

物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

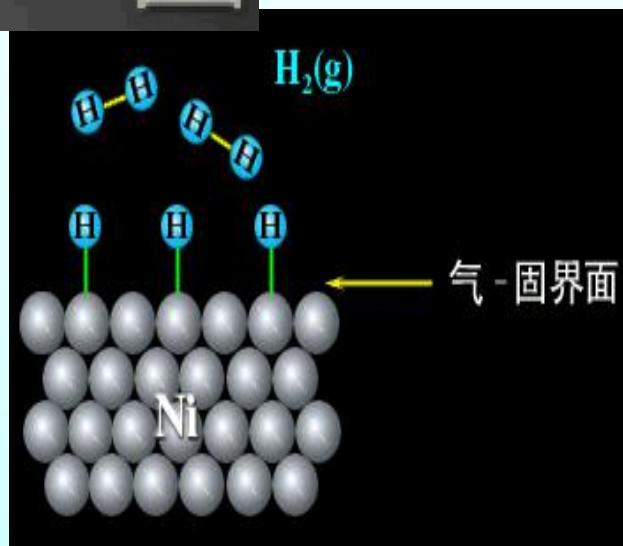
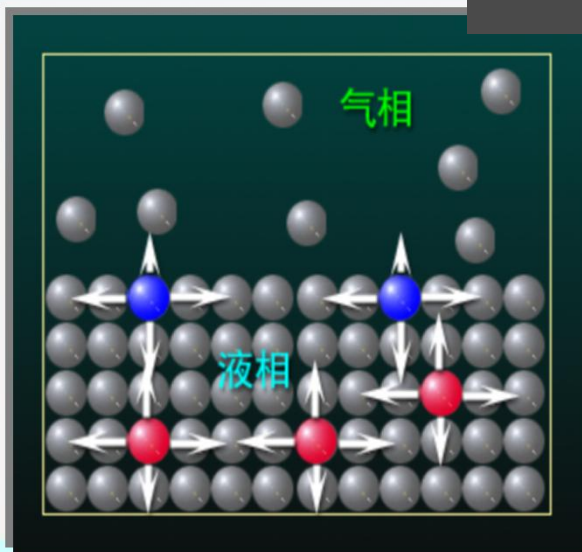
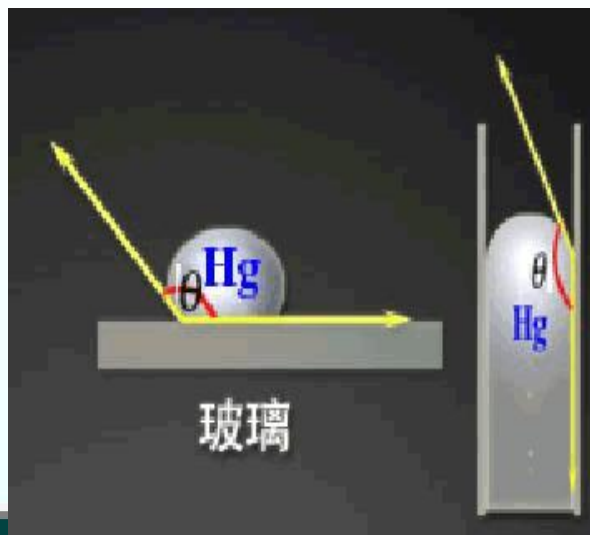
2019年3月

物理化学

第十三章

表面物理化学

第十三章 表面物理化学



扬-拉普拉斯公式

1805年Young-Laplace导出了附加压力与曲率半径之间的关系式：

一般式：
$$P_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

特殊式（对球面）：

$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

根据数学上规定，凸面的曲率半径取正值，凹面的曲率半径取负值。所以，凸面的附加压力指向液体，凹面的附加压力指向气体，即附加压力总是指向球面的球心。

弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_g = \frac{2\gamma V_m(1)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

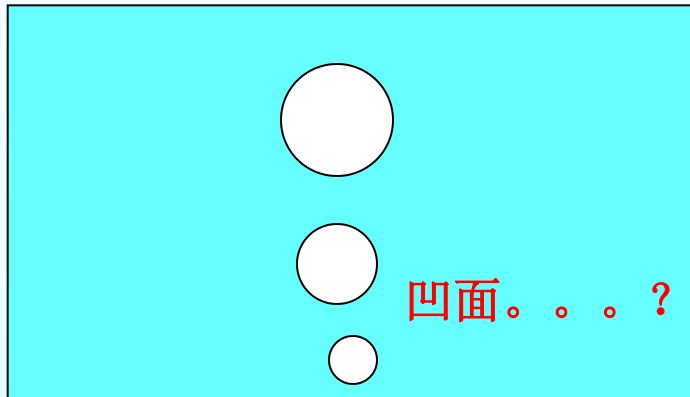
对凸面， R' 取正值， R' 越小，液滴的蒸汽压越高，越容易挥发。

对凹面， R' 取负值， R' 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。越不易挥发。

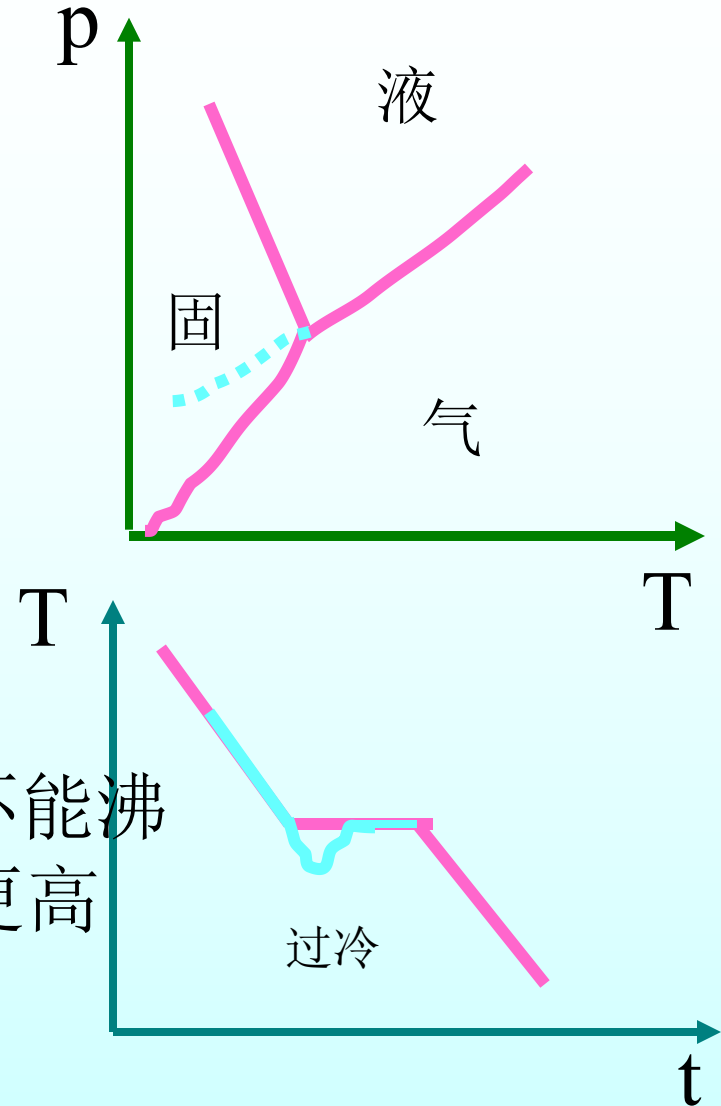
开尔文公式的应用-介稳状态和新相的生成

过热液体、过冷液体、
过饱和蒸汽——介稳状态

过热液体-暴沸现象

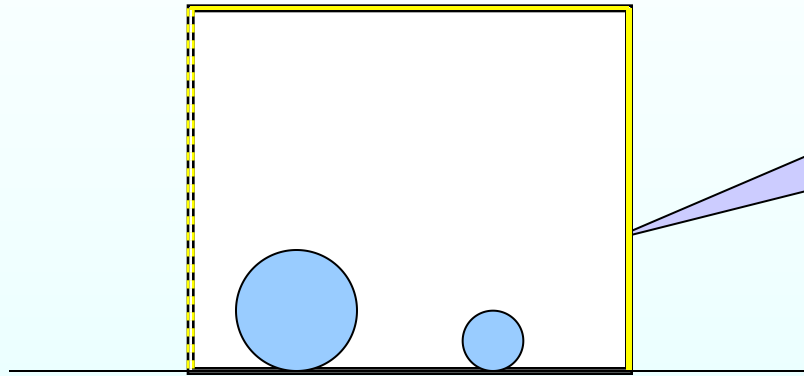


100°C时，小气泡内 $p_g < p_0 + p_s$ ，不能沸腾。直到T超过100°C，在一个更高的温度下， $p_g = p_0 + p_s$ ，形成暴沸



