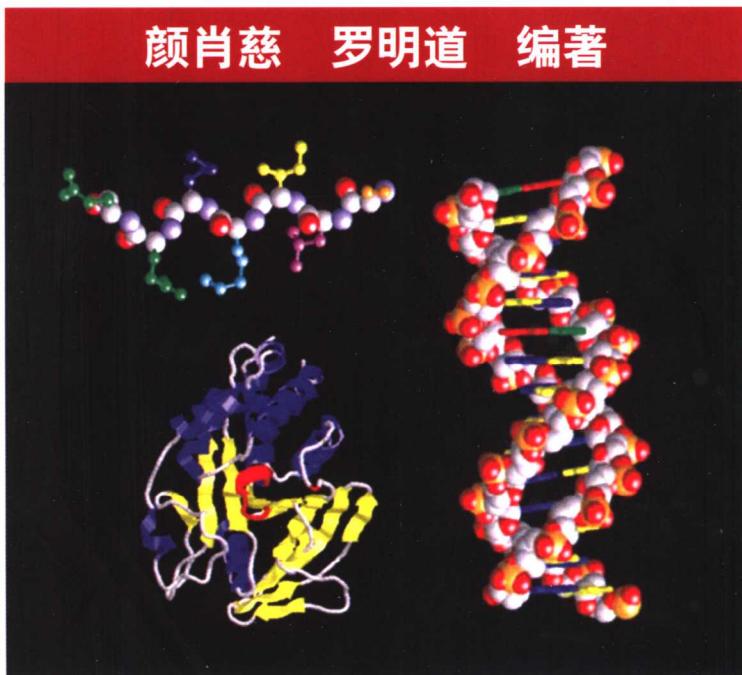


21世纪化学丛书

界面化学

颜肖慈 罗明道 编著



Chemical Industry Press

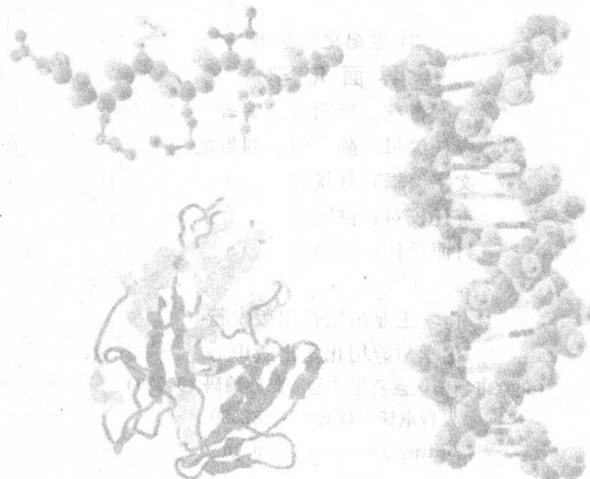


化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

21世纪化学丛书

界面化学

颜肖慈 罗明道 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

界面化学/颜肖慈, 罗明道编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 10

(21 世纪化学丛书)

ISBN 7-5025-6146-3

I. 界… II. ① 颜… ② 罗… III. 表面化学
IV. 0647.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 097796 号

21 世纪化学丛书

界面化学

颜肖慈 罗明道 编著

责任编辑: 陈丽 刘俊之

文字编辑: 詹景岩

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 22 1/4 字数 385 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6146-3/O · 68

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

21世纪化学丛书

主 编：陈洪渊

副主编：郭子建 黄晓华

编 委：(以姓氏笔画为序)

丁维平 王晓蓉 冯绪胜 吉 民 江 波
孙为银 李 惟 李铁津 吴辉煌 陆 云
陈 军 周志华 顾雪蓉 徐进宜 郭纯孝
颜肖慈 薛宽宏

序

化学作为一门基础学科，其专业门类日臻完善；学科内、外渗透融合更趋紧密；新型交叉学科层出不穷。当今化学的研究内容不断突破传统化学的范畴，涉及范围日益广泛；方法手段愈加先进。从应用层面看，化学已深入到国民经济和人民生活的各个方面，成为改善产业结构，推动经济发展，提高人民生活质量和满足社会多元化需要的重要因素。与此同时，化学领域的发展和突破使其凸显出核心科学的地位。

