

# 简明界面化学

程兰征 陈鸿贤 韩宝华 编

大连工学院出版社

## 内 容 简 介

本书较系统、全面地介绍界面现象、界面化学的基本概念、基本原理，按照界面的类型、界面的特性而分为液体表面（包括液-气、液-液界面）、固体表面、固-气界面、固-液界面、界面电现象以及表面活性剂等六章。

本书简明扼要，深入浅出，既可作为大学本科、研究生的教学参考书，也可供从事界面化学研究的科学技术人员参考。

## 简明界面化学

Jianming Jiemianhuaxue

程兰征 陈鸿贤 韩宝华 编

---

大连工学院出版社出版发行（大连市甘井子区凌水河）

大连理工大学印刷厂印刷

---

开本：787×1092 1/32

印张：8 $\frac{1}{4}$  字数：190千字

1988年4月第一版

1988年4月第一次印刷

印数：1—3000册

---

责任编辑：钱京娅

责任校对：文青

封面设计：姜严军

---

ISBN 7-5611-0029-9/O·13

定价：1.38元

## 序

表面或界面化学、表面或界面物理化学、表面或界面化学物理以及表面或界面物理，在近代科学分类上，按其研究内容及方法，是具有相互交错、渗透、侧重与过渡的特点，以致难以给出十分严格、确切的领域分界与定义。当前的趋势是把研究净表面区域或相邻物相的界面区域中，其原子、分子的组态、构型、能量、组分等方面的参数和在有关本体相中它们的各参数间的差异所导致的表面、界面特征行为的科学领域，总称为表面或界面科学。

一般认为表面科学的研究始于化学领域，以后胶体、吸附、催化等许多方面的现象和规律首先在与人类日常生活有关的化学工业中得到应用与发展。直至近二、三十年中，由于生命、信息、材料三大前沿科学和高技术的发展与要求，以及固体物理与真空科学等相邻学科和先进测试技术的应用，表面科学无论在理论机制方面的高层次探求和应用技术方面的广延与开拓，都呈现了“立体的”、“爆炸性”的发展，而且方兴未艾，愈来愈起关键性作用，从而得到科学界的重视。

既然表面科学自化学领域开始，则表面或界面化学作为一门基础课程，就该包括它的最基础的部分。使读者能将此作为台阶，在阅读与胶体化学与界面科学有关的大量的文献中，可钻研一些有兴趣的问题，以适应工作与学习的需要。我赞成多出版一些这方面的书籍，使之各具特色，以奏相辅相成之效。

《简明界面化学》一书既简明而又扼要，包括了应有的基本内容，在联系实际方面，颇具特色，是编者们多年教学

实践的结晶。用之可以缓解原来工科物理化学教材中无法将表面现象讲透的难处，从而起到我前面所述的台阶作用。我乐为之作序，以志我对此书出版的祝贺和对编者们的钦佩。

黄蕴元

1988年2月

于同济大学

## 前 言

界面化学在科学技术发展中的地位越来越显得重要。因此，国内外很多大学为本科生及研究生开了这门课程。作者几年来从事这门课程的讲授，在所编讲义的基础上，进行探索加工，编写了这本《简明界面化学》，它可作为初学者的入门，也可供从事有关界面化学研究的科学技术人员参考。

考虑到大学本科生的物理化学课程中，界面化学（或表面现象）一章叙述深浅不一，也考虑到保持本书的系统性，便于学习，因此本书从界面化学的基本概念开始叙述，以便读者循序渐进。

