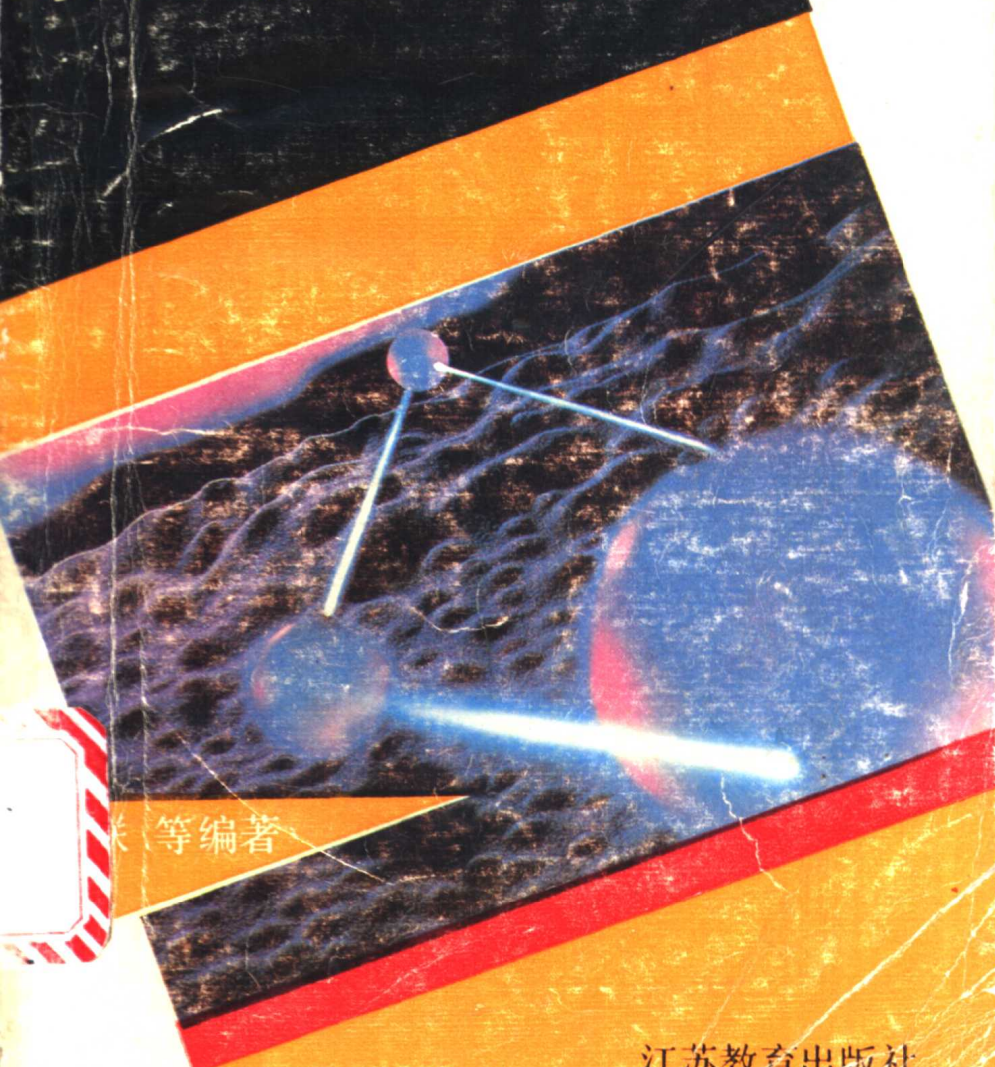


736115

# 表面物理化学 原理与应用



关 等编著

江苏教育出版社

# 表面物理化学原理与应用

吴均联 章蕙珠 张寿龄

史庭娟 储荣邦 著

江苏教育出版社

(苏)新登字第003号

**表面物理化学原理与应用**

吴均联 等著

责任编辑 王瑞书

---

出版发行: 江苏教育出版社  
(南京中央路165号, 邮政编码: 210000)

经 销: 江苏省新华书店

印 刷: 江阴人民印刷厂  
(江阴市南街38号, 邮政编码: 214400)

