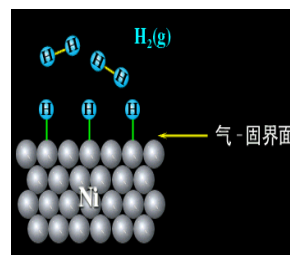
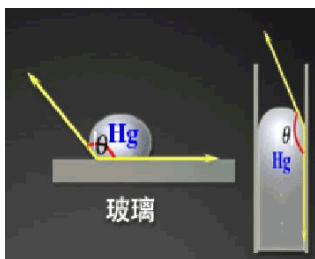
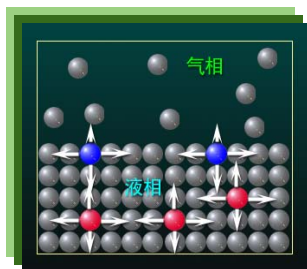


### 第九章 界面现象



#### 主要内容

- 表面吉布斯自由能和表面张力
- 弯曲表面下的附加压力和蒸气压
- 液体界面的性质
- 不溶性表面膜
- 液-固界面现象
- 表面活性剂及其作用
- 固体表面的吸附

#### 9.1 表面吉布斯自由能和表面张力

##### 表面和界面

##### 界面现象的本质

##### 比表面

##### 分散度与比表面

##### 表面功

##### 表面自由能

##### 表面张力

##### 界面张力与温度的关系

##### 影响表面张力的因素

- 表面和界面 (surface and interface)

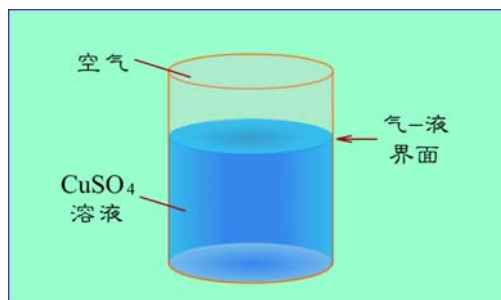
界面是指两相接触的约几个分子厚度的过渡区，若其中一相为气体，这种界面通常称为表面。

严格讲表面应是液体和固体与其饱和蒸气之间的界面，但习惯上把液体或固体与空气的界面称为液体或固体的表面。

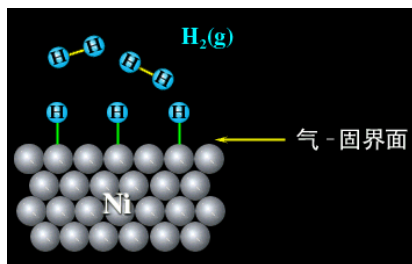
常见的界面有：气-液界面，气-固界面，液-液界面，液-固界面，固-固界面。

常见的界面有：

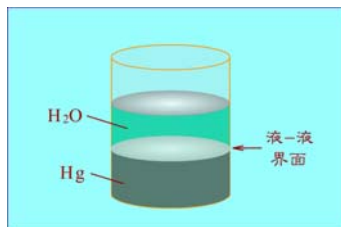
#### 1. 气-液界面



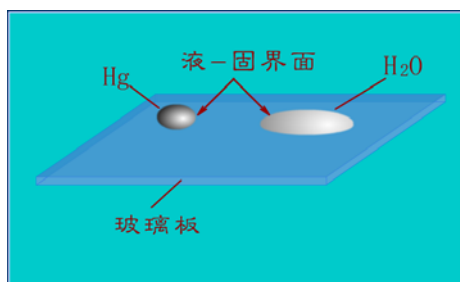
#### 2. 气-固界面



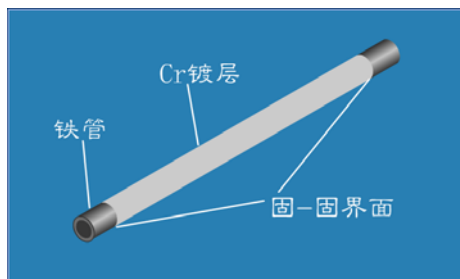
3. 液-液界面



4. 液-固界面



5. 固-固界面



● 界面现象的本质

表面层分子与内部分子相比，它们所处的环境不同。

体相内部分子所受四周邻近相同分子的作用力是对称的，各个方向的力彼此抵销；

但是处在界面层的分子，一方面受到体相内相同物质分子的作用，另一方面受到性质不同的另一相中物质分子的作用，其作用力未必能相互抵销，因此，界面层会显示出一些独特的性质。

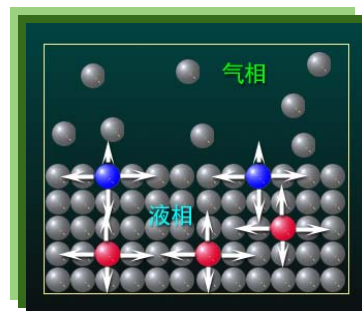
对于单组分体系，这种特性主要来自于同一物质在不同相中的密度不同；对于多组分体系，则特性来自于界面层的组成与任一相的组成均不相同。

最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面。

液体内部分子所受的力可以彼此抵销，但表面分子受到体相分子的拉力大，受到气相分子的拉力小（因为气相密度低），所以表面分子受到被拉入体相的作用力。

这种作用力使表面有自动收缩到最小的趋势，并使表面层显示出一些独特性质，如表面张力、表面吸附、毛细现象、过饱和状态等。

● 比表面 (specific surface area)



比表面通常用来表示物质分散的程度，有两种常用的表示方法：一种是单位质量的固体所具有的表面积；另一种是单位体积固体所具有的表面积。即：

$$A_m = A/m \quad \text{或} \quad A_v = A/V$$

式中， $m$  和  $V$  分别为固体的质量和体积， $A$  为其表面积。目前常用的测定表面积的方法有 BET 法和色谱法。

### ●分散度与比表面

把物质分散成细小微粒的程度称为分散度。把一定大小的物质分割得越小，则分散度越高，比表面也越大。

例如，把边长为 1cm 的立方体  $1\text{cm}^3$  逐渐分割成小立方体时，比表面增长情况列于下表：

边长 $l/m$	立方体数	比表面 $A_v / (m^2/m^3)$
$1 \times 10^{-2}$	1	$6 \times 10^2$
$1 \times 10^{-3}$	$10^3$	$6 \times 10^3$
$1 \times 10^{-5}$	$10^9$	$6 \times 10^5$
$1 \times 10^{-7}$	$10^{15}$	$6 \times 10^7$
$1 \times 10^{-9}$	$10^{21}$	$6 \times 10^9$

从表上可以看出，当将边长为  $10^{-2}\text{m}$  的立方体分割成  $10^{-9}\text{m}$  的小立方体时，比表面增长了一千万倍。

可见达到 nm 级的超细微粒具有巨大的比表面积，因而具有许多独特的表面效应，成为新材料和多相催化方面的研究热点。

边长 $l/m$	立方体数	比表面 $A_v / (m^2/m^3)$
$1 \times 10^{-2}$	1	$6 \times 10^2$
$1 \times 10^{-3}$	103	$6 \times 10^3$
$1 \times 10^{-5}$	109	$6 \times 10^5$
$1 \times 10^{-7}$	1015	$6 \times 10^7$
$1 \times 10^{-9}$	1021	$6 \times 10^9$