本书绪言、第四、五章由程兰征撰写，第一、六章由陈鸿贤撰写，第二、三章由韩宝华撰写。有关国际单位、符号由董泉玉核对、统一。全书由程兰征主编，进行整理、统稿。

本书得到同济大学黄蕴元教授的热情关怀和支持，在百忙中对全书进行了审阅，提出了许多宝贵意见，并撰写了序，在此表示衷心的感谢。

由于时间短促，编者水平有限，书中欠妥之处在所难免，请批评指正。

编者

1987年11月

## 简明界面化学符号

$A$	面积	$l$	长度
$A'$	一个分子的面积	$l$	液体
$A_m$	一摩尔分子的面积	$M$	摩尔质量
		$m$	质量、质量摩尔浓度
		$N$	分子个数
$a$	活度	$n$	摩尔数
$C$	库仑	$P$	压力
		$\Delta P$	附加压力
$c$	浓度	$Q$	热量
$D$	直径	$q$	电荷量
$\langle d_s \rangle$	平均表面直径	$R$	液滴半径、曲率半径
$E_0$	真空中电场强度	$r$	毛细管半径
$E$	电场强度、电动势	$S$	铺展系数
$\varepsilon$	空隙度	$s$	固体
$F$	法拉第常数	$S_g$	比表面积
$G$	吉布斯能	$T$	温度 (K)
$G^\sigma$	单位面积表面吉布斯能	$t$	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$g$	重力加速度	$x$	距离
$g$	气体	$Z$	核电荷数
$H$	焓	$\sigma$	界面张力、界面相
$h$	高度	$\sigma_a$	分子截面积
$k$	玻耳兹曼常数	$\sigma_e$	表面电荷密度
$\kappa$	扩散层厚度	$\rho$	密度、电荷净密度

$U$  电势差  
 $V$  体积  
 $V_a$  平衡吸附量  
 $V_m$  摩尔体积  
 $V_g$  比孔容  
 $V_\infty$  饱和吸附量  
 $\bar{V}$  偏摩尔体积  
 $W$  功  
 $w$  质量百分浓度

$\theta$  接触角、覆盖度  
 $\pi$  表面压  
 $\Gamma$  吸附量  
 $\psi$  电势  
 $\epsilon_r$  介质介电常数  
 $\epsilon_0$  真空介电常数  
 $\eta$  粘度  
 $v$  流速  
 $\gamma$  活度系数  
 $\lambda$  电导率

# 目 录

绪 言	( 1 )
第一章 液体表面	( 5 )
§ 1-1 物质的基本表面性质——表面张力	( 5 )
§ 1-2 曲面的附加压力——拉普拉斯 (Laplace) 方程	( 14 )
§ 1-3 表(界)面张力的测定方法	( 20 )
§ 1-4 弯曲液面上的蒸气压——开尔文 (Kelvin) 方程	( 33 )
§ 1-5 溶液表面的吸附——吉布斯 (Gibbs) 等温吸附方程	( 37 )
第二章 固体表面	( 49 )
§ 2-1 固体表面的特征	( 49 )
§ 2-2 固体的外表面	( 52 )
§ 2-3 固体的内表面及其有关属性	( 56 )
§ 2-4 作用在表面上的长程力	( 60 )
§ 2-5 固体表面应力和表面吉布斯能	( 66 )
§ 2-6 晶体的平衡状态	( 71 )
§ 2-7 表面能和表面吉布斯能的理论估算	( 74 )
§ 2-8 摩擦与润滑	( 77 )
第三章 固-气界面	( 82 )
§ 3-1 物理吸附和化学吸附	( 82 )
§ 3-2 吸附热	( 84 )



§ 3-3	吸附等温线 .....	( 87 )
§ 3-4	单分子层吸附理论——朗缪尔 (Langmuir) 吸附等温方程 .....	( 89 )
§ 3-5	多分子层吸附理论——BET 吸附等温方程 .....	( 94 )
§ 3-6	吸附膜状态方程理论 .....	( 102 )
§ 3-7	势能理论 .....	( 107 )
§ 3-8	多孔性固体的毛细管凝聚现象与孔径分布 .....	( 111 )
<b>第四章</b>	<b>固-液界面 .....</b>	<b>( 120 )</b>
<b>I</b>	<b>固体自溶液中的吸附 .....</b>	<b>( 120 )</b>
§ 4-1	固体自稀溶液中的吸附 .....	( 121 )
§ 4-2	固体自浓溶液中的吸附 .....	( 125 )
§ 4-3	影响非电解质溶液吸附的因素 .....	( 131 )
§ 4-4	固体自电解质溶液中的吸附 .....	( 135 )
§ 4-5	溶液吸附法测定固体比表面 .....	( 139 )
§ 4-6	影响吸附速度的因素 .....	( 142 )
§ 4-7	波拉尼吸附势理论在液相吸附中的应用 .....	( 144 )
<b>I</b>	<b>润湿现象 .....</b>	<b>( 146 )</b>
§ 4-8	润湿过程 .....	( 146 )
§ 4-9	接触角与润湿方程 .....	( 150 )
§ 4-10	接触角的测定及其影响因素 .....	( 152 )
§ 4-11	固体表面的润湿性质 .....	( 158 )
§ 4-12	润湿的应用 .....	( 165 )
<b>第五章</b>	<b>界面电现象 .....</b>	<b>( 169 )</b>
§ 5-1	界面电现象的由来 .....	( 169 )
§ 5-2	双电层 .....	( 170 )