为了更好地把握发展机遇，适应科教兴国、科技卫国发展战略的要求，适应我国经济建设的需要，造就具有基础扎实、知识广博、富有创新精神的复合型人才，化学工业出版社计划组织出版一套《21世纪化学丛书》，并专门成立编委会，确定撰写这套丛书的宗旨和选题方向，并负责推荐各书撰写的专家。这套丛书内容包括材料化学、能源化学、催化化学、配位化学、纳米化学、胶体化学、界面化学、光化学、电化学、天然有机化学、药物化学、高分子化学、凝胶化学、计算化学、组合化学、环境化学、生物化学、食品化学等方面，着重介绍化学各分支学科领域的发展前沿，遵循学科继承、发展与创新的原则，突出反映其中的新知识、新成果、新应用和新趋势的“四新”内容，兼收并蓄，不拘一格，旨在体现化学科学的前瞻性、创见性、科学性和代表性以及学科间的交叉与渗透，力图使其成为一套内容丰富、体系完善、结构严谨、取材新颖的系列丛书。本丛书将由化学工业出版社陆续出版。

参与该丛书编撰的作者在各自的分支领域均具有丰富的科研积累与教学经验，他们创新的科学精神和认真的求实态度，将使该丛书各分册特色鲜明，各具风采。该丛书既介绍学科前沿的研究成果和进展，又反映学科的系统性和覆盖面，务使提高与普及兼顾，基础与实用并重。我们期望该丛书成为化学、化工、材料、环境、生命、医药卫生等相关领域的大专院校师生，科研院所的技术人员，政府和企业部门的管理人员以及其他各领域的化学爱好者有实用价值的综合参考书。

我们相信，通过编委和作者的共同努力，在广大科研和教学人员的积极参与和支持下，《21世纪化学丛书》的出版，将成为更多青年步入化学领域的桥

梁和阶梯，给广大读者带来有用的知识和有益的启示，为我国化学事业的发展起积极的推动作用。

由于编者的水平和时间所限，本丛书各册中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正并积极建议，以使后续的分册越出越好。

编委会

2004年2月

前　　言

大千世界，五彩缤纷。红橙黄绿的建筑群，千姿百态的立交桥，鲜艳夺目的广告招牌，琳琅满目的化妆品、日用品，珠光宝气的各种服饰，急驶在马路上形形色色的车辆……人们的衣食住行无一不与界面化学有关。

界面是物质相与相之间交界的区域。界面通常有气液、气固、液液、固固和固液五种。习惯上常将气液、气固界面称为表面，如固体表面、液体表面，其他的称为界面，一般两者可通用。界面化学就是研究物质在多相体系中表面（界面）的特征和在表面发生的物理和化学过程及其规律。界面化学是化学学科中的一个分支。它涉及化学、物理学、计算机科学、材料科学、生物科学、环境科学、药学等多种学科，是一门交叉学科。

近年来，随着电子技术、计算机技术、显微技术和高真空技术的发展，各种表面测试方法不断问世。如光电子能谱、低能电子衍射、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等先进仪器的出现，使界面化学的研究进入到一个崭新的发展时期。目前，界面化学的发展特点是：①研究体系接近实际体系。如由单一金属界面的研究进入到合金、金属氧化物和盐类界面的研究；由单一物种吸附的研究进入到多类物种共吸附以及吸附物之间、吸附物与表面之间作用的研究。②研究的精度达到原子水平。人们可以操纵原子使之达到表面指定的位置，使其性能大大改善。如加一个原子或减一个原子使其催化活性或耐蚀性得到提高等。③由宏观界面化学的研究深入到量子界面化学和计算机模拟界面化学微观层次。

本书的主要内容包括：气液、液液、气固及液固等各种界面现象及其规律；新功能材料的界面化学、界面光化学；界面化学的微观描述和界面化学的常用测试方法等。本书较系统地介绍了界面化学的基本原理，同时也兼顾了在材料化学、环境化学、电化学、高分子化学、日用化工、精细化工、生命科学和药学等领域的某些应用。

本书编写是在多年教学实践的基础上，参考了国内外有关界面化学书籍和有关期刊的最新研究报告，此外将作者已正式发表的部分研究工作也收录进去，力求使本书成为一本系统性、科学性、新颖性、实用性和通俗性的读物。本书编写采用法定计量单位和 SI 制。

