

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

# 胶体与界面化学

*Colloid and Interface  
Chemistry*

陈宗淇 王光信 徐桂英 编



高等教育出版社

**研究生教学用书**

教育部研究生工作办公室推荐

# 胶体与界面化学

## Colloid and Interface Chemistry

陈宗淇 王光信 徐桂英 编

高等教育出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

胶体与界面化学 / 陈宗淇等编 . —北京 : 高等教育出版社 , 2001. 9

研究生教学用书

ISBN 7-04-009926-8

I . 胶 … II . 陈 … III . ① 胶体 - 研究生 - 教材  
② 表面化学 - 研究生 - 教材 IV . 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 027287 号

责任编辑 朱 仁 封面设计 李卫青 责任绘图 黄建英  
版式设计 史新薇 责任校对 王效珍 责任印制 张小强

胶体与界面化学

陈宗淇 王光信 徐桂英 编

---

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009

电 话 010-64054588 传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京市鑫鑫印刷厂

---

开 本 787 × 960 1/16

版 次 2001 年 8 月第 1 版

印 张 29

印 次 2001 年 8 月第 1 次印刷

字 数 470 000

定 价 39.40 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

## 前　　言

根据教育部研究生工作办公室[2000]11号文件通知精神,遴选100部作为本世纪各高校研究生用教科书,本书是其中之一。由我与戴閼光教授编写的《胶体化学》自1984年由高等教育出版社出版以来,距今已有十余年。近年来胶体化学已有很大发展,各方面都有不少变动。因此要作为能适应新形势要求的教材,必须对其内容体系进行较大修改,除保持原有特色删除某些次要内容外,注意增加近年来新的研究成果,特别是每章节后附有重要参考文献,便于读者查询和深入研究。

本书作为高等学校研究生教材,重点放在介绍胶体化学与界面化学的基本概念和基础理论,较系统地反映学科发展的概貌。由于受到篇幅的限制,不可能将界面化学的内容讲得太广、太深;另一方面胶体化学是实用性很强的学科,而本书又不可能联系太多的实际应用。对此近年来国内已出版了一些很有价值的著作,如由朱步瑶等编《界面化学基础》(化学工业出版社,1996)、顾惕人、马季铭等编的《表面化学》(科学出版社,1994)、侯万国等编的《应用胶体化学》(科学出版社,1998)和王果庭等编的《胶体与表面化学》(第二版)(化学工业出版社,1997年)等,会使读者获益匪浅。

本书在编写过程中,北京大学马季铭教授、朱步瑶教授,中科院江龙教授,南京大学傅献彩教授、华东师大陈邦林教授和武汉化工学院蒋子铎教授支持和热情鼓励。特别是傅献彩教授、江龙教授和陈邦林教授对修改大纲提出许多有益意见,并审阅全书,使作者颇受教益。在此对以上各位专家同行表示深切谢意和衷心感谢。

青岛化工学院的院系领导,对本书的工作极为关心,给予各方面的大力支持,才使本书能按期完成。还要感谢国家自然科学基金委员会十多年来关心和资助,使我们有条件涉足胶体化学发展前沿。

本书由陈宗淇教授主持完成,王光信教授(第一、二、三、十章)和徐桂英教授(第六、七、九章)参加编写,最后由陈宗淇定稿。

由于教育部文件的下达到书稿完成不足五个月,未免有些偏促,错误

实所难免。敬请读者不吝赐教，以俾作者下次修订时改正。

当本书出版之时，正值我国著名化学家傅鹰教授诞生一百周年，权以此书作为纪念。

编 者

2001 年 2 月

于青岛

# 目 录

绪 论 .....	1
<b>第一章 液体界面性质 .....</b>	<b>7</b>
1.1 表面能与表面张力 .....	7
1.2 弯曲液体表面的现象 .....	12
1.3 表面张力的测定 .....	21
1.4 表面热力学 .....	27
1.5 液体与固体的界面 .....	34
参考文献 .....	41
<b>第二章 固体界面性质 .....</b>	<b>42</b>
2.1 固体的表面张力与表面能 .....	42
2.2 固体对气体的吸附 .....	44
2.3 吸附热 .....	53
2.4 单分子层吸附理论 .....	57
2.5 Freundlich 吸附等温方程式 .....	61
2.6 多分子层吸附理论 .....	62
2.7 固体比表面的测定 .....	70
2.8 多孔性固体的吸附与凝聚 .....	74
2.9 化学吸附与催化作用 .....	84
2.10 固体对非电解质溶液的吸附 .....	87
2.11 固体在电解质溶液中的吸附 .....	96
参考文献 .....	99
<b>第三章 胶体的制备与纯化 .....</b>	<b>101</b>
3.1 溶胶的制备方法 .....	101
3.2 溶胶的形成和老化的机理 .....	104
3.3 均分散胶体 .....	106
参考文献 .....	115
<b>第四章 分散体系的物理化学性质 .....</b>	<b>116</b>
(一) 动力性质 .....	116
4.1 布朗运动 .....	116
4.2 涨落现象 .....	119

