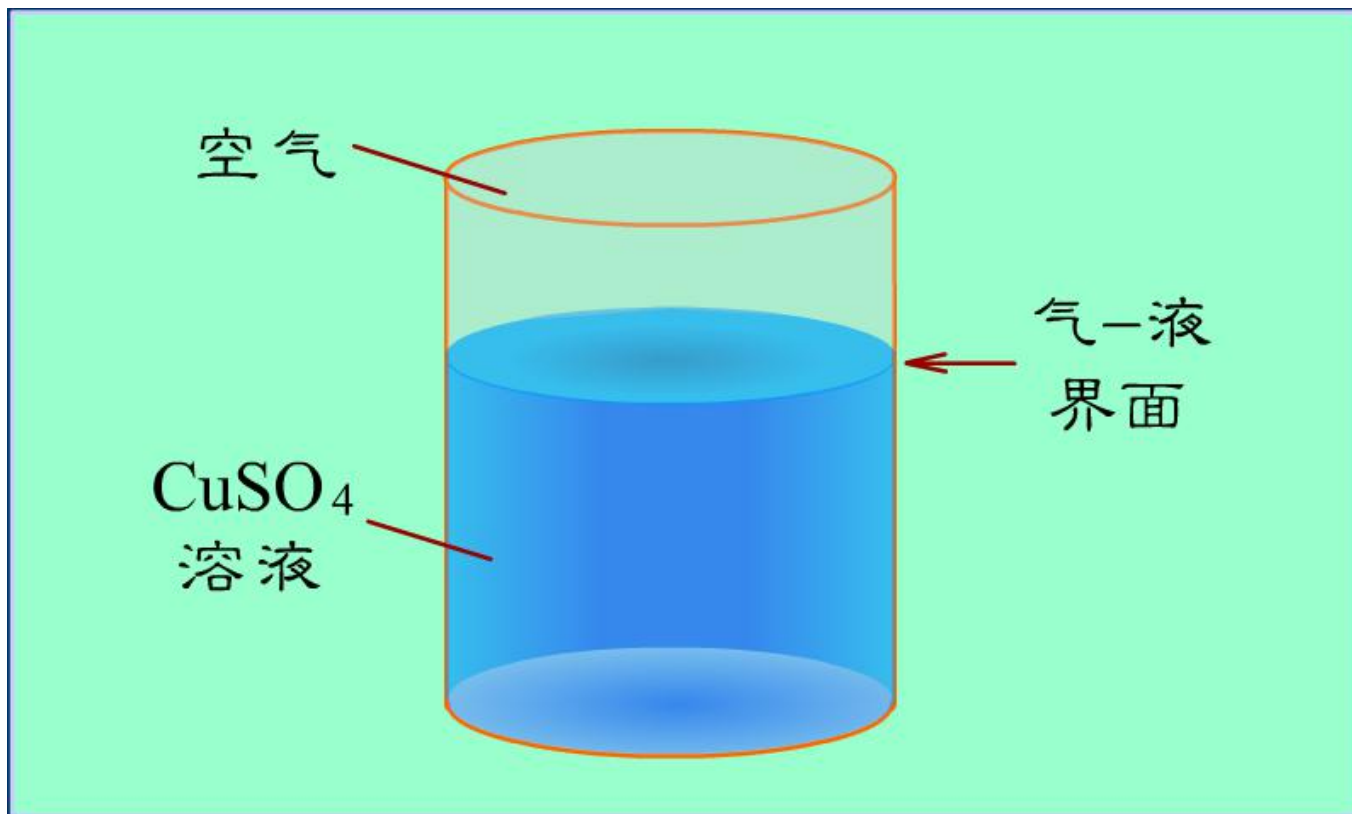


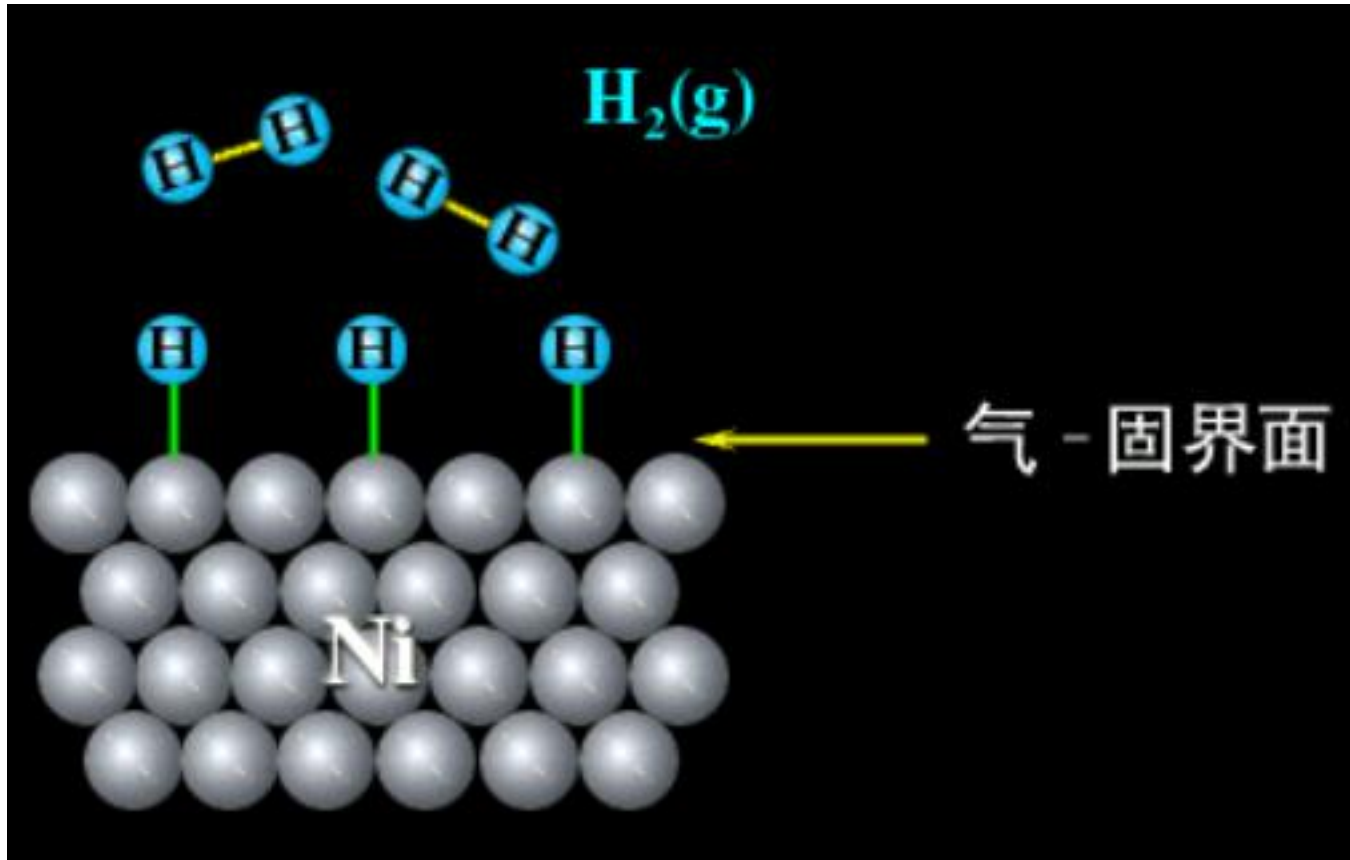
第八章 界面现象

广东工业大学轻化学院

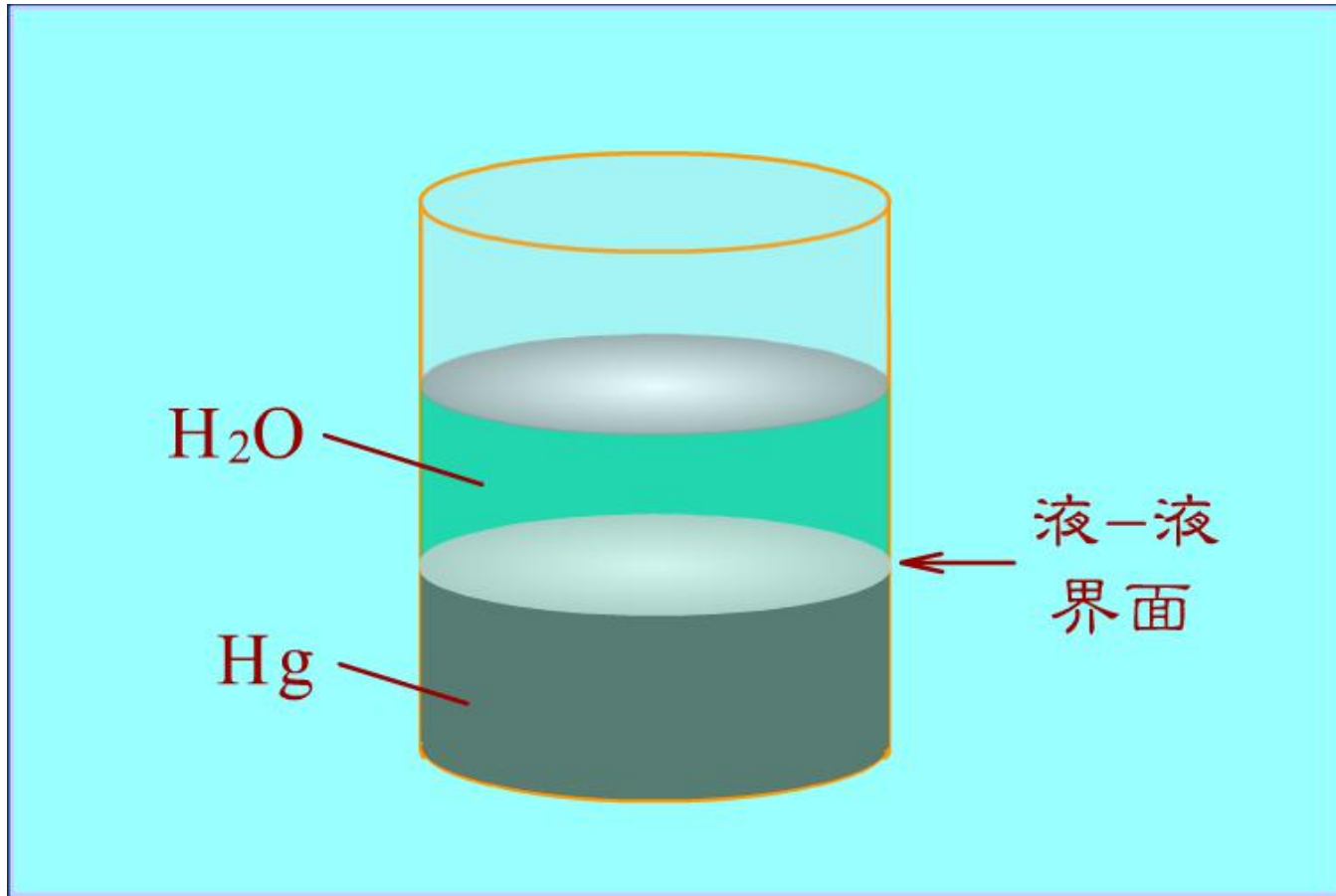
1.气-液界面



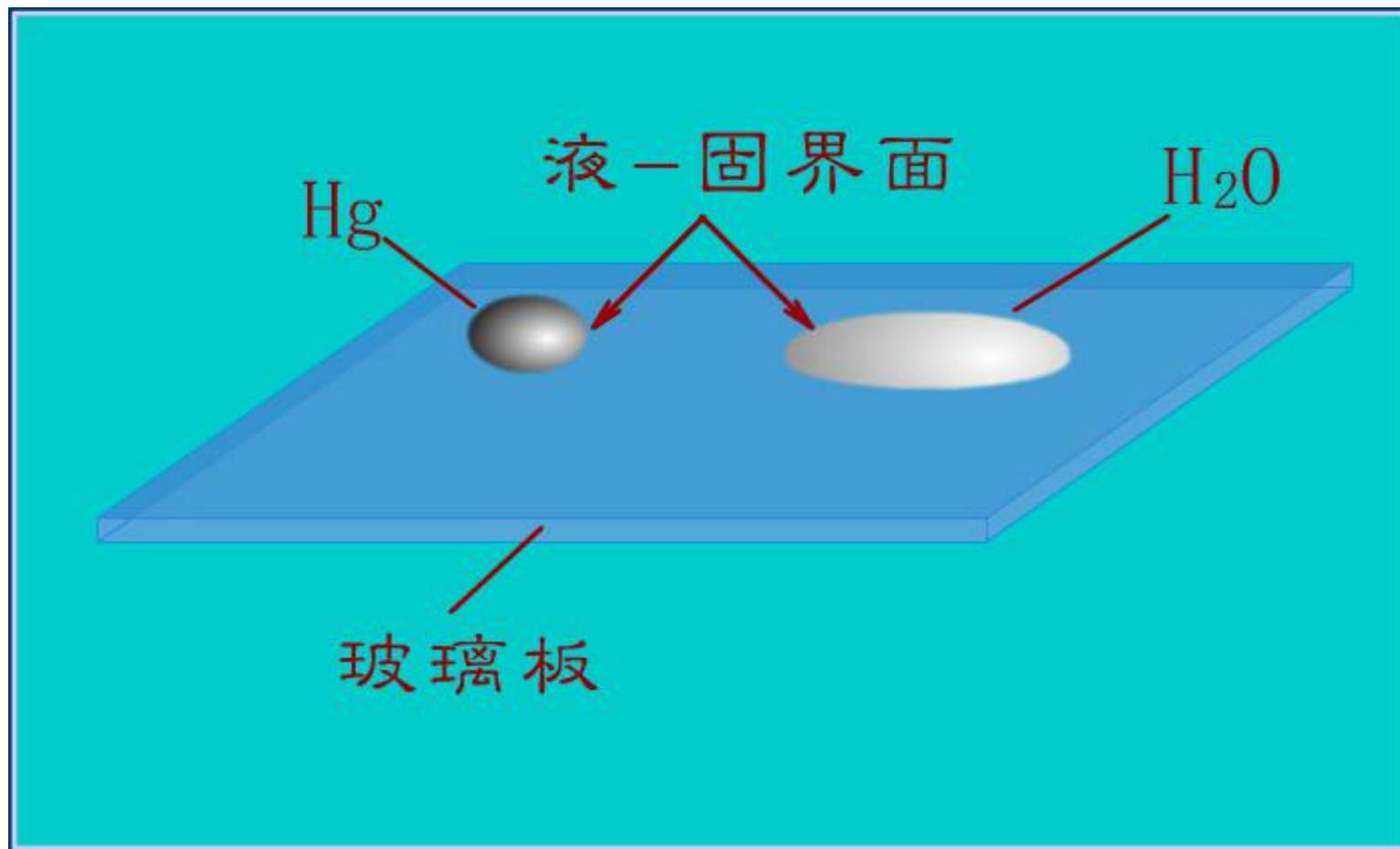
2.气-固界面



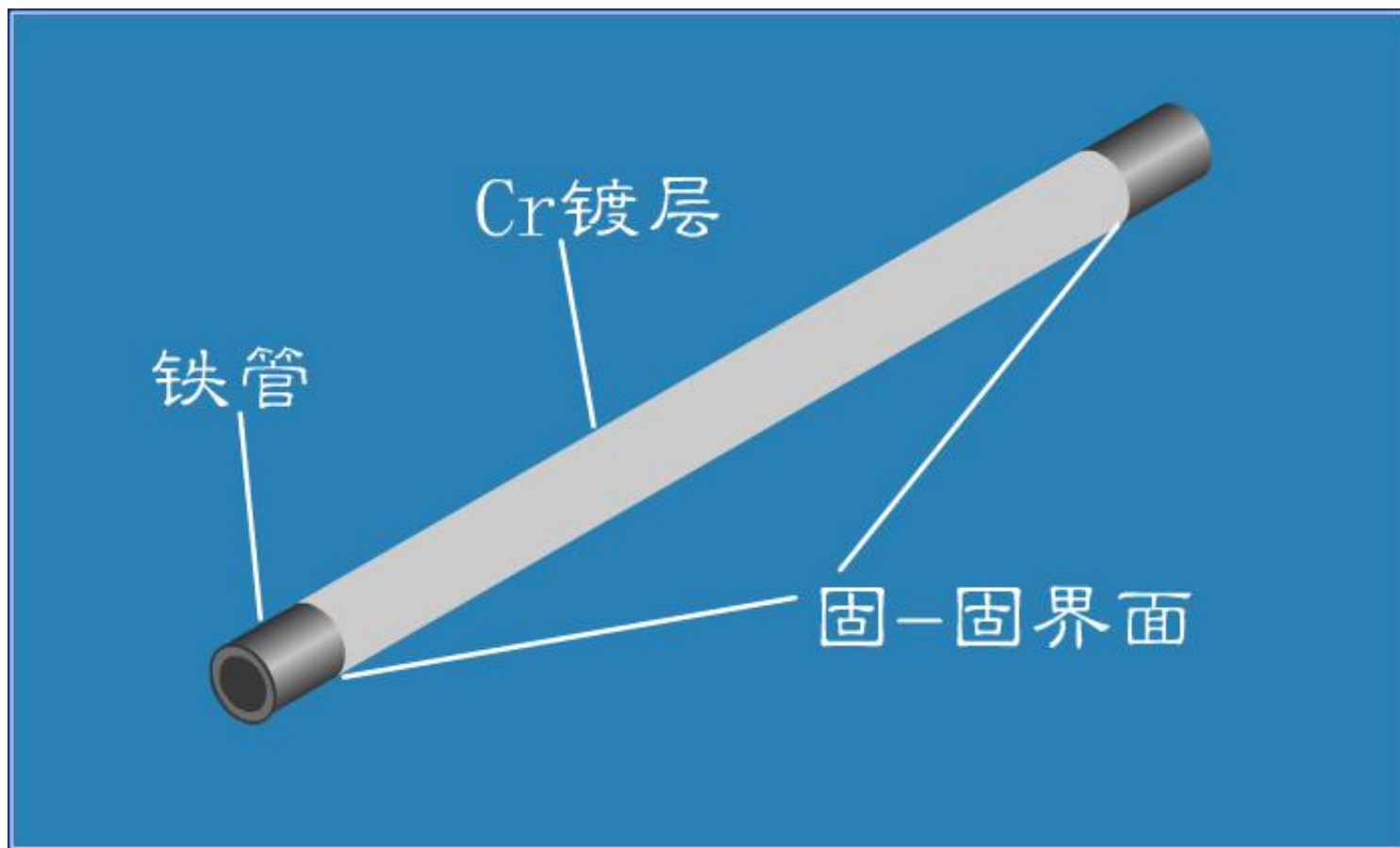
3.液-液界面

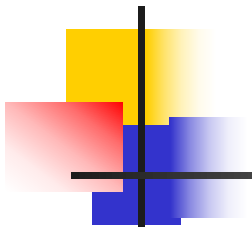


4.液-固界面



5.固-固界面

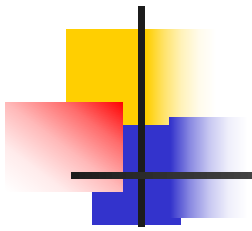




界面概念

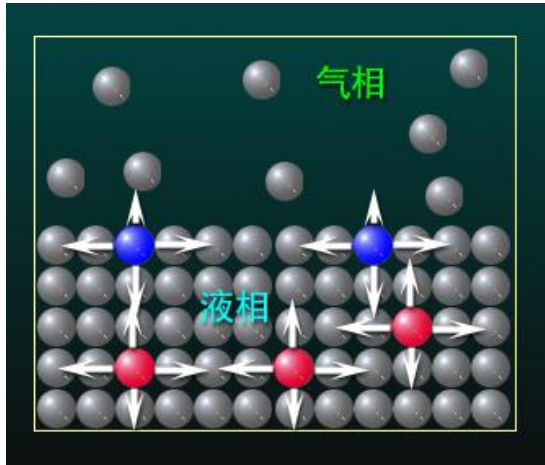
- ☞ 界面：两相的接触面。
- ☞ 界面相：因界面有一定厚度，故称。
- ☞ 表面：与气相接触的界面。
- ☞ 比表面积：物质的表面积与其质量之比。

$$a_s = \frac{A_s}{m} (m^2 \cdot kg^{-1})$$

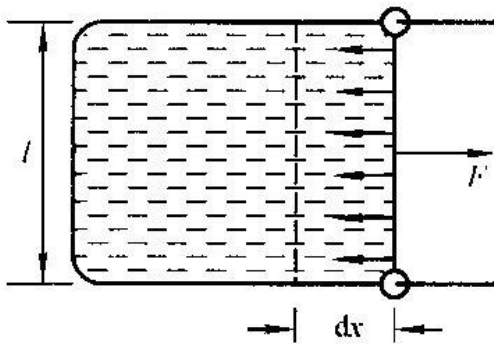


把物质分散成细小微粒的程度称为**分散度**。把一定大小的物质分割得越小，则分散度越高，比表面也越大。达到nm级的超细微粒具有巨大的比表面积，因而具有许多独特的**表面效应**，成为新材料和多相催化方面的研究热点。

界面张力



表面功实验



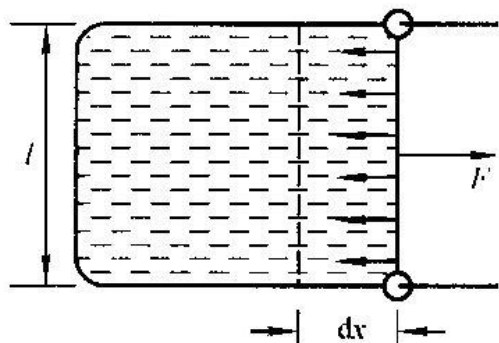
- ❌ 表面分子受力分析。
- ❌ 内部分子受力分析。
- ❌ 缩小表面积的原因。

维持膜不变

$$F = 2\gamma l \Rightarrow \gamma = \frac{F}{2l} (N \cdot m^{-1})$$

γ 即表面张力。

F 向右拉动 dx 距离



表面功

$$\delta W_r' = Fdx = 2\gamma dx = \gamma dA_s$$

$$\gamma = \frac{\delta W_r'}{dA_s} (J \cdot m^{-2})$$

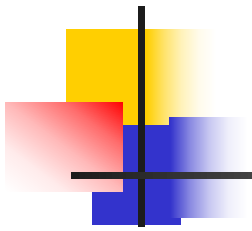
γ : 单位面积表面功。

恒温恒压，可逆非体积功为吉布斯函数变。

$$\delta W_r' = dG_{T,p} = \gamma dA_s$$

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

