

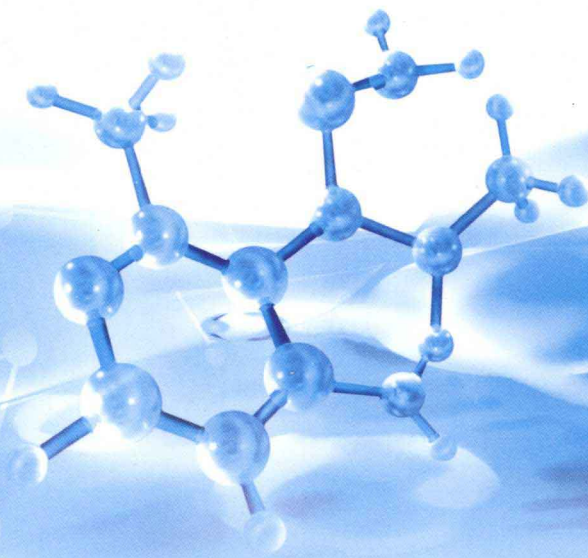


高等院校石油天然气类规划教材

表面及胶体化学

(第二版)

黄志宇 张太亮 鲁红升 © 编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

表面及胶体化学

(第二版)

黄志宇 张太亮 鲁红升 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统论述了表面化学、胶体化学的基本原理和理论。主要介绍了液体的表面张力和弯曲液面的附加压力,液体在固体表面的润湿作用及润湿的判断方法、测定方法和润湿的应用,固体表面的吸附作用、等温吸附方程及吸附的应用,表面活性剂的分子结构特点、种类及其应用,表面活性剂的吸附,表面活性剂的胶团理论、加溶作用,添加剂对表面活性剂溶液性质的影响,乳状液的基本特点和性质及乳状液的破乳,泡沫的形成和应用及泡沫的消泡,胶体的制备及纯化,胶体的动力学性质,胶体的电学性质,胶体的稳定性等内容。每一章都列举了大量实例,并与理论相结合。书末附有习题,以帮助读者消化和掌握基本理论。

本书可作为应用化学、化学工程与工艺、环境工程专业本科学生教材,也可供从事石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业的研究人员及工程人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

表面及胶体化学 / 黄志宇, 张太亮, 鲁红升编. —2 版
北京: 石油工业出版社, 2012.8

(高等院校石油天然气类规划教材)

ISBN 978-7-5021-9153-5

I. 表…

II. ①黄…②张…③鲁…

III. ①表面化学—高等学校—教材②胶体化学—高等学校—教材

IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 142999 号

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: <http://pip.cnpc.com.cn>

编辑部: (010) 64240656 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2012 年 8 月第 2 版 2012 年 8 月第 2 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 15.75

字数: 402 千字

定价: 30.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

表面及胶体化学是一个十分广阔而活跃的领域，在其研究及应用中，许多新的技术、理论及观点也越来越为人们所重视。该学科既有传统的、比较成熟的现象、规律和理论，又有现代的、分子水平的、正在发展中的研究方法和不断涌现的新发现。随着合成表面活性剂的大量出现，在该领域中形成了一个新的、具有重要理论和实际意义的学科分支，它不仅在选矿、石油开采、食品加工、化学工业、制药及纺织工业中有应用，而且在研磨、胶体稳定、洗涤、乳化、沉淀等领域中也有大量应用。随着石油工业的发展，该学科在油田化学领域的应用更是有增无减。

本书系统介绍了表面及胶体化学的基本概念、理论和研究方法。同时，对表面活性剂的基本特性、应用进行了论述，着重于基本概念、基本理论和基础知识的阐明。在编写过程中注重理论联系实际，适当阐述了该学科的理论应用。在每一章中，重点以油气田化学的应用实例与理论相结合，为初学者、石油工程相关领域研究人员学习提供指导作用。本书最后附有习题，可帮助读者消化和掌握基本理论知识。

本书共分十三章，由黄志宇、张太亮、鲁红升、全红平共同编写。第一、二、三章分别论述了液体的表面性质、液体在固体表面的润湿性、固体表面对气体及液体的吸收；第四、五、六、七章分别论述了表面活性剂的性质、应用及影响因素；第八、九章介绍了乳状液和泡沫的基本性质及应用；第十、十一、十二章主要论述了胶体的基本性质（动力学及电学性质）；第十三章着重论述了胶体的稳定性及影响因素。

由于编者水平所限，书中难免存在错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2012年4月于西南石油大学

