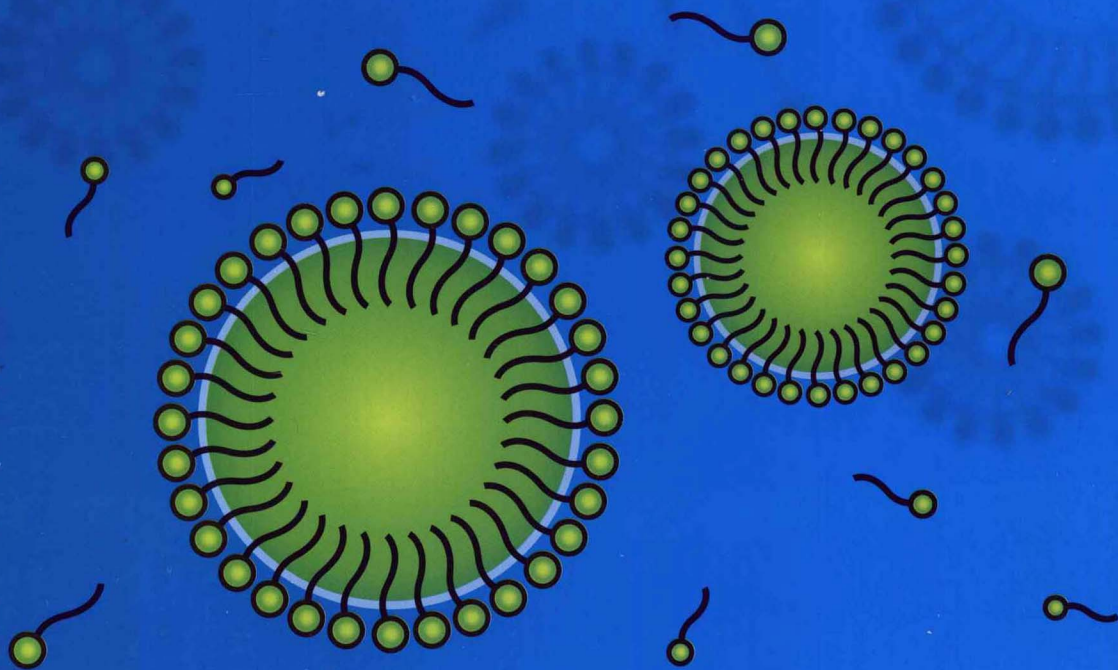


表面活性剂、胶体 与界面化学 **基础**

Fundamentals of Surfactants, Colloids,
and Interface Chemistry

崔正刚 主编



化学工业出版社

表面活性剂、胶体 与界面化学 **基础**

Fundamentals of Surfactants, Colloids,
and Interface Chemistry

崔正刚 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

内 容 提 要

本书由江南大学、武汉大学、山东轻工业学院联合编写，内容以“表面活性剂的溶液化学”为主，着重阐述表面活性剂的作用原理，同时涉及与表面活性剂相关的胶体化学、界面化学内容。全书内容包括表（界）面张力、弯曲界面、自溶液的吸附、双电层以及单分子层等溶液表面化学的基本概念和相关理论；表面活性剂溶液化学；胶体的性质，理论以及典型含水胶体如乳状液、微乳液、泡沫及悬浮液体系；表面活性剂在个人用品和工业及技术领域中的应用和作用原理。附录中提供了大量表面活性剂的基础数据，便于读者查找。

本教材立足于培养表面活性剂专业人才，注重基础理论，同时兼顾表面活性剂在各领域的应用。可供轻工院校、工科院校、师范院校等高等院校的本科生和研究生作教材使用，也可供使用表面活性剂的日化、纺织、食品、医药、农药、油漆、涂料、建筑、选矿、采油、电子、金属加工、化工、造纸、制革、环保、以及纳米材料制备、生命科学等行业和技术领域的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂、胶体与界面化学基础/崔正刚主编.
北京：化学工业出版社，2013.1
ISBN 978-7-122-15855-0

I. ①表… II. ①崔… III. ①表面活性剂-胶体-
表面化学-高等学校-教材 IV. ①O647.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 276075 号

责任编辑：李晓红
责任校对：宋 夏

文字编辑：陈 雨
装帧设计：关 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 字数 574 千字 2013 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：59.00 元

