

第九章 表面与胶体化学

9.1 表面张力

9.2 表面现象

9.3 表面活性剂

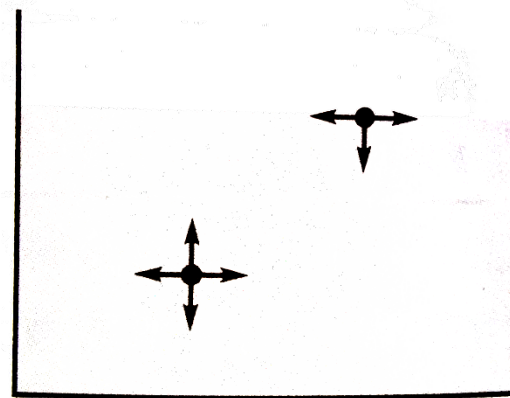
9.4 胶体

9.5 纳米化学简介

9.1 表面张力

一杯水为例：表面相水分子受到的合力不为零，方向与表面垂直，指向水相，构成表面不饱和力场，受到被拉入水相的作用力，表面有自动收缩的趋势

- 任何相界面上都存在不饱和力场，且指向本体相内部
- 这种力使表面有自动收缩到最小的趋势，并显示出独特性质



水的表面
不饱和力场

表面功

温度、压力和组成恒定，把本相中分子从内部移到界面使表面积增大，外界需要对系统做功

- 功的大小与表面积增加多少有关，称**表面功**
- 系统表面积改变，体积未明显改变，属**非体积功**
- 表面增大过程，环境对系统所做的最小表面功

$$\delta W'_{\min} = \sigma \cdot dA$$

$\delta W'_{\min}$ ：最小表面功，**可逆功**

dA ：表面积增加值

σ ：比例系数 **物理意义？**

把分子从本体相移到表面相使表面积增大，是在
等温等压、以可逆方式完成，则：

$$\delta W'_{\min} = dG$$

$$\delta W'_{\min} = \sigma \cdot dA \quad \therefore dG = \sigma \cdot dA$$

则： $\sigma = dG/dA$

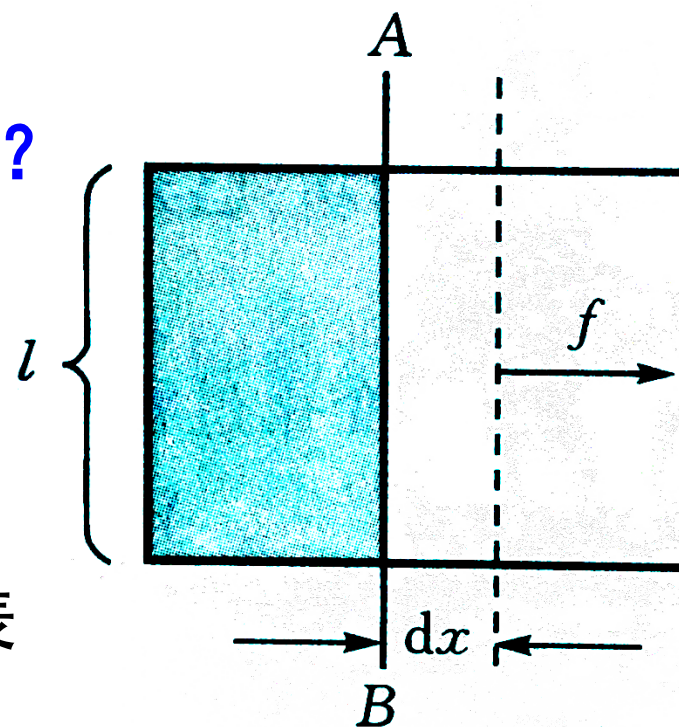
σ ：

- 一定温度、压力和组成，系统单位表面积具有的吉布斯函数，称**比表面积吉布斯函数**（**表面自由能**）
- **状态函数**，系统的性质
- 单位 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ，也可用 **$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$**

用单位 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， σ 物理意义：系统表面上单位长度受到的力，也称**表面张力**