问题1： 在进行蒸馏实验时要在蒸馏烧瓶中加些碎磁片或沸石以防止暴沸其道理何在？为什么烧开水不用加沸石头？

问题2：



密闭的玻璃罩；
里面有个大小不一的水珠

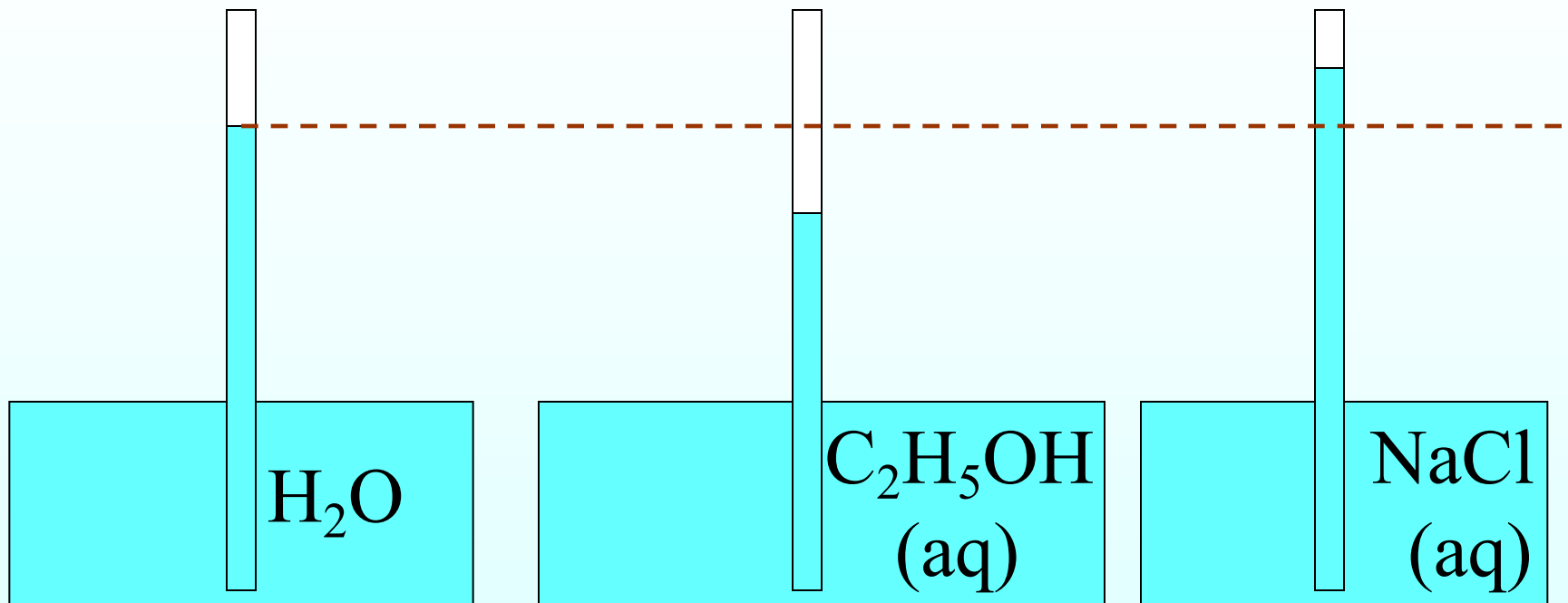
问题3： 如果在一杯含有极微小蔗糖晶粒的蔗糖饱和溶液中，投入一块较大的蔗糖晶体，在恒温密闭的条件下，放置一段时间，这时这杯溶液有什么变化？

