = 4$ 時，對應於 $\theta = 0.5$ 的壓力，與 Q 和 T 有關。利用 16-42 式與 16-43 式的定義，可得到一個表示方法(13)：

$$\frac{P_c}{P^0} = \frac{1}{e^2 c} \quad (16-54)$$

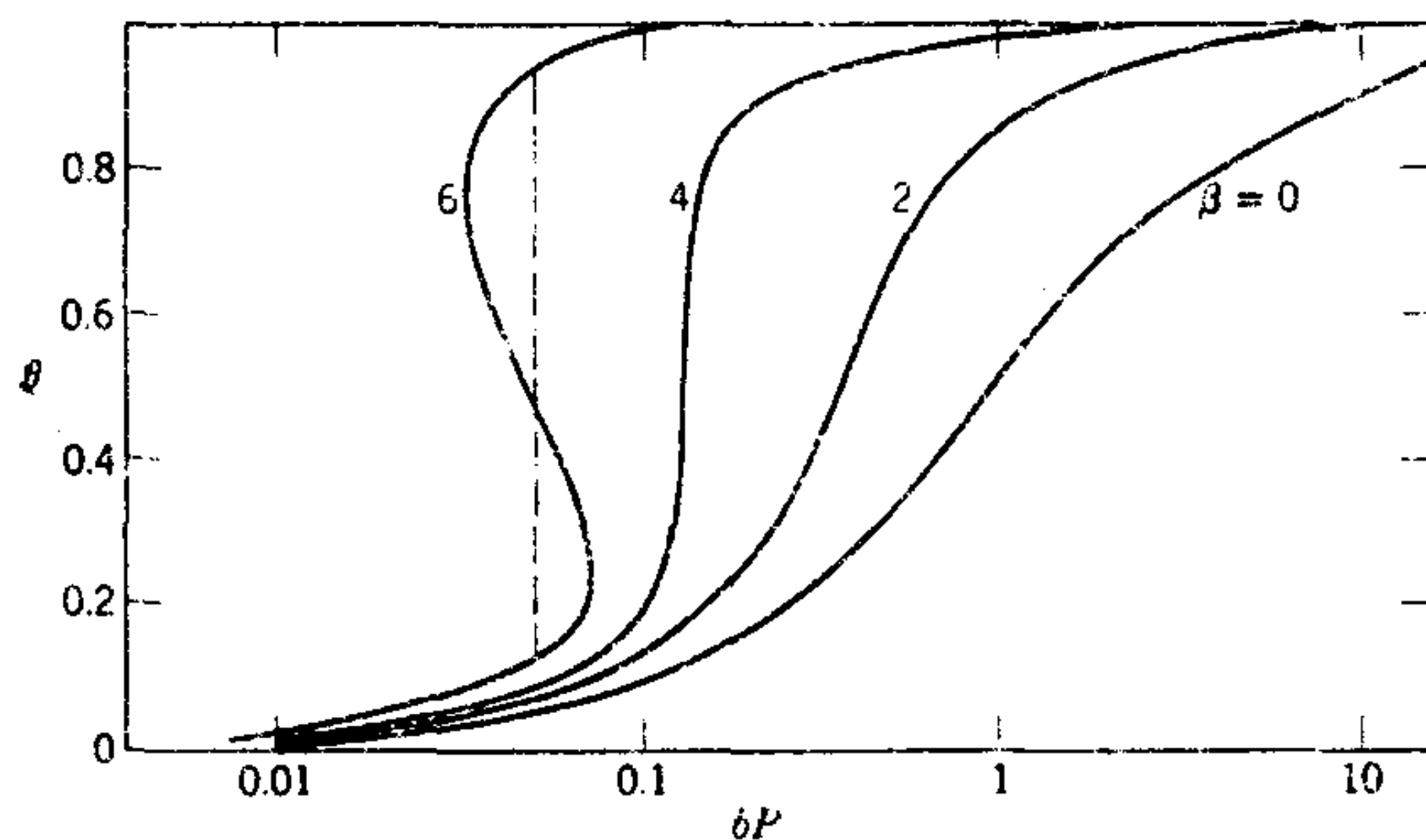


圖 16-4 蘭穆爾加上橫向作用能之等溫線

這很有用因爲 c 可以由 BET 方程式 (見 16-5 節) 求出。還有許多比前面更複雜的處理法也被人提出。譬如, Kiselev 與合作者在廣泛研究物理吸附後, 提出如下的方程式

$$K_1 x = \frac{\theta}{1 - \theta} - K_1 K_n \theta x \quad (16-55)$$

此處 K_n 反映吸附質—吸附質作用程度, 而 $c = K_1 + K_1 K_n$ 。因此如果 K_n 爲零 16-55 式即簡化成爲 16-43 式(14)。Misra (15) 綜合了其他 (以及半實驗性) 蘭穆爾類的吸附等溫線。Steele (16) 的一個基本方法將單層吸附以原子間位能函數處理, 而且包括成對的和更高層次的作用。

Young 與 Crowell (17) 和 Honig (18) 對這個一般性問題還有更多詳細討論。

E. 蘭穆爾方程式之實驗應用

有許多吸附的實驗數據經發現都相當符合蘭穆爾方程式, Brunauer (19) 和 Young 與 Crowell (17) 的文獻中有許多代表性例子。通常數據都是根據線性形式的 16-8 式作圖, 然後從最佳直線求出常數 b 與 n_m 。如果 σ^0 爲已知, 比表面積即可從圖 16-9 求得。在此有一點問題。很常用的一個方法是以 σ^0 爲吸附質的分子面積, 從液體或固體密度估計得到; Brunauer 與合作者研究各種氣體在焦點上的吸附即是以此方法(20)。習慣上從溶液中吸附也是用此方法 (見 11-3 節)。另一方面蘭穆爾模型是根據吸附位置的觀念, 而吸附位置的間隔應該是與吸附劑有關。不過要得知位置間隔就必須對表面結構有更多瞭解, 通常能得到的瞭解却不夠, 事實上一般所用根據吸附質的 σ^0 值的作法主要是不得已而求其次。16-5 B 節會對 σ^0 值有更多討論。

真正符合蘭穆爾方程式的話就表示 n_m 與 Q 要與溫度無關, 能遵守 16-8 式的系統常常無法通過這個更嚴格的試驗。有時候下節所討論的多層吸附是問題所在, 但是一般而言, 蘭穆爾模型也過分簡單, 實在無法預期實驗系統的每個細節都符合。但是更複雜的模型也帶來更多半實驗性參數, 除了數據配合方面以外, 其淨效應並不大。因此簡單的蘭穆爾模型也就繼續廣泛被應用並且成爲許多進一步改良的起點 (例如 16-53

式)。

4. 實驗步驟

本章的剩下部分是要討論愈來愈專門化的氣體吸附研究之發展，在進行這些討論之前，似乎有必要扼要討論一下獲得氣體吸附數據的一些重要實驗技術。有關這些的詳細評論請看 *Ross* 與 *Oliver* (21) 的文章。

應用最廣的技術大概就是利用壓力—體積測量以決定吸附質氣體暴露於吸附劑之前和之後的量。圖 16-5 是適合作這種測量的基本真空管路。通常呈粉狀的吸附劑放在球 A 內，它是保持在所要的吸附溫度 T_1 之下；真空管路也含有一個壓力計 B 與氣體量管 C。實驗者先測定“呆空間”(dead space)，或球 A 內體積，一直到三向活塞 a 為止，其做法是先將管路抽空，然後放入某種非吸附氣體如氮到壓力計與氣體量管的某一刻度。然後轉動活塞 a 以接通 A 與 C，記下壓力與體積刻度的改變。由於呆空間包含了在 T_1 的一些體積和一些在室溫 T_2 的體積，如果要測定各別的體積，就必須獨立做兩次以上這種測量。然後再除去氮

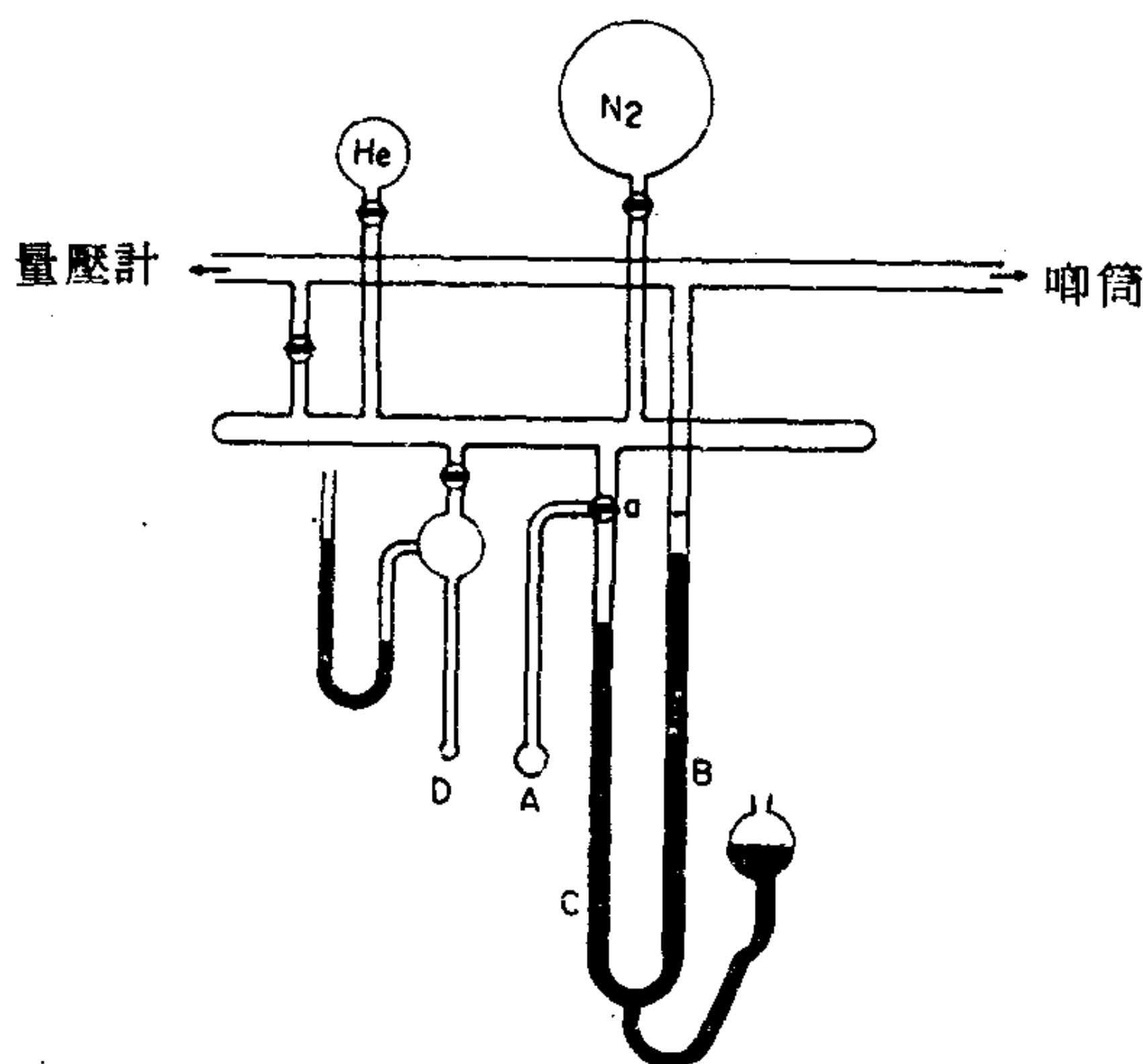


圖 16-5 氣體吸附測量的真空管路。A，試樣球；B 與 C，氣體量管與壓力計；D，蒸氣壓溫度計；a，三向活塞

氣，當活塞 a 仍是關著時放入吸附氣體。氣體量是由壓力計與氣體量管刻度決定。然後轉動活塞接通 A 與 C，經過一段適當的平衡時間後，由新的讀數可以計算出吸附氣體的量，D 為蒸氣壓溫度計，浸在與球 A 相同的恒溫浴中。Hobson (22) 討論過在極低壓力下的一些特別事項。Davies 等人 (23) 敘述過一個大學部實驗方法。自動化的這種裝置也可以買得到。

第二種一般步驟是由 McBain (24) 發明，它是直接稱量吸附量以決定 n 。McBain 用一個精細的石英螺旋彈簧，但是新式儀器通常是利用微天平或是功率轉換器（例如參考文獻 25。）大部分自動化的這種吸附重量分析儀器也是可以買得到。

如果總表面積很小（例如幾百平方厘米），則吸附量太小以致正常的測量步驟會有困難。譬如加入氣體到吸附劑時的壓力—體積乘積之變化會小到影響精確度。

避免這個問題的一個方法是選定 T_1 使液體吸附質的蒸氣壓很低（例如 -195°C 的氮）（26, 27.）。單層的形成通常是在到達飽和壓力的十分之幾時即發生，而不論其絕對值如何；如果 P° 非常小，即使是少量的吸附也會造成真空管路內氣體壓力—體積乘積的相當大變化。

超高真空技術愈來愈普遍，尤其是在表面光譜與繞射研究方面，在極清潔表面上的吸附也有用到。這已變成相當專門的技術，讀者請參考文獻 22 及其內引述的文章。

吸附熱是一個重要的實驗量。連續每次加入的吸附質蒸氣所放出的熱可直接用 Beebe 與合作者所敘述的卡計測量 (28)。或者，有不同預先吸附量在上的吸附劑在液體吸附質內的浸沒熱也可以測量。兩個值之差與兩種覆蓋程度之間的積分吸附熱有關（見 10-3 B 節）。時下所用一種卡計的例子是如圖 16-6 所示 (29)；也請參考文獻 30，石英晶體振盪器可以用來作為溫度感應器 (31)。其他有關卡計的文獻請看 15-2 B 節。最後，吸附也可以用層析法 (17) 來測量，從溶液中吸附即屬於這種情形。

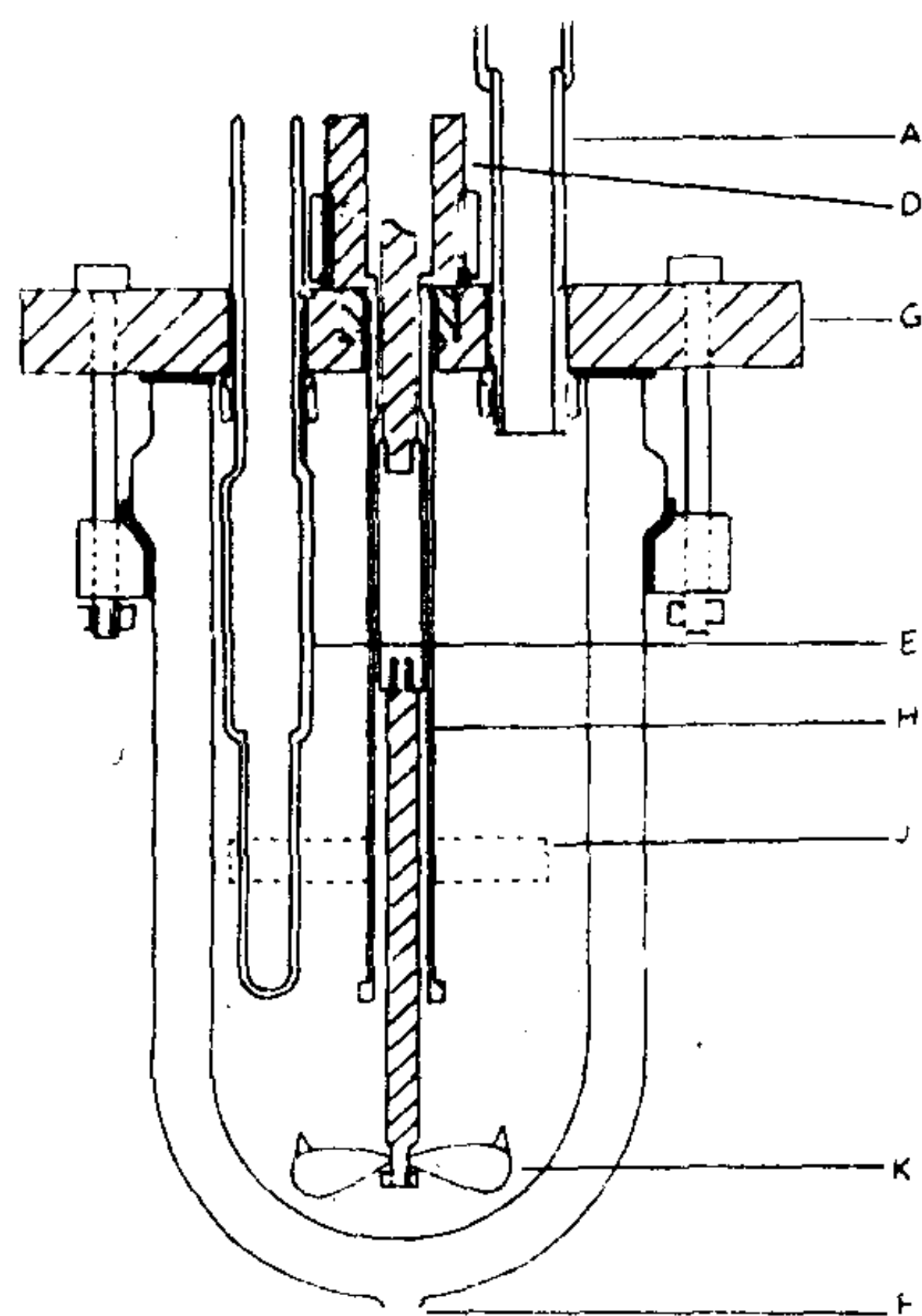


圖 16-6 浸沒熱卡計，A，溶劑與乾燥氮氣輸入系統；B，使卡計在恒溫浴中固定的支架；C，四頭加熱電源與測量系統；D，攪拌器填塞箱；E 熱阻器容槽；F，卡計套殼抽真空接頭；G，尼龍蓋；H，加熱器支架與攪拌器導管；I，試樣空槽；J，攪拌槳。（取自文獻 29）

5. BET 以及相關之等溫線

吸附等溫線的形狀決不是只有蘭穆爾式的一型。Brunauer (19)認為有五種主要形式，如圖 16-7 所示。第一型是蘭穆爾式，大致特徵是很平穩地接近極限吸附，就是相當於一完整單層的吸附。第二種在物理吸附中很普遍而且無疑地相當於多層的形成。長久以來一般的作法是取曲線轉彎點的 B 點作為單層完成點，由這方法得到的表面積與利用形成第一型等溫線的吸附質所得者相當符合。第三型相當少——最近的一個例子就是氮在冰上的吸附(32)——特徵似乎是吸附熱等於或小於吸附質的液化熱。第四與第五型被認為反映毛細冷凝現象，因為它們在達到飽和壓力前就平緩下來，而且出現遲滯效應。

以上的敘述只是傳統的敘述，接著還有一些進一步的評論。第一型等溫線的平坦區域在壓力接近 P^0 附近從來未被觀察過；這一型是在壓力

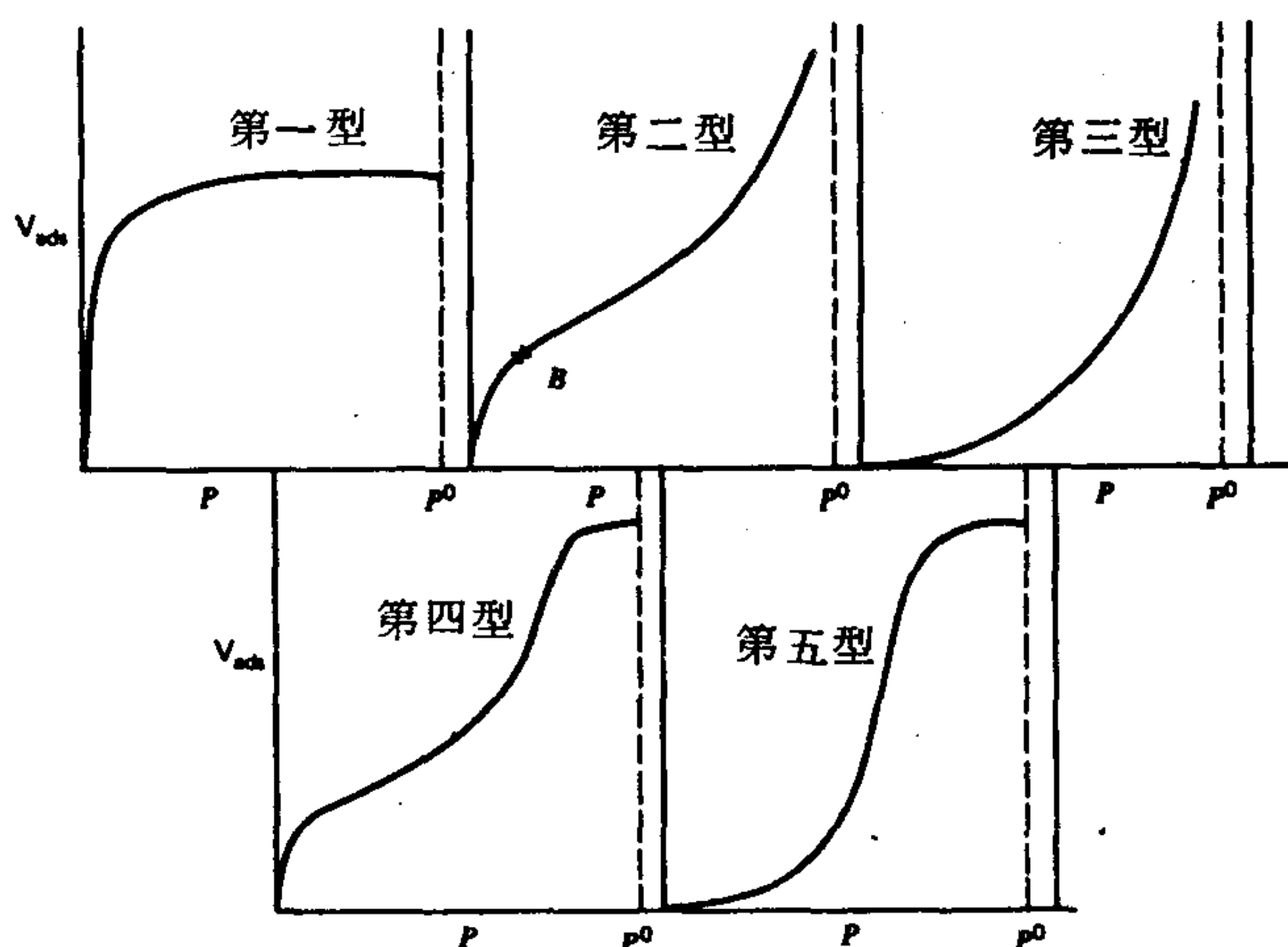


圖 16-7 Brunauer 的五種吸附等溫線。(取自文獻19.)

遠低於 P^0 時，化學吸附的典型情形。第二型與第三型以漸近線方式接近 P^0 。實驗上這種行為在粉末試樣上的吸附可觀察到，其所以會接近無限厚的膜實際上是因為粒子間凝結的緣故(33)，(見文獻10. - 5. C) 只是如果巨相液體吸附質能濕潤吸附劑時，在平坦表面上的吸附也可預期到這種情形。第四與第五型特別是指多孔固體。至少還有另外兩種示於圖 16-8 的等溫線有必要認識。這是當巨相液體吸附質放在吸附劑上有一定接觸角時，在平坦表面上吸附可能發生的兩種簡單形式(34, 35.)。

A. BET 方程式之推導

第二型等溫線由於在高能量粉狀固體的物理吸附研究上經常出現，故有相當實用上的重要性。Brunauer, Emmett 與 Teller (20) 證明如何可將蘭穆爾的方法引伸到多層吸附，他們的方程式就成為所謂的 BET 方程式。以下是傳統的推導，根據的是正反速率的仔細平衡。

基本的假設是蘭穆爾方程式適用於每一層，另一假設就是第一層的吸附熱 Q 可能有一特殊值，而其次各層則是等於 Q_v ，液體吸附質的凝結

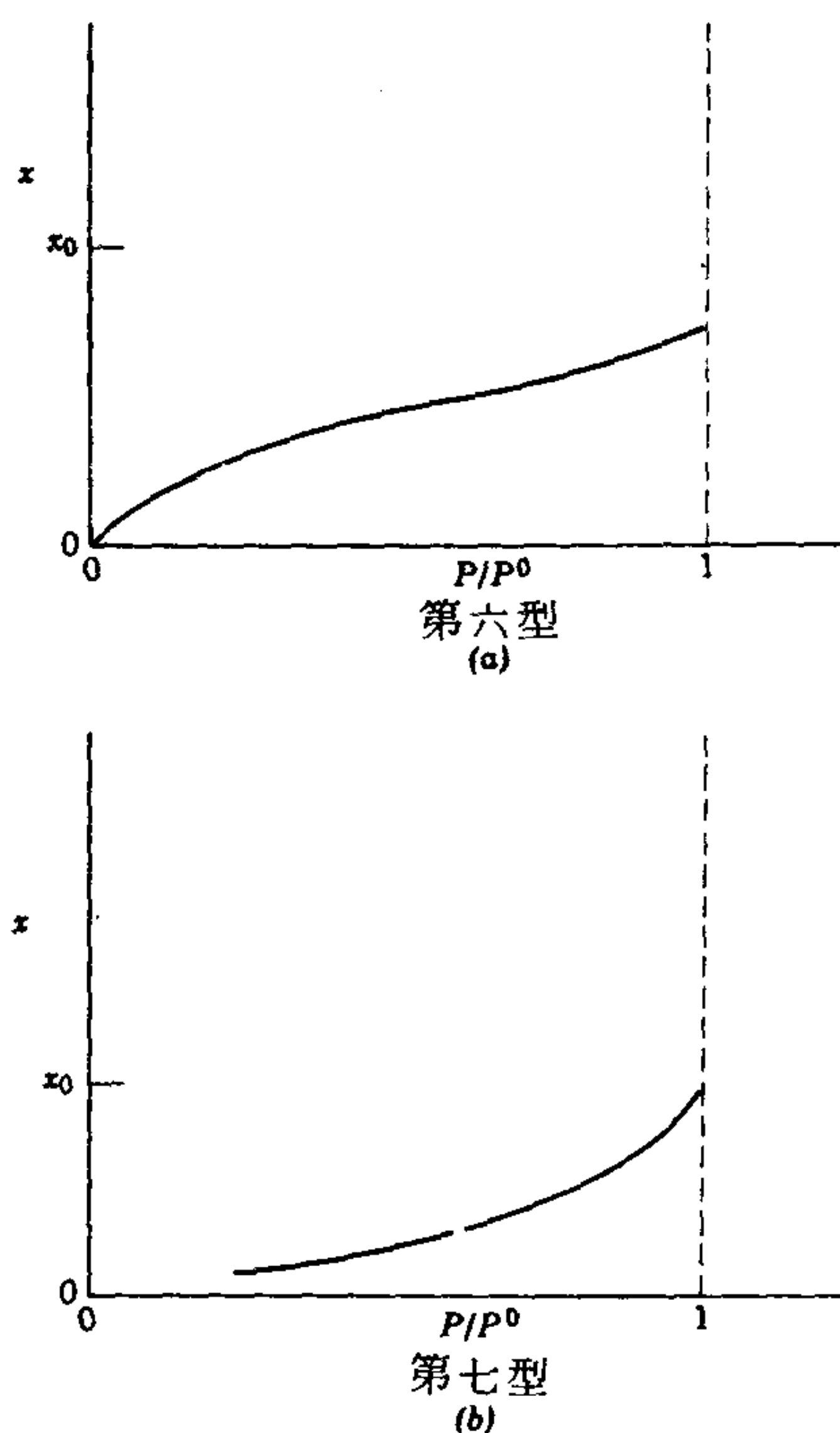


圖 16-8 對非潤濕性吸附劑系統可能有的另兩型吸附等溫線。(取自文獻34.)

熱。進一步再假設蒸發與凝結只能發生在暴露的表面。如圖 16-9 所示，圖中有部分是未被覆蓋表面 S_0 ，部分被一層覆蓋 S_1 ，部分被兩層覆蓋 S_2 。……等等。平衡的條件是每一種表面的量相對於次一層會達到一個穩定狀態值。譬如對 S_0 。

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \quad (16-56)$$

對所以接著的表面，

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_i/RT} \quad (16-57)$$

然後是

$$S_1 = y S_0, \quad S_2 = x S_1$$

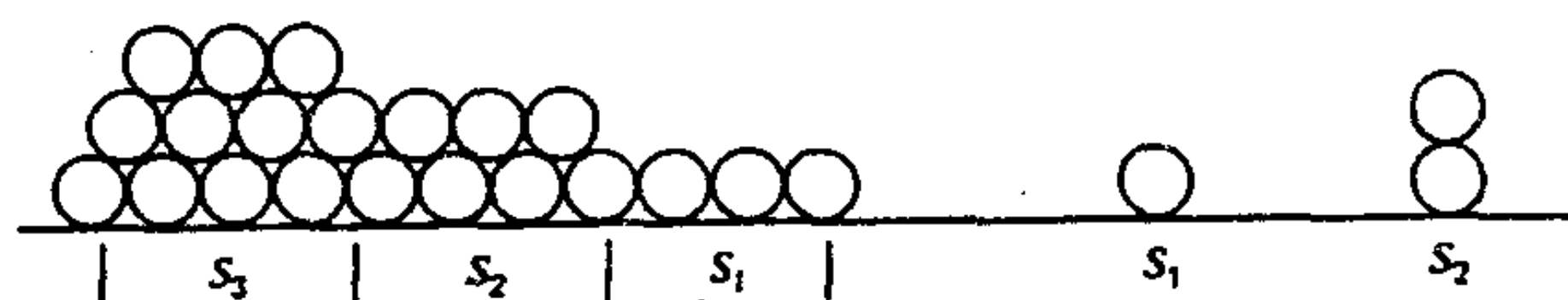


圖 16-9 BET 模型

而且

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0$$

其中

$$y = \frac{a_1}{b_1} P e^{q_1/RT}$$

$$x = \frac{a_i}{b_i} P e^{q_i/RT} \quad (16-58)$$

而

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} e^{(q_1 - q_i)/RT} \simeq e^{(q_1 - q_i)/RT} \quad (16-59)$$

則

$$\frac{n}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = c S_0 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + S_0 c \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (16-60)$$

將代數等式代入總和式得到

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c x / (1-x)^2}{1 + c x / (1-x)} \quad (16-61)$$

重組得到

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c x}{(1-x) [1 + (c-1)x]} \quad x = \frac{P}{P^0} \quad (16-62)$$

很重要的下一步是令頻率項的比 (a_i/b_i) 與液體吸附質—蒸氣平衡的相同，因此合併 16-58 式與 16-47 式 ($b_0^0 = a_i/b_i$) 即知 x 是等於 P/P^0 。還有通常也假設 $a_1/b_1 = a_i/b_i$ ，以使用 16-59 式的近似形式

來解釋常數 c 。

雖然以上的推導是比較容易瞭解的一種，根據統計力學從類似於蘭穆爾方程式例子中所述的方法也可以推導出 BET 方程式 (36, 37)。

B. BET 方程式之性質

在解釋吸附等溫線上，BET 方程式正好填補了一個惱人的缺口，在 1938 年它剛出現時，更被稱譽為從吸附數據求表面積的一般方法。此方法式可寫成以下形式

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)x}{cn_m} \quad (16-63)$$

因此 n_m 與 c 可從 $x/n(1-x)$ 對 x 的最佳直線作圖的斜率與截距得到。如果 σ^0 為已知，則此表面積就可從 16-9 式求得。在多層吸附時；似乎可以設 σ^0 為吸附質（而不是吸附劑位置）面積，視溫度，根據固體或液體密度而得。前後還算一致的面積（以每分子平方埃表示）有： N_2 ，16.2； O_2 ，14.1； Ar ，13.8； Kr ，19.5； $n-C_4H_{10}$ ，18.1。McClellan 與 Harnsberger (38) 曾對這些和其他吸附質的值有批評性的討論。以上的值接近由沸騰之液體密度所計算的值，就這一方面而言，適合於多層吸附的情形。不過也有特例。Pierce 與 Ewing (39) 建議在石墨表面，主宰的是吸附劑的晶格距離，而氮的有效分子面積即變成 20 \AA^2 而不是普通的 16.2 \AA^2 。

由實驗的觀點，BET 方程式很容易應用，從而獲得的表面積也還算一致（見 16-8 節進一步的討論）。事實上這個方程式已變成實際測量表面積的標準方程式，普通是以 $77^\circ K$ 的氮為吸附質，但是一般而言任何產生第二型等溫線的系統都可以。另一方面，符合的區域通常並不很大——根據 16-64 式一個圖的線性區域都是在 P/P^0 為 0.05 和 0.3 之間，如圖 16-17 所示。以最符合的 BET 方程式預測的典型的偏差都是在低壓下吸附太少，在高壓下又太多。

BET 方程式似乎可以涵蓋圖 16-7 所述的五種等溫線中的三種。譬如 c 值大時，即 $Q_1 \gg Q_2$ ，它簡化成蘭穆爾方程式，16-43 式， c 值

小時，變成第三型等溫線，如圖 16-10 所示。不過比較惰性氣體如氮與氬在極性表面上的吸附通常產生的 c 值在 100 左右，相當於第二型等溫線。對於五種系統以下 16-62 式的近似形式

$$\frac{n}{n_m} = \frac{1}{1-x} \quad (16-64)$$

在一般適合 BET 方程式的區域也一樣可用，因此就產生一個“一點”的表面積測量法（見文獻 40）。這方法已附帶在商品化的迅速表面積測量儀器內。

C. BET 方程式之改良

BET 方程式的極端成功刺激了許多研究者去考慮進一步改良以修正某些近似假設，得到更吻合的第二型等溫線。譬如多層的形成只限於到幾層（也許因為有相對的毛細管壁之數），則可得到(1)

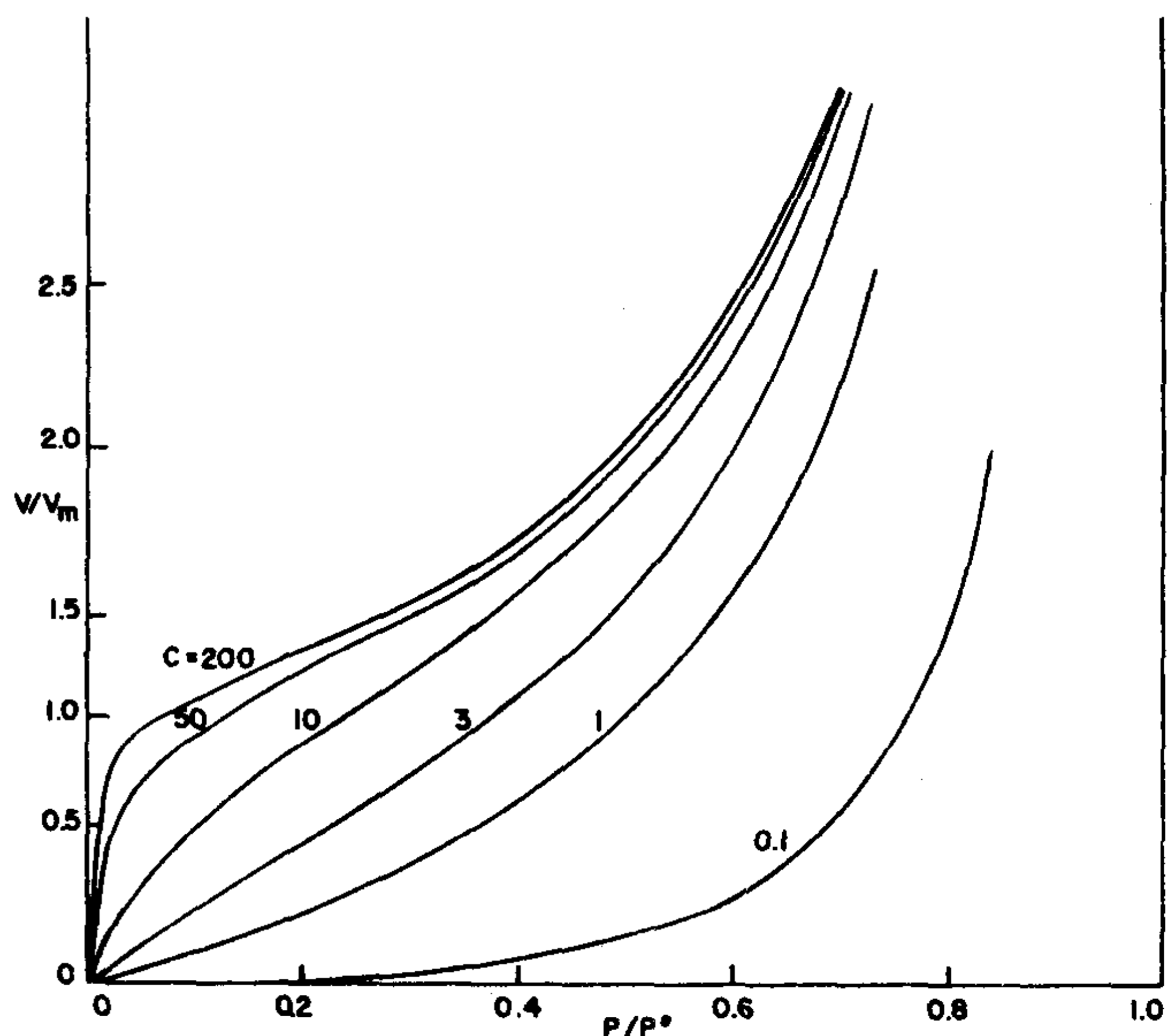


圖 16-10 BET 等溫線

$$v = \frac{[v_m c x / (1-x)] [1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}]}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \quad (16-65)$$

由圖 16-11 可看出，選擇適當的 n 值，在高 P/P^0 值，預測的吸附量減少，通常可得到較佳的數據配合。Kiselev 與合作者曾提出一個類似 16-55 式的方程式，但是在橫向作用參數 K_s 為零時即簡化成 BET 方程式(14)。還有其他的改良也能更配合數據但是也引入了一個或數個新的參數。有關這些改良的總論請看 Young 與 Crowell (17) 和 Gregg 與 Sing (41) 的文獻，此處只再提一個例子。如果吸附膜不太像液體以致 $a_i/b_i \neq b_0^0$ ，其有效蒸氣壓會是 P^0' 而不是 P^0 (注意 10-6C 節)，其效應是將 x 乘以一個因數 k (42)。

6. 根據吸附膜狀態方程式的等溫線

在 10-3 B 節曾說明算出積分 $nd \ln P$ 的值即可計算膜壓或固體表面自由能的降低。反之，假設吸附物質可以看成液態底質上單層那種二度空間膜來處理，則我們就可以有很多新的等溫線方程式。

A. 由吸附等溫線作膜壓—面積圖

根據 10-12 式，直接應用吉卜士方程式可得到

$$\pi_{\text{在 } P_1} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^{P_1} nd \ln P \quad (16-66)$$

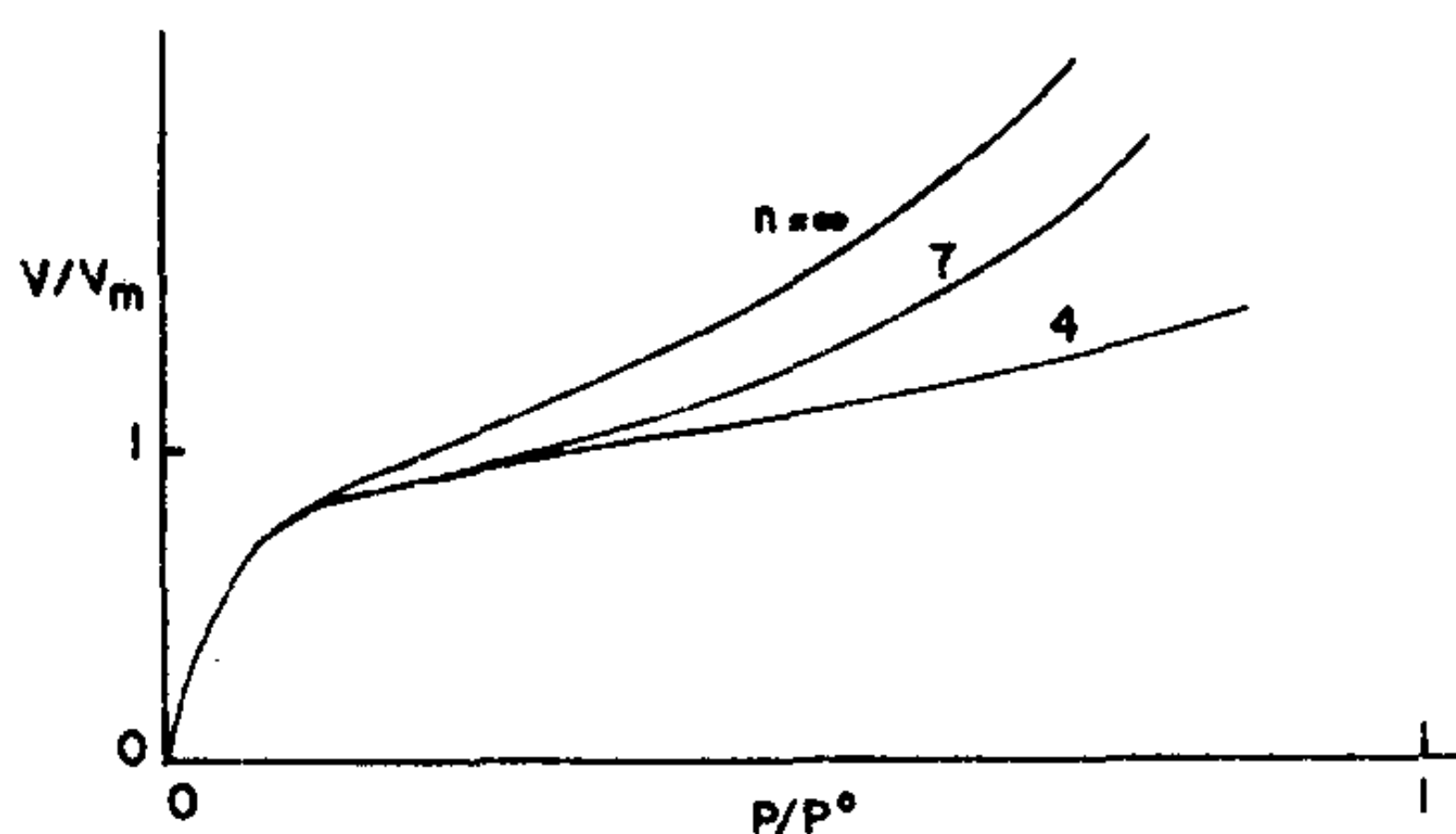


圖 16-11 限於 n 層吸附的 BET 等溫線

用 16-66 式的以下形式常常更容易作出吸附數據的圖形積分

$$\pi_{\text{在 } p_1} = \frac{RT}{\Sigma} \left(\int_{P/v \text{ 當 } v \rightarrow 0}^{P/v_1} n d \ln \frac{P}{n} + n_1 \right) \quad (16-67)$$

壓力低時，可以達到一線性區域或亨利定律區域因而 P/n 為常數；所以 n 對 $\ln(P/n)$ 的作圖的面積為零，除非有偏離線性。如果等溫線直到 n_1 都是一直線，16-67 式即簡化為

$$\pi = \frac{RT n_1}{\Sigma} = \Gamma RT \text{ 或 } \pi \sigma = RT \quad (16-68)$$

Gregg (43; 另見文獻41.) 曾調查過由吸附等溫線獲得的壓力—面積圖種類。定性上，吸附在固體上薄膜與液體上薄膜已夠相似，所以二度空間狀態方程式可能很有用。

B. 由二度空間狀態方程式求吸附等溫線

有許多狀態方程式都可應用到固體、液體或氣體以及它們的二度空間對等物；以下將討論其中的幾個。

理想氣體定律。這時是用 16-68 式，如果倒推回去可得到

$$kP = \theta \quad (16-69)$$

因此理想氣體的狀態方程式即導致一個線性的或亨利定律等溫線。

理想氣體定律理所當然的修正就是包括一個共體積項

$$\pi (\sigma - \sigma^0) = RT \quad (16-70)$$

則

$$\ln P = \frac{1}{RT} \int \sigma d\pi = \int \frac{d\theta}{\theta (1-\theta)^2} \quad (16-71)$$

(記住 $\theta = \sigma^0/\sigma$)，從而

$$kP = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\theta/(1-\theta)} \quad (16-72)$$

如圖 16-12 所示，16-72 式與蘭穆爾方程式非常相似——請看 de Boer (4) 的文獻——相似到這兩式是否能以實驗區別都很可疑。另一個由 Volmer (4) 得到的相等式子是

$$\ln kP = \ln \pi + \frac{b\pi}{RT} \quad (16-73)$$

Kemball 與 Rideal (45) 發現這個式子與他們所作各種有機氣體在水銀上吸附的數據非常符合。

凡得瓦狀態方程式。很合理的下一步就是考慮同時含有共體積項與吸引力項的狀態方程式，例如凡得瓦方程式。De Boer (4) 與最近的 Ross 和 Oliver (21) 特別強調這種方程式。本書作者也曾詳細探討了能獲得的吸附等溫線種類 (46)。

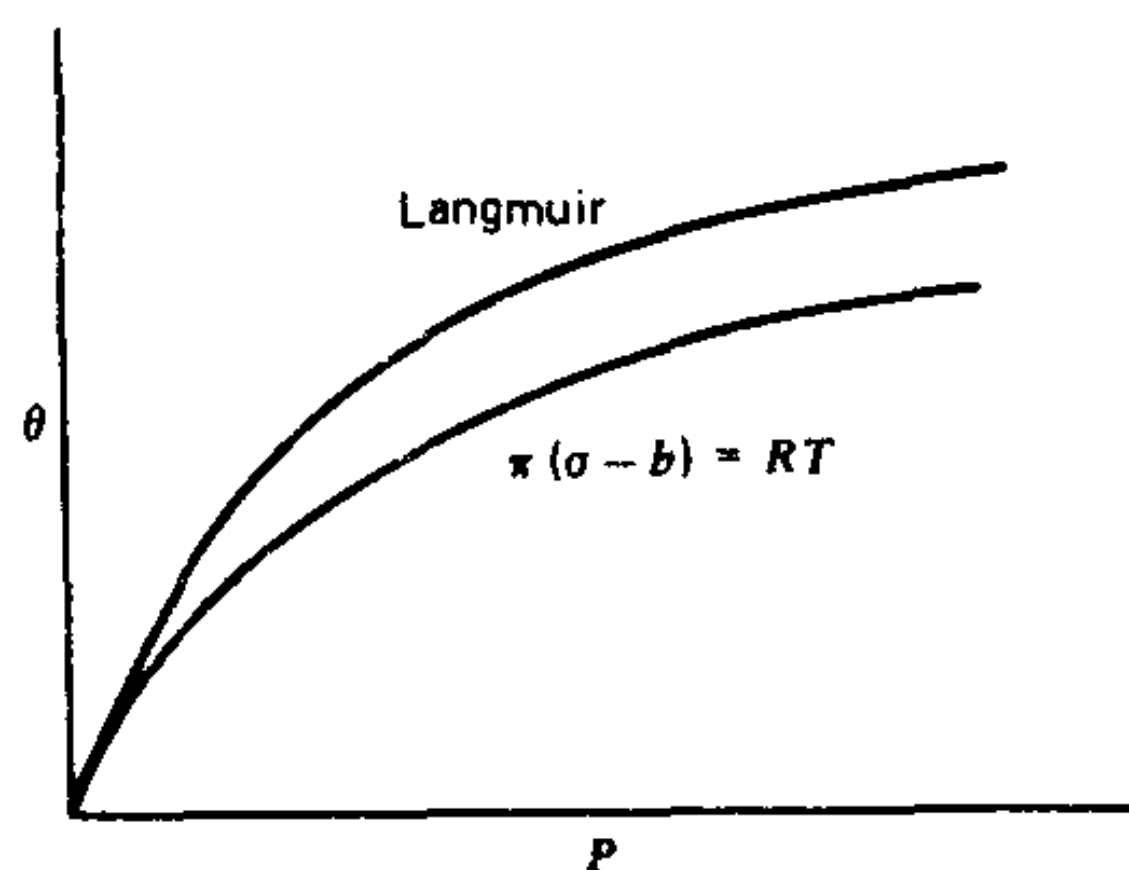


圖 16-12 蘭穆爾等溫線與修正的二度空間氣體定律等溫線比較。

我們必須記得，凡得瓦方程式的常數 a 與 b 通常與體積和溫度有關。因此有許多可能的變數，其中的一些和對應的等溫線列於表 16-2。它們通通導致相當複雜的吸附方程式，但是由其中任一個產生的等溫線群的一般形狀都如圖 16-13 所示。圖中虛線代表該特定等溫線被認為的實際軌跡，相當於氣體的二度空間冷凝成液體。請注意它與圖 16-4 所示一般蘭穆爾加上橫向作用方程式圖形之間的相似性。

這種方程式也很可以應用於某些次單層區域的吸附例子。譬如 Ross 與 Winkler (47) 研究發現在 $77.8^\circ K$ ，氮在碳黑上的吸附於 θ 值在 0.1 到 0.5 之間，遵守表 16-2 的第三個方程式。困難在於和各種修正的 BET 方程式一樣，數學變化可能既多，參數也多 (n_m , c 與 k)，結果很難決定數據的符合究竟代表多少意義。可能發生的相變化問題在 16-11 節討論，表面不均匀引起的複雜效應在 16-14 節討論。

表 16-2 兩度空間狀態方程式與對應等溫線

狀態方程式	對應的等溫線
理想氣體式	
$\pi\sigma = RT$	$\ln kP = \ln \theta$
$\pi(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \theta/(1 - \theta) + \ln [\theta/(1 - \theta)]$
凡得瓦爾氏	
$(\pi + a/\sigma^2)(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \theta/(1 - \theta) + \ln [\theta/(1 - \theta)] - c\theta$
$(\pi + a/\sigma^3)(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \theta/(1 - \theta) + \ln [\theta/(1 - \theta)] - c\theta^2$
$(\pi + a/\sigma^3)(\sigma - \sigma^0/\sigma) = RT$	$\ln kP = 1/(1 - \theta) +$ $1/2 \ln [\theta/(1 - \theta)] - c\theta$ $(c = 2a/\sigma^0 RT)$
維里式	
$\pi\sigma = RT + \alpha\pi - \beta\pi^2$	$\ln kP = (\phi^2/2\omega) + (1/2\omega)(\phi + 1)$ $[(\phi - 1)^2 + 2\omega]^{1/2}$ $-\ln \{(\phi - 1) + [(\phi - 1)^2 + 2\omega]^{1/2}\}$ $(\phi = 1/\theta, \omega = 2\beta RT/\alpha^2)$

凝結膜。Harkins 與 Jura (48)提議第二類型等溫線可用以下形式的 4-44 式代表

$$\pi = b - a\sigma \tag{16-74}$$

應用吉卜士轉換，我們可得到

$$\ln \frac{P}{P^0} = B - \frac{A}{n^2} \tag{16-75}$$

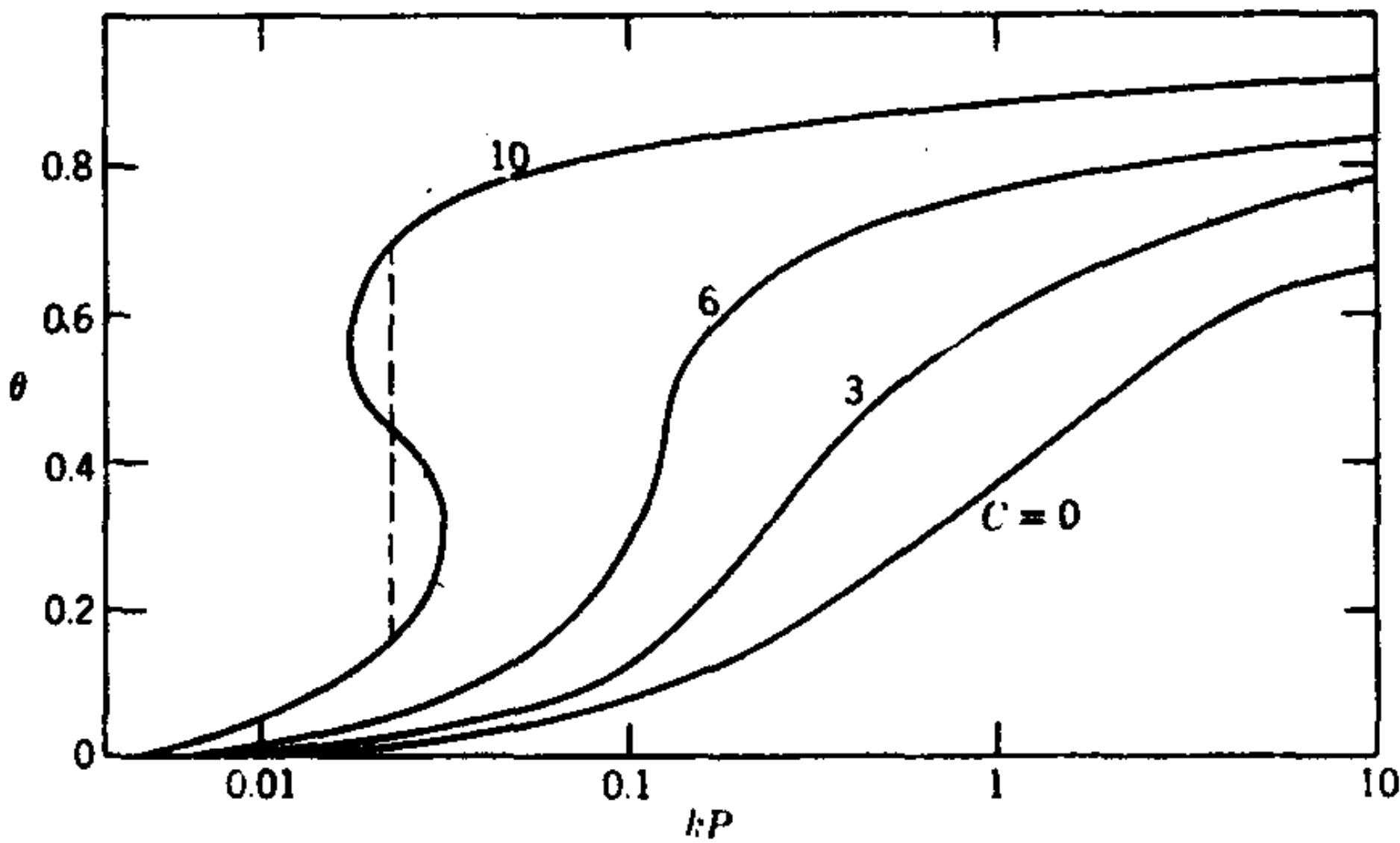


圖 16-13 凡得瓦爾狀態方程式等溫線

其中 $A = \frac{a \Sigma^2}{2RT}$ 及 $\Sigma = k A^{1/2}$ (16-76)

根據 16-75 式， $\ln(P/P^0)$ 對 $1/n^2$ 的作圖應該是一直線，而事實上許多第二型等溫線都是，例如氮在二氧化鈦上的情形。另一個實驗上的觀察是，對一定吸附質，16-76 式中的 k 與固體性質無關；對於 77°K 的氮， Σ 以每克平方米來表示其值為 4.06。

7. 位能理論

A. Polanyi 處理法

一個更不相同的研究多層吸附方法是認為在固體表面有一位能場，吸附質分子即“掉”入這個場中。因此吸附層就像星層一樣——在固體表面最緊密而其密度向外遞減。這是相當老的概念，但是在 1914 年才由 Polanyi 首先把它正式定形——見 Brunauer (19) 的文章。如圖 16-14 所示，我們可畫出等位能表面，在表面區的截面圖裏即呈等位線形式。每組等位面之間的空間對應一定的體積，因此位能 ϵ 與體積 ϕ 之間就有某一關係存在。

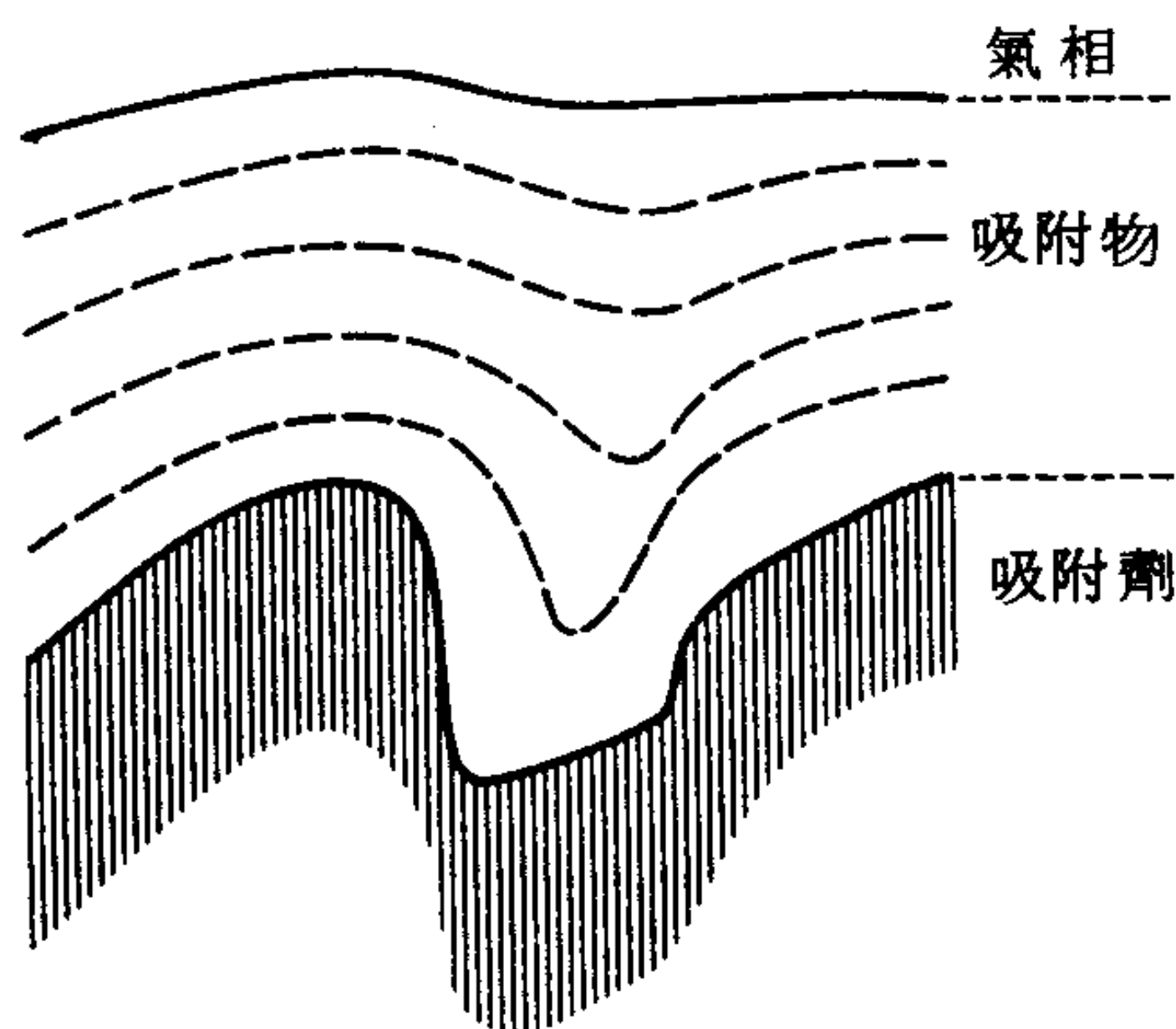


圖 16-14 等位圖。(取自文獻 19.)

