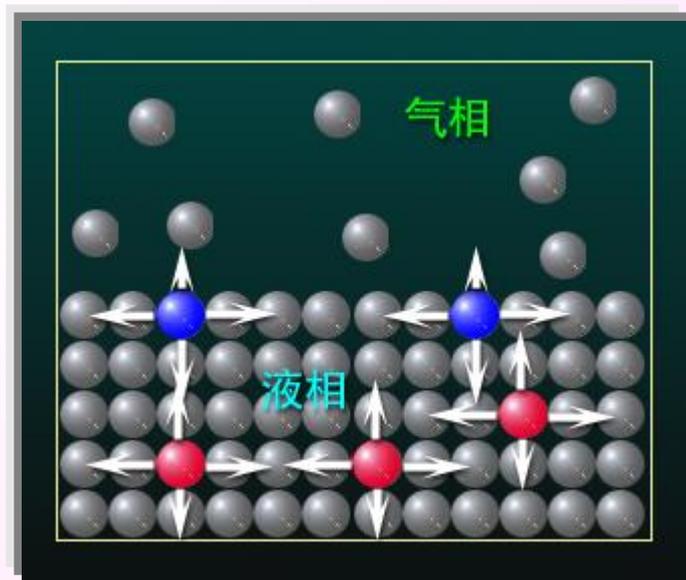
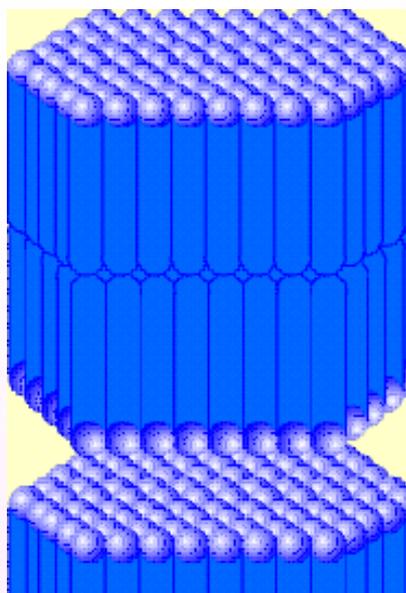
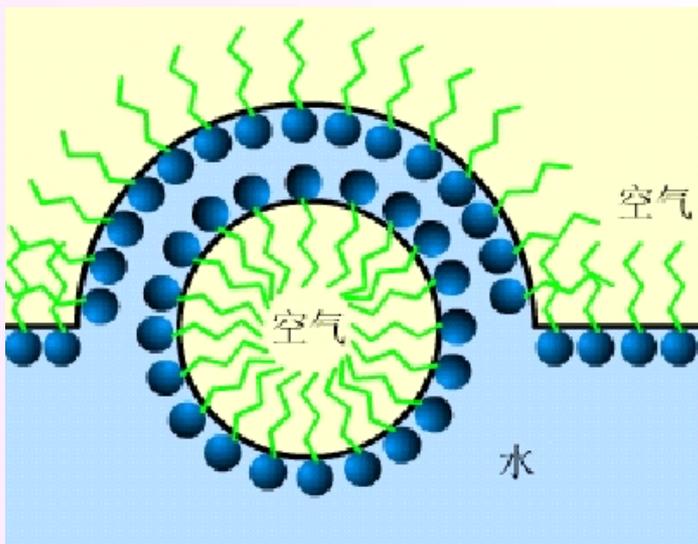




物理化学电子教案—第十三章

表面物理化学

不同相态之间，两相紧密接触、约有几个分子厚度的过渡区，称为该两相的界面（interface）。





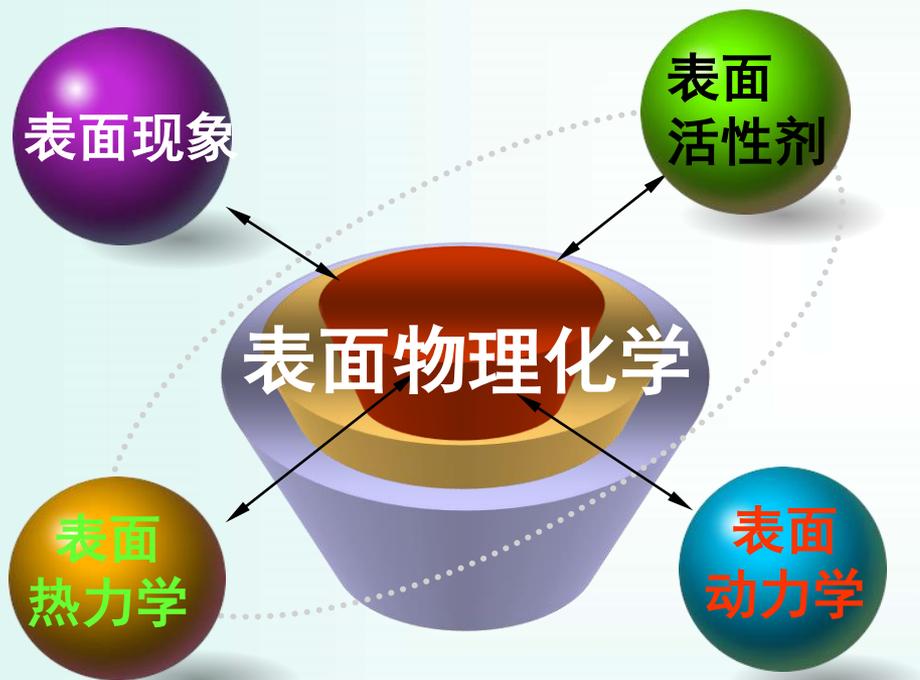
第十三章 表面物理化学

- § 13.1 表面张力及表面Gibbs自由能(掌握定义)
- § 13.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压(重点)
- § 13.3 溶液的表面吸附(了解)
- § 13.4 液-液界面的性质(了解)
- § 13.5 膜(了解)
- § 13.6 液-固界面—润湿作用(掌握, 会解释现象)
- § 13.7 表面活性剂及其作用(了解, 应用)
- § 13.8 固体表面的吸附(掌握Langmuir公式, 了解BET)
- § 13.9 气-固相表面催化反应(了解吸附动力学)