4.3 扩散现象 .....	122
4.4 沉降与沉降平衡 .....	128
4.5 沉降分析 .....	131
4.6 超离心力场下的沉降 .....	134
(二) 光学性质 .....	138
4.7 Tyndall 效应 .....	138
4.8 超显微镜的原理和应用 .....	139
4.9 Rayleigh 散射 .....	141
4.10 球形大粒子的散射和吸收——Mie 散射 .....	147
(三) 电学性质 .....	150
4.11 溶胶粒子表面上电荷的来源 .....	150
4.12 扩散双电层理论——Gouy 和 Chapman 模型 .....	152
4.13 双电层的内层结构——Stern 电层 .....	159
4.14 电动现象 .....	164
4.15 溶胶粒子在电场下的泳动 .....	166
4.16 电渗和流动电位 .....	173
4.17 测定电泳的实验 .....	176
参考文献 .....	179
<b>第五章 胶体的稳定性 .....</b>	<b>180</b>
5.1 电解质的聚沉作用 .....	180
5.2 DLVO 理论 .....	183
5.3 快速聚沉动力学 .....	194
5.4 缓慢聚沉动力学 .....	200
5.5 高分子化合物的絮凝作用 .....	205
5.6 高分子化合物的稳定作用 .....	210
5.7 空间稳定性理论简介 .....	213
5.8 空位稳定性理论简介 .....	217
参考文献 .....	221
<b>第六章 表面活性物质 .....</b>	<b>223</b>
6.1 表面活性剂的分类 .....	224
6.2 表面活性剂在溶液界面上的吸附——Gibbs 吸附 .....	228
6.3 表面活性剂的临界胶束浓度(CMC) .....	231
6.4 表面活性剂聚集体的微观性质 .....	238
6.5 表面活性剂胶束形成热力学 .....	241
6.6 胶束的加溶作用 .....	247
6.7 表面活性剂在固体表面上的吸附 .....	248

---

6.8 表面活性剂的 HLB 值 .....	252
6.9 表面活性剂的性质与分子构型 .....	257
6.10 溶致液晶 .....	258
6.11 囊泡 .....	260
6.12 不溶性薄膜 .....	261
6.13 气—液界面上单分子膜的状态 .....	267
6.14 不溶性单分子膜的实际应用 .....	271
6.15 LB 膜 .....	276
参考文献 .....	277
<b>第七章 乳状液与泡沫 .....</b>	<b>279</b>
7.1 乳状液 .....	279
7.2 乳状液的物理性质 .....	280
7.3 乳状液的稳定因素 .....	282
7.4 影响乳状液类型的因素 .....	287
7.5 乳化剂的分类和选择 .....	291
7.6 乳状液的制备 .....	295
7.7 复合乳状液 .....	298
7.8 乳状液的不稳定性——分层、变型、破乳 .....	299
7.9 微乳状液 .....	304
7.10 泡沫 .....	309
7.11 泡沫液膜的性能 .....	310
7.12 泡沫的稳定性 .....	312
7.13 消泡和消泡剂 .....	317
7.14 乳状液和泡沫的应用 .....	319
参考文献 .....	322
<b>第八章 流变学 .....</b>	<b>323</b>
8.1 粘度 .....	323
8.2 粘度的测定 .....	328
8.3 流型 .....	334
8.4 塑性体系 .....	336
8.5 假塑性体系 .....	337
8.6 胀性体系 .....	339
8.7 非牛顿体系的测定 .....	341
8.8 触变性体系 .....	349
8.9 粘弹性 .....	353
8.10 降摩阻效应 .....	358

