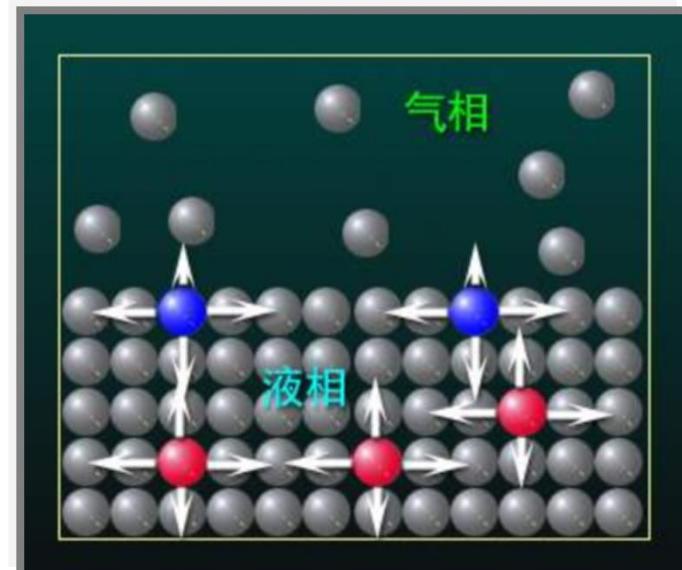
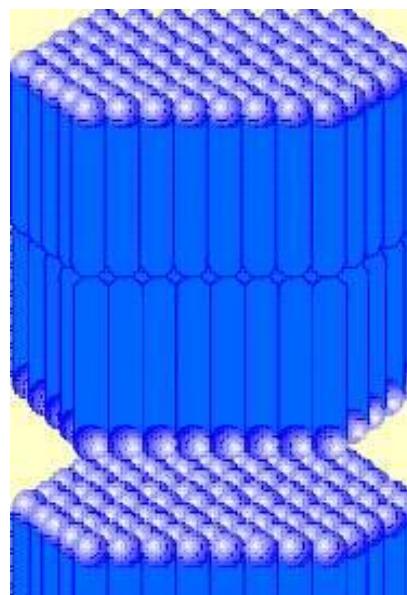
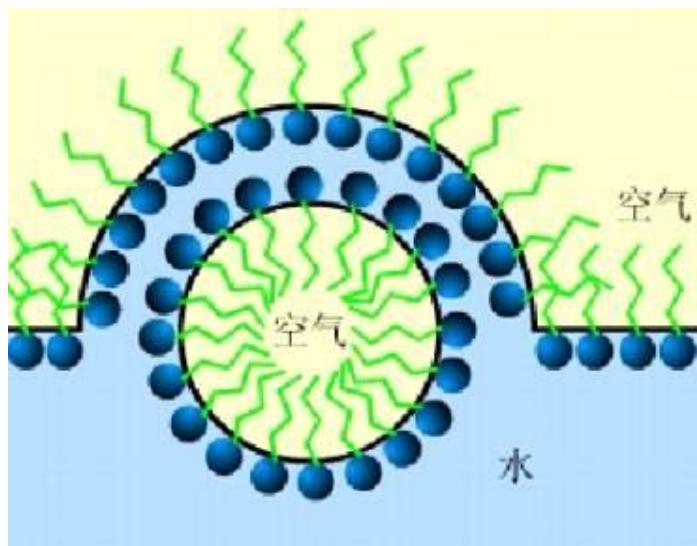


第十三章

表面物理化学



第十三章 表面物理化学

- § 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能
- § 13.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压
- § 13.3 溶液的表面吸附
- § 13.4 液-液界面的性质
- § 13.5 膜
- § 13.6 液-固界面—润湿作用
- § 13.7 表面活性剂及其作用
- § 13.8 固体表面的吸附
- § 13.9 气-固相表面催化反应

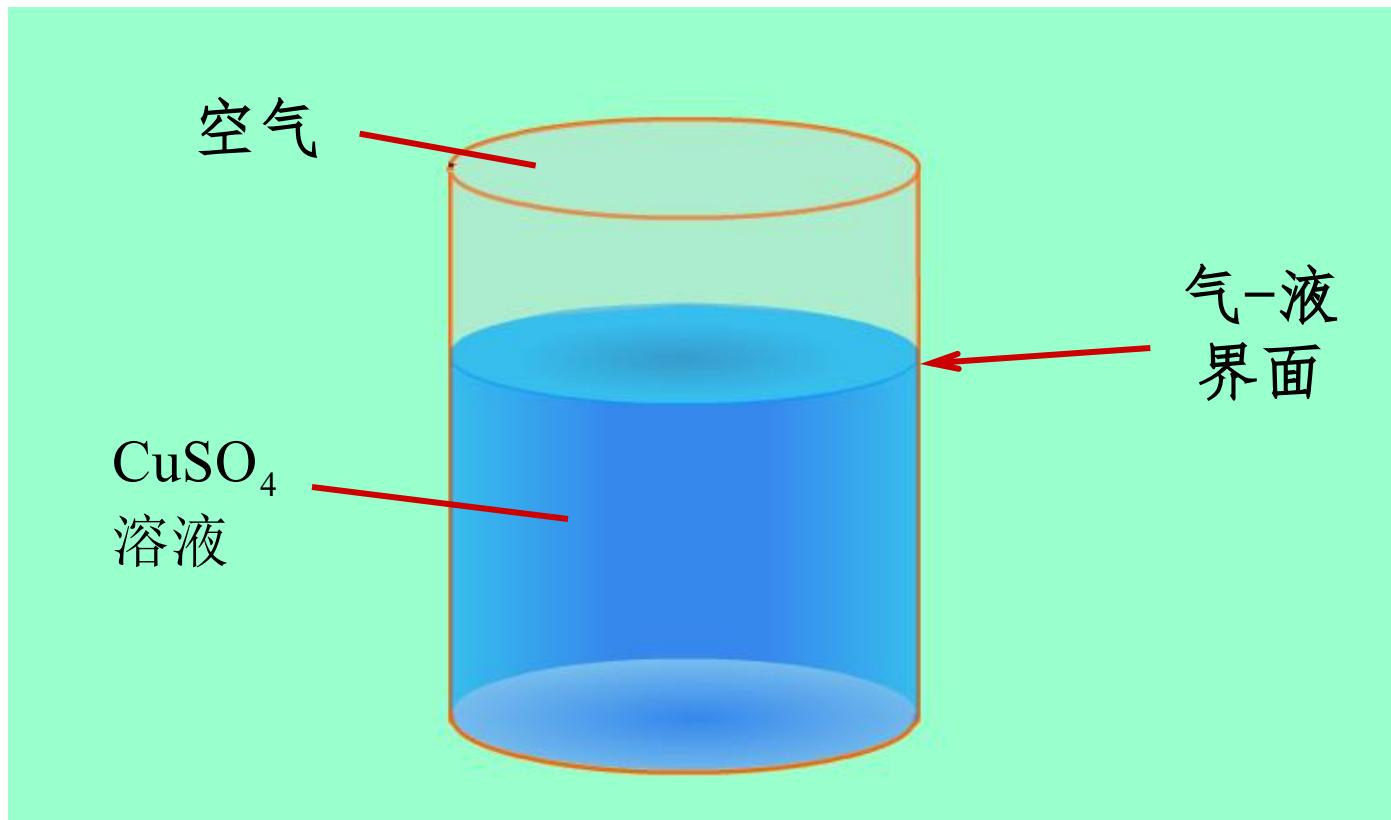
表面和界面 (surface and interface)

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。

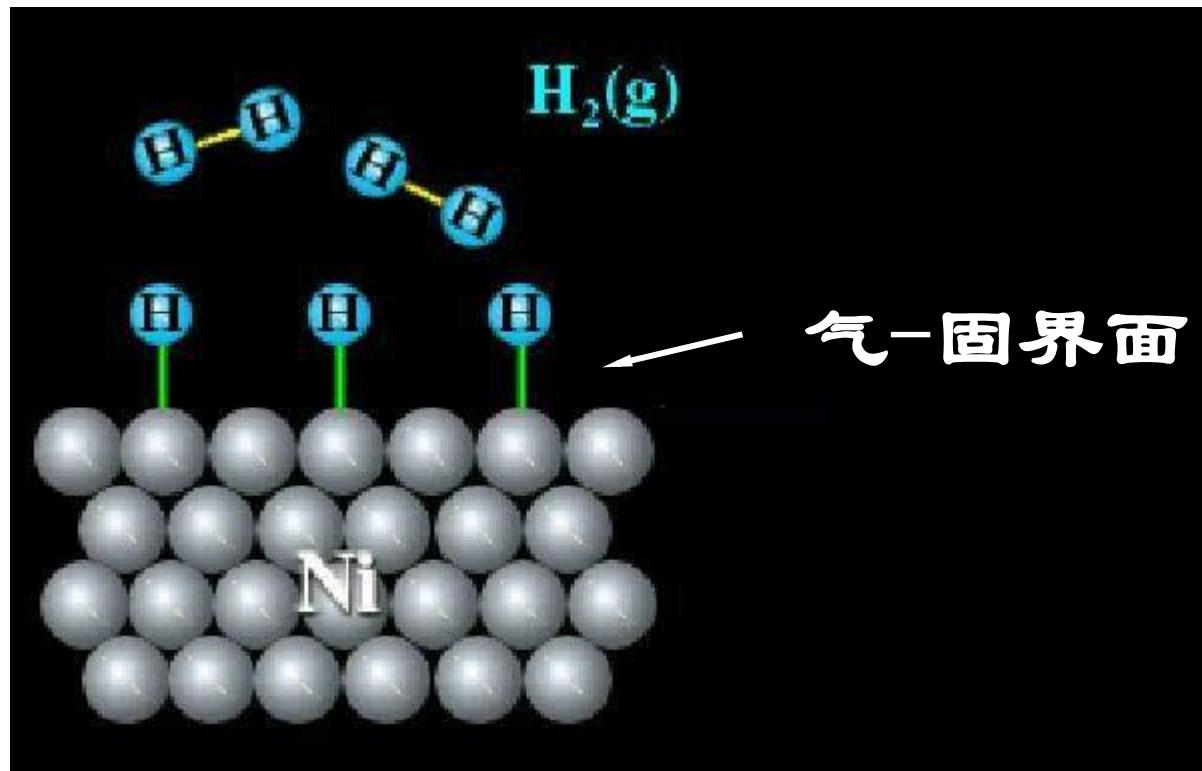
严格讲表面应是液体和固体与其饱和蒸气之间的界面，但习惯上把液体或固体与空气的界面称为液体或固体的表面。