### ●表面功 (surface work)

由于表面层分子的受力情况与本体中不同，因此如果要把分子从内部移到界面，或可逆的增加表面积，就必须克服体系内部分子之间的作用力，对体系做功。

温度、压力和组成恒定时，可逆使表面积增加  $dA$  所需要对体系作的功，称为表面功。用公式表示为：

$$\delta W' = \gamma dA$$

式中  $\gamma$  为比例系数，它在数值上等于当  $T, P$  及组成恒定的条件下，增加单位表面积时所必须对体系做的可逆非膨胀功。

表面自由能 (surface free energy)

考虑了表面功，热力学基本公式中应相应增加  $dA$  一项，即：

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

由此可得：

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

广义的表面自由能定义：

保持相应的特征变量不变，每增加单位表面积时，相应热力学函数的增值。

狭义的表面自由能定义：

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_B}$$

保持温度、压力和组成不变，每增加单位面积时，Gibbs 自由能的增加值称为表面 Gibbs 自由能，或简称表面自由能或表面能，用符号  $\sigma$  或  $\gamma$  表示，单位为  $J \cdot m^{-2}$ 。

●表面张力 (surface tension)

在两相(特别是气-液)界面上，处处存在着一种张力，它垂直与表面的边界，指向液体方向并与表面相切。

把作用于单位边界线上的这种力称为表面张力，用  $\gamma$  表示，单位是  $N \cdot m^{-1}$ 。

将一含有一个活动边框的金属线框架放在肥皂液中，然后取出悬挂，活动边在下面。由于金属框上的肥皂膜的表面张力作用，可滑动的边会被向上拉，直至顶部。

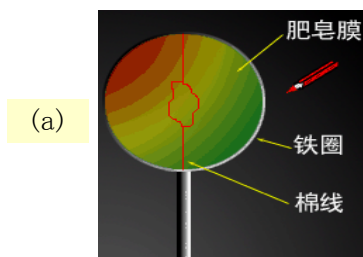
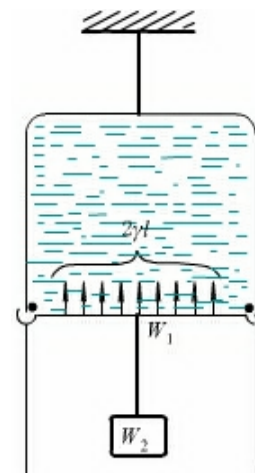
如果在活动边框上挂一重物，使重物质量  $W_2$  与边框质量  $W_1$  所产生的重力  $F$  ( $F = (W_1 + W_2)g$ ) 与总的表面张力大小相等方向相反，则金属丝不再滑动。

这时  $F = 2\gamma l$

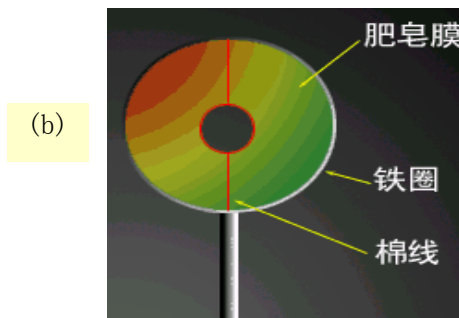
$l$  是滑动边的长度，因膜有两个面，所以边界总长度为  $2l$ ，就是作用于单位边界上的表面张力。

如果在金属线框中间系一线圈，一起浸入肥皂液中，然后取出，上面形成一液膜。

由于以线圈为边界的两边表面张力大小相等方向相反，所以线圈成任意形状可在液膜上移动，见(a)图。



如果刺破线圈中央的液膜，线圈内侧张力消失，外侧表面张力立即将线圈绷成一个圆形，见(b)图，清楚的显示出表面张力的存在。



●界面张力与温度的关系

温度升高，界面张力下降，当达到临界温度  $T_c$  时，界面张力趋向于零。这可用热力学公式说明：因为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P,n_B} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P,n_B}$$

运用全微分的性质，可得：

等式左方为正值，因为表面积增加，熵总是增加的。所以  $\gamma$  随  $T$  的增加而下降。

Ramsay 和 Shields 提出的  $\gamma$  与  $T$  的经验式较常用：

$$\gamma V_m^{2/3} = k (T_c - T - 6.0)$$

式中  $V_m$  为摩尔体积， $k$  为普适常数，对非极性液体， $k = 2.2 \times 10^{-7} J \cdot K^{-1}$ 。

●影响表面张力的因素

(1) 分子间相互作用力的影响

对纯液体或纯固体，表面张力决定于分子间形成的化学键能的大小，一般化学键越强，表面张力越大。(金属键) > (离子键) > (极性共价键) > (非极性共价键)，两种液体间的界面张力，介于两种液体表面张力之间。

(2) 温度的影响 温度升高，表面张力下降。

(3) 压力的影响

表面张力一般随压力的增加而下降。因为压力增加，气相密度增加，表面分子受力不均匀性略有好转。另外，若是气相中有别的物质，则压力增加，促使表面吸附增加，气体溶解度增加，也使表面张力下降。

## 9.2 弯曲表面下的附加压力与蒸气压

### ●弯曲表面下的附加压力

1. 在平面上
2. 在凸面上
3. 在凹面上

### ●Young-Laplace 公式

### ●Klvin 公式

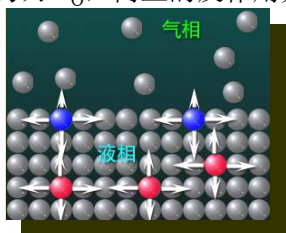
### ●弯曲表面下的附加压力

1. 在平面上

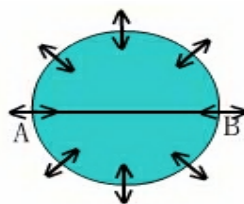
研究以 AB 为直径的一个环作为边界，由于环上每点的两边都存在表面张力，大小相等，方向相反，所以没有附加压力。

设向下的大气压力为  $P_0$ ，向上的反作用力也为  $P_0$ ，附加压力  $P_S$  等于零。

$$P_S = P_0 - P_0 = 0$$



剖面图

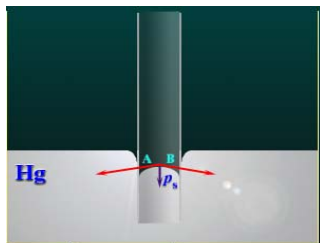


液面正面图

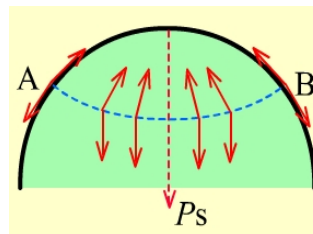
(2) 在凸面上:

研究以 AB 为弦长的一个球面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与液面相切，大小相等，但不在同一平面上，所以会产生一个向下的合力。

所有的点产生的总压力为  $P_S$ ，称为附加压力。凸面上受的总压力为： $P_0 + P_S$   $P_0$  为大气压力， $P_S$  为附加压力。



剖面图

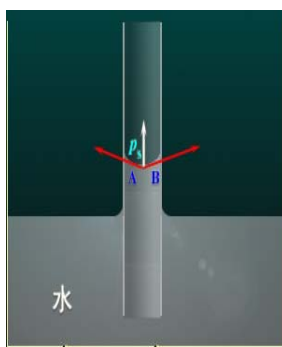


附加压力示意图

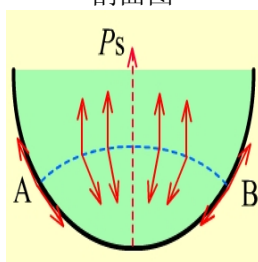
(3) 在凹面上:

研究以 AB 为弦长的一个球形凹面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与凹形的液面相切，大小相等，但不在同一平面上，所以会产生一个向上的合力。