---

参考文献 .....	363
<b>第九章 高分子溶液 .....</b>	<b>364</b>
9.1 高分子化合物的相对分子质量和相对分子质量分布 .....	364
9.2 在溶液中的高分子形态 .....	369
9.3 溶液中高分子的大小和链节的分布 .....	370
9.4 高分子溶液热力学 .....	380
9.5 高分子溶液的渗透压 .....	387
9.6 Donnan 平衡——聚电解质的渗透压 .....	392
9.7 渗透压的测定 .....	395
9.8 大分子溶液的光散射现象 .....	398
9.9 高分子溶液的粘度 .....	411
9.10 超离心场下的大分子沉降 .....	418
9.11 表面活性剂对大分子溶液性质的影响 .....	426
参考文献 .....	432
<b>第十章 凝胶 .....</b>	<b>433</b>
10.1 凝胶的特征与分类 .....	433
10.2 凝胶的形成 .....	435
10.3 胶凝动力学 .....	437
10.4 凝胶的性质 .....	444
10.5 物质在凝胶中的扩散与化学反应 .....	448
参考文献 .....	450
<b>索引 .....</b>	<b>451</b>

# 绪 论

## 1. 胶体化学的发展<sup>[1]</sup>

“胶体”这个名词是英国化学家 T.Graham 于 1861 年提出的。他为了研究溶液中溶质分子的扩散速率，做了这样的实验：将一块羊皮纸缚在一个玻璃筒下端，筒内装着要研究的水溶液，并把筒浸于水中，经过一段时间后，测定水中溶质的浓度，求得了溶质透过羊皮纸的扩散速率。通过实验，他发现有些物质如无机盐、白糖等，可以透过羊皮纸，并且扩散速率是很快的；另一类物质如明胶、丹宁、蛋白质、氢氧化铝等，扩散速率缓慢，而且极难甚至不能透过羊皮纸。当溶剂蒸发时，前一类物质易成晶体析出，后一类物质则不成晶体，而成粘稠的胶状物质。根据这些现象，他把物质分成两类：前者叫类晶质（crystalloid），后者叫胶体（colloid）。“胶体”这名称是从希腊文：*κολλα* 而来。后来随着科学的发展，经过多次实验的证实，发现这样的分类并不合适。因为许多晶体物质在适当的介质中，也能制成具有胶体特征的体系。例如，把氯化钠分散在酒精中，就具有扩散缓慢、透不过半透膜等性质。因此，应当把胶体看成是在一定分散范围内物质存在的一种状态，而不是某一类物质固有的特性。所以，“胶体”这个名词的含义开始就不很确切，现在是指具有高度分散的分散体系。

20 世纪初，人们把胶体区分为两类：亲液胶体（lyophilic colloid）和憎液胶体（lyophobic colloid）。如蛋白质、明胶等容易与水形成胶体的溶液叫做亲液胶体，而那些本质上不溶于介质的物质，必须经过适当处理后，才可以将它分散在某种介质中的，叫做憎液胶体，例如金溶胶、硫化砷溶胶等等，都是典型的憎液胶体。

亲液胶体和憎液胶体有着本质上的区别。前者属于热力学稳定体系，后者是热力学不稳定体系。至于在扩散等性质上的相同，仅仅是表观上的类似，不能因此而混淆两者的本质区别。所以从 20 世纪 50 年代起，就开始把亲液胶体改称为大分子（又称高分子）溶液，把憎液胶体称为胶体分散体系或溶胶。

虽然高分子溶液与胶体分散体系颗粒有着相同的数量级，也具有高

分散性和组成不确定性,这就导致它们有许多共同的物理性质。特别是近年来发现高分子化合物能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等,还可以与表面活性剂相互作用,开拓了新的应用领域,因此高分子溶液也应作为胶体化学重要内容之一。把胶体体系分为以下三大类比较确切。

(1) 分散体系,包括粗分散体系和胶体分散体系。由于体系有很高的表面自由能,是属于热力学不稳定体系。

(2) 大分子物质的真溶液。因为没有界面,体系无界面能存在,所以是热力学稳定体系,与上述分散体系不同,能自动形成大分子溶液。

(3) 缔合胶体,即胶体电解质。它也是热力学稳定体系。现在工业上用得很多的表面活性剂,就是属于缔合胶体。

## 2. 分散体系及其分类<sup>[2,3]</sup>

最简单的分散体系总是由两相组成,其中形成粒子的相称为分散相,是不连续相,分散粒子所处的介质称为分散介质,即连续相。分散的粒子愈小,则分散程度愈高,体系内的界面积也愈大,从热力学观点来看,此类体系也就愈不稳定。这表明粒子的大小,直接影响体系的物理化学性质。