§ 5-3	电动现象 .....	( 180 )
§ 5-4	双电层与胶体的稳定性 .....	( 186 )
§ 5-5	电毛细现象 .....	( 194 )
<b>第六章</b>	<b>表面活性剂</b> .....	<b>( 203 )</b>
§ 6-1	表面活性剂的结构、特性与分类 .....	( 203 )
§ 6-2	表面活性剂在溶液表面上的行为 .....	( 204 )
§ 6-3	表面活性剂在溶液内部的胶团化作用 .....	( 211 )
§ 6-4	表面活性剂溶液的加溶作用 .....	( 229 )
§ 6-5	表面活性剂降低表面张力的作用 .....	( 234 )
§ 6-6	表面膜 .....	( 238 )

# 绪 言

## 一、界面化学及其任务

界面化学是以多相体系为研究对象，研究在相界面发生的各种物理化学过程的学科。两相之间的界面并非一个截然划分的几何平面，而是由一相过渡到另一相的界面区。而与界面区相邻的二个相叫做本体相（见图 0-1）。据量子力学估算，此界面区仅有几个分子厚。界面化学是在原子或分子尺度上研究两相界面上所发生物理化学过程的一门科学。研究这些过程，分析界面性质变化的本质，进而找出变化的规律，用以指导生产实践，促进生产和科学的发展正是界面化学的任务。

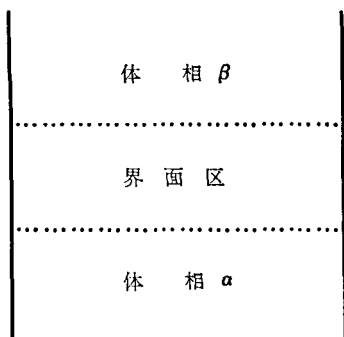


图 0-1 界面区示意图

人类对这门科学的认识经历了一个由浅入深的漫长过程，由于初期的工作是从毛细现象、固体吸附等开始，研究的对象是液体表面及固体表面，所以当时称为表面化学。随

着研究工作的深入发展，发现所研究的固体或液体表面的性质不仅与本体相有关，而且与所接触的邻相也有关系。例如，汞的表面张力在其饱和蒸气下为  $485\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，在水中为  $415\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，在乙醇中为  $389\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，在正庚烷中为  $318\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。所以确切地说我们所研究的是两相间的界面上所发生的各种物理化学问题，而不是某一相的表面。所以称界面化学更为确切。但由于历史上的原因，习惯上有时仍称为表面化学。

## 二、界面化学的发展与各学科的关系

随着现代科学的迅速发展，界面化学不仅在理论上成为一门独立的新兴学科，而且由于很多学科研究的对象涉及界面，或所研究的物理变化和化学变化产生于界面，所以界面化学已成为许多学科的基础，如多相催化理论，胶体化学，生物化学，材料科学，冶金学，选矿学，环境化学等。同样其他学科的发展，如固体物理，量子理论，量子化学等学科的发展又为界面科学的发展提供了理论基础和模型；而新的测试手段的建立（如超高真空技术，电子计算机技术和电子学技术等的发展），也促进了很多表面灵敏仪器的研究和生产。使界面化学研究有了新的发展。现在，人们已能在小于微米级的表面上获得小于百分之一原子单层（小于  $10^{13}$  原子/ $\text{cm}^2$ ）的原子信息，从而开始在原子、分子尺度来研究表面组成、结构和性质。因此，对界面化学本质的认识已上升得到了一个新的高度。

在技术领域，很多技术难点与相界面间的物理变化和化学变化有关，人们应用界面化学的规律可以改变界面物性、改进工业技术、开拓新技术。下面略举数例以说明界面化学的重要性：①有一次，美国导弹火箭失事，经过科学家们认真检查鉴定后认为是由于液体燃料对其导管金属表面润

