

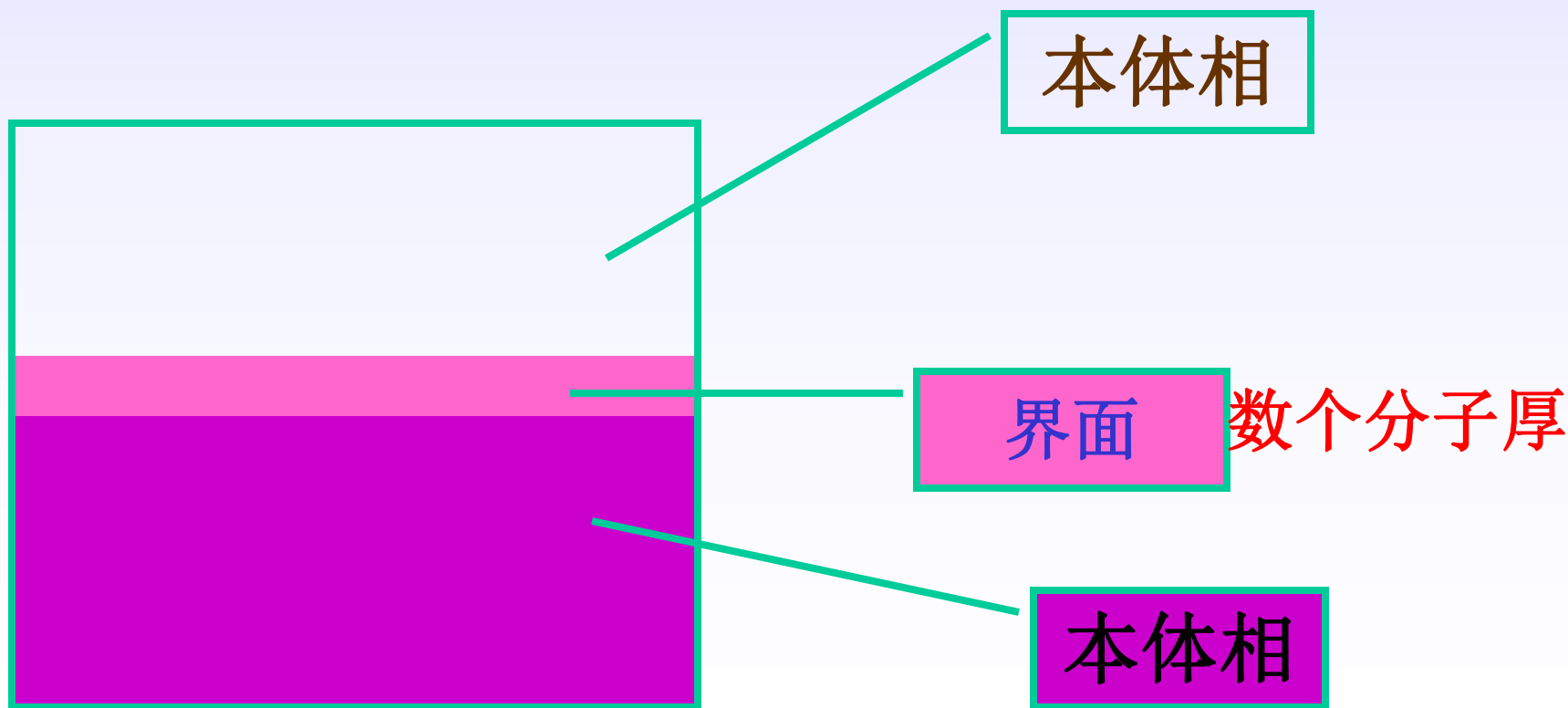


第七章 物理化学

表面现象

7.1 表面吉布斯自由能与表面张力

表面物理化学是一门以多相物系为对象，从原子或分子尺度上探讨各种表面和两相之间界面的组成、结构、性质与吸附质的变化过程，研究界面性质随物质本性而变化之规律的学科。



不均匀体系空间至少存在两个性质不同的相，**各相共存必然有界面**。两相之间的界面不是一个几何平面而是物理界面，**厚度约为数个分子线度**。实际上并不存在两个相的截然分界面，因此，常把界面区域作为另一个相来处理，称为**界面相或界面区**。与界面区相邻的两个均匀相称为**本体相**，其中任何一相的变化都会影响到界面的性质。由此得知，所谓**表面**，实际上**既是两相之间的界面**，除非物体处在真空之中。**气—固、气—液**界面称为**表面**，**固—液、液—液、固—固**间过渡区域称为**界面**。

表面现象：在界面上进行的物理或化学过程。

表面现象是人们随处可见的自然现象，它与生命密切相关。大脑皮层进行的信息交换和传递，被认为是当今自然界中最复杂的表面过程，植物通过叶表面叶肉中的叶绿素，把空气中游离的二氧化碳和水转化为淀粉和氧的光合作用，就是一个众所周知的表面反应。此外，分析化学中的指示剂吸附、离子交换、浊度测定、沉淀过滤、色谱、极谱和脱色作用；物理化学中的过冷、过热和过饱和现象；生物化学及分子生物学中的核酸、蛋白质、血液学、电泳、渗透、病毒和膜现象等；化工生产中的萃取、电解、电镀、印染、墨水、油墨、洗涤剂、催化剂和分散剂等；环境保护中的净化、污水处理、除气溶胶、尘等；矿石、土壤改良等。

产生表面现象的原因

表面层是一个边界模糊的区域，分子在此区域内的平均密度是以一定方式连续地下降。由于二相中液体及其饱和蒸气分子的**密度差异**，使液体表面层与本体相内的分子受力情况也不相同。**本体相内的分子**与周围分子的相互作用力是**平衡的**；而**表面层的分子**与周围分子的作用力却不**平衡**，它受到了一个指向本体相的压力。由此可知，要将本体相的一个分子移位至表面上，必须反抗其内压而作功。

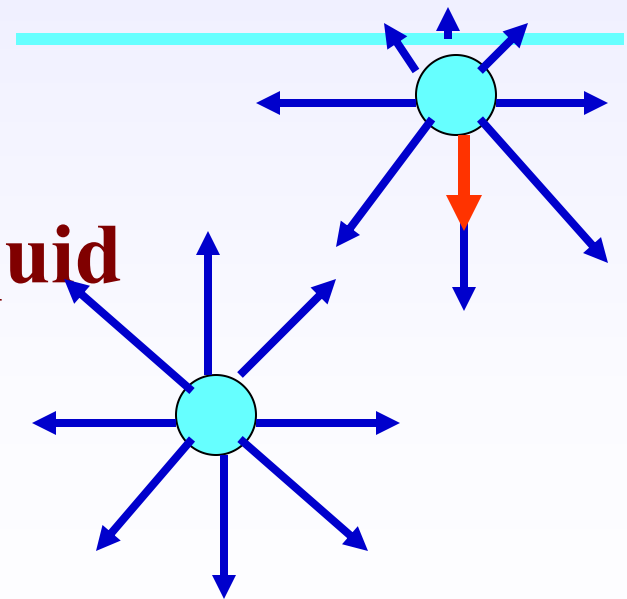
表面分子的受力和能量状态

液体表面的分子受到指向液体内部的合力作用。

液体表面分子比内部分子具有更高的能量

Gas

Liquid



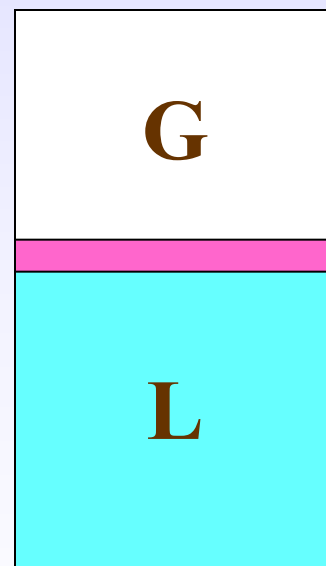
两相界面处的分子比内部的分子有更高的能量。也就是说，要扩大系统的表面积，环境要对系统作功。对具有巨大表面积分散体系，界面分子的特殊性对体系性质的巨大影响不能忽略。

比表面

$$A_0 = \frac{A_{\text{总}}}{V}$$

或

$$A_0 = \frac{A_{\text{总}}}{m}$$



$A_{\text{总}}$ ：体系的总表面积， V ：体系的体积
 m ：体系的质量

4.(比)表面Gibbs函数

Gibbs function of specific surface

在等温等压的条件下,可逆地增加单位表(界)面积所做的功,称为表(界)面功。

$$\begin{aligned}\delta w_{\text{表面}} &= -\gamma dA \\ &= dG\end{aligned}$$

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

γ : 在等温等压且体系所含物质的量不变的条件下, 增加单位表(界)面积所引起体系Gibbs函数的增量--(比)表(界)面Gibbs函数, 为强度性质, 单位: J/m^2 。

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B - \delta w'$$

$$\delta w' = -\gamma dA$$

表面热力学基本关系式

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_B dn_B + \gamma dA$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_B dn_B + \gamma dA$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_B dn_B + \gamma dA$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B + \gamma dA$$

$$\gamma = (\partial U / \partial A)_{S,V,n}$$

比表面内能

$$\gamma = (\partial H / \partial A)_{S,p,n}$$

比表面焓

$$\gamma = (\partial A / \partial A)_{T,V,n}$$

比表面Helmholtz函数

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,p,n}$$

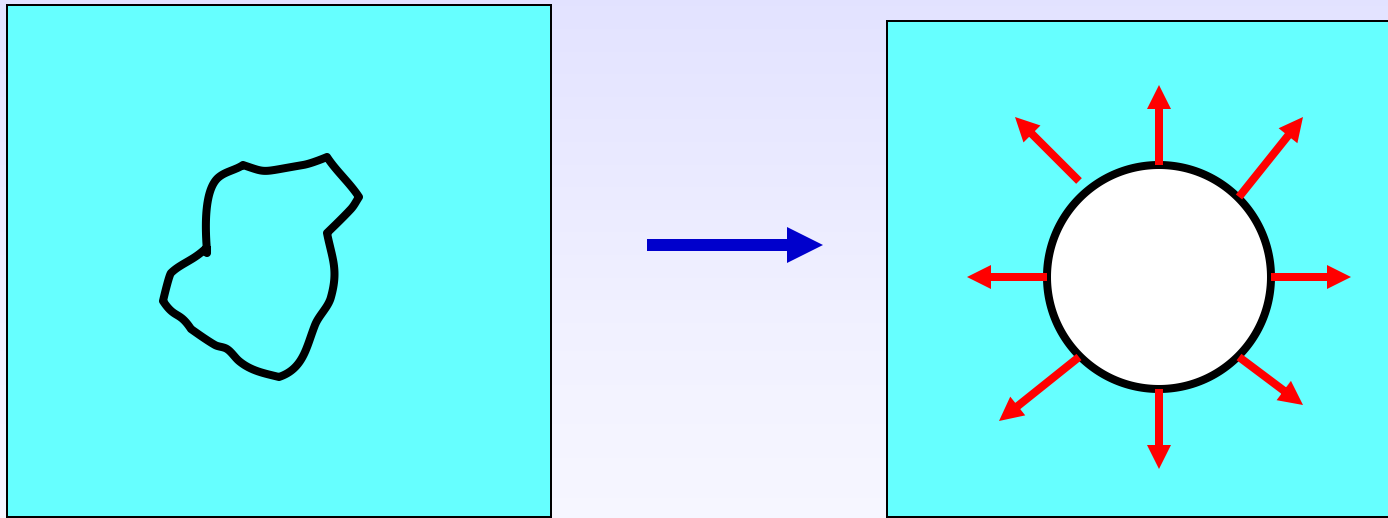
比表面Gibbs函数

比表面能

γ : 单位表面积表面层的分子比体系内部同样数量的分子所高出的能量值。

5. 表（界）面张力

surface (interface) tension



表(界)面张力是平行于表面且垂直作用于表面上单位长度线段上的表面紧缩力。

(比)表面Gibbs函数和表面张力在数值上是相等的

表面张力：在表面上（或切面上）垂直作用于单位长度上的使表面积收缩的力。

该定义包括了力的三要素：

作用点：在平面上或弯曲面的切面上。

方向：表面积收缩。

大小：单位长度上的力。

皂膜实验：以 f 外力将金属丝的可动边移动 dx

时，外力 f 对系统做功：

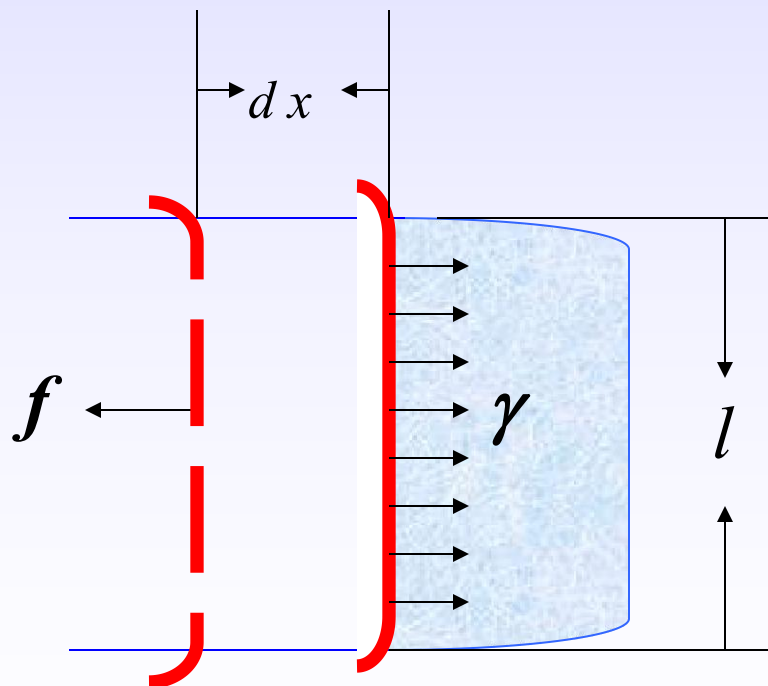
$$\delta W = f dx,$$

皂膜两面各增加面积：

$$dA = l dx,$$

由表面功公式： $\delta W = f dx = \gamma (2l dx)$

表面张力大小： $\gamma = f / 2l$ 单位：N/m



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。

$\gamma(\text{金属键}) > \gamma(\text{离子键}) > \gamma(\text{极性共价键}) > \gamma(\text{非极性共价键})$