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。

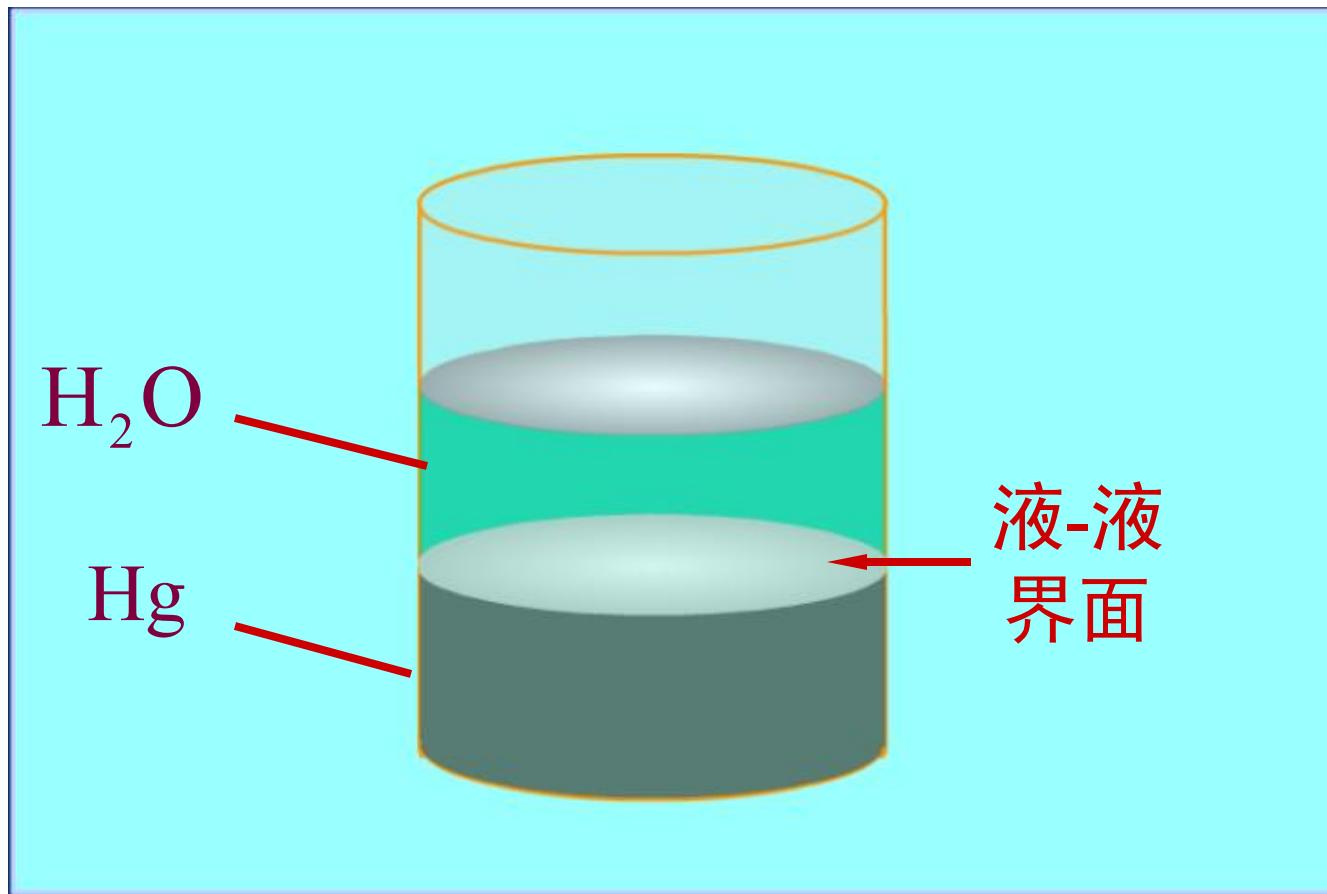
1. 气-液界面



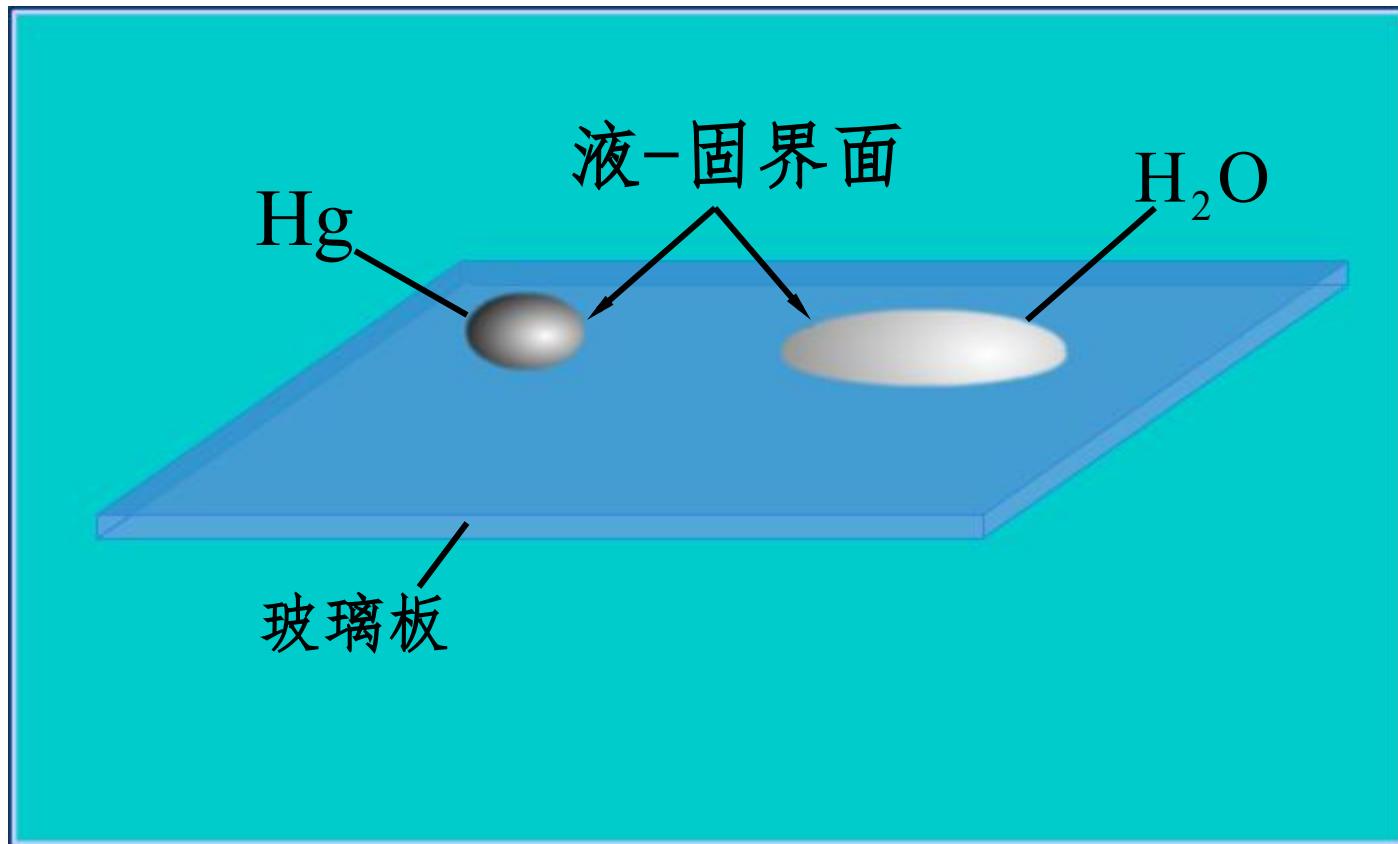
2. 气-固界面



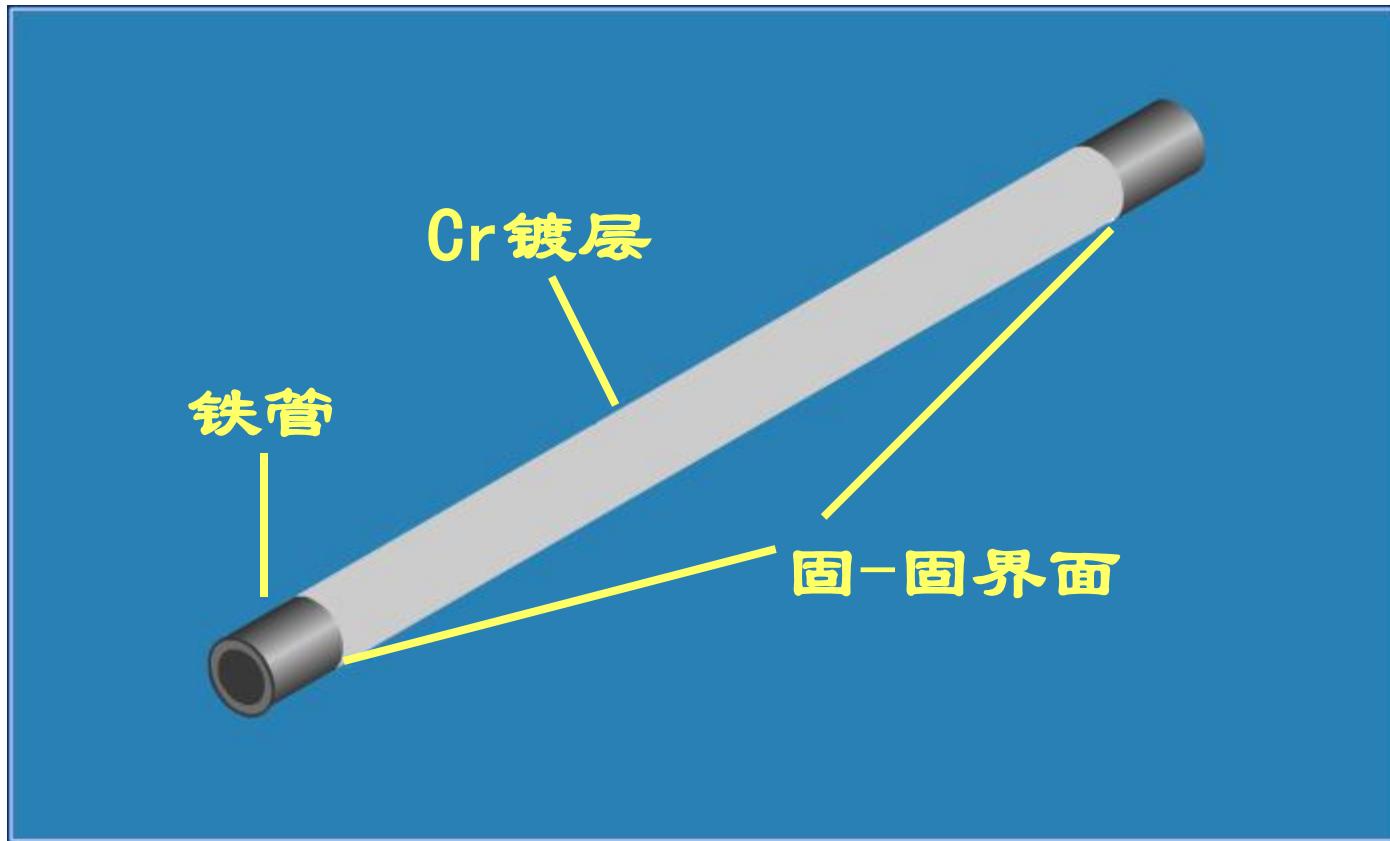
3. 液-液界面



4. 液-固界面



5. 固-固界面



界面现象的本质

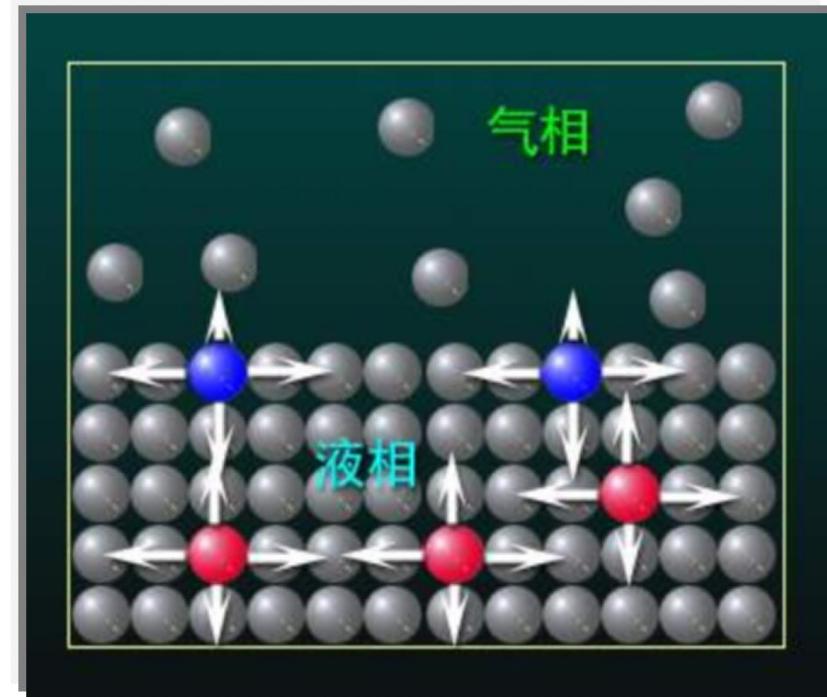
表面层分子与内部分子相比所处的环境不同
体相内部分子所受四周邻近相同分子的作用力
是对称的，各个方向的力彼此抵消；

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消，
因此，界面层会显示出一些独特的性质。

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

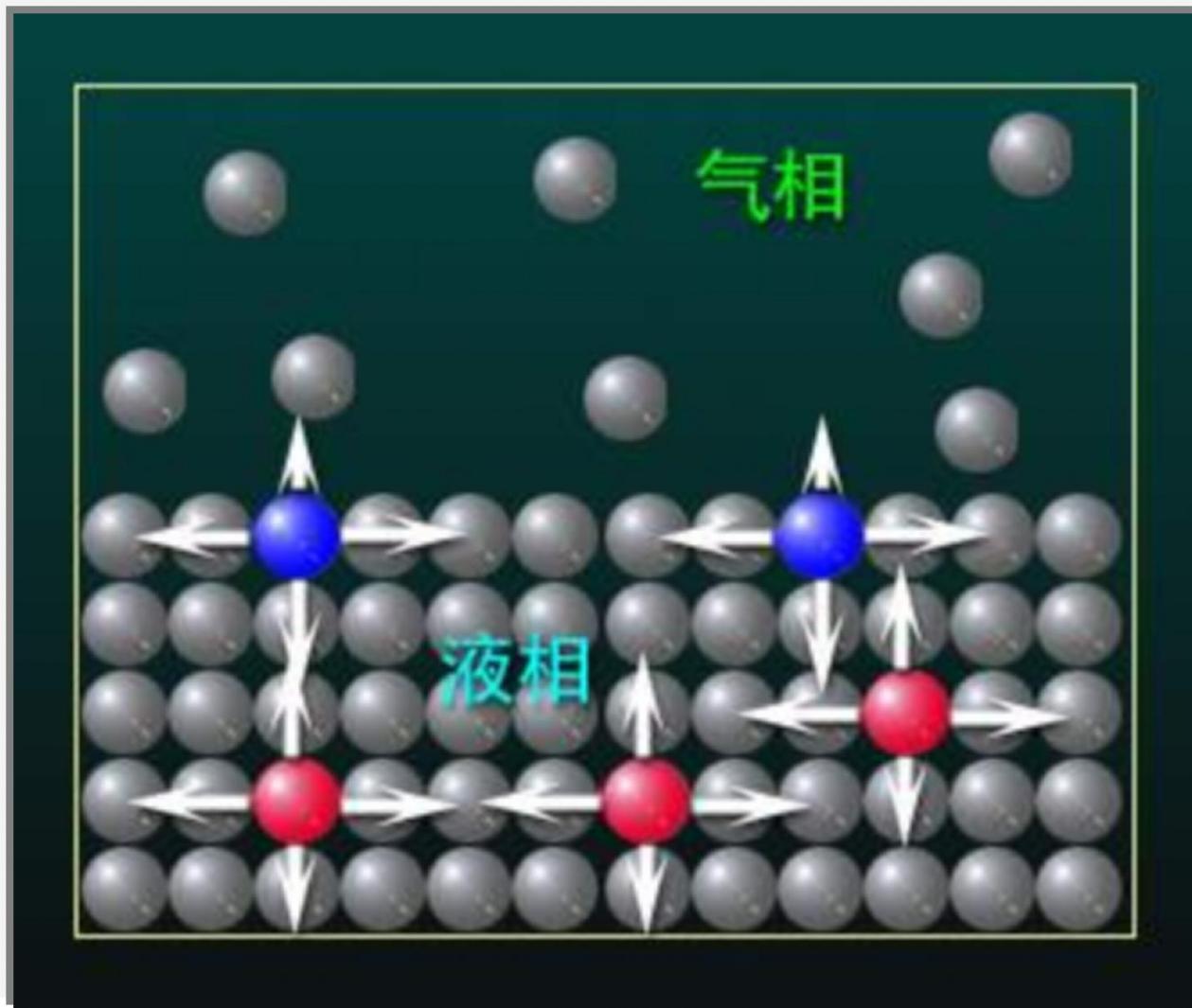
最简单的例子是液体及其蒸气组成的表面。

液体内部分子所受的力可以彼此抵消，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。

界面现象的本质



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：

$$A_0 = \frac{A_s}{m} \quad \text{或} \quad A_0 = \frac{A_s}{V}$$

式中， m 和 V 分别为固体的质量和体积， A_s 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1 cm的立方体 1 cm^3 ，逐渐分割成小立方体时，比表面将以几何级数增长。

分散程度越高，比表面越大，表面能也越高

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。

§ 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能

表面张力

表面热力学的基本公式

界面张力与温度的关系

溶液的表面张力与溶液浓度的关系

表面张力 (surface tension)

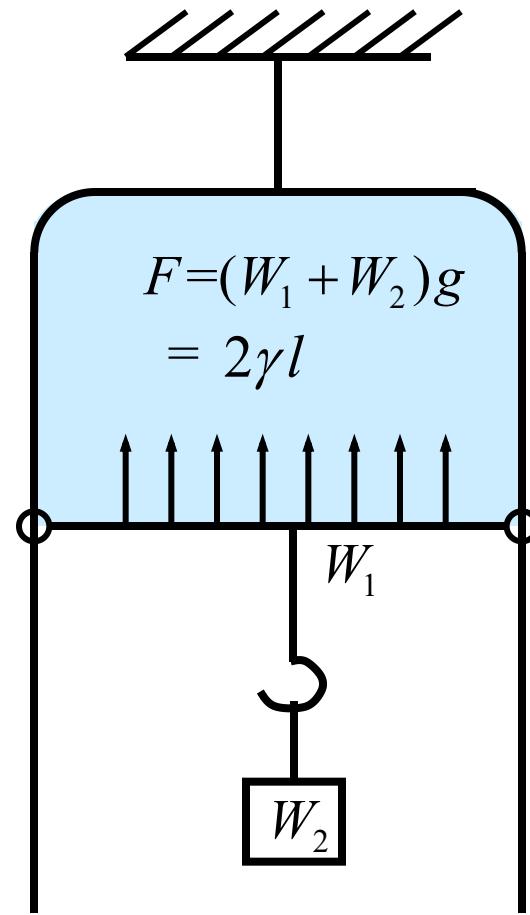
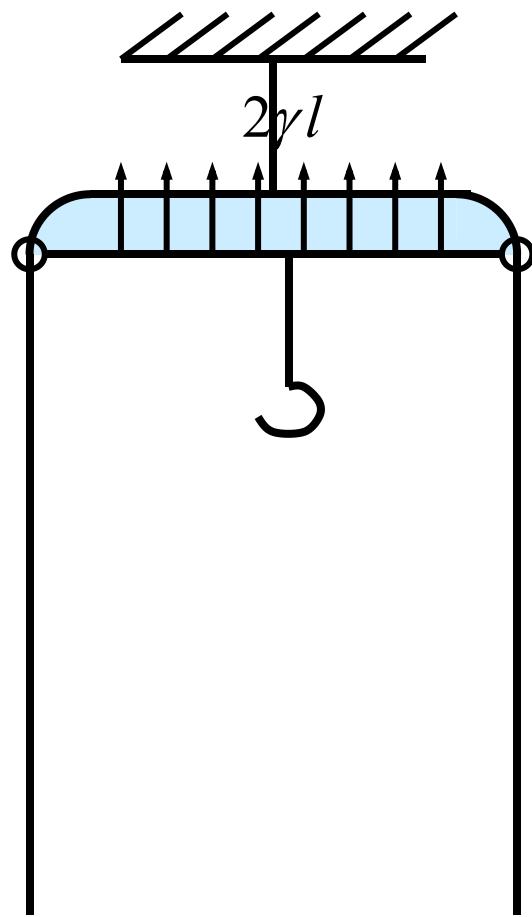
液体表面的最基本的特性是趋向于收缩

由于表面层分子的受力不均衡，液滴趋向于呈球形，水银珠和荷叶上的水珠也收缩为球形。

从液膜自动收缩的实验，可以更好地认识这一现象

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。

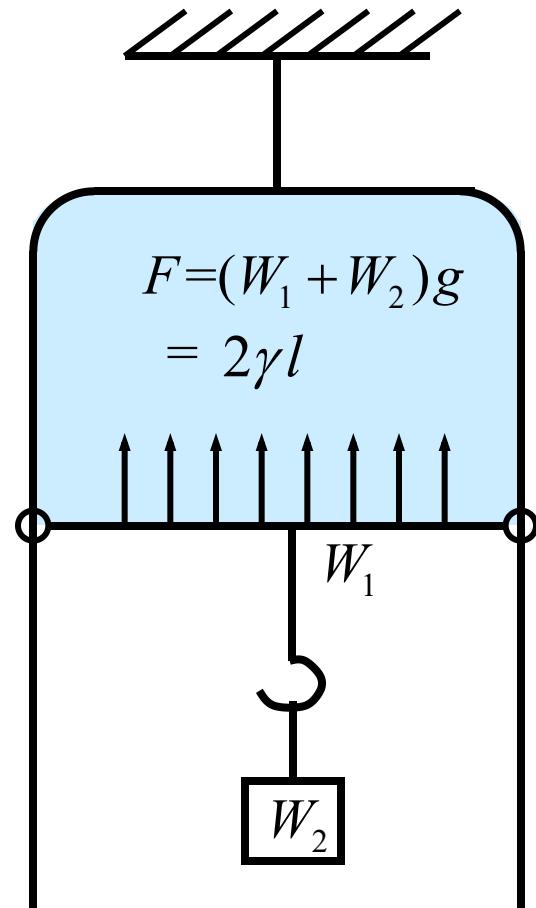


如果在活动边框上挂一重物，使重物质量 W_2 与边框质量 W_1 所产生的重力 F 与总的表面张力大小相等方向相反，则金属丝不再滑动。

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 $2l$ ， γ 就是作用于单位边界上的表面张力。



表面张力

在两相(特别是气-液)界面上，处处存在着一种张力，这种力垂直于表面的边界，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 γ 表示。

表面张力的单位是： $N \cdot m^{-1}$

表面张力

表面张力也可以这样来理解：

温度、压力和组成恒定时，可逆使表面积增加 dA 所需要对系统作的非体积功，称为表面功。用公式表示为：

$$\delta W' = \gamma dA_s$$

式中 γ 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系统做的可逆非膨胀功。

测定表面张力方法很多，如毛细管上升法、滴重法、吊环法、最大压力气泡法、吊片法和静液法等

表面张力

纯物质的表面张力与分子的性质有关，通常是

$$\gamma_{\text{金属键}} > \gamma_{\text{离子键}} > \gamma_{\text{极性共价键}} > \gamma_{\text{非极性共价键}}$$

水因为有氢键，所以表面张力也比较大

Antonoff 发现，两种液体之间的界面张力是两种液体互相饱和时的表面张力之差，即

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 - \gamma_2$$

这个经验规律称为 Antonoff 规则

表面热力学的基本公式

根据多组分热力学的基本公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad U = U(S, V, n_B)$$

对需要考虑表面层的系统，由于多了一个表面区，在体积功之外，还要增加表面功，则基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$
$$U = U(S, V, A_s, n_B)$$

表面热力学的基本公式

所以考虑了表面功的热力学基本公式为

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

从这些热力学基本公式可得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{S,p,n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_B}$$

表面自由能 (surface free energy)

广义的表面自由能定义：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{S,P,n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T,V,n_B}$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P,n_B}$$

狭义的表面自由能定义： $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P,n_B}$

又可称为表面Gibbs自由能

表面自由能的单位： $J \cdot m^{-2}$

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

运用全微分的性质，可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T,V,n_B} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s,V,n_B} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_B} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A_s,p,n_B}$$

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

界面张力与温度的关系

Eötvös (约特弗斯) 曾提出温度与表面张力的关系式为

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

Ramsay 和 Shields 提出的 γ 与 T 的经验式较常用：

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

溶液的表面张力与溶液浓度的关系

水的表面张力因加入溶质形成溶液而改变。

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。

这些物质的离子有较强的水合作用，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。²⁶

溶液的表面张力与溶液浓度的关系

表面活性物质

加入后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。

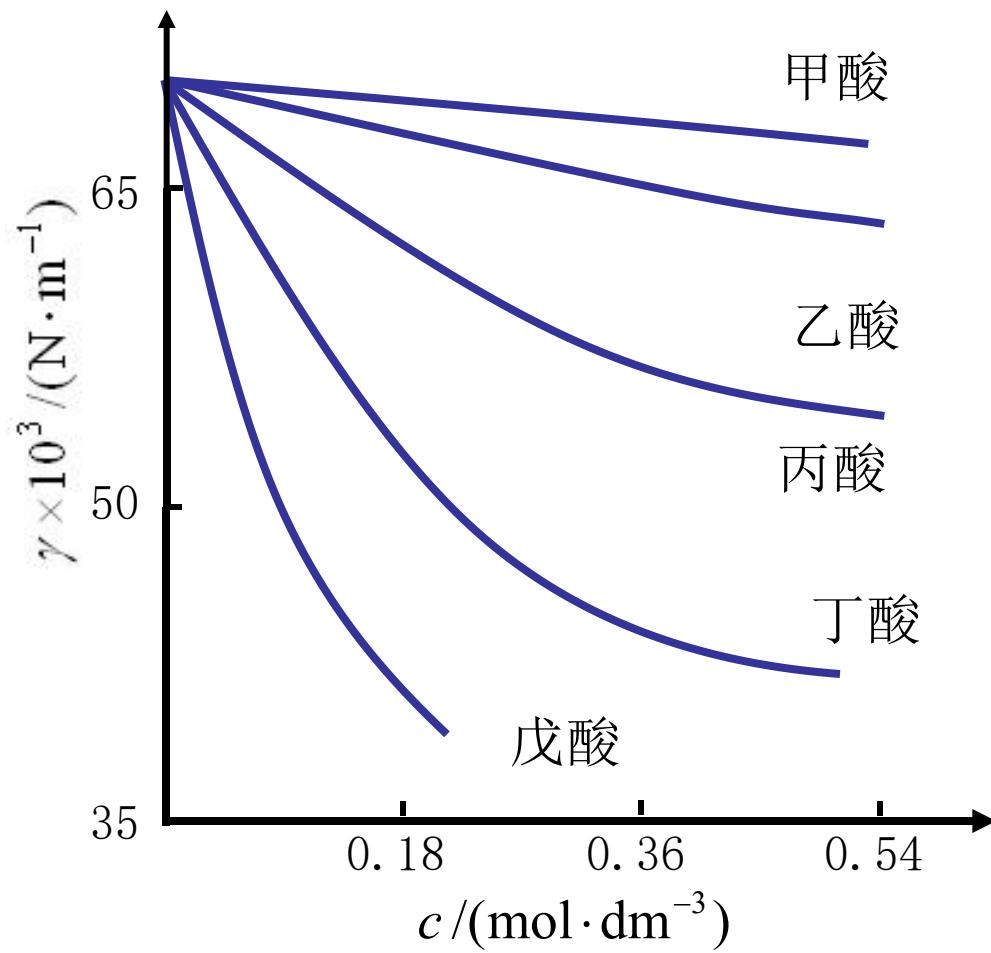
表面活性物质的表面浓度大于本体浓度，增加单位面积所需的功较纯水小。非极性成分愈大，表面活性也愈大。

