

绪 论

1. 胶体化学的发展^[1]

“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,仅仅是表现上的类似,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^[2,3]

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 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 $6 \ 000 \text{ m}^2$ ，体系的表面能为 460 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/cm	分割后的立方体数	总表面积 S	比面积 S_0/cm^{-1}	0℃时水的单位体积表面能 J
1	1	6 cm^2	6	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	10^3	60 cm^2	6×10^1	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	10^6	600 cm^2	6×10^2	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	10^9	6000 cm^2	6×10^3	4.6×10^{-2}
$1 \times 10^{-4}(1\text{ }\mu\text{m})$	10^{12}	6 m^2	6×10^4	4.6×10^{-1}
$1 \times 10^{-5}(0.1\text{ }\mu\text{m})$	10^{15}	60 m^2	6×10^5	4.6×10^{-5}
$1 \times 10^{-6}(0.01\text{ }\mu\text{m})$	10^{18}	600 m^2	6×10^6	46
$1 \times 10^{-7}(1\text{ nm})$	10^{21}	6000 m^2	6×10^7	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	$>0.1\text{ }\mu\text{m}$ ($>1 \times 10^{-7}\text{ m}$)	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)	$0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ nm}$ ($10^{-7} \sim 10^{-9}\text{ m}$)	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 沫	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^[5]

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^[4]

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

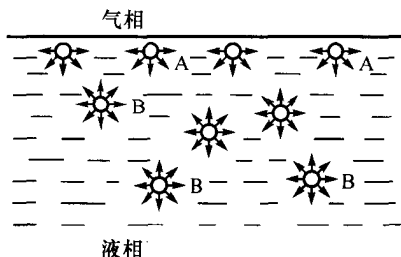


图 1-1 分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

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

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 σ ,则

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

比例常数 σ 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, σ 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 σ 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, σ 的定义是

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, n_i} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \quad (1-5)$$

所以体系的表面能不但与温度、压力有关，而且随着体系中组分的改变而改变。

若体系中有多种组分和几种界面，则各种界面的 σ_i 常用的定义为

$$\sigma_i \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T, p, n_i, A_{j \neq i}} \quad (1-6)$$

此式的物理意义就是在恒温、恒压和恒组成下，可逆地改变第 i 种界面而其他界面不变时，体系吉布斯函数的变化量。

在恒温、恒压和恒组成的条件下，若有几种界面同时改变，则体系吉布斯函数的变化为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_1} \right) dA_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial A_2} \right) dA_2 + \cdots = \sigma_1 dA_1 + \sigma_2 dA_2 + \cdots \quad (1-7)$$

若各种界面面积的变化皆为单位面积时，则体系吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = \sum_i \sigma_i \quad (1-8)$$

式中， σ_i 前的正、负号随各种界面面积的增加或减少而定。

当我们要扩大液体表面时，会感到有一种收缩力存在，例如，用 Π 形铂丝浸于液面下，然后垂直地从液面向上拉，如图 1-2，当铂丝从液体中拉出并高于原来液面时，液体的表面积就增加了。这时，液体表面有一种反抗拉力 F 而使液体表面收缩的力。物理学上定义，沿着液体表面，垂直作用于单位长度上的紧缩力叫作表面张力，也以 σ 表示。

如果用拉力 F 将铂丝提到高度为 h 的过程中，对体系所做的功是 $Fh = W'$ ，由于增加的表面积是 lh 的两倍，所以体系增加的表面能是 $2lh\sigma$ 。因此

$$Fh = 2lh\sigma$$

整理得

$$\sigma = F/2l \quad (1-9)$$

由上式可以看出， σ 既是表面能，

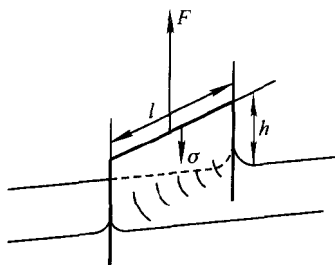


图 1-2 反抗扩大表面时的表面张力示意图

又是体现在作用线的单位长度上液体表面的收缩力，所以又称为表面张力，它的单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

