

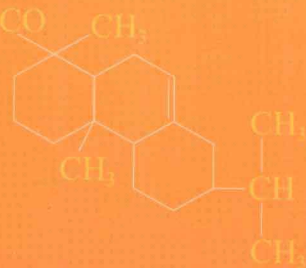
油 / 田 / 化 / 学 / 丛 / 书



# 表面活性剂科学

## 及其在油气田开发中的应用

胡星琪 赵田红 张 瑞 编著



化学工业出版社

油/田/化/学/丛/书



# 表面活性剂科学

## 及其在油气田开发中的应用

胡星琪 赵田红 张 瑞 编著



化学工业出版社

·北京·

本书为油田化学丛书之一。表面活性剂是石油工作液的主要化学品，而在石油开采过程中又涉及大量表面和界面作用问题。本书介绍了在石油工作液中涉及的特殊表面化学问题，阐述了表面活性剂，尤其是一些新型表面活性剂的合成方法及其应用性质，特别在耐温耐盐表面活性剂方面作专门介绍。本书适合油田工程技术领域和从事表面活性剂应用开发的科技人员、相关专业大专院校师生参考使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂科学及其在油气田开发中的应用/胡星琪, 赵田红,  
张瑞编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 1  
(油田化学丛书)  
ISBN 978-7-122-15755-3

I. 表… II. ①胡…②赵…③张… III. 表面活性剂-应用-油田  
开发 IV. TE34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 259027 号

---

责任编辑: 曾照华  
责任校对: 顾淑云

文字编辑: 丁建华  
装帧设计: 刘丽华

---

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司  
装 订: 三河市万龙印装有限公司  
710mm×1000mm 1/16 印张 18½ 字数 381 千字 2013 年 3 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: 68.00 元

版权所有 违者必究

## 丛书前言

油田化学是近几十年发展起来的一个交叉学科，针对油气田开发、生产过程中的化学问题，涉及石油钻井、固井、完井、油气增产的酸化、压裂、提高采收率等各方面，是化学和石油工程结合的特殊学科。石油开发中的泥浆工程师、固井工程师、采油工程师、井下作业工程师都要具备油田化学知识。油田化学已经是油气田开发、生产中必需的知识，也是保证油气正常生产的技术。

随着石油化工的发展，一些高性能，专用性的高分子材料、表面活性剂和无机材料相继问世，高分子工业、表面活性剂工业和无机材料有了突飞猛进的发展。由于这些材料具有多种应用功能，在原油勘探开发（钻井、固井）、油井增产、提高采收率、稠油开采输送、石油工程材料保护、油田环境治理中都是必不可少的化学品。目前油田化学方面的丛书很少，为此我们编写了《油田化学丛书》。

本套丛书在分子、表面活性剂、石油地质及开发知识的基础上，介绍了高分子材料、表面活性剂和无机材料在石油工程各环节中应用研究的最新进展，由西南石油大学油田化学教研室组织编写。作者根据多年来在分子材料、表面活性剂和无机材料及其在油气田开发中的应用领域不断的探讨，将相关的研究工作和心得融合在书中。本丛书包括《油田用聚电解质的合成及应用》、《油田化学品的制备及现场应用》、《表面活性剂科学及其在油气田开发中的应用》和《特殊油气井化学工作液》四册。分别介绍了钻井、固井、完井、酸化、压裂、提高采收率等方面用离子型聚合物的合成、应用、特性、作用机理；油田化学品的主要制备方法，油气田钻井、固井、酸化、压裂、堵水调剖、化学驱油、防垢除垢、腐蚀与保护、集输和水处理方面化学品的制备及现场应用方法；表面活性剂在石油工程各环节中应用研究的最新进展；改善工作液材料、处理剂及工作液配方在固井、酸化、压裂、三次采油等方面的应用。

本套丛书可作为油气田应用化学、石油工程、油气田材料工程学等学科的本科高年级学生、研究生课外阅读书籍，也可作为相关油田化学工程技术人员和油田化学助剂生产单位技术人员参考用书。

西南石油大学油田化学教研室

2012年2月

## 前言

素有工业味精美称的表面活性剂是一类重要的精细化学品。由它的亲水亲油结构决定，表面活性剂具有许多特殊的性质：表面活性（即降低水的表面张力的性质）、润湿与分散性能、乳化与起泡功能、增容性质、洗涤性能等。在分散体系中表面活性剂分子可以形成多种形态的聚集体，可以和许多物质发生相互作用，表面活性剂的这些行为使之几乎可以应用于人类生产活动和生活的各个方面：如洗涤剂、农药、食品、化妆品、纺织品加工，塑料、橡胶和皮革工业，医药，石油工程，金属加工，建筑业，涂料，新材料制备等。