表面活性物质的浓度对溶液表面张力的影响，
可以从 $\gamma \sim c$ 曲线中直接看出。

Traube 规则

Traube 研究发现，
同一种溶质在低浓度时
表面张力的降低与浓度
成正比

不同的酸在相同的
浓度时，每增加一个
 CH_2 ，其表面张力降低
效应平均可增加约 3.2 倍



稀溶液的 $\gamma \sim c$ 曲线的三种类型

曲线 I $\frac{d\gamma}{dc} < 0$

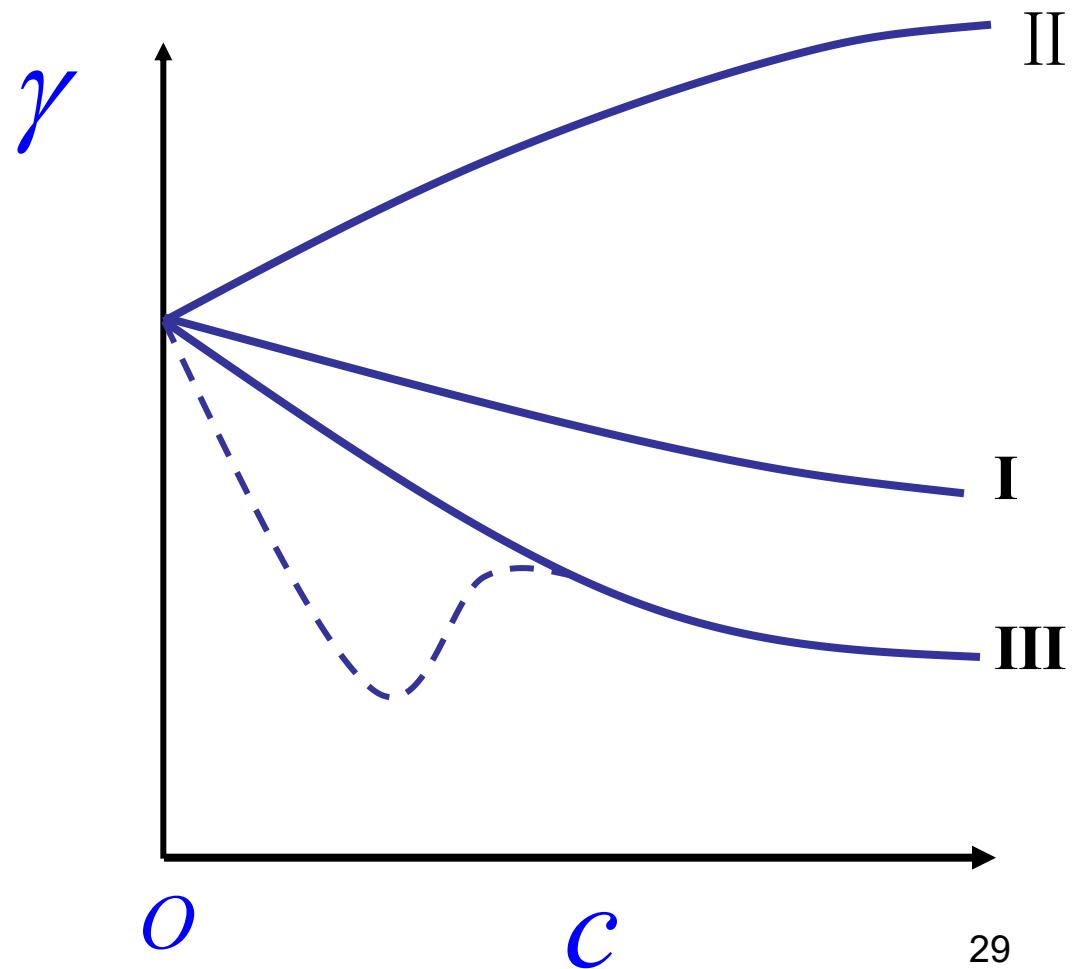
非离子型有机物

曲线 II $\frac{d\gamma}{dc} > 0$

非表面活性物质

曲线 III $\frac{d\gamma}{dc} < 0$

表面活性剂



§ 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压

弯曲表面上的附加压力

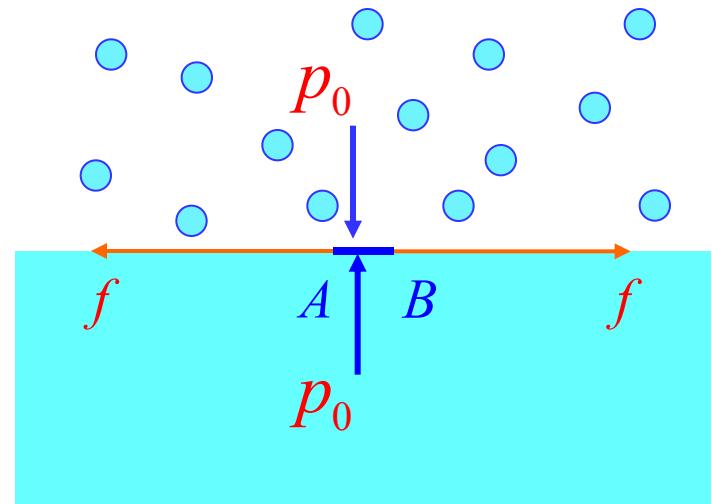
Young-Laplace 公式

弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式

弯曲表面上的附加压力

1. 在平面上

对一小面积 AB , 沿 AB 的四周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_o , 向上的反作用力也为 p_o , 附加压力 p_s 等于零。

$$p_s = p_0 - p_0 = 0$$

弯曲表面上的附加压力

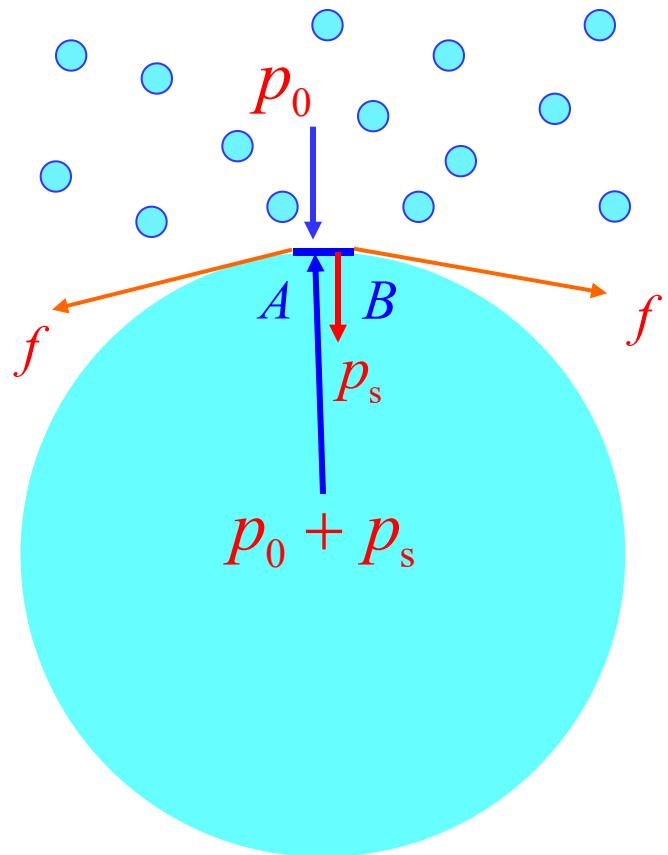
2. 在凸面上

由于液面是弯曲的，则沿 AB 的周界上的表面张力不是水平的，作用于边界上的力将有一指向液体内部的合力

所有的点产生的合力和为 p_s ，称为**附加压力**

凸面上受的总压力为：

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_s$$



弯曲表面上的附加压力

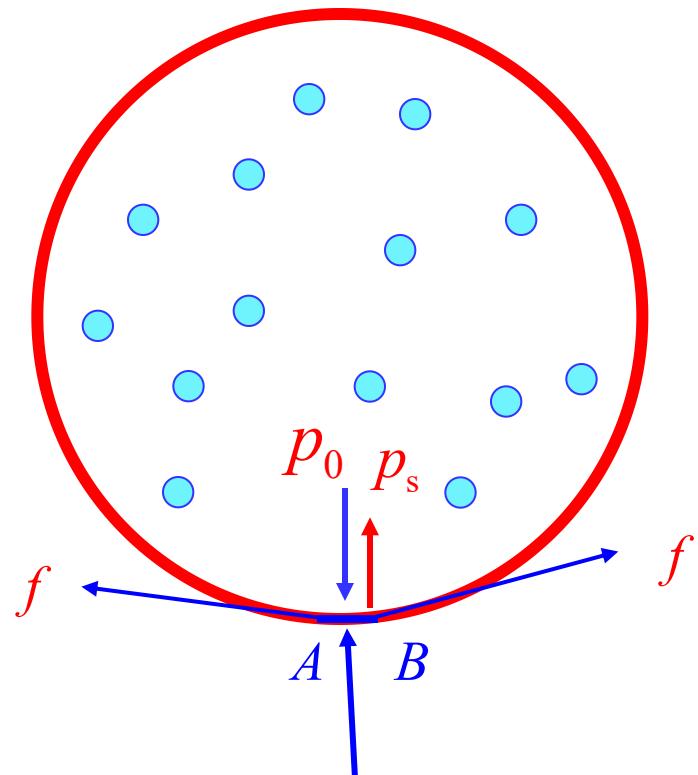
3. 在凹面上

由于液面是凹面，沿 AB 的周界上的表面张力不能抵消，作用于边界上的力有一指向凹面中心的合力

所有的点产生的合力和为 p_s ，称为**附加压力**

凹面上受的总压力为：

$$p_{\text{总}} = p_0 - p_s$$



$$p_0 - p_s$$

弯曲表面上的附加压力

由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体与平面不同，它受到一种附加的压力，附加压力的方向都指向曲面的圆心。

凸面上受的总压力大于平面上的压力

凹面上受的总压力小于平面上的压力

附加压力的大小与曲率半径有关

例如，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：

$$p_0 + p_s$$

$$P_{\text{总}} = P_0 + p_s$$

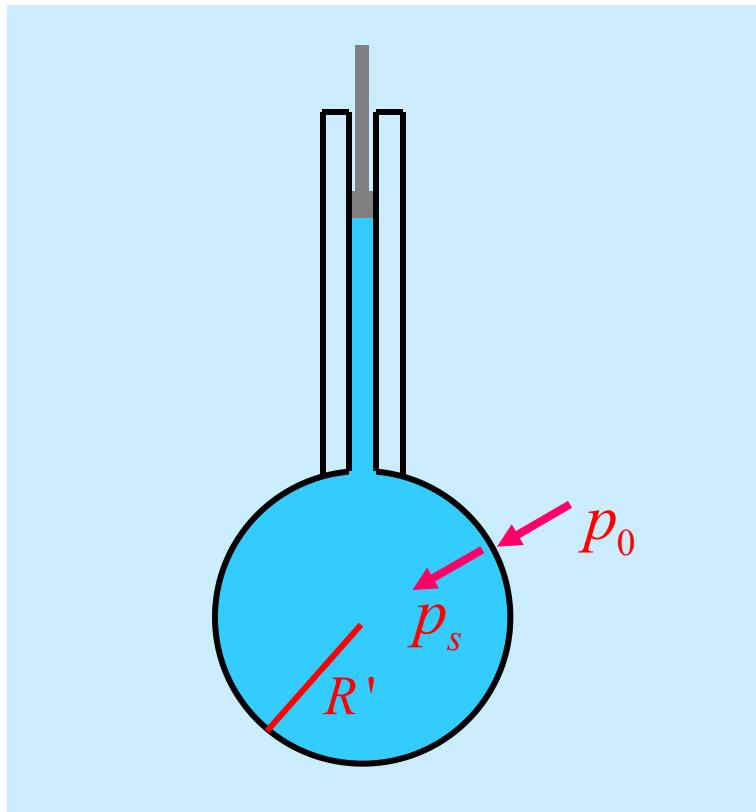
对活塞稍加压力，将毛细管内液体压出少许

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 所作的功等于可逆增加表面积的 Gibbs 自由能

$$p_s dV = \gamma dA_s$$



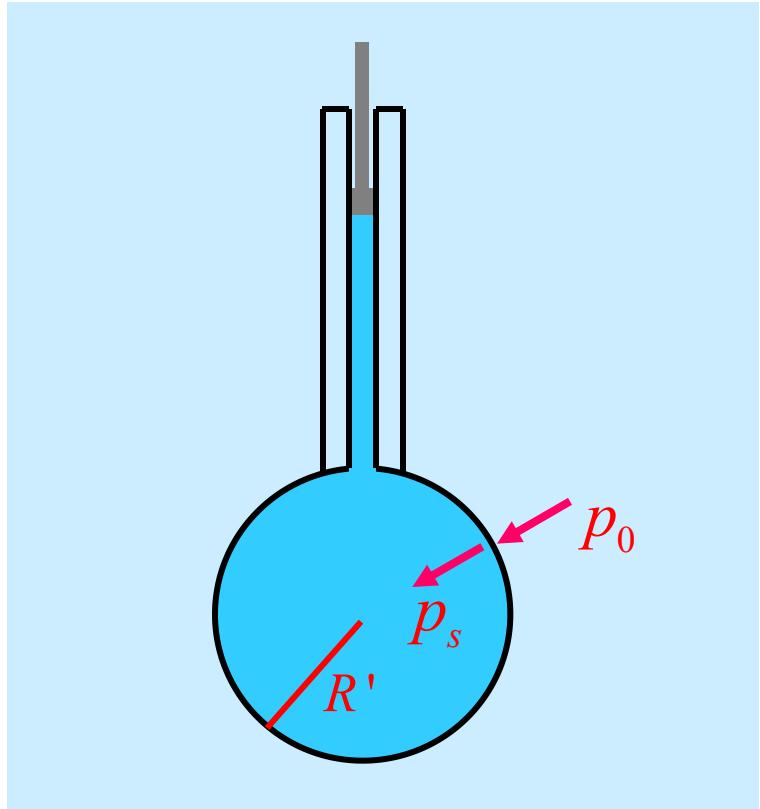
$$p_s dV = \gamma dA_s$$

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

$$A_s = 4\pi R^2 \quad dA_s = 8\pi R dR$$

代入 $p_s dV = \gamma dA_s$

得
$$p_s = \frac{2\gamma}{R}$$



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

曲率半径越小，附加压力越大

凸面上因外压与附加压力的方向一致，液体所受的总压等于外压和附加压力之和，总压比平面上大。

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_s$$

凹面上因外压与附加压力的方向相反，液体所受的总压等于外压和附加压力之差，总压比平面上小。

$$p_{\text{总}} = p_0 - p_s$$

自由液滴或气泡通常为何都呈球形？

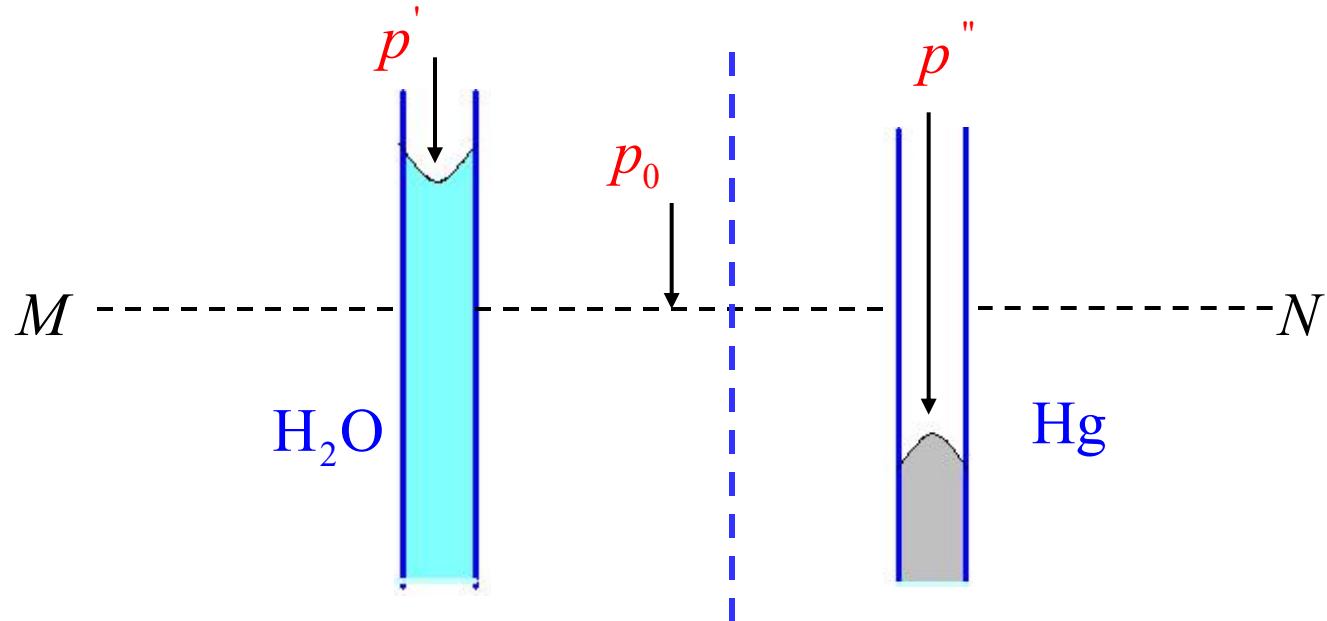
1。假若液滴具有不规则的形状，则在表面上的不同部位曲面弯曲方向及其曲率不同，所具的附加压力的方向和大小也不同，这种不平衡的力，必将迫使液滴呈现球形

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

毛细管现象

由于附加压力而引起的液面与管外液面有高度差的现象称为**毛细管现象**

把毛细管插入水中，管中的水柱表面会呈凹形曲面，致使水柱上升到一定高度。当插入汞中时，管内汞面呈凸形，管内汞面下降。



毛细管现象

毛细管内液柱上升（或下降）的高度可近似用如下的方法计算

$$\Delta p = p_s = \frac{2\gamma}{R} = \Delta \rho g h$$

$$\Delta \rho = \rho_1 - \rho_g$$

当 $\rho_1 \gg \rho_g$ $h = \frac{2\gamma}{R \rho_1 g}$

1. 曲率半径 R' 与毛细管半径 R 的关系:

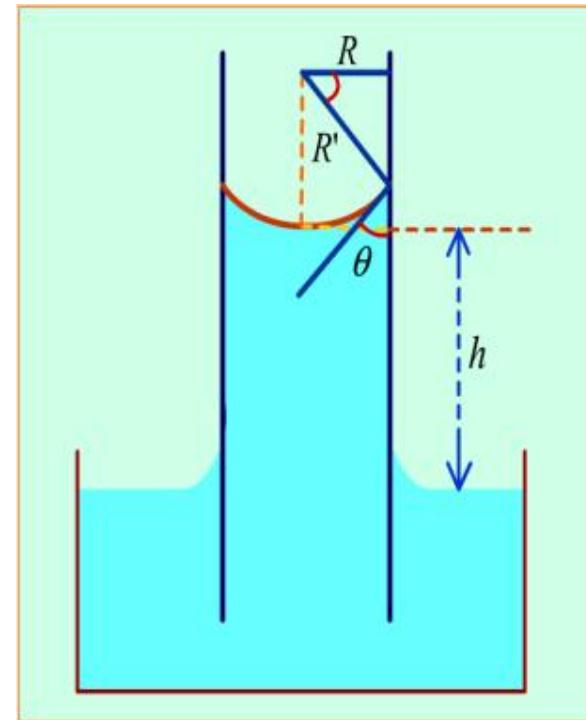
$$R' = \frac{R}{\cos \theta}$$

如果曲面为球面 $R'=R$

$$2. p_s = \frac{2\gamma}{R} = (\rho_l - \rho_g)gh$$

$$= \frac{2\gamma}{R} = \Delta\rho gh$$

$$p_s = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} = \Delta\rho gh$$



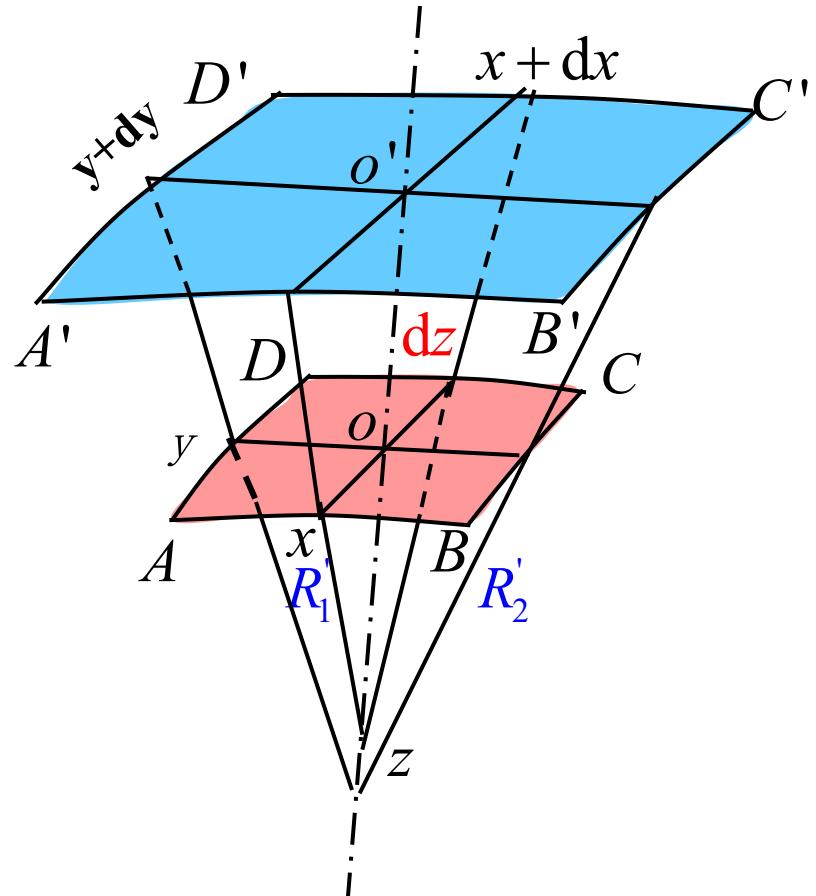
Young-Laplace 公式

在任意弯曲液面上取小矩形 $ABCD$ (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

作曲面的两个相互垂直的正截面，交线 Oz 为 O 点的法线。

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 。



Young-Laplace 公式

移动后曲面面积增量为：

$$\begin{aligned} dA_s &= (x + dx)(y + dy) - xy \\ &= xdy + ydx \quad (dydx \approx 0) \end{aligned}$$

