

表面活性剂 的功能

徐燕莉 编著

化学工业出版社
精细化工出版中心



表面活性剂的功能

徐燕莉 编著

化学工业出版社
精细化工出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂的功能/徐燕莉编著. —北京:化学工业出版社, 2000. 6
ISBN 7-5025-2854-7

I. 徐… II. 表面活性剂-功能-研究 III. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 21620 号

表面活性剂的功能

徐燕莉 编著

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 顾淑云

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 16½ 字数 403 千字

2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2854-7/TQ · 1235

定 价: 34.00 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

前 言

表面活性剂是精细化工领域的重要产品。由于它具有的润湿，渗透与防水，乳化与破乳，起泡与消泡，分散与絮凝，洗涤，抗静电，润滑和加溶等一系列独特的应用性能。因此对改进生产工艺，提高产品质量，节约能源，降低成本，提高生产率，增加附加值等方面发挥了巨大作用。故素有“工业味精”之美称。

表面活性剂作为洗涤用品的主要活性物从肥皂开始已有 100 多年的历史。它的应用领域从家用洗涤剂扩展到工农业各部门，例如，石油勘探与开采，采矿，食品，农业，森林，交通，建材，环保，医药等。它几乎渗透到一切生产及技术经济领域。因此学习和掌握表面活性剂的基础理论和应用性能是很有必要的。为此，作者在多年教学实践基础上，加上近年来对表面活性剂的应用性能研究所取得的成果，并参考了国内外大量文献资料，将北京化工大学的“表面活性剂物理化学”讲义编写为《表面活性剂的功能》一书。

本书内容共包括十章，第一章为与表面活性剂功能有关的表面化学基础知识。第二章为表面活性剂的基本概念与分类。第三、四章主要讲述表面活性剂溶液的性质及表面活性剂的加溶作用。第五、六、七、八、九、十章主要讲述表面活性剂的润湿、渗透与防水、乳化与破乳、起泡与消泡，洗涤，分散与絮凝及抗静电和润滑这一系列应用性能的基本原理以及所涉及的各种界面的物理化学性质。

本书的特点是重视基本概念及原理，并将其与应用实例紧密结合起来，使读者加深对基本概念和基本原理的理解和掌握，每章末附有习题与思考便于读者进一步巩固学到的基础理论知识。

限于作者的水平，书中难免有缺点和错误，渴望读者批评指正，将十分感谢。

作者

2000 年 3 月于北京化工大学

目 录

第一章 液体的表（界）面性质	1
第一节 表面张力和表面自由能.....	1
一、表面张力和表面自由能.....	1
二、表面张力和表面自由能的产生.....	2
三、影响表面张力的因素.....	3
第二节 弯曲液体表面的现象.....	4
一、弯曲液体表面下的附加压力.....	4
二、液体的附加压力与表面曲率半径的关系——Young-Laplace 公式.....	5
三、毛细现象.....	5
四、液体的蒸气压与表面曲率的关系——Kelvin 公式.....	6
第三节 表面张力的测定方法.....	8
一、毛细上升法.....	8
二、威廉米吊片法.....	8
三、环法.....	9
四、泡压法.....	9
五、悬滴法.....	10
第四节 液-液界面.....	13
一、粘附过程.....	13
二、液-液铺展过程.....	14
第五节 界面张力的近代理论.....	15
习题与思考.....	18
第二章 表面活性剂概述	20
第一节 表面活性与特劳贝 (Traube) 规则.....	20
一、表面活性.....	20
二、表面活性的产生和特劳贝规则.....	20
第二节 表面活性剂的化学结构特点.....	21
第三节 表面活性剂的分类及性质.....	22
一、阴离子型表面活性剂.....	22
二、阳离子型表面活性剂.....	24
三、两性离子型表面活性剂.....	25
四、非离子型表面活性剂.....	26
五、高分子表面活性剂.....	30
六、特种表面活性剂.....	32
习题与思考.....	34
第三章 表面活性剂在界面上的吸附	35

