

界面化学

(二版)

天津大学化学系
物理化学教研室

1986·7

目 录

第一章 绪 论	1
1·1 界面化学及其任务	1
1·2 弯曲液面下的附加压力	2
1·3 分子间力	7
1 范德华力的本质	7
2 选择性分子间力	12
3 弱化学力	15
第二章 气-液界面	17
2·1 纯液体的表面自由能 (表面张力)	17
1 表面自由能的物理意义	17
2 影响表面张力的因素	20
2·2 液体表面张力的测定	21
1 young-Laplace 式	22
2 表面张力的测定方法	23
2·3 溶液表面张力和溶质的吸附	29
1 水溶液的表面张力	29
2 Gibbs 方程式	31
3 表面过剩	35
2·4 表面活性剂水溶液的表面张力	36

第三章 液-液界面 43

3.1 纯液体间的界面自由能 43

3.2 液-液界面张力的测定 46

3.3 铺展系数 48

3.4 不溶性单分子膜 52

1 表面压 53

2 表面压测定及膜的状态 54

3 表面电势及其测定 62

4 表面粘度及其测定 65

3.5 单分子膜的应用 67

1 理论研究中的应用 67

2 防止水份的蒸发 67

3.6 表面膜中的化学反应 72

1 膜反应动力学方程 72

2 膜压恒定产物溶解的膜反应 73

3 膜压恒定产物不溶的膜反应 73

4 膜面积不变膜压改变的膜反应 74

5 膜压不变膜电势改变的膜反应 74

3.7 多分子膜 75

第四章 液-固界面 77

4.1 固体表面的润湿及其判据 78

1 接触角 78

2	润湿功	79
3	临界表面张力	82
4	浸渍热	83
4·2	接触角测定及其影响因素	85
1	接触角的测定	85
2	接触角测定的主要影响因素	87
4·3	润湿的应用	90
1	浮选	91
2	润湿的调节	95
4·4	固体表面对溶液中溶质的吸附	97
1	对低分子的吸附	97
2	对界面活性剂的吸附	99
3	对高分子的吸附	103
4·5	影响吸附的因素及其规律	106
4·6	自溶液中吸附的应用	110
1	对分散度的调节	110
2	色谱分析与分离	112
3	吸附剂	114
第五章	固体表面	120
5·1	固体表面的不均匀性	120
1	表面外形	120
2	表面层组织与组成	124

3	表面的晶体结构及物化特性	126
4	不均匀固体的表面模型	130
5.2	固体的表面能	131
1	固体的表面应力及表面张力	131
2	固体表面自焓的测算	134
5.3	吸附作用及吸附热	137
1	吸附类型	137
2	吸附热及其测定	138
3	吸附与催化	146
5.4	吸附理论	150
1	Langmuir 方程式	150
2	吸附强度与吸附状态式	154
3	BET 吸附方程式	157
4	其他等温吸附方程	163
5.5	吸附量及比表面的测定	165
1	BET 法	165
2	气相色谱法	169
5.6	研究吸附的其他方法	170
1	电子逸出功	170
2	低能电子衍射 (LEED)	171
3	磁学性质及测定方法	173
4	红外光谱法	175

第六章 界面电现象	177
6.1 界面双电层	177
1 界面带电机理	177
2 双电层模型	180
6.2 双电层间的相互作用	189
1 二平板双电层交联时的电势分布	189
2 双电层间的斥力	190
3 斥力所作的功	191
6.3 电解质对双电层的影响—分散物系的聚沉	192
1 聚沉值及聚沉能力	192
2 Schulze-Hardy 规则	194
3 同价离子作用	194
4 混合电解质的聚沉作用	194
6.4 界面动电现象	195
1 概要	195
2 电渗	196
3 电泳	198
4 流动电势	199
5 界面动电现象相互关系的讨论	202
6.5 电毛细现象	203
第七章 泡沫及乳浊液	206
7.1 泡和泡沫	206