两种液体间的界面张力，界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。

表面张力和表面吉布斯自由能具有相同的数值和量纲，但物理意义不同。

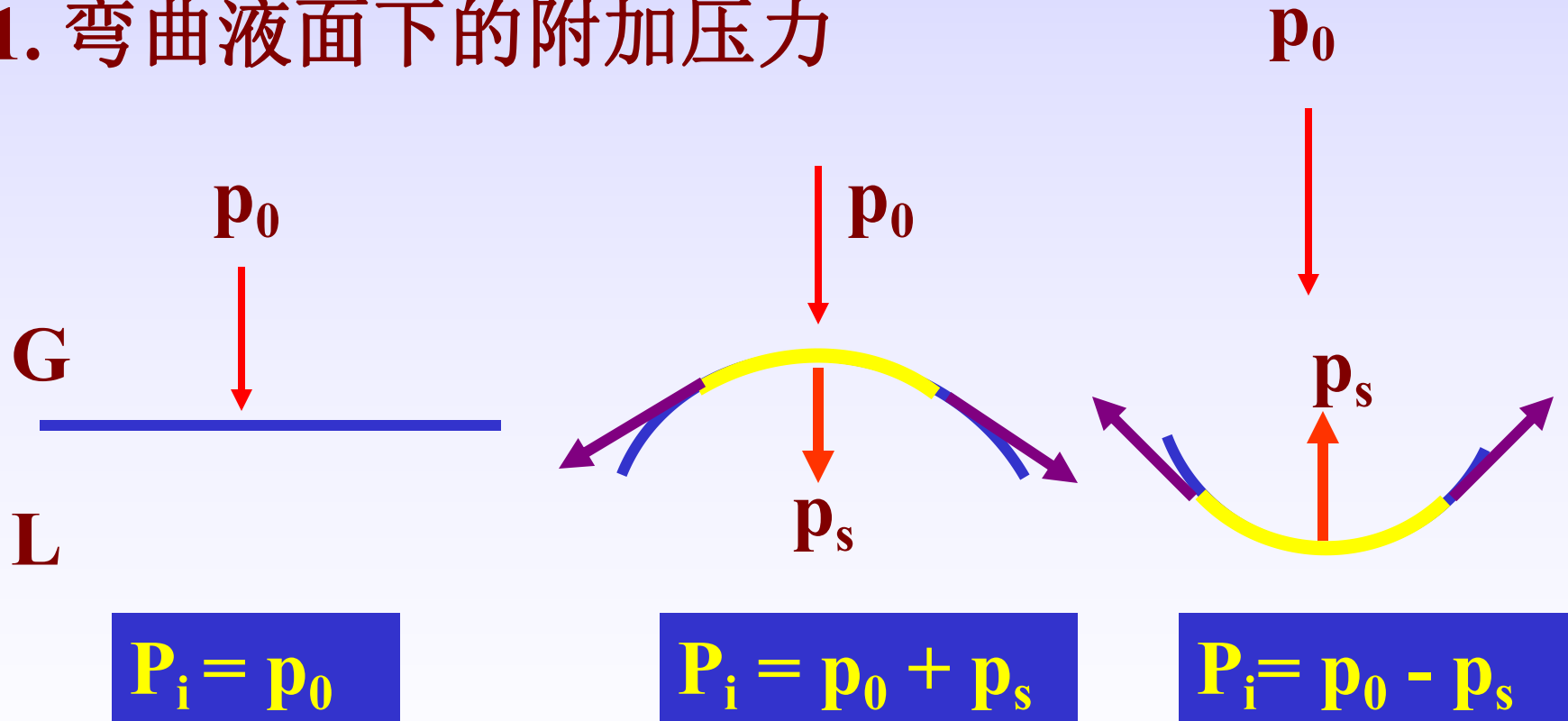
液体表面张力的测定方法有很多，如毛细管上升法、滴重法、拉环法、气泡最大压力法等。

具有巨大比表面的体系具有巨大的表面能，是热力学不稳定体系。例如：将1 g水分割成半径为1 nm的小水滴，表面积为 3000m^2 ，表面能为220 J。

任何体系都有降低表面能的趋势，因此纳米材料具有自发（凝聚）成团的能力，是热力学不稳定的体系，应用时需要采取措施降低其表面能。

7.3.1 弯曲液面现象 Curved surface phenomena

1. 弯曲液面下的附加压力



P_i :液体内部的压力

P_s :附加压力(additional pressure)

$$\delta w = p_0 dV - (p_0 + p_s) dV$$

$$= -\gamma dA$$

$$p_s = \frac{\gamma dA}{dV}$$

如果曲面是球形的

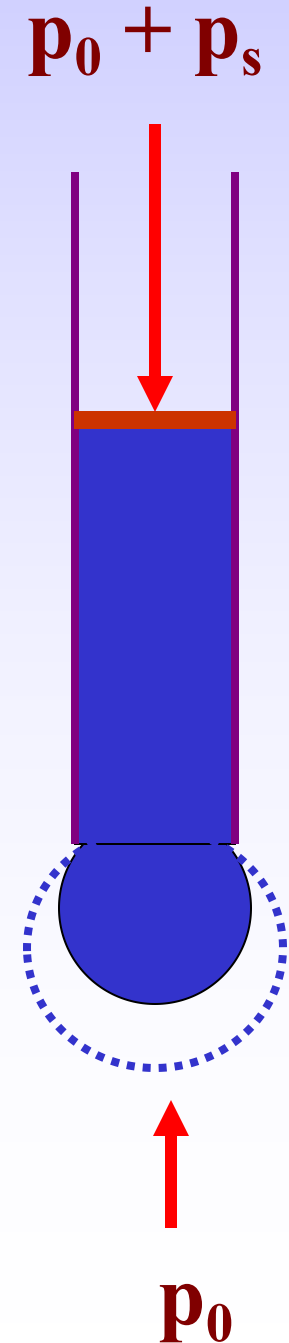
$$A = 4\pi r^2$$

$$dA = 8\pi r dr$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

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

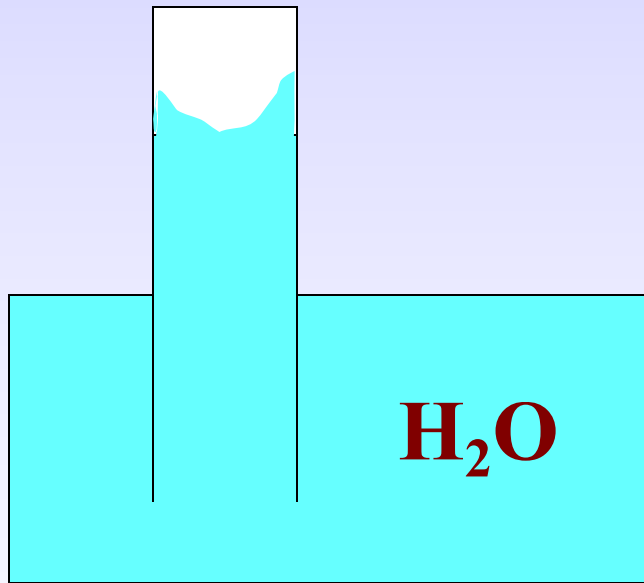


讨论:

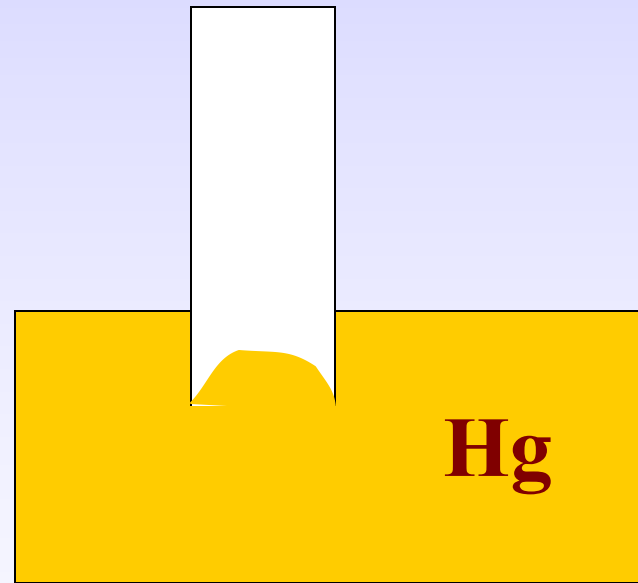
$$(p_s = 2 \gamma / R)$$

1. 凸形液面 (convex) ($r > 0$) $p_s > 0$, $p_i > p_o$;
凹形液面 (concave) ($r < 0$) $p_s < 0$, $p_i < p_o$;
平面 ($r = \infty$) $p_s = 0$, $p_i = p_o$
 P_s 总是指向曲面的球心
2. γ 越大, r 越小, 则 p_s 越大
3. 若是液膜或液泡, 因有两个表面, 则 $\Delta P = 4 \gamma / R$.
4. 由于液体或固体小颗粒的内部存在较大的附加压力, 使组分的化学势发生变化, 引起体系物理、化学性质的改变。

毛细现象(Capillarity)



凹形液面



凸形液面

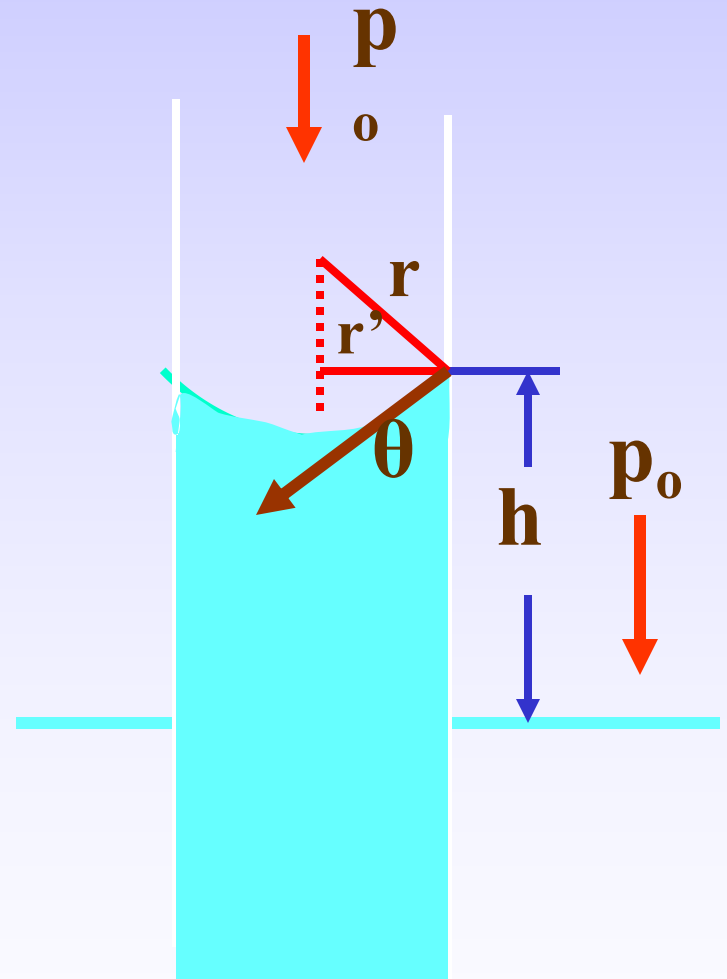
(1) 为什么液面会上升或下降？

$$p_s = \rho gh$$

$$= \frac{2\gamma}{r}$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr}$$

$$= \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gr'}$$



r : 液面的曲率半径 r' : 毛细管的(内)半径

7.2.2 弯曲液面的蒸汽压

Vapor pressure on curved surface

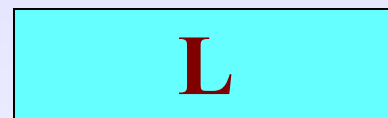
平面液面在 T, p_0 下气液平衡时

$$\mu_g(T, p_v) = \mu_l(T, p_0)$$

p_0



L



凸形液面，仍在 T, p_0 下

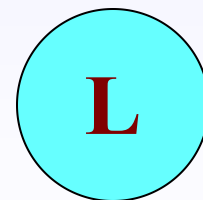
$$\text{Q} \quad \mu_l(T, p_0 + p_s) > \mu_l(T, p_0)$$

$$\therefore \mu_l(T, p_0 + p_s) > \mu_g(T, p_v)$$

p_0



L



p_v 则要升高，重新达到平衡

液体等温变压($p_0 \rightarrow p_0 + p_s$)时的化学势的变化为:

$$\begin{aligned} & \mu_l(T, p_0 + p_s) - \mu_l(T, p_0) \\ &= G_{m, l}(T, p_0 + p_s) - G_{m, l}(T, p_0) \\ &= \Delta G_{m, l}(T, p_0 \longrightarrow p_0 + p_s) \end{aligned}$$

