

目 录

第一章 液体表面	1
表面张力与表面自由能.....	1
§ 1.1 表面张力与表面自由能.....	1
§ 1.2 表面自由能的定性解释.....	2
§ 1.3 表面自由能的分子理论.....	3
§ 1.4 关于表面张力物理真实性的争论.....	4
§ 1.5 表面张力与体系性质关系.....	6
表面热力学基础.....	8
§ 1.6 表(界)面相与相界面.....	8
§ 1.7 表面自由能的热力学定义.....	9
§ 1.8 表面热力学函数.....	11
§ 1.9 纯液体表面的一些热力学关系.....	12
弯曲液面.....	14
§ 1.10 Laplace 公式与毛细现象.....	14
§ 1.11 液体蒸气压、曲率与 Kelvin 公式.....	16
§ 1.12 液面形状与 Bashforth-Adams 方程.....	18
表面张力的测定.....	20
§ 1.13 毛细高度法.....	20
§ 1.14 气泡最大压力法.....	21
§ 1.15 滴体积(重)法.....	23
§ 1.16 脱环法.....	26
§ 1.17 吊片法.....	27
§ 1.18 停滴(泡)法.....	28
§ 1.19 悬滴法.....	31
参考文献.....	33
第二章 溶液表面	35
溶液表面张力与表面活性.....	35
§ 2.1 溶液的表面张力.....	35
§ 2.2 表面活性剂.....	37
§ 2.3 溶液表面张力测定.....	41
溶液表面的吸附.....	41
§ 2.4 溶液表面吸附量.....	42
§ 2.5 Gibbs 吸附公式.....	43
§ 2.6 各种吸附定义与换算.....	45
§ 2.7 Gibbs 吸附公式对非电解质溶液表面的应用.....	47
§ 2.8 Gibbs 吸附公式对电解质溶液表面的应用.....	48
§ 2.9 表面活性剂在溶液表面上的吸附.....	50

§ 2.10	溶液表面吸附层状态方程	52
§ 2.11	Butler 公式与表面状态方程	53
§ 2.12	吸附过程的标准热力学函数	59
§ 2.13	二元液体混合物的表面性质	61
§ 2.14	多组分溶液的表面性质	63
§ 2.15	动表面张力与吸附速度	68
	参考文献	73
第三章	液-液界面	76
§ 3.1	液-液界面张力	76
§ 3.2	Antonoff 规则	76
§ 3.3	液-液界面张力的现代理论	77
§ 3.4	液-液界面上的吸附	81
§ 3.5	超低界面张力	83
	低界面张力的测定	83
	关于低界面张力体系的一些规律	85
§ 3.6	微乳状液	88
	参考文献	92
第四章	不溶物的表面膜	95
	一般介绍	95
§ 4.1	一种液体在另一种液体上的展开	95
§ 4.2	表面压	97
§ 4.3	表面电势和表面粘度	98
	单分子膜的各种状态	99
§ 4.4	气态膜(G)	99
§ 4.5	液态扩张膜(Le)	100
§ 4.6	转变膜(I)	102
§ 4.7	凝聚膜	103
§ 4.8	分子结构与膜型的关系	104
	表面膜的化学反应	104
§ 4.9	理论处理	105
§ 4.10	实验测定	107
§ 4.11	分子取向的效应	109
§ 4.12	分子取向效应的理论处理	111
§ 4.13	表面电荷的催化效应	113
§ 4.14	表面反应平衡位置的移动	115
	高分子的表面膜	116
§ 4.15	高分子在界面上的展开	116
§ 4.16	高分子表面膜的通性	117
§ 4.17	分子量的测定	118
§ 4.18	高分子表面膜的理论	119
§ 4.19	高分子结构对表面膜性质的影响	121
	多分子膜	124

§ 4.20 转移到固体上的单分子膜和多分子膜	124
§ 4.21 双分子膜	125
参考文献	129
第五章 表面电现象	131
双电层	131
§ 5.1 界面电荷与电势	131
§ 5.2 扩散双电层	133
§ 5.3 Stern 双电层	137
离子吸附与电毛细现象	141
§ 5.4 离子的吸附	141
§ 5.5 电毛细现象	146
电动现象	150
§ 5.6 电渗	151
§ 5.7 电泳	154
§ 5.8 流动电势与沉降电势	159
参考文献	160
第六章 乳状液和泡沫	162
乳状液	162
§ 6.1 乳状液的一般介绍	162
§ 6.2 乳状液的稳定性	165
§ 6.3 乳状液的类型	171
§ 6.4 乳状液的破坏	177
§ 6.5 多重乳状液	181
泡沫	184
§ 6.6 多面体泡沫	184
§ 6.7 泡沫的稳定与破坏	184
参考文献	189
第七章 固体的表面	191
固体的表面热力学	191
§ 7.1 固体的表面自由能和表面张力	191
§ 7.2 晶体的平衡形状	193
晶体的表面结晶学	195
§ 7.3 二维结晶学的一些基本概念	195
§ 7.4 表面结构	198
固体表面的不完整性与不均匀性	201
§ 7.5 表面结构中的晶格缺陷	201
§ 7.6 固体表面的粗糙性与多孔性	208
§ 7.7 表面层内化学组成的变化	209
清洁固体表面的获得	211
§ 7.8 清洁表面的直接制备	211
§ 7.9 表面杂质清除法	211
固体表面能和表面自由能的理论与实验估算	212

§ 7.10 理论估算	212
§ 7.11 实验估算方法	215
测定固体表面成分和结构的方法	217
§ 7.12 低能电子衍射	217
§ 7.13 Auger 电子能谱	221
§ 7.14 光电子能谱	223
§ 7.15 场发射显微镜和场离子显微镜	226
参考文献	232
第八章 化学吸附	234
一般介绍	234
§ 8.1 物理吸附和化学吸附的区别	234
§ 8.2 活化吸附理论	236
吸附和脱附的动力学	238
§ 8.3 化学吸附速度研究的定性结果	238
§ 8.4 吸附速度和脱附速度的定量描述	239
§ 8.5 程序升温热脱附	241
分子在表面上的行为	242
§ 8.6 分子在表面上的滞留时间	242
§ 8.7 分子在表面上的活动性	243
吸附等温线	244
§ 8.8 Langmuir 公式	244
§ 8.9 Freundlich 公式	245
§ 8.10 Temkin 公式	247
§ 8.11 三个公式的比较	248
化学吸附机构	248
§ 8.12 d 带理论	249
§ 8.13 气体在金属上的吸附机制	250
§ 8.14 气体在氧化物上的吸附机制	252
§ 8.15 吸附层的结构	254
化学吸附热	255
§ 8.16 吸附热的测定结果	255
§ 8.17 吸附热的计算	256
§ 8.18 吸附热和吸附量的关系	257
参考文献	258
第九章 物理吸附	260
基础知识	260
§ 9.1 固体的表面积和孔	260
§ 9.2 吸附等温线的类型	261
§ 9.3 吸附膜的表面压	262
§ 9.4 吸附膜的一般性质	263
物理吸附的力	264
§ 9.5 两个孤立原子之间的相互作用	264

§ 9.6 固体表面和孤立原子的相互作用	264
物理吸附理论	266
§ 9.7 单分子层吸附理论	266
§ 9.8 BET 多分子层吸附理论	268
§ 9.9 Polanyi 吸附势理论	275
§ 9.10 de Boer-Zwicker 的极化吸附理论	280
§ 9.11 Frenkel-Halsey-Hill 的厚板理论	281
毛细凝聚现象	283
§ 9.12 Kelvin 公式的各种变形	283
§ 9.13 吸附滞后现象	284
§ 9.14 滞后环的形状与孔结构	285
§ 9.15 平均孔半径和孔径分布	287
§ 9.16 分子筛	290
气体吸附的热力学	291
§ 9.17 表面热力学特性函数的基本公式	291
§ 9.18 吸附熵	292
§ 9.19 吸附热	293
§ 9.20 实验和理论比较	295
混合气体的吸附	297
§ 9.21 混合饱和蒸气的吸附	297
§ 9.22 Langmuir 型的混合吸附公式	298
§ 9.23 BET 型的混合吸附公式	299
§ 9.24 理想吸附溶液的理论	302
§ 9.25 吸附势理论的推广	303
参考文献	305
第十章 液相吸附	309
浓溶液的吸附	309
§ 10.1 复合等温线	309
§ 10.2 个别等温线	311
§ 10.3 单分子和多分子吸附层	313
§ 10.4 质量作用定律和 Langmuir 公式	314
§ 10.5 溶液吸附的热力学	316
稀溶液的吸附	321
§ 10.6 吸附等温线	322
§ 10.7 关于溶液吸附法测定固体的比表面	328
§ 10.8 同系物的吸附规律——Traube 规则	329
§ 10.9 吸附热力学	332
§ 10.10 表面和溶质的相互作用	334
§ 10.11 混合溶液的吸附	335
高分子溶液的吸附	340
§ 10.12 影响高分子吸附的各种因素	340
§ 10.13 吸附等温式	343

§ 10.14 表面活性剂在固-液界面上的吸附理论	345
参考文献	355
第十一章 润湿现象	359
§11.1 润湿的类型	359
§11.2 接触角和 Young 方程	361
§11.3 毛细管体系的润湿	363
§11.4 非理想固体表面上的接触角	364
§11.5 接触角的测定	367
§11.6 液体对固体表面的润湿规律	371
§11.7 固体表面自由能的估算	377
§11.8 固-液界面吸附层的结构	383
参考文献	387
第十二章 洗涤作用	389
概论	389
§12.1 污垢的分类	389
液体污垢的清除	390
§12.2 置换-滚落机制	390
§12.3 乳化机制	393
§12.4 加溶机制	394
固体污垢的清除	394
§12.5 DLVO 理论与防止污垢质点的再沉淀	395
§12.6 污垢质点自基物表面的清除	399
助洗剂	402
§12.7 各种助洗剂的作用	402
参考文献	405

第一章 液体表面

表面化学是研究任何两相之间的界面上发生的物理化学过程的科学。根据两相物理状态之不同,界面可分为气-液、液-液、气-固、固-液和固-固等。习惯上常将有气相参与组成的相界面叫做表面,其他的叫做界面。其实二者并无严格区分,常常通用。

本章以纯液体表面为讨论对象。这是最简单的界面体系。所涉及的许多概念和规律还是以后各章的基础。

表面张力与表面自由能

§1.1 表面张力与表面自由能

液体表面最基本的特性是倾向收缩,其表现是小液滴取球形,如小水银珠和荷叶上的水珠那样,以及液膜自动收缩等现象。这是表面张力和表面自由能作用的结果。

表面张力 用金属丝或细玻璃棒弯成一方框,使其一边可以自由移动(图 1.1)。让液体在此框上形成液膜 ABCD, 其中 CD 为活动边,长为 l 。欲使体系平衡,必须施一适当的力 F 于 CD 边上。由于此时活动边 CD 受到外力 F 的作用却并不沿此力的方向运动(即保持静止状态),可以推断活动边 CD 必

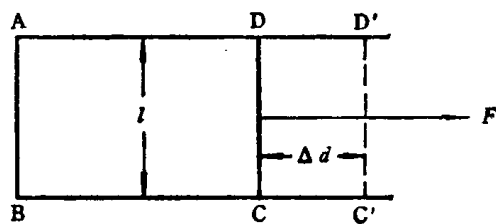


图 1.1 表面张力的物理意义

定同时受到和 F 大小相等、方向相反的力的作用,这个力就是表面张力。对于一定的液体,在一定的物理状态下平衡时的 F 值与边长 l 成正比, $F = 2 \times l \times \gamma$, 此处 γ 为垂通过液体表面上单位长度,沿着与液面相切的方向收缩表面的力,即表面张力系数,通常简称为表面张力。国际上常用的单位是 mN/m (毫牛顿/米)*和 dyn/cm (达因/厘米), $1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ mN/m}$ 。

表面自由能 在图 1.1 所示的体系中,液膜在外力 F 作用下扩大时,外力对体系做功。在可逆情况下, $F = 2l\gamma$, 对体系作最小功。恒温恒压条件下,此功等于体系 Gibbs 自由能的增量 $\Delta G = \gamma \times 2l \times \Delta d$ 。其中 $2l \times \Delta d$ 为此过程中体系表面积改变值,于是

$$\gamma = \frac{\Delta G}{2l \cdot \Delta d}$$

故 γ 为恒温恒压下增加单位表面积时体系 Gibbs 自由能的增量,称其为比表面自由能,简称表面自由能。国际上常用的单位有: J/m^2 (焦耳/米²)*, mJ/m^2 (毫焦耳/米²)*, erg/cm^2 (尔格/厘米²), cal/cm^2 或 kcal/m^2 (卡/厘米²或千卡/米²)。 $1 \text{ erg/cm}^2 = 10^{-3} \text{ J/m}^2 =$

注: 带星号者为许用单位。

$$1\text{mJ/m}^2 = 2.39 \times 10^{-8}\text{cal/cm}^2.$$

综上所述，液体表面张力和表面自由能分别是用力学和热力学的方法研究液体表面现象时采用的物理量，有相同的量纲，采用相应的单位时(例如分别用 mN/m 和 mJ/m^2)数值相同。但在应用上各有特色。采用表面自由能，便于用热力学原理和方法处理界面问题，所得结果不仅适用于液体表面，并对各种界面有普遍意义。特别对于与固体有关的界面，由于它的不可移动性，力的平衡方法难以应用。另一方面，采用表面张力概念以力的平衡方法解决流体界面的问题具有直观方便的优点。现在知道的最低的液体表面张力值是 1K 时液氦的表面张力 0.37mN/m ，最高值是铁在它的熔点时的表面张力 $1880\text{mN/m}^{(1,2)}$ 。常见液体的表面张力在 100mN/m 以下(参见表 1.3)。

§ 1.2 表面自由能的定性解释

早在 19 世纪初，Laplace 就指出，表面张力取决于两个事实：(1)分子在一定距离内有相互作用；(2)气相分子的密度显著小于液相的密度。一个世纪以来，表面张力和表面自由能理论虽有了长足的进步，但这两个论点仍不失其基础意义。图 1.2 示出了处于液体内部和表面分子受到的不同分子间作用力。处于液体内部的分子，由于分子间作用力只在较短的距离内起作用，四周分子对它的作用力是等同的，合力为零，故分子在液体内部运动无需做功。处于液体表面的分子则不同，由于气相分子密度远小于液相的，表面分子所受到的引力不完全对称，合力指向液体内部，所以，能从内部移至表面的分子必须有较高的能量，以克服此力的作用。显然，同量液体中处于表面的分子越多，体系的能量就越高。增加液体表面积必然增加处于表面的分子数，体系能量亦相应增加。此能量增量来自外界对体系所做的有用功，故称为表面自由能。由此可见，表面自由能即构成单位面积液体表面的分子比处于液体内部时高出的自由能值。

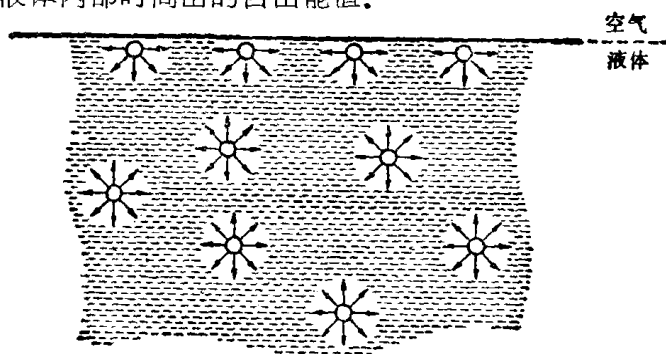


图 1.2 分子在液体表面和内部受力示意图

随物质组成及状态不同，产生表面自由能与表面张力的作用力本质也不同，其中有化学的，也有物理的。各种作用力中化学键与金属键的强度较大，往往使分子间的相对位移也受到限制，物质失去流动性而处于固态。这些键常对固体表面能作出贡献，使表面能也相应地较高，一般在几百到一千多 mN/m 的范围。对于常见液体，主要是物理的相互作用，即 van der Waals 力；少数有金属键的作用，如汞及金属在汞中溶液的情形；另一部分液体，如水、醇等缔合液体，氢键对它们的表面张力和表面自由能有重要贡献，使缔合液体的表面自由能比一般液体的高。

§ 1.3 表面自由能的分子理论^[3,4]

基于分子间相互作用理论^[5], 已提出多种理论模型用于表面自由能的理论推算^[6-10]. 下面介绍其中的一种——对势加合法.

经 Fowler 和 Guggenheim^[11], Hamaker^[12,13], Fowkes^[14-16], Young 和 Crowell^[17] 等工作, 发展了加合分子对势能以计算形成单位面积表面时体系所增加的能量方法. 1968 年 Padday 和 Uffindell^[18] 改进此法, 计算了一系列正构烷烃的表面自由能, 与实验测定值相符得很好.

此法设想: 形成新表面的过程是把液体内部两层分子间的距离从平衡距离 r_0 移至无限远处, 为此必须克服两部分分子间的引力做功, 体系增加的能量便是新生表面的表面能. 此能量等于两部分所有分子间相互吸引能量的总和, 可通过加合所有分子对势能的办法求出, 这就是对势加合法. 具体做法如下:

设单位体积中有 N 个小单元(分子或基团), 两小单元间的吸引力符合 van der Waals 力的关系. 若两小单元相距 $r+x$ (图 1.3), 则相互作用能为

$$U_1 = -A/(r+x)^6 \quad (1.1)$$

其中 A 为 van der Waals 引力常数. 处于与上部液体中的小单元距离为 $(r+x)$ 和 $(r+x)+dx$ 之间的下部小单元构成一个壳层, 此壳层对上部小单元的吸引能由下式得到

$$U_2 = -2\pi(r+x)^2 \left(1 - \frac{r}{r+x}\right) \frac{A}{(r+x)^6} N dx \quad (1.2)$$

整个下部液体对上部小单元的吸引能可从下式积分得到

$$U_3 = -\int_0^\infty 2\pi AN(r+x)^2 \left(1 - \frac{r}{r+x}\right) \frac{1}{(r+x)^6} dx = \frac{\pi AN}{6r^3} \quad (1.3)$$

最后, 加合上层液体中各个小单元与下层液体间的吸引能即得两层液体间相互作用能. 若液体截面积为 a , 此能量为

$$U_4 = \int_{r_0}^\infty \frac{\pi N^2 A a}{6r^3} dr = -\frac{\pi N^2 A}{12r_0^2} a \quad (1.4)$$

由于此过程新生表面面积为 $2a$, 形成单位表面积体系能量增值即为

$$U^* = -\frac{\pi N^2 A}{24r_0^2} \quad (1.5)$$

这样算出的表面能应为液体对真空的表面能. 实际上并不存在这种数量, 因为平衡时液体若不与另一液相或固相接触, 则必然与其蒸气相接触. 蒸气分子或其他构成另一相的物质分子对液相分子也有一定的吸引作用, 故对于气-液界面, 式(1.5)应改作

$$U^* = -\frac{\pi(N_L - N_v)^2 A}{24r_L^2} \quad (1.6)$$

其中 N_L 和 N_v 分别为液体和蒸气相单位体积中的分子数, r_L 为液体中分子间的平衡距离.

最后还应说明, 此式的推导中应用了 van der Waals 吸引能的加合性. 严格地说, 只有色散力成分具有这种加合性. 而且, van der Waals 引力公式只适用于简单的小分子

或相当于简单小分子的基团。1968年 Paddy 和 Uffindell^[10] 将此法应用于 21 个正构烷烃，得到与实验测定的表面张力值相符很好的结果。他们是取甲基或次甲基作为小单元来计算的。与此相应，公式中的 N 则以单位体积中的碳原子数来表示。表 1.1 列出他们的部分结果。值得注意的是，他们的计算结果不是与总表面能相符，而是与表面自由能吻合。Paddy 把它解释为新生表面的松弛效应与生成表面时的热效应相抵消的结果。虽然还有这样或那样的问题，他们的结果仍显示了表面自由能分子理论的进步。

表 1.1 20℃时正构烷烃表面自由能计算值与测定值^[4-10]

碳原子数	表面自由能 (mJ/m ²)		碳原子数	表面自由能 (mJ/m ²)	
	计算值	测定值		计算值	测定值
5	16.4	16.0	11	25.3	24.7
6	19.0	18.4—19.2	12	26.2	25.4
7	20.6	20.4	13	26.9	25.9
8	22.5	21.5—21.8	14	27.5	25.6—26.7
9	23.2	22.9	16	28.2	27.6
10	24.1	23.9			

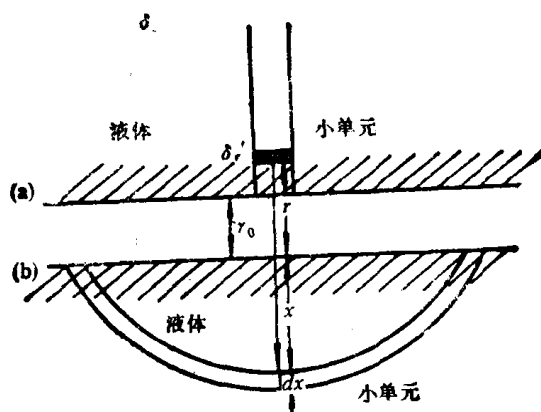


图 1.3 对势加合法计算液体表面张力

§1.4 关于表面张力物理真实性的争论

从历史上看，表面张力概念的建立比表面自由能概念要早一个世纪以上。对表面张力的认识起源于对毛细现象的观察。据信，Leonardo da Vinci 是第一个观察液体在毛细管中上升的人。正因为此管细如发丝，此现象才被称作毛细现象。经过 Newton, Hawksbee 等工作，到 18 世纪中叶，Segner 提出液体内部聚力所产生的压力被表面上均匀的张力所抵消，这个张力就是表面张力。表面能和表面自由能概念确立于 19 世纪末至 20 世纪初。这是 Gibbs 的热力学工作的结果。表面能和表面自由能概念不仅像表面张力一样可用于各种实际问题，得出同样结果，而且借助于分子间相互作用理论，还可从微观方面得到解释，已可作一定程度的理论推算。这使表面能概念得到普遍的确认。与此相反，液体表面存在张力的现象一直未能从分子水平作出满意的解释^[1]。Young 在应用

表面张力研究实际问题时提出,液体表面好像一个弹性皮膜而具有收缩表面的能力。这种说法当然过于粗糙。实际上,既无法分割出液体表面上的弹性膜,表面张力的性质又与橡皮膜的弹性有所不同。因此,这种说法很快被抛弃。此后,一部分人仍然认为液体表面分子处于张力状态、具有表面张力,但对表面张力的形成机制未能给出满意的解释。这使得另一些著名的学者转而否认表面张力的真实性,例如 Laplace, Rayleigh 和 Adam 等。他们把表面张力说成是虚构和不具有物理真实性的,认为表面张力只是为了应用上的方便而引入的表面自由能的等效量。Adam 甚至指出这是“并不正确,也无必要的”^[19]。由于这些学者在学术上的权威地位,这些观点也具有一定的权威性,致使在本世纪 30 到 50 年代否定表面张力的观点似乎占了上风。甚至近 20 年内出版的书籍仍持有这样的观点。但持相反观点的也大有人在,如 Davies, Rideal, Fowkes 以及 Дерякин 等。有趣的是,可算作表面能与表面自由能的鼻祖 Gibbs 并不否定表面张力概念。

实验事实说明存在表面张力。本书 §1.1 中讨论的液膜平衡实验便是最简明的一个。若否定表面张力的存在,在外力作用下液膜体系的平衡便无法解释。但是问题在于如何对表面张力现象作合理的微观解释。Bakker^[20], B. Gurney^[21], Davies 和 Rideal^[2], Fowkes^[22], Adamson^[23] 等都讨论过这个问题,提出了种种说法。不过至今仍不能认为得到满意的解决。下面根据 Gurney 和 Davies 与 Rideal 的说法给以初步的说明。

处于液体表面层的分子不是静止不动的,而是处于激烈的运动之中,表面层与气相及液相内部有着极其频繁的分子交换。根据气体分子动力理论和液体扩散理论,20℃ 时,至少有 2.9×10^{20} 个分子/s 从气相进入 1cm^2 表面,又有同样多分子从表面进入气相。表面上的分子与紧挨着的下层液体间的分子交换更快,可达 1.7×10^{25} 个分子/s· cm^2 。设想一新分割开尚未达到平衡的表面。表面分子由于受到指向内部的引力而具有较高的势能,它离开表面进入液体内部的趋势将大于内部分子进入表面的趋势。这使得单位时间内有较多的分子离开表面,较少的分子进入表面,于是,便剩下较少的分子占有表面层空间。也就是说,在表面层二度空间内分子间距离变大。从分子间力与距离关系来看,距离大于平衡值时分子间引力将大于斥力,使表面分子处于张力状态,而抑制表面分子离开表面的趋势。直到张力变得足够大,使单位时间内从表面进入内部的分子数与内部迁入表面的分子数相等,体系便在一定表面张力下达到平衡。这种表面层稀薄化、分子间距离变大的设想与 Prigogine 和 Saraga 用统计力学方法计算表面热力学函数所用的模型不谋而合^[9]。他们设想表面是由分子和空位组成。对于 85K 时的氩,设表面上有 30% 的空位,相当于分子间距离平均增加 20%,计算出的表面张力、总表面能及表面熵值与实验值很好一致(表 1.2)。这可看作是上述表面张力形成机制的一个旁证。

表 1.2 85K 时液氩的表面热力学函数^[4]

热力学函数	按表面无空位计算	按表面有 30% 空位计算	实验值
表面自由能 (mJ/m^2)	9	13.0	13.2
表面能(总) (mJ/m^2)	25.8	37.3	35.3
表面熵 (e.u.)	0.19	0.27	0.26

§ 1.5 表面张力与体系性质关系

1. 表面张力与温度

许多纯液体的表面张力在直到距临界温度约 30°C 以下都是随温度上升而线性下降的。图 1.4 示出一系列纯液体表面张力随温度变化的情况。这些物质的表面张力从不到

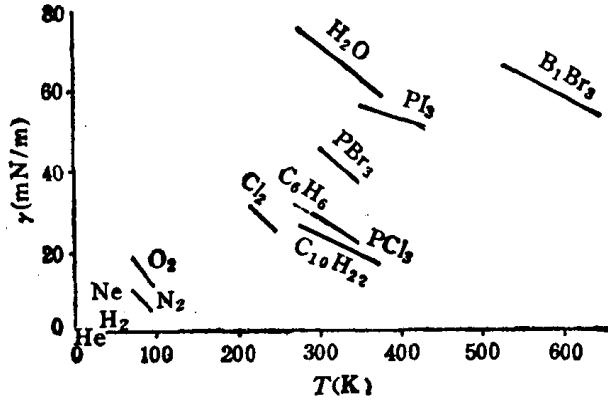


图 1.4 表面张力随温度的变化^[1]

1mN/m (液氮) 到 70 左右 mN/m (水), 上下相差几十倍, 而表面张力随温度的变化都显示具有负斜率的线性关系。各线斜率差别不大, 最大斜率与最小斜率之比小于 2。

表面张力随温度上升而降低是可以理解的。在 §1.2 中已说明表面张力存在的前提有二: 一是液体分子间存在相互作用, 二是表面两侧的两相(气相和液相)密度不同。此二因素皆与温度有关。温度上升既使分子间引力减弱, 又使两相密度差变小。从对

势加合法得到的表面张力计算公式[式(1.6)]来看, 即使在分子引力常数 A 与温度无关的情况下, 温度上升总是使公式分子中的 $(N_L - N_V)$ 变小和使其分母中的 γ_L 变大。两者皆以平方形式出现, 故 U^* 必然变小。

液体表面张力与温度关系的研究虽已有一个世纪之久, 但尚无准确的理论关系。已建立了一些经验关系, 在一定范围内可代表实验结果, 也可满意地用于内插之类的数据处理。最简单的经验公式是

$$\gamma = \gamma_0(1 - bT) \quad (1.7)$$

其中 T 为绝对温度。 γ_0 和 b 为随体系而变的经验常数。由于在液体临界温度时气-液界面将不存在, 这时表面张力应该为零, 故 $\gamma - T$ 关系可用对比温度表示:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.8)$$

其中 T_c 为液体临界温度。图 1.5 示出 16 种烷烃的表面张力与对比温度的关系, 有趣的是除甲烷外近似为同一条直线, 在同一对比温度时 15 个烷烃的表面张力值彼此相差在 10% 之内。具有除色散力外其他类型分子间相互作用力的体系则不能显示这样好的一致关系。

考虑到一般液体在低于临界温度时表面张力已变为零, Ramsay 和 Shields 建议改用下列经验公式:

$$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T - 6) \quad (1.9)$$

其中 M 为分子量, v 为比容, k 为常数。

van der Waals 从热力学角度改进了式(1.8), 得出

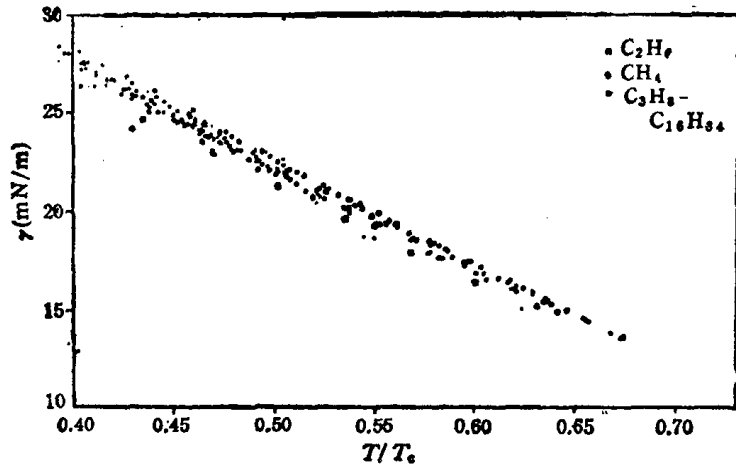


图 1.5 一些烷烃表面张力与对比温度关系^[4]

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (1.10)$$

Ferguson 对 14 种普通有机液体计算得出 n 的平均值为 1.21^[4,9]。

实际上,式 (1.7)–(1.10) 都只能代表一定温度范围内表面张力与温度关系。也常用多项式来代表表面张力随温度变化的实验结果,一般形式为

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad (1.11)$$

例如 Harkins^[23] 测定的水表面张力随温度变化关系被表示为

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 75.796 - 0.145t - 0.00024t^2 \quad (1.12)$$

其中 t 为摄氏温度。此式适用温度范围是 10–60°C。

2. 表面张力与压力

表面张力与压力关系的实验研究不易进行。一般来说,增加压力必须引入第二种成分,否则不能维持体系的相组成,气-液界面将消失。第二种成分在液体中的吸附、溶解等作用不可避免地使问题复杂化,其影响常远远超过压力本身的作用。Erikson^[24], 严继民、胡日恒^[25]等的实验结果表明,气体在液体表面上的吸附是液体表面张力随压力增加而下降的主要原因。Massoudi 和 King^[26] 用毛细管法测定了 He, H₂, Ar, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ 和 CO₂ 等 8 种气体对水表面张力的影响,图 1.6 是他们得到的曲线。结果表明,在有些情况下,液体表面张力随压力增加而变大,例如 He/H₂O 和 H₂/C₆H₁₄ 的情况,这显然不能用气体在液体表面上的吸附来解释。

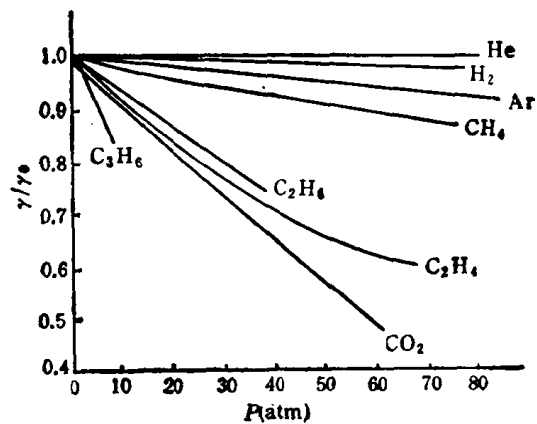


图 1.6 水表面张力与各种气体压力的关系^[26]

3. 等张比容

从表面张力与温度关系研究引出了一个曾经对了解分子结构有价值的参数,这就是等张比容。其定义为

$$P = \frac{M}{d_L - d_V} \cdot \gamma^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

Sugden^[27]指出,等张比容具有结构加合性,即化合物的等张比容为其中各原子、原子团和结合方式(如成双键、叁键、环等)的等张比容之和。对一般有机化合物等张比容显示良好的加合性,曾被用来指示分子或基团的结构。不过,一些金属有机化合物常出现反常值,氢键也会改变等张比容的数值,改变的程度又随情况而异。在近代各种光谱技术发展的情况下,等张比容自然就相形见绌了。

表面热力学基础

热力学方法是研究表面问题的重要工具。此处将讨论有关的基本概念及规律。鉴于热力学方法的普遍适用性及为了以后应用的方便,虽然本章仅讨论纯液体的表面性质,然而这里介绍的基本热力学关系并不完全限于一组分体系。

§ 1.6 表(界)面相与相界面

热力学研究的第一个至关重要的问题就是认清所讨论的对象,也就是体系。一般热力学讨论中往往忽略体系表面部分的特殊贡献,因为它在体系中所占比例很小。对于表面高度发展的体系(如胶体分散体系、薄膜等)或只在表面上发生的现象(如吸附等)则不可如此。这时必须考虑表面对广度数量 y 的贡献。 y 通常写作表面和内部两部分之和,即

$$y = y^b + y^s \quad (1.14)$$

上标 s 和 b 分别指示表面的和内部的。随着划分表面与内部的方法不同, y^b 和 y^s 的意义和数值亦不相同。惯用的划分表面和内部的方法有两种^[28-30]: 界(表)面相法和相界面法。

界面相法 相与相之间的物理边界并不是截然的,总有或大或小的过渡区。这个性质不均匀的过渡区被叫做界面相(或表面相)。于是整个体系由两个体相 α , β 和一个界面相 s 组成(图 1.7a), 式(1.14)变为

$$y = y^\alpha + y^\beta + y^s \quad (1.15)$$

$$y = n^\alpha \bar{y}^\alpha + n^\beta \bar{y}^\beta + y^s \quad (1.16)$$

其中 n^α , n^β 和 n^s 分别为相应各相中物质的摩尔数; \bar{y}^α , \bar{y}^β 则为相应相中广度数量 y 的摩尔平均值。

相界面法 (Gibbs 表面) Gibbs 在他杰出的热力学工作中采用了另一种巧妙的办法来划分表面部分,即在两体相间的过渡区域中选定 SS' 面作为两体相的分界面 σ , 并设 α 相性质直到 SS' 都是均匀的, β 相性质也直到 SS' 面都是均匀的。体系的广度性质 y 有下列关系

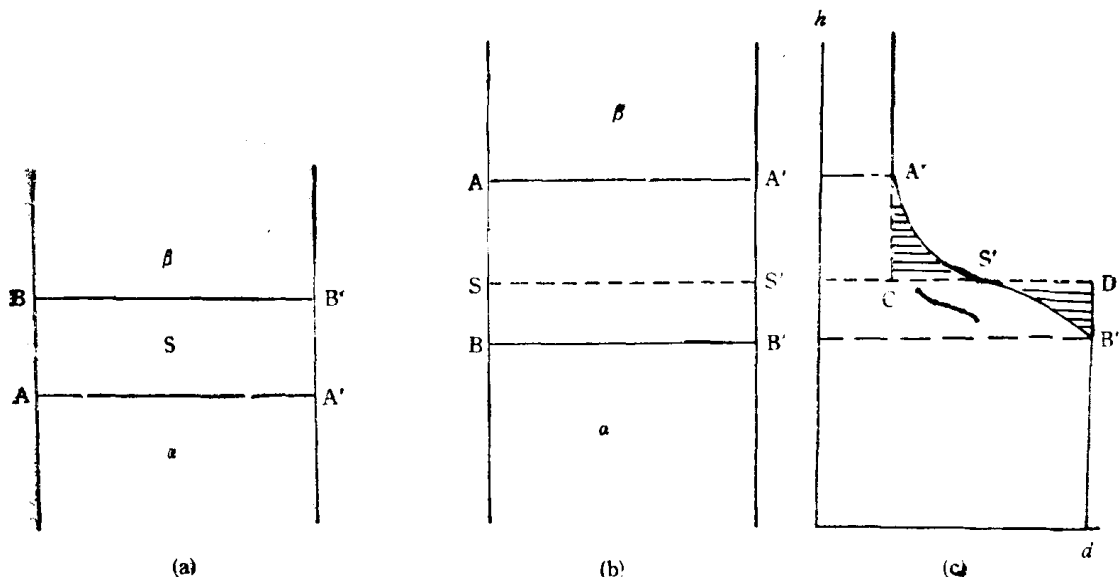


图 1.7 界面相与相界面示意图

$$y = y^{\alpha} + y^{\beta} + y^{\sigma} \quad (1.17)$$

显然, y^{α} , y^{β} 因而 y^{σ} 皆因 SS' 面的位置而异. 故必须有一个统一的划面的方法. Gibbs 划面法是按使其中一个组分的实际含量与所划出的 α , β 两相含量的总和相同来划定 SS' 的位置. 图 1.7(b)和(c)示意出这种划面方法. 此法用于一组分体系就是使划定的 α 相和 β 相中物质的总量与实际体系中的量相同. 图 1.7(c) 示出体系密度随高度之分布实线, 曲线与坐标轴所包围的面积代表体系中物质的量. 因此, Gibbs 表面 SS' 应位于使面积 $A'CS'$ 与 $S'DB'$ 相等之处. Gibbs 表面是假想的几何分界面, 它没有厚度和体积, 对于一组分体系, 没有归属于它的物质, 故

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta}, \quad V^{\sigma} = 0 \quad (1.18)$$

$$n = n^{\alpha} + n^{\beta}, \quad n^{\sigma} = 0 \quad (1.19)$$

由此可见, 式 (1.17) 中的 y^{σ} 并非表面上物质所具有的 y 量, 而是体系因具有表面而额外具有的 y 量, 具有过剩量的意义.

§ 1.7 表面自由能的热力学定义

1. 用两相平衡体系的热力学函数定义

应用热力学第一定律与第二定律于两相平衡体系, 设体系在此过程中除膨胀功、化学功外, 还有表面功, 则

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.20)$$

其中 μ_i 为组分 i 的化学势. 根据上式可得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (1.21)$$

即在恒熵、恒容、恒体系组成的条件下, 增加单位表面积时体系内能的增值就是表面自由能 γ .

根据热函 H , 自由能 F 和 Gibbs 自由能 G 的定义, 可得出此过程各函数的改变值为

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.23)$$

$$dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.24)$$

由此可得:

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, P, n_i} \quad (1.25)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad (1.26)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (1.27)$$

这些结果表明, 表面自由能 γ 是在不同条件下增加单位面积时体系内能、焓、自由能或 Gibbs 自由能的改变值。

2. 用界面相的热力学函数定义

以界面相为体系, 可写出下列关系式

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.28)$$

$$dH^s = TdS^s + V^s dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.29)$$

$$dF^s = -S^s dT - PdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.30)$$

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.31)$$

于是

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^s}{\partial A} \right)_{S, V, n_i^s} \quad (1.32)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial H^s}{\partial A} \right)_{S, P, n_i^s} \quad (1.33)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T, V, n_i^s} \quad (1.34)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T, P, n_i^s} \quad (1.35)$$

这说明 γ 是在各相应条件下增加单位表面积时表面相内能、焓、自由能或 Gibbs 自由能的增值。特别要注意 n_i^s 不变这个条件, 这意味着无吸附或脱附发生。

从下面的推导可进一步说明 γ 的热力学意义。恒温恒压条件下, 对于一组分体系, 式 (1.31) 写作

$$dG^s = \gamma dA + \mu dn^s \quad (1.36)$$

在恒定强度变数的条件下, 对式 (1.53) 积分, 得到

$$G^s = \gamma A + n^s \mu \quad (1.37)$$

于是

$$\gamma = \frac{G^s}{A} - \frac{n^s}{A} \mu \quad (1.38)$$

其中右方第一项代表单位面积表面相所具有的 Gibbs 自由能值,第二项的意义是单位面积表面相含有的物质在内部时具有的 Gibbs 自由能值。 γ 为两者之差,即指定压力和温度下,构成单位面积表面相的纯物质所具有的 Gibbs 自由能比它们在内部时所具有的多余的数值,所以是比表面过剩自由能。

3. 用 Gibbs 表面的热力学函数

应用热力学第一定律和第二定律于 Gibbs 表面,由于 $V^s = 0$, 可得下列关系式

$$dU^s = dH^s = TdS^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.39)$$

$$dF^s = dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.40)$$

于是

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^s}{\partial A} \right)_{S^s, n_i^s} = \left(\frac{\partial H^s}{\partial A} \right)_{S^s, n_i^s} = \left(\frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T, n_i^s} = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T, n_i^s} \quad (1.41)$$

$$(i = 2, 3, 4, \dots)$$

对于纯液体, $n^s = 0$, 于是

$$dU^s = dH^s = TdS^s + \gamma dA \quad (1.42)$$

$$dF^s = dG^s = -S^s dT + \gamma dA \quad (1.43)$$

在恒定强度变数的条件下,对式(1.43)积分,得

$$\gamma = \frac{G^s}{A} - \bar{G}^s \quad (1.44)$$

这说明表面自由能 γ 是单位面积 Gibbs 表面在指定条件下的 Gibbs 自由能值。但需注意,式(1.44)只适用于纯液体表面,对于溶液表面并不成立。

§ 1.8 表面热力学函数

1. Gibbs 表面热力学函数

在恒定强度变数的条件下,将式(1.39)和(1.40)积分,得到下列表面热力学函数关系式:

$$U^s = TS^s + \gamma A + \sum_i n_i^s \mu_i = H^s \quad (1.45)$$

$$F^s = \gamma A + \sum_i n_i^s \mu_i = G^s \quad (1.46)$$

可见,相界面(或 Gibbs 表面)的内能与焓同值,自由能与 Gibbs 自由能同值,相应的改变量也相同。

2. 以 γ 为自变量的热力学函数

在式(1.20),(1.22)—(1.24),(1.28)—(1.31),(1.39),(1.40)中,比起内相的相应公式多了一对共轭变数 γ 和 A 。由于 $U^\sigma, H^\sigma, F^\sigma, G^\sigma$ 是表面的状态函数, γA 亦是表面的状态函数,故可以组成另一套热力学函数 $U^\sigma - \gamma A, H^\sigma - \gamma A, F^\sigma - \gamma A, G^\sigma - \gamma A$, 分别用 $\mathcal{U}^\sigma, \mathcal{H}^\sigma, \mathcal{F}^\sigma, \mathcal{G}^\sigma$ 来代表,即

$$\mathcal{U}^\sigma = U^\sigma - \gamma A \quad (1.47)$$

$$\mathcal{H}^\sigma = H^\sigma - \gamma A \quad (1.48)$$

$$\mathcal{F}^\sigma = F^\sigma - \gamma A \quad (1.49)$$

$$\mathcal{G}^\sigma = G^\sigma - \gamma A \quad (1.50)$$

于是

$$d\mathcal{U}^\sigma = d\mathcal{H}^\sigma = TdS^\sigma - Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (1.51)$$

$$d\mathcal{F}^\sigma = d\mathcal{G}^\sigma = -S^\sigma dT - Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (1.52)$$

对于任何包含有界面的体系皆可写出这一套新的热力学函数。与原有的 U, H, F, G 相比,这一套新热力学函数的特点是自变量由原来用 A 改为用 γ 。在某些情况下,用 γ 为独立变数更方便。例如,应用于固体表面时,表面积不易随意改变,而表面自由能可通过温度、压力及表面成分的变化来改变,这时以 γ 为自变量会方便得多。下面以 G 和 \mathcal{G} 为例给出它们与其他热力学函数间的关系:

G	$=$	\mathcal{G}
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, A, n_i}$	$= -S$	$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T}\right)_{P, \gamma, n_i} = -S$
$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, A, n_i}$	$= V$	$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial P}\right)_{T, \gamma, n_i} = V$
$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, P, n_i}$	$= \gamma$	$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \gamma}\right)_{T, P, n_i} = -A$
$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, A, n_j}$	$= \mu_i$	$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i}\right)_{T, P, \gamma, n_j} = \mu_i$

§1.9 纯液体表面的一些热力学关系

有了各种表面热力学函数便可用来研究表面现象,方便地得到各种性质之间的关系,从而研究一些不易直接测量的性质。本节讨论有关纯液体的一些性质。

1. 表面熵

因为 dF^σ 或 dG^σ 为全微分,根据式(1.43)可得

$$\left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A \quad (1.53)$$

$\left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial A}\right)_T$ 是恒温条件下体系 (Gibbs 表面) 增加单位表面积所增加的熵值, 即表面熵。此值难以直接测定, 但式 (1.53) 说明可自表面张力温度系数得到表面熵值。已知一般液体的表面张力温度系数为负值, 故表面熵为正值, 即恒温条件下增加体系面积使体系的熵增加。Prigogine 和 Saraga 用统计力学方法计算的表面熵为正值, 与实验结果又很一致 (参见 §1.4)。这提示表面层稀薄化可能正是表面熵为正值根源。

2. 总表面能与表面焓

根据式 (1.26)

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n} = \left[\frac{\partial(U - TS)}{\partial A}\right]_{T,V,n}$$

于是

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,n} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n} \quad (1.54)$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V,n}$ 是液体的总表面能, 常简称为表面能。它包括表面形成过程中体系以功的形式和以热的形式得到的能量。前者就是表面自由能 γ , 式 (1.54) 右方第二项代表热效应。由于 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n}$ 对于纯液体通常为负值, $-T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n}$ 便总是正值。这说明恒温恒容下扩大液体表面积的过程是吸热过程, 液体的总表面能将大于它的表面自由能。表 1.3 给出几种液体的总表面能数据。

表 1.3 一些液体的表面自由能与总表面能 (E^σ)

液体	$\gamma(\text{mJ/m}^2)$	温度($^\circ\text{C}$)	$d\gamma/dT$	$E^\sigma(\text{mJ/m}^2)$
He	0.308	2.5°K	-0.07	0.47
N ₂	9.71	75°K	-0.23	26.7
乙醇	22.75	20	-0.086	46.3
水	72.75	20	-0.16	120
NaNO ₃	116.6	308	-0.050	146
全氟甲基环己烷	15.70	20	-0.10	45.0
苯	28.88	20	-0.13	67.0
正辛烷	21.80	20	-0.10	51.1
钠	202	97	-0.10	239
银	879	1100	-0.184	1132
铜	1300	1535	-0.31	1721
铁	1880	1535	-0.43	2657

同样, 可自式 (1.27) 导出恒温恒压下扩大单位面积时体系焓的增量, 即表面焓。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P,n} \quad (1.55)$$

3. 表面张力与压力的关系

在恒温条件下, 对于一定量的液体

$$dG = VdP + \gamma dA$$

于是

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_{A, T, n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{P, T, n} \quad (1.56)$$

此式说明压力对表面张力的影响可自恒温恒压时一定量液体面积变化对体积变化的影响来了解。虽然准确测定 $\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{P, T, n}$ 也不容易,但一般来说,纯液体的 $\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{P, T, n}$ 很小,故可认为压力对液体表面张力的影响也很小。这表明在一些液体中表现出的压力明显改变液体表面张力的结果应以其他机制来说明。

弯 曲 液 面

由于液体具有表面张力,液面往往显示不同程度的弯曲。液面弯曲程度又影响液体的性质,涉及许多自然现象和实际应用,这部分将讨论有关弯曲液面与液体性质的规律。

§ 1.10 Laplace 公式与毛细现象

1. Laplace 公式

弯曲液面的一个根本特性就是曲面两侧存在压力差。大家都知道,用小管吹肥皂泡后,必须把管的另一口堵住,泡才能存在,否则就自行收缩了。这就是因为弯曲的液面两侧有压力差。此压力差和体系性质的关系可导出如下:

设容积一定的箱中有一滴液体,箱中大气压力为 P ,液滴内部压力为 $P' = P + \Delta P$ 。根据平衡条件,在恒温时,

$$dF = -P'dV_l - PdV_g + \gamma dA = 0$$

其中下标 l 和 g 分别指示液体和气体。因为体系总体积恒定, $dV_l = -dV_g$, 于是

$$(P - P')dV_l + \gamma dA = 0$$

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{dA}{dV_l}\right) \quad (1.57)$$

考虑任意曲面上的一个小面积元 $ABCD$, 其主半径¹⁾为 R_1 及 R_2 (图 1.8)。体积扩大 dV 时,液面扩大 dA , 面积元变为 $A'B'C'D'$ 。相应地 AB 边长由 x 变为 $x + dx$, BC 边长由 y 变为 $y + dy$, AA' 的距离为 dz , 于是

$$dA = d \times y = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx$$

$$dV = xydz$$

式 (1.57) 变为

$$\Delta P = \gamma \frac{xdy + ydx}{xydz} \quad (1.58)$$

自图 1.8 可以看出 $\triangle AO_1B$ 与 $\triangle A'O_1B'$, $\triangle BO_2C$ 与 $\triangle B'O_2C'$ 分别可看作相似三角形, 于

1) 主半径 R_1 和 R_2 是曲面上某点互相垂直的两法平面截口曲线的曲率圆半径。以 $y = f(x)$ 表示截口曲线, 则 $\frac{1}{R} = \frac{d^2y}{dx^2} / \left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}$ 。曲面在该点的曲率 $C = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ 。

是得到

$$dy = \frac{y}{R_2} dz \quad dx = \frac{x}{R_1} dz$$

代入式(1.58)得到

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.59)$$

若液面为球形, $R_1 = R_2 = R$, 上式变为

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.60)$$

式(1.59)就是 Laplace 公式。主半径的符号按如下规定: 若曲率圆的圆心在 A 侧, 应用 Laplace 公式计算 $\Delta P = P_A - P_B$ 时, R 取正值; 反之, R 取负值。一般情况下, 凸液面的液相压力大于气相, $\Delta P > 0$; 凹液面的液相压力小于气相, $\Delta P < 0$; 若为平液面, 则两相压力相等 $\Delta P = 0$ 。

Laplace 公式是有关流体界面的基本公式, 是对许多界面现象作出定量解释的基础, 有广泛的应用。液体在毛细管中的上升或下降即是一例。

2. 毛细现象

应用 Laplace 公式可方便地得出毛细上升或下降高度 h 与 γ , 毛细管半径 r 及接触角 θ 的关系。

设毛细管半径足够小, 液面可看作球面的一部分, 则液面曲率半径为

$$R = -\frac{r}{\cos \theta} \quad (1.61)$$

根据 Laplace 公式, 液面两侧压力差为

$$\Delta P = P_l - P_v = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1.62)$$

$\theta < 90^\circ$ 时, $\cos \theta$ 是正的, ΔP 便是负的, 即毛细管中液面下液相压力比气相压力小 $\frac{2\gamma \cos \theta}{r}$ 。平衡时管内液面必上升 h , 以达到:

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{r} = (d_l - d_v)gh \quad (1.63)$$

其中 d_l 和 d_v 分别为液相和气相的密度; g 为重力加速度。如果液体与毛细管壁形成的接触角大于 90° , 例如水银在玻璃管中的情形, $\cos \theta$ 为负值。这时毛细管中液面下降。若将式(1.63)改写为

$$hr = \frac{2\gamma \cos \theta}{(d_l - d_v)g} \quad (1.64)$$

此式右方为体系性质所决定, 与毛细管的粗细无关, 当液体可以完全润湿管壁时 ($\theta=0$), 上式变为

$$hr = \frac{2\gamma}{(d_l - d_v)g} \quad (1.65)$$

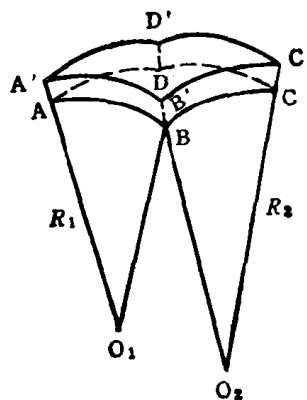


图 1.8 任意曲面元的扩大

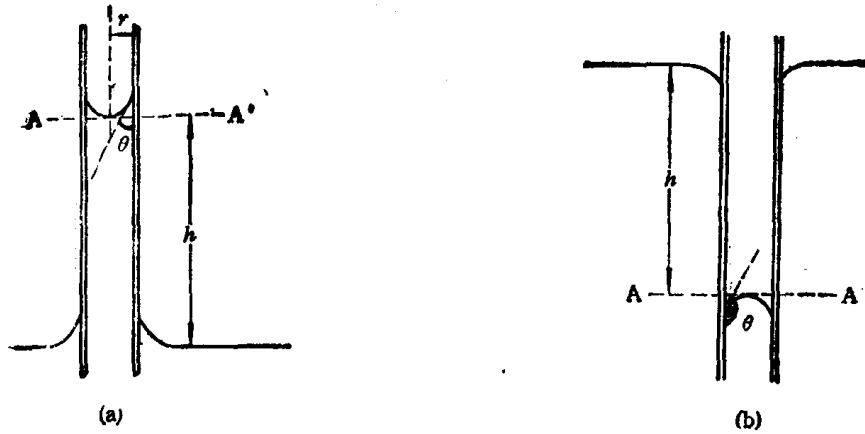


图 1.9 毛细上升 (a) 与下降 (b)

说明 hr 完全为液体性质所决定，与毛细管性质无关。 hr 通常称做毛细常数，用 a^2 来代表，

$$a^2 = hr = \frac{2\gamma}{(d_l - d_v)g} \quad (1.66)$$

毛细常数是研究表面现象时常用的参数。

毛细现象千变万化，引人入胜。在表面化学中，它既是最古老的课题之一，又是一个不断翻新的领域。毛细现象并不限于一般意义上的毛细管，例如两平板间的夹缝，各种形状的棒、纤维、颗粒堆积物的空隙都是特殊形式的毛细管；甚至将一片固体插入液体中所发生的边界现象亦可作为毛细现象来研究它的规律。

§ 1.11 液体蒸气压、曲率与 Kelvin 公式

Laplace 公式说明气相压力相同时，与之成平衡的大块液体中的压力不同于小液滴中的压力。这使得同一液体的状态和性质随液滴大小而变化。Kelvin 公式给出液体蒸气压与曲率的关系，可导出如下：设蒸气可当作理想气体，气液平衡时

$$G_l = G_v = G_v^\circ + RT \ln p$$

其中 p 为液体蒸气压。恒温下将上式对体系压力求导数，得

$$\left(\frac{\partial G_l}{\partial P}\right)_T = R \Gamma \left(\frac{\partial \ln p}{\partial P}\right)_T = V_l$$

V_l 是液体的摩尔体积。于是，

$$V_l dP = RT d \ln p$$

当液体表面由平表面变为曲率半径为 r 的液面时，液体内部压力从 P 变为 P_r 。根据 Laplace 公式 $P_r - P = \frac{2\gamma}{r}$ 。设液体密度 d_l 和摩尔体积 $V_l \left(= \frac{M}{d_l} \right)$ 并不随压力而变 (M 为液体分子量)，于是得到小液滴蒸气压 p_r 与平液面蒸气压关系：

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{1}{RT} \frac{M}{d_l} \frac{2\gamma}{r} = \frac{V_l}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (1.67)$$

这就是 Kelvin 公式。 p_r/p_0 可写作 $1 + (p_r - p_0)/p_0$ ，在 $(p_r - p_0)/p_0$ 很小时上式变为

$$p_r - p_0 = \frac{p_0}{RT} \frac{M}{d_i} \frac{2\gamma}{r} = \frac{p_0 V_i}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (1.68)$$

Kelvin 公式表明：液滴越小，蒸气压力越大。例如，20°C 时水的正常蒸气压力为 2306 Pa，按式 (1.67) 可算出不同大小的水珠的蒸气压力如下表：

半径 $r(\text{cm})$	蒸气压力 (Pa)	升高倍数 (p_r/p_0)
10^{-4}	2309	1.001
10^{-5}	2331	1.011
10^{-6}	2569	1.114
10^{-7}	6804	2.95

对于凹形液面，Kelvin 公式指示 p_r 将小于平液面的蒸气压 p_0 。这正是蒸气在低于饱和蒸气压时会在毛细管中凝结的道理。从式 (1.68) 可知，当蒸气压变化不大时，其改变值与液珠半径成反比。

式 (1.67) 虽是正确的，但欲以实验证明之却很不容易。因为在易于作实验的半径范围内蒸气压的改变不很多。例如，液珠半径为 10^{-4}cm 时，蒸气压力仅改变千分之一。而蒸气压力又与温度有很大关系；温度相差 0.1°C ，蒸气压可改变 1%，温度相差 0.01°C ，蒸气压就可改变千分之一。因此，这类实验的温度控制须非常严格，而使温度长时间稳定至 0.001° 或更好并非一件容易做到的事。由于直接验证很难，Lyalikov^[31] 采用了一个间接方法。他观察在高真空中的许多小汞球，测定其大小分布与时间的关系。结果是小珠消失的速度比大珠快。自一定时间内汞球减少的数目可以求得汞蒸发速度与半径的关系。他得出蒸发速度与半径成反比。蒸发速度应该正比于饱和蒸气压与实际蒸气压之差，即与 $p_r - p_0$ 成正比；所以 $p_r - p_0$ 反比于汞球半径，这正是式 (1.68) 所指示的。其他人也曾仔细地考验过此式，结果显示，Kelvin 公式至少是定性地正确。不过，应该指出，对于液珠半径小到只有几百甚至几十 \AA^2 时，此公式的意义就可能有问题了。

我们都知道，空气中若无微尘(或离子)，则水蒸气不易凝聚，而出现过冷蒸气现象。这可藉 Kelvin 公式得到说明。水珠半径小到 10^{-6}cm 时，蒸气压就要增加 11%，而这样大小的水珠中约有 1.4×10^3 个水分子。即使空气中的水蒸气可以过饱和 11%，这么多的水分子在气相中同时聚在一起形成水珠的可能性也是很小的。因此需有一些曲率不很大的核心才能使水蒸气凝结成液体。微尘可以起到这种作用；人工降雨则是人为地提供这种核心来促使水蒸气凝结。另一熟知的有关现象是煮沸液体时的过热现象。若无释放出的溶解或吸附的气体，液体到达沸点也难以从内部形成气泡。因为气泡液面的曲率是负的，气相压力要大于液相压力气泡才能存在；而凹形液面上液体蒸气压力比平表面的要小。故若无释放出的气体，正常沸点时依靠液体气化在内部形成气泡将是不可能的。

Kelvin 公式也可用于固体在液体中的溶解平衡。这时，与固体成平衡的是溶液活度 a ，溶解度与颗粒大小关系为

$$\ln \frac{a_r}{a_0} = \frac{1}{RT} \frac{M}{d_i} \frac{2\gamma_{sl}}{r} = \frac{V_s}{RT} \frac{2\gamma_{sl}}{r} \quad (1.69)$$

其中 d_s 为固体密度, V_s 为它的摩尔体积, r 为固-液界面的曲率半径; γ_{sl} 是固-液界面张力。此式说明 r 越小的固体颗粒溶解度越大, 并提供一种推算固液界面张力的方法。

§ 1.12 液面形状与 Bashforth-Adams 方程

至此我们还都是在假定液面是球形的简化情况下应用 Laplace 公式和 Kelvin 公式的, 但实际液面多数不是球形的。在重力场中, 最简单、最理想条件下的气-液界面也只是轴对称的曲面。这是液体在重力和表面张力作用下, 流体力学平衡的结果。液面形状由体系性质决定, 知道了液面形状和有关条件亦可了解体系的性质。为此, 须知道它们之间的定量关系, 这就是 Bashforth-Adams 方程所要说明的问题。

图 1.10 示出典型的轴对称曲面的外形曲线。它们的一个共同特点是顶部为球面的一部分, 故 O 点的主半径 $R_1 = R_2 = b$ 。 b 即轴对称曲面顶点的曲率半径。除顶点以外轴对称曲面上任意点的曲率半径服从下列关系:

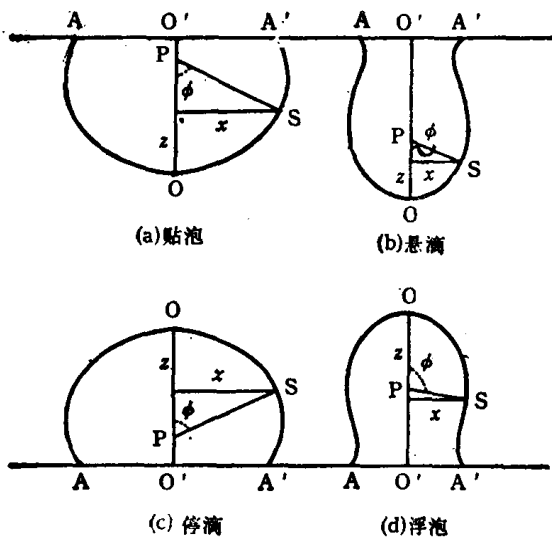


图 1.10 轴对称的流体界面外形

$$\frac{1}{R_1} = \frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} \quad (1.70)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\frac{dz}{dx}}{x \left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{1/2}} \quad (1.71)$$

其中 R_1 是正截面为图 1.10 所示的外形曲线时的曲率半径; $z = f(x)$ 是此外形曲线方程; R_2 为包含 (z, x) 点法线在内并垂直于纸面的法平面截面在此点的曲率半径。可以看出, 当法线与对称轴的夹角 $\phi = 90^\circ$ 时, $R_2 = x_{\phi=90}$, x 为以曲面顶点为 $z-x$ 直角坐标系原点时曲面上各点的 x 轴坐标。当 ϕ 为任意值时, 微分几何证明

$$R_2 = \frac{x}{\sin \phi} \quad (1.72)$$

式 (1.71) 和 (1.72) 实质是一样的, 很容易互相转化。从图 1.10 可以看出, R_2 也就是法线从该点 S 到与对称轴交点 P 的法线长度。

根据 Laplace 公式, 在界面顶点 O 处

$$\Delta P_{(0)} = P_{l(0)} - P_{v(0)} = \frac{2\gamma}{b} \quad (1.73)$$

在曲面上任意点, 按照重力场中流体静压力分布规律,

$$P_l = P_{l(0)} + d_l g z$$

$$P_v = P_{v(0)} + d_v g z$$

$$\Delta P = P_l - P_v = \Delta P_0 + (d_l - d_v)gz = \frac{2\gamma}{b} + (d_l - d_v)gz \quad (1.74)$$

其中 z 为此点与顶点的高度差, 若以顶点 O 为 $z-x$ 直角坐标的原点, z 即该点的纵坐标。 d_l 和 d_v 分别为液相和气相的密度。根据 Laplace 公式, 此点曲面内外压力差为

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{x} \right) \quad (1.75)$$

合并式 (1.74) 和 (1.75) 得到

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{x} \right) = \frac{2\gamma}{b} + (d_l - d_v)gz \quad (1.76)$$

这就是 Bashforth-Adams 方程, 它表示出轴对称液面形状与液体性质的对应关系。在式 (1.76) 中引入主半径 R_1 和 R_2 的分析解, 得到

$$\gamma \left\{ \frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} + \frac{\frac{dz}{dx}}{x \left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{1/2}} \right\} = \frac{2\gamma}{b} + (d_l - d_v)gz \quad (1.77)$$

当 d_l , d_v , g , γ 和 b 一定时, 此方程规定了滴外形曲线 $z = f(x)$, 因而也就规定了液面形状。不过这是一个很复杂的函数关系, 一般难于给出分析解。Bashforth-Adams 方程常以无因次形式应用。为此, 将式 (1.76) 写作

$$\frac{1}{R_1/b} + \frac{\sin \phi}{x/b} = 2 + \frac{(d_l - d_v)gb^2}{\gamma} \frac{z}{b} \quad (1.78)$$

令 $R_1^* = R_1/b$, $x^* = x/b$; $z^* = z/b$, z^* , x^* , R_1^* 皆为无因次量, 意义是以 b 为单位时 z , x , R_1 的数值。又令

$$\beta = \frac{(d_l - d_v)gb^2}{\gamma} \quad (1.79)$$

则式 (1.78) 可写作

$$\frac{1}{R_1^*} + \frac{\sin \phi}{x^*} = 2 + \beta z^* \quad (1.80)$$

此式表明, 当以液面顶点的曲率半径为单位时, 轴对称液面形状之不同全在于 β 值的差别, 故 β 称作形状因子。从式 (1.79) 可知, β 值的符号取决于 Δd 的符号。在重力场中, 一般这样规定: 当顶点处界面以上流体密度小于界面以下的时候, β 为正值, 相应的曲面成扁球形, 如图 1.10 中(a)和(c)的情形。反之则 β 为负值, 曲面成长球形, 如图 1.10 中(b)和(d)的情形。 β 绝对值越小, 液面形状越接近球形。图 1.16 示出不同 β 值时液面外形曲线。在重力场中, 只有密度差为零时才会出现球形液面。 β 值相同 b 值不同时, 液滴形状相同, 差别在于大小不同。故 b 叫做大小因子。

原则上, 知道密度差和表面张力值就可以得出液面外形曲线 $z^* = f(x^*)$; 反之, 有了液滴外形曲线、大小因子和密度亦应能计算表面张力值。为此需解微分方程式 (1.77)。但此式过于复杂, 难以求出分析解。Bashforth-Adams 给出了数值解。以 β 和 ϕ 为参量算出对应的 x/b 和 z/b 值列成数据表, 即 Bashforth-Adams (B-A) 数据表。所取 β 值的变化范围是从 0.125 到 100, 取值间隔为 0.125, 0.25 ($\beta = 0.25-1.0$), 0.5 ($\beta = 1.0-$

20.0), 1.0($\beta = 20.0-50, 96-100$), 2.0($\beta = 50-96$). ϕ 的变化范围从 5° 到 180° . 取值间隔为 5° .

Bashforth-Adams 方程是精确地研究许多表面性质的基础. B-A 表庞大、精确, 发表于 1883 年^[32], 迄今已有 100 多年的历史, 是在还没有计算机的年代计算出来的, 后来用电子计算机验算证明它精确无误. 在此基础上又扩大了 B-A 表 β 值的范围, 缩小了 β 及 ϕ 的取值间隔^[33,34], 使之更为精确. Bashforth-Adams 数据表见文献[4].

表面张力的测定

表(界)面张力是研究流体界面性质的基本数据, 这一部分介绍各种测定平衡的表面张力的原理和方法. 这些方法原则上同样可用于液-液界面. 有关未平衡的动态表面张力和低界面张力的测定将在 §2.15 和 §3.5 中介绍.

§ 1.13 毛细高度法

毛细上升和下降高度公式

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{(d_1 - d_v)gr} \quad (1.81)$$

可以从 Laplace 公式导出, 也可自表面张力与重力间的平衡关系导出. 一般情况下, 此式难于用来测定液体的表面张力, 因为接触角 θ 的测定难以达到所要求的精度. 只有在液体完全润湿管壁, 即 $\theta = 0^\circ$ 的条件下, 方可应用. 此时,

$$\gamma = \frac{1}{2}(d_1 - d_v)hgr \quad (1.82)$$

但是, 此式并不精确, 两种导出方法中都有粗略近似之处. 从曲面内外压力差的推算来看, 弯月面底点处的曲率半径实际上并不是 $r/\cos \theta$, 因为在重力场中液面不会是精确的球形的一部分, 故需对式 (1.82) 作底点曲率半径校正. 从表面张力与重力平衡来看, 与表面张力成平衡的重力并不是 $\pi r^2(d_1 - d_v)g$, 此外还有弯月面底平面以上的液体重量. 所以, 应对式 (1.82) 作液柱重量校正. 下面介绍这两种校正方法.

1. 对弯月面底平面以上液体重量校正

对于半径很小的管子, Reyleigh 把液面看作球形的一部分, 式 (1.82) 校正为

$$\gamma = \frac{1}{2}(d_1 - d_v)ghr \left[1 + \frac{1}{3} \frac{r}{h} - 0.1288 \left(\frac{r}{h} \right)^2 + 0.1312 \left(\frac{r}{h} \right)^3 \right] \quad (1.83)$$

因 $\frac{r}{h}$ 是一个很小的数, 即使作相当精确的测定, 只用此式右方括弧中的前两项也就够了.

早年, Hagen 和 Desains 把液面看作椭圆的一部分, 得到与 Rayleigh 公式很相似的校正公式

$$\gamma = \frac{1}{2}(d_1 - d_v)ghr \left[1 + \frac{1}{3} \frac{r}{h} - 0.1111 \left(\frac{r}{h} \right)^2 + 0.0741 \left(\frac{r}{h} \right)^3 \right] \quad (1.84)$$

2. 对弯月面底点曲率半径作校正

根据 Bashforth-Adams 方程形状因子 β 及毛细常数 a^2 的定义可得

$$\frac{r/a}{r/b} = \sqrt{\frac{\beta}{2}} \quad (1.85)$$

液体完全润湿管壁时, $\frac{r}{b}$ 就是 Bashforth-Adams 方程参数 $\phi = 90^\circ$ 时的 $\frac{x}{b}$ 值. 自 B-A 表可得 β 与 r/b 值的对应关系, 按式 (1.85) 算出对应的 r/a 值, 作出 r/a 对 r/b 数据表, 再从毛细上升高度及毛细管半径, 渐近地求出液面底点的曲率半径 b , 最后以此值代替式 (1.82) 中的 r 值计算出表面张力.

两种校正方法相比, Sugden 方法更为严格、精确. Rayleigh 公式对不同管径的毛细管适用程度不同, 管径小时 ($r/a < 0.46$) 经 Rayleigh 公式校正结果的误差在万分之五以内; 管径变大时, 误差也变大. 例如在 $r/a = 0.7$ 时, 其结果误差约为 1%. 所以, 用一般毛细管测定普通液体表面张力时, 两种方法所得结果相同.

毛细上升高度法测定液体表面张力的基本实验方法是在严格恒温条件下用精密测高仪测定毛细管中弯月面底点与管外大容器中水平液面的高度差. 欲得准确结果, 必须注意以下几点: (1) 毛细管的选择. 要求内径均匀, 但对毛细孔截面形状的要求并不十分严格. 例如当各向孔半径相差 0.6% 时, 以平均孔径计算与按椭圆孔计算之误差不足 0.1%. (2) 液体与毛细管壁的接触角必须是零. 实际上, 两度半的接触角便可使表面张力误差 0.1%. (3) 作为上升高度测定的基准液面需足够大. Padday^[4] 指出直径在 10cm 以上的液面才能看作平表面.

在上述基本原理和实验方法的基础上, 还发展了双管法^[36], 压力和压力差法^[37], 双垂线法^[38]以及悬挂液滴时的毛细高度法 (Sentsis 方法)^[39]. 其中一些方法既简单又巧妙.

对于测定纯液体的表面张力, 毛细上升法理论完整、方法简单、有足够的精确度, 常被用作标准方法.

§ 1.14 气泡最大压力法

将一细管插入液体之中[图 1.11(a)], 自管口插入深度及自管口释放出气泡过程中管内最大压力可推算液体表面张力值. 这就是 Simon 在 1851 年首先提出的气泡最大压力法. 后来 Cantor 从理论上、Jaeger 从实用上发展了这个方法. 但真正使此法达到精确可用程度的还是 Sugden^[40], 他应用 Bashforth-Adams 方程作了校正, 还建议了便于测定的双管方法.

可润湿管壁的液体在细管中的液面随加压而下降, 直至形成气泡释出. 这是为人共知的现象. 在气泡形成过程中气液界面曲率不断变化, 在气泡脱离管口之前, 曲率经过一最大值[图 1.11(b)], 相应的气泡压力为最大值. 管口很小时, 液面可看作球形, 则此最小曲率半径等于管口内半径 R . 气泡内外最大压力差值为

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.60)$$

由此可自气泡最大压力及 r 值计算表面张力 γ 。但是，此式并不严格正确，因为气泡并非准确的球形，顶点处两相压力差为顶点的曲率半径 b 决定 ($\Delta P = \frac{2\gamma}{b}$)。为求算 b 值，Sugden^[40] 采用与毛细高度法相似的校正方法。

当管径比较小 (r/a 约在 0.2 以下) 时，可用 Schrödinger 公式来计算毛细常数 a^2

$$a^2 = rh \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{h} + \frac{1}{6} \left(\frac{r}{h} \right)^2 \right] \quad (1.86)$$

其中 $h = \Delta P / (d_i - d_v)g$ ，然后按下式计算表面张力

$$\gamma = \frac{1}{2} (d_i - d_v) g a^2 \quad (1.87)$$

当 r/a 超过 0.3 时，此式计算结果的误差可超过 0.3%。这时欲得准确结果可采用 Sugden 的渐近方法^[40]。

图 1.11(a) 示出常用的最大气泡压力法的实验装置。实验时须准确测定气泡压力及管口插入液面的距离。后一项测定很难超过 0.1mm 的准确度。测定时作为参比的液面直径应足够大。Sugden 建议的双管法可免去这方面的麻烦和问题。它是用两根不同直径的管子，准确地插入同样的深度(图 1.12)，分别测定两管的最大气泡压力 P_A 和 P_B 。 P_A 和 P_B 有下列关系：

$$P_A - P_B = 2\gamma \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) = (d_i - d_v)gh$$

可用下列公式得校正的表面张力

$$\gamma = A(P_A - P_B) \left(1 + 0.69 r_b \frac{g d_i}{P_A - P_B} \right)$$

其中 r_b 是双管中较大者的半径，较细管的半径须 $\sim 0.1\text{mm}$ 。 A 是仪器常数，可用苯校正

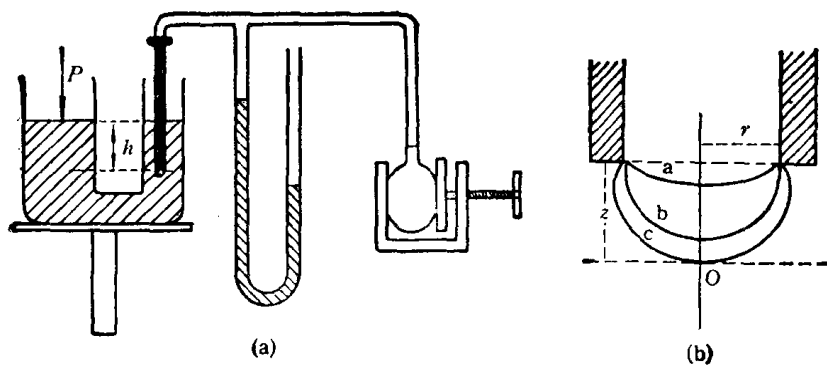


图 1.11 气泡最大压力法 (a) 实验装置；(b) 气泡逸出时液面曲率的变化

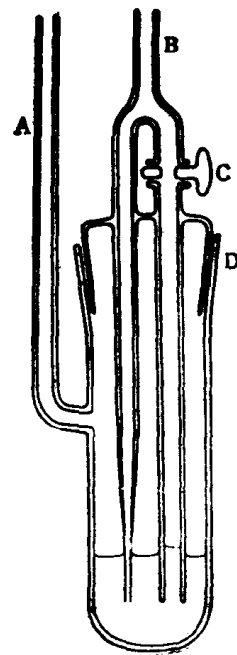


图 1.12 双管气泡最大压力法仪器

得到。用此法测定液体表面张力的相对误差可在 $\pm 0.15\%$ 之内。

气泡最大压力法仪器设备简单、操作方便，常常用来测定熔融金属及熔盐的表面张力。缺点是由于气泡不断生成可能扰动液面的平衡，引起液面污染及改变液体表面温度。然而，控制气泡形成速度，此法可发展成测定表面张力时间效应的方法。

§ 1.15 滴体积(重)法

此法最初的设想是药学家 Tate 在 1864 年提出的，经过 Lohnstein，特别是 Harkins 和 Brown^[62]的细致工作，发展成为简便、准确的测定液体表面张力的方法。此法的基本原理是：当液体在管口成滴落下时，液滴重量与管口半径、液体表面张力有关，可从液滴重量推算液体表面张力。直接测定液滴重量的叫做滴重法；通过测量液滴体积而推算的叫做滴体积法。如果液滴滴落瞬间的形状如图 1.13(a)所示，并自管口完全脱落，则液滴重量与表面张力应有如下关系：

$$mg = 2\pi r\gamma$$

其中 m 为液滴重量； r 为管口半径，在液体能润湿管壁时为外径，否则为内径； π 为圆周率。此式的涵义是：沿管口周边作用的表面张力产生支持液滴悬挂的力。此力与重力方向相反；液滴在所受重力超过支持悬挂力时就全部自管口脱落。

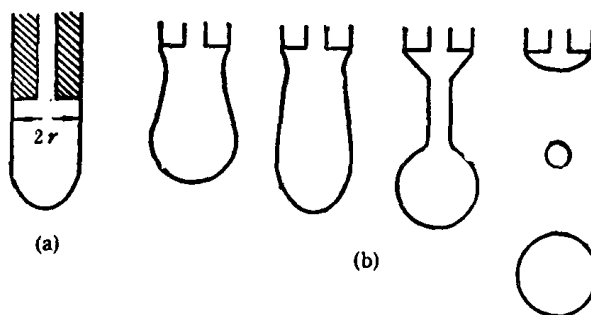


图 1.13 (a) 理想悬滴形状图 (b) 液滴过程示意图

实际情况并非如此。用高速摄影机拍摄的液滴滴落过程示意于图 1.13(b)。液体总是先发生变形，形成“细颈”；再在“细颈”处断开。“细颈”以下液体滴落，其余残留管口。残留部分有时可达整体悬挂液滴的 40%。由于液滴形状变化使表面张力作用方向并不与重力方向正好相反，以及液体不完全脱落，直接应用上式自液滴重量计算液体表面张力是不正确的。Lohnstein 和 Harkins 与 Brown 指出上式应校正为

$$mg = V d_1 g = k \cdot 2\pi r\gamma$$

其中 k 为校正系数是 $\frac{r}{a}$ 的函数 ($a^2 =$ 毛细常数)。Harkins 和 Brown 进一步指出 k 也是 $\frac{r}{V^{1/3}}$ 的函数，于是得到

$$\gamma = F \frac{mg}{r} = F \frac{V d_1 g}{r} \quad (1.88)$$

其中 $F = \frac{1}{2\pi k} = f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ 。他们用毛细上升法测定了水和苯的表面张力，同时用不同半径的滴管测定水和苯的滴重，算出 F 和 $\frac{r}{V^{1/3}}$ 的对应数值，在 $\frac{r}{V^{1/3}}$ 从 0.35 到 3.0 范围内作出 F 对 $\frac{r}{V^{1/3}}$ 曲线。这使得滴重法结果之相对误差可在 0.1% 以内。近 20 年内，虽然有人根据对液滴形状的理论分析计算校正系数 F ^[42,43]，不过，迄今实际应用的校正系数表都还

表 1.4 滴体积法测定表面张力之校正因子 F 数值表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
37.04	0.2198	13.50	2352	6.351	2490	3.478	2588
36.32	2200	13.31	2354	6.281	2492	3.447	2589
35.25	2203	13.03	2358	6.177	2495	3.400	2591
34.56	2206	12.84	2361	6.110	2497	3.370	2592
33.57	2210	12.58	2364	6.010	2500	3.325	2594
32.93	2212	12.40	2367	5.945	2502	3.295	2595
31.99	2216	12.15	2371	5.850	2505	3.252	2597
31.39	2218	11.98	2373	5.787	2507	3.223	2598
30.53	2222	11.74	2377	5.694	2510	3.180	2600
29.95	2225	11.58	2379	5.634	2512	3.152	2601
29.13	2229	11.35	2383	5.544	2515	3.111	2603
28.60	2231	11.20	2385	5.486	2517	3.084	2604
27.83	2236	10.97	2389	5.400	2519	3.044	2606
27.33	2238	10.83	2391	5.343	2521	3.018	0.2607
26.60	2242	10.62	0.2395	5.260	2524	2.979	2609
26.13	2244	10.48	2398	5.206	2526	2.953	2611
25.44	2248	10.27	2401	5.125	2529	2.915	2612
25.00	2250	10.14	2403	5.073	2530	2.891	2613
24.35	2254	9.95	2407	4.995	2533	2.854	2615
23.93	2257	9.82	2410	4.944	2535	2.830	2616
23.32	2261	9.63	2413	4.869	2538	2.794	2618
22.93	2263	9.51	2415	4.820	2539	2.771	2619
22.35	2267	9.33	2419	4.747	2541	2.736	2621
21.98	2270	9.21	2422	4.700	2542	2.713	2622
21.43	2274	9.04	2425	4.630	2545	2.680	2623
21.08	2276	8.93	2427	4.584	2546	2.657	2624
20.56	2280	8.77	2431	4.516	2549	2.624	2626
20.23	2283	8.66	2433	4.471	2550	2.603	2627
19.74	2287	8.50	2436	4.406	0.2553	2.571	2628
19.43	2290	8.40	2439	4.363	2554	2.550	2629
18.96	2294	8.25	2442	4.299	2556	2.518	2631
18.66	0.2296	8.15	2444	4.257	2557	2.498	2632
18.22	2300	8.00	2447	4.196	2560	2.468	2633
17.94	2303	7.905	2449	4.156	2561	2.448	2634
17.52	2307	7.765	2453	4.096	2564	2.418	2635
17.25	2309	7.673	2455	4.057	2566	2.399	2636
16.86	2313	7.539	5458	4.00	2568	2.370	2637
16.60	2316	7.451	2460	3.961	2569	2.352	2638
16.23	2320	7.330	2464	3.906	2571	2.324	2639
15.98	2323	7.236	2466	3.869	2573	2.305	2640
15.63	2326	7.112	2469	3.805	2575	2.278	2641
15.39	2329	7.031	2471	3.779	2576	2.260	2642
15.05	2333	6.911	2474	3.727	2578	2.234	2643
14.83	2336	6.832	2476	3.692	2579	2.216	2644
14.51	2339	6.717	2480	3.641	2581	2.190	2645
14.30	2342	6.641	0.2482	3.608	2583	2.173	2645
13.99	2346	6.530	2485	3.559	2585	2.148	0.2646
13.79	2348	6.458	2487	3.526	2586	2.132	2647

续表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
2.107	2648	1.305	2646	9019	2582	0.6931	0.2501
2.091	2648	1.284	2645	8967	2580	6894	2499
2.067	2649	1.255	2644	8890	2578	6842	2496
2.052	2649	1.243	2643	8839	2577	6803	2495
2.028	2650	1.223	2642	8763	2575	6750	2491
2.013	2651	1.216	2641	8713	2573	6714	2489
1.990	2652	1.204	2640	8638	2571	6662	2486
1.975	2652	1.180	2639	8589	2569	6627	2484
1.953	2652	1.177	2638	8516	2567	6575	2481
1.939	2652	1.167	2637	8468	2565	6541	2479
1.917	2654	1.148	2635	8395	2563	6488	2476
1.903	2654	1.130	2632	8349	2562	6457	2474
1.882	2655	1.113	2629	8275	2559	6401	2470
1.868	2655	1.096	2625	0.8232	0.2557	6374	2468
1.847	2655	1.079	2622	8163	2555	6336	2465
1.834	2656	1.072	2621	8117	2553	6292	2463
1.813	2656	1.062	2619	8056	2551	6244	2460
1.800	2656	1.056	2618	8005	2549	6212	2457
1.781	2657	1.046	2616	7940	2547	6165	2454
1.768	2657	1.040	2614	7894	2545	6133	2453
1.758	2657	1.306	2613	7836	2543	6086	2449
1.749	2657	1.024	2611	7786	2541	6055	2446
∴	∴	1.015	2609	7720	2538	6016	2443
1.705	2657	1.009	2608	7679	2536	5979	2440
1.687	2658	1.000	2606	7611	2534	5934	2437
∴	∴	0.994	2604	7575	2532	0.5904	0.2435
1.534	2658	0.9852	0.2602	7513	2529	5864	2431
1.519	2657	9793	2601	7472	2527	5831	2429
∴	∴	9706	2599	7412	2525	5787	2426
1.457	2657	9648	2597	7372	2523	5440	2428
1.443	2656	9564	2595	7311	2520	5120	2440
1.433	0.2656	9507	2594	7273	2518	4552	2486
1.418	2655	9423	2592	7214	2516	4064	2555
1.395	2654	9368	2591	7175	2514	3644	2638
1.380	2652	9286	2589	7116	2511	3280	2722
1.372	2649	9232	2587	7080	2509	2963	2806
1.349	2648	9151	2585	7020	2506	2685	2888
1.327	2647	9098	2584	6986	2504	2441	2974

是以 Harkins 和 Brown 的实验结果为基础的^[44,45]。考虑到现有校正系数表与 Harkins-Brown 实验结果相符情况在不同 $r/V^{1/3}$ 数值范围有所不同,我们分段应用不同的计算公式,使之最好地符合 Harkins-Brown 测定结果,作出了一个校正系数表,即表 1.4。

滴重测定虽可以很准确,但操作不大方便,现在更多是采用滴体积法。Goddum 建议用微量注射器测定滴体积^[46]。我们考虑到应用于溶液表面张力测定时吸附作用对平衡浓度的影响,设计了简单易行的滴体积仪器及简化滴体积方法^[45]。最近,有人用光电和

电磁技术使滴重法自动化^[47]。

总之,此法具有方法简便,对接触角无严格限制^[45],结果准确的优点,已成为最常用的测定液体表面张力方法之一。但无论如何,此法的表面平衡是不完全的,而且至今仍只能算是一个经验方法,因为它的校正系数依赖于 Harkins-Brown 的实验结果。

§ 1.16 脱环法

使一圆环水平地接触液面,测量将环拉离液面过程中所施之最大拉力,由此计算出液体表面张力的方法就是脱环法。此法在 Du Noüy 之前已有人采用 (Timberg, 1887; Sondhauses, 1878),但是 Du Noüy 首先应用扭力天平来测定此最大拉力,构成长时间通用的环法表面张力仪——Du Noüy 天平,故此法常被称作 Du Noüy 方法。

环法测定液体表面张力的原理:当环接触液面后被向上提起时将带起一些液体。提起液体的重量 mg 与沿环与液体交界处作用的表面张力相等时数值最大,再向上提则液柱断开,环脱离液面。若环带起的液体成圆柱形[图 1.14(a)],则环对天平所施之力可表示为

$$f = P + \omega g \quad (1.89)$$

其中 ω 代表环本身的重量; P 代表环拉起液体所受重力,其最大值应为

$$P = 4\pi(R + r)\gamma$$

其中 R 为环的内半径, r 为环的丝半径。但此式并不正确,因为实际上被拉起的液体并不是如图 1.14(a) 所示的圆柱形而通常呈图 1.14(b) 所代表的形状。计算表面张力的公式则需加校正因子 F , 写作

$$\gamma = \frac{P}{4\pi(R + r)} \cdot F \quad (1.90)$$

Harkins 和 Jordan^[48] 经过仔细的实验工作,得出环法校正因子 F 与 R/r 及 R^3/V 有关,其中 V 为拉起液体的最大体积,可自最大拉力 f 应用式 (1.89) 算出的重力 P 得到:

$$V = \frac{P}{d_1 \cdot g}$$

实验测量的方法是应用各种测力装置测出最大拉力 f , 算出 P 及 V , 按照仪器常数 R/r 及实验所得 R^3/V 值自校正系数表^[4,23] 查出相应的 F 值,再应用式 (1.90) 算出表面张力。

环法的影响因素较多。首先, Harkins 和 Jordan 制作校正系数表时考虑的是接触角为零的情况,接触角不为零将影响所得结果的准确性;其次,实验时环必须保持水平,环面只要倾斜 1° 就将引入 0.5% 的误差^[49];容器的大小亦会影响测定结果。对于环法的理论及实用性一直在讨论之中。Zettle-moyer^[50,51], Mankovich^[52,53] 等讨论了环法测定表面张力的影响因素及应当控制的实验条件。Huh 和 Mason^[54] 对环法作了理论分析。Freud 和 Freud^[55] 对弯月面形状作了数学分析,讨论了接触角对环法的影响。近来又有人建议用球^[56]、锥体^[57]、圆柱体^[58]代替环;也有人把脱环法改成使液面变形较小的环法^[59]。但是,或因理论分析上的困难,或因结果处理上的麻烦,其优越性并未获得普遍的承认,实际应用的还是 Harkins-Jordan 方法。此法用于纯液体时相对误差可在 0.1% 以内;而对于溶液表面张力,相对误差则可高达 10%^[49]。Zettle-moyer 等指出,此法对表面活性剂溶

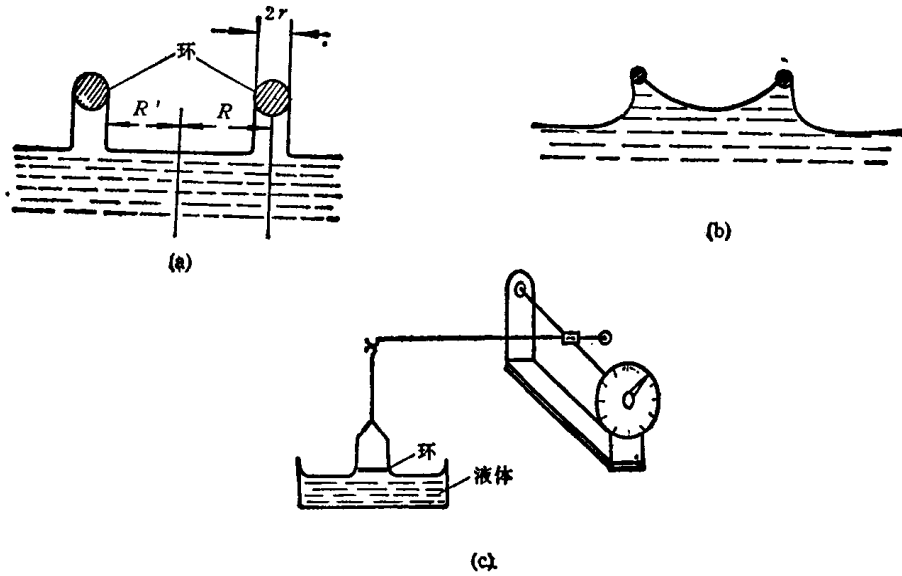


图 1.14 脱环法测定液体表面张力
(a) 理想情况 (b) 实际情况 (c) Du Noüy 表面张力计示意图

液得不到准确的、可重复的结果^[60]。

§ 1.17 吊片法

这是 Wilhelmy 在 1863 年首先采用的方法，故常称作 Wilhelmy 法。他当时所做的实际上与脱环法相似，是测定从液面拉脱吊片时的最大拉力。后来 Dognan 和 Abribat 改进 Wilhelmy 的方法，不再将片拉脱液面。他们用打毛的铂片，测定当片的底边平行液面并刚好接触液面时的拉力(图 1.15)，使此法具有完全平衡的特点。这时沿吊片周边作用的液体表面张力 f 为

$$f = 2(l + l')\gamma$$

其中 l 及 l' 分别代表吊片宽度和厚度。 $2(l + l')$ 为吊片周长，也可看作仪器常数，可用精确已知表面张力的液体校正得出。

吊片法有许多优点，是最常用的实验方法之一。它的实验设备简单，操作方便；不需要密度数据，也不要作任何校正计算；可得完全平衡的表面张力数据。为保证所得结果准确，除测力装置的精度外，唯一的要求是液体必须很好润湿吊片，保持接触角为零。否则将使测定值明显偏低。将吊片表面打毛有助于达到这一要求(参见 §11.4)。容器大小及器壁的润湿性也会影响测定结果，称之为器壁效应。Furlong 和 Hartland^[61] 的研究结果表明，容器液面直径与吊片宽度之比大于 20 时，器壁效应便不明显了。他们还指出，器壁与液体的接触角为 90° 的容器最好。

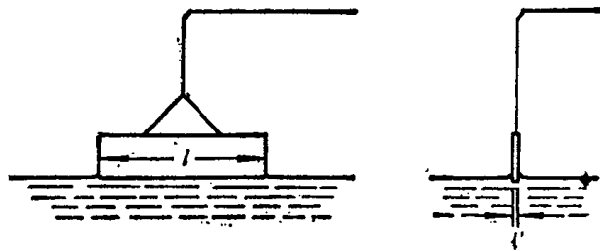


图 1.15 吊片法测定液体表面张力

§ 1.18 停滴(泡)法

这是从液面形状来推算液体表面张力的一类方法,主要处理 Bashforth-Adams 方程形状因子 β 为正值的界面,包括图 1.10 中 (a) 和 (c) 所代表的情况。(c) 为液滴停在水平的固体表面上,(a) 为气泡(或油滴)上浮,贴在水平的固体表面上。

根据形状因子 β 的定义,可自大小因子 b , β 和密度数据推算表面张力

$$\gamma = \frac{b^2(d_1 - d_2)g}{\beta} \quad (1.91)$$

b 和 β 值可自液面外形得出,这就是液面外形法测定液体表面张力的基本原理。为从停滴(泡)的外形确定 β , b 乃至 γ 值发展了许多方法,下面是其中的三种。

1. 外形比较法

Bashforth-Adams 方程表明形状因子和大小因子决定轴对称液面的外形。因此,确定停滴的形状因子和大小因子的最直观方法就是

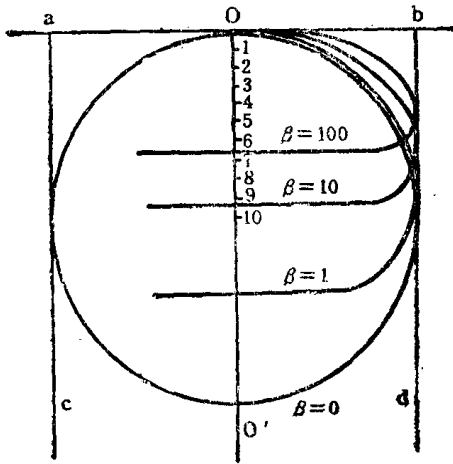


图 1.16 不同 β 值的液滴外形曲线

直接将液滴外形和不同 β 值时的标准外形曲线(图 1.16)作比较。Smolders^[62] 发展了这种方法。首先用摄影或投影的办法得到液滴外形曲线,经放大或缩小,使它的最大半径与标准外形曲线的相同,再重合两图的对称轴和顶点(或赤道),找出与液滴外形最接近的几条标准外形曲线及其 β 值。然后,在 $\phi = 20^\circ$ 到 80° 的范围内选 10 个 ϕ 值作非线性内插,确定各 ϕ 值处液面的 β 值,再作多点平均求出液面的 β 值。根据此 β 值及选定的 ϕ 值(例如 $\phi = 90^\circ$) 测出液面的 x 值,与自 B-A 表读出的 x/b 值相比较而得 b 值 $\left[= x_\phi / \left(\frac{x}{b} \right)_\phi \right]$ 。

将 β , b 及密度值代入式 (1.91) 即可求得表(界)面张力值。据报道,此法得到的水表面张力值误差仅为 0.1%。但此法并不简单,要绘制许多理论外形曲线,还要作多点非线性内插。后来有人按此法原理编成计算机程序,利用电子计算机来确定 β 和 b 值。这样,计算表面张力就容易了。

2. 赤道参数法

赤道参数就是 $\phi = 90^\circ$ 时液滴外形曲线上点的 X 和 Z 坐标值。原则上说,只要知道了液滴外形曲线上一个点的 ϕ , X , Z 的数值,即可利用 B-A 表求出 β 及 b 值。最容易测定的 ϕ , X , Z 值就是赤道参数,实行时只要测量液滴的最大直径 l 和它到顶点的距离 h 即可得到赤道参数: $\phi = 90^\circ$, $x = \frac{1}{2} l$, $Z = h$, 并可算出 $(Z/b/X/b)_{\phi=90}$ 的数

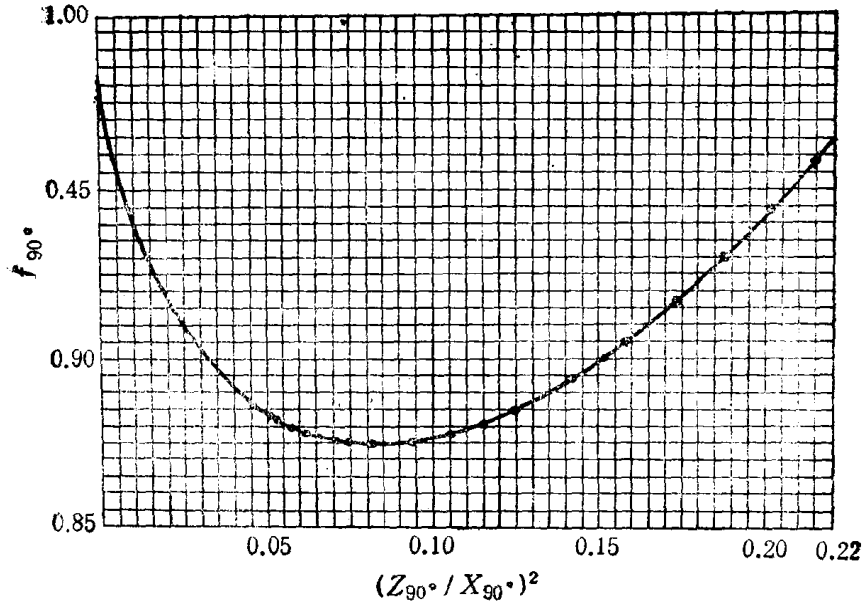


图 1.17 $f_{90} - (Z_{90}/X_{90})^2$ 曲线^[65]

值为

$$\left(\frac{Z/b}{X/b}\right)_{\phi=90} = Z_{90}/X_{90} = \frac{2h}{l} \quad (1.92)$$

1958年 Traude 和 Parvatikar^[63] 提出一种自赤道参数计算表面张力的方法。根据式 (1.91), (1.92) 和 (1.85) 可得

$$\gamma = \frac{1}{2} (d_1 - d_v) g \left(\frac{l}{2}\right)^2 \left(\frac{a}{X_{90}}\right)^2 \quad (1.93)$$

及

$$\left(\frac{X_{90}}{a}\right)^2 = \left(\frac{X_{90}}{b}\right)^2 \frac{\beta}{2} = \frac{X_{90}}{Z_{90}} \left(\frac{X_{90}}{b} \cdot \frac{Z_{90}}{b} \cdot \frac{\beta}{z}\right) \quad (1.94)$$

其中 $\frac{X_{90}}{Z_{90}}$ 可按式 (1.92) 算出。每一个 $\frac{X_{90}}{Z_{90}}$ 在 B-A 表上对应一组 $\frac{X_{90}}{b}$, $\frac{Z_{90}}{b}$ 和 β 值, 于是可得到 $\left(\frac{X_{90}}{a}\right)^2$ 值。Traude 和 Parvatika 用此法作出 $\left(\frac{X_{90}}{a}\right)^2$ 对 $\frac{Z_{90}}{X_{90}}$ 表^[63]。利用此表从测定的赤道参数可直接查出 $\left(\frac{X_{90}}{a}\right)^2$ 值, 代入式 (1.93) 就可得到液体表面张力值。Traude 和 Parvatikar 数据表 $\frac{Z_{90}}{X_{90}}$ 的范围是 0.51 到 0.97, 相当于 β 值从 48 到 0.125 之间。我们根据 B-A 表和 Blaisdell^[64] 的结果, 把此表范围扩大到 $\frac{X_{90}}{Z_{90}}$ 的下限为 0.10, 使此法应用范围扩大。

Brander 和 Melrose^[66] 采用另一方法自赤道参数计算表面张力。因为 $Z_{90} = h$, 式 (1.79) 可改写作

$$\gamma = \frac{(d_1 - d_v) g}{\beta (Z_{90}/b)^2} h^2$$

他们令

$$f_{90} = \frac{2}{\beta \left(\frac{Z_{90}}{b} \right)^2} \quad (1.95)$$

得到

$$\gamma = \frac{(d_1 - d_v)g}{2} f_{90} h^3 \quad (1.96)$$

简言之,此法自赤道参数 h 及 l , 算出 $\frac{Z_{90}}{X_{90}} \left(= \frac{2h}{l} \right)$, 在 B-A 表上找出 $\phi = 90^\circ$, $\frac{Z/b}{X/b} = \frac{2h}{l}$ 时的 β 值和 $\frac{Z}{b}$ 值, 代入式 (1.95) 得 f_{90} , 再按式 (1.96) 算出表面张力. B-A 表给出的 $\frac{Z_{90}}{X_{90}}$ 值的范围是 0.4578 到 0.9787, Brander 和 Melrose 推算了 $\frac{Z_{90}}{X_{90}}$ 从 0 到 0.4690 的 f_{90} 值, 从而扩大了此法的应用范围. 他们以 f_{90} 对 $\left(\frac{Z_{90}}{X_{90}} \right)^2$ 曲线的形式给出 f_{90} 值, 图 1.17 是他们的 f_{90} 曲线.

赤道参数法的主要缺点在于 h 值测量不易准确. 一则 h 数值较小, 相对测量误差就比较大; 二则赤道位置不易准确确定. 因此, 计算方法再好也难以得到准确的表面张力值. 为克服这个缺点, 对于大液滴, Dorsey 提出一个巧妙的方法, 即等腰三角形法.

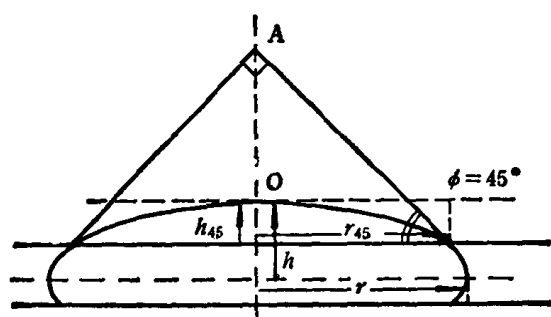


图 1.18 停滴外形图与等腰三角形法

3. Dorsey 方法(等腰三角形法)^[67, 4]

将液滴外形描出后, 先求出外形曲线的对称轴, 再将一等腰直角三角尺的直角顶点沿轴移动同时保持其斜边与液滴基线平行, 寻找其两腰与液滴外形曲线的切点. 此二点之 ϕ 应为 45° , 两点间距离为 $2X_{45}$, 两点连线与曲面顶点的垂直距离为 Z_{45} (图 1.18). 应用 Bashforth-

Adams 方程于 $\phi = 45^\circ$ 的点, 并考虑到液滴很大, $\frac{1}{b}$ 可忽略不计, 于是

$$\frac{(d_1 - d_v)g}{\gamma} = \frac{1}{Z_{45}} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{2} X_{45}} \right] \quad (1.97)$$

Dorsey 指出上式右方等于 $X_{90}^2(0.05200/f - 0.1227 + 0.0481f)$, 其中 X_{90} 即赤道半径, f 是 X_{45} , Z_{45} 和 X_{90} 的函数, 写作

$$f = \frac{X_{45} - Z_{45}}{X_{90}} - 0.41421 \quad (1.98)$$

从图 1.18 可以看出, $X_{45} - Z_{45}$ 等于从等腰三角形的直角顶点 A 到曲面顶点 O 的距离. 因此, 无需测定 Z_{45} 或其他 Z 值, 而只要测定 AO 距离和 X_{90} 即可计算表面张力. 由于 AO 比 Z_{45} 大得多而较易测准, 并且 f 值具有对两切点位置不灵敏的特点, 所以也可减小此法的误差. 据报道, 用此法测定水的表面张力可准确至 0.2mN/m .

上面介绍的几种从停滴外形数据计算表面张力的方法都需要赤道半径 (X_0) 数据, 即要求液体与停靠固体的接触角必须大于 90° 。不是所有的液体都能找到合适的固体与之形成大于 90° 的接触角。我们^[65]发展了一种用滴外形曲线上两个相关点的参数来确定 a^2/x^2 的办法。此法用 Z_ϕ/X_ϕ 及 Z'/X' 数据确定 a^2/x^2 值, 其中 $Z' = \frac{1}{2}(Z_\phi)$ 。根据 B-A 表和 Blaisdell 的结果, 作出了 $a^2/x^2 = f(Z_\phi/X_\phi, Z'/X')$ 函数的数值解。应用此数据表可从无赤道液滴的外形曲线推算液体表面张力, 从而扩大了停滴法的应用范围, 对低界面张力测定有一定意义。

§1.19 悬滴法^[68]

这是另一种液面外形方法, 处理的是 β 为负值的体系, 即图 1.10 中 (b) 和 (d) 的情况。利用悬滴形状研究表(界)面张力的想法在 19 世纪末 (Worthington, 1881) 就提出来了, 但第一个有实用价值的研究是 1937 年 Andreas 等的工作^[69]。他们比较了用过的五种方法的优劣, 提出用选面法确定悬滴外形参数的方法。Andreas 等令

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (1.99)$$

$$H = -\beta \left(\frac{d_s}{b} \right)^2 \quad (1.100)$$

其中 d_e 是悬滴外形的最大直径; d_s 是与悬滴底部顶点 O 的垂直距离等于 d_s 处的直径 (参见图 1.19); β 和 b 分别为 Bashforth-Adams 方程中的形状因子和大小因子。根据式 (1.79), 可得

$$\gamma = \frac{(d_1 - d_s)gb^2}{\beta} = \frac{(d_1 - d_s)gd_s^2}{H} \quad (1.101)$$

因此, 用摄影、投影或显微测量等方法测出 d_e 和 d_s 后, 设法取得 H 值即可算出表面张力。

Andreas 等发现 $\frac{1}{H}$ 与 S 有对应关系。他们测定了各种形状和尺寸的电导水悬滴的 d_e 和 d_s , 计算出 S 值; 又根据电导水的表面张力 (25°C , 72.0 mN/m) 按照式 (1.100)

算出 $\frac{1}{H}$ 值, 作出 $\frac{1}{H} - S$ 数据表。这是第一个悬滴选面法参数表, 是经验性的结果, 准确度受他们所用电导水表面张力准确性的限制。后来, Bartell 和 Niederhauser^[70] 及 Fordham^[71] 各自独立地应用 Bashforth-Adams 方程数值解推算出理论的 $\frac{1}{H}$ 值和 S 值, 给出 S 值从 0.670 到 1.002

间隔为 0.001 的 $\frac{1}{H} - S$ 表。两份表在整个范围内, 直到小

数第四位都完全相同, 说明结果的准确性。尔后, Stauffer^[72] 又自理论算出 S 值从 0.3

到 0.66 的 $\frac{1}{H} - S$ 表, 扩大了悬滴法的应用范围。表 1.5 给出 Fordham 和 Stauffer 的

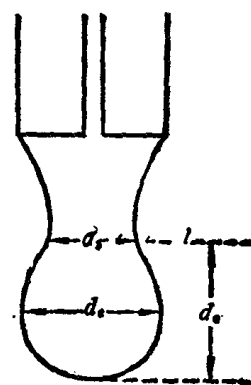


图 1.19 悬滴法示意图

表 1.5 悬滴选面法参数表 ($\frac{1}{H} - S$)

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.66	0.93828	0.93454	0.93082	0.92712	0.92345	0.91979	0.91616	0.91255	0.90895	0.90538
0.67	0.90183	0.89830	0.89478	0.89129	0.88782	0.88436	0.88092	0.87751	0.87411	0.87073
0.68	0.86737	0.86403	0.86070	0.85739	0.85410	0.85083	0.84758	0.84434	0.84112	0.83792
0.69	0.83473	0.83156	0.82841	0.82527	0.82215	0.81905	0.81595	0.81289	0.80983	0.80679
0.70	0.80376	0.80075	0.79776	0.79478	0.79182	0.78887	0.78594	0.78302	0.78011	0.77722
0.71	0.77435	0.77149	0.76864	0.76581	0.76300	0.76019	0.75741	0.75463	0.75187	0.74912
0.72	0.74639	0.74367	0.74097	0.73828	0.73560	0.73293	0.73028	0.72764	0.72502	0.72240
0.73	0.71980	0.71722	0.71464	0.71208	0.70953	0.70700	0.70447	0.70196	0.69946	0.69697
0.74	0.69449	0.69202	0.68957	0.68713	0.68470	0.68228	0.67988	0.67748	0.67510	0.67273
0.75	0.67037	0.66803	0.66569	0.66337	0.66105	0.65875	0.65646	0.65418	0.65191	0.64965
0.76	0.64740	0.64516	0.64294	0.64072	0.63851	0.63632	0.63413	0.63195	0.62979	0.62763
0.77	0.62549	0.62335	0.62122	0.61911	0.61700	0.61490	0.61281	0.61074	0.60867	0.60661
0.78	0.60457	0.60253	0.60050	0.59848	0.59647	0.59447	0.59248	0.59049	0.58852	0.58656
0.79	0.58460	0.58265	0.58072	0.57879	0.57687	0.57496	0.57305	0.57116	0.56927	0.56739
0.80	0.56553	0.56366	0.56181	0.55997	0.55813	0.55630	0.55448	0.55266	0.55086	0.54906
0.81	0.54727	0.54549	0.54371	0.54195	0.54019	0.53844	0.53669	0.53496	0.53323	0.53151
0.82	0.52979	0.52808	0.52638	0.52469	0.52300	0.52132	0.51963	0.51799	0.51634	0.51469
0.83	0.51305	0.51142	0.50979	0.50817	0.50656	0.50496	0.50336	0.50176	0.50018	0.49860
0.84	0.49703	0.49546	0.49390	0.49234	0.49079	0.48925	0.48772	0.48619	0.48467	0.48316
0.85	0.48165	0.48015	0.47865	0.47716	0.47567	0.47420	0.47272	0.47126	0.46980	0.46834
0.86	0.46690	0.46545	0.46402	0.46259	0.46116	0.45974	0.45833	0.45692	0.45552	0.45412
0.87	0.45273	0.45134	0.44996	0.44858	0.44721	0.44584	0.44448	0.44313	0.44178	0.44044
0.88	0.43910	0.43777	0.43644	0.43512	0.43380	0.43249	0.43118	0.42988	0.42858	0.42729
0.89	0.42600	0.42471	0.42344	0.42216	0.42089	0.41963	0.41837	0.41712	0.41587	0.41462
0.90	0.41338	0.41214	0.41091	0.40968	0.40846	0.40724	0.40602	0.40481	0.40360	0.40240
0.91	0.40121	0.40001	0.39882	0.39764	0.39646	0.39528	0.39411	0.39294	0.39177	0.39061
0.92	0.38946	0.38831	0.38716	0.38601	0.38487	0.38374	0.38260	0.38147	0.38035	0.37922
0.93	0.37810	0.37699	0.37588	0.37477	0.37366	0.37256	0.37146	0.37037	0.36928	0.36819
0.94	0.36711	0.36602	0.36494	0.36387	0.36280	0.36173	0.36066	0.35960	0.35854	0.35748
0.95	0.35643	0.35538	0.35433	0.35328	0.35224	0.35120	0.35016	0.34913	0.34809	0.34706
0.96	0.34604	0.34501	0.34399	0.34297	0.34195	0.34093	0.33992	0.33890	0.33789	0.33688
0.97	0.33588	0.33487	0.33387	0.33287	0.33186	0.33086	0.32987	0.32887	0.32787	0.32688
0.98	0.32588	0.32489	0.32389	0.32290	0.32191	0.32092	0.31992	0.31893	0.31794	0.31695
0.99	0.31595	0.31496	0.31396	0.31296	0.31196	0.31095	0.30994	0.30893	0.30792	0.30690
1.00	0.30588	0.30484	0.30381	0.30276	0.30176	0.30076	0.29974	0.29873	0.29772	0.29670

$\frac{1}{H} - S$ 表。

悬滴法具有完全平衡及便于研究液面老化等优点, 数据处理比停滴法方便。此法主要困难在于保持悬滴稳定不变和防止振动。Ambwani 等^[68]根据大量测定结果认为此法所得表面张力相对误差在 0.15% 之内。

参 考 文 献

- [1] Timmerman, J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compound*, V. 2, Elsevier, Amsterdam, 1950.
- [2] *International Critical Table*, New York, McGraw-Hill, 1928.
- [3] Davies, J. T. and Rideal E. K., *Interfacial Phenomena*, Academic Press, London, 2nd ed. 1963.
- [4] Padday, J. F., *Surface and Colloid Science*, V. 1, p. 39, Matijevic, E. ed., Wiley-Interscience, 1969.
- [5] Longuet-Higgins, H. C., *Discussion Faraday Soc.*, **40**, 7(1965).
- [6] Langmuir, I., *Chem. Rev.*, **6**, 451(1929); **13**, 147(1933).
- [7] Frenkel, J., *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, New York, 1955.
- [8] Harasima, A., *Advance in Chemical Physics Prigogine, I. ED.* Interscience London, p. 203, 1958.
- [9] Prigogine, I. and Saraga, L., *J. Chim. Phys.*, **49**, 309(1952).
- [10] Ono, S. and Kando, S., *Encyclopedia of Physics*, V. **10**, Springer-Verlag, Berlin, p. 134, 1960.
- [11] Fowler, F. M. and Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics*, University Press, Cambridge. p. 447, 1939.
- [12] Hamaker, H. C., *Physica*, **4**, 1058(1937).
- [13] Overbeek, J. Th. G., *Colloid science*, Kruyt, H. R. Ed. V. 1, Elsevier Amsterdam, p. 266, 1952.
- [14] Fowkes, F. E., *Surface and Interfaces, I, Chemical and Physical Characteristics*, Marchessault and Skaar Ed., Syracuse Univ. Press, p. 101, 1967.
- [15] Fowkes, F. E., *J. Phys. Chem.*, **66**, 382(1963).
- [16] Fowkes, F. E., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538(1963).
- [17] Fowkes, F. E., 4th Int. Congr. Surface Activity, Brussels, B/2, 1964.
- [18] Padday, J. F. and Uffindell, N. P., *J. Phys. Chem.*, **72**, 1407(1968).
- [19] Adam, N. K., *The physica and Chemistry of Surfaces*, Oxford University Press, 1941.
- [20] Brown, R. C., *Proc. Phys. Soc.*, **59**, 429(1947).
- [21] Gurney, C., *Nature*, **160**, 166(1947).
- [22] Fowkes, F. E., *Chemistry and Physics of Interfaces*, p. 1, ACS Publ., Washington D. C., 1965.
- [23] Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1954.
- [24] Erikson, J. O., *Acta Chim. Scand.*, **16**, 2191(1962).
- [25] 严继民、胡日恒, 化学学报, **30**, 1(1964).
- [26] Massoudi, R. and King, A. D. Jr., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2262(1974).
- [27] Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, **125**, 32(1924).
- [28] Gibbs, J. W., *Scientific Papers*, Dover edition, Pub. 1961, Original edition, Longmans and Green, 1960.
- [29] Guggenheim, E. A., *Thermodynamics, An Advanced Treatment for Chemists and Physicists*, North-Holland, Publ. Co., Amsterdam, 1949.
- [30] 傅鹰, 化学热力学导论, 科学出版社, 1963.
- [31] Ljalikov, K. S., *Acta Physicochim.*, URSS, **12**, 43(1940).
- [32] Bashforth, F. and Admas, J. C., *Attempt to Test the Theory of Capillary Action*, Cambige Univ. Press, London and New York, 1883.
- [33] Staicoplus, D. N., *J. Colloid Sci.*, **17**, 439(1962).
- [34] Blaisdell, B. V., *J. Math. Phys.*, **19**, 186, 217, 228(1940).
- [35] Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, **119**, 1483(1921).
- [36] Harkins, W. D., *Physical Methods of Organic Chemistry*, V. 12 Ed., Weissberger ed., Interscience, New York, p. 367, 1952.
- [37] Ferguson, A. and Dowson, P. E., *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 384(1922).
- [38] Ferguson, A., *Proc. Physical Soc.*, **38**, 193(1925).
- [39] Evans, M. J. B., *J. Colloid & Interface Sci.*, **69**, 1(1977).
- [40] Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, **121**, 858(1922); **125**, 27(1924).

- [41] Harkins, W. D. and Brown, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499(1919).
- [42] Wilkinson, M. C. and Kidwell, R. L., *J. Colloid & Interface Sci.*, **35**, 114(1971).
- [43] Hartland, S. and Strinivatsan, P. S., *J. Colloid & Interface Sci.*, **49**, 318(1974).
- [44] Lando, J. L. and OKley, H. T., *J. Colloid & Int. Sci.*, **25**, 526(1967).
- [45] 朱砂瑶、赵国玺, 化学通报, **6**, 341 (1981).
- [46] Gaddum, J. H., *Proc. Roy. Soc. London*, **109** B, 114(1932).
- [47] Tornberg, E., *J. Colloid Sci.*, **60**, 50(1977).
- [48] Harkins, W. D. and Jordan, H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751(1930).
- [49] Cram, P. J., Haynes, J. M., *J. Colloid & Interface Sci.*, **35**, 706(1971).
- [50] Jaycock, M. J. and Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, Ellis, Horword and John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [51] Boucher, E. A., Grinchuk, T. M. & Zettlemyer, A. C., *J. Colloid & Interface Sci.*, **23**, 600(1967).
- [52] Mankowich, A. M., *J. Colloid & Interface Sci.*, **25**, 586(1967).
- [53] Mankowich, A. M., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **45**, 584(1968).
- [54] Huh, C. and Mason, S. G., *Colloid Polymer Sci.*, **253**, 566(1975).
- [55] Freud, B. B. and Freud, H. Z., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1772(1930).
- [56] Scheludko, A. D. and Nikolov, A. D., *Colloid Polymer Sci.*, **253**, 396(1975).
- [57] Padday, J. F., *Chem. Soc. Faraday, Trans.*, **75**, 2827(1979).
- [58] Padday, J. F., Pitt, A. R. and Paskley, R. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **71**, 1919(1975).
- [59] Maijgren, B. and Odberg, L., *J. Colloid & Interface Sci.*, **88**, 197(1982).
- [60] Zettlemyer, A. C., Subba Rao, V. V., *J. Colloid & Interface Sci.* **29**, 172(1969).
- [61] Furlong, D. N. and Hartlant, S., *J. Colloid & Interface Sci.*, **71**, 302(1979).
- [62] Smolder, L. A., Thesis University of Utrecht, p. 5; 1961. *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 635(1961).
- [63] Taude, N. R. and Parvatikar, K.G., *Ind. J. Phys.*, **32**, 174(1958).
- [64] Blaisdell, B. E., *J. Math. Phys.*, **19**, 186, 217, 228(1940).
- [65] 张禹负、赵国玺、朱砂瑶, 第一次全国胶体及界面化学讨论会论文摘要, B-3, 1983.
- [66] Brander, C. F. and Melrose, J. C., *Preprints ACS Div. Petrol. Chem.*, **10**, 33(1965).
- [67] Dorsey, N. E. *Jandash. Acad. Sci.*, **18**, 505(1928).
- [68] Ambwani, D. S. and Tomlinson, Fort, Jr., *Surface and Colloid Science*, V. 11, p. 93, Good, R. J. and Stromberg, R. R., ed., Plenum, New York, 1979.
- [69] Andreas, J. M., Hauser, E. R. and Tucker, W. B., *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001(1938).
- [70] Niederhauser, D. O. and Bartell, F. E., Report of Progress—Fundamental Research on Occurrence and Recovery of Petroleum, 1948—1949, American Petroleum Institute, Baltimore, p. 114, 1950.
- [71] Fordham, S., *Proc. Roy. Soc.*, (London), **A194**, 1(1948).
- [72] Stauffer, C. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1933(1965).

第二章 溶液表面

溶液表面张力与表面活性

§ 2.1 溶液的表面张力

对于只有一种分子的纯液体,如果指定了温度、压力,其表面张力¹⁾有定值。对于溶液则不同,一般来说,加入溶质将使液体表面张力改变;变化情况随溶液组成而异。

按照溶液表面张力与浓度关系(图 2.1)可将溶质分为三类: A 型曲线——表面非活性物质; B 和 C 型曲线——表面活性物质;其中在很低浓度时就能显著降低溶剂表面张力的物质(C 型曲线)叫做表面活性剂。显然,表面活性是对某种溶剂而言的。由于水是最常用、最重要的溶剂,故通常所说的表面活性都是指水溶液的。

显示 A 型曲线的溶质往往是自身内聚能较高、与溶剂作用也较强的物质。它们加入溶剂中使分子间相互作用增强,表面张力随之增加。无机盐类及多羟基有机物,如蔗糖、甘露醇等的水溶液属于这一类型。水对于某些极性有机液体也有类似的作用。图 2.2 给出这类体系的实例。

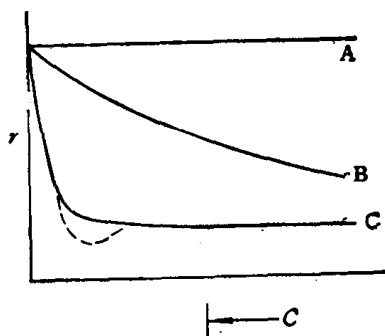


图 2.1 溶液表面张力与浓度关系

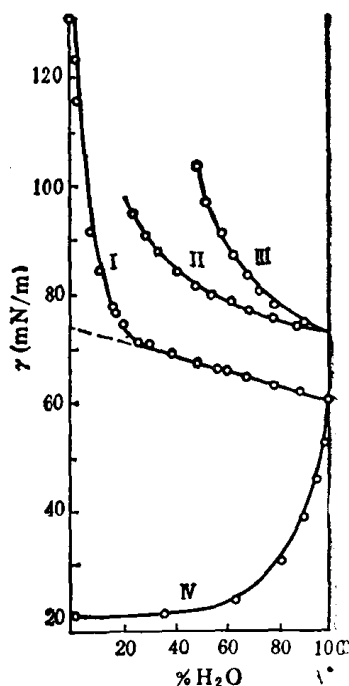


图 2.2 无机盐水溶液的表面张力
曲线 I. $\text{AgCl}(\text{NO}_3)_2, 90^\circ\text{C}$ II. $\text{KNO}_3, 20^\circ\text{C}$ III. $\text{K}_2\text{CO}_3, 20^\circ\text{C}$ IV. 正丁酸(作比较用)¹⁾

此类体系的表面张力与浓度关系在相当大的浓度范围内可以用

$$\gamma = \gamma_0 + kc \quad (2.1)$$

1) 严格地说,是纯液体与其蒸气相的界面张力。

来表示。其中, k 为经验常数; γ_0 为溶剂的表面张力。一般来说, 无机盐类水溶液的 k 值与它熔融时的表面张力有一致关系: 熔融时表面张力大的无机盐, 其 k 值也较大。表 2.1 给出一些实例。可以这样来理解: 熔盐表面张力越大, 分子间相互作用力越强, 升高水表面张力的能力也就越强^[1]。不过, 离子价数不同时, k 值的变化情况随浓度表示方法而异。采用摩尔浓度时, 高价离子盐的 k 值高于单价离子的; 例如 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 的 k 值为 2.7, 而 NaCl 的则为 1.8, Na_3PO_4 的 k 值更高。如果用当量浓度, 高价离子盐的 k 值反倒低于一价离子的。例如这时 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 的 k 值是 1.3, Na_3PO_4 的是 1.0, 而 NaCl 的仍是 1.8。从分子间作用力的观点来看, 似应采用当量浓度。

表 2.1 卤化钠熔体表面张力与升高水表面张力的能力^[1]

化合物	熔体表面张力(mN/m)	熔点(°C)	k
NaF	200	993	
NaCl	102	801	1.8
NaBr	89	747	1.3
NaI	70	601	1.0

二元液体混合物是溶液中的一大类, 包括一般液体混合物, 低温液化气体混合物, 熔盐及熔融金属混合物等。若把两组分中表面张力较高者看作溶剂, 此类体系的表面张力-浓度曲线的低浓部分属于上述第二种类型。

这类体系通常是完全互溶的, 表面张力-摩尔分数曲线有多种形式, 最简单的成线性关系:

$$\gamma = \gamma_1^0 x_1 + \gamma_2^0 x_2 = \gamma_1^0 + (\gamma_2^0 - \gamma_1^0) x_2 \quad (2.2)$$

式中下标 1 和 2 分别代表两组分。NaCl 和 NaBr 熔盐混合物的表面张力符合此关系; 四氯化碳-苯混合溶液的表面张力曲线也接近这一关系 (图 2.3)。但是更多的体系偏

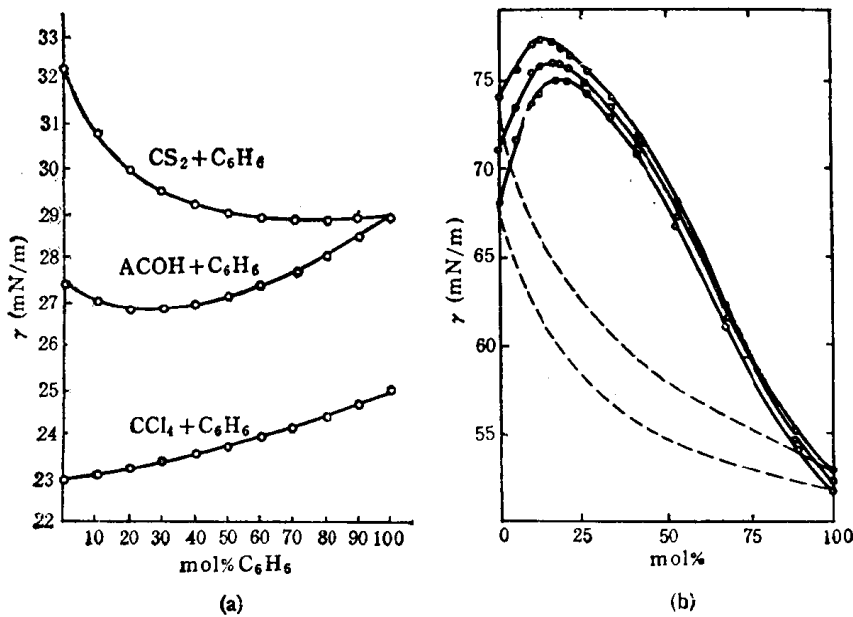


图 2.3 一些二元液体混合物的表面张力^[1]

——实验结果 -----按理想混合溶液计算结果

非线性关系,多数显示负偏差,如图 2.3(a) 中 $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ 的情形,有的甚至出现最低点,如所示 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ 的情形。在少数两组分间有特殊相互作用的情况下,溶液表面张力会大于式 (2.2) 预示的值,显示正偏差,甚至出现最高点。图 2.3(b) 示出的水和硫酸混合物的 $\gamma-x$ 曲线即是一例。

具有 C 型表面张力-浓度曲线的体系主要是长链极性有机物(包括离子型化合物)的水溶液。这类溶质因能在很低浓度时显著降低水的表面张力,改变多种界面性质,从而影响铺展、润湿、乳化、起泡、分散、浮选、粘附等物理化学过程而具有重要意义。

它们的表面张力随浓度变化情况常以 $\gamma-\lg c$ 曲线的形式来表示(图 2.4)。其变化规律通常是,低浓度时表面张力随 $\lg c$ 缓慢下降,浓度变大, γ 随 $\lg c$ 下降速度变大,至一定程度后 $\gamma-\lg c$ 成直线关系,然后,经过一转折点后表面张力大致恒定。这是溶液中形成胶团的结果。转折点的浓度称作临界胶团浓度 (cmc),是表面活性剂性能的重要参数。当表面活性剂纯度不佳时,曲线在 cmc 附近有时会出现最低点,如图 2.5 中曲线 2 的虚线所示。

最常用来代表此类 $\gamma-\lg c$ 曲线的公式是 Szyszkowski 公式^[2]:

$$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} = b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right) \quad (2.3)$$

这是一个经验公式,适用于 cmc 以下的 $\gamma-\lg c$ 曲线,其中 b 和 a 是常数,同系物的 b 值相同, a 值随碳链长度改变。在 $c/a \ll 1$ 时,式 (2.4) 变为

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{\gamma_0 b}{a} c \quad (2.4)$$

此时表面张力随浓度直线下降,斜率为 $-\frac{\gamma_0 b}{a}$ 。在 $c/a \gg 1$ 时,则可写作

$$\gamma = \gamma_0(1 + b \ln a) - \gamma_0 b \ln c \quad (2.5)$$

这时表面张力随浓度对数线性下降,与图 2.5 所示曲线形式相符。但实验结果表明,采用一对 a, b 常数值往往不能代表一个体系在 cmc 以下全部的 $\gamma-\lg c$ 关系。

§2.2 表面活性剂

结构特征 表面活性剂分子的结构特点可形象地描绘为极性头加非极性尾巴,即由可以相对集中的极性基团和非极性基团组成,形成一头明显亲水,另一头明显疏水的不对称结构(图 2.5)。

类型^[1-14] 按亲水基或疏水基组成的不同可将表面活性剂分为不同的类型。表面活性剂亲水基种类繁多,有离子性基团也有非离子型基团。通常表面活性剂分类是以亲水基的类型为依据的。表 2.2 示出简明的表面活性剂分类系统^[14]。

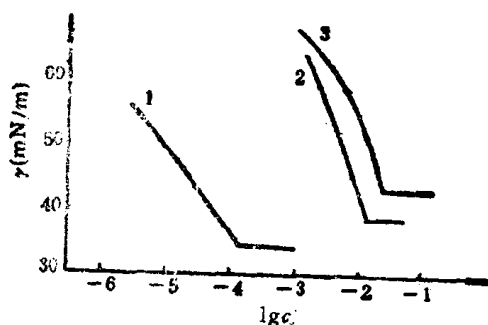
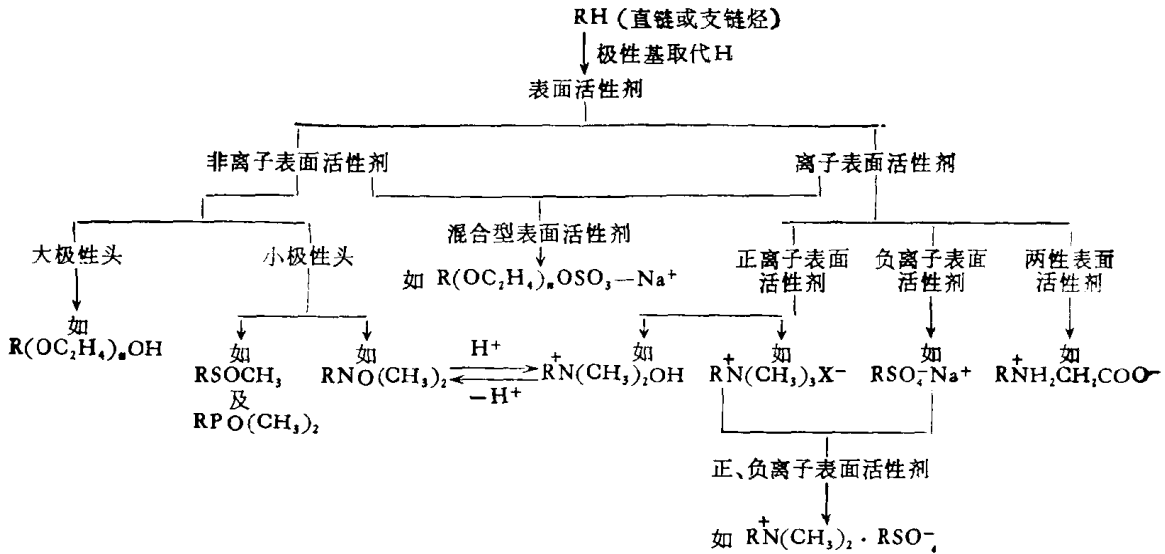


图 2.4 表面活性剂溶液的 $\gamma-\lg c$ 曲线
1. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$ 2. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$
3. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$

表 2.2 一般表面活性剂的分类



非极性基团的变化较少, 一般包括下列几种:

1. 碳氢基

这是应用最早也最广泛的表面活性剂非极性基团, 常用的有: 直链烷基、支链烷基、烷基苯基、烷基萘基、松香基、聚氧丙烯基¹⁾等。为使表面活性剂在水中有一定的溶解度又有足够的表面活性, 只有一定大小的碳氢基团才适用。它的碳原子数范围随非极性基的结构及配对的极性基的性质而有所不同。一般来说, 脂肪链的碳原子数以 8—20 为宜, 加入一个苯环约相当于 3—4 个 $-CH_2-$ 基的作用。

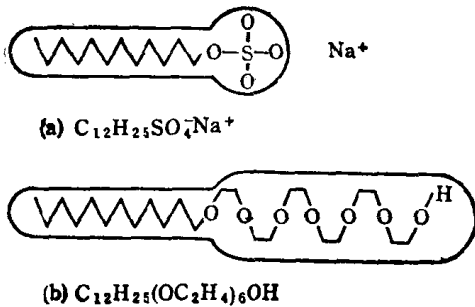


图 2.5 表面活性剂分子结构示意图

2. 碳氟基

这是一类新型、高效的表面活性剂疏水基; 常用的有氟烷基和全氟聚氧丙烯基两种。此类表面活性剂统称为氟表面活性剂, 具有表面活性高和化学性质稳定的特点。它的 cmc 值通常接近于链长是它的一倍半的碳氢表面活性剂的数值。它降低水表面张力的能力也是碳氢表面活性剂所不能及的, 一般碳氢表面活性剂水溶液的最低表面张力大致在 25mN/m 以上, 而氟表面活性剂则可以达到 15mN/m 以下。此类表面活性剂耐高温, 不为强酸、强碱、甚至强氧化剂所破坏, 在工业上有重要应用。用作表面活性剂非极性基团的氟烷基链长一般不超过 10 个碳原子。

3. 聚硅氧烷基

聚甲基硅氧烷基 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \\ -Si-O-Si- \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \right)_n$ 的疏水性很强, 不长的硅氧烷链就能使化合物具有

1) 鉴于其中起非极性基作用的仍是它的碳氢部分, 故列入此类。

表面活性,例如 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ 就是高效的硅油乳化剂。硅表面活性剂水溶液最低表面张力可达 20mN/m 左右。

疏水效应 极性基或离子性基团与水分子间有强烈的相互吸引作用,而非极性基团却有逃离水的趋势,叫做疏水效应。对疏水效应机制的认识有一个发展过程。起初从油水不相溶现象引入非极性基团憎水概念,并归结为非极性基团与水分子互相排斥的结果。但是,没有一种合理的机制能说明这种排斥作用。又有人提出“相似相亲”的原则。不过,疏水基间的相互作用能并不见得大于它和水分子间的,同时,这也不能解释疏水效应引起的物理化学作用所具有的熵增加的特点。后来,发展了似冰理论(有人译作冰山理论),它的着眼点是水分子间的强烈相互作用。实质上,似冰理论认为非极性基团是被水分子“挤”出去的。早在 30 年代, Hartley^[5] 已有这种观点的雏形; 40 年代 Frank 和 Evans^[6] 在研究蛋白质性质时发展了这种观点, 1959 年 Kauzmann^[7] 作了第一个关于疏水效应的综述,引起广泛的兴趣。似冰理论的要点可简述如下:

在纯水中,水分子可以自由取向并在各个方向与其他水分子形成氢键,不受任何限制。这使体系的能量降至最低的数值。当另一种分子进入水中形成溶液时,溶质分子在一些方向上阻碍水分子间的强烈相互作用。为使体系能量尽可能低,水分子必选取能最多地形成氢键的方向定位。这类似于冰中水分子排列的情况,故叫做似冰结构。结构的有序化使水的构型熵减少,构成使自由能升高的因素。一切溶质分子都会有这种作用,但是由于极性基团与水分子间有氢键或其他强烈的相互作用,可降低体系自由能而补偿了阻断水分子间氢键的影响,使溶解体系得以稳定。而非极性基团,因为与水分子缺少强烈的相互作用,无法补偿此种熵减少所引起的自由能升高,而出现逃离水的趋势。这便是疏水效应。上述机理说明疏水效应是熵驱动过程,过程的热效应可以是负的 ($\Delta H > 0$, 吸热),因为只要 $T\Delta S > \Delta H$, ΔG 便是负的,过程便可自动进行。这正是溶液表面吸附和胶团化作用常有的现象。上述机理也预示疏水效应将随分子中碳氢基团大小而变化,碳氢基团越大,周围受影响的水分子就越多,引起的熵效应也相应增加;这可以说明表面活性随碳氢链长度变化的规律。

烃分子从水溶液迁移到烃溶液的过程可以看作是疏水效应的结果。McAuliffe^[8] 指出此过程的标准 Gibbs 自由能 $\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus$ 可自烃在水中的溶解度 X_ω 按下式计算:

$$\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus = \mu_{\text{HC}}^\ominus - \mu_\omega^\ominus = RT \lg X_\omega \quad (2.6)$$

其中 μ_{HC}^\ominus 和 μ_ω^\ominus 分别为烃在水溶液和烃溶液中的标准化学势。对于同系物,它们的 $\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus$ 与次甲基数成线性关系(至少在一定碳原子数范围内如此),对于正构烷烃,他得到如下关系式:

$$\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus = -2102n_{\text{CH}_3} - 884n_{\text{CH}_2} \quad (2.7)$$

其中 n_{CH_3} 和 n_{CH_2} 分别代表分子中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基的数目。式(2.8)右方两项的系数在不同结构的烃中是不一样的,不能代表每个 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-$ 基团对 $\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus$ 的贡献。例如,异丁烷的 $\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus$ 实验值为 -24.5kJ/mol ,按式(2.8)的计算值则大于 -26.4kJ/mol ;环戊烷的 $\Delta\mu_{\text{HC}-\omega}^\ominus$ 测定值为 -25.1kJ/mol ,而计算值为 -18.49kJ/mol 。Tanford 指出, $\Delta\mu_{\text{CH}-\omega}^\ominus$ 应正比于烃分子接触的水分子数,或烃的分子面积^[9],而不是简单地取决于其中的碳氢基团数。Hermann^[9] 和 Reynold 等^[10]对一系列直链、支链、环烷化合物计算了 $\Delta\mu_{\text{CH}-\omega}^\ominus$ 与分子面积关系,结果表明两者成线性关系,支持了“似冰理论”。

表面活性 极性基团的亲水性和非极性基团的疏水作用使表面活性剂既可溶于水, 又有部分逃离水的趋势。这导致表面活性剂水溶液的两个基本物理化学作用——吸附和胶团化, 后者也是表面活性剂区别于一般表面活性物质的重要特征。

最先引起注意的表面活性剂特性是降低水的表面张力, 故首先用无限稀释时水溶液表面张力曲线的负斜率, 即 $-\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$ (也就是 Szyszkowski 公式中的 $\gamma_0 \cdot \frac{b}{a}$ 值) 来表示表面活性。Traube 发现分子中非极性基越大表面活性越高, 每增加一个 CH_2 表面活性大致变为原来的三倍。这就是 Traube 规则。直链的表面活性同系物大致服从这一规律, 例如乙酸的 $\left(\frac{\gamma_0 - \gamma}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ 值是 250, 丙酸的是 730, 丁酸的是 2130, 异戊酸的是 6000, 与 Traube 规则很相符。若 Szyszkowski 公式可用, Traube 规则意味着每增加一个 CH_2 同系物的常数 a 就变为原来的 $\frac{1}{3}$, 即 $a_n = a_{n-1} \times \frac{1}{3}$ (n 代表碳原子数)。

$-\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$ 值虽是表面活性剂的特性参数, 但它既未显示其降低表面张力的能力——即其水溶液可达到的最低表面张力值, 也未能显示其形成胶团的能力。这两种特性既是表面活性剂的基本特性, 又有实用意义。实际上, 临界胶团浓度 cmc 和在 cmc 时其水溶液的表面张力 (γ_{cmc}) 可作为表面活性参数而较好地指示其性能。

亲水基与溶解特性 离子型亲水基通过电荷与水偶极子作用, 因而亲水性较强; 非离子型亲水基依靠其中氧原子的水合作用, 亲水性弱得多。于是, 在非极性基相同时, 非离子表面活性剂的 cmc 一般较小。图 2.4 示出的 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 及 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 的 $\gamma - \lg c$ 曲线可说明这一点。由于亲水机制不同, 表面活性剂溶解性质不同。离子型表面活性剂在水中的溶解度一般随温度上升而增加, 到一定温度后溶液饱和浓度陡然上升, 此温度叫做 Krafft 点 (T_k), 图 2.6 示出这种特性。图 2.7 示出离子型表面活性剂溶液相图, 可清楚看出 Krafft 点实际上是表面活性剂溶液的临界胶团温度, 也就是溶解度开始大于临界胶团浓度的温度。由于只在 Krafft 点以上溶液中才能形成胶团, 故从表面活性剂的应用来说, Krafft 点越低越好。另外, 由于胶团溶液在外观上与分

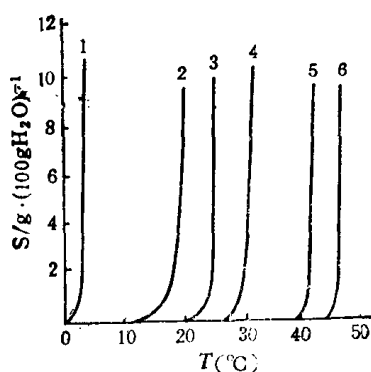


图 2.6 离子型表面活性剂(烷基季铵盐)的溶解度-温度关系

1. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, 2. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$
3. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, 4. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$
5. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$, 6. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ 在 $0.01 \text{ mol/L NH}_4\text{OH}$ 中

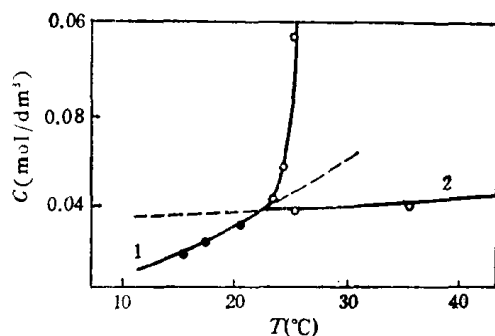


图 2.7 Krafft 点附近离子型表面活性剂溶液相图^[19]

子溶液难以区别,便出现了 Krafft 点时离子型表面活性剂饱和浓度陡然上升的现象。实际上,这时形成的并不是分子溶液,而是胶团溶液。

非离子型表面活性剂的溶解度随温度变化的规律与离子型的完全不同,它的吸基的水合作用随温度上升而减弱,溶解度随温度上升而变小。于是,与离子型表面活性剂相反,非离子表面活性剂溶液在温度升高到一定数值时会析出新相,变得混浊。这个温度就称作它的浊点。非离子表面活性剂在浊点以上的温度会因变成不溶物而失去一般表面活性剂的作用。

§ 2.3 溶液表面张力测定

在第一章中介绍的各种测定液体表面张力的方法虽然都可以用来测定溶液的表面张力,但由于溶质的吸附作用,一些方法对表面活性剂溶液的应用受到限制。问题主要来自两方面。一是吸附作用需要一定的平衡时间,否则结果会明显偏离平衡值。二是表面活性物质在固体表面上吸附有时会使溶液对固体的润湿性变差,接触角变大^[6]。

从达到平衡和不受接触角的影响来看,停滴法和悬滴法最好,尤其是悬滴法,完全不受接触角的限制。但是,由于实验技术和设备上的要求较高,仍较少应用。目前常用的测定溶液表面张力的较好方法是吊片法和滴体积法。为克服吊片法的润湿性问题,采取了一些措施,例如,使吊片表面粗糙(参见 §11.4)。表 2.3 对各种测定液体表面张力的方法从几个方面加以比较^[25]。

表 2.3 各种测定液体表面张力方法的比较

方法	理论基础	设备要求	数据处理	对溶液*适用性
毛细上升法	完整	精密测高仪	需密度数据及校正处理	存在接触角问题
吊片法	完整	测力装置	简单计算	存在接触角问题
气泡最大压力法	完整	无需特殊仪器	需密度数据及校正处理	因平衡问题不适宜
脱环法	经验方法	测力装置	需密度数据需加校正因子	不适用
滴重(体积)法	经验方法	无需特殊仪器	需密度数据及校正因子	对平衡时间太长的体系结果可疑
停滴法	完整	精密测量滴外形设备	处理麻烦,需密度数据	适用
悬滴法	完整	同停滴法	处理较麻烦需密度数据	适用

* 主要针对表面活性剂溶液。

溶液表面的吸附

无论我们费多大劲将一瓶溶液摇匀,其表面上一层的浓度与内部总是不同。这种表面浓度与内部浓度不同的现象叫做吸附。吸附现象可出现于各种界面。溶液表面吸附量不像在固体上的吸附那样易于直接测定,通常是由表面张力测定结果来推算。1876年 Gibbs 用热力学方法导出的表面张力、溶液内部浓度和表面吸附量三者的关系,是这种计算的基础。

§ 2.4 溶液表面吸附量

在应用化学热力学讨论有关吸附的定量关系之前，还须确定我们的体系。和第一章中讨论纯液体表面时的情形相似，可采用表面(相界面)或表面相(界面相)为研究对象，所得热力学结果是相同的。

溶液的相界面，或称为 Gibbs 表面，是在气-液 (α - β) 两相的过渡区内划定的一个无厚度的、理想的几何面。它把实际体系分割为两部分，分别为 α 相和 β 相，并假定分别是均匀的。对于溶液，Gibbs 规定按照下列条件划定相界面 σ 的位置

$$n_1^\sigma = n_1 - c_1^\alpha V^\alpha - c_1^\beta V^\beta = 0 \quad (2.8)$$

其中 n_1 和 n_1^σ 分别为溶剂 1 在整个两相体系中的总摩尔数和在表面上的摩尔数； V^α 和 V^β 为按 Gibbs 表面分割成的 α 相和 β 相的体积， C_1^α 和 C_1^β 则分别为溶剂在两相中的体积摩尔浓度。相应地，溶质 i 在 Gibbs 表面上的摩尔数 n_i^σ 应为

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^\alpha V^\alpha - c_i^\beta V^\beta \quad (2.9)$$

将单位面积 Gibbs 表面上 i 组分的量叫做它的表面过剩，用 $\Gamma_i^{(1)}$ 表示，则

$$\Gamma_i^{(1)} = n_i^\sigma / A \quad (2.10)$$

其中 A 为表面面积。显然，式 (2.8) 规定溶剂的表面过剩为零。图 2.8 示意溶液的 Gibbs 表面及表面过剩。其中 (a) 图代表一个两组分的气-液平衡体系。图 2.8(b) 和 2.8(c) 分别示出溶剂和溶质浓度随高度的变化。曲线下的面积代表体系中溶质或溶剂的量。图中虚线 SS' 代表 Gibbs 表面。根据式 (2.8)， SS' 应位于使 2.8(b) 图中面积 ASD 等于面积 $S'DB'$ 的地方。相应地，图 2.8(c) 中 $ASDB'S'$ 线所包围的面积代表 Gibbs 表面上溶质的量 n_i^σ 。它的表面过剩量可按式 (2.10) 计算得到。

溶液的界面相是两大块相中间性质不均匀的过渡区域，用 S 代表。整个气-液平衡体系则由性质分别是均匀的气相和液相 (α 相和 β 相) 以及界面相 S 组成。 S 相中含有构成体系的各种成分(包括溶剂在内)，它们在 S 相中的量 n_i^s 服从下列关系：

$$n_i^s = n_i - c_i^\alpha V^\alpha - c_i^\beta V^\beta \quad (2.11)$$

式 (2.11) 与 (2.9) 形式上相同，但两式中的 V^α 和 V^β 各不相同，故 n_i^σ 和 n_i^s 不论意义或数值均不相同。显然 n_i^s 不等于零， n_i^s (i 代表溶质) 也不具有过剩量的意义。

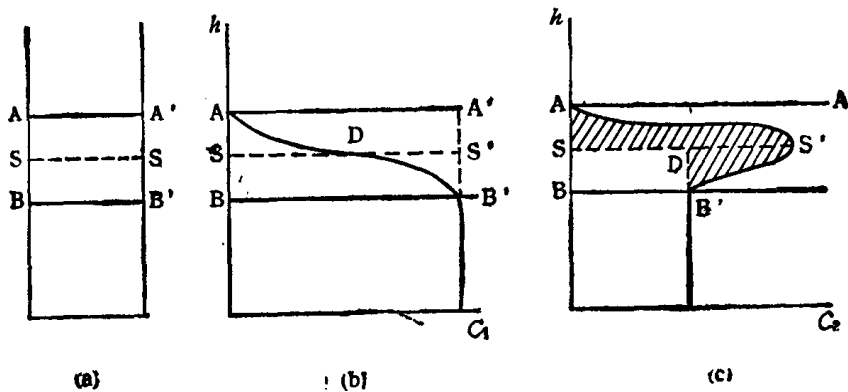


图 2.8 溶液表面吸附量示意图

§ 2.5 Gibbs 吸附公式

自 §1.9 节得相界面热力学函数

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma = H^\sigma$$

$$F^\sigma = \gamma A + \sum_i n_i^\sigma \mu_i = G^\sigma$$

取其全微分

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma = dH^\sigma \quad (2.12)$$

$$dF^\sigma = \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma = dG^\sigma \quad (2.13)$$

将热力学第一定律与第二定律联合公式应用于此体系,则

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma = dH^\sigma \quad (2.14)$$

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma = dG^\sigma \quad (2.15)$$

比较式 (2.12) 与 (2.14) 或 (2.13) 与 (2.15), 得

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.16)$$

这就是界面的 Gibbs-Duhem 公式,在一定温度下,给出表面组成、表面张力和化学势间的关系。在恒温条件下,引入式 (2.10) 及化学势与成分关系

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.17)$$

其中 μ 代表化学势, a 代表活度。式 (2.16) 写作

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i^{(s)} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i^{(s)} RT d \ln a_i \quad (2.18)$$

其中 $\Gamma_i^{(s)}$ 为溶质 i 的表面过剩,也就是 Gibbs 吸附量,简称吸附量。注意式 (2.18) 右方的加合中并不包括溶剂项,因为溶剂的表面过剩为零,吸附量为零。式 (2.18) 就是 Gibbs 吸附公式。对于一种溶质的溶液, Gibbs 公式写作

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(s)} RT d \ln a_2 \quad (2.19)$$

根据此式可自表面张力-浓度曲线求出溶质的吸附量 $\Gamma_2^{(s)}$ 。

用界面相 S 为体系可同样导出 Gibbs 吸附公式。这时 Gibbs-Duhem 公式在恒温恒压下写作

$$Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.20)$$

注意此式左方第二项的加合中不仅包括全部溶质,而且也包括溶剂在内。又由于对界面相边界的位置并未明确规定, n_i^σ 也就不具有确定的数值。所以,仅仅式 (2.20) 并不能确定任何 n_i^σ 值。但是,自 Gibbs-Duhem 公式对溶液相的应用可得

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0$$

或

$$d\mu_1 = - \sum_j \frac{x_j}{x_1} d\mu_j (j \neq 1) \quad (2.21)$$

其中 x 代表在溶液中的摩尔分数。将式 (2.21) 代入式 (2.20) 可得,

$$-d\gamma = \sum_j \left(\frac{n_j^s}{A} - \frac{n_1^s}{A} \frac{x_j}{x_1} \right) d\mu_j \quad (2.22)$$

或

$$-dr = \sum_j \left(\frac{n_j^s}{A} - \frac{n_1^s}{A} \frac{x_j}{x_1} \right) RT d \ln a_j \quad (2.23)$$

对于二组分体系

$$-d\gamma = \left(\frac{n_2^s}{A} - \frac{n_1^s}{A} \frac{x_2}{x_1} \right) d\mu_2 \quad (2.24)$$

或

$$-dr = \left(\frac{n_2^s}{A} - \frac{n_1^s}{A} \frac{x_2}{x_1} \right) RT d \ln a_2 \quad (2.25)$$

比较式 (2.18) 与 (2.22) 和式 (2.19) 与 (2.23) 可知

$$\Gamma_2^{(s)} = \left(\frac{n_2^s}{A} - \frac{n_1^s}{A} \frac{x_2}{x_1} \right) \quad (2.26)$$

由此可见, Gibbs 表面吸附量 $\Gamma_2^{(s)}$ 的物理意义是: 单位面积表面相与含有同量溶剂的溶液相比所含溶质过剩之量。它的单位是 mol/cm^2 。

Gibbs 吸附公式是表面化学中的基本公式,它描述吸附量、表面张力、体相浓度三者间的定量关系。其应用并不限于溶液表面,可用于一切界面。当然,用于不同界面时,表面张力、表面过剩、体相浓度必须是相应体系和界面的数值,切不可混淆。对于流体界面,Gibbs 公式主要用于研究界面上的吸附;对于非流体界面,如固-气或固-液界面,则可用它从实验测定的吸附数据计算界面能量的变化。

为推算溶质在表面上的吸附,式 (2.18) 可写作

$$\Gamma_2^{(s)} = - \frac{1}{2.303RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \lg a_2} \right)_T \quad (2.27)$$

当溶液浓度很小时,可用浓度 c 代替活度 a , 于是得到

$$\Gamma_2^{(s)} = - \frac{1}{2.303RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \lg c_2} \right)_T \quad (2.28)$$

Gibbs 公式表明,若表面张力随溶液浓度升高而降低, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$ 为负值,吸附量为正值,这是表面活性物质的情形;若表面张力随浓度增加而升高,则 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$ 为正值,吸附量为负值,这是表面非活性物质的情形。这指示表面活性物质溶液表面层中溶质浓度应大于内部,而表面非活性物质溶液表面上溶剂所占的比例将大于在溶液内部的比例。对溶质来说,前者叫做正吸附,后者叫做负吸附。

虽然 Gibbs 规定表面过剩或吸附量的方法很巧妙,Gibbs 公式的热力学推导也是严格的,但要使人完全放心,还需经过实验验证。这个工作直到 Gibbs 导出此式 50 年后才由 McBain 和他的学生们完成^[23,24]。他们设计了一个装置,让一个刀片以 11m/s 的速度

迅速刮过溶液表面，刮下一薄层液体，其厚度约 0.1mm。根据被刮下液体的重量 W 和浓度 c 以及溶液浓度 c_0 和刮过的面积 A ，以每克溶剂含有溶质克数表示溶液浓度时，可按下式计算出吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$ ：

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{(c - c_0)W}{A(1 + c)}$$

表 2.4 列出他们的一些典型结果，并与应用 Gibbs 公式自 γ - $\lg c$ 曲线计算出的数值相比较。

表 2.4 Gibbs 公式的实验检验

溶液	浓度 (mol/dm ³)	吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$ (g/cm ²)	
		McBain 实验值	Gibbs 公式计算值
对苯胺-水	1.85×10^{-2}	6.1×10^{-10}	5.2×10^{-10}
对苯胺-水	1.63×10^{-2}	4.6×10^{-10}	4.9×10^{-10}
苯酚-水	2.18×10^{-2}	4.1×10^{-10}	4.8×10^{-10}
正己酸-水	2.59×10^{-2}	5.1×10^{-10}	6.5×10^{-10}
氯化钠-水	2.0	-0.43×10^{-10}	-0.37×10^{-10}

McBain 等的实验结果不但证明溶液表面有吸附，而且证明表面非活性物质在表面上被负吸附。考虑到实验上的困难，表 2.4 所示实验值与 Gibbs 公式计算值的相符程度是令人满意的。

此后，随着技术的进步，又有人用放射性示踪法直接测定表面区域溶质的浓度以计算表面过剩量，结果与 Gibbs 公式计算值相符很好，进一步证明了 Gibbs 公式的正确性。图 2.9 示出 Tajima 等^[25,26]用放射性示踪法测定的十二烷基硫酸钠表面吸附结果，图上的点是实验测定值，线是用 Gibbs 公式自 γ - $\lg c$ 曲线计算的。两者几乎完全一致。

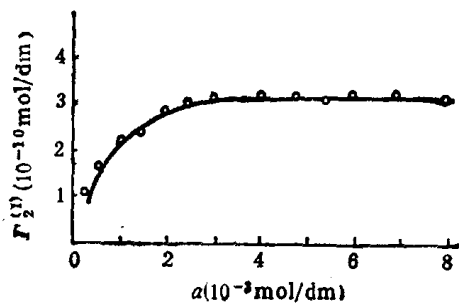


图 2.9 放射示踪法测定 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的表面吸附^[26]
○为实验值；——为 Gibbs 公式计算曲线

此外，还曾用泡沫法^[27]直接测定十二烷基硫酸钠的吸附，用乳状液法测定十二烷基硫酸钠在癸烷-水界面上的吸附^[28]，以检验 Gibbs 公式对不同界面的适用性。大量实验结果皆说明 Gibbs 公式是正确的，可以放心地用作研究吸附及许多有关过程的基础。

§ 2.6 各种吸附定义与换算^[29,30]

在表面区域中划定表面位置的标准如果不同,相应的吸附量自然也不同。如果分别采用使溶质(2)的过剩为零、总摩尔数过剩为零、总质量过剩为零或总体积过剩为零的规定,可得相应的吸附量 $\Gamma_1^{(2)}$, Γ_2^N , Γ_1^N , Γ_2^m , Γ_1^m 或 Γ_2^V , Γ_1^V 等。Guggenheim 和 Adam^[29] 讨论了各种吸附量的意义及相互关系。现说明如下:

$\Gamma_2^{(1)}$: 单位面积表面相与含同量溶剂的体相相比,溶质的过剩量。

$\Gamma_1^{(2)}$: 单位面积表面相与含同量溶质的体相相比,溶剂的过剩量。

Γ_2^m, Γ_1^m : 单位面积表面相与含相同质量的体相相比溶质或溶剂的过剩量。

Γ_2^N, Γ_1^N : 单位面积表面相与含相同分子数目的体相相比,溶质或溶剂的过剩量。

Γ_2^V, Γ_1^V : 单位面积表面相与同体积的体相相比,溶质或溶剂的过剩量。

下面举例说明各种吸附量的意义。设有乙醇水溶液,摩尔分数为 0.5。今将其刮下一薄层,表面面积为 $A \text{ cm}^2$, 分析得知此薄层含 10mol 水和 30mol 乙醇。水和乙醇分子量分别为 18 和 46, 摩尔体积为 18 和 58.5 cm^3 。此体系各种表面过剩量及吸附量数值如下:

划定规定	水 (mol)	乙醇 (mol)	吸附量 (mol/cm ²)	
溶剂过剩为零	表面层	10	30	$\Gamma_2^{(1)} = 20/A$
	作比较溶液	10	10	
	过剩	0	20	
溶质过剩为零	表面层	10	30	$\Gamma_1^{(2)} = -20/A$
	作比较溶液	30	30	
	过剩	-20	0	
总摩尔数相同	表面层	10	30	$\Gamma_1^N = -10/A$
	作比较溶液	20	20	
	过剩	-10	10	$\Gamma_2^N = 10/A$
总质量相同	表面层	10	30	$\Gamma_1^m = -14.4/A$
	作比较溶液	24.4	24.4	
	过剩	-14.4	5.6	$\Gamma_2^m = 5.6/A$
总体积相同	表面层	10	30	$\Gamma_1^V = -15.3/A$
	作比较溶液	25.3	25.3	
	过剩	-15.3	4.7	$\Gamma_2^V = 4.7/A$

在计算 Γ_1^V 和 Γ_2^V 时我们假设溶液中各组分的摩尔体积和纯组分时一样。严格的计算应当用偏摩尔体积并考虑表面相中物质的摩尔体积与内部的差别。后者是难于由实验测定的,幸而这种差别一般很小,可忽略不计。

各种吸附量可通过一定的关系相互换算^[30]。各种划定表面的原则可用一个通式来表达:

$$n_1^s P_1 + n_2^s P_2 = 0 \quad (2.29)$$

其中 P_1, P_2 代表溶剂和溶质对体系某一指定性质¹⁾的偏摩尔数量; n_1^s, n_2^s 是它们的表

1) 由划定表面的原则,或者说由表面过剩量的定义决定。

面过剩量。式(2.29)的意义是：各组分的表面过剩量对体系性质 P 的贡献总和为零。

对于二组分体系，恒温下式(2.16)写作

$$-d\gamma = \frac{1}{A} (n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2) \quad (2.30)$$

规定溶剂过剩为零时，

$$\Gamma_1^D = -\frac{d\gamma}{d\mu_2}$$

规定总质量过剩为零时，则

$$-d\gamma = \frac{1}{A} [(n_1^\sigma)_m d\mu_1 + (n_2^\sigma)_m d\mu_2] \quad (2.31)$$

此时，式(2.29)具体化为

$$n_1^\sigma M_1 + n_2^\sigma M_2 = 0 \quad (2.32)$$

结合式(2.31)(2.32)并应用 Gibbs-Duhem 关系，得到

$$-\frac{d\gamma}{d\mu_2} = \frac{1}{A} \left[(n_2^\sigma)_m \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{M_2}{M_1} \right) \right]$$

即

$$\Gamma_1^D = \Gamma_2^m \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{M_2}{M_1} \right)$$

用类似的方法可以导出各种吸附量的相互关系为

$$\Gamma_1^D = \Gamma_2^m \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{M_2}{M_1} \right) = \Gamma_2^N \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \right) = \Gamma_2^V \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.33)$$

应用此式于上述乙醇-水体系可自乙醇的吸附量 Γ_2^D 推算它的其他各种吸附量值：

$$\Gamma_2^m = 20 / \left(1 + \frac{0.5}{0.5} \times \frac{46}{18} \right) = 5.6 \text{ mol/Acm}^2$$

$$\Gamma_2^N = 20 / \left(1 + \frac{0.5}{0.5} \right) = 10 \text{ mol/Acm}^2$$

$$\Gamma_2^V = 20 / \left(1 + \frac{0.5}{0.5} \cdot \frac{58.5}{18.0} \right) = 4.7 \text{ mol/Acm}^2$$

与前面所得结果相同。

§ 2.7 Gibbs 吸附公式对非电解质溶液表面的应用^[31]

非电解质二元溶液表面吸附量可应用式(2.27)或(2.28)自实验测定的表面张力与浓度关系计算。在一定温度下吸附量对浓度的曲线叫做吸附等温线。一般表面活性物质在溶液表面的吸附等温线都具有图 2.9 所示的形式，这与 Langmuir 在研究气体在固体上吸附时提出的单分子层吸附理论等温线的形式相同。将 Gibbs 吸附公式与 Szyszkowski 公式结合可得

$$\Gamma = \frac{\gamma_0 b}{RT} \frac{c}{a + c} \quad (2.34)$$

这是典型的 Langmuir 型等温线公式。浓度很小时 ($c \ll a$)，吸附量随浓度直线上升，

直线斜率为

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{\gamma_0 b}{aRT} \quad (2.35)$$

浓度很大时 ($c \gg a$), 吸附趋向饱和值 Γ_m

$$\Gamma_m = \frac{\gamma_0 b}{RT} \quad (2.36)$$

但是, 这并不表明溶液表面吸附必定是单分子层吸附, 因为严格而论, Langmuir 公式应用于溶液表面只能算是经验的。事实上, 已有人提出溶液表面吸附可以是多分子层的看法。不过, 在多数情况下, 溶液表面吸附的单分子层模型还是极好的近似。溶质分子在表面上平均占有面积的数据可以说明这一点。

由于 Gibbs 吸附量是表面过剩量, 在计算分子平均占有面积时应包括吸附分子和构成表面本底浓度的分子的数目。

但是, 当溶液浓度很小, 它所引起的溶质在表面层中的本底浓度比吸附量要小得多时, 可将 $\Gamma_2^{(D)}$ 看作表面浓度, 可按下列式计算平均分子面积 a

$$a = \frac{10^{16}}{\Gamma_2^{(D)} \times N_{Av}} \quad (2.37)$$

一般表面活性剂溶液都属于这种情况。

§ 2.8 Gibbs 吸附公式对电解质溶液表面的应用^[22,31]

表面活性电解质水溶液表面吸附问题要复杂得多, 因为溶液中必然存在多个吸附品种, 包括构成电解质解离平衡的离子和分子, 水解离出的 H^+ 和 OH^- 及可能存在的水解产物。因此, 研究电解质溶液表面吸附时, 须分别不同情况考虑多品种的吸附平衡及与其他平衡间的关系。但是, 根据 Gibbs 吸附量的定义, 各种离子吸附量的关系应符合电中性原则, 即

$$\sum_i \Gamma_i^{(+) } = \sum_j \Gamma_j^{(-) } \quad (2.38)$$

其中 i 和 j 分别代表各种正离子和负离子。下面按电解质的性质分别讨论:

1. 1-1 价强电解质(无水解作用)

以 Na^+R^- 水溶液为例, Gibbs 公式写作

$$-d\gamma = RT(\Gamma_{Na^+}^{(+) } d \ln a_{Na^+} + \Gamma_{R^-}^{(-) } d \ln a_{R^-} + \Gamma_{H^+}^{(+) } d \ln a_{H^+} + \Gamma_{OH^-}^{(-) } d \ln a_{OH^-}) \quad (2.39)$$

根据电中性原则和水的电离平衡,

$$\Gamma_{Na^+}^{(+)} + \Gamma_{H^+}^{(+)} = \Gamma_{R^-}^{(-)} + \Gamma_{OH^-}^{(-)}$$

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K_w$$

一般情况下, Na^+ 浓度远大于 H^+ 的浓度, 故 $\Gamma_{Na^+}^{(+)} \gg \Gamma_{H^+}^{(+)}$; R^- 为表面活性离子, OH^- 为表面非活性, 则 $\Gamma_{R^-}^{(-)} \gg \Gamma_{OH^-}^{(-)}$ 。于是,

$$\Gamma_{Na^+} = \Gamma_{R^-}$$

式 (2.39) 变为

$$-d\gamma = RT\Gamma_R^{(1)} d\ln a_{Na^+} a_{R^-} \quad (2.40)$$

根据电解质溶液理论,此类电解质溶液的离子活度有如下关系:

$$a_{Na^+} a_{R^-} = m_{Na^+} \cdot m_{R^-} \cdot f_{\pm}^2 = (m_{Na^+ R^-} f_{\pm})^2$$

其中 m 代表电解质浓度, f_{\pm} 为电解质平均活度系数, 对于电解质稀溶液, 可按 Debye-Hückel 理论得到活度系数:

$$\ln f_{\pm} = -K |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}$$

Z_+ 和 Z_- 分别为正负离子的价数; K 是常数; μ 是离子强度, $\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$, 此处 i 代表溶液中存在的 i 种离子. 于是式 (2.38) 变为

$$-d\gamma = 2RT\Gamma_R^{(1)} d\ln m_{R^- Na^+} f_{\pm} = RT\Gamma_R^{(1)} (d\ln m_{Na^+} + d\ln m_{R^-} + 2d\ln f_{\pm}) \quad (2.41)$$

在溶液浓度足够低时, f_{\pm} 接近于 1, 上式近似为

$$-d\gamma = 2RT\Gamma_R^{(1)} d\ln m_{Na^+ R^-} \quad (2.42)$$

对于任意价数的强电解质, 此式一般化为

$$-d\gamma = XRT\Gamma_R^{(1)} d\ln m \quad (2.43)$$

其中 X 是每个表面活性分子完全解离时形成的离子数.