---

开本787×1092毫米 1/32 印张8.5 字数173,700

1991年9月第1版 1991年9月第1次印刷

印数1—2,840册

---

ISBN 7-5343-1400-3

G·1242 定价: 2.35元

江苏教育版图书若有印刷装订错误, 可向承印厂调换

## 编 者 的 话

本书系从表面化学角度编写的物理化学教材。初稿（原名《表面物理化学教与学》）曾送请南京大学傅献彩教授，南京师范大学赵善成教授审阅，他们对书稿提出了一些宝贵意见。这次定稿时，考虑到适应读者的需要，增写了“表面活性剂的应用”一章，介绍了在生产、生活中表面活性剂的具体应用情况及其前景。

本书用动力学微观理论解释各种界面：气—液（g-l）、气—固（g-s）、液—液（l-l）、液—固（l-s）界面上热力学的宏观物理化学性质，着重介绍“表面活性物质”，“洗涤剂”的多种性能及“表面活性剂”在各领域中的应用。书中还就近年来国内、外各种洗涤剂的复合配方作了具体介绍，对洗涤剂复配的今后国际动向作了评估，对有关的环境污染与治理问题也作了讨论。

本书《表面物理化学原理与应用》的“原理”是指应用性的原理，“应用”是指以原理为依据的应用。所以，本书既可作为有关大专院校开设物理化学课的教材，也可作为洗涤剂、日用化工、医药、农业、石油化工、土壤、选矿、化肥、污水处理、涂料、化妆品、塑料、油墨、冶金、电镀、颜料、造纸、纺织、皮革、陶瓷、食品等专业技术人员的阅读和培训材料。

本书主要由江苏教育学院吴均联副教授执笔。南京大学

章蕙珠副教授，南京烷基苯厂研究所所长、高级工程师张寿龄，南京土壤仪器研究所实验室主任工程师史庭娟，南京船舶雷达研究所高级工程师储荣邦等参加了本书的部分编写工作。

本书写成后曾再次送请高校理科教材编审委员会副主任，南京大学物理化学博士生导师傅献彩教授审阅，傅先生还为本书作了序言。江苏教育学院讲师金浩绘制了部分插图。在本书编著出版过程中，得到江苏教育学院化学系师生的支持和帮助，在此谨致以衷心的感谢。

真诚期望本书能对表面物理化学的教学及应用有所助益。由于作者水平有限，书中错漏不当之处难免，敬请读者批评指正。

编 者

1991年5月

## 序 言

表面科学是近年来非常受到重视的一门学科，原因之一是近代的测试手段突飞猛进，能观测到以前所无法观测到的现象。为了解释这些事实，相应地涌现出不少新的理论，因此，二维化学已逐渐成为一门新兴的学科领域。另一个原因是在界面上具有许多不同于本体的性质，合理地利用这些性质，常常可以解决许多实际问题，例如表面活性物质已成功地广泛使用于工业、农业、石油、环保、纺织、土壤、选矿、医药等以及日常生活中。

国外已有不少有关表面物理化学和表面活性材料的专著出版。近年来，国内虽也有此类专著书籍出版，但远远不能适应当前的需要。

均联和蕙珠同志长期从事物理化学教学与科研，有丰富的教学经验。吴均联同志并有多种书籍出版，他曾多次开设过表面物理化学课程，为配合教学，还编写了《表面物理化学教与学》讲义，本书就是在《教与学》讲义的基础上整理充实而成。本书内容概括了表面物理化学的基本原理，并以相当的篇幅联系实际，介绍了与实际应用有关的内容。书中文字表达严谨、条理清楚、深入浅出，便于自学。本书是一本既有理论又有实际应用的基础专业教材，同时适应面广，也可作为企业科技工作者业务进修的参考书，相信本书的出版一定会受到广大读者的欢迎。

傅 献 彩

1991年5月24日

# 目 录

## 序 言

### 第一章 化学动力学基础

1-1 化学动力学的任务与目的	1
1-2 反应速率表示方法及测定	3
一、反应速率表示方法	3
二、反应速率的测定	6
1-3 速率方程和反应级数	6
一、速率方程和速率常数	6
二、反应级数	9
1-4 简单级数的反应动力学方程	10
一、一级反应	10
二、二级反应	12
三、零级反应	13
四、反应级数的确定	16
1-5 典型复杂反应动力学分析	21
一、对峙反应	21
二、平行反应	23
三、连串反应	25
四、复杂反应速率的近似处理	29
1-6 温度对反应速率的影响	32
一、反应速率与温度关系	32
二、范特荷夫近似经验规则	33