γ : 表面吉布斯函数，单位 $J \cdot m^{-2}$ 。



热力学公式

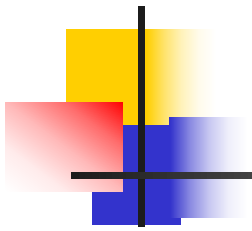
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} + \gamma dA_s$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} + \gamma dA_s$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} + \gamma dA_s$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} + \gamma dA_s$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_{B(\alpha)}} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{S, V, n_{B(\alpha)}} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{S, p, n_{B(\alpha)}} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T, V, n_{B(\alpha)}}$$



热力学公式

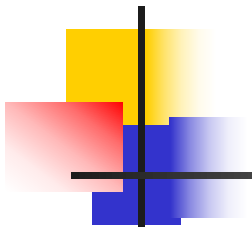
$$dG = \gamma dA_s = dG^s$$

dG^s 称为界面吉布斯函数变。

$$G^s = \gamma A_s \Rightarrow G^s = \sum_i \gamma^i A_s^i$$

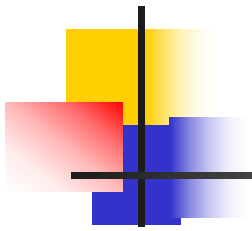
$$dG^s = \gamma dA_s + A_s d\gamma$$

注意：总界面吉布斯函数减少是很多
界面现象产生的热力学原因。



界面张力及其影响因素

- ①物质的本性：分子间作用力不同。
- ②温度的影响：随温度升高，分子间距增加，张力减少。
- ③压力及其它因素的影响：一般压力增大，使表面张力下降。



关于表面张力的方向，下面的叙述不正确的是（ ）。

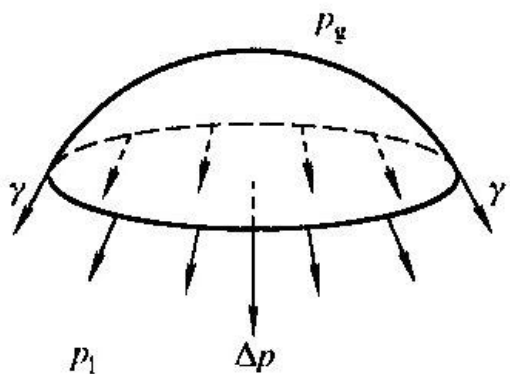
- A. 平液面的表面张力沿着液面且与液面平行
- B. 弯曲液面的表面张力指向曲率中心
- C. 弯曲液面的表面张力垂直于周界线，且与溶液的表面相切
- D. 表面张力是沿着液体表面，垂直作用于单位长度上的紧缩力