所有的点产生的总压力为  $P_s$ ，称为附加压力。凹面上向下的总压力为： $P_0 - P_s$ ，所以凹面上所受的压力比平面上小。



剖面图



附加压力示意图

杨-拉普拉斯公式

1805 年 Young-Laplace 导出了附加压力与曲率半径之间的关系式：

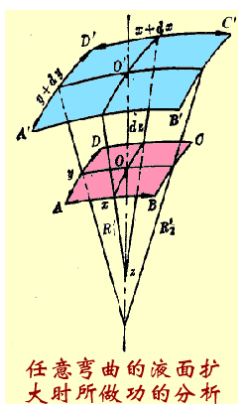
一般式：
$$P_s = \gamma \left( \frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

特殊式（对球面）：
$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

根据数学上规定，凸面的曲率半径取正值，凹面的曲率半径取负值。所以，凸面的附加压力指向液体，凹面的附加压力指向气体，即附加压力总是指向球面的球心。

Young-Laplace 一般式的推导

1. 在任意弯曲液面上取小矩形曲面 ABCD (红色面)，其面积为  $xy$ 。曲面边缘 AB 和 BC 弧的曲率半径分别为  $R_1$  和  $R_2$ 。
2. 作曲面的两个相互垂直的正截面，交线  $Oz$  为  $O$  点的法线。
3. 令曲面沿法线方向移动  $dz$ ，使曲面扩大到  $A'B'C'D'$  (蓝色面)，则  $x$  与  $y$  各增加  $dx$  和  $dy$ 。



任意弯曲的液面扩大时所做功的分析

4. 移动后曲面面积增加  $dA$  和  $dV$  为：

$$\begin{aligned} dA &= (x + dx)(y + dy) - xy \\ &= xdy + ydx \\ dV &= xydz \end{aligned}$$

5. 增加  $dA$  面积所作的功与克服附加压力  $P_s$  增加  $dV$  所作的功应该相等, 即:

$$\gamma dA = P_s dV$$

$$\gamma(xdy + ydx) = P_s xydz \quad (A)$$

6. 根据相似三角形原理可得:

$$(x + dx)/(R'_1 + dz) = x/R'_1 \quad \text{化简得 } dx = xdz/R'_1$$

$$(y + dy)/(R'_2 + dz) = y/R'_2 \quad \text{化简得 } dy = ydz/R'_2$$

7. 将  $dx, dy$  代入 (A) 式, 得:

$$P_s = \gamma \left( \frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

8. 如果是球面,  $R'_1 = R'_2$ , 则:

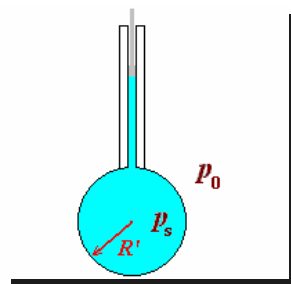
$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

●Young-Laplace 特殊式的推导

(1) 在毛细管内充满液体, 管端有半径为  $R'$  的球状液滴与之平衡。

外压为  $p_0$ , 附加压力为  $p_s$ , 液滴所受总压为:

$$p_0 + p_s$$

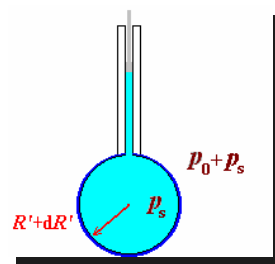


2. 对活塞稍加压力, 将毛细管内液体压出少许, 使液滴体积增加  $dV$ , 相应地其表面积增加  $dA$ 。克服附加压力  $p_s$  环境所作的功与可逆增加表面积的吉布斯自由能增加应该相等。

$$V = \frac{4}{3}\pi R'^3 \quad dV = 4\pi R'^2 dR'$$

代入得:

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$



●附加压力与毛细管中液面高度的关系

1. 曲率半径  $R'$  与毛细管半径  $R$  的关系:

$$R' = R/\cos\theta$$

如果曲面为球面, 则  $R' = R$ 。

$$2. \quad p_s = 2\gamma/R' = (r_l - r_g)gh$$

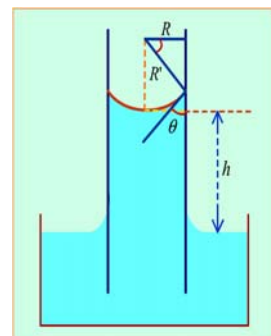
因  $r_l \gg r_g$  所以:  $p_s = 2\gamma/R' = r_l gh$

$$\text{一般式: } 2\gamma \cos\theta/R = Drgh$$

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

液体 ( $T, p_l$ )      饱和蒸汽 ( $T, p_g$ )

对小液滴与蒸汽的平衡, 应有相同形式, 设气体为理想气体。



$$\left[ \frac{\partial G_m(l)}{\partial p_l} \right]_T dp_l = \left[ \frac{\partial G_m(g)}{\partial p_g} \right]_T dp_g$$

$$V_m(l)dp_l = V_m(g)dp_g$$

$$V_m(l)(p_l - p_l^0) = RT \ln \frac{p_g}{p_{g,0}}$$

$$p_1 - p_1^0 = p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_g = \frac{2\gamma V_m(l)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

这就是 Kelvin 公式，式中  $r$  为曲率半径， $M$  为摩尔质量。

Kelvin 公式也可以表示为两种不同曲率半径的液滴或蒸汽泡的蒸汽压之比，或两种不同大小颗粒的饱和蒸汽压之比。

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s} M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

对凸面， $R'$  取正值， $R'$  越小，液滴的蒸汽压越高，或小颗粒的溶解度越大。

对凹面， $R'$  取负值， $R'$  越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。

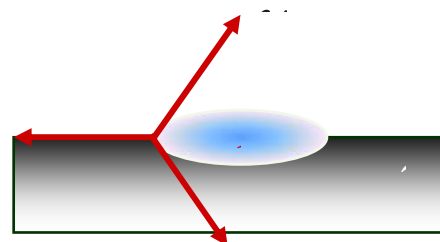
### 9.3 液体界面的性质

- 液体的铺展
- 表面活性物质
- 非表面活性物质
- Gibbs 吸附公式
- 正吸附和负吸附
- 两亲分子在气液界面上的定向排列
- 液体的铺展

一种液体能否在另一种不互溶的液体上铺展，取决于两种液体本身的表面张力和两种液体之间的界面张力。

一般说，铺展后，表面自由能下降，则这种铺展是自发的。

大多数表面自由能较低的有机物可以在表面自由能较高的水面上铺展。



设液体 1 和 2 的表面张力和界面张力分别为  $\sigma_{1,g}$ 、 $\sigma_{2,g}$  和  $\sigma_{1,2}$ 。

在三相接界点处， $\sigma_{1,g}$  和  $\sigma_{1,2}$  的作用力企图维持液体 1 不铺展；

而  $\sigma_{2,g}$  的作用是使液体铺展，如果  $\sigma_{2,g} > (\sigma_{1,g} + \sigma_{1,2})$ ，则液体 1 能在液体 2 上铺展。

#### ● 表面活性物质

能使水的表面张力明显降低的溶质称为表面活性物质。

这种物质通常含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链或碳环有机化合物。亲水基团进入水中，憎水基团企图离开水而指向空气，在界面定向排列。

