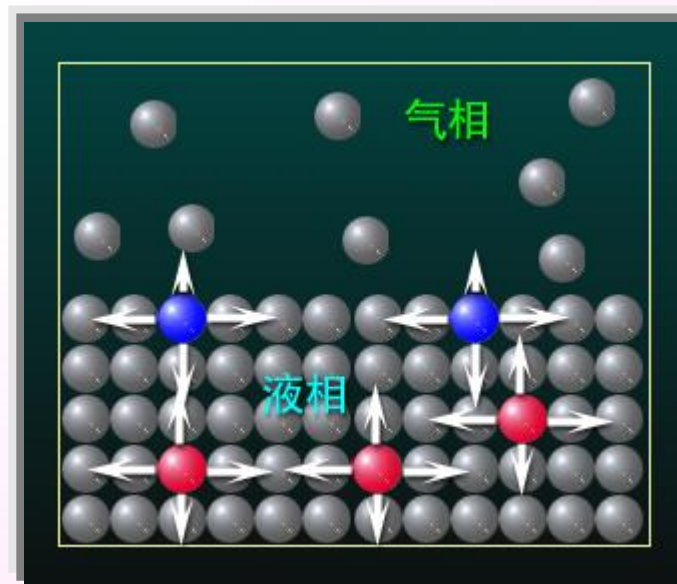
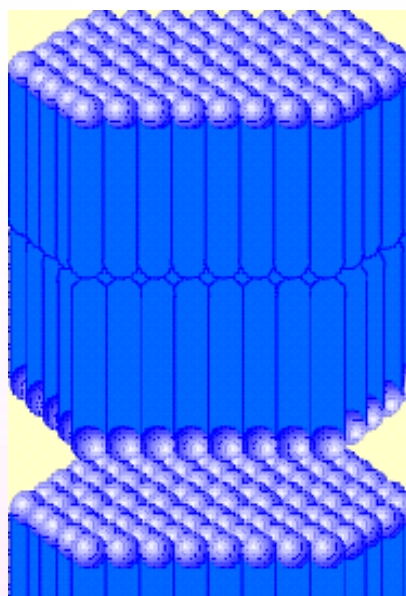
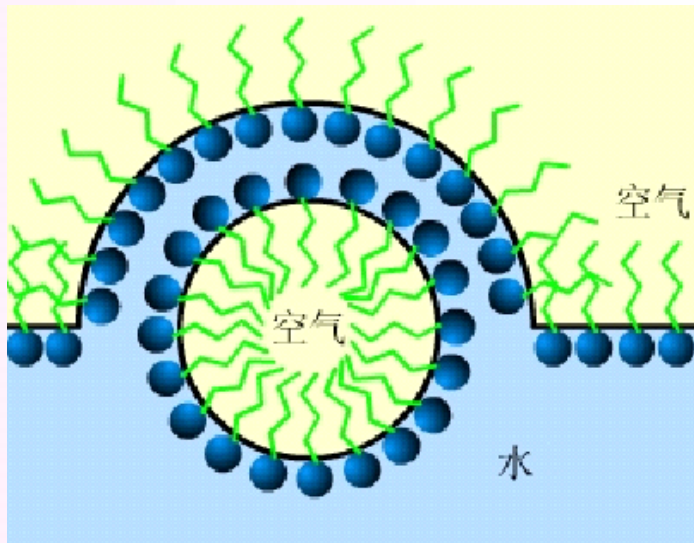




物理化学电子教案—第十三章

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(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)



回顾：弯曲表面上的蒸汽压——Kelvin公式

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

表明液滴越小，蒸气压越大

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

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



Kelvin 公式的应用(会解释)

(1) 过饱和蒸汽-人工降雨 (提供凝聚中心)

(2) 人工消雨

(3) 过热液体与暴沸 (提供成泡中心)

(4) 过冷液体 (凝固点温度, 小冰晶的饱和蒸汽压比同温下大冰块的蒸气压大)

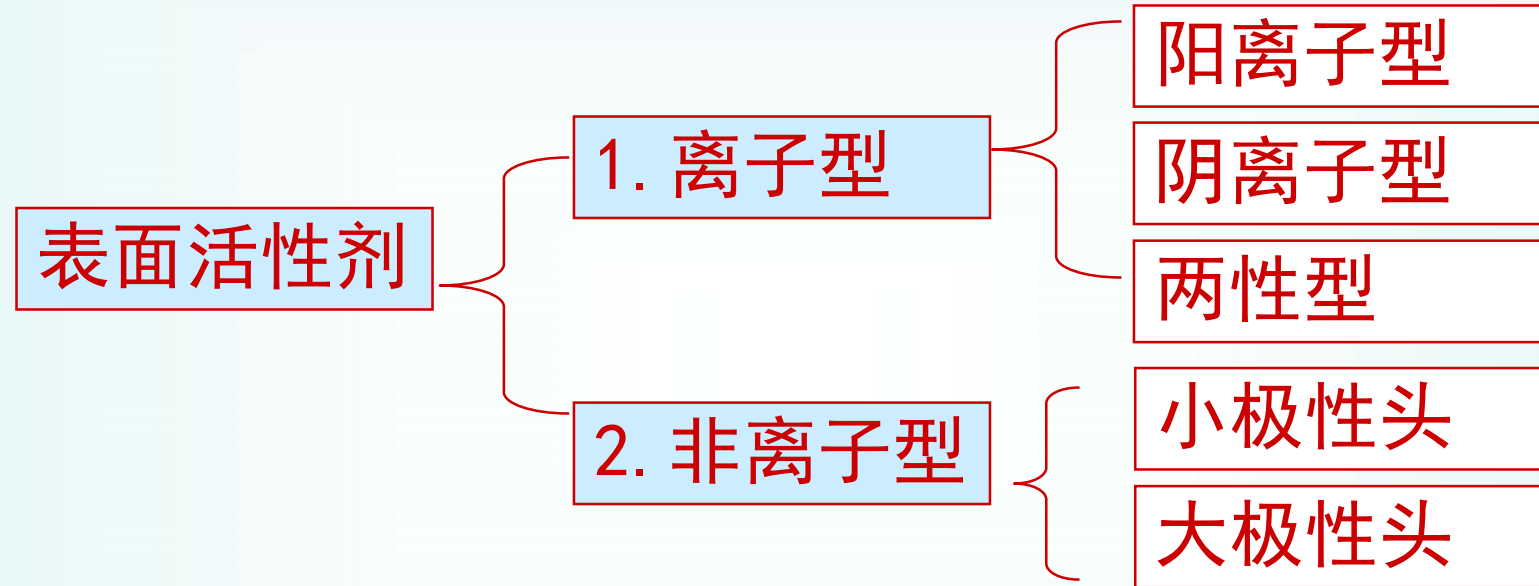
(5) 过饱和溶液 (微小晶体仍未达到饱和)

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



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?



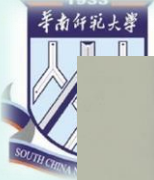
1. 润湿作用 (农药)

2. 起泡作用

4. 乳化作用 (微乳柴油)

3. **增溶作用 (重点理解)**

5. 洗涤作用 (涉及太多的科学道理!!!)



皮2-3分钟，冲
阿道夫建议您：不
洗发水，建议多功效
6重护理新标准(香护
姜护理，零硅油护理)；

成分：水、月桂醇聚醚
椰油酰胺丙基甜菜碱、
油酰氨基丙酸钠、聚二
磺酸TEA盐、椰油酰胺
三烷醇聚醚-10、十三
钠、玫瑰(ROSA RU
苷、泛醇、聚季铵盐
(MENTHA ARVENSIS
(酯)类/C10-30 烷醇
酸、乙二醇硬脂酸酯、
铵、硬脂酰胺丙基二甲
乙二磷酸、异硬脂酰乳
胺甲基 MEA、香精、苯
酮、甲基异噻唑啉酮、
7M、苯氧乙醇
*精油 吡硫鎓锌：去头

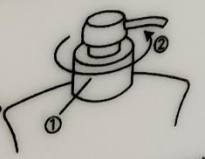
广州德谷个人护理用
地址：广州市花都区
化妆品生产许可证编
执行标准：GB/T 296
产地：广东广州
网址：www.adolph.

恒久嫩肤

如凝脂般水润的娇嫩肌肤，
令人心弛神往，不禁想要轻轻触碰。
全新力士恒久嫩肤沐浴乳，
特有丝蛋白萃取精华，
融入天然精粹樱桃籽油，
沐浴时，缔造出丰润的
柔肤乳液滋养层，有效锁住水分，
让肌肤由内而外享受樱桃般水润娇嫩，
时刻沐浴艳美目光！

使用方法：将花瓣大小的沐浴乳置于湿润的手上或
沐浴海绵上，涂抹全身至产生丰盈泡沫，再用清水冲净。

- 开启泵头方式：
- ① 按住泵头底部，使之固定。
 - ② 将滴嘴按箭头方向旋开。



成分：水、月桂醇聚醚硫酸酯钠、椰油酰胺丙基甜菜碱、椰油酰胺
MEA、丙烯酸(酯)类共聚物、甘油、香精、乙二醇二硬脂酸酯、
聚丙二醇-7、向日葵籽油、明胶、阿拉伯胶、黄原胶、氯化钠、
EDTA 四钠、柠檬酸、氢氧化钠、鲸蜡硬脂醇、鲸蜡硬脂基葡糖苷、
杏仁油、葡萄籽油、丝胶蛋白、欧洲甜樱桃籽油、甲基氯异噻唑啉酮、
甲基异噻唑啉酮、CI 73360、CI 17200、CI 14700。

制造商：联合利华(中国)有限公司
制造商地址：合肥市经济技术开发区锦绣大道88号
产地：安徽(O)上海(H) 具体见批号末尾字母

精萃修护护发素

阿道夫精油洗护专研，运用植物萃取
护发原理，蕴含多种护发营养成分，
密集修护因染烫造型、环境伤害及营
养流失而导致的缺乏弹性、枯燥开
叉、暗黄无光泽等受损发质。令秀发
润滑亮泽、飘逸轻盈、富有弹性。

Applying essential oil hair care treatment
from Adolph, contains herb ingredients,
repairs dry, split end, reluster, unma-
nageable and damaged hair due to
chemical treatment and climate, leaves
hair smooth, glossy and elastic.

爱的味道一辈子忘不了

用法：将适量护发素涂抹于拭干的头发
上，按摩停留数分钟，最后彻底冲洗
干净。

成分：水、鲸蜡硬脂醇、山萘基三甲基氯化
铵、聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷醇、
氨端聚二甲基硅氧烷、西曲氯铵、十三烷醇
聚醚-10、甘油、硬脂酰胺丙基二甲胺、羟乙
基纤维素、PEG-12 聚二甲基硅氧烷、硬脂
基三甲基氯化铵、肉豆蔻酸异丙酯、丙二醇、
水解角蛋白、泛醇、瓜儿胶羟丙基三甲基氯
化铵、PCA 钠、玫瑰(ROSA RUGOSA)花
精油*、香精、甲基异噻唑啉酮、2-溴-2-硝基
丙烷-1,3-二醇、硝酸镁、氯化镁、硬丙炔醇
丁基氨甲酸酯、聚乙二醇-400
*精油 山萘基三甲基氯化铵、西曲氯铵、硬脂基三甲基
氯化铵：发用调理剂

广州德谷个人护理用品有限公司 生产
地址：广州市花都区花山镇华辉路11号之七
化妆品生产许可证编号：粤妆20160754
执行标准：QB/T 1975 **合格**
产地：广东广州
网址：www.adolph.cn
生产批号和限期使用日期见标识

净含量：520ml



(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

(1) 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。

(2) 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。

(3) 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?

$r \sim a$ 作图

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

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{kC + 1}{k\Gamma_\infty} = \frac{C}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{k\Gamma_\infty}$$

mol/m^2

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

- 吸附层厚度:

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

$M/\rho : \text{m}^3/\text{mol}$

* 溶质的密度 ρ , 分子量 M

由宏观实验, 得到微观数据!