版权所有 违者必究

前言

表面活性剂素有“工业味精”之美誉，不仅在日用化工以及其它众多的传统工业和技术领域有广泛的应用，而且在材料、能源以及生命科学等高新技术领域也觅得用武之地。江南大学(前身为无锡轻工业学院)是全国最早从事表面活性剂/洗涤剂教学和科研的高等院校之一，已故的夏纪鼎教授于1980年左右在无锡轻工业学院化工系首次开设了“表面化学”课程，但一直没有出版过教材。早期的教学内容主要参照北京大学赵国玺教授编著的《表面活性剂物理化学》和美国 M. J. Rosen 教授编写的《Surfactants and Interfacial Phenomena》等著作的有关内容。作为夏纪鼎教授的学生，本人自1996以来为本科生主讲该课程，并编写了《溶液表面化学》讲义作为教材，迄今已使用近15年。近年来，随着教改和课程建设的推进，正式出版一部教材被提上议事日程，而随着自身科研经历的丰富以及教学经验的积累，个人也认为编辑出版教材的时机已成熟，于是在2008年由江南大学立项，联合本校的部分教师和武汉大学、山东轻工业学院等高校的相关教师合作编写了本教材。

在教材内容上，本书仍以“表面活性剂的溶液化学”为主，着重阐述表面活性剂的作用原理，同时涉及与表面活性剂相关的胶体化学、界面化学内容。因此本书与经典的《胶体化学》、《胶体与表(界)面化学》、《应用胶体化学》等教材或著作在选材上有所区别，例如有关胶体的内容仅限于含水的胶体体系，如气-液、液-液、固-液分散体系，而气-固分散体系和固体表面化学等则不在本书内容之列。此外限于篇幅，除微乳液以外的表面活性剂浓体系也不在内容之列。对所选定的教学内容，本书共分为十一章。其中第1~4章为基础部分，介绍了表(界)面张力、弯曲界面、自溶液的吸附、双电层以及单分子层等溶液表面化学的基本概念和相关理论；第5~8章为表面活性剂(稀)溶液化学部分，涉及吸附、自组装(胶团化)和增溶、协同效应及润湿等；第9、10章为胶体化学部分，介绍了胶体的一般性质和经典的胶体稳定理论如DLVO理论，以及典型含水胶体体系如乳状液、微乳液、泡沫及悬浮液体系；最后在第11章，系统介绍了表面活性剂在个人用品和工业及技术领域中的应用和作用原理。

本书的编写充分贯彻了理解科学(understand the science)的宗旨，力求从分子水平上阐述表面活性剂的作用原理以及相关的胶体与界面化学原理，尤其对Gibbs过剩、双电层的排斥效应、表面活性剂的自组装(胶团化)机理、质点间范德华相互作用等给予了深入的诠释，使得书名中的“基础”两字名副其实。全书的理论公式相对较多，但除了极少数经典公式如Gibbs公式、Langmuir方程、Szyskowski公式以及Young方程、Laplace方程、Kelvin方

程等以外, 学生并无必要记住所有方程, 而是力求理解。但如果缺少这些方程, 则难以达到理解科学的目的。作者认为, 本科生在修完物理化学、掌握热力学基本理论的基础上, 完全有能力读懂本书的内容。此外与讲义相比, 本书增加了表面活性纳米颗粒(surface active, nanoparticles)、双亲性高分子自组装、Mie 散射理论、固体表面能的测定、空缺絮凝(depletion flocculation)等新内容, 充实了表面活性剂在固/液界面的吸附等内容, 并在本书的附录中列出了有关实用数据, 例如测定表(界)面张力所需的校正因子、常见表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)、胶束聚集数、 π_{cmc} 、 pC_{20} 、饱和吸附量、分子截面积、HLB 值以及乳化油相所需要的 HLB 值等数据, 使本书不仅可以作为教材供相关专业的本科生和研究生使用, 也可以作为一本专业参考书供有关技术人员参考。在单位制方面, 本书力求使用国际单位(SI)制。众所周知, 当使用不同的单位制例如 CGS-ESU 单位制时, 同一公式或物理化学常数将会以不同的形式或数值出现, 从而可能引起误解。对一些著名的公式和常数, 当出现这种情况时本书给出了必要的解释, 并在附录中给出了常用物理化学常数和单位换算表。本书在编写过程中参考了大量的国内外书籍和期刊杂志, 由于大多涉及基本概念, 因此除少数内容在当页给出了参考文献以外, 其他都没有逐条列出参考文献, 而是在书后一并列出了相关的参考书籍目录。编者在此向所有被引用文献的作者表示诚挚的谢意。