13.3 溶液的表面吸附

1. 溶质对溶液表面张力的影响
2. 不同溶质的表面吸附状况
3. Gibbs 吸附等温式

Surface adsorption of solution

Effect of solute on surface tension of solution

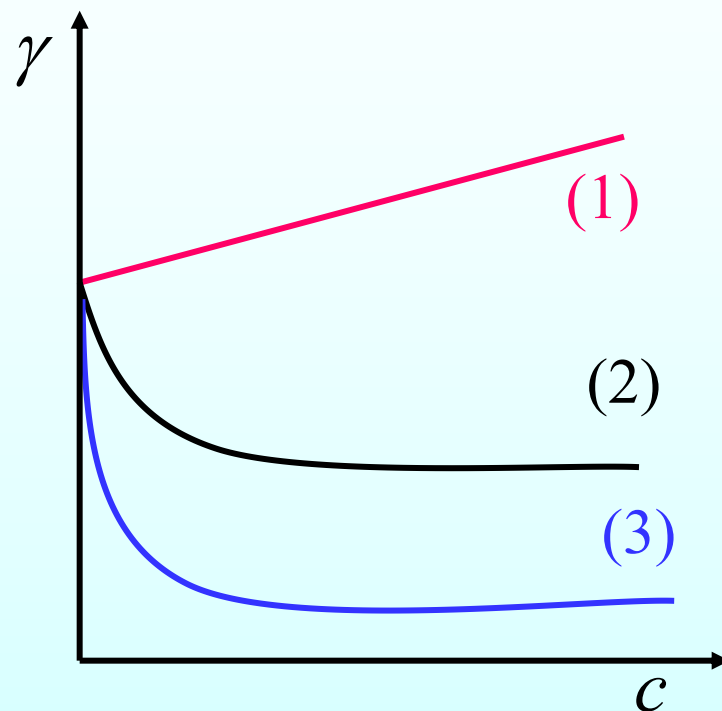


不同溶质的表面吸附状况

(1) 非表面活性物质

加入后,能使水的表面张力明显升高,如曲线(1)所示。

无机盐和不挥发的酸、碱等属于这一类。

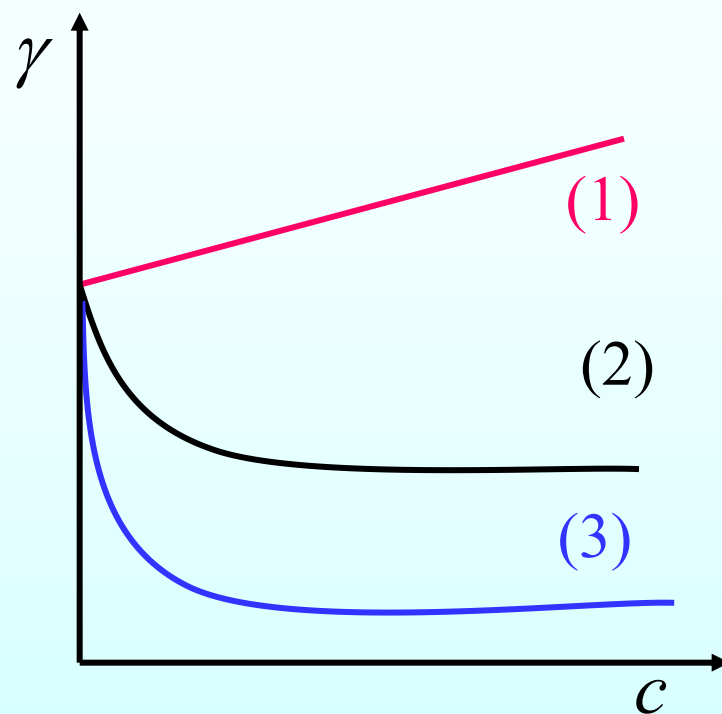


不同溶质的表面吸附状况

(2) 表面活性物质

加入后,能使水的表面张力降低,如曲线(2)所示。

短链脂肪酸、醇、酮、醛和胺等有机物属于这一类。

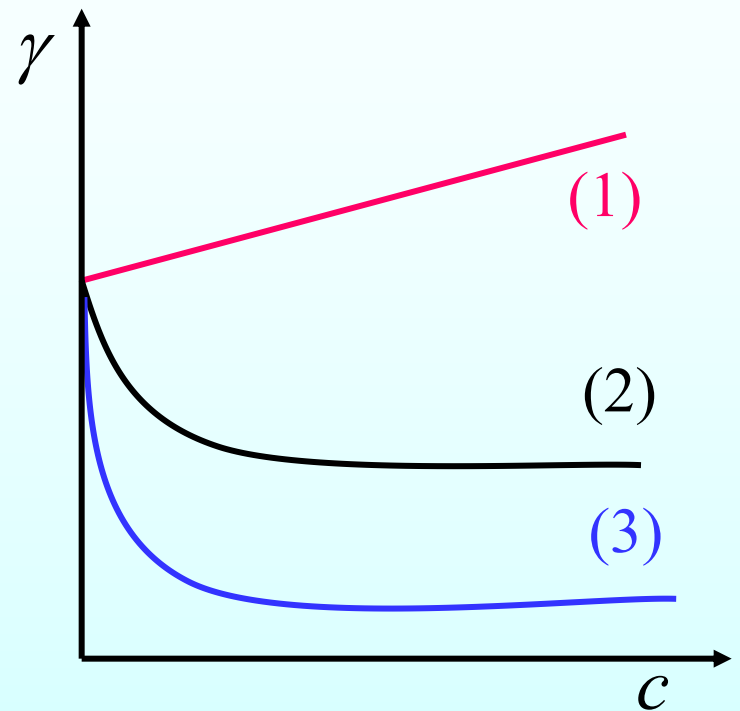


不同溶质的表面吸附状况

(3) 表面活性剂

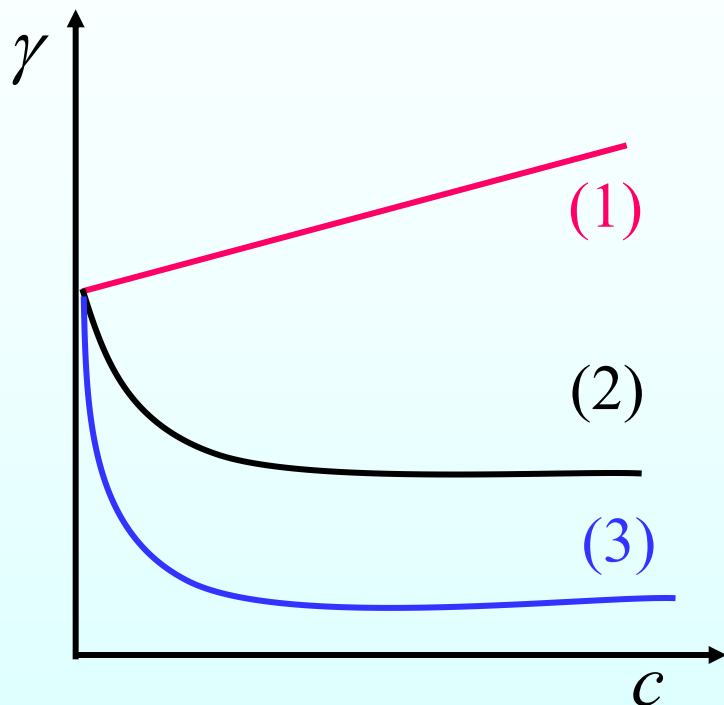
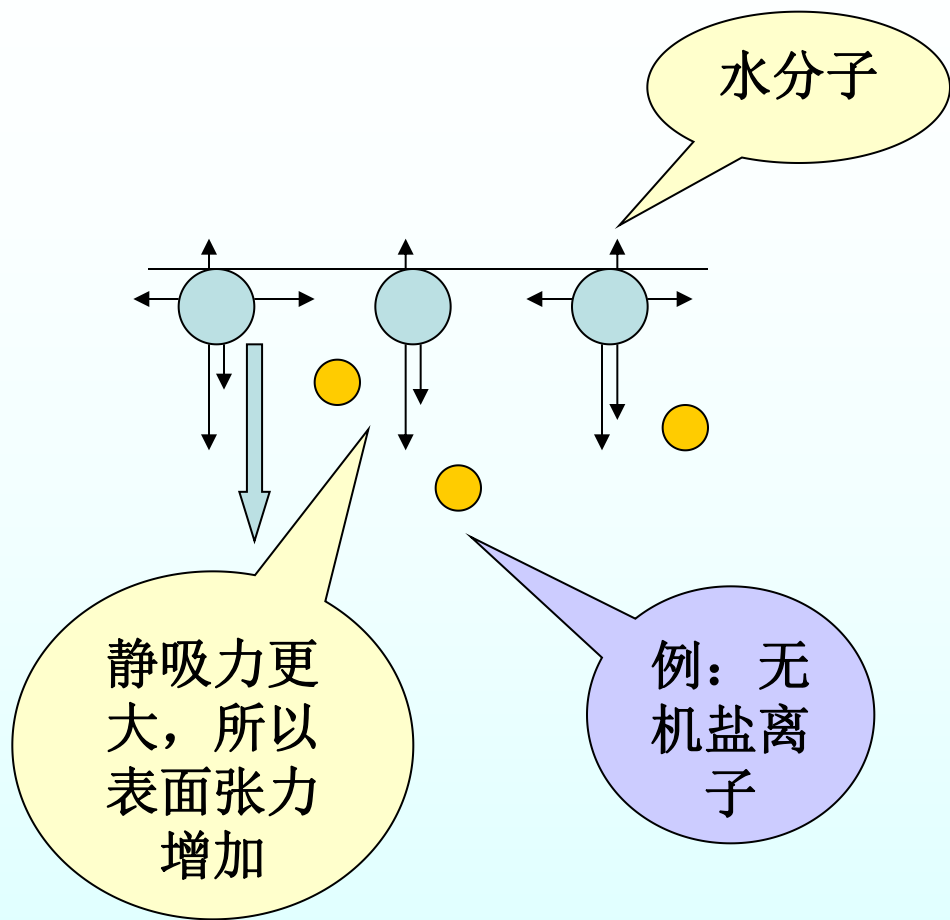
加入少量后,能使水的表面张力显著降低,到一定程度后基本不变,如曲线(3)所示。

8个碳以上的有机碳链与亲水基团组成的两亲分子属于这一类。



为什么水的表面张力会因加入溶质的不同而不同？

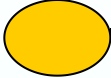
$$\delta W' = \gamma dA$$

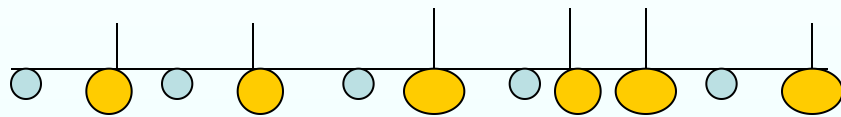


无机盐、不挥发性的酸、碱等溶质产生的离子对水分子吸引而倾向于将水分子拉入溶液。因此增加单位表面积所需功较纯水大。溶液表面张力增加。

为什么水的表面张力会因加入溶质的不同而不同？

表面活性剂

亲水基  疏水基



$$\delta W' = \gamma dA$$

表面活性剂具有两亲结构，不同基团各选择所亲的相而定向，表面活性剂分子由很大的趋势存在于两相界面上。进入或逃出水面的趋势取决于分子中极性与非极性基团的强弱对比。

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，增加单位表面积所需的功较纯水小，溶液表面张力下降。

Gibbs 吸附等温式

什么是Gibbs吸附等温式？

Gibbs用热力学方法，求得在定温下溶液浓度、表面张力与吸附量之间的定量关系的微分方程，称为Gibbs吸附等温式。

即

$$\Gamma_B = -\frac{a_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} \right)_T$$

或

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_T$$

a_B ， c_B 分别是溶质B的活度和浓度

Γ_B 是溶质B的表面超额（或表面超量、表面过剩）

Gibbs 吸附等温式

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_T$$

表面超量的物理意义是：

在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。

表面超额的单位： $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

表面超额的值可以是正值，即表面浓度大于本体浓度。

表面超额的值可以是负值，即表面浓度小于本体浓度。

Gibbs 吸附等温式

$$\Gamma_B = -\frac{a_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} \right)_T$$

$$(1) \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_T < 0 \quad \Gamma_B > 0$$

