

界面化学 及其在EOR中的应用

侯吉瑞 赵凤兰 编著



科学出版社

界面化学及其在 EOR 中的应用

侯吉瑞 赵凤兰 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书针对石油开采中涉及的界面化学现象及基础知识,探讨了界面化学理论在提高石油采收率(EOR)技术中的应用问题,系统论述了包括界面张力、吸附及电现象等在内的界面性质,以及表面活性剂、双亲分子、乳状液和泡沫等体系的基本性质、组成特点及其在提高石油采收率过程中的应用原理和发展方向。其中与油水性质密切相关的内容包括液体表面张力、油水界面张力、油水在岩石孔隙中的毛细管力、油水在岩石表面的润湿性、液/固吸附、扩散双电层、表面活性剂及其微乳液、乳状液及泡沫稳定性等。

本书是为石油工程及相关专业研究生编写的教材,也可供石油高校油田化学等相关专业使用,或供从事油田化学、提高石油采收率、采油工程等工作的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

界面化学及其在 EOR 中的应用 / 侯吉瑞, 赵凤兰编著. —北京: 科学出版社, 2014. 6

ISBN 978-7-03-041114-3

I. 界… II. ①侯…②赵… III. 表面化学-应用-石油开采 IV. ①0647.11
②TE31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 127663 号

责任编辑: 万群霞 张 星 / 责任校对: 刘小梅
责任印制: 阎 磊 / 封面设计: 华路天然工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



2014 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 6 月第一次印刷 印张: 13

字数: 250 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

随着科学技术的进步,学科交叉与互相渗透的趋势越加明显,界面化学涉及的领域遍及国民经济的各个行业,是近年来发展非常快速的一个学科方向。

有关界面化学与应用方面的教材、专著已有很多,却没有针对石油开发领域的专业书籍。石油是不可再生的能源,如何更加经济有效地开采老油田的剩余油,最大限度地提高石油采收率,是油田开发的永恒主题。随着提高石油采收率技术研究的逐渐深入,更多的界面化学知识已经被纳入科研与技术应用中。特别是近十年来,大部分油田的化学驱技术已经进入先导性试验或工业化应用阶段,在油田取得巨大成功的同时,也暴露出一些新的问题。如何从机理上解决这些新问题,使化学驱技术更加成熟、完善,则需要融入更多的界面化学知识进行深入探讨。

本书的编写是以使用了 12 年的中国石油大学(北京)石油工程硕士学位课程“界面化学”讲义为基础,结合提高石油采收率的相关科研成果编撰而成。由于大部分研究生来自石油院校的非化学专业,化学基础知识不够,作者在讲义内容的组织上,充分考虑了学科跨越的问题,适当增加了比较基础的物理化学知识,努力做到浅显易懂、简洁实用。在阐述基本理论的同时,尽量结合油田科研实际,探讨界面化学理论在提高石油采收率技术中的应用问题。书中穿插大量例题,以便更深入地掌握、理解相关知识。

借助学校教材建设的契机,把自己的理解和感悟,奉献给关心界面化学在石油工程中应用的同行和学生,供大家进行交流,当是人生乐事。虽然从事提高石油采收率与油田化学领域的研究已有 20 多年,但是对许多知识的理解仍然肤浅,不够全面,特别是与自己的研究直接相关的内容,出于偏爱会多写一些,不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2014 年 3 月于北京

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 基本概念	1
第二节 界面现象的研究与发展	2
第三节 界面化学在 EOR 中的任务	4
第二章 纯液体的界面现象	5
第一节 表面张力与表面自由能	5
第二节 表面自由能的物理意义	7
第三节 影响表面自由能(或表面张力)的因素	9
第四节 弯曲界面两侧压力差与毛细管力	14
第五节 Kelvin 公式及应用	20
第六节 测量表面(界面)张力的方法	25
第三章 凝聚相界面	32
第一节 凝聚相界面之间的作用力——色散力	32
第二节 纯液体间的界面自由能	34
第三节 二组分凝聚相界面性质	36
第四节 液/固界面的润湿	39
第五节 润湿的应用	47
第四章 吸附	53
第一节 气/液表面吸附的一般规律及其热力学基础	53
第二节 气/固吸附及其实验研究	60
第三节 固体表面对液体中溶质的吸附	71
第五章 界面电现象	83
第一节 电动现象及其发现	83
第二节 质点表面电荷的来源	84
第三节 双电层结构的基本理论	87
第四节 电毛细现象(毛细管电现象)	95
第六章 表面活性剂及其应用	98
第一节 表面活性剂的定义	98
第二节 表面活性剂的分类、结构和应用	101