表面能或表面张力的大小决定于相界面分子之间的作用力，也就是决定于两个体相的性质。它随着体相的组成、温度等的不同而异。表 1-1 列出几种常见体系的表面张力。

表 1-1 20°C 时液体的表面张力

液 体	$\sigma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	液 体	$\sigma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
水	72.75	乙醇	22.3
苯	28.88	正丁醇	27.5
醋酸	27.6	正己烷	18.4
丙酮	23.7	正辛烷	21.8
四氯化碳	26.8	汞	485

2. 温度和压力对液体表面张力的影响

实验结果表明，液体的表面张力随温度升高而下降，图 1-3 是四氯化碳的表面张力随温度的变化曲线。当温度升高接近临界温度 t_c 时，液-气界面逐渐消灭，表面张力趋于零。

根据热力学关系式可得

$$(\partial S / \partial A)_{T, V} = -(\partial \sigma / \partial T)_{A, V}$$

$$(\partial S / \partial A)_{T, p} = -(\partial \sigma / \partial T)_{A, p}$$

$$(1-10)$$

对于多组分体系可得

$$(\partial S / \partial A)_{T, V, n_i} = -(\partial \sigma / \partial T)_{A, V, n_i} \quad (1-11)$$

$$(\partial S / \partial A)_{T, p, n_i} = -(\partial \sigma / \partial T)_{A, p, n_i}$$

由 σ 的定义和式 (1-10) 可得

$$\begin{aligned} \sigma &= (\partial F / \partial A)_{T, V} = (\partial U / \partial A)_{T, V} - T(\partial S / \partial A)_{T, V} \\ \sigma &= (\partial U / \partial A)_{T, V} + T(\partial \sigma / \partial T)_{A, V} \end{aligned} \quad (1-12)$$

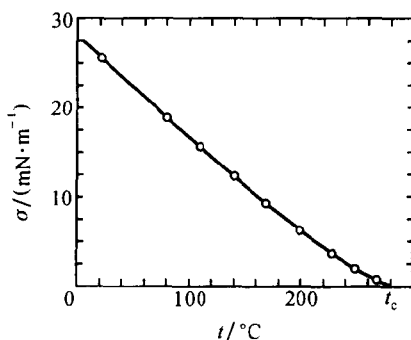


图 1-3 四氯化碳的表面张力与温度的关系曲线

或

$$(\partial U/\partial A)_{T,V} = \sigma - T(\partial \sigma/\partial T)_{A,V} \quad (1-13)$$

$$\begin{aligned} \sigma &= (\partial G/\partial A)_{T,p} = (\partial H/\partial A)_{T,p} - T(\partial S/\partial A)_{T,p} \\ \sigma &= (\partial H/\partial A)_{T,p} + T(\partial \sigma/\partial T)_{A,p} \end{aligned} \quad (1-14)$$

或

$$(\partial H/\partial A)_{T,p} = \sigma - T(\partial \sigma/\partial T)_{A,p} \quad (1-15)$$

上式中 $(\partial U/\partial A)_{T,V}$ 和 $(\partial H/\partial A)_{T,p}$ 是指定条件下, 改变单位表面积时体系的热力学能和焓的相应变化: $(\partial \sigma/\partial T)_{A,V}$ 和 $(\partial \sigma/\partial T)_{A,p}$ 是相应的条件时, 表面张力的温度系数。已知在恒温下可逆地增加体系的表面积, 则环境所做的表面功为 $\delta W' = \sigma dA$, 伴生的热效应为 $\delta Q = T dS$ 。所以由式(1-12)和式(1-15)知, $T(\partial \sigma/\partial T)_{A,V}$ 和 $T(\partial \sigma/\partial T)_{A,p}$ 就是在恒温条件下, 可逆地增加单位面积时体系所吸收的热。因此式(1-13)~(1-15)表明: 恒温、恒压下改变单位表面积时, 体系的焓变为环境向体系所做的表面功及在保持体系恒温而从环境吸入的热量。实验也表明 $-T(\partial \sigma/\partial T)_{A,V}$ 是正值, 也就是说表面张力的温度系数应是负值。这意味着在绝热过程中, 如果表面积增大, 体系的温度将要下降, 这与实验结果是一致的。