因为 $dG = -SdT + VdP$

等温时有 $\Delta G_m = V_m \cdot \Delta P$

$$= p_s \cdot V_m = \mu_l(T, p_0 + p_s) - \mu_l(T, p_0)$$

假设与上述两相平衡的气相压力从 p_v 变为 p_v' ,

$$\mu_g(T, p_v) = \mu_l(T, p_0)$$

$$\mu_g(T, p_v') = \mu_l(T, p_0 + p_s)$$

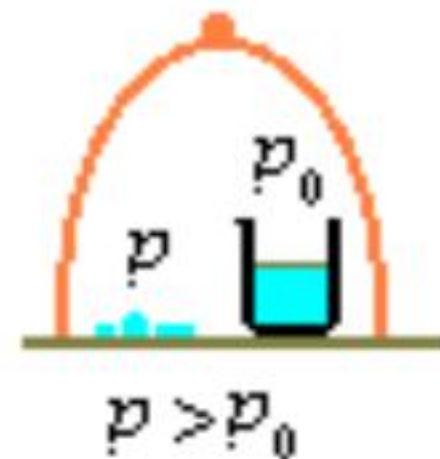
$$\mu_g(T, p) = \mu_g^0 + RT \ln(p/p_0)$$

$$\begin{aligned} \mu_l(T, p_0 + p_s) - \mu_l(T, p_0) &= p_s \cdot V_m \\ &= \mu_g(T, p_v') - \mu_g(T, p_v) \\ &= RT \ln(p_v'/p_v) \end{aligned}$$

$$p_s \cdot V_m = RT \ln(p_v' / p_v)$$

$$(p_s = 2 \gamma / r)$$

$$RT \ln(p_v' / p_v) = 2 \gamma V_m / r$$



$$\ln \frac{p_{g, \text{弯}}}{p_{g, \text{平}}} = \frac{2M\gamma}{\rho_l R T r}$$

开尔文
公式

20°C时，水的曲率半径与蒸汽压的关系

r/m	1×10^{-6}	1×10^{-7}	1×10^{-8}	1×10^{-9}
$p_{\text{弯}}/p_{\text{平}}$	1.001	1.011	1.110	2.927

凹形液面，r 取负值， $p_{\text{弯}} < p_{\text{平}}$

利用类似方法，可得到固体溶解度、熔点等相平衡性质随颗粒度的变化

讨论:

① $r > 0$, 凸面, $\ln p/p_0 > 0$, $P/p_0 > 1$ 。 R' 越小, p/p_0 越大。

② $r \rightarrow \infty$, 平面, $\ln p/p_0 = 0$, 则 $p = p_0$ 。

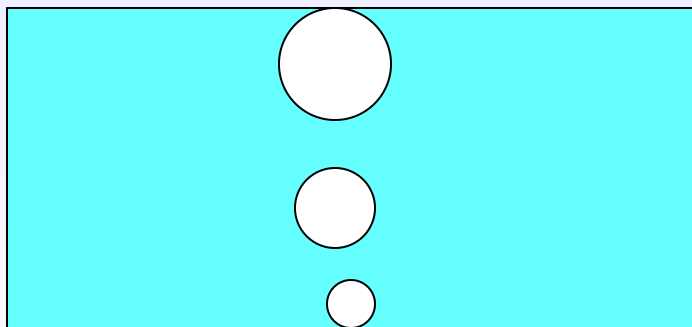
③ $r < 0$, 凹面, $\ln p/p_0 < 0$, 则 $p < p_0$

可见微滴上的蒸气压比平液面液体大。

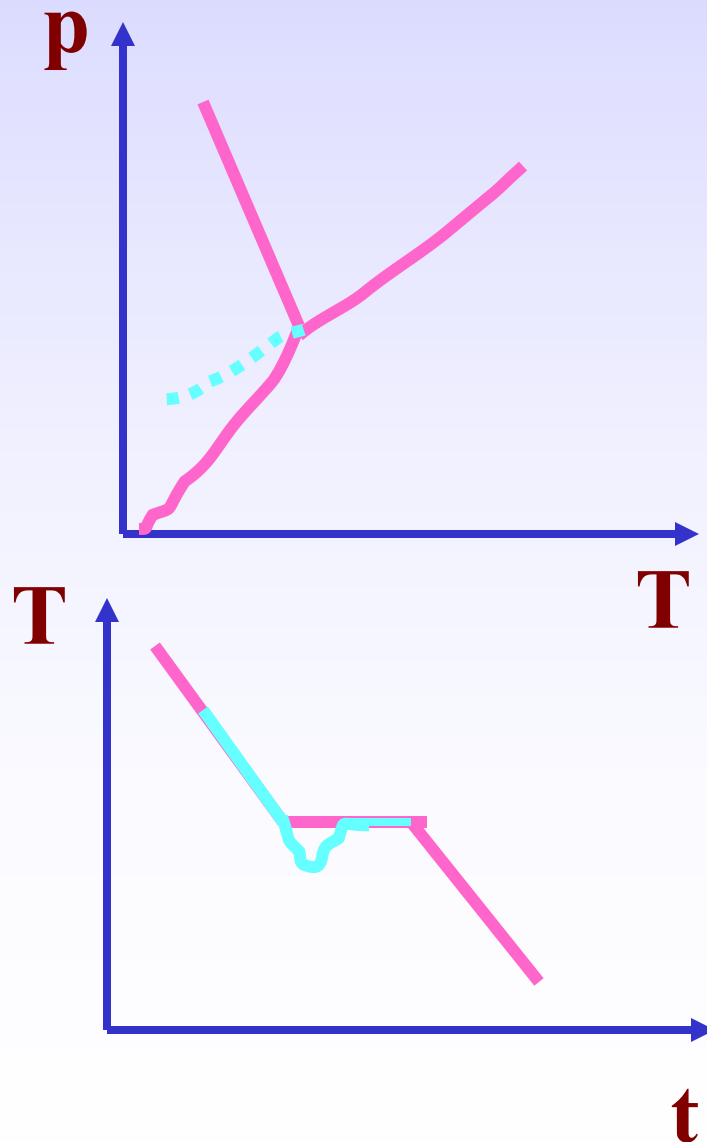
这就是过饱和蒸气压形成的原因。也就是说, 对平液面液体已达饱和的蒸气压, 对微滴来说尚未达饱和。

过热液体、过冷液体、
过饱和蒸汽

暴沸现象

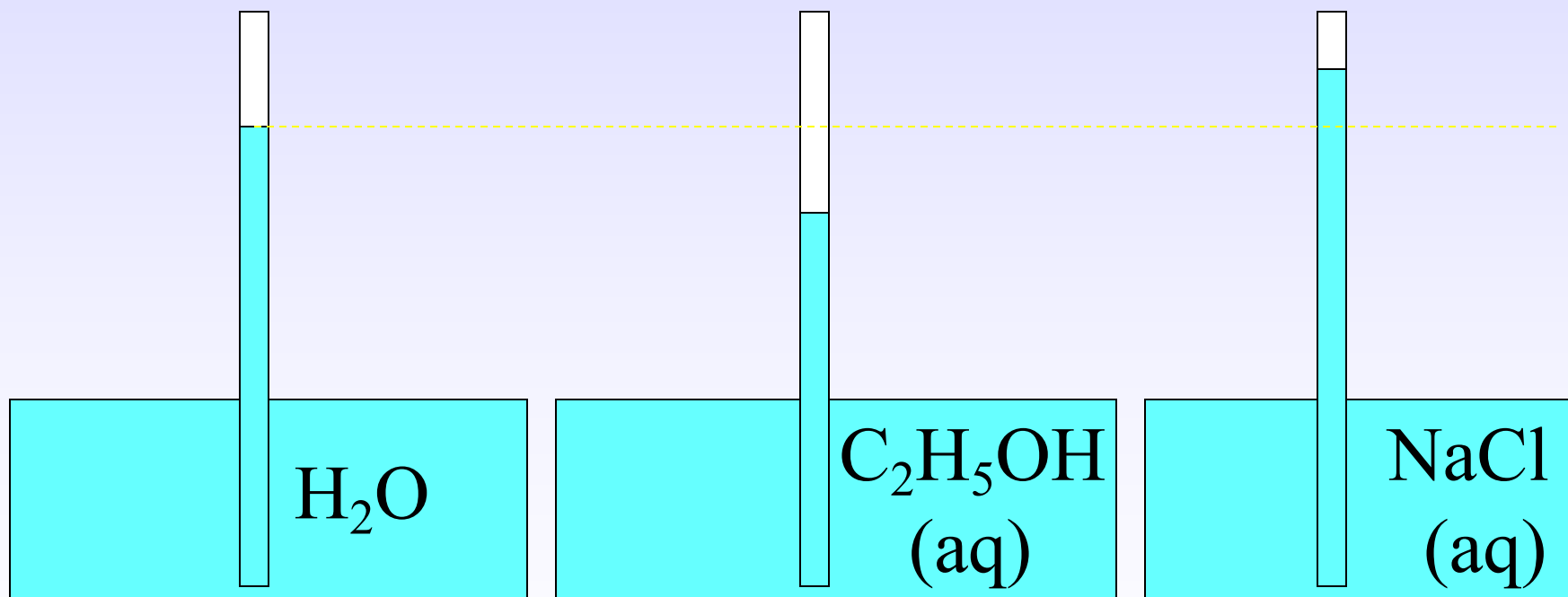


100°C时，小气内 $p_g < p_0 + p_s$ ，不能沸腾。直到 T 超过 100°C，在一个更高的温度下， $p_g = p_0 + p_s$ ，形成暴沸



7.3 溶液的表面吸附

7.3.1 溶液的表面张力



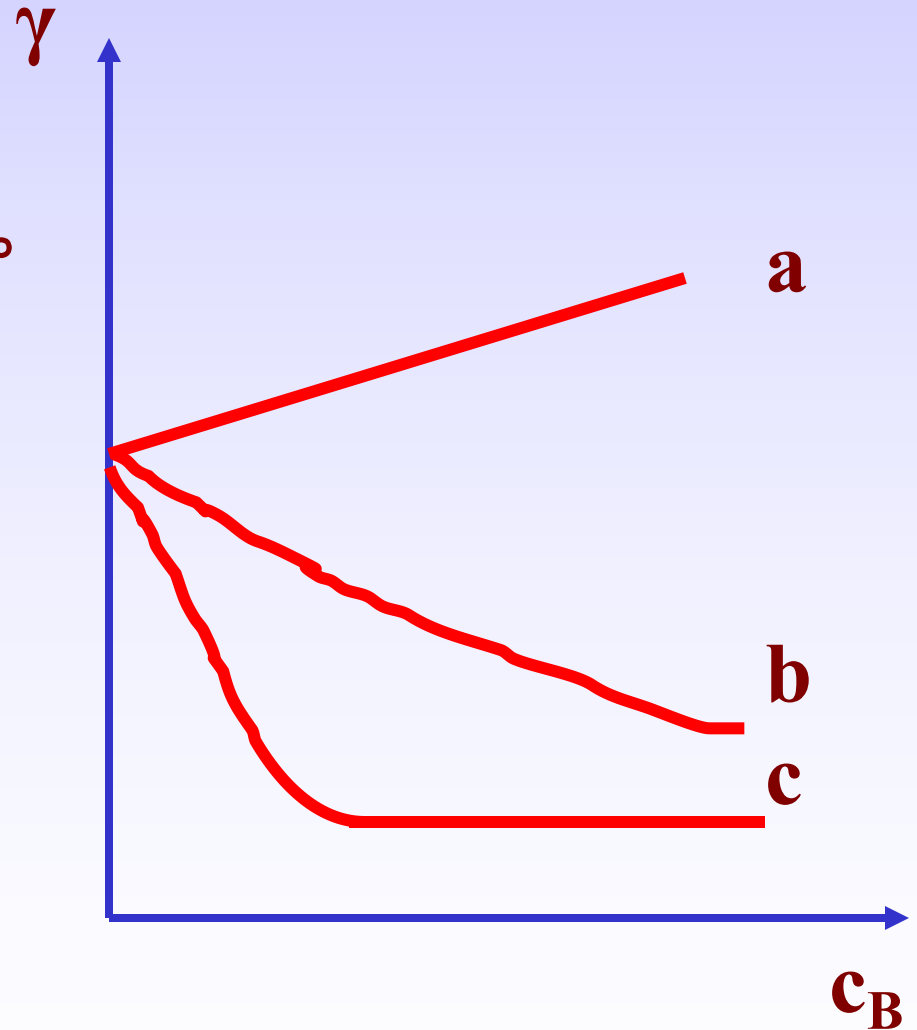
溶液的表面张力不仅与温度、压力有关，
并且还与溶液的种类和浓度有关。

a: 无机酸、碱、盐
和多羟基有机物
(如蔗糖、甘露醇等)。

溶液的表面张力
随浓度增加而缓慢
增大(大致成线性
关系) ----

表面惰性物质

**surface inactive
substance**



b. 低分子量的极性有机物，如：醇、醛、酸、酯、胺等：
溶液表面张力随浓度增加而逐渐减小。

-----表面活性物质

surface active substance

以 $(-d\gamma/dc)_T$ 表示表面活性的大小。

Traube规则：脂肪酸同系物的稀水溶液每增加一个 CH_2 表面活性约增加3.2倍。

希士科夫斯基给出脂肪酸同系物溶液表面张力与体积浓度间的关系。

希士科夫斯基方程 Szyszkowski equation

$$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} = b \ln\left(1 + \frac{c_B / c^{\oplus}}{a}\right)$$

