

普通高等学校“十二五”规划教材

界面与胶体化学

车如心 主编

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

本教材首先对界面化学和胶体的基本概念、性质做了必要的回顾,然后重点介绍界面与胶体化学的知识在实际中的应用,同时引进大量界面与胶体化学领域新的研究成果及其应用,特别是联系胶体化学在功能性纳米材料方面的开发研究中的应用,重点阐明应用胶体化学基本原理解决实际问题时的思路和方法。全书共9章,分别为界面现象、新型吸附剂的研究、催化剂的研究、乳状液的研究、固体表面改性及其应用、胶体化学概述、胶体的性质、凝胶、胶体化学研究进展。

本教材坚持理论与实际应用相结合的特色,密切结合我国生产和科研工作的实际,对与材料腐蚀和保护、材料制备、环境科学、生命科学、医药、采油等学科中一些同界面与胶体化学密切相关的问题进行了介绍。

本教材适用于高校应用化学、环境工程和化工工艺等专业,也可作为工院校其他相关专业表面与胶体化学的教材或教学参考资料,亦可供有关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

界面与胶体化学/车如心主编. —北京:中国铁道出版社,2012.8

普通高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-113-14546-0

I. ①界… II. ①车… III. ①表面化学—高等学校—教材 ②胶体化学—高等学校—教材 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 164880 号

书 名: 界面与胶体化学

作 者: 车如心 主编

策 划: 李小军

读者热线:400—668—0820

责任编辑: 鲍 闻

封面设计: 刘 颖

责任印制: 李 佳

出版发行: 中国铁道出版社(100054,北京市西城区右安门西街8号)

网 址: <http://www.51eds.com>

印 刷: 北京市昌平开拓印刷厂

版 次: 2012年8月第1版

2012年8月第1次印刷

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 14 字数: 359千字

印 数: 1~2 000册

书 号: ISBN 978-7-113-14546-0

定 价: 29.00元

版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书,如有印制质量问题,请与本社教材图书营销部联系调换。电话:(010)63550836

打击盗版举报电话:(010)63549504

前 言

本书是为应用化学、化学工程、环境科学和环境工程等专业编写的教科书，脱胎于2000年编写的《界面与胶体化学》讲义，并经三次易稿。

“界面与胶体化学”是一门古老而活跃的学科。它理论性强、应用性广，除去很多经典理论，如表面张力、毛细现象、表面膜、吸附和润湿等界面现象及吸附、双电层稳定理论外，由于相邻学科如生命科学、能源科学、材料科学、信息科学、分离科学及环境科学等的不断发展及与它的广泛联系，形成了许多边缘科学，这些新兴学科使界面与胶体化学处于一个在理论上十分兴旺、应用上极其广泛的时期。“界面与胶体化学”在现代文明三大支柱的信息、能源、材料科学的发展中起着关键作用，如信息学科中利用界面与胶体化学研究有序组合体，可借其开发出许多微型、大容量、高性能的分子电子器件，如光电、压电元件、各种传感器、微电容、磁记录材料等。一些科学上新兴的前沿课题使“界面与胶体化学”的某些课题成为新的重要分支领域，促进了它的迅速发展，其中纳米材料与有序组合体已成为胶体化学中发展最快而又最重要的两个分支领域。

本书在编写过程中特别注意与物理化学课程的衔接，从微观和本质上系统地、由浅及深地探讨了界面与胶体化学的性质和宏观现象，使学生能够顺利接受相关新知识；介绍了“界面与胶体化学”领域的新成果及发展前沿，以期对从事相关学科工作的读者能有所借鉴和帮助。

本书在编写过程中参阅了顾惕人著的《表面化学》、傅献彩主编的《物理化学》、沈钟等编著的《胶体与界面化学》以及附于书后的大量参考文献。本书在编写过程中得到大连交通大学教务处相关老师的热情帮助，在这里一并表示衷心感谢。

