

朱玮瑶 赵振国 编著

界面化学基础

化学工业出版社

界面化学基础

朱玳瑶 编著
赵振国

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

界面化学基础/朱瑛瑶,赵振国编著.-北京:化学工业出版社,1996.9

ISBN 7-5025-1749-9

I. 界… I. ①朱… ②赵… III. 表面化学 IV. 0647.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 12142 号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 北京管庄永胜印刷厂印刷

装 订: 三河市东柳装订厂

版 次: 1996 年 9 月第 1 版

印 次: 1996 年 9 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32

印 张: 12½

字 数: 345 千字

印 数: 1—3000

定 价: 25.00 元

绪 言

界面化学(Interface Chemistry)是以相界面和表(界)面活性剂(Surfactant)为研究对象的物理化学。

界面乃两相之交界处。随两相性质之不同,界面可以分为气液界面、气固界面、液液界面和固液界面。固体和固体间也可以形成界面,在当前高新技术发展中有重要作用,但过去研究较少。各种界面中有气相参与构成的常被称作表面(surface),即液体表面和固体表面。表面一词有时也泛指各种界面。从物理的角度来看,界面是两相间的过渡区域。虽然文献上常把界面上的物理化学作用及有关的研究冠以二度空间的头衔,例如,二度空间气体、二度空间相变等,但界面并不是一个几何面,通常有一个到几个分子的厚度。三度空间的各种物理化学作用,例如相变和化学反应,也可以出现在界面上。而由于界面上的分子处境特殊,这些物理化学作用发生于界面时更具特色,更丰富也更有趣。

相界面广泛存在于自然界。大地、海洋与大气之间存在界面,一切有形的实体都为界面所包裹。可以毫不夸张地说,我们眼睛所见的绝大部分都是界面。不过,这还只是自然界中界面的一部分——宏观界面。自然界中还大量存在着微观的界面。生物体内存在广大的、多种多样的肉眼看不到的界面,例如细胞膜及生物膜。许许多多生命现象的重要过程就是在这些界面上进行的。

表(界)面活性剂是一大类化合物,具有在界面上富集、显著改变界面性质的特点。同时,此类物质能够在溶液中和界面上形成多种分子有序组合体。这些聚集体不仅显示出许多单个分子不具有的特性,在生产 and 生活中有重要应用,而且,无论结构还是功能都与生物膜惊人地相似。此领域已成为当前科学研究的热点之一。

界面化学是一门既古老又年轻的科学。在人类文明发展的初期,界面现象就已经引起人们的注意。古人曾用油在水面上形成不溶膜的颜色来预卜命运。后来,又用油来平浪。据记载,文艺复兴时代的名人

daVincy 就注意到了毛细现象。19 世纪法国科学家 Laplace 和 Young 奠定了表面张力、毛细现象和润湿现象的理论基础,至今在界面科学中仍占有重要地位。由此开始了界面化学作为一个科学分支的形成时期。随着工业生产的发展,与界面现象有关的应用越来越多。科学技术的发展也为界面化学家提供了更多的改变表面性质、适应各方面要求的手段。特别是合成表面活性剂的出现,在界面化学中形成了一个新的、具有重要理论和实际意义的学科分支——表面活性剂物理化学,使界面化学更加充实和发展起来。如今,它不仅与矿物浮选、石油开采、食品加工、化学工业、制药工业、纺织工业等工业领域,以及研磨、润湿、防水、防污、脱色、洗涤、乳化、催化等技术过程紧密相关,而且在高新技术发展中有重要作用。