表面活性物质的表面浓度大于本体浓度，增加单位面积所需的功较纯水小。非极性成分愈大，表面活性也愈大。

#### ● 非表面活性物质

能使水的表面张力明显升高的溶质称为非表面活性物质。如无机盐和不挥发的酸、碱等。

这些物质的离子有水合作用，趋向于把水分子拖入水中，非表面活性物质在表面的浓度低于在本体的浓度。

如果要增加单位表面积，所作的功中还必须包括克服静电引力所消耗的功，所以表面张力升高。

#### Gibbs 吸附公式

式中  $G_2$  为溶剂超量为零时溶质 2 在表面的超额。

$$\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$$



它的物理意义是：在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。即：

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1(n_2^0/n_1^0)}{A}$$

$a_2$  是溶质 2 的活度， $dg/da_2$  是在等温下，表面张力  $g$  随溶质活度的变化率。

正吸附和负吸附

吉布斯吸附公式通常也表示为如下形式：

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}$$

1.  $dg/dc_2 < 0$ ，增加溶质 2 的浓度使表面张力下降， $G_2$  为正值，是正吸附。表面层中溶质浓度大于本体浓度。表面活性物质属于这种情况。

2.  $dg/dc_2 > 0$ ，增加溶质 2 的浓度使表面张力升高， $G_2$  为负值，是负吸附。表面层中溶质浓度低于本体浓度。非表面活性物质属于这种情况。

### ●两亲分子在气液界面上的定向排列

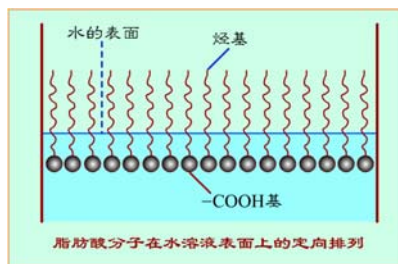
根据实验，脂肪酸在水中的浓度达到一定数值后，它在表面层中的超额为一定值，与本体浓度无关，并且和它的碳氢链的长度也无关。

这时，表面吸附已达到饱和，脂肪酸分子合理的排列是羧基向水，碳氢链向空气。

根据这种紧密排列的形式，可以计算每个分子所占的截面积  $A_m$ 。

$$A_m = \frac{1}{L \Gamma_2}$$

式中  $L$  为阿伏加德罗常数， $G_2$  原来是表面超额，当达到饱和吸附时， $G_2$  可以作为单位表面上溶质的物质的量。



## 9.5 液-固界面现象

### ●粘附功

### ●浸湿功

### ●内聚功

### ●铺展系数

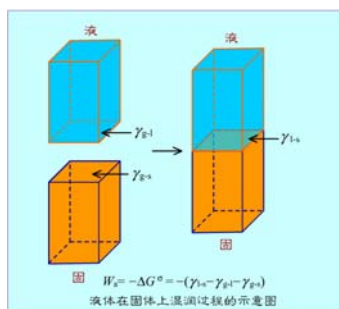
### ●接触角

### ●粘附功 (work of adhesion)

在等温等压条件下，单位面积的液面与固体表面粘附时对外所作的最大功称为粘附功，它是液体能否润湿固体的一种量度。粘附功越大，液体越能润湿固体，液-固结合得越牢。

在粘附过程中，消失了单位液体表面和固体表面，产生了单位液-固界面。粘附功就等于这个过程表面吉布斯自由能变化值的负值。

$$W_a = -\Delta G^\sigma = -(\gamma_{l-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s})$$



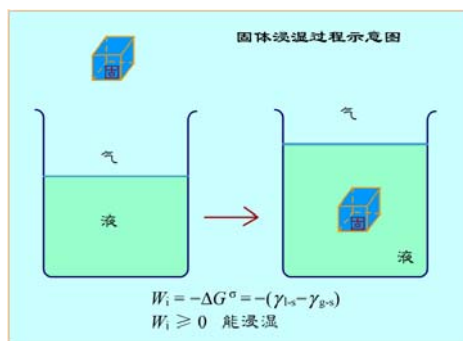
●浸湿功(work of immersion)

等温、等压条件下,将具有单位面积的固体可逆地浸入液体中所作的最大功称为浸湿功,它是液体在固体表面取代气体能力的一种量度。

只有浸湿功大于或等于零,液体才能浸湿固体。在浸湿过程中,消失了单位面积的气、固表面,产生了单位面积的液、固界面,所以浸湿功等于该变化过程表面自由能变化值的负值。

$$W_i = -\Delta G^\sigma = -(\gamma_{l-s} - \gamma_{g-s})$$

$$W_i \geq 0 \text{ 能浸湿。}$$

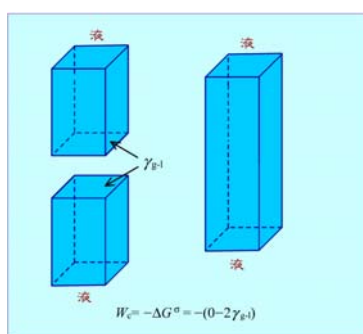


●内聚功(work of cohesion)

等温、等压条件下,两个单位液面可逆聚合为液柱所作的最大功称为内聚功,是液体本身结合牢固程度的一种量度。

内聚时两个单位液面消失,所以,内聚功在数值上等于该变化过程表面自由能变化值的负值。

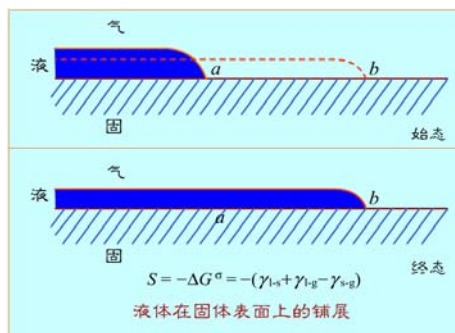
$$W_c = -\Delta G^\sigma = -(0 - 2\gamma_{g-l})$$



●铺展系数(spreading coefficient)

等温、等压条件下,单位面积的液固界面取代了单位面积的气固界面并产生了单位面积的气液界面,这个过程表面自由能变化值的负值称为铺展系数,用  $S$  表示。若  $S \geq 0$ ,说明液体可以在固体表面自动铺展。

$$S = -\Delta G^\sigma = -(\gamma_{l-s} + \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g})$$



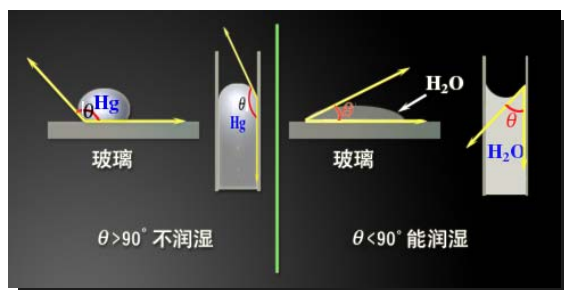
●接触角(contact angle)

在气、液、固三相交界点,气-液与气-固界面张力之间的夹角称为接触角,通常用  $\theta$  表示。

若接触角大于  $90^\circ$ ，说明液体不能润湿固体，如汞在玻璃表面；  
若接触角小于  $90^\circ$ ，液体能润湿固体，如水在洁净的玻璃表面。  
接触角的大小可以用实验测量，也可以用公式计算：

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}}$$

接触角的示意图：



## 9.6 表面活性剂及其应用

- 表面活性剂分类
- 常用表面活性剂类型
- 表面活性剂效率和有效值
- 胶束
- 临界胶束浓度
- 亲水亲油平衡
- 表面活性剂的重要作用：润湿作用、起泡作用、增溶作用、乳化作用、洗涤作用
- 浮游选矿
- 乳状液类型
- 表面活性剂分类