通常以单位体积(或质量)物体的表面积来表示该物质分散程度,也称为比表面(或比面积)。如以  $V$  代表总体积(或以  $m$  代表总质量),以  $S$  代表总表面积,以  $S_0$  代表比表面,则

$$S_0 = S/V$$

或

$$S_0 = S/m$$

对于一个立方体,若每边长为  $l$ ,其体积为  $l^3$ ,表面积为  $6l^2$ ,所以比表面是

$$S_0 = S/V = 6l^2/l^3 = 6/l$$

因此, $l$  愈短则  $S_0$  愈大。以一个  $1\text{ cm}^3$  的水的分割为例,由表 0-1 可以看出,分割得愈细,则总表面积愈大,表面能也就愈高。例如,边长为  $0.001\mu\text{m}$  的小粒子,总表面积已达  $6000\text{ m}^2$ ,体系的表面能为  $460\text{ J}$ 。显然,这样大的表面能,必然会对体系的物理化学性质有着重要的影响。

表 0-1 立方体形的粒子在分割时表面大小的变化

边长 $l/\text{cm}$	分割后的立方体数	总表面积 $S$	比面积 $S_0/\text{cm}^{-1}$	$0^\circ\text{C}$ 时水的单位体积表面能 /J
1	1	$6 \text{ cm}^2$	6	$4.6 \times 10^{-5}$
$1 \times 10^{-1}$	$10^3$	$60 \text{ cm}^2$	$6 \times 10^1$	$4.6 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-2}$	$10^6$	$600 \text{ cm}^2$	$6 \times 10^2$	$4.6 \times 10^{-3}$
$1 \times 10^{-3}$	$10^9$	$6000 \text{ cm}^2$	$6 \times 10^3$	$4.6 \times 10^{-2}$
$1 \times 10^{-4}(1 \mu\text{m})$	$10^{12}$	$6 \text{ m}^2$	$6 \times 10^4$	$4.6 \times 10^{-1}$
$1 \times 10^{-5}(0.1 \mu\text{m})$	$10^{15}$	$60 \text{ m}^2$	$6 \times 10^5$	$4.6 \times 10^{-5}$
$1 \times 10^{-6}(0.01 \mu\text{m})$	$10^{18}$	$600 \text{ m}^2$	$6 \times 10^6$	46
$1 \times 10^{-7}(1 \text{ nm})$	$10^{21}$	$6000 \text{ m}^2$	$6 \times 10^7$	460

根据以上分析可知,分散程度的大小是表征分散体系特性的重要依据,所以通常可以按分散程度的不同把分散体系分成三类:粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系,如表 0-2 所示。

表 0-2 分散体系按分散相粒子的大小分类

类型	颗粒大小	特性
粗分散体系	$>0.1 \mu\text{m}$ ( $>1 \times 10^{-7} \text{ m}$ )	粒子不能通过滤纸,不扩散,不渗析,在显微镜下可以看见
胶体分散体系 (溶胶)	$0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{ nm}$ ( $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ m}$ )	粒子能通过滤纸,扩散极慢,在普通显微镜下看不见,在超显微镜下可以看见
分子分散体系 (溶液)	$<1 \text{ nm}$ ( $<1 \times 10^{-9} \text{ m}$ )	粒子能通过滤纸,扩散很快,能渗析,在超显微镜下也看不见

这种分类法在讨论体系粒子大小时颇为方便,但对实际体系的状态的描述却比较含糊。同时,将真溶液作为分子分散体系来对待也是不很合理,因为它不存在界面,与交替分散体系有着本质上的差别。

分散体系也可以按分散相和分散介质的聚集状态的不同来分类,如表 0-3 所示。这种分类法所包括的范围很广,在这 8 大类中,有些体系在胶体化学范围内很少讨论,甚至不予研究。而研究得最多的是 4、5 两类中的乳状液和溶胶,这是两种最重要的类型。其中溶胶和悬浮体虽然都是固体分散在液体介质中,但两者粒子大小相差很悬殊,物理化学性质差别极大,因而需要分别讨论它们的性质。