溶液的表面吸附—Gibbs吸附公式

吸附的本质：降低表面自由能。

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

a_2 是溶质2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。式中 Γ_2 是溶质2在表面的超额。

它的物理意义是：设在单位面积的表面层中，溶剂的量 n_1 ，所含溶质的物质的量 n_2 ，若数量为 n_1 的溶剂在体相的话，可以溶解溶质的量为 $n_1(n_2^0/n_1^0)$ ，两者的差值就是表面超量。单位： mol/m^2 即：

P329

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1(n_2^0/n_1^0)}{A}$$

n_2 n_1 表面层中溶质、溶剂的物质的量； n_2^0 为本体溶液中与溶剂的物质的量 n_1^0 共存的溶质的量。



§ 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**。

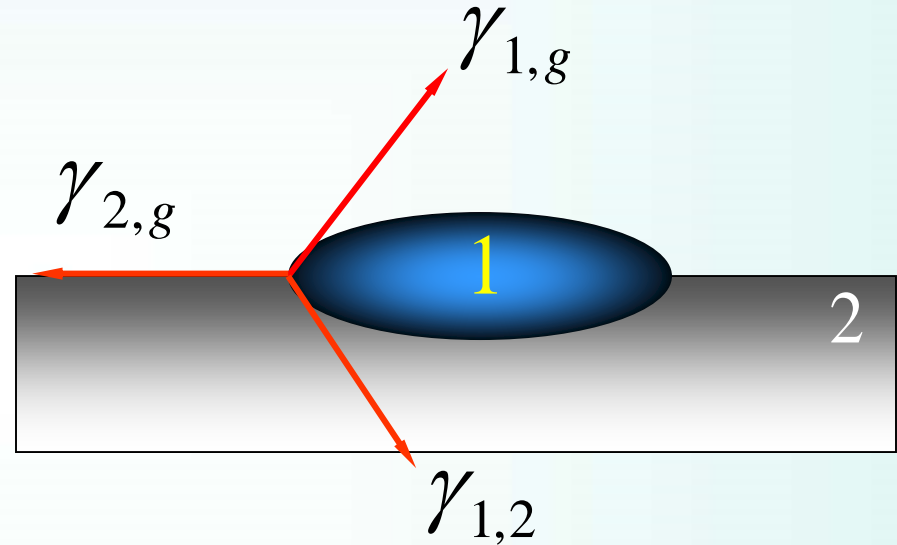
大多数表面自由能较低的有机物可以在表面自由能较高的水面上铺展。



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1铺展



铺展前后能量的变化：1表面增加，1-2界面增加，2表面减小

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

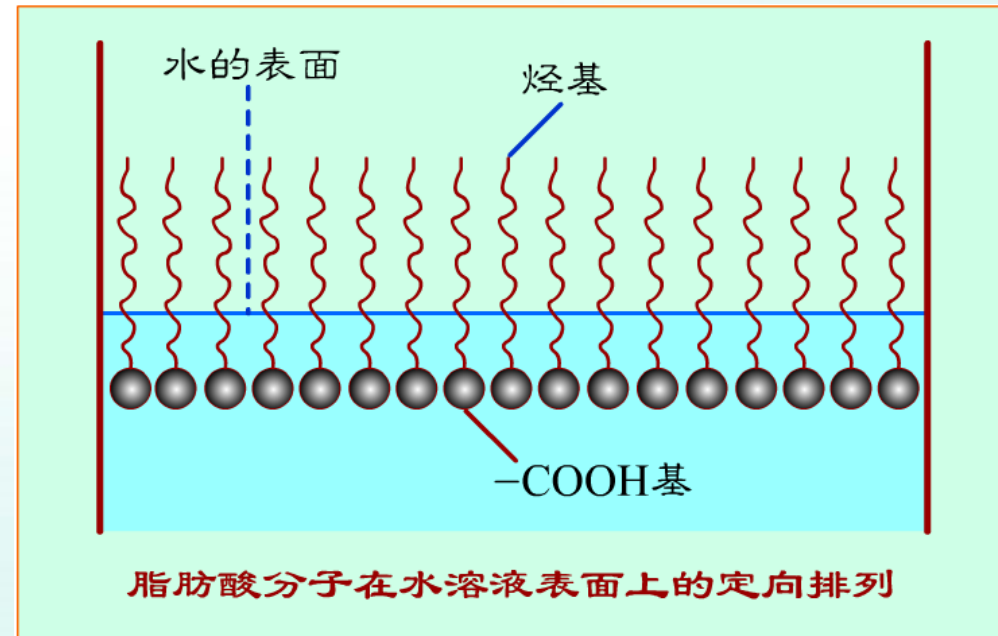
反之，则液体1不能在液体2上铺展



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 1890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

作用？
影响？

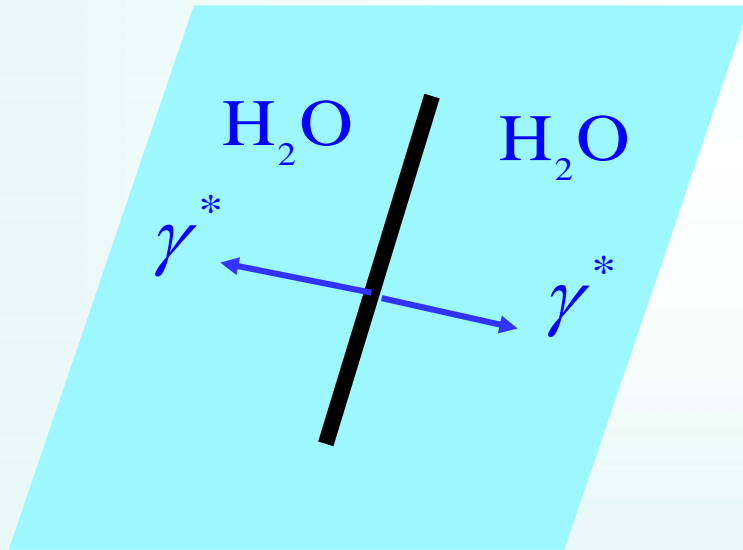


表面压

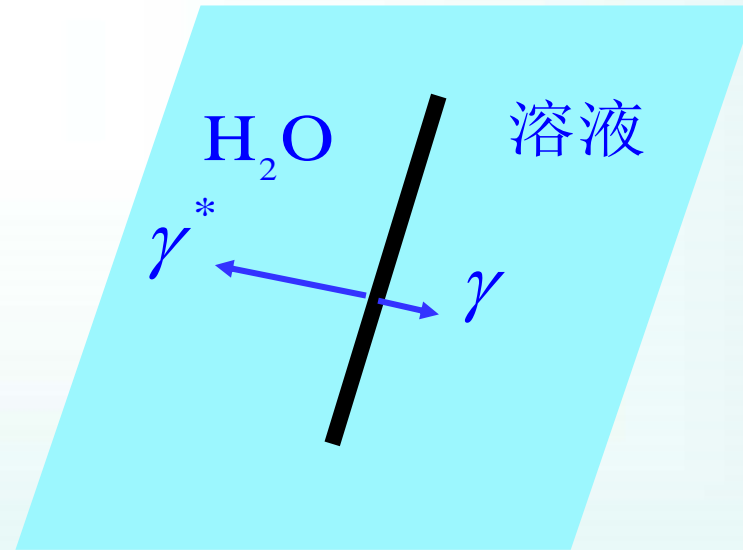
什么是表面压?

(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。即铺展的膜在表面上对单位长度的边界施加的力。

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

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。



有趣的表面压



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!

表面压存在吗?

$$\pi A = n^s RT$$

$$\Pi V = nRT$$

$$pV = nRT$$



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

$$\pi A = nRT$$

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

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留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

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



§ 13.5 膜（了解）

L-B 膜的形成

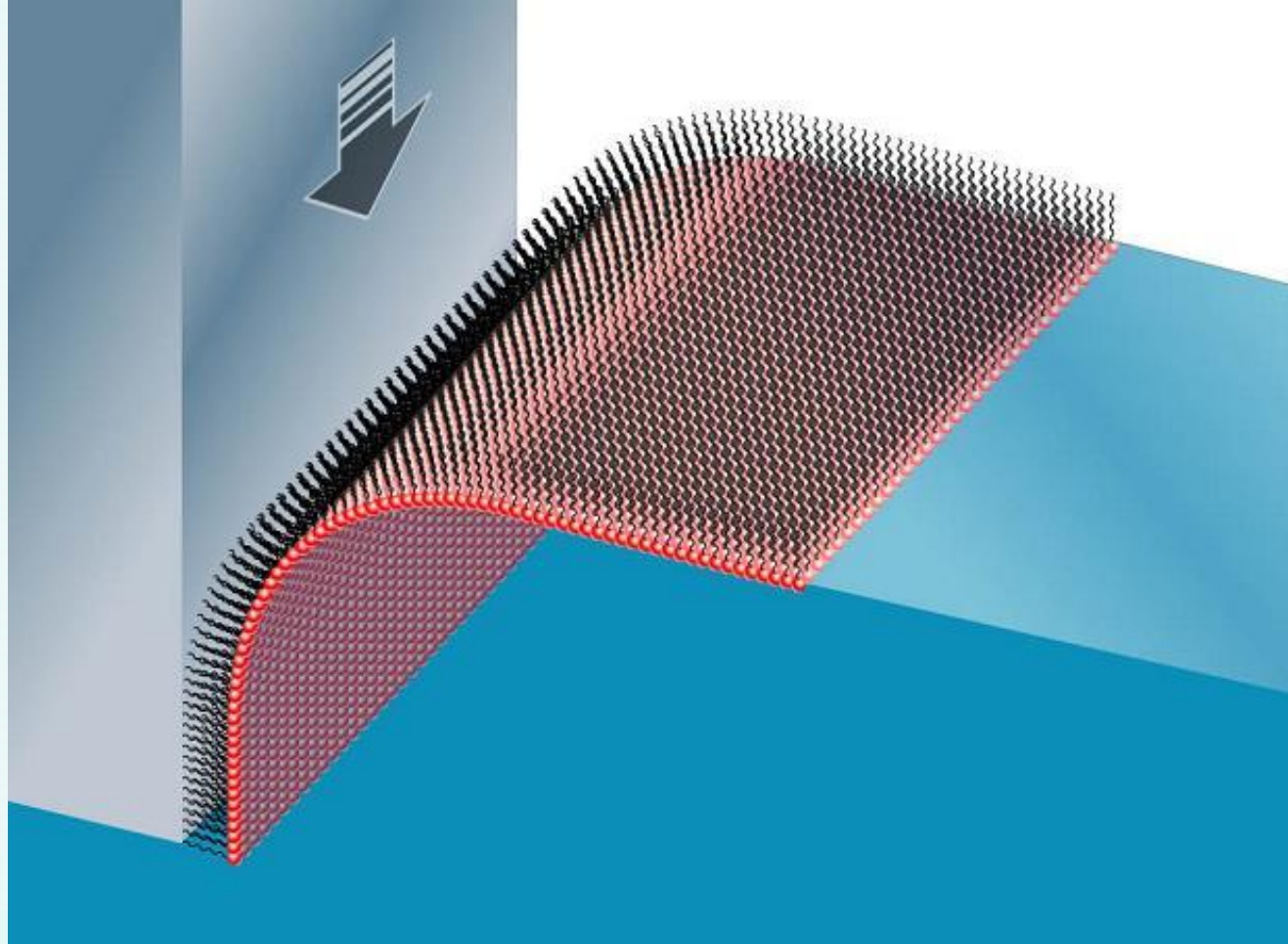
不溶物的单分子膜可以通过简单的方法转移到固体基质上，经过多次转移仍保持其定向排列的多分子层结构。这种多层单分子膜是Langmuir和Blodgett女士首创的，故称L-B膜。

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

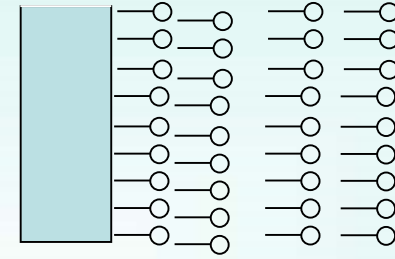
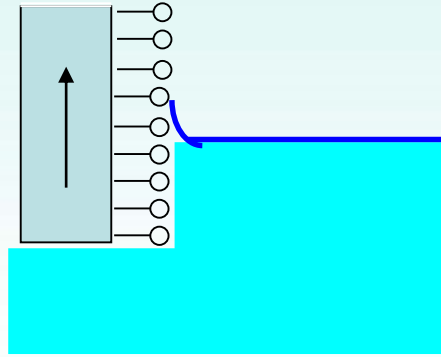
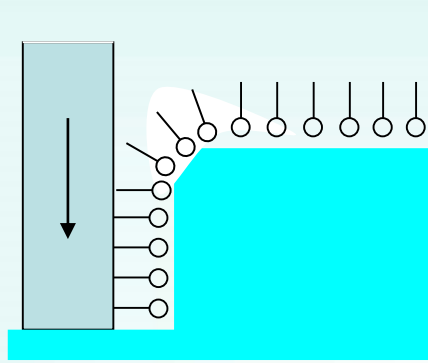