弯曲液面的附加压力

凸液面上：气相压力 p_g

凸液面下：液相压力 p_l

底面圆周：表面张力在周界线上与圆相切

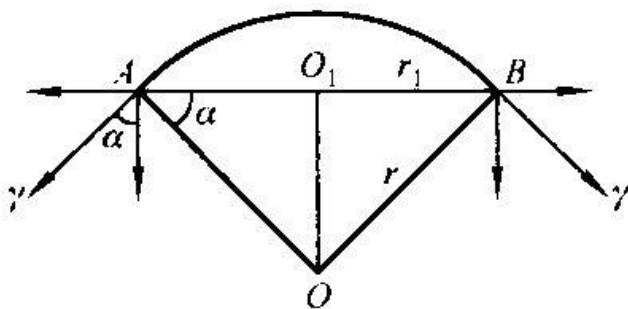


合力：对液体造成额外压力

附加压力： $\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}}$

思考：凸液面、凹液面附加压力？

拉普拉斯方程



垂直分力: $\gamma \cos \alpha$

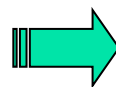
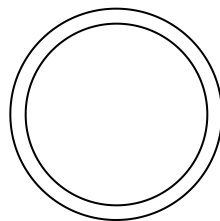
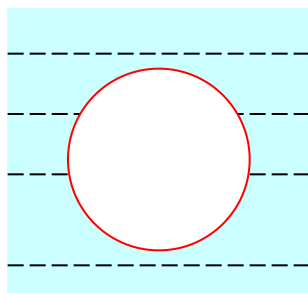
底面周长: $2\pi \cdot r_1$

垂直合力: $F = 2\pi \cdot r_1 \cdot \gamma \cos \alpha$

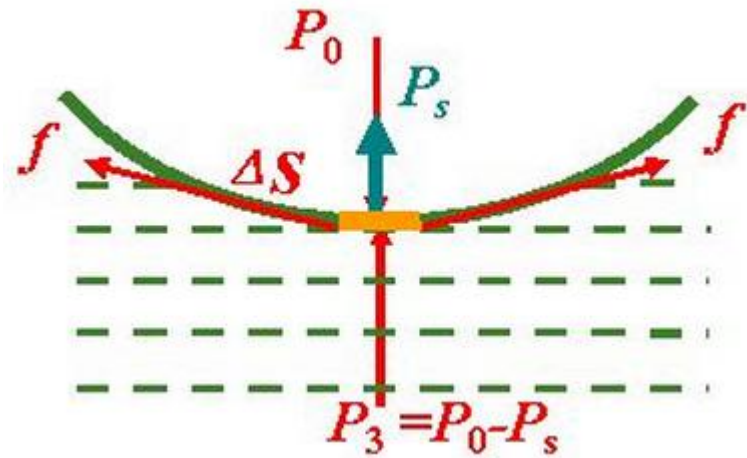
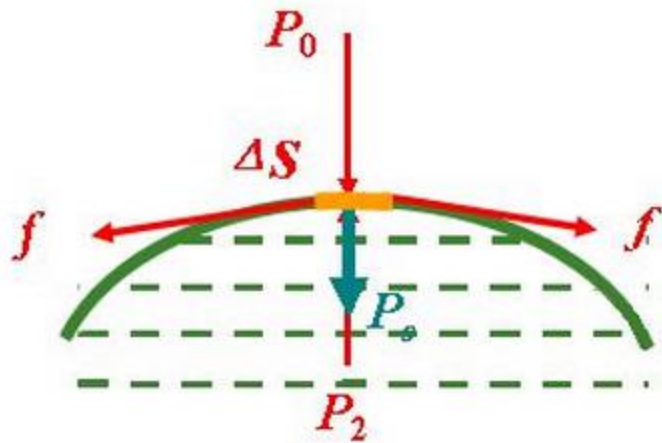
由于 $\cos \alpha = r_1 / r$

$\therefore$ 单位水平面的附加压力

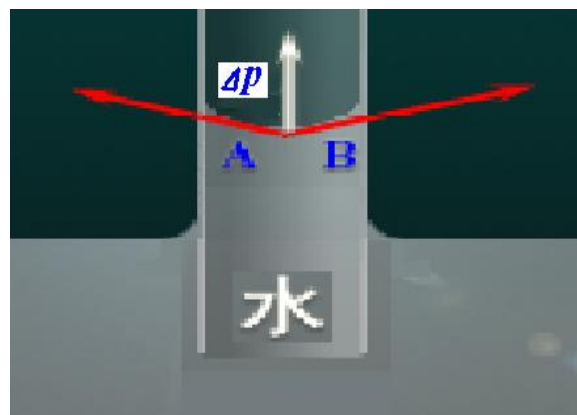
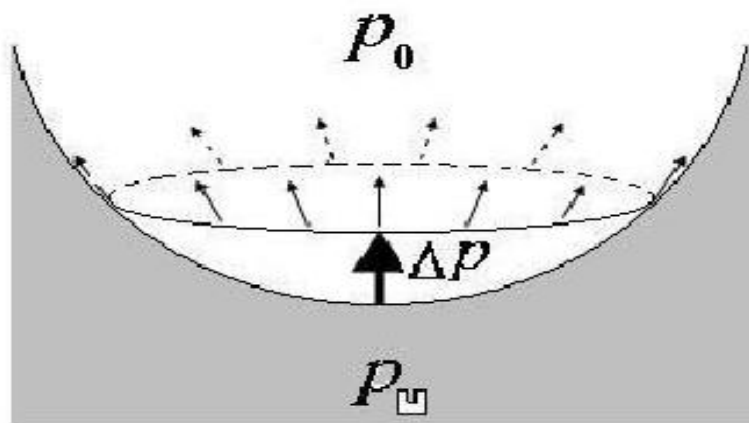
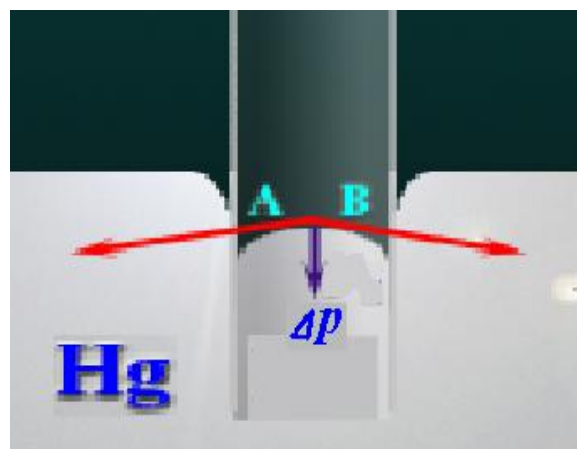
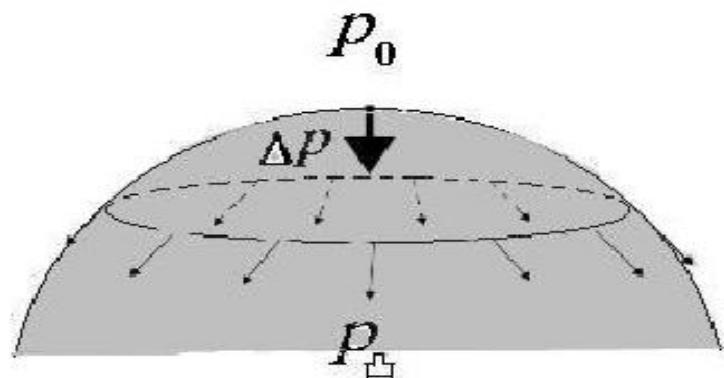
$$\Delta p = \frac{2\pi \cdot r_1 \cdot \gamma \cdot r_1 / r}{\pi \cdot r_1^2} = \frac{2\gamma}{r}$$

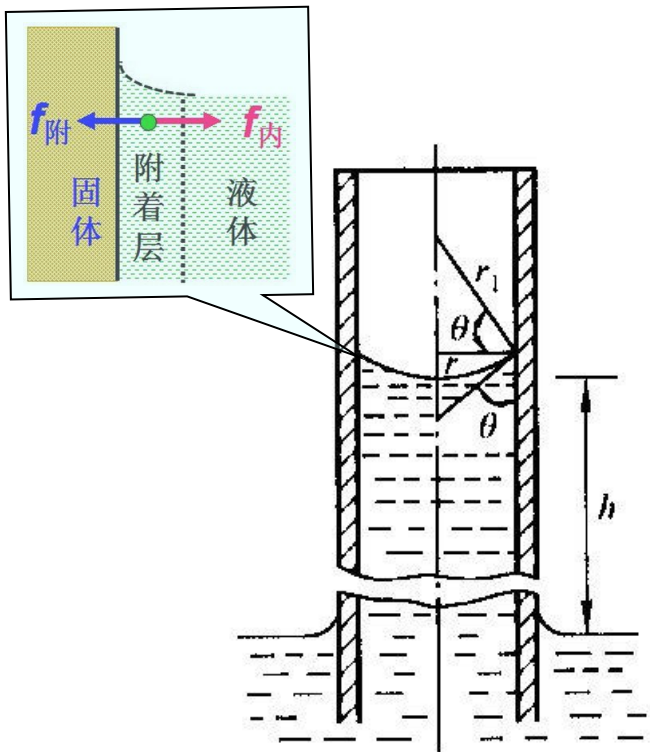


$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r}$$



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



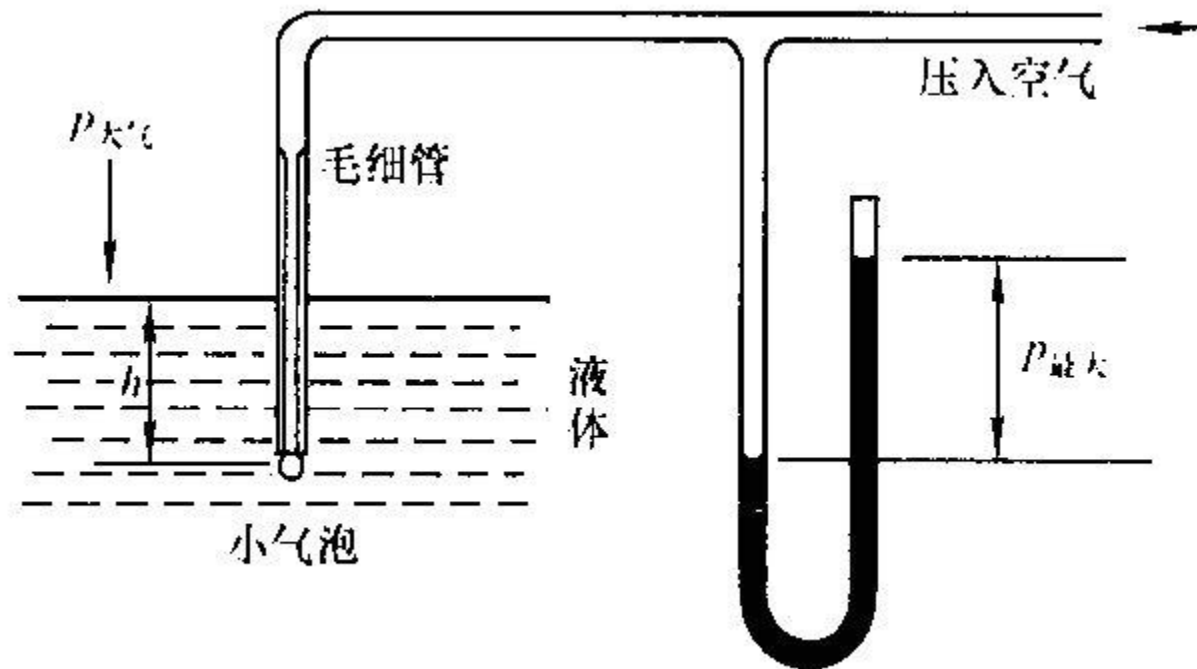


$\theta < 90^\circ$, 液体可以润湿管壁
 Δp 指向大气, 液体压力减小
 液体被压入管内, 直至压力平衡

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r_1} = \rho g h$$

$$\because \cos \theta = r/r_1 \Rightarrow r_1 = r/\cos \theta$$

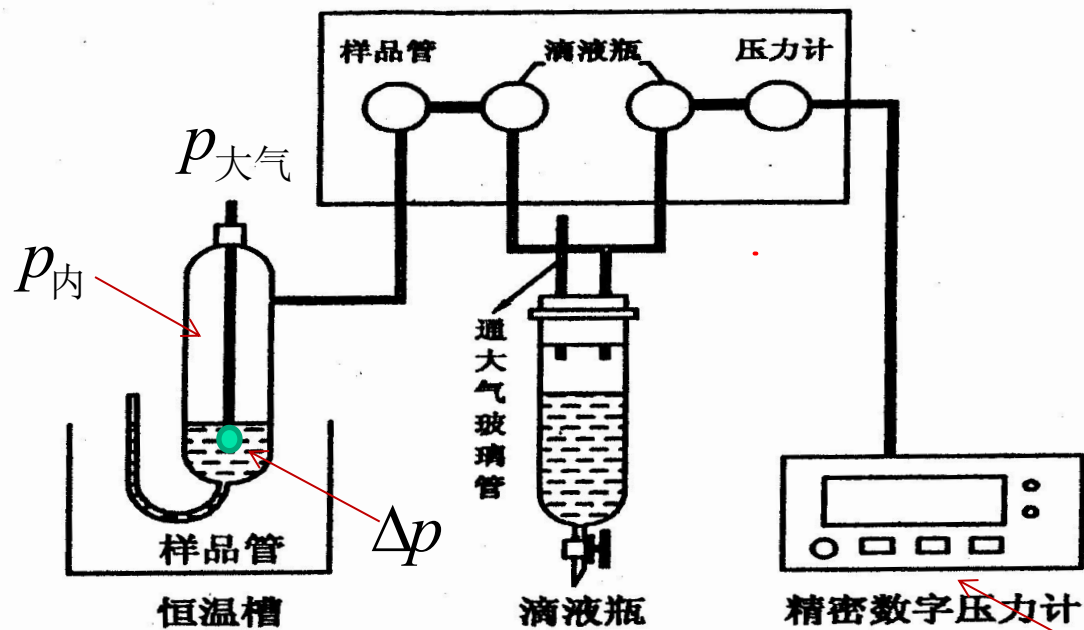
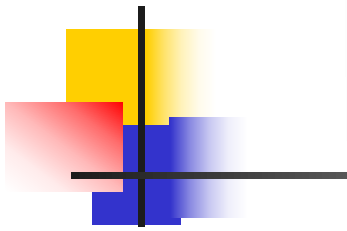
$$\therefore h = \frac{2\gamma}{r_1 \cdot \rho \cdot g} = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r \cdot \rho \cdot g}$$



