

吴树森 章燕豪 编著

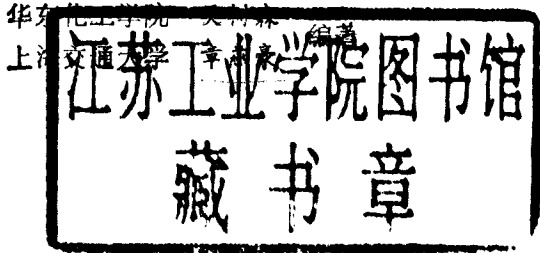
# 界面化学

—原理与应用

华东化工学院出版社

# 界面化学

—原理与应用



华东化工学院出版社

## 内 容 简 介

本书是作者根据其使用多年的“界(表)面化学”讲义修订而成。全书主要内容是阐明界面化学的基本原理与研究方法,同时也对其在工农业各部门的实际应用和学科新发展作了介绍。书中还介绍了作者关于界(表)面张力的部分科研成果。主要内容有液体界面、界面热力学、表面活性剂溶液、不溶物的单分子膜、固体表面及其吸附作用、界面电化学、润湿作用、乳状液与泡沫等八章及参考文献。

本书可作为化学、化工有关专业研究生教材,以及作有关科学研究人员及工程技术人员的参考用书;经适当删节,也可作为大学高年级本科生教学用书。

责任编辑:袁明辉

## 界 面 化 学 Jiemian Huaxue

—原理与应用

吴树森 章燕豪 编著

华东化工学院出版社出版  
(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

上海市竟成印刷厂排版

上海市印刷三厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11.75 字数 316 千字

1989 年 11 月第 1 版 1989 年 11 月第 1 次印刷

印数 1-3000 册

---

ISBN 7-5628-0053-7/O·8 定价: 2.80 元

## 序 言

界面化学是正在迅速发展的学科领域。界面化学的研究不仅具有理论意义,而且在愈来愈多的应用领域中起着重要的作用。近年来,界面化学更在工程技术上取得了许多颇有价值的进展,受到了有关研究人员与工程技术人员的广泛关注。新兴的学科领域必然会反映到高等学校的教学上来,目前国内有不少学校已开设了界(表)面化学课程,华东化工学院和上海交通大学,八年来已为研究生开设了该课程。但国内出版的界面化学教材还不多,特别是尚缺少可供研究生使用的教材,本书就是为此目的而编写的。

作为研究生课程的教材,既需要有较高的理论水平,又应当对界面化学学科新的发展动向和实际应用的开发均要有所介绍。本教材旨在阐明界面化学的基本原理与研究方法,并适当介绍它在化学工业及其他一些工业和日常生活中的实际应用和发展。本书可用作化学、化工各专业及其他有关专业的教材,经适当删节后也可用作大学本科高年级的界(表)面化学教材。一些可供删节的章节与内容用“\*”与“□”标出以供参考,也可以根据不同教学需要自行安排。

界面化学的应用领域十分广泛,作为教材难以包罗无遗,为了便于读者进一步参阅一些专著与应用实例,在书末列有参考书目和界面化学一些重要应用领域的文献与资料。由于文献非常丰富,难免挂一漏万,但其能为读者进一步阅读有关资料提供线索,应该说阅读本书后是会有所裨益的,因此,本书也可供从事界面化学的研究人员、工程技术人员参考。

本书的出版得到华东化工学院研究生院(筹)和上海交通大学应用化学系有关领导的鼎力,在此谨致谢忱。

本教材是在原来的界面化学讲义基础上修订而成的,囿于编

著者水平，疏误之处在所难免，如蒙匡正，不胜感激。

编者  
于上海

# 目 录

0 绪论 .....	1
1 液体界面 .....	4
1.1 液体界面的结构与表面张力 .....	4
1.2 表面张力与表面自由焓 .....	8
1.3 Laplace公式及其应用 .....	11
*1.4 表面张力的测定——基于表面形状的方法 .....	19
1.5 毛细管上升法测表面张力 .....	22
1.6 最大气泡压力法 .....	28
1.7 滴重法 .....	31
*1.8 吊环法 (du Noüy 法) .....	34
1.9 Wilhelmy吊板法 .....	35
*1.10 动(态)表面张力的测定及其应用 .....	37
1.11 界面张力及其理论计算 .....	42
1.12 表面张力的一些应用 .....	46
2 界面热力学 .....	52
2.1 界面热力学基本方程与相平衡条件 .....	52
2.2 Kelvin公式及其应用 .....	56
*2.3 新相形成——成核过程与晶体成长 .....	60
2.4 溶液的表面张力 .....	64
2.5 Gibbs 吸附等温式 .....	69
2.6 Gibbs 吸附等温式的验证 .....	77
2.7 Guggenheim 的热力学处理 .....	80
*2.8 界面相的绝对组成 .....	85
*2.9 表面活度系数 .....	87