LB膜

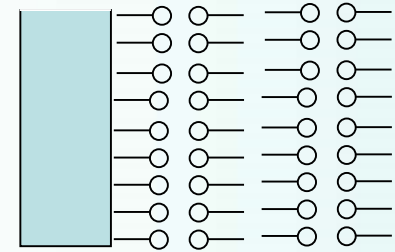
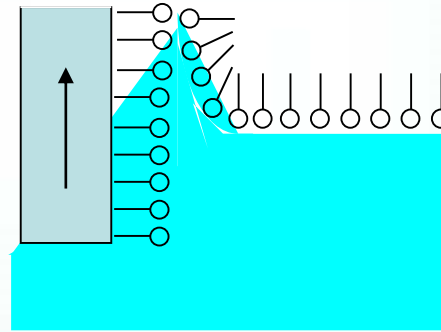
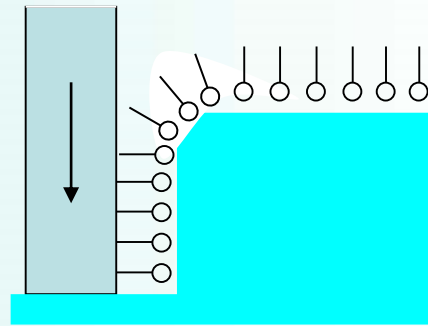




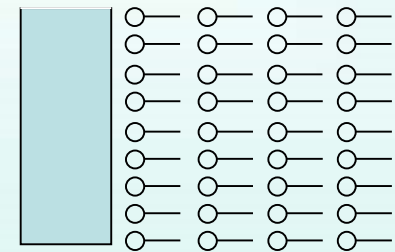
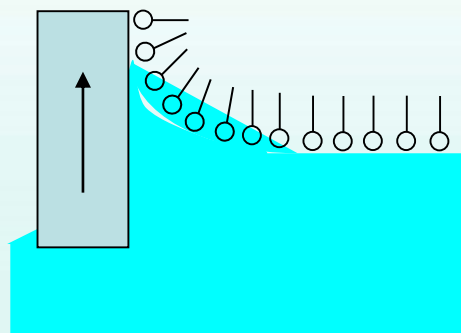
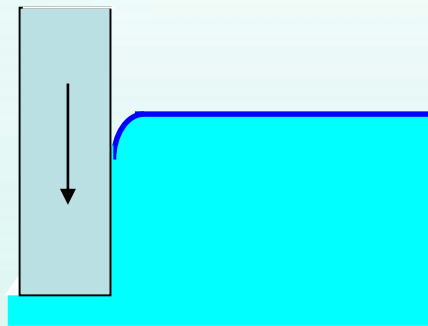
L-B 膜的形成与类型



X 累积



Y 累积



Z 累积



Langmuir
1881-1957

美国物理化学家

出生在纽约一个贫民家庭。1903年获冶金工程学士学位,1906年在Nernst的指导下获德国格丁根大学博士学位,1932年因表面化学等研究成果获得诺贝尔化学奖。

他对物质的表面和单分子表面膜进行了研究,提出单分子吸附层理论,设计出测量水面上表面压的“表面天平”(即Langmuir天平)

他获奖无数,美国阿拉斯加州的一座山、纽约大学的一个学院、美国化学会的一本期刊都用他的名字来命名。



不溶性单分子膜-LB膜



Langmuir 和他的学生**Blodgett**女士首创的有一定排列次序的多层单分子膜（称为L-B膜）

利用这种膜的各向异性，可以人为控制和组装，成为高新科技方面的研究热点。



§ 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（重点）



13.6 液-固界面现象

- 润湿是液-固界面现象，与工农业生产和日常生活密切相关：
- 普通棉布易被水润湿、防水布不易被水润湿
- 水能润湿玻璃、汞不能润湿玻璃
- 纸张：滤纸---要求水对其润湿性好
- 牛皮纸-----要求水对其润湿
- 称量纸-----不润湿
- 练习本-----要求墨与纸有适当的润湿性.....。

固体在液体表面的润湿现象可分为粘湿、浸湿和铺展



§ 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

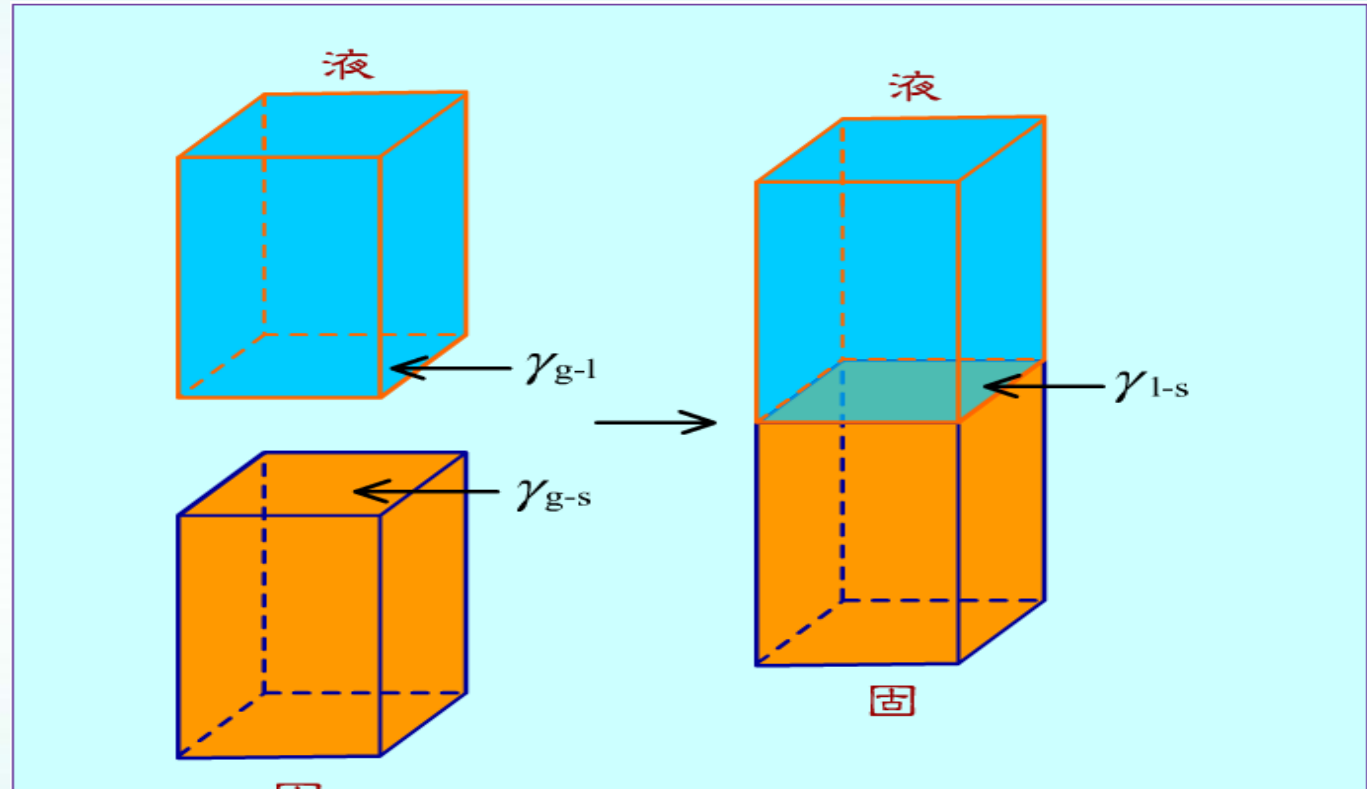
液体与固体从不接触到接触，使部分液-气界面和固-气界面转变成新的固-液界面的过程



粘湿功(work of adhesion)

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



粘附过程是将气-液界面与气-固界面转化为固液界面的过程



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 又一个 非体积功！

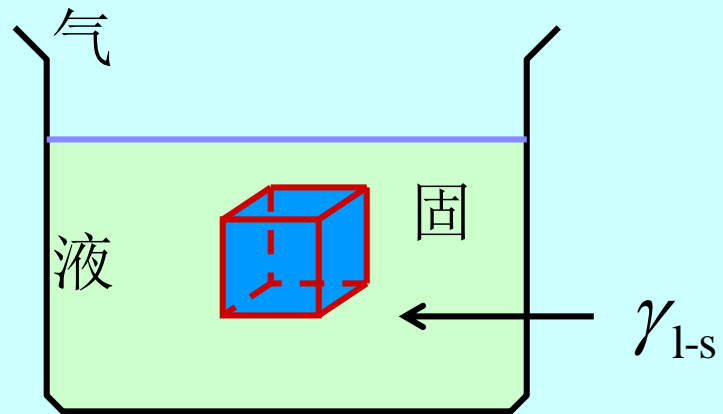
在等温等压条件下，**单位面积的液面与固体表面粘附时对外所作的最大功称为粘附功。**

粘湿功的绝对值愈大，液体愈容易粘湿固体，
界面粘得愈牢



浸湿功

固体浸湿过程示意图





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—固界面转变为液—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：

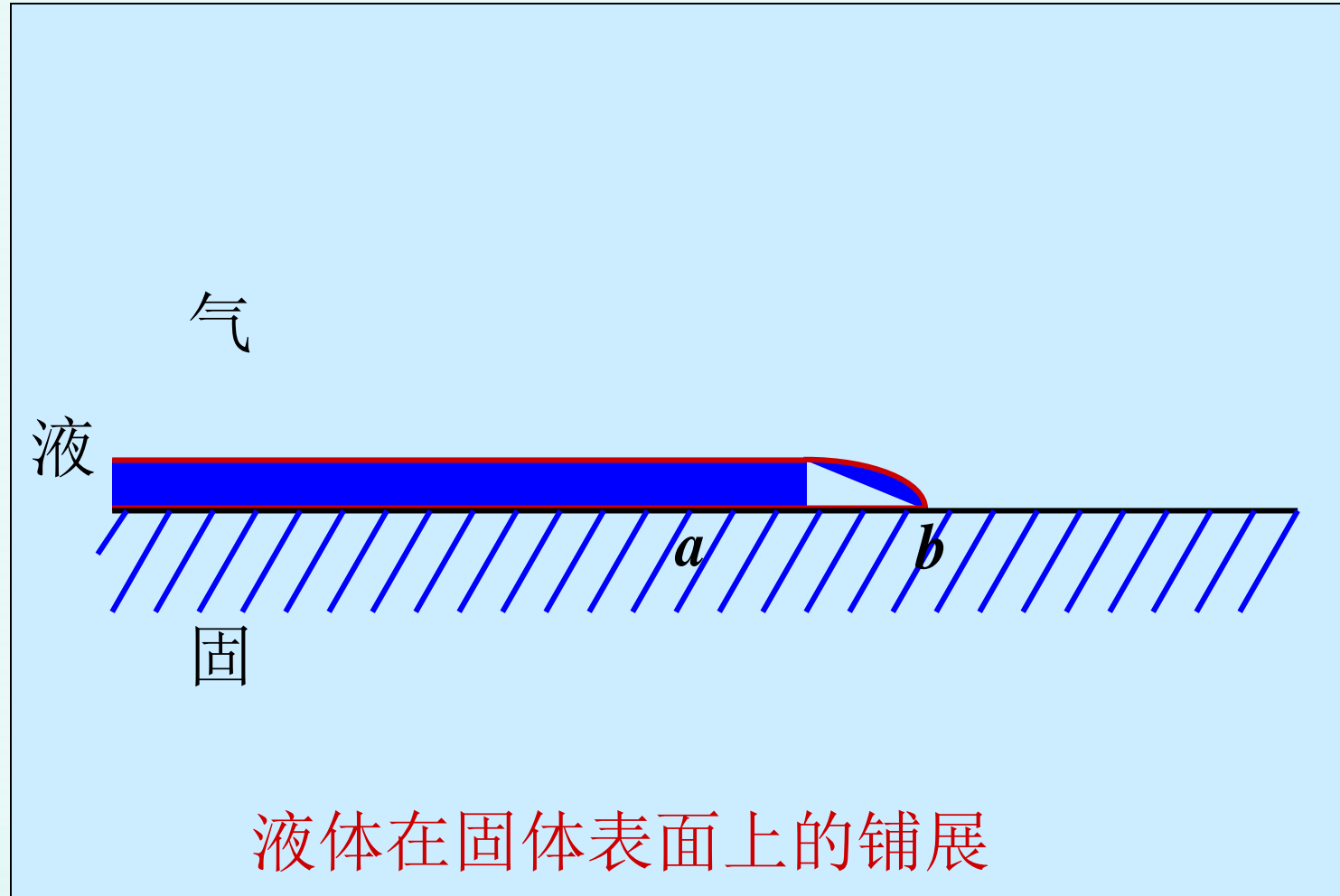
$$\Delta G = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} = W_i$$