σ 作为力，怎样与实验联系？

宽 l 的金属框架，有一无摩擦可移动边 AB 。在框架涂一层肥皂膜，用力 f 使 AB 向右可逆移动 dx ，环境对系统所做最小表面功



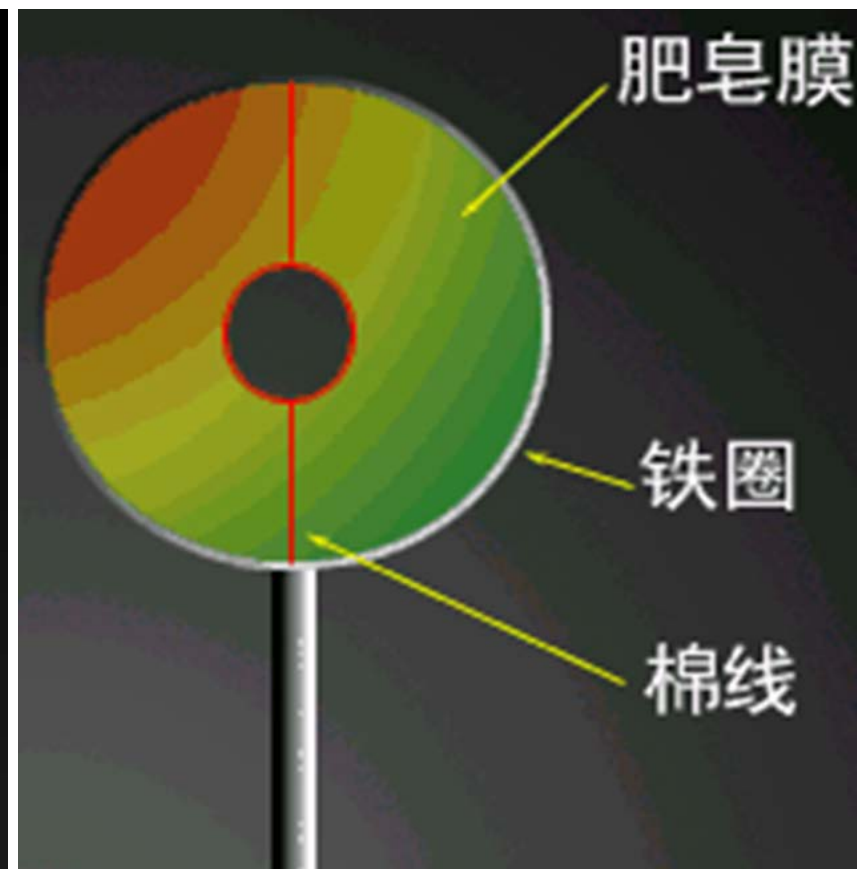
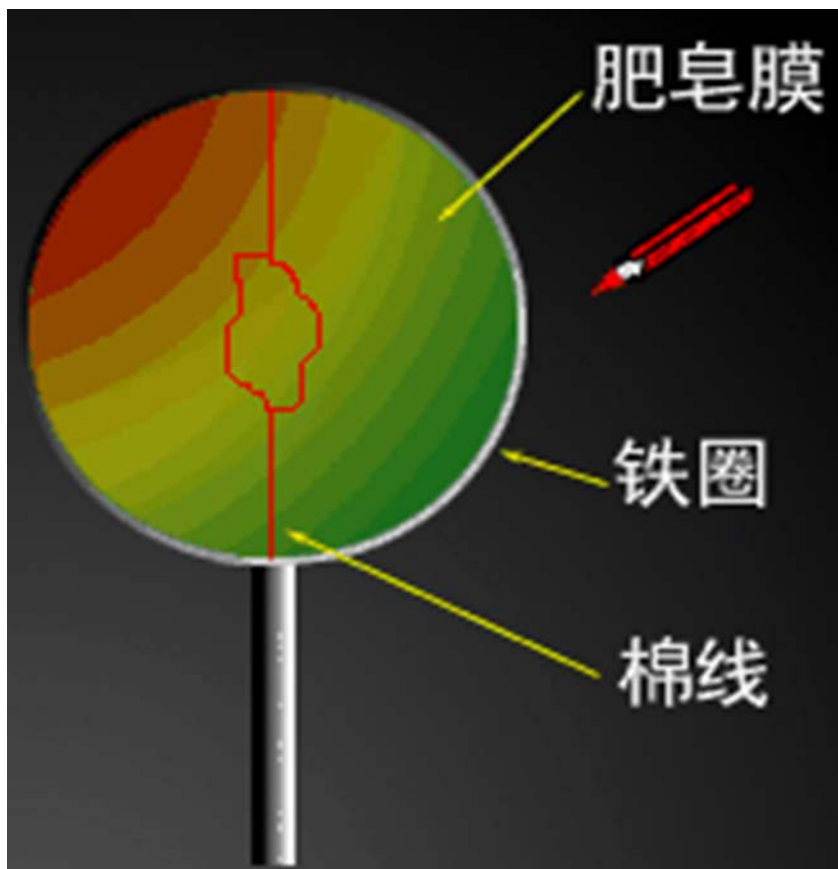
表面张力实验

$$\delta W' = dG = \sigma \cdot dA = \sigma \cdot 2(l \cdot dx)$$

机械功角度考虑 $\delta W' = f \cdot dx$ \therefore

$$\sigma = \frac{f}{2l}$$

表面张力的存在



表面张力的影响因素

(1) 分子间相互作用力

对纯液体或纯固体，表面张力决定于分子间成键键能的大小：化学键越强，表面张力越大

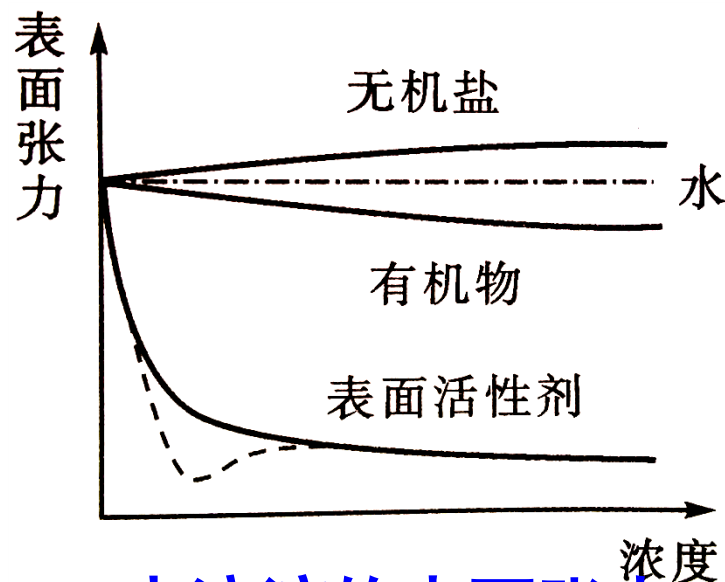
$$\sigma_{\text{金属键}} > \sigma_{\text{离子键}} > \sigma_{\text{极性共价键}} > \sigma_{\text{非极性共价键}}$$

