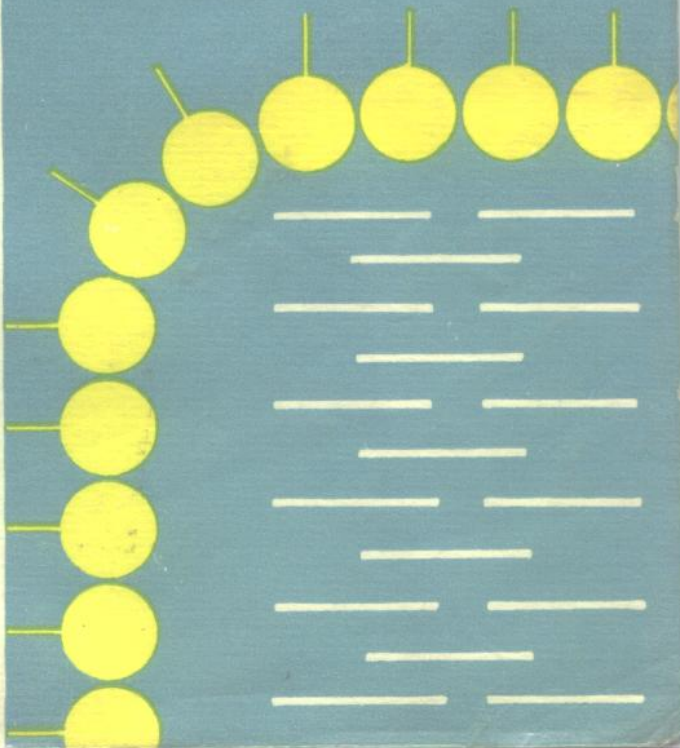


● 高等学校教学参考书

界面化学

● 段世铎 谭逸玲 编



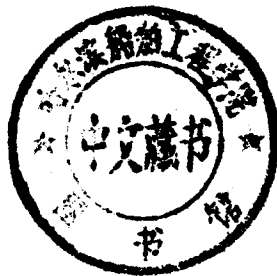
高等教育出版社

344850

高等学校教学参考书

界面化学

段世铎 谭逸玲 编



高等教育出版社

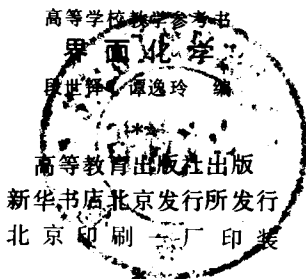
D1185/10

内 容 提 要

本书较为详尽地阐述了气、液、固三相间各种界面的性质和发生在这些界面上的若干现象，叙述了界面自由能的实质和变化，还介绍了各种界面张力的测定方法及界面性质在各个领域中的应用。

全书共八章，内容较为完整，注意理论联系实际。每章后附有习题，可使读者加深对概念的理解。

本书可作为大学本科生选修课教材或教学参考书，也可作为从事物理化学方面科技人员的参考资料。



开本 850 × 1168 1/32 印张 8 字数 190 000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 0001 - 3 720

ISBN7-04-001977-9/O·720

定价 2.10 元

前 言

界面化学以多相物系为对象，以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为目的。它已成为当今自然科学中诸学科所十分关注的边缘学科。其理论与实践被广泛地用于石油工业、化学工业、农业、轻工业、农学、医学、生物学、催化科学、海洋学、水利学、矿冶及环境科学等多种领域。有人曾这样评价：“界面化学乃无法用其他科学所代替而又应用极为广泛的科学”。随着近代科学的发展，界面化学将日益显示出更加重要的作用。国外、特别是发达国家在此领域中发展甚快。伴着中华之振兴，我国界面化学亦已开始复兴。近年来，全国理、工、农、医各类院校所建立的与界面化学有关的专业和课程如雨后春笋，从事界面化学研究及新产品开发的人员日益增多。为满足教学及自学者的要求，我们编写了这本教材，以抛砖引玉。

