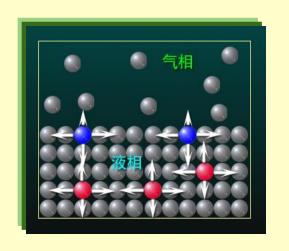
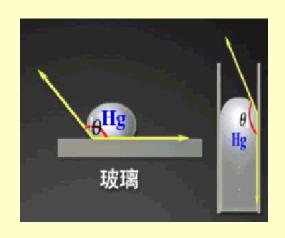
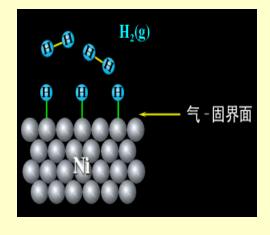
第八章表面现象







本章重点难点

- (1) 重点掌握表面张力和表面能的概念。
- (2)重点掌握**弯曲液面的附加压力和蒸气压的**计算,理解亚 稳现象。
 - (3) 了解润湿现象及其应用。
 - (4) 了解吉布斯吸附和表面活性剂及其应用。
 - (5) 了解吸附的基本概念。

第八章

表面现象与分散系统

- №8.1 表面吉布斯自由能和表面张力
- №8.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压
- №8.3 亚稳状态
- №<u>8.4 润湿现象</u>
- №8.5 吉布斯吸附
- №8.6 表面活性物质和表面膜
- №8.7 固体表面的吸附

8.1 表面吉布斯自由能和表面张力

• 表面和界面 (surface and interface)

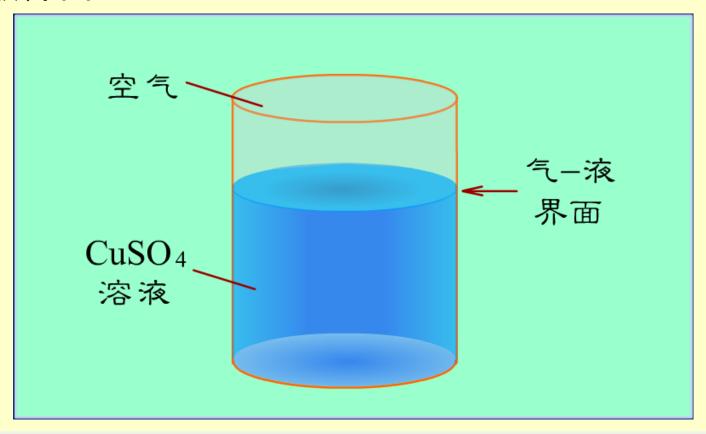
界面是指两相接触的约**几个分子厚度的过渡区**, 若其中一相为气体,这种界面通常称为表面。

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。

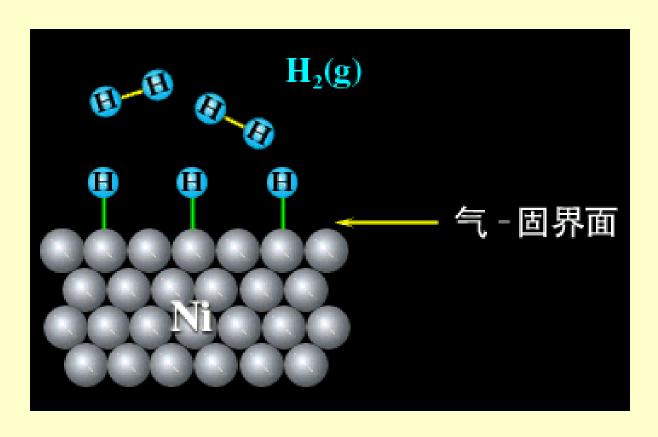
常见的界面有:气-液界面,气-固界面,液-液界面,液-固界面,固-固界面。

常见的界面有:

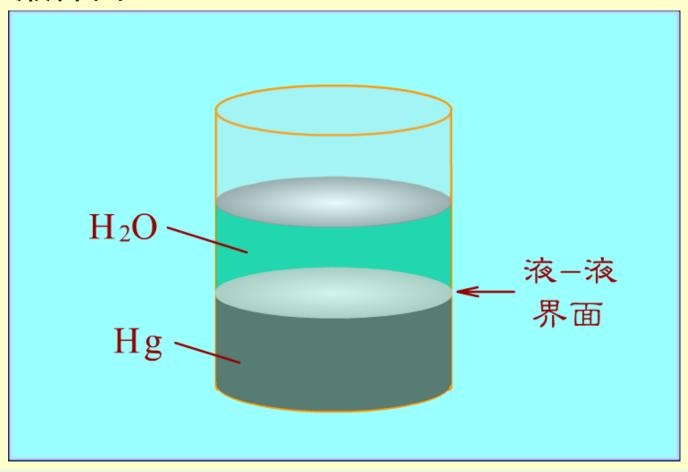
1.气-液界面



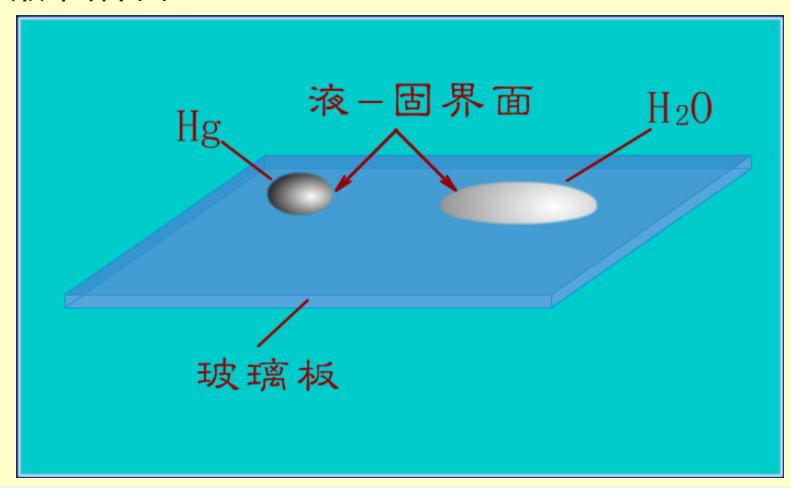
2.气-固界面



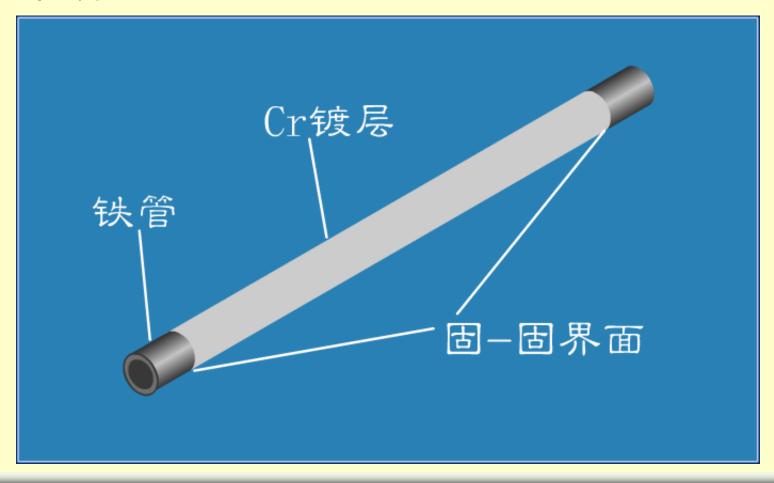
3.液-液界面



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;

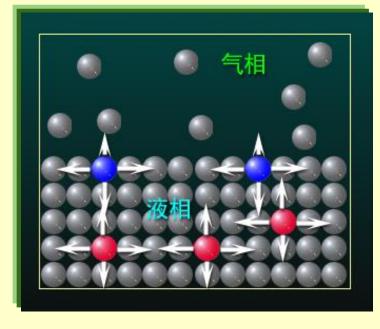
但是处在界面层的分子,一方面受到体相内相同物质分子的作用,另一方面受到性质不同的另一相中物质分子的作用,其作用力未必能相互抵销,因此,界面层会显示出一些独特的性质。