增加这额外表面所需功为

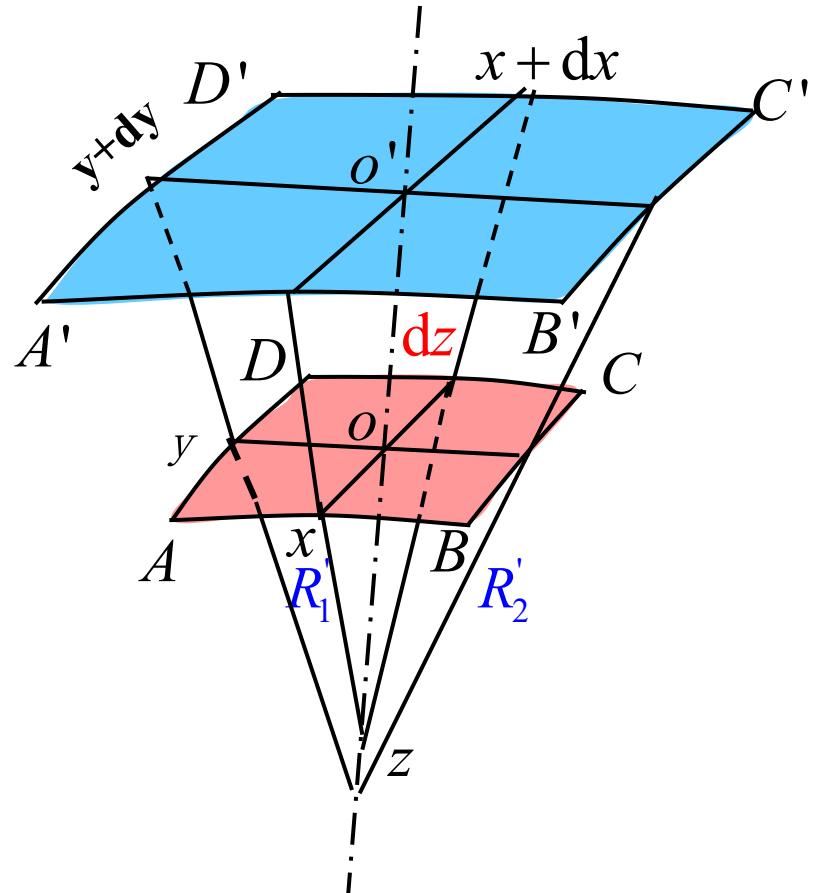
$$W_f = \gamma(xdy + ydx)$$

克服附加压力所作的功为

$$W' = p_s dV \quad dV = xydz$$

$$W' = p_s xydz$$

这两种功应该相等



Young-Laplace 公式

$$\gamma(xdy + ydx) = p_s xydz$$

自相似三角形的比较得

$$\frac{x+dx}{R'_1 + dz} = \frac{x}{R'_1} \quad dx = \frac{x dz}{R'_1}$$

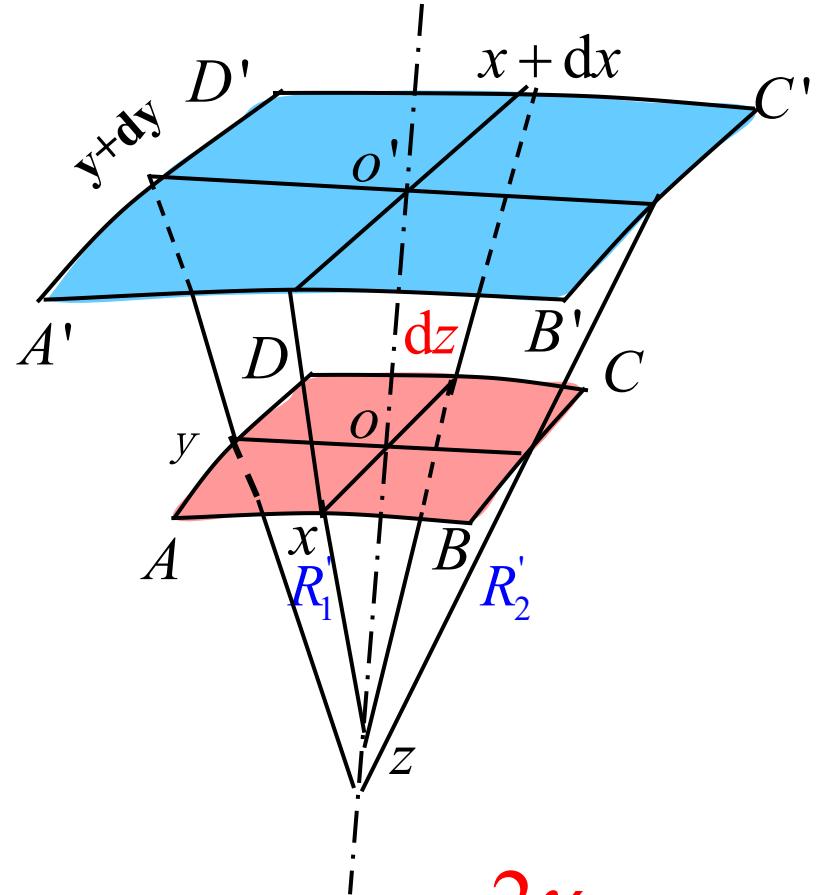
$$\frac{y+dy}{R'_2 + dz} = \frac{y}{R'_2} \quad dy = \frac{y dz}{R'_2}$$

代入上式得

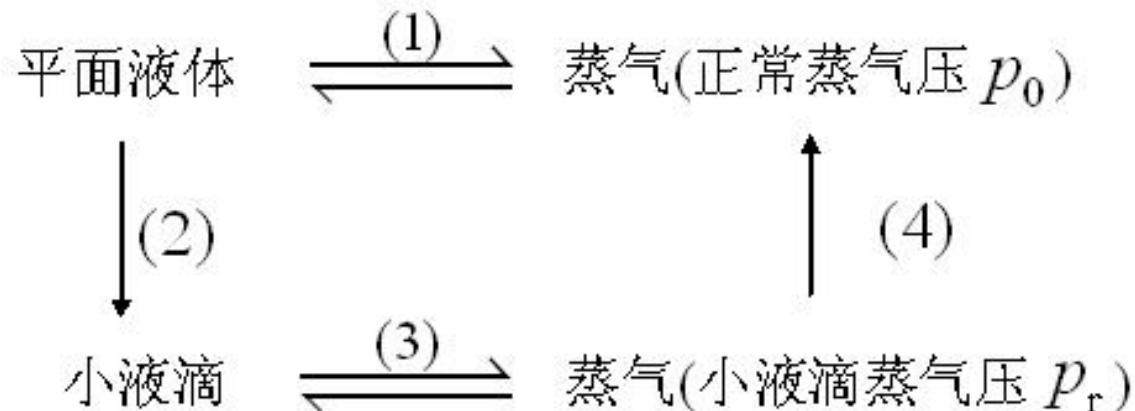
$$p_s = \gamma \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

$$\text{若 } R'_1 = R'_2 = R' \quad p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

这两个都称为 Young-Laplace 公式



弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式



$$\Delta_{\text{vap}} G_1 = 0$$

$$\Delta G_2 = \int V_m dp + \gamma(A_S - A_0) = V_m \Delta p = \frac{2\gamma M}{R\rho} + \gamma A_S$$

$$\Delta_{\text{vap}} G_3 = -\gamma A_S \quad \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = \Delta_{\text{vap}} G_4 = 0$$

$$\Delta G_4 = RT \ln \frac{p_0}{p_r} = -RT \ln \frac{p_r}{p_0}$$

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R\rho}$$

弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho}$$

设 $\Delta p = p_r - p_0 = p_s$

$$\frac{p_r}{p_0} = 1 + \frac{\Delta p}{p_0}$$

当 $\frac{\Delta p}{p_0}$ 很小时

$$\ln \left(\frac{p_r}{p_0} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p_0} \right) \approx \frac{\Delta p}{p_0}$$

代入上式，得

这是Kelvin公式的简化式

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RTR' \rho}$$

表明液滴越小，蒸气压越大

§ 13.3 溶液的表面吸附

溶液的表面吸附——Gibbs 吸附公式

溶液表面吸附——Gibbs吸附公式

溶液貌似均匀，实际上表面相的浓度与本体不同
把物质在表面上富集的现象称为表面吸附

表面浓度与本体浓度的差别，称为表面过剩，
或表面超量

溶液降低表面自由能的方法除了尽可能地缩小
表面积外，还可调节不同组分在表面层中的数量

若加入的溶质能降低表面张力，则溶质力图
浓集在表面层上；当溶质使表面张力升高时，则
它在表面层中的浓度比在内部的浓度来得低。

Gibbs吸附公式

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

a_2 是溶质的活度， $d\gamma/da_2$ 是在等温下，表面张力 γ 随溶质活度的变化率， Γ_2 是溶质的表面过剩。

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

Gibbs吸附公式

Gibbs用热力学方法求得定温下溶液的浓度、表面张力和吸附量之间的定量关系式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{dy}{da_2} \quad \Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{dy}{dc_2}$$

1. $dy/dc_2 < 0$, 增加溶质2的浓度使表面张力下降, Γ_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. $dy/dc_2 > 0$, 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。

§ 13.4 液-液界面的性质

液-液界面的铺展

单分子表面膜——不溶性的表面膜

表面压

不溶性表面膜的一些应用

§ 13.4 液-液界面的性质

液-液界面的铺展

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1，2和气体间的界

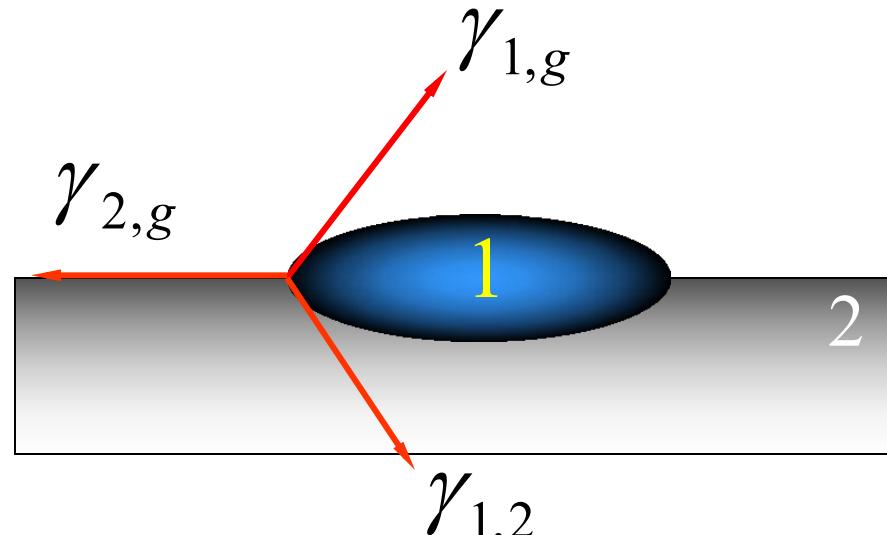
面张力分别为 $\gamma_{1,g}$, $\gamma_{2,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$

在三相接界点处, $\gamma_{1,g}$ 和
 $\gamma_{1,2}$ 企图维持液体1不铺展

而 $\gamma_{2,g}$ 的作用是使液体铺展

如果 $\gamma_{2,g} > (\gamma_{1,g} + \gamma_{1,2})$, 则液体1能在液体2上铺展

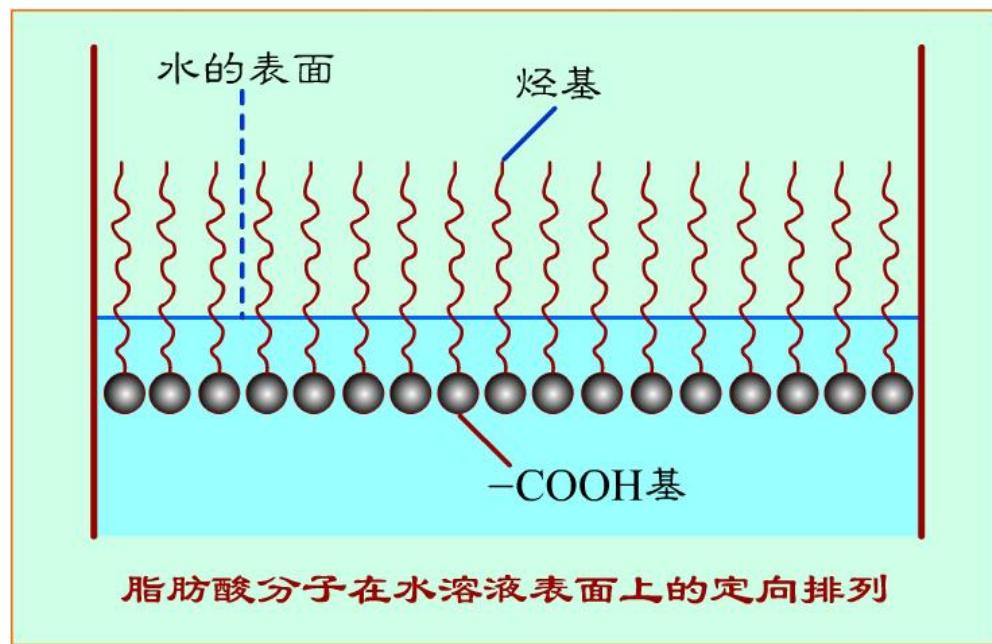
反之, 则液体1不能在液体2上铺展



单分子表面膜——不溶性的表面膜

两亲分子具有表面活性，溶解在水中的两亲分子可以在界面上自动相对集中而形成定向的吸附层（亲水的一端在水层）并降低水的表面张力

1765年Franklin就曾用油滴铺展到水面上，得到厚度约为2.5 nm的很薄油层



单分子表面膜——不溶性的表面膜

又有人发现某些难溶物质铺展在液体的表面上所形成的膜，确实是只有一个分子的厚度，所以这种膜就被称为单分子层表面膜。

制备时要选择适当的溶剂，如对成膜材料有足够的溶解能力，在底液上又有很好的铺展能力，其比重要低于底液，且易于挥发等。

成膜材料一般是：

- (1) 两亲分子，带有比较大的疏水基团
- (2) 天然的和合成的高分子化合物

表面压

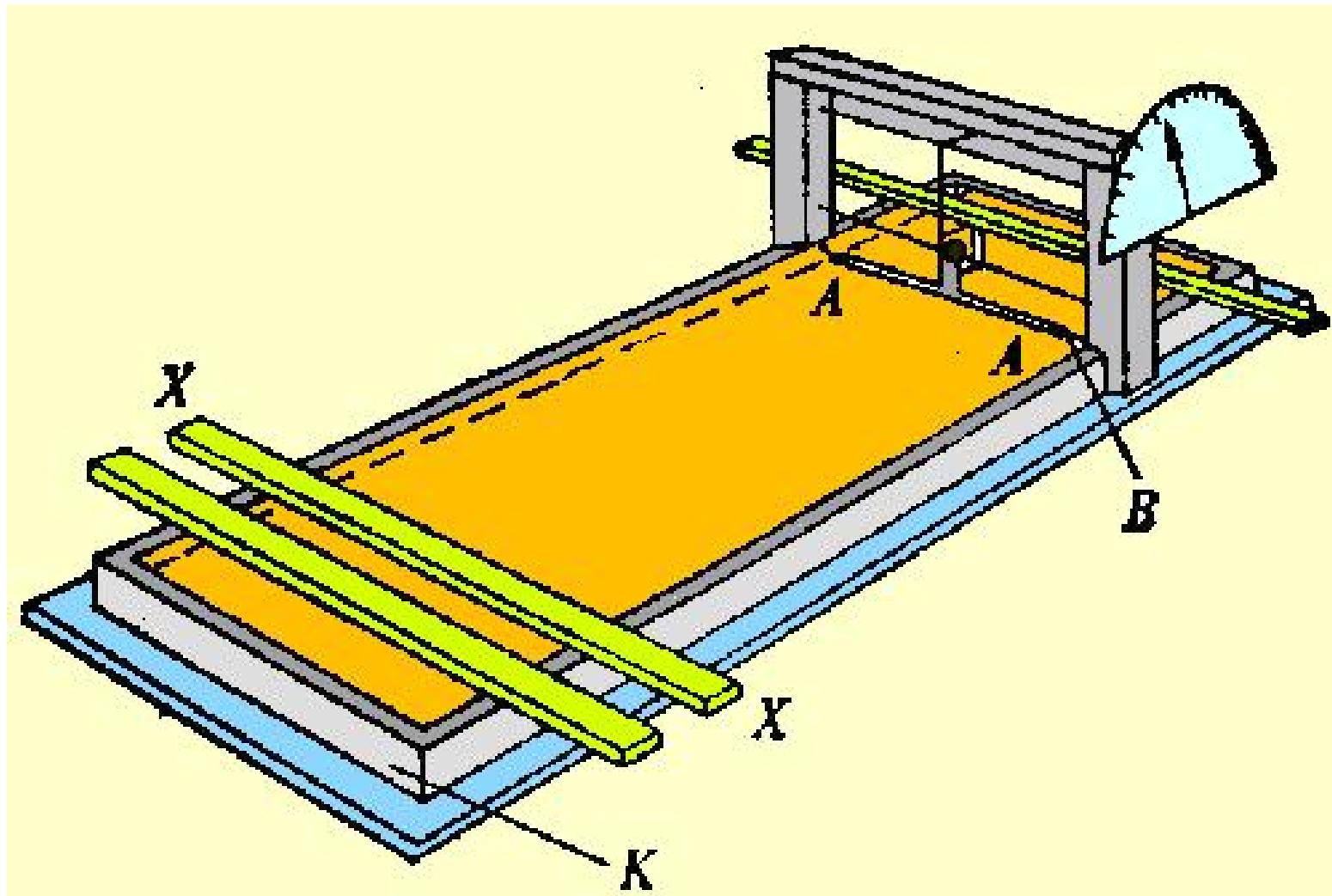
$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