若在溶液中加入与表面活性离子具有共同反离子的中性盐, 例如在 $R^- Na^+$ 中加入 $NaCl$, 使溶液离子强度恒定. 根据 Debye-Hückel 理论, 对于指定的体系, 恒温、恒离子强度时电解质平均活度系数不变. 此时, 表面活性离子的反离子浓度亦不变, 于是式 (2.39) 变为

$$-d\gamma = RT\Gamma_R^{(1)} d\ln m_{R^-} = RT\Gamma_R^{(1)} d\ln m_{Na^+ R^-} \quad (2.44)$$

在导出式 (2.44) 时还忽略了中性盐中与表面活性离子同号的离子的吸附. 因为此离子是表面非活性的, 并且与强烈吸附的离子同号相斥, 故其吸附量很小, 可忽略不计.

还有两种情况. 一是存在少量具有共同反离子的中性盐, 活度以 a_{\pm} 代表, 则 Gibbs 公式应取下列形式:

$$-d\gamma = yRT\Gamma_R^{(1)} d\ln a_{Na^+ R^-} \quad (2.45)$$

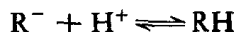
其中

$$y = 1 + \frac{a_{Na^+ R^-}}{a_{Na^+ R^-} + a_{\pm}} \quad (2.46)$$

另一种情况是加入过量无共同反离子的中性盐. 若此盐与表面活性离子无任何特殊相互作用, 在盐浓度恒定或保持溶液离子强度恒定时, 式 (2.42) 仍可应用, 不过这时反离子将相应改变.

2. 表面活性电解质发生水解

如果表面活性电解质 $Na^+ R^-$ 在水溶液中易于水解, 例如羧酸钠之类, 溶液中存在下列平衡:



$$K_A = \frac{a_{RH}}{a_{H^+} a_{R^-}} \quad (2.47)$$



$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (2.48)$$

则 Gibbs 公式写作

$$-d\gamma = RT[\Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\ln a_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} d\ln a_{\text{R}^-} + \Gamma_{\text{H}^+}^{(1)} d\ln a_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{HO}^-}^{(1)} d\ln a_{\text{OH}^-} + \Gamma_{\text{RH}}^{(1)} d\ln a_{\text{RH}}] \quad (2.49)$$

由于上述平衡, 溶液中各离子活度间有下列关系:

$$\begin{aligned} d\ln a_{\text{OH}^-} &= -d\ln a_{\text{H}^+} \\ d\ln a_{\text{R}^-} + d\ln a_{\text{H}^+} &= d\ln a_{\text{HR}} \end{aligned}$$

于是式(2.49)变为

$$\begin{aligned} -d\gamma &= RT[\Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\ln a_{\text{Na}^+} + (\Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} + \Gamma_{\text{RH}}^{(1)}) d\ln a_{\text{R}^-} \\ &\quad + (\Gamma_{\text{RH}}^{(1)} + \Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)}) d\ln a_{\text{H}^+}] \\ &= RT \left[\Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} + (\Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} + \Gamma_{\text{RH}}^{(1)}) d\ln a_{\text{R}^-} a_{\text{H}^+} \right] \quad (2.50) \end{aligned}$$

若加入过量的既有共同反离子又有缓冲作用的无机盐, 则式(2.50)简化为

$$-d\gamma = RT(\Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} + \Gamma_{\text{RH}}^{(1)}) d\ln m_{\text{R}^- \text{Na}^+} = RT \Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} d\ln m_{\text{R}^- \text{Na}^+} \quad (2.51)$$

其中 $\Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} = \Gamma_{\text{R}^-}^{(1)} + \Gamma_{\text{RH}}^{(1)}$, 可看作表面活性物质的总吸附量。

总之, 在表面活性 1-1 价电解质溶液中保持离子强度恒定、反离子浓度恒定及 pH 恒定条件下, Gibbs 公式取最简单的“1RT”形式, 并且可以用浓度代替活度数据。在没有任何无机盐的 1-1 价强电解质溶液中, 无任何水解作用时, Gibbs 公式取“2RT”形式[式(2.41)(2.42)], 只在浓度很稀时, 可以用浓度数据代替活度。已有人对这两种形式的 Gibbs 公式作过直接和间接的实验验证。Cockbain^[28] 直接测定十烷基硫酸钠在加盐和不加盐条件下在癸烷-水溶液界面上的吸附, 结果与计算值相符。赵国玺、孔渝华研究了十二烷基硫酸钠和八烷基硫酸钠的表面张力, 得出同一成分的溶液在恒离子强度及反离子浓度条件下的 $\frac{\partial \gamma}{\partial \lg a}$ 值比不加电解质时大一倍, 间接证明了 Gibbs 公式应分别采用 1RT 和 2RT 形式^[32]。

§ 2.9 表面活性剂在溶液表面上的吸附

应用 Gibbs 公式自实验测定的 $\gamma - \lg c$ 曲线可算出各种表面活性剂在各浓度下的吸附量 $\Gamma_s^{(1)}$, 再根据式(2.37)可算出每个吸附分子在表面上所占的平均分子面积 a 。结果表明, 各种类型的表面活性剂的吸附量都是先随溶液浓度上升迅速变大, 再逐步趋向饱和值 Γ_{∞} , 相应的分子面积则逐步变小, 趋向最小值 a_{\min} 。在溶液浓度低时, 每个吸附分子所占表面积比分子本身的最大面积要大许多倍。考虑到疏水效应, 这时吸附分子在表面上可能的状态是将极性头埋入水中, 非极性尾巴以平躺式暴露于空气之中[图 2.10(a)]。从 Traube 规则出发也可以得出同样的看法^[1]。不过这只是一种可能, 无论如何, 这时分子在表面上是可以自由活动的。达到饱和吸附时, 分子平均面积一般比分子最大截面积小很多, 而大于碳氢链的截面积。例如从结构数据知道碳氢链的截面积约为 20 \AA^2 , 十二烷基硫酸离子的最大截面积(平躺时)约为 100 \AA^2 , 而它在饱和吸附时的 a_{\min} 约为 50 \AA^2 , 在 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ 溶液表面上则约为 43 \AA^2 。这说明吸附分子不可能平躺在

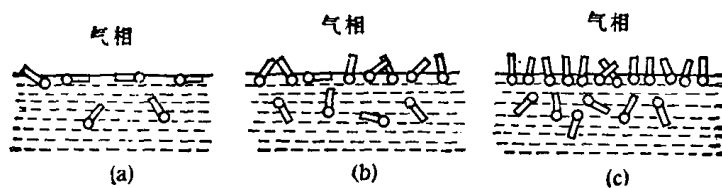


图 2.10 吸附分子在表面上的一些状态(示意图)

表面上。另外,实验测定同系物的 a_{\min} 并不随链长增加而变大,也说明饱和吸附时吸附分子应取大致直立的形式排列,以极性头插入水中,非极性部分伸入气相[图 2.10(c)]。

表面活性剂分子在溶液表面的吸附特性可藉两个数量来表示,一是达到饱和吸附的最低浓度;二是饱和吸附量。前者大致在临界胶团浓度的 $3/4$ 处^[33],故 cmc 值可体现这一特性。饱和吸附量的大小取决于(1)分子(或离子)自身横截面积;(2)它们之间的相互作用^[34],分别说明如下:

1. 分子(或离子)的横截面积

直链表面活性剂分子的横截面积一般取决于亲水基的大小。亲水基大的饱和吸附量小些,例如负离子型表面活性剂中羧酸盐的饱和吸附量一般大于硫酸盐和磺酸盐的;季铵盐型表面活性剂 $RN^+(R')_3X$ 中 R' 较大者饱和吸附量较小;聚氧乙烯型非离子表面活性剂的饱和吸附量随聚氧乙烯链长增加而下降。这些都是亲水基大小变化的结果,一些实例示于表 2.5。

疏水基结构变化同样影响分子截面积。通常支链结构使分子截面积变大;饱和吸附量

表 2.5 一些表面活性剂水溶液的饱和吸附量 (Γ_m) 和最小分子面积 (a_{\min})^[34]

表面活性剂	Γ_m (mol/cm ²)	a_{\min} (Å ²)
$n-C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	2.7×10^{-10}	61
$n-C_{14}H_{29}N^+(C_2H_5)_3Br^-$	1.9×10^{-10}	89
$n-C_{16}H_{33}N^+(C_2H_5)_3Br^-$	1.8×10^{-10}	91
$n-C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Br^-$	2.6×10^{-10}	64
$n-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$	3.0×10^{-10}	56
$n-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$	2.6×10^{-10}	65
$n-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_9H$	2.3×10^{-10}	73
$n-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	1.9×10^{-10}	86
$n-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	2.8×10^{-10}	59
$(CH_3)_2CH(CH_2CH)_6C_6H_4SO_3Na$	2.4×10^{-10}	69
$CF_3(CF_2)_6COONa$	3.1×10^{-10}	54
$(CF_3)_2CF(CF_2)_4COONa$	2.9×10^{-10}	58

变小。例如异构十二烷基苯磺酸钠的饱和吸附量小于正十二烷基苯磺酸钠的;全氟正辛酸钠的饱和吸附量大于全氟 6,6-二甲基己酸钠的(参见表 2.5)。另外,氟原子取代氢原子所构成的氟表面活性剂的横截面积比相应的碳氢表面活性剂大,吸附量则较小。

2. 分子(或离子)间的相互作用

离子型表面活性剂饱和吸附时的 a_{\min} 总是大于亲水基大小相近的非离子型表面活性

剂的,这是离子间电性排斥的结果。例如十烷基硫酸钠水溶液的 a_{\min} 约为 50 \AA^2 , 而十烷基甲基亚砷的 a_{\min} 则只约为 31 \AA^2 。溶液加盐以后离子型表面活性剂的 a_{\min} 明显变小, 例如十二烷基硫酸钠溶液中加入 NaCl 成 0.1 mol/dm^3 溶液, a_{\min} 由约 50 \AA^2 降至约 43 \AA^2 , 这主要因为反离子更多地进入吸附层, 减小了吸附离子间的排斥作用。加盐对非离子表面活性剂的饱和吸附量有时也有影响, 但不像离子型那么显著。例如, 十烷基甲基亚砷的 a_{\min} 因加入 NaCl (成 0.1 mol/dm^3 溶液) 而从 31 \AA^2 变至 29 \AA^2 。这一般归之于加盐后削弱了亲水基的水化程度。表面活性剂疏水链增长常使饱和吸附量稍有增加, 这被认为是疏水链相互作用增强的结果。但是, 碳原子数超过 16 的离子型表面活性剂的饱和吸附量反而降低, 有可能是由于长链卷曲使分子面积增加。

§ 2.10 溶液表面吸附层状态方程

表面活性剂在溶液表面吸附的理论和实际意义主要在于: (1) 改变液体表面组成; (2) 改变液体表面性质, 首先是力学性质, 即降低表面张力。吸附层状态方程表示出两者间的定量关系。吸附层状态方程可以从实验数据归纳得到, 也可以从一定的理论模型演绎而来。后者更可加深对溶液表面结构的了解。已经建立的理论模型主要有两种, 即二度空间气体模型和二度空间溶液模型。本节主要介绍前者。

将实验得到的表面张力与浓度关系与 Gibbs 吸附公式结合, 便可得出表面状态方程。实验表明, 在浓度足够低时表面活性剂溶液的表面张力随浓度增加而线性降低, 令表面张力降低值 $\gamma_0 - \gamma = \pi$, π 称作表面压。 π 的物理意义可这样来理解: 以适当装置使溶液表面与溶剂表面被浮片隔开, 由于两边表面张力不同, 浮片受到合力 $\gamma_0 - \gamma$, 此力等效于把浮片压向溶剂一方的二度空间压力, 故称作表面压 π 。它的单位与表面张力相同。在式 (2.4) 可以成立的条件下,

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = kc \quad (2.52)$$

与 Gibbs 公式结合, 得到

$$\Gamma = \frac{kc}{RT} \quad (2.53)$$

及

$$\pi A = RT \quad (2.54)$$

其中 A 为 1 mol 吸附分子所占表面积。式 (2.54) 即表面吸附层在浓度很小时的状态方程。它与三度空间理想气体状态方程非常相似, 不同之处只是表面压代替了气体压力, 吸附分子的摩尔面积代替了气体的摩尔体积。这是建立二度空间气体模型的依据。此模型把吸附分子看作在表面上可以自由运动的质点, 具有平动能。表面压被当作运动着的吸附分子撞击浮片的结果, 就象气体压力是运动着的气体分子撞击器壁的结果一样。从这个模型出发可以从理论上导出二度空间理想气体的状态方程, 式 (2.54)^[5]。图 2.11 是溶液表面吸附膜 $\pi - a$ 关系接近理想情况的一个实例。(a 为每分子所占面积, $a = A/N_A$, N_A 为 Avogadro 常数) 图 2.12 示出一些可溶脂肪酸的 $\pi a - \pi$ 图。在无限稀释情况下, 各条曲线皆趋向同一极限 πa 值 $\sim 4 \times 10^{-18} \text{ mN} \cdot \text{m}$; 而 20°C 时的 kT 值 (k 为

Boltzmann 常数)为 $4.04 \times 10^{-18} \text{mN} \cdot \text{m}$, 说明在浓度足够稀时式 (2.54) 是正确的。短碳链(碳原子数 <6)的脂肪酸溶液的 πa 值起初大致恒定, π 变大到一定值以上再随 π 值而上升; 碳链长度大于 6 的脂肪酸溶液的 πa 值则先随 π 变大而下降, 经过一个最低点再随 π 增加而上升。这也与实际气体的 $PV-P$ 图相似, 都是体系非理想性的表现。二度空间气体理论也把这种非理想性归之于吸附分子占有面积和存在相互作用两个因素, 并分别进行校正以导出可代表较大 π 值时的状态方程。

先考虑对分子本身占有面积的校正。若 1mol 分子独占的面积(其他分子不可进入的)为 A_0 , 则表面吸附分子的有效活动面积为 $A - A_0$, 于是式 (2.54) 变为

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (2.55)$$

或

$$\pi A = RT + \pi A_0$$

这就是 Volmer^[36] 公式, 代表 πA 随 π 线性上升部分。

关于吸附分子间相互作用的影响, 有两种表示方法。一是鉴于这种相互作用使 π 偏离理想值, 将式 (2.55) 改写为

$$\pi(A - A_0) = xRT \quad (2.56)$$

这是二度空间 Amagat 方程, 其中 $1/x$ 可看作表面压的有效系数。此式对图 2.12 所示各曲线的上升部分适用。 A_0 均约为 25\AA^2 时, x 值分别为^[37]: $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, 0.73; $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, 0.63; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$, 0.43; $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$, 0.4。另一种处理方法是把表面压看作由动能成分 π_k 和相互作用成分 π_{int} 组成^[33]

$$\pi = \pi_k + \pi_{int} \quad (2.57)$$

其中 π_k 符合 Volmer 公式。 π_{int} 可来自不同性质的相互作用, 主要是疏水基间的相互作用 π_s 和亲水基间的相互作用 π_e 。疏水基间的相互吸引作用使表面压变小, 故 π_s 为负值。 Hedge^[38], Smith^[39], de Boer^[40] 和 Gershfeld 与 Pagano^[41] 等采用与实际气体的 van der Waals 方程相似的关系来表示 π_s :

$$\pi_s = -K/a^2 \quad (2.58)$$

当 π_s 以 mN/m 为单位, a 以 \AA^2 为单位时, Smith 得出 $K = 3600n$, n 为疏水基的碳原子数。 Guastalla^[42] 从非离子表面活性剂溶液在每个吸附分子所占面积很大时的数据归纳出:

$$\pi_s = -K'/a^{\frac{3}{2}} \quad (2.59)$$

其中 $K' \approx 400n$ 。对于离子型表面活性剂 π_e 为带电头基之间的电排斥作用对表面压的贡献, π_e 的数值应是正的。 Davies^[43] 应用 Poisson-Boltzmann 方程及 Gouy-Chapmann 双电层理论, 从吸附单分子层的解离和形成双电层所做的电功导出 π_e 公式。他作了下列假定: (1) 表面电荷均匀分布; (2) 反离子不进入吸附单分子层; (3) 反离子可看作点电荷; (4) 在长链离子附近, 基底的介电常数不发生变化, 从而得出

$$\pi_e = \frac{2kT}{B} \sqrt{c_c} \left\{ \cosh \sinh^{-1} \left(\frac{B}{a\sqrt{c_c}} \right) - 1 \right\} \quad (2.60)$$

其中 a 为分子面积 c_c 为反离子浓度 (mol/dm^3), k 为 Boltzmann 常数。对于 1-1 价电解质水溶液, 25°C 时 B 值为 $134 \text{\AA}^2 \text{分子}^{-1} \text{mol}^{\frac{1}{2}} \text{dm}^{-\frac{3}{2}}$ 。图 (2.13) 示出按照式 (2.60) 得出的不同反离子浓度时 1-1 价离子型表面活性剂的 π_e 值与分子面积关系^[33]。定性地说, 式 (2.60) 对无特性相互作用时盐浓度影响的描述是正确的; 定量地看, 多数人认为式 (2.60)

高估了电性排斥对表面压的贡献^[44,45]。Mingins 等^[45,46]研究了不同温度和反离子浓度时十八烷基硫酸钠和溴化十八烷基三甲铵在空气-水和油-水界面的性质,结果表明,甚至在溶液极稀、分子占有面积很大时($a > 1000 \text{ \AA}^2$),式(2.60)预示的结果也偏离约 25% 之多;而在 $a < 1000 \text{ \AA}^2$ 时偏差就更大。不过,有时在有限范围内,误差刚好互相抵消,也可得到相符的结果^[47]。由于除非在表面电荷和反离子浓度都很小的情况下,式(2.60)的前提假设并不合理,理论结果与实际有较大偏差也就是自然的了。

总之,二度空间气体模型的突出特点是物理图象清晰,主要参数也易于与分子性质

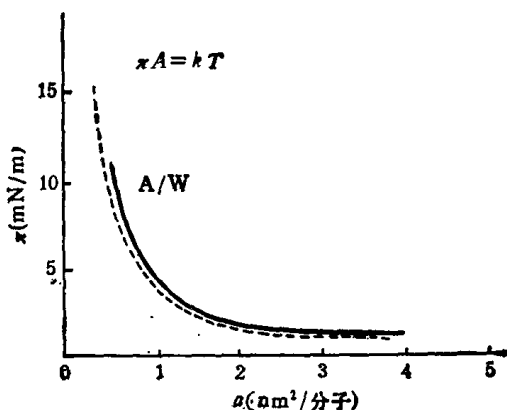


图 2.11 溴化十六烷基三甲铵溶液表面压与分子面积关系

相联系;但所得状态方程尚不很成功。除上述 π_e 理论值与实验值的偏差外, π_e 的计算公式[式(2.58)和(2.59)]也只能在有限范围内应用。Mingins 等^[45]在上述工作中还指出,在 π_e 偏差 25% 的同时,理论 π 值比实验值高出 40%,说明 π_e 也有明显偏差。

一般来说,二度空间气体模型更多用于不溶膜研究(参见第四章)。此模型的主要困

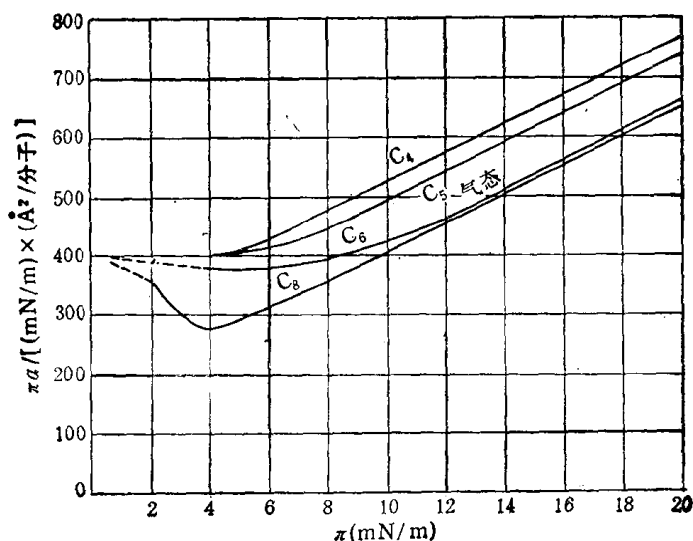


图 2.12 一些可溶于水的脂肪酸 $\pi a - \pi$ 图

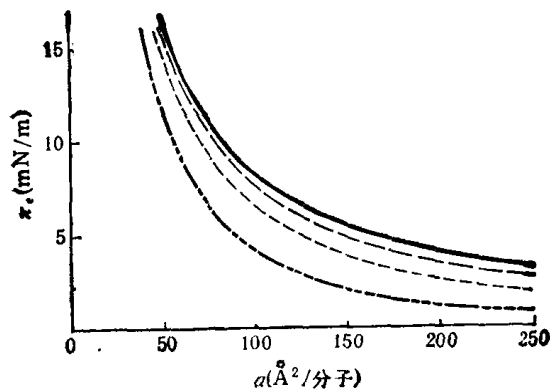


图 2.13 按式 (2.60) 计算的不同电解质浓度时 1-1 价离子型表面活性剂溶液的 π_s 。盐浓度 (1-1 价盐):
 —— $c \leq 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; - - - - $c = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
 - · - · - $c = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ ······ $c = 1 \text{ mol/dm}^3$

难在于液体的分子理论一直落后于气体和固体的。按照 Temperley^[48] 的看法,液体分子理论“连液态氩那样简单的液体分子间相互作用也还不能确切描述”。由此可见,表面活性溶液表面吸附实验结果与二度空间气体模型理论结果不能定量地相符是不足为奇的。

§ 2.11 Butler 公式与表面状态方程^[33]

化学势的定义是

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} (j \neq i) \quad (2.61)$$

即,在强度变数恒定的条件下增加 1mol 组分 i 时,体系 Gibbs 自由能的增量与体系成分的关系是

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T; P) + RT \ln a_i \quad (2.62)$$

其中 a_i 为 i 组分之活度; $\mu_i^\circ(T, P)$ 为 $a_i = 1$ 时 i 之化学势,称其为标准化学势。它是温度和压力的函数。

对于表面相,亦应有类似关系,但此类体系多一对共轭变数 γ 和 A , 其中 γ 为强度变数。故与 μ_i 相应的数量应该是

$$\mu_i^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \gamma, n_j} \quad (2.63)$$

并且在一定的 T, P, γ 时得

$$G = \sum_i n_i \mu_i^* \quad (2.64)$$

另一方面,自表面的热力学基本公式

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i d(n_i^a + n_i^b + n_i^s) \quad (2.65)$$

可得

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^a} \right)_{T, P, A, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^b} \right)_{T, P, A, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^s} \right)_{T, P, A, n_j} = \mu_i^a = \mu_i^b = \mu_i^s \quad (2.66)$$

μ_i^s 与 μ_i^* 不同,通过变数转换可得

$$\mu_i^* = \mu_i^s + \gamma \bar{A}_i$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{\ominus s} + RT \ln a_i^s - \gamma \bar{A}_i$$

也可写作 $\mu_i^s = \mu_i^{\ominus s} + RT \ln f_i^s x_i^s + \pi \bar{A}_i$ (2.67)

这就是 Butler 公式^[49], 其中 \bar{A}_i 为 i 组分的偏摩尔面积。此式可应用于体系任何成分, 是二度空间溶液理论的基本公式。

联合式 (2.62), (2.66) 和 (2.67), 并引入活度系数 f_i :

$$a_i^a = f_i^a x_i^a \quad a_i^s = f_i^s x_i^s \quad (2.68)$$

立即得到

$$\pi = \frac{\mu_i^{\ominus a} - \mu_i^{\ominus s}}{\bar{A}_i} - \frac{RT}{\bar{A}_i} \ln \frac{f_i^s x_i^s}{f_i^a x_i^a} \quad (2.69)$$

$\pi = 0$ 时得到

$$\exp \frac{\mu_i^{\ominus a} - \mu_i^{\ominus s}}{RT} = \left[\frac{f_i^s x_i^s}{f_i^a x_i^a} \right]_{\pi=0} \quad (2.70)$$

令

$$Q_i^{\ominus} = \exp \left(\frac{\mu_i^{\ominus s} - \mu_i^{\ominus a}}{RT} \right) \quad (2.71)$$

Q_i^{\ominus} 是组分 i 的特性参数, Q_i^{\ominus} 越大吸附性越弱。于是, 式 (2.69) 写作

$$f_i^s x_i^s = \frac{f_i^a x_i^a}{Q_i^{\ominus}} \exp - \frac{\pi \bar{A}_i}{RT} \quad (2.72)$$

此式可看作通用的表面状态方程, 可应用于一切体系的任一组分。但是, 对于溶质, Q_i^{\ominus} 值不易得到, 应用上最方便的是用于溶剂, 因为对于纯溶剂

$$\mu_1^{\ominus a} = \mu_1^a = \mu_1^s = \mu_1^{\ominus s} \quad (2.73)$$

于是式 (2.72) 变为

$$f_1^s x_1^s = f_1^a x_1^a \exp \frac{-\pi \bar{A}_1}{RT} \quad (2.74)$$

对于稀溶液 $f_1^a x_1^a \approx 1$, 则

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{A}_1} (\ln f_1^s + \ln x_1^s) \quad (2.75)$$

x_i^s 可以用单位表面上各组分的分子数表示为

$$x_i^s = \frac{n_i^s}{\sum_i n_i^s} \quad (i = 1, 2, 3, 4 \dots) \quad (2.76)$$

对于表面活性剂溶液可用 Γ_i 代替 n_i^s , 且各 Γ_i 间有下列关系:

$$\sum_i \Gamma_i \bar{A}_i = 1$$

于是

$$x_j^s = \frac{\Gamma_j}{\sum_i \Gamma_i} = \frac{1 - \sum_i \Gamma_i \bar{A}_i}{1 + \sum_i (\bar{A}_1 - \bar{A}_i) \Gamma_i} \quad (j \neq 1) \quad (2.77)$$

设表面层是理想的, 则

$$\pi = \frac{RT}{\bar{A}_1} \ln \frac{1 - \sum_i \Gamma_i \bar{A}_i}{1 + \sum_i (\bar{A}_1 - \bar{A}_i) \Gamma_i} \quad (j \neq 1) \quad (2.78)$$

若为单一非电解质溶液, 上式简化为

$$\pi = \frac{RT}{\bar{A}_1} \ln \frac{1 - \Gamma_2 \bar{A}_2}{1 + (\bar{A}_1 - \bar{A}_2) \Gamma_2} \quad (2.79)$$

其中 Γ_2 可用 1mol 吸附分子所占表面积 A 来表示 ($\Gamma_2 = \frac{1}{A}$), 于是

$$\pi = \frac{RT}{\bar{A}_1} \ln \left(1 - \frac{\bar{A}_1}{A + \bar{A}_1 - \bar{A}_2} \right) \quad (2.80)$$

无限稀释时, $A \gg \bar{A}_1$ 和 \bar{A}_2 , 上式变为

$$\pi A = RT$$

这就是无限稀释时吸附层的状态方程, 与二度空间理想气体状态方程相同。若为 1-1 价电解质溶液, 则

$$\begin{aligned} x_1^i &= \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + \Gamma_+ + \Gamma_-} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + 2\Gamma_2} = 1 + \frac{2\bar{A}_1}{A + 2\bar{A}_1 - \bar{A}_2} \\ \pi &= -\frac{RT}{A_1} \ln \left(1 - \frac{2\bar{A}_1}{A + 2\bar{A}_1 - \bar{A}_2} \right) \end{aligned} \quad (2.81)$$

无限稀释时变为

$$\pi A = 2RT \quad (2.82)$$

其中系数 2 是来自每个表面活性分子在溶液中解离出的离子数。

对于 1-1 价离子型表面活性剂溶液, 在一般浓度下, 式 (2.69) 写作

$$f_+^a f_-^a x_+^i x_-^i = \frac{f_+^a f_-^a x_+^a x_-^a}{Q_{\pm}^{\ominus}} \exp \frac{-\pi \bar{A}_{\pm}}{RT} \quad (2.83)$$

其中下标“ \pm ”代表表面活性离子及其反离子, 按电中性原则

$$x_+^i = x_-^i \quad (2.84)$$

于是

$$x_1^i + 2x_{+(-)}^i = 1 \quad (2.85)$$

自式 (2.83) 及 (2.84) 得到

$$x_{+(-)}^i = \frac{f_{\pm}^a}{f_+^a} \sqrt{\frac{x_+^a x_-^a}{Q_{\pm}^{\ominus}}} \exp \frac{-\pi \bar{A}_{\pm}}{2RT} \quad (2.86)$$

自式 (2.75) (2.85) 和 (2.86) 得到

$$\frac{1}{f_1} \exp -\frac{\pi A_1}{RT} + 2 \frac{f_{\pm}^a}{f_+^a} \sqrt{\frac{x_+^a x_-^a}{Q_{\pm}^{\ominus}}} \exp \frac{-\pi \bar{A}_{\pm}}{2RT} = 1 \quad (2.87)$$

其中 f_{\pm} 为离子型表面活性剂的平均活度系数。

若把相界面划在 $\bar{A}_1 = \frac{1}{2} \bar{A}_{\pm}$ 的地方, 则

$$\Gamma_1 + \Gamma_+ + \Gamma_- = \frac{2}{A_{\pm \min}} = 2\Gamma_m \quad (2.88)$$

式(2.87)变为

$$\pi = 2RT\Gamma_m \ln \left[2 \frac{f_{\pm}^a}{f_{\pm}^s} \sqrt{\frac{x_+^a x_-^a}{Q_{\pm}^{\ominus}} + 1} \right] \quad (2.89)$$

如果设表面层是理想的,上式变为

$$\pi = 2RT\Gamma_m \ln \left[2f_{\pm}^a \sqrt{\frac{x_+^a x_-^a}{Q_{\pm}^{\ominus}} + 1} \right] \quad (2.90)$$

式(2.89)和(2.90)预示与表面活性离子有共同反离子的无机盐对 $\pi-A$ 关系和表面吸附将有很大影响。因为,即使此无机盐对 Q_{\pm}^{\ominus} , \bar{A}_{\pm} , f_{\pm} 皆无影响,它也会改变 $x_+^a x_-^a$ 的数值,使得在同样表面活性离子浓度时 π 值变大,吸附量也变大。Lucassen-Reynders^[50] 和 Gavach 与 Davion^[51] 用此式说明电解质对溶液表面吸附的影响,并指示这种影响的实质是盐析作用。图 2.14^[33] 示出理论结果与实验结果的对照,两者相当一致。Gaines^[52] 还用此法成功地解释了表面非活性物质溶液的表面压为不大的负值的现象。

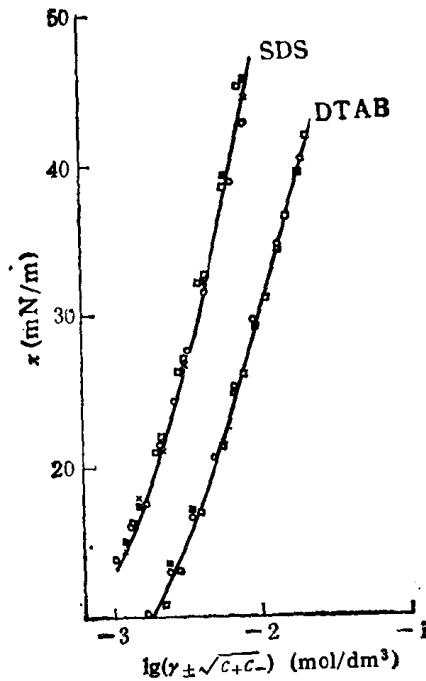


图 2.14 NaCl 对十二烷基硫酸钠和溴化十二烷基三甲铵水溶液表面压的影响。曲线是按式(2.84)计算结果^[33];点为实验值^[33]。×:0.05mol/dm³ ⊙:0.10 mol/dm³; ■:0.25mol/dm³; □:0.50mol/dm³。

另外,对于正离子型表面活性剂 (R^+A^-) 与负离子型表面活性剂 (R^-M^+) 混合溶液,根据式(2.83)可得

$$\begin{aligned} \frac{f_R^s + f_A^s - f_R^s - f_M^s + x_R^s + x_A^s - x_R^s - x_M^s}{f_R^a + f_A^a - f_R^a - f_M^a + x_R^a + x_A^a - x_R^a - x_M^a} &= \frac{1}{Q_{M^+R^-}^{\ominus} - Q_{R^+A^-}^{\ominus}} \exp \frac{\pi(\bar{A}_{R^+} + \bar{A}_{A^-} + \bar{A}_{R^-} + \bar{A}_{M^+})}{RT} \\ &= \frac{1}{Q_{R^+R^-}^{\ominus} - Q_{M^+A^-}^{\ominus}} \exp \frac{\pi(\bar{A}_{R^+} + \bar{A}_{R^-} + \bar{A}_{M^+} + \bar{A}_{A^-})}{RT} \end{aligned}$$

于是

$$Q_{M^+R^-}^{\ominus} - Q_{R^+A^-}^{\ominus} = Q_{R^+R^-}^{\ominus} - Q_{M^+A^-}^{\ominus} \quad (2.91)$$

已知 M^+A^- 为表面非活性物质(无机盐), $Q_{M^+A^-}^{\circ} \gg Q_{M^+R^-}^{\circ}$ 和 $Q_{R^+A^-}^{\circ}$, 上式指示 $Q_{R^+R^-}^{\circ}$ 必须 $\ll Q_{M^+R^-}^{\circ}$ 和 $Q_{R^+A^-}^{\circ}$, 即 R^+R^- 具有比 M^+R^- 和 R^+A^- 高得多的表面活性, 预示了正离子表面活性剂与负离子表面活性剂混合物有显著的增加表面活性的效果。

§ 2.12 吸附过程的标准热力学函数

1. 标准自由能

自式 (2.62) 和 (2.67), 根据平衡条件可得

$$\mu_i^{\circ s} - \mu_i^{\circ a} = RT \ln \frac{a_i^s}{a_i^a} - \pi \bar{A}_i \quad (2.92)$$

$\mu_i^{\circ s} - \mu_i^{\circ a}$ 即吸附标准自由能(改变值), 常用 $\Delta G_{i,d}^{\circ}$ 代表之。它既反映出无限稀释时该种分子的体表分布, 也显示出在标准状态下降低表面张力的能力, 所以是表面活性剂的特性参数。曾建议用下列方法确定 $\Delta G_{i,d}^{\circ}$ 的数值:

从无限稀释时 $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ 值计算 这是 Betts 和 Pethica^[54] 在 1957 年首先采用的, 他们

用有效表面压来表示溶质在表面层的活度 a^s

$$a^s = f^s \pi \quad (2.93)$$

用有效摩尔浓度 c (mol/dm³) 表示溶质在大块相中的活度:

$$a^a = f^a c \quad (2.94)$$

于是

$$-\Delta G_{i,d}^{\circ} = RT \ln \frac{f^s \pi}{f^a c} \quad (2.95)$$

故此法的标准状态是表面吸附层有效表面压为 1mN/m 和溶液内部活度为 1mol/dm³ 的状态。无限稀释时, 表面活度系数 f^s 和溶液活度系数 f^a 皆趋向于 1, 上式变为

$$-\Delta G_{i,d}^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = RT \ln \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} = RT \ln \left(-\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (2.96)$$

故可自无限稀释时的 $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ 值计算 $\Delta G_{i,d}^{\circ}$ 。从 $\left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0}$ 值计算 $\Delta G_{i,d}^{\circ}$ 还常采取另一种标准状态, 即采用与内部相同的浓度单位 (mol/dm³) 来表示表面层的活度 a^s ^[55],

$$a^s = \frac{f^s \Gamma}{\delta} \quad (2.97)$$

δ 为表面层厚度。根据 Gibbs 公式

$$a^s = f_s \frac{c}{\delta RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)$$

则

$$-\Delta G_{i,d}^{\circ} = RT \ln \frac{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0}}{\delta RT} = RT \ln \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} - RT \ln \delta RT \quad (2.98)$$

显然式 (2.96) 与 (2.98) 所得 $-\Delta G_{i,d}^{\circ}$ 相差 $RT \ln \delta RT$ 。后者的优点是过程起止态的活度单位相同, 于是作对数运算的数为无因次量。但这并不一定必要, 而由于表面层厚度 δ

不易确定,应用时难免主观任意性。

从无限稀释时的 γ - c 数据推算 ΔG_{ad}° 的主要缺点是此类数据不易准确测定,文献中这样的可靠数据很少。

从较大范围的 γ - c 关系计算 鉴于前一算法的缺点,许多人建议从较大浓度范围的数据,应用 Szyszkowski 公式或 Langmuir 公式来计算^[56-60]。

若 Szyszkowski 公式[式(2.3)]可代表溶液表面张力和浓度关系,则

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = -\frac{\gamma_0 b}{a}$$

故只要测得溶剂表面张力 γ_0 及 Szyszkowski 公式的常数 a 和 b 即可得到 $\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$ 值,代入式(2.96)或(2.98)可得到两种不同标准状态下的 ΔG_{ad}° ^[58]。

当然还可以采用其他的标准状态,例如,取表面层的标准状态为 $\Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_m$ 的状态(即半饱和吸附状态),内部仍以活度为 1 mol/dm^3 为标准状态,则 ΔG_{ad}° 的计算公式为^[59]:

$$\Delta G_{ad}^{\circ} = RT \ln a \quad (2.99)*$$

a 是 Szyszkowski 公式中的常数。Lange^[59,60] 从 Langmuir 公式的常数的物理意义出发也曾得出类似于式(2.99)的计算 ΔG_{ad}° 的公式。

这类方法的优点是无需无限稀释时的表面张力数据;缺点是 Szyszkowski 公式和 Langmuir 公式应用于溶液表面时都是经验的,而且这些公式常不能代表全浓度范围的实验结果,由此得出的 ΔG_{ad}° 将带有一定程度的不确定性。

从饱和吸附时的 γ - c 关系来计算 考虑到上述两类方法的缺点, Rosen 和 Aronson^[57] 建议把表面层的标准状态选作表面压为零的饱和吸附层,这是一个假想的状态,于是在饱和吸附的浓度范围内下式成立:

$$\Delta G_{ad}^{\circ} = RT \ln f^{\circ} c^{\circ} - \pi A_{\min} \quad (2.100)$$

当溶液内部活度系数可看作 1 时,

$$\Delta G_{ad}^{\circ} = RT \ln c^{\circ} - \pi A_{\min} \quad (2.101)$$

此法的优点是只要有了饱和吸附区的表面张力与浓度关系即可算出吸附过程标准自由能值,而这类数据比较容易测定或从文献中得到。但此法建议的标准状态是一种假想的、不可能存在的状态,因而不易理解。另外,这种计算方法暗示只要吸附达到饱和,吸附层除表面压数值变化外,状态总是一样的。此点尚需另外的证据。

尽管 ΔG_{ad}° 的计算方法有多种,各法又都有自身的弱点,但所得 ΔG_{ad}° 值仍显示同样的规律^[43]。主要有:(1) ΔG_{ad}° 主要取决于疏水基大小。疏水基变大, $-\Delta G_{ad}^{\circ}$ 值增加,平均每个 CH_2 基对 $-\Delta G_{ad}^{\circ}$ 的贡献约为 3 kJ/mol ; (2) 非离子表面活性剂的聚氧乙烯链长度变化对 $-\Delta G_{ad}^{\circ}$ 值无明显影响; (3) 疏水基相同时非离子表面活性剂的 $-\Delta G_{ad}^{\circ}$ 值比离子型的要大,这反映了两类表面活性剂表面活性的不同。

2. 标准焓和标准熵

根据 Gibbs-Helmholtz 公式可得:

* 严格来说,按此式计算出之 ΔG_{ad}° 并不具有式(2.92)所规定的 $\mu_i^{\circ} - \mu_i^{\circ}$ 的意义。

表 2.6 一些表面活性剂水溶液表面吸附的标准热力学函数^[13]

表面活性剂溶液	温度(°C)	$\Delta G_{ad}^{\ominus}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{ad}^{\ominus}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{ad}^{\ominus}(\text{J/K}\cdot\text{mol})$
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{Na} + 0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$	25	-24.77	} -8.4	+55.2
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{Na} + 0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$	35	-25.36		+55.2
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{Na} + 0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$	45	-25.90		+55.2
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na} + 0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$	25	-30.54	} -13.8	+56.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na} + 0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$	35	-31.17		+56.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na} + 0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$	45	-31.38		+55.2
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$	10	-23.9	} +1.0	+24
	25	-25.6		
	40	-26.9		
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OH}$	10	-22.1	} +2.0	+26
	25	-23.9		
	40	-25.4		
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	10	-21.2	} +3.0	+29
	25	-23.3		
	40	-24.8		

$$\frac{\partial \Delta G_{ad}^{\ominus}}{\partial T} = -\Delta S_{ad}^{\ominus} \quad (2.102)$$

故自不同温度下的 ΔG_{ad}^{\ominus} 值可求得吸附过程标准熵变 (ΔS_{ad}^{\ominus})。又根据 Gibbs 自由能的定义

$$\Delta H_{ad}^{\ominus} = \Delta G_{ad}^{\ominus} + T\Delta S_{ad}^{\ominus} \quad (2.103)$$

自 ΔG_{ad}^{\ominus} 及 ΔS_{ad}^{\ominus} 值可得 ΔH_{ad}^{\ominus} 值。表 2.6 列出一些典型的表面活性剂水溶液表面吸附的标准热力学函数值。数据表明,吸附过程标准焓改变量有时是正值有时是负值,而相应的标准熵变则总是正的。这说明从推动吸附过程的因素来看,能量因素 (ΔH_{ad}^{\ominus}) 有时有利有时不利,而熵效应总是有利于吸附过程的进行。故常把溶液表面吸附叫作熵驱动过程。自 §2.2 知道,这种熵增加现象是疏水效应的结果。

§ 2.13 二元液体混合物的表面性质

对二元液体混合物表面性质的理论研究主要涉及两组分性质十分相似的体系。这类体系有时可作为完美溶液来处理,比表面活性剂稀溶液要简单得多。虽然在实用上对这类体系表面性质的兴趣比对表面活性剂溶液的小得多,但因其简单,易于作理论处理,所得结果可作为研究更为复杂体系的基础。

二元液体混合物表面理论大都把表面区看作单分子层的,于是

$$n_1^s \bar{A}_1 + n_2^s \bar{A}_2 = A \quad (2.104)$$

其中 n_1^s 和 n_2^s 是面积为 A 的溶液表面上组分 1 和 2 的摩尔数, \bar{A}_1 和 \bar{A}_2 分别是它们的偏摩尔面积,可近似看作该组分形成饱和单层时的摩尔面积而与溶液组成无关。溶液表面状态方程通常是从平衡条件得出。对于完美溶液,两组分皆以纯态为标准状态,于是 $\mu_i^{\ominus s} - \mu_i^{\ominus a} = 0$, 根据 Butler 公式和平衡条件得到

$$\gamma = \gamma_i^{\ominus} + \frac{RT}{\bar{A}_i} \ln \frac{x_i^s}{x_i^a} \quad (i = 1 \text{ 或 } 2) \quad (2.105)$$

若 $\bar{A}_1 = \bar{A}_2 = \bar{A}$ (完美溶液近似满足此条件), 式 (2.104) 则可写作

$$x_i^s = x_i^a \exp[\bar{A}(\gamma_i - \gamma_i^\circ)/RT] \quad (2.106)$$

于是, 可自混合溶液的表面张力-成分关系及 $\gamma_1^\circ, \gamma_2^\circ, \bar{A}$ 值计算溶液的表面组成. 式 (2.106) 表明, 表面张力较低的组分将优先吸附, 此式还可改写作^[61]:

$$\exp\left(-\frac{\gamma\bar{A}}{RT}\right) = x_1^a \exp\left(-\frac{\gamma_1^\circ\bar{A}}{RT}\right) + x_2^a \exp\left(-\frac{\gamma_2^\circ\bar{A}}{RT}\right) \quad (2.107)$$

更便于从 $x_i^a, \bar{A}, \gamma_1^\circ, \gamma_2^\circ$ 计算溶液的表面张力. 表 2.7 给出按此式计算的表面张力值与实验值^[62]的对比, 两者相符.

表 2.7 一些二元液体混合物的表面张力 ($x^a = 0.5$)

体系	温度(K)	$\frac{\bar{A}}{N_0}$ (\AA^2)	γ_1° (mN/m)	γ_2° (mN/m)	γ (mN/m)	
					测定值	计算值
苯+间二甲苯	291.2	37.7	28.40	28.40	28.40	28.40
甲醇+乙醇	303	22.8	21.06	20.76	20.91	20.91
H ₂ O + D ₂ O	298	11.2	72.06	70.91	71.48	71.48
间二甲苯+邻二甲苯	293	41.3	28.90	30.17	29.20	29.52
间二甲苯+对二甲苯	293	41.7	28.90	28.37	28.50	28.63
氯苯+溴苯	293	37.0	33.11	36.60	34.65	34.72

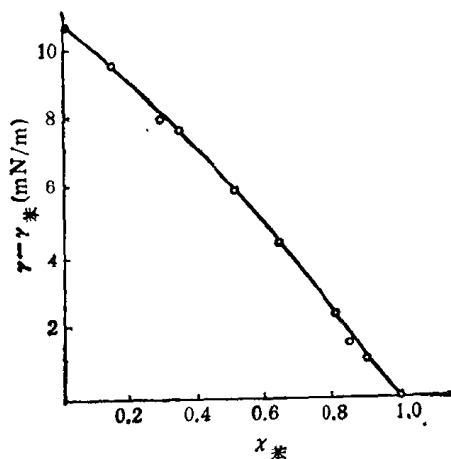


图 2.15 苯-联苯基体系 60°C 时的表面张力 实线, 式 (2.107) 计算结果; 点, 实验测定值^[64]

若体系不能看作完美溶液, 两组分分子大小不同, 则只能作为无热溶液来处理. Prigogine 和 Marechal^[63] 导出了计算此类体系表面张力的公式:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_1^\circ + \frac{RT}{\bar{A}_1} \left\{ \ln \frac{\phi_1^s}{\phi_1^a} + \frac{r-1}{r} (\phi_2^s - \phi_2^a) \right\} \\ \gamma &= \gamma_2^\circ + \frac{RT}{r\bar{A}_1} \left\{ \ln \frac{\phi_1^s}{\phi_1^a} + (r-1)(\phi_2^s - \phi_2^a) \right\} \end{aligned} \quad (2.108)$$

其中 r 为两组分大小之比, ϕ_1 和 ϕ_2 由下式规定:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \\ \phi_2 &= \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \end{aligned} \quad (2.109)$$

图 2.15 示出苯-联苯基体系表面张力的计算结果和实验结果.

§ 2.14 多组分溶液的表面性质

本节讨论多种溶质的稀溶液表面性质，主要是混合表面活性剂溶液。混合溶液表面性质是从理论和实用两方面都感兴趣的问题，这是因为：(1)实用中涉及的绝大多数都是混合溶液；(2)混合溶液常显示出单一溶质体系所没有的表面特性，例如混合溶液的 $\gamma_{c.m.}$ 有时可显著低于单组分溶液的，又如在油水界面只有混合溶液会达到超低界面张力 ($<10^{-2}\text{mN/m}$)；(3)这些特性是各组分分子相互作用的结果。

1. 实验研究

混合溶液表面的实验研究主要是通过测定混合溶液的表面张力来研究表面性质及组成。对于两种溶质的溶液，Gibbs 公式写作

$$-d\gamma = RT(\Gamma_2^{(1)}d\ln a_2 + \Gamma_3^{(1)}d\ln a_3) \quad (2.110)$$

保持两溶质活度比为常数，则

$$-d\gamma = RT(\Gamma_2^{(1)} + \Gamma_3^{(1)})d\ln a_{2(\text{或}3)} = RT\Gamma_T^{(1)}d\ln a_{2(\text{或}3)} \quad (2.111)$$

其中 $\Gamma_T^{(1)} = \Gamma_2^{(1)} + \Gamma_3^{(1)}$ 。式 (2.111) 可用在两溶质活度比恒定条件下计算混合溶液表面总吸附量 ($\Gamma_T^{(1)}$)。若使一种溶质的活度恒定，测定溶液表面张力随另一溶质活度的变化，则可推算出后者在混合溶液表面的吸附量，这时式 (2.110) 变为

$$\Gamma_2^{(1)(\text{或}3)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d\ln a_{2(\text{或}3)}} \right)_{T, a_3(\text{或}2)} \quad (2.112)$$

从 $\Gamma_T^{(1)}$ 和 $\Gamma_2^{(1)(\text{或}3)}$ 可进一步得到混合溶液表面吸附层的组成 $x_{2(\text{或}3)}^s$

$$x_{2(\text{或}3)}^s = \frac{\Gamma_2^{(1)(\text{或}3)}}{\Gamma_T} \quad (2.113)$$

这就是长期沿用的 Hutchinson 方法^[65]。从混合溶液的表面性质与单一溶质溶液表面性质的关系来看，混合溶液表面吸附量可分为两大类。一类混合溶液的总饱和吸附量和 $\gamma_{c.m.}$ 值介于两单一溶质溶液的中间，而各组分在混合溶液饱和吸附时的吸附量则低于单一溶质溶液中的数值。另一类混合体系的总饱和吸附量大于各单组分溶液的饱和吸附量，而 $\gamma_{c.m.}$ 又明显低于各单组分溶液的数值。这时，混合使表面活性剂的表面活性增加，这叫做增效作用。这是因为前一类体系的两溶质分子间无特性相互作用，在吸附过程中两者的关系主要是竞争表面，结果在等摩尔比溶液中 $-\Delta G_a^s$ 较大的溶质将吸附较多。这种情况一般出现在同系物混合物或同类型(极性基类型相同)表面活性剂的混合体系。后一类则是两种溶质分子间有特性相互作用的体系，通常是不同类型的表面活性剂的混合物，例如正离子型和负离子型，离子型与两性型，离子型与非离子型等。这种特殊相互作用的性质一般是亲水基间异性电荷的吸引作用，它使吸附出现协同效应，促使吸附量增加及表面张力降低。当这种特性相互作用足够强时，便产生明显的增效作用。图 (2.16) 和 (2.17) 示出分别属于这两种混合表面活性剂体系的 γ - $\lg c$ 曲线。

2. 关于理想混合吸附层的处理

由于混合表面活性剂溶液比较复杂，故不易做理论处理，直到近几年才取得一些进

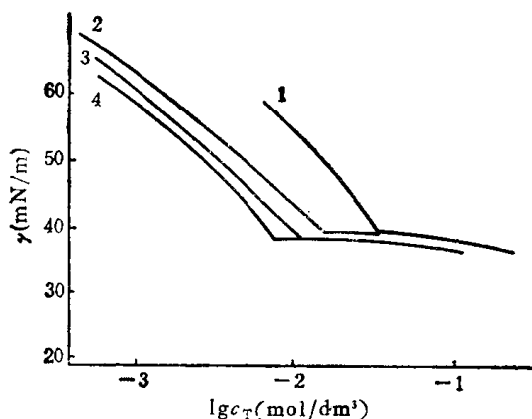


图 2.16 $C_{12}H_{25}SO_4Na-C_{10}H_{21}SO_4Na$ 混合表面活性剂水溶液的表面张力 (30°C)^[66]

1. $C_{10}H_{21}SO_4Na$
2. $C_{12}H_{25}SO_4Na:C_{10}H_{21}SO_4Na=1:3$
3. $C_{12}H_{25}SO_4Na:C_{10}H_{21}SO_4Na=1:1$
4. $C_{12}H_{25}SO_4Na$

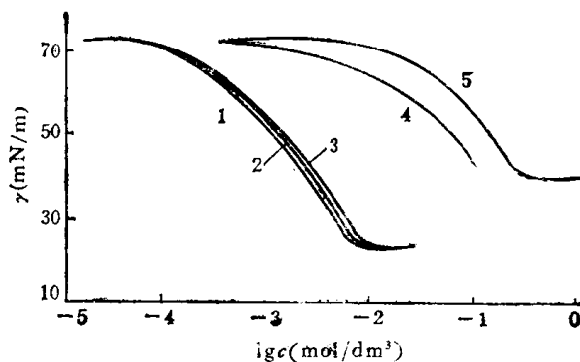


图 2.17 正、负离子表面活性剂混合溶液的表面张力^[67]
 $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br-C_6H_{11}SO_4Na(1:1)$

1. 无 NaBr
2. 加 NaBr $\mu = 0.1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$
3. 加 NaBr $\mu = 0.2 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$
4. $C_8H_{17}SO_4Na$ (加 NaCl, $\mu = 0.1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$)
5. $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$

展。Ingram 和 Luckhurst^[68] 首先应用热力学平衡原理于无特性相互作用的体系, 得到可以从单一组分的溶液表面张力曲线计算混合溶液表面张力曲线的理论关系。他们假设表面层中组分 i 的化学势为

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^{\sigma^\circ}(\gamma) + RT \ln f_i^\sigma x_i^\sigma \quad (2.114)$$

式中

$$x_i^\sigma = \Gamma_i^{(D)}/\Gamma_\pm^{(D)} \quad (2.115)$$

f_i^σ 为活度系数, $\mu_i^{\sigma^\circ}$ 是同样表面张力时组分 i 单独溶液吸附层的化学势, $\mu_i^{\sigma^\circ}$ 是温度和表面张力的函数。这样规定的标准状态意味着 $x_i^\sigma \rightarrow 1$ 时 $f_i^\sigma \rightarrow 1$ 。设溶液内部是理想的, 自式 (2.114) 及溶液化学势与浓度关系可得

$$\mu_i^{\sigma^\circ}(\gamma) - \mu_i^{\sigma^\circ} = RT \ln(c_T x_i^\sigma / f_i^\sigma x_i^\sigma) \quad (2.116)$$

其中 c_T 为混合表面活性剂溶液的总浓度, x_i^σ 为溶液中组分 i 占溶质总量的摩尔分数。对于单一溶质溶液, 上式写作

$$\mu_i^{\sigma^\circ}(\gamma) - \mu_i^{\sigma^\circ} = RT \ln c_i^\sigma \quad (2.117)$$

c_i^σ 为组分 i 在单一溶质溶液中的浓度。结合式 (2.116) 和 (2.117) 得

$$f_i^\sigma x_i^\sigma = c_T x_i / c_i^\sigma \quad (2.118)$$

若表面混合物是理想的, 则 $f_i^\sigma = 1$, $\sum x_i^\sigma = 1$, 于是

$$\sum_i (c_T x_i / c_i^\sigma) = 1 \quad (2.119)$$

对于一般表面活性剂溶液, 在 cmc 以下一段浓度范围内, 表面张力与浓度对数基本上成直线关系, 可用下式代表

$$\gamma = A - B \ln c_i^\sigma \quad (2.120)$$

由此可将组分 i 单独溶液的浓度表示作表面张力的函数:

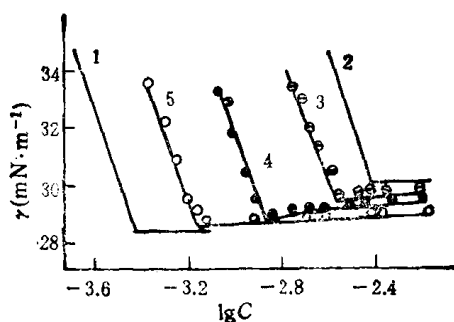


图 2.18 同系物混合物溶液表面张力(25°C)
 1. $C_{12}H_{23}PO(CH_3)_2$ 2. $C_{10}H_{21}PO(CH_3)_2$ 3. $x_1 = 0.05$ 4. $x_1 = 0.2$
 5. $x_1 = 0.5$ 曲线 3,4,5 为计算结果,点为实验值

$$(c_i^\circ)^{-1} = \exp[(\gamma - A)/B] \quad (2.121)$$

将式(2.121)代入式(2.119),对于两种溶质的溶液得到

$$c_T \{x_1^\circ \exp[(\gamma - A_1)/B_1] + x_2^\circ \exp[(\gamma - A_2)/B_2]\} = 1 \quad (2.122)$$

常数 A_1, B_1, A_2, B_2 可分别从组分 1 和 2 单独溶液的 $\gamma - \lg c$ 曲线得到。根据式(2.122)即可计算出混合溶液的表面张力曲线。图 2.18 中曲线 3,4,5 为计算结果,点为实验值。

3. 关于非理想混合吸附层的处理

对于非理想混合体系, Ingram^[69] 和 Rosen, 华西苑^[70]在 Rubingh^[71] 处理非理想混合胶团的规则溶液理论上,引入表面吸附层相互作用参数 β^σ , 可以从单一溶质溶液的表面性质和 β^σ 值预示二元混合溶液的表面性质。

由于体系是非理想的,式(2.116)和(2.117)变为

$$\mu_i^{\sigma}(\gamma) - \mu_i^{\sigma\circ} = RT \ln(a_i^\sigma / f_i^\sigma x_i^\sigma) \quad (2.123)$$

$$\mu_i^{\sigma}(\gamma) - \mu_i^{\sigma\circ} = RT \ln a_i^\sigma \quad (2.124)$$

于是

$$f_i^\sigma x_i^\sigma = a_i^\sigma / a_i^\circ \quad (2.125)$$

对于二元混合溶液,设表面活度系数 f_i^σ 可用 van Laar 公式表示:

$$\begin{aligned} \ln f_1^\sigma &= \beta^\sigma (x_2^\sigma)^2 = \beta^\sigma (1 - x_1^\sigma)^2 \\ \ln f_2^\sigma &= \beta^\sigma (x_1^\sigma)^2 \end{aligned} \quad (2.126)$$

其中 β^σ 即表面层中两表面活性剂相互作用参数。式(2.126)表明,当 $\beta^\sigma = 0$ 时, $f_1^\sigma, f_2^\sigma = 1$, 代表表面理想混合的情形;若 $\beta^\sigma < 0$, 则 $f_1^\sigma, f_2^\sigma < 1$, 说明在表面层中两组分子间具有较强的相互吸引作用(比单一组分时),这将促进吸附;若 $\beta^\sigma > 0$, $f_1^\sigma, f_2^\sigma > 1$, 这时表面吸附层中溶质分子活度变大,吸附平衡向解吸方向移动。

结合式(2.125)和(2.126)可得

$$\ln \frac{a_i^\sigma}{a_i^\circ x_i^\sigma} = \beta^\sigma (1 - x_i^\sigma)^2 \quad (2.127)$$

对于二元混合物溶液有下列关系:

$$\beta^\sigma = \frac{1}{(1-x_1^\sigma)^2} \ln \frac{a_1^\sigma}{a_1^\sigma x_1^\sigma} = \frac{1}{(x_1^\sigma)^2} \ln \frac{a_2^\sigma}{a_2^\sigma (1-x_1^\sigma)^2} \quad (2.128)$$

其中 a_1^σ 和 a_1° , a_2^σ 和 a_2° 分别是表面活性剂 1 和 2 在混合溶液和单独溶液中达到同一 γ 值时溶液相的活度。对于一般表面活性剂溶液, 由于浓度都很小, 活度可用浓度代替, 上式变为

$$\beta^\sigma = \frac{1}{(1-x_1^\sigma)^2} \ln \frac{c_1^\sigma}{c_1^\sigma x_1^\sigma} = \frac{1}{(x_1^\sigma)^2} \ln \frac{c_2^\sigma}{c_2^\sigma (1-x_1^\sigma)^2} \quad (2.129)$$

若已知 a_1^σ , a_2^σ 及 x_1^σ (或 c_1^σ , c_2^σ 及 x_1^σ) 可自上述公式解出吸附层成分 x_1^σ 并求出 β^σ 值。式 (2.128)、(2.129) 未考虑离子型表面活性剂的解离及解离出的反离子的吸附, 故只适用于非离子表面活性剂或加过量无机盐使溶液离子强度恒定时的离子型表面活性剂溶液^[70]。我们^[72]考虑了离子型表面活性剂反离子吸附的影响, 得到计算 β^σ 的普遍公式:

$$\beta^\sigma = \ln \left[\frac{c_1^\sigma}{c_1^\sigma x_1^\sigma} \left(\frac{c_1'}{c_1'^\circ} \right)^{k_1} \right] / (1-x_1^\sigma)^2 = \ln \left[\frac{c_2^\sigma}{c_2^\sigma x_2^\sigma} \left(\frac{c_2'}{c_2'^\circ} \right)^{k_2} \right] / (x_1^\sigma)^2 \quad (2.130)$$

其中 c_1' 和 $c_1'^\circ$ 分别表示某一组分在混合溶液中和单组分溶液中的反离子浓度, k_i 为各组分的与反离子结合度有关的常数, 可自单一表面活性剂溶液 cmc 与反离子浓度关系^[45] 得到。若溶液中加入过量无机盐使 $c' \approx c'^\circ$, 或保持溶液离子强度恒定而使 $c' = c'^\circ$, 式 (2.130) 即可化为式 (2.129)。若为非离子表面活性剂, 式 (2.129) 中的 k' 可看作零, 式 (2.130) 亦简化为式 (2.129)。表 2.8 列出一些体系的 β^σ 值。可以看出当两溶质有强烈吸引, 如正、负离子表面活性剂混合物的情形, β^σ 有很大的负值, 随着两溶质间吸引作用减弱, β^σ 绝对值变小; 在分子间无特性相互作用, 如同系物混合物的情形, β^σ 接近于零; 若两种溶质分子间的相互作用比各自分子间的弱, 如氟碳表面活性剂和碳氢表面活性剂混合物那样, β^σ 值则是正的。这些结果说明 β^σ 值可用来描述两种溶质在表面吸附层中的相互作用。

在应用式 (2.129) 或 (2.130) 计算 β^σ 的同时, 可得到表面吸附层的摩尔分数 x_1^σ , 为获得表面吸附层成分提供了另一途径。比较此法得到的 x_1^σ 和 Hutchinson 方法得到的 x_1^σ 值^[65], 可以检验 β^σ 理论的适用性。表 2.9 所示数据说明两者相符很好。

Rosen, 华西苑、朱瑛瑶^[73-76]还应用 β^σ 方法研究混合表面活性剂体系的增效作用, 得出可以预示混合体系是否存在某种增效作用的判据, 并对有增效作用的体系预示最大增效作用的成分和数值。达到一定表面压值所需的表面活性剂浓度在混合体系中比单组分溶液中低的现象叫做降低表面张力效率的增效。此种增效作用的判据是^[83]: (1) β^σ 为负值; (2) $|\ln c_1^\circ/c_2^\circ| < |\beta^\sigma|$ 。其中 c_1° 和 c_2° 为具有指定表面张力的组分 1 或 2 的单独溶液的浓度。显示最大增效作用时混合溶液中表面活性剂组成为

$$x_1^\sigma = \frac{\ln(c_1^\circ/c_2^\circ)}{2\beta^\sigma} + \frac{1}{2} \quad (2.131)$$

用此式预示的 x_1^σ 值与实验值相符^[74]。还研究了溶液最低表面张力 (γ_{cmc}) 的增效作用, 即混合溶液 γ_{cmc} 低于两单独溶液的 γ_{cmc}° 的现象^[76]。得出的判据是: (1) $\beta^\sigma < 0$; (2) $\beta^\sigma - \beta^M < 0$; (3) $|\beta^\sigma - \beta^M| > |(\gamma_{cmc}^\circ - \gamma_{cmc}^\circ)/k|$ 。其中 β^M 是胶团中的相互作用参数^[70, 71], k 为两种表面活性剂中 γ_{cmc}° 较高者单独溶液 $\gamma - \lg c$ 曲线直线部分的斜率, 最

表 2.8 一些二元表面活性剂混合溶液的 β° 值

溶 质	介 质	温度(°C)	γ (mN/m)	β°	参考文献
$C_{12}H_{25}SO_3Na-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	0.1mol/dm ³ NaBr	25		-2.5	[73]
$C_{12}H_{25}SO_3Na-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	0.5mol/dm ³ NaCl	25		-3.2	[73]
$C_{12}H_{25}C_9H_7NBr-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	0.1mol/dm ³ NaBr	25		-0.79	[73]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	H ₂ O	25		-0.17	[73]
$C_{10}H_{21}SOCH_3-C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_3H$	H ₂ O	25		-0.09	[73]
1:1 $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br-C_8H_{17}SO_4Na$	0.1mol/dm ³ NaBr	25	52.7	-14.5	[72]
1:1 $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br-C_7F_{15}COONa$	0.1mol/dm ³ NaBr	30	52.7	-15.0	[72]
1:1 $C_7F_{15}COONa-C_{10}H_{21}SO_4Na$	0.1mol/dm ³ NaBr	30	41.5	+0.79	[72]
1:1 $C_7F_{15}COONa-C_{12}H_{25}SO_4Na$	0.1mol/dm ³ NaBr	30	40.0	+2.0	[72]
1:1 $C_7F_{15}COONa-C_8H_{17}OH$	0.1mol/dm ³ NaCl	30	38.0	-1.6	[72]
1:1 $C_{10}H_{21}SO_4Na-C_8H_{17}OH$	0.1mol/dm ³ NaCl	30	40.0	-2.8	[72]
$C_{12}H_{25}SO_3K-C_{12}H_{25}N(CH_3)_2O$	H ₂ O	25		-16.5	[73]*
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_{12}H_{25}-N-CH_2COO^- - C_{12}H_{25}SO_3Na \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	pH = 5.0	25	40.0	-5.7	[74]*
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_{12}H_{25}-N-CH_2COO^- - C_{12}H_{25}SO_3Na \\ \\ CH_3 \end{array} $	pH = 6.7	25	40.0	-4.9	[74]*

* 计算时未考虑反离子的影响。

表 2.9 β° 法和 Hutchinsson 法得到的表面组成

表面活性剂		C_1	C_2	γ	x_1		参考 文献
(1)	(2)	mol/dm ³	mol/dm ³	mN/m	β° 法	H 法	
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	2.13×10^{-5}	3.16×10^{-6}	42.6	0.29	0.27	[70]
		2.13×10^{-5}	12.6×10^{-6}	38.2	0.63	0.62	[70]
		1.30×10^{-5}	6.31×10^{-6}	43.0	0.52	0.51	[70]
		7.31×10^{-6}	3.16×10^{-6}	47.2	0.44	0.38	[70]
$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$ (0.1mol)	$C_7F_{15}COONa$ NaBr(1000gH ₂ O)	1.95×10^{-6}	1.95×10^{-4}	52.7	0.14	0.21	[72]
		9.80×10^{-6}	9.80×10^{-5}	52.7	0.24	0.29	[72]
		3.72×10^{-5}	3.72×10^{-5}	52.7	0.33	0.30	[72]
		2.40×10^{-4}	2.40×10^{-5}	52.7	0.39	0.39	[72]
		1.02×10^{-3}	1.02×10^{-5}	52.7	0.46	0.44	[72]
$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$	$C_8H_{17}SO_4Na$	8.41×10^{-4}	8.41×10^{-4}	52.7	0.47	0.48	[72]
		6.70×10^{-5}	6.70×10^{-5}	52.7	0.32	0.34	[72]
$C_7F_{15}COONa$	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	1.32×10^{-3}	3.96×10^{-3}	41.5	0.37	0.39	[72]
		1.75×10^{-3}	1.75×10^{-3}	41.5	0.07	0.11	[72]

大增效作用的表面活性剂组成为

$$x_1^\circ = \frac{cmc_1^\circ}{cmc_1^\circ + cmc_2^\circ} \quad (2.132)$$

可达到的最低表面张力值 γ_{cmc}^* 为

$$\gamma_{cmc}^* = \gamma_{cmc}^0(\text{或 } 2) - \frac{k_1(\text{或 } 2)(\beta^0 - \beta^M)}{4} \quad (2.133)$$

曾用 10 个混合体系的实验数据检验上述结果,发现吻合很好^[76]。

采用相互作用参数法研究混合溶液表面性质虽然取得了一些成功,但尚属初始阶段,不论从理论上或应用上都有待完善和发展。迄今对 β^0 值仍只能看作半定量的经验参数,无论如何,这是表面活性剂研究在 80 年代重要的进展之一。

§ 2.15 动表面张力与吸附速度

1. 表面张力时间效应

以上讨论的溶液表面吸附问题只考虑了吸附平衡时的情况,而没有考虑到达平衡所需的时间,即没有涉及速度问题。但是,在实际问题中达到平衡的速度有时具有决定性的意义。例如,在泡沫和乳状液生成过程中,新的表面(或界面)不断形成的同时表面活性剂吸附到表面上,形成吸附层并降低表面张力,而有利于泡沫和乳状液的形成和稳定。如果吸附速度很慢,在要求时间内不能形成一定浓度的吸附层,则不易得到稳定的泡沫和乳状液。又如润湿作用要求液体表面张力低于一定数值才能在固体上铺展。在润湿过程中,随着液体展开,液面亦增加;如果吸附速度慢,液体表面在铺展过程中不能达到应有的吸附量及表面张力降低值,此液体的润湿作用便较差。

最先研究的是有机酸和醇的水溶液表面张力的时间效应,亦即其表面张力随时间变化的现象^[77]。图 2.19 示出癸醇水溶液表面张力随时间变化的曲线。此类曲线的一般形式都是在溶液表面刚形成时($t \rightarrow 0$)具有较高的数值,然后随时间而降低,经过一定时间后达到平衡值。此过程叫做表面老化。到达平衡值前的表面张力叫做动表面张力,平衡值也称作静表面张力。图 2.19 表明溶液浓度不同,表面张力的时间效应也不同。溶液浓度越大,表面张力随时间降低的幅度也越大;而到达平衡的时间却更短。图上 A, B, C, D 四个点分别是四个浓度的癸醇溶液表面张力开始基本不再随时间变化的点,它们大致成一直线,如虚线所示。其他表面活性物质溶液表面张力的时间效应也有类似情形,只是

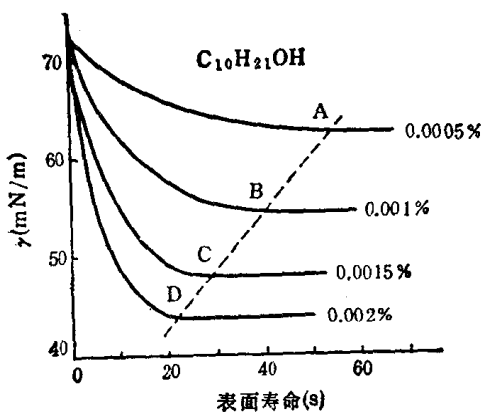


图 2.19 癸醇水溶液的表面张力-时间关系^[77]

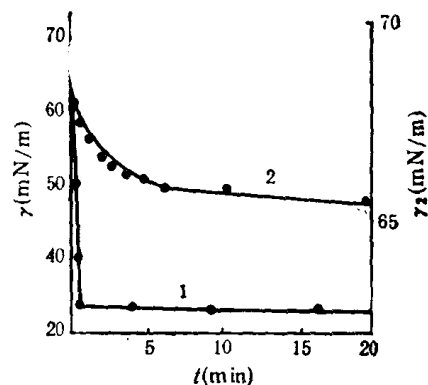


图 2.20 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液的 $\gamma-t$ 关系^[41]
曲线 1, $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 + 0.3 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ 曲线 2, $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

表面张力降低的幅度和速度随物质性质而不同。一般来说，分子较大的表面活性剂水溶液表面张力的时间效应更为突出，例如 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 的 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7\text{H}$ 水溶液表面张力约需 5min 才达到变化不大的程度，而癸醇水溶液在同样浓度时则只需不足 1min 的时间。碳原子数在 8 以下的醇类水溶液表面张力基本上在 1s 以内即达到平衡值。对于离子型表面活性剂，溶液中加入无机盐可大大减弱表面张力时间效应，图 2.20 示出 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 水溶液在加盐和不加盐时的表面张力时间效应，曲线 1 表明在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 的 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 水溶液中有 0.3 mol/dm^3 NaCl 存在时溶液表面张力几乎立即达到平衡值。对于非离子表面活性剂，无机盐(量不很大时)对溶液表面张力时间效应影响不大。

2. 动表面张力测定方法

前面介绍的一些测定液体表面张力的方法可稍加变动而用于测定动表面张力，但各法可用的时间范围不同。液滴外形法(停滴法和悬滴法)适于研究长时间的表面老化现象，例如几分钟甚至几小时以上的情形。此法有用量少、测量方便、不扰动液面的优点，只需按一定时间间隔测定液滴大小形状，即可算出 γ 随 t 的变化关系。吊片法也适于研究长时间的表面张力时间效应。原则上是将溶液表面刮去一层“皮”后(即生成新表面)，立即使吊片接触液面并开始测量。记下各个时间吊片所受的力，即可得 $\gamma-t$ 关系。滴体积法则适于测定中等时间范围的表面张力，尤其对液-液界面张力，较吊片法更为适用^[79]。原则是控制每一滴液体滴落的时间，即可测出表面经不同时间老化后的表面张力。此法实验装置及方法尚称方便，但可测的老化时间范围有限：最短时间仅至 0.1—0.2s，而老化时间太长又不易控制。

以上几种方法对研究 1s 以内的时间效应是不合适的。滴体积法虽可测至 0.1—0.2s，但这时老化时间难以准确测定。最大气泡压力法可测到接近 1/100s 的时间效应^[79]。此法主要困难是要求测定快速出泡的速度。人眼所能分辨的出泡速度一般小于 5 个泡/s，因此，要测出速度为数 10 个至 100 个泡/s 必须借助于频闪计数器。此法实验装置和操作都比较复杂，也不易控制。特别是从泡速计算表面老化时间还有困难，因为两泡之间的停顿时间不易准确确定。故现时多用振荡射流法^[80,81]测定很短时间的动表面张力，可测定的时间范围低达千分之一秒左右。此法的原理和方法简述如下：

液体在一定压力下自毛细管口流出时，形成一射流。若毛细管口成椭圆形，则射流的形状有周期性改变，形成一连串的振动波形(图 2.21)。波形的产生是由于液体表面张力力图使液流由椭圆柱形变为圆柱形的作用与射流惯性力相互影响的结果。液体表面张力越大，形成射流的波长越短。显然，表面存在时间沿射流方向增加。若液体表面张力有时间效应，则靠近喷口处表面张力较高，射流波长将比远离喷口处小。故自射流各波波长和射流速度可得表面张力与表面老化时间的关系。

根据流体力学理论，可得到计算射流动表面张力公式^[93]：

$$\gamma = \frac{4\pi^2 d U^2 r^3 \left(1 + \frac{37}{24} \frac{b^2}{r^2}\right)}{\lambda^2 \left[6 + 10 \left(\frac{\pi r}{\lambda}\right)^2 + 2.5 \left(\frac{\pi r}{\lambda}\right)^4\right]} \phi \quad (2.134)$$

式中, d 为射流液体的密度 (g/cm^3); U 为射流速度 (cm/s); λ 为射流波长 (cm); r 为射流“平均半径” (cm), 按下式计算:

$$r = \frac{1}{2}(r_{\max} + r_{\min}) \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{b}{r} \right)^2 \right] \quad (2.135)$$

$$\frac{b}{r} = (r_{\max} - r_{\min}) / (r_{\max} + r_{\min}) \quad (2.136)$$

这里 r_{\max} 和 r_{\min} 分别为射流最大半径和最小半径, 常以喷口椭圆的长轴半径和短轴半径来代表; ϕ 值由下式规定:

$$\phi = 1 + 2(\eta\lambda/\pi r^2 dU)^{3/2} + 3(\eta\lambda/\pi r^2 dU)^2 + \dots \quad (2.137)$$

其中, η 为液体粘度 (Pa/s); U 可自射流流量 W (g/s), 密度 d 及射流平均截面积 (πr^2) 按下式计算

$$U = W / \pi r^2 d \quad (2.138)$$

式 (2.133) 分母中的第三项一般情况下数值很小, 可略去, 合并式 (2.134) 和 (2.137) 得

$$\gamma = \frac{2W^2(1 + 1.542b^2/r^2)/rd}{3\lambda^2 + 5\pi^2 r^2} \left[1 + 2 \left(\frac{\eta\lambda}{W} \right)^{3/2} + 3 \left(\frac{\eta\lambda}{W} \right)^2 + \dots \right] \quad (2.139)$$

若 $\eta < 2 \times 10^{-4} \text{Pa}/\text{s}$, 则 $\phi \approx 1$, 于是

$$\gamma = \frac{2W^2(1 + 1.542b^2/r^2)}{rd(3\lambda^2 + 5\pi^2 r^2)} \quad (2.140)$$

自实验测定 W , λ , r , d 及 η 值即可计算出液体的动表面张力。

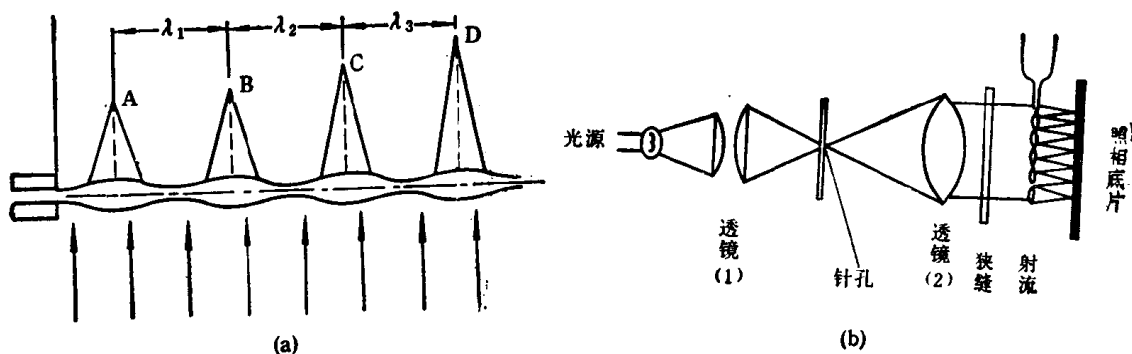


图 2.21 振荡射流法测定动表面张力

λ 值虽可目测, 但极不方便又不准确。采用光学方法, 效果较好, 装置示意于图 2.21。光线通过透镜 1 聚焦于针孔 P, 成为一新的点光源。针孔位于透镜 2 的焦点, 于是通过透镜 2 的光线是平行光。狭缝 s 的宽度稍大于射流直径, 形状与射流相适应 [图 2.21(b)], 平行光通过狭缝照于射流, 由于射流椭圆体的聚焦作用 (类似于一个透镜), 所以在底片上形成聚焦线 [图 2.21(a)]。测量聚焦线间距离即得射流波长 λ 。

应用此法时要注意靠近喷口处几个波的波长会偏离正常值, 需加校正系数^[8]。校正系数值可自纯液体的测定结果及其平衡表面张力值算出。例如, 用此法测定水及四氯化碳的表面张力, 发现在射流第四波以后波长基本不变, 根据式 (2.139) 计算的表面张力值也与平衡值相符。但在第四波以前波长变小, 算出的表面张力值变大, 靠近喷口处水的表面张力计算值甚至高达 $100 \text{mN}/\text{m}$ 。这显然是不合理的, 因为在实验测定的时间范围内, 纯液体 (特别是此类分子结构比较对称的纯液体) 不会有表面张力时间效应。偏差情况还

与喷口大小有关,小喷口显示偏差的时间较短。例如,用 $r = 0.0566\text{cm}$ 的喷口测定水的表面张力, 13°C 时 12ms 后才达恒定值—— 73.8mN/m ; 而用较小的喷口 ($r = 0.0218\text{cm}$) 时,则在 3ms 以后即达恒定值。自纯溶剂平衡表面张力与测出的各时刻表面张力之比可得出校正系数与时间的关系,再用此喷口测定溶液表面张力时,则按时间加相应的校正系数以计算表面张力。图 2.22 示出用此法测定的几种表面活性剂水溶液的表面张力-时间效应。

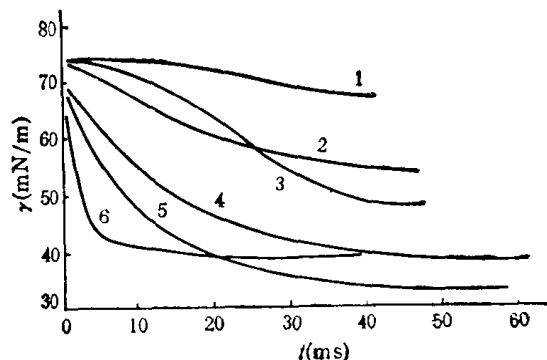
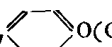


图 2.22 几种表面活性剂水溶液表面张力-时间效应 (25°C)

1. 0.04% $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
2. 0.04% C_8H_{17}  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ (“1283”)
3. 0.04% 琥珀酸二异辛酯磺酸钠 (“1292”)
4. 0.1% “1283” 5. 0.1% “1292”
6. 0.53% $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$

3. 吸附动力学

溶液表面突然增大时必有一部分内部溶液进入表面层。如果表面增大的速度足够快,新生表面的组成便实际上与溶液内部的相同;这时它的表面张力比平衡表面张力要高得多。这种表面状态只能维持很短的时间,随着可吸附分子进入表面层,表面张力逐步降低并趋向平衡值。吸附分子进入表面层的迁移过程可分为两个阶段:(1)表面层与紧挨着的次表面层间的分子交换,这实质上是吸附和解吸作用;(2)次表面层与溶液内部的分子交换,这是双向的扩散作用(图 2.23)。这两阶段的速度可能很不相同。若在表面层和次表面层间分子交换速度比扩散速度快得多,则表面层始终与次表面层成平衡,于是,每一时刻溶液表面张力与表面层浓度、次表面层浓度的关系可用 Gibbs 吸附公式来代表。反之,若扩散速度快得多,则次表面层的浓度始终与溶液内部相同,而在表面老化过程中表面层与次表面层间没有平衡关系。在前一情况下,扩散速度是整个吸附过程速度的决定性步骤。若无搅拌及“能垒”存在,分子到达表面的速度则可表示为^[84]

$$dn/dt = (D/\pi)^{\frac{1}{2}} ct^{-\frac{1}{2}} (N_0/1000) \quad (2.141)$$

式中 c 为远离表面的溶液浓度 (M), n 为在时间 t 后每平方厘米表面上吸附的分子数, D 为体相中的扩散系数, π 为圆周率, N_0 为 Avogadro 常数。式 (2.141) 可积分为

$$n = 2(D/\pi)^{\frac{1}{2}} ct^{\frac{1}{2}} (N_0/1000) \quad (2.142)$$

此式给出瞬时表面吸附量与时间的简单关系,由于在导出时并未考虑解吸,此式仅能应用于吸附起始阶段。Ward 和 Tordai 进一步考虑了吸附和解吸作用,得出下列公式^[84]:

$$n = 2(D/\pi)^{\frac{1}{2}} \left\{ ct^{\frac{1}{2}} - \int_0^t \phi(\tau) d(t-\tau)^{1/2} \right\} \left(\frac{N_0}{1000} \right) \quad (2.143)$$

式中 $\phi(\tau)$ 为次表面层中溶质浓度随时间变化的函数关系; τ 是自 0 至 t 的变数,式 (2.142) 表明 n 值比式 (2.141) 所示者低,还指示经足够时间达到平衡后 n 有一极限值。Hansen^[85] 用不同的理论方法得到与式 (2.143) 相同的吸附分子数与时间关系。

根据式 (2.143) 的应用情况可确定扩散是不是整个吸附过程的决定性步骤。为此先设扩散是决定过程速度的步骤,这意味着表面层与次表面层处于平衡之中,表面吸附量 $n(t)$, 次表面层浓度 $c(0,t)$ 与表面张力 $\gamma(t)$ 的关系应与静表面张力的相同。于是,自

表 2.10 一些体系的表观扩散系数 D_a 和实际扩散系数 $D^{[86]}$

化合物	$C(10^{-3}\text{mol/dm}^3)$	t/s	$\Gamma_2^{(1)}(10^{-10}\text{mol/cm}^2)$	$D_a(10^{-6}\text{cm}^2/s)$	$D(10^{-6}\text{cm}^2/s)$
1-C ₆ H ₁₃ OH	3.44	10 ⁻²	3.6	5.7	7
1-C ₇ H ₁₅ OH	3.44	10 ⁻³	4.9	5.2	6.4
1-C ₇ H ₁₅ OH	2.43	10 ⁻²	3.8	5.3	6.4
1-C ₈ H ₁₇ OH	3.44	10 ⁻²	5.8	4.9	6.0
1-C ₁₀ H ₂₁ OH	0.11	60	5.7	2.7	5.5
1-C ₁₀ H ₂₁ OH	0.08	60	4.9	1.7	5.5
C ₆ H ₁₃ COOH	2.5	(5-25)×10 ⁻³	—	2.9-6.5	8
C ₆ H ₁₃ COOH	1.88	(5-25)×10 ⁻³	—	0.86-5.4	8
C ₆ H ₁₃ COOH	1.5	(5-25)×10 ⁻³	—	0.34-2.02	8
C ₆ H ₁₃ COOH	0.938	(5-25)×10 ⁻³	—	0.23-0.45	8
C ₄ H ₉ COOH	0.08	60	4.9	4.5	6
1,8-C ₈ H ₁₆ (OH) ₂	6.86	10 ⁻²	1.13	0.84	6
1,8-C ₈ H ₁₆ (OH) ₂	34.2	10 ⁻²	2.57	0.50	6
1,9-C ₉ H ₁₈ (OH) ₂	3.945	10 ⁻²	2.32	1.1	5.5
1,9-C ₉ H ₁₈ (OH) ₂	5.73	10 ⁻²	2.52	0.52	5.5
1,9-C ₉ H ₁₈ (OH) ₂	10.92	10 ⁻²	2.7	0.20	5.5

静表面张力对 $\lg c$ 曲线上 $c = c(0, t)$ 处的斜率可推算出 $\Gamma_2^{(1)}$, $\Gamma_2^{(1)} \approx n(t)$. 将 $n(t)$ 值及其他数据代入式 (2.143) 并求积分, 可算出表观扩散系数 D_a . 将 D_a 值与自其他方法得到的 D 值比较, 若能相符 (通常相差在三倍内仍可认为相符) 则可认为扩散是此过程的决定性步骤; 若 D_a 比 D 小很多, 可说明另有限制吸附过程速度的因素. 表 2.10 列出一些实验结果^[86], 指示正构醇和戊酸水溶液中, 扩散可能是决定速度的步骤. 庚酸和正构二醇水溶液的表观扩散系数在许多情况下随时间变化. Hotta 和 Izemura^[87] 发现正构二酸的吸附有类似情况. 这可能是由于空间障碍, 即在吸附过程后期, 两个极性基不易找到合适的空位. 这种空间因素可成为控制速度的决定性步骤.

当溶液有热对流而发生环流时, 表面下有一不被搅动的液层 (图 2.24), 这时向表面的迁移可用稳态方程表示^[31]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{\delta X} \frac{cN_0}{1000} \quad (2.144)$$

以 B_1 代表 $DN_0/1000\delta X$, 则

$$\frac{dn}{dt} = B_1 c \quad (2.145)$$

此式与无搅动时的公式不同, 式右方不含有时间因子. 考虑到扩散分子只有碰撞于空白表面才能发生吸附, 此式应加入表面分子覆盖度 θ 这一校正项, 于是

$$\frac{dn}{dt} = B_1 c (1 - \theta) \quad (2.146)$$

稳态的脱附速度可表示为

$$-\frac{dn}{dt} = B_2 n \exp \frac{-\Delta E}{kT} \quad (2.147)$$

其中 B_2 与 B_1 相似, 是与扩散过程有关的常数; ΔE 为吸附分子的脱附能, 对于离子型表面活性剂,

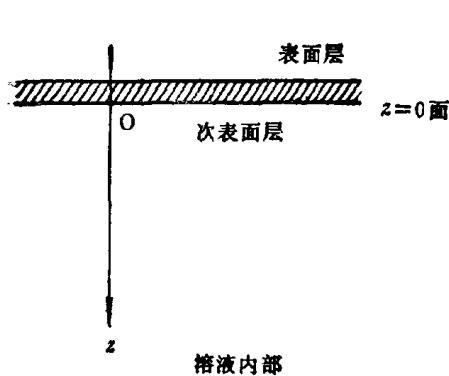


图 2.23 液体表面层与次表面层示意图

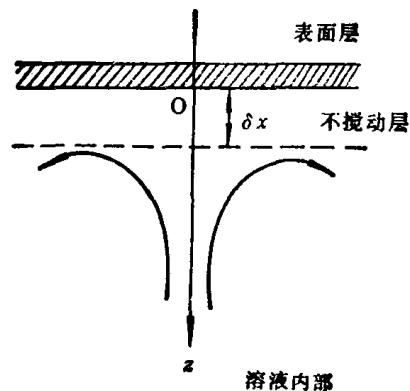


图 2.24 液体内部对流或搅动时的表面层与不搅动层示意图

$$-\Delta E = Z_i e \phi_0 - W \quad (2.148)$$

Z_i 代表表面活性离子的价数, ϕ_0 为表面电势, W 为碳氢链的脱附能。故净吸附速率为

$$\frac{dn}{dt} = B_1 C (1 - \theta) - B_2 \exp \frac{Z_i e \phi_0 - W}{kT} \quad (2.149)$$

一些实验结果与上式很好符合^[31]。

参 考 文 献

- [1] Bikerman, J. J., *Physical Surfaces*, Academic Press, New York & London, 1970.
- [2] Szyszkowski, B., *Z. Physik. Chem.*, **64**, 385(1908).
- [3] Perston, W. C., *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 85(1948).
- [4] Tanford, C., *the Hydrophobic Effect Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., Wiley-Interscience Publ., 1980.
- [5] Hartley, G. S., *Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts*, Hermann, Paris, 1936.
- [6] Frank, C. and Evans, M. W., *J. Chem. Phys.*, **13**, 507(1945).
- [7] Kauzmann, W., *Adv. Protein Chem.*, **14**, 12(1959).
- [8] McAuliffe, C., *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267(1966).
- [9] Hermann, R. B., *J. Phys. Chem.*, **76**, 2754(1972).
- [10] Reynolds, J. A., Gilbert, D. B., Tanford, C., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **71**, 2925 (1974).
- [11] Schwartz, A. M., Perry, J. W. and Berch, J., *Surface Active Agents*, V. 2, Huntington, 1977.
- [12] Ingram, B. T., Luckhurst, A. H. W., *Surface Active Agents*, p. 89, SCI, London, 1979.
- [13] Rosen, M. J., *Burfactants and Interfacial Phenomena*, Willy-Interscience Publ., New York, 1978.
- [14] 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京大学出版社, 1984.
- [15] Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B.-I., Isemura, T., *Colloidal Surfaceants*, Acad. Press, New York and London, 1963.
- [16] 朱玢瑶、赵国玺, 化学通报, 1981(6), 341页.
- [17] Padday, J. F., *Surface and Colloid Science*, V. 1, Matijevic, E. ed., Wiley-Interscience, 1969.
- [18] 朱玢瑶, 大学化学, **2**(4), 23(1987).
- [19] Gibbs, J. W., *Scientific Papers*, Dover Edition Publ., 1961. (Original edition, Longmans and Green 1960.)
- [20] 顾锡人, 化学教育, **4**, 20(1984).
- [21] Guggenheim, E. A., *Thermodynamics, An Advance Treatment for Chemists and Physicists*, 3rd ed., Amsterdam, North-Holland Publ. CO., 1957.
- [22] 傅鹰, 化学热力学, 科学出版社, 1963.

- [23] McBain, J. W. and Humphreys, C. W., *J. Phys. Chem.*, **36**, 300(1932).
- [24] Mcmain, J. W. and Swain, R. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 608(1936).
- [25] Tajima, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3036(1970).
- [26] Tajima, K., Muramatsu, M., Sasaki, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1991(1970).
- [27] Wilson, A., Epstein, M. B., Ross, J., *J. Colloid Sci.*, **12**, 345(1957).
- [28] Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 874(1954).
- [29] Guggenheim, E. A., Adam, N. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A139**, 218(1933).
- [30] Adamson, A. W., *The Physical Chemistry of Surfaces*, John-Wiley & Sons, New York, 1976, 中译本 表面的物理化学, 顾惕人译, 科学出版社, 1984.
- [31] Moilliet, J. L., Collie, B., Black, W. E., *Surface Activity*, E. & F. M. Spon LTD, London, 1961.
- [32] 赵国玺、孔渝华, 高等学校自然科学学报, 化学化工版, No. 3, 221(1964).
- [33] Lucassen-Reynders, E. H., *Anionic Surfactants Physical Chemistry of Surfactant Actions*, Marcel Dekker, London & New York, 1981.
- [34] 朱砂瑶、赵国玺, *精细化工*, 41(1985).
- [35] Aveyard, R. and Haydon, D. A., *Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge Univ. Press, 1973.
- [36] Volmer, M., *Z. Physik. Chem.*, **115**, 239(1925).
- [37] Adam, N. K., *Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford Univ. Press, London, 3rd edition, 1941.
- [38] Hedge, D. G., *J. Colloid Sci.*, **12**, 417(1957).
- [39] Smith, T. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 27(1967).
- [40] De Boer, H., *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford Univ. Press, London & New York, 1953.
- [41] Greshfeld, N. L. and Pagano, R. E., *J. Phys. Chem.*, **73**, 2118(1972).
- [42] Guastalla, J., *J. Chim. Phys.*, **43**, 84(1946).
- [43] Davies, J. T., *Proc. Roy. Soc.*, **A208**, 244(1951).
- [44] Lange, H., *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, **182**, 123(1962).
- [45] Mingins, J., Taylor, A. G., Owens, N. F., Brooks, J. H., *Advance in Chemistry Series*, (Goddard, E. D. ed.) Vol. **144**, 281975.
- [46] Mingins, J., Taylor, A. G., Owens, N. F., Pethica, B. A., *Advances in Chemistry Series*, Goddard, E. D. ed., Vol. **144**, 141975.
- [47] Haydon, D. A. and Taylor, F. H., *Phil. Roy. Soc.*, **A253**, 255(1960).
- [48] Tem perley, H. N. V., *Sci. J.*, **3**, 74(1967).
- [49] Butler, J. A. V., *Proc. Roy. Soc.*, **A136**, 348(1932).
- [50] Lucassen-Reynders, E. H., *J. Phys. Chem.*, **70**, 1777(1965).
- [51] Gavach, C., Davion, N., *J. Chim. Phys.*, **67**, 1515(1970).
- [52] Gaines, G. L., Jr., *J. Chem. Phys.*, **69**, 2627(1978).
- [53] Haydon, D. A. and Taylor, F. H., *Phil. Roy. Soc.*, **A252**, 225(1960).
- [54] Betts, J. J. Pethica, B. A., 2nd Int. Congr. Surface Activity, London, 1957, p. 152; *Trans Faraday Soc.*, **56**, 1515(1960).
- [55] Posner, A. M., Anderson, J. R. and Alexander, A. E., *J. Coll. Sci.*, **7**, 623(1952).
- [56] Stauff, J., Rasper, J., *Kolloid Z.*, **151**, 148(1957).
- [57] Rosen, M. J. and Aronson, S., *Colloids Surfaces*, **3**, 201(1981).
- [58] Van Voorst Vander, F., Eikens, T. F. and van den Tempel, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1170(1964).
- [59] Lange, H., *Nomionic Surfactants*, Schick, M. J. ed., Dekker, New York, p. 461, 1967.
- [60] Zatz, J. L., *J. Coll. Interf. Sci.* **56**, 179(1976).
- [61] Guggenheim, A. E., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 150(1945).
- [62] Belton, J. W. and Evans, M. G., *Trans. Faraday Soc.*, **41** 1(1945).
- [63] Prigogine, I., Marechal, J., *J. Coll. Sci.*, **7**, 122(1952).
- [64] Ono, S., Kondo, S., *Handbuch Der Physik*, (Flugge ed.), Springer, Berlin, Vol. 10, p. 134(1960).
- [65] Hutchinson, E., *J. Colloid. Sci.*, **2**, 413(1948).
- [66] 朱砂瑶、赵国玺, *化学学报*, **39**, 493(1981).
- [67] 赵国玺、程玉珍、欧进国、田丙申、黄智民, *化学学报*, **38**, 442(1980).
- [68] Ingram, B. T., & Luckhurst, A. H. W., in "Surface Active Agents", (SCI Symp. Proc.) SCI, London, 1979.
- [69] Ingram, B. T., *Colloid and Polym. Sci.*, **258**, 191(1980).
- [70] Rosen, M. J., 华西苑, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 164(1982).
- [71] Rubingh, D. N., in "Sulution Chemistry of Surfactants", Vol. 1, p. 337, Mittal, K. L. ed. Plenum,

New York, 1979.

- [72] 赵国玺、朱砂瑶, 物化学报, **1**, 111(1985).
- [73] Rosen, M. J., 华西苑, JAOCS, **59**, 582(1982).
- [74] Rosen, M. J. 朱砂瑶, *J. Coll. Interf. Sci.*, **99**, 427(1984).
- [75] Rosen, M. J. 华西苑 *J. Coll. Interf. Sci.*, **90**, 212 (1982).
- [76] 朱砂瑶, Rosen, M. J., *J. Coll. Interf. Sci.*, **99**, 435(1984).
- [77] Addison, C. C., Hutchinson, S. K., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3387.
- [78] Davies, J. T., Collis. Smith, J. A., Humphreys, D. G., Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, Vol. 1, 281, Butterworth London, 1957.
- [79] Kloubek, K., *J. Colloid. Interface. Sci.*, **41**, 1, 7, 17(1972).
- [80] Stober, H., *Z. Phys. Chem.*, **94**, 149(1920).
- [81] Thomas, W. D. E., Porter, L., *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 397(1975).
- [82] Bohr, N. Phil, *Trans. Roy. Soc. (London)*, **A209**, 281(1909).
- [83] Sutherland, K. L. Austral., *J. Chem.*, **7**, 319(1954).
- [84] Ward, F. A. H., Tordai, L., *J. Chem. Phys.*, **14**, 453(1946).
- [85] Hansen, R. S., *J. Colloid Sci.*, **16**, 549(1961).
- [86] Defay, R. and Petre, G., in "Surface And Colloid Science", Vol. 2, Matijevic, E. ed., Wiley, New York, 1969.
- [87] Hotta, H., Isemura, I., Bull, *Chem. Soc., Japan*, **25**, 101(1952).

第三章 液-液界面

§ 3.1 液-液界面张力^[1]

在日常生活和生产中常常碰到各种有关两种液体相接触或一种液体分散于另一种液体之中的问题,例如,原油破乳,沥青和农药乳化,食品、化妆品及药品乳剂的制备,萃取或液膜分离,一种液体在另一种液体上的铺展等.与这些体系性能有关的重要物理化学性质就是液-液界面张力($\gamma_{a,b}$).界面张力也是根源于界面两侧分子性质不同.考虑了液相代替气相的影响后,第一、二章中所介绍的有关表面性质的理论和方法亦可用于液-液界面.例如测定液体表面张力的方法只要在实验上和计算公式中作相应的改动即可用来测定液液界面张力.不过由于接触角的问题在液-液界面的情况下影响更大和液体粘性的影响,有些方法难以应用,其中较好的是滴体积法和滴外形方法(停滴法和悬滴法,以及旋转滴法).表 3.1 列出一些液体对水的界面张力.

§ 3.2 Antonoff 规则

关于界面张力的理论研究首先是从它和两液体表面张力的关系开始的. Antonoff^[2,3]指出,两相互饱和的液相所构成的液-液界面张力为二者表面张力之差,即

$$\gamma_{a,b} = |\gamma_a - \gamma_b| \quad (3.1)$$

这便是 Antonoff 规则,是一个经验规律.表 3.1 列出检验这一规则的数据.结果表明, Antonoff 规则适用于一些体系,但并不具有普遍性.

Gibbs^[4] 曾就汞-水体系导出类似的规律.他认为,高表面能液体(汞)为较低表面能的液体(水)饱和时,水必在汞表面上吸附,使表面能降低.这就像汞在饱和水蒸气中

表 3.1 液-液界面张力与 Antonoff 规则

液 体 (0)	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}(0)}$ (mN/m)	$\gamma_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$ (mN/m)	$\gamma_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}$ (mN/m)	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}(0)} - \gamma_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$ (mN/m)
苯	62.1	28.2	33.9	33.9
氯仿	51.7	27.4	23.0	24.3
四氯化碳	69.7	26.2	43.5	43.5
乙醚	26.8	17.4	8.1	9.4
甲苯	63.7	28.0	35.7	35.7
正丙苯	68.0	25.5	39.1	39.5
硝基苯	67.7	42.8	25.1	24.9
异戊醇	27.6	24.6	4.7	3.9
正庚醇	29.0	26.9	7.7	2.1
二硫化碳	70.5	31.8	48.6	38.7
次甲基碘	71.9	52.3	40.5	19.6

吸附水一样,将形成足够厚度的水膜,并可认为此膜性质与液体水相同。因此,汞被水饱和后的总表面自由能应为

$$\gamma_{\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})} = \gamma_{\text{Hg}(\text{Hg})} + \gamma_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}}$$

可见,汞与水的界面张力($\gamma_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}}$)等于两互相饱和的液相(汞与水)的表面张力之差。

Antonoff 规则可看作是 Gibbs 结果无条件的一般化。或许只有符合 Gibbs 设想的表面机制的体系,即两液体中较低能者可以在较高能的表面上形成饱和的凝聚吸附层的体系,才能符合这一规则。否则 Antonoff 规则将导致错误结论:一切较低表面能的液体均可在较高表面能液体上铺展,因为 Antonoff 规则指示铺展系数 $S = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \approx 0^1)$ 。这显然与事实不符。

§ 3.3 液-液界面张力的现代理论

1. Good-Girifalco 理论^[5-8]

液体表面相互接触使原来的两个气液界面消失的现象叫做粘附。粘附作用可分为两类,即(1)自粘:消失的两个气-液界面是相同的,并无新的界面生成[图 3.1(I)];(2)粘

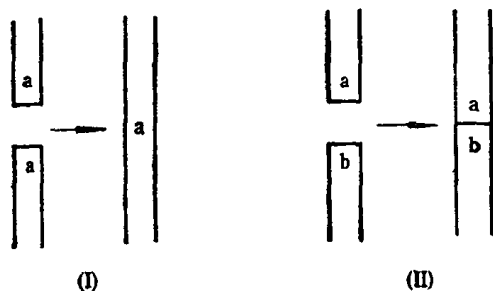


图 3.1 自粘 (I) 和粘附 (II)

附。消失的是两种液体表面并形成新的液-液界面[图 3.1 (II)]相应的体系自由能降低值分别为

$$-\Delta G(1) = 2\gamma_b = W_c \quad (3.2)$$

$$-\Delta G(2) = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} = W_A \quad (3.3)$$

W_c 和 W_A 分别叫做液体 b 的自粘功和液体 a 与 b 的粘附功,各取决于液体 b 分子间的作用力和分子 a 与分子 b 间的作用力。鉴于非电解质溶液理论中 Berthelot 关于 van der Waals 方程中不同分子间的引力常数(A_{12})与相同分子间的引力常数(A_{11}, A_{22})间存在“几何平均”关系的假设,即

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}}$$

Good 和 Girifalco^[9] 在 1957 年假定两液相间的粘附功与各相的自粘功间也有几何平均关系,即

$$W_{A(a,b)} = \sqrt{W_{c(a)}W_{c(b)}}$$

于是,

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\sqrt{\gamma_a\gamma_b} \quad (3.4)$$

按此式可自两种液体的表面张力预示它们之间的界面张力。此式可适用于氟碳化合物与

1) 关于铺展系数 S 的意义参见第 54.1 节。

液体烃构成的液-液界面,但对有机液体和水构成的体系则误差很大。

式(3.4)的意义亦可自分子间的相互作用来说明。可认为液-液界面由两液相的界面区构成,两界面区的分子分别受到不对称的分子引力而处于张力状态.界面张力可看作是两者的总结果。两相界面区的分子所受不对称力的作用与处于气液界面时不同,即不仅受到内部同种分子的作用,还有界面另一侧不相同分子的作用。后者与前者方向相反,其大小取决于两种分子间的作用力(图 3.2)。所以式(3.4)中前两项(γ_a, γ_b)可看作两液相同种分子间吸引力对界面张力的贡献,最末一项($2\sqrt{\gamma_a\gamma_b}$)则代表两种不同分子间相互作用的影响。

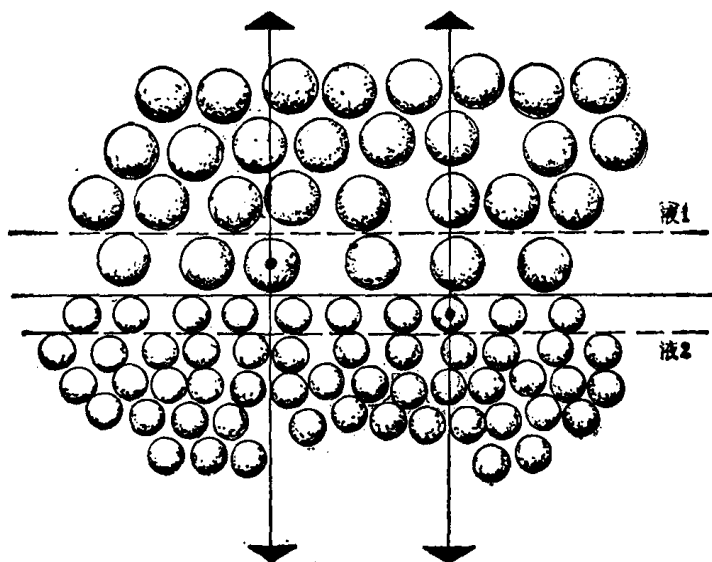


图 3.2 液-液界面分子模型

Good 和 Girifalco 指出由于两液体分子体积不同和分子间性质不同,两者间的相互作用与同种分子间相互作用的关系不能是简单的几何平均关系,而要加一校正系数 ϕ ,式(3.4)变为

$$\gamma_{a,b} = \gamma_a + \gamma_b - 2\phi\sqrt{\gamma_a\gamma_b} \quad (3.5)$$

$$\phi = \phi_V \phi_A \quad (3.6)$$

$$\phi_V = \frac{4V_a^{1/3}V_b^{1/3}}{(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2} \quad (3.7)$$

$$\phi_A = \frac{\frac{3}{4}\alpha_a\alpha_b\left(\frac{2I_aI_b}{I_a + I_b}\right) + \alpha_a\mu_b^2 + \alpha_b\mu_a^2 + \frac{2}{3}\frac{\mu_a^2\mu_b^2}{kT}}{\left(\frac{3}{4}\alpha_a^2I_a + 2\alpha_a\mu_a^2 + \frac{2}{3}\frac{\mu_a^4}{kT}\right)\left(\frac{3}{4}\alpha_b^2I_b + 2\alpha_b\mu_b^2 + \frac{2}{3}\frac{\mu_b^4}{kT}\right)} \quad (3.8)$$

其中 μ 代表分子偶极矩, α 为极化率, I 为电离能, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, 下标 a, b 代表两种不同的分子, V 为相互作用单元的摩尔体积。两相互作用单元的摩尔体积相同时 $\phi_V = 1, \phi = \phi_A$ 。根据式(3.8)可知,若两液体特性完全相同,即 $I_1 = I_2, \mu_1 = \mu_2, \alpha_1 = \alpha_2$, 则 $\phi_A = 1$; 若为非极性液体, $\mu_1 = \mu_2 = 0$, 则

$$\phi_A = \frac{2(I_aI_b)^{1/2}}{I_a + I_b} \quad (3.9)$$

当 $I_1 = I_2$ 时, ϕ_A 达到最大值, 等于 1. 对于水和低分子有机液体, 自式(3.8)计算出 ϕ 值再用于式(3.5)可得合理的 γ_{ab} 值(表3.2)但多数体系 ϕ 值难以得到或与实验值相差较多.

表 3.2 ϕ 的计算值[式(3.8)]与实验值

化合物	$\alpha \times 10^{-3} \text{cm}^3$	μ (Debye)	l (eV)	ϕ 实验	ϕ 计算
正己烷	1.150	0.00	10.43	0.546	0.552
2,2-二甲丁烷	1.186	0.00	9.90	0.572	0.551
环己烷	1.098	0.00	11.00	0.558	3
正十氢萘	1.739	0.00	11.00	0.555	3
苯	1.038	0.00	9.24	0.739	0.550
乙苯	1.417	0.36	8.80	0.687	0.555
四氯化碳	1.060	0.00	11.10	0.618	0.553
二碘甲烷	1.308	1.15	9.50	0.617	0.615
α -溴萘	20.32	1.29	9.40	0.661	0.603
硝基苯	1.303	3.93	11.00	0.805	0.960
二硫化碳	0.845	0.00	10.00	0.584	0.552

2. Fowkes 理论与 $\gamma^{d[9,10]}$

Fowkes 采取另一途径解决式(3.4)与实验结果不一致的问题. 他认为表面张力可写成各种相互作用所作贡献之总和:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^M + \gamma^\pi + \gamma^i \quad (3.10)$$

其中上标的意义是: d, 色散力; h, 氢键; M, 金属键; π , π 电子相互作用; i, 离子相互作用. Fowkes 认为, 两液相间只有色散力成分通过界面相互作用, 于是式(3.4)改写为

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d} \quad (3.11)$$

应用此式可预示液-液界面张力. 由于饱和碳氢化合物是非极性分子, 分子间只有色散力, 故它的表面张力 $\gamma = \gamma^d$. 当饱和碳氢化合物与其他液体形成液-液界面时, 测定了界面张力, 按式(3.11)可推算出另一液体的 γ^d 值. 在已知两液体 γ 及 γ^d 值条件下, 式(3.11)又可给出界面张力 γ_{ab} . 例如, Fowkes 曾测定正己烷、正辛烷、正壬烷、苯、甲苯邻二甲苯、间二甲苯, 对二甲苯、正丙苯、正丁苯等十种碳氢化合物对汞的界面张力(20°C), 分别算出汞的 γ^d , 平均结果为 $200 \pm 0.7 \text{ mN/m}$; 又测定了正己烷、正庚烷、正癸烷、正十四烷、环己烷、十氢萘、白油等 8 种烃对水的界面张力(20°C), 算出水的 γ^d 平均值为 $21.8 \pm 0.7 \text{ mN/m}$. 应用汞和水的表面张力 γ 及 γ^d 值, 按式(3.11)计算汞-水界面张力为

$$\gamma_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}} = 72.8 + 484 - 2\sqrt{21.8 \times 200} = 424.8 \text{ (mN/m)}$$

与最好的实验结果 426 — 427 mN/m 相符很好. 以上结果说明了 Fowkes 的 γ^d 理论的适用性.

3. γ^p 与倒数平均法^[11-13]

Fowkes 理论在预示液-液界面张力及其他有关性质上取得一定程度的成功, 但对一

些体系结果仍有不小的误差, Fowkes 自己就曾指出对氟碳化合物与碳氢化合物构成的液液界面计算结果与实验值有偏差^[9]。Wu 在研究普通液体与聚合物熔体间的界面张力时发现,用式(3.11)计算的结果与实验值可相差 50%—100%^[11, 12]。他认为两种分子通过界面的相互作用力除色散力外还有极性的作用力,用 F^d 和 F^p 代表这两种力对界面张力的贡献,式(3.4)可改写为

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2F_{ab}^d - 2F_{ab}^p \quad (3.12)$$

Wu 指出,在计算 F^d 时 Fowkes 采用几何平均法由两液体的表面张力得到,就色散力的性质来说,这并不是唯一合理的方法,因为色散作用的引力常数为

$$\begin{aligned} A_{aa} &= \frac{3}{4} h\nu_a \alpha_a^2 \\ A_{bb} &= \frac{3}{4} h\nu_b \alpha_b^2 \\ A_{ab} &= \frac{3}{2} h \left(\frac{\nu_a \nu_b}{\nu_a + \nu_b} \right) \alpha_a \alpha_b \end{aligned}$$

其中 h 为 Planck 常数, ν 为与电离能 I 相应的特征频率, $h\nu = I$ 。联合此三式消去 α 得

$$A_{12} = \frac{2(\nu_a \nu_b)^{\frac{1}{2}}}{\nu_a + \nu_b} (A_{aa} A_{bb})^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

若消去 ν 则得

$$A_{12} = \frac{2 A_{aa} A_{bb}}{A_{aa}(\alpha_b/\alpha_a) + A_{bb}(\alpha_a/\alpha_b)} \quad (3.14)$$

不难看出,若 $\nu_a \approx \nu_b$, 自式(3.13)得

$$A_{ab} = (A_{aa} A_{bb})^{\frac{1}{2}}$$

即成几何平均关系;而若 $\alpha_b \approx \alpha_a$, 则自式(3.14)得到

$$A_{12} = \frac{2 A_{aa} A_{bb}}{A_{aa} + A_{bb}}$$

成为倒数平均关系。因此,究竟应该采取哪一个平均办法要由体系中两液体分子的极化率更相近,还是特征振动频率更相近来决定。但一般情况下这两个数据并不易得到,因而无法预示究竟采用哪一种平均数更为适宜。Wu 在研究有高分子熔体参与的液-液界面时发现倒数平均法更为适用。这时式(3.12)写作

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \frac{4\gamma_a^d \gamma_b^d}{\gamma_a^d + \gamma_b^d} - \frac{4\gamma_a^p \gamma_b^p}{\gamma_a^p + \gamma_b^p} \quad (3.15)$$

此式表明,当 $\gamma_a^d = \gamma_b^d, \gamma_a^p = \gamma_b^p$ 时界面张力将消失。应用此式可自非极性聚合物与极性聚合物熔体的表面张力和界面张力数据计算极性聚合物的 γ^p , 进一步得出标志聚合物的极性大小的参数 γ^p/γ 。此值与温度无关,是聚合物的特性参数。同样,知道了两液体的表面张力及极性参数,应用式(3.15)可预示界面张力值。Wu 比较了 Fowkes 公式[式(3.11)]与式(3.15)的应用情况,认为后者更佳。例如聚甲基丙烯酸正丁酯与聚二甲基硅烷构成的体系,在 140°C 时两液体的表面张力分别为 24.1 (聚甲基丙烯酸正丁酯)和 14.1 mN/m; Fowkes 方法得出的 γ^d 为 19.7 和 12.0 mN/m, 按式(3.11)算出 $\gamma_{ab} = 24.1 + 14.1 - 2\sqrt{19.7 \times 12.0} = 7.5$ mN/m; 如果按照 Wu 的方法[式(3.15)]则得 $\gamma_{ab} =$

$$24.1 + 14.1 - \frac{4 \times 19.7 \times 12.0}{19.7 + 12.0} - \frac{4 \times 4.4 \times 2.1}{4.4 + 2.1} = 2.7 \text{ mN/m}, \text{ 实验值为 } 3.8 \text{ mN/m}.$$

若考虑到极性力也可以通过界面在两种不同分子间起作用, 但采用几何平均方法, 算出的 γ_{ab} 为 5.1 mN/m . 可见设想两种分子间既有色散力相互作用也有极性力相互作用, 并采用倒数平均法, 所得的结果与实验值相符最好.

§ 3.4 液-液界面上的吸附

像在空气-水界面上一样, 表面活性物质分子将在液-液界面上吸附, 并使界面张力降低. 例如在正庚烷-水体系中加入 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4\text{Na}$ 可使界面张力从约 50 变到 12.5 mN/m . 界面张力与表面活性物质溶液浓度的关系与表面张力的情形相似, 也可以应用 Gibbs 吸附公式求出液-液界面吸附量. 这是研究液-液界面吸附的通用方法. 由于这类体系成分更为复杂, 在不同条件下 Gibbs 公式将采取不同形式^[14,15]. 考虑体系由两个液体(1, 2)和一种溶质(3)组成, 溶质分布于两液相之中, 两液体也有一定的互溶度. 于是, Gibbs 公式应写作:

$$-d\gamma_{12} = \sum_i \Gamma_i d\mu_i = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \Gamma_3 d\mu_3$$

采用 Gibb 方法把界面位置定在 $\Gamma_1 = 0$ 处, 则

$$-d\gamma_{12} = \Gamma_2^{(\alpha)} d\mu_2 + \Gamma_3^{(\alpha)} d\mu_3$$

根据 Gibbs-Duhem 关系

$$d\mu_2 = \frac{x_1^\alpha x_3^\beta - x_1^\beta x_3^\alpha}{x_1^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta} d\mu_3 \quad (3.16)$$

其中 α, β 分别代表以 1 和 2 为主成分的相, 于是

$$\begin{aligned} -d\gamma_{12} &= \left[\Gamma_3^{(\alpha)} - \frac{x_1^\beta x_3^\alpha - x_1^\alpha x_3^\beta}{x_1^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta} \Gamma_2^{(\alpha)} \right] d\mu_3 \\ &= \left[\Gamma_3^{(\alpha)} - \frac{x_1^\beta x_3^\alpha - x_1^\alpha x_3^\beta}{x_1^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta} \Gamma_2^{(\alpha)} \right] RT d \ln a_3 \end{aligned} \quad (3.17)$$

令

$$\Gamma_3^{(\alpha')} = \Gamma_3^{(\alpha)} - \frac{x_1^\beta x_3^\alpha - x_1^\alpha x_3^\beta}{x_1^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta} \Gamma_2^{(\alpha)} \quad (3.18)$$

则

$$\Gamma_3^{(\alpha')} = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \ln a_3} \quad (3.19)$$

上述推导表明: (1) Gibbs 公式的最简单形式[式(3.19)]可应用于一种溶质(实际上限于非电解质)的液-液界面吸附, 但应用此关系自 $\gamma_{12} - \lg a_3$ 曲线得出的吸附量并不是 $\Gamma_3^{(\alpha)}$, 而是由式(3.18)规定的 $\Gamma_3^{(\alpha')}$. (2) 式(3.17)和(3.19)中的表面活性物质活度 a_3 既可以是它在 α 相的活度, 也可以是它在 β 相的活度, 因为平衡时在各相中的化学势相等. (3) 对于表面活性剂溶液, 可以用 $\Gamma_3^{(\alpha')}$ 代表 $\Gamma_3^{(\alpha)}$ 而没有明显误差, 因为 $\Gamma_3^{(\alpha)} \gg \Gamma_2^{(\alpha)}$, 同时 $(x_1^\beta x_3^\alpha - x_1^\alpha x_3^\beta)/(x_1^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta)$ 是一个小于 1 的数(可能比 1 小很多), 故式(3.18)中的第二项比第一项小很多, 与 $\Gamma_3^{(\alpha)}$ 实验测定结果可能的误差相比, 可忽略不计.

如果两液体不互溶, $x_1^\beta = 0, x_2^\alpha = 0$, 式(3.17)变为

$$-d\gamma_{12} = \left[\Gamma_3^{(\alpha)} - \frac{x_3^\beta}{x_2^\beta} \Gamma_2^{(\alpha)} \right] d\mu_3 \quad (3.20)$$

若同时溶质只溶于一相 (α 相), 则 $x_3^{\beta} = 0$, 又可得到

$$\Gamma_3^{(\alpha)} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \ln a_3} \quad (3.21)$$

对于表面活性电解质在液-液界面上的吸附, 式 (3.19) 和 (3.21) 也可在加过量有共同分离的无机盐条件下应用; 不加无机盐时则得到与表面吸附公式相似的“ $2RT$ ”公式.

$$\Gamma_3^{(\alpha)} \text{ 或 } \Gamma_3^{(\alpha')} = -\frac{1}{2RT} \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \ln a_3} \quad (3.22)$$

界面吸附等温线的形式与表面上的相同, 呈 Langmuir 型, 但饱和吸附量较小, 每个吸附分子所占最小面积通常比在溶液表面上的大. 例如 13°C 时 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4\text{Na}$ 和 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 在空气-溶液界面上的吸附量分别为 3.3×10^{-10} 和 $2.8 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2$; 在庚烷-溶液界面上则分别为 2.6×10^{-10} 和 $2.4 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2$. 图 3.3 示出溴化十六烷基三甲铵在空气-水 (A/W) 和油-水 (O/W) 界面的 π - a 曲线^[17], 也表明油水界面吸附膜比空气-水界面的更为扩张 (π 值相同时, $a_{\text{O/W}}$ 大于 $a_{\text{A/W}}$).

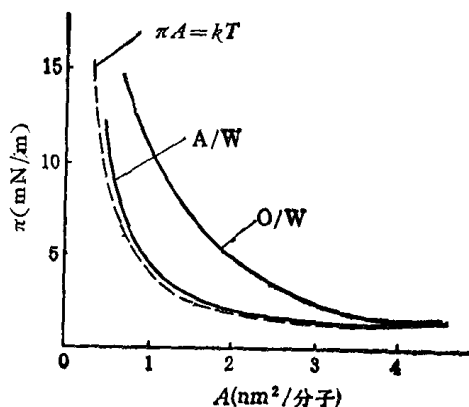


图 3.3 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 在油-水 (O/W) 和空气-水 (A/W) 界面的 π - a 曲线^[17]

这可归之于有大量油分子插入吸附分子的碳氢链中, 使吸附分子间的距离变大. 下列实验结果也支持这一说法: (1) 从同系物的吸附标准自由能可算出每个 $-\text{CH}_2-$ 基自水溶液迁移到石蜡油和水的界面上的标准自由能改变值是 -3.39kJ/mol , 并且不随表面吸附分子密度改变 (至少在吸附量小于 $5 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2$ 时如此); 而在空气/水界面上此值随表面吸附分子密度增加而增加, 极稀时为 -2.51kJ/mol , 每个链占 90Å^2 面积时为 -2.92kJ/mol , 到 $35-40 \text{Å}^2/\text{链}$ 时则达 -3.35kJ/mol . 已知每个 CH_2 基从液体烃迁到水中是 -4.02kJ/mol , 与自油-水界面解吸下来的数值相近 (两者的差值被归于由于表面吸附层中分子定向引起的熵项损失). 空气-水界面的数值随吸附量增加也趋近此值, 可解释为随表面分子密度增加, 碳氢链互相靠近使吸附分子的碳氢基处于碳氢环境中, 就像在碳氢油中一样. 这样看来, 油-水界面每 CH_2 的解吸能始终为 $+3.39 \text{kJ/mol}$ 应说明这些碳氢基始终处于碳氢环境之中. 即为插入吸附层的油分子所包围. (2) 实验测定 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 和 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 从己烷-水界面解吸到己烷中所需能量均为 23kJ/mol , 与碳氢链长度无关. 此值相当于断开羧基与水形成的氢键所需的能量 (21kJ/mol). 这意味着吸附分子的碳氢基为油分子所包围, 解吸前后并无改变.

油-水界面膜的状态方程常用 Schofield-Rideal 公式来代表^[18,19]:

$$\pi(A - A_0) = ikT \quad (3.23)$$

此外 $\pi = \gamma_{ab}^0 - \gamma_{ab}$, A_0 为吸附分子的协面积, 相当于三度空间 van der Waals 公式中的常数 b , 是某一分子独占、而其他分子不能进入的面积. i 为常数. 在 $i = 1$ 的特殊情况下, 上式还原为 Volmer 公式

$$\pi(A - A_0) = kT \quad (3.24)$$

根据“二度空间气体硬盘模型 (图 3.4), $A_0 = \pi(2r)^2/2 = 2\pi r^2$, 即等于分子横截面

积的两倍. 图3.5示出 Aveyard 和 Briscoe 得到的正辛醇在十二烷-水界面上吸附膜的 $\frac{1}{\pi} - a$ 图^[20], 很好地符合 Volmer 公式, 得出 $a_0 = 0.24\text{nm}^2$, 也与二度空间硬盘模型预示的一致.

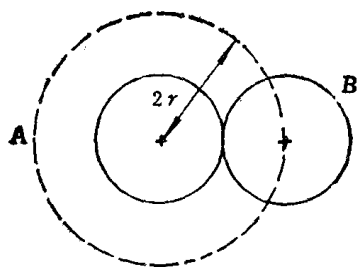


图 3.4 按二度空间硬盘模型确定分子协面积

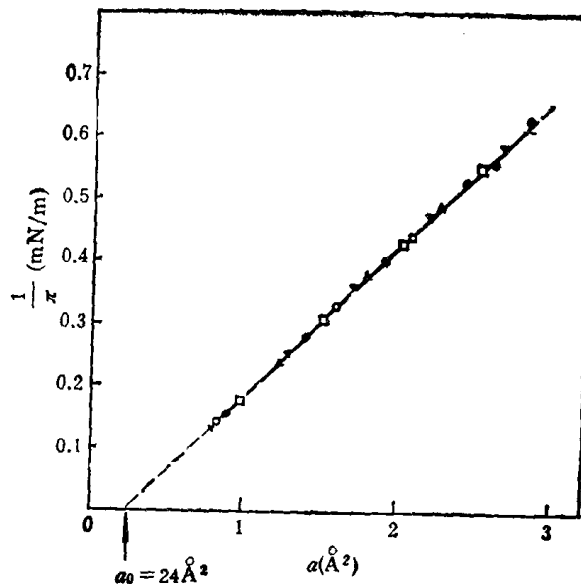


图 3.5 Volmer 公式对正辛醇在十二烷-水界面吸附膜的应用^[19,20](温度 295.65—308.15K)

§ 3.5 超低界面张力

1926年 Harkins 和 Zollman^[21] 发现在苯水体系中加入油酸钠成 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 水溶液时, 苯-水界面张力从 35 降至 $2.64\text{mN}/\text{m}$ (20°C); 若同时加入 NaOH 及 NaCl 分别达 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 浓度, 则界面张力进一步降至 $0.04\text{mN}/\text{m}$, 现在一般把 10^{-1} 到 $10^{-3}\text{mN}/\text{m}$ 算作低界面张力范围, $10^{-3}\text{mN}/\text{m}$ 以下的叫做超低界面张力. 据信, Harkins 和 Zollman 是第一次报告低界面张力现象的人^[22]. 次年 (1927) Uren 和 Fahry^[23] 指出原油开采时注水驱油的效率与液体表面张力成反比. 这些现象并未得到很好的解释, 当时也未引起足够的重视. 究其原因, 可能一则由于生产上尚无迫切要求; 二则尚无好的测定低界面张力的方法, 难于深入研究. 到 40 年代, Vonnegut^[24] 发展了测定界面张力的旋滴法, 60 年代用此法成功地测定出低至 $10^{-6}\text{mN}/\text{m}$ 的超低界面张力. 与此同时, 提高原油采收率的迫切要求大大促进了对低界面张力现象的研究. 通常油田自喷和注水采油后仍有大量残油滞留于地层中, 它可能堵塞在岩石缝隙或土壤的毛细孔中, 也可附着在岩石壁上. 欲使之流动就需要降低油水界面张力. 已有工作指出^[25], 使界面张力降低三个数量级可以使残油体积减少一半, 若使界面张力降低四个数量级, 理论的注水驱油效率可达 100%. 这就是近 20 年来低界面张力问题引起极大兴趣的主要原因.

低界面张力的测定 为测定小于 $10^{-1}\text{mN}/\text{m}$ 的界面张力, 主要采用滴外形方法, 包括第一章中介绍过的躺滴法、悬滴法和旋(转)滴法. 前两种方法一般只能测至 $10^{-3}\text{mN}/\text{m}$ 的低界面张力值, 旋滴法则可得到低至 $10^{-6}\text{mN}/\text{m}$ 的结果^[26].

旋滴法的基本原理仍然是根据 Bashforth-Adams 方程从滴的形状和尺寸求出界面张力,所不同的是通过旋转使液滴处于一定的离心力场之中,调节转速可改变液滴的平衡形状以便于测定。测定的方法是在样品管中加入形成界面的两液相,再使管以一定角速度自转。在离心力、重力及界面张力作用下,较轻的液体在较重的液体中形成一长椭球形或圆柱形液滴(图 3.6,3.7)。根据 Bashforth-Adams 方程,界面上一点 $P(y, x)$ 处有下列关系:

$$\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\gamma}{b} - \Delta d g' y \quad (3.25)$$

其中 g' 为离心加速度, $g' = \frac{1}{2} \omega^2 y$, ω 为转动角速度。 r_1, r_2 为该点曲面的主曲率半径

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d^2 y / (dx)^2}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{3/2}} \quad (3.26 a)$$

$$\frac{1}{r_2} = \frac{dy/dx}{x \left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.26 b)$$

代入式(3.25),得

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left[\frac{y}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{1/2}} \right] = \frac{2}{b} - \frac{\Delta d \omega^2 y^2}{2\gamma} \quad (3.27)$$

令 $\frac{y}{b} = Y, \frac{x}{b} = X$ 及 $\alpha = \frac{\Delta d \omega^2 d^3}{2\gamma}$, 则上式变为

$$\frac{d}{dY} \left[\frac{Y}{\left[1 + \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 \right]^{1/2}} \right] = 2Y - \alpha Y^3 \quad (3.28)$$

对 Y 积分,得

$$\frac{Y}{\left[1 + \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 \right]^{1/2}} = Y^2 - \frac{\alpha}{4} Y^4 \quad (3.29)$$

若加大转速使界面成圆柱形,对于圆柱面上的点, $Y = Y_0, \frac{dY}{dX} = 0$, 其中 Y_0 即圆柱形液-液界面的半径。于是自式(3.28)和(3.29)得到

$$2Y_0 - \alpha Y_0^3 = 1 \quad (3.30)$$

$$4Y_0 - \alpha Y_0^3 = 4 \quad (3.31)$$

由此解出 $Y_0 = \frac{3}{2}, \alpha = \frac{16}{27}$

自 α 的定义得到

$$\gamma_{12} = \frac{\Delta d \omega^2 Y_0^3}{4} \quad (3.32)$$

实验测定了转速 ω ，两液相密度差 Δd 及圆柱形宽度 ($=2Y_0$)，按式 (3.32) 即可算出界面张力 γ_{12} 。

若界面为一般长椭球体，则计算公式为

$$\gamma_{12} = \frac{3}{16\pi} \frac{\Delta d V b \omega^2}{(x_0 - b)} \quad (3.33)$$

其中 V 为液滴体积， x_0 为液滴长半轴长度， b 为顶点曲率半径。

测定时应用转速一般为 1200—24000 r/min，可测低达 10^{-6} mN/m 的界面张力。

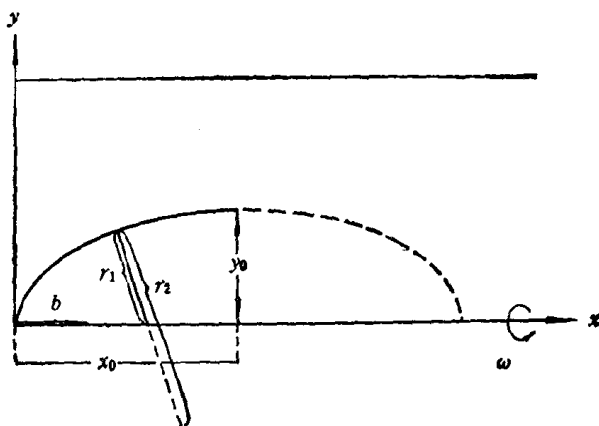


图 3.6 旋转滴的外形

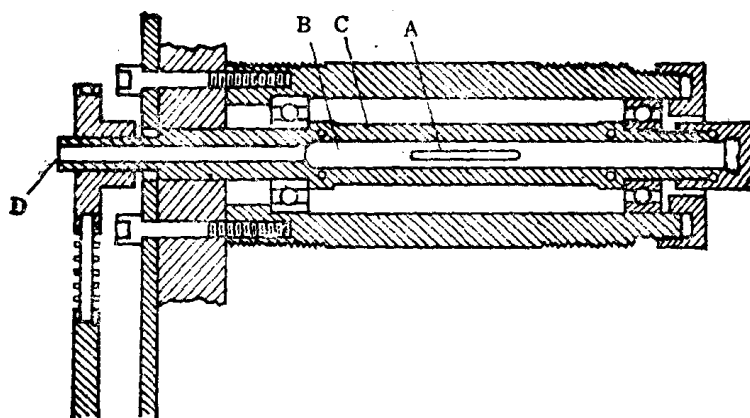


图 3.7 旋滴仪

A, 油滴 B, 水相 C, 样品管 D, 旋转轴

关于低界面张力体系的一些规律^[22,25] 显示低界面张力的体系通常由水、油、表面活性剂(或表面活性混合物)及盐组成。油相可以是各种烃类,如烷烃、芳烃、环烷烃等以及它们的复杂混合物,如原油。可以构成低界面张力体系的表面活性剂种类很多,但迄今研究得最多、也最有实际意义的还是石油磺酸盐。所用的盐类包括各种水溶性无机盐,研究最多的是氯化钠。体系的低界面张力状态对成分十分敏感,任何一种成分的性质或含量的变化都可能使低界面张力状态消失。针对应用石油磺酸盐构成的体系,已摸索出一些规律。

1. 油相组成

如果表面活性剂和盐的配方固定,以不同碳原子数的烃同系物为油相构成油-水界

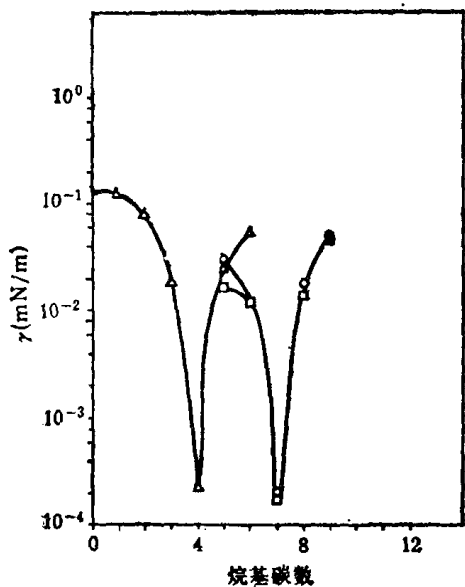


图 3.8 界面张力与油相组成的关系^{[22][21]}
 □, 正烷烃 ○, 正烷基苯 △, 正烷基环己烷
 (表面活性剂 0.2% 石油磺酸盐 TRS 10-80,
 1% NaCl)

面, 界面张力随烃的碳原子数而改变。在某一碳原子数时界面张力最低, 这个碳原子数用 n_{\min} 代表, 相应的最低界面张力用 γ_{\min} 代表。对于同系物 n_{\min} 随表面活性剂及盐的配方而变。图 3.8 示出三个烃同系物的界面张力。界面张力随碳原子数变化的规律是都有最低界面张力, 而 n_{\min} 值随系列而异。固定表面活性剂和盐的配方时, 烷烃的 $n_{\min} = \text{烷基苯的 } n_{\min} - 6 = \text{烷基环己烷的 } n_{\min} - 3$ 。由此, 引入等当碳原子数 (EACN) 概念。以对同一表面活性剂和盐的配方显示最低界面张力的烷烃碳数赋予其他系列中显示最低界面张力的那个烃, 叫做后者的等当碳原子数 EACN。例如图 3.8 所示庚基苯和丁基环己烷的 EACN 都是 7。

油相 EACN 值的一个特点是具有加合性。若油相是混合物, 甚至是混合物的混合物 (例如两种原油的混合物), 最终混合油相的 EACN 值

都具有加合性, 即

$$\text{EACN} = \sum x_i \text{EACN}_i \quad (3.34)$$

其中 x_i 为第 i 种烃或烃的混合物在油相中占的摩尔分数, EACN_i 为它的 EACN 值。

2. 表面活性剂性质^[28,29,22]

石油磺酸盐的等当分子量 (EW)¹⁾ 与烷烃的 n_m 值成正比关系 (图 3.9), 一定 EW 值的表面活性剂在固定盐浓度时使一定 EACN 值的烃 (与其同系物相比) 显示最低界面张力。将此 EACN 值用 $(\text{EACN})_m$ 代表, 是表面活性剂形成低界面张力性能的一个参数。对于混合表面活性剂 $(\text{EACN})_m$ 也有加合性, 即

$$(\text{EACN})_{m, \text{混合}} = \sum_i x_i (\text{EACN})_{m_i} \quad (3.35)$$

需要说明, 式 (3.35) 可用于多种表面活性剂的混合物, 却不能适用于两种纯的异构体的混合物, 它适用的体系至少要有四种组分^[22]。

图 3.10 和 3.11 示出表面活性剂结构对形成低界面张力体系性质的影响。图 3.10 说明烷基苯磺酸盐分子中烷基的数目、大小和位置显著影响 n_m 值和 γ_{\min} 值。图 3.11 说明对于图 3.10 中第三种结构的表面活性剂, 苯环在烷基链上的位置也有明显影响。对 60 种以上的烷基苯磺酸盐 (结构已知) 的研究表明, 分子量固定时, 烷基分支化总是使 n_m 值变小。因此, 主链支化是降低 n_m 最有效的手段。

当油相组成、盐浓度、表面活性剂均已选定时, 界面张力随表面活性剂浓度而变, 图 3.12 示出典型的界面张力对表面活性剂浓度的曲线, 说明为形成低界面张力, 有一最佳表面活性剂浓度, 它使体系界面张力达最低值。

1) 石油磺酸盐的等当分子量 (EW) 是平均含有一克当量磺酸基的石油磺酸盐重量, 可以通过测定已知量样品中的磺酸基当量数得到。EW = 样品重/磺酸基当量数。

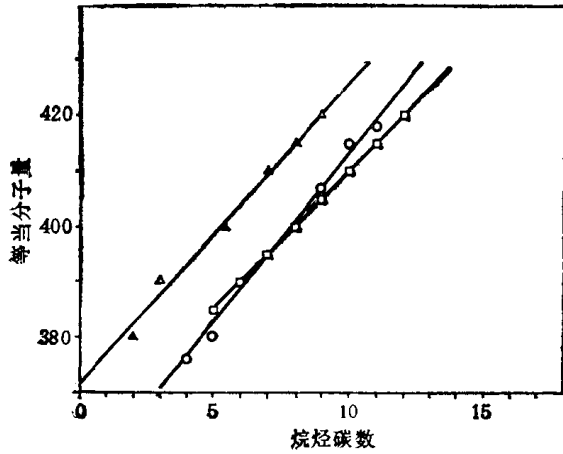


图 3.9 C₁₂-C₁₈ 邻二甲苯磺酸盐混合物的相当分子量 (EW) 与最宜油相分子大小关系^[22,27]
 Δ , 烷基环己烷 \circ , 烷烃 \square , 烷基苯

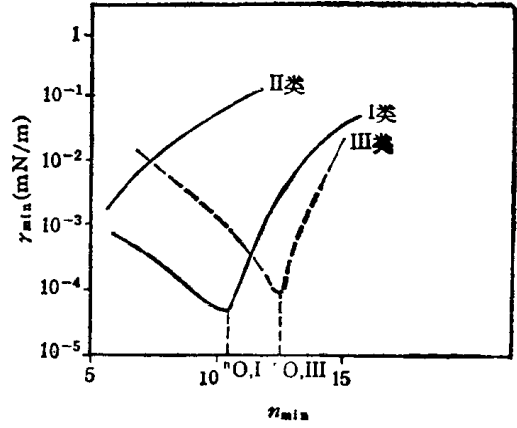


图 3.10 三类表面活性剂的烷烃优选曲线^[22]表面活性剂结构:

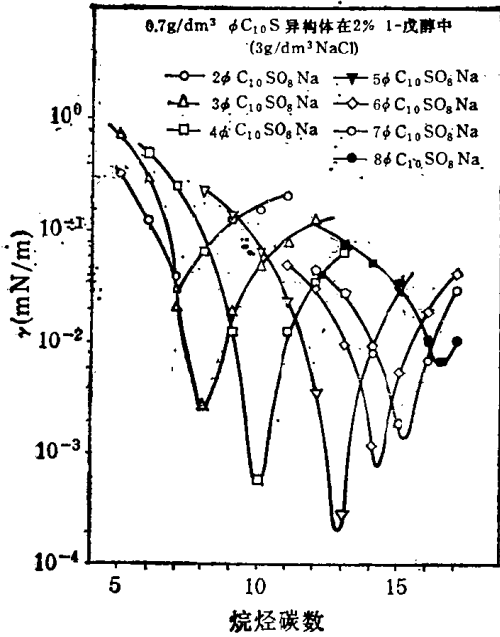
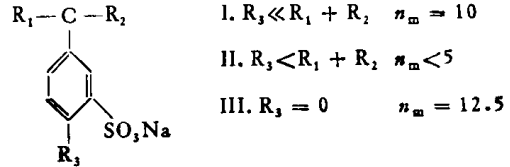


图 3.11 不同结构的表面活性剂的界面张力对烷烃碳原子数关系 (2%异丙醇, NaCl 3g/dm³)^[22]

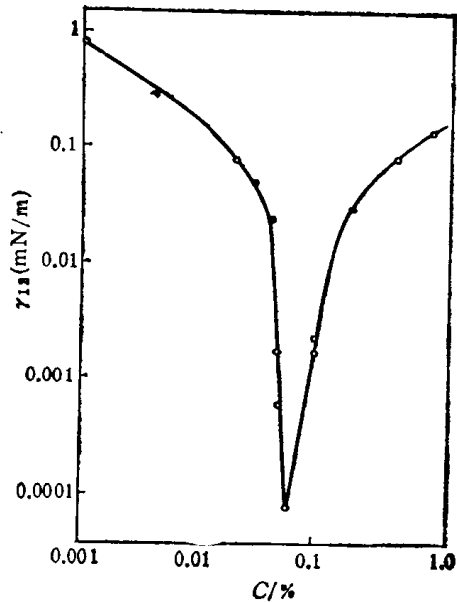


图 3.12 原油-水界面张力随表面活性剂浓度的变化

3. 最低界面张力 γ_{min}

γ_{min} 是实用中最感兴趣的低界面张力体系的特性。通常, 对一定的表面活性剂、

油、盐水体系, γ_{\min} 与 n_m 有明显的对应关系. 这就是说通过调整各种浓度和温度使体系具有一定的 n_m 值, 则对应的 γ_{\min} 亦有定值. 这种对应关系会随表面活性剂分子结构及大小而变, 从图 3.11 和 3.12 可以看出, 对于烷基苯磺酸盐, 烷基大小及在苯环上的位置均对 γ_{\min} 有明显影响. 图 3.10 中具有 II 型结构的表面活性剂不能使以液体烷烃为油相的体系达到 10^{-1}mN/m 以下的低界面张力值, 而 I 型结构的表面活性剂可使由 EACN = 10 的油相构成的界面达到 10^{-1}mN/m 以下的界面张力. 图 3.11 表明, 烷基苯磺酸盐分子中苯环在烷基链上位置不同也可使界面张力相差几个数量级.