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。

界面现象的本质

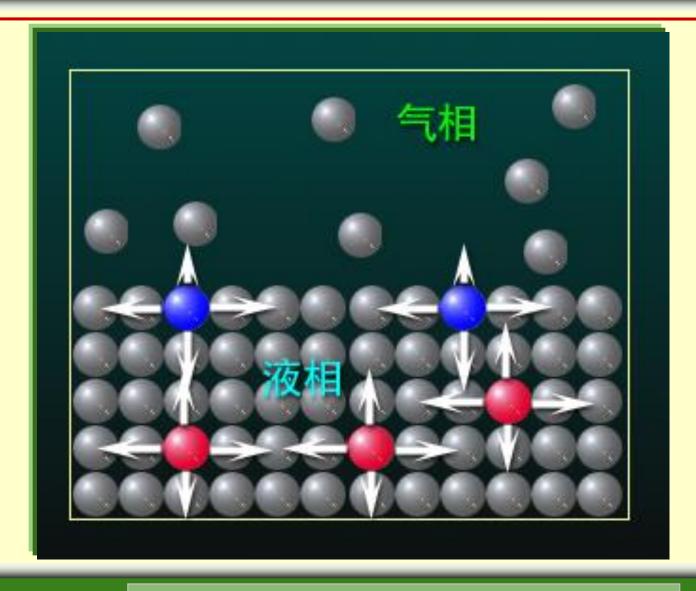
最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面。

液体内部分子所受的力可以 彼此抵销,但表面分子受到本相 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本相的作 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。

界面现象的本质



界面层分子 受力不均

志 存 高 远, 责 任 为 先

表面化学关联学科

- (1) 生命科学(生物膜及膜模拟化学)
- (2) 能源科学(三次采油、煤的液化、化学电源、冶金)
- (3) 材料科学(超细材料、材料表面改性、多相催化材料)
- (4) 信息科学(LB膜, 微电子器件)

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:

$$A_{m} = A / m \qquad \overline{\mathbb{R}} \qquad A_{V} = A / V$$

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1cm³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 $A_{\text{v}}/(m^2/m^3)$
1×10^{-2}	1	6×10^{2}
1×10^{-3}	10 ³	6×10^{3}
1×10^{-5}	10 ⁹	6×10^{5}
1×10^{-7}	10 ¹⁵	6×10^{7}
1×10^{-9}	10 ²¹	6 × 10 ⁹

分散度与比表面

从表上可以看出,当将边长为10⁻²m的立方体分割成10⁻⁹m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。

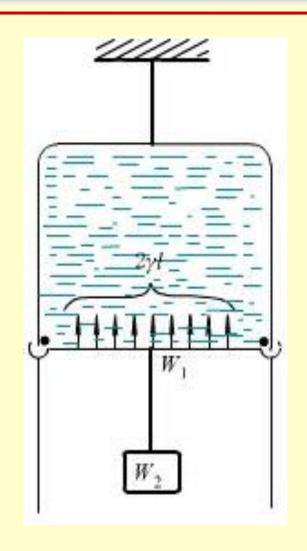
边长l/m	立方体数	比表面 $A_{\checkmark}/(m^2/m^3)$
1×10^{-2}	1	6×10^{2}
1×10^{-3}	10 ³	6×10^{3}
1×10^{-5}	10 ⁹	6×10^{5}
1×10^{-7}	10 ¹⁵	6×10^{7}
1×10^{-9}	10 ²¹	6 × 10 ⁹

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。

把作用于单位长度边界线上的这种力称为表面张力,用 σ 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。

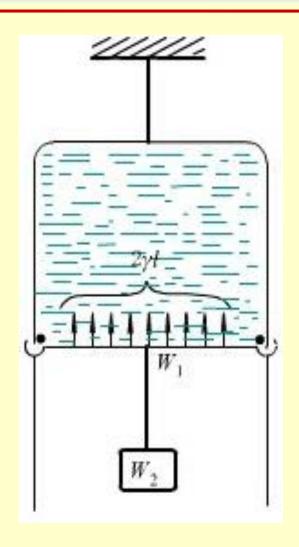


表面张力(surface tension)

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
$$F = 2\sigma l$$

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

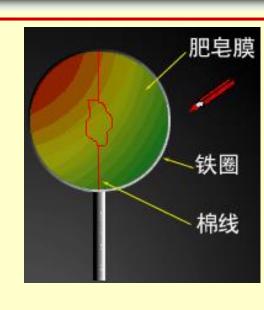


表面张力 (surface tension)

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。



(a)

(b)



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:

$$\delta W' = Fdx = 2\sigma Idx = \sigma dA = dG$$

式中 σ 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。

表面自曲能(surface free energy)

考虑了 表面功, 热 力学基本 式中应相 增加 σdA 项, 即:

由此可得:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_{B} \mu_{B} dn_{B}$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum_{B} \mu_{B} dn_{B}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{B} \mu_{B} dn_{B}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_{B} \mu_{B} dn_{B}$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_{\rm B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n_{\rm B}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_{\rm B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_{\rm B}}$$

表面自由能(surface free energy)

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:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_{\rm B}}$$

保持温度、压力和组成不变,每增加单位表面积时,Gibbs自由能的增加值称为表面Gibbs自由能,或简称比表面自由能或比表面能,用符号 σ 或 2 表示,单位为J·m 2 。

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。

 σ (金属键)> σ (离子键)> σ (极性共价键)> σ (非极性共价键)

两种液体间的界面张力,界于两种液体表面张力之间。 $\sigma_{12} = \sigma_1' - \sigma_2' (安东洛夫规则)$

(2) 温度的影响

对于绝大多数液体来说,温度升高,表面张力下降。但对Cd、Fe、Cu合金及一些硅酸盐液体来说,温度升高,表面张力升高。

影响表面张力的因素

(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。

比表面自由能与表面张力的关系

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_{\rm B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n_{\rm B}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_{\rm B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_{\rm B}}$$

- (1) 比表面能与表面张力量纲相同。J·m⁻²= N·m·m⁻²= N·m·m⁻¹;
- (2) 它们描述体系的同一个强度性质,是体系的同一个 热力学变量。但却不是完全相同的一个量:
- 1.描述的角度不同,一个是能量概念,另一个是力的概念
- 2.表面张力是向量,而比表面能是非向量;

解释界面现象

对 G = σA 求全微分

$$d_{T,P}G = \sigma dA + Ad\sigma$$

- 降低表面积 液滴自动成球形
- 降低界面张力 固体、液体表面自动吸附其它物质

dA < 0, dG < 0

体系减小界面积的过程为自发过程。

 $A \uparrow$, $G \uparrow$, 体系稳定性 \downarrow 。

分散度越大的体系,越是热力学不稳定体系。

巨大表面系统是热力学不稳定系统

表面能 $G=\sigma A$ 随A的增大而增大,

例如: 1g水 (25°C)

(1) 球体, $A = 4.85 \times 10^{-4} \text{ m}^2$,

$$\sigma A = 3.5 \times 10^{-5} \, \text{J}$$
, 可忽略;

(2) 若为 $r=10^{-9}$ m的小球, $A=3000 \text{ m}^2$,

 $\sigma A = 220 \, \text{J}$ 。(可使1g水升温50K)

因此,巨大表面系统是高G系统

8.2 弯曲表面下的附加压力与蒸气压

8.2.1 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

8.2.2 Young-Laplace公式

8.2.3 Kelvin公式

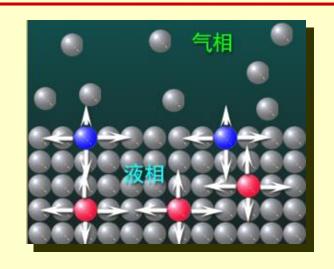
8.2.1 弯曲表面下的附加压力

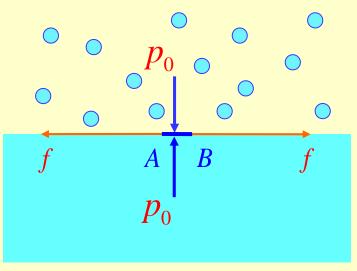
1.在平面上

研究AB小平面,由于平面两侧都存在表面张力,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_o ,向上的反作用力也为 P_o ,附加压力 P_s 等于零。

$$P_{\rm S} = P_{\rm o} - P_{\rm o} = 0$$

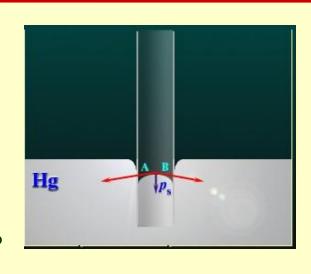




8.2.1 弯曲表面下的附加压力

(2) 在凸面上:

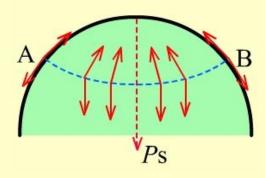
研究AB小凸面。由于凸面上 每点两边的表面张力都与液面相 切,大小相等,但不在同一平面 上,所以会产生一个向下的合力。