目 录

第一章 液体表面	(1)
第一节 表面能及表面张力	(1)
第二节 弯曲液面下的附加压力——Young-Laplace 方程	(7)
第三节 弯曲界面的相平衡——Kelvin 方程	(11)
第四节 液体表面张力的测定	(13)
第五节 液体表面张力的应用分析	(17)
第二章 液体在固体表面的润湿作用	(19)
第一节 润湿作用	(19)
第二节 接触角与润湿方程	(21)
第三节 固体表面的润湿性质	(22)
第四节 接触角的测定及影响因素	(25)
第五节 润湿作用的应用	(28)
第三章 固体表面的吸附	(30)
第一节 固体的表面特性	(30)
第二节 固体表面的吸附作用及吸附热	(32)
第三节 固体对气体的等温吸附方程	(37)
第四节 多孔性固体的毛细凝聚	(47)
第五节 固体自溶液中的吸附	(50)
第六节 固体表面吸附的应用	(53)
第四章 表面活性剂	(56)
第一节 表面活性剂的分子结构特点及分类	(57)
第二节 阴离子表面活性剂	(59)
第三节 阳离子表面活性剂	(72)
第四节 两性表面活性剂	(79)
第五节 非离子表面活性剂	(83)
第六节 两性表面活性剂	(89)
第七节 表面活性剂的亲水性	(90)
第八节 表面活性剂的应用	(93)
第五章 表面活性剂在界面上的吸附	(95)
第一节 表面过剩与 Gibbs 吸附定理	(95)
第二节 表面活性剂在溶液表面上吸附	(98)
第三节 表面活性剂在溶液表面上的吸附状态	(100)
第四节 表面活性剂在溶液表面的吸附速率	(103)
第五节 表面活性剂在固-液界面上的吸附	(104)
第六节 表面活性剂界面吸附的应用	(110)

第六章 表面活性剂的胶团理论	(111)
第一节 表面活性剂溶液的一些性质	(111)
第二节 胶团的形成及其性质	(112)
第三节 临界胶团浓度的影响因素及其测定	(117)
第四节 加溶作用	(120)
第五节 加溶作用的应用	(124)
第七章 添加剂对表面活性剂溶液性质的影响	(125)
第一节 同系物	(125)
第二节 无机电解质	(127)
第三节 极性有机物	(130)
第四节 非离子表面活性剂与离子表面活性剂的混合物	(131)
第五节 阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂的混合	(133)
第八章 乳状液	(136)
第一节 乳状液的物理性质	(136)
第二节 影响乳状液类的因素和类型鉴别	(138)
第三节 影响乳状液稳定性的因素	(142)
第四节 乳状液的变型和破乳	(145)
第五节 微乳液	(147)
第六节 乳化剂及其选择	(149)
第七节 破乳剂	(155)
第八节 乳状液的应用	(158)
第九章 泡沫	(160)
第一节 泡沫的形成和破裂	(160)
第二节 泡沫的稳定性	(163)
第三节 泡沫性能的测量	(174)
第四节 消泡作用	(176)
第五节 泡沫的应用	(178)
第十章 胶体的制备与纯化	(181)
第一节 胶体的制备	(181)
第二节 晶核的形成与生长	(184)
第三节 胶体的纯化	(186)
第十一章 胶体的动力学性质	(188)
第一节 扩散与布朗运动	(188)
第二节 沉降	(191)
第三节 渗透压	(197)
第十二章 胶体的电学性质	(203)
第一节 胶体粒子表面上电荷的来源	(203)
第二节 胶团结构	(204)
第三节 扩散双层理论	(205)

第四节	电动现象	(210)
第十三章	胶体的稳定性	(216)
第一节	电解质的聚沉作用	(216)
第二节	D.L.V.O. 理论	(218)
第三节	聚沉动力学	(223)
第四节	高分子化合物的絮凝作用	(226)
第五节	聚电解质絮凝剂及应用	(230)
第六节	高分子化合物的稳定作用	(233)
习题		(237)
参考文献		(244)

第一章 液体表面

自然界的各种物质，在一定条件下可以形成气、液、固三种状态。这样，在物质世界中就可能存在着气—液（g-l）、气—固（g-s）、液—液（l₁-l₂）和固—固（s₁-s₂）五类相界面。同样的物质，其界面的性质不同于体相的性质，高分散物质具有更大的界面，因而也就具有特殊的性质。本章仅就气—液界面的性质进行讨论。