增加溶质B的浓度使表面张力下降，表面超额为正值，是正吸附。表面层中溶质浓度大于本体浓度。表面活性物质属于这种情况。

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_T > 0 \quad \Gamma_B < 0$$

增加溶质B的浓度使表面张力上升，表面超额为负值，是负吸附。表面层中溶质浓度小于本体浓度。非表面活性物质属于这种情况。

Mcbain 等验证Gibbs公式的实验结果

水溶液

$c_B/\text{mol dm}^{-3}$

$\Gamma/(\mu\text{mol m}^{-2})$

测定值

计算值

4-氨基甲苯

0.0187

5.7

4.9

0.0164

4.3

4.6

苯酚

0.218

4.4

5.1

己酸

0.0223

5.9

5.4

0.0258

4.4

5.6

0.0452

5.3

5.4

3-苄基甲酸

0.0100

3.7

3.4

0.0300

3.6

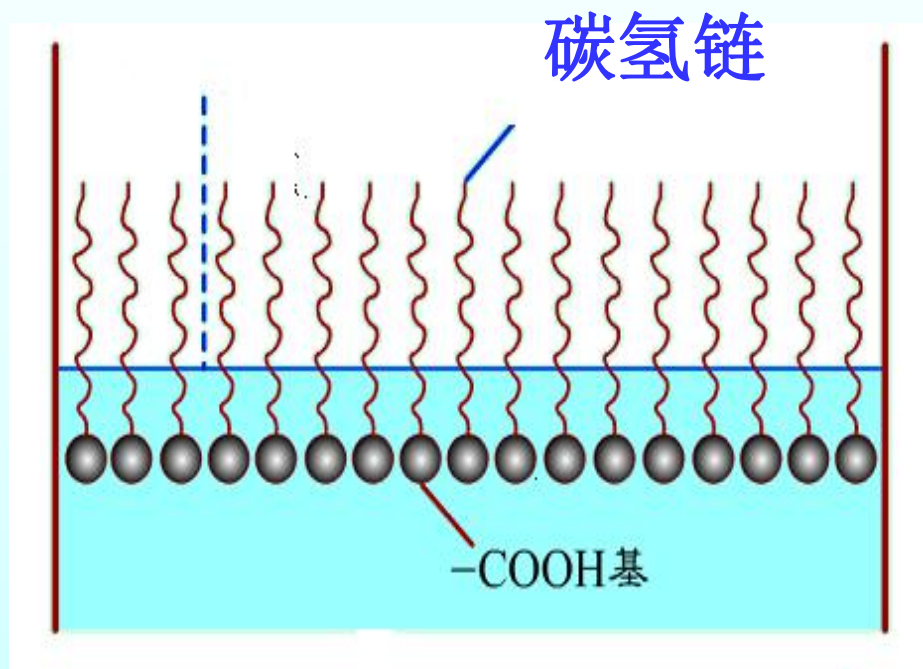
5.3

吉布斯吸附等温式的应用

表面活性剂分子是两亲分子, 具有亲水和亲油基团

亲水基团进入水中, 亲油基团朝向空气。表面活性剂分子在溶液表面定向排列

溶液表面



吉布斯吸附等温式的应用

表面超额是正值 表面超额随浓度增加而递增
如曲线前半段所示

当表面吸附达饱和, 表面超额为极大值

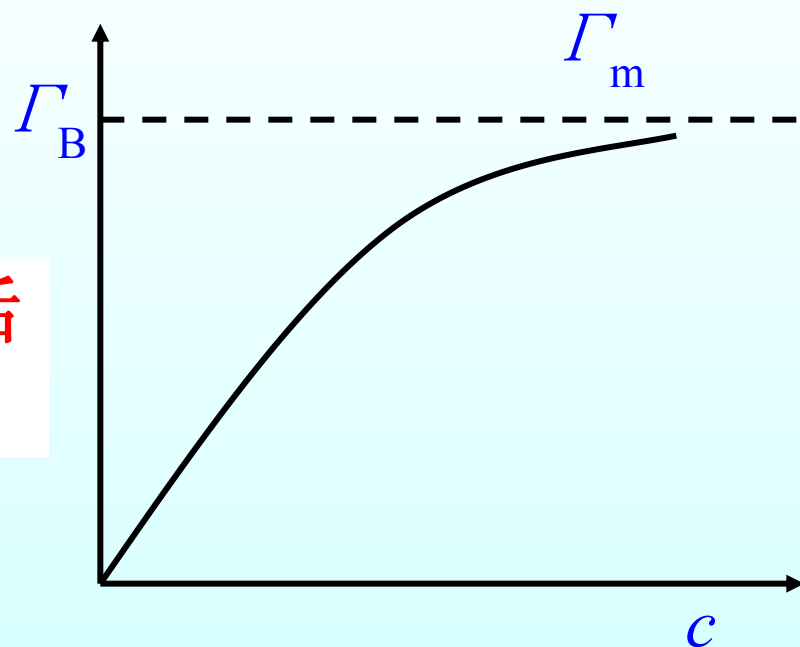
如曲线后半段所示

Γ_m 称为饱和吸附量

实验测定饱和吸附量, 可计算活性剂分子的截面积

$$A_s = \frac{1}{L \Gamma_m}$$

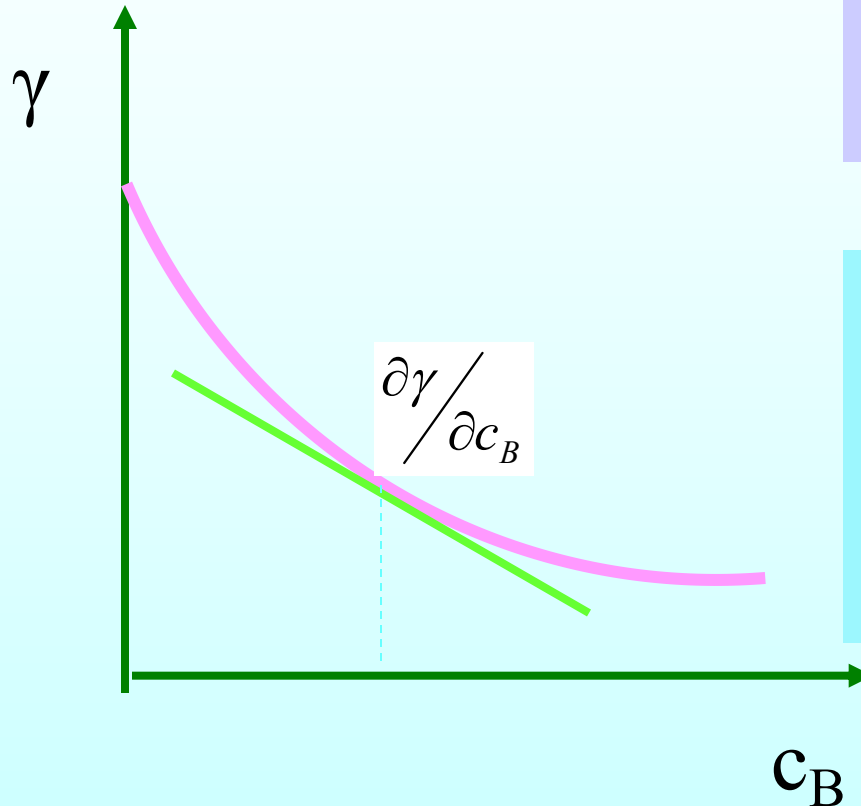
表面超额的单位:
 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$



如何从实验中获得饱和吸附量?

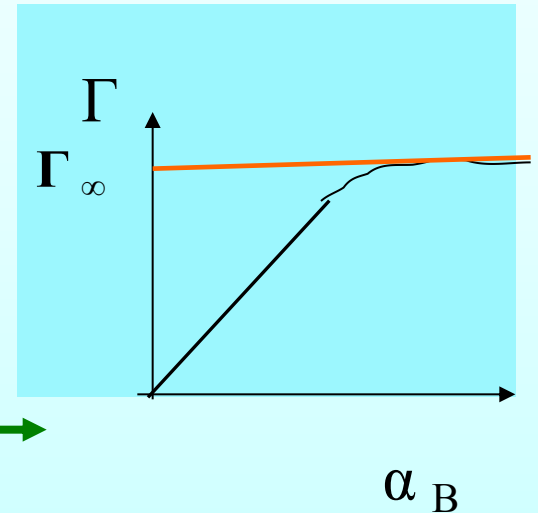
Tangent(切线) method 求取

通过实验，测出不同浓度下溶液的 γ 值，作 $\gamma \sim c$ 关系曲线，在指定浓度求切线的斜率



$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)$$

$$\Gamma_B = -\frac{a_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} \right)_T$$



13.4 液体界面的性质

液-液界面的铺展

单分子表面膜-不溶性表面膜

不溶性表面膜的应用

13.4 液体界面的性质

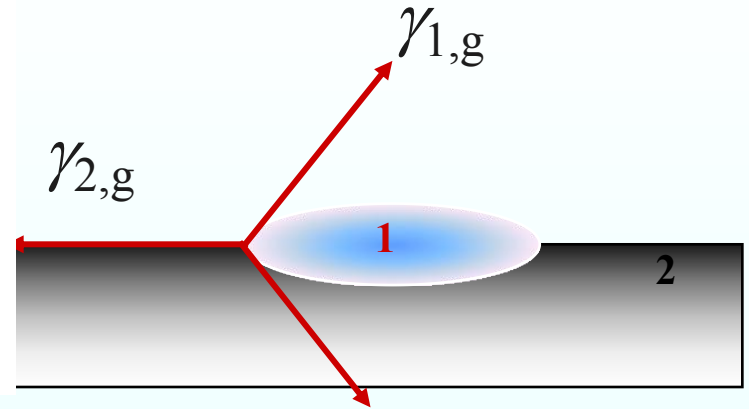
液-液界面的铺展

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。

液体的铺展

设液体1和2的表面张力和界面张力分别为 $\gamma_{1,g}$ 、 $\gamma_{2,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$ 。

在三相接界点处， $\gamma_{1,g}$ 和 $\gamma_{1,2}$ 的作用力企图维持液体1不铺展；



$\gamma_{2,g}$ 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。

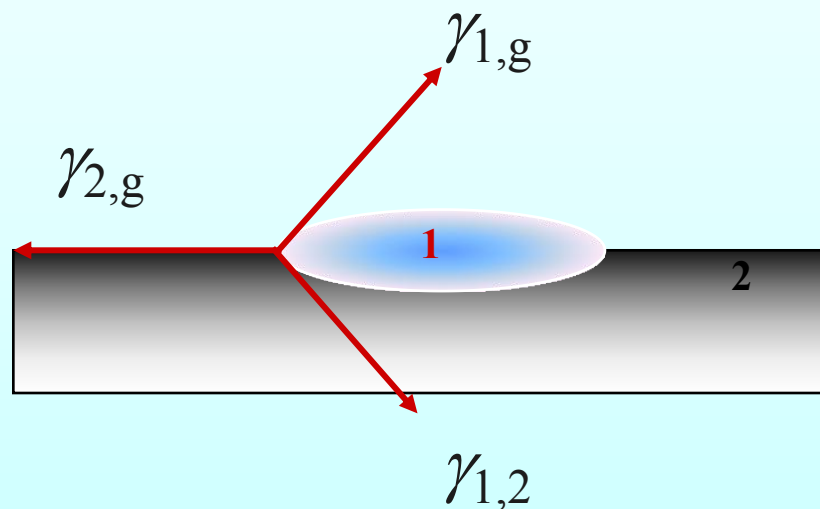
可见：

- (1) $\gamma(2.g) > \gamma(1.g) + \gamma(1.2)$ 液体1可以在液体2上铺展
- (2) 液体2是水,则 $\gamma(2.g)$ 很大, 在这种界面上有机液体1都可以铺展
- (3) $S = \gamma(2.3) - \gamma(1.3) + \gamma(1.2)$; $S \geq 0$, 液体铺展 **S称为铺展系数**

液体的铺展

一般说，铺展后，表面自由能下降，则这种铺展是自发的。

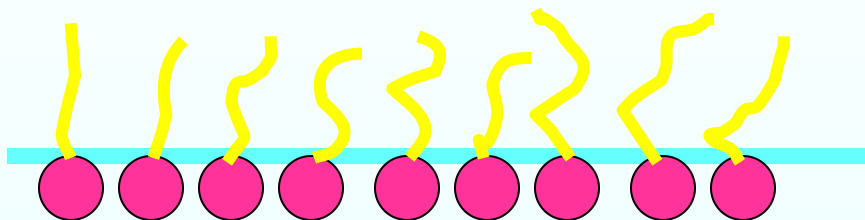
大多数表面自由能较低的有机物可以在表面自由能较高的水面上铺展。



不溶性表面膜 (insoluble surface film)

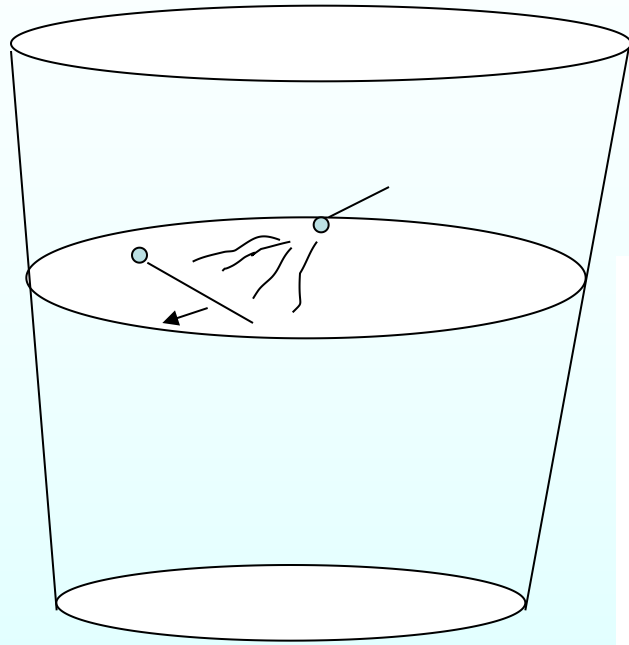
表面膜的形成

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。

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!