第一节 表面过剩和 Gibbs 公式	35
一、表面过剩	35
二、Gibbs 吸附公式	36
第二节 表面活性剂在气-液界面上的吸附	37
一、表面活性剂在溶液表面吸附量的计算	38
二、表面活性剂在溶液表面上的取向	38
第三节 表面活性剂在油-水界面上的吸附	40
第四节 表面活性剂在固-液界面上的吸附	41
一、表面活性剂在固-液界面的吸附方式	41
二、影响表面活性剂在固体表面上吸附的因素	43
第五节 表面活性剂在界面上吸附的应用	45
习题与思考	46
第四章 表面活性剂在溶液中的状态和性质	47
第一节 表面活性剂溶液的性质	47
一、表面活性剂水溶液物理化学性质变化规律	47
二、离子型表面活性剂水溶液电导率与浓度的关系	47
三、离子型表面活性剂的溶解度与温度的关系	47
四、表面活性剂水溶液的依数性	48
五、表面活性剂水溶液对有机物的加溶	48
六、表面活性剂水溶液 γ -lgc 曲线上的最低值现象	48
第二节 表面活性剂在溶液中的胶团化	48
一、表面活性剂溶液的胶团化	48
二、胶团形成的机理	49
三、胶团形成的理论处理	50
第三节 胶团的结构与形状	51
一、胶团的结构	51
二、胶团的大小和形状	52
三、液晶	54
第四节 临界胶团浓度	56
一、临界胶团浓度的测定方法	56
二、影响表面活性剂临界胶团浓度的因素	58
第五节 表面活性剂的加溶作用	59
一、加溶作用的特点	59
二、加溶作用的方式	60
三、影响加溶作用的因素	61
四、对表面张力最低值现象的解释	63
五、加溶作用的应用	64
第六节 表面活性剂的亲水亲油性和活性	65
一、表面活性剂的亲水亲油性	65
二、表面活性剂的活性	69

习题与思考	70
第五章 表面活性剂的润湿功能	71
第一节 接触角与杨氏方程	71
一、接触角	71
二、杨氏方程	72
第二节 润湿过程	72
一、沾湿与杨氏方程	72
二、浸湿与杨氏方程	73
三、铺展与杨氏方程	74
四、润湿三过程与粘附张力	75
第三节 接触角的测定和滞后	75
一、接触角的测定	75
二、接触角滞后	77
第四节 固体表面的润湿性	79
一、临界表面张力与低能表面的润湿性	79
二、自憎现象与高能表面的润湿性	81
三、表面活性剂对固体表面润湿性的影响	81
第五节 固体表面能的估算	82
一、Fowkes 界面张力理论的应用	82
二、临界表面张力	83
三、几何平均法	83
四、调和平均法	83
五、固体表面能的估算在有机颜料中的应用	84
第六节 润湿剂	85
一、阴离子型	86
二、非离子型	89
第七节 润湿剂的应用	90
一、矿物的泡沫浮选	90
二、防水防油	93
三、金属的防锈与缓蚀	94
四、润湿剂在农药中的应用	100
五、润湿剂在原油开采中的应用	102
习题与思考	104
第六章 表面活性剂的乳化与破乳作用	106
第一节 乳状液	106
一、概述	106
二、乳状液的物理性质	106
三、乳状液类型的鉴别方法	107
第二节 乳状液的类型理论	107
一、相体积理论	108

二、楔型理论·····	108
三、溶解度规则·····	108
四、乳化器材质对乳状液类型的影响·····	109
五、聚结速度理论·····	109
六、固体粉末乳化剂与乳状液的类型·····	110
第三节 影响乳状液稳定性的因素·····	110
一、界面张力·····	110
二、界面膜的性质·····	111
三、界面电荷·····	112
四、乳状液分散介质的粘度·····	113
第四节 乳化剂·····	113
一、合成表面活性剂·····	113
二、高分子乳化剂·····	116
三、天然产物乳化剂·····	117
第五节 乳化剂的选择与乳状液的制备·····	117
一、乳化剂的选择·····	117
二、乳状液的制备方法·····	120
第六节 乳状液的不稳定性及破乳·····	120
一、乳状液的变型及影响因素·····	120
二、乳状液的分层、絮凝和聚结·····	121
三、破乳·····	122
第七节 原油破乳剂·····	123
一、阴离子型破乳剂·····	124
二、阳离子型破乳剂·····	125
三、非离子型破乳剂·····	125
第八节 原油的破乳·····	128
一、破乳剂的选择·····	128
二、原油破乳的过程·····	129
第九节 微乳状液·····	129
一、微乳状液·····	129
二、微乳状液的类型·····	129
三、微乳状液的性质·····	130
四、微乳状液自发形成的机理·····	130
五、微乳状液的应用·····	131
第十节 乳状液的应用·····	133
一、乳状液在农药中的应用·····	133
二、在机械加工及防锈中的应用·····	133
三、乳状液在化妆品中的应用·····	133
四、乳状液在原油开采中的应用·····	134
五、沥青的乳化及其应用·····	135