20 世纪 80 年代以来,以光、电技术与科学,材料科学和生物技术与科学为三大支柱的现代高新技术领域在世界范围内迅速发展,受到各先进国家的极大重视和强化投入,赢得了正在迎接 21 世纪的人类的最大兴趣。而界面化学与这三大支柱有着极为密切的联系。它为细胞膜提供了最好的模型和模拟体系,为制备新材料的分子构筑术提供了最有希望的方法。因此,从世界范围来看,胶体与界面化学从 80 年代以来引起广泛兴趣,在近十年内取得了许多重要的进展。1992 年,诺贝尔物理学奖获得者 de Gennes 的受奖讲演的题目是“soft matter”(软物质),1994 年英国工程物理学会将“soft solid”(软固体)列为研究专题。什么是软物质和软固体?根据 de Gennes 的见解,它主要包括表面活性剂溶液,各种胶体分散体系及高聚物溶液。它们之所以获此殊荣是由于在高科技中的重要地位。可以预计,在不远的将来此领域还将为人类的进步与发展做出更大的贡献。

从学科发展的历史来看,是胶体化学家较早认识界面化学的重要性。这是因为对于大块物体,处于界面上的分子在总分子数中所占比例很小,影响甚微。随着大块物体被分割为小粒子,单位量物质所拥有的表面积迅速增加,处于界面上的分子比例越来越大(参见下表)。胶体是分散相尺寸在 $1\text{nm} \sim 100$ 或 1000nm 间的多相分散体系,拥有极大的界面。例如,一个 1cm^3 的固体的表面积还没有手掌大,而如果把它分

割为立方状的胶体粒子,则面积在 60m^2 以上。因此,界面性质对于胶体的制备和性能有至关重要的影响。所以,长期以来界面化学与胶体化学结下了不解之缘,成为胶体化学的重要分支。不过,界面化学的应用和意义并不限于胶体体系,凡是有界面的地方皆是它活动的舞台。由此可见,界面化学是一门既有广泛的实际应用又与多种学科紧密联系的、充满活力和希望的学科。它既有传统的、唯象的、比较成熟的现象、规律和理论,又有现代的、分子水平的、正在发展中的研究方法和不断涌现的新发现。它涉及人类大量的实践活动和科学分支,拥有广泛而复杂的研究对象。

水珠大小与表面

水滴半径/cm	每 1mol 水拥有的表面积/ cm^2	表面分子所占分数/%
1.0	54	0.00003
1×10^{-1}	5.4×10^2	0.0003
1×10^{-2}	5.4×10^3	0.003
1×10^{-3}	5.4×10^4	0.03
1×10^{-4}	5.4×10^5	0.3
1×10^{-5}	5.4×10^6	3
1×10^{-6}	5.4×10^7	30

本书系统介绍各种相界面和界面活性剂的特性;界面上的各种物理化学作用;它们的原理和理论;实验的和理论的研究方法以及重要的应用。作为一本专业基础性的教材,本书着重于基本概念、基本理论和基础知识的阐明,并尽力吸取当代国内外界面科学的新成果,适当讲解应用实例,以使读者能立足于科学发展的前沿、饶有兴趣地学好界面化学的基础。

全书共分为八章,各章按照由浅入深的原则编排,在介绍各个界面的特性的同时逐步讲解界面化学的各种基本概念、理论和方法。这些基本概念、基本理论和方法的应用范围往往不限于该章所讨论的界面,也是随后各章的基础。为便于读者掌握所学内容,每章附有习题和问题及主要参考书目。本书是以作者于 1981 年合作编写的“界面化学”讲义为

基础,积十多年教学经验而写成。其中,绪言、第一章~第六章以及第七章第六节由朱玳瑶编写,其余由赵振国编写。15年来,在北京大学化学系参加过本课程教学、为课程作出贡献者还有羌笛教授、戴乐蓉副教授、丁慧君副教授。教学实践离不开学生,对于本课程和教材的成长,北京大学化学系胶体化学专门组的历届学生们功不可没。在本书编辑和出版过程中,化学工业出版社的编辑付出辛勤劳动,为本书的出版做出很大贡献。作者愿借此机会一并致谢。

事物是不断发展的,而著作一经出版便已凝固。毫无疑问,读者看到本书之时定会感到许多不足乃至错误之处。这既是发展之必然,也是作者水平有限所致。欢迎批评指正。我们的目光永远向着未来。愿此书成为一颗铺路的石子,迎来中国界面化学的蓬勃发展,为科教兴国作出一点贡献。