本书由江南大学、武汉大学和山东轻工业学院编写。江南大学刘学民(第 1 章)、齐丽云(第 2、4 章)、崔正刚(第 3、5~10 章)、刘雪峰(第 5、6 章)、刘晓亚(第 6 章, 双亲性高分子的自组装)等老师和武汉大学董金凤(第 6 章)老师, 山东轻工业学院周国伟、吴月(第 11 章)等老师参与了编写。全书由本人统稿, 在此对参与编写的各位同仁表示衷心的感谢, 当然也对书中可能存在的错误负责。本书的编写在立项时得到江南大学化学与材料工程学院方云院长和陈明清院长等领导的大力支持和帮助, 并得到化学工业出版社的大力支持和精心编辑, 在此一并致谢。

限于编者的水平, 书中错误之处在所难免, 如蒙读者不吝指正, 本人将不胜感激。

崔正刚

2012 年 12 月 18 日

目 录



第 1 章 表面张力及相关的界面现象 / 1

1.1 表面张力	1
1.1.1 范德华引力和表面张力	2
1.1.2 表面张力的热力学本质——表面过剩自由能	2
1.1.3 影响表面张力的因素	4
1.2 与表面张力相关的表面现象	6
1.2.1 弯曲液面两侧压力差与 Laplace 方程	6
1.2.2 毛细上升与下降现象	7
1.2.3 液滴的形状	8
1.2.4 弯曲液面上的饱和蒸汽压与 Kelvin 方程	9
1.2.5 润湿、接触角与 Young 方程	11
1.3 界面张力	13
1.3.1 界面张力与表面张力的相关性	13
1.3.2 表(界)面张力的测定	15

第 2 章 自溶液的吸附 / 20

2.1 表面过剩和 Gibbs 吸附等温式	20
2.1.1 溶液的表面张力	20
2.1.2 Gibbs 划分面和表面过剩	21
2.1.3 界面热力学和 Gibbs 吸附等温式	22
2.1.4 Gibbs 相对过剩和界面相绝对浓度	23
2.1.5 多组分体系中的表面过剩和 Gibbs 吸附等温式	26
2.2 固/液界面上的吸附	30
2.2.1 固/液吸附的机理	30
2.2.2 吸附量、表观吸附量、Gibbs 表面过剩和界面相绝对浓度	31
2.2.3 固/液吸附等温线	33
2.2.4 常见的固/液吸附	35
2.3 吸附对固体表面性质的影响及其应用	38

第3章 双电层 / 40

3.1 双电层理论	40
3.1.1 Helmholtz 双电层理论	40
3.1.2 Gouy-Chapman 扩散双电层理论	41
3.1.3 Stern 双电层模型	47
3.2 电泳与 ζ 电势	48
3.2.1 电场中离子的运动速度	48
3.2.2 胶体质点的 ζ 电势	48
3.3 双电层的排斥作用	52
3.3.1 两个平行平面间的排斥作用	52
3.3.2 两个球形质点间的排斥作用	55

第4章 吸附和铺展单分子层 / 56

4.1 吸附单分子层	56
4.1.1 Langmuir 单分子层吸附理论	56
4.1.2 吸附单分子层的状态方程	57
4.2 铺展单分子层	61
4.2.1 铺展单分子层和 Langmuir 膜天平	61
4.2.2 铺展单分子层的状态和状态方程	62
4.2.3 表面活性物质的不溶膜	65
4.2.4 铺展单分子层和 LB 膜	66
4.2.5 铺展单层的一些应用	67

第5章 单一表面活性剂稀溶液的表面性质 / 69

5.1 表面活性剂的分子结构特征和分类	69
5.1.1 表面活性剂的分子结构特征	69
5.1.2 表面活性剂的分类	70
5.1.3 特殊表面活性剂	71
5.2 表面活性剂的溶解特性	72
5.2.1 离子型表面活性剂的临界溶解温度 (Krafft point)	72
5.2.2 非离子型表面活性剂的浊点 (Cloud point)	73
5.2.3 影响表面活性剂水溶性的主要因素	73
5.2.4 表面活性剂的亲水亲油平衡	74
5.3 单一表面活性剂稀溶液的表面性质	75
5.3.1 表面活性剂在表面相的化学位和 Butler 方程	75
5.3.2 Szyszkowski, Langmuir 和 Frumkin 方程	76
5.3.3 表面活性剂降低表面张力的效率和效能	80