鉴于编者水平有限和时间仓促，书中错误和欠缺在所难免，诚心祈望读者和专家不吝指正，编者将感激不尽。

编 者

2012年3月

目 录

第 1 章 界面现象	1
§ 1.1 表面张力与表面能	1
1.1.1 表面分子的受力状态	1
1.1.2 表面张力	1
1.1.3 表面自由能	2
§ 1.2 液体表面张力的测定方法	2
1.2.1 毛细管上升法	3
1.2.2 环法	3
1.2.3 滴体积法和滴重法	4
1.2.4 最大气泡压力法	5
§ 1.3 表面热力学基础	5
1.3.1 表面热力学的基本公式	5
1.3.2 界面张力与温度的关系	6
1.3.3 界面张力与压力的关系	7
1.3.4 界面张力与浓度的关系	7
§ 1.4 弯曲界面的一些现象	8
1.4.1 弯曲表面上的附加压力——Young-Laplace 公式	8
1.4.2 毛细管现象	9
1.4.3 弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式	10
§ 1.5 溶液的表面吸附	12
1.5.1 溶液表面过剩量的定义	12
1.5.2 溶液的表面吸附——Gibbs 吸附公式	13
§ 1.6 液-液界面的性质	14
§ 1.7 液-固界面——润湿作用	15
1.7.1 液体在固体表面的润湿作用	15
1.7.2 接触角与润湿方程	16
1.7.3 接触角的测定及其影响因素	16
§ 1.8 表面活性剂及其作用	17
1.8.1 表面活性剂的定义	18
1.8.2 表面活性剂的分类、结构特点及应用	19
1.8.3 表面活性剂在界面上的吸附	29
1.8.4 表面活性剂溶液的体相性质	36
1.8.5 胶束理论	38

1.8.6	表面活性剂的作用及应用	47
§ 1.9	固体表面的吸附	57
1.9.1	固体吸附	57
1.9.2	吸附等温式及吸附等温线	57
1.9.3	固体的比表面积	59
1.9.4	退吸附与吸附能	59
第 2 章	新型吸附剂的研究	60
§ 2.1	纳米材料吸附剂	60
2.1.1	纳米金属的吸附作用及其应用	60
2.1.2	纳米氧化物和盐的吸附作用及其应用	61
2.1.3	富勒烯吸附剂的吸附作用与应用	64
2.1.4	碳纳米管的吸附作用及其应用	65
2.1.5	有机纳米材料作为吸附剂	66
§ 2.2	生物吸附剂	66
2.2.1	生物吸附剂的种类	66
2.2.2	生物吸附剂的制备	69
2.2.3	生物吸附剂的应用领域	70
§ 2.3	纤维素吸附剂	71
2.3.1	阳离子吸附剂	71
2.3.2	阴离子吸附剂	72
2.3.3	两性离子吸附剂	73
2.3.4	离子螯合剂	73
第 3 章	催化剂的研究	76
§ 3.1	合成氨工业催化剂	76
3.1.1	传统铁基合成氨催化剂	77
3.1.2	亚铁型合成氨催化剂	78
3.1.3	钨基合成氨催化剂	79
3.1.4	其他合成氨催化剂	80
§ 3.2	聚乙烯催化剂	80
3.2.1	聚乙烯催化剂的制备	80
3.2.2	聚乙烯催化剂的研究现状	81
§ 3.3	催化重整催化剂	84
3.3.1	重整催化剂的特点	84
3.3.2	重整催化剂的制备方法	84
3.3.3	催化重整催化剂的研究进展	85
§ 3.4	三效催化剂	87
3.4.1	三效催化剂尾气净化原理	88
3.4.2	三效催化剂的组成	88
3.4.3	三效催化转化剂的研究进展	89

第4章 乳状液的研究	92
§ 4.1 乳状液的制备	92
4.1.1 制备方法分类	93
4.1.2 乳化设备	93
§ 4.2 乳状液类型的鉴别及影响因素	94
4.2.1 乳状液类型的鉴别	94
4.2.2 决定和影响乳状液类型的因素	94
§ 4.3 影响乳状液稳定性的因素	95
4.3.1 乳状液是热力学不稳定体系	95
4.3.2 油-水界面的形成	95
4.3.3 界面电荷	96
4.3.4 乳状液的黏度	96
4.3.5 液滴大小及其分布	96
4.3.6 粉末乳化剂的稳定作用	96
§ 4.4 乳化剂的分类与选择	97
4.4.1 乳化剂的分类	97
4.4.2 乳化剂的选择	98
§ 4.5 乳状液的变型和破乳	98
4.5.1 乳状液的变型	98
4.5.2 影响乳状液变型的因素	99
4.5.3 乳状液的破坏	100
§ 4.6 乳状液的应用	101
4.6.1 乳状液在医药行业中的应用	102
4.6.2 乳状液在建筑涂料行业中的应用	102
4.6.3 乳状液在石油工业钻井液中的应用	102
4.6.4 乳状液在胶黏剂行业中的应用	102
4.6.5 乳状液与乳状液膜提取工艺	103
§ 4.7 微乳状液	103
4.7.1 微乳状液的微观结构	103
4.7.2 助表面活性剂的作用	104
4.7.3 微乳状液的性质	104
4.7.4 微乳状液的形成机理	105
4.7.5 微乳状液的应用进展	105
第5章 固体表面改性及其应用	110
§ 5.1 固体表面特征	110
§ 5.2 表面改性效果的评定	111
5.2.1 传统评定方法	111
5.2.2 表面分析新技术	116
§ 5.3 表面改性的方法与机理	116
5.3.1 无机粉体和增强材料的改性	116