近几十年中，一方面，表面活性剂作为石油化工重要产品，在分子设计、门类开发、功能发掘、应用领域等方面的研究都取得长足进展；另一方面，在石油开发的几乎所有工程环节，表面活性剂都获得了应用，发挥着不可替代的作用。因此有必要就表面活性剂和表面活性剂科学的基本知识以及它们在油田开发各工程环节的应用作一个较系统的介绍。

本书作者的研究团队在大分子表面活性剂研究领域耕耘三十多年，进入 21 世纪开始又对 Gemini 表面活性剂进行了系列探索，这些工作在本书中都有反映。

本书共 10 章，前 5 章是表面活性剂科学基础知识，包括表面和界面、界面上的相互作用与吸附、界面活性剂、表面活性剂的性质和功能、乳状液和泡沫；后 5 章是表面活性剂科学在石油工程各环节，包括钻井、采油、稠油开采输送与清防蜡、水处理与材料保护和其他方面的应用。本书第 1 章、第 2 章、第 5 章、第 8 章、第 9 章、第 10 章由胡星琪执笔；第 3 章、第 6 章、第 7 章由赵田红执笔；第 4 章由张瑞执笔。全书由胡星琪统稿。

感谢耿向飞为本书制作原图，感谢西南石油大学化学化工学院对本书写作的支持。

如果本书到达读者手中能够对之提供些许帮助，作者无比欣慰；如果读者对本书的不足提出意见，作者深表谢意。

胡星琪，赵田红，张瑞

2012 年 10 月于西南石油大学，成都

# 目录

---

## 第 1 章 表面和界面

---

<b>1.1 液体表面</b> .....	1
1.1.1 表面热力学 .....	1
1.1.2 表面张力与表面能 .....	2
1.1.3 弯曲表面 .....	3
1.1.4 液体蒸气压与界面曲率 .....	5
1.1.5 表面张力的测定 .....	6
<b>1.2 溶液表面</b> .....	8
1.2.1 溶液表面张力-浓度依赖性 .....	8
1.2.2 表面活性剂与表面活性 .....	9
1.2.3 Gibbs 吸附定理 .....	10
1.2.4 溶液的界面状态方程 .....	13
<b>1.3 液-液界面</b> .....	14
1.3.1 液-液界面张力 .....	14
1.3.2 液-液界面张力理论 .....	15
1.3.3 低界面张力 .....	18
<b>1.4 固-气界面 (固体表面)</b> .....	20
1.4.1 固体表面结构与表面成分 .....	20
1.4.2 固体表面热力学 .....	22
1.4.3 固体的表面能 .....	23
<b>参考文献</b> .....	27

---

## 第 2 章 界面上的相互作用与吸附

---

<b>2.1 界面上的微观相互作用</b> .....	29
2.1.1 分子间的物理力 .....	29

2.1.2 弱化学力 .....	35
2.1.3 分子间相互作用对物质性质的影响 .....	36
2.1.4 分子间相互作用参数和表面活性增效 .....	36
<b>2.2 固-气界面的吸附</b> .....	37
2.2.1 气体在固体表面的物理吸附 .....	37
2.2.2 孔隙物质表面的气体吸附 .....	41
<b>2.3 固-液界面的吸附作用</b> .....	42
2.3.1 固体从溶液中吸附的特征 .....	42
2.3.2 固体从稀溶液中的吸附等温线 .....	43
2.3.3 电解质在固-液界面的吸附 .....	43
2.3.4 表面活性剂在固-液界面的吸附 .....	44
2.3.5 大分子表面活性剂在固-液界面的吸附 .....	45
<b>参考文献</b> .....	47