单分子膜的应用

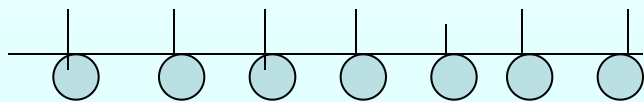
- 分子结构的测定
- 成膜物分子量的测定
- 抑制液体的蒸发
- 研究界面化学反应

例：直链高级脂肪酸、脂肪醇在水面上展开形成单分子膜，能抑制水分蒸发，降低应蒸发而损失的热量，使水温升高。例二十烷醇、 β -羟己基二十二烷基醚等。

液体铺展—单分子膜的应用

- 分子结构的测定
- 成膜物分子量的测定
- 抑制液体的蒸发
- 研究界面化学反应

直链高级脂肪酸、脂肪醇（二十烷醇、 β -羟己基二十二烷基醚）等。在水面上展开形成单分子膜，

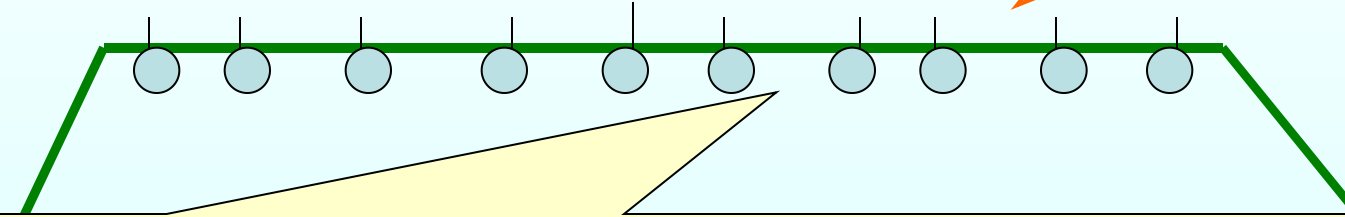


30g十六醇可覆盖 10^5m^2 ，减少40%水的蒸发量，减少因蒸发而损失的热量；使水温升高/利于作物生长

如何抑制水的蒸发？

沙漠等缺水地带，水的蒸发散失使严重问题；修建水库解决问题方法之一。但在干旱和高气温的情况下，水的蒸发散失仍是急待解决的问题

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；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

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——要求墨与纸又适当的润湿气性

.....。

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-固界面现象

粘附功

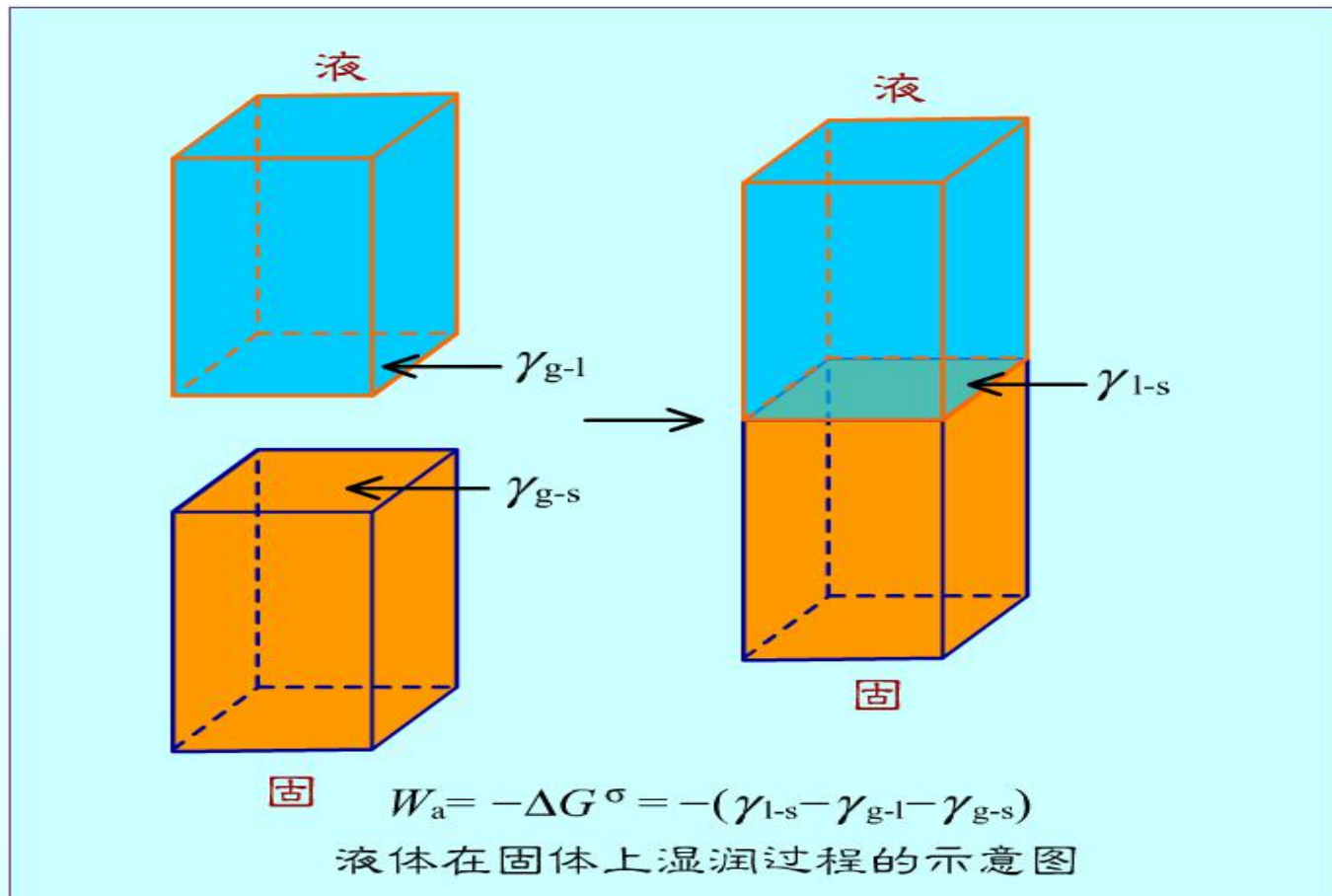
浸湿功

润湿与润湿方程

接触角

润湿的应用

粘附功(work of adhesion)



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

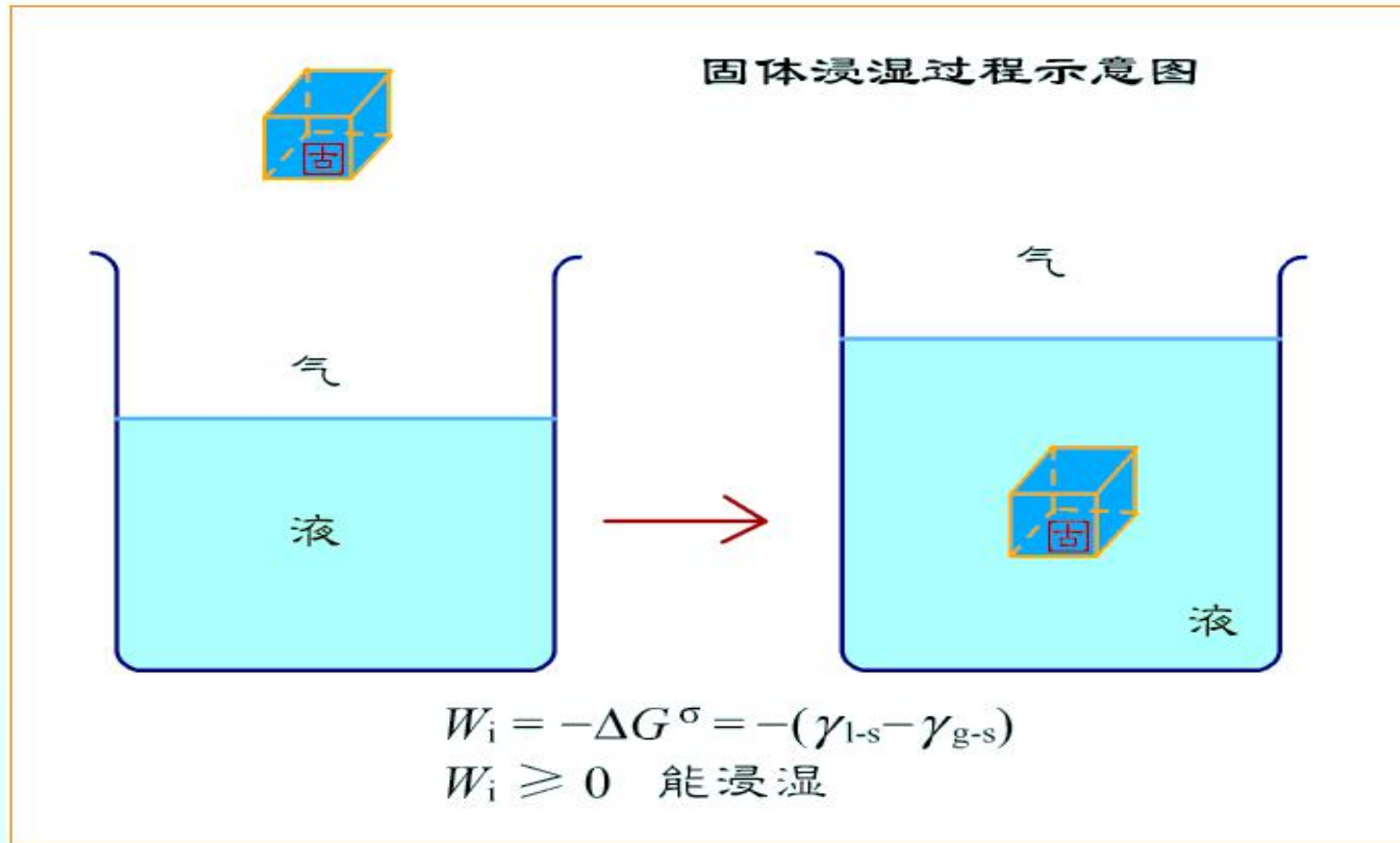
粘附功(work of adhesion)

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，它是液体能否润湿固体的一种量度。粘附功越大，液体越能润湿固体，液-固结合得越牢。

在粘附过程中，消失了单位液体表面和固体表面，产生了单位液-固界面。粘附功就等于这个过程表面吉布斯自由能变化值的负值。

$$W_a = -\Delta G^\sigma = -(\gamma_{l-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s})$$