习题与思考	136
第七章 表面活性剂的起泡和消泡作用	138
第一节 泡沫简介	138
一、泡沫的分类	138
二、泡沫产生的条件	138
三、泡沫的破坏机制	138
第二节 表面活性剂的起泡和稳泡作用	140
一、表面活性剂的起泡性和稳泡性	140
二、影响表面活性剂稳泡性的因素	140
第三节 起泡剂与稳泡剂	144
一、起泡剂	144
二、稳泡剂	146
第四节 消泡机理	147
一、扩展系数与浸入系数	148
二、消泡机理	148
第五节 消泡剂	150
一、天然产物及其改性产物	150
二、合成表面活性剂	150
第六节 影响消泡剂效力的因素	157
一、消泡剂的溶解度	157
二、加溶	157
三、表面电荷	157
四、起泡液的性质	158
五、消泡剂本身的性质	159
第七节 泡沫及消泡的应用	159
一、泡沫灭火剂	159
二、泡沫浮选	160
三、泡沫在原油开采中的应用	161
四、泡沫在污水处理中的应用	162
习题与思考	163
第八章 表面活性剂的洗涤作用	164
第一节 洗涤作用简介	164
一、污垢	164
二、污垢的粘附	164
第二节 污垢的去除	165
一、洗涤过程	165
二、洗涤剂的洗涤作用	165
三、液体油污的去除	166
四、固体污垢的去除	168
第三节 影响表面活性剂洗涤作用的因素	170

一、表（界）面张力·····	170
二、表面活性剂在界面上的吸附状态·····	171
三、表面活性剂疏水链长度·····	173
四、乳化与起泡·····	174
五、加溶作用·····	174
第四节 洗涤剂·····	175
一、阴离子型表面活性剂·····	175
二、非离子型表面活性剂·····	178
三、两性离子型表面活性剂·····	179
第五节 助洗剂·····	182
一、螯合剂·····	182
二、抗再沉积剂·····	184
三、pH 调节剂·····	186
四、漂白剂·····	186
五、荧光增白剂·····	187
六、酶·····	187
七、填充剂或辅助剂·····	189
八、柔和剂与柔软剂·····	189
九、起泡剂与稳泡剂·····	189
十、钙皂分散剂·····	189
第六节 干洗·····	191
习题与思考·····	192
第九章 表面活性剂的分散与絮凝作用·····	193
第一节 质点表面电荷的来源·····	193
一、电离·····	193
二、吸附带电离离子·····	193
三、晶格取代·····	194
四、非水介质中质点的带电现象·····	194
第二节 双电层模型·····	195
一、Helmholtz 的平板电容器模型·····	195
二、Gouy-Chapman 的扩散双电层模型·····	195
三、Stern 双电层模型·····	196
第三节 胶体稳定性·····	198
一、胶体稳定性的 DLVO 理论·····	198
二、质点间的相互作用能 (V_T)·····	199
三、电解质对溶胶稳定性的影响·····	200
四、高聚物的稳定与絮凝机理·····	201
第四节 表面活性剂的分散稳定作用·····	203
一、固体粒子分散过程·····	203
二、表面活性剂在水介质中的分散稳定作用·····	205