表面活性剂通常采用按化学结构来分类，分为离子型和非离子型两大类，离子型中又可分为阳离子型、阴离子型和两性型表面活性剂。显然阳离子型和阴离子型的表面活性剂不能混用，否则可能会发生沉淀而失去活性作用。

表面活性剂：1. 离子型 阳离子型、阴离子型、两性型  
2. 非离子型

常用表面活性剂类型

阴离子表面活性剂

$\text{RCOONa}$  羧酸盐、 $\text{R-OSO}_3\text{Na}$  硫酸酯盐、 $\text{R-SO}_3\text{Na}$  磺酸盐、 $\text{R-OP(O)}_3\text{Na}_2$  磷酸酯盐

阳离子表面活性剂

$\text{R-NH}_2 \cdot \text{HCl}$  伯胺盐、

两性表面活性剂

$\text{R-NHCH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$  氨基酸型、甜菜碱型

非离子表面活性剂

$\text{R-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$  脂肪醇聚氧乙烯醚

$\text{R-(C}_6\text{H}_4\text{)-O(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{H}$  烷基酚聚氧乙烯醚

$\text{R}_2\text{N-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{H}$  聚氧乙烷胺

$\text{R-CNH(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{H}$  聚氧乙烷酰胺

$\text{R-COOCH}_2\text{(CHOH)}_3\text{H}$  多元醇型

表面活性剂效率和有效值

●表面活性剂效率

使水的表面张力明显降低所需要的表面活性剂的浓度。显然，所需浓度愈低，表面活性剂的性能愈好。

●表面活性剂有效值

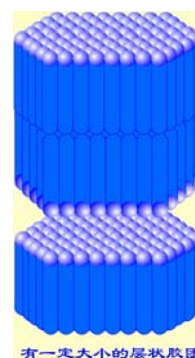
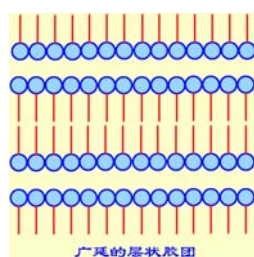
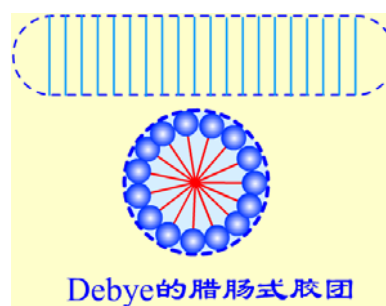
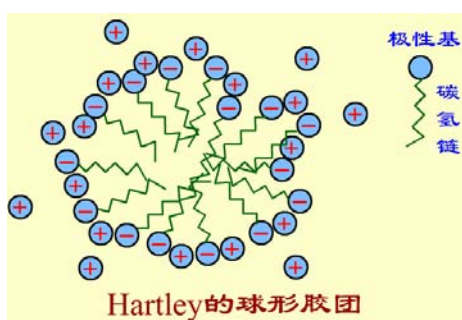
能够把水的表面张力降低到的最小值。显然，能把水的表面张力降得愈低，该表面活性剂愈有效。

表面活性剂的效率与有效值在数值上常常是相反的。例如，当憎水基团的链长增加时，效率提高而有效值降低。

●胶束(micelle)

表面活性剂是两亲分子。溶解在水中达一定浓度时，其非极性部分会自相结合，形成聚集体，使憎水基向里、亲水基向外，这种多分子聚集体称为胶束。

随着亲水基不同和浓度不同，形成的胶束可呈现棒状、层状或球状等多种形状。

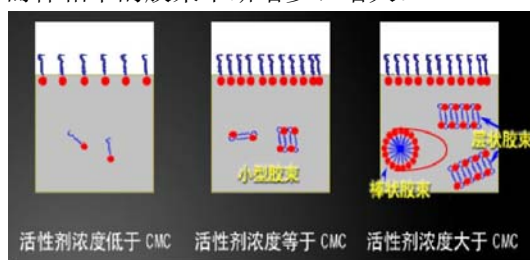


●临界胶束浓度(critical micelle concentration)

临界胶束浓度简称 CMC

表面活性剂在水中随着浓度增大，表面上聚集的活性剂分子形成定向排列的紧密单分子层，多余的分子在体相内部也三三两两的以憎水基互相靠拢，聚集在一起形成胶束，这开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度。

这时溶液性质与理想性质发生偏离，在表面张力对浓度绘制的曲线上会出现转折。继续增加活性剂浓度，表面张力不再降低，而体相中的胶束不断增多、增大。



●亲水亲油平衡(hydrophile-lipophile balance)

表面活性剂都是两亲分子，由于亲水和亲油基团的不同，很难用相同的单位来衡量，所以 Griffin 提出了用一个相对的值即 HLB 值来表示表面活性物质的亲水性。对非离子型的表面活性剂，HLB 的计算公式为：

$$\text{HLB 值} = \frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量} + \text{憎水基质量}} \times 100/5$$

例如：石蜡无亲水基，所以 HLB=0

聚乙二醇，全部是亲水基，HLB=20。

其余非离子型表面活性剂的 HLB 值介于 0~20 之间。

根据需要，可根据 HLB 值选择合适的表面活性剂。例如：HLB 值在 2~6 之间，可作油包水型的乳化剂；8~10 之间作润湿剂；12~18 之间作为水包油型乳化剂。

HLB 值	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
		——			——			——			
	石蜡	W/O 乳化剂		润湿剂	洗涤剂		增溶剂				
		——		——		——					
				聚乙二醇							
				O/W 乳化剂							

### ● 表面活性剂的重要作用

表面活性剂的用途极广，主要有五个方面：

#### 1. 润湿作用

表面活性剂可以降低液体表面张力，改变接触角的大小，从而达到所需的目的。

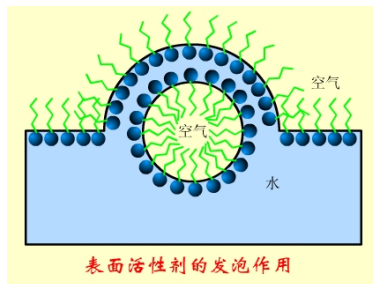
例如，要农药润湿带蜡的植物表面，要在农药中加表面活性剂；

如果要制造防水材料，就要在表面涂憎水的表面活性剂，使接触角大于 90°。

#### 2. 起泡作用

“泡”就是由液体薄膜包围着气体。有的表面活性剂和水可以形成一定强度的薄膜，包围着空气而形成泡沫，用于浮游选矿、泡沫灭火和洗涤去污等，这种活性剂称为起泡剂。

也有时要使用消泡剂，在制糖、制中药过程中泡沫太多，要加入适当的表面活性剂降低薄膜强度，消除气泡，防止事故。



#### 3. 增溶作用

非极性有机物如苯在水中溶解度很小，加入油酸钠等表面活性剂后，苯在水中的溶解度大大增加，这称为增溶作用。

增溶作用与普通的溶解概念是不同的，增溶的苯不是均匀分散在水中，而是分散在油酸根分子形成的胶束中。

经 X 射线衍射证实，增溶后各种胶束都有不同程度的增大，而整个溶液的依数性变化不大。

#### 4. 乳化作用

一种或几种液体以大于 10<sup>-7</sup>m 直径的液珠分散在另一不相混溶的液体之中形成的粗分散体系称为乳状液。

要使它稳定存在必须加乳化剂。根据乳化剂结构的不同可以形成以水为连续相的水包油乳状液 (O/W)，或以油为连续相的油包水乳状液 (W/O)。

有时为了破坏乳状液需加入另一种表面活性剂，称为破乳剂，将乳状液中的分散相和分散介质分开。例如原油中需要加入破乳剂将油与水分开。



## 5. 洗涤作用

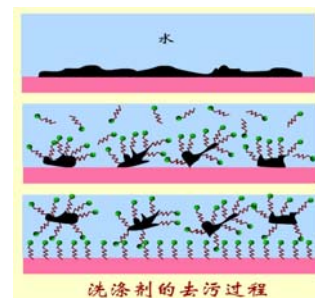
洗涤剂中通常要加入多种辅助成分，增加对被清洗物体的润湿作用，又要有起泡、增白、占领清洁表面不被再次污染等功能。