5.3.2	高聚物基体的改性	121
5.3.3	铁基表面复合材料的制备技术及研究	122
5.3.4	渗氮与离子镀 TiN 复合处理表面强化技术	126
5.3.5	铝合金表面多层梯度碳基复合薄膜构筑与防护	130
第 6 章	胶体化学概述	131
§ 6.1	胶体和胶体的基本特性	131
6.1.1	分散系统的分类	132
6.1.2	胶团的结构	133
§ 6.2	胶体化学发展与研究内容	134
6.2.1	胶体化学的发展过程	134
6.2.2	胶体化学的发展前景	136
6.2.3	胶体化学的研究内容	137
§ 6.3	胶体化学的应用	139
§ 6.4	溶胶的制备和净化	140
6.4.1	溶胶的制备	140
6.4.2	溶胶的净化	142
6.4.3	溶胶的形成条件和老化机理	143
6.4.4	均分散胶体的制备和应用	144
第 7 章	胶体的性质	147
§ 7.1	胶体的运动性质	147
7.1.1	Brown 运动	147
7.1.2	扩散和渗透压	148
7.1.3	沉降和沉降平衡	149
§ 7.2	胶体的光学性质	151
§ 7.3	溶胶的电学性质和胶团结构	154
7.3.1	电动现象及其应用	154
7.3.2	质点表面电荷的来源	157
7.3.3	胶团结构	158
7.3.4	双电层结构模型和电动电位(ξ 电位)	159
§ 7.4	胶体稳定性	161
7.4.1	溶胶的稳定性与 DLVO 理论	162
7.4.2	溶胶的聚沉	165
7.4.3	高聚物稳定胶体体系的理论	167
§ 7.5	流变性质	169
7.5.1	基本概念和术语	169
7.5.2	稀胶体溶液的强度	171
7.5.3	浓分散体系的流变性质	173
§ 7.6	胶体粒子的大小与形貌	176
7.6.1	电子显微镜的种类和原理	176
7.6.2	胶粒的形状	180

7.6.3 胶粒的半径大小与多分散度	180
第8章 凝胶	182
§ 8.1 概述	182
8.1.1 凝胶及其通性	182
8.1.2 凝胶的分类	183
§ 8.2 凝胶的形成	183
8.2.1 凝胶形成的条件	183
8.2.2 凝胶形成的方法	183
§ 8.3 凝胶的结构	185
§ 8.4 胶凝作用及其影响因素	188
8.4.1 溶胶-凝胶转变时的现象	188
8.4.2 影响胶凝作用的因素	189
§ 8.5 凝胶的性质	191
8.5.1 膨胀作用	191
8.5.2 离浆现象	191
8.5.3 触变现象	192
8.5.4 吸附作用	192
8.5.5 凝胶中的扩散作用	192
8.5.6 化学反应	192
§ 8.6 几种主要的凝胶	193
8.6.1 硅酸铝凝胶的制备和结构特性	193
8.6.2 高吸水性聚合物的制备和性能	195
8.6.3 高吸油性凝胶的制备和性能	197
8.6.4 凝胶色谱用凝胶	199
8.6.5 气凝胶	202
第9章 胶体化学研究进展	205
§ 9.1 胶体推进剂——胶体化学在航天技术中的应用	205
9.1.1 胶体推进剂	205
9.1.2 胶体推进剂与液体、固体推进剂性能比较	206
§ 9.2 胶体化学在造纸工业中的应用	207
9.2.1 蒸煮过程中胶体化学理论的应用及实践	207
9.2.2 洗涤过程中胶体化学理论的应用及实践	208
9.2.3 漂白过程中胶体化学理论的应用及实践	208
9.2.4 抄纸过程中胶体化学理论的应用及实践	208
9.2.5 在废液(水)处理过程中胶体化学理论的应用及实践	208
§ 9.3 高分子复混溶胀胶体材料防治煤炭自燃	209
9.3.1 高分子复混溶胀胶体材料的防火机理及其特性	209
9.3.2 应用实例	209
§ 9.4 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状	209
9.4.1 溶胶-凝胶法	209
9.4.2 溶胶-凝胶法的基本原理及特点	210