如果我們考慮一氣體與一表面成吸附平衡的情形，則將少量物質由一區域轉移至另一區域必然沒有淨自由能變化。因此，由於 ϵ_x 代表將吸附質由表面帶到離表面 x 處時吸附力所作的功，吸附質的自由能必然有一補償性的壓縮增加。即

$$\epsilon_x = \int_{P_g}^{P_x} V dP \quad (16-77)$$

存在的吸附質量是等於

$$w = \Sigma \int_0^{\infty} (\rho_x - \rho_g) dx \quad (16-78)$$

吸附質狀態方程式即提供密度 ρ 與壓力之間的必要關係式。這些方程式可使任何吸附等溫線轉變成 ϵ 對 ϕ 的圖形，稱為特性曲線 (characteristic curve)，或者變成 ρ 對 ϕ 的作圖。圖 16-15 是後者的範例，說明在高溫時吸附質保持氣態，只是在位能場中被壓縮，但是在某一較低溫度下，吸附質的壓力會達到 P^0 而凝結成液體。

此處實際上是屬於熱力學的處理——它並未暗示任何特定函數 $\epsilon(\phi)$ ，也未決定 Σ 。不過函數 $\epsilon(\phi)$ 應該是與溫度無關，也就是對一定系統所有的等溫線應產生相同的特性函數。許多例子似乎都是如此。譬如

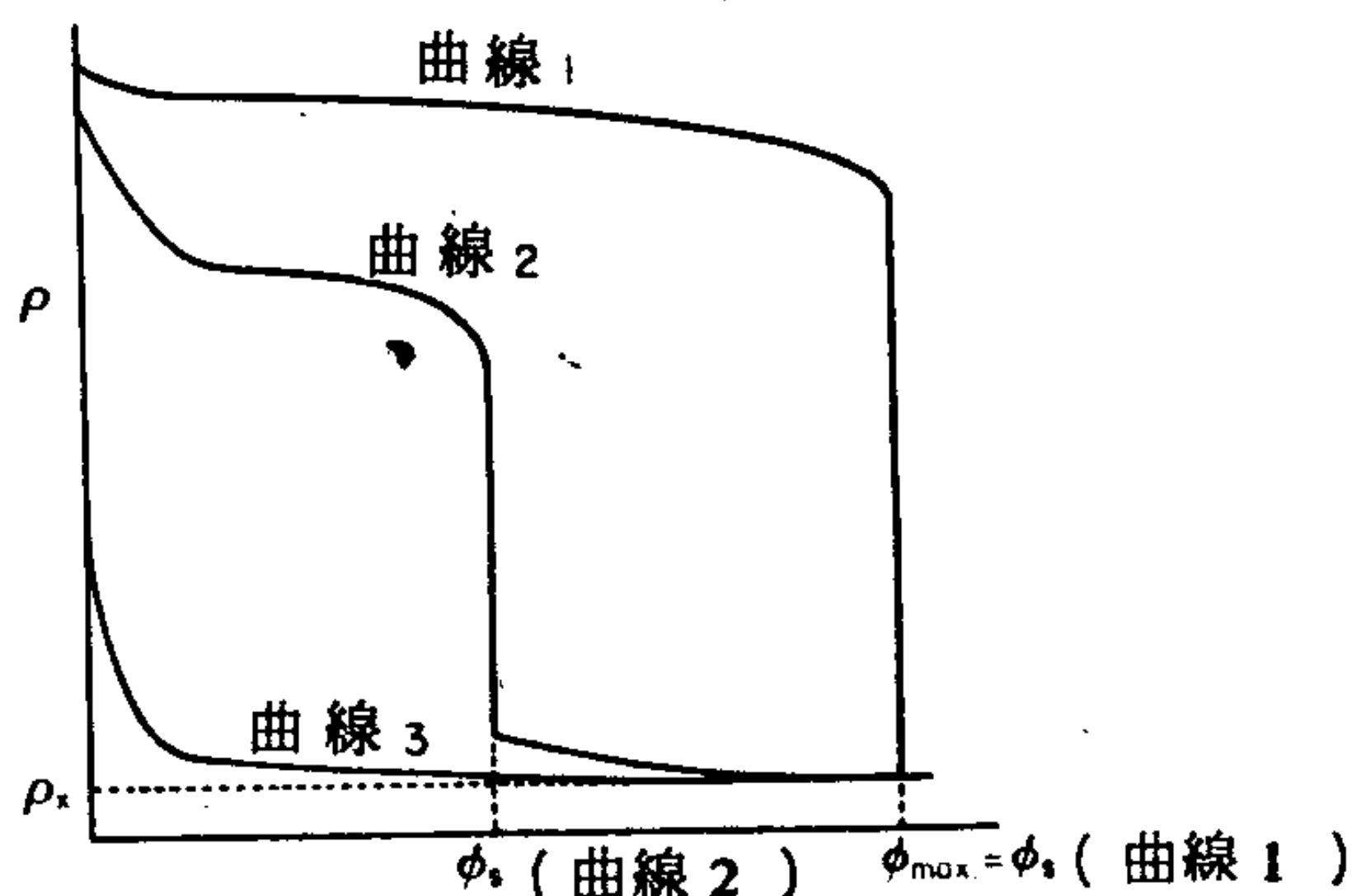


圖 16-15 根據位能理論密度對吸附相的變化 (取自文獻 19.)

McGavack 與 Patrick (49) 發現對矽膠上的二硫化碳，在 373 與 193°K 之間的八種溫度所得的特性曲線都相同。這種處理也可應用到次單層區域的吸附，這時 ϵ 實際上是 θ 的函數而非 ϕ 的函數，也就是我們面對的是不均勻表面。對不均勻表面的位置能量分佈計算實際就等於求此表面的特性曲線（見 16-14 節）。

至於多層吸附的情形，我們似乎可合理地假設吸附質冷凝成為液膜（如圖 16-15 中的曲線 1 或 2）。如果我們現在假設吸附量可以完全歸因於這種膜，而液體又是無法壓縮，則膜厚 x 與 n 的關係是

$$n = \frac{\Sigma x}{V_l} \quad (16-79)$$

其中 V_l 是液體的莫耳體積，在 x 處恰好足以引起冷凝。位能是等於

$$\epsilon_x = RT \ln \frac{P^0}{P_g} \quad (16-80)$$

其中 P_g 為與吸附膜成平衡的蒸氣壓力。這時特性曲線就只是 $RT \ln P^0/P$ 對 x 的曲線（如果 Σ 未知，就是對 n ）。Dubinin 與合作者（見文獻 50.）常利用 x 與 ϵ_x 之間的一個半實驗性關係：

$$x = x_0 \exp(-b\epsilon^2) \quad (16-81)$$

對於多孔性固體， x_0 為孔隙體積， x 是在某一定 P^0/P_g 值的吸附體積。請參考文獻 51. 中的一個 16-81 式的變體，所謂 Dubinin-Radushkevich 方程式。

B. 位能理論與二度空間膜理論之間的對應關係

位能處理法與表面壓或膜壓觀念之間有很有趣的對應關係。根據 16-78 式，三度空間壓力 P 隨離表面距離而變，變化情形視 $\epsilon(x)$ 與吸附質的三度空間狀態方程式而定。另一方面，就本文而言，3-42 式變成

$$\pi = \int_0^\infty (P - P_g) dx \quad (16-82)$$

由於 $P(x)$ 為已知，則對每一 P_g 都可得到一個對應的 π 值。

一個重要的特例就是方井形的位能， ϵ 的值一直到 x_0 都是 ϵ_0 ，再

過去就成爲零。井內壓力爲 P^0 ，井外壓力爲 P_s ，因此

$$\pi = (P^0 - P_s)x_0 \cong P^0 x_0 \quad (16-83)$$

其中 P^0 由16-78式以及吸附質的狀態方程式決定。還有， σ 是等於 V/x_0 。則如果三度空間狀態方程式是等於某一函數 $V = f(P)$ ，二度空間狀態方程式會是同一函數，就是 $x_0\sigma = f(\pi/x_0)$ 。所以如果 $f(P)$ 是由凡得瓦方程式得到

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (16-84)$$

由吉卜士方程式計算出的膜壓會根據以下關係式隨 σ 而變化

$$\left(\pi + \frac{a}{x_0^2 \sigma^2}\right)\left(\sigma - \frac{b}{x_0}\right) = RT \quad (16-85)$$

所以我們會預期吸附膜的臨界溫度與巨相態的相同。不過如果吸附質分子真的被限制在表面上運動而不是一個薄的但基本上三度空間層內運動，de Boer(4)的分析即顯示二度空間凡得瓦氣體的臨界溫度應該只有正常值的一半。另外，方井式處理當然並不考慮表面位向與極化效應，這些會使吸附物質狀態方程式與巨相吸附質的狀態方程式不同。

C. 由假設之位能與距離變化所得之等溫線

前面說明過單層法可看成是位能理論中方形位能井的例子。很合邏輯的下一步就是考慮其他形狀的位能井，此處特別感到興趣的是多層吸附的情形，比較合理的假設是固體與吸附質間主要的作用力是屬分散力，因此對平的固體表面，位能應隨距離立方的倒數而遞減（見6-4節）。爲避免表面處有無限大的位能，位能函數可寫成

$$\epsilon(x) = \frac{\epsilon_0}{(a+x)^3} \quad (16-86)$$

其中 a 爲分子半徑般大小的距離⁺。

⁺ 16-86式是根據固體爲連續的假設，這對結晶表面上多層的最初幾層分子而言是相當差的假設。還有常數 ϵ_0 最好是寫成 $(\epsilon_{0,SL} - \epsilon_{0,LL})$ (52)，其中每個作用常數是6-25式所給的形式，也即 $\epsilon_{0,ST} = (\pi/6)n_s A_{sL}$ ， $\epsilon_{0,LL} = (\pi/6)n_L A_{LL}$ 。

Blake (53)對於不連續壓力（6-6節）對厚度變化作過實驗與理論上的研究。

合併 16-81 式與 16-86 式，可得到

$$RT \ln \frac{P^0}{P} = \frac{\epsilon_0}{(a+x)^3} \quad (16-87)$$

P 為氣體壓力，小寫 g 已不再需要以示清楚。解 x 並代入 16-80 式，

$$n = -\alpha + \beta \omega^{-1/3} \quad (16-88)$$

其中

$$\alpha = \frac{a \Sigma}{V_t} \quad \beta = \left(\frac{\Sigma}{V_t} \right) \left(\frac{\epsilon}{RT} \right)^{1/3} \quad \omega = \ln \frac{P^0}{P}$$

所以這個物理模型是一個液態膜，冷凝在立方反比位能場中，厚度隨 P 接近 P^0 而趨向無限大。

實際結果顯示 16-88 式與第二型吸附等溫線相當符合——通常比 BET 方程式要好。不僅如此，位能函數的正確形式並不重要；如果用平方反比關係式，其符合程度與立方反比定律一樣好，這時方程式就類似 16-76 式。根據不同的模型也可以推導出很類似的方程式。

一般方法要追溯到 Frenkel (54) 的方法，以及 Halsey (55)，Hill (56) 和 McMillan 與 Teller (57) 的進一步推導。如 $a = 0$ 時，16-88 式的一個形式是

$$\left(\frac{n}{n_m} \right)^n = \frac{A}{\ln(P^0/P)} \quad A = \frac{\epsilon_0}{x_m^n RT} \quad (16-89)$$

其中 x_m 為單層點的膜厚，此式常稱為 Frenkel-Halsey-Hill 方程式。在此形式中 $\epsilon = \epsilon_0/r^n$ 的指數 n 可保留為實驗參數，在 Halsey 所列不同系統的 n 值表中 (55)，2 到 3 之間的值很普遍。Pierce (58) 發現氮的 $n = 2.75$ ，幾乎與固體種類無關。

和 BET 方程式一樣，有許多人提出 16-88 或 16-89 式的修正式，增加了複雜性與實驗參數。Greenlief 與 Halsey (59) 提出

$$P = b n \exp \left[\frac{c}{b} n \right] + P^0 \exp \left[-a (v/v_m)^{-3} \right] \quad (16-90)$$

其中 c 為負的， a 與 b 為正的常數， n 為吸附氣體量， v 與 v_m 則是一

般的意義。16-90 式在低壓力時趨近所要的亨利定律形式（見 16-10 式）但避免了高壓極限時 BET 方程式的慘局（見 16-13 A 節）。有趣的是，它能產生圖 10-15 那種等溫線。Adamson 曾提出(60)

$$kT \ln \frac{P^0}{P} = \frac{g}{x^3} + \epsilon_0 e^{-ax} - \beta e^{-ax} \quad (16-91)$$

左邊第一項是一般的立方反比定律，第二項是對中等厚度膜實驗上較重要的形式（而且也合乎極化模型，16-7 D 節），最後一項則解釋在吸附膜中相對於巨相液體吸附質的結構變動。這一方程式在關聯吸附等溫線與接觸角行為時甚為有用（見 10-6 節）。Roy 與 Halsey (61) 曾用過類似的方程式；Halsey (62) 以假設 16-89 式中 ϵ_0 值有一分佈曲線而可解釋表面不均匀時的情形。Dubinin 的方程式（16-82 式）也曾被提到；Bonnetain 與合作者也曾用過另一變體(63)。

D. 極化模型

另一個求 $\epsilon(x)$ 的有趣方法是由 de Boer 與 Zwicker (64) 在 1929 年提出，他們建議要解釋非極性分子的吸附可假設極性吸附劑表面感應第一個吸附層產生偶極，這些偶極又感應次一層產生偶極，如此類推。如 6-7 節所示，這個方法導致

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 e^{-ax} \quad (16-92)$$

它與 16-80 式和 16-81 式合併後得到

$$RT \ln \frac{P^0}{P} = \epsilon_0 e^{-ax} \quad (16-93)$$

或是

$$\ln \ln \frac{P^0}{P} = \ln \frac{\epsilon_0}{RT} - \frac{aV_l}{\Sigma} n \quad (16-94)$$

所以用 $\log \log (P^0/P)$ 對 n 作圖該產生一直線，而 16-94 式的確也非常成功。

極化理論受到 Brunauer (19) 的嚴厲批評，理由是這個效應並不夠大，極化理論也因而大部分被忽略了。最近的一些證據顯示這種忽視或許

是個錯誤。Bewig 與 Zisman (65) 發現正戊烷在不同金屬上吸附會產生很大的表面電位差 ΔV 變化，這表示有很大的感應偶極矩存在，約在 0.3

德拜(D)左右。根據估計的極化率，表面電場必須是等於 10^7 伏/厘米。同樣地，稀有氣體吸附在金屬上也能產生相當大的 ΔV 變化（見文獻 66）。例如，Pritchard (67) 發現在 -183°C 氬吸附在銅、鎳、金與鉑上的 ΔV 值在 0.2 至 0.8 伏之間；另外 ΔV 對 n 作圖斜率的銳減似乎剛好與單層的完成同時發生。Benson 與 King (68) 曾提議鈍氣在鋁土上的吸附主要是因為吸附質被強有力的局部靜電場極化。還有，石墨表面似乎因為 π 電子雲的負電荷與正碳原子的電荷分離，而有很強的表面電荷。最近還有更進一步的證據累積。15-4 節提到的各種光譜證據顯示吸附物質有相當顯著的偏極化。16-10 節的材料是以證明即使在分子固體，吸附劑的吸附能只有一部分是因為分散力；不僅如此，吸附劑若覆有預先吸附的惰性中間膜時，其位能場幾乎是呈指數比例遞減。由此可見最初幾層的吸附常常是既因為靜電極化作用（6-40 式）也因為分散力。

在本章用到的多層吸附一詞意指 P/P^0 值在 BET 範圍內的吸附，或是頂多 n/n_m 值為 3（當 $P/P^0 \rightarrow 1$ 形成更深的多層問題在 10-6 節考慮）。主要的理論問題是估計第二層與第三層內的感應偶極作用，作這種計算時實在不應該將分子看成球狀點。在 6-7 節內採的方法為考慮這個問題而將 16-92 式中的 a 寫成

$$a = -\frac{1}{d_0} \ln \left(\frac{\alpha}{d^3} \right)^2 \quad (16-95)$$

其中 d 可能比分子直徑 d_0 為小，這時 16-94 式即變成

$$\ln \ln \frac{P^0}{P} = \ln \frac{\epsilon_0}{RT} - \left[\ln \left(\frac{d^3}{\alpha} \right)^2 \right] \left(\frac{n}{n_m} \right) \quad (16-96)$$

如果應用 16-96 式於典型的第二型等溫線，如 CO 或 N_2 在“C”矽土 (16) 或 N_2 在 KCl (65) 上， α/d^3 結果是大約 0.4，由此得到的 d 約為原子半徑大小 (69)。

$\epsilon(x)$ 的極化處理比起分散力處理更強烈顯示多層之中應該有很強的位向效應，而且它們的結構比起正常的液體可能有相當大的擾動。如 10-6 節曾看到，這種擾動對於接觸角現象的解釋很重要。當然這個問題若從嚴格的觀點看來是極為困難的。Hill 在 1952 年提到 (50) 對於液態，即使是單原子液體，沒有甚麼理論是令人滿意的，結合電的以及分散力位能而對液體作詳細處理仍是遙遠的事。雖然這方面已有一些進展，這個問題仍是非常困難（見文獻 70）。

8. 由不同多層模型所得表面積之比較

前面已經反覆強調一個等溫線方程式與數據配合並不能算充分驗證了它的正確性（雖然可能驗證了它的實用性）。爲了進一步強調這一點，圖 16-16 是根據四種方程式所作氮在 78°K 吸附於粉狀氯化鉀上

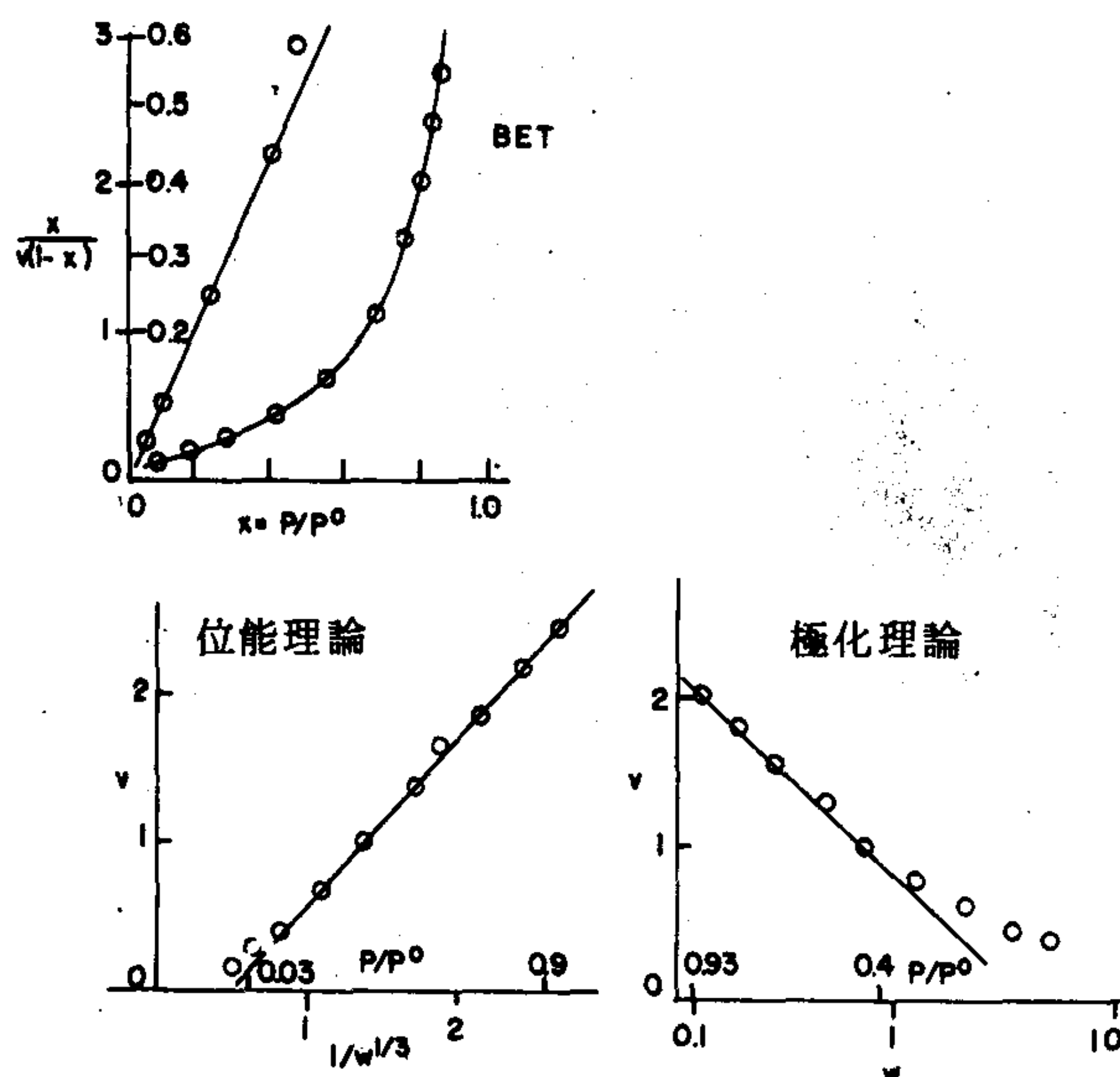


圖 16-16 於 79°K ，氮在氯化鉀上的吸附，根據不同方程式所作之圖。
(數據取自文獻 71)

的數據之等溫線；在每一情況中，符合的程度都令人滿意。對於簡單氣體如氮、氧與氫，BET 方程式通常能對 P/P^0 在 0.05 至 0.3 之間的範圍內數據符合；位能理論（16-88 式）是在 0.1 至 0.8 的範圍內符合；極化方程式，16-96 式也類似。所以不同模型之間實在沒有甚麼好選的，只是部分因為傳統與熟悉，部分因為 n_m 明顯出現在式中，BET 方程式事實上幾乎成為唯一被用到的方法。

一個看來更嚴格的試驗就是決定是否由某一等溫線方程式所得的不同固體之面積比與吸附物質性質無關。表 16-3 所綜合的數據是由不同文獻中選出，主要是因為各作者都用了兩種以上吸附質獲得兩種以上固體的面積。由表可看出 BET 方程式所得面積比可能由一吸附質到另一

表 16-3

氣體 / K	比值 ^a				
	BET	HJ	位能 理論	極化 理論	特性 等溫線
雞蛋白之 Σ^d/Σ of KCl 2					
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	5.3	5.6	5.7	4.4	5.4
	<u>4.4</u>	<u>5.9</u>	<u>5.6</u>	<u>5.1</u>	<u>5.8</u>
	±15%	±12%	±2%	±6%	±10%
Σ of TiO ₂ / Σ of KCl 2					
O ₂ /78	5.2	8.8	8.1	6.7	8.1
N ₂ /78	6.4	6.8	7.9	6.7	7.1
	<u>5.8</u>	<u>7.8</u>	<u>8.0</u>	<u>6.7</u>	<u>7.6</u>
	±10%	±13%	±1%	±0%	±7%
Σ of Si(C)/ Σ Sterling S450					
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 ₅ Cl/195	2.7	2.4	3.2	2.5	2.4
	<u>2.9</u>	<u>2.9</u>	<u>2.9</u>	<u>2.7</u>	<u>2.8</u>
	±4%	±11%	±7%	±4%	±9%

^a 數據來自以下來源：雞蛋白質，文獻 72，KCl，文獻 71；TiO₂，文獻 72；

Si(c)與 Sterling S₄₅₀，文獻 74。

^b 16-88 式

^c 16-96 式

^d 這是冷凍乾燥的蛋白質

吸附質變化 10 到 15 %；Harkins - Jura 方程式的情形比較好，位能理論的不同形式的方程式也是，就是不論用立方反比關係或是極化位能，或是特性等溫線。請注意 BET 分析產生的比值比其他四種的有顯著不同；這可能反映出 BET 方程式符合的區域是比其他模型較低的 P/P^0 範圍。不同模型的相對優劣在 16-13 節有更詳細討論。

9. 特性等溫線及相關之觀念

不同作圖的一致成功表示除了以 Σ 的改變修正以外，多層區域的等溫線形狀是吸附質特有的而與固體性質無關。試驗這一點的方法就是以 $\log n$ 對某任意函數 P/P^0 作圖時，對一定吸附質和不同固體的等溫線除了垂直方向上的位能以外是完全一樣的。在第一版（1960 年；見文獻 75.），這一預測結果非常之好。圖 16-17 顯示幾個重疊的氮吸附等溫線。每個吸附質的等溫線形狀在實驗誤差內都相同，如果選擇最佳的 n_m 值來上下調整每個曲線，則所有數據都落在 P/P^0 為 0.3 至 0.95 範圍內的一個曲線上。在 P/P^0 0.3 以下，各曲線間差異愈來愈大，也許是各種固體開始顯現它們各自的性質。Pierce (58) 以及 Halasz 與 Schay (76) 和 Dubinin (50) 較早也觀察到大致類似的結果。

圖 16-17 的曲線實際上是 Polanyi 理論的特性曲線，但是以此種形式畫出時，稱之為特性等溫線較妥。不只如此，由 Polanyi 理論可預料到如果以某一吸附質的數據對 $RT \ln (P/P^0)$ 為橫軸而不是 $\ln (P/P^0)$ 為橫軸作圖，則不同溫度所得到的形狀幾乎不變。這種圖形可稱為特性吸附曲線。

以上（對非多孔性固體）情形的存在也解釋了為何前面討論的比值試驗以及表 16-3 數據例子，能如此有用。實際上，任何符合多層區域數據的等溫線一定含有一個參數是與表面積成比例的。事實上這項觀察也解釋了“B”點法（16-5 節）以及其他單點法的成功，因為對於特性等溫線區域內的任一 P/P^0 值，測得的 n 都與固體表面積有一比例關係，此比例常數與固體性質無關。

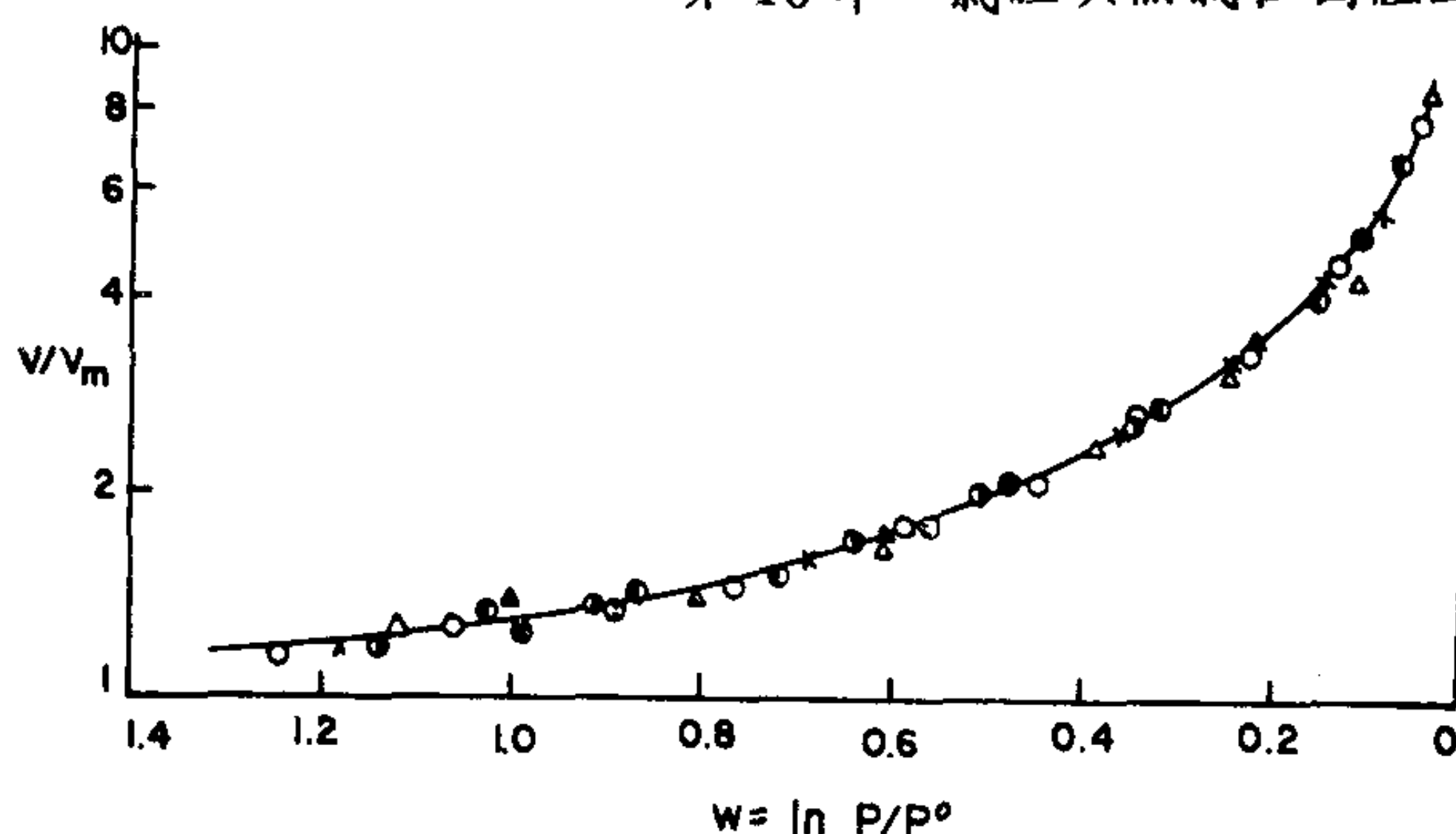


圖 16-17 78° K 下氮在不同固體上之特性等溫線：○，KCl-1 (文獻 71)；△，雞蛋蛋白質 61 (文獻 71)；●，牛蛋白質 68 (文獻 72)；×，二氧化鈦〔取自 W.D.Harkins 與 G.Jura 之文章，J. Am. Chem Soc.，66，199 (1944)〕；●，Graphon (文獻 77)；▲，蛋白 59 (文獻 72)；○，聚乙烯、〔取自 A.C.Zettlemoyer，A. Chand，與 E.Gamble，J. Am. Chem. Soc.，72，2752 (1950)〕

特性等溫線觀念後來又依 de Boer 與合作者 (78, 79.) 的發揚。由一標準系統的 BET 配合圖取一個參考 n_m 並假設吸附膜的密度，我們即可將 n/n_m 轉變為厚度 t 。則某一吸附質的特性等溫線即可畫成 t 對 P/P^0 的圖。對在一個新系統，在不同 P/P^0 值，我們可從標準 t -曲線讀到 t ，從新等溫線讀到 v 。表 16-4 是 de Boer 與合作者的 t 值。如果實驗的等溫線與參考特性等溫線的形狀相同，則 t 對 n 的作圖應為一直線，由斜率可得 Σ ：

$$\Sigma = 15.47 v/t = \frac{3.26 \times 10^5 n}{t} \quad (16-97)$$

其中 Σ 是以每克平方米表示， v 以每克的 STP 立方厘米數， t 以埃單位表示。Sing (79) (另見文獻 41.) 曾對許多這類特性等溫線的應用作過討論。為了避免用到 BET 方程式，他提議用 n/n_s 代替 t ，而 n_s 是 $P/P^0 = 0.4$ 的吸附量。

再回到 16-9 節的討論，每一吸附質有一特性等溫線存在是令人鼓

表 16-4 N_2 在 $78^\circ K$ 的 t 圖^a

P/P^0	$t \text{ \AA}$	P/P^0	$t \text{ \AA}$	P/P^0	$t \text{ \AA}$	P/P^0	$t \text{ \AA}$
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 取自文獻 78。

^b 這些是外插值，無疑含有粒子間冷凝的重要貢獻。

舞的事，因為似乎主要對於相對面積值有興趣的研究者可憑方便來選擇其等溫線方程式而不必關心它基本上是否正確。另一方面，我們却也想知道是否有任何實驗上的區別可以用來判斷一個等溫線模型的正確與否。這種評估在某一種度上是可能的，這將在 16-13 節討論。

10. 應用於次單層吸附之位能理論

過去一個主要發展領域就是將短程吸附劑—吸附質作用位能的明確式子應用於吸附能與自由能的計算。位能函數可以是 7-8 式的形式，即

$$\epsilon(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (16-98)$$

或者用一個指數的斥力項

$$\epsilon(r) = -\frac{A}{r^6} + Be^{-cr} \quad (16-99)$$

對於液體或固體，比例常數可由內聚能與壓縮數據求得，對於蒸氣則由氣體的非理想性。圖 16-18 是一些典型的作圖(80)。

有一個方法是計算

$$n_a = A \int_a^{\infty} (C - C_g) dr \quad (16-100)$$

其中

$$C = C_g e^{-\epsilon/kT}$$

氣相中的濃度 C_g 是等於 P/RT ，我們即得到

$$kA = \frac{n_a}{P} = A \frac{1}{kT} \left[\int_a^{\infty} (e^{-\epsilon/kT} - 1) dr \right] \quad (16-101)$$

k 為亨利定律常數，也即吸附等溫線的極限斜率。此處的假設是發生吸附的 θ 很低因而 θ 是與壓力成比例，當然表面也是均勻的。距離 a 是 ϵ 為零之距離，也就是凡得瓦引力與短程斥力相等。

如果 16-98 式或 16-99 式的係數是由其他數據（壓縮度、氣體

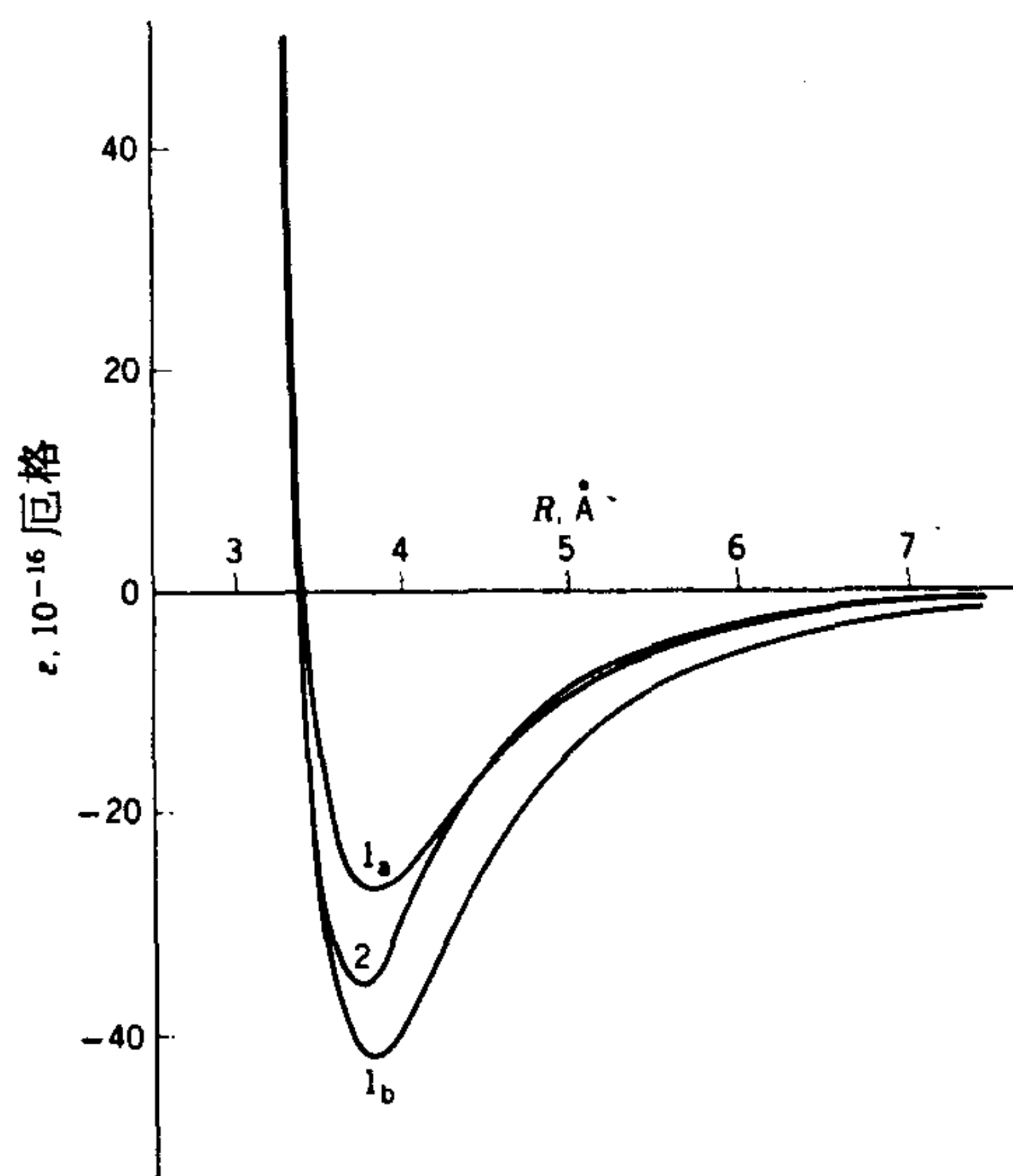


圖 16-18 碳原子間凡得瓦作用的位能定律。曲線 1 a 與 1 b 是根據 16-98 式，其常數分別由石墨的內聚能與壓縮度求得，曲線 2 是根據 16-99 式。（複印自文獻 80）

非理想性等等)求得, 16-101式的絕對積分即可求出。比較亨利定律常數的計算值與實驗的 n_s/P 值即可得到吸附劑的表面積。此一計算對於 a 值的選定很敏感, 這個參數可由亨利定律常數 k 的最佳溫度關係圖求得。以這種方法可以測定 \mathcal{A} 而不必作任何有關吸附質截面積的特定假設。

以上的方法實際上即 Steele 與 Halsey 的方法(81); Everett 與合作者也做了許多研究(見文獻82), Steele 曾對整個題目作過評論(70)。有一個問題就是該積分對於選來代表 $\epsilon(r)$ 的函數很敏感, 而且沒有一個嚴格、獨立的方法可從巨相吸附劑和液體或氣體吸附質的性質來估計吸附劑—吸附質位能的常數。至於將吸附劑表面看成週期性原子排列(而非一個平滑表面)這個問題曾有 Steele (83)和 Ricca 與合作者(84)詳細研究過。

這方面的進一步發展就是考慮 θ 值稍高, 乃至於 n_s/P 開始不再是常數的區域, 這個偏差是歸因於橫向作用。如果表面濃度 n_s/\mathcal{A} 為已知, 這些也可由假設的位能函數計算出來, 相反地, 由偏離亨利定律的大小也可計算出 \mathcal{A} 。這時又有分子大小的選擇問題, 現在是以兩度空間碰撞截面積的形式; 這可以從偏離氣體吸附質理想性的數據得來, 或是利用前面對 k 本身的分析。另一個問題就是吸附分子不是真正在一平面內運動而是在垂直表面方向有振動, 所以 n_s/\mathcal{A} 並不會產生真的平均間隔。這個手續已變得相當複雜, 要有反覆幾次假設以求出最符合 k , k 的偏差以及其溫度關係的一組參數。看是否容許在吸附膜內分子運動脫離平面, Barker 與 Everett (82)得到一個碳試樣的值為86與 128 米²/克。利用氫在石墨化炭黑上的數據, Johnson 與 Klein (85)進一步討論吸附質分子間選擇不同作用位能形式的影響; 數據的解釋對此位能內排斥部分的形式並不敏感。Everett 在評論這一方法時(86)下結論說它不如根據直接求亨利定律常數值本身的方法一樣對表面不均勻性敏感, 也與絕對理論計算關係較小。這方面其他的文獻請看 Steele (87)與 Halsey (88)的文獻。

前面的計算 大部分都是以石墨（或熱解炭）為吸附劑的情形，有人批評在這種吸附劑上的吸附只牽涉到分散力的假設，尤其是 N_2 在固體上的吸附只是由於分散力的假設（例如像 16-87 式所含的意思）。分子固體用作吸附劑時比較容易產生均勻表面(89)，有一系列研究是看 N_2 在如冰、 NH_3 ， CO_2 ， CH_3OH ， I_2 和苯等固體上的吸附(90)。由於分子固體表面上沒有斷的化學鍵，其吸附作用必然完全是凡得瓦力。圖 16-19 顯示的是實驗的吸附熱（以及各種炭與鹼鹵化物的文獻值），還有

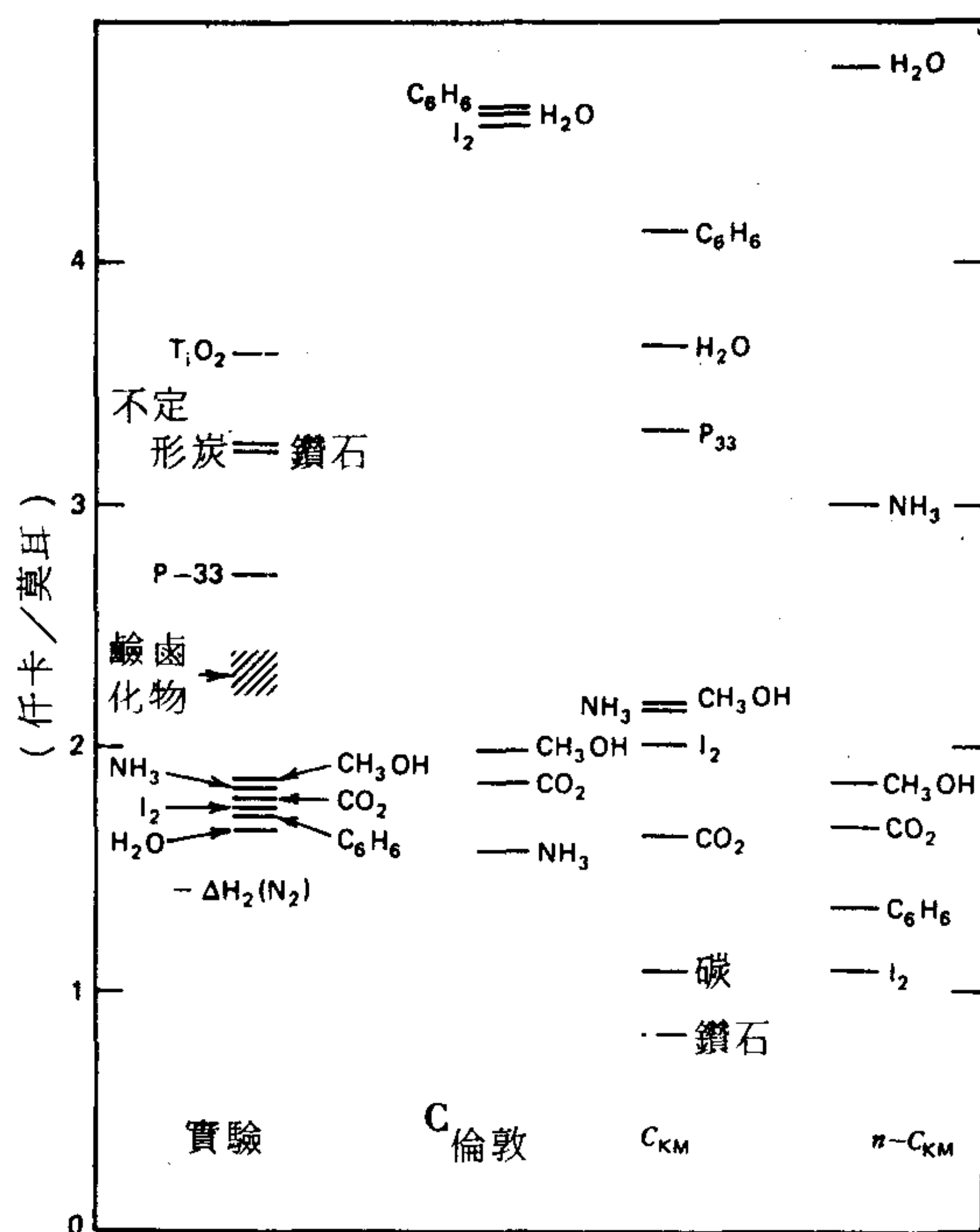


圖 16-19 作用能之實驗值與計算值。常數 C 是根據 6-19 式（倫敦）或 6-21 式（KM）算出之 6-25 式中係數。最後一行 L 密度以 Kirkwood - Muller) 畫得使甲醇為正確； TiO_2 ，鑽石，P - 33 碳，及無定形炭超出格外。（取自文獻 88）

利用各種形式的分散位能 6-19 式與 6-21 式所作計算的結果。不僅是絕對值不正確，更重要的是，不同吸附劑的次序與實驗觀察不符。結論是極化作用至少與分散力一樣重要。這個問題在 16-13 節有進一步討論。

11. 吸附階梯與相轉變

到目前為止所顯示過的等溫線外形都是連續的，多年來也只有這種等溫線才被人注意。現在已有人認識到平滑的等溫線常常是表面不均勻的結果，不同種類吸附質（以及吸附質—吸附劑錯合物）的相轉變也許的確會發生，但是只有在非常均勻的表面才看得到。Halsey 在他的 1965 年肯鐸獎論文內把所有可能發生的各種轉變都收集在一個圖內。這在圖 16-20 中。

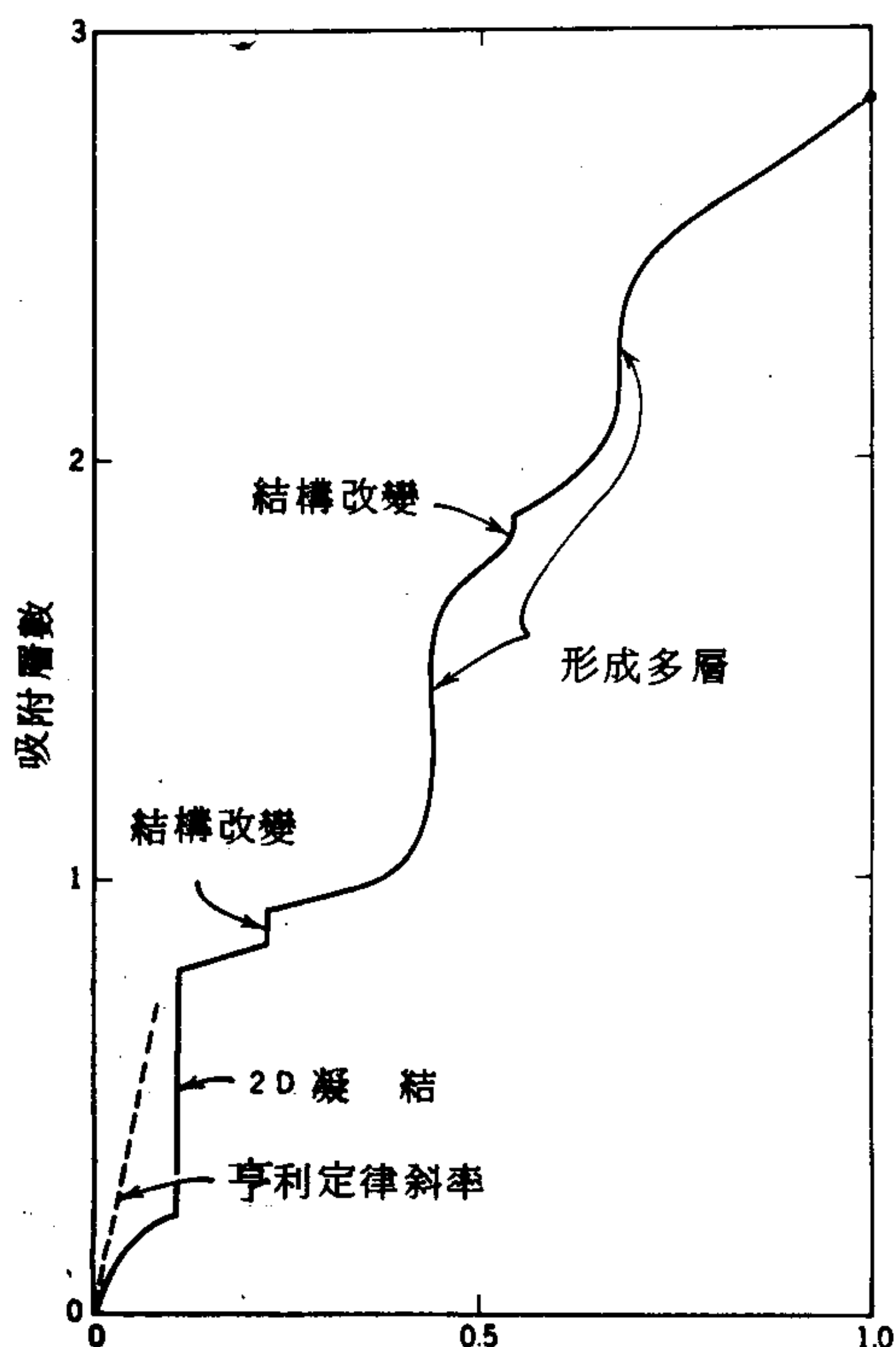


圖 16-20 吸附等溫線範例
(仿自 Halsey 原圖)

首先，看來像是由稀薄膜到凝聚膜的二度空間冷凝也可能在次單層區域發生。注意這種行為在有橫向作用的定域化膜（16-53 式）及非理想流動膜都是預測會發生的，例如遵守兩度空間凡得瓦式和相關方程式的膜，表 16-2 綜合了這些方程式。現在已知有許多例子，較早的一個是 Kr 吸附在 NaBr 上(91)。較近的研究則是 Kr 在石墨的 0001 面上，如圖 16-21 所示(92)。虛線畫出了可能的相圖；在 85°K 以下有一個氣體—固體膜平衡的兩相區，高於這一溫度則是氣體—液體膜平衡。所以兩度空間的氣—液—固態平衡的三相點是在 85°K 。吸附在炭上(93)和其他吸附劑上（94，95.）的其他蒸氣也被報導有類似的相轉變。至於乙醇吸附在 LiF 的（001）表面的情形，利用 He 原子束的繞射測量可觀察到在 150°K 左右，不規則膜轉變成為規則膜(96)。