1	泡的生成	206
2	泡的稳定与破坏	208
3	消泡	212
7·2	泡沫的应用	213
1	泡沫分离法	213
2	泡沫浮选	214
3	其他应用	214
7·3	乳浊液	215
1	乳浊液的类型及鉴别	215
2	乳浊液的HLB和PIT	217
3	乳浊液的稳定性	221
4	微乳浊液	223
第八章 界面活性剂		225
8·1	绪言	225
1	界面活性剂在工业中的地位与作用	225
2	界面活性剂与其他学科间的关系	227
8·2	界面活性剂基础知识	228
1	界面活性剂	228
2	界面活性剂的分类	231
3	界面活性剂的c·m·c	236
8·3	混合界面活性剂	247
1	添加剂	247

2	混合表面活性剂	250
8·4	其他表面活性剂	254
1	氟混合表面活性剂	254
2	水溶性高分子化合物	255
3	硅表面活性剂	256
4	其他表面活性剂	256
8·5	实用表面活性剂简介	256
1	润湿、渗透剂	257
2	发泡与消泡剂	257
3	乳化、分散、增溶剂	259
4	洗涤剂	261
5	抗静电剂	264
6	防水剂	265

附表 滴体积法测定表面张力之校正因子 F 数值表

第一章 绪 论

1.1 界面化学及其任务

界面化学是以多相物系为对象，研究界面上特殊的物理化学性质。和由此而产生的一系列现象及其应用的科学。

界面是指两相间接触的交界部分。

许多研究者均已证实：处于两相间的部分乃是一个具有一定厚度的界面层，这层的结构和性质与相邻两侧体相的性质都不一样。按热力学处理时，应将这部分视为一个特殊的相，即所谓“界面相”，如图 1.1 中 AA' 与 BB' 之间的部分。

界面相很薄。据量子力学估算可知，最多不过几个分子厚（见 3.1 节）。既然如此，为了处理方便，习惯上仍将界面相作为一个虚构的几何面，如图 1.1 中的 SS'。并认为这个面的上下与体相 α 、 β 的性质完全均匀一致。

按气、液、固三相的组合方式，可将宏观界面分成如下五种类型：固-气界面；固-液界面；固-固界面；液-气界面；液-液界面。

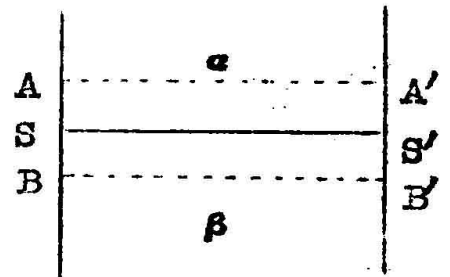


图 1.1 界面相示意图

气体与气体可以完全混合，所以气体间不存在界面。习惯上将固-气及液-气界面叫作固体及液体表面。

物质的聚集形成物相。气、液、固三态的纵横交错构成了整个物

质世界的一部分。所以，凡是有物相存在的地方，就有界面，因而界面性质的变化和由此而产生的界面现象，必然广泛地存在于人类生产生活和自然界之中。

在我们所赖以生存的世界里，界面现象举目皆是，几乎天天都在伴随着我们。如：曙光、晚霞；蓝天、碧海；雨滴、露珠；白云、薄雾；彩虹、光环；黄水、沃洲等自然现象。又譬如：纤维能染色；碳粉能脱色；硅胶能吸水；塑料能防水；毛细玻璃管中的水面会上升，而汞面则自动下降；肥皂、牙膏起泡去污；牛奶、豆浆成乳液而稳定，而豆浆破乳后又成为块状的豆付；溶液过饱和而不结晶；水过冷而不结冰；液体过热而不沸腾等等。这些生产、生活和科学实验中的种种现象的确是不胜枚举！这些现象都与界面性质有关，因此称之为界面现象。

研究界面现象是界面化学的丰富课题。分析产生界面现象的成因，进而找出普遍规律，又将这些规律用于实践，正是界面化学的任务之所在。

下面我们举例来讨论一下界面性质与界面现象的关系。

1.2 弯曲液面下的附加压力

实验证明，液体的界面形状不同，其表面上承受的压力也不同。这是由于界面张力而产生的附加压力所致。如何证明附加压力的存在并计算其大小呢？请看下面的实验。

如图1.2所示。有一U形玻璃管。实验前先关闭管中的阀3，分别通过阀1、2在两管端制造大小不同的两个肥皂泡。设泡₁ < 泡₂，泡的半径 $r_1 < r_2$ ，关闭阀1和阀2，打开阀3，使两泡连通，请考虑两泡大小有无变化，结果如何？