内 容 提 要

本书系统地介绍各种相界面和界面活性剂的特性,界面上的各种物理化学作用的原理、理论、研究方法及重要的应用。作为一本专业基础性的教材,本书各章按照由浅入深的原则编排,在介绍各种界面特性的同时,逐步讲解界面化学的各种基本概念、理论和方法,并尽力吸取当代国内外界面科学的新成果,适当讲解应用实例,以使读者能立足于科学发展的前沿,饶有兴趣地掌握界面化学的基础。为便于读者掌握所学内容,每章附有习题及主要参考书目。

本书是作为化学及精细化工专业教材而编写的。其内容不但与食品加工、化学工业、制药工业、涂料工业、纺织工业、矿物浮选、石油开采、研磨、润湿、防水、防污、脱色、洗涤、乳化、催化等传统工业和技术过程密切相关,而且在高新技术发展中有重要作用。

目 录

第一章 液体表面	1
§ 1.1 表面张力与表面自由能	1
§ 1.2 温度和压力对表面张力的影响	3
§ 1.3 表面热力学基础	5
(一) 表面热力学体系与变数	5
(二) 表面热力学基本公式	6
§ 1.4 比表面过剩自由能	6
§ 1.5 表面熵和表面总能	7
§ 1.6 表面自由能和表面张力的微观解释	8
§ 1.7 表面张力的分子理论——对势加合法	11
§ 1.8 液面的曲率与附加压力——Laplace 公式	13
§ 1.9 毛细现象	15
(一) 毛细上升和下降	15
(二) 毛细常数	16
(三) 各种毛细现象	17
§ 1.10 蒸气压力与曲率的关系——Kelvin 公式	18
§ 1.11 重力场中液面的形状	22
§ 1.12 液体表面张力的测定方法	24
(一) 毛细升高法	24
(二) 脱环法	25
(三) 滴体积法(滴重法)	26
(四) 吊片法	30
(五) 泡压法(气泡最大压力法)	31
(六) 停滴法	32
(七) 悬滴法	34
主要参考文献	36
习题与问题	37

第二章 溶液表面	41
§ 2.1 溶液的表面张力与表面活性	41
(一) 溶液的表面张力	41
(二) 表面张力等温线	43
§ 2.2 溶液表面吸附	44
(一) 溶液表面的吸附	44
(二) 表面过剩	44
§ 2.3 Gibbs 吸附公式	46
§ 2.4 各种吸附量的定义及相互关系	49
§ 2.5 溶液表面的吸附等温线	51
§ 2.6 溶液表面吸附层	53
§ 2.7 多组分体系的表面热力学基础	55
(一) 化学势与表面化学势	55
(二) Butler 公式	56
§ 2.8 吸附热力学函数	57
(一) 标准吸附自由能 (ΔG_{ad}°)	57
(二) 吸附焓和吸附熵	58
主要参考文献	58
习题与问题	59
第三章 表面活性剂溶液	61
§ 3.1 表面活性剂的结构特征与类型	61
§ 3.2 表面活性剂溶液的物理化学特性	64
§ 3.3 Gibbs 吸附公式对各种表面活性剂溶液之应用	68
(一) 非离子型表面活性剂在溶液表面的吸附量	68
(二) 离子型表面活性剂在溶液表面的吸附量	69
(三) 混合表面活性剂溶液的表面吸附量	70
§ 3.4 表面活性剂在溶液表面上的吸附等温线	70
§ 3.5 吸附层结构与状态	72
§ 3.6 各种物理化学因素对吸附的影响	74
§ 3.7 表面活性剂溶液表面吸附热力学函数	75