五、阿累尼乌斯方程.....	33
1-7 活化能.....	35
一、活化能.....	36
二、活化能的求算.....	40
1-8 基元反应速率理论.....	42
一、碰撞理论.....	42
二、单分子碰撞理论.....	46
三、过渡状态理论.....	49
四、分子反应动力学理论.....	55
思考与练习题.....	57

## 第二章 固体表面物理化学

2-1 固体表面的吸附作用.....	67
一、固体表面与吸附.....	67
二、物理吸附与化学吸附.....	68
三、固体表面的不均匀性和活性中心.....	70
2-2 吸附等温线.....	71
一、吸附曲线.....	71
二、吸附等温线.....	72
三、朗格缪尔单分子层吸附理论.....	73
四、弗伦德利希等温吸附式.....	79
五、BET多分子层吸附理论.....	80
2-3 化学吸附热.....	83
一、吸附热.....	83
二、积分吸附热和微分吸附热.....	83
三、吸附热的测量.....	83
2-4 化学吸附与多相吸附.....	87
一、多相催化与吸附作用.....	87
二、气-固相催化反应理论.....	87



2-5 气—固相催化反应动力学	89
一、基本概念	89
二、气—固相催化反应动力学	92
思考与练习题	97

### 第三章 液体表面物理化学

3-1 表面吉氏能(焓)和表面张力	100
一、表(界)面张力 $\sigma$	100
二、表面吉氏能(焓)G	103
三、考虑 $\sigma$ 的热力学基本方程	104
四、比表面吉氏焓 $\tilde{G}^\sigma$	106
五、比表面焓 $\tilde{H}^\sigma$ 、比表面熵 $\tilde{S}^\sigma$	106
3-2 拉普拉斯公式与开尔文公式	107
一、弯曲液面下的压力——拉普拉斯(Laplace)公式	107
二、弯曲表面上的蒸气压——开尔文(Kelvin)公式	110
3-3 液体的铺展与润湿	113
一、固体的润湿	113
二、杨氏(T. Young)公式	114
三、液体的铺展	115
3-4 溶液的表面吸附	118
一、溶液表面层的吸附现象	118
二、吉布斯等温吸附方程	120
3-5 溶液中固体表面的吸附	124
思考与练习题	130

### 第四章 胶体表面物理化学

4-1 胶体的特性与制备	134
一、胶体与胶体体系的基本特征	134

二、胶体的制备与纯化	135
4-2 胶体的基本性质	136
一、溶胶的动力学性质	137
二、溶胶的光学性质	145
三、溶胶的电学性质	148
4-3 高分子化合物溶液	158
一、高分子溶液	159
二、高分子电解质	159
4-4 溶胶的稳定性与凝聚作用	161
一、溶胶稳定的主要原因	162
二、位能曲线和凝聚机理	162
三、电解质的胶体凝聚作用	164
四、高分子溶液的盐析作用	165
五、高分子化合物的粘结架桥絮凝作用	166
思考与练习题	167

## 第五章 表面活性物质

5-1 表面活性剂的特征	171
5-2 表面活性剂的分类	172
一、阴(负)离子表面活性剂	173
二、阳(正)离子表面活性剂	174
三、非离子型表面活性剂	175
四、两性表面活性剂	179
五、特殊型表面活性剂	180
5-3 表面活性剂的HLB值	182
一、亲水亲油平衡值—HLB	182
二、HLB估算经验式	183
5-4 表面活性剂的组成、结构与表面活性的关系	186

一、表面活性剂的活性	186
二、表面活性与RX中R基X基的关系	186
5-5 胶束与临界胶束浓度	189
一、胶束与临界胶束浓度 $cmc$	189
二、 $cmc$ 值与活性剂性质的关系	189
三、胶束形成的热力学处理	191
四、表面活性剂 $cmc$ 的影响因素	195
5-6 表面活性剂的性质	197
一、起泡与消泡作用	197
二、乳化和增溶作用	200
三、分散和凝聚	205
四、洗涤去污作用	208
五、其它性质	212

## 第六章 表面活性剂的应用

6-1 在工业方面的应用	213
一、在纺织工业中的应用	213
二、在造纸工业中的应用	215
三、在润滑、防锈、电镀工业中的应用	216
四、在石油、燃料工业中的应用	218
五、在发酵工业中的应用	219
六、在皮革工业中的应用	219
6-2 在农业方面的应用	220
一、农药用表面活性剂	220
二、肥料用表面活性剂	221
三、土壤改良剂	221
6-3 在采矿、浮选中的应用	222
一、浮选剂	222