$$p_{\text{压入}} = p_{\text{最大}} + p_{\text{大气}}$$

$$p_{\text{压入}} = \Delta p + \rho gh + p_{\text{大气}}$$

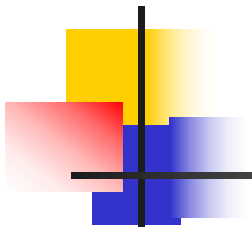
$$\Rightarrow p_{\text{最大}} = \Delta p + \rho gh \xrightarrow{\text{液面相切, } \rho gh \text{ 为零}} p_{\text{最大}} = \Delta p$$



$$p_{\text{内}} \xrightarrow{\text{采零, 令大气为零点}} p_{\text{测}}$$

$$p_{\text{内}} = p_{\text{大气}} - \Delta p \xrightarrow{\text{以大气为零点}} p_{\text{测}} = p_{\text{内}} - p_{\text{大气}} = -\Delta p$$

$$p_{\text{测}} = -\Delta p \xrightarrow{\text{气泡半径等于毛细管半径}} p_{\text{max}} = -\Delta p_{\text{毛}}$$



微小液滴的饱和蒸气压

——开尔文公式

dn 液体增加到半径 r 的液滴上

半径: $r + dr$

面积: $4\pi \cdot (r + dr)^2$

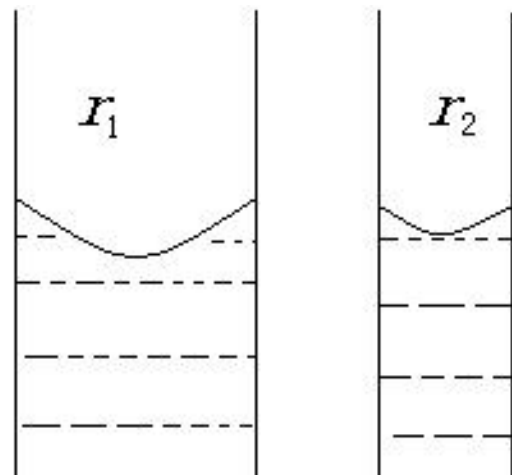
$$\Delta A_s = 8\pi \cdot r dr \Rightarrow \Delta G^s = 8\pi \cdot r \gamma dr$$

$$dn \cdot RT \ln \frac{p_r}{p} = 8\pi \cdot r \gamma dr$$

$$dn = 4\pi \cdot r^2 (dr) \rho / M$$

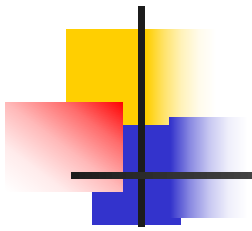
$$\therefore RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma \cdot M}{\rho \cdot r} = \frac{2\gamma \cdot V_m}{r} \quad \leftarrow \text{Kelvin公式}$$

弯曲液面开尔文公式



$$\Delta G_l = V_m \cdot (p_2 - p_1) = V_m \cdot \left(p - \frac{2\gamma}{r_2} - p + \frac{2\gamma}{r_1} \right) = V_m \cdot \left(-\frac{2\gamma}{r_2} + \frac{2\gamma}{r_1} \right)$$

$$RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} = V_m \cdot \left(-\frac{2\gamma}{r_2} + \frac{2\gamma}{r_1} \right) \xrightarrow{r_1 \rightarrow \infty} RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} = \frac{2\gamma \cdot V_m}{r_2}$$



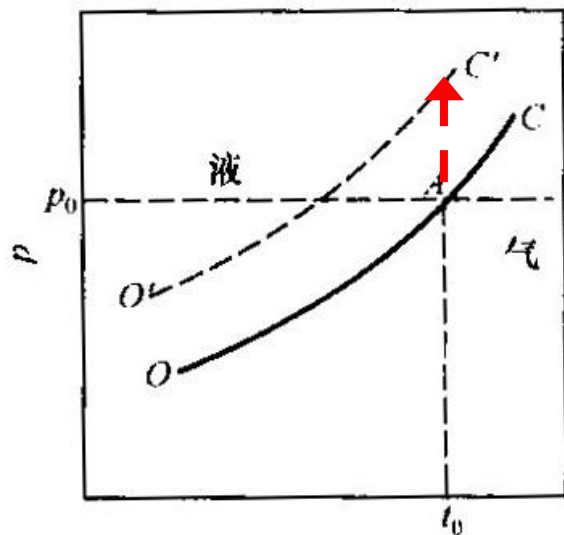
✎ 液滴：半径越小，饱和蒸气压越大。

✎ 凹液面：曲率半径越小，饱和蒸气压越小。

✎ 毛细管凝结：在毛细管中以更低的压力凝结。

亚稳状态及新相的生成

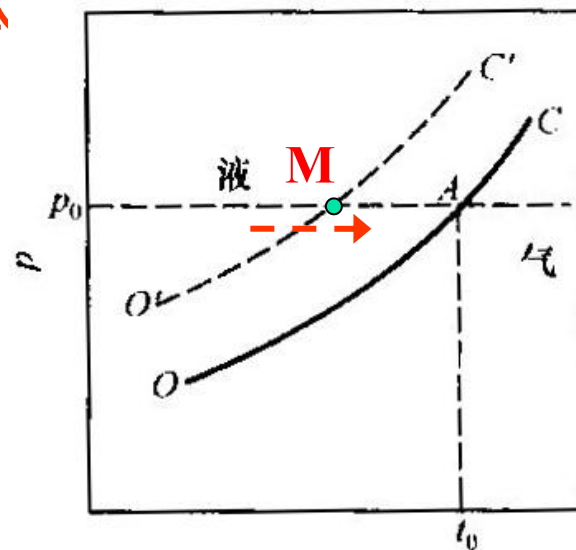
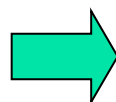
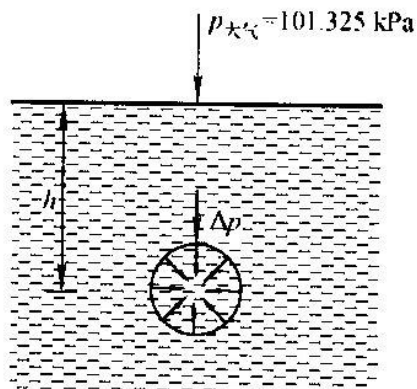
亚稳状态：从**无到有**生成新相，因比表面积和表面吉布斯函数都很大，故产生新相极困难，于是产生过饱和蒸气、过冷或过热液体，以及过饱和溶液，这些状态即**亚稳状态**。



过饱和蒸气：按相平衡条件，**气体**应当凝结而未凝结的蒸气，即称为**过饱和蒸气**。

思考：人工降雨原理？

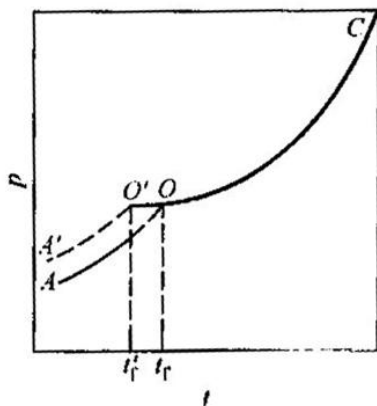
过热液体：按照相平衡条件，液体应当沸腾而不沸腾，称为**过热液体**



$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \cdot 58.85 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{10 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}} = 11.77 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$\text{静压力: } p_{\text{静}} = \rho g h = 958.1 \cdot 9.8 \cdot 0.02 = 0.1878 \text{ kPa}$$

$$\text{气泡内压: } p_g = p_{\text{大气}} + p_{\text{静}} + \Delta p = 11.87 \times 10^3 \text{ kPa}$$



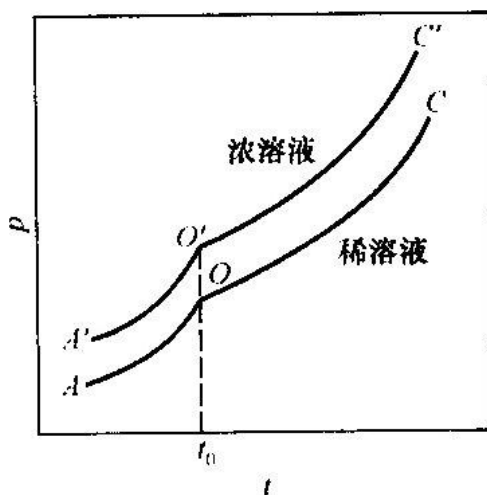
过冷液体：按照相平衡条件，应当凝固而未凝固的液体，称为**过冷液体**。

原因：微小晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体的饱和蒸气压。所以 **$O'A'$ 曲线**一定位于 **OA 曲线**上方。

冷却：沿 **CO 曲线**进行，到 **O 点**，普通晶体开始生成，而微小晶体未生成，需要继续冷却，至 **O'** 。

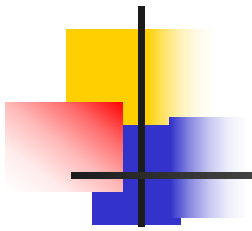
过饱和溶液

定义：在一定温度下，溶液浓度已超过了饱和浓度，而仍未析出晶体的溶液称为过饱和溶液。



原因：小颗粒晶体的溶解度大于普通晶体。

淬火：金属淬火的应用。

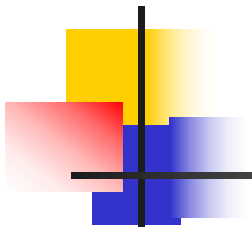


微小固体颗粒在水中的溶解度应 ()。

- A. 与颗粒大小成正比
- B. 与颗粒大小无关
- C. 随固液界面表面张力增大而增大
- D. 与固体密度成正比

气固相反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 已达平衡。在其他条件不变的情况下, 若把 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的颗粒变得极小, 则平衡如何移动 ()。

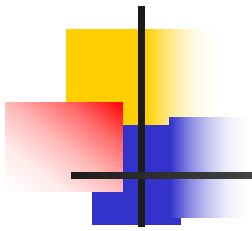
- A. 向左移动
- B. 向右移动
- C. 不移动
- D. 来回不定移动



固体表面

固体表面：不能通过收缩降低表面吉布斯函数，而是通过吸收气体分子，减小表面分子受力不均的程度，从而降低表面张力。

吸附：固体表面自发吸附气体，将气体富集在表面，令表面气体的浓度不同于气相中的浓度。在相界面上某种物质的浓度不同于体相浓度的现象称为吸附。



吸附剂：具有吸附能力的固体物质。

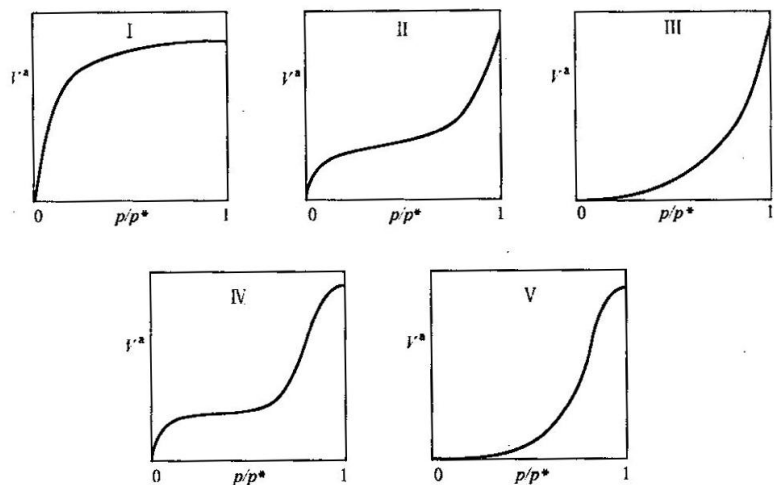
吸附质：被吸附的物质。

吸 收：气体进入固体内部，称为**吸收**。

物理吸附：吸附剂与吸附质分子间以**范德华引力**相互作用。

化学吸附：吸附剂与吸附质分子间发生**化学反应**，以**化学键**结合。

等温吸附

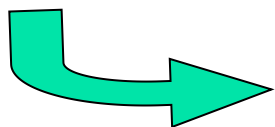


吸附量：单位质量吸附剂吸附气体的物质的量或其在标准状态下所占有的体积。

$$n^a = \frac{n}{m} \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$V^a = \frac{V}{m} \quad (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$