9.4.3	溶胶-凝胶法的应用	211
9.4.4	溶胶-凝胶法的研究展望	212
§ 9.5	胶体电解质	212
9.5.1	胶体电解质的发展	212
9.5.2	胶体电解质的应用	213
§ 9.6	水性油墨的胶体化学	213
9.6.1	水性油墨概述	213
9.6.2	水性油墨胶体化学特性的研究	213

第 1 章

界面现象

多相体系中相之间存在的边界称为界面(interface),其性质和类型由体相的聚集状态所决定。由于物质的聚集状态有固态、液态、气态三种,故界面可有固-固、固-液、液-液、固-气和液-气五种类型。习惯上人们仅将液-气、固-气界面称为表面(surface),其他凝聚相间的边界称为界面,所以固-气和液-气界面多称为固体表面和液体表面,而液相与不相混溶的另一液相间的边界称为液-液界面。

界面现象的本质是表面层分子与内部分子相比所处的环境不同。体相内部分子所受四周邻近相同分子的作用力是对称的,各个方向的力彼此抵消;处在界面层的分子,一方面受到体相内相同物质分子的作用,另一方面受到性质不同的另一相中物质分子的作用,其作用力未必能相互抵消,因此,界面层会显示出一些独特的性质。对于单组分系统,这种特性主要来自于同一物质在不同相中的密度不同;对于多组分系统,则该特性来自于界面层的组成与任一相的组成均不相同。

最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面。对于液体表面,处于液体体相内的任一分子受到四面八方的作用力是相等的,可以相互抵消,故液体内部分子的移动无须做功。处在液体表面上的分子受到液体内部分子的引力远大于另一侧气体(或蒸气)分子对它的引力,所以表面分子受到被拉入体相的作用力,这种作用力使表面有自动收缩到最小的趋势,并使表面层显示出一些独特性质,如表面张力、表面吸附、毛细现象、过饱和状态等。

§ 1.1 表面张力与表面能

1.1.1 表面分子的受力状态

分子在体相内部与界面上所处的环境是不同的。在水内部的一个水分子受到周围水分子的作用力的合力为零,但在表面的一个水分子却不如此。例如在图 1-1 中,液体表面上的某分子 M 受到如图 1-1 中所示的各个方向的吸引力,其中 a 、 b 可抵消, e 向下,并有 c 、 d 的合力 f (向下),故分子 M 受到一个垂直于液体表面、指向液体内部的“合力”,致使液体表面的分子有被拉入液体内部的倾向,所以任何液体表面都有自发缩小的倾向。液体表面层由于分子引力不平衡而产生的沿表面作用于任一界线上的单位边界上的张力称为表面张力。

1.1.2 表面张力

为说明表面张力的问题,首先来看图 1-2。当球形液滴被拉成扁平后(假设液体体积 V 不变),液滴表面积 A 变大,这就意味着液体内部的某些分子被“拉到”表面并铺于表面上,因而使表

面积变大。当内部分子被拉到表面上时,同样要受到向下的净吸力,这表明,在把液体内部分子搬到液体表面时,需要克服内部分子的吸引力而消耗功。因此,表面张力(γ)可定义为增加单位面积所消耗的功:

$$\gamma = \frac{-\partial W'}{\partial A} \quad (1-1)$$

按能量守恒定律,外界所消耗的功储存于表面,成为表面分子所具有的一种额外的势能,也称为表面能。

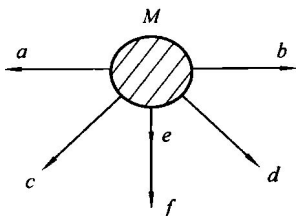


图 1-1 表面分子所处的环境

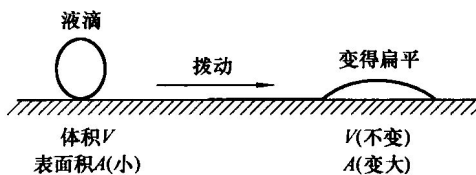


图 1-2 球形液滴变形

因为恒温恒压下,

$$\frac{-\partial G}{\partial A} = \frac{\partial W'}{\partial A}$$

式中, G 为表面自由能。

将其代入式(1-1),得

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P,n} \quad (1-2)$$

所以表面张力又称为比表面自由能。

1.1.3 表面自由能

液体表面自动收缩的现象也可以从热力学角度认识。当液体表面大小发生变化时,分子会从体相迁移到表面,使液面扩大;或从液面进入液体体相,使液面缩小。因此,液体表面的改变伴随着做功。液体表面扩大,环境对体系做功。在恒温、恒压条件下扩大单位液面,环境对体系做的功等于体系自由能的增量 ΔG 。若体系液面面积改变 ΔA ,显然,