γ_0 : 溶剂的表面张力;

γ : 溶液的表面张力;

c_B : 溶液本体浓度;

a , b : 经验常数;

同系物的 b 相同而 a 不同。

C. 具有长碳链（碳原子数大于8）的极性有机化合物：

当浓度很小时，溶液的表面张力便急剧减小，但减小到一定值后就不再随浓度增加而变化。

----- 表面活性剂

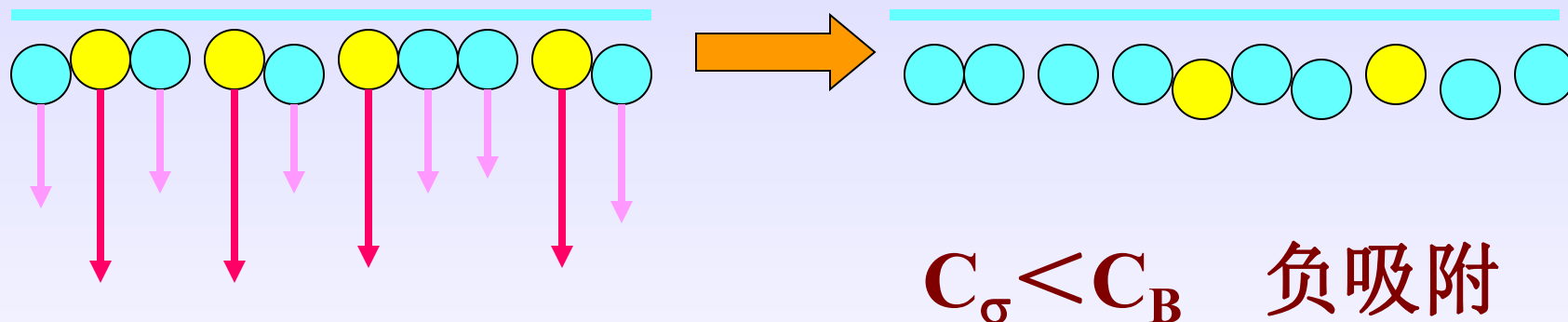
surface active agent (surfactant)

从结构上看，表面活性物质是两亲分子，一端亲水（ $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等），另一端亲油（憎水）（ $-\text{R}$ 等）。

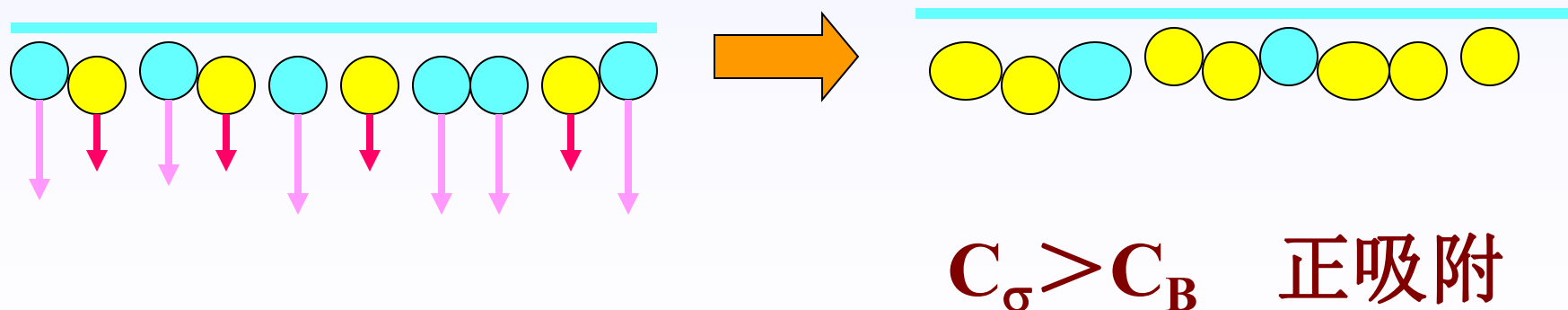
溶液的表面吸附现象

● 溶质
● 溶剂

Surface inactive substance



Surface active substance

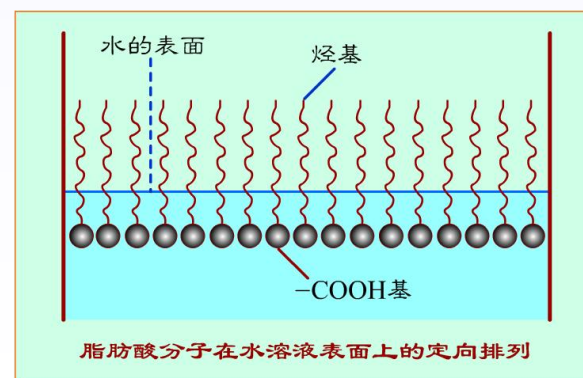


C_{σ} : 表面相浓度

C_B : 本体相浓度

极性端称为头基，非极性端称为尾基。

正因为表面活性物具有两亲性结构，极性端极力进入水相，而非极性端受到水的排斥，有逃出水相的趋势，于是它被排向水面，在水面上浓集，将憎水部分伸向空气。微观上看，表面层表面活性物分子所受的向内的拉力比水分子的要小些，即表现出表面活性物质溶液的表面张力低于水的表面张力。



7.3.2 吉布斯等温吸附方程

表面集合公式 $G^s = n_A^s \mu_A^s + n_B^s \mu_B^s + A\gamma$

$$dG^s = n_A^s d\mu_A^s + \mu_A^s dn_A^s + n_B^s d\mu_B^s + \mu_B^s dn_B^s + \gamma dA + A d\gamma$$

表面热力学基本关系式

$$dG^s = -S^s dT + V^s dp + \mu_A^s dn_A^s + \mu_B^s dn_B^s + \gamma dA$$

上标 s 表示表面(surface), 令 A 为溶剂, B 为溶质。

上两式对比，可得：

表面吉布斯-杜亥姆方程 **Gibbs-Duhem equation**

$$n_A^s d\mu_A^s + n_B^s d\mu_B^s + A d\gamma = 0$$

溶液相，由吉布斯-杜亥姆方程 **Gibbs-Duhem equation**

$$n_A^l d\mu_A^l + n_B^l d\mu_B^l = 0$$

$$d\mu_A^l = -\frac{n_B^l}{n_A^l} d\mu_B^l$$

平衡时，有 $\mu_A^s = \mu_A^l, \mu_B^s = \mu_B^l$

$$n_A^s \left(-\frac{n_B^l d\mu_B}{n_A^l} \right) + n_B^s d\mu_B + A d\gamma = 0$$

$$d\gamma = -\frac{n_B^s - n_A^s \cdot \frac{n_B^l}{n_A^l}}{A} \cdot d\mu_B$$

$$\frac{n_B^l}{n_A^l}$$

在溶液中，1mol溶剂A中所含溶质B的摩尔数

$$\frac{n_A^s}{A} \cdot \frac{n_B^l}{n_A^l}$$

单位面积表面层中的溶剂A在溶液中所应
含溶质B的摩尔数

$$\frac{n_B^s}{A}$$

单位面积表面层实际所含溶质的摩尔数

定义:

$$\Gamma_B = \frac{n_B^s - \frac{n_B^l}{n_A^l} \cdot n_A^s}{A}$$

Is called (relative) surface excess or
amount of surface adsorption
(表面超额或表面吸附量)

物理意义:单位面积表面层中溶剂所含溶质的物质的量与同样数量的溶剂在溶液中所含溶质的物质的量的差值.

$$d \gamma = - \Gamma d \mu_B$$

$$\Gamma = - \left(\partial \gamma / \partial \mu_B \right)_{T, p}$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + R T \ln a_B$$

$$d \mu_B = R T (d a_B / a_B)$$

吉布斯吸附等温式

$$\Gamma = - \frac{a_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} \right)_{T, p}$$

稀溶液中

$$\Gamma = - \frac{c_B / c^\ominus}{RT} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial (c_B / c^\ominus)} \right]_{T, p}$$

讨论:

(1) $(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p} < 0, \Gamma > 0$ 表面活性物质, 正吸附

$(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p} > 0, \Gamma < 0$ 非表面活性物质, 负吸附

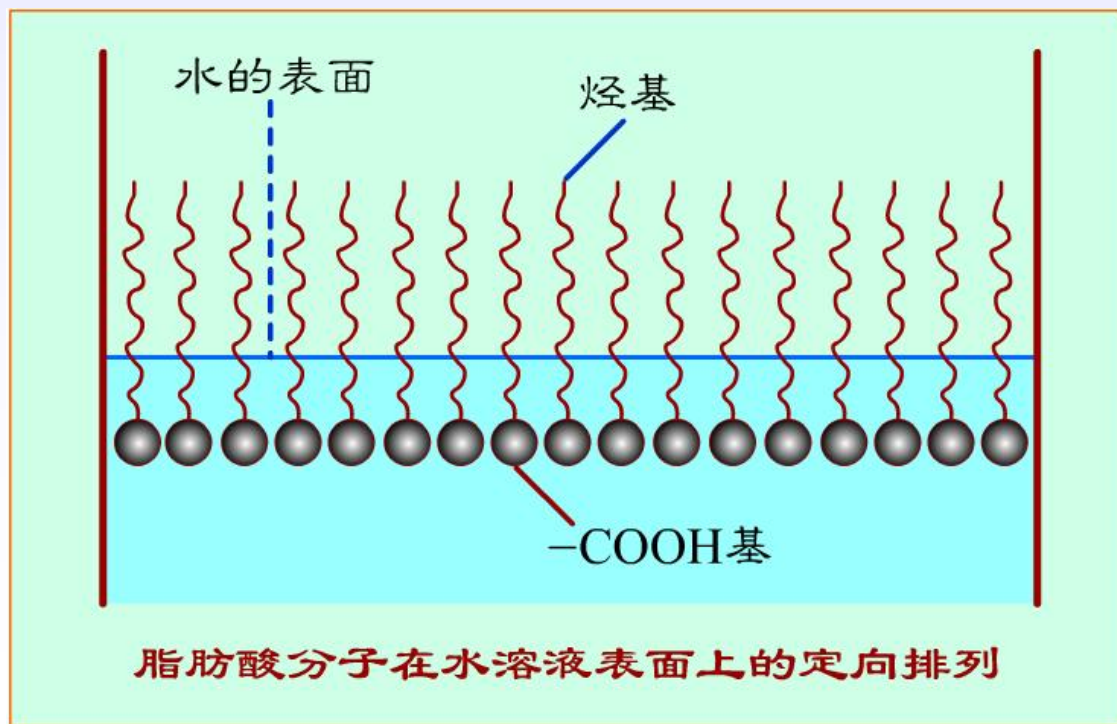
(2) 此式对任意两相界面均成立。

应用吉布斯公式, 先要由实验或经验公式得到 $\gamma \sim c$ 之间的关系, 然后求出 $(\partial \gamma / \partial c)_{T,p}$, 再求值 Γ .