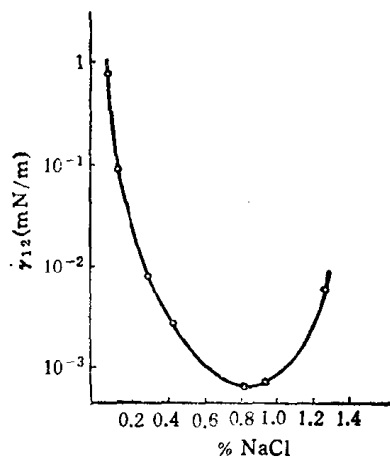


图 3.13 盐浓度对界面张力的影响(庚烷-水-烷基甲基萘磺酸钠)

4. 盐浓度的影响^[22]

迄今尚未发现任何不含盐的石油磺酸盐-油-水体系能显示出低界面张力的. 固定油相组成、表面活性剂成分及浓度时, 界面张力随盐浓度而变, 如图 3.13 所示, 亦有最低点. 这就是说, 体系有一形成低界面张力的最宜盐浓度(或盐浓度范围). 有时盐浓度改变千分之几便可使界面张力改变两个数量级.

以上是就石油磺酸盐为表面活性剂的体系总结出的一些经验规律. 进一步的理论解释及对低界面张力形成机理的说明尚付阙如, 虽然这是当代引起广泛兴趣的研究课题.

§ 3.6 微乳状液^[31,30]

1. 微乳状液的特点

这是一种特殊的液-液分散体系, 具有很大实用价值, 也是在实用中偶然发现的. 人们早已知道油和水不能完全混溶, 但可以形成一种液体以小颗粒的形式存在于另一种液体之中的分散体系——乳状液. 乳状液通常呈乳白色、不透明状. 它具有聚结、分层的倾向, 乃热力学不稳定的体系. 1928 年美国化学工程师 Rodawald 在研制皮革上光剂时意外地得到了“透明乳状液”. 它虽也含有大量不相混溶的液体, 但性质明显地不同于乳状液, 有下列特点:

(1) 制备时不必采用各种乳化设备向体系供给能量, 而只要配方合适, 各组分混合后会自动形成微乳状液. 这说明微乳化过程是体系自由能降低的自发过程, 此过程的终点应为热力学稳定的体系.

(2) 在组成上它的特点是: (i) 表面活性剂含量显著高于普通乳状液, 约在 5—30% 上下. (ii) 分为三元系和四元系两种. 最先发现的是应用离子型表面活性剂的四元系微乳体系, 它至少有四种成分, 即油、水、表面活性剂和助表面活性剂(常用的是中等碳链长度的醇类). 当时认为醇类是构成微乳必不可少的成分^[30]. 后来发现应用非离子型表面活性剂在一定温度范围内也可得到微乳, 并不必须加入醇类, 这就是三元系的微乳(油、水、非离子表面活性剂).

(3) 外观上微乳不同于一般乳状液, 呈透明或略带乳光的半透明状.

(4) 稳定性不同, 虽经长期放置亦能保持均匀透明的液体状态。

(5) 微乳虽与一般乳状液相似有油外相(W/O型)和水外相(O/W型)之分, 但有两个独特之处, 即(i)不像一般乳状液随类型之不同而只能与油混匀或只能与水混匀, 微乳在一定范围内既能与油混匀又能与水混匀; (ii)已有证据表明^[32], 在一定组成条件下, 一各向同性的微乳体系中可存在双连续相, 即油相和水相都是连续的。

(6) 一般乳状液在两相体积分数都比较大时粘度明显增大, 常呈粘稠状, 而微乳状液在相似的油水比例时仍然具有与水相近的粘度。

这些特性使得它具有很大实用价值。仅管早期对它的结构、原理尚一无所知, 只是称作“透明乳状液”或“可溶油”, 在实用中却取得很大成功。例如用于皮革上光剂, 地板蜡, 切削油等。直到1943年Hoar和Schulman^[33]才证明它是一种特殊的分散体系。Schulman等用小角X射线衍射^[34]、光散射^[35]、超离心^[36]、电子显微镜^[37]和粘度^[38]等方法测定其中分散相的颗粒大小和形状, 指出它是大小范围为80—800 Å的球形或圆柱形颗粒构成的分散体系^[39]。1958年Schulman给它定名为微乳状液(microemulsion), 意思是微小颗粒的乳状液。虽然对于此类分散体系的本质是不是乳状液还有严重分歧^[32], 而微乳状液这个名词倒是得到普遍承认, 并无异议的。可见采用微乳状液这个名称并不意味着认为它实质就是乳状液。顺便指出, 我们在液-液界面章中介绍微乳状液也并不意味着作者认为微乳状液是存在一般意义上的液-液界面的体系。

2 微乳状液的本质及形成机制

关于微乳状液的本质有两派意见。一派以Schulman和Prince为主, 持“微小粒子的乳状液”观点^[32]; 另一派以Winsor, Shinoda, Friberg为主, 持“肿胀胶团”说^[32]。

Schulman和Prince等从分散相颗粒小($<0.1 \mu\text{m}$)出发很容易解释微乳状液的透明或半透明性质, 粘度小、稳定性高等性质。这一派意见遇到的困难是如何解释微乳自动形成和热力学稳定性质。为此, Schulman等提出混合膜具有负界面张力的说法, 叫做混合膜理论。他们曾加乙醇于油-水-皂组成的乳状液中, 醇达到一定浓度时乳状液变透明, 形成微乳。他们测定了此过程中界面张力的变化, 发现界面张力随加醇而逐步降低到零^[36]。由此推断, 再加入更多的醇, 界面张力应变为负值。具有负界面张力的体系在扩大界面面积时将放出能量, 即

$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma(A) dA < 0 \quad (\text{当 } A_2 > A_1 \text{ 时}) \quad (3.36)$$

这使得乳状液颗粒变小成为自发过程, 即自动形成微乳。Prince^[31]进一步解释加醇导致负界面张力的原理为: (1) 醇与表面活性剂缔合而进入界面层, 于是增加表面压, 当表面压超过50mN/m以上, 界面张力就变为负值了; (2) 醇可使油-水界面张降低15mN/m以上, 而皂类很容易产生35mN/m的表面压, 两者同时作用, 界面张力便成为负值了。混合界面膜的负界面张力说虽曾引起广泛注意, 但终究只是一种推断, 缺少实验证据。Prince的论证亦非无懈可击, 例如, 大量实验结果表明, 混合表面活性剂溶液的表面压不等于两单独表面活性剂溶液表面压之和。

另一派认为微乳是油相或水相加溶于胶团或反胶团之中, 使之胀大到一定颗粒大小范围内而形成的。由于加溶作用是自动进行的过程, 自动微乳化的现象便是自然的了。这

种观点首先来自 Winsor 等^[41-43]的实验结果。他们研究了表面活性剂、助表面活性剂、水体系的缔合问题，得到两种各向同性的液相区。一为油溶液 (L_2)，一为水溶液 (L_1)。他们证实，在皂或醇中加入其他成分可得 L_2 ，其中含有皂和水构成的反胶团。 L_2 可溶解相当量的苯，不发生任何相变而得到 Schulman 等所制备的微乳状液。这说明微乳状液就是加溶了另一液相的胶团溶液，或称之为“肿胀的胶团”。 Shinoda 等^[44-47]关于非离子表面活性剂微乳液的研究进一步说明混合膜并非生成微乳状液的必要条件。应用非离子型表面活性剂，不必加入醇，只要选择适当的表面活性剂结构和温度，使胶团具有合适的大小，足以加溶足够量的不混溶液相，即可生成微乳状液。这进一步支持了肿胀的胶团说。

3. 微乳状液的相图研究

迄今关于微乳状液的研究中有很大大一部分是寻找指定对象的形成微乳状液的条件。

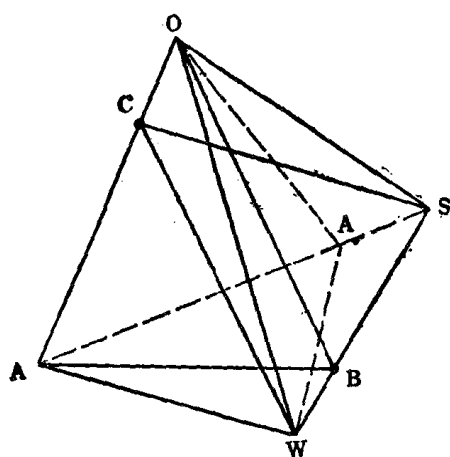


图 3.14 四元系微乳正四面体相图
W, 水 O, 油 S, 表面活性剂, A, 助表面活性剂

这可通过制作相图得到。微乳体系可分为两大类，即由油、水、表面活性剂和助表面活性剂组成的四元系，和采用非离子表面活性剂而不用助表面活性剂的三元系。它们的相图亦各有特点。

四元系相图应表示为正四面体 (图 3.14)^[48]，它的四个顶点代表四个纯的组分，四个平面分别代表某一组分含量为零时的三元系性质。由于立体相图使用不便，常采用假三元相图来表示这类体系的性质 (图 3.15)^[32]。假三元系相图相当于四元系立体相图的一个剖面，例如图 3.15 (a) 相当于图 3.14 的 CWS 面，C 点代表助表面活性剂 (己醇) 与油以某一比例混合的溶液。图 3.15 (b) 相当于图 3.14 中的 A'WO 面，A' 点代表某一比例的表面活性剂与助表面活性剂的混合物。图 3.15 (c)^[50] 则是不同成分的表面活性剂水溶液 (B 点) 与油及助表面活性剂的相图，相当于图 3.14 中的 AOB 面。

非离子表面活性剂三元系的相组成与温度关系密切，研究此类体系微乳状液生成条件时，除三种组分外还必须考虑温度的影响。因此，应以三棱柱立体相图来表示这类体系的性质 (图 3.16)^[48]。柱底三角形的三个顶点分别代表三个纯组分，柱高代表温度。为了应用时的方便也常以假二元体系温度相图来表示 (图 3.17)^[51]。这相当于三棱柱立体相图的某一纵剖面。例如图 3.17 即相当于图 3.16 中的 W'O' 垂直剖面，只是与图 3.17 相应的 O' 和 W' 点的位置分别在 $\frac{OO'}{OS} = \frac{WW'}{WS} = 0.05$ 处。于是，图 3.17 的纵轴代表温度，横轴代表各含 5% 表面活性剂的水和环己烷的比例。

制作相图虽不困难，却颇麻烦。做法是对所研究的体系配制一系列成分的样品，使成分点适当分布于欲作的相图上。待体系达到平衡后，应用各种物理化学方法确定其相组成及各相化学成分，绘成相图。

形成微乳的体系中常见的相组成情况可借图 3.18^[32] 来说明。其中包括两个微乳相，即 L_1 (水连续，O/W) 和 L_2 (油连续，W/O)；液晶相 D, E, F；及表面活性剂水合固

相 G。一般认为 L_1 是加溶了油的胶团水溶液, L_2 是加溶了水的反胶团有机溶液。D, E, F 分别为层状液晶、六角液晶和反胶团液晶。此外, 有的体系还存在双连续相微乳^[22]。

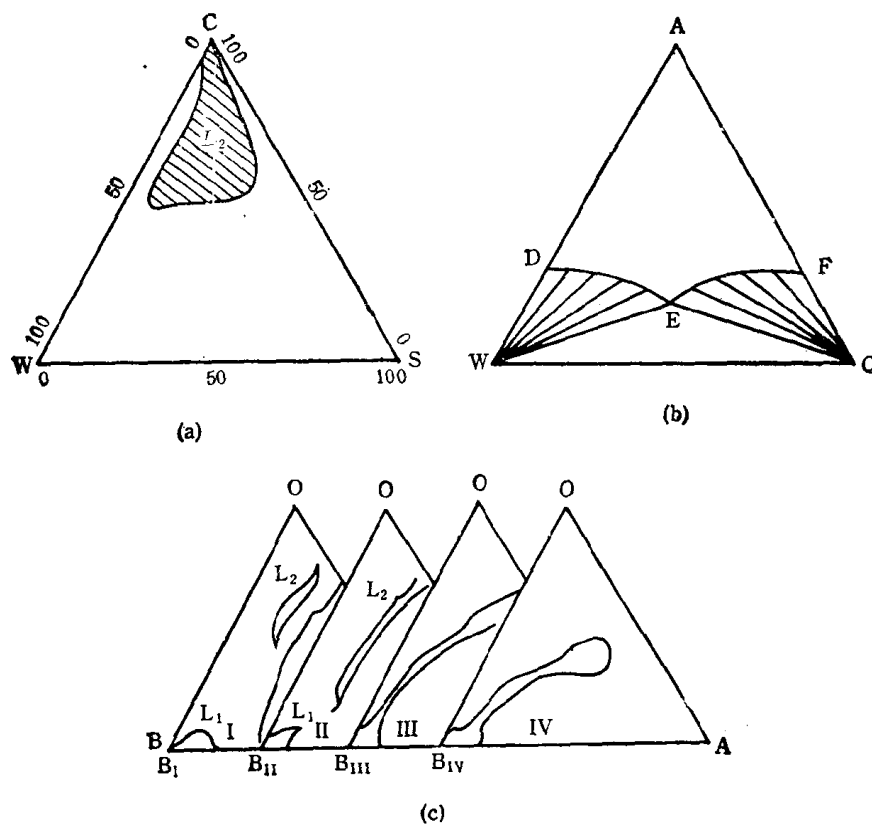


图 3.15 微乳假三元系相图

(a) 油酸钾-水-己醇-1+烃^[22] L_2 为 W/O 微乳区 (b) 油-水-混合表面活性剂相图^[49] (c) 正己烷-戊醇-1- $C_{12}SO_4Na$ 水溶液相图(表面活性剂二水: $B_I, 13/87; B_{II}, 15/85; B_{III}, 82/18; B_{IV}, 80/20$)

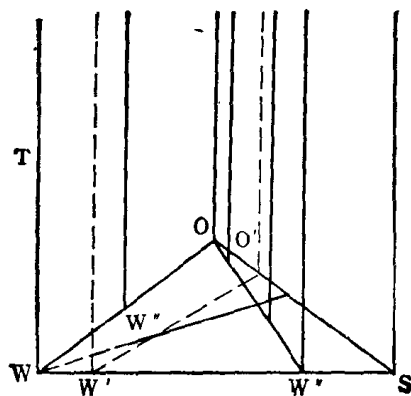


图 3.16 非离子型表面活性剂三元系-温度相图

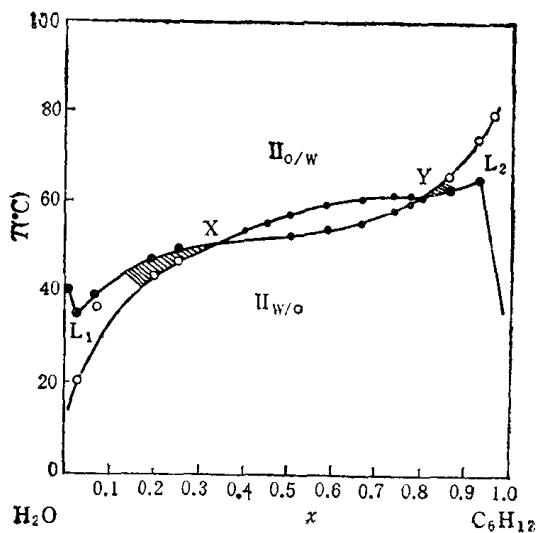


图 3.17 非离子型表面活性剂假二元系-温度相图^[31]
 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ (环己烷) 各含 5% 壬基酚聚氧乙烯醚 $L_1, \text{O/W}$ 微乳区 $L_2, \text{W/O}$ 微乳区 S, 表面活性剂相 $\text{II}_{\text{O/W}}$, 水包油乳状液 $\text{II}_{\text{W/O}}$, 油包水乳状液

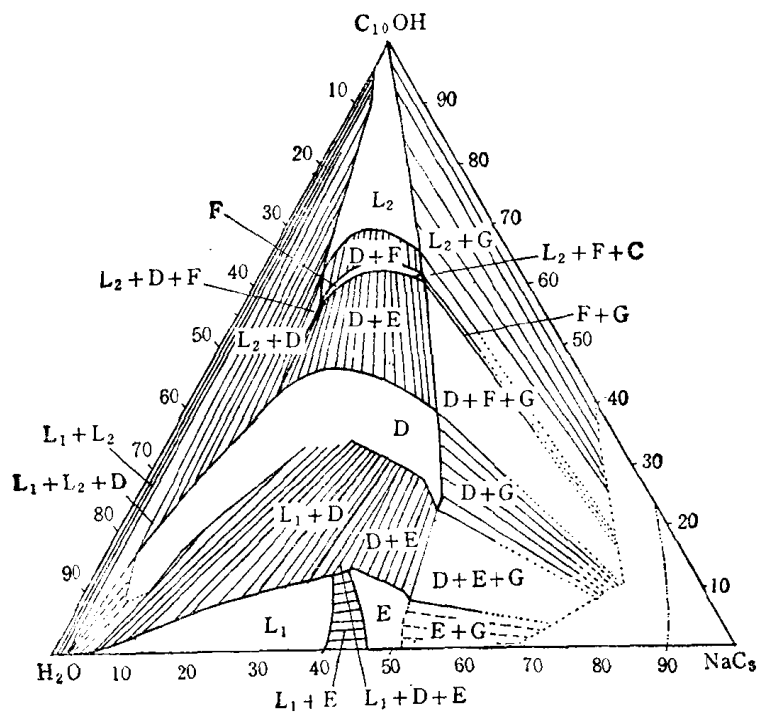


图 3.18 辛酸钠-癸醇-1-水三元系相图(20°C)^[32]
 L_1 为胶团溶液; L_2 为反胶团溶液; D, E, F 为液晶相; G 为表面活性剂

参 考 文 献

- [1] Davies, J. T. and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, 2nd. ed. Acad. Press, New York & London, 1963.
- [2] Antonoff, G., *J. Chim. Phys.*, **5**, 372(1907).

- [3] Antonoff, G., in *Colloid Chemistry*, Vol. 7, p. 83, Elexander, O. ed., Reinhold, New York, 1950.
- [4] Gibbs, J. W., *Collect Works*, 1, 235, 258. Longmans, New York, 1928.
- [5] Girifalco, L. A. and Good, R. J., *J. Phys. Chem.*, **61**, 904(1957).
- [6] Good, R. J., Eilbing, E., *Ind. Eng. Chem.*, **62**(3), 55(1970).
- [7] Good, R. J., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 74. Gould, R. F. ed., ACS, Washington D. C., 1964.
- [8] Good, R. J., in *treatise on Adhesion and Adhesives*, Vol. 1, 9, Patrick, R. L. ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
- [9] Fowkes, F. M., *Chemistry and Physics of Interfaces*, Vol. 1, 1, ACS, Washington D. C., 1965.
- [10] FOWkes, F. M., *Ind. Eng. Chem.*, **56**(12), 40(1964).
- [11] Wu, S. J., *Coll. Interf. Sci.*, **31**, 153(1969).
- [12] Wu, S., *J. Phys. Chem.*, **74**, 632(1970).
- [13] Wu, S., *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, New York, Ch. 3 1982.
- [14] Moilliet, J. L., Collie, B., Black, W. E., *Surface Activity*, E. & F. M. Spon LTD, London, 1961.
- [15] 傅鹰, 化学热力学, 科学出版社, 1963.
- [16] 朱珊珊、赵国玺, 物理化学学报, **2**, 328, (1986).
- [17] Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 2nd ed., p. 85, Butterworths, London, Boston, 1978.
- [18] Schofield, R. K. and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.*, London, **A109**, 57, (1925).
- [19] Jaycock, M. T. and Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, John Wiley & Sons, New York, p. 106, 1981.
- [20] Aveyard, B. and Briscoe, B. J., *Trans. Faraday Soc.* **66** 2911(1970).
- [21] Harkins, W. D. & Zollman, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 69(1926).
- [22] Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade, W. H., *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal, K. L. ed. Vol. 2, p. 749, Plenum Press, New York and London, 1979.
- [23] Ureh, L. C., Fahry, E. H., *Petroleum. Division AIIME*, 318, (1927).
- [24] Vonnegut, V., *Rev. Sci. Instrum.*, **13**, 6(1942).
- [25] Wade, W. H., Morgan, J. C., Jacobson, J. K. and Schechter, R. S., *Soc. Pet. Eng. J.*, **17**, 1221 (1977).
- [26] Cayias, J. L., Schechter, R. S., Wade, W. H., *Adsorption at Interfaces*, Mittal, K. L. ed., ACS Symp. Ser., No. 8, ACS, Washington D. C., p. 235, 1975.
- [27] Morgan, J. C., Schechter, R. S., and Wade, W. H., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Shah, D. O. and Schechter, J. C. ed., pp. 101—117, Acad. Press, New York, 1977.
- [28] Wade, W. H., Morgan, J. C., Jacobson, J. *Colloid Interface Sci.*, **59**, 525(1977).
- [29] Doe, P. H., El-Emary, M. M., Schechter, R. S. and Wade, W. H., *JAOCS*, **54**, 570(1977); **55**, 505 (1978); **55**, 503(1978).
- [30] Prince, L. M., *Microemulsion*, Acad. Press, New York, 1977.
- [31] Shinoda, K. and Frigerg, S., *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, **4**, 281(1975).
- [32] Danielsson, J., Friman, R., Sjoblom, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 42(1982).
- [33] Hoar, T. P., and Schulman, U. H., *Nature* (London), **152**, 102(1943).
- [34] Schulman, U. H. and Riley, D. P., *J. Colloid Sci.*, **3**, 383(1948).
- [35] Schulman, J. H., Friend, J. A., *J. Colloid Sci.*, **4**, 497, (1949).
- [36] Bowcott, J. E. L. and Schulman, J. H., *Z. Electrochem.*, **59**, 283(1955).
- [37] Stockenius, W., Schulman, J. H. and Prince, L., *Kolloid-Z.*, **169**, 170, (1960).
- [38] Cooke, C. E. and Schulman J. H., *Surface Chemistry Munksgard, Copenhagen*, 1965.
- [39] Schulman, J. H., Malaion, R. and Cohen, M., *Discuss Faraday Soc.*, **11**, 117(1951).
- [40] Prince, L. M., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **21**, 192(1970).
- [41] Winsor, P. A., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376(1948).
- [42] Palit, S. R., Moghe, V. A. and Biswas, B., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 463(1959).
- [43] Ekwall, P., Mandell, L. and Danielsson, J., *Kolloid-Z.*, **169**, 113(1960).
- [44] Saito, H. and Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 10(1967).
- [45] Nakagawa, T. and Tori, K., *Kolloid-Z.*, **168**, 132(1960).
- [46] Kuriyama, K., *Kolloid-Z.*, **180**, 55(1968).
- [47] Nakagawa, T. Kuriyama, K. and Inoue, H., *J. Colloid Sci.*, **15**, 168(1960).
- [48] Vold R. D. and Vold M. J., *Colloid and Interface Chemistry*, Addison-Wesley Publ. Comp., 1983.

- [49] Rubbins, M. L., *Micellization, Solubilization and Microemulsion*, Mittal, K. L. ed., Plenum, New York, p. 713, 1979.
- [50] Podzimek, M., Friberg, S. C., *J. Dispersion Sci. Tech.*, **1**, 341(1980).
- [51] Shinoda, K., Kuneida, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 381(1973).
- [52] Hwan, R., Miller, C. A. Fort, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 221(1979).

第四章 不溶物的表面膜

若将一小块樟脑放在水面上,它就会不断地跳起舞来。欲制止樟脑的跳舞,只要在水面上展开一层油,而此油层的厚度只为一分子就够了。又如我们都知道,若在水池的水面上铺一层油可以杀蚊及阻止水的蒸发,因为油层能降低氧气或水气来往的速度。这些似乎无关的现象经过了许多科学家的研究逐渐发展成表面化学的一个重要部门,不仅使我们大大地丰富了分子在表面上种种行为的知识,而且还提供了许多有价值的实际应用。

一般介绍

§ 4.1 一种液体在另一种液体上的展开

术语膜是指展开在表面下的一层物质。所谓的单分子膜或单分子层是指厚度只有一分子的膜。倘若膜有相当的厚度,则它就有二个独立的界面(即液体-膜和膜-空气二个界面),这二个界面各有其本身的表面张力,这种膜叫作双重膜。有时物质在界面上能形成一种形状由重力控制的液滴,如图 4.1 所示。因其形状有时称其为透镜。上述情形有时可能会同时出现,例如将某种液体放在水面上可能展开成一单分子层,而过剩的部分则集中成为透镜。

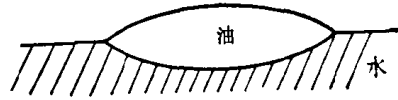


图 4.1 “透镜”的剖面

在讨论表面膜的性质之前,我们先讨论液体表面上另一种液体展开的可能性。若将某种液体放在另一液体(例如水)的表面上,开始时它将以一定的厚度存在,随后将发生什么情况,则有几种可能,回答这类问题最好的办法是用所谓的展开系数。

将液体 b 滴在液体 a 上,设 A_a , A_b 和 $A_{a,b}$ 分别代表 a-气、b-气和 a-b 界面的面积。在恒温恒压下,体系的表面自由能变化可以下式表示

$$dG = (\partial G / \partial A_a) dA_a + (\partial G / \partial A_{a,b}) dA_{a,b} + (\partial G / \partial A_b) dA_b \quad (4.1)$$

设 γ_a 和 γ_b 为液体 a 和 b 的表面张力, $\gamma_{a,b}$ 为界面张力。则因

$$dA_b = -dA_a = dA_{a,b}$$

$(\partial G / \partial A_a) = \gamma_a$, $(\partial G / \partial A_b) = \gamma_b$, $(\partial G / \partial A_{a,b}) = \gamma_{a,b}$ 若定义 $(\partial G / \partial A_b)_A$ 为 $S_{b/a}$, 式(4.1)即可化为

$$S_{b/a} = \gamma_a - \gamma_b - \gamma_{a,b} \quad (4.2)$$

$S_{b/a}$ 就叫做 b 在 a 上的展开系数。若展开时自由能降低,则此系数为正,这种展开是自发的过程。

表 4.1 中的数据取自 Harkins 的著作^[1]。自表可见,苯及长链的醇、酸、酯等能在水面展开,而 CS_2 及 CH_2I_2 则不能展开,只能形成透镜。汞是一个极端的例子,几乎所有的液体都可在汞面上展开。一般地说,表面张力低的液体可以在表面张力高的液体的表面

表 4.1 20°C时的展开系数^{1) *}

(1) 某些液体在水面上的 $S_{b/a}$

化合物	$S_{b/a}$	化合物	$S_{b/a}$
异戊醇	44.0	硝基苯	3.8
正辛醇	35.7	己烷	3.4
庚醛	32.2	庚烷	0.2
油酸	24.6	邻溴甲苯	-3.3
壬酸乙酯	20.9	二硫化碳	-8.2
苯	8.8	二碘甲烷	-26.5

(2) 某些液体在汞面上的 $S_{b/a}$

化合物	$S_{b/a}$	化合物	$S_{b/a}$
碘代乙烷	135	苯	90
油酸	122	己烷	79
二硫化碳	108	丙酮	60
正辛醇	102	水	32

(3) 某些液体在水面上的 $S_{b/a}$ 和 $S_{b'/a'}$ ($\gamma_a = 72.75 \text{ mN/m}$)

化合物	γ_a	γ_b	γ'_b	γ_{ab}	$S_{b/a}$	$S_{b'/a'}$
二硫化碳	70.49	32.35	31.81	48.63	-8.23	-9.95
二碘甲烷	72.20	50.68	50.52	45.87	-23.80	-24.19
苯	62.36	28.88	28.82	35.03	8.84	-1.49
正庚醇	28.53	26.97	26.48	7.95	37.83	-5.90

* γ 的单位皆是 mN/m

上展开, 反之则不能。

式(4.2)中的 γ_a 和 γ_b 是纯液体的, 但当二种液体相遇时, 它们会互相饱和, 这时 γ_a 变为 γ'_a , γ_b 变为 γ'_b , 相应的展开系数变为 $S_{b'/a'}$ 。若是苯在水面上的情形, 则

$$S_{b/a} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9$$

$$S_{b'/a'} = 62.4 - (28.8 + 35.0) = -1.4$$

最后的展开系数是负的。故此若将苯放在水面上, 开始时将发生展开, 然后, 由于发生相互的饱和作用, 则苯又缩回形成透镜。但此时留下的水面不是纯的, 而是相当于苯在水中的饱和溶液的吸附膜, 其表面张力为 62.4。因此, 若最后的展开系数是负的, 则平衡时的状态是吸附膜和过剩的 b 所形成的透镜。

大多数的液体能在表面张力高的液体的表面上展开, 故此, 汞表面的易被沾污和准确测定汞的表面张力之困难都可用物质在汞表面上有高的展开系数来解释。若油在水面上的 S 为负值, 即不能展开, 则只要加入某种易被吸附在油-水界面上的物质, 由于界面张力的降低, 就可使油在水面上展开。例如石蜡油和水的界面张力为 41 mN/m , 若加入极少量的油酸钠, 界面张力即可下降到 $< 10 \text{ mN/m}$ 。

展开是一种很快的过程, 例如油酸在水面上的展开速度约为 20 cm/s 。对于固体在液面上的展开, 由于固体的外形和结晶性都会影响展开速度, 故此不同方向的展开速度可能不同。这时由于各个方向的不平衡, 将引起固体在表面上很快地转动。小块樟脑在干净水面上的跳舞即是这类现象的著名例子。

§ 4.2 表面压

若将细线连成一个封闭的圈,将其放在水面上,然后将油在圈内水面上展开,则原来松宽的线圈就变成张紧的圆圈了.又若在水面上放一根火柴,然后用沾有油的玻璃棒在火柴一边的水面上碰一下,结果火柴就会向另一边移动.这两个实验说明展开的膜对浮片会施以一种物理力.膜对单位长度浮片所施的这种力叫作表面压,以 π 代表之.

欲了解膜的性质,须知 π 与 γ 的关系.若浮片的长度是 l ,则膜对浮片所施之力是 πl .若膜将浮片推动 dx 距离,则所作之功是 $\pi l dx$.设 1cm^2 干净水面的表面自由能是 γ_0 ,而有膜的是 γ ,因浮片移动 dx 后膜的面积增加了 $l dx$,故此体系的自由能减少了 $(\gamma_0 - \gamma)l dx$,这当然就是体系所作之功,故

$$\begin{aligned}\pi l dx &= (\gamma_0 - \gamma)l dx \\ \pi &= \gamma_0 - \gamma\end{aligned}\quad (4.3)$$

此式的物理意义是:表面压是膜分子对 1cm 的浮片所施之压力,其数值等于水的表面张力被膜所降低的数目.

我们亦可自另一角度来看 π 的性质.用一个半透膜将普通的溶液与其溶剂分开,溶质的分子对于半透膜所施的压力即溶液的渗透压.在此处浮片即相当于半透膜,因为成膜的分子不能从片上面过去,也不能从片下面过去,因其不溶解,而水却可在片下面自由来往.故此,我们可将 π 看作表面溶液的渗透压.

在水面上 π 的数值至多不过 70mN/m 左右,乍看之时,这个数目似乎很小,其实不然.设膜厚 10 \AA , π 为 50mN/m ,则单位面积所受的力约相当于 500atm ,这个压力相当可观了.

自上面的讨论可知, π 是纯液体的表面张力和铺上膜后的表面张力之差.因此,原则上说,任何测定表面张力的方法都可用来测定 π .

但对于铺了膜的表面,大部分利用毛细现象的方法是不适用的.下面叙述一种最常用的方法,即所谓的膜天平法,此法系Langmuir^[2]所创用的.

此法的原理是直接测量作用在把膜和干净溶剂表面分开的浮片上的水平力.其装置如图4.2.将一个约长 0.67m ,宽 0.33m 的长方形槽(用黄铜或玻璃制成)盛满了水.水面上有一浮片(用云母片制成),此片上端连在一根金属丝上,片的两端用涂过凡士林的细丝连在槽的边上.实验时先将槽及浮片涂上一薄层石蜡,然后盛满水,水面应稍高过槽

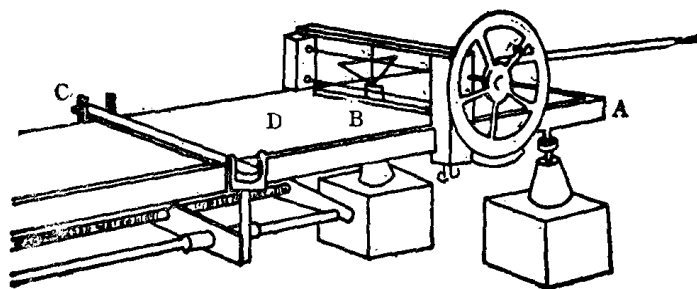


图 4.2 膜天平
A,槽 B,浮片 C,滑尺 D,膜

边,用涂了石蜡的滑尺(用玻璃制成)将水面刮干净。将欲研究的物质溶于纯苯或石油醚中,然后将此浓度已知的溶液定量地滴在水面上,数分钟后溶剂即完全挥发,残余之物即在水面上铺成一薄膜。将滑尺沿槽边移动,即可改变膜的面积。膜将浮片推向后边,利用金属丝的扭力可将浮片扭回到原来的位置,此金属丝事先已经过校正,故自其扭转之多少可算出膜对浮片所施之力。自溶液的浓度和所用之量,可算出膜中的分子数;自膜的面积可算出每个分子所占的面积。改变滑尺的位置、膜的面积,亦即每个分子所占的面积即随着改变,此时浮片又移动了,再将其扭回原处。重复多次,即可得膜对浮片所施之力 π 和每个分子所占的面积 a 之关系。此种数据是研究膜的性质时最重要的数据。

§ 4.3 表面电势和表面粘度

表面电势是由于膜的存在而引起水面电势之变化。测定表面电势的实验装置略如图

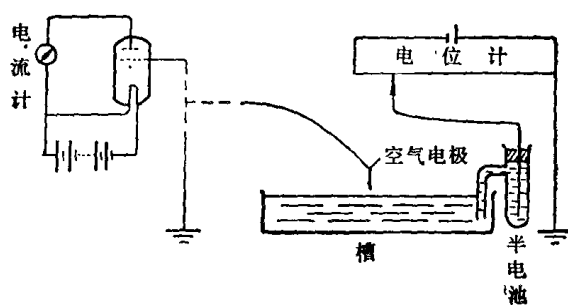


图 4.3 表面电势的测定装置

4.3. 空气电极是一根涂有一层有放射性的化合物以使电极与膜间的空气导电金属丝,此金属丝离表面约 1mm。半电池通常是用涂了氯化银的银丝制成的,并与电位计相连,实验时先测定水面的电势,将空气电极与真空管的栅极连接上,利用电位计的装置以改变电势,直到电流计所指示的阳极电流与原来的一样

(即栅极与地线相连时的读数)。此时电位计所指示的就是水面的电势 $V_{\text{水}}$ 。将膜铺在水面上,重复实验,即得膜的电势 $V_{\text{膜}}$ 。表面电势即二者之差

$$\Delta V = V_{\text{水}} - V_{\text{膜}} \quad (4.4)$$

改变膜的面积,重复实验,即可得 ΔV 与 a 的关系。

测定表面电势可以得知膜是否是均匀的。只要将空气电极平行于表面移动,若表面是均匀的,则读数不变,否则读数不稳定。若膜中的分子是站在水面上的(证据见后),则可将膜看作平板电容器,于是可得

$$\Delta V = 4\pi\bar{\mu}n/D = 4\pi n\mu\cos\theta \quad (4.5)$$

的结果。式中 n 是每 1cm^2 膜中的分子数, μ 是分子的偶极矩, θ 是偶极子与垂直表面的方向之角度, $\bar{\mu} = \mu\cos\theta$ 可称为有效偶极矩, D 为介电常数,通常算为 1。自分子的模型或结构式及 μ 值,可以推测分子在膜中是如何排列的。

表面电势的详细解释并不那样简单,因为膜下面的水分子之排列会受膜的影响,再者,式(4.5)是根据将膜看成是平板电容器而导出的结果,这种看法本身也不是无可非议的。

和表面压及表面电势相似,表面粘度 η_s 亦是差值,即由于膜而引起的表面层粘度之变化。测定的方法有二种:一种是表面狭缝粘度计法,这其实就是一个二维的毛细管,将液面分为二部分,中间留一窄缝,在固定表面压下用一个障片将膜自一边通过窄缝挤到另一边,自其流速可以算得表面粘度。另一种方法是使一个小盘在液面上摆动而测定液面对摆动的阻抑速度,其装置略图如图 4.4。实验时将盘放下使之刚好和表面接触,然后使

盘在表面摆动，自干净表面和铺上膜后的摆动速度可以算得表面粘度。前法适用于测定低的表面粘度，如气态膜和扩张膜的情形（关于各种膜型在下节讨论）；后法适用于高的表面粘度，如凝聚膜的情形。单分子膜的表面粘度通常随表面压和表面浓度的增加而增加。表面粘度对于研究膜中的相变和膜中分子的相互作用是很有用的，在研究泡沫和乳状液的稳定性时也是极重要的数据。

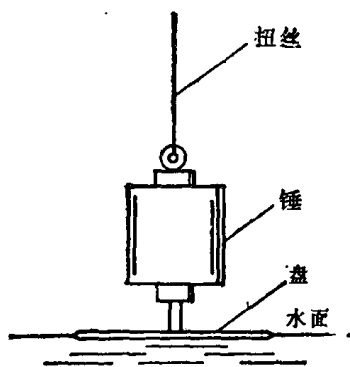


图 4.4 表面粘度的测定

单分子膜的各种状态

三度空间中有气态、液态和固态，而二度空间不仅有三度空间中的这些状态，而且还有三度空间中不存在的状态。现在我们按将膜压缩时顺序出现的各种可能的状态分别讨论之。

§ 4.4 气态膜 (G)

若每个成膜分子所占的面积很大 ($a > 4000\text{\AA}^2$)，而 π 则很小 ($< 0.1\text{mN/m}$)，则分子间的相互作用可以忽略。其 π - a 的关系可用下式表示，

$$\pi a = kT \quad (4.6)$$

式中 k 是 Boltzmann 常数，这种膜叫理想气态膜。式 (4.6) 可自分子运动论导出，因每一个自由度的平均动能是 $(kT)/2$ ，而膜中分子有二个自由度。但大多数膜的 πa 随 π 的增加先降后升，此种情形和真实气体的 PV - P 关系很相似。上升部分近于直线，其关系可用

$$\pi(a - a_0) = ikT \quad (4.7)$$

表示。式中之 a_0 与 van der Waals 气体公式中之 b 相似，可以当作分子的独占面积，即不容许其他分子侵入的面积； i 是常数，其值与成膜分子的种类有关，可以作为分子间吸引力的度量。此外，曾有人提出二度空间的 van der Waals 公式。

若将气态膜压缩，则 π - a 曲线如图 4.5 所示。当 a 减小到 G 点时， π 即保持不变；当 a 减小到 L' 点时， π 又忽然上升。这种情形和三度空间中液体的蒸气压力图很相似。故此，可将 L'G 段所代表的 π 当作膜的饱和蒸气压，LL' 段代表凝聚膜（可以是液态或是固态的），GL' 段则代表二相（气-液或气-固）平衡的状态。这种看法可自表面电势的测定而得到证明。在 L'G 段，若将空气电极沿表面移动， ΔV 变化很大，这表示膜是不均匀的。表 4.2 是一些物质的气态膜之饱和蒸气压。自表中数据可见，对于同系物， $\pi_{\text{饱和}}$ 随碳链之增加而降低。

自 Clapeyron 公式可知，

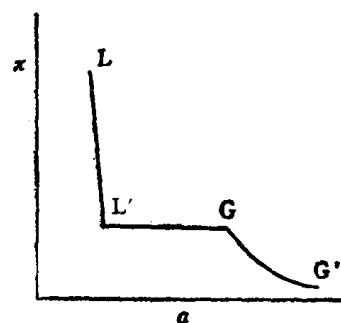


图 4.5 气态膜、凝聚膜及共存时的膜的 π - a 关系

表 4.2 15°C时气态膜的饱和蒸气压^[3]

化合物	π 饱和 (mN/m)	化合物	π 饱和 (mN/m)
十三酸	0.31	十六酸乙酯	临界温度以上
十四酸	0.20	十七酸乙酯	0.10
十五酸	0.11	十八酸乙酯	0.033
十六酸	0.039	十二醇	临界温度以上
十七醇	0.11	十四醇	0.110

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta a} \quad (4.8)$$

Δa 是二相的 a 之差, ΔH 为气化潜热。十三、十四和十五酸的 ΔH 分别为 8, 13 和 40 kJ/mol, 比大块物质的低得多。这种现象可以如此解释: 极性基在膜中会水化, 故此气化潜热主要是碳氢链间相互吸引的贡献。

§ 4.5 液态扩张膜(Lc)

这种膜本质上是液态的, 但其压缩性比三度空间的液体大得多, 其 π - a 关系如图 4.6 的 L_c 线。当 a 自大而小时, 开始是气态膜, 然后是 π 不变的一段; 当 a 小到 I 点时, 膜的压缩系数忽然变得小了; a 再减小到 J 点, 曲线就沿着图中的 I 线改变; 最后再逐渐转变为 π - a 的关系成直线的部分 (图中的 L_c 线)。此种膜的性质可自图 4.7 看出, 若固定 π 而测定面积与 T 的关系, 可发现当温度低时, 面积几乎是不变的 (是凝聚膜); 当温度升高至某值时, 面积的膨胀系数忽然增大; 到温度再升高到某值时, 膨胀系数又变小了。Adam 将这种膨胀了的膜叫作液态扩张膜。若将此膜的 π - a 曲线外沿到 π 为零处, 所得的分子面积与任何定向都不符, 而是介于立着和倒着之间。

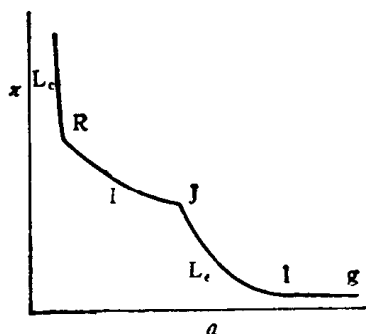


图4.6 液态扩张膜(L_c)、转变膜(I)和凝聚膜(L_c)

关于这种膜的理论首先是 Langmuir 提出的。已知脂肪族的饱和碳氢化合物 (油) 在水面上不展开, 但若在水面上已有一个单分子的气态膜, 则油可以展开。这种膜的上面仍是普通的液相, 其 γ 与原来的油的相同, 其下面却是能溶于水的极性物所成的单分子气态膜。这种膜即所谓的双重膜。Langmuir^[4] 认为, 液态扩张膜可以看作是一种极薄的 (15—20 Å) 双重膜。其上面是与空间接触的碳氢链, 碳氢链之间有吸引力, 故可将其看成是液相 (油)。下面是极性基的单分子膜, 保留着气态的性质, 可用非理想气的公式

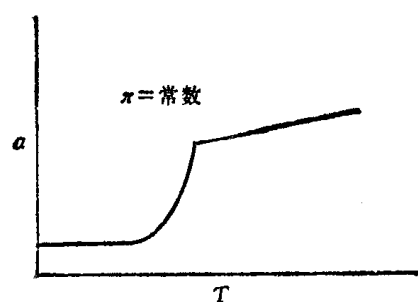


图4.7 液态扩张膜的性质

想气的公式

$$\pi_p(a - a_0) = kT$$

表示 π_p 是极性基对 π 的贡献, a_0 是极性基本身所占的面积。碳氢链之间有吸引力 π ,

其方向和 π_p 是相反的。实验所得的 π 是此二力的代数和

$$\pi = \pi_p + \pi_0$$

由此即得

$$(\pi - \pi_0)(a - a_0) = kT \quad (4.9)$$

式中 π_0 是负的。式 (4.9) 即液态扩张膜的状态方程式。在此式中并未考虑到极性基之间可能存在的吸引力，但顾及了极性基本身的面积。这种看法还可自考察式 (4.9) 中的常数而得到证明，因

$$\pi_0 = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{水-油}} - \gamma_{\text{油}}$$

故自纯碳氢化合物的 $\gamma_{\text{水-油}}$ 和 $\gamma_{\text{油}}$ 可算得 π_0 ，并可与实验结果比较。十四酸膜的 π - a 关系与式 (4.9) 相符，25℃时 π_0 和 a_0 分别为 -11.2 mN/m 和 16.5。而自纯碳氢化合物的 γ 数据计算得到的 π_0 约为 -13 mN/m，可认为是满意的。

Mittleman 和 Palmer^[2] 从不同的角度处理了这个问题。他们假设碳氢链在表面上各种可能的构型是按统计分配的。这些不同的构型可用图 4.8 来说明， l 是碳氢链的长度， l' 是躺在表面上的碳氢链长。若规定 $l' = 0$ 的构型之能量为零，即每种构型之能量可根据式 (4.10) 计算。

$$\varepsilon = (\pi + W)ml' + \varepsilon' \quad (4.10)$$

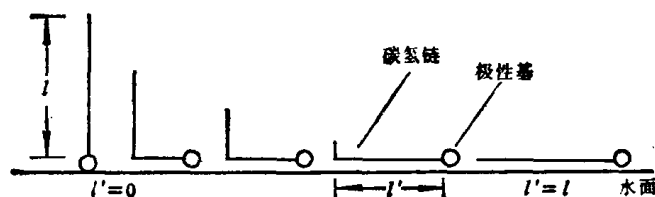


图 4.8 分子的碳氢链在表面上的各种可能的构型

式中， $\pi ml'$ 是对抗表面压所作之功，其中 m 为碳氢链的宽； $W ml'$ 是碳氢链对水的粘附功和对碳氢链的粘附功之差（一般很小，可以略去）； ε' 是将 C—C 键扭折所需之功（约 3.3 kJ/mol）。应用 Boltzmann 公式可得每种构型的概率为

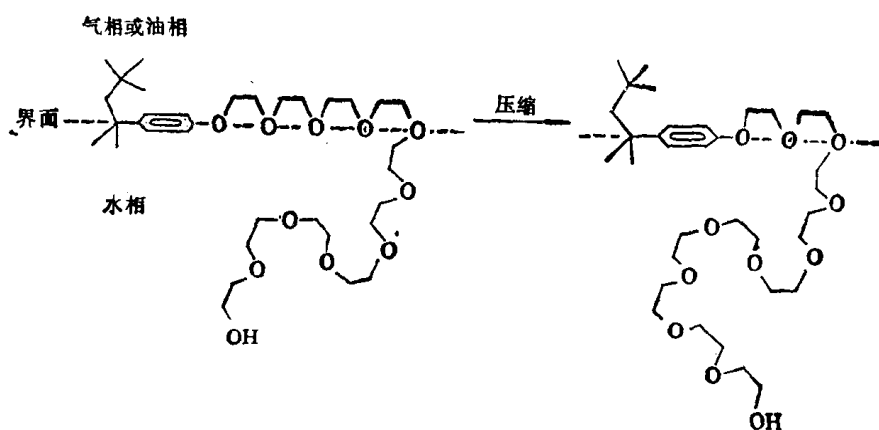
$$p = K e^{-(\pi ml' + \varepsilon')/kT}$$

由此可得每个分子的平均面积为

$$a = a_0 + \frac{m \sum_0^l l' e^{-(\pi ml' + \varepsilon')/kT}}{\sum_0^l e^{-(\pi ml' + \varepsilon')/kT}} \quad (4.11)$$

式中， a_0 为极性基本身所占的面积。虽然这种处理是近似的，但对于油酸的液态扩张膜， a 的计算值和实验值相符。

在研究非离子表面活性剂，如 $\text{iso-C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ （商品名称 Triton X-100）展开在盐水溶液表面上的扩张膜时，我们^[6]曾提出了一个颇有启发性的模型。分子的烷基碳氢链伸出水面插入气相或油相，亲水的乙氧基链（简称 EO 链）则以一部分链节平躺在表面，而其余的链节以插入水相的方式取向，如



设 π 一定时平躺在表面的 EO 链的分数是 f ，故平躺在表面的 EO 链节数为 fn (n 是分子的 EO 链节数)，伸入水相的为 $(1-f)n$ 。因 f 的大小与 EO 链的长短无关，故分子面积应与 EO 链长成正比。另一方面， f 显然应随 π 的增加而降低。也就是说， π 增加时应有更多的 EO 链节被迫伸入水相。倘若此模型正确，则将膜压缩到最后应能使 $f \rightarrow 0$ ，即所有的 EO 链节皆被迫伸进水相，此时的分子面应只为 $\text{iso-C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 所决定。这些预示都得到了实验结果的支持。可以期望，这个模型可能同样适用于吸附膜和油-水界面，而并不仅仅限于水面上的展开膜。在讨论高分子的表面膜时，这个模型也很有用。

§ 4.6 转变膜 (I)

将液态扩张膜压缩，可得一段压缩系数比液态扩张膜更大的一种膜(图 4.6 中的 I 线)，叫做转变膜，它本质上仍是液态的。此种膜的 π - a 曲线之右边部分几乎是平的，其左边部分则很陡，再将膜压缩，即得 π - a 关系成直线的液态凝聚膜，但这种转变点(图 4.6 中的 R 点)常不很明显。若以空气电极沿表面移动，则 ΔV 的值有相当大的变动，表示这种膜是不均匀的。

Langmuir^[4] 认为 Le-I 的转变是分子聚集成一种分子群或胶团¹⁾的过程，这种胶团的质点之性质和非理想气相似，并有一定的蒸气压，进一步压缩可得排列更紧的 Lc 膜。在 I 膜中的 π 可以看成是胶团的表面压(π_b)和 L_e -I 转变点(图 4.6 中的 J 点)的表面压 π_j 之和。下面讨论定量的处理。

设 n 是膜中的分子总数， n_e 是 L_e 型的分子数， n_b 是胶团数，每一个胶团有 b 个分子，则

$$n_e + bn_b = n$$

若 A 为膜的总面积，则可得

$$A = na = n_e a_j + n_b b a_R$$

a_j 和 a_R 分别代表在 J 和 R 点时(见图 4.6) 每个分子所占的面积。自此二式即得

$$n_b = n(a - a_j) / (b(a_R - a_j)) \quad (4.12)$$

因每个胶团的表观面积 $a_b = A/n_b$ ，故

1) 用近代的术语可叫作半胶团(hemi-micelle)或表面胶团(admicelle)。

$$a_b = b_a(a_R - a_J)/(a - a_J) \quad (4.13)$$

胶团的状态方程可用下式表示:

$$\pi_b(a_b - a_m) = kT$$

其中, a_m 是R点时每个胶团本身所占的面积. 将此式代入式(4.13)即得

$$\pi_b b a_J (a_R - a)/(a - a_J) = kT$$

(因 $a_m = b a_R$). 实验所得的 π 为 π_b 和 π_J 之和, 故最后得

$$(\pi - \pi_J) b a_J (a_R - a)/(a - a_J) = kT \quad (4.14)$$

此即转变膜的状态方程式. Langmuir 自十四酸的数据算得 b 约为 10.

Harkins 曾对此种处理表示怀疑,他认为即使有这种胶团,其大小也应会改变. 对于 I 膜的另一种可能的解释是: 在 J 点时成膜的分子开始失去旋转自由度,至 R 点时,分子就不能自由转动了.

§ 4.7 凝 聚 膜

1. 液态凝聚膜 (L_c)

将转变膜压缩,可得 π - a 关系近于直线的一种膜(图 4.6 中的 L_c 线). 这种膜叫液态凝聚膜,其压缩系数比 L_c 和 I 的小得多,但却比固态膜的大得多. 其状态方程可用

$$\pi = b - ca \quad (4.15)$$

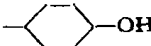
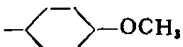
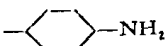
表示. 式中, b 和 c 是二常数.

一般认为 L_c 膜是一种半固态膜,此时成膜分子的极性基之间多少带有一些水分子. 当压缩时,这种水分子会被挤出直到形成了固态膜. 若极性基较大,则压缩时可能逐渐形成一种曲折的排列.

2. 固态凝聚膜 (S)

将 L 膜压缩,有时可得压缩系数极小的固态膜,其 π - a 关系也是直线的. 若将滑石粉洒在这种膜上,可观察到整个膜会一起移动. 这种膜的表面浓度很大,其性质与固体相

表 4.3 不同种类化合物在凝聚膜中每个分子的面积^[11]

化合物种类	X	面积/分子 (\AA)
脂肪酸	-COOH	20.5
二元酯类	-COOC ₂ H ₅	20.5
酰胺类	-CCNH ₂	20.5
甲基酮类	-COCH ₃	20.5
饱和酸的酯类	-COOR	22.0
醇类	-CH ₂ OH	21.6
酚类及对位的苯衍生物		24.0
		24.0
		24.0

似,其 π - a 的关系亦可用式 (4.15) 来表示,只是其中常数之数值不同而已。

若将 S 膜的 π - a 线延长到 a 轴,即可得在 $\pi = 0$ 时一个分子的面积。对于直链的同系物,无论尾巴多长,此极限面积是一样的。对于酸,此极限面积为 20.5 \AA^2 。此结果只能解释为分子在水面上是竖直的(此时极性基在水面下,碳氢尾巴朝向空气)。自 X 射线分析的结果知道,链形酸等的横截面积是 18.5 \AA^2 。此值与 20.5 \AA^2 的相差超过了实验的误差。对此结果有三种可能的解释:(1) 在膜中分子没有在晶体中堆得那么紧。(2) 膜中分子不是垂直于水面站着,而是与水面垂直的方向成 26.5° 的角。(3) 关于极性基的水化,虽然现时还未得到一致的结论,但分子是立在水面上这一点是可以肯定的。表 4.3 是某些化合物的分子面积。

§ 4.8 分子结构与膜型的关系

现在略谈分子结构与膜型的关系。对于像酸、醇这类直链化合物,只要大小合适温度适当,就可以得到以上所说的各种膜型。若链很长或温度较低,则一般可得 S 或 L₁ 膜。若链较短或温度较高,则得 I 和 L₂ 或 G 膜。有时在低温时不出现 I 或 L₂ 膜,而在高温时则可能出现,如十四酸、十六酸就是。有时完全不出现凝聚态(无论是固态的还是液态的),如少于十二个碳的酸,这意味着二度空间的临界温度很低,在一般温度下已不能压缩成凝聚相了。一般说,增加一个 CH_2 的效应相当于降低温度约 5° 。

若分子的极性基不止一个(如油酸、羟基酸等),或分子的碳氢尾巴有好几个(如甘油三硬脂酸酯等),则易形成 L₂ 膜。碳氢链对膜型的影响可自下例看出,直链的反二十二烯酸形成凝聚膜,而弯曲的顺二十二烯酸则形成明显的扩张膜。

有时膜会电离,例如碱性溶液表面上的脂肪酸膜。电离的结果使极性基带电,极性基之间产生了排斥力,故此形成 G 膜或 L₂ 膜的温度就低得多,换言之,即易于形成 G 或 L₂ 膜。若水中存在有高价离子(如 Ca^{2+} , Al^{3+} 等),则离子可与脂肪酸生成皂,这时形成的膜是高度凝聚的,也就是说,即使温度很高也能形成凝聚膜。

对于复杂的分子(如蛋白质,高聚物等)所形成的膜,一般在发生相变时性质的突变不太明显。

表面膜的化学反应

化学反应有均相和复相之分,而绝大部分的重要反应都是复相的。在复相反应中,反应总是在界面上发生的。近年来,复相催化已成为化学研究的中心问题,但是因为涉及的界面一般都是固体的,这就使问题的解决大大复杂化了。主要原因是真实固体的表面总是不均匀的,表面的不同位置所具有的能量或反应的活性不同。研究固体表面的另一困难是表面的性质极难重现,而液体表面却提供了一种易于重复的理想的均匀表面。因此,研究液体表面上的化学反应可以避免上述困难,有助于进一步解决更复杂的固体表面上发生的化学反应。再者,液体表面上发生的反应本身也有重要的意义,例如合成橡胶的乳液聚合、油漆的氧化、油脂的消化等重要反应都是发生在液体界面上的。

§ 4.9 理论处理^[7]

膜中分子和基底溶液中的分子之间发生的反应是研究得最多、也是最重要的一类反应。这种反应的速度与基底溶液中的反应分子自内部扩散到表面的速度有关。对于这个问题有二种处理方法，下面分别讨论之。

1. 引用气体分子的碰撞理论

为计算基底溶液中的分子碰撞在表面上的速度，Rideal 等直接引用气体分子运动论的结果：

$$Z = n(kT/2\pi m)^{1/2} \quad (4.16)$$

式中， Z 是碰撞速度，即每秒钟撞在单位 cm^2 表面上的次数； n 是 1cm^3 中气体（在此处是溶质）分子的数目； k 是 Boltzmann 常数； T 是绝对温度； m 是分子的质量。虽然对于理想气体，式 (4.16) 是可靠的，但将其引用到溶液中时却附有二个假设：(1) 溶剂是无结构的，因此，分子扩散时不引起熵变。(2) 扩散是非活化的过程。设若每平方厘米表面上有 n_s 个反应物分子，每个分子占 a_0 面积，碰撞上反应物分子的次数只有

$$a_0 n_s n (kT/2\pi m)^{1/2}$$

因为并不是每次碰撞都能发生反应，故反应速度的公式是

$$-\frac{dn_s}{dt} = a_0 n_s n (kT/2\pi m)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (4.17)$$

式中， E 即活化能。

为了与大块反应进行比较，现假设反应不是在表面上而是在溶液内部进行的。根据 Moelwyn-Hughes，若反应物分子的质量一大一小，则此时相碰的速度为

$$n(kT/2\pi m)^{1/2} \cdot n_b 4\pi r^2 = n_b n r^2 (8\pi kT/m)^{1/2}$$

式中 n 和 n_b 分别代表质量小的和质量大的反应物分子在 cm^3 中的数目， m 是小分子的质量， r 是大分子的半径（例如在酯的碱水解反应中， m 是 OH^- 的质量， r 是酯分子的半径）。和式 (4.17) 相似，这时反应速度的公式是

$$-\frac{dn_b}{dt} = n_b n r^2 (8\pi kT/m)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (4.18)$$

因液面上的反应和大块反应的活化能通常是一样的，故自式 (4.17) 和 (4.18) 可求出在此二种情况下反应进行到一半所需时间（即半衰期，以 $t_{1/2}$ 表之）的比值：

$$\frac{t_{1/2}(\text{表面})}{t_{1/2}(\text{大块})} = \frac{n r^2 (8\pi kT/m)^{1/2}}{a_0 n (kT/2\pi m)^{1/2}} \quad (4.19)$$

设 n 是常数（例如酯的碱水解反应中 OH^- 的浓度），则上式可简化为

$$\frac{t_{1/2}(\text{表面})}{t_{1/2}(\text{大块})} = \frac{4\pi r^2}{a_0} \quad (4.20)$$

因为 a_0 （即表面上分子的面积）约略与碰撞面积 $4\pi r^2$ 相等，由此即可得出结论：若理想气体的公式可以应用于表面反应和大块反应，且二种反应的活化能和活化熵都相同，则其半衰期 $t_{1/2}$ 应约略相等。这个结论有时与事实相近，例如 γ -羟基硬脂酸的内酯化反应，扩张膜和凝聚膜的 $t_{1/2}$ （表面）分别为 5.4 和 13min，而大块的 $t_{1/2}$ 为 3.6min，大致相

符;但有时却相差很大。一般地说,扩张膜的 $t_{1/2}$ 比大块的稍大,凝聚膜的 $t_{1/2}$ 又比扩张膜的稍大。倘若膜是带电的,则情形要更复杂些。产生上述偏差的原因,不仅在于气体分子碰撞理论中所作的种种假设与液相中的事实并不完全相符,而且还在于并未考虑表面反应中空间阻碍和电荷效应所起的作用。关于后面二点,下面还要详细讨论。

倘若反应是发生在二种或二种以上的成膜分子之间的,则可自二度空间的气体定律导出碰撞速度的公式。通常反应分子在膜中的排列比在溶液中的紧得多,故表面上的碰撞速度要比大块的大得多。

2. 引用溶液中分子的扩散系数

直接引用气体定律于液相以求 Z , 其主要缺点是忽视了粘流的熵和能的影响。但若能够通过扩散系数以求 Z 则可避免这个缺点。

根据 Eyring 的液体的空洞理论,若扩散分子的大小和溶剂分子的同数量级,则液体介质应视作不连续的,其中有许多大小和分子相近的空洞,这种空洞是造成流动和扩散的重要原因。设扩散分子(溶质的或溶剂的)在液体分子之间由一个位置跳到相邻的另一个位置的距离为 λ , 即可求得

$$Z = nD/\lambda \quad (4.21)$$

因扩散系数 D 和粘度 η 的关系近似为

$$D = kT/\lambda\eta \quad (4.22)$$

由此即得

$$Z = nkT/\lambda^2\eta = nD^2\eta/kT \quad (4.23)$$

故自 D 和 η 的数据即可求 Z 。这样求出的 Z 已经包括了扩散过程中熵和能的影响,因为这些因素已自动体现在 D 的实验值中了。

若衬底溶液中的反应物浓度 (n) 极低,则 Z 的公式应作修正,修正后的公式是

$$Z = n(D/\pi t)^{1/2} \quad (4.24)$$

式中 t 是自开始扩散时算起的时间。这种修正是由于分子扩散到表面而造成溶液内部(特别是表面附近的)浓度下降而引起的。但实际情形往往要复杂得多,例如展开膜时引起的机械扰动、表面层和衬底溶液的温差引起的对流、表面层分子向溶液内部的反扩散等,都会影响 Z 值的大小,这时理论的处理将变得十分困难。

倘若表面是带电的,设其电势为 ϕ , 则溶解在溶液内部的 z 价离子碰撞在表面的速度应为

$$Z = (nD/\lambda)e^{-zc\phi/kT} \quad (4.25)$$

$$\text{或} = (nD^2\eta/kT)e^{-zc\phi/kT} \quad (4.26)$$

设离子是带负电的 (z 为负的),而表面带正电,则碰撞速度将增加[与式(4.21)或(4.23)相比]。这可以看作是异电相吸的结果。关于表面电荷对于表面反应的催化作用,将在 §4.13 中讨论。

除了上面所说的各种因素以外,表面反应的动力学还常受到下述二种过程的影响,即反应物分子(或离子)的慢吸附和产物分子(或离子)的慢脱附。前者往往发生于结构复杂的分子或离子,这可能与进入膜中的分子或离子要求有一定的取向有关。后一过程则往往是由于产物受到吸附力或静电力的吸引所致。

§ 4.10 实验测定^[8]

设有一长链的反应物(例如十六酸乙酯)展开在碱性水溶液的表面上,此时酯将被水解(生成十六酸和乙醇)。设反应发生 t 时间后,表面上反应物浓度是 n_s (单位是分子数/cm²),则反应速度可写成

$$-\frac{dn_s}{dt} = kn_s(\text{OH}^-)_{\text{表面}} \quad (4.27)$$

式中 $\text{OH}^-_{\text{表面}}$ 是 OH^- 的表面浓度, k 是水解反应的速度常数。若膜是不带电的,则 $\text{OH}^-_{\text{表面}}$ 和溶液内部的 OH^- 的浓度 $\text{OH}^-_{\text{大块}}$ 相等。这类反应可看成是一级反应。将式(4.27)积分,即得

$$\ln n_s = -k(\text{OH}^-)_{\text{大块}}t + \text{常数} \quad (4.28)$$

因此,只要以 $\ln n_s$ 对 t 作图,即可得一直线,自直线的斜率即可求得 k 。

上述的办法虽然正确,但实行起来很不便利,因为通常用来测定大块溶液浓度的方法对于表面不适用。研究表面反应最常用的实验方法是测定膜面积 A 、表面压 π 或表面电势 ΔV 。实验时既可在固定 A 的条件下测定 π 或 ΔV ,亦可在固定 π 的条件下测定 A 或 ΔV 。因此,采用膜的某种性质 P (可以是 $A, \pi, \Delta V$ 等等)以代替 n_s ,在实用时更方便。

设反应开始时表面上只有一种反应物 a ,反应开始后表面上一部分反应物为产物 b 所取代,若膜的性质 P 具有加和性,即

$$P = P_a n_a + P_b n_b \quad (4.29)$$

或

$$P = P_a n_a + P_b (n_a^0 - n_a) \quad (4.30)$$

此处 n_a^0 和 n_a 分别代表反应前和反应了一定时间后表面上 a 的分子数, n_b 代表反应了同样时间后表面上 b 的分子数($n_b = n_a^0 - n_a$), P_a 和 P_b 分别代表一个分子的 a 和 b 对于膜性质 P 的贡献。这样,可得出

$$n_a/n_a^0 = (P - P^\infty)/(P^0 - P^\infty) \quad (4.31)$$

式中, P^0 为反应开始时的 P ,其值等于 $P_a n_a^0$; P^∞ 为反应终止时的 P ,其值等于 $P_b n_a^0$ 。现将式(4.31)应用于下面诸情形中。

(1) 固定 π 测定 A 的变化,设产物是可溶性的。因此时 $A^\infty \Rightarrow 0$,故自式(4.31)可知

$$n_a/n_a^0 = A/A^0 \quad (4.32)$$

通常在与基底溶液中的物质发生反应的情况下,溶液的浓度基本不变,故可应用一级反应的速度公式

$$n_a = n_a^0 e^{-kt} \quad (4.33)$$

故可得

$$A = A^0 e^{-kt} \quad (4.34)$$

或

$$\ln A = -kt + \ln A^0 \quad (4.35)$$

故只要以 $\ln A$ 对 t 作图,即可得一直线,自直线之斜率可求 k 。

(2) 固定 π 测定 A 的变化,但产物是不溶性的。在这种情形下,反应进行后的膜中有

a 和 b 二种分子。设面积是加和性的,即总面积为反应物和产物分别占有的面积之和,则自式(4.31)可得

$$n_a/n_a^0 = (A - A^\infty)/(A^0 - A^\infty) \quad (4.36)$$

自式(4.33)可知,此时反应速度的公式是

$$A - A^\infty = (A^0 - A^\infty)e^{-kt} \quad (4.37)$$

或

$$\ln(A - A^\infty) = -kt + \ln(A^0 - A^\infty) \quad (4.38)$$

在此处应当指出,许多研究证明,混合膜的面积往往不等于各组分单独占有的面积之和,因此可能引起误差。

(3) 固定 A 测定 π 的变化,产物是可溶性的。这时可得形式上与式(4.34)或(4.35)相似的速度公式

$$\pi = \pi^0 e^{-kt} \quad (4.39)$$

或

$$\ln \pi = -kt + \ln \pi^0 \quad (4.40)$$

在导出上面的公式时须假设 $n_a/n_a^0 = \pi/\pi^0$ (固定 A 的条件下),这个假设只有对于理想的气态膜才是正确的。因此,式(4.39)或(4.40)的应用有很大的局限性。

(4) 固定 A 测定 π 的变化,但产物是不溶性的。此时可得形式上与式(4.37)或(4.38)相似的速度公式

$$\pi - \pi^\infty = (\pi^0 - \pi^\infty)e^{-kt} \quad (4.41)$$

或

$$\ln(\pi - \pi^\infty) = -kt + \ln(\pi^0 - \pi^\infty) \quad (4.42)$$

推导式(4.41)或(4.42)时假设 π 是膜的成分的线性函数,只有对于固态膜或液态凝聚膜,这个假设才与事实相符。

(5) 固定 π 或 A 测定 ΔV 的变化,产物是不溶性的。因

$$\Delta V = 4\pi n_a \bar{\mu}_a / A \quad (4.43)$$

注意,上式中的 π 不是表面压; $\bar{\mu}_a$ 是 a 分子在表面上的有效偶极矩,其值与分子的定向有关。式(4.43)可写成

$$A\Delta V = 4\pi n_a \bar{\mu}_a = k_a n_a \quad (4.44)$$

上式对于产物 b 也同样适用。因为分子数是加和性的,故若反应过程中 k_a, k_b (也就是 $\bar{\mu}_a, \bar{\mu}_b$) 保持常数,则 $A\Delta V$ 也具有加和性质。这样就得出反应速度的公式

$$(A\Delta V - A^\infty \Delta V^\infty) / (A^0 \Delta V^0 - A^\infty \Delta V^\infty) = e^{-kt} \quad (4.45)$$

或

$$\ln(A\Delta V - A^\infty \Delta V^\infty) = -kt + \ln(A^0 \Delta V^0 - A^\infty \Delta V^\infty) \quad (4.46)$$

式(4.45)或(4.46)适用于固定 π 的条件。倘若 ΔV 是在固定 A 的条件下测定的,则式(4.43)可写成

$$\Delta V = k'_a n_a \quad (4.47)$$

由此可得出反应速度的公式

$$(\Delta V - \Delta V^\infty) / (\Delta V^0 - \Delta V^\infty) = e^{-kt} \quad (4.48)$$

或

$$\ln(\Delta V - \Delta V^\infty) = -k_t + \ln(\Delta V^0 - \Delta V^\infty) \quad (4.19)$$

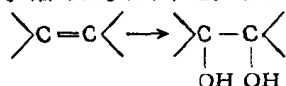
因为通常在固定 π 或 A 时一般都能满足分子取向不变的条件(特别是固定 π 时),也就是说能够满足 k_a, k_b 或 k'_a, k'_b 保持不变,因此,利用 ΔV 的测定来研究液面上的化学反应是最常采用的方法。但此法对于产物是可溶性的反应不太适用。因为此时若固定 A , 则由于反应后表面上的分子数减少了,分子的取向必然改变。换言之,分子的减少不是 ΔV 改变的唯一原因。倘若固定 π , 则此法虽然可行,但似乎远没有像测定 A 那样简便。

§ 4.11 分子取向的效应

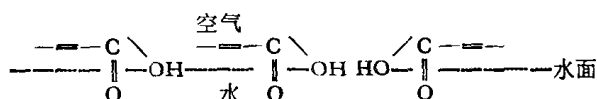
表面反应和大块反应的主要不同点是:分子在表面上有一定的取向;倘若分子的取向造成了反应基团的空间阻碍或是使反应基团离开了表面,则反应速度就会下降。自表面膜的无数研究,知分子的取向与 π, A, T 等因素有关,这就暗示有可能人为地控制反应的速度。最简便而有效的办法是通过膜的压缩来控制分子的取向以改变反应速度,而在大块或固体表面上发生的反应中这是做不到的。下面将通过一些典型的实例以说明分子取向的效应。

1. 双键的氧化

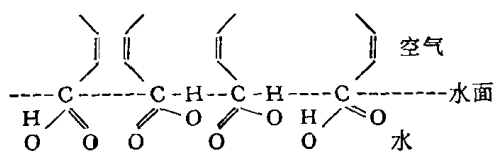
若将油酸展开在高锰酸盐的水溶液的表面,油酸的双键就会被氧化:



这是研究得最早的表面反应之一。倘若膜的面积很大(也就是说 π 很小),则油酸在表面上的排列很松,如



这时双键倒在水面上,因此,易于与高锰酸盐溶液发生反应。若将膜压缩成凝聚膜,这时油酸分子的碳氢尾巴将被挤出水面,排列为

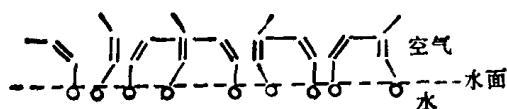


这样的排列显然对双键的氧化是不利的。实验结果证明了这种看法,压缩得越紧,双键挤出水面越多,因此,反应速度降低也越多^[9]。

表面膜中分子的取向情况还与分子的结构有关,这也会影响反应速度。例如将膜压缩时,反式油酸的氧化速度比顺式油酸的降低更快;这可能是因为在大 π 时反式油酸可以排得很紧,如

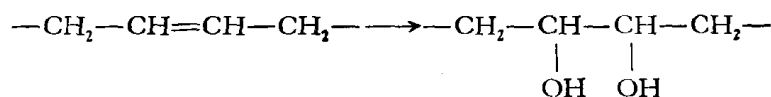


而顺式油酸的排列却仍相当宽松:



利用双键氧化的速度与分子结构及 π 有关这一事实, Adam 等曾成功地鉴定了结构复杂的各种甾醇异构体。

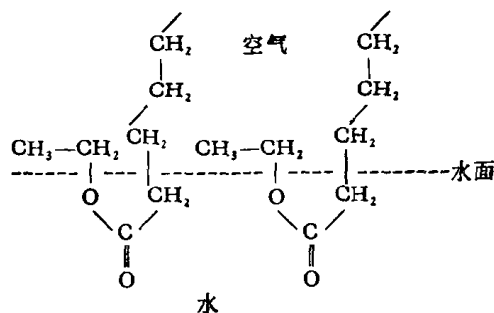
甘油三油酸酯在高锰酸盐水溶液表面上的反应是双键氧化的更复杂的例子^[7]。若在固定 π 时测定 A 的变化, 则开始时 A 增加很快, 这是因为反应



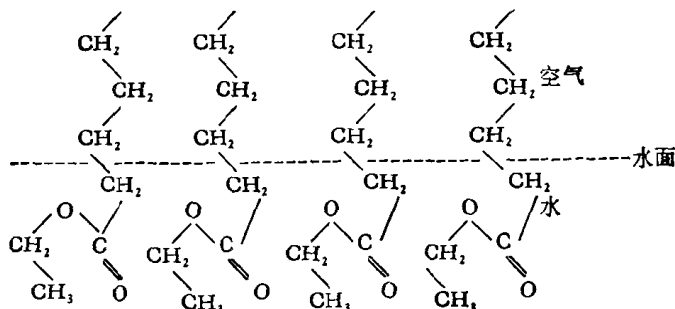
进行的结果, 使分子中部增加了亲水性很强的 OH 基, 从而增加了分子平躺在表面的可能。后来 A 的下降可能是因为反应继续进行时会断裂出一些能够溶解的小分子之故。

2. 酯的水解

Alexander 和 Schulman^[10] 曾详细研究了酯膜的水解反应, 他们证明反应的速度不仅与基底溶液中酸或碱的浓度有关, 而且还取决于膜中分子取向的情况。例如碱溶液表面上十六酸乙酯膜的水解反应, 当每个酯分子占地面积大于 72 \AA^2 时, 反应的速度常数为 0.037 min^{-1} ; 若将每个分子的面压缩到 20 \AA^2 , 则水解速度就很快下降, 这时的速度常数为 0.005 min^{-1} , 约降低 8 倍。这种现象可以这样解释: 当面积大时, 分子在表面上的取向是



这时水中的 H^+ 或 OH^- 和酯基的反应并不受到阻碍。但若将膜压缩, 则膜中分子就会紧紧靠拢, 成



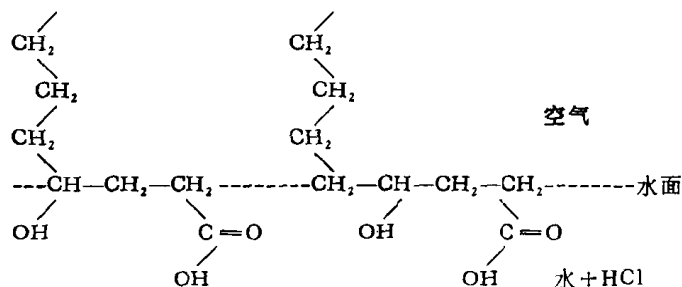
这时乙基被挤入水面下形成了一层碳氢链的“薄膜”, 阻碍了水中 H^+ 或 OH^- 与酯基的接近, 因此, 水解速度降低了。自 ΔV 的测定结果进一步支持了这种解释。例如, 根据上述二种分子取向的模型算得的 $\bar{\mu}$ 分别为 0.525 和 0.198D, 而自 ΔV 的实验值求得的 $\bar{\mu}$ 分别为 0.535 和 0.193D。二者几乎完全一致, 这可以作为上述解释的有力根据。对于十六酸十六酯的水解反应, 即使将膜压缩也不能降低水解速度, 因为憎水基太大, 只

能留在气相中。

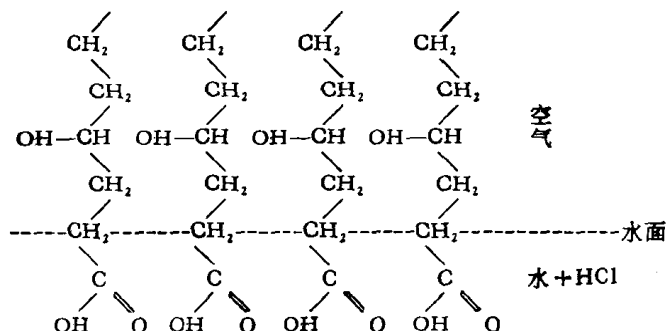
应当指出,这类研究对于生理化学是很重要的。例如 Schulman^[1] 的研究表明,在用酶作催化剂以代替 H^+ 或 OH^- 时,上述效应也同样存在,只是情况更复杂些。这类研究的进一步发展,对于阐明酶表面的活性中心和反应分子之间必须满足的结构关系可能是一个重要的途径。

3. γ -羟基脂肪酸的内酯化

若将 γ -羟基长链脂肪酸展开在酸性水溶液的表面上,则会发生内酯化的表面反应。这类反应的特点是:反应是发生在同一成膜分子的二个基团之间的。因为羟基和羧基都是亲水的,故在 π 低(也就是表面浓度小)时,分子的取向是



羟基和羧基都在水面下。因反应是 H^+ 催化的,所以分子的这种取向方式利于反应的进行。若 π 很高,则分子的取向就变成



这时羟基被挤出水面,这对反应显然是不利的。实验结果证明了这种预示。

分子取向对于表面反应的影响几乎是没有例外的。除了上面所说的一些反应以外,还有表面的聚合反应、表面的光化反应、许多生理反应等等,限于篇幅,不能一一介绍。读者若有兴趣,可看 Davies^[7] 的总结性文章。

§ 4.12 分子取向效应的理论处理

上节说的是分子取向效应的实验结果和定性解释,现在略谈定量的理论。

现仍以油酸的双键氧化为例,前已指出, π 小时,双键倒在水面; π 大时,双键被挤出水面。因此可以假设: π 不同时,反应速度之所以不同,主要是因为倒在表面上的双键数目不同。在固定温度时,表面上双键的数目是 π 的函数,故可得

$$k/k_0 = \phi(\pi) \quad (4.50)$$

式中, $\phi(\pi)$ 是欲求的函数, k 是 π 时的速度常数, k_0 是 $\pi \rightarrow 0$ 时的速度常数。为求 $\phi(\pi)$,

Mittelmann 和 Palmer^[5] 假设分子的碳氢链在表面上有各种可能的构型。应用 Boltzmann 公式, 可求得在不同 π 时每种构型的概率。假设只有双键倒在水面上的那些构型才能发生反应, 即可求出函数 $\phi(\pi)$ 。在 π 很小时, 分子都倒在水面上, 因此时 $k = k_0$, 故 $\phi = 1$ 。若将膜压缩, 则有的分子就“站起来”了, 因此 $\phi < 1$ 。Mittelmann 和 Palmer 证明 ϕ 的实验值和计算值相符。 ϕ 的这种计算方法当然并不只限于油酸的双键氧化。例如,

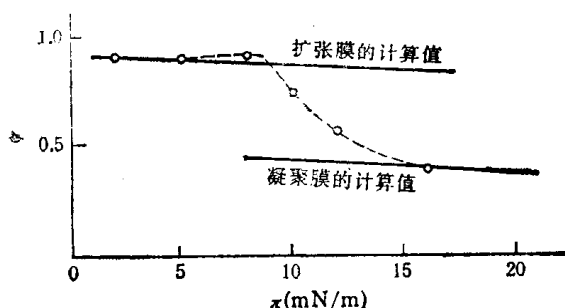


图 4.9 γ -羟基硬脂酸内酯化反应的 ϕ - π 关系 (图中的点为实验值)

对于 γ -羟基硬脂酸的内酯化反应亦已作了类似的计算 (假设只有羟基和羧基都在水面上的那些构型才能发生反应), 而且证明和实验结果一致^[12] (图 4.9)。

严格而论, 在反应速度的理论分析中必须同时考虑活化能和活化熵。对于大块反应, 可得

$$k = pZ e^{-E/RT} \quad (4.51)$$

而对于表面反应, 则可写成

$$k = \phi pZ e^{-E/RT} \quad (4.52)$$

其中 p 是与活化熵有关的常数, 其他符号

的意义均同前。在此处不讨论 p 的细节, 而专门注意引入 ϕ 后对表观活化能 (即由 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 自直线斜率求出的) 的影响, 因为这是表面反应的特点。

应当指出, ϕ 不仅是 π 的函数, 而且还与膜的内聚力 (主要是碳氢链间的) 有关, 这一点实际上已包含在 ϕ 的定义 [式 (4.50)] 中了。在 ϕ 的理论计算中, 将膜的内聚力的影响考虑在内也并无困难 (实际上在 Mittelmann 和 Palmer 的理论中是照顾了这一点的)。 ϕ 的这种性质对于解释温度对表面反应速度的影响是极重要的。例如, 若在固定 π 时升高温度, 则反应速度的加快不仅是由于增加了分子的动能, 从而增加了克服反应所必须越过的势垒 (也就是活化能) 的机会; 而且还因为升高温度会降低膜的内聚力, 引起膜的扩张, 从而增加了反应基团倒在水面 (例如油酸的双键) 的机会。换言之, 在研究温度对表面反应的影响时, 必须记住 ϕ 是温度的函数。将式 (4.52) 写成对数形式并微分之, 即得

$$-R \left(\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right)_{\pi} = -R \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial (1/T)} \right)_{\pi} + E = E' \quad (4.53)$$

式中 E' 即表观活化能, 其定义是

$$E' = -R \left(\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right)_{\pi} \quad (4.54)$$

因此, 直接引用大块反应的速度公式 [即式 (4.51)] 于表面反应, 则所得的活化能实际上是 E' 而不是 E 。 E' 和“化学反应”的活化能 E 之间的关系是

$$E' = E + \frac{RT^2}{\phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{\pi} \quad (4.55)$$

上式指示, $E' - E$, 即活化能的表观增量, 随 ϕ 的减小和 $(\partial \phi / \partial T)_{\pi}$ 的增加而增加。这种情形在凝聚膜中最为显著, 因这时 ϕ 很小, 而 $(\partial \phi / \partial T)_{\pi}$ 很大。但在凝聚膜中造成 ϕ 远低于 1 的原因却可能不同, 例如对于油酸是由于双键被挤出水面, 而对于十六酸乙酯是因为乙基的空间阻碍。通常对于完全扩张了的膜, 因为分子都倒在水面上, 故 $\phi = 1$ 。这时即使升高温度, ϕ 也不再增加, 仍等于 1; 也就是说 $(\partial \phi / \partial T)_{\pi} = 0$ 。自式 (4.55) 知

此时 $E' = E$, 即表面反应的表观活化能和大块反应的活化能相等。对于凝聚膜, $E' - E \approx 20 \text{ kJ/mol}$ (理论的估计与此值相近), 而且与成膜的有机物分子和反应的类型关系不大。这个结果暗示“活化能的表观增量是由于膜的扩张需克服碳氢链之间的 van der Waals 引力”的说法是有根据的。

倘若反应是在固定面积条件下进行的, 则 E' 和 E 很接近。显然这是因为此时分子在表面上的取向情况变化不大之故。

§ 4.13 表面电荷的催化效应

表面反应的第二个特点就是电荷的效应。在表面上电荷的影响特别显著, 其原因^[7]有二: (1) 电力线的分布集中在表面下边, 而且很快趋于平行^[13]。这不仅造成了很大的电势梯度(可达 10^6 V/cm 的数量级), 而且可以在表面下相当远的距离(约几十至几百 Å)内保持很高的电能(和热能 kT 相比)。而溶液中离子的电力线是球形对称分布的^[13], 因此, 电势随距离下降很快。(2) 长链离子能被表面强烈吸附, 这使得离子在表面上紧密地排列成为可能, 而在溶液中则很少有这种可能(至少紧密度有很大不同)。这二种因子对于表面反应都有重要的影响。表面电荷对反应速度的影响在理论上有二种可能的机理: (1) 在表面电荷的强电场作用下, 极性分子会强烈地定向, 从而影响了表面离子和定向分子或表面上其他的离子或分子之间的化学反应速度。(2) 带电表面附近的离子浓度常与大块溶液的有很大差别。换言之, 表面电荷对反应速度的影响是通过浓度起作用的。其中第 2 点可能更重要, 且已经做了较系统的研究, 故在此处作比较详细的介绍。

通常表面电荷是由成膜物的电离而引起的, 例如表面活性的长链离子 $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-$ (丁二酸单十六酯的离子) 或 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (三甲基十八烷基第四铵盐的离子)。设表面反应是 $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 离子的碱水解。若以 NaOH 溶液的大块浓度代替式 (4.34) 中的 $(\text{OH}^-)_{\text{表面}}$, 则求出的 k 不是常数(表 4.4), 而与 NaOH 的浓度有关。定性地说, 因为这时膜带负电, 故排斥 OH^- 而吸引 Na^+ , 结果 $(\text{OH}^-)_{\text{表面}} \neq (\text{OH}^-)_{\text{大块}}$ 。因此, 按照上面的算法, k 当然不会是常数。但若以 $(\text{OH}^-)_{\text{表面}}$ 来计算, 则 k 基本不变(表 4.4)^[14]。

表 4.4 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2^-$ 单分子膜的碱水解

NaOH 的大块浓度 (mol/dm^3)	$k \times 10^3$ (用大块浓度计算)	$k \times 10^3$ (用表面浓度计算) ^a
0.4	7.9	6.4
0.6	9.0	4.7
0.8	12.8	5.0
1.0	15.0	4.9
1.3	17.8	4.9
2.0	31.0	5.4

a 表面浓度是利用膜平衡理论计算的, 并假设表面层的厚度为 10 \AA 。

根据 Boltzmann 定律, OH^- (或 H^+) 在表面上和溶液内部(即大块)的浓度之间有下列关系:

$$(\text{OH}^-)_{\text{表面}} = (\text{OH}^-)_{\text{大块}} e^{+e\psi/kT} \quad (4.56)$$

及

$$(\text{H}^+)_{\text{表面}} = (\text{H}^+)_{\text{大液}} e^{-e\psi/kT} \quad (4.57)$$

式中 ψ 是表面的电势(静电的), e 电子电荷(绝对值)。对于带负电的膜, ψ 是负的, 故 $(\text{OH}^-)_{\text{表面}} < (\text{OH}^-)_{\text{大液}}$, 结果应阻滞酯的水解, 此结论与事实相符。若增加溶液的离子强度(无论是增加 NaOH 浓度或加入中性盐), ψ 将降低(指绝对值)。自式(4.56)得知, 此时 $(\text{OH}^-)_{\text{表面}}$ 将增加, 故结果应加速水解。实验证明是如此^[14]。若膜带正电, 即 ψ 是正的, 则式指示 $(\text{OH}^-)_{\text{表面}} > (\text{OH}^-)_{\text{大液}}$ 。换言之, 此时表面电荷对酯水解有催化作用。实验也证实了这个推论(图 4.10)。但反应的加速没有像式(4.56)所要求的那么快, 这可能是因为产物(在此例中是乙酸根离子)被带正电的表面所吸引, 不易扩散离开表面之故。若反应是以酸催化的, 则可以避免产物不易扩散而引起的影响, 因为这时产物是电中性的乙酸分子, 不会被表面的电荷吸引(至少吸引力要弱得多)。为统一上面所说的结果, 可用下式表示表面带电对于反应速度的影响:

$$\frac{\text{带电表面的反应速度}}{\text{中性表面的反应速度}} = e^{-z_2 e\psi/kT} \quad (4.58)$$

式中 z_2 是反离子的价数, 例如对于 OH^- , $z_2 = -1$, 对于 H^+ , $z_2 = +1$ 。现再举一例,

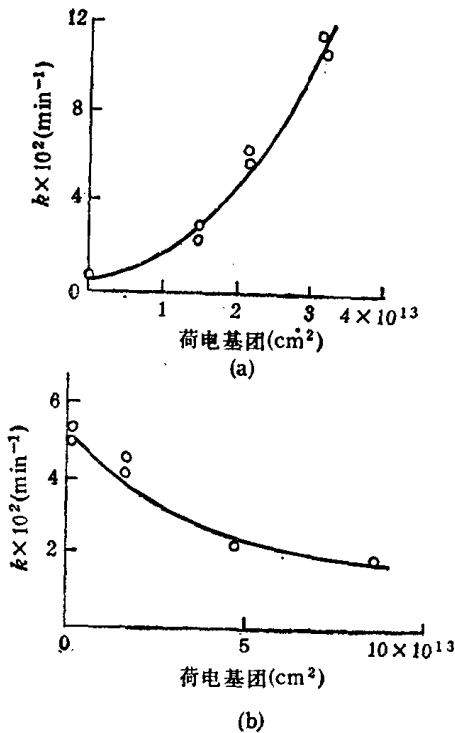


图 4.11 甲酸酞酯单分子膜的酸水解^[7]
 (a) $(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ 膜中带电的基团是 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{SO}_7^-$
 (b) $(\text{HCl}) = 0.66 \text{ mol/dm}^3$ 膜中带电的基团是 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

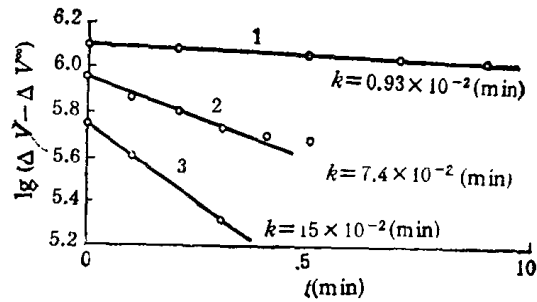


图 4.10 表面电荷(正的)对乙酸十八酯碱水解的催化效应^[7]

- (1) 膜不带电, $k = 0.93 \times 10^{-2} \text{ min}$
- (2) 膜带少量正电, $k = 7.4 \times 10^{-2} \text{ min}$
- (3) 膜带较多正电, $k = 15 \times 10^{-2} \text{ min}$

以说明式(4.58)的定性应用。设反应是甲酸胆甾酯的酸水解, 若膜中有长链的硫酸根离子(例如 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{SO}_7^-$), 则 ψ 为负的。因此时 $z = +1$, 故自式(4.58)知将使反应速度加快。反之, 若膜中有长链的正离子[例如 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 则 ψ 是正的, 故将使反应速度变慢。实验再一次表明式(4.56)的预示是正确的^[7](图 4.11)。

定量地应用式(4.56)–(4.58)来预示电荷的效应须知 ψ 的数值。计算 ψ 的方法有二: 一是利用 Gouy 的双电层理论。另一是应用 Donnan 的膜平衡理论。在后一方法中, 须假设表面层有一定的厚度 δ 。因涉及的范围太大, 故不再讨论了。但应指出, 这二种计算方法所得的结果都只能半定量地代表实验结果。

上面所说的原则对于更复杂的“表面”反应可能也适用。例如, 蛋白质的酸水解的速度就与是否存在长链的离子有关。在同样强度的十二烷基磺酸($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$)和

盐酸的溶液中，蛋白质的水解速度可相差达 100 倍（前者大）。而且碳氢链越长的磺酸，其加速蛋白质的水解就越显著。倘若将水解看成是在蛋白质分子的“表面”上发生的，则这种现象就可以解释如下：在蛋白质的“表面”上会“吸附”长链的磺酸根负离子，故蛋白质的“表面”带负电（即 ψ 为负的）。结果在“表面”附近的 H^+ 将增加，即水解速度增加。负离子的链越长，被“吸附”得就越多，因此，水解速度增加也越多。这类反应还有一种特别的选择性：反应优先发生在酰胺基（ $-CO \cdot NH_2$ ）上，较难发生在肽键（ $-CO \cdot NH \cdot CHR-$ ）上。这可能与碱性稍强的酰胺基能“吸附”更多的负离子有关。可以推想，上述的电荷效应用于蛋白质的酶水解机理也可能有重要的作用。将电荷效应和空间取向效应相结合，不仅使我们有可能控制反应的速度，而且有可能控制反应的专一性。

§ 4.14 表面反应平衡位置的移动^[7]

上面所说的皆是液面反应的动力学，现在略谈平衡问题。

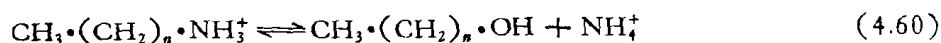
表面上的化学反应的平衡位置往往与大块溶液中的不同。原因有三：（1）表面电荷影响了不同组分的吸附量，（2）反应物或产物被吸附的能力不同，（3）表面压的影响。在此处，应用 LeChatelier 原理对于判断平衡位置的移动方向是很有用的。

先谈表面带电的影响。设反应是长链脂肪酸单分子膜的电离，电离的结果是表面带负电，故表面将吸引 H^+ 而排斥下面的负离子。显然这使得表面的 pH 要低些，结果限制了膜的进一步电离。因 H^+ 表面和 H^+ 大块的关系可用式 (4.57) 表示，故将其取对数，并以 pH 代替 $-\log H^+$ ，即可得出表面和大块的 pH 之间的关系：

$$pH_{\text{表面}} = pH_{\text{大块}} + e\psi/kT \quad (4.59)$$

对于酸的表面电离，因 ψ 是负的，故 $pH_{\text{表面}} < pH_{\text{大块}}$ 。对于碱的电离，亦可用此式，但此时 ψ 是正的，故 $pH_{\text{表面}} > pH_{\text{大块}}$ 。显然，pH 的不同也会影响其他许多表面反应的平衡位置的。

再举一例，以说明表面电荷的影响。设反应^[15]是



显然，这个反应在表面上进行时要比在大块溶液中时更趋向右方，因为带正电的表面排斥产物 NH_4^+ 。上述反应的平衡常数 K 的公式是

$$K = \frac{[CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot OH][NH_4^+]}{[CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot NH_3^+]} \quad (4.61)$$

又 NH_4^+ 表面和 NH_4^+ 大块的关系亦可用类似于式 (4.57) 的公式表示：

$$(NH_4^+)_{\text{表面}} = (NH_4^+)_{\text{大块}} e^{-e\psi/kT} \quad (4.62)$$

因此，只要假设表面和大块相中的 K 是一样的，即可得更定量的关系：

$$\frac{[CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot OH]_{\text{表面}} / [CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot NH_3^+]_{\text{表面}}}{[CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot OH]_{\text{大块}} / [CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot NH_3^+]_{\text{大块}}} = e^{e\psi/kT} \quad (4.63)$$

设若 $\psi = +180\text{mV}$ （这是合理的数量），则 $e^{e\psi/kT} = 10^3$ ，这表示此时反应若在表面上进行则更趋于完成。若表面是带负电的（例如加入过量的负离子表面活性物），这时 ψ 是负的。此时反应在大块相中应更趋于完成。定性地说，这是因为带负电的表面吸引了产物 NH_4^+ ，使反应[式 (4.60)]朝左边移动了。

再看选择吸附对于平衡位置的影响。设若表面选择吸附反应产物之一，则根据 LeChatelier 原理，反应就会向更多地产生可吸附组分的方向移动。许多生理反应可能与此有

关,例如,蛋白质的酶催化合成可能就是这种机理,在大块相中不被吸附的氨基酸转变为更大的易被脂-水界面所吸附的化合物,然后再生成更复杂的分子,这一点对生产实践也是很有意义的。

设 $\pi = 10\text{mN/m}$, 则换算成三度空间的压力约有几百个大气压。这就意味着表面反应总是在比大气压高得多的压力下进行的。因为反应的自由能是压力的函数,上面的结果就暗示表面反应的平衡位置可以与大块相的不同。在反应物和产物分子的面积相差很大的情况下, π 的影响就特别显著。根据 LeChatelier 原理,若产物分子所占的面积较小,则 π 的影响是使反应更趋于完成;若产物分子所占的面积较大,则 π 的影响正好相反。

由此可见,适当控制条件(如 π , 膜的电性质、 T 等等)不仅使我们能够改变表面反应的速度,而且还能改变平衡的位置。

总的来说,虽然系统研究液面反应的历史比研究固面反应的短,但是确已获得了研究固面反应很难得出的关于界面反应的分子图象。关于电荷对液面反应的重要影响,也已得到了基本正确的解释。因此,现在就有可能进一步研究更复杂的液面反应了。在这方面,更全面、更系统地开展混合表面膜的基本研究是极重要的。这不仅有助于对液面反应的解释,而且还有助于对成膜分子之间的相互作用的了解。对于解释固体表面上发生的化学反应,这些知识可能还会提供有益的启示。

高分子的表面膜

随着高分子化学的迅速发展,在表面化学领域内,出现许多以高分子为对象的研究工作,高分子表面膜的研究即是其中之一。从高分子物理化学的角度来看,这类研究可以提供有关分子量、结构、柔性、分子间力等许多有用的信息。作为生物化学的研究方法,可用以定量研究蛋白质等表面膜的生理活性,而且所需样品极少,对于探索生命的秘密,这可能是一条重要的途径。

§ 4.15 高分子在界面上的展开

低分子化合物在水面上展开成稳定的表面膜需满足两个条件,一是分子需有亲水的极性基以克服分子的内聚力,二是应不能溶于水相。前者是展开的条件,后者是形成稳定表面膜的前提。因此,只有那些有很大憎水基的极性分子才能在水面上形成稳定的表面膜。在油-水界面上,低分子化合物很少能形成稳定的膜;因为憎水基小的分子会溶于水相,憎水基大的分子会溶入油相。只有那些憎水基很大,极性基会电离的分子,由于电离而增加了亲水性,使分子在亲水亲油之间造成适当的平衡,才有可能在油-水界面形成稳定的表面膜。

对于高分子化合物,形成稳定表面膜的条件不同。高分子化合物的分子有许多链节,每个链节都可能吸附在界面上;因此,只有所有的链节都脱附之后,整个分子才能脱离表面,而这种可能是很小的。结果,不管链节在界面上的吸附能的大小,只要是正值,整个分子的吸附能就很大。这个事实使得能在形成界面的某一相中溶解的高分子也仍可能在该界面上形成稳定的膜。例如醋酸纤维素,因有很大的内聚力,故不易在水面上展开;但却可

在油-水界面上展开成膜,甚至油相可以溶解这种高分子时(如苯)也是这样。又如水溶性的高分子,如聚丙烯酸、聚乙烯醇和许多高分子电解质,也都能在水面或油-水界面上展开成稳定的膜。只有当链节在界面上的吸附能是负值时,高分子才不能形成稳定的膜。例如,聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸在水面上展开时,若水相的 pH 较高,羧基就会电离,结果膜很快溶解,不能得到稳定的膜。

展开时,只要将高分子溶液定量地滴加到表面上,待溶剂挥发后,表面即留下高分子所成的膜。原则虽简单,但欲得可靠和重复的结果,必须小心^[19]。欲判断膜是否完全展开成单分子层,最简便的办法是测定 π - a 关系(在此处 a 是 1mg 高分子所占面积)。若膜是完全展开的,则展开溶液的浓度、溶剂的种类、膜起始面积的大小皆应不影响 π - a 关系。例如,聚乙酸乙烯酯和醋酸纤维素能得到完全展开的膜,而象硝化纤维、酰胺纤维(nylon)、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯等,有的因为分子间力很强,有的因为没有极性基,故在水面上都不能很好展开。

对于水溶性高分子,最重要的是避免展开时分子向水相的扩散。例如,将蛋白质展开在水面上时,水相的 pH 最好调节在等电点或等电点附近,以减少蛋白质分子的电荷;因为蛋白质分子带电之后不仅使溶度增大,而且会因分子相互排斥而使扩散速度增加。若在水中加盐(如硫酸铵),也可降低蛋白质的溶度和电势,因此有利于防止扩散。采用盐溶液作基底也常有利于不电离的高分子的展开,缺点是可能因盐的吸附而改变膜的性质。

在油-水界面上展开成膜时,选择合适的展开溶剂是很重要的。若高分子能溶于水相,则展开溶剂应选择能溶于油相的;反之,若高分子能溶于油相的,则展开溶剂应是能溶于水相的。为了使展开溶剂利于浮在界面,其密度最好介于油水两相之间。

对于蛋白质膜,所得结果常与展开溶剂、蛋白质浓度以及展开后等待的时间等有关^[20],这可能是因为蛋白质由溶解状态到表面变性状态的过程比较复杂。

§ 4.16 高分子表面膜的通性

高分子表面膜的主要特点是分子量对膜的性质影响不大。在 π 大于 0.5 mN/m 时, π - a 关系一般与分子量无关。因此,通常以一个链节的面积或 1mg 高分子的面积来表示 a , 因其更能反映高分子表面膜的特点。

表 4.5 说明,对同一类型高分子,只要 π 固定,则每个链节所占的面积都是一样的,虽然其分子量可以相差好几个数量级。与此相似,高分子表面膜的表面电势与 a 的关系也与分子量无关。这是易于理解的,因为每个链节的面积既然一样,这就暗示链节的取向相同,故表面电势也一样。

但应指出,高分子表面膜的力学性质却与分子量有关。例如,高分子表面膜会发生二度空间的胶凝现象。自表面弹性模量的测定,可以确定发生胶凝时的 a 和 π , 即所谓的胶凝面积和胶凝压力。通常,胶凝面积随分子量的增加而增大,而胶凝压力则随分子量的增加而下降。又如,高分子膜的表面粘度 η_s 总是随分子量 M 而增高,在 π 较大时,其关系约成^[22]

$$\ln \eta_s = AM^{1/2} + B \quad (4.64)$$

其中 A 和 B 是高分子的特性常数, B 还与温度和表面压有关。聚乙酸乙烯酯的表面膜就

与此式相符。有趣的是，式(4.64)和某些长链酯的熔体粘度与分子量的关系相似。

表 4.5 几种高分子的链节面积^[21]

高 分 子	聚 合 度	$\pi/(mN/m)$	$a(\text{\AA}^2/\text{链节})$
聚丁二酸乙二醇酯	6,9,12,23	0.85	60
聚- ω -羟基癸酸	5,20,50,100,150	3	55-64
聚乙酸乙烯酯	20,35,65,200,330 1000,2700	10	18.0-18.9
聚甲基硅氧烷	6,7,8,...,17	0	21.4 ^a
聚二甲基硅氧烷	5,6,7,...,11	0	22-25 ^a

a. 将凝聚膜的 π - a 关系外延至 $\pi = 0$ 时所得的结果。

将高分子表面膜压缩,也和低分子的表面膜一样,可得气态膜、扩张膜和凝聚膜等,只是自一种膜型过渡到另一种膜型时性质的改变一般不很明显。图 4.12 是高分子表面膜的 π - a 、 ΔV - a 和 $\bar{\mu}$ - a 的一般形状。在 A 点以下, π 很小而 a 很大,这时膜是气态的(图中未绘出)。在 AB 区,膜的压缩系数比正常液体的大得多,与低分子的扩张膜相似。在此区中,高分子链排列的紧密度虽有变化,但极性基的取向则并未改变,这可自 $\bar{\mu}$ 不变这一事实得到证明。在 B 点附近,有时会出现二度空间的胶凝现象。这时,膜的压缩系数开始降低,而表面粘度和弹性增大,这可能是高分子链在二度空间中形成骨架结构的结果。在 BC 区, π - a 关系近于直线,压缩系数显著降低, $\bar{\mu}$ 也下降。这可能是高分子链紧密排列,有些极性基和支链逐渐被挤出水面的结果,这种膜可叫作凝聚膜。将凝聚膜进一步压缩,即得 CD 区,此时膜已崩溃,不再是单分子层的了。Crisp^[21] 曾建议根据 π - a 的曲线形状和膜的粘弹性质,将高分子膜按链间力分为流体、凝胶体和刚体等。

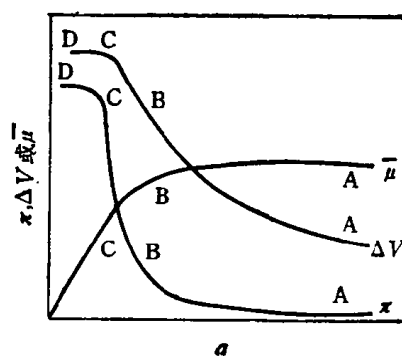


图 4.12 高分子表面膜的 π - a 、 ΔV - a 和 $\bar{\mu}$ - a 曲线的一般形状
AB,扩张区 BC,凝聚区 CD,崩溃区

在油-水界面上的高分子膜一般比水面上的扩张大些^[23],也就是说,在 π 相同时,油-

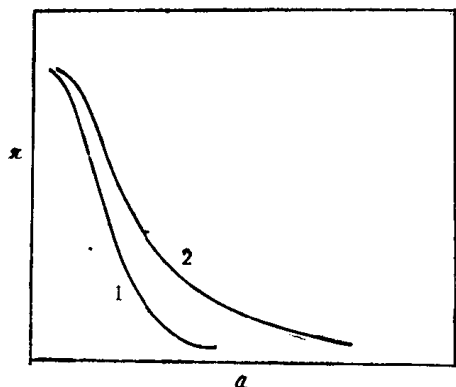


图 4.13 高分子在水-气和油-水界面上的 π - a 关系
1,水-气界面 2,油-水界面

水界面的 a 总比水面的大(图 4.13)。这是易于理解的,在水面上,高分子链间的 van der Waals 力很大;而在油-水界面上,油的存在使链间的 van der Waals 力显著减小,因此, a 就变大了。

§ 4.17 分子量的测定

上面曾指出, π 大于 $0.5mN/m$ 时, π - a 图不依赖于高分子的分子量。这就表示,决定 π - a 图的不是分子的数目,而是链节的数目和品种。但若 π 远低于 $0.5mN/m$, 则高分子膜是气态的,这时分子间彼此影响不大,可以看成是一个个独立的分子,其状态方程可以用二度空间的

Amagat 公式表示

$$\pi(A-A_0) = kT \quad (4.65)$$

其中 A 和 A_0 分别代表一个分子的表现面积 (=膜面积/分子数) 和实际面积。式 (4.65) 指示, 以 πA 对 π 作图应得直线 (图 4.14)。利用此式可以测定分子量, 设温度是 20°C , A 和 A_0 以 m^2/mg 表示, 则自 $\pi A - \pi$ 直线的截距 β 可得分子量 M

$$M = \frac{2440}{\beta}$$

曾用此法测定过许多蛋白质的分子量, 证明与其他方法的结果相符。此法的优点是所需的样品量很小, 而且可以测定分子量低于 25000 的高分子。

但应用此法测分子量, 仍存在不少疑问^[24]。对于蛋白质, 分子的解离和缔合可能使所得出的结果与其他方法的不符。最基本的问题是, 膜是否确是气态的。通常 $\pi A - \pi$ 的线性关系约略可应用到 $\pi = 0.5\text{mN/m}$ 左右, 此时的 A 只稍大于 A_0 。也就是说, 分子与分子已挨得很近, 彼此的影响不能忽略。在这样的条件下, π 基本上应是链节的、而不是分子的依数性质。这与式 (4.65) 的要求不符。因此, 严格而论, 式 (4.65) 的应用只能是经验的, 其常数的物理意义并不完全明确。事实上, 自式 (4.65) 求出的 A_0 确与凝聚膜的结果不符, 而要大得多。式 (4.65) 还暗示分子是刚性的, 这也与高分子的实际情况不符。

测定分子量时, 为了使式 (4.65) 的应用尽可能地合理, 需将 π 的范围控制在 0.01mN/m 或更低的数值, 而要测准这样低的 π 是不很容易的。甚至即使在这样低的 π 下, 有时仍因得不到气态膜而无法测定分子量。例如某些多肽, 分子间有很强的内聚力, 像聚丙氨酸和聚白氨酸那样, 在水面上不能很好展开, 所成的膜在 π 很小时仍不是气态的。

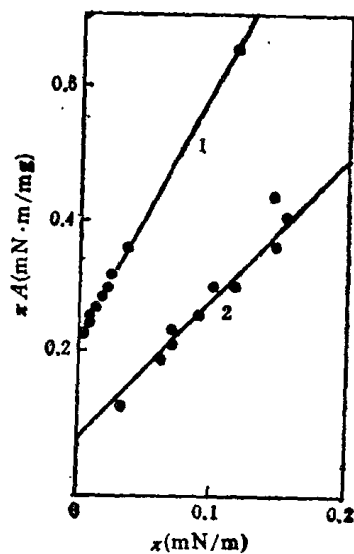


图 4.14 水面上高分子气态膜的 $\pi A - \pi$ 图。
1, 血红蛋白^[24]
2, 赖氨酸、谷氨酸和白氨酸的合成共聚物^[25]

§ 4.18 高分子表面膜的理论

Singer^[26] 将 Flory 和 Huggins 的高分子溶液理论应用到二度空间的表面膜中, 导出 $\pi - a$ 的公式如下:

$$\frac{\pi a_0}{nkT} = \frac{(n-1)}{n} \cdot \frac{Z}{2} \cdot \ln \left(1 - \frac{2a_0}{Za} \right) - \ln \left(1 - \frac{a_0}{a} \right) \quad (4.66)$$

其中 n 为聚合度, z 是表面假格子的配位数, a_0 是一个链节的实际面积, a 是一个链节的表现面积。推导上式时, 假设每一个表面格子可被一个溶剂分子或高分子的一个链节所占据, 而一个链节的实际面积和一个溶剂分子的相同。对于刚性链, $z = 2$; 对于完全柔性的链, $z = 4$ 。Davies 等^[27] 引入另一常数 ω , 以代表链的柔性, $\omega = z - 2$ 。 ω 的物理意义, 是在表面上指定链节邻近安置相邻链节的附加位置数。无论是 z 还是 ω , 都可用来衡量链的柔性度。常数 a_0 可直接自凝聚膜的 $\pi - a$ 关系外推至 $\pi = 0$ 时的面积

得出。对于许多未电离的高分子和蛋白质的表面膜，倘若 π 不很大，式 (4.66) 可以代表实验结果^[25, 26]。

当 $z = 2$ ，式 (4.66) 可化为

$$\frac{\pi a_0}{kT} = \ln \left(\frac{a}{a - a_0} \right) \quad (4.67)$$

在 π 很小、 a 很大时，上式可近似为二度空间的理想气体公式。当 π 不很小， a 不很大时，展开式 (4.67) 可近似得类似于式 (4.65) 的公式。若 $z > 2$ ，式 (4.66) 预示 $\pi a - \pi$ 图应是凸形曲线 (图 4.15)。

若 π 较高，则实际测得的 π 就比自式 (4.66) 算出的低。这可能是因为在导出式 (4.66) 时没有考虑到分子有相互交叉重叠和链节有折离表面的各种可能。问题是如何计算躺在表面上的链节的实际面积。Crisp^[21] 假设躺在表面上的链节对于 ΔV 的贡献是一常数，而离开表面的链节对 ΔV 无贡献。这一假设虽然有些简单，但却不是没有理由的。因为折离表面的链节可能有的在水面以上、有的在水面以下，结果，其对 ΔV 的贡献相互抵消了。因此，只要测得 $\Delta V - a$ 关系，就可根据 ΔV 算出的有效偶极矩 $\bar{\mu}$ ，由下式计算躺在表面上的链节所占的实际面积 a'

$$a' = a\bar{\mu}_0/\bar{\mu}$$

其中 $\bar{\mu}_0$ 是 $\pi \rightarrow 0$ 时的有效偶极矩。经过改正之后的 $\pi - a'$ 曲线和 Singer 公式几乎完全一致 (图 4.16)。

上面曾说过， z 可用来衡量高分子链的柔性，其值不仅取决于键的空间因素，而且还与分子内聚力的大小有关。图 4.17 示意了高分子在表面上的形态与 z 值的关系。对刚性链 ($z = 2$)，分子在表面上蜷曲成盘形；对完全柔顺的链 ($z = 4$)，分子的形态是无规的，通常高分子链的 z 值介于 2 与 4 之间。在油-水界面上高分子链的柔性要比在水面上时的大些，这是因为油的存在降低了分子的内聚力。但有时 z 的数值甚至会大于 4，如油-水界面上的醋酸纤维素。前曾指出，在推导 Singer 公式时，假设一个表面格子可以为一个溶剂分子或高分子的一个链节所占据。严格而论，只有在溶剂分子和一个链节的面积相等时，这个假设才是正确的。对于醋酸纤维素这样的分子，上述假设显然与实际情况不符，这可能是导致反常 z 值的原因。

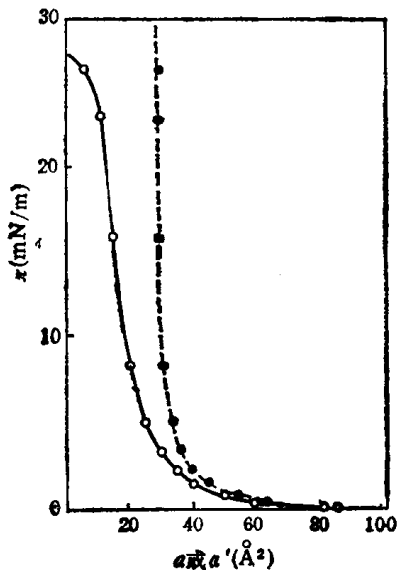


图 4.16 Singer 公式的验证^[21]
 聚乙酸乙烯酯在水面上的单分子膜
 ○, $\pi - a$ 的实验值 ●, 改正后的 $\pi - a'$ 的点 ----, Singer 公式 ($a_0 = 27 \text{ \AA}^2$, $z = 2.48$)

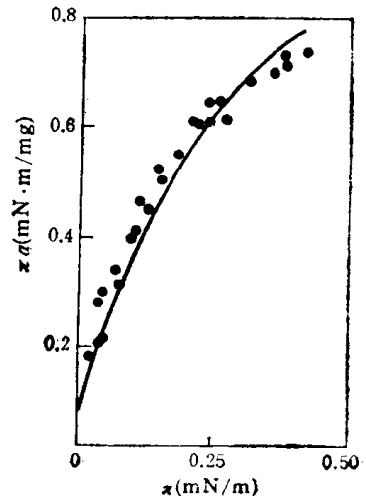


图 4.15 Singer 公式的验证^[21]
 赖氨酸、谷氨酸和白氨酸的 1:1:2 的共聚物 (等电点约为 7) 在油-水界面的单分子膜 (水相: $10^{-2} \text{ mol/l NaCl}$, pH7) 点是实验结果, 线是 Singer 公式 ($z = 2.19$)

除了 Singer 公式以外，Saraga 和 Prigogine 也曾根据 Flory 的统计理论，导出下述 $\pi - a$ 的公式^[21]

$$\frac{\pi a_0}{kT} = \frac{(n-1)}{n} \cdot \frac{a_0}{a} - \ln \left(1 - \frac{a_0}{a} \right) - K \frac{a_0^2}{a} \quad (4.68)$$

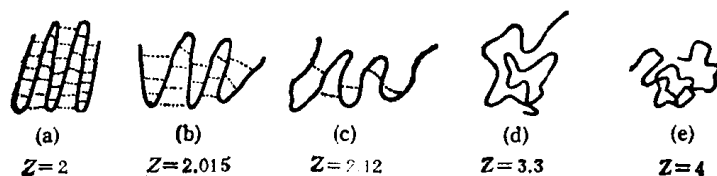


图 4.17 高分子在表面上的形态和 z 值的关系

(a) 刚性链 (b) 低柔性的链, 如水面上的球蛋白 (c) 中柔性链, 如油-水界面的球蛋白
(d) 高柔性链, 如油-水界面的聚氨基酸 (e) 无规链(图中的虚线代表内聚力)

其中 K 是与内聚力有关的常数, 但与实验比较, 还不如 Singer 公式的好. Davies 等^[25] 曾考虑过静电相斥的效应. Crisp^[21] 还曾考虑过偶极子互斥对 π 的贡献, 但提出的 $\pi-a$ 关系式只能看作是经验式. Frisch 和 Simha^[28] 对高分子表面膜作出了有意义的处理. 他们假设高分子链并不完全躺在表面上, 而只是某些链节“抛锚”在表面上, 而其余的链节则伸展在形成界面的体相中. 根据这个模型, 他们导出了 $\pi-a$ 的公式, 在一定条件下可化为 Singer 公式. Silberberg^[29] 也曾作过类似的处理.

§ 4.19 高分子结构对表面膜性质的影响

增加高分子链间的吸引力, 会缩短扩张区, 使凝聚区的直线更陡, 也就是说, 膜变得更凝聚些. 例如, 聚甲基丙烯酸乙酯就比聚丙烯酸乙酯的膜有更大的凝聚性. 增加侧链的长度会降低膜的可压缩性, 使 a 变大 (固定 π 时)^[30].

通常将膜压缩到最后, 就会出现图 4.12 中的 CD 区, 这时膜已不是单分子层的了. 但是对于侧链长到一定程度的多肽和聚甲基丙烯酸的酯类, 情况就不同了. 将膜压缩到一定阶段, 出现一段 π 变化较缓慢的区域, 有点类似于转变膜; 继续压缩时 π 又迅速上升 (图 4.18). 对于聚甲基丙烯酸的酯, 侧链的碳原子至少要有两个才能出现 π 突然变化缓慢的区域; 对于聚氨基酸, 侧链至少要有四个碳原子才出现类似情况. π 变化突然变缓慢的区域可叫作“平台”区, 它可能是侧链重新取向的结果, 这时一半侧链折向主链上方, 另一半折向主链下方. 这个模型虽可解释高压区直线外延得

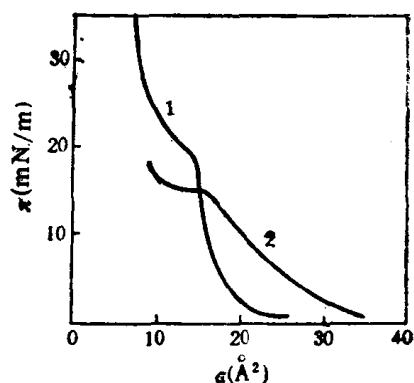


图 4.18 聚甲基丙烯酸酯类的 $\pi-a$ 关系^[31]
1, 乙酯 2, 丁酯

出的极限面积, 但将非极性侧链挤入水下会引起自由能增加, 侧链越长, 自由能增加越多. 但表 4.6 指示, 出现“平台”时, π 却随侧链的增长而降低. 其次, 根本没有侧链的聚甲基硅氧烷也出现“平台”区, 这至少说明侧链重新取向不是唯一的解释. 有人认为“平台”区是单分子膜崩溃, 出现三度空间的无序态的结果. 现时这仍是一个有争议的问题.

虽然侧链的长度对 $\pi-a$ 曲线有显著的影响, 但侧链是否有分支却关系不大. 例如, 聚乙烯基正丁基醚和聚乙烯基异丁基醚的 $\pi-a$ 曲线几乎完全一样, 只在接近单分子膜崩溃时才有比较明显的差别.

对于含 —C—N— 基的线性高分子, 如多肽和耐纶 (nylon), 膜的性质往往与含

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$$

表 4.6 出现“平台”区时的 π 值^[21]

高 分 子	平台的 π (mN/m)		
	9°C	20°C	30°C
聚甲基丙烯酸乙酯		~18—20	
聚甲基丙烯酸丙酯		~16—20	
聚甲基丙烯酸丁酯		~14—16	
聚甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯		20—27	
聚氨基辛酸	11.0	7.0	4.7
聚氨基癸酸	—	5.3	3.8
聚氨基十二酸	6.5	4.8	2.5

—C—O—基的高分子有很大差别。这类膜的表面粘度一般很大，而且易胶凝。Alexander^[32]认为，这是表面上的一C—N—基会形成分子间或分子内氢键的结果。例如将耐纶

展开在中性水面上时， a 约在 50 \AA^2 /链节就有显著的表面粘度，而且所成之膜会自动崩溃。但若将其展开在 2 mol/dm^3 的硫酸溶液表面上，则 a 即使小到 5 \AA^2 /链节，仍几乎察觉不到表面粘度。这可能因为酸性基底大大降低了膜中—C—N—基间形成氢键的机会，从而

使表面层的流动性增大。对蛋白质表面膜，氢键无疑也起着重要的作用，对于阐明蛋白质的生理效应以及蛋白质对泡沫、乳状液和悬浮液的稳定作用可能有基本性的意义。

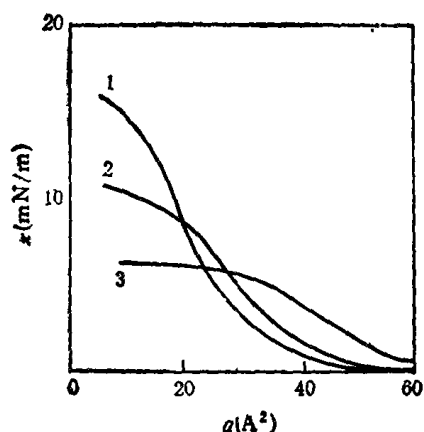


图 4.19 聚丙烯酸酯在苯-水界面的 π - a 关系^[11]
1, 甲酯 2, 乙酯 3, 丁酯

前曾指出，油-水界面的高分子膜要比水-气界面的更扩张些。此外，侧链增长， a 值稍有增加，但膜的崩溃压力则明显降低(图 4.19)。这可以这样解释：油能溶解非极性的侧链，侧链越长，分子就越易脱离油-水界面而进入油相。油相的性质也有一些影响。例如，在环己烷-水界面的膜比在苯-水界面的有较高的崩溃压力。这可能是因为苯有较大的亲水性，故较易为水吸附，结果高分子就较易脱离界面了。

关于共聚物的表面膜，已得出一些有趣的结果：

(1) 共聚物的 π - a , ΔV - a 等的关系与纯高分子混合物(其比例和共聚物的一样)的往往不同。(2) 共聚物的 π - a 曲线取决于共聚体中两种单体的比例，而与共聚体的分子量无关；利用这一性质，可以确定共聚物的成分。(3) 共聚物往往能改善高分子的展开性能。例如，聚苯乙烯不能在水面展开，但苯乙烯和丙烯酸或醋酸乙烯酯的共聚物可以展开；又如，聚丁二烯和聚丙烯腈都不能在水面上展开，但丁二烯和丙烯腈的共聚物却能展开；奇怪的是，氯丁二烯和氰基丁二烯的共聚物却又不能很好地展开。由此可见，系统开展共聚物表面膜的研究，对于阐明高分子结构对膜性质的影响可能是很有意义的。我们近来研究的环氧乙烷和环氧丙烷共聚物的表面膜^[33]就是一个很有启发的例子。首先我们研究了通式是 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{H}$ 的三种

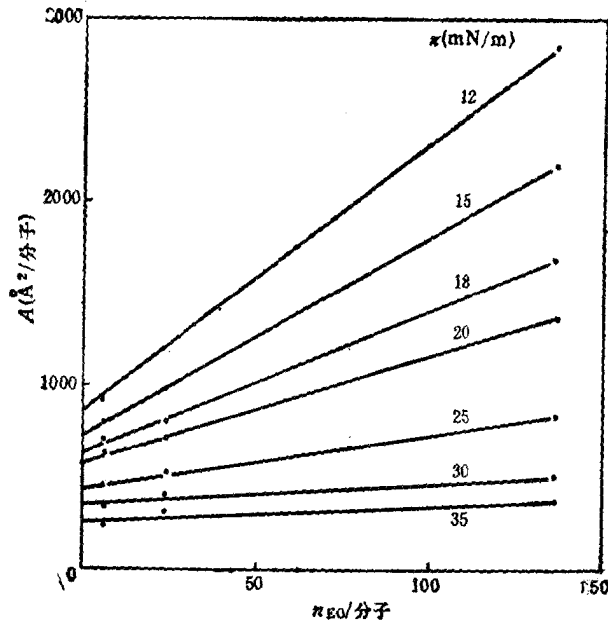


图 4.20 不同表面压时 Pluronic 嵌段共聚物分子面积 (A) 与分子中 EO 链节数 (n_{EO}) 的关系 (基底是 46% NaNO_3 水溶液)^[23]

Pluronic 嵌段共聚物(分子量在 2 000—8 000 之间)在水(46% NaNO_3)面上的 π - A 关系。这三种共聚物的 b (即 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ 基的数目 n_{P0}) 近于常数, 但 $a + c$ (即 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 基的数目 n_{EO}) 却不同。在固定 π 时, 以 A 对 n_{EO} 作图可得直线(图 4.20)。直线的斜率代表一个 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 的面积 A_{EO} , 将直线外延到 $n_{EO} = 0$ 时的截距除以 n_{P0} 可得一个 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ 的面积 A_{P0} 。有意思的是如此得到的 A_{EO} 和 A_{P0} 分别与由 Triton 型表面活性剂表面膜所得出的 A_{EO} ^[6](参看 §4.5) 和由聚丙二醇表面膜所得出的 A_{P0} 基本相符。对于 UH 型(超高分子量)环氧乙烷环氧丙烷的无规共聚物(分子量约为 2×10^6)表面膜, 用类似的数据处理方法所得出的 A_{EO} , 也与由 Triton 型表面活性剂或 Pluronic 嵌段共聚物所得出的结果大致相符。图 4.21 是由上述三类化合物的表面膜所得出的 π - A_{EO} 关系, 考虑到 Triton 型、Pluronic 型和 UH 型三类化合物的分子量分别是 10^2 , 10^3 和 10^6 数量级, 这样的结果是相当满意的。结论是: 成膜分子的 EO 链一部分处于界面上、其余部分伸入水面下; π 越大, 挤入水面下的 EO 链节越多。P0 链的情形也相似, 只是远不如 EO 链那样容易挤离水面。

下面略谈电离对膜性质的影响。有些高分子有可以电离的极性基, 如聚丙烯酸、聚谷氨酸等。这类膜的性质与结构相似、与不能电离的高分子有几点不同: (1) 电离的结果, 使带同号电的基团互相排斥, 故所成之膜要更扩张些。(2) 电离使膜更易溶解些。(3) 表面压、表面电势和表面

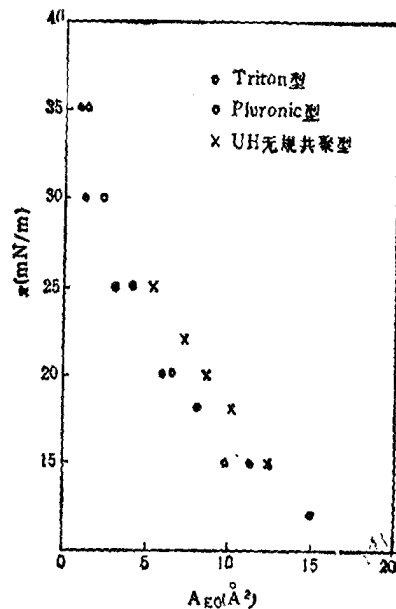


图 4.21 不同体系的 π - A_{EO} 关系^[23]

粘度皆与基底溶液的 pH、盐的种类和含量等有关，因为 pH 和盐的存在都会影响膜下面扩散双电层的结构和膜的电离度。 π 低时，膜的扩张性随盐浓度的增加而减小； π 高时则正相反。这可能是因为盐的存在使膜下面的扩散双电层的电势减小，致使膜中链间斥力减小，膜的扩张性则降低。盐的浓度越大，这种效应也越显著。另一方面，对于能电离的膜，膜的溶解常不能忽略，尤其在 π 较高时。盐的浓度越高，膜就越难溶解；因此，高 π 时，盐的浓度越大，膜的可压缩性越小，可能与膜的溶解较少有关。

为说明电离膜溶解的影响，可以聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸为例。这两种高分子膜的 π - a 曲线都随基底的 pH 而变。当 pH > 3.5 时，聚丙烯酸膜即不稳定；对于聚甲基丙烯酸，膜不稳定时的 pH > 4.5。这是因为后者多一个甲基降低了溶度，故需较高的 pH 才能使膜因溶解而不稳定。根据这两种聚合酸的电离常数计算，聚丙烯酸在 pH = 3.5 时约有 5% 的羧基电离，聚甲基丙烯酸在 pH = 4.5 时约有 12% 的羧基电离。显然，蛋白质表面膜的许多性质也与膜的电离有关。

高分子表面膜是一个范围很大的领域。在这个绪论性的介绍中，我们还完全没有涉及膜的粘弹性质、松弛效应、滞后现象、界面聚合反应、蛋白质膜的生理效应等。此外，多组分（包括高分子）表面膜也具有巨大的实际和理论的意义，对于了解膜中分子的相互作用、互溶度、相变都很有价值^[35, 36]，但这方面的研究还不多。我们的目的是用一些简单例子来说明高分子表面膜的主要特点，希望引起读者进一步钻研的兴趣。

多 分 子 膜

以上所说的皆是展开在水面上的单分子膜，下面略谈用特别设计的方法制成的多分子膜和双分子膜。

§ 4.20 转移到固体上的单分子膜和多分子膜

早在 1920 年，Langmuir^[37] 就曾将水面上的单分子膜转移到固体上，其后他的学生 Blodgett 女士^[38] 又将这一技术作了重要的发展。

转移单分子膜时，可在固定表面压下将干板浸经单分子膜，亦可将湿板经单分子膜拉出。这样反复多次，就可能在固体表面组建成多分子层的膜。固体可以是玻璃、不锈钢、铂等。根据成膜物和转移方式，可在固体表面组建成三种结构不同的多分子膜，如图 4.22 所示。

当将板浸经单分子膜时，分子以非极性基（尾）贴附到板上、而极性基（头）朝外的方式转移到固体表面上。当将板拉出时水面上无膜。因此，将板浸入拉出一次即可转移一个单分子层。如此浸入拉出重复多次，即可在固体表面上形成多分子膜。这种膜的分子排列方式是板-尾-头-尾-头-…，通常叫作 X 型多分子膜。如果将板反复浸入拉出时都经过单分子膜，则形成板--尾-头-头-尾-…方式排列的 Y 型多分子膜。如果反复将板浸入时水面上无单分子膜，而拉出时水面上有单分子膜，则形成板-头-尾-头-尾-…的 Z 型多分子膜。利用聚乙烯醇（PVA）在多分子膜上形成薄膜，还可将最外层的单分子膜从多分子膜中剥下来。如图 4.23 所示。单分子膜 A 沾在玻璃表面上，单分子膜 B 淀积在 A 上；将

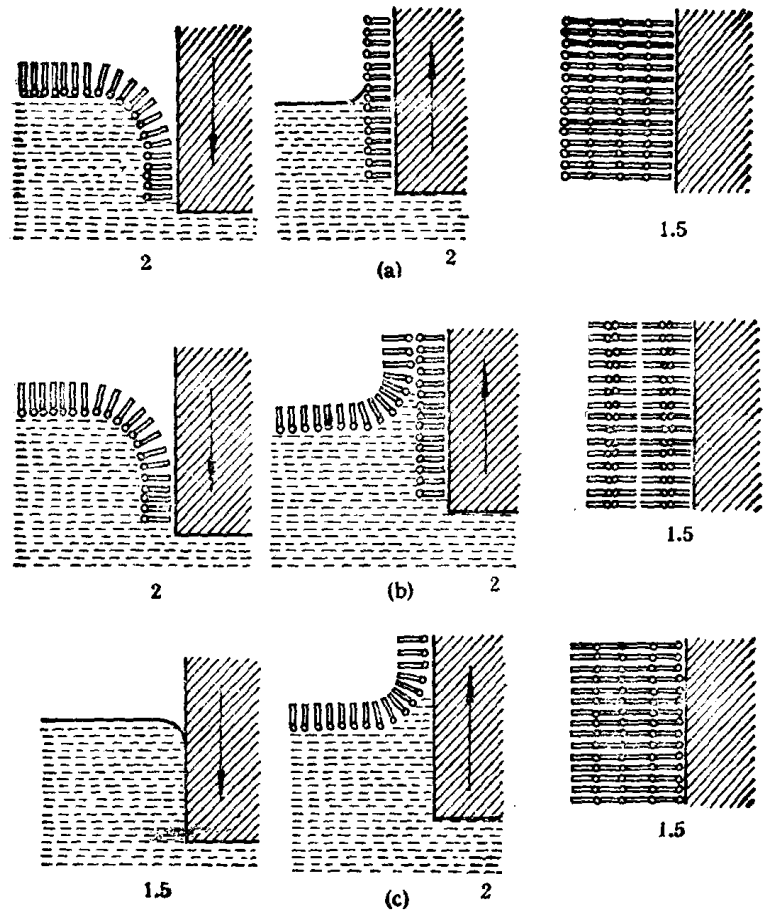


图 4.22 淀积单分子膜的方式和所得多分子膜的类型 (不发生分子重排的情况下)^[39]
 (a)X型 (b)Y型 (c)Z型 ○为分子的极性基 □非极性基

PVA 加到基底液中,再将样品自干净水面上拉出,然后使PVA干燥;将PVA薄片从玻璃表面上拉下时,单分子膜 B 即与 A 分开了;将PVA溶于水时水面上可重新得到单分子膜B^[37]。

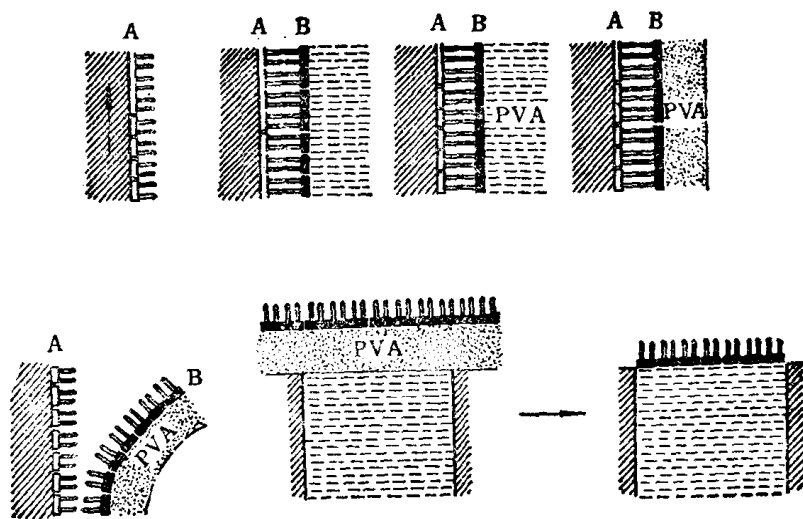


图 4.23 单分子膜的分离

关于多分子膜还有许多有趣的问题尚待研究,例如稳定性问题,放置时出现的分子重排问题, H_2O 以及 O_2, CO, N_2, NO 等多分子膜的穿透和在不同位置的反应,溶剂对多分子膜成分的溶解,杂质的影响和作用等等,另一个有意义的发展是在紫外线的照射下二炔脂肪酸聚合而成的单分子和多分子膜。LB 膜提供了在分子水平上人工控制排布方式的手段,使人们能根据要求组建分子聚集体,从而制成具有实用功能的分子电子器件和仿生元件展示了诱人的前景^[40]。

§ 4.21 双分子膜

Mueller, Rudin, 田心棣和 Wescott^[41] 在 60 年代就叙述过在一个将水相分隔开的小孔中形成隔膜的实验。因为此种隔膜会自动变薄直到形成厚度基本上是双分子的膜,故称双分子膜。又因成膜的原料常是类脂化合物 (lipid), 而形成的双分子膜往往是黑色的,故也称其为类脂双分子膜或类脂黑膜,英文缩写是 BLM(即 Bilayer or Black Lipid Membrane)。

1. 制备

图 4.24 (a) 是制备 BLM 的实验装置。将类脂的有机溶液刷在将水相分隔开的小孔上,即可在孔上形成膜。图 4.24 (b) 指示此膜开始形成时相当厚,看起来是灰色的,但

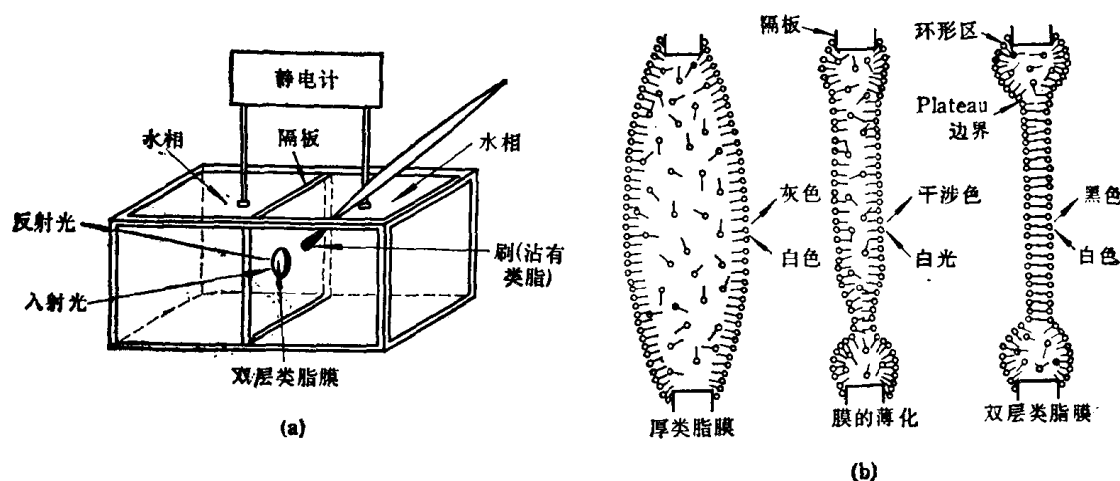


图 4.24 (a) 双分子膜的制备

将表面活性剂(类脂)溶液刷在将水相分隔为两部分的隔板的小孔上。两边水相中的电极可测定双分子膜的电导和其他电学性质

(b) 膜随时间而变薄的过程(在水介质中),可通过反射光束鉴定

几分钟内就变薄并呈现干涉色,直到最后变黑。另一种方法如下:将不锈钢或聚四氟乙烯制成的小环通过类脂溶液抽出,或将小环由表面事先已展开了单分子膜的基底液中抽出,如图 4.25 所示。所形成的 BLM 为所谓的 Plateau-Gibbs 边界(环)所围绕。Plateau-Gibbs 边界起着液体储存器的作用,同时对于 BLM 的完整和稳定也起着重要作用。田心棣曾在其专著^[42]中讨论过 Plateau-Gibbs 边界的性质和有关 BLM 的性质。近来 Bach 和 Miller^[43]提出了 BLM 具有动态性质的证据;认为 BLM 不是平的,而是在膨胀和收缩的结构之间起伏(“呼吸”),如图 4.26 所示。

BLM 的制备看起来容易,实际不然,尤其要特别注意清洁。在早期的 BLM 研究中多用来自生物类的脂化合物,但后来也用合成的类脂以及各种表面活性剂。有趣的是纯胆固醇不能形成 BLM,但氧化之后可形成 BLM,显然胆固醇氧化后在极性区和非极性区之间具有较高的对生性。在双分子膜中常存在摩尔分数相当高的添加剂或溶剂,但其精确的化学组成和结构形态往往并不清楚。通常 BLM 很少能稳定到 2h 以上,影响 BLM 稳定性的因素很多,如样品的杂质、类脂的氧化、仪器设备的污染、展开溶剂的品种、温度的起伏、震动、浓度、粘性应力等等。有人曾用添加高分子的办法以控制这些因素,延长 BLM 的寿命^[44, 45]。但应指出,在它们存在期间,BLM 是相当稳定的。BLM 具有粘弹性,当用针轻刺后能自动封合,还能承受强电流。

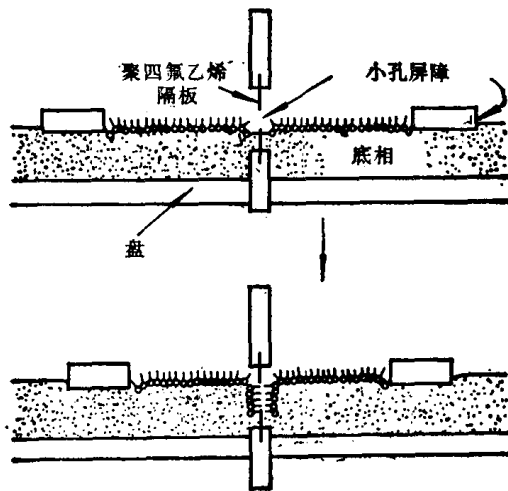


图 4.25 将环通过单分子膜拉出而形成双分子膜的方法

2. 光学性质和电学性质

除了利用光学性质监测 BLM 的形成以外,还可通过反射度的测定估算双分子膜的厚度。类似于肥皂膜,有两种模型可资利用,即单层模型和三层模型(图 4.27)。在单层模型中,反射光和入射光的强度之比由 Rayleigh 公式给出。但因假定 BLM 是各向同性的,因而只能得到膜厚的近似值。三层结构是更合理的模型,它考虑到中间层具有不同的折射率,因而可得较准确的膜厚值^[46]。由光学方法测得的双分子层厚度约为 $70 \pm 10 \text{ \AA}$ ^[42]。

若将双分子层看成是平板电容器,则 BLM 的厚度也可由电容的测定求出。设憎水的碳氢层的厚度为 d_h ,介电常数为 D_h ,则电容 C 的公式是

$$C = AD_h/4\pi d_h \quad (4.69)$$

其中 A 是膜面积。假设双分子层的介电常数在 2—5 之间,则可得双分子厚度约为 70 \AA ,与光学方法和电镜的结果一致^[42]。

制备双分子膜的实验设计为电学测定提供了方便条件。除了电容外,电导、介电击穿电压以及膜电势都曾研究过。测定导电率时,在 BLM 两边施加一已知电压,然后测量电流。对于多数 BLM, Ohm 定律可以应用到约 60mV。在较高电势下,电压-电流曲线的斜率逐渐下降,直到膜破裂为止。这种介电击穿一般发生在大约 200mV 时。虽然 BLM 的电容可以重复,但导电率却不然。因此,通常只报告电阻的数量级,而且主要是用来研究添加剂的相对影响。在 BLM 的一边加入电解质会引起膜电阻的急剧变化。外加电场会导致双分子膜变薄,这是因为电场诱导使溶剂分子由双分子层区迁移到 Plateau-Gibbs

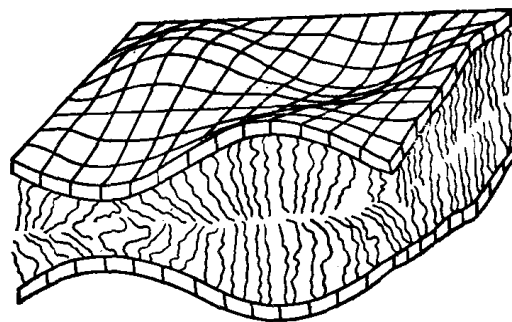


图 4.26 BLM 的“呼吸”模型^[43]

边界。在 BLM 上加高压 ($\sim 1V$) 10^{-2} — $10^{-6}s$, 会引起电导的迅速增大, 同时穿透性增加。这种场致诱导的电导增大也叫电(介电)击穿。但与固体物理中类似的效应不同, 细胞膜的电击穿是可逆的, 当将电场去除后, 原来的膜及其所有的性能就都恢复了。

3. 透过性

对于离子的选择性输运过程是膜的最重要功能之一。BLM 提供了定量研究透过性的简便方法。曾研究过水、中性分子和电解质在有或没有添加剂存在的情况下通过 BLM 的输运过程。

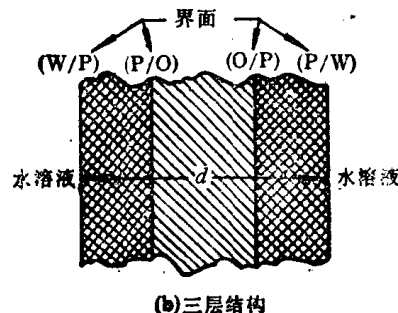
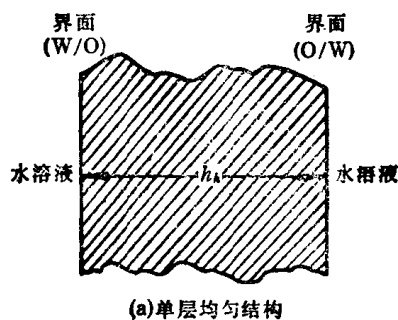


图 4.27 BLM 的单层和三层模型^[47]
W, 水 O, 油 P, 极性层

设水在溶质的浓度梯度为 ΔC_s (mol/dm^3) 时通过面积为 A (cm^2) 的 BLM 的体积流量是 ϕ_w (mol/s), 它与透过系数 P (cm/s) 的关系是

$$\phi_w = -PA\phi\Delta C_s \quad (4.70)$$

其中 ϕ 是渗透系数, 对一定的实验仪器是一个常数. 利用上式测定水的渗透性时假设 BLM 是一个完美的渗透计, 也就是说假设溶质是完全不能渗透的. 水在 BLM 上的透过系数约在 $(5-100) \times 10^{-4} \text{cm}/\text{s}$ 之间. 透过系数的不同反映了 BLM 成分的变化。

极性非电解质分子透过 BLM 的速度要比水低得多。例如葡萄糖、核糖、蔗糖、甘油、尿素、硫脲和吡啶等对 BLM 的透过系数在 $(1-1000) \times 10^{-3} \text{cm}/\text{s}$ 之间。类似于生物膜的情形, 一般认为透过作用与基质在水和碳氢化合物溶剂之间的分配有关。这就暗示决定透过速度的步骤是通过内部的扩散, 而不是通过水-膜界面的扩散。但是, 对于许多体系, 是高势垒是在双

分子膜的水化表面上。非电解质通过膜的透过系数 (P 值) 与渗透物由体相溶液到膜的扩散系数 $D_{i,m}$ 和经过膜的扩散系数 D_m 的关系是^[47]

$$\frac{1}{P} = \frac{2l}{D_{i,m}} + \frac{d}{D_m K} \quad (4.71)$$

其中 l 是平均自由程, d 是膜的厚度, K 是渗透物的分配系数。 $K = k_{i,m}/k_{m,i}$, 其中 $k_{m,i}$ 是由膜至体相溶液的扩散速度, $k_{i,m}$ 是由体相溶液到膜的扩散速度。非电解质透过 BLM 的过程与氢键作用、憎水相互作用和 van der Waals 相互作用有关, 但迄今尚无定量的理论处理。

对于离子透过膜的输运过程, 还需考虑静电作用。离子对一般 BLM 的透过性要比对生物膜的差得多, 这可能是因为这些体系的微观介电常数不同。例如生物双分子膜的介电常数可大于 2.2, 而一般 BLM 的要低得多。

无疑双分子膜及有关过程的研究对于生物过程的研究和模拟提供了重要的手段。这方面的工作正在迅速发展。这是一个化学、物理、生物、医药等多种学科的结合点, 很值得我们下一番功夫进行研究。

参 考 文 献

- [1] Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- [2] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848(1917).
- [3] Adam, N. K., *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press, London, 1941.
- [4] Langmuir, I., *J. Chem. Phys.*, **1**, 756(1933).
- [5] Mittelman, R., and Palmer, R. C., *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 506(1942).
- [6] 李外郎、潘传斌、顾惕人, *物理化学学报*, **2**, 297(1986).
- [7] Davies, J. T., *Advan. Catalysis*, **6**, 1(1954).
- [8] Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; Interscience, New York, 1976; A. W. 亚当森, *表面的物理化学(上册)*, 顾惕人译, 科学出版社, 1984.
- [9] Hughes, A. H., and Pideal, E. K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A140**, 253(1933).
- [10] Alexander, A. E., and Schulman, J. H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 115(1937).
- [11] Schulman, J. H., *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 134(1941).
- [12] Davies, J. T., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 448(1949).
- [13] Davies, J. T., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A208**, 224(1951).
- [14] Davies, J. T., and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A194**, 417(1948).
- [15] Danielli, J. F., and Davies, J. T., *Advan. Enzymology*, **11**, 35(1951).
- [16] Trurnit, H. J., *J. Colloid Sci.*, **15**, 1(1960).
- [17] Augenstine, L. G., Ghiron, C. A., and Nims, L. F., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1231(1958).
- [18] Loeb, G. I., and Baier, R. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 38(1968).
- [19] Birdi, K. S., *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **250**, 222(1972).
- [20] Blank, M., Lucassen, J., and van den Tempel, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 94(1970).
- [21] Crisp, D. J., *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, Pergamon Press, London and New York, 1958.
- [22] Isemura, T., *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New York and London, 1963.
- [23] Hutchinson, E., *Monomolecular Layers*, American Association for the Advancement of Science, Washington, D. C., 1954.
- [24] Guastalla, C. R., *Acad. Sci., Paris*, **208**, 1078(1989).
- [25] Davies, J. T., and Llopis, J., *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 537(1953).
- [26] Singer, S. J., *J. Chem. Phys.*, **16**, 872(1948).
- [27] Davies, J. T., and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1963.
- [28] Frisch, H. L., and Simha, R., *J. Chem. Phys.*, **27**, 702(1957).
- [29] Silberberg, A., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872(1962).
- [30] Kargin, V. A., Melinskii, Yu M., and Medredev, S. S., *Dokl. Ohsch. Sobr. Akad. Nauk SSSR*, **96**, 307(1954).
- [31] Isemura, T., Hamaguchi, K., Tani, H., Noguchi, J., and Yuki, H., *Nature (London)*, **168**, 165(1951).
- [32] Alexander, A. E., *Advan. Colloid Sci.*, **3**, 67(1950).
- [33] 李外郎、张宝音、顾惕人, *物理化学学报*, **3**, 42(1987).
- [34] Hamaguchi, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 9(1955).
- [35] 傅绍斌、李外郎、顾惕人, *化学学报*, **46**, 195(1988); *ibid*, **47**, 279(1989).
- [36] Fu Shao Bin, Li Wai Lang, Gu Ti Ren (傅绍斌, 李外郎, 顾惕人), *Colloids and Surfaces*, **25**, 167(1987).
- [37] Langmuir, I., *Trans. Faraday Soc.*, **15**, III, 62(1920).
- [38] Blodgett, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 495(1934); **57**, 1007(1935).
- [39] Kuhn, H., Mobius, D., and Bucher, H., in "Physical Methods for Chemistry", Vol. 1, Part IIIB (A. Weissberger and B. W. Rossiter eds.) Wiley-Interscience, New York, p. 577—701(1972).
- [40] Fendler, J. H., *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, pp. 90—96, 1982.
- [41] Muller, P., Rudin, D. O., Tien, H. T., and Wescott, W. C., in "Recent Progress in Surface Science" (J. F. Danielli, K. G. A. Parkhurst, and A. C. Riddiford, eds.), Vol. 1, Academic Press, New York, p. 379, 1964.
- [42] Tien, H. T., *Bilayer Lipid Membrane (BLM) Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1974.