浸湿功(work of immersion)



浸湿过程是将气-固界面转变为液-固界面的过程.而液体表面在这个过程中没有变化

浸湿功(work of immersion)

等温、等压条件下，将具有单位表面积的固体可逆地浸入液体中所作的最大功称为浸湿功，它是液体在固体表面取代气体能力的一种量度。

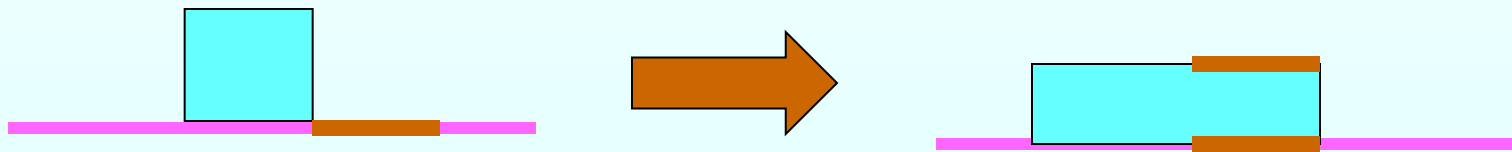
只有浸湿功大于或等于零，液体才能浸湿固体。在浸湿过程中，消失了单位面积的气、固表面，产生了单位面积的液、固界面，所以浸湿功等于该变化过程表面自由能变化值的负值。

$$W_i = -\Delta G^\sigma = -(\gamma_{l-s} - \gamma_{g-s})$$

$$W_i \geq 0 \text{ 能浸湿。}$$

铺展与铺展系数

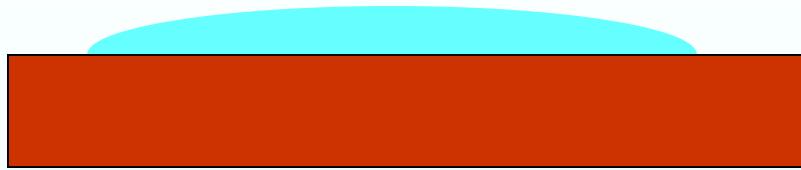
铺展:是液-固界面取代气-固界面的过程,同时还扩大了气液界面



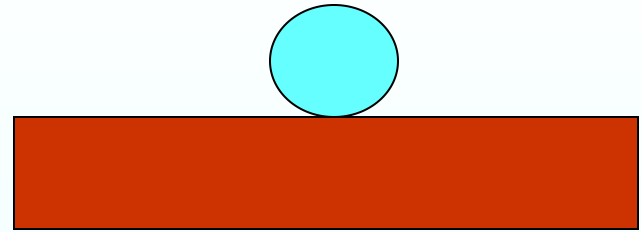
$$\Delta G = (\gamma_{s-l} + \gamma_{l-g}) - \gamma_{s-g} < 0 \quad \text{铺展}$$

$$S = -\Delta G \quad \text{铺展系数}$$

润湿与润湿方程



润湿
亲液性固体

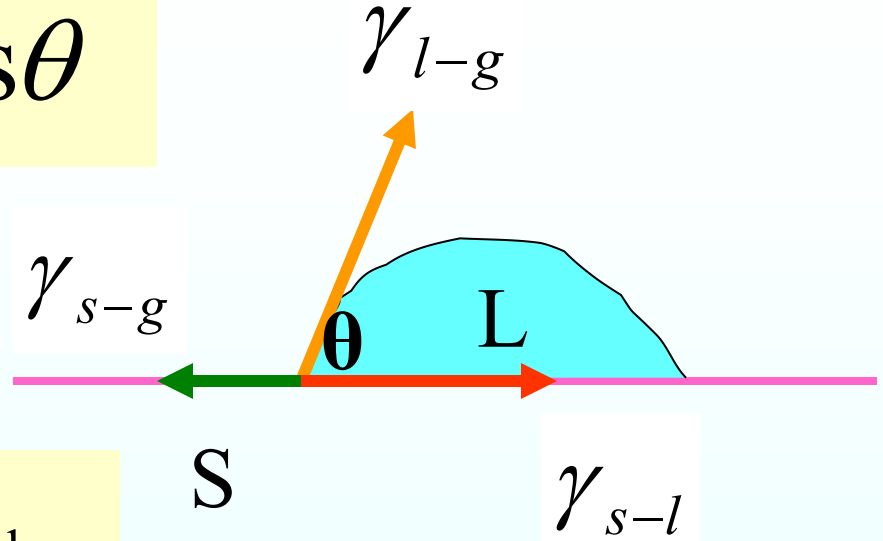


不润湿
憎液性固体

平衡时

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cdot \cos\theta$$

润湿方程 (Young equation)



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}}$$

θ : 接触角

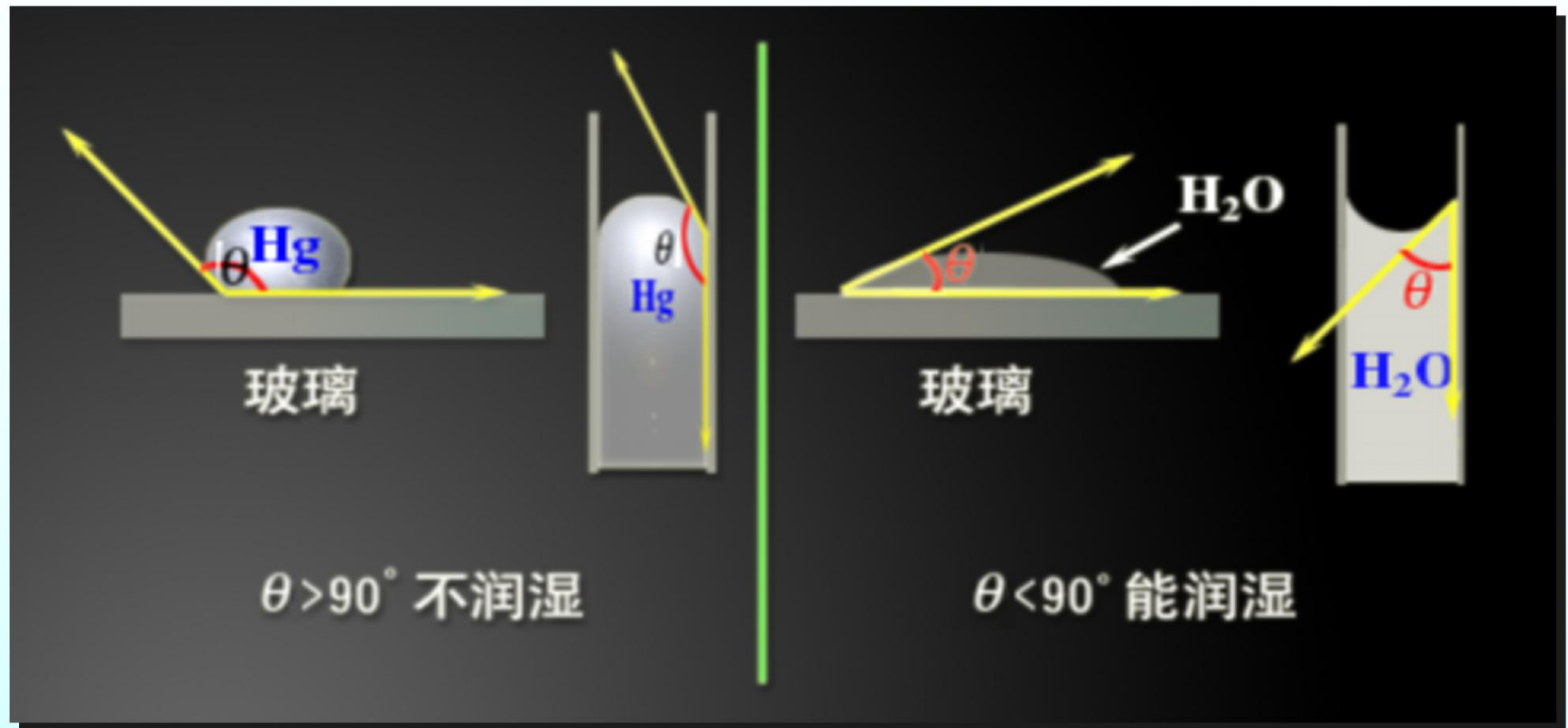
$\gamma_{s-g} < \gamma_{s-l}$, $\cos\theta < 0$, $\theta > 90^\circ$, 不能润湿 θ

$\gamma_{s-g} > \gamma_{s-l}$

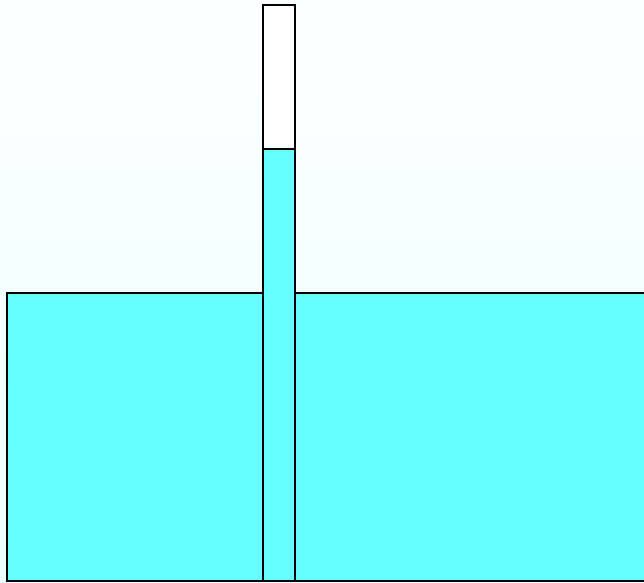
- $(\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}) < \gamma_{l-g}$, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 能够润湿
- $(\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}) = \gamma_{l-g}$, $\theta = 0^\circ$ 完全润湿
- $(\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}) > \gamma_{l-g}$, 铺展