表 0-3 分散体系的类型

类型	分散相	分散介质	名 称	实 例
1	液	气	气 - 液溶胶	雾
2	固	气	气 - 固溶胶	烟、尘
3	气	液	泡 泡	洗衣泡沫、灭火泡沫
4	液	液	乳 状 液	牛奶
5	固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶、油漆、牙膏
6	气	固	凝胶(固态泡沫)	面包、泡沫塑料
7	液	固	凝胶(固态乳状液)	珍珠
8	固	固	凝胶(固态悬浮体)	合金、有色玻璃

### 3. 胶体化学的研究内容<sup>[5]</sup>

综上所述,胶体化学的研究内容包括三个方面:表面现象、分散体系和高分子溶液。

表面现象是研究各种不同界面的性质,随着分散度的增加,体系的比表面也相应增大,胶体的各种性质与比表面密切相关,所以对表面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。通常所指的界面包括的范围很广,不仅是研究固-液(溶胶)界面性质,还要讨论固-气、气-液以及液-液的界面性质。对各种界面性质的研究,不仅是胶体化学理论的基本内容,也与其他学科的基础理论有关。例如,催化理论中的固体表面吸附,就需要掌握界面的性质的有关知识才能对催化过程作可靠的分析。

至于分散体系所涉及的范围更广了。在自然界和工业生产中常遇到一种物质或几种物质,分散在另一种物质中的分散体系,例如开采出的石油常含有成细滴状态分散的水,钻井用的泥浆是粘土分散在水中,奶油分散在水中成为牛奶,颜料分散在油中成为油漆或油墨等。这些分散体系的生成和破坏,以及它们的物理化学性质,都是胶体化学研究的内容。

虽然通常的分子分散体系,如空气、溶液等,不属于胶体化学范畴,但是有些物质的分子很大,虽然仍属于真溶液,但其分子大小已达到胶体分散体系的范围。例如,蛋白质、淀粉、纤维等高分子溶液,也是胶体化学的研究对象。由于高分子合成工业的发展,高分子溶液理论的内容愈来愈丰富。尤其是近年来分子生物学的发展,在研究蛋白质、核糖核酸等天然生物物质方面,借用了胶体化学的方法,取得了很大的成功。随着科学的不断深入发展,使得高分子溶液逐渐发展成为一个独立的学科分支。

#### 4. 胶体化学的发展前景<sup>[4]</sup>

胶体化学是密切结合实际，并与其他学科息息相关的学科，它涉及的范围广，研究的内容丰富。从它的发展历程也可以看出，胶体化学的内容是在不断深入、面貌在不断更新，开拓的领域也愈来愈广。在自身的发展过程中，也增殖出一些新的学科，或丰富了其他学科的内容。可以预期，胶体化学将继续沿着这个方向发展。

促进胶体化学向前发展的主要因素，归纳为以下几个方面：

(1) 因为胶体化学是一门与实际应用密切结合的学科，现代工农业生产为胶体化学的发展提供了广阔的前景。可以预期，在工农业进一步发展中将会更广泛地运用胶体化学的基本原理和研究方法，特别是石油的开采和炼制，油漆、印染和选矿，甚至土壤改良和人工降雨等，都需要胶体化学的知识。而工农业生产实践中所提出来的问题，又进一步推动着胶体化学学科理论的发展。

(2) 现代科学仪器的发展为胶体化学的研究提供了新的手段。例如，近年来各种波谱研究，如红外、核磁共振(NMR)、电子自旋共振(ESR)、电子能谱、拉曼光谱以及穆斯堡尔谱等的发展，对吸附在固体表面上分子状态的本质，有了更深入的了解。又如使用激光光散射、超离心机技术研究蛋白质大分子的构型，也取得了惊人的成功。

近年来电脑的迅速发展，无疑给胶体化学发展提供了有利支持，不仅可以解决一些复杂数学难题，还可以模拟一些过程，例如吸附过程，胶粒的生长过程等。

(3) 近代化学和近代物理上的成就，进一步促进对胶体化学中某些理论问题的探讨。例如，以量子力学及固体物理为基础研究吸附和催化现象；用统计力学研究高分子溶液性质、高分子在固体表面上吸附以及聚沉过程；用示踪原子验证某些吸附动力学过程、两维膜的性质。在这些方面都已取得了良好的结果，开拓了胶体化学研究的新领域。

纳米材料的出现引导人类进入一个新技术领域，给人们生活改善带来不可估量的前景。它的发展是吸取了胶体制备和纯化方法，以致取得惊人成果。纳米技术发展也丰富和充实了胶体化学。