三、表面活性剂在有机介质中的分散稳定作用·····	206
第五节 分散剂与超分散剂·····	208
一、水介质中使用的分散剂·····	209
二、有机介质中的分散剂·····	211
三、超分散剂·····	211
第六节 絮凝作用机理·····	214
一、凝聚作用机理·····	215
二、絮凝作用机理·····	215
第七节 有机高分子絮凝剂·····	221
一、有机高分子絮凝剂应具备的条件·····	221
二、阳离子型有机高分子絮凝剂·····	221
三、阴离子型有机高分子絮凝剂·····	224
四、非离子型有机高分子絮凝剂·····	225
五、天然产物絮凝剂·····	226
六、生物高分子(微生物)·····	226
第八节 絮凝与分散的应用·····	227
一、絮凝与分散在油田钻井液中的应用·····	227
二、表面活性剂在颜料分散中的应用·····	232
三、有机高分子絮凝剂在废物处理中的应用·····	234
习题与思考·····	235
第十章 表面活性剂的其他功能·····	236
第一节 表面活性剂的抗静电作用·····	236
一、静电现象及产生的原因·····	236
二、静电量的测定方法·····	237
第二节 抗静电剂·····	237
一、纤维的抗静电剂·····	238
二、塑料的抗静电剂·····	241
第三节 表面活性剂的润滑作用·····	243
一、金属-金属界面的润滑·····	243
二、塑料加工中的润滑·····	245
习题与思考·····	250
参考文献·····	251

第一章 液体的表（界）面性质

表面活性剂的功能主要表现在它能改变表（界）面的物理化学性质从而产生一系列的应用性能。那么什么是表（界）面呢？我们周围的物质是以气、液、固三态存在着，也就有了气、液、固三相。在各相之间存在着界面，共有气-液、气-固、液-液、液-固和固-固 5 种不同的相界面。当组成界面的两相中有一相为气相时，常被称为表面。表面活性剂的各种功能主要表现在改变液体的表面，液-液界面和液-固界面的性质，而其中液体的表（界）面性是最重要的。

第一节 表面张力和表面自由能

一、表面张力和表面自由能

我们所观察到的处于空气中的少量液体常常呈滴状，如水银珠、植物叶片上的露珠等。看起来液体的表面像是绷紧的，这是由于它包住的液体造成的。此外，我们还观察到将玻璃毛细管插入水中水会沿着毛细管内壁往上升。这些现象可设想为表面上的力在起作用。

图 1-1 为丝线圈实验，(a) 为固定在刚性金属圈上的丝线圈，将它从肥皂水中拉出后，会形成一肥皂水膜，此时在膜中的丝线圈是随意的；(b) 若将丝线圈内肥皂膜刺破后，丝线圈马上会变成绷紧的圆形丝线圈，犹如丝线圈上受到一种拉力。

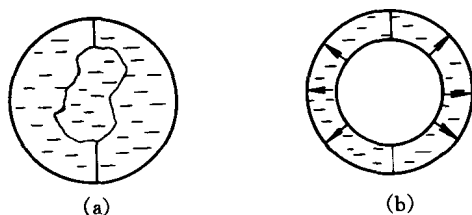


图 1-1 丝线圈实验

- (a) 丝线圈内肥皂水膜未被刺破时的丝线圈的状态；
- (b) 丝线圈内肥皂水膜被刺破后丝线圈变为圆形

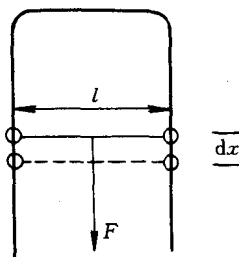


图 1-2 带滑丝的一金属丝框，框上可形成一肥皂膜，在外力 F 作用下，膜被拉伸

上述现象均说明液体表面上存在着一种力，这就是液体的表面张力 γ 。我们可以通过图 1-2 中框架实验来测量液体的表面张力。

设有一金属框架如图 1-2 所示，其中一边是可以自由活动且无摩擦力存在的滑丝，将此框架从肥皂水中拉出，即可在框架中形成一层肥皂水膜。在无相反外力存在下，绷紧的肥皂水膜会自动收缩，使滑丝向膜缩小的方向移动。若欲制止肥皂水膜的自动收缩，需在相反方向施加一力 F 。显然， γ 是作用在膜的边界上并随滑丝的长度 l 而改变的，而膜有两个表面，故表面张力等于