7.3.3 分子在表面上的定向排列

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。

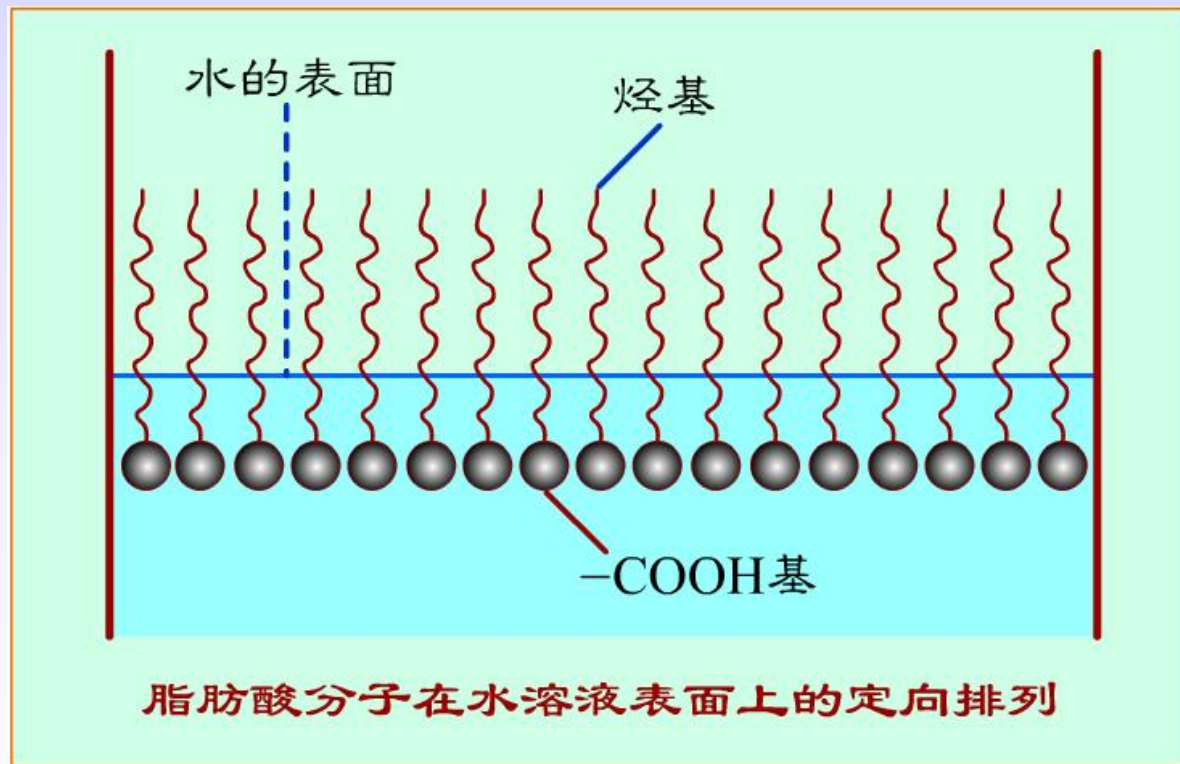


两亲分子在气液界面上的定向排列

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 S 。

$$S = \frac{1}{N_A \Gamma_{\infty}}$$

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



由这种方法求得醇分子的 $S=0.278\sim0.289\text{nm}^2$, 脂肪酸 $S=0.302\sim0.310\text{nm}^2$, 结果一般偏大。这是因为表面层中达饱和吸附时仍夹杂着水分子。

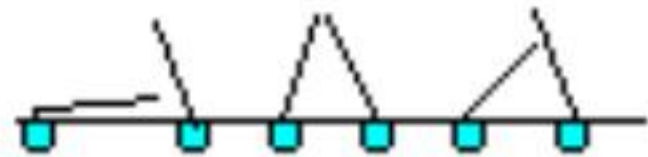
从 Γ_{∞} 还可以求算饱和吸附层的厚度 δ :

$$\delta = \Gamma_{\infty} M / \rho$$

M : 溶质的摩尔质量; ρ : 溶质的密度; $\Gamma_{\infty} M$ 为单位面积上的溶质质量, δ 量纲为 m 。

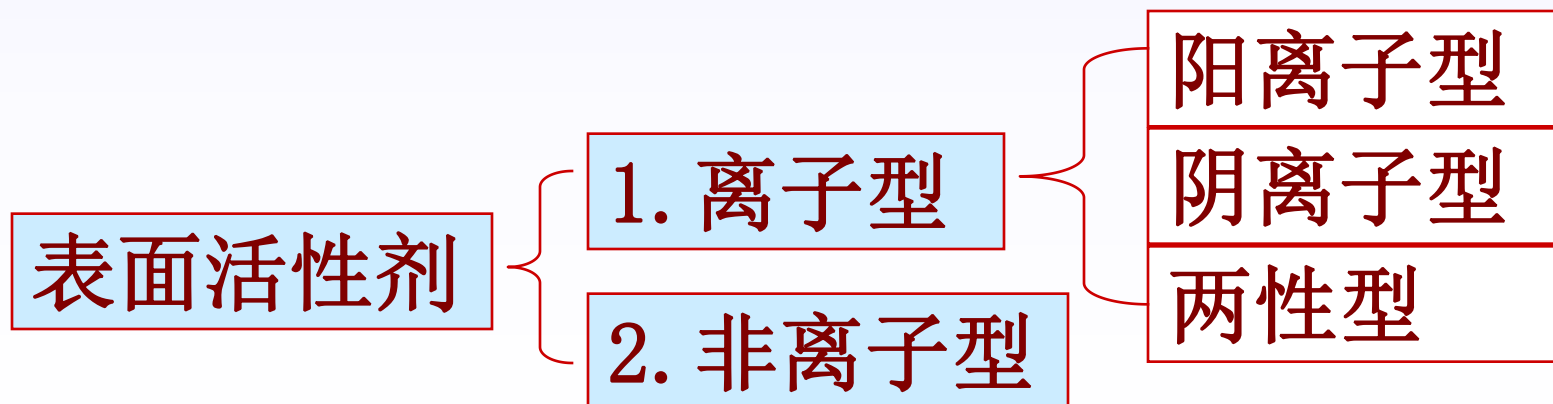
实验结果表明, 同系物碳链增加一个 $-\text{CH}_2-$ 时, δ 增加 $0.13\sim0.15\text{nm}$. 与X—光分析结果一致。

吸附量不大时,表面活性剂在表面上的排列,不会象饱和吸附时那样整齐,但定向排列趋势不变。这种定向排列可发生在气-液,气-固,液-液,液-固界面.其亲水性一端朝着极性大的一相,憎水性的另一端朝着极性小的一相.这样一方面可使表面活性剂处于稳定环境,另一方面也降低了两相交界处的表面能.



7.4 表面活性物质及其作用

1. 表面活性物质的**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。



常用表面活性剂类型

阴离子表面活性剂

RCOONa 羧酸盐

$\text{R-OSO}_3\text{Na}$ 硫酸酯盐

$\text{R-SO}_3\text{Na}$ 磺酸盐

$\text{R-OPO}_3\text{Na}_2$ 磷酸酯盐

常用表面活性剂类型

阳离子表面活性剂

$\text{R-NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 伯胺盐

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R-N-HCl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 仲胺盐

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R-N-HCl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 叔胺盐

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R-N}^+-\text{CH}_3\text{Cl}^- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 季胺盐

常用表面活性剂类型

两性表面活性剂

$\text{R-NHCH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ 氨基酸型



常用表面活性剂类型

非离子表面活性剂



脂肪醇聚氧乙烯醚



烷基酚聚氧乙烯醚



聚氧乙烯烷基胺

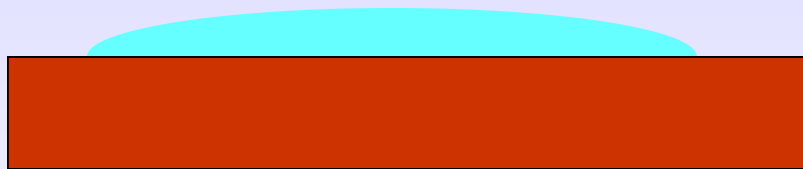


聚氧乙烯烷基酰胺

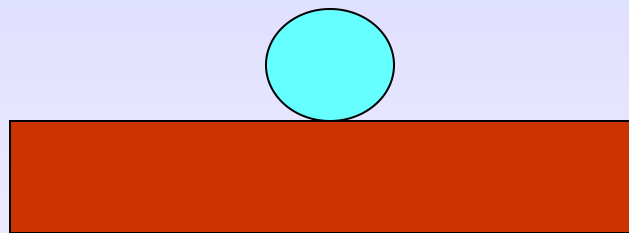


多元醇型

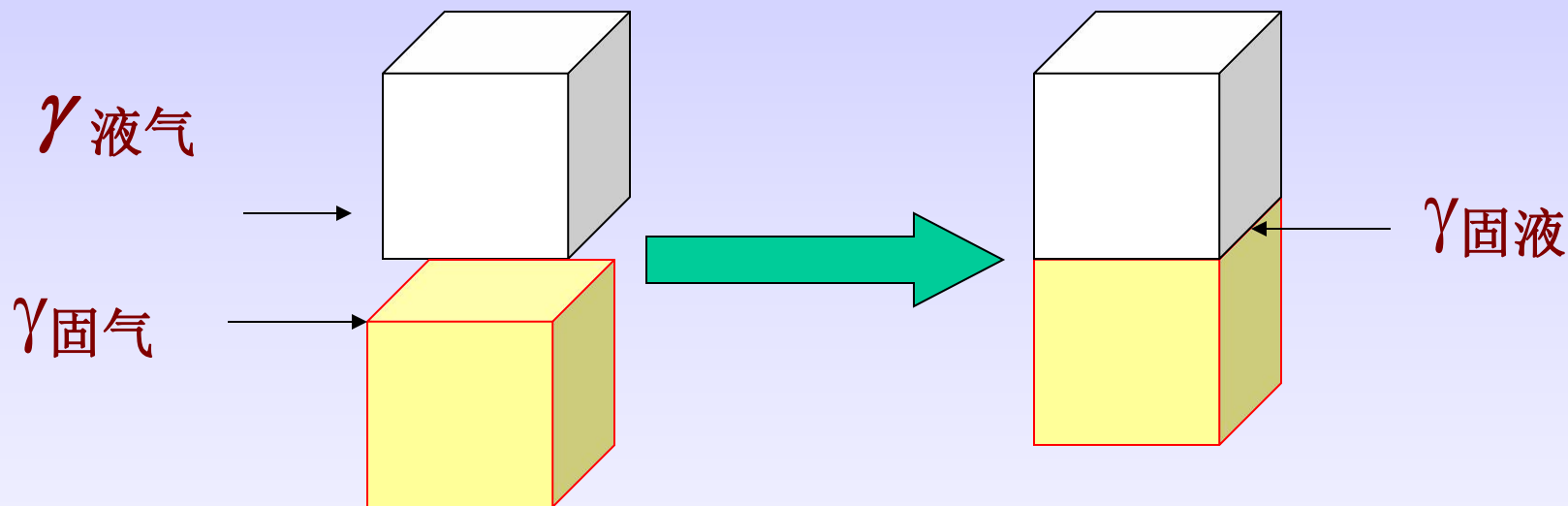
7.4.2 润湿作用（固液界面）



润湿
亲液性固体



不润湿
憎液性固体



某固体(s)与某液体(l),与空气接触的表面均为 1m^2 (单位面积), 系统表面能 $\gamma_{l-g} + \gamma_{s-g}$, 固液接触后, 表面能为 γ_{s-l} , 则等压下固液接触过程中单位面积的自由能变化为:

$$\Delta G = \gamma_{\text{固液}} - \gamma_{\text{液气}} - \gamma_{\text{固气}}$$

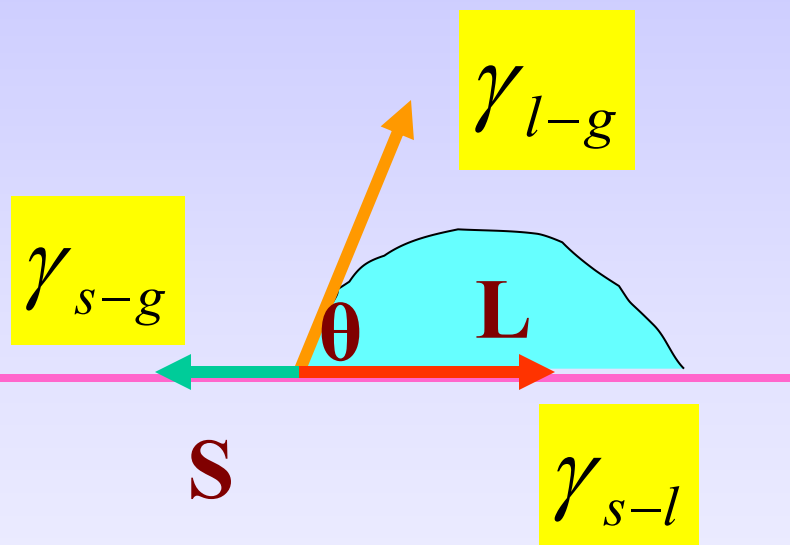
ΔG 越负, 润湿程度越高。 ($\gamma_{\text{固液}}, \gamma_{\text{固气}}$ 难以测定)

ΔG 的计算 平衡时

$$\gamma_{\text{固气}} = \gamma_{\text{固液}} + \gamma_{\text{液气}} \cdot \cos \theta$$

Young equation

$$\cos \theta = (\gamma_{\text{固气}} - \gamma_{\text{固液}}) / \gamma_{\text{液气}}$$



θ :接触角

$\gamma_{\text{固气}} < \gamma_{\text{固液}}$, $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$, 不能润湿 θ

$\gamma_{\text{固气}} > \gamma_{\text{固液}}$
 $\left[\begin{array}{l} (\gamma_{\text{固气}} - \gamma_{\text{固液}}) < \gamma_{\text{液气}}, 0^\circ < \theta < 90^\circ \text{ 能够润湿} \\ (\gamma_{\text{s-g}} - \gamma_{\text{s-l}}) = \gamma_{\text{l-g}}, \theta = 0^\circ \text{ 完全润湿} \\ (\gamma_{\text{s-g}} - \gamma_{\text{s-l}}) > \gamma_{\text{l-g}}, \text{ 铺展} \end{array} \right.$

对于 $\gamma_{\text{固气}}$,与固体种类有关,为定值. 而 $\gamma_{\text{液气}}$ 随着表面活性剂的加入而降低,使得式

$$\cos \theta = (\gamma_{\text{固气}} - \gamma_{\text{固液}}) / \gamma_{\text{液气}}$$

右边的数值变大,则 θ 变小, 因而使润湿程度增加.