第 6 章 溶液中的自组装 / 85

6.1	胶束化和临界胶束浓度	86
6.1.1	临界胶束浓度的定义和测定	86
6.1.2	临界胶束浓度与表面活性剂分子结构的相关性	89
6.1.3	影响临界胶束浓度的其他因素	91
6.2	自组装热力学	94
6.2.1	自组装的热力学一般原理	94
6.2.2	表面活性剂的胶束化热力学	97
6.2.3	胶束化自由能的组成	99
6.2.4	最佳胶束聚集数	101
6.2.5	胶束的形状	102
6.2.6	胶束形成的热效应	105
6.3	增溶作用	107
6.3.1	增溶作用的热力学基础	107
6.3.2	增溶物在胶束中的位置	108
6.3.3	影响增溶作用的因素	108
6.3.4	增溶作用的应用	109
6.4	反胶束	110
6.4.1	反胶束的形成、结构和推动力	110
6.4.2	影响反胶束形成的因素	111
6.4.3	水的增溶	113
6.5	双亲性高分子(嵌段共聚物)的自组装	113
6.5.1	嵌段共聚物的胶束化方法	114
6.5.2	嵌段共聚物的临界胶束浓度	115
6.5.3	嵌段共聚物的胶束化热力学	115
6.5.4	嵌段共聚物胶束的形态	117
6.5.5	影响嵌段共聚物聚集体形态的因素	118
6.5.6	形态转变动力学	121

第 7 章 多组分体系中的相互作用和协同效应 / 123

7.1	二元理想混合表面活性剂体系的基本规律	123
7.2	非理想二元表面活性剂混合体系的相互作用和协同效应	126
7.2.1	非理想混合体系的协同效应	127
7.2.2	非理想混合胶束理论	127
7.2.3	非理想混合吸附理论	131
7.2.4	产生协同效应的条件	133
7.2.5	影响表面活性剂分子间相互作用的因素	135
7.2.6	分子间相互作用与其他协同效应	136

7.3	无机电解质对表面活性剂性能的影响	139
7.3.1	无机电解质对离子型表面活性剂降低表面张力的影响	139
7.3.2	无机电解质对离子型表面活性剂 cmc 的影响	140
7.3.3	无机电解质对非离子表面活性剂性能的影响	140
7.4	极性有机物对表面活性剂性能的影响	141
7.4.1	长链脂肪醇的影响	141
7.4.2	强水溶液极性有机物的影响	142
7.4.3	短链醇的影响	143
7.5	表面活性剂/聚合物相互作用	143
7.5.1	表面活性剂/中性水溶性聚合物相互作用的一些实验结果	144
7.5.2	相互作用模型	147
7.5.3	表面活性剂/聚合物相互作用的推动力	149
7.5.4	表面活性剂/聚合物复合物结构	149
7.5.5	表面活性剂/疏水改性聚合物相互作用	149
7.5.6	表面活性剂/聚电解质相互作用	150

第8章 润湿 / 152

8.1	接触角和 Young 方程	152
8.1.1	接触角的定义和 Young 方程	152
8.1.2	接触角滞后和表面粗糙度	154
8.1.3	动态接触角	154
8.1.4	接触角的测定	155
8.2	固体表面的润湿性	156
8.2.1	高能表面和低能表面	156
8.2.2	润湿的临界表面张力	157
8.2.3	动润湿	157
8.3	润湿的分子相互作用理论	158
8.3.1	Fowkes 理论	158
8.3.2	van Oss 理论	160
8.3.3	固体表面能的测定	162
8.4	毛细渗透和粉末的润湿	163
8.4.1	毛细渗透的理论基础——Washburn 方程	163
8.4.2	毛细渗透法测定颗粒表面的润湿性和表面能成分	165
8.5	表面活性剂吸附对固体表面润湿性的影响	166
8.5.1	一般讨论	166
8.5.2	非极性低能表面	167
8.6	表面活性剂在固/液界面的吸附	170
8.6.1	吸附机理和吸附驱动力	171
8.6.2	单一表面活性剂的吸附	172
8.6.3	混合表面活性剂在固/液界面上的吸附	176
8.6.4	吸附等温线和理论吸附模型	177