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

从力学的观点来看，液体表面张力 (Surface tension) 就是张紧的液体表面的收缩力，它

存在于液体表面上的任何部分，其方向是切于液面而垂直于作用线指向液面缩小的方向上的单位长度上的收缩力。其单位通常以 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 表示。

液体表面自动收缩的现象也可以从能量的角度来认识。考虑液膜面积变化过程的能量变化，设图 1-2 中的肥皂水膜处于平衡状态，若增加一无限小的力于滑丝上以使其向下移动 dx 距离，形成面积为 $2l dx$ 的肥皂膜，此过程中环境对体系所作功为

$$W = F \cdot dx \quad (1-2)$$

将式 (1-1) 代入式 (1-2) 得到

$$\begin{aligned} W &= \gamma 2l dx \\ &= \gamma dA \end{aligned} \quad (1-3)$$

式 (1-3) 意味着 γ 就是使液体增加单位表面时所需作的可逆功。根据能量最小原理，肥皂膜必有自发收缩减小的趋势，当肥皂膜收缩时，体系就会对外作功而将同样大小的能量释放出来，因此 γ 也就是表面自由能，其单位以 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 表示。

综上所述， γ 既可作为表面张力也可作为表面自由能，这两者的数值一样，只是单位不同。

二、表面张力和表面自由能的产生

众所周知，在分子间存在着范德华引力，物质以液态存在，范德华力起到重要作用。如图 1-3 所示，在液体内部的分子，受到来自邻近

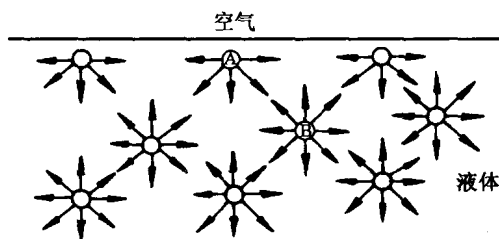


图 1-3 分子在液体内部和表面所受吸引力场的不同

分子间的吸引力，平均来说是相等的，即所受到邻近分子的吸引力的合力为零。处于液体表面的那些分子，却因气相中分子的密度小，对液体表面分子的吸引力很小以至于可忽略不计，而使液体表面分子受到一个指向液体内部的不平衡的净拉力。这个不平衡的净拉力有使液体表面分子尽可能地离开液体表面进入液体内部的趋势。从而使液体表面具有张力，有自发收缩的趋势。这就是在重力可忽略的情况下小液珠和气泡总是

趋向于呈球形的原因。

从另一角度来看，液体内部的分子 B 因受到邻近分子对它的净拉力为零。若将 B 分子移至液体表面（增加新表面）就必须克服净拉力对 B 分子作功，才能将 B 分子移至液体表面。由于对 B 分子作功所以移至液体表面后，B 分子具有的能量就比在液体内部时高。因此表面自由能是一种过剩量，即与正常体相内部相比较时，表面多出的那部分自由能，因此也称表面过剩自由能。

从分子的相互作用来看，增加液体表面所作的功就是将分子由液体内部移至表面所需之功，这个功就是为了克服周围分子的吸引而引起的。由此可见，表面张力也是分子间吸引力强弱的一种量度。

表面过剩自由能 γ 也是一个特定的热力学函数。

对于只有一种表面的多组分体系，在可逆过程中有如下相应的关系式

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-4a)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-4b)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-4c)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-4d)$$

式中 γ 被定义为

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p,n_i} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} \quad (1-5)$$

由于我们常用的过程为恒温恒压过程，因此

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i}$$

若只考虑表面时， γ 的热力学定义可写成

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T,p,n_i^\sigma} \quad (1-6)$$