本章导学——知识体系构建

从体相到表相-这是物理化学发展趋势之一

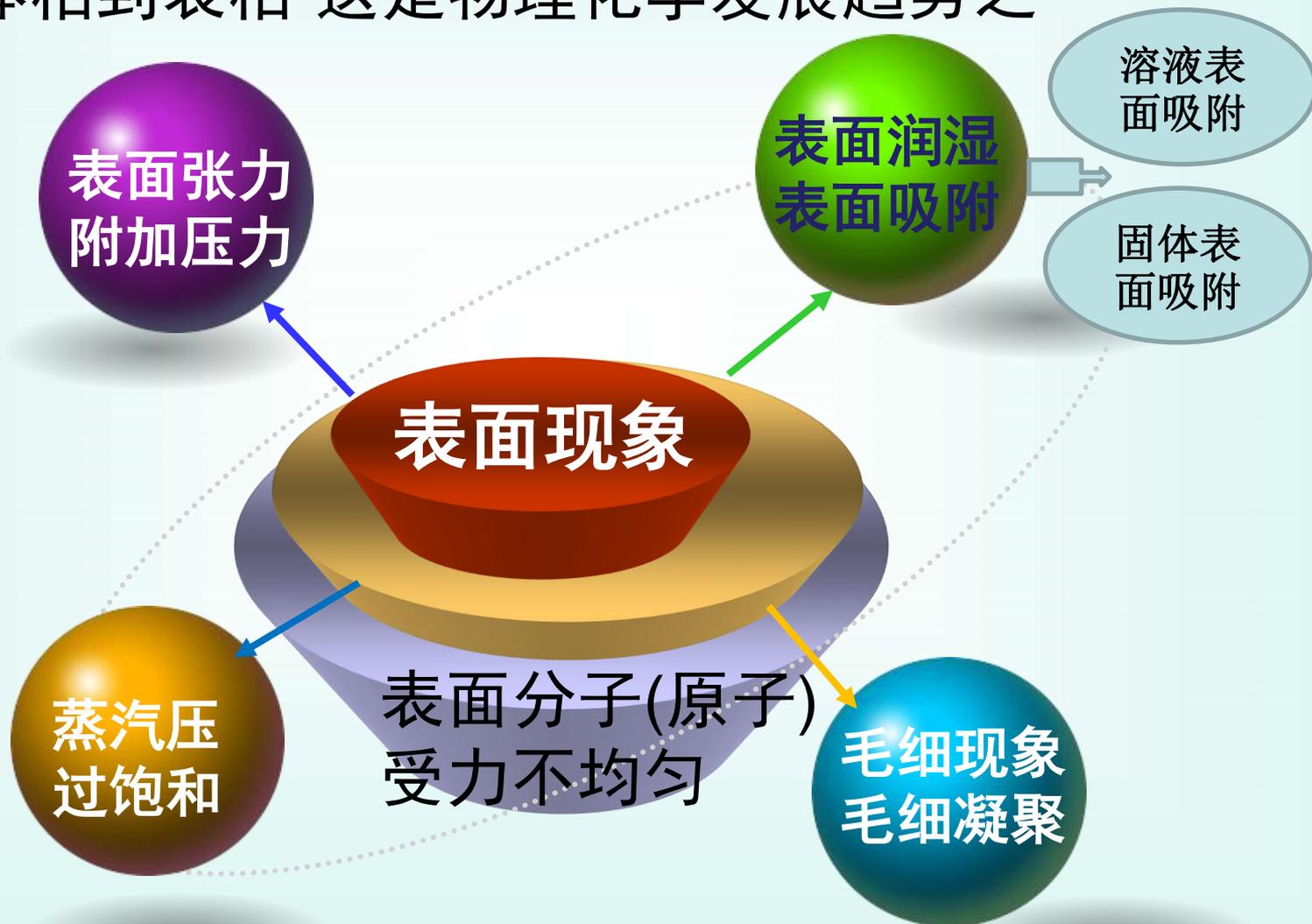


表面分子(原子)受力不均匀是产生一切表面现象的根本



本章导学-知识体系构建

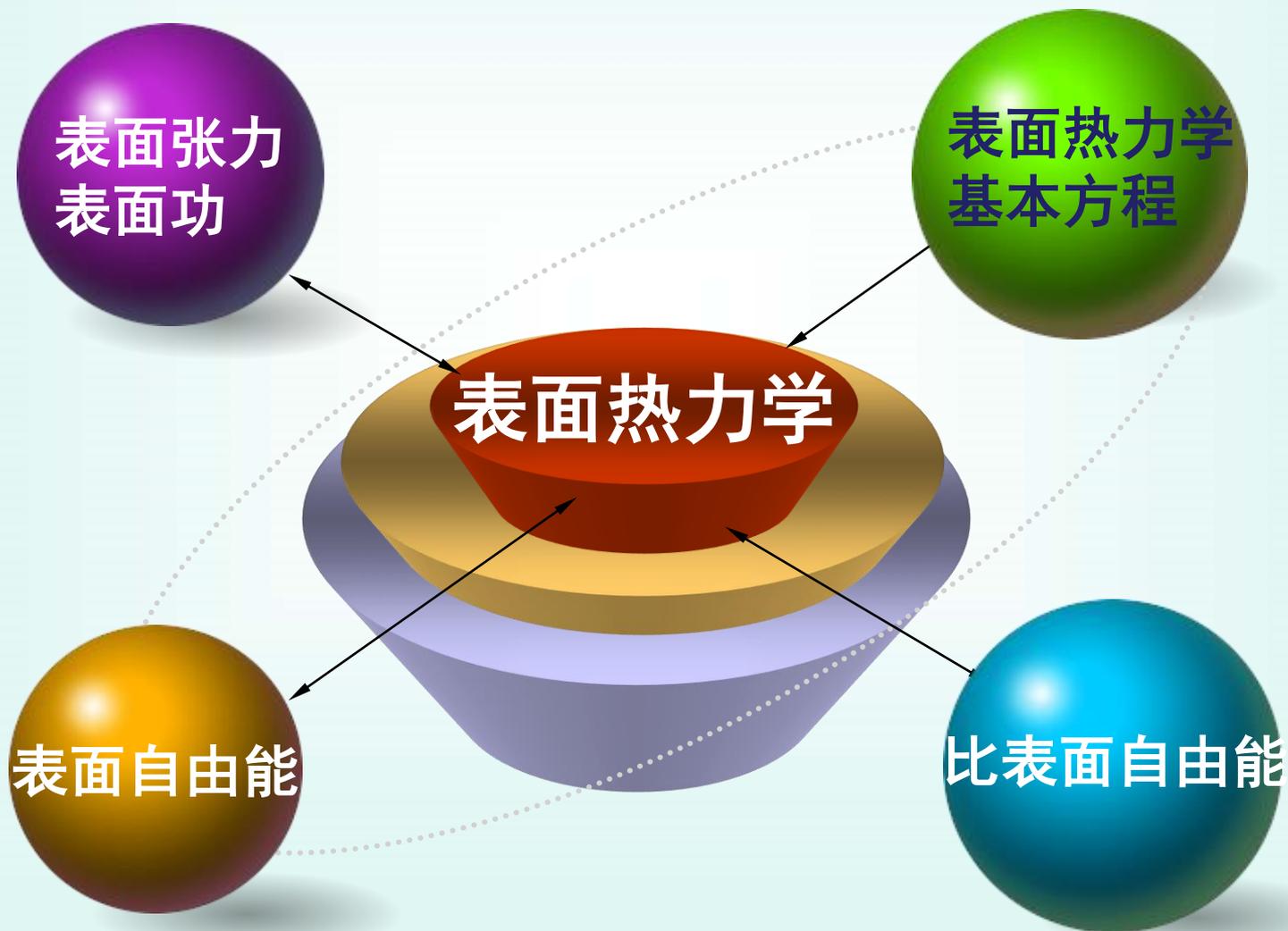
从体相到表相-这是物理化学发展趋势之一





本章导学-知识体系构建

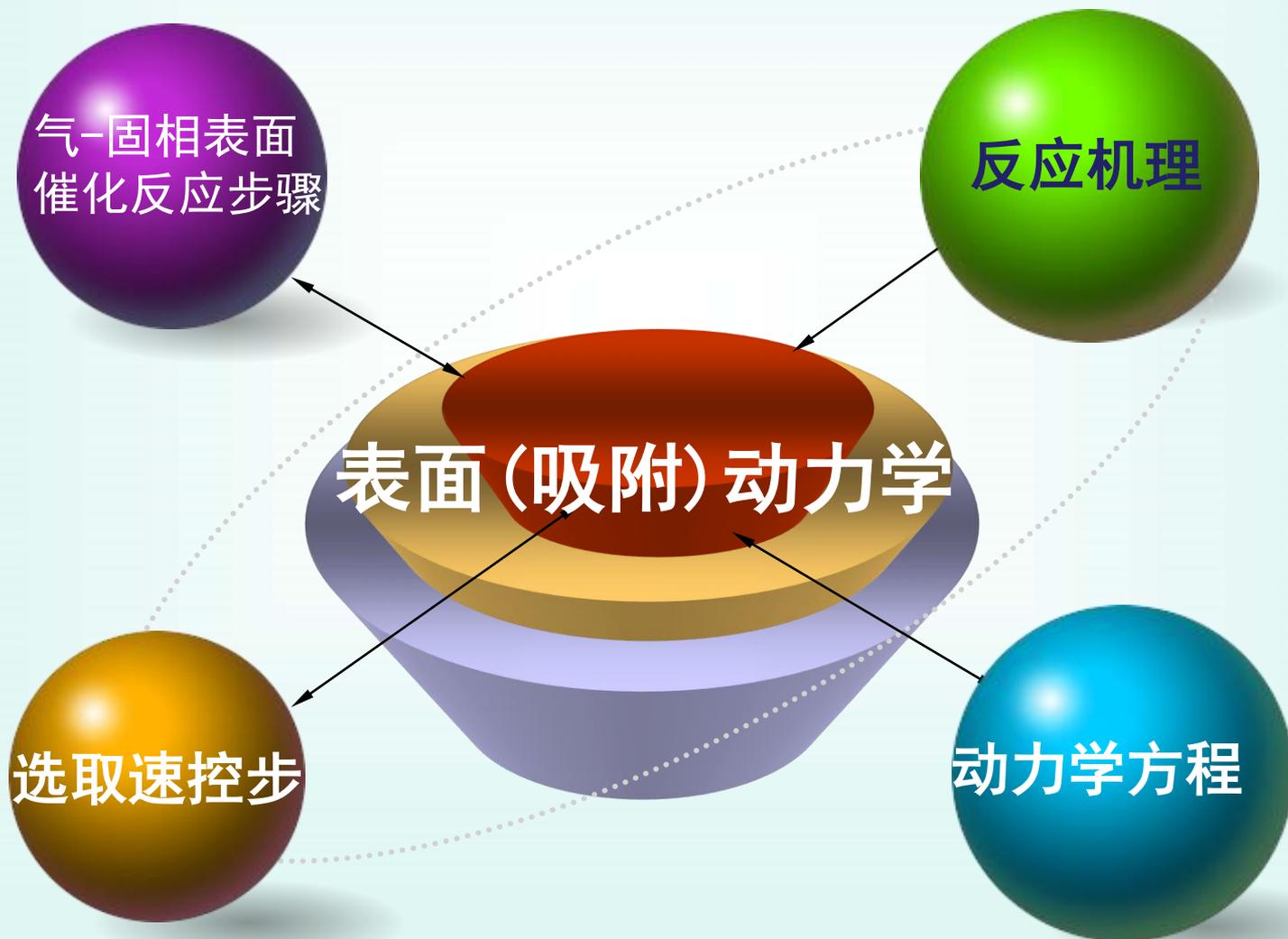
从体相到表相-这是物理化学发展趋势之一





本章导学-知识体系构建

从体相到表相-这是物理化学发展趋势之一





本章导学-知识体系构建

从体相到表相-这是物理化学发展趋势之一

表面活性剂

定义与结构

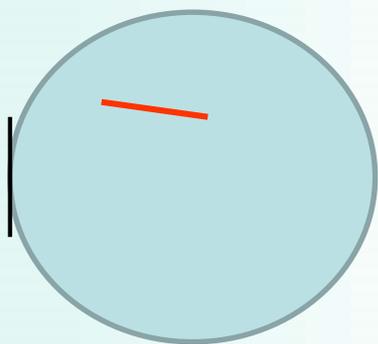
分类

作用与应用

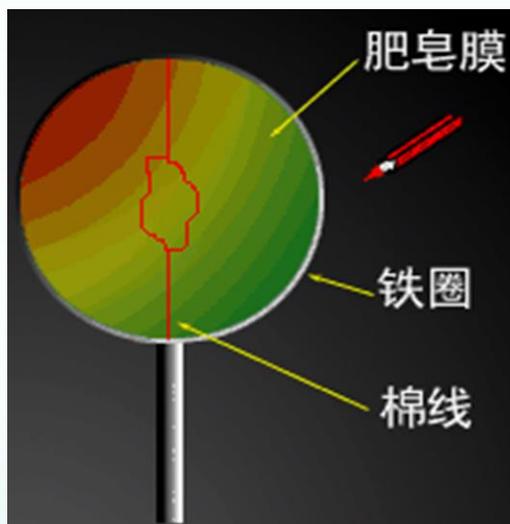


翻转课堂检测题目

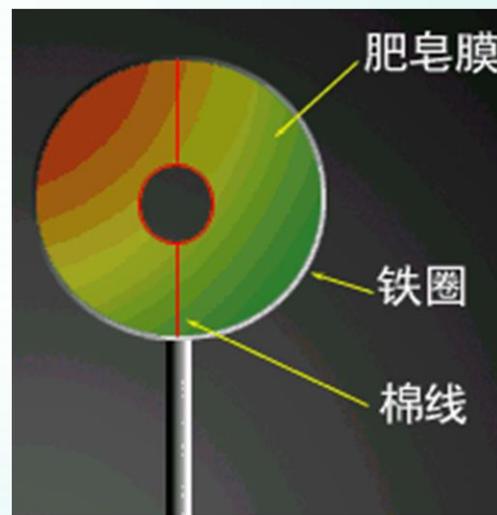
- 1: 表面张力、表面功、表面吉布斯自由能为表面物理化学的三个基本概念，三者之间的关系如何？