全书共有 16 章，第 1 章～第 9 章由颜肖慈教授编写，其余由罗明道教授

编写。

本书出版得到化学工业出版社的关心和支持，得到周培疆教授的关心和鼓励。在书稿录入过程中，曹光明、张旭、曾晖、余娜等同学付出了辛勤的劳动。在此一起表示衷心的感谢。

受编著者水平所限，加上时间仓促，疏漏和错误之处敬请读者批评指正。

编著者

2004年6月于武昌珞珈山

内 容 提 要

本书介绍了气液、液液、气固及液固等各种界面现象及其规律，新功能材料的界面化学、界面光化学，界面化学的微观描述和界面化学的常用测试方法等。内容涵盖了界面化学的基本原理，同时兼顾了在材料化学、环境化学、电化学、高分子化学、日用化工、精细化工、生命科学和药学等领域的某些应用。

本书重点介绍界面化学的基本原理，语言通俗易懂，并附有大量图表，还不乏应用实例，可以说是一本系统性、科学性、新颖性、实用性和通俗性都较强的普及性读物。

本书可作为化学、化工各专业，环境化学、材料化学、生物化学、医学及药学等专业的本科生和研究生的教材，也可作为有关科技工作者的参考书。

目 录

第 1 章 液体的表面	1
1.1 表面张力与表面吉布斯函数	1
1.1.1 表面张力	1
1.1.2 表面吉布斯函数	2
1.1.3 表面吉布斯函数和表面张力的关系	2
1.2 表面自由能的微观定性解释	2
1.3 表面吉布斯函数的分子理论	3
1.4 表面张力的物理真实性——空位理论假设	4
1.5 影响表面张力的因素	5
1.5.1 物质的本性	5
1.5.2 温度的影响	5
1.5.3 压力的影响	6
1.6 表面热力学基础	6
1.6.1 表面张力的广义热力学定义	6
1.6.2 表面熵	6
1.6.3 表面能与表面焓	7
1.7 弯曲液面的表面现象	7
1.7.1 弯曲液面下的附加压力	7
1.7.2 附加压力与曲率半径的关系	8
1.7.3 毛细现象	10
1.7.4 Kelvin 公式	12
1.8 表面张力的测定方法	16
1.8.1 毛细上升法	16
1.8.2 威廉米吊片法	16
1.8.3 环法	17
1.8.4 最大压力气泡法	18
1.8.5 滴体积（滴重）法	18
参考文献	20
第 2 章 溶液的表面张力和表面吸附	21

2.1 溶液的表面张力.....	21
2.1.1 水溶液表面张力的三种类型.....	21
2.1.2 特劳贝 (Traube) 规则	23
2.1.3 表面活性物质与表面活性剂.....	24
2.2 吉布斯吸附公式.....	25
2.2.1 表面吸附量.....	25
2.2.2 吉布斯吸附公式.....	25
2.2.3 吉布斯吸附公式的应用.....	27
2.2.4 离子型表面活性剂溶液的吉布斯吸附公式.....	28
2.3 溶液表面吸附等温线.....	28
2.4 表面活性物质在溶液表面上定向排列.....	30
2.5 饱和吸附量.....	31
2.6 动表面张力与吸附速率.....	32
2.6.1 动表面张力.....	32
2.6.2 溶液表面吸附速率.....	33
2.6.3 动表面张力的测定方法.....	33
参考文献	34
第3章 表面活性剂	35
3.1 表面活性剂的分类.....	35
3.1.1 按表面活性剂的亲水基分类.....	35
3.1.2 按表面活性剂的疏水基分类.....	37
3.1.3 高分子表面活性剂.....	37
3.1.4 新型表面活性剂.....	38
3.1.5 生物表面活性剂.....	38
3.2 表面活性剂溶液的性质.....	39
3.3 表面活性剂的溶解度与温度的关系.....	40
3.4 表面活性剂的活性.....	41
3.5 表面活性剂的HLB值	42
3.5.1 HLB值的估算方法	43
3.5.2 HLB值的测定	45
3.6 胶束	46
3.6.1 胶束的形成.....	46
3.6.2 胶束的结构、大小与形状.....	48
3.6.3 临界胶束浓度.....	52