接触角(contact angle)

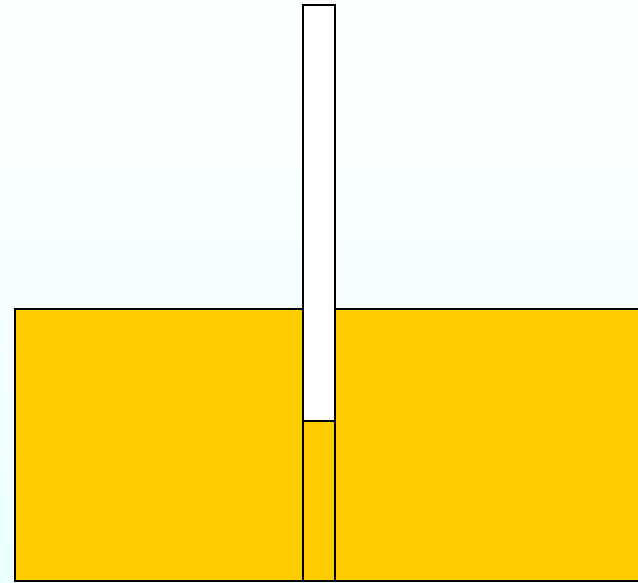
接触角的示意图：



润湿的应用----毛细现象(Capillarity)



凹形液面

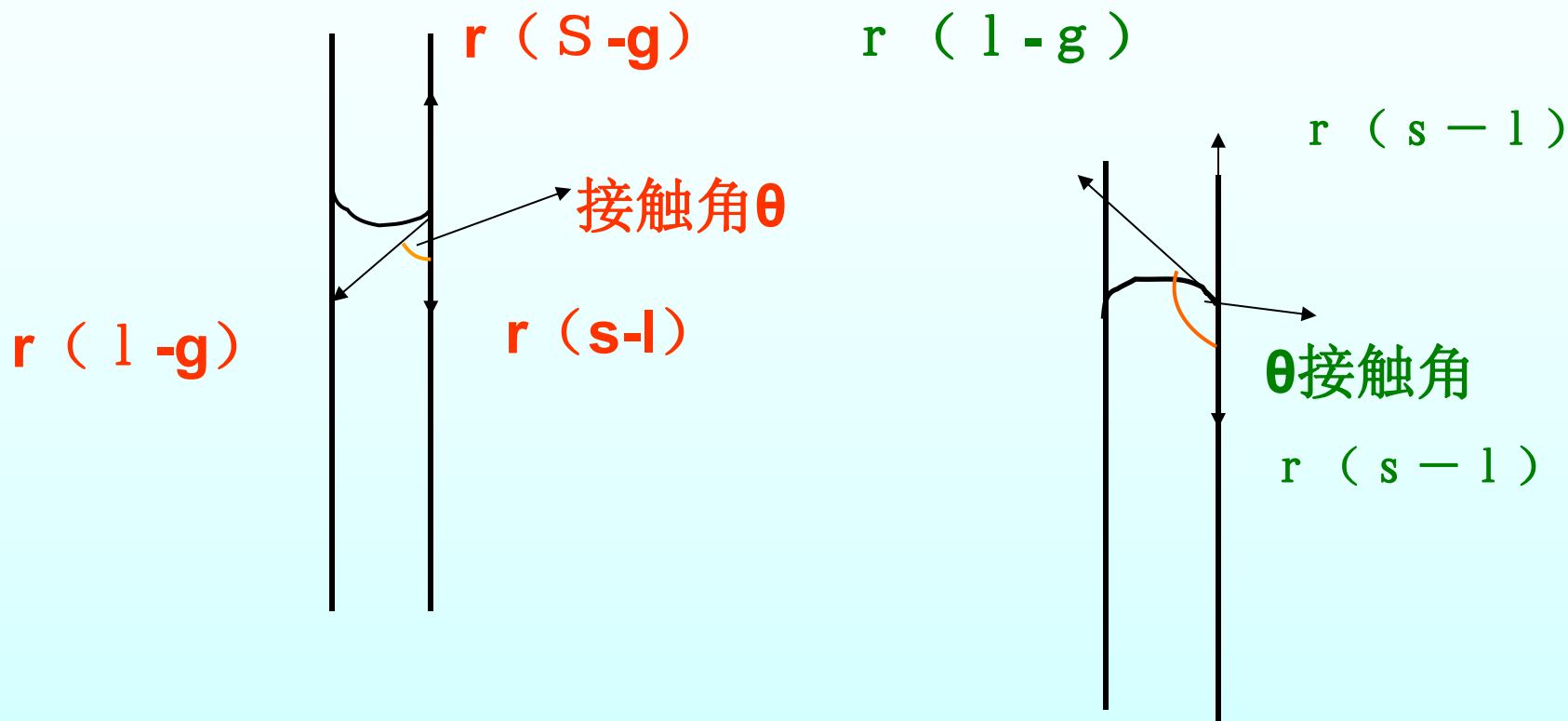


凸形液面

- (1) 为什么会形成凹形或凸形液面？
- (2) 为什么液面会上升或下降？
- (3) 如何能改变固体-液体表面的润湿状况？

形成凹形或凸形液面于接触角的关系？

水可以润湿玻璃， θ 角应小于 90° ，所以能与固体润湿的液体，在毛细管中必形成凹月面。同理，不能润湿固体的液体，在毛细管中形成凸面。



润湿作用应用例子

还有其它应用

!

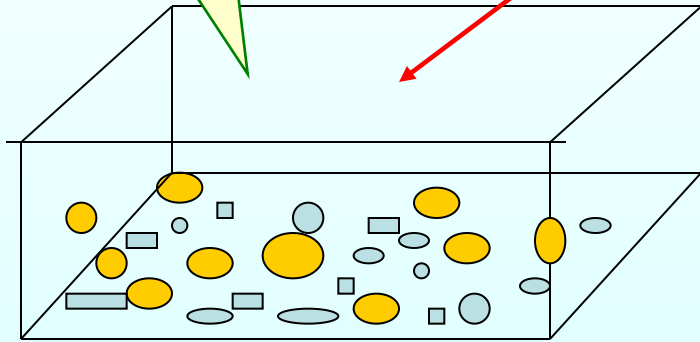
- 洗涤作用
- 矿物的泡沫浮选
- 采油
- 防水防油
- 纺织品印染渗透剂
- 医药农药
- 热交换器

矿物的泡沫浮选

许多金属,如铜、钼等在脉矿中的含量很低,要设法提高矿苗中金属含量-----浮选法

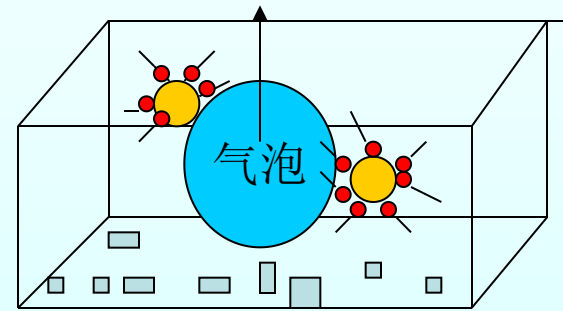
浮选法是提
高矿物品位
的常用方法

捕集剂



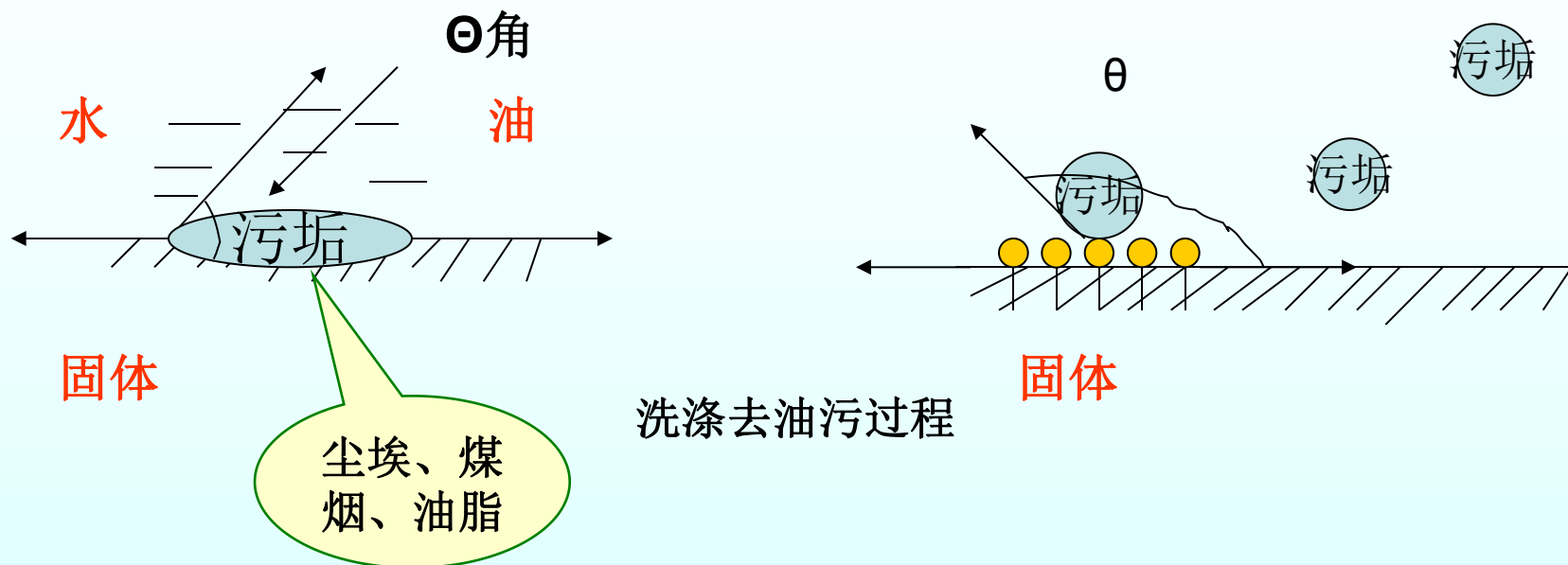
矿物易于被水润湿, 由于密度大, 沉于池底

矿粉黏附在气泡上, 并与气泡一同浮出水面, 并被收集



洗涤作用

- 润湿、渗透是洗涤去污过程中很重要的一个环节



洗涤剂渗透到污垢粒子与织物间的缝隙中, 降低了污垢粒子与织物间的黏附力, 利于污垢从织物表面脱离. 利用表面活性剂的**乳化、增溶**作用, 借助于搓揉、摩擦摇荡等机械作用, 将污垢转移到溶液中而被除去.