2.10	Gibbs 吸附等温式的应用举例	90
3	表面活性剂溶液	96
3.1	表面活性剂	96
3.2	表面活性剂的类型与性质	97
3.3	表面活性剂在溶液表面上的吸附	101
3.4	表面活性剂溶液的性质	109
3.5	胶束作用的热力学处理	113
3.6	胶束的结构、形状与大小	118
3.7	表面活性剂的增溶作用及其应用	122
3.8	胶束催化作用与相迁移催化作用	126
3.9	混合表面活性剂溶液的性质	129
3.10	Gibbs 单分子层与界面状态方程	135
4	不溶物的表面膜	139
4.1	引言	139
4.2	膜的生成	140
4.3	研究单分子膜的实验技术	143
4.4	不溶物单分子膜的状态	147
4.5	单分子膜的热力学	153
4.6	混合膜	155
4.7	不溶物单分子膜的应用	158
4.8	有厚膜及其应用	162
5	固体表面及其吸附作用	168
5.1	固体表面的特征	168
5.2	固体的表面能和表面自由焓	172
5.3	气体在固体表面的吸附	179
5.4	吸附热力学与吸附动力学	184
5.5	吸附的理论模型	194
5.6	多孔固体的吸附行为	211
5.7	固体自溶液中吸附	220
5.8	吸附剂	225

5.9	吸附作用的应用	228
6	界面电化学	232
6.1	界面电荷的来源	232
6.2	可逆电极和极化电极,电毛细现象	234
6.3	双电层模型	239
6.4	动电现象	250
6.5	胶体稳定性的 DLVO 理论	261
6.6	膜电位	268
7	润湿作用	274
7.1	引言	274
7.2	Young 润湿方程与接触角	275
7.3	接触角的测定及其影响因素	276
7.4	润湿过程与润湿方程	283
7.5	固体表面的润湿性质	289
7.6	润湿作用的理论处理	293
7.7	表面活性剂的润湿作用	296
7.8	润湿热与接触角	301
7.9	动润湿与动接触角	303
7.10	润湿作用应用举例	306
8	乳状液和泡沫	312
8.1	乳状液的制备和一般性质	312
8.2	乳状液的类型与鉴别	315
8.3	乳状液的稳定性	322
8.4	破乳	326
*8.5	微乳状液	329
8.6	乳化剂与 HLB 值	334
8.7	泡沫的形成与稳定性	342
8.8	消泡与消泡剂	350
*8.9	乳状液与泡沫在分离技术上的应用	353
	习题	358



参考文献 .....	363
参考书目 .....	363
一些专题与应用的参考资料 .....	364

## 0 绪 论

界面化学亦称表面化学。所谓“界面”即相界面，是指两体相之间的极薄的边界层，其性质与品种取决于组成该系统的两体相的聚集状态。一般可按物质三态——固态、液态和气态——将界面划分为下列五种类型：

液-气，液-液，固-气，固-液，固-固。

在上述分类中，其中至少有一相是凝聚相。如以 G、L、S 分别表示气、液、固三态，则上述五种界面可分别以符号表示为 L/G、L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>、S/G、S/L、S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>，下标 1、2 表示性质不同的两种液体或固体。在许多不同的物理化学或界面化学的著作或文献中，常常把两体相之间的界面称作表面，实质上它们是同义的。只是在习惯上，往往把凝聚相之间的边界层称为界面，而把固/气或液/气的边界层称为固体或液体的表面。然而在某些场合，“表面”一词，仅表示一个几何面，而界面则用以描述接触两相之间的二维薄层，称为表面层或界面层。这种界面层的厚度极薄，可以是单分子层或几个分子层厚。

应该指出，并非所有相界面都是稳定的，两相间能存在稳定界面的先决条件是界面的生成自由焓为正值。若为负值，仅有偶然的起伏因素就可导致界面层不断扩大，最后使一种物质完全均匀分散在另一种物质之中，例如，两种气体的混合一般并无界面存在，而是不同分子的均匀混和；两种互溶的液体或固体在液体中溶解的情况亦复如此。以后在 8（章）中还可以看到，即使是互不混溶的液体只要有适量的表面活性剂存在，就能显著影响界面自由焓而导致自动乳化。