- [43] Bach, D., and Miller, I. R., *J. Biophys.*, **29**, 183(1980).
- [44] Yoshida, T., Ogura, S., and Okuyama, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 2775(1975).
- [45] Shchipunov, Y. A., *Biophysics*, **23**, 162(1978).
- [46] Tien, H. T., *J. Theor. Biol.*, **16**, 19(1967).
- [47] Zwolinski, B. J., Eyring, H., and Reese, C. E., *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1426(1949).

第五章 表面电现象

在两相的界面上，通常要发生电荷的分离并产生电势差。胶体的一个重要性质——电动现象，就是表面电荷与电势存在的直接表现。表面带电是许多胶体体系赖以稳定的重要原因，它对界面上的吸附、界面膜的状态，以及胶体的扩散、渗透、流变等性质均有显著影响。因此，表面电现象是表面与胶体化学研究中的一个重要内容。本章将以界面双电层的结构为重点，介绍界面上电荷与电势分布的特点、离子吸附的规律以及电动现象。讨论的对象主要是固-液界面，但其原则同样适用于其它界面。

双 电 层

§ 5.1 界面电荷与电势

两个物体相接触时，由于电子或离子在两相间的转移，或是界面上偶极子的选择性定向，造成了两相之间的电势差 $\Delta\phi$ 。对于表面化学涉及的多数体系，体相中都不存在净电荷，因此可以认为两相间的电势差完全是由界面区的微观变化造成的。这一变化包括界面上偶极子的定向与极化和自由电荷（离子或电子）在界面区的分布这两部分，分别用 $\Delta\chi_d$ 和 $\Delta\psi$ 表示。于是

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi_d \quad (5.1)$$

通常以某一相的内部作为参考点，规定其 ψ 值为零，

于是

$$\Delta\phi = \psi_0 + \Delta\chi_d \quad (5.2)$$

ψ_0 称为双电层电势，表示由于界面区自由电荷（离子或电子）的不均匀分布造成的两相间的电势差。它是我们今后要讨论的主要对象。 $\Delta\chi_d$ 则常简称 χ 电势，表示界面上偶极子的定向与极化对相间电势差的贡献。它的作用范围很小，一般只有几个 \AA 。

由于两相（通常是固-液）之间存在着电势差，在外加电场作用下，两相将发生相对运动。或者反过来，若用外力使两相发生相对运动，则沿运动方向将产生电场。这两类现象统称电动现象。两相作相对运动时的切动面与液体内部之间的电势差称为电动电势或 ζ 电势。在切动面的位置上，界面区偶极子定向与极化的影响可以忽略， ζ 电势几乎完全是由于界面区自由电荷的不均匀分布造成的。电动现象是表面电现象的一个重要部分，以后还要详细讨论。

关于界面电荷的自发形成，一般来说有以下几种情形。

1. 两相对离子的亲合力不同

在最常见的固-液或液-液界面的情形，离子会发生选择性吸附。根据所吸附离子的正负，界面两侧的电荷也就有正有负。

对于一些难溶于水的离子晶体,大小与晶格相当、且能与晶体的组成离子形成不溶物的那些离子特别易被晶体吸附,这称为 Paneth-Fajans 规则。这一规则对判断这类质点的带电符号十分有用。以 AgI 为例,通常用 AgNO₃ 与 KI 溶液反应制备 AgI 溶胶。溶液中含有 K⁺, NO₃⁻, 以及 Ag⁺ 或 I⁻ 离子,视何种反应物过量而定。与 K⁺ 和 NO₃⁻ 相比, Ag⁺ 与 I⁻ 被 AgI 吸附的倾向要大得多。因此,如果制备 AgI 时 AgNO₃ 过量,则形成的 AgI 表面带正电;如果过量的是 KI,则带负电。

下面以 AgI 为例说明固体的表面电势与溶液中离子浓度的关系。在平衡时, AgI 晶体表面上的 Ag⁺ (或 I⁻) 离子的电化学势应与溶液中的相等,即

$$\mu_s(\text{Ag}^+) + ze\phi_s = \mu_a(\text{Ag}^+) + ze\phi_a \quad (5.3)$$

下标 a 和 s 分别表示溶液与表面。上式可展开成

$$\mu_s^0 + kT \ln a_s + ze \cdot \Delta\phi = \mu_a^0 + kT \ln a_a \quad (5.4)$$

在式(5.4)中我们略去了 Ag⁺ 离子的符号。由式(5.4)可见,溶液中 Ag⁺ 离子浓度的变化将引起表面上 Ag⁺ 与 I⁻ 离子的比例以及两相间电势差 $\Delta\phi$ 的改变。在某一特定的 $a(\text{Ag}^+)$ 值,表面上的 Ag⁺ 与 I⁻ 离子的数目恰好相等,此时表面的净电荷为零,这称为零电荷点(p.z.c)。在 p.z.c 时,两相间由于界面上存在自由电荷所造成的那部分电势差(即 $\Delta\phi$)应为零。于是

$$\mu_s^0 + kT \ln a'_s + ze \cdot \Delta\chi'_d = \mu_a^0 + kT \ln a'_a \quad (5.5)$$

a'_s , a'_a 与 $\Delta\chi'_d$ 表示这些物理量在 p.z.c 时的数值。由式(5.4)中减去式(5.5),得到

$$ze \cdot \Delta\phi - ze\Delta\chi'_d = kT \ln \frac{a_s}{a'_s} - kT \ln \frac{a_a}{a'_a} \quad (5.6)$$

假设由于界面上偶极子定向而造成的电势差 $\Delta\chi'_d$ 不因体相中 Ag⁺ 离子的活度改变而有明显变化,即 $\Delta\chi_d = \Delta\chi'_d$ 。同时,因为 AgI 晶体表面上 Ag⁺ 离子的数目极多,溶液中 Ag⁺ 离子活度的变化引起的 $a_s(\text{Ag}^+)$ 的改变可以忽略,因此,式(5.6)的末一项可视为零。于是

$$\Delta\phi = \phi_0 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{a_s}{a'_s} \quad (5.7)$$

在 25°C 时可写成

$$\phi_0 = 0.0598 \lg \frac{[\text{Ag}^+]_s}{[\text{Ag}^+]_a} \text{ (V)} \quad (5.8)$$

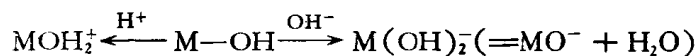
这就是关于 AgI 表面电势的 Nernst 公式。

Ag⁺ 离子与 I⁻ 离子是 AgI 表面电荷的来源。它们在溶液中的浓度直接影响表面电势的大小,故称其为决定电势离子。K⁺, NO₃⁻ 等其它离子则称为不相干离子。按照上面的定义,决定电势离子不一定是质点的组成离子。例如 Cl⁻ 离子是金溶胶的决定电势离子,这是因为它能和表面原子形成高度稳定的氯化络合物。另外还应指出,AgI 的零电荷点并不在 pAg = pI = 8 (AgI 的溶度积约为 10⁻¹⁶),而是在 pAg = 5.5,这是因为变形能力较大的 I⁻ 离子更易与 AgI 结合之故。

2. 表面基团的离子化

这种情形的典型代表是大分子电解质,例如蛋白质。它的分子中有可以离子化的基

团—COOH 与—NH₂。在低 pH 时胺基的离子化占优势,形成—NH₃⁺使蛋白质分子带正电;在高 pH 时羧基的离解使蛋白质分子带负电;在某个 pH 值,蛋白质分子的净电荷为零,此 pH 值称为该蛋白质的零电荷点.无机物也有类似情形.以氧化物为例,它的表面上有大量羟基,根据介质中 pH 的大小,可以与 H⁺ 或 OH⁻ 结合,从而带正电或负电



这里的 H⁺ 与 OH⁻ 可以看作是决定电势离子,但是与 AgI 的情形不同, Nernst 公式不适用于这类体系,因为在这些体系内,零电荷点时表面上仅有不多的 H⁺ 离子,介质中 H⁺ 离子浓度的改变引起的表面上 H⁺ 离子数目的变化不能忽略,因此, $a_s(\text{H}^+) = a'_s(\text{H}^+)$ 的假设不能成立. Levine 与 Smith^[1] 曾对此问题进行了讨论,并提出了一个适用于这类体系的修正的 Nernst 公式. 有兴趣的读者可参阅他们的文章.

3. 两相对电子的亲合力不同

在非水介质中,电离理论不易应用,因此有人提出非水介质中电荷的来源在于两相对电子的亲合力不同,于是电子自一相流入另一相. Coehn^[2] 曾总结一经验规律:两个非导体相接触时,介电常数大的一相带正电,另一相带负电.于是水滴在油中带正电,而油滴在水中带负电.此种说法虽与某些实验事实相符,但并无直接的实验证据.另外,即使在非水介质中也会有微量的离子存在,不能忽视表面因吸附这些离子而带电的可能性.

4. 晶格取代

这是一种比较特殊的情形,主要发生在硅铝酸盐粘土矿物中,例如蒙脱土或高岭土,晶格中的 Al³⁺ 离子可能被低价的 Ca²⁺, Mg²⁺ 所取代.为了保持电中性,表面上吸附了 Na⁺, Ca²⁺ 等离子.在水溶液中这些离子脱离表面进入水中,于是粘土质点的表面带负电.

§ 5.2 扩散双电层

1. 双电层模型及其电荷分布

上节中提到,相互接触的两相常因界面上电荷分离而带电.界面带电的结果使数量相等但符号相反的电荷分布在界面的两侧,构成所谓双电层.下面以最常见的固-液体系为例,说明双电层的结构.

对于固体,可以假定其电荷均匀地分布在表面上.但是在液相中,电荷与固体表面相反的离子(称为反离子)受到两种相互对抗的作用: Coulomb 引力使反离子趋近表面,热运动则使它在溶液中均匀分布.结果使反离子在界面区域建立起一定的平衡分布.靠近固体表面处的反离子浓度较高,随着离表面距离的增加,反离子的浓度逐渐降低,直到在某个距离

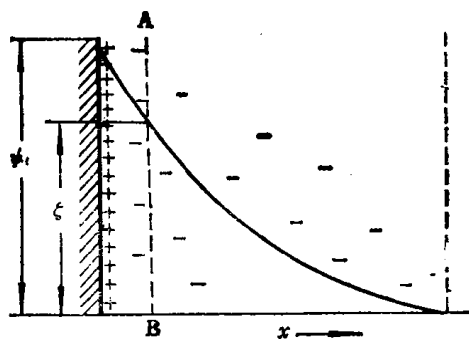


图 5.1 扩散双电层模型

处反离子的浓度与同号离子的相同，溶液中的净电荷为零。溶液中离子分布的具体方式取决于热运动和静电吸引的相对大小。这就是 Gouy 与 Chapman^[3] 提出的扩散双电层模型(图 5.1)。

前已提及，两相间因界面上电荷分离而产生的相间电势差，叫做双电层电势或表面电势，用 ϕ_0 表示。为了定量处理双电层内的电荷与电势分布，Gouy 与 Chapman 作了以下假设：

- (1) 质点表面是无限大的平面，表面电荷均匀分布；
- (2) 扩散层中的反离子为服从 Boltzmann 分布的点电荷；
- (3) 液相中的介电常数到处相同。

在平衡分布时，离子的分布应遵守 Boltzmann 公式

$$n_i = n_{i0} \exp(-z_i e \phi / kT) \quad (5.9)$$

n_i 代表单位体积溶液中 i 种离子的数目， z_i 为其价数， n_{i0} 则是它在溶液内部 ($\phi = 0$) 的浓度。式 (5.9) 表明，对于溶液中符号与固体表面电荷相同的离子（即同号离子）， n_i

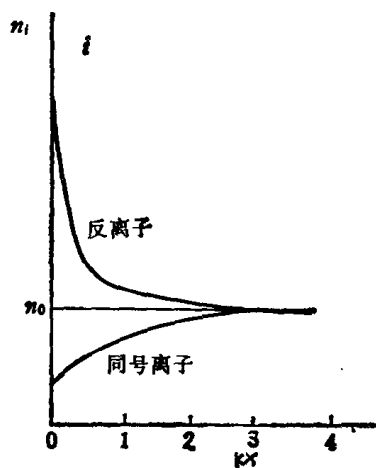


图 5.2 双电层内的离子分布

$< n_{i0}$ ；对于反离子， $n_i > n_{i0}$ 。其情形如图 5.2 所示。应该注意的是，双电层内反离子浓度的增加并不等于同号离子浓度的减少，而是要大得多。 ϕ_0 越大，离表面越近，这种倾向就越明显。由式 (5.9) 不难得出，双电层内体积电荷密度为

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \quad (5.10)$$

2. 双电层内的电势分布

平面双电层 若电荷分布是连续的，则溶液中的电势分布可用 Poisson 公式描述

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (5.11)^{1)}$$

∇^2 是 Laplace 算符，代表 $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ 。将式 (5.9) 与 (5.10) 的结果代入式 (5.11)，得到

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon} \sum n_{i0} z_i e \cdot \exp(-z_i e \phi / kT) \quad (5.12)$$

对于平板表面， $\nabla^2 \phi = d^2 \phi / dx^2$ ，于是

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} \sum n_{i0} z_i e \cdot \exp(-z_i e \phi / kT) \quad (5.13)$$

式 (5.13) 是一个非线性微分方程，不易求解。我们先讨论在低电势条件下的近似解，然后再讨论一般情形下的电势分布。

(1) 低电势下的近似解 如果双电层内各处的电势 ϕ 均很低， $z e \phi / kT \ll 1$ ，则式 (5.13) 的求解可大大简化。对于最常见的 25℃ 的 1-1 价电解质水溶液的情形， $z e \phi / kT$

1) 本章的单位皆采用 SI 制。在 SI 单位中， $\epsilon = D \cdot \epsilon_0$ ， D 为介质的相对介电常数(无量纲)； ϵ_0 为真空的绝对介电常数，等于 $8.854 \times 10^{-12} \text{C/V} \cdot \text{m}$ 。

$\ll 1$ 相当于 $\psi \ll 25.7\text{mV}$ 。此时可以利用近似关系 $\exp(-x) \approx 1 - x$ 将式 (5.13) 中的指数项展开。于是

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} [\sum z_i e n_{i0} - \sum z_i^2 e^2 n_{i0} \psi / kT]$$

根据电中性的条件, 上式右方括号中头一项应为零, 因此

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (5.14)$$

$$\kappa = \left(\frac{\sum n_{i0} z_i^2 e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (5.15)$$

式 (5.14) 的解是

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (5.16)$$

这是一个很重要的结果。它表明, 扩散层内的电势随离表面的距离而指数下降, 下降的快慢由 κ 的大小决定。 κ 乃是一个极重要的物理量, 它具有长度⁻¹的因次, 通常将 κ^{-1} 称为双电层的“厚度”。在 §5.2.3 节中将解释这样称谓的理由。自其定义[式 (5.15)]知道, 对于对称电解质, 双电层厚度与 $(n_{i0})^{1/2}$ 及 z 成反比。电解质浓度或价数增加都使 κ 增大、双电层变薄。结果使电势随距离下降得更快, 其情形如图 5.3 所示。

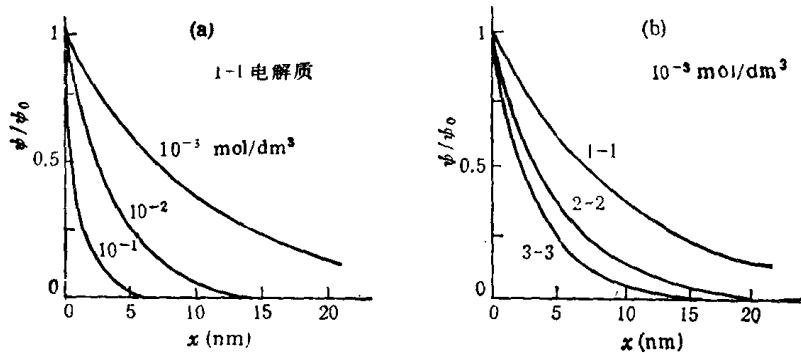


图 5.3 电解质浓度与价数对双电层电势分布的影响

根据 Gouy-Chapman 的扩散双电层模型, 电动现象不难解释。在外加电场作用下, 带不同电荷的两相向相反的方向运动, 于是发生相对运动。由于相对运动的界面可能处于靠近边界的液体中某处, 根据式 (5.16), ζ 电势应随电解质浓度与价数的升高而下降, 这都与实验结果相符。

(2) 一般情形的定量处理 式 (5.16) 是在 ψ_0 很低的前提下得出的近似结果, 对于 ψ_0 不是很低的一般情形, 必须从式 (5.13) 出发求解。为简化起见, 假设溶液中只有一种价数为 z 的对称电解质, 于是式 (5.13) 变成

$$d^2\psi/dx^2 = \frac{2 n_0 z e}{\epsilon} \sinh \left(\frac{z e \psi}{kT} \right) \quad (5.17)$$

两端乘以 $2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)$ 后, 积分之, 根据 $\psi = 0, \frac{d\psi}{dx} = 0$ 的边界条件, 得到

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{8 n_0 kT}{\epsilon} \left(\sinh \frac{z e \psi}{2 kT} \right)^2 \quad (5.18)$$

$$d\psi/dx = -\frac{2 kT \kappa}{z e} \sinh \left(\frac{z e \psi}{2 kT} \right) \quad (5.19)$$

此式的解为

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\kappa x} \quad (5.20)$$

式(5.20)在形式上与近似式(5.16)很相象,但现在 γ 与 γ_0 分别是 ϕ 与 ϕ_0 的复杂函数:

$$\gamma = \frac{\exp(z e \phi / 2 k T) - 1}{\exp(z e \phi / 2 k T) + 1} \quad (5.21 a)$$

$$\gamma_0 = \frac{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) - 1}{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) + 1} \quad (5.21 b)$$

由式(5.20)不易直接看出 ϕ 与 ϕ_0 之间的函数关系,但在几种特定条件下此关系变得相当简单:

(1) 若 ϕ_0 很小,则 $\exp(z e \phi_0 / 2 k T) \approx 1 + z e \phi_0 / 2 k T$, $\gamma_0 \approx z e \phi_0 / 4 k T$. 同理, $\gamma \approx z e \phi / 4 k T$, 于是式(5.20)转化为式(5.16). 实际上,只要 ϕ_0 不是很小,式(5.16)的近似程度相当好(见图5.4).

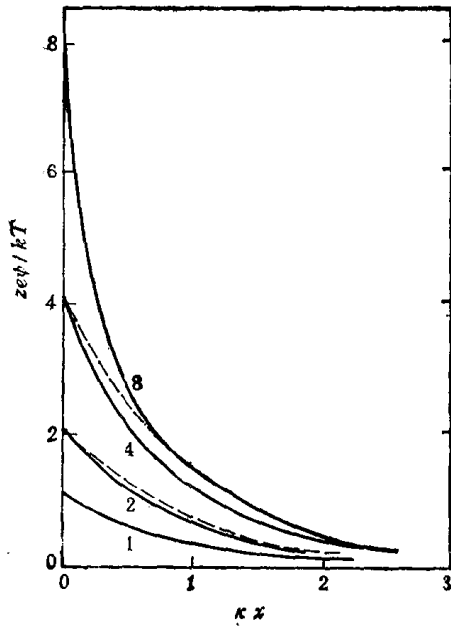


图5.4 根据 Gouy-Chapman 理论计算的 $\phi \sim x$ 曲线
实线为式(5.20)表示的精确解,虚线为式(5.16)表示的近似解

(2) ϕ_0 虽不很小,但在距表面较远处($\kappa x > 1$), ϕ 必须很小,因此,式(5.20)中的 γ 可以用 $z e \phi / 4 k T$ 近似代替. 于是

$$\phi = \frac{4 k T}{z e} \gamma_0 e^{-\kappa x} \quad (5.22)$$

此式表明,不管表面电势 ϕ_0 多大,在双电层的外缘部分, ϕ 总是随离表面的距离指数下降.

(3) 若 ϕ_0 很高, $z e \phi_0 / k T \gg 1$,则 $\gamma_0 \rightarrow 1$,式(5.22)进一步简化成

$$\phi = \frac{4 k T}{z e} \exp(-\kappa x) \quad (5.23)$$

远离表面处的 ϕ 不再与表面电势 ϕ_0 有关, $\phi \sim x$ 关系可以用表面电势相当于 $z e \phi_0 / k T = 4$ 的条件下的近似公式(5.16)表示(见图5.4).

球面周围的双电层 对于球形表面,式(5.12)仍然成立,但 Laplace 算符需换成球面坐标的形式,于是

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) \\ &= - \frac{1}{\epsilon} \sum_i n_{i0} z_i e \cdot \exp(-z_i e \phi / k T) \end{aligned} \quad (5.24)$$

r 为离开球心的距离. 此式无法得到分析解,但在表面电势很低时,可以仿照对于平板表面双电层的处理,得到^[4]

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \kappa^2 \phi \quad (5.25)$$

式(5.25)的解是

$$\phi = \phi_0 \cdot \frac{a}{r} \cdot \exp[-\kappa(r - a)] \quad (5.26)$$

a 为球的半径. 式(5.26)与(5.16)在形式上很相似,但由于 a/r 这一项的影响,球面双

电层内的电势随距离衰减得更快。至于在表面电势较高的情形，双电层内的电势变化只有计算机得出的数值解，有兴趣的读者可以参看文献^[5]。

3. 表面电荷密度

为保持电中性，固相表面上的电荷总量应该与液相中的相等，但符号相反。对于平板平面，表面电荷密度 σ_0 与溶液中体积电荷密度 ρ 之间有以下关系

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad (5.27)$$

将式(5.11)代入上式，得到

$$\sigma_0 = \varepsilon \int_0^{\infty} \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = -\varepsilon \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.28)$$

式(5.28)表明，双电层的表面电荷密度 σ_0 与表面处 ($x = 0$) 的电势梯度成正比。将式(5.19)代入上式，得到

$$\sigma_0 = \frac{2 \varepsilon k T \cdot \kappa}{ze} \sinh(ze\phi_0/2kT) \quad (5.29)$$

在电势很低时，上式简化成

$$\sigma_0 = \varepsilon \phi_0 / \kappa^{-1} \quad (5.30)$$

与平行板电容器的公式相比，不难看出， κ^{-1} 与平行板电容器的板距 δ 相当，这就是为什么习惯上将 κ^{-1} 称作双电层厚度的缘故。

对于球形表面，表面电荷总量应该与液相中的电荷总量相等

$$Q = - \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr \quad (5.31)$$

a 为球的半径， r 为距球心的距离。将式(5.11)与(5.24)代入上式，得到

$$\begin{aligned} Q &= \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \varepsilon \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) dr \\ &= 4\pi \varepsilon \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) \Big|_a^{\infty} \\ &= -4\pi \varepsilon a^2 \left(\frac{d\phi}{dr} \right)_{r=a} \end{aligned}$$

表面电荷密度

$$\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2} = -\varepsilon \left(\frac{d\phi}{dr} \right)_{r=a} \quad (5.32)$$

式(5.32)的形式与平板双电层的情形(参见式5.28)完全相同。

§ 5.3 Stern 双电层

1. Stern 双电层模型

Gouy-Chapman 的扩散双电层模型在认识双电层的结构与解释电动现象方面取得了相当的成功，但也遇到了不少困难，尤其是在高表面电势的情形。例如，若 ϕ_0 为 300mV，溶液中 1-1 价电解质的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$ ，则由式(5.9)得出表面附近反离子的浓

度竟高达 $160\text{mol}/\text{dm}^3$! 另外, 根据 Gouy-Chapman 理论, 同价离子对双电层的影响应该相同, ζ 电势的绝对值随离子浓度的增加而下降, 但永远与表面电势同号, 其极限值为零。但实验结果表明, 同价离子对 ζ 电势的影响也会有明显差别。 ζ 电势还可能随离子浓度的增加而改变符号, 这些都是 Gouy-Chapman 理论所不能解释的。

Stern^[6] 指出, Gouy-Chapman 模型的问题在于点电荷的假设。实际上在溶液里电荷都是以离子的形式存在。对于真实离子, Stern 认为: (1) 由于离子有一定大小, 因此限制了它们在表面上的最大浓度和离表面的最近距离; (2) 真实离子与带电表面之间, 除了静电作用之外, 还有非电性的吸引, 例如 van der Waals 吸引作用。由于这类吸引作用与离子本性有关, 所以又称为特性吸附作用。由上述观点出发, Stern 提出双电层可以分为两部分。紧靠表面的那部分里, 离子由于电性和非电性的吸引作用而强烈地吸附在表面上, 连同一部分溶剂分子(水偶极子)一起, 与表面牢固地结合, 称为特性吸附离子。这些特性吸附离子的电性中心构成 Stern 平面, Stern 平面与表面之间的区域称为 Stern 层或吸附层。在 Stern 层之外, 离子在溶液中呈扩散分布, 构成扩散层。吸附层的厚度 δ 仅为一、两个分子厚, 扩散层中的电势与电荷分布完全可以按 Gouy-Chapman 理论处理。整个双电层的结构如图 5.5 所示。

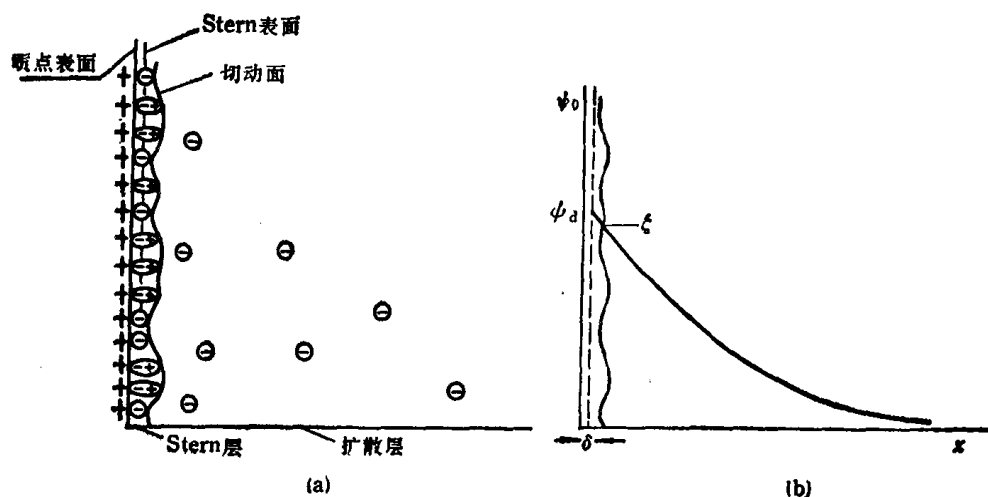


图 5.5 Stern 双电层模型示意图。

前面曾经提到, 发生电动现象时固-液之间的切动面与液体内部之间的电势差即是 ζ 电势。从 Stern 模型出发, 切动面应在比 Stern 平面略靠外的溶液中。在一般情形下, 只要电解质浓度不是很高, 可以近似地认为 ψ_d 与 ζ 相等。

Stern 将表面区与体相溶液区都分成为许多可占据的位置。设以 N_i^s 代表单位表面上可占据的位置数, n_i^s 为已吸附的离子数, 则表面上已占与未占的位置数之比是 $n_i^s / (N_i^s - n_i^s)$ 。在溶液中此比例等于溶质的摩尔分数 x_i 。Stern 认为这两个比例可以下式相联系:

$$\frac{n_i^s}{N_i^s - n_i^s} = x_i \exp \left[\frac{-(z_i e \psi_d + \phi_i)}{kT} \right] \quad (5.33)$$

ϕ 表示任何附加的非电性的吸附能。式 (5.33) 可进一步写成

$$\theta_i = \frac{n_i^s}{N_i^s} = \frac{1}{1 + \frac{1}{x_i} \exp \left(\frac{z_i e \psi_d + \phi_i}{kT} \right)} \quad (5.34)$$

通常反离子的吸附远大于同号离子的，因此，Stern 层的电荷密度可以由反离子的 θ 近似确定，即

$$\sigma_s = ze\theta N^s \quad (5.35)$$

由式(5.34)还可以看出，对于同价的反离子，它们进入 Stern 层的能力取决于 ϕ 的大小。对小离子而言，这主要取决于它们的极化度和水化能力。离子愈易极化，则愈易在带电表面作用下产生诱导偶极矩而被吸附。同价离子的极化度各不相同，负离子的极化度一般都比正离子的要大得多，这就是同价离子对 ζ 电势的影响会有差异以及水溶液中带负电的表面更为常见的原因。对于大离子，例如表面活性离子，其特性吸附能 ϕ 很大，即使作为同号离子，它也往往能克服 Coulomb 斥力而吸附在带电表面上，使 ϕ_d 值比 ϕ_0 还高；倘若作为反号离子，它的强烈吸附往往使 σ_s 超过 σ_0 而使 ϕ_d 与 ϕ_0 反号(见图 5.6)。高价的小离子也会发生类似现象。这就是电动现象中有时观察到的 ζ 电势随离子浓度增加而反号的原因。

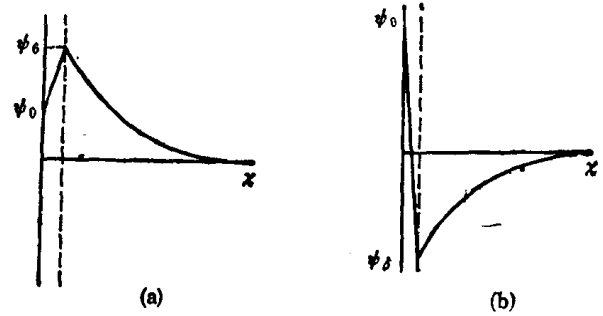


图 5.6 大离子对电动电势的影响
(a) 同号大离子 (b) 反号大离子

Stern 的双电层模型考虑到离子大小并规定了表面最大吸附位数，从而避免了 Gouy-Chapman 模型得出的反离子在表面附近的不合理的高浓度。由于 Stern 模型区分了电性吸附能与非电性吸附能，使 Gouy-Chapman 理论无法解释的某些电动现象也得到了较合理的说明。因此，比起 Gouy-Chapman 模型来，Stern 模型是前进了一步。但是由于数学处理过于复杂，而且双电层的扩散部分完全可以沿用 Gouy-Chapman 理论处理，因此，在定量处理电动现象或胶体稳定性问题时，多数场合下仍是应用 Gouy-Chapman 理论，只是将 ϕ_0 换成 ϕ_d 而已。

2. 双电层模型的进一步发展

自 Stern 模型提出之后，有不少人对它加以修正，现择主要者作一简略介绍：

关于吸附层的结构 自电毛细曲线的实验研究(参见 §5.5)，Grahame^[7] 指出，Stern 层中的吸附离子可以分为两类：一种是特性吸附离子。由于和表面紧密结合，它们多半是去水化的，至少在与表面接触的那一边是这样。这些离子的中心构成所谓内 Helmholtz 平面 (IHP)。另一类离子则是水化的反离子，主要是靠 Coulomb 吸引作用进入 Stern 层。由于受水偶极子的包围，它们距表面较远，其中心构成外 Helmholtz 平面(OHP)。Grahame 的模型如图 5.7 所示。

在发生特性吸附时，离子进入 IHP。如果 ϕ_1 表示 IHP 处的电势，则离子的静电吸附能似应用 $ze\phi_1$ 表示。但是，IHP 内的离子分布不是均匀的，而是断续的。实际上，离子在表面上的吸附总是伴随着表面上离子的重排，在表面上先形成一个由已吸附的离子围绕着的空白区域，以接纳新的吸附离子。离子的静电吸附能不是由假定离子完全均匀分布时的 ϕ_1 决定，而是取决于这一空白区域的局部电势 ϕ'_1 ， ϕ'_1 与 ϕ_1 不同，这称为电荷不连续效应 (discreteness of charge effect)。Фрумкин^[8] 最早指出了这一效应的存

在, 尔后由 Есин 和 Шихов^[9] 以及 Эршлер^[10] 等作了定量处理。电荷不连续效应的提出使 Gouy-Chapman-Stern 理论不能说明的一些实验现象得到了解释, Levine 等^[11, 12]曾对此作过详细分析。有关的细节已超出本书的范围。对胶体体系而言, 电荷不连续效应的一个后果是, 按表观电势计算出的离子特性吸附能要比实际值大。换言之, 电荷不连续效应的存在使离子在 IHP 内的吸附密度增加。

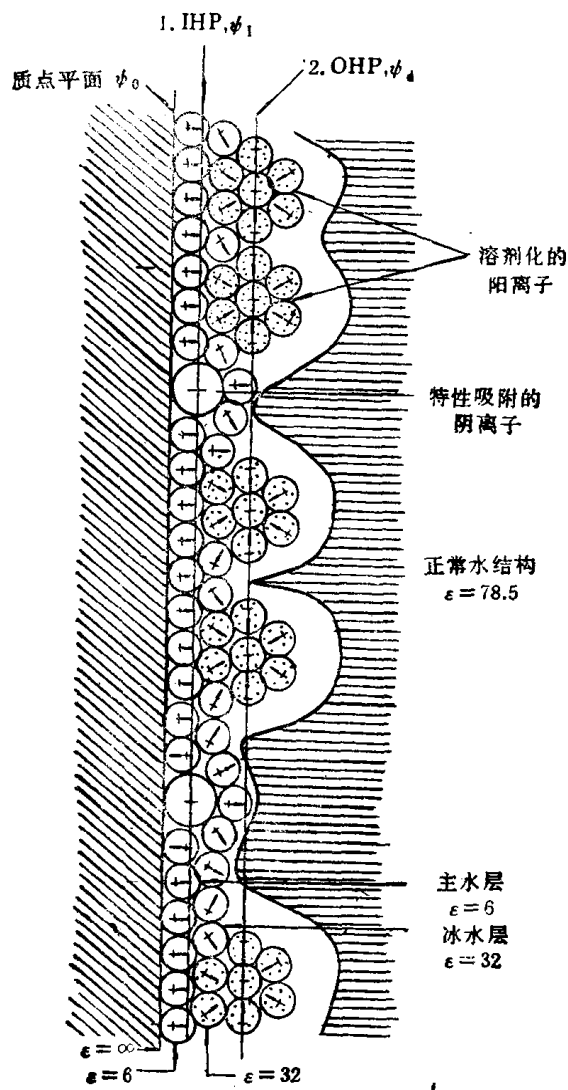


图 5.7 双电层的详细结构^[17]

扩散层

扩散层

(i) 离子体积校正 在 Stern 关于双电层的处理中, 虽然假设了离子有一定的体积, 但在讨论扩散层中的电荷与电势分布时, 仍然沿用关于点电荷的 Boltzmann 公式。Bikerman^[13]指出, 离子在扩散层中的分布不仅受能量因素, 而且还受空间因素的影响。考虑到实际离子均有一定体积, 溶液内部与双电层内某处可以被离子采用的空间之比为 $(1 - 2n_0\phi)/(1 - n_1\phi_1 - n_2\phi_2)$. 这里 $n_0 = n_{10} = n_{20}$, 表示溶液内部的离子浓度。 n_1 与 n_2 为双电层内正负离子的浓度, ϕ_1 与 ϕ_2 为正负离子在双电层内的体积, ϕ 为它们在体相溶液中的平均体积。将这一比值并入 Boltzmann 公式 [式 (5.9)], 得到

$$n_1 = n_{10} \cdot \exp(-z_1 e \phi / kT) \cdot \frac{1 - n_1 \phi_1 - n_2 \phi_2}{1 - 2n_0 \phi} \quad (5.36)$$

离子体积校正的结果使扩散层内的离子浓度较 Boltzmann 公式所预期的要小。

(ii) 介电常数校正 在 Gouy-Chapman 对于双电层的理论处理中, 假设了介质的介电常数到处相同。实际情形并非如此。首先是由于双电层自身形成的电场的影响。双电层的电势虽然并不高, 但因为作用距离(可近似看作等于双电层厚度 κ^{-1})很小, 因此, 形成的场强相当可观。倘若 Stern 电势为 100mV, 双电层厚度为 31 Å(相当于在 0.01 mol/dm³ 1-1 价电解质溶液中), 则场强可高达 3.2×10^7 V/m。Malsch^[14]指出, 2.5×10^7 V/m 的场强就足以使水的介电常数发生显著改变, 介电常数与场强的关系可用下式表示

$$D = D_0 + \alpha E^2 \quad (5.37)$$

式中的 D 为场强 E 下的介电常数, D_0 为零场强时的介电常数。在用 e.s.u 单位表示 E 值时, α 是约为 -3×10^{-6} 的常数。

除了双电层场强的影响之外, 还必须考虑离子浓度的影响。对于稀的电解质溶液, 其

介电常数与水的相近。但双电层中的离子浓度要高得多，足以使扩散层的介电常数明显地偏离体相值。对于电解质浓度小于 2mol/dm^3 的情形，介电常数与无机盐浓度间有线性关系^[15]

$$D = D_0 + \delta_+ C_+ + \delta_- C_- \quad (5.38)$$

C 是离子的摩尔浓度， δ_+ 与 δ_- 分别表示正离子与负离子对介电常数的贡献，二者均为负值，在 -3 至 -20 之间变化，其大小与离子水化程度有关。

Sparnaay^[16] 将场强与离子浓度对介电常数的影响结合成一个统一表达式

$$D = D_0 + \alpha E^2 + \delta_+ C_+ + \delta_- C_- \quad (5.39)$$

注意此式只适用于 $E \leq 2.5 \times 10^7 \text{V/m}$ 和 C 小于 2mol/dm^3 的情形。场强与离子浓度影响的结果不但使扩散层内的介电常数偏离体相，而且因为扩散层内的场强与离子浓度随位置而变，所以介电常数不再是到处相同，这些都造成了双电层理论处理的复杂性。另外，Stern 层中的场强更高，介电常数的变化也因此更大。根据 Bockris^[17] 的计算，IHP 以内的区域，水的相对介电常数 $D \approx 6$ ；而从 IHP 到 OHP 之间的区域， $D = 20-40$ 。

(iii) 离子极化与反离子的自离子雾效应 当离子由场强为零的溶液内部转移到场强为 E 的扩散层内某处时，离子将发生极化，因此，应对 Boltzmann 公式附加一额外的能量项。另一需要考虑的因素是所谓自离子雾效应。无论是在体相溶液或是在扩散层内，都必须考虑离子与其它相邻离子间的相互作用。离子由溶液内部进入扩散层内时它与自离子雾的相互作用能将发生变化。离子极化和自离子雾效应对双电层的影响与离子体积和介电常数的影响相反，它们使双电层内的电势降低。

限于篇幅，我们不能列举对 Stern 模型所作的所有修正。事实上，双电层模型的许多问题仍未解决，双电层理论也在不断改进之中。但是，目前的这些修正项虽然种类繁多，但大多相互抵消，因此，对 Poisson-Boltzmann 关系的净修正值并不很大。实际上，对于中等浓度 (10^{-2}mol/dm^3) 的 1-1 价电解质溶液，在 $|\phi_s| < 100\text{mV}$ 时，对简单理论的修正值不大于 2%，因此，多数情形下不必考虑。

离子吸附与电毛细现象

§ 5.4 离子的吸附

1. 特性吸附离子

离子的吸附是一种有重要实际意义的普遍现象。与分子的吸附不同，离子的吸附受表面带电状态的强烈影响。在讨论离子吸附的规律之前，有必要对带电表面的性质作进一步的介绍。

在 §5.1 中已经提到，当溶液中决定电势离子的浓度为某一特定值时，表面上的净电荷等于零，这时两相（固-液）间由自由电荷引起的电位差也为零，此浓度称为零电荷点。与其密切相关的另一物理量是表面的等电点 (i.e.p.)。等电点指的是表面的 ζ 电势为零的情形。等电点与零电荷点的意义不同，只有在没有特性吸附离子存在的情形下二者才数值相同。如果有特性吸附离子存在，二者的数值不同，而且向不同的方向变化，这一点在后面还要谈到。

在表面区的各类离子中，我们最感兴趣的是特性吸附离子。所谓“特性”吸附，是指吸附不仅与离子的价数，而且与离子的本性有关。与它相反的是所谓“共性”吸附，即吸附只与离子价数有关。按照特性吸附的定义，它可以包括化学吸附与物理吸附两类吸附方式，但在表面电现象的讨论中通常将特性吸附限于物理吸附。

判断离子是否发生特性吸附，可以根据以下几点：

(i) ζ 电势反号 如果在表面电荷的绝对值不变或增加的情况下， ζ 电势随离子浓度的增加而反号，则离子发生特性吸附。 ζ 电势的反号是因为进入 Stern 层的反离子超过了表面电荷。如果没有特性吸附， ζ 电势只能渐趋于零而不可能反号。图 5.8 是 Modi 和 Fuerstenau 的实验结果^[10]，它清楚地显示了几种离子：

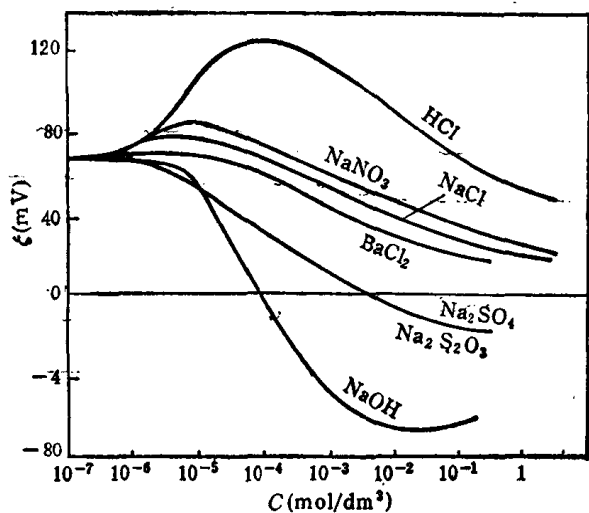


图 5.8 Al_2O_3 在各种电解质溶液中的 ζ 电势

(a) 决定电势离子 H^+ 与 OH^- , (b) 不相干离子 Cl^- , NO_3^- , Na^+ 与 Ba^{2+} , 以及 (c) 特性吸附离子 SO_4^{2-} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对带正电的 Al_2O_3 表面的 ζ 电势的影响。

(ii) p.z.c 与 i.e.p 的变化 发生特性吸附时，表面的 p.z.c 与 i.e.p 都将变化，但其变化的方向不同，由此可以判断发生特性吸附的离子的符号。若阴离子特性吸附，则 $\Delta(\text{p.z.c})$ 为正， $\Delta(\text{i.e.p})$ 为负；若特性吸附的是正离子，则情况相反。这一现象可解释如下：若表面离子是 H^+ 与 OH^- ，则 p.z.c 与 i.e.p 用 pH 表示。无特性吸附离子时，p.z.c 与 i.e.p 相等。加入某种电解质，例如 NaCl ，假设其负离子 Cl^- 发生特性吸附但 Na^+ 仅是共性吸附。由于 Cl^- 离子富集在表面附近，影响了 p.z.c 时 H^+ 与 OH^- 的吸附平衡，吸附的 Cl^- 有利于 H^+ 而不利于 OH^- 的吸附。为了达到零电荷点的条件，体相中 OH^- 的浓度必须增加，即要增加 pH。i.e.p 的情况则不同，利用电动实验测得的是从表面到切动面的电荷，包括表面电荷和 Stern 层电荷。如果 Cl^- 离子因特性吸附而进入 Stern 层， ζ 电势将变得更负，必须增加 H^+ 离子的吸附，即降低溶液的 pH 才能恢复到 i.e.p。上述分析同样适用于阳离子发生特性吸附的情形。因此，发生特性吸附时 p.z.c 与 i.e.p 向相反的方向变动，这是特性吸附的重要特征。

(iii) 同价离子对表面的亲合力不同 若同价离子的吸附能力不同，则显然是发生了特性吸附。虽然原则上可以直接测定各种离子的吸附量，但更多的是利用间接方法，例如根据离子对胶体的聚沉能力来推断它们对表面的亲合力。

2. 小离子的吸附

在扩散层内，离子的分布完全受它与带电表面的静电作用控制，特性吸附能的影响可不予考虑。自 Gouy-Chapman 理论知道，表面电荷密度 $\sigma_0 = -\epsilon(d\phi/dx)_{x=0}$ [式 (5.28)]。对于不对称电解质，由式 (5.13) 得到扩散层内 $d\phi/dx$ 的一般解

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum n_{i0} [\exp(-Z_i e \psi / kT) - 1] \quad (5.40)$$

考虑到 Stern 层的存在, 用 ϕ_d 代替 ψ_0 , 即得到扩散层内的表面电荷密度

$$\sigma_d = -\{2\varepsilon kT \sum_i n_{i0} [\exp(-Z_i e \phi_d / kT) - 1]\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.41)$$

若溶液中只有一种对称电解质, 则正负离子在扩散层中的吸附量分别为

$$\Gamma_+ = (\varepsilon C R T / 500 F^2 Z^2)^{1/2} [\exp(-Z e \phi_d / 2kT) - 1] \quad (5.42)$$

$$\Gamma_- = (\varepsilon C R T / 500 F^2 Z^2)^{1/2} [\exp(Z e \phi_d / 2kT) - 1] \quad (5.43)$$

式中 F 为 Faraday 常数, C 为离子的摩尔浓度. 如果表面带负电, $\phi_d < 0$, 则 $\Gamma_+ > 0$, $\Gamma_- < 0$; 若表面带正电, 则情况相反. 在电势很低时, 可近似看作 $|\Gamma_+| = |\Gamma_-|$; 但在一般情形下二者并不相等, 反离子的正吸附总是超过同号离子的负吸附. 在 ϕ_d 恒定时二者皆与 $C^{1/2}$ 成正比. 实际上 ϕ_d 也与 C 有关, 解决此困难的方法是用实际测得的 ζ 电势代替 ϕ_d .

表示离子在 Stern 层内的吸附公式是 Langmuir-Stern 公式

$$\theta_i = \frac{1}{1 + \frac{1}{x_i} \exp\left(\frac{Z_i e \phi_d + \phi_i}{kT}\right)} \quad (5.34)$$

在稀的水溶液中, 上式常写成

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = \frac{C_i}{55.5} \exp\left[-\left(\frac{Z_i e \phi_d + \phi_i}{kT}\right)\right] \quad (5.44)$$

C_i 为摩尔浓度, ϕ_i 为特性吸附能. 在 $\phi_i = 0$ 时, 式 (5.44) 相当于吸附能为 $Z_i F \phi_d$ 的 Langmuir 公式, 因此, 式 (5.44) 可以看作是考虑了特性吸附校正的 Langmuir 吸附公式. 但是应该指出, 式 (5.44) 有其内在缺陷. 作为式 (5.44) 的基础的 Langmuir 吸附是定位吸附, 因此, 吸附能应该是实际起作用的局部吸附能, 但式 (5.44) 中的 ϕ_d 是将 Stern 层电荷当作均匀分布时的表观电势, 这只有在表面电荷完全可动的情况下才能实现, 所以式 (5.44) 本身包含着两个相互矛盾的假设. 解决这一问题有两个途径, 一是假设表面上电荷的分布遵照某种模式, 从而定量地计算出电荷的不连续分布对吸附能的影响, 以便对式 (5.44) 进行修正. 目前的各种理论处理多是基于 Grahame^[19] 和 Levine 等^[20] 提出的圆盘模型. 计算结果表明, 电荷不连续分布的结果使吸附密度增大, θ_i 越大这种效应越显著. 另一条途径是将 Stern 层内的吸附离子考虑成可动的, 以得出新的 Stern 吸附公式, 但目前尚未得到令人满意的结果.

3. 表面活性离子的吸附

无论是理论或是从实用的角度, 表面活性离子在固-液界面上的吸附都极其重要. 表面活性离子的吸附是离子吸附的一种特殊情形, 但其特性吸附往往占支配地位, 因此原则上可以用 Stern-Langmuir 公式[式 (5.34)]处理. 通常表面活性离子的吸附能比同价数的小离子要大得多, 在表面活性离子发生特性吸附时, 溶液中的其它离子都可视为“不相干离子”.

为说明表面活性离子吸附的机构, 我们将吸附自由能 ΔG 分解成电性项 ΔG_e . 与特性吸附项 ΔG_s 两部分

$$\Delta G = \Delta G_e + \Delta G_s \quad (5.45)$$

应该指出,这样的划分主要是为了讨论的方便,实际上电性项与特性吸附项二者并非完全无关。

静电相互作用 对于表面活性离子的吸附,离子与表面间的静电相互作用有相当大的影响。静电作用能可以用 $Z_e\phi_d$ 表示。显然,离子的带电符号与表面相反时,静电相互作用促进吸附,反之则阻碍吸附。在离子的特性吸附能不是很大时, ΔG_e 可能成为控制表面活性离子吸附的支配因素。Fuerstenau^[21] 在研究十二烷基磺酸钠在 Al_2O_3 (p.z.c = 9.1) 上的吸附时发现,随着 pH 的增加, Al_2O_3 表面的正电荷逐渐减小,吸附量则相应地急剧下降,在接近 Al_2O_3 的 p.z.c 时,吸附量降至无法测量的地步(图 5.9)。

用 $Z_e\phi_d$ 表示表面活性离子吸附中的静电贡献显然是将问题大大简化了。首先,用一个平均电势 ϕ_d 表示静电相互作用,完全忽略了“电荷不连续效应”,这只有在 θ 很小时才是正确的。其次,Keizer和Lyklema^[22]指出,静电相互作用并非只是离子与带电表面之间的库仑相互作用。极性固体表面上通常都吸附有大量水偶极子,而表面活性离子的吸附总是伴随着水偶极子自表面上的解吸,所以 ΔG_e

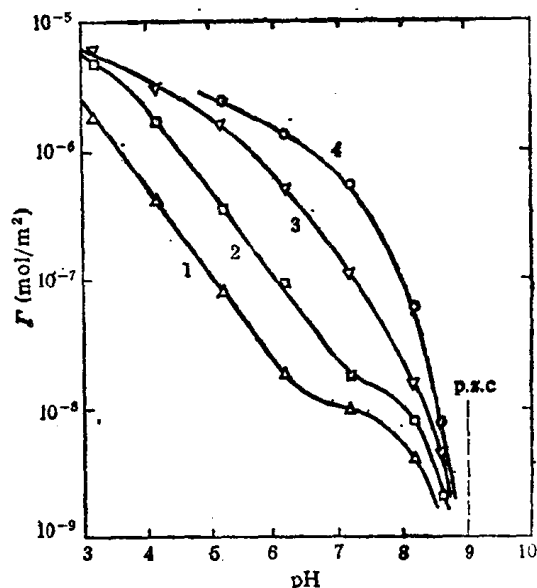


图 5.9 十二烷基磺酸钠在 Al_2O_3 上的吸附随 pH 的变化

表面活性剂浓度: 1. $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 2. $3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 3. $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 4. $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

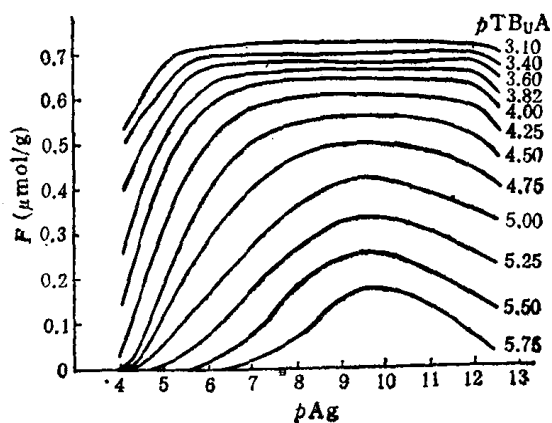


图 5.10 四丁基胺离子在 AgI 上的吸附
电解质: 10^{-1} MKNO_3 , $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 7$, AgI 比表面 $= 0.92 \text{ m}^2/\text{g}$

中应包括一项偶极子吸附能的贡献 ΔG_d

$$\Delta G_e = Z_e\phi_d + \Delta G_d \quad (5.46)$$

$$\Delta G_d = \sum_j \Delta n_j \mu_j E_s \quad (5.47)$$

Δn_j 表示吸附在表面上的偶极矩为 μ_j 的偶极子 j 的数目变化, E_s 为在 IHP 内的电场强度。一般情形下, ΔG_d 与 $Z_e\phi_d$ 相比可以忽略,但对于某些体系, ΔG_d 可能成为影响吸附的重要因素。例如, Lyklema 和 Keizer 发现^[22], 四丁基胺离子在 AgI 上的吸附量随溶液中 pAg 的增大(表面逐渐变负)而增加,但当 pAg 很大时,吸附量反而下降(图 5.10),他们认为这是由于

于高电势时 AgI 与水偶极子的结合很强,从而影响了表面活性阳离子在表面上的吸附。

特性吸附作用 表面活性离子在表面上的特性吸附自由能 ΔG_s , 按其来源又可分为碳氢链—固体 (ΔG_{cs})、碳氢链之间 (ΔG_{cc})、以及极性头—固体 (ΔG_{hs}) 三种相互作用

$$\Delta G_s = \Delta G_{cc} + \Delta G_{cs} + \Delta G_{hs} \quad (5.48)$$

对于极性表面(例如氧化物),由于它强烈亲水, ΔG_{cs} 不会很重要,因为碳氢链的吸

附需以水偶极子的脱附为代价。此时表面活性离子的特性吸附主要靠 ΔG_{cc} ，即碳氢链之间的憎水相互作用。Gaudin 和 Fuerstenau^[23] 最早提出，一旦表面上吸附了表面活性离子（例如表面活性正离子靠静电作用吸附在带负电的表面上），则可能以它为核心依靠碳氢链之间的相互作用吸附其它表面活性离子，在表面上形成二维聚集体或所谓“半胶团”结构。这种半胶团需在溶液中表面活性离子的浓度超过某个数值时才形成，其吸附曲线的特点是从某一浓度开始吸附量急剧上升， ζ 电势也有类似变化（图 5.11）^[24]。

接着 Fuerstenau 等的观点，在浓度很稀时，溶液中的表面活性离子与扩散层中的反离子发生离子交换，吸附量虽随浓度增加而略有上升，但 ζ 电势并无变化；当表面活性离子的浓度超过某一定值后，吸附量与 ζ 电势皆急剧上升，标志着表面上半胶团的形成。这一浓度称为半胶团浓度（h.m.c.）。在这一阶段，固-液之间的其它性质，如接触角、沉降速度等也有明显变化；当表面活性离子的浓度超过等电点后，静电相互作用对吸附过程起阻碍作用，此时吸附随浓度增加的速度变慢。

若形成半胶团，则 $\Delta G_{cc} = n\phi$ ， n 为表面活性离子中的 CH_2 数目， ϕ 为 CH_2 基团自水中移至半胶团内的能量变化。在等电点时 $\Delta G_s = 0$ ，于是 $\Delta G = \Delta G_s = \Delta G_{cc}$ 。Fuerstenau 等利用 Grahame^[7] 提出的 Stern 公式的简化形式

$$\Gamma = 2rC \exp(-\Delta G/kT) \quad (5.49)$$

得到

$$\ln(2rC_0/\Gamma_0) = n\phi/kT \quad (5.50)$$

r 为吸附离子的半径， C_0 及 Γ_0 表示等电点时的浓度及吸附量。Samasundaran 等^[25] 测定了一系列烷基胺离子在石英表面上的吸附，假设在等电点时这些同系物离子的吸附量（按 mol 计）及 r 相同，发现 $\ln C_0$ 与 n 之间确有式 (5.50) 所示的线性关系。由直线的斜率得出的 ϕ 值为 $0.97kT$ ，与溶液中胶团形成时的能量变化 $1-1.1kT$ 相当接近，这与表面上形成半胶团的设想是一致的。

虽然半胶团的假设在解释某些实验事实、特别是在表面活性剂-氧化物体系上得到了成功，但仍存在不少问题。对于 ΔG_{cc} 起支配作用的吸附过程，吸附自由能应与表面覆盖度有关，但式 (5.50) 却暗示在半胶团形成过程中 ΔG_{cc} 为定值。其次，半胶团形成的基础是定位吸附，而作为半胶团形成标志的 ζ 电势随浓度的突然变化却是一个平均电势的变化。最后，关于 ΔG_{cc} 的链长依赖性是在等电点条件下、即吸附密度恒定时得出的，但根据 Traube 规则，这时的 ΔG_{cc} 对于吸附模型很不敏感，因此作为半胶团形成的论据缺乏说服力。总之，关于 ΔG_{cc} 起支配作用的吸附机构仍有待进一步的研究。

对于非极性固体，它的表面水化程度通常不高，此时 ΔG_{cc} 应是吸附的决定因素。在典型的非极性表面，例如碳氢化合物上， ΔG_s 应接近于 ΔG_{cc} ，但随着表面极性的增加，表面活性离子的碳氢链与载体之间的相互作用变弱。Vijayendran^[26] 发现高聚物表面的

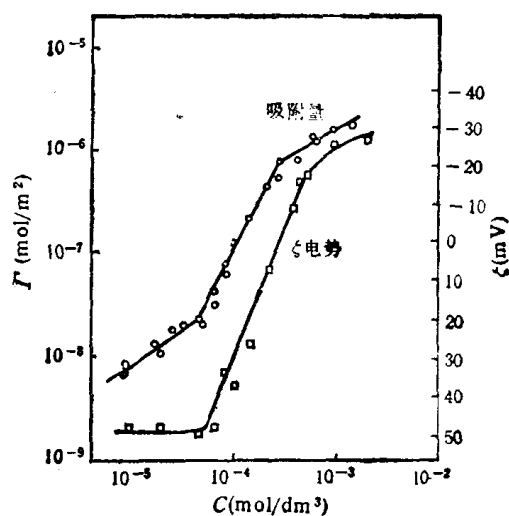


图 5.11 十二烷基磷酸钠在 Al_2O_3 上的吸附及相应的 ζ 电势变化

极性对吸附的十二烷基硫酸钠分子的极限面积很有影响。如果用高聚物单体与水之间的

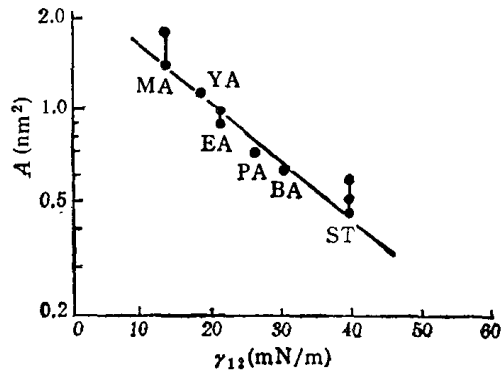


图 5.12 十二烷基硫酸钠分子在高聚物表面上占据面积与单体-水的界面张力之间的关系

MA 丙烯酸甲酯 VA 乙酸乙烯酯 EA 丙烯酸乙酯 PA 丙烯酸丙酯 BA 丙烯酸丁酯 ST 苯乙烯

界面张力表示高聚物的极性，则极限面积 A 与界面张力之间近似成直线关系 (图 5.12)。极性越小 (单体与水的界面张力大)，则表面活性离子的吸附密度越大。在乳液聚合时常发现极性高聚物难以稳定即与此有关。

至于极性头与固体表面之间的相互作用能 ΔG_{11} ，其规律与小离子的相似，这里就不另说明了。

§ 5.5 电毛细现象

长期以来就发现，与电解质溶液相接触的汞的弯曲表面的形状与其带电状态有关，这称为电毛细现象。Lippmann^[27] 最早对电毛细现象进行了系统的研究。图 5.13 是他所用的实验装置示意图。由于汞的接触角大于 90° ，汞-溶液界面处发生负的毛细上升。根据维持毛细管中汞弯月面在某固定位置时所需的汞柱高度 h ，可以算出汞-溶液的界面张力 γ 。开始时汞表面带正电，然后施加一个电势以降低汞面所带的电荷，结果发现汞柱高度、也即汞-溶液的界面张力先是增加，经过最大值后又下降。 $\gamma \sim E$ 关系呈图 5.14 所示的抛物线形状，叫做电毛细曲线。

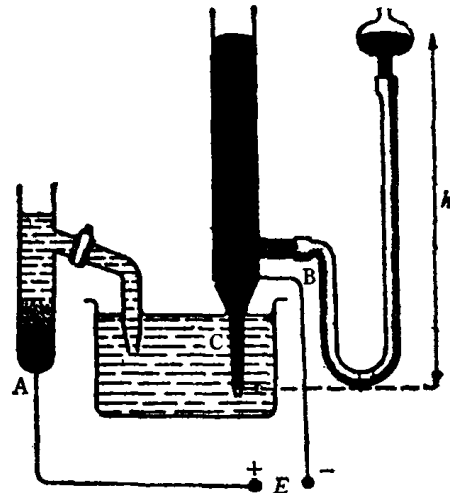


图 5.13 Lippmann 的实验装置示意图

发生电毛细现象时汞表面是完全极化的，即无电流越过界面，因此，电毛细效应完全取决于界面双电层的电势变化。电毛细现象的研究为了解双电层的结构提供了重要信息。一方面，两相间的电势差可以通过施加外电压在相当大的范围内变动，根据 γ 随 E 的变化可以得出表面电荷密度与双电层的电容；另一方面，双电层的电容可以直接测量，通过界面张力与 Gibbs 公式还可以求出表面过剩以与表面电荷密度相比较。因此，电毛细现象的研究是用实验手段验证双电层理论的有力工具。

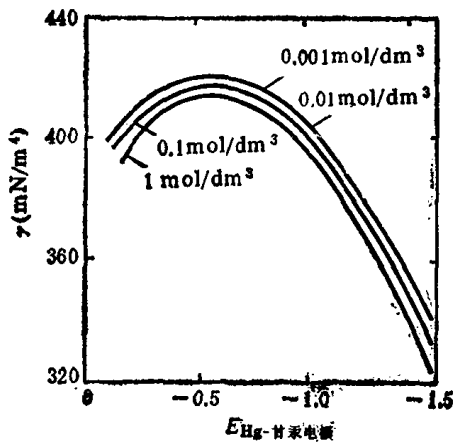


图 5.14 KNO_3 水溶液的电毛细曲线^[28]

1. 电毛细现象的热力学

对于汞-溶液界面，可采用与推导 Gibbs 公式类似的方法进行热力学处理，但需要考虑界面电荷的存在。为了讨论方便，我们将体系中的组分分成带电的与不带电的两类，前者用下标 i 表

示, 后者用 j 表示. 在恒温条件下

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i + \sum_j \Gamma_j d\mu_j \quad (5.51)$$

这里的 μ_j 是通常意义的化学势, $\bar{\mu}_i$ 则是电化学势

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i e \phi \quad (5.52)$$

ϕ 是所讨论的某相的电势, Z_i 是第 i 种带电组分的价数.

假设汞-溶液界面是完全极化的, 即界面处无电荷转移发生, 一种带电组分只存在于相一之中, 则表面过剩可以清楚地分成水相 (W) 与汞相 (Hg) 两部分. 式 (5.51) 变成

$$\begin{aligned} -d\gamma = & \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_w + \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_{Hg} + \sum_i (Z_i \Gamma_i e d\phi)_w \\ & + \sum_i (Z_i \Gamma_i e d\phi)_{Hg} + \sum_j \Gamma_j d\mu_j \end{aligned} \quad (5.53)$$

由于体系作为整体应该是电中性的, 两相的电荷密度应当符号相反而数值相等

$$\sigma_w = -\sigma_{Hg} \quad (5.54)$$

$$\sum_i (Z_i e \Gamma_i)_w = - \sum_i (Z_i e \Gamma_i)_{Hg} \quad (5.55)$$

将式 (5.55) 代入式 (5.53), 得到

$$\begin{aligned} -d\gamma = & \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_w + \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_{Hg} + \sum_j \Gamma_j d\mu_j \\ & + \sum_i (Z_i \Gamma_i e)_{Hg} d(\phi_{Hg} - \phi_w) \end{aligned} \quad (5.56)$$

因为 $d(\phi_{Hg} - \phi_w) = dE$, 即两相间电势差的变化, 所以式 (5.56) 可以写成

$$-d\gamma = \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_w + \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_{Hg} + \sum_j \Gamma_j d\mu_j + \sum_i (Z_i \Gamma_i e)_{Hg} dE \quad (5.57)$$

对于完全极化的电极, 各组分在两相中的浓度不变, 因此, 其化学势也应保持不变, 于是

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_\mu = \sum_i (Z_i e \Gamma_i)_{Hg} = \sigma_{Hg} \quad (5.58)$$

这就是关于电毛细现象的 Lippmann 公式.

对于一价离子, 上式简化成

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -e(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (5.59)$$

此式表明, 若 $\partial \gamma / \partial E$ 为正, 则汞面带负电; 若 $\partial \gamma / \partial E$ 为负, 则情况相反; 在 $\partial \gamma / \partial E = 0$, 即电毛细曲线达到最高点时, 汞面的净电荷为零.

将式 (5.58) 再微商, 得到

$$-\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2}\right)_\mu = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_\mu = C \quad (5.60)$$

$d\sigma/dE$ 称为界面双电层的微分电容. 于是, 由 $\gamma \sim E$ 曲线的斜率及二次微商, 可以分别得出表面电荷密度与双电层的电容.

2. 电毛细曲线

电毛细曲线的一般形状均是如图 5.14 所示的抛物线形. 在某一 E 值下, γ 达到最高

值。增加或减小 E 值均使 γ 减小。由于 γ 的降低是与吸附相联系的，因此可以推断，在电毛细曲线最高点时吸附量最小，增加或减小电势差均使吸附增加。这里应该指出，式 (5.58) 表明，在最高点时 $\sigma = 0$ ，但这并不意味着正负离子皆不吸附，只是二者的吸附量相等而已。

在多数情形下， $\gamma \sim E$ 曲线皆随溶液浓度的增加而下移（如图 5.14），说明发生正吸附。假设：（1）水相中仅含 1-1 价电解质；（2）溶液很稀，可以用浓度代替活度；（3）金属相中的成分不变，因此， $(\mu_i)_{Hg}$ 恒定；（4）Gibbs 分界面的位置选在所有不带电组分的表面过剩为零 ($\Gamma_i = 0$) 处，则式 (5.57) 变成

$$-d\gamma = RT(\Gamma_+ + \Gamma_-)_w d \ln C + e(\Gamma_+ - \Gamma_-)_{Hg} dE \quad (5.61)$$

式中的 C 为电解质浓度。在固定的电势差下

$$-\left(\frac{d\gamma}{d \ln C}\right)_E = RT(\Gamma_+ + \Gamma_-)_w \quad (5.62)$$

这一结果表明， $\gamma \sim E$ 曲线随电解质浓度增加而发生的垂直位移（在恒定电势差下）反映了界面上正负离子吸附量的总合。

与 $\gamma \sim E$ 曲线最高点相应的外加电势值 E_{max} 与参考电极的种类有关。对于最常用的甘汞电极，若离子无特性吸附，则 E_{max} 为 -0.48 V。对于氢电极，则为 -0.20 V。

电毛细曲线的左半边叫做上升分支或阳极分支，右半边叫作下降分支或阴极分支。由式 (5.58) 知道，在上升分支中， $(\partial\gamma/\partial E)_\mu < 0$ ， $\sigma_{\pm} > 0$ ，即汞面带正电，因此上升分支对电解质的阴离子很敏感，而下降分支则对正离子敏感。Grahame^[7] 发现，各种负离子对 $\gamma \sim E$ 曲线左半边的影响差别很大，但对于不同的无机正离子， $\gamma \sim E$ 曲线的右半边却

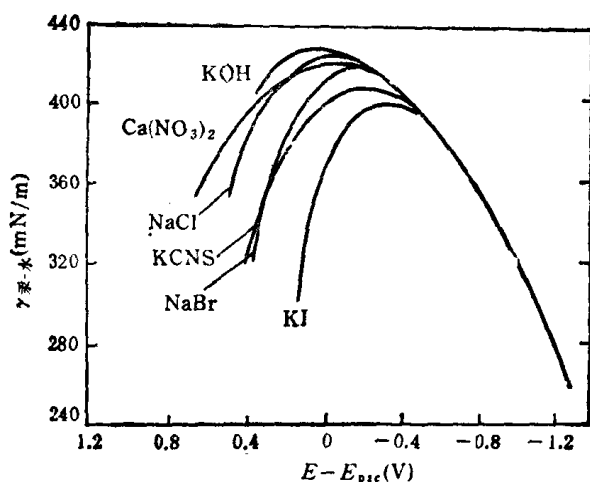


图 5.15 汞在各种电解质溶液中的电毛细曲线 (18°C)

几乎重合，只是对于三甲胺或三乙胺这类有机正离子才出现较明显的差别。图 5.15 是 Bockris 和 Reddy^[29] 得到的类似结果。同价离子对电毛细曲线的影响不同，说明除了 Coulomb 引力之外，还有涉及离子本性的短程作用力在起作用，即发生了离子的特性吸附。负离子与正离子对电毛细曲线影响的明显差别说明负离子发生特性吸附的倾向要强得多。正是基于这一实验结果，Grahame 提出 Stern 层应再分成内 Helmholtz 层与外 Helmholtz 层（见 §5.3.1）。

离子特性吸附的结果也引起了 $\gamma \sim E$ 曲线最高点位置的移动。离子发生特性吸附的倾向越大，最高点的移动也越大，以几种 1 mol/dm^3 的钾盐溶液为例， K_2SO_4 (0.5 mol/dm^3) 不引起最高点位置的变动， KNO_3 为 0.08 V ， KCl 为 0.08 V ， KBr 为 0.17 V ， KI 则为 0.34 V 。这一现象不难理解。 $\gamma \sim E$ 曲线的最高点代表正负离子吸附量相等的状态。倘若负离子有很强的特性吸附，汞表面需要更负才能维持正负离子的等量吸附。

至于非离子的有机物，它们的加入通常影响 $\gamma \sim E$ 曲线的中间部分。由图 5.16 可以看出，这些有机物的加入一般使 γ 明显降低，说明它们在界面上强烈吸附。由最高点的

移动情况可以推断,戊醇是以其偶极子的正极指向汞面,异丁酚是以负极指向汞面,而蔗糖在界面上的吸附不产生偶极子。在表面电势很负或很正时,由于带电表面对反离子及高度极性水分子的强烈吸附,这些非离子有机物的吸附就几乎可以忽略了。

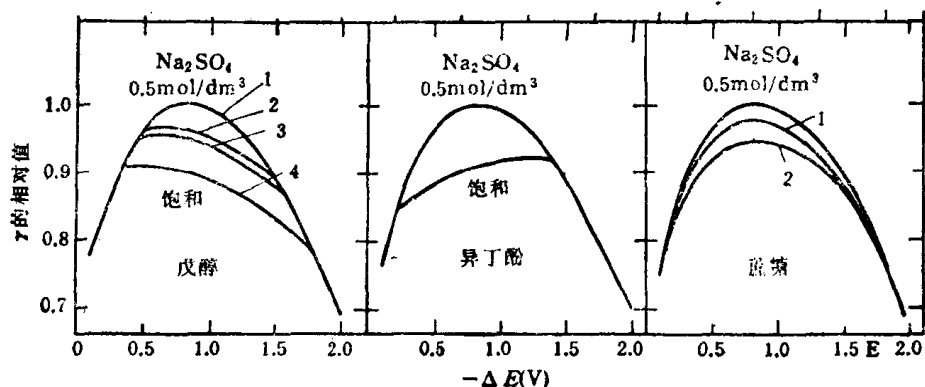


图 5.16 分子对 $\gamma \sim E$ 曲线的影响^[30]

以 $-0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 的界面张力值为 1。图 a 中曲线 1-4 中戊醇浓度依次为 $1/80, 1/40, 1/20, 1/10 \text{ mol/dm}^3$; 图 c 中曲线 1, 2 中蔗糖浓度分别为 0.1 与 1 mol/dm^3

3. 表面电荷与双电层电容的实验测定

表面电荷密度 σ 即可以由电毛细曲线的斜率得出,也可以用实验方法直接测定。图 5.17 是 Lippmann 用以直接测定表面电荷的实验装置。汞滴稳定地经过溶液下落,每一滴都代表一定的新生表面。在汞-溶液间的电势差保持恒定时,产生这些新表面需要一定的电荷,因此,随着汞滴的下落在回路中产生电流 I 。若在 Δt 时间内下落了 m 个汞滴,则它们携带的总电量 $Q = I\Delta t = \sigma sm$, s 为每个汞滴的表面积。于是由实验测得的电流强度 I 即可得到表面电荷密度 σ 。Фрумкин^[28] 比较了用此法得到的 σ 与自电毛细曲线算出的 σ , 二者相当接近(见表 5.1)。

由实验测得的表面电荷密度 σ 以及表示对电毛细极大的偏离的相对电势 E_r (在电毛细极大时 $E_r = 0$), 可以确定双电层的积分电容 K

$$K = \sigma/E_r \quad (5.63)$$

利用电容电桥法^[31]可以方便地测量汞-溶液界面双电层的微分

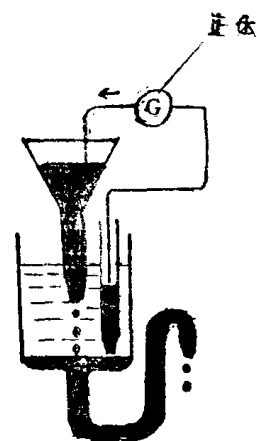


图 5.17 直接测定表面电荷的 Lippmann 实验装置

表 5.1 表面电荷密度计算值与实验值的比较

溶液成分	σ ($10^{-2} \text{ coul m}^{-2}$)	
	自电毛细曲线	直接测定
$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ (用 Hg_2Cl_2 饱和)	50	47
$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH}$ (用 HgO 饱和)	21	17
$0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (用 Hg_2SO_4 饱和)	39	39
$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3 + 0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ KI}$ (用 Hg_2I_2 饱和)	86	90
$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH} + \text{乙醚}$ (用 HgO 饱和)	-1.5	-1.3

电容, 积分之即得积分电容。另外, 还可以从电毛细曲线求得积分电容。图 5.18 是 Gra-

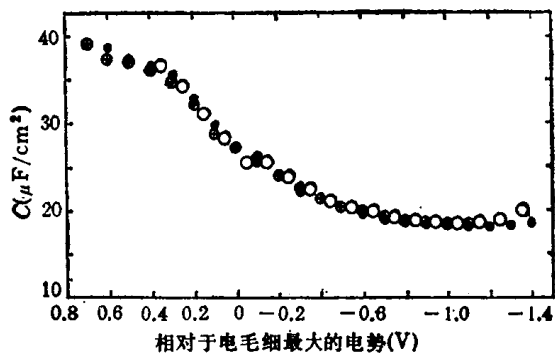


图 5.18 对于 1N 硫酸钠的双电层积分电容随电势的变化
● 微分电容的测定结果 ⊕ 电毛细曲线的测定结果 ○ 直接测定结果

hame^[7] 用上述三种方法求得的汞/0.5 mol/dm³Na₂SO₄ 的双电层积分电容随电势的变化。三种结果的一致证实了热力学关系的普遍正确性。

实验测定双电层的电容为验证双电层理论提供了一种理想的方法。根据 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型, 双电层的总电容可以看作是 Stern 层与 Gouy 层串联的结果

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_s} + \frac{1}{c_d} \quad (5.64)$$

Grahame 指出, 自电毛细曲线得出的电容是 c_d 。Stern 层电容 c_s 可以假定为一一定值, 它可以由在很浓的电解质溶液中的双电层总电容求得, 因为, 此时 c_d 很高, 以致 $1/c_d$ 可以忽略, 所以 $1/c \approx 1/c_s$ 。利用这样求得的 c_s 值和从电毛细曲线求得的 c_d , 可以算出双电层的总电容并与实验测定值相比较。图 5.19^[29] 是 Grahame 对汞-NaF 溶液的实验结果与计算值的比较。之所以选择 NaF 是因为 Na⁺ 和 F⁻ 离子几乎不发生特性吸附, NaF 最接近于不相干电解质。由图 5.19 可以看出, 实验结果与计算值大体相符, 从而证实了 Gouy-Chapman-Stern 模型的基本正确。

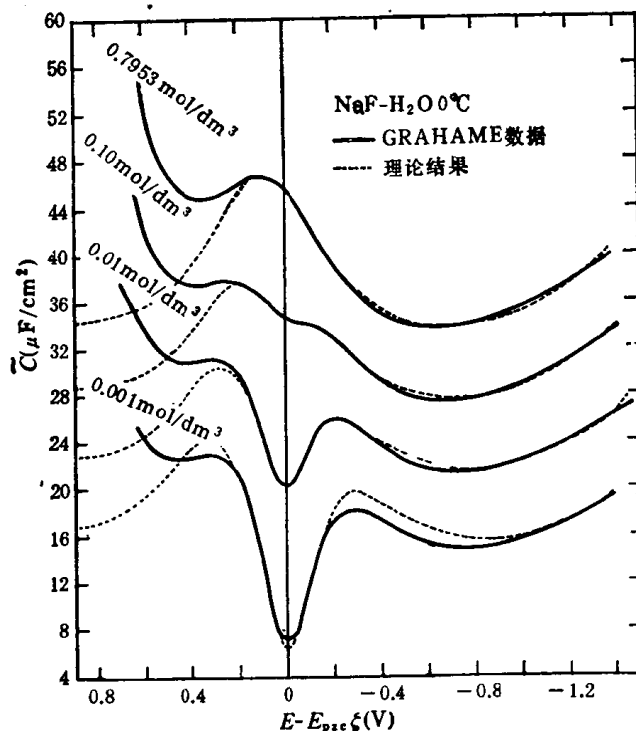


图 5.19 汞-NaF 溶液界面的微分电容的实验值与理论值的比较

电 动 现 象

电动现象是电泳、电渗、流动电势与沉降电势这四种现象的统称。它们或是在电场作

用下固-液两相间发生相对运动(电泳与电渗),或是由于固液两相间的相对运动而产生电场(流动电势与沉降电势)。电动现象多见于固-液体系,但是液-液、液-气、甚至固-气体系也同样可以产生电动现象。电动现象不仅有许多重要的实际应用,关于它的研究也为胶体稳定性现代理论的发展奠定了基础。在了解了双电层结构之后,我们在下面一节中讨论电动现象。为了讨论方便,我们从电渗开始,但把重点放在对电泳的讨论上,因为它的应用更广。

§ 5.6 电 渗

1. 电渗的理论公式

在充满溶液的毛细管两端施以直流电场,即可观察到液体在管内作定向流动,此即电渗现象。设外加电场的方向与固-液界面平行,扩散层内的反离子在电场作用下带着液体运动。自 $x = \delta$ (吸附层外缘) 开始,速度逐渐增加,直到 $\psi = 0$ 处液体的速度达到最大值(图 5.20),尔后速度保持不变,因为在双电层之外液体内无净电荷存在,不再受电场力作用,自然也不应有速度梯度存在。

设扩散层中的电荷密度为 $\rho(x)$, 电场强度为 E 。在达到电渗稳定流动时电场力与粘性力达到平衡。考虑一个厚度为 dx , 面积为 A , 距表面 x 处的体积元(图 5.20), 作用在该体积元上的力为

$$EA\rho dx = \eta A \left(\frac{dv}{dx} \right)_x - \eta A \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} \quad (5.65)$$

$$E\rho dx = -\eta \left(\frac{d^2v}{dx^2} \right) dx \quad (5.66)$$

将 Poisson 公式[式(5.11)]代入上式,得到

$$d \left(\eta \frac{dv}{dx} \right) = \epsilon E \frac{d^2\psi}{dx^2} dx$$

积分后得到

$$\eta \frac{dv}{dx} = \epsilon E \frac{d\psi}{dx} + c_1$$

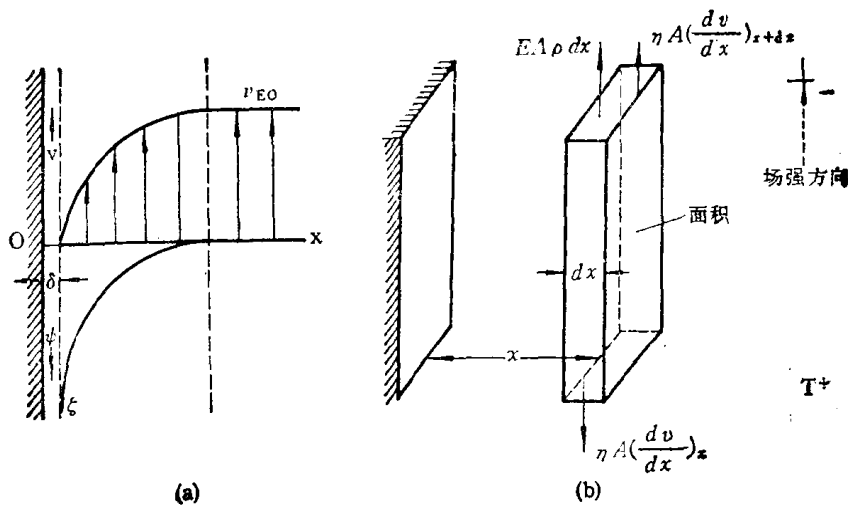


图 5.20 电渗中流速分布和流体元受力示意图

因为在距离很远处 $d\phi/dx = dv/dx = 0$, 所以上式中的积分常数 $c_1 = 0$. 于是

$$\eta \frac{dv}{dx} = \varepsilon E \frac{d\phi}{dx} \quad (5.67)$$

再积分, 得

$$v(x) = \frac{\varepsilon E \phi}{\eta} + c_2$$

将 $x = \delta$ 时, $\phi = \zeta$, $v = 0$ 的边界条件代入, 得

$$v(x) = \frac{\varepsilon E}{\eta} (\phi - \zeta) \quad (5.68)$$

或

$$v_{(\infty)} = -\frac{\varepsilon E \zeta}{\eta} \quad (5.69)$$

负号的意义是, 若 ζ 为正值, 则 v 与 E 的方向 (由正至负极) 相反. 通常皆将负号略去. v_{∞} 表示双电层之外的液体流速. 单位场强下由于电渗造成的液体流速

$$u_{E0} = v_{\infty}/E = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (5.70)$$

称为电渗速度.

电渗实验时所用的毛细管管径一般都远大于双电层厚度, 因此, 电渗流动时双电层内液体的流动可不予考虑, 整个管内的液体流速可以看作是式 (5.69) 所表示的恒定数值. 若毛细管截面积为 A , 则单位时间内流经毛细管的液体体积为

$$Q = Av_{\infty} = \frac{\varepsilon E \zeta}{\eta} A \quad (5.71)$$

此式对多孔塞同样适用. A 常是未知而且难以确定的量. 为排除 A , 应用 Ohm 定律

$$AE = \frac{I}{\lambda} \quad (5.72)$$

I 表示流经毛细管的电流强度, λ 为液体的电导率. 将式 (5.72) 代入 (5.71), 得到

$$\frac{Q}{I} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta \lambda} \quad (5.73)$$

或

$$\zeta = \frac{\eta \lambda}{\varepsilon I} Q \quad (5.74)$$

于是由电渗实验中的电流强度、液体的电导率和流量, 即可求出 ζ 电势.

电渗的实验相当简单, 但限于能形成毛细管或多孔塞的材料. 实验时需注意排净塞内的空气, 否则会有很大误差.

2. 表面电导的影响

在推导式 (5.73) 与 (5.74) 时, 假定了传导电流的只是液体体相, 其电导率恒定. 但从双电层理论知道, 在双电层内, 尤其是靠近管壁处, 离子浓度远较内部的大, 因而其电导也较内部的高, 在电解质浓度较低时尤其是这样. 另外, 由于电渗时液体的流动, 离子是在运动着的液体里运动. 倘若正 (或负) 离子的运动方向与液流一致, 它的运动被加速, 而负 (或正) 离子的运动则被减速, 这自然影响离子淌度与溶液的电导. 考虑到这些因素, 式 (5.72) 应该写成

$$AE\lambda + sE\lambda_s = I \quad (5.75)$$

A 是毛细管的截面积, s 为其周长, λ_s 称为表面比电导率,其单位是 Ω^{-1} 。于是,式(5.73)应写成

$$\frac{Q}{I} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\left(\lambda + \frac{s}{A}\lambda_s\right)} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\left(\lambda + \frac{2\lambda_s}{r}\right)} \quad (5.76)$$

由式(5.76)可以看出, λ_s 的影响取决于 λ 及 r 的大小。毛细管的半径越小,溶液的体相电导率越低,表面电导的影响越显著。对于水在玻璃毛细管中, λ_s 约在 $10^{-9} \sim 10^{-8} \Omega^{-1}$,因此对于直径1mm的毛细管,若离子浓度低于 $10^{-3.5} \text{mol/dm}^3$,则必须考虑表面电导。早期关于 ζ 电势的实验结果常在此浓度出现最高值,就是因为没有考虑表面电导的影响,因而低浓区的 ζ 电势计算值偏低。

Briggs^[32]最早尝试用实验方法测定表面电导。他定义表面电导率 κ_s 为溶液在塞片内的电导率 λ_p 与在体相中的电导率 λ_0 之差

$$\kappa_s = \lambda_p - \lambda_0 = \frac{s}{A} \cdot \lambda_s \quad (5.77)$$

为确定 λ_p , Briggs用同一个塞片,分别测量它在充满欲测溶液时的电阻 R_p ,和充满电导率为 λ^0 的高浓盐溶液时的电阻 R^0 。由于在高浓盐溶液时($>0.1M$)的表面电导可以忽略,所以

$$\lambda_p = \frac{\lambda^0 R^0}{R_p} \quad (5.78)$$

由 λ_p 和 λ_0 即可求得表面电导率。经过表面电导校正之后,测得的 ζ 电势不再随塞孔大小而变,而且其绝对值随电解质浓度的增加呈正常的单调下降。

Ghosh^[33]提出,由于存在表面电导,表观电动电势 ζ' 与真实电动电势 ζ 间有以下关系:

$$\frac{\zeta}{\zeta'} = 1 + \frac{1}{r} \cdot 2\alpha \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_0} \quad (5.79)$$

α 为形状因子,可以认为是组成塞片的颗粒表面积与孔表面积之比。利用孔径不同的塞片进行测量,将测得的 $1/\zeta'$ 对 $1/r_p$ 作图,得到图5.21所示的线性关系(r_p 为组成塞片的颗粒直径,它与塞片孔径 r 之间有正比关系)。由直线的截距可得 ζ 电势的真实值。如果假设 $r_p/r = 5$,则自直线的斜率得出石英-NaCl溶液的 λ_s 为 $1-2 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$,这与Overbeek的理论计算值相当接近。

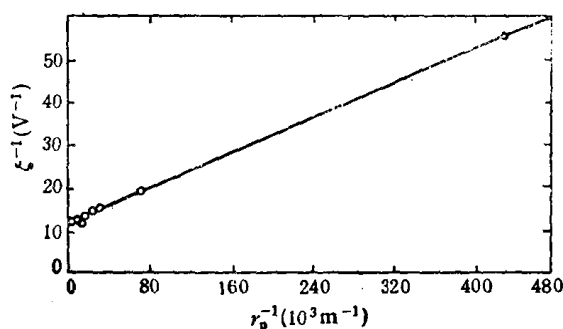


图 5.21 真实 ζ 电势的确定

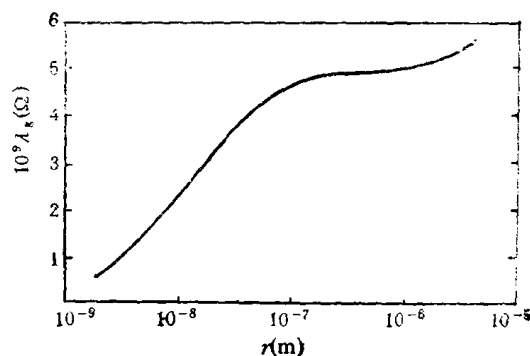


图 5.22 水在玻璃毛细管中的 λ_s 随管径的变化

上述分析中都假设了 λ_1 是一个与孔径无关的常数, 实际情形并非如此。考虑了毛细管内的电势分布, Morrison 和 Osterle^[34] 计算了玻璃-水体系中 λ_1 随毛细管管径的变化。当毛细管半径较小时, λ_1 随管径的增加而增加, 但当毛细管半径在 0.1—1 μm 时, λ_1 基本恒定(图 5.22)。

§ 5.7 电 泳

1. Smoluchowski 公式和 Hückel 公式

在充满悬浮液的玻璃管两端施以直流电场, 则可观察到悬浮质点的定向运动, 此即电泳。对于 $\kappa a \gg 1$, 即质点半径比双电层厚度大得多的情形, 质点表面可作为平面处理, 此时电渗公式(5.70)可直接用于电泳, 因为二者处理的都是固液两相间的相对运动。于是, 对于 $\kappa a \gg 1$ 的情形, Smoluchowski^[35] 得出

$$v_e = \frac{\varepsilon E \zeta}{\eta} \quad (5.80)$$

习惯上将单位电场强度下质点的移动速度称为电泳速度, 用 u_e 表示。于是

$$u_e = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (5.81)$$

电泳速度的 SI 单位是 $\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}^{-1}$ 。习惯上常用 $(\mu\text{m}/\text{s})/(\text{V}/\text{cm})$ 表示。

对于 $\kappa a \ll 1$ 的情形, Hückel^[36] 认为一方面可以将质点看作是对电场没有扰动的点电荷, 另一方面, 质点又大得足以应用 Stokes 公式。在达到稳定的电泳运动时, 质点所受的电场力应与粘性阻力抵消, 即

$$QE = 6\pi\eta a v_e \quad (5.82)$$

Q 是质点切动面上所带电荷。对于球形质点, 可以认为切动面上的电荷 Q 与扩散层中的电荷 $-Q$ (设想集中在距表面 κ^{-1} 处) 构成一个球面电容器, ζ 电势相当于两球面之间的电位差, 于是

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\varepsilon a} - \frac{Q}{4\pi\varepsilon(a + \kappa^{-1})} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon a(1 + \kappa a)} \quad (5.83)$$

因为 $\kappa a \ll 1$, 所以上式简化成 $Q = 4\pi\varepsilon a \zeta$ 。代入式(5.82), 得到

$$v_e = \frac{\varepsilon E \zeta}{1.5 \eta} \quad (5.84)$$

或

$$u_e = \frac{\varepsilon \zeta}{1.5 \eta} \quad (5.85)$$

这就是在 $\kappa a \ll 1$ 条件下质点电泳的 Hückel 公式。近来 Overbeek 与 Bijsterbosh^[37] 对 Hückel 公式作了更严格的推导, 有兴趣的读者可以参考他们的文章。

2. Henry 公式

Henry^[38] 指出, Smoluchowski 公式和 Hückel 公式分别适用于 $\kappa a \gg 1$ 与 $\kappa a \ll 1$ 的极端情形。二者结果之所以不同是因为两种情形下带电质点与外电场的相互作用不同。Hückel 在推导式(5.84)时假定了外电场不因质点存在而变形, 这只有在质点与介质的电导完全相同时才是如此。对于常见的非导体质点, 则只能在 $\kappa a \ll 1$ 的极端条件下才

能达到。至于 Smoluchowski 公式，则假设了质点表面各处均与外电场平行，这显然代表 $\kappa a \gg 1$ 的极端情形(图 5.23)。Henry 从 Hückel 的推导出发，但考虑了 κa 与质点电导的影响，得到了关于质点电泳速度的一般表达式

$$u_e = \frac{\epsilon \zeta}{1.5 \eta} \cdot F(\kappa a, K') \quad (5.86)$$

$$F(\kappa a, K') = 1 + 2\lambda [f_1(\kappa a) - 1] \quad (5.87)$$

$$\lambda = (1 - K') / (2 + K'), \quad K' = \lambda_p / \lambda_0 \quad (5.88)$$

式中 λ_p 和 λ_0 分别是质点与介质的电导率。 $f_1(\kappa a)$ 则与 κa 及质点的形状有关。对于球形质点，当 $\kappa a < 1$ 时

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right] e^{\kappa a} \cdot \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (5.89)$$

当 $\kappa a > 1$ 时

$$f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3} \quad (5.90)$$

在 $\kappa a \ll 1$ 与 $\kappa a \gg 1$ 时，式(5.89)与(5.90)的 $f_1(\kappa a)$ 值分别趋于 1 与 1.5。对于非导体

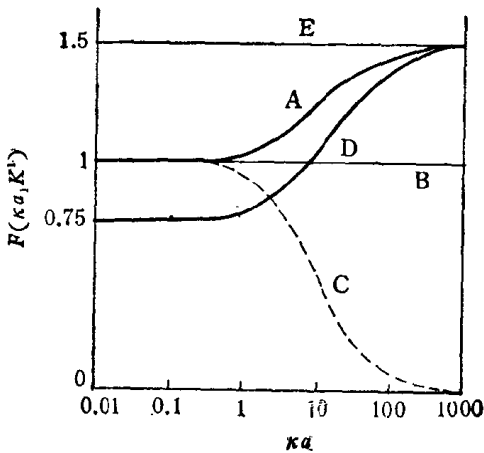


图 5.24 Henry 公式中的校正因子随 κa 的变化

A, 非导体球 B, 任何形状质点, $K' = 1$ C, 导体球 D, 非导体圆柱体, 轴与电场垂直 E, 非导体圆柱体, 轴与电场平行

球形质点, $K' = 0, F(\kappa a, K') = f_1(\kappa a)$, 它随 κa 的变化如图 5.24 中的曲线 A 所示。不难看出, 在 $\kappa a \ll 1$ 时, $f_1(\kappa a) \rightarrow 1$, 式(5.86)还原为式(5.85); 在 $\kappa a \gg 1$ 时, $f_1(\kappa a) \rightarrow 1.5$, 式(5.86)还原为式(5.81)。于是, Henry 公式通过校正因子 F 将 Smoluchowski 公式及 Hückel 公式统一了起来。对于轴与电场平行的圆柱形质点, 在低 κa 时 $F = 0.75$, 在高 κa 时 F 值也趋于 1.5。倘若质点是导电的, 在 $\kappa a \ll 1$ 时, 质点的电导对外电场的干扰可以忽略。因此, 可将质点视为点电荷, 但随着 κa 的增加, 质点对它附近的电场分布的干扰增加, F 值逐渐减少, 直至为零, 其情形如图 5.24 中的曲线 C 所示。金属溶胶似应属于此类, 但由于在电场中质点表面很快极化, 故多数情形下仍可作为非导体处理。若质点的 $K' = 1$, 即质点的电导与介质的相同, 则质点本身完全不干扰外电场, 因此, 无论 κa 多大, F 值恒等于 Hückel 公式所指示的 1 (图 5.24 中的曲线 B)。

3. 滞后 (relaxation) 效应

在外加电场作用下, 扩散层中的反离子带着液体一起, 向与带电质点相反的方向运

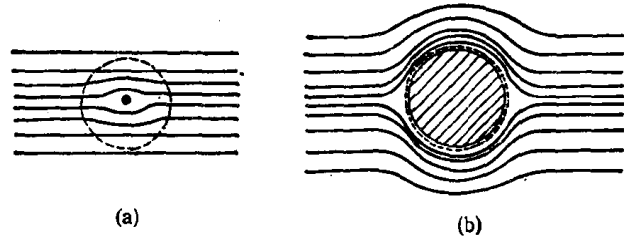


图 5.23 非导体质点对外电场的影响
(a) $\kappa a \ll 1$ (b) $\kappa a \gg 1$, 虚线表示 $1/\kappa$

动,因此,质点不是在静止的液体中,而是在运动着的液体中运动,其效果是使质点的电泳速度减小,这称为电泳迟缓效应(electrophoretic retardation), Henry 公式中已考虑了这一效应。

另一需要考虑的校正项是滞后效应.由于质点与扩散层中的反离子向相反方向运动,质点周围原来对称的双电层发生变形,正负电荷的中心不再重合.传导和扩散使双电层趋于恢复对称形状,但这需要时间(滞后时间),因此,平均起来双电层的扩散部分总是落后于运动着的质点,结果形成一个与外加电场方向相反的附加电场,质点的电泳速度也因此而减小。

滞后效应与 ζ 电势、 κa 的大小,以及电解质的离子价数与淌度有关.在 κa 很小(例如小于 0.1)或很大(例如大于 300)时,滞后效应可以忽略, u_e 与 ζ 的关系可以用 Henry 公式表示;在 $0.1 < \kappa a < 300$ 的中间情形,处理电泳速度与 ζ 电势的定量关系时必须考虑滞后效应.在 ζ 电势较高,离子为高价或低淌度时滞后效应尤为明显。

Overbeek^[39] 和 Booth^[40] 曾对滞后效应作过定量讨论.由于数学上的困难,他们得到的关系式只适用于 ζ 电势很低的情形.1966 年 Wiersema, Loeb 和 Overbeek^[41] 利用计算机得出了在 $\zeta < 150\text{mV}$ 以内的 u_e 与 ζ , κa 和离子淌度的数值关系.他们的结

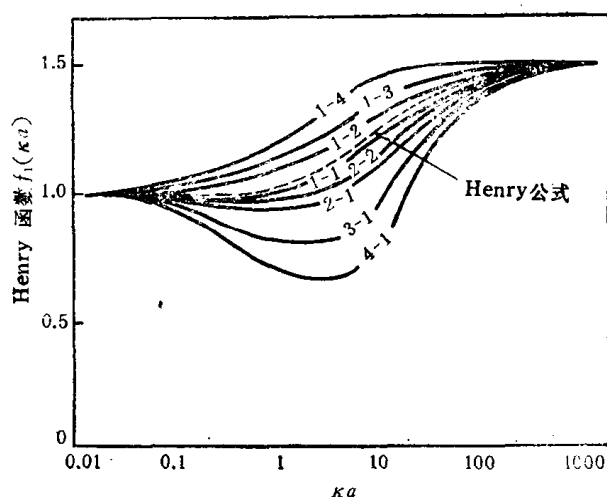


图 5.25 滞后效应与离子价数的关系 ($\zeta = 50\text{mV}$)
图中数字的第一个是反离子价数,第二个是同离子价数

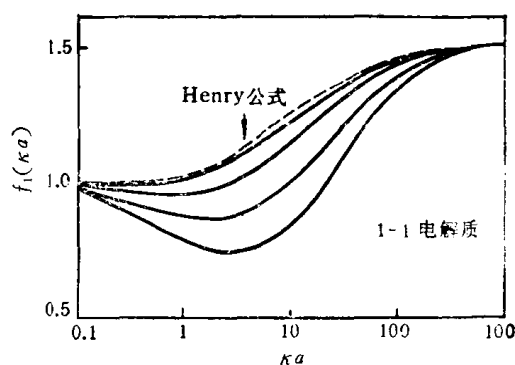


图 5.26 滞后效应与 ζ 电势的关系

果如图 5.25 和 5.26 所示.由图 5.25 可以看出,反离子的价数越高,滞后效应越显著.与之相反,高价同号离子使质点的电泳加速.图 5.26 表明,在 ζ 电势很低(例如低于 25 mV)时, Henry 公式可以相当好地代表实际情形.随着 ζ 的增加,偏差逐渐加大,在中等 κa 范围尤其显著.多数胶体水溶液的 κa 值处于 0.1 至 300 之间,由于滞后效应的存在, u_e 与 ζ 的关系相当复杂,在从电泳速度的实验值计算 ζ 电势时务必注意.另外,图 5.25 与图 5.26 的结果都是在溶液中的离子淌度与 KCl 相当的条件得出的.倘若离子的淌度较低,则滞后效应更大。

近来, O'Brien 和 White^[42] 改进了 Wiersema 等的数值解法,编制了由电泳速度、质点大小、离子的价数、淌度与极限电导计算 ζ 电势的新的计算程序,不仅使计算大大简化,而且将适用的 ζ 电势范围扩展到 250mV.他们对于 KCl 溶液的计算结果见图 5.27 和图 5.28.值得注意的是,一旦 κa 大于 3,电泳速度随 ζ 的增加出现最高点. κa 越大

这一现象越明显。

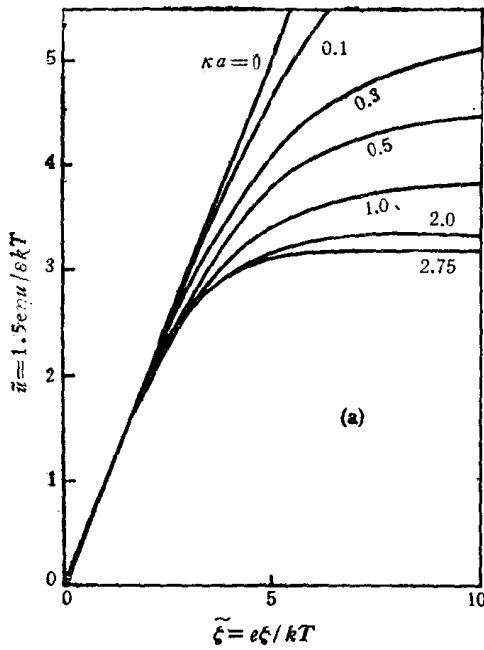


图5.27 O'Brien 和 White 得到的 $\tilde{u} \sim \tilde{\zeta}$ 图

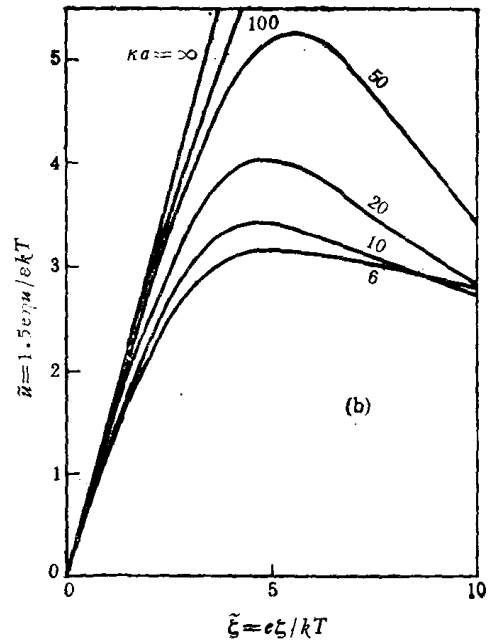


图 5.28 同图 5.27, 但 κa 较大

4. 电泳的实验测量

显微电泳法 凡在显微镜下可见的质点均可用此法测定电泳速度。电泳池一般为长方形或圆形截面的玻璃毛细管，两端插入电极。对于盐浓度低于 0.01 mol/dm^3 的情形，常用铂黑电极。若盐浓度较高，可用可逆电极（例如 Cu/CuSO_4 或 Ag/AgCl ）以避免放气。测量时需交替地改变电极方向以防止电极极化。质点在电场中的移动速度可通过显微镜直接观察。

用此法测量质点电泳时必须考虑同时发生的电渗的影响。电泳池的内壁通常是带电的，这就造成管壁附近液体的电渗流动。由于管是封闭的，电渗流动必定造成一反向液流，反向液流在管中心具有最大值，其速度分布应如图 5.29 所示的抛物线形。由于电渗及其引起的反流，电泳管中的液体不是静止的。实验观测到的质点运动速度 v 是电泳运动速度 v_p 和液体流动速度 v_L 的代数和

$$v = v_p + v_L$$

v_p 在整个管中应为定值，但 v_L 则随液层深度而变。在靠近管壁处 v_L 受电渗流动控制，在管中心则受反流支配，因此必定存在某个液层深度，该处的液体的电渗流动恰与反流相抵消，于是 $v_L = 0$ ，这一位置称为静止层。只有在静止层的位

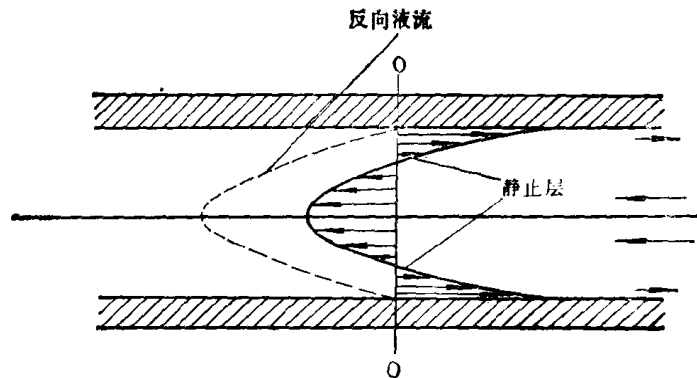


图 5.29 电泳管中的液体流动

置观测到的质点运动速度才是真正的电泳运动速度。

以圆形电泳管为例,由于反向液流的流动服从 Poiseuille 定律,故其速度可用 $c(a^2 - r^2)$ 表示,则

$$v_L = v_{E0} - c(a^2 - r^2) \quad (5.91)$$

v_L 为距管轴 r 处的液体流速, a 为管半径, c 是常数。对于封闭管,总流量为零,所以

$$\int_0^a v_L(2\pi r)dr = 0$$

积分后得到 $c = 2v_{E0}/a^2$, 于是

$$v_L = v_{E0} \left(\frac{2r^2}{a^2} - 1 \right) \quad (5.92)$$

此结果表明,在 $2r^2/a^2 - 1 = 0$, 即 $r = 0.707a$ 处,电渗流动与反流抵消,液体的流速为零,此位置即是测量电泳时应采用的静止层。

对于方形池,静止层的位置与池的几何形状有关。Komagata^[43] 自流体力学的计算得出

$$x_0 = 0.5 \pm \left[\frac{1}{12} + \left(\frac{2}{\pi} \right)^5 \frac{1}{k} \right]^{1/2} \quad (5.93)$$

x_0 为静止层离池壁的距离与池的厚度之比, k 是池的宽度与厚度之比。表 5.2 为由式 (5.93) 算出的静止层位置与池的的形状的关系。

表 5.2 方形电泳池静止层的位置

k	5	10	15	20	50	∞
$(x_0)_1$	0.823	0.806	0.801	0.798	0.792	0.789
$(x_0)_2$	0.177	0.194	0.199	0.202	0.208	0.211

显微电泳的方法简单,测定快速,用量少,而且是在质点本身所处的环境下进行测量,所以常用来确定固体质点的 ζ 电位。但此法的研究对象限于显微镜下可见的质点,若

质点很小,则必须用界面移动法。

界面移动法 界面移动法的原理是使溶胶与分散介质形成清楚的界面,然后测定此界面在外加电场下的移动速度。此法经 Tiselius^[44] 改进,广泛用于研究溶胶的电泳性质,以及各种大分子,尤其是蛋白质的分析与分离。

图 5.30 是 Ottewill 和 Shaw^[45] 设计的一种界面电泳仪示意图。活塞 E 的口径与管径相同,自 F 管加入溶胶直到高过活塞 E,关闭活塞 E 并吸走多余的溶胶,然后自 A 管与 F 管分别加入分散介质与溶胶,使液面等高并浸没电极,打开活塞 E 即得到清晰的界面。电极 C, D 为铂黑电极,所施加的电压可由 A, B 测量。对于混浊或有色的胶体溶液,界面的移动可用读数显微镜观测;对于无色溶胶或大分子溶液,则必须利用紫外吸收或其它光学方法。

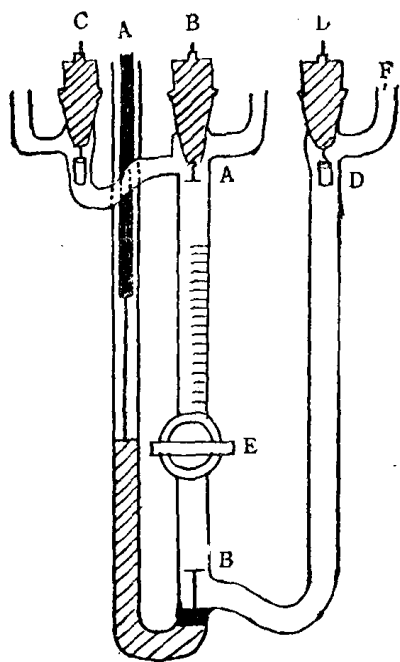


图 5.30 一种界面移动式电泳仪^[45]

界面移动法的困难之一是与溶胶形成界面的介质的选择,因为 ζ 电势对介质成分相当敏感,所以最好是使质点在电泳测量中一直处于原来

的环境.根据这一要求,应该采用自溶胶中分离出的分散介质,但二者的电导有时会不同,造成界面处的电场强度发生突变,其后果是使界面的前进速度与后退速度不等.为减小此项困难,应尽量用较稀的溶液.

§ 5.8 流动电势与沉降电势

1. 流动电势

用压力将液体挤过膜或多孔塞,液体将双电层中的反离子也带走了,这种电荷的传送构成了流动电流 I_f , 同时由于电荷的积累而形成了电场, 此电场引起通过液体的反向传导电流 I_c . 当 I_c 等于 I_f 时达到平衡状态, 这时在塞片的两端构成的电位差称为流动电势, 图 5.31 是一种测量流动电势的装置示意图.

流动电势 E_f 与 ζ 电势间的关系可推导如下: 毛细管内距轴为 y 处的液体的线速度可由 Poiseuille 公式计算

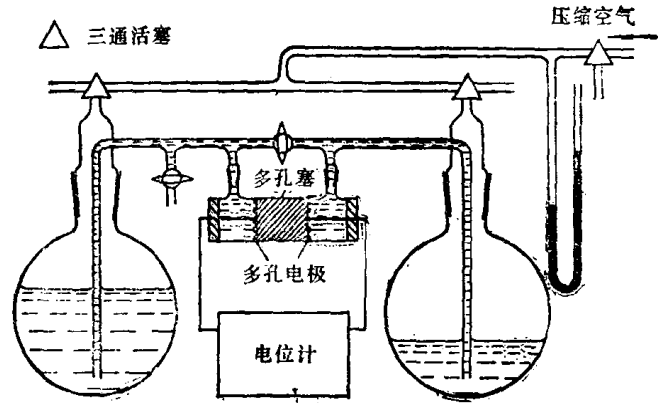


图 5.31 流动电势装置示意图

$$v_z(y) = \rho(r^2 - y^2)/4\eta l \quad (5.94)$$

液体流动所传送的电流 I_f 为

$$I_f = \int_0^r 2\pi y v_z \rho dy$$

ρ 为距管轴 y 处液体内的电荷密度. 因为双电层之外的体相液体中不含净电荷, 所以只有双电层以内的液体的流动才对 I_f 有贡献. 用 $r - x$ 代替 y ,

则 $r^2 - y^2 = (r + y)(r - y) \doteq 2r(r - y)$

$$v_z \doteq \frac{\rho r}{2\eta L} (r - y) = \frac{\rho r x}{2\eta L}$$

于是

$$\begin{aligned} I_f &= - \int_r^0 2\pi(r - x) \frac{\rho r x}{2\eta L} \rho(x) dx \\ &\doteq - \frac{\pi r^2 \rho}{\eta L} \int_r^0 x \rho(x) dx \end{aligned}$$

将 Poisson 公式 (5.11) 代入上式, 分步积分, 得到

$$I_f = - \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \pi r^2 \rho \quad (5.95)$$

传导电流 I_c 与流动电势 E_f 间服从 Ohm 定律

$$I_c = \frac{\pi r^2 E_f \lambda_0}{l} \quad (5.96)$$

平衡时, $I_c + I_f = 0$, 于是

$$E_s/p = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\lambda_0} \quad (5.97)$$

考虑到表面电导的存在, 式(5.97)应写成

$$E_s/p = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta(\lambda_0 + 2\lambda_s/\gamma)} \quad (5.98)$$

对于多孔塞的情形, Overbeek^[46] 曾作过详细分析并得到相同的结果。式(5.97)与式(5.73)在形式上十分相象。式(5.97)表明, 流动电势与介质的电导率成反比。碳氢化合物的电导通常比水溶液要小几个数量级, 因此在高压泵送这类液体时产生的流动电势相当可观。高压下极易发生火花, 加上这类液体高度易燃, 因此, 在泵送油类时规定必须接地, 且常加入油溶性电解质以消除静电, 目的都在于防止流动电势可能造成的危险。

2. 沉降电势

沉降电势可以看作是流动电势的反过程, 因此, 只需将式(5.97)中的 p 换成沉降中的驱动力 $4/3 \pi a^3(\rho - \rho_0)ng$, 即可得到关于沉降电势的定量表达式

$$E_{sd} = \frac{4\pi\varepsilon a^3(\rho - \rho_0)gn\zeta}{3\eta\lambda_0} \quad (5.99)$$

a 为质点半径, ρ 与 ρ_0 分别是质点与液体的密度, n 为单位体积内的质点数。式(5.99)最早由 Smoluchowski^[35] 得到, 后来 Booth^[47] 指出, 上式只适用于 $\kappa a \gg 1$ 的情形。对于任意 κa 值的一般情形, 和电泳的情形一样, 需乘一校正因子

$$E_{sd} = \frac{4\pi\varepsilon a^3(\rho - \rho_0)gn\zeta}{3\eta\lambda_0} f_1 \quad (5.100)$$

f_1 是 ζ 与 κa 的函数, 其定量关系完全与电泳的相同。

参 考 文 献

- [1] Levine, S. and Smith, A. L., *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 290(1971).
- [2] Coehn, A., *Ann. Physik*, **66**, 217(1898).
- [3] Gouy, G., *J. Phys. Chem.*, **9**, 457(1910), Chapman, D. L., *Phil. Mag.*, **25**, 475(1913).
- [4] Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [5] Loeb, A. L., Wiersema, P. H. and Overbeek, J. Th. G., *The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1961.
- [6] Stern, O., *Z. Electrochem.*, **30**, 508(1924).
- [7] Grahame, D. C., *Chem. Rev.*, **41**, 441(1947).
- [8] Фрумкин, А., *Физик. Жур.*, **4**, 256(1933).
- [9] Есин, О., Шихов, В., *Ж. Физич. Хим.*, **17**, 236(1943).
- [10] Эршлер, Б. В., *Ж. Физич. Хим.*, **20**, 679(1946).
- [11] Levine, S., Mingsins, J. and Bell, G. M., *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 280(1967).
- [12] Levine, S. and Bell, G. M., *J. Colloid Sci.*, **17**, 838(1962).
- [13] Bikerman, J. J., *Phil. Mag.*, **33**, 384(1942).
- [14] Marsch, J., *Physik. Z.*, **29**, 770(1928).
- [15] Hasted, J. B., Ritson, D. M. and Collie, C. H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 1(1948).
- [16] Sparnaay, M. J., *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 872(1958).
- [17] Bockris, J. O'M., Devanathan, M. A. V. and Muller, K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A274**, 55(1963).
- [18] Modi, H. J. and Fuerstenau, D. W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 640(1957).
- [19] Grahame, D. C., *Z. Electrochem.*, **62**, 264(1958).

- [20] Levine, S., Mingsins. J. and Bell, G. M. *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 409(1967).
- [21] Fuerstenau, D. W., *The Chemistry of Biosurfaces* (Hair, M. L., ed.), p. 143, Dekker, New York, 1970.
- [22] Keizer, A. and Lyklema, J., *J. Colloid Interf. Sci.*, **75**, 174(1980).
- [23] Gaudin, A. M. and Fuerstenau, D. W., *Trans. AIME.*, **202**, 958(1955).
- [24] Wakamatsu, T. and Fuerstenau, D. W., *Adv. Chem. Ser.*, **79**, 161(1968).
- [25] Somasundaran, P., Healy, T. W. and Fuerstenau, D. W., *J. Phys. Chem.*, **68**, 3562(1964).
- [26] Vijayendran, B. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 733(1979).
- [27] Lippmann, G., *Ann. Physik*, **149**, 546(1873). *Ann. Chim. et. Phys.*, **5**, 494 (1875); **12**, 265(1877); *Wied. Ann.*, **11**, 316(1880).
- [28] Frumkin, A., *Ergeb. Exakt., Naturw.*, **7**, 235(1928).
- [29] Bockris, J. O'M and Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
- [30] Adam, M. K., *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd. ed. Oxford, p. 341, 1941.
- [31] Grahame, D. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1207(1941).
- [32] Briggs, D. K. *J. Phys. Chem.*, **32**, 641(1928).
- [33] Ghosh, B. N., Rokshit, S. C. and Chattoraj, D. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 601(1953).
- [34] Morrison, F. A. Jr and Osterle, J. F., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2111(1965).
- [35] Smoluchowski, M. *Bull. Akad. Sci. Cracovie, Classe Sci. Math. Natur.*, **1**, 182(1903).
- [36] Hückel, E., *Physik. Z.*, **25**, 204(1924).
- [37] Overbeek, J. Th. G., and Bijsterbosch, B. H., *Electrokinetic Separation Methods*(P. G. Righetti, C. J. Van Oss and J. W. Vanderhoff eds.), Elsevier, 1979.
- [38] Henry, D. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **133A**, 106(1931).
- [39] Overbeek, J. Th. G., *Kolloid Beih.*, **54**, 287(1943).
- [40] Booth, F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A203**, 514(1950).
- [41] Wiersema, P. H., Loeb, A. L. and Overbeek, J. Th. G., *J. Colloid Interf. Sci.*, **22**, 78(1966).
- [42] O'Brien, R. W. and White, L. R., *J. Chem. Soc. Faraday II*, **74**, 1607(1978).
- [43] Komagata, S., *Researches Electrotech. Lab. Tokyo, Comm.*, No. 348, 1933.
- [44] Tiselius, A., *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 524(1937).
- [45] Ottewill, R. H. and Shaw, J. N., *Kolloid Z.*, **218**, 34(1967).
- [46] Overbeek, J. Th. G., *Colloid Science*, Vol. 1 (H. R. Kruyt ed.), Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [47] Booth, F. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1956(1954).

第六章 乳状液和泡沫

乳状液与泡沫皆是由两种不相混溶的流体组成的分散体系。乳状液属于液-液分散体系，泡沫属于气体分散在液体中的分散体系，它们都涉及到一相在另一相中的分散作用。在乳状液中，分散相的体积分数可以在很宽的范围内变化，但在泡沫中分散相的体积分数一般极高，可以看作是被液膜隔开的气泡聚集体。分散相的流动性使得液滴或气泡很容易变形，它们的界面也是可以流动的，两体系的界面化学有相似之处。乳状液与泡沫皆是不稳定的，都需加入稳定剂，它们的稳定性与界面膜的性质和界面上的电荷等因素有关。另一方面，它们也还有各自的特点，下面分别加以讨论。

乳 状 液

§ 6.1 乳状液的一般介绍

乳状液是一个多相体系，其中至少有一种液体以液珠的形式均匀地分散在一个不和他混溶的液体之中，液珠的直径通常大于 $0.1\mu\text{m}$ 。这种体系一般皆很不稳定，但加入第三者——乳化剂可明显地增加体系的稳定性。我们将以小液珠形式存在的那个相称为分散相或内相，其余的作为分散介质的那一相，称为连续相或外相。一般乳状液由两类液体组成，一种是水，另一种是油，它包括不溶于水的各类有机液体。乳状液可分为两种截然不同的类型。一类是水为连续相，油分散在其中，如牛奶，简称为水包油型乳状液，用 O/W 表示。另一类是油为连续相，水分散在其中，如含水原油，简称油包水型乳状液，用 W/O 表示。还有另一类更复杂的多重乳状液，在这种乳状液体系内，分散相的液滴中包含有连续相液体的细小液珠(见图 6.1)。它们也可分为二类，一类是油分散在水相中，而油滴中又有小水珠，称为水包油包水型多重乳状液，用 W/O/W 表示。另一类是水分散在油相中，而水滴中又含有小油珠，称为油包水包油型多重乳状液，用 O/W/O 表示。多重乳状液可用于分离有机烃，处理废水，固定酶，延长药物释放等方面。

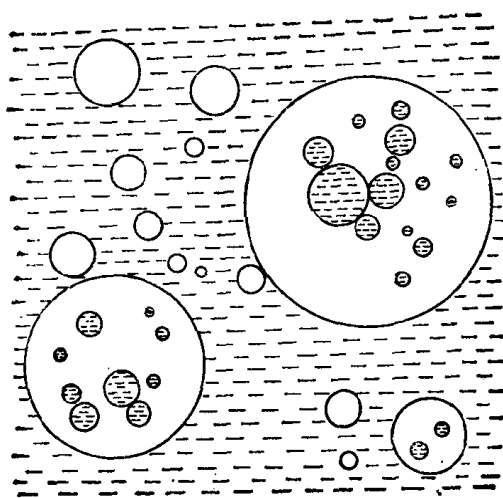


图 6.1 多重乳状液

此外，微乳状液也得到了广泛的注意，它是介于乳状液与胶团溶液之间的分散体系，已在第二章中讨论过。

乳状液的物理性质涉及以下几个方面：颗粒大小及其分布、乳状液的光学性质、粘度和电性质。

1. 颗粒大小及分布

乳状液液珠的直径小的为十分之一 μm ，大的可达数十 μm 。通常它的液珠大小是很不相同的，可用一分布曲线表示(如图 6.2 所示)。若分布曲线随时间变化明显，曲线高峰向大半径移动，并且宽度增加，就表明乳状液不稳定。如果分布曲线显示出小半径的液珠多，分布集中，随时间变化小，即表明该乳状液具有较高的稳定性。根据分布曲线随时间变化的快慢，可以衡量乳状液稳定性的大小。乳状液颗粒大小的分布与油、水相的性质，乳化剂的性质和含量，乳化的方式，以及进行乳化的温度有关。近代的仪器已能直接测量液珠的大小，并自动给出分布曲线，根据曲线随时间的变化可知乳状液的稳定程度。

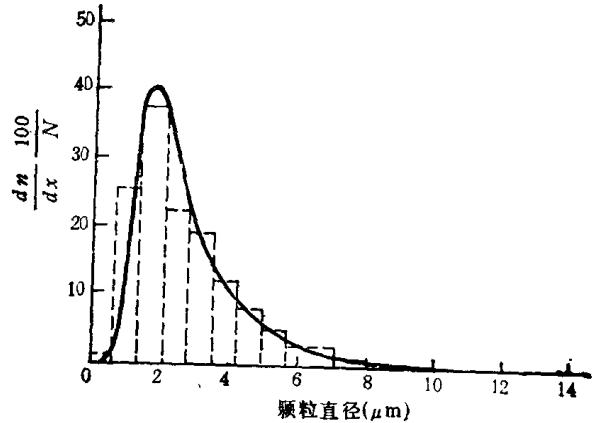


图 6.2 乳状液的颗粒大小分布(纵坐标为在各种尺寸范围内的液珠的百分数)

2. 光学性质

Griffin^[1] 研究了液珠大小对乳状液外观的影响，已观察到，液珠直径大于 $1\mu\text{m}$ 的乳状液呈乳白色；直径为 $1-0.1\mu\text{m}$ 的，则呈蓝白色乳液；直径为 $0.1-0.05\mu\text{m}$ 的，呈灰色半透明状；直径小于 $0.05\mu\text{m}$ 的，为透明溶液。这表明乳状液的外观与分散在其中的液珠大小密切相关。由于内相与外相的折光率不同，光照在分散颗粒上会产生折射、反射、散射等现象，液珠大于入射光的波长发生反射或折射现象。当乳状液的液珠大于 $0.1\mu\text{m}$ 时，主要是上述作用，乳状液呈不透明的白色，这是乳状液通常所具有的外观。当液珠小于入射波长时，光的散射作用变得显著，体系呈半透明状，当液珠比入射光的波长小得多时，光可以完全透过，此时为透明溶液，上述情况发生于液珠小于 $0.1\mu\text{m}$ 时，即所谓的“微乳状液”中，其性质已不同于一般的乳状液。

利用乳状液的浊度测定，可以在不改变颗粒所处的环境与分散状态条件下，求出乳状液的平均颗粒大小，其适用范围约在 $0.05-1\mu\text{m}$ 之间，测定的仪器与方法都较简单^[2]。

3. 粘度

乳状液的粘度是与实际应用密切相关的一个重要物理性质。例如原油乳液输送时需降粘，而某些金属切削用的乳状液又需要较高的粘度。影响乳状液粘度的因素很多，连续相、分散相、乳化剂或其它添加剂皆对乳状液的粘度有影响^[3]。通常对乳状液粘度影响最主要的因素是外相粘度。当外相已确定时，分散相的浓度起重要作用，因而乳状液的粘度公式皆与外相粘度及分散相浓度有关。

对于液滴大小不超过几 μm ，液珠是由粘性与弹性膜包围的极稀的乳状液，其液珠性质近似于刚性球体，可按 Einstein 公式计算粘度：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \quad (6.1)$$

其中 η 为乳状液粘度, η_0 为外相粘度, η_r 为相对粘度, ϕ 为内相体积分数。对于大多数用离子型乳化剂形成液态吸附膜的乳状液, 即使内相体积分数很低, 式 (6.1) 的应用也有限制, 因为此时乳状液的分散相不能看做刚性球体。若考虑到液珠形变和内相粘度的影响, 对式 (6.1) 修正后, 可得到下式^[4]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \left(\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right) \phi \quad (6.2)$$

式中 η_i 为乳状液内相粘度, 其它符号同式 (6.1)。该式适用于 η_r 在 1—6 之间, ϕ 最高到 0.16 的体系。

对于非常稀的乳状液, 其相对粘度 η_r 将随内相体积分数 ϕ 的增大而线性增加, 乳状液为 Newton 型液体。随内相浓度增加, 转变为非 Newton 型, 先表现为假塑流型, 当浓度很高时表现为塑流型, 具有粘弹性。通常 η_r 随 ϕ 的变化可用图 6.3 表示。 ϕ 较小时 η_r 变化平缓, ϕ 较大时 η_r 几乎随着 ϕ 指数地增加, 到发生相转变以前到达最大值, 其对应的内相体积分数用 ϕ_m 表示, 超过 ϕ_m , η_r 的数值陡然下降。

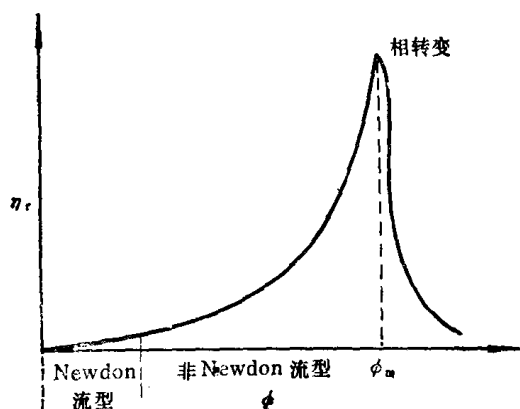


图 6.3 内相体积分数 ϕ 对乳状液相对粘度 η_r 的影响

当 ϕ 增加到 0.2 或稍高时, 液滴的相互作用导致 η_r 增加, 乳状液粘度公式中的 η_r 以 ϕ 的高次方出现。

$$\eta_r = 1 + a\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + \dots \quad (6.3)$$

其中 a, b, c 为常数, a 的理论值为 2.5, b 的数值约在 0—10 之间^[5]。

描述更浓的乳状液粘度变化的公式很多, 但目前没有一个简单的普遍适用的理论。对于浓乳状液, Sibree^[6] 提出以下公式:

$$\eta_r = \frac{1}{1 - (h\phi)^{1/3}} \quad (6.4)$$

h 是一常数, 代表乳化剂的水化作用对液珠有效体积的增量, 对所有的乳状液 h 约为 1.3。但实际上 h 与乳化剂的化学性质、浓度和连续相的性质皆有关。有时 ϕ 在 0.4—0.75 的范围内, h 小于 1, 有时 h 随不同的内相或乳化剂的浓度而变化, 因而使式 (6.4) 的应用受到限制。目前较为普遍适用的公式为^[7]:

$$\eta_r = \frac{\eta_\infty}{\eta_0} = \exp\left(\frac{a\phi}{1 - K\phi}\right) \quad (6.5)$$

η_∞ 代表在高切速下浓乳状液的粘度, 此时液滴完全没有聚集发生。 a 与 K 为常数, $a = 2.5$, K 与液滴之间的流体力学的相互作用有关, 它随液珠大小减小而增加, 约在 1.35—1.91 之间。

此外, 乳状液的粘度还与液珠大小和分布有关, 液珠的平均大小降低, 乳状液的粘度增高。颗粒大小分布窄的乳状液比分布宽的粘度高。吸附层或液膜的性质, 液珠聚集的程度等也对粘度有影响。

4. 电性质

乳状液的介电常数和导电性质研究得较多,由这类研究可得到许多有用的资料去解决生产过程中的一些技术问题。例如在 W/O 乳状液的电处理过程中,从乳状液的介电性质可知道在油或油的衍生物中水的含量。介电性质的测定在食品工业中可以了解乳状液在蒸发过程中的稳定性,以及在冷冻时乳状液的固化过程等。

乳状液的介电常数与分散介质和分散相的性质皆有关。当电场通过一乳状液时,一部分电流会自界面通过,而使液珠界面极化,由于界面极化会产生介电松弛效应,因而低频时测得的介电常数要高于高频时测得的极限数值,这种现象对于 W/O 型乳状液特别突出,而对于 O/W 型乳状液这种影响可以忽略,通常应在高频下测定介电常数。

对于稀乳状液,内相体积分数 $\phi \ll 1$ 时, Wiener^[8] 提出的介电常数与内相体积分数的关系式如下:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon - 2\epsilon_m} = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p - 2\epsilon_m} \phi \quad (6.6)$$

其中 ϵ , ϵ_m , ϵ_p 分别为乳状液、分散介质与分散相的介电常数。对于较浓的乳状液, Bruggeman^[9] 提出以下公式:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_p}{\epsilon_m - \epsilon_p} = (1 - \phi) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right)^{1/3} \quad (6.7)$$

实验证明 Bruggeman 公式对于 O/W 型乳状液和在高频电场下的 W/O 型乳状液的 ϵ 的计算值与实验结果准确相符。

对于 W/O 型乳状液,在低频电场下应考虑到介电松弛效应,乳状液的介电常数应采用 Hanai^[10] 所提出的公式来描述:

$$\epsilon = \epsilon_m \frac{1}{(1 - \phi)^3} \quad (6.8)$$

此外, Hanai 还发现对 W/O 型乳状液的介电常数与乳状液所受的剪切力有关,显然是由于质点发生聚集而引起的。

根据 O/W 型乳状液导电性能较好,而 W/O 型乳状液则导电不好或不导电,通常可以用电导性质来判断乳状液的类型。例如在研究乳状液变型时,固定电极与体系, O/W 型的电流为 10—13 mA, 而变型后的 W/O 型乳状液电流仅为 0.1 mA 或更小。电导研究的对象主要是石油乳状液,石油本身电导率为 $1 - 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 如果形成乳状液,其电导主要取决于水的电导率及水的含量,温度升高电导率可提高 10—20 倍。

电导率的公式与介电常数公式有许多相似之处,将式 (6.6), (6.7), (6.8) 中有关的介电常数对应地改为乳状液的电导率 κ , 介质电导率 κ_m , 分散相电导率 κ_p , 即可得出电导率的公式。

§ 6.2 乳状液的稳定性

当我们将两种不相混溶的液体,例如苯和水,放在一容器内激烈地摇动,可得到乳状液。但是这种乳状液极不稳定,悬浮的液珠很快地合并,在几秒钟内,体系即分为两层液

体。加入乳化剂可使乳状液的稳定性增加，一般乳化剂包括表面活性剂、天然大分子物质、电解质或固体粉末。它们的加入在不同程度上能够减缓或阻止液滴的合并，使得乳状液稳定性增加。

因为乳状液是多相分散体系，液珠与介质之间存在着很大的相界面，体系的界面能很大，故为热力学不稳定体系。小液珠合并成大液块是一种自发趋势，这样可降低体系的能量，使其更稳定。即使乳状液依靠上述乳化剂使其稳定，也只是暂时的，相对的。但乳化剂选择得合适，往往也能得到相当稳定的乳状液，放置数年而不破坏。

乳状液的不稳定形式有三种，即分层（creaming）、聚集（aggregation）或絮凝（flocculation）、聚结（coalescence）。如图 6.4 所示。分层是因为分散的液珠与介质密度

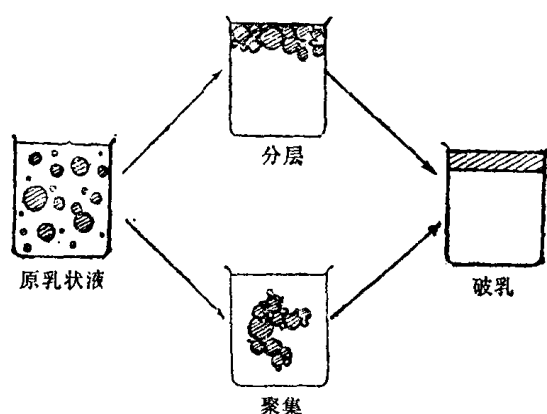


图 6.4 乳状液不稳定性的几种表现方式

不同，乳状液放置后产生液珠上浮或下沉的现象，它使乳状液的浓度上下变得不均匀。对于 O/W 型乳状液，因油珠上浮，使上层的油珠浓度比下层大得多。例如牛奶放置后上层中的分散相——乳脂远比下层多，其浓度比为 35% 比 8%。对于 W/O 型的原油乳状液，则水珠下沉，下部浓度大于上部。分层时，乳状液并未真正破坏，只要轻微摇动，上下浓度可变得均匀。通常分层的速度快慢与内外两相的密度差，液珠大小，外相粘度等

有关。设液珠密度为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 O/W 乳状液，若其半径为 $0.1 \mu\text{m}$ ，则上升速度约为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm/h}$ 。若其半径增至 $1 \mu\text{m}$ ，速度升至 $0.2 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。一般乳状液的颗粒大小皆大于后者，因此，分层现象总是会出现的。虽然分层完全不代表破乳，但由于液珠越大越易分层，因此，有时可能最终导致破乳。

聚集则是分散相的液珠絮凝成团，但在团中各液珠皆仍然存在，这些团是可逆的，经搅动后可以重新分散。乳状液中液珠的聚集是由于它们之间的 van der Waals 引力在较大的距离起作用的结果，液珠的双电层重叠时的电排斥作用将对聚集起阻碍作用。从分层的角度考虑，聚集作用形成的团类似于一个大液滴，它能加速分层作用。

聚结又称凝并，是在聚集之后发生的过程，这时聚集所形成的团中的小液珠互相合并，并不断长大，使之成为一个大液滴，这是不可逆过程。它使得乳状液中的颗粒数目逐渐减少，液滴不断增大，最后导致乳状液完全破坏。因而聚集为聚结提供了条件，而聚结是导致乳状液破坏的关键步骤。一个乳状液的稳定性与其聚结速度直接有关，而后者取决于界面上乳化剂所形成的吸附膜的性质。欲使液珠不发生凝并，要求乳化剂在液体之间形成一个有一定强度的屏障，并能承受一定的压力而不破坏。这种屏障的形成与乳化剂及油、水相的性质皆有关。使乳状液稳定的因素通常有以下几方面：低的界面张力，以使体系的自由能降低；形成保护屏障，阻碍液珠的凝并；使分散质点带电，增加电的排斥作用（见图 6.5）。下面分别讨论之。

1. 界面张力的影响

乳状液存在着很大的相界面,体系的总表面能较高,这是乳状液成为热力学不稳定体系的原因,也是液珠发生凝并的推动力。若降低其界面张力,有利于增加其稳定性。例如煤油-水体系的界面张力为 49 mN/m,但加入少量聚氧乙烯-聚氧丙烯整体共聚表面活性剂 ($3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) 能使其界面张力下降到 2.8 mN/m,可得到十分稳定的乳状液。若将油酸钠与氯化钠加入橄榄油-水体系,油-水界面张力下可由 41 降至 0.002 mN/m,该体系能自动地乳化。以上的例子说明界面张力降低有利于乳状液的稳定。但应强调的是对于乳状液的稳定性更重要的影响因素是界面膜的性质,因为有的体系虽有很低的界面张力,但并不能形成稳定的乳状液,而有的高分子物质的界面膜界面张力较高,却能形成十分稳定的乳状液,因此降低界面张力对乳状液的稳定是一个有利的因素,但不是决定的因素。

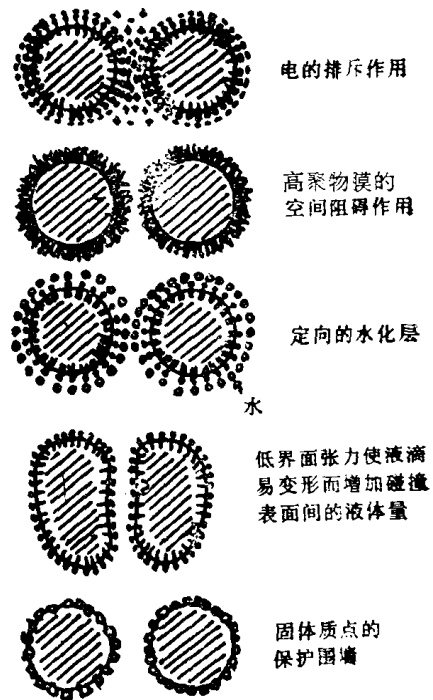


图 6.5 使乳状液稳定的界面保护层示意图

2. 界面膜的性质

乳状液稳定性的决定因素是界面膜的强度与紧密程度。若界面膜中吸附分子排列紧密,不易脱附,膜具有一定的强度与粘弹性,则能形成稳定的乳状液。

通常制备乳状液时,必须加入一定量的乳化剂,方能形成稳定的乳状液,这是因为需要有足够量的乳化剂分子吸附在油-水界面上。若乳化剂浓度较低,在界面上吸附的分子少,膜中分子排列松散,乳状液则是不稳定的。当乳化剂浓度增加到能在界面上形成紧密排列的界面膜时,它将具有一定的强度,足以阻碍液珠的凝并,乳状液的稳定性将大大提高。

形成界面膜的乳化剂结构与性质对界面膜的性质有十分重要的影响。一般混合物形成的界面膜比单一物质的紧密。同一类型的乳化剂中直链结构的比带有支链结构的膜紧密。Schulman 等^[11,12]用不同的乳化剂制备了 Nujol (一种精炼过的矿物油) 分散在水中的乳状液,发现只使用胆固醇作乳化剂时不能形成乳状液,而仅用十六烷基硫酸钠时,只能形成不稳定的乳状液,但若将溶有胆固醇的 Nujol 分散在含有十六烷基硫酸钠的水中,可以得到十分稳定的 O/W 型乳状液。这是因为胆固醇与十六烷基硫酸钠在油水界面上形成了混合膜,吸附的乳化剂分子在膜中能紧密的排列(见图 6.6 a)。若以油醇代替胆固醇与十六烷基硫酸钠组成乳化剂,则不能得到稳定的乳状液。因为在油醇的碳氢链中存在一个双键,造成链的扭曲,很难形成一个紧密的膜(见图 6.6 b)。这说明乳化剂分子在界面的排列紧密程度直接关系到乳状液稳定性的大小。由此可知界面膜的结构与排列的重要性。上述作者们还认为,为了避免刚性过大,界面膜最好是液态凝聚型的,而不是固态凝聚型的。

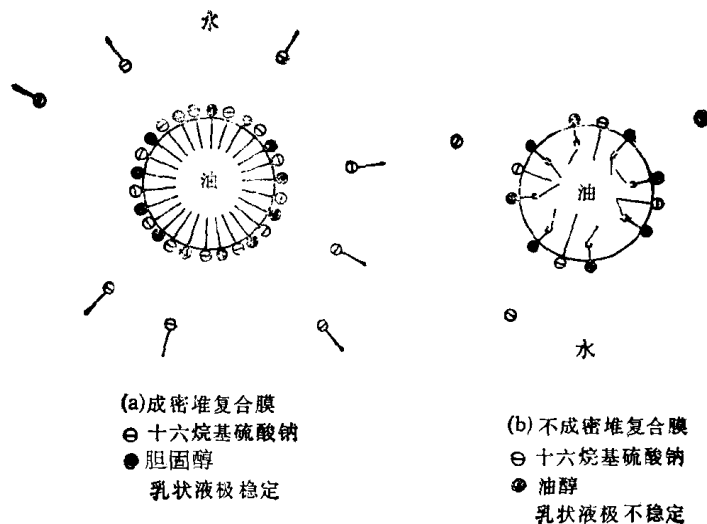


图 6.6 油-水界面的复合膜

实践经验也证明,在相同的总浓度下,往往混合乳化剂比单一乳化剂得到的乳状液更稳定。混合表面活性剂可能更多地降低表面张力,有利于乳化过程的进行,但更重要的是界面层的膜强度增加,这是由于:(1)在界面层中分子能较紧密地排列;(2)在液珠表面形成混合液晶的中间相;(3)在表面上乳化剂组分之间形成分子复合物。这些结果增强了乳状液对聚结的稳定性。

通常将油溶性的表面活性剂和水溶性的表面活性剂联合使用有很好的效果。Florence 等^[13]认为,油溶性表面活性剂的存在会增强在膜中吸附分子间的侧向相互作用,使膜变得更结实,更凝聚。通常将油溶性的失水山梨糖醇酯(Span 型)与水溶性的聚氧乙烯失水山梨糖醇酯(Tween 型)共同使用。Boyd 等^[14]详细地研究了上述混合体系乳状液的稳定性。表面活性剂总浓度为 10^{-3} mol/dm^3 。对于 O/W 型乳状液,HLB 数(参见 § 6.3)为 12 时最稳定。对于 W/O 型乳状液,HLB 数为 3.5 时最稳定。与此并行的流变性研究表明,表面层的硬度与稳定性有关。

以表面活性剂为乳化剂,在合适的浓度下与水、油混合,体系中常常会有液晶形成,这种由水、表面活性剂、油形成缔合结构的液晶是具有各向异性的胶状半固体,有很高的粘度。用偏振光和 X 射线衍射法可检出液晶的存在和它的结构特征。Friberg 等^[15,16]发现,液晶的存在可以明显地提高乳状液的稳定性。他们用冷冻刻蚀电镜法观察到液晶作为第三相在油-水界面上形成,以多层结构包围着液珠。当乳状液中液珠发生聚结时,促使液珠相互接近的 van der Waals 引力起决定作用。他们的计算表明,在聚结开始发生时,被多层液晶包围的液珠之间的 van der Waals 吸引力比被表面活性剂单分子膜覆盖的液珠之间的 van der Waals 引力有十分显著地降低。此外,粘性液晶包围层的机械强度对液珠的聚结起保护作用。这两种因素使液晶相所包围的液珠对聚结作用的稳定性大大提高。液晶相的存在对于许多食品乳液,医用乳液及化妆品的稳定性起重要作用。

乳状液液珠的吸附膜具有抵抗局部机械压缩的能力,许多大分子作为乳化剂所稳定的乳状液表现得尤为突出。这些大分子组成的界面膜,具有较高的界面粘弹性,这种粘弹性使得界面膜具有扩张性和可压缩性,当界面膜遭到破损时,它能使膜愈合。这种吸附膜

的粘弹性质对于防止液珠的聚结是非常重要的。Biswas 和 Haydon^[7] 研究用牛血清白蛋白稳定的石油醚在水中的乳状液,其结果表明乳状液的稳定性与牛血清白蛋白在油-水界面上的膜的粘弹系数直接有关。乳状液的稳定性与油滴停留在平的油-蛋白质水溶液界面上的时间有平行的关系。他们得到剪切弹性系数和粘度系数与液滴对抗聚结的稳定性是一致的(见表 6.1)。

表 6.1 乳状液的稳定性与界面弹性和粘度的关系

稳 定 剂	动剪切弹性模数 (mN/m)	表面粘度 (PaS·m)	稳定性 $t_{1/2}$ (s)	
			O/W	W/O
血清白蛋白 pH = 5.0	19	7.6	4500	5
血清白蛋白 pH = 5.0(0.01mol/dm ³ KCl)	19	2.1	4400	/
胃蛋白酶 pH = 2.5	40	4.5	6000	5

表 6.1 中的数据表明,实验中所用的水溶性大分子乳化剂能制备出十分稳定的 O/W 型乳状液,但它们却不能制备出稳定的 W/O 型乳状液。这说明,乳状液的稳定性不仅与表面膜的流变参数的大小有关,而且还与表面层结构的因素有关,即与乳化剂大分子在界面上的连续相一侧能否形成厚而具有粘性的膜有关。这种膜有对抗两液珠之间介质变薄的作用。它可以看成是大分子乳化剂在界面上形成的,由连续相充分溶胀的弹性凝胶体,企图使此凝胶层变薄,即会受到非常大的渗透力(膨胀压)的对抗。因此,水溶性的大分子在油珠外围形成的水凝胶层能阻止油滴聚结。同样,油溶性的表面活性高分子可以在界面上形成上述油溶胀的弹性胶体,因而就能得到非常稳定的 W/O 型乳状液。Taubman^[13] 报道,由非离子嵌段共聚物作为稳定剂所形成的界面膜,其厚度可高达 500 Å。若液珠外围有如此厚的亲液保护层,将有效地阻止液珠的聚结。如果液珠一旦发生聚结,界面面积就会减小,一些表面活性物质将会自界面上释出。若脱附过程不易进行,则也会成为液珠聚结的障碍。有时从界面上挤出的表面活性物质可能以纤维或结晶的固相形式出现,这些成膜物质不再回到溶液中去,而仍旧聚集在界面上,使其变厚或起皱,使得内相被很厚的膜所包围,液珠似乎被一胶囊包住,这些乳状液通常具有很高的稳定性。

乳状液的界面吸附层的紧密结构是乳状液稳定性得以保持的最关键因素。当乳状液液珠发生聚结时,要破坏其吸附层才能使液珠合并。液珠被挤压在一起时,吸附分子的空间排斥效应很强,这属于分子间的短程作用力,要克服此种排斥力需要较大的能量,因此,这种短程力是乳状液稳定的最重要原因。

此外,有时用高度分散的固体粉末作为乳化剂时也能得到十分稳定的乳状液。这些固体颗粒比乳状液的液珠一般要小得多。同时这些固体表面的亲水(或亲油)性质决定了它们在油-水-固三相交界处显示出一定的接触角,从而能分散漂浮在界面上。又由于液体的毛细作用,可使它们在界面上聚集起来。当固体有合适的接触角时,可以得到稳定的乳状液。这时漂浮在油-水界面上的固体粉末层在液珠外形成一层固体质点膜组成的“盔甲”。接触角的滞后作用对于阻止弯月面移位有重要的意义,使得液滴在相互接近时,可阻碍两个液滴之间的液膜变薄。此外,浮在界面上的固体颗粒靠毛细作用可以吸引另一

个颗粒,并且当它们之间的弯月面的曲率半径越小时,这种吸引作用就越强,因而在界面上的粉末表现出十分明显的粘结作用。如果有过剩的粉末存在时,一旦液珠发生形变,表面积变大,过剩的粉末就可以挤入表面层。当压力消失时,它可能仍保持着形变,因为嵌入的颗粒可为液珠内部的负压所支持住,因而这种结实的“盔甲”有利于阻止乳状液液珠的聚结。

3. 电力的作用

乳状液的破坏,经常是先发生絮凝,然后聚结,逐步被破坏,因而絮凝是液珠合并的前奏,与液珠相互作用的长程力有关。胶体颗粒稳定的 DLVO 理论基本亦适于乳状液,即 van der Waals 力使得液体颗粒相互吸引,当液滴接近到表面上的双电层发生相互重叠时,电的排斥作用的结果使液滴分开。如果这种排斥作用大于颗粒的吸引作用,则液珠不易接触,因而不发生聚结。有利于乳状液的稳定。

通常油-水界面上有电荷存在,界面两边皆有双电层和电位降^[9],特别是乳化剂可以电离时,界面电势更为明显。水相的扩散层电位的数值一般比油相的数值高得多,电荷主要聚集于水相中,表面电势可以大到使 O/W 型乳状液稳定的程度。对于非极性液体,因其介电常数低,双电层可以相当厚;对于大液珠的 W/O 型稀乳状液,表面电势对其稳定性也起一定的作用。

液珠带电对乳状液的聚结稳定性的作用,可通过乳状液液滴之间的相互作用位能变化来观察。如果先不考虑分子间短程力的作用,而只考虑颗粒间的作用。两个颗粒间的长程力可分为 van der Waals 的相互吸引力与电的排斥力。对于一对相同的球形质点间的相互作用能可表示为

$$V_A = -\frac{\pi^2 n^2 \beta}{6} \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right] \quad (6.9)$$

其中 V_A 为相互作用能,其值为负表示是吸引作用, n 为颗粒内每 cm^3 中的分子个数, β 是一对分子在真空中相距 1 cm 时的相互作用能, a 为球形颗粒的半径, R 为两个球中心的距离。当两个颗粒比它们之间的距离大得多时,即 $a \gg h (= R - 2a)$,上式可简化为

$$V_A = -\pi^2 n^2 \beta \frac{a}{12h} = -\frac{Aa}{12h} \quad (6.10)$$

其中 h 是两个球表面之间的最近距离, $A = \pi^2 n^2 \beta$ 称为 Hamaker 常数,其值与组成分子间的极化率有关,如果分子极性较强,则 A 值一般较高。由式 (6.10) 可以看出,对于短距离内的球形颗粒,相互作用能与颗粒半径和 Hamaker 常数成正比,与距离成反比。

当球形颗粒的半径比其双电层的厚度大得多,而其表面电势又较低时,两颗粒间的排斥能 V_R 可表示为

$$V_R = \frac{1}{2} \varepsilon a \phi_0^2 \ln [1 + \exp(-\kappa h)] \quad (6.11)$$

其中 a 为颗粒半径, ε 为介质的介电常数, ϕ_0 为表面电势, κ 为双电层厚度的倒数, h 为两质点间的距离,对于乳状液,式 (6.11) 可以作为近似公式使用。

将 V_A 与 V_R 的作用综合起来考虑,可得到相互作用能曲线,其形式如图 6.7,由图

可见,在颗粒间距 h 较小时,有一个较高的能垒 V_m ,在 h 较大时,有一个次极小值 V'' .当质点进入次极小的距离,只发生可逆的聚集作用,而不会聚结;颗粒只有越过 V_m 的能垒之后才能发生聚结. Srivastava 和 Haydon^[20] 计算出用牛血清白蛋白稳定的石蜡油在水中的乳状液内油珠的相互作用能曲线,其数据如下: $a = 1.24\mu\text{m}$, KCl 浓度 $= 0.01\text{mol}/\text{dm}^3$, ζ 电势(代替 ϕ_0) $= 20\text{mV}$, Hamaker 常数 $A = 1.72 \times 10^{-20}\text{J}$, 得到 $V_m > 50 kT$, 其数值比液珠的平均平动能 kT 大得多,因而乳状液可以是很稳定的. 在 h 接近于 150\AA 处,出现次极小,约有几个 kT 的深度,在此处可以观察到单个油珠与聚集成对的油珠之间有一平衡,只要用很弱的机械力,就能使聚集的油珠很快地分开. 次极小的存在与液珠大小、电解质浓度、Hamaker 常数和表面(或 ζ) 电势有关. 但应指出,只有对于大液珠 ($> 1\mu\text{m}$), 次极小才是重要的,例如对直径为 $2\mu\text{m}$, $\phi_0 \approx 20\text{mV}$ 的石油醚油滴,次极小可达 $-8kT$. 这对颗粒比憎液溶胶大得多的乳状液的稳定性来说是很有意义的,因为乳状液的质点互相接近时,次极小处能量较低,聚集在此发生,液珠间连续相的液膜厚度相当于次极小处的距离,这就使得液珠不发生进一步聚结,由于此处颗粒间的吸引力较小,故聚集的液珠受到轻微的搅动即可分散开,这对于防止聚结是有利的.