采油

注水采油法

原油开采中的三次采油技术:

利用地层中的油气压力,将原油趋向生产井而喷出 -----
一次采油

由于地层压力的降低,需要向地层注水,维持原油生产-----
二次采油

以上采油率一般只有**30%**

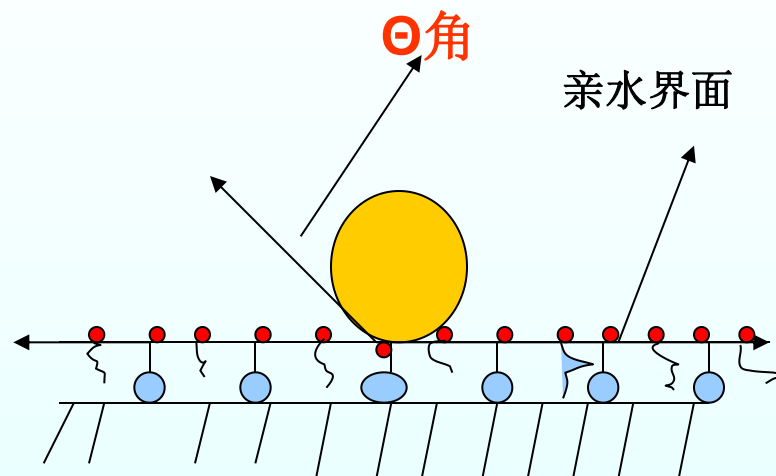
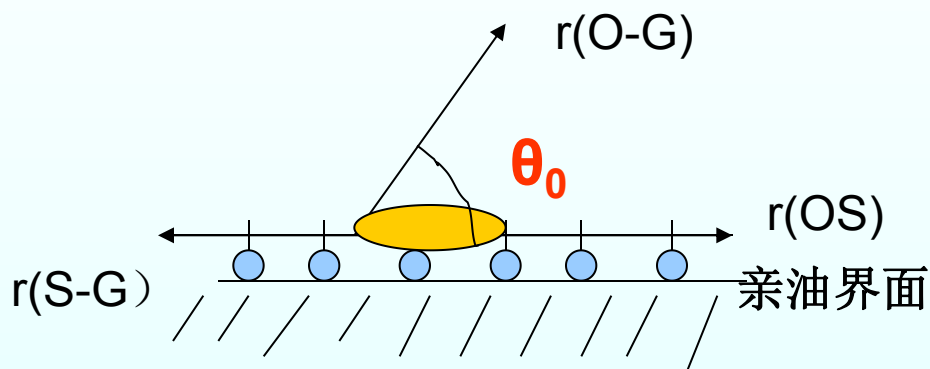
化学驱动采油（微乳液驱）

为提高油层收率,常加入含有表面活性剂的水溶液. **称为三次采油。**

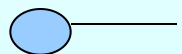
油层存在于地层的毛细孔中,在水中加入润湿剂,可增加水对地层的润湿性,通过井外注水,将油从毛细孔中顶出,然后从井内采出。

活性水趋油原理

水 (W)



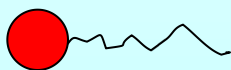
岩石表面孔壁



原油中活性物质



残油



水中润湿剂

水中的润湿剂使界面润湿反转，由原来亲油界面改为亲水界面，（憎油界面），易被水带走，提高原油产量

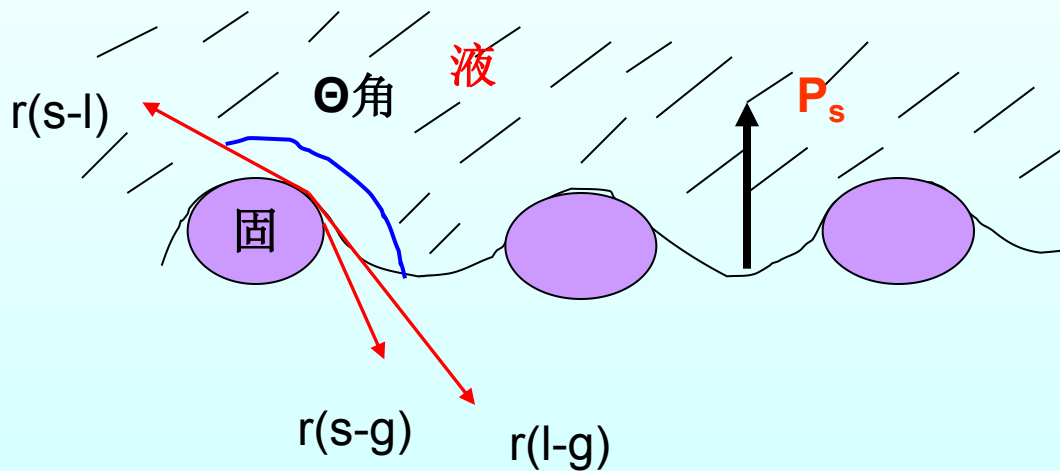
防水防油织物

塑料薄膜或油布雨衣可防水，但不透气，纤维织物用防湿剂处理，增加水与布之间的接触角，使水不能透过布，而空气可以透过。

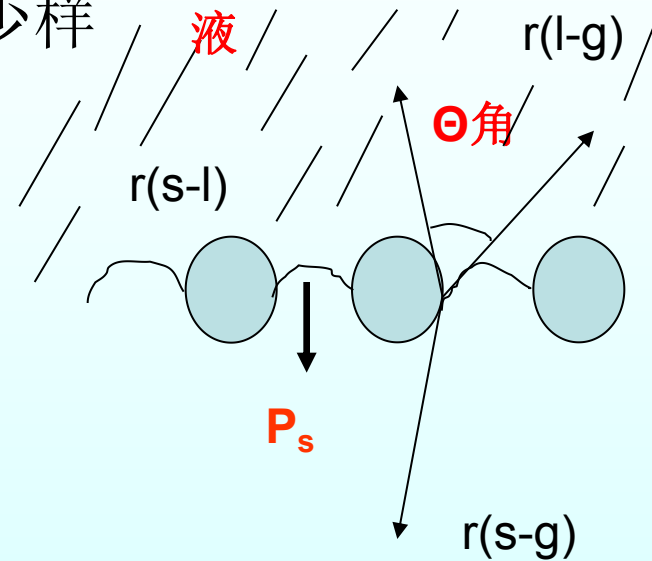
常见的防水材料：石蜡、硅油多价金属皂等

注射针筒玻璃内壁表面的疏水化，减少样品的浪费。

防雨布为什么防水？



防水织物



非防水织物

热交换器

现代化工生产中,为了能量的充分利用,普遍使用各种热交换器.

利用水蒸气冷凝时放出的热量,通过固体管壁传给被加热的物体,是其中的一种热交换器。

如果管壁能被水润湿,则冷凝水就会形成一种液体薄膜覆盖在管壁表面-----膜状冷凝

若管壁不能被水润湿,则冷凝水会呈珠状顺管壁滚落下来,管壁能直接与水蒸气接触---滴状冷凝

问: 膜状冷凝和滴状冷凝那一个传热的效率高?如何实现热传导器的管壁不被水润湿?

合理解释一些现象？

★ 在干燥的天气里，把水泼在光洁的体面上，很快水就蒸发，但把土地挖开，地下的土壤还是潮湿的，为什么？

★ 实验室里判断玻璃器皿是否干净的方法是以是否“挂水”为依据，为什么？洗干净的玻璃杯在空气中放久了，杯壁又会从新“挂水”，为什么？

★ 用手拿干净的玻璃杯接非常干净的水，以后总能发现水面上有极少的油脂污染，为什么？此现象说明什么问题？怎样才能不使水面污染？

润湿的其它应用

- 农药对植物叶有良好的润湿作用
- 制造照相胶片，感光乳剂的涂布
- 机器用的润滑油
- 油漆的使用

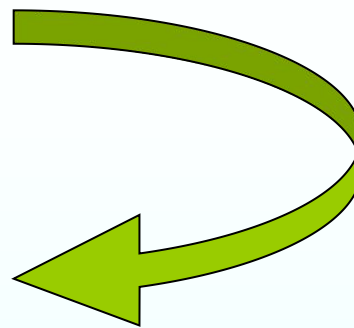
净吸力 

表面张力 

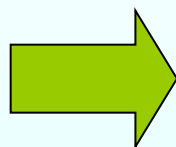
附加压力

扬-拉普拉斯方程

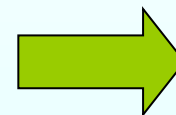
开尔文方程



表面张力（温度、
压力、**组成、浓度**、
物质属性）



表面非活性物质
表面活性物质
表面活性试剂

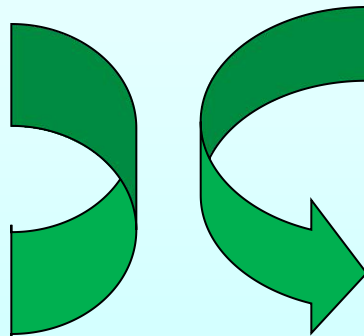


表面张力
是可以改
变的！！
！

液-液界面性质----液体铺展

固-液界面性质----

润湿、润湿方程 接触角



吉布斯吸附等
温式

作业：