---

## 第 3 章 表面活性剂

---

<b>3.1 阴离子表面活性剂</b> .....	49
3.1.1 磺酸盐 .....	49
3.1.2 羧酸盐型表面活性剂 .....	57
3.1.3 硫酸酯盐 .....	59
3.1.4 磷酸酯盐 .....	60
<b>3.2 阳离子表面活性剂</b> .....	60
3.2.1 氮阳离子表面活性剂 .....	60
3.2.2 硫正原子表面活性剂 .....	65
3.2.3 季磷盐表面活性剂 .....	65
3.2.4 碘铀化合物 .....	65
<b>3.3 两性离子表面活性剂</b> .....	66
3.3.1 甜菜碱型表面活性剂 .....	66
3.3.2 咪唑啉型表面活性剂 .....	69
3.3.3 氨基酸型表面活性剂 .....	71
<b>3.4 非离子表面活性剂</b> .....	72
3.4.1 聚醚亲水基表面活性剂 .....	73
3.4.2 多元醇亲水基表面活性剂 .....	78
3.4.3 半极性键型表面活性剂 .....	82
<b>3.5 非离子-离子型表面活性剂</b> .....	83
3.5.1 非离子-阴离子型表面活性剂 .....	83
3.5.2 非离子-阳离子型表面活性剂 .....	85
<b>3.6 双子表面活性剂</b> .....	86

3.6.1 Gemini 表面活性剂的性能 .....	86
3.6.2 影响 Gemini 表面活性剂性能的主要结构因素 .....	87
3.6.3 双阳离子表面活性剂 .....	87
3.6.4 双阴离子表面活性剂 .....	93
3.6.5 阳离子-阴离子双子表面活性剂 .....	97
3.6.6 双离子对表面活性剂 .....	98
3.6.7 非离子型 Gemini 表面活性剂 .....	99
3.6.8 非离子-阴离子双子表面活性剂 .....	101
<b>3.7 高分子表面活性剂</b> .....	102
3.7.1 聚电解质表面活性剂 .....	102
3.7.2 非离子高分子表面活性剂 .....	110
3.7.3 改性天然高分子表面活性剂 .....	114
<b>参考文献</b> .....	114

## 第 4 章 表面活性剂的性质和功能

<b>4.1 表面活性剂的性质</b> .....	119
4.1.1 表面活性 .....	119
4.1.2 溶解性 .....	120
4.1.3 化学稳定性 .....	121
4.1.4 生物安全性 .....	122
4.1.5 生物降解性 .....	122
<b>4.2 表面活性剂的基本评价参数——HLB 值</b> .....	122
4.2.1 HLB 值的意义 .....	123
4.2.2 HLB 值的经验计算法 .....	123
4.2.3 HLB 值的实验测定 .....	125
4.2.4 混合表面活性剂的 HLB 值 .....	126
4.2.5 相转变温度 (PIT) .....	126
<b>4.3 溶液中的表面活性剂</b> .....	126
4.3.1 临界胶束浓度 .....	127
4.3.2 胶束 .....	129
4.3.3 囊泡 .....	134
4.3.4 液晶 .....	134
<b>4.4 表面活性剂的功能</b> .....	135
4.4.1 润湿功能 .....	135
4.4.2 分散与乳化功能 .....	136
4.4.3 增溶功能 .....	137
4.4.4 起泡和消泡功能 .....	139



4.4.5 洗涤功能 .....	140
参考文献 .....	140

---

## 第 5 章 乳状液和泡沫

---

<b>5.1 乳状液的性质和类型</b> .....	141
5.1.1 乳状液的性质 .....	141
5.1.2 乳状液的类型及鉴别方法 .....	144
5.1.3 影响乳状液类型的因素 .....	145
<b>5.2 乳状液的稳定与失稳</b> .....	147
5.2.1 乳状液的稳定性及其影响因素 .....	147
5.2.2 乳状液的失稳 .....	151
<b>5.3 破乳</b> .....	160
5.3.1 物理机械法破乳 .....	161
5.3.2 化学法破乳 .....	162
5.3.3 破乳剂的破乳原理 .....	162
<b>5.4 泡沫</b> .....	163
5.4.1 泡沫性质与测定 .....	164
5.4.2 泡沫的稳定性 .....	166
5.4.3 表面活性剂分子结构对泡沫稳定性的影响 .....	173
5.4.4 泡沫稳定性评价 .....	175
5.4.5 泡沫稳定剂 .....	176
<b>5.5 消泡</b> .....	176
5.5.1 有关消泡的理论研究 .....	176
5.5.2 消泡剂 .....	178
参考文献 .....	179