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



铺展过程





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

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

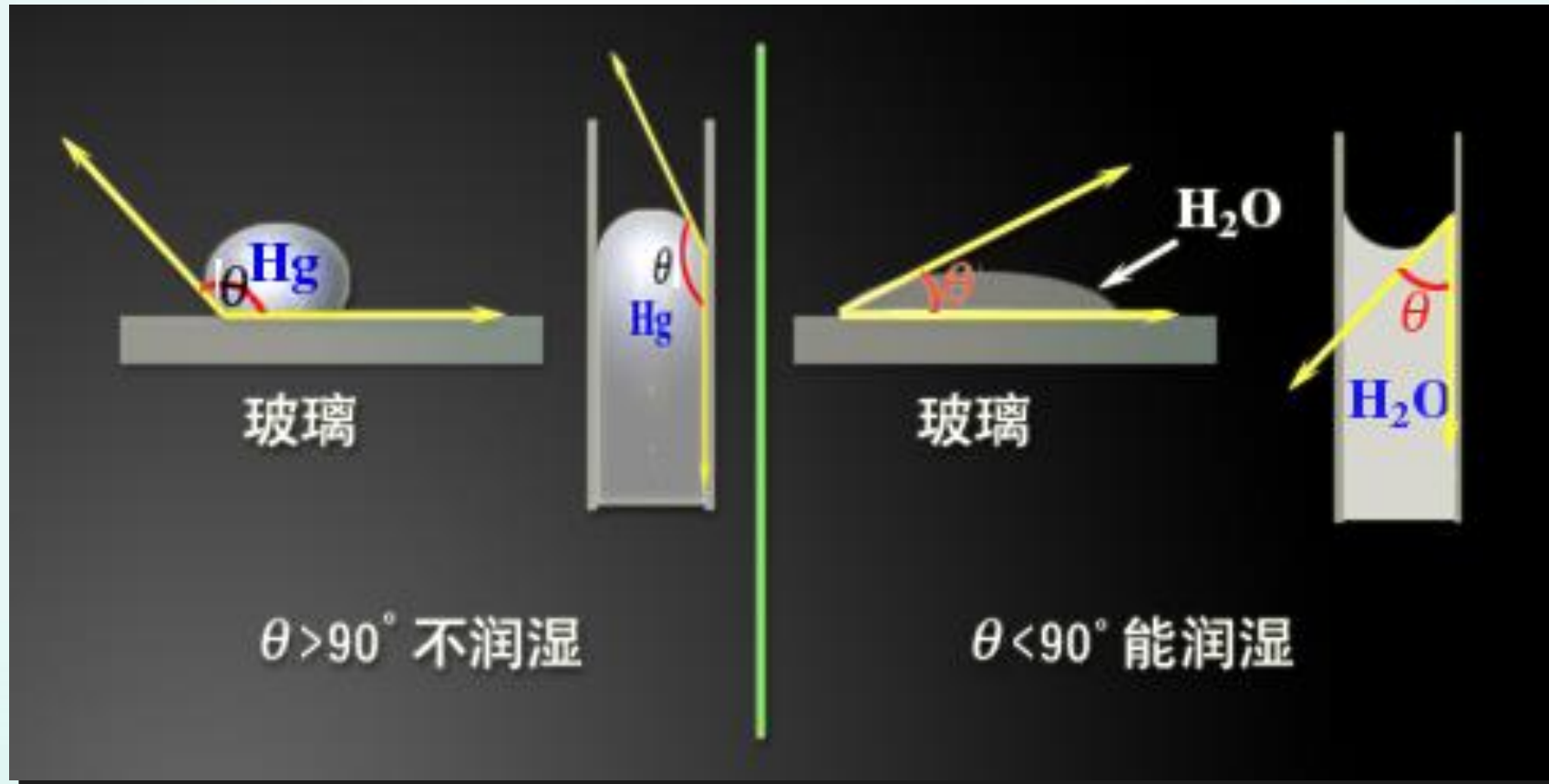
$$S = -\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s}$$

S 称为铺展系数，若 $S > 0$ ，说明液体可以在固体表面自动铺展。



接触角与润湿方程

在气、液、固三相交界点，气-液与液-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

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

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

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

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

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

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

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。



润湿作用应用例子

- 洗涤作用
- 矿物的泡沫浮选
- 采油
- 防水防油
- 纺织品印染渗透剂
- 医药农药
- 热交换器

还有其它应用
!



§ 13.7 表面活性剂及其作用

表面活性剂分类(掌握)

*表面活性剂的结构对其效率及能力的影响(了解)

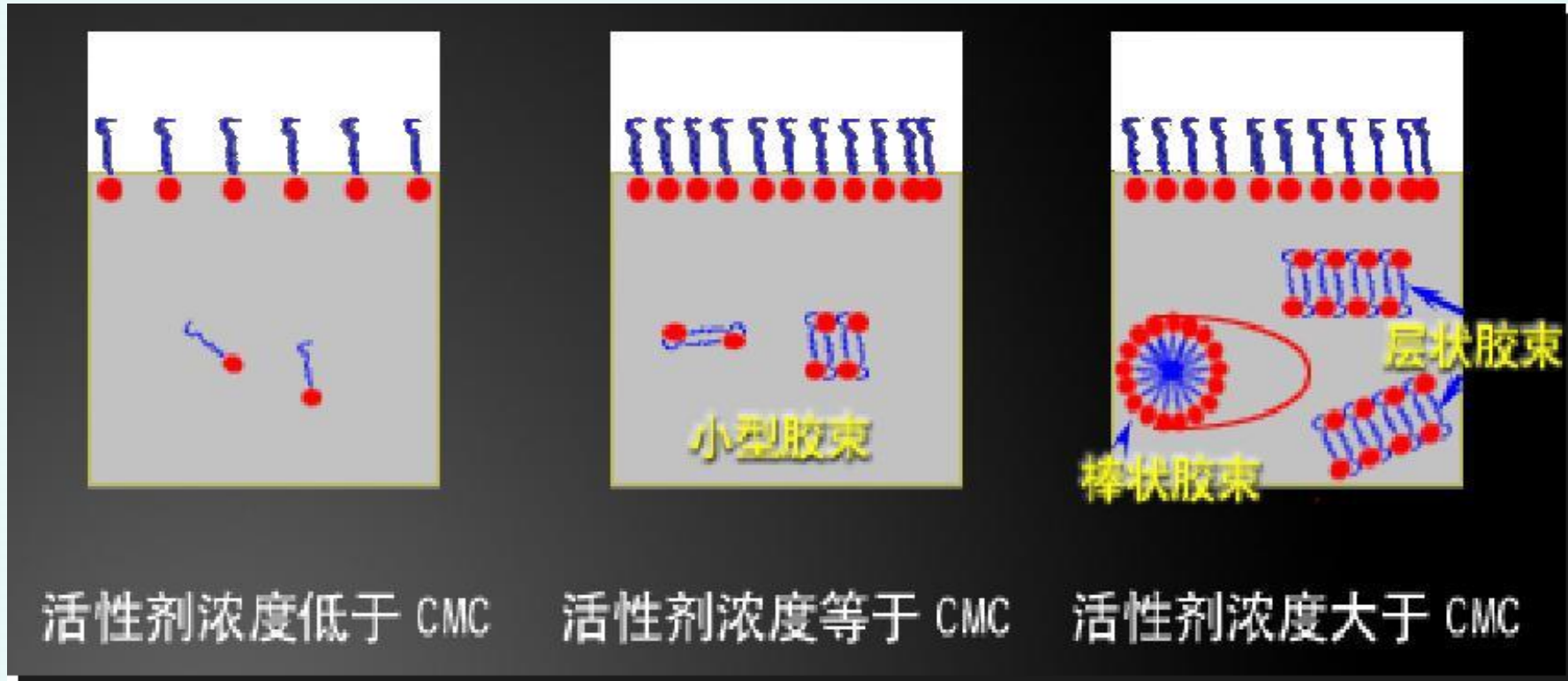
*表面活性剂的HLB值(了解)

表面活性剂在水中的溶解度(重点掌握CMC)

表面活性剂的一些重要作用及其应用(掌握)



表面活性剂在水中的定向排列



表面活性剂重要性质：

- (1) 表面吸附与定向排列； (2) 形成胶束



胶束(micelle) (重要)

表面活性剂是两亲分子。溶解在水中达一定浓度时，其非极性部分会自相结合，形成聚集体，使憎水基向里、亲水基向外。

这种多分子聚集体称为胶束。

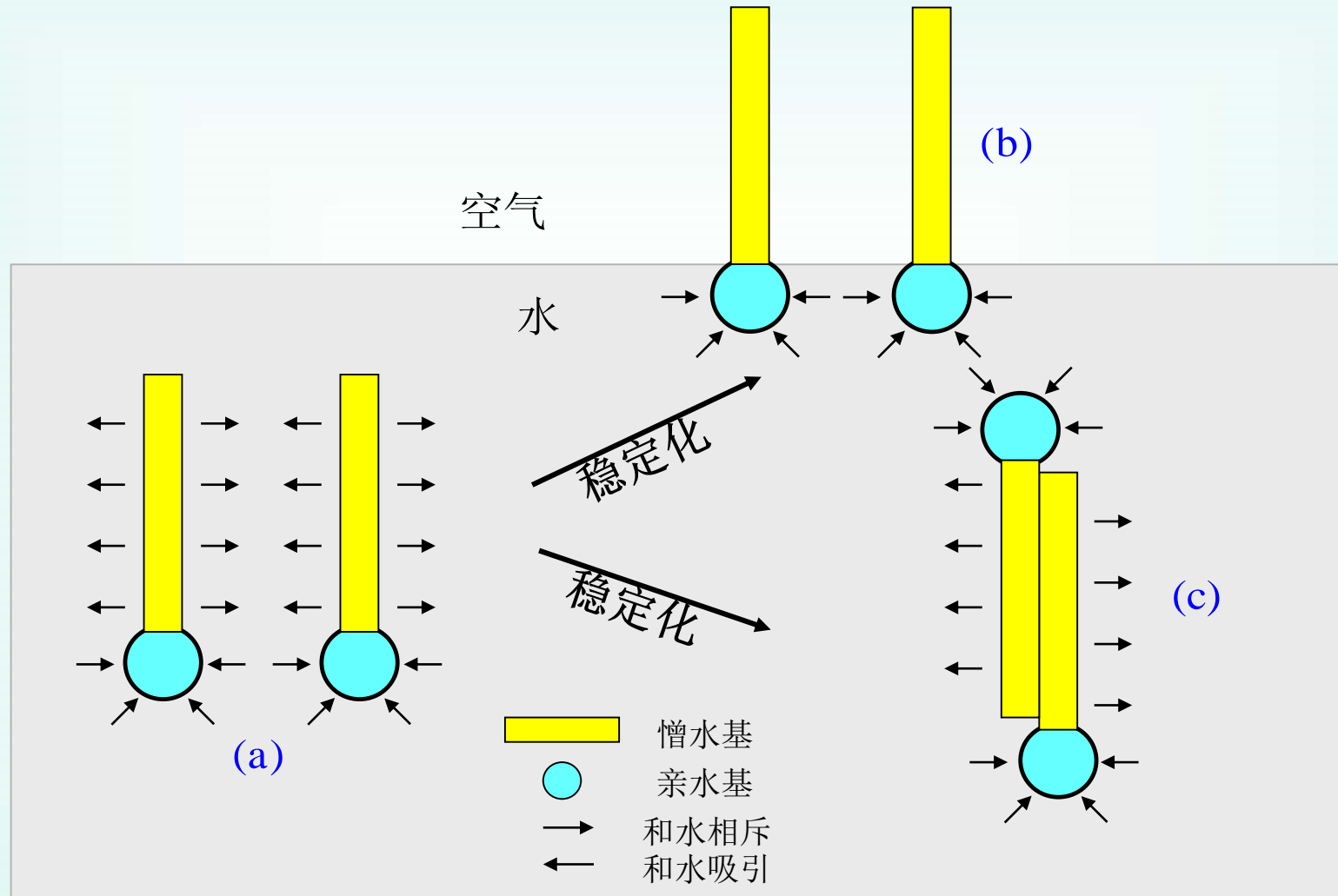
随着亲水基不同和浓度不同，形成的胶束可呈现棒状、层状或球状等多种形状。

形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度 (CMC)