(2) 凝聚态物质的组成

(3) 两个相邻界面的性质

(4) 温度、压强

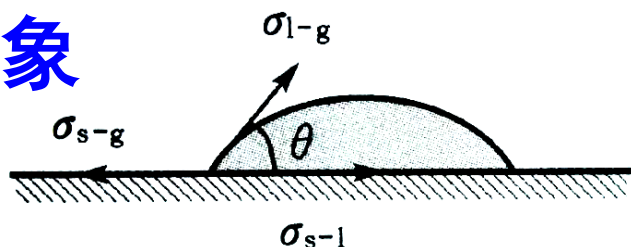
$$T \uparrow, P \uparrow, \sigma \downarrow$$



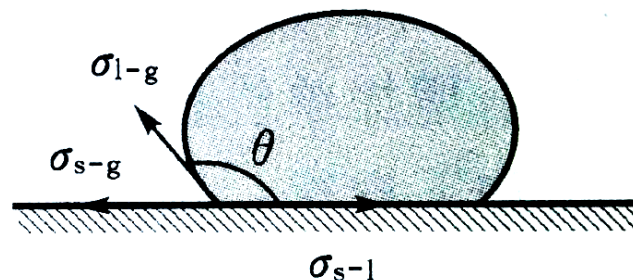
水溶液的表面张力

9.2 表面现象

润湿现象



(a) 润湿



(b) 不润湿

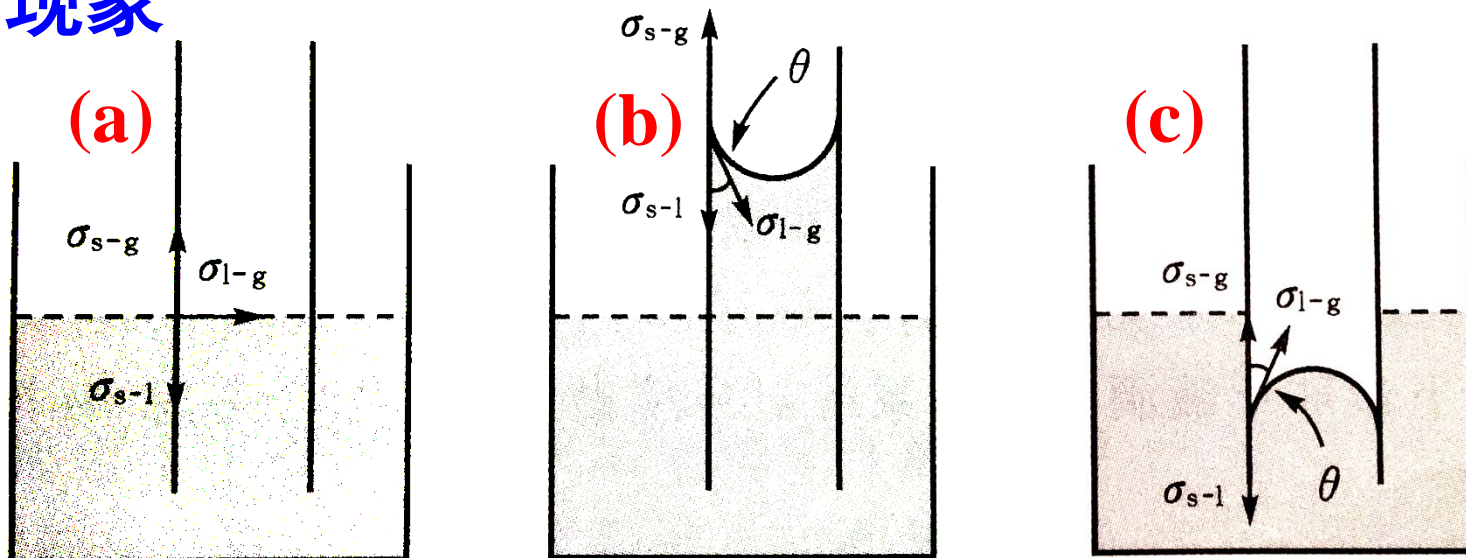
将液体滴在水平固体表面，在固液气三相交点有：

- 固-气 σ_{s-g} 、固-液 σ_{s-l} 、液-气 σ_{l-g}
- 都与两相邻相间的界面相切，与相界面边缘垂直

把 σ_{s-l} 与 σ_{l-g} 间的夹角 θ 称**接触角**，或**润湿角**

- $\theta > 90^\circ$ ，液体不能润湿固体，该固体憎液
- $\theta < 90^\circ$ ，液体能润湿固体，该固体亲液
- $\theta = 0^\circ$ ，液体能完全润湿固体，液体在固体表面铺平

毛细现象



将毛细管插入液体，通常看不到 (a)：

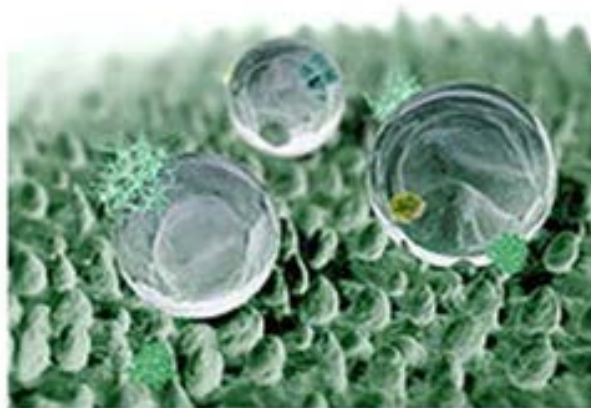
- 仅当 $\sigma_{s-l} = \sigma_{s-g}$ ，出现 (a)
- $\sigma_{s-l} < \sigma_{s-g}$ ，三相交点合力朝上，出现 (b)
- $\sigma_{s-l} > \sigma_{s-g}$ ，三相交点合力朝下，出现 (c)