实验结果是：小泡越来越小直至消失。实验表明，只有小泡承受的压力大于大泡所承受的压力时，才会出现这种现象。我们把弯曲液面上存在的除大气压而外的特殊的压力，称之为“附加压力”，并用 P_a 表示，从实验可知， P_a 的大小与球面曲率的关系为： $r_1 < r_2$ ； $\frac{1}{r_1} > \frac{1}{r_2}$ ； $P_{a1} > P_{a2}$ 。

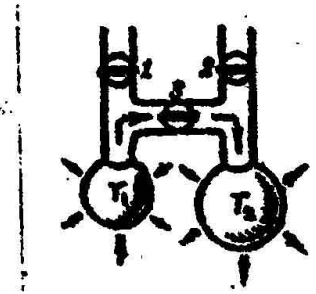


图 1.2 曲液面下的附加压力

为什么会出现上述现象呢？下面我们证明之。

我们再作这样一个实验，如图 13 所示。在一带有活塞的细管中装入水，事先推动活塞在管端形成一个小水滴，此水滴因受表面张力作用而产生附加压力 P_a ，并缩成球形，其半径为 r_1 ，

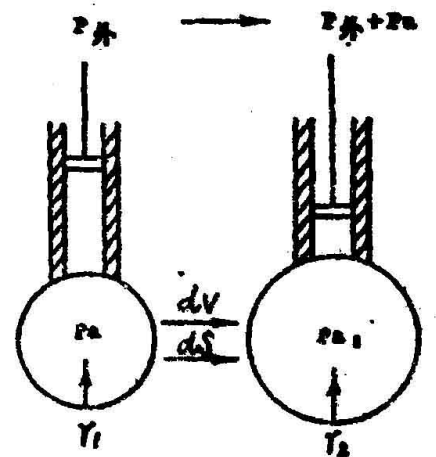


图 1.3 附加压力与曲率半径的关系

当推动活塞，增加压力到 $P_{外} + P_a$ 时液滴长大，此时体积增加 dV ，面积增加 dS 。

假定过程在等温可逆下进行，那么推动活塞所作的功应为所施加的压力 P_a 与体积改变 dV 的乘积：

$$\delta w' = P_a dV \quad (1.1)$$

若此功全部用来增加表面自由能，则应有如下关系

$$\delta w' = P_a dV = \Gamma dS \quad (12)$$

式中 Γ 为单位表面的自由能，叫作比表面自由能（或表面张力）。

根据球体积和球面积的计算公式可知：

$$V_{\text{球}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

所以 $dV = 4\pi r^2 dr$

$$S_{\text{球}} = 4\pi r^2$$

所以 $dS = 8\pi r dr$

将上述关系代入式（12）整理后即得：

$$\begin{aligned} P_a &= \Gamma dS / dV \\ &= \Gamma \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\Gamma}{r} \end{aligned} \quad (13)$$

或写成：

$$P_a = 2\Gamma \left(\frac{1}{r} \right) \quad (14)$$

这就证明了，对球形液面而言，其液面下的附加压力 P_a 与界面张力 Γ 成正比，与曲率半径 r 成反比，而与曲率 $1/r$ 成正比，即：凸液面则附加压力为正，而凹液面则附加压力为负，水平液面则附加压力为零。如图 1.4 所示：