界面层的性质虽与相邻两体相有关，但又有所差异，这主要表现在界面层存在着与体相不同的作用力，例如，表面张力、表面压、

界面电性质、界面粘度、弹性等。界面化学就是研究各类相界面上因存在与体相不同的作用力而产生的种种现象与性质的学科。这涉及一个十分广泛的领域，下表列出一些常见的全部或部分由于界面作用力引起的界面现象。

界 面	由界面作用力引起的现象
液/气	表(界)面张力, 泡沫, 雾, 蒸发, 蒸馏, 冷凝, 吸收, 泡沫分离技术
液/液	乳状液, 萃取, 液膜分离, 乳液聚合, 悬浮聚合, 液-液铺展
固/气	气体的吸附, 催化, 气-固间反应, 尘, 烟(气溶胶), 固体分解得到固体与气体的过程
固/液	催化, 电极过程, 胶体溶液, 动电现象(电泳, 电渗等), 固体在溶液中吸附溶质, 微晶的溶解, 润湿作用, 防水, 焊接, 结晶
固/固	固相反应, 粘附, 摩擦

由表不难看出，对化学工业与工程密切有关的有以下一些方面：

- (1) 相变化过程(例如蒸馏、萃取、吸收、冷凝、结晶、溶解等)；
- (2) 界面化学反应, 催化作用(例如多相催化作用, 胶束催化作用与相转移催化作用)；
- (3) 界面电性质、动电现象、电极过程与相应的工程技术；
- (4) 胶体系统(溶胶、悬浮体、乳状液、泡沫、烟、雾、尘等)的稳定与破坏, 以及与之有关的工艺、技术；
- (5) 润湿作用(例如铺展、粘附或涂布, 浮选, 浸湿, 防水, 焊接, 去污等)；
- (6) 呼附作用, 如气体吸附, 毛细凝聚、溶液吸附与有关的工艺技术(例如泡沫精馏, 离子浮选等)。

由此可见, 界面化学所研究的两相接触界面的范围是很广的。小至胶体分散, 大至湖泊、海洋的表面都可以包括在内; 这两相界面既可以一开始就同时存在, 也可以从一相中“萌芽”新生出另一相而产生界面, 这就是物理化学教科书中提到的“新相生成”, 它是介稳状态存在的重要原因。此外, 有些复杂的系统是一个多相共存的系统, 例如, 液滴粘附在固体表面上, 就涉及气/液、气/固、液/固

三种界面,在筛板塔中以液体吸收气体也涉及好几种界面。但是应指出的是直接接触的只可能是两相界面,不存在三相同时候接触的界面,然而三相直接接触的界线还是存在的,Young 润湿方程就是研究作用在三相界线上的表面张力与接触角  $\theta$  之间关系的公式(见7(章))

最后应该指出的是,在众多的界面现象中均涉及到表(界)面张力,它是一个最基本的重要性质,所以它的精确测定以及有关的实验技术是许多学者与工程技术人员都关心的课题。Laplace 公式不仅为表面张力的测定提供了理论依据,也为研究各类界面现象提供了有效指导。表面张力作为界面热力学性质,使我们有可能凭借热力学方法建立 Kelvin 公式, Gibbs 吸附等温式与 Young 润湿方程。Gibbs 吸附等温式解决各类界面上的吸附平衡,尤其是对表面活性剂性质的研究更具有重要性。Laplace 公式、Kelvin 公式, Gibbs 吸附等温式与 Young 润湿方程是界面化学的四个重要的基本公式,综合运用它们将有助于解决化学工业与工程上遇到的各种界面化学课题。