---

## 第 6 章 表面活性剂在钻井完井工程中的应用

---

<b>6.1 钻井液中的表面活性剂</b> .....	181
6.1.1 降滤失剂 .....	181
6.1.2 黏土水化抑制剂 .....	183
<b>6.2 新型钻井液体系</b> .....	184
6.2.1 聚合醇钻井液 .....	185
6.2.2 烷基糖苷钻井液 .....	186
6.2.3 胺基钻井液 .....	187
<b>6.3 多相钻井液体系</b> .....	188
6.3.1 乳化钻井液 .....	188

6.3.2 微泡沫钻井液 .....	190
<b>6.4 表面活性剂在油井水泥中的应用 .....</b>	<b>192</b>
6.4.1 降滤失剂 .....	193
6.4.2 缓凝剂 .....	194
6.4.3 分散剂 .....	196
6.4.4 防气窜剂 .....	197
<b>参考文献 .....</b>	<b>197</b>

## 第 7 章 表面活性剂在采油工程中的应用

<b>7.1 表面活性剂治理油层伤害 .....</b>	<b>201</b>
7.1.1 油湿伤害与治理 .....	201
7.1.2 水堵与治理 .....	202
7.1.3 黏稠乳堵与治理 .....	202
7.1.4 界面薄膜堵塞与治理 .....	202
7.1.5 固形物堵塞与治理 .....	203
7.1.6 表面能增高导致的渗透率降低与治理方法 .....	203
<b>7.2 表面活性剂在酸化工程中的应用 .....</b>	<b>204</b>
7.2.1 稠化酸 .....	204
7.2.2 泡沫酸 .....	205
7.2.3 乳化酸 .....	207
<b>7.3 表面活性剂在压裂工艺中的应用 .....</b>	<b>209</b>
7.3.1 乳化压裂液 .....	209
7.3.2 泡沫压裂液 .....	211
7.3.3 黏弹胶束压裂液 .....	212
<b>7.4 表面活性剂在 EOR 中的应用 .....</b>	<b>215</b>
7.4.1 表面活性剂驱油与复合驱油 .....	215
7.4.2 微乳液驱油 .....	221
7.4.3 泡沫驱油 .....	223
<b>7.5 表面活性剂在堵水中的应用 .....</b>	<b>228</b>
7.5.1 选择性堵水剂 .....	229
7.5.2 非选择性堵水剂 .....	231
<b>参考文献 .....</b>	<b>231</b>

## 第 8 章 表面活性剂在蜡晶抑制和原油降黏中的应用

<b>8.1 表面活性剂在稠油采输中的应用 .....</b>	<b>236</b>
8.1.1 降黏工艺方法 .....	237

8.1.2 降黏降凝剂 .....	238
<b>8.2 表面活性剂清防蜡 .....</b>	<b>242</b>
8.2.1 清蜡剂 .....	243
8.2.2 防蜡剂 .....	244
8.2.3 防蜡机理 .....	248
<b>参考文献 .....</b>	<b>248</b>

## 第 9 章 表面活性剂在水处理和材料保护中的应用

<b>9.1 表面活性剂在油田水处理中的应用 (一) 阻垢剂和杀菌剂 .....</b>	<b>250</b>
9.1.1 阻垢剂 .....	250
9.1.2 杀菌剂 .....	255
<b>9.2 表面活性剂在油田水处理中的应用 (二) 絮凝剂、螯合剂和除油剂 .....</b>	<b>256</b>
9.2.1 絮凝剂 .....	257
9.2.2 金属离子螯合剂 .....	260
9.2.3 除油剂 .....	263
<b>9.3 表面活性剂在油气工程材料缓蚀中的应用 .....</b>	<b>264</b>
9.3.1 缓蚀剂的分类 .....	264
9.3.2 阴离子表面活性缓蚀剂 .....	265
9.3.3 阳离子表面活性缓蚀剂 .....	267
9.3.4 两性离子表面活性缓蚀剂 .....	268
9.3.5 非离子表面活性缓蚀剂 .....	269
9.3.6 绿色环保型高分子表面活性缓蚀剂 .....	270
<b>参考文献 .....</b>	<b>270</b>

## 第 10 章 表面活性剂在油气工程中的其他应用

<b>10.1 表面活性剂在排水采气中的应用 .....</b>	<b>274</b>
10.1.1 泡膜排水采气技术和泡排剂的性能 .....	274
10.1.2 泡排剂和消泡剂 .....	275
<b>10.2 表面活性剂在原油破乳中的应用 .....</b>	<b>277</b>
10.2.1 原油破乳的主要方法 .....	277
10.2.2 低分子表面活性破乳剂 .....	277
10.2.3 大分子表面活性破乳剂 .....	279
10.2.4 破乳机理 .....	284
<b>参考文献 .....</b>	<b>285</b>