毛细现象就是 (b) 和 (c) 所示的毛细管内外液位高度明显不同的情况

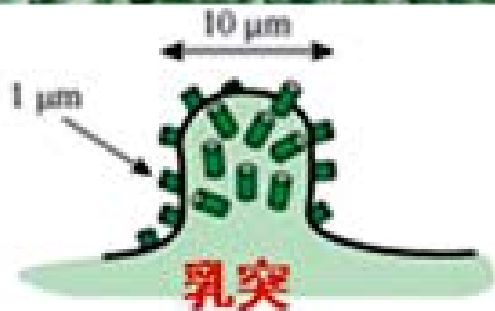
荷叶效应



➤ 指荷叶从淤泥中长出表面很干净，所谓**出淤泥而不染**，水珠与荷叶产生**不润湿**现象



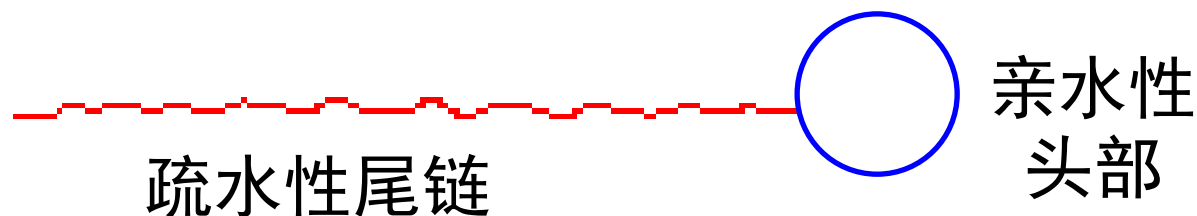
➤ **乳突**间凹陷充满空气，叶面形成纳米空气层，灰尘、雨水落在叶面上形成**点接触**：雨点在表面张力下呈球，滚动中附着灰尘出叶面，具**自清洁**能力



9.3 表面活性剂

使液体表面张力显著降低的物质，称**表面活性剂**；
从化学结构看，都由**亲水基**和**疏水基**组成

- **亲水基**：具有亲水性的强极性基团或带电荷基团，
如—OH、—COOH、—NH₂、—SO₃H
- **疏水基**：具有憎水性的非极性基团或弱极性基团，
如烃基



表面活性剂结构示意图

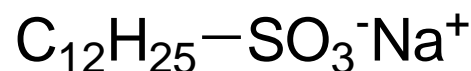
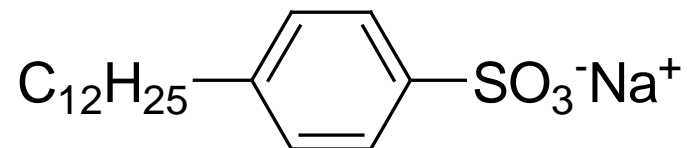
表面活性剂的分类

(1) 离子型表面活性剂

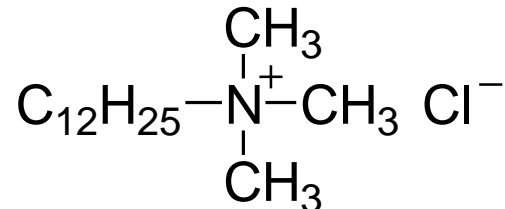
阴离子表面活性剂

疏水基

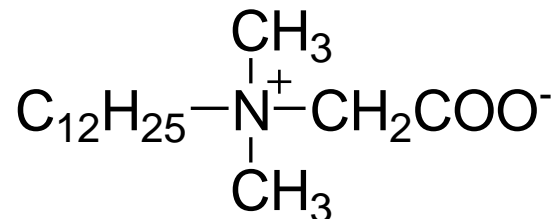
亲水基



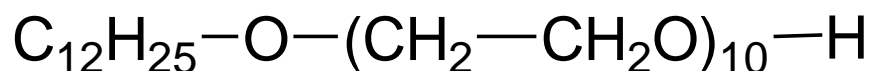
阳离子表面活性剂



两性离子表面活性剂



(2) 非离子型表面活性剂

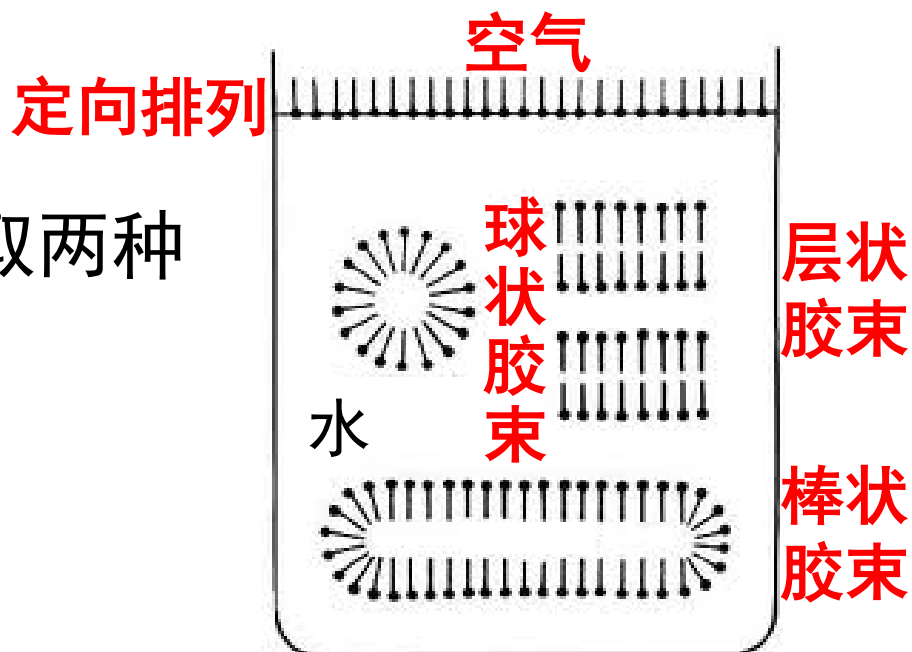


表面活性剂的作用机理

表面活性剂溶于水，将亲水基伸向表面张力较大的水，将疏水基伸向表面张力小的物质，降低系统的表面能量

为达到稳定，一般采取两种方式：

- 在液面形成**定向排列**；
- 在溶液中形成**胶束**



表面活性剂在
水中的排列形式

表面活性剂的应用

(1) 润湿作用

表面活性剂可降低液体表面张力，改变接触角大小，达到所需目的

例如：

- 使农药润湿带蜡的植物表面，要在农药中加表面活性剂；
- 制造防水材料，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