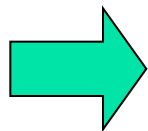
固体对气体的吸附量是温度和压力的函数。



$$n^a = n^a(T, p) \text{ 或 } V^a = V^a(T, p)$$

弗罗因德利希公式

适用中
压范围



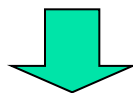
$$V^a = k \cdot p^n$$

$$0 < n = n(T) < 1$$

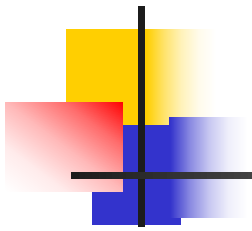
$k = k(T)$ 随温度升高而降低。

$$\lg V^a = \lg k + n \lg p$$

以 $\lg V^a$ 对 $\lg p$ 作图，可得一直线，
由直线斜率和截距求 n 和 k 。

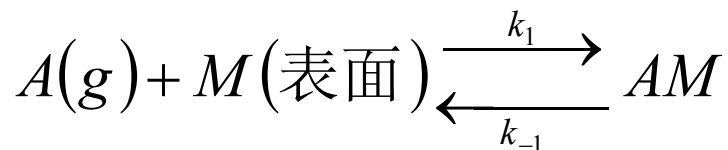


缺点：只能表达部分实验事实，不能说明吸附作用的机理。



朗缪尔单分子层吸附理论

- ☞ 单分子层吸附：吸附力场作用范围0.2-0.3nm
- ☞ 固体表面均匀：吸附热为常数
- ☞ 吸附分子不相互作用：分子的吸附与解吸与其他分子的存在不相关。
- ☞ 吸附平衡是动态平衡：吸附和解吸的速率相等。



$$\theta = \frac{\text{已被吸附质覆盖的固体 表面积}}{\text{固体总的表面积}}$$

$$\text{吸附速率 } v_{\text{吸附}} = k_1 p(1 - \theta)N$$

$$\text{解吸速率 } v_{\text{解吸}} = k_{-1} \theta N$$

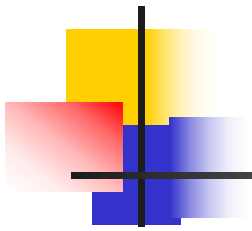
$$k_1 p(1 - \theta)N = k_{-1} \theta N \Rightarrow \theta = \underbrace{\frac{bp}{1 + bp}}_{\text{朗缪尔吸附等温式}}, b = k_1 / k_{-1} (\text{Pa}^{-1})$$



吸附平衡

朗缪尔吸附等温式

$b = b(T)$, 与吸附剂、吸附质本性及相关温度相关。

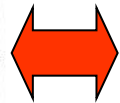
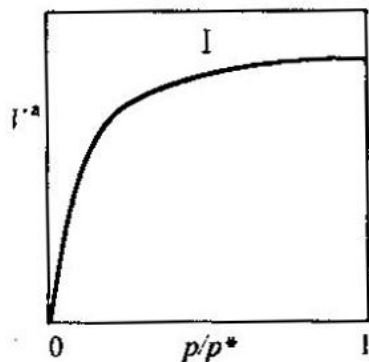


$$\theta = \frac{\text{平衡吸附量}}{\text{饱和吸附量}} = \frac{V^a}{V_m^a} = \frac{bp}{1+bp}$$

$$V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp} \quad \text{或} \quad \frac{1}{V^a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{V_m^a \cdot b} \cdot \frac{1}{p}$$

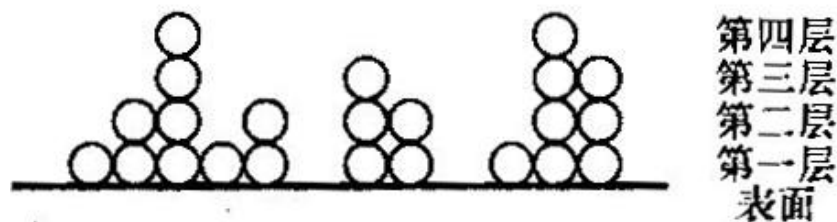
吸附剂的比表面积 a_s

$$a_s = \frac{V_m^a}{V_0} L a_m \quad a_m - \text{吸附分子的截面积}$$



压力很低或吸附弱, $bp \ll 1, V^a = V_m^a bp$
压力很强或吸附强, $bp \gg 1, V^a = V_m^a$

多分子层吸附理论-BET公式



BET公式

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{V^a}{V_m^a} &= \frac{c(p/p^*)}{(1-p/p^*)\{1+(c-1)p/p^*\}} \\ \frac{p}{V^a(p^*-p)} &= \frac{1}{V_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \cdot \frac{p}{p^*} \end{aligned} \right.$$

$$\frac{p}{V^a(p^*-p)} \sim \frac{p}{p^*} \text{ 作图为一一直线 } \Rightarrow c \text{ 和 } V_m^a$$

$$V_m^a \Rightarrow a_s = \frac{V_m^a}{V_0} L a_m \quad \leftarrow \text{计算比表面积}$$

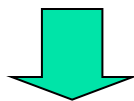
比表面积测定

$$\frac{V^a}{V_m^a} = \frac{c(p/p^*)}{(1-p/p^*)\{1+(c-1)p/p^*\}}$$

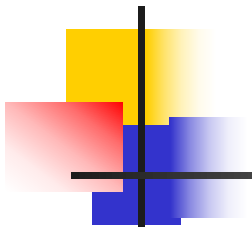
第一层吸附热远大于吸附气体的凝结热时,

$c \gg 1$ 则

$$\frac{V^a}{V_m^a} \approx \frac{c(p/p^*)}{(1-p/p^*)\{1+cp/p^*\}} \approx \frac{1}{1-p/p^*}$$



一点法公式



吸附热力学

吸附自发: $\Delta G < 0$

分子束缚: $\Delta S < 0$

放热过程: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$

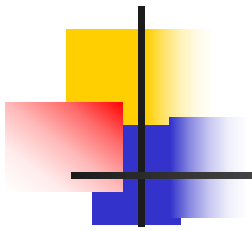
吸附平衡(可逆): $dG_a = dG_g$

$$dG_a = -S_a dT + V_a dp \quad dG_g = -S_g dT + V_g dp$$

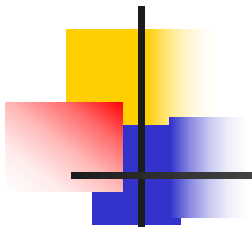
$$-S_a dT + V_a dp = -S_g dT + V_g dp \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n = \frac{S_a - S_g}{V_a - V_g}$$

$$S_a - S_g = \frac{H_a - H_g}{T} = \frac{\Delta_{ads} H}{T} \quad V_a - V_g \approx -\frac{nRT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n = -\frac{\Delta_{ads} H}{nRT^2 / p} = -\frac{\Delta_{ads} H_m}{RT^2 / p}$$


$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = -\frac{\Delta_{ads}H_m}{RT^2} \quad \Delta_{ads}H = -\frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

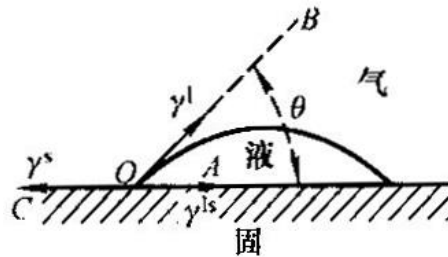
吸附热一般会随吸附量的增加而下降，这说明固体表面的能量是不均匀的。吸附总是首先发生在能量较高、活性较大的位置上，然后依次发生在能量较低、活性较小的位置上。从吸附热的数据可以更多地了解吸附的性质以及固体表面性质。



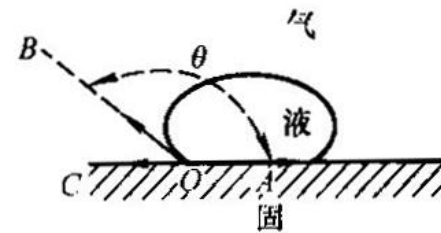
固-液界面

固体与液体接触，可产生固-液界面，一类是吸附过程，一类是润湿过程。固体表面由于力场的不对称性，对溶液中分子同样具有吸附作用。润湿是液体取代气体而产生固液界面的过程。

固-液界面



(a) 润湿



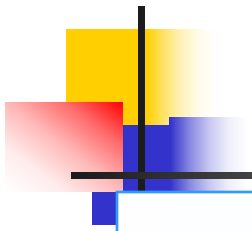
(b) 不润湿

接触角：在气、液、固三相相会合点，液固界面的水平线与气液界面切线之间通过液体内部的夹角 θ 。

杨氏方程：

$$\gamma^s = \gamma^{ls} + \gamma^l \cos \theta$$

O点三种界面
张力关系



在气、液、固三相交界点，气-液与气-固界面张力之间的夹角称为接触角，通常用 θ 表示。

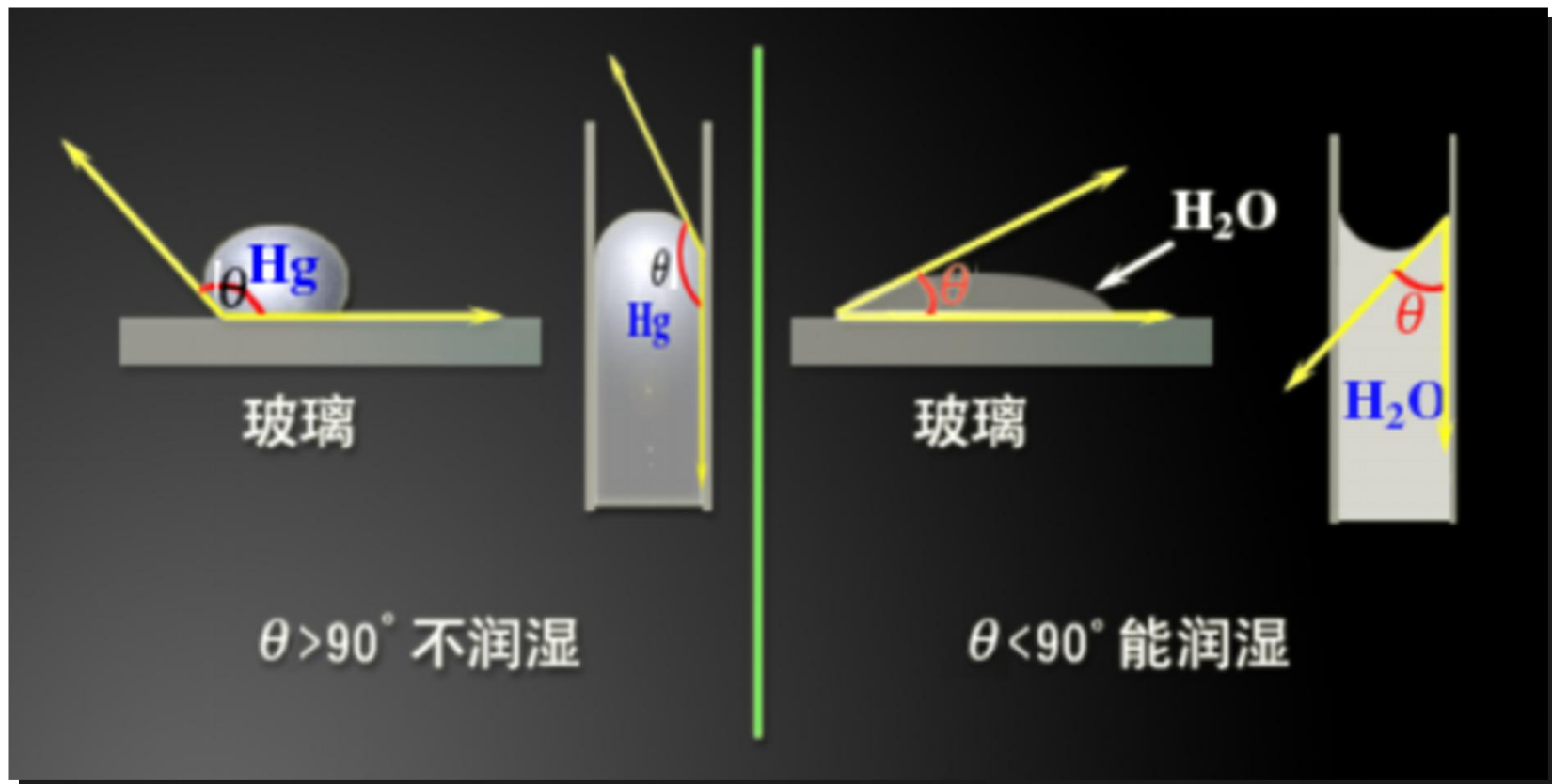
若接触角大于 90° ，说明液体不能润湿固体，如汞在玻璃表面；

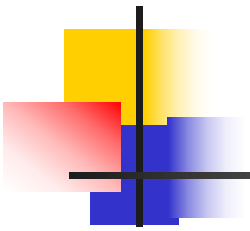
若接触角小于 90° ，液体能润湿固体，如水在洁净的玻璃表面。

接触角的大小可用实验测量，也可用公式计算：

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

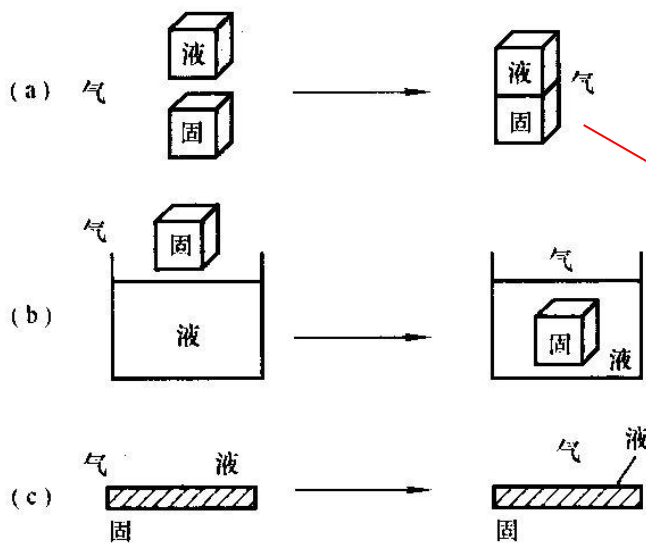
接触角的示意图：





润湿是固体表面上的气体被液体取代的过程。在一定温度和压力下，润湿过程的**推动力**可用表面吉布斯函数的改变量 ΔG 来衡量，**吉布斯函数减少得越多，则越易于润湿**。按润湿程度可分为三类：沾湿、浸湿、铺展。