① 农药喷洒.由于大多农药水溶性差,对植物的茎叶润湿不好,一是滚落浪费,二是不能展开而杀虫效果差,此时就要用到表面活性剂surface active agent--SAA,加入表面活性剂SAA,提高润湿程度,即可大大提高药效.

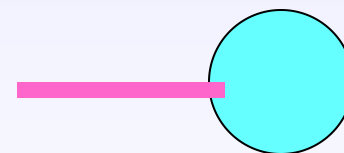
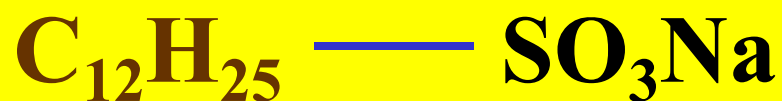
②另一类也是利用表面活性剂,但作用正相反,使某些物质本是润湿的变成不润湿——去润湿作用.原理是用表面活性物质的极性部分选择性吸附,非极性部分向外呈憎水性.典型的的就是矿石的浮选,富集矿物.

一次性抽血器（防AIDS病感染用）中盛血的玻璃管(定量的),内壁要疏水化,使用的是硅偶联剂,使血液在管内不残留.

7.4.3 增溶作用

- 1、表面活性剂(surface active agent, SAA)的分子结构
- 定义：加入少量就能显著降低液体表面张力的物质。

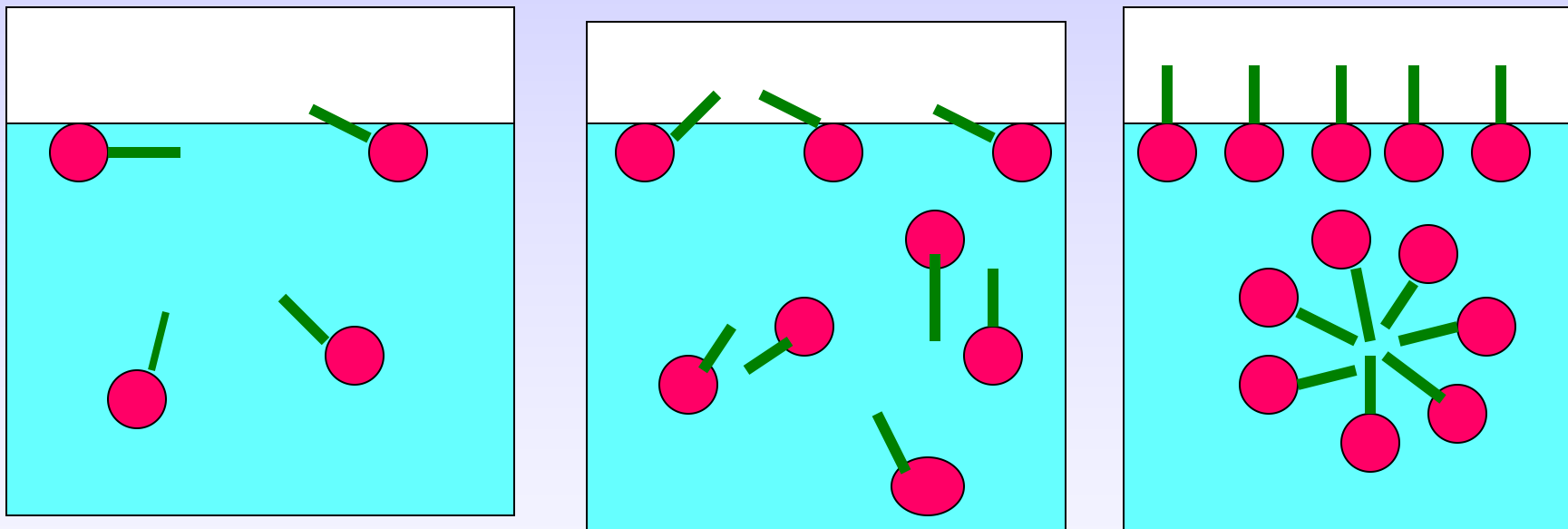
双亲分子 amphiphilic molecule



无极性基
憎水基
亲油基

极性基
亲水基
憎油基

2、表面活性剂分子在溶液中的分布



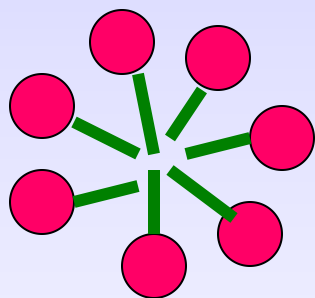
当溶液中表面活性剂的浓度超过一定值时
在表面：形成定向的，单分子层排列

在内部：聚集形成胶束（团）（micelle）

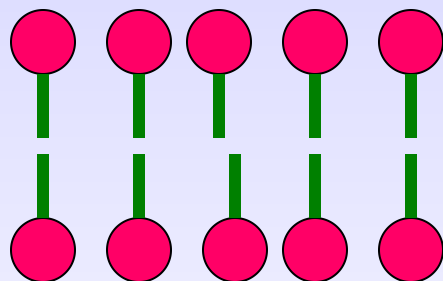
临界胶束浓度 **cmc** (critical micelle concentration)

表面活性剂溶液开始大量形成胶束的浓度

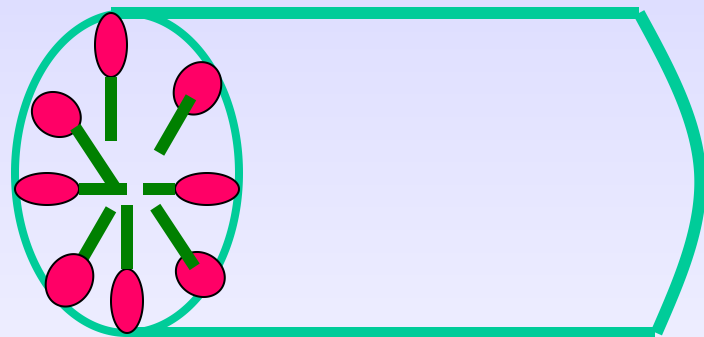
随着亲水基不同和浓度不同，形成的胶束可呈现棒状、层状或球状等多种形状。



球状胶束



层状胶束



棒状胶束

- (1) 溶液超过临界胶束浓度后大量形成。
- (2) 水溶液中，憎水基向里、亲水基向外。胶束一般由几十个到几百个surfactant分子组成，平均半径为几百纳米。
- (3) 非均相热力学稳定体系(多相)。(与泡沫对比)

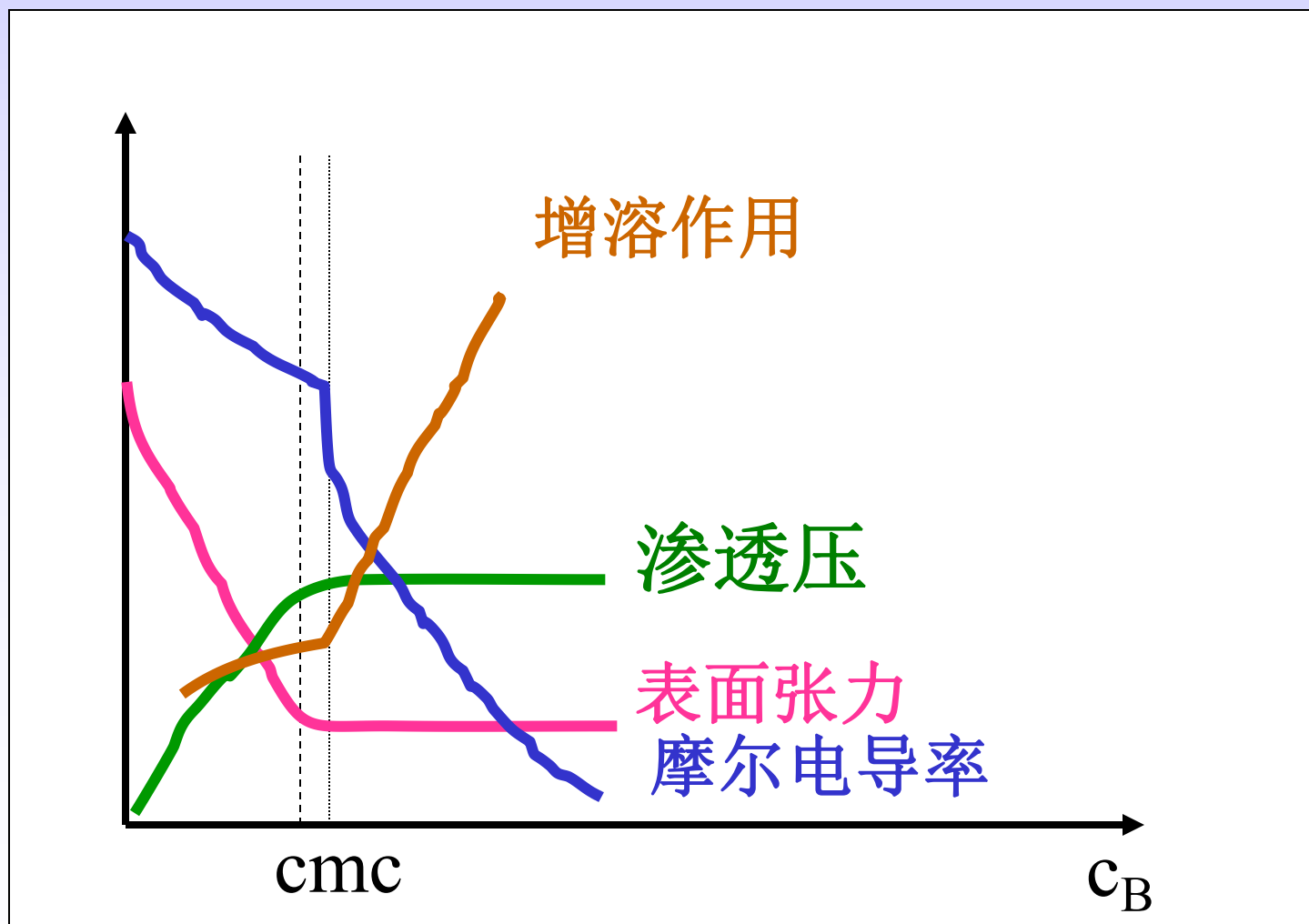
- 表面活性剂在水中随着浓度增大，表面上聚集的活性剂分子形成定向排列的紧密单分子层，多余的分子在体相内部也三三两两的以憎水基互相靠拢，聚集在一起形成胶束。

- 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。

- 胶束的形成使溶液中SAA分子排列状况及粒子数目发生了巨大变化，从而引起溶液的物理化学性质的突变，如 γ 、溶解度、渗透压，电导率等。反过来，可用这些物化性质的突变来确定cmc。

- 随着采用的方法不同，cmc值有差别。所以cmc 是一个狭窄的浓度区，而不是一个唯一确定的值 。

3. 表面活性剂的物理化学性质



4、增溶作用

在浓度超过CMC溶液中，具有溶解某些难溶于水的有机物的能力——增溶作用。

如：室温下，100g水只能溶0.07g苯；而100g10%的油酸钠水溶液可溶9g苯。是因为苯挤进了油酸碳氢链所构成的憎水区。

增溶作用的特点：

- 1) 增溶是一个自发的过程：增溶作用可降低系统的化学势。因为被加溶物的蒸气压降低了。
- 2) 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。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。

