

# 表面活性剂物理化学

主讲教师: 阎云

yunyan@pku.edu.cn

www.chem.pku.edeu.cn/Hua ngjb

010-62765058

# 前言

## 、表面活性剂(Surfactant)

- ●定义: surface active agent 的缩合
- ●Tenside (欧洲, 尤其是德国)
- ●特性:活跃于表(界)面; 改变表(界)面能量。

## 水的皮肤

# 前言

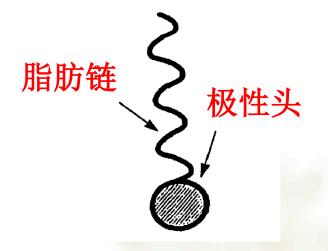
、表面活性剂(Surfactant)

●结构: 亲水-亲油基团

"精神分裂"

●功能: 调控界面能量

"和平大使"



●应用: "工业味精"

矿物浮选、石油开采、食品加工、制药、纺织、造纸、日用化工、皮革、印刷.....

#### ●历史悠久:

人类很早就开始运用表面活性剂

4000年前古巴比伦楔形文字:黑膜亚述人:黑膜占卜中国古代的墨汁:使墨之稳定中国史前的陶器制造:使颜料稳定公元一世纪皂角: 天然表面活性剂的应用一肥皂

●新的生机: 在现代科技中具有重要作用

❖ 纳米科学之生命源泉

❖ 材料科学之灵丹妙药

❖ 生命科学之功能基石

# 二、表面活性剂科学

- ❖表面活性剂合成化学:拓展不同结构的表面活性剂:普通型,bola型,Gemini型;单链,双(多)链型
- ❖表面活性剂物理化学:研究性能、作用规律和原理—起始于溶液表面张力的研究

# 三、课程的构成

- ❖表面化学基础 重要的概念和热力学基础
- \*表面活性剂与分子自组装结构
- ※ 多界面/多层次的实际应用

#### 教材:

《表面活性剂作用原理》 赵国玺、朱步瑶著,中国轻工业出版社,2003年1月;

#### 参考书:

- 1. 朱步瑶,赵振国《界面化学基础》化学工业出版社;
- 2. 赵国玺 《表面活性剂的物理化学》北京大学出版社;
- 3. M. J. Rosen "Surfactant and Interface Phenomena";

## 对于研究生的要求

- 1. 理解表面活性剂在表界面的作用 原理
- 2. 掌握表面活性剂的自组装原理
- 3. 掌握排列参数理论,能够预测分子自组装结构的变化
- 4. 了解表面活性剂自组装结构的表 征方法
- 5. 了解表面活性剂在工业上的若干 重要应用

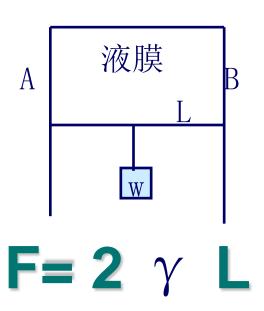


第一章 液体表面

## 1.1 表面张力与表面自由能

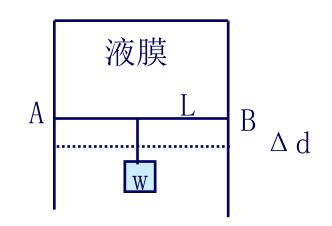
液体表面具有自动收缩表面的趋势。当无外力影响时,一滴液体总是自发地趋向于球形。而体积一定的几何形体中球体的面积最小。故一定量的液体由其它形状变为球形时总伴随着面积的缩小。

## 力学分析:



- ❖ 其中 ↑ 代表液体的表面张力系数,即垂直通过液体表面上任一单位长度与液面相切的力。
- ❖ 简称表面张力(surface tension )是液体基本物化性质之一,通常以mN/m为单位