§ 3.8 表面活性剂溶液表面吸附之效用	77
(一) 吸附与降低水表面张力的能力	77
(二) 吸附与界面稳定性	79
§ 3.9 动表面张力与吸附速度	80
(一) 动表面张力	80
(二) 吸附速度	81
(三) 测定表面张力时间效应的方法	82
§ 3.10 胶团的结构与形态	84
(一) 胶团的结构	84
(二) 胶团的形态	85
(三) 胶团的大小	86
§ 3.11 临界胶团浓度及其测定	87
(一) 表面张力法	87
(二) 电导法	87
(三) 光谱法	88
(四) 光散射法	89
§ 3.12 各种物理化学因素对临界胶团浓度的影响	90
(一) 表面活性剂结构的影响	91
(二) 添加剂的影响	92
(三) 温度的影响	95
§ 3.13 胶团热力学	96
(一) 相分离模型	96
(二) 质量作用模型	97
§ 3.14 胶团动力学	100
§ 3.15 加溶作用	102
(一) 加溶的方式	102
(二) 影响加溶作用的因素	103
§ 3.16 反胶团	105
§ 3.17 胶团催化	106
§ 3.18 液晶	108
§ 3.19 囊泡	110
(一) 囊泡的结构、形状与大小	111

(二)囊泡之形成	111
(三)囊泡的性质	112
(四)囊泡研究的应用	113
§ 3.20 表面活性剂同系物混合物	115
§ 3.21 离子型与非离子型表面活性剂混合物	118
§ 3.22 阳离子型与阴离子型表面活性剂混合物	121
§ 3.23 碳氟链表面活性剂与碳氢链表面活性剂混合物	124
(一)同性混合物	125
(二)离子型与非离子型的混合体系	125
(三)阳离子型与阴离子型的混合体系	126
§ 3.24 两表面活性剂在混合胶团和吸附层中的相互作用参数	129
主要参考文献	132
习题与问题	132

第四章 液液界面	135
§ 4.1 液液界面与界面张力	135
§ 4.2 Antonoff 规则	138
§ 4.3 Good-Girifalco 理论	139
§ 4.4 Fowkes 的 γ^d 理论	141
§ 4.5 吴氏倒数平均法	142
§ 4.6 界面张力的酸碱理论	143
§ 4.7 表面活性剂溶液的界面张力	145
§ 4.8 超低界面张力	148
§ 4.9 液液界面上的吸附	153
(一)Gibbs 吸附公式在液液界面上的应用	154
(二)液液界面吸附等温线	155
§ 4.10 液液界面上的吸附层	156
(一)吸附层的结构	156
(二)界面吸附层的本征曲率	158
§ 4.11 微乳状液	159
(一)微乳状液的结构与类型	160
(二)微乳状液的性质	162

(三)微乳状液的应用	163
主要参考文献	166
习题与问题	167
第五章 不溶物表面膜	169
§ 5.1 不溶物表面膜的制备	170
§ 5.2 表面压	171
§ 5.3 π - α 曲线与不溶膜的类型	173
(一)气态膜(G)	173
(二)二度空间气液平衡	175
(三)液态扩张膜(Le)	176
(四)转变膜(I)	177
(五)液态凝聚膜(Lc)	178
(六)固态凝聚膜(S)	178
§ 5.4 影响膜的性质和状态的因素	178
§ 5.5 混合不溶膜	180
§ 5.6 表面电势	183
(一)表面电势测定方法	183
(二)表面电势数据的意义	185
§ 5.7 表面粘度	186
§ 5.8 研究不溶膜的光学方法	189
(一)光吸收	189
(二)光反射	191
(三)荧光显微镜	192
§ 5.9 L-B 技术与 L-B 膜	193
§ 5.10 不溶膜上的化学反应	195
(一)膜上化学反应的研究方法	196
(二)影响膜上化学反应的因素	197
§ 5.11 高分子不溶膜	198
§ 5.12 抑制水蒸发	200
主要参考文献	202
习题与问题	203