9.1 胶体分散体系的一般性质	180
9.1.1 比表面积	180
9.1.2 质点大小与形状	180
9.1.3 单分散和多分散	182
9.1.4 光散射和 Tyndall 效应	185
9.1.5 稀分散体系的黏度	189
9.2 沉降与扩散及其平衡	193
9.2.1 重力场下的沉降和 Stokes 定律	194
9.2.2 离心力场中的沉降	195
9.2.3 扩散与 Fick 定律	196
9.2.4 沉降和扩散的平衡	197
9.3 絮凝作用	198
9.3.1 真空中分子间范德华相互作用	199
9.3.2 介质中分子间范德华相互作用	203
9.3.3 范德华力的结合与宏观界面现象	205
9.3.4 宏观质点间的 London-van der Walls 相互作用	210
9.3.5 介质中宏观质点间的 London-van der Walls 相互作用	216
9.3.6 势能曲线与 DLVO 理论	220
9.3.7 临界絮凝浓度	223
9.3.8 絮凝动力学	225
9.4 聚结作用	228
9.4.1 Gibbs 膜弹性和 Gibbs-Marangoni 效应	228
9.4.2 聚结过程	229
9.4.3 聚结动力学	231
9.5 通过分子扩散的质点增长 (Ostwald ripening)	233

10.1 乳状液	235
10.1.1 乳状液的一般性质和类型的鉴别	235
10.1.2 乳状液的形成	237
10.1.3 乳状液的不稳定过程	238
10.1.4 表面活性剂的作用	240
10.1.5 乳状液稳定的 HLB-PIT 理论	241
10.1.6 位阻排斥效应和高分子的稳定作用	247
10.1.7 双亲性胶体颗粒作为乳化剂	249
10.1.8 破乳	253
10.2 微乳液	254
10.2.1 微乳液概述	254

10.2.2	微乳液的形成机理	256
10.2.3	微乳体系的相行为	262
10.2.4	相转变所伴随的物理化学性质变化	269
10.2.5	最佳状态	273
10.3	泡沫	274
10.3.1	泡沫的制备和表征	274
10.3.2	表面活性剂的发泡、稳泡作用	275
10.3.3	胶体颗粒的稳泡作用	277
10.3.4	消泡	278
10.4	悬浮液	283
10.4.1	表面活性剂在悬浮液制备过程中的作用	283
10.4.2	表面活性剂在控制悬浮液稳定性方面的作用	285
10.4.3	表面活性剂对悬浮液流动性的影响	289
10.4.4	空缺絮凝作用	290
10.5	洗涤去污	291
10.5.1	去污机理	291
10.5.2	吸附对去污作用的影响	293
10.5.3	影响去污作用的其他因素	296

第 11 章 表面活性剂在个人用品及工业和技术领域中的作用原理 / 298

11.1	表面活性剂在个人用品中的作用原理	298
11.1.1	洗涤剂	298
11.1.2	化妆品	299
11.1.3	个人卫生用品	300
11.2	工业和技术领域中表面活性剂的作用原理	301
11.2.1	纺织工业	301
11.2.2	食品工业	302
11.2.3	医药和农药	304
11.2.4	油漆和涂料	305
11.2.5	建筑业	307
11.2.6	矿物浮选	308
11.2.7	能源工业	308
11.2.8	电子工业和金属加工业	310
11.2.9	化学工业	311
11.2.10	制浆造纸工业	313
11.2.11	制革工业	314
11.2.12	环境保护	314
11.2.13	新材料/纳米材料制备	316
11.2.14	生命科学	317

参考文献 / 319

I	Du Noüy 环法测定表面张力校正因子 f 数值表	320
II	滴体积法测定表面张力校正因子 F 数值表	324
III	滴外形法测定表面张力不同 S 值时的 $1/H$ 表	325
IV	一些表面活性剂的饱和吸附量 (Γ^∞)、分子截面积 (a^∞)、 pc_{20} 、 cmc/c_{20} 以及 π_{cmc} 值	327
V	一些表面活性剂的临界胶束浓度 (cmc) 值	334
VI	一些表面活性剂的胶束聚集数	343
VII	一些表面活性剂的 HLB 值	345
VIII	乳化油相所需要的 HLB 值	348
IX	常用物理化学常数和单位换算表	349

第 1 章

表面张力 及相关的界面现象

任何两个不同的物质之间都存在着分界面，例如把一块石头放入水中，让一块玻璃暴露于空气中，或者煮汤时把食用油加入水中等。这种分界面即界面。如果组成界面的两种物质中一种是另一种物质的蒸气或其中一种是空气，则分界面被称为表面，例如水/空气界面称为水的表面，固体/空气界面称为固体表面，而油与水的分界面则称油/水界面。显然界面是广义的，表面是界面的特例。