3.6.4 胶束形成热力学	58
3.6.5 胶束的增溶作用及应用	59
3.6.6 胶束的催化作用	61
3.7 囊泡与脂质体	62
3.8 液晶	63
3.9 表面活性剂的绿色化学及绿色表面活性剂	66
3.9.1 绿色化学	66
3.9.2 表面活性剂的绿色化学	66
3.9.3 绿色表面活性剂举例	67
参考文献	68
第4章 液液界面	69
4.1 液液界面张力及其测定	69
4.2 黏附功与内聚功	69
4.3 铺展	71
4.4 界面张力的近代理论	73
4.4.1 Antonoff 规则	73
4.4.2 Good-Girifalco 公式	73
4.4.3 Fowkes 理论	74
4.5 表面活性剂溶液的界面张力	75
4.5.1 单一表面活性剂溶液的界面张力	75
4.5.2 混合表面活性剂的界面张力	76
4.5.3 超低界面张力	76
4.6 表面活性剂在液液界面上的吸附	77
4.6.1 液液界面的吉布斯吸附等温式	77
4.6.2 液液界面的吸附等温线	78
4.6.3 液液界面上的吸附层结构	78
4.7 表面活性剂在双水相体系中的界面性质	79
4.8 乳状液	81
参考文献	82
第5章 微乳状液	83
5.1 微乳状液的定义	83
5.2 微乳状液的形成	83
5.3 微乳状液的类型与结构	83
5.4 微乳状液的性质	85

5.5 影响微乳形成及其类型的因素.....	86
5.6 微乳状液体系的相行为.....	88
5.7 微乳状液形成的机理.....	89
5.7.1 负界面张力理论.....	89
5.7.2 构型熵理论.....	90
5.8 微乳状液结构的表征.....	90
5.8.1 光散射法.....	91
5.8.2 扩散系数(D)与微乳结构	91
5.8.3 电导率与微乳结构.....	91
5.9 微乳状液的应用举例.....	93
5.9.1 微乳化妆品.....	93
5.9.2 微乳清洁剂.....	93
5.9.3 微乳燃料.....	93
5.9.4 金属加工用微乳油.....	93
5.9.5 微乳剂型药物.....	94
5.9.6 微乳剂型农药.....	94
5.9.7 微乳法分离蛋白质.....	95
5.9.8 微乳液作为反应介质.....	95
5.9.9 应用微乳技术提高原油采收率.....	96
参考文献	97
第6章 不溶性单分子膜	98
6.1 不溶性单分子膜的形成.....	98
6.2 不溶性单分子膜的性质.....	98
6.2.1 表面压.....	98
6.2.2 表面膜电势.....	99
6.2.3 表面黏度	100
6.2.4 表面膜的光学性质	101
6.3 不溶性单分子膜的各种聚集状态	101
6.4 单分子膜的应用举例	104
6.5 混合不溶膜	105
6.6 LB膜	105
6.7 生物膜	106
6.8 LB膜与仿生膜的应用	107
6.8.1 生物膜的化学模拟和仿生生物分子功能材料	107

6.8.2 生物传感器	108
6.8.3 LB 膜在药物研制中的应用	108
6.8.4 LB 膜技术在医学研究中的应用	109
参考文献	109
第 7 章 气体在固体表面上的吸附	111
7.1 固体表面的特点	111
7.1.1 固体表面的粗糙性	111
7.1.2 固体表面的不完整性	111
7.1.3 固体表面的不均匀性	111
7.2 固体表面能与表面张力	112
7.2.1 固体的表面能	112
7.2.2 固体的表面应力与表面张力	112
7.2.3 表面张力与表面能	112
7.2.4 固体表面能的估测	113
7.2.5 高度分散固体体系的表面现象	113
7.2.6 固体表面的吸附、吸收与吸着	114
7.3 气体在固体表面上的吸附	115
7.3.1 化学吸附与物理吸附	115
7.3.2 吸附曲线和吸附热力学	116
7.3.3 吸附热	118
7.3.4 吸附量的测定方法	119
7.4 吸附等温式	121
7.4.1 Langmuir 吸附等温式	121
7.4.2 Freundlich 吸附等温式	124
7.4.3 BET 吸附等温式	125
7.5 多孔性固体的吸附	129
7.5.1 毛细凝结现象	129
7.5.2 吸附滞后现象	130
7.5.3 孔径分布	131
7.5.4 微孔填充	132
7.6 影响气固界面吸附的因素	133
7.6.1 温度	133
7.6.2 压力	134
7.6.3 吸附剂和吸附质的性质	134