其中占主要成分的表面活性剂的去污过程可用示意图说明：

A. 水的表面张力大，对油污润湿性能差，不容易把油污洗掉。

B. 加入表面活性剂后，憎水基团朝向织物表面和吸附在污垢上，使污垢逐步脱离表面。

C. 污垢悬在水中或随泡沫浮到水面后被去除，洁净表面被活性剂分子占领。



## ● 浮游选矿

首先将粗矿磨碎，倾入浮选池中。在池水中加入捕集剂和起泡剂等表面活性剂。

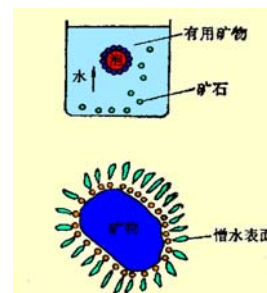
搅拌并从池底鼓气，带有有效矿粉的气泡聚集表面，收集并灭泡浓缩，从而达到了富集的目的。

不含矿石的泥砂、岩石留在池底，定时清除。

浮游选矿的原理图

当矿砂表面有 5% 被捕集剂覆盖时，就使表面产生憎水性，它会附在气泡上一一起升到液面，便于收集。

选择合适的捕集剂，使它的亲水基团只吸在矿砂的表面，憎水基朝向水。



## ● 乳状液类型

简单的乳状液通常分为两大类。习惯上将不溶于水的有机物称油，将不连续以液珠形式存在的相称为内相，将连续存在的液相称为外相。

1. 水包油乳状液，用 O/W 表示。内相为油，外相为水，这种乳状液能用水稀释，如牛奶等。

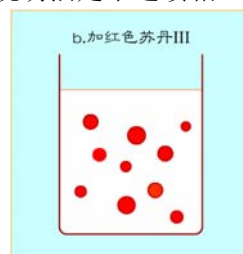
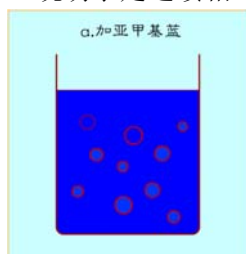
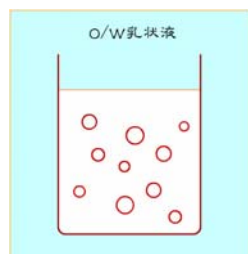
2. 油包水乳状液，用 W/O 表示。内相为水，外相为油，如油井中喷出的原油。

检验水包油乳状液 加入水溶性染料如亚甲基蓝，

加入油溶性的染料红色苏丹 III，

说明水是连续相。

说明油是不连续相。



## ● 固体表面的吸附

固体表面的特性

吸附剂和吸附质

吸附量的表示

吸附量与温度、压力的关系

吸附等温线的类型

## ● 毛细凝聚现象

研究气体吸附实验的方法：静态法（重量法、容量法）、动态法

吸附等温线 物理吸附

吸附等压线 化学吸附

吸附等量线、Langmuir 吸附等温式 物理吸附向化学吸附的转变

Freundlich 吸附等温式、BET 吸附等温式 吸附热

固体表面上的原子或分子与液体一样，受力也是不均匀的，而且不像液体表面分子可以移动，通常它们是定位的。

固体表面是不均匀的，即使从宏观上看似乎很光滑，但从原子水平上看是凹凸不平的。

同种晶体由于制备、加工不同，会具有不同的表面性质，而且实际晶体的晶面是不完整的，会有晶格缺陷、空位和位错等。

正由于固体表面原子受力不对称和表面结构不均匀性，它可以吸附气体或液体分子，使表面自由能下降。而且不同的部位吸附和催化的活性不同。

#### ● 吸附剂和吸附质 (adsorbent, adsorbate)

当气体或蒸汽在固体表面被吸附时，固体称为吸附剂，被吸附的气体称为吸附质。

常用的吸附剂有：硅胶、分子筛、活性炭等。

为了测定固体的比表面，常用的吸附质有：氮气、水蒸气、苯或环己烷的蒸汽等。

吸附量的表示

#### ● 吸附量通常有两种表示方法：

(1) 单位质量的吸附剂所吸附气体的体积。

$$q = V/m \quad \text{单位: } \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

体积要换算成标准状况 (STP)

(2) 单位质量的吸附剂所吸附气体物质的量。

$$q = n/m \quad \text{单位: } \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

#### ● 吸附量与温度、压力的关系

对于一定的吸附剂与吸附质的体系，达到吸附平衡时，吸附量是温度和吸附质压力的函数，即：

$$q = f(T, p)$$

通常固定一个变量，求出另外两个变量之间的关系，例如：

(1)  $T = \text{常数}$ ， $q = f(p)$ ，得吸附等温线。

(2)  $p = \text{常数}$ ， $q = f(T)$ ，得吸附等压线。

(3)  $q = \text{常数}$ ， $p = f(T)$ ，得吸附等量线。

吸附等温线的类型

从吸附等温线可以反映出吸附剂的表面性质、孔分布以及吸附剂与吸附质之间的相互作用等有关信息。

常见的吸附等温线有如下 5 种类型：(图中  $p/p_s$  称为比压， $p_s$  是吸附质在该温度时的饱和蒸汽压， $p$  为吸附质的压力)

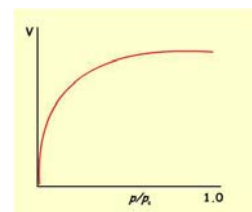
(I) 在 2.5nm 以下微孔吸附剂上的吸附等温线属于这种类型。例如 78K 时  $\text{N}_2$  在活性炭上的吸附及水和苯蒸汽在分子筛上的吸附。

(II) 常称为 S 型等温线。吸附剂孔径大小不一，发生多分子层吸附。在比压接近 1 时，发生毛细管和孔凝聚现象。

(III) 这种类型较少见。当吸附剂和吸附质相互作用很弱时会出现这种等温线，如 352K 时， $\text{Br}_2$  在硅胶上的吸附。

(IV) 多孔吸附剂发生多分子层吸附时会有这种等温线。在比压较高时，有毛细凝聚现象。例如在 323K 时，苯在氧化铁凝胶上的吸附属于这种类型。

(V) 发生多分子层吸附，有毛细凝聚现象。例如 373K 时，水汽在活性炭上的吸附属于这种类型。



### ●毛细凝聚现象

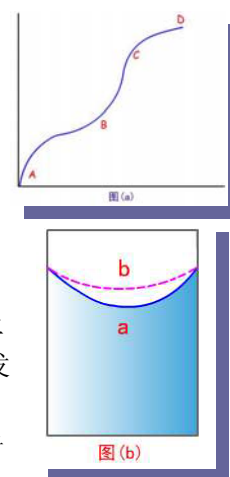
设吸附剂的孔为一端开口半径为  $R'$  的圆筒， $R'$  的大小属于中孔范围，可以应用 Kelvin 公式。设液体能完全润湿孔壁，这样所得的吸附等温线如图(a)所示。