至于表面张力与温度的关系, 目前还没有满意的方程来描述, 只有一些经验方程。根据实验结果已经知道, 非缔合性液体的表面张力与温度的关系基本上是线性的, 而且可以用下式表示:

$$\sigma_T = \sigma_0[1 - K(T - T_0)] \quad (1-16)$$

式中, σ_T 和 σ_0 分别为 T 和 T_0 时相应的表面张力, K 为表面张力的温度系数。

当温度升高到临界温度时, 液、气两相界面将消失, 这时表面张力为零。Eötvös 根据这一事实, 应用对应状态定律导出下列方程式:

$$\sigma V_m^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1-17)$$

式中, V_m 为液体的摩尔体积, T_c 为临界温度, k 为常数。式(1-17)对非缔合性液体比较适合, 对于非极性液体, k 值约为 $2.2 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

Ramsay 和 Shields 认为, 实际上在略低于临界温度时, 液-气界面就

已经消失。因此，要将 T_c 改为 $(T_c - 6.0)$ ，因而在式(1-17)的基础上提出了下列修正公式：

$$\sigma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6.0) \quad (1-18)$$

此式比较常用于描述表面张力与温度的关系。

此外，Guggenheim 根据实验结果，总结出如下关系式：

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (1-19)$$

对于有机液体 n 为 $11/9$ ，对于液态金属， n 接近与 1。^[1]

总之，温度对液体或溶液表面张力的影响是不可忽视的，因此在测定液体或溶液的表面张力时，要保持较好的恒温条件。

从理论上可以导出 $(\partial \sigma / \partial p)_{T, A} = (\partial V / \partial A)_{T, p}$ 。根据此关系式应可考察压力对液体表面张力的影响。但实际上 $(\partial V / \partial A)_{T, p}$ 不易测定，且测定 $(\partial \sigma / \partial p)_{T, A}$ 也难以实现，因为体系的压力主要通过液体的蒸气压和空气（或惰性气体）的压力来控制。在一定温度下液体的蒸气压不变，因此只能改变空气或惰性气体的压力。但是空气或惰性气体都会溶于液体，并为液面所吸附；而且随着压力的不同，溶解度和吸附量都会改变。这样，所测的表面张力的变化包括了溶解、吸附、压力等因素的综合影响。因此，难于定量地讨论压力对液体表面张力的影响了。

1.2 弯曲液体表面的现象

1. 弯曲液体表面下的附加压力

通常我们遇到大面积的水面总是平坦的。但是一些小面积液面，如毛细管中的液面、沙子或粘土之间的毛细缝液面，以及气泡、水珠上的液面，这些都是曲面。液体曲面下的压力与平面下的压力不同。由于液体的表面张力总是力图收缩液体体积。对于凸液面，如图 1-4(a)所示，由于表面张力的方向是切于表面并垂直于作用线上， σ 向着缩小表面的方向，使得液体表面产生向着液体内部的附加压力 Δp 。附加压力为液面内、外压力之差，即