在日常生活中，我们往往会碰到很多似乎“反常”的现象。例如常压下纯水的温度低于零度甚至零下十几度仍未见结冰，高至 100℃ 以上仍未见沸腾；土壤中的水会自动上升至地面；在风浪较大的水面上倒些油就会使水面平静等。这些现象粗看起来似乎各不相同，但仔细分析一下即可发现，它们都具有一个共同点，即发生在物体表面或发生在尺寸很小的微粒上，如晶粒、液滴、气泡、孔隙等，而这些微粒与周围介质之间形成了巨大的比表面积（单位质量或体积的物质所具有的界面面积）。

研究表明，同一物质的界面性质与体相性质往往不同，而自然界中的许多现象是与物质的界面性质密切相关的。因此了解和掌握物质的界面性质，对于了解自然，认识客观世界，尤其是对于研究那些比表面积巨大的体系如胶体分散体系，具有重要意义。

本章将首先讨论最基本的界面性质：表面张力和界面张力，以及由此导致的一些界面现象，如毛细现象，弯曲界面的压力差和蒸气压，液滴的形状，润湿和接触角等。而更重要的界面吸附等内容将自第 2 章起开始讨论。

1.1 表面张力

那么比表面积很大的体系为什么会有上述“反常”现象呢？这是因为物体表面的性质与内部很不相同。从分子水平来看，内部分子所处的力场是均匀的，而表面分子所处的力场则是不均匀的。因此这两类分子所具有的能量及其他各种性质就产生了差异。在一般情况下，体系所具有的比表面积相当小，表面的特殊性质可不予考虑。但当体系的比表面积很大时，表面分子所占的比例很大，于是表面性质成为体系的主体，从而使体系表现出各种“反常”

现象。而这种表面特殊性质的具体体现就是表面张力。

1.1.1 范德华引力和表面张力

物质分子间存在多种类型的相互作用，因此分子间存在相互作用力。通常用分子间相互作用势能来描述分子间相互作用，以正的势能表示排斥，负的势能表示吸引。分子间势能是分子间距离的函数，通常与距离的负指数幂成正比关系，不同类型的相互作用，幂指数不同（参见第9章）。

永久偶极子之间的相互作用力——静电力（Keesom力），永久偶极子与诱导偶极子之间的相互作用力——诱导力（Debye力），以及诱导偶极子之间的相互作用力——色散力（London力）构成了人们通常所称的范德华（van der Waals）力。它是吸引力，并与距离的六次方成反比，范德华引力正是产生各种界面现象的根源。

范德华引力虽然只是分子间的引力，但它具有加和性，其合力足以穿越相界面而起作用，其中又以色散力的加和尤为重要。胶态范围内的宏观质点间也存在相互作用力，这种相互作用力实质上就是这些分子间相互作用力的合力。由于这种力能在较长的距离内起作用，因而又称为长程力，显然长程力也是吸引力。

1.1.2 表面张力的热力学本质——表面过剩自由能

既然分子间存在范德华引力，那么分子所受到的作用力必与其所处的环境有关。以液体表面（气/液界面）为例，液体内部的分子在各个方向上所受到的作用力相互抵消，分子所受合力为零。但对表面分子而言，由于气体分子对它的吸引力较小，它所受到的来自各个方向的作用力就不能完全抵消，于是形成了一个垂直指向液体内部的合力，称为净吸力，如图1-1所示。由于这个净吸力的存在，致使液体表面的分子有被拉入液体内部的倾向，即表面上的分子总要千方百计地要往液体内部钻，宏观上表现为液体具有自动收缩的倾向。

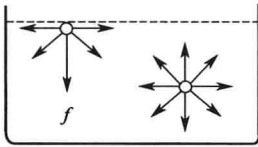


图 1-1 液体内部分子和表面分子的受力情形

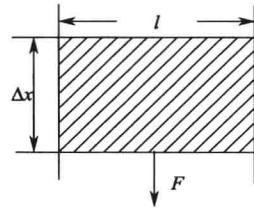


图 1-2 作用于液膜的力

用一个U形金属框和一根活动金属滑丝制备液膜（图1-2）时，为了把液体拉成液膜，必须在滑丝上施加一个外力 F ，其方向与液面相切，与滑丝垂直。当液膜处于平衡时，必有一个与 F 大小相等，方向相反的力作用于滑丝，这个力就是表面张力。设滑丝的长度为 l ，以 γ 表示表面张力，考虑到液膜有两个面，则 γ 与 F 有下列关系：