## 能量分析:

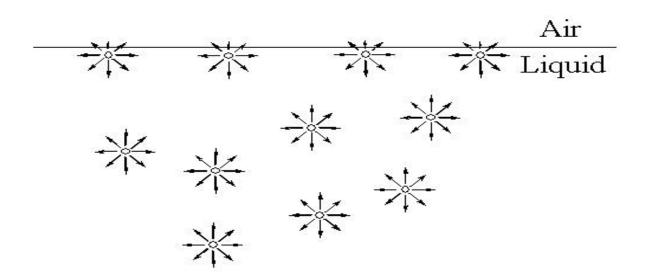


$$\Delta G = 2 \gamma L \times \Delta d = \gamma \times \Delta A$$

$$\gamma = \Delta G / \Delta A$$

即: γ乃恒温恒压下增加单位表面积时体系自由能的增量,称作比表面自由能,简称表面自由能,单位为mJ/m² (毫焦/米²)

## 液体表面分子与液体内部分子的环境不同



❖液体内部分子受周围分子的吸引是各向同性的,彼此互相抵消。而处于表面上分子受液体内部吸引力要大于外部气体分子对它的引力(气相密度小)所以表面层分子受到一指向内部的合力:

当分子从液体内部移向表面时,须克服此力作用做功。使表面分子能量要高于内部分子能量。于是当液体表面积增加(即把一定数量液体内部分子转变为表面上分子)体系总能量将随体系表面积增大而增大。

表面(过剩)自由能:对一定量的液体,在恒 T.P下体系增加单位表面积外界所做的功。即 增加单位表面积体系自由能的增量。

 $dG = -SdT + VdP + \gamma dA$ 

注意:表面自由能并非表面分子总能量,而是表面分子比内部分子自由能之增值。

## 表面张力与表面自由能的区别

- ◆ 所用的符号相同,量纲相同,单位适宜时数 值相同。
- ▲ 单位不同 (mN/m, mJ/m²)
- ◆ 物理意义不同:分别是力学/热力学方法在表面现象中物理量。

#### ●表面张力的一些规律

## 表面张力与分子间作用力密切相关

- 1. 极性物质的 γ > 非极性物质
- 2. 结构相似时,分子量越大,γ越高
- 3. 芳环或共轭双键一般>饱和碳氢化合物
- 4. 一般有机液体的 γ 在20-50 mN/m
- 5. 水是常见液体中表面张力最高的约72 mN/m
- 6. 熔盐及液体金属γ最高。 Hg 486. 5<sup>20</sup>, Fe 1880<sup>1550</sup>. He 0. 365<sup>1K</sup>

## 1.2 温度压力对表面张力的影响

● <u>一般液体的表面张力皆随温度升高而降低</u> (几乎全部,有特例)

表面张力可看作分子间作用力的一种度量。 温度升高,分子动能增加,分子间吸引力部分被克服。故 dy/dT < 0。**当达到临界温度** 时y消失。个别液体的表面张力温度系数为正值例如液体金属铜和锌。 温度变化不大时(10-20°C)有近似的线性关

温度变化不大时(10-20°C)有近似的线性关系:  $\gamma = \gamma_0(1-bT)$ 

通常压力对表面张力影响不大
 (dV/dA)<sub>T.P.n</sub>= (dγ/dP)<sub>A.T.n</sub>

## 1.3 表面热力学基础

## 表面热力学基本公式

```
\begin{split} dU &= dQ + dW = TdS - PdV + \Sigma u_i dn_i + \gamma dA \\ dH &= TdS + VdP + \Sigma u_i dn_i + \gamma dA \\ dF &= -SdT - PdV + \Sigma u_i dn_i + \gamma dA \\ dG &= -SdT + VdP + \Sigma u_i dn_i + \gamma dA \end{split}
```

$$\gamma = (dU/dA)_{S.V.ni} = (dH/dA)_{S.P.ni}$$
$$= (dF/dA)_{T.V.ni} = (dG/dA)_{T.P.ni}$$

恒定所有强度变数条件下, 积分上式:

 $G = \sum u_i dn_i + \gamma A$ 在不考虑界面贡献时:  $G' = \sum u_i dn_i$ 

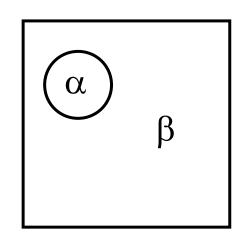
故  $\gamma = (G - G')/A$ 

即:相同数量分子处于表面上的单位面积自由能与处于体相单位面积自由能之差

## 1.4 弯曲液面的Laplace方程与Kevin方程

1)液体压力与曲率的关系-Laplace公式

首先考虑球面:



恒温恒容的容器中:

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

恒温平衡时:  $\alpha \to dV^{\alpha}$   $\beta = -dV^{\alpha} = dV^{\beta}$ 

$$f = -P^{\alpha}dV^{\alpha} - P^{\beta}dV^{\beta} + \gamma dA = 0$$

$$\gamma dA = \left(P^{\alpha} - P^{\beta}\right) \cdot dV^{\alpha} = \Delta P \cdot dV^{\alpha}$$

$$A = 4\pi R^2$$

$$dA = 8\pi R \cdot dR$$

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

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

$$\Delta P = \left(P - P_{\text{gh}}\right) = \frac{\gamma dA}{dV^{\alpha}} = \frac{2\gamma}{R}$$

#### 任意曲面:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

#### Laplace公式的一般形式

$$R > 0, \Delta P > 0$$
 液滴压力>外部

$$R < 0, \Delta P < 0$$
 液泡压力〈外部

#### 2)液体的蒸气压与曲率的关系—Kelvin方程

$$T$$
、 $P$ 大块相液体  $\longleftrightarrow$   $\Delta G=0$   $\longleftrightarrow$   $\Delta G_2$   $\longleftrightarrow$   $\Delta G_1$   $\longleftrightarrow$   $\Delta G_2$   $\to$   $\Delta G_2$   $\to$   $\Delta G=0$   $\to$   $\Delta G=0$   $\to$   $\Delta G=0$ 

$$\Delta G_1 = \int_{P}^{P+\Delta P} V dP = V \cdot \Delta P = V \cdot \frac{2\gamma}{R}$$

$$\Delta G_2 = \int_{P_0}^{P} V dP = nRT \ln \frac{P}{P_0}$$

#### 2)液体的蒸气压与曲率的关系—Kelvin方程

T、P大块相液体 
$$\longleftrightarrow$$
  $\Delta G_{0}$   $\Longrightarrow$  蒸气P<sub>0</sub>  $\longleftrightarrow$   $\Delta G_{1}$   $\longleftrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{1}$   $\longleftrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{1}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{1}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{1}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{1}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{2}$   $\Longrightarrow$   $\Delta G_{$ 

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{R'} = \frac{2\gamma \cdot M}{\rho \cdot R'}$$
 Kelvin公式

#### 根据液滴大小预测其饱和蒸汽压

$$P_{P_0} = 1 + \Delta P_{P_0}$$
 当  $\Delta P_{P_0}$  很小时,由于

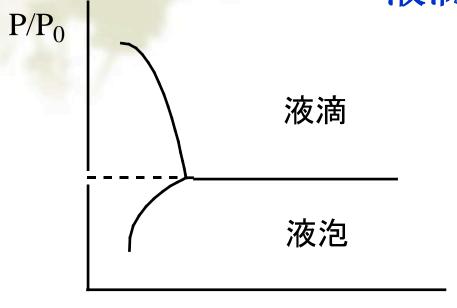
$$ln(1 + x) \approx x$$
 上式可简化为

$$\Delta P/P_0 = \frac{2\gamma \cdot M}{RT \cdot R'\rho}$$

例如:一大块平的表面挥发液体雾化成了许多小液珠,气/液相界面增大。因此,此过程需要对体系做功,使得在小液滴中的化学势比未分散时要大,即凸液体表面的蒸气压要比平表面大

反之:液体中的小气泡内部的蒸汽压小于外面的液体,所以,使液体沸腾需要对体系做功,使小气泡获得足够的能量长大。

## 液滴半径与蒸汽压的关系



R'cm	$P/P_0$
$10^{-4}$	1.001
$10^{-5}$	1.011
10-6	1.114
10-7	2.95

R

#### 应用:

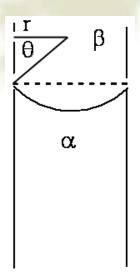
①毛细凝结: 在形成凹液面的情况下, 孔中液体的平衡蒸气压将低于液体的正常蒸气压。 故在体系蒸气压力低于液体正常饱和蒸气压时, 即可在毛细管中凝结, 此即 毛细凝结