继续增加表面活性剂的量，只能增加溶液中胶束的数量和大小

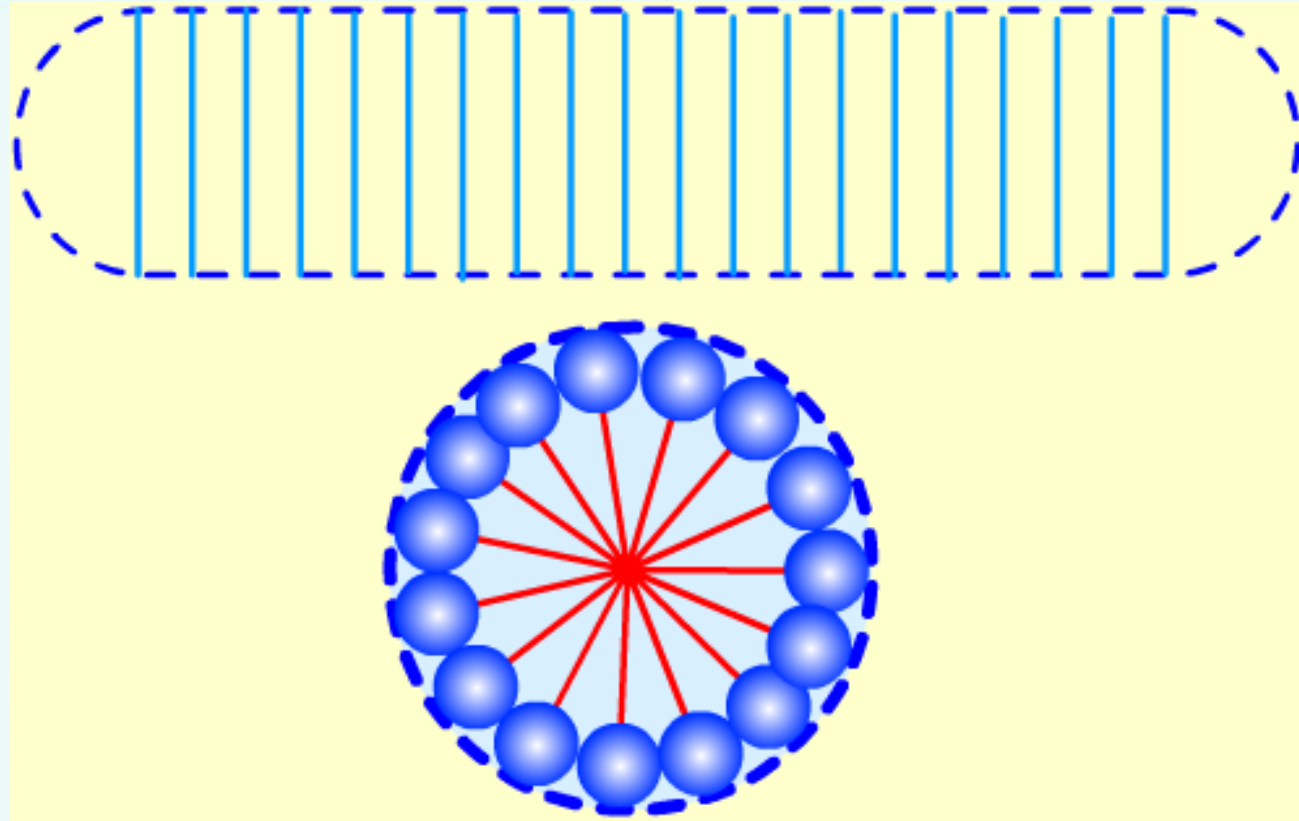


形成胶束的稳定化过程





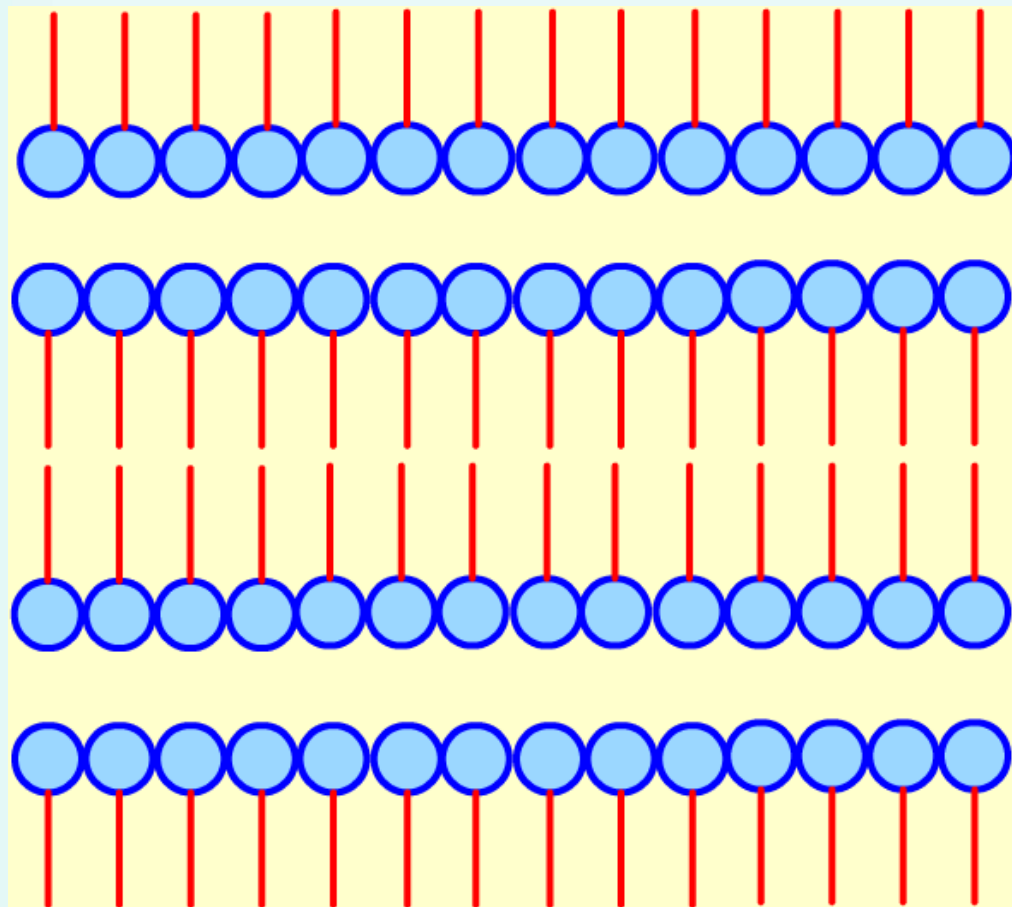
胶束的形状



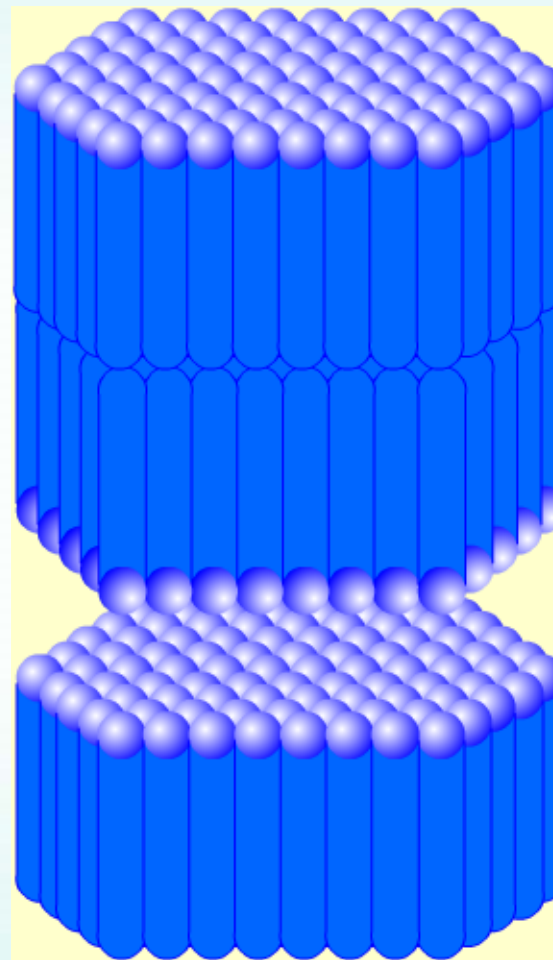
Debye的腊肠式胶团



胶束的形状



广延的层状胶团



有一定大小的层状胶团



临界胶束浓度（掌握）

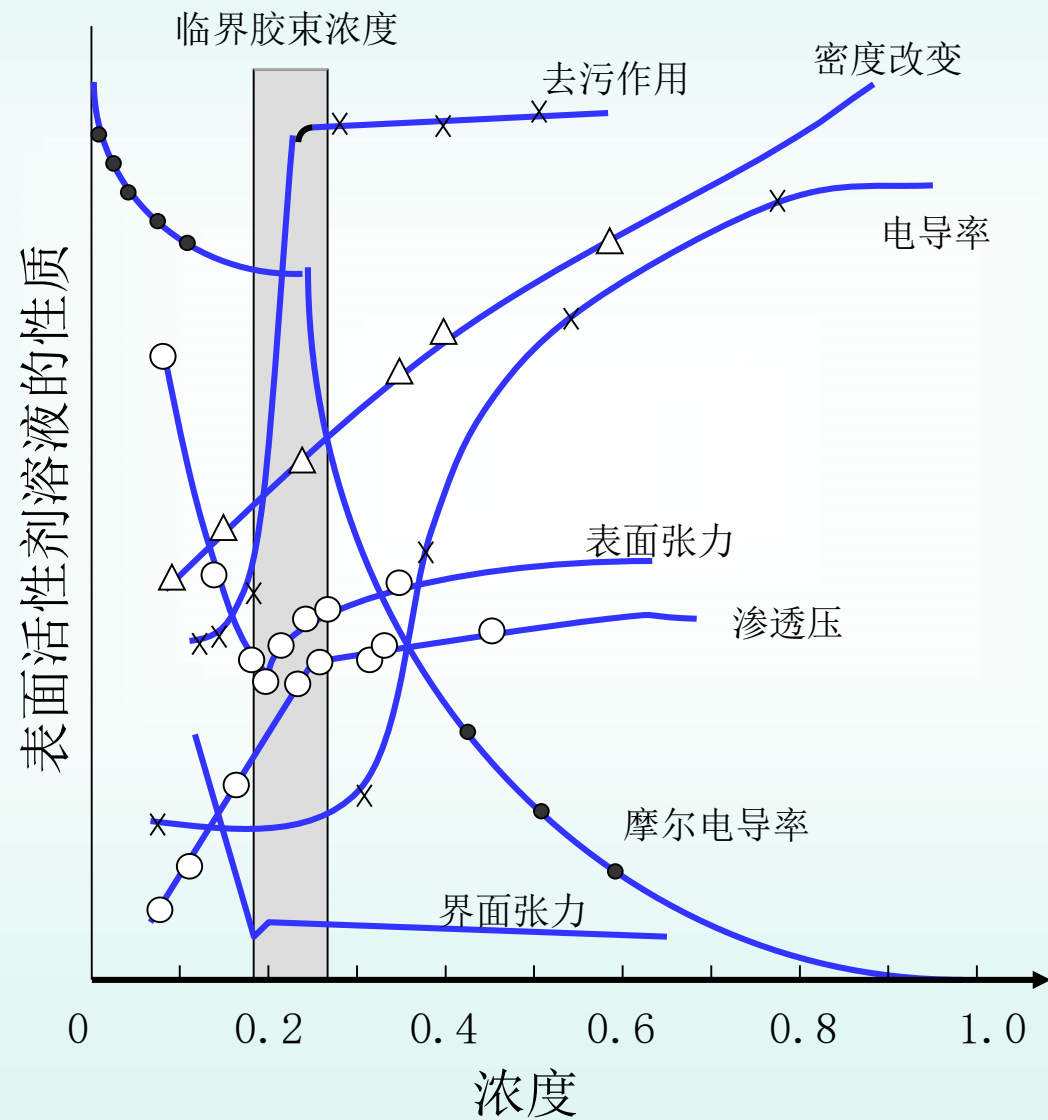
表面活性剂在水中随着浓度增大，表面上聚集的活性剂分子形成定向排列的紧密单分子层，多余的分子在体相内部也三三两两的以憎水基互相靠拢，聚集在一起形成胶束。