第三节	表面活性剂的性能表征·····	110
第四节	HLB 值及其测定·····	113
第五节	胶束与临界胶束浓度·····	118
第六节	微乳液·····	131
第七章	双亲分子在溶液中的有序组合 ·····	140
第一节	双亲分子有序组合体·····	140
第二节	人工双层脂质膜·····	146
第三节	脂质体与囊泡·····	151
第四节	形成有序组合体的相关理论·····	156
第八章	乳状液与泡沫 ·····	162
第一节	乳状液的概述·····	162
第二节	乳状液的物理性质·····	164
第三节	乳状液类型的鉴别及影响乳状液类型的因素·····	166
第四节	影响乳状液稳定性的因素·····	167
第五节	乳状液的变型与破乳·····	172
第六节	泡沫·····	177
主要参考文献	·····	199

第一章 绪 论

物相聚集并纵横交错,构成了物质世界的一个组成部分。界面广泛存在于物质世界中,界面性质的变化及由此而产生的界面现象,也广泛存在于人类的生产、生活和自然环境中。例如,曙光、晚霞、蓝天、碧海、露珠、雨滴;洗衣粉、肥皂、牙膏、洗涤剂去污;纤维染色、活性炭脱色、硅胶吸水、塑料防水;净化、污水处理、除气溶胶、尘、雾、泡沫等;石油回收和处理、浮选富集矿石、土壤改良等;水过冷不结冰、过热不沸腾、毛细管中水面自动上升、汞面自动下降等,这些现象都与界面性质有关,因此称为界面现象。

界面现象是人们随处可见的自然现象,而且也与生命息息相关,所有的生物体都包含有界面作用,如大脑皮层进行的信息交换和传递,被认为是当今自然界中最复杂的界面作用过程;植物通过叶子表面细胞中的叶绿素,把空气中游离的二氧化碳和水转化为淀粉和氧气的光合作用,就是一个众所周知的界面反应过程。

在石油工业中,水驱油、聚合物驱油、活性剂驱油过程及活性剂在油水两相的分配、活性剂和聚合物在储层矿物表面上的吸附、钻井泥浆的悬浮、稳定等,更是与界面化学密切相关。随着油田开发的逐渐深入,越来越多的界面化学知识被应用到提高石油采收率技术研究与应用中。

第一节 基本概念

物质通常以气、液、固三种聚集态(也称相态)存在。当两种不相溶聚集态共存时,即可构成五种界面,即气/液、气/固、液/液、液/固和固/固界面,具体是指不相溶的两相间接触的交界部分。

人们通常将“表面”用于指一个凝聚相(液相或固相)与一个气相(或真空)之间的区域,而将“界面”用于指两个凝聚相接触的区域。在没有特指的情况下,“界面”这个概念具有更广泛的适用空间,常常用到“气/液界面”、“气/固界面”等。简单地说,界面化学是研究任意两相之间的界面上发生的物理化学过程的科学。

两相之间的界面 SS' 并不是一个简单的几何平面,而是从一相到另一相的过渡层($\Delta h \neq 0$),如图 1-1 中 $ABCD$ 所示。这种在相接触两相 α 、 β 之间的界面上新形成的、性质特殊且具有一定厚度的界面层又称为界面相,与之相邻的两个均匀的 α 、 β 相,称为本体相或体相。

实验证明,界面层的结构和性质与相邻两侧体相皆不同,但与相邻两个体相

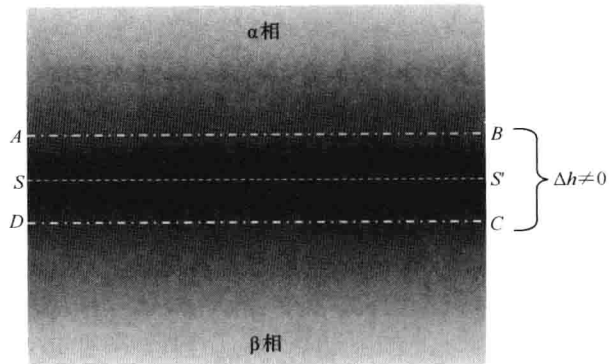


图 1-1 界面相示意图

α 、 β 的性质有关,其中任何一相的变化都会引起界面层性质的改变,热力学上视此为特殊相,即“界面相”。

例如,将金块与铅块在一定的压力下长时接触后再分开,在其接触面上有合金成分产生;将油水相互接触,接触部分油中含水,水中含油。

根据量子力学推算,界面相最多有几个分子的厚度。在实际应用中,为了处理上的简单便利,仍将界面相作为一个虚构的几何面 SS' ,且假设这个面的上、下与体相性质完全均匀、一致。