液面



(a)



(b)



表面张力 (surface tension)

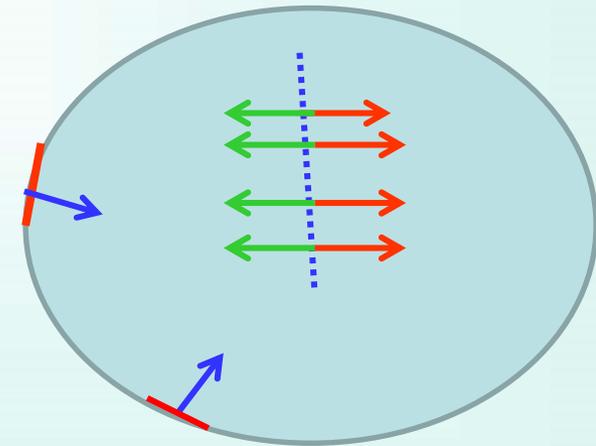
在两相(特别是气-液)界面上, **处处**存在着一种张力。它永远与表面相切, 而与净吸力相互垂直。这种**作用于单位边界、与表面相切、与净吸力相互垂直并指向表面中心的力称为表面张力。**

用 γ 或 σ 表示

表面张力的单位是:

$$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

在表面上, 表面张力无处不在。只是在液体表面上不与边界接触的部分, 作用于任意边界两边的表面张力相互抵消, 看不出来罢了。





表面功

体相：体积功

表面：表面功

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。



表面吉布斯自由能

从能量守恒的角度，环境对体系做了表面功，体系获得了能量，该能量如何表现出来？

——表面能

热力学第二定律： $(-dG)_{T,p,R} = -\delta W_{f,\max}$

即：等温、等压、可逆过程中，封闭系统对外所作的最大非膨胀功等于系统Gibbs自由能的减少值。

$$\delta W' = \gamma dA_s = (dG)_{T,p,R}$$



关于表面张力与表面Gibbs自由能

- (1) 表面张力与表面吉布斯自由能是同一数值的两个不同概念，前者从力学角度，而后者从能量角度讨论界面所存在现象。
- (2) 表面张力是物质的**自然属性**，与物质的性质、温度、压力、组成以及共存的另一相有关。
- (3) 事实上两个概念有密切的联系，**两者量纲相同**。

$$\frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2} = \frac{N}{m}$$

表面自由能的量纲

表面张力量纲



翻转课堂检测题目

2: 考虑表面物理化学性质后, 整个系统的四个热力学基本方程发生了什么变化?

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

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



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

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \\dH &= TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \\dA &= -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \\dG &= -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B\end{aligned}$$

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：

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

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

γ 又可称为表面Gibbs自由能

表面自由能的单位： $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$



翻转课堂检测题目

3: **弯曲液面**下的**附加压力**如何产生？

弯曲液面上的蒸汽压与平面上的蒸汽压有什么不同？

由此解释一些亚稳态现象，如：

过饱和蒸汽-人工降雨；

过热液体-暴沸；

过冷液体；

过饱和溶液等事实。

(重点！重点！重点！)



§ 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压 (重点! 重点! 重点!)

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

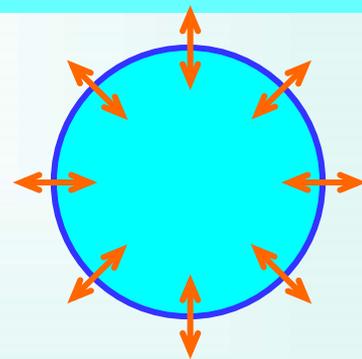
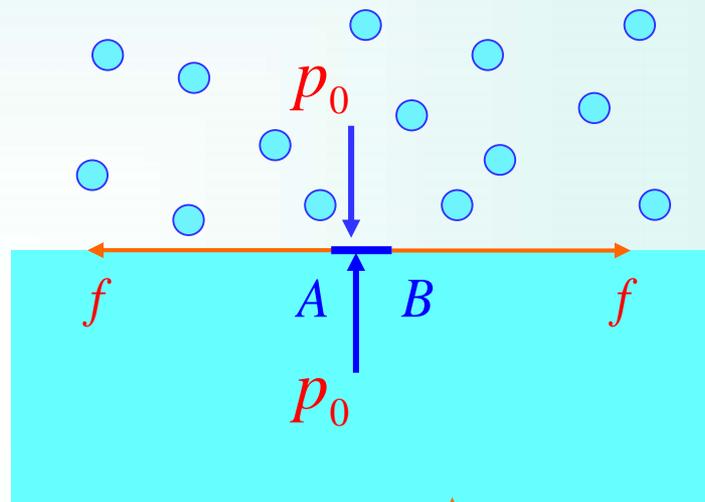


弯曲表面上的附加压力

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_0 ，向上的反作用力也为 p_0 ，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

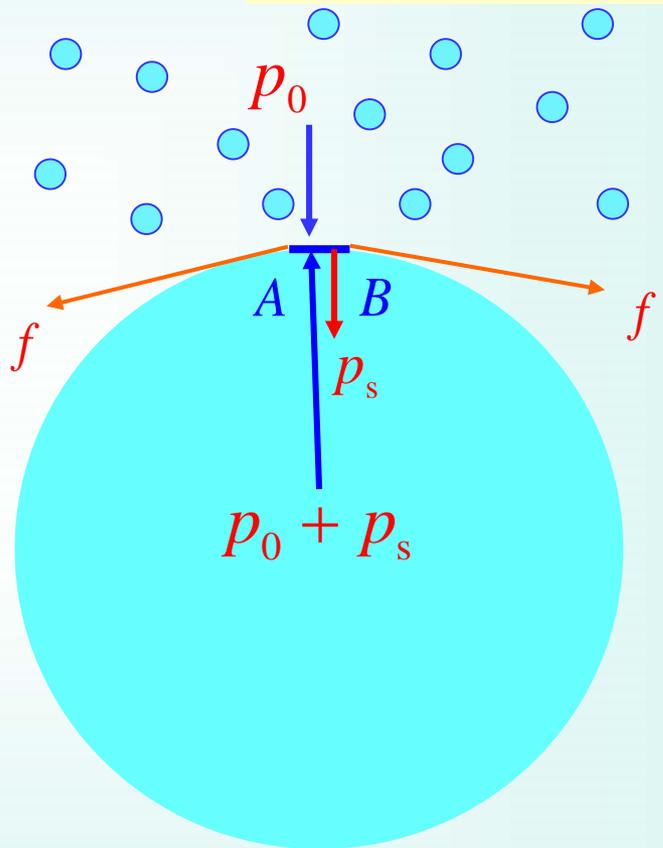
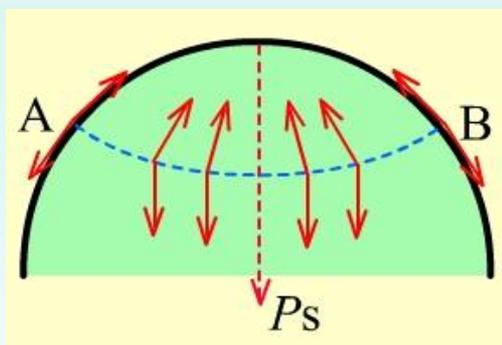
2. 在凸面上

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

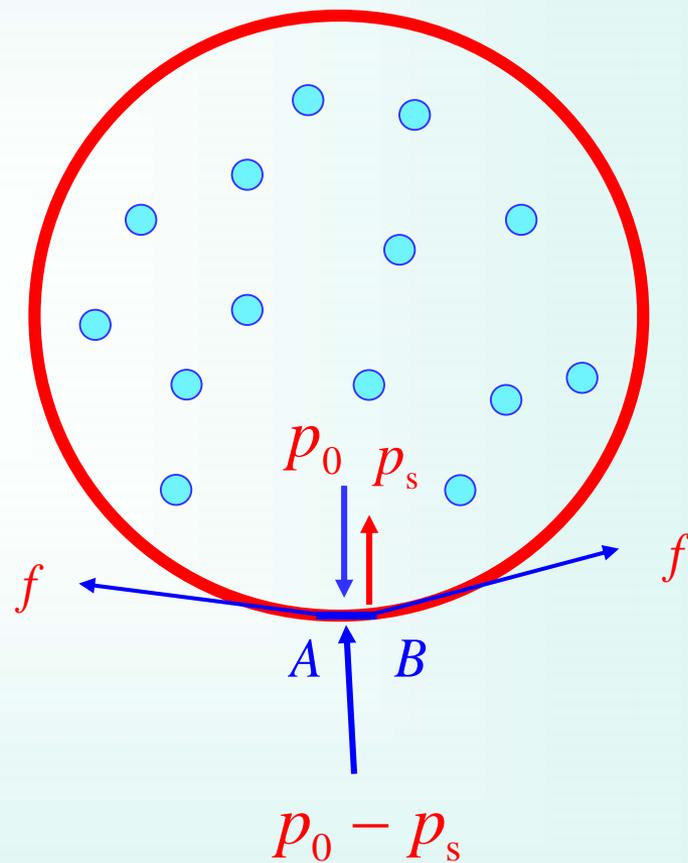
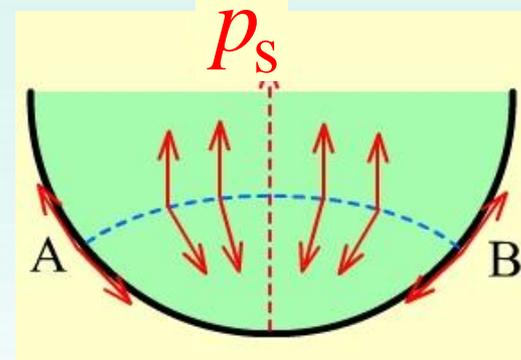
3. 在凹面上