式中 π 称为表面压， γ_0 为纯水的表面张力， γ 为溶液的表面张力。由于 $\gamma_0 > \gamma$ ，所以液面上的浮片总是推向纯水一边。

由实验可以证实表面压的存在。在纯水表面放一很薄的浮片，在浮片的一边滴油，由于油滴在水面上铺展，会推动浮片移向纯水一边，把对单位长度浮片的推动力称为表面压。

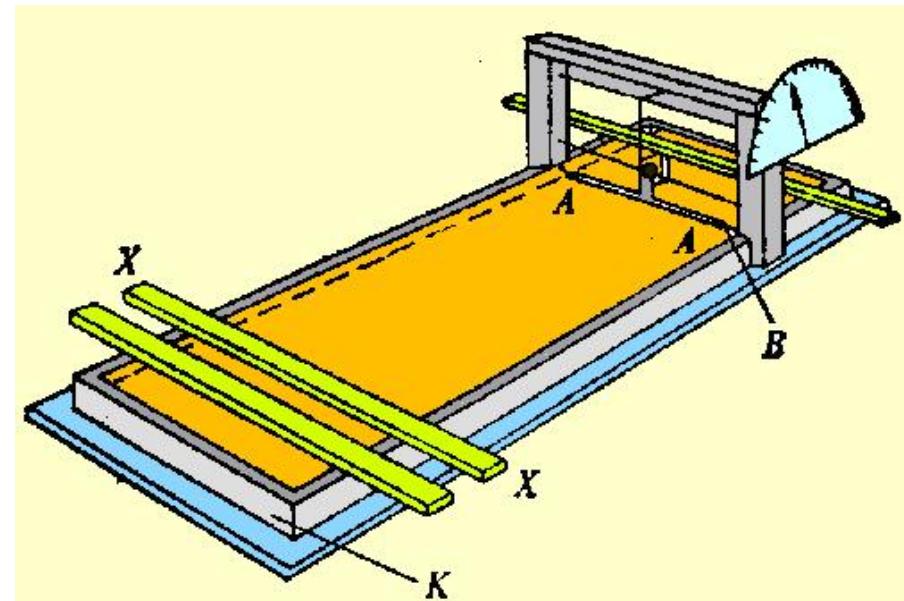
1917年Langmuir设计了直接测定表面压的仪器。

Langmuir膜天平



Langmuir膜天平

图中K为盛满水的浅盘，AA是云母片，悬挂在一根与扭力天平刻度盘相连的钢丝上，AA的两端用极薄的铂箔与浅盘相连。



XX是可移动的边，用来清扫水面，或围住表面膜，使它具有一定的表面积。在XXAA面积内滴加油滴，油铺展时，用扭力天平测出它施加在AA边上的压力。这种膜天平的准确度可达 $1 \times 10^{-5} \text{N/m}$ 。

不溶性表面膜的一些应用

- (1) 降低水蒸发的速度
- (2) 测定蛋白质分子的摩尔质量

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}$$

c 是单位表面上蛋白质的质量

- (3) 使化学反应的平衡位置发生移动

测定膜电势可以推测分子在膜上是如何排列的，可以了解表面上的分布是否均匀等等。

§ 13.5 膜

L-B 膜的形成

生物膜简介

§ 13.5 膜

L-B 膜的形成

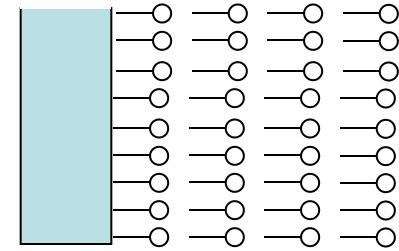
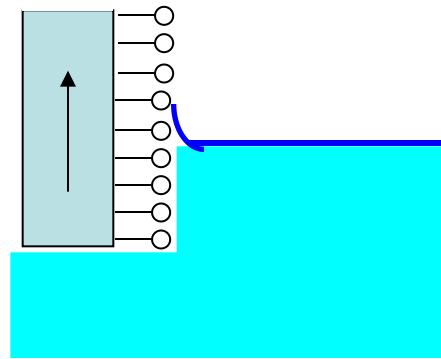
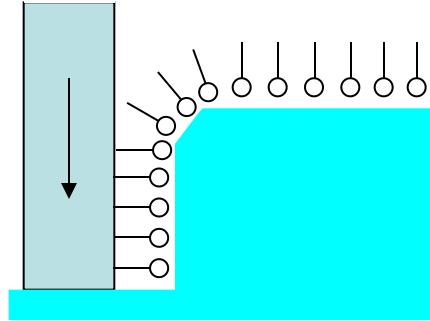
不溶物的单分子膜可以通过简单的方法转移到固体基质上，经过多次转移仍保持其定向排列的多分子层结构。这种多层单分子膜是Langmuir 和Blodgett女士首创的，故称**L-B**膜。

由于形成单分子膜的物质与累积（或转移）方法的不同，可以形成不同的多分子膜，如

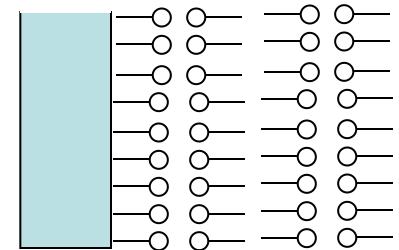
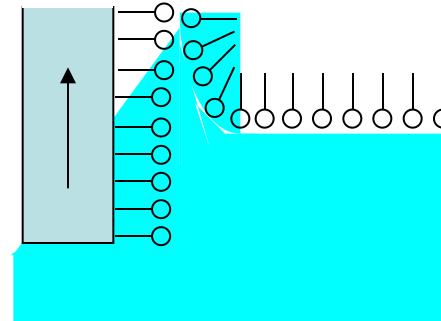
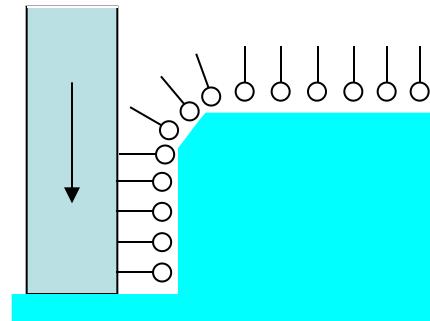
(1) X型多分子层 (2) Y型多分子层

(3) Z型多分子层

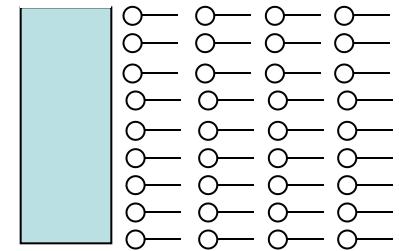
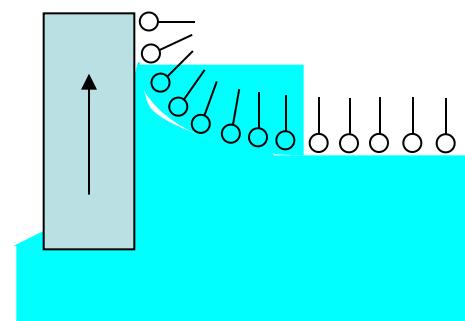
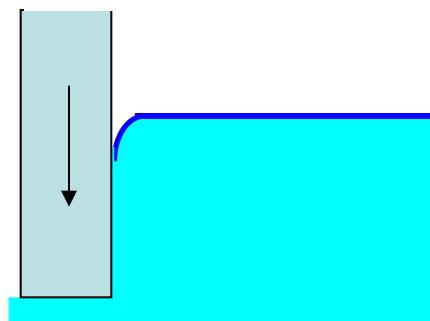
L-B 膜的形成与类型



X累积



Y累积



Z累积

生物膜简介

细胞膜就是一种生物膜

生物膜是一个具有特殊功能的半透膜，它的功能主要是：能量传递、物质传递、信息识别与传递
膜主要由脂质、蛋白质和糖类等物质组成

细胞膜蛋白质就其功能可分为以下几类：

1. 能识别各种物质、在一定条件下有选择地使其通过细胞膜
2. 分布在细胞膜表面，能“辩认”和接受细胞环境中特异的化学性刺激
3. 属于膜内酶类，还有与免疫功能有关的物质

生物膜简介

生物膜的主要功能之一是物质运送

物质运送可分为被动运送和主动运送两大类

被动运送是物质从高浓度一侧，顺浓度梯度通过膜运送到低浓度一侧，是自发过程

主动运送是指细胞膜通过特定的通道或运载体把某种特定的分子（或离子）转运到膜的另一侧去，这种转运有选择性。

各种细胞膜上普遍存在着一种称为钠钾泵的结构，它们能够逆着浓度差主动地将细胞内的 Na^+ 移出膜外，同时将细胞外的 K^+ 移入膜内，因而形成和保持了 Na^+ 和 K^+ 在膜两侧的特殊分布。

§ 13.6 液-固界面——润湿作用

粘湿过程

浸湿过程

铺展过程

接触角与润湿方程

§ 13.6 液-固界面——润湿作用

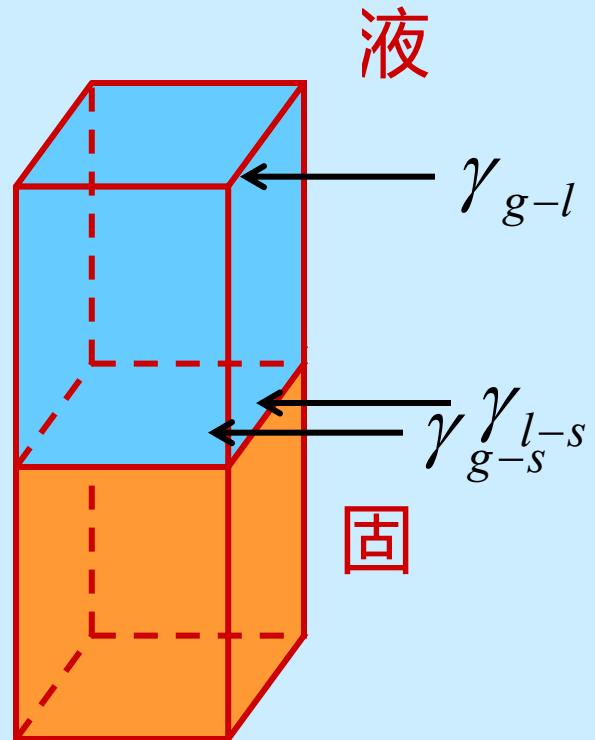
什么是润湿过程？

滴在固体表面上的少许液体，取代了部分固—气界面，产生了新的液—固界面。这一过程称之为润湿过程

润湿过程可以分为三类，即：粘湿、浸湿和铺展

粘湿过程

液体与固体从不接触到接触，使部分液—气界面和固—气界面转变成新的固—液界面的过程



设各相界面都是单位面积，该过程的Gibbs自由能变化值为：

$$\Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g}$$

$$W_a = \Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g}$$

W_a 称为粘湿功

粘湿功的绝对值愈大，液体愈容易粘湿固体，界面粘得愈牢

什么是浸湿过程？

在恒温恒压可逆情况下，将具有单位表面积的固体浸入液体中，气一固界面转变为液一固界面的过程称为浸湿过程

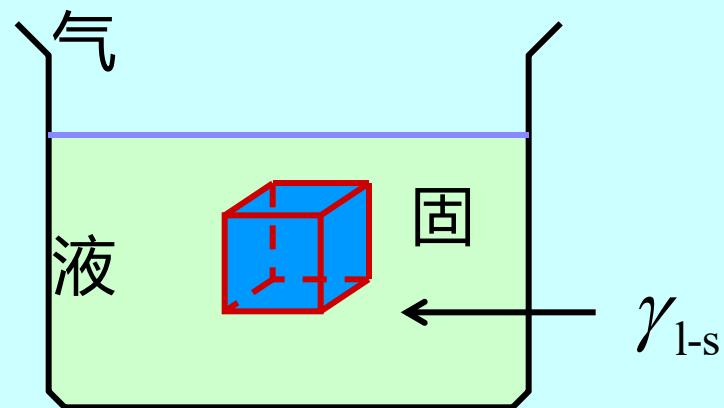
该过程的Gibbs自由能的变化值为：

$$\Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} = W_i$$

W_i 称为浸湿功，它是液体在固体表面上取代气体能力的一种量度，有时也被用来表示对抗液体表面收缩而产生的浸湿能力，故又称为粘附张力

$W_i \leq 0$ 液体能浸湿固体

固体浸湿过程示意图



铺展过程

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，这种过程称为铺展过程.

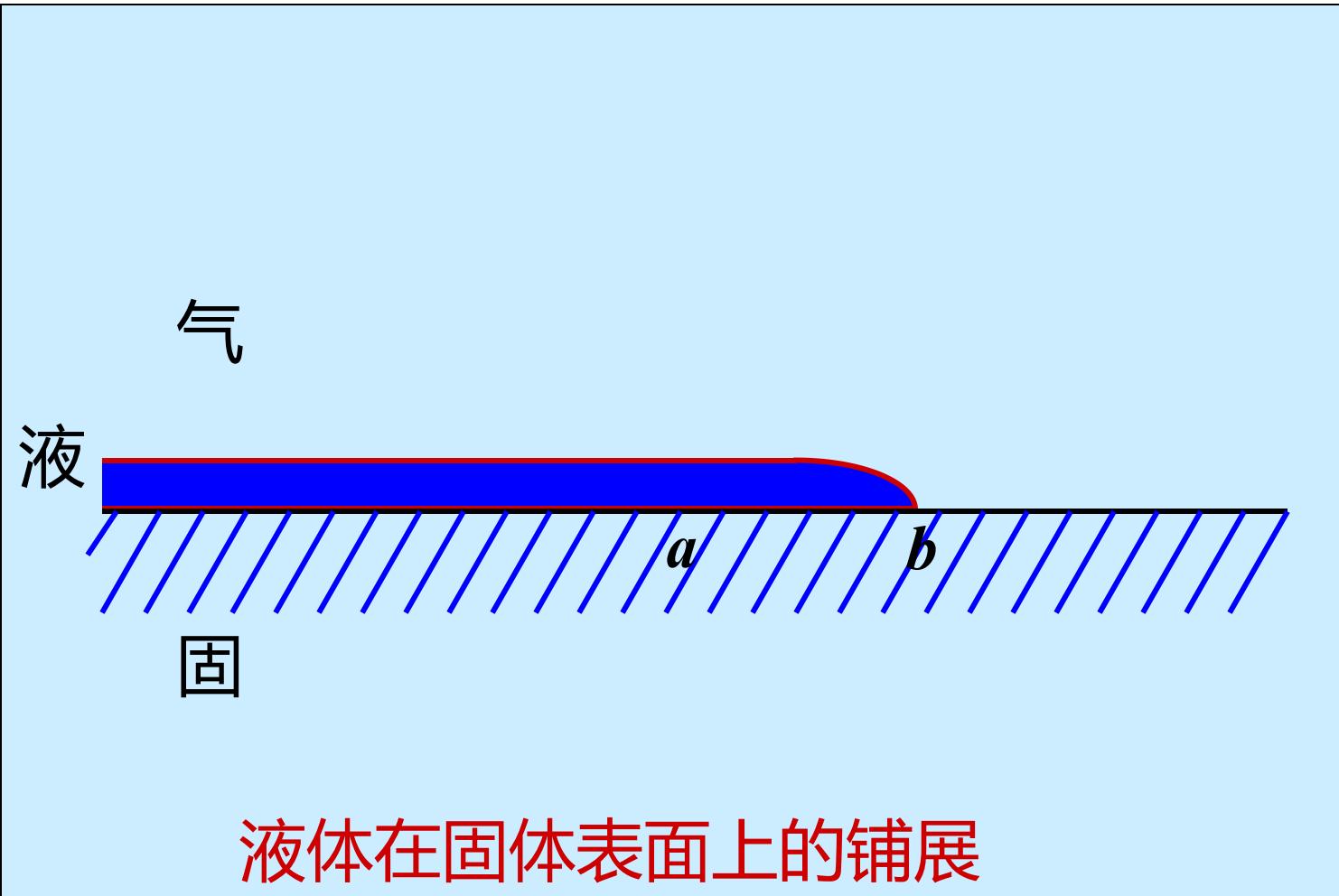
等温、等压条件下，可逆铺展单位面积时，Gibbs自由能的变化值为

$$\Delta G = \gamma_{l-s} + \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s}$$

$$S = -\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s}$$

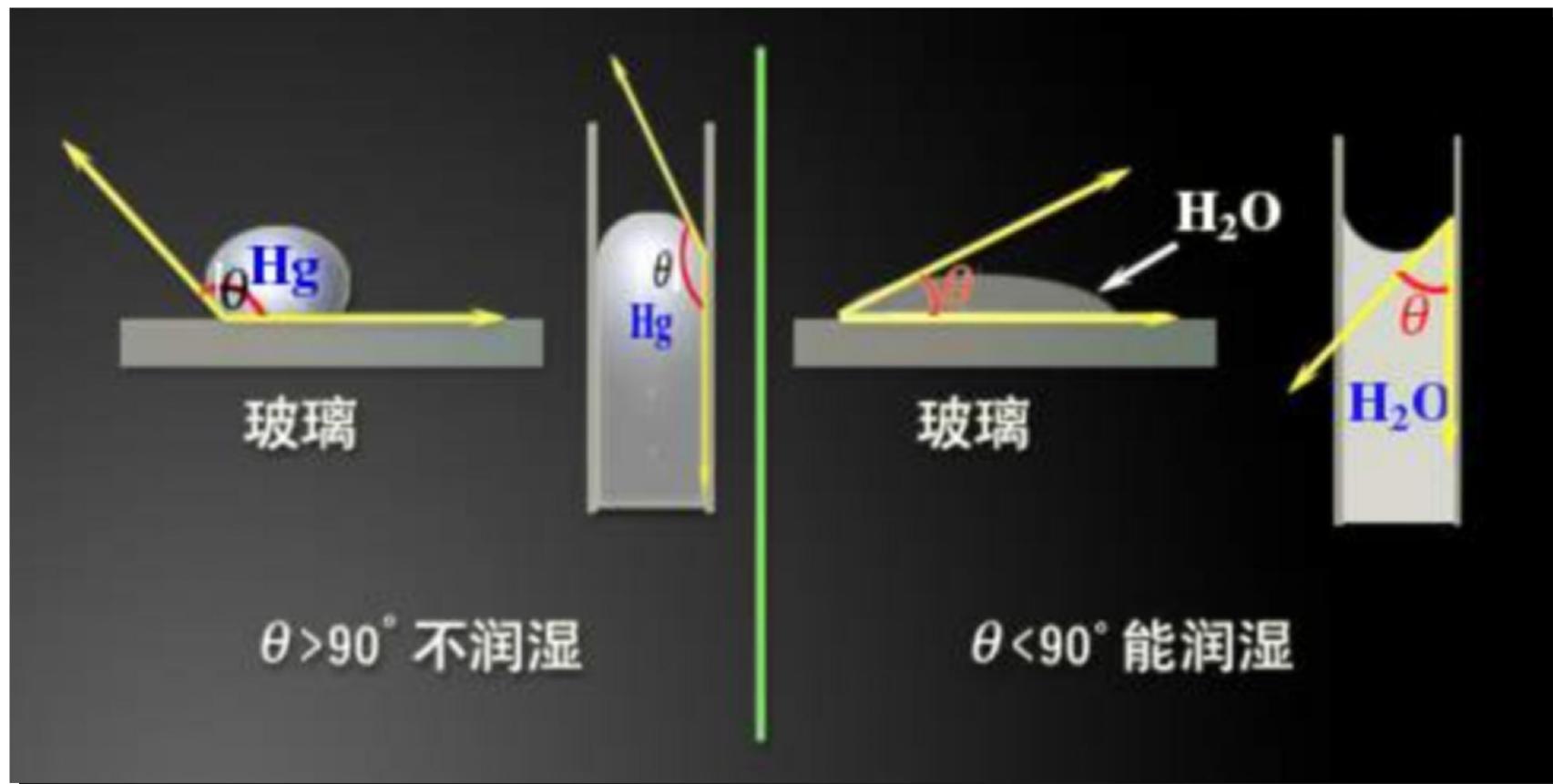
S 称为铺展系数，若 $S > 0$ 或 $= 0$ ，说明液体可以在固体表面自动铺展。