第二节 界面现象的研究与发展

界面现象的研究最早从力学开始。大约 19 世纪中期或更早一些时候,科学家就开始意识到界面区是具有特殊性质的部位,不均匀体系的许多行为都取决于界面性质的变化。

1805 年托马斯·杨(T. Young)指出,系统中两种均匀流体,从力学的观点来看就像是被一张无限薄的弹性膜分开,而界面张力则存在于这一弹性膜中。他还 将界面张力概念推广应用于有固体的系统,导出了联系气/液、液/固、气/固界面张力和接触角的著名的杨氏方程。

1906 年,拉普拉斯(P. S. Laplace)导出了弯曲界面两边压力差与界面张力和界面曲率的关系,可以解释毛细管中液体上升或下降的现象。

1869 年,都普里(A. Dupre)研究了润湿和黏附现象,将黏附功和结合功与界面张力联系起来。

1875~1878 年,吉布斯(Gibbs)总结并发展了前人的研究工作,采用数学推理的方法,指出界面区的物质浓度一般不同于各本体相中的浓度,从而奠定了界面物理化学的理论基础。

1859年,开尔文(Kelvin)在将界面扩展时伴随的热量变化与界面张力随温度的变化联系起来,1871年又导出了蒸气压与界面曲率的关系,被称为Kelvin公式。

1893年范德华(van der Waals)认识到,在界面层中密度实际上是连续变化的,遵从一个分布规律。他应用局部自由能[亥姆霍兹(Helmholtz)函数]密度的概念,结合范德华方程,并引入半经验修正,从理论上研究了取决于分子间力的状态方程参数与界面张力的关系。这项工作可以看作是用统计力学研究界面现象的前奏。

朗格缪尔(Langmuir)对黏附、摩擦、润滑、蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等表面现象做了大量的研究工作。1913~1914年,他在表面物理化学领域重要的发现与杰出的发明。

在20世纪前40年内,表面物理化学迅速发展,大量的研究成果被广泛应用于生产。例如,食品、涂料、造纸、橡胶、建材、能源工业、冶金、土壤化学、材料化学和多相催化等。普朗易(Polany)、Langmuir、雷迪尔(Rideal)、泰勒(Taylor)和埃米特(Eminett)等著名的物理学家和化学家对表面吸附及表面基元反应机理做了许多开创性的研究,创建了一些表面分析技术。格里菲思(Griffith)于1921年提出裂缝假说,给出的关于理想脆性材料的Griffith方程,将材料的强度与表面能、裂缝尺寸联系起来。尽管如此,表面物理化学在当时并没有形成独立的学科,只是作为物理化学领域中胶体化学分支的组成部分。

到了20世纪50年代,表面物理化学的发展相对其他化学领域内的学科仍然较为缓慢。各种光谱技术和微观测试技术的不断出现,使得化学领域中的许多研究工作可以深入到微观水平进行,即从基本的分子结构来探讨化学过程的机理。但是,这些先进的测试技术在当时还不能很成功地应用于界面现象的研究工作中。主要原因是:首先,大多数的微观测试技术都是采用电磁辐射的原理来研究分子的结构,一般适用于气态或固态,而界面现象的研究则要求在一个厚度仅几个分子层的准三维区域内进行,被扫描的横截面积太小,难以满足这些测试技术的要求;其次,当采用红外光谱、核磁共振、X射线衍射等进行界面现象(如表面吸附等)研究时,为获得足够数量的可靠信号,要求对较大的表面积进行测试,为了比较各种不同测试技术所得的结果,常常还需要将样品从一个设备送到另一个设备,因此样品表面清洁度及复制性不可忽视,另外还要求有高真空技术,难度加大。