圖 16-22 顯示的是氫在氮化硼上等溫線與吸附熱卡值數據的合併

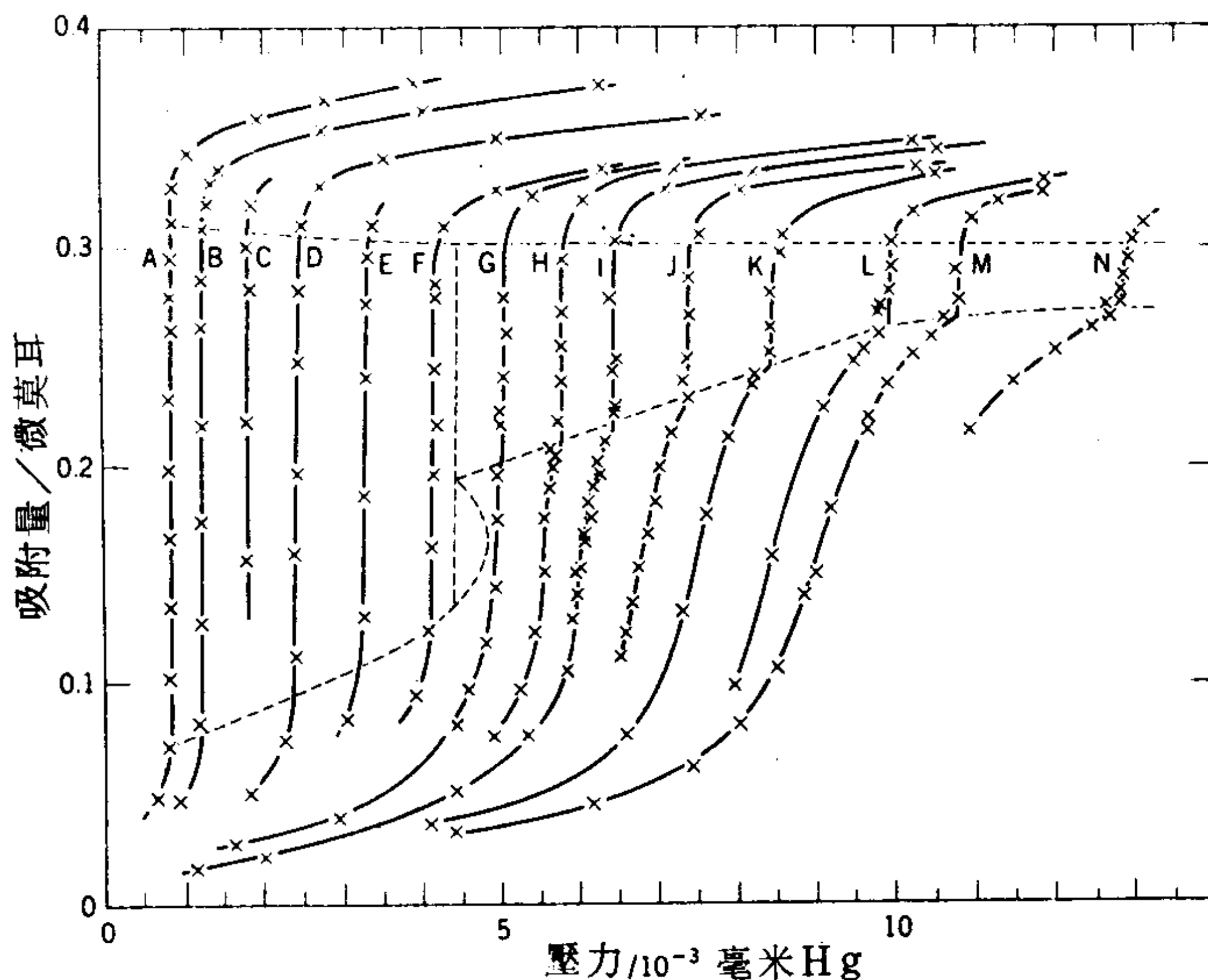


圖 16-21 Kr 在石墨的（0001）面上吸附單層領域內之等溫線。A， 79.24 ；B， 80.54 ；C， 81.77 ；D， 82.83 ；E， 83.84 ；F， 84.69 ；G， 85.33 ；H， 85.74 ；I， 86.12 ；J， 86.58 ；K， 87.08 ；L， 87.61 ；M， 87.81 ；N， 88.46°K 。（取自文獻 92）

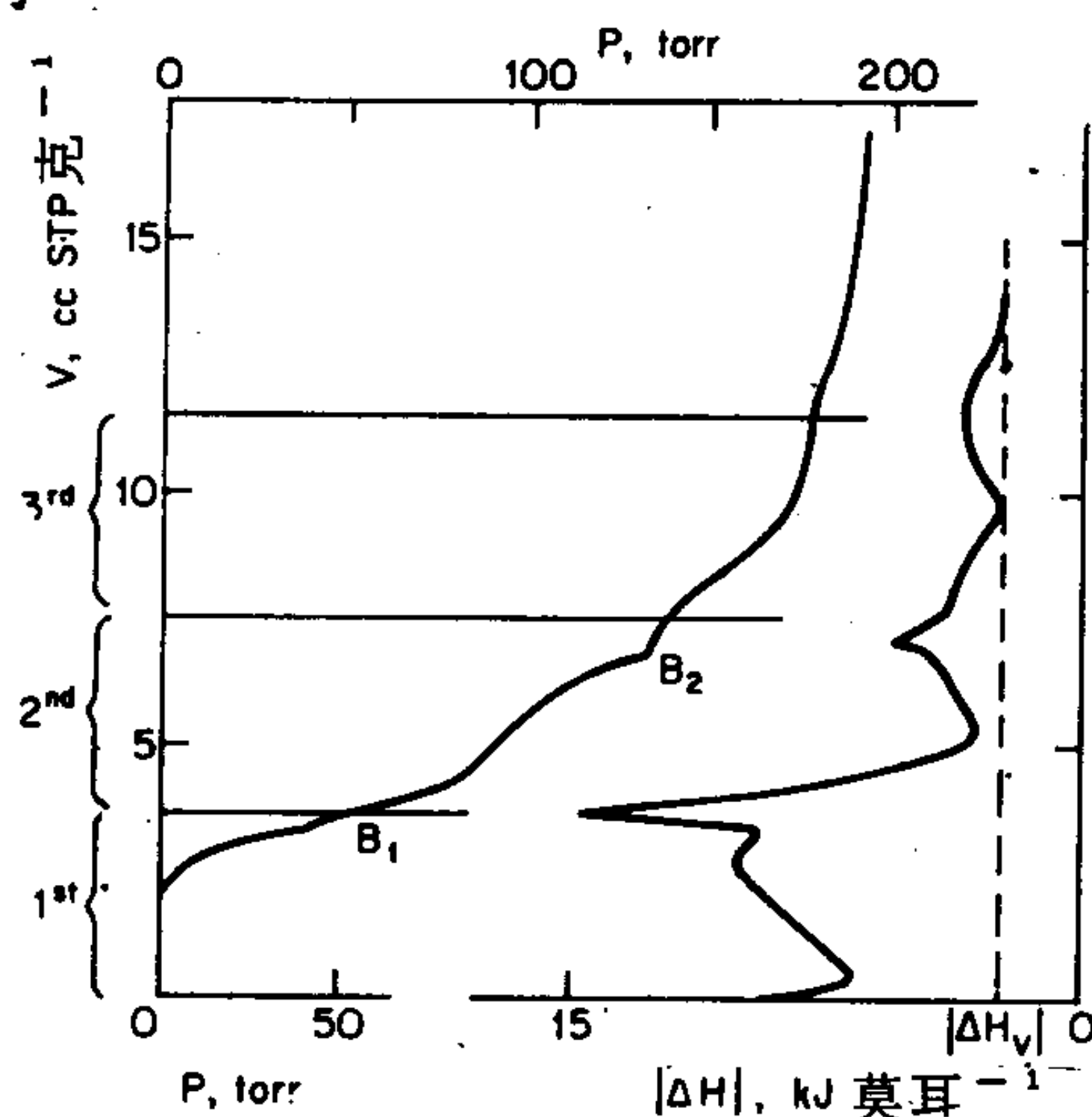


圖 16-22 77.6 °K 下，氫在氮化硼上之吸附。左：顯示 B_1 與 B_2 轉變的吸附等溫線。右：等立體 (isosteric) 吸附熱之卡值。(取自文獻 97)

圖。注意它與圖 16-21 假想例子的相似處。在 B_1 處的特徵被認為是代表由液態膜轉變到固態膜。 B_2 處的轉變時是發生於第二與第三個吸附層之間。氯化乙烷在 Sterling MT 石墨上的多層吸附區也曾觀察到相的轉變(98)。

有垂直階梯的一個前提就是表面要足夠均勻，才不致於在不同壓力下不同處有轉變，結果抹煞了階梯情形。石墨化碳與某些其他吸附劑被認為具有相當均勻表面，部分也是根據這個原因。這個理論很合理但是沒有一般證明，當然相反地，產生平滑等溫線的表面一定是不均勻的這個結論就比較站不住了。

12. 非濕潤性系統內之吸附

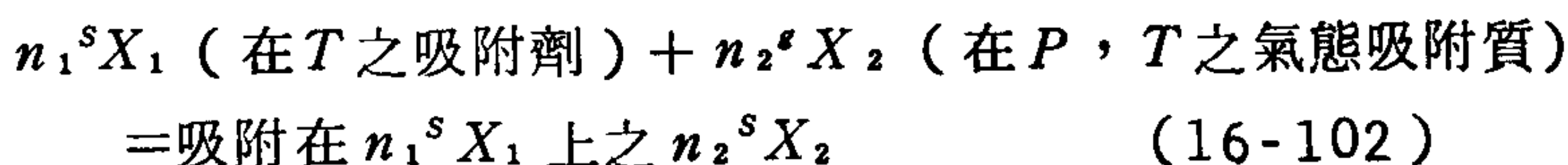
討論圖 10-15 曾提到，如果液態吸附質不能濕潤固態吸附劑，也就是它停留在表面上而有一定的接觸角，則此蒸氣的吸附等溫線必定會在一定的膜厚處切 $P = P^0$ 點。這種等溫線的例子在文獻 98 a 有討論，是水和不同有機蒸氣在聚合體表面上吸附的情形，在夠低的溫度下，氫在

碳墨上的吸附似乎也產生這種等溫線 (98. b)。

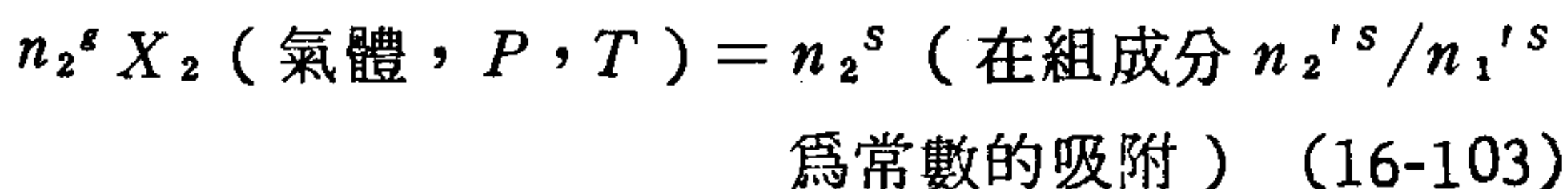
13. 吸附的熱力學

A. 理論考慮

我們在此要討論與氣體吸附特別有關的一些吸附熱力學。有兩種過程引人注意：第一個可以稱為整體吸附，對於吸附劑 X_1 與吸附質 X_2 ，它可寫成



如果這個過程是在一定體積下進行，放出的熱 Q_i 會等於能量變化 ΔE_2 ，或者對每莫耳吸附質， $q_i = \Delta E_2$ （小的大寫字用來表示平均莫耳量）。或者整個過程可以是



這時放出的熱是吸附的微分熱，在定體積下是等於 Q_d ，或者對每莫耳，等於 $q_d = \Delta \bar{E}_2$ ， $\Delta \bar{E}_2$ 是偏微分莫耳能量的變化。根據此

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_2^s} \right)_{T,V} \quad (16-104)$$

1. 吸附熱與熵 就現象學而言，我們沒有必要說一個過程是吸附、解吸或溶解，對於吸附劑—吸附質錯合物可以寫一個形式上的方程式，例如

$$dG^s = \bar{G}_1^s dn_1^s + \bar{G}_2^s dn_2^s \quad (16-105)$$

以及

$$G^s = n_1^s \bar{G}_1^s + n_2^s \bar{G}_2^s \quad (16-106)$$

然而許多熱力學的處理都是假設吸附劑爲惰性，完全集中注意力於吸附質上。此處簡化的推衍是根據 Hill (文獻 56 與 99.) 以及 Everett (100.) 的工作。首先我們有以下的定義關係式：

$$dE^s = T dS^s - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2^s \quad E^s = TS^s - \pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2^s \quad (16-107)$$

$$dH^s = T dS^s - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2^s \quad H^s = TS^s - \pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2^s \quad (16-108)$$

$$dA^s = -S^s dT - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2^s \quad A^s = -\pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2^s \quad (16-109)$$

$$dG^s = -S^s dT - \pi d\mathcal{A} + \mu_2 dn_2^s \quad G^s = -\pi\mathcal{A} + \mu_2 n_2^s \quad (16-110)$$

第二組方程式是由第一組方程式在固定的不可加成變數 (intensive variables) 經吉卜士積分而得，就如同求 3-74 式的作法一樣。在處理表面物質時，為方便可引入一些特別的定義，其中兩個是：

$$d\mathcal{H}^s = T dS^s + \mathcal{A} d\pi + \mu_2 dn_2^s \quad \mathcal{H}^s = TS^s + \mu_2 n_2^s \quad (16-111)$$

$$d\mathcal{G}^s = -S^s dT + \mathcal{A} d\pi + \mu_2 dn_2^s \quad \mathcal{G}^s = \mu_2 n_2^s \quad (16-112)$$

現在 \mathcal{H}^s 與 \mathcal{G}^s 的式子與巨相系統的 H 與 G 形式看來相同。

現在考慮 16-103 過程， P 為吸附質的平衡壓力，我們得到

$$\Delta \bar{G}_2 = \bar{G}_2^s - \bar{G}_2^{0,s} = RT \ln P \quad (16-113)$$

其中 \bar{G}_2^s 是定義為 $(\partial G_2^s / \partial n_2^s)_{T, \mathcal{A}} = \mu_2$ 。標準的熱力學關係為

$$\left[\frac{\partial(\bar{G}_2^{0,s}/T)}{\partial T} \right]_{P, n_2^s} = -\frac{\bar{H}_2^{0,s}}{T^2} \quad (16-114)$$

其中小寫 o 代表標準狀態 (在 1 atm 的氣體)。由前面的定義可得到

$$\left[\frac{\partial(\bar{G}_2^s/T)}{\partial T} \right]_{\mathcal{A}, n_2^s} = -\frac{\bar{H}_2^s}{T^2} \quad (16-115)$$

與 16-113 式合併，假設氣體為理想氣體，去掉不必要的附字並記住 $n_2^s / \mathcal{A} = \Gamma$ ，即得到

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma} = -\frac{\bar{H}_2^s - \bar{H}_2^{0,s}}{RT^2} = -\frac{\Delta \bar{H}_2}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (16-116)$$

q_{st} 是稱為等立體吸附熱 (isosteric heat of adsorption)。

由於 $\bar{G}_2^s = (\partial \mathcal{G}_2^s / \partial n_2^s)_{\pi} = \mu_2$ 以及 $\mathcal{G}_2^s = \bar{G}_2^s$ ，16-113式的另一個說法就是

$$\Delta \mathcal{G}_2 = \mathcal{G}_2^s - G_2^{0,s} = RT \ln P \quad (16-117)$$

和

$$\left(\frac{\partial(\mathcal{G}_2^s/T)}{\partial T} \right)_{\pi} = -\frac{\mathcal{H}_2^s}{T^2} \quad (16-118)$$

從而

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\pi} = -\frac{\mathcal{H}_2^s - H_2^0}{RT^2} = -\frac{\Delta \mathcal{H}_2}{RT^2} = \frac{q_{\pi}}{RT^2} \quad (16-119)$$

$\Delta \mathcal{H}_2$ 曾被 (Hill) 稱為平衡吸附熱。由前面的定義可知

$$\mathcal{H}_2^s = H_2^s + \frac{\pi}{\Gamma} \quad (16-120)$$

還有，以下關係也可被證明出來

$$\Delta \mathcal{H}_2 = \Delta \bar{H}_2 + \frac{T}{\Gamma} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{P,r} \quad (16-121)$$

綜合起來，四個常見的熱值為

1. 積分卡計熱量

$$q_i = \left(\frac{Q_i}{n_2^s} \right)_v \quad (16-122)$$

2. 微分卡計熱量

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_2^s} \right)_{T,v} \quad (16-104)$$

3. 等立體或微分熱力學熱

$$q_{,,} = -\Delta \bar{H}_2 = q_d + RT \quad (16-123)$$

4. 積分熱力學熱

$$q_{\pi} = -\Delta \mathcal{H}_2 = q_i + RT - \frac{\pi}{\Gamma} \quad (16-124)$$

由定義關係式可得

$$\bar{H}_2^s = \Gamma \bar{S}_2^s + \bar{G}_2^s \quad (16-125)$$

以及

$$\mathcal{H}_2^s = T S_2^s + \mathcal{G}_2^s \quad (16-126)$$

因此

$$\Delta \bar{S}_2 = \bar{S}_2^s - S_2^{0,g} = \frac{\Delta H_2 - \Delta \bar{G}_2}{T} \quad (16-127)$$

以及

$$\Delta S_2 = S_2^s - \bar{S}_2^{0,g} = \frac{\Delta \mathcal{H}_2 - \Delta \mathcal{G}_2}{T} \quad (16-128)$$

其中

$$\Delta \bar{G}_2 = \Delta \mathcal{G}_2 = RT \ln P \quad (16-129)$$

因此由吸附等溫線及其溫度變化，我們可計算其積分或微分吸附焓對表面覆蓋率的函數。前者可能有較大的直接物理意義，但是後者通常是在一個統計熱力學吸附模型中最先得到的量。

吸附狀態似乎常常很類似液態吸附質，就如多層區域的吸附熱很接近凝結熱。由於這個緣故，對自由吸附質的標準狀態的共同選擇就是純液體。現在我們就有

$$\Delta \bar{G}_{2(l)} = \Delta \mathcal{G}_{2(l)} = RT \ln x \quad (16-130)$$

與

$$\Delta \bar{H}_{2(l)} = \bar{H}_2^l - \bar{H}_2^{0,l} \quad \Delta \mathcal{H}_{2(l)}^0 = \mathcal{H}_2^l - \bar{H}_2^{0,l} \quad (16-131)$$

$$\Delta \bar{S}_{2(l)} = \bar{S}_2^l - \bar{S}_2^{0,l} \quad \Delta S_{2(l)} = \bar{S}_2^l - S_2^{0,l} \quad (16-132)$$

還有

$$q_{st(l)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_P = q_{st} - \Delta H_v \quad (16-133)$$

以及

$$q_{\pi(l)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_{\pi} = q_{\pi} - \Delta H_{\pi} \quad (16-134)$$

因此新的熱力學吸附熱與焓與前面的差別在於液態吸附質的蒸發熱與焓。

還有其他方法來定義各種熱力學量。例如我們可將吸附膜當做一個具有體積的相來處理，因此 P ， V 項就包括在定義中了。Honig (102) 有這方面的系統化處理，他也指出其他種類的吸附膜。

最後，要為表面相選擇一個標準狀態也是絕對可能的。De Boer (10) 呼籲定一個 π^0 值使分子之間平均距離與 STP 狀況下氣體的分離距離相同。這是個假想的標準狀態，因為有這種分子距離的理想二度空間氣體的 π^0 在 0°C 會是 0.338 達因/厘米。標準分子面積則為 $4.08 \times 10^{-16} T$ 。這項選擇的主要優點是它簡化了二度空間與三度空間標準狀態的移動焓之間的關係。

2. 吸附劑的熱力學量 在吸附過程中，吸附劑的熱力學量也能夠算出，這方面 Copeland 與 Young 曾經討論過 (103)。但是一個問題是當這個系統是由吸附劑粒子組成， dn_1^s 有微小變化時，比表面積一定會改變，這時應該如何定義像 \bar{G}_1^s 等值 (16-105 式)。解決的方法是將這個變化， Δn_1^s 對應為增加一個粒子，但是將熱力學量處理成通過代表連續 Δn_1^s 增量軌跡的連續函數。根據這個方法我們就可應用普通的二成分熱力學

譬如對於微分過程 16-103 式， dn_1^s 為零，由 16-105 式可得

$$\Delta G = \int_0^{n_2^s} \bar{G}_2 dn_2^s = RT \int_0^{n_2^s} \ln P dn_2^s \quad (16-135)$$

而且由吉卜士方程式

$$d\pi = \frac{n_2^s}{\Sigma' n_1^s} RT d \ln P$$

其中 Σ' 是每莫耳吸附劑的面積。由於 n_1^s 為常數，合併 16-113 式，我們即得到

$$\Sigma' \pi = \frac{RT}{n_1^s} \int_0^{n_2^s} n_2^s d \ln P = \frac{1}{n_1^s} \left(n_2^s \Delta \bar{G}_2 - \int_0^{n_2^s} \Delta \bar{G}_2 dn_2^s \right) \quad (16-136)$$

或

$$\Sigma' \pi = \frac{1}{n_1^s} \int_0^{n_2^s} n_2^s d \Delta \bar{G}_2 = -\Delta \bar{G}_1 \quad (16-137)$$

因爲由 16-105 式與 16-106 式， $0 = n_1^s d \bar{G}_1^s + n_2^s d \bar{G}_2^s$ 。微分
 吸附熱則爲

$$\Delta \bar{H}_2 = \left[\frac{\partial(\Delta \bar{G}_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{n_1^s, n_2^s, \Sigma'} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_r \quad (16-138)$$

和

$$\Delta \bar{H}_1 = \left[\frac{\partial(\Delta \bar{G}_1/T)}{\partial(1/T)} \right]_{n_1^s, n_2^s, \Sigma'} \quad (16-139)$$

(或者與 16-116 式相同)。 $\Delta \bar{H}_1$ 或許最方便寫成

$$\Delta \bar{H}_1 = \frac{\Delta H}{n_1^s} - \frac{n_2^s}{n_1^s} \Delta \bar{H}_2 \quad (16-140)$$

下式也經證明而得

$$\Delta H = -\pi \mathcal{A} + n_2^s RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\pi \quad (16-141)$$

(因此遍除以 n_2^s 時，可看出 $\Delta \mathcal{H}_2 = \Delta H/n_2^s + \pi/\Gamma$)。對應的焓可利用類似 16-125 式的關係而得到。Wu 與 Copeland (104) 應用此一分析於 BaSO_4 上吸附的數據。對於 Drain 與 Morrison 所作(1) N_2 在金紅石上吸附數據的較詳細分析則示於圖 16-23。此處 $[\Delta H_1]$ 一值的定義是 $n_1 \Delta \bar{H}_1 / n_2$ ，相當於對每莫耳吸附質，吸附劑的總焓變化。

$[\Delta H_1]$ 值絕對不能忽略而且顯示在系統化研究中，吸附劑與吸附質的偏莫耳量都很重要。自由能值也是如此，這意味著如果用一個揮發性吸附劑，可以預料的是在吸附之後蒸氣壓會改變。進行這種實驗應該很有

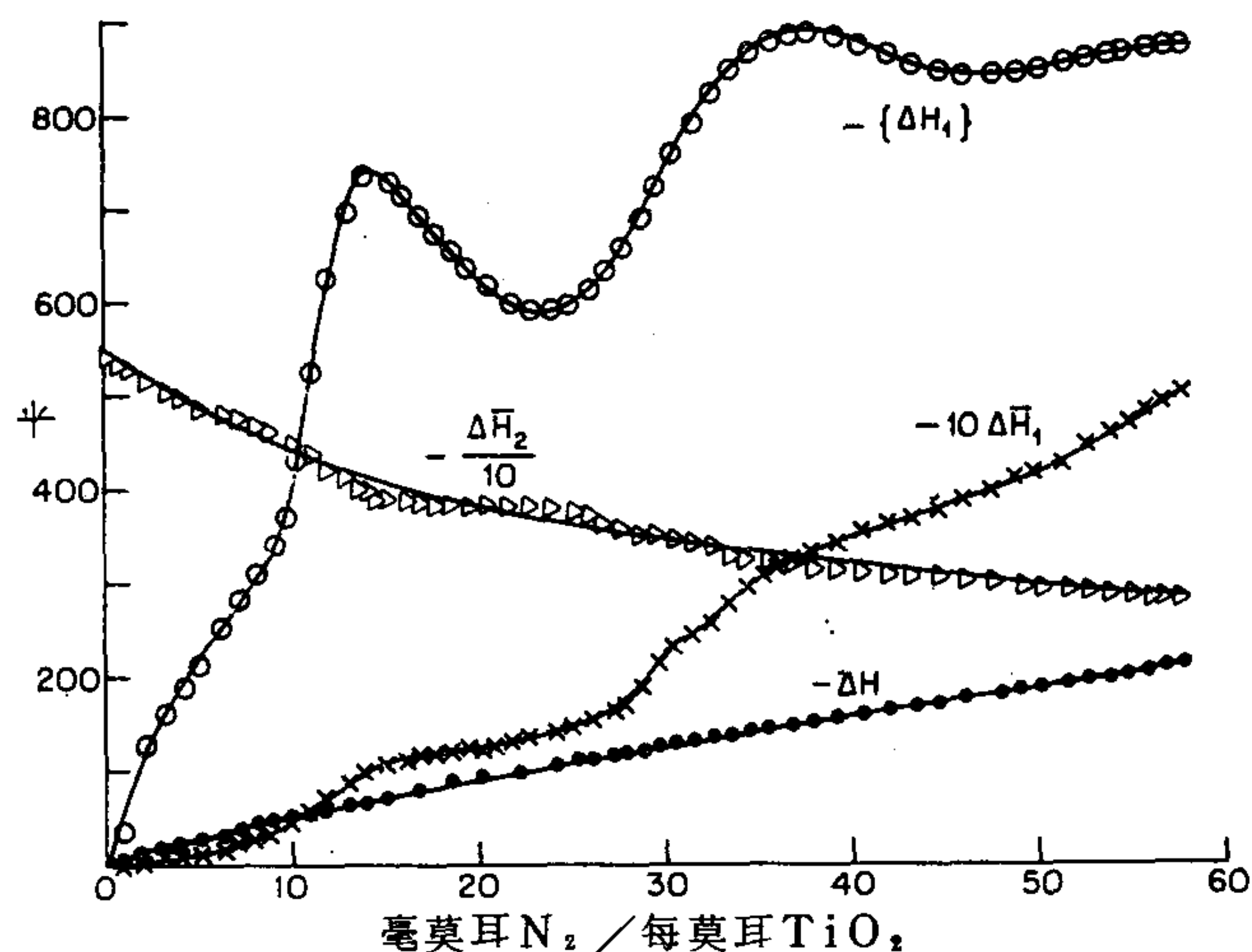


圖 16-23 氮在金紅石上吸附的各種焓值對表面佔有率的變化。(取自文獻 105)

趣，例如有人報導蒸氣在冰上的吸附 (89, 106)，至於在 0° 至 -50°C 之間烴類蒸氣在冰上的吸附是否影響冰的蒸氣壓應該也可以測定。由這現象發生的程度可以估計出與氣相成平衡的冰表面深度。

對於堅硬的固體，結構上的變化或許可由其他方法偵測得到。吸附時至少固體表面的應變應有些舒解，Cook 等人 (107) 曾企圖計算這對於吸附能的貢獻。

B. 實驗的吸附熱與焓

在討論吸附熱與焓的測量結果之前，或許值得扼要回顧一下求得這些量的各種方法。

積分吸附熱 Q_i 可由放入需要量的吸附質於清潔固體表面而直接測定所放出的熱量得到。或者更方便的方法是測量固體在純液體吸附質中的浸沒熱。浸入清潔固體產生的是在 $P = P^0$ 的積分吸附熱，也即 $Q_i(P^0)$ 或 $q_i(P^0)$ ，而浸入事先與吸附質在壓力 P 平衡的固體所得到的是 $[q_i(P^0) - q_i(P)]$ 的差，從它可求出 $q_i(P)$ (108, 109)。微分

吸附熱 q_d 可由 Q_i 對 n_2^s 作圖的斜率得到，或者測量增加少量吸附質所放出的熱 (110)。

另外， q_{st} 可由應用 16-116 式於兩個以上溫度的吸附數據得到 (見文獻 77.)。同樣地， q_i 也可利用 16-124 式由等溫線數據得到，但是這時條件是等溫線要能達到低溫，以便能作吉卜士積分以求 π 值。

偏莫耳吸附焓 $\Delta \bar{S}_2$ 可經 16-127 式由 q_d 或 q_{st} 得到，所以是可以從卡計測量的熱值加上等溫線得到或是從一個以上溫度的等溫線得到。積分吸附焓可由一個以上溫度的等溫線經 16-119 式與 16-118 式得到，這時需要完整的等溫線。另外 ΔS_2 也可由卡計測得的 q_i 加上一根完整的吸附等溫線利用 16-124 式得到。最後這個方法是 Jura 與 Hill (108) 推薦能產生較精確積分焓值的方法。

再看看這些測量的結果，或許第一個重點就是卡計測得的吸附熱與熱力學吸附熱根據 16-123 與 16-124 式是否實際相符，看來確實如此。Brunauer (19) 曾有幾個例子是有關吸附在焦炭上的二氧化碳、甲醇、氮與水之類的蒸氣，其 q_d 與 q_{st} 在實驗誤差內相符。Greyson 與 Aston (111) 發現在氮吸附於石墨化碳的例子， q_d 隨吸附量而發生的詳細而且複雜的變化與他們的 q_{st} 值非常相近。注意在圖 16-24c 中同時顯示了等立體值與卡計的熱值。這並不是個小問題；在出現遲滯現象的系統中就不一定有這種符合關係 (見 16-16 節)，在不均勻表面的情形，則很難在嚴格的熱力學為基礎上肯定它的存在。

微分吸附熱通常隨吸附量的增加而穩定減少，而且在物理吸附的情形下，當 P 接近 P^0 時，會趨近吸附質的液化熱。圖 16-24 是一些示範的數據。如圖 16-24 c 中，認定的單層點可由 q_{st} 的迅速減少而顯出；如圖 16-24 a, b 中的較穩定減少可能表示表面的不均勻性。在 -35°C 左右正己烷在冰上行爲的急遽變化是歸因於較高溫度時表面格子的形成。圖 16-24 e 顯示只要兩層乙烯就足以把 Ar 從石墨化炭黑表面遮蔽，因為 q_{st} 行爲不再改變。Gregg 與 Sing (41) 還有其他的例子。

圖 16-25 畫的是一些代表性的吸附焓圖；一般而言， $T \Delta \bar{S}_2$ 與 ΔH_2

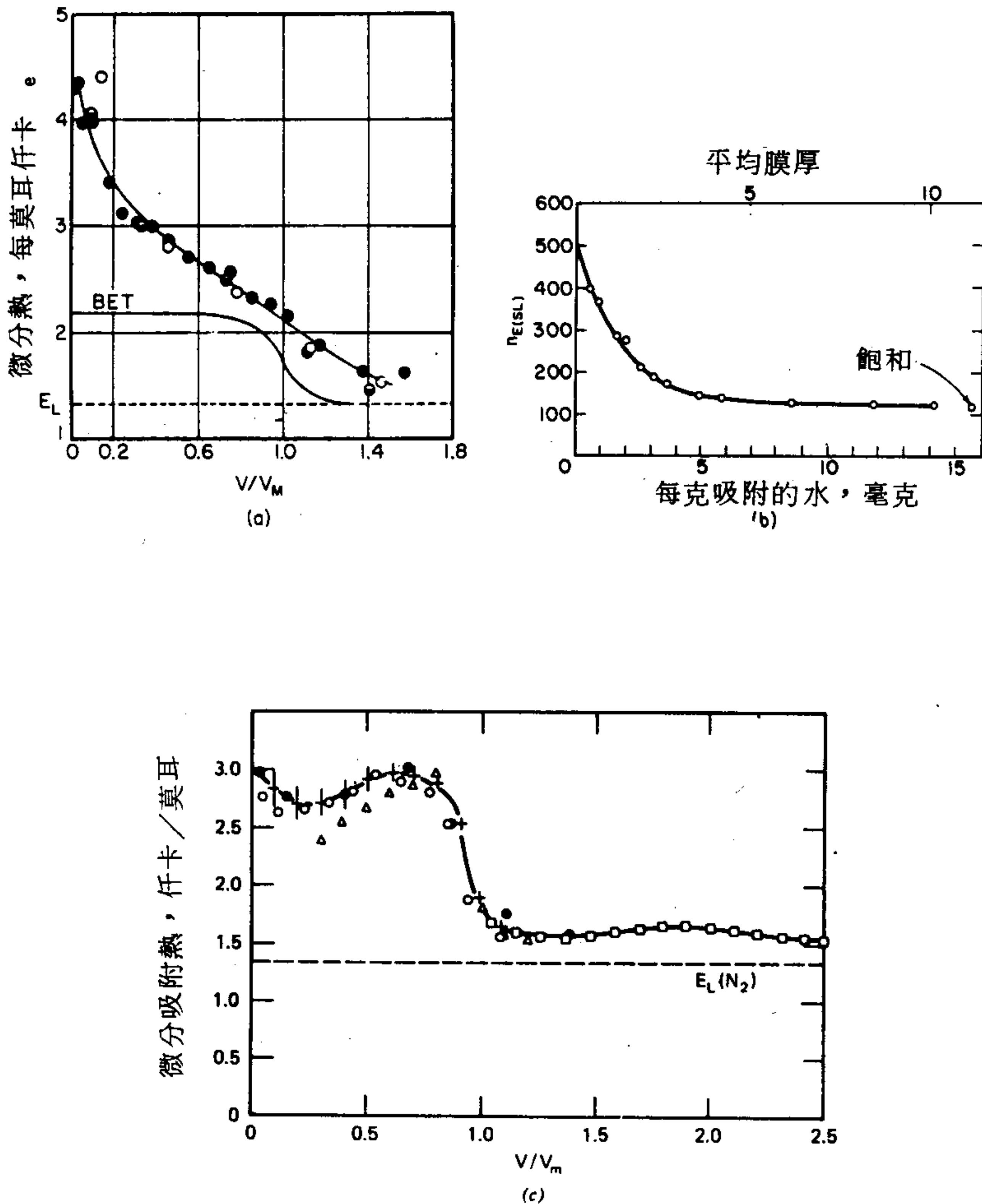


圖 16-24 (a) 78.5°K, 氮在炭黑(Spheron 6) 上的微分吸附熱 (取自文獻 110) (b) 每平方厘米二氧化鈦表面之水膜厚度與浸入能 (取自文獻 112) (c) 氮在 Graphon 上的微分吸附熱, ○與●降外, 這些是以卡計測量。 (取自文獻 77) (d) 正 - 己烷在冰上的等立體吸附熱, $V_m = 0.073$ cc S T P。 (取自文獻 113) (e) A_r 在含有預先形成不同層數之乙烯的石墨化炭黑上之等立體吸附熱。 (取自文獻 114)

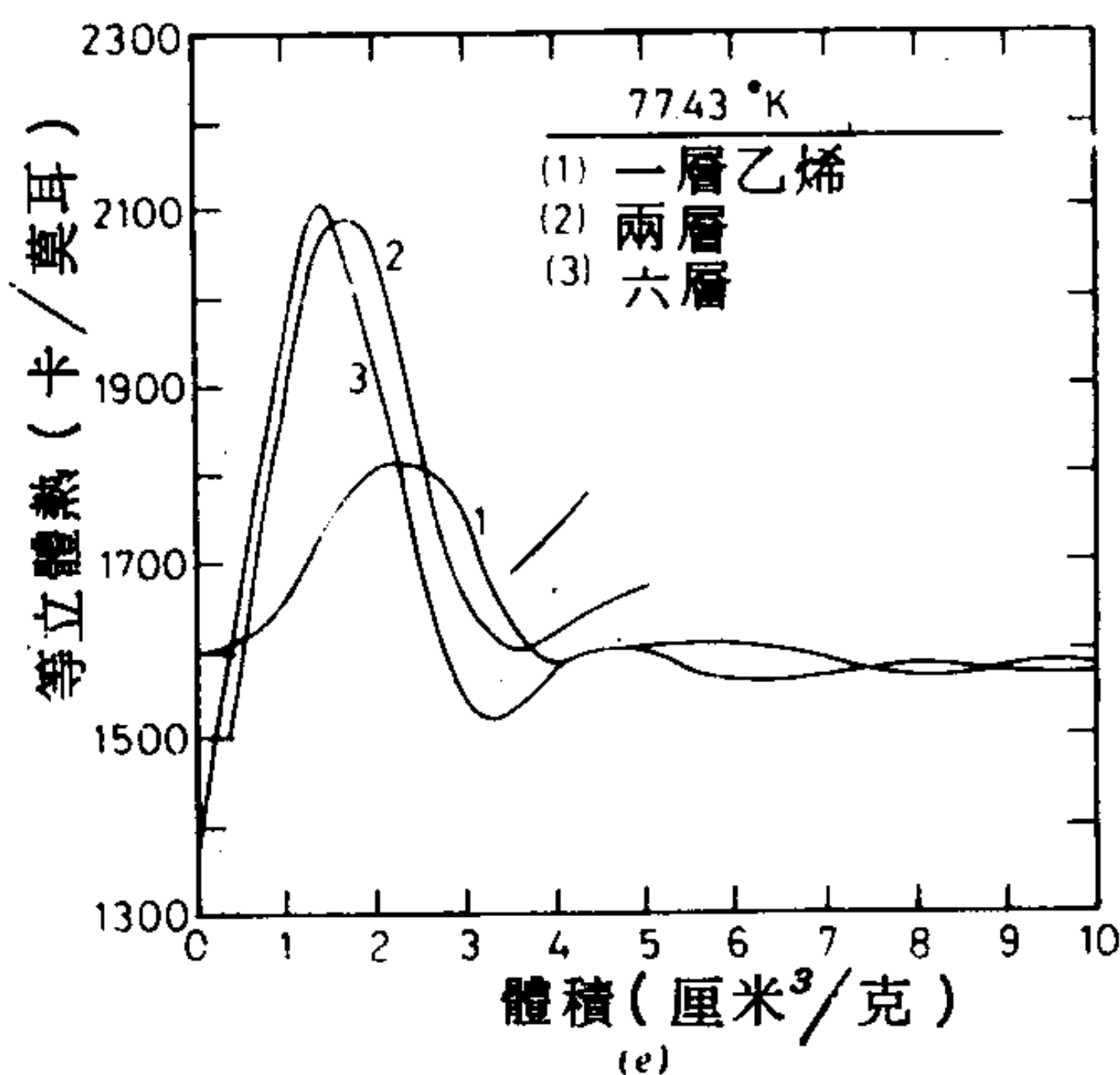
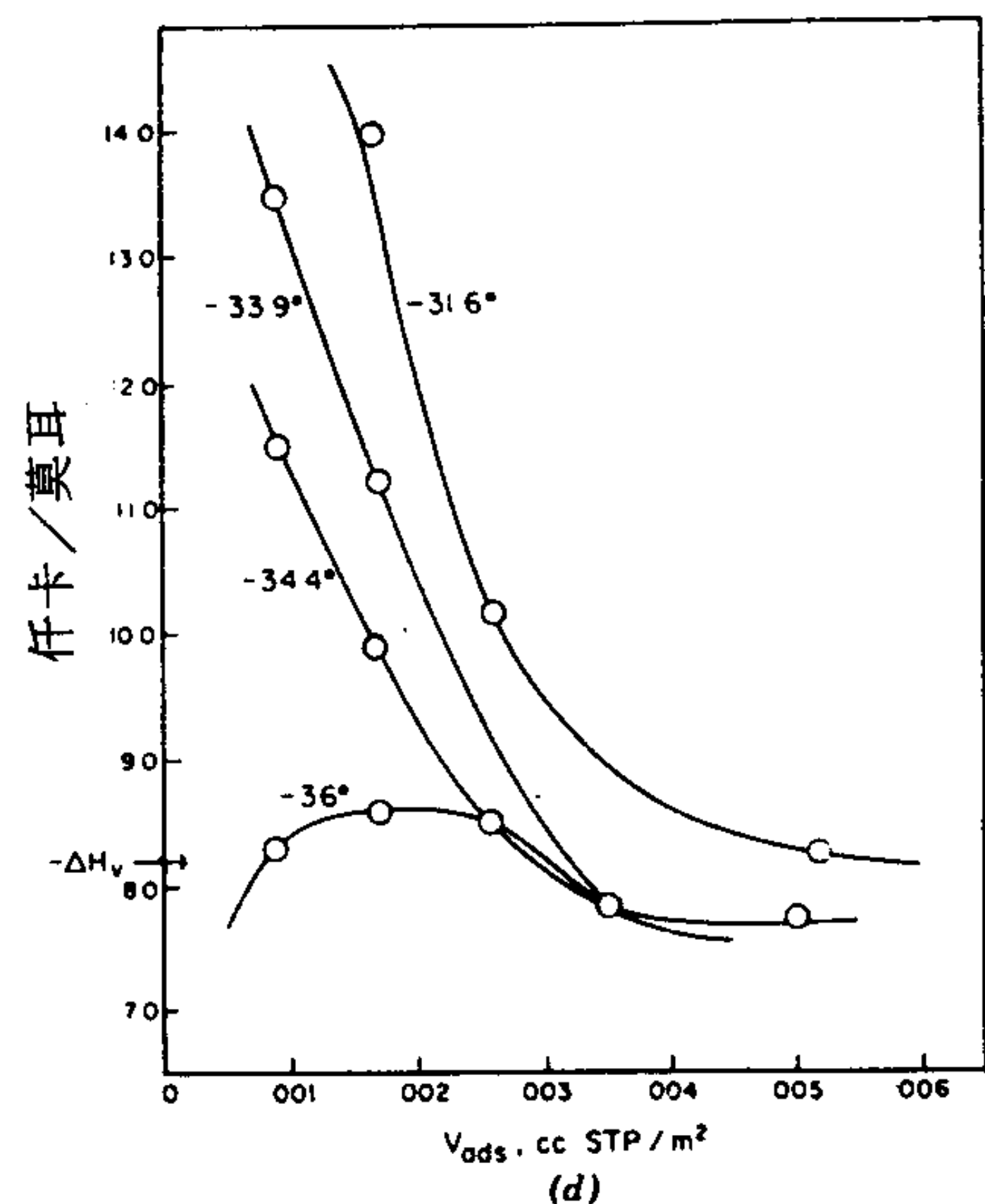


圖 16-24 續前圖

相當，因此焓對吸附自由能的貢獻很重要。注意圖 16-25 a 與 b 中，焓的作圖幾乎是焓作圖的鏡像。其結果是，各圖中的極大極小相互抵消而產生一個變化平緩的自由能圖，也即吸附等溫線。

與吸附焓一樣，當 P 趨近於 P^0 時，吸附焓會趨近於凝結焓，再次支持了吸附質性質接近液態性質的結論。

最後，我們常會看到在接近 $n = n_m$ 時， $\Delta \bar{S}_2$ 會通過一個極小值。

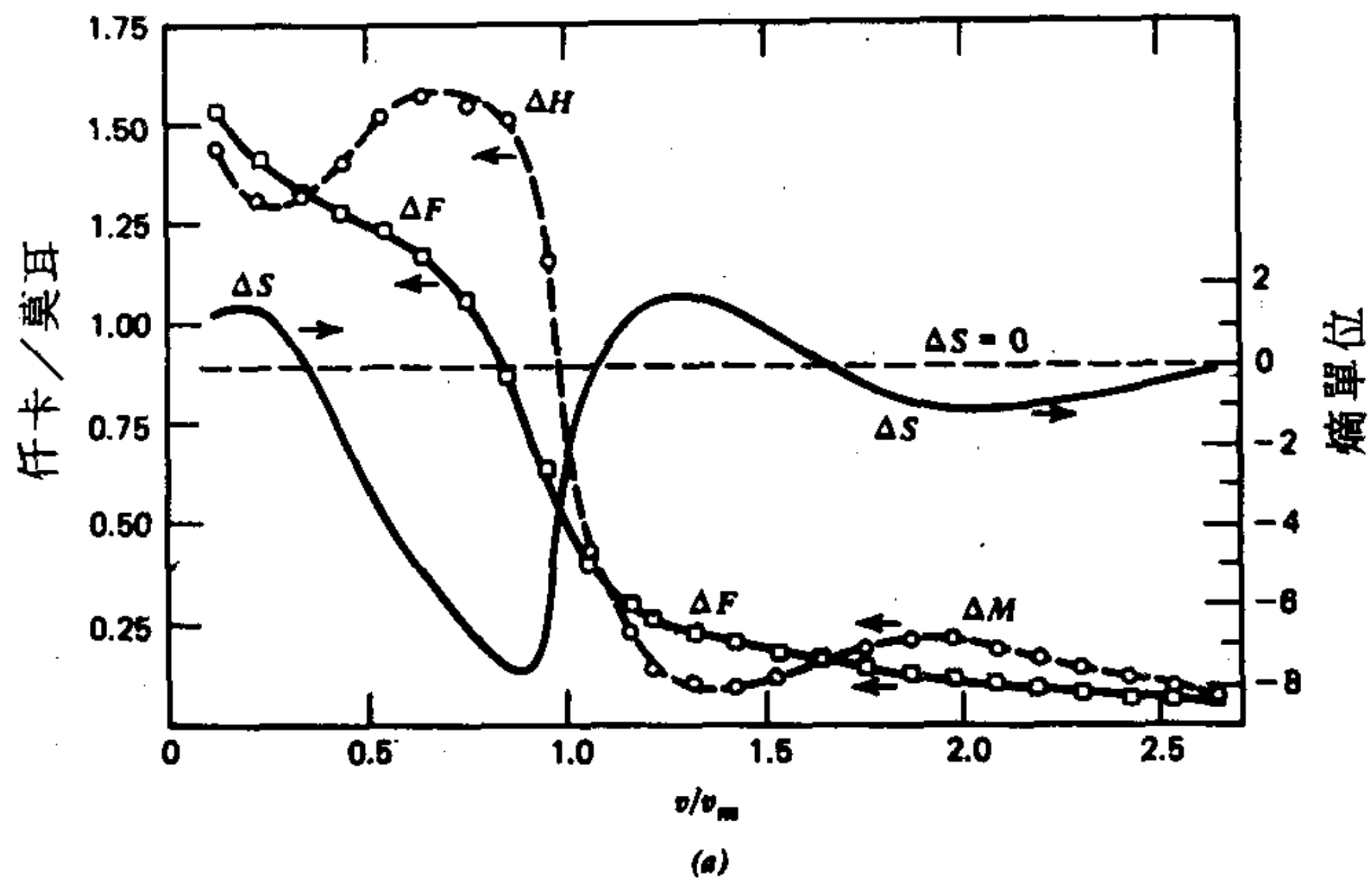


圖 16-25 (a) 78.3°K 下，氮在 Graphon 上相對於液態的吸附焓、焓與自由能。(取自文獻 77) (b) 77°K 下， A_2 ， N_2 與 CO 在冰上的等立體吸附熱和偏莫耳吸附焓(取自文獻 115) (c) 正己烷在 (1) 以 1700°C 熱處理過的 Spheron，(2) 2800°C 熱處理，(3) 3000°C 熱處理，和 (4) 3100°C 熱處理過的 Sterling MT-1 上之微分吸附焓。(取自文獻 14)

Isirikyan 與 Kiselev(14) 有關正己烷在各種碳上吸附的一些數據正提供此一效應的有趣例子，示於圖 16-25 c。石墨化程度愈高，因而表面均勻程度增加，極小值也愈深。Hill 等人 (108) 報導氮在 Graphon 上的例子， $\Delta \bar{s}_2$ 有一非常清楚的極小值——這種碳也似乎有非常均勻的表面。

對於這個極小值，為人接受的解釋是它代表表面被一單層完全覆蓋之點；根據 16-37 式， $\bar{s}_{組態}$ 應該在此點趨向負無限大，但是在實際系統中，多層吸附已開始，這又提供了一個相反的正貢獻。有關吸附焓在不均勻吸附劑情形下的行為在 16-14 節有進一步討論。

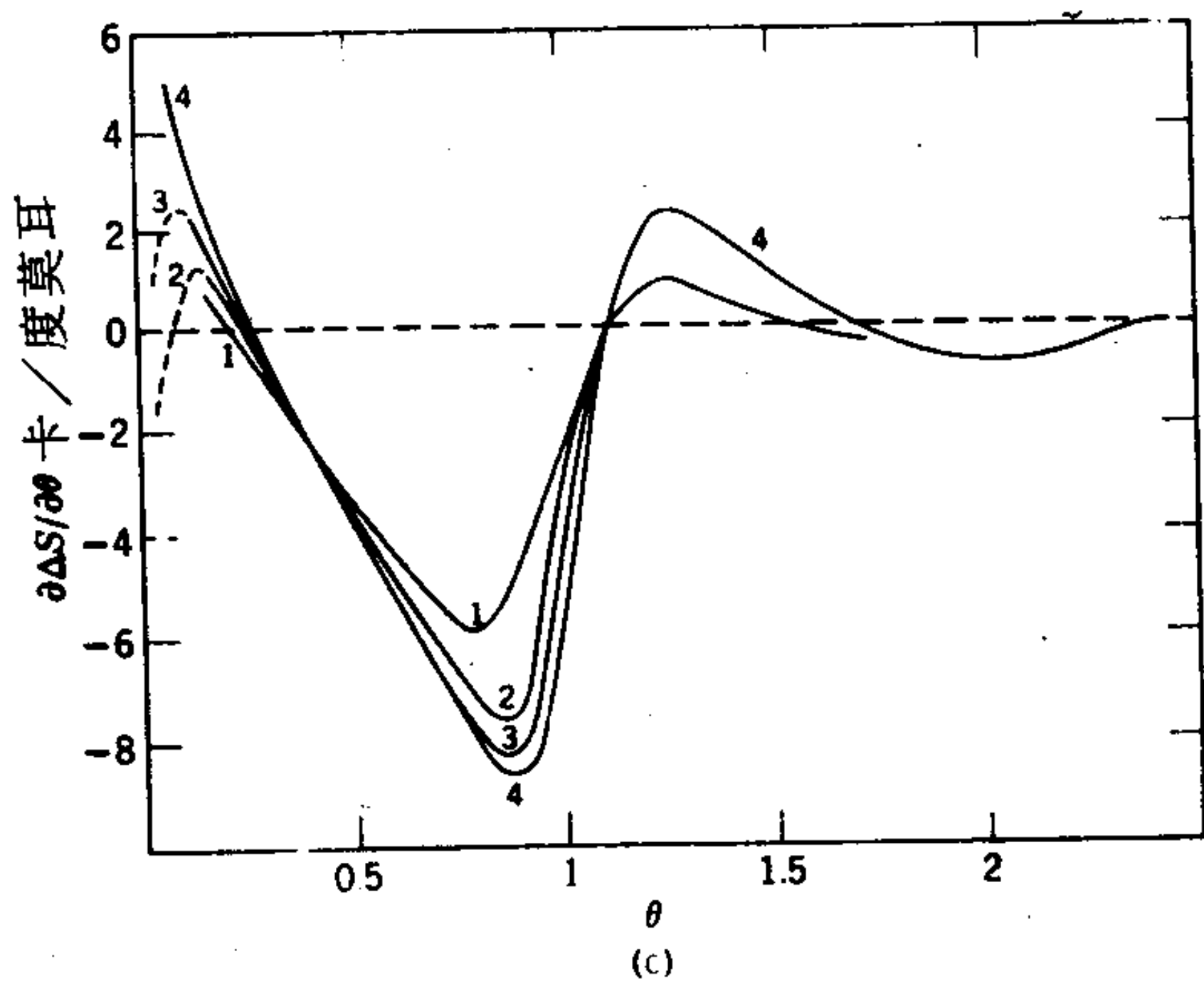
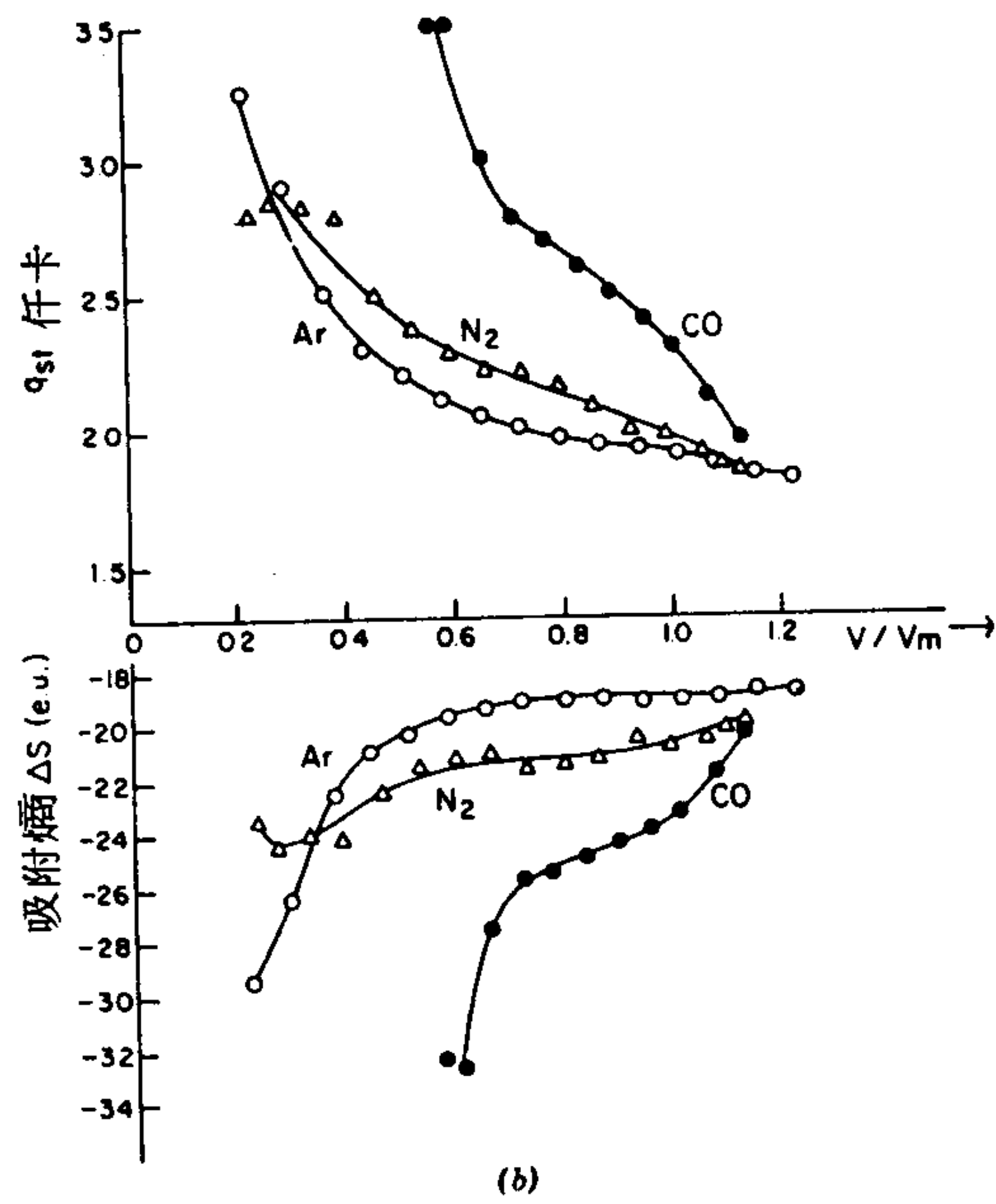