二、矿山用凝聚剂	223
0-4 在洗涤剂方面的应用	223
一、洗涤与洗涤剂	223
二、洗涤剂的分类	224
三、家用洗涤剂	224
0-5 国内外洗涤剂发展新趋势	245
0-6 表面活性剂与环境	247
一、合成洗涤剂的环境影响	247
二、农药的环境影响	247
三、表面活性剂的生物解降和生物除去	247
四、表面活性剂的生物降解去除和降解中间产物	243
附录1 常用表面活性剂的HLB值	250
附录2 洗衣粉中泡沫的测定方法	251
附录3 去污力的测定方法	252
习题参考答案	255
主要参考文献	256

# 第一章 化学动力学基础

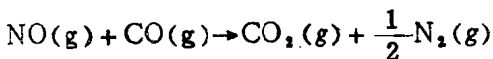
## 1-1 化学动力学的任务与目的

研究化学反应一般涉及两个方面的问题。

1. 热力学(方向、程度、平衡)问题:反应的方向、程度,外界的影响,都可用热力学原理来判断、计算。但热力学研究方法不考虑反应速度、机理,不涉及微观结构。热力学只能作宏观的了解,不能用微观的解释。

2. 动力学(速率、机理)问题:热力学指出了化学反应的可能性,但有否现实性,必须借助动力学的研究。

从热力学中知道,常温、常压下一个反应的 $\Delta G^\circ < 0$ 时,则为自发反应, $\Delta G^\circ = 0$ 时为平衡状态, $\Delta G^\circ > 0$ 时为正向非自发反应。但是 $\Delta G^\circ < 0$ 的自发反应,并非一定有现实意义。例如,汽车尾气中CO与NO的反应,其 $\Delta G^\circ < 0$ ,其反应式



298K及101.325kPa时, $\Delta_r G_m^\circ = -343.8\text{kJ} < 0$ (正向自发),且 $K_c = 10^{60}$ 反应能进行得很完全。

即使尾气中CO + NO浓度很低时也可全部转为无毒气体 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ,但事实上由于反应速率很慢,在常温、常压(298K 101.325kPa),没有适当的催化剂存在时,此反应是不可能进行的,此时必须运用动力学来研究提高其反应速率的途

径，设法把热力学上可能进行的反应变为现实。

化学动力学是研究化学反应速率和反应机理（历程）的科学。动力学的基本任务：

1. 研究反应速率及宏观因素，如温度、浓度、催化剂、溶剂以及光、电、磁等对反应速率的影响。这是化学动力学的基本内容，有时也称宏观反应动力学。

2. 从微观上探讨各种影响速率的原因，进一步研究反应实际进行的具体步骤（途径），即所谓的反应机理和历程问题。近年来，动力学实验技术与理论已发展、深入到分子水平，研究基元反应规律，这就是微观反应动力学的任务。

化学动力学研究的目的，是使人们主动了解、掌握各种反应的速率、条件、催化剂，使化学反应按人们需要的速率进行，找出反应速率大小的关键，自觉地控制反应条件和速率，更有效地为人类服务。

注意几点：

1. 热力学必须与动力学相互配合，才能完善地解决实际问题。

2. 化学反应速率之快慢，千差万别。

爆炸反应  $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$  （特快）

离子反应  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$  （快）

钟乳反应，石油、煤的形成反应速率极慢。目前，动力学研究的反应多数限于中等速率的反应。

3. 速率快的反应和慢的反应均有现实意义，如照相反应要快，腐蚀反应要慢。

4. 动力学的研究、发展较热力学迟，且没有热力学完整。目前为止，尚有大量反应机理及其基本问题尚未清楚，

有待解决。

5. 动力学研究的问题是微观的，研究的方法是宏观的。影响反应速率的因素很多，而一些复杂的非基元反应的速率、机理问题，则更为复杂。因此，到目前为止，化学动力学上大多还是采用宏观的研究方法。

## 1-2 反应速率表示方法及测定

### 一、反应速率表示方法

化学动力学研究的反应有均相反应和复相反应。气相反应与溶液中反应属均相反应。有几个相参加的反应称复(多)相反应。复相反应是在界面上进行的。催化剂表面上的反应是多(复)相反应。本章着重讨论均相反应动力学。