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad (1-3)$$

在此处 γ 称为比表面自由能,简称表面自由能,有时可不严格地称为表面能。表面自由能是一种过剩量,表示单位液面上的物质比其在液体体相内多出的自由能值,其单位常用 J/m^2 。

表面张力和表面自由能是对于同一表面现象从力学和热力学不同角度所做的描述,但它们表述的物理意义不同。表面张力的概念直观,易应用;表面自由能的概念更反映现象的内涵。在分析各种界面同时存在的平衡关系时应用表面张力概念较为方便;在讨论表面热力学时多应用表面自由能的概念。表面张力与表面自由能有相同的量纲,在应用适宜单位时(如表面张力用 N/m ,表面自由能用 J/m^2)二者数值相同。

§ 1.2 液体表面张力的测定方法

测定表面张力的方法主要有三类:静态法、半静态法和动态法。此外还可用相关数据计算表(界)面张力。

1. 静态法

使液体的表(界)面与液体体相成平衡状态,故测定前要使表(界)面长时间内处于静止状态。这类方法有毛细管上升法、环法等。

2. 半静态法

在测定过程中表(界)面周期性地形成和更新。若表面形成时间达到体系平衡时间,用此法测出的结果与静态法相同,均为平衡张力值,否则所得表面张力将与表面形成时间有关。最大气泡压力法、滴体积法、滴重法均属于此类方法。

3. 动态法

在外力作用下液体表面产生的周期性伸缩变化与所形成表面的表面张力有关,利用这种关系可求得相应于形成表面时的表面张力。此法得到的是不同时间的表面张力(动态表面张力),如振荡射流法属于动态法。

1.2.1 毛细管上升法

毛细管上升法的理论依据是 Laplace 公式。弯曲液面和平液面液体受到的压力差值(即毛细压力,或称附加压力)与表面张力和弯曲液面的曲率半径有关。

将毛细管下端插入可使其器壁完全润湿的液体中,液体在毛细压力作用下沿毛细管上升,当毛细升高达到平衡时,液柱的静压力与由 Laplace 公式所决定的毛细压力相等。若毛细管半径为 r ,毛细管中液体高度为 h ,液体密度与气相密度差为 $\Delta\rho$,则表面张力 γ 可由下式算出:

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

式中, g 为重力加速度。

若液体不能完全润湿毛细管器壁,有一定接触角 θ ,则在管中形成的凹液面的曲率半径 R 与毛细管半径 r 的关系为 $R = r / \cos \theta$,故

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

精确的测定应对弯曲液面凹形部分加以校正,最简单的校正是将凹液面视为半球形,可以得

$$\gamma = r \left(h + \frac{r}{3} \right) \frac{\Delta \rho g}{2 \cos \theta}$$

毛细管上升法理论清楚,方法简便,测量精度高,常用作标准方法。应用此法要注意选择均匀直径毛细管,并认真清洗。当然,在精确测定一切表面张力时,恒温装置必不可少。

1.2.2 环法

环法(也称 du Noüy 法)通常用铂丝制成圆挂环,将它接在扭力秤上,然后转动扭力丝,使环缓缓上升,这时拉起来的液体近似呈圆筒形(见图 1-3)。当环与液面突然脱离时(随时保持金属杆的水平位置不变),所需的最大拉力为 F ,它和拉起液体的重力 mg 相等,也和沿环周围的表面张力反抗向上的拉力 F' 相等。因为液膜有内外两面,所以圆环的周长为 $4\pi R$,故

$$F = mg = 4\pi R\gamma$$

式中, m 为拉起液体的质量; R 为环的平均半径。设环的内半径为 R' ,铂丝本身的半径为 r ,环的平均半径即为 $R = R' + r$ (见图 1-4)。