AB 线段代表低压下的吸附，当压力达到折点处，发生毛细凝聚，即蒸汽变成液体在毛细管中凝聚，吸附量迅速增加。

这是因为液体能润湿固体，在孔中液面呈弯月形，如图(b)所示。

根据 Kelvin 公式，凹面上的蒸汽压比平面上小，所以在小于饱和蒸汽压时，凹面上已达饱和而发生凝聚，这就是毛细凝聚现象。在测量固体比表面时，采用低压，因为发生毛细凝聚后会使结果偏高。

继续增加压力，凝聚液体增多，当达到图(b)中的 b 线处，液面成平面，这时的吸附等温线如 CD 线所示。



### ●研究气体吸附实验的方法

比表面，孔容和孔分布是多孔催化剂和吸附剂的重要参数，这些参数通常可以从吸附实验得到。常用的测定方法分为静态法和动态法两大类，在静态法中又可分为重量法和容量法两种。

在测定固体的吸附量之前，必须将固体表面原有吸附的气体和蒸汽脱附。脱附过程一般在加热和真空的条件下进行，真空度在 0.01Pa 以下脱附 2 小时，加热的温度根据吸附剂的性质而定，防止温度太高而影响吸附剂的结构。

#### 重量法测定气体吸附

实验装置如图。将吸附剂放在样品盘 3 中，吸附质放在样品管 4 中。首先加热炉子 6，并使体系与真空装置相接。到达预定温度和真空度后，保持 2 小时，脱附完毕，记下石英弹簧 2 下面某一端点的读数。

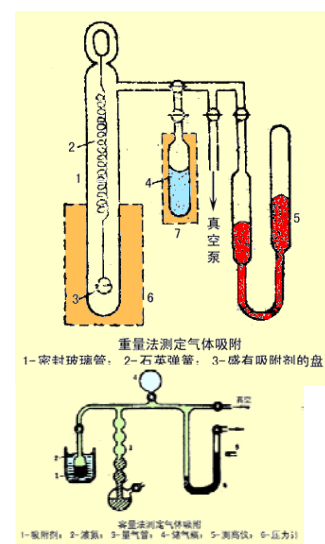
根据加样前后该端点读数的变化，可知道加样品后石英弹簧的伸长，从而算出脱附后净样品的质量。

实验装置如图所示，预先将吸附质气体或蒸汽装在贮气瓶 4 中，整个吸附系统和量气管的体积都经过精确校正。

将一定量的吸附剂装入样品管 1 中，加热、真空脱附，然后放在恒温缸中关上活塞。

从贮气瓶 4 中放出一定量气体，用压力计读出压力；再打开样品管活塞，达吸附平衡后再读取压力。

从压差的变化，用气体状态方程可计算吸附量。用量气管中水银液面的升降，调节系统中的压力和体积，可得到不同压力下的吸附量，从而可绘出吸附等温线。



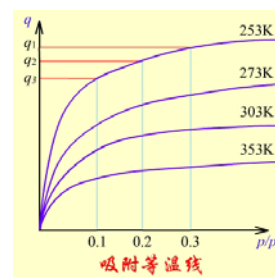
### ●吸附等温线

保持温度不变，显示吸附量与比压之间的关系曲线称为吸附等温线。

纵坐标是吸附量，横坐标是比压  $p/p_s$ ， $p$  是吸附质蒸汽的平衡压力， $p_s$  是吸附温度时吸附质的饱和蒸汽压。

通常将比压控制在 0.3 以下，防止毛细凝聚而使结果偏高。

样品脱附后，设定一个温度，如 253 K，控制吸附质不同的压力，根据石英弹簧的伸长可以计算出相应的吸附量，就可以画出一根 253 K 时的吸附等温线，如图所示。



用相同的方法，改变吸附恒温浴的温度，可以测出一组不同温度下的吸附等温线。

### ●动态法吸附实验

用气相色谱动态法研究气体或蒸汽的吸附，既快速又准确。实验装置如示意图所示。



将活化好的吸附剂装在吸附柱 6 中，将作为载气的惰性气体 N<sub>2</sub> 或 He 与适量的吸附质蒸汽混合通过吸附柱。

分析吸附后出口气的成分或分析用惰性气体洗下的被吸附气体的成分，从自动记录仪或与之联结的微处理机处理的结果，就可以得到吸附量与压力的关系、吸附等温线、比表面、孔分布等有用信息。

### ● 吸附等压线

保持压力不变，吸附量与温度之间的关系曲线称为吸附等压线。

吸附等压线不是用实验直接测量的，而是在实验测定等温线的基础上画出来的。

在实验测定的一组吸附等温线上，选定比压为 0.1，作垂线与各等温线相交。

根据交点的吸附量和温度，作出一条  $q \sim T$  曲线，这就是比压为 0.1 时的等压线。

从图上可见，保持比压不变，吸附量随着温度的升高而下降。

用相同的方法，选定不同的比压，可以画出一组吸附等压线。

保持吸附量不变，压力与温度之间的关系曲线称为吸附等量线。

吸附等量线不是用实验直接测量的，而是在实验测定等温线的基础上画出来的。

在实验测定的一组吸附等温线上，选定吸附量为  $q_1$ ，作水平线与各等温线相交。

根据交点的温度与压力，画出一条  $p \sim T$  线，这就是吸附量为  $q_1$  时的吸附等量线。

从图上可见，保持吸附量不变，当温度升高时，压力也要相应增高。从等量线上可以求出吸附热。

选定不同的吸附量，可以画出一组吸附等量线。

### ● Langmuir 吸附等温式

Langmuir 吸附等温式描述了吸附量与被吸附蒸汽压力之间的定量关系。他在推导该公式的过程引入了两个重要假设：

1. 吸附是单分子层的；
2. 固体表面是均匀的，被吸附分子之间无相互作用。

设：表面覆盖度  $q = V/V_m$  则空白表面为  $(1 - q)$

$V$  为吸附体积， $V_m$  为吸满单分子层的体积

$$r(\text{吸附}) = k_a p (1 - q) \quad r(\text{脱附}) = k_d q$$

达到平衡时，吸附与脱附速率相等。

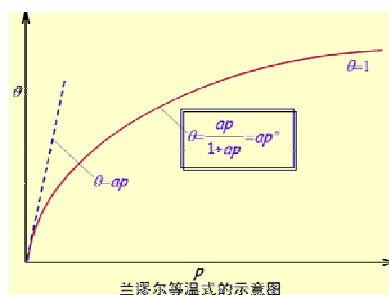
$$r(\text{吸附}) = k_a p (1 - q) = r(\text{脱附}) = k_d q$$

$$k_a p (1 - q) = k_d q$$

$$\text{设 } a = k_a/k_d \quad \text{得：} \quad \theta = \frac{ap}{1 + ap}$$

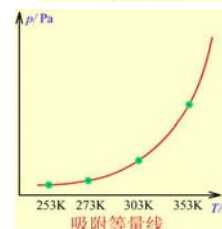
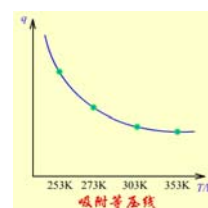
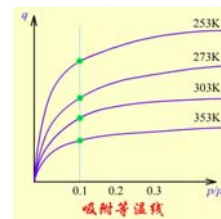
这公式称为 Langmuir 吸附等温式，式中  $a$  称为吸附系数，它的大小代表了固体表面吸附气体能力的强弱程度。