在日常生活中，往往会遇到很多似乎“反常”的现象。例如，常压下的纯水温度低于0℃但未见结冰，虽高至100℃以上仍未见沸腾；土壤中的水会自动上升到地面；在风浪较大的水面上倒些油就会使水面平静，等等。这些现象粗看起来似乎各不相同，但仔细分析一下可以发现它们都有一共同特点，都发生在表面或程度微小的物体上，如晶粒、液滴、气泡、孔隙等。这些微小物体都具有很大的比表面积（单位质量或单位体积的物质所具有的表面积）。那么为什么比表面积很大的物体会有上述“反常”现象呢？这是因为物体表面的性质与内部很不相同。从分子观点来看，内部分子所处的力场是均匀的，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不一样。在一般情况下，体系所具有的比表面积相当小，表面的特殊性质可以不考虑。但当体系的表面积很大时，表面分子所占的百分比就很大，它的特殊性质就成为矛盾的主要方面而表现出各种“反常”现象。这种表面特殊性质的具体体现就是表面张力。

第一节 表面能及表面张力

一、表面能及热力学定义

分子在体相内部与在界面上所处的环境不同。如图1-1所示，在液相内部的分子B，它周围的其他分子对它的吸引力是对称的（如图1-1中箭头所示）。因此分子在液相内部移动无需做功。但是处于表面层的分子A，它与周围分子间的吸引力是不对称的。因为表面层内分子密度是从液相密度转变为气相密度，所以液相内部分子对它的吸引力较大，而气相内部分子对它的吸引力要小得多，结果产生了表面分子受到向液相内部的拉力，这就使表面层的分子比液体内部的分子相对地不稳定。它有向液相内部迁移的趋势，所以液相表面积有自动缩小的趋势。从能量上看，要将液相内部的分子移到表面，需要对它做功。这就说明，要使体系的表面积增加，必须要增加它的能量，否则体系就比较不稳定。为了使体系处于稳定状态，其表面积总是要取可能的最小值。所以，对一定体系的液滴来说，在不受外力的影响下，它的形状总是以取球形为最稳定（球的表面积最小）。

从以上的分析可知，表面层的分子受到指向液相

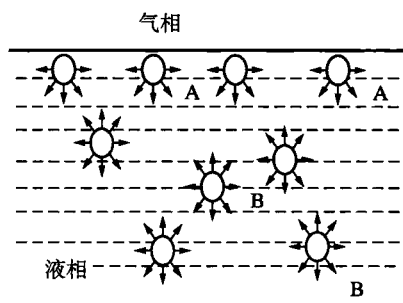


图1-1 分子在液相内部和表面受不同引力的示意图

内部的净拉力，即表面层的分子处于不平衡力场中。从热力学的观点来看，对于纯液体，如果在恒温恒压下，可逆地增加体系的表面面积 dA ，则对体系所做的功正比于表面面积的增量，设比例常数为 γ ，则

$$-\delta W^* = \gamma dA \quad (1-1)$$

在 γ 不变的条件下

$$-W^* = \gamma A \quad (1-2)$$

式中 W^* ——膨胀功以外的其他功。

对于纯液体，体系只有一种表面时，在此可逆过程时，其热力学函数的基本关系式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA \quad (1-3)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA \quad (1-4)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA \quad (1-5)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (1-6)$$

所以， γ 的热力学定义为

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p} \quad (1-7)$$

从上述各个偏微商来看， γ 表示各种不同的特定条件下，可逆地改变单位表面积时，所引起的体系内能 U 、热函 H 、功函 F 、自由能 G 的相应变化量。由于体系表面性质的研究是在恒温恒压条件下进行的，所以通常采用的是第四个偏微商定义，即在恒温恒压下，可逆地增加单位表面积时，体系自由能的增量。故 γ 被称为比表面自由能或表面自由能，简称为表面能。

对于只有一种表面的多组分体系，在可逆过程中有下列相应的关系式

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-8)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-9)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-10)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-11)$$

式中， γ 的定义为

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, n_i} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \quad (1-12)$$

所以，体系的表面能不仅与温度、压力有关，而且随着体系组分的改变而改变。若体系中有多种组分和几种表面，则各种表面的 γ_i 常用的定义为

$$\gamma_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T, p, n_i, A_{j \neq i}} \quad (1-13)$$

式 (1-13) 的物理意义是在恒温、恒压、恒组成下，可逆地改变第 i 种表面而其他表面不变时，体系自由能的变化量。

所以在恒温、恒压、恒组成的条件下，若有几种表面同时改变，则体系自由能的变化为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_1} \right) dA_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial A_2} \right) dA_2 + \cdots = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 + \cdots \quad (1-14)$$