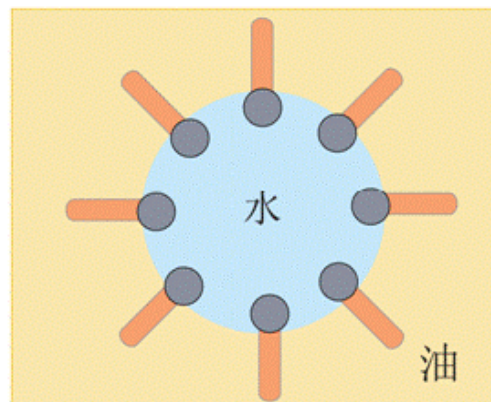
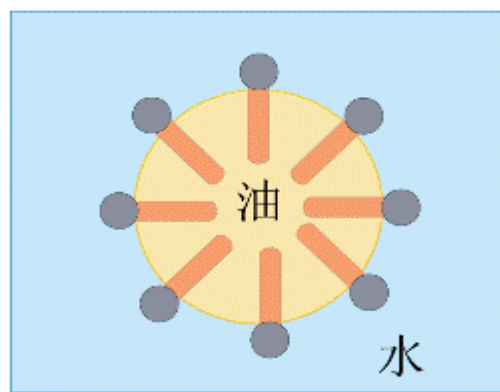
泡是由液体膜包围着气体，有的表面活性剂和水形成一定强度薄膜，包围着空气形成泡沫，称**起泡剂**