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R}$$

若实验测出 F 便可以求得 γ 。但实际上拉起的液体并不是圆筒形, 必须乘上一个校正因子 f , 从而

$$\gamma = \frac{Ff}{4\pi R}$$

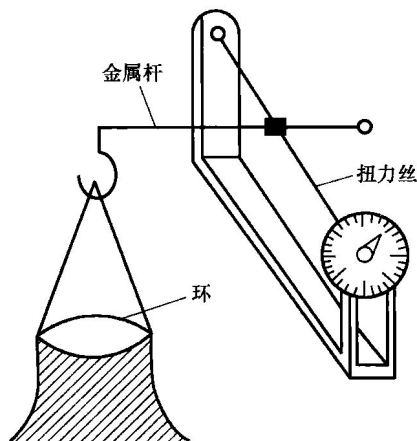


图 1-3 环法表面张力示意图

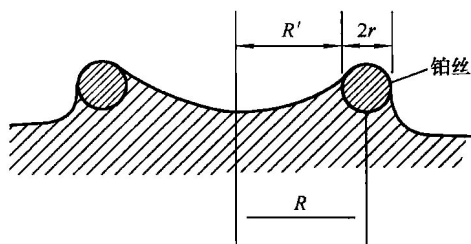


图 1-4 铂环的平均半径 R

大量实验表明, 校正因子 f 是 $\frac{R^3}{V}$ 和 $\frac{R}{r}$ 的函数。此外, V 是圆环拉起的液体体积, V 可根据 $F = mg = V\rho g$ 的关系求出。 f 值可从图 1-5 中查到。如需更精确的数据, 可查阅有关专著。

1.2.3 滴体积法和滴重法

滴体积法和滴重法是测量从半径为 r 的垂直滴管末端缓慢滴落的液滴的体积或重量。此法的原理是当液滴滴落时液滴的体积或重量 (W) 与液体的表面张力 γ 有关:

$$W = mg = V\rho g = 2\pi r\gamma \quad (1-4)$$

式中 m ——液滴质量;
 g ——重力加速度;
 V ——液滴体积;
 ρ ——液体密度。

当液体可润湿滴管端面时 r 应为管端外径, 否则为管口内径。

实际上液滴逐渐增大时在液滴端部与管口间形成圆柱状细颈, 液滴脱落时在此断开, 而并非管口下的液体全部滴落。并且, 形成液滴细颈时表面张力的方向并不与管端垂直。因此需要对式 (1-4) 予以校正。

$$W = mg = V\rho g = 2\pi r\gamma f$$

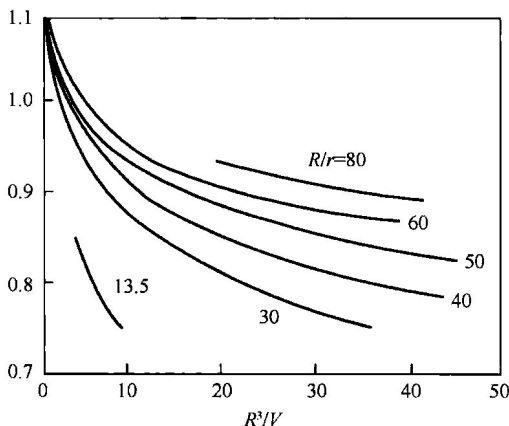


图 1-5 环法校正因子曲线图

f 为校正系数。若令 $F = \frac{1}{2\pi f}$, 则可得

$$\gamma = mg \frac{F}{r} = V\rho g \frac{F}{r}$$

这是用滴体积法和滴重法测量表面张力的实际应用公式。校正因子 F 是 V/r^3 的函数。

1.2.4 最大气泡压力法

本法装置示于图 1-6。试验时令毛细管管口与被测液体的表面接触, 然后从 A 瓶放水抽气, 随着毛细管内外压差的增大, 毛细管口的气泡慢慢长大, 气泡的曲率半径 R 由大变小, 直到形成半球形(这时曲率半径 R 与毛细管半径 r 相等), R 达最小值(此时压差最大); 而后 R 又逐渐变大(见图 1-7)。