$$F = 2l\gamma \quad (1-1)$$

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1-2)$$

式(1-2)表明，表面张力是作用于金属丝框单位长度上的力，其方向与液面相切。

另一方面也可以从能量的角度来考察表面张力，当增加液体的表面积时，等于将液体内部分子搬到液体表面，这个过程要克服液体内部分子的吸引力，因而要消耗外功，于是表面张力可以定义为增加单位面积所需提供的可逆功：

$$\gamma = \frac{-dW_r}{dA} \quad (1-3)$$

按照能量守恒定律，外界所提供的功将以能量的形式储存于表面，成为表面分子所具有的一种额外能量。

仍以图 1-2 所示的液膜为例，在外力 F 作用下活动金属丝移动的距离为 Δx ，于是有：

$$-W_r = F\Delta x \quad (1-4)$$

所产生的表面积为：

$$A = 2\Delta x l \quad (1-5)$$

代入式(1-3)得到：

$$\gamma = \frac{-W_r}{A} = \frac{F\Delta x}{2\Delta x l} = \frac{F}{2l} \quad (1-6)$$

因此，无论以单位长度上的力或单位面积上的过剩能量来描述表面张力，结果都一样。 γ 的常用单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而单位面积上的能量单位通常用 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，两者本质上也是一致的： $\frac{\text{N}}{\text{m}} \times \frac{\text{m}}{\text{m}} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ 。显然这是对同一事物从不同角度提出的两个物理量。通常在考虑界面热力学问题时，用表面过剩能量（Gibbs 自由能）比较恰当；而在分析各种界面交接时的相互作用以及它们的平衡关系时，采用表面张力则比较方便。

下面将从热力学角度进一步讨论 γ 的物理意义。

对于一个包含表面的敞开体系，当体系发生某个微小变化时，包含了界面面积 A （容量性质）和强度性质 γ （表面张力）的变化。于是与一般敞开体系相比，增加了一种能量传递形式——表面功 γdA 。因此将热力学第一、第二定律应用于包含表面的体系得到下列热力学基本方程：

$$dU = dU^b + dU^s = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1-7)$$

$$dH = dH^b + dH^s = TdS - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1-8)$$

$$dF = dF^b + dF^s = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1-9)$$

$$dG = dG^b + dG^s = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1-10)$$

式中，上标 b 和 s 分别代表体相和表面相； U ， H ， F 和 G 分别为内能，焓，Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能； S ， T ， p 分别为熵，温度和压力； μ_i 和 n_i 为 i 组分的化学势（或化学位）和物质的量。平衡时，表面相与体相的 T ， p 以及化学势 μ_i 皆相等，于是有：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \quad (1-11)$$

式(1-11)表明了 γ 的物理意义。它表明 γ 为不同条件下体系增加单位表面积时体系的内能，焓，Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能的增加。由于恒温恒压下的变化最为常见，于是通常将 γ 理解为增加单位表面积时体系 Gibbs 自由能的增加。

由于恒温恒压单纯增加表面积并不导致体系内部自由能的变化，因此上述体系自由能的增加必与表面相的形成有关。

当仅考虑表面相时，式(1-10)变为：

$$dG^s = -S^s dT + V^s dp + \sum \mu_i dn_i^s + \gamma dA \quad (1-12)$$

在恒温恒压恒 γ 条件下，积分上式得：

$$G^s = \sum \mu_i n_i^s + \gamma A \quad (1-13)$$

将式(1-13)两边除以面积 A ，即得单位面积上的表面自由能：

$$g^s = \frac{G^s}{A} = \frac{\sum \mu_i n_i^s}{A} + \gamma \quad (1-14)$$

重排上式得到:

$$\gamma = g^s - \frac{\sum \mu_i n_i^s}{A} \quad (1-15)$$

g^s 即为单位面积表面的 Gibbs 自由能,即表面自由能。显然 γ 并非表面自由能,它与表面自由能相差 $\frac{\sum \mu_i n_i^s}{A}$,而这一项正是表面分子如同处于内部的分子一样所具有的自由能(表面分子与内部分子具有相同的化学势)。由此可知, γ 实际上为这些处于表面上的分子与它们处于内部时相比所具有的自由能过剩值,即表面过剩自由能。