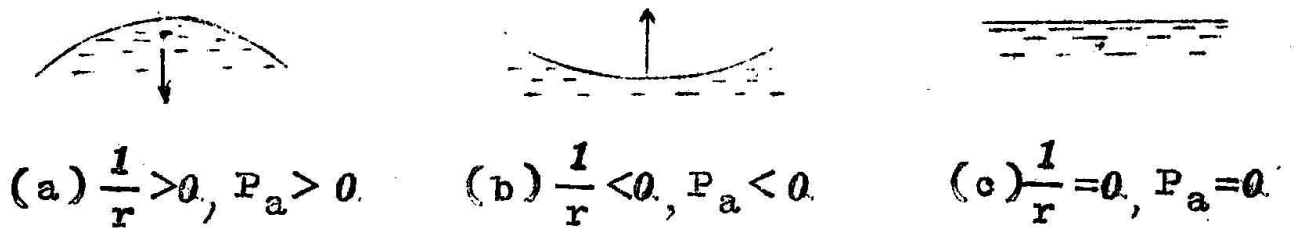


图 1.4 附加压力与曲率的关系

如果液滴为任意曲面，（即由几个曲率半径所组成的面）则附加压力 P_a 可用 Young-Laplace 式计算：

$$P_a = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (15)$$

式中 r_1 、 r_2 表示两个大小不同的曲率半径。

现在我们就用附加压力的概念来解释一种界面现象——“过热现象”。

沸点是指液体的饱和蒸汽压与外压相等时的平衡温度，超过沸点而不沸腾的现象即所谓“过热现象”。

沸腾时因液体的蒸汽压与外压相等，因此液体的汽化不仅在表面上发生，而且内部也将同时发生，所生成的新相即以气泡形式出现。然而气泡的曲率为负，必将产生一向内的附加压力 P_a ，同时还将受到气泡所处深度 h 的静压力 P_h ，如图 1.5 所示。

沸腾时气泡必须克服所有压力之后方能生成长大，尔后逸出，即沸腾时气泡内的实际压力为：

$$P_{\text{沸}} = P_{\text{外}} + P_h + P_a$$

式中 $P_{\text{外}}$ 与 P_h 为常数，而 P_a 受气泡大小的影响为：

$$P_a = 2\Gamma \left(\frac{1}{r} \right)$$

若假定沸腾时气泡的半径为 $r = 10^{-8} \text{ m}$ ，水的表面张力为

$\Gamma = 58.85 \times 10^{-3} \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$ ，代入上式得：

$$P_a = \frac{2\Gamma}{r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-8}} = 1177 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 116 \text{ atm}$$

可见气泡长大要克服的附加压力是相当大的。因此，气泡要生存，必须克服巨大的附加压力。为此，必须提高物系的温度使之超过沸点，结果就产生了过热现象。

仅此实例足以说明，界面性质与界面现象的密切关系。而研究界面化学，就是把界面当作一个特殊的相，进而研究界面相的性质，结构和界面上产生的一系列现象。

简言之，界面相的本质特征，是其界面能比体相高。而界面能降低乃自发趋势，因此必然产生一系列现象。这些现象中，又以界面张力、界面吸附和界

面电性质最为重要。因为一切其他界面现象都将由此而引起，而界面现象又与物质的微观结构及质点间的相互作用相关，即和一相与他相分子间的相互作用力有关。因此，为了阐明界面现象的实质，我们有必要介绍一下分子间力的概念。

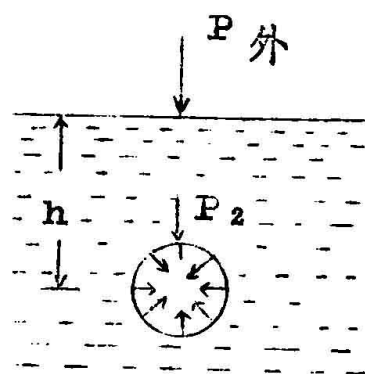


图 1.5 过热现象示意图

1.3 分子间力

分子内原子间的强烈引力构成化学键，这是决定物质化学性质的主要因素。物质处于聚集状态，分子与分子之间还存在着一种比化学键为弱的引力，这种力又决定着物质的物理性质（如压力、体积、温度、溶解热、粘度及表面性质等）。

早在1873年范德华（Van der Waals）就注意到这种力的存在，并提出了著名的范德华方程。然而，对分子间力的认识，尚有一不断加深的过程。

1. 范德华力的本质

范德华力的存在，导致实际气体与理想气体之间的偏差，也导致许多其他特性，而且至今尚有许多未能解释的问题。因此，对这种力的认识在不断发展。自1912年以来曾提出过如下几种理论。