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：

$$P_{\text{总}} = P_0 - P_s$$





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。

附加压力的大小与曲率半径 R' 有关，与表面张力 γ 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。



弯曲表面上的附加压力

外压为 p_0 ，附加压力为 p_s ，液滴所受总压为：

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_s$$

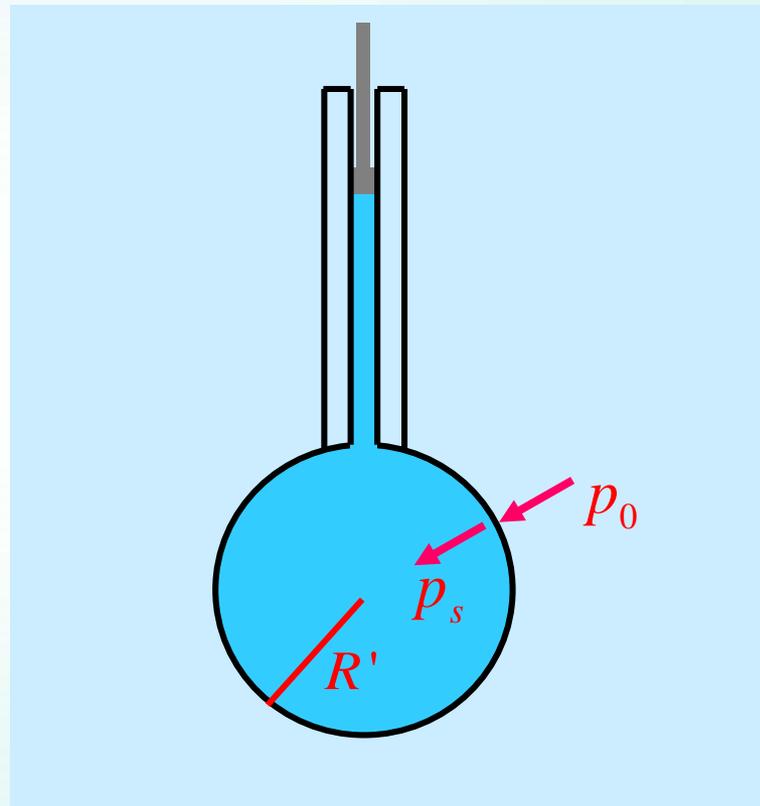
对活塞稍加压力，将
毛细管内液体压出少许

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

$$p_s dV = \gamma dA_s$$





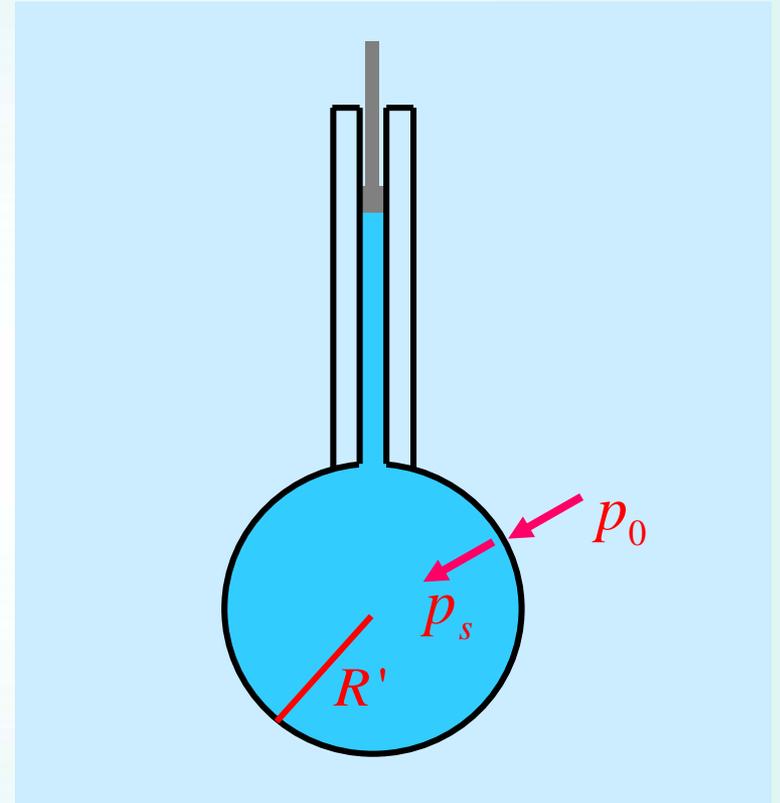
$$p_s dV = \gamma dA_s$$

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

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

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。

$$p_{\text{总}} = p_0 - p_s$$

思考：与附加压力相关的几个问题

1、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

思考：与附加压力相关的问题

- 2、护士给病人注射各种针剂时，注射前一定要检查针筒中是否有小气泡，若有小气泡，必须除去。为什么？
- 人体中的血管从心脏到四肢和各脏器，血管越来越细，血液中要是有了气泡，那么在小血管、微血管等处很可能发生气体栓塞。如果栓塞发生在心脏、大脑等要害部位，其后果不堪设想。
- ★小气泡 弯曲表面的附加压力。

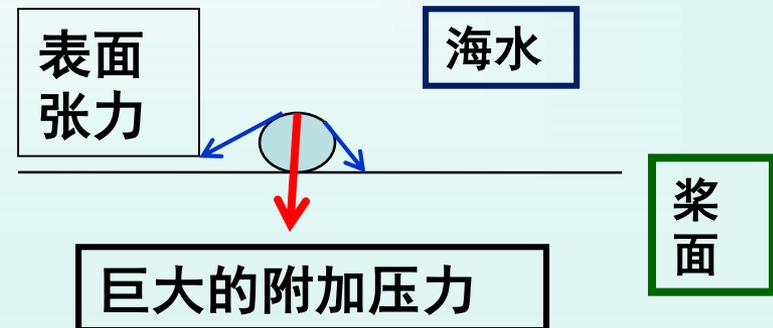


思考：与附加压力相关的几个问题

- 3、“高压氧舱”是脑疾病治疗与康复的方法，治疗结束后，要从高压向低压慢慢过渡，为什么？
- 4、海底潜水员返回海面途中必须缓慢上升，为什么？
- 在从深海潜水中快速上浮时，压强从几个大气压突然下降。这对人体是特别有害的。因为压力降低，原来溶解在血液中的氮气和氧气将从人体组织中释放出来形成不溶解的气泡。这种气泡在小血管中形成栓塞，阻止血液流过。这会引起肌肉和关节疼痛，如果中枢神经系统发生栓塞，甚至会出现麻痹，厉害时甚至瘫痪或死亡，这就是减压病。

思考：与附加压力相关的问题

- 5、20世纪初，当第一批远洋巨轮制造成功，下水试航12h后，发现螺旋桨千疮百孔。
- 原因：螺旋桨高速旋转和水相互作用。在螺旋桨表面形成大量的微小气泡，这些气泡产生巨大的附加压力，可达到几千个大气压，指向螺旋桨一侧。加之海水的表面张力比纯水的表面张力大。无数小气泡破裂时对螺旋桨表面的冲击，使金属制的螺旋桨也显得很脆弱。
- 人们利用改进螺旋桨桨面形状使之少产生气泡，选用抗气蚀金属材料，在表面加化学涂层等方法，大大减轻气蚀对螺旋桨的破坏。