若每种表面积的变化皆为一个单位面积时，则体系自由能的变化

$$G = \sum_i \gamma_i$$

由以上 γ 的定义式可知，表面能的单位是 J/m^2 (焦耳 / 米²)。

二、表面张力的物理意义

可以通过以下实验来考察表面张力的作用。如图 1-2 所示，把一个系有细丝线圈的金属环，在肥皂液中浸一下，然后取出，这时金属环中就形成一层液膜，就像一张拉紧了的橡皮膜，丝线圈在液膜上可以自由移动，如图 1-2 (a) 所示。若用针刺破丝线圈内的液膜，丝线圈立即弹开呈圆形，如图 1-2 (b) 所示，就好像液面对线圈沿着环的半径方向 (即法线方向) 有向外的拉力一样，如图 1-2 (b) 中箭头所示。由此可推知，当液膜未被刺破时，丝线也受到同样的拉力，由于丝线圈两侧都有液膜，液膜对丝线圈的各部分产生的净拉力为零。图 1-2 (b) 中箭头所示的力，就是丝线圈上的表面张力及其作用方向。

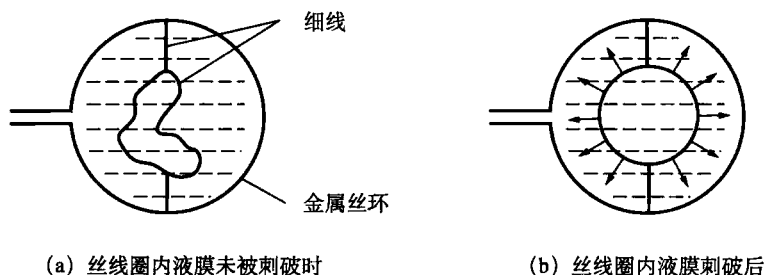


图 1-2 表面张力对浸入液膜中的丝线圈的作用示意图

表面张力的作用还表现在如下的例子中。如图 1-3 所示，用细铁丝做成如图所示的框，上面放一条可自由移动的金属线 AB ，在平面上便形成一层肥皂膜，此膜会自动使金属 AB 向 CD 方向收缩。从力学的观点来看，液体的表面张力就是张紧的液体表面收缩力，它存在于液体表面上的任何部分，其方向是相切于液面而垂直于作用线上，即图 1-3 中所示的 γ 的方向。若此时要将金属丝 AB 向右移动 dx ，就需要施加一外力 F ，使肥皂膜的表面积增加 dA ，因为在金属框的两面具有两个表面，所以共增大的表面积为

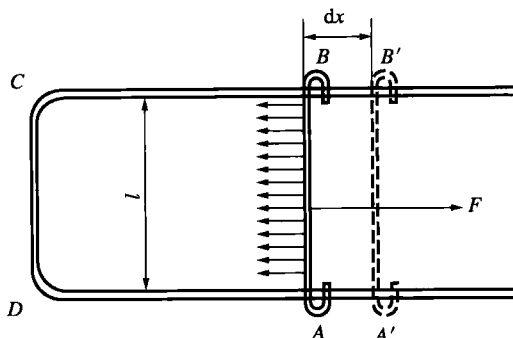


图 1-3 反抗表面扩张时的表面张力示意图

$$dA = 2l dx \quad (1-15)$$

此过程中，外力对体系所做的功即表面功为

$$\Delta W' = F dx \quad (1-16)$$

金属丝 AB 向右移动的过程，即看成是将分子从物体内部拉至表面增加表面面积 dA 的过程，此过程所需之功用以克服表面分子所受的指向液体内部的净作用力，故

$$\delta W' = \gamma dA = \gamma \cdot 2l dx \quad (1-17)$$

$$\text{所以} \quad F = 2l\gamma \quad (1-18)$$

$$\text{或} \quad \gamma = \frac{F}{2l} \quad (1-19)$$

由此可见， γ 既是表面能，又是作用于单位长度上的液体表面的收缩力，所以又称为表面张力，它的单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ （牛顿·米⁻¹）。表面能与表面张力这两个概念在数学上是等效的，两者的量纲的也相同 $\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}} \right)$ ，是对同一事物从不同角度提出的物理量。在考虑界面性质的热力学问题时，用表面能恰当；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，则采用表面张力比较方便。