湿性能欠佳，造成燃料供应中断。经过改进后，导弹火箭顺利升空。②在石油开采工程中，采油量只是储油量的十分之几，大量原油遗留在地层中，但若采用油田注水新技术，在水中溶有高效表面活性剂，以改变油、水、砂粒之间的界面化学性质，就可提高采油率百分之十几至二十几等，增加了原油的产量。③有些同位素核燃料很难通过一般化学方法分离得到，而应用离子交换法就能顺利达到分离和提纯的目的，为核能工业提供了原料。④丝绸化纤很难染色或染后易褪色，但若使用一些润湿渗透剂增加色素基团的渗透力，改变纤维与染色色素基团界面间关系，就能大大改善印染效果。⑤工厂所排放的废气、废液中所含的污染物质很难用一般的吸收或其它分离技术除去，如应用高效的吸附剂则可使废气、废液达到排放标准，甚至可使这些污染物作为重要产品回收，化废为宝。⑥人们通过熔体结晶过程中新相生成的规律的研究，掌握了分子束外延技术，使晶体生长后具有一系列特殊的电学和光学性能，从而诞生了一系列电子器件和光学器件等等。

由此可见，界面化学的基本原理，对于新学科的形成，新技术、新工艺的诞生，对人类科学技术的推动和进步起了极大的作用。因此美国科学院以及有关机构向美国国会提出的《科技新领域今后五年展望》一书中指出，界面科学及其应用是当今科学界八大生长点之一。近年来，我国对界面化学已开始重视，并且将它列为“七五”、“八五”规划重点发展学科之一。各高等理工学院在本科及研究生中开设界面化学选课或必修课越来越普遍，从事界面化学基础理论及其应用的研究人员也日增。界面化学具有灿烂的前景。

### 三、本书的主要内容

根据物质三态的交叉组合形式，可将界面分为以下五种

类型：液-气；固-固；固-气；固-液；液-液。习惯上将固-气及液-气界面分别称为固体表面及液体表面。与这些界面密切有关的现象很多，表 0-1 给出了全部或部分地由界面所引起的现象，或界面在其中起重要作用的现象。

与界面有关的一些现象

表 0-1

界 面	全部或部分地由界面所引起的现象， 或界面在其中起重要作用的现象。
固-气	气体吸附，固-气间的化学反应，催化，固体分解或固体和气体， 升华，尘，烟（气溶胶）等。
固-液	从溶液中吸附溶质，电极过程，固体在液体中的溶解速率，胶体 溶液，催化，润湿，选矿，防水，焊接等。
固-固	固相间反应，粘附和聚合，摩擦与润滑等。
液-气	蒸发，蒸馏，泡沫，表面张力，雾，云，液体吸收气体等。
液-液	乳状液。液-液萃取等。

本教材以物理化学的方法按不同类型的界面分章阐述界面性质随各相变化而变化所遵循的规律。第一章液体表面，从液-气、液-液界面性质的变化，讨论表面化学的基本概念和基本公式；第二章固体表面，从固体表面具有不饱和力场，阐述固体表面的特性、作用在表面中的长程力以及固体表面应力与表面吉布斯能；第三章固-气界面，重点介绍吸附类型、吸附曲线与各种吸附理论（动力学的 BET 理论、热力学吸附膜状态方程理论、吸附势能理论）；第四章固-液界面，着重讨论固体自溶液中的吸附和液体在固体表面上的润湿；第五章界面电现象，讨论固-液界面带电行为、双电层结构、电动现象以及电毛细现象；第六章表面活性剂，介绍表面活性剂的结构、分类、特性、应用以及表面膜。

## 第一章 液体表面

在日常生活中，往往会碰到很多似乎“反常”的现象。例如常压下纯水的温度虽低于零度甚至零下十几度未见结冰，虽高至  $100^{\circ}\text{C}$  以上甚至  $200^{\circ}\text{C}$  仍未见沸腾；土壤中的水会自动上升至地面；在风浪较大的水面上倒些油就会使水面平静，等等。这些现象粗看起来似乎各不相同，但仔细分析一下可发现它们都有一共同特点，即都发生在表面或径度微小的物体上，如晶粒、液滴、气泡、孔隙等。这些微小物体都具有很大的比表面积（单位重量或单位体积所具有的表面积）。例如将  $1\text{cm}^3$  的水分散成直径为  $10^{-6}\text{cm}$  的雾滴，它的表面积就由  $6\text{cm}^2$  增至  $6 \times 10^6\text{cm}^2$ ，增加了百万倍。