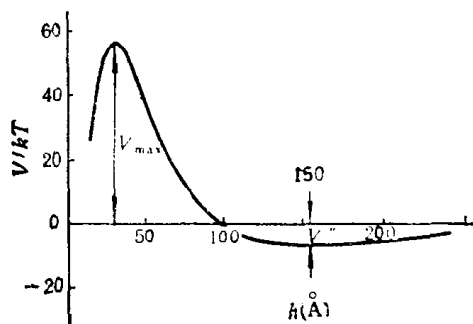


图 6.7 以牛血清白蛋白稳定的 O/W 乳状液中石蜡油珠的相互作用势能图^[20]

如果液珠较小,例如约 $0.1\mu\text{m}$,在 $V(h)$ 曲线上没有次极小出现,因而观察不到聚集作用. 若上述体系 $\phi_0 = 50\text{mV}$, KCl 浓度 $= 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$. V_m 还可以高到足以防止这些小液珠发生聚结. 但当 ϕ_0 降低, KCl 浓度增加, V_m 随之降低,在 V_m 降到 $20kT$ 时,可以观察到很慢的聚结过程发生,当 KCl 的浓度足够高时, V_m 降至零,聚结作用迅速发生. 聚结过程将基本为扩散作用所控制.

§ 6.3 乳状液的类型

乳状液的类型常常是实践中遇到的一个重要问题. 乳状液类型的鉴别常采用以下三种方法: (1) 染料法. 选择只溶于油相的染料,加入乳状液中. 若油为外相,则整个乳状液皆呈染料的颜色;若油为内相,则液珠是染料的颜色. 同样水溶性的染料亦类似. (2) 稀释法. 分别用一滴水和油与乳状液接触,容易和乳状液掺合的液体是外相. (3) 电导法. 导电性能好的乳状液是 O/W 型,反之为 W/O 型.

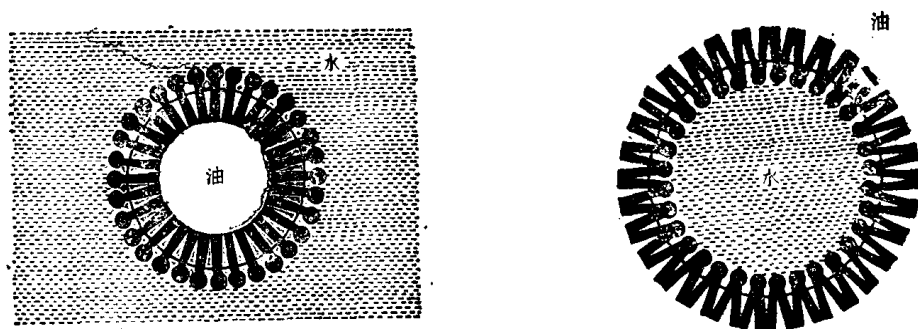
1. 有关乳状液类型的某些规则

某一体系将形成何种类型的乳状液,这与所用的乳化剂、油、水相的性质,相体积,温度等许多因素有关,其中最重要的是乳化剂的性质,在绝大多数情况下,乳化剂的性质与结构决定乳状液的类型.

人们对决定乳状液类型的因素的认识是有一个发展过程的. 在 1910 年, Ostwald^[21] 根据立体几何的观点提出“相体积理论”. 他指出,一堆相同半径的圆球作最紧密堆积时,

圆球占总体积的 74.02%。若将其运用于乳状液,则内相体积分数 $\phi > 0.74$ 时,将导致乳状液的破坏与变形。此说法有一定的实验基础。例如, Bhatnagar^[22] 发现,橄榄油在 KOH 水溶液中形成乳状液时,当碱浓度很低时 (0.001 mol/dm^3), 相体积规则适用。但是在实际的乳状液中内相的液珠大小是很不均一的。此外,在内相体积很大时,乳状液的液珠可被挤压变为多面体,外相的液体可以挤成薄的液膜。结果使得内相体积分数 ϕ 可以远大于 0.74。实际上能制得许多内相体积分数 $\phi > 90\%$ 的稳定乳状液,显然相体积理论是不能解释这些结果的。

Harkins^[23] 在 1917 年提出“定向楔理论”,即乳化剂分子类似一定向楔吸附在界面上而决定了乳状液的类型。用一价金属钠皂可得 O/W 型乳状液,而用高价金属皂则可得 W/O 型乳状液(如图 6.8 所示)。显然此处是几何因素起了重要作用。虽然在许多情



一元金属皂对 O/W 乳状液的稳定作用(“定向楔”) 二元金属皂对 W/O 乳状液的稳定作用(“定向楔”) 图 6.8

况下,一价金属皂能制备出 O/W 型乳状液,但也有例外,如银皂得出 W/O 型乳状液。二价金属皂通常能制备出 W/O 型乳状液,但改变温度、浓度等条件,有时也能得出 O/W 型乳状液。因而这个理论虽然在某些情况下可供参考,例如在一价皂稳定的乳状液中加入高价金属盐,可以使原乳状液变形,但总的说来,它没有抓住乳化剂本身性质这一要点,因而这个理论价值不大。

在决定乳状液类型的因素中,乳化剂溶解度规则具有较大的意义。这是一个经验规则。Bancroft^[24] 首先提出,若乳化剂在某相中的溶解度较大,则该相将是外相。后来又作了补充,认为一个界面膜有两个界面张力, $\gamma_{膜-水}$ 和 $\gamma_{膜-油}$,如果界面张力不同,膜就向张力高的那面弯去,这样可以减小这个面的面积,符合能量降低的原则。因而 $\gamma_{膜-油} > \gamma_{膜-水}$ 得到 O/W 型乳状液, $\gamma_{膜-油} < \gamma_{膜-水}$ 得到 W/O 型乳状液。这个从溶解度出发得出的规律较切合实际,因为它是从考虑乳化剂的化学性质出发,抓住了乳状液类型主要矛盾是乳化剂亲水或亲油性质这一关键问题。此外,溶解度问题还分别涉及油相与水相的性质与乳化剂的关系。Bancroft 提出的规律是比较正确而有概括性的规律。下面讨论进一步的发展。

2. HLB 值

决定乳状液类型的最主要因素是乳化剂的亲水亲油性质。在大量实验的基础上, Griffin^[25] 提出亲水亲油平衡 (hydrophile-lipophile balance 即 HLB) 这一概念,作为一种经验的指标来衡量表面活性剂的亲水亲油性质,称之为 HLB 值,并设计了一套测定 HLB 值的实验方法,有兴趣者可参考文献 [25,26]。HLB 值比较低,表示某表面活性剂

亲油性较强,若 HLB 值较高,则表示其亲水性较强。由经验得知,通常 HLB 值为 3—6 的乳化剂可得到 W/O 型乳状液,HLB 值为 8—18 的乳化剂可得到 O/W 型乳状液。

HLB 值显然与乳化剂的分子结构有关。Davies^[27] 把表面活性剂结构分解为一些基团,每一个基团皆对 HLB 值有一定的贡献,从实验中可得出各种基团的 HLB 数值,称之为 HLB 基团数(见表 6.2),将这些数值代入下式:

$$HLB = 7 + \sum(\text{亲水的基团数}) - \sum(\text{亲油的基团数}) \quad (6.12)$$

即可根据表面活性剂的结构计算出 HLB 值。

表 6.2 一些 HLB 的基团数

亲 水 的 基 团 数		亲 油 的 基 团 数	
-SO ₃ Na	38.7	$\left. \begin{array}{l} -CH- \\ -CH_2- \\ -CH_3 \\ =CH- \end{array} \right\} 0.475$	
-COOK	21.1		
-COONa	19.1		
-SO ₃ Na	11		
-N(叔胺)	9.4		
酯(失水山梨醇环)	6.8	- (C ₃ H ₆ O)-	0.15
酯(自由)	2.4	- (CF ₂)-	0.870
-COOH	2.1	- (CF ₃)	
-OH(自由)	1.9		
- (C ₂ H ₄ O)-	0.33		

多数表面活性剂,其亲油基皆由碳氢链组成,若亲油基的碳原子数为 m ,对于这些表面活性剂,式(6.12)可写为

$$HLB = 7 + \sum(\text{亲水的基团数}) - 0.475m \quad (6.13)$$

根据聚结速度理论,可以看出 HLB 值与形成乳状液类型的关系。聚结速度理论认为,制备乳状液时,将不相混溶的两种液相搅动或分散时,体系内水珠与油珠皆会形成,并在界面上吸附乳化剂。与此同时,液珠之间会互相接触,发生合并。如果水珠相互之间快速合并,水则成为连续相,最后形成 O/W 型乳状液。如果油珠之间快速合并,则油成为连续相,最后形成 W/O 型乳状液。例如两个油珠被水膜隔开,它们若发生合并,必须要克服能垒,其中包括与双电层组成有关的界面电势 ϕ_0 的贡献,以及代表为吸附乳化剂亲水部分所稳定的水膜之“水化作用”项 E_h 。对于被油膜隔开的两个水滴,能垒包括吸附分子的疏水部分(由 $-(CH_2)_m-$ 基团构成)的憎水作用。因而可分别得出两类液滴的合并速度:

$$\text{油滴合并速度 } v_o = c_o e^{-\left(\frac{B_o \phi_0^2 + \theta E_h}{RT}\right)}$$

$$\text{水滴合并速度 } v_w = c_w e^{-\left(\frac{B_w m \theta}{RT}\right)}$$

其中 θ 是乳化剂在界面覆盖的分数, m 为乳化剂中 CH_2 的个数, R 为气体常数, T 为绝对温度, B_o 与 B_w 为常数, $B_o \approx 0.24, B_w \approx 600^{1)}$, $c_o = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta_w} \phi_o$, $c_w = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta_o} \phi_w$ 。

1) 此处 B_o 和 B_w 的数值都是根据以 cal 为能量单位而导出的,因为许多文献和专著都采用如此导出的数值,故未根据 S.I. 单位制换算。

如果水与油的相体积浓度相同 $\phi_w = \phi_o$, 粘度相近 $\eta_w = \eta_o$, 则 $c_w = c_o$, 水滴合并速度与油滴合并速度之比 ν 为

$$\nu = \frac{v_w}{v_o} = e^{\left(\frac{0.24\phi_o^2 + \theta E_h - 600m\theta}{RT}\right)}$$

$$\ln \nu = \ln \frac{v_w}{v_o} = \frac{0.24\phi_o^2 + \theta E_h - 600m\theta}{RT}$$

$$\frac{RT}{600\theta} \ln \frac{v_w}{v_o} = \frac{0.24\phi_o^2}{600\theta} + \frac{E_h}{600} - m \quad (6.14)$$

改写 HLB 值计算公式 (6.13) 成为

$$\frac{HLB - 7}{0.475} = \frac{\sum \text{亲水的基团数}}{0.475} - m \quad (6.15)$$

比较 (6.14) 与 (6.15) 两式, 可得到

$$\frac{RT}{600\theta} \ln \frac{v_w}{v_o} = \frac{HLB - 7}{0.475}$$

$$\ln \frac{v_w}{v_o} = \frac{HLB - 7}{0.475} \times \frac{600\theta}{RT}$$

设 $\theta = 1$, 在 20°C 时, 则得

$$\ln \frac{v_w}{v_o} = 2.2(HLB - 7) \quad (6.16)$$

由式 (6.16) 可知, 若 $HLB < 7$, $v_w < v_o$, 表明油珠合并速度大于水珠合并速度, 形成 W/O 型乳状液的可能性大; 若 $HLB > 7$, $v_w > v_o$, 水珠合并速度大于油珠合并速度, 形成 O/W 型乳状液的可能性大。如果乳化剂盖满了液珠表面, $\theta = 1$, 乳化剂的 $HLB = 11$, 则 $\nu \approx 10^4$, 此时必形成 O/W 型乳状液。因此, 在实践中因不同目的制备不同类型的乳状液时, 以 HLB 值作为选择乳化剂的指标, 是有一定参考价值的, 表 6.3 中列出一些表面活性剂的 HLB 值。许多商品乳化剂的 HLB 值已在有关的书中列出^[23]。

表 6.3 一些商品乳化剂的 HLB 值

商品名称	化学成分	HLB
Span80	失水山梨醇单油酸酯	4.3
Span60	失水山梨醇单硬脂酸酯	4.7
Span40	失水山梨醇单棕榈酸酯	6.7
Span20	失水山梨醇单月桂酸酯	8.6
Tween85	聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	11.0
Tween80	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	15
Tween60	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	14.9
Tween40	聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	15.6
Tween20	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	16.7

一般认为 HLB 值有加合性, 例如将 20% Span 80 ($HLB = 4.3$) 与 80% Tween 40 ($HLB = 15.6$) 掺合在一起, 该混合物的 HLB 值应为

$$0.2 \times 4.3 + 0.8 \times 15.6 = 13.3$$

此法计算得出的数值与实验测定的结果虽有一些偏差, 但很少大于 1—2 HLB 单位, 对于大多数体系, 其偏差小于此数值, 因而加合性规律可以运用。若要乳化给定的油-水体

系,则可以用一对 HLB 值相差较大的乳化剂按不同比例复配,以试验最适宜于该体系的 HLB 值,哪一个配方所得的乳状液最稳定,即表明在此 HLB 值下乳化效率最高,按该配方的混合比例可计算出对应的 HLB 值,可根据此 HLB 值作为标准,选用其它品种的乳化剂,因为即使有合适的 HLB 值,乳状液的稳定性仍与所用的乳化剂有关,例如都是在 HLB 值为 12 的条件下。Span80 和 Tween40 复配的混合乳化剂制得的 O/W 型乳状液比 Span20 和 Tween20 的混合乳化剂的要稳定,因为前者的分子间作用力更强,有更紧密的排列。图 6.9 可以说明上述情况,它表示某一特殊乳状液与 HLB 的关系。图中之钟形曲线(以○表示)代表用指定的一对活性剂以不同比例掺合后所得出的一系列乳状液的稳定性。自图中可以看出高峰之处在 12,而图中之垂直线(以●表示)代表用种类不同,但 HLB 值皆为 12 的混合乳化剂所得之结果。显然有些混合乳化剂的效率比原来效率最高的混合剂还高,有的则较低。改变品种,直至找到效率最高的一对(位置最高的●点),此为最佳配方。

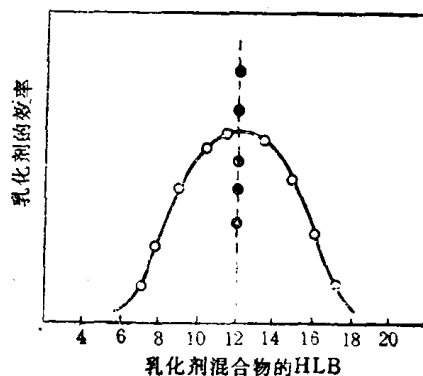


图 6.9 测定某一乳状液的 HLB

在制备乳状液时,不仅乳状液的类型不同,要求 HLB 值不同的乳化剂,同时油相的性质不同,对 HLB 值的要求也很不相同,由实验可得出不同油类在乳化时所要求的 HLB 值,其数值如表 6.4 所示。

表 6.4 乳化各种油所需的HLB值

油 相	W/O 乳状液	O/W 乳状液
棉籽油	—	5—6
石油	4	7—8
蜂蜡	5	9
石蜡	4	10
烧碱矿物油	4	10
硅油	—	10.5
芳烃矿物油	4	12
羊毛脂(无水)	8	12
煤油	—	12
C ₁₀ —C ₁₃ 醇	—	14
二甲苯	—	14
苯	—	15
苯二甲酸二甲酯	—	15
月桂酸	—	16
油酸	—	17
硬脂酸	—	17

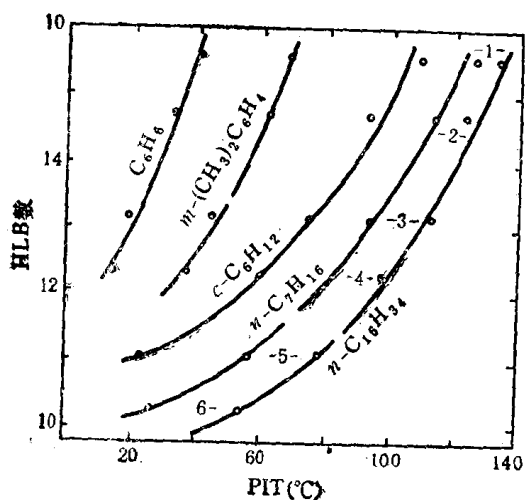
当油相为混合油时,其所需的 HLB 值也可以用加和的规则,当油相化学性质差别较大时可能偏差较大。但在实际应用时按此规律来选用乳化剂还是很有帮助的。

3. PIT方法

Shinoda^[29] 在研究非离子表面活性剂做乳化剂所形成乳状液的类型时发现: 对给定

的油-水体系,有确定 HLB 值的同一乳化剂在不同温度下分别可得到两种不同类型的乳状液。这是由于非离子表面活性剂有一特点,即它的亲水亲油性质随温度变化十分明显。其亲水基的水化度随温度升高而降低,在低温下,它能形成 O/W 型乳状液,而在高温下则形成 W/O 型乳状液。对于给定的体系,每一非离子表面活性剂存在一相转变温度 PIT (Phase Inversion Temperature), 在此温度下该表面活性剂的亲水亲油性质刚好平衡, 低于此温度体系形成 O/W 型乳状液, 高于此温度体系形成 W/O 型乳状液。Shinoda 提出以 PIT 方法(又称 HLB 温度)作为非离子表面活性剂 HLB 的指示法。这表明在此具体情况下,乳化剂的 HLB 值是温度、油的类型及表面活性剂性质的函数。PIT 是乳状液的一个特有性质,添加剂对溶剂的影响,混合乳化剂或混合油的影响,温度的影响等都可在 PIT 中得到反映。

HLB 值的方法与 PIT 方法是相互有关的,当油的类型、温度、乳化剂等条件都给定,二者之间可互相变换,图 6.10 表示各种不同油相的 HLB 值与 PIT 的关系。由图中



1. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17.7}\text{H}$
2. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14.0}\text{H}$
3. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9.6}\text{H}$
4. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.4}\text{H}$
5. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6.2}\text{H}$
6. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{3.1}\text{H}$

图 6.10 不同非离子表面活性剂 (1.5%) 稳定的 O/W (1:1) 乳状液的 HLB 值与 PIT 之间的关系

可知,对含有聚氧乙烯链的非离子表面活性剂,其 HLB 值高者相转变温度亦高。在各条曲线的左上方区域是 O/W 乳状液的形成区,即降低温度与增加 HLB 值皆有利于 O/W 型的生成。在曲线右下方是形成 W/O 型的区域,升高温度,降低 HLB 值有利于形成 W/O 型的乳状液。这些关系对于确定类型与制备用非离子表面活性剂所稳定的乳状液是有指导意义的。例如希望制备稳定的乳状液,对于 O/W 型,应选择其 PIT 高于该乳状液保存温度 20—60°C 的非离子表面活性剂作乳化剂;对于 W/O 型,乳状液则应选择其 PIT 低于该乳状液保存温度 10—40°C 的非离子表面活性剂作乳化剂。

4. 固体的润湿性

对于固体粉末稳定的乳状液,其类型与固-液界面的性质,特别是与油水两相对固体的润湿性有关。Reinders^[30] 的研究指出,固体粉末在两种不相混溶的液相中的分配与固、油、水的三个界面张力有关,设固-水界面张力为 γ_{sw} , 固-油界面张力为 γ_{so} , 水-油界面张力为 γ_{wo} , 三者之间的关系可能出现三种情况:

(1) 若 $\gamma_{so} > \gamma_{wo} + \gamma_{sw}$, 则固体完全留存在水中。

(2) 若 $\gamma_{sw} > \gamma_{wo} + \gamma_{so}$, 则固体完全留存在油中。

(3) 若 $\gamma_{wo} > \gamma_{sw} + \gamma_{so}$, 或三个张力中没有一个是大于其它二者之和,则固体留存在水-油界面上。

只有界面张力的关系符合第三种情况者,固体方能作为乳化剂。当固体留存于水-油界面上并保持一定的接触角时,此接触角的大小决定了乳状液的类型(见图 6.11)。当固体

在界面平衡时,有以下关系(参见第十一章):

$$\gamma_{s,o} - \gamma_{s,w} = \gamma_{w,o} \cos \theta \quad (6.17)$$

其中 θ 为固体与水的接触角,若水润湿固体表面, $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$, 则表明 $\gamma_{s,o} > \gamma_{s,w}$. 按照能量最低原则, 固体有较大的固-水界面比较稳定, 结果在界面上的固体大部分浸入水相, 形成 O/W 型乳状液(图 6.11 a). 若水不润湿固体表面, $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$, 则表明 $\gamma_{s,o} < \gamma_{s,w}$, 结果在界面上固体大部分浸入油相, 形成 W/O 型乳状液(图 6.11 b).

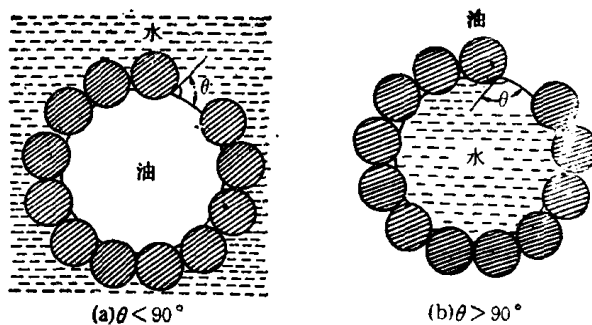


图 6.11 固体粉末的润湿性对乳状液类型的影响

§ 6.4 乳状液的破坏

1. 聚集与聚结速度

乳状液的破坏过程通常分为两步, 第一步是分散的液珠互相接近聚集成团, 第二步是团中的液珠聚结成为较大的液滴, 与此相对应, 乳状液中的液珠数目随时间增加不断减少. 测定液珠数目或液珠体积变化的速度, 可以作为判断乳状液稳定性的一种方法, 因为乳状液的破坏是与液珠的聚集和聚结速度直接有关的.

Van den Tempel^[31] 将 Smoluchowski 的憎液溶胶聚沉理论用于乳状液, 他认为, 乳状液的稳定性可用乳状液质点数随时间的变化来表示. 对单位体积内起始质点数为 n_0 的乳状液, 经过时间 t , 其总质点数变为 n , 后者可表示为

$$n = n_1 + n_f m \quad (6.18)$$

其中 n_1 为单个液珠数, n_f 为聚集体的个数, m 为聚集体中单独颗粒的平均值. 式中前一项数值仅与液珠的聚集速度有关, 后一项数值与聚集和聚结速度皆有关. 若用 $t=0$, $m=2$ 的边界条件解速度方程, 式(6.18)则可表示为

$$n = \frac{n_0}{1 + K_f n_0 t} + \frac{K_f n_0^2 t}{(1 + K_f n_0 t)^2} \left[\frac{K_f n_0}{K_c} + \left(1 - \frac{K_f n_0}{K_c} \right) e^{-K_c t} \right] \quad (6.19)$$

其中 K_f 是聚集常数, 约为 $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, K_c 是聚结常数. 在式(6.19)中, 第一项代表时间 t 时乳状液中单个液滴数, 而后一项是聚集成团的颗粒数, 它反映颗粒的聚结作用, 因而与 K_c 有关, 在考虑颗粒发生聚沉时, 这是乳状液与溶胶的不同之处. 由上式可知 K_c 对乳状液稳定性的影响, 如果 $K_c \rightarrow \infty$, 代表即时聚结, 式(6.19)中第二项为零, $n = \frac{n_0}{1 + K_f n_0 t}$. 若 $K_c = 0$, 则 t 取任何值时, 皆 $n = n_0$, 即不发生聚结. 若在 $0 < K_c < \infty$

的情况下, 式(6.19)可以反映出颗粒浓度变化对聚结速度的影响, 能够较好地解释不同情况下的实验结果. 下面是两种情况.

发生聚集的浓乳状液 因起始颗粒浓度 n_0 很大, $K_f n_0 t$ 可以比 1 大许多, 对于实际体系 K_c 远小于 1, 约为 10^{-3} s^{-1} , 故 $K_f n_0 / K_c \gg 1$, 此时式(6.19)可简化为

$$n = \frac{n_0}{K_c t} (1 - e^{-K_c t}) \quad (6.20)$$

由式(6.20)可知,在浓乳状液中,乳状液液珠数目的变化与聚集速度无关,只由聚结速度决定。影响聚结常数 K_c 的因素直接影响乳状液的稳定性,通常 K_c 的数值较小时 ($K_c \approx 10^{-6} \text{s}^{-1}$) 乳状液较稳定, K_c 值较大时 ($K_c \approx 10^{-3} \text{s}^{-1}$) 则不稳定。

稀的乳状液 此时 $K_c n_0 / K_c \ll 1$, 经过一定时间后 $K_c t \gg 1$, 式(6.19)后一项可以略去,简化为

$$n = \frac{n_0}{1 + K_f n_0 t} \quad (6.21)$$

此时体系中颗粒数目的变化与聚结速度无关,只由聚集常数 K_f 决定。式(6.21)与 Smoluchowski 的溶胶快聚沉公式相同,由此可知,

$$K_f = 8\pi D R \quad (6.22)$$

其中 D 为颗粒的扩散系数, R 为颗粒半径。若液珠不发生形变,扩散系数可表示为

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (6.23)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, η 为介质粘度。代入式(6.22)可得:

$$K_f = \frac{4kT}{3\eta} \quad (6.24)$$

由式(6.24)知,温度升高,聚集加快,介质粘度增大,则不利于聚集。

Davies 和 Rideal^[32] 提出,乳状液液珠的平均体积随时间的变化与聚结作用的势垒有关,他们将 Smoluchowski 公式[式(6.21)]用液珠的平均体积表示,并引入一聚结势垒项,则可得到

$$\bar{v} = \bar{v}_0 + 4\pi D R_0 \phi t e^{-\Delta G_c / kT} \quad (6.25)$$

其中 \bar{v}_0 和 \bar{v} 分别为在起始时和时间 t 时液珠的平均体积, ϕ 为内相体积分数, R_0 为碰撞半径,它等于液滴半径 R 的两倍, ΔG_c 为聚结势垒。如果液滴由离子型表面活性剂所稳定,则可根据表面电势 ψ_0 来考虑势垒的大小:

$$\Delta G_c = B \psi_0^2 \quad (6.26)$$

其中 B 为一常数,其数值与液珠的半径有关。例如对于用油酸钠稳定的 O/W 型乳状液,在 50 d 内液滴平均体积增加了 43 倍,其势垒大约为 $11 kT$ 。

Hill 和 Knight^[33] 认为,两个液珠发生聚结的几率是它们体积和相对速度的函数,他们得出乳状液表面积 A 的倒数随时间的变化呈线性关系。

2. 破乳的微观机理

破乳过程的关键步骤是液滴间液膜的消失。从两个液珠的相互作用来观察破乳的机理,实验表明两个液珠合并时,可分为两步:(1)夹在两液珠间的液体介质排液,使液珠之间的液膜变薄;(2)薄液膜破裂。

当两个小液珠相互接近时,表面被压向液珠,但仍保持着凸形,两个液珠最接近之处是在它们的中心线上,此处液膜最薄,只要夹在两个液珠之间的液体一排出,液珠即在该处发生破裂。自纯液体的液滴寿命的测量发现,液珠的合并受微量的杂质和偶然振动等

许多不确定的外界因素所影响。当加入表面活性剂后,两个小液珠相互接近时,在液珠之间形成平的液膜薄层,如同泡沫中两个相邻气泡之间的液膜,此时气-液-气薄膜与液₁-液₂-液₁薄膜的性质及其稳定性有许多共同之处。

平液膜排液的规律可用液膜厚度随时间的变化来表示,其关系如下:

$$\frac{1}{h_2^2} - \frac{1}{h_1^2} = B(P_H - P_D)(t_2 - t_1) \quad (6.27)$$

其中 h_2 与 h_1 分别为时间 t_2 , t_1 时的膜厚度, B 为一常数, 与液体的粘度有关。 P_H 为静压力, 包括作用在膜上的重力和由膜边界的曲率而引起的毛细抽吸力, 在 P_H 作用下, 液膜将变薄。 P_D 为楔压 (disjoining pressure), 它是一种垂直作用于单位液膜表面上的力, 为区别作用在液膜平面内的表面张力, 有时称它为第二种表面张力, 根据 Derjaguin 和 Kussakov 的规定, 楔压对抗液膜变薄时具有正值。

Scheludko^[34] 的实验表明, 当液膜厚度大于 1000 Å 时, $P_D = 0$, 液膜变薄的速度由 P_H 决定。当液膜厚度小于 1000 Å 时, P_D 的作用变得显著。楔压来源于三种作用力, 一是液膜的两个带电表面之间的电排斥力 P_e , 二是与吸附层分子空间阻碍作用有关的短程排斥力 P_s , 这两种力皆阻碍液膜变薄。三是膜分子之间的 van der Waals 吸引力 P_A , 它有利于液膜变薄。楔压 P_D 可表示为

$$P_D = P_e + P_s + P_A$$

当 $P_D > 0$ 时, 膜的两表面之间是排斥力占优势。由式 (6.27) 可知, 当 $P_H = P_D$ 时, 使液膜变薄的力与对抗液膜变薄的力相等, 此时, 液膜厚度不再变化, 成为具有一定厚度的亚稳态膜。从热力学考虑, 因为小液珠有很大的相界面, 相对于大块相来说仍是不稳定的。一些因素, 如热涨落、机械振动等会使膜失去这种亚稳态的平衡, 而导致膜的破裂。

Scheludko^[35] 的实验发现, 统计的结果表明, 平液膜要达到一临界厚度时才发生破裂。他认为这种破裂是由于热运动引起膜的两个表面产生正弦波动, 这种波动被 van der Waals 引力加强, 使得两个表面变得有规则地起伏不平, 膜的厚度很不均匀, 两波峰之间的液膜厚度较大, 两波谷之间的液膜较薄, 通常破裂是发生在膜的最薄处。Radoev 等^[36] 得出膜发生破裂的临界厚度 h_c 为

$$h_c = 0.044 \frac{A^{\frac{2}{5}}}{\eta^{\frac{1}{5}} \gamma^{\frac{3}{10}} V^{\frac{1}{5}}} \quad (6.28)$$

其中 A 为 Hamaker 常数, γ 与 η 分别为膜的表面张力及粘度, V 为液膜变薄的速度。

若综合考虑所有在膜上起作用的力, 可以得出膜的总势能随液膜厚度变化的关系, 如图 6.12 所示, 图中总势能 V_T 用黑线表示, V_E 代表膜的两个表面双电层间的排斥能, V_V 为 van der Waals 吸引能, V_S 是空间阻碍产生的势能, V_H 是与静压有关的势能。 V_T 为 V_E , V_V , V_S , V_H 之和。 D 处为排液膜区, 最高点 B 为势垒。曲线有两个极小值, C 点为次极小, 相应的膜厚度约为 $10-10^3$ Å, 称为第一黑膜或普通黑膜, 它的出现与膜的电性质有关。 A 点为主极小, 相应的膜厚度更小, 约为双分子吸附层及其溶剂化层的厚度, 即数十 Å, 称为第二黑膜或 Newdon 黑膜, 它的存在是与吸附膜中分子间空间阻碍所产生的排斥作用有关。若膜的厚度再减小, 膜的势能将迅速提高, 因而第二黑膜是比较稳定的。上述两种平衡黑膜的寿命长短, 在很大程度上取决于吸附分子层的性质, 通常溶液中没有足够浓度的表面活性剂以形成饱和的吸附膜, 液膜将不能稳定, 因而欲得到稳

定的液膜，表面活性剂在溶液中的浓度至少应与临界胶团形成浓度 cmc 相当。

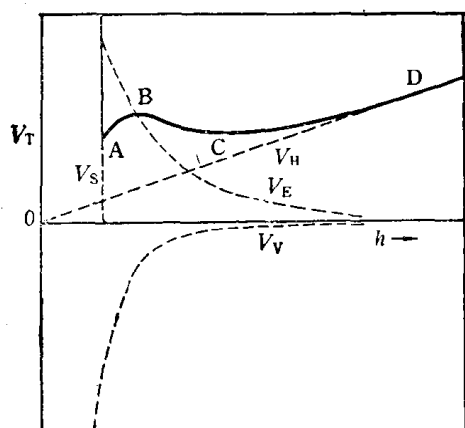


图 6.12 总势能 V_T (黑线) 与膜厚度 h 的关系^[37]

3. 破乳方法

在生产与生活中，我们常会遇到需要破乳的实际问题。例如，工业污水中常含有许多有机物的油珠需加回收，以避免环境污染和浪费。再例如，从洗羊毛的废液中回收羊毛脂需破坏这些 O/W 型的乳状液。又如含水原油是 W/O 型乳状液，在炼制前必须将水脱出，否则将会引起炼厂设备的腐蚀。

破乳的原则是将乳状液稳定的因素除去，下面略述通常采用的一些方法。

加表面活性剂破乳 这是近年来大量采用的破乳方法。作为破乳剂用的表面活性剂应具有两个特点：一是具有较高的表面活性，能将原乳状液中的乳化剂从界面上顶替下来或部分顶替下来。二是它不能在界面上形成牢固的膜。目前在含水原油破乳时，较多地采用聚氧乙烯与聚氧丙烯的嵌段共聚物或无规共聚物，其分子量可由数千至百万。国内常用的破乳剂皆属于此类化合物，它们具有较高的表面活性，一般使用 50—100 ppm 的浓度，可使原油的界面张力由 20—30 mN/m 降至 2—4 mN/m。这表明，它们具有强烈的吸附性能，在很低的浓度下也能将原油中油-水界面上的成膜物质置换出来，但由于它们形成的界面膜强度一般很差，因而导致原油乳状液很快地破坏。这类破乳剂的另一优点是不仅在高温，而且在低温皆有很好的破乳作用^[38a]。其中特别是分子量由几十万至上百万的聚氧乙烯与聚氧丙烯无规共聚物，它除了在芳烃中有一定的溶解度外，即不溶于油，也不溶于水，但它具有很高的表面活性，很易吸附在界面上形成不溶物的单分子层，几乎整个分子都以伸展的方式平卧在油-水界面上，因疏水基的相互作用力很弱，膜的强度很差，故不论对于 W/O 型还是 O/W 型乳状液，它皆表现出很好的破乳作用。特别在与醇（尤其是碳链长度适中的丁醇或戊醇）复配的情况下，还可大大提高破乳的效率^[38b, 38c]。

加入的表面活性剂有时会与原乳化剂形成复合物，改变了界面膜的性质，从而使乳状液破坏，例如表面活性剂与蛋白质类乳化剂常可能有这种作用，在以牛血清蛋白稳定的乳状液中加入正离子表面活性剂， β 酪素乳化剂遇到某些非离子表面活性剂，皆使界面膜的粘弹性降低，从而导致破乳。

破坏乳化剂 这是一类使稳定乳状液的乳化剂遭到破坏的方法。最常采用的是化学反应法，例如以脂肪酸皂作为稳定剂的乳状液，可加入酸，使乳化剂转化为表面活性很小的脂肪酸，从而使乳状液破坏。此外，对于一些天然产物及大分子物质作稳定剂的乳状液，可采用一种新方法，即微生物破乳法。其原理是，某些微生物通过消耗表面活性剂得以生长，并对乳化剂起生物变构作用致使乳状液破坏。

加电解质 对于主要靠扩散双电层的排斥作用而稳定的稀乳状液，加入电解质后，可以压缩其双电层，有利于聚结作用的发生。一般带有与外相表面电荷符号相反的高价反离子有较好的破乳效果，破乳时使用的电解质浓度都较大。

外加电场 乳状液液珠一般都带有一定的电荷,通过电场的作用,可诱导聚结过程发生.对于 O/W 型乳状液,在几百 V/m 的场强下,液珠的迁移速度约为 $100 \mu\text{m/s}$,在液珠迁移的通路插入一半透性栅栏,液珠经过时在上面浓集,相互之间立即发生聚结或铺展在栅栏表面上.对于 W/O 型乳状液,因油介质的导电性很差,要求高电场强度.不同大小与不同荷电量的水珠在电极间运动的速度不同,它们会相互碰撞,从而导致聚结.此外,水珠在运动时会发生形变,使界面上吸附物的分布变得不均匀,这也有助于发生聚结.当场强高于某一临界值时,水珠像一串珠子似的排列成行,此时聚结非常迅速地发生,而且一步完成.这可能是由于场强很高时水珠可越过油膜放电的结果.临界电压的数值与乳化剂的浓度有关,通常为几千 V/cm.

其它方法 凡是促进液珠之间发生聚结的各种因素在一定程度上皆能导致乳状液破坏,常用的一些物理方法有以下几种.

加热可导致乳状液液珠的平均动能增加,使界面膜的粘度下降,界面膜中分子排列松散,这些皆能促使乳状液聚结.因此,加温有时可以作为破坏乳状液的一种手段.特别是对于以非离子表面活性剂稳定的 O/W 型乳状液,升温时乳化剂的亲水性降低,温度升至相转变温度时,乳状液很快破坏.反之对于非离子表面活性剂所稳定的 W/O 型乳状液,降温至相转变温度,乳状液也能很快破坏.

过滤是另一类重要方法.例如,有时可将乳状液通过多孔性固体物质,由于固体表面对乳化剂有很强的吸附作用,使乳化剂由油-水界面转移到固-液界面,从而导致乳状液的破坏.又如有时可利用油水两相对过滤物质的不同润湿性,如果固体过滤物质能被分散相所润湿,这种固体就可以作为液珠聚结的场所,利用它可将已聚结的液体分离出.

离心分离法也可以很有效地分离乳状液.在离心场力的作用下水珠会挤压在一起,从而促使液珠聚结.离心场愈强,液珠聚结得愈快.例如,从飞机的燃料油中分离出其中的水珠,常采用此方法.

§ 6.5 多重乳状液

近年来,多重乳状液(尤其是 W/O/W 型乳状液)的研究引起了很大兴趣,主要集中在它们的制备、稳定性及药物和分离技术的应用等方面^[56].

1. W/O/W 多重乳状液的制备

首先选用亲油性的乳化剂制备一稳定的 W/O 型乳状液,称之为原始乳状液(primary emulsion).然后再用适于生成 O/W 型乳状液的乳化剂,在水中乳化上述原始乳状液,经缓慢地搅动可得到 W/O/W 型多重乳状液.应该注意,在制备多重乳状液的过程中的最后一步,即将 W/O 乳状液进一步乳化为 W/O/W 乳状液时,应在临界的条件下进行,过分地搅动会引起多重乳状液液滴的聚结,因而不能用超声波或高切力的混合方式进行乳化.

多重乳状液的内部水滴及油滴的大小分布都可用图 6.2 的分布曲线来表示,它们与选用的乳化剂和制备的技术有关.使用不同的乳化剂可得出不同分布的 W/O/W 型乳状液.

Florence 和 Whitehill^[39] 用十四酸异丙酯为油相,以 5% 的 Span 80 为乳化剂制得 W/O 型原始乳状液,然后用各种不同的乳化剂制备多重乳状液,根据内部水珠的不同情况,他们观察到三种类型的多重乳状液。

(1) 用 2% 的 Brij 30 [聚氧乙烯(4)月桂醇醚]作为多重乳状液的乳化剂,得到 A 型:多重乳状液中的油滴中只含有一个大水滴,而且两者体积相近,即一个水滴几乎占满了整个油滴。

(2) 用 2% 的 TritonX-165 [聚氧乙烯(16.5)辛基酚醚]作为多重乳状液的乳化剂,得到 B 型:油滴内仅含有少量的小水珠(如图 6.1 所示)。

(3) 用 3:1 的 Span 80 和 Tween 80 的混合乳化剂制备多重乳状液,得到 C 型:油滴中全部堵塞满了大量的小水珠。

虽然所有的多重乳状液可能都包含有上述三种类型的液珠,但其中总有一种类型占优势,因而据此可把 W/O/W 型多重乳状液划分为 A, B, C 三类。其中类型 C 在成药中最为重要,经验表明,在制备多重乳状液时,如果选用的表面活性剂降低界面张力的效果小,可能较多地形成 C 型多重乳状液,但是使用这种乳化剂有时会引起聚结,使得内部液珠的大小分布发生变化。

Matsumoto 等^[40]的实验表明,欲制得油滴的体积分数大于 0.9 的多重乳状液,即形成很浓的 W/O/W 乳状液,则在制备原始乳状液时,所用的亲油性表面活性剂量必须比第二次乳化时所用的亲水性表面活性剂量大 10 倍。这可能是当第二次乳化制备 W/O/W 多重乳状液时,亲水性表面活性剂在外相水中的浓度较大,会形成胶团将油滴内的亲油性表面活性剂加溶到外部水相去或与其形成混合胶团,使亲油性表面活性剂从内部水珠表面的吸附层和从油相中迁移到外部水相,这种迁移量是相当高的,因而往往在第二次乳化过程中会引起内部水滴表面上的油层破裂。加大亲油性表面活性剂的用量可以使上述因素的影响降低。

此外,在用混合表面活性剂作为乳化剂来制备原始乳状液时,在制备多重乳状液时,亲水性的表面活性剂有可能从内部水滴扩散到外部水连续相中去,从而改变了原混合乳化剂在水珠界面上的比例,最终也会影响多重乳状液的稳定性。

2. W/O/W 多重乳状液的稳定性

多重乳状液是热力学不稳定体系,它力图缩小其内部,外部液滴的界面面积使体系的自由能降低。其方式可以有以下几种:(1)外部油滴聚结成更大的油滴;(2)内部小水珠发生聚结,使体积变大;(3)内部水珠被赶出油滴,使油滴中的水珠数目减少,甚至为零;(4)内部水珠通过油相逐渐扩散,使体积不断缩小直至最后消失。在实际体系中,上述过程可能皆有之。

若从降低体系表面自由能的角度考虑,W/O/W 乳状液中,油滴聚结会引起体系自由能较大的改变。实验表明这种聚结经常有多重乳状液制备后的数周内尤为明显,例如十四酸异丙酯的油滴,在头三周内其平均半径不断增加,后来保持不变,而油滴内部的水珠没有发生聚结。看来这些内部水珠的聚结对体系自由能的降低的贡献较小,它们聚结与否对油滴平均半径的变化无多大影响。

另一个主要的破坏机制是内部水珠被赶出油滴与外部水相合并,它可以减少因内部

水珠存在而增加的自由能。在上述三种类型多重乳状液中，A与C型的内部水珠在油滴内占的体积分数高，内部水珠所形成的油-水界面积也大。B型则正相反，因而B型的多重乳状液比A与C型更稳定。A型的稳定性较低，它的油滴内只包有一个大水珠，在这一水珠被赶出油滴的过程中，水珠的消失速度比B型快得多。

内部水珠的缩小，显示出水的渗透流动，这是因为在W/O/W乳状液的油滴中有水珠存在，包在外面的油层相当于一个半透膜，渗透作用在不同的情况下可使内部的水珠收缩或胀大。对多重乳状液中的水在油中的扩散系数 D_w 作近似的计算，得出水在十四酸异丙酯中 D_w 为 $5.15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[39]，此数值与非离子型或离子型表面活性剂形成的反胶团在油中的扩散系数数值(约为 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)相近，却远比水在己烷等油相中的扩散系数(约为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)要小得多。这一实验事实说明在多重乳状液中，水可能是靠反胶团的形成使其通过油层的，这个过程使得内部水珠逐渐变小。

对多重乳状液的稳定性作一估计是较为困难的，不能简单地把它看成是一个W/O的乳状液被分散为另一个O/W的乳状液，因为悬浮在水中的油滴中又有水珠存在，水可以透过油层渗透，表面活性剂有可能发生迁移，情况比通常的乳状液要复杂得多。多重乳状液的稳定性问题仍有待于更多地研究。Kavaliunas和Frank^[41]认为，液晶相的形成与某些多重乳状液的稳定性有关，也许由此可以找到界面分子结构与稳定性关系的解释。

3. 多重乳状液的替换物

如上所述，多重乳状液的稳定性是较突出的问题，若能有一种替代的体系，既能保持多重乳状液靠油层使水珠与水连续相隔离从而起到阻碍迁移的作用，又具有更好的稳定性，使内部水珠或外部油滴保持不变，采用含有聚合物所形成的水凝胶来代替水相可以达到此目的。通常这种替代体系可以由两种不同的方法制得，即分别用凝胶代替内部水相或外部水相(水连续相)。第一种方法是制备凝胶微相/O/W的体系。例如，以6%的丙烯酰胺与2%的N,N-甲撑双丙烯酰胺的溶液作为水相，制成W/O型乳状液，受到25 mrad的 γ 射线照射后，得到凝胶化的聚丙烯酰胺在油中的分散体系，然后将其在亲水的表面活性剂溶液中(2%的Triton X-165或3:1的Span 80: Tween 80的混合乳化剂)再分散，最终得到聚丙烯酰胺凝胶/O/W的乳状液。这种替代体系可以在医药上作为多重乳状液的药剂，在体内既稳定，又能缓慢地释放药物。Hashida^[42]作了对比试验，5-氟脲嘧啶释放出一半剂量，在水溶液中为1 h，在W/O/W多重乳状液中约为3 h，而在凝胶微相/O/W的乳状液中约为7 h，显然后者要慢得多。第二种方法是制备W/O/凝胶的体系。例如将W/O型原始乳状液，在用氧化二氮饱和并含有聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物的表面活性剂水中，制得W/O/W多重乳状液，再用 Co^{60} 照射，外相水的粘度逐渐提高到胶凝点，最后形成W/O/凝胶体系。其优点是长久放置也不会分层。它与水混合时，外部凝胶体积会胀大。W/O的液滴逐渐从凝胶中释放出来。上述两种替代体系在药物使用上是很有意义的。

泡 沫

§ 6.6 多面体泡沫

泡沫是气体分散在液相中的一种分散体系。当气泡为较厚的液膜隔开,且为球状时,这种泡沫称为球体泡沫,就象内相是气体的乳状液。但在通常情况下,作为分散相的气体的体积分数非常高,气体被网状的液体薄膜分隔开,各个被液膜包围的气泡为保持压力的平衡而变形成为多面体,这种泡沫称为多面体泡沫。它们可自发地由球体泡沫经充分排液后形成。通常所讨论的泡沫是指后一种泡沫。

多面体泡沫为保持其力学上的稳定,总是按一定的方式相交,例如三个气泡相交时互成 120° 最为稳定(见图 6.13 A),其交界处称为 Plateau 边界^[43],它在气泡之间的排液过程中起着渠道和储存器的作用。

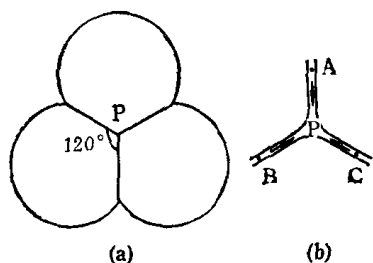


图 6.13 气泡的交联与 Plateau 边界

在泡沫中虽然作为连续相的液体占的体积分数很小,但能否形成泡沫或决定泡沫稳定性的主要因素皆与液相的物理化学性质有关,仅靠一种纯液体要形成稳定的泡沫是很困难的,通常需加入第三种物质,一般是表面活性物质,才能形成泡沫,这种具有较好起泡性能的物质称为起泡剂。通常它们的水溶液具有较低的表面张力。如烷基硫酸钠,烷基苯磺酸钠等就是较好的起泡剂。应指出,起泡剂是在搅拌或鼓泡的条件下有较好的起泡能力,但形成的泡沫寿命未必长久。为了形成稳定的泡沫,通常还需加入一些助表面活性剂,使已形成的泡沫更加稳定,该类物质称为稳泡剂,例如月桂酰二乙醇胺等。

与形成稳定乳状液的条件有许多相似之处,要得到稳定的泡沫关键是要形成有一定机械强度的气-液界面膜。因此一些蛋白质,天然大分子不单是很好的乳化剂,也是很好的泡沫稳定剂。

§ 6.7 泡沫的稳定与破坏

1. 泡沫体系的不稳定性

泡沫是由液体将大量流动性很高的气体隔开的分散体系,它们有大的气-液界面,为热力学不稳定体系,因而泡沫会自动破坏,泡沫不稳定的原因主要是液膜的排液,膜的破裂及气体的扩散。

排液 由于气体的比重比液体的小得多,最初从溶液中吹气得到的泡沫总是浮在溶液之上,刚形成的泡沫带有较厚的液膜,但在重力作用下厚膜很快变薄。同时,因 Plateau 边界处曲率较大,根据 Laplace 公式可知,液膜在边界处 P 点的压力小于它周围的三个平膜 A, B, C 处的压力(见图 6.13 b),因此液体将自 A, B, C 三处流向 Plateau 边界,这种毛细抽吸作用也促使液膜变薄。液膜继续变薄过程中的受力情况在 § 6.4 中已讨论,如果膜的楔压不足以对抗膜的变薄,则膜厚度降低到一临界值时就会破裂。

膜破裂 泡沫的薄液膜表面的能量很高,例如面积为 100 cm^2 ,厚度为 10^{-4} cm 的液膜,其体积只有 10^{-2} cm^3 ,而它作为一个球形液滴,表面积仅为 0.2244 cm^2 ,若液体的表面张力为 50 mN/m ,将此液滴转变为泡沫,体系的能量将增加到 10^{-3} J 。因而泡沫是热力学不稳定的体系,它有自发破裂降低体系能量的趋势。

de Vries^[44] 计算出在薄膜上形成一个小孔所需的活化能为 γh^2 , 此处 γ 为表面张力, h 为膜厚度。可以看出,破孔形成的活化能随液膜变薄而降低。对于很薄的膜,此活化能可降低到分子动能的大小,约为几个 kT 。由于热的涨落可使薄液膜的厚度变得不均匀,膜的最薄处低于一临界值时,破裂即在该处发生。

若表面出现小孔时,表面能完全转变为膜破裂的动能,小孔扩大的速度 u 可表示为^[45,46]

$$u = \left(\frac{2\gamma}{h\rho} \right)^{0.5} \quad (6.29)$$

其中 h 为膜厚度, γ 为表面张力, ρ 为液体密度,式(6.29)表明液体表面张力高,膜厚度小,膜破裂的速度越高。例如, $\gamma = 50 \text{ mN/m}$, $h = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ 的液膜,其破裂速度可达 224 cm/s 。

气体的扩散 在液膜不破裂的情况下,泡沫还会因气体的扩散而破坏。由于曲面内外的压差与气泡半径的倒数成正比,因此,小气泡内的压力大于大气泡内的;这种压差的存在,会使气体自动由小气泡渗透到液膜进入大气泡。在泡沫静置的过程中常常会发现小气泡越变越小,最后消失,而留下的皆是较大的气泡。这种现象就是气体扩散的结果。

de Vries 对两个大小不同的气泡的渗透性进行了研究^[47],在液体中相邻的两个不同半径气泡间的压力差 ΔP 可用 Laplace 公式表示:

$$\Delta P = 2\gamma \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (6.30)$$

其中 r 和 R 分别为小气泡及大气泡的半径。而泡沫中大气泡的半径通常是小气泡半径的 20—50 倍,因而 $\frac{1}{R}$ 比 $\frac{1}{r}$ 小得多,式(6.30)中的 $\frac{1}{R}$ 项可以忽略,这样,气体自小气泡中的扩散作用与其自身的半径有关。若假设气体服从 Henry 定律和 Fick 扩散定律,则可得到小气泡大小随时间变化的关系:

$$r_0^2 - r^2 = \frac{4RT}{P_0} \frac{DS\gamma}{h} t \quad (6.31)$$

其中 r_0 和 r 分别是时间为 0 和 t 时的小气泡半径, R 为气体常数, T 为温度, P_0 为大气压力, D 和 S 分别为气体在液体中的扩散系数和溶解度, h 为大小气泡之间液膜的平均厚度, γ 为表面张力。式(6.31)表明,气泡间的液膜愈薄,气体的扩散系数和溶解度愈大,气体的扩散就愈快。

2. 影响泡沫稳定性的因素

泡沫虽是不稳定体系,但有合适的稳定剂,并在不受外界干扰的情况下,有的泡沫寿命可达数天,甚至数月。这些泡沫能存在如此长的时间,其原因主要有以下三个方面,它们之间互相关联并很难严格分开。

Marangoni 效应 当液膜在受到外界扰动发生扩张或压缩时,会出现局部变薄。在

变形的瞬间,该区域表面上吸附的表面活性分子密度减小,使表面张力从原来的 γ_1 增加为 γ_2 (见图 6.14), 结果产生一定的表面压, 导致周围的吸附分子向变形处扩散, 使其表面分子密度增大。由于表面活性剂分子的这种迁移会带动其邻近的液体一起移动, 这种迁移的结果使变形处的表面张力又恢复至 γ_1 , 同时液膜的厚度也得到恢复, 膜的这种“修复”作用称为 Marangoni 效应^[44]。它使得泡沫的液膜表现出一种对抗膜形变的弹性。

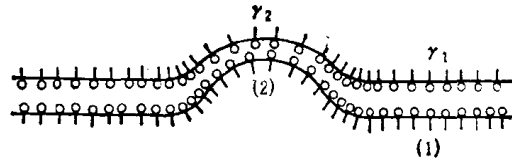


图 6.14 膜局部变薄引起表面张力的变化

膜表面的这种弹性可用 Gibbs 弹性模量 E 来表示:

$$E = \frac{2d\gamma}{\frac{dA}{A}} = \frac{2d\gamma}{d \ln A} \quad (6.32)$$

其中 γ 是膜的表面张力, A 是膜的面积, E 可作为在瞬时应力下膜调节其自身表面张力能力的一种量度。由式 (6.32) 可知, 对于纯液体, 表面积发生瞬时变化, 表面张力不变, 因而 $E = 0$, 液膜完全无弹性, 因此, 纯液体不能形成泡沫。还应指出, 表面变形时, 变形区内的表面活性剂浓度的降低除了靠表面上的表面活性剂分子的迁移来恢复外, 也有可能由溶液内部吸附表面活性剂分子来补充, 如果后一作用超过前者, 虽然变形区的吸附分子密度与表面张力仍可复原, 但液膜不能重新变厚, 这样的膜弹性就差。

van der Toppel 等^[49]从理论及实验上皆证明 Gibbs 弹性系数 E 与膜的组成密切相关, 对于单一的表面活性剂溶液所形成液膜的弹性系数, 可表示为

$$E = 4RT \frac{\Gamma^2}{C} \frac{1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C}}{h + 2 \frac{dr}{dc}} \quad (6.33)$$

式中 Γ 和 C 分别为表面活性剂的表面吸附量和体相浓度, r 为表面张力, h 为膜厚度。若表面活性剂的活性高, 则 Γ^2/C 的数值大, 弹性系数大; 膜厚度小, 弹性系数亦大。此外实验表明, E 随浓度的变化存在一极大值 C_{\max} 。图 6.15 代表十二烷基硫酸钠水溶液形成的

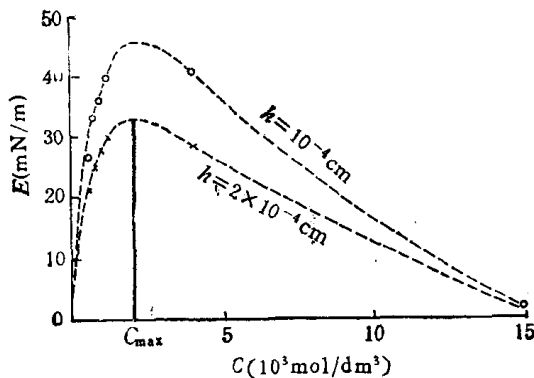


图 6.15 Gibbs 弹性系数 E 与十二烷基硫酸钠的浓度 C 的关系

膜在两个不同厚度下 Gibbs 弹性系数 E 与浓度 C 的函数关系。对于一定厚度的膜, 当 $C < C_m$ 时, 吸附量 Γ 较小, 它随着溶液浓度的增加而增加, 从而 E 值也随着增大, 这是由于吸附量的增加使 E 值提高。当 $C > C_m$ 时, Γ 接近于饱和, 不再随浓度而增加, 此时 E 随浓度的增加反而下降。这是由于浓度大于 C_m 时, 表面活性剂分子从溶液内部扩散到表面的速度可以超过通过表面扩散的速度, 因此导致表面活性剂分子自动修复膜

的能力降低。由此可知, 在液膜厚度一定时, 只有当表面活性剂浓度为 C_m 时, 膜的弹性

系数最大,才能得到最稳定的泡沫,而并不是表面活性剂的浓度越大越好。通常 C_m 值接近于该表面活性剂的 cmc 值。

为使膜具有较好的弹性,通常要求泡沫稳定剂的吸附量高,从溶液内部扩散到表面的速度慢,这样就能保证表面上既有足够的表面活性分子,而在一旦发生局部形变时又能迅速修复膜。因此,表面活性强、分子较大、扩散系数较小的物质效果较好。例如,对水溶液来说, C_8-C_{12} 醇就有很好的修复作用。

表面粘度 泡沫的稳定性与其膜的强度有关,膜的强度在实验上可用表面粘度来衡量。Brown^[50], Davies^[51] 等研究了含有十二醇与各种表面活性剂的泡沫之性能,发现表面粘度与泡沫的稳定性密切相关。图 6.16 表示出十二酸钠的泡沫寿命和表面粘度与加入十二醇量的关系。由图可见,表面粘度与泡沫寿命皆随十二醇浓度的增加而增长,这是由于稳泡剂十二醇加入后混合膜中吸附分子的密度增大,从而使得吸附分子间的作用增强,表面膜的强度增加,相应的表面粘度增加,泡沫的寿命也增长。

表 6.5 中列出一些商品表面活性剂的表面粘度与泡沫的寿命,数据表明,表面粘度大者泡沫寿命亦长。一些混合表面活性剂溶液或大分子溶液具有较高的表面粘度,这些混合表面活性剂分子在溶液表面能形成交错排列的单分子层,为高度凝聚的吸附膜。而高分子化合物的吸附层具有非牛顿粘度,有一定的屈伏值,类似于固态膜。膜强度高是它们共同的特点,通常将这些膜称为刚性膜,刚性膜的排液速度是很慢的。因此,界面粘度增大的作用可能使表面附近的液体的排液速度降低,有利于膜的稳定。

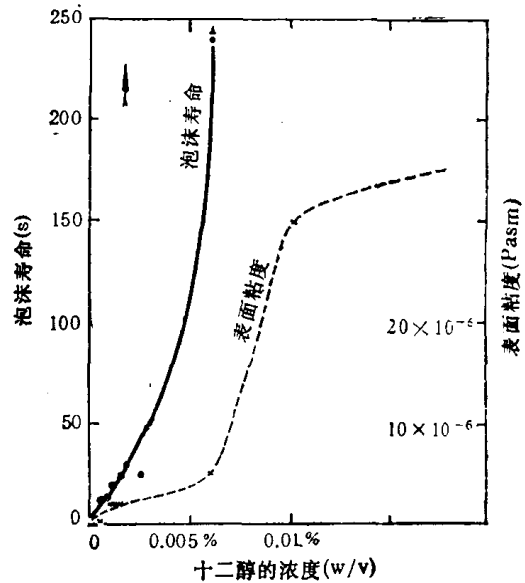


图 6.16 十二醇对 0.1% 十二酸钠 (pH = 10) 的泡沫寿命及表面粘度的影响

表 6.5 某些表面活性剂溶液(0.1%)的表面粘度与泡沫寿命

名 称	表面粘度 (Pa·sm)	泡沫寿命 (min)
Triton X-100		60
Santomerse 3	3×10^{-6}	440
E607L	4×10^{-6}	1650
月桂酸钾	39×10^{-6}	2200
十二烷基硫酸钠	55×10^{-6}	6100

液膜表面电荷 当液膜为离子型的表面活性剂所稳定时,液膜的两个面就会吸附表面活性离子而形成两个带同号电荷的表面,反离子则扩散地分布在膜内的溶液中,与表面形成两个扩散双电层。当液膜较厚时,这两个双电层之间没有相互作用,但当液膜变薄到一定程度时,两个双电层发生重叠,就会产生相斥作用,阻止液膜进一步变薄,从而使液膜保持一定的厚度,这种排斥作用主要由扩散双电层的电势及厚度决定。因此,大量电解质的存在会压缩双电层(见第五章),使排斥作用减弱,结果造成液膜变薄甚至破裂。

3. 消泡

许多工业中常因产生大量泡沫而带来不便,如肥皂生产时的加热过程,食糖生产中的浓缩过程及纺织助剂、染色剂的使用过程等,这些泡沫可用加入消泡剂的方法除去。消泡剂是能改变体系表面状态、破坏或抑制泡沫的物质。它具有较高的表面活性,能形成新的表面膜或改变原表面膜,降低泡沫的强度。

消泡剂常具有很好的铺展性能。一些有效的消泡剂通常是不溶于泡沫溶液,但能在其表面上迅速铺展的物质。在展开的过程中,一方面会带走邻近表面的一层液体,另一方面在表面上产生扰动,破坏膜的平衡,这两种作用皆能导致液膜的破坏。铺展的能力可用展开系数 S 表示:

$$S = \gamma_F - \gamma_{FD} - \gamma_D$$

其中 γ_F , γ_D 分别为泡沫溶液与消泡剂的表面张力, γ_{FD} 为二者的界面张力。若 $S > 0$, 消泡剂能在泡沫表面铺展, S 的数值越高,表明消泡剂的展开能力越强。例如硅油是一种很有效的消泡剂,其表面张力较低,在泡沫表面很易展开,许多商品消泡剂在配制时,将消泡剂溶于一种溶剂中,以保证它在泡沫表面迅速地铺展,通常铺展的速度越快,消泡的作用就越好。

此外,有的消泡剂具有插入作用,这种作用可用插入系数 E 表示:

$$E = \gamma_F + \gamma_{FD} - \gamma_D$$

若 $E > 0$, 当消泡剂喷洒在泡沫表面时,消泡剂能插入泡沫的部分表面中,随着消泡剂的扩展在消泡剂插入的局部处造成薄弱环节,从而使泡沫破裂。对于一些极性较强的液体,虽然其铺展性能不是很好,但它具有较好的插入作用,也可作为消泡剂。

另一些消泡剂具有很好的吸附性能。它们溶于泡沫溶液中,由于表面活性高,极易吸附到溶液表面顶替掉原来的泡沫稳定剂分子,但它们本身不能形成坚固的膜。例如环氧丙烷和环氧乙烷聚合成的非离子表面活性剂,如聚醚 L-61*, 它本身不能形成泡沫,将其

表 6.6 消泡剂的种类及其主要用途

种 类	名 称	主 要 用 途
矿物油类	液体石蜡	造纸
油脂类	动物油、芝麻油、葵花籽油、菜籽油	食品、发酵
脂肪酸酯类	乙二醇二硬脂酸酯、二烯乙二醇月桂酸酯、甘油蓖麻油酸酯、山梨醇单月桂酸酯、天然蜡	纸浆、染色、涂料、发酵、石油炼制、锅炉水、粘合剂、食品
醇类	辛醇、己醇、乙二醇类、二异丁基甲醇、环己醇	造纸、制胶、染色、发酵、涂料
酰胺类	二硬脂酰乙二胺、二棕榈酰乙二胺、二硬脂酰癸二胺	锅炉水、造纸
磷酸酯类	磷酸三丁酯、磷酸三辛酯	酪朊、纤维
金属皂类	硬脂酸铝、油酸钙、油酸钾	润滑油、造纸、纤维
有机硅类	二甲基硅油、硅脂、改性聚硅氧烷、硅乳液、氟硅油	食品、发酵、润滑油、造纸、涂料、胶乳、粘合剂、石油工业、化学工业

* 一种分子量约为 1750 的含 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-10\%$ 的商品二元醇,其结构式是 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 。

加入,可以大大地减小原体系的发泡能力,通常称之为抑泡剂。

总之,在消泡过程中,膜的表面状态发生了变化,消泡剂使得膜的表面粘度降低,排液速度大为提高,从而泡沫稳定的特征消失。消泡剂的品种很多,用途亦很广。表 6.6 中列出常用的消泡剂的类别及其主要用途。

除使用消泡剂外,改变 pH,盐析或添加与起泡剂反应的化学试剂等也可以除去泡沫。此外也能采用物理方法,如改变温度,使液体蒸发或冻结;急剧地改变压力;离心分离溶液;超声波振动及以过滤等破坏泡沫。

泡沫和乳状液在生产和日常生活中与人们的关系十分密切。乳状液作为常见的液-液分散体系,在乳液聚合、食品、医药、化妆品、农药、机械工业中皆有广泛应用,读者可参考有关的著作^[52]。泡沫以其比重小,表面积大,体相液体与组成泡沫液体的成分有所不同的特点,在生产中用于泡沫分离(泡沫分馏,离子浮选,泡沫浮选),提高气-液相反应速度,做灭火剂、建筑材料等^[53]。

参 考 文 献

- [1] Griffin, W. C., Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 5, p. 659, New York, Interscience Encyclopedia Inc., 1950.
- [2] Maron, S. H., Pierce, P. E. and Ulevitch, I. N., *J. Colloid Sci.*, **18**, 407(1963).
- [3] Sherman, P., *J. Pharm. Pharmacol.*, **16**, 1(1964).
- [4] Taylor, G. I., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A138**, 41(1932).
- [5] Sherman, P., Emulsion Science, Sherman, P. ed., Academic London, p. 278—290, 1968.
- [6] Sibree, J. O., *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 161(1931); **26**, 26(1930).
- [7] Saunders, F. L., *J. Colloid Sci.*, **16**, 13(1961).
- [8] Wiener, O., *Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wissensch*, **32**, 509(1912).
- [9] Bruggeman, D. A., *Ann Physik* **24**, 636(1935).
- [10] Hanai, T., *Kolloid Z.* **171**, 23(1960).
- [11] Schulman, J. H. and Stenhagen, E., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **B126**, 356(1928).
- [12] Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 651(1940).
- [13] Florence, A. T., Elworthy, P. H. and Rogers, J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 34(1971).
- [14] Boyd, J. V., Parkinson, C. and Sherman, P. *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 359(1972).
- [15] Friberg, S., Mandell, L. and Larsson, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 155(1969).
- [16] Madani, K. and Friberg, S., *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **65**, 164(1978).
- [17] Biswas, B. and Haydon, D. A., *Kolloidzeitschrift.*, **185**, 31(1962); **186**, 57(1962).
- [18] Таубман, А. Б., Никимина, С. А., Пригородов, В. Н., *Коллоидный Журнал*, **27**, 291, 859 (1965).
- [19] Van den Tempel, M., *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 419(1953).
- [20] Srivastava, S. N. and Haydon, D. A., *Proc. Int. Congr. Surface Activity (4th)*, Gordon and Breach, London, Vol. 2, p. 1221, 1967.
- [21] Ostwald, Wo., *Kolloid-Z.*, **6**, 103(1910); **7**, 64(1910).
- [22] Bhatnagar, S. S., *J. Chem. Soc. (London)*, **117**, 542(1920).
- [23] Harkins, W. D., Davies, E. C. H. and Clark, G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 541(1917).
- [24] Bancroft, W. D., *J. Phys. Chem.*, **17**, 501(1913); **19**, 275(1915).
- [25] Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311(1949); **5**, 249(1954).
- [26] Griffin, W. C., *Offic. Dig. Federation Paint and Varnish Production Clubs*, **28**, 466(1956).
- [27] Davies, J. T. and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, 2nd ed. Vol. 2, p. 431, Academic Press, New York, 1977.
- [28] Becher, P., *Emulsions: Theory and Practice*. Reinhold, New York, p. 235, 1965 (贝歇尔, P., 乳状液理论与实践, 北京大学化学系胶体化学教研室译, 科学出版社, 1978).
- [29] Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4(1967); **30**, 258(1969). *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485(1964).
- [30] von Reinders, W., *Kolloid-Z.*, **13**, 235(1913).
- [31] van den Tempel, M., *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 433(1953).
- [32] Davies, J. T. and Rideal, E. K., *Progress in Surface Science*, **2**, 129(1964).

- [33] Hill, R. A. W. and Knight, J. T., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 170(1965).
- [34] Scheludko, A., *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*, **B65**, 76(1962).
- [35] Scheludko, A., *Kolloid-Z.*, **155**, 39(1957); **168**, 24(1960).
- [36] Radoev, B. P., Scheludko, A. O. and Manev, E. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 254(1983).
- [37] Duyvis, E. M. and Overbeek, J. Th. G., *Proc. Koninkl. Ned. Wetenschap.*, **B 65**, 26(1962).
- [38a] 李外郎、戴乐蓉, 油田化学, **2**, (2), 105(1985).
- [38b] 李外郎、赵思源、戴乐蓉、顾惕人, 应用化学, **3**(6), 54(1986).
- [38c] 傅绍斌、李外郎、戴乐蓉、顾惕人, 应用化学, **5**(1), 78(1988).
- [39] Florence, A. T. and Whitehill, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 243(1981); *J. Pharm. Pharmacol.* **31**, Suppl. 3.
- [40] Matsumoto, S., Kita, Y. and Yonezawa, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 353(1976).
- [41] Kavaliunas, D. R. and Frank, S. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 586(1978).
- [42] Hashida, M., Yoshioka, T., Muranishi, S. and Sezaki, H., *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1009(1980).
- [43] Plateau, J., *Mem. Acad. Roy. Soc. Belgique*, 33(1861), Sixth Series.
- [44] de Vries, A. J., *Rec. Trav. Chem.*, **77**, 383; 441(1958).
- [45] Culick, F. E. C., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1128(1960).
- [46] Frankel, S. and Mysels, K. J., *J. Phys. Chem.*, **73**, 3028(1969).
- [47] de Vries, A. J., *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 209(1958).
- [48] Marangoni, C., *Nuovo Cimento* **2**, 239(1871); **3**, 97, 193(1878).
- [49] van den Toppel, M. *et al*, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1798(1965).
- [50] Brown, A. G., Thuman, W. C. and McBain, J. W., *J. Colloid Sci.*, **8**, 491(1953).
- [51] Davies, J. T. *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*. Vol. 1, p. 220.
- [52] Becher, P. (ed.), *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 2, Application of Emulsions. Marcel Dekker, New York 1985.
- [53] Bikerman, J. J., *Foams*, Springer-Verlag, New York, p. 263—319, 1973.
- [54] Milson, A. J., *Foams: Physics, Chemistry and Structure*, Springer Verlag, New York, p. 39—226, 1989.
- [55] Krantz, W. B., Wasan, D. T. and Jain, R. K., *Thin Liquid Film Phenomena*, AIChE Symposium Series, No. 252, Vol. 82, AIChE, New York, p. 1—33, 1986.
- [56] Matsumoto, S., and Kang, W. W., *J. Dispersion Sci. Tech.*, **10**, 455 (1989).

第七章 固体的表面

固体和液体都有表面(或界面),因而亦具有表面能(或界面能).但是通常状况下因固体的非流动性使固体表面比液体表面要复杂得多.首先,固体表面通常是各向异性的,固体的实际外形与其周围的环境及所经历的历史有关.除了少数理想状况以外,固体表面常常处于热力学非平衡状态.在一般条件下,它趋向于热力学平衡态的速度是极其缓慢的.正是由于这种动力学上的原因,固体才能被加工成各种形状,而且在我们可以设想的时间间隔内,一般不容易观察到自发发生的明显变化.其次,固体表面相与其体相内部的组成和结构有所不同,同时还存在各种类型的缺陷以及弹性形变等,这些都将对固体表面的性质产生很大的影响.

固体的表面自由能无疑是描述和决定固体表面性质的一个重要物理量.但到目前为止,还没有一种能直接测量固体表面自由能或表面张力的可靠的实验方法.这给固体表面热力学的研究造成了很大困难,也是热力学在研究固体表面问题上还未能发挥更大作用的主要原因之一.

近 30 年来,随着超高真空技术和电子学的迅速发展,各种用于表面分析的研究手段相继出现.这为从原子、分子水平上来研究固体表面的组成、结构和性能的关系提供了必要的实验条件.与此同时,理论研究也取得了很大进展,一门新兴的多学科的综合性的表面科学正在逐渐形成.本章主要从物理化学的角度对有关固体表面的一些问题作一简要介绍,作为后面讨论固体表面性质各章的基础.

固体的表面热力学

§ 7.1 固体的表面自由能和表面张力

表面自由能和表面张力是表征物体表面性质的重要物理量.它们的定义在液体表面一章中已详细讨论过.对于固体表面,一般来说这些讨论仍然适用,但又有重要的差别.在液体中,由于液体原子(分子)间的相互作用力相对较弱,它们之间的相对运动较容易.因此,液体中产生新的表面的过程就是内部原子(分子)克服引力跑到表面上成为表面原子(分子)的过程.新形成的液体表面很快就达到一种(动态)平衡状态.液体的表面自由能与表面张力在数值上是一致的.但是,对固体来说,其中原子(分子、离子)间的相互作用力相对较强.就大部分固体而言,组成它的原子(分子、离子)在空间按一定的周期性排列,形成具有一定对称性的晶格.即使对于许多无定形的固体,也是如此,只是这种周期性的晶格延伸的范围小得多(微晶).因此,在通常条件下,固体中原子、分子彼此间的相对运动比液体中的原子、分子要困难得多.由于这个原因,带来了一系列后果.首先,固体在表面原子总数保持不变的条件下,可以由于弹性形变而使表面积增加,也就是说,固

体的表面自由能中包含了弹性能。表面张力在数值上已不再等于表面自由能。第二，由于固体表面上的原子组成和排列的各向异性，固体的表面张力是各向异性的，不同晶面的表面自由能也不相同。若表面不均匀，表面自由能甚至随表面上不同区域而改变。图 7.1 画出一个粗糙表面的剖面图（当然是大大放大了）。在凸起处和凹陷处的表面自由能是不同的，处于凸起部位的分子 A 的“分子作用球”主要包括的是气相，相反处于凹陷处底部的分子 B 的“分子作用球”大部分在固相，显然 A 处的表面自由能与表面张力比 B 处要大。第三，实际固体的表面绝大多数是处于非平衡状态，决定固体表面形态的主要不是它的表面张力大小，而是形成固体表面时的条件以及它所经历的历史。第四，固体的表面自由能和表面张力的测定非常困难，可以说目前还没有找到一种能够从实验上直接测量的可靠方法。尽管如此，表面自由能和表面张力的概念对于涉及固体的许多过程，如晶体生长、润湿、吸附等仍然有重要的意义。下面我们就简化了的一些情况进行讨论。



图 7.1 粗糙表面的剖面图

假定有一各向异性的固体，其表面张力可以分解成互相垂直的二个分量，分别用 γ_1 和 γ_2 表示，若在二个方向上面积的增加为 dA_1 和 dA_2 ，如图 7.2 所示。

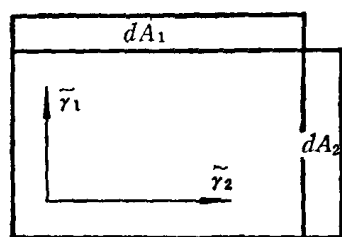


图 7.2 各向异性固体的表面张力在二个方向上的分解

表面自由能的总增量由反抗表面张力 γ_1 和 γ_2 所做的可逆功给出

$$d(AF^s)_{T,V,n} = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 \quad (7.1)$$

式中 F^s 表示单位面积的自由能， A 表示固体的表面积。

$$\gamma_1 = \frac{d(A_1 F^s)_{T,V,n}}{dA_1} = F^s + A_1 \left(\frac{\partial F^s}{\partial A_1} \right)_{T,V,n} \quad (7.2)$$

$$\gamma_2 = \frac{d(A_2 F^s)_{T,V,n}}{dA_2} = F^s + A_2 \left(\frac{\partial F^s}{\partial A_2} \right)_{T,V,n} \quad (7.3)$$

单位面积的表面 Gibbs 自由能 G^s 为

$$G^s = U^s - TS^s + PV^s \quad (7.4)$$

其中 U^s 为单位面积的内能， S^s 为单位面积的熵， V^s 为单位面积的表面相体积。因为实际的表面相厚度很小，通常只有几个原子层厚，因此， V^s 很小，可以忽略不计。

$$G^s \approx U^s - TS^s = F^s \quad (7.5)$$

所以，一般可以认为表面上单位面积的 Gibbs 自由能近似等于单位面积的自由能。因此，式 (7.2) 和 (7.3) 也可写为

$$\gamma_1 = G^s + A_1 \left(\frac{dG^s}{dA_1} \right) \quad (7.6)$$

$$\gamma_2 = G^s + A_2 \left(\frac{dG^s}{dA_2} \right) \quad (7.7)$$

将式 (7.6) 和 (7.7) 合并，

$$\gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 = d(AG^s) = G^s dA + AdG^s \quad (7.8)$$

其中

$$dA = dA_1 + dA_2$$

式(7.8)即是 Shuttleworth 导出的各向异性固体的两个不同方向的表面张力 γ_1 和 γ_2 与表面自由能 G^s 的关系。对于各向同性的固体,

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$$

式(7.8)变为

$$\gamma = G^s + A \left(\frac{dG^s}{dA} \right) \quad (7.9)$$

若固体表面已达到某种稳定的热力学平衡状态,

$$\frac{dG^s}{dA} = 0 \quad (7.10)$$

则

$$\gamma = G^s$$

但是对于大多数真实的固体,它们并非处于热力学平衡状态,所以 $dG^s/dA \neq 0$ 。 G^s 和 γ 不等于它们的平衡值,而且 γ 和 G^s 彼此也不等。 Shuttleworth 指出,对于与机械性质有关的场合,应当用 γ , 而与热力学平衡性质有关的场合应当用 G^s 。

§ 7.2 晶体的平衡形状

一般来说,晶体表面的组成及原子(离子、分子)的排列方式是各向异性的,因此,晶体的表面自由能 G^s 及表面张力 γ 也是各向异性的,它们是晶面法线方向 \mathbf{n} 的函数。下面讨论某一给定体积的晶体处于热力学平衡态时应具有怎样的形状。

19 世纪末, Gibbs 和 Wulff 等指出,形成晶体平衡形态的热力学条件是在恒温恒压下,一定体积的晶体处于平衡形态时,其总表面自由能为最小。这称为晶体生长的最小表面自由能原理。根据这一原理,一定体积的晶体,其平衡形状是总表面自由能为最小的形状,即

$$\oint G^s(\mathbf{n})dA = \text{最小} \quad (7.11)$$

液体的表面自由能是各向同性的,故 $G^s(\mathbf{n}) = \gamma = \text{常数}$, 此时总表面能最小就是表面积最小。在体积一定时,球形的表面积最小。因此,在不受外力的情况下,液体的平衡形状为球形。对晶体来说,其所裸露的面应是表面自由能较低的晶面。我们从晶体生长的最小表面自由能原理出发,可以求得晶面的法向生长速率与该晶面的比表面自由能成比例

$$\frac{G_1^s}{h_1} = \frac{G_2^s}{h_2} = \dots = \frac{G_i^s}{h_i} = \text{常数} \quad (7.12)$$

关系式(7.12)称为 Gibbs-Wulff 晶体生长定律。式中 G_i^s 为第 i 晶面的比表面自由能, h_i 为自具有平衡形态的晶体中心引向第 i 晶面的垂直距离。由式(7.12)知 $h_i \propto G_i^s$ 。

若已知 $G^s(\mathbf{n})$, 原则上可以给出晶体平衡形态的轮廓图。方法如下:从原点 O 作出所有可能存在的晶面的法线,以原点 O 为起点,取每一法线的长度正比于该晶面的比表面自由能,将所有法线的端点连结成一曲面,此曲面称为晶体的表面自由能极图。图 7.3 是具有立方对称性的表面自由能极图的断面,也可以看成是具有四重对称性的二维晶体的

表面自由能极图。

由表面自由能极图可得到晶体的平衡形状，其方法如下：通过表面自由能极图上的每一点，作垂直于该矢径的平面，这些平面所包围的最小体积就相似于在一定热力学条件下的晶体的平衡形状。也就是说晶体在一定热力学条件下的平衡形状在几何上与表面自由能极图中体积为最小的内接多面体相似。若晶体的平衡形状中某一晶面的面积为 A_i ，此晶面的矢径长为 h_i ，则此面的总表面自由能正比于 $h_i A_i$ 。晶体的平衡形状应满足

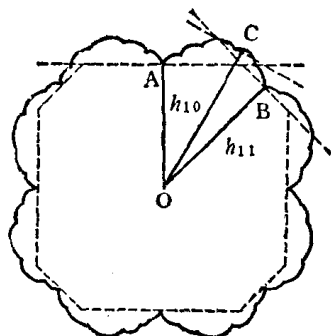


图 7.3 立方晶体的表面自由能极图(断面)

$$\sum_i h_i A_i = \text{最小} \quad (7.13)$$

$V = \text{常数}$

的要求。 h_i 和 A_i 的变化都不是彼此独立的。为了简便起见，我们以二维晶体来作具体说明。

由图 7.4 可见，二维晶体在 [10] 和 [11] 方向的表面自由能为极小。通过表面自由能极图上的所有点作垂直于矢径的边(相当于三维情况下的面)，原则上可得无限多条边。这些边所包围的最小面积(即二维晶体的平衡形状)是由四条 (10) 和四条 (11) 边构成的八边形。若 (11) 的表面自由能增加，矢径 h_{11} 增长，则 (11) 边缩短(相当于三维场合下该晶面裸露的面积缩小)。当 (11) 的表面自由能增大到 (10) 的 $\sqrt{2}$ 倍时[在三维情况下，当 (111) 面的表面自由能增大到 (100) 面的 $\sqrt{3}$ 倍时]，(11) 在二维晶体的平衡形状中消失，此时二维晶体的平衡形状变为由四条 (10) 边构成的正方形(在三维场合下为立方体)。当 (11) 的表面自由能等于 (10) 的 $1/\sqrt{2}$ 倍时，(10) 在二维晶体的平衡形状中消失，形成由四条 (11) 边构成的正方形(在三维场合下为正八面体)。当 $1/\sqrt{2} < h_{11}/h_{10} < \sqrt{2}$ 时，则形成由四条 (10) 和四条 (11) 构成的八边形(在三维场合为十四面体)。

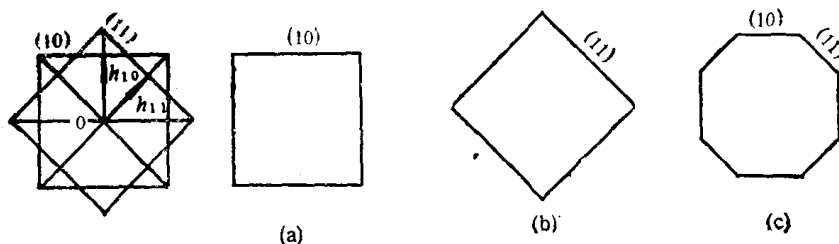


图 7.4 假想二维晶体的平衡形状

- (a) 当 $h_{11}/h_{10} \geq \sqrt{2}$ 时，(11) 消失，形成由 (10) 构成的正方形
- (b) 当 $h_{11}/h_{10} \leq 1/\sqrt{2}$ 时，(10) 消失，形成由 (11) 构成的正方形(旋转 45°)
- (c) 当 $1/\sqrt{2} < h_{11}/h_{10} < \sqrt{2}$ 时，形成由 (10) 和 (11) 构成的八边形

由上所述可以看到，晶体的平衡形状取决于其各晶面的法向生长速率的相对大小，而法向生长速率与相应晶面的比表面自由能成比例。若各晶面之间的比表面自由能有所改变时，则其平衡形状也相应改变。一个最明显的例子是 NaCl 晶体，NaCl 在水溶液中生长时，平衡外形为立方体。当溶液中加入尿素时，则平衡外形由立方体转变为正八面体。这主要是由于晶面选择性吸附后影响到晶面的比表面自由能所造成的结果。类似的情

况在 AgBr 晶体上也有发生。感光胶片乳剂层中 AgBr 微晶颗粒的形状可以通过调节乳剂液中的 Br^- 离子和 NH_3 的浓度而分别得到立方体、正八面体、平板三角形、六边形……等形状。当然,实际晶体的外形除了与各晶面的比表面自由能大小有关外,还与位错(尤其是螺旋位错)、孪晶(形成凹入角)等因素有关。

由晶体生长的规律可知,法向生长速率快的晶面容易消失,晶体生长最终所裸露的是那些法向生长速率慢的晶面,也就是比表面自由能小的晶面。这些晶面上原子(离子)排布的面密度大,相应的晶面间距也大,晶面指数简单,而且这些面往往容易解理。因此晶体的平衡形状常常是由那些晶面指数简单的晶面,如(100), (110), (111)等所包围的。

晶体的表面结晶学

晶体表面上原子(离子)排列的周期性以及化学组成与体相内部往往不同,因此,晶体的表面性质与体相性质之间产生一定差异。二维结晶学研究的对象是晶体表面层的二维周期性结构基本单元(称为元网格,简称元格)的形状和大小,元格中原子的数目与排列方式以及表面元格与衬底晶体晶格的相对取向等。这些是研究固体表面结构的基础。

§ 7.3 二维结晶学的一些基本概念

1. 二维晶格的周期性与对称性

与三维情况类同,任何一个二维周期性的结构都可以用一个二维晶格(又称为网格)的点阵加上基元来描述。所谓基元即是周期性结构中最基本的重复单元。为了研究晶体结构的周期性规律,我们用一个点代表一个基元,这个点称为格点。格点在平面上沿二个不相重合的方向周期性地排列所形成的无限平面点阵称为网格。因此,一种网格加上一个基元就可以唯一地确定一个二维结构。

二维晶格的周期性可以用一个平移群来表示。任选一格点为原点,二维格子中的任何格点都可以由原点通过下列平移来达到

$$\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (7.14)$$

式中 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 是二个不相重合的单位矢量,称为二维格子的“基矢”, n 和 m 为任意整数。由 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 所构成的平行四边形称为“元格”,它是二维周期性排列的最小重复单元,

整个二维格子亦可以看成是元格在平面内作周期性重复排列而成。

除了平移操作以外,二维晶格还可以有旋转与镜面反映对称操作。与三维晶格中的情况相同,由于周期性结构的制约,旋转操作中只允许出现 $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 五种旋转轴次,它与镜面反映组合共产生 10 个二维点群,如图 7.6 所示,图中黑点代表等价点的位置。

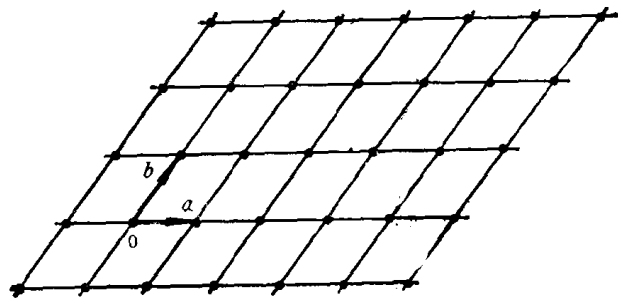


图 7.5 二维格子

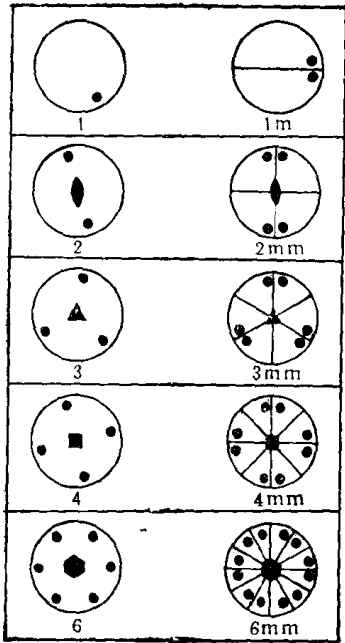


图 7.6 10 个二维点群

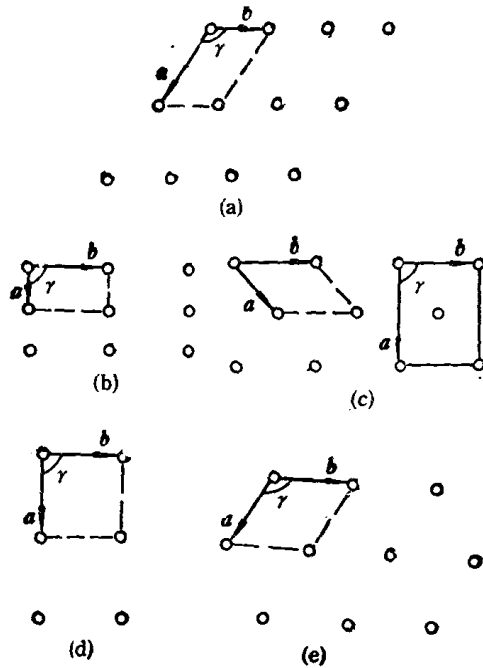


图 7.7 5 种二维 Bravais 格子

正如周期性对于对称操作有限制一样，点群对称性对基矢 a 和 b 之间的关系也有一定制约。例如，具有四重旋转轴对称性的格子必然是正方格子；具有三重与六重旋转轴对称性的格子必然是正六角形格子。因此，二维格子的数目是有限的。归纳起来，实际上只可能有五种形式，称为五种二维 Bravais 格子。表 7.1 中列出五种 Bravais 格子的名称及它们的相应基矢之间的关系。图 7.7 表示这五种 Bravais 格子的图形和相应的元格。

表 7.1 二维 Bravais 格子

名 称	格子符号	基矢之间的关系	晶 系
斜方形	p	$a \neq b; \quad \gamma \neq 90^\circ$	斜方
长方形	p	$a \neq b; \quad \gamma = 90^\circ$	长方
带心长方形	C	$a \neq b; \quad \gamma = 90^\circ$	长方
正方形	p	$a = b; \quad \gamma = 90^\circ$	正方
六角形	p	$a = b; \quad \gamma = 120^\circ$	六角

将基本对称操作(旋转、镜面反映等)与平移对称操作相结合，共得到 17 个平面空间群。平面空间群全面地概括了二维晶体所具有的对称性。

2. 晶列

二维晶格中，排列在一直线上的格点组成晶列。二维晶格可以看成是由任意一组平行晶列所构成。为了表示这些平行晶列的取向，我们按照三维晶格中同样的方式对晶列进行指标化。

在二维格子的平面内取一坐标系，其坐标轴与基矢 a, b 平行，坐标轴上的单位长

度分别为 a 和 b (基矢 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 的长度). 若某一晶列在 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 轴上截距的截数分别为 r 和 s , 则

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} = h : k \quad (7.15)$$

(h, k) 为一组互质的整数, 称之为晶列指数. 晶列的方向即由 (h, k) 决定. 显然每一组 (h, k) 表示一组相互平行的晶列系. 同一晶列系中相邻晶列之间的距离 (d) 可由表示这一组晶列的指数求得:

正方格子

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad (7.16)$$

长方格子

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \quad (7.17)$$

六角格子

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) \quad (7.18)$$

斜方格子

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2hk \cos \alpha}{ab \sin^2 \alpha} \quad (7.19)$$

3. 二维倒易格子

为了便于讨论二维晶格的衍射效应, 我们引入“二维倒易格子”的概念. 二维倒易格

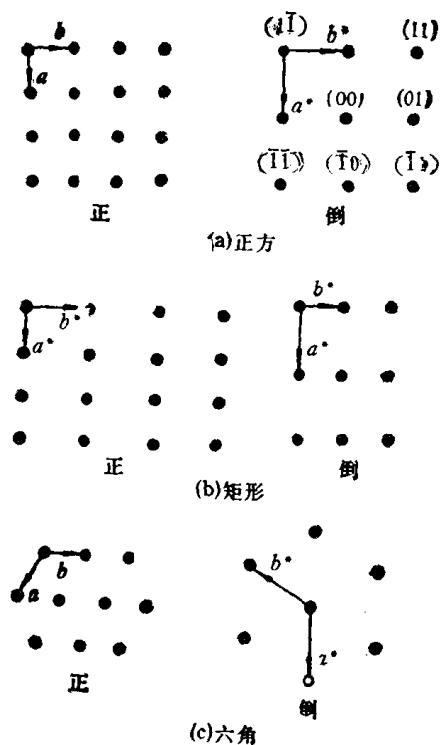


图 7.8 一些简单二维正格子及其相应的倒易格子

子是这样定义的：二维倒易格子的基矢 \mathbf{a}^* 和 \mathbf{b}^* 与二维正格子基矢 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 之间的关系为

$$\begin{aligned}\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0\end{aligned}\quad (7.20)$$

即

$$\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b} \quad \mathbf{b}^* \perp \mathbf{a}$$

\mathbf{a}^* 在 \mathbf{a} 方向上的投影等于 $1/a$, \mathbf{b}^* 在 \mathbf{b} 方向上的投影等于 $1/b$. 以 \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* 为基矢, 二维倒易格子的平移群为

$$\begin{aligned}\mathbf{K} &= h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* \\ h' &= nh \quad k' = nk\end{aligned}\quad (7.21)$$

\mathbf{K} 称为倒格矢, \mathbf{K} 的方向与晶列 (hk) 垂直, 长度等于晶列间距倒数的 n 倍, 即

$$|\mathbf{K}_{h'k'}| = \frac{n}{d_{hk}}\quad (7.22)$$

图 7.8 画出几种简单的二维倒格子. 图中指标 $(h'k')$ 代表二维倒易空间中格点的位置. 例如, (00) 代表二维倒易空间的原点, (11) 代表倒格矢为 $\mathbf{K}_{11} = \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$ 的倒格点, $(\bar{1}\bar{2})$ 代表倒格矢为 $\mathbf{K}_{\bar{1}\bar{2}} = -\mathbf{a}^* - 2\mathbf{b}^*$ 的倒格点等等. 在此需作交待, 在晶体中倒易格子并非真实存在, 它纯粹是为了便于处理晶体的衍射效应而引入的一种数学概念. 晶体表面层的低能电子衍射图(衍射点的位置及其强度分布)与二维倒易格子的图象有着密切的关系. 实际上, 我们从衍射实验中直接得到的是倒易格子的图象, 通过 Fourier 变换等数学处理, 可以得到正空间(晶体空间)的信息.

§ 7.4 表面结构

通常我们所说的固体表面是指整个大块晶体的三维周期性结构与真空之间的过渡层, 它包括所有与体相内三维周期性结构相偏离的表面原子层, 一般是一到几个原子层, 厚度约 5—20 Å, 也可以把它看成是一特殊的相-表面相. 所谓表面结构就是指表面相中的原子组成与排列方式. 由于表面原子相互作用以及表面原子与外来杂质原子的相互作用, 若使体系的能量处于最小, 表面相中的原子组成和排列与体相中将会有所不同, 这种差别通常包括以下几个方面.

1. 表面弛豫

由于体相的三维周期性在表面处突然中断, 表面上原子的配位情况发生变化, 相应地表面原子附近的电荷分布将有所改变, 表面原子所处的力场与体相内原子也不相同. 为使体系能量尽可能降低, 表面上的原子常常会产生相对于正常位置的上、下位移, 结果表面相中原子层的间距偏离体相内原子层的间距, 产生压缩或膨胀. 表面上原子的这种位移称为表面弛豫. 表面弛豫往往不限于表面上第一层原子, 还会波及到下面几层原子, 但愈深入体相, 弛豫效应愈弱. 例如 Al 的 (110) 面压缩约 4—5%, 而其 (111) 面膨胀约 2.5%. 在离子晶体中还往往出现正、负离子弛豫不一致的现象. 例如 LiF (001) 面上的 Li 离子亚层和 F^- 离子亚层分别从原来的平衡位置向下移动 0.35 和 0.1 Å, 结果在 (001) 表面上两种离子不再处于同一平面内, 而是相距 0.25 Å. 同样情况在第二、第三层也

可以发生,但随着离表面距离的增加,弛豫现象迅速消失,因此,通常只考虑第一层的弛豫效应。由于表面弛豫的结果,在表面相中将产生空间电荷层,这对表面性质会产生一定影响。在金属、卤化碱金属化合物、MgO 等离子晶体中,表面弛豫现象是普遍存在的。

2. 表面重构

在平行于表面的方向上,表面原子排列的平移对称性与体相内基本上不同,这种现象称为表面重构(亦称表面重建)。为了描述表面重构现象,通常是取与表面平行的衬底网格作为参考网格,将表面层的结构与衬底结构作比较对表面网格进行标定。

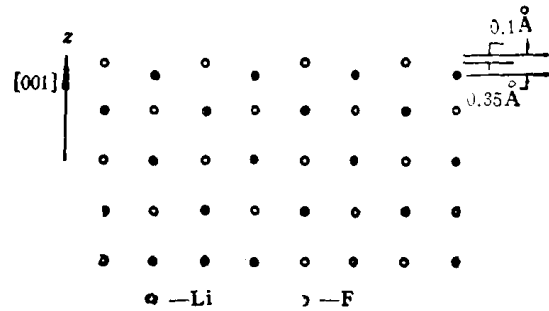


图 7.9 LiF(001) 表面的弛豫

设衬底网格的周期性由下式表示

$$\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (7.23)$$

表面网格的周期性由式 (7.24) 表示

$$\mathbf{T}_s = n'\mathbf{a}_s + m'\mathbf{b}_s \quad (7.24)$$

在最简单情况下,

$$\mathbf{a}_s = p\mathbf{a} \quad \mathbf{b}_s = q\mathbf{b} \quad (7.25)$$

p, q 为整数,亦即表面网格的基矢与衬底网格的基矢平行,但长度不等。此时习惯上用下面的符号表示表面网格

$$\mathbf{R}(hkl) - p \times q - D \quad (7.26)$$

式中 \mathbf{R} 表示衬底材料, (hkl) 是衬底平面的 Miller 指数, D 是表面层物质的元素符号。若 D 与 \mathbf{R} 相同, D 可以略去不写。例如 Ge, Si 等共价半导体的 (111) 面上的原子具有比体内原子大的周期,而且采用不同的制备方法可以获得不同的表面结构。25°C 时在真空中解理的 Si (111) 面具有 (2×1) 结构,表面结构符号用 Si(111)- 2×1 表示,这种结构不稳定,在 350°C 退火后变成 Si(111)- 7×7 结构。又如贵金属 Au, Pt 等清洁的 (001) 面上,顶层原子排列形成六方密堆结构。

在一般情况下,

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_s &= p_1\mathbf{a} + q_1\mathbf{b} \\ \mathbf{b}_s &= p_2\mathbf{a} + q_2\mathbf{b} \end{aligned} \quad (7.27)$$

若 \mathbf{a}_s 和 \mathbf{b}_s 之间的夹角与 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 之间的夹角相等,此种表面结构常用下述符号表示

$$\mathbf{R}(hkl) - \frac{|\mathbf{a}_s|}{|\mathbf{a}|} \times \frac{|\mathbf{b}_s|}{|\mathbf{b}|} - \alpha - D \quad (7.28)$$

式中 α 为表面元格相对于衬底元格所转过的角度。例如在 Ni(001) 面上吸附一层硫后, S 原子形成正方形网格,元格的边长为衬底元格基矢长度的 $\sqrt{2}$ 倍,而且两种元格相对旋转了 45°。这种结构记为 Ni(001)- $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ - S$ 。这种表面结构看上去像“中心正方”网格,文献上常用符号 $C(2 \times 2)$ 表示。

表面重构与由于表面原子价键不饱和产生的悬挂键有关。因此,当表面有外来原子吸附,从而使悬挂键饱和时必然导致重构发生变化。在研究固体表面的吸附时应当考虑

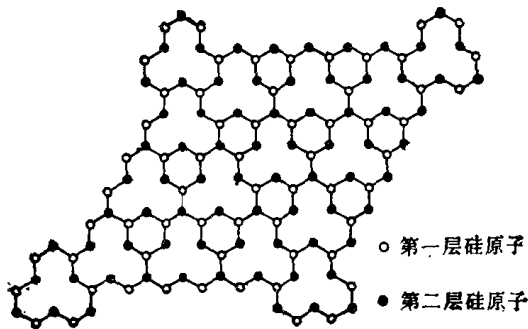


图 7.10 退火 Si(111) 表面的 (7×7) 结构

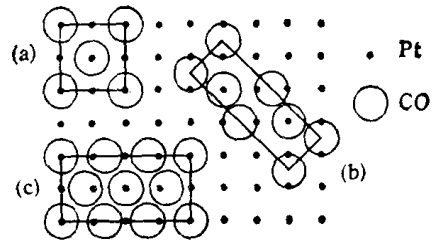


图 7.11 Pt(001)-(1×1) 表面的 CO 吸附结构
(a) $c(2 \times 2)$ (b) $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}) - 45^\circ$
(c) $e(4 \times 2)$

这种效应。关于吸附层的结构见 § 8.15.

3. 表面台阶结构

在图 7.3 界面能极图中我们看到在能量曲面上出现有最小值的尖点，此处能量曲面是不连续的。数学上称该点为奇异点。奇异点所对应的晶面称为奇异面。显然，奇异面是表面能较低的晶面。一般来说，奇异面也是低指数、密堆积面，例如简单立方晶体中的 (100), (110), (111) 面，面心立方晶体中的 (111), (100) 面，体心立方晶体中的 (110), (112) 面。取向与奇异面邻近的晶面称为邻位面。

若邻位面上的原子全部处于相应指数的几何平面上[如图 7.12 (a) 所示]，则在距表面一定深度范围的表面层内将使晶体结构产生较大畸变，从而使表面能增加。若邻位面由几何平面变为台阶面，由二组或二组以上的奇异面构成，则表面层中晶体结构的畸变消失[图 7.12 (b)]，因而可以使表面能降低。邻位面台阶化后，晶体的表面积虽有所增加，但总的来说其总表面能是下降的，因此，邻位面总是以台阶面的形式出现。近年来，应用场离子显微镜和低能电子衍射研究晶体表面的结果证实很多晶体的邻位面是台阶化的。

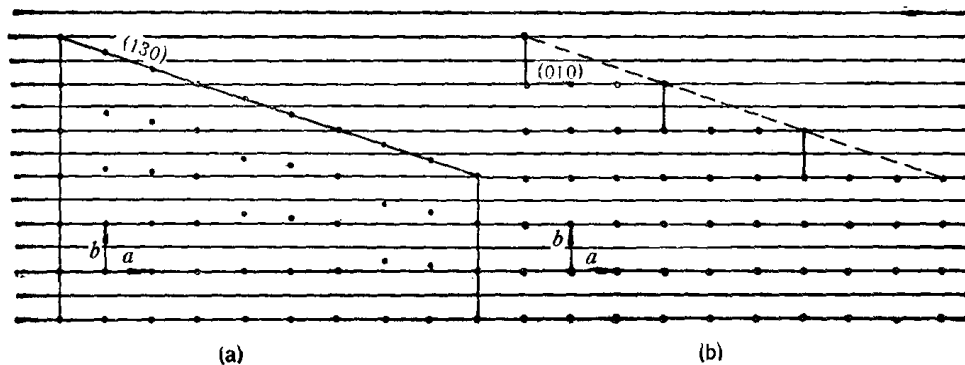


图 7.12 邻位面的台阶化

晶体表面台阶结构的形式花样繁多，通常用台面-台阶-扭折 (Terrace-Ledge-Kink) 结构模式来描述(简称为 TLK)，并采用式 (7.29) 表示台阶结构：

$$R(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')] - [uvw] \quad (7.29)$$

式中 R 表示台阶表面的组成元素，(S) 为台阶结构，(hkl) 为台面的晶面指标，m 为台面宽度为 m 个原子列(晶列)，(h'k'l') 为台阶侧面的晶面指标，n 为台阶的原子层高度，

$[uvw]$ 为台面与台阶相交的原子列的方向。如果晶列 $[uvw]$ 不是原子的密排方向，也就是说台阶侧面不是奇异面，而是邻位面，那末此邻位面还可以台阶化，这样原来的直线

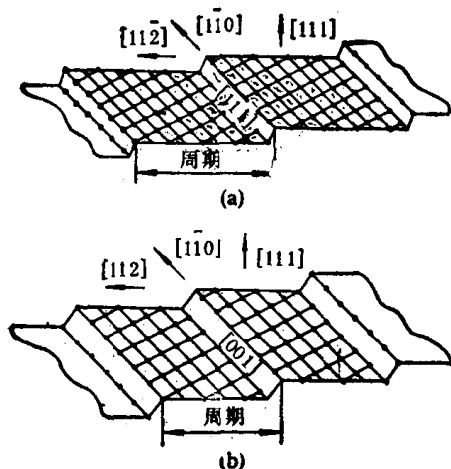


图 7.13 面心立方金属(997)表面 (a) 和(557)表面(b)的台阶结构

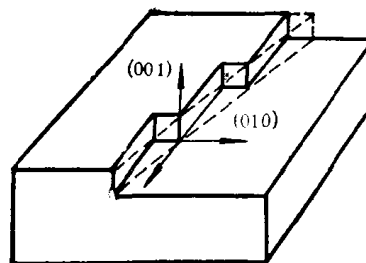
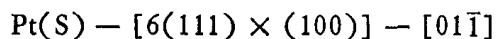


图 7.14 台阶的扭折化

台阶变为折线台阶(图 7.14)。台阶的转折处称为扭折。如果 $[uvw]$ 是原子的密排方向，则不产生扭折。晶体表面的台阶结构就是由台面-台阶-扭折所构成。例如



表示 Pt 的台阶表面，台面指标为 (111)，有 6 个原子列宽，台阶侧面指标为 (100)，高度为 1 个原子层，台面与台阶相交的晶列方向为 $[01\bar{1}]$ 。

有一些金属，如 Cu, Au, W, Pt, Pd 等和半导体 Ge, Si, GaAs 以及卤化碱金属晶体的某些邻位面上都已实际观察到台阶表面结构，台面最上层的原子还可以发生表面弛豫。处于台阶和扭折位置处的原子的价键具有更大的不饱和性，这些地方往往成为晶体生长的起点、吸附的优先位置、催化反应的活性中心等等，例如正庚烷的芳构化在 Pt 的平整表面上不能发生，只有在其台阶表面上才能进行。

固体表面的不完整性与不均匀性

实际固体的表面还存在各种不完整性与不均匀性，下面我们分别从结晶化学、力学和化学的角度来讨论固体表面的性质。

§ 7.5 表面结构中的晶格缺陷

我们把具有二维平移对称性结构的晶体表面称为理想表面，而把对理想表面结构的偏离称之为表面缺陷。表面缺陷主要包括表面点缺陷、非化学比、位错与晶界等。

1. 表面点缺陷

与晶体体相中的点缺陷类同，晶体表面层中的点缺陷有表面空位、间隙离子(原子)及杂质原子(离子)。

表面空位 空位的产生可以设想为表面层晶格上的一个离子(或原子)运动到表面上,重新在扭折位置处结合,而在表面层原来的晶格位置上留下一个空位。这种点缺陷又称为 Schottky 缺陷。因为表面上有足够的位置接受从表面层迁移来的离子(原子),因此,表面层中 Schottky 缺陷的形成相对更容易。

间隙离子 间隙离子(原子)是由于热运动,原来处于正常晶格位置上的离子迁移到晶格间隙位置处而形成的,结果在原来的晶格位置上留下一个空位。在离子晶体中,一个间隙离子与相应的空位一起构成一个 Frenkel 缺陷。表面层的情况与体相内不完全相同,一般认为表面层中的间隙离子可能通过下述方式产生



式中 $M_{\text{扭折}}^+$ 和 $A_{\text{扭折}}^-$ 表示表面上处于扭折位置处的正和负离子, $M_{\text{间隙}}^+$ 表示间隙正离子。处于表面上扭折位置处的离子由于受到周围带相反符号电荷的离子的吸引力较弱,因而比内部离子更容易进入晶格间隙位置。所以表面层中的间隙离子浓度一般都比体相内要高。实验上发现许多离子晶体其多晶的离子电导率比大块单晶的离子电导率要高。例如压紧的 AgBr 粉末比大块 AgBr 单晶的离子电导率要高约 500 倍^[4]。

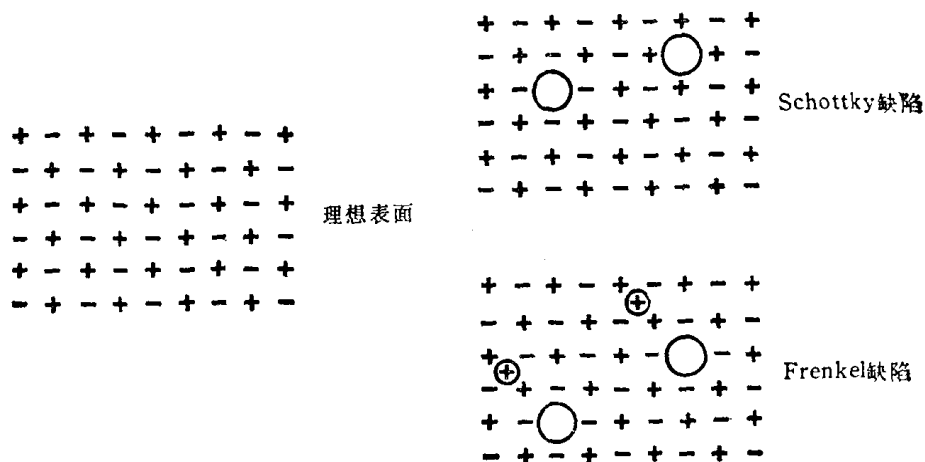


图 7.15 Schottky 缺陷和 Frenkel 缺陷

原则上空位和间隙离子这两类缺陷在任何一种离子晶体中都可能出现,但实际上由于离子半径、离子的电价及其周围的配位情况不同等因素的影响,使空位和间隙离子的生成自由能不同。因此,实际晶体中总是某一类缺陷占优势。若离子电价相同,配位情况类似,则离子半径就是主要因素。当正、负离子半径相近时,一般是 Schottky 缺陷占优势,如卤化碱金属晶体。当正离子比负离子小很多时,则正离子 Frenkel 缺陷占优势,因为小离子更容易进入间隙位置,如 AgCl, AgBr, AgI 等。空位和间隙离子形成以后,由于力场的改变,缺陷周围的离子接着要发生弛豫作用,以期体系的能量尽可能降低。

在金属和单质元素晶体的表面,除了空位以外还可以有增原子,即在表面上的单个孤立原子。Jura 等^[5,6]曾研究过氩晶体的表面点缺陷及其弛豫作用。他们用由他们自己测定的氩晶体的表面弛豫结构为基本结构,在此基础上计算了表面空位和增原子引起周围原子的位移和相应的能量变化。得出的结论是,在任何一种缺陷的周围明显的畸变虽然很小,但它仍然明显地改变结合能。因此,在表面性质的计算中不能忽略。

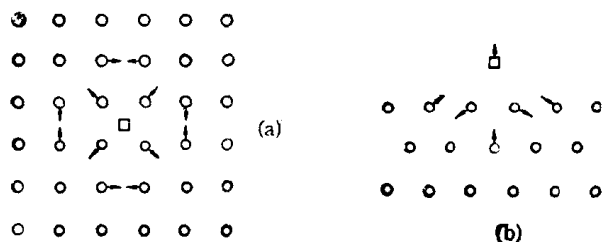


图 7.16 (a) 顶部具有一个 Ar 增原子的 Ar 晶体上表面弛豫的正视图
(箭头表示离开正常位置的位移方向,增原子用正方形表示)
(b) 表面弛豫的侧视图

杂质离子 外来杂质离子若进入晶体的晶格位置,即使它具有与被取代离子同样的电荷也总不可避免地要产生一定程度的畸变。因为不同离子的离子半径、极化率等一般不同,它们处在晶格上将产生不同的相互作用能。例如用 Fe^{3+} 取代 Al_2O_3 晶体中的 Al^{3+} ,需要一定程度的晶格弛豫才能容纳 Fe^{3+} 。若取代是在表面上发生,情况是类同的。不过有不少证据表明表面层中的杂质浓度通常都比体相内要高。

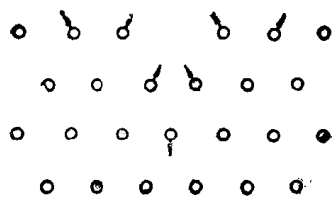


图 7.17 Ar 晶体表面空位附近原子弛豫的侧视图(箭头表示位移方向)

若外来杂质离子的原子价与原晶格离子不同,为维持电荷平衡,将相应产生空位或离子变价。例如,将一价和三价金属的氧化物 L_2O 与 R_2O_3 分别加到二价氧化物 MO 中,结果会分别产生负离子空位和正离子空位,如图 7.18 所示。

若正离子 M^{2+} 可以变价,以较高的氧化态 M^{3+} 存在,那末在加入 L_2O 情况下,二个 M^{2+} 变成二个 M^{3+} (正空穴),则可在不产生负离子空位的情况下使电中性条件得到满足。类似地,若 M^{2+} 可以较低的氧化态 M^+ 存在,在加入 R_2O_3 的场合下,二个 M^{2+} 变成二个 M^+ ,在不产生正离子空位情况下使电中性条件得到满足。因此,较低价金属离子的取代结果将使正空穴数目增加。杂质离子不仅可以是正离子,也可以是负离子。例如, AgBr 中的 Br^- 离子可以被 I^- , S^{2-} 离子等取代^[52-53]。

杂质离子的引入使晶体的性质,尤其是表面性质发生很大变化。例如 AgBr 微晶晶格中掺入适量 Cd^{2+} 离子后,其离子电导率下降,掺入 I^- 离子后,其离子电导率明显增加。

2. 非化学比

非化学比化合物只有在不含分立分子的固态化合物中才能存在。在金属的氧化物、卤化物中,非化学比是很普遍的现象。例如,四价 Ti 的氧化物常发现其

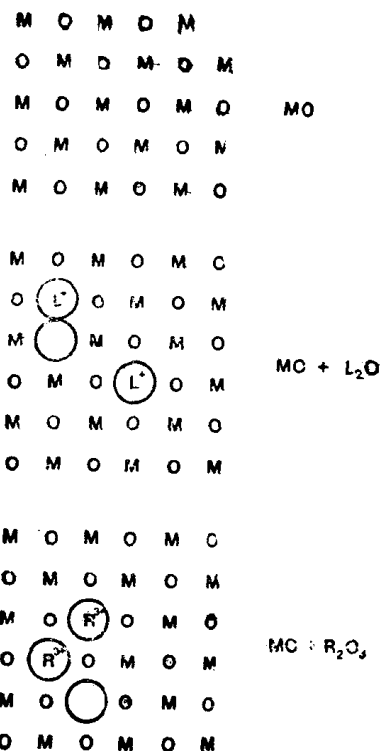


图 7.18 杂质离子产生的缺陷

中缺氧。金红石和锐钛矿的分子式可写为 $TiO_{1.9 \rightarrow 2.0}$ ，这表明在该晶体中有负离子的 Schottky 缺陷存在，而在表面层中这种缺陷的浓度更高，从而会局部改变表面能。

低价的 Ti (II) 氧化物^[7]显示出显著的非化学比效应。这种化合物具有简单立方结构，但却有非常奇特的组成范围 $TiO_{0.69 \rightarrow 1.33}$ ，该化合物具有很高的 Schottky 缺陷浓度。TiO 本身只具有离子导电性，其中有约 15% 的正离子和负离子位置空缺。TiO_{1.33} 中负离子位置的占据率为 98%，而正离子位置的占据率只有 74%，因此，它是一种 P 型半导体。在 TiO_{0.63} 中，96% 的金属离子位置被占据，而氧离子位置只占据 66%，这种材料属于 n 型半导体。

由于非化学比而产生的缺陷类型按结构区分大致可以归纳为四类。

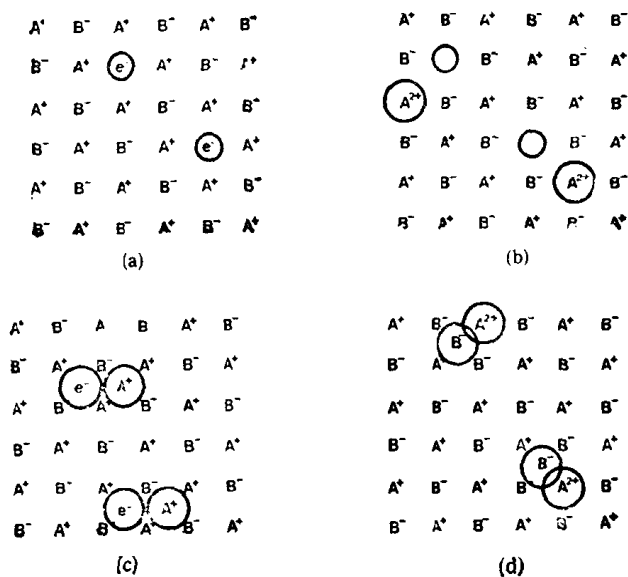


图 7.19 非化学比晶体中的缺陷类型
(a) 负离子空缺型 (b) 正离子空缺型
(c) 间隙正离子型 (d) 间隙负离子型

负离子空缺型 这类化合物中，由于负离子空缺，产生金属正离子过量，电中性由负离子空位处俘获的电子来维持。最典型的实例是 NaCl 在 Na 蒸气中加热后变成黄色，KCl 在 K 蒸气中加热后变成蓝紫色。这是因为吸附于表面上的 Na 或 K 原子向晶体内部扩散，占据正离子晶格位置(因为 Na^+ ， K^+ 离子半径较大，故不易形成间隙离子)，而负离子空位处由于周围很强的 Coulomb 场而束缚由金属原子电离释放的电子。这种由电子占据的负离子空位称为色中心(也称为 F 中心)。色中心电子受热可以被激发到导带，从而使这类化合物的

电导率大大提高。碱金属卤化物属于这一类型。

正离子空缺型 这类化合物中由于金属离子空缺而产生正离子空位，电中性由一部分金属离子被氧化成较高氧化态来维持。一些易变价金属的氧化物、硫化物，如 Cu_2O ， FeO ， NiO ， FeS 及 CuI 等化合物中容易形成正离子空缺型缺陷。

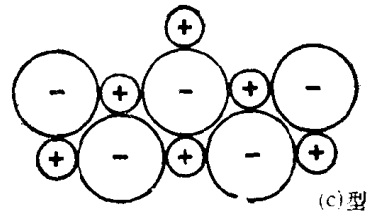
间隙正离子型 由于存在间隙金属离子而产生金属离子过量，电中性由金属离子附近处俘获的电子来维持。这种缺陷有些类似于 Frenkel 缺陷，但不存在金属离子空位。一些结构较为空旷的高价离子化合物容易形成此种类型缺陷，例如 ZnO ， Cr_2O_3 ， Fe_2O_3 等。这些化合物中金属离子半径相对较小，因而较易进入间隙位置。 CdO 虽属 NaCl 型结构，但当温度高于 $650^\circ C$ 时，也可产生此类缺陷。

间隙负离子型 由于存在间隙负离子而形成负离子过量，电中性条件由附近的金属离子被氧化成较高氧化态来维持。因为负离子半径一般较大，所以这种类型缺陷较少。

若表面层中存在上述任何一种缺陷都会引起表面能的局部改变。(1)和(2)二类缺陷的周围将产生局部弛豫，这是比较容易想像的。后两类缺陷中，预计弛豫过程会把间隙离子推到外平面上(如图 7.20 所示)，形成“增离子”，而与这些表面上的“增离子”紧邻的

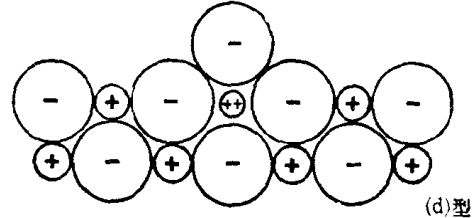
位置处必然发生弛豫(图中未表示出来),以期使体系的能量降低。

表面层中这些非化学比缺陷的存在与吸附和多相催化有密切关系,因为这些缺陷的存在很大程度上改变了固体表面的电性质。



3. 位错

位错是固体物理研究的重要范畴之一。关于位错理论在此不作讨论,我们仅从与表面化学有关的角度作一些简要介绍。



位错是晶体中原子排列的线缺陷,但这不是几何学上定义的线。严格地说,位错是有一定宽度的管道。在位错管道内及其附近有较大的应力集中,形成一个应力场。因此位错管道内原子的平均能量比正常晶格位置处要大得多。位错必须在晶体中成一封闭的环,或者可以终止在晶体的表面或晶粒间界上,但不能在晶体内部终止。

图 7.20 图 7.19 中 (c) 和 (d) 型表面缺陷重排的可能方式

位错可以用 Burgers 迴路作定量描述。在晶体中取三个不相重合的基矢 a , b , c , 从晶体中某一点出发,以基矢的长度为单位步长,沿着基矢方向逐步行进,最后回到原来的出发点,构成一个闭合迴路,这个迴路称为 Burgers 迴路。设在 Burgers 迴路中在 a 方向走了 n 步,在 b 方向走了 m 步,在 c 方向走了 l 步。若迴路所围绕的区域中没有线缺陷,则

$$na + m\beta + l\gamma = 0 \quad (7.30)$$

式中 n , m , l 都为整数(在同一基矢方向所走的步长应相同,但允许有弹性形变的差异)。若迴路所围绕的区域中包含有线缺陷,则

$$na + m\beta + l\gamma = b \quad (7.31)$$

矢量 b 必定是晶体中某个方向上两个原子间的距离或其整数倍,称之为 Burgers 矢量。

现在普遍采用 Frank 处理 Burgers 迴路和 Burgers 矢量的方法。即取二个结构相同的晶体,一个是作为参考的完整晶体,另一个是存在位错的非完整晶体。图 7.21 以简单立方晶体为例,其中 (a) 为非完整晶体, (b) 为参考晶体,图中箭头所示迴路即为 Burgers 迴路。在 (a) 中从 M 开始至 Q 终止成一闭路,而在 (b) 中,经过相同的路径之

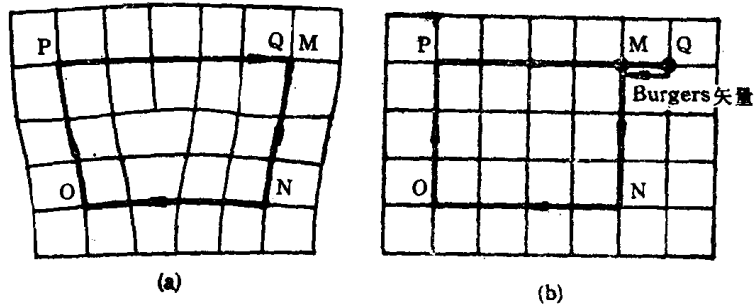


图 7.21 (a) 环绕位错的 Burgers 迴路 (b) 完整晶体中相同的迴路

后, M与Q并不重合, 从Q至M的矢量即为非完整晶体内位错的 Burgers 矢量。

简单的位错分为两类: 刃型位错(又称稜位错)和螺旋位错。

刃型位错 刃型位错的位错线与它的 Burgers 矢量垂直。位错线与 Burgers 矢量所构成的面叫做滑移面。刃型位错有正、负之分。正刃型位错是晶体的上半部中多了半片原子层, 因此, 上半部晶体受到压缩, 下半部晶体受到张力作用。负刃型位错是晶体的下半部中多了半片原子层, 因此, 晶体的上半部受张力, 下半部受压缩力。图 7.22 示出的是负刃型位错。

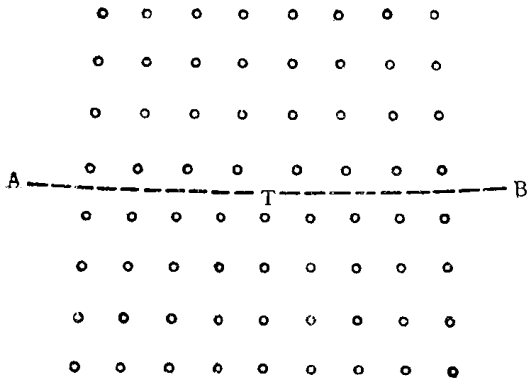


图 7.22 刃型位错(位错线方向垂直离开纸面)

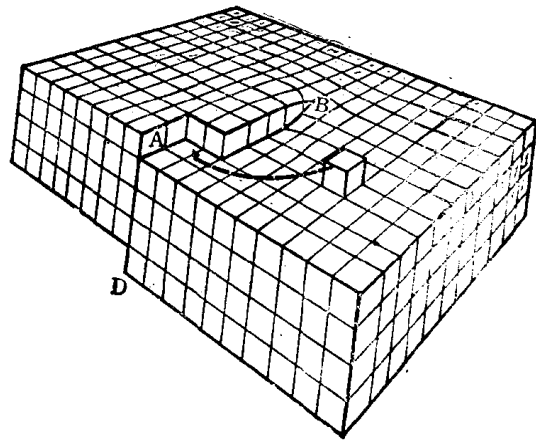


图 7.23 螺旋位错

螺旋位错 螺旋位错的位错线与它的 Burgers 矢量相平行。螺旋位错的形成如图 7.23 所示。前半部晶体在 AD 处沿 AD 方向受到一个切应力, 左右两部分原子上下相对位移一个原子间距。B 为螺旋位错位错线的露头处, 位错线方向与 AD 平行, 在螺旋位错线处原子间的联系呈螺旋形, 在晶体表面上则形成台阶。

由螺旋位错产生的表面台阶是晶体在较低过饱和度下即具有较高面生长速率的主要原因。

按照理想晶体的生长理论, 在一完善的晶面上, 晶体生长首先必须形成一个二维的核心, 然后原子(离子)围绕核心在其周围的台阶处逐排凝结, 当铺满整个晶面时, 台阶即消失, 生长即停止。若要进一步生长, 必须重新形成二维的核。根据 Kelvin 公式, 很小的晶核是不稳定的, 容易蒸发或溶解。在一定温度及一定的过饱和度下, 二维晶核必须达到某一临界尺寸以上才可能生长。理论计算表明, 在通常晶体生长条件下, 形成一个足以能继续生长的二维核心所需的过饱和度 $[(p - p_0)/p_0]$ 或 $[(c - c_0)/c_0]$ 在 25—50% 之间。但实际情况是蒸汽过饱和度不到 1% 时晶体就可能生长。这表明实际晶体的生长与理想晶体的生长之间存在很大差异。

Frank 等^[8]指出, 螺旋位错在晶体表面的露头处形成一个台阶, 原子可以沿台阶逐排凝结的方式生长。在晶体生长过程中, 台阶将围绕位错露头处旋转而永不消失。这样, 螺旋位错使晶体在低过饱和度下可以连续生长。如果 Frank 的这种解释是正确的, 预期在晶面上应可以看见生长螺螄线。Griffin^[9] 用金相显微镜首先在天然绿柱石上观察到生长螺螄线。接着 Verma 和 Amelinckx^[10] 在碳化硅和碘化镉上也见到了螺螄线。Dawson 和 Vand^[11] 用电子显微镜亦观察到了石蜡晶体上的螺螄线。至此, Frank 提出的

想法得到了实验上的验证。同时，晶体生长蜷线亦成为证明晶体中存在位错的一个重要实验依据。

一般晶体生长蜷线台阶的高度很小，只有1—10个，所以在一般光学显微镜下观察不到，需用金相显微镜或电子显微镜才有可能观察到。现代扫描电子显微镜技术的发展，这种观察已不再是困难的事情了。

位错线周围的结构发生严重形变，这部分物质的化学势增加。位错在表面露头处比其他正常处的性质更活泼。因此，当晶体用适当侵蚀剂处理时，该处最容易受到侵蚀，形成蚀坑。根据蚀坑的排布可以了解位错的密度等性质。位错密度通常用晶体中单位横截面积上位错线的数目来表示。举例来说，“好”晶体中一般约为 10^{12} m^{-2} 。冷加工的金属约为 10^{16} m^{-2} ，这意味着位错间隔约为10 nm，由此可见，位错的存在严重地损害了表面的均匀性，这对表面现象(如吸附)、表面动力学过程(如晶体生长、多相催化反应及表面反应等)将会产生一定影响。

最后还应当指出，位错并不是空位或间隙原子(离子)呈线性的排列。它们之间的一个明显区别是点缺陷的四周都被“好”区域所围绕，只要把有点缺陷的区域(即“坏”区域)取出而代之以一块相应的“好”区域，该晶体就成为完整晶体了。但是位错则不然，不可能在包含位错的晶体中从局部取出一块坏区域代之以一块好区域而使晶体成为完整晶体。这从 Burgers 迴路的性质即可了解。

从热力学的观点来看，空位和间隙离子(原子)是属于热平衡缺陷，缺陷的浓度取决于该缺陷的生成能和温度。位错属于非热平衡缺陷，位错密度与晶体所经历的历史，尤其是最近的历史有关。

§ 7.5 是从结晶化学的角度来讨论晶体表面的不完整性，下面从物理和化学角度对固体表面的不均匀性作进一步讨论。

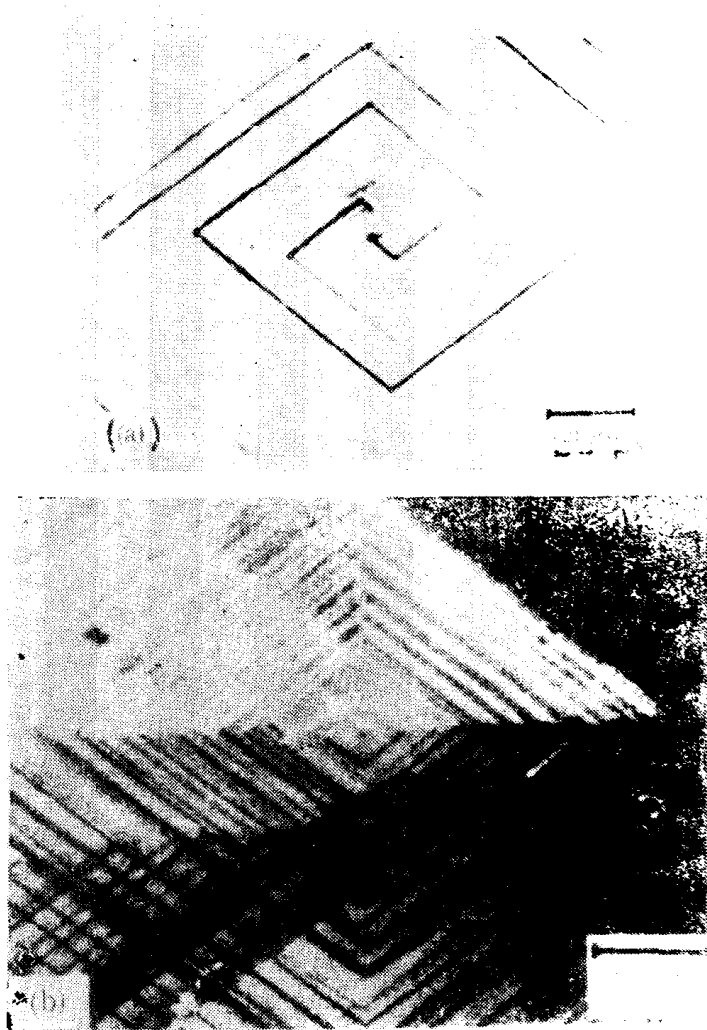


图 7.24 硬脂酸晶体上的生长蜷线 (a) 和蜷线台阶 (b)

§ 7.6 固体表面的粗糙性与多孔性

1. 固体表面的粗糙性

所谓粗糙是相对平滑而言的。那末什么叫粗糙？什么叫平滑？我们无法下一个普遍的定义，因为这与我们的观察固体表面的尺度有关。例如，从原子尺度上，相对于理想的平滑表面，晶体表面上的台阶和扭折就是粗糙的。这种在原子、分子尺度上的粗糙性比起所有固体表面上的机械皱纹是小到可以忽略不计了。我们在本节中所讨论的粗糙性是指亚微观水平上，所用尺度的数量级是微米。

图 7.25 中的 XY 表示固体表面的剖面轮廓线（放大约 10^3 倍），若将全部“山丘”削平填入“谷地”，得到一个完全平滑的界面 AB。AB 称为样品的主平面或主表面。



图 7.25 固体表面(剖面)的轮廓线(示意图)

XY 上最高点与最低点之间的垂直距离为 h_{\max} 。显然对一个无序的皱纹来说， h_{\max} 随所探测的轮廓线的长度而增加，但这种增加通常也是适度的。因此，一般只要测量几厘米长度时就可以得到一个合理的 h_{\max} 值。此时最高点与主平面之间的距离与主平面与最低谷之间的距离都近似等于 $\frac{1}{2}h_{\max}$ 。若测定 XY 和 AB 之间很多点的垂直距离，取其绝对值，分别为 $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ 。那末主平面以上的平均高度与主平面以下的平均深度应相等，用 $h_{\text{平均}}$ 表示

$$h_{\text{平均}} = \frac{1}{n}(h_1 + h_2 + \dots + h_n) \quad (7.32)$$

当 n 足够大时，在一个较为均匀表面上， $h_{\text{平均}}$ 与 n 无关。当表面是各向异性时， $h_{\text{平均}}$ 与样品剖面的方向有关。我们也可以用均方根高度 h_{rms} 来表示表面的粗糙性。

$$h_{\text{rms}} = \left[\frac{1}{n}(h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_n^2) \right]^{1/2} \quad (7.33)$$

若沿 l 连续测量 h^2 ，那末

$$h_{\text{rms}} = \left[\frac{1}{l} \int_0^l h^2 dl \right]^{1/2} \quad (7.34)$$

当某一样品的表面轮廓线可以近似用正弦曲线来表示时，

$$h_{\text{rms}} = 1.11 h_{\text{平均}}$$

显然无规线 XY 比直线 AB 要长。令二者长度之比为 \sqrt{r} 。若表面各向同性，则固体表面的真实面积 (A_r) 是其几何面积 (A_g) (即主平面面积) 的 r 倍。 r 称为样品的粗糙性因子。 h_{\max} 、 $h_{\text{平均}}$ 、 h_{rms} 和 r 等从不同角度表征了固体样品表面的粗糙性，统称为粗糙度参数。显然每个固体样品表面都有它自己的一组粗糙度参数。不同样品的粗糙度参数可以相差很大，但经过一定的表面加工处理以后，粗糙度参数可以处于一定范围之内。

表 7.2 中列出一些常用的机械加工处理表面的方法及相应的 $h_{\text{平均}}$ 值, 对一般金属都适用. 美国标准协会制作了一套共 26 个不同类型和粗糙度的标准金属样品作为粗糙度测量的标准.

表 7.2 不同机械加工处理的金属表面的 $h_{\text{平均}}$ 值

	$h_{\text{平均}}$ (μm)
研磨或抛光	0.02—0.25
珩磨	0.10—0.50
冷轧或挤压	0.25—4
铸模铸造	0.40—4
铰、铣、镗、钻	3—6

改变金属表面的粗糙度不仅可以用机械处理方法, 而且也可以用化学和电化学方法, 如化学抛光、电解抛光. 为了得到最佳抛光效果, 对于不同的金属材料, 有各自合适的抛光液配方. 经化学抛光和电解抛光后, 样品的 $h_{\text{平均}}$ 一般来说会有所降低.

关于固体表面的多孔性参见第十一章物理吸附.

§ 7.7 表面层内化学组成的变化^[12]

固体表面的复杂性除了前面讲述的结构上的不完整性和亚微观、宏观上的粗糙性以外, 还反映在固体表面层内化学组成的变化上. 通常我们所说的“固体表面”是指“空气—固体界面”, 这个界面不是无限薄的一层, 而是具有一定厚度、化学组成变化的过渡区. 例如, 一块金属铁, 如果我们从固体表面逐步深入固体内部, 一般来说, 首先将遇到覆盖在固体上的沾污物以及它们所吸附的气体, 接着是氧化物、氮化物或硫化物层等, 下面才可能是固体自身的表层, 但由于不同程度的应变, 其结构常常又与固体内部不同, 再下面才是固体的体相.

清除覆盖在固体表面上的一般沾污物也许并不是一件难事, 由此可以得到一个不“脏”的固体表面. 然而要获得一个不残留异物的真正清洁的固体表面却是一件十分困难的工作. 很多金属只要与空气有所接触, 就会有在其表面上形成一层氧化物. 在不少实例中, 氧化物膜本身的化学组成并非均匀. 例如, 铜表面在空气中形成一层氧化物膜, 在靠近金属处其组成近似为 Cu_2O , 在靠近空气处为 CuO . 一块低碳钢可以为三种氧化物膜所覆盖: 与金属接触的是 FeO , 与空气接触的一侧是 Fe_2O_3 , 中间是 Fe_3O_4 . 更确切地说, 也许是三种氧化物的饱和固溶体的混合物构成钢表面的氧化膜层. 这个区域下面的金属组成与体相也不一致, 这可能是由于钢中碳的氧化比铁中碳的氧化更快, 结果在体相金属与氧化物膜之间夹了一层碳局部耗尽的区域. 其他元素的存在也会影响氧化物膜的组成, 一个明显的例子是铜. 一根很纯的铜丝在 900°C 干燥的空气中被氧化, 氧化物膜在 400°C 以上仍不脆, 若铜中含有 0.03% 以上的磷时, 生成的氧化物膜就具有脆性, 这种氧化物膜是氧化铜与磷酸铜的混合物^[13].