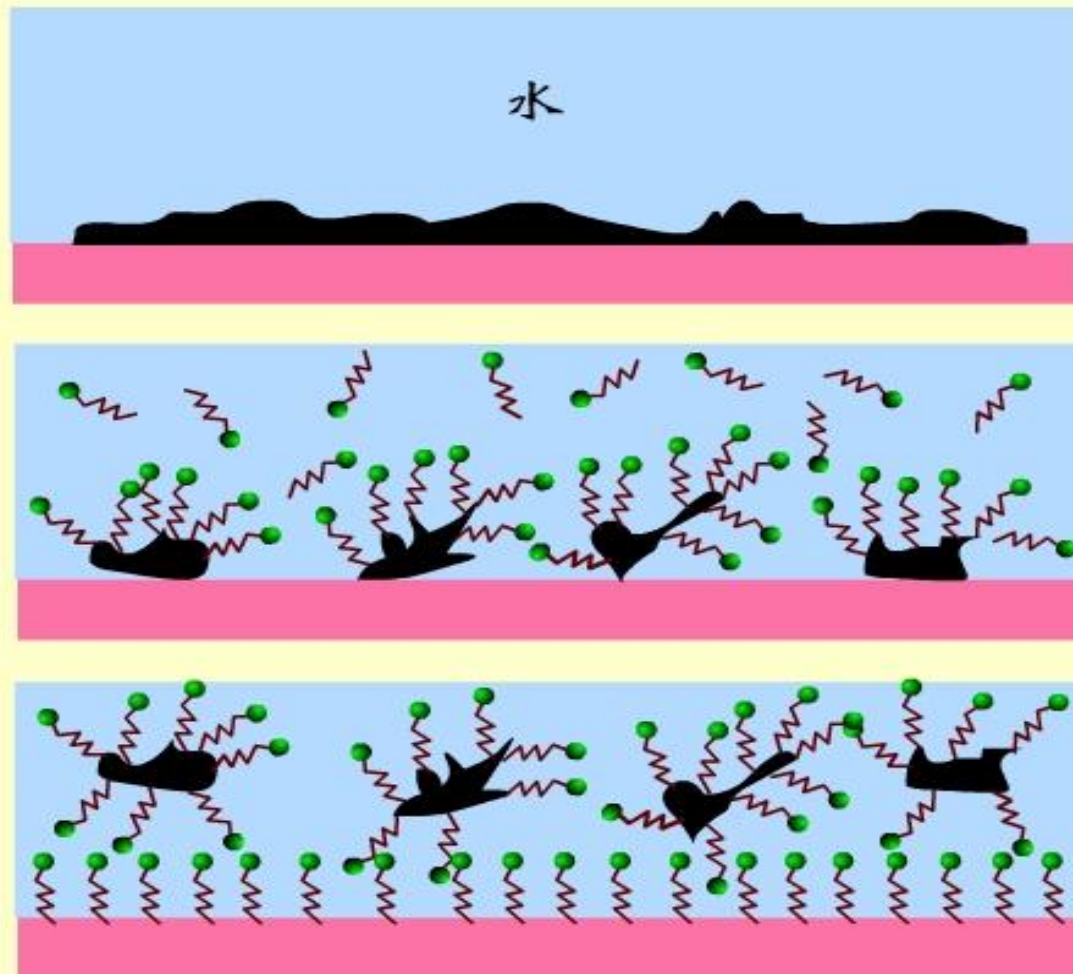
增溶作用应用很广。如洗涤，去污；人体对脂肪的吸收；石油开采中的二次采油。

磷脂类是人体中重要的SAA，它有两个饱和脂肪酸链非极性端。另一端是极性的磷酸根，并结合有胺阳离子或 Na^+ , Ca^{2+} 等。在人体的呼吸系统，消化系统中起重要作用。在胃中，胃壁能承受胃液强酸性，是因为磷脂类物的保护。

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。

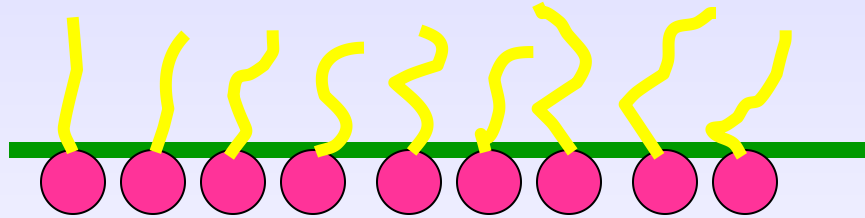


洗涤剂的去污过程

7.5 不溶性表面膜 (insoluble surface film)

1、表面膜的形成

1765年, Franklin的实验

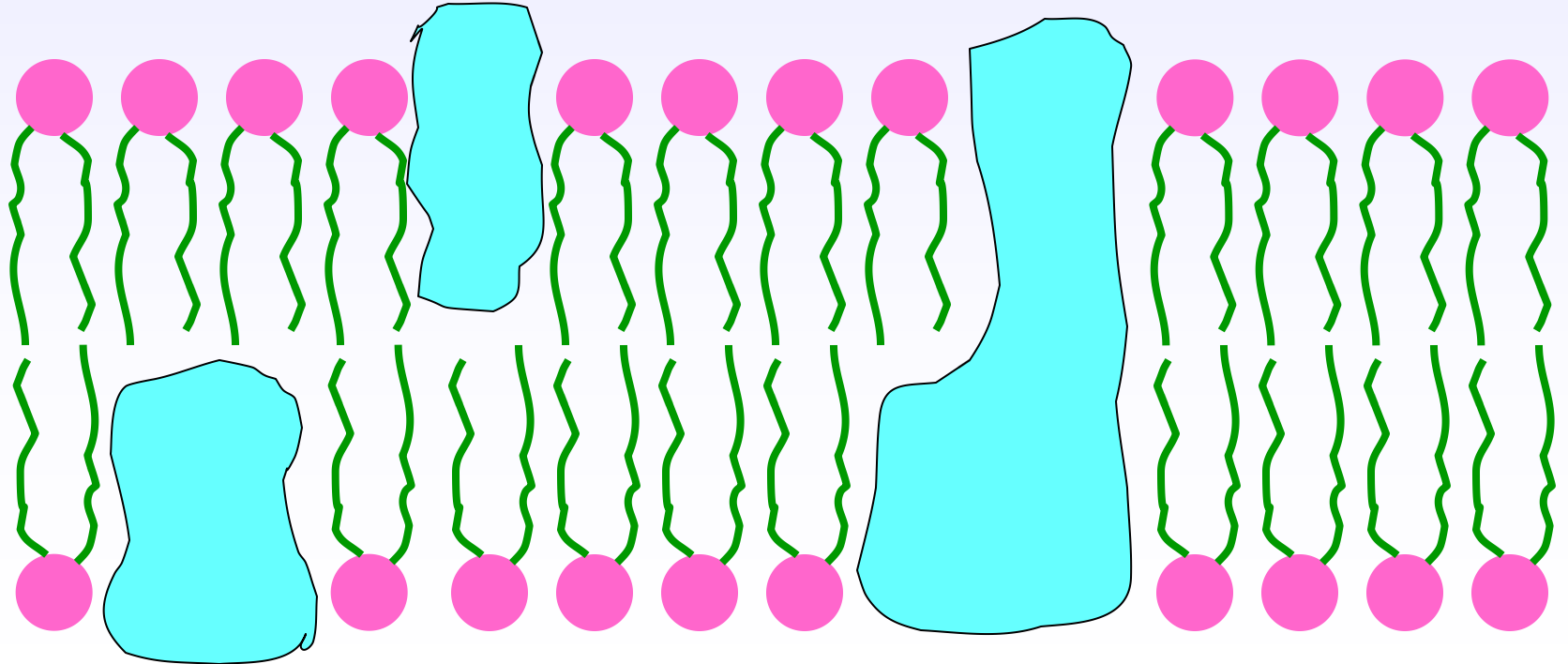


当两亲分子的疏水基达到一定的程度, 其在水中的溶解可被忽略, 而通过铺展在水面上形成的单分子层, 称为不溶性表面膜。能形成单分子膜的物质有碳原子在14~22之间的长链含极性基如 -OH 、 -COOH 、 -COO- 、 -NH_3^+ 、 -CN 等的脂肪族化合物以及含有一 SO_3^- 、 $\text{-N(CH}_3)_3^+$ 等强极性基团的22个以上碳原子的长链分子等。

7.5.3 生物膜

大家知道动植物细胞都有膜，使细胞对物质的透过有选择性，是细胞与环境之间物质交换的通道。

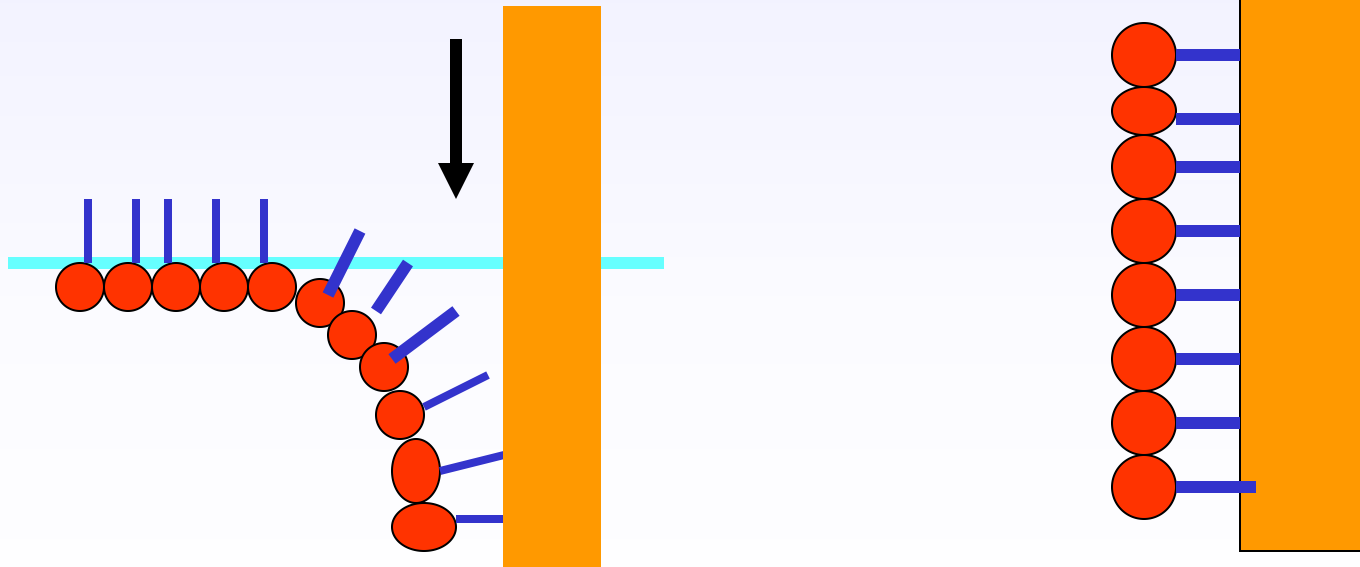
生物膜是由磷脂和蛋白质组成，磷脂是两性的，有两个疏水的碳氢链及亲水的磷酸脂。



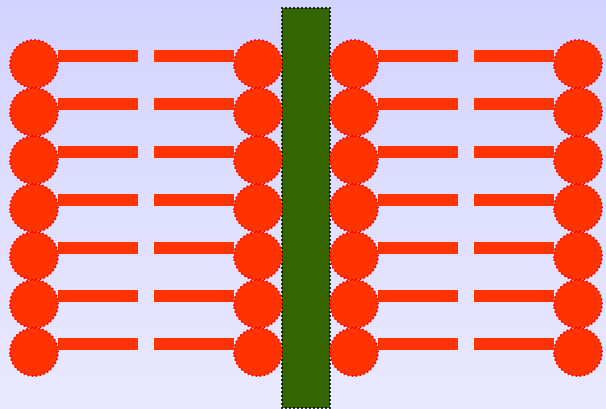
7.5.4 LB技术和LB膜

1935年，I. Langmuir的学生和助手K. Blodgett将单分子膜转移到固体衬底上，成功地制备出第一个单分子层积累的多层膜，这就是我们所称呼的Langmuir-Blodgett 膜----LB膜。

而这种将气液界面上的单分子层转移到固体基片上的技术就被命名为---LB技术。

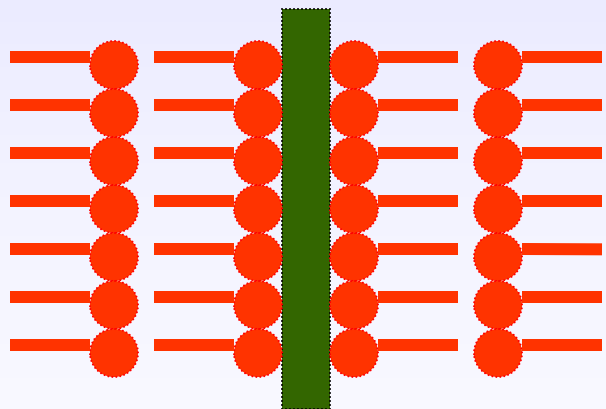


LB膜的类型



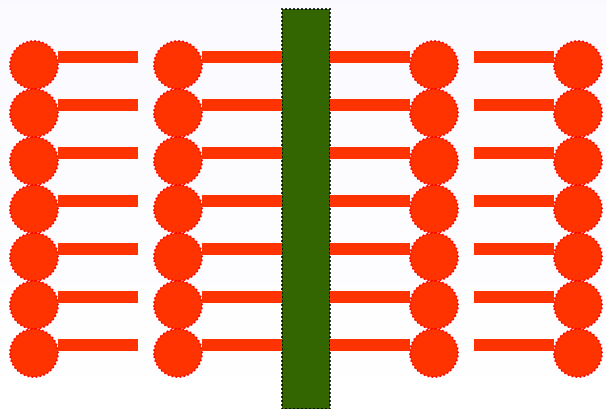
y型沉积 (基片—头—尾—头—头...)

基片在上升和下降时均可挂膜. 所得LB膜的层与层之间是亲水面与亲水面, 疏水面与疏水面相接触. 这种形式最为常见.



z型沉积 (基片—头—尾—头—尾...)

与 x—型膜相反, 基片上升时挂膜, 下降时不挂. 要求基片表面为亲水性的



x型沉积 (基片—尾—头—尾—头...)

基片只在下降时挂上单分子膜, 而在上升时不挂膜. 所得膜特点是每层膜的疏水面与相邻的亲水面接触. 所用基片表面应是疏水性的.