$$\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}}$$

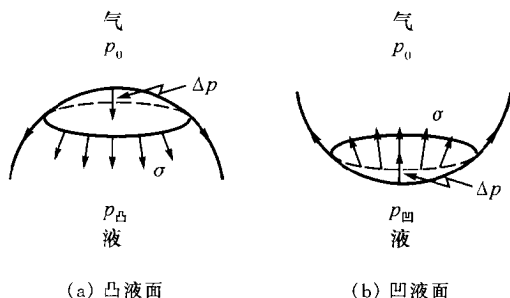


图 1-4 弯曲液面下的附加压力示意图

如果气相压力为 p_0 ，凸形液面下的压力为 $p_{\text{凸}}$ ，则有 $p_{\text{凸}}$ 是附加压力和气相压力之和 $p_{\text{凸}} = p_0 + \Delta p$ ，即 $\Delta p = p_{\text{凸}} - p_0$ 且 $\Delta p > 0$ 。凹液面内的压力与凸形液面正好相反，如图 1-4 (b) 所示， $\Delta p = p_{\text{凹}} - p_0$ 。由于液面内的压力有使凹面变成平面的趋势，液面下的压力 $p_{\text{凹}}$ 小于气相压力，因此对于凹液面，附加压力应当是负值，即 $\Delta p < 0$ 。

如果是平液面，由于表面张力沿着平面作用，表面收缩力向四方伸开并相互抵消，所以附加压力为零。

2. Laplace 方程

如图 1-5 所示，在任意弯曲液面上取一小块长方形曲面 $ABCD$ ，其面积为 xy 。在曲面上任意选两个互相垂直的截面，它们的交线为曲面上 O 点的法线，两个截面割于曲面上的两条曲线的曲率半径，分别为 R_1 和 R_2 。当曲面取得足够小时，两个曲率半径倒数之和 $1/R_1 + 1/R_2$ ① 总是恒定的。如果令曲面 $ABCD$ 沿着法线方向移动 $dz = OO'$ 距离，曲面移到 $A'B'C'D'$ ，其面积扩大为 $(x + dx)(y + dy)$ 。所以移动后曲面面积的增量为

①几何学已经证明，通过任意曲面上的一点 O ，作两个互相垂直的正交截面，它们的交线为曲面 O 点的法线，对于 O 点任意一对正交截面割于曲面上的两条曲线的曲率半径为 R_1 和 R_2 。它们的倒数和都是相同的值即 $1/R_1 + 1/R_2 = \text{常数}$ 。

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = x dy + y dx$$

由于面积增加，体系得到的表面功为

$$W' = \sigma(x dy + y dx)$$

因为曲面两边存在附加压力 Δp ，所以当曲面位移 dz 时，相应地环境要做的体积功为

$$W = \Delta p \cdot xy dz \quad (1-20)$$

当体系达到平衡时，上述的表面功和体积功必然相等，即

$$\sigma(x dy + y dx) = \Delta p \cdot xy dz$$

由图 1-5 可以看出，比较两个相似三角形得

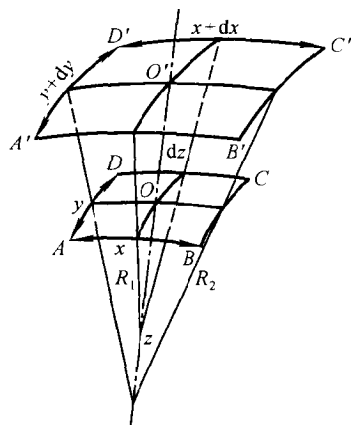


图 1-5 任意弯曲面的液面扩大时所做功的分析

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \text{ 或 } dx = \frac{x}{R_1} dz$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \text{ 或 } dy = \frac{y}{R_2} dz$$