圖 16-25 續前圖

14. 不同吸附模型之批評比較

16-8 節曾經指出，理論等溫線方程式與某一溫度的數據相符是對這理論前提有效性的必要但非充分的試驗。而基礎不同的模型可能產生實驗上無法分辨甚至數學上完全相同的方程式。在多層的區域，有許多例子是等溫線形狀與固體性質相當無關，任何能配合的方程式基本上都可用來求出相同的相對表面積，因此表面積測定的一致並不是一個靈敏的標準。

吸附熱與熵的數據的確比較能試驗一個吸附模型，即使如此地只能得到一些比較定性的結論。以下是對這些的討論。

A. 蘭穆爾 BET 模型

這一模型需要每一層都是定域化的吸附，第一層的 $\Delta \bar{H}_1$ 為一常數，其他各層則等於凝結熱。蘭穆爾模型對於低 P/P^0 值下的吸附很可為人接受，但是如 16-3 c 節我們已看到，就 $\Delta \bar{S}_1$ 而言，它不容易與動態吸附區別，在 16-6 B 節也提到在數學形式上也很難區分。似乎要作任何肯定的判斷必需有獨立的表面擴散係數數據或是吸附劑—吸附質錯合物能量狀態的數據（另見 15-4 節）。複雜的表面不均匀效應在 16-14 節討論。

再看多層區域，BET 模型的真正假設並不實際。如圖 16-24 a，它無法產生 q_s 對 θ 的正確變化（部分也因為表面不均匀性）或是正確的 $\Delta \bar{S}_1$ 值。基本上，已知的證據顯示當 P 接近 P^0 時，吸附膜性質趨向於巨相液體，雖然 BET 對吸附能的假設能正確地反映這一行為，但是定域化多層的假設却與它不符，並產生一錯誤的組態熵。與此相關的就是 Cassel (17) 所指出的一大敗筆，那就是在 BET 模型中 10-40 式的積分為無限大。有關多層膜的液態之進一步證據是由 Arnold (118) 所提出，他發現他的氧—氮混合物在二氧化碳上的解吸數據可以由假設第二與第三層具有正常液體的莫耳焓以及拉午爾定律成立來解釋，而 BET 處理的結果較差。另一個例子是 Whalen 發現 N_2 與 Ar 在特夫倫 6 上的

BET 圖遠非線性 (119)，不同脫水程度的 TiO_2 (金紅石) 之 N_2 等溫線產生錯誤的 BET 面積 (120)，最後如果有微孔存在的話，BET 面積也會有錯誤 (見文獻 121)。

Brunauer (見文獻 122 與 123) 辯稱這些缺陷是為獲得一個實用的二常數方程式所必須的有意近似假設。第一層有一固定吸附熱的假設代表表面不均勻與橫向作用效應的平衡，其次各層假設一個固定而非遞減的吸附熱抵消了吸附焓的高估。這些說法確實幫忙解釋了這個模型之所以有用的原因。但是因為這些假設是這個處理法固有的，所以我們很可瞭解為何 BET 模型無法用來詳細研究多層的實際物理性質。總而言之，BET 方程式無疑地在測定表面積方面仍然會很有用，它也提供有關吸附膜性質的一些物理資料，但是只在此模型固有的假設層次以內。主要就是 c 值提供在吻合區內第一層吸附熱的平均值。

B. 二度空間狀態方程式處理

至少對於第二型等溫線我們可以毫不猶疑地說出多層吸附的大致起點。二度空間相的觀念應用於多層吸附似乎沒甚麼益處，除了這種等溫線方程式在實驗上方便使用，因為吸附膜的厚度不易變成變數。

另一方面，應用於次單層區域時，定域化模型也有同樣情形。那就是二度空間非理想氣體狀態方程式是絕對可接受的觀念，但在實際上很難與定域化吸附觀念區別。只要有少量表面不均勻性存在就無法區別這兩種模型 (見 16-14 節)。甚至相變化的情形也可從兩種方法解釋。但是 Ross 與 Olivier (21) 在深入發展凡得瓦狀態方程式模型中，對蘭穆爾觀念提供了一個必要的平衡。本作者預期當次單層吸附從吸附劑—吸附質錯合物能量狀態，吸附質—吸附質作用以及不均勻表面上的分佈來看時，這兩種方法會逐漸合併。但是這方面的資料必須從 15 章所述的那種獨立測量得到，而不是從實驗數據套入吸附方程式而得到的參數值獲得。

C. 位能模型

再回到多層吸附，基本上位能模型似乎很正確。它可以解釋在相同

$RT \ln (P/P^0)$ 值的系統是在對應狀態，以及 P 趨近於 P^0 時多層的性质趨向於巨相液體。但是這個特別的處理必須被看成相當初步的。各種提出的 $\epsilon(x)$ 函數只能算是相當近似的。甚至令人心動的 16-81 式也不正確，因為它並未容許使薄膜與巨相液體不同的結構變化。這種變化通常都會存在，對於不能在吸附劑上散佈的液體更是一定存在。(10-5 節)。16-91 式的最後一項雖然合理，頂多也只代表考慮結構變化的半實驗性嘗試。

有一特性等溫線（或 t - 圖）即能對吸附位能提供重要的資料，至少是對極性固體。其直接的暗示是膜厚 t ，或者 v/v_m ，是由 P/P^0 決定，與吸附劑性質無關。譬如我們可以寫成

$$\frac{n}{n_m} = f\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (16-142)$$

其中函數 f （以及任何有關的常數）與固體性質無關（但可能隨吸附質而改變）。

不幸的是，各種提出的位能理論形式中，沒有一個能滿足這一條件！16-88 式顯然不符；16-89 式除了 f 包括常數 A 以外相符，而 A 又包含分散能 ϵ^0 ，它又與吸附劑性質有關。16-94 式根據其推衍如果 ϵ^0 反映吸附劑的表面極性（注意 6-40 式）也好不了多少。似乎在一層或至多兩層覆蓋之後，吸附質膜已有效地與吸附劑絕緣了。

這種絕緣的確是事實。圖 16-26 顯示 Dubinin 與合作者的一些結果（124）。氮在 -185°C 在預先吸附有不同量的苯之碳黑上的吸附等溫線經過測定。只要有 1.5 個統計單層的苯之後，氮等溫線即不再改變。所有等溫線形狀相同，所以它們基本上符合相同的特性等溫線；唯一的效應是在 0 與 1.5 個預吸層之間， n_m 的計算值減少。Halsey 與合作者（125）報導 Ar 與 N_2 在含有漸增的預吸水之 TiO_2 上吸附也有類似的行為。在此情形，在大約四個統計層的水之後即達到一極限等溫線，向極限形式的趨近大約是呈指數比例趨近。有趣的是，在以 N_2 為吸附質的例子，最終的等溫線很類似 N_2 在直接製備，並且可能是無定形的冰粉上的等溫線（32，106）。另一方面，在預先吸附的甲醇厚度增加

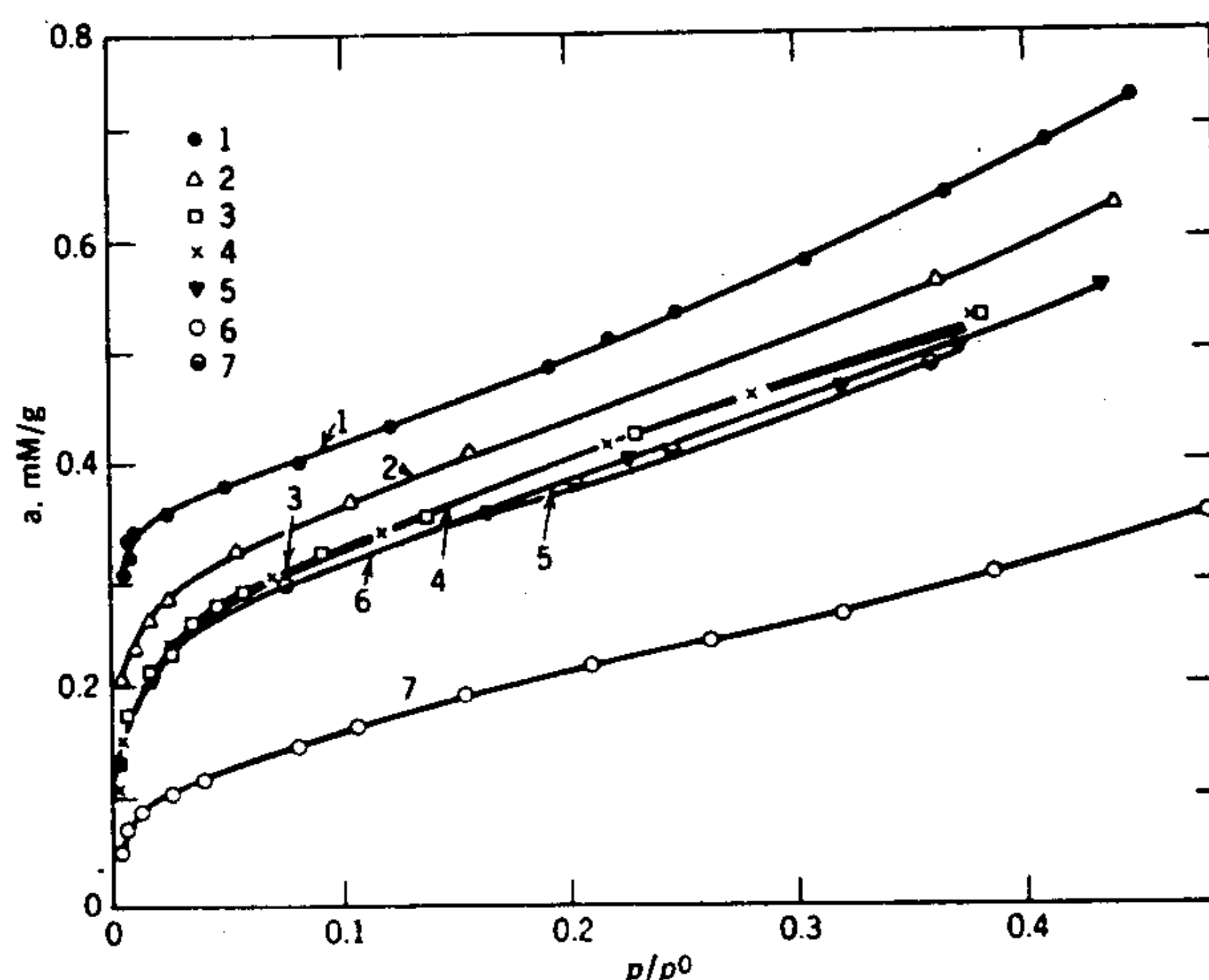


圖 16-26 — 195 °C 之下，氮在純碳黑上的吸附等溫線：(1)在未覆蓋之表面；(2)至(6)分別有 0.6，1.1，1.5，4.5 與 6.2 個統計單層的苯；(7)粉末狀的苯。（取自文獻 124）

時， N_2 在碳上的吸附穩定減少，沒有一個極限等溫線（124）。

很顯然要解決如何適當建立位能函數的問題，就必須要設法得到多層膜的詳細結構資料。有人在努力發展在位能場內分子的統計力學處理，只有少許成功——這是最困難的問題（見文獻 11，56，126）。

15. 不均勻表面上之吸附

前一節對吸附模型的討論很受限制，因為對幾乎所有被研究的系統都有一最重要的效應使得我們對模型的正確性無法作實驗證實，也不能作任何嚴謹的基本理論處理。這個效應就是表面不均勻性。前面已經清楚說明固體表面通常都不均勻（7-4 節）而圖 16-24 與 16-25 的數據也直接顯示吸附熱與熵的不均勻性。

A. 位置能量分佈

為了便於處理，我們只考慮次單層區域的吸附，不均勻表面上的吸

附問題可有系統地說成不論模型如何，覆蓋表面分率應該是 Q ， P 與 T 的某種函數 θ ， Q 為吸附能。如果表面不均勻，吸附能在 $Q + dQ$ 之間的概率可用一分佈函數 $f(Q) dQ$ 描述。實驗觀察到的吸附是在不同種表面的所有吸附的總和，因此也會是 P 與 T 的函數 \mathbb{H} ，即

$$\mathbb{H}(P, T) = \int_0^{\infty} \theta(Q, P, T) f(Q) dQ \quad (16-143)$$

或者也可定義一個積分分佈函數為吸附能大於或等於一定值 Q 的表面分率，

$$f(Q) = \frac{dF}{dQ} \quad (16-144)$$

從而

$$\mathbb{H}(P, T) = \int_0^1 \theta(Q, P, T) dF \quad (16-145)$$

q_s 對 \mathbb{H} 的變化通常不會與 $F(\mathbb{H})$ 相同，因為表面的所有部分都會有一些吸附，因此吸附 dn_2^s 莫耳物質所放出的熱會是一加權平均值。但是有一個例外，那就是在 0°K 的吸附；吸附會依續發生在 Q 值增加的部分，因而 $q_s(\mathbb{H})$ 就等於 $F(\mathbb{H})$ 。Drain 與 Morrison (1) 就利用這種情形，他們測定在一系列溫度下，氫、氮與氧在二氧化鈦上的 $q_s(\mathbb{H})$ ，再外插至 0°K 。這個步驟很困難，而且在外插時也有一些近似假設。顯然最好能有一個方法來解積分方程式，以便能從普通溫度的數據求得位置或吸附能量分佈。

一個方法是同時假設 $\theta(Q, P, T)$ 與 $f(Q)$ 函數使積分有可能。譬如如果 $f(Q) = \alpha e^{-Q/RT}$ 而 $\theta(Q, R, T)$ 為蘭穆爾方程式，則可得到 Freundlich 方程式（見 11-1A 節）。多成分系統的情形請看文獻 126 a。

Ross 與 Olivier (2) 令 $f(Q)$ 為高斯函數， $\theta(Q, P, T)$ 為二度空間凡得瓦方程式而對各種選擇的參數提出 16-145 式廣泛的解答表。

我們也可不經這整個過程；Temkin (127) 令所有位置的 Q 根據

$Q = Q_0 (1 - \alpha \Theta)$ 而改變，直接代入蘭穆爾方程式的 P 而得到

$$\ln P = -\ln(b_0 e^{Q_0/RT}) + \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} + \frac{Q_0 \alpha \Theta}{RT} \quad (16-146)$$

不過再回到積分方程式，第二種方法是選擇一個 $\theta(Q, P, T)$ 的函數以使積分方程式能由觀察到的等溫線反過來產生 $f(Q)$ 。Hobson(128)選擇了一個局部等溫線函數，基本上是因襲凡得瓦式子而有一線性的低壓區域，接著是一垂直的階梯到 $\theta = 1$ 。Sips(129)證明如果使用蘭穆爾吸附模型，16-143式就可轉變成一個標準的變換式。我們可寫成

$$\Theta(P, T) = \int_0^\infty \frac{f(Q)bP}{1 + bP} dQ = \int_0^\infty \frac{e^{Q/RT} f(Q)}{e^{Q/RT} + 1/b_0 P} dQ \quad (16-147)$$

或是

$$\frac{1}{RT} \Theta \frac{1}{b_0 y} = \int_1^\infty x \left[\frac{f(RT \ln x)}{x + y} \right] dx \quad (16-148)$$

其中 $y = 1/b_0 P$ 而 $x = e^{Q/RT}$ 。這時方程式是成以下形式

$$\chi(y) = \int_1^\infty \frac{x\phi(x)}{(x + y) dx} \quad (16-149)$$

其解為

$$\phi(x) = \frac{\chi(xe^{-\pi i}) - \chi(xe^{\pi i})}{2\pi i} \quad (16-150)$$

在此方法中必須將 Θ 表示成 P 的分析函數。譬如，如果 $\Theta(P, T) = AP^c$

$$\chi(y) = \frac{A}{RTb_0} y^{-c} \quad (16-151)$$

而由 16-150 式，

$$\phi(x) = \frac{(A/RTb_0)[(xe^{-\pi i})^{-c} - (xe^{\pi i})^{-c}]}{2\pi i} = \frac{A}{RTb_0} \sin \pi c \frac{x^{-c}}{\pi} \quad (16-152)$$

或

$$f(Q) = \frac{A}{RTb_0} \sin \pi c \frac{1}{\pi} \exp\left(-\frac{cQ}{RT}\right) \quad (16-153)$$

這是 11-13 式更正確的推導。如果我們選擇 $\mathbb{H} = AP^c / (1 + AP^c)$ 以便有個產生極限 \mathbb{H} 的形式，結果的 $f(Q)$ 是高斯式的。Honig 與 Reyerson (130) 用 $\mathbb{H} = [P / (A + P)]^c$ ，它能符合他們所得氮在二氧化鈦上，由 0.5 至 0.9 的範圍內的數據，並產生一個隨 Q 增加而穩定減少的 $f(Q)$ ，這些數據也合 $\mathbb{H} = A \ln [(kP + C / P + C)]$ 的式子，但是這時由 16-150 式所得的 $f(Q)$ 在某一 Q 值範圍內是常數，此範圍以外為零。到此很顯然一般積分式，16-43 式的解對所選的分析式子會很敏感，尤其是 $\mathbb{H}(P, T)$ ，如果選擇是爲了數學上的限制以得到一個能作變換的形式，則對數據的配合性可能不會很好。其結果是很難知道產生的 $f(Q)$ 真正的意義如何。

另一個方法是用連續近似法解 16-143 式 (131)。作法如下。首先，先選擇一個相對的 $\theta(bP)$ ；這可以是任何 b 與 $e^{Q/RT}$ 成比例的函數，因此蘭穆爾式的方程式和表 16-2 中的式子都可以用。然後將函數列表或作圖，如圖 16-27 b 的例子，此例子選的是蘭穆爾方程式，這只是最簡單的例子。第一個近似法是將 $\theta(bP)$ 以一階梯函數取代；在圖例中的階梯是在 $bP = 1$ ，因此對 $bP < 1$ ， $\theta = 0$ ，對於 $bP > 1$ ， $\theta = 1$ 。對於階梯函數這個情形很類似 0°K 的情形，就是吸附位置依嚴格的次序填滿，具某一 b 值（因而 Q ）的位置在 $P = 1/b$ 時填入，或者反過來，對於壓力到一定的 $1/P$ 值，所有 b 值小於或等於它的位置都被填滿，沒有其他的。結果在這第一次近似法中， \mathbb{H} 對 $1/P$ 的作圖也就是 F 對 b 的作圖，如圖 16-27 a。

第二次近似是在一定的 P 值下，對每一個 b 由圖 16-27 b 都可得到一個 θ 值，由圖 16-27 a 都可得到一個 F 值。取一系列的 b 值即可作

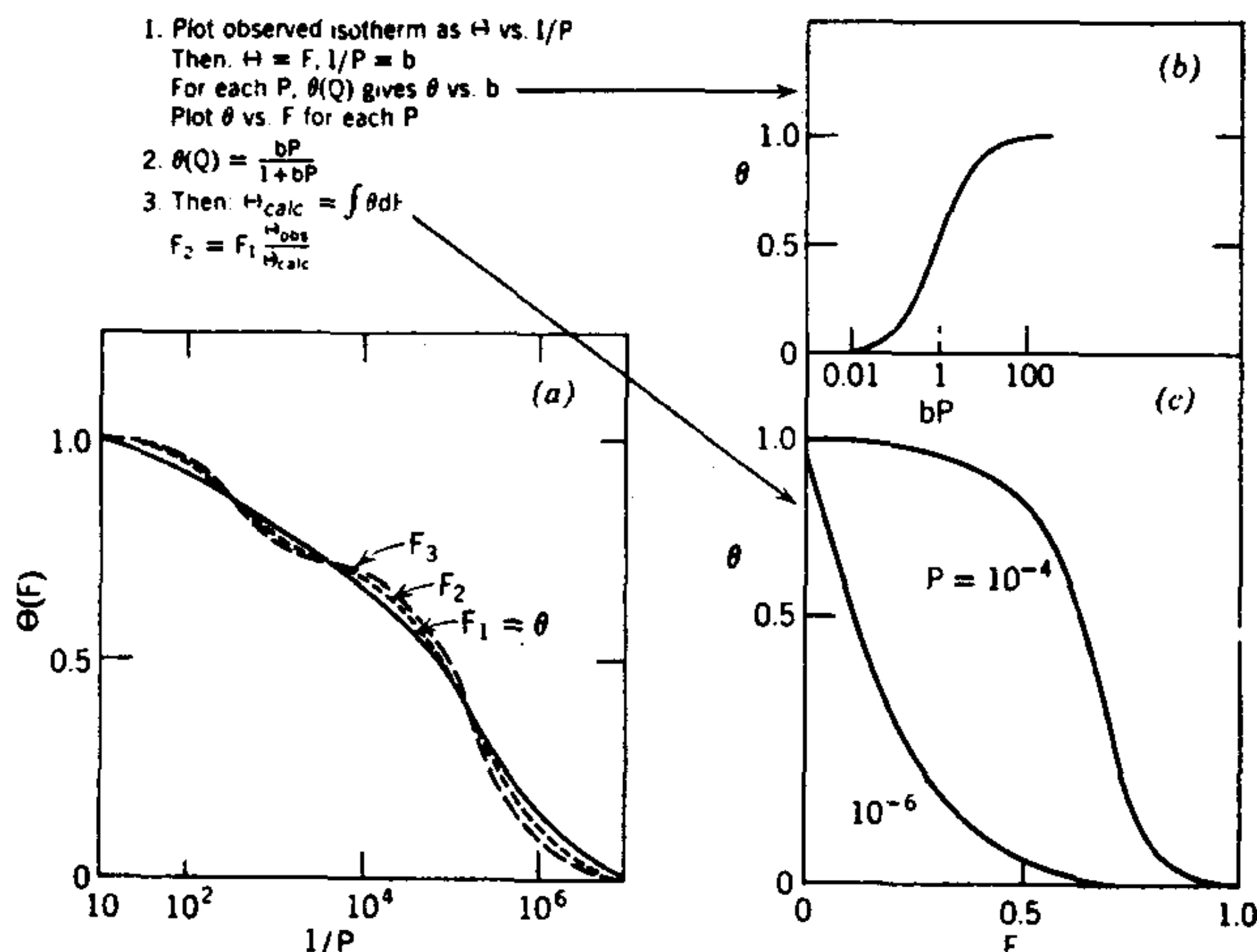


圖 16-27 求位置能量分佈的步驟。(a)——畫成 θ 對 $1/P$ 的吸附等溫線；—— F 對 b 的連續近似。(b) $\theta(Q)$ (在此例中為蘭穆爾方程式)。(c)在兩不同壓力下， θ 對 F 作圖。(取自文獻 131)

出 θ 對 F 的輔助作圖，如圖 16-27c 所示。這時整個表面的佔有率 H 必定等於 $\int \theta dF$ ，因此輔助圖下的面積等於在該 P 值的 H_{calc} 。然而對該 P 值，通常實驗的 H 會有些不同，所作的修正就是第二次對 F 的近似 F_2 是等於 $F_2 = F_1 H_{obs} / H_{calc}$ 。這個 F_2 即在 b 值等於 $1/P$ 處進入 F 對 b 的圖內。選擇第二個壓力，再重複整個步驟，產生另一 b 值的 F_2 ，就是 b 等於 1 除以這第二個壓力，如此可得到一系列的點，從而可以畫出 F 對 b 的積分分佈圖的第二次近似曲線。

有時會需要第三次近似，如圖 16-27a 的說明。方法與第二次近似相同。選擇一個 P 值，然後取一系列 b 值，做出一個輔助圖，由其面積可得 H_{calc} 。由這個對 F 的第三項近似可得到 b 值等於 $1/P$ 的 F_3 。重複一系列選擇的 P 值，可畫出 F_3 對 b 的圖。

一般而言，16-143 式並沒有精確解；這只是因為實驗數據有錯誤，並且因為假設的 θ 函數對該系統並不完全正確。結果是 F 對 b 作圖的

連續近似並不完全趨向一個曲線，尤其是對接近均勻的表面。通常是很快地達到某一點，然後連續的近似並未造成多少差別，而且是毫無系統地以致看不出連續的趨向。當然這整個步驟可以用數位式電腦來進行。

如果用的是蘭穆爾方程式，最後的 F 對 b 作圖可以轉變成 F 對 $Q(b) = b_0 e^{Q/RT}$ 的作圖，然後變成 $f(Q)$ 對 Q 的作圖。一個例子就是應用前面方法於 Drain 與 Morrison (1) 的數據，用 BET 方程式為局部等溫線函數 (132)，如圖 16-28 所示。圖 16-28 說明這個方法如何能密切模擬位置能量分析。位置能量的分佈與吸附質以及吸附劑都有關；它是一定系統的性質之一。不過改變吸附質的效應通常只是改變能量的大小而不是對分佈形狀有何重大改變。

至於非常不均勻的表面，我們能得到的唯一重要資料是位置能量分佈，這基本上與任何假設的吸附模型無關。因為分佈曲線不是與溫度無關，可以看出假設的吸附焓(60)有明顯的誤差，還有如果使用包括橫向作用的模型，分佈曲線會沿 Q 軸移動，移動量相當於平均的橫向作用能。

因此對不均勻表面，這種分析是相當準確的，尤其是在分析吸附劑於一次又一次處理後的變化時很有用。圖 16-29 (133) 是一個例子。

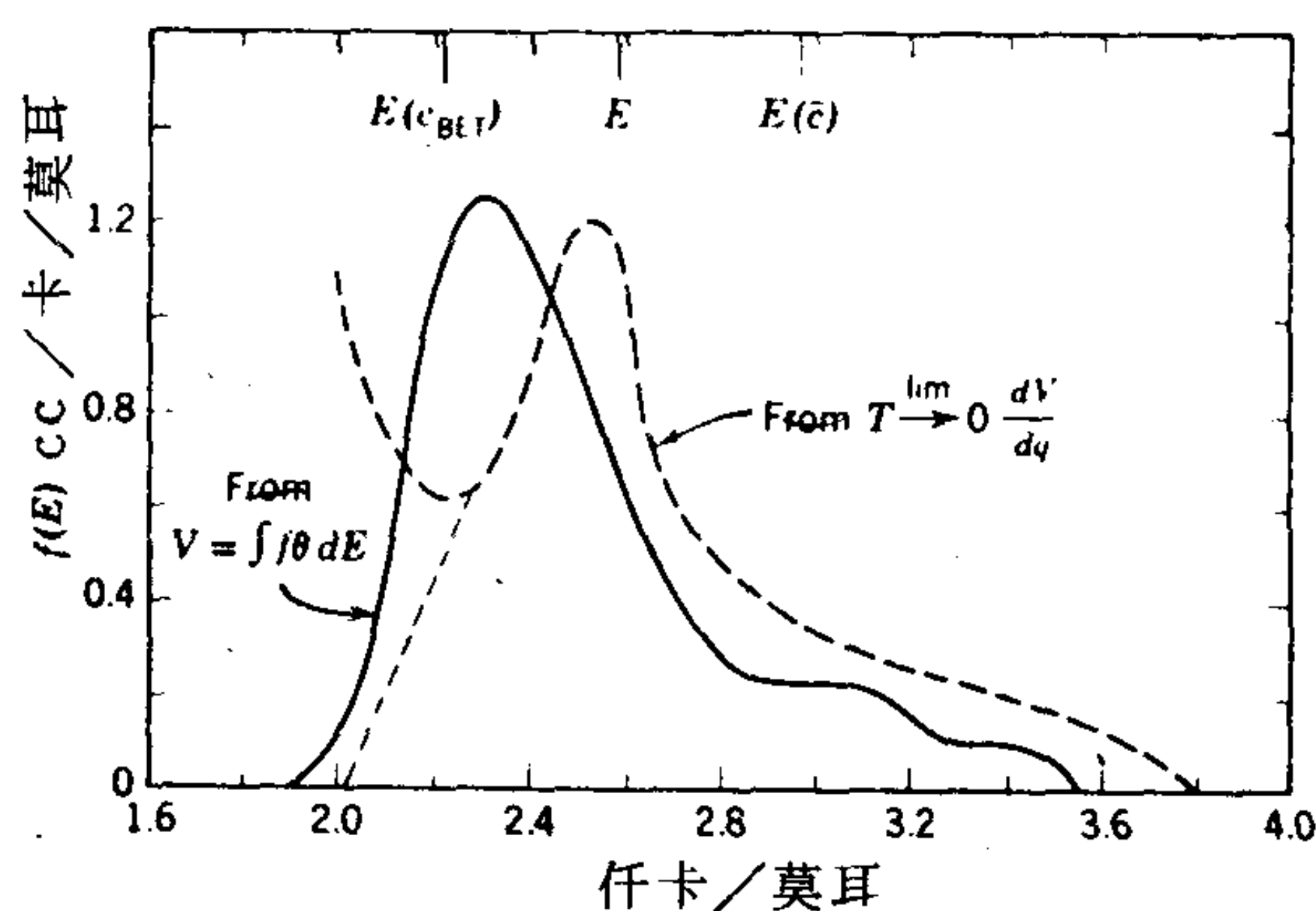


圖 16-28 由 Drain 與 Morrison (1) 數據所得 A_1 在金紅石上位置能量分佈曲線。實線：由 85°K 等溫線計算而得。虛線：由 Drain 與 Morrison 外插至 0°K 而得；淺虛線顯示在低能量時假設的結尾。

這種應用也曾用在核子照射的二氧化鈦(134)，和碳黑及矽土—鋁土觸媒上(135)。House與Jaycock(136)比較過Ross與Olivier(21)和Adamson(131)的方法應用於Kr在銳鈦礦(TiO_2)上吸附的結果；兩種方法都能代表數據，但是位置能量分佈圖與所用的方法以及選擇的局部等溫線函數（蘭穆爾或二度空間凡得凡式）有關。

對於 n 個數據點，我們可將16-143式寫成 n 個方程式，同時來解。House與Jaycock(137)發展出一個電腦程式應用這種方法於幾個特定的局部等溫線函數，並應用於氫在NaCl上的吸附和氮在矽土表面上的吸附(138)。Dormant（見文獻105）指出在某一實驗誤差之內，有少數不同吸附位置能量塊就足夠了——再加多能量塊也不會改善對數據的配合。譬如用蘭穆爾局部等溫線函數和八種能量塊就能符合Drain與Morrison的廣泛數據(1)，包括他們的熱卡值數據。約有70個

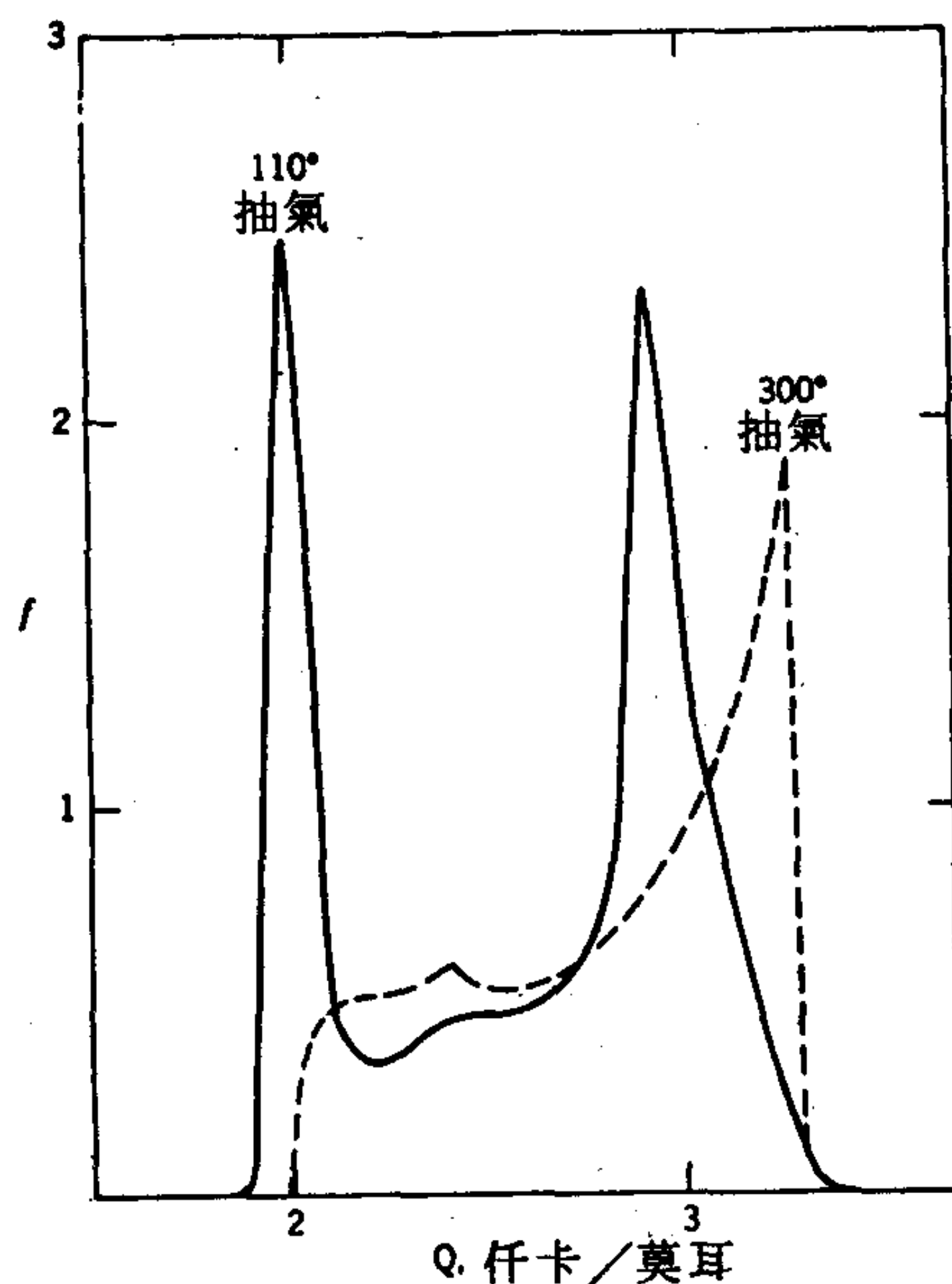


圖 16-29 氮吸附在矽土 SB 上之位置能量分佈圖。（取自文獻 133）

數據點能符合。

在較理論的方面，Oh 與 Kim (139) 研究過不均勻表面上吸附的統計力學。Cerefolini 與合作者 (140, 141) 曾研究位置能量分佈函數的一些特定有用形式。

再看看比較均勻表面的情形，使用位置能量分佈分析却顯出了一個尷尬的情況。和前面一樣，用不同的吸附模型都可得到 $f(Q)$ ，但是因為現在 $f(Q)$ 代表相當窄的能量分佈；不同的吸附模型會產生明顯不同的分佈圖。圖 16-30 是氮在 BN 上吸附 (142) (數據取自文獻 143) 例子的說明；三種分佈與其 $\theta(Q, P, T)$ 的選擇都一樣能與實驗結果符合。結果很矛盾的是對接近均勻的表面，吸附模型與位置能量分佈圖都不能很肯定。

難題還不止於此。應用前面有橫向作用模型的位置能量分佈就是暗示有成塊的不均勻性存在。事實上不一定要如此，不均勻性的完整統計敘述必須包括某一能量位置附近的位置能量分析。在此時要從吸附數據

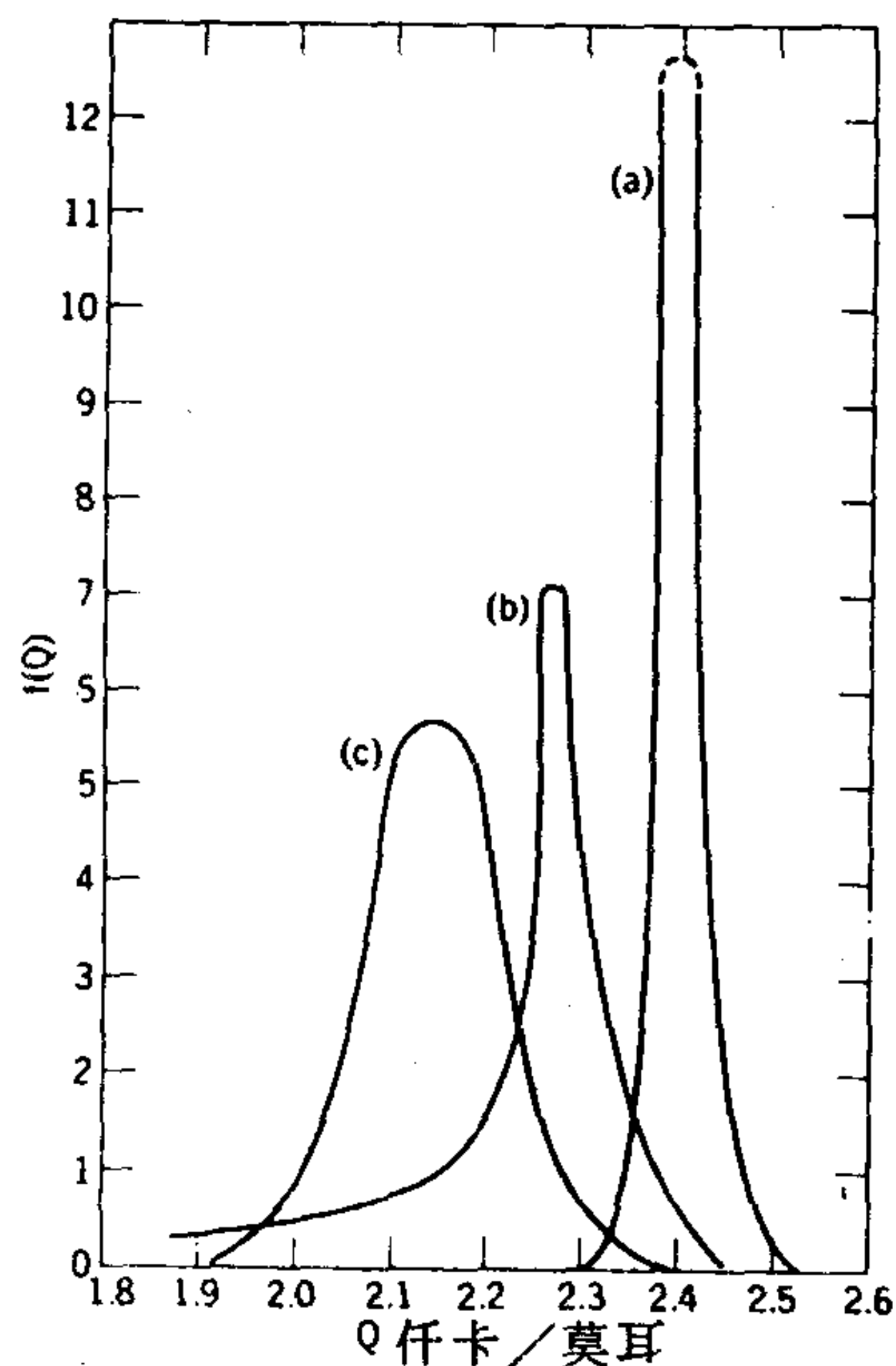


圖 16-30 N_2 在 BN 上的作用能分佈。
(a) 蘭穆爾式，(b) 蘭穆爾加上
橫向作用，(c) 凡得瓦式。(取自文獻 142)

中萃取的變數可能太多，雖然比較不同大小的吸附質之等溫線會有幫助（例如氮對丁烷，見文獻 142）。對此問題 Steel (144) 有正式的統計力學研究。

B. 不均勻表面上吸附之熱力學

一般假設由不均勻表面所得的等立體熱力學熱值與熱卡計熱值 (16-132) 都維持一個簡單的關係，雖然對這一點的熱力學證明需要假設吸附質的化學位能在 θ 改變時不會有不連續的情形 (145)。對於 θ (Q, P, T) 為蘭穆爾方程式的特例，已有人作過分析證明 (146)。

表面不均勻性對吸附焓有戲劇性的影響，這一點 Everett (9) 曾經提到。圖 16-31 是其說明，其中顯示了 Δs_2 對 θ 的變化，首先對不同吸附模型假設表面是均勻的，然後計算出不均勻系統的值（使用文獻 131 中

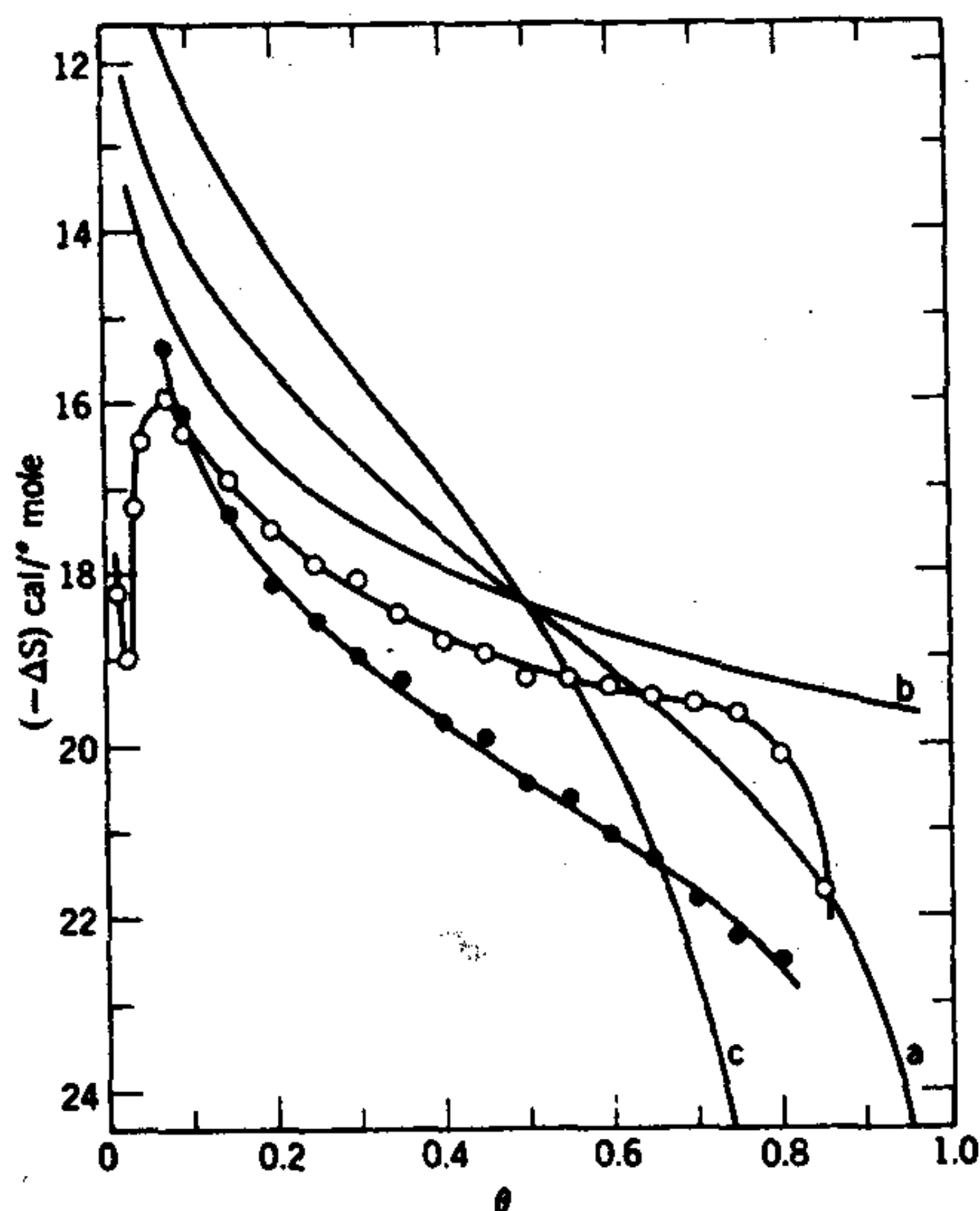


圖 16-31 N_2 在 TiO_2 上吸附焓之理想與計算值。實線：均勻表面上，由(a)蘭穆爾，(b)理想氣體，與(c)凡得瓦爾模型所得之理想焓。這些在 $\theta = 0.5$ 處重合；O，利用文獻 134 的 $f(Q)$ 與蘭穆爾模型計算而得（文獻 142）；●用凡得瓦爾模型同樣地計算而得。

氮在二氧化鈦上的位置能量分佈)，仍然假設不同的模型。此處我們關切的是組態熵如何隨 θ 而不是絕對吸附熵變化，理由是在不均勻表面上 $\bar{S}_{\text{組態}}$ 改變太大以致無法區別不同的模型。物理解釋是在不均勻表面時，每次新增的吸附質都局限於已被填滿的小部分表面。對於極不均勻的表面，不論是何模型 $\bar{S}_{\text{組態}}$ 除了在 $\theta \rightarrow 0$ 與 $\theta \rightarrow 1$ 兩極端以外均為零（除非因多層吸附而較複雜）。

以上情形也有肯定的一面。由於對不均勻表面，不論位置能量分佈或組態熵都對模型不很敏感，前者能產生有關係系統能量的明確資料，而現在吸附熵即可歸因於形成吸附劑—吸附質錯合物的熵變化，不須估計組態熵的修正值。

16. 吸附速率

有證據可顯示表面積測定的另一個方法是測量吸附速率並注意轉折發生點。譬如 Jura 與 Powell (147) 發現氮在裂解觸媒上和氮在二氧化鈦上的情形，動力學面積與 BET 值即相當吻合。同樣地，Calvet (148) 發現在二氧化鈦上的水於單層點處有一放熱的轉折點。

這種效應可能不是化學動力學上的效應。Beuson 與合作者 (72) 研究水在凍乾的蛋白質上吸附速率時說，試樣受到吸附時放出的熱所加熱的影響，實驗吸附速率變得甚為複雜。事實上，實際的吸附速率似乎非常快，吸附劑上方吸附質壓力對時間的變化只是因為最初加入吸附質後起先加熱而後冷卻時，試樣溫度對時間的變化。

Deitz 與 Carpenter (149) 發現在最終 θ 只有百分之幾的情況下，氫與氮只是緩慢地吸附在鑽石上。他們排除了熱傳送是控制速率的因素並下結論認為吸附過程本身雖然很快，但是鑽石表面在吸附試驗前因冷卻而慢慢變成較活潑的表面。這種改變似乎是可逆的，而且是 15-4 B 節所討論 Dunning 效應的一個例子。Good 與合作者 (150) 亦提出一個相關的解釋。他們在研究 Al_2O_3 在水中的浸沒熱時注意到有殘餘熱緩緩地放出，這一點他們歸因於表面的水合。

結論是任何緩慢達到物理吸附平衡的現象都必須小心而仔細地分析

。如此分析後可發現這些現象或則是因為簡單的原因或是有些意外而有趣的效應在作用。

17. 多孔固體上之吸附—遲滯現象

有一項通則是在臨界溫度以上的吸附質不會產生多層式的等溫線。在這種情形下，多孔吸附劑與任何其他吸附劑一樣，除非孔隙只有分子般大小，這時吸附與吸收的分野也變小，在臨界溫度以下，有可能形成多層，也會發生毛細冷凝。多孔固體的這兩種行為將扼要討論於後。

A. 分子篩

McBain 發明了“篩吸”(persorption)一詞以應用於那些孔隙小得可以作分子篩的情形，因此根據吸附質分子的大小可以得到不同的視表面積(151)。就此而言沸石很引人注意，因為 $(Al, Si)O_4$ 四面體的開放結合方式造成很大的空隙以及進入空隙的窗口。這在圖16-32有說明(152)。一個特例是菱沸石(chabazite) $(CaAl_2Si_4O_{12})$ 有

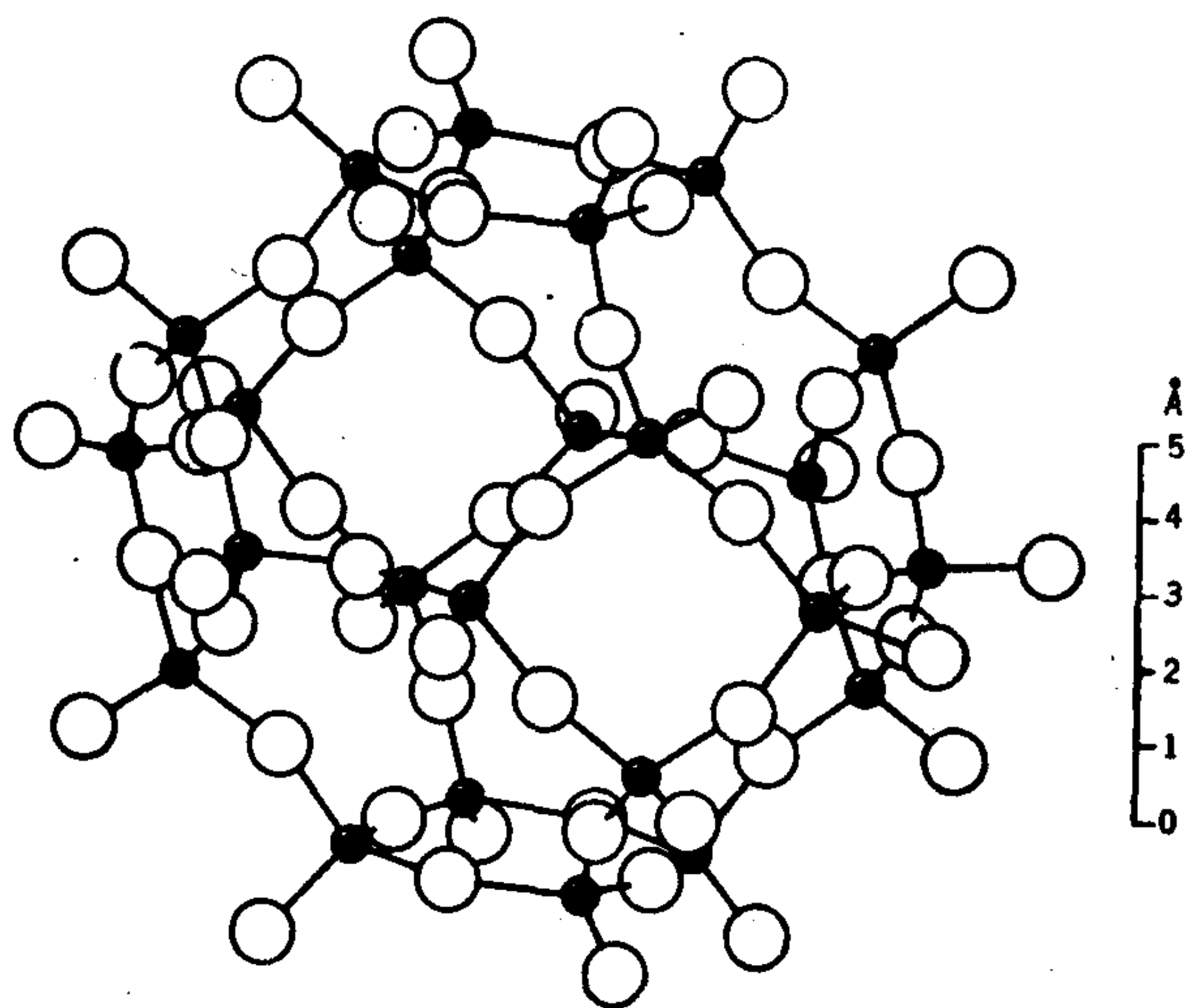


圖16-32 在某些類長石與沸石中所發現產生立方—八面體孔隙的 $(Al, Si)O_4$ 四面體排列。(取自文獻152)

直徑 10\AA 的空隙，有六個入口，或是直徑約 4\AA 的窗口。單原子與雙原子氣體，水，正烷類可以進入這些空隙，較大分子則不能。譬如根據速率，異丁烷即可從正一烷類中分出，甚至丙烷可與乙烷分開 (153)。此外還有更小的孔隙可以區分氮與氫 (154)。將鈣離子以其他離子取代（沸石有離子交換性質——見 11-5 C 節）可顯著影響相對吸附行為，現在可買到窗口直徑在 4 到 10\AA 範圍的各種合成沸石，品名為林得分子篩 (Linde Molecular Sieves) (見文獻 152)。

分子篩的吸附等溫線通常接近蘭穆爾式（在沒有多層形成的條件下）， n_m 與 b 隨其中的陽離子而改變。例如 Yates (155) 報導乙烯在各種 Faujasite 型沸石（假設有兩種吸附位置）上即有這種形狀的等溫線。沸石內孔隙的填塞似乎是漸進地，也有人提出 (156) 類似 16-82 式的等溫線，只是用的是 ϵ'' 而不是 ϵ^2 。

晶籠 (clathrate compounds) 化合物可以看成是篩吸的一個特例。在此有籠子存在但是沒進入的窗口，因此爲了有“吸附”發生，通常此固體必須在“吸附質”存在下結晶，譬如氫醌結晶時有直徑幾個埃的孔產生，如果在夠小的溶劑或氣體分子存在下結晶，每個孔內即可能裝有一個或多個這種分子。這種結合可能是有計量關係，但是牽涉到的是拓撲因素而非特定的化學因素；在氫醌的例子，像二氧化硫、甲醇、甲酸和氮等迥異的物質均會形成晶籠化合物 (157)。

特別有趣的晶籠物質就是冰；空隙是由每單位體六個直徑 5.9\AA 和兩個直徑 5.2\AA 的籠子構成 (158)，有許多分子均能包在裏面，從稀有氣體到鹵素到烴類化合物。冰系統是說明不一定要當場結晶才能得到晶籠的例子。Barrer 與 Ruzicka (159) 報導冰粉與氫和氮在 -78°C 自動形成晶籠，在試圖研究 -96°C 下，乙烷在冰上的吸附時，也發現自動有乙烷水合物的形成 (106)； CO_2 在冰上的吸附也有類似行為 (160)。這些例子可以看成吸附質引發的表面重組特例！

B. 毛細冷凝

在吸附質的臨界溫度以下的吸附通常都是多層式的，而孔隙的存在

不僅有限制可能的吸附質層數的效應（見 16-65 式），而且會引起毛細冷凝現象。現在有很多種多孔吸附劑，而且不像沸石，它們的孔隙大小與形狀分佈很寬。這種吸附系統的最普遍特性是遲滯現象；如圖 16-33 所示，解吸線在吸附線的左邊；另外當 P/P^0 趨近 1 時，等溫線會變平坦（注意圖 16-7）。在本節我們關切的是圖 16-33 b 與 c 所示的那種迴路。圖 16-33 a 的開放迴路至少有兩種解釋；一個與圖 15-4 的有關，即能陷住吸附質的墨水瓶孔。在蒸氣的情形（相對於液態汞），更合適的解釋是孔隙結構在吸附時發生了不可逆的變化，以致於解吸情況真的與吸附情況不同（161）。