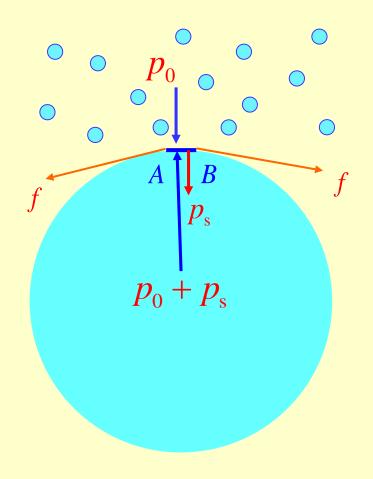
剖面图

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_o+P_s

 $P_{\rm o}$ 为大气压力, $P_{\rm s}$ 为附加压力。



附加压力示意图



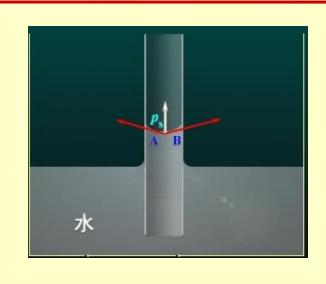
志 存 高 远, 责 任 为 先

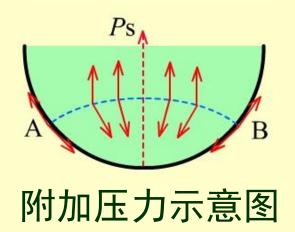
8.2.1 弯曲表面下的附加压力

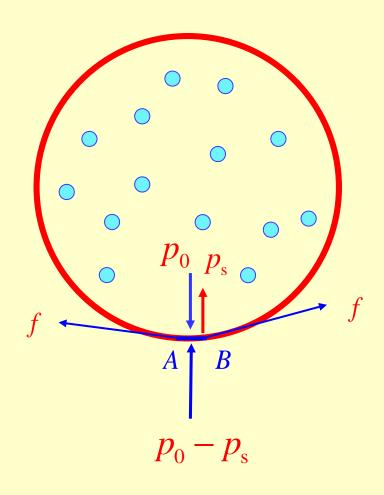
(3) 在凹面上:

研究AB小凹面。由于凹面 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_o - P_s ,所以凹面上所受的压力比平面上小。







自由液滴或气泡通常为何都呈球形?

1。假若液滴具有不规则的形状,则在表面上的不同部位曲面弯曲方向及其曲率不同,所具的附加压力的方向和大小也不同,这种不平衡的力,必将迫使液滴呈现球形。

2。相同体积的物质,球形的表面积最小,则表面总的Gibbs自由能最低,所以变成球状就最稳定。

8.2.2 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:
$$P_{s} = \sigma(\frac{1}{R_{1}^{'}} + \frac{1}{R_{2}^{'}})$$
特殊式 (对球面):
$$P_{s} = \frac{2\sigma}{R_{1}^{'}}$$

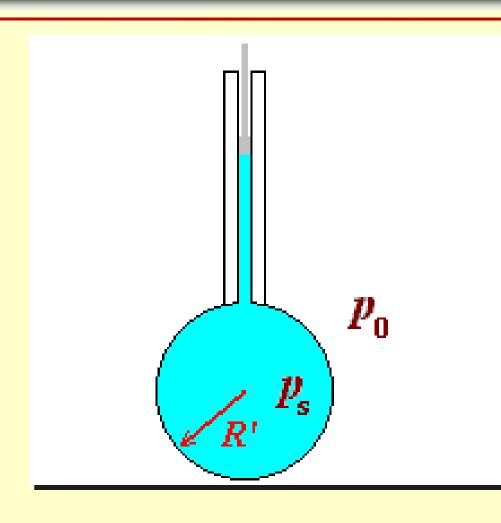
根据数学上规定, **凸面的曲率半径取正值, 凹面的曲率半径取负值**。所以, 凸面的附加压力指向 液体, 凹面的附加压力指向气体, 即附加压力总是 指向球面的球心。

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:

$$p_0 + p_s$$



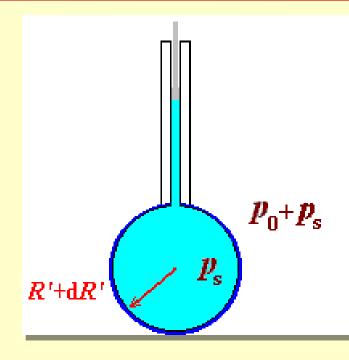
Young-Laplace特殊式的推导

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。

$$p_s dV = \sigma dA$$

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

$$A = 4\pi R^{'2}$$
 $dA = 8\pi R^{'}dR^{'}$



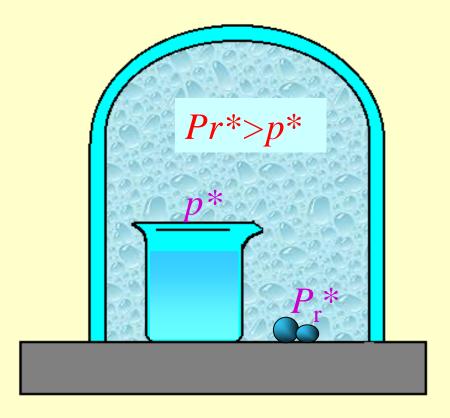
代入得:

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

上次课程回顾

- 表面张力 作用于单位长度边界线上的这种力,用 σ 表示,单位是N-m-1
- 表面功 温度、压力和组成恒定时,可逆使表面积增加A所需要对体系作的功 $\sigma dA = dG$
- 表面自由能(比表面能) $\sigma = (\frac{\partial G}{\partial A})_{T,P,n_B}$ 保持温度、压力和组成不变,每增加单位表面积时,Gibbs自由能的增加值。用 σ 表示,单位为J·m-2。
- 温度、压力对表面张力的影响 T 、 P ↑, σ ↓
- 弯曲表面的附加压力——杨-拉普拉斯公式 $P_{\rm s}=rac{2\sigma}{R}$

8.2.3 弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式



恒温下钟罩

哪里的液体首先蒸发消失?

小水滴逐渐消失,烧 杯中的水位提高。

说明液体的饱和蒸气压还与液体的曲率有关。

8.2.3 弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

一是平面液体和压力等于 p* 的饱和蒸汽压,平衡时液体的化学势等于气体的化学势,则:

$$\mu_{\text{m}} = \mu^{\Theta} + RT \ln \frac{p^*}{p^{\Theta}}$$

一是球形液滴和压力等于 p 的饱和蒸汽压, 平衡时液体的化学势等于气体的化学势, 则:

$$\mu_{\text{FF}} = \mu^{\Theta} + RT \ln \frac{p_{\text{FF}}}{p^{\Theta}}$$

8.2.3 弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

等温条件下将物质量等于dn的液体从平面液体移至液滴中,则系统吉布斯自由能的变化值为:

$$\Delta G = (RT \ln \frac{p_{\text{ER}}}{p^{\Theta}} - RT \ln \frac{p^{*}}{p^{\Theta}}) dn = RT \ln \frac{p_{\text{ER}}}{p^{*}} dn$$

系统表面吉布斯自由能的变化值为:

$$\Delta G = \sigma dA$$

所以:

$$RT \ln \frac{p_{\text{BB}}}{p^*} dn = \sigma dA$$

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

$$A = 4\pi r^2$$
, $dA = 8\pi r dr$, $dn = \frac{\rho dV}{M} = \frac{\rho}{M} d(\frac{4}{3}\pi r^3) = \frac{4\pi r^2 \rho dr}{M}$

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{2\sigma M}{RTr\rho}$$

这就是开尔文公式,式中p为半径为r的小液滴的饱和蒸气压, ρ 为液体密度,M为液体摩尔质量。

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

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。

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{\rho} \left(\frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1} \right)$$

<u>对凸面</u>, *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。

<u>对凹面</u>,*R'*取负值,*R'*越小,小蒸汽泡中的蒸汽 压越低。

8.3 亚稳状态

• 过饱和蒸气和过热液体

(1) 过饱和蒸气是温度降到露点以下还不凝结为液体的蒸气。 $R \downarrow$, $p \uparrow$

人工降雨的基本原理就是为过饱和水气提供凝 聚中心而使之成雨滴落下。

(2) 过热液体是超过正常沸点还不沸腾的液体。 $R \rightarrow 0$, $p_s \rightarrow \infty$

实验室加热液体时加入沸石,由于沸石为多孔 硅酸盐,内孔中储存有气体,加热时这些气体 成为新相(气相)的种子,加速沸腾过程。

8.3 亚稳状态

• 微小晶粒的溶解度与过饱和溶液

物质的晶粒越小,蒸汽压越大,它从该相中逸出的倾向也越大,因而在该液体中的溶解度也越大。根据亨利定律,物质的溶解度与其分压(蒸汽压)成正比,所以:

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma_{l-s}M}{\rho} \left(\frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1} \right)$$

过饱和溶液是在一定温度下溶液浓度已经超过了饱和溶液但并不析出晶体的溶液。

8.3 亚稳状态

• 微小晶粒的熔点和过冷液体

晶粒越小,它的蒸气压越大,熔点越低。过冷 液体是低于正常熔点还不凝固的液体。

新相难以生成!!!