式中 σ 代表表面相，式 (1-6) 表示在恒温，恒压，表面相组分恒定时，增加单位表面积，体系表面自由能的增加值，因此 γ 是一个特定的热力学函数。

表 1-1 是一些液体在不同温度下的表面张力。

表 1-1 一些液体的表面张力

液 体	温度/ °C	表面张力/ mN · m ⁻¹	液 体	温度/ °C	表面张力/ mN · m ⁻¹
全氟戊烷	20	9.89	三氯甲烷	25	26.67
全氟庚烷	20	13.19	乙醚	25	20.14
全氟环己烷	20	15.70	甲醇	20	22.50
正己烷	20	18.43	乙醇	20	22.39
正庚烷	20	20.30	硝基苯	20	43.35
正辛烷	20	21.8	环己烷	20	24.95
水	20	72.8	二甲基亚砷	20	43.54
丙酮	20	23.32	汞	20	486.5
异丁酸	30	25.2	铁	熔点	1880
苯	20	28.88	铂	熔点	1800
苯乙酮	20	39.8	铜	熔点	1300
甲苯	20	28.52	银	1100	878.5
四氯化碳	22	26.76	硝酸钠	308	116.6

三、影响表面张力的因素

表面张力是分子间吸引力强弱的一种量度。因此引起分子间吸引力变化的因素都会引起表面张力的变化。

1. 温度对表面张力的影响

随温度的升高，液体的表面张力一般都会下降，如图 1-4 所示。

当温度接近临界温度 T_c 时，液相和气相的界线逐渐消失，表面张力最终降为零。温度升高液体的表面张力下降主要是由于随温度升高液体的饱和蒸气压增大，气相中分子密度增加因此气相分子对液体表面分子的吸引力增加。反之温度升高会使液相的体积膨胀，液相分子间距增大，分子间相互作用力减小。这两种效应均使液体的表面张力减小。

表面张力和温度的关系常可用 Ramsay 和 Shields 的经验公式表示

$$\gamma(M/\rho)^{2/3} = K(T_c - T - 6) \quad (1-7)$$

式中 K ——常数, 对于不缔合的液体, 其值约为 $2.1 \times 10^{-4} \text{mJ} \cdot \text{K}^{-1}$;

M ——摩尔质量;

ρ ——液体密度。

$(M/\rho)^{2/3}$ 是摩尔面积的一种量度。式 (1-7) 表明摩尔面积自由能与温度成线性关系。这也可以从图 1-4 中水、甲苯和乙醇的表面张力与温度的关系曲线图中得到验证。

2. 压力对表面张力的影响

气相的压力对液体的表面张力影响的因素要比温度对液体表面张力的影响复杂得多。首先气相压力的增加使气相分子的密度增加, 有更多的气体分子与液面接触, 从而使液体表面分子所受到的两相分子的吸引力不同的程度减小, 导致液体表面张力下降。但液体表面张力随气相压力变化并不太大, 大约气相压力增加 10 个大气压液体的表面张力才下降约 $1 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。例如在 101.33kPa 下, 水和四氯化碳的 γ 分别是 $72.8 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $26.8 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 而在 10.13kPa 时分别是 $71.8 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $25.8 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。另外气相压力增加, 气相分子有可能被液面吸收, 溶解于液体中改变液相成分使液体表面张力发生变化, 这些因素均会导致液体表面张力降低。

第二节 弯曲液体表面的现象

一、弯曲液体表面下的附加压力

大面积的水面看起来总是平坦的, 而一些小面积的液面却都是曲面。如毛细管中的液面, 气泡、露珠的液面等。造成这种现象的原因是液体表面存在着表面张力, 它总是力图收缩液体的表面。在体积相同的条件下球形的表面积最小, 所以小液面往往成弯曲状。弯曲液面下的压力与平液面下的压力是不同的。如图 1-5 (a) 所示, 对于凸液面, 由于表面张力的方向是切于液面且垂直于作用线, 而且是指向液面缩小的方向, 因此凸液面产生的附加压力 Δp 是指向液体内部的, 凸液面下的压力 $p_{\text{凸}}$ 是附加压力 Δp 和气相压力 p_0 之和即 $p_{\text{凸}} = p_0 + \Delta p$ 如图 1-5 (b) 所示凹液面内的压力 $p_{\text{凹}}$ 则与凸液面的相反, 液体的表面张力有力图将凹液面拉平的趋势。因此凹液面下的压力 $p_{\text{凹}}$ 小于气相压力即 $p_{\text{凹}} = p_0 - \Delta p$ 对于平液面, 由于表面张力都处于平面上, 表面收缩力是沿平面作用, 所以附加压力为零。