这种开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度，简称 CMC

这时溶液性质与理想性质发生偏离，在表面张力对浓度绘制的曲线上会出现转折。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。



临界胶束浓度时各种性质的突变





*表面活性剂的HLB值 了解

表面活性剂都是两亲分子，由于亲水和亲油基团的不同，很难用相同的单位来衡量

Griffin（格里芬）提出了用**HLB**(hydrophile-lipophile balance, 亲水亲油平衡)值来表示表面活性剂的**亲水性**

$$\text{HLB值} = \frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量} + \text{憎水基质量}} \times 100/5$$

例如：石蜡无亲水基，所以 HLB=0

聚乙二醇，全部是亲水基，HLB=20。

其余**非离子型表面活性剂**的HLB值介于0~20之间。



根据需要，可根据HLB值选择合适的表面活性剂

例如：HLB值在2~6之间，作油包水型的乳化剂

8~10之间作润湿剂；

12~18之间作为水包油型乳化剂。

HLB值	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
		——	——	——	——	——	——	——			
	石蜡	W/O乳化剂	润湿剂		洗涤剂	增溶剂					
							——			聚乙二醇	
							O/W乳化剂				



表面活性剂的一些重要作用及其应用（自学，掌握）

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° 。



§ 13.8 固体表面的吸附

固体表面的特点

吸附等温线（了解）

Langmuir 吸附等温式（重点）

混合气体的Langmuir吸附等温式（了解）

Freundlich等温式（了解）

BET多层吸附公式（了解）

Тёмкин方程式（了解）

吸附现象的本质——化学吸附和物理吸附（掌握）

化学吸附热（了解）

影响气-固界面吸附的主要因素（了解）

固体在溶液中的吸附——吸附等温线（了解）



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**



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



吸附等温线的类型（了解）

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。

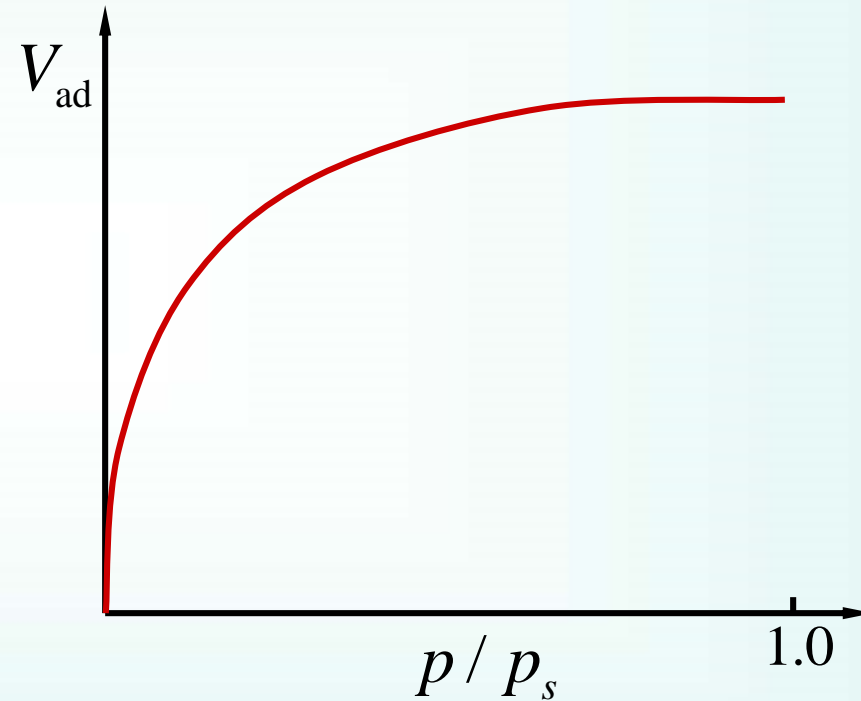
常见的吸附等温线有如下5种类型：（图中 p/p_s 称为**比压**， p_s 是吸附质在该温度时的饱和蒸汽压， p 为吸附质的压力）