需要指出的是，在固体表面上的表面能与表面张力有所不同。因为许多固体是各向异性的，它们的物理性质与方向有关，例如压缩、伸长、传热、导电、透光等。同样地，表面张力也随方向而不同。因此，若要从力学角度来分析固体表面上的问题时，对于各向异性的固体就要考虑不同方向存在不同的表面张力。而讨论表面热力学性质时，只需考虑无向量的表面能。

三、影响表面张力的因素

表面张力是液体（包括固体）表面的一种性质，而且是强度性质。有多种因素可以影响物质的表面张力。

1. 物质本性

表面张力起源于净吸力，而净吸力取决于分子间的引力和分子结构，因此表面张力与

物质本性有关。例如水是极性分子，分子间有很强的吸引力，常压下 20℃ 时水的表面张力高达 72.75mN · m⁻¹。而非极性分子的正己烷在同温下其表面张力只有 18.4mN · m⁻¹。水银有极大的内聚力，故在室温下是所有液体中表面张力最高的物质 (γ_{Hg}=485mN · m⁻¹)。当然，其他熔态金属的表面张力也很高，例如 1100℃ 熔态铜的表面张力为 897mN · m⁻¹。

2. 相界面的性质

通常所说的某种液体的表面张力，是指该液体与含有本身蒸气的空气相接触时的测定值。在与液体相接触的另一种物质的性质改变时，表面张力会发生变化。Antonoff 发现，两种液相之间的界面张力，是两液体已相互饱和（尽管互溶度很小）时两种液体的表面张力之差，即

γ_{1,2} = γ₁' - γ₂' (1-20)

式中 γ₁'、γ₂' 分别为两种相互饱和的液体的表面张力，这个规律为 Antonoff 法则。表 1-1 为常见有机液体与水之间的界面张力。

表 1-1 有机液体与水之间的界面张力

液体	表面张力 /mN · m ⁻¹			界面张力 /mN · m ⁻¹		温度 /℃
	水层 γ ₁ '	有机液层 γ ₂ '	纯有机液体	计算值	实验值	
苯	63.2	28.8	28.4	34.4	19.0	
乙醚	28.1	17.5	17.7	10.6	10.6	18
氯仿	59.8	26.4	27.2	33.4	33.3	18
四氯化碳	70.9	43.2	43.4	24.7	24.7	18
戊醇	26.3	21.5	24.4	4.8	4.8	18
5% 戊醇 95% 苯	41.4	28.0	26.0	13.4	16.1	17

在气 - 液界面上，表面张力是液体分子相互吸引所产生的净吸力的总和，空间分子对液体分子的吸引可以忽略。但在液 - 液界面上，两种不同的分子也要相互吸引，因而降低了每种液体的净吸力，使新界面的张力比原有两个表面张力中较大的那个小些。

3. 温度

同一物质的表面张力因温度不同而不同。温度升高时，一般液体的表面张力都降低，当温度升高到接近临界温度 t_c 时，气 - 液界面逐渐消失，表面张力趋于零，图 1-4 是四氯化碳的表面张力随温度的变化曲线。温度升高，表面张力降低的定性解释，是因为温度升高时物质膨胀，分子间距离增大，同时分子的热运动加剧，这两个因素都会导致分子间的吸引力减弱，故 γ 降低。

关于表面张力与温度的关系，目前还没有满意的方程式来描述，只有一些经验方程式。根据实验结果，非缔合性液体的表面张力与温

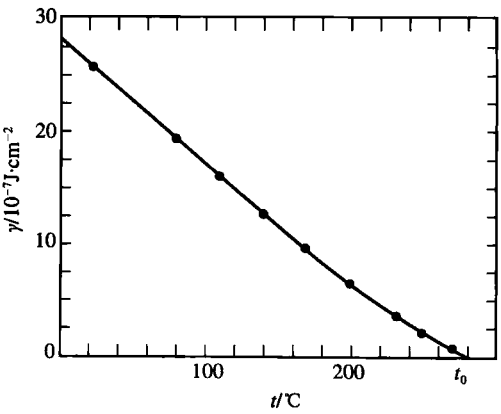


图 1-4 四氯化碳的表面张力与温度的关系曲线

度的关系基本上是线性的，可以用下式表示

$$\gamma_T = \gamma_0 [1 - K(T - T_0)] \quad (1-21)$$

式中 γ_T —— T 时相应的表面张力；
 γ_0 —— T_0 时相应的表面张力；
 K ——为表面张力的温度系数。

当温度升高到临界温度时，气－液两相界面将消失，这时表面张力为零。Eotvos 根据这一事实，应用对应状态定律导出如下方程式

$$\gamma \tilde{V}^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1-22)$$

式中 $\tilde{V}$ ——液体的摩尔体积；
 T_c ——临界绝对温度；
 K ——常数。

式 (1-22) 对非缔合性流体比较合适，对于非极性液体的 k 约为 $2.2 \times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