综上所述, 由于液体表面存在着表面张力, 在表面张力的作用下弯曲液面的两边存在着压力差; 在曲面的曲率中心这边的体相因受到附加压力的影响, 而在曲率中心这一边, 体相的压力比曲面另一边体相的压力大。

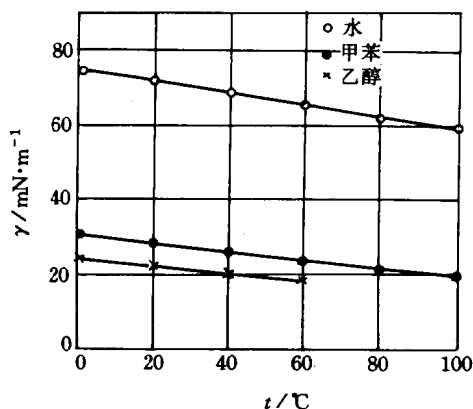


图 1-4 液体的表面张力与温度的关系曲线

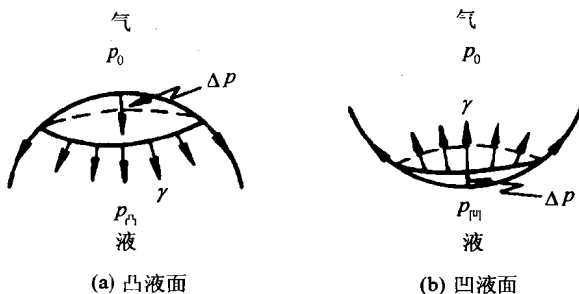


图 1-5 弯曲液面下的附加压力

二、液体的附加压力与表面曲率半径的关系——Young-Laplace 公式

如图 1-6 所示, 设一毛细管, 管内充满液体, 管端有半径为 r 的球状液滴与之平衡, 此时液滴的表面积、体积、表面自由能分别为:

$$A = 4\pi r^2 \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad G = 4\pi r^2 \gamma$$

若对活塞施加一个很小的压力 Δp , 此时液滴的半径, 表面积及体积及表面能的增量分别为

$$dA = 8\pi r dr \quad (1-8)$$

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (1-9)$$

$$dG = 8\pi r \gamma dr \quad (1-10)$$

当液滴的半径由 r 增至 $r+dr$ 时, 环境对体系所作的膨胀功为。

$$\Delta W = \Delta p \cdot dV \quad (1-11)$$

此功转变为体系的表面能即

$$\Delta W = \Delta G \quad (1-12)$$

将式(1-9)和式(1-10)分别代入式(1-12)得

$$\Delta p \cdot 4\pi r^2 dr = 8\pi r \gamma dr$$

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-13)$$

式 (1-13) 表明: (a) 液珠内的压力大于液珠外的, 即 Δp 为正值; (b) 液珠越小 (即 r 越小), 液珠内外压力差越大; (c) 对于平液面 ($r=\infty$) $\Delta p=0$; (d) 对于凹液面 (r 为负值), Δp 为负值。若液面不是球面, 而是曲面, 可得曲面内外两边的压力差是

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1-14)$$

式中 r_1 和 r_2 是曲面的两个主曲率半径。

式 (1-14) 就是 Laplace 公式, 这是适用任意曲面的一般公式, 它表示了附加压力与表面张力成正比, 与曲率半径成反比; 即曲率半径越小, 附加压力越大。