## 表面和界面

自然或工程中的物质和材料总是以不同的相态存在的。许多自然变化，抑或许多的工程运作，通常都是借助多种相态的多种物质运动和变化来实现的。

有时，两相界面上的相互作用往往对过程起着至关重要的作用。

### 1.1 液体表面

液体的表面实质上是气-液界面。气相分子间距和液相分子间距差异悬殊，气相中的分子间相互作用和液体中的分子间相互作用的大小有着量级的差别。因此，界面上的相互作用就存在着异常的不平衡。这就导致了界面上的性质既与气相本体中很不相同，也与液相本体中很不相同。

液体分子在其本体相中迁移几乎是不消耗能量的，然而它们从本体相迁移至表面相就需要给它提供一份能量。

#### 1.1.1 表面热力学

关于相界面的描述，经典的有 Guggenheim 方法和 Gibbs 方法。

Guggenheim 方法 (1940) 认为，界面（表面）是有一定厚度（通常小于  $10^{-7}$  m）的区域，物质和能量通过这一区域连续地从一相（ $\alpha$ ）变化到另一相（ $\beta$ ）。在  $\alpha$  和  $\beta$  本体相内的性质是均匀的；而在表面（界面）相，许多性质存在着垂直于表面的梯度。

Gibbs 方法 (1878) 认为，界面是无厚度无体积的，物质的容量性质在界面上存在着过剩量。

如果在体系中存在表面（界面）相，则体系的性质除与温度（ $T$ ）、压力（ $p$ ）、组成（ $n_i$ ）相关外，还与表面（界面）的面积（ $A_s$ ）相关。

$$X^\sigma = X^\sigma(T^\sigma, p^\sigma, A_s, n_1^\sigma, n_2^\sigma, \dots, n_j^\sigma) \quad (1-1)$$

其微分方程为：

$$dX^\sigma = \left(\frac{\partial X^\sigma}{\partial T}\right)_{p, A_s, n_i} dT + \left(\frac{\partial X^\sigma}{\partial p}\right)_{T, A_s, n_i} dp + \left(\frac{\partial X^\sigma}{\partial A_s}\right)_{T, p, n_i} dA_s + \sum_{i=1}^j \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (1-2)$$

式中， $(\partial X^\sigma / \partial A_s)_{T, p, n_i}$  为性质  $X^\sigma$  的比界面函数。

## 1.1.2 表面张力与表面能

### 1.1.2.1 表面张力

若式(1-1) 中的  $X^\sigma$  为 Gibbs 函数，可以得到比界面 Gibbs 函数，它就是界面张力。

$$\sigma = (\partial G^\sigma / \partial A_s)_{T, p, n_i} \quad (1-3)$$

对于气-液界面，也就是表面张力。

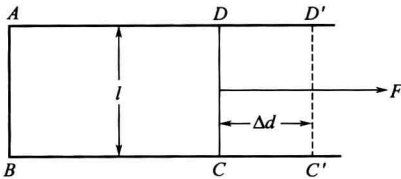


图 1-1 带活动边矩形框内的液膜力学分析

从力学角度考虑，表面张力可以以如下实验得到证实：用摩擦系数很小的刚性丝制成一个 C 形，在上下平行边上搭接一根丝成为活动边，其搭接点可以在平行边上自由移动，如图 1-1 所示。

若使某种液体在 C 形丝和搭接丝构成的方框内（ABCD）形成液膜，则活动边 CD 会自发地向 AB（左）方向移动，为了阻止其运动，需要对搭接丝施加一个向右的力  $F$ ，当其与促使 CD 运动的力相等时，CD 处于静止状态。

$F$  大小与液体的性质和边长  $l$  有关。

$$F = 2l\gamma \quad (1-4)$$

式中， $\gamma$  是沿液面收缩方向作用于垂直于该方向的单位长度液面上的力，称表面张力系数，简称表面张力。其单位是  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ （毫牛顿·米<sup>-1</sup>），有时也用  $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ （达因·厘米<sup>-1</sup>）。

### 1.1.2.2 表面自由能

从热力学考虑，为了使液体表面增大，就必须对其注入能量。仍然借助图 1-1 所示的力学模型，假定表面的扩张是沿表面一个方向（AD 或 BC）进行的，其长度增加为  $\Delta d$ ，在外力作用下的表面积增量为  $2l\Delta d$ ，恒温恒压下由于液体表面扩张需要外力对体系做的最小功（可逆条件）为： $\gamma \times 2l\Delta d$ 。实际上，这就是体系 Gibbs 自由能的增量  $\Delta G$ 。