以  $q$  对  $p$  作图，得：



1. 当  $p$  很小，或吸附很弱时， $ap \ll 1$ ， $q = ap$ ， $q$  与  $p$  成线性关系。

1. 当  $p$  很大或吸附很强时， $ap \gg 1$ ， $q = 1$ ， $q$  与  $p$  无关，吸附已铺满单分子层。



2. 当压力适中,  $q \propto p^m$ ,  $m$  介于 0 与 1 之间。

将  $q = V/V_m$  代入 Langmuir 吸附公式

重排后可得:  $p/V = 1/V_m a + p/V_m$

这是 Langmuir 吸附公式的又一表示形式。用实验数据, 以  $p/\hat{V}_p$  作图得一直线, 从斜率和截距求出吸附系数  $a$  和铺满单分子层的气体体积  $V_m$ 。

$V_m$  是一个重要参数。从吸附质分子截面积  $A_m$ , 可计算吸附剂的总表面积  $S$  和比表面  $A$ 。

$$\begin{aligned} S &= A_m L n \\ n &= V_m / (22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ (STP)} \\ A &= S / m \end{aligned}$$

$m$  为吸附剂质量

对于一个吸附质分子吸附时解离成两个粒子的吸附

$$r_a = k_a p (1 - \theta)^2$$

达到吸附平衡时:  $k_a p (1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$

则 Langmuir 吸附等温式可以表示为:

$$\theta = \frac{a^{1/2} p^{1/2}}{1 + a^{1/2} p^{1/2}}$$

当 A 和 B 两种粒子都被吸附时, A 和 B 分子的吸附与解吸速率分别为:

达吸附平衡时,  $r_a = r_d$

两式联立解得  $q_A$ ,  $q_B$  分别为:

对  $i$  种气体混合吸附的 Langmuir 吸附公式为:

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum_i a_i p_i}$$

Langmuir 吸附等温式的缺点:

1. 假设吸附是单分子层的, 与事实不符。
2. 假设表面是均匀的, 其实大部分表面是不均匀的。
3. 在覆盖度  $q$  较大时, Langmuir 吸附等温式不适用。

● Freundlich 吸附等温式有两种表示形式

● BET 公式

由 Brunauer-Emmett-Teller 三人提出的多分子层吸附公式简称 BET 公式。

他们接受了 Langmuir 理论中关于固体表面是均匀的观点, 但他们认为吸附是多分子层的。当然第一层吸附与第二层吸附不同, 因为相互作用的对象不同, 因而吸附热也不同, 第二层及以后各层的吸附热接近与凝聚热。

在这个基础上他们导出了 BET 吸附二常数公式。

$$V = V_m \frac{c p}{(p_s - p)[1 + (c - 1)p/p_s]}$$

式中两个常数为  $c$  和  $V_m$ ,  $c$  是与吸附热有关的常数,  $V_m$  为铺满单分子层所需气体的体积。  $p$  和  $V$  分别为吸附时的压力和体积,  $p_s$  是实验温度下吸附质的饱和蒸汽压。

为了使用方便, 将二常数公式改写为:

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_s}$$

从  $V_m$  可以计算吸附剂的比表面:

$$S = \frac{A_m L V_m}{22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \quad A_m \text{ 是吸附质分子的截面积, 要换算到标准状态 (STP)。$$

为了计算方便起见, 二常数公式较常用, 比压一般控制在  $0.05 \sim 0.35$  之间。

比压太低, 建立不起多分子层物理吸附;

比压过高, 容易发生毛细凝聚, 使结果偏高。

如果吸附层不是无限的, 而是有一定的限制, 例如在吸附剂孔道内, 至多只能吸附  $n$  层, 则 BET 公式修正为三常数公式:

若  $n = 1$ , 为单分子层吸附, 上式可以简化为 Langmuir 公式。

$$V = V_m \frac{cp}{(p_s - p)} \left[ \frac{1 - (n+1) \left(\frac{p}{p_s}\right)^n + n \left(\frac{p}{p_s}\right)^{n+1}}{1 + (c-1) \frac{p}{p_s} - c \left(\frac{p}{p_s}\right)^{n+1}} \right]$$

若  $n = \infty$ ,  $(p/p_s) \infty \rightarrow 0$ , 上式可转化为二常数公式。三常数公式一般适用于比压在  $0.35 \sim 0.60$  之间的吸附。

### ●物理吸附

具有如下特点的吸附称为物理吸附:

1. 吸附力是由固体和气体分子之间的范德华引力产生的, 一般比较弱。
2. 吸附热较小, 接近于气体的液化热, 一般在几个  $\text{kJ/mol}$  以下。
3. 吸附无选择性, 任何固体可以吸附任何气体, 当然

吸附量会有所不同。

4. 吸附稳定性不高, 吸附与解吸速率都很快。
5. 吸附可以是单分子层的, 但也可以是多分子层的。
6. 吸附不需要活化能, 吸附速率并不因温度的升高而变快。

总之: 物理吸附仅仅是一种物理作用, 没有电子转移, 没有化学键的生成与破坏, 也没有原子重排等。如果氢分子通过 a 点要进一步靠近 Ni 表面, 由于核间的排斥作用, 使位能沿 ac 线升高。

### ●化学吸附

具有如下特点的吸附称为化学吸附:

1. 吸附力是由吸附剂与吸附质分子之间产生的化学键力, 一般较强。
2. 吸附热较高, 接近于化学反应热, 一般在  $40 \text{ kJ/mol}$  以上。
3. 吸附有选择性, 固体表面的活性位只吸附与之可发生反应的气体分子, 如酸位吸附碱性分子, 反之亦然。
4. 吸附很稳定, 一旦吸附, 就不易解吸。
5. 吸附是单分子层的。
6. 吸附需要活化能, 温度升高, 吸附和解吸速率加快。

总之: 化学吸附相当与吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应, 在红外、紫外-可见光谱中会出现新的特征吸收带。

### ●吸附热

吸附热的定义:

在吸附过程中的热效应称为吸附热。物理吸附过程的热效应相当于气体凝聚热, 很小; 化学吸附过程的热效应相当于化学键能, 比较大。

吸附热的取号:

吸附是放热过程, 但是习惯把吸附热都取成正值。

固体在等温、等压下吸附气体是一个自发过程， $\Delta G < 0$ ，气体从三维运动变成吸附态的二维运动，熵减少， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ， $\Delta H < 0$ 。

### ● 吸附热的分类

#### 积分吸附热

等温条件下，一定量的固体吸附一定量的气体所放出的热，用  $Q$  表示。积分吸附热实际上是各种不同覆盖度下吸附热的平均值。显然覆盖度低时的吸附热大。

#### 微分吸附热

在吸附剂表面吸附一定量气体  $q$  后，再吸附少量气体  $dq$  时放出的热  $dQ$ ，用公式表示吸附量为  $q$  时的微分吸附热为：

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial q} \right)_T$$

### ● 吸附热的测定

(1) 直接用实验测定 在高真空体系中，先将吸附剂脱附干净，然后用精密的量热计测量吸附一定量气体后放出的热量。这样测得的是积分吸附热。

(2) 从吸附等量线求算 在一组吸附等量线上求出不同温度下的  $(\partial p / \partial T)_q$  值，再根据克劳修斯-克萊貝龙方程得

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{Q}{RT^2}$$

式中  $Q$  就是某一吸附量时的等量吸附热，近似的看作微分吸附热。

(3) 色谱法 用气相色谱技术测定吸附热。