固-液界面

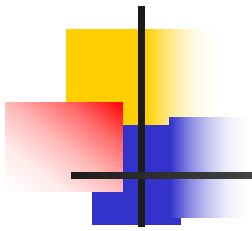


润湿：固体表面的气体被液体取代的过程。

沾湿：气固和气液界面消失，形成液固界面。

$$\Delta G_a = \gamma^{ls} - \gamma^l - \gamma^s$$

沾湿过程的逆过程，把单位面积已沾湿的液-固界面分开形成气-固和气-液界面过程所需的功，称为**沾湿功**。



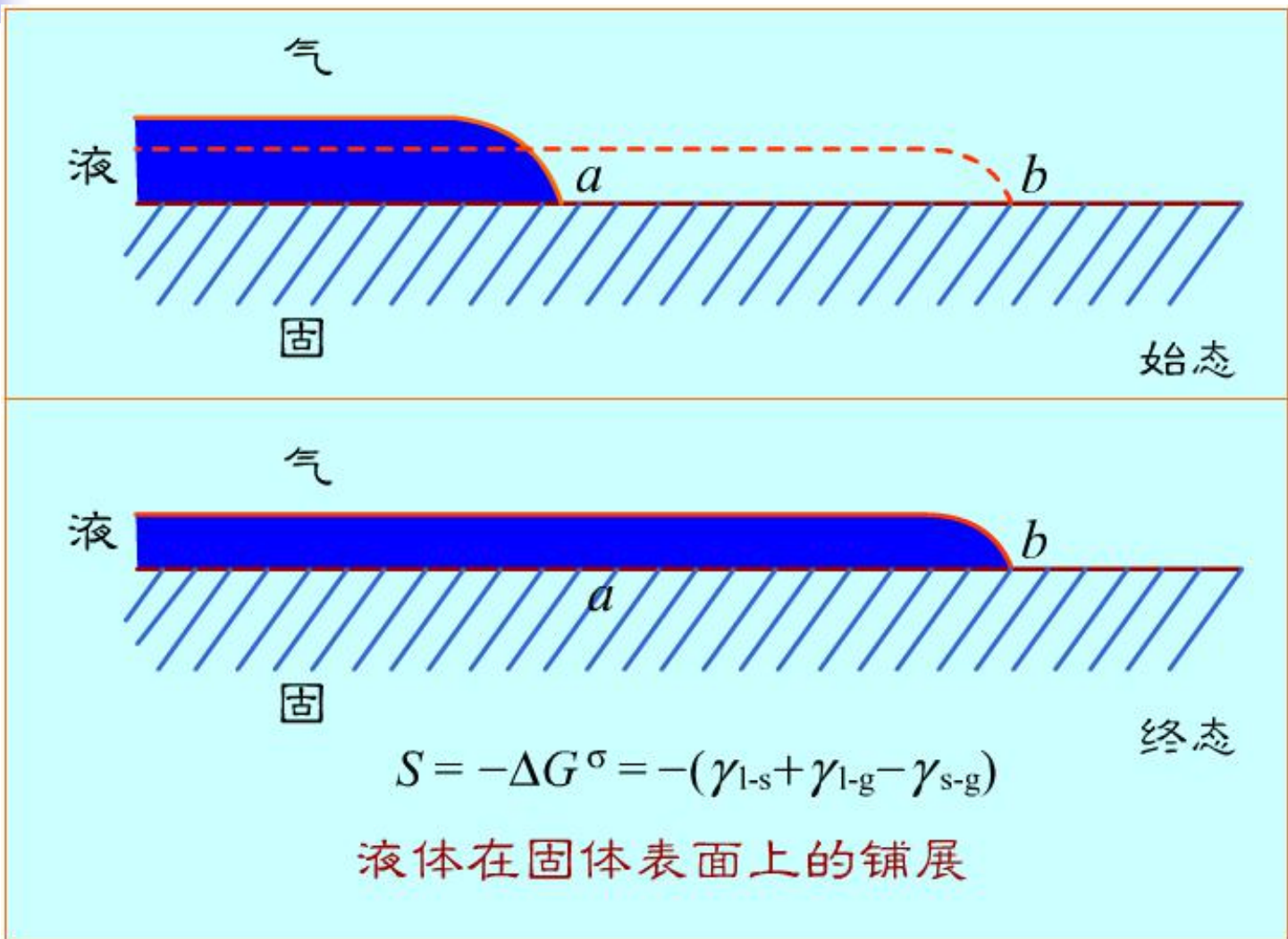
浸湿：将固体浸入液体，气-固界面完全被液-固界面取代的过程。

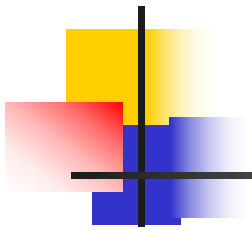
$$\Delta G_i = \gamma^{ls} - \gamma^s$$

铺展：少量液体在固体表面上自动展开，形成一层薄膜的过程。

$$\Delta G_s = \gamma^{ls} + \gamma^l - \gamma^s$$

$$\text{铺展系数: } S = -\Delta G_s = \gamma^s - \gamma^{ls} - \gamma^l$$





杨氏方程： $\gamma^s = \gamma^{ls} + \gamma^l \cos \theta$

沾湿过程： $\Delta G_a = \gamma^{ls} - \gamma^l - \gamma^s = -\gamma^l (\cos \theta + 1)$

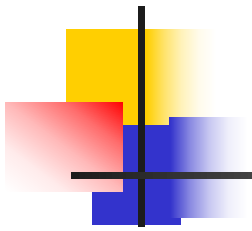
浸润过程： $\Delta G_i = \gamma^{ls} - \gamma^s = -\gamma^l \cos \theta$

铺展过程： $\Delta G_s = \gamma^{ls} + \gamma^l - \gamma^s = -\gamma^l (\cos \theta - 1)$

沾湿过程： $\theta < 180^\circ$

浸湿过程： $\theta < 90^\circ$

铺展过程： $\theta = 0^\circ$ 或不存在



固体自溶液中的吸附

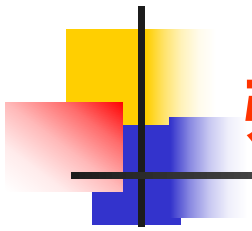
固体对溶液溶质的吸附量，根据浓度变化计算

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

固体自稀溶液的吸附与气体I型吸附类似，

$$\theta = \frac{n^a}{n_m^a}$$

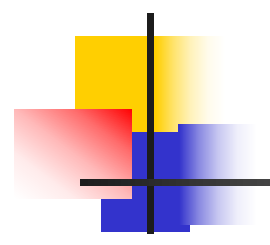
朗缪尔吸附： $n^a = \frac{n_m^a bc}{1 + bc}$



弗罗因德利希公式来描述

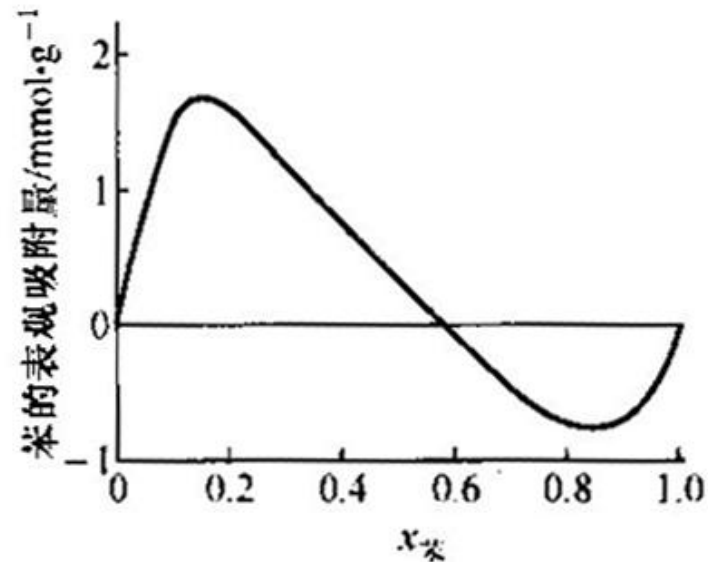
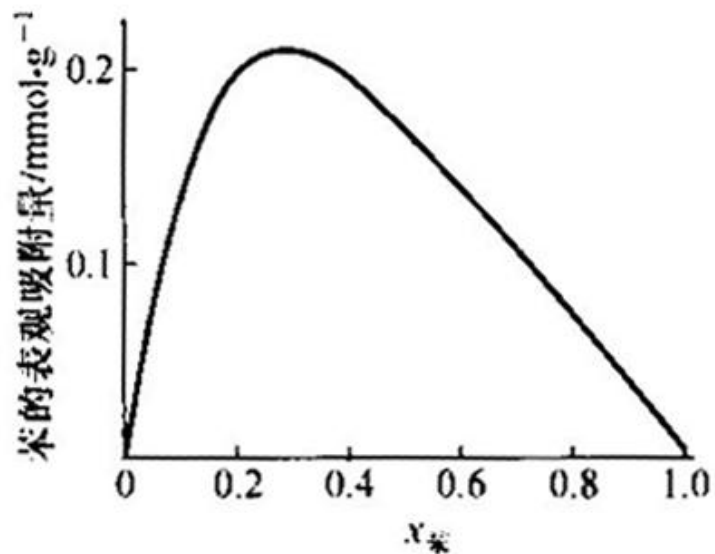
$$n^a = kc^n$$

固体在溶液中的吸附符合同性相吸的规律，即极性吸附剂容易吸附极性物质，而非极性吸附剂容易吸附非极性物质。

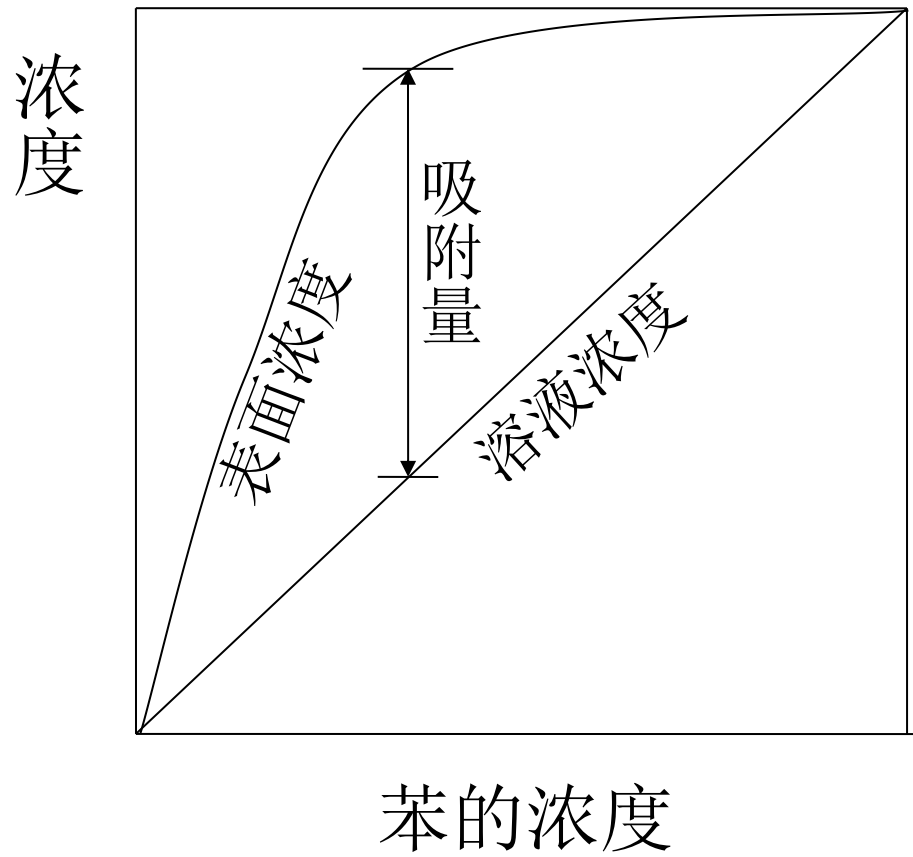
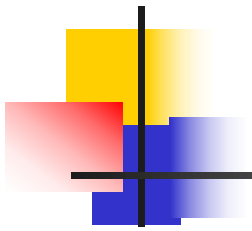