亚稳状态不是热力学平衡态,不能长期稳定存在,但在一定条件下能稳定存在一定时间,故称亚稳状态。

例1: 微小颗粒的化学势 μ_1 与大颗粒的化学势 μ_2 的大小关系为 μ_1 \rightarrow μ_2 。

例2: 凸面、凹面、平面附加压力p。大小顺序为

 $p_{S}(\stackrel{\sqcap}{\sqcup}) > p_{S}(\stackrel{\Psi}{\dashv}) > P_{S}(\stackrel{\square}{\sqcup})$ 。

例3: 在水平放置的玻璃毛细管中注入少许水(能润湿玻璃),在毛细管中水平水银柱的两端呈凹液面,当在右端水银凹面处加热,毛细管中的水银向<u>左</u>端移动。

例4: 利用最大泡压法测定丁醇水溶液的表面张力。20℃实测最大泡压力为0.4217kPa,20℃时测得水的最大泡压力为0.5472 kPa,已知20℃时水的表面张力为72.75×10⁻³N•m⁻¹,请计算丁醇溶液的表面张力。

解:设 p_1 , p_2 , σ_1 , σ_2 分别为丁醇溶液及水的最大泡压力与表面张力。根据拉普拉斯公式及泡压法的原理可知:

$$\Delta p_1 = \frac{2\sigma_1}{\gamma} \qquad (a) \qquad \Delta p_2 = \frac{2\sigma_2}{\gamma} \qquad (b)$$

因为实验使用同一根毛细管,r为定值,联立式(a)和式(b)得:

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{72.75 \times 0.4217 \cdot \text{kPa}}{0.5472 \cdot \text{kPa}} = 56.1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

例5: 20℃时,苯的蒸气结成雾,雾滴(球型)半径r=10-6m,20℃时苯表面张力 σ =28.9×10-3N·m-1,密度 ρ_B =879kg·m-3,苯的正常沸点为80.1℃,摩尔汽化焓 Δ_{vap} H_m=33.9kJ·mol-1,且可视为常数。计算20℃时苯雾滴的饱和蒸气压。

解:设20°C时,苯为平液面时的蒸气压为 p_B^* ,正常沸点时的大气压力为101325Pa,则由克-克方程式得:

$$ln\frac{p_B^*}{101325} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{293.15} - \frac{1}{273.15 + 80.1}\right) \quad p_B^* = 9506Pa$$

设20℃时,半径r=10-6m的苯雾蒸气压为p*′,由开尔文方程:

$$ln\frac{p_B^{*\prime}}{p_B^*} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{RT\rho}$$

$$ln\frac{p_B^{*\prime}}{9506} = \frac{2\times28.9\times10^{-3}}{10^{-6}} \cdot \frac{78\times10^{-3}}{8.314\times293.15\times879} \quad p_B^{*\prime} = 9526Pa$$

8.4 润湿现象

铺展系数

粘附功

内聚功

接触角

毛细管中液面的上升或下降

铺展系数(spreading coefficient)

等温、等压条件下,原本的气固界面消失,取 而代之的是液固界面和气液界面,铺展过程的界面 能变化为:在此处键入公式。

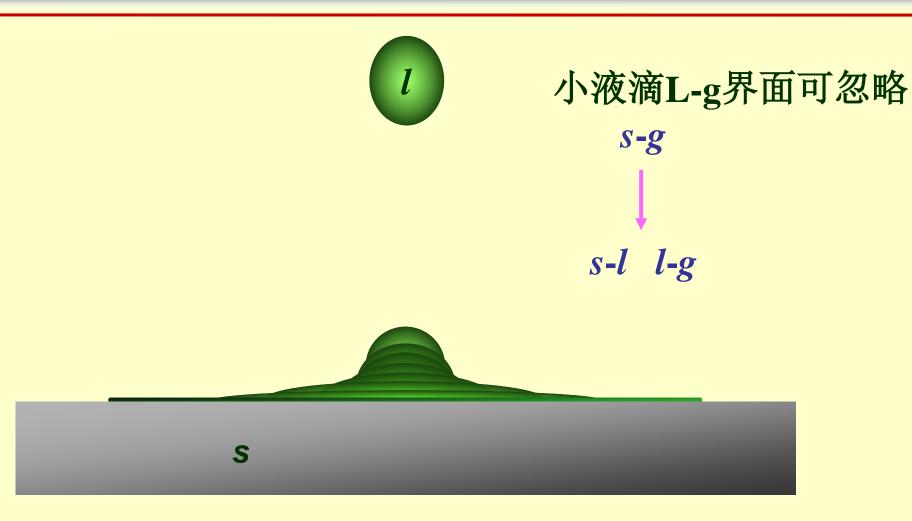
$$\Delta G = A_s(\sigma_{ls} + \sigma_{gl} - \sigma_{gs})$$

将单位面积铺展过程界面能变化的负值定义为铺展系数 φ ,即:

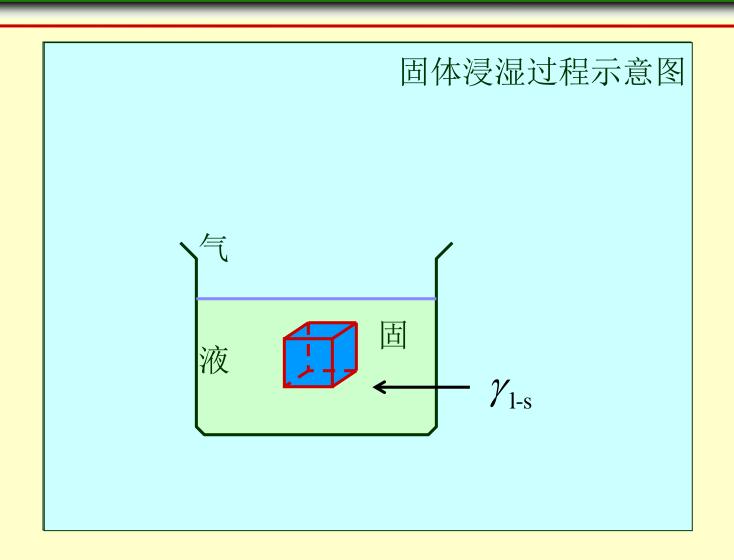
$$\varphi = -\frac{\Delta G}{A_s} = -\left(\sigma_{ls} + \sigma_{gl} - \sigma_{gs}\right)$$

当铺展系数 φ >O时, Δ G<0,说明铺展能自发进行

铺展系数(spreading coefficient)



液体在固体表面上的铺展



岩附功(work of adhesion)

在等温等压条件下,将液柱从固相表面拉开时消失了原有的液固界面,同时增加了一个新的气液界面和一个气固界面,界面能的变化为:

$$\Delta G = (\sigma_{\text{气液}} + \sigma_{\text{气固}} - \sigma_{\text{液固}})A_{\text{s}}$$

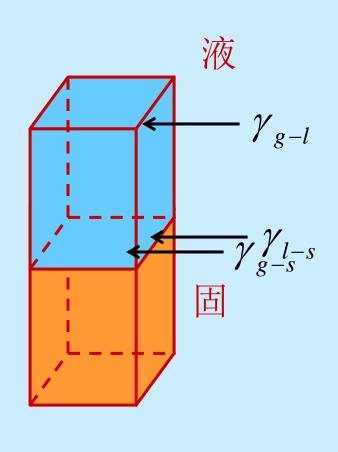
它是液体能否润湿固体的一种量度。粘附功越大,液体越能润湿固体,液-固结合得越牢。

界面能的变化

$$W_a = (\sigma_{\operatorname{fin}} + \sigma_{\operatorname{fin}} - \sigma_{\operatorname{min}})$$