LB膜的应用前景

1. LB膜的无源器件应用：

- a. 电子束刻蚀
- b. 润滑材料
- c. 分子导线和二维导电膜
- d. 超薄绝缘膜
- e. 液晶器件（铁电液晶的表面取向）

2. LB膜的有源器件应用:

- a.光电转换膜（分子电池和分子开关）
 - b.电光转换膜（电致发光平板彩色显示器）
 - c.光致变色膜（高密度并行多信号记录材料）
 - d.非线性光学膜（各种非线性器件）
 - e.各类传感器（红外，气敏等）
 - f.仿生膜（嗅觉、视觉等人工器件）
- 等等。

这些令人兴奋的应用前景，吸引了大批学者投身其研究，使得LB膜成为化学、物理、生物、医学、电子学、光学、材料学等于一体的边缘科学，成为当前研究的热点。

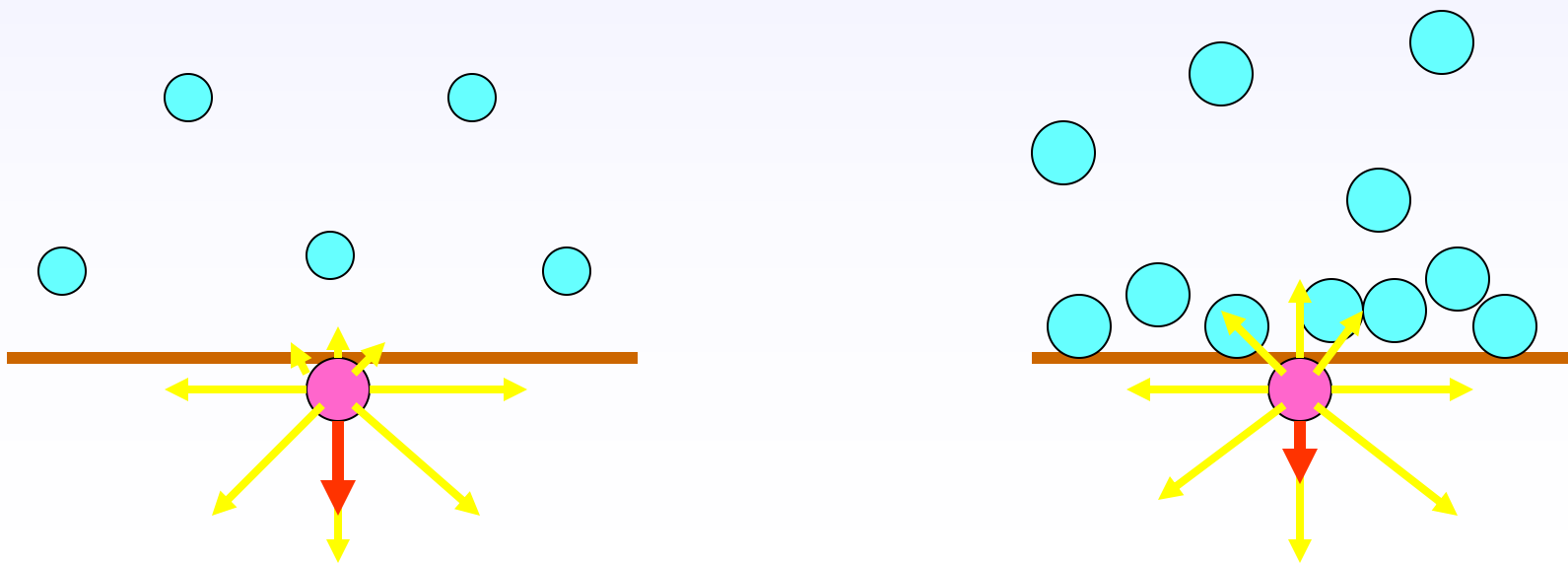
11.7 固体表面的吸附

Adsorption on solid surface

1. Surface energy of solids and adsorption on surface of solids

Solid	Na	Ag	NaCl	MgO	石蜡	聚乙烯	云母
$\gamma/(\text{mJ m}^{-2})$	200	800	190	1200	25.4	33.1	2400

大多数固体比液体具有更高的表面能



固体表面的气体与液体有在固体表面自动聚集，以求降低表面能的趋势。

固体表面的气体或液体的浓度高于其本体浓度的现象，称为固体的表面吸附。

广泛的应用：

干燥剂、防毒面具、脱色剂、色谱、污水处理、催化剂、...

2. Basic concepts

(1) adsorbent(吸附剂) and adsorbate (吸附质)

7.6 气—固吸附

吸附：是一种物质在另一种物质表面上的相对聚集。吸附可发生在不同界面上：
气—固，液—固，气—液，液—液

- 固体表面分子也受到不平衡力的作用，因而对遇到固体表面的分子（气体或液体分子）有引力作用。
- 在固体表面上聚集则为固体的表面吸附。具有吸附能力的物质称为吸附剂，被吸物称为吸附质。
- 一般，固体表面吸附，不涉及固体内部。

1. 吸附类型

- 物理吸附： 范德华力，主要是色散力，它能越过界面而起作用，相对（氢键、金属键力等）而言是长程力。相当于气体→液体的物理过程。
- 化学吸附： 化学键力。相当于化学反应。
- 2. 吸附平衡与吸附量
- 吸附平衡是动态平衡：在一定温度下，且被吸物气相分压一定条件下单位时间内吸附量与脱附量相当时，达到吸附平衡。

吸附量

- 达吸附平衡的条件下，单位质量的吸附剂吸附气体物的物质的量。或者将气体物质的量换算到 0°C 、 p° 的气体体积。
- $a = x/m$ 或 $a = V/m$
- 影响吸附量的因素： $a = f(T, p_{\text{B}})$
- 温度 T ，被吸物在气相中分压 p_{B} ；吸附剂与吸附质的本性等有关。

3. 吸附曲线

- ①吸附等温线: T 一定, $a \sim p_B$
- (p334图 5种类型)
- ②吸附等压线: p_B 一定, $a \sim T$ (p334图)
- 应用: 判吸附类型
- ③吸附等量线: a 一定, $p_B \sim T$
- 用于求吸附热
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = -\frac{\Delta H_m}{RT}$$
- 无论是化学吸附还是物理吸附 ΔH_m 总是为负。
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

4. Langmuir 吸附等温式

- 假定
- a. 吸附是单分子层，只有空白表面才有吸附能力,已被吸附表面不再吸附。
- b. 被吸分子间无相互作用力。气体被吸后，若要脱附，不受临近被吸分子的影响。
- c. 固体表面是均匀的，吸附能力处处相等。
- d. 吸附平衡是动态平衡。
- 吸附等温式的推导
- 吸附速率 $r_{\text{吸}} = k_1(1 - \theta)p_B$ $(1 - \theta)$ 空白表面分数
- 脱附速率 $r_{\text{脱}} = k_2\theta$ θ 吸附剂被复盖表面分数
- 吸附平衡时 $r_{\text{吸}} = r_{\text{脱}}$ ， 则 $k_1(1 - \theta)p_B = k_2\theta$

整理后得：

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} = \frac{\frac{k_1}{k_2} p}{\frac{k_2}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} p} = \frac{bp}{1 + bp}$$

- 又 $\theta = a/a_\infty$ 或 $\theta = V/V_\infty$
- a 为吸附量
- a_∞ 表示 1kg 吸附剂被气体分子全部复盖时的吸附量。
- 代入上式得 Langmuir 吸附等温式

$$\frac{a}{a_\infty} = \frac{bp}{1 + bp} \quad \frac{V}{V_\infty} = \frac{bp}{1 + bp}$$

- $S_{\text{比}} = (V_\infty/V_m) \cdot N_A (\sigma/m)$ (m^2/kg)
- $S_{\text{比}}$ 是衡量吸附性能的重要参数之一。

Freundlich（弗伦德利希）吸附等温式

$$a = kp^{1/n}$$

- a 为吸附量； p 为吸附质的平衡分压；
- k 、 n 为经验常数.
- 原本是经验公式，后来也可从理论上导出和解释。

7.6.4 固体自溶液中吸附

- 固体自溶液中吸附比较复杂。因为固体吸附剂不仅吸附溶质，还要吸附溶剂。近年来这方面的研究成果较多。

- 一般可用Freunlich

$$a = \frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

- 吸附公式来描述：

- V :溶液的总体积；

$$a = \frac{x}{m} = \frac{V(c_0 - c)}{m}$$

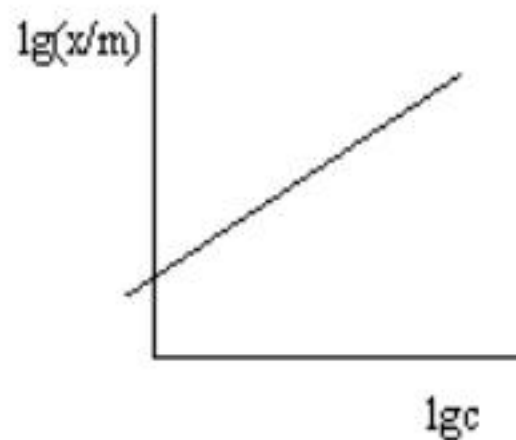
- c_0 : 溶液中未加吸附剂的浓度；

- c : 溶液中加入吸附剂达吸附平

- 衡后的本体浓度；

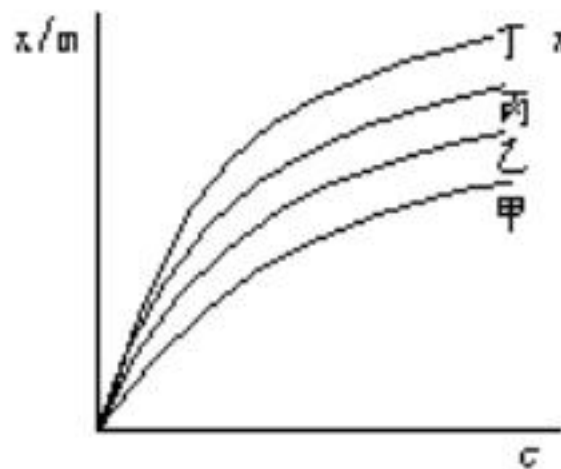
m : 吸附剂的质量。

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$

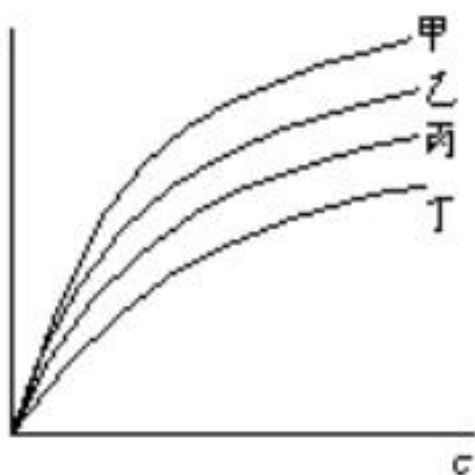


影响因素

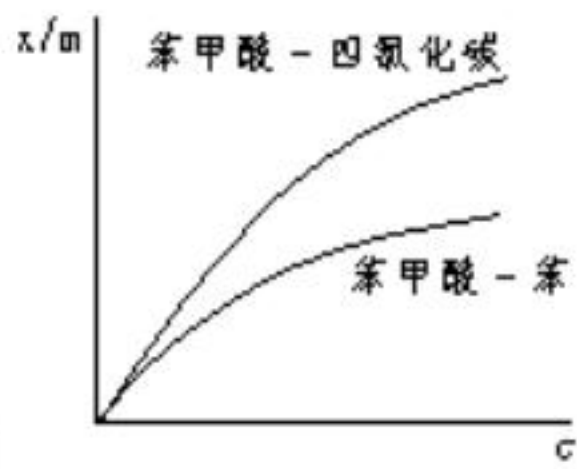
- 1. 温度升高，吸附量降低；
- 2. 遵循相似相溶的原则：
 - 非极性吸附剂(如活性炭)易从极性吸附剂中优先 吸附非极性溶质；
 - 极性吸附剂(如硅胶)易从非极性吸附剂中优先吸附极性溶质。
- 3. 溶解度小的溶质易被吸附。



(a) 活性炭自甲酸(乙丙丁)的水溶液中的吸附



(b) 硅胶自甲酸(乙丙丁)的 CCl_4 溶液中的吸附



(c) 硅胶作吸附剂

7.7 色谱法（p224）

- 1. 色谱法的来由
- 2. 色谱分离的分类
- 按分离原理的不同有：
 - 吸附色谱，分配色谱，离子交换色谱，凝胶过滤色谱，亲和色谱等。
- 按固定相与流动相的状态不同分类：
 - 气相色谱，液相色谱，高压液相色谱。
- 按固定相载体的不同分类：
 - 柱上色谱，纸上色谱，簿层层析等。

第7章基本要求:

1. 明确表面吉布斯自由能和表面张力的物理意义和它们的区别。
2. 了解弯曲表面的附加压力的产生以及由此而产生的一些现象: 蒸气压的增加(下降)、毛细上升(下降); 解释一些亚稳状态: 过热、过冷。
3. 表面活性物质及其结构特征。表面活性剂的分类及其作用(润湿作用和增溶作用)。
4. 溶液中吸附吉布斯等温式, 明确吸附量的意义。
5. 固—气吸附: 化学吸附和物理吸附的区别, 吸附量, 吸附热和Langmuir吸附等温式。
6. 色谱分离原理。

第7章 作业

- p352
- 2、5、6、9、14