那么为什么比表面积很大的物体会会有上述“反常”现象呢？这是因为物体表面的性质与内部很不相同。从分子观点来看，内部分子所处的力场是均匀的，表面分子所处的力场则是不均匀的，因此，这两类分子所具有的能量及其它各种性质就不会一样。在一般情况下，体系所具有的比表面积相当小，故表面的特殊性质可不考虑。但当体系的表面积很大时，表面分子所占的百分比就很大，它的特殊性质就成为矛盾的主要方面而表现出各种“反常”现象。这种表面特殊性质的具体体现就是表面张力。

### § 1-1 物质的基本表面性质——表面张力

#### 一、表面张力与表面吉布斯能

## 1. 表面张力

用细铁丝做成图 1-1 的框，上放一条可自由移动的金属丝  $AB$ ，在框平面上使形成一层肥皂膜，此膜就会自动使金属丝  $AB$  向  $CD$  方向收缩，如图 1-1 所示。这实验虽然简单，却反应了物质的基本表面性质，即肥皂薄膜的表面具有自动收缩的力。这种与表面平行而垂直作用于表面上单位长度的力称为表面张力。它的单位是  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

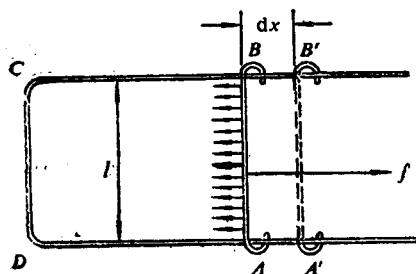


图 1-1 表面张力存在的实验

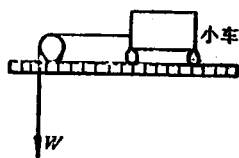


图 1-2 表面张力的力学类比

从分子观点来看，表面张力的存在是由于表面分子净受到液体内部分子对它吸引的结果。此净作用力的方向与液面垂直指向液体内部。所以，表面上的分子总要尽可能地向液体内部钻。由此，在现象上就表现出有一个与表面平行的，并力图使表面收缩的张力。图1-2是这两种力的相互关系的简单力学类比。重物  $W$  在重力场作用下，受力的方向垂直指向地面，而小车所受到的拉力的方向却与地面平行。

## 2. 表面张力与表面吉布斯能的关系

从热力学观点来看，液体的表面张力就是表面吉布斯能。这个问题可作如下分析：

假如将图 1-1 所示的  $AB$  金属丝向右移动  $dx$ ，就需要施加一外力  $f$  对体系做功  $\delta W'$ 。此功称为表面功：



$$\delta W' = f dx \quad (1-1)$$

金属丝  $AB$  向右移动的过程，也可看成是将分子从物体内部拉至表面增加表面积  $A$  的过程，此过程所需之功用以克服表面分子所受的方向指向液体内部的净作用力，故

$$\delta W' = \sigma dA \quad (1-2)$$

式中， $\sigma$  是比例常数。在物理化学中曾提及，在恒温恒压下，体系所得到的上述功是非体积功，其值等于体系的吉布斯能  $G$  的增加，即

$$\delta W' = dG \quad (1-3)$$

合并式 (1-2)、(1-3)，得

$$dG = \sigma dA \quad (1-4)$$

或 
$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1-5)$$

所以，按式 (1-5)， $\sigma$  的热力学意义就是在恒温、恒压下，每增加单位表面积时体系吉布斯能的增量，也就是单位面积上的物质在表面比内部多具有的吉布斯能。故  $\sigma$  称为表面吉布斯能，它的单位是  $J \cdot m^{-2}$ 。

现在再看  $\sigma$  与表面张力的关系。

在上面实验中， $dA = 2l dx$  ( $l$  是金属丝  $AB$  的长度，乘 2 是由于肥皂膜有 2 个表面)。将此代入式 (1-2)，并与式 (1-1) 合并，得

$$f dx = 2\sigma l dx \quad (1-6)$$

或

$$\sigma = \frac{f}{2l} \quad (1-7)$$

因此  $\sigma$  也可理解为与液面平行垂直作用于单位长度的力，这就是表面张力。表面吉布斯能与表面张力这两个概念在数