圖 16-34 是氮吸附在不同固體上所可能實際觀察到的封閉式遲滯迴路的各種形狀（另見文獻 163）。圖 16-35 顯示的是正一癸烷—多孔 Vicor 系統的一些掃描曲線，取自文獻 164。

以毛細冷凝觀點所作的基本解釋要歸功於 Zsigmondy (165)，他認為遲滯現象是起因於雜質引起的接觸角遲滯現象，這或可解釋圖 16-33a 所示的行爲，但是不能解釋許多有可回溯的封閉遲滯迴路的系統。大多數早期以及現在的許多分析所根據的模型都是把吸附劑看成有各種大小的毛細管束。Cohan (166) 認為圖 16-33 b 中的吸附曲線 a b c 代表有厚度遞增的薄膜形成，其曲率半徑即等於毛細管半徑 r ，因此在每一階段，正被填滿的毛細管半徑可由對應的克耳文方程式得到（3-20 式）：

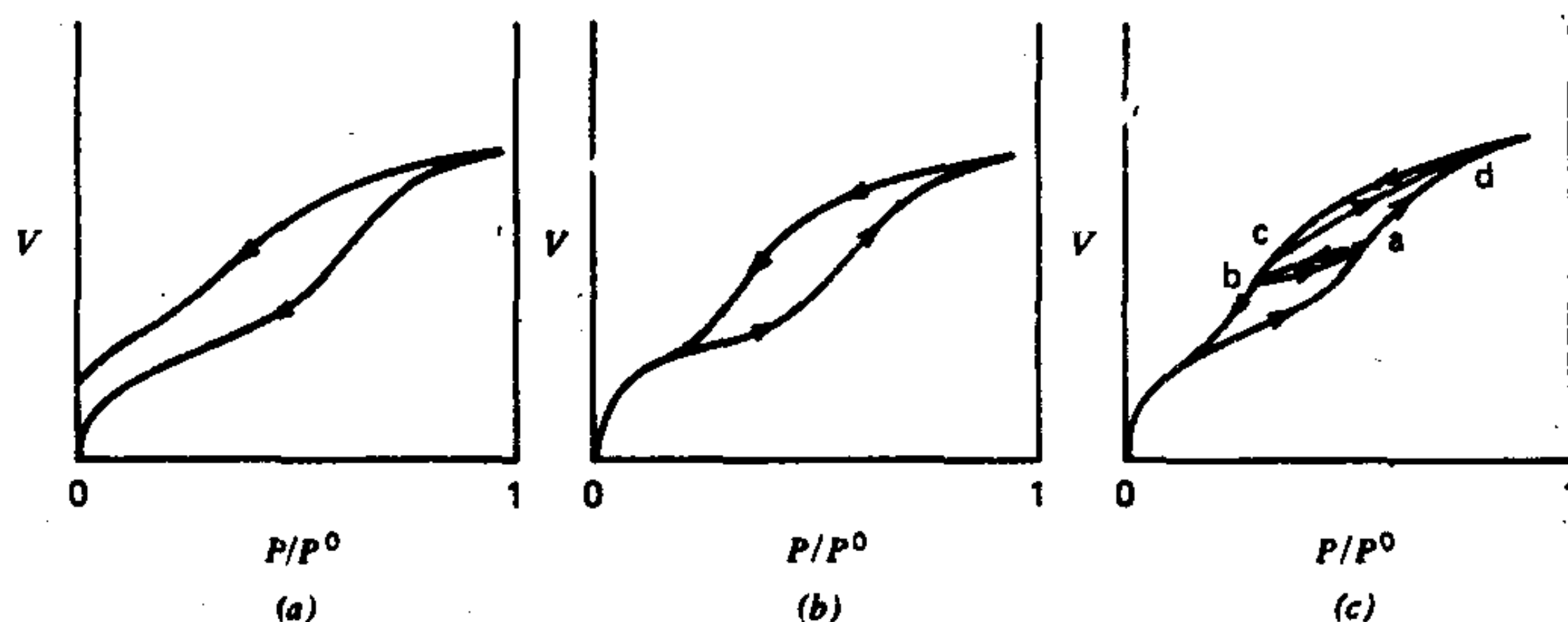


圖 16-33 吸附的遲滯現象迴路

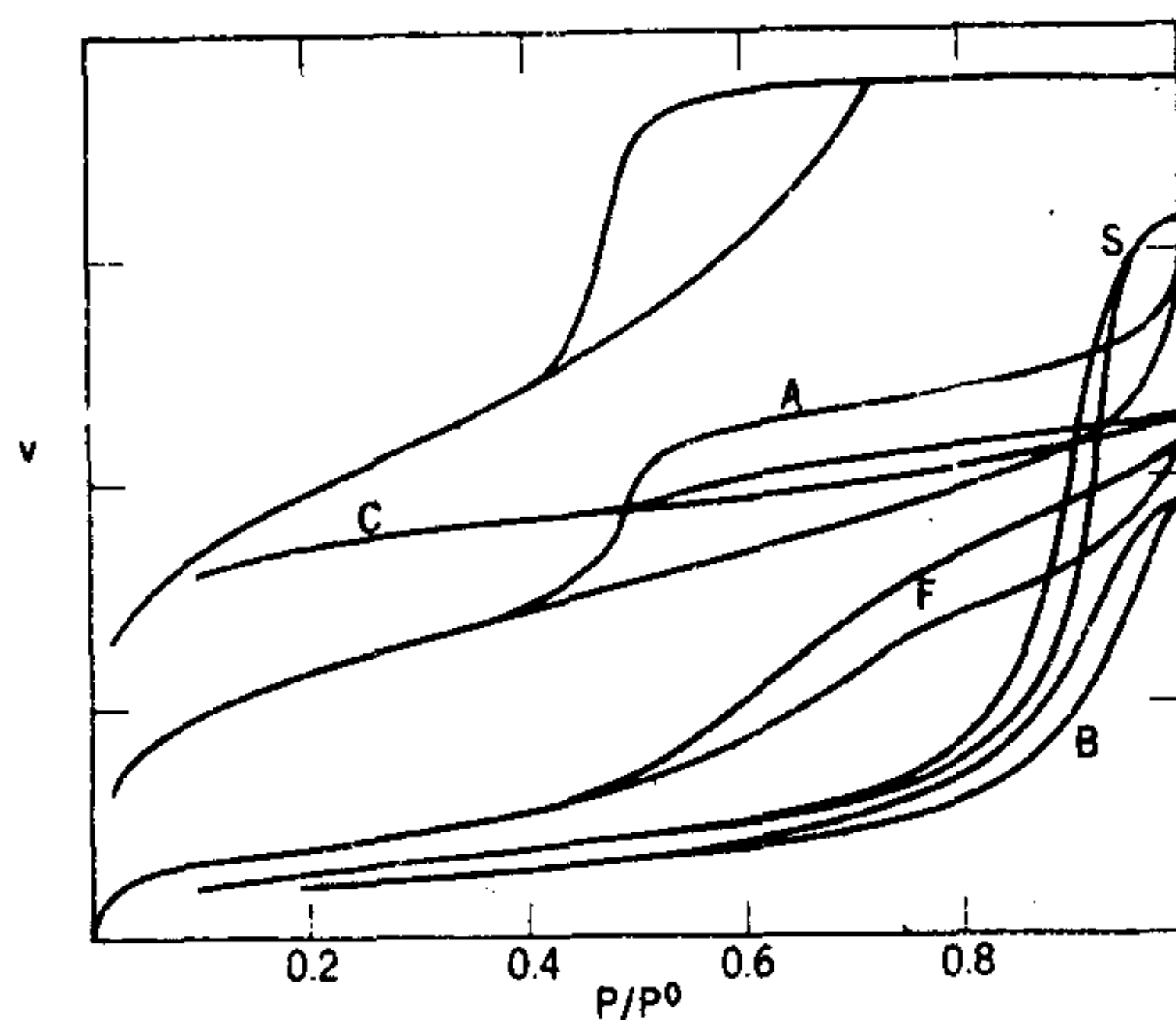


圖 16-34 氮的等溫線；吸附的體積畫在一任意軸上。上面的軸顯示對應於不同相對壓力的孔隙半徑。試樣 A，Oulton 觸媒；B，452 號骨炭；C，活化焦炭；F，鋁土觸媒 F 12；G，多孔玻璃；S，矽土氣溶膠。（取自文獻 162）

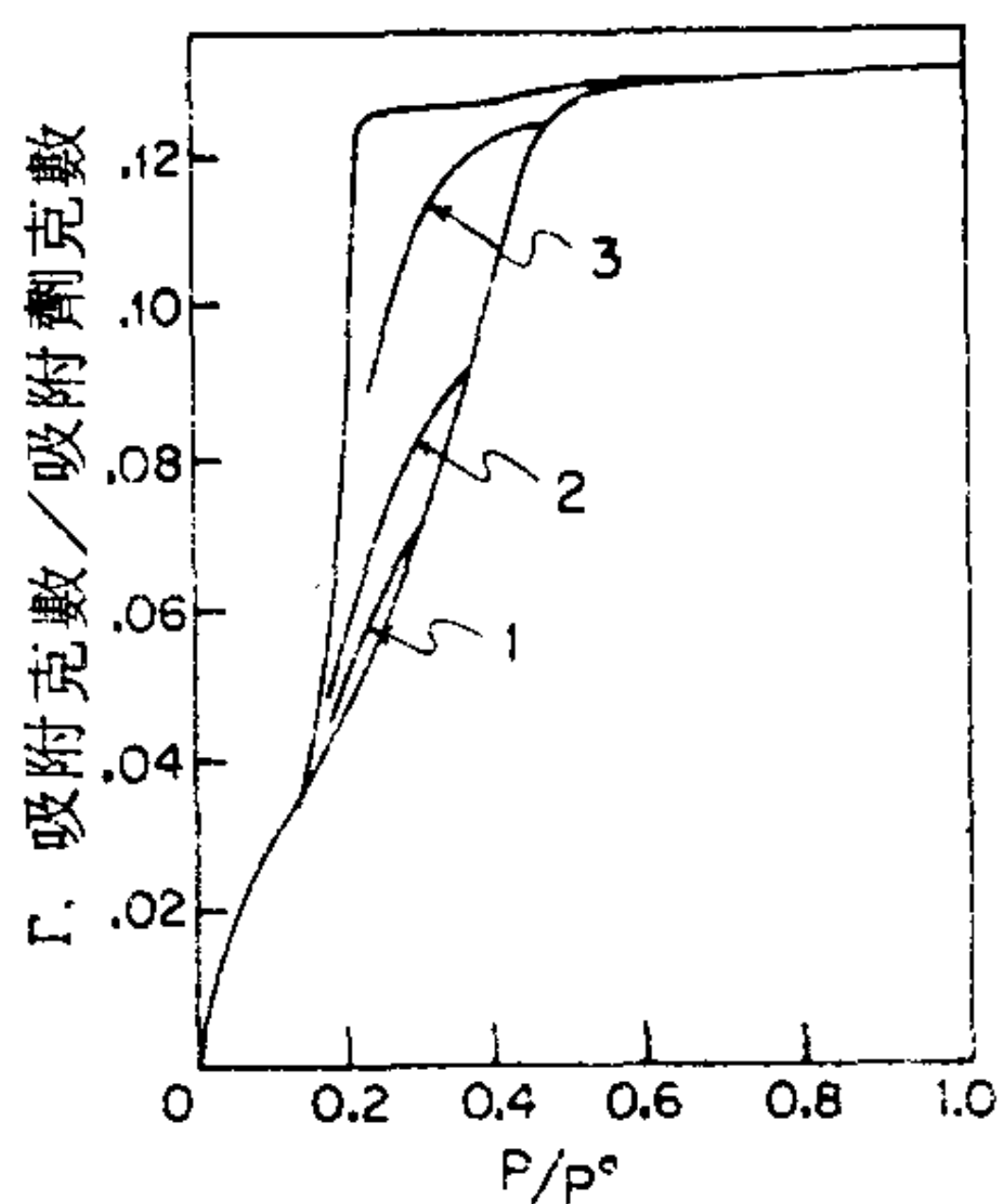


圖 16-35 平衡吸附與解吸等溫線；正一癸烷在多孔的 Vycor 上。曲線 1，2 與 3 顯示依次遞增但未飽和的吸附程度之解吸行為。（取自文獻 164）

$$x_s = e^{-\gamma V / r RT} \quad (16-154)$$

在 c 線，所有這種毛細管都被填滿，在解吸時，則由於曲率 $2/r$ 的彎月面之後退而變空，所以在解吸曲線 dea 的每一階段，變空的毛細管半徑應為

$$x_d = e^{-2\gamma V / r RT} \quad (16-155)$$

cd 一截可以看成是因為比較大的錐形孔，填滿或變空時不會有遲滯現象。由於吸附位能（即普通的多層）以及曲率半徑因素使得 P_s 變得複雜，一般這種分析的效果是強調使用解吸曲線以獲得孔徑大小分佈。基本步驟是起源於 Barrett 等人（167）和 Pierce（162，另請參考文獻 50）的方法，其中有效的彎月面曲率是等於毛細管半徑減去在 P/P^0 所預期的普通多層吸附的厚度。後者可由類似但非多孔物質上的吸附數據估計，就此而言 de Boer 的 t - 曲線（見 16-4 表）被廣泛使用。一般計算方式如下。在 P_d （解吸壓力）的階段性減少後，由 16-155 式計算有效毛細管半徑，加上估計的多層厚度即得到真正的半徑。然後露出的孔隙體積與面積可由該步驟解吸的體積算出。對於第一步以後的各步，解吸的體積先要對先前露出孔隙面積和多層變薄的影響作修正。如此可得到一個半徑大於某一 r 值的累積孔隙體積表，由對應作圖的斜率可得到孔隙大小的分佈。在圖 15-3 中將這種分佈與從水銀孔度計所測得的相比，吻合程度很好。至於 de Boer 方法進一步精密的處理請看 Dubinin（109）的文獻。

Sing（參考文獻 170 及更早的論文）曾由 de Boer t - 圖的觀念發展出一個重要的修正。後者的根據是一個特性等溫線（16-9 節），也就是根據多層區域吸附等溫線與吸附劑無關的結論。Sing 承認不同吸附劑之間有差別，而對每一系統用一個適當的“標準等溫線”，標準等溫線是屬於成分類似待測多孔吸附劑的非多孔吸附劑。然後他定義一個量 $\alpha_s = (n/n_s)$ ，其中 n_s 為非多孔參考物質在選定的 P/P^0 所吸附的量。 α_s 值是用來修正吸附多層的孔隙半徑，與 de Boer 方法裏的相同。Lecloux 與 Pirard（171）曾進一步討論標準等溫線的用途。

Everett (168) 曾經指出毛細管束模型對於真實系統可能會錯得離譜，因此前面那種分析的結果即使能本身一致，也頂多提供有關真實孔隙結構的最粗略資料。一個問題就是“墨水瓶”孔隙（圖 15-4），它在進口管道的毛細蒸氣壓力下為空的，但排的是較大孔隙的內容物。Barrer 等人 (172) 也曾討論許多填入與排空路徑不同的幾何情況。

Brunauer 與合作者 (173, 174) 曾提出一個“無模型”方法來求孔隙大小分佈；此處並未假設特定的毛細管形狀。它使用 Kiselev 所提的一般熱力學關係 (175)

$$\gamma d\mathcal{A} = \Delta\mu dn \quad (16-156)$$

其中 $d\mathcal{A}$ 為孔隙被毛細冷凝填入時所消失的表面， $\Delta\mu$ 為化學位能變化，等於 $RT \ln P/P^0$ ， dn 為孔隙吸收的液體莫耳數。克耳文方程式可以被證明是 16-156 式的一個特例（習題 33）。16-156 式的積分形式為

$$\mathcal{A} = -\frac{RT}{\gamma} \int_{n_k}^{n_s} \frac{\ln P}{P^0} dn \quad (16-157)$$

我們現在定義一個水壓孔隙半徑 r_h 為

$$r_h = \frac{V}{\mathcal{A}} \quad (16-158)$$

其中 V 為一組孔隙的體積而 \mathcal{A} 為它們的表面積。剩下的步驟類似前面已有的敘述。對沿著解吸曲線的連續每個階段，變空的那些孔隙體積是由 n 的變化得到，其面積是由 BET 方程式於遲滯迴路之前的一段等溫線可以估計出總孔隙表面積，對孔隙分佈分析的檢驗是由此分佈算出的總孔隙面積與 BET 面積相符。圖 16-36 顯示由 Brunauer - Mikhail - Bodor (173) 無模型方法和由較老的使用克耳文方程式並假設柱狀孔隙的方法所算出某一硬化波特蘭水泥漿的孔隙體積分佈。兩種分佈曲線相當，唯要瞭解一圓柱的水壓半徑是其直徑的四分之一。

多孔系統的更詳細資料可由“掃描曲線”（scanning curves）得到，這在圖 16-33c 與圖 16-35 有說明。譬如吸附只進行到 a 點然後即開始解吸，就會沿著下面 ab 曲線進行；如果在 b 又恢復吸附，則沿著上面 ab 曲線進行，如此繼續。任何完整的模型都要能詳細解釋這種掃描曲線，

反之，透過完整的映對可得到有關孔隙性質的更多資料。Rao (176) 與 Emmett (177) 綜合了許多這方面的行爲。

還有一個很有潛力的方法就是 Everett (178) 的方法，他將多孔系統看成一組領域，初步近似假設是它們互相獨立地作用。每個領域是由那些在特定 $x_{a(i)}$ 填滿在另一特定相對壓力 $x_d(i)$ 變空的吸附劑部分構成，相關的體積是 V_i 。因此每個領域是由此三個變數定義，函數 $V(x_a, x_d)$ 的作圖會產生一個類似有等高線地圖的三度空間表面。這在圖 16-37 有說明，表面形態由週期性的截面顯示出來。試考慮壓力由 x_a 增加至 $x_a + dx_a$ 會發生的事：所有填入壓力在此一區間的領域都會填滿，但是這些領域能夠，通常也會有一個範圍的抽空壓力， x_d ，從 $x_d = 0$ 到 $x_d = x_a$ 。在 x_a 這一段可產生這一 x_d 分佈，其面積乘以 dx_a 即得到這種領域的總體積，從而可知吸附等溫線上的體積增量 dV_a 。因為任何領域的 x_d 不能超過其 x_a 。（它不可能在比填入壓力為高的壓力下騰空！）這種形態圖的底必然是一 45° 的三角形。

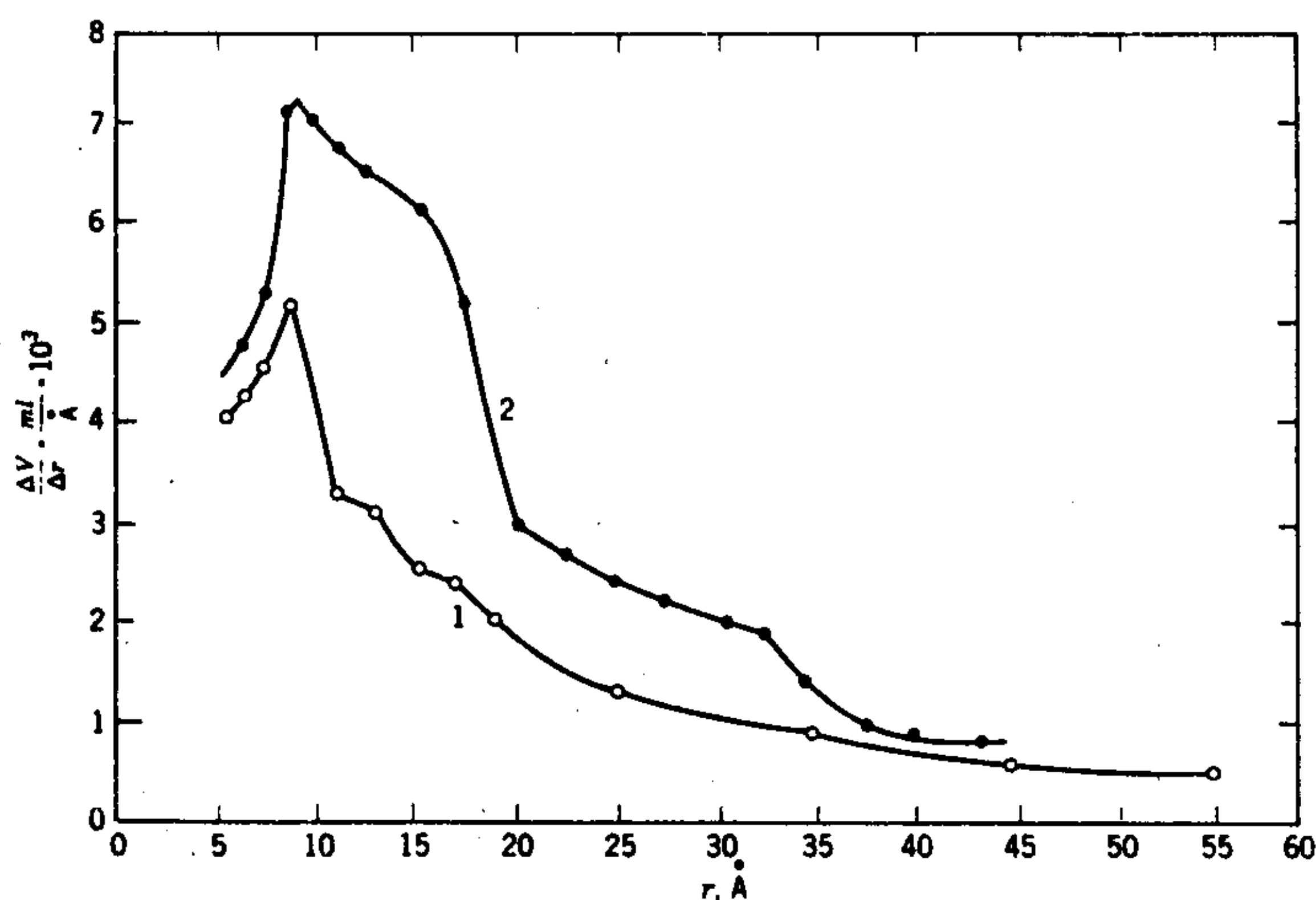


圖 16-36 硬化波特蘭水泥漿之孔隙體積分佈。曲線 1：無模型法（見課文）；曲線 2：假設圓柱狀孔隙。（取自文獻 173）

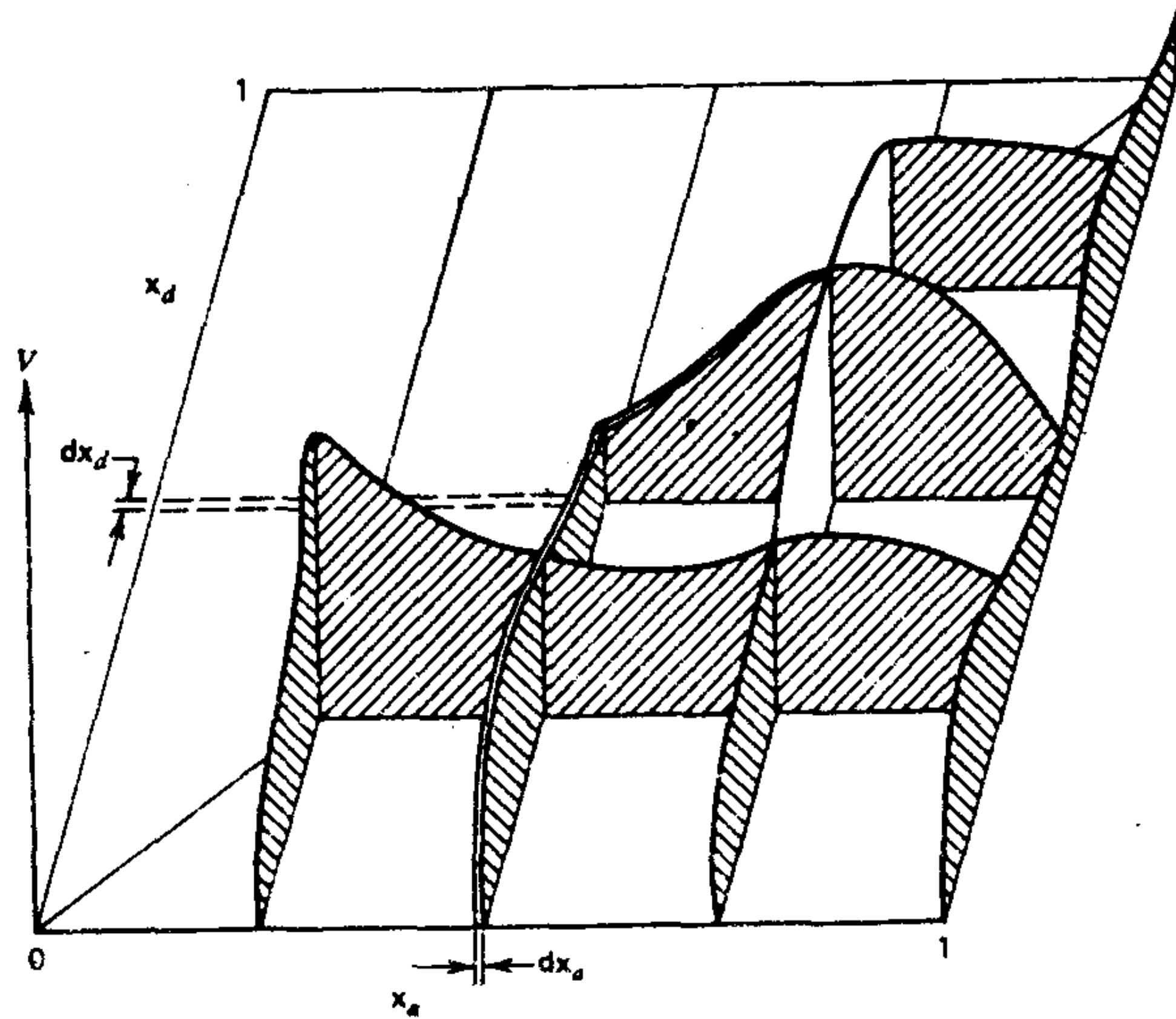


圖 16-37 假想的領域圖截面透視圖

吸附時我們掃過一系列連續 x_a 值的橫截面；然而解吸時，一階段的 dx_a 即騰空了所有該騰空壓力的領域，但是這時候這些會有一填入壓力分佈，它可由 $x_a = x_a$ 到 $x_a = 1$ 。所以這個分佈是由平行 x_a 軸的指定截面得到，解吸體積增量是由其面積乘以 dx_a 得到。由此可知詳細的表面圖可以預測吸附與解吸曲線，當然還有所有掃描迴路的完整細節。由吸附數據歸納出這種表面圖的問題很類似 16-15 A 節位置能量分佈所討論到的問題，只是這次還牽涉到求二度空間分佈的更大難題。

對於這種系統中吸附的溫度關係可以下一個結論。由建立一個活塞和汽缸實驗，我們可以證明將一遲滯系統帶入一個循環一定會損失機械功（即轉變成熟）。這時牽涉到一個不可逆過程，而在一小步的焓變化通常不會等於 $\delta q/T$ 。LaMer (179) 曾經指出，這樣表示如 16-116 式的第二定律式意義不再單純。當然在遲滯系統中，由吸附與解吸曲線可以得到兩組 q_s 值。這些值通常都不相等而且我們也預期不會等於卡

計熱值。這個問題的另一說法就是此系統並不是局部地可逆。壓力 x 增加 δx 所引起的吸附在壓力減少 δx 時並不循原曲線回去。這表示在處理 q_{st} 值時，要看成它們代表了物理熱量而非常小心，雖然在各別情形或以某一模型而言， q_{st} 與卡計熱之間的偏差可能不很嚴重（見文獻 180）。

C. 微孔分析

在某些矽膠與各種碳與沸石等吸附劑，具有的孔隙約為分子的大小，就是直徑從幾個到 10 或到 15 Å。在這種孔隙中的吸附不太容易以毛細冷凝現象處理——事實上這裏典型的情形是沒有遲滯迴路。實際上是當多層吸附等溫線開始時像是圖 16-10 中的高 BET c 值曲線，然後當孔隙填滿能夠作進一步吸附的表面迅速變小時，就平緩下來如一個蘭穆爾等溫線（圖 16-3）。限於 n 層的 BET 式吸附方程式（16-65 式）有時候符合這種行為。

求微孔大小分佈的方法有 Mikhail, Brunauer, 與 Bodor (181) 提出，它是求表面積的 t —曲線法之引伸（16-9 節）。在此方法中，由 16-97 式可知每克吸附的 STP 立方厘米數 V 對於對應 P/P^0 之 t 值（例如由 16-4 表得到）之作圖應該是一直線，斜率與比表面積 Σ 成比例。如圖 16-38 所示，這種圖也可能彎過來。這時的解釋並不是因為偏離了特性等溫線原理，而是顯示微孔填入之後表面積漸漸減少。Mikhail 等人的提議是在每一點的斜率能得出該 P/P^0 與 V 值的正確表面積。在連續點之間表面積的下降即是在兩點之平均 P/P^0 處填入的微孔體積，而平均的 t 值即是被填入孔隙的大小。如此可以得到一個孔隙大小的分佈曲線。這個方法產生了一些合理的結果（見文獻 174），但是 Dubinin (182) 也對它有些合理的批評。本作者另外認為在微孔應該填入的相當低 P/P^0 的區域， t —曲線法最站不住腳。

18. 習 題

1. 取圖 16-1 線上的點，作出一組對應的等立體線與等壓線。
2. 導出蘭穆爾方程式，16-10 式的通式。
3. 氣體 A 與 B 在某一固體上的各別吸附等溫線遵守蘭穆爾方程式，假

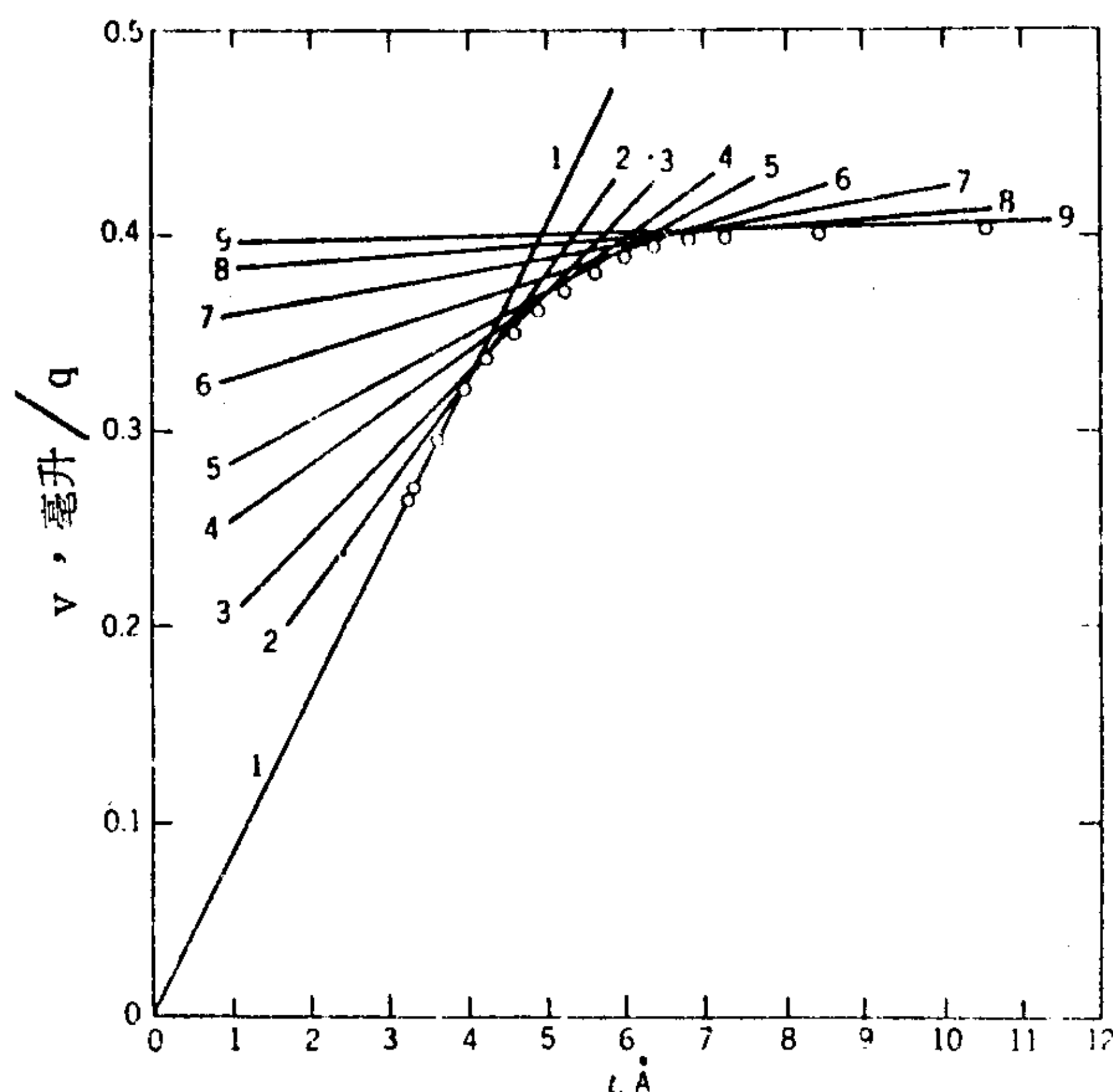


圖 16-38 在 77.3°K ， N_2 在矽膠上的吸附，以 v 對 t 的作圖表示，這說明微孔分析的一個方法。

設混合的或競爭性的吸附也遵守相對應的方程式。

氣體 A 單獨在 $P = 100$ 毫米 Hg 時吸附到 $\theta = 0.01$ ，單獨氣體

B 在 $P = 10$ 毫米 Hg 時吸附到 $\theta = 0.01$ ；在兩種情形中 T 都是 77°K 。(a)計算兩個吸附熱 Q_A 與 Q_B 之間的差。扼要解釋所作的任何假設或近似。(b)計算在 77°K 時，固體與 A 和 B 之混合物達平衡以致最終壓力各為 200 毫米 Hg 時的 Q_A 。(c)假設前面所有數據相同但是已知表面為不均勻的，解釋上題的答案是提高、降低或是無法預測有何影響。假設局部等溫線函數仍為蘭穆爾方程式。

4. 由溶液中吸附染料可以用來估計粉末固體的表面積。假設 1 克的骨焦炭與 100 厘米³ 最初為 10^{-4}M 的亞甲藍溶液達成平衡，最後的染料濃度為 $0.6 \times 10^{-4}\text{M}$ ，而如果用 2 克的量，最終濃度會變成 $0.4 \times 10^{-4}\text{M}$ 。

假設此系統遵守蘭穆爾方程式，計算每克骨焦炭比表面積的平方米數。單層中亞甲藍的分子面積可定為 65 \AA^2 。

5. 根據波動力學觀點，計算一度空間盒內粒子的最初三個能階值。取氮在 4 \AA 盒子內的例子，用積分近似式並直接估計 $\sum_n \exp(-\epsilon_n/kT)$ ，來計算 78°K 的 Q （1度移動）。
6. 計算與吸附劑形成弱吸附鍵，具有三個振動自由度的單原子吸附質在 $\theta = 0.1$ 的 $\Delta \bar{S}_2$ 。
7. 討論蘭穆爾方程式的動力學推導所得的 b_0 與統計熱力學推導所得常數 b_0' 相同的情況，有何物理意義。
8. 苯在某一表面上的標準吸附焓 $\Delta \bar{S}_2$ 在 323.1°K 為 -25.2 EU ；標準狀態是蒸氣在 1 大氣壓以薄膜中每分子面積為 $22.5 \times T \text{ \AA}^2$ 。由適當的計算討論吸附膜會是何種狀態，特別是關於它是流動的或是定域化的。
9. 導出 16-54 式。
10. 證明 16-53 式中的 β 臨界值確實為 4，也即在此值以上 bP 就會出現一個極大值與極小值。 θ 的臨界值為何？
11. Drain 與 Morrison (1) 報導了以下 75°K ，氮在金紅石上吸附的數據， P 是以毫米汞柱表示， v 以每克 STP 立方厘米表示。根據

P	v	P	v	P	v	P	v
1.17	600.06	275.0	1441.14	455.2	2418.34	498.6	3499.13
14.00	719.54	310.2	1547.37	464.0	2561.64	501.8	3628.63
45.82	821.77	341.2	1654.15	471.2	2694.67		
87.53	934.68	368.2	1766.89	477.1	2825.39		
127.7	1045.75	393.3	1890.11	482.6	2962.94		
164.4	1146.39	413.0	2018.18	487.3	3107.06		
204.7	1254.14	429.4	2144.98	491.1	3241.28		
239.0	1343.74	443.5	2279.15	495.0	3370.38		

BET 方程式將數據作圖並計算 v_m 與 c ，以及每克的比表面積平方米數。

氮的飽和蒸氣壓 P^0 是等於

$$\log P^0 = -\frac{339.8}{T} + 7.71057 - 0.0056286$$

(文獻41.)。

12. 如果根據線性的 BET 方程式作圖，於 77°K N_2 在 Graphon 上吸附的數據會產生一個 0.005 的截距和 1.5 的斜率，兩者都是以每克 STP 立方厘米表示。假設 N_2 的分子面積為 16\AA^2 ，計算 v_m 。也請計算第一層的吸附熱（ N_2 的凝結熱為 1.3 仟卡 / 莫耳）。如果令截距為零（斜率相同），你的 v_m 答案是否有很大不同？扼要評論一下你結論的實際意義。
13. 考慮 $c = 1$ 的時候的 BET 方程式。計算這種情形下以下過程的吸附熱：

A （在 T 的液態吸附質）= A （在 T 與壓力 P 成平衡的吸附態） θ 值為 0.1 與 1.5。並且對同樣的 θ 值計算吸附熵。最後，請導出吸附膜的對應二度空間狀態方程式。

14. Huttig (183) 提出以下方程式

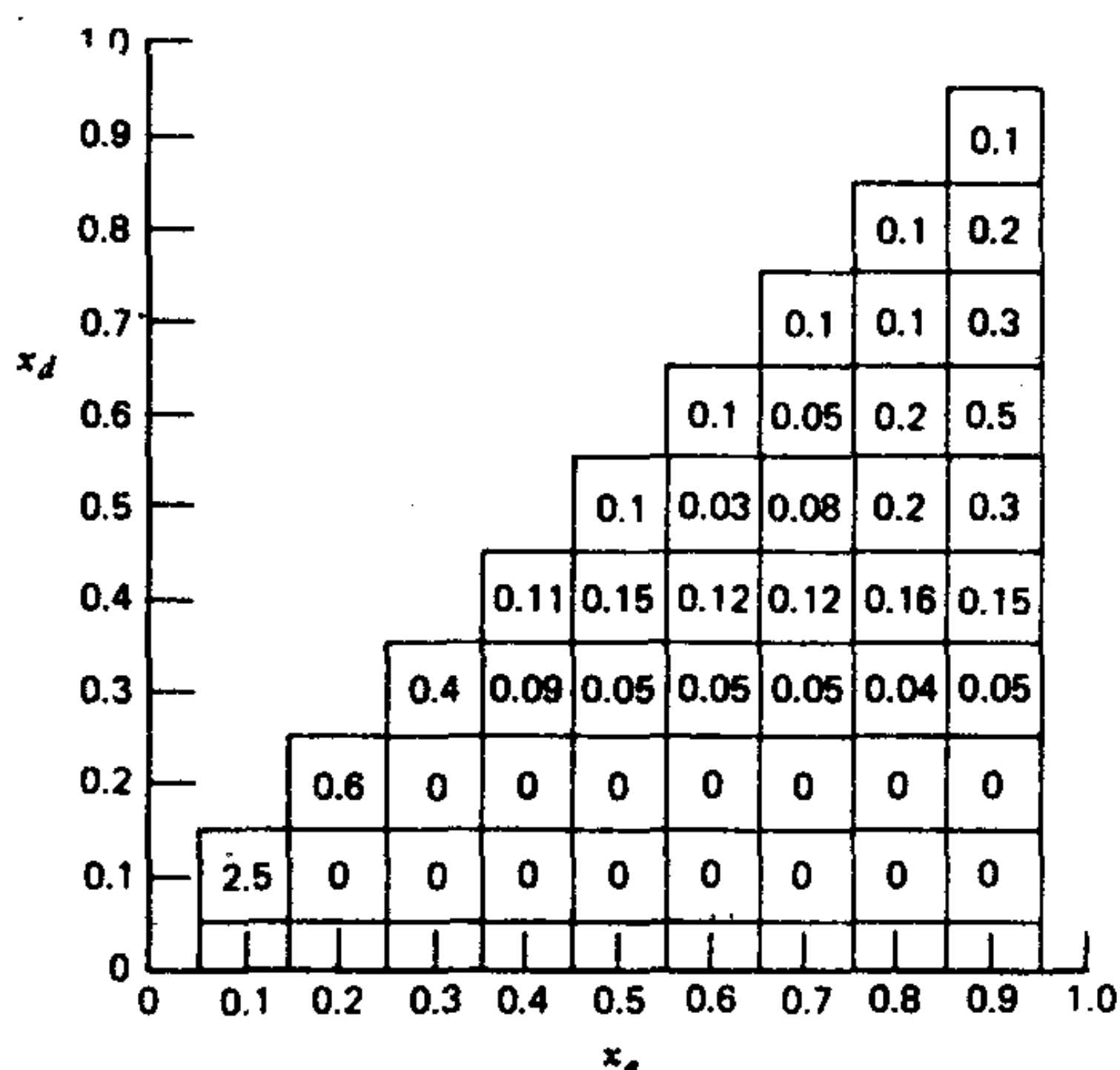
$$\frac{x(1+x)}{v} = \frac{1}{c v_m} + \frac{x}{v_m} \quad (16-159)$$

這可由 BET 方法導出，但是要假設每一層是獨立作用的蘭穆爾膜，其最大覆蓋率是等於下面一層的實際覆蓋程度。導出此一式子。

15. 假設一個多層結構，蘭穆爾方程式應用於第一層，拉午爾定律應用於其次各層，而且分子的逃逸傾向不受其是否被覆蓋的影響，如此可導出一個類似 BET 方程式的式子。試導出此一式子，如有必要再加上適當的假設。
16. 根據 16-65 式計算並作出一等溫線圖。假設 $c = 200$ 而 $n = 4$ ，以 n/n_m 對 P/P^0 作圖。
17. 根據 16-75 式，將習題 11 題的數據作圖；假設 k 是課文中所予的 4.06，計算 n_m 。
18. 證明遵守 Dubinin 方程式 (16-81 式) 的吸附之 $\bar{S}_{\text{組態}} = 0$ 。
19. 根據 16-88 式以及 18-89 式將習題 11 題的數據作圖。試作評論。

20. 根據 16-94 式將習題 11.題的數據作圖。並作評論。
21. 以 11.題的數據作一 v 對 t 的圖 (假設可使用 16-4 表) 並計算金紅石的比表面積。
22. 有一吸附系統遵守 16-89 式的另一形式 $\ln v = B - (1/n) \ln \ln (P^0/P)$ $n=2.75$, $B=3.2$ 。假設現在你有一些數據正好在這一方程式所定義的曲線上, 計算對應的 BET v_m 與 c 值。
23. 將表 16-4 的數據作成 v/v_m 對 P/P^0 的圖, 並根據(a) BET 方程式(b) 16-89 式(c) 16-94 式作圖。
24. 用圖 16-1 的數據以計算一段 v 值的 q_{st} , 並與 11.題共同作一 q_{st} 對 n/n_m 的圖。
25. 不均匀表面的一個簡單模型是假設 15% 是由 $Q = 2$ 仟卡 / 莫耳 的位置構成; 50% 是由 $Q = 3$ 仟卡 / 莫耳的位置構成; 其餘是由 $Q = 4$ 仟卡 / 莫耳位置構成。計算氮在 77°K 與 90°K 的 $\Theta(P, T)$, 假設此吸附遵守蘭穆爾方程式, b_0 由 16-15 式而得。計算幾個 Θ 值的 q_{st} 並將結果與假設的積分分佈函數比較。
26. 如果 $\Theta(P, T)$ 為 $\Theta = bP/(1+bP)$, 證明由 16-150 式可得到如何的 $\phi(x)$ 。
27. 如果沒有遲滯迴路, 也就是吸附為可逆時, 圖 16-37 的領域圖會變成怎樣。
28. 領域圖在其基底上的投影是描述吸附—解吸運作的很方便的兩度空間表示圖。這時佔有的領域可將適當的 45° 底三角形以暗影表示。對於(a)至 $x_a = 0.7$ 的吸附; (b)這種吸附然後解吸至 $x_d = 0.4$; 和 (c)接著再由 $x_d = 0.4$ 吸附至 $x_a = 0.6$ 的情形, 畫出適當的暗影。
29. 表 16-5 顯示了領域體積圖 (單位任意)。例如, 對 $x_a = 0.5$ 與 $x_d = 0.4$ 的數目 0.15 表示填入 x 值在 0.45 與 0.55 和騰空 x 值在 0.45 與 0.35 之間的孔隙體積佔了 0.15 個單位。(a)計算並作出此一系統的吸附與解吸等溫線。(b)畫出 $x = 0.8$ 的吸附後解吸的掃描線。(c)畫出吸附到 $x = 0.9$ 接著解吸到 $x = 0.4$ 的掃描

表 16-5



線。在各例中並寫出每一步驟終了時，系統包含的總體積。

30. 有人測定了一種粉末非多孔性固體的氮吸附等溫線。結果發現於 $\theta = 0.5$ 時，在 77°K P/P° 為，在 90°K ， P/P° 為 0.2。計算在 77°K 吸附的等立體吸附熱，以及 $\Delta \bar{S}^\circ$ 與 $\Delta \bar{G}^\circ$ 。敘述你計算量對應的過程。解釋吸附的 N_2 看來較接近氣體狀態或液體狀態。 N_2 的正常沸點為 77°K ，其蒸發熱為 1.35 仟卡/莫耳。
31. 討論一氣體在不均勻表面上的吸附等溫線會觀察到一垂直階段的物理情況。
32. 如果一吸附質是在 de Boer 所建議的表面標準狀態，導出兩度空間移動的分配函數式子，進一步將你的結果以 $\bar{S}_{\text{移動}}^{\circ, s}$ 表示，然後將此一標準狀態熵以 $\bar{S}_{\text{移動}}^{\circ, g}$ 表示（答案應該是成 $\bar{S}_{\text{移動}}^{\circ, s} = \bar{S}_{\text{移動}}^{\circ, g} + b \ln T + C$ ）。
33. 導出 16-156 式。由它導出凱氏方程式（3-20 式）。

參考書籍

- J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, The Clarendon Press, Oxford, 1953.
- E. A. Flood, Ed., *The Solid-Gas Interface*, Vols. 1 and 2, Marcel Dekker, 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, 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, New York, 1967.
- W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon, New York, 1974.
- D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962.

課文參考文獻

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. Am. 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. J. H. de Boer and S. Kruyer, *K. Ned. Akad. Wet. Proc.*, **55B**, 451 (1952).
11. J. W. Ross and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1167 (1956).
12. S. Ross and J. P. Olivier, *The Adsorption Isotherm*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1959, p. 39f.
13. T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **15**, 767 (1947).
14. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, **66**, 205, 210 (1962).
15. D. N. Misra, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 543 (1980).
16. W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5256 (1976).

17. D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962.
18. J. M. Honig, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
19. S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1945.
20. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. 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. Symp. Ser.*, **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. Am. 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. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1554 (1945).
27. A. J. Rosenberg, *J. Am. 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. See J. J. Chessick and A. C. Zettlemoyer, in *Advances in Catalysis*, Vol. 11, Academic, 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. Riney, and W. H. Wade, *Rev. Sci. Instr.*, **38**, 652 (1967).
32. A. W. Adamson and L. Dormant, *J. Am. 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), and succeeding papers.
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, New York, 1967.
42. R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 686 (1946).
43. S. J. Gregg, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 696.
44. M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, **115**, 253 (1925).
45. C. Kemball and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A187**, 53 (1946).
46. A. W. Adamson, unpublished work (1954).
47. S. Ross and W. Winkler, *J. Colloid Sci.*, **10**, 319 (1955); see also *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2637 (1954).
48. W. D. Harkins and G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1366 (1944).
49. J. McGavack, Jr., and W. A. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 946 (1920).
50. M. M. Dubinin, *Russ. J. Phys. Chem. (Eng. Transl.)*, **39**, 697 (1965); *Q. Rev.*, **9**, 101 (1955).
51. See M. J. Sparnaay, *Surf. Sci.*, **9**, 100 (1968).

52. A. W. Adamson and I. Ling, *Advances in Chemistry No. 43*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964.
53. T. D. Blake, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 192 (1975).
54. Y. L. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, The Clarendon Press, Oxford, 1946. (Reprinted by Dover Publications, 1955.)
55. G. D. Halsey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
56. T. L. Hill, *Adv. Catal.*, **4**, 211 (1952).
57. W. G. McMillan and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **19**, 25 (1951).
58. C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1076 (1959).
59. C. M. Greenlief and G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, **74**, 677 (1970).
60. See A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973); A. W. Adamson and I. Ling in *Adv. Chem.*, **43**, 57 (1964).
61. N. N. Roy and G. D. Halsey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 798 (1970).
62. G. D. Halsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2693 (1951).
63. J. Ginous and L. Bonnetain, *CR*, **272**, 879 (1971).
64. J. H. de Boer and C. Zwikker, *Z. Phys. Chem.*, **B3**, 407 (1929).
65. K. W. Bewig and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1804 (1964).
66. A. Eberhagen, *Forstchr. Phys.*, **8**, 245 (1960).
67. J. Pritchard, *Nature*, **194**, 38 (1962).
68. S. W. Benson and J. W. King, Jr., *Science*, **150**, 1710 (1965).
69. A. W. Adamson, unpublished work.
70. W. A. Steele, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
71. A. G. Keenan and J. M. Holmes, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1309 (1949).
72. S. W. Benson and D. A. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2095 (1950).
73. J. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2104 (1949).
74. C. Pierce and B. Ewing, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2562 (1964).
75. A. W. Adamson, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1960, and unpublished work, 1954.
76. I. Halász and G. Schay, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **14**, 315 (1956).
77. L. G. Joyner and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2353 (1948).
78. B. C. Lippens, B. G. Linsen, and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **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). See also R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957).
79. M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing, and D. H. Turk, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 109 (1972).
80. C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti, *J. Phys. Chem.*, **77**, 657 (1973).
81. W. A. Steele and G. D. Halsey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **22**, 979 (1954).
82. J. A. Barker and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1608 (1962).
83. W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **36**, 317 (1973).
84. L. Battezzati, C. Pisani, and F. Ricca, *J. Chem. Soc., Far. Trans. II*, **71**, 1629 (1975). L. Battezzati, C. Pisani, and F. Ricca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **71**, 1629 (1975).
85. J. D. Johnson and M. L. Klein, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1964 (1964).
86. D. H. Everett in *Surface Area Determination, Prox. Int. Symp.*, Bristol, 1969, Butterworths, London.
87. W. A. Steele, *J. Phys.*, **38**, C4-61 (1977).
88. G. D. Halsey, *Surf. Sci.*, **72**, 1 (1978).
89. A. W. Adamson and M. W. Orem, *Progr. Surf. Membrane Sci.*, **8**, 285 (1974).
90. L. M. Dormant and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 459 (1968).

91. B. B. Fisher and W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2969 (1957).
92. Y. Larher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **70**, 320 (1974).
93. W. A. Steele and R. Karl, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 397 (1968).
94. Y. Nardon and Y. Larher, *Surf. Sci.*, **42**, 299 (1974).
95. A. Enault and Y. Larher, *Surf. Sci.*, **62**, 233 (1977).
96. B. F. Mason and B. R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1895 (1972).
97. Y. Grillet and J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 580 (1980).
98. B. W. Davis and C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1051 (1966).
- 98a. J. Tse and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 515 (1979) and preceding papers.
- 98b. G. Bomchi, N. Harris, M. Leslie, and J. Tabony; quoted in J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 1535 (1979) and following papers.
99. T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **17**, 520 (1949).
100. D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 453 (1950).
101. R. N. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3477 (1952).
102. J. M. Honig, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 83 (1979).
103. L. E. Copeland and T. F. Young, *Adv. Chem.*, **33**, 348 (1961).
104. Y. C. Wu and L. E. Copeland, *Adv. Chem.*, **33**, 357 (1961).
105. L. M. Dormant and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 23 (1980).
106. A. W. Adamson, L. Dormant, and M. Orem, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 206 (1967).
107. M. A. Cook, D. H. Pack, and A. G. Oblad, *J. Chem. Phys.*, **19**, 367 (1951).
108. G. Jura and T. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1598 (1952).
109. A. C. Zettlemoyer, G. J. Young, J. J. Chessick, and F. H. Healey, *J. Phys. Chem.*, **57**, 649 (1953).
110. G. L. Kington, R. A. Beebe, M. H. Polley, and W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1775 (1950).
111. J. Greyson and J. G. Aston, *J. Phys. Chem.*, **61**, 610 (1957).
112. W. D. Harkins and G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919 (1944).
113. M. W. Orem and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 278 (1969).
114. C. Prenzlow, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 849 (1971).
115. N. K. Nair and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2229 (1970).
116. T. L. Hill, P. H. Emmett, and L. G. Joyner, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5102 (1951).
117. H. M. Cassel, *J. Chem. Phys.*, **12**, 115 (1944); *J. Phys. Chem.*, **48**, 195 (1944).
118. J. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 104 (1949).
119. J. W. Whalen, W. H. Wade, and J. J. Porter, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 379 (1967).
120. R. E. Day and G. D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 708 (1967).
121. S. J. Gregg and J. F. Langford, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1394 (1969).
122. S. Brunauer, L. E. Copeland, and D. L. Kantro, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966.
123. S. Brunauer, in *Surface Area Determination, Proc. Int. Symp.*, Bristol, 1969, Butterworths, London.
124. A. I. Sarakhov, M. M. Dubinin, and Yu. F. Bereskina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1165 (July 1963).
125. F. E. Karasz, W. M. Champion, and G. D. Halsey, Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 376 (1956).
126. W. A. Steele, *The Solid-Gas Interface*, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966.