铺展过程



接触角与润湿方程

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 θ 表示。



接触角与润湿方程

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

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

接触角与润湿方程

可以利用实验测定的接触角和气-液界面张力，计算润湿过程的一些参数

$$W_a = -\gamma_{g-l}(1 + \cos \theta)$$

$$W_i = -\gamma_{g-l} \cos \theta$$

$$S = \gamma_{g-l}(\cos \theta - 1)$$

能被液体所润湿的固体，称为**亲液性**的固体，常见的液体是水，所以极性固体皆为亲水性固体。

不被液体所润湿者，称为**憎液性**的固体。非极性固体大多为憎水性固体。

§ 13.7 表面活性剂及其作用

表面活性剂分类

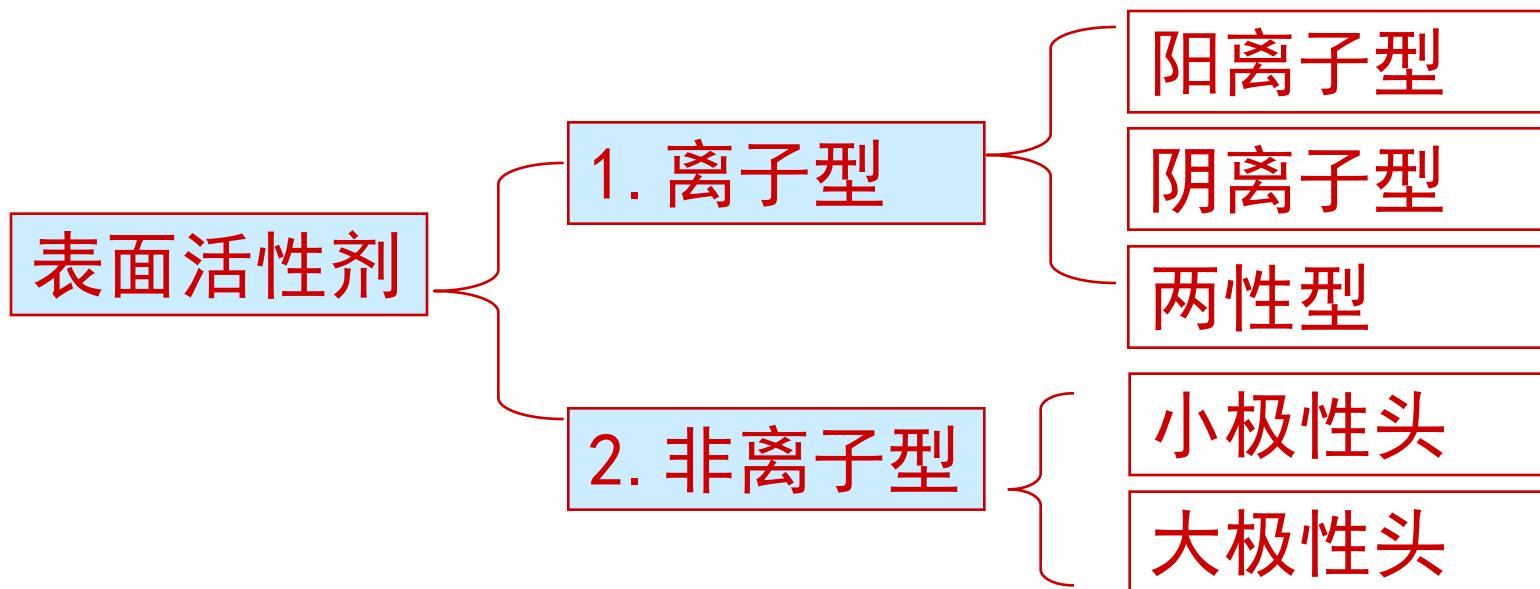
表面活性剂在水中的溶解度

表面活性剂的一些重要作用及其应用

表面活性剂的分类

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。



表面活性剂在水中的溶解度

表面活性剂的亲水性越强，其在水中的溶解度越大，而亲油性越强则越易溶于“油”

故表面活性剂的亲水亲油性也可以用溶解度或与溶解度有关的性质来衡量

离子型表面活性剂的溶解度随着温度的升高而增加，当达到一定温度后，其溶解度会突然迅速增加，这个转变温度称为Kraff点

同系物的碳氢链越长，其Kraff点越高，因此，Kraff点可以衡量离子型表面活性剂的亲水、亲油性

表面活性剂在水中的溶解度

非离子型表面活性剂的亲水基主要是聚乙稀基。升高温度会破坏聚乙稀基同水的结合，而使溶解度下降，甚至析出。所以加热时可以观察到溶液发生混浊现象。

发生混浊的最低温度称为浊点

浊点可以衡量非离子型表面活性剂的亲水、亲油性

表面活性剂的一些重要作用及其应用

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° 。

表面活性剂的一些重要作用及其应用

表面活性剂的用途极广，主要有五个方面：

1. 润湿作用

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**。

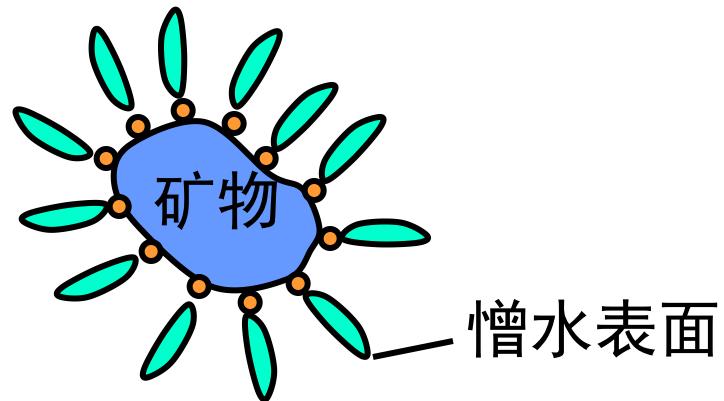
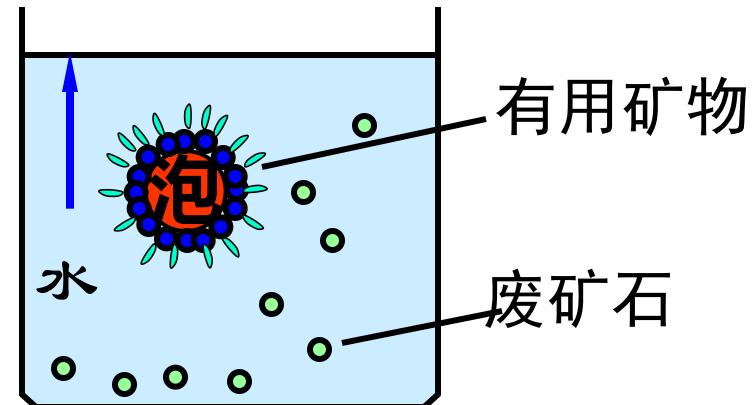
搅拌并从池底鼓气，带有有效矿粉的气泡聚集表面，收集并灭泡浓缩，从而达到了富集的目的。

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

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。

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。

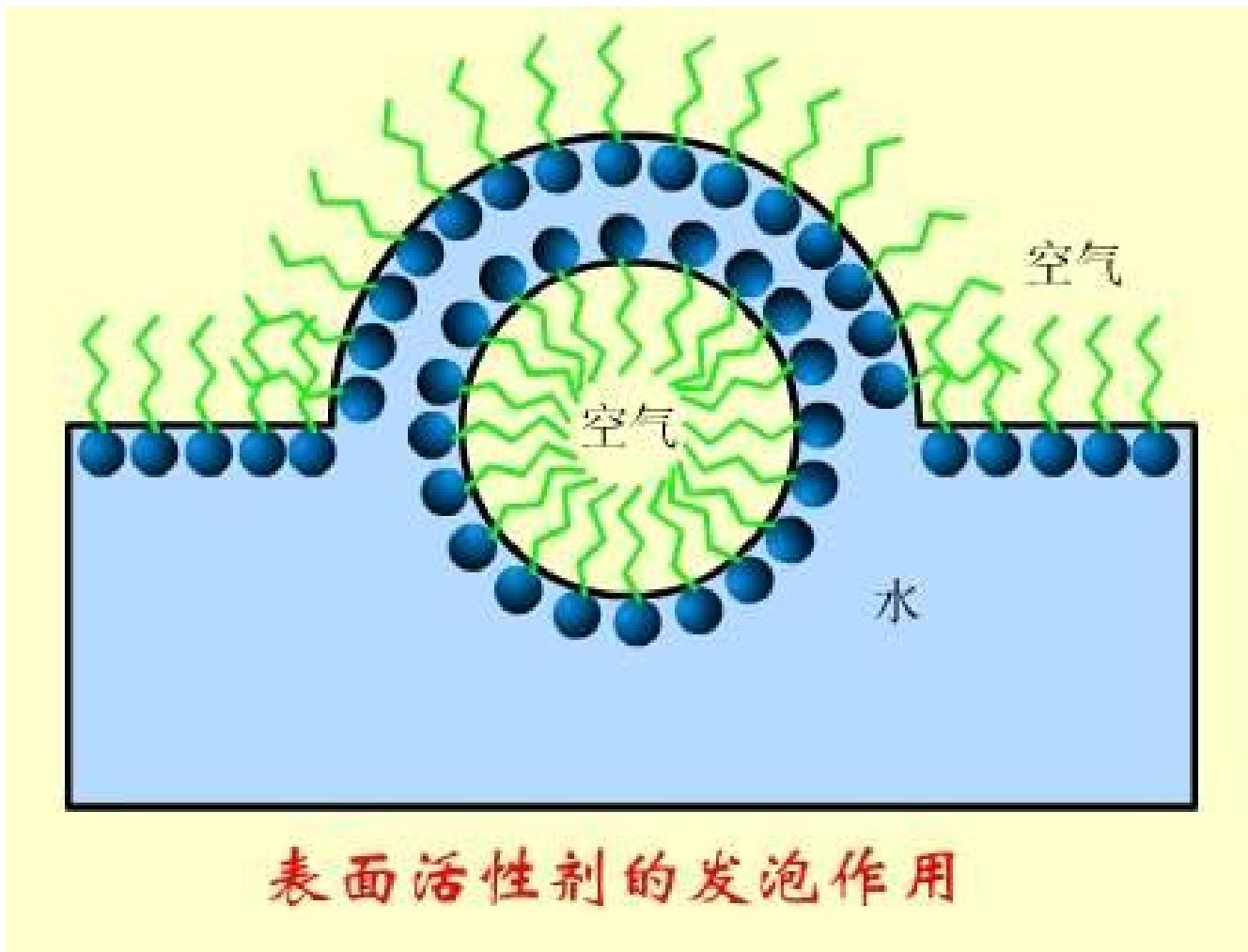


2. 起泡作用

“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**。

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。

起泡剂所起的主要作用有：（1）降低表面张力
（2）使泡沫膜牢固，有一定的机械强度和弹性
（3）使泡沫有适当的表面黏度



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。

增溶作用的特点

- (1) 增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低，是自发过程，使整个系统更加稳定。
- (2) 增溶作用是一个可逆的平衡过程
- (3) 增溶后不存在两相，溶液是透明的

增溶作用的应用极为广泛，例如，增溶作用是去污作用中很重要的一部分，工业上合成丁苯橡胶时，利用增溶作用将原料溶于肥皂溶液中再进行聚合反应，还可以应用于染色、农药以增加农药杀虫灭菌的功能以及在医药和生理现象等方面。

4. 乳化作用

一种或几种液体以大于 10^{-7} 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**系统称为乳状液。

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。

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

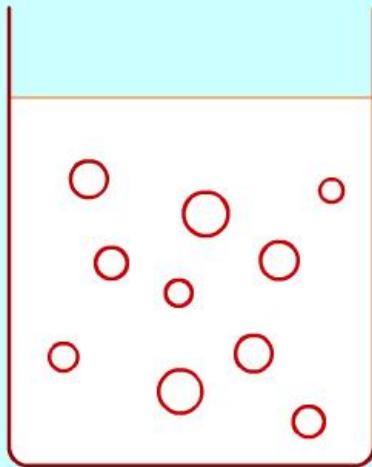
用W/O表示。内相为水，外相为油，如油井中喷出的原油。

检验水包油乳状液

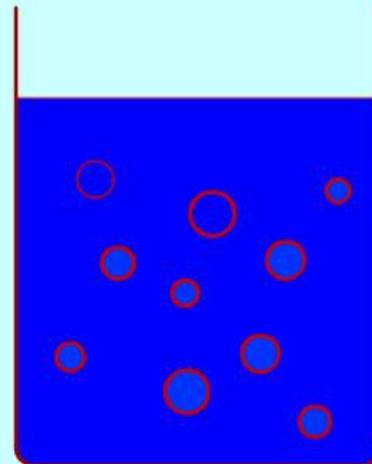
加入水溶性染料如亚甲基蓝，说明水是连续相。

加入油溶性的染料红色苏丹III，说明油是不连续相。

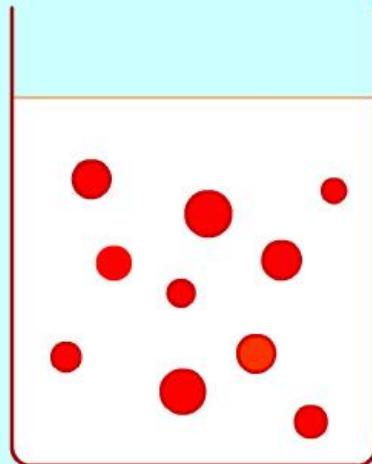
O/W乳状液



a.加亚甲基蓝



b.加红色苏丹III



5. 洗涤作用

肥皂是用动、植物油脂和NaOH或KOH皂化而制得

肥皂在酸性溶液中会形成不溶性脂肪酸，在硬水中会与钙、镁等离子生成不溶性的脂肪酸盐，不但降低了去污性能，而且污染了织物表面。

用烷基硫酸盐、烷基芳基磺酸盐及聚氧乙烯型非离子表面活性剂等作原料制成的合成洗涤剂去污能力比肥皂强，且克服了肥皂的如上所述的缺点。

去污过程是带有污垢(用D表示)的固体(s)，浸入水(w)中，在洗涤剂的作用下，降低污垢与固体表面的粘湿功，使污垢脱落而达到去污目的.

5. 洗涤作用

$$W_a = \gamma_{s-D} - \gamma_{s-w} - \gamma_{D-w}$$

好的洗涤剂必须具有：

- (1) 良好的润湿性能
- (2) 能有效的降低被清洗固体与水及污垢与水的界面张力，降低沾湿功
- (3) 有一定的起泡或增溶作用
- (4) 能在洁净固体表面形成保护膜而防止污物重新沉积

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：

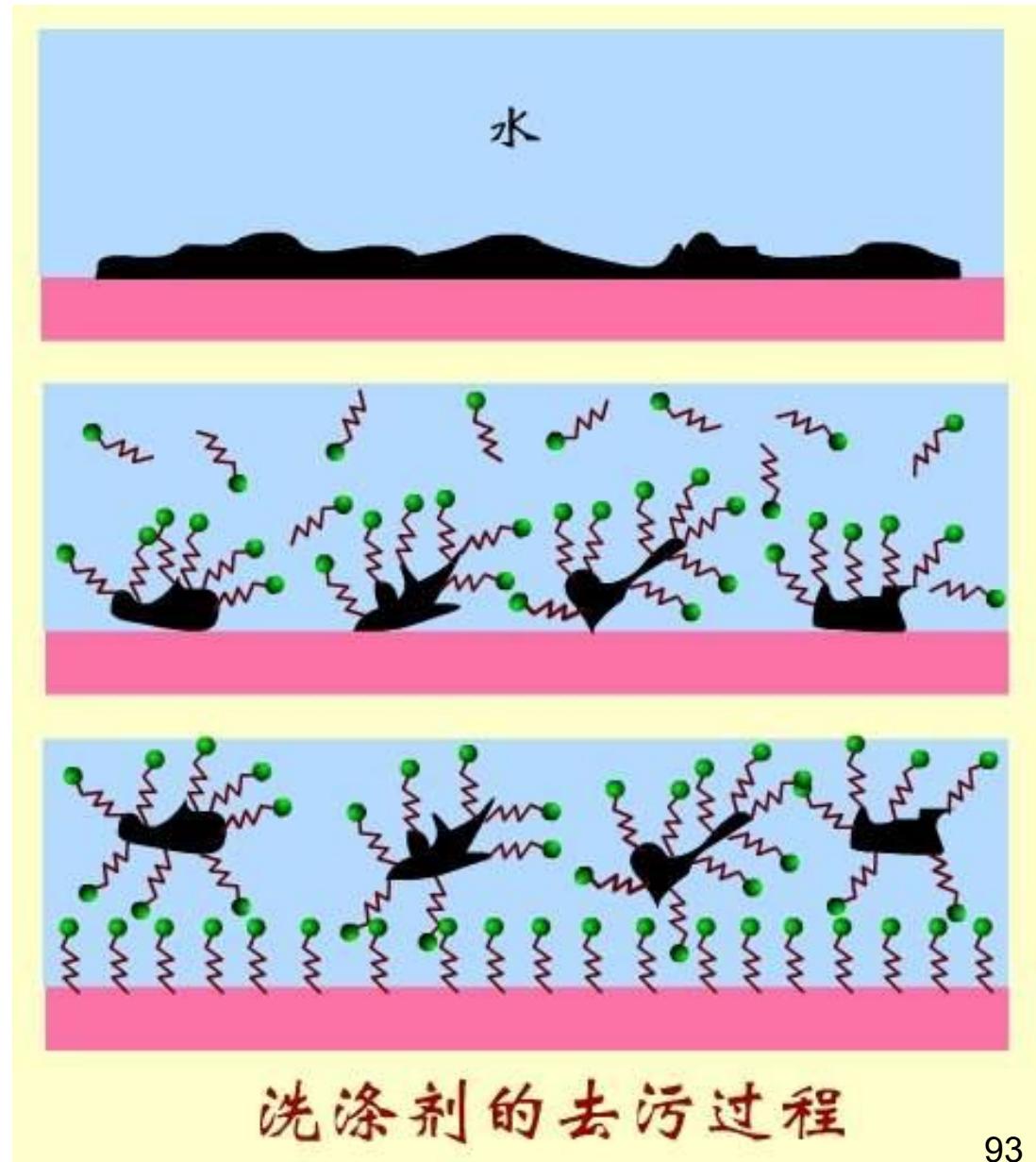
A. 水的表面张力大，对油污润湿性能差，不容易把油污洗掉。

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。

5. 洗涤作用

表面活性剂的去污过程示意图



5. 洗涤作用

在合成洗涤剂中往往除了加某些起泡剂、乳化剂等表面活性物质外，还要加入一些硅酸盐、焦磷酸盐等非表面活性物质，使溶液有一定的碱性，增强去污能力，同时也可防止清洁固体表面重新被污物沉积。

由于焦磷酸盐随废水排入江湖中会引起藻类疯长，破坏水质，危及鱼虾生命

现在已禁止使用含磷洗涤剂，目前主要用铝硅酸盐等一类分散度很好的白色碱性非表面活性物质代替焦磷酸盐，能达到同样的洗涤效果。

§ 13.8 固体表面的吸附

固体表面的特点

吸附等温线

Langmuir等温式

吸附现象的本质——化学吸附和物理吸附

固体表面的特点

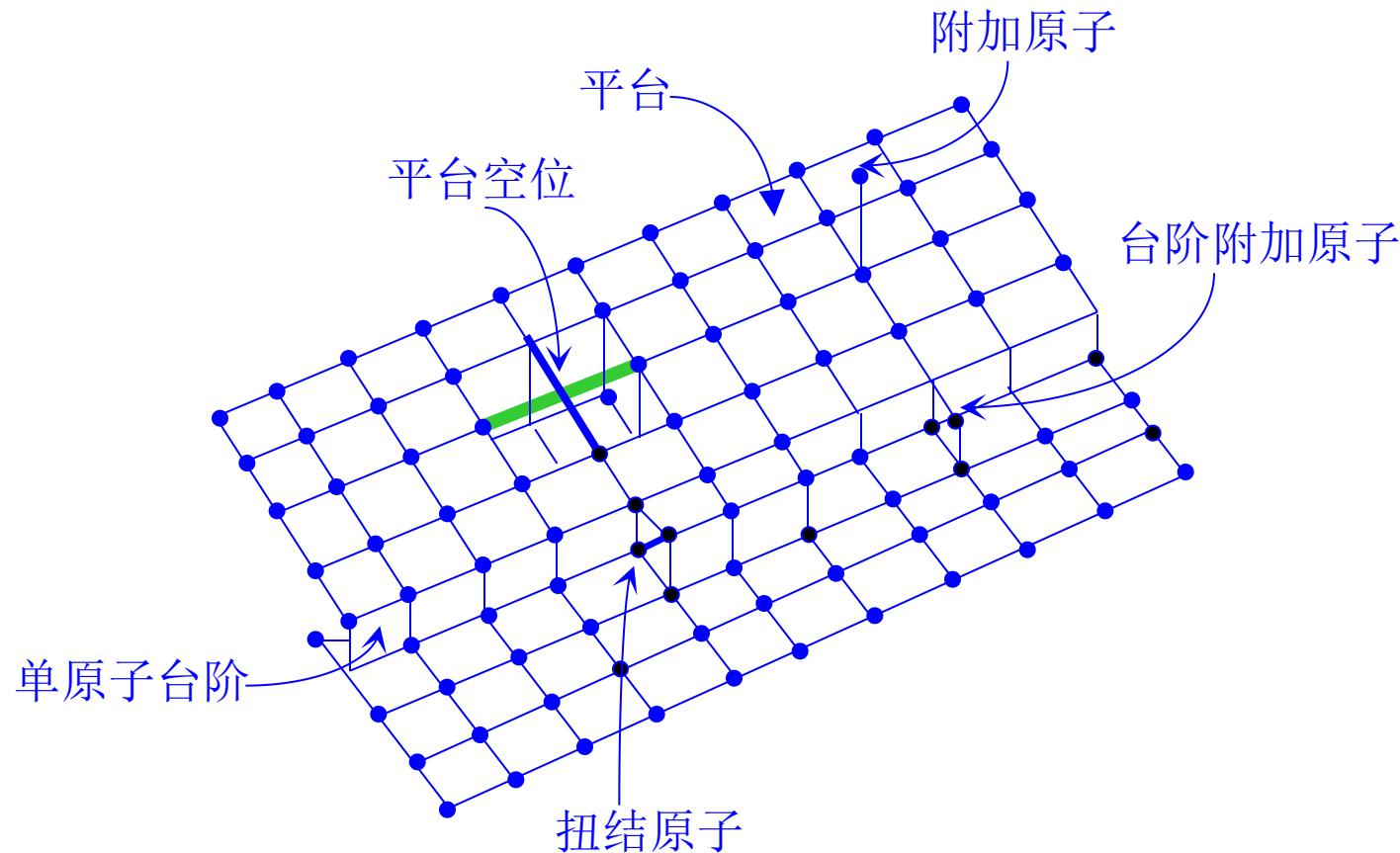
固体表面上的原子或分子与液体一样，受力也是不均匀的，所以固体表面也有表面张力和表面能