将 dx dy 与 dz 的关系式代入式(1-20)得

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-21)$$

式(1-21)就是 Laplace 方程。这是适用于任意曲面的一般公式，它表示了附加压力与表面张力成正比，与曲率半径成反比，即曲率半径越小，附加压力越大。

如果曲面是球面的一部分，则曲面各处的曲率半径都相等，即 $R_1 = R_2 = R$ ，因此 Laplace 方程就可以写成：

$$\Delta p = 2\sigma/R \quad (1-22)$$

如果曲面是圆柱状，那么曲面上一个曲率半径是圆的半径 R ，另一个曲率半径是 ∞ ，所以 Laplace 方程可以写成：

$$\Delta p = \sigma/R \quad (1-23)$$

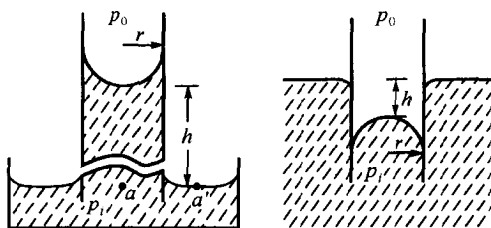
如果是气相中的气泡，如肥皂泡一样，这时由于泡有两个气 - 液界面，而且这两个球形界面的半径基本相等，所以气泡内外的压差为

$$\Delta p = 4\sigma / R \quad (1-24)$$

这表明，一个肥皂泡的泡内压力比外压大，因此吹出肥皂泡后，若不堵住吹管口，泡就很快缩小，直至缩成液滴。

3. 毛细现象

由于附加压力而引起毛细管内液面与管外液面有高度差的现象称为毛细现象。如图 1-6(a) 所示，当毛细管壁能被液体很好地润湿时，毛细管内液面就呈现凹面。因为凹液面的附加压力 $\Delta p < 0$ ，所以凹液面内的压力 $p_{\text{凹}}$ 比大气压 p_0 小，其压差为 $\Delta p = 2\sigma/r$ 。这里的 r 是凹液面的曲率半径，为负值。若液面为球面，则 r 也是毛细管的半径。所以要保持管内、外液体在同一水平上，即 a 和 a' 两处的压力相等，毛细管内的液柱必然要上升 h 的高度，使 $p_0 = p_i + \Delta\rho \cdot gh$ 。因此毛细管上升的高度与附加压力成正比，即



(a) 毛细管上升

(b) 毛细管下降

图 1-6 毛细现象

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = \Delta\rho \cdot gh \quad (1-25)$$

式中， $\Delta\rho$ 是界面两边的液相和气相的密度差， g 是重力加速度。

同样可以理解，当液体不能润湿毛细管壁时，管内液面就呈现凸形半球面。因为凸液面内的压力比液面上方气相的压力大，所以管内液柱反而下降，如图 1-6(b) 所示。下降的深度 h 也与附加压力成正比，同样服

从式(1-25)。移项得

$$\frac{2\sigma}{\Delta\rho \cdot g} = rh = A^2 \quad (1-26)$$

式中, A 为毛细管常数。

以上讨论的两种情况都属于液面与管壁形成的接触角 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 180^\circ$ 的极限条件, 而通常遇到的往往是液面与管壁形成一定接触角 θ 的情况。如图 1-7 所示, 如果这时液面仍然是圆球面的一部分, 而且液面的曲率半径为 $R = R_1 = R_2$ 。由于 $r/R = \cos\theta$, 所以式(1-26) 可以写成:

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (1-27)$$

相应地毛细管上升或下降公式应为

$$\Delta\rho \cdot gh = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (1-28)$$

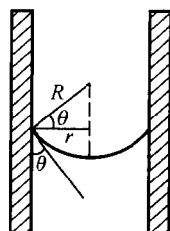


图 1-7 毛细管半径与曲率半径的关系

实际上, 毛细管内的液面不可能都是球面的一部分, 而是以毛细管中心轴为旋转轴的旋转曲面。因此, 要对毛细管上升高度进行精确的计算, 还必须考虑弯曲面与球面的偏离。比较精确的处理方法需考虑曲面上的任意点 (x, y) 的两个相应曲率半径 R_1 和 R_2 随 x, y 的坐标而改变。设