设在泡内外压差最大(即泡内压力最大)时压差计上的最大液柱差为 h , 则

$$\Delta p_{\max} = \rho gh \quad (1-5)$$

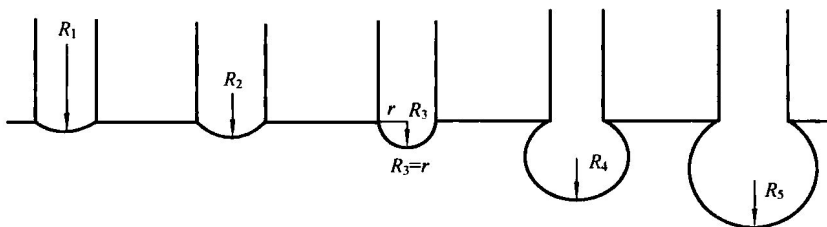


图 1-7 气泡从管端产生时曲率半径的变化

实验证明, 最大压差与液体的表面张力成正比, 与曲率半径成反比, 即

$$\Delta p_{\max} = K\gamma/r \quad (1-6a)$$

试验和理论都证明比例常数 $K=2$, 故

$$\Delta p_{\max} = 2\gamma/r = \rho gh \quad (1-6b)$$

实验时若用同一毛细管和压差计对表面张力分别为 γ_1 和 γ_2 的两种液体进行测试, 其相应的液柱差为 h_1 和 h_2 , 则据式(1-6b)可得

$$\gamma_1/\gamma_2 = h_1/h_2 \quad (1-6c)$$

由此可从已知表面张力的液体求得待测液的表面张力。

本方法与接触角无关, 也不需要液体密度数据, 而且装置简单, 测定迅速, 因此被广泛应用。

§ 1.3 表面热力学基础

1.3.1 表面热力学的基本公式

根据多组分热力学的基本公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B, U = U(S, V, n_B)$$

对需要考虑表面层的系统,由于多了一个表面相,在体积功之外,还要增加表面功,则基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B, U = U(S, V, A_s, n_B)$$

所以,考虑了表面功的多组分系统的热力学基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

考虑了表面功与组成不变的热力学基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA \quad (1-7)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA \quad (1-8)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA \quad (1-9)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (1-10)$$

式中, $U, H, F, G, p, V, T, S, \gamma, A$ 分别代表体系的热力学能(内能)、焓、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能(自由焓、自由能)、压力、体积、热力学温度、熵、表面张力、体系表面积。其中 F 与 G 均可简称为自由能,但意义不同。

由式(1-7)~(1-10)可得

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

式(1-11)是广义的表面自由能(surface free energy)定义。

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_i} \quad (1-12)$$

式(1-12)是狭义的表面自由能。

γ 是在不同的指定条件下增加单位面积时体系的热力学能、焓、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能的增量。这也就是说, γ 不仅表示在恒温、恒压条件下增加单位面积体系(Gibbs)自由能的增加,也是在一定条件下增加单位面积体系其他热力学参数的增量。

1.3.2 界面张力与温度的关系

温度升高,界面张力下降,当达到临界温度 T_c 时,界面张力趋向于零。这可用热力学公式加以说明。

因为 $dG = -SdT + Vdp + \gamma dA$, 运用全微分的性质,可得:

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

等式左方为正值,因为表面积增加,熵总是增加的。所以界面张力随 T 的增加而下降。

表面张力与温度的关系可以定性解释为,温度升高,分子热运动加剧,气相分子对液相表面分子作用力加大;同时液体内部分子间的距离增大,对表面分子作用力下降。两个因素导致表面分

子受力趋于平衡,表面张力下降。当温度达到临界温度时,分子间的凝聚力为零,因而表面张力也为零。

Eötvös(约特弗斯)曾提出温度与表面张力的关系式为

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1-13)$$

Ramsay 和 Shields 提出的界面张力与温度的经验式较为常用:

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6.0) \quad (1-14)$$

有少数物质如钢铁、铜合金以及一些硅酸盐和炉渣的表面张力随温度上升而增大。这种现象目前尚无解释。有人认为:对于钢液,随温度升高,钢液中分子间作用力减少,表面张力下降;但钢液中吸附的使表面张力下降的表面活性物质减少,表面张力增大,后者的作用大于前者,导致表面张力随温度上升而增大。对于炉渣,随温度升高,复合离子离解为简单离子,离子数目增多,而且简单离子半径小、引力大,引起表面张力随温度上升而增大。

1.3.3 界面张力与压力的关系

界面张力与压力关系比较复杂。增加气相压力可使气体分子与液相表面分子更多接触,缓解表面分子受力不平衡;气体可能被液面吸附而改变界面张力;气体可能溶于液体改变液体组成而改变界面张力。上述三个因素都能使界面张力下降。

从热力学角度,对于一定量的气体,

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

由全微分的性质,可得

$$\left(\frac{d\gamma}{dp}\right)_{T,A} = \left(\frac{dV}{dA_s}\right)_{T,p}$$

因为

$$\rho_{\text{体相}} > \rho_{\text{表面}}$$

所以

$$\left(\frac{d\gamma}{dp}\right)_{T,A} = \left(\frac{dV}{dA_s}\right)_{T,p} > 0$$

但定性来讲,表面张力一般随压力的增加而下降。因为压力增加,气相密度增加,表面分子受力不均匀性略有好转。另外,若是气相中有别的物质,则压力增加,促使表面吸附增加,气体溶解度增加,也使表面张力下降。