固体表面的特点是：

1. 固体表面分子（原子）移动困难，只能靠吸附来降低表面能
2. 固体表面是不均匀的，不同类型的原子的化学行为、吸附热、催化活性和表面态能级的分布都是不均匀的。
3. 固体表面层的组成与体相内部组成不同

固体表面的特点

固体的表面结构



吸附等温线

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

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

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

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

吸附量与温度、压力的关系

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

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

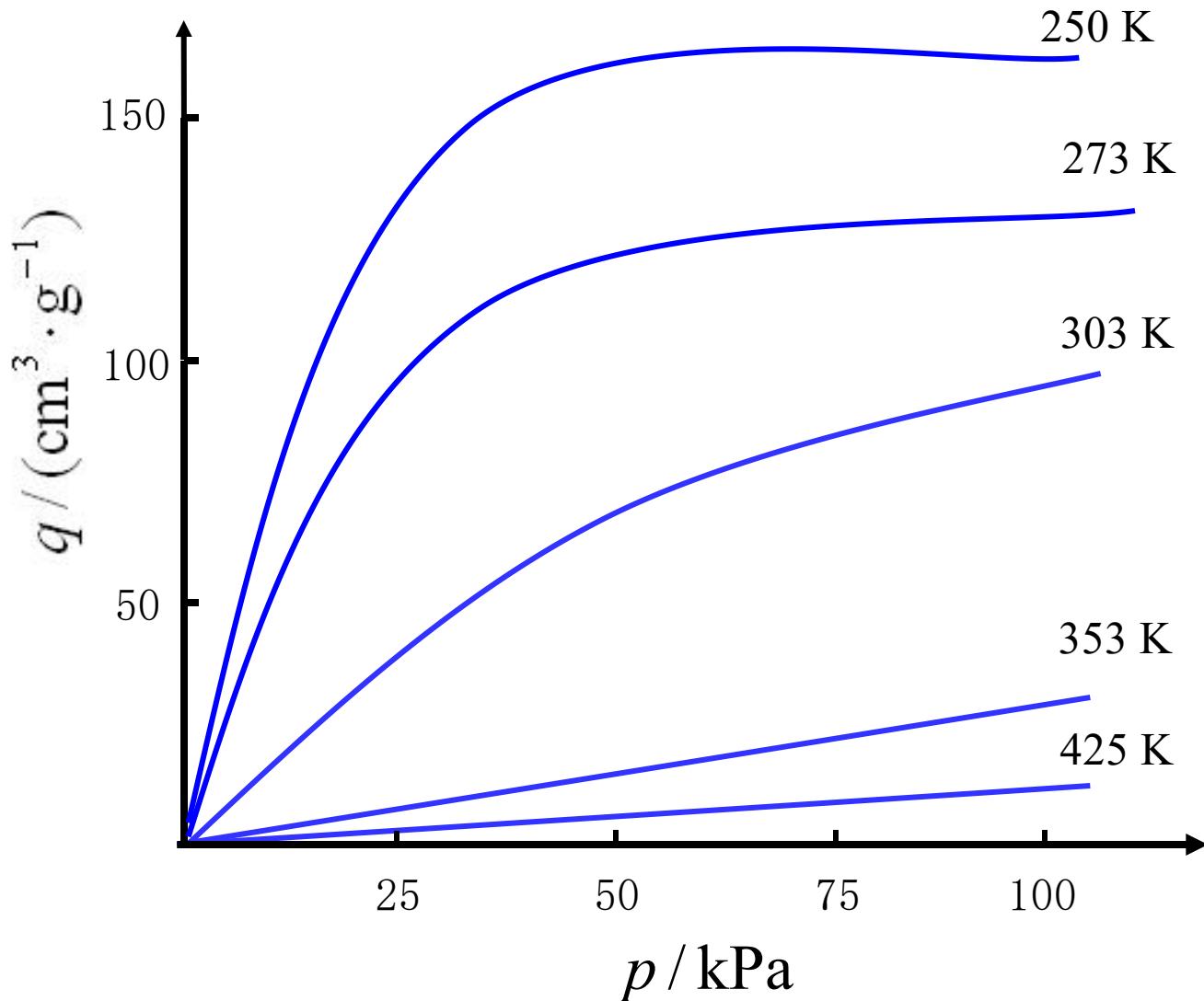
通常固定一个变量，求出另外两个变量之间的关系，例如：

(1) $T = \text{常数}$, $q = f(p)$, 称为吸附等温式

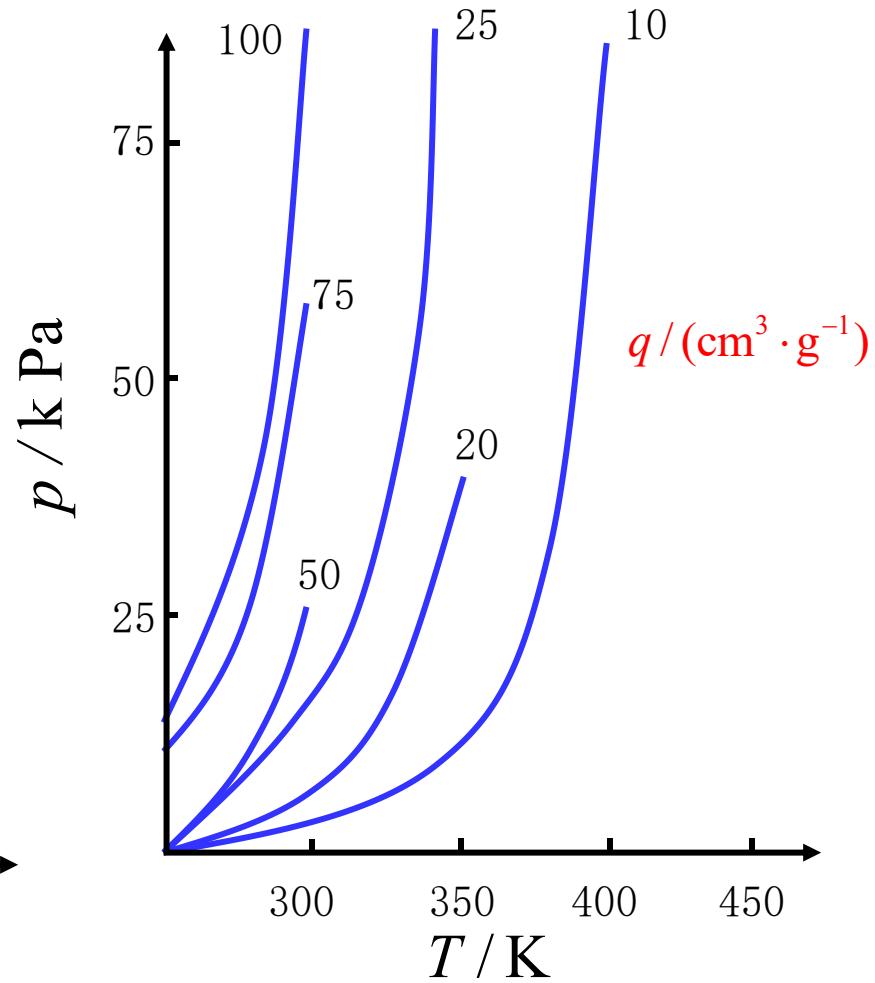
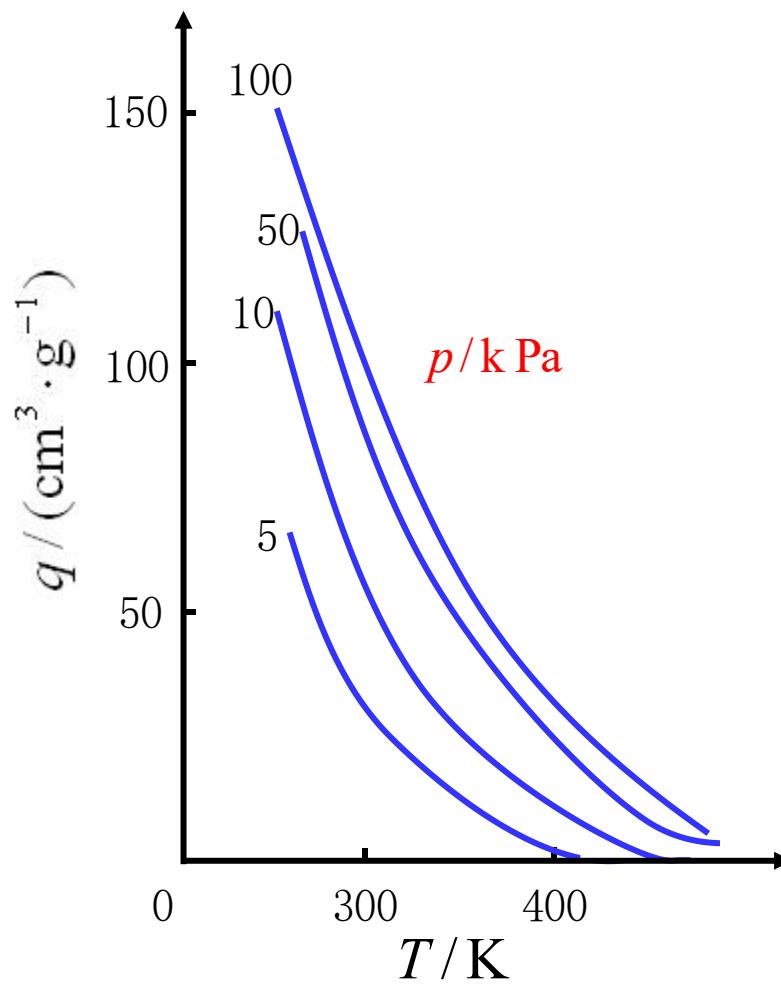
(2) $p = \text{常数}$, $q = f(T)$, 称为吸附等压式

(3) $q = \text{常数}$, $p = f(T)$, 称为吸附等量式

氨在炭上的吸附等温线



从吸附等温线画出等压线和等量线



吸附等温线的类型

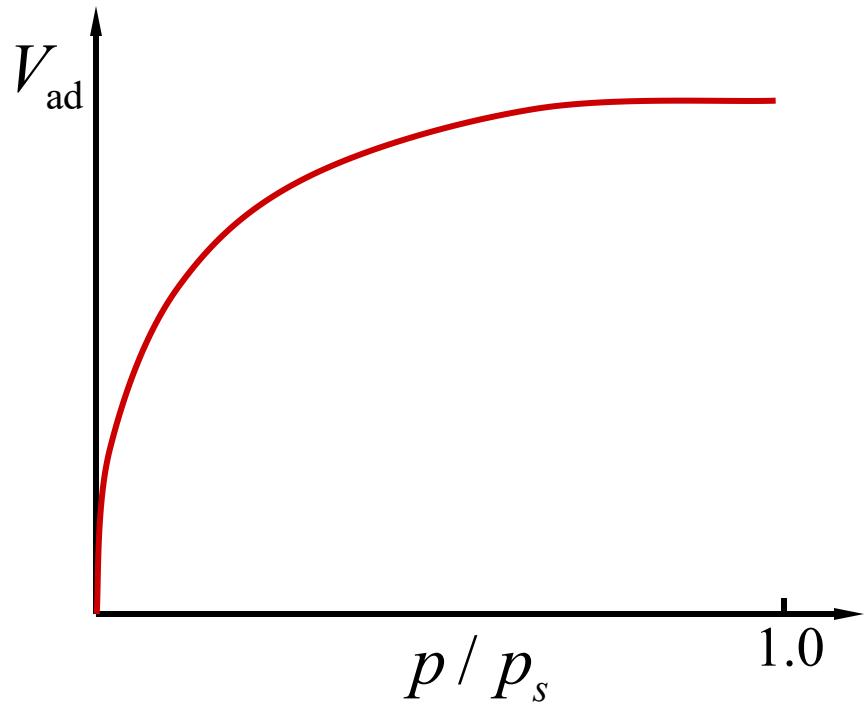
从吸附等温线可以反映出吸附剂的表面性质、孔分布以及吸附剂与吸附质之间的相互作用等有关信息。

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)

吸附等温线的类型

(I) 在 2.5 nm 以下微孔吸附剂上的吸附等温线属于这种类型。

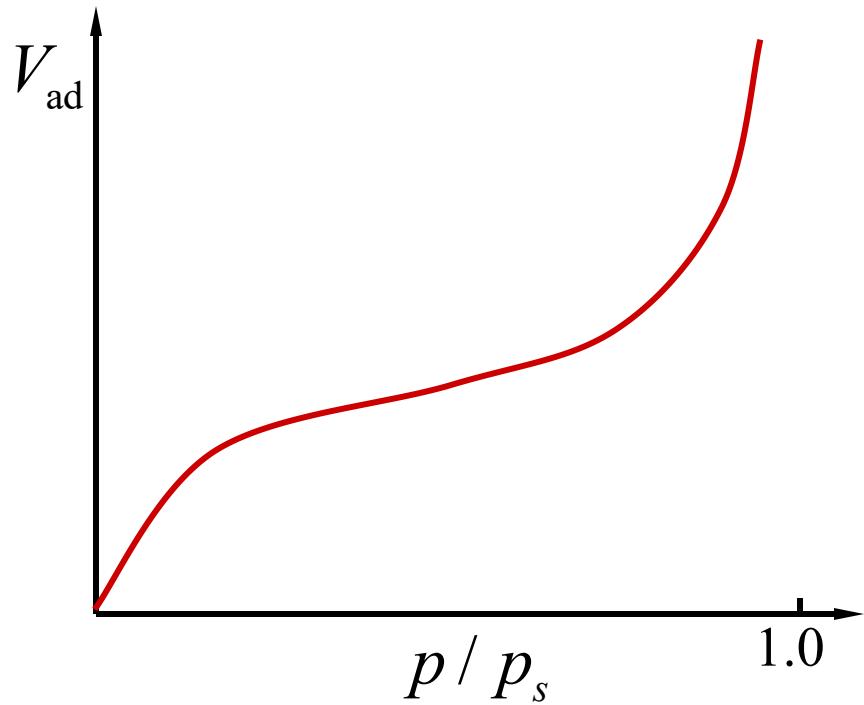
例如 78 K 时 N_2 在活性炭上的吸附及水和苯蒸汽在分子筛上的吸附。



吸附等温线的类型

(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，发生毛细管凝聚现象。

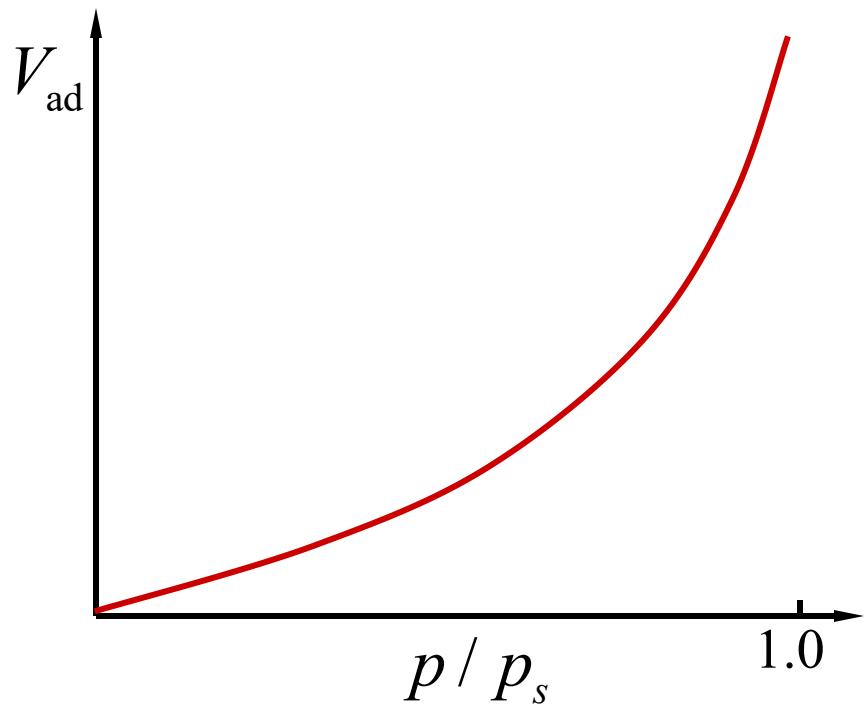


吸附等温线的类型

(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。

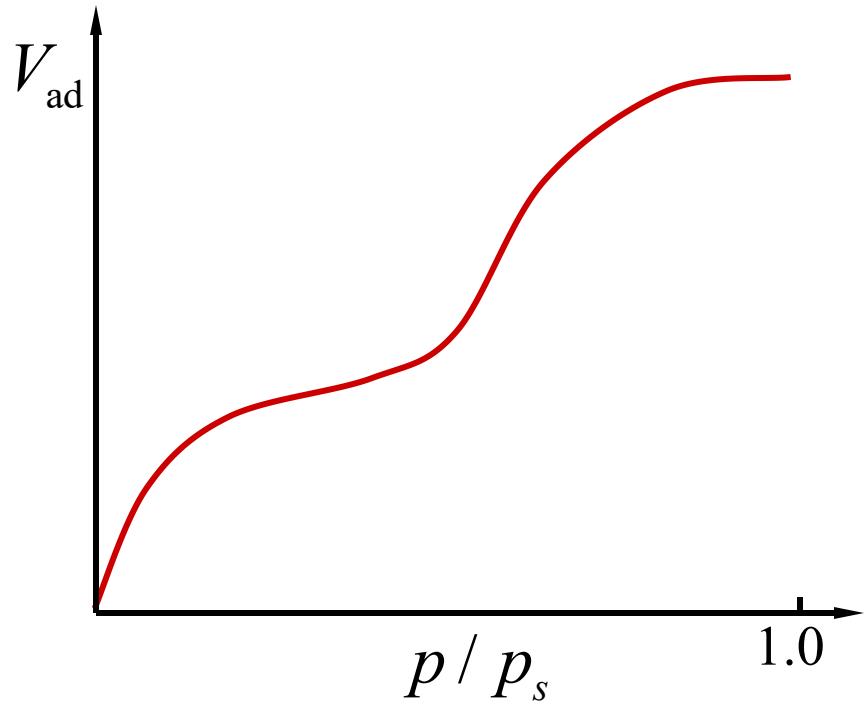
如 352 K 时, Br_2 在硅胶上的吸附属于这种类型。



吸附等温线的类型

(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。

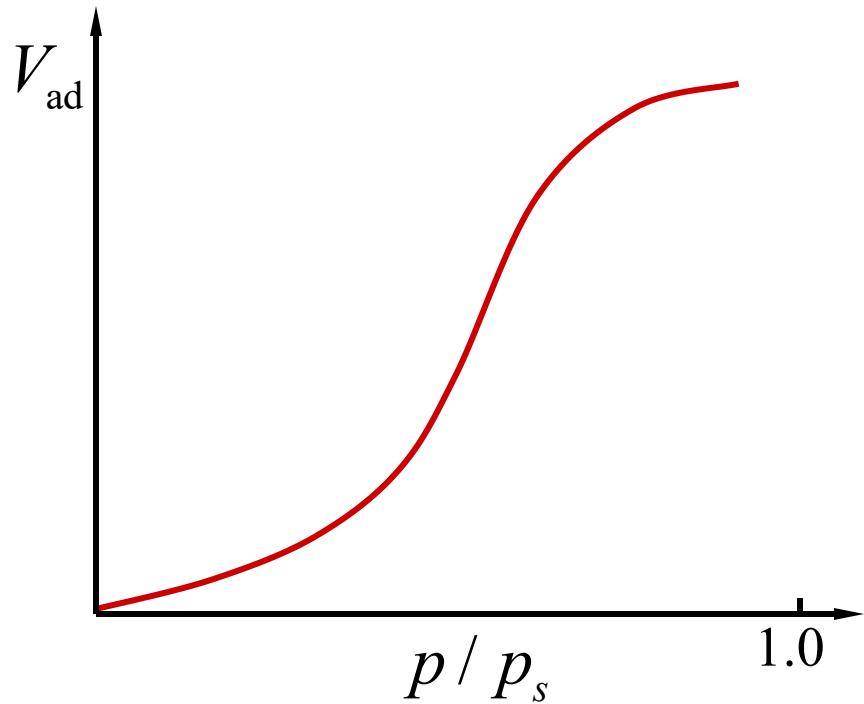
例如在323 K时，苯在氧化铁凝胶上的吸附属于这种类型。



吸附等温线的类型

(V) 发生多分子层吸附，有毛细凝聚现象。

例如373 K时，水汽在活性炭上的吸附属于这种类型。



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 $\theta = V/V_m$

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

Langmuir吸附等温式

吸附速率为 $r_a = k_a p(1 - \theta)$

脱附速率为 $r_d = k_d \theta$

达到平衡时，吸附与脱附速率相等。

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta \quad \theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p}$$