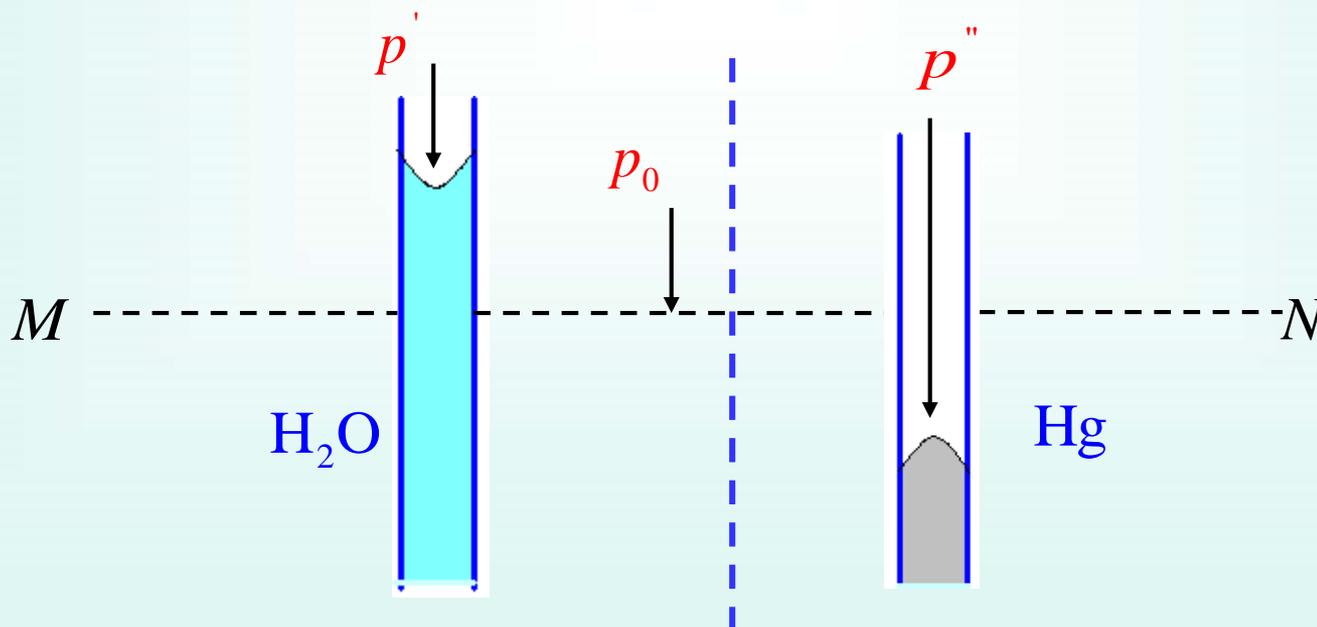




毛细管现象

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

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

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

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



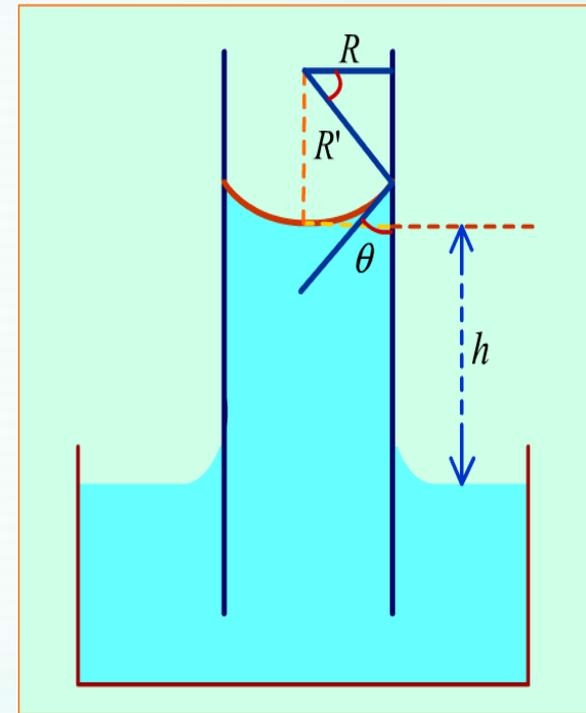
1. 曲率半径 R' 与毛细管半径 R 的关系:

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

如果曲面为球面 $R'=R$

$$\begin{aligned} 2. \quad p_s &= \frac{2\gamma}{R'} = (\rho_l - \rho_g)gh \\ &= \frac{2\gamma}{R} = \Delta\rho gh \end{aligned}$$

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





毛细现象

毛细压力

在毛细管中产生的这种附加压力称为毛细压力

当毛细管的半径很小时，这种毛细压力将是十分可观的。

当两片玻璃板之间存在很小的狭缝时，当纤维之间、土壤的团粒结构之间或洁净的沙子之间存在狭缝时，都会产生很大的毛细压力。

用毛细压力可以解释：

受潮的平板玻璃为何很难分开

有的织物用水洗涤后为何会缩水，而有的却不会

为何细沙在加少量水后可以雕沙雕等。

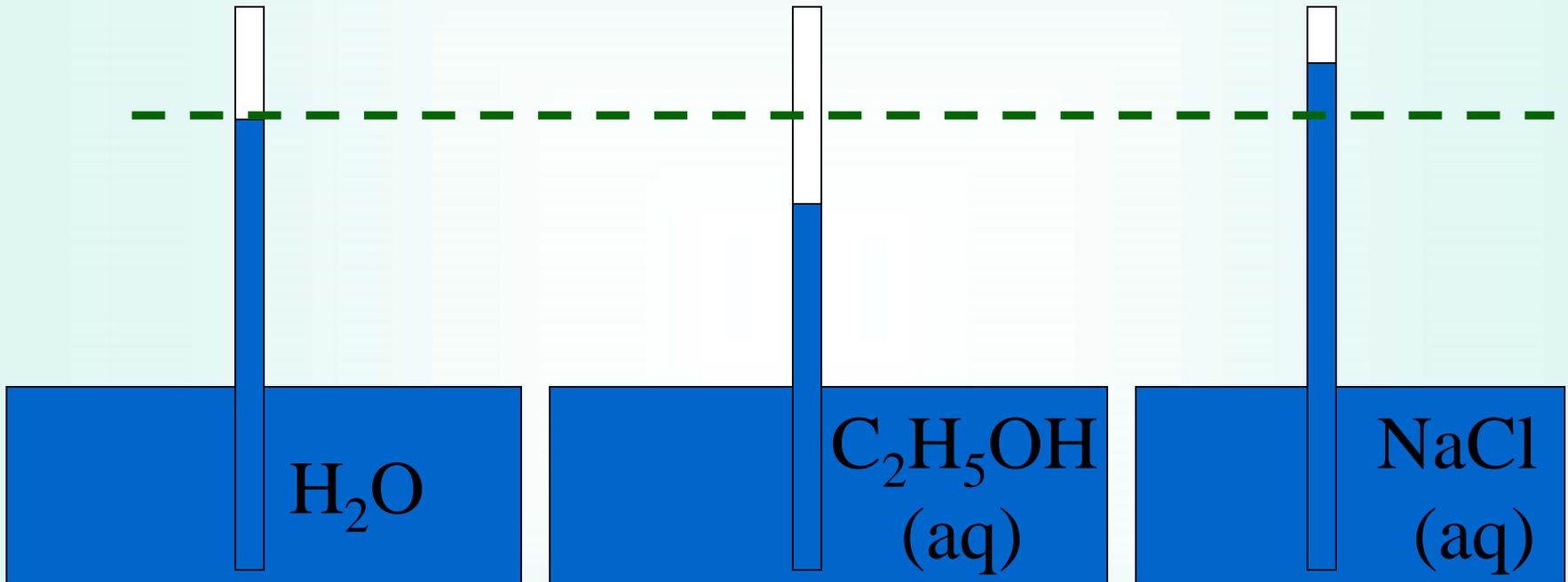


毛细现象的应用





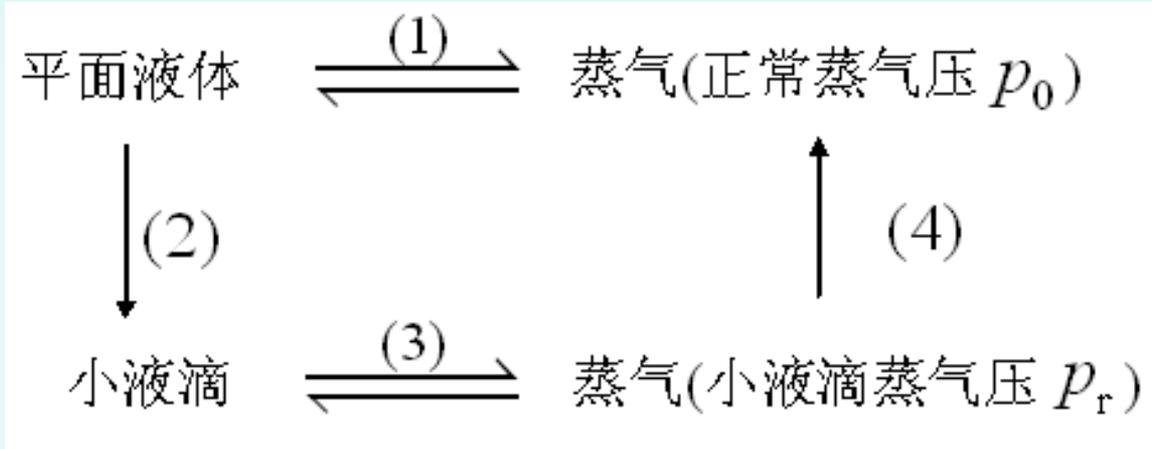
思考：水中溶解了不同的溶质，为什么在毛细管中液面上升的高度不同？



1、毛细管中形成凹液面，所受压力小于平面液体的压力，因此液柱上升；2、上升的高度取决于附加压力大小；3、而附加压力取决于表面张力；4、表面张力大小 $\text{NaCl} > \text{水} > \text{乙醇}$



弯曲表面上的蒸汽压—Kelvin公式 (掌握)



$$\Delta_{\text{vap}} G_1 = 0 \quad \Delta G_3 = -\gamma A_s$$

$$\Delta G_2 = \int V_m dp + \gamma A_s = V_m \Delta p + \gamma A_s = \frac{2\gamma M}{R \rho} + \gamma A_s$$

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

$$\Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = 0$$

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

这就是Kelvin公式



弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式

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

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

这是Kelvin公式的简化式

表明液滴越小，蒸气压越大



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

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

对凸面， R' 取正值， R' 越小，液滴的蒸汽压越高；

对凹面， R' 取负值， R' 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。



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

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

Kelvin公式也可以表示两种不同大小颗粒的饱和和溶液浓度之比。

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s} M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