第六章 润湿作用	205
§ 6.1 润湿过程	205
§ 6.2 接触角与润湿方程	208
§ 6.3 接触角的测定	209
(一) 角度测量法	209
(二) 长度测量法	211
(三) 力测量法	213
(四) 透过测量法	213
§ 6.4 接触角滞后	216
§ 6.5 固体表面不均匀性和表面粗糙度对润湿性质的影响	217
(一) 表面不均匀性	217
(二) 表面粗糙度	219
§ 6.6 固体的润湿性质	220
(一) 低能表面与高能表面	220
(二) 低能表面的润湿性质	221
(三) 高能表面上的自憎现象	224
§ 6.7 表面活性剂对润湿性的影响	225
(一) 润湿剂	225
(二) 固体表面改性剂	225
§ 6.8 固体表面能估算	226
§ 6.9 润湿热	229
§ 6.10 固体粒子在界面上的位置与浮选	230
§ 6.11 动润湿	232
主要参考文献	233
习题与问题	234
第七章 固液界面的吸附作用	237
§ 7.1 固液界面吸附的特点	237
§ 7.2 自浓溶液中的吸附	239
(一) 复合吸附等温线	239
(二) 单个吸附等温线	243

§ 7.3 自稀溶液中的吸附	245
(一) 吸附等温式	246
(二) 吸附等温线	247
(三) 影响自稀溶液中吸附的一些因素	250
§ 7.4 自电解质溶液中的吸附	257
(一) 离子吸附与双电层	257
(二) 电解质离子在固液界面上的吸附	260
§ 7.5 自大分子溶液中的吸附	263
(一) 吸附等温式	263
(二) 影响大分子吸附的一些因素	264
(三) 低分子量聚合物的吸附	266
§ 7.6 表面活性剂在固液界面上的吸附	269
(一) 吸附等温线	269
(二) 影响表面活性剂在固体上吸附的一些因素	272
(三) 吸附层的性质	275
(四) 吸附机理	276
(五) 吸附等温线公式	279
§ 7.7 自混合溶液中的吸附	286
(一) 混合溶质的吸附	286
(二) 自混合溶剂中的吸附	289
§ 7.8 稀溶液吸附热力学的讨论	291
§ 7.9 固液界面吸附的应用	296
主要参考文献	300
习题与问题	300
第八章 固气界面的吸附作用	303
§ 8.1 固体的表面	303
(一) 固体表面原子的活动性	303
(二) 固体表面的粗糙性和不完整性	304
(三) 固体表面的不均匀性	307
(四) 固体的表面能	308
§ 8.2 物理吸附与化学吸附	310

(一)物理吸附与化学吸附	310
(二)物理吸附力的本质	312
(三)吸附势能曲线	313
§ 8.3 吸附曲线	314
(一)气体吸附等温线的基本类型	315
(二)吸附等压线和吸附等量线	316
§ 8.4 吸附等温线的测定	317
(一)容量法	317
(二)重量法	319
(三)常压流动法	319
(四)流动色谱法	320
§ 8.5 吸附热	320
§ 8.6 物理吸附的理论模型	322
§ 8.7 二维吸附膜模型及相应的吸附等温式	323
§ 8.8 Langmuir 单分子层吸附模型及吸附等温式	326
(一)Langmuir 单分子层吸附模型及吸附等温式	326
(二)混合气体吸附的 Langmuir 等温式	328
§ 8.9 BET 多分子层吸附模型及吸附等温式	328
(一)BET 多分子层吸附模型及吸附等温式	328
(二)BET 公式的验证	332
(三)对 BET 公式的讨论	333
§ 8.10 Polanyi 吸附势理论	336
(一)吸附势模型的早期工作	336
(二)不同吸附质特性曲线的相关性	338
(三)D-R 公式	339
§ 8.11 多孔固体的吸附性质	342
(一)毛细凝结现象	342
(二)吸附滞后现象	343
(三)吸附滞后圈的形状与孔结构	345
(四)微孔填充	347
§ 8.12 化学吸附与多相催化	348
(一)化学吸附等温式	348

(二)化学吸附速度	351
(三)一些体系化学吸附机制的说明	353
(四)化学吸附与多相催化	357
§ 8.13 常用吸附剂的结构与性质	359
(一)活性炭	359
(二)硅胶	361
(三)分子筛	363
§ 8.14 气体吸附的应用	366
(一)求算固体比表面	367
(二)平均孔径及孔径分布的计算	372
(三)气体吸附的其它应用	374
主要参考文献	374
习题与问题	375