从20世纪60年代初开始,由于航天技术和电子工业的发展,界面物理化学发展缓慢的局面有所改善。电子工业和航天技术要求所有的部件尺寸要尽可能的缩小,增大表面积与体积的比值,而且材料的表面性质在一定程度上支配着半导体技术和航空工业的发展,相关的表面现象研究必须利用微观测试技术,从而促使超高真空设备不断完善,其真空度高达 10^{-6} Pa。另外,电子计算机和新的表面测试技术的不断引进,出现了低能电子衍射仪、俄歇电子能谱仪器、X射线光电子能谱仪

等,只需在很小的表面(一般为 1cm^2)上即可进行测试并能获得可鉴别的信号。这些新的表征手段促进了表面物理化学研究新局面的形成。

20 世纪 60 年代末到 70 年代初,界面科学已经进入在微观水平上研究表面现象的阶段,界面科学得到了飞速发展,界面科学成为一门独立的学科。

目前,科学家已经能够在低于微米级的表面上,获得小于 1% 原子单层 (10^3cm^{-2}) 的原子信息,可以在优于 10^{-7}Pa 的超高真空下,从分子水平研究表面现象。不少科学家致力于催化剂和多相催化过程、有关表面的组成、结构和吸附态对表面反应的影响及表面机理的研究,从而寻找具有实用价值的高效催化剂。2007 年,德国科学家格哈德·埃特尔(Gerhard Ertl)因“气-固界面基本分子的过程的研究”获得诺贝尔化学奖。Gerhard Ertl 是最早理解界面化学潜力的科学家之一,他的主要研究成果包括利用铁催化剂表面使氨合成反应的效率大大提高,以及利用金属铂表面的氧化处理汽车尾气中的一氧化碳等,对化肥生产和环境保护事业都具有重大的现实意义。

在科学技术高度发达的今天,界面化学已经进入主流科学发展的前沿。

第三节 界面化学在 EOR 中的任务

界面化学是随着现代科学发展和各学科之间的相互交叉与渗透而形成的一门重要的边缘学科,它是通向当前新技术革命的重要桥梁,与无机化学、分析化学、有机化学、高分子化学、物理化学、化学热力学、化学动力学和结构化学等关系十分密切。界面化学的任务是分析产生界面现象的成因,进而找出普遍规律,再将这些规律用于指导生产实践。

在石油工业中,随着石油开采难度的不断增加,开发过程中的许多科研问题已经逐步深入。利用界面化学的基本原理与方法,探讨油田开发与开采过程中涉及的界面现象及问题,探索内在的规律性,对于实现油田的高效开发具有重要指导作用。界面化学已经成为提高原油采收率研究领域的科研人员必须掌握的一项重要的基础知识。

第二章 纯液体的界面现象

通常所见,水滴在不受力或者受力不大时总会形成球体;液体表面由于液体的流动性而常常出现一些弯曲液面,如毛细管内液体的凹液面、微波荡漾的水面;某些液滴却在空气中或在另一种不相溶液体内成凸液面,如露珠、水面上的油滴,这些都是液体所表现出来的表面现象。一般来说,液体由于具有流动性好、表面性质容易检测等优点,成为表面张力的研究对象及理解其概念的基础。

第一节 表面张力与表面自由能

液体表面最基本的特征是倾向于收缩,球形是液滴的基本形状,如水银珠、荷叶上的水珠、空中的雨滴、被拉开的液膜自动收缩等,都是表面张力与表面自由能作用的结果。

一、表面张力

下面是在界面化学理论指导下的假想实验。

用刚性的细金属丝制成一个框架(图 2-1),其一边 AB 可以在框架上无摩擦自由滑动。将 AB 边与框 CD 边并拢后浸入肥皂液中,然后取出并拉开一段距离,使框架上形成一层肥皂膜 $ABCD$ 。此时,若放松金属丝 AB ,则 AB 边将自动向左滑动,欲使膜面积维持不变,需在金属丝 AB 边上施加以相反方向的力 F ,其大小与金属丝 AB 边的长度 l 成正比,比例系数用 σ 表示,因为膜具有上下两个面,如图 2-2 所示,故可得