氧化物膜的厚度视不同金属及氧化时的不同环境条件而变化. 室温下, 干燥空气中相对较纯的铁上的氧化物的厚度不超过 20 \AA , 但在潮湿空气中氧化物膜的厚度明显增加, 可以看到表面上的锈斑. 锌表面上的氧化物保护膜的厚度约为 40 \AA . 锆的氧化物膜厚度

为 10—50 Å。在干燥空气中,金属铝表面形成一层坚固的氧化物保护膜,厚度约为 10—30 Å,以后几乎不再进一步氧化。但在有水气存在时,氧化物膜要厚得多(100 Å 以上),而且这种氧化过程在数年内都不会停止。氧化物膜的沉积是分层的,接近金属一侧是致密的无定形无水层,厚度约为 10—20 Å,接近空气一侧是厚的多孔水化层。

总之,只要没有发生机械形变,在金属表面上由于化学作用产生的诸如 Fe-FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃-空气这类表面覆盖层总是存在的。这样的金属若经受滚轧或类似的机械形变,氧化物膜可能被强制嵌入“皮下”层,在一些被机械加工的钢铁制件上,不仅在与空气的直接界面处,而且在深入金属许多埃距离处都存在 Fe₂O₃。

表面层内化学组成的变化不仅在金属材料上,而且在其他固体材料上也同样能观察到。

一个新产生的玻璃表面可能有与其体相大致相同的组成,但这种一致性在湿空气中或水介质中不能持续保持,因为在这样的环境中,玻璃表面的硅酸盐会发生水解。水解反应是一种离子交换, H₂O 中的 H⁺ 离子取代了玻璃表面上硅酸盐中的 Na⁺ 或 K⁺ 离子,而后被取代的碱金属离子扩散离开固相。我们可以通过随时测量表面层的折射率 n_s 来跟踪这个变化过程。将冕牌和火石玻璃浸入 20°C 1 mol/dm³ H₂SO₄ 中 4 h,其表面层折射率下降 0.02—0.10^[14]。一块组成为 PbO 60、BaO 8、SiO₂ 30(重量%)的玻璃,其 n_s 为 1.75,在 0.1 mol/dm³ 盐酸中浸渍 1 min 后表面上形成了一层约 1 μm 厚, $n_s = 1.46$ 的覆盖层。

用火花放电法将硅酸铝玻璃的表面层(0.3 μm 厚)蒸发,用质谱测定蒸气中不同元素的比例,以此来观察比较新鲜表面层与老的表面层中组成的变化。结果发现玻璃的新鲜表面层中 Si:Na 比为 140,老的表面层中为 280,相应的 Si:Ca 比分别为 450 和 900; Si:K 比为 5 和 22; Si:Al 比为 5 和 3。由此看来,长时间暴露于空气中的玻璃表面损失了大约一半 Na 和 Ca,而 Al 却浓集了^[15]。

在有些情况下,水分子还可能渗透入固体的表面层,使表面层发生肿胀,这不仅使固体表面层体积增加,而且也使其 n_s 降低。这是引起玻璃丝抗张强度下降的重要原因之一。

表面层内化学组成的变化不仅与外来杂质及周围环境有关,而且与固体自身的组成和结构有密切关系。随着表面分析技术的发展,已经发现一些合金与固溶体中存在着不同程度的偏析。从能量角度考虑,表面偏析自由能与键能和应力释放有关。Seah 将表面能与应力释放结合,通过对多个体系实验数据的回归分析导出了可以预示表面偏析富集比的经验公式^[16]。由于表面偏析的结果,表面层的组成与体相发生偏差,而且温度越低,偏析往往越严重。在低温下作表面分析时,这是需要考虑的。

以上讨论所涉及的主要是沿固体表面纵向化学组成的变化。实际上沿固体表面主平面方向往往也是不均匀的。即固体表面上不同部位的组成常常有差别。

许多固体是多晶(如普通的金属材料、合金、硅酸盐等)或部分结晶(如有些高分子材料)。多晶固体的表面是由不同结晶学取向的微晶构成的镶嵌结构。金属中的位错,特别是晶粒间界经常是杂质的优先凝聚区。位错与晶界在表面上露头处其组成和性质与表面上其他部位不同。在适当的侵蚀液中,腐蚀可以是有选择性的,表面上位错露头处的溶解速度明显比其他部位要快,结果在表面上形成腐蚀坑,坑中裸露的面通常是具有简单指数的结晶学面,如(100), (110), (111)面等。这种加速溶解现象有时沿晶界也可以观察

到。晶界处物质在晶粒受到明显侵蚀之前可能被腐蚀液溶掉，结果多晶体变成分立的晶粒粉末。在有些合金中，也可能是优先溶解晶粒，在腐蚀以后，那些抗蚀性强的晶界形成一道道“山脊”。

金属与溶液之间的电位差与暴露于溶液中的晶面有关。在二个邻近的不同结晶学取向的颗粒之间可以形成“局部电池”，当这些颗粒的化学组成不同时(如合金中两种不同的相)，“局部电池”的电压甚至可能较高。晶界与邻近颗粒之间也存在电位差。这些是产生金属腐蚀的主要原因。失泽、生锈及类似的其他表面反应都证实金属等固体表面化学组成的不均匀性。

无定形固体，如硅胶，核磁共振与红外光谱的研究亦表明其中 OH 基以三种状态存在，因此，在硅胶的表面上至少有三种不同位置^[17]。

综上所述，几乎所有实际固体的表面上都存在不同程度的结构不完整性和组成不均匀性。这就使固体表面上各处的表面能产生差异，那些表面能高的区域，性质比较活泼，往往形成所谓吸附中心、活性中心、腐蚀中心、感光中心、……这些对于我们研究吸附、催化、腐蚀、感光过程等的微观机理是很重要的。

清洁固体表面的获得^[24]

§ 7.8 清洁表面的直接制备

许多物理和化学过程都涉及固体表面，随着科学技术的日益发展，固体表面的组成、结构与性能关系的研究无论在理论上还是实践中都越来越重要了。早期关于固体表面的研究结果有相当部分不大可靠，主要原因是当时人们还没有掌握获得和维持清洁固体表面的实验技术，故被研究的表面不可避免总有不同程度的沾污。例如，将一个清洁的固体样品放置在 10^{-3} Pa 的真空中，在大约 0.2 s 内其表面就会覆盖一单层的残余气体。由此可见，若没有超高真空条件(通常指压力低于 10^{-6} Pa 的真空)，即使获得了清洁的表面也很难保持。近30年来，超高真空技术得到了迅速的发展，残余气压低达 10^{-9} Pa 甚至更低的超高真空设备已经商品化了，再加上各种相应技术的配合，清洁固体表面的获得已不再是一件困难的工作了。这为表面物理和表面化学的研究提供了必要的基础和条件。在此就获得清洁固体表面的方法作一简单介绍。

正如上面所述，任何获得清洁固体表面的方法都离不开超高真空条件。在超高真空下，将欲研究的物质加热蒸发至某种衬底物质上成膜，然后进行退火处理，此即为真空蒸发法^[20]，此法所成之膜通常为多晶体。若控制适当条件，可以在衬底上生长出小单晶——晶须。某些具有解理特性的晶体，如云母、方解石、食盐等，在超高真空中解理可以得到非常清洁的表面。若要获得大面积的清洁表面，可将固体样品真空压磨成粉末，必要时作适当退火处理，以消除应力。

§ 7.9 表面杂质清除法

消除固体表面上的杂质同样离不开超高真空。这方面常用的方法有：

高温闪蒸法^[18,19,20] 将样品短周期(几 s) 重复加热至高温, 以防止杂质在表面与体相间扩散。

离子轰击法^[21] 常用惰性气体(如 Ar) 离子轰击或溅射固体表面以除去沾污物。离子溅射常与各种表面分析能谱配合作样品的深度分析。近年来又出现一种利用原子束流刻蚀固体表面的新方法^[22]。

场致脱附法 用强电场将固体表面上的杂质拉出。目前这种方法只适用于场发射电子显微镜与场发射离子显微镜。

化学处理法^[18,19,20,23] 单独用洗涤剂、酸、有机溶剂等来清洗固体表面是达不到真正清洁的要求的。通常是根据不同的具体对象和要求, 在超高真空下将化学法与其他方法结合, 往往可以得到较好的效果。例如用氧化还原与真空加热可除去铂等贵金属表面上的有机物。用“低温钝化”和超高真空蒸发清除硅表面的杂质^[23]。

固体表面能和表面自由能的理论与实验估算

由于垂直于固体表面和沿固体表面主平面方向化学组成、结构和能量等方面的变化, 实际上固体与其说是有表面, 不如说是有一个表面过渡层。在这样一个复杂的区域内要具体设想一个起作用的确切的表面自由能一般是不大可能的。在固体表面上往往是不同表面自由能区域共存, 这必然产生表面应力。因此, 在固体中表面张力与表面自由能是不等的。

另一方面, 由于固体表面常常被“污染”, 因此, 测量的结果并不一定真正能代表固体本身的特性, 所以 Bikerman 提出“表皮能”的概念^[23]。他认为, 在许多场合下实际测量的结果并非是固体的表面能或表面自由能, 而只是所谓“表皮能”。

固体表面的情况比液体表面要复杂得多, 要从实验上测定固体的表面自由能, 首先要得到一个完整、清洁的真正代表固体自身性质的表面, 这是一件十分困难的工作。再加上固体表面的非流动性, 使实验的测量难度大为增加。鉴于这些原因, 目前所得到的固体表面能与表面自由能数据的可靠性很差, 不同人通过不同途径所得结果可能相差很大。可以说, 到目前为止还没有找到一种能精确测定固体表面自由能的可靠方法。下面简要介绍一些估算固体表面能与表面自由能的理论和实验方法, 以供参考。

§ 7.10 理论估算

表面能的产生是由于表面原子(离子、分子)所处力场的不对称性。不同结构类型的物质, 其表面力场的性质及不对称性不同。因此, 表面能的理论计算首先要建立一定的表面结构模型。根据化学键类型的不同, 固体物质大体可以分为共价晶体、离子晶体、分子晶体和金属几大类。曾经以这几类的理想晶体为模型计算过固体的表面能^[26,27], 其中以 Lennard-Jones 和 Dent^[28] 处理离子晶体的模型最为出色, 但其基本假设是认为表面上的离子位置与体相中的离子位置相同。根据前面的讨论, 显然这一假设是不符合实际情况的。一个完全清洁的表面, 即使没有其他缺陷, 至少也会产生表面弛豫与重构。

Verwey^[29] 首先考虑了表面弛豫过程。以 NaCl 晶体为例, 他假定表面弛豫只发生

在最外层。在 NaCl 晶体内部,垂直于(100)面方向上,相邻两个离子平面之间的距离为 0.281 nm。由于表面弛豫,最外层的氯离子从理想平面位置向外移 0.005 nm,最外层与紧邻的次外层氯离子平面之间的距离增加为 0.286 nm;而最外层的钠离子平面则从预期的理想平面位置向内移动 0.015 nm,最外层与紧邻的次外层钠离子平面之间的距离缩短为 0.266 nm。Verwey 的 NaCl 单层弛豫模型如图 7.26 所示。这样一来,最外层的氯离子和钠离子不再处于同一平面内,而是相差 0.020 nm,由此将产生表面双电层。

假定只有表面单层弛豫显然是合乎逻辑推理的。Benson 等^[30]曾计算了 NaCl(100)面表面能的减少 $\Delta U_{(100)}^s$ 与所假定的表面弛豫层数之间的函数关系,结果示于图 7.27。由图中可见,当表面弛豫层数达到五层时, $\Delta U_{(100)}^s$ 已趋极限值。由此 Benson 等指出,一般来说碱金属卤化物的表面弛豫

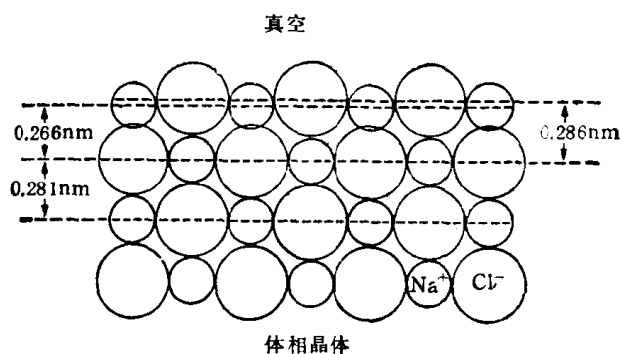


图 7.26 Verwey 的 NaCl 单层弛豫模型

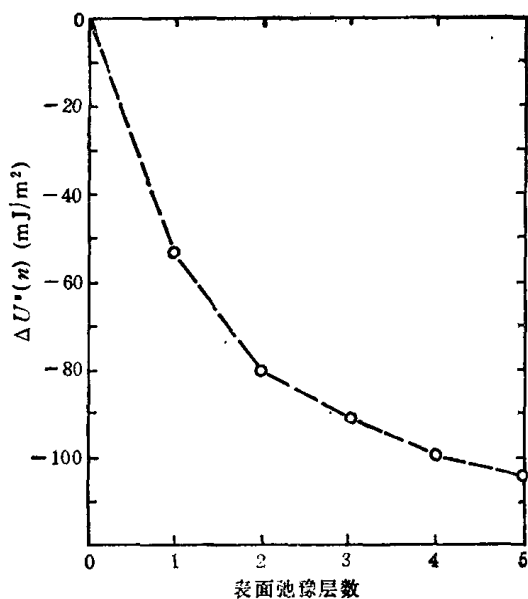


图 7.27 NaCl(100)面表面能的减少值与所假定的表面弛豫层数的关系

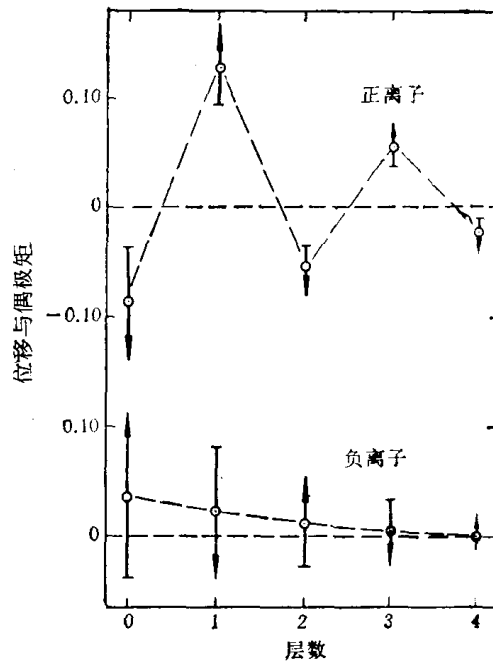


图 7.28 NaCl(100)面头五层的平衡构型,位移以 a 为单位,正值表示垂直向外位移,箭头指示偶极矩的方向和大小(单位是 Debye),对负离子而言,按比例缩小 10 倍

要播及到外面五层,从表面以下第六层起才可以认为是理想的体相晶格。

Benson 等的理论计算模型是设最外五层中的正、负离子分别位移到新的平衡位置,以使体系的总能量达到最小。图 7.28 是他们对于 NaCl(100)面头五层位移的计算结果。

在建立了理论模型之后,可计算离子对之间的相互作用能。设离子 i 相对于离子 j 的位矢为 r_{ij} ,二个离子的电荷与偶极矩分别为 e_i, e_j 和 μ_i, μ_j 。离子 i 和 j 之间的相

相互作用能为

$$u_{ij} = u_{ij}^0 - e_i(r_{ij}\mu_j)r_{ij}^{-3} + e_j(r_{ij}\mu_i)r_{ij}^{-3} - 3(r_{ij}\mu_i)(r_{ij}\mu_j)r_{ij}^{-5} + (\mu_i\mu_j)r_{ij}^{-7} \quad (7.35)$$

其中 $u_{ij}^0 = e_i e_j r_{ij}^{-1} - c_{ij} r_{ij}^{-6} - d_{ij} r_{ij}^{-8} + b_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho)$ (7.36)

是势能函数的 Born-Meyer 形式, 式中第一项为 i 与 j 离子间的 Coulomb 能, 第二、第三项为偶极-偶极和偶极-四极相互作用产生的 van der Waals 吸引能, 最后一项为电子的排斥能。

根据 Lennard-Jones 模型可计算出理想 NaCl 晶体的表面能 $U_{0(100)}^s$, 由 Benson 模型可以计算出由于弛豫作用而使晶体能量的降低 Δu_{\min} , 那末由于表面弛豫所引起表面能的改变为

$$\Delta U_{(100)}^s = \Delta u_{\min} / 2a^2 \quad (7.37)$$

式中 $2a^2$ 是表面上一对离子所占据的面积 ($a = \frac{1}{2} a_0$, a_0 是理想 NaCl 晶体的晶格常数)。

因此, NaCl 晶体真正的表面能为

$$U_{(100)}^s = U_{0(100)}^s + \Delta U_{(100)}^s = 210.9 - 107.4 = 103.5 \text{ mJ/m}^2$$

上述计算结果表明, 由于表面弛豫所引起的表面能的改变 $\Delta U_{(100)}^s$ 约等于 $U_{0(100)}^s$ 的一半, 可见表面弛豫对表面能的影响之大! 近年来随着表面结构分析技术的发展, 关于晶体表面结构的信息逐渐增多。可以认为 Benson 等所采用的处理方法对于简单的典型离子性晶体基本上是可行的(有人建议还应当考虑离子对侧向位移的影响)。对于多价离子晶体, 如 CaF_2 , CaO 等, 计算结果与所用势函数的形式有很大关系。Benson 和 McInosh^[31] 用不同形式的势函数计算 MgO 的 (100) 面的表面能, 结果可以从 -298 变到 1362 mJ/m^2 , 相差是如此之大, 以致难以令人相信。

表 7.3 0K 时离子晶体表面能的计算值^[32] (mJ/m^2)

晶体	(100) 面			(110) 面		
	U_0^s	ΔU^s	U^s	U_0^s	ΔU^s	U^s
LiF	288.7	146.4	142	962.3	394.6	568
LiCl	251.4	144.7	107	599.2	259.1	340
NaF	265.9	49.5	216	711.7	156.4	555
NaCl	210.9	52.7	158	469.7	115.6	354
NaBr	192.2	54.0	138	413.4	109.2	304
NaI	170.5	52.5	118	348.8	97.3	252
KCl	175.3	34.0	141	367.3	69.6	298
RbCl	166.0	28.4	138	337.3	60.0	277
CsCl				256.6	37.7	219
CaO			509-879			
MgO			360-924			
CaF ₂						1082

目前为止,由于势函数的选择和表面结构模型的近似这二方面的不确定性,使得多数离子晶体表面能的计算不大可靠。表 7.3 中列出了 Benson 和 Yun 等总结的一些数据,以供参考。

对于具有一定程度共价特征的晶体,如 AgI,必须采用不同的方法。解决这类问题最有希望的途径可能是波动力学方法,但目前还不能做到。象金刚石这类典型的共价晶体,可以根据键能来估算其表面能,然后对表面弛豫和重构的影响加以适当修正。至于惰性气体分子晶体,它是依靠 van der Waals 力结合在一起的,可以用类似于 Benson 等的方法来处理。

从前述关于离子晶体表面能计算的理论模型可以看到,实际上作了二点假设:1. 离子在晶格位置上没有热振动。2. 晶格中不存在热平衡缺陷。这两点只有在绝对零度时才能满足。因此理论模型计算的结果是 0K 时固体的表面能。若要计算某一温度时的表面能,还需要知道热容的数据,然后进行积分改正。

前面讨论时曾指出,实际固体的表面层有一定厚度,但是表面层的体积相对于体相的体积来说毕竟是很小的。因此可以认为在 0K 时,固体的表面自由能近似等于其表面能 ($U^s = G^s + PV^s + TS^s \approx G^s$)。

§ 7.11 实验估算方法

对固体来说,目前还没有一种通用的测定其表面能、表面自由能或表面张力的可靠实验方法。一种用得较为普遍的经验方法是根据熔点附近熔体的表面张力,借助于液体中表面张力与温度的关系式作适当外推,得出其他温度时固体表面张力的估算值。也有为数不多的一些其他实验方法,但这些方法只是在某种特定条件下才适用。

1. 根据升华热估算

Stefan^[33] 在研究液体的表面能时曾假设原子从物体内部跑到界面上时变成一种半自由状态,而在汽相中原子是完全自由的,因此,可以预计物质的蒸发潜热 λ 应等于其总表面能的二倍,从而导出如下关系

$$2U^s A_m = (M\lambda - RT)/N \quad (7.38)$$

式中 λ 是 1g 物质的蒸发潜热, M 是分子量, $M\lambda$ 为摩尔蒸发潜热, A_m 是一个分子在表面上所占据的面积, RT 是 1mol 物质蒸发变成蒸气时所做的外功,它不应包括在总表面能内, N 是 Avogadro 常数。

若用升华热代替蒸发热,式 (7.38) 可以用来估算固体的表面能。但这种方法不适用于粗糙表面,因为 Stefan 理论是以原子到达界面上时变成半自由状态的设想为基础的。

一般来说,升华热比蒸发热总是稍大一些,固体的密度又总是比熔体密度大百分之几。因此,固体的表面能大约是液体表面能的 1.2—1.4 倍。

2. 皱缩法^[34]

将一组半径为 R 的细丝,一端垂直悬挂不同重量的负载 W , 在大约 $0.95T_m$ (T_m 是细丝物质熔化时的绝对温度) 下保持足够长时间。在 T_m 温度附近,表面张力倾向于使

细丝收缩,收缩力等于 $2\pi R\gamma$ 。若负载重量 $W > 2\pi R\gamma$ 时,细丝将被拉长。当细丝既无伸长也无收缩时,收缩力正好等于负载重量

$$W = 2\pi R\gamma \quad (7.39)$$

$$\gamma = \frac{W}{2\pi R} \quad (7.40)$$

但文献 [35] 中指出,实际上式 (7.40) 应改为

$$\gamma = \frac{W}{\pi R} \quad (7.41)$$

这个方法是比较简单易行的。但该方法的基本假设是只有细丝的表面张力支持所悬挂的重量,而固体内部没有处于受力状态,至少这种假设有一定问题。实际上负载 W 在细丝每个水平截面的整个截面上(不仅是其周界)产生张应力 $W/\pi R^2$,同时由于 Poisson 收缩产生一个径向应变。在细丝内部由于成形时的拉伸操作而存在的应力弛豫以及结晶作用使没有负载的细丝本身收缩。只有当由负载产生的张应力被细丝内部的拉伸应力和结晶作用补偿时,细丝长度才保持不变^[36]。

3. 刻痕愈合法

若将金属的表面刻上痕,然后把该金属放在稍低于熔点温度的惰性气氛中加热,刻痕通常消失或变浅。图 7.29 中示出一个刻痕的剖面示意图。

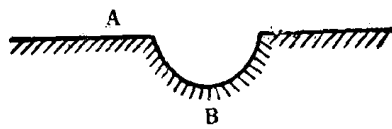


图 7.29 刻痕的剖面示意图

若 Laplace 方程在此适用, A 处的压力等于大气压,槽底 B 处的压力应比大气压低,因此 A 与 B 之间存在一个压力梯度,这将引起同一方向上物质的迁移,结果使槽底上升直至最终消失。若有关的扩散系数已知,则可以计算出扩散的驱动压力 P_c 。根据 Laplace 方程

$$P_c = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7.42)$$

对于一条直刻痕, B 点的一个主曲率半径是 R , 另一主曲率半径是无限大,则上式简化为

$$P_c = \frac{\gamma}{R} \quad (7.43)$$

$$\gamma = P_c R \quad (7.44)$$

这一方法的基本假设是 Laplace 方程可以用于稍低于熔点温度的固体,并完全忽略了刻痕在固体中产生的应力的影响。实际上每一条刻痕在固体中都会产生一种复杂的应力分布。当固体受热时,应力逐渐消除,并由于这种应力弛豫使形状发生变化。因此,有人认为刻痕凹处的充填是由于应力产生的。

测定固体的表面能和表面张力还有一些其他方法,例如根据大、小晶体的溶解热之差得出固体的表面能和表面自由能;从晶体的平衡形状得出相对表面张力等方法,读者可参考 Adamson 的《Physical Chemistry of Surface》第五章。此外还可以根据某些参考液体在固体表面上的接触角 θ 来估算固体的表面张力,详细介绍请见本书第十一章。

测定固体表面成分和结构的方法

固体材料的物理化学性质不仅与其体相的组成和结构有关,而且在很多方面与固体表面的成分和结构有关。研究固体表面的成分、结构与性能的关系是人们多年来的愿望,但是只是在最近 20 多年内在实验技术和理论上都取得很大进展以后才成为可能。从 60 年代末以来,表面科学已发展成为一门综合性的边缘科学,各种探测固体表面成分与结构的实验方法相继出现。在研究表面成分方面,目前采用最多的有 Auger 电子能谱(AES)、出现电势谱(APS)以及二次离子质谱(SIMS)。AES 和 APS 给出的是存留在表面上的元素的信息,而 SIMS 是给出有关溅射-脱附的二次离子的信息,它们互为补充,可以得出有关表面成分更完整的结果。在研究固体表面的晶体结构方面,目前的主要工具是低能电子衍射(LEED),即能量为 $10-10^3$ eV 的电子在固体表面上的相干散射。从衍射的图样可以得出平行于表面的二维晶格的周期性(即二维晶胞的形状和大小)。通过对衍射强度的分析可以推断晶胞中原子的位置,从而了解固体表面的结构。场发射显微镜与场离子显微镜也是研究晶体表面结构的有力工具,在研究晶体表面的吸附、晶格缺陷、位错等方面有其独特的优点。

外来原子在固体表面上的吸附是表面科学研究的重要课题之一,通过上述方法可以弄清楚吸附在表面上原子的种类和位置。但是我们对此并未满足,还希望进一步了解这些吸附原子是如何通过它们的电子与衬底材料中原子的电子相互作用的;找出这种相互作用对吸附原子和衬底原子的电子能态的影响以及电子能态与表面结构和成分的联系。这方面已建立了多种实验手段,各种方法着重解决的问题也有所不同。目前应用最广泛的有 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、离子中和谱(INS)和能量损失谱(ELS)。XPS 可以相当灵敏地反映表面吸附原子的价电子与衬底原子成键后使其内层电子的束缚能产生的“化学位移”。通过测量 UPS 中光电子的动能分布可以得到有关表面原子价电子的信息。XPS 和 UPS 已广泛用于研究各种气体在金属、半导体及其他固体材料表面上的吸附,也可以用来进行表面成分分析。INS 和 ELS 则多用于表面电子态的研究。

除了上述方法以外,椭圆偏振术、红外光谱和红外反射光谱、表面光电导、顺磁共振、核磁共振、Mössbauer 效应等都可以与超高真空条件结合,对表面进行研究,从中可以获得很多有用的信息。下面简要重点介绍几种实验技术。

§ 7.12 低能电子衍射

1926—1927 年, Davisson 和 Germer 首先观察到电子束在 Ni, Pt 单晶表面上的衍射现象,从而从实验上直接证实了电子的波动性。这也可以说是低能电子衍射(LEED)研究工作的开始。但是由于当时实验技术和设备上的困难,特别是受超高真空技术的限制,使 LEED 工作在相当长的一段时间内没有取得大的进展。60 年代初期以后,随着超高真空技术的发展并实用化,使 LEED 研究进入一个新的发展时期。1971 年得到了第一个准确的表面结构。70 年代以来,LEED 已成为研究表面结构的主要工具之一。

LEED 的主要装置是由超高真空中的电子枪和分析器组成。后加速显示型分析器由 2—4 个球形栅网 (G) 和一个荧光屏组成。G₁ 和 G₄ 接地, G₂ 和 G₃ 为抑制栅, 荧光屏上加 5—7 kV 正高压。由阴极灯丝射出的电子经加速(低能电子)垂直入射到置于栅网球心处的样品表面上后发生散射, 其中有弹性散射和非弹性散射电子。非弹性散射电子被抑制栅阻截, 弹性散射电子(能量与入射电子相同)穿过栅网的抑制场, 受正高压加速打到荧光屏上, 产生亮斑, 即为 LEED 图象。改变入射电子能量(即改变电子波的波长), 根据 Bragg 条件, 衍射亮斑随之在荧光屏上移动, 每个亮斑的衍射强度随之连续变化, 在观察窗外用适当方式收集衍射束强度 (I), 得到相应的 I-V 或 I-E (E 为电子能量) 曲线, 称为 LEED 强度谱, 用于 LEED 定量分析。测量亮斑的角度分布, 可研究不完整表面的特征。除了后加速显示型分析器外, 还有其他类型的分析器, 如可将摄像增强接收系统安装在超高真空室中直接测量衍射强度, 也可以用示波器作外部显示。图 7.30 为 LEED 装置的示意图。

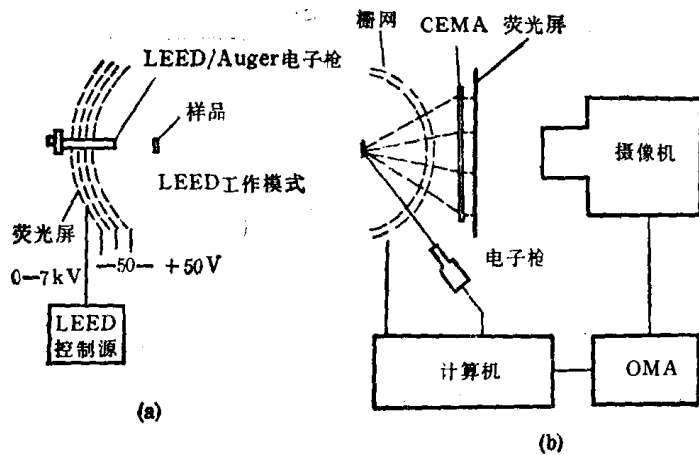


图 7.30 低能电子衍射装置示意图
(a) 后加速显示型 LEED (b) 采用通道电子倍增器阵列的 LEED 系统, 由光学多道分析器 (OMA) 将视频讯号数字化, 并由计算机控制整个测试系统

低能电子衍射的基本原理与晶体对 X 射线的衍射是一致的。但是因为原子对 X 射线的散射截面小, X 射线在固体表面层受到的散射很少, 不足以给我们提供有关表面原子排列的信息。相反, 原子对电子的散射截面随电子能量的降低而增加。在低能范围内 (10—500 eV) 可比 X 射线大几个数量级。同时低能电子波的波长与相邻原子的间距为同一数量级, 因此, LEED 成为分析表面结构的有效手段。

电子束入射到晶体表面上, 其衍射方向必须满足 Laue 方程

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda \end{aligned} \quad (7.45)$$

式中 α_0 和 α , β_0 和 β 分别是入射方向和衍射方向与表面二维格子基矢 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 的交角。若入射束垂直于表面, $\alpha_0 = \beta_0 = 90^\circ$, 上述 Laue 方程简化为

$$\begin{aligned} a \cos \alpha &= h\lambda \\ b \cos \beta &= k\lambda \end{aligned} \quad (7.46)$$

式中 h, k 都是整数, 称为衍射指标。每一组衍射指标规定一个衍射。 λ 为入射电子束的波长, 它随电子的能量而改变。

在具体处理衍射图象时, 采用倒易格子更为方便。此时衍射的 Laue 条件可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi \end{aligned} \quad (7.47)$$

其中 $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$, \mathbf{a}, \mathbf{b} 为正格子基矢, $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ 为倒易格子基矢。采用 Ewald 球

可简单直观地确定衍射方向。

以O为二维倒易晶格的原点，过O点作一矢量CO，令其长度等于 $1/\lambda$ ，其方向为入射电子束方向。将晶体置于C点，以C为球心， $1/\lambda$ 为半径作一球面，此球面称为Ewald球，也称为反射球。通过二维倒格子的各点作垂直于晶体表面的垂线(称为倒易杆)与Ewald球相交，球心C与交点的连线方向即为衍射方向。若把荧光屏做成球面形，样品正好位于球心，则所得衍射图象就是样品晶体的倒易格子象。当表面原子发生重构时，表面二维晶格与衬底原晶胞的二维晶格不同，称为超晶格。超晶格的晶胞比原晶格的晶胞大。

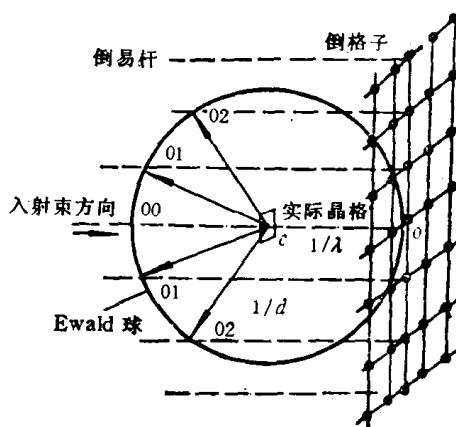


图 7.31 二维倒易格子与 Ewald 球

因此，超晶格的倒易格子晶胞比原晶格的倒易格子的晶胞小，因而在 LEED 图象中会产生附加的指标为“分数”的亮斑。从实验上测定了 LEED 图象以后，一般依照通常的 X 射线衍射结构分析方法可以得到有关表面二维结晶学的信息——表面二维晶胞的大小、形状及其相对于衬底晶格的取向等。当然，对于非完整表面，还需考虑其他因素的影响。

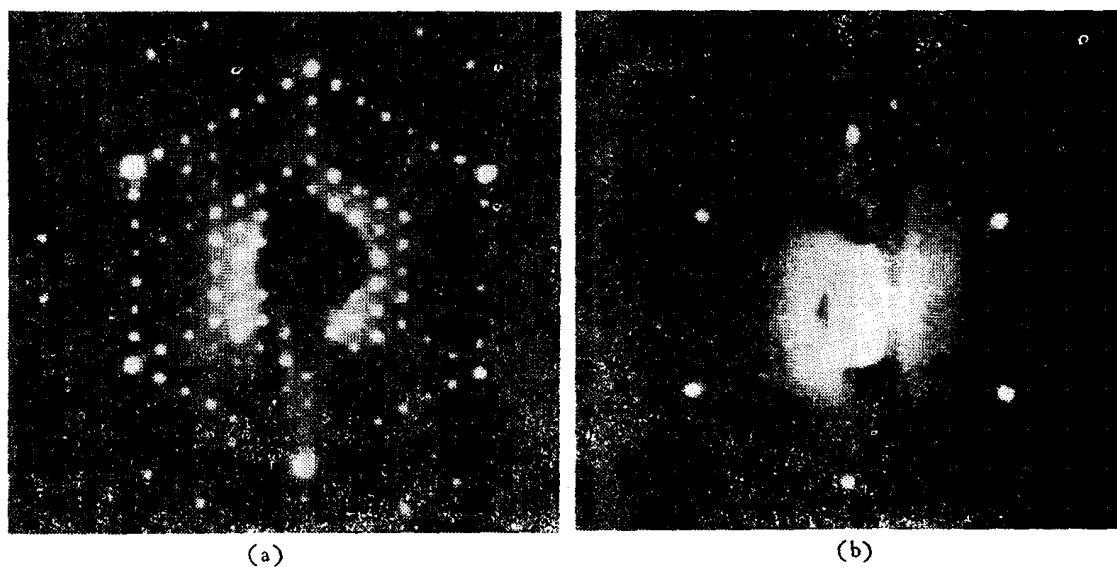


图 7.32 Si(111)- 7×7 超结构的有序-无序转变的 LEED 图象 (39eV)
(a) 20°C (b) 880°C

图 7.32 中示出不同温度下 Si(111)- 7×7 超结构的有序-无序转变的 LEED 图象。在加热样品时，分数指标斑点的强度比整数指标斑点的强度下降得更快，在 880°C 以上只剩下整数指标的斑点。这种转变是可逆的，冷却样品时，Si(111)- 7×7 结构又重新复原^[37]。

实验发现，改变入射电子的能量对 LEED 衍射斑的亮度有很强的调制作用，这表明低能电子衍射并不是一个纯粹的二维问题。表面上第一层原子对衍射的贡献是主要的，但第二、三层原子对衍射也有贡献。然而由于低能电子的穿透深度小，垂直于表面方向上能参与衍射的晶胞数少，不足以确立第三个 Laue 条件，所以一般仍将表面晶格看作是二

维的,但每个晶胞是三维的。

为了研究表面结构,需要确定表面原子的三维位置,相邻原子间的键长、键角以及表面区内各层之间的距离。这需要研究衍射斑的形状(角分布)和 LEED 的强度谱,进行相应的理论分析。目前表面结晶学理论分为运动学理论和动力学理论两大类。运动学理论假设只有一部分电子在表面上受到一次散射,所以又称为“单散射”理论。由于没有考虑电子的多次散射,所以它只能处理一些最简单的表面结构,目前主要用于大网格^[38]和表面缺陷结构特性^[39]等方面的研究。考虑多次散射的理论称为动力学理论或多散射理论^[40,41]。其基本思想是将表面结构看成是平行于表面的原子层的堆积。首先计算每一层中原子对电子的多重散射,然后再计算电子在层与层之间受到的多重散射,从而得出计算的衍射强度。对 LEED 谱作出理论解释的一般步骤如下:针对所研究的表面,根据已有的晶体结构知识及其物理化学性质,首先假设一个表面结构模型,运用上述理论计算出该模型结构

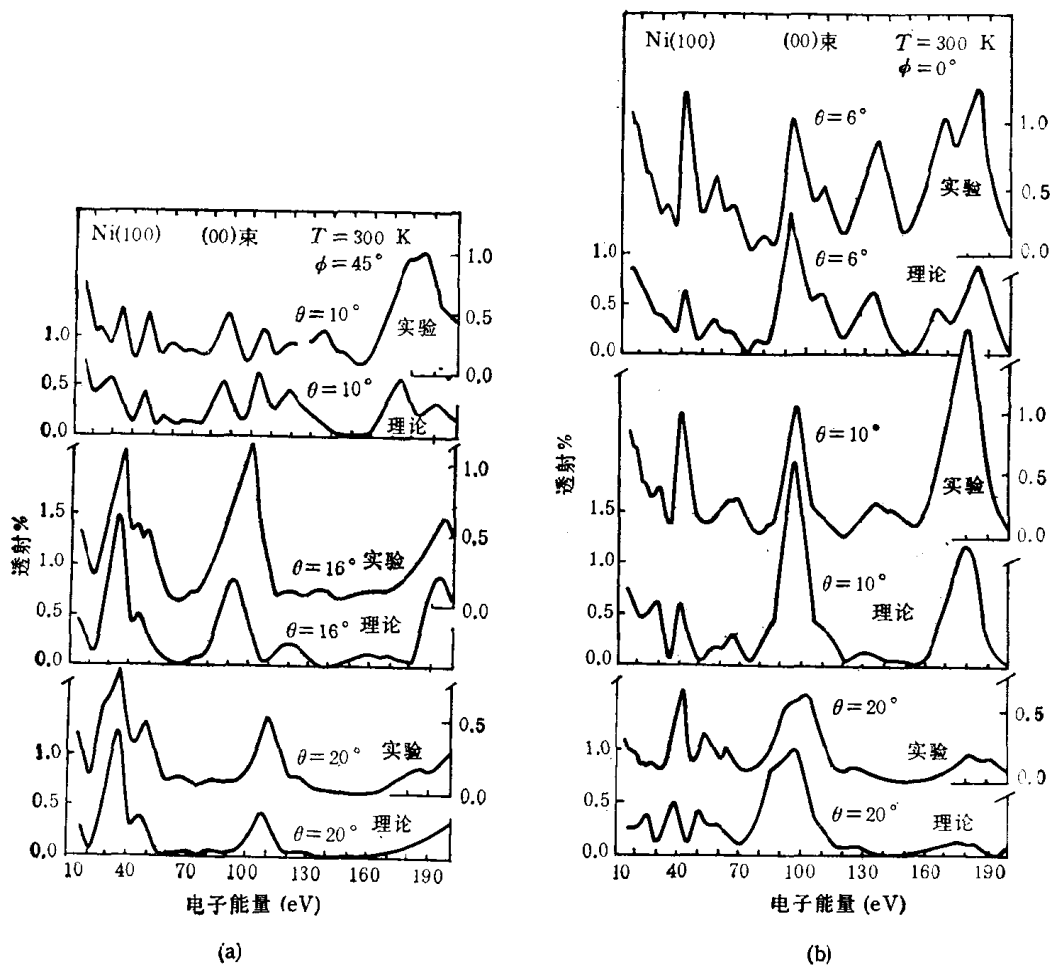


图 7.33 Ni(100) 面 (00) 束衍射的 I-V 谱的理论计算与实验结果之间的比较
(a) $\phi = 45^\circ$, $\theta = 10^\circ, 16^\circ$ 和 20° (b) $\phi = 0^\circ$, $\theta = 6^\circ, 10^\circ$ 和 20°

的 LEED 谱,然后与实验得到的 LEED 强度谱(不同衍射束、不同角度的强度谱)进行比较。若理论曲线与实验结果基本符合,便可大致肯定实际的表面结构基本上就是所假设的模型结构。若理论与实验结果不相符合,就需要修正模型或另外建立模型重新计算,直至基本符合为止。有时不同的模型可能得出近于相同的计算结果,也就是说对于实验结果的理论解释并不是唯一的。此时就需要与其他方法配合才能最后确定。这种计算的工

作量相当大, 需要由大容量的电子计算机才能完成。目前确定表面原子三维坐标的精度一般都不低于 0.03 \AA , 个别情况下可达 0.01 \AA 。图 7.33 中示出 300 K 时 $\text{Ni}(100)$ 面的 (00) 束衍射的 $I-V$ 曲线的理论计算^[42]与实验结果^[43], 二者基本上一致。

LEED 是测定表面吸附层原子几何构型的主要方法之一, 根据 LEED 衍射束的角分布图象, 已经测定了几百种吸附层的二维周期结构。

§ 7.13 Auger 电子能谱 (AES)

1925 年 Auger 在研究 X 射线电离稀有气体时发现了 Auger 效应^[44]。Auger 电子的发射过程与特征 X 射线的产生过程有些类似。当一束能量大于原子内层电子结合能的电子束(或 X 射线)照射到样品上时, 将原子内层电子激发到 Fermi 能级上面的非占据态, 外层电子迅速填补内层的空穴, 与此同时要释放出剩余的能量。这可以通过两种方式来实现: 一是发射出能量等于两个能级能量差的光子, 此即为特征 X 射线; 二是不伴有光子发射过程, 而是将较高能级上的一个电子电离, 此过程称为 Auger 跃迁过程, 按此方式产生的电子称为 Auger 电子。通常的 Auger 电子能谱 (AES) 是由电子束(一次电子)激发的。

元素的 Auger 电子的能量与入射电子的能量无关, 它是由原子中各电子能级的能量决定的。Auger 电子具有的特征能量用 E_{wxy} 表示, 一般可按下式进行近似计算

$$E_{wxy}(Z) = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z + \Delta) \quad (7.48)$$

式中 $E_w(Z) - E_x(Z)$ 是 X 能级上的电子填充 W 能级上的空穴时转移给 Y 能级上的电子的能量, 即 W 电子的电离能与 X 电子的电离能之差。 $E_y(Z + \Delta)$ 是 Y 电子电离时损失的能量。因为 Y 电子是在存在一个 X 空穴的情况下电离的, 所以 $E_y(Z + \Delta)$ 比 Y 电子的电离能稍大。图 7.34 是以硅能级为例表示 Auger 电子发射原理的简图。

图 7.34 (a) 表示入射电子将样品表面原子中的一个 K 层电子电离, $L_{2,3}$ 能级上一个电子跃迁至 K 能级填补空穴, 同时 $L_{2,3}$ 能级上发射出另一个电子, 此过程称为 $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger 电子发射, 相应的 Auger 电子用 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 标记。对于原子序数 Z 较大的元素, 在此种场合, 因为 $L_{2,3}$ 层中留下二个空穴, 较高能级上的电子可以落到 L 层填补, 同时发射 LMM , LMN 等 Auger 电子。对于大多数元素, 入射电子可以产生不同的内层空穴, 对特定的内层空穴又可产生很多不同的 Auger 跃迁。一般的 Auger 跃迁涉及三个电子能级, 至少也与二个能级有关。

原子结合成固体后, 原子的能级展宽成能带。价电子能带上二个价电子相互排斥, 导致一个价电子填充 W 空穴, 另一个价电子电离成 Auger 电子, 按此方式产生的 Auger 电子用 WVV 标记, 如图 7.34 (b) 中的 $L_{2,3}VV$ 。

由上可见, 每种元素都有其特定的 Auger 电子能谱, 它只反映被激发原子本身的特

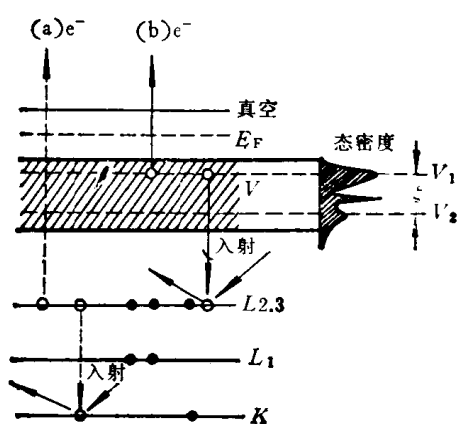


图 7.34 Auger 电子发射原理
(a) $LK_{2,3}L_{2,3}$ Auger 过程;
(b) $L_{2,3}VV$ Auger 过程

性。因此，Auger 电子能谱可用于试样的元素成分分析。在固体样品中，可以用作探测信号的具有化学特征的 Auger 电子产生的表面深度约为 10—30 Å，所以 AES 可用作固体样品的表面成分分析。其检出灵敏度可达 0.1% 表面单层。由于 Auger 跃迁过程与特征 X 射线的发射过程是同时发生的，对于原子序数 (Z) 不同的元素，两者的概率不同。根据理论计算，一般以 Ge³² 为界，(Z < 32 为轻元素，Z > 32 为重元素) 轻元素发射 Auger 电子的几率较大，重元素发射 Auger 电子的几率相对较小，同时重元素的 AES 比较复杂，分析起来有一定困难，因此，AES 一般更适合作轻元素的分析 (H 和 He 除外，因为它们只有 K 层电子，不能产生 Auger 电子)。图 7.35 是元素 Mo 中主要

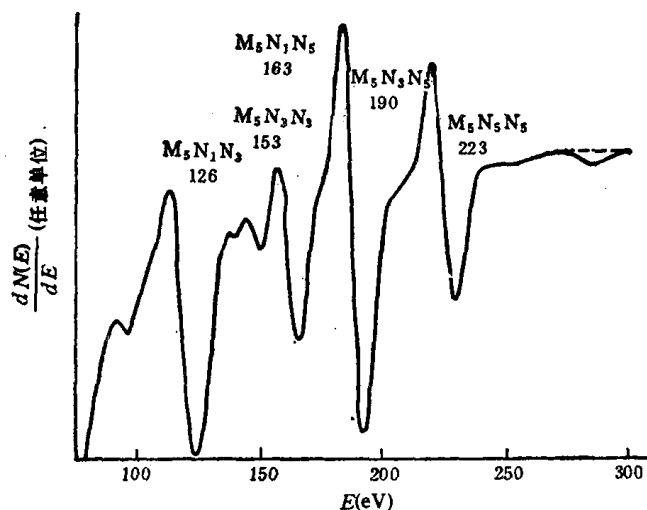


图 7.35 元素 Mo 中主要的 Auger 峰

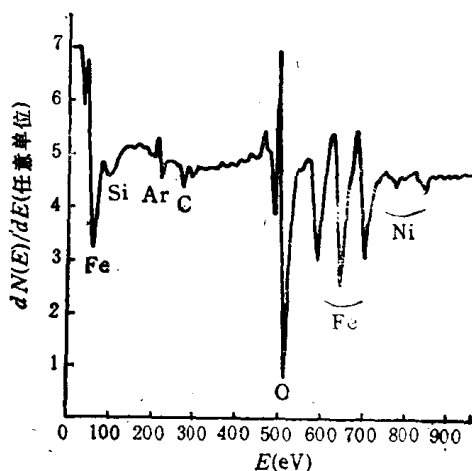


图 7.36 一种不锈钢表面的 AES

的 Auger 跃迁过程产生的 Auger 峰。图 7.36 是一种不锈钢样品表面的 AES。

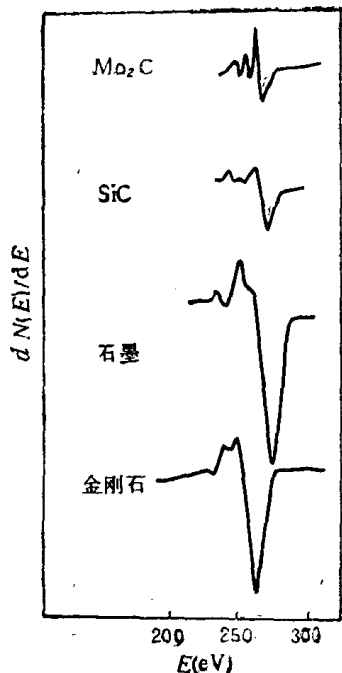


图 7.37 金刚石、石墨、SiC 及 Mo₂C 中碳的 KLL 线的化学位移

为了提高分析的灵敏度，AES 通常是以微分形式记录的 $dN(E)/dE-E$ 谱图。根据谱线下方谷的位置读出谱线的能量，进行元素鉴定。记录方式可采用 XY 记录仪或阴极射线示波管。前者可以直接记录图谱，但响应速度慢；后者响应速度快，可以用照相方式来记录图谱。

原子内层电子的能级因其化学结合状态 (即价电子的结合状态) 而变化。因此，实测的 Auger 峰有时可以偏离标准的 Auger 峰位置约几个 eV，峰的形状也有所变化，这种现象称为“化学位移”。一般认为 Auger 峰的化学位移是由试样的化学环境变化和化学键的影响引起的。因此，反过来可以根据 Auger 峰的化学位移来研究表面原子所处的状态及其周围环境。图 7.37 中示出金刚石、石墨、SiC 及 Mo₂C 中碳的 KLL 谱线，可以清楚地看出其中 Auger 峰的化学位移。

AES 若与离子溅射剥层相配合可以进行试样化学组成的深度分布分析。观察记录 AES 随反应过程或时间的变化可以研究吸附、多相催化、腐蚀、氧化等在表面上发生

的动力学过程。在实验装置上, Auger 电子谱仪常常与低能电子衍射仪或其他表面分析谱仪联合, 将研究表面的组成与结构结合起来。近年来出现的扫描 Auger 微探针(SAM) 技术为固体表面的微区分析提供了重要的新手段, 可以更有效更快地研究固体表面的组分分布, 这为研究表面吸附与化学反应的动力学创造了条件。

§ 7.14 光电子能谱 (PES)

若以一定能量的光照射分子或固体表面, 分析从样品中所发射出的光电子的能量, 即得到光电子能谱。这一过程如若实现, 则要求激发光子的能量一定要大于被激发电子的束缚能, 为此常用的光源有紫外光和 X 射线两种。用紫外光作激发源时, 所产生的电子能谱称为紫外光电子能谱 (UPS)。用 X 射线作激发源时, 所得电子能谱称为 X 射线光电子能谱 (XPS)。因为当初瑞典学者 Siegbahn 等建立此方法是以化学领域中的应用作为主要目标, 所以 XPS 又称之为化学分析用电子能谱 (ESCA)。

光电子能谱的能量关系如图 7.38 所示。设 X 射线光量子的能量为 $h\nu$ (紫外线光量子的能量为 $h\nu'$), 光电子动能为 E_k , 被激发电子的束缚能为 E_b , 则

$$E_b^v = h\nu - E_k - (\phi_{sp} - \phi_s) \quad (7.49)$$

式中 E_b^v 是以真空能级为参考点计算的束缚能, ϕ_s 和 ϕ_{sp} 分别为样品和能谱仪的功函数。在固体样品的场合, 有时选 Fermi 能级为参考点计算束缚能 E_b^F 更方便, 两种束缚能之间的关系为

$$E_b^F = E_b^v - \phi_s \quad (7.50)$$

将式 (7.50) 代入式 (7.49) 得到

$$E_b^F = h\nu - E_k - \phi_{sp} \quad (7.51)$$

对于一定的光激发源, 光量子的能量 $h\nu$ 是一定值。样品和仪器的功函数 ϕ_s 和 ϕ_{sp} 亦有相应的确定值。因此只要测定光电子的动能 E_k , 就可以计算出相应的内层电子能级或价电子能带上电子的束缚能。每种原子、分子的各个轨道具有确定的束缚能, 由光电子能谱得出束缚能以后可以用来鉴别各种原子、分子。

对固体样品来说, 当激发光量子穿透进入固体样品的深部时, 所产生的光电子在固体内部要经历多次非弹性散射, 使光电子的能量遭受很大损失, 结果只有表面层下一个很短距离内产生的光电子才可能逃逸出来。正是由于这个原因, PES 成为表面科学的重要研究工具之一。

设 $I_0(x)$ 是固体表面下某一深度 x 处产生的光电子流(光电子动能为 E), $I(x)$ 是从表面处逸出的光电子流, 则

$$I(x) = I_0(x) \exp(-x/\lambda) \quad (7.52)$$

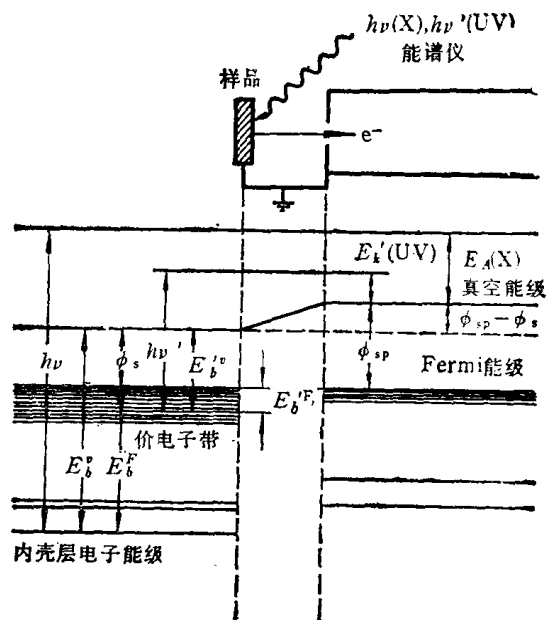


图 7.38 光电子能谱的能量关系

式中 λ 是能量为 E 的光电子的平均逃逸深度(又称非弹性平均自由程), 其物理意义是表示在 λ 处产生的能量为 E 的光电子有 $1/e$ 可以逃逸出来。一般 λ 很小, 在 PES 应用于固体样品的动能范围内 (5—1500 eV), λ 一般小于 30 Å。

1. 紫外光电子能谱

UPS 通常是以惰性气体的共振线, 如 HeI 线 (21.2 eV) 或 HeII 线 (40.8 eV) 作为激发光源。由于光量子能量较低, 它只能激发原子外层的价电子。UPS 除了用作原子、分子的“指纹”分析外, 主要用于研究分子的成键情况; 测定分子轨道的束缚能(电离能); 根据分子离子振动谱带的形状和间距可以了解各种分子轨道的类型和性质。UPS 作为定性分析和结构分析的有效工具已不亚于红外光谱, 这方面已有大量文献和专著, 读者可以参考。在此我们主要简单介绍有关固体样品的应用。

UPS 中光电子的能量一般在 10—50 eV 范围内, 此能量范围的光电子在固体中的平均自由程 $\lambda < 10$ Å, 一般只有距样品表面 $\sim 3\lambda$ 之内的光电子才可能逃逸出来。这要求样品有一个很高的表面清洁度和压力低于 10^{-8} Pa 的超高真空。

UPS 提供了一个用来研究固体表面上吸附的极好方法。一个经典的例子是 W(100) 面对 CO 的吸附。图 7.39 是 Plummer 及其同事^[45]所得到的实验结果。它表明即使表面上只覆盖有一个单层的电子受主就可以“猝灭”表面态(指主要定域在表面或靠近表面的那些电子轨道状态)。将有吸附质覆盖时的表面光电子能谱数据减去相应的清洁表面的数据得到差额谱图, 差额谱图为正的部分表示吸附质所附加的结构及其特点。

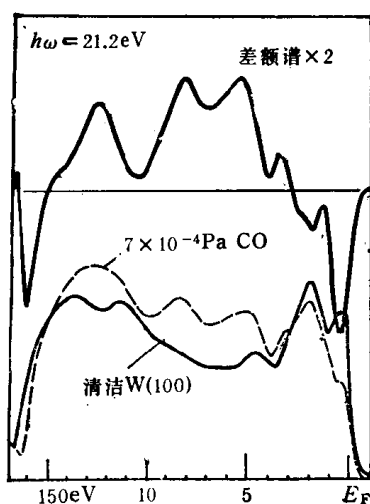


图 7.39 用 $h\omega = 21.2$ eV 激发清洁的 W(100) 面, 同时于 300 K 时, 将清洁的 W(100) 面暴露在 7×10^{-4} Pa 的 CO 中所观察到的光电发射的能量分布(上面的曲线是两条曲线之差, 即差额谱)

如果要得到有关定量分布的信息, 则需要借助于角度分布光电子能谱作更详细的研究。

2. X 射线光电子能谱

XPS 通常以 AlK_{α} (1486.6 eV) 和 MgK_{α} (1253.6 eV) 射线作为激发源。它可以激发原子的价电子和内层电子电离。XPS 除了亦可用于价电子的研究外, 主要应用是研究内层电子。原子内层电子的束缚能基本上是常数, 它是相应元素原子的特征性质。因此 XPS 和 UPS 一样可作元素的“指纹分析”。由于 X 射线光量子的能量高, 它所激发出的光电子的动能大, 因此

光电子的逃逸深度也深, 它可以提供固体表面层几十 Å 以内原子组成与结合状态的信息。图 7.40 中示出 AgBr 的 XPS 图。

随原子化学环境的不同, 内层电子的精确束缚能 E_b 值(与 XPS 中峰的位置相对应)也会有所改变, 这种变化称为化学位移。一般来说, 原子外层价电子数减少时, 原子核对内层电子的作用增强, 束缚能将增大; 反之, 束缚能减小。一个典型例子是硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$) 的 XPS 中硫的内层 $2p$ 信号出现“双线”, 二个峰分辨得很好, 相隔 5.9 eV, 而在硫酸钠 (Na_2SO_4) 的 XPS 中只有一条宽度相仿的硫 $2p$ 线。出现双线的理由是

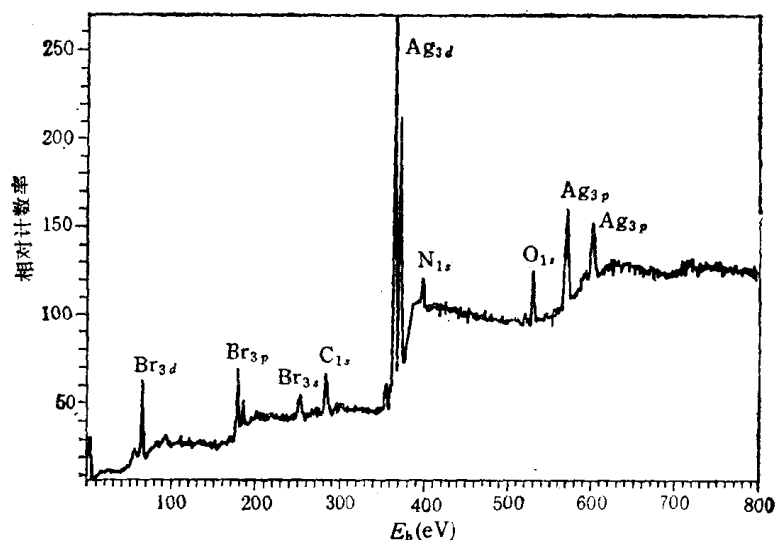


图 7.40 AgBr 的 XPS (图中 C, N, O 峰为杂质污染所致)

$S_2O_3^{2-}$ 中的二个 S 原子在分子中所处的化学环境不同, 因而具有不同的价电子密度。与三个氧原子键合的中心硫原子的价电子密度较小, 带正电荷, 原子核对电子的束缚能增大, 相应光电子的动能减小。末端的硫原子, 其 $2p$ 电子几乎完全定域在其核周围, 价电子密度较大, 带负电荷, 原子核对电子的束缚能减小, 相应的光电子动能增加, 因而在 $S_2O_3^{2-}$ 的 XPS 中出现两个完全分开的硫的 $2p$ 峰, 如图 7.41 所示。

作为最简单的近似, 二组内层电子信号间的化学位移可表示为

$$I_A - I_B = (\varepsilon_B - \varepsilon_A) + e(V_B - V_A) \quad (7.53)$$

下标 A, B 分别表示同一元素的不等价原子, ε 是轨道能量, V 是原子所受的静电势。

化学位移效应实际上包括三种情况:

(i) 分子化合物内同一元素的非等效原子。例如前述的硫代硫酸钠中的两个 S 原子。又如有机化学中的碳元素是一个很重要又令人感兴趣的例子。不同化学环境的碳原子具有不同的化学位移。三氟化乙酸酯中的四个 C 原子其周围的化学环境各不相同, 在其 XPS 中观察到碳的 $1s$ 信号分裂成四个峰, 代表四个处于不同化学环境下的碳原子, 如图 7.42 所示。

(ii) 晶体中同一元素的非等效点阵位置或存在一种以上氧化态的金属元素化合物。例如 NH_4NO_3 中的 N 原子, 其 $1s$ 信号出现双峰; Fe_3O_4 中的 Fe 离子的信号也出现化学位移。

(iii) 不同化合物内同种元素原子内层束缚能的变化, 这是最常见的化学位移效应。例如碳的 $1s$ 峰因所结合原子或原子团的不同而发生程度不同的位移。对多种含碳化合物都观察到分裂成几个峰, 在不同化合物中相应的峰的位置又有所差别。图 7.43 中示出

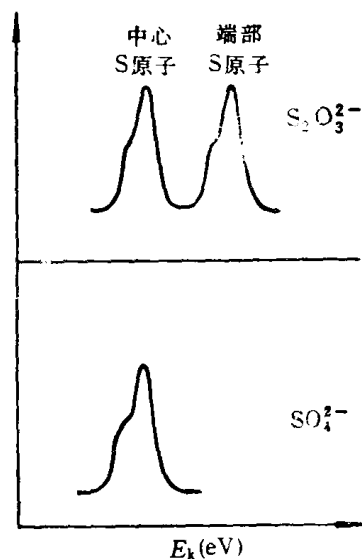


图 7.41 硫代硫酸钠和硫酸钠的 XPS 中的硫 $2p$ 信号

C_2H_5OH , $CF_3COOC_2H_5$ 和 $ClCOOC_2H_5$ 的 XPS 中 $C1s$ 峰的化学位移情况。图中自右至左分别为由甲基、次甲基、羰基、氟化碳产生的谱峰。与 (a) 相比, (b) 中电负性高的 CF_3CO_2- 基取代 $-OH$ 基以后, 甲基和次甲基的 $C1s$ 峰均发生位移, 其中次甲基因靠得更近, 受的影响更大, 结果次甲基与甲基的 $C1s$ 峰之间的距离增大。在 (c) 中亦有类似情况。

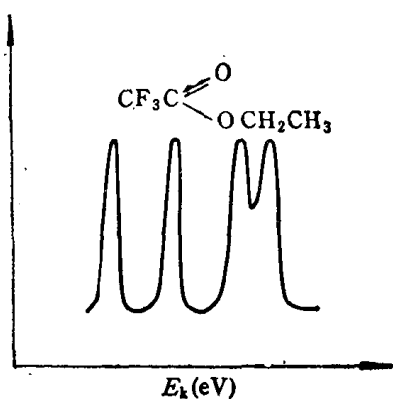


图 7.42 三氟化乙酸乙酯的 XPS 中的 $C1s$ 信号

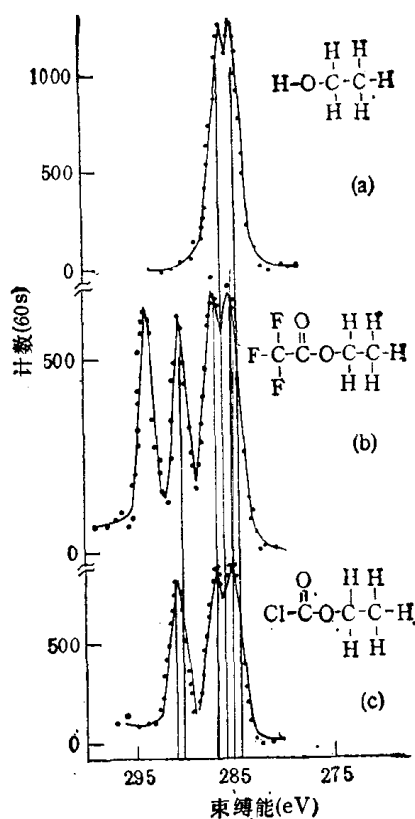


图 7.43 $C1s$ 束缚能随键合状态的变化

综上所述, 由 XPS 中的化学位移所提供的信息有助于我们了解原子的成键情况以及价态的变化。这引起化学工作者很大的兴趣。为了得到化学位移的数据, 已对许多元素在一系列化合物中的束缚能作了大量系统的研究, 并已将有关数据汇编成表^[46,47], 以供查用。

XPS 作体相分析时的灵敏度不超过 0.1%, 准确度低于 10%, 因此充其量只能说是一种半定量的分析技术, 就此而言远不及 X 射线荧光分析。但作为表面分析工具, 则充分显示出其威力。XPS 的表面灵敏度在有利条件下可达 0.1% 单分子层。例如 Au 表面上的 Hg, 最低可检出 2×10^{-3} 单层。若每 cm^2 单层上有约 10^{15} 个原子, 则可检出的 Hg 量大约为 10^{12} 个原子, 即 10^{-10} g。因此若能与其他物理、化学方法配合, 把杂质浓集至表面, XPS 有可能作 ppb(10^{-9}) 级的痕量元素分析。由此可见, 对于每一种分析方法或手段, 首先应细致了解它的特点, 扬长避短, 才能充分发挥其作用。

§ 7.15 场发射显微镜和场离子显微镜¹⁾[48-51]

场发射显微镜是 Müller 在 1936 年发明的, 但其重要性却直到第二次世界大战之后才逐渐被认识。60 年代以来, 超高真空技术飞速进步, 为场发射显微镜的发展和应用提

1) 本节由顾惕人执笔。

供了条件。利用这种技术使我们能够直接观察到不同晶面的不同吸附性质以及吸附原子或分子在表面上的活动情况，甚至可以看到个别吸附分子的象。1951年 Müller 进一步发明了场离子显微镜，它的分辨能力比场发射显微镜更大，可以观察到金属表面上个别原子的位置，故此可用以研究表面晶格缺陷和位错等问题。现在这两种显微镜，特别是后一种，已成为固体表面研究的重要工具了。

1. 场致电子发射的基本原理

根据 Fermi-Sommerfeld 的金属理论，金属的自由电子是处在势槽之中的。在低温时，这些电子自低能级一直填到最高能级 w ，此最高能级叫做 Fermi 能级 [图 7.44 (a)]。当温度升高时，某些电子的能量将超过 w ，但其中只有少数能量大于 $w + \Phi$ 的电子才有资格离开金属 (Φ 为电子逸出功，简称为逸出功)，此即热电子发射。热电子发射随温度的升高而增加。

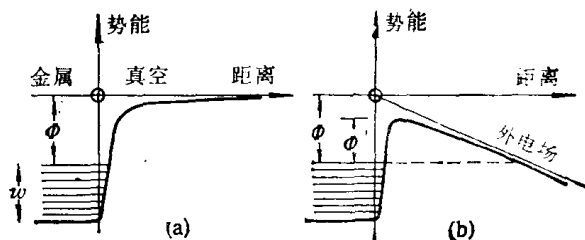


图 7.44 金属表面附近电子的势能和距离的关系
(a) 无外电场 (b) 有外电场

若有外电场作用在金属阴极的表面上，则逸出功将降低 [图 7.44 (b) 中的 Φ']，此即所谓的 Schottky 效应。倘若外电场很强，则逸出功可以降为零，例如使钨的逸出功为零时的临界电场为 1.4×10^8 V/cm。但实验证明在电场强度远低于此值时，冷金属阴极即已发射电子。这种发射也随电场的增强而增加，但其关系与热电子发射的不同，且电流与阴极的温度无关。这种电子发射是靠电场将电子拉出来的冷发射，叫做场致电子发射。

场致电子发射的机理已得到了量子力学的解释。当有电场作用于金属表面时，除了逸出功将降低以外，势垒的宽度将变窄 [图 7.44 (b)]，这种效应随电场的增强而增大。量子力学告诉我们能发射的电子不仅是能量大于 $w + \Phi'$ 的电子，而且还有能量小于此值的电子 (隧道效应)。若电场很强，以致在 Fermi 能级以上的势垒的宽度小到和电子的波长相近时，则电子靠隧道效应穿过势垒而发射的几率就大为增加。在低温时，实际上没有电子能越过势垒，因此电子之逸出金属只有靠穿过势垒才有可能。电场越强，势垒的宽度就越窄，故逸出的电子也越多，Fowler 和 Nordheim 求得此种电子发射的电流密度公式，对于场发射显微镜的实际条件，可得

$$j = AV^2 e^{-\frac{B\Phi^{3/2}}{V}} \quad (7.54)$$

其中 j 为电流密度， V 为电压， A 和 B 是两个常数。将上式写成对数形式，则得

$$\ln \frac{j}{V^2} = \ln A - \frac{B\Phi^{3/2}}{V} \quad (7.55)$$

若以 $\ln \frac{j}{V^2}$ 对 $\frac{1}{V}$ 作图，应得直线，自直线之斜率可求得 Φ 。

2. 场发射显微镜

在场发射显微镜中，发射电子的阴极系用欲研究的金属 (例如钨) 制成的一个小针尖，

尖端半径约为 10^{-5} cm. 若所施电压达几千伏, 则尖端表面的电场强度可达 10^7-10^8 V/cm, 电子即自冷金属发射. 因为不同晶面发射电子的能力不同, 故此可自荧光屏上看到发射花样.

若尖端是光滑的半球状, 则电子将沿表面的径向发射. 设尖端的曲率半径为 r , 荧光屏和尖端之间的距离是 R , 则放大倍数约等于 $\frac{R}{r}$, 通常为 10^5-10^6 倍.

由于电子逸出表面时在垂直曲率半径的方向上也有一定的速度, 故此在荧光屏上所得的花样有一定程度的漫散, 限制了场发射显微镜的分辨能力, 通常其分辨能力可达 20 \AA . 场发射显微镜的突出优点之一是其对于第三度空间的高灵敏度, 故此用以观察表

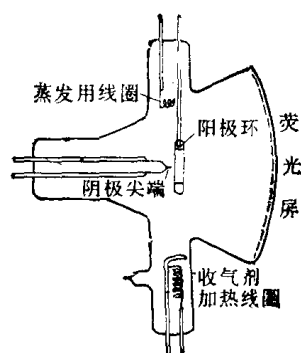


图 7.45 场发射显微镜装置图

面上的吸附原子或分子特别有效, 当表面上的吸附分子只有单分子层饱和值的千分之几时即可观察出来, 而这种优点却是普通的电子显微镜所没有的.

图 7.45 是一种典型的场发射显微镜管. 尖端和荧光屏的距离一般在 $5-10$ cm 之间. 正极制成环状, 安置在尖端与荧光屏之间. 若在荧光屏上蒸发上一层铝或铂, 使其能导电, 亦可作正极. 在场发射显微镜管的二侧分别装有提高真空度用的收气剂 (通常用钽丝) 及能蒸发出欲研究的吸附气体的加热线圈.

实验时需先将系统抽至超高真空, 然后通电加热尖端以去除原来吸附在表面上的杂质或氧化物, 加热之另一作用是增进尖端的光滑程度. 去气之后, 在二极管间加上高电压, 阴极即发射电子. 在荧光屏上观察到的发射花样直接代表电流的分布, 这种电流的分布由局部的表面电场强度和局部的逸出功所决定.

3. 场发射显微镜的应用

今以钨为例以说明这类研究的原则. 钨的熔点很高 (3600 K), 故可加热到 2400 K 以获得干净的表面而不致损坏尖端, 所以它是研究最多的一种金属.

发射电子的阴极尖端本身是一个单晶体 (如钨为体心立方晶系), 制得的尖端通常对沿尖端的方向有很好的对称性. 因为不同晶面的逸出功不同, 故此所得的发射花样有的地方亮有的地方暗, 它们分别对应于一定的晶面. 图 7.46 是钨尖端的发射花样, 图 7.47 是立方晶格的钨尖端原子模型. 将二图对照, 即可看出图 7.46 中间最暗的一块长方形区域是 (011) 面, 其次是 (112) 和 (100) 面, 在 (011) 面二边的明亮区域是 (111) 面, 钼的结果与此相似.

表 7.4 列出了钨的不同晶面的电子逸出功. 自表可见原子密度大的晶面具较高的逸出功. 不同晶面有不同的逸出功这一点对于许多问题 (如催化作用、电极过程等) 具有重要的意义.

场发射显微镜是研究吸附现象最有力的技术之一. 发生化学吸附时固体表面和吸附

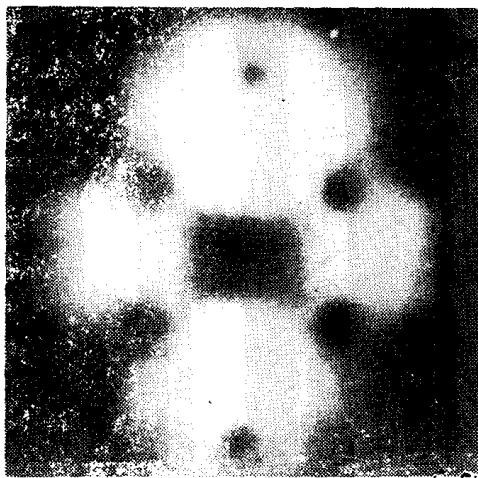


图 7.46 钨尖端的电子发射花样

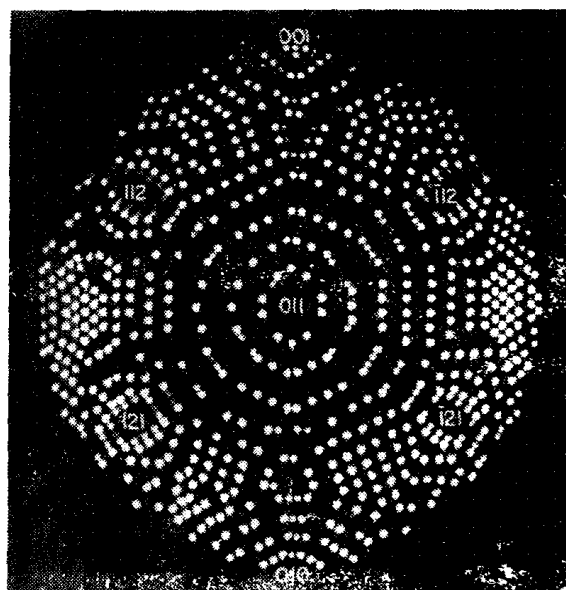


图 7.47 钨尖端的原子模型
(钨尖半径为 135 \AA , 图中只表示出了最突出的一些原子)

物之间有电子的转移,这当然会引起逸出功的改变。如果吸附的结果是使吸附层带负电,则电子的发射将受阻,即逸出功变大。反之,如果吸附层带正电,则逸出功将变小。显然这为直接研究尖端上发生的化学反应提供了可能性。升高尖端温度,并观测发射花样的变化,可获得有关吸附原子在各种晶面上如何扩散的信息。其他的应用有:观察尖端上个别分子的象,测定分子的电离势,测定原子或非极性分子的极化率,超高真空量具等。原来此法只能用以研究能耐高温的金属尖端, Gomer 等利用金属须作为发射尖端,大大扩大了研究对象,现在已可应用于像银、铝、汞这样的金属。

4. 场离子显微镜

场离子显微镜所用的显微镜管在形式上与场发射显微镜的没有什么不同,只是现在在管中有压力为 10^{-2} — 10^{-1} Pa 的氦(或氢),又尖端用作正极。当电场强度约在 2 — $3 \times 10^8 \text{ V/cm}$ 之间时,不断撞在金属尖端上的气体分子就会电离并在电场的作用下以离子的状态发射出来,在荧光屏上可得到发射花样。在场发射显微镜中,由于电子的波动性和逸出金属时具有相当大的切向速度,限制了它的分辨能力。采用发射质量大得多的离子,可

表 7.4 钨的不同晶面的逸出功和原子密度

晶 面	逸 出 功 (eV)	(原子/cm ²) 10^{14}	晶面间距离 $\times 10^{-8}$ (cm)
011*	5.70—5.99	14.1	2.23
112*	4.65—4.88	8.2	1.29
123	4.52		
111	4.39	5.8	0.915
012	4.34	4.5	0.708
013	4.31	6.3	0.994
116	4.30		

* 此二晶面的逸出功与尖端的处理温度有关。

以克服这一限制,增进分辨能力。用氦的效果最好,倘若尖端半径为 1000 \AA , 则室温时的分辨率为 5.5 \AA 。若用低温场离子显微镜(图 7.48), 则分辨能力可达 1.5 \AA 。

在场离子显微镜中得到的发射花样代表了离子流的分布, 因为电离作用是发生在表面原子附近的, 故此在发射花样上可以看到个别原子的位置。图 7.49 是钨尖端的氦离子发射花样。

从图 7.49 上可以清楚地看到个别原子沿点阵平面边缘链珠状的排列, 在高指标的点阵平面上可以完全分辨出原子在表面上的排列。图 7.47 是 (011) 取向的立方晶格的半球状尖端模型。将图 7.47 与图 7.49 比较, 即可看出离子象上出现的亮点正是那些位置突出的原子。这是因为突出点的表面电场强度特别大, 电离更易在那里发生。图 7.49 中的亮点比图 7.47 的密, 这是因为前者的钨尖半径为 600 \AA , 而后者是半径为 135 \AA 的尖端模型。为了确定尖端的取向, 可借助于晶格的极射赤平投影。

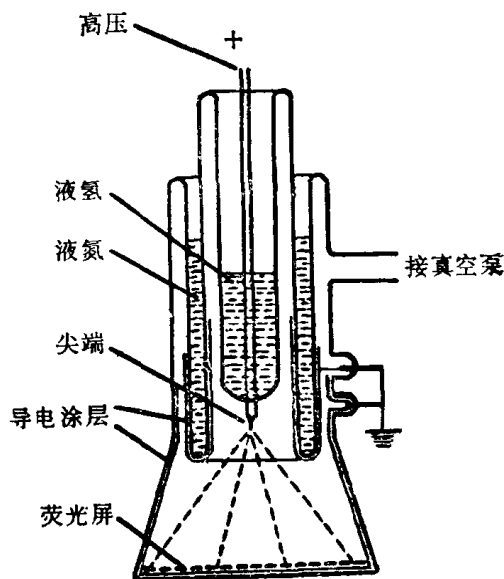


图 7.48 低温场发射离子显微镜

显然, 场离子显微镜的出现提供了一种直接观察晶格表面缺陷的研究方法。在金属

中最常遇到的是空位缺陷。将场致蒸发技术与离子象结合提供了直接测定缺陷浓度的方法。利用场致蒸发可将尖端表面的原子一层层地剥去, 每剥一层照一张离子象, 自观测的原子总数和缺陷的数目即可求得缺陷的浓度。图 7.50 (a) 是铂尖自 1800 K 骤冷至室温后, 用场致蒸发技术将表面原子剥去 15 层后所摄得的离子象, 上面清晰地有一个空位; 图 7.50 (b) 是蒸发了 20 层表面原子后所摄得的离子象, 明显地有两个空位。在总共检查了约 8500 个原子 (共 71 层, 每层平均有 120 个原子) 之后, 共发现 5 个空位, 即空位浓度为 5.9×10^{-4} 。设空位数是 n_v , 原子总数为 n , 于是可由

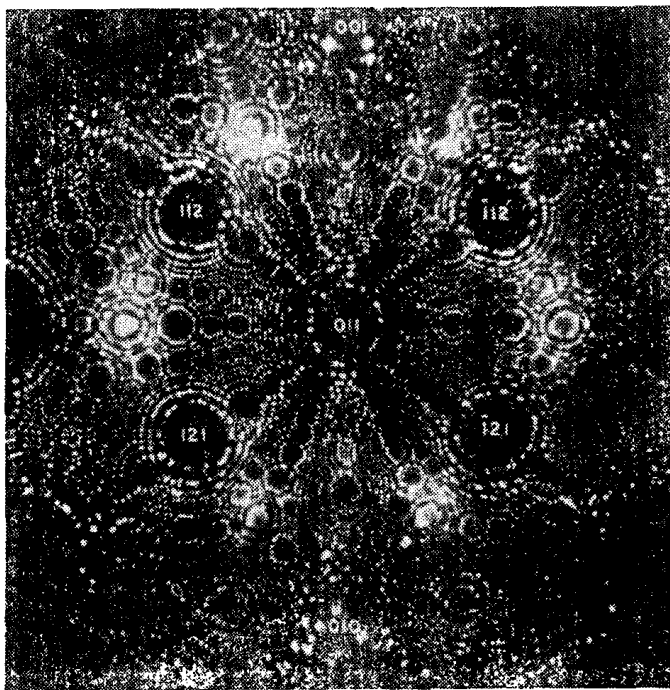


图 7.49 钨尖端的氦离子象(钨尖半径为 600 \AA , 12500 V)

$$n_v = n e^{-E/kT} \quad (7.5)$$

计算空位的生成能 E 。 1800 K 时 $E = 1.84 \times 10^{-19} \text{ J}$ 或 1.15 eV 。虽然只统计了仅仅 5 个空位, 但所求得的 E 值却与其他方法的结果相符, 这一例子可以看到场离子显微镜在研

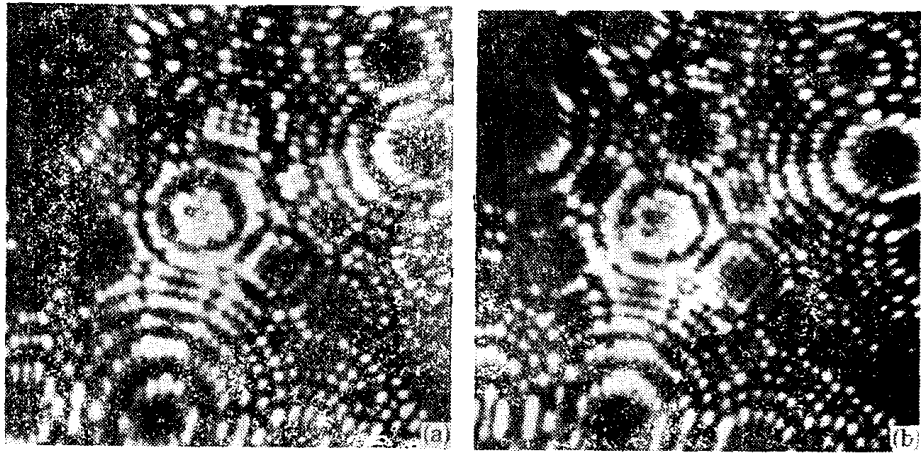


图 7.50 铂尖的 (012) 面上的空位缺陷
(a) 一个空位 (b) 二个空位

究晶格缺陷中的威力。

场离子显微镜在研究晶格缺陷中有多方面的作用，例如填隙原子(离子)在离子象上常常表现为较亮的点，这可能是由于额外的原子挤在表面下面的间隙中使表面隆起增加



图 7.51 钨尖 (021) 面上的位错

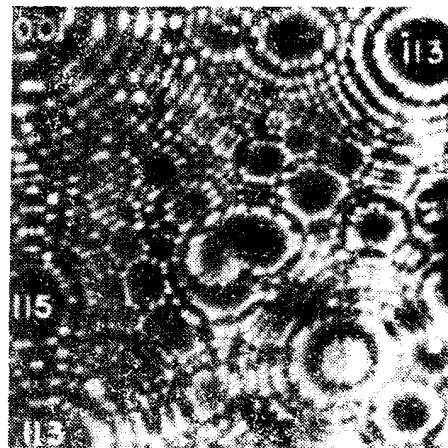


图 7.52 铂尖 (013) 面上的螺旋位

了表面电场强度,致使气体分子更易在那里电离的缘故。又如位错是最重要的一类晶格缺陷,在晶体生长和塑性形变中起重要作用。因为在晶体中不可能凭空产生一个位错的始端或末端,它或者在晶体内部形成位错环,或在晶体表面上开始或终止。因此场离子显微镜很自然地是研究位错的一种重要手段。图 7.51 是钨尖 (021) 面上的位错,图 7.52 是铂尖 (013) 面上的螺旋位;图 7.53 是铁须在 (001) 面上的蹄形位,它可能是由两个方向相反的螺旋位错所造成的。这几张照片说明场离子显微镜是在原子水平上研究晶格缺陷的有力工具。显然利用这一技术可以研究晶格缺陷在

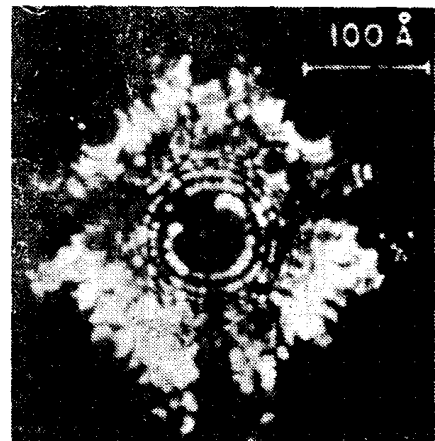


图 7.53 铁须在 (001) 面上的蹄形位

附、催化等过程中的作用,这是一个很有吸引力的方向。

参 考 文 献

- [1] Nicholson, M. M., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 490, (1955).
- [2] Guilliatt, I. F., Bertt, N. H., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3328(1969).
- [3] Anderson, P. J., Scholtz, A., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2972(1968).
- [4] Teltow, J., *Z. Phys. Chem.*, **195**, 213(1954).
- [5] Alder, B. J., Vaisnys, J. R., Jura, G., *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 182(1959).
- [6] Schmidt, H. H., Jura, G., *J. Phys. Chem. Solids*, **16**, 60(1960).
- [7] Anderson, J. S., Liversidge Lecture, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 177.
- [8] Frank, F. C., *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 48(1949).
- [9] Griffin, L. J., *Phil. Mag.*, **41**, 196(1950).
- [10] Verma, A. R., Amelinckx, S., *Nature*, **167**, 939(1951).
- [11] Dawson, I. M., Vand, V., *Nature*, **177**, 476(1951).
- [12] Bikerman, J. J., *Physical Surfaces*, Chap. 5, Academic Press, Inc. (London) LTD., 1970.
- [13] Tylecote, R. F., *J. Inst. Metals*, **78**, 301(1950).
- [14] Vašiček, A., *Kolloid-Z.*, **86**, 288(1939).
- [15] Desjardins, M., Williams, J. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 296(1968).
- [16] Seah, M. P., *J. Catal.*, **57**, 450(1970).
- [17] Egorov, M. M., Kvlividze, W. I., Kiselyev, V. E., Krasilnikov, K. G., *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **212**, 126(1966).
- [18] Fransworth, H. E., *Atomically Clean Surface-Preparation and Evaluation, The Solid-Gas Interface*, P. 431, Marcel Dekker, 1967.
- [19] 屋代雄三, 日本金属学会会报, **7**, 554(1968).
- [20] Onchi, M., Fransworth, H. E., *Surface Sci.*, **11**, 203(1968).
- [21] Fransworth, H. E., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **26**, 252(1955); *ibid*, **29**, 1150(1958).
- [22] Tabe, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 534(1981).
- [23] Ishizaka, A. *et al.*, *Collected Paper of MBECST-2, Tokyo*, 183(1982).
- [24] 郭元恒、顾惕人, 物理通报, **6**, 241(1965).
- [25] Bikerman, J. J., *Physical Surfaces*, p. 213, Academic Press, Inc. (London) LTD., 1970.
- [26] Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, **10**, 268(1942); **A63**, 444 (1950).
- [27] Shuttleworth, R., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A62**, 167(1949).
- [28] Lennard-Jones, J. E., Dent, B. M., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A121**, 247(1928).
- [29] Verwey, E. J. W., *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 521(1946).
- [30] Benson, G. C., Freeman, P. I., Dempsey, E., *Advan. in Chem. Ser.*, **33**, 26(1961).
- [31] Benson, G. C., McIntosh, R., *Can. J. Chem.*, **33**, 1677(1955).
- [32] Benson, G/C., Yun, K. S., *The Solid-Gas Interface*, Flood, E. A. ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1967; Benson, G. C., Claxton, T. A., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1365(1968).
- [33] Stefan, J., *Wied. Ann. Phys.*, **29**, 655(1886).
- [34] Berggren, B., *Ann. Physik*, **44**(4), 61(1914).
- [35] Bikerman, J. J., *Phys. Status Solidi*, **10**, 3(1965).
- [36] Bikerman, J. J., *Surface Chemistry for Industrial Research*, p. 164, Academic Press, New York, 1947.
- [37] Florio, J. V., Robertson, W. D., *Surf. Sci.*, **22**, 459(1970).
- [38] Miller, D. J., *Appl. Surf. Sci.*, **13**, 104(1982).
- [39] Henzler, M., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Ibach, H. ed., Springer, Berlin, 1977.
- [40] Pendry, J. B., *Low Energy Electron Diffraction*, London, Academic Press, 1974.
- [41] Van Hove, M. A. et al., *Surface Crystallography by LEED*, Heidelberg, Springer, 1979.
- [42] Tong, S. Y., Kesmodel, L. L., *Phys. Rev.*, **B 8**, 3753(1973).
- [43] Demuth, J. E., Rhodin, T. N., *Surf. Sci.*, **42**, 261(1974).
- [44] Auger, P., *J. Phys. Radium*, **6**, 205(1925).
- [45] Plummer, E. W., Waclawski, B. J., Vorburger, T. V., Kuyatt, C. E., *Prog. Surf. Sci.*, **7**, 149 (1976).
- [46] Robinson, J. W. ed., *Handbook of Spectroscopy*, Vol. I, Chemical Rubber Company.
- [47] Carlsar, T. A., *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum, New York, 1976.
- [48] Muller, E. W., *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. XIII, Academic Press, New

- York, p. 83, 1960.
- [49] Gomer, R., *Field Emission and Field Ionization*, Harvard Univer. Press, London, 1961.
- [50] Muller, E. W., Tsong, T. T. (郑天佐), *Field Ion Microscopy, Principle and Applications*, American Elsevier, New York, 1969.
- [51] 顾惕人, *化学通报*, **8**, 39(1963).
- [52] 程虎民, *物理化学学报*, (**3**), 292(1987).
- [53] Cheng Humin, Tang Yuhuan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84** (12), 4277 (1988).
- * 一般参考资料见:
- [*1] Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., *Chemistry of Interface*, Chap. 4, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1981.
- [*2] Adamson, A. W., *表面的物理化学*, 上册, 顾惕人译, 第五章, 科学出版社, 1984.
- [*3] 闵乃本, *晶体生长的物理基础*, 上海科学技术出版社, 1982.
- [*4] 张克从、张乐惠, *晶体生长*, 科学出版社, 1981.
- [*5] 方俊鑫、陆栋, *固体物理学*, 下册, 第十五章, 上海科学技术出版社, 1981.
- [*6] 柴野 檀、安盛岩雄, *表面分析*, 郑伟谋译, 科学出版社, 1980.
- [*7] Briggs, D., *X 射线与紫外光电子能谱*, 桂琳琳等译, 北京大学出版社, 1984.
- [*8] 吴自勤, *物理*, **8**, 440, (1979).
- [*9] 伍乃娟等, *物理*, **6**, 353, (1977).
- [*10] 丁莹如、秦关林, *固体表面化学*, 上海科学技术出版社, 1988.
- [*11] 吴清辉, *表面化学与多相催化*, 化学工业出版社, 1991.

第八章 化学吸附

一 般 介 绍

将固体与气体接触,气体的分子就会不断地撞上固体的表面,其中有的分子立时弹回气相,有的则会在表面滞留一段时间后才返回气相。吸附就是这种滞留的结果。分子在表面上的滞留是固体表面与吸附分子之间的吸引力所造成的。这种吸引力大致可分为两类。一类是 van der Waals 力,主要是色散力,它存在于任何分子之间,是气体成为液体的原因。若分子是通过 van der Waals 力吸附在表面上的,这种吸附作用叫物理吸附。因为分子可以通过 van der Waals 力吸附在已被吸附的分子上面,故物理吸附一般可以是多分子层的。这种吸附的多少主要决定于温度、压力和表面的大小,而与表面微观结构的关系不大。另一类是化学键力,吸附的分子、原子或原子团是通过化学键与表面原子相结合的,这种吸附作用叫化学吸附。显然,化学吸附只限于与固体表面直接接触的单分子层。化学吸附的多少不仅取决于温度、压力和表面的大小,而且还与固体表面的微观结构密切相关。与传统的习惯相反,我们在这一章中讨论化学吸附,介绍单分子层吸附的各种问题,而在下一章中再讨论物理吸附,特别是多分子层吸附的问题。化学吸附是表面化学的一个重要部分,也是许多应用科学的基础课题,例如材料科学、冶金学、电子学、复相催化、超高真空技术等等。特别是作为近代化学工业中心的复相催化,与化学吸附有密切的关系。因限于篇幅,此处将只介绍化学吸附的基本知识。

§ 8.1 物理吸附和化学吸附的区别

1. 吸附热

这是判别物理吸附和化学吸附最常用的依据。因为吸附是一个自发过程,故伴随自由能的降低,即 $\Delta G < 0$ 。另一方面,吸附时分子由三度空间转移到二度空间的表面将失去一定的自由度,故熵降低,即 $\Delta S < 0$ 。自下式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.1)$$

可知,焓变 ΔH 必是负的。也就是说,吸附是放热过程。物理吸附的吸附热和液化热相近,化学吸附热则与反应热相近。但应指出,物理吸附总是放热的,而化学吸附却有例外^[1-6],因为上面的热力学推论是根据吸附剂呈惰性的假设而得出的。对于物理吸附,这个假设近似正确。但对化学吸附却不然,由于化学吸附类似于化学反应,吸附剂表面可能引起严重扰动,由此引起的熵变不能忽略。如果总的 ΔS (吸附分子的加表面的) 大于零,则 ΔH 就有可能是正的,即吸附是吸热的。例如氢在玻璃上的解离吸附和氧以 O_2^- 离子形式在银上的吸附。

2. 吸附速度

因化学吸附与化学反应相似,故有时需要活化能;这时化学吸附只有在较高的温度下才能以显著的速度进行。而物理吸附就像气体的液化,不需要活化能,故吸附速度一般很快。但近代的研究证明,甚至在液氮的低温下化学吸附有时也可以瞬间完成,也就是说化学吸附有时不需要活化能。另一方面,倘若吸附剂是细孔的,分子通过孔的扩散很慢,故即使是物理吸附,表观的吸附速度也可以很慢。有时气体会在毛细孔中凝结或溶入固体相,这些过程也常是慢过程。

3. 选择性

因为 van der Waals 力是分子间普遍存在的,故物理吸附没有选择性,只要条件合适,可以发生于任何固气组合。化学吸附时要形成化学键,显然这并非任何固气之间都能发生的。也就是说,化学吸附是有选择性的。但是对于细孔型吸附剂,只有尺寸小于孔口的分子才能进入孔中被吸附,而尺寸大于孔口的分子则不被吸附。在这种情况下,物理吸附也会显示出选择性。

4. 吸附温度

因物理吸附与液化相似,故温度在吸附物沸点附近时即已十分显著;化学吸附则常需在高得多的温度下才以显著速度进行。但上面曾指出过,有时化学吸附可以在低温下迅速完成;而物理吸附也可以在高温下发生。例如二甲醚的沸点是 -23.7°C , 临界温度是 127°C ,但在 136°C 时氧化铝吸附二甲醚仍可得到多层吸附的结果。

5. 吸附的压力范围

对于物理吸附,相对压力 P/P_0 (P_0 是吸附温度下的饱和蒸气压) 一般要超过 0.01 时才有较显著的吸附,形成单分子层饱和吸附的 P/P_0 约在 0.1 左右;而化学吸附时相应的压力要低得多。但是对于细孔吸附剂,由于壁力重叠的结果,物理吸附也可以在 P/P_0 远低于 0.1 (甚至低至 10^{-8}) 时发生。而对于弱化学吸附,吸附的压力范围往往与平常的物理吸附相近。

6. 吸附层数

化学吸附总是限于单分子层,而物理吸附一般是多分子层的。故若吸附超过一分子层,则至少第二层及以后各层是物理吸附。但具有单分子层吸附特征的并不一定是化学吸附,例如活性炭对许多气体的吸附是物理的,但 Langmuir 单分子层的吸附公式往往可以很好应用。

7. 可逆性

物理吸附是可逆的。但化学吸附因形成的化学键很强,致使吸附实际上成为不可逆的,只有在高温低压的条件下才能脱附,但往往脱附物已和原来的分子不同了;即便如此,也常不能使吸附物完全脱附。例如在低温下活性炭化学吸附的氧,只能高温下脱附,但

脱附出来的是一氧化碳和二氧化碳；甚至在 1000℃ 的高温下长时间通氢也不能完全除去化学吸附的氧。对多孔固体上的物理吸附，由于毛细凝聚的结果，吸附线和脱附线常不相重合，不过这种不可逆的本质仍是物理的。由此可见，为物理吸附和化学吸附下一个定义虽然并不困难，但欲自实验结果来判别，有时却并不容易。

§ 8.2 活化吸附理论

早期用粉末吸附剂吸附气体的研究指示：(1) 温度不同时，吸附热的数量级可以不同；例如以活性炭吸附氧，在液体空气的温度下吸附热为 15.7kJ/mol，而在 0℃ 时为 333 kJ/mol；(2) 固定压力时，吸附量随温度的变化(即等压线)有最低点和最高点，如图 8.1 所示。Langmuir^[7] 首先指出，这是存在两种不同类型吸附的结果。低温时发生的是物理吸附，吸附热较低；高温时发生的是化学吸附，吸附热很高。Taylor^[8] 进一步指出，化学吸附只在某一温度以上才能以显著的速度进行，这暗示吸附需要活化能。他将这种吸附叫作活化吸附。图 8.1 中的虚线随测量时间而异，因此不是平衡结果。

为了说明活化吸附的理论，可引用 Lennard-Jones 的势能图，如图 8.2 所示。图中线 1 代表固体表面(M) 物理吸附 A_2

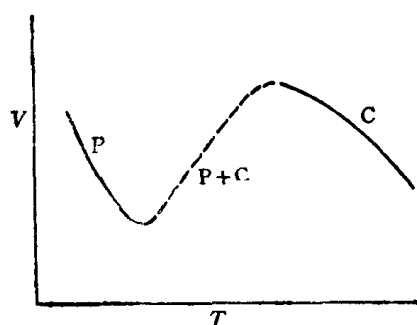


图 8.1 吸附等压线
P, 物理吸附 C, 化学吸附

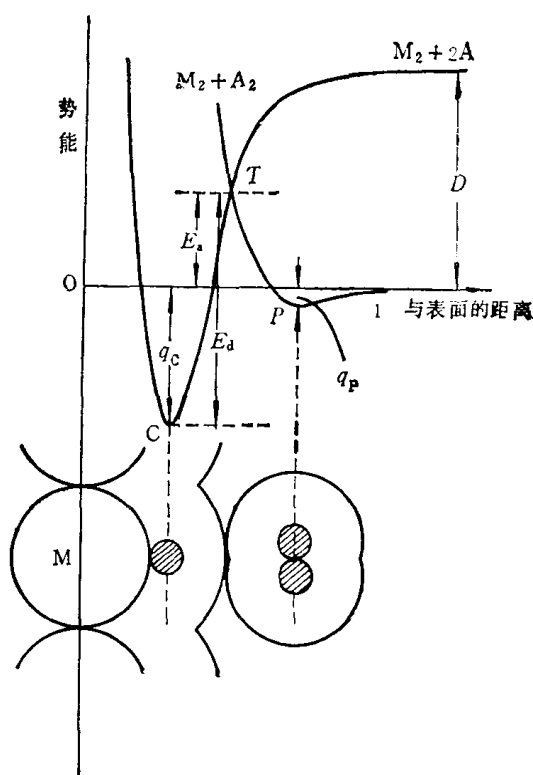


图 8.2 物理吸附和化学吸附时的势能关系
——活化吸附的说明

分子时势能与距离的关系，线 2 代表分子发生解离吸附时势能与距离的关系， D 是分子的解离能。由图可见：(1) 化学吸附热 q_c 比物理吸附热 q_p 大得多；(2) 化学吸附时表面与吸附质点的距离比物理吸附时的近。当分子 A_2 接近表面时，首先被吸附于 P 点，分子进一步接近表面时由于电子云的互斥使势能急剧上升。只有能量达到 T 点的分子才有可能由物理吸附转变为化学吸附。化学吸附时，势能进一步降至 C 点，此点的势能远低于 P 点的。图中的 E_s 为活化能， E_d 为脱附活化能。对于非活化的化学吸附，T 点的势能将是零或负值。由此可见，物理吸附是化学吸附的前奏，而且很可能是使化学吸附得以进行的重要原因。有时在等压线上出现两个最低点和两个最高点(图 8.3)^[9]，这可能是存在两种不同类型的活化吸附所致。

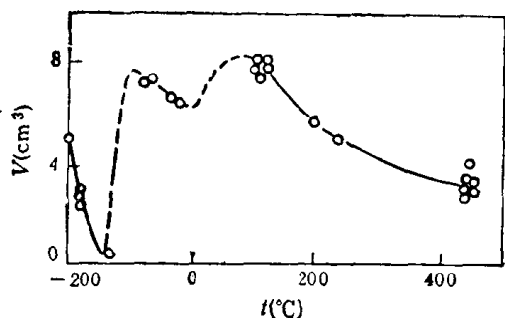


图 8.3 氢在铁粉上的吸附等压线 ($P = 1 \text{ atm}$)

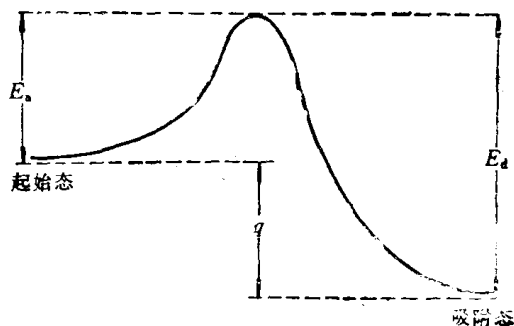


图 8.4 吸附活化能 (E_a)、脱附活化能 (E_d) 和吸附热 (q) 的关系

图 8.4 表示吸附活化能 E_a 和脱附活化能 E_d 的关系,两者之差就是吸附热 q ,即

$$E_d - E_a = q \quad (8.2)$$

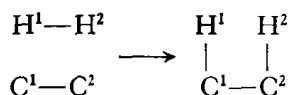
因通常吸附是放热的(即 q 为正值),故即使化学吸附极快(即 $E_a = 0$),脱附时仍需活化能。

自不同温度但吸附量相同时的吸附速度,即可根据 Arrhenius 公式近似地求得表观吸附活化能 E' 。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E'}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.3)$$

式中 k_1 和 k_2 分别是温度 T_1 和 T_2 时的吸附速度常数。应注意:(1)只有在这两个温度下气体分子是吸附在同样的吸附位上,并且吸附键型相同时才能应用此式;(2) E' 与实验条件有关。倘若实验是在低温下进行的,这时表面覆盖度(θ)常近于 1;在这种情况下, $E' = E_a$, 即表观活化能等于真实活化能。但若实验是在高温下进行的,这时表面覆盖度常远小于 1;在这种情况下, $E' \neq E_a$, 因这时 θ 本身也是温度的函数,在恒压下, θ 将随温度升高而下降;结果 E' 实际上是两项的综合结果,因此,只有将 E' 加上一项适当的吸附热才等于 E_a 。关于吸附速度和吸附活化能的关系下面还要详细讨论 (§ 8.4)。

对于简单的体系,有可能自理论计算活化能。根据原子间力的计算,表明分子自远离表面到与表面原子化合的过程的能量变化要越过一个能峰,能峰的高度就是活化能。例如氢在碳上的吸附,这个体系可看成是四中心的,氢分子接近到表面上一对碳原子旁发生解离,并形成表面化学键



Serman 和 Eyring^[10] 根据这个模型算得活化能与 C—C 距离的关系(图 8.5),在距离为 3.5 \AA 时活化能最小,约为 30 kJ/mol 。最低点的定性解释如下:当 C—C 距离大时, H_2 在吸附前首先要解离,故活化能较大;当 C—C 距离小时,上述反应中的 C^1 和 H^2 , C^2 和 H^1 之间的斥力变得重要了,结果也使活化

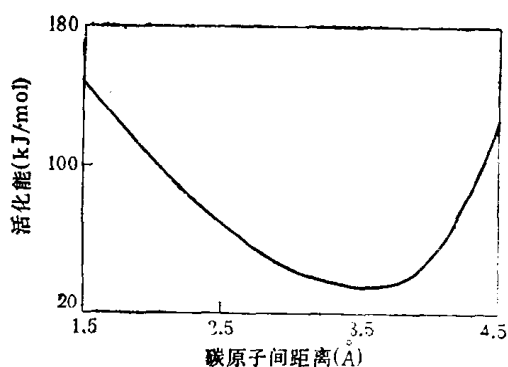


图 8.5 氢在碳上化学吸附时的活化能与 C—C 距离的关系

能变大。金刚石和石墨中相邻碳原子的距离分别为 1.54 和 1.42 Å，活化能较大，因此，吸附可能不是发生在相邻碳原子上。对于石墨，可能是吸附在六方形结构对顶角的一对碳原子上，其距离为 2.84 Å，计算的活化能为 58kJ/mol，而实验值是 92kJ/mol。在金刚石上，最适宜的碳原子间距离为 2.8 Å，活化能的计算值和实验值分别为 63 和 58 kJ/mol，颇相符合。但氢在镍上的吸附活化能的计算值和实验值却相差很远。活化能的理论计算涉及到近代的化学键理论和量子力学方法，这方面还有许多困难没有解决。

吸附和脱附的动力学

虽然物理吸附的分子很易加热脱附，但化学吸附层却往往难以除净。这种残留有一些化学吸附气体的表面对于物理吸附的影响不大，但却可以使表面的化学吸附性质完全改观。因此，研究化学吸附的第一步就是要把表面原来吸附的杂质完全清除，以获得真正清洁的表面。超高真空技术为获得和维持清洁表面提供了必要的条件^[11]，在此基础上已发展了许多获得清洁表面的方法^[12](参看第七章)。

早期的化学吸附研究多用金属丝，其缺点是面积太小，实验困难；后来多采用金属膜，但膜的结构复杂，结果不易解释，近年来出现了许多研究单晶表面的新技术(见第七章)，因此，有可能在已知结构的表面上研究化学吸附的种种细节。

§ 8.3 化学吸附速度研究的定性结果

粉末吸附剂对许多气体都表现出是活化吸附，但粉末的缺点是表面很难做到真正干净。为此，Roberts^[13]以金属丝作吸附剂吸附氢、氧、氮等气体。他采用的是钨丝，钨的熔点高，故可通电加热至高温(2500°C 以上)去气以获得干净的表面。结果和粉末的全然不同，吸附在几分钟内即可完成，也就是说，吸附是非活化的。根据吸附热的测定，Roberts 断定吸附是化学的。这是化学吸附可以是非活化的早期证据。

金属丝的表面很小造成了实验技术上的困难。为此，Beeck 等^[14]又采用金属蒸发膜作吸附剂研究化学吸附。结果证明即使表面是干净的，有的化学吸附仍可以是慢的。也就是说，有时化学吸附的确是活化的。此外，快吸附之后常伴随有慢过程，通常用金属丝时察觉不出来。Hayward 和 Trapnell 曾总结过金属膜上化学吸附速度的定性结果^[15]。表 8.1 是某些有慢过程的体系。对慢过程有几种可能的解释：(1)吸收作用，即气体扩散溶解进金属体相，如氢在某些金属上；(2)表面不均匀，活化能随表面覆盖度的增加而升高；(3)吸附层的重排；(4)表面杂质的脱附；(5)若吸附的是氧，很可能是氧化作用。

表 8.1 快吸附之后有慢效应的一些体系^[15]

气体	金属
H ₂	W, Fe, Ni, Pd
O ₂	多数金属
CO	W, Fe, Ni
N ₂	Ta, W, Cr, Fe

氧化物与金属不同。首先是氧化物的吸附中心可以不止一种，除了金属离子和氧离子外，还有种种化学结构上的缺陷。因此，一种气体在一种氧化物上可以有几种化学吸附的方式。其次，氧化物的活性表面并不必须是干净的，有时一种气体的化学吸附造成了吸附其他气体的中心。但是研究化学吸附用的氧化物常是粉末的，有时是多孔的，因此一般不能测得快化学吸附的绝对速度，因为气体分子通过孔的扩散常是决定速度的步骤。在实验中有时会发现低温下的化学吸附是弱而快的，而高温时则发生强而慢的化学吸附。因此，可以在不同温度下分别研究之。

§ 8.4 吸附速度和脱附速度的定量描述

设气体压力为 P ，气体分子的质量为 m ，自分子运动论可知，分子撞在单位面积上的速度为 $P/(2\pi mkT)^{1/2}$ 。但在化学吸附中，只有活化的分子撞上表面才有被吸附的可能，这种活化分子的数目与 $e^{-E_a/RT}$ 成比例。又分子只有撞上有效的表面时才有可能被吸附，这种有效表面显然与表面覆盖度 θ 有关，以 $f(\theta)$ 表示这种有效表面的分数。但由于分子的立体结构等原因，即使是活化分子撞在有效表面上也不一定被吸附，这种碰撞成功（即吸附）的几率叫凝聚系数，以 i 代表。由此可得，化学吸附速度 U_a 的公式为

$$U_a = \frac{iP}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a/RT} \quad (8.4)$$

脱附速度 U_d 则是

$$U_d = Kf'(\theta) e^{-E_d/RT} \quad (8.5)$$

其中 K 是常数， $f'(\theta)$ 是与有可能发生脱附的表面分数 (θ) 有关的函数。显然 θ 越小， $f(\theta)$ 越大， $f'(\theta)$ 则越小。也就是说， θ 越小， U_a 越大， U_d 越小。这是一般的规律，实际情形还要复杂得多，因为(1)吸附分子之间有相互作用，在化学吸附中往往是偶极子之间的排斥；(2)表面总是不均一的。结果使式(8.4)中的 E_a 和 i ，式(8.5)中的 E_d 和 K 可能都是 θ 的函数。

今举例以说明表面不均一性或吸附分子相互作用的影响。由式(8.2)知，对于非活化的吸附， E_d 与 θ 的关系即 q 与 θ 的关系。无论是表面不均一性还是吸附偶极子的相互排斥，都将使 q 随 θ 的增加而下降。设 q 随 θ 的增加自 160kJ/mol 降至 40kJ/mol ，则 250°C 时的脱附速度将增加

$$\frac{e^{-40000/8.314 \times 523}}{e^{-160000/8.314 \times 523}} = 10^{12} \quad (8.6)$$

倍！由此可见，这种效应不容忽视。倘若吸附是活化的，这时 E_a 可能随 θ 的增加而增加，部分抵消了 q 随 θ 而下降的影响，故脱附速度随 θ 的变化较小些。

E_a 随 θ 增加的现象可以用表面不均一性来解释。开始时，吸附发生在活性较大的晶面或有缺陷的部位，这时活化能较小，但吸附热较

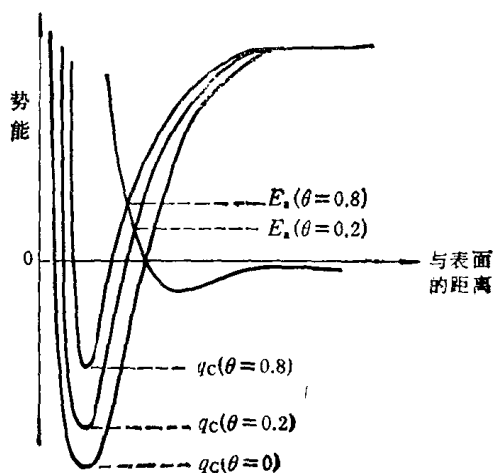


图 8.6 E_a 和 q_c 随 θ 的变化

高;进一步吸附时,吸附将发生在活性较小的地方,这时活化能较大吸附热较小。图 8.6 表示了 E_a 和 q_c 随 θ 而变化的情况。此外,活化能随 θ 的变化也可以是吸附时形成的偶极子之间的排斥的结果,特别对于均匀的表面,这可能是主要的原因。

最简单的情形是假设活化能与 θ 成直线关系,即

$$E_a = E_a^0 + \alpha\theta \quad (8.7)$$

和

$$E_d = E_d^0 - \beta\theta \quad (8.8)$$

若吸附是一位的,即一个表面吸附位吸附一个分子。这时,

$$f(\theta) = 1 - \theta \quad (8.9)$$

和

$$f'(\theta) = \theta \quad (8.10)$$

将式(8.7),(8.9)和(8.8),(8.10)分别代入式(8.4)和(8.5),并假定 i 和 K 与 θ 无关,即得

$$U_a \propto (1 - \theta)e^{-\alpha\theta/RT} \quad (8.11)$$

和

$$U_d \propto \theta e^{\beta\theta/RT} \quad (8.12)$$

当 θ 不近于 1 时, $(1 - \theta)$ 的变化与 $e^{-\alpha\theta/RT}$ 的相比可以略去;当 θ 不近于零时, θ 的变化与 $e^{\beta\theta/RT}$ 的相比可以忽略。于是可得

$$U_a \propto e^{-\alpha\theta/RT} \quad (8.13)$$

和

$$U_d \propto e^{\beta\theta/RT} \quad (8.14)$$

吸附和脱附的速度公式可分别写成

$$d\theta/dt = ae^{-\alpha\theta/RT} \quad (8.15)$$

和

$$-d\theta/dt = be^{\beta\theta/RT} \quad (8.16)$$

式(8.15)和(8.16)的积分式分别是

$$\theta = \frac{RT}{\alpha} \ln \frac{(t + t_0)}{t_0} \quad (8.17)$$

和

$$\theta = \frac{RT}{\beta} \ln \frac{t'_0}{(t + t'_0)} \quad (8.18)$$

其中 $t_0 = RT/\alpha a$, $t'_0 = RT/\beta b$, 皆是常数。

许多慢吸附的速度常符合式(8.15)和(8.17)。自式(8.17)知以吸附量或 θ 对 $\ln(t + t_0)$ 作图应得直线,实行时可调节 t_0 的值以得直线。图 8.7 是一个例子。有时得到的不是一根直线,而是两根斜率明显不同的直线,如图 8.8 所示的实例,这可能暗示表面有两种

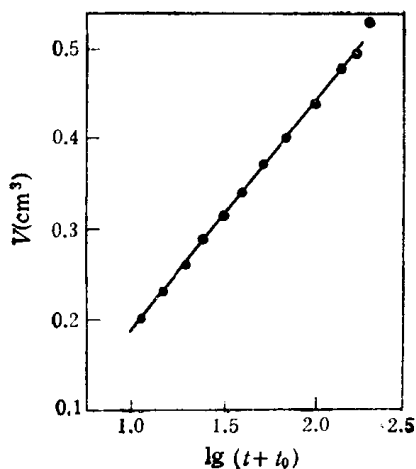


图 8.7 氢在 $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 上的吸附 (100°C)^[16]

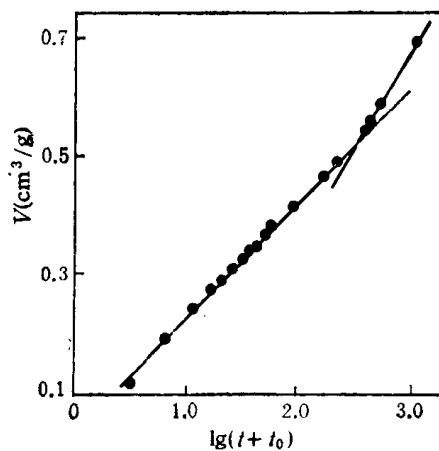


图 8.8 氢在 ZnO 上的吸附 (18°C)^[16]

吸附位,各有其 E_0^* 和 α . 可供分析的脱附数据较少,但 Langmuir^[17] 曾发现钨自钨上的蒸发速度符合式(8.16)的指数关系. 许多人曾经研究了式(8.15),通常将其叫作 Elovich 公式^[18].

前曾指出,研究化学吸附首要的是获得和维持干净的表面,而表面污染的重要来源就是化学吸附. 下面的简单计算可说明此点. 设气体的吸附是非活化的,即 $E_a = 0$, 且 $i = 1$, 这时即使压力只有 10^{-4}Pa , 由式(8.4)可算出分子在单位干净表面 [此时 $f(\theta) = 1$] 上的吸附速度仍可达到下述数值: H_2 , 1.4×10^{15} 分子/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; N_2 , 3.9×10^{14} 分子/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; O_2 , 3.6×10^{14} 分子/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. 一般金属表面原子的密度约为 $10^{14} - 10^{15}/\text{cm}^2$, 也就是说,即使得到了干净的表面,在这样低的压力 (10^{-4}Pa) 下也只需一秒钟左右即可使表面重新吸附一分子层的气体. 但若将压力降至 10^{-8}Pa , 则这个时间就可延长至几小时,从而有可能在干净的表面上进行一些实验. 这可以说明为什么化学吸附研究必须在超高真空环境下进行的原因.

§ 8.5 程序升温热脱附

式(8.5)指示脱附速度主要决定于指数 $e^{-E_d/RT}$. 不同气体的 E_d 不同,因此使一种吸附气体发生显著脱附的温度是这种气体的特征. 利用这一原则, Redhead^[19] 设计了一种分析超高真空中残余活性气体的简便方法. 将系统中事先经过去气的钨丝冷却,使其吸附残余活性气体,然后在连续抽气的条件下将钨丝均匀地升温,记录压力的变化. 以压力对钨丝温度作图,即得脱附谱,不同气体在脱附谱上对应于不同的峰位置. 近年来利用这个方法已研究过许多气体在不同金属上的吸附. 显然这一方法的原则并不局限于金属丝.

这类研究的一个重要结果是证明一种气体往往可以有多种吸附态. 例如氢在钨的(100)面上的吸附得出的脱附谱,如图 8.9 所示^[20]. 图中每一条谱线代表某一起始覆盖度的结果,谱线的形状明显地指示有两种吸附态, β_1 和 β_2 , 分别具有 105 和 145 kJ/mol 的脱附活化能. 根据对峰形和峰位的理论分析,推测 β_1 可能是分子态的吸附, β_2 可能是原子态的吸附. 氢在钨的(111)面上的脱附谱呈现四个 β 峰^[21,22],脱附活化能分别是 54, 87, 113 和 142 kJ/mol, 分布比例为 1:15:17:1, 饱和吸附时相当于表面一个钨原子吸附两个氢原子. 四种 β 态都可能是解离吸附. 多种吸附态的存在看来是相当普遍的^[23-26],

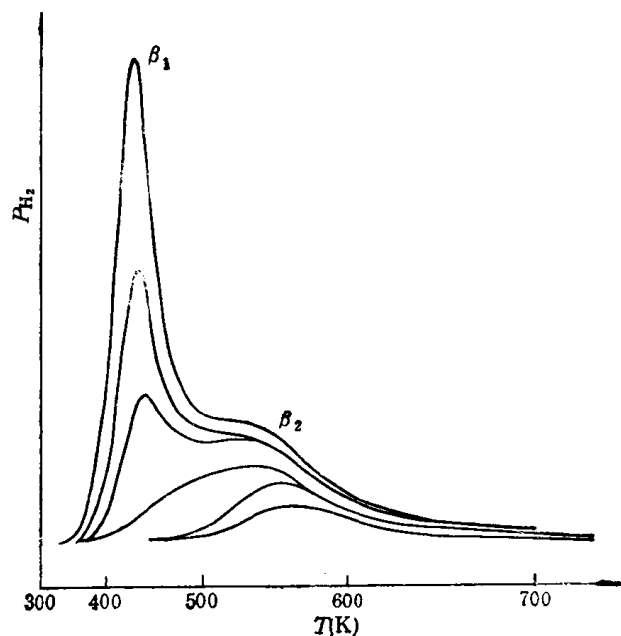


图 8.9 氢在钨的(100)面上的脱附谱^[20]

例如氢、氮和一氧化碳在钨和钼上的化学吸附,以及一氧化碳在镍和钨上的化学吸附都

是, 但对于对应于各峰的吸附态的理论模型尚有许多争议。

除了热脱附外, 低能电子、离子、光子、声子和强电场与表面吸附层的相互作用都可能导致脱附, 对每一种脱附方式的研究都能在不同程度和从不同角度提供吸附键和吸附态的信息。这方面的工作正在蓬勃发展。

分子在表面上的行为

§ 8.6 分子在表面上的滞留时间

如果气体分子与表面的碰撞是弹性的, 就不发生吸附。但若碰撞是非弹性的, 则分子就将在表面滞留一定时间, 然后再返回气相(即发生脱附)。表面上分子的密度就取决于分子碰撞表面的速度和分子在表面上的滞留时间。设单位时间内有 n_v 个分子撞到单位表面上, 而分子的平均滞留时间是 τ , 则单位表面吸附的分子数(即密度) n_a 是

$$n_a = n_v \tau \quad (8.19)$$

其中 n_v 正比于 P 。 τ 随分子与表面作用的强弱和温度可以有很大差别, 其值可在 10^{-13} s (相当于吸附键的一次振动时间)到无限长时间之间。因此, 即使将表面置于超高真空环境下, n_a 仍可能远远大于气相分子的密度。这就是为获得干净表面而必须在超高真空下高温处理的原因。

设分子撞上表面被吸附的概率是 1, 即碰撞都是有效的, 并因平衡时 $U_d = U_a$, 故单位表面上的脱附速度是

$$u_d = n_v = n_a / \tau \quad (8.20)$$

另一方面, 倘若吸附是一位的, 则 $f(\theta) = n_a$, 于是以式(8.5)表示的脱附速度成

$$U_d = K n_a e^{-E_d/RT} \quad (8.21)$$

比较式(8.20)和(8.21), 可得

$$\tau = \frac{1}{K} e^{E_d/RT} \quad (8.22)$$

令 $1/K = \tau_0$, 上式即成

$$\tau = \tau_0 e^{E_d/RT} \quad (8.23)$$

这就是 Frenkel 公式, 其中 τ_0 是吸附分子垂直于表面的振动周期。我们可以近似地假定 τ_0 等于构成固体表面的原子或分子的振动周期。Lindemann 曾得出振动周期与固体的分子量 (M)、摩尔体积 (V) 和熔点 (T_s) 的关系^[27]

$$\tau_0 = 4.75 \times 10^{-13} (M V^{2/3} / T_s)^{1/2} \text{s} \quad (8.24)$$

对于常见的几种吸附剂可得出如下数据

石墨或活性炭	$\tau_0 \simeq 5 \times 10^{-14}$ s
氧化铝	$\tau_0 \simeq 7.5 \times 10^{-14}$ s
氧化硅	$\tau_0 \simeq 9.5 \times 10^{-14}$ s

对于熔点较低, 摩尔体积较大的吸附剂, τ_0 要大一些, 约为 10^{-13} s 数量级。表 8.2 是假定

$\tau_0 = 10^{-13}$ s, 用 Frenkel 公式(8.23)算出的结果^[28]。由表可知, 室温下, $E_d < 40\text{kJ/mol}$ 的吸附, 分子的 τ 极短; 而 $E_d > 200\text{kJ/mol}$ 的吸附, 分子的 τ 极长, 实际上可看作是永不脱附的。 E_d 在 $40\text{—}200\text{kJ/mol}$ 范围的吸附分子, 当温度升到 500°C 时, τ 就很小了。 这可以说明为了获得超高真空, 并防止表面脱附对维持超高真空的不良影响, 通常需要将系统在 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 烘烤去气的原因。 表中数据还指示欲得完全干净的表面有时会遇到困难。 例如氧在钨和钼上的化学吸附热约为 800kJ/mol , 为使吸附的氧较快地脱附需加热到 2000°C 以上。 虽然钨、钼等高熔点材料可行, 但多数材料因不能耐高温而必须采用其它技术, 如离子溅射、激光脉冲轰击、化学还原、或在超高真空环境下蒸发成膜、研磨或晶体剖裂等以得到裸露的干净表面。

表 8.2 滞留时间 τ 与温度和脱附活化能的关系^[21]

$E_d(\text{kJ/mol})$	τ				
	-196°C	25°C	500°C	1000°C	2000°C
0.4	$1.9 \times 10^{-13}\text{s}$	$1.2 \times 10^{-13}\text{s}$	—	—	—
4.0	$6.9 \times 10^{-2}\text{s}$	$5.4 \times 10^{-13}\text{s}$	$1.9 \times 10^{-13}\text{s}$	$1.5 \times 10^{-13}\text{s}$	—
40	8×10^3 世纪	$2 \times 10^{-6}\text{s}$	$6.7 \times 10^{-12}\text{s}$	$5.2 \times 10^{-12}\text{s}$	$9.2 \times 10^{-13}\text{s}$
200	∞	9×10^{13} 世纪	14s	$4 \times 10^{-3}\text{s}$	$6.4 \times 10^{-9}\text{s}$
400	∞	∞	6×10^3 世纪	4.2h	$4.2 \times 10^{-4}\text{s}$
600	∞	∞	∞	2×10^3 世纪	27s

§ 8.7 分子在表面上的活动性

吸附分子或原子滞留在表面期间是否会沿着表面移动。 由场发射显微镜的观察, 已确证吸附分子沿表面的徙动是一个很普遍的现象^[29]。 在滞留时间内, 吸附分子不停地沿表面作“跳跃”式的无规徙动, 结果使分子可以在远离原来吸附的位置处脱附。 由于固体

表 8.3 一些气体在钨和多孔玻璃上的 E_s, E_d 和 τ/τ_s ^[29-31]

吸附物	表面	吸附类型	$E_s(\text{kJ/mol})$	$E_d(\text{kJ/mol})$	E_s/E_d	$\tau/\tau_s(300\text{K})$
O_2	W	化学	125	615	0.22	10^{83}
H_2	W	化学	67	310	0.22	10^{42}
N_2	W	化学	146	640	0.23	10^{83}
CO	W	化学	272	~ 400	0.7	10^{23}
Xe	W	物理	15.9	~ 40	0.4	6.3×10^3
Kr	W	物理	> 4.6	18.8	> 0.25	$< 2.5 \times 10^2$
A	W	物理	2.5	7.9	0.3	9
N_2	多孔玻璃	物理	6.7	13.4	0.50	20
O_2	多孔玻璃	物理	7.5	12.6	0.60	7.5
A	多孔玻璃	物理	5.9	10.9	0.54	7.5
Kr	多孔玻璃	物理	7.5	13.8	0.54	12
CH_4	多孔玻璃	物理	6.3	12.6	0.50	12
C_2H_6	多孔玻璃	物理	13.4	22.2	0.60	32

表面的势能有一定的分布(图 8.10), 吸附分子从一个吸附位移到相邻的吸附位需要越过一定的势垒 E_s 。吸附分子在一个吸附位上的滞留时间 τ_s 与 E_s 和 T 的关系可以用类似于 Frenkel 公式的关系表示

$$\tau_s = \tau_0 e^{E_s/RT} \quad (8.25)$$

τ_0 就是 Frenkel 公式(8.23)中的 τ_0 。自式(8.23)和(8.25)即得

$$\tau/\tau_s = e^{(E_d - E_s)/RT} \quad (8.26)$$

因通常 E_s 约为 E_d 的 0.25—0.50, 故 τ/τ_s 可以很大(表 8.3)^[29-31]。 τ/τ_s 可看作是吸附分子在表面滞留期间沿表面“跳跃”徙动的次数。设表面相邻吸附位的距离为 d , 则无规徙动的总路程为 $(\tau/\tau_s) \times d$ 。设室温下, $E_d = 120\text{kJ/mol}$, $E_s = 40\text{kJ/mol}$, $d = 3\text{\AA}$, 则分子在表面滞留期间沿表面无规徙动的总路程竟可达 90km! 由此可见, 表面徙动是一种不容忽视的现象。

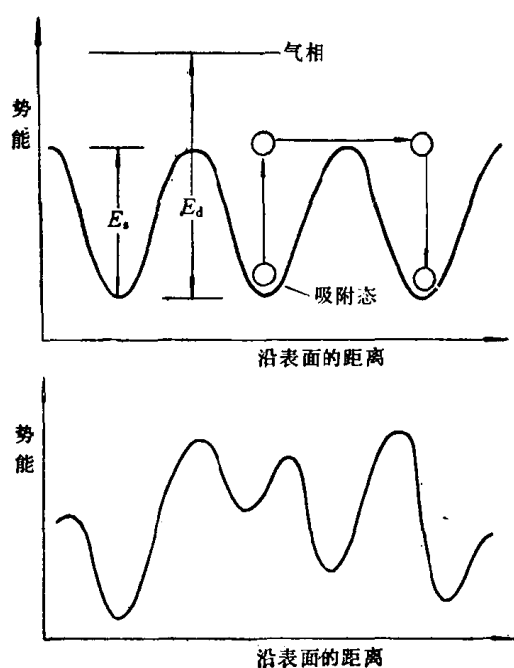


图 8.10 均匀表面(上图)和非均匀表面(下图)的势能分布

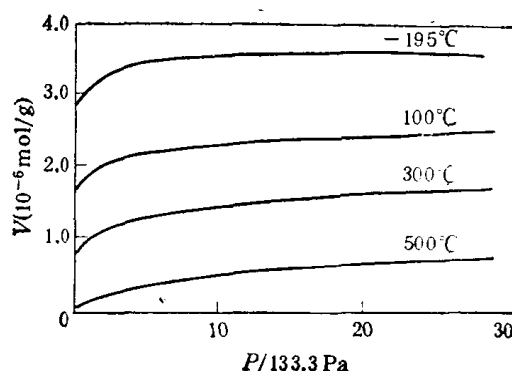


图 8.11 氢在钨粉上的吸附等温线

吸附等温线

化学吸附都是单分子层的, 其等温线一般属于 Brunauer, Deming, Deming 和 Teller 分类的第 I 类型 (§ 9.2), 图 8.11 是一个典型的例子。描述这类等温线最常用到的公式是 Langmuir 公式, Freundlich 公式和 Temkin 公式, 下面分别讨论之。

§ 8.8 Langmuir 公式

推导 Langmuir 公式的方法很多, 但归纳起来可分为三类, 即动力学、热力学和统计力学。这里采用动力学方法。吸附和脱附的速度公式分别是式 (8.4) 和 (8.5), 平衡时,

$U_s = U_d$, 注意 $E_d - E_s = q$, 于是可得

$$P = \frac{K}{i} (2\pi mkT)^{1/2} \frac{f'(\theta)}{f(\theta)} e^{-q/RT} \quad (8.27)$$

Langmuir 假设: (1)表面是均一的; (2)吸附分子之间无相互作用; (3)吸附限于单分子层。根据这些假设, $(K/i)e^{-q/RT}$ 与 θ 无关, 故式(8.27)可写成

$$P = \frac{f'(\theta)}{bf(\theta)} \quad (8.28)$$

其中 b 是与吸附热和温度有关的常数

$$b = \frac{i}{K(2\pi mkT)^{1/2}} e^{q/RT} \quad (8.29)$$

对于一位吸附, 因 $f(\theta) = 1 - \theta$ 和 $f'(\theta) = \theta$, 式(8.28)可表示为

$$\theta = bP/(1 + bP) \quad (8.30)$$

此即 Langmuir 单分子层吸附公式。对于解离的二位吸附, 则可得

$$\theta = (bP)^{1/2}/[1 + (bP)^{1/2}] \quad (8.31)$$

若以 V 和 V_m 分别代表吸附量和单分子层饱和吸附量, 于是 $\theta = V/V_m$, 将其代入式(8.30)并写成直线式, 即得

$$P/V = (1/bV_m) + (P/V_m) \quad (8.32)$$

若 Langmuir 公式可以应用, 则以 P/V 对 P 作图应得直线, 由直线的斜率和截距可得 V_m 和 b 。图 8.12 是典型的结果。对于解离的二位吸附, 可得

$$P^{1/2}/V = (1/b^{1/2}V_m) + (P^{1/2}/V_m) \quad (8.33)$$

虽然 Langmuir 公式的假设常与实际情形不符, 但却得到了广泛的应用, 而且常常取得相当的成功, 在解释复相催化反应的动力学数据时也很有用。

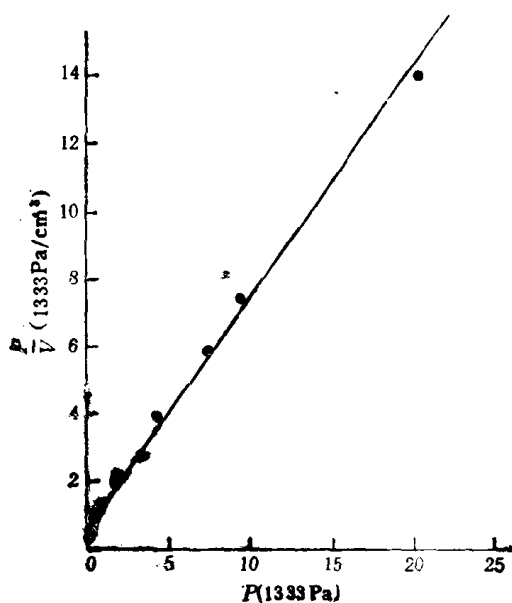


图 8.12 氢在铜粉上的吸附^[33]

§ 8.9 Freundlich 公式

实际的表面都是不均匀的, 因此, 均匀表面的假设显然是不正确的。Langmuir^[3] 曾指出, 实际的固体表面可以看成是由许多能量均一的小片组成的, 每个小片各有其 b 值, 而且可以应用 Langmuir 公式, 对第 i 小片而言,

$$\theta_i = b_i P / (1 + b_i P) \quad (8.34)$$

总覆盖度是

$$\theta = \sum n_i \theta_i \quad (8.35)$$

其中 n_i 是吸附位总数中属于第 i 小片的分数。设 b_i 值随 i 几乎是连续变化的, 故式(8.35)中的加和号可以积分来代替

$$\theta = \int n_i \theta_i d_i \quad (8.36)$$

积分上式时需知 n_i 的分布函数。设 b_i 的不同只是 q 的不同而引起的，故式(8.36)又可写作

$$\theta = \int n_q \theta_q dq \quad (8.37)$$

设若 n_q 与 q 有下述指数关系

$$n_q = n_0 e^{-q/q_m} \quad (8.38)$$

式中 n_0 和 q_m 是常数，则可导出 Freundlich 公式。在这方面，Zeldowitsch^[33] 和嗣后的 Taylor 和 Halsey^[34,35] 都曾作出过贡献。式(8.37)可改写成

$$\theta = \int_0^{\infty} n_q \frac{b_q P}{1 + b_q P} dq \quad (8.39)$$

将式(8.38)代入上式，又自式(8.29)知 $b_q = b_0 e^{q/RT}$ (其中 $b_0 = i/[K(2\pi mkT)^{1/2}]$)，于是可得

$$\theta = \int_0^{\infty} \frac{n_0 e^{-q/q_m} dq}{1 + e^{-q/RT}/b_0 P} \quad (8.40)$$

若 $q \gg \pi RT$ ，则可积分得

$$\theta = (b_0 P)^{RT/q_m} \cdot n_0 q_m \quad (8.41)$$

其形式与 Freundlich 公式

$$V = KP^{1/n} \quad (8.42)$$

一样。应用 Clausius-Clapeyron 公式

$$q = R \left(\frac{d \ln P}{dT^{-1}} \right)_{\theta} \quad (8.43)$$

可得吸附热的公式

$$q = -q_m \ln \theta + q_m \ln (n_0 q_m) \quad (8.44)$$

式(8.41)还可简化。若 $P = 1/b_0$ ，则 $\theta = n_0 q_m$ ，在任何温度下皆是如此。自式(8.44)知此时 $q = 0$ 。若 $P > 1/b_0$ ，式(8.41)指示此时 $\theta > n_0 q_m$ ，但式(8.43)指示 q 成负值，这是不合理的。因此， $\theta = n_0 q_m$ 应为最大覆盖度，即 $n_0 q_m$ 应等于 1。于是式(8.41)和(8.44)分别简化为

$$\theta = (b_0 P)^{RT/q_m} \quad (8.45)$$

和

$$q = -q_m \ln \theta \quad (8.46)$$

应用时，可将 $\theta = V/V_m$ 代入式(8.45)，取对数后得

$$\lg V = \lg V_m + \frac{RT}{q_m} \lg b_0 + \frac{RT}{q_m} \lg P \quad (8.47)$$

若此式可以应用，则以 $\lg V$ 对 $\lg P$ 作图应得直线。原则上只要测定不同温度时直线的截距，即可求得 V_m ；或是将不同温度的直线外延，若相交于一点，则此点的 $V = V_m$ ， $P = 1/b_0$ 。氢在钨粉上的吸附结果与此式相符(图 8.13)^[36]。

对于解离吸附，应用式(8.31)，类似的推导可得

$$\theta = (b_0 P)^{RT/2q_m} \quad (8.48)$$

Freundlich 公式原是一个经验公式，自上面的推导可见这个公式有一定的理论根据。

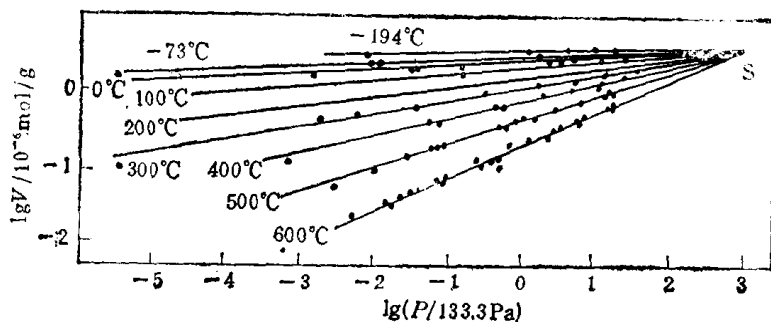


图 8.13 氢在钨粉上的吸附^[36]

§ 8.10 Temkin 公式

设若吸附热随 θ 的增大直线下降,即

$$q = q_0(1 - \alpha\theta) \quad (8.49)$$

其中 q_0 是起始吸附热,即 $\theta = 0$ 时的 q , α 是常数. 对于一位吸附,由式(8.28)知 Langmuir 公式可取以下形式

$$\theta/(1 - \theta) = bP \quad (8.50)$$

由式(8.29)知 b 可写成

$$b = b_0 e^{q/RT} \quad (8.51)$$

将式(8.49)和(8.51)代入式(8.50),可得

$$\theta/(1 - \theta) = b_0 P e^{q_0(1 - \alpha\theta)/RT} \quad (8.52)$$

将此式取对数,移项后得

$$\ln P = -\ln B_0 + \frac{q_0\alpha\theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (8.53)$$

其中 $B_0 = b_0 e^{q_0/RT}$ 是与 θ 无关的常数. 对于化学吸附,通常 $q_0\alpha \gg RT$, 并当 θ 在 0.2—0.8 的范围内时, $\ln [\theta/(1 - \theta)]$ 随 θ 的变化不大. 因此, $\ln P$ 的变化主要是 $q_0\alpha\theta/RT$ 的变化所决定的. 这样,式(8.53)即可简化为

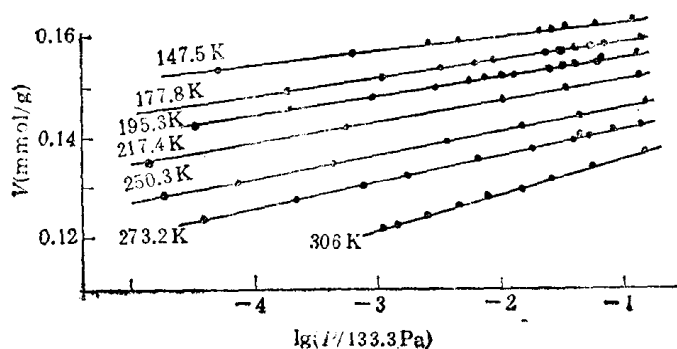


图 8.14 氢在铁膜上的吸附^[39]

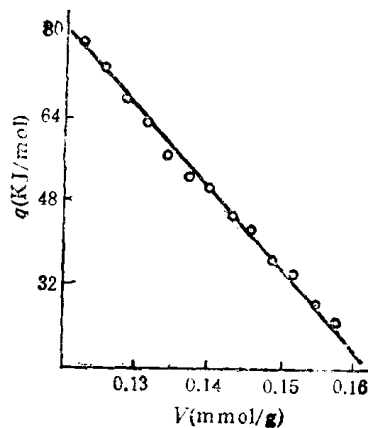


图 8.15 氢在铁膜上的 q - V 关系^[39]

$$\theta = \frac{RT}{q_0\alpha} \ln B_0P \quad (8.54)$$

这就是 Temkin 公式^[37,38]；而且不管吸附是否解离，表面是否均一，所得结果都一样，若式(8.54)可以应用，则以 $\ln P$ 对 θ 或 V 作图应得直线。但当 θ 接近 0 和 1 时，显然此式不能用。图 8.14 和 8.15 是氢在铁膜上的吸附结果^[39]，前者指示 $\lg P-V$ 的直线斜率约略与 T 成正比，后者表明 $q-V$ 关系确实是直线。因此，对于这个体系，Temkin 公式的可以用是真的。

§ 8.11 三个公式的比较

利用实验等温线和理论公式的符合程度来确定理论的好坏是一种不很灵敏也不很可靠的办法。例如，适当调节 Langmuir 公式和 Freundlich 公式中的常数值，常能使算出的等温线相当接近，如图 8.16 所示。

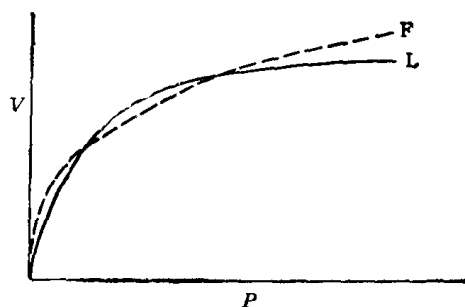


图 8.16 Langmuir (L) 公式和 Freundlich(F) 公式的比较

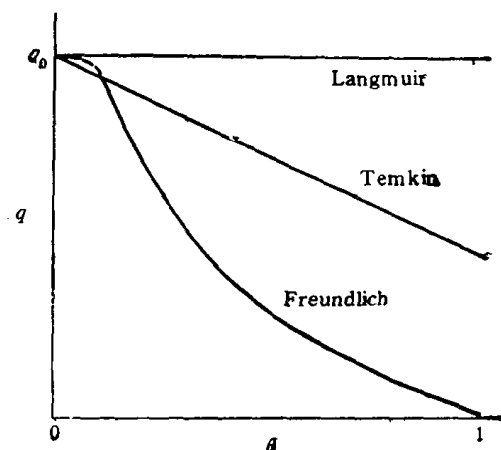


图 8.17 三个公式所要求的 $q-\theta$ 关系

为了确定实验数据是否与公式真的符合，需注意两点。第一点是实验数据与公式相符的范围，对于 Langmuir 公式和 Freundlich 公式，检验的 θ 范围应尽可能大；检验 Temkin 公式时， θ 应在 0.2—0.8 之间。第二点是 $q-\theta$ 关系应符合公式的要求。图 8.17 是这三个公式所要求的 $q-\theta$ 曲线形状。这里顺便对 Freundlich 公式的 $q-\theta$ 关系稍作说明。自式(8.46)知，当 $\theta \rightarrow 0$ 时， $q \rightarrow \infty$ ，这显然是不合理的。通常当 θ 小到一定值时， q 即不再增大，如图 8.17 中的虚线所示，这可以说明为何 Freundlich 公式在 θ 很小时常不适用。

化学吸附机构

发生化学吸附时，表面原子和吸附质点（可以是分子、原子、基团或离子）间会形成化学键。根据传统的化学键理论，可以设想化学吸附键也可分为离子键、共价键或配价键等。在大多数情况下，气体化学吸附在金属上时形成共价键，而吸附在氧化物上时形成离

子键。但实际上常因真实表面上存在杂质(如金属上未被还原的氧化物)、缺陷、微晶的边缘、结点和台阶、以及分子或原子与几个表面原子形成多个键的可能性等等而复杂化。对于实用的高效催化剂,情形就更复杂了,故用以检验化学吸附的理论极为困难。现时为此目的一般都制备不含杂质而且相当均匀的表面。虽然对于化学吸附的基本研究这是很重要的,但由此也可看出这类研究对于解决实际催化剂的问题还有相当的距离。

由于吸附剂的干扰和吸附物的低浓度,化学吸附分子结构和键型的测定是很困难的。现时最有用的方法可能是红外光谱,其他的近代方法有场发射电子和离子显微镜、低能电子衍射、电子能谱、闪烁脱附、核磁共振、顺磁共振、同位素交换、椭圆光度、表面电导、磁化率和 Mössbauer 效应等,有兴趣者可参考有关专著和第七章有关内容。

§ 8.12 *d* 带理论

无论是早期 Mott 和 Jones 的金属理论还是近代 Pauling 的理论,都说明过渡金属有空 *d* 轨道。Dowden^[40] 指出正是这种空 *d* 轨道与吸附物的电子形成共价键的。表 8.4 是各种金属在周期表中的位置与其化学吸附活性的关系。由表可见活性较大的 A, B, C 组中除 Ca, Sr 和 Ba 外都属于过渡金属。Ca, Sr 和 Ba 这三种原子虽无 *3d* 和 *5d* 电子,但在金属晶格中,有些电子将处于 *3d* 和 *5d* 的能带上,这可以说明为什么它们会和过渡金属一样有较大的化学吸附活性。又如 Cu 和 Au, 虽然它们的 *3d* 和 *5d* 轨道已经充满, 但发生

表 8.4 金属的化学吸附活性与其在周期表中的位置

	II _A	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII			IB	II _B	III _A	IV _A	V _A	VI _A
Li															
Na	(Mg)											Al	Si		
K	Ca	(Sr)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	(Ga)	Ge	As	Se
(Rb)	Sr	(Y)	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
(Cs)	Ba	(La)	Hf	Ta	W	(Re)	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb	Bi	

组	背景	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A		+	+	+	+	+	+	+
B		+	+	+	+	+	+	-
C		+	+	+	+	+	-	-
D		+	+	+	+	-	-	-
E		+	+	-	-	-	-	-
F		+						

注: +和-分别指发生和不发生化学吸附;表中粗线框内是过渡元素,()指可能归属该组的金属,*Au不吸附氧,**Si和Ge吸附氢。

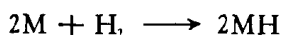
化学吸附时 d 轨道的电子可以激发到 s 轨道, 而空出的 d 轨道可以与吸附物成键。对于 Ag, $d \rightarrow s$ 的激发需要较高的能量, 这可以说明为何 Ag 不能化学吸附 CO , C_2H_4 , C_2H_2 等气体。由此可见 d 带理论可以初步对金属的吸附活性作出定性的解释。

d 带理论还能对金属催化剂的中毒现象作出解释。Maxted^[41] 曾证明如果吸附分子中有第 V 和 VI 族元素的原子 (如 N, P, As, S 等), 则这些原子的孤对电子可给予金属原子的空 d 轨道而形成配价键。这可以说明为何有这类原子的分子常是金属催化剂的毒剂。

§ 8.13 气体在金属上的吸附机制

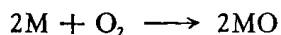
对于金属表面上发生的化学吸附, 除了少数情况属于离子键 (如 Na, K, Cs 等吸附在 W 上) 以外, 大多数属于共价键或配价键^[42]。

早期 Roberts^[43] 用钨丝, 后来 Beeck 等^[44] 用镍膜都证明氢在金属上的化学吸附可表示为

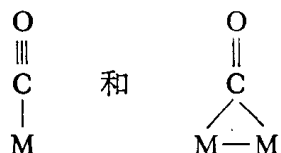


因氢原子的直径小于金属表面相邻的原子间距离, 故吸附层中 H 与金属原子之比应是 1:1。但 Pliskin 和 Eischens^[43] 用红外光谱研究 Pt 对氢、氘的吸附, 提出有两种吸附氢存在, 一种是强吸附氢, 一种是弱吸附氢。近年来, 脱附谱 (§ 8.5) 的研究表明, 氢的吸附态可能有好几种, 但对各吸附态的解释还有争论。

氧在金属上的化学吸附由于存在氧化作用 (甚至在低温下) 而复杂化了。Trapnell 等^[44] 研究金属膜对氧的化学吸附, 发现多数金属 (如 Ti, Cr, Mn, Ta, Fe, Co, Ni, Nb, 和 Al 等) “吸附”的氧原子与表面金属原子之比 R 在 2—8 之间, 显然这是氧化作用的结果; 但有些金属 (如 Mo, W, Rh, Pd 和 Pt) 的 R 大致为 1, 基本上符合下式机制



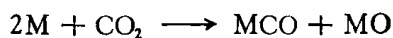
Eischens 等^[45] 用红外光谱证明 CO 在 Pd 和 Ni 上的吸附有两种方式



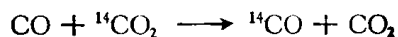
在 Pd 上开始吸附时主要是二位吸附, 但随着覆盖度的增加一位吸附变得重要了; 在 Ni 上吸附时一位吸附是主要的。

Yang 和 Garland^[46] 研究 Rh 对 CO 的吸附, 发现除了一位和二位吸附外, 还有一个 Rh 原子吸附两个 CO 分子的机制。

许多实验, 包括金属蒸发膜上的吸附、化学吸附热的测定、场发射显微镜对表面扩散的观测和红外光谱的研究, 都支持 CO_2 在过渡元素周期前部的一些金属 (如 Ti, W, Ta, Nb, Mo 和 Mn) 上的化学吸附是解离的

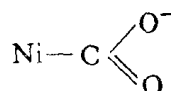


在 W 和 Mo 膜上 CO 和 CO_2 可以发生同位素交换反应



也表明化学吸附是解离的。

但 Eischens 和 Pliskin^[47] 研究 Ni 粉吸附 CO₂ 的红外光谱,表明只有温度在 100℃ 以上时才能发生解离吸附。温度低时观测到的光谱是羧酸离子的,因此,吸附时可能形成了表面络合物



氮在金属上的吸附机制有两种,以 Fe 为例,低温时发生的是快吸附,因为饱和吸附时吸附氮的体积和吸附氢的一样,故氮分子是二位吸附的,但吸附时氮分子并未完全解离,高温时发生的是慢的活化吸附,饱和时约相当于五个表面 Fe 原子吸附一个氮原子,几乎肯定是以原子形式被吸附的,Fe 在高温时对合成氨的催化活性可作为这种吸附机制的佐证。

利用场离子显微镜 (§ 7.15) 甚至有可能直接观察到分子究竟是如何被吸附的。Müller 等^[48] 曾研究氮(和一氧化碳)在 W 和 Ir 上的吸附,观察到有两种吸附机制。一种是一个表面原子吸附一个原子,一种是两个表面原子吸附一个分子。若吸附的是原子,则高电场下引起的场致脱附会使吸附原子连带下面的金属原子一起脱附。但若吸附的是分子,则场致脱附时并不触动表面金属原子。图 8.18(a) 指示氮在 Ir 上的二位吸附,图中箭头所指的大亮点是吸附的氮分子;图 8.18(b) 是将氮分子场致脱附后摄得的离子像,指示在原来吸附氮分子的位置裸露出了两个相邻的 Ir 原子,它们并未受到场致脱附的影响。这两张照片是氮分子被二位吸附的直接证据。场离子显微镜第一次使人们如此细致地观察到个别吸附分子在表面的情况。

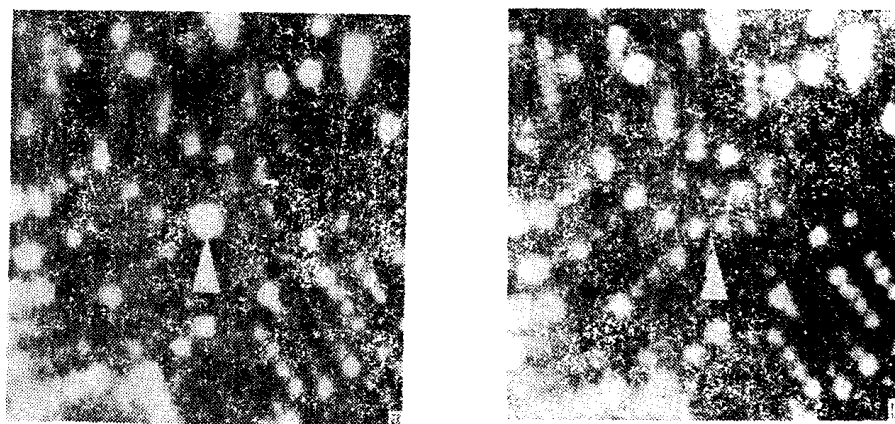
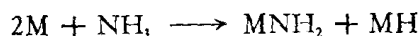


图 8.18 氮在铱上的二位吸附 (78K)——场离子显微象
(a) 氮分子的吸附(箭头所指大亮点是氮分子)
(b) 场致脱附吸附的氮分子后表面露出两个铱原子

Ehrlich^[49] 用闪烁脱附技术研究氮在钨丝上的吸附,认为有两种弱化学吸附,吸附热分别为 38 和 84kJ/mol。

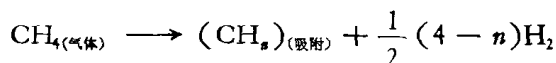
氮在金属上的化学吸附通常是解离型的二位吸附



若有过剩的 NH₃, 而且 NH₃ 的化学吸附热大于氢的,象在 Fe 和 W 上的情形,则 NH₃ 就将顶替吸附的氢,顶替时将脱附氢。吸附的 —NH₂ 还会缓慢地断裂成 —NH, 甚至生成 —N。特别当温度很高时,许多金属都能使 NH₃ 分解为氮和氢,暗示 NH₃ 的吸附是

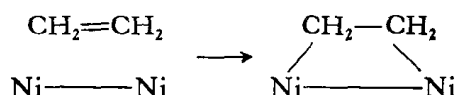
完全解离的。

多数过渡金属在室温下，Fe, Co 和 Ni 在 100°C 或更高温度时都对甲烷有一定程度的化学吸附。吸附是以逐级解离出氢的方式进行的，解离的程度与时间和温度有关。整个过程可写成

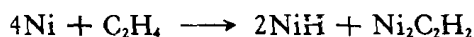


解离出的氢原子当然也可以被表面吸附，而并不一定作为 H₂ 释出。因此，根据气体成分的分析所得出的 *n* 值是可能的最大值。对于乙烷、丙烷等的吸附也是解离型的，但断裂的是 C—H 键而不是 C—C 键。

早期 Rideal 等^[50] 认为乙烯在 Ni 上的化学吸附是打开双键的二位吸附

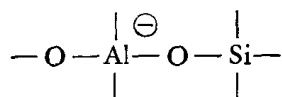


但 Beeck 等^[51] 根据镍膜的吸附研究认为，乙烯的化学吸附是通过 C—H 键的断裂，而不是打开双键，很可能取解离式的四位吸附



§ 8.14 气体在氧化物上的吸附机制

氧化物有绝缘体和半导体之分。大致说来，短周期中的金属或非金属(如 B, Si, Mg, Al)的氧化物和碱土金属氧化物的组成总是化学计量的，熔点很高，都是绝缘体，一般没有催化活性，具有催化活性的非导体氧化物主要是混合型氧化物(如氧化镁和氧化硅，或氧化铝和氧化硅，以及天然土)。活性催化剂可能具有以共价键相连的原子骨架，如



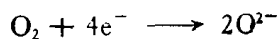
若将这种催化剂完全脱水，就失去活性；但用水或酸类加以适当处理，活性又恢复。因此，活性可能直接与表面酸性有关。由此可设想，当表面与碳氢化合物反应时将产生羧离子，这种离子在随后的反应中发生裂解和其他反应。

过渡金属及其后的金属的氧化物可形成非化学计量组成的半导体。根据它们在空气中加热时氧的得失可分别导致 p 型和 n 型半导体(表 8.5)^[52]。近代物理已能用固体能带理论来解释这一现象。但这里只从化学上稍加讨论。

表 8.5 半导体金属氧化物

空气中加热后	形成的半导体类型	实例
失氧	负的 (n 型)	ZnO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , CrO ₃ , CuO, MoO ₃ , Sb ₂ O ₃
得氧	正的 (p 型)	NiO, CoO, Cu ₂ O, SnO, PbO, Cr ₂ O ₃ , MnO ₂

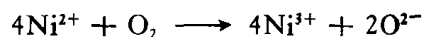
先看氧化镍(II)，将其在氧或空气中加热，会形成氧过剩的非化学计量组成。过剩的氧离子按下式形成



所需之电子只能来自 Ni^{2+} 离子,即

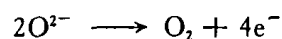


因此,形成氧离子的净过程是

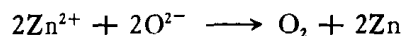


生成的 Ni^{3+} 离子就是过剩正电荷或正穴。在电势的影响下,电子由 Ni^{2+} 向 Ni^{3+} 转移,同时正穴向相反方向移动。导电率与正穴浓度成正比,因此叫作 P 型半导电性。P 型半导体的导电性是由于在一系列连续的阳离子晶格上电荷的变化而引起的,相当于正穴通过晶格的运动。电荷变化可以起源于正离子空位,例如若在晶体 Cu_2O 中某晶格点上少了一个 Cu^+ 离子,邻近的晶格点必带一个 Cu^{2+} 离子;另一种不常遇到的情形是一个间隙阴离子被晶格中某较高电荷的阳离子所平衡。

再看氧化锌,将其在空气中加热,会变成缺氧的非化学计量组成,氧的丢失过程是



释出的电子将 Zn^{2+} 中和为 Zn 原子,净过程是



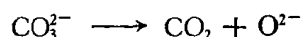
电子由 Zn 原子转移到 Zn^{2+} 离子造成导电性。导电率与 Zn 原子浓度成正比,故叫 n 型半导电性。n 型半导体的导电性是由晶格中与负离子空位缔合的自由电子而引起的,或是由与间隙阳离子平衡的自由电子而引起的。

为形成 P 型半导体,正离子应能达到较高的氧化态,氧化亚钴(II)和氧化亚铜(I)属于这一类。反之,要形成 n 型半导体,正离子应能达到较低的氧化态(包括零价),氧化镉和氧化铁(III)属于此类。这可以解释为何过渡元素系列以前的或此系列头一个元素所形成的氧化物是绝缘体,因为它们通常不能达到较高或较低的氧化态。由此可见,金属氧化物的导电性有其化学原因。

气体在氧化物上的化学吸附比在金属上的更复杂。若气体吸附时形成负离子,这意味着从氧化物中拉出电子,在 n 型氧化物上就是消耗型化学吸附,其电导下降;在 P 型氧化物上就是累积型化学吸附,电导增加。反之,若化学吸附时分子释出电子给氧化物,则在 n 型氧化物上是累积型的,而在 P 型氧化物上是消耗型的。因此,若已知氧化物的类型,即可自化学吸附时电导的改变获得有关化学吸附的类型及其与表面所成键的信息。此外,氧化物有两种吸附中心,即金属离子和氧离子,这也增加了复杂性。下面略举常见的一些化学吸附体系例子。

化学吸附的 CO 有可逆的和不可逆的两类;前者以 CO 形式脱附,后者以 CO_2 的形式脱附。室温下 CO 在 ZnO 上的化学吸附是完全可逆的;在 Cu_2O 和混合氧化物 $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 上是部分可逆部分不可逆的;在 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 上是完全不可逆的。一般来说,可逆吸附的比例随温度的降低而增大,例如在 Cr_2O_3 上,室温时大部分是不可逆的,但在液体空气温度下主要是可逆的。此外,低温下的可逆吸附是快而弱的,而高温下的不可逆吸附则是慢而强的。

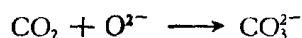
CO_2 的脱附的最合理机制是通过表面碳酸盐的分解



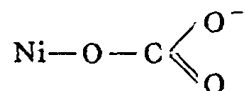
而 CO_3^{2-} 是由下述反应形成的



对于P型氧化物,释出的电子将中和正穴;对于n型氧化物,释出的电子将进入导带。上述关于CO不可逆吸附的机构如果正确,将因产生的阴离子空位(缺O²⁻)而导致额外的氧吸附,其量应是CO吸附量的一半。许多实验表明是这样。CO₂的化学吸附是可逆的,其吸附机制是



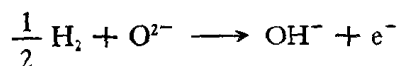
Eischens 和 Pliskin^[47] 用红外光谱研究 NiO 上的 CO₃ 络合物,认为其中的氧原子不像平常的碳酸离子中的那样是相同的。他们提出的吸附结构是



氧的化学吸附使n型氧化物的电导率降低,但使P型氧化物的电导率增加。这只能用氧是以负离子的形式被化学吸附的来解释。可能的负离子除了O²⁻外,还有O⁻, O₂⁻和O₃⁻。后三种离子都含未成对电子,可用顺磁共振进行研究,并已得到证实^[31]。此外,化学吸附的氧还可能通过金属离子向表面的扩散而慢慢地被结合进晶体。

实验表明氧在P型氧化物上的吸附要比在n型氧化物上的广泛得多。这是因为在P型氧化物上有可能从例如Ni²⁺离子中拉出电子以促进O⁻(吸附的)的生成,而在n型氧化物上从例如Zn²⁺离子中就不可能有这种机构。在n型氧化物上,必须事先将表面还原,才能真正化学吸附氧以补充还原时所失去的氧离子。值得指出的是,这两类氧化物吸附氧的能力不同是它们催化性质有很大差别的主要原因。

与CO相似,氢的化学吸附也有两种方式。一种是发生在低温下的快、弱和可逆的吸附;另一种主要是发生在高温的慢、强和不可逆的吸附,并且它只能以水的形式脱附。以水的形式脱附意味着可能有表面氧化物存在,于是氢的不可逆吸附机构可表示如下:



无论是P型还是n型氧化物,皆会因缺O²⁻而能额外地吸氧。

许多氧化物对乙烯、乙烷等碳氢化物有化学吸附和催化的活性。Rideal等^[54]注意到碳氢化合物在金属表面上的行为和氧化物表面上的相似性,提出化学吸附是通过碳氢化合物与金属离子的键合。这种吸附机构可以对碳氢化合物的催化脱氢和芳构化反应作出一些解释。

§ 8.15 吸附层的结构^[55]

关于吸附层结构的精细知识大多来自低能电子衍射(§ 7.12)。通常认为像氧、硫、氮、卤素这类原子,其活性最大的位置是使这些原子能与最多的表面金属原子相接触。开始时,分子是无序地撞上表面而被吸附的,但随着表面覆盖度的增大,以及如果温度合适还可通过表面扩散或徙动(§ 8.7),可逐渐形成有规则的排列。图 8.19 是 CO 在镍的(110)面上的吸附,覆盖度由图 8.19 的(a)经(b)到(c)逐渐增加,可以看出吸附层结构的变化。这个模型是基于低能电子衍射的结果提出的,并曾得到理论的支持。应当指出,图 8.22 指示,当覆盖度增加时,不再是所有的 CO 分子都定位在配位数最大的位置上,而是有的 CO 分子只与两个金属原子相接触。这一变化导致键能下降约 20kJ/mol。

利用低能电子衍射得出的吸附层结构的另一例子是硫在镍的(100)面上的吸附。提出的模型如图 8.20。硫在铜的(111)面上的吸附模型如图 8.21,这个模型具有规则分布的空穴,可以满足每两个第一层的铜原子只能吸附一个硫原子的化学计量要求。

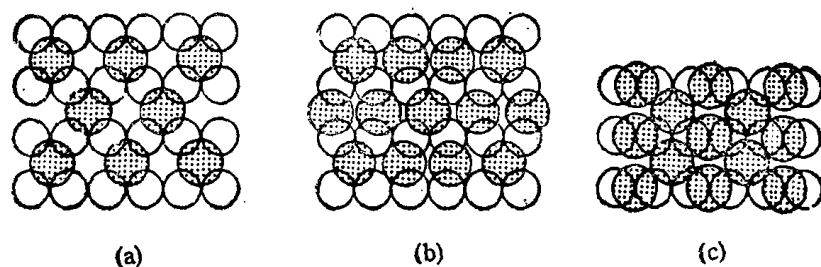


图 8.19 一氧化碳吸附在镍的(110)面上的模型 (a),(b),(c) 分别是覆盖度逐渐增大时的情形

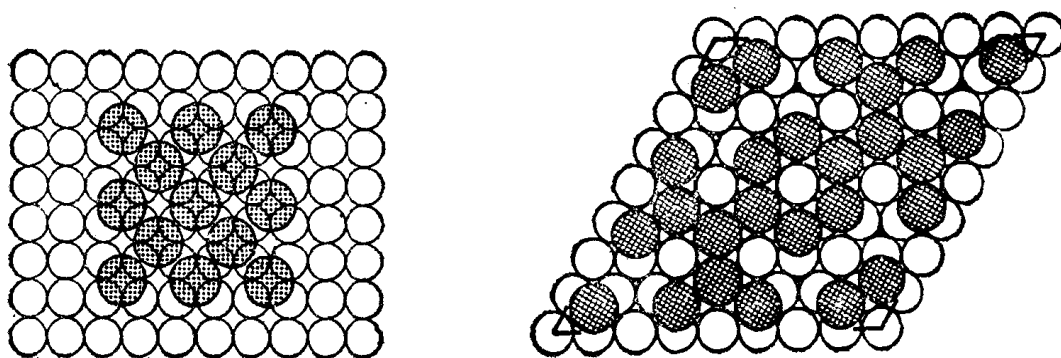


图 8.20 硫在镍的(100)面上的饱和吸附模型
——结构 $c(2 \times 2)$

图 8.21 硫在铜的(111)面上的吸附模型
——结构 $p(8 \times 8)$

有时在强烈的化学吸附键的影响下,吸附层底下的金属原子可以发生相当的位移.例如当吸附键比金属原子间的键更强时,金属表面的原子受吸附物原子的吸引将更甚于受其底下相邻金属原子的吸引;结果金属表面原子将按一种从化学计量、配位数、键角等方面看更依赖于吸附原子要求的新构型排列.这种由吸附诱导引起的基底扰动称为作“重构” (§ 7.4). 二维状态的化学是一个新领域,特别是二维状态的结构化学,其中有许多问题,诸如氧化态、化学计量、配位数、晶格缺陷等等还有待阐明.这方面的进展无疑将为表面化学提供许多有意义的启示.