## ②等温蒸馏

若存在曲率不同的液面与其蒸气相共存(封闭容器中),由于相同温度下不同液面的蒸气压力不同,体系中自发进行分子转移至凹液面处的过程,此即 等温蒸馏

## 1.5 测定液体表面张力的方法

#### 1)毛细管法



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

于是 
$$\gamma = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h \cdot R}{2}$$
  $R = \frac{r}{\cos \theta}$ 

$$\gamma = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2\cos\theta}$$

r: 毛细管半径

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

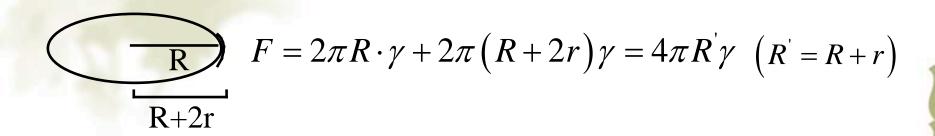
θ:液面管壁夹角

从化学方法亦可推出:  $\Delta \rho \cdot g \cdot h \cdot \pi r^2 = \gamma \cdot 2\pi r$ 

可求算毛细上升高度h

$$\downarrow h = \frac{2\gamma}{\Delta \rho \cdot r \cdot g}$$

## 2) 脱环法 (Du Nouy首先使用的扭力天平)



由于被提起的液体并非圆球形:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} \cdot f, \quad f = \theta \left( \frac{R}{r}, \frac{R^3}{V} \right)$$

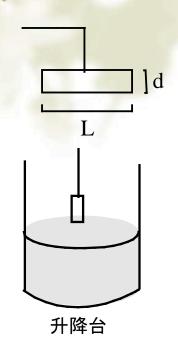
V: 带起来的液体体积

Harkins, Jordan校正表

要求: 完全润湿, 温度不易控制

## 3) 吊片法:

#### (1863年,Wilhelmy首先使用) 吊片代替环



$$P = 2(l+d) \cdot \gamma \Rightarrow \gamma = \frac{P}{2(l+d)} = \frac{P}{2(l+d)\cos\theta}$$

常用吊片:铂金、云母、玻璃 需打毛,以提高润湿效果(离子 型SAa因电性作用影响)

实际上,用纯物质进行校正,再对待测体系测定接触法,拉开法<一>瞬间读数吊片需认真处理,必须很好润湿,可自动记录

#### 4) 最大气泡压力法

优点: 仪器简单

缺点: 必须不停吹气体,可能污染表面,

气泡较大时不能看作球形, 起泡能

力强体系

#### 5) 滴重法/滴体积法



$$F = mg = 2\pi R \cdot \gamma$$

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi R} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2\pi R}$$
考虑残留液:

$$\gamma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2\pi R \cdot f} \qquad f = \theta \left(\frac{R}{V^{\frac{1}{3}}}\right)$$

$$\gamma = \frac{V \cdot \Delta \rho \cdot g}{R \cdot f} \qquad \theta \left(\frac{R^{3}}{V}\right)$$

特点: 易恒温, 有时间效应

## 6) 其他方法:

躺滴法 悬滴法 滴外形法

## 表面张力测定方法的比较

方法

适用性及缺点、问题

纯液体

溶液

毛细管上升法

完全润湿时,重复性好 当接触角不等于零或 方法简便

为变量时,测定困难

滴重或滴体积法

很满意,简单易行,不 受接触角影响 (θ <900) 易恒温,液体用量少。界 面张力也适用。F复杂。

较满意 陈化时间较长时 需注意

-4---

环法

简单,要求完全润湿,温 度不易控制

粗略测量

吊片法

准确方便, 当液体完 全润湿时好用。

适用于表面变化 的测定

躺滴法 悬滴法 很满意,计算繁复 很满意,装置复杂,测定困难

对研究表面陈化有用

最大气泡 压力法 操作简单,与θ关系不大 液体用量少,不适于测界 面张力。泡大时需繁复校 正,起泡强体系难度大

对于有陈化效应测溶液有问题。