举例：

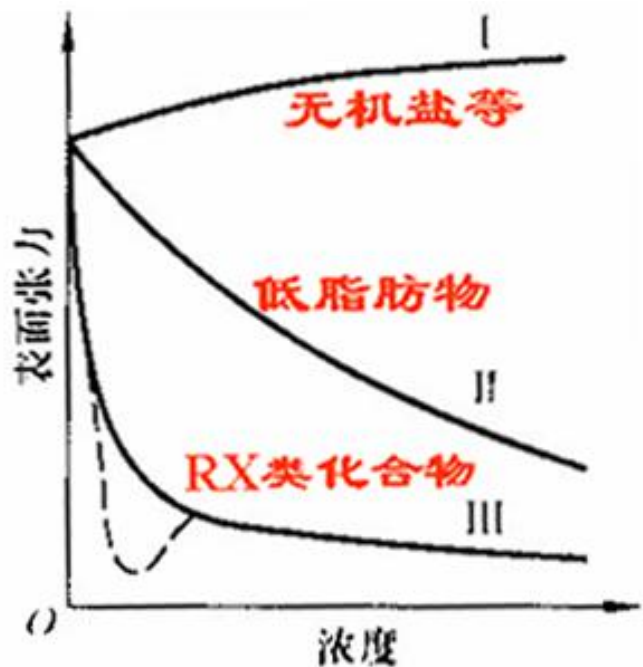
- 硅胶为极性吸附剂，可用来吸附非极性的有机溶剂中的微量水。
- 活性炭为非极性吸附剂，可用于染料及蔗糖水溶液的脱色。



吸附量是一个过剩的概念，即吸附质在表面的浓度与在溶液本体的浓度之差。

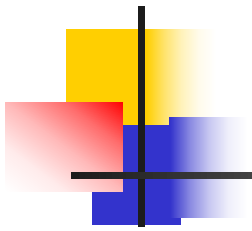


溶液表面的吸附现象



溶液表面的吸附：溶质在溶液表面层（或表面相）中的浓度与在溶液本体（或体相）中浓度不同的现象。

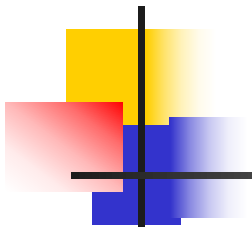
表面张力：是温度、压力、组成的函数。



恒温恒压下降低溶液表面吉布斯函数的途径，若溶液的表面积不变，则唯一的途径是降低溶液的表面张力，而降低表面张力又通过表面富集相互作用力弱的分子实现。

正吸附：分子间作用力较弱的有机物，会自动地富集到表面，使得它在表面的浓度高于本体浓度，这种现象即正吸附。

负吸附：使溶液分子间作用力增加的无机盐、酸、碱类物质，会自动减小在表面的浓度，使得其表面浓度低于本体浓度，即负吸附。



表面惰性物质：凡能使溶液表面张力升高的物质。

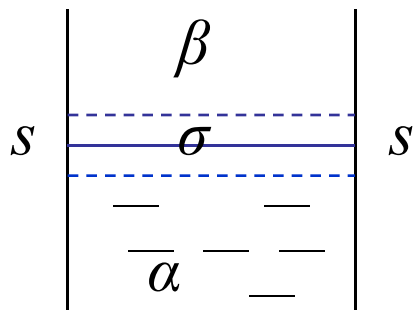
表面活性物质：凡能使溶液表面张力降低的物质。习惯上，把溶入少量就能显著降低溶液表面张力的物质称为表面活性物质或表面活性剂。

$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T$ 值越大，溶质对表面张力影响越大。

表面过剩与吉布斯吸附等温式

表面过剩：在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与同量溶剂在溶液本体中所含溶质物质的量的差值，即溶质的表面过剩或表面吸附量。

表面相：在气液交界处有一薄层，其溶质和溶剂的浓度不同于气液相。

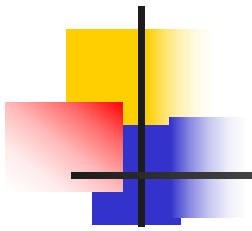


$$n^{\alpha} = V^{\alpha} c^{\alpha} \quad n^{\beta} = V^{\beta} c^{\beta}$$

$$n^{\sigma} = n_0 - (n^{\alpha} + n^{\beta})$$

$$\Gamma = \frac{n^{\sigma} - n^{\alpha}}{A_s} = \frac{n_0 - (n^{\alpha} + n^{\beta}) - n^{\alpha}}{A_s}$$

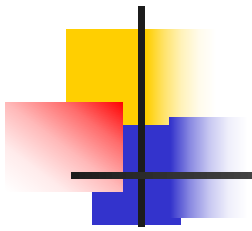
$$\approx \frac{n_0 - 2n^{\alpha}}{A_s} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$$



假设单位物质的量的溶剂，含表面相溶质的物质的量为 n_B^σ ，溶液体相溶质的物质的量为 n_B ，则表面过剩的公式为

$$\Gamma = \frac{n_B^\sigma - n_B}{A_s} = \frac{\Delta n_B}{A_s} \quad (1)$$

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \gamma^\sigma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B^\sigma \quad (2)$$



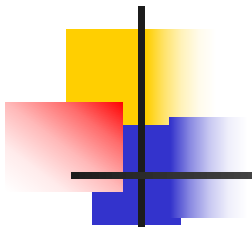
恒温恒压下，二元溶液体系的表面吉布斯函数为

$$dG^\sigma = \gamma^\sigma dA_s + \mu_1 dn_1^\sigma + \mu_2 dn_2^\sigma \quad (3)$$

$$G^\sigma = \gamma^\sigma A_s + \mu_1 n_1^\sigma + \mu_2 n_2^\sigma \quad (4)$$

$$dG^\sigma = \gamma^\sigma dA_s + A_s d\gamma^\sigma + \mu_1 dn_1^\sigma + n_1^\sigma d\mu_1 + \mu_2 dn_2^\sigma + n_2^\sigma d\mu_2$$

$$A_s d\gamma^\sigma = -\left(n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2\right) \quad (5)$$



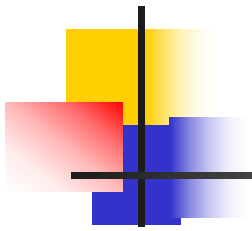
同理，可以推导出二元溶液体系的体相吉布斯函数表达

$$dG = \gamma dA_s + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (6)$$

$$A_s d\gamma = -(n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2) \quad (7)$$

吸附平衡时，由公式 (5) - (7) 可得，

$$A_s d(\gamma^\sigma - \gamma) = -(\Delta n_1 d\mu_1 + \Delta n_2 d\mu_2) \quad (8)$$



若组分1为溶剂，因溶剂在表面相和体相的物质的量相同， $\Delta n_1 = 0$

又由于体相没有气液表面存在，故 $\gamma = 0$

$$A_s d\gamma^\sigma = -\Delta n_2 d\mu_2$$

$$d\gamma^\sigma = -\frac{\Delta n_2}{A_s} d\mu_2 = -\Gamma_2 d\mu_2$$

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2$$

$$d\gamma^\sigma = -\frac{\Delta n_2}{A_s} d\mu_2 = -\Gamma_2 d\mu_2$$

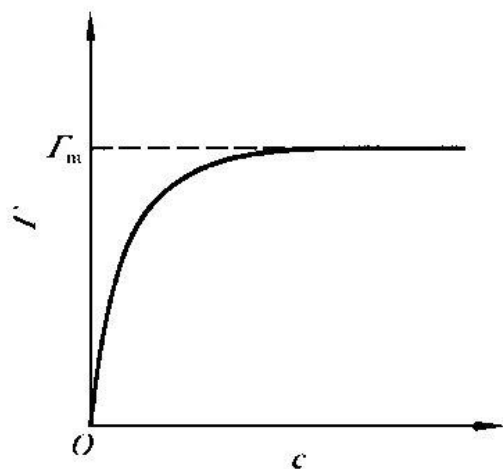
$$\rightarrow \Gamma_2 = -\frac{d\gamma^\sigma}{RT d \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\gamma^\sigma}{da_2}$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

表面活性物质在吸附层的定向排列

近似固体表面的单分子朗缪尔吸附

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{kc}{1 + kc}$$



Γ_{∞} 称为饱和吸附量，单位 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

分子的横截面 $a_m = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot L}$

表面活性物质：同时含亲水性的极性基团和憎水性的非极性基团。如油酸分子模型。



图 10.5.5 油酸分子模型图

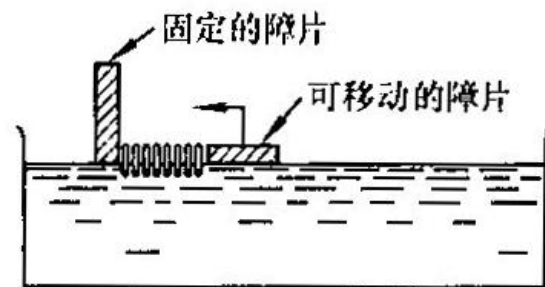
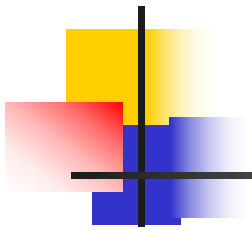


图 10.5.6 油酸单分子膜示意图

亲水基团：受水分子吸引，钻入水中。

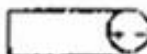
憎水基团：倾向非极性有机相或油相，或翘出水面。

分子截面：分子截面不受链长影响，表明定向排列。



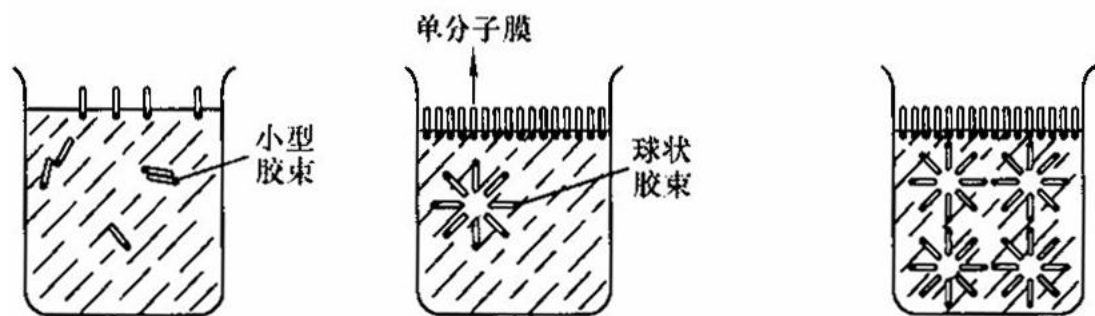
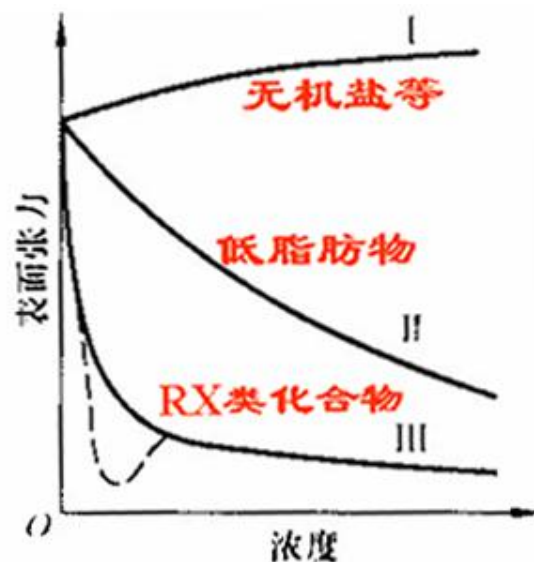
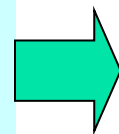
表面活性剂按化学结构分类，大体上分为离子型和非离子型两大类。当表面活性剂溶入水时，凡能解离生成离子的，称为离子型表面活性剂；凡在水中不能解离的，就称为非离子型表面活性剂。而离子型的表面活性剂还可以进一步分类，如下表所示。

表 10.5.2 表面活性物质的分类

表面活性物质	离子型表面活性物质	阴离子表面活性物质, 如肥皂
		RCOONa  $\ominus$
		阳离子表面活性物质, 如铵盐 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$  $\oplus$
	两性表面活性物质, 如氨基酸类	
	非离子型表面活性物质, 如聚乙二醇类	
		$\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$  $\oplus \ominus$
		$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