由上述,  $\gamma = \frac{\Delta G}{2l\Delta d} = \frac{\Delta G}{\Delta A}$ ,  $\Delta A$  为表面面积增量。可见,  $\gamma$  是液体增加单位表面面积的表自由能增量, 称比表面自由能。严格地, 应该称为过量比表面自由能。其单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  ( $\text{mN} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} = \text{mN}/\text{m}$ )。

表面张力和比表面自由能具有相同量纲, 属同一个物理量。从热力学方面考虑问题时, 用比表面自由能; 从力学方面考虑问题时, 则用表面张力。

### 1.1.3 弯曲表面

#### 1.1.3.1 Laplace 公式

考察存在 2 个本体相  $\alpha$ ,  $\beta$  和它们的界面相  $\sigma$  的体系, 若界面为平面, 体系平衡条件为:

$$\text{热平衡条件} \quad T^\alpha = T^\beta = T^\sigma = T \quad (1-5)$$

$$\text{力平衡条件} \quad p^\alpha = p^\beta = p^\sigma = p \quad (1-6)$$

$$\text{相平衡条件} \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma = \mu_i \quad (1-7)$$

这实际上是认定体积和界面面积互为独立的量。如果两相界面为弯曲面, 当体积变化时, 界面面积将同时变化, 即界面面积和体积为相关的量。以 Helmholtz 函数为平衡判据, 导出存在弯曲界面时的力学平衡条件。假定恒温下一个纯液体的液滴与其周围空气达到平衡 (图 1-2)。按 Gibbs 模型, 该体系由  $\alpha$  相 (液),  $\beta$  相 (气) 和界面相  $\sigma$  相组成。 $\alpha$  相、 $\beta$  相的压力、体积分别为  $p^\alpha$ 、 $V^\alpha$ 、 $p^\beta$ 、 $V^\beta$ ;  $\sigma$  相的界面张力和面积分别为  $\gamma_{\sigma\beta}$ ,  $A$ 。假定系统体积恒定且各相间无质量交换,  $\alpha$  相和  $\beta$  相体积发生微小变化  $dV^\alpha$ 、 $dV^\beta$ ,  $\sigma$  相的面积发生相应的微小变化  $dA$ , 系统的 Helmholtz 函数变化  $dH$  为

$$dH = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma_{\sigma\beta} dA \quad (1-8)$$

由于系统体积为恒定值, 故  $dV^\alpha = -dV^\beta$ , 式(1-8)变为

$$dH = -p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\alpha + \gamma_{\sigma\beta} dA \quad (1-8)'$$

在恒温恒容且不做功的条件下的平衡判据为  $dH=0$ , 可得弯曲界面条件下的平衡条件

$$p^\alpha = p^\beta + \gamma_{\sigma\beta} (dA/dV^\alpha) \quad (1-9)$$

这就是 Laplace 公式, 其中涉及的都是状态函数, 所以它的应用不受推导时定容条件的限制。

#### (1) 气体中的球形液滴

液滴的半径为  $r$ ,  $V^\alpha = 4\pi r^3/3$ ,  $dV^\alpha = 4\pi r^2 dr$ ,  $A = 4\pi r^2$ ,  $dA = 8\pi r dr$ ,  $dA/dV^\alpha = 2/r$ , 代入式(1-9)得

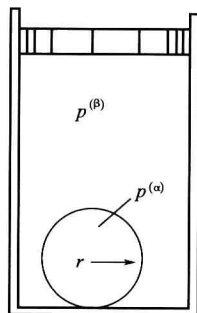


图 1-2 存在弯曲界面的系统

$$p^a = p^b + \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{r} \quad (1-10)$$

如果液滴不是球形，它的两个主曲率半径为  $r_1, r_2$ ，可导出

$$p^a - p^b = \gamma_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1-11)$$

(2) 液体中的球形气泡

气泡的半径为  $r$ ， $V^b = 4\pi r^3/3$ ， $dV^b = 4\pi r^2 dr = -dV^a$ ， $dA = 8\pi r dr$ ， $dA/dV^a = -2/r$ ，代入式(1-9)得

$$p^a = p^b - \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{r} \quad (1-12)$$