令： $\frac{k_a}{k_d} = a$ $\theta = \frac{ap}{1 + ap}$

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

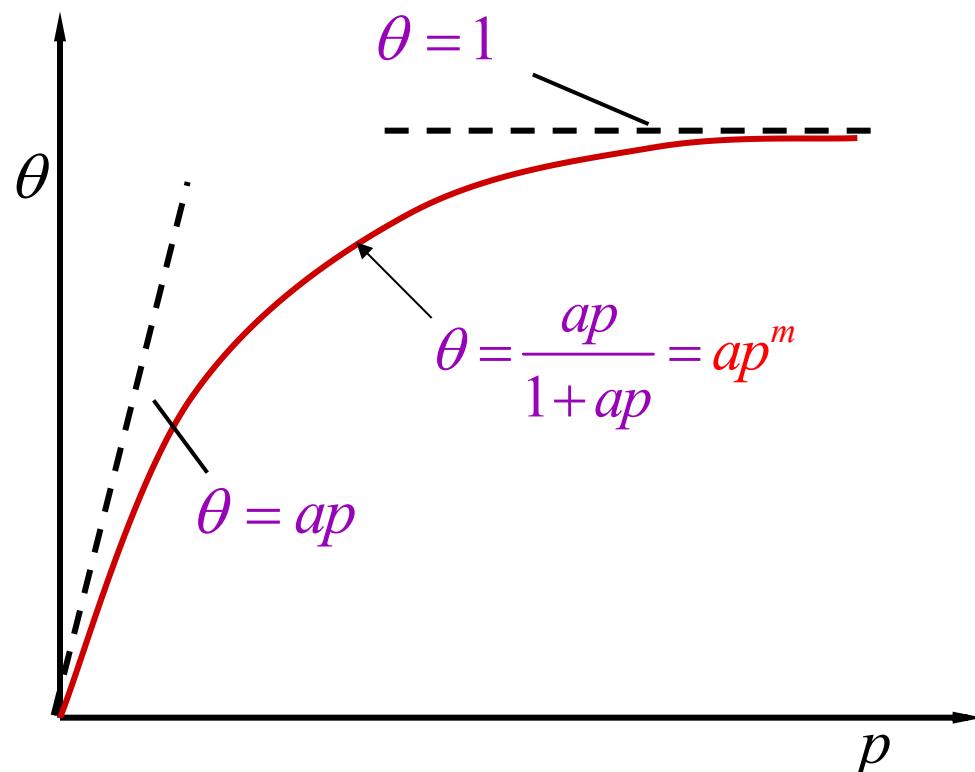
以 θ 对 p 作图，得：

$$\theta = \frac{ap}{1+ap}$$

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

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

3. 当压力适中， θ 正比于 $\propto p^m$, m 介于 0 与 1 之间。



Langmuir等温式的示意图

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

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1+ap}$$

重排后可得：

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$$

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_m 。

吸附系数随温度和吸附热的变化关系为

$$a = a_0 \exp \frac{Q}{RT}$$

Q 为吸附热，取号惯例为放热吸附热为正值，吸热吸附热为负值。

当吸附热为负值时，温度升高，吸附量下降

对于一个吸附质分子吸附时解离成两个粒子的吸附

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

达吸附平衡时 $r_a = r_d$

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

或

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

在压力很小时 $a^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}} \ll 1$

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

如果 $\theta \propto \sqrt{p}$ 表示吸附时发生了解离

例题：

5克硅胶表面被氮气分子覆盖，形成单分子层吸附，
已知要覆盖满需要氮气 645 cm^3 , 氮气的截面积为
 $1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, 问硅胶的比表面积为 () m^2/g

- (A) 280
- (B) 562
- (C) 810
- (D) 2810

解: 每克硅胶需要的体积数=645/5=129 cm³

$$= 0.129 \text{ dm}^3 = 0.129 \text{ L}$$

因为, 每摩尔气体的体积为22.4L

因此, 每克硅胶需要氮气的摩尔数为

$$0.129/22.4 = 0.005759 \text{ mol}$$

$$\text{分子数为 } 0.005759 \times 6.02 \times 10^{23} = 3.467 \times 10^{21}$$

因为每个分子的截面积为 $1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

所以每克硅胶的比表面积为 $1.62 \times 10^{-19} * 3.467 \times 10^{21}$

$$= 562$$

吸附现象的本质——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van der Waals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。

- 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

吸附现象的本质——物理吸附和化学吸附

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 42 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。

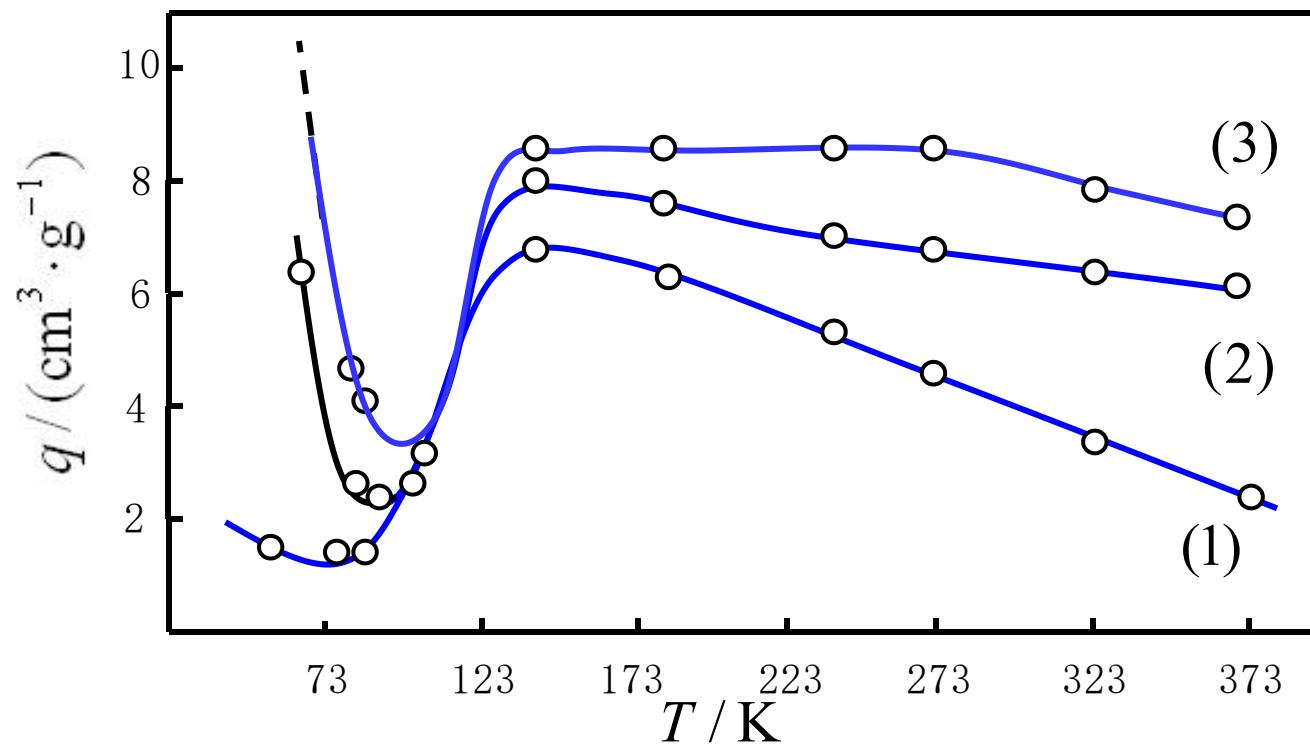
吸附现象的本质——物理吸附和化学吸附

具有如下特点的吸附称为化学吸附：

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。

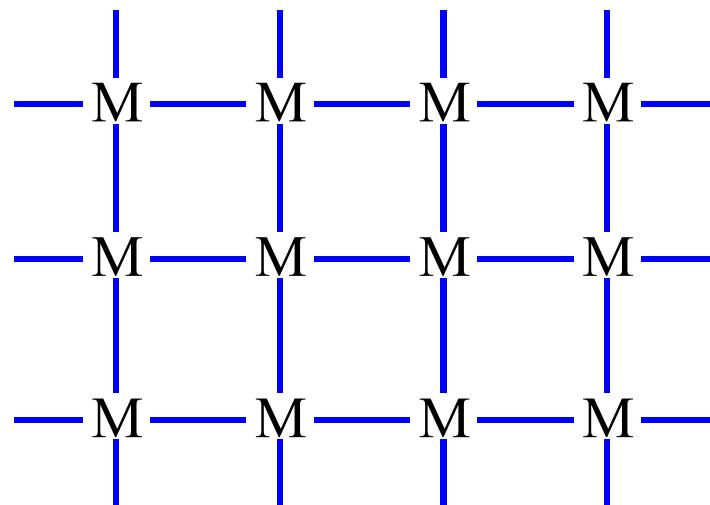
总之：化学吸附相当与吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应，在红外、紫外-可见光谱中会出现新的特征吸收带。

物理吸附和化学吸附可以相伴发生，所以常需要同时考虑两种吸附在整个吸附过程中的作用，有时温度可以改变吸附力的性质

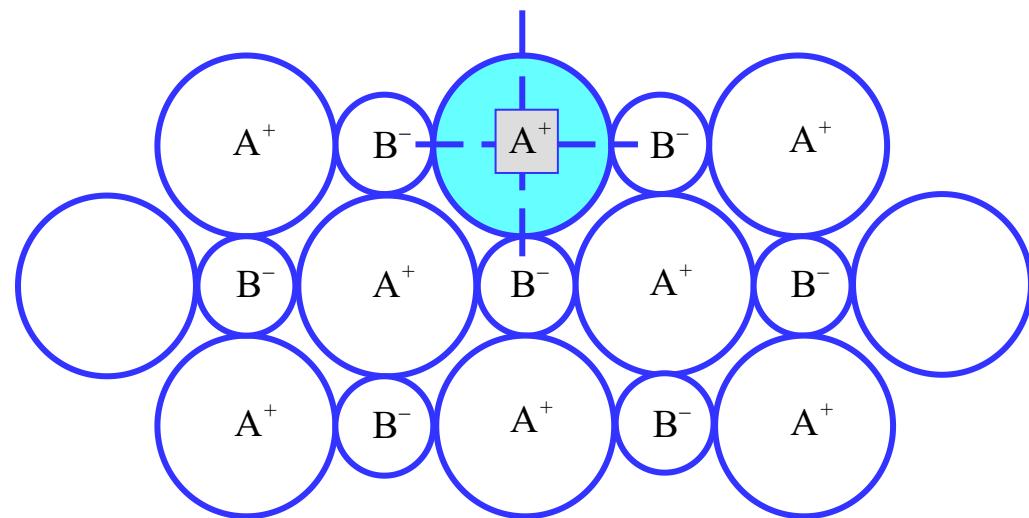


H₂在Ni粉上的吸附等压线

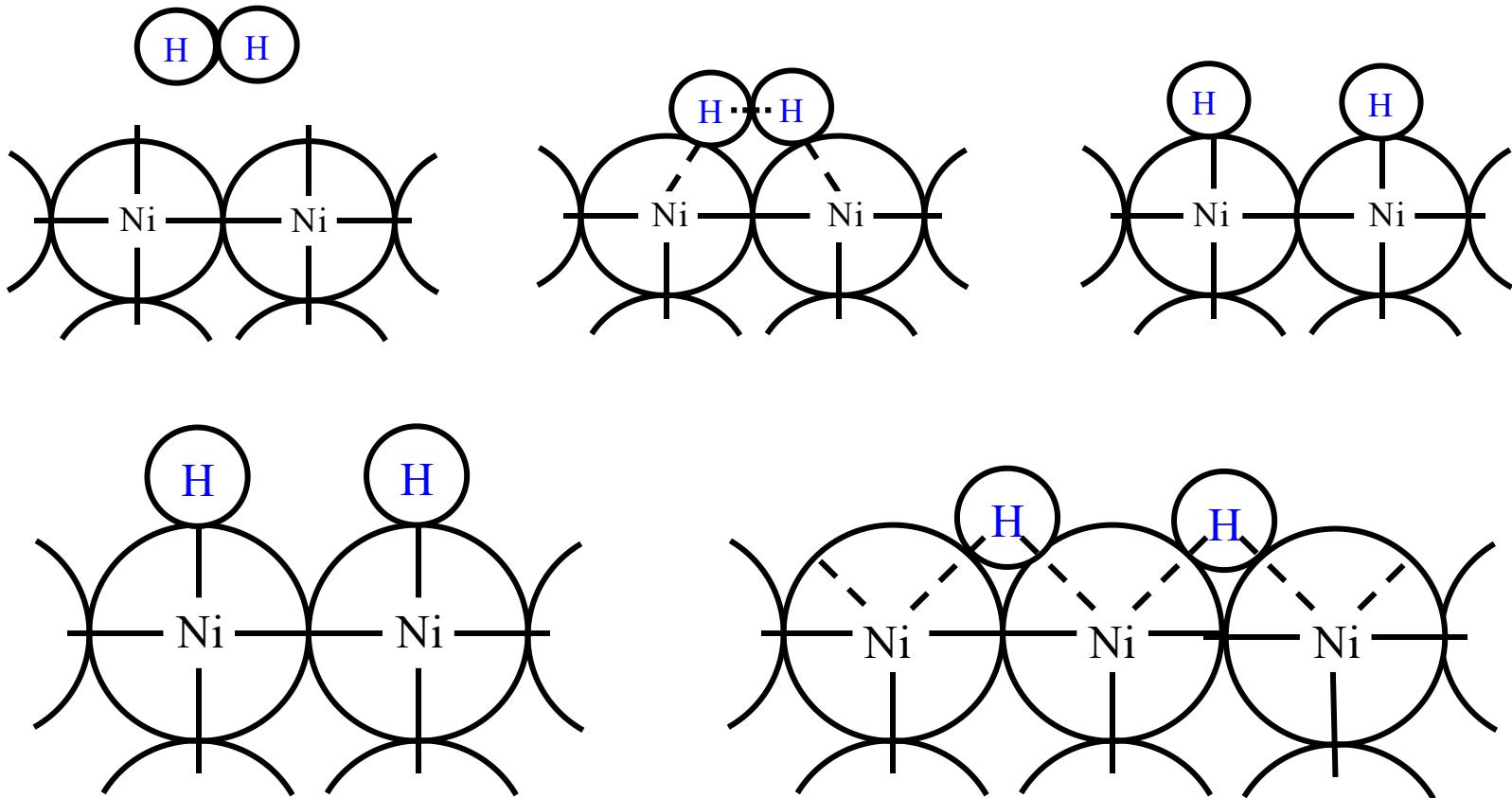
固体表面上的原子或离子与内部不同，它们还有空余的成键能力或存在着剩余的价力，可以与吸附物分子形成化学键。由于化学吸附的本质是形成了化学键，因而吸附是单分子层的。



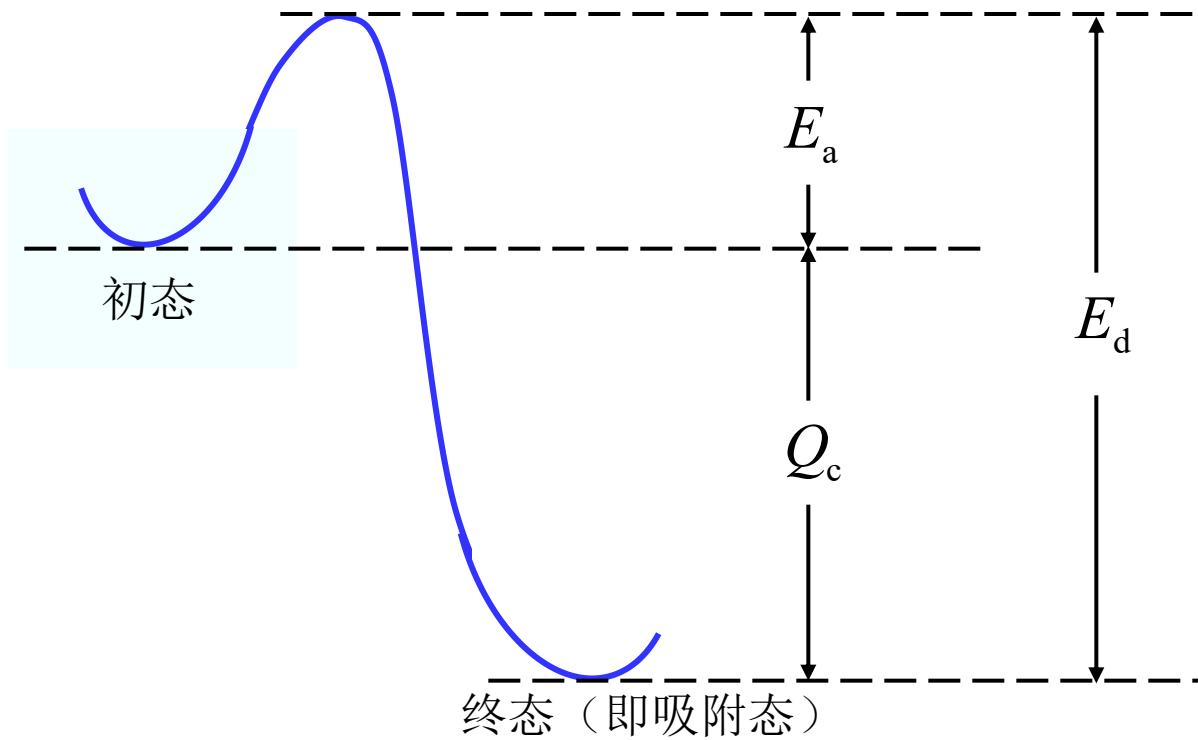
金属表面示意图



离子型晶体的表面示意图



氢分子经过渡状态从物理吸附
转变为化学吸附的示意图



化学吸附的位能图（示意图）