反应速率的定义在不同情况下有不同的定义，就一般均相反应等容体系中反应速率可定义为：单位时间内，反应物浓度的减少量或生成物浓度的增加量。

$$\begin{array}{l} \text{反应计量式} \quad aA + bB \longrightarrow pE + qF \\ \text{浓度变化率} \quad \frac{-dC_A}{dt} \quad \frac{-dC_B}{dt} \quad \frac{+dC_E}{dt} \quad \frac{+dC_F}{dt} \end{array}$$

注意几点：

1. 反应物浓度(C)随时间(t)而降低,生成物浓度随时间而增加。
2. 以反应物浓度变化率表示的速率须加“-”号,因为 $dC_A < 0$ ,  $dC_B < 0$ , 而速率必须是正值。
3. 同一反应中,反应物浓度下降与生成物浓度增加是同

时进行的。对于任一物质(A、B、E、F)浓度随时间的变化率(速率)都表示该反应在相同条件下的反应速率。其物理意义是相同的,但数值可相同也可不同。通常选用易测定的那种物质的浓度随时间变化率来表示该反应的速率。

4. 不同变化率表示式中系数间应满足下列关系,

$$\frac{1}{a} \left( -\frac{dC_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left( -\frac{dC_B}{dt} \right) = \frac{1}{p} \left( \frac{dC_E}{dt} \right) = \frac{1}{q} \left( \frac{dC_F}{dt} \right) \quad (1-1)$$

5. 非均相(g-s)反应系统中界面反应速率表示方法,单位固体表面(或单位体积、单位重量固体)上,单位时间内生成物*i*的物质的量(单位: mol)的改变值 $dn_i$ 。如

$$r' = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-2)$$

$$r'' = \frac{1}{V_s} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-3)$$

$$r''' = \frac{1}{W} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-4)$$

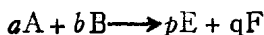
式中 $r'$ 、 $r''$ 、 $r'''$ 为非均相反应速率;  $S$ 、 $V_s$ 、 $W$ 分别为固体表面积、体积、重量。它们间换算关系为

$$r' \cdot S = r'' \cdot V_s = r''' \cdot W \quad (1-5)$$

6. 反应速率除了用浓度对时间变化率 $\pm \frac{dC_i}{dt}$ 来表示外,还可以用反应进度 $\xi$ 对时间 $t$ 的变化率来表示。

$$r_\xi = \frac{d\xi}{dt} \quad (1-6)$$

$\xi$ 表示反应进行的程度,称反应进度。 $r_\xi$ 是以反应进度表示的反应速率。对于反应





$$t=0 \quad n_{A,0} \quad n_{B,0} \quad n_{E,0} \quad n_{F,0}$$

$$t=t \quad n_{A,t} \quad n_{B,t} \quad n_{E,t} \quad n_{F,t}$$

$\xi$  定义为各物质的量 ( $n$ , 单位是 mol) 变化的绝对值与相应计量系数之比值。又称单位 (摩尔) 反应进度。

$$\begin{aligned} \text{即} \quad \xi &= \frac{(n_{A,t} - n_{A,0})}{-a} = \frac{(n_{B,t} - n_{B,0})}{-b} = \frac{n_{E,t} - n_{E,0}}{p} \\ &= \frac{n_{F,t} - n_{F,0}}{q} \end{aligned} \quad (1-7)$$

$$\text{微分式:} \quad d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_E}{p} = \frac{dn_F}{q} \quad (1-8)$$

按国际和我国 GB 规定, 反应速率

$$r_{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad (1-9)$$

物理意义:  $dt$  时间内进行  $d\xi$  mol 的反应, 即有  $a d\xi$  mol A 和  $b d\xi$  mol B 反应掉, 生成  $p d\xi$  mol E 和  $q d\xi$  mol F。设  $\gamma_i$  为计量式中各物质  $i$  的系数。反应物  $\gamma_i$  为负值, 生成物  $\gamma_i$  为正值, 则

$$r_{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\gamma_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-10)$$

显然,  $\frac{d\xi}{dt}$  永远为正值, 与所选物质种类无关。国际上

(IUPAC) 推荐的反应速率定义为

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\gamma_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-11)$$

式中  $V$  为反应体系所占体积。该定义中的速率也与所选物质的种类无关。目前惯用的速率定义  $r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$  不符合 IUPAC 定义, 但由于目前各书尚未统一规定, 本书仍按习惯定义, 反应速率为