- 126a. Ch. Sheindorf, M. Rebhun, and M. Sheintuch, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 136 (1981).
127. See B.-M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Academic, New York, 1955, p. 124.
128. J. P. Hobson, *Can. J. Phys.*, **43**, 1934 (1965).
129. R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **16**, 490 (1948).
130. J. M. Honig and L. H. Reyerson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 140 (1952); J. M. Honig and P. C. Rosenbloom, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2179 (1955).
131. A. W. Adamson and I. Ling, *Adv. Chem.*, **33**, 51 (1961).
132. L. M. Dormant and A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 285 (1972).
133. J. W. Whalen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1557 (1967).
134. A. W. Adamson, I. Ling, and S. K. Datta, *Adv. Chem.*, **33**, 62 (1961).
135. P. Y. Hsieh, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1068 (1964); *J. Catal.*, **2**, 211 (1963).
136. W. A. House and M. J. Jaycock, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 50 (1974).
137. W. A. House and M. J. Jaycock, *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 52 (1978).
138. W. A. House, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **74**, 1045 (1978).
139. B. K. Oh and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3416 (1977).
140. G. F. Cerofolini, *Z. Phys. Chemie, Leipzig*, **258**, 937 (1977).
141. G. F. Cerofolini, M. Jaroniec, and S. Sokolowski, *Colloid Poly. Sci.*, **256**, 471 (1978).
142. A. W. Adamson, I. Ling, L. Dormant, and M. Orem, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 445 (1966).
143. S. Ross and W. W. Pultz, *J. Colloid Sci.*, **13**, 397 (1958).
144. W. A. Steel, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2016 (1963); see also J. M. Honig, *Adv. Chem.*, **33**, 239 (1961).
145. D. H. Everett, private communication.
146. L. G. Helper, *J. Chem. Phys.*, **16**, 2110 (1955).
147. G. Jura and R. E. Powell, *J. Chem. Phys.*, **19**, 251 (1951).
148. J. Calvet, *CR*, **232**, 964 (1951).
149. V. R. Deitz and F. G. Carpenter, in *Adv. Chem.*, **33**, 146 (1961).
150. C. A. Guderjahn, D. A. Paynter, P. E. Berghausen, and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2066 (1959).
151. J. W. McBain, *Colloid Symp. Monograph*, **4**, 1 (1926).
152. R. M. Barrer, *Proc. 10th Colston Symp.*, Butterworths, London, 1958, p. 6.
153. R. M. Barrer, *Discuss. Faraday Soc.*, **7**, 135 (1949); *Q. Rev.*, **3**, 293 (1949).
154. E. Rabinowitsch and W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 947 (1936).
155. D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3693 (1968).
156. M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, *Adv. Chem.*, **102**, (1971).
157. H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2658.
158. R. M. Barrer and W. I. Stuart, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A243**, 172 (1957).
159. R. M. Barrer and D. J. Ruzicka, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2262 (1962).
160. A. W. Adamson and B. R. Jones, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 831 (1971).
161. A. Bailey, D. A. Cadenhead, D. H. Davies, D. H. Everett, and A. J. Miles, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 231 (1971).
162. C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149 (1953).
163. R. I. Razouk, Sh. Nashed, and F. N. Antonious, *Can. J. Chem.*, **44**, 877 (1966).
164. R. S. Schechter, W. H. Wade, and J. A. Wingrave, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 7 (1977).
165. R. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911).
166. L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938); see also *ibid.*, **66**, 98 (1944).

167. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
168. D. H. Everett, *Proc. 10th Colston Symp*, Butterworths, London, 1958, p. 95.
169. M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 84 (1980).
170. G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, and D. Urwin, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 187 (1975).
171. A. Lecloux and J. P. Pirard, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 265 (1979).
172. R. M. Barrer, N. McKenzie, and J. S. S. Reay, *J. Colloid Sci.*, **11**, 479 (1956).
173. S. Brunauer, R. Sh. Mikhail, and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451 (1967).
174. J. Hagymassy, Jr., I. Odler, M. Yudenfreund, J. Skalny, and S. Brunauer, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 20 (1972).
175. A. V. Kiselev, *Usp. Khim.*, **14**, 367 (1945).
176. K. S. Rao, *J. Phys. Chem.*, **45**, 517 (1941).
177. P. H. Emmett, *Chem. Rev.*, **43**, 69 (1948).
178. D. H. Everett, *The Solid-Gas Interface*, Vol. 2, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966; D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1551 (1955).
179. V. K. LaMer, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 297 (1967) (posthumous paper).
180. G. L. Kington and P. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 705 (1964).
181. R. Sh. Mikhail, S. Brunauer, and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968).
182. M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 351 (1974).
183. G. F. Hüttig, *Monatsh. Chem.*, **78**, 177 (1948).

第 17 章

化學吸附與觸媒作用

1. 引言

在結尾的這一章我們要討論一些氣體在固體上的吸附中，吸附劑—吸附質鍵強度接近一個普通的鍵以及在吸附狀態的吸附質化學性質會顯著不同的情形。這種吸附通常稱為化學吸附，不過在十六章的引言已經指出物理吸附與化學吸附的分野有時很模糊，而許多物理吸附的原則同時可應用到兩種吸附上。一個實驗上的區別就是現在我們幾乎完全是討論次單層的吸附，因為在化學吸附系統中，第一層的吸附熱通常遠大於其次各層的吸附熱。事實上大多數化學吸附系統的溫度都是在吸附質的臨界溫度以上，因此對多層吸附的一般處理並不適用。

過去化學吸附與觸媒作用這兩個題目太密切以致無法區分。化學吸附是一種吸附方式，不均勻相或接觸觸媒作用則是有趣的結果。觸媒系統的工業上重要性會左右研究朝向有特殊觸媒關係的系統。近年來由於高真空技術與相關的光譜與繞射技術的大幅發展（見第八章）已使化學吸附這個領域逐漸成熟成為表面化學的一個獨特領域，研究興趣也不針對觸媒作用（雖然常常仍可相關聯）。現代化學吸附對分子階層的強調也有助於觸媒作用的研究，對催化反應的表面化學作深入而廣泛的瞭解。牽涉金屬表面的觸媒作用與有機金屬化學也很接近；目前被研究中的金屬團化合物與擔體底質上的多原子金屬塊也幾乎沒有區別。

本章的計劃如下。我們將化學吸附看成一個獨特的題目，先由分子觀點然後由現象學觀點討論。然後討論異相觸媒作用，但這次是先由現象學（以及技術上重要的）觀點來談，然後由目前對表面結構分子階層的知識來討論。17-6節要提到目前熱門的光驅動（photo-driver）表面反應。

和前面一樣，我們要提醒讀者；在像本書這樣的教科書中，不可能廣泛涵蓋到各種文獻。主要只是強調原理和其範例。詳細資料可參考幾本專書（見參考書籍）文獻 1. 至 5. 列出一些有用的回顧性文章。

2. 化學吸附—分子觀點

A. LEED 結構

低能量電子繞射技術（LEED，8-3 節）提供了相當多有關化學吸附質本身排列方式的資料。Somorjai (5) 綜合了許多系統的 LEED 結果。一個例子就是化學吸附於鎳的 (110) 表面上的氧形成 (2×1) 氧原子晶格或網格；化學吸附的 CO 形成 (1×1) 的網格。至於化學吸附的氫，模紋是 (1×2)，但是屬於表面鎳原子的，因為氫原子的電子密度低，LEED 無法偵測到。

化學吸附分子的組織可因覆蓋程度而改變。吸附在 Pd 的 (100) 面的一氧化碳在覆蓋半個單層之前，都是接於特定的，混亂的位置，超過半個單層以後則轉變成與結晶格子並不對準的吸附層(6)。Somorjai 同時評論的其他低覆蓋下不規則或混亂的吸附例子在較高的覆蓋率之下，都變成規則的結構（不過通常與底質對齊），這些包括 Xe 在 Cu (100) 和 Ir (100) 表面以及苯在 Pt (111) 表面上的吸附。如圖 17-1 所示，CO 在鎢的 (110) 表面上低溫化學吸附顯示連續的 LEED 圖案(7)

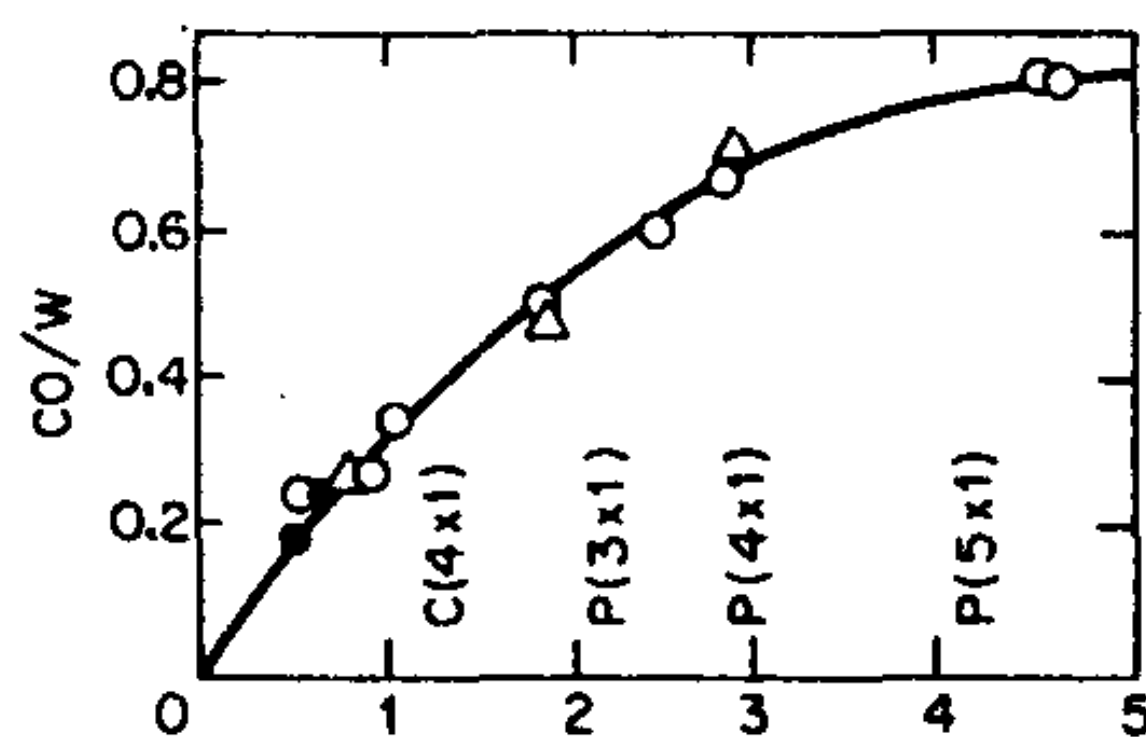


圖 17-1 表面覆蓋率與 LEED 花紋對稱性對 W (110) 面曝於 CO 之下程度。

曝露程度是以蘭穆爾單位 (L) 表示，或 1×10^{-6} torr 秒。（取自文獻 7.）

。這大概是表面堆集的關係，鍵結總是發生在W - CO之間。加熱時，E1D與熱解吸顯示有幾種化學上不同的新狀態出現。

B. 化學吸附質之光譜學

第八章所述鑑定表面組成與固體狀態的光譜方法通常也適用於化學吸附的物質。常被使用的一項工具是紅外光譜法（同時請看15-4節）。以下是幾個例子。Eischens與Jacknow(8)發現 $^{15}\text{N}_2$ 吸附在矽土支撐的鎳表面上時在 2128 cm^{-1} 有一吸收帶，如果用的是 $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ ，則移至 2160 。這個同位素遷移指明了有雙氮分子，表示它在表面上大都沒有分解成原子。被提出的表面結構為 $\text{Ni}-\text{N}=\text{N}^+$ ，有人分別算出 $\text{Ni}-\text{N}$ 與 $\text{N}-\text{N}$ 鍵的彈力常數為 3×10^5 達因/厘米與 19.1×10^5 達因/厘米。加入第二種活潑的氣體時，可以追蹤 N_2 頻率的變化。另一個例子是CO與NO混合物在不同金屬表面上導致一個 2260 cm^{-1} 的吸收帶，歸因於化學吸附的異氰酸酯， $\text{M}-\text{NCO}$ 之形成(9)。

起初紅外線光譜都是用高面積粉末得到透光光譜。但是利用高入射角也可得到足夠的靈敏度，而將試樣裝在反光性金屬表面上即可以得到單晶吸附劑的紅外光譜(10)。以單晶表面所作LEED和其他研究可以與實際觸媒的複雜表面所作現象學測量結果相銜接。

其他技術如化學分析電子光譜學(ESCA)，紫外光電子光譜學(UPS)，電子刺激解吸(ESD)也都各有用途(文獻5.)。圖17-2顯示化學吸附於鎢上的CO之ESCA光譜，清楚顯示有兩種鍵結，所謂的 $\alpha\text{-CO}$ 與 $\beta\text{-CO}$ 。

用高解析度電子能量損失光譜學(EELS)也可以測定表面吸附質的特性振動頻率。圖17-3顯示乙醇與Cu(100)平面上預先吸附的氧反應的光譜序列(12)。另一個例子就是電子順磁共振(EPR)光譜學也有很多應用。Hall與合作者(13)利用這個方法發現氧吸附在還原的鉬-鋁土觸媒上時，有 O^- 存在的證據。利用自由基捕捉分子可以穩定表面上形成的自由基，例如氫與丙烯在ZnO上的吸附(14)。

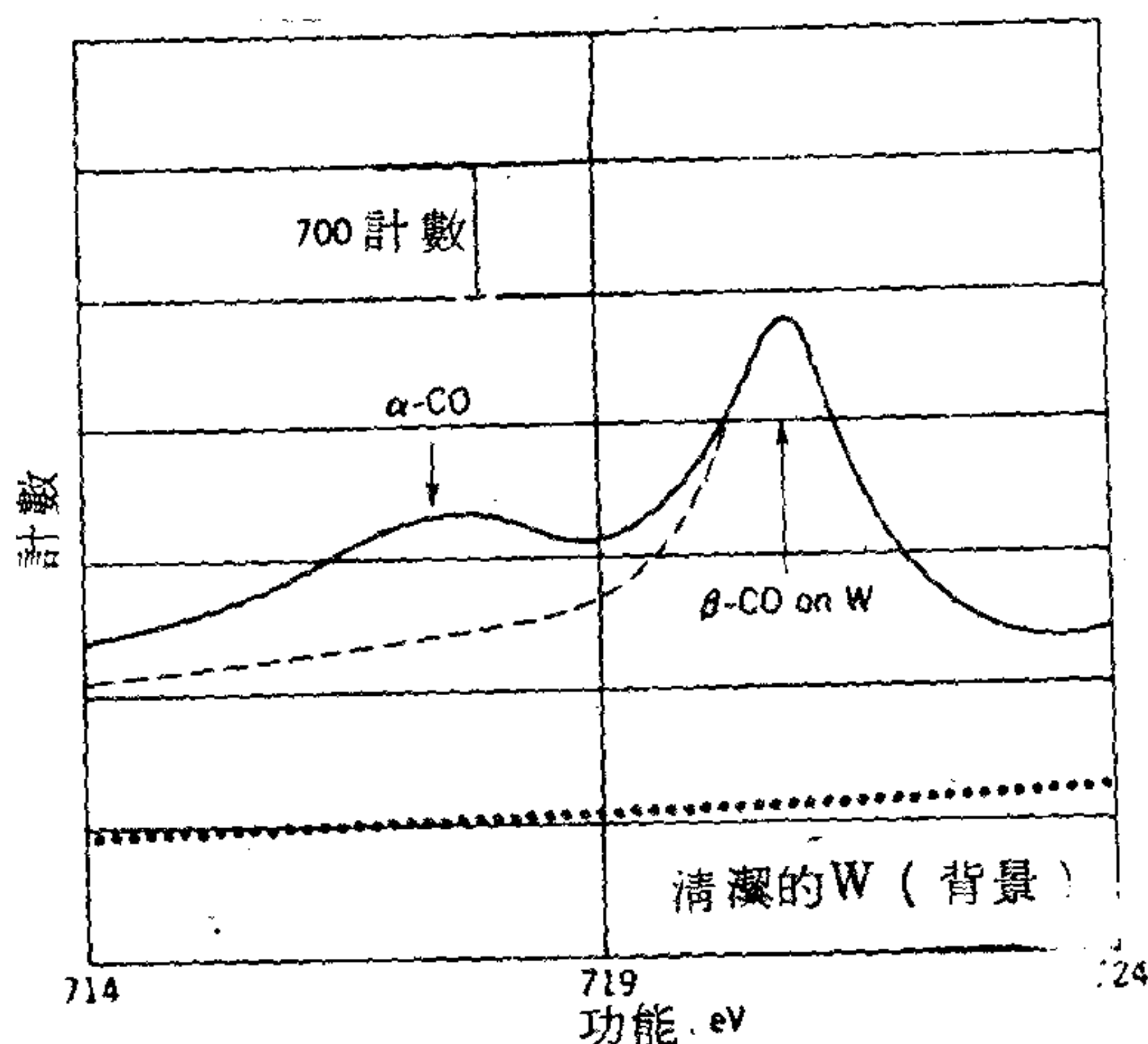


圖 17-2 CO 化學吸附於鎢上的 ESCA 圖譜。上面的實線顯示有 α - 與 β - 型的吸附 CO，虛線顯示選擇性地解吸 α - 型以後的圖譜；點線是清潔的鎢表面。（取自文獻 1，它由文獻 11 摘錄而來。）

C. 功函數與有關的測量

在 5-11 節與 8-2C 節討論的相邊界兩邊的功函數受到存在的吸附質之強烈影響。相反地，功函數的變化也可用來判斷表面鍵結種類的變化。Somorjai (5) 綜合了許多由化學吸附產生的 $\Delta\Phi$ 測量結果——數值從鐵上吸附的 -1.5 V 到鎳上吸附氧的 1.6 V 。表面狀態的變化也可以觀察到。化學吸附於清潔鋁上面的氧可以增加或減少功函數；視情況的不同，可形成化學吸附的表面層或是氧可以併入次表面區域之內 (15a)。

有時也可觀察到不同種類的化學吸附位置，各有特性的 $\Delta\Phi$ 值。化學吸附於鎢上的 CO 似乎有幾種吸附狀態。這些化學吸附狀態可能與不同種類的化學吸附鍵結有關，也許牽涉到不同種的表面位置。有許多證據最初都是來自瞬時解吸研究，以下立刻要討論。

D. 瞬時解吸 (Flash Desorption)

在研究吸附與解吸速率上很有力的一種技術就是瞬時解吸。一般步

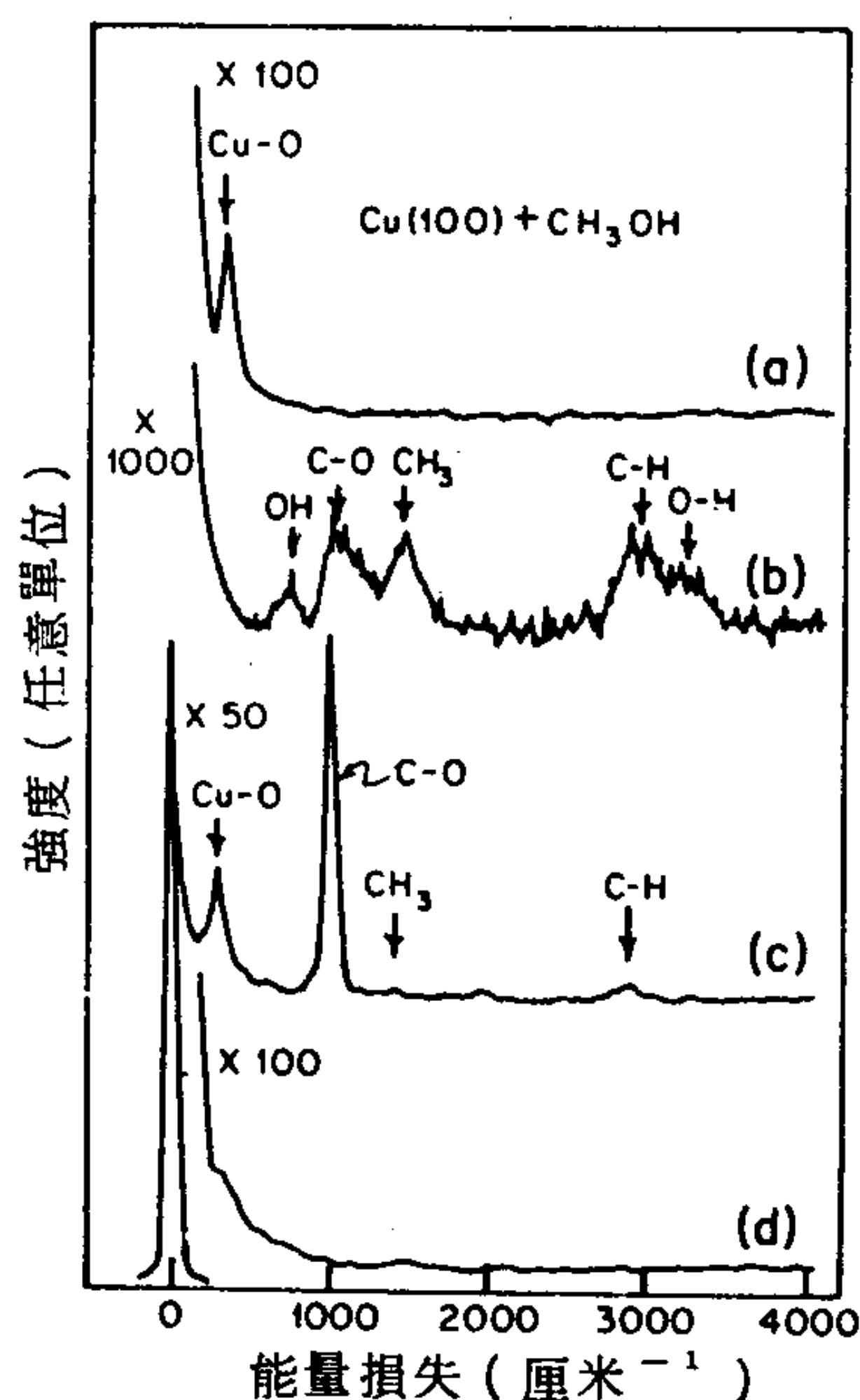


圖 17-3 甲醇與 $\text{Cu}(100)$ 面上預先吸附的氧之反應。(a) 470°K 下，曝於 50 L 的 O_2 。(b) 在 100°K 凝結於(a)上甲醇冰塊多層(c)短暫地暖至 370°K 結果形成甲氧化物。(d)暖至 420°K 結果甲氧化物分解。(取自文獻 12)。

驟(見文獻 2, 15. b, 16. a 和以下的引述)是將一清潔的金屬絲或(通常是金屬的)表面放在穩定流動的低壓力氣體下。壓力可能很低，例如 10^{-7} 毫米 Hg 或更低，以致即使非活化的吸附也要花幾分鐘才能達到完整單層的覆蓋。雖然這個方法很困難，由它確實可以計算出在附著概率為 1 的情況下，容許時間內所發生的吸附量。然後將表面加熱，如果是細絲的話，用電加熱，如果是平坦單層表面，用入射光束加熱，如此即可放出氣體，由系統內氣體壓力的增加可以算出實際上有多少是被吸附著，從而算出附著機率。

如果很快加熱到高溫，或“瞬時”；則所有吸附的氣體都一樣被除

去。但是如果緩緩加熱，則可觀察到分開而連續的解吸。譬如 CO 在 W (100) 上面的情形，在 550°K 有一個 α 峯出現，在 1100 至 1700°K 之間，有一組不能完全分開的解吸峯 β_1 , β_2 , β_3 出現 (16. b)。 α 狀態被認為是金屬—羰基一樣的結合 W—CO；在強力結合的 β —狀態，C—O 鍵弱了很多，還可能部分分解為 C 與 O。Eirich (17) 報導了 N₂ 在鎢上的幾種吸附狀態，有包含氮分子的弱結合 α —與 γ —態，和可能由 N 原子結合的強力 (81 仟卡 / 莫耳) 吸附的 β —態。

我們也可研究反應產物出現的速率。圖 17-4 顯示的是 HCOOD 在 Ni (110) 面上的反應產物的一系列解吸峯 (2)。

在同一金屬的不同結晶面上之化學吸附狀態可能很不相同。圖 17-5 顯示 H₂ 化學吸附於鎢的 100 與 111 面上的解吸圖 (18)。 γ —態被認為是代表分子態氫，而 β —態則牽涉到 H₂ 原子吸附在不同種的位置上。如果以固定速率 b 加熱，分析 (19) 得到

$$-b \frac{dn}{dT} = -\frac{dn}{dt} = An^m e^{-(E_d^*/RT)} \quad (17-1)$$

其中 n 為吸附原子數， A 為頻率因數， E_d^* 為解吸活化能， m 為解吸動

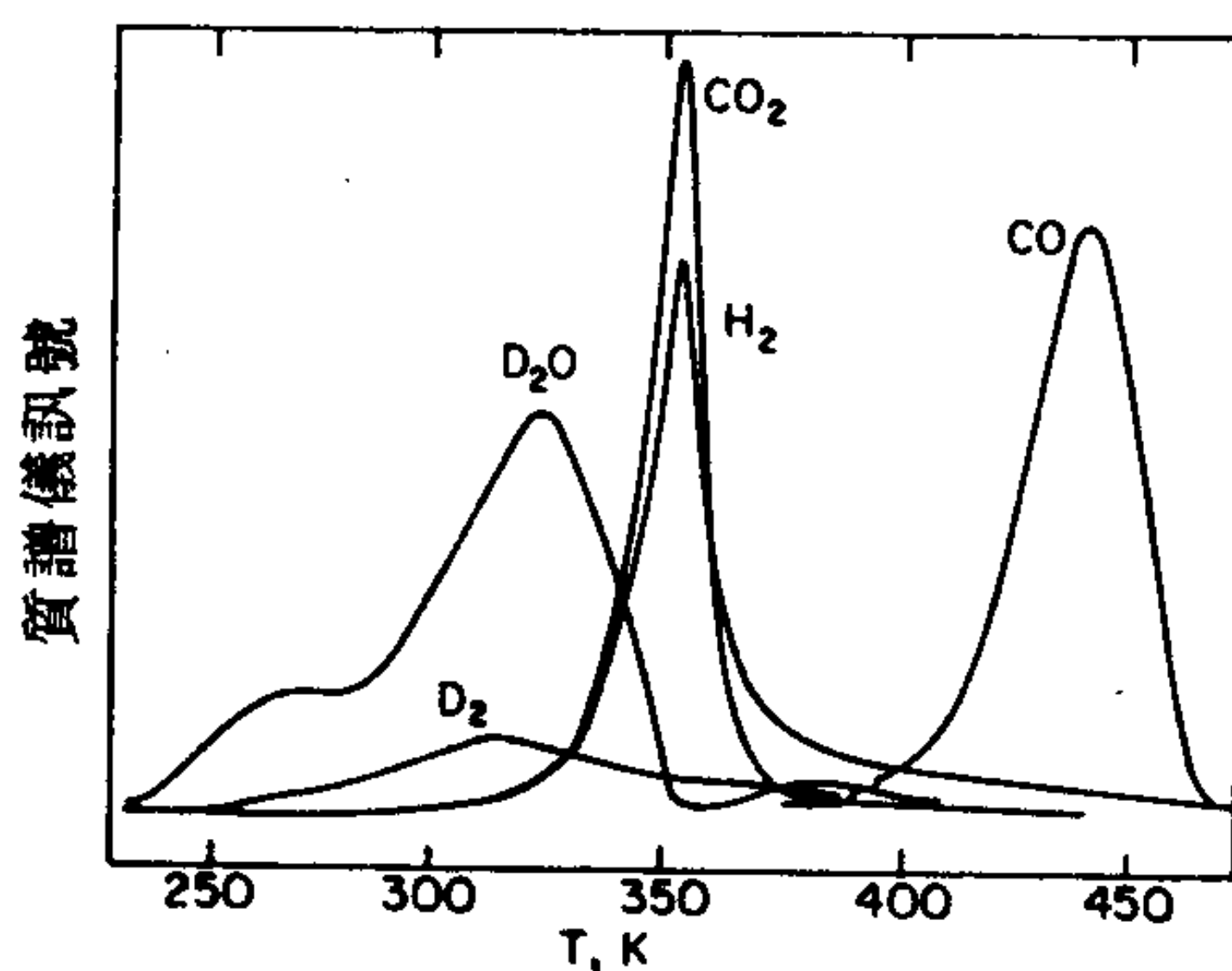


圖 17-4 由 HCOOD 在清潔 Ni (110) 面上吸附和分解的產物的溫度 (temperature programmed) 反應圖譜。(取自文獻 2.)

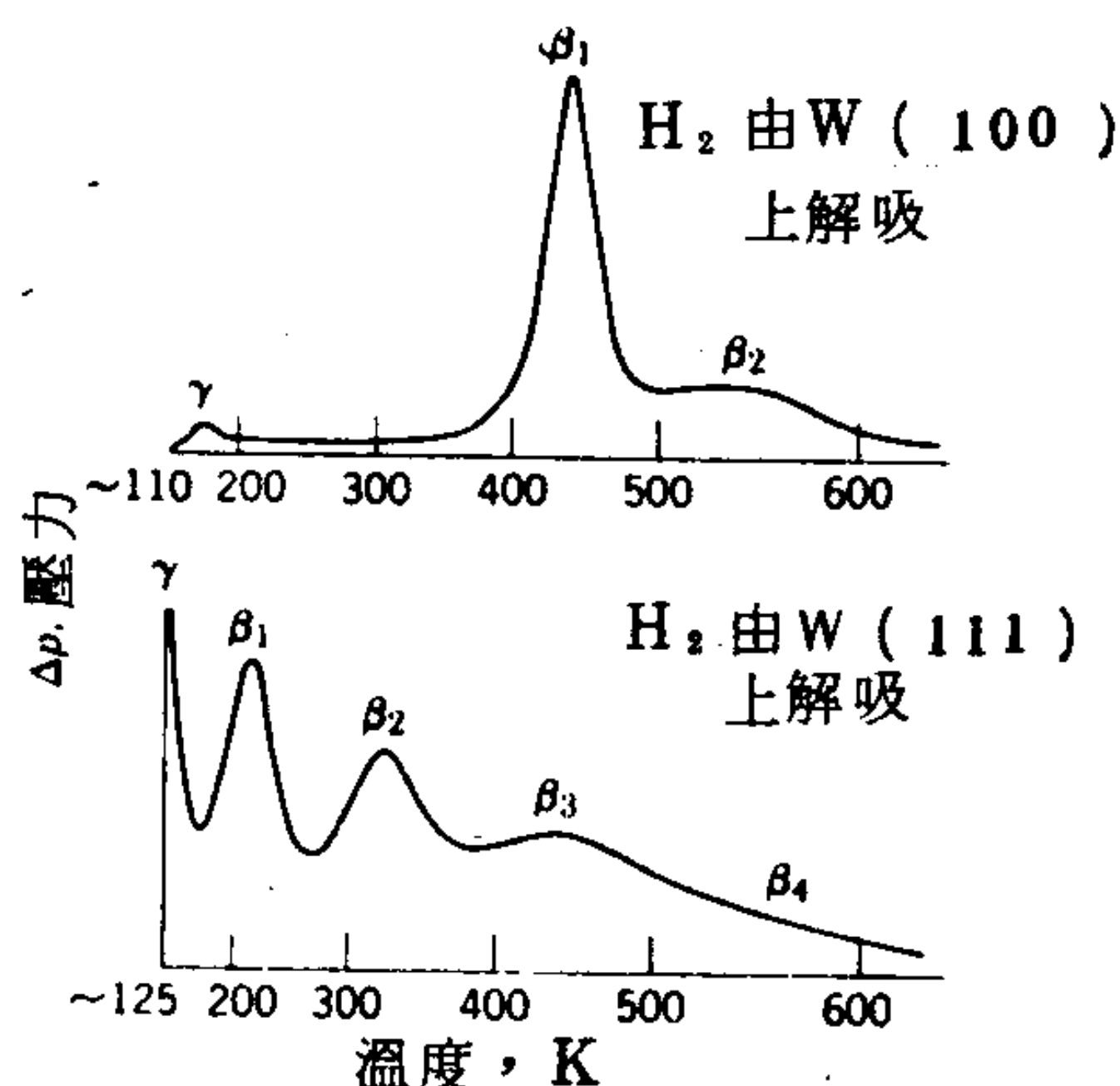


圖 17-5 分子態氫由單層覆蓋的鎢 (100) 與 (111) 面上解吸的圖譜。
(取自文獻 18.)

力學的級數。指數項使得速率在低溫下很慢；到了高溫之後，速率又變小，因為 n 很小。或者，如果 T_p 是解吸溫度， $\ln b/T_p^2$ 對 $1/T_p$ 的作圖應該是一直線，斜率為 E^*/R (見文獻 2.)。

現在已有大量這方面的資料，以上只是說明許多化學吸附系統複雜性——尤其是有催化活性系統的例子。

3. 化學吸附等溫線

在考慮化學吸附的等溫線模型時，必須記得所牽涉的系統種類。前面曾經指出，通常這種情況下，對於平衡狀態的決定，物理吸附不重要，多層吸附也不重要，雖然特別是前者也能決定化學吸附的動力學。

由於化學吸附中都應有相當強的吸附鍵，基本的吸附模型是由蘭穆爾型的 (而不是兩度空間非理想氣體型)。所以蘭穆爾型對於目前的討論是最基本的，但是為了節省篇幅，讀者請參考 16-3 節以作準備。然而蘭穆爾方程式 (16-4 式) 的原式

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (17-2)$$

在化學吸附系統中並不常被遵守。通常會有問題出現，以下的材料主要是對蘭穆爾模型必須要有的精通瞭解。這些包括了回顧處理表面不均勻性和橫向作用的方法，以及吸附需有兩相鄰位置存在時或吸附後發生分解時，產生的新等溫線形式。

A. 可變吸附熱

由前面的內容看來，便不會奇怪化學吸附熱常隨表面覆蓋程度而改變。有兩種很方便的解釋方式（實際系統牽涉兩者的組合）。首先，表面可能是不均勻的，因此有位置能量的分佈（16-14 節）。

如果微分分佈函數與 Q 的指數有關（16-153 式），產生的 $\bar{H}(P, T)$ 是所謂 Freundlich 等溫線

$$\bar{H}(P, T) = AP^c \quad (17-3)$$

c 通常小於 1，因而常常寫成 $1/n$ 。（在討論有關表面不均勻性的情況時，我們用 \bar{H} 以表示平均表面覆蓋率，而以 θ 表示某一均勻塊 Q 的覆蓋率。）17-3 式的線性形式是

$$\log v = \log(v_m A) - n \log P \quad (17-4)$$

有許多實驗等溫線在某些 \bar{H} 值範圍內符合這一形式。圖 17-6 所示是最近的一個例子。注意 D_2 比 H_2 更強地被吸附住。

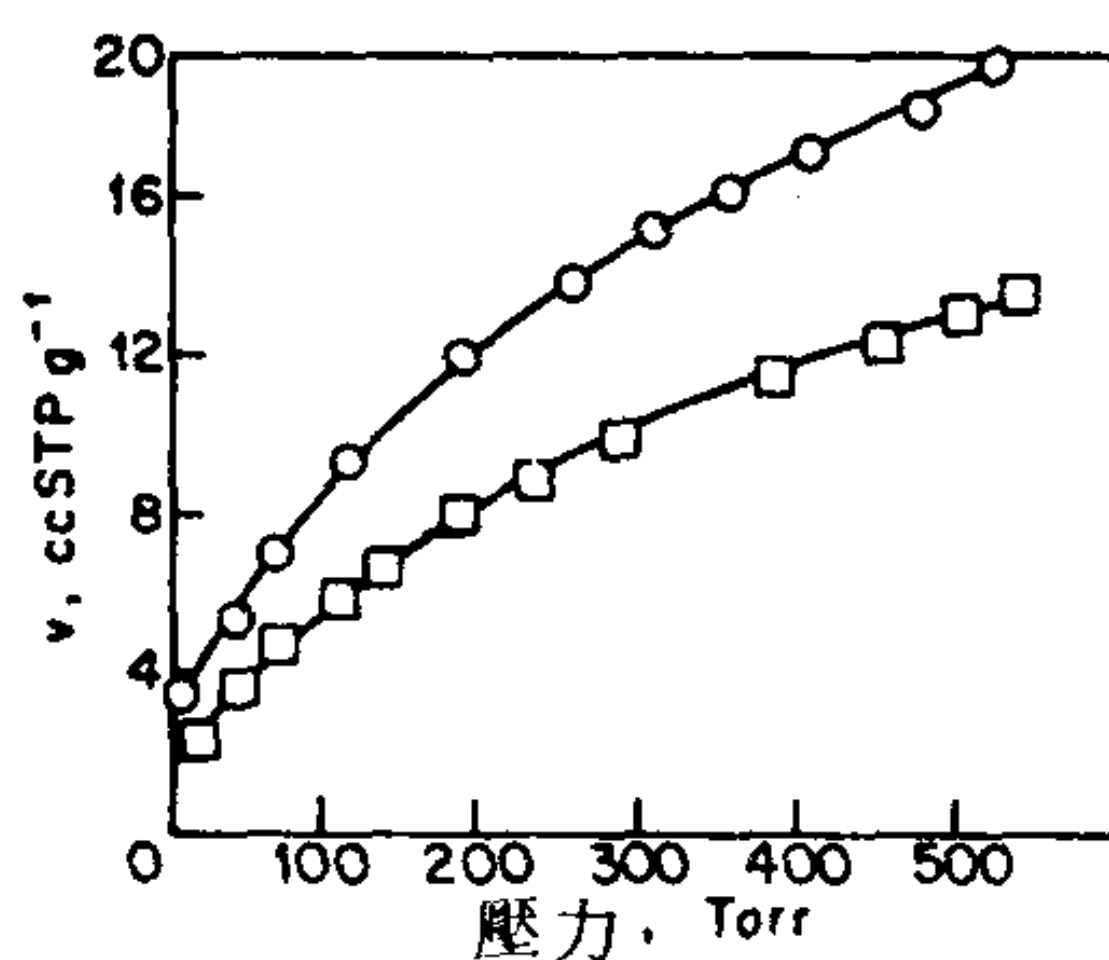


圖 17-6 D_2 ，○與 H_2 ，□，於 77°K 在一還原的擔體 Mo 觸媒上的吸附等溫線。
（取自文獻 20。）

作為一個模型，Freundlich 方程式顯然有缺陷，因為它預測壓力無限大時， Θ 為無限大，或者說因為牽涉的 $f(Q)$ 要求零覆蓋率時， Q 為無限大，而在覆蓋率無限大時， Q 為零。因此這個方程式只有在吸附等溫線的中間範圍才有用。這個困難可由以下假設彌補，即

$$\Theta = \frac{AP^c}{1 + AP^c} \quad (17-5)$$

其中 $f(Q)$ 形狀接近高斯形，而且現在可以正規化 (normalized)。

第二個假設是

$$Q = Q_0 (1 - \alpha\Theta) \text{ 或 } \Theta_0 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{1 - Q}{Q_0} \right) \quad (17-6)$$

在中間範圍的 Θ 值，這導致一個近似於以下的方程式

$$\Theta = \frac{RT}{Q_0 \alpha} \ln P + \text{常數} \quad (17-7)$$

這是所謂 Temkin 等溫線的形式(2)；(另外請看 16-146 式)。這仍然是一個適合吸附等溫線中間範圍的方程式。不過這些不同的方程式常常難以區別。譬如氮在鐵粉上吸附的中間範圍既可符合蘭穆爾形式 (16-2 式)，也可符合 Freundlich 或 Temkin 方程式(3)。

與其選擇一個分析上方便的 $f(Q)$ 函數，似乎不如將化學吸附等溫線以 16-14 節評論過的方式轉變成為對應的位置能量分佈線。第二個步驟所得的方程式與數據的配合是實驗性的，由它所作的推衍有可能是假性的。另一個可能用於化學吸附的方法是分別研究吸附與解吸速率；這在 17-4 節有討論。

表面不均勻可能只是反映出有不同種類的化學吸附，圖 17-2 與 17-5 的例子可能就是這種情形。像粉末中的不同結晶面即可能導致不均勻吸附的行為。不均勻性可能是偶發性的，由於表面缺陷或是雜質。它也可能是有意的；許多觸媒都利用合金或是其他種活性表面的組合。在合金的情形，必須要提的是表面組成不一定與巨相組成相同——其中一種成分可能在表面有過量，就像在溶液中一樣。例如銅—鎳合金表面

似乎有較多的銅⁽²²⁾。

可變吸附熱的第二個一般原因就是吸附質—吸附質作用。在物理吸附中，這個效應通常以橫向引力出現，原因是吸附質分子間有凡得瓦作用力。簡單的處理即產生 16-53 式。

這種吸引力比起化學吸附能而言算相當弱，而在化學吸附中，排斥效應可能反而更重要。這可以有兩種，第一種是如果各吸附位置間隔小到使吸附質之間覺得不舒服，就會有只影響到最鄰近分子的短程斥力。相鄰吸附分子的電子雲之間的排斥會產生一種短程斥力；通常以 7-17 式所用的那種指數項表示。在 16-3 D 節橫向作用力的處理中，微分吸附熱的增量為 $z\omega\theta$ ， z 為最鄰近分子數目，而 ω 為作用能，排斥時為負的。正如 Fowler 與 Guggenheim⁽²³⁾ 所討論的，更複雜的處理會考慮到如果是能量上有利（ ω 為正的），則鄰近位置被佔有的機會要比統計學預測的為高，反之，如果有橫向斥力存在（ ω 為負的），最鄰近位置被佔有的機會要比預期的為少。

第二種斥力可能是長程的。如果形成吸附鍵使得吸附質偏極化，或強烈導引一個原有的偶極，吸附膜會由方向類似而相互有靜電斥力的偶極組成。有無這種偶極可從吸附時表面電位差 ΔV 變化推論出來，5-6 C 節也曾提到。結果的作用應該有鄰近偶極正負電荷相互排斥的短程庫倫斥力，它是 ω 的一部分，還有偶極場產生的長程斥力，它與距離立方成反比。

短程斥力很難定量估計，比較 Q 對 θ 作圖的預測形狀和實驗觀察形狀（例如文獻¹²）的困難是，只根據 ω 的處理沒有多大意義，我們必須知道表面不均勻的情形。例如注意假設表面不均勻下 17-6 式中 Q 與 θ 的關係類似假設橫向作用下的 16-53 式。

B. 位置與吸附質配位數效應

由於在化學吸附系統中，可以合理假設特定的吸附位置有很強的吸附質—吸附質作用，可能發生的一種情形是吸附質分子佔據或堵住第二個相鄰位置。這表示每個分子實際上是需要兩個相鄰位置。一項分析⁽¹²⁾

顯示由蘭穆爾方程式的動力學推導，這時候的吸附速率爲

$$\text{吸附速率} = k_2 P \left(\frac{z}{z - \theta} \right) (1 - \theta)^2 \quad (17-8)$$

而解吸速率仍爲

$$\text{解吸速率} = k_1 \theta \quad (17-9)$$

z 仍爲某一位置最鄰近分子數。將兩式相等即得到蘭穆爾方程式的二次式，

$$bP = \left(\frac{z - \theta}{z} \right) \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)^2} \right] \quad (17-10)$$

如果吸附質因分解而佔有兩個位置，解吸速率即爲

$$\text{解吸速率} = k_1 \left[\frac{(z - 1)^2}{z(z - \theta)} \right] \theta^2 \quad (17-11)$$

因此等溫線變成

$$(b'P)^{1/2} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (17-12)$$

其中

$$b' = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{z}{z - 1} \right)^2$$

這裏要留意的是包含 z 的因數之正確性並未經過實驗證實，而且這裏牽涉的代數形式是屬於模式上的。

Halsey 與 Yeates (24) 加上一個作用項而將 17-12 式寫成

$$\left(\frac{P}{P^0} \right)^{1/2} = \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \exp \left[\left(\frac{2w}{kT} \right) \left(\frac{\theta - 1}{2} \right) \right] \quad (17-13)$$

其中 w 爲作用能。17-13 式符合 H_2 在 $N_1(110)$ 和 $Pt(111)$ 上， w/kT 值分別爲 -1.5 與 2.3 的吸附數據（注意 w 值有正的和負的）。

前面的處理是根據局部而非流動吸附的觀念。實驗上很難區別兩者；請注意文獻23以及有關圖16-30的討論。其間還有些觀念上的微妙

處；見 17-5 節。

C. 吸附熱力學

爲物理吸附發展的熱力學處理當然也可以適用於化學吸附，因此讀者可參考 16-12 節。和在物理吸附一樣，吸附熱力學的主要用途是從溫度關係數據計算吸附熱，也就是求 q_{st} 值。如物理吸附一樣，這些應該與卡計微分吸附熱一樣（除了小小的差 RT ），甚至對不均匀表面也可能一樣。不過在化學吸附研究中比較可能的危險是其數據並不代表平衡吸附的結果；17-5 節所討論 Beaker 對表面流動性的標準代表一個極端例子，即只有部分表面與氣相成平衡。在這種情形下，要記得 q_{st} 值不一定要有簡單的物理意義。

吸附焓也一樣可從第 16 章所討論的方式求出。

4. 化學吸附的動力學

A. 活化能

16-1 節提到在低溫時，化學吸附可能很慢，因此即使是熱力學上有利的，但是唯一實際能夠觀察到的可能是物理吸附。速率緩慢表示有一個化學吸附活化能，這一效應的性質曾廣受討論。

對於化學吸附時發生分解的情形，有活化能的古典解釋是 Lennard-Jones 的解釋⁽²³⁾，這在圖 17-7 有說明。標有 $M + X_2$ 的曲線代表 X_2 分子接近表面時的位能變化，其中有一個淺的極小值，相當於物理吸附的能量，並且位於表面原子與吸附質分子的凡得瓦半徑總和處。標有 $M + 2X$ 的曲線代表兩個 X 原子的位能曲線；在遠離表面處，它與第一條曲線的距離等於 X_2 的解離能。如果將一個原子帶到表面並且與表面形成化學鍵則走的是 $M + 2X$ 曲線（即一個原子的兩倍）。這時的極小值較深，而且如圖中誇張表示的，距離比物理吸附的爲小。兩個曲線有相交，因此吸附質可以從第一條曲線過到第二條曲線；由於波動函數效應，實際的位能曲線是混合的，而且在相交區域變圓滑。譬如圖中的(a)例，化學吸附應該很容易發生；物理吸附的分子在損失其物理吸附能之前

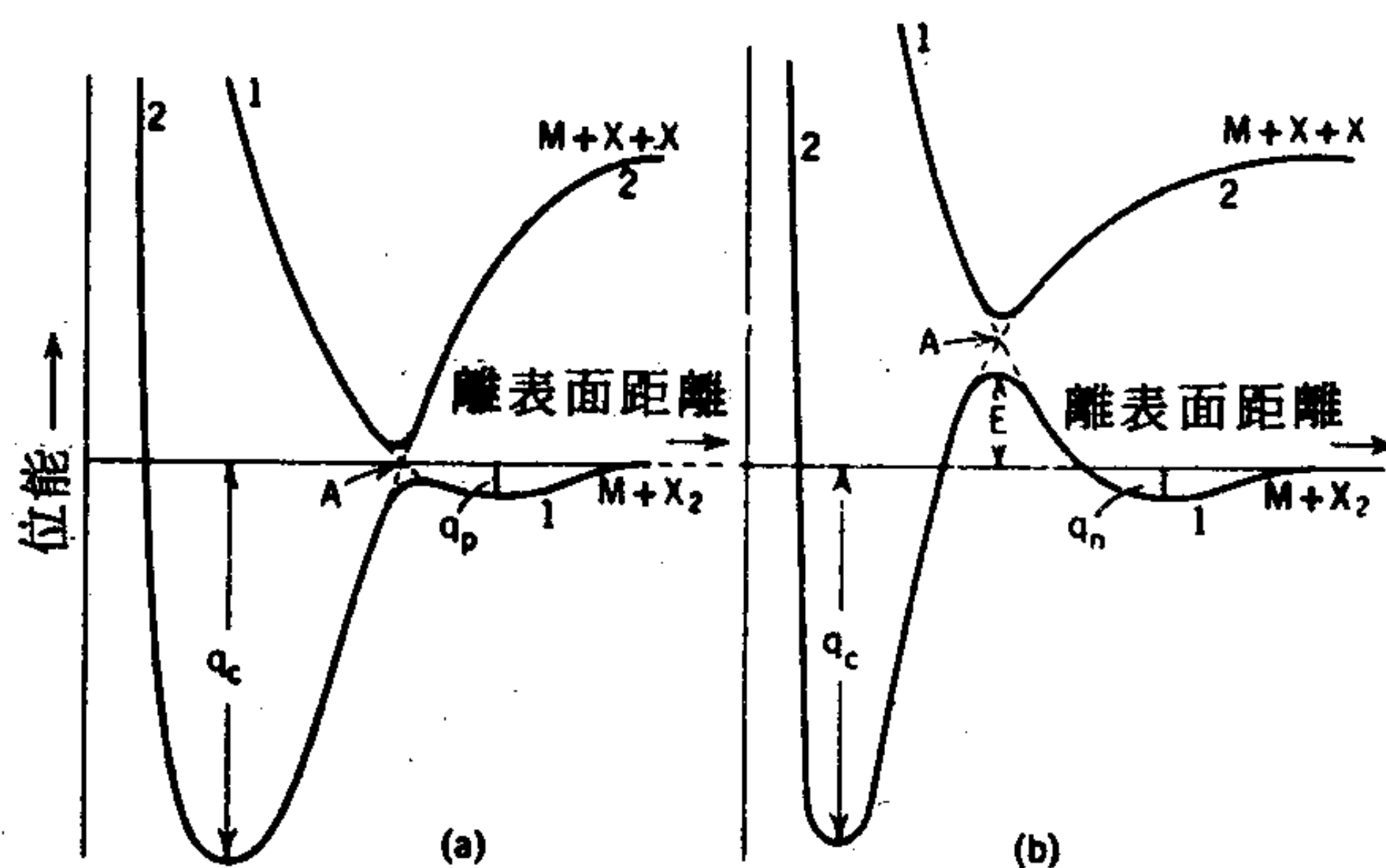
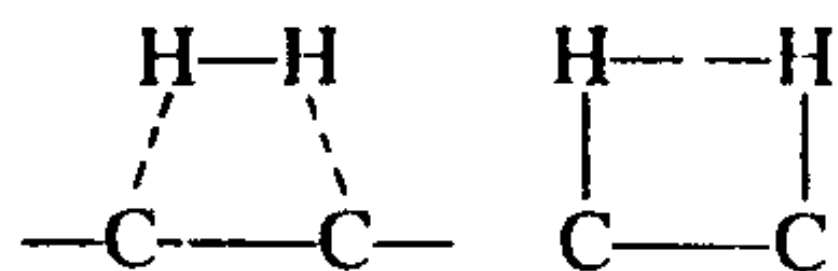


圖 17-7 (a)物理吸附和(b)化學吸附之位能曲線。(取自文獻13.)