# 1 液体界面

## 1.1 液体界面的结构与表面张力

表观静止的液体界面从分子水平来看却是剧烈扰动的状态。例如液体与其饱和蒸气呈平衡时，蒸气分子撞击液体表面凝聚为液体的速度与液体分子克服分子间引力而蒸发为蒸气的速度相等。这是一个动态平衡，由气体分子运动论不难估算在每平方厘米的液面上每秒大致有  $1.2 \times 10^{22}$  个分子进出。在相当于一个水分子的面积 ( $0.1\text{nm}^2$ ) 上，每秒也要进出  $1.2 \times 10^7$  个分子。由此可知，表面分子的寿命只有十分之几微秒的数量级。液体表面层的分子与其邻近液层也有分子交换，这是布朗运动的结果。由 Einstein 扩散方程式

$$t = \frac{D}{2x^2},$$

若取  $x=10\text{nm}$ ，一般液体在室温下的扩散系数约为  $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$  的数量级。由上式可得  $t$  约为  $10^{-6}\text{s}$ ，因此这种形式的分子交换也是极其快速的。可以设想，用一个具有合适放大倍数的显微镜观察，表面层应显得十分模糊。但由液相至蒸气相的平均密度的变化应该是连续的。

液体表面层分子与体相内部分子的又一个重要区别是体相内部分子受到周围分子的作用力，从统计平均来说是对称的。在远离临界温度的条件下，由于气、液两相密度的差异，使表面层分子受到指向体相内部并垂直于界面的引力。单位面积上的这种力称为内压。这种分子间引力主要是范德华力，它与分子间距离的 7 次方成反比。所以表面层分子所受邻近分子的引力只限于第一、二层的分子，换言之，离开表面几个分子直径的距离，分子受到的力

基本上已是对称的了。从体相内部将一个分子移到表面层上必须做功,从而使系统的自由焓增加;反之,表面缩小时,表面层上分子移入体相内部,系统的自由焓就下降,因此液体表面有自动收缩的能力。图 1-1 所示为一个由铂丝做成的框中有一层液膜,如果不在右边可移动的铂丝上施加一定的外力  $f$ ,液膜就会收缩。这就表明,在沿液膜的切线方向上一定有与外力  $f$  方向相反、大小相等的垂直于液膜边缘的力在作用着。实验表明,外力  $f$  与液膜边缘的长度成正比(在本例中,由于液膜有两个表面,故边缘总长度等于铂丝长度  $L$  的 2 倍),比例常数与液体的表面特性有关,以  $\sigma$  表示之,称为表面张力,即

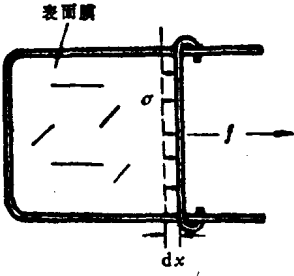


图 1-1

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

上式表明,表面张力是单位长度上的作用力,单位是  $\text{N/m}$  ( $=10^3 \text{ dyn/cm}$ )。它是反抗表面胀大的一种收缩力。它的作用是使一定体积的系统具有最小的表面积。所以液滴在无外力作用时呈圆球形,这时的系统最稳定。表面张力使表面收缩的作用显然与内压有关。但前者是沿着表面的切线方向垂直作用于分界边缘上,而后者则垂直作用于界面而指向液体内部。那么内压是怎样表现为表面“张力”的呢?图 1-2 是一个较好的力学类比,它说明举起重物的功是如何显现为水平拉力的。在扩大液体表面时亦是如此,必须沿表面水平方向施加作用力才能反抗内压把体相内部的分子拉到表面上来。

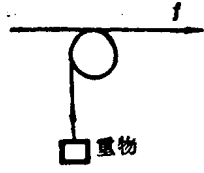


图 1-2 表面张力的力学类比

从热力学看,增加液体表面必须对之做功。仍以图 1-1 的液膜为例,设在  $f$  力作用下铂丝移动了  $dx$  距离,则所需可逆功

$$dW_R^i = f dx. \quad (1-2)$$

上式中环境对系统做功取为正值,以式(1-1)代入,可得

$$dW_R^i = \sigma dA. \quad (1-3)$$

其中  $dA$  等于液膜面积增量  $2Ldx$ 。将此可逆表面功与气体在气缸中的可逆膨胀功  $dW_R = -pdV$  相比较是很有趣的。 $p$  是气体在单位面积器壁或活塞上施加的作用力,  $dV$  是相应的膨胀体积,显然它是三维的。但在式(1-3)中的  $\sigma$  是单位长度上的作用力,相当于作用在框架上的二维压力,  $dA$  是二维的面积变化。因此图 1-1 所示的框架可类比为二维气缸;不同的是气体在气缸中有反抗外力膨胀的倾向,表面张力却有使二维气缸的面积呈现收缩的倾向,所以表现在功上两者差一个负号。将式(1-3)表示为如下形式:

$$\sigma = \frac{dW_R^i}{dA}. \quad (1-4)$$

不难看出,表面张力为系统增加单位面积时所需的可逆功,单位为  $J/m^2$ , 它与  $N/m$  在因次上是一致的。在以往的文献与著作中习惯用  $\text{dyn/cm}$ , 可以用  $1\text{dyn/cm} = 10^{-8}\text{N/m} = 1\text{mN/m}$  的换算关系互相换算。