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

式中, σ 为表面张力系数,它指垂直通过液体表面上单位长度沿着与液面相切的方向收缩表面的力,通常又称为表面张力,其单位为 mN/m 或 N/m 。

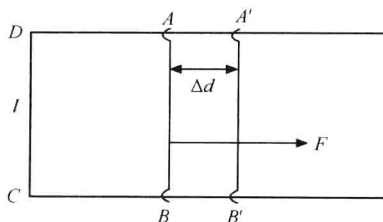


图 2-1 表面张力示意图

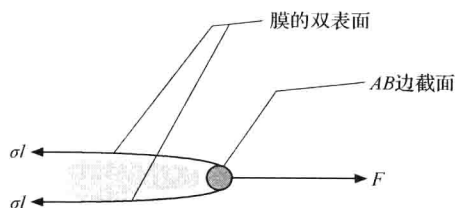


图 2-2 双表面膜示意图

关于表面张力的方向,可以通过以下的实验进一步理解:将一拴有棉线圈的铁环浸过肥皂水并形成液膜,棉线圈因不受力在液膜中以不规则形状存在;用铅笔扎破棉线圈内部液膜,则棉线圈受表面张力作用而扩张成规则的圆圈(图 2-3)。



图 2-3 表面张力作用方向示意图

二、表面自由能

如图 2-1 所示,在外力 F 作用下使 AB 边移动至 $A'B'$ 的位置,移动的距离为 Δd ,此时外力对体系做功为

$$W = F\Delta d \quad (2-2)$$

根据 Gibbs 定义,在温度和压力恒定条件下,外力对体系做功,等于体系 Gibbs 自由能(或自由焓、恒温恒压自由能)的增量 ΔG ,即 $W = \Delta G$,则 Gibbs 自由能增量为

$$\Delta G = W = F\Delta d \quad (2-3)$$

在可逆情况下

$$F = 2l\sigma \quad (2-4)$$

液膜表面积增量

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

则

$$\Delta G = 2l\sigma\Delta d = \sigma\Delta A \quad (2-6)$$

即

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad (2-7)$$

式中, σ 为温度、压力恒定条件下,增加单位表面积 ΔA 时,体系自由能的增量,又称比表面自由能,简称表面自由能,国际单位为 J/m^2 或 mJ/m^2 。

第二节 表面自由能的物理意义

一、认识表面自由能

处于液体内部的分子与液体表面的分子受到的分子间作用力不同,如图 2-4 所示。

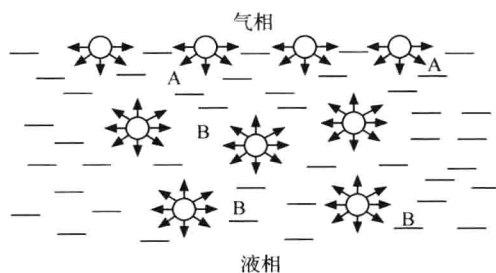
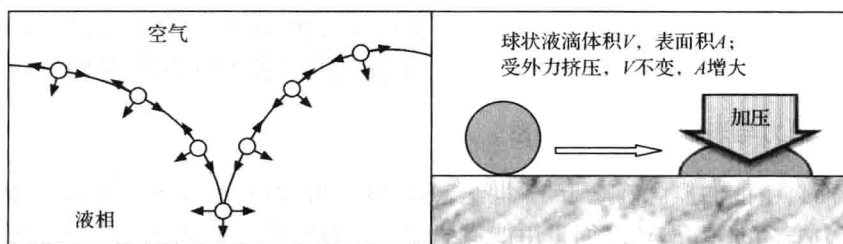


图 2-4 分子在液相内部和在液相表面所受不同引力的示意图

在液相中,液体分子 B 受其他液体分子吸引,引力的大小相同方向不同,B 所受合力约为零。表面上的液体分子 A 则受两种力的吸引,分别为液相内液体分子向下的吸引力和气相中气体分子向上的吸引力。液-液分子间作用力远远大于气-液分子间作用力,因此 A 所受合力不为零,有向液体内部迁移的趋势,所以液相表面积有自动缩小的倾向。

实际上,表面积增大的过程就是用外力将液体内部的分子拉到表面上的过程,这个过程需要外力做功(图 2-5),外力所做的功最后转化为液体的表面能增加。



(a) 将液体内部分子拉到表面上要消耗外力

(b) 外力做功挤压液体使表面积增大

图 2-5 表面功示意图

从能量的观点来看,处于液体表面的分子受到垂直于液体内部的作用力,因此,液体表面的液体分子比液体内部的分子具有更多的势能。这种势能即为表面自由能,又称为表面能。

体系能量越低越稳定,对于等量液体,处于表面的分子越多,体系的能量越高,增大液体的表面积,实质是增大了处于表面的分子数量,也就是增大了体系的能量,此能量来自于外界对体系所做的功,如高速喷雾分散液体的过程、高速搅拌制乳状液的过程。自然界中,液滴趋向于最低能量状态,球体的表面积最小,因此液滴呈球体存在。