颗粒总是凸面， R' 取正值， R' 越小，小颗粒的饱和溶液的浓度越大，溶解度越大。

例：在 **293K** 时，当水银被分散成半径为 $1 \times 10^{-7} \text{cm}$ 的微小汞粒时其蒸气压为多少？这时气体中饱和水银蒸气含量以 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 计算有多少？（已知 **298K** 时一般状态下水银蒸气压为 $1.73 \times 10^{-4} \text{kPa}$ 、气体中饱和水银蒸气含量为 $14.3 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，水银表面张力为 $471.6 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ）。已知汞的密度为 $13.6 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

解：(1) *KeLvin* 公式： $RT \ln(p_r/p_0) = 2rM/R\rho(l)$

$$\ln(p_r/p_0) = 2rM/RTR\rho(l)$$

$$= 2 \times 471.6 \times 10^{-3} \times 200.6 \times$$

$$10^{-9} / (8.314 \times 293 \times 13.6 \times 10^3) = 5.711$$

$$(p_r/p_0) = 302.2$$

$$p_r = 302.2 \times 1.73 \times 10^{-4} \times 10^3 = \mathbf{52.28 \text{ Pa}}$$

$$(2) pV = wRT/M$$

$$W = pVM/RT = 52.28 \times 1 \times 200.6 / (8.314 \times 293)$$

$$= 4.313 \text{ g/m}^3$$

$$= \mathbf{4313 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}}$$



Kelvin 公式的应用(会解释)

(1) 过饱和蒸汽-人工降雨

在云层中，当水蒸汽已经过饱和，但是还没有雨滴形成，甚至水的饱和蒸汽压已是平面液体蒸汽压的4倍以上，可还是不下雨。

这是因为过饱和水蒸汽是对平面液体而言的。在云层中若要形成雨滴，开始形成的雨滴一定很小，它的饱和蒸汽压远远高于平面水的蒸汽压，所以小雨滴不能存在。

如果在这水汽过饱和的云层中，用飞机或火箭把干冰、 AgI (s) 或硅藻土等物质撒进去，以提供凝聚中心，使形成的雨滴初始曲率半径加大，则饱和蒸汽压降低，这时水汽很快会凝聚在固体粒子周围形成雨滴落下，这就是人工降雨（或称为人工增雨）。



Kelvin 公式的应用

- (2) 人工消雨
- 人工消雨的原理与人工降雨近似。
- 往云层里超量播撒冰核，使冰核含量达到降水标准的3至5倍，冰核数量多了，每个冰核吸收的水分就少，无法形成足够大的雨滴。通俗来讲，就是让雨“憋着不下”。



Kelvin 公式的应用

(3) 过热液体

在有机蒸馏时，温度计指示液体已达通常所说的沸点，但却看不出有沸腾的现象，需要继续加热。突然，液体夹着气泡一起上冲，这就是暴沸现象。

产生机理：1) 液体正常沸腾时，不仅表面气化，液体内部也自动生成微小气泡。然后小气泡逐渐长大并升至液面气化。

2) 但是：由于附加压力的存在，最初生成的小气泡内部的压力远小于所承受的外部压力（包括外压 P_0 、液体静压力 ρgh 、附加压力），小气泡不可能存在；3) 必须提高温度，使小气泡的蒸汽压等于或大于它承受的压力，此时大量气泡同时生成，液体暴沸。

如果在蒸馏前加入适量的沸石（多孔硅铝酸盐），储存在沸石小孔中的空气在加热时放出，作为蒸馏时的成泡中心，可以防止暴沸。

用素烧瓷片或若干一头封口的玻璃毛细管也能起到与沸石相同的作用。

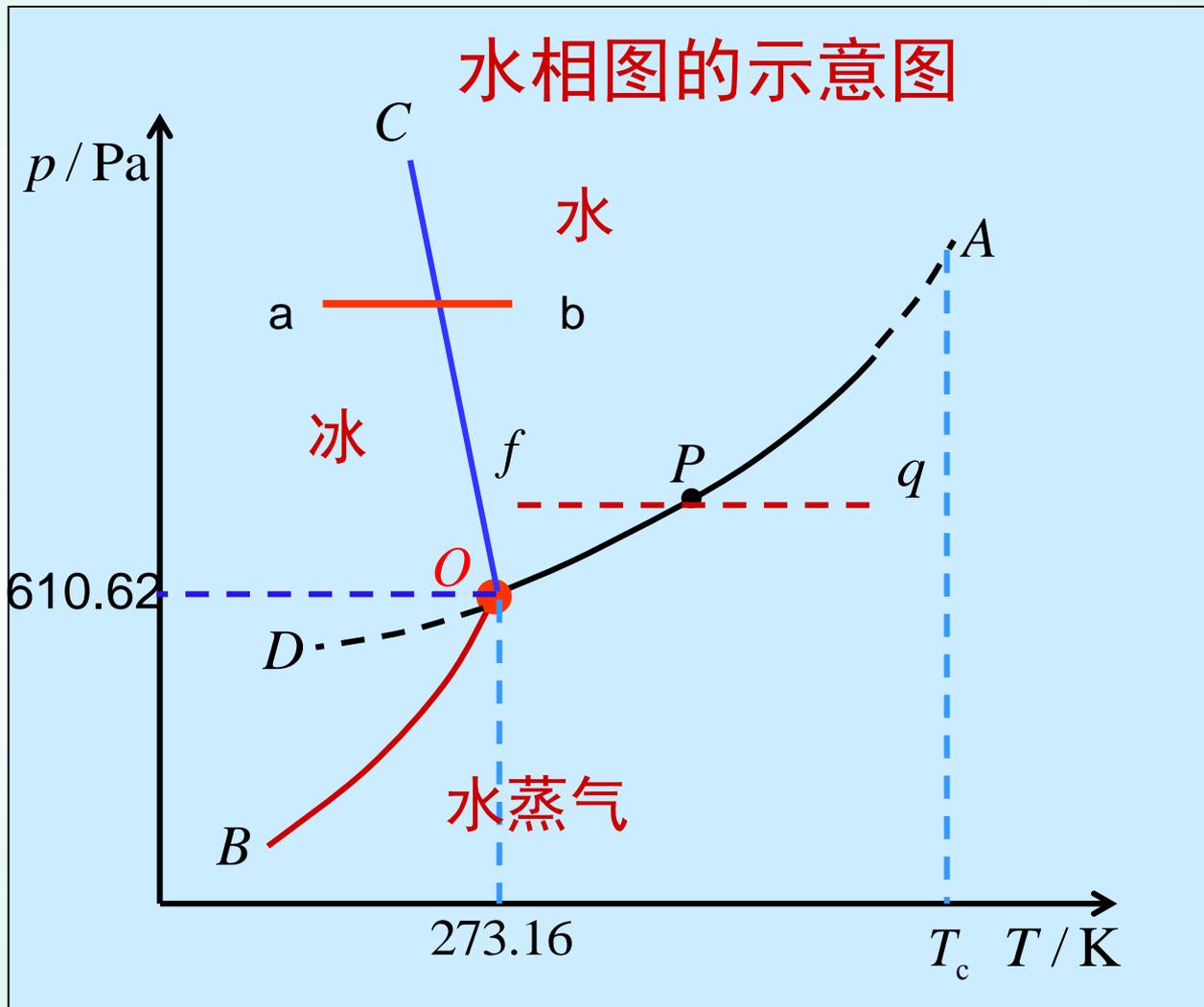


Kelvin 公式的应用(会解释)

4、过冷液体

相态为液态，
但相点落在固
相区。

小冰晶对应的
饱和蒸气压比
同温下大冰块
的蒸气压大，
所以小冰晶在
凝固点温度下
不能形成





Kelvin 公式的应用

(4) 过冷液体（自学）

在凝固点温度时，液体与固体的蒸气压相等，纯的物质在两相中的化学势相等，才能达成液—固两相平衡。

形成过冷水是由于刚开始形成的冰晶很小，据Kelvin公式，小冰晶对应的饱和蒸气压比同温下大冰块的蒸气压大，所以小冰晶在凝固点温度下不能形成

过冷水是不稳定的，一旦有灰尘、受到振动或摩擦器壁，过冷水马上就会结成冰。



过饱和溶液——开尔文公式的迁移应用

小颗粒具有更高的溶解度

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s}M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

- 微小晶体颗粒的饱和浓度大于普通晶体的饱和浓度；晶体颗粒越小，溶解度越大。
- 当溶液在恒温下浓缩时，溶质的浓度逐渐增大，达到普通晶体的饱和度时，对微小晶体仍未达到饱和，所以不析出微小晶体。此时溶液为过饱和溶液
- 溶液过饱和程度太大，会生成过于细小的晶体颗粒，不利于过滤和洗涤
- 向溶液中投入小晶体，防止过饱和程度过高，并获得较大的晶体，这是晶体的“陈化”原理