(4) 近十多年来，生物物理、生物化学和分子生物学的研究，取得了巨大的成就。众所周知，它们的发展是吸取了胶体化学的理论和方法的。同时，这些学科的发展，为胶体化学提供了更广阔的研究领域和视野，推

动了胶体化学的进一步发展。

## 参 考 文 献

1. 陈宗淇,杨孔章.化学通报,1988,6,56
2. Paul C Hiemenz. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Second Edition. Marcel Dekker. INC. 1986, 1~13
3. Shaw D J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Second Edition. Butterworths, 1978, 1~5
4. 周祖康,顾惕人,马季铭.胶体化学基础.第二版.北京:北京大学出版社,1991,1~6
5. 沈钟,王果庭.胶体与表面化学.第二版.北京:化学工业出版社,1997,1~6

# 第一章 液体界面性质

## 1.1 表面能与表面张力

### 1. 表面能与表面张力的含义

物质通常以气、液和固三种聚集态(也称相态)存在。当两种聚集态共存时,会出现气-液、气-固、液-液、液-固和固-固等五种相的界面。由于人们的眼睛看不见气相,因而过去将气-液和气-固两种界面称为表面。

相同的界面并不是简单的几何面,而是从一相到另一相的过渡层,约几个分子厚,所以也称界面层或界面相,与界面层相邻的两相称为体相。界面层的性质与相邻两个体相的性质不同,但与相邻两体相的性质有关。

#### 界面层中的分子所处的环境

与体相内部分子不同,如图 1-1 所示。对与液相内部的分子 B,其他分子对它的吸引力都来自液体分子,各方向所受的力是对称的(如图中箭头所示),合力约为零。但是在表面上的分子 A 受到液体分子对它的向下吸引力和气相分子对它的向上吸引力的作用,周围分子对它各方向的吸引

力是不对称的。液相分子对它的吸引力较大,而气相分子对它的吸引力要小得多,结果使表面分子受到指向液相内部的拉力。总起来看,表面层分子受到指向液相内部的吸引力,它有向液相内部迁移的趋势,所以液相表面积有自动缩小的倾向。从能量上来看,要将液相内部的分子移到表面,需要对它做功。这就说明,要使体系的表面积增加必然要增加它的能

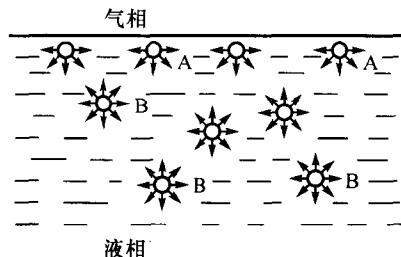


图 1-1 分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

量,所以体系就比较不稳定。为了使体系处于稳定状态,其表面积总是要取可能的最小值,所以对一定体积的液滴来说,在不受外力的影响下,它的形状总是以取球形最稳定。

从热力学观点来看,对于纯液体,如果在恒温、恒压下,可逆地增加体系的表面积  $dA$ ,则环境必须耗费的功  $W'$  正比于表面积的增量。设比例常数为  $\sigma$ ,则

$$\delta W' = \sigma dA \quad (1-1)$$

比例常数  $\sigma$  为表面能,单位为  $J \cdot m^{-2}$ 。

在可逆过程时,对于纯液体而且体系只有一种表面,其热力学函数的基本关系式为

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sigma dA \\ dH &= TdS + Vdp + \sigma dA \\ dF &= - SdT - pdV + \sigma dA \\ dG &= - SdT + Vdp + \sigma dA \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中, $U$ 、 $H$ 、 $F$  和  $G$  分别为体系的热力学能、焓、亥姆霍兹函数和吉布斯函数, $p$ 、 $V$  和  $T$  分别为体系的压力、体积和温度。由以上四式可以得到液体表面能的定义为

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (1-3)$$

实际情况以恒温、恒压者为多,故常采用式(1-3)的第四个定义式。按此式, $\sigma$  为恒温、恒压下,可逆地变化(增大或减小)单位表面积所引起的体系吉布斯函数的变化。因此  $\sigma$  得名比表面吉布斯函数或比表面吉布斯自由能,简称为表面能,有时也用符号  $G_S$  表示。

对于只有一种表面的多组分体系,在可逆过程中有下列相应关系式:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= - SdT - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= - SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (1-4)$$

式中, $\sigma$  的定义是