，可以直接地過到化學吸附狀態，或者在最壞的情形下，也只需要小小的活化能即可越過障礙。但是在(b)例中，從物理吸附到化學吸附狀態，需要通過等於 X ，解離能相當大比例的活化能，化學吸附應該是很明顯地被活化的。

圖 17-7 將情形作了簡化，因為它未指出原子間距離 $X-X$ ，雖然它也影響能量，那就是化學吸附的能障可能包含伸展 $X-X$ 鍵以配合吸附位置間的距離的能量。譬如氫在各種碳表面的吸附，其中情形可看出氫分子接近一對表面碳原子，同時 $H-H$ 鍵伸展而且 $C-H$ 鍵形成以達到化學吸附的氫原子之最終狀態：



早期由 Sherman 與 Eyring⁽²⁵⁾作的計算得到一個活化能對 $C-C$ 距離的理論變化，顯示在距離 3.5 \AA 處有一極小值（7 仟卡/莫耳）。最小值的定性解釋是如果 $C-C$ 距離太大，則 $H-H$ 鍵必須伸張得相當厲害才會由新形成的 $C-H$ 鍵得到補償。如果 $C-C$ 鍵太短， $H-H$ 斥力

又提高了活化能。在石墨和鑽石的例子，C—C 距離分別為 1.42 Å 與 1.54 Å，計算的活化能約為 45 仟卡/莫耳，比實驗值 22 與 14 高出許多(26)。但是如果我們不管最鄰近原子的距離（這個作法很有疑問），可發現有些碳原子對之間的距離約為 2.8 Å，則計算的活化能就與實驗值相符(13)。順便一提的是，這種吸附位置的不同選擇也成為應用 17-10 式的困擾之一，因為它根據的是單一的 z 值。

另一個問題是在計算 H 原子在石墨上吸附時碰到，就是表面緩解可能顯著改變計算的能量(27)。

更複雜的理論處理則發展出表面分子軌域的觀念，並進而估計各種重疊積分(28)。對氫在 Pt 111 面上的計算與瞬時解吸和 LEED 數據一致。一般而言，對化學吸附膜有愈多的 LEED 構造資料也相對地能對結構作更詳細的理論解釋，例如常見的 (C2 × 2) 結構即是 (29，也請看文獻 3.)。

B. 吸附速率

17-2 D 節曾提到瞬間解吸；這個現代技術能提供有關特定分子狀態吸附與解吸的特定資料，至少在應用於單晶表面時可以如此。其中牽涉的動力學理論實際上就是 16-3 A 節中所用到的。我們還記得吸附速率只不過是氣相中分子打在吸附位置 σ^0 的速率乘以未佔有位置分率 θ 。更廣泛而言，還必需包括另外一個因數，凝結係數 c ，它是打在面積 σ^0 上並且停留的分子分率。還有，如果開始吸附，則打上去並停留更進而成化學吸附態的分子分率是等於 $\exp(-E_a^*/RT)$ 。16-13 式的吸附速率常數變成

$$k_2 = \frac{Nc\sigma^0 \exp(-E_a^*/RT)}{(2\pi MRT)^{1/2}} = \bar{A} \exp\left(\frac{-E_a^*}{RT}\right) \quad (17-14)$$

吸附速率則為

$$R_a = \frac{d\theta}{dt} = k_2 f(\theta)P \quad (17-15)$$

其中 $f(\theta)$ 為可用表面分率，可等於簡單蘭穆爾式中的 $(1-\theta)$ ，但也

可能呈其他形式，例如吸附分子必須找到兩個相鄰未佔有位置時，這種情形的機率之計算請參考文獻30。第二個量，附著係數，是定義為 $s = c f(\theta) \exp(-E_a^*/RT)$ ，代表氣體分子與表面碰撞的實際效率。

或者也可用絕對速率理論來處理，這時要用到形成活化或過渡狀態的平衡常數。這個過渡狀態會具有圖 17-7 b 中位能極大值的組態，在正式推導中，結果凝結係數 c 被一個包含過渡狀態分配函數的式子取代 (13, 31)。

如果 E_a^* 很大，吸附速率可用普通方法研究。Scholten 與合作者(32)能用真空天平追蹤氮在比表面積 $6 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的鐵觸媒之吸附；觸媒重量為 87 克而在 $\theta = 1$ 吸附的氮重量為 39 毫克。速率隨 θ 的增加而迅速減小，所以數據的報導是以 $(1/P)(d\theta/dt)$ 對 θ 來報導，在一定的 θ ，由速率對溫度的變化可以得到圖 17-8 所示的 E_a^* 對 θ 的圖。注意其折點位置與 Q 對 θ 之變化圖折點相同。

E_a^* 隨 θ 而變是常有的事，如果用實驗關係式 $E_a^* = E_0^* + \alpha\theta$ ，17-15 式即變成

$$\frac{d\theta}{dt} = A f(\theta) P \exp\left(-\frac{E_0^* + \alpha\theta}{RT}\right) \quad (17-16)$$

所以在一定溫度，速率應隨 $f(\theta)e^{-\alpha\theta}$ 而變。17-16 式是所謂 Elovich 方程式的一個形式(33)。

前面例子中，在 $\theta = 0.07$ 至 0.22 的範圍內，速率可以下面方程式表示

$$\frac{d\theta}{dt} = 21.9 P_{N_2} e^{(132.4\theta/R)} e^{-(5250 + 77,500\theta)/RT} \quad (17-17)$$

壓力以厘米汞柱，時間以分鐘表示。17-17 式可以寫成 17-16 式的形式； $f(\theta)$ 應為 $(1-\theta)^2$ ，因為假設吸附是在兩個位置上；但是在這裏 θ 值的小範圍內，這又可近似等於 $e^{-2.22\theta}$ ，這比起另一指數項算是微不足道。在同一 θ 值範圍，頻率因數 (17-14 式中的 A) 增加了

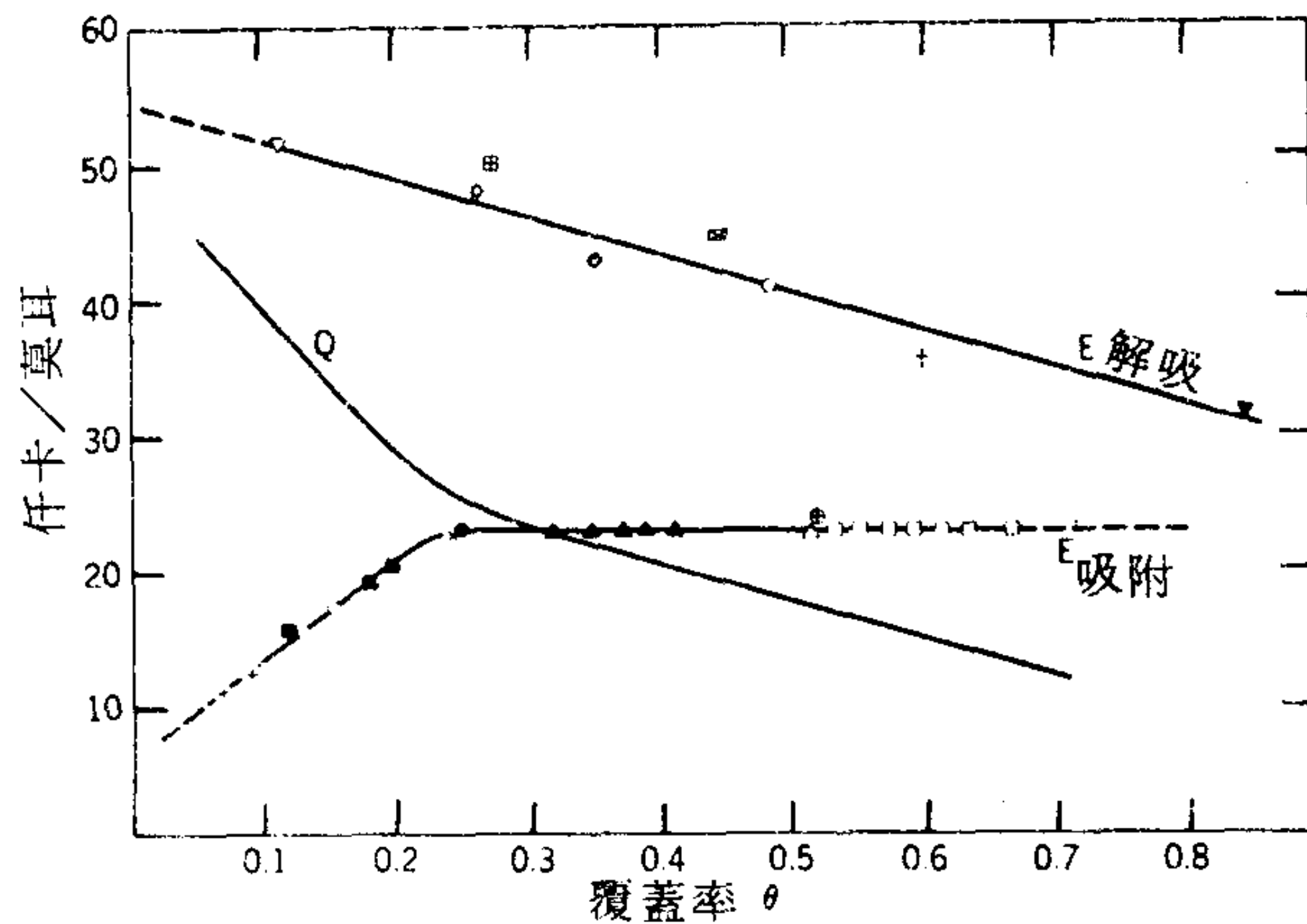


圖 17-8 氮在一次促進，高度還原的鐵觸媒上之吸附與解吸活化能，以及化學吸附熱。O 是由 $Q = E_{\text{解吸}} - E_{\text{吸附}}$ 而算出。（取自文獻 32）

10^5 倍，表示凝結係數有某種漸進的改變，或者過渡狀態的分配函數有變化。

前面例子所呈現的看法相當有代表性，那就是活化能與頻率因數都會隨 Q 的減少或 θ 的增加而增加。這種關係的物理解釋似乎是活性位置有相當負值的吸附焓，或許是因為吸附質高度局部化，但是高吸附能却幫助了化學吸附所需的鍵的改變。譬如在圖 17-7 b 中，具有較低極小值因而較大 Q 值的 $M + 2X$ 位能曲線會與 $M + X_2$ 曲線在較低處相交而得到較低的吸附活化能。

再回到圖 17-8 的系統，很顯然超過了 $\theta = 0.22$ 以後，表面狀態的性質必然有了變化；活化能與吸附熱幾乎是常數，此時頻率因數隨 θ 增加而減小。Schoten 等人(32)將這個區域解釋為流動吸附區域。不過也有可能這時候氮已不再進行分解，或者是吸附在能有較多振動與轉動自由度的結晶面上。

C. 解吸速率

解吸一定是要被活化的，因為最小的 E_a^* 是等於吸附能 Q 。因此

$$E_d^* = E_a^* + Q \quad (17-18)$$

這表示解吸活化能可能比吸附活化能高得多，而且與 θ 很有關係，因為 Q 對 θ 的變化會有直接的貢獻。依照蘭穆爾模型的動力學處理，解吸速率可寫成

$$R_d = -\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) f'(\theta) \quad (17-19)$$

其中 $f'(\theta)$ 就是蘭穆爾推導中的 θ (16-3 節)，但在化學吸附系統中可能有其他的形式，例如兩個表面原子必須結合再解吸時即為 θ^2 。

至於氮在鐵上吸附的例子，實驗的解吸活化能也表示於 17-8 圖；解吸速率等於實驗式

$$-\frac{d\theta}{dt} = 4.8 \times 10^{14} \theta^2 e^{-10.64\theta} e^{[-55,000 + 29,200\theta]/RT} \quad (17-20)$$

時間仍以分鐘表示。注意 θ^2 項的存在。 $e^{-10.64\theta}$ 可代表為統計上找到兩相鄰位置而對 θ 所作的實驗性補償。不過一般的情形則是由氮原子組成的吸附態，氮原子可結合又解吸為 N_2 。第二個要點是 E_d^* 對 θ 的作圖不像 E_a^* 的作圖（再推理到 Q ）一樣在 $\theta = 0.22$ 有一折點。由過渡狀態理論，其解釋是活化狀態性質很類似吸附狀態，因此雖然它對 θ 的變化會影響吸附動力學，它却不會影響解吸的動力學。

我們可預測解吸的頻率因數 A 約在 10^{13} /秒左右（注意 16-1 式）。有時會有更小的值，如 C_s 由 N_i 表面解吸(34)，其吸附壽命遵守 $\tau = 1.7 \times 10^{-3} \exp(3300/RT)$ 秒的式子（ R 以每莫耳每度 K 卡表示）。有人提的解釋是解吸位置必然發生表面擴散才會發生解吸。

5. 表面流動性

前面有好多處曾出現表面流動性的問題。這問題常造成混淆——見文獻 24。實際上，似乎有兩種觀念被提到。第一個是在討論物理吸附時被提起，它是關係於吸附質能否在表面上自由移動而可實際上看成兩度空間非理想氣體的狀態，如果吸附質要有這種流動性，表面能障必須比

kT 小得多。化學吸附中似乎不可能有這種流動吸附層。

通常我們可合理假設化學吸附中牽涉到特定的位置，因而橫向運動之間應該存在一定的位能障。因此吸附應該遵守局部狀態的統計熱力學，另一方面，吸附以及催化過程的動力學與這種表面跳躍真正發生的頻率與性質有很大關係。一個薄膜可能就這種意義而言是流動的，但仍不致與局部狀態的組態熵有顯著偏差。

場發射研究提供了有關第二種意義的表面流動性很詳細的資料，雖然只是對有限的幾種系統。我們可以在針尖的一邊吸附上一些分子，然後透過發射強度的變化模式來觀察加熱到不同溫度時，這些分子在表面分散的速率與方式（見圖 8-4）。譬如在大約 400°K ，氮原子開始很容易地在鎢的 111 平面上移動⁽³⁵⁾。Chen 與 Gomer⁽³⁶⁾ 發現 Xe 在 W (110) 上的擴散之 $D = 7 \times 10^{-8} \exp(550/T)$ 厘米 / 秒，並評論說擴散的活化能是解吸的四分之一，這比例與化學吸附中得到的相當。有趣的是，氫原子在 W (110) 上的低溫擴散是經由一種隧道機構⁽³⁷⁾。Hayward 與 Trapnell (15 b) 評論說表面移動在溫度到達蒸發溫度之半時即變得重要；這個結論雖是對鎢觀察得來的，但是應可適用於一般情形。此外利用場離子發現技術可以觀察到各種的原子，因而可追蹤各別原子的移動。有了充分的觀察就可得到有關每單位時間內平均表面位移的初步統計，從而得到表面擴散係數的大略值。

巨觀的流動性測量通常不易進行，也不普遍。早期的一個例子是 Bosworth⁽³⁸⁾ 利用增強的紫外光電效應能夠追蹤吸附在鎢上的鉀點散佈的情形。在 480°K 的擴散係數經估計為 6×10^{-6} 厘米² / 秒，活化能為 15 仟卡 / 莫耳。在一個相當不同的研究中，吸附在矽膠上的長鏈脂肪酸的擴散移動被解釋為經由蒸發跳躍 (evaporative hopping) 而進行⁽³⁹⁾。

有人曾利用一個放射性鎳點並觀察在連續放射攝影中散佈情形來研究鎳原子在鎳 111 表面上的自擴散 (Self-diffusion)⁽⁴⁰⁾。其結果遵守以下方程式

$$\mathcal{D}_s = 300 e^{-E^*/RT} \text{ 厘米}^2 / \text{秒} \quad (17-21)$$

其中 E^* 爲 38 ± 4 仟卡 / 莫耳。

一個更直接的方法是將吸附焓與理論值比較。其詳情請參考 Hayward 與 Trapnell 的文章 (15 b)，其原則實際上就是 16-3 C 節與 16-13 節所討論的，問題也相同。似乎吸附焓的絕對值或對 θ 的變化難得有任何肯定的研判用途。

總括而言，目前使用的表面流動性的定義有三種。統計熱力學標準說吸附膜的焓之中應該含有一部分屬於兩度空間的自由移動（本作者認爲是不太可能的情形）。平衡熱力學說法是吸附的原子透過表面擴散（或任何其他方法）在短於吸附實驗的時程內於表面上找到最低的自由能排列。第三個流動性定義是吸附膜應該呈現巨觀的表面位移流動。

第一個定義事實上並沒有多大用處；太多因素會影響吸附焓，因此由某一系統的實驗值無法來判斷屬於統計熱力學的表面流動性。第二個定義比較有用，特別是在化學吸附，因爲這時與物理吸附不同的是吸附鍵會強到無流動性，真的意味著吸附物質的表面分佈是混亂的而非成平衡的。

第三個定義實際上是流料學的，能夠明確地應用於實驗上。它也代表將我們用於巨相的標準延伸到薄膜上，當然它也是區別液態底質上薄膜狀態的根據。譬如第四章討論的，固態膜應該是規則的而且應顯示彈性與屈服點行爲；液態膜應該是內聚的並顯示粘滯流動；氣態膜應該與表面的所有部分迅速達成平衡。雖然固態底質上的薄膜區別較小，方法仍是一樣。本作者的意見是爲了實用及一致起見，只應使用第三種定義。

6. 化學吸附鍵

化學吸附鍵至少可以從兩個觀點來看。表面繞射與光譜研究已揭露了有關吸附態的許多細節，這在 17-2 節已經指出。由 LEED 強度數據的分析也可估計吸附質—底質鍵長，綜合於表 17-1。由 17-4 節可看出，從瞬時或程溫解吸數據再配合吸附的活化能，可以求得鍵能。較老

表 17-1

由 LEED 所得吸附質—底質鍵長^a

底質	吸附質	鍵長		預測值 ^b
		Å	文獻	Å
Ni (001)	O	1.97	41	1.90
	S	2.18	41	2.28
	Se	2.27	41	2.41
	Na	3.37	42	3.10
Ni (110)	O	1.91	19	1.90
	S	2.17	14	2.28
Ni (111)	S	2.62	44	2.28
Ag (001)	Se	2.80	45	2.61
Ag (111)	I	2.75	46	2.77
Al (100)	Na	3.52	47	3.32
Mo (001)	N	2.02	48	2.08
W (110)	O	2.08	49	2.05

^a 取自-J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, *Acc. Chem Res.*, 9, 333 (1976).^b 見 L. Pauling, *The Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1966.

的求鍵能的方法當然就是從兩個以上溫度的吸附等溫線計算等立體吸附熱 q_s 而得。本節報導的數值多半是用這種方法得到；它們只算是近似值因為 q_s 通常隨表面覆蓋率而變，所以一個系統沒有一個固定值。

現在要以幾個理論觀點來研究化學吸附，綜合於後。Gomer 曾經評論過這個題目(4)。

A. 局部鍵方法

很有用的一個方法就是將化學吸附看成只是吸附質分子中的一個原子和吸附劑的一個原子之間形成鍵，就像是形成一個雙原子分子一般。譬如鹼土金屬原子吸附在金屬表面上，可寫出以下幾步

$$\begin{aligned}
 M(g) &= M^+(g) + e^-(g) & Q_1 &= -I \text{ (游離電位)} \\
 e^-(g) &= e^-(\text{金屬上}) & Q_2 &= W \text{ (功函數)} \\
 M^+(g) &= M^+(\text{吸附態}) & Q_3 &= e^2/4r_0
 \end{aligned} \tag{17-22}$$

Q_3 一值相當於離子在距離表面 r_0 處之位能，因靜電影像力 (electrostatic image force) 而產生 (即由於金屬作為導體的性質，離子好像被表面之下 r_0 處的一個相等而相反的電荷吸引)。不同鹼金屬在鎢上作

用能的計算值與實驗的 Q 值還算相符（見文獻13。）。

假設有共價鍵時，可能的一個步驟是用陰電性系統（見文獻50.）以估計鍵能，例如氫在鎢上的化學吸附（並分解），



以及

$$Q = 2E_{W-H} - E_{H-H} \quad (17-24)$$

假設不需要切斷 $W-W$ 鍵。 $H-H$ 鍵能為已知， E_{W-H} 的值可以由以下關係得到

$$E_{W-H} = \frac{1}{2} (E_{W-W} - E_{H-H}) + 23 (X_W - X_H)^2 \quad (17-25)$$

其 X 值為各別的陰電性。吸附能則為

$$Q = E_{W-W} + 46 (X_W - X_H)^2 \quad (17-26)$$

$W-W$ 鍵能大約應為昇華能的六分之一（注意 3-1 B 節），陰電性也有各種方法求出，其中可能以 Mulliken 的方法(51)是最基本的方法。由於 $(X_W - X_H)$ 與鍵的離子性有關，這個差可由表面電位差測量而得的表面偶極矩算出其近似值（52，53.）。

或者 E_{W-H} 可以按比例定在純粹離子鍵（用 17-22 式但是 $Q_s = e^2/r_0$ ）和純粹共價鍵〔17-25 式， $(X_W - X_H) = 0$ 〕之間，由波動力學近似法(54)

$$E_{W-H} = \frac{fE_i - (1-f)E_c}{2f-1} \quad (17-27)$$

其中附字 i 與 c 為兩個極端情形的估計值， f 為 $f = \mu/er_0$ 。所算出的離子性分率， μ 為表面電位差測量所得的偶極矩。Hayward 與 Trapnell（15 b）用這個方法所得的一些值列於表 17-2。Somorjai 還有其他的一些實驗值(5)。

由於求陰電性的方法之一是合併幾個鍵能(56)，可猜想而知前面整個方法也可換成以一個代表性化合物中的鍵能為表面鍵能。譬如對每莫耳的氧，由氣態元素形成 $WO_3(g)$ 的生成熱為 193 仟卡，與氧在鎢上化學吸附的 Q 值 194 仟卡相當接近；同樣地，對每個 CO ，由 $Ni(g)$ 與

表 17-2
化學吸附熱的計算與實驗值 (取自文獻 13 與 15)

系統		Q, 仟卡/莫耳	
吸附質	固體	計算值	觀測值
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

CO(g) 形成 Ni(CO)₄(g) 的生成熱為 35 仟卡/莫耳, 而化學吸附的 Q 為 42 仟卡/莫耳 (見文獻 15. b)。

同樣的說法也可適用於碳上的吸附。譬如氫的化學吸附可寫成



如果假設正常的 C—H 鍵能 (例如甲烷中總鍵能的四分之一), 則 Q 可以計算為

$$Q = 2 E_{C-H} - E_{H-H} \quad (17-29)$$

這個方法類似但在較複雜分子的吸附時更複雜。當然在所有這些例子裏, Q 的計算值與所形成鍵性質的假設有關係。例如氫在某一表面 (如銅) 上的吸附實際上是發生在氧化物覆蓋的部分而不是純金屬, 計算 Q 時必須認清這一事實。

列於表 17-2 中的 Q 值顯示局部鍵方法有相當程度的成功, 就此而言, 表面化學鍵性質似乎的確與簡單化合物中的普通化學鍵沒有什麼不同。不過即使在此架構之內, 仍可能有相當大的特定效應, 這可由計算的 Q 值與觀測值嚴重不符看出。下一節將討論其中的一些特定效應。

B. 金屬

一般而言, 不論吸附質為何 (至少對常見的如氫、氮、氨、一氧化

碳、乙烯和乙炔)，在不同金屬上的初吸附熱確實遵循一個共同的模式。這個不尋常的 Q 值遞減次序是： $Ta > W > Cr > Fe > Ni > Rh > Cu > Au$ ；這說明於圖 17-9 (15. b)。第一，過渡金屬顯然是最活潑的化學吸附元素，第二，在同一過渡系列中，活性由左向右降低。這個行為模式強烈顯示金屬能夠使用 d 軌域以形成吸附鍵，有人企圖找出它與金屬—金屬鍵中 d 性質的關聯，不過只有部分成功 (15. b, 57.)。圖 17-10 是對乙烯氫化的催化活性關係，進一步證據則是來自感磁性數據。Selwood 與合作者 (見文獻 58) 發現鎳粉的飽和磁化隨化學吸附的氫量呈線性的減少，並估計每個吸附的氫原子用掉了 0.7 個未配對的 d 電子。還有，如果在 -196°C 作測量，鎳上物理吸附的氫並不影響磁化，但是此系統若任其溫度上升則氫變成化學吸附，磁化即減少 (58,

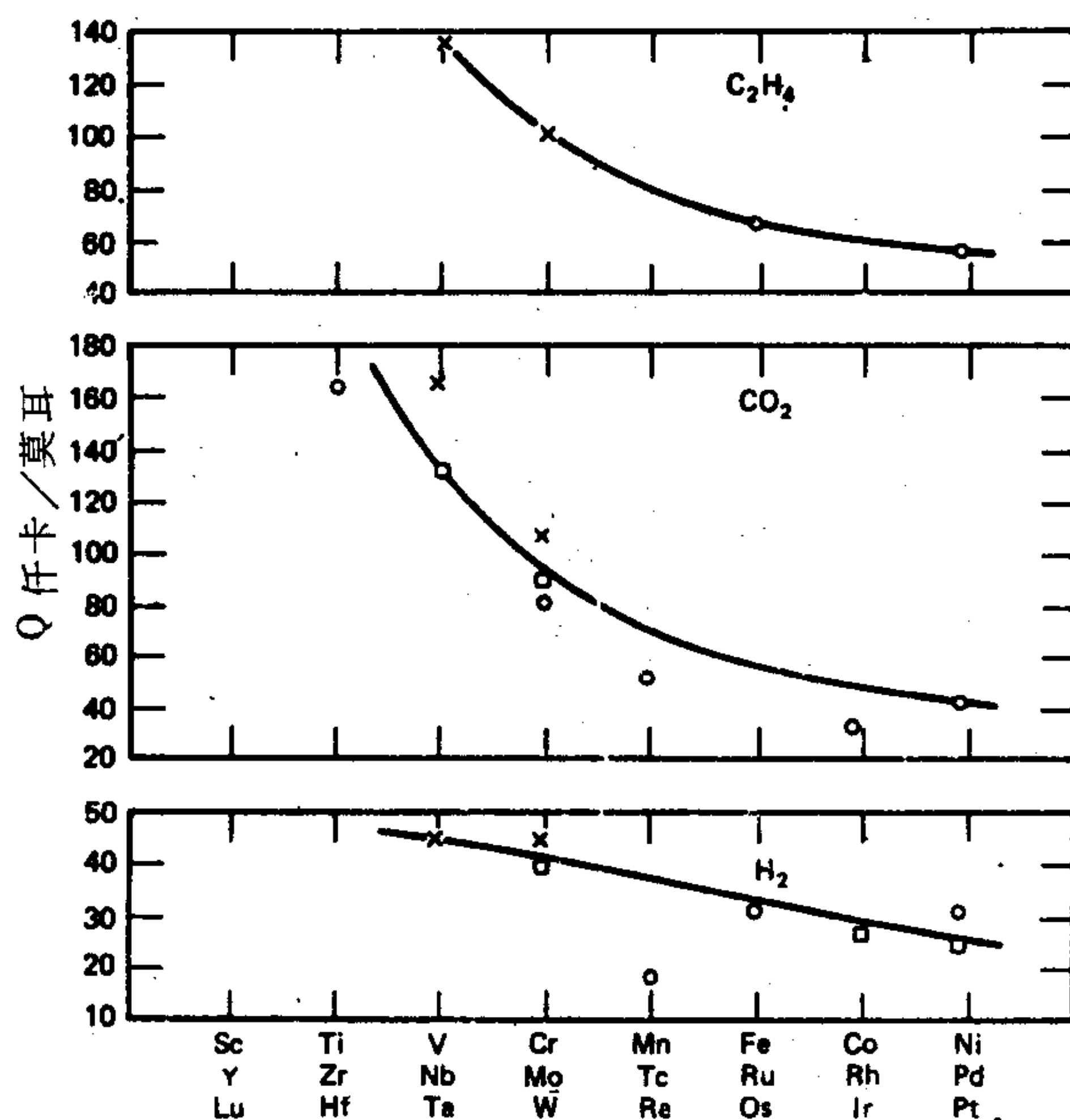


圖 17-9 過渡金屬之化學吸附熱，根據週期表分類而畫。O，□與 X 分別代表第一、第二與第三週期。(取自文獻 13.)

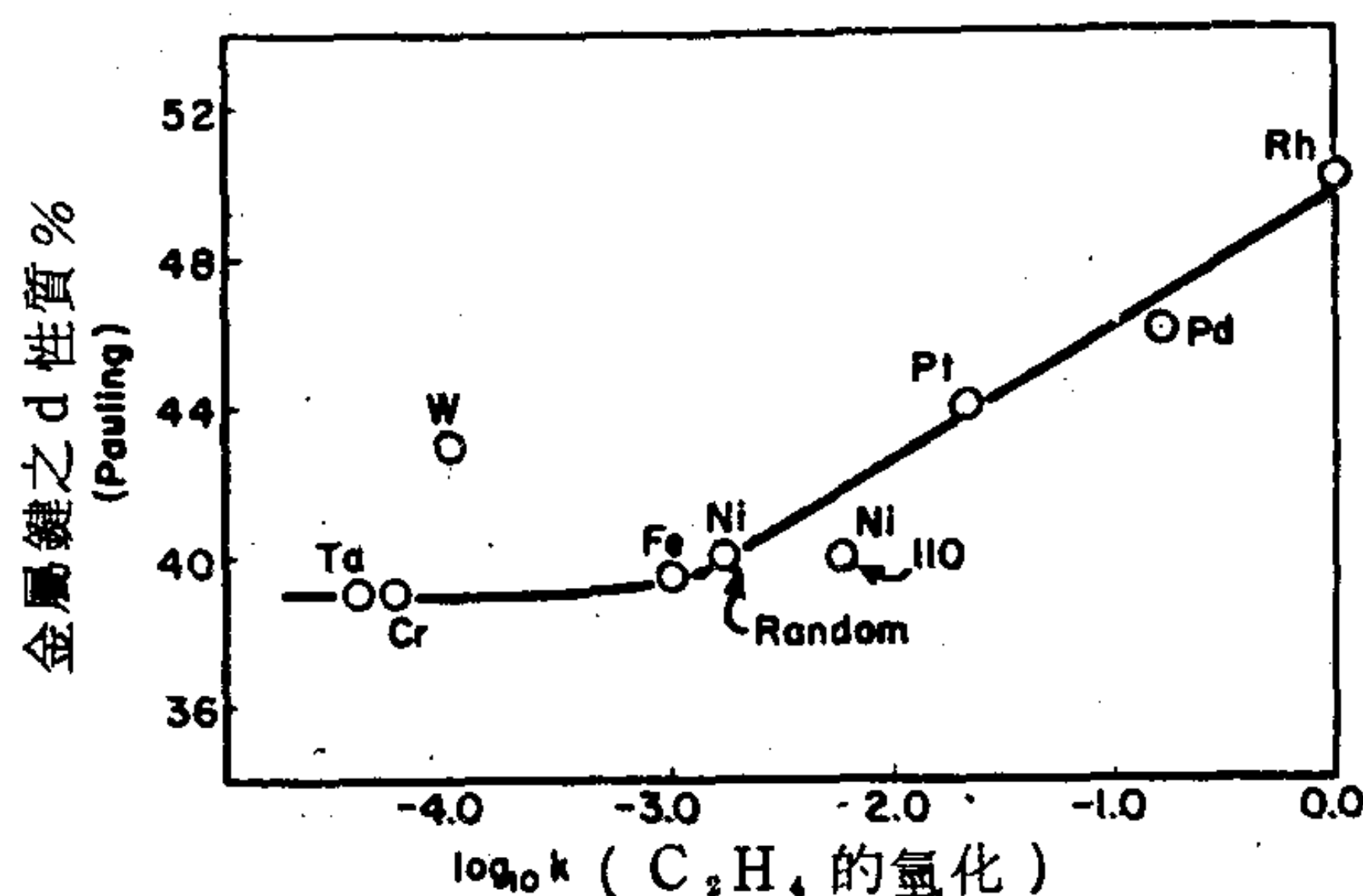


圖 17-10 對乙烯氫化之催化活性與金屬觸媒中金屬鍵 d 性質百分率之關係。
(取自文獻 59.)

59)。用其他吸附劑如苯、環己烷、乙烯和乙烷對於特定磁化 (specific magnetization) 也有類似效應。

前面提過的幾種吸附質如一氧化碳和乙烯能和過渡金屬形成非常穩定的配位化合物 (請看文獻 60)，也許應該找的是與這類化學反應的關聯而不是去找與金屬中金屬—金屬鍵的性質之關聯。在這些配位結合中牽涉了低能量的空 d 軌域，有無這些 d 軌域可用確實與化學吸附 Q 值的一般趨勢相合。由 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生成熱能成功地計算一氧化碳在鎳上的 Q 值就支持了這一觀點。一個複雜的問題是如果環境不對稱，各 d 軌域即不相同，它們通常分裂成兩類或更多。譬如在八面體錯合物， dz^2 與 dx^2y^2 軌域即形成一類，用於鍵結中，而 dxy ， dxz 與 dyz 軌域形成另一類，由金屬電子佔有。配位鍵能量受此分裂影響，很可能在化學吸附中 (61, 62) 以及一些光解吸例子中 (62)，配基場效應很重要。金屬團化合物，也就是三個或多個金屬互相結合成中心單元的配位化合物這方面的發展也刺激了對同一配基在化學吸附上的類比。CNDO (完全忽略差異重疊——一種很有用的波動力學方法) 計算也曾被嘗試於一氧化碳與 Ni 原子團在 100 與 111 面上的作用 (63, 64, 評論請看文獻 65.)

。有趣的是，結果似乎與包含了多少 Ni 原子以及 CO 分子的組態有關。
。處理金屬上化學吸附的另一個很不相同的方法是認為吸附質作用是由於傳導電子的間接作用而來(67)。

C. 半導體

在氧化物和其他半導體上吸附的某些性質可以用固體的電學性質處理，這些要在此扼要評論。細節可在文獻15. b 與 6. 中找到。

許多晶體中相鄰原子的原子軌域充分重疊，因而對一定量子態的每一類可當作是一結合軌域或帶。這種結晶如果有半填滿的帶則能導電；但是如果這種帶是填滿的或是空的，導電性都會很小。金屬氧化物就是這種結晶的例子；如果化學計量上剛好，所有的帶都是填滿或空的；導電性很小。但是如果氧化物中有某些過量金屬存在，它可提供電子到氧離子的 3s 或 3p 軌域形成的空帶內，因而產生導電性。一個例子就是 ZnO，它通常有過量的鋅在內。

如果氧在這種氧化物上吸附牽涉到以下反應



吸附程度因有過量的鋅存在而很有限，也就是吸附程度會很小而且會降低導電度，因為它把電子由傳導帶拿走；這兩個預測都經過實驗證實。這種吸附是所謂掏空式的 (depletive)。圖 17-11 是定性顯示有表面電子接受者或吸附質存在時的情況。由於整個系統要維持電中性，帶正電的供給者累積於表面以完成一個電雙層。

另一方面，像 NiO 這種氧化物含氧較多，因為偶而有些 Ni^{2+} 離子不見了，而電中性是由一些正三價的鎳來維持。這些 Ni^{3+} 離子由本來填滿的導電帶拿走電子，如此又達成了導電所需的條件。根據 17-30 式吸附的氧能從略為變空的軌域帶中拉走電子（或者它另外產生數量無限的 Ni^{3+} ），因而能進而形成單層。還有，因為吸附會在原本幾乎填滿的軌域帶中製造更多的空隙，導電度應該上升。這個預測也經實驗證實(68)。

因此一般而言，形成陰離子的吸附質應該覺得 p 型半導體（如

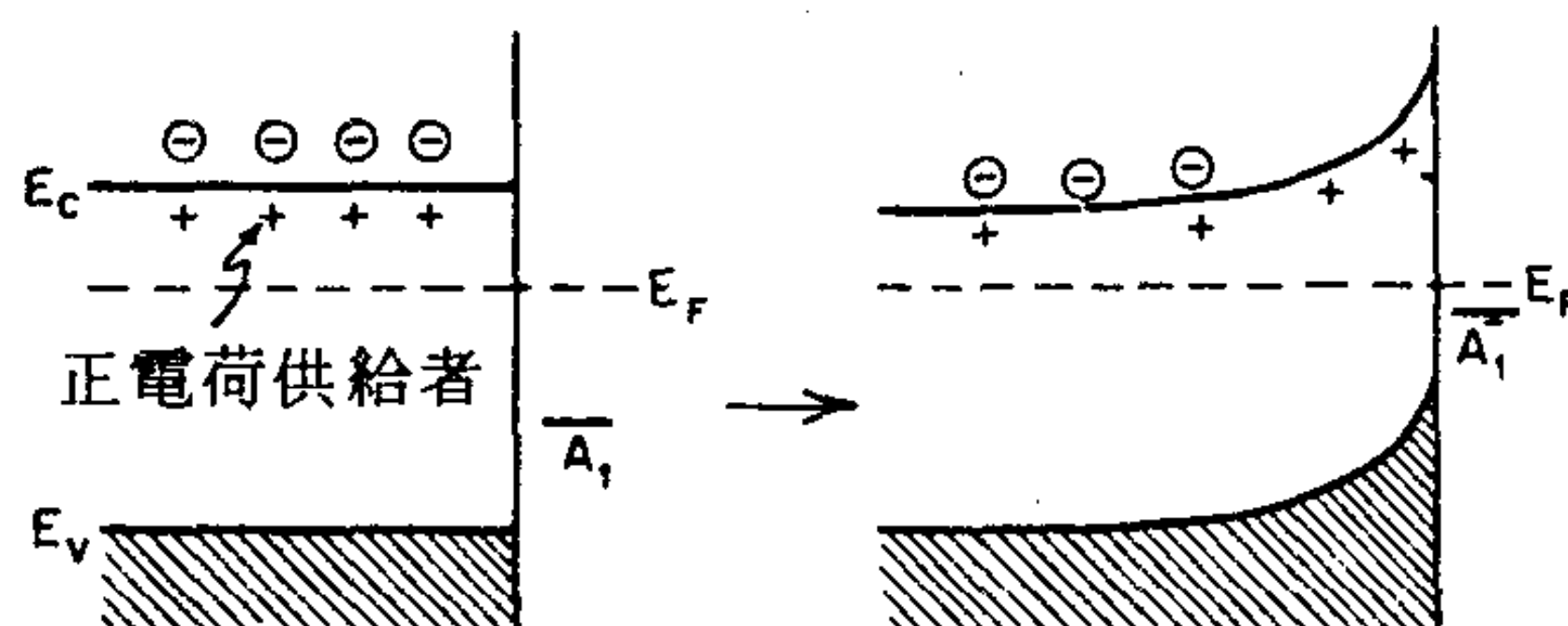


圖 17-11 負電荷在表面的彎曲軌域帶。 E_v ， E_f 與 E_c 分別為價帶，費米能階和導電能階的能量。(取自文獻 66)

NiO) 比絕緣物質更活潑，而這些又比 n -型半導體 (如 ZnO) 活潑。半導體的型態不一樣是由原有離子的過多或缺少而定；經常故意添加的雜質也有同樣功用。譬如在 NiO 的晶格位置中如有 Li^+ 離子存在，則必定有 Ni^{3+} 離子存在以維持電中性；這些離子與氧爭奪電子，降低了對於氧的吸附活性。

對於半導體表面上掏空式吸附的定量處理是所謂的邊界層的理论 (15. b, 69.)，其中假設因吸附的結果，形成了厚度 l 的帶電層。然後假設所有缺陷產生的電荷中心在這一厚度之內被中和，因此如果缺陷密度為 n_0 (例如 ZnO 中每立方厘米內超出的鋅原子)， $n_0 l$ 等於吸附質表面濃度，或

$$\theta = n_0 l \sigma^0 \quad (17-31)$$

其中 σ^0 為吸附位置面積，約為 10^{-15} 厘米²。在此層內的電荷密度 ρ 定為常數，所以只是 en_0 ，結果 Poisson 方程式 (5-5 式) 積分產生

$$V_s = \frac{2\pi\rho l^2}{D} = \frac{2\pi en_0 l^2}{D} \quad (17-32)$$

17-31 式與 17-32 式之間消去 l 得到

$$\theta = \sigma^0 \left(\frac{DV_s n_0}{2\pi e} \right)^{1/2} \quad (17-33)$$

其中 V_s 為吸附造成的表面電位變化。17-33 式近似等於

$$\theta = 3 \times 10^{-2} (n_0 V_s)^{1/2} \quad (17-34)$$

這時 V_s 是以實際伏特表示， D 假設為 10， σ^0 為 10^{-15} 。如果缺陷量等於 $10^{18}/cc$ 而 V_s 為 1 伏，這是吸附時常觀察到的表面電位變化，則 θ 應該約為 0.003。因此由這一機構吸附的量非常小，雖然對表面的電學狀態的效應非常大。另外還可能有光效應；照射表面可以改變邊界層的電子密度再視半導體的種類而導致吸附的增加或減少。

半導體表面上的吸附是一個重要的現象，因為它會影響半導體作為電子元件的效果，通常是反的效果（見文獻70）。譬如水、氧與二氧化碳吸附在鍺與矽表面上形成半導體氧化物，這種吸附可能在一 n 型表面上產生一層 p 型層。相反地，這種效應也可用來偵測很少量的吸附質。

如果一個半導體表面覆上一層催化金屬膜，則會發生一些複雜但可理解的效應。例如甲酸在附有銀的半導體上之脫氫反應活化能隨擔體的 n 型導電度的減小而減小(71)。

D. 酸-鹼系統

還有一種吸附系統就是吸附位置與吸附質之間發生質子轉移，或是有路以士酸鹼式的反應發生。具有酸位置的固體中很重要的一類是各種矽土-鋁土固體，廣泛被用作裂解觸媒。這種位置主要是鋁離子，但可能是質子供給者（布忍司特酸）或路以士酸，如圖 17-12 所示。位置種類可由紅外光譜區別，因為一個吸附的鹼，如氨或吡啶，應該是呈銨

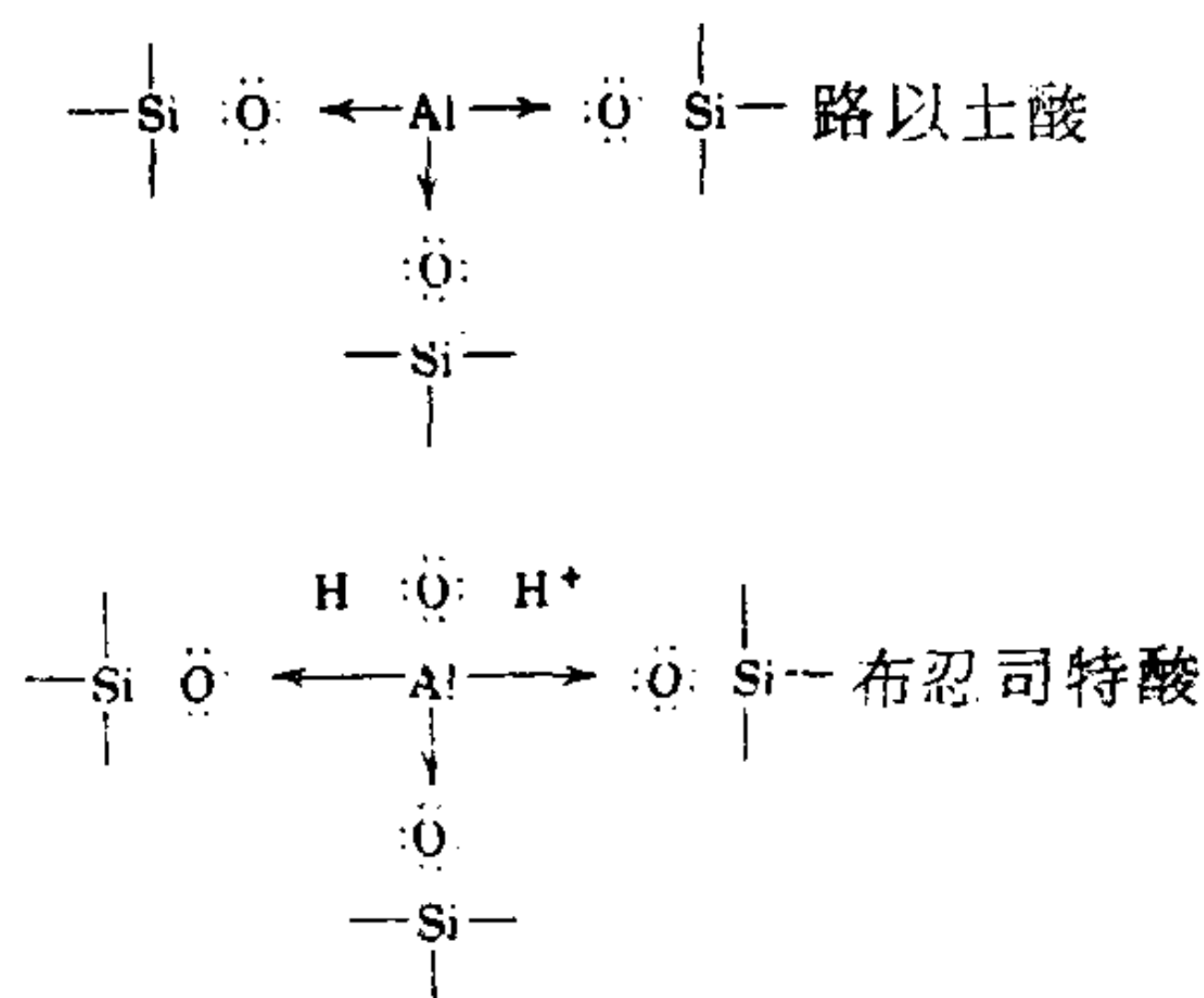


圖 17-12

或吡啶離子形式或是呈配位的形式。這方面可得到的數據如圖17-13所示，它顯示吸附在 $\text{Mo(IV)}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒上吡啶的部分紅外光譜。有一些表面水存在時，路以士式與布忍司特式的吸附吡啶都可看到，如圖中的標識。譬如1450與1620厘米 $^{-1}$ 是由於接於路以士酸位置的吡啶，而在1540與1600厘米 $^{-1}$ 以上的那些吸收則是由於 pyH^+ 。表面水分增加時布忍司特位置比例也增加。進一步的例子與討論可在文獻73.中找到。

配位鍵的形成也可以看成是路以士酸（金屬離子）與路以士鹼（配位基）之間的反應，例如部分脫水的硫酸鎳具有的強表面酸性被歸因於表面上鎳的空d軌域(74)。這個酸性可用非水溶液中的鹼來滴定或是由鹼性氣體的吸附來滴定；這種中心可能有催化活性（本例子可作為三聚甲醛的解聚合觸媒）。

利用沸石也發展出一個新的酸-鹼系統的領域，如圖17-14所示，鋁-矽土八面沸石（faujasite）具有相銜接孔隙的開放構造。將鹼金屬以 H^+ 取代（或以 NH_4^+ 取代然後趕走氨），可得到酸性相當於硫

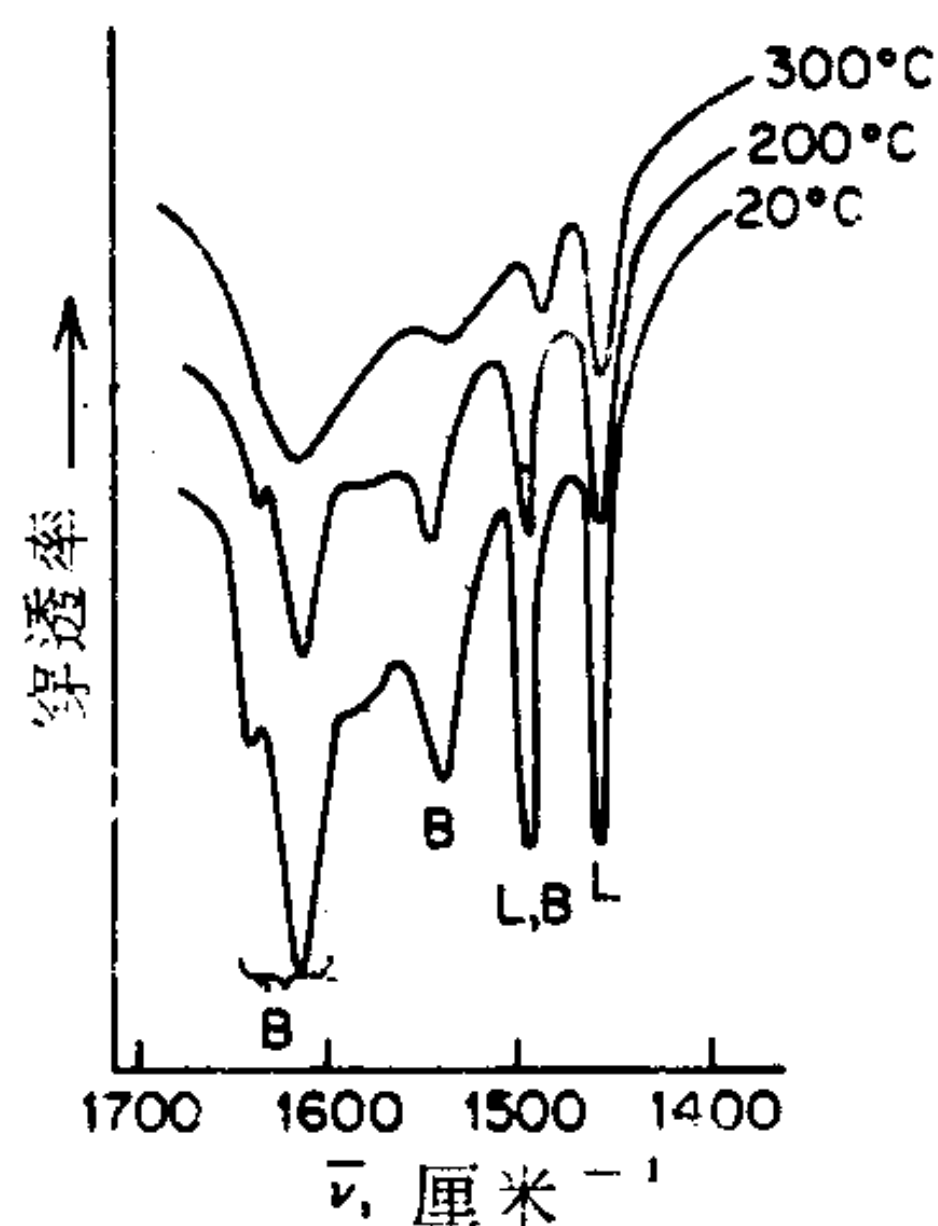


圖 17-13 吸附在含水氧之鉬(IV)- Al_2O_3 觸媒上之吡啶光譜。L與B分別代表由吸附於路以士酸與布忍司特酸位置上的吡啶產生的吸附。（取自文獻72）

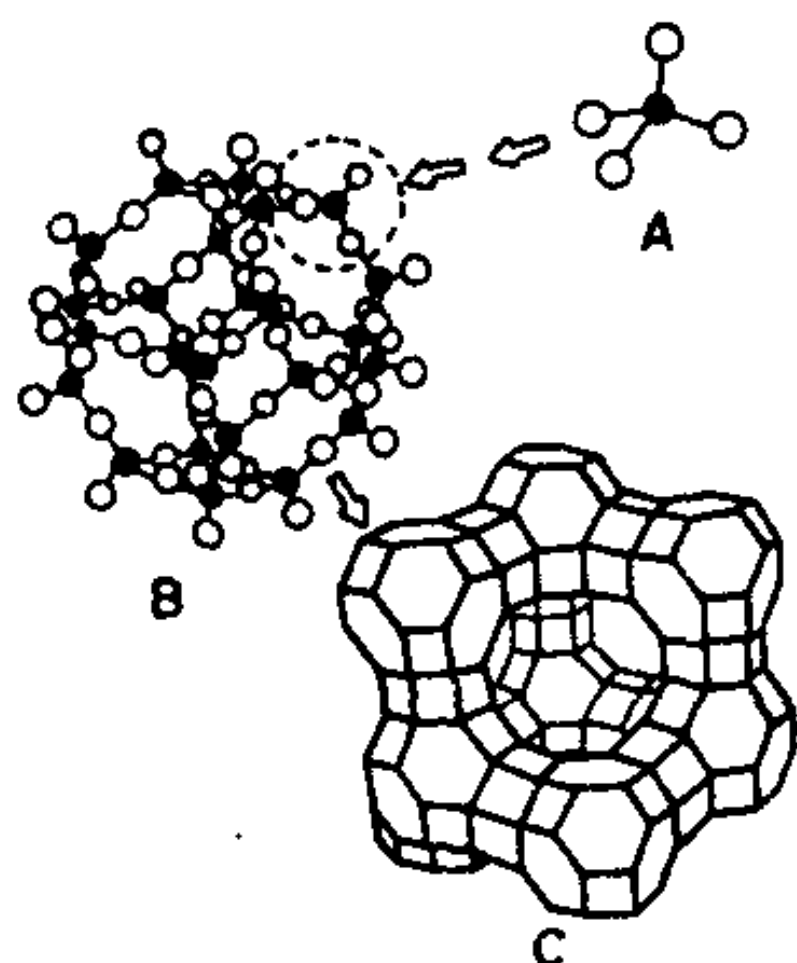


圖 17-14 八面沸石的架構。(a)矽原子（或鋁原子）共用氧原子的四面體排列。(b)由 24 個 SiO_4^- 與 AlO_4^- 四面體組成的方鈉石單位。(c)由方鈉石單位以氧橋相連形成六角形稜柱的沸石上層構造。（取自文獻 1）

酸的酸性沸石，並且具有極佳的催化性質（見 17-7 節）。另一個很重要的特質是能加以控制的通道與孔隙的大小可產生選擇性，使得只有某一尺寸之下的反應物或產物才能進出。其他討論請看文獻 1 與 75。

7. 異相觸媒作用之機構

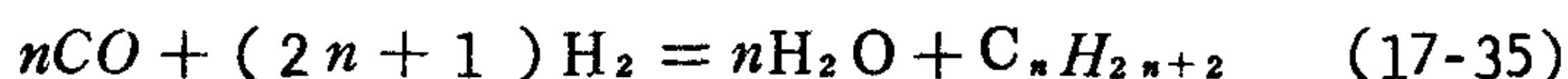
表面催化的反應中發生事情的次序是：(1)反應物擴散至表面（通常被認為很快）；(2)反應物吸附在表面上（如果是需活化的則較慢）；(3)反應物表面擴散至活性位置（如果吸附屬流動性的話）；(4)吸附物質的反應（通常是速率決定步驟）；(5)反應產物的解吸（常常很慢）；(6)產物由表面擴散離開。如果是對多孔性觸媒，第一步與第六步可能成為速率決定步驟(64)。更詳細的討論請看文獻 78。

A. 吸附或解吸為速率決定步驟

第二步反應物或幾種反應物的吸附通常相當快，這在 16-16 節已有提到；另一方面第四步產物的解吸至少是需吸附熱 Q 所活化，可能會較慢。事實上因為有這種預測，出現了一些看來矛盾的情形。例如氫與氖在金屬表面上的催化交換於遠低於室溫及產物 HD 解吸速率似乎很慢的

情況下反倒很快。因此 Rideal (79) 提議有另一機構存在。

起初由 Bonhoeffer 與 Farkas (80) 提出的假設是如圖 17-15 a 所示，氫與氘各自化學吸附成原子，經過 H 與 D 的混亂重組而發生交換，產生的 HD 再行解吸。Rideal 的提議是化學吸附的原子與一個碰撞的或物理吸附的分子之間發生反應，如圖 17-15 b 所示。金屬表面催化的正氫 - 仲氫轉變也可寫出類似的機構。另一個例子就是費雪 - 缺卜夕 (Fischer-Tropsch) 合成，淨反應為



這個反應的 Rideal 機構說明於圖 17-15 c，其中氫與化學吸附的 CO，C，CH₂ 等等反應。

Tully (81) 曾對 Rideal 式反應的軌跡作過一些詳細的計算。譬如氧原子與接在 Pt 上碳原子相碰撞產生一個 CO 後離開，所有的反應能變成振動能。

要決定這兩種似乎明顯不同的機構結果是相當困難的事 (見文獻 82)。通常吸附位置不只有一種；17-2 節的例子強烈顯示除了物理吸附或至少分子態吸附的物質存在之外，同時有幾種有力結合並可能分解的吸附質。目前利用明確的單晶型表面研究催化反應的趨勢是要對圖 17-15

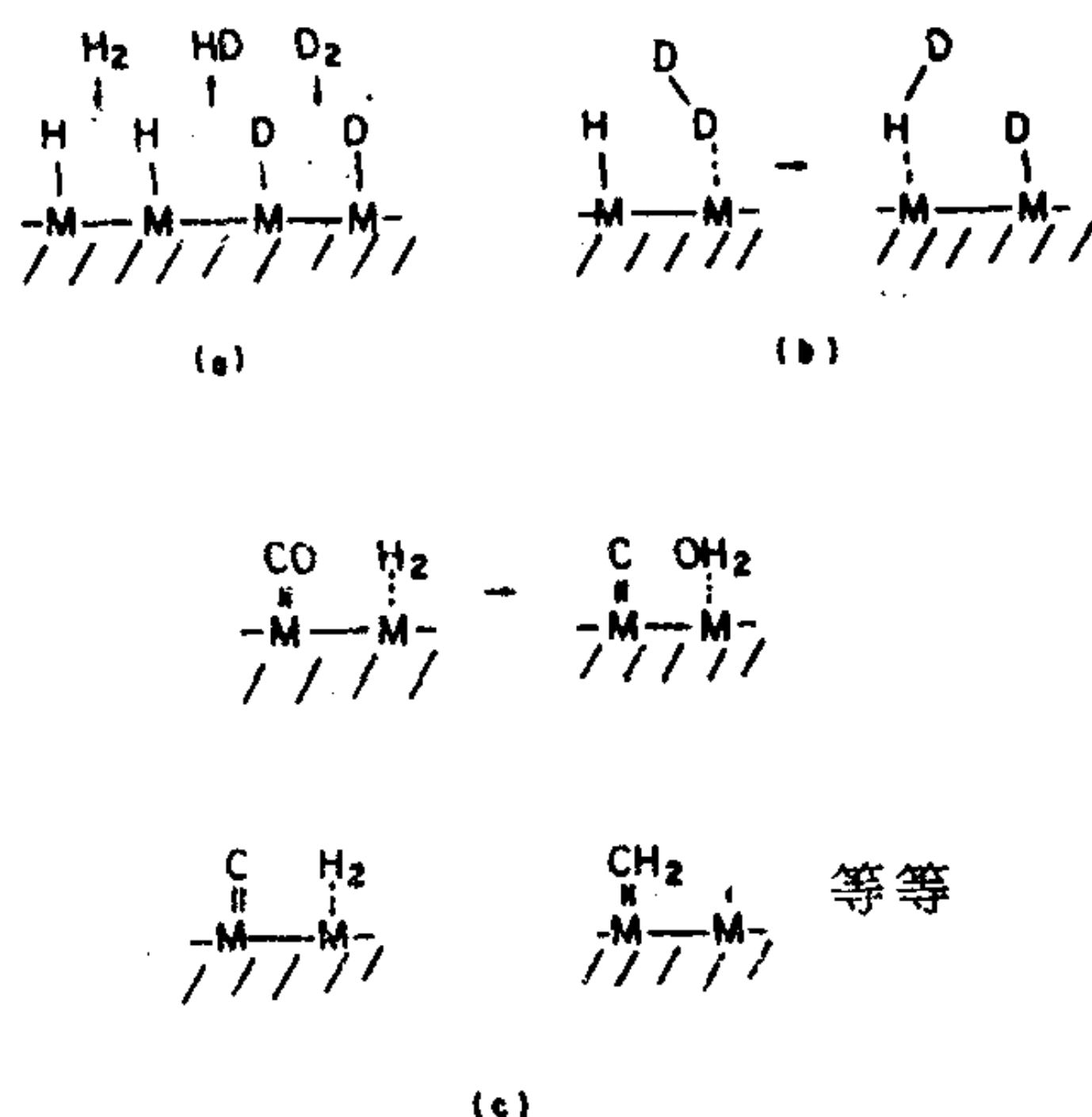


圖 17-15 (a 與 b) 氫與氘催化交換的反應機構。

(c) 費雪 - 缺卜夕反應的 Rideal 機構。

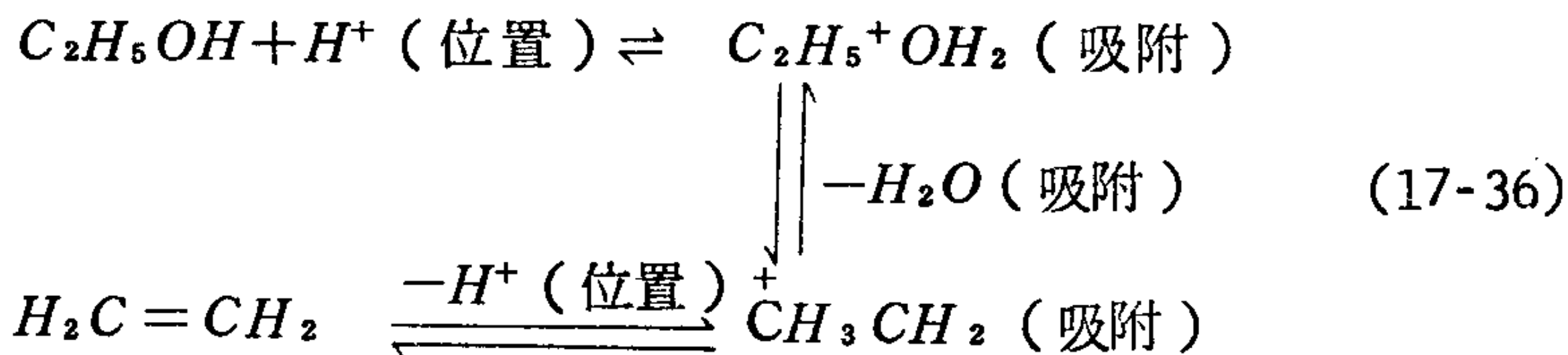
中的問題提出新的而且更肯定的答案。隨著金屬團觸媒方面的研究之進展，對化學吸附物質 $M-H$ ， $M=C$ ， $M=CO$ 等的寫法將會改成更正確的鍵結表示法（請看文獻78.和 83-86）。