7.6.4 多孔性吸附剂的孔结构	135
7.7 气固界面吸附的应用	135
参考文献.....	135
第8章 固体自溶液中的吸附.....	137
8.1 固体自溶液中的吸附特性与吸附量	137
8.2 复合吸附等温线	138
8.3 自稀溶液中的吸附	141
8.4 固体自溶液中吸附的影响因素	142
8.4.1 温度	143
8.4.2 溶解度	143
8.4.3 吸附剂、溶质和溶剂三者的性质	143
8.4.4 界面张力	144
8.4.5 吸附剂孔的大小	145
8.4.6 多种溶质溶液中的吸附	145
8.4.7 盐的影响	146
8.5 固体自电解质溶液中的吸附	147
8.5.1 离子交换吸附	147
8.5.2 离子晶体对溶液中电解质离子的选择吸附	148
8.6 固体在大分子物溶液中的吸附	148
8.6.1 吸附大分子的形态	148
8.6.2 吸附等温式	149
8.6.3 吸附速率	149
8.6.4 影响大分子化合物吸附的因素	150
8.7 表面活性剂在固液界面上的吸附	151
8.7.1 吸附量及其测定	151
8.7.2 吸附等温线	152
8.7.3 影响表面活性剂在固液界面上吸附的因素	153
8.7.4 吸附方式与机理	154
8.7.5 吸附等温式	158
8.7.6 表面活性剂在固液界面上吸附的应用	159
参考文献.....	161
第9章 液体对固体的润湿作用.....	162
9.1 润湿与接触角	162
9.1.1 润湿作用	162

9.1.2 沾湿、浸湿和铺展	162
9.1.3 接触角及其与润湿的关系	164
9.1.4 接触角的测定	165
9.2 接触角滞后	168
9.3 固体表面的润湿性与临界表面张力	172
9.3.1 低能表面与高能表面	172
9.3.2 低能表面的润湿性与临界表面张力	173
9.3.3 高能表面上的自憎现象	174
9.3.4 表面活性剂对固体表面润湿性的影响	175
9.4 固体表面能的估算	175
9.4.1 Good-Girifalco 方法	176
9.4.2 Fowkes 方法	176
9.4.3 Wu 的方法	177
9.5 动润湿	178
9.6 润湿热	180
9.7 润湿剂	181
9.8 润湿作用应用举例	182
9.8.1 洗涤	182
9.8.2 矿物的泡沫浮选	183
9.8.3 纺织品印染的渗透剂	184
9.8.4 采油	184
9.8.5 防水防油	185
9.8.6 医药、农药	187
9.8.7 热交换器	187
9.9 固体表面改性	188
9.9.1 表面处理方法	188
9.9.2 几种表面处理方法简介	189
9.9.3 固体表面改性应用实例	191
参考文献	195
第 10 章 纳米材料的表面化学	196
10.1 纳米材料的表面化学	196
10.1.1 纳米材料的概念和分类	196
10.1.2 纳米晶体的界面特征结构模型	197
10.1.3 纳米微粒的特性	198

10.1.4 纳米材料的表面化学反应	200
10.1.5 纳米材料的制备	205
10.1.6 纳米材料表面修饰和改性	206
10.2 二元协同纳米界面材料	207
10.2.1 超双疏性界面物性材料	208
10.2.2 超双亲性界面物性材料	208
10.2.3 纳米尺度光阳极、光阴极两相共存的高效光催化界面材料	209
10.3 纳米材料的应用概况	209
10.3.1 纳米材料和技术在传统产业中的应用	209
10.3.2 纳米材料在环境领域的应用	212
10.3.3 纳米材料在能源领域的应用	213
10.3.4 纳米材料在医药卫生中的应用	213
10.3.5 纳米材料在军事方面的应用	214
参考文献	214
第 11 章 新材料的界面光化学	216
11.1 重要的界面光化学反应	216
11.2 界面光聚合、光异构的功能材料	217
11.3 界面光致变色材料	220
11.3.1 螺吡喃、螺噁嗪、螺噻喃类化合物	221
11.3.2 佛精酸酐类化合物	225
11.3.3 二芳基乙烯类光致变色化合物	226
11.3.4 其他类型界面光致变色化合物	228
11.4 材料界面的光致电子转移	229
11.4.1 光致电子转移	230
11.4.2 氧化还原电势与电子传递	230
11.4.3 基质与电子传递	233
11.4.4 配合物的电子传递	234
11.4.5 金属-溶液界面的电子传递	234
参考文献	235
第 12 章 界面化学吸附的微观机理	237
12.1 化学吸附热的计算	237
12.2 单一金属表面的化学吸附	239
12.2.1 过渡金属表面的化学吸附	239