书中较详细地阐述了界面和界面自由能的实质，并以此为核心分别讨论了气、液、固相界面间的性质和发生在这些界面上的若干现象及其应用。

全书共八章约15万字，文字简明易懂，内容编排力求理论联系实际。每章后备有部分习题，可以使读者加深对概念的理解。本书既可作为本科生选修课教材，也可以作为有关科技人员的入门读物。

在编著过程中，重点参考了1982—1983年国内外最新发行的有关专著。初稿通过1984—1986年的教学实践。课堂讲授约50学时。

本书由段世铎主编并负责第1—6章执笔和各章习题选编。谭逸玲负责第7、8二章执笔、各章绘图和书稿整理。

书稿由高等学校工科化学课程教学指导委员会物理化学课程
指导小组审核后送杭州大学金松寿教授郑小明副教授审稿。在编
写过程中天津大学刘子真教授曾对初稿提出了许多宝贵意见。这
本教材在使用中曾得到许多同行的指教，在这里一并表示感谢。

由于时间和我们的水平所限，内容取舍很可能挂一漏万，错
误和不妥之处在所难免，诚望专家与读者批评指正。

编 者

1986. 4

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	6
	习 题	14
第二章	气-液界面	16
2.1	纯液体的表面自由焓 (表面张力)	16
2.2	液体表面张力的测定	20
2.3	溶液的表面张力和溶质的吸附	26
2.4	表面活性剂水溶液的表面张力	32
	习 题	38
第三章	液-液界面	40
3.1	纯液体间的界面自由焓	40
3.2	液-液界面张力的测定——旋转管法	42
3.3	铺展系数	44
3.4	不溶性单分子膜	48
3.5	单分子膜的应用	61
3.6	表面膜中的化学反应	65
3.7	多分子膜	68
	习 题	70
第四章	液-固界面	72
4.1	固体表面的润湿及其判据	72
4.2	接触角的测定及其影响因素	78
4.3	润湿的应用	83
4.4	固体表面对溶液中溶质的吸附	88
4.5	影响吸附的因素及其规律	96
4.6	溶液中吸附的应用	99
	习 题	106

第五章	固体表面	109
5.1	固体表面的不均匀性	109
5.2	固体的表面能	119
5.3	吸附作用及吸附热	124
5.4	吸附理论	135
5.5	吸附量及比表面测定	148
5.6	研究吸附的其他方法	153
	习题	159
第六章	界面电现象	161
6.1	界面双电层	161
6.2	双电层间的相互作用	173
6.3	电解质对双电层的影响——分散物系的聚沉	175
6.4	界面动电现象	178
6.5	电毛细现象	185
	习题	188
第七章	泡沫及乳浊液	190
7.1	泡和泡沫	190
7.2	泡沫的应用	197
7.3	乳浊液	198
	习题	207
第八章	界面活性剂	208
8.1	界面活性剂概况	208
8.2	界面活性剂基础知识	210
8.3	混合表面活性剂	227
8.4	其他表面活性剂	233
8.5	实用表面活性剂简介	235
	附表	244
	主要参考书	247

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：处于两相间的交界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。

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

物质的聚集形成物相。气、液、固三态的纵横交错构成了整

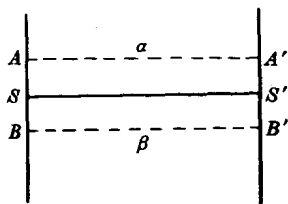


图 1.1 界面相示意图

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腐；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？先请看下面的实验。

如图 1.2 所示。有一 H 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

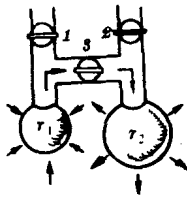


图 1.2 弯曲液面下的附加压力

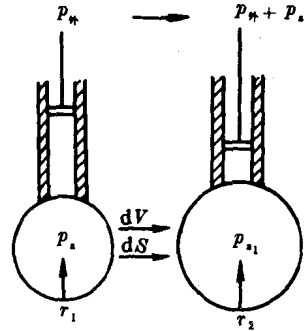


图 1.3 附加压力与曲率半径的关系

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：

$$r_1 < r_2; \quad \frac{1}{r_1} > \frac{1}{r_2}; \quad p_{a_1} > p_{a_2}$$

为什么会出现上述现象呢？我们再作这样一个实验，如图 1.3 所示。在一带有活塞的细管中装入水，事先以 $p_{外}$ 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 。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：