如果曲面是球面的一部分, 则任意的曲率半径都相等即 $r_1=r_2$, 因此 Laplace 方程式就还原为式 (1-13)。

如果曲面是圆柱面, 那么曲面上一个曲率半径是圆的半径, 另一个曲率半径是 ∞ , 所以 Laplace 方程式可以写成

$$\Delta p = \frac{\gamma}{r} \quad (1-15)$$

对于肥皂泡有两个气-液表面, 若两个球形界面的半径基本相等则气泡内外的压差为

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r} \quad (1-16)$$

这表明一个肥皂泡, 它的泡内压力比外压力大, 因此吹出肥皂泡后, 若不堵住吹管口, 肥皂泡很快就会缩小。

三、毛细现象

若液体能很好地润湿管壁接触角 $\theta=0^\circ$, 液体在毛细管内的液面将呈现凹液面。如图 1-7 (a) 所示, 凹液面上方气相为大气压 p_0 , 而凹液面下方液相的压力 $p_{\text{凹}}$ 小于大气压。若毛细管半径较细, 且横截面为圆形, 则弯月面近于半球面, 此时凹液面的半径等于毛细管半径, 其

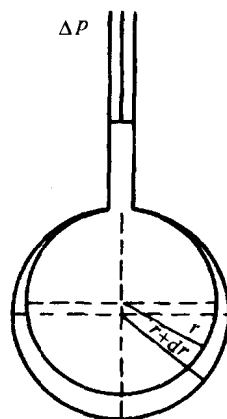


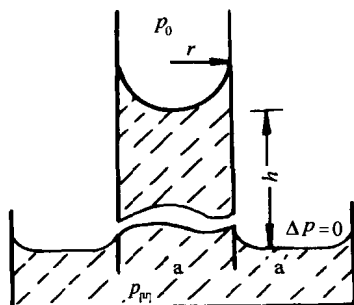
图 1-6 液体的附加压力与曲率半径的关系

界面两边的压力差 $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ 。为了维持管内、外液体在同一水平上,如图 1-7(a)中 a、a' 两处的压力相等,毛细管内的液柱会上升至高度为 h 处,使毛细管中的静压降与附加压力 Δp 相等,即 $\Delta p = \Delta \rho g h$, $\Delta \rho$ 为液相与气相的密度差, g 为重力加速度。附加压力与毛细管上升高度 h 成正比即

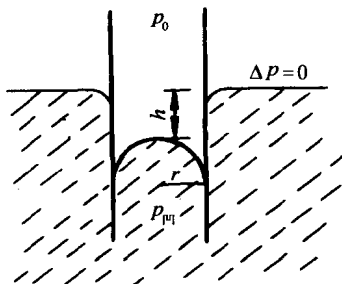
$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \Delta \rho g h \quad (1-17)$$

$$\frac{2\gamma}{\Delta \rho g} = r h = a^2 \quad (1-18)$$

式中 a^2 为毛细管常数。



(a) 毛细管上升



(b) 毛细管下降

图 1-7 毛细管现象

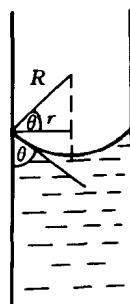


图 1-8 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 时的毛细管上升现象

若液体不能润湿毛细管壁即接触角 $\theta = 180^\circ$ 时,液体在管内的液面呈现凸液面(凸半球面)如图 1-7(b)由于凸液面下方液相的压力大于液面上方气相压力,因此毛细管内的液柱下降,下降的深度 h 也与附加压力成正比。

如果毛细管内的液体与管壁形成的接触角在 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 范围内,液面是圆球面的一部分(见图 1-8),且两个主曲率半径相等即 $R_1 = R_2 = R$, 由于 $\frac{r}{R} = \cos \theta$ $R = \frac{r}{\cos \theta}$, 所以式 (1-17) 可以改写为

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1-19)$$

四、液体的蒸气压与表面曲率的关系——Kelvin 公式

在一定温度下,当气-液两相达到平衡时,液体的饱和蒸气压是一恒定值,这是对液面为平液面而言。当液面为曲面时,由于表面张力的影响,使弯曲液面两侧存在着压力差,因此造成弯曲液面的饱和蒸气压与平液面不一样。

当液体的表面由平液面变为曲率半径为 r 的微小液滴时,液体内所受到的压力由平液面时的 p 变至 $p + \Delta p$ (Δp 为附加压力),其自由能的改变为

$$\Delta G_L = V_L \Delta p = \frac{2\gamma M}{r \rho} \quad (1-20)$$

式中 M ——液体的摩尔质量;

ρ ——液体的密度;