从热力学观点来看,对于纯液体,如果在恒温、恒压下,可逆地增加体系的表面积 dA ,则环境必须耗费的功 W' 正比于表面积的增量。设比例常数为 σ ,则

$$\delta W' = \sigma dA \quad (2-8)$$

式中,比例常数 σ 为表面能,单位为 J/m^2 。

在可逆过程中,对于纯液体,体系只有一种表面,其热力学函数的基本关系式为

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (2-9)$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA \quad (2-10)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \quad (2-11)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA \quad (2-12)$$

式中, U 、 H 、 F 和 G 分别为体系的热力学能、焓、Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能; P 、 V 和 T 分别为体系的压力、体积和温度。

由式(2-9)~式(2-12)可以得到液体表面能的定义为

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} \quad (2-13)$$

而实际情况以恒温、恒压者为多,故常采用上式的第四个定义式。按此式, σ 为恒温、恒压下,可逆地变化(增大或减小)单位面积所引起的体系 Gibbs 函数的变化。因此 σ 又称为比表面 Gibbs 函数或比表面 Gibbs 自由能,简称为表面能。

表面自由能的物理意义:构成单位面积液体,表面的分子比处于液体内部时高出的自由能;或处于液体表面的分子,其自由能比处于液体内部分子高出的部分。

二、表面张力与表面自由能的关系

表面自由能的概念确立于 19 世纪末 20 世纪初,是 Gibbs 热力学工作的结果。表面张力概念的建立,比表面自由能概念早一个世纪以上。对表面张力的认识源于列昂纳多·达·芬奇(Leonardo de Vinci)第一次观察到的毛细管现象,经过牛顿(Newton)、霍克斯比(Hawksbee)等的工作,到 18 世纪中叶,塞格纳(Segner)提出液体内聚力所产生的压力被表面上均匀的张力所抵消,此张力即表面张力。

液体的表面张力和表面自由能,分别是用力学和热力学的方法研究液体表面现象时采用的物理量,有相同的量纲,采用相应的单位时(如分别用 mN/m 和 mJ/m^2),其数值也相同,但在应用上各有特色。

采用表面自由能概念,便于用热力学原理和方法处理界面问题,所得结果不仅适用于液体表面,而且对各种界面都具有普遍意义。但是,对于与固体有关的界面,由于它的不可移动性,力的平衡方法难以应用。另外,采用表面张力概念,则是以力的平衡方法解决流体的界面问题,更为直观、方便。

目前,已知的最低的纯液体的表面张力值是 1K 时液氦的表面张力(0.37mN/m),最高值是铁在其熔点时的表面张力(1880mN/m),而常见液体的表面张力在 100mN/m 以下。

例 1 在 25°C,常压下 1g 水变成水雾(小水珠粒径 10^{-9} m),此过程的 ΔG 是多少?(已知水的表面张力为 7275mN/m)

解: 1g 水变成粒径 10^{-9} m 小水珠的数目为

$$n = \frac{m/\rho}{4/3\pi(d/2)^3} = \frac{1 \times 10^{-6}}{\pi/6 \times (10^{-9})^3} = \frac{6}{\pi} \times 10^{21}$$

变成水雾后的总表面积

$$A_{\text{终}} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 n = \pi \left(\frac{1}{2} \times 10^{-9}\right)^2 \times \frac{6}{\pi} \times 10^{21} = 1.5 \times 10^3 (\text{m}^2)$$

1g 水按球状计算的表面积

$$A_{\text{始}} = \pi \left(\frac{m/\rho}{4\pi/3}\right)^{\frac{2}{3}} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{m}^2$$

变成水雾后表面积增值

$$\Delta A = A_{\text{终}} - A_{\text{始}} \approx A_{\text{终}} = 1.5 \times 10^3 \text{m}^2$$

则

$$\Delta G = \sigma \Delta A = 0.07275 \times 1.5 \times 10^3 = 109.1 (\text{J})$$