吸附等温线的类型

(1) 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。

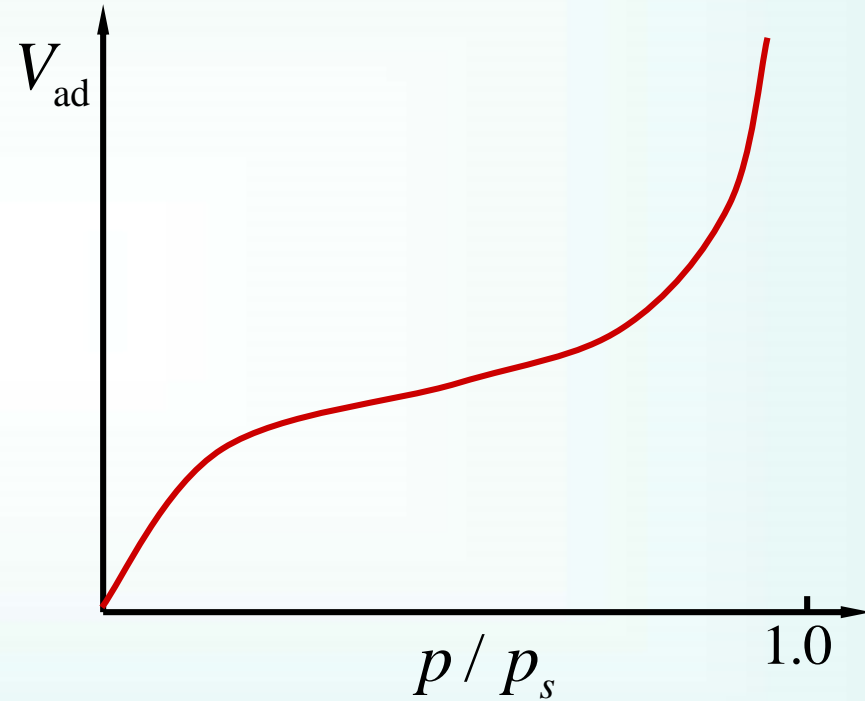




吸附等温线的类型

(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。

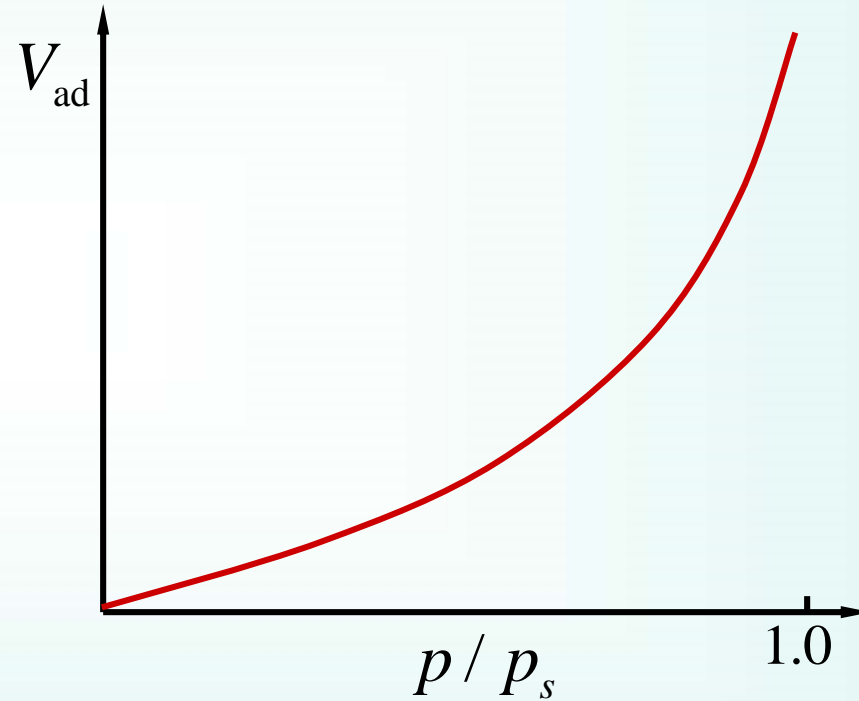




吸附等温线的类型

(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此
种类型。

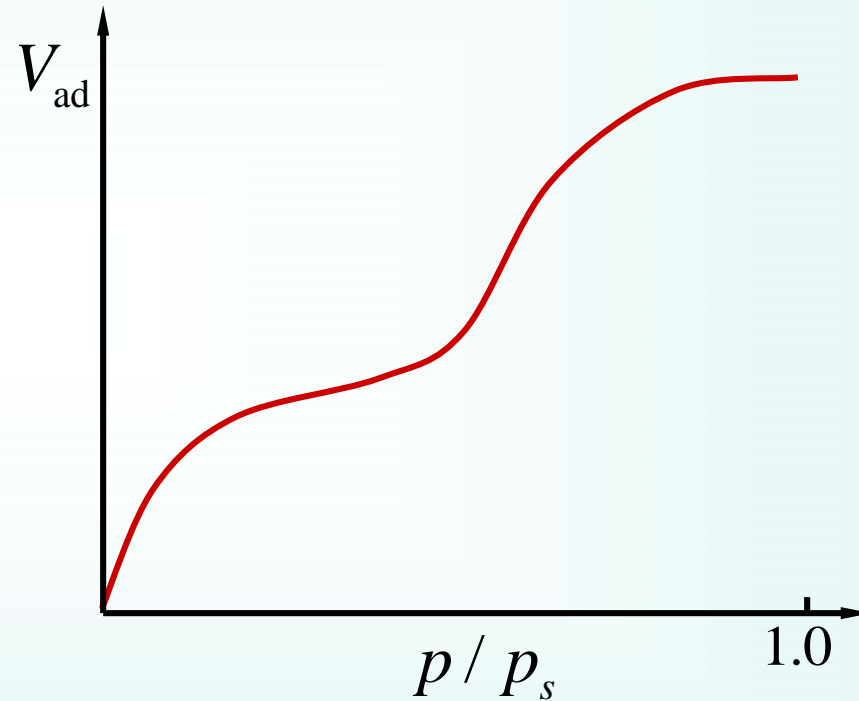




吸附等温线的类型

(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。

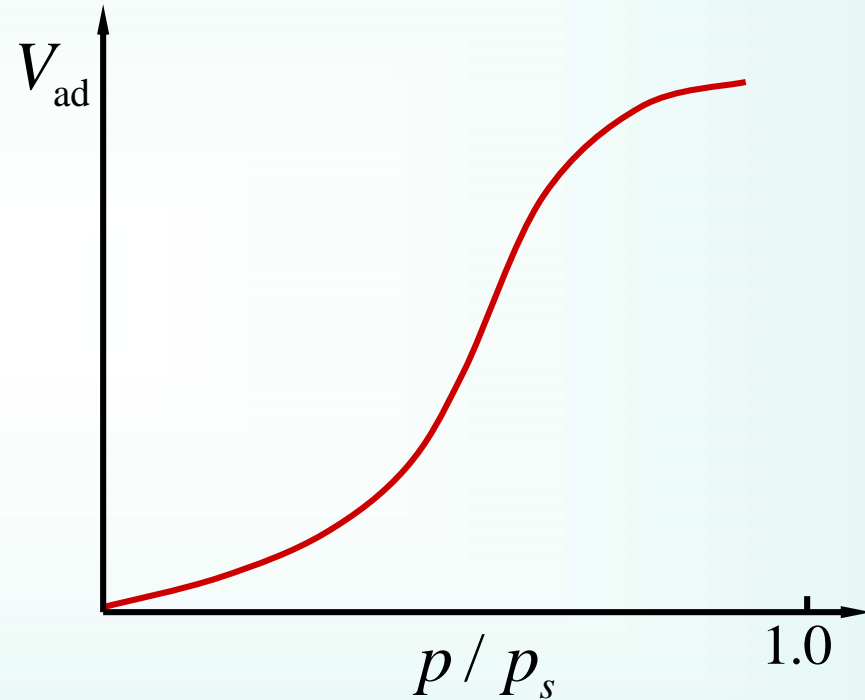




吸附等温线的类型

(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。



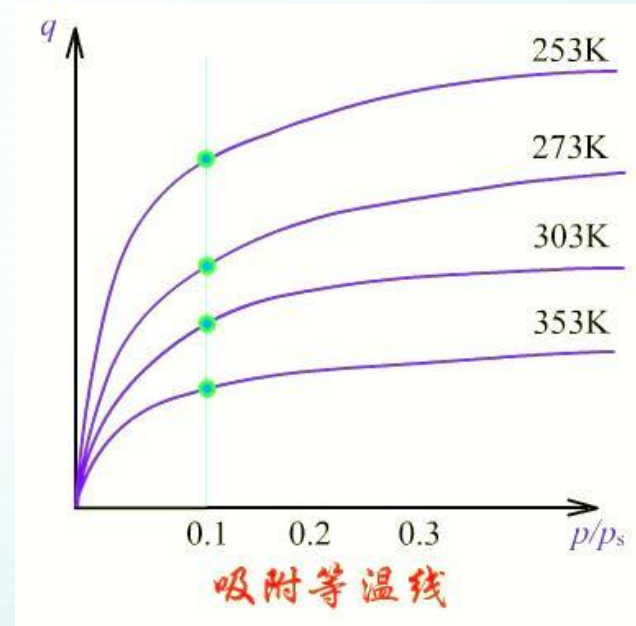


吸附等压线

保持压力不变，吸附量与温度之间的关系曲线称为**吸附等压线**。

吸附等压线**不是**用实验直接测量的，而是在实验测定等温线的基础上画出来的。

在实验测定的一组吸附等温线上，选定比压为0.1，作垂线与各等温线相交。



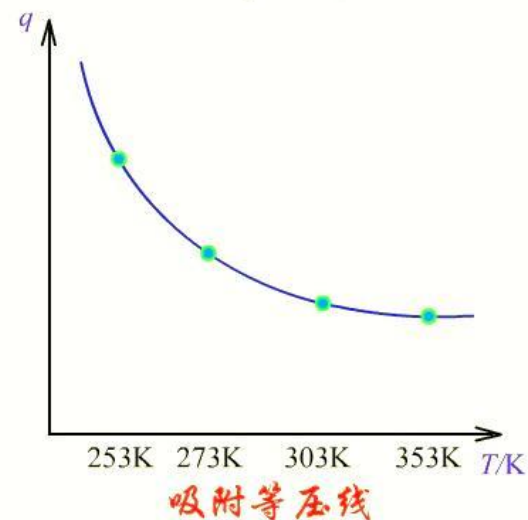
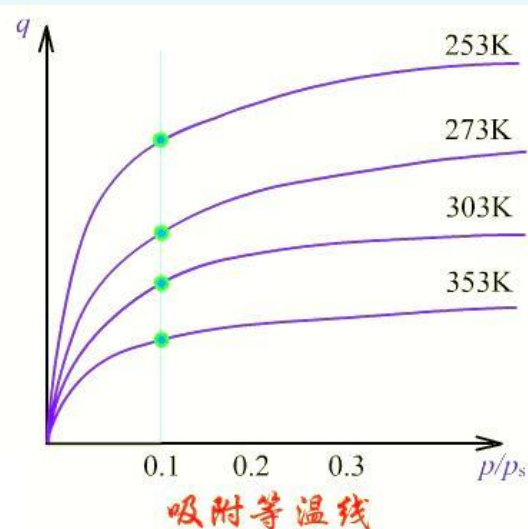


吸附等压线

根据交点的吸附量和温度，
作出一条 $q \sim T$ 曲线，这就是比压为
0.1时的等压线。

从图上可见，保持比压不变，
吸附量随着温度的升高而下降。

用相同的方法，选定不同的比
压，可以画出一组吸附等压线。



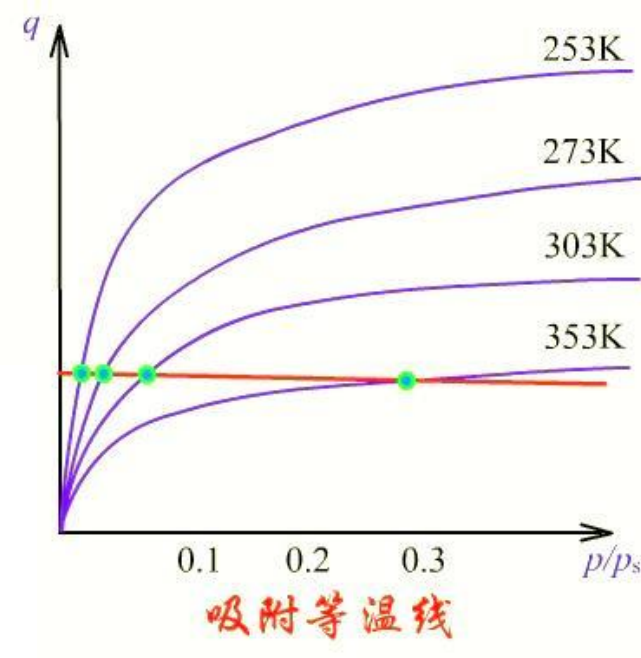


吸附等量线

保持吸附量不变，**压力与温度**之间的关系曲线称为吸附等量线。

吸附等量线**也不是**用实验直接测量的，而是在实验测定等温线的基础上画出来的。

在实验测定的一组吸附等温线上，选定吸附量为 q_1 ，作水平线与各等温线相交。





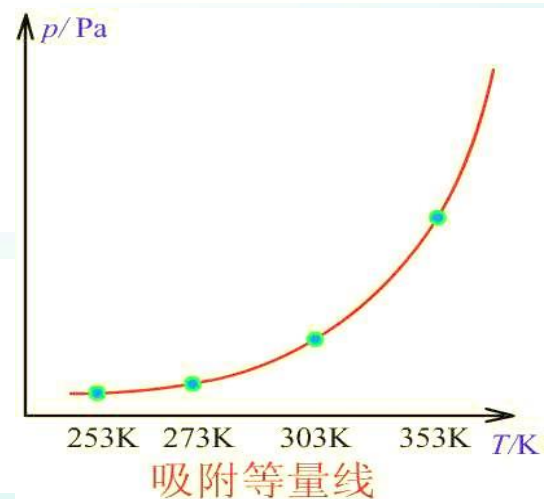
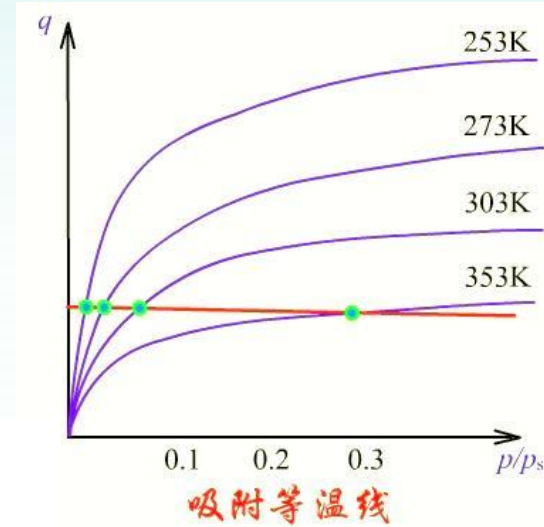
吸附等量线

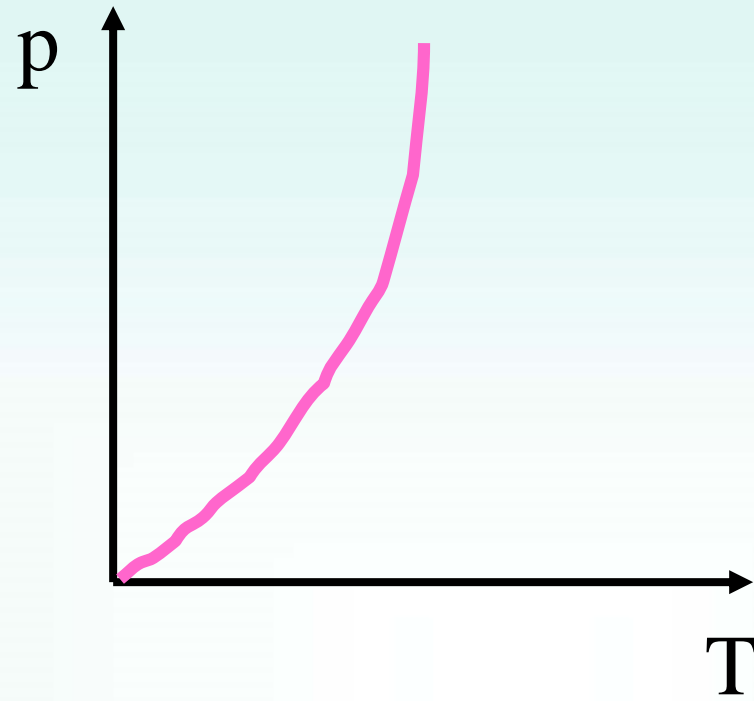
吸附热力学

根据交点的温度与压力，画出一条 $p\sim T$ 线，这就是吸附量为 q_1 时的吸附等量线。

从图上可见，保持吸附量不变，当温度升高时，压力也要相应增高。从等量线上可以求出吸附热。

选定不同的吸附量，可以画出一组吸附等量线。





$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = -\frac{\Delta H'_a}{RT^2}$$

$\Delta H'_a$: adsorption heat at constant amount



Langmuir吸附等温式（掌握） 吸附动力学

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。



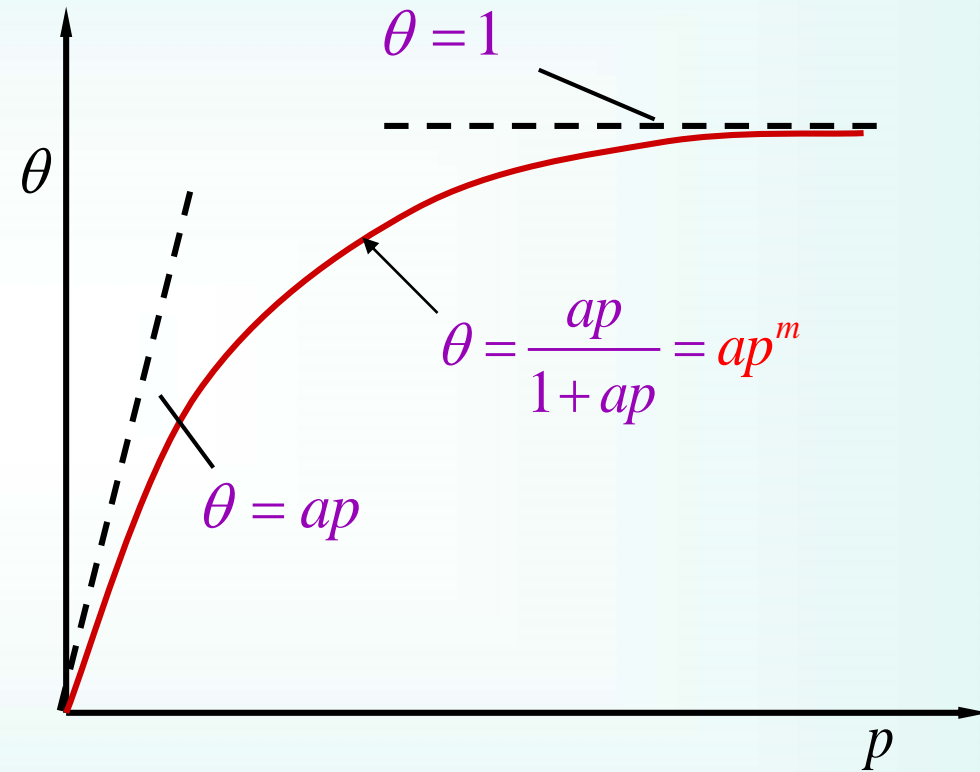
以 θ 对 p 作图，得：

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

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， $\theta = \alpha p^m$ ， 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 。