B. 吸附膜內之反應為速率決定步驟

和巨相內的反應一樣，在吸附膜之內的反應或則是單分子的或則是雙分子的，或是一系列這種步驟的結果，三分子反應可以忽略。表面反應本身的速率定律寫法通常類似普通的質量作用定律；也就是對於雙分子反應，速率是與兩個表面濃度之乘積成比例。外視速率定律，也就是以氣壓表示的速率，與吸附等溫線形式有關，以後將會討論。另一個方法是將表面反應以絕對速率理論處理(87)。

在此值得簡單考慮一下爲何接觸觸媒能夠作用，也就是說爲何它能提供一個比均相觸媒還要快的反應途徑。在雙分子反應的例子，理由之一只是在表面膜內反應物的濃度比在氣相內高得多。因此觸媒有效純粹是濃度因素，而表面反應本身不一定與均相的反應有任何不同。

這種解釋可應用於鋁土催化的乙醇脫水成乙烯反應上，有人提出一個酸-鹼反應機構(88)。



這個反應機構基本上與溶液中的勻相反應的機構相同。

但是在許多例子中，適當設計的觸媒可提供根本不同的反應途徑，觸媒表面的特性可能很重要。像表面濃度效應不適用的單分子反應顯然就是這種情形。

有一個看來對催化活性很重要的特別因素就是觸媒位置原子的正確間隔。這一點在 17-4 A 節討論鑽石、石墨等等的 C—C 鍵長對氫吸附活化能之效應提到。Beeck 與合作者(89)發現凝結在玻璃片上的鎳膜主要是呈現 (110) 平面，比無方向性的薄膜的活性高得多。另一個例子是

由銅所催化的氫與氧之間反應在 (111) 平面上的速率比在 (110) 平面上快兩倍。

Balandin (90) 還提出另一個更重要的因素。主要就是觸媒表面的幾何形狀應該以某種方式與吸附質相吻合。例如在苯的氫化反應中，爲了能讓分子平躺，觸媒表面應該具有六角形對稱性，就如面心立方晶格與六角最密堆集晶格的 (111) 平面即是。有許多例子是體心物質活性遠低於面心物質，或是 (111) 平面比 (110) 或 (100) 平面活性高，這些證據大多數是來自場離子顯微學和 LEED 及相關的研究。例如圖 17-16 所顯示，一塊被切得具有 (111) 階梯的 Pt 單晶表面比純粹 (111) 表面（對正一庚烷的脫氫）有更高的催化活性(91)。因此一個觸媒不僅是“一級”表面結構，即表面原子的對稱性與間隔重要，而且“二級”表面結構——階梯、邊緣和其他微觀拓撲特性也很重要。

觸媒表面形態的重要性可能最先由 Taylor (92) 所指出。直到今天仍是很熱烈的題目。比觸媒活性 (specific catalytic activity) 可能與觸媒粒子大小有關，這一點 Boudart (93) 曾有討論。

總之，觸媒的表面形狀似乎影響到吸附與解吸的活化能與強度，因而控制了表面物質的性質、濃度與流動性。如果這些是自由基，則反應是經由各種重組反應而發生並且速率因表面濃度效應而增加。或者觸媒可作爲酸（或鹼），促成經由烴離子或氧陽離子中間物的反應。事實上應該有可能發展出物理吸附觸媒，透過多層吸附的濃縮與方向效應而作用。

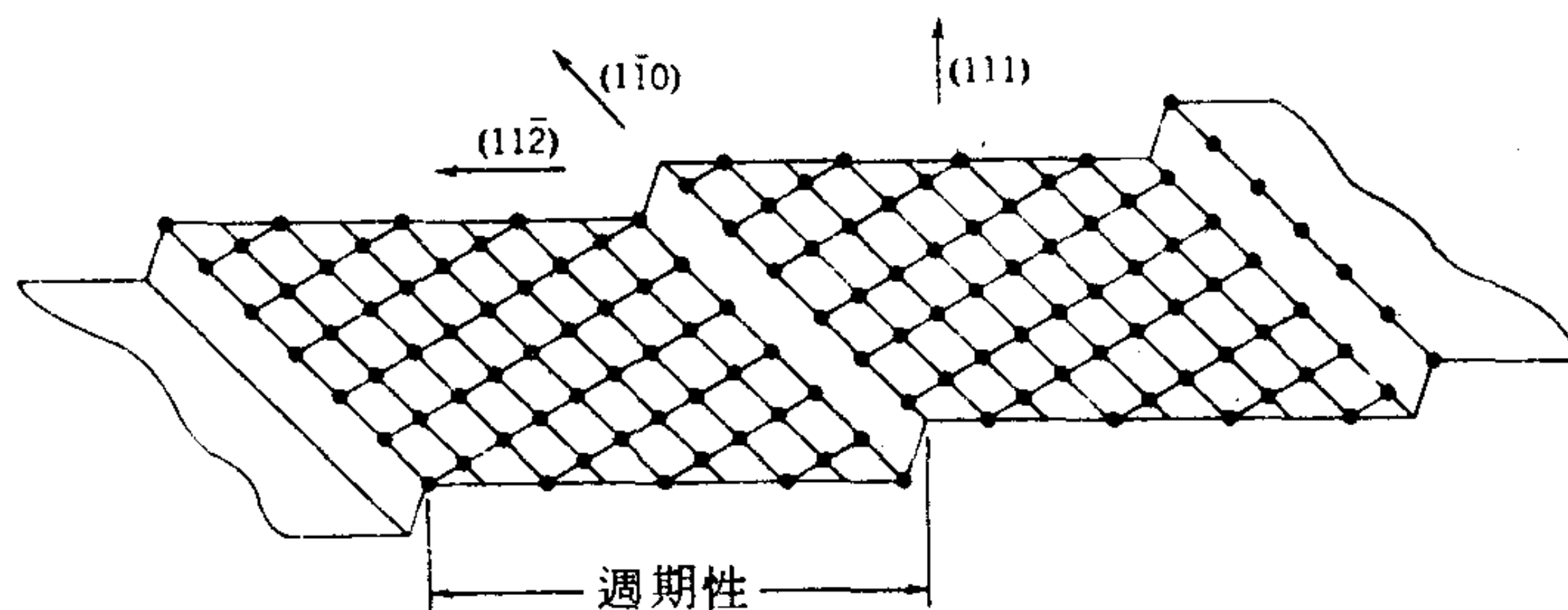


圖 17-16 鉑單晶切成具有短的 (111) 階梯的表面。（取自文獻 91。）

8. 吸附等溫線對異相觸媒動力學之影響

異相觸媒的動力學比氣相系統動力學難研究的原因之一是，實驗觀察量是反應物與產物在氣相中的濃度，而不是在反應發生所在的實際表面相中之濃度。以表面濃度表示的速率定律可以稱之為真實速率定律，它與勻相系統的速率定律類似。但是我們觀察到的是表示速率與各種氣體壓力關係的外視速率定律。真實速率定律與外視速率定律之間由吸附平衡關聯，因為它聯繫了表面與氣相中的濃度。此處要討論的就是這一關係的性質。

當表面是不均勻的或是有複雜的橫向作用存在時，表面反應的問題幾乎無法處理，因此必須要做一些很極端的簡化假設。一個極端的假設就是薄膜有充分流動性，所以吸附的分子在解吸前都會進行多次碰撞，因而可以寫出它的質量作用速率式；此外假設簡單的蘭穆爾方程式也被遵守。這是所謂的 Langmuir-Hinshelwood 模型，它的一些基本應用略述如下。詳細討論請見文獻94。

我們仍記得（16-11式）在競爭性吸附時，蘭穆爾方程式的形式如下

$$S_i = S \left(\frac{b_i P_i}{1 + \sum b_j P_j} \right) \quad (17-37)$$

其中

$$b_j = b_{0,j} e^{q_j / RT} \quad (17-38)$$

如果表面反應是物質A與B的雙分子反應，其假設是速率與 $S_A \times S_B$ 成比例。我們現在就應用這個解釋到幾個特例上。

A. 單分子表面反應

我們假設這種反應為



表面反應根據以下速率定律進行

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS_A \quad (17-39)$$

或

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS \left(\frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_C P_C + b_D P_D} \right) \quad (17-40)$$

如果產物 C 與 D 的吸附很弱，17-40 式即簡化為

$$\frac{dn_A}{dt} = kS \left(\frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \right) = \frac{k' P_A}{1 + b_A P_A} \quad (17-41)$$

表示外視速率定律應顯示類似蘭穆爾方程式的行為，即在低 P_A 時，速率與 P_A 成比例，但是在高 P_A 時達到一個極限速率 kS 。

如果有一個或幾個產物被強力吸附，17-40 式則成另一極限形式

$$\frac{dn_A}{dt} = -kS \left(\frac{b_A P_A}{1 + b_C P_C} \right) = -\frac{k' P_A}{1 + b_C P_C} \quad (17-42)$$

(其中產物 C 比 A 或 D 吸附得強；在 C 吸附極強的極限情況下，17-41 式的右邊變成 $-k' P_A / b_C P_C$)。

就如表面動力學與外視動力學之間有吸附等溫線關聯，表面或真實活化能與外視活化能之間有吸附熱關聯。在這些方程式中，外視速率常數 k' 含有兩個與溫度有關的量，真實速率常數 k 與參數 b_A ，因此

$$k' = k b_A S_A = k b_{0A} S_A e^{Q_A/RT} \quad (17-43)$$

如果 S_A 與 b_{0A} 的輕微溫度關係可以忽略，則

$$\frac{d \ln k'}{dt} = \frac{E_{\text{外視}}}{RT^2} = \frac{E_{\text{真實}} - Q_A}{RT^2} \quad (17-44)$$

或者

$$E_{\text{外視}} = E_{\text{真實}} - Q_A$$

則表面反應的外視活化能比真實活化能本身少了吸附熱的量。

這裏提到的代數式大多數都因有複合的分母，它本身又與溫度有關，所以很複雜，這溫度關係在從實驗的數據求 k 時一定要考慮到。不過 17-44 式可直接應用於 17-41 式的低壓極限形式。如果主要吸附的

是一種產物以致速率定律變成

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{k'P_A}{P_c} \quad (17-45)$$

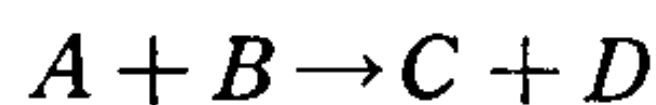
這產生另一個重要的極端形式，由它可得到

$$E_{\text{外視}} = E_{\text{真實}} - Q_A + Q_c \quad (17-46)$$

由以上討論不可遽作推論認為吸附熱是造成催化反應與勻相反應活化能差别的唯一因素。真實或表面活化能本身可能就與勻相反應的大不相同。例如鎢催化氨的分解，真實活化能只有 39 仟卡 / 莫耳，相較之下氣相反應的活化能約為 90 仟卡 / 莫耳。

B. 雙分子表面反應

我們繼續研究吸附等溫線對外視反應動力學的影響，考慮一個表面上雙分子反應的例子，



其表面反應速率定律為

$$\frac{dn_A}{dt} = -k S_A S_B \quad (17-47)$$

這時外視速率定律的通式為

$$\frac{dn_A}{dt} = -k S \left[\frac{b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + \sum b_{\text{產物}} P_{\text{產物}})^2} \right]$$

我們只需考慮衆多特例中的兩個。譬如產物與反應物都只是微弱地吸附時，

$$\frac{dn_A}{dt} = -k' P_A P_B \quad (17-48)$$

如果 A 與產物的吸附很弱，而 B 則強力地吸附，則可得到

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{k' P_A}{P_B} \quad (17-49)$$

因此被一反應物阻礙是有可能的。例如吡啶在金屬氧化物觸媒上的氫化即被吡啶和反應產物妨礙(95)。

各別的化學吸附化學以及 NH_3 和其表面催化分解的詳情。McAllister 與 Hansen (100) 的論文就是很好的例子。

氨合成機構的研究因牽涉的觸媒太多以及須解釋促進效應等現象而顯得複雜；數據之多也使問題複雜。不過反應過程似乎包括了以下幾種步驟：

1. N_2 (氣) = N_2 (吸附)
2. N_2 (吸附) = 2N (吸附)
3. H_2 (氣) = H_2 (吸附)
4. H_2 (吸附) = 2H (吸附)
5. $\text{N} + \text{H} = \text{NH}$ (形成亞醯胺)
6. $\text{NH} + \text{H} = \text{NH}_2$ (形成醯胺)
7. $\text{NH}_2 + \text{H} = \text{NH}_3$ (吸附)
8. NH_3 (吸附) = NH_3 (氣)

一般同意的看法是氨觸媒的主要條件是它能活化很強的 $\text{N}-\text{N}$ 鍵，但是又不致形成太強的表面鍵結（例如實際形成氮化物）使氮不能進一步反應。氫的活化也重要，但屬其次，因為一般氮化觸媒對氨的合成無效即可證明。反應 2 可能很複雜，因為雖然與氮-15 可以發生交換 (101)，它在快速合成氨的情況下很慢而在一些氫的存在下又很快加速。反應 3 與 4 也是過分簡化的。除了低溫下的物理吸附外，氫在一次或二次促進 (singly or doubly promoted) 的鐵觸媒上似乎至少有兩種化學吸附；每一種對於 $\text{H}-\text{D}$ 交換或正-仲氫轉換都有它自己的特性。

觀測的速率定律與牽涉的觸媒種類有關；如果是促進的鐵觸媒，則速率與氮、氫和氨的壓力有一個很複雜的關係，很難由實驗數據得到任何明確的形式。不過由 Temkin 與 Pyzhev (102) 提出並經 Love 與 Emmett (99, 103) 進一步發揚的機構還頗成功。其中主要的假設是速率決定步驟為氮的吸附，因而氨形成的速率與氮壓力成比例，並與不含氮與氫的表面分率成比例，這種表面假設是與 $\text{M}-\text{H}$ ， $\text{M}-\text{NH}$ 和 $\text{M}-\text{NH}_2$ 成平衡，其中 M 為觸媒表面。

另一個方法就是研究氨分解的動力學。McAllister 與 Hansen (

有的速率定律相當於有兩種表面，一個吸附反應物 A ，另一個吸附反應物 B ，速率與 $S_A \times S_B$ 成比例。對於 Langmuir-Hinshelwood 速率定律的傳統討論請看文獻 87, 96 與 97。

C. 等溫線複雜性之效應

17-17 與 17-19 式正說明了吸附焓與吸附能中可能發生的問題種類；顯然想把這種式子與質量作用速率式合併會得到難以使用甚至更難證明的式子。不過 17-4 B 節也提到每當 Q 隨 θ 而變化時，催化反應的頻率因素常會有一補償性變化。因此在實驗上，表面不均勻性對 k 值與 θ 的變化之影響通常不如預期的嚴重。

在表面覆蓋率變化很大的情況下，要將質量作用速率式與實驗速率定律配合來建立反應機構是很困難的事，因而限制了 Langmuir-Hinshelwood 式的方程式之用處。最好能在極限形式成立的條件下研究，在複雜的觸媒系統中，重點多半是以同位素交換研究、紅外光譜、表面酸性研究等等來鑑定反應中間物，而不是看完全符合理論的速率定律。

9. 幾種觸媒反應機構

以下要簡短討論的幾個催化反應部分是因為它們的重要性，部分也是因為投入其中的研究很多以致能有較多的瞭解。所選的反應，氨的合成，費雪-缺卜夕式反應，乙烯脫氫和煙的催化裂解，只代表了作者為求均衡所作的選擇。本節結尾要簡單討論目前吸引人的光輔助表面反應。

A. 氨的合成

商業上有用的觸媒已有 Brunauer 與 Emmett (98) 和 Frankenburg (99) 討論過。通常是鐵-鐵氧化物觸媒加了鋁與鉀氧化物為促進劑，後者只有氧化鋁存在下才有用。毒劑 (poisons) 包括二氧化碳和一氧化碳，前者可能吸附在氧化鉀上，後者吸附在鐵位置上，另外還有氫和氧。最近有許多研究是以單晶的鎢表面來做——用單晶的鎢可很容易做 LEED，功函數，瞬時解吸等等的研究，這些提供了許多有關 N_2 和 H_2

100) 發現

$$-\frac{d(NH_3)}{dt} = a + b P_{NH_3}^{2/3} \quad (17-51)$$

其單晶鎢觸媒的 (111), (100) 與 (110) 平面都有不同的 a 與 b 值。他們的結論是大部分表面都被 $W-N$ 覆蓋, 17-51 式中的 a 項是由於緩慢的步驟: $2W-N \rightarrow W_2N + \frac{1}{2}N_2$ 。速率式中的第二項與 Temkin-Pyzhev 的機構不符, 結果有人提出一個牽涉表面物質 $W_2N_3H_2$ 與 WNH 和氣態氨之間平衡的機構。Hansen 與合作者也作了氮和氫原子對假想 $W(100)$ 表面鍵結的理論計算, 見文獻 104。

B. 費雪-缺卜夕式反應

費雪-缺卜夕合成在前面討論 Rideal 機構 (17-35 式) 時提到過, 是有關利用以鈷為主的觸媒從一氧化碳和氫產生烴 (和水) 的反應。這個反應是製造汽油、柴油和一般烴類的重要方法。它在 1913 年被發現 (或說被找到), 在 1925 年左右由費雪和缺卜夕 (見文獻 105) 廣泛開發, 並對德國特別重要, 因為所需的 H_2 對 CO 的 2:1 之比可以由煤產生的水煤氣輕易得到。

使用的觸媒包括附著在矽藻土上的 $Co-ThO_2-MgO$ 混合物, 還有以錳和其他金屬代替二氧化鈷, 或以鎳、銅或鋅取代鈷的變體, 所以包括了許多種。用鈷為觸媒時, 標準的操作條件是 1 到 10 大氣壓和 $200^\circ C$ 左右; 在這種條件下有 50% 的液態產物是在 C_4 至 C_{10} 範圍的烴類。

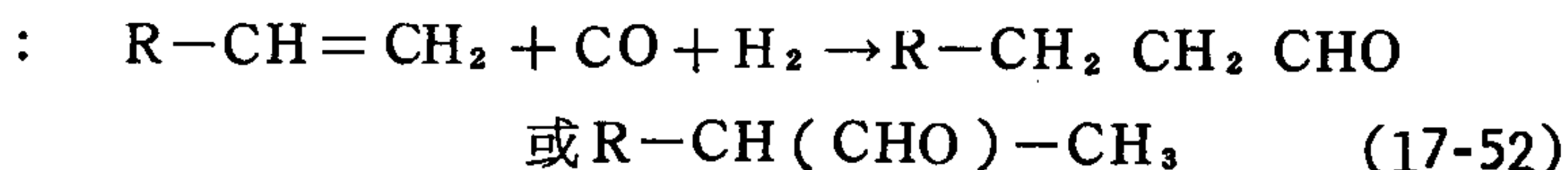
費雪與缺卜夕提出了一個類似圖 17-15 C 所示的機構, 只是所有的物質都被認為是化學吸附著的。其基本特點就是以金屬碳化物為中間物。雖然根據此一碳化物機構的反應已獲有專利, 仍然不斷有人對它表示懷疑。譬如 Weller 等人 (106) 發現將鈷觸媒事先加以碳化却抑制了這種合成; 用過的觸媒以 X-射線分析顯示沒有碳化物, 而事先碳化的觸媒則有。Krummer 與合作者 (107) 發現事先與一氧化碳處理而附著在觸媒上的含 ^{14}C 的碳並未出現在合成出的烴產物中。

目前較普遍被接受的機構是由 Elvins 與 Nash (108) 提出而經

Storch 與合作者 (109) 闡揚的機構，它不包含碳化物中間產物。如圖 17-17 所示，它提出的是含氧的或醇類的中間物。Kummer 與合作者 (110) 有一些直接證據證明這種機構的正確性，那就是在費雪—缺卜夕反應過程中加入的 ^{14}C —標識的醇會導致有標識的烴。

圖 17-17 所示的反應序列也顯示這種催化系統對於產生醇，特別是甲醇也很重要。這時有效的觸媒是氧化鋅，由其他一些高熔點且不易被還原的如鉻、亞鐵和鎂的混合氧化物促進。其動力學特別是由 Natta 與合作者研究過 (文獻 111)，產生的速率式之複雜性不亞於氨合成的速率式。

另外還有一種所謂氧合成 (oxosynthesis)，即雙鍵的氫化甲醯化：



用的觸媒類似費雪—缺卜夕合成中所用的觸媒。

C. 乙烯的氫化

乙烯的氫化發生在各種金屬觸媒上，例如鎳，包括從 NiSi_2 或 NiAl ， NiAl_2 合金中溶解出矽或鋁所產生的活性或架構形式，還原的銅、鉑、銻、鐵和鉻等。Eley (112, 另見文獻 97) 曾作過文獻的回顧，和前面的系統一樣，此處只簡單討論一下。

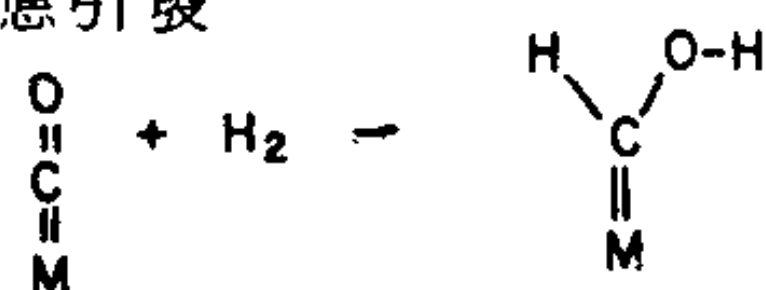
視觸媒的不同以及氫與乙烯的相對壓力，其動力學可能相當於反應物 B，即乙烯強力吸附下的 17-50 式，結果是 17-50 式的速率定律。或者速率定律也可能是

$$\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = -kP_{\text{H}_2} \quad (17-53)$$

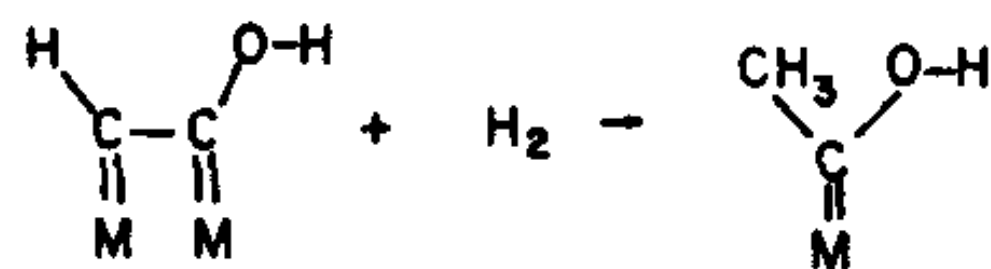
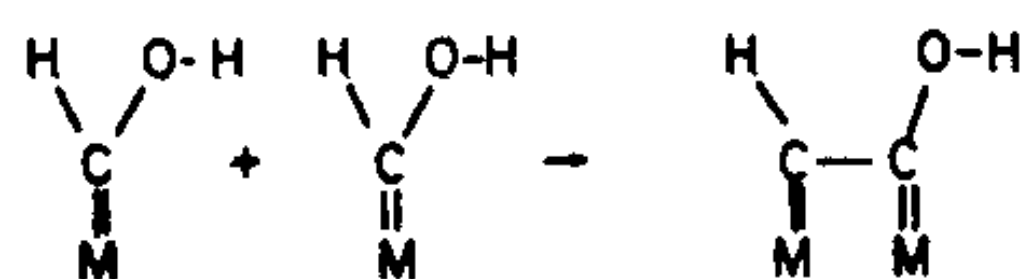
在 1955 年以前，大多數乙烯化學吸附和氫化的研究都是藉氣體分析和氣體吸附體積技巧來研究；從那以後漸漸開始用到許多物理方法，包括感磁性、紅外吸收和其他等。

在早期如 Jenkins 與 Rideal (113) 的研究結果明白顯示乙烯化學吸附於鎳上時，碳—氫鍵斷裂。Mckee (114) 的工作則證明 C—C 鍵

鏈反應引發



鏈反應傳播



鏈反應終止

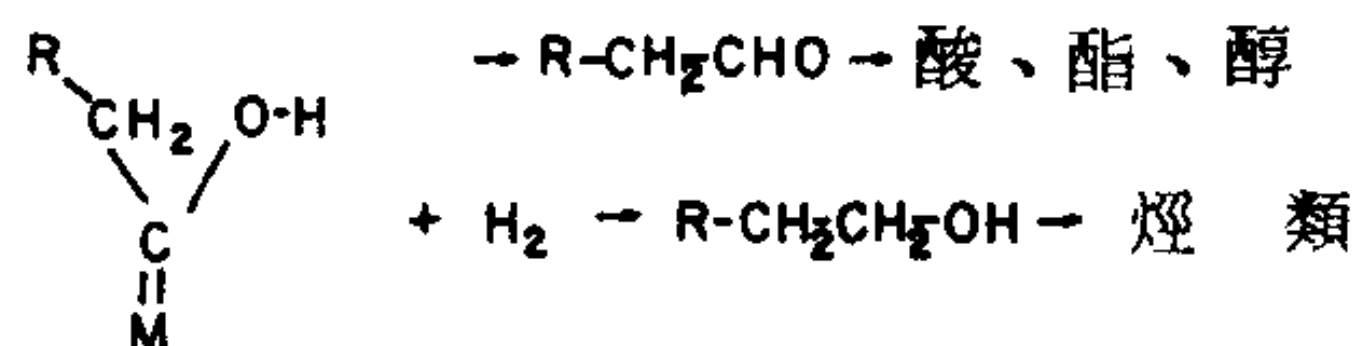
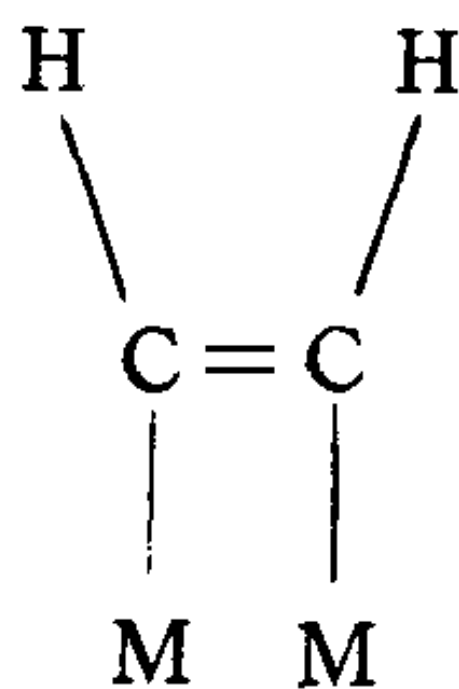


圖 17-17 費雪-缺卜夕反應機構

的斷裂也可能發生；化學吸附於鎳上的乙烯解吸時可看到甲烷的產生。化學吸附於鎳上的乙烯之紅外光譜顯示有以下物質存在



加入氫之後，有化學吸附的自由基如 CH_3CH_2 的存在 (115)。

當然也有人用 Ni 以外的其他觸媒做乙烯氫化反應的研究。在蒸鍍的 Ir 膜上，速率定律是 $R = k P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2}^{1/2}$ ，其機構基本上就是上面敘述的機構 (116)。還有 ZnO 以及現做的 La，Ce 和 Th 的氧化物也是氫化的觸媒 (117)。其他氫化反應的摘要可參考文獻 78。

氫解反應 (hydrogenolysis)，也就是乙烷在鎳和其他觸媒上轉變

爲甲烷的反應，現在已是很爲人熟悉的反應（文獻 118）。其速率遵守下式

$$\text{速率} = k P_E^* P_H^m \quad (17-54)$$

其中 P_E 與 P_H 爲乙烷和氫的分壓（118, 119）；指數分別約爲 1 和 -1.3。有趣的是當銅與鎳形成合金後，氫解的催化活性劇降（注意 17-3 節與文獻 21.），雖然對脫氫反應；即環己烷變成苯的催化活性則無影響。顯然在氫化—脫氫系統中還有一套完整的表面化學。

D. 烴類的煤裂及相關反應

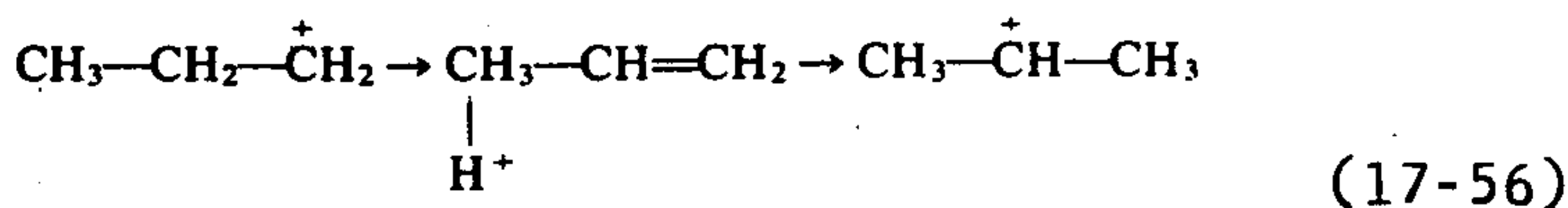
烴類的許多相關反應都是由酸性氧化物類型的物質所催化。這些反應包括高分子量烴類裂解成低分子量烴類以從石油製造汽油；重組反應則是經由氫化—脫氫步驟的異構化與分子量重新分佈；烷化則等於裂解的逆反應。Houdry 反應是早期的一個裂解反應，在 1933 年發表（120），是利用膨土（*pentonite clay*）爲觸媒。現在的觸媒也包括在矽膠存在下沈澱鋁土，然後過濾、洗滌、乾燥和煅燒所製成的合成鋁土。其活性肯定是與其中存在的酸位置有關（121, 122），雖然在有關圖 17-13 的討論中曾指出到底這些是布忍司特酸或路以士酸仍有疑問。

17-6 D 節也提到沸石，包括酸形式的沸石已成爲裂解與重組的重要工業觸媒。此種物質的特點是它還有根據大小和形狀而選擇反應物與產物的能力（注意圖 17-14）。

裂解的機構一般是包括由以下反應形成烴離子。



例如其中的酸位置可能是布忍司特酸。然後產生的烴離子進行各種重組與斷裂反應，如



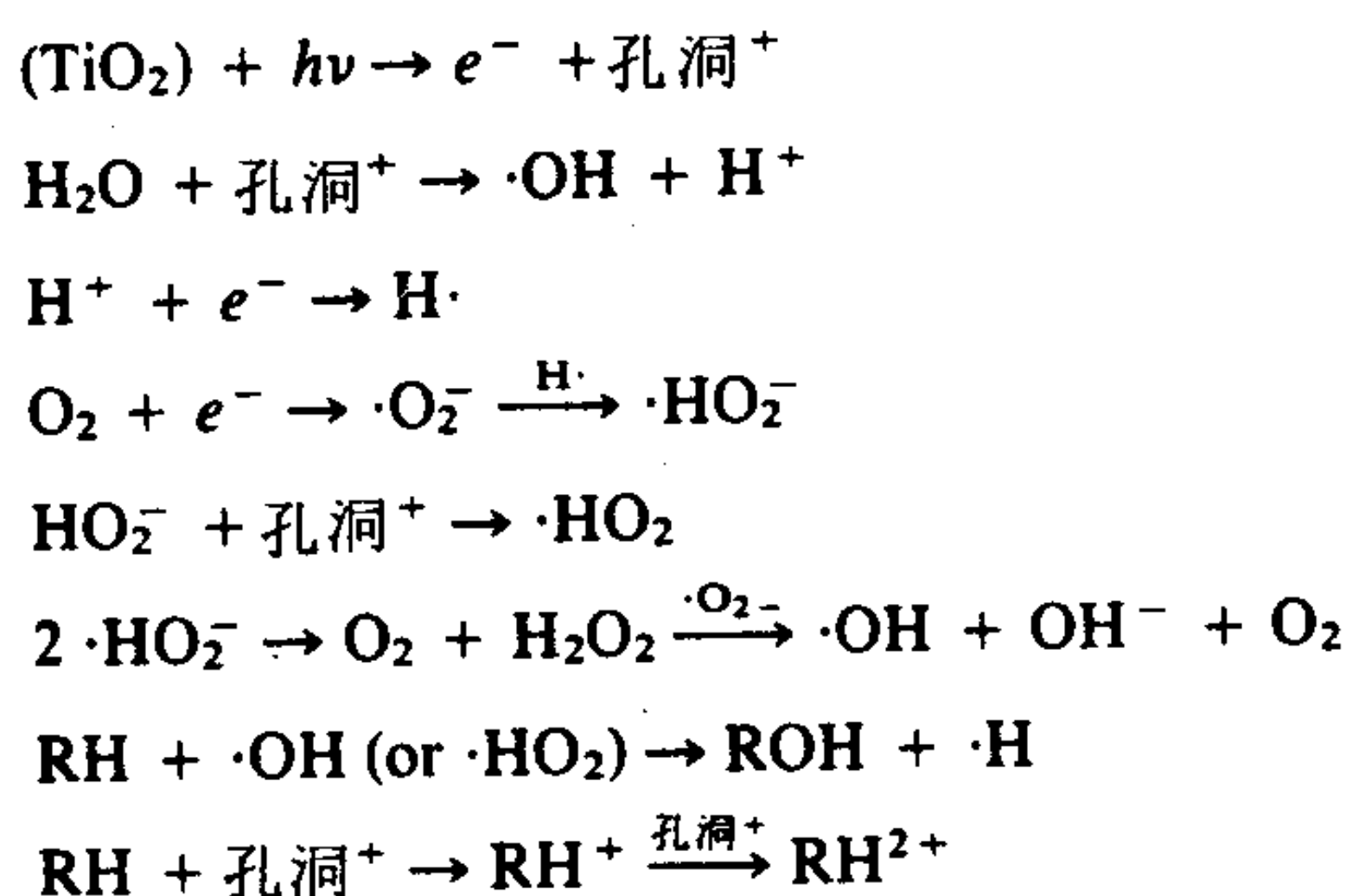
再經反應 17-55 的逆反應而終止。

由於這些反應在工業上很重要，如今已有很多運作性能上的資料可得，要精確控制產物的不飽和程度、異構化和芳香性質等均能辦得到；比早期非催化熱裂解反應容易控制得多。然而我們也可以想像，詳細的動力學將很複雜，基本研究方面仍有待努力。

E. 表面的光化學和光輔助反應

我們必須提到當前許多研究興趣焦點之一的表面上的光輔助與光化學反應。所謂光輔助是指一個反應能在黑暗中進行，但是如果表面以光照射，則只須消耗較少能量即能發生。一個例子就是以 TiO_2 為電極作水的電解；照光之下，所需的電壓小得多（見文獻 123）。如果使用的波長夠短，不須加以電壓即可引起光分解，如果附鉑的 Pt 再附著在 TiO_2 上則效果更好（124，及 125）。

暴露於乙炔和乙烯分子下的 TiO_2 經過照光會發生乙炔、乙烯的光氫化反應，但是只有在有 TiOH 表面基存在作為氫之來源時才會發生（126）。有水存在下，附鉑的 TiO_2 粉末會出現烴類的光化學氧化（127）。一些被提出的反應為：



用附鉑的 TiO_2 ，經紫外光照射也會導致 CN^- 水溶液的氧化（128）和水煤氣轉移反應， $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ （129）。

其他的表面也有用到。以可見光照射吸附在 CdS 上的玫瑰紅 B（

(rhodamine) 可導致 N-脫烷反應 (130)。也不一定要用半導體表面。吸附在耐熱玻璃上的烷基酮的光化學產物與在巨相溶液中產物的立體化學不同 (131)。最近有人敘述利用吸附態以固定新生自由基的有趣例子 (132)。

雖然大家期望很高，以上所說的光化學系統還未有實際上的應用。光發電池或“太陽板”是目前唯一有重要(但有限的)商業價值的系統(見文獻 133)。

10. 習 題

1. 舉出能作為鑑定一系統內是物理吸附或化學吸附的良好證據的四種實驗測試、測量或標準。
2. 蘭穆爾單位的定義在圖 17-1 的說明中。試考慮 CO 在 200°C 的特例，如果每個打在表面上的分子都化學吸附住，需要多少單位的暴露才能在 W 上產生 10% 的覆蓋？CO 的分子面積假設為 16 \AA^2 。
3. 在一個 CO 從 Ni (110) 表面瞬時解吸實驗中，加熱速率固定，在 T_p 值分別為 450°K 與 420°K 時 b/T_p^2 分別為 1×10^{-4} 與 5×10^{-6} (注意單位)。計算解吸反應的活化能。
4. 由圖 17-3 所示的光譜可以得到何種結論。
5. 有人指出雙分子反應可以只因濃度效應而被觸媒加速。現有一計算例子，假設 A 與 B 在氣相中以 1:1 計量學並依據雙分子速率定律反應，在 0°K 的第二級速率常數 k 等於 10^{-5} 升-莫耳/秒。如果現在有一個莫耳的氣體混合物在觸媒表面冷凝成液態膜，而假設在冷凝液體溶液中的速率常數與氣相反應的相同，計算在 0°C 時，氣相反應與觸媒表面反應之半反應時間比。更進一步假設液相的密度為氣相密度的 1000 倍。
6. 計算 Ni 原子在 600°K 之下在 Ni (111) 表面的自我擴散係數。並計算平均而言某一表面原子在這溫度之下 1 小時內擴散的距離。
7. 參考圖 17-6，討論為何 D_2 比 H_2 吸附得更緊。

8. 17-13 式中的 P_0 之物理意義為何？
9. 計算氮在鐵觸媒上，幾種 θ 值的吸附焓。利用 17-4 B 節中 Scholten 與合作者的數據。
10. 17-6 式中的 \mathbb{H} ，相當於 16-145 式中的 $F(Q)$ 。利用這些關係式導出 $\mathbb{H}(P, T)$ 並證明這些結果可以簡化成 17-7 式；同時將你的結果與 16-146 式比較，並討論其間差異的原因。
11. 假設 I_2 在銅上呈原子態吸附，以兩種獨立的方法估計吸附熱。
12. 化學吸附的速率遵守以下速率式

$$\frac{d\theta}{dt} = Ae^{-b\theta}$$

證明 θ 對 $\log t$ 的作圖是否應為直線（Elovich 方程式的一種）。

13. 計算在一個每立方厘米 $n_0 = 10^{18}$ 缺陷， $D = 10$ ， $V_s = 1$ （實際伏特），和 $\sigma^0 = 10^{-15}$ 厘米² 的半導體上吸附，其邊界層厚度。
14. 討論氫在(a) ZnO 和(b) NiO 上的 iogenic 化學吸附是否限於非常小的 θ 值。
15. 由 P_t 催化的 NO 分解（成為 N_2 與 O_2 ）被發現遵守以下實驗速率式

$$\frac{dP_{NO}}{dt} = -\frac{kP_{NO}}{Po_2}$$

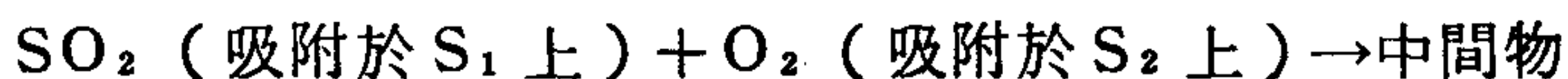
假設吸附的氣體遵守蘭穆爾方程式，由某一合理的表面反應機構開始，導出此一速率式。

如果 NO 的吸附熱為 20 仟卡 / 莫耳而 O_2 的吸附熱為 25 仟卡 / 莫耳，已知外視活化能（即由以上 k 的溫度關係）為 15 仟卡 / 莫耳，算出實際的表面反應活化能應為多少？

16. 早期對於 SO_2 在附鉑的石棉觸媒上催化氧化成 SO_3 的實驗導致以下的現象：(1) 速率與 SO_2 壓力成比例而與 SO_3 壓力成反比；(2) 外視活化能為 30 仟卡 / 莫耳；(3) SO_2 ， SO_3 與 O_2 的吸附熱分別為 20

，25 與 30 仟卡 / 莫耳。

利用適當的蘭穆爾方程式，證明速率數據的可能解釋為此中有兩種表面 S_1 與 S_2 存在，速率決定步驟為



根據此點，你預期(a)在低的氧壓力下和(b)在反應初期 SO_2 可以忽略時，速率與壓力的關係應如何？最後假設是以上的速率決定步驟，計算真實的活化能。

17. 根據 Schwab，氨在 P_t 上的分解動力學為

(a) 低 N_2 壓力時：

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{k P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}}$$

(b) 低 H_2 壓力時：

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{k' P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

其中 P 代表分壓。寫出能得到這些極限速率式的簡單 Langmuir-Hinshelwood 機構。

18. 寫出水溶液 CN^- 離子在 TiO_2 上光化學氧化的可能反應次序。

參考書籍

- P. G. Ashmore, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London, 1963.
 M. Boudart, *Adv. Catal.*, 20, 153 (1969).
 E. Draublis, R. D. Gretz, and R. I. Jaffee, Eds., *Molecular Processes on Solid Surfaces*, McGraw-Hill, New York, 1968.
 P. H. Emmett, Ed., *Catalysis*, Reinhold, New York, 1956.
 M. Green, Ed., *Solid State Surface Science*, Marcel Dekker, New York, 1969.
 N. B. Hannay, Ed., *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6A, *Surfaces I* and Vol. 6B, *Surfaces II*, Plenum, New York, 1976.
 D. O. Hayward and B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
 H. Saltzburg, J. N. Smith, Jr., and M. Rogers, Eds., *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*, Academic, New York, 1967.

- G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
- G. A. Somorjai, Ed., *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, Wiley, New York, 1969.
- H. H. Storch, N. Golumbic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Systems*, Wiley, New York, 1951.
- C. L. Thomas, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic, New York, 1970.

課文參考文獻

1. A. W. Sleight, *Science*, **208**, 895 (1980).
2. R. J. Madix, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 265 (1979).
3. J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 333 (1976).
4. R. Gomer, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 420 (1975).
5. G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972; G. A. Somorjai and L. L. Kesmodel, *MTP International Review of Science*, Butterworths, London, 1975.
6. J. C. Tracy and P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4852 (1969).
7. Ch. Steinbrüchel and R. Gomer, *Surf. Sci.*, **67**, 21 (1977).
8. R. P. Eischens and J. Jacknow, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, Amsterdam 1964, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965.
9. M. L. Unland, *Science*, **179**, 567 (1973).
10. M. A. Chesters, J. Pritchard, and M. L. Sims, *Chem. Commun.*, 1454 (1970); J. Pritchard and M. L. Sims, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 427 (1970).
11. J. T. Yates, Jr., T. E. Madey, and N. E. Erickson, *Surf. Sci.*, **43**, 257 (1974).
12. B. A. Sexton, *Surf. Sci.*, **88**, 299 (1979).
13. S. Abdo, R. F. Howe, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **82**, 969 (1978).
14. T. Matsuzaki, T. Uda, A. Kazusaka, G. W. Keulks, and R. F. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7511 (1980).
- 15a. R. L. Wells and T. Fort, Jr., *Surf. Sci.*, **33**, 172 (1972).
- 15b. D. O. Hayward and B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
- 16a. G. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1388 (1956); *J. Appl. Phys.*, **32**, 4 (1961).
- 16b. Y. Viswanath and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4184 (1973).
17. G. Eirich, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 113.
18. T. E. Madey, *Surf. Sci.*, **29**, 571 (1972).
19. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4775 (1971).
20. W. S. Millman, F. H. Van Cauwelaert, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2764 (1979).
21. See B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Academic, New York, 1955, p. 124.
22. D. A. Cadenhead and N. J. Wagner, *J. Catal.*, **27**, 475 (1972).
23. R. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1952, p. 437.
24. G. D. Halsey and A. T. Yeates, *J. Phys. Chem.*, **83**, 3236 (1979).
25. A. Sherman and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661 (1932).
26. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1256, and succeeding papers.

27. R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 104 (1976).
28. W. H. Weinberg and R. P. Merrill, *Surf. Sci.*, **33**, 493 (1972).
29. T. L. Einstein, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B*, **7**, 3629 (1973); *idem*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 956 (1972).
30. K. J. Vette, T. W. Orent, D. K. Hoffman, and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4854 (1974).
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. M. B. Liu and P. G. Wahlbeck, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1484 (1976).
35. J. Eisinger and J. T. Law, *J. Chem. Phys.*, **30**, 410 (1959).
36. J. R. Chen and R. Gomer, *Surf. Sci.*, **94**, 456 (1980).
37. R. DiFoggio and R. Gomer, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1258 (1980).
38. R. C. L. Bosworth, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 112 (1936).
39. V. Slawson, J. Mead, and A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **85**, 116 (1981).
40. J. R. Wolfe and H. W. Weart, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, G. A. Somorjai, Ed., Wiley, New York, 1969.
41. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1182 (1973).
42. S. Anderson and J. B. Pendry, *J. Phys. Chem.*, **5**, L41 (1972).
43. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, presented at the Physical Electronics Conference, State College, Pennsylvania, 1975.
44. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1182 (1974).
45. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.*, **40**, 439 (1973).
46. F. Forstmann, W. Berndt, and P. Buttner, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 17 (1973).
47. B. M. Hutchins, T. N. Rhodin, and J. E. Demuth, presented at the American Physical Society Meeting, Denver, Colorado, 1975.
48. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.*, **49**, 189 (1975).
49. M. Van Howe and S. Y. Tong, presented at the Physical Electronics Conference, State College, Pennsylvania, 1975; *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1092 (1975).
50. See M. C. Day, Jr., and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Reinhold, New York, 1962, p. 112.
51. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935).
52. D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 34 (1950).
53. R. V. Culver and F. C. Tompkins, *Adv. Catal.*, **11**, 67 (1959).
54. I. Higuchi, T. Ree, and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1330 (1957).
55. See B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Academic, New York, 1955.
56. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
57. W. A. Hickmont and G. Ehrlich, *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 47 (1958).
58. R. E. Dietz and P. W. Selwood, *J. Chem. Phys.*, **35**, 270 (1961).
59. P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3893 (1956).
60. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Interscience, New York, 1966.

61. W. J. Dunning, *The Gas-Solid Interface*, Vol. 1, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966.
62. F. S. Stone, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **61B**, 109 (1965).
63. G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **79**, 756 (1975).
64. P. Politzer and S. D. Kasten, *J. Phys. Chem.*, **80**, 385 (1976).
65. T. N. Rhodin and D. L. Adams, *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6A, *Surfaces I*, N. B. Hannay, Ed., Plenum, New York, 1976.
66. S. R. Morrison, *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6B, *Surfaces II*, N. B. Hannay, Ed., Plenum, New York, 1976.
67. T. B. Grimley, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3016 (1968).
68. W. E. Garner, F. S. Stone, and P. F. Tiley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A211**, 472 (1952).
69. F. S. Stone, *Adv. Catal.*, **13**, 1 (1962).
70. *The Electrochemistry of Semiconductors*, P. J. Holmes, Ed., Academic, New York, 1962.
71. G. Schwab, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 237 (1970).
72. T. Fransen, O. van der Meer, and P. Mars, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2103 (1976).
73. W. K. Hall, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 257 (1975).
74. T. Takeshita, R. Ohnishi, T. Matsui, and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4077 (1965).
75. L. D. Rollman, *J. Catal.*, **47**, 113 (1977).
76. H. W. Haynes, Jr., *Catal. Rev.*, **17**, 276 (1978).
77. P. B. Weisz and C. D. Prater, *Adv. Catal.*, **6**, 143 (1943).
78. T. E. Mady, J. T. Yates, Jr., D. R. Sandstrom, and R. J. H. Voorhoeve, *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6B, *Surfaces II*, N. B. Hannay, Ed., Plenum, New York, 1976.
79. E. K. Rideal, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **35**, 130 (1938).
80. K. F. Bonhoeffer and A. Farkas, *Z. Phys. Chem.*, **B12**, 231 (1931).
81. J. C. Tully, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 188 (1981).
82. D. D. Eley and P. R. Norton, *Discuss. Faraday Soc.*, No. 41, 135 (1966).
83. J. C. Hemminger, E. I. Muertterties, and G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 62 (1979).
84. R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4116 (1976).
85. L. W. Anders and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5277 (1973).
86. G. C. Smith, T. P. Chojnacki, S. R. Dasgupta, K. Iwatate, and K. L. Watters, *Inorg. Chem.*, **14**, 1419 (1973); A. L. Robinson, *Science*, **185**, 772 (1974).
87. P. H. Emmett, *Catalysis*, Reinhold, New York, 1954.
88. H. Pines and J. Manassen, *Adv. Catal.*, **16**, 49 (1966).
89. O. Beeck, A. Wheeler, and A. E. Smith, *Phys. Rev.*, **55**, 601 (1939).
90. A. A. Balandin, *Z. Phys. Chem.*, **B3**, 167 (1929).
91. G. A. Somorjai, *Catal. Rev.*, **7**, 87 (1972).
92. H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A108**, 105 (1925).
93. M. Boudart, *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969).
94. R. J. Madix, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1981.
95. J. Sonnemans, J. M. Janus, and P. Mars, *J. Phys. Chem.*, 2107 (1976).
96. G. Schwab, H. S. Taylor, and R. Spence, *Catalysis*, Van Nostrand, New York, 1937.
97. P. G. Ashmore, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London, 1963.

98. P. H. Emmett, *J. Chem. Educ.*, **7**, 2571 (1930); S. Brunauer and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1732 (1940).
99. W. G. Frankenburg, *Catalysis*, Vol. 3, P. H. Emmett, Ed., Reinhold, New York, 1955, p. 171.
100. J. McAllister and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **59**, 414 (1973).
101. G. G. Joris and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **7**, 893 (1939).
102. M. Temkin and V. Pyzhev, *Acta Physicochim. (USSR)*, **12**, 327 (1940).
103. K. S. Love and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3297 (1941).
104. L. W. Anders, R. S. Hansen, and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1641 (1975).
105. R. B. Anderson, *Catalysis*, Vol. 4, Reinhold, New York, 1956, pp. 1, 29; see also H. H. Storch, *Adv. Catal.*, **1**, 115 (1948).
106. S. Weller, L. J. E. Hofer, and R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 799 (1948).
107. J. T. Kummer, T. W. DeWitt, and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3632 (1948).
108. O. C. Elvins and A. W. Nash, *Nature*, **118**, 154 (1926).
109. H. H. Storch, N. Golumbic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, Wiley, New York, 1951. See also R. B. Anderson, *Catalysis*, Vol. 4, P. H. Emmett, Ed., Reinhold Publishing, New York, 1956.
110. J. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer, and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 564 (1951).
111. G. Natta, *Catalysis*, Vol. 3, P. H. Emmett, Ed., Reinhold, New York, 1955.
112. D. D. Eley, *Catalysis*, Vol. 3, P. H. Emmett, Ed., Reinhold, New York, 1955, p. 49.
113. G. I. Jenkins and E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, 2490 (1955).
114. D. W. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1109 (1962).
115. R. P. Eischens and W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **10**, 2 (1958).
116. P. Mahaffy, P. B. Masterson, and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3911 (1976).
117. H. Imamura and W. E. Wallace, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3145 (1980).
118. J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catal.*, **24**, 283 (1972).
119. J. H. Sinfelt, *Catal. Rev.*, **9**, 147 (1974).
120. R. V. Shankland, *Adv. Catal.*, **6**, 271 (1954).
121. L. B. Roland, M. W. Tamele, and J. N. Wilson, *Catalysis*, Vol. 7, P. H. Emmett, Ed., Reinhold, New York, 1960, p. 1.
122. C. L. Thomas, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic, New York, 1970.
123. M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. I. Morse, H. B. Abrahamson, and D. S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2774 (1976).
124. S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 83 (1980).
125. T. Yamase and T. Ikawa, *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L55 (1980).
126. A. H. Boonstra and C. A. H. A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2025 (1975).
127. I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, F. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3207 (1980).
128. K. Kogo, H. Yoneyama, and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1705 (1980).
129. S. Sato and J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7206 (1980).
130. T. Takizawa, T. Watanabe, and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1391 (1978).
131. Y. Kubokawa and M. Anpo, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2225 (1975).
132. G. A. Epling and E. Florio, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1237 (1981).
133. E. A. Perez-Albuerné and Y. Tyan, *Science*, **208**, 902 (1980).

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 表面物理化学

作者 = 国立编译馆主编 陶雨台译

页数 = 6 9 4

S S 号 = 1 1 0 2 5 1 5 8

出版日期 = 1 9 8 8 年 0 5 月 第 1 版