Ramsay 和 Shields 认为，实际上在略低于临界温度时，液－气界面就已经消失。因此，要将 T_c 改变为 $(T_c - 6.0)$ ，因而在式 (1-22) 的基础上提出以下修正公式

$$\gamma \tilde{V}^{2/3} = k(T_c - T - 6.0) \quad (1-23)$$

此式是常用的描述表面张力与温度的关系式。

此外，Guggenheim 根据实验结果总结出如下关系式

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \quad (1-24)$$

对于有机液体 n 为 $\frac{11}{9}$ ；对于液态金属 n 接近于 1。

总之，温度对流体或溶液表面张力的影响是不可忽视的，因此测定流体或溶液的表面张力时，要保持较好的恒温条件。

某些液体在不同温度下的表面张力列于表 1-2 中。

表 1-2 不同温度下某些液体的表面张力 单位：mN·m⁻¹

温度 液体	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
水	75.64	72.75	69.56	66.18	62.61	58.85
乙醇	24.05	22.27	20.60	19.01	—	—
甲醇	24.50	22.60	20.90	—	—	15.70
四氯化碳	—	26.80	24.30	21.90	—	—
丙酮	26.20	23.70	21.20	18.60	16.20	—
甲苯	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
苯	31.60	28.90	26.30	23.70	21.30	—

4. 压力

从理论上可以由 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T, p}$ 关系式来考察压力对液体表面张力的影响。但是由于 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial A}\right)_{T, p}$ 不易测定，而且测定表面张力时，体系的压力主要通过液体的蒸气压和空气（或惰性气体）的压力来控制。在一定温度下液体的蒸气压不变，因此研究压力的影响只能靠改变空气或惰性气体的压力。但是空气或惰性气体都会溶于液体，并为液面所吸附，而且随着压力的不同，溶解度和吸附量都会改变。这样，所测得的表面张力变化包括溶解、吸附、压力等因素的综合影响。因此，难以定量地讨论压力对液体表面张力的影响。

第二节 弯曲液面下的附加压力——Young-Laplace 方程

在上一节中，我们引进了表面张力概念，并从微观上对表面上的平衡力场作了一些分析，使我们对表面的物理化学特性有了一定的了解。虽然对平面液体的研究很重要，但在实际应用中常遇到许多弯曲液面的问题。弯曲液面有些什么性质和现象？或者说，弯曲液面会对体系的性质产生什么影响？这些都是将要讨论的问题。在本节中，将介绍表面化学一个重要公式——Young-Laplace 方程。

一、弯曲液面两侧的压力差——附加压力

通常大面积的水面总是平坦的。但是一些小面积液面，如毛细管中液面，沙子或黏土之间的毛细缝液面，以及气泡、水珠上的液面则都是曲面。曲面液体下的压力与平面液体下的压力不同。由于存在表面张力，总是力图收缩流体体积如图 1-5 (a) 所示。由于表面张力的方向是相切于表面并垂直于作用线， γ 向着缩小表面积的方向，使得液体表面产生指向液体内部的附加压力 Δp 。如果气相压力为 p_0 ，凸液面下的压力为 $p_{\text{凸}}$ ，是附加压力和气相压力之和，即 $\Delta p = p_{\text{凸}} - p_0$ 。但凹液面内的压力与凸液面正好相反，如图 1-5 (b) 所示，由于表面张力有使凹液面变成平面的作用，因此液面下的压力 $p_{\text{凹}}$ 小于气相压力，那么附加压力应当是 $\Delta p = p_0 - p_{\text{凹}}$ 。如果是平液面，由于表面张力都在平面上，表面收缩力是沿着平面作用，对界面两侧都无作用，所以附加压力为零，即 $\Delta p = 0$ 。