为粘附功:

粘附功(work of adhesion)



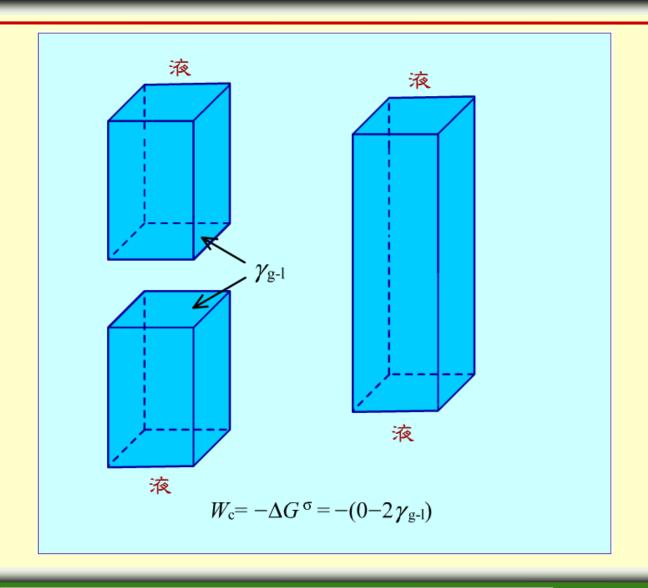
内聚功(work of cohesion)

等温、等压条件下,将液柱从中间拉断时新增加了两个气液界面,界面能的变化则等于 $2\sigma_{\tilde{\tau}_{\tilde{\kappa}}}$,称之为内聚功:

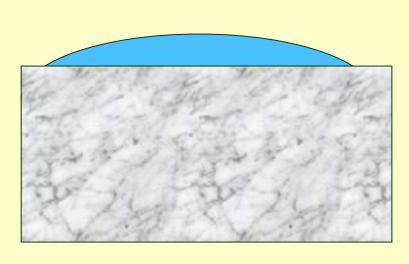
$$W_c = 2\sigma_{\text{气液}}$$

$$\varphi = W_a - W_c$$

内聚功(work of cohesion)



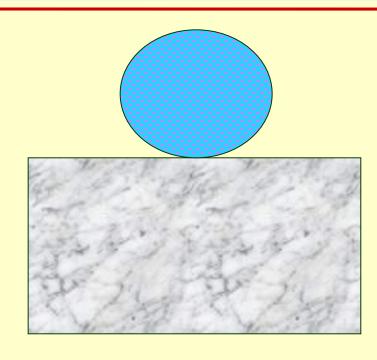
内聚功(work of cohesion)



 $\varphi > 0$

润湿性好

可铺展



$$\varphi < 0$$

润湿性差

不可铺展

接触角(contact angle)

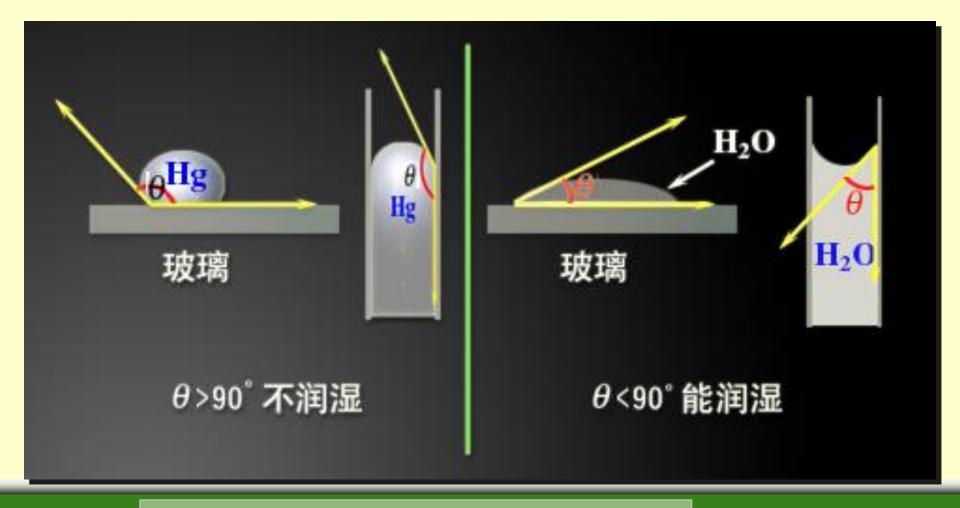
在气、液、固三相交界点,气-液与液-固界面张力之间的夹角称为接触角,通常用 θ 表示。

若接触角大于90°,说明液体不能润湿固体,如汞在玻璃表面;

若接触角小于90°,液体能润湿固体,如水 在洁净的玻璃表面。

接触角(contact angle)

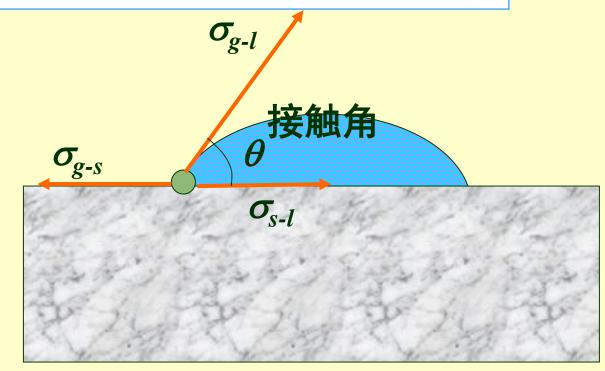
接触角的示意图:



接触角(contact angle)

接触角的大小可以用实验测量,也可以用公式计算:

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



平衡时:

$$\sigma_{g-s} = \sigma_{1-s} + \sigma_{g-1} \times cos\theta$$

毛细管中液面上升或下降

1. 液滴曲率半径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。

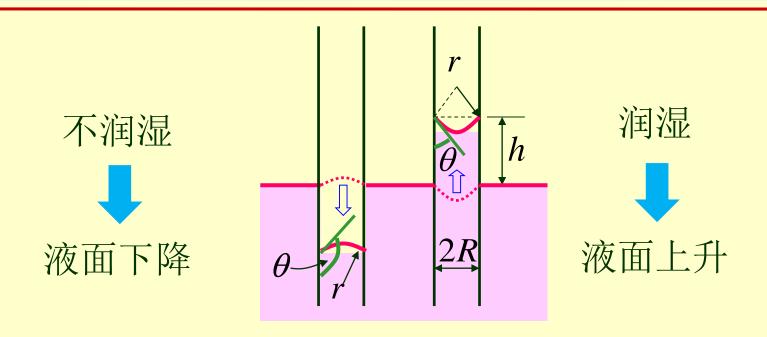
2. $p_s = 2\sigma/R' = (\rho_l - \rho_g)gh$

因 $\rho_l >> \rho_g$ 所以: $p_s = 2\sigma/R' = \rho_l gh$

R'

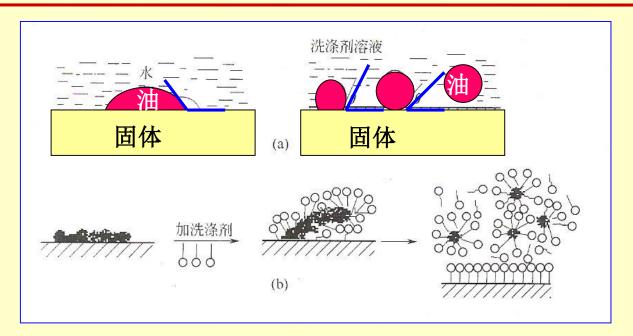
一般式: $2\sigma\cos\theta/R = \Delta\rho gh$

毛细管中液面上升或下降



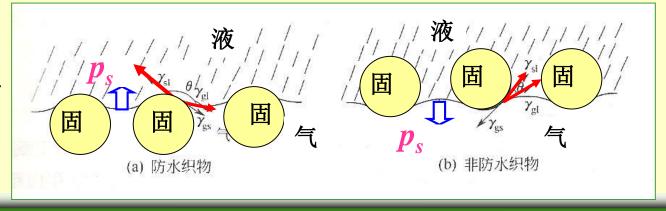
例: 700℃时,液态铝合金表面张力为σ=0.857 N m⁻¹,密度为 2350 kg *m⁻³,现将一直径为 1.0 *10⁻³ m的毛细管插入其中(假定铝合金完全润湿毛细管壁),则铝合金在毛细管内上升高度为 h=2σ/ρgr=0.1488 m 。