表 1-1 列出了一些纯物质的表面张力与界面张力数据。所谓纯物质的表面张力,是指纯液体与饱和了本身蒸气的空气相接触时测得的数据。当两相为不互溶的液体或液体与固体时,作用在界面上的张力一般称为界面张力。

表 1-1 表面张力值

液 体	温度/°C	$\sigma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	液 体	温度/°C	$\sigma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
液体/蒸气界面					
水°	20	72.88			
	25	72.14			
	30	71.40			

续表

液体	温度/℃	$\sigma/mN \cdot m^{-1}$	液体	温度/℃	$\sigma/mN \cdot m^{-1}$
有机化合物					
二碘甲烷	20	67.00	乙酸丁酯	20	25.09
二甲亚砜	20	43.54	壬烷	20	22.85
丙烯碳酸酯	20	41.1	甲醇	20	22.50
二甲基苯胺	20	36.56	乙醇	20	22.39
硝基甲烷	20	32.66		30	21.55
苯	20	28.88	辛烷	20	21.62
	30	27.56	庚烷	20	20.14
甲苯	20	28.52	乙醚	25	20.14
三氯甲烷	25	26.67	全氟甲基环己烷	20	15.70
丙酸	20	26.69	全氟庚烷	20	13.19
丁酸	20	26.51	全氟戊烷	20	9.89
四氯化碳	25	26.43			
低沸点物质					
$^4\text{He}$	1 K	0.365	$\text{C}_2\text{H}_6$	180.6K	16.63
$\text{H}_2$	20 K	2.01	Xe	163K	18.6
$\text{D}_2$	20 K	3.54	$\text{N}_2\text{O}$	182.5K	24.26
$\text{N}_2$	75 K	9.41	$\text{Cl}_2$	-30	25.56
Ar	90 K	11.86	$\text{NOCl}$	-10	13.71
$\text{CH}_4$	110 K	13.71	$\text{Br}_2$	20	31.9
$\text{F}_2$	85 K	14.84			
$\text{O}_2$	77 K	16.48			
金属					
Hg	20	486.5	Ag	1100	878.5
	25	485.5	Cu	熔点	1300
	30	484.5	Ti	1680	1688
Na	130	198	Pt	熔点	1800
Ba	720	226	Fe	熔点	1880
Sn	332	543.8			
盐类					
$\text{BiCl}_3$	271	66	$\text{NaNO}_3$	308	116.6
$\text{KClO}_3$	368	81	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	397	129
KNCS	176	101.5	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	595	134.8



续表

液体	温度/℃	$\sigma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	液体	温度/℃	$\sigma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
液/液界面					
液:水					
正丁醇	20	1.8	硝基苯	20	25.2
乙酸乙酯	20	6.8	苯	20	35.0
庚酸	20	7.0	四氯化碳	20	45.0
苯甲醛	20	15.5	正庚烷	20	50.2
液:汞					
水	20	415	正庚烷	20	378
	25	416	苯	20	357
乙醇	20	389			
正己烷	20	378			
液:碳氟高分子					
苯	25	7.8	水	25	57

## 1.2 表面张力与表面自由焓

在一般的物理化学教材中主要考虑系统的膨胀功,但对于有较大界面而且界面张力起重要作用的系统,就必须计及表面功。

由热力学第一定律可知,纯物质组成的系统在可逆的条件下生成单位表面时内能变化为①

$$dU = dQ_R + dW_R \quad (1-5)$$

由于计及界面张力,系统的功应包括膨胀功和表面功,即

$$dW_R = -pdV + \sigma dA.$$

由第二定律,  $dQ_R = TdS$ , 与上式一起代入式 1-5, 可得

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA. \quad (1-6)$$

从此基本方程出发,根据焓  $H \equiv U + pV$ , 自由能  $F \equiv U - TS$ , 自由焓  $G \equiv H - TS$ , 不难导出以下三个考虑表(界)面张力的热力学基本方程

① 本书采用国际规定,物系对外做功,  $dW$  取负值,环境对系统做功,  $dW$  取正值。