$$\bar{d}W' = p_a dV \quad (1.1)$$

若此功全部用来增加表面自由能，则应有如下关系

$$\bar{d}W' = p_a dV = \Gamma dS \quad (1.2)$$

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 $dV_{\text{球}} = 4\pi r^2 dr$

$$S_{\text{球}} = 4\pi r^2$$

所以 $dS = 8\pi r dr$

将上述关系代入式(1.2)整理后即得:

$$\begin{aligned} p_a &= \Gamma dS/dr \\ &= \Gamma \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\Gamma}{r} \end{aligned} \quad (1.3)$$

或写成:

$$p_a = 2\Gamma \left(\frac{1}{r} \right) \quad (1.4)$$

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 $\frac{1}{r}$ 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:

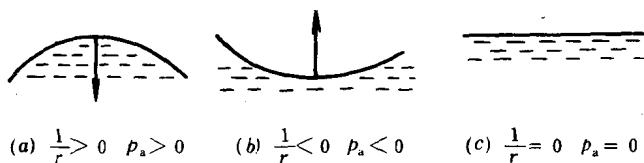


图 1.4 附加压力与曲率的关系

如果液滴为任意曲面(即由几个曲率半径所组成的曲面),则

附加压力 p_a 可用Young-Laplace式计算,

$$p_a = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.5)$$

上式是指由 r_1 、 r_2 两个不同曲率半径曲面的Young-Laplace式。

现在我们就用附加压力的概念来解释如下界面现象——“过热现象”。

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

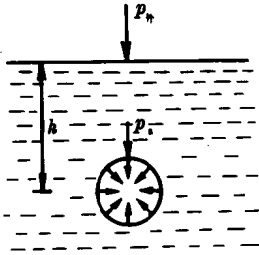


图 1.5 过热现象示意图

沸腾时因液体的蒸气压与外压相等,因此液体的气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各压力之和:

$$p_{\text{沸}} = p_{\text{外}} + p_h + p_a$$

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:

$\Gamma = 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,代入上式得:

$$p_a = \frac{2\Gamma}{r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1 \times 10^{-8} \text{ m}} = 117.54 \text{ (Pa)}$$

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、结构和在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，即和某一相与它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，我们有必要简要介绍一下分子间力的概念。

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。物质呈各种聚集状态时，分子与分子之间还存在着一种比化学键弱的引力，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。其相互作用总的势能为：

$$V_K = -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} f \quad (1.6)$$

$$f = 2 \cos \theta_1 \cdot \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \cdot \sin \theta_2 \cdot \cos (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (1.7)$$

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）。

根据玻尔兹曼分布定律，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：

$$E_K = V_K e^{-V_K/kT} \quad (1.8)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数。

当 $V_K \ll kT$ 时，

$$e^{-V_K/kT} = 1 - V_K/kT$$

对各种方向角加和得到：

$$E_K = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{kT R^6} \quad (1.9)$$

对同类分子， $\mu_1 = \mu_2 = \mu$

$$E_K = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{kT R^6} \quad (1.10)$$

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)

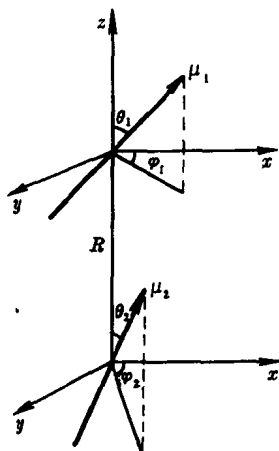


图 1.6 偶极子间的相互作用

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

$$\mu_1 = \alpha F \quad (1.11)$$

诱导偶极矩与电场 F 的相互作用能为：

$$\mu = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (1.12)$$

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：

$$E_D = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / R^6 \quad (1.13)$$

对于同类分子间，则为：

$$E_D = -2 \alpha \mu^2 / R^6 \quad (1.14)$$

(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：

$$E_L = -\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \cdot \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \right) \quad (1.15)$$