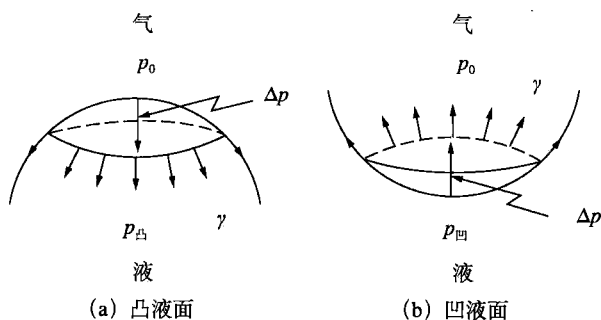


图 1-5 弯曲液面下的附加压力示意图

总之，由于表面张力的作用，在弯曲液面的两侧存在着压力差，在曲面的曲率中心这侧的体相受到附加压力。使得曲率中心这一侧体相的压力，总是比曲面的另一侧体相的压力大。

二、附加压力与曲面的曲率半径及表面张力的关系——Young-Laplace 方程

以上，从表面上表面张力的作用这一角度分析了弯曲液面两侧的压力差。在实例中，

还可以发现下面的现象。如图 1-6 所示，玻璃管两端有一大一两肥皂泡，若使两泡之间的气体相通（打开活塞），可以发现小泡会变得更小，大泡会变得更。这说明附加压力与曲率半径有关，曲率半径越小，附加压力越大。下面就来推导附加压力与曲率半径及表面张力之间的定量关系。

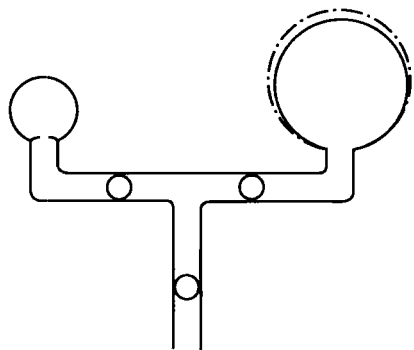


图 1-6 弯曲液面下的附加压力与曲率半径的关系观察装置

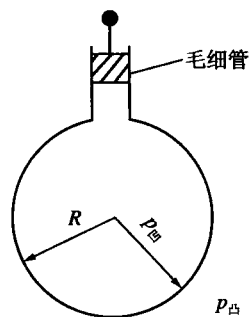


图 1-7 球形液滴的附加压力与曲率半径的关系

设有一毛细管（图 1-7）内充满液体，管端有一半径为 R 的球状液滴与之平衡。如果对活塞稍稍施加压力，减少了毛细管中液体的体积，而使液滴的体积增加 dV ，相应其表面积增加 dA ，此时，为了克服表面张力，环境所消耗的体积功为

$$\delta W' = \Delta p dV \tag{1-25}$$

若此功全部用来增加液滴的表面能，则有如下关系

$$\delta W' = \Delta p dV = \gamma dA \tag{1-26}$$

由于

$$A = 4\pi R^2; \quad dA = 8\pi R dR$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3; \quad dV = 4\pi R^2 dR$$

代入式 (1-26) 得

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \tag{1-27}$$

式 (1-27) 即为球状液滴的附加压力与曲率半径和表面张力间的定量关系。

对于任意弯曲液面，如图 1-8 所示，在任意弯曲液面上取一小块和长方形曲面 $ABCD$ ，其面积为 xy 。在曲面上任意选两个互相垂直的正截面，它们的交线为曲面上 O 点的法线，两个正截面割于曲面上的两条曲线半径，分别为 R_1 和 R_2 。如果令曲面 $ABCD$ 沿法线方向移动 $dZ=OO'$ 距离，曲面移至 $A'B'C'D'$ ，其面积增量为 $(x+dx)(y+dy)$ ，所以移动后曲面面积增量为

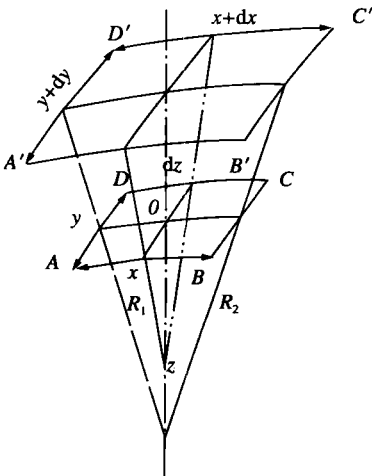


图 1-8 任意弯曲的液面扩大时所做功的分析

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

由于面积增加，体系得到的表面功为

$$W = \gamma (xdy + ydx)$$

因为曲面两边存在压差 Δp ，所以当曲面位移 dz 时，相应地体系对外做的体积功为

$$W = \Delta p xy dz$$

当体系达到平衡时，上述的表面功和体积功必然相等，即

$$\gamma (xdy + ydx) = \Delta p \cdot xy dz \quad (1-28)$$

由图 1-8 可见，比较两个相似三角形，得

$$\frac{x+dx}{R_2+dz} = \frac{x}{R_2} \text{ 或 } dx = \frac{x}{R_2} dz$$

$$\frac{y+dy}{R_1+dz} = \frac{y}{R_1} \text{ 或 } dy = \frac{y}{R_1} dz$$

将 dx 、 dy 与 dz 的关系代入式 (1-28)，得

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-29)$$

式 (1-29) 即为著名的 Young-Laplace 方程，这是适应于任意曲面的一般公式，它表明附加压力与表面张力成正比，与曲率半径成反比，即曲率半径越小，附加压力越大。