化学吸附热

吸附热数据是了解固体表面与吸附分子之间结合力强弱的重要依据,这类研究还可提供有关表面不均一性和吸附分子相互作用的知识.

§ 8.16 吸附热的测定结果

吸附热有好几种不同的定义.一种是积分吸附热,指 1g 固体吸附 n^s mol 气体所释出的总热量.另一种是微分吸附热.设原已吸附 n^s mol 气体的固体再吸附 dn^s mol 气体

时放出 $-dQ$ 的热, 微分吸附热即 $-dQ/dn^s$. 还有一种所谓的等量吸附热, 可自不同温度的等温线在吸附量相等时应用 Clausius-Clapeyron 公式求出, 吸附热也可用量热计直接测定. 在测定微分吸附热时, 可逐次加入气体, 使吸附量增加 $\Delta n_1^s, \Delta n_2^s, \Delta n_3^s, \dots$, 并测定放出的相应热量 $-dQ_1, -dQ_2, -dQ_3, \dots$. 量热计测得的吸附热通常介于微分吸附热和等量吸附热之间. 一般来说, 微分吸附热和等量吸附热之差在实验误差之内, 可以忽略不计, 特别是在化学吸附的场合下. 关于各种吸附热的热力学关系在 § 9.18 中还要讨论.

表 8.6 列出一些气体在各种金属膜上的起始吸附热数据, 并附有稳定氧化物的生成热以与氧的化学吸附热相比较, 由表可见两者大致相当, 说明将化学吸附看成是表面发生的化学反应是有客观基础的. Hayward 和 Trapnell^[15] 还总结过氧化物上的化学吸附热数据.

表 8.6 一些气体在金属膜上的起始化学吸附热^[15, 28, 36, 37]

金属	稳定氧化物	氧化物生成热 (kJ/mol)	吸附热 (kJ/mol)					
			O ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	C ₂ H ₄
Ti	Ti ₂ O ₃	1060	987	640	682		586	
Ta	Ta ₂ O ₅	808	887	561	703	188	586	577
Al	Al ₂ O ₃	1113	883					
Nb	Nb ₂ O ₅	761	870	552	552			
W	WO ₃	561	812	527	456	201	397	427
Cr	Cr ₂ O ₃	766	728		339	188		427
Mo	MoO ₃	548	720	310	372	167		
Mn	Mn ₂ O ₃	640	628	326	222	71		
Fe	Fe ₃ O ₄	561	569	192	255	142	293	285
Ni	NiO	485	448	176	184	142		243
Rh	RhO	201	427	192		109		209
Co	Co ₃ O ₄	427	418	197	146			
Pt	PtO	142	293	201		126		
Pd	PdO	176	285	180		113		
Si	SiO ₂	879	879					
Ge	GeO ₂	540	552					

§ 8.17 吸附热的计算

若对吸附键型作一定的假设, 就可能从理论上计算吸附热. 因作这类计算时一般不考虑吸附质点之间的相互作用, 故应将计算值与起始吸附热(或低覆盖度时的吸附热)的实验值作比较. 虽然这种计算对于金属和碳取得了一定成功, 但对吸附机构复杂的氧化物却成效不大.

设吸附剂是金属, 吸附时形成的是离子键; 如碱金属原子吸附在钨上时, 钨得到电子, 吸附的碱金属原子形成正离子层. 起始吸附热 q_0 可近似地按下式计算

$$q_0 = \Phi - I + N \frac{e^2}{4r_0} \quad (8.55)$$

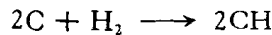
其中 Φ 和 I 分别代表金属的电子功函和吸附原子的电离势, r_0 是吸附原子与金属表面的

平衡距离,可近似地当作吸附原子的离子半径, N 是 Avogadro 数.当金属吸附电荷为 e 的离子时,由诱导效应而引起的静电吸引是 $e^2/4r^2$,故离子由无限远移到平衡距离 r_0 时释出的热为 $e^2/4r_0$.若表面是给出电子的,则 q_0 的公式是

$$q_0 = A - \Phi + N \frac{e^2}{4r_0} \quad (8.56)$$

式中 A 是吸附原子的电子亲和能.碱金属原子(如 Cs)在 W 上的计算值与实验大致相符^[15].

对于形成共价键的化学吸附,可自吸附前后键能的变化计算吸附热.例如氢在碳上的吸附可表示为



设化学吸附时碳原子间的键未破坏,则吸附热可根据下式计算

$$q_0 = 2E_{C-H} - E_{H-H}$$

其中 E 代表键能.同理,对氧、氯、和氨等可得类似关系.对氢、氧、氯和氨在碳上的计算值分别是 389, 1000, 435 和 326 kJ/mol,而在石墨上的实验值分别为 209, 406, 134 和 71 kJ/mol.计算值是实验值的 2—4 倍.原因有二,一是石墨可能不是完全干净的,二是计算中没有考虑表面碳原子间的键可能断裂.

类似的方法也可用来计算金属上的化学吸附热,有兴趣的读者可参考文献[15].

§ 8.18 吸附热和吸附量的关系

吸附热通常随吸附量的增加而下降,图 8.22 是氢在几种金属膜上的 $q-\theta$ 曲线.

现时对 q 随 θ 而下降有三种解释:

表面不均一性 这是 Constable^[59], Taylor^[60] 最早提出的.倘若表面是不均一的,则不同位置的活性不同,吸附将首先发生在活性最大的位置上;而且只要吸附层是流动的,那么即使原来吸附在活性低的位置上的分子也会通过扩散或徙动转移到活性大的位置上.但随着吸附量的增加,吸附将逐渐发生在活性较小的位置上.结果吸附热随吸附量的增加而下降.

吸附质点之间的排斥 这是由 Roberts^[13] 首先提出的.这种排斥作用可以是偶极子之间的静电排斥,有可能延伸达 100 Å 左右;也可以是吸附质点之间因电子云重叠而引起的短程排斥.随着吸附量的增加,排斥作用逐渐变得重要,结果也导致吸附热下降.

电子的转移 这是由 Eley^[61], Schwab^[62] 所提出的,他们考虑到形成表面化学键时有电子的转移.无论吸附分子是给电子的或是形成表面共价键的,结果都是电子进入固体.因为晶体有能带,进入的电子将首先占据最低的能级,然后再占据能量较高的能级.反

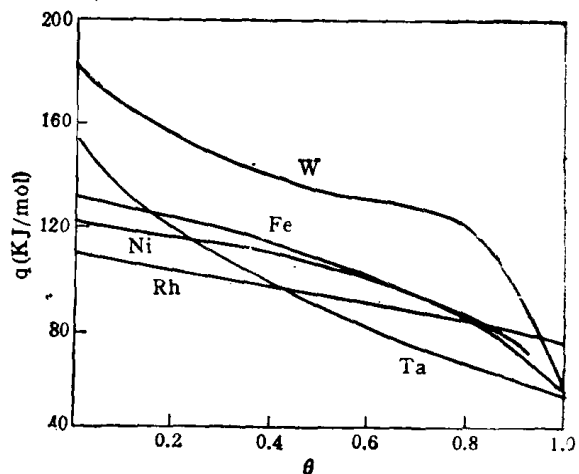


图 8.22 氢在几种金属膜上的 $q-\theta$ 曲线^[14]

之,倘若吸附分子将电子自固体拉出,则首先拉出最高能级上的电子,然后再拉出较低能级上的电子。这两种情况的结果都是使吸附热随吸附量的增加而减小。

事实上第三种解释对于金属不适用,因为金属晶体的电子能级数远远大于吸附层给予或接受的电子数,化学吸附所涉及的能级差微不足道。但这种解释对于某些氧化物的化学吸附可能有用;例如由于缺陷或非化学计量的杂质产生数目有限的电子能级,这时化学吸附如果应用了这些能级,就会导致吸附热随吸附量的增加而降低。第二种解释,即吸附质点之间的排斥,虽然存在,但一般占的比重不大。例如氢在钨上吸附时,假设所形成偶极子的偶极矩为 $0.3D$, 则 θ 自 $0 \rightarrow 1$ 时偶极子相互排斥对吸附热下降的贡献约为 2.4kJ/mol , 而实际吸附热下降超过 160kJ/mol 。又如氢在镍上,设所成偶极子的偶极矩为 $0.2D$, 排斥力对吸附热下降的贡献约为 4kJ/mol , 占实际下降的 5% 。可见吸附热下降主要是表面不均一的贡献。

参 考 文 献

- [1] de Boer, J. H., *Advan. Catalysis*, **8**, 17(1956).
- [2] de Boer, J. H., *Advan. Catalysis*, **9**, 472(1957).
- [3] Schwab, G. M., *Advan. Catalysis*, **9**, 496(1957).
- [4] Bauer, S. H., *Advan. Catalysis*, **9**, 496(1957).
- [5] Yates, D. J. C., *Advan. Catalysis*, **12**, 265(1960).
- [6] Thomas, J. M., *J. Chem. Educ.*, **38**, 138(1961).
- [7] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).
- [8] Taylor, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 578(1931).
- [9] Emmett, P. H., and Harkness, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1631(1935).
- [10] Sherman, A., and Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661(1932).
- [11] 郭元恒、顾惕人,物理通报, 337(1964); 科学通报, 320(1965); 真空技术, **26**, 145(1978).
- [12] 郭元恒、顾惕人,物理通报, 241(1965).
- [13] Roberts, J. K., *Proc. Roy. Soc. A***152**, 445(1935).
- [14] Beeck, O., *Advan. Catalysis*, **2**, 151(1950).
- [15] Hayward, D. O., and Trapnell, B. M. W., "Chemisorption", 2nd ed., Butterworths, London, 1964.
- [16] Taylor, H. A., and Thon, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4169(1952).
- [17] Langmuir, I., *Phys. Rev.*, **22**, 357(1923).
- [18] Aharoni, C., and Tompkins, F. C., *Advan. Catalysis*, **21**, 1(1970).
- [19] Redhead, P. A., *Vacuum*, **12**, 203(1962).
- [20] Tamm, P. W., and Schmidt, L. D., *J. Chem. Phys.*, **51**, 5352(1969); **52**, 1150(1970).
- [21] Tamm, P. W., and Schmidt, L. D., *J. Chem. Phys.*, **54**, 4775(1971).
- [22] Madey, T. E., *Surface Sci.*, **29**, 571(1971).
- [23] Viswanath, Y., and Schmidt, L. D., *J. Chem. Phys.*, **59**, 4184(1973).
- [24] Schmidt, L. D., *Catal. Rev.*, **9**, 115(1974).
- [25] Yates, J. T., and Madey, T. E., *J. Chem. Phys.*, **54**, 4969(1971).
- [26] Madey, T. E., and Menzel, D., *Japan J. Appl. Phys. Suppl.* **2**, pt. 2, 229(1974).
- [27] de Boer, J. H., *The Dynamical Character of Adsorption*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [28] Redhead, P. A., Hobson, J. P., and Kornelsen, E. V., *Advan. in Electronics and Electron Physics*, **17**, 323(1960).
- [29] Gomer, R., *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, 1961.
- [30] Ehrlich, G., *Advan. Catalysis*, **14**, 255(1963).
- [31] Barrer, R. M., *Brit. J. Appl. Phys. Suppl.*, **3**, 49(1954).
- [32] Ward, A. F. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A133**, 506(1931).
- [33] Zeldowitsch, J., *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **1**, 961(1934).
- [34] Halsey, G., and Taylor, H. S., *J. Chem. Soc.*, **15**, 624(1947).
- [35] Halsey, G., *Advan. Catalysis*, **4**, 259(1952).

- [36] Frankenberg, W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1827(1944).
- [37] Frumkin, A., and Slygin, A., *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **3**, 791(1935).
- [38] Brunauer, S., Love, K. S., and Keenan, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 751(1942).
- [39] Porter, A. S., and Tompkins, F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A217**, 544(1953).
- [40] Dowden, D. A., *Chemisorption*, Garner, W. E., ed., Butterworths, London, 1957.
- [41] Maxted, E. B., *Advan Catalysis*, **3**, 129(1951).
- [42] Suhrmann, R., *Advan Catalysis*, **7**, 303(1955).
- [43] Plinskin, W. A., and Einchens, R. P., *Z. Phys. Chem.*, (Frankfurt) **24**, 11(1960).
- [44] Brennan, D., Hayward, D. O., and Trapnell, B. M. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A256**, 81(1960).
- [45] Einchens, R. P., and Plinskin, W. A., *Advan. Catalysis*, **10**, 1(1958).
- [46] Yang, A. C., and Garland, C. W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1504(1957).
- [47] Einchens, R. P., and Plinskin, W. A., *Advan Catalysis*, **9**, 662(1957).
- [48] Mulson, J. F., and Müller, E. W., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2615(1963).
- [49] Ehrlich, G., *J. Chem. Phys.*, **34**, 29(1961).
- [50] Twigg, G. H., and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A171**, 55(1939).
- [51] Beeck, O., *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 61(1945).
- [52] Bond, G. C., *Heterogeneous Catalysis*, Oxford Chemistry Series, 18, 1974.
- [53] Lunsford, J. H., *Catalysis Rev.*, **8**, 135(1973).
- [54] Herington, E. F. G., and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A184**, 434, 447(1945); **A190**, 289, 309 (1947).
- [55] Oudar, J., *Physics and Chemistry of Surfaces*, Blackie, London, 1975.
- [56] Brennan, D., and Hayes, F. H., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A258**, 247(1965).
- [57] Brennan, D., and Hayward, D. O., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A258**, 375(1965).
- [58] Beeck, O., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 118(1950).
- [59] Constable, F. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A108**, 355(1925).
- [60] Taylor, H. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A108**, 105(1925).
- [61] Eley, D. D., *J. Phys. Chem.*, **55**, 1017(1951).
- [62] Schwab, G. M., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 689(1946).

第九章 物理吸附

基础知识

物理吸附靠的是普遍存在于分子之间的 van der Waals 力,因此,吸附量主要取决于表面积的大小,而不是表面的特殊性质,例如化学性质。故有必要首先对固体表面积的概念和与此相关的孔结构问题作一初步讨论,在吸附的知识中,有两个重要的方面。一是吸附量是如何随气体压力而变化的,即吸附等温线;二是吸附分子在表面上的行为,即表面状态方程。但这两方面是密切相关的。

§ 9.1 固体的表面积和孔

固体对气体的吸附量为许多因素所决定,除了固体和气体本身的品种以外,还取决于气体的压力、温度和固体的比表面(指 1g 固体的总表面积)。后者又取决于固体的细分状态,特别是固体的孔结构。和液体不同,固体表面的原子不能自由移动,因此,固体表面总是凹凸不平的。其后果之一是使我们很难为固体的表面积下一个确切的定义。例如对于一个貌似平滑的方桌面,假定桌面的表面积为 1m^2 。但在光学显微镜下观察时,就可发现原来貌似平滑的桌面其实并不平滑,而是有许多沟、坑、脊、峰等等,因此,桌面的表面积就大于 1m^2 。但若在电子显微镜下观察,又可发现原来的沟、坑、脊、峰处还有许多更细的沟、坑、脊、峰等等缺陷,结果桌面的表面积又增大了。由此可见,固体的表面积是一种与测定方法有关的相对性质。利用气体吸附法测定固体的比表面(§ 9.8),就是用吸附分子作为一种“尺”来量固体的表面积。显然,这种测量的结果也会因所选用的吸附分子的大小形状不同而异。其实,无论用什么方法测定,其结果都不可避免地带有一定的相对性。认识到这一点也许可以避免许多有关固体比表面测定准确性的争论。

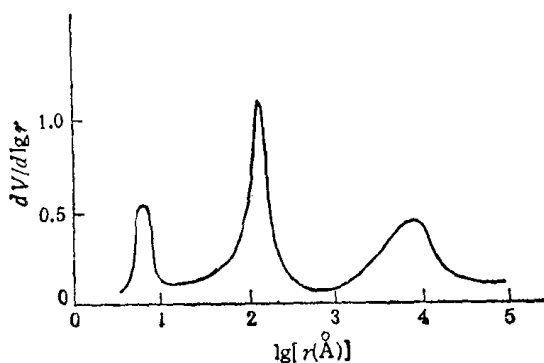


图 9.1 活性炭的微分孔体积分布曲线

约在 $0.02\text{—}0.10\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面为 $20\text{—}70\text{m}^2/\text{g}$; 微孔体积约为 $0.2\text{—}0.6\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面为

在实践中常利用多孔固体作吸附剂,多孔结构不仅增大了固体的比表面,同时还提供了吸附物凝聚所需要的空间。在研究活性炭的孔结构的基础上, Dubinin^[4] 将孔按尺寸分为微孔(孔半径 $<15\text{Å}$)、中孔(孔半径在 $15\text{—}1000\text{Å}$ 之间)和大孔(孔半径 $>1000\text{Å}$)。图 9.1 是一种活性炭的孔分布的典型曲线。一般活性炭的大孔体积在 $0.2\text{—}0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 之间,比表面约为 $0.5\text{—}2\text{m}^2/\text{g}$; 中孔体积

400—1200m²/g. 可见活性炭的巨大表面主要来自微孔。但对于中孔发达的活性炭,中孔体积可达 0.7cm³/g, 比表面可达 200—450m²/g, 不容忽视。

活性炭的原料有木屑、果壳、煤、骨等, 近年来也有用合成高分子经热降解而制得的。活性炭由于其原料、制备方法和活化条件的不同, 其表面成分、结构、比表面和孔隙结构可以有很大差别, 这恐怕是最复杂的一类吸附剂^[2-4]。近年来在研究中常用一种叫 Graphon 的炭, 它是用 Spheron 6 的炭黑经 2700℃ 处理得到的一种石墨化炭黑, 其特点是表面比较均匀, 而且是非孔性的, 比表面在 85—90m²/g 之间。其他常遇到的多孔吸附剂有硅胶^[4,5]、氧化铝^[4]、氧化钛^[4]和各种天然和人工合成的沸石 (§ 9.16)。

§ 9.2 吸附等温线的类型

通常吸附量是温度和压力的函数。固定温度时, 吸附量只随压力而变, 这就是吸附等温线。测定的方法有静态法和动态法之分, 前者较准确, 后者省时间。在静态法中又分容量法和重量法, 前者根据吸附前后气体的压力和体积的变化计算吸附量, 后者利用灵敏石英弹簧或精密天平直接测定吸附剂吸附气体后的增重。有关实验装置、操作方法、数据处理等细节可参考文献[6—9]。

文献中曾报道过许多形状不同的气体吸附等温线, 但绝大多数可归纳到 Brunauer, Deming, Deming 和 Teller^[10,11] (简称 BDDT) 的五类等温线中(图 9.2)。在第 I 类中,

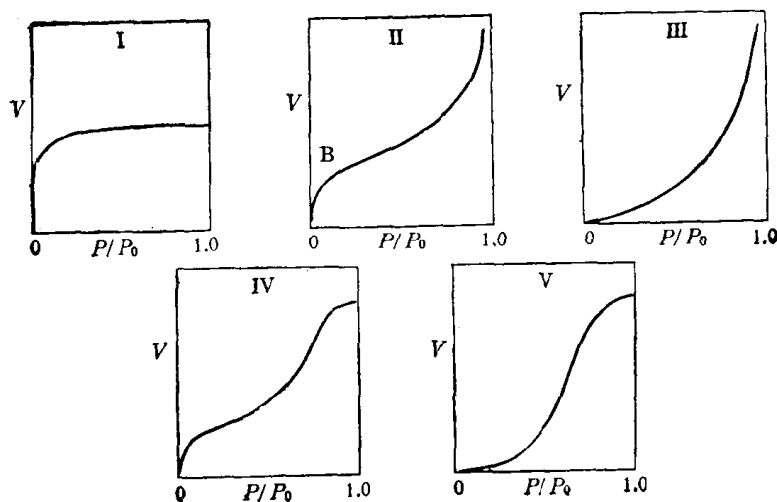


图 9.2 物理吸附的五类等温线

吸附量 v 在 P/P_0 (其中 P_0 是气体在吸附温度下的饱和蒸气压) 很低时迅速上升, 继续增加压力时上升减缓, 最后达到极限吸附。通常将此极限吸附量当作是单分子层饱和吸附量。其实问题并不如此简单。事实上只要吸附剂是微孔型的, 就常能得到这类等温线; 在这种情况下, 由于微孔的大小与吸附分子的尺寸同数量级, 因此, 极限吸附是吸附分子将微孔填满的结果, 而不是表面铺满一分子层的饱和吸附量。第 II 至 V 类等温线都是多分子层吸附的结果。倘若吸附剂是非孔性的, 吸附空间没有限制, 则所得等温线是第 II 或 III 类的, 在 $P/P_0 \rightarrow 1$ 时吸附量急剧上升。倘若吸附剂是多孔的, 但不是微孔型或至少不完全是微孔型的, 则吸附空间虽可以容纳多层吸附, 但不能是无限的, 故吸附量在

$P/P_0 \rightarrow 1$ 时趋于饱和值, 这个饱和值相当于吸附剂的孔充满了吸附质液体, 由此可以求得吸附剂的孔体积; 其等温线属于第 IV 或 V 类, 它们与第 II 或 III 类的另一区别是在中等 P/P_0 时曲线的上升一般更陡些, 这是毛细凝结造成的结果 (§ 9.12—§ 9.14)。至于第 II 和第 III 类(或第 IV 和第 V 类)的不同, 是在等温线起始部分的斜率 (即 dV/dP) 由大变小(第 II, IV 类)还是由小变大(第 III, V 类); 这与第一层的吸附热究竟是大于还是小于吸附质的液化热有关, 在 BET 的理论 (§ 9.8) 中这一点得到了圆满的解释。

在物理吸附中多分子层吸附应当远比单分子层吸附普遍。从物理吸附的本质来看, 这是自然的, 因为吸附分子之间同样存在 van der Waals 力, 我们没有理由认为分子只能直接吸附在固体表面上, 而不能吸附在已被吸附的分子上。事实上, 真正的单分子层吸附只是在化学吸附中才能经常遇到, 而在物理吸附中遇到的单分子层吸附往往只是形式的。

近年来, 为了排除表面不均匀性对吸附的影响, 研究均匀表面吸附的兴趣越来越大, 这类研究可能提供有关吸附分子之间相互作用的确切信息。最常见的均匀表面是高温石墨化炭黑。高温处理不仅能去除炭黑表面的氧化物, 而且会增加表面的石墨型结构, 使炭黑的表面由不均匀逐渐转变为均匀。当表面变得较均匀时, 吸附等温线就逐渐出现阶梯型台阶, 每一台阶相当于吸满一分子层(图 9.3)^[12]。相应地, 吸附热也由原来随表面覆盖度的增加而单调下降(这是不均匀表面的特征), 变为在单分子饱和吸附值 (V_m) 附近出现极大, 并在第二层吸满时出现第二个不那么明显的极大(图 9.4)^[13]。这种极大的发现是吸附分子侧面相互吸引导致的结果, 也是均匀表面的反映。因为通常在不均匀的表面上, 吸附分子之间的侧面相互作用常为表面不均匀性的影响所掩盖。

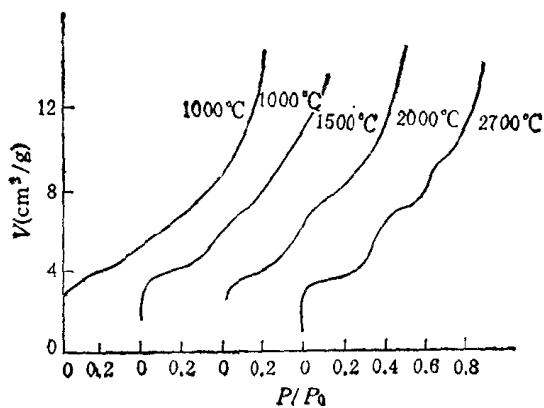


图 9.3 -195°C 时氮在不同温度热处理的炭黑上的吸附等温线^[12]

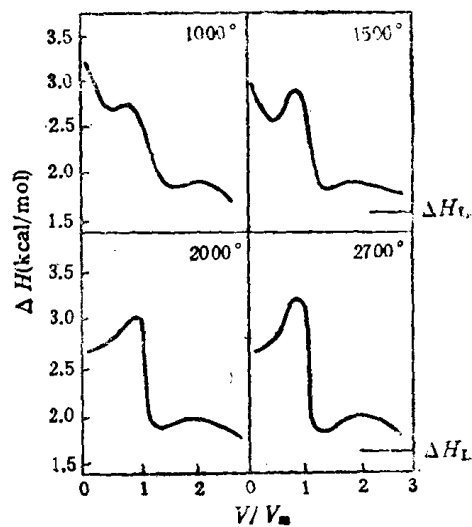


图 9.4 氮在不同温度热处理的炭黑上的吸附热^[13] (ΔH_L 是液化热)

§ 9.3 吸附膜的表面压

描述吸附分子在表面上的行为常用表面状态方程, 也就是表面压 (§ 4.2) 和表面浓度或每个分子所占平均面积的关系。与液体表面相似, 设固体在真空中的表面自由能是 γ_0 , 吸附气体后的是 γ , 表面压 π 是两者之差

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (9.1)$$

π 有时也叫展开压。对于液体表面, π 可以直接测定; 但对于固体表面却办不到, 因为现在还没有一种测定固体 γ 的可靠方法。但若已知固体对气体的吸附等温线, 即可通过 Gibbs 公式求出 π , 其步骤如下: 设固体吸附剂与某气体成吸附平衡, 若气体是理想的, 则 Gibbs 公式可写成

$$-d\gamma = RT\Gamma d\ln P \quad (9.2)$$

其中 Γ 是表面浓度, P 是气体压力。积分上式得

$$\gamma_0 - \gamma = \pi = RT \int_{P=0}^P \Gamma d\ln P \quad (9.3)$$

设 ν 是 1g 固体吸附的气体体积(标准状态下), V_0 是气体的摩尔体积(标准状态下), S 是固体的比表面, 则表面浓度是

$$\Gamma = \frac{\nu}{V_0 S} \quad (9.4)$$

将式(9.4)代入(9.3), 得

$$\pi = \frac{RT}{V_0 S} \int_{P=0}^P \nu d\ln P \quad (9.5)$$

为求 π , 通常采用图解积分法。只要以 ν 对 $\ln P$ 作图, 即可自曲线下的面积求出上式的积分。但实行时却有困难, 因 $P \rightarrow 0$ 时, $\ln P = -\infty$ 。为此, 可采用下述办法。因压力很小时 ν - P 成直线, 故可假定压力自零至某压力值 P_x 的范围内 ν - P 是直线, 于是式(9.5)可写成

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{RT}{V_0 S} \int_{P=0}^{P_x} \frac{\nu}{P} dP + \frac{RT}{V_0 S} \int_{P_x}^P \nu d\ln P \\ &= \frac{RT}{V_0 S} \nu_x + \frac{RT}{V_0 S} \int_{P_x}^P \nu d\ln P \end{aligned} \quad (9.6)$$

式中 ν_x 是压力为 P_x 时的 ν 。

一个分子在表面所占的面积 a 是

$$a = \frac{V_0 S}{\nu N} \quad (9.7)$$

N 是 Avogadro 数。利用式(9.5)或(9.6)和(9.7)可将 ν - P 曲线 (即吸附等温线) 换算成 π - a 关系, 由此即可检验各种表面状态方程的适用性。

§ 9.4 吸附膜的一般性质

由于固体的结构特点, 不管表面是否均匀, 吸附分子从表面上的一个吸附位移动到相邻的吸附位需越过势垒 E_s (§ 8.7)。由于吸附分子的热能, 分子总是在势垒的最低点附近振动, 振动的平均位置就叫作吸附位。若 E_s 比热能大得多, 吸附分子将长时间逗留在势垒的最低点附近, 这种吸附膜可当作是定位的。若 E_s 小于或近于热能, 则分子在表面上很容易由一个吸附位移动到相邻的吸附位, 这样的膜就叫作流动的。通常化学吸附膜是定位的, 而物理吸附膜往往是流动的。但应指出, 化学吸附膜有时并不是完全定位的, 而完全流动的物理吸附膜也是罕见的。实际的吸附膜常常介于完全定位和完全流动两种

极端之间,但这种膜的理论处理很困难。为了简化理论处理,有时假设吸附是流动的,有时则假设吸附是定位的。例如在 Langmuir 单分子层吸附理论和 Brunauer, Emmett 和 Teller (简称 BET) 多分子层吸附理论中都假设吸附是定位的,但应当记住这类处理所获得的成功并不一定意味着吸附实际上是定位的。

所谓的理想吸附膜是指吸附分子之间无相互作用的膜,否则就是非理想膜。此外,表面能量不均一的效应也是经常遇到的难题,特别是因为非理想性和表面不均匀性往往纠缠在一起,难于将它们的影响区分开来。

总体来说,关于吸附膜的性质主要有四个方面,即(1)是单分子层的还是多分子层的;(2)是定位的还是流动的;(3)是理想的还是非理想的;(4)表面是均匀的还是非均匀的。

物理吸附的力

§ 9.5 两个孤立原子之间的相互作用

两个孤立原子之间的净相互作用能 $U(r)$ 可假定具有下面的形式

$$U(r) = -Cr^{-6} + Br^{-n} \quad (9.8)$$

其中 r 是两个原子之间的距离, C , B 和 n 是三个常数。等号右方第一项 $-Cr^{-6}$ 是色散能,也是吸引能,其形式是 London 所创用的,是 van der Waals 力中最重要的。第二项 Br^{-n} 是由于原子彼此接近时电子云相互干扰而引起的排斥能,其形式是 Born 和 Mayer 所提出的, n 约在 9—14 之间。通常采用 $n = 12$, 这样的式(9.8)就是著名的 Lennard-Jones 6—12 势能公式。

设式(9.8)中的 $n = 12$, 再由 $dU(r)/dr = 0$ 的条件, 即得两原子间的平衡距离 r_0

$$r_0 = (2B/C)^{1/6} \text{ 或 } B = Cr_0^6/2 \quad (9.9)$$

由此可得势垒的深度

$$U(r_0) = -Cr_0^{-6}/2 \quad (9.10)$$

将其与式(9.8)中的色散项比较,可知若不考虑排斥力,则当 $r = r_0$ 时,势能降低将增加一倍。

式(9.8)中的色散能 $-Cr^{-6}$ 只考虑了瞬时偶极子和诱导偶极子的相互作用能。精确的处理还应考虑四极子的影响。这样,还要加进诱导的偶极子-四极子、四极子-四极子的相互作用两项,它们分别是 $-C'r^{-8}$ 和 $-C''r^{-10}$, 约分别占总吸引能的 10% 和 1%。此外,还要考虑温度不是 0K 时气相和吸附相中分子的热能改正。

§ 9.6 固体表面和孤立原子的相互作用

处理固体表面和孤立原子的相互作用,需要将所有固体原子(包括表面的和内部的)与该孤立原子的相互作用叠加起来。采用 Lennard-Jones 6—12 势能公式,则固体和孤立原子之间的净相互作用能是

$$\phi(Z) = - \sum_i Cr_i^{-6} + \sum_i Br_i^{-12} \quad (9.11)$$

式中 r_i 是孤立原子与第 i 个固体原子的距离, Z 是孤立原子与表面的垂直距离, 显然净相互作用能 Φ 是 Z 的函数. 为使计算简化, Polanyi 和 London 将式(9.11)中的加和号用体积积分代替, 于是

$$\Phi(Z) = - \int C r^{-6} \rho_N^s dV + \int B r^{-12} \rho_N^s dV \quad (9.12)$$

其中 ρ_N^s 是单位体积中固体原子的数目, dV 是离孤立原子距离为 r 处的固体体积元.

应当指出, 严格而论只有当 Z 比固体的原子间距大得多时, 才能以式(9.12)代替(9.11). 但是平表面与吸附原子的垂直平衡距离 Z_0 与固体原子间距是同数量级的, 因此, 式(9.12)并不能定量地代表事实, 不过它仍提供了十分有用的定性图象. 将式(9.12)右方的积分求出, 可得

$$\Phi(Z) = - \frac{\pi \rho_N^s C}{6Z^3} + \frac{\pi \rho_N^s B}{45Z^9} \quad (9.13)$$

利用 $Z = Z_0$ 的条件 $d\Phi(Z)/dZ = 0$, 可得

$$Z_0 = (2B/5C)^{1/6} \text{ 或 } B = 5CZ_0^6/2 \quad (9.14)$$

故式(9.13)写成

$$\Phi(Z) = - \frac{\pi \rho_N^s C}{6Z_0^3} \left[\left(\frac{Z_0}{Z} \right)^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{Z_0}{Z} \right)^9 \right] \quad (9.15)$$

将 $Z = Z_0$ 代入上式, 即得势垒的深度

$$\Phi(Z_0) = -\pi \rho_N^s C / 9Z_0^3 \quad (9.16)$$

这就是一个孤立原子在 0K 时的吸附能.

由此可得结论: 假设孤立原子之间的势函数是 6-12 型的, 则将导致平表面和吸附原子之间的势函数是 3-9 型的. 也就是说, 随着距离的增加, 固体表面对原子的吸引力的下降要比两个孤立原子之间的慢得多, 这是合理的. 此外, 比较式(9.9)和(9.14), 知固体表面和吸附原子的平衡距离 Z_0 要比两个孤立原子之间的平衡距离 r_0 小.

式(9.15)这类公式的另一用途是可以估算吸附原子垂直于表面的振动频率. 在低振幅振动的情况下, 体系的行为可当作简谐振子, 其振动频率的公式是

$$\nu = (f/m)^{1/2} / 2\pi \quad (9.17)$$

其中 m 是原子质量, f 是力常数, 其定义是

$$f = \left(\frac{d^2\Phi(Z)}{dZ^2} \right)_{Z=Z_0} \quad (9.18)$$

于是可得

$$f = 3C\pi\rho_N^s/Z_0^3 \quad (9.19)$$

将上式代入(9.17), 并结合式(9.16), 即得垂直于表面的振动频率

$$\nu = \frac{3^{3/2}}{2\pi Z_0} \left(\frac{\Phi(Z_0)}{m} \right)^{1/2} \quad (9.20)$$

吸附的结果是气体原子原来在垂直于表面的方向上的平动为振动所代替. 对于物理吸附, $\Phi(Z_0)$ 约为 20kJ/mol, 式(9.20)指示 ν 约为 $10^{12}/s^{-1}$ 数量级.

上面只考虑了垂直于表面的方向的情况. 显然 $\Phi(Z)$ 还与表面上的位置 (x, y) 有关. 对于均匀的平表面, $\Phi(x, y, Z_0)$ 沿 x 或 y 的方向仍有规则的周期性; 对于不均匀的表面, Φ 仍有起伏, 但规则的周期性将不复存在 (§ 8.7). 如果再考虑到吸附分子之间的

相互作用,固体结构的缺陷、孔隙结构等情况,问题将变得十分复杂。但从上面的简短讨论仍可使我们物理吸附的本质有所认识。更全面的讨论可见文献[14-16]。

物理吸附理论

物理吸附的理论很多,我们将只是有选择地介绍其中一些重要而较简单的思想。关于更全面的讨论可参考有关专著^[10,14,17,18],近年来的进展可参看 Sing 等的几篇评论^[19-21]。

在讨论各家理论之前,应当强调的是,一个理论公式与实验结果相符是理论正确的必要条件,但不是充分条件。例如,常常会遇到一套实验数据可以与根据完全不同的理论公式相符。因此,很重要的一步是进一步考察公式中的常数值是否合理,例如将理论模型预示的热力学量与自不同温度吸附等温线所算出的进行比较,才能得出较可信的结论。

§ 9.7 单分子层吸附理论

在讨论化学吸附时,曾对单分子层吸附理论作过介绍(§ 8.8 至 § 8.11),其中最基本的是 Langmuir 单分子层吸附理论,其他理论大多可以由它演变出来。这里将从另一角度,即吸附膜的性质来介绍各家的单分子层吸附等温式。

前曾指出(§ 9.3),通过 Gibbs 公式,可将吸附等温线转化出 π - a 关系。反之,若知 π - a 的函数关系,也就是表面状态方程,即可利用 Gibbs 公式求得吸附等温式。表 9.1 列出了各种类型的表面膜、表面状态方程以及相应的吸附等温式。其中除了 Harkins-Jura 的等温式完全是经验的,并对吸附是单层还是多层没有限制以外,其他各等温式都有一定的理论基础,而且只适合于单层吸附。为便于比较,除 Harkins-Jura 公式外,表 9.1 中各等温式都写成 $bP = f(\theta)$ 的形式。但应指出,不同公式中的 b 虽都是常数,但其物理意义和数值显然是不同的。

倘若对膜的性质作一定的假设,就有可能运用统计力学的方法导出等温式。统计力学方法的一大优点是可以将分子的性质将等温式中的常数明确地表示出来。例如理想流动膜的吸附等温线服从 Henry 定律

$$bP = \theta \quad (9.21)$$

统计力学的推导证明常数 b 可以用分子的性质表述^[25]

$$b = \frac{S}{n_m N k T} \frac{h}{(2\pi m k T)^{3/2}} \frac{J_A(T)}{J_G(T)} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (9.22)$$

其中 S 是吸附剂的比表面, n_m 是单分子饱和吸附量 (mol/g), ε 是分子的吸附能, m 是分子的质量, $J_A(T)$ 和 $J_G(T)$ 分别是分子在吸附相和气相时的内部配分函数。又如理想定位膜的吸附等温线服从 Langmuir 公式

$$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (9.23)$$

统计力学的推导证明上式的常数 b 是^[26]

$$b = \frac{h^3}{kT(2\pi m k T)^{3/2}} \frac{J_A(T)}{J_G(T)} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (9.24)$$

表 9.1 各种表面状态方程及其相应的吸附等温式

膜的类型	表面状态方程 ^a	性质	等温式	等温式名称	文献
理想流动	$\pi a = kT$	二维理想气体	$bP = \theta$	Henry	[17]
非理想流动	$\pi a = nkT$	二维非理想气体 $n < 1$, 分子相吸; $n > 1$, 分子相斥.	$bP = \theta^*$	Freundlich	[22, 23]
	$\pi(a - a_0) = kT$	二维非理想气体 分子占一定面积.	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)$	Volmer	[17]
	$\left(\pi + \frac{\alpha}{a^2}\right)(a - a_0) = kT$	二维 van der Waals 型非理想气体 分子之间有吸引力, 分子占一定面积; α 是一常数.	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2\alpha\theta}{a_0 kT}\right)$	Hill-de Boer	[17, 24, 25]
理想定位	$\pi = \frac{kT}{a_0} \ln \frac{a}{a - a_0}$	均匀表面, 分子占一定面积, 但分子间无相互作用.	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta}$	Langmuir	[17]
非理想定位	$\pi = \frac{kT}{a_0} \ln \frac{a}{a - a_0} + \frac{Z\phi a_0}{2a^2}$	均匀表面, 分子占一定面积, 分子间有相互作用; Z 是一个吸附位的紧邻数, ϕ 是分子的侧面相互作用能, 分子互吸时 $\phi < 0$.	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{Z\phi\theta}{kT}\right)$	Fowler	[26]
凝聚态	$\pi = b - ca$	b 和 c 是两个经验常数.	$\ln P = B - \frac{A}{\theta^2}$	Harkins-Jura	[27]

a. 公式中的 a_0 叫助面积或分子独占面积, 其物理意义如下: 设分子是半径为 r 的硬球, 则另一个分子不能进入的面积是 $\pi(2r)^2$, 故一个分子的独占面积 $a_0 = \pi(2r)^2/2 = 2\pi r^2$. ($a - a_0$) 可看作是二维气体分子的自由面积. 但是, 对于 a_0 的这种解释只有在表面浓度很小时才成立. 当表面浓度很大, 分子尽可能紧密排列时, a_0 与分子实际所占的面积很接近.

当 $\theta \ll 1$ 时, Langmuir 公式(9.23)可化为 Henry 定律(9.21); 也就是说, θ 很小时, 无论膜是流动的还是定位的, 所得结果在形式上是一样的. 但应指出, 从统计力学的角度看, 在这两种情况下的 b 是不同的.

对于物理吸附, 除非 θ 很小, 吸附分子之间往往存在不可忽略的吸引力; 当 θ 较大时, 这种吸引力甚至可导致二维凝聚. 氮在溴化钠上的吸附就是一例 (图 9.5)^[28]. 无论是 Hill-de Boer 公式 (流动膜)

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\theta}{a_0kT}\right) \quad (9.25)$$

还是 Fowler 公式(定位膜)

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{Z\phi\theta}{kT}\right) \quad (9.26)$$

都是考虑了这点而导出的结果 (此两式中符号的意义可见表 9.1), 它们都能定性地预示

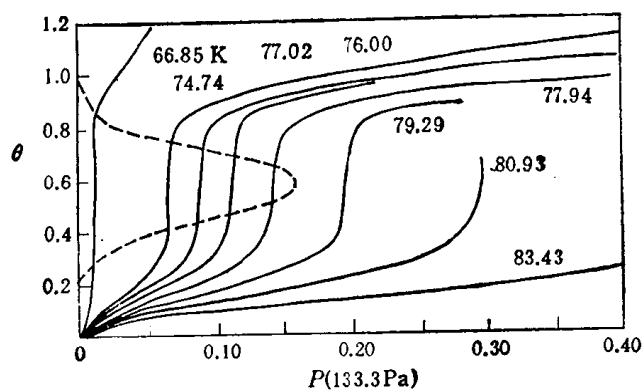


图 9.5 氮在溴化钠上的吸附等温线^[28]

在二维临界温度以下单分子膜将出现二维凝聚现象^[14, 29]. 由于这些公式都含有几个可调参数, 因此都能定性地描述某些实验数据. 但仅仅根据这一点, 并不能确定吸附膜是流动的还是定位的.

Hill^[24, 25] 曾导出流动膜的二维临界常数与三维临界常数之间的关系. 例如二维临界温度 T_{2c} 理论上应是三维临界温度 T_{3c} 的 $1/2$. 这与实验结果颇为一致. 例如乙烷在

氯化钠上的吸附, T_{2c}/T_{3c} 的实验值是 0.43, 与理论值 0.5 相差不多.

这类模型的主要问题是假定 b 是常数, 也就是说假定表面是均匀的或是理想晶体的, 而实际的表面几乎总是不均匀或不理想的. 问题是如何去测定表面的不均匀性. 利用上面所说的单分子层模型和实验测定的吸附等温线有可能演绎出吸附势能的分布. 为求这种分布有两种办法. 一是根据假设的分布函数计算吸附等温线, 然后与实验结果比较^[30]. 二是利用近代高速计算机的计算能力, 用连续近似法由实验等温线演绎出这种分布^[31, 32]. 但应注意, 这种分布不仅取决于表面的性质, 而且也与吸附的气体有关. 也就是说, 实际上吸附中所遇到的表面不均匀性是固体表面和吸附分子两者的合作性质. 表面不均匀性对于许多问题(例如催化)有重要的意义. 近年来, 不均匀表面的吸附研究引起了人们的很大兴趣, 关于这方面有一些很好的评论^[14, 33-35].

§ 9.8 BET 多分子层吸附理论

这个理论是 Brunauer, Emmett 和 Teller^[36] 在 1938 年将 Langmuir 单分子层吸附理论加以发展而建立起来的, 而且迄今仍是规模最大、影响最深、应用最广(特别在固体比表面的测定上)的一个吸附理论. 虽然它在定量的方面并不很成功, 但却能半定量或至

少定性地描述物理吸附的五类等温线(§ 9.2), 使我们对物理吸附的图象有了一个初步的正确认识。

BET 理论认为, 固体对气体的物理吸附是 van der Waals 引力造成的结果。因为分子之间也有 van der Waals 力, 所以气体分子撞在已被吸附的分子上时也有被吸附的可能。也就是说, 吸附可以形成多分子层。为了导出可以应用的结果, 他们作了两个重要的假设: (1) 第一层的吸附热 E_1 是常数; (2) 第二层和以后各层的吸附热都一样, 而且等于液化热 E_L 。

首先讨论平表面上的吸附。以 $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ 代表被 $0, 1, 2, \dots, i$ 层分子覆盖了的表面面积, 在平衡时, 它们都是固定的, 因此, 吸附在 s_0 上的速度必等于 s_1 中分子的挥发速度, 故可得

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \quad (9.27)$$

其中 a_1 和 b_1 是比例常数, E_1 是第一层的摩尔吸附热。若将 s_1 看成 θ , s_0 看成 $(1 - \theta)$, 则式(9.27)就和 Langmuir 公式一样。同理, 吸附到 s_1 上的速度必等于 s_2 中第二层分子的挥发速度, 即

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 e^{-E_2/RT}$$

依次类推, 可得

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{-E_i/RT} \quad (9.28)$$

吸附剂的总面积是

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (9.29)$$

吸附气体的总体积是

$$V = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (9.30)$$

v_0 是以单分子层覆盖单位表面所需气体的体积。由式(9.29)和(9.30)可得

$$\frac{V}{A v_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (9.31)$$

V_m 是以单分子层将全部固体表面覆盖所需的气体体积。为求得式(9.31)中的两个加和, BET 方程引进两个简化假设:

$$(1) E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (9.32)$$

$$(2) \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (9.33)$$

这就等于说第二层及以后各层中分子的蒸发-凝聚性质与其液体的一样。也就是说, BET 将第二层及以后各层看成是液体。这是一种合理的近似, 因为自第二层起, 分子只与同类的分子接触, 类似于液体的情形。令

$$y = \frac{a_1 P}{b_1} e^{E_1/RT} \quad (9.34)$$

$$x = \frac{P}{g} e^{E_L/RT} \quad (9.35)$$

和

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 g}{b_1} e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (9.36)$$

于是式(9.27), (9.28)可写成

$$\begin{aligned} s_1 &= y s_0, \quad s_2 = x s_1, \quad \dots \\ s_i &= x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_0 = c x^i s_0 \end{aligned} \quad (9.37)$$

将式(9.37)代入式(9.31), 即得

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{s_0 \left(1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)} \quad (9.38)$$

上式分母中的加和是一个无穷几何级数的和

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (9.39)$$

于是式(9.38)分子中的加和成

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (9.40)$$

将式(9.39)和(9.40)代入(9.38)即得

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (9.41)$$

因吸附是在自由平表面上发生的, 故吸附层数或吸附量不受限制。当 $P \rightarrow P_0$ 时, $V \rightarrow \infty$; 根据式(9.41), 这时 $x = 1$ 。由式(9.35)得知

$$\left(\frac{P_0}{g} \right) e^{E_L/RT} = 1 \quad (9.42)$$

于是,

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (9.43)$$

将式(9.43)代入(9.41)即得

$$V = \frac{V_m c P}{(P_0 - P)[1 + (c - 1)(P/P_0)]} \quad (9.44)$$

此即适用于自由平面上多分子层吸附的 BET 二常数公式。为检验式(9.44)是否符合实验, 通常将其写成直线式

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1) P}{V_m c P_0} \quad (9.45)$$

倘若理论正确, 则以 $P/V(P_0 - P)$ 对 P/P_0 作图应得直线。自直线的斜率和截距可得 V_m 和 c

$$V_m = (\text{斜率} + \text{截距})^{-1} \quad (9.46)$$

$$c = (\text{斜率}/\text{截距}) + 1 \quad (9.47)$$

图 9.6 是根据 BET 二常数公式处理实验数据的一些典型结果。通常 P/P_0 在 0.05—0.35 的范围内, 式(9.44)或(9.45)可以代表事实。

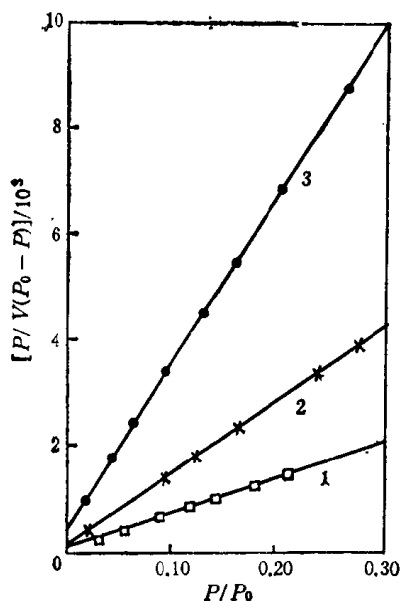


图 9.6 BET 二常数公式(9.45)的应用 [77K 时氮在铁催化剂(1)、硅胶(2)和铜催化剂(3)上的吸附]

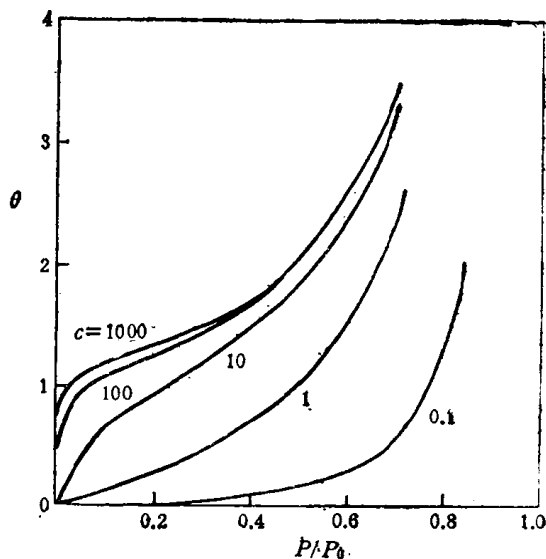


图 9.7 由式(9.44)计算的不同 c 值的 BET 等温线 ($\theta = V/V_m$)

应当强调,实验数据按式(9.45)作图得到直线并非理论一定正确的充分证明.进一步的考验是公式中常数的取值是否合理. V_m 值可以通过其他方法实验测定^[10]. 常数 c 可由式(9.36)和(9.33)得出

$$c = \frac{a_1 b_2}{b_1 a_2} e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (9.48)$$

由常数 a_1, b_1, a_2 和 b_2 的性质可知 $a_1 b_2 / b_1 a_2$ 将接近于 1. 于是上式可近似为

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (9.49)$$

这样我们就可以由 c 值得出 E_1 , 即第一层的平均吸附热, 并将其与用其他直接或间接的独立方法所得的结果进行比较^[10]. 统计力学的推导可得^[25,39]

$$c = \frac{J_{A,1}(T)}{J_{A,2}(T)} e^{(E_1 - E_L)/kT} \quad (9.50)$$

$J_{A,1}(T)$ 和 $J_{A,2}(T)$ 分别是第一和二层吸附分子的内部配分函数. 当 $P/P_0 \ll 1$, 而 c 很大时, 式(9.44)可还原为 Langmuir 公式

$$V = \frac{V_m c P/P_0}{1 + c(P/P_0)} \quad (9.51)$$

它可以代表图 9.2 中的第 I 类等温线. 更重要的是, 式(9.44)可以解释第 II 和 III 类等温线. 图 9.7 指示, 当 c 值由大变小时, 等温线就由第 II 类逐渐过渡为第 III 类. BET 将这种转变的临界点定为 $c = 1$. 由式(9.49)可知, 这相当于 $E_1 = E_L$. 也就是说, $E_1 > E_L$ 时得第 II 类等温线, $E_1 < E_L$ 时得第 III 类等温线. Jones^[40] 的细致分析表明, 正确的临界点不是在 $c = 1$ 处, 而是在 $c = 2$, 即 $(E_1 - E_L)/RT \approx 0.7$ 处.

第 II 类等温线的例子十分普遍, 例如许多固体在低温下吸附氮、氩、氧、一氧化碳等气体. 第 III 类等温线不常遇到, 最普通的例子是水在炭黑上的吸附, 这是因为水分子之间能形成强烈的氢键, 故表面一旦吸附了水分子, 第二, 三, ……层就很易形成. 较大的非极性有机蒸气分子在极性吸附剂上也常得第 III 类等温线, 这可能与这些有机分子之间有

较大的 van der Waals 引力有关。在 Greig 和 Sing^[41] 的专著中有许多实例。

当 $c \gg 1$ 时, $E_1 \gg E_L$, 即第一层的吸附比以后各层强烈很多, 因此, 在第一层接近吸满时第二层却几乎还没有开始, 结果等温线在低 P/P_0 区出现明显的拐点(图 9.9)。例如氮在绝大多数固体上的吸附等温线就是如此。这个拐点常叫 B 点(见图 9.2), B 点的吸附量大致相当于单分子饱和吸附值 V_m 。在 BET 理论建立以前, 曾以此作为固体比表面测定的依据^[37]。

以上是自由平表面, 也就是吸附层数 n 没有限制(即 $n = \infty$)时的结果。倘若吸附剂是多孔的, 吸附空间不是无限的, n 将受孔尺寸的限制。设孔是平行板之间的缝隙, 每一板壁上至多只能吸附 n 层, 则式(9.38)应成

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cs_0 \sum_{i=1}^n ix^i}{s_0 \left(1 + c \sum_{i=1}^n x^i\right)} \quad (9.52)$$

因

$$\sum_{i=1}^n x^i = \frac{x - x^{n+1}}{1 - x} \quad (9.53)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n ix^i &= \frac{\sum_{i=1}^n ix^i(1-x)}{1-x} = \frac{\sum_{i=1}^n x^i - nx^{n+1}}{1-x} \\ &= \frac{x[1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)^2} \end{aligned} \quad (9.54)$$

故式(9.52)成

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \quad (9.55)$$

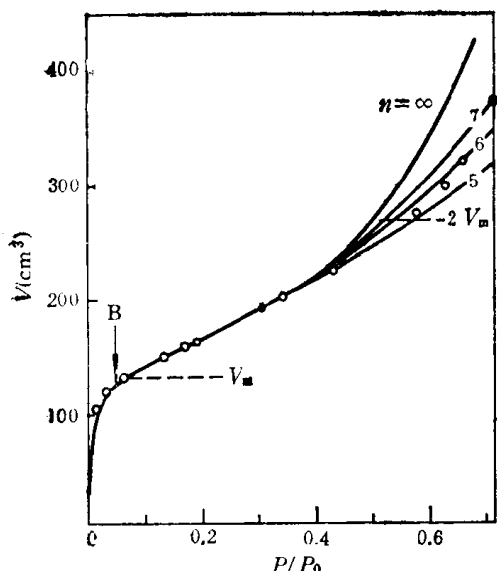


图 9.8 BET 三常数公式(9.55)的应用^[10](点是 77.3K 时氮在铁催化剂上的吸附数据^[37])

当 $n = 1$ 时, 上式还原为 Langmuir 公式(9.51); 当 $n = \infty$ 时, 上式即化为 BET 二常数公式(9.41)。固定 V_m 和 c 的值时, 式(9.55)算出的 V 要比式(9.41)的低些, 与实验的相符更好些, 特别在 x 较大时, 图 9.8 即是一例。

为求得使式(9.55)与实验相符的最佳 n 值, 可采用尝试法。Joyner, Weinberger 和 Montgomery^[42] 提出了确定 n 值的更精确的方法。将式(9.55)写成

$$V = \frac{V_m c \Phi}{1 + c \Theta} \quad (9.56)$$

其中

$$\Phi = \frac{x[(1-x^n) - nx^n(1-x)]}{(1-x)^2} \quad (9.57)$$

$$\Theta = \frac{x(1-x^n)}{1-x} \quad (9.58)$$

式(9.56)可写成直线式

$$\frac{\Phi}{V} = \frac{1}{V_m c} + \frac{\Theta}{V_m} \quad (9.59)$$

Joyner 等将 x 自 0.1 至 0.6 (间隔为 0.05)、 n 自 1 至 9 (间隔为 0.05 或大些) 的 Φ 和 Θ 值制成表格。利用这些表格,即可选择使 $\Phi/V-\Theta$ 图得到最佳直线的 n 值。

式(9.55)虽然考虑到毛细孔空间对吸附层数 n 的限制,但并未涉及毛细凝结现象,因此,不能解释第 IV 和 V 类等温线。Brunauer, Deming 夫妇和 Teller^[11] 进一步研究了平行板孔的吸附,考虑了两个面对面的孔壁上的吸附层最终封合时会因气/液界面的消失而释出额外的热,导出了两个很复杂的四常数公式,可以定量或半定量地代表第 IV 和 V 类等温线。但是他们对毛细凝结的处理显然是过于简单化了,而导出的公式又太复杂,没有多大实用价值。尽管如此, BET 理论第一次使我们能够半定量或至少定性地解释物理吸附的五类等温线,是一个重要的成就,不能认为是偶然的。

关于 BET 模型,文献中曾有过许多评论^[14,17,18,25]。首先,各层都是定位的假设不很合理,特别是与第二层及以后各层是液体的假设相矛盾,因为液体显然是会流动的。其次,假设吸附分子只受到固体表面或下面已被吸附分子的吸引,而不受同层相邻分子的吸引,显然也是不真实的。若果真如此,也就是说一个吸附分子至多只与上下两个分子有相互作用,而实际液体分子可以有多达 12 个相邻分子,因此第二层及以后各层就不可能具有与液体一样的性质。形象地说, BET 模型将吸附膜看成是一串串互不影响的分子柱。实际上,我们没有理由认为表面上的分子只有垂直的 van der Waals 力,而没有侧面的 van der Waals 力。Cassel^[43] 曾将 BET 公式代入 Gibbs 公式,得出 $P = P_0$ 时吸附膜的表面张力是 $-\infty$ 的结果;他认为这是 BET 模型忽略了分子间侧面的内聚力所造成的。

对 BET 模型的另一经常提出的批评是关于 E_1 是常数的假设,通常认为这一假设相当于假定表面是均匀的。其实,这是 Langmuir 单分子层吸附模型中固有的问题。但是,真实表面几乎总是不均匀的,因此,吸附总是首先发生在活性最大的位置;这可以解释低压区(例如 $P/P_0 < 0.05$)的吸附量往往比在宽压力范围内符合实验数据的 Langmuir 公式或 BET 公式算出的高。Brunauer 曾对此作过答辩^[44,45]。他指出 E_1 是常数并不一定意味表面是均匀的。设表面不均性使第一层的吸附热随 θ 的增加而下降;但 θ 增加时吸附分子之间的吸引也增强,而这是使吸附热增加的效应。这两种效应相互抵消或部分抵消的结果,使 E_1 可以基本保持常数。对于第二层,固体表面的吸引力仍有一定作用,而此层中吸附分子的邻居数小于液体分子的。前者使 $E_2 > E_L$, 后者使 $E_2 < E_L$, 两种影响可以抵消或部分抵消。随着第二层吸附分子的增多,表面不均匀性对 E_2 的影响逐渐减小,而吸附分子的邻居数则逐渐增加,这两种影响也可以抵消或部分抵消。结果是 E_2 也能基本保持常数,而且近似于 E_L 。表面活性特别大的位置在 $\theta < 0.5$ 时已被吸附分子占据,而 $\theta > 1.5$ 时表面残余吸引力的下降可能不足以克服第二层吸附分子邻居数增加的影响。也就是说,在 $\theta = 0.5$ 至 1.5 的范围内, $E_1 = \text{常数}$ 和 $E_2 = E_L$ 的假设最可能近似地实现。这可以解释为什么 BET 公式一般在 $P/P_0 = 0.05$ 至 0.35 时能与实验相符,因为这个压力范围约略相当于 $\theta = 0.5$ 至 1.5。

1961 年 Brunauer 荣获胶体化学的 Kendall 奖时,曾在美国化学会的年会作了一次精彩的演讲^[45],详细回顾了 BET 理论的建立过程,并扼要回答了对这个理论的各种批评。这是一篇很有启发性的文献,富于科学思想,值得一读。

由于 BET 理论取得的成就和存在的缺点,促使许多人设法进一步改进这个理论.例如 Pickett^[46], Anderson^[47], Brunauer 等^[48]都曾作过这方面的努力.后两篇论文曾自不同角度提出以 kP/P_0 (其中 k 是一个与体系性质有关的常数)代替原来公式中的 P/P_0 ; 这样, BET 的二常数公式(9.41)即成

$$\frac{V}{V_m} = \frac{ck(P/P_0)}{[1 - k(P/P_0)][1 - k(P/P_0) + ck(P/P_0)]} \quad (9.60)$$

其直线式是

$$\frac{k(P/P_0)}{V[1 - k(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)k}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (9.61)$$

应用时只要调节 k 值以使 $k(P/P_0)/V[1 - k(P/P_0)] - k(P/P_0)$ 图成直线即可. 此式和实验数据相符的范围可扩大至 P/P_0 约为 0.9; 但常数 k 的物理意义不很明确,而且只能根据实验数据得出,因此,此式只能算是经验公式. 另一个与 BET 公式很相似的是 Hüttig^[49] 公式

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c(P/P_0)[1 + (P/P_0)]}{1 + c(P/P_0)} \quad (9.62)$$

其直线式是

$$\frac{(P/P_0)[1 + (P/P_0)]}{V} = \frac{1}{V_m c} + \frac{P/P_0}{V_m} \quad (9.63)$$

此式不仅简单,而且比 BET 公式的适用范围大,一般可达 P/P_0 约为 0.8 但 Hill^[50] 曾指出 Hüttig 公式在理论上的原则缺陷,因此,它也只能算作经验公式. 总的来说,对 BET 理论的许多改进,一般都引进了新的常数; 虽然结果往往能改善公式与实验的相符程度,但因引入的常数一般缺乏定量的理论基础,因此,这些修正公式只是经验的.

BET 理论最重要的实际应用是测定固体的比表面. 现时通用的标准方法是氮气吸附^[51], 温度是液氮的沸点 -195.8°C . 测定比表面时通常只要在 $P/P_0=0.05$ 至 0.35 的范围内测定四五个点,然后将实验数据用 BET 二常数公式的直线式(9.45)处理,求出 V_m . 设 V_m 是标准状态 (0°C , 1 atm) 下吸附的气体体积(cm^3), 则只要知道表面上一个分子所占的实在面积 a_0 , 即可由下式计算总表面积 A

$$A = a_0 N V_m / 22400 \quad (9.64)$$

Emmett 和 Brunauer^[37] 假定分子是球形的,以最紧密堆积的方式排列,并且具有液体的密度 (d_L), 即可自下式计算 a_0

$$a_0 = 1.091(M/Nd_L)^{2/3} \quad (9.65)$$

其中 M 是气体的分子量. 倘若吸附的是氮, 温度是 -195.8°C , 这时 $d_L = 0.808 \text{ g/cm}^3$, $a_0 = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{分子}$, 这是现时公认的数值^[51]; 这样,固体的比表面 S (以 m^2/g 表示)即可直接按下式计算

$$S = 4.36 V_m / w \quad (9.66)$$

w 是固体吸附剂的重量(g).

吸附氮的优点是: (1) 在 -195.8°C 这样的低温下,一般可以避免化学吸附的干扰; (2) 得到的等温线总是第 II 类型的,这样一般可得到比较准确的 V_m ; (3) 应用最广,与其他结果相符较好. 故已被定为比表面测定的标准方法. 但是,对比表面小于大约 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的样品,氮吸附法不适用. -195.8°C 时氮的 P_0 为 1 atm , 在 $P/P_0 = 0.05$ 至 0.35 的范

围内,对于比表面很小的样品,吸附前后压力的相对变化很小,不能准确测量.增加样品的用量,虽可使吸附面积增大,但改正样品本身所占体积和相应地增大样品管所引入的实验误差也相应增加,结果往往得不偿失.为克服此种困难,通常采用氮的吸附^[9,52-54],温度仍是一195.8°C.这时氮的 P_0 为 267Pa,结果使吸附前后压力的相对变化增大,提高了测量的准确度,例如可以用 McLeod 压力计准确测量之.采用氮的吸附可测定低达 0.01 m²/g 的比表面.对于比表面小于 0.01m²/g 的样品,需进一步降低 P_0 ,可吸附乙烷或氦等气体^[9,54-59],测定的总表面积可低达 0.001m²^[55].

应当指出,根据 BET 理论,吸附是定位的,故严格而论,计算比表面时应采用吸附位的面积.只因吸附位的面积是未知的,才以吸附分子的面积来代替.幸而看来这样做并不严重影响比表面的测定.此外,对于含微孔的吸附剂(例如许多活性炭),需应用 BET 三常数公式(9.55),才能得到较合理的比表面值;即使如此,由于微孔的表面积本身含意就是模糊的,仍应对所得结果的意义有所保留.经过许多实验室对同一样品的测定比较,表明 BET 法的误差一般在 10% 以内^[41].

§ 9.9 Polanyi 吸附势理论

1914 年,即在 Langmuir 提出著名的单分子层吸附理论之前一年,Polanyi^[60] 就提出了他的吸附势理论.这个理论主要是热力学的理论,并未对吸附的图象建立详细的分子模型,因此,它不像其他理论(例如 BET 的)那样容易遭到批评.另一方面,虽然这个理论本质上是多分子层的吸附理论,但同样也适合于单分子层吸附^[61-63],而且不受表面是否均匀的限制^[64].它是迄今唯一能在很宽的温度和压力范围内定量描述各种吸附剂(包括非孔性的和多孔性的)吸附气体的平衡理论.这个理论的缺点是它本身并不提供描述吸附等温线的公式,也不能提高我们在分子水平上对吸附的认识.

这个理论的大意如下^[10,14]: Polanyi 认为,固体的周围存在吸引力场,气体分子就是由于这种力场的作用而被吸附的.这种力场的作用是长程的,但离开表面越远力场越弱.因此,分子在表面的吸附就像大气在地球周围的分布那样,气体的密度因离表面的距离增大而降低.随着吸附层自固体表面向外扩展,吸引力逐渐减小,故密度最大处是与表面紧挨的吸附层,而吸附层最靠外的部分实际上与周围气体的密度相同.从固体表面至吸附层密度与周围气体相同时为止的那个空间叫极限吸附空间. Polanyi 将表面附近某点的吸附势 ϵ 定义为将 1mol 气体从吸引力实际上不起作用的气相吸引到该点时所作的功.紧挨固体表面之处的吸附势最大(ϵ_0).将吸附势相等的点连起来就构成了所谓的等势面(图 9.9 中的各虚线).

各等势面(以 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ 表示)与固体表面之间的吸附空间以 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ 代表之. 固体表面(吸附势为 ϵ_0)与吸附相/气界面(吸附势为零)所包围的空间是极限吸附空间 φ_0 . 当

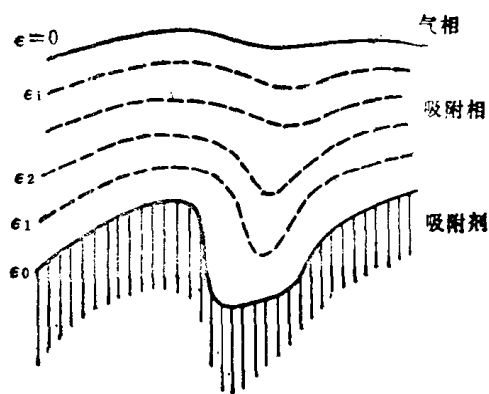


图 9.9 吸附空间的剖面

吸附空间增大时,吸附势下降,即 ϵ_i 是 φ_i 的函数

$$\epsilon_i = f(\varphi_i) \quad (9.67)$$

Polanyi 进一步假定 ϵ_i 与温度无关。也就是说,吸附势的分布曲线,即式(9.67)在所有温度下都是一样的。因此,对指定体系,式(9.67)代表的曲线就叫特性曲线。

吸附势的计算公式是

$$\epsilon_i = \int_{P_i}^{P_{i,a}} V_0 dP \quad (9.68)$$

式中 V_0 是吸附物的摩尔体积, P_i 和 $P_{i,a}$ 分别是气相和吸附相中 i 点的压力。吸附势理论认为 van der Waals 吸附是与蒸气受压的过程相似。在吸附空间中吸附分子之间的作用与它们在自由状态时的相同,因此,正常的气体状态方程同样可适用于气态吸附相。为了阐明理论的关键,我们考虑最简单的理想气体的吸附。设吸附温度远低于临界温度,故吸附膜是液体的,并假定液体是不可压缩的。这样, ϵ_i 就是将理想气体在恒温下由平衡压力 P_i 压缩至该温度下液体的饱和蒸气压 P_0 时所做的功,故式(9.68)成

$$\epsilon_i = \int_{P_i}^{P_0} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_0}{P_i} \quad (9.69)$$

式(9.69)略去了由于形成吸附液膜/气的界面所需之功,但这并不引进严重的误差。与 ϵ_i 相应的 φ_i 可以由 P_i 时的气体吸附量和吸附物液体的密度求得。这样,吸附等温线上任何一点都可换算成相应的 ϵ_i 和 φ_i , 将两者作图即得特性曲线。因为理论假定特性曲线与温度无关,因此,只要测定一个温度下的吸附曲线,并由此求出特性曲线,即可据此计算任何其他温度的吸附曲线。这是吸附势理论最动人之处,也是迄今任何其他理论所做不到的。

对于非理想气体,或温度高于临界温度(这时吸附相是压缩气体而不是液体),或液体是可压缩的情形,上面计算特性曲线的方法需加修正。Berenyi^[65] 曾有过重要贡献,有兴趣者可参看 Brunauer^[10] 的专著。

图 9.10 是 Lowry 和 Olmstead^[66] 根据 Tittoff 的实验数据所得出的特性曲线,他们在计算时所作的改进是用 van Laar 的状态方程代替 Berenyi 所使用的 van der Waals 的状态方程。由图可见,温度自 196.6 至 426.6K 的实验数据皆落在一条线上。图 9.11 是 Berenyi^[65] 仅仅根据 273.1K 的实验数据,用吸附势理论得出的特性曲线所求出的等温线,实验和理论的相符可以说是完美的,特别是最高温度超过吸附气体二氧化碳的临界温度(304K)达 120°。可见,这是一个适用范围很宽的理论。

根据假设,吸附势和吸附势按吸附空间分布的特性曲线都与温度无关,这就暗示所涉及的吸附力就是色散力,因为分子间力中只有色散力是与温度无关的。因此,吸附势理论适用于固体与吸附分子之间色散力起决定作用的场合。炭是典型的非极性吸附剂,其吸附作用主要靠色散力,这就不难理解为何吸附势理论对于以炭为吸附剂的体系特别成功。但应指出,色散力是普遍存在于分子之间的力,在极性吸附剂和极性分子之间的相互作用中仍可占有主导地位,这可以说明为什么吸附势理论几乎对于所有的物理吸附皆可应用。例如 Berenyi^[10,65] 就曾用吸附势理论处理过极性吸附剂硅胶吸附二氧化硫的数据,温度自 193 至 373K 的八个吸附等温线都落在一条特性曲线上,取得了显著的成功。

自 § 9.6 的讨论可知,吸附分子与表面的距离为 Z 时,只考虑色散力引起的吸附势可

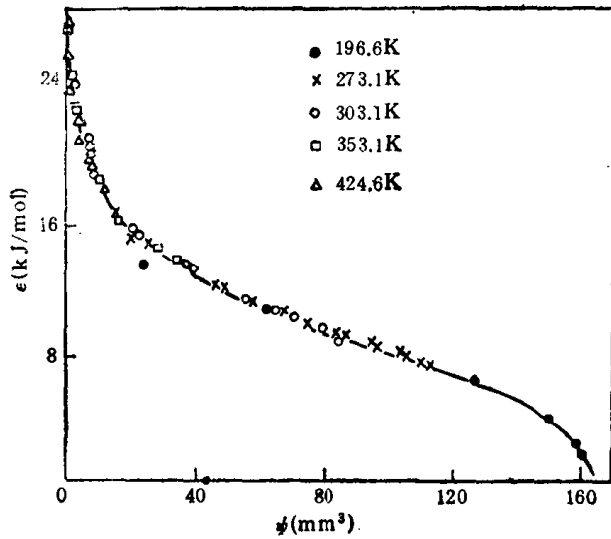


图 9.10 二氧化碳在活性炭上的吸附特性曲线^[66]

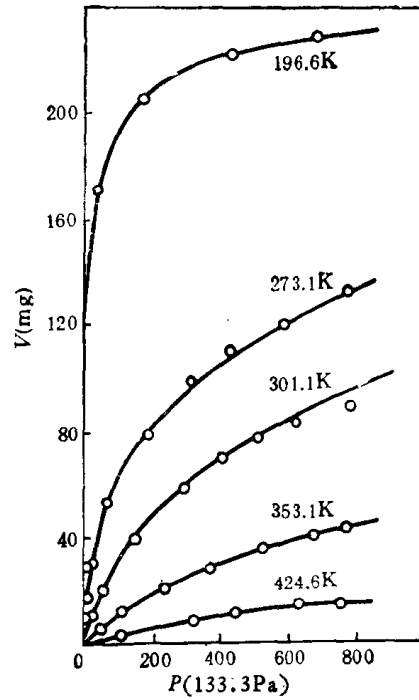


图 9.11 二氧化碳在活性炭上的吸附(曲线是根据吸附势理论由 273.1K 的等温线计算的^[67])

近似地表示为[参看式(9.13)]

$$\varepsilon = \pi \rho_N C / 6Z^3 \quad (9.70)$$

根据色散力的理论,常数 C 可表示为^[15]

$$C = \frac{3\alpha\alpha_s}{2} \frac{II_s}{I + I_s} \quad (9.71)$$

式中 α , α_s 和 I , I_s 分别是吸附分子、吸附剂原子的极化率和电离势。将式(9.71)代入(9.70),即得

$$\varepsilon = \frac{\pi \rho_N}{4Z^3} \frac{\alpha\alpha_s II_s}{I + I_s} \quad (9.72)$$

根据此式,在吸附空间 φ 相同(即 Z 相同)时,两种气体在同一固体上的吸附势之比是一个常数,即

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\alpha_2 I_2 (I_1 + I_s)}{\alpha_1 I_1 (I_2 + I_s)} = \beta \quad (9.73)$$

于是不同气体的特性曲线彼此亲合

$$\varepsilon = \beta f(\varphi) \quad (9.74)$$

β 就是特性曲线的亲合系数。因不同气体的电离势差别不大,故式(9.73)可近似为

$$\beta = \alpha_2 / \alpha_1 \quad (9.75)$$

也就是说, β 主要是表征吸附分子的相对性质的常数,与吸附剂的性质关系不大。London 假设分子的极化率正比于 van der Waals 的引力常数 a 的平方根,故式(9.75)又可写成

$$\beta = (a_2 / a_1)^{1/2} \quad (9.76)$$

为克服许多气体缺乏极化率和引力常数数据的困难, Dubinin 等^[67]从色散力出发,提出

分子的极化率近似地与分子的体积或其液体的摩尔体积 V_L 成正比

$$\beta = V_{L,2}/V_{L,1} \quad (9.77)$$

此外,还可以用等张比容来计算 $\beta^{[68]}$ 。表 9.2 是不同蒸气在不同结构的活性炭上的 β 实验值(以苯作参考)与不同公式的 β 计算值的比较^[67,69]。由表可见,式(9.77)与实验的相符较好一些,它的另一优点是计算所需的液体密度数据较易得到。

表 9.2 β 的实验值和计算值(以苯为参考)

蒸 气	实验值	式(9.75)	式(9.76)	式(9.77)
C_6H_6	1.00	1.00	1.00	1.00
C_3H_{12}	1.12	0.96	1.00	1.28
C_6H_{12}	1.04	0.94	1.09	1.21
C_7H_{16}	1.50	1.31	1.32	1.65
$C_6H_5CH_3$	1.28	1.27	—	1.19
CH_2Cl	0.56	0.44	0.64	0.59
CH_2Cl_2	0.66	—	—	0.71
$CHCl_3$	0.88	0.73	0.91	0.90
CCl_4	1.07	1.02	0.98	1.09
C_2H_5Cl	0.78	0.62	0.78	0.83
CH_3OH	0.40	0.26	0.74	0.46
C_2H_5OH	0.61	0.48	0.82	0.65
$HCOOH$	0.60	—	—	0.63
CH_3COOH	0.97	—	0.99	0.96
$(C_2H_5)_2O$	1.09	—	0.98	1.17
$(CH_3)_2CO$	0.88	0.61	0.87	0.82
CS_2	0.70	0.85	0.78	0.68
CCl_3NO_2	1.28	—	—	1.12
NH_3	0.28	0.22	0.47	0.30

据此,利用吸附势理论,对于指定吸附剂,只要测得一种气体在一个温度下的吸附等温线,即可计算任何温度下任何气体的吸附等温线。显然,这是很有意义的成就。

吸附势理论还可用于微孔固体的研究,在这方面, Dubinin^[69] 作出了颇多贡献。在微孔中,由于孔壁势场的重叠,使吸附物在极低的 P/P_0 时即可发生凝聚,这时特性曲线可以下式表示

$$\varphi = \varphi_0 e^{-K\varepsilon^2} \quad (9.78)$$

或
$$\ln \varphi = \ln \varphi_0 - K\varepsilon^2 \quad (9.79)$$

其中 φ 是吸附的液体体积,也就是压力为 P 时充满液体的微孔体积; φ_0 是极限体积,即微孔总体积; ε 即吸附势, ε^2 是势场重叠导致的结果; K 是一个常数,与孔的结构有关。此式是 Dubinin 和 Radushkevich^[70] 首先提出的。在发生微孔填充的低压区,以 $\ln \varphi$ 对 ε^2 作图应得直线,在 $\varepsilon^2 = 0$ 处的截距是 $\ln \varphi_0$ 。因为 φ_0 是固体的性质,所以只要吸附分子的大小允许进入微孔,则所得截距应与吸附分子的种类无关。图 9.12 是在一种微孔活性炭上的吸附结果,一共用五种气体作吸附物,实验温度自 $-196^\circ C$ (N_2) 至 $50^\circ C$ (C_2F_6 和 C_3F_8); φ/φ_0 自 0.06 至 0.94,相应的 P/P_0 约在 10^{-5} 至 0.1 的范围。五个等温线皆符合 Dubinin-Radushkevich 公式,而且在 $\varepsilon^2 = 0$ 时相交在一点。Hobson 等^[71-73] 曾发现,氮和氩的相对压力低至 10^{-13} 至 10^{-6} 之间时在 Pyrex 玻璃上的吸附结果(表面覆盖度

在 10^{-6} 至 0.3 之间) 也仍能以此式代表。不过 Pyrex 玻璃不是多孔结构的, 因此, 这种成功并不能用微孔中势场的重叠来解释。

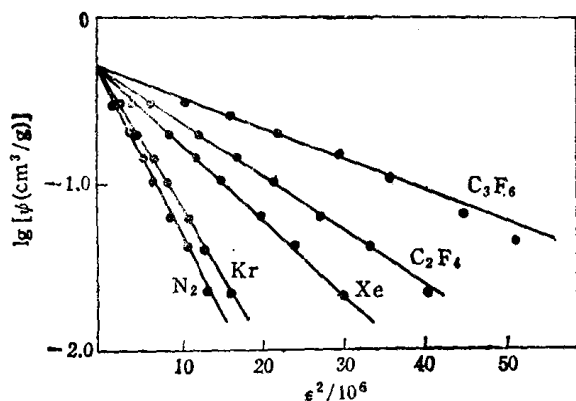


图 9.12 Dubinin-Radushkevich 公式的应用^[69]
(吸附剂是活性炭)

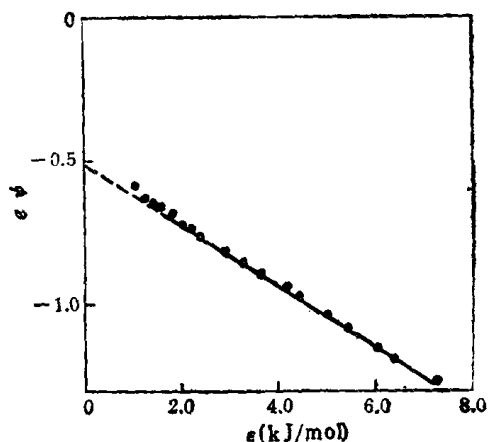


图 9.13 式(9.82)的应用^[69]
(二氧化碳在硅胶上的吸附)

将式(9.69)和(9.74)代入式(9.78), 即得

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\frac{B}{\beta^2} (RT \ln \frac{P_0}{P})^2} \quad (9.80)$$

其中 B 可叫作孔结构常数。吸附剂的微孔越细, B 值越小, 吸附等温线起始阶段上升越陡。

倘若吸附剂的孔较粗, 这时孔中实际上并不存在吸附势的叠加, 则特性曲线可表示为

$$\varphi = \varphi_0 e^{-m\varepsilon} \quad (9.81)$$

或

$$\ln \varphi = \ln \varphi_0 - m\varepsilon \quad (9.82)$$

其中 m 是一个常数, 与孔的结构有关。对于这类体系, 以 $\ln \varphi$ 对 ε 作图可得直线, 由 $\varepsilon = 0$ 时的截距可得 φ_0 。图 9.13 是一个典型实例^[69]。

同样, 将式(9.69)和(9.74)代入式(9.81), 可得

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\frac{A}{B} (RT \ln \frac{P_0}{P})} \quad (9.83)$$

其中 A 也可叫作孔结构常数。

Dubinin 将特性曲线符合式(9.78)的吸附剂归为第一类结构, 符合式(9.82)的归为第

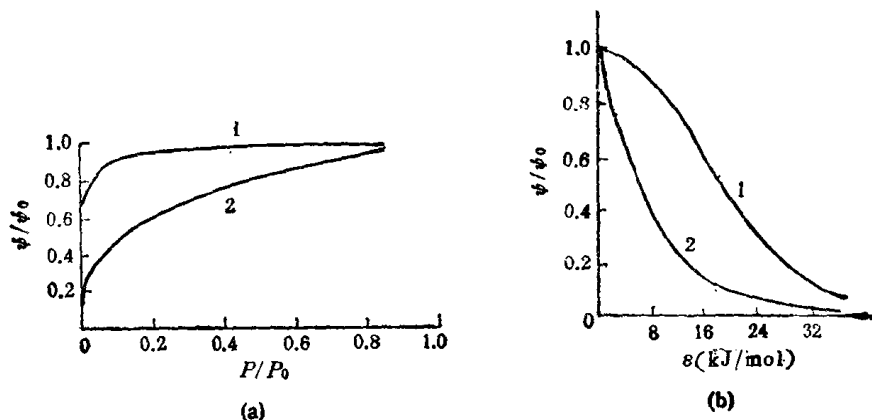


图 9.14 两类吸附剂的吸附等温线 (a) 和特性曲线 (b) 的一般特征^[69]
(1, 第一类结构; 2, 第二类结构)

二类结构。图 9.14 是具有这两类结构的吸附剂（如活性炭）的吸附等温线和特性曲线的一般特征。近年来，这方面最重要的进展是将式(9.78)，即 Dubinin-Radushkevich 公式，与表面不均匀性联系起来，有兴趣者可参看 Cerofolini^[74] 的一篇评论。

§ 9.10 de Boer-Zwicker 的极化吸附理论

1929 年，de Boer 和 Zwicker^[75] 提出了一个多分子层的吸附理论，第一次尝试定量地解释第 II 类型的 S 型等温线。他们假定离子型固体的表面会使非极性分子产生诱导偶极矩，它与表面的相互作用导致了第一层的吸附。第一层的诱导偶极矩又会使撞上来的分子产生诱导偶极矩，从而造成第二层的吸附，如此不断继续下去。诱导偶极矩的大小随吸附层数的增加而指数地下降，最后导出的吸附等温式是

$$\ln \frac{P}{K_3 P_0} = K_2 K_1^n \quad (9.84)$$

其中 K_1, K_2 和 K_3 是三个常数； n 是吸附层数，可以 V/V_m 代替。de Boer 和 Zwicker 发现 K_3 一般近于 1，因此，上式可简化为二常数公式，其直线式是

$$\lg \lg(P/P_0) = (V/V_m) \lg K_1 + \lg(K_2/2.303)$$

或 $\lg \lg(P_0/P) = (V/V_m) \lg K_1 + \lg(-K_2/2.303)$ (9.85)

倘若理论能代表实验结果，则以 V 对 $\lg \lg(P_0/P)$ 作图应得直线。图 9.15 是两个实例^[76]，在 P/P_0 自 0.05 至 0.95 的宽范围内，理论与实验很好相符。

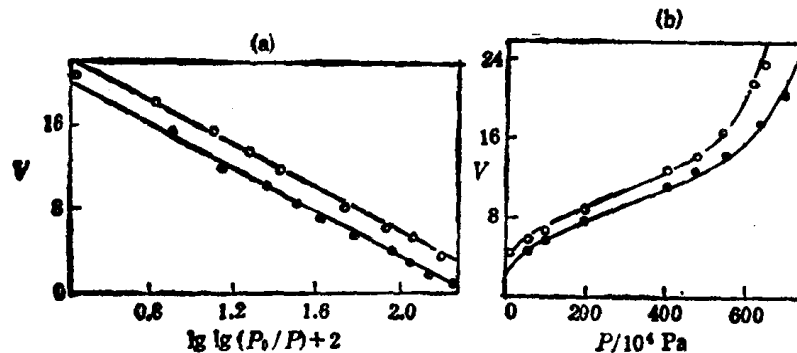


图 9.15 极化吸附理论的应用——氮在 CuSO_4 上 (87.2K) 的吸附 (○) 和在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 上 (86.8K) 的吸附 (●)^[76] (图中的点是实验值，线是 de Boer-Zwicker 公式的)

这个理论原来是为了解释离子型吸附剂对非极性分子的吸附而提出的，嗣后 Bradley^[76] 重新作了推导，并将其推广到非极性吸附剂对极性分子的吸附。Brunauer^[10,36] 曾对这个理论提出批评，他认为极化作用的大小甚至不足以建立起第二吸附层。de Boer^[17] 曾为此作了答辩，指出极化作用是一种附加的结合能，使吸附热可以超过液化热，从而使吸附得以在低于 P_0 的压力下进行。

也许是因为 Brunauer 的批评，也许是因为其他理论所取得的成功，使得 de Boer-Zwicker 的极化吸附理论长期来很少为人注意。但近年来此理论有重新抬头之势^[18,77]。特别令人感兴趣的是它与吸附势理论的关系。根据吸附势理论，吸附势应随吸附量的增加而下降。这种下降的原因有二。一是实际表面总是不均匀的，吸附总是按表面吸引力先大后小的次序发生的；二是随着吸附层数的增加，表面的吸引力将下降。也就是说，吸

附势总是随覆盖度 θ 和吸附层数 n 的增大而下降。因 θ 和 n 皆可以 V/V_m 表示,故吸附势总是随 V/V_m 的增加而下降。恒温下吸附势与 V/V_m 的函数关系实际上就是吸附等温线,但 Polanyi 并没有给出这种函数关系的具体形式。设若吸附势随 V/V_m 的增加而下降的函数关系可以下述指数形式表示^[77]

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} = \varepsilon_0 e^{-K V/V_m} \quad (9.86)$$

则 de Boer-Zwicker 公式就是自然的结果。式(9.86)中的 ε_0 是 $\theta = 0$ 时的起始吸附势, K 是一常数。比较式(9.86)与(9.85),可见两者的形式完全一样,其中常数的关系是

$$\lg K_1 = -K/2.303 \quad (9.87)$$

和

$$\varepsilon_0/RT = -K_2 \quad (9.88)$$

从应用的角度来看, de Boer-Zwicker 公式和实验相符的压力范围往往比 BET 公式的宽,对于溶液中的多分子层吸附也能成功地应用^[77](§ 10.6)。

§ 9.11 Frenkel-Halsey-Hill 的厚板理论

这个近代理论也可以说是 Polanyi 吸附势理论的发展结果,它首先是由 Frenkel^[78] 提出的,嗣后 Halsey^[79] 和 Hill^[80] 又独立处理了这个问题。

这个理论假设:当 $\theta > 2$ 时固体表面性质就不重要了,表面上非极性的吸附分子的环境与在液体中时的相似。因此可将膜当作在吸附剂势场中厚度一致的液体平板来处理。假设吸附剂是非极性的和非孔性的,因此可认为吸附剂与吸附物的相互作用只是色散力和排斥力的作用结果。

图 9.16 中的 (a) 和 (b) 分别是固体上和液体上的吸附厚板。设吸附层厚 h , 单位体积液体的分子数为 ρ^L , 吸附物的表面浓度为 Γ , 则 $\rho^L h = \Gamma$ 。厚板理论假定在上面两种情况下厚板中的分子的差别只是势能。

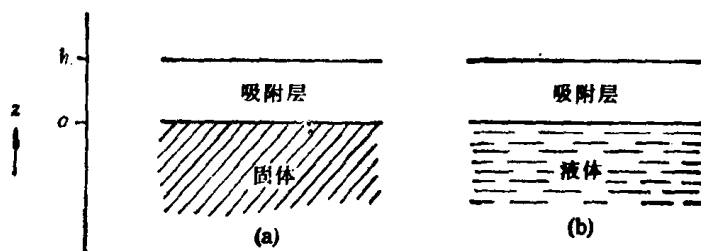


图 9.16 固体(a)和液体(b)上的吸附层厚板模型

对于图 9.18(a) 中 $Z = h$ 处的一个分子,有两种相互作用,一是与液体厚板的相互作用 ϕ_z , 一是与固体的相互作用 ϕ_y 。作为比较,图 9.18(b) 中 $Z = h$ 处的分子,也可将其相互作用分为两部分,一是与液体厚板的相互作用 ϕ_z , 一是与液体厚板底下的液体的相互作用 ϕ_x 。这两种情况的势能差是 $\phi_y - \phi_x$ 。设 μ^s 和 μ^L 分别是分子在吸附相和液体中的化学势,于是根据模型可得

$$\phi_y - \phi_x = \mu^s - \mu^L \quad (9.89)$$

设图 9.18(a) 中与吸附厚板成平衡的气体压力是 P ,由热力学可知

$$\mu^s - \mu^L = kT \ln(P/P_0) \quad (9.90)$$

根据式(9.13),若略去与 Z^{-9} 成正比的排斥项(此项很小),则 ϕ_y 可表示为

$$\phi_y = -\pi\rho_N^3 C / 6h^3 \quad (9.91)$$

同理

$$\phi_z = -\pi\rho_N^3 C_L / 6h^3 \quad (9.92)$$

C_L 是底下是液体时的吸引常数,与底下是固体时的吸引常数 C 相区别。

由式(9.89),(9.90),(9.91),(9.92)和 $h = \Gamma/\rho_N^3$, 可得

$$\ln \frac{P}{P_0} = \{[\pi(\rho_N^3)^3 C_L - \pi(\rho_N^3)^3 \rho_N^3 C] / 6kT\} / \Gamma^3 \quad (9.93)$$

或

$$\ln \frac{P}{P_0} = -K / \Gamma^3 \quad (9.94)$$

式(9.94)就是厚板理论的吸附等温式,其中 K 是一个常数。

Halsey^[79] 假设分子与表面的相互作用与距离的 n 次方成反比,所得结果具有更一般的形式

$$\ln \frac{P}{P_0} = -B / \Gamma^n \quad (9.95)$$

B 和 n 都是常数。当 $n = 2$ 时,上式即成 Harkins-Jura 的经验公式^[27] (见 § 9.7 和表 9.1)。若式(9.95)可以代表实验结果,则以 $\ln \ln(P/P_0)$ 对 $\ln V$ (因 V 与 Γ 成正比)作图应得直线,由直线的斜率可得 n 。但实验数据表明 n 一般并不象式(9.94)预示的那样等于 3,而是在 2—3 之间,有时甚至小于 2 或远大于 3^[14]。氮在锐钛矿上的吸附数据与 $n = 2.67$ 的式(9.95)相符的 P/P_0 范围,竟自低达 0.0026 至高达 0.9936 这样宽的范围^[79];特别是低 P/P_0 时的成功是出乎意料的。Halsey 认为, n 值大表示表面对吸附物的引力随距离的增加迅速下降; n 值小说明吸附更象是 van der Waals 型的,这种吸附可以自表面向外伸展较远的距离。因此,可以 n 值来表征吸附剂和吸附物的相互作用性质。

在厚板理论中,将吸附层厚度取作正比于表面覆盖度。但实际上,在低覆盖度时,吸附分子与表面的距离为分子的直径所决定,而不能取任意值。Halsey 就曾指出,实际上吸附层的厚度是 θ 的阶梯函数,而不是像式(9.94)或(9.95)暗示的是连续函数。考虑了这一点,就可由这些公式导致阶梯型等温线。在均匀的表面上,这种阶梯型吸附等温线的存在已是无疑的了(§ 9.2)。绝大多数吸附剂,由于表面的不均匀性,使得这些阶梯变得模糊、平缓了,结果得到的是平常见到的连续等温线。即使在均匀表面上,吸附膜有组织地一层一层形成的机构,也可能只限于挨着表面的头几层。Champion 和 Halsey^[81] 曾定量地分析过这个问题, Halsey 等^[82,83] 还曾用厚板理论处理过不均匀表面上的多层吸附问题。

厚板理论是现时唯一能合理解释阶梯型吸附等温线的理论。令人深思的是, BET 理论作了 $E_1 = \text{常数}$ 的假设(相当于假定表面是均匀的),但导出的等温式却是连续的,而且能应用于许多不均匀表面的吸附结果。但用均匀表面作吸附实验时,得到的等温线却常是阶梯型的^[12,84-87],而 BET 理论并不能解释这一现象。这个例子可以说明,一个理论的成功有时可能带有一定的偶然性;同时也说明,现时的物理吸附理论还有待改善。

毛细凝聚现象

§ 9.1 中曾讨论过关于多孔固体中毛细孔大小的分类, § 9.2 中曾涉及到毛细孔的存在在对物理吸附等温线类型的影响. 在讨论 BET 理论 (§ 9.8) 和 Polanyi 理论 (§ 9.9) 时也都曾提到过气体分子在多孔固体的毛细孔中发生凝聚的现象. 对毛细凝聚现象的研究能为我们提供有关多孔固体孔结构的信息.

§ 9.12 Kelvin 公式的各种变形

对于一端开口的半径为 r 的筒形毛细孔, 凝聚在孔中的液体将形成弯月面, 于是 Kelvin 公式 (§ 1.13) 成为

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2V_L \gamma \cos \theta}{rRT} \quad (9.96)$$

式中 P 和 P_0 分别是与弯月液面和平液面平衡的蒸气压, V_L 是液体的摩尔体积, γ 是液体的表面张力, θ 是液体与孔壁形成的接触角. 但是, 不管是否发生毛细凝聚, 固体表面与蒸气共存时, 表面总会因吸附蒸气而形成吸附膜. 在毛细孔壁上也一样. 也就是说, 毛细凝聚是发生在吸附膜这个基底上的. 据此式 (9.96) 应加修正. 设吸附膜的厚度是 t , 修正后的 Kelvin 公式为

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2V_L \gamma \cos \theta}{(r-t)RT} \quad (9.97)$$

当 $t \ll r$ 时, 上式可还原为式 (9.96).

式 (9.96) 和 (9.97) 指示, 当 $\theta < 90^\circ$ 时, $P < P_0$, 即液体在毛细孔中凝聚的压力小于正常 (即平液面) 的饱和蒸气压. 应当指出, Kelvin 公式是自热力学导出的, 因此, 严格而论只适用于 r 远大于吸附分子的孔中的凝聚, 这时液体的 γ 和弯月面都有平常的热力学意义. 倘若孔和液体分子的大小相近, 例如一个孔只能容纳几个分子, 则 γ 和曲率半径的物理意义就不明确了. 由于这个理由, Kelvin 公式可能不适用于微孔, 至少定量上有问题, 可惜这一点往往被忽视了. 另一方面, 对于大孔, 由于 r 大, P 和 P_0 十分接近, 实验很困难. 因此, Kelvin 公式只在处理中孔的凝聚作用时才最有用.

若液体完全润湿孔壁, 即 $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$, 式 (9.96) 和 (9.97) 分别成

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2V_L \gamma}{rRT} \quad (9.98)$$

和

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2V \gamma}{(r-t)RT} \quad (9.99)$$

现在来研究多孔固体的吸附. 设孔都是一端开口半径为 r 的圆筒, r 的大小在中孔范围, 因此, 可以应用 Kelvin 公式. 设液体对孔壁是完全润湿的, 这样, 所得的吸附等温线应有图 9.17 的形状. 图中 AB 线代表低压下的吸附, 可以用 Langmuir 公式或 BET 公式表示. 通常认为在 AB 区固体的微孔 (如果有的话) 将被吸附分子填满. 当压力达到 P' 时发生了毛细凝聚, 这时 r 与 P' 的关系服从式 (9.99). 因孔大小是一样的, 故在 P' 处

等温线沿 BC 垂直上升；在 C 处毛细孔都被液体充满到图 9.18 中的弯月面 a 处，因 $\theta = 0^\circ$ ，故 a 处的曲率半径为 $(r - t)$ 。压力继续升高，弯月面的曲率将降低(图 9.18 的虚线 b)； $P = P_0$ 时，弯月面的曲率为零，即平面。图 9.17 CD 段的吸附增量包括孔中由图 9.18 的 a 经 b 变至平面所增加的凝聚液体，以及正常情况下全部外表面因压力由 P' 增至 P_0 而引起的吸附增加量。实际上，多孔固体的毛细孔通常按大小有一定的分布，因此，图 9.17 中的 BC 线将不是垂直上升而是逐渐上升的，这就解释了经常遇到的第 IV 类等温线。第 V 类等温线的情形也相似，只是 AB 区不同 (§ 9.8)。

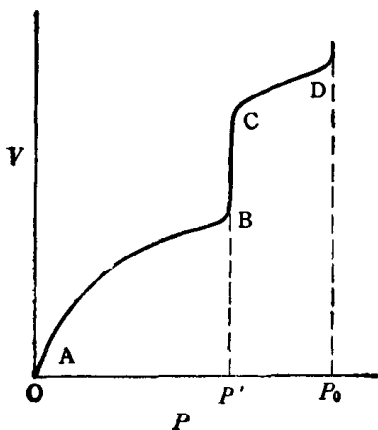


图 9.17 具有半径都是 r 的圆筒毛细孔的多孔固体的理想的吸附等温线

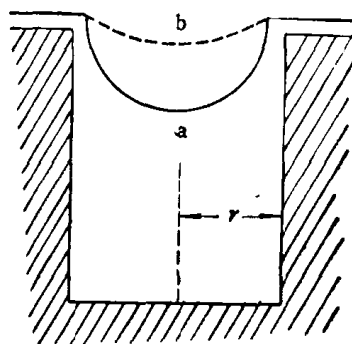


图 9.18 增加压力时毛细孔中凝聚液弯月面曲率的变化

§ 9.13 吸附滞后现象

研究多孔固体的物理吸附时，常会遇到逐渐增加气体压力时得到的吸附等温线，与吸附后逐渐降低压力时得到的脱附等温线不相重合，这就是所谓的吸附滞后现象。如果表面是干净的，而又没有化学反应或溶解等过程的干扰，这种滞后现象是可以重复的。图 9.19 示意了第 IV 类等温线的滞后现象，图中箭头表示出变化的方向。由图可见，脱附线总在吸附线的左上方，由吸附线和脱附线构成的环通常叫作滞后环。

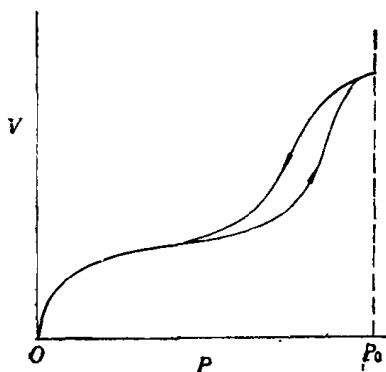


图 9.19 吸附-脱附滞后环

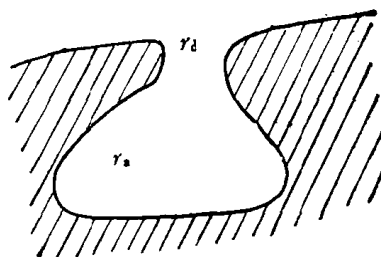


图 9.20 “墨水瓶”孔示意

Kraemer^[88] 和 McBain^[89] 提出所谓的“墨水瓶”理论以解释上述滞后现象。因为这

个理论适用于口窄腹宽的毛细孔,如图 9.20 所示,“墨水瓶”即由此而得名。根据这个理论,吸附时只有压力达到相当于孔的最宽部位(图中的 r_1)发生凝聚时 (P_s),孔才会被凝聚液充满;但在脱附时,必须将压力降至相当于孔颈(图中的 r_d)处弯月液面蒸发时 (P_d),孔中液体才会蒸发出来。由 Kelvin 公式知 $P_s > P_d$,这说明了脱附线为何总在吸附线的左边。

Foster^[90] 认为滞后现象是吸附时弯月面的形成受到延迟而造成的。Cohan^[92] 进一步发展了这一思想。设毛细孔是两端开口的圆筒,筒的半径为 r 。吸附时,开始只能形成两端开口的圆筒形液面,而不能形成弯月形球面。但压力一旦升高到能发生凝聚作用时,整个孔就将为液体所充满;因为圆筒形液面越往里收缩,曲率就越大,蒸气压就越低。对于一个任意曲面, Kelvin 公式中的 $2/r$ 或 $2/(r-t)$ 应改成 $(1/r_1) + (1/r_2)$ 或 $[1/(r_1-t)] + [1/(r_2-t)]$,其中 r_1 和 r_2 是两个主曲率半径。对于两端开口的圆筒形孔, $r_1 = r$, $r_2 = \infty$ 。因此,设若液体完全润湿孔壁,则吸附时使孔中充满液体的压力 P_s 应服从

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = - \frac{V_L \gamma}{rRT} \quad (9.100)$$

或更精确的公式

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = - \frac{V_L \gamma}{(r-t)RT} \quad (9.101)$$

但在脱附时,毛细孔中原已充满了液体,也就是说,毛细孔中的液面是正常的球形弯月面。故此使毛细孔因液体蒸发而变空的压力 P_d 服从平常的 Kelvin 公式

$$\ln \frac{P_d}{P_0} = - \frac{2V_L \gamma}{rRT} \quad (9.102)$$

或更精确的

$$\ln \frac{P_d}{P_0} = - \frac{2V_L \gamma}{(r-t)RT} \quad (9.103)$$

比较式(9.100)和(9.102),或比较式(9.101)和(9.103),皆得

$$(P_s/P_0)^2 = P_d/P_0 \quad (9.104)$$

虽然式(9.104)是根据理想的圆筒模型得出的结果,但对于实际的多孔吸附剂有时也可应用。例如我们曾测定四氯化碳、甲酸、乙酸和丙酸蒸气在一种自制硅胶^[92]上的吸附-脱附等温线,发现实验结果和式(104)大致相符^[93]。

由于上述的原因,通常认为平常的 Kelvin 公式(9.96)至(9.99)应当使用在脱附支线上。多数利用吸附法计算多孔固体孔径分布的结果,就是应用 Kelvin 公式于脱附等温线而得到的(§ 9.15)。

§ 9.14 滞后环的形状与孔结构

根据 de Boer^[94],滞后环的形状大致可归为五类,各对应于一定的孔结构类型,下面分别讨论之。

A类(图 9.21)吸附线和脱附线都很陡,而且都发生在中间相对压力的范围。这类滞后环对应的孔结构最典型的是两端开口的圆筒孔;图 9.24 中绘有可得 A 类滞后环的某型

其他的孔结构。但是,只有在圆筒孔和正多面柱孔的情况下,滞后环上吸附线上升最陡处的压力 P_s 与脱附线上相应的压力 P_d 之间才符合 Cohan 的规则,即式(9.104)。当毛细孔是其他形状时, $(P_s/P_0)^2$ 可以大于也可以小于 P_d/P_0 。硅胶吸附许多有机蒸气的情形大致属于此类^[93]。

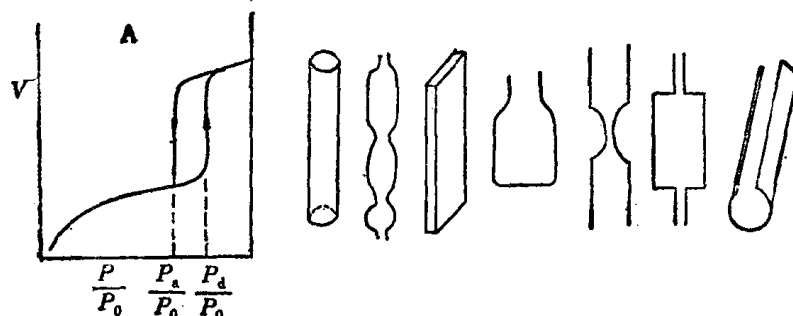


图 9.21 A 类滞后环及相应的孔结构

B 类(图 9.22)吸附线平缓上升,压力接近 P_0 时才变陡;脱附线平缓下降,在中间相对压力时才迅速下降。这类滞后环对应的典型孔结构是平行板构成的狭缝毛细孔。吸附时因不能形成弯月面,故不发生凝聚,直到压力接近 P_0 时才开始毛细凝聚。脱附时,因狭缝中已经充满了液体,故只有当压力降至按式(9.99)满足与狭缝宽度相应的弯月面有效半径时,液体才自狭缝蒸发出来。片状或层状的材料,如蒙脱土、石墨的氧化物、三水铝矿或氢氧化铝矿就具有这类特征。

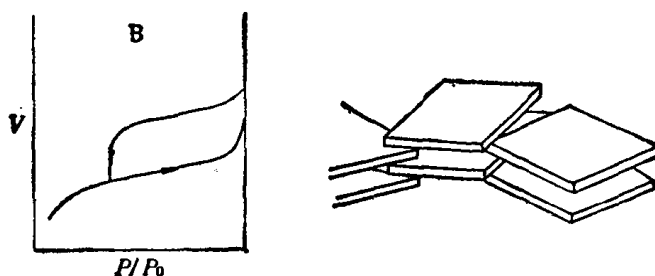


图 9.22 B 类滞后环及相应的孔结构

C 类(图 9.23)吸附线在中间相对压力时上升很陡,脱附线则很平缓。相应的典型孔结构是锥形或双锥形管状毛细孔。吸附时压力按式(9.99)达到与小口半径 r (见图)相应的值时,发生毛细凝聚,直到液体将孔填充到半径相当于 $2(r - t)$ 时为止。继续增加压力,曲线平缓上升,直到孔完全为液体充满。脱附时,由大口(半径为 R , 见图)处开始随压力的降低逐渐蒸发直到小口(半径为 r)处,曲线始终是平缓下降的。

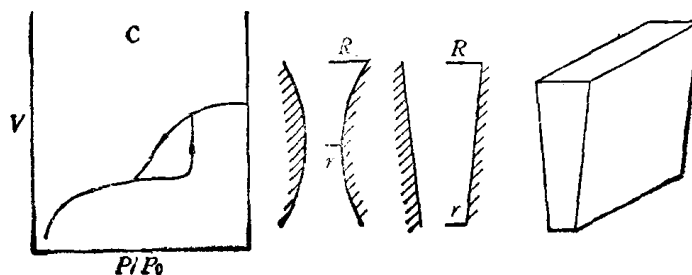


图 9.23 C 类滞后环及相应的孔结构

D类(图 9.24)吸附线平缓上升,只在压力接近 P_0 时才迅速上升,而脱附线始终平缓下降。相应的孔结构是由相互倾斜的平板搭成的毛细孔。形成这类滞后环的机理与 B 类的相似,所不同的只是在此处板与板不平行,因此,脱附线上没有突然下降的部分。倘若孔窄的一边间隔很小,例如只有几个分子直径,则吸附时很快就会形成弯月面,结果就像 V 字型毛细孔一样,这时吸附和脱附线相重合,滞后环就消失了。三水铝矿经部分水热解后对水的吸附就属于此类。

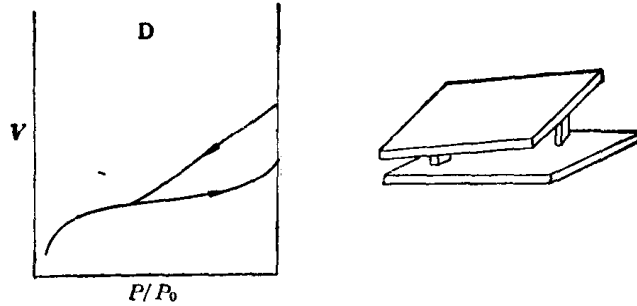


图 9.24 D 类滞后环及相应的孔结构

E 类(图 9.25)吸附线上升缓慢,脱附线在中间相对压力时急剧下降。具有瓶形的孔或细口宽颈的毛细管是这类滞后环对应的典型孔结构。吸附时孔逐渐为凝聚液体所充满;但脱附时压力必须降到与小口半径相应的值时,孔中的液体才骤然蒸发出来,直到凝聚液全部蒸出为止,结果在脱附线上出现突然下降的一段。这类滞后环是常遇到的。

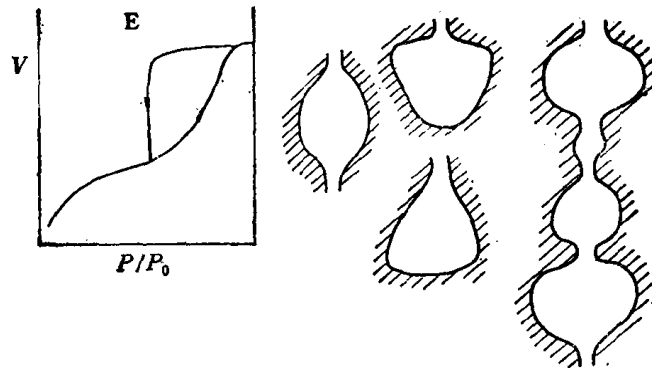


图 9.25 E 类滞后环及相应的孔结构

以上的分类是理想情况,实际上,多孔固体(除分子筛外)的孔大小是多分散的,孔的形状也是多种多样的,因此,实验得到的滞后环总是某种混合的结果。但是上面的分类和分析对于认识滞后环与孔结构的关联无疑仍是很有益的。

滞后环也可根据其他原则来分类。例如 Everett^[95] 曾按出现滞后环的压力范围进行过分类。Gregg 和 Sing^[41] 曾引用了许多吸附滞后环的实例。

§ 9.15 平均孔半径和孔径分布

设多孔固体的比表面是 S (可用 BET 法测定), $1g$ 固体的孔体积是 V_p (可自 P_0 时

的吸附量和液体密度求出)。设固体的外表面与内表面相比可以忽略,也就是说比表面完全是内表面的贡献。又设孔都是两端开口的圆筒,而且半径均一。这样,很容易求得毛细孔的半径 r 和 1g 固体中所含这种毛细孔的总长度 L 的公式

$$r = 2V_p/S \quad (9.105)$$

和
$$L = S^2/4\pi V_p \quad (9.106)$$

例如我们曾制得一种硅胶^[92,93], 其 $S = 417\text{m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.98\text{cm}^3/\text{g}$ 。由上面的公式可得 $r = 47\text{\AA}$, $L = 1.4 \times 10^7\text{km}$! 这个 L 是我们一辈子也走不完的距离。由此可见,多孔吸附剂具有十分丰富的毛细孔,不可等闲视之。

但是实际的多孔吸附剂一般都具有多分散的孔,因此按上面算出的 r 和 L 实际上是某种平均值,故应分别以 \bar{r} 和 \bar{L} 代表之。现在来讨论 \bar{r} 和 \bar{L} 代表的物理意义。设孔是两端开口的圆筒,但孔的大小不一(即圆筒的半径不一),设将孔按半径分成许多组, L_i 代表 1g 固体中半径为 r_i 的孔的总长度,于是可得

$$V_p = \pi \sum r_i^2 L_i \quad (9.107)$$

和
$$S = 2\pi \sum r_i L_i \quad (9.108)$$

其中 Σ 是指对所有的组进行加和。由此可得 \bar{r} 和 \bar{L} 的公式

$$\bar{r} = \frac{\sum r_i^2 L_i}{\sum r_i L_i} \quad (9.109)$$

和

$$\bar{L} = \frac{(\sum r_i L_i)^2}{\sum r_i^2 L_i} \quad (9.110)$$

由此可知,按式(9.105)算出的 \bar{r} 是一种按面积平均的孔半径,而按(9.106)算出的 \bar{L} 是一种按体积平均的孔总长度。

但是在许多场合下(如催化反应),我们需要知道孔大小的分布。早在 1914 年 Anderson^[96] 就曾用 Kelvin 公式自吸附等温线数据估算过吸附剂的毛细管大小,得到了正确的数量级。利用毛细凝聚理论解释吸附现象,有可能计算多孔固体的孔径分布。假设吸附完全是毛细凝聚的结果,则与脱附支线上某一压力相应的吸附量是所有小于与此压力相应的 Kelvin 半径的孔被凝聚液体所充满的贡献。因此,利用 Kelvin 公式将压力转换为孔半径 r (在这里也就是 Kelvin 半径)后,即可将吸附等温线转换为小于 r 的孔体积 V 与孔半径 r 的关系曲线。在此曲线上任何一点的斜率 dV/dr 即为该 r 的孔的出现率。 $dV/dr \sim r$ 曲线即所谓的孔径分布曲线。这样计算孔径分布虽然简单,但因没有考虑吸附作用本身对吸附量的贡献,因此,所得结果在定量上并不正确。

Wheeler^[97,98] 同时考虑了毛细凝聚和多层吸附,将孔径分布的计算方法作了重要的改进。他假定在脱附支线上任何一点的吸附量是两部分的贡献之和;一是小于与此压力相应的半径的孔中充满的凝聚液体,二是大于此半径的孔的孔壁上有厚度为 t 的多分子吸附层。由于未被液体填充的孔的孔壁上有厚度为 t 的吸附层,因此, Kelvin 公式所涉及的半径并不是真正的孔半径,而是 $r - t$ 。此外,在计算中还要考虑到 t 是压力的函数。嗣后,Shull^[99], Barrett, Joyner 和 Halenda^[100], Cranston 和 Inkley^[101] 改进了计算方法,引进了从等温线末端 (P_0 附近)开始分段积分的方法。脱附时,要考虑吸附量的降低不仅是一部分孔中凝聚液体蒸发的结果,而且还有未被液体充满的孔中吸附层变薄的贡

献。但计算颇麻烦。Dollimore 和 Heal^[102] 提出了简化计算的步骤, 并利用 Halsey 公式(9.95)计算所需的 t 值。但现时更倾向于利用与多孔固体材料相近的非孔性固体的吸附等温线, 以求得不同压力下孔壁的 t 值。Roberts^[103] 进一步简化了计算方法。Brunauer 等^[104,105] 发展了一种在一定程度上不依赖于孔模型的所谓“无模型”法, 是近年来一个有意义的进展。

测定孔径分布时, 最好采用氮吸附等温线, 这样就可以将求孔径分布时得出的孔面积的累计值与 BET 的比表面数据比较, 以检验所得结果是否自相符合和可靠的程度。曾有人用氮吸附法和压汞法分别测定同一炭样的孔径分布, 结果是满意的^[100]; 此外, 用压汞法和氮吸附法测得的累计孔面积分别为 64.5 和 65.8 m²/g; 而 BET 法测得的比表面是 66.4 m²/g, 三者相符得很好。关于压汞法测定孔径分布, 有兴趣者可参看文献[106,107]。关于由气体吸附等温线计算固体孔径分布的细节, 可参考文献[6]。

虽然利用气体的吸附-脱附等温线计算多孔固体的孔径分布已成常规方法, 但此法存在不少问题。首先, 此法的基本假设是 Kelvin 公式可以应用于毛细孔中发生的凝聚-蒸发过程。前曾指出, 至少对于微孔, 这种应用并无充分的证据。在应用 Kelvin 公式时, 通常假设在毛细孔中的凝聚液体的表面张力和摩尔体积(或密度)与正常液体的一样; 并且液体能完全润湿孔壁, 即接触角 θ 为零度。但是, 这些假设在不同程度上都存在疑问。例如在大小和分子可以比拟的毛细孔中, “凝聚液体”的表面张力是否还有平常的意义和数值? 在毛细孔壁力的影响下, 液体的密度是否会改变? 关于液体与孔壁的接触角为零度通常是根据液体在粗毛细管中或在平表面上的结果推广而来, 至少对于微孔来说, 缺乏直接的实验证明。甚至 Kelvin 公式究竟应当用在脱附支线还是吸附支线上也还有争议^[101,108]。

为进行孔径分布的计算, 通常需对孔的几何形状作假设; 即使是用 Brunauer 等^[104,105] 所谓的“无模型法”, 其实也不是完全不依赖于模型的。一般无定形多孔固体, 如活性炭、硅胶、氧化铝等, 具有千姿百态、十分复杂的孔结构。通常使用的圆筒孔模型, 显然是一种高度理想化的假设。这种模型也完全没有考虑孔与孔之间的频繁的交切、沟通等等, 而这种交切、沟通所形成的网状结构可能使由脱附支线得出的孔径分布比实际的窄得多^[109,109]; 因此有人认为, 除非不存在这种网状结构, 否则孔径分布应由吸附支线来计算。

此外, 为求得计算孔径分布所需要的吸附层厚度, 通常假设非孔性固体上的吸附等温线可以应用在毛细孔壁上。这相当于假设孔壁的曲率对吸附层厚度没有影响。对于大孔, 这一假设可以成立。但是对于微孔和大小接近微孔的中孔, 孔壁的曲率很大, 显然这时孔壁的力场会重叠。也就是说, 这时吸附层厚度将是孔壁曲率的函数。在孔径分布的计算中也没有考虑孔壁的力场可能会引起液体弯月面半径的变化, 而 Derjaguin^[110] 认为由此而引起的校正项不能忽略。

最困难的是微孔的分析。因为微孔的吸附机构不是毛细凝聚, 故不能用上面说的吸附法进行分析。压汞法也不适用于微孔分析, 因为欲将汞压入微孔需要极高的压力, 实验极困难; 而且这样高的压力可能使孔结构破坏, 从而导致不正确的结果。现时唯一的方法可能是 Brunauer 等^[105,111] 提出的微孔分析法。在此法中, 通过非孔性固体上的吸附层厚度与 P/P_0 的关系, 将多孔固体的吸附等温线转换为吸附液体体积与吸附层厚度的关系曲线, 然后再进行分析。Dubinin^[112] 曾批评过这个方法的物理基础, Brunauer^[113] 作过

答辨。不管怎样,现时关于微孔的分析还是一个没有很好解决的问题。

孔径分布是多孔固体本身的性质,因此,采用不同气体的吸附等温线作孔径分布的测定比较可能是有意义的。这不仅能对孔径分布计算方法的可靠性作出评价,还可能对计算中涉及的种种假设是否恰当提供信息。

我们指出以上各点的用意,当然不是否定吸附法测定孔径分布已经取得的成就,而只是想强调孔径分布测定所面临的巨大困难。这种困难并不能单纯用数学处理上的改进来解决的。由于上面所说的这些原因,在阅读文献时应当注意: 不管所得的结果如何“合理”、“相符”,利用气体吸附法所得到的孔径分布只能是一种粗略的近似。

§ 9.16 分子筛

说到多孔性吸附剂,不能不提到分子筛。这是一种具有大小均匀、结构规则的结晶硅酸铝盐,也叫沸石,通式是 $M_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如果M是带一个电荷的正离子,则 $v = x$; 如果M是带两个电荷的正离子,则 $v = x/2$, 依此类推。自然界有许多这种类型的矿物,有的已可人工合成,其中最重要的是八面沸石和丝光沸石。

八面沸石的基本单元是规则的立方八面体或方钠石单元,它是由 24 个 SiO_4^{4-} 或 AlO_4^{5-} 的四面体构成的。这种方钠石单元连接的方式不同时形成两大类结构。如果以其四方形面互相连接,则得 A 型沸石,其 $y/x = 1$; 如果以其六角形面互相连接,则得 X 型或 Y 型沸石,前者的 $y/x = 1.25$, 后者的 $y/x = 1.5$ 至 3。图 9.26 是立方八面体笼胞按这两种方式的堆积。这两种结构都含有许多规则的大孔穴,这些孔穴又由许多较小的孔道相连。这种多孔结构造成了很大的内表面;例如 A 型沸石的比表面可达 $800\text{m}^2/\text{g}$, X 型的可达 $1030\text{m}^2/\text{g}$ 。沸石中的水很易通过加热去除,因此,可用作良好的干燥剂。最重要的是连接孔穴的孔道口的大小,它决定了可以出入的吸附分子的大小。这种能吸附某些分子,排斥另一些分子的能力是分子筛作用的基础,分子筛的名称即由此而来。

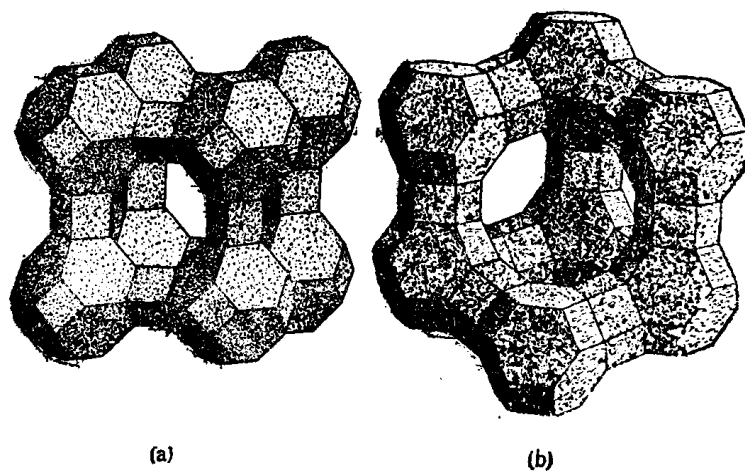
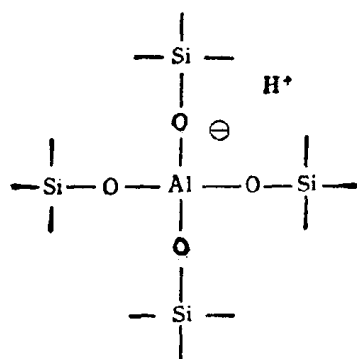


图 9.26 沸石骨架结构中方钠石单元或立方八面体的连接方式
(a) A 型沸石 (b) X 或 Y 型沸石

分子筛结构中的负电荷由一些阳离子来平衡。孔的有效直径就取决于这种阳离子的种类,正离子的大小控制了孔道口的大小。例如 A 型分子筛,若正离子是 K^+ ,则有效孔直

径是 3 Å;若是 Na⁺,则是 4 Å;若是 Ca²⁺,则是 5 Å. 这些阳离子可以通过离子交换而被置换。如果结构中过剩的负电荷由质子来平衡,就显强酸性,如



这种酸位就是发生正离子交换和催化作用的根源。

分子筛提供了一大类孔径大小均一的多孔吸附剂,它们对于气体的吸附有高度的选择性,是分离混合物的理想吸附剂,其吸附等温线几乎没有例外地属于第 I 类型^[114,115]。

气体吸附的热力学

这是一个既大又复杂的课题,而且至今仍是没有完全解决了的。例如吸附膜与气相之间没有精确的边界所引起的问题,固体表面附近膜的性质随离表面的距离而变化的问题以及用实验检验理论的困难等等,仍将是继续探讨和争论的题目。我们的目的只是引进一些可以自吸附数据得出的热力学参数,因此,这节内容只能算是一个引论,有兴趣者可进一步阅读有关专著^[14,25,30,116]。

§ 9.17 表面热力学特性函数的基本公式

虽然已有肯定的证据表明,即使发生的是物理吸附,固体也会发生一些变化^[117]。但一般来说,这种变化很小。因此,为使问题简化,通常仍可假设固体只是提供引起吸附的势场,而其本身的热力学性质并不因吸附分子而引起变化。也就是说,在物理吸附的情况下,可假设固体是惰性的。这意味着,吸附引起的任何变化都算在吸附膜的帐上。这样,针对整个体系导出的关系在这里将只用在吸附膜上,所不同的是以 $-\pi$ 代替 γ , 以符号 s 代表吸附膜,于是对单纯气体的吸附膜可得

$$dU^s = TdS^s - PdV^s - \pi dA + \mu dn^s \quad (9.111)$$

$$dH^s = TdS^s + V^s dP - \pi dA + \mu dn^s \quad (9.112)$$

$$dF^s = -S^s dT - PdV^s - \pi dA + \mu dn^s \quad (9.113)$$

和
$$dG^s = -S^s dT + V^s dP - \pi dA + \mu dn^s \quad (9.114)$$

其中 A 是吸附剂的表面积, n^s 是吸附气体的摩尔数。

上面的特性函数 dU^s , dH^s , dF^s 和 dG^s 的公式中,皆以 A 为独立变数。这种选择有时不很方便。例如对于固体我们就不能任意改变其面积,但却可以改变 π , 因此有时以 π 为独立变数更方便。能量皆是由广度和强度二因子所组成的,故每项中皆有二变数。这种

同在一项中出现的变数叫作共轭变数,如 P 和 V , T 和 S 等等。自 dU^s, dH^s 等的形式, 知若 x 是某一函数中的独立变数, 则于方程式的两边都加上(或减去) $d(xy)$ (y 是 x 的共轭变数), 就得到一个以 y 为独立变数的新函数, 其中 $x dy$ 的符号与 $y dx$ 的相反。此种变换叫 Legendre 变换。这样, 可得一套很有用的新函数

$$\begin{aligned} d\mathcal{U}^s &\equiv d(U^s + \pi A) \\ &= TdS^s - PdV^s + Ad\pi + \mu dn^s \end{aligned} \quad (9.115)$$

$$\begin{aligned} d\mathcal{H}^s &\equiv d(H^s + \pi A) \\ &= TdS^s + V^s dP + Ad\pi + \mu dn^s \end{aligned} \quad (9.116)$$

$$\begin{aligned} d\mathcal{F}^s &\equiv d(F^s + \pi A) \\ &= -S^s dT - PdV^s + Ad\pi + \mu dn^s \end{aligned} \quad (9.117)$$

和

$$d\mathcal{G}^s \equiv d(G^s + \pi A) = -S^s dT + V^s dP + Ad\pi + \mu dn^s \quad (9.118)$$

§ 9.18 吸 附 熵

由式(9.114)可得

$$d\mu = -\bar{s}^s + \bar{v}^s dP - \left(\frac{\partial \pi}{\partial n^s}\right)_{P,T,A} dA + \left(\frac{\partial \mu}{\partial n^s}\right)_{P,T,A} dn^s \quad (9.119)$$

其中

$$\bar{s}^s = \left(\frac{\partial S^s}{\partial n^s}\right)_{P,T,A}; \quad \bar{v}^s = \left(\frac{\partial V^s}{\partial n^s}\right)_{P,T,A} \quad (9.120)$$

由不同温度的实验等温线, 可得固定 n^s 和 A 时 (即固定 Γ^s) P 随 T 的变化 (即等量线)。 $dn^s = 0$ 和 $dA = 0$ 时, 式(9.119)成

$$d\mu = -\bar{s}^s dT + \bar{v}^s dP \quad (9.121)$$

对于与吸附相成平衡的气体, 可得

$$d\mu = -s^g dT + v^g dP \quad (9.122)$$

其中符号 g 是指气体的。自式(9.121)和(9.122)可得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n^s,A} = \frac{s^g - \bar{s}^s}{v^g - \bar{v}^s} \quad (9.123)$$

因 $\bar{v}^s \ll v^g$, 并假定气体是理想的, 上式即成

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n^s,A} = \frac{s^g - \bar{s}^s}{RT} \quad (9.124)$$

由此可知, 自等量线可得 $s^g - \bar{s}^s$ 量。

s^g 是某特定温度和压力下气体的摩尔熵。通常为了方便, 可求得 \bar{s}^s 与某参考状态下的气体摩尔熵 (同一温度) 之差。若将参考状态选定为单位压力, $s^{g'}$ 是此时的气体摩尔熵, 则可得

$$s^{g'} - \bar{s}^s = (s^g - \bar{s}^s) + R \ln P \quad (9.125)$$

如果选择温度 T 时的纯液体为参考状态, 并以 $s^{l'}$ 代表此时的摩尔熵, 则得

$$s^{l'} - \bar{s}^s = (s^g - \bar{s}^s) + R \ln \frac{P}{P_0} - \frac{\Delta_c H}{T} \quad (9.126)$$

式中 $\Delta_s H$ 是吸附物的摩尔蒸发热, P_0 是饱和蒸气压, 温度都是 T . 不管标准状态如何选择, 自式(9.124)可得吸附气体的微分摩尔熵 s^s .

现在推导求吸附气体摩尔熵 s^s 的关系式. 在固定强度变数的条件下积分式(9.118), 得

$$\mathcal{G}^s = \mu n^s \quad (9.127)$$

微分之, 得

$$d\mathcal{G}^s = \mu dn^s + n^s d\mu \quad (9.128)$$

将式(9.128)与(9.118)结合, 即得

$$d\mu = -s^s dT + v^s dP + \frac{A}{n^s} d\pi \quad (9.129)$$

其中 $s^s = S^s/n^s$, $v^s = V^s/n^s$. 自式(9.122)和(9.129), 在固定 π 的条件下 ($d\pi = 0$), 可得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\pi = \frac{s^g - s^s}{v^g - v^s} \quad (9.130)$$

因 $v^s \ll v^g$, 故可略去 v^s , 并假设气体是理想的, 于是可得

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\pi = \frac{s^g - s^s}{RT} \quad (9.131)$$

应用此式时, 必须先由吸附等温线数据计算 π [借助于式(9.3)], 然后再由不同温度下的 π - P 曲线得出 $(\partial \ln P / \partial T)_\pi$, 才能得到 $s^g - s^s$. 顺便指出, 在固定温度时, 将式(9.122)和(9.129)结合, 可得

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_T = \Gamma^s (v^g - v^s) \quad (9.132)$$

其中 $\Gamma^s = n^s/A$. 因 $v^g \gg v^s$, 并假定气体是理想的, 上式即可化为式(9.3)

$$\pi = RT \int_{P=0}^P \Gamma^s d \ln P \quad (9.3)$$

显然, 用类似于式(9.125)和(9.126)的关系, 可得 $(s^{g'} - s^s)$ 和 $(s^{l'} - s^s)$. s^s 和 s^g 的意义是不同的, 这在下节中还要提到.

§ 9.19 吸 附 热

Everett^[116] 曾分析过各种吸附热. 由实验得到的吸附热取决于吸附是在什么条件下进行的. 若一个干净表面在等温条件下吸附 n^s 摩尔气体释出的热是 $-Q$, 则微分吸附热 q 可定义为

$$q = -dQ/dn^s \quad (9.133)$$

由式(9.124)和(9.131)可得两种微分吸附热, 即

$$-\Delta_s \bar{H} = q_{st} = T(s^g - s^s) \quad (9.134)$$

和

$$-\Delta_s \mathcal{H} = T(s^g - s^s) \quad (9.135)$$

于是可得

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{T^s} = \frac{q_{st}}{RT^2} = -\frac{\Delta_s \bar{H}}{RT^2} \quad (9.136)$$

和
$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\pi = -\frac{\Delta_s \mathcal{H}}{RT^2} \quad (9.137)$$

式(9.136)和(9.137)通常都叫作 Clapeyron-Clausius 公式。 q_{st} 叫作等量吸附热，自式(9.133)可知对于放热的吸附过程将其取作正的是方便的。 $\Delta_s \mathcal{H}$ 可叫作平衡吸附热。

现在略谈平衡吸附热这一名称的由来。前曾指出过 s^s 和 \bar{s}^s 是不同的。各种微分熵 $(\partial S^s / \partial n^s)$ 可根据将吸附物加到表面上时(即吸附)究竟固定的是什么性质来定义。如果所有的强度性质(T, P 和 π)都保持恒定,则对于一组分体系而言,微分熵就是摩尔熵,即 $(\partial S^s / \partial n^s)_{T,P,\pi} = S^s / n^s = s^s$ 。在这样的过程中,由于固定了强度性质,平衡位置始终保持不变,例如在熔化和蒸发过程中那样。因 $\Delta_s \mathcal{H}$ 通过(9.135)与 s^s 相联系,这就是为什么将其叫作平衡吸附热的原因。但若将吸附物加到表面上时,固定的是 A 而不是 π , 则就得到式(9.120)的微分熵 \bar{s}^s 。

由式(9.134)和(9.135)知

$$\Delta_s \mathcal{H} = \Delta_s \bar{H} + T(s^s - \bar{s}^s) \quad (9.138)$$

又若固定 n^s, A 和 P , 由式(9.121)和(9.129)可得

$$-\bar{s}^s dT = -s^s dT + \frac{A}{n^s} d\pi_{P,A,s^s} \quad (9.139)$$

因 $A/n^s = 1/\Gamma^s$, 上式成

$$s^s - \bar{s}^s = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{P,\Gamma^s} / \Gamma^s \quad (9.140)$$

结合式(9.138)和(9.140)可得 $\Delta_s \mathcal{H}$ 和 $\Delta_s H$ 的关系

$$\Delta_s \mathcal{H} = \Delta_s \bar{H} + \frac{T}{\Gamma^s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{P,\Gamma^s} \quad (9.141)$$

这两种吸附热可表示为

$$\Delta_s \mathcal{H} = \mathcal{H}^s - H^s \quad (9.142)$$

和

$$\Delta_s \bar{H} = \bar{H}^s - H^s \quad (9.143)$$

其中 H^s 是气体的摩尔热焓。又自式(9.116)知

$$n^s \mathcal{H}^s = U^s + PV^s + \pi A \quad (9.144)$$

和

$$\bar{H}^s = (\partial H^s / \partial n^s)_{T,P,A} \quad (9.145)$$

其中 $H^s = U^s + PV^s$ 。热焓与 Gibbs 自由能的关系是

$$G^s = H^s - TS^s \quad (9.146)$$

和

$$\mathcal{G}^s = \mathcal{H}^s - TS^s \quad (9.147)$$

另一种经常遇到的吸附热是微分吸附热, q_d , 其意义可得出如下: 固定 A 时, 由热力学第一定律知

$$dQ = dU + PdV \quad (9.148)$$

对于等温吸附, 若固定 V^s 和 V^g , 则

$$dQ_{V^s, V^g, A} = dU^s + dU^g \quad (9.149)$$

因 $U^g = n^g U^g$ 和 $dn^g = -dn^s$, 由式(9.149)和(9.133)可得

$$q_{V^s, V^g, A} = U^g - \bar{U}^s = -\Delta_s \bar{U} = q_d \quad (9.150)$$

对于理想气体, 可得近似关系

$$q_d = q_{st} - RT \quad (9.151)$$

现在略谈各种吸附热的来源。\$\Delta_s \mathcal{A}\$ 类似于饱和蒸气压下蒸气的液化热；式(9.131)中的 \$s^g - s^l\$ 类似于摩尔汽化熵。\$\Delta_s \mathcal{A}\$ 不能用量热法测定，而需利用式(9.137)从吸附数据求出。但计算时首先需通过 Gibbs 公式的积分式(9.3)自吸附等温线数据求出 \$\pi-p\$ 关系。至于 \$q_d\$，可以用量热法测定。但应指出，量热法测出的热量并不严格地等于 \$-\Delta_s \bar{U}\$，因为吸附实验中虽可保持 \$V^g\$ 和 \$A\$ 固定，但却不能保持 \$V^l\$ 不变，不过这种变化通常可以忽略。有了 \$q_d\$ 即可利用式(9.151)求 \$q_{st}\$。另一方面，只要测定了不同温度时的吸附等温线，也可以利用式(9.136)计算 \$q_{st}\$。

§ 9.20 实验和理论比较

前曾强调，一个温度下的吸附数据与理论等温式的相符，不足以说明理论模型一定是正确的。但若研究吸附与温度的关系，就可以计算吸附熵和吸附热，并将其与理论模型的预示比较，进一步检验理论模型的正确性。Kemball^[116] 早期曾比较过许多实验和理论的吸附熵。但应指出，即使如此也不能保证得出肯定的结论。

de Boer 和 Kruyer^[17] 曾对一些体系的微分吸附熵的实验值和理论值作过比较，理论值是分别根据定位的和流动的两种模型算出的。对于定位膜，假定吸附时分子内部的转动和振动不变，而平行和垂直于表面的振动对熵无贡献。1 mol 气体形成定位吸附膜所产生的微分熵变是

$$\bar{s}_{构型}^s - s_{平动}^g \quad (9.152)$$

\$s_{平动}^g\$ 是气体的摩尔平动熵，\$\bar{s}_{构型}^s\$ 是吸附分子的微分摩尔构型熵。对于流动膜，假定吸附熵完全是平动熵的损失引起的，也就是

$$\bar{s}_{平动}^s - s_{平动}^g \quad (9.153)$$

\$\bar{s}_{平动}^s\$ 是二维理想气的微分摩尔平动熵。\$\bar{s}_{构型}^s\$，\$\bar{s}_{平动}^s\$ 和 \$s_{平动}^g\$ 都可以从理论上计算出来。

为了便于比较实验和理论的微分吸附熵，需选定气体和吸附膜的标准状态，然后再比较标准熵。对于气体，以 1atm 作为标准压力。对于定位膜和流动膜 de Boer 选择了不同的标准状态。

对于理想气体，标准值 \$s_{平动}^g\$ 可以用 Sackur-Tetrode 公式(可参考文献[18,119])计算。微分摩尔熵 \$\bar{s}_{构型}^s\$ 可由下式得出

$$\bar{s}_{构型}^s = -R \frac{\theta}{1-\theta} \quad (9.154)$$

定位膜的标准状态选为 \$\theta = 1/2\$，于是 \$\bar{s}_{构型}^s = 0\$。自式(9.152)可知标准微分摩尔吸附熵是 \$-s_{平动}^g\$。对于流动膜，表面的标准状态取为 \$a = a^0 = 4.08T \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{分子}\$。这相当于选择与温度无关的标准表面压 \$\pi^0 (=kT/a^0)\$ 为 0.338mN/m，这一选择是根据吸附分子的平均距离(假定是二维理想膜)等于 0°C 和 1atm 时气体分子的平均距离而来的。这样的选择自然是相当任意的，但却已被广泛采用。好在标准状态的选择并不影响实验和理论熵值的比较。相当于这个标准状态覆盖度的单分子膜的摩尔平动熵 \$s_{平动}^g\$ 可用二维的类似于 Sackur-Tetrode 的公式计算。这样，微分熵 \$\bar{s}_{平动}^s\$ 就可以由 \$\bar{s}_{平动}^s = s_{平动}^g - R\$ 的关系求出^[120]。

相应于特定的 θ 和 a (面积/分子) 的微分吸附熵 $\Delta_s \bar{s}$ 可用式(9.124)和(9.125)自实验等温线得出, 但需转换为分别相应于流动膜和定位膜模型的标准值 $\Delta_s \bar{s}_{\text{流动}}^{\circ}$ 和 $\Delta_s \bar{s}_{\text{定位}}^{\circ}$. 于是

$$\Delta_s \bar{s}_{\text{流动}}^{\circ} = \Delta_s \bar{s} + R \ln(a^{\circ}/a) \quad (9.155)$$

和

$$\Delta_s \bar{s}_{\text{定位}}^{\circ} = \Delta_s \bar{s} + R \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (9.156)$$

$R \ln(a^{\circ}/a)$ 和 $R \ln[\theta/(1-\theta)]$ 分别是覆盖度相当于 a 和 θ 时的 \bar{s}° 与两种标准状态(即流动膜时的 a° 和定位膜时的 $\theta = 1/2$) 时的值之差. 应用式(9.155)和(9.156)时, 需知吸附剂的表面积, 通常可采用 BET 的比表面. 由此二式给出的标准微分吸附熵应与覆盖度无关, 并可分别与两种模型的理论值比较. de Boer 和 Kruyer 用此法检验了许多体系. 例如氮在木炭上的吸附, 在温度为 215K 时算出的熵与流动模型的理论值相符较好. 也就是说, $\Delta_s \bar{s}_{\text{流动}}^{\circ}$ 与 $(\bar{s}_{\text{流动}}^{\circ} - \bar{s}_{\text{流动}}^{\circ})$ 的相符程度比 $\Delta_s \bar{s}_{\text{定位}}^{\circ}$ 与 $-\bar{s}_{\text{流动}}^{\circ}$ 的好. 因此从熵来看这种吸附膜更像理想流动单分子膜, 而不像定位单分子膜. 但是, 实验的熵实际上比完全失去一个平动自由度的计算值小些. 这意味着与表面垂直的平动自由度变为微弱的振动. 另一方面, 83.7K 的结果虽仍表明接近流动模型, 但熵的降低比自失去一个平动自由度的计算值大, 表明与表面平行的二维平动本身受到限制. Kemball^[121] 和 Greig^[122, 123] 等曾研究过苯在一些氧化物上的吸附熵. Everett^[120] 曾指出很可能假定振动熵为零的模型并不近似于真实的膜, 如果在定位模型中考虑了垂直和平行于表面的振动, 可望实验和理论熵值的相符程度会得到改善. 总的来说, 对吸附熵的分析虽能给出有关膜的一些信息, 但并不一定能得出不含糊的真实图象.

关于吸附熵和吸附热随覆盖度的变化也是很有意义的^[124-126]. Hill, Emmett 和 Joyner^[124] 曾根据 BET 模型讨论了熵曲线的一般形式. 如果吸附分子与表面结合较强, 即 BET 常数 C 大时, 可预期在 $V = V_m$ 时 s° 有最低点. 在覆盖度低时熵的下降主要是构型熵随表面浓度而变化的结果, 而 $V > V_m$ 时 s° 的增加是多层吸附的反映.