(1) 静电力（Keesom力）

Keesom认为：范德华力是极性分子间偶极矩的引力，这种分子的永久偶极矩间有静电相互作用，作用力的性质与大小和相互间的相对方向有关，其相互作用势能为：

$$V_k = -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} f \quad (16)$$

$$f = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

(17)

式中， V_k 为相互作用势能， μ_1 、 μ_2 是偶极矩， φ 、 θ 分别是 μ_1 、

μ_2 的方向角； R 是 μ_1 、 μ_2 间的距离（如图 1.6 所示）。

根据波尔兹曼分布定律，温度越低时， μ_1 、 μ_2 在低势能的相对方向上出现的可能性越大，平均势能为：

$$E_K = V_K \overline{e^{-V_K/kT}} \quad (18)$$

式中 k 为波尔兹曼常数。

当 $V_K \ll kT$ 时， $e^{-V_K/kT} =$

$1 - V_K/kT$ 对各种方向角加和得到：

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{kTR^3} \quad (19)$$

对同类分子， $\mu_1 = \mu_2 = \mu$

$$\therefore E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kTR^3} \quad (1.10)$$

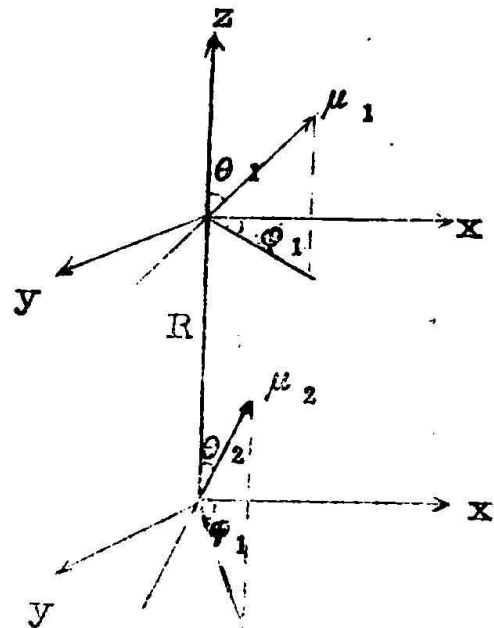


图 1.6 偶极子间的相互作用

可见，静电能的大小与温度成反比，然而实际上在气体方程式中，范德华校正项与温度不成严格的反比关系。可见范德华力中，一定还包含有与温度无关的相互作用。Debye 认为：一个分子的电荷分布要受其他电场的影响而产生诱导偶极子，它们之间具有所谓诱导力。

(2) 诱导力 (Debye 力)

Debye 指出：在强度为 E 的电场中，极化率为 α 的某分子 1 产生诱导偶极矩 μ_1 为：

$$\mu_1 = \alpha F \quad (111)$$

诱导偶极矩与电场 F 的相互作用能为：

$$\mu = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (112)$$

此值永远为负（吸引力）且与温度无关。

最后他导出，诱导极化分子间作用能的总和为

$$E_D = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / R^6 \quad (113)$$

对于同类分子间，则为：

$$E_D = -2\alpha \mu^2 / R^6 \quad (114)$$

(3) 色散力 (London 力)

惰性气体分子的电子云分布为球形对称，偶极矩等于零，它们之间应该没有静电力和诱导力。但实验结果表明，惰性气体分子间依然存在范德华力。而且从 E_K 和 E_D 计算出来的范德华力都比实验值小得多，这就预示着还有第三种力的存在。1930年，伦敦用量子力学的近似计算证明，在分子间存在着第三种作用力。这种力的近似解为：

$$E_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \right) \quad (115)$$

式中： I_1 、 I_2 分别为分子的电离能； α_1 、 α_2 是它们的极化率； R 是分子中心间的距离。这是个近似式。 E_L 的精确式十分复杂，其中包含的数学项与光散时公式相似，所以也叫色散力。

对同类分子：