第三节 影响表面自由能(或表面张力)的因素

表面张力是物质表面的一种性质,且为强度性质,其影响因素包括以下四个方面。

一、物质本性的影响

不同物质的分子结构不同,分子间的范德华引力大小也不同。分子间引力越强,造成表面层分子受力不均衡性越大,则静吸力越大,那么克服静吸力所消耗的功就越大,表面层分子具有的比表面能也越大,表面张力系数也越大。表 2-1 列出了某些物质的表面张力系数。

表 2-1 某些物质在不同温度时的表面张力系数

物质	温度/℃	化学键型	表面张力系数/(mN/m)
Cl ₂	-30	非极性共价键	25.56
(C ₂ H ₅) ₂ O	25	弱极性共价键(分子为非极性分子)	26.43
H ₂ O	20	极性共价键	72.75
H ₂ O	25	极性共价键	72.14
H ₂ O	30	极性共价键	71.40
CCl ₄	20	极性共价键	26.7
n-C ₆ H ₁₄	20	非极性键	18.4
C ₆ H ₆	20	非极性键	28.88
C ₆ H ₆	30	非极性键	27.56
液体石蜡	20	非极性键	33.1
Hg	20	金属键	486.5
NaCl(熔盐)	803	离子键	113.8
Na ₂ SiO ₃ (水玻璃)	1000	离子键	250
Al ₂ O ₃ (熔体)	2080	离子键	700
Ag(熔体)	1000	金属键	920
Ag(熔体)	1100	金属键	878.5
Cu(固体)	1080	金属键	1430
Cu(熔体)	1120	金属键	1270
Pt(熔体)	1773.5	金属键	1800
Fe(熔体)	熔点	金属键	1880

因不可能在同一温度下作比较,只能取同为液态时的数据进行对比。

由表 2-1 可知,物质的本性决定了各物质间界面张力的巨大差异,如金属键的物质,内聚力极大,表面张力系数也最大,其次是离子键化合物,再次为极性分子物质,最小的是非极性分子的液体。例如:

- (1) 熔融态的铂,表面张力高达 1800mN/m(1773.5℃);
- (2) 水银以金属键相互作用,内聚力极大,表面张力达到 486.5mN/m,为所有室温下液体表面张力之最;
- (3) 水分子为极性分子,相互间吸引力很强,在 20℃ 常压下表面张力高达 72.75mN/m;
- (4) 正己烷为非极性分子,在 20℃ 常压下表面张力仅为 18.4mN/m。

二、相界面性质(分子间吸引力)的影响

若两液体相接触,互相间有一定溶解性,则此时两液体的性质都有一定程度的改变,各自表面张力也会相应地发生变化。因此,通常所说的某种液体的表面张力,实际是指该液体与含有本身蒸气的空气相接触时的测定值。

相接触的物质不同,表面分子所受静吸力大小不同,表面张力也不同。一般来说,构成界面两相物质的结构和性质越相似,表面张力系数越小,反之则越大。

在气/液界面上,气体分子对液体分子的吸引力可以忽略不计,此时表面张力是液体分子相互吸引所产生的净吸力之和。

在液/液界面上,两种不同的液体分子之间也要相互吸引,降低了每种液体分子的净吸力,因而两种液体间的界面张力系数一般介于两种单纯液体的气-液表面张力系数之间,如表 2-2 所示。

表 2-2 20°C 时水与不同液相接触界面的表面张力系数 (单位: mN/m)

物质 a	物质 b	σ_a	σ_b	$\sigma_{a,b}$
水	苯	72.75	28.9	35.0
水	四氯化碳	72.75	26.8	45.0
水	正己烷	72.75	18.4	51.1
水	汞	72.75	486.5	415.0
水	乙醚	72.75	17.0	10.7

利用 Antonoff 规则可以简便地计算液/液界面张力。安托诺夫(Antonoff)规则:两种相互饱和的液相所构成的液/液界面张力为二者表面张力之差,即

$$\sigma_{a,b} = \sigma'_a - \sigma'_b$$

式中, σ'_a 、 σ'_b 分别为两种液体在相互饱和后的表面张力。需要指出的是, Antonoff 规则仅是经验规律,对一些体系适用,但不是普遍适用。表 2-3 是不同有机液体与水之间的界面张力(纯水的表面张力 $\sigma_a = 72.75 \text{ mN/m}$)。

通常,界面张力比表面张力要小很多,如戊醇/水体系,界面张力低至 4.8 mN/m ,远远小于戊醇和水的表面张力,这也是早些年在研究降低油/水界面张力时选择加戊醇、丁醇的重要原因。