由此，可以得出一些特殊形状液面的 Young-Laplace 方程。

1. 球形液滴

对于半径为 R 的球形液滴，曲面上的两个曲率半径相等，即 $R_1=R_2=R$ ，此时 Young-Laplace 方程就可写成

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (1-30)$$

2. 平面液体表面

对于平面，其曲率半径为 ∞ ，即 $R_1=R_2=\infty$ ，由 Young-Laplace 方程可知

$$\Delta p = 0$$

3. 圆柱形液面

圆柱形液体的表面，曲面上一个曲率半径是圆柱的半径 R ，另一个曲率半径为 ∞ ，因此，Young-Laplace 方程可以写成

$$\Delta p = \frac{\gamma}{R} \quad (1-31)$$

4. 球形气泡

由于球形气泡有两个气-液界面，而且这两个球形界面的半径基本相等，所以气泡内

外的压力差为

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{R} \tag{1-32}$$

三、毛细管上升（或下降）现象

如图 1-9 (a) 所示，当毛细管壁能被液体很好地润湿时，毛细管内液面就呈现凹液面。凹液面上方气相的压力 p_0 是大气相，凹液面下方液相的压力 p_i 比大气压小，其压差为 $\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$ 。这里 R 是凹液面的曲率半径，也是毛细管的半径。所以要保持管内外液体在同一水平上， a 、 a' 两处的压力相等，毛细管内的液柱要上升的高度与附加压力成正比，即

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \Delta \rho gh \tag{1-33}$$

式中 $\Delta \rho$ ——界面两边的液相和气相的密度差；
 g ——重力加速度。

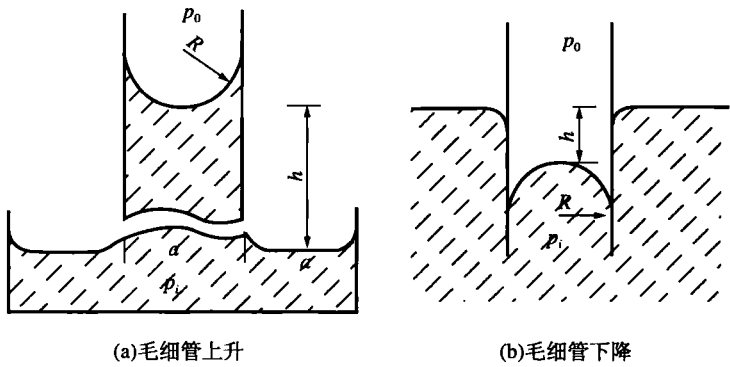


图 1-9 毛细管现象示意图

同样，当液体不能润湿毛细管壁时，管内液面就呈现凸液面。因为凸液面下方液相的压力比液面上方气相压力大，所以管内液柱反而下降。如图 1-9 (b) 所示，下降的高度 h 与附加压力成正比，同样适用式 (1-33)。

以上讨论的两种情况，都是属于液面与管壁形成的接触角 $\theta=0^\circ$ 和 $\theta=180^\circ$ 的极限条件。而通常所遇到的情况往往是液面与管壁形成一定的接触角 θ 的情况。如图 1-10 所示，如果这时液面仍然是球面的一部分，而且液面的曲率半径 $R=R_1=R_2$ ，由于 $\frac{r}{R} = \cos \theta$ ，所以式 (1-30) 可以写成

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \tag{1-34}$$

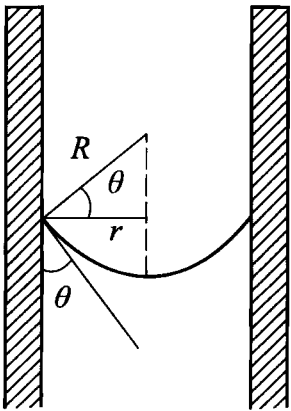


图 1-10 实际液体在毛细管中形成的曲面

相应的毛细管上升或下降公式应为