由式(1-10)和式(1-12)，液滴中的压力大于气相中的压力，气泡中的压力大于液相中的压力。液滴和气泡的半径愈小，压力差就愈大。由此，可以解释小液滴总是并入大液滴；若以一连通器连接两个半径不同的气泡，小气泡就会愈变愈小，而大气泡会逐渐变大。

1.1.3.2 毛细现象

由 Laplace 公式可以导出液体在毛细管中上升或下降高度  $h$  与  $\gamma_{\alpha\beta}$ ，毛细半径和接触角的关系。

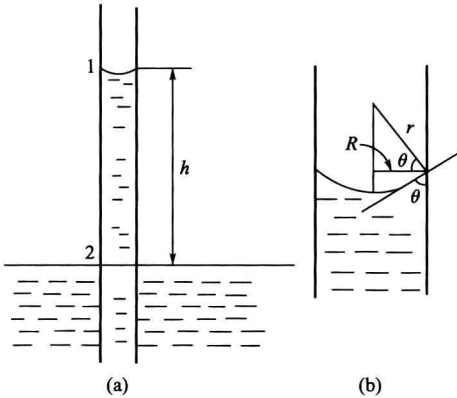


图 1-3 液体在毛细管内的上升

一半径为  $R$  的毛细管垂直插入可以对其润湿的待测液体中 (图 1-3)，则在毛细管内形成凹面，凹面的半径为  $r = R/\cos\theta$ ， $\theta$  为接触角。按式(1-12)，凹面处的压力小于毛细管外气-液界面为平面处 ( $r = \infty$ ) 的压力，这就在毛细管内外形成压差，故毛细管内液面上升至高度  $h$  时达到平衡。

毛细管内的液面上的液体压力  $p_1^{(l)}$  和气体压力  $p_1^{(g)}$  应符合式(1-12)的关系

$$p_1^{(l)} = p_1^{(g)} - \frac{2\gamma}{r} \quad (1-13)$$

而在毛细管外，气-液界面处 2 的液体压力和气体压力相等。

$$p_2^{(l)} = p_2^{(g)} \quad (1-14)$$

由于 1 和 2 处的高差，可以分别对气体和液体写出

$$p_1^{(l)} + \rho^{(l)} gh = p_2^{(l)} \quad (1-15)$$

$$p_1^{(g)} + \rho^{(g)} gh = p_2^{(g)} \quad (1-16)$$

式中， $\rho^{(l)}$ ， $\rho^{(g)}$  分别为液体和气体的密度。将式(1-15)，式(1-16)代入式(1-13)得

$$p_1^{(l)} - p_1^{(g)} + [\rho^{(l)} - \rho^{(g)}]gh = 0 \quad (1-17)$$

比较式(1-13)和式(1-17), 结合  $r=R/\cos\theta$ , 可得界面张力与上升高度的关系

$$\gamma = \frac{r(\rho^{(l)} - \rho^{(g)})gh}{2} = \frac{R(\rho^{(l)} - \rho^{(g)})gh}{2\cos\theta} \quad (1-18)$$

因为  $\rho^{(g)} \ll \rho^{(l)}$ , 上式可简化为

$$\gamma = \frac{R\rho^{(l)}gh}{2\cos\theta} \quad (1-19)$$

若液体对毛细管是不润湿的, 则会在毛细管内形成凸面, 液面下降, 其关系式与式(1-19)类似。由式(1-19), 可以依据实验测定高度和接触角算出液体的表面张力。

## 1.1.4 液体蒸气压与界面曲率

### 1.1.4.1 Kelvin 公式

若温度为  $T$  时, 纯液体  $\alpha$  相与其蒸气  $\beta$  相平衡, 假定界面是平的, 饱和蒸气压为  $p^*$ , 则相平衡条件为

$$\mu^\alpha(T, p^*) = \mu^\beta(T, p^*) \quad (1-20)$$

同样温度下, 若半径  $r$  的纯液体液滴与其蒸气平衡, 此时的蒸气压为  $p_r^*$ , 液滴内的压力为  $p_r^* + 2\gamma/r$ 。按式(1-7)

$$\mu^\alpha(T, p_r^* + \frac{2\gamma}{r}) = \mu^\beta(T, p_r^*) \quad (1-21)$$

式(1-21) - 式(1-20), 可得  $\Delta\mu^\beta = \Delta\mu^\alpha$ , 也就是

$$\mu^\beta(T, p_r^*) - \mu^\beta(T, p^*) = \mu^\alpha(T, p_r^* + \frac{2\gamma}{r}) - \mu^\alpha(T, p^*) \quad (1-22)$$