有时要用适当的表面活性剂降低薄膜强度，消除气泡，防止事故，称**消泡剂**

(3) 乳化作用

将不溶于分散剂的液态分散质以细小粒子分散于分散剂中形成的体系，要稳定存在必须加**乳化剂**

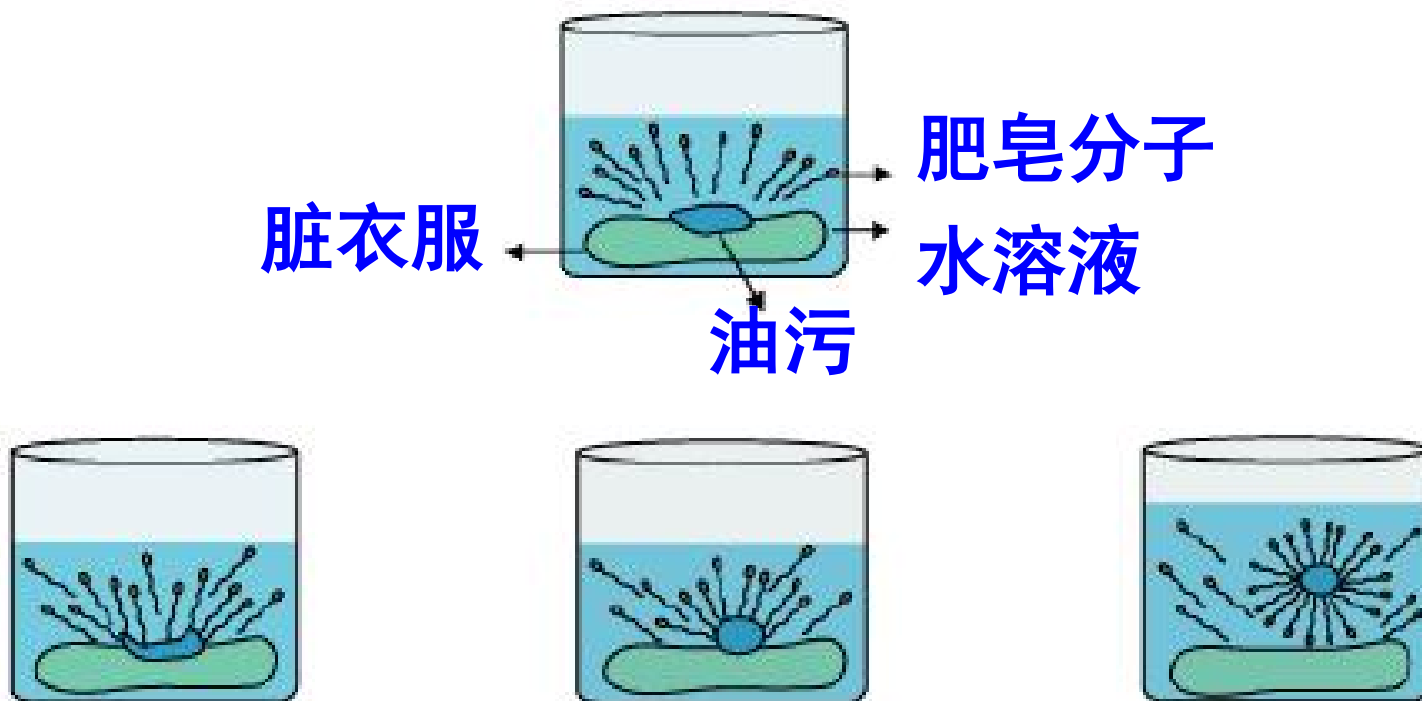


● 亲水部分 — 脂部分



(4) 增溶作用

增加非极性或弱极性的有机物在水中的溶解度



去污作用示意图

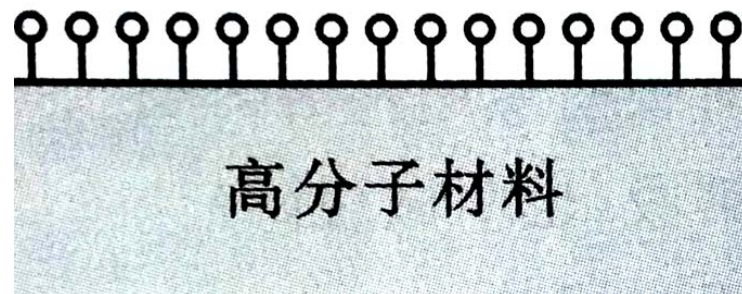
(5) 抗静电作用

高分子材料大多是绝缘体，表面因摩擦产生静电荷不易扩散，形成高的静电压

在其表面涂一层表面活性剂

- ▶ 表面活性剂在材料表面**定向排列**：亲水基朝外，憎水基朝内

- ▶ 材料表面容易吸附空气中的水分，增加导电性能



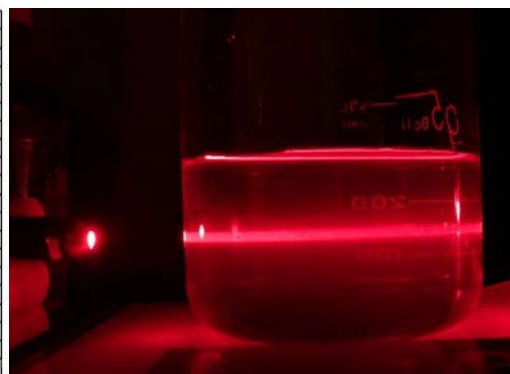
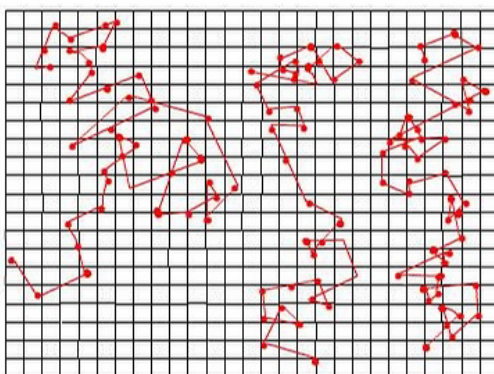
抗静电作用示意图

9.4 胶体

物质以细小微粒分散在另一物质中形成不均匀混合物，分散相粒子粒径在 $1\sim 100\text{ nm}$ 间，多相系统，相界面面积大，表面自由能高，常称**界面与胶体化学**

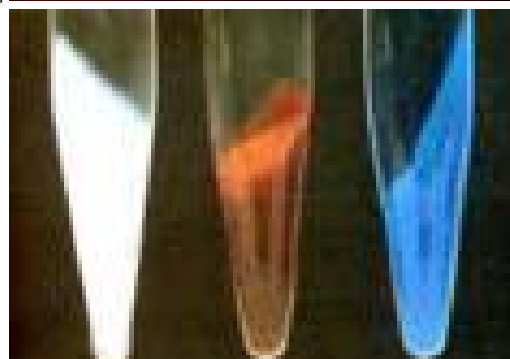
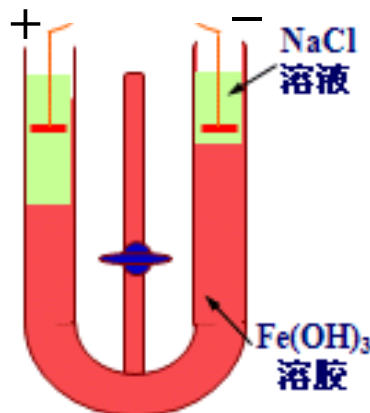
胶体特性

布朗运动



丁铎尔效应

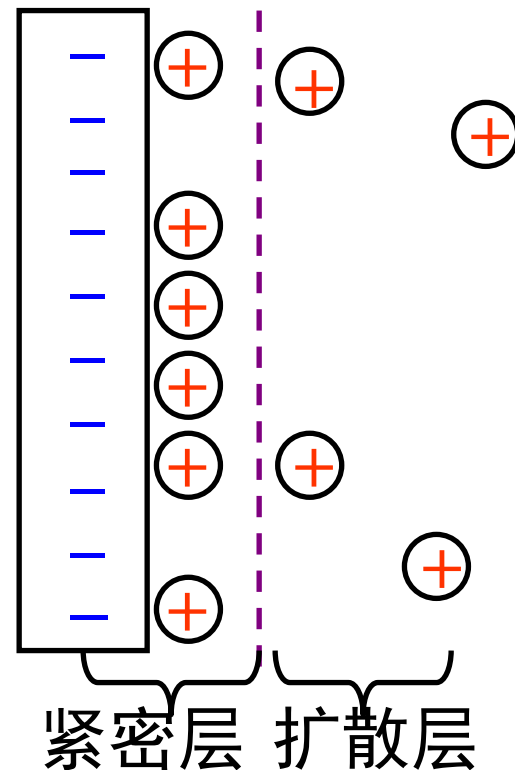
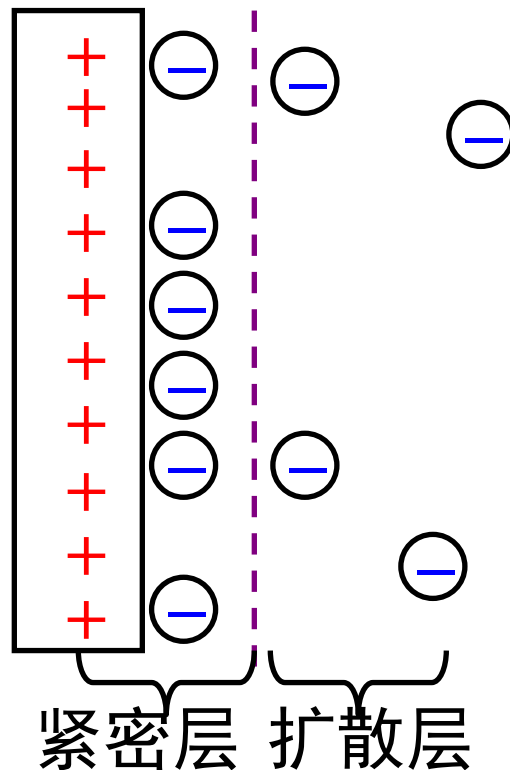
电泳现象