V_m 是一个重要参数。

从吸附质分子截面积 A_m ，可计算吸附剂的总表面积 S 和比表面 A 。

$$S = A_m L n$$

$$n = V_m / (22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{STP})$$

$$A = S / m \quad m \text{ 为吸附剂质量}$$



Langmuir吸附等温式的局限性：

Langmuir吸附等温式在吸附理论中起了一定的作用，但它的单分子层吸附、表面均匀等假设并不完全与事实相符，是吸附的理想情况。

在覆盖度 θ 较大时，Langmuir吸附等温式不适用。



Freundlich 等温式（了解）

Freundlich吸附等温式有两种表示形式：

$$(1) \quad q = kp^{1/n}$$

q : 吸附量, cm^3/g
 k, n 是与温度、系统有关的常数。

$$(2) \quad \frac{x}{m} = k' p^{1/n}$$

x : 吸附气体的质量
 m : 吸附剂质量
 k', n 是与温度、系统有关的常数。

Freundlich吸附公式对 θ 的适用范围比Langmuir公式要宽，适用于物理吸附、化学吸附和溶液吸附

- (a) 吸附为单分子层吸附 (b) 固体表面是不均匀的
(c) 特点：没有饱和吸附值。



BET多层吸附公式

由Brunauer-Emmett-Teller三人提出的多分子层吸附公式简称**BET公式**。

他们接受了Langmuir理论中关于**固体表面是均匀**的观点，但他们认为**吸附是多分子层的**。当然**第一层吸附与第二层吸附**不同，因为相互作用的对象不同，因而**吸附热也不同**，第二层及以后各层的吸附热接近凝聚热。

在这个基础上他们导出了**BET**吸附二常数公式。



BET多层吸附公式

$$V = V_m \frac{cp}{(p_s - p)[1 + (c - 1)p / p_s]}$$

式中两个常数为 c 和 V_m ， c 是与吸附热有关的常数， V_m 为铺满单分子层所需气体的体积。 p 和 V 分别为吸附时的压力和体积， p_s 是实验温度下吸附质的饱和蒸汽压。

BET公式主要应用于测定固体催化剂的比表面



BET多层吸附公式

为了使用方便，将二常数公式改写为：

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_s}$$

用实验数据 $\frac{p}{V(p_s - p)}$ 对 $\frac{p}{p_s}$ 作图，得一条直线。从直线的斜率和截距可计算两个常数值 c 和 V_m ，从 V_m 可以计算吸附剂的比表面：

$$S = \frac{A_m L V_m}{22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

A_m 是吸附质分子的截面积，要换算到标准状态(STP)。



BET多层吸附公式

二常数公式较常用，比压一般控制在
0.05~0.35之间。

比压太低，建立不起多分子层物理吸附；

比压过高，容易发生毛细凝聚，使结果偏高。



吸附现象的本质——物理吸附和化学吸附（掌握）

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。



物理吸附

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42kJ/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

Physical adsorption and chemical adsorption

物理吸附和化学吸附的比较

物理吸附

化学吸附

吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小(~液化热)	较大
选择性	无选择性	有选择性
稳定性	不稳定,易解吸	稳定
分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速率	较快, 受温度影响小	较慢. 受温度影响大



化学吸附热（了解）

吸附热的定义：

在吸附过程中的热效应称为吸附热。物理吸附过程的热效应相当于气体凝聚热，很小；化学吸附过程的热效应相当于化学键能，比较大。

吸附热的取号：

吸附是放热过程，但是习惯把吸附热都取成正值

固体在等温、等压下吸附气体是一个自发过程， $\Delta G < 0$ ，气体从三维运动变成吸附态的二维运动，熵减少， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ， $\Delta H < 0$ 。



吸附热的分类（了解，自学）

积分吸附热

等温条件下，一定量的固体吸附一定量的气体所放出的热，用 Q 表示。积分吸附热实际上是各种不同覆盖度下吸附热的平均值。显然覆盖度低时的吸附热大。

微分吸附热

在吸附剂表面吸附一定量气体 q 后，再吸附少量气体 dq 时放出的热 dQ ，用公式表示吸附量为 q 时的微分吸附热为：

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial q} \right)_T$$



吸附热的测定（自学，了解）

(1) **直接用实验测定** 在高真空体系中，先将吸附剂脱附干净，然后用精密的热量计测量吸附一定量气体后放出的热量。这样测得的是**积分吸附热**。

(2) **从吸附等量线求算** 在一组吸附等量线上求出不同温度下的 $(\partial p/\partial T)_q$ 值，再根据Clausius-Clapeyron方程得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = \frac{Q}{RT^2} \quad Q \text{就是某一吸附量时的等量吸附热，近似看作微分吸附热.}$$

(3) **色谱法** 用气相色谱技术测定吸附热。



影响气-固界面吸附的主要因素（了解）

影响气-固界面吸附的主要因素有：温度、压力以及吸附剂和吸附质的性质。

(1) 温度：无论物理吸附还是化学吸附，温度升高时吸附量减少；

(2) 压力：无论物理吸附还是化学吸附，压力增加，吸附量和吸附速率皆增大。

(3) 吸附剂：极性吸附剂易于吸附极性吸附质，非极性吸附剂则易于吸附非极性物质。

(4) 吸附质：吸附质分子的结构越复杂，沸点越高，被吸附的能力越强。

酸性吸附剂易吸附碱性吸附质，反之亦然。



§ 13.9 气-固相表面催化反应（吸附动力学）

化学吸附与催化反应

气-固相表面催化反应速率

了解

- * 气-固相系统中的吸附速率和解吸速率方程式
- * 从物理吸附转变为化学吸附的势能曲线示意图
- * 对五种类型吸附等温线的说明
- * BET多分子层吸附等温式的导出



化学吸附与催化反应

吸附是气—固相多相催化反应的必经阶段

比表面的大小直接影响反应的速率，增加催化剂的比表面总是可以提高反应速率。因此人们多采用比表面大的海绵状或多孔性的催化剂。

固体表面是不均匀的，在表面上有活性的地方只占催化剂表面的一小部分。

好的催化剂吸附的强度应恰到好处，太强太弱都不好，并且吸附和解吸的速率都应该比较快。



气-固相表面催化反应速率

多相催化在固体催化剂表面上实现有下列五步：

- (i) 反应物从气体本体**扩散**到固体催化剂表面；
- (ii) 反应物被催化剂表面所**吸附**；
- (iii) 反应物在催化剂表面上进行**化学反应**；
- (iv) 生成物从催化剂表面上**脱附**；
- (v) 生成物从催化剂表面**扩散**到气体本体中。

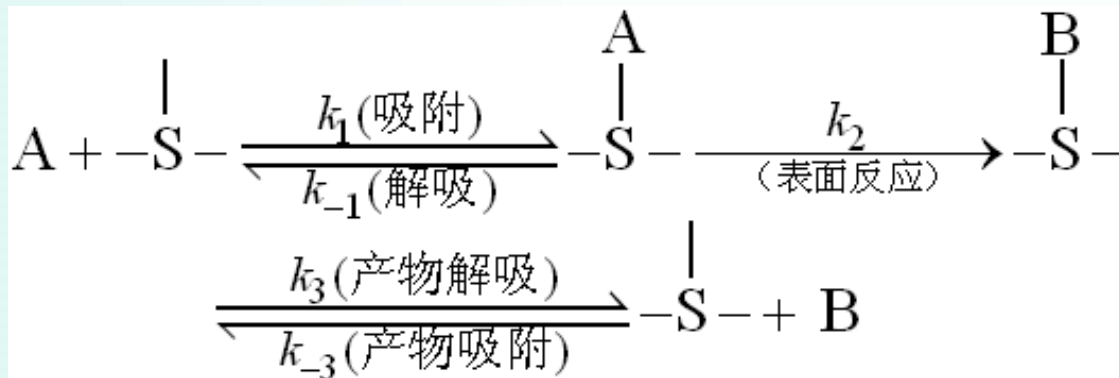
在一连串的步骤中，由于控制步骤不同，速率的表示式也不同。



气-固相表面催化反应速率

现在讨论**表面反应**为速率控制步骤的速率表示式

1. **单分子反应**：假定反应是由反应物的单种分子，在表面上通过如下的步骤来完成反应：



式中S表示催化剂表面上的活性中心，A-S、B-S表示吸附在活性中心的A、B分子。

由于吸附和解吸过程为快步骤，所以反应速率由**表面反应过程控制**，因此反应速率应正比于反应物分子A的表面覆盖率 θ_A ，即

设表面反应为速决步

$$r = k_2 \theta_A$$



$$r = k_2 \theta_A \quad \theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

(a) 如果 $a_A p_A \ll 1$

若反应物A的吸附很弱，即 a_A 很小，**或压力很小**。

$$r = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 a_A p_A = k p_A \quad \text{一级反应}$$

(b) 如果 $a_A p_A \gg 1$

若反应物A的吸附很强，即 a_A 很大，**或压力很大**。

$$r = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 \quad \text{零级反应}$$

$$p_A = p_{A_0} - k_2 t$$

此时，固体表面完全被反应物分子覆盖，改变压力对反应物分子在表面的浓度几乎没影响，因此反应速率维持恒定。

例如， NH_3 在金属钨上的分解就属于这一类型



(c) 如果压力适中，反应级数处于 $0 \sim 1$ 之间

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

由以上讨论可以看出：

(1) 从吸附的强弱来看，**吸附很强时为零级反应，吸附很弱时为一级反应**，吸附不强不弱时反应级数介于 $0 \sim 1$ 之间。

(2) 从反应物的压力来看，**高压下为零级反应，低压下为一级反应**，在中压范围内反应级数介于 $0 \sim 1$ 之间。

例如： PH_3 在钨表面的分解，当温度在 $883\text{K} \sim 993\text{K}$ 时，压力 $130 \sim 660\text{Pa}$ ，为零级反应；压力 $0 \sim 260\text{Pa}$ ，为分数级反应；压力 $0.13 \sim 1.3\text{Pa}$ ，为一级反应。



本章基本要求

- 1. 了解发生各种表面现象的根本原因，掌握表面**Gibbs**自由能和表面张力的概念，了解其异同点。
- 2. 了解弯曲表面下附加压力产生的根本原因，会熟练使用**Laplace**公式。
- 3. 了解弯曲表面上的蒸气压与平面相比有何不同，能熟练使用**Kelvin**公式计算凸面和凹面下的蒸气压，会用这个基本原理来解释常见的过饱和现象。
- 4. 了解产生表面吸附的原因，会用**Gibbs**吸附等温式解释表面活性剂和非表面活性剂的表面超额情况。并会用之计算吸附质分子的截面积。
- 5. 了解表面活性剂在润湿、发泡、增溶、乳化、洗涤等方面的作用。
- 6. 了解固体表面吸附基本原理、会使用吸附等温式。
- 7. 理解物理吸附和化学吸附的异同点。
- 8. 会用动力学的方法分析气体在固体催化剂表面反应的动力学



二 . 把握学习要点的建议

- 所有表面现象产生的根本原因，是由于表面分子（原子）受力不均匀所造成的。
- 由于表面分子（原子）具有这个不平衡的剩余力场，使得固体和液体表面都有吸附能力，使得在弯曲表面下产生附加压力，而由于这个附加压力使得弯曲表面上的蒸气压与平面不同，因而产生了一系列的过饱和现象。
- 所以，本章主要掌握表面现象产生的根本原因和**Laplace**公式、**Kelvin**公式和**Gibbs**吸附等温式的意义和运用。
- 表面**Gibbs**自由能和表面张力虽然数量相同，用同一符号表示，但它们的物理意义和单位却不同，是从不同的角度来阐述表面分子受力不均匀的情况。
- 表面化学基本原理的应用十分广泛，表面现象在生产、生活、生命和环境等各个方面都有体现，各种表面活性剂被广泛应用于化工、制药、纺织、食品、采矿、农业及洗涤等各种领域。



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。