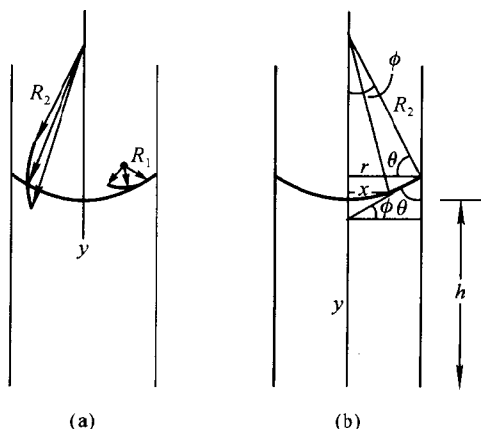


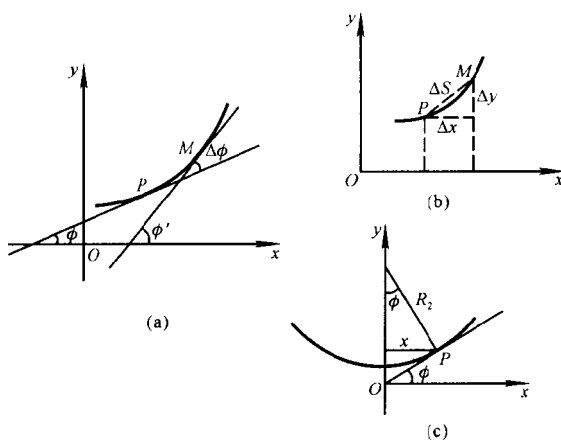
图 1-8 任意通过 y 轴的平面与毛细管壁弯曲面的剖面图

毛细管截面是个圆, 则弯曲面的旋转剖面图如图 1-8 所示。任意一点的曲率半径 R_1 的摆动面就在纸面上。 y 轴选在毛细管的中心轴, 它表示在弯曲面上任意点对管外水平面的高度坐标; x 轴垂直于 y 轴, 它表示在弯曲面上任意点与毛细管中心轴距离的坐标。从解析几何可知, 曲面上任意点的两个曲率半径 R_1 和 R_2 可表示为 ①

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y''}{[1 + (y')^2]^{3/2}}$$

①若毛细管弯曲面上任意点 $P(x, y)$, 它的两个相互垂直的曲率半径分别为 R_1 和 R_2 。设 R_2 的面垂直于纸面, R_1 的面平行于纸上, 与弯曲面相交的方程式是 $y = f(x)$, 如图(a)中的 PM 曲线。在 P 点附近取一点 M , 令弧长 $PM = \Delta S$ 。 P 点和 M 点的切线倾角分别为 ϕ 和 ϕ' , 所以切线转角为 $\Delta\phi = \phi' - \phi$

根据曲率定义 $K = 1/R_1 = \lim(\Delta\phi/\Delta S) = d\phi/dS$ 。如图(b)所示。



$$PM = \Delta S = [(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2]^{1/2}$$

当 $\Delta x \rightarrow 0$ 时, $\Delta S/\Delta x = dS/dx$, $\Delta y/\Delta x = dy/dx$ 。因此 $dS = [1 + (dy/dx)^2]^{1/2} dx$, 由于 $\tan\phi = y' = dy/dx$, 故 $\phi = \tan^{-1}y'$, $d\phi = \{1/[1 + (y')^2]\} dy'$, 而 $dy' = y''dx$, 所以 $d\phi = \{y''/[1 + (y')^2]\} dx$ 。因此在曲线 $y = f(x)$ 上 P 点的曲率为

$$K = \frac{d\phi}{dS} = \frac{y''}{[1 + (y')^2][1 + (y')^2]^{1/2}} = \frac{y''}{[1 + (y')^2]^{3/2}} = \frac{1}{R_1}$$

如图(c)所示, 垂直于纸面摆动的曲率半径 R_2 是弯曲面上 P 点的法线与毛细管中心轴线交点的线段。

$\sin\phi = x/R_2$, $1/R_2 = \sin\phi/x$, 因为 $\sin\phi = \tan\phi/[1 + (\tan^2\phi)]^{1/2} = y'/[1 + (y')^2]^{1/2}$, 所以 $1/R_2 = y''/[x[1 + (y')^2]^{1/2}]$