总之,从界面现象产生的本质来说,任何使表面分子受力不平衡减弱的因素都能使界面张力下降。

1.3.4 界面张力与浓度的关系

水的表面张力因加入溶质形成溶液而改变(见图 1-8)。

能使水的表面张力明显升高的溶质称为**非表面活性物质**。如无机盐和不挥发的酸、碱等。这些物质的离子有较强的水合作用,趋向于把水分子拖入水中,非表面活性物质在表面的浓度低于在本体的浓度。如果要增加单位表面积,所作的功中还必须包括克服静电引力所消耗的功,所以表面张力升高。

加入后能使水的表面张力明显降低的溶质称为**表面活性物质**。这种物质通常含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链或碳环有机化合物。亲水基团进入水中,憎水基团企图离开水而指向空气,在界面定向排列。表面活性物质的表面浓度大于本体浓度,增加单位面积所需的功较纯水

小。非极性成分愈大,表面活性也愈大。

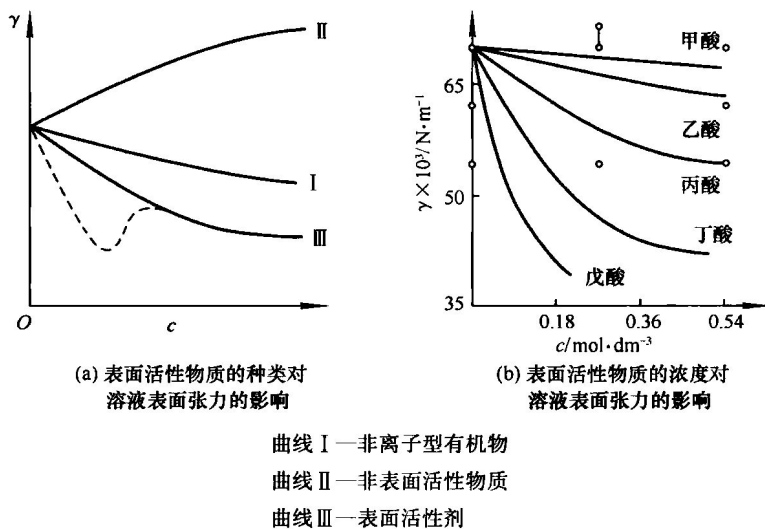


图 1-8 表面活性物质的种类与浓度对溶液表面张力的影响

Traube 研究发现,同一种溶质在低浓度时表面张力的降低与浓度成正比;不同的酸在相同的浓度时,每增加一个 $-\text{CH}_2-$,其表面张力降低效应平均可增加约 3.2 倍,这称为 Traube 规则。

§ 1.4 弯曲界面的一些现象

众所周知,一杯水的液面是平面,而滴定管或毛细管中的水面是弯曲液面,液滴和液体中的气泡也是弯曲液面。在细管中液面为什么是曲面?弯曲液面有些什么性质和现象?或者说,液面弯曲将对体系的性质产生什么影响?这些都是这一节要讨论的基本问题,也是界面现象中十分重要的问题。日常生活中常见的毛巾会吸水、湿土块干燥时会裂缝以及实验中的过冷和工业装置中的暴沸等现象都与液面或界面弯曲有关。

1.4.1 弯曲表面上的附加压力——Young-Laplace 公式

在一杯水界面层处,界面内外两侧的压力是平衡、相等的。但弯曲界面内外两侧的压力就不相同,有压力差。为分析弯曲界面两侧为什么有压力差,首先按图 1-9 所示来规定凹面和凸面。现在分析处于平衡态下的一个液滴(见图 1-10)。

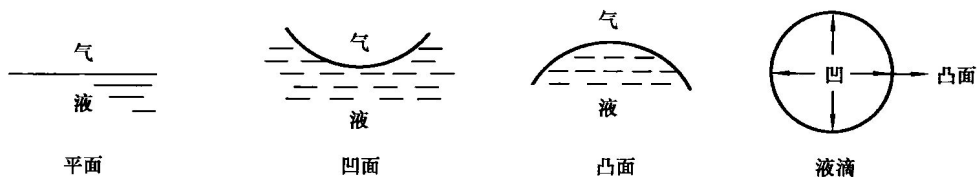


图 1-9 凹面、凸面的规定

设图 1-10 中的液滴的曲率半径为 R ;液面上某分子因受净吸力的作用而产生一个指向液滴内部的压力为 p_s (通常称为收缩压,也称附加压力);液滴的外部压力(即大气压,也就是凸面的压力)为 $p_{\text{凸}}$ 。此液滴所受到的压力为 $p_s + p_{\text{凸}}$ 。因液滴处于平衡态,故液滴的凹面上必有一个向外