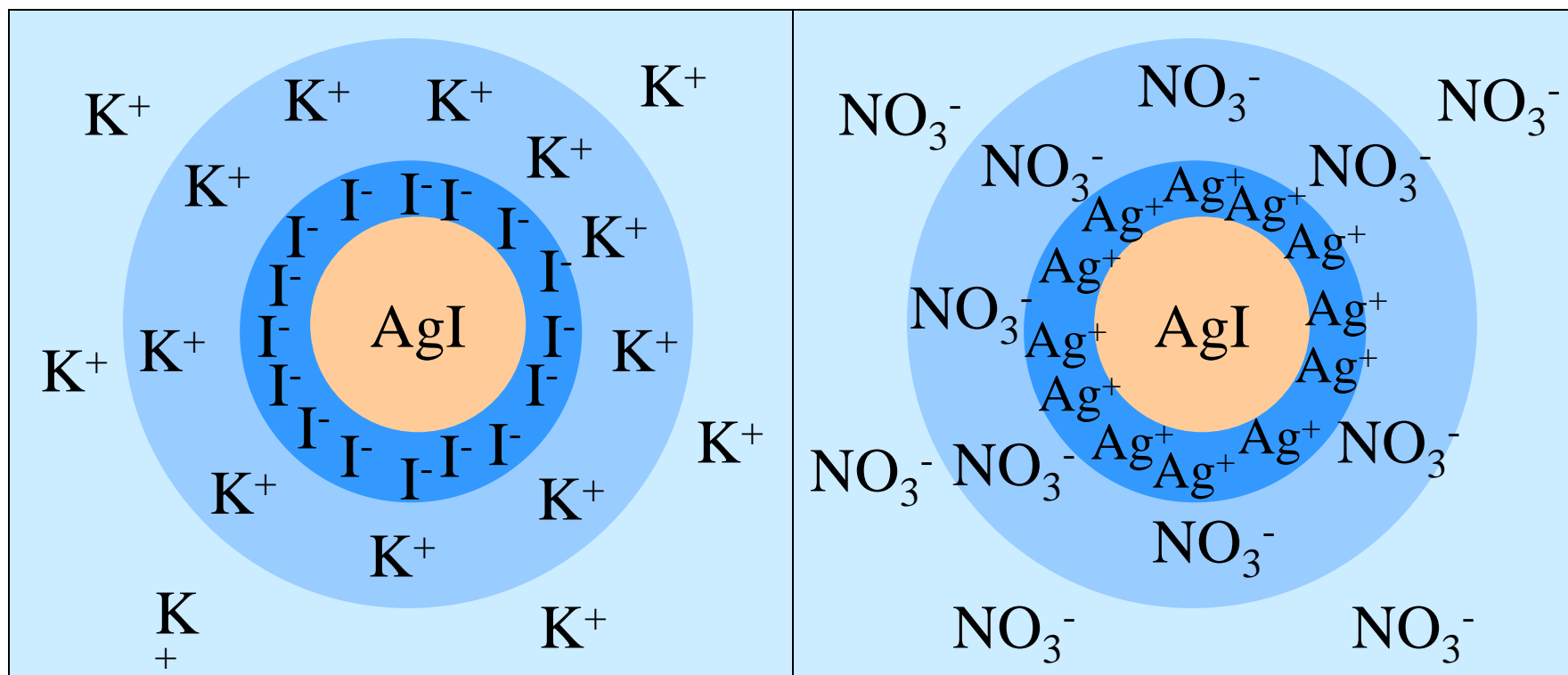
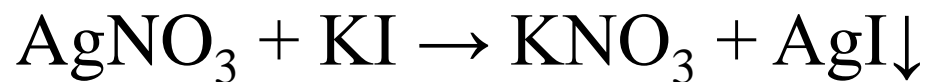
团聚沉降

胶体的扩散双电层理论

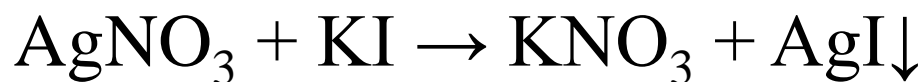
胶核选择性紧密吸附溶液中某种离子带电，相反电荷离子疏松分散在周围：**异电荷吸引**和**热运动**平衡，构成**扩散双电层**