翻转课堂检测题目

4: 表面活性（物质）剂为什么能够降低液体表面张力？

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。



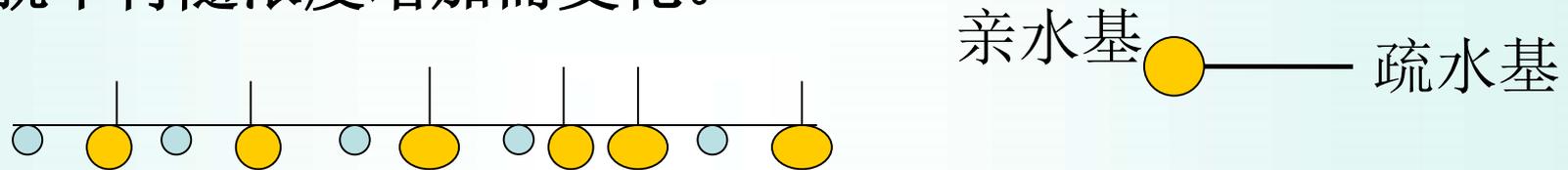
溶液的表面张力与溶液浓度的关系

表面活性物质

加入后能使水的表面张力明显降低的溶质

表面活性剂

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。

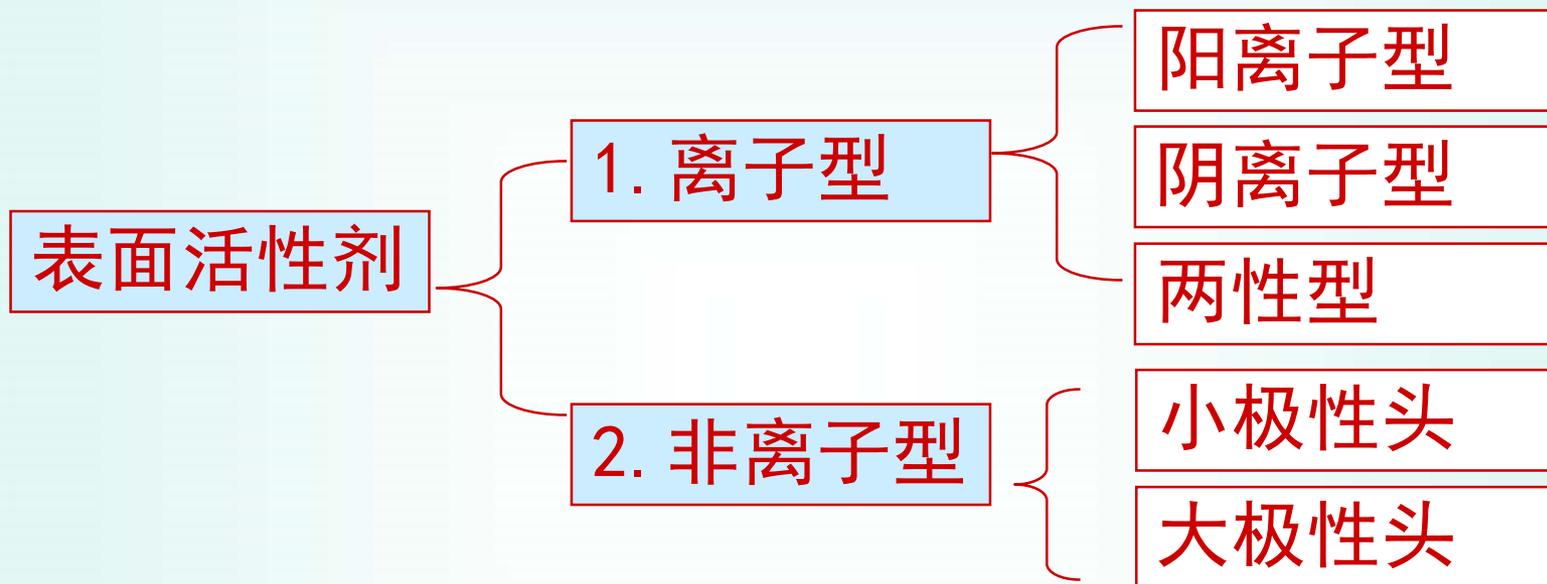


由于表面活性剂分子非极性成份大，憎水基团企图离开水而移向表面，因此在表面产生表面吸附和定向排列，(通过表面活性剂分子)增加单位表面积所需的功较纯水小，溶液表面张力下降。



翻转课堂检测题目

5: 表面活性剂的分类? 有哪些应用? 如何理解增溶现象?



1. 润湿作用

2. 起泡作用

4. 乳化作用

3. 增溶作用 (重点理解)

5. 洗涤作用



(3) 增溶作用（重点理解）

- 实验中发现:

(1) 100克水溶解0.07克苯; 100克水中加入一定量的油酸钠, 当油酸钠的量达到某一值时, 发现溶解苯的量大大提高, 说明什么问题?

(2) 低于临界胶束浓度时, 基本没有增溶作用

**(3) 实验发现: 增溶后对溶液的依数性影响很少。
增溶与溶解是否相同?**



3. 增溶作用

结论:

- (1) 增溶作用与溶液中的表面活性剂有关
- (2) 增溶作用与胶束的形成有关。

(3) 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。

(4) 增溶作用必须在CMC以上才能发生。

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（没有拆成单个分子或离子）。



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，在工业、农业、医药和生理现象等方面。

增溶作用的应用

某些生理过程中的应用：脂肪在肠胃中的消化主要靠胆盐胶束的增溶作用。胆盐由胆固醇合成，进入胆管后形成含有卵磷脂和胆固醇的混合胶束，人食用了脂肪，在胃中乳化、消化，并在酶的作用下水解成脂肪酸，脂肪酸在高酸性介质中溶于水并增溶于混合胶束中，然后被小肠吸收。

洗涤去污中的增溶作用：洗脱下的油污被增溶于表面活性剂胶束中，使其不再在清洁物表面上沉积，易达到洗涤效果。调节洗涤剂配方和选择洗涤条件（浓度、温度）时，需注意增溶作用。

胶束驱油：

采油工业中“胶束驱油”工艺：配制含有水、表面活性剂和油的“胶束溶液”，其能润湿岩层，溶解原油，并洗下附于岩层上的原油。因而提高采油率。



翻转课堂检测题目

6: 液体表面和固体表面都存在表面张力, 对液体和固体表面吸附的研究有哪些应用?

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad \frac{C}{\Gamma} = \frac{kC + 1}{k\Gamma_\infty} = \frac{C}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{k\Gamma_\infty}$$

● 被吸附分子的截面积: $S_0 = 1 / (\Gamma_\infty N_A)$

● 吸附层厚度:
$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}$$

* 溶质的密度 ρ , 分子量 M

由宏观实验, 得到微观数据!



§ 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

* $\pi - a$ 曲线与表面不溶膜的结构类型

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**。

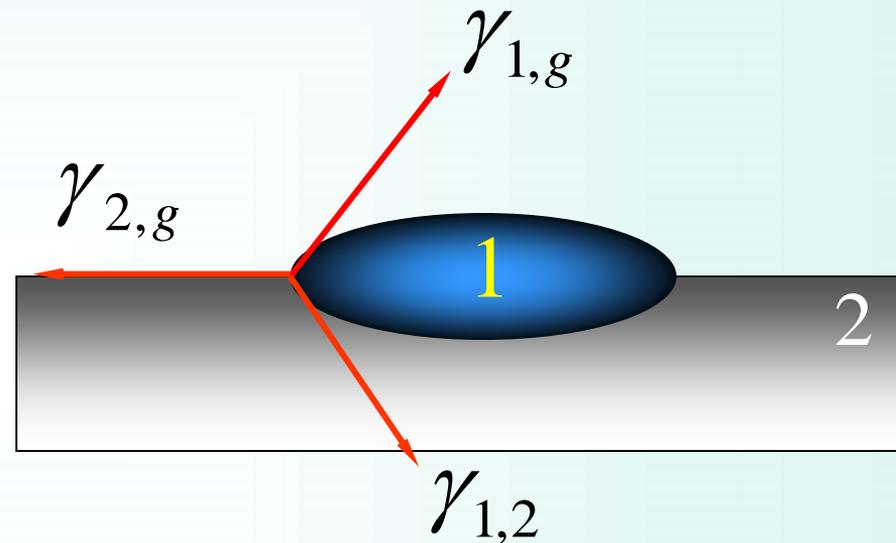
大多数表面自由能较低的有机物可以在表面自由能较高的水面上铺展。



设液体1，2和气体间的表面张力、
界面张力分别为 $\gamma_{1,g}$ ， $\gamma_{2,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$

在三相接界面处， $\gamma_{1,g}$ 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

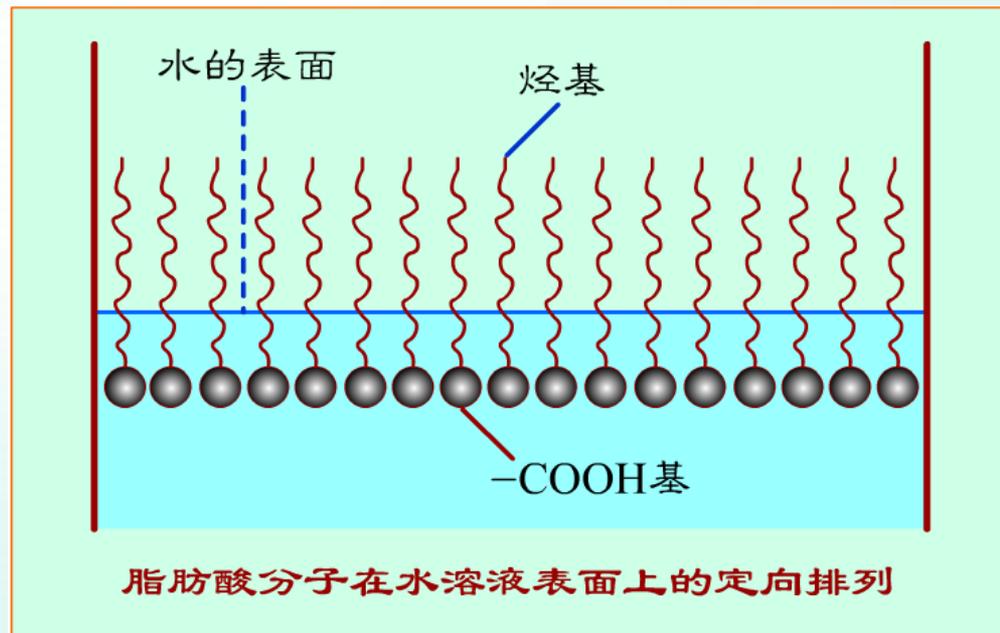
反之，则液体1不能在液体2上铺展



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





- 不溶物单分子层膜的发展历史

实际上对不溶物单分子层的观察，可以追溯到远古时代。

在古巴比伦发现的大约四千年前的楔形文字碑文：“祭祀将芝麻油滴于水面并对着朝阳观察，自油膜的色彩及运动来预言未来。”



❖ 不溶物单分子层膜的发展历史

这方面最早的定量实验是著名科学家Rayleigh 1980年做的利用油酸在水面铺展可以制止樟脑在水面上的“跳舞”。

他研究了水的表面张力随油量的变化，油量极少时，水的表面张力并无明显降低；油量增至一定程度时，则 γ 突然下降，再多加油也不再显著变化，从油量和所占面积计算，估计油层可能是一个分子厚(约1.6nm)。

Reileigh的工作是用最简单的方法解决了一个重要而精确的问题。



❖ 不溶物单分子层膜的发展历史

1891年Pockels女士设计了第一个研究不溶膜的装置。

发现当成膜分子平均占有面积大于 0.20 nm^2 时，带有脂肪酸膜的水表面张力很少变化，再减少成膜分子的平均面积则表面张力显著降低。

表面张力的转变点叫做Pockels点。

其使用的刮膜法一直沿用至今。



❖ 不溶物单分子层膜的发展历史

1917年Langmuir在前人的基础上，在实验方法和理论上皆予以发展。

又经Adams, Harkins等人的系统工作，开辟了表面及胶体科学的新领域，近年来L-B技术.....