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射公式相似，所以也叫色散力*。

* I 与基态电子特征频率 (ν_0) 成正比 ($I = h \nu_0$)，而 ν_0 又与折射率 n 有如下关系：

$$n - 1 = \frac{c}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

此即色散公式，色散力由此而得名。

对于同类分子:

$$E_L = -\frac{3}{4}\alpha^2 I/R^6 \quad (1.16)$$

后来对原子分子的瞬间摄影发现, 分子具有瞬间的周期性的偶极矩变化, 伴随这种周期性变化的偶极矩有一同步电场, 因而使其邻近的分子极化, 邻近分子极化后又反过来使瞬间偶极矩的变化增加, 这样就产生了色散力。

根据以上分析, 范德华力应该是上述三种作用力的总和, 即:

$$\begin{aligned} E &= E_K + E_D + E_L \\ &= -\frac{1}{R^6} \left\{ 2\mu_1^2 \mu_2^2 / 3kT + \alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2 / (I_1 + I_2) \right\} \quad (1.17) \end{aligned}$$

其中: $\mu = \alpha F$ 具有电场强度性质; I 为电离能; α 为极化率。所以, E 是一种具有电能性质的能量。

这三者在某些物质中所占的比例如表 1.1 所示:

表 1.1 范德华力的分配与组合

分 子	偶极矩 D*	极化率 10^{-24}cm^2	E_K $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_D $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_L $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
A	0	1.63	0.000	0.000	4.894	4.894
CO	0.12	1.99	0.003	0.008	8.744	8.755
HI	0.38	5.40	0.025	0.113	25.857	29.995
HBr	0.78	3.58	0.686	0.502	21.924	23.112
HCl	1.03	2.63	3.305	1.004	16.819	21.128
NH ₃	1.50	2.21	0.753	1.548	14.936	17.237
H ₂ O	1.84	1.48	36.359	1.925	8.996	47.280

* $1\text{D} = 3.33563 \times 10^{-30}(\text{C}\cdot\text{m})$ 。

总的来说, 范德华引力具有如下特性:

- (1) 这是永远存在于分子间的一种作用力；
- (2) 它是吸引力，作用能的数量级是每摩尔几至几十千焦耳，约比化学键键能小一二个数量级；
- (3) 与化学键不同，范德华引力一般没有方向性和饱和性；
- (4) 范德华引力的作用范围约有零点几个nm；
- (5) 从上表可见范德华引力中最主要的是色散力(H_2O 分子的主要作用力是静电力)。而色散力的大小与极化率的平方成正比。

认识在不断深化，由于许多反常现象不能得到满意的解释，因而促使人们进一步分析该力的实质，提出了新的理论认识。

2. 选择性分子间力

1973年美国化学家Pauling与杭州大学金松寿教授讨论了一个令人深思的问题：“既然分子间力的实质已经清楚，那么为什么与之密切相关的许多物理性质的变化规律尚不能得到完满的解释呢？这说明分子间除了前述几种力(E_K 、 E_D 、 E_L)之外，还有其他力的形式存在”。金松寿教授通过大量的研究提出了他的“选择性分子间力”的理论模型。下面我们通过几个实例讨论分子间力与物性间的关系，并简要介绍选择性分子间力的理论模型。

(1) 沸点与分子间力的关系

一般说来，相对分子质量愈高，分子间力愈大，就愈不易气化，因而沸点就高。所以沸点高低也是分子间力的衡量依据，然而也常有反常现象，如表1.2所示。

从表中所列的三组数据进行分析对比可看出：偶极矩大小的比较结果为：氟代苯 > 甲苯；氯代苯 > 二甲苯；溴代苯 > 三甲苯，而相对分子质量大小的比较结果也是按同样顺序的。然而以沸点高低相比则恰恰相反。为什么？

这是由于两个具有扁平集团的分子重叠与接触机会随着集团面积的增大而增加。从范氏原子半径可以看出这些分子的面积是：