胶体粒子的结构

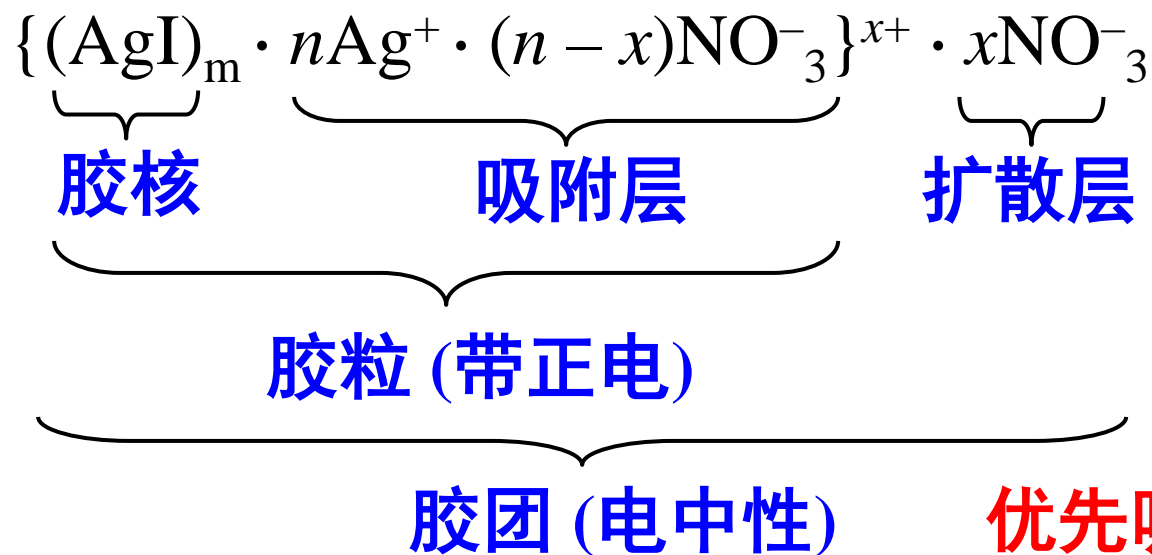


胶粒的双电层结构

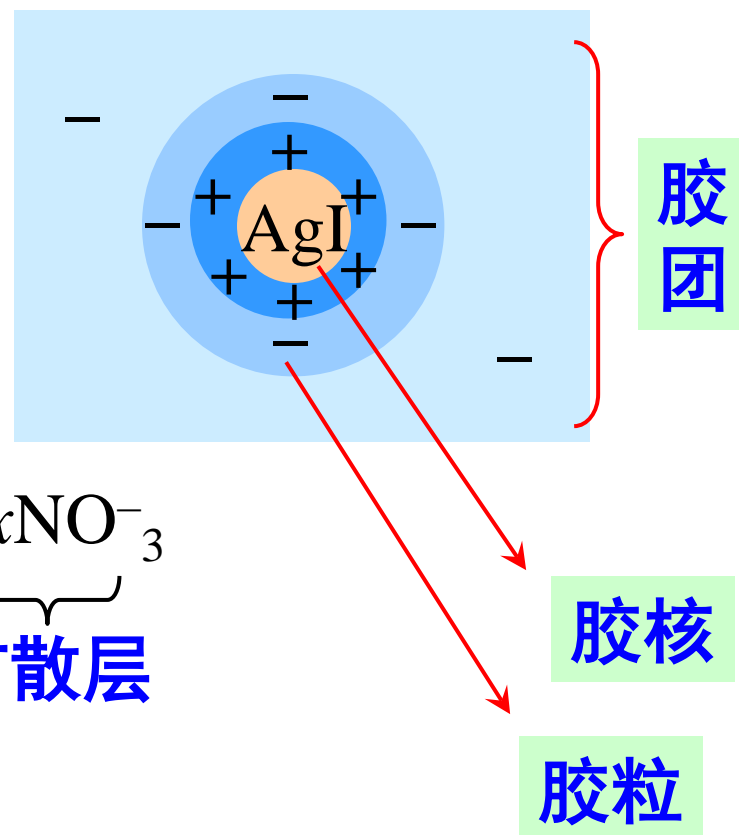


过量的 AgNO_3 作稳定剂

胶团的结构表达式：



胶团的示意图



优先吸附结构相近离子

胶体的聚沉

胶体是一种**亚稳态**多分散系统，**双电层**结构使胶粒间相互排斥，相对稳定存在

破坏双电层结构，就会使胶核团聚长大，最后沉降，称**聚沉**

聚沉的方法

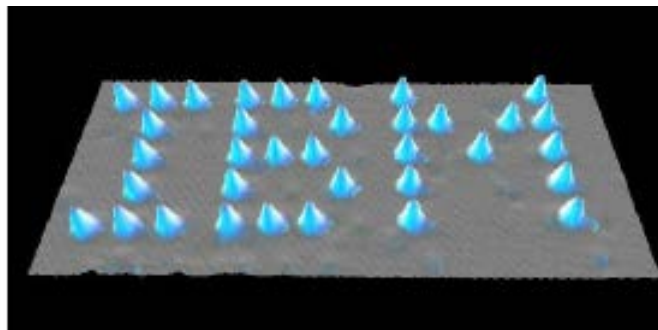
- 电解质聚沉；
- 相互聚沉；
- 加热聚沉

9.5 纳米化学简介

纳米 (10^{-9} m) 是长度单位，将尺寸在1~100 nm 间的粒子称**纳米粒子**，形成的材料称**纳米材料**

性质独特：

- 小尺寸效应
- 表面与界面效应
- 量子尺寸效应



1990 年，由 IBM 公司用扫描隧道显微镜将 35 个 Ar 拼成

期末考试注意事项

■ 考试内容

参照现有教材每一章前的学习要求

■ 考试题型

一、判断； 二、不定项选择； 三、填空；
四、简答； 五、计算

期末考试注意事项

■ 考试时间

考试时长2.5 小时

■ 答疑时间和地点

考试前两天，化学楼，统一答疑

■ 考试提醒

全面、踏实、认真复习

带计算器