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：（1）对成膜材料有足够的溶解能力，（2）在底液上又有很好的铺展能力，（3）其比重要低于底液，（4）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

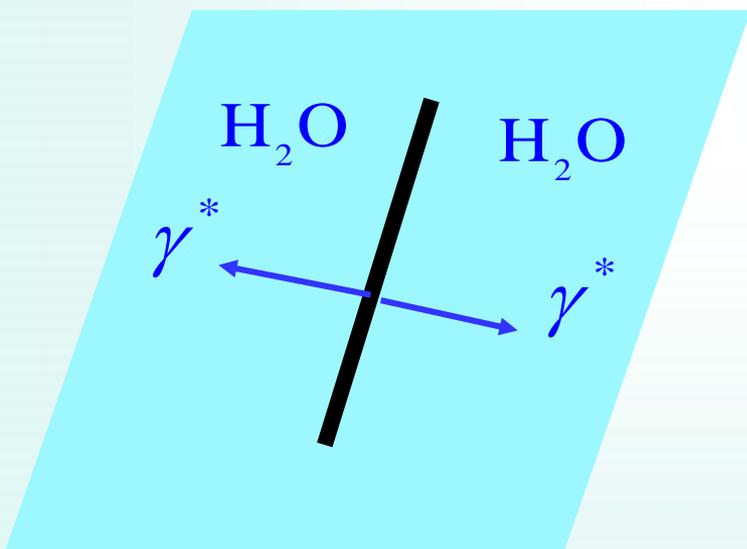


表面压

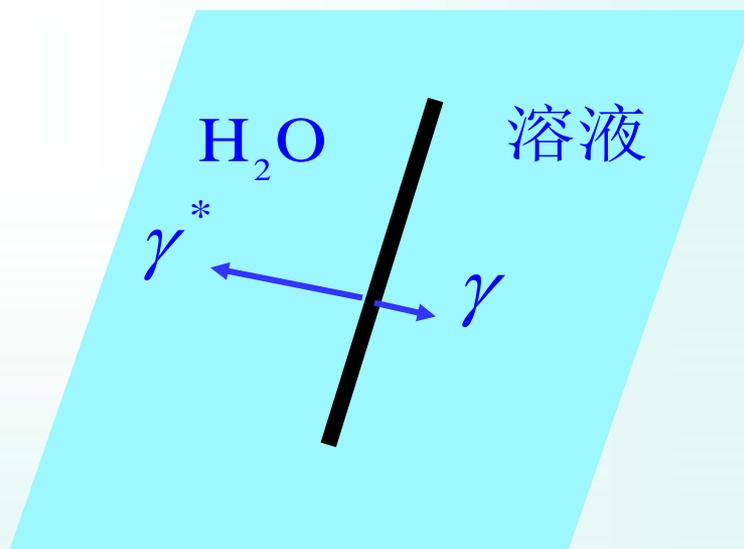
什么是表面压？

(a) 在纯水面上的木棍因两边张力相同而静止不动

(b) 在右边加活性剂，木棍两边张力不等而向左移动



(a)



(b)



表面压

木棍左右两边表面张力之差，称为表面压。

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

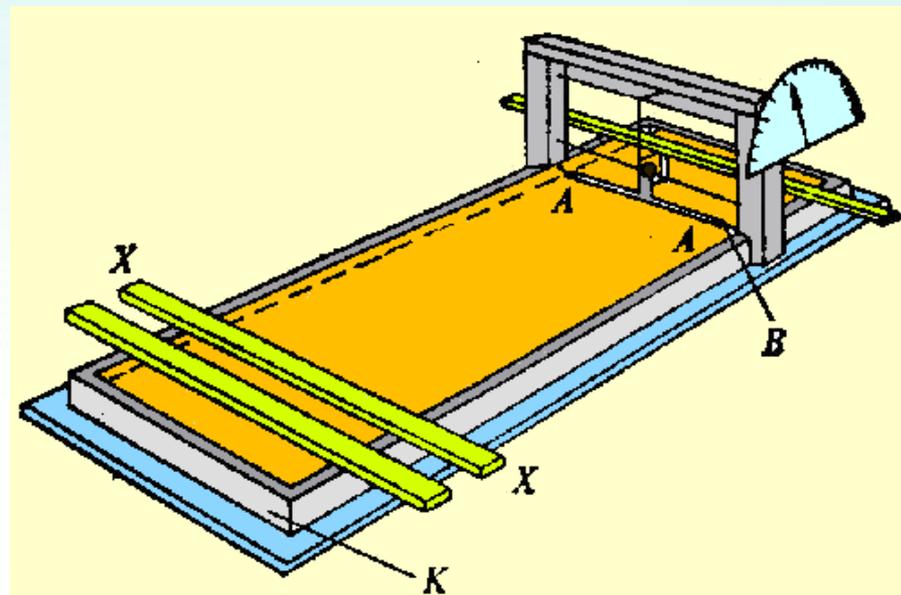
式中 π 称为表面压， γ_0 为纯水的表面张力， γ 为溶液的表面张力。由于 $\gamma_0 > \gamma$ ，所以液面上的浮片总是推向纯水一边。

1917年Langmuir设计了直接测定表面压的仪器。



Langmuir膜天平

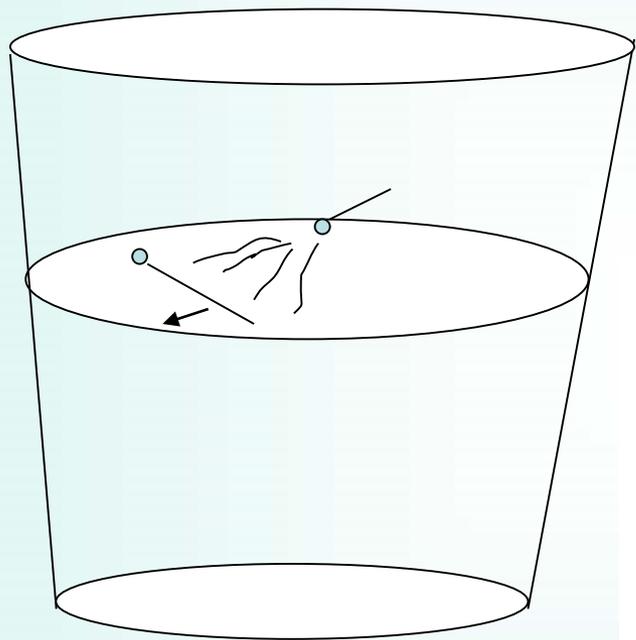
图中**K**为盛满水的浅盘，**AA**是云母片，悬挂在一根与扭力天平刻度盘相连的钢丝上，**AA**的两端用极薄的铂箔与浅盘相连。



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 $1 \times 10^{-5} \text{N/m}$ 。



有趣的表面压



表面压存在吗？

由分子撞击火柴所造成的压力,称为表面压.表面压的产生,也是分子运动的结果.

表面压有多大？

将表面上铺了一分子油层的表面压数值换算成立体世界的压力,可以达到1000个大气压.据记载:古代渔民出海遇到风浪时,曾撒油到海面平息风浪!



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。



不溶性表面膜的一些应用

(1) 降低水蒸发的速度

- 沙漠等缺水地带，干旱和高气温使水的蒸发散失严重；是急待解决的问题

寻找低毒、不影响氧气输送、又易于成膜的物质和方法

将成膜分子溶入一种能在水面展开的溶剂中，然后使其在水面展开，待溶剂挥发后在水面流下一层膜可降低水的蒸发速度；但：

(1) 水库中溶剂消耗量大，需研究新成膜方法 (2) 膜展开后，影响氧气的输送则会危害鱼类等水产物的生命



不溶性表面膜的一些应用

(2) 测定大分子的摩尔质量

在表面活性剂浓度不高时, 溶液表面如二维理想气体

$$\pi A_s = kT \quad \text{或} \quad \pi A = n^s RT$$

A_s, A 分别为一个和总的表面活性分子的截面积

n^s 是界面上表面活性分子的物质的量

表面压的单位与表面张力相同 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

在生物化学中, 常用来计算蛋白质分子的摩尔质量, 即利用蛋白质所形成的单分子膜, 用膜天平测定表面压, 就可用下式进行计算

$$\pi A = \frac{m_B}{M_B} RT$$



总结:

界面现象是客观存在的。

对界面规律的研究在当今科学研究与应用中起重要作用。