润湿现象应用



洗涤剂改善了 水对油垢的润 湿性。

纤维表面疏水,接触角 大于90°。



8.5 吉布斯吸附

Gibbs吸附公式

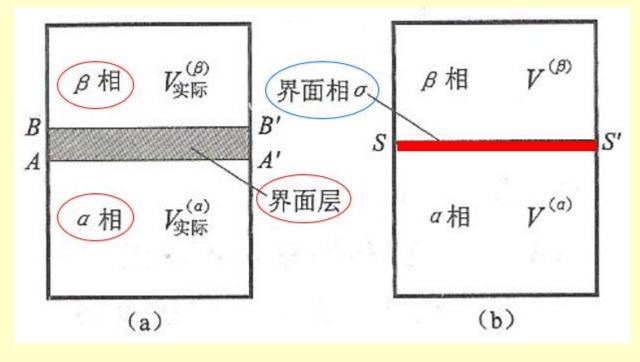
表面活性物质

非表面活性物质

正吸附和负吸附

两亲分子在气液界面上的定向排列

Gibbs吸附公式



实际系统

吉布斯界面模型

溶质的浓度变化引起溶液表面张力的改变,从而导致溶液界面层的溶质的量与内部的量不同

Gibbs吸附公式

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,即单位界面层中溶质的过剩量称为吸附量:

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

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

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

正吸附和负吸附

吉布斯吸附公式:

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

- 1. $d\sigma/dc_2<0$,增加溶质2的浓度使表面张力下降, Γ_2 [gamma]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. d $\sigma/dc_2>0$,增加溶质2的浓度使表面张力升高, Γ_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。

8.6 表面活性物质和表面膜

表面活性剂分类

常用表面活性剂类型

胶束

临界胶束浓度

表面活性剂的重要作用

浮游选矿

润湿作用

起泡作用

增溶作用

乳化作用

洗涤作用

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。

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
 阴离子型

 表面活性剂
 四离子型
 两性型

常用表面活性剂类型

阴离子表面活性剂

RCOONa 羧酸盐
R-OSO₃Na 硫酸酯盐
R-SO₃Na 磺酸盐
R-OPO₃Na₂ 磷酸酯盐

常用表面活性剂类型

仲胺盐 R-N-HCl H CH₃ 阳离子表面活性剂 叔胺盐 R-N-HCl CH_3 CH₃ R-N+-CH₃Cl- 季胺盐 CH_3

R-NH₂·HCl 伯胺盐

CH₃

志 存 高 远, 责 任 为 先

常用表面活性剂类型

R-NHCH₂-CH₂COOH 氨基酸型

两性表面活性剂

常用表面活性剂类型

非离子表面活性剂

R-O-(CH₂CH₂O)_nH 脂肪醇聚氧乙烯醚

R-(C₆H₄)-O(C₂H₄O)_nH 烷基酚聚氧乙烯醚

R₂N-(C₂H₄O)_nH 聚氧乙烯烷基胺

R-CONH(C₂H₄O)_nH 聚氧乙烯烷基酰胺

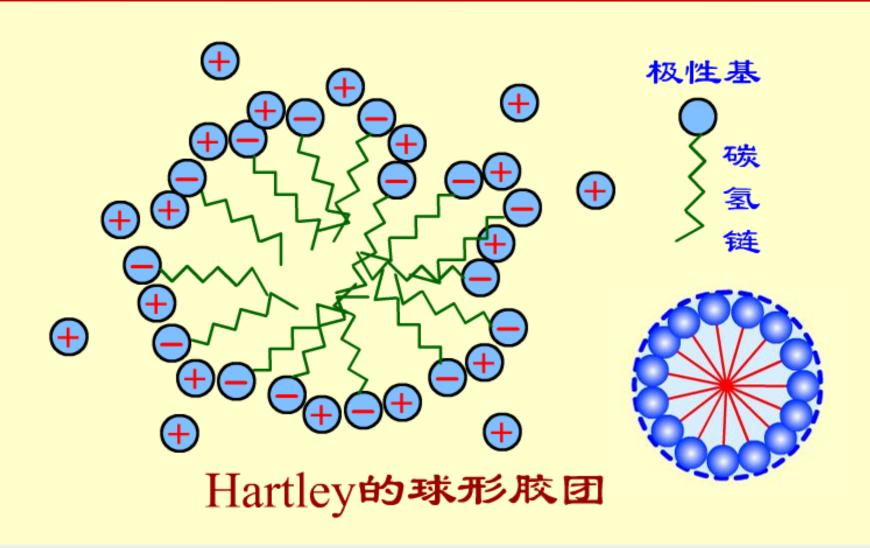
R-COOCH₂(CHOH)₃H 多元醇型

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。

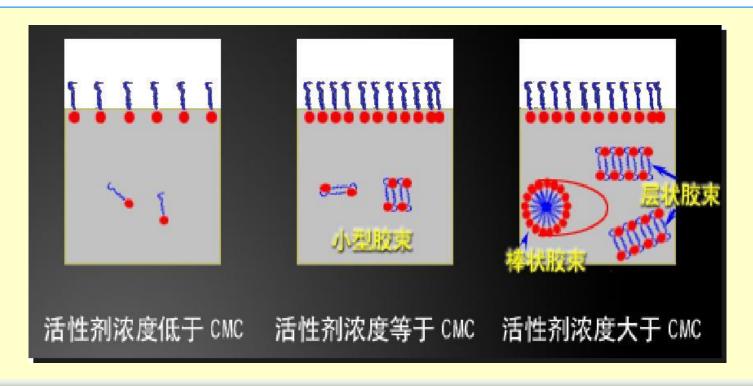
随着亲水基不同和浓度不同,形成的胶束可呈现棒状、层状或球状等多种形状。

胶束(micelle)



临界胶束浓度(critical micelle concentration)

当溶液表面层被表面活性物质覆盖,达到饱和吸附时,继续增加浓度,表面活性物质在溶液内部聚集,形成胶束,这开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度。



志 存 高 远, 责 任 为 先

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。

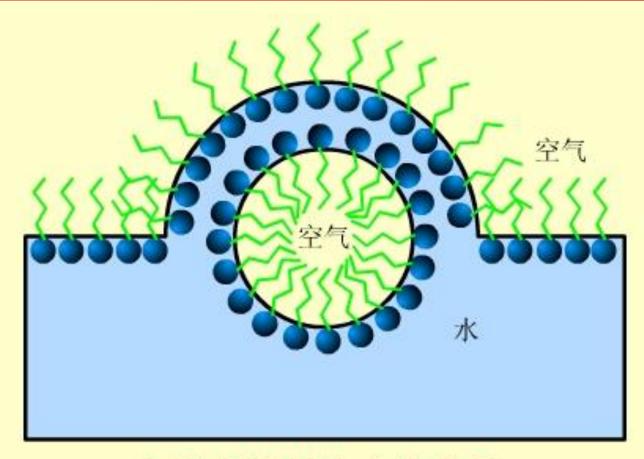
例如,要农药润湿带蜡的植物表面,要在农 药中加表面活性剂;

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<u>消泡剂</u>,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。



表面活性剂的发泡作用

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,而整个溶液的的依数性变化不大。

4. 乳化作用

一种或几种液体以大于10⁻⁷m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(0/W),或以油为连续相的油包水乳状液(W/O)。

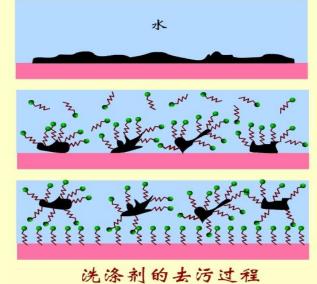
有时为了破坏乳状液需加入另一种表面活性剂, 称为<mark>破乳剂</mark>,将乳状液中的分散相和分散介质分开。 例如原油中需要加入破乳剂将油与水分开。

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。

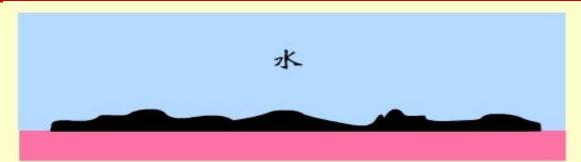
其中占主要成分的表面活性 剂的去污过程可用示意图说明:

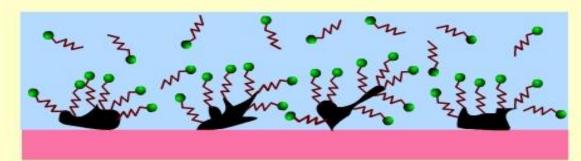
A. 水的表面张力大, 对油污润湿 性能差,不容易把油污洗掉。

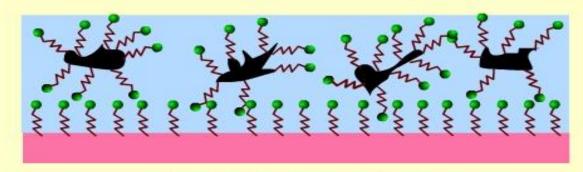


B. 加入表面活性剂后, 憎水基团朝向织物表 面和吸附在污垢上, 使污垢逐步脱离表面。

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。







洗涤剂的去污过程

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。

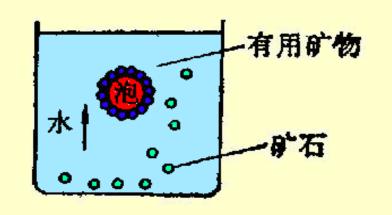
不含矿石的泥砂、岩石留在池底, 定时清除。

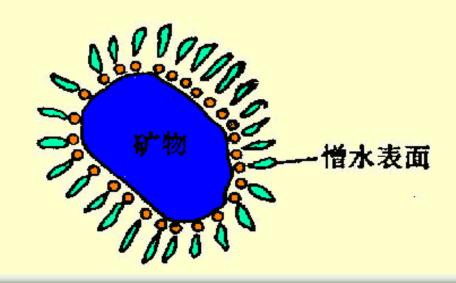
浮游选矿

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。





8.7 气体在固体表面的吸附

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

吸附的分类

吸附热

吸附等温方程式

物理吸附

化学吸附

固体表面的特性

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。

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

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。

$$q = n/m$$
 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:

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

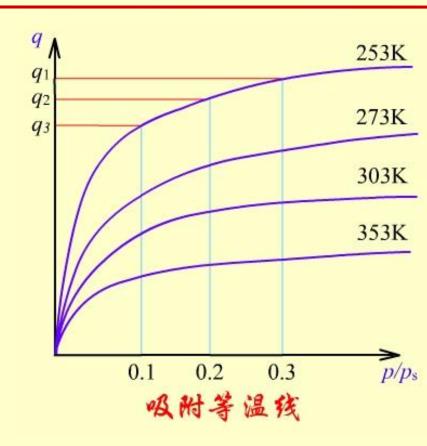
通常固定一个变量,求出另外两个变量之间的 关系,例如:

- (1) T=常数,q = f(p),得吸附等温线。
- (2)p=常数,q=f(T),得吸附等压线。
- (3)q=常数,p=f(T),得吸附等量线。

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。

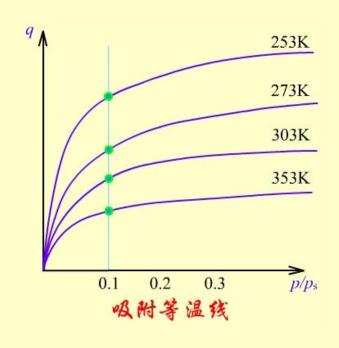


吸附等压线

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。

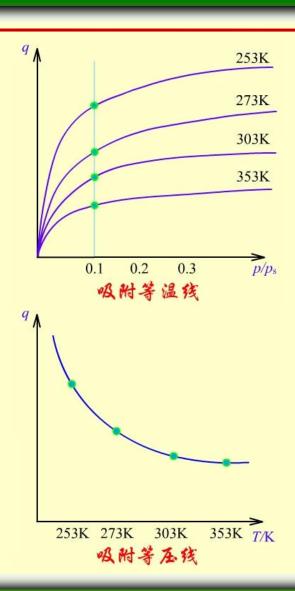


吸附等压线

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。温 度升高不利于吸附,即吸附作用为 放热过程。

用相同的方法,选定不同的比 压,可以画出一组吸附等压线。

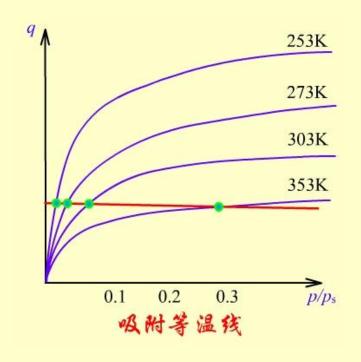


吸附等量线

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。

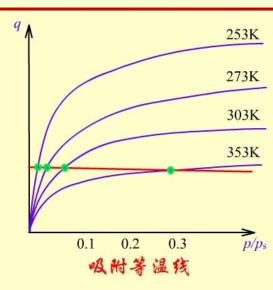


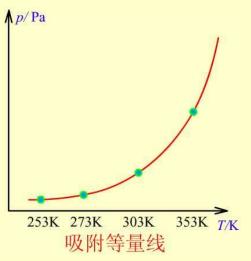
吸附等量线

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。

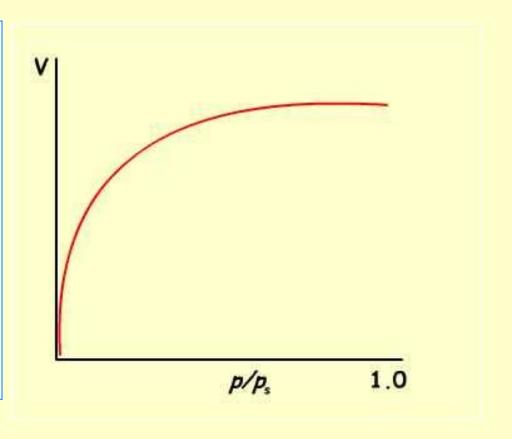




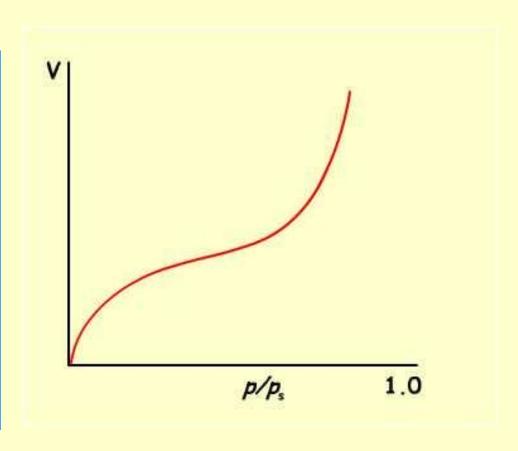
从吸附等温线可以反映出吸附剂的表面性质、 孔分布以及吸附剂与吸附质之间的相互作用等有关 信息。

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_s 为吸附质的压力)

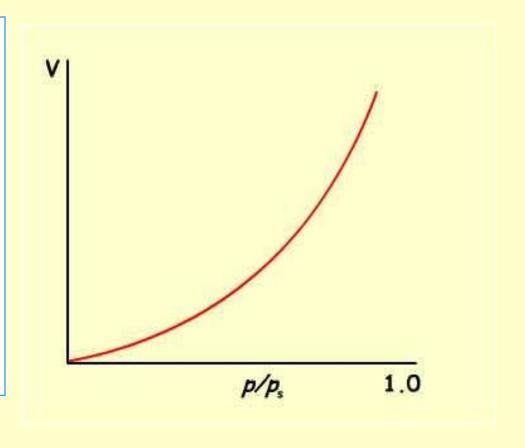
(1)在2.5nm以下微孔 吸附剂上的吸附等温 线属于这种类型。例 如78K时N₂在活性炭上 的吸附及水和苯蒸汽 在分子筛上的吸附。



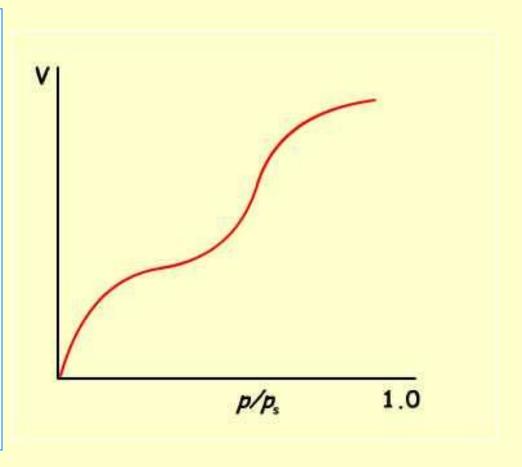
(II)常称为S型等温线。 吸附剂孔径大小不一, 发生多分子层吸附。 在比压接近1时,发生 毛细管和孔凝现象。