而在恒温条件下有  $d\mu = V_m dV$ , 故有

$$\int_{p^*}^{p_r^*} V_m^\beta dp^\beta = \int_{p^*}^{p_r^* + \frac{2\gamma}{r}} V_m^\alpha dp^\alpha \quad (1-23)$$

若蒸气服从理想气体状态方程,  $V_m^\beta = RT/p^\beta$ , 假定恒温下液体的  $V_m^\alpha$  不随压力变化, 积分上式得

$$RT \ln\left(\frac{p_r^*}{p^*}\right) = V_m^\alpha \left(p_r^* + \frac{2\gamma}{r} - p^*\right) \quad (1-24)$$

因为  $\frac{2\gamma}{r} \gg (p_r^* - p^*)$ , 上式变成

$$\begin{aligned} RT \ln\left(\frac{p_r^*}{p^*}\right) &\approx V_m^\alpha \left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{2M\gamma}{\rho r} \\ \ln\left(\frac{p_r^*}{p^*}\right) &= \frac{2M\gamma}{RT\rho r} \end{aligned} \quad (1-25)$$



这就是 Kelvin 公式，它表明液滴的蒸气压随其半径减小而增大的定量关系。其中， $M$  为液体的摩尔质量； $\rho$  为液体的密度。

### 1.1.4.2 凸面液体蒸气压

由式(1-25)

$$\left(\frac{p_r^*}{p^*}\right) = \exp\left(\frac{2M\gamma}{RT\rho r}\right) \quad (1-26)$$

表 1-1 显示由 Kelvin 公式计算的 25℃ 时不同半径水滴的  $p_r^*/p^*$  值。

表 1-1 25℃ 时水滴的  $p_r^*/p^*$  计算值

$r/m$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$
$p_r^*/p^*$	1.001	1.011	1.111	2.88

### 1.1.4.3 凹面液体蒸气压

对毛细管材料润湿的液体在毛细管中的液面为凹面，令该凹面的半径为  $r$ （由于液相对气相的包围，液相的半径取为负值），依据式(1-13)，凹面处液相的压力为  $p_r^* - 2\gamma/r$ 。而同样温度下平液面的饱和蒸气压为  $p^*$ ，平液面液体压力也是  $p^*$ 。因此，凹面液面的蒸气压仍然符合式(1-25)，只是将其中的  $r$  换为  $-r$ 。

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2M\gamma}{RT\rho r} \quad (1-27)$$

液体中的气泡液面也为凹面。通常情况下，液体中的气泡是靠近其液面的，在气泡凹面处的液体压力与平面处的液体相同，化学势相等，因而蒸气压相同， $p_r^* = p^*$ 。式(1-27) 不适用于平面液体中的气泡。气泡的内压应符合 Laplace 方程，按式(1-12)  $p^{(l)} = p^{(g)} - 2\gamma_{\alpha\beta}/r$  [ $p^{(g)} = p^{(l)} + 2\gamma_{\alpha\beta}/r = p^{(l)} + 2\gamma/r$ ]，即  $p^{(g)} = p^* + 2\gamma/r$ 。因此，在气泡中的压力由平面液体的饱和蒸气压  $p^*$  和其他气体压力  $2\gamma/r$  两部分组成。如果没有其他气体压力，则气泡极不稳定。

## 1.1.5 表面张力的测定

### 1.1.5.1 圈环法

圈环法测定表面张力的原理是：一特殊材料制作的圆环从液体中缓慢升起时，将携带一环状液柱上升，当液柱达到一定高度时从圆环上脱落，这时的液柱重力刚好是由表面张力产生的上升拉力（图 1-4）。由圆环的几何尺寸、液柱脱落时的液柱质量就可以求出液体的表面张力。

通常是将铂金制成的圆环装在扭力测定装置上，靠扭力测定获取液柱脱落时的拉力  $F$ 。按照力学平衡有

$$F = mg = 2\pi R'\gamma + 2\pi(R' + 2r)\gamma = 4\pi(R' + r)\gamma = 4\pi R\gamma \quad (1-28)$$

式中， $m$  为拉起液柱的质量； $r$  为铂金丝的半径； $R'$ ， $R (=R' + r)$  分别为铂