表面张力与表面活性剂浓度的关系

为何表面活性剂浓度不同时，溶液的表面张力随浓度的增加而变化？

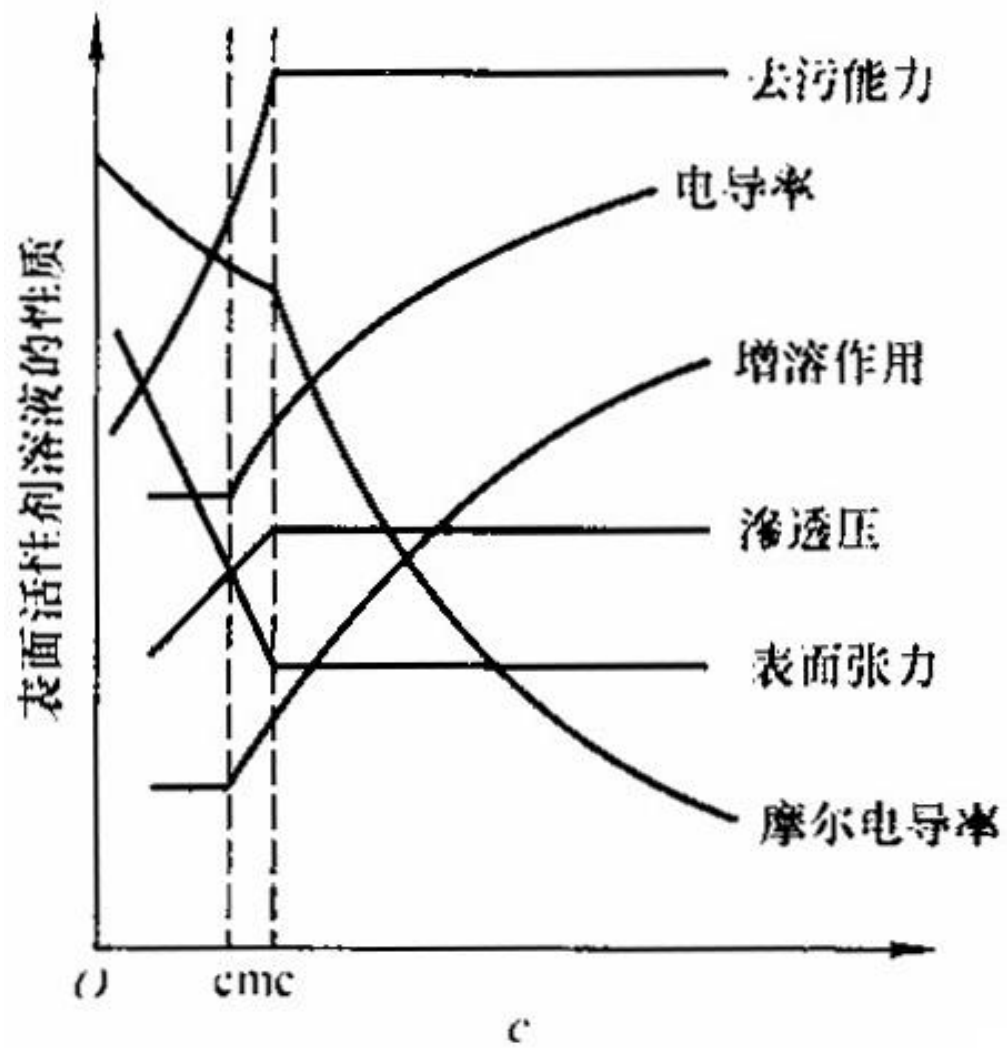
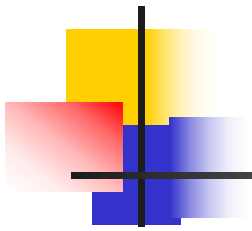


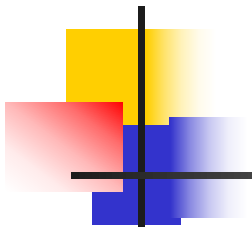
(a) 稀溶液

(b) 开始形成胶束的溶液

(c) 大于临界胶束浓度的溶液

图 10.5.7 表面活性物质的分子在溶液本体及表面层中的分布



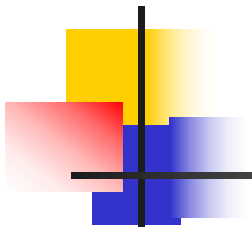


亲水亲油平衡法-HLB法

HLB法是一种为选择合适的表面活性剂提供理论指导的方法。

✎ 用数值的大小表示表面活性物质的亲水性。

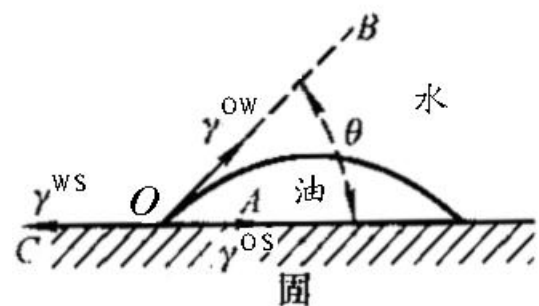
✎ HLB值越大，亲水性越强。



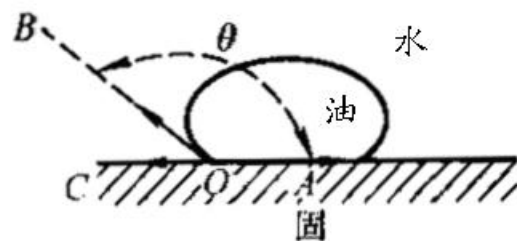
表面活性剂的应用

📖 去污作用：表面活性剂降低水溶液与衣物等的界面张力，当水与衣物等的界面张力小于油污对衣物等的界面张力时，水润湿衣物而油污不能。此外，**乳化作用**令油污分散于水中，达到洗涤目的。

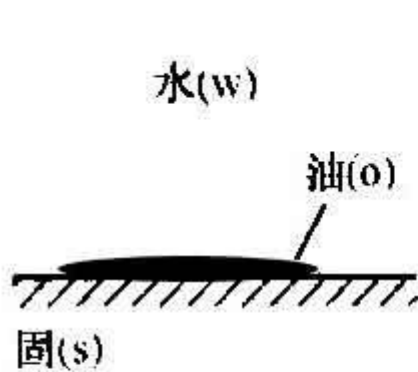
📖 助磨作用：一定温度压力下，**表面吉布斯函数有自动减小的趋势**，没有表面活性剂时，靠表面积自动变小，即颗粒度变大，达到目的。加入表面活性剂**一方面**可以降低表面张力，减小表面吉布斯函数；**另一方面**，可以吸附在颗粒表面，防止团聚；**再次**，可以起到润滑的作用。



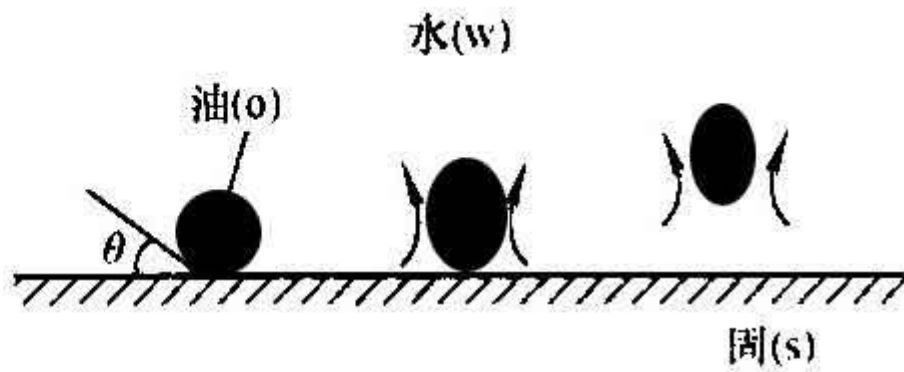
(a) 洗涤前



(b) 洗涤后

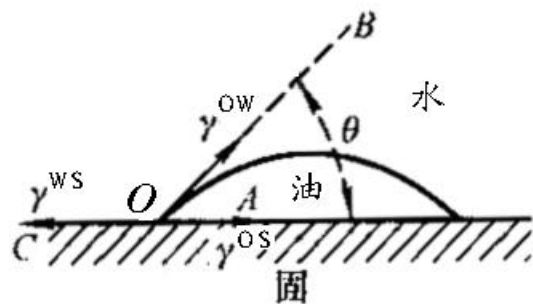


(a) 洗涤前

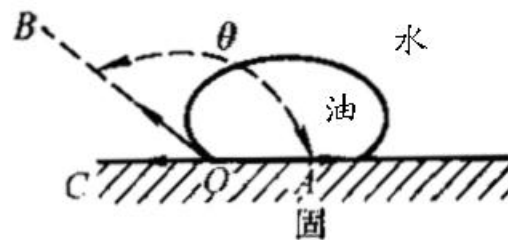


(b) 洗涤时

图 10.5.9 洗涤过程示意图



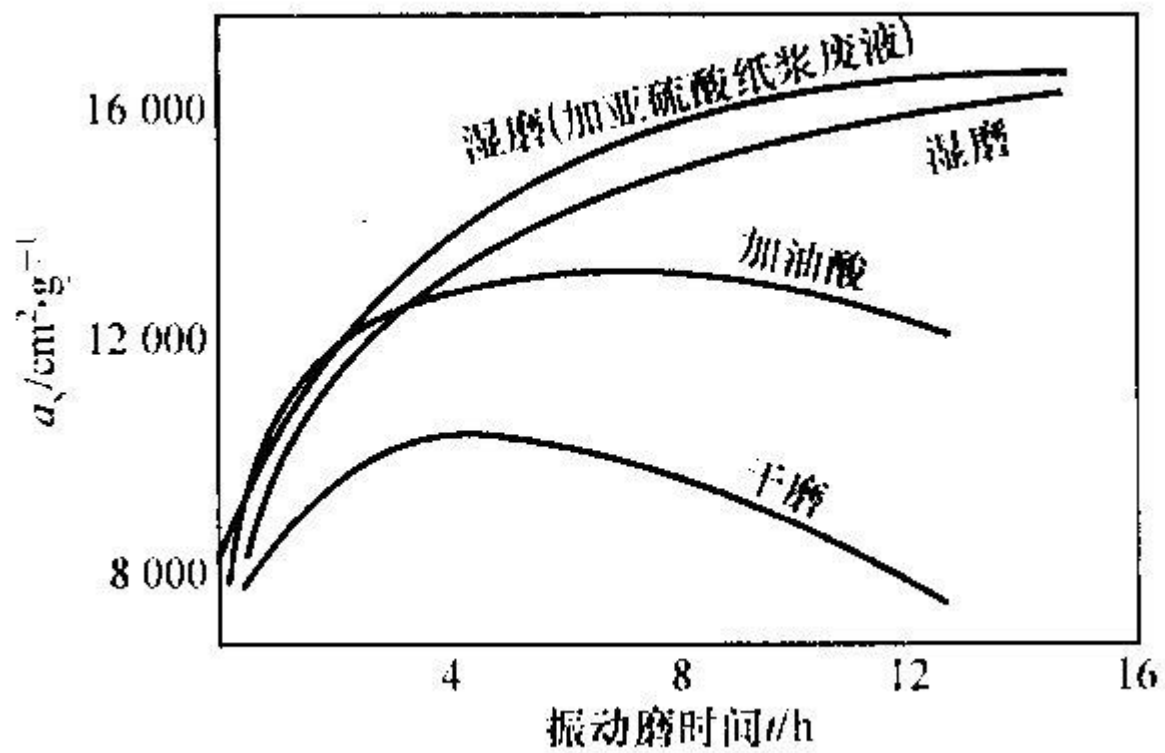
(a) 洗涤前



(b) 洗涤后

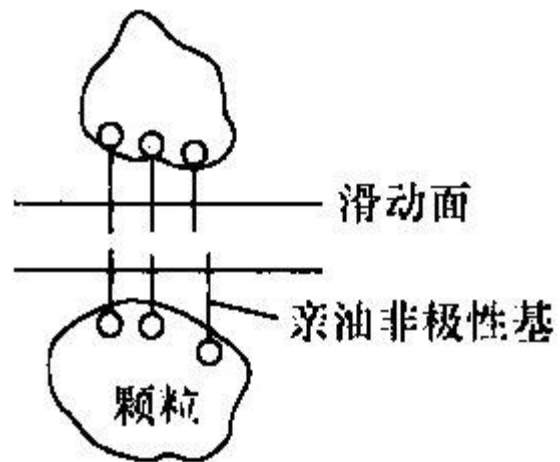
$$\gamma^{ws} = \gamma^{os} + \gamma^{ow} \cos \theta$$

γ^{ws} 随表面活性剂的加入而降低，则受力不平衡，油发生收缩，而成为球状。





(a)



(b)

图 10.5.11 表面活性物质的助磨作用

谢谢!