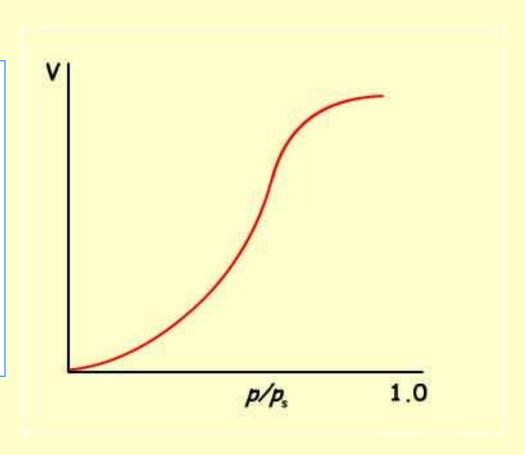
(III)这种类型较少见。 当吸附剂和吸附质相 互作用很弱时会出现 这种等温线,如352K 时,Br₂在硅胶上的吸 附。



(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。



吸附本质(物理吸附和化学吸附)

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 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。

物理吸附

- 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。

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40kJ/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。

化学吸附

- 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。

例:气体在固体表面的物理吸附是指(B))

- (A) 气体分子存在于固体表面,且渗透到固体表面以下
- (B) 气体分子与固体表面分子之间在范德华力作用下在固体表面上的吸附
 - (C) 气体分子与固体表面分子之间为化学健力作用
 - (D) 气体分子与固体表面的化学反应

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, ΔG <0,气体从三维运动变成吸附态的二维运动,熵减少, ΔS <0, ΔH = ΔG + $T\Delta S$, ΔH <0。

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-克莱贝龙方程得

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

志 存 高 远, 责 任 为 先

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 $\theta = V/V_m$ 则空白表面为 $(1 - \theta)$ V为吸附体积 V_m 为吸满单分子层的体积

$$r_{(\text{吸附})} = k_1 p(1-\theta)$$
 $r_{(\text{脱附})} = k_2 \theta$

达到平衡时, 吸附与脱附速率相等。

$$r_{(\mathbb{Q})} = k_1 p(1-\theta) = r_{(\mathbb{R})} = k_2 \theta$$

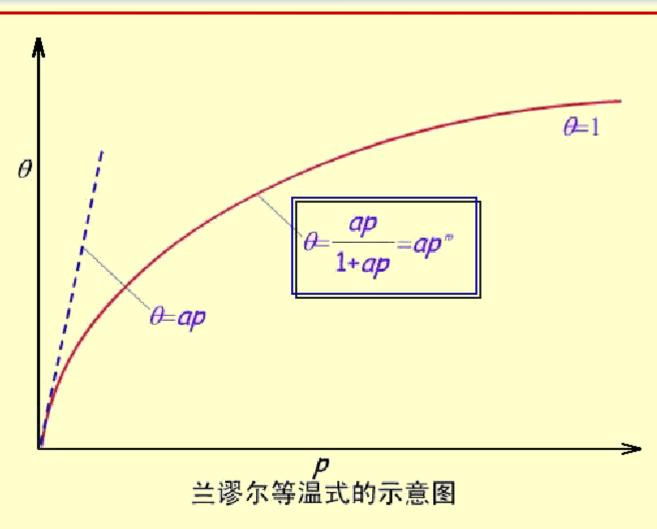
$$k_1 p(1 - \theta) = k_2 \theta$$

设a =
$$k_1/k_2$$

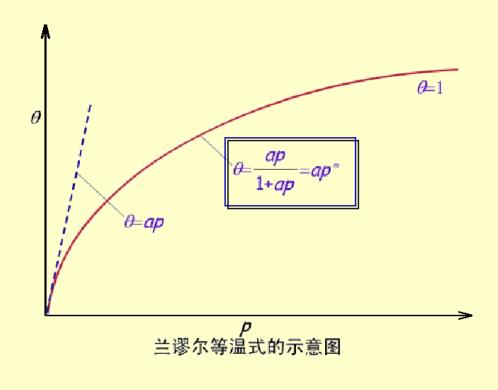
得:
$$\theta = \frac{ap}{1+ap}$$

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 θ 对p作图, 得:



- 1.当p很小,或吸附很弱时,ap << 1, $\theta = ap$, $\theta = p$ 成线性关系。
- 2.当p很大或吸附很强时,ap>>1, $\theta=1$, θ 与p无关,吸附已铺满单分子层。
- 3.当压力适中,*θ*□*p*^m,*m* 介于0与1之间。



将
$$\theta = V/V_{\rm m}$$
代入Langmuir吸附公式
$$\theta = \frac{ap}{1+ap}$$

重排后可得: $p/V = 1/V_{\rm m}a + p/V_{\rm m}$

这是Langmuir吸附公式的又一表示形式。用实验 数据,以 $p/V\sim p$ 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 $V_{\rm m}$ 。

 $V_{\rm m}$ 是一个重要参数。

$$S = A_{\rm m} L n$$

 $n = V_{\rm m} / (22.4 \,{\rm dm}^3 \cdot {\rm mol}^{-1})$ (STP) 从吸附质分子截面积 A_m , 可计算吸附剂的总表面 A = S/m积S和比表面A。

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

$$r_{\rm a} = k_{\rm a} p (1-\theta)^2$$
 $r_{\rm d} = k_{\rm d} \theta^2$

达到吸附平衡时:

$$k_{\rm a} p (1-\theta)^2 = k_{\rm d} \theta^2$$

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:

$$r_{a} = k_{1}p_{A}(1 - \theta_{A} - \theta_{B})$$
$$r_{d} = k_{-1}\theta_{A}$$

$$r_{\rm a} = k_1' p_{\rm B} (1 - \theta_{\rm A} - \theta_{\rm B})$$
$$r_{\rm d} = k_{-1}' \theta_{\rm B}$$

达吸附平衡时, $r_a = r_d$

$$\frac{\theta_{\rm A}}{1 - \theta_{\rm A} - \theta_{\rm B}} = a p_{\rm A}$$

$$\frac{\theta_{\rm B}}{1 - \theta_{\rm A} - \theta_{\rm B}} = a' p_{\rm B}$$

两式联立解得 θ_A , θ_B 分别为:

$$\theta_{A} = \frac{ap_{A}}{1 + ap_{A} + a'p_{B}} \qquad \theta_{B} =$$

$$\theta_{\rm B} = \frac{ap_{\rm B}}{1 + ap_{\rm A} + a'p_{\rm B}}$$

对i种气体混合吸附的Lngmuir吸附公式为:

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum_{1}^{i} a_i p_i}$$

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 θ 较大时,Langmuir吸附等温式不适用。

付劳因德里希 (Freundlich) 吸附等温式

Freundlich吸附等温式有两种表示形式:

$$(1) \quad q = kp^{1/n}$$

q: 吸附量, cm³/g

k, n是与温度、体

系有关的常数。

$$(2) \quad \frac{x}{m} = k' p^{1/n}$$

x: 吸附气体的质量

m: 吸附剂质量

k', n是与温度、体系

有关的常数。

Freundlich吸附公式对 θ 的适用范围比Langmuir公式要宽。

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。

$$V = V_{\rm m} \frac{cp}{(p_{\rm s} - p)[1 + (c - 1)p/p_{\rm s}]}$$

式中两个常数为c和 $V_{\rm m}$,c是与吸附热有关的常数, $V_{\rm m}$ 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, $p_{\rm s}$ 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:

$$\frac{p}{V(p_{s}-p)} = \frac{1}{V_{m}c} + \frac{c-1}{V_{m}c} \frac{p}{p_{s}}$$

用实验数据 $\frac{p}{V(p_s-p)}$ 对 $\frac{p}{p_s}$ 作图,得一条直线。从直线的斜率和截距可计算两个常数值c和 V_m ,从 V_m 可以计算吸附剂的比表面:

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

志 存 高 远, 责 任 为 先

为了计算方便起见,二常数公式较常用,比 压一般控制在0.05~0.35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:

三常数公式一般适用于比压在0.35~0.60之间的吸附。

本章重点难点

- (1) 重点掌握表面张力和表面能的概念。
- (2)重点掌握弯曲液面的附加压力和蒸气压的计算,理解亚 稳现象。
 - (3) 了解润湿现象及其应用。
 - (4) 了解吉布斯吸附和表面活性剂及其应用。
 - (5) 了解吸附的基本概念(物理吸附和化学吸附的区别)。