另一方面,当仅考虑体相,不考虑表面相时,式(1-10)变为:

$$dG^b = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i^b \quad (1-16)$$

在恒温恒压条件下,积分上式得:

$$G^b = \sum \mu_i n_i^b \quad (1-17)$$

比较式(1-13)和式(1-17),若 $n_i^s = n_i^b$,且表面分子与内部分子的化学势相等,则 $\gamma = \frac{G^s - G^b}{A}$ 。可见,表面张力 γ 也可理解为单位面积上的 Gibbs 过剩自由能或比表面 Gibbs 过剩自由能。

综上所述,分子间力可以引起净吸力,净吸力引起表面张力,表面张力永远与液体表面相切,与净吸力相垂直。表面张力为等温等压下封闭体系增加单位表面积时体系自由能的增加,其本质为单位面积上的表面过剩自由能。

1.1.3 影响表面张力的因素

既然表面张力起源于净吸力,而净吸力又起因于范德华引力,因此表面张力取决于物质分子间相互作用力的大小,即取决于物质本身的性质。例如,水的极性很大,分子间相互作用很强,常压下 20°C 时的表面张力高达 $72.75\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$,而相同条件下非极性的正己烷的表面张力只有 $18.4\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。水银分子间存在金属键作用,具有强大的内聚力,因此室温下其表面张力在所有液体中为最大,达到 $485\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(1) 温度

表面张力的温度系数可以从热力学公式求得,并且从温度系数还可以说明一些热力学现象。

在式(1-9)和式(1-10)中,由于 dF 和 dG 是全微分,必有下列 Maxwell 关系:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_i} \quad (1-18)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_i} \quad (1-19)$$

根据 γ 的定义式(1-11)得:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} - T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_i} \quad (1-20)$$

类似地可得:

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_i} \quad (1-21)$$

将式(1-20)和式(1-21)改写成:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_i} \quad (1-22)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_i} \quad (1-23)$$

对单组分体系，上两式可简化为：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V} \quad (1-24)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p} \quad (1-25)$$

由于可逆过程的热效应为 $\Delta Q = TdS$ ，由式(1-18)和式(1-19)可知式(1-24)和式(1-25)中的 $-T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V}$ 和 $-T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p}$ 即为恒温条件下可逆地增加单位表面积时体系的热效应。由于表面张力的温度系数为负值，因此该热效应为正值，即体系从环境吸热。于是式(1-24)和式(1-25)表明，在指定条件下增加单位表面积时，体系内能或焓的增加分别为两部分之和。一部分为环境对体系所做的表面功 γ ，另一部分是体系为维持恒温从环境吸收的热量。换句话说，如果过程是绝热的，增加表面积将导致体系温度下降。这一点已为实验所证实。

实验中观察到随着温度的上升，一般液体的表面张力都降低。这不难理解，因为温度升高时，液体体积膨胀，分子间距离增大，吸引力减小。当温度升高至接近临界温度时，液/气界面消失，表面张力趋向于零。

对非缔合液体，表面张力与温度的关系基本上是线性的，可表示为：

$$\gamma_T = \gamma_0 [1 - k(T - T_0)] \quad (1-26)$$

式中， γ_T 和 γ_0 分别为温度 T 和 T_0 时的表面张力； k 为表面张力的温度系数。

由于接近临界温度时，液/气界面即行消失，表面张力趋近于零，因此根据对应态原理，Eotvos 提出如下的关系式：

$$\gamma \bar{V}^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1-27)$$

式中， \bar{V} 为液体的摩尔体积； T_c 为临界热力学温度； k 为常数。对非极性液体， k 约为 $2.2 \times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ；对极性液体， k 值要小得多。

由于观察到大多数液体在低于临界温度约 6.0K 时，界面即行消失，因此为使计算结果更符合实验值，以 $T_c - 6.0$ 代替 T_c ，并做校正，可得到下列关系式(Ramsay 和 Shields)：

$$\gamma \bar{V}^{2/3} = k(T_c - T - 6.0) \quad (1-28)$$

另外，van der Waals 从热力学角度提出另一经验式：

$$\gamma_T = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (1-29)$$

式中， γ_0 是将 γ_T 的实验值外推至 $T = 0\text{K}$ 时的值，对大多数液体来说 $n = 11/9$ 。

(2) 压力

从式(1-10)可得：

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A,n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} \quad (1-30)$$

对单组分体系，上式变为：

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} \quad (1-31)$$