根据 BET 模型, 在第二, 三... 等层开始发展之前第一层即已基本完成的情况下(即 BET 的常数 C 大时), 微分吸附热(量热的或等量的)应自起始的固定值下降, 直到在

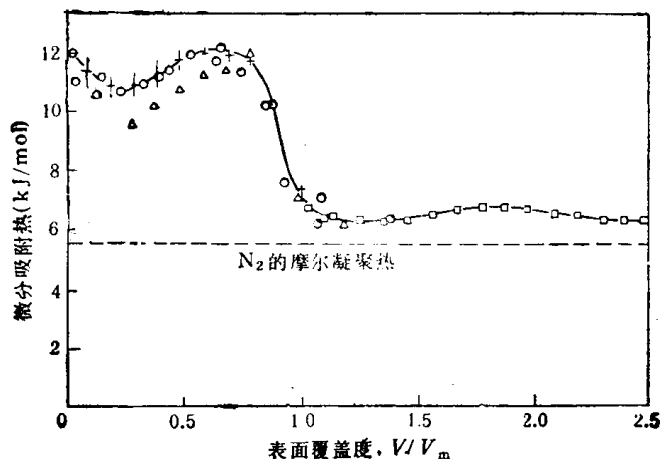


图 9.27 氮在 Graphon 上的微分吸附热^[124]
 ○和● 量热法测定结果 + 等量吸附热 (78.2—90.2K)
 ▲ 等量吸附热 (65.3—90.8K) □ 等量吸附热 (68.3—98.2K)

$V \approx V_m$ 时接近液化热,以后保持恒定。图 9-27 是氮在石墨化炭黑上的吸附热^[126]。当覆盖度很低时吸附热的下降可能是由于表面的不均匀性,随后的上升是由于膜中分子的侧面相互作用,这两种效应在 BET 理论中都未考虑到。但是,在单分子层吸附接近完成的一段吸附热迅速下降,以后又变得恒定,而且接近于氮的液化热,这些都与 BET 理论的预期一致。由此可见,吸附热力学的研究虽然未必能对吸附膜的性质给出肯定的结论,但在检验吸附理论模型是否正确时,仍能提供有用的信息。

混合气体的吸附

虽然实际遇到的气体吸附问题几乎总是混合气体的,但绝大多数的研究是关于纯气体的。这是因为混合气体的吸附十分复杂,理论处理极为困难。从实验的角度看,混合吸附的可靠数据不易取得,因为除需要测定各气体的平衡分压外,还涉及为保证达到平衡的各种实验要求,如气体的均匀混合等等。但从积极的方面看,除了实际的需要外,混合吸附的研究可以提供不同分子在表面上相互作用的信息,为进一步改进吸附理论准备条件。

现时关于混合气体吸附的理论大致可归为两类。一类是将纯气体的吸附理论推广到混合气体吸附上,通常可得出混合吸附的公式,式中全部或至少部分参数可由纯气体的吸附数据求出,便于应用。缺点是纯气体的吸附理论若与实验不符,则自然不能设想这种推广能够成功。另一类是热力学方法。原则上说,这类方法不涉及吸附机构的细节,应能有较好的结果。但实际上为使问题能够具体处理,常常将吸附相当作理想溶液来处理。这种做法显然不可能是普遍正确的。这方面的研究才刚开始,许多问题还没有解决,是值得我们下一番功夫研究的领域。

§ 9.21 混合饱和蒸气的吸附

Tryhorn 和 Wyatt^[127] 曾对二元饱和蒸气混合物在炭上的吸附进行过一系列研究。他们发现吸附过程有三个阶段,图 9.28 是炭对丙酮-苯混合蒸气的吸附结果。第一阶段是通过原点的两条直线,这时丙酮和苯以一定的比例被吸附,此比例与分子达到表面的速度之比相符。这一过程持续几个小时,然后突然中断。在第二阶段中,吸附相成分发生变化,丙酮的吸附减少,而苯的吸附增加,但总吸附量几乎不变。这一阶段可持续几天,然后又突然中断。在第三阶段中,两种组分的吸附又继续缓慢地按比例增加,故又得两条直线,但直线的斜率与第一阶段的不同。这一过程可长达数星期。

Tryhorn 和 Wyatt 认为第一阶段的吸附是以蒸气的形式进行的;第二阶段是吸附的蒸气凝聚为液体的过程,开始时液体的成分与吸附的蒸气一样,但为与蒸气相维持平衡,液体的成分必须改变;第三阶段是炭粒间空间发生毛细凝聚的过程,最后达到液相的成分。但 Brunauer^[10] 指出另一种可能的解释,大意如下:因为较轻的分子向孔中的扩散较快,故开始时吸附较多;但较重的分子有较大的吸附热,故一般在平衡时应有较大的吸附量。这可以说明开始时被吸附的轻(丙酮)重(苯)分子之比为什么较吸附结束时的大。若分子较大,而压力又不很低时,分子通过扩散进出毛细孔是很慢的过程。这至少是上述

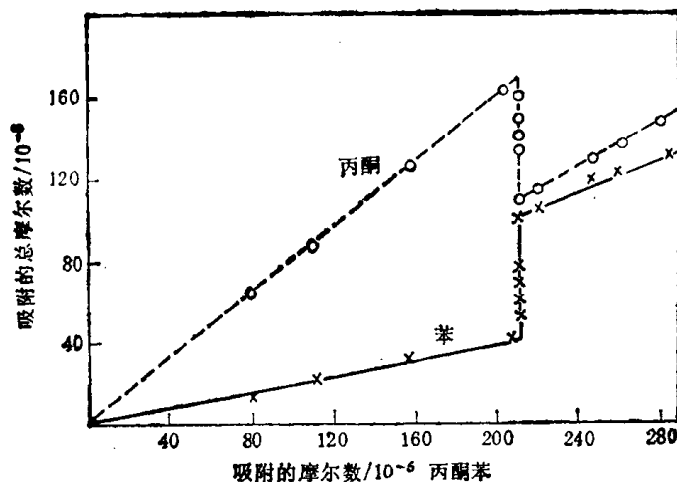


图 9.28 丙酮和苯的饱和蒸气混合物在炭上的吸附^[127]
 (与饱和蒸气混合物成平衡的起始液体混合物含 55.2% 丙酮)

结果的部分原因。Tryhorn 和 Wyatt 的实验是很著名的，但奇怪的是半个多世纪来似还未认真重复过，值得用精密的测量技术重新研究。

固体对二元饱和蒸气混合物的吸附与自二元液体混合物（与该二元饱和混合蒸气成平衡的）中的吸附很相似。唯一的不同处是自气相吸附时存在固-液和液-气两个界面，而自液相吸附时只有固-液一个界面。如果气-液界面的吸附可以忽略（这一点未必总是如此），则两者应得同样结果。这个问题在 § 10.2 中还要提到。

§ 9.22 Langmuir 型的混合吸附公式

首先将 Langmuir 的理想定位单分子层吸附模型推广到混合吸附的是 Butler 和 Ockrent^[128]，但他们研究的是混合溶液的吸附。Markham 和 Benton^[129] 则首次从 Langmuir 模型研究混合气体的吸附。

令 θ_1 和 θ_2 分别代表气体 1 和 2 在分压分别为 P_1 和 P_2 时表面为 1 和 2 所覆盖的分数。气体 1 和 2 的凝聚速度分别为

$$\left. \begin{aligned} u_{s,1} &= \alpha_1 P_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \\ u_{s,2} &= \alpha_2 P_2 (1 - \theta_1 - \theta_2) \end{aligned} \right\} \quad (9.157)$$

其中 α_1 和 α_2 是常数。自表面的蒸发速度是

$$\left. \begin{aligned} u_{d,1} &= \nu_1 \theta_1 \\ u_{d,2} &= \nu_2 \theta_2 \end{aligned} \right\} \quad (9.158)$$

其中 ν_1 和 ν_2 分别是 $\theta_1 = 1$ 和 $\theta_2 = 1$ 时 1 和 2 的蒸发速度。平衡时 $u_{s,1} = u_{d,1}$ 和 $u_{s,2} = u_{d,2}$ 。于是可得

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 \theta_1 &= \alpha_1 P_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \\ \nu_2 \theta_2 &= \alpha_2 P_2 (1 - \theta_1 - \theta_2) \end{aligned} \right\} \quad (9.159)$$

令 $b_1 = \alpha_1 / \nu_1$, $b_2 = \alpha_2 / \nu_2$, 可得

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= b_1 P_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \\ \theta_2 &= b_2 P_2 (1 - \theta_1 - \theta_2) \end{aligned} \right\} \quad (9.160)$$

解此联立方程,可得

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 = V_1/V_{1,m} &= \frac{b_1 P_1}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_2} \\ \theta_2 = V_2/V_{2,m} &= \frac{b_2 P_2}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_2} \end{aligned} \right\} \quad (9.161)$$

其中 b_1 和 b_2 , $V_{1,m}$ 和 $V_{2,m}$ 分别是单纯 1 和 2 的 Langmuir 公式中的吸附系数和单分子层饱和吸附量。因此只要单纯气体的吸附数据符合 Langmuir 公式,即可根据求得的常数计算混合气体的吸附。

对于 i 种气体的混合物,很易得到下述更普遍的公式

$$\theta_i = V_i/V_{i,m} = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (9.162)$$

总覆盖度是

$$\Theta = \sum_i \theta_i = \sum_i (V_i/V_{i,m}) = \frac{\sum_i b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (9.163)$$

自式(9.161)或(9.162),可得

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{1,m} b_1 P_1}{V_{2,m} b_2 P_2} \quad (9.164)$$

也就是说,如果 Langmuir 型的混合吸附公式可以应用,则以任何两种气体的 V 之比对相应的 P 之比作图,应得一通过原点的直线,其斜率应为相应的 $V_m b$ 之比。

但前曾指出过,对于物理吸附,真正的单分子层吸附是罕见的。因此虽有一些例子可以应用式(9.161)^[44],但细心考察即可发现此种应用往往是形式的。例如,活性炭对许多气体的吸附可以用 Langmuir 公式表示,有时对混合气体的吸附也可应用 Langmuir 型的混合吸附公式。但由于活性炭的多孔结构和表面不均匀性,实际的吸附过程与 Langmuir 的模型不符。不过,对于化学吸附和复相催化反应,由于吸附和反应都发生在单分子层中,因此,Langmuir 型的混合吸附公式有着广泛的应用。

§ 9.23 BET 型的混合吸附公式

由于 BET 理论在解释物理吸附上取得的成就,一个自然的想法是能否将此理论推广到混合气体的吸附中去。最早实现这一想法的是 Hill^[30]。他假设混合吸附层具有液体混合物的蒸发-凝聚性质,并将溶液成分-蒸气分压的关系与吸附相成分-平衡分压关系相联系,从而导出 BET 型的混合吸附公式。与实验比较的结果表明,理论取得一定的成功,但并不理想^[31,132]。此外,由于得出的公式相当复杂,使用时除了需要单纯气体的 BET 参数外,还需要溶液的蒸气压数据,因此未得广泛应用。嗣后,Bussey^[133] 假定混合吸附层是理想溶液,用统计力学方法导出了较简单的 BET 型混合吸附公式。对于两种气体的混合吸附,可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_1}{V_{1,m}} &= \frac{\bar{i}X_1[1 + (\tau_1 - 1)(1 - Y)]}{(1 - Y)[1 + (\bar{i} - 1)Y]} \\ \frac{V_2}{V_{2,m}} &= \frac{\bar{i}X_2[1 + (\tau_2 - 1)(1 - Y)]}{(1 - Y)[1 + (\bar{i} - 1)Y]} \end{aligned} \right\} \quad (9.165)$$

式中 $X_1 = P_1/P_{1,0}$, $X_2 = P_2/P_{2,0}$ ($P_{1,0}$ 和 $P_{2,0}$ 分别是 1 和 2 的饱和蒸气压); Y , \bar{i} , τ_1 和 τ_2 都是无因次参数, 都可自 X_1, X_2 和单纯气体吸附的 BET 常数 C_1 和 C_2 求出:

$$Y = X_1 + X_2 \quad (9.166)$$

$$\bar{i} = (C_1X_1 + C_2X_2)/Y \quad (9.167)$$

$$\tau_1 = C_1/\bar{i} \text{ 和 } \tau_2 = C_2/\bar{i} \quad (9.168)$$

式(9.165)的优点是简单, 计算时只需要单纯气体的 BET 常数, 缺点是理想吸附溶液的假设显然不会是普遍适用的. 与实验的比较, 成败参半^[133,134].

我们曾从另一不同角度出发, 即根据液体互不混溶(也就是说, 体系是极不理想的)的条件, 导出了很简单的 BET 型混合吸附公式^[135,136], 并将其推广应用于某些互溶液体的混合蒸气吸附中^[136-139].

首先处理两种分子的混合吸附. 设第一层中两种分子同时被吸附, 各占一部分表面; 但第二层及以后各层的吸附则受到两种液体不相混溶的限制, 即分子 A 只能吸附在已被吸附了的分子 A 上, 分子 B 只能吸附在已被吸附了的分子 B 上. 公式的推导仍采用 BET 的动力学方法(§ 9.8), 但在这里需分别列出对应于 A 和 B 的关系式. 根据上面的假设, 可知吸附剂的总面积是

$$A = s_0 + \sum_{i=1}^{\infty} (s_{i,A} + s_{i,B}) \quad (9.169)$$

以及

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_A}{V_{A,m}} &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i s_{i,A}}{s_0 + \sum_{i=1}^{\infty} (s_{i,A} + s_{i,B})} \\ \frac{V_B}{V_{B,m}} &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i s_{i,B}}{s_0 + \sum_{i=1}^{\infty} (s_{i,A} + s_{i,B})} \end{aligned} \right\} \quad (9.170)$$

式(9.169)和(9.170)中各符号的意义可参看 § 9.8. 采用推导 BET 公式时类似的步骤和规定, 最后可得出 BET 型的二元混合气体吸附公式

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_A}{V_{A,m}} &= \frac{C_A x_A / (1 - x_A)^2}{1 + \frac{C_A x_A}{1 - x_A} + \frac{C_B x_B}{1 - x_B}} \\ \frac{V_B}{V_{B,m}} &= \frac{C_B x_B / (1 - x_B)^2}{1 + \frac{C_A x_A}{1 - x_A} + \frac{C_B x_B}{1 - x_B}} \end{aligned} \right\} \quad (9.171)$$

其中 x_A 和 x_B 分别是 A 和 B 的相对压力, 即 $x_A = P_A/P_{A,0}$ 和 $x_B = P_B/P_{B,0}$. 式(9.171)有两个重要的极限情形. 当只有一种气体时, 式(9.171)还原为 BET 二常数公式. 当 x_A

和 x_B 都远小于 1 时, 式(9.171)可化为 Langmuir 型的混合气体吸附公式。以上是平表面, 即吸附层数是 ∞ 的结果。若吸附层数是受到限制的, 假定对 A 只能吸附 n_A 层, 对 B 只能吸附 n_B 层, 于是可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_A}{V_{A,m}} &= \frac{C_A x_A}{(1-x_A)^2} \frac{1 - (n_A + 1)x_A^{n_A+1} + n_A x_A^{n_A+1}}{\left(1 + C_A \frac{x_A - x_A^{n_A+1}}{1-x_A} + C_B \frac{x_B - x_B^{n_B+1}}{1-x_B}\right)} \\ \frac{V_B}{V_{B,m}} &= \frac{C_B x_B}{(1-x_B)^2} \frac{1 - (n_B + 1)x_B^{n_B+1} + n_B x_B^{n_B+1}}{\left(1 + C_A \frac{x_A - x_A^{n_A+1}}{1-x_A} + C_B \frac{x_B - x_B^{n_B+1}}{1-x_B}\right)} \end{aligned} \right\} \quad (9.172)$$

当 $n_A = n_B = 1$ 时, 式(9.172)可化为 Langmuir 型混合吸附公式。当 $n_A = n_B = \infty$ 时, 式(9.172)即成式(9.171)。

将上面的结果推广到两种以上的气体混合物并无困难。设有 n 种气体同时吸附, 则相应于式(9.171)可得

$$\frac{V_j}{V_{j,m}} = \frac{C_j x_j / (1-x_j)^2}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{C_i x_i}{1-x_i}} \quad (9.173)$$

相应于式(9.172)则得

$$\frac{V_j}{V_{j,m}} = \frac{C_j x_j}{(1-x_j)^2} \frac{1 - (n_j + 1)x_j^{n_j+1} + n_j x_j^{n_j+1}}{\left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{x_i - x_i^{n_i+1}}{1-x_i}\right)} \quad (9.174)$$

上两式中的符号 j 是指第 1 至第 n 种气体中的任何一种。

式(9.171)至(9.174)皆指示, 自混合气体中吸附任何一种气体都要比自相对分压相同的该种气体单独存在时的少。这是各种气体争夺表面吸附位的自然结果。

严格考验上述理论是否正确, 应当选择互不混溶液体的蒸气混合物进行吸附实验。但这方面缺乏可资利用的数据。另一方面, 将上述理论结果推广应用于完全混溶液体的混合蒸气的吸附也是一种很吸引人的想法。我们^[137]采用 Perfetti 和 Wightman^[140] 的实验数据来检验这种推广的可行性, 体系是吸附剂 Cab-O-Sil (一种商品 SiO_2), 在 30°C 时吸附苯、环己烷和乙醇的二元蒸气混合物。如果上面的理论结果可以应用, 则自式(9.171)即得

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_{A,m} C_A x_A (1-x_B)^2}{V_{B,m} C_B x_B (1-x_A)^2} \quad (9.175)$$

故以 V_A/V_B 对 $[x_A(1-x_B)^2]/[x_B(1-x_A)^2]$ 作图, 应得一通过原点的直线, 直线的斜率应是 $V_{A,m} C_A / V_{B,m} C_B$ 。或者, 以 $\lg(V_A/V_B)$ 对 $\lg[x_A(1-x_B)^2/x_B(1-x_A)^2]$ 作图, 也应得一直线, 但此直线的斜率应是 1, 截距是 $\lg(V_{A,m} C_A / V_{B,m} C_B)$ 。图 9.29 是按后一方式作图的结果, 图中直线是由单纯气体的 BET 常数算出的, 点是实验值。由图可见, 对于苯-乙醇, 理论与实验符合颇佳; 但对苯-环己烷, 出现了明显的偏离。事实上, 对后一体系, 各蒸气的吸附竟比自单纯气体中吸附时的还高, 显然上述理论不适用于这个体系。出现这一现象主要是因为理论没有考虑不同分子在吸附层中的相互作用。

上面的结果表明, 理论与实验有时相符有时不符。问题是为何如此。根据 BET 的

模型，我们得出了一种粗略的定性指标以判断理论应用好坏的程度，可以解释所得的结果。

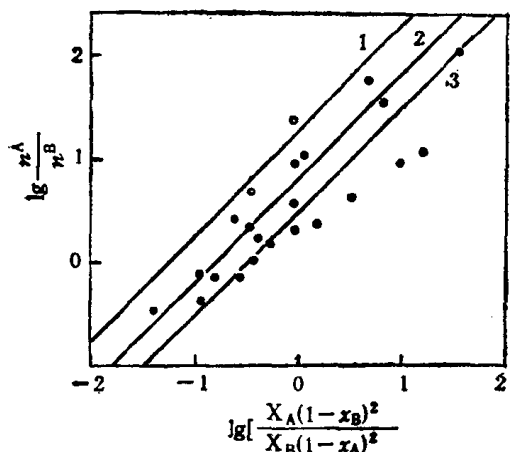


图 9.29 混合蒸气在 Cab-O-Sil 上的吸附^[137]

1(○), 乙醇 (A)-环己烷 (B)

2(⊙), 乙醇 (A)-苯 (B)

3(●), 苯 (A)-环己烷 (B)

【点是实验值，直线是式(9.171)和(9.175)的计算结果】

理论的应用是否能成功取决于各单纯气体的 BET 常数 C 值的大小。 C 值越大，理论成功的可能性越大。因为 C 越大表示第一层的吸附越重要，第二层和以后各层的影响越小；也就是说，此时理论对第二层和以后各层所作的假设与事实的出入关系不大。在业经检验的各体系中，这一定性结论都得到了证实^[136-139]。在上面的例子中，苯、环己烷和乙醇在 Cab-O-Sil 上的 BET 常数 C 的值分别是 9.50, 4.61 和 35.8，结果式 (9.171) 的计算值与苯-乙醇的实验符合很好，与环己烷-乙醇的实验定性相符，但与苯-环己烷的实验定性不符。这与自 C 值大小的预示一致。

总的来说，假设吸附相是理想溶液的或是完全不理想(即完全不混溶)的，是两种极端的模型，实际体系应介于两者之间。进一步的处理需要引进分子间相互作用的贡献和表面不均匀性的影响。但这样做的困难是将使理论变得十分复杂，甚至不能得出有实用价值的结果。因此如何巧妙地结合进这两个影响因子，而仍保持理论结果的相对简洁性，是值得研究的课题。

§ 9.24 理想吸附溶液的理论

Myers 和 Prausnitz^[141] 根据混合吸附相是理想溶液的假设，提出了只需要单纯气体吸附等温线数据即可计算混合气体吸附的热力学方法，即所谓的理想吸附溶液理论。

对于理想的吸附相溶液，在任何温度 (T)、表面压 (π) 和表面成分 (x_i) 时，各组分的表面活度系数皆等于 1。即恒温时下式成立

$$P y_i = P_i^*(\pi) x_i \quad (9.176)$$

式中 P 是气相的总压力， y_i 是 i 组分在气相中的摩尔分数， $P_i^*(\pi)$ 是相应于表面压为 π 时纯 i 的平衡压力， x_i 是吸附相中 i 的摩尔分数。式 (9.176) 类似于气-液平衡中的 Raoult 定律，所不同的是 $P_i^*(\pi)$ 的意义。在气-液平衡中， P_i^* 是纯液体的蒸气压；而在气-吸附相的平衡中， $P_i^*(\pi)$ 是纯 i 吸附相的表面压等于吸附溶液的表面压 (π) 时与纯 i 吸附相成平衡的压力。因此可将 $P_i^*(\pi)$ 看成是温度为 T 表面压为 π 时纯 i 的蒸气压。计算的步骤如下。首先利用 Gibbs 的积分公式 (9.5) 或 (9.6) 由单纯气体的吸附等温线计算 π ，得出 π - P 曲线。再由 π - P 曲线得到在特定 π 时的 P_i^* 。如果要计算的是固定总压时的二元气体混合吸附，则可先由下式计算 x_1 ：

$$x_1 = (P - P_2^*) / (P_1^* - P_2^*) \quad (9.177)$$

再由式 (9.176) 计算 y_1 。如果要计算个别的吸附量 n_1^i 和 n_2^i (mol/g)，则除了公式

$$x_1 = n_1^i / (n_1^i + n_2^i) \quad (9.178)$$

还必须有一个连系 n_1^s 和 n_2^s 的方程。这可以采用类似于 Lewis 等^[142] 的关系

$$\frac{n_1^s}{(n_1^s)_0} + \frac{n_2^s}{(n_2^s)_0} = 1 \quad (9.179)$$

所不同的是在这里 $(n_1^s)_0$ 和 $(n_2^s)_0$ 是温度为 T 、表面压为 π 时 1 和 2 单纯存在时的吸附量。

Myers 和 Prausnitz 用此理论计算了甲烷-乙烷、乙烯-二氧化碳在活性炭上，一氧化碳-氧、丙烷-丙烯在硅胶上的混合吸附，结果与实验符合极好。但此法在高覆盖度时往往不能应用，因为混合吸附相的 π 可能大于单纯蒸气吸附时最大的 π 值。为此，Sircar 和 Myers^[143] 引进了相对表面压的概念，以使计算不受 π 值的上述限制。此法的另一缺点是必须先计算单纯气体的 π - P 曲线，这是颇费时的一步。

但最重要的是这个理论的关键假设，即吸附相是理想溶液这点还存在疑问。我们曾小心研究了硅胶自 5 个二元理想溶液(如苯-甲苯、氯苯-溴苯等)的吸附，计算了表面成分、分离系数、界面自由能变化和表面活度系数，所有的结果都表明吸附相是非理想的^[144]。虽然很可能表面不均匀性对这种非理想性有重要的贡献^[145,146]，但不同分子间的相互作用也决不是经常可以忽略的^[147]。有意思的是为什么两种能组成理想溶液分子，当吸附在固体表面上时却形成非理想的吸附溶液。可能的解释是分子在固体表面上的定向，特别当分子较复杂、不对称性较高、而又有偶极矩时，定向排列的分子之间的相互作用(例如偶极子之间的排斥)导致了表面溶液的非理想性。关于这个问题，在 § 10.5 中还要进一步讨论。

§ 9.25 吸附势理论的推广

Lewis 等^[142] 首先用半经验的方法将 Polanyi 吸附势理论应用于混合气体的吸附。嗣后，Grant 和 Manes^[148] 根据吸附相的性质是理想溶液的假定，将吸附势理论推广到混合气体的吸附中，成功地预示了活性炭对烷烃气体混合物的吸附。Bering 等^[149,150] 利用 Dubinin-Radushkevich 公式(§ 9.9)将吸附势理论推广于混合气体的吸附，因其导出了混合吸附的等温线公式，便于应用，故值得作一介绍^[151,152]。

根据 Dubinin-Radushkevich 公式(9.80)， i 组分单独存在时的吸附等温式是

$$n_i^s = \left(\frac{\varphi_{0,i}}{V_{L,i}} \right) e^{-\frac{B}{\beta_i^2} (RT \ln \frac{P_{0,i}}{P_i})^2} \quad (9.180)$$

式中 n_i^s 和 $V_{L,i}$ 分别是 i 组分的吸附量 (mol/g) 和液体的摩尔体积。混合气体中各种气体的吸附量之和可表示为

$$\sum n_i^s = \left(\frac{\varphi_0}{\sum x_i^s \bar{V}_{L,i}} \right) e^{-\frac{B(RT)^2}{(\sum x_i^s \beta_i)^2} (\sum x_i^s \ln \frac{P_{0,i}}{P_i})^2} \quad (9.181)$$

其中 x_i^s 是平衡时吸附相中 i 的摩尔分数， $\bar{V}_{L,i}$ 和 β_i 上的小横线表示是偏摩尔量。标准状态的溶液是这样选择的，即其饱和蒸气成分(压力是 $P_{0,1}, P_{0,2}, \dots$) 等于与吸附相成平衡的气相成分(压力是 P_1, P_2, \dots)。于是可得

$$P_{0,1}/P_1 = P_{0,2}/P_2 = P_{0,3}/P_3 = \dots \quad (9.182)$$

由此式又可得

$$\sum x_i^i \ln \frac{P_{o,i}}{P_i} = \ln \frac{P_{o,1}}{P_1} \quad (9.183)$$

和

$$P_{o,i} / \sum P_{o,i} = P_i / \sum P_i \quad (9.184)$$

将式(9.184)代入式(9.183),得

$$\sum x_i^i \ln \frac{P_{o,i}}{P_i} = \ln \frac{\sum P_{o,i}}{\sum P_i} \quad (9.185)$$

对两组分气体混合物的吸附体系,将式(9.185)代入式(9.181),即得总吸附量的公式

$$n_{12}^i = n_1^i + n_2^i = \left(\frac{\varphi_0}{x_1^i \bar{V}_{L,1} + x_2^i \bar{V}_{L,2}} \right) e^{-\frac{B(RT)^2}{(x_1^i \bar{\beta}_1 + x_2^i \bar{\beta}_2)^2} \left(\ln \frac{P_{o,1} + P_{o,2}}{P_1 + P_2} \right)^2} \quad (9.186)$$

令

$$x_1^i \bar{V}_{L,1} + x_2^i \bar{V}_{L,2} = V_{L,12} \quad (9.187)$$

$$x_1^i \bar{\beta}_1 + x_2^i \bar{\beta}_2 = \beta_{12} \quad (9.188)$$

$$P_{o,1} + P_{o,2} = P_{o,12} \quad (9.189)$$

$$P_1 + P_2 = P_{12} \quad (9.190)$$

又若吸附溶液近于理想溶液,则 $\bar{V}_{L,1} \approx V_{L,1}$, $\bar{V}_{L,2} \approx V_{L,2}$, $\bar{\beta}_1 = \beta_1$, $\bar{\beta}_2 = \beta_2$, 于是式(9.186)成为

$$n_{12}^i = \left(\frac{\varphi_0}{V_{L,12}} \right) e^{-\frac{B(RT)^2}{\beta_{12}^2} \left(\ln \frac{P_{o,12}}{P_{12}} \right)^2} \quad (9.191)$$

取对数后得

$$\begin{aligned} \ln(n_{12}^i V_{L,12}) &= \ln(n_1^i V_{L,1} + n_2^i V_{L,2}) \\ &= \ln \varphi_0 - \frac{B(RT)^2}{\beta_{12}^2} \left(\ln \frac{P_{o,12}}{P_{12}} \right)^2 \end{aligned} \quad (9.192)$$

若此式能代表实验,则以 $\lg(n_1^i V_{L,1} + n_2^i V_{L,2})$ 对 $[\lg(P_{o,12}/P_{12})]^2/\beta_{12}$ 作图应得直线。图 9.30 是将式(9.192)应用于活性炭对氯乙烷-二乙醚和氯仿-二乙醚混合蒸气的吸附的结果,理论和实验相符得很好。

在利用式(9.186)或(9.191)预示混合吸附时,

只有总吸附量 n_{12}^i 是未知数,其他各常数皆可自单纯气体的吸附数据或物理常数求出。因此只要指定 P_1 和 P_2 (这时 $P_{o,1}$ 和 $P_{o,2}$ 可由气-液平衡相图得出),即可计算 n_{12}^i 。但若欲得到个别组分的吸附量 n_1^i 和 n_2^i ,则需要另一独立的方程。同样,此处也可采用 Lewis 等^[142]的关系式(9.179);但应注意,这时的 $(n_1^i)_0$ 和 $(n_2^i)_0$ 是指单纯气体的压力等于平衡总压 ($P_1 + P_2$) 时 1 和 2 的吸附量。Grossman 和 Schimer^[153] 曾成功地利用此法预示过分子筛对丙烷-丙烯混合气体的吸附。但总的说来, Bering 等发展的这一方法基本上是经验的。

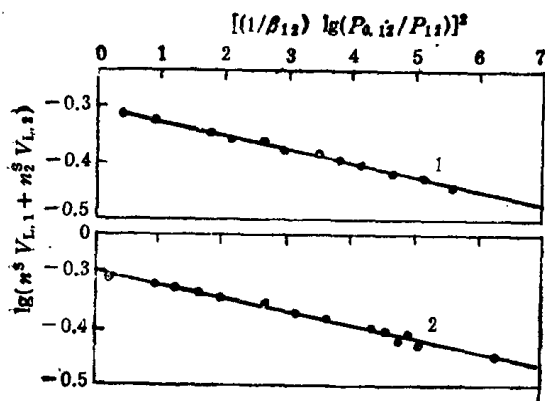


图 9.30 活性炭对氯乙烷-二乙醚(1)和二乙醚-氯仿(2)的混合蒸气的吸附——式(9.192)的应用^[150]

关于吸附势理论在混合气体吸附中的推广与应用,可进一步参考 Sircar 和 Myers^[43] 的评论。

参 考 文 献

- [1] Dubinin, M. M., *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker, P. L., ed., Vol.2, Dekker, New York, 1966.
- [2] Hassler, J. W., *Activated Carbon*, 2nd ed., Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1963.
- [3] Mentell, C. L., *Adsorption*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York and London, 1951.
- [4] Linsen, B. G., ed., *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, London, 1970.
- [5] 高月英、顾惕人, *石油化工*, **13**, 205(1984).
- [6] 严继民、张启元, *吸附与凝聚*, 科学出版社, 1979.
- [7] 顾惕人, *化学通报*, 8(1963).
- [8] 顾惕人, *科学仪器*, 41(1966).
- [9] 顾惕人, *科学仪器*, 312(1964).
- [10] Brunauer, S., *The Adsorption of Gases and Vapors*, Oxford University Press and Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1945.
- [11] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723(1940).
- [12] Polley, M. H., Schaeffer, W. D. and Smith, W. R., *J. Phys. Chem.*, **57**, 469(1953).
- [13] Beebe, R. A. and Young, D. M., *J. Phys. Chem.*, **58**, 93(1954).
- [14] Young, D. M. and Crowell, A. D., *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, 1962.
- [15] de Boer, J. H., *Adv. in Catalysis* **8**, 17(1956).
- [16] de Boer, J. H., *Advances in Colloid Science*, Vol. 3, Mark, H., and Verwey, E. J. W., eds., Chap. 1. Interscience, New York, 1950.
- [17] de Boer, J. H., *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, 1953.
- [18] Adamson, A. W., *表面的物理化学*, 第三版, 1976; 顾惕人译, 科学出版社, 下册, 1985.
- [19] Sing, K. S. W., *Colloid Science*, ed. Everett, D. H. (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, 1973, Vol. 1, Chap. 1.
- [20] Parkynes, N. D. and Sing, K. S. W., *Colloid Science*, Everett, D. H. ed., (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, Vol. 2 Chap. 1, 1975.
- [21] Nicholson, D. and Sing, K. S. W., *Colloid Science*, Everett, D. H. ed., (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, Vol. 3, Chap. 1, 1979.
- [22] Rideal, E. K., *Surface Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1930.
- [23] Hayward, D. O. and Trapnell, B. M. W., *Chemisorption*, Butterworths, 1964.
- [24] Hill, T. L., *J. Chem. Phys.*, **14**, 441(1946).
- [25] Hill, T. L., *Adv. in Catalysis*, **4**, 211(1952).
- [26] Fowler, R. H., and Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1939.
- [27] Jura, G. and Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, **11**, 430(1943).
- [28] Fisher, B. B. and Mcmillan, W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2969(1957).
- [29] Jaycock, M. J. and Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, Wiley, New York, 1981.
- [30] Ross, S. and Olivier, J. P., *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964.
- [31] Ross, S. and Morrison, I. D., *Surface Sci.*, **52**, 103(1975).
- [32] House, W. A. and Jaycock, M. J., *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 52(1978).
- [33] Jaroniec, M., Patrykiewicz, A., and Borowko, M., *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 14, ed. Cadenhead, D. A., and Daniell, J. F., Academic Press, New York, 1981.
- [34] Jaroniec, M., *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, **18**, 149(1983).
- [35] House, W. A., in "Colloid Science", ed. Everett, D. H. (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, Vol. 4, Chap. 1, 1983.
- [36] Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
- [37] Emmett, P. H. and Brunauer, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553(1937).
- [38] Brunauer, S. and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 268(1937).
- [39] Hill, T. L., *J. Chem. Phys.*, **14**, 263(1946).
- [40] Jones, D. C., *J. Chem. Soc.*, 126(1951).
- [41] Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.

- [42] Joyner, L. G., Weinberger, E. B. and Montgomery, C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2182(1945).
- [43] Cassel, H. M., *J. Chem. Phys.*, **12**, 115(1944); *J. Phys. Chem.*, **48**, 195(1944).
- [44] Brunauer, S., *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Gomer, R. and Smith, C. S., ed., University of Chicago Press, 1953, p. 395.
- [45] Brunauer, S., in "Solid Surfaces and the Gas-Solid Interface", (Gould, R. F. ed.), Adv. in Chem. Series No. 33, American Chemical Society, Washington, D. C., 1961.
- [46] Pickett, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1958(1945).
- [47] Anderson, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 686(1946).
- [48] Brunauer, S., Skalny, J., and Boder, E. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 546 (1969).
- [49] Hüttig, G. F., *Monatsh. Chem.* **78**, 177(1948).
- [50] Hill, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5347(1950).
- [51] Everett, D. H. and Ottewill, R. H., ed., "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp. 1969, Butterworths, London, 1970.
- [52] Beebe, R. A., Beckwith, J. B. and Honig, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1554(1945).
- [53] Pickering, H. L. and Eckstrom, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4775(1952).
- [54] Orr, C., and Dallavalle, J. M., "Fine Particle Measurement", Macmillan Co., New York, 1959, P. 123.
- [55] Wooten, L. A. and Brown, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 113(1943).
- [56] Singleton, J. H. and Halsey, G. D., *J. Phys. Chem.*, **58**, 330(1954).
- [57] Anderson, J. R. and Baker, B. G., *J. Phys. Chem.*, **66**, 482(1962).
- [58] Pritchard, J., *Nature*, **194**, 38(1962).
- [59] Canon, W. A., *Nature*, **197**, 1000(1963).
- [60] Polanyi, M., *Verhandl. Deut. Physik. Gzs.*, **16**, 1012(1914).
- [61] Polanyi, M., *Z. Elektrochem.*, **35**, 431(1929).
- [62] Goldmann, F. and Polanyi, M., *Z. Phys. Chem.*, **132**, 321(1928).
- [63] Polanyi, M. and Welke, K., *Z. Phys. Chem.*, **132**, 371(1928).
- [64] Tompkins, F. C., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 580(1950).
- [65] Berenyi, L., *Z. Phys. Chem.*, **94**, 628(1920); **105**, 55(1923).
- [66] Lowry, H. H., and Olmstead, P. S., *J. Phys. Chem.*, **31**, 1601(1927).
- [67] Dubinin, M. M., and Timofeev, D. P., *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **54**, 705(1946).
- [68] Jonas, L. A., *J. Phys. Chem.*, **75**, 3526(1971).
- [69] 高扬, 化学通报, 604(1963).
- [70] Dubinin, M. M., and Radushkevich, L. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **55**, 331(1947).
- [71] Hobson, J. P., and Armstrong, R. A., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2000(1963).
- [72] Hobson, J. P., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1850(1961).
- [73] Hobson, J. P., *The Solid-Gas Interface*, Flood, E. A. ed., Marcel Dekker, Vol. 1, P. 447, 1966.
- [74] Cerofolini, G. F., in "Colloid Science", ed. Everett, D. H., (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, 1983, Vol. 4, Chap. 4.
- [75] deBoer, J. H., and Zwikker, C., *Z. Phys. Chem.*, **83**, 407(1929).
- [76] Bradley, R. S., *J. Chem. Soc.*, 1467(1936); 1799(1936).
- [77] 顾惕人, 科学通报, **23**, 266(1978).
- [78] Frenkel, J., "Kinetic Theory of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1946.
- [79] Halsey, G. D., *J. Chem. Phys.*, **16**, 931(1948).
- [80] Hill, T. L., *J. Chem. Phys.*, **17**, 590(1949); **17**, 668(1949); *J. Phys. Chem.*, **54**, 1186(1950).
- [81] Champion, W. M., and Halsey, G. D., *J. Phys. Chem.*, **57**, 646(1953).
- [82] Halsey, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2693(1951); **74**, 1082(1952).
- [83] Champion, W. M., and Halsey, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 974(1954).
- [84] Singleton, J. H., and Halsey, G. D., *J. Phys. Chem.*, **58**, 1011(1954); *Canad. J. Chem.*, **33**, 184 (1955).
- [85] Amberg, C. H., Spencer, W. B., and Beebe, R. A., *Canad. J. Chem.*, **33**, 305(1955).
- [86] Prenzlów, C. F., and Halsey, G. D., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1158(1957).
- [87] Larher, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 836(1971).
- [88] Kraemer, E. O., in "A Treatise on Physical Chemistry" (Taylor, H. S.), New York, 1931 p. 1661.
- [89] McBain, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 699(1935).
- [90] Foster, A. G., *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 645(1932).
- [91] Cohan, L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433(1938).

- [92] 戴闻光, 高月英, 赵振国, 顾惕人, 高等学校化学学报, **2**, 495(1981).
- [93] 赵振国, 顾惕人, 催化学报, **5**, 295(1984).
- [94] de Boer, J. H., The Structure and Properties of Porous Materials, Everett, D. H., and Stone, F. S. ed., Butterworths, London, 1958. p. 68.
- [95] Everett, D. H., The Solid-Gas Interface, Flood, E. A. ed., Marcel Dekker, Vol. **2**, p. 1055, 1967.
- [96] Anderson, J. S., *Z. Phys. Chem.*, **88**, 191(1914).
- [97] Wheeler, A., *Adv. in Catalysis*, **3**, 250(1950).
- [98] Wheeler, A., *Catalysis*, Vol. 2, Reinhold, New York, p. 118, 1955.
- [99] Shull, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1405(1948).
- [100] Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 375(1951).
- [101] Cranston, R. W., and Inkley, F. A., *Adv. in Catalysis*, **9**, 143(1957).
- [102] Dollimore, D. and Heal, G. R., *J. Applied Chem.*, **14**, 109(1964); *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 508 (1970).
- [103] Roberts, B. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 266(1967).
- [104] Brunauer, S., Mikhail, R. Sh., and Bodor, E. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451(1967).
- [105] Brunauer, S., Developments in Physical Adsorption, Canjar, L. N. and Camp, D. T. ed., Chemical Engineering Progress Symposium Series No. 96. p. 1, 1969.
- [106] Ritter, H. L., and Drake, L. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 787(1945).
- [107] Drake, L. C., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 780(1949).
- [108] Everett, D. H., Characterisation of Porous Solids, Gregg, S. J., Sing, K. S. W. and Stoeckli, H. F., ed., Soc. Chem. Ind., London, p. 229, 1979.
- [109] Doe, P. H., and Haynes, J. M., Characterisation of Porous Solids, Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., and Stoeckli, H. F., ed., Soc. Chem. Ind., London, p. 253, 1979.
- [110] Derjaguin, B. V., Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, Vol. **2**, Butterworths, London, p. 154, 1957.
- [111] Mikhail, R. Sh., Brunauer, S. and Bodor, E. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45(1968).
- [112] Dubinin, M. M., Pore Structure and Properties of Materials (Proceeding of the International Symposium), Prague, 1973.
- [113] Brunauer, S., Skalny, J. and Odler, I., Pore Structure and Properties of Materials (Proceeding of the International Symposium), Prague, 1973.
- [114] Molecular Sieves, Papers read at the Conference held at the School of Pharmacy (University of London), London, 1967, Society of Chemical Industry, London, 1968.
- [115] 凯里泽夫, H. B., 吸附技术基础, 国营新华化工厂设计研究所翻译组译校, 1983.
- [116] Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 453(1950).
- [117] Yates, D. J. C., *Adv. in Catalysis*, **12**, 265(1960).
- [118] Kemball, C., *Adv. in Catalysis*, **2**, 233(1950).
- [119] Pace, E. L., The Solid-Gas Interface Flood, E. A., ed., Marcel Dekker, Vol. 1. p. 105. 1966.
- [120] Everett, D. H., *Chem. Soc. Proc.*, 38(1957).
- [121] Schreiner, F. D. L. and Kemball, C., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 190, 292(1953).
- [122] Greeg, S. J. and Wheatley, K. H., Proc. Sec. Int. Congr. Surface Activity, Vol. 2, 102, 1957.
- [123] Greeg, S. J. 固体表面化学, 第二版, 1961; 胡为柏译, 上海科学技术出版社, 1966.
- [124] Hill, T. L., Emmett, P. H. and Joyner, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5102(1951).
- [125] Drain, L. E. and Morrison, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 840(1952).
- [126] Joyner, L. G. and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2353(1948).
- [127] Tryhorn, F. C. and Wyatt, W. F., *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 399(1925); **22**, 134, 139(1926); **24**, 16(1928); **28**, 158(1932).
- [128] Butler, J. A. V. and Ockrent, C., *J. Phys. Chem.*, **34**, 3842(1930).
- [129] Markham, E. C. and Benton, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 497(1931).
- [130] Hill, T. L., *J. Chem. Phys.*, **14**, 268(1946).
- [131] White, L. and Schneider, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2593(1949).
- [132] White, L., Schneider, C. H. and Robinson, W. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5796(1952).
- [133] Bussey, B. W., *I & EC Fundamentals*, **5**, 103(1966).
- [134] Bhat, S. G. T., Narayan, K. S., *Indian J. Chem.*, **20A**, 1167(1981).
- [135] 顾惕人, *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 584(1981).
- [136] 顾惕人, 化学通报, (9) 1(1984).
- [137] 顾惕人, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 599(1982).
- [138] 顾惕人, *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 289(1983).

- [139] 顾惕人, 化工学报, **80**(1984).
- [140] Perfetti, G. A. and Wightman, J. P., *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 313(1974).
- [141] Myers, A. L. and Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
- [142] Lewis W. K. Gilliland, E. R., Chertov, B. and Cadogan, W. P., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1319(1950).
- [143] Sircar, S., and Myers, A. L., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 489(1973).
- [144] 李培森, 顾惕人, 中国科学, 1082(1979); *Scientia Sinica*, **22**, 1384(1979).
- [145] Myers, A. L., *AIChE J.*, **29**, 691(1983).
- [146] Sircar, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 2085(1983).
- [147] 顾惕人, *AIChE J.*, **31**, 1759(1985); 化学学报, **45**, 322(1987).
- [148] Grant, R. J., and Manes, M., *I & EC Fundamentals*, **5**, 490(1966).
- [149] Bering, B. P., Serpinsky, V. V. and Surinova, S. I., *Dokl. Akad. nauk SSSR*, **153**, 129(1963).
- [150] Bering, B. P., Serpinsky, V. V. and Surinova, S. I., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. khim. nauk*, 769(1965).
- [151] Cerny, S., *Active Carbon*, (Smišek, M. ed.), 1970. Chap. 4; 活性炭, 国营新华化工厂设计研究所译组译, 1981.
- [152] Ponc, V., Knor, Z. and Cerny, S., *Adsorption on Solids*, Butterworths, London, 1974.
- [153] Grossman, A. and Schimer, W., *Chem. Technik*, **20**, 34(1968).

第十章 液相吸附

关于固体自溶液中吸附的文献甚至比气相吸附的还多,但我们对它的认识却还远不如对气相吸附的。这主要是因为最简单的液相吸附体系也至少是三组分的,即吸附剂、溶质和溶剂。因此,一个真正的液相吸附理论,必须同时考虑吸附剂-溶质、吸附剂-溶剂、溶质-溶剂三对相互作用之间的竞争,而且还应照顾到表面不均匀性和分子在表面的定向可能引起的影响,问题十分复杂。在这方面,液相吸附倒是与混合气体的吸附,特别是饱和混合蒸气(即与液体混合物成平衡的蒸气混合物)的吸附有相似之处。现时关于混合气体吸附的理论还正在萌芽^[1],这就不难理解为何至今还没有一个象样的液相吸附微观理论。但这并不意味着液相吸附研究只能停留在经验阶段,许多气相吸附的理论公式常可应用于液相吸附,这种推广虽然缺乏真正的理论根据,但却可以在一定程度上对液相吸附的结果加以整理和解释。特别是近年来运用热力学处理液相吸附取得了重要进展,尽管这条途径未必能使我们深刻了解液相吸附的细节,但至少可使吸附的知识系统化、规律化。关于电解质的吸附在第五章已讨论过,故本章将只讨论非电解质的吸附。

浓溶液的吸附

在这里我们将讨论限于二组分液体混合物的吸附。从理论观点出发,似乎稀溶液应比浓溶液简单。但实际上,想真正了解稀溶液吸附的许多现象,必须从溶质和溶剂的相互作用、对表面的争夺来认识,而这些问题只有从浓溶液的吸附研究才能得到定量的说明。因此,与传统的习惯不同,我们将首先讨论固体自浓溶液中的吸附。

§ 10.1 复合等温线

一个溶液至少有两个组分,而溶液吸附的实验总是根据其中一个组分吸附前后浓度的变化而算出其吸附量的。但我们很难想象与固体表面直接接触的一层液体只含一种组分的分子,而完全不含另一组分的分子(但分子筛是例外)。也就是说,固体对溶液中各组分皆有吸附作用,只是吸附的多少不同罢了。因此,只根据某一组分吸附前后的浓度差算出的吸附量实际上是相对吸附量,是一种过剩量^[2,3]。原则上说,若知各组分的实在吸附量,即可计算相对吸附量。也就是说,相对吸附量对浓度作图所得的等温线实际上是个别组分的吸附等温线的复合结果。因此,我们将前者叫作复合等温线。

在推导相对吸附量和个别组分的实在吸附量之间的关系时,除了承认混合物中各组分皆可能被吸附外,对于吸附机构不作任何假设。设溶液是组分 1 和 2 的混合物,将 1 的摩尔分数为 $x_{1,0}$ 的溶液 n_0 摩尔与重量为 m 的固体同摇,平衡后 1 的摩尔分数为 x_1 。这个变化是由于有 n_1^i 摩尔的 1 和 n_2^i 摩尔的 2 吸附在单位重量固体的表面上而引起的。这时

留在液相中的 1 和 2 分别是 n_1 和 n_2 摩尔,其摩尔分数分别为 x_1 和 x_2 . 于是可得

$$n_0 = n_1 + n_2 + n_1^i m + n_2^i m \quad (10.1)$$

$$x_{1,0} = (n_1 + n_1^i m) / n_0 \quad (10.2)$$

$$x_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \quad (10.3)$$

$$x_2 = 1 - x_1 = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (10.4)$$

$$x_1^i = n_1^i / (n_1^i + n_2^i) \quad (10.5)$$

和

$$x_2^i = 1 - x_1^i = n_2^i / (n_1^i + n_2^i) \quad (10.6)$$

因

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= x_{1,0} - x_1 = \frac{n_1 + n_1^i m}{n_1 + n_2 + n_1^i m + n_2^i m} - \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ &= \frac{n_2 n_1^i m - n_1 n_2^i m}{(n_1 + n_2) n_0} \end{aligned} \quad (10.7)$$

由此可得实验测定的相对吸附量

$$\begin{aligned} \frac{n_0 \Delta x_1}{m} &= \frac{n_2 n_1^i - n_1 n_2^i}{n_1 + n_2} = n_1^i x_2 - n_2^i x_1 \\ &= n_1^i (1 - x_1) - n_2^i x_1 = n_1^i - n^i x_1 = n^s (x_1^i - x_1) \end{aligned} \quad (10.8)$$

其中 $n^s = n_1^i + n_2^i$. $n_0 \Delta x_1 / m$ 也叫表观吸附量,相当于表面过剩量 Γ_1^N (参看文献 [2] 或 § 2.10). 将其与 x_1 作图, 即得复合等温线. 式 (10.8) 适用于任何溶液任何浓度, 唯一的条件是没有发生化学反应.

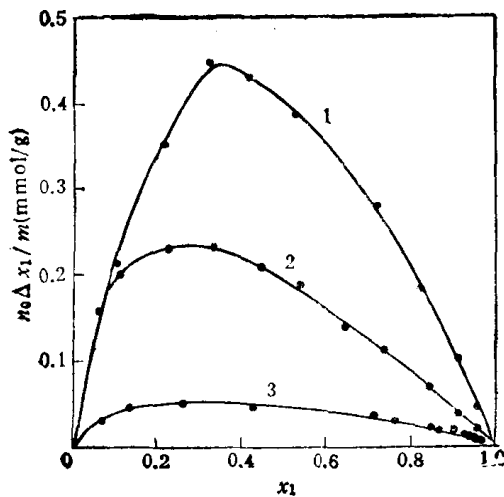


图 10.1 U型复合等温线实例^[4]

- 吸附剂: 硅胶, 温度: 20°C
 1. 苯(1)-氯苯(2)
 2. 苯(1)-甲苯(2)
 3. 氯苯(1)-溴苯(2)

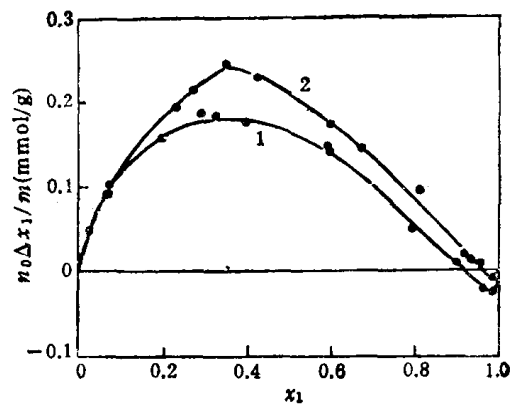


图 10.2 S型复合等温线实例^[4]

- 吸附剂: 硅胶, 温度: 20°C
 1. 甲苯(1)-氯苯(2)
 2. 甲苯(1)-溴苯(2)

复合等温线有两种类型, 即U型(图 10.1)和S型(图 10.2). 前者对一种组分(可称作溶质)的吸附出现极大, 后者则除了吸附极大外, 还出现负吸附(吸附极小). 由上面的分析知这些都是另一组分(可称作溶剂)也被吸附的自然结果. 应当指出, 1 的负吸附

等于 2 的正吸附^[2], 即

$$n_0 \Delta x_1 / m = -n_0 \Delta x_2 / m \quad (10.9)$$

倘若吸附剂是多孔的, 而且孔很细(例如孔的尺寸和分子的大小相近), 就可能发生一定的按分子大小机械筛分的效应。特别是对于孔径大小一定的硅酸铝盐结晶(也叫分子筛, 参看 § 9.16), 有可能发生完全的分子筛效应, 即只吸附能进入孔穴的较小分子(1), 而完全排斥不能进入孔穴的较大分子(2), 即 $n_2^s = 0$, 这时式(10.8)成

$$n_0 \Delta x_1 / m = n_1^s (1 - x_1) \quad (10.10)$$

只要体系中较小分子(1)的量足够多, 则无论 x_1 的大小, 式(10.10)中的 n_1^s 是一个常数。因此, 以 $n_0 \Delta x_1 / m$ 对 x_1 作图应得直线。也就是说, 复合等温线是直线型的。将直线外延到 $x_1 = 0$ 处, 即得 n_1^s ; 若知较小分子(1)的摩尔体积, 即可得固体的孔体积 (cm^3/g)。图 10.3 是几个典型例子^[5]。对于氯代正丁烷, 外推法得到的孔体积是 $0.164 \text{cm}^3/\text{g}$, 用水蒸气吸附的测定结果是 $0.170 \text{cm}^3/\text{g}$, 两者相符很好。

若溶液很稀, 即 x_1 很小(例如 ≤ 0.01), 则式(10.8)成为

$$n_0 \Delta x_1 / m = n_1^s \quad (10.11)$$

也就是说, 较小分子(1)的表观吸附量 $n_0 \Delta x_1 / m$ 等于实在吸附量。这是稀溶液的吸附量可以只根据吸附前后溶质浓度的变化来计算, 而不必对溶剂吸附作改正的依据。

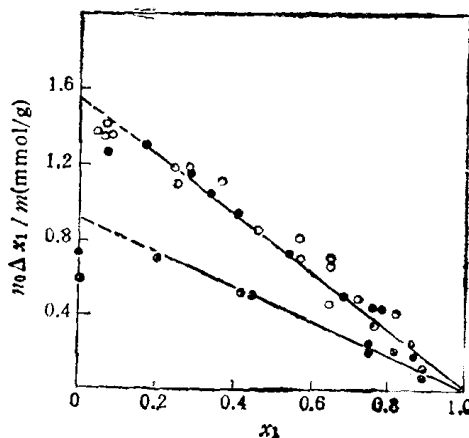


图 10.3 直线型复合等温线实例^[5]

吸附剂: Linde 5A 型分子筛

● 氯代正丁烷(1)-苯(2), 20°C

○ 氯代正丁烷(1)-四氯化碳(2), 20°C

● 水(1)-乙醇(2), 30°C

(图中纵坐标的值是氯代正丁烷的, 对水时需乘10)

§ 10.2 个别等温线

既然复合等温线是个别等温线的复合结果, 因此而引起了如何得到个别组分的等温线的问题。最理想的办法是直接分析吸附层以求得 n_1^s 和 n_2^s 。但我们无法使吸附层与其接触的液相“恰好”分开而不沾上一点液相, 故此只好另觅途径。现在通用的办法皆是将复合等温线分解, 以得到所需的个别等温线。但式(10.8)中有两个未知数 n_1^s 和 n_2^s , 因此, 问题就成了去寻找另一个连系 n_1^s 和 n_2^s 的方程式。

1. 实验法

为解决这个问题, Williams^[6] 设计了一个简单而巧妙的实验方法。因溶液与蒸气成平衡, 故只需将固体悬在与溶液成平衡的蒸气中进行吸附。待平衡后称重, 即可得单位重量固体上吸附物的总重量 W 。于是可得第二个方程

$$W = n_1^s M_1 + n_2^s M_2 \quad (10.12)$$

其中 M_1 和 M_2 分别为组分 1 和 2 的分子量。

此法的基本假设是固体和溶液的饱和蒸气之间界面上建立的平衡, 与将固体直接浸入溶液后在固-液界面上建立的平衡是一样的。但实际上两者有一点不同, 即自饱和混合

蒸气吸附时,会引进一个吸附膜-蒸气的界面,而直接自液相中吸附时不存在此界面。也就是说,自蒸气中吸附时形成两个界面,即固-液(因为吸附膜可看作是液体)和液-气界面,而自液相吸附时只有一个固-液界面。虽然通常假设这种差别可以忽略,但这个假设未必总是正确的。又若吸附剂是多孔的,则吸附时可能伴随有毛细凝聚(§ 9.12—9.16)。这时靠近孔壁的一层是吸附膜,其成分与液相的不同,而孔中其余空间就可能通过混合蒸气的毛细凝聚而被液体填满。这可能是一个很复杂的过程(§ 9.21),但平衡后的毛细凝聚液应与液相的成分一样,因此相当于直接自液相吸附时填充在孔中的液体(不是吸附的)。但无论是毛细凝聚的还是填充的液体,都无法与吸附膜分开。也就是说,对这类吸附剂此法失败。

2. 理论模型法

现时采用最广的是单分子层模型。假设不管溶液的成分,表面总为一分子层所铺满。此层的成分与溶液内部的不同。设固体的比表面是 S , A_1 和 A_2 分别是 1 和 2 在表面上的摩尔面积,于是可得另一连系 n_1^s 和 n_2^s 的方程

$$n_1^s A_1 + n_2^s A_2 = S \quad (10.13)$$

式(10.13)暗示对于两种组分可利用的固体表面是相等的。但对于具有细孔的固体,倘若两种分子大小不同,则这个假设很可能成问题。为避免此种困难, Kipling 和 Tester^[7] 根据同样的模型,提出

$$\frac{n_1^s}{n_{1,m}^s} + \frac{n_2^s}{n_{2,m}^s} = 1 \quad (10.14)$$

式中 $n_{1,m}^s$ 和 $n_{2,m}^s$ 分别是 1 和 2 盖满单位重量固体表面时的摩尔数,其值可由固体自单纯蒸气的吸附结果应用 Langmuir 公式或 BET 公式求出。这相当于假设无论自单纯蒸气还是自溶液中吸附时,分子在表面上的取向是一样的。

对于多孔固体,控制吸附的可能是孔体积而不是表面积, Hansen 和 Hansen^[8] 的看法就是如此。他们提出

$$n_1^s V_{L,1} + n_2^s V_{L,2} = V_p \quad (10.15)$$

式中 $V_{L,1}$ 和 $V_{L,2}$ 分别是液体 1 和 2 的摩尔体积, V_p 是单位重量固体的孔体积。显然,式(10.15)意味着两种分子可以利用的孔体积是一样的。也就是说,不存在分子筛效应。

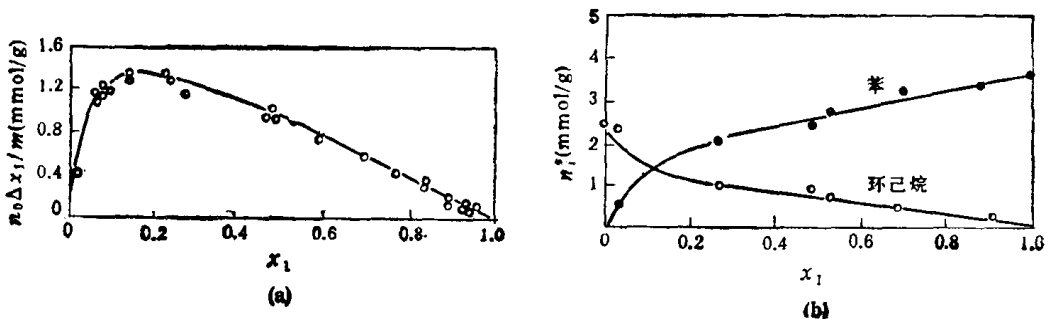


图 10.4 活性炭自苯(1)-环己烷(2)混合物中的吸附^[9]

(a) 复合等温线 (b) 个别等温线

【实线是根据式(10.14)的计算结果,点是 Williams 法的实验结果】

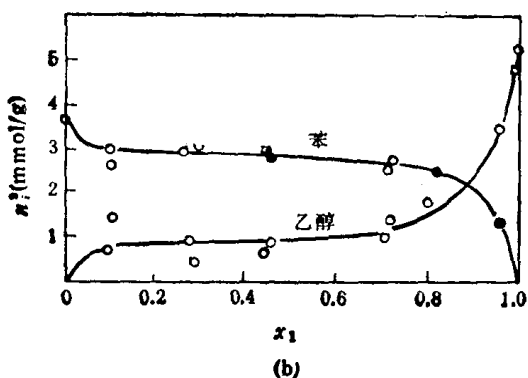
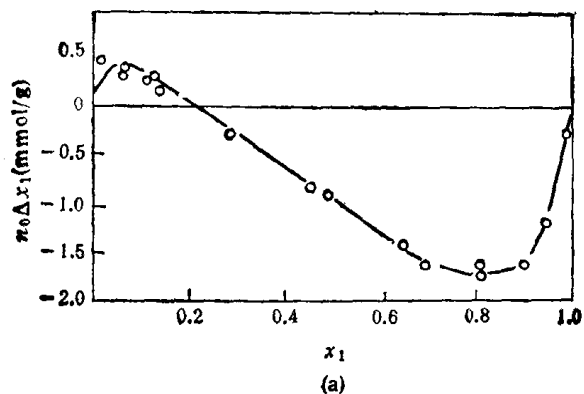


图 10.5 活性炭自乙醇(1)-苯(2)混合物中的吸附^[13]
 (a) 复合等温线 (b) 个别等温线
 [实线是根据式(10.14)的计算结果,点是 Williams 法的实验结果]

现时一般的看法是紧挨表面的一分子层的成分是与液相不同的,第二层的成分与液相的可能仍不同,但差别要小得多,至于更高层的成分就可能与液相的没有多大差别了。如果是这样,那么式(10.15)的模型可能用处不多了,至多对于细孔吸附剂而又没有分子筛效应的体系才有应用的可能。现在一般的结论是单分子层的模型比较成功,图 10.4(a)和 10.5(a) 分别是活性炭自苯-环己烷^[9]和乙醇-苯^[7]中吸附时得到的 U 型和 S 型复合等温线;图 10.4(b)和 10.5(b) 是相应的个别等温线,其中实线是根据单分子层模型用式(10.14)计算的结果,点是用 Williams 法的实验结果。计算和实验的相符程度极好,说明此法很成功。这是现在唯一可能应用于任何界面的计算个别吸附等温线的方法。

§ 10.3 单分子和多分子吸附层

Schay 和 Nagy^[10] 从另一角度支持吸附层是单分子的假设。他们指出,在复合等温线上往往有一段直线区(图 10.6)。自式(10.8)知,只有 n_i 和 $n' (=n_1' + n_2')$ 皆是常数时,复合等温线才呈直线。也就是说,在复合等温线成直线的范围内, n_i 和 n_2' 都是常数,即吸附相的成分不变。将直线外延至 x_1 为 0 和 1 时,可分别得截距 $(n_1)_c$ 和 $-(n_2)_c$, 由此可知此吸附相的成分。若对 A_1 和 A_2 作出假设,即可计算固体的比表面

$$S = (n_1)_c A_1 + (n_2)_c A_2 \quad (10.16)$$

将此法得出的 \bar{n} 值与 BET 低温氮吸附法的结果比较,可判别单分子层的模型是否合理. 此外,若知 $n_{1,m}^i$ 和 $n_{2,m}^i$ (可由蒸气吸附结果得到),还可计算平均吸附层数 \bar{n}

$$\bar{n} = \frac{(n_1^i)_c}{n_{1,m}^i} + \frac{(n_2^i)_c}{n_{2,m}^i} \quad (10.17)$$

根据对活性炭和氧化铝的许多吸附结果的分析, Schay 和 Nagy 认为吸附层是单分子层的,误差在 5% 之内.

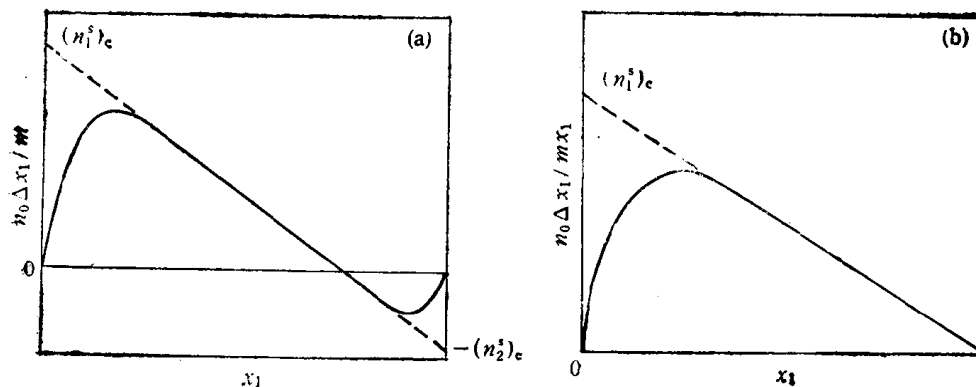


图 10.6 包含有直线区的复合等温线
(a) S 型复合等温线 (b) U 型复合等温线

应当指出,从热力学的观点来看,溶液成分改变而吸附相成分不变的情形,只有在非常特殊的条件下才可能发生. 平常遇到的复合等温线上的直线区只是近似的. 因此,利用复合等温线的直线区计算固体比表面的方法肯定不是普遍适用的;而且即使可用,准确度也不高. 例如, Sircar^[11] 根据我们的实验结果^[4]应用此法计算了硅胶的比表面,结果只有 BET 低温氮吸附法的 6—53%, 显著偏低.

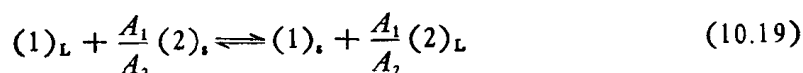
现在讨论多分子层吸附的可能性. 单分子层模型要求 $n_0 \Delta x_1 / m$ 可能的最大值相当于表面完全为分子 1 铺满一层,而完全没有分子 2, 由式 (10.8) 知此时

$$n_0 \Delta x_1 / m = n_{1,m}^i (1 - x_1) \quad (10.18)$$

因此,无论 x_1 的大小,只要 $n_0 \Delta x_1 / m > n_{1,m}^i (1 - x_1)$, 就肯定存在多分子层的吸附. 对于这种体系,单分子层模型不能应用. 如炭黑自乙醇-正十二烷^[12]、石墨化炭黑 Graphon 自甲醇-苯^[13]中的吸附就是. 对于这类体系,吸附相的成分现在还是一个没有解决的问题.

§ 10.4 质量作用定律和 Langmuir 公式

根据 Everett^[14], 可将吸附看成是溶液相(L)和单分子层表面相(S)之间发生的交换反应



以 a 和 a^s 分别代表溶液相和表面相的活度,则此交换反应的平衡常数是

$$K = \frac{a_1^s}{a_1} \left(\frac{a_2}{a_2^s} \right)^{A_1/A_2} \quad (10.20)$$

设溶液和表面溶液都是理想的,而且 $A_1 = A_2$, 则上式成

$$K = \frac{x_1^i x_2}{x_1 x_2^i} \quad (10.21)$$

因 $x_2 = 1 - x_1$, $x_2^i = 1 - x_1^i$, 故上式又可写成

$$x_1^i = \frac{K x_1}{1 + (K - 1)x_1} \quad (10.22)$$

此式之形式与 Langmuir 公式相似。式 (10.22) 还可写成

$$n_1^i = \frac{K n^s x_1}{1 + (K - 1)x_1} \quad (10.23)$$

将此式与式 (10.8) 结合, 可得

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{m} = n_1^i - n^s x_1 = \frac{n^s x_1 x_2 (K - 1)}{1 + (K - 1)x_1} \quad (10.24)$$

应用时可写成直线式

$$\frac{x_1 x_2}{n_0 \Delta x_1 / m} = \frac{1}{n^s} \left(x_1 + \frac{1}{K - 1} \right) \quad (10.25)$$

以 $x_1 x_2 / (n_0 \Delta x_1 / m)$ 对 x_1 作图应得直线, 由直线的斜率和截距可求得 n^s 和 K 。

式 (10.21) 还可写成与气体吸附中的 Langmuir 公式

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = bP \quad (10.26)$$

相类似的形式

$$\frac{x_1^i}{1 - x_1^i} = K \frac{x_1}{x_2} \quad (10.27)$$

所不同的只是式 (10.26) 在 $P \rightarrow \infty$ 时 $\theta = 1$, 而式 (10.27) 要求 $x_1 = 1$ 时 $x_1^i = 1$ 。

由此可见, 对于体相和表面相都是理想的体系, 在作了一定的假设 (包括单分子层吸

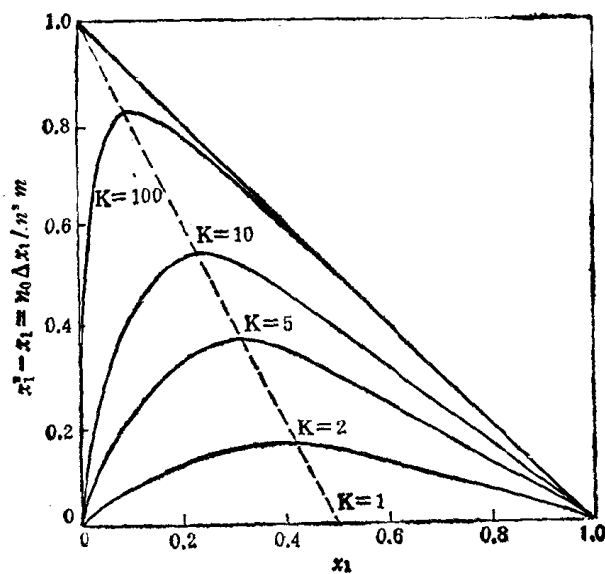


图 10.7 不同 K 值时理想体系的复合等温线^[14]

附和 $A_1 = A_2$) 之后, 可以从理论导出形式上与 Langmuir 公式一样的等温式。但应强调, 它只适用于理想的体系, 而不能作为平常将 Langmuir 公式应用于一般体系的理论依据。

值得指出, 自式 (10.24) 的形式, 知对于溶液相和表面相都是理想的体系, 复合等温线应是不对称的 U 型曲线。假设不同的 K 值, 即可自式 (10.24) 算出一系列的复合等温线。图 10.7 即是计算的结果, 此图是以 $x_1^i - x_1$ 对 x_1 作图表示的复合等温线, 自式 (10.8) 知 $n_0 \Delta x_1 / m$ 与 $(x_1^i - x_1)$ 的关系是 $n_0 \Delta x_1 / m = n^i (x_1^i - x_1)$ 。根据 $d(n_0 \Delta x_1 / m) / dx_1 = 0$ 的条件, 自式 (10.24) 不难求得 U 型复合等温线的 $(n_0 \Delta x_1 / m)_{\text{最大}}$ 是 $n^i [(\sqrt{K} - 1) / (\sqrt{K} + 1)]$, 其位置在 $(x_1)_{\text{最大}} = 1 / (\sqrt{K} + 1)^{[15]}$ 。于是可得

$$\left(\frac{n_0 \Delta x_1}{m} \right)_{\text{最大}} = n^i [1 - 2(x_1)_{\text{最大}}] \quad (10.28)$$

也就是说, 一系列复合等温线的极大点的连线是斜率为 -2 的直线, 即图 10.7 中的虚线。虽然严格符合溶液相和吸附相都是理想的体系, 实际上恐怕并不存在^[4], 但上面的理论结果仍使我们对于决定复合等温线形状的因素得到有益的启示。

§ 10.5 溶液吸附的热力学

虽然 Gibbs 处理界面的热力学方法是严格的, 但因其不采用模型, 故对诸如表面相的成分、表面自由能与表面相和体相成分的相互关系等都不能得出具体的结果。采用模型不仅可以解决这些问题, 而且能使我们对于吸附现象有进一步的认识, 但其缺点是导出的结果不是普遍的, 其正确性受到模型的影响。

1. 表面成分和表面活度的基本公式

表面成分可以由表观吸附量 $n_0 \Delta x_1 / m$ 和单分子层的吸附模型求出。式 (10.13) 可改写成

$$x_1^i A_1 + x_2^i A_2 = S / n^i \quad (10.29)$$

由式 (10.8) 和 Γ_i^N 的定义^[4] 可得

$$\Gamma_i^N \equiv \frac{n_0 \Delta x_1}{mS} = (x_1^i - x_1) n^i / S \quad (10.30)$$

将式 (10.29) 和 (10.30) 结合, 即得表面成分

$$\left. \begin{aligned} x_1^i &= \frac{x_1 + A_2 \Gamma_1^N}{1 + (A_2 - A_1) \Gamma_1^N} \\ x_2^i &= \frac{x_2 - A_1 \Gamma_1^N}{1 + (A_2 - A_1) \Gamma_1^N} \end{aligned} \right\} \quad (10.31)$$

A_1 和 A_2 的值可自液体密度或分子模型等估算。

组分 i 在表面相和溶液相中的化学势 μ_i^s 和 μ_i 的关系是

$$\mu_i^s - \mu_i = \gamma A_i \quad (10.32)$$

γ 是所涉及的界面或表面自由能。对于纯组分 i , 则可得

$$\mu_i^{s,0} - \mu_i^0 = \gamma_i A_i \quad (10.33)$$

为了将化学势与成分相联系, 需引入活度和活度系数。对完全混溶的液体混合物, 可定义

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i x_i) \quad (10.34)$$

和

$$\mu_i^s = \mu_i^{s^\circ} + RT \ln a_i^s = \mu_i^{s^\circ} + RT \ln (f_i^s x_i^s) \quad (10.35)$$

其中 a_i 和 a_i^s 分别是溶液和表面相中 i 的活度, f_i 和 f_i^s 是相应的活度系数。由此可得

$$\ln \frac{f_i^s x_i^s}{f_i x_i} = (\gamma - \gamma_i) A_i / RT \quad (10.36)$$

应用此式时尚需作进一步的假设。

2. 理想溶液——固-液界面吸附与液-气界面吸附的关系

对于二元理想溶液,并假定表面相也是理想的,于是 $f_i = f_i^s = 1$ 和 $A_1 = A_2 = A$ 。将式 (10.36) 分别应用于 $i = 1$ 和 2 , 可得

$$\ln \frac{x_1^s x_2}{x_1 x_2^s} = (\gamma_2 - \gamma_1) A / RT \quad (10.37)$$

将其与式 (10.21) 比较,可知平衡常数 K 与 γ 的关系是

$$K = e^{(\gamma_2 - \gamma_1) A / RT} \quad (10.38)$$

式 (10.38) 与连系固-液、固-气和液-气界面张力 (分别以 γ_{SL} , γ_{SV} 和 γ_{LV} 代表) 的 Young 公式相结合,还可得出很有启发的结果^[16]。Young 公式是^[2,17]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (10.39)$$

式中 θ 是气-液-固三相接触角(可参看 § 11.2)。将式 (10.39) 分别应用于液 1 和 2, 可得

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1V} \cos \theta_1 \quad (10.40)$$

和

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL_2} + \gamma_{L_2V} \cos \theta_2 \quad (10.41)$$

设液 1 和 2 都是能完全润湿的固体,即 $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$, 于是可得

$$\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2} = \gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1V} \quad (10.42)$$

将式 (10.38) 分别应用于固-液和液-气界面上,可得

$$K_{SL} = e^{(\gamma_{SL_2} - \gamma_{SL_1}) / RT} \quad (10.43)$$

和

$$K_{LV} = e^{(\gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1V}) / RT} \quad (10.44)$$

结合式 (10.42), (10.43) 和 (10.44), 可知

$$K_{SL} = 1 / K_{LV} \quad (10.45)$$

由式 (10.24) 可知,式 (10.45) 意味着在以单位表面的表观吸附量作复合等温线 (也就是说,对固-液界面的吸附以 $n_0 \Delta x_1 / mS$ 对 x_1 作图,对液-气界面的吸附以 Γ_1^N 对 x_1 作图) 时,只要将液-气界面的曲线旋转 180° (也就是成 $-\Gamma_1^N$ 对 x_1 作图所得的复合等温线),即可得到固-液界面的复合等温线。图 10.8 是环己烷-吡啶的结果^[16],这个体系虽然是非理想的,但其在液-气界面和 Graphon-液界面上的复合等温线却仍与式 (10.45) 所预示的关系相当符合。另一个类似的例子是环己烷-氯苯在液-气界面和 Graphon-液界面上的吸附^[18]。

式 (10.45) 实际上等于说: 对于一个理想的二元溶液,不管用什么固体作吸附剂,只要吸附层也是理想的,而且组成溶液的两种纯液体组分都能完全润湿固体,则 K_{SL} 都是一样的。也就是说,这时吸附的性质与固体表面的性质无关。这个结论有点奇怪。仔细

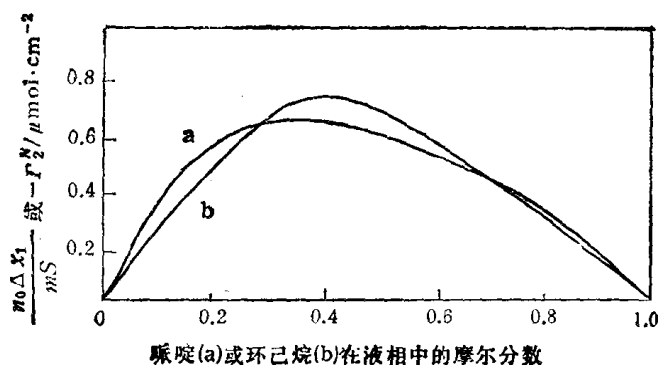


图 10.8 吡啶(1)-环己烷(2)体系的表面过剩等温线^[14]
(a) Graphon-液界面 (b) 液-气界面

追究, 其实是由于推导式(10.45)时引入了一些不很可靠的假设所致。在式(10.40)和(10.41)中, 我们假定固-气界面的表面自由能 γ_{sv} 是一样的; 实际上, 在有液体存在时, 气相为液体的蒸气所饱和, 而固体表面必然会吸附一些液体的蒸气, 这将使固-气界面的自由能下降一些。固体对不同液体的蒸气吸附能力不同, 固-气界面自由能的降低多少也不同。也就是说, 式(10.40)和(10.41)中的 γ_{sv} 实际上不会是完全一样的。此外, 即使溶液是理想的, 一般说表面相也仍是非理想的^[4]。因此, 式(10.45)的关系不可能是严格正确的。

3. 正规溶液——S型复合等温线的一种解释

倘若溶液是非理想的, 但这种非理想性比较简单, 如正规溶液, 则可以进行理论处理^[19,20]。正规溶液的活度系数可写成^[21]

$$\ln f_1 = \alpha(1 - x_1)^2 \text{ 和 } \ln f_2 = \alpha x_1^2 \quad (10.46)$$

α 是在指定温度下量度二种组分相互作用的常数。对于吸附层, 相应的常数可能不同, 设其为 α^s 。Schay^[19] 假设吸附是单分子层的, 并将二种分子当作是大小相同的立方体。于是, 在液相中每个分子有 26 个紧邻 (包括角上的), 而在表面上每个分子只有 17 个紧邻, 故 α 和 α^s 的关系是

$$\alpha^s = 17\alpha/26 = 0.654\alpha \quad (10.47)$$

设 $\Delta\mu_i^0$ 是由于纯 i 的吸附而引起的化学势变化, 于是对二元混合物的吸附平衡可得

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^0 + RT \ln a_1 &= \mu_1^0 + \Delta\mu_1^0 + RT \ln a_1^s \\ \mu_2^0 + RT \ln a_2 &= \mu_2^0 + \Delta\mu_2^0 + RT \ln a_2^s \end{aligned} \right\} \quad (10.48)$$

结合式(10.46), 于是

$$\left. \begin{aligned} RT \ln x_1 + RT\alpha(1 - x_1)^2 &= \Delta\mu_1^0 + RT \ln x_1^s + RT\alpha^s(1 - x_1^s)^2 \\ RT \ln(1 - x_1) + RT\alpha x_1^2 &= \Delta\mu_2^0 + RT \ln(1 - x_1^s) + RT\alpha^s(x_1^s)^2 \end{aligned} \right\} \quad (10.49)$$

故得

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{x_1}{1 - x_1} + RT\alpha(1 - 2x_1) \\ = \Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0 + RT \ln \frac{x_1^s}{1 - x_1^s} + RT\alpha^s(1 - 2x_1^s) \end{aligned} \quad (10.50)$$

将式(10.47)与(10.50)结合,可得

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_1^i}{1-x_1^i} - 1.308\alpha x_1^i \\ = \ln \frac{x_1}{1-x_1} + \frac{\Delta\mu_2^\circ - \Delta\mu_1^\circ}{RT} + 0.346\alpha - 2\alpha x_1 \end{aligned} \quad (10.51)$$

根据这个结果,选择吸附或 $x_1^i - x_1$ 在 x_1 自 0 至 1 之间有可能改变符号. 也就是说, S 型复合等温线的出现可以从正规溶液的简单理论得到解释. 但这只有在 $\Delta\mu_2^\circ$ 和 $\Delta\mu_1^\circ$ 相差较小时才可能发生, 否则被强烈吸附的组分将在全浓度范围内被选择吸附, 因为 $(\Delta\mu_2^\circ - \Delta\mu_1^\circ)/RT$ 代表 1 比 2 的吸附更稳定的程度. Schay 以苯-乙醇为例说明复合等温线形状的变化规律, α 值是由蒸气压的数据求出的. 若 $\Delta\mu_2^\circ = \Delta\mu_1^\circ$, 则得图 10.9 中的线 1; 若 $\Delta\mu_2^\circ$ 与 $\Delta\mu_1^\circ$ 之差是 $0.5RT$, 则得到图 10.9 的线 2 或 3, 视何者吸附更强而定. 这种处理当然不很精确, 因为苯和乙醇的分子大小不同, 在表面上占据的面积也不会一样. 现时关于溶液和表面的性质如何影响复合等温线还是一个没有很好解决的问题.

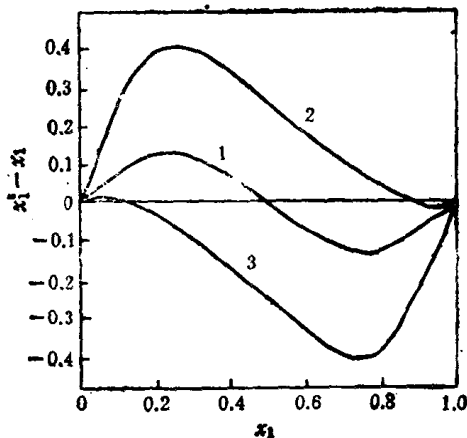


图 10.9 自苯(1)-乙醇(2)中吸附的正规溶液理论计算等温线^[19]

4. 表面活度系数

在溶液理论的研究中, 通过活度系数可衡量与理想性质的偏差, 并追究其原因. 显然, 通过表面活度系数的研究可以考察吸附层与理想性质的偏差.

计算表面活度系数可利用式(10.36). 应用时需知 x_i , f_i , x_i^i , A_i 和 $(\gamma - \gamma_i)$. 设体系的活度系数 f_i 是已知的, x_i^i 可自吸附数据根据单分子层吸附模型求出[式(10.31)], A_i 可根据液体密度或分子模型估算. 最麻烦的是 $(\gamma - \gamma_i)$ 项. 对于液体表面, 我们可以直接测定 γ , 但对固体表面不行, 故需利用 Gibbs 公式的积分式. 因 Gibbs 公式中的 $\Gamma_2^{(1)}$ 或 $\Gamma_1^{(2)}$ 与 Γ_2^N 或 Γ_1^N 的关系是^[2] (§ 2.10)

$$\Gamma_1^{(2)} = \Gamma_1^N / (1 - x_1) \quad \text{和} \quad \Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^N / (1 - x_2) \quad (10.52)$$

故图解积分 Gibbs 公式时所用的公式是^[4,22]

$$\gamma - \gamma_i = RT \int_{a_i}^1 \frac{\Gamma_i^N}{(1 - x_i)} d \ln a_i \quad (10.53)$$

图 10.10 和 10.11 是硅胶吸附五个理想二元溶液 (参看图 10.1 和 10.2) 时以 $\gamma - \gamma_i$ 对 x_i 作图的结果^[4]. 对复合等温线呈 U 型的体系, $\gamma - \gamma_i$ 随 x_i 单调变化, 对复合等温线呈 S 型的体系, $\gamma - \gamma_i$ 对 x_i 图出现最低点. 根据 Gibbs 吸附公式来看, 显然理应如此. 这类数据的一个重要用途是可用来检验实验的可靠性. 简言之, 用同一吸附剂吸附 1-2, 2-3 和 1-3 三对二元溶液时, 所得的 $\gamma_1 - \gamma_2$, $\gamma_2 - \gamma_3$ 和 $\gamma_1 - \gamma_3$ 之间应自相吻合^[4,23], 即

$$(\gamma_1 - \gamma_2) + (\gamma_2 - \gamma_3) = (\gamma_1 - \gamma_3) \quad (10.54)$$

表 10.1 是 $\gamma_i - \gamma_j$ 的实验值和计算值的比较, 两者的差在实验误差范围之内. 这可以作

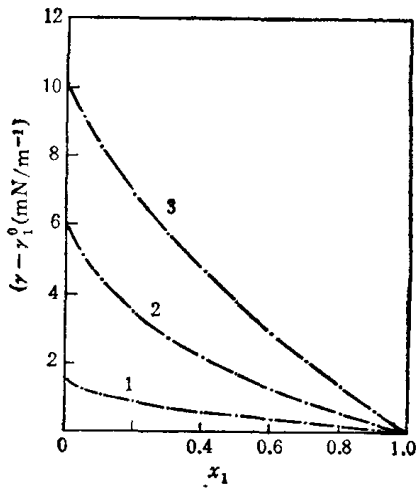


图 10.10 硅胶-溶液界面张力变化 $(\gamma - \gamma_1^0)$ 与溶液成分的关系^[43]
1, 苯(1)-氯苯(2) 2, 苯(1)-甲苯(2)
3, 氯苯(1)-溴苯(2)

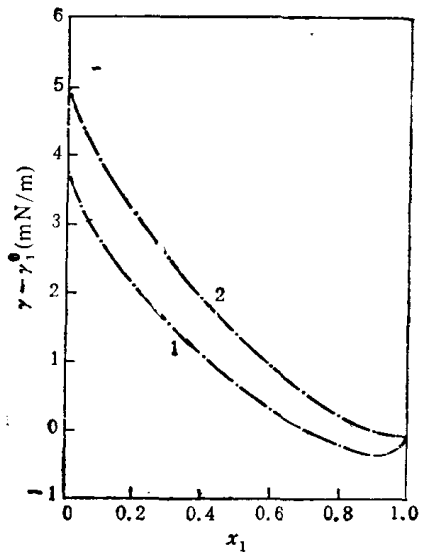


图 10.11 硅胶-溶液界面张力变化 $(\gamma - \gamma_1^0)$ 与溶液成分的关系^[43]
1, 甲苯(1)-氯苯(2) 2, 甲苯(1)-溴苯(2)

为实验数据可靠的有力佐证。由于理想溶液的吸附量小,实验困难大,可信的数据极少。但 Everett 等^[24,25]曾指出上述结果是少数的例外。

表 10.1 $(\gamma_i - \gamma_j)$ 的实验值和计算值(吸附剂: 硅胶 温度: 20°C)^[41]

i - j	等温线类型	$\gamma_i - \gamma_j$ (mN/m)		$\Delta(\gamma_i - \gamma_j)$ (mN/m)
		实验值	计算值	
苯-甲苯	U	6.05 ± 0.2		
苯-氯苯	U	10.10 ± 0.2	9.83 ± 0.3	0.27 ± 0.5
甲苯-氯苯	S	3.78 ± 0.1		
甲苯-溴苯	S	5.02 ± 0.1	5.32 ± 0.2	0.30 ± 0.3
氯苯-溴苯	U	1.54 ± 0.1		

计算表明上述五个理想溶液在硅胶上的表面活度系数与表面成分的关系,全都不同程度地呈现与理想性质的不对称的负偏差^[4],即吸附相是非理想的,图 10.12 是其中一例。

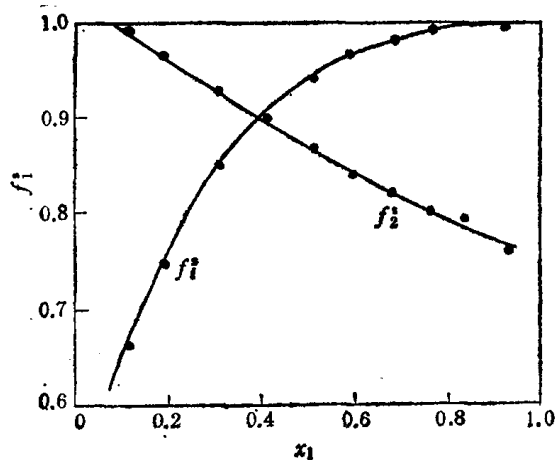


图 10.12 苯(1)-甲苯(2)体系在硅胶上的表面活度系数^[41]

为什么理想溶液在固体表面上的吸附层是非理想的。严格地说,真正的理想溶液要求组成溶液的二种分子之间的相互作用能等于同种分子间相互作用能的算术平均值,而且要求两种分子大小一样。服从 Raoult 定律的体系未必能满足这些条件。再者,在固-液界面上,由于固体表面的吸引力和分子的定向很可能会进一步扩大这种差别的影响。此外,吸附层是处在固液

两相之间的,显然它与两边的体相的相互作用能是不同的,这也是引起非理想性的可能因素。特别是通常固体表面是能量不均匀的,上面所得出的表面活度系数中自然也包含了这一因素的贡献^[26]。例如 Sircar^[11] 就曾用表面不均匀的观点对上述理想溶液的吸附结果作过解释,但最近我们^[27]曾根据二位不均匀模型表面上理想溶液吸附的理论计算,指出表面不均匀性虽能解释表面活度系数与理想时的负偏差,但却不能解释为什么实验观察到的这种负偏差对两种组分而言往往是不对称的。看来这种不对称性只能用不同种分子之间的非理想性相互作用来解释。Jaroniec^[28] 和 House^[29] 曾评述了近年来关于不均匀表面的吸附研究。这是一个很重要的问题,但困难在于如何将表面不均匀性和分子间非理想的相互作用这两种影响定量地区分开。考虑到表面不均匀性可以当作是与温度无关的,因此,可利用吸附的温度系数来区分两者,这是巧妙的设想,但需要精确的实验数据。

5. 吸附与润湿

Everett^[30] 指出上述这类研究的一种有意义的应用,即两种互不混溶的液体在固体表面上的润湿或相互顶替问题。设液体 1 与 2 完全不混溶,但若它们都能与液体 3 完全混溶;则就可以测定 1-3 和 2-3 体系在固体上的吸附,并求出 $(\gamma_1 - \gamma_3)$ 和 $(\gamma_2 - \gamma_3)$ 。于是根据式 (10.54) 可得 $(\gamma_1 - \gamma_2)$, 并可通过 Young 公式将其与液 1-液 2-固的接触角 θ 相联系^[2,17]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_{12} \cos \theta \quad (10.55)$$

因此只要测定液 1-液 2 的界面张力 γ_{12} , 即可由上式计算 θ 。也就是说,二元混合溶液的吸附数据提供了测定液-液-固接触角的间接方法。此方法对于粉末和多孔固体特别有价值,因为这些固体测定液-液-固接触角极为困难。但应指出,Young 公式只有在满足

$$\gamma_1 - \gamma_2 < \gamma_{12} \quad (10.56)$$

时才有意义。有时设想 $\cos \theta = 1$ (即 $\theta = 0^\circ$) 时 $\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_{12}$, 但这并不普遍正确。实际上,实验观察到 θ 为 0° 包括了液体 2 穿透进液体 1 和固体之间,即液 2 能顶替固体表面上的液 1 的情形。发生这种情形的条件是 $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} > 0$ 。 $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12}$ 可叫作展开压,可用来衡量液 2 穿透进固体和液 1 之间的能力。这样,我们就可以根据固-液界面张力的标度来估计接触角,或是当 $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} > 0$ 时估计液 1 和 2 在固体表面上的顶替情况。Everett^[30] 曾用此法估得水-庚烷-石墨的接触角为 7° ,而在干净石墨表面上直接测定的结果是 $6-9^\circ$;对水-苯-石墨体系,可预期苯将顶替水,实验结果是 $\theta = 0^\circ$;当烷烃的链长增加时,预期顶替石墨上水的能力会增强,这也与实验事实相符。显然,这类知识对于许多重要的过程(如三次采油)是很有价值的。

稀溶液的吸附

虽然稀溶液的吸附等温线是浓溶液的一小部分,但它有自己的特点。从实用的角度看,绝大多数溶液吸附的应用是关于稀溶液的,因此,有必要单独讨论。在 § 10.1 中曾指出,溶液很稀时,按溶质浓度变化算出的表观吸附量实际上可当作是实在的吸附量,而不必改正溶剂的吸附。但这并不意味着溶剂是不被吸附的,否则许多实验结果就不能得到合理的解释。

§10.6 吸附等温线

设以 C^0 和 C 分别代表吸附前后的浓度 (mol/dm^3), 溶质的吸附量 n^s (mmol/g) 是

$$n^s = V(C^0 - C)/m \quad (10.57)$$

式中 V 是溶液的体积 (cm^3), m 是吸附剂重量 (g)。按式 (10.57) 计算的吸附量是实在的溶质总量(包括吸附的和留在溶液中的)与假定吸附时溶液相体积不变时溶液浓度均匀地直到固体表面(就是分界面)所算出的差,即相当于表面过剩量 Γ^V (§ 2.10)。以 n^s 对 C 作图即得吸附等温线,但为了更合理地进行比较和分析,最好以 n^s 对 a (活度)作图。对于溶度 (C_0) 有限的溶质,可以 n^s 对 C/C_0 作图,就像在气相吸附中以 P/P_0 作图那样。这种表示等温线的方式的优点可以由 Hansen 和 Craig^[31] 的结果(图 10.13)看出,他们以炭黑自水中吸附低级脂肪酸,以 n^s 对 C 作图时,各等温线相去甚远;但若以 n^s 对 a 或 C/C_0 作图,则所有结果皆重合在一条公共的等温线上。由此可见,对同系物而言,决定吸附量的是活度或相对浓度,而不是绝对浓度。

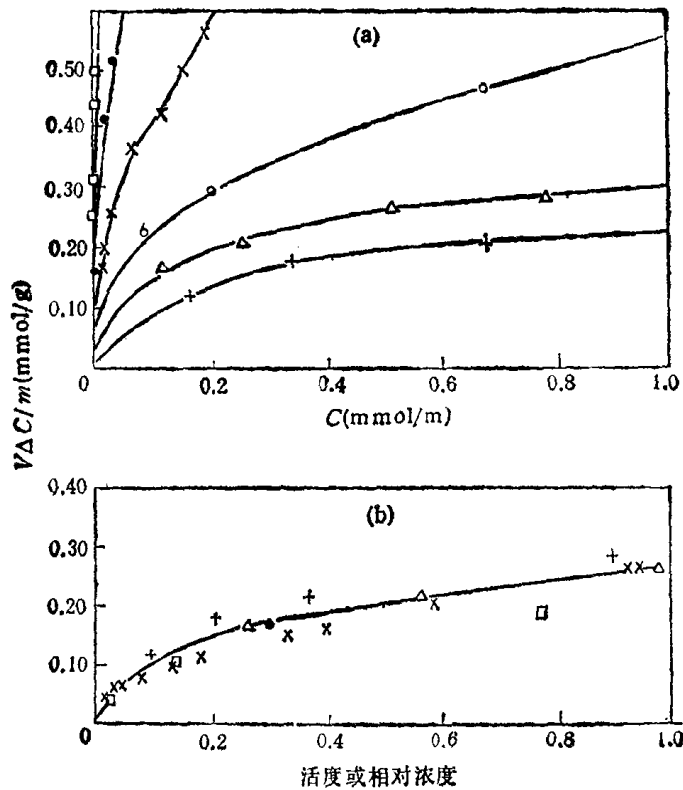


图 10.13 炭黑 Spheron 6 自水中吸附脂肪酸^[31]

+ 乙酸; Δ 丙酸; \circ 正丁酸; \times 正戊酸; \bullet 正己酸; \square 正庚酸

1. Langmuir 公式

固体自稀溶液中吸附时的等温线有各种各样的形状, Giles 等^[32]曾归纳分类,认为有十八种之多。但最常遇到的还是类似于物理吸附中的第 I 类等温线,故往往可以 Lang-

muir 型的公式代表之

$$i_s = \frac{n_m^s b C}{1 + b C} \quad (10.58)^{12}$$

其中 n_m^s 是溶质的极限吸附量, 类似于气体吸附中的单分子层饱和吸附量。但实际上由于溶剂吸附的干扰, n_m^s 的物理意义并不那么明确, 严格而论只能当作经验常数。常数 b 可写成类似于式 (8.29) 的关系

$$b = b_0 e^{q/RT} \quad (10.59)$$

其中 q 是吸附热, b_0 是常数。实际上, 溶质吸附时必然将溶剂顶走, 因此, q 应当是溶质和溶剂的吸附热之差。严格而论, 还应考虑顶出的溶剂对溶液的稀释热。由此可见, 溶液吸附的问题要比气体吸附的复杂得多。还应指出, 气体的物理吸附很少是真正的单分子层的, 但在溶液吸附中单分子层吸附往往是很好的近似。因只要溶质和溶剂的吸引比溶质本身分子之间的更强或相近, 则溶质的第二个吸附层就不易建立。

2. Freundlich 公式

原来这是一个经验公式。但现在已有好几种推导方法。一是将 Langmuir 模型结合表面不均匀的假设而导出的^[33](§8.9), 二是将吸附膜当作二维理想气, 并结合 Gibbs 公式的方法^[17, 33, 34]。以下是另一种结合 Gibbs 公式的推导。

设固体与纯溶剂的界面自由能是 γ_0 , 界面上铺满单分子层溶质后的界面自由能是 γ_m 。于是界面为溶质分子覆盖的分数为 θ 时界面自由能是

$$\gamma = \gamma_0(1 - \theta) + \gamma_m \theta \quad (10.60)$$

因 $\theta = n^s/n_m^s$, 故得

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{n^s}{n_m^s} (\gamma_0 - \gamma_m) \quad (10.61)$$

Gibbs 公式是 (§2.9)

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C} \quad (10.62)$$

对于稀溶液, 可知

$$\Gamma = n^s/S \quad (10.63)$$

S 是固体的比表面。将式 (10.61) 微分后代入式 (10.62), 并结合式 (10.63), 可得

$$n^s = \frac{SC}{RT} \frac{(\gamma_0 - \gamma_m)}{n_m^s} \frac{dn^s}{dC} \quad (10.64)$$

积分上式, 即得

$$\ln n^s = \frac{n_m^s RT}{(\gamma_0 - \gamma_m) S} \ln C + \ln K \quad (10.65)$$

式中 K 是常数。令

1) 此式还可以有条件地自理论导出。对于理想溶液, 式 (10.25) 成立。设溶液很稀, 即 $x_2 \approx 1$ 和 $n^s \approx x_1/m \approx n_{1,m}^s$, 并令 $n^s = n_{1,m}^s$, 于是式 (10.25) 可写成

$$\frac{n_1^s}{n_{1,m}^s} = \frac{(K-1)x_1}{1+(K-1)x_1}$$

将此式与式 (10.58) 比较, 可知除了以 $K-1$ 代替 b 以外, 二式完全一样。

$$\frac{n_m^s RT}{(\gamma_0 - \gamma_m)S} = \frac{1}{n} \quad (10.66)$$

即得 Freundlich 公式的常见形式

$$n^s = KC^{1/n} \quad (10.67)$$

上述推导当然只适用于稀溶液, 否则式 (10.63) 就不能成立. 另一方面, 在推导中将 γ_0 和 γ_m 当作与 θ 无关的常数 [式 (10.60)], 这暗示表面是均匀的. 由此可见, Freundlich 公式可以代表实验结果并不一定表示表面是不均匀的. 可惜文献中常常忽略了这一点.

3. BET 公式

倘若溶质是有限溶解的, 而吸附剂是非孔性的, 或虽是多孔的但不是微孔的, 则往往可得类似于气体物理吸附的第 II 类等温线. 例如硅胶自庚烷中吸附甲醇 (图 10.14)^[35] 和粗孔活性炭自水中吸附丁醇 (图 10.15)^[35]. Hansen, 傅鹰和 Bartell^[36] 曾小心测定了多种石墨和炭黑 (皆是非孔性的) 自水中吸附溶度有限的许多有机物 (包括正丁醇、正戊酸、苯酚、苯胺等), 确证吸附是多分子层的. 将 BET 公式应用于溶液吸附时, 只要以相对浓度 C/C_0 代替 P/P_0 即可. 但 Hansen, 傅鹰和 Bartell^[36] 采用 BET 型的三常数公式 [见式 (9.55)], 仍只能应用在 C/C_0 不超过约 0.6 的浓度范围. 但我们^[37] 曾将 Anderson^[38] 改良的 BET 公式 [即式 (9.60)] 应用于溶液吸附

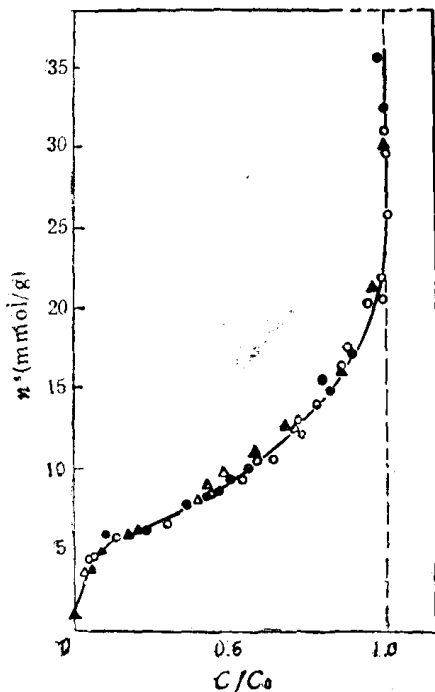


图 10.14 硅胶自庚烷中吸附甲醇^[35]

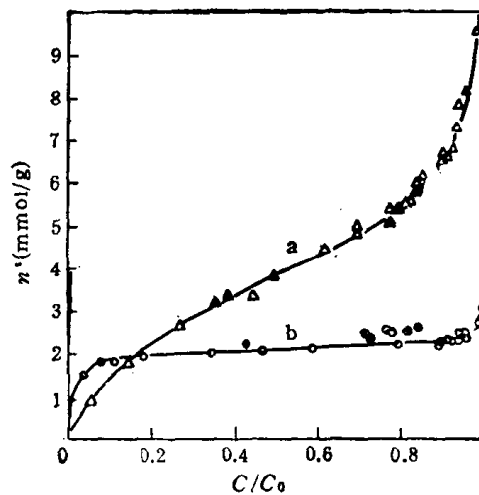


图 10.15 活性炭自水中吸附丁醇^[35]
(a) 粗孔炭 (b) 微孔炭

$$\frac{n^s}{n_m^s} = \frac{bkC/C_0}{\left(1 - k\frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (b-1)k\frac{C}{C_0}\right]} \quad (10.68)$$

在此式中我们以 b 代替原来式 (9.60) 中的常数 C , 以避免与浓度相混淆. 根据 Brunauer

等^[39]的看法,式(10.68)中的 k 是与吸附剂的吸引力场有关的常数。式(10.68)可写成直线式

$$\frac{kC/C_0}{n^s \left(1 - k \frac{C}{C_0}\right)} = \frac{1}{n_m^s b} + \frac{b-1}{n_m^s b} k \frac{C}{C_0} \quad (10.69)$$

应用时可尝试不同的 k 值以使 $k(C/C_0)/[n^s(1 - kC/C_0)]$ 对 kC/C_0 作图得到直线,由此直线的斜率和截距可求得 n_m^s 和 b 。图 10.16 是石墨自水中吸附正己酸的典型例子,可见式(10.68)适用的浓度范围至少可扩大到 C/C_0 约为 0.9。

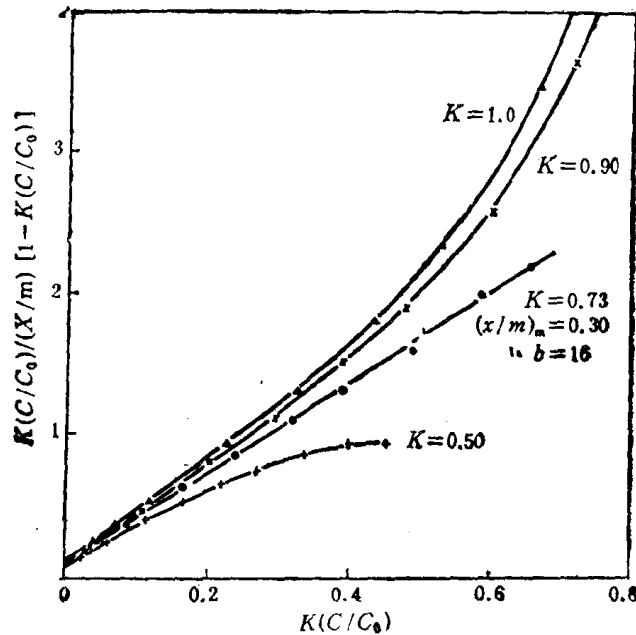


图 10.16 石墨自水中吸附正己酸——式(10.68)的应用^[37]

BET 型的等温线并不限于上面所说的一些例子。Bartell 和 Donahue^[40] 研究硅胶自正丁醇至正庚醇四种醇中吸附水, Tamamushi 和 Tamaki^[41] 测定多种离子型表面活性剂在氧化铝上的吸附,都曾得到 BET 型等温线,后者还以临界胶团浓度代替 BET 公式中的 C_0 。

我们还曾发现,倘若吸附剂是几种性质相近的非孔性吸附剂,则只要以平均吸附层数 \bar{n} (可以 n^s/n_m^s 代表)对 C/C_0 作图,就可得到一条公共的等温线^[42]。图 10.17 是一个典型的结果,三种石墨二种炭黑(比表面在 18.4 至 124m²/g 之间)吸附正戊酸和正己酸的全部结果皆落在同一曲线上。才一观之,这个结果似乎有点出乎意料。但仔细一想,不难理解。因为对于表面性质相近的吸附剂,吸附多少取决于比表面的大小,而比表面近似地正比于 n_m^s ; 因此,以 \bar{n} , 即 n^s/n_m^s 对 C/C_0 作图时,将各吸附剂之间的比表面差别消去了,结果等温线自然就重合了。

4. 吸附势理论和 de Boer-Zwicker 公式

Polanyi 的吸附势理论在溶液吸附中也有许多应用^[43]。这个理论本身并不提供吸附等温线的公式,但是我们曾将吸附势理论结合多分子层吸附和表面不均匀性相结合,得出

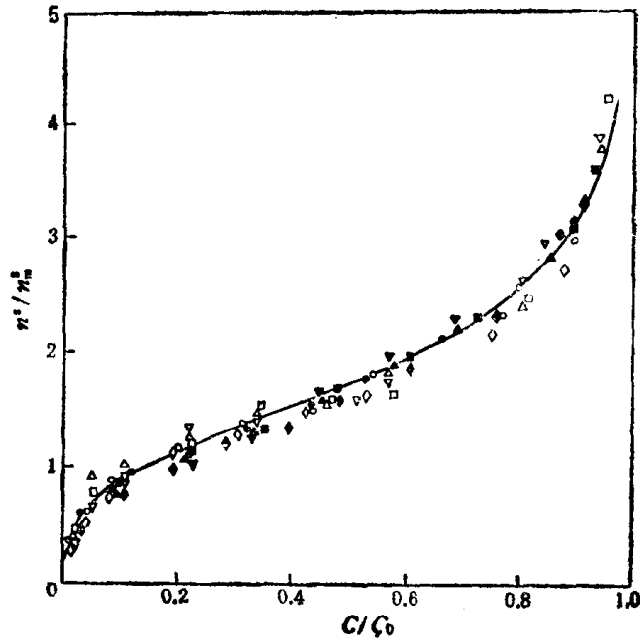


图 10.17 正戊酸和正己酸在三种石墨 (A, B, E) 和二种炭黑 (G, H) 上的特征吸附等温线^[42]点是实验值, 曲线是 de Boer-Zwicker 公式

正戊酸: ○—A □—B △—E ▽—G ◇—H
正己酸: ●—A ■—B ▲—E ▼—G ◆—H

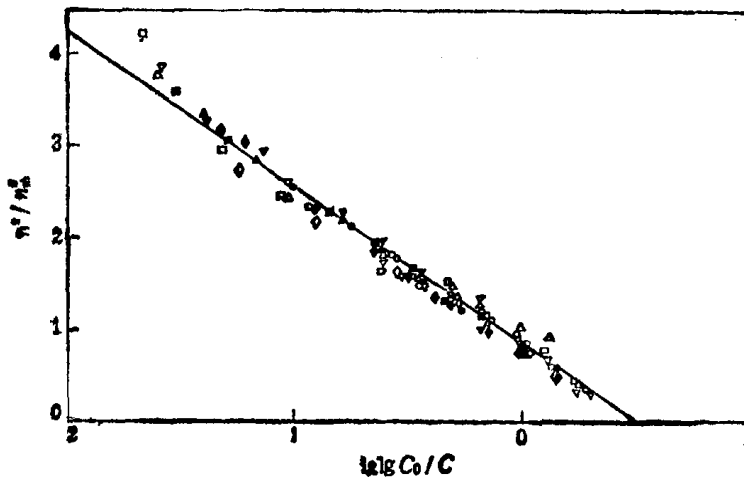


图 10.18 de Boer-Zwicker 公式的应用—正戊酸和正己酸在三种石墨 (A, B, E) 和二种炭黑 (G, H) 上的吸附^[42]

正戊酸: ○—A □—B △—E ▽—G ◇—H
正己酸: ●—A ■—B ▲—E ▼—G ◆—H

了 de Boer-Zwicker 吸附等温式^[42] (§ 9.9 和 § 9.10), 应用于溶液吸附时, 可写成

$$RT \ln(C_0/C) = \varepsilon_0 e^{-K n^s/n_m^s} \quad (10.70)$$

其中 ε_0 是 $n^s \rightarrow 0$ 时的吸附势, K 是一常数。在此处应指出, 在溶液吸附中溶质的吸附势与气相吸附时的不同, 因为有溶剂的存在。在溶液中溶质的吸附势实际上是纯粹溶质

的吸附势与同体积的溶剂的吸附势之差。式(10.70)取对数后成

$$\lg [RT \lg(C_0/C)] = \lg \frac{\epsilon_0}{2.303} - \frac{K}{2.303} \frac{n^s}{n_m^s} \quad (10.71)$$

若 de Boer-Zwicker 公式可以应用于溶液吸附,则以 $\lg \lg(C_0/C)$ 或 $\lg [RT \lg(C_0/C)]$ 对 (n^s/n_m^s) 或 n^s 作图应得直线,自直线的斜率和截距可得 K 和 ϵ_0 。图 10.18 即是图 10.17 的数据按式(10.71)作图所得的结果,指示 de Boer-Zwicker 公式的成功。由图 10.17 和 10.18 可见 de Boer-Zwicker 公式对这类 S 型等温线几乎适用于 C/C_0 自 0 至 1 的整个浓度范围。另一例子是 0, 25 和 45°C 时硅胶自几种醇中吸附水的结果^[40]。图 10.19 表明在水的 $C/C_0 < 0.7$ 时, de Boer-Zwicker 公式可以应用。有意义的是三个温度四种醇溶剂的结果都落在一条公共的直线上。考虑到各体系的 C_0 和 n_m^s 相差颇大,应当说这是一个很成功的考验。四种醇溶剂的结果重合在一起的事实,反映了溶剂的影响主要是通过溶质的溶度 C_0 起作用的。三个温度重合在一起,说明 de Boer-Zwicker 公式(10.70)正确地考虑了温度的影响。事实上,式(10.70)等号的右方 $RT \ln(C_0/C)$ 就是 Polanyi 的吸附势。因此, de Boer-Zwicker 公式的成功其实也就是 Polanyi 吸附势理论的成功。顺便提一下,图 10.19 中,在 $C/C_0 > 0.7$ 时吸附量异常地增大,这可能是由于毛细孔壁力的影响使相分离提前发生^[40],这一过程类似于气体吸附中的毛细凝聚现象,而在 de Boer-Zwicker 公式中并未考虑到这一效应。

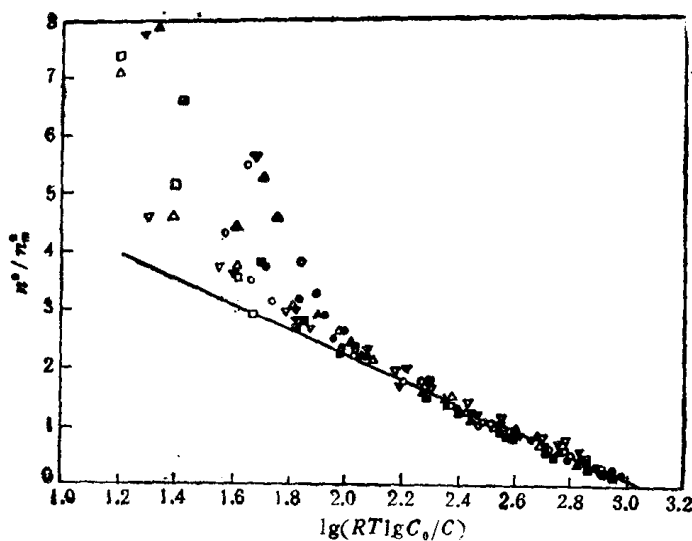


图 10.19 硅胶自正丁、正戊、正己和正庚醇四种溶剂中对水的吸附 de Boer-Zwicker 公式的应用^[42]

符 号 溶 剂	温 度		
	0 °C	25 °C	45 °C
正 丁 醇	○	●	●
正 戊 醇	□	■	■
正 己 醇	△	△	▲
正 庚 醇	△	▽	▽

5. 其他

在溶液吸附中还曾应用过 Dubinin-Radushkevich 公式^[44] (§ 9.9) 和 Harkins-Jura 公式^[45] (见表 9.1)。但有些吸附结果不能用上面说过的任何公式来表示, 非离子表面活性剂 Triton X-100 [$C_8H_{17}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{10}H$]^[46] 和许多正离子表面活性剂^[47] 在硅胶上的吸附就是如此。由图 10.20 可见, 这类吸附曲线的特点是开始吸附不多, 但浓度达一定值后吸附即迅速增加, 当浓度达到临界胶团浓度后吸附就不再增加。吸附迅速上升是与吸附分子碳氢链间通过疏水相互作用形成表面胶团有关。我们曾证明这种表面胶团和平常的胶团一样有加溶其他溶质的能力^[48], 并设计了二种计算表面胶团聚集数的方法^[47,49], 结果颇为一致。由于实际应用的需要, 表面活性剂在固-液界面上的吸附越来越受到重视, 报道了大量实验结果^[50,51]。但长期来, 有关吸附等温线的解释不能令人信服。可以用来代表表面活性剂在固-液界面上吸附的等温线公式仍付阙如。最近, 我们仔细分析了所有实验结果和理论考虑, 将二阶段吸附模型与质量作用定律相结合, 首次导出了适用于表面活性剂在固-液界面吸附的通用公式, 可以定量地描述各种类型的表面活性剂吸附等温线, 并由此获得一系列有关表面活性剂吸附过程的重要信息。这部分内容将在 §10.14 表面活性剂固-液界面吸附理论中介绍。

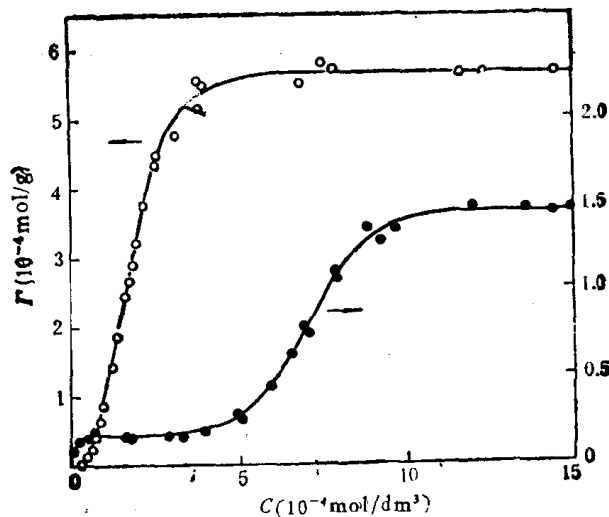


图 10.20 硅胶自水中吸附 Triton X-100 (○) 和溴化十六烷基三甲铵 (●) 的等温线

§ 10.7 关于溶液吸附法测定固体的比表面

由于溶液吸附的实验设备简单, 因此, 多年来一直有人企图利用液相吸附数据得出的 n_m 来计算固体的比表面^[52]。为此有必要作一简要的评述。

首先考虑 n_m 的物理意义。在溶液中的吸附和自气相中的吸附不同, 固-液界面总是为溶质和溶剂两种分子所占满。不管用什么公式处理数据得出的或是由实验直接得出的极限吸附量 n_m , 都并不代表表面为一层纯溶质分子盖满时的吸附量, 因为表面上总会有一些溶剂分子存在^[53]。从热力学的观点来看, 溶质分子要将界面上的溶剂完全顶走是不

可能的^[54]。Schay 和 Nagy^[10] 的方法虽然考虑了溶质和溶剂分子同时被吸附的可能性，但因方法根据的假设不是普遍正确的，准确度不高 (§ 10.3)；而且涉及的是浓溶液的吸附，实验不象稀溶液的那样简单，因而并未得到广泛采用。

其次，由 n_m^* 计算比表面需知分子面积，欲知分子面积需知分子在界面上的取向。在气体吸附中，吸附的一般都是简单的小分子(如氮、氩、氦等)，分子的取向不是一个严重问题，对于单原子分子甚至根本不存在这个问题(但仍存在不同固体表面上分子面积可能不同的问题^[55])。但在溶液吸附中，溶质分子一般比较大，结构也较复杂(如丁醇、乙酸、硬脂酸、对硝基苯酚等)，分子在界面的取向关系重大，而一般并不确知这种取向。对于多孔固体，由于溶质分子较大，还可能有分子筛效应。结果，利用溶液求出的固体比表面一般比氮吸附法的低，而且不同溶质不同溶剂的结果也都不一样。

由于上述原因，溶液吸附不能作为测定固体比表面的可靠方法。不过，在一定条件下，对于一系列性质相似的固体，可用此法获得相对的比表面值。

§ 10.8 同系物的吸附规律——Traube 规则

图 10.13(a) 表明，Spheron 6 (一种炭黑)自水中吸附低级脂肪酸时，酸的碳氢链越长，吸附越多，这就是 Traube 规则的定性说法。图 10.13(b) 暗示，决定吸附次序的实际上是酸的活度、溶度或与水的混溶度，这是对 Traube 规则的一种解释。我们也可从另一角度来看此问题。根据同性相亲的原则，非极性的炭黑自水中吸附同系物时，碳氢链越长的越易被吸附。同理，极性吸附剂硅胶自非极性溶剂四氯化碳中吸附同系物时，碳氢链越短的越易被吸附^[56,57]。

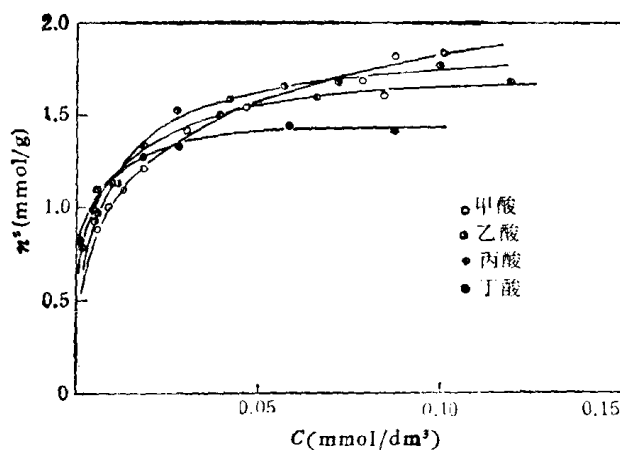


图 10.21 800°C 活化的糖炭自水中吸附脂肪酸^[58]

但应指出，上面所说的规律只适用于非孔性的吸附剂。对多孔吸附剂，情形就更复杂了。例如我们曾以 400°C 和 800°C 活化的糖炭分别自水中吸附 C_1 至 C_4 的直链脂肪酸^[58]。结果指示 400°C 活化的糖炭的吸附次序是丁 > 丙 > 乙 > 甲，与 Traube 规则相符；800°C 活化的糖炭的吸附次序则与酸的浓度有关，浓度低时丁 > 丙 > 乙 > 甲；但浓度高时正好相反，即甲 > 乙 > 丙 > 丁；浓度居中时吸附次序与酸的链长没有一定的顺序 (图 10.21)。这个结果说明文献中常用的一点法，即由一个浓度的结果以决定吸附次序的方法是不可靠

的, 因为选择不同的浓度有可能得出完全相反的结论。我们还进一步用这两种糖炭自水中吸附 C_2 至 C_6 的二元直链脂肪酸^[59], 结果也相似。

以下是对这些现象的初步解释。活化的作用是去除炭化时吸附在表面因而妨碍孔道畅通的高分子不挥发物, 以增加多孔性和内表面。只要活化温度不超过开始发生熔结的温度 ($\sim 1000^\circ\text{C}$), 温度越高去除不挥发物的效率就越高, 发展出的微孔也就越多。因此, 800°C 活化的糖炭具有更发达的微孔结构。自水中吸附同系物时的吸附次序因浓度的不同而相反, 暗示有两种相反的效应在起作用。在低浓度时, 炭表面的非极性性质起决定的

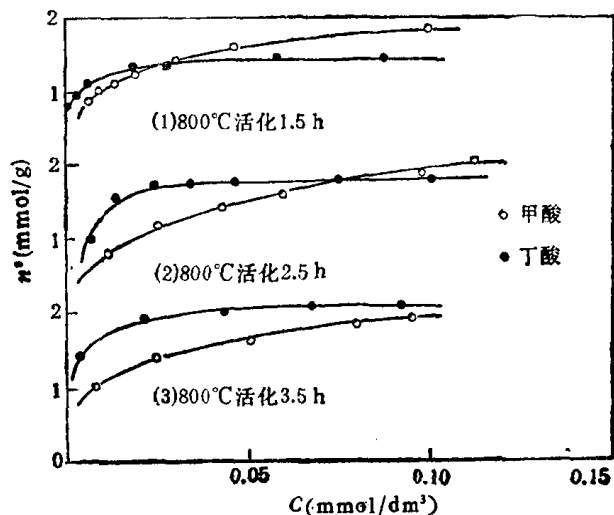


图 10.22 活化时间对 800°C 活化的糖炭自水中吸附脂肪酸的影响^[59]

作用, 因此, 碳氢链越长的分子越易被吸附。在高浓度时, 微孔基本为溶质分子所填充, 这

时链越短分子吸附越多。实际的吸附次序和碳氢链长的关系是这两种因子的权衡结果。这可以说明当浓度不大不小时, 吸附次序为何与碳氢链长的关系可以不是顺序的。 400°C 活化的糖炭, 可能因发展出的微孔不多, 故决定吸附次序的因子主要是糖炭表面的性质。

通常认为, 增加活化时间可使微孔扩大。换句话说, 增加活化时间应能增加表面性质的影响, 减少微孔体积的限制作用。因为孔扩大到一定程度, 其作用将只是提供吸附表面, 而不再起孔体积的限制作用了。也就是说, 增加 800°C 活化的糖炭的活化时间, 应有可能最终使吸附次序与 Traube 规则相符。实验结果的确证明了这一预言(图 10.22)^[59]。

上面所说的虽然似乎合理, 但却不能很好地解释糖炭自四氯化碳中吸附脂肪酸的结果。因为无论是 400°C 还是 800°C 活化的糖炭自四氯化碳中吸附时, 吸附次序皆与 Traube 规则相反, 即甲 > 乙 > 丙 > 丁。图 10.23 即是

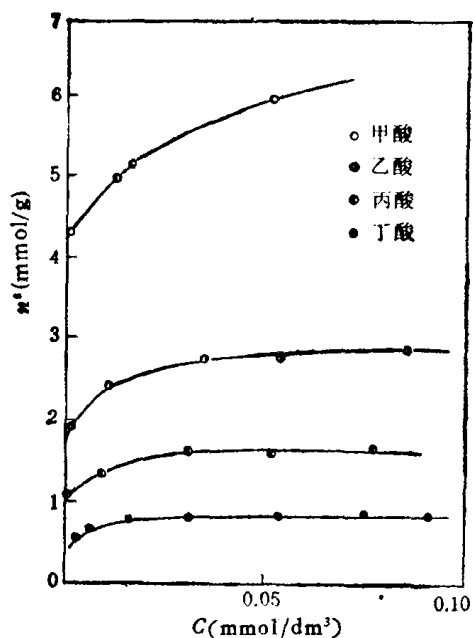


图 10.23 800°C 活化的糖炭自四氯化碳中吸附脂肪酸^[59]

图 10.23 即是

800°C 活化的糖炭所得的结果。对此有两种可能的解释：(1) 炭的表面有各种氧化物，这些氧化物当然是极性的，特别是自非极性溶剂如四氯化碳中吸附时，炭的表面实际上显示出更象是极性的；(2) 酸的碳氢链越长，其与非极性溶剂的吸引越强，故越不易被吸附。总体来说，同系物在固-液界面的吸附次序可因吸附剂的种类、历史(如制备方法、活化条件等)、溶剂的品种和性质、以及浓度的不同而完全相反^[58,59]。

现在略谈定量的方面^[58,59]。设吸附等温线可以 Langmuir 公式 (10.58) 表示，式中吸附系数 b 可以表示为

$$b = b_0 e^{-q/RT} \quad (10.59)$$

又若假定对于同系物 b_0 是常数^[58]，并将吸附热 q 看作是分子中各个基团的吸附热之和，即

$$q = q_p + nq_{CH_2} \quad (10.72)$$

式中 q_p 是极性基的吸附热， q_{CH_2} 是一个 CH_2 的吸附热， n 是分子中的 CH_2 数。将式 (10.72) 代入 (10.59)，即得

$$b = b_0 e^{(q_p + nq_{CH_2})/RT} \quad (10.73)$$

令

$$b_p = b_0 e^{q_p/RT} \quad (10.74)$$

$$b_{CH_2} = e^{q_{CH_2}/RT} \quad (10.75)$$

则式 (10.73) 可写成

$$b = b_p b_{CH_2}^n \quad (10.76)$$

于是我们可将 b_p 和 b_{CH_2} 分别当作是极性基和一个 CH_2 对 b 的贡献。将式 (10.73) 取对数

$$\ln b = \ln b_0 + \frac{q_p}{RT} + n \frac{q_{CH_2}}{RT} \quad (10.77)$$

若理论正确，则以 $\ln b$ 对 n 作图应得直线，由直线的斜率可得 q_{CH_2} 。糖炭自水中吸附一元和二元脂肪酸的结果符合上述分析。由表 10.2 可见，一元酸和二元酸的结果颇为一致，糖炭活化温度的影响也相似。但 q_{CH_2} 的平均值是 1.1kJ/mol，比自气相吸附时的低得多(例如炭吸附低级脂肪醇或氯代烷的蒸气时， q_{CH_2} 的平均值约为 8.4kJ/mol^[60])。一种可能的解释是，固体自溶液中吸附时，每吸附一个 CH_2 就必然有同样体积的溶剂分子解吸；溶剂分子的解吸需吸收热量，结果抵消了一部分因吸附 CH_2 而放出的热，使得表现的 q_{CH_2} 降低了。

表 10.2 糖炭自水中吸附一元酸和二元酸时的 b_{CH_2} 和 q_{CH_2}

糖 炭	吸 附 物	b_{CH_2}	$q_{CH_2}(\text{kJ/mol})$
400°C 活化	一 元 酸	1.54	1.09
400°C 活化	二 元 酸	1.47	0.96
800°C 活化	一 元 酸	1.65	1.26
800°C 活化	二 元 酸	1.52	1.05

§ 10.9 吸附热力学

1. Gibbs 公式的应用

对于固体自稀溶液中的吸附, $\Gamma = n^s/S$, 活度 a 可以浓度 C 代替, 于是 Gibbs 公式可写成

$$n^s/S = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \quad (10.78)$$

在此处 γ 当然是指固-液界面的。因现时没有测定涉及固体的界面自由能的可靠方法, 故不能直接利用式 (10.78) 求 n^s 。但固-液界面的吸附等温线, 即 n^s-C 关系很易由实验测定, 比表面可用 BET 低温氮吸附法测得。于是我们可以反过来利用 Gibbs 公式的积分式求界面自由能的变化, 即表面压或膜压 π 。因 $d\pi = -d\gamma$, 故积分式 (10.78) 可得

$$\pi = RT \int_0^C (n^s/S) d \ln C \quad (10.79)$$

在结合润湿的研究中, Daniel^[64] 测定了镍粉自苯中吸附十八醇、硬脂酸乙酯和硬脂酸等的吸附等温线, 并应用式 (10.79) 计算了吸附膜的 $\pi-a$ 关系 (a 是分子面积), 所得结果与液-气界面的膜很相似。

2. 吸附过程的标准热力学函数

吸附平衡性质可以用标准热力学函数来表示。设溶质在溶液相和表面相中的活度分别是 a 和 a_s , 溶质在两相之间分配的平衡常数是

$$K = a_s/a \quad (10.80)$$

吸附过程的标准自由能与平衡常数的关系是

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_s}{a} \quad (10.81)$$

因此, 原则上可以由吸附数据计算 ΔG° 。设溶液很稀, 吸附量也很小, Alexander 和 Johnson^[65] 以浓度 C 和表面浓度 C_s 分别代替 a 和 a_s , 并引进吸附层厚度 t 以使 C_s 的单位和 C 的一样(但这并非必要), 于是

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{C_s}{C} = -RT \ln \frac{n^s/St}{C} \quad (10.82)$$

这样, ΔG° 就相当于 1mol 溶质由假想的浓度为 1mol/dm³ 的理想溶液转移到假想的浓度为 1mol/dm³ 的理想表面溶液时所引起的自由能变化。倘若测定了 ΔG° 的温度系数, 即可自 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = \Delta G^\circ - T \frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T} \quad (10.83)$$

得出标准熵变 ΔS° 和标准焓变 ΔH° 。虽然此法可以应用在液-气界面的吸附上^[66], 但应用于固-液界面的吸附时有困难。因为固体的吸附作用往往很强, 即使浓度很低, 表面浓度仍可能很高, 不能保证满足 $C_s = a_s$ 的要求。为克服这一困难, Bartell 等^[67] 提出利用等温线 $C \rightarrow 0$ 时的极限斜率, 即 $(n^s/C)_{C \rightarrow 0}$, 代替式 (10.82) 中的 n^s/C 以求 ΔG° 。此法的缺点有二。一是此法要求浓度越低越好, 但浓度越低实验误差越大。二是由于固体表

面的不均匀性,吸附总是首先发生在活性最大的位置上;也就是说,由低浓度吸附数据求出的热力学函数值只代表活性最大的吸附位置的结果,而不能代表大部分表面的吸附性质。为此,我们提出另一种解决办法^[68]。设吸附等温线可以用 Langmuir 公式(10.58)表示。当 C 很小时, $bC \ll 1$, 于是式(10.58)可近似为

$$n^i = n_m^i b C \quad (10.84)$$

将其代入式(10.82),即得

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{n_m^i b}{iS} \quad (10.85)$$

虽然式(10.85)是在低浓度的条件下导出的,但因所涉及的参数 n_m^i 和 b 都是由表面覆盖度很宽的范围内的实验数据求出的,故反映的却是相对均匀的大部分表面的吸附性质。但此法也有缺陷,因若吸附等温线不能用 Langmuir 公式表示,也不能用其他在低浓度时可还原为类似于式(10.84)的 Henry 定律的公式表示,则此法不能用。

在上述方法中,为使表面浓度和体相溶液的一致,引进了吸附层厚度 i ;显然,在计算时需对 i 值作出选择,而这种选择总是相当武断的(例如对于吸附物是低分子量的有机物,取 $i = 6 \text{ \AA}$)。因此,有人主张保留表面浓度原来的面目,即 mol/cm^2 , 以避免引进 i 。这样表面的标准状态就不同了,求出的 ΔG° 值自然也就不同了,但 ΔS° 和 ΔH° 则与原来的一样。

这类处理的一个有意思的是关于 ΔS° 的结果。在气体的物理吸附中,分子由三度空间转移到二度空间,因此,吸附熵总是下降的。根据 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,可知 ΔS° 为负值意味着吸附所以能自发进行完全是焓的贡献。但在溶液吸附中,有时会得到 ΔS° 是正值的结果。例如石墨和血炭自水中吸附正丁醇^[67]、活性炭自水中吸附多种芳香族有机物^[69]都是,而且熵变往往是吸附的主要驱动力。下面是一种可能的解释^[69]。在溶液吸附中,溶质的吸附必伴随着溶剂的脱附。前一过程伴随熵的减少,后一过程导致熵的增加。如果溶剂脱附引起的熵增加超过了溶质吸附引起的熵减少,结果就使 ΔS° 增加。这种现象可能在有机物的水溶液体系中特别容易出现,因为一般的有机分子比水分子大得多,表面吸附一个有机物分子必须脱附好几个水分子,结果水分子脱附引起的熵增加可能大大超过有机物分子吸附引起的熵减少。

比较同一种固体吸附不同化合物时的 ΔG° , ΔS° 和 ΔH° , 还有可能得出有关吸附机构和分子取向等信息^[68-70]。

3. 关于溶液吸附热

文献中经常有报道利用 Clausius-Clapeyron 公式从不同温度的溶液吸附等温线计算溶质的微分吸附热或等量吸附热的(参看 §9.19)。Corkill 等^[71]指出计算微分吸附热的公式是

$$\Delta \bar{H} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \quad (10.86)$$

其中 1 和 2 分别代表溶剂和溶质, 而式(10.86)只有在 n_1/n_2 不随温度而变时才是严格正确的。但一般来说, n_1/n_2 是温度的函数;这可以从饱和吸附量随温度而变的事实中看出来。因此,通常在固定一个组分的吸附量的条件下利用 Clausius-Clapeyron 公式从等

温线求吸附热是不正确的。可惜这一点常被忽视了。现时一般认为较好的办法是直接用量热计测定恒温时固体在溶液中的浸湿热,再结合吸附等温线得出微分吸附热^[71-73]。

固体与溶液接触时产生的热效应要比固体与气体接触时的复杂得多。实验时有两种做法。一是将盛了固体的样品管抽真空,然后将其在溶液中打破;二是将原来与空气接触的固体直接浸入溶液中。结果是前法释出的热大于后法的,其差值相当于气体自固体表面脱附所吸之热。在后法中,不仅释出的热量要少些,而且因为要顶走表面的空气,使得平衡时间较长,测量误差增大。因此,欲得准确结果必须将固体抽真空。

整个过程可以考虑分为三步。一是干净的固体表面被纯溶剂浸湿,其热效应即溶剂的浸湿热 (ΔH_w)。二是溶质吸附在表面(放热),同时溶剂被顶走,即脱附(吸热),总热效应就叫溶质的吸附热 (ΔH_a),其实更确切的应叫作顶替热。三是脱附的溶剂进入溶液,使溶质的浓度降低,伴随的热效应即溶液的稀释热 (ΔH_D)。实验测定的热效应 (ΔH_x),即干净固体在溶液中的浸湿热,是三者之和

$$\Delta H_x = \Delta H_w + \Delta H_a + \Delta H_D \quad (10.87)$$

为得 ΔH_a ,通常有两种做法^[74]。一是分别测定溶液和溶剂对固体的浸湿热,将两者之差当作溶质的吸附热。二是先将固体用溶剂浸湿,然后测定溶液对此固体的浸湿热。无论采用何种做法,只要溶液的体积够大,溶液的稀释热就可以忽略。当然,稀释热也可以通过实验测定,并从浸湿热中扣除。这样得出的 ΔH_a 是积分吸附热。若事先测定了吸附等温线(即 n_i-C 关系),于是可以 ΔH_a 与相应的 n_i 作图,溶质的微分吸附热是

$$\left(\frac{\partial \Delta H_a}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \Delta \bar{H}_i \quad (10.88)$$

除了静态的量热法以外,近年来还发展了动态的量热法^[75-77],并都已成功地应用于溶液吸附的研究。

§ 10.10 表面和溶质的相互作用

这方面的信息最一般的来源就是吸附等温线。但吸附等温线最难于控制的是吸附剂表面可能存在的各种杂质。今举一例以说明一般。表面的吸附水对吸附性质有影响是早知的事实,但奇怪的是表面的预吸附水对自水溶液中的吸附也有影响^[78,79]。以糖炭为例,预吸附水的炭(水量占干炭的18%)自水中吸附时可使乙酸、丙酸和盐酸的吸附量增加,但丁酸、戊酸、苯甲酸、氢氧化钠和氢氧化铵的吸附量却减少^[79],但却不知道为何如此。吸附等温线虽能反映表面与溶质相互作用的某些信息,但却不能告诉我们这种相互作用的细节。这方面红外光谱的研究可能特别有用。例如将二氧化硅浸入 2,2,4-三甲基戊烷后表面自由羟基 Si-OH 的 OH 伸缩振动吸收带由 3750cm^{-1} 移至 3705cm^{-1} , $\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}$ 的大小随液体而变,可用以量度表面自由羟基与液体分子在固-液界面上相互作用的强弱。氧化物表面羟基与吸附分子之间的氢键作用也可以由 OH 伸缩振动红外吸收峰位置的 $\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}$ 来鉴定。图 10.24 是典型的一个例子^[80]。二氧化硅浸入正庚烷时 OH 伸缩振动的吸收峰在 3705cm^{-1} ,但随着正庚烷中丙腈浓度的增加,表面的自由羟基逐渐吸附了丙腈,在 3705cm^{-1} 的吸收峰就逐渐为 3395cm^{-1} 处的宽带所取代。这是表面自由羟基与丙腈的腈基形成氢键的结果。氢键的形成对于腈基也有影响,丙腈在正庚烷的溶液中的吸收

峰在 2249cm^{-1} ，但吸附到二氧化硅上之后移动到 2260cm^{-1} 。一般来说，红外光谱可以用来鉴定由于物理吸附而引起表面基团或吸附分子的扰动，监测因化学吸附产物的振动而可能出现的吸收峰。利用红外光谱还有可能鉴别不同的吸附模式，研究取代基对分子与表面的相互作用的影响，测定表面吸附位的覆盖度等等。有关这方面的资料可参考 Parfitt 和 Rochester^[81] 的评论及其中所引的文献。

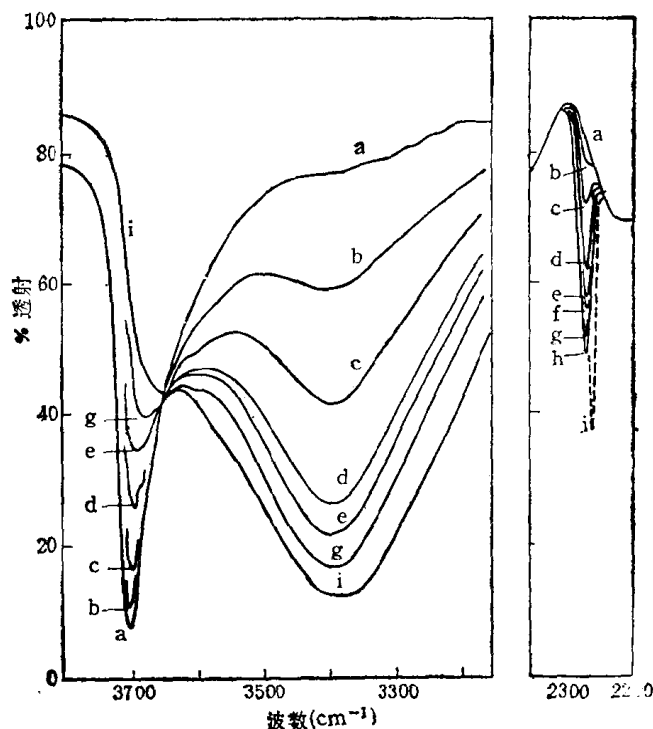


图 10.24 经 873K 热处理的二氧化硅自正庚烷中吸附丙腈的红外光谱^[80]
 曲线 a, 二氧化硅在正庚烷中; 曲线 b 至 i, 二氧化硅在丙腈的正庚烷溶液中, 丙腈的浓度由 b 至 i 逐渐增大; 曲线 j, 丙腈在正庚烷中

§ 10.11 混合溶液的吸附

在实际中遇到的溶液吸附问题几乎总是混合溶液的，但这方面的研究只是近年来才逐渐引起重视^[82]。混合溶液吸附的体系有几种不同情况：(1) 多种易被吸附的溶质同时存在；(2) 不被吸附或很少被吸附的溶质(如无机盐在炭上)对易被吸附的溶质的影响；(3) 自混合溶剂中吸附溶质。下面分别讨论之。

1. 多种溶质的同时吸附

将 Langmuir 型的混合吸附公式 (§ 9.22) 应用于溶液吸附时可写成

$$n_i = \frac{n_{i,m} b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i} \quad (10.89)$$

式中 $n_{i,m}$ 和 b_i 分别是第 i 种溶质单独存在时(即指单个溶质的溶液)的 Langmuir 型吸附公式 (10.58) 中的极限吸附量和吸附系数。因此，只要各单纯溶质的溶液吸附可以用 Langmuir 公式表示，即可用上式计算混合溶液中各溶质的吸附。式 (10.89) 预示混合溶

液中任何一种溶质的吸附量皆应低于其单独存在时的数值。大多数的情形确是如此。有时式(10.89)基本上可以定量地预示混合溶液的吸附,例如硅胶自四氯化碳中吸附正丁醇、正戊醇和正辛醇的二元和三元混合物就是,误差一般在10%之内^[57]。但一般来说,式(10.89)不能很好地定量预示混合溶液的吸附,例如糖炭自水中吸附乙酸、丙酸和丁酸的二元混合物时,对于单独存在时吸附量大的酸公式的计算值偏低,对单独时吸附量小的酸公式的预示偏高^[53]。部分原因是 Langmuir 模型假定表面是均匀的,而实际不然(尤其是活性炭)。考虑了表面不均匀因素后导出的连系混合溶液中各溶质吸附量之间的关系式,可以较好地描述实验结果^[83]。

混合溶液吸附中一个可能有重要实际意义的发展是直线型吸附等温线的获得^[84]。从理论上讲,无论是 Polanyi 的吸附势理论^[85],还是 Langmuir 模型^[84,86],都预示在有强烈吸附的主要溶质存在下,其他小量溶质的吸附等温线将皆是直线型的,而且直线的斜率(即 Henry 系数)与其他小量溶质是否存在无关。设主要溶质是 1, C_1 很大,而其他各溶质的浓度都很小,故 $1 + \sum b_i C_i \approx b_1 C_1$; 于是式(10.89)成

$$\left. \begin{aligned} n_i &= n_{i,m} & (i = 1 \text{ 时}) \\ n_i &= \frac{n_{i,m} b_i C_i}{b_1 C_1} & (i \neq 1 \text{ 时}) \end{aligned} \right\} \quad (10.90)$$

当 C_1 固定时, n_i 与 C_i 成线性关系

$$n_i = H_i C_i \quad (10.91)$$

其中

$$H_i = \frac{n_{i,m} b_i}{b_1 C_1} \quad (10.92)$$

可叫作 Henry 系数,其值只与该溶质本身的性质和主要溶质的性质和浓度有关,而与溶液中其他小量溶质是否存在无关。由式(10.92)可知,我们可以通过改变主要溶质的种类和浓度来控制 H_i 。

顾惕人和 Manes^[87-89] 通过以活性炭为吸附剂,自水和非水溶液中吸附一系列二元、三元和四元有机物(液体或固体)的混合物,证明了上述预期,图 10.25 是部分结果。用硅胶自非水溶液中吸附多组分混合物,也得到类似的结果^[86]。由此可见,在有主要吸附质存在的情况下,其他小量溶质的吸附等温线是直线的规律是一种很普遍的现象。但改变主要溶质的浓度进行实验,发现小量溶质的 Henry 系数并不象式(10.92)要求的那样与主要溶质的浓度成严格的反比关系^[86]。例如硅胶自环己烷溶液中吸附时,当主要溶质乙醇的浓度由 0.1 mol/dm^3 增至 0.3 mol/dm^3 小量溶质(正丁醇、正己醇和正辛醇)的 Henry 系数或直线等温线的斜率不是降低为原来的 $1/3$,而是降为原来的 $1/4.6$ 。又如硅胶自四氯化碳溶液中吸附时,当主要溶质甲乙酮的浓度由 0.1 mol/dm^3 增至 0.3 mol/dm^3 ,小量溶质(乙酸正戊酯、环己酮和正庚醇)的 Henry 系数也不是降为原来的 $1/3$,而是降为原来的 $1/2$ ^[86]。看来这种偏差主要来源于溶剂。这是可以理解的,因为在 Langmuir 的模型中,根本没有考虑溶剂的影响。

顾惕人和 Manes^[87,90] 还提出另一种由单纯溶液的吸附等温线预示混合溶液吸附的理论,他们假设吸附时各溶质自溶液分离出来形成了性质是理想的吸附相。设主要溶质的吸附体积是 V (浓度为 C_1),它近似地等于混合溶液的总吸附体积(因其他溶质的吸

附量很小)。由小量溶质 i 的单纯吸附等温线可得出与吸附体积 V 相应的浓度 C_i^* , 根据理想吸附相的假定得

$$C_i = x_i C_i^* \quad (10.93)$$

自此式可求得主要溶质浓度为 C_1 、小量溶质 i 的浓度为 C_i 时, i 在吸附相中的摩尔分数 x_i 。由此可得 n_i/C_i , 也就是直线等温线的斜率或 Henry 系数。这一简单的理论证明与实验结果大致相符^[87]。进一步的实验表明这一计算多组分混合吸附的简单方法, 不受总吸附量、相对吸附量、溶质的数目和是否存在主要溶质的限制^[90]。

根据 Langmuir 公式 (10.58), 只要知道 C 小到一定程度, 单纯溶质的吸附等温线就应是直线型的。但我们用炭自水和非水溶液、硅胶自非水溶液中吸附单纯溶质的大量实验, 表明在分析可以实行的浓度范围内, 等温线往往始终不成直线。但在混合溶液的情况下, 倒是更易得到直线型的等温线。下面是一种可能的解释^[84,86]。对于活性炭、硅胶这样的吸附剂, 表面是不均匀的, 因此, 吸附热通常随覆盖度 θ 的增加而降低, 也就是说, Langmuir 公式中的吸附系数严格而论不是常数。特别是低覆盖度时, 吸附热随 θ 而下降尤为显著, 这可以说明为何 Langmuir 公式在低浓度下往往不适用。但当溶液中有主要溶质存在时, 小量溶质的 Henry 系数由式 (10.92) 决定。将 b 的公式 (10.59) 分别应用在 b_i 和 b_1 上, 式 (10.92) 即成

$$H_i = \frac{n_{i,m} b_{i,0}}{C_1 b_{1,0}} e^{(q_i - q_1)/RT} \quad (10.94)$$

虽然表面不均匀性使得 q_1 和 q_i 都随 θ 而下降, 但 Δq 或 $q_i - q_1$ 却很可能近似地保持常数, 结果使 H_i 近似常数。

混合溶液中直线型吸附等温线的获得为我们提供了许多应用的前景^[84]。例如我们曾利用此法成功地测定了活性炭上吸附的痕量 4,4'-二氯联苯(作为致癌物的代表), 吸附量在 0.77—3.16 mg/g 范围, 误差在 5% 以内^[89]。我们还相当成功地利用上述原理估算了混合吸附体系中各组分的平衡浓度^[90]。这方面的实际应用还远远没有挖掘。我们可以期望, 直线型吸附等温线的实现, 将在许多领域得到应用。

2. 盐对吸附的影响

倘若盐是不被吸附或很少吸附的, 则对其他组分的吸附影响主要是通过影响这些组分的浓度或活度而起作用的。例如炭自水中吸附时, 氯化钠的存在能使盐酸、乙酸或丁酸的吸附量增加^[91]。因氯化钠的存在使乙酸、丁酸的活度增加, 化学势增大, 为维持平衡, 吸

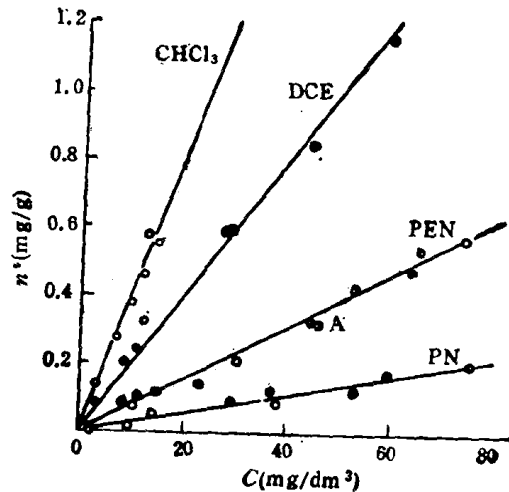
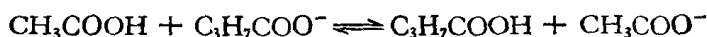


图 10.25 活性炭自浓度为 12g/l 的对硝基苯酚水溶液中吸附三氯甲烷 (CHCl_3)、1,2-二氯乙烷 (DCE)、正戊醇 (PEN) 和丙腈 (PN)^[92]

○ 单个痕量溶质的结果 ●●●等 含两个痕量溶质的体系, 因此, 每个实验有两个同样标记的点分别落在两条直线上 ●●●等, 含三个痕量溶质的体系, 因此, 每个实验有三个同样标记的点分别落在三条直线上

附量必须增加。但有时需考虑盐的水解吸附。例如氯化钠使盐酸的活度降低，但却使盐酸的吸附增加。这是因为炭对氯化钠有水解吸附，其结果是吸附盐酸释出氢氧化钠，释出的氢氧化钠又为溶液中的盐酸中和，故盐酸的平衡浓度降低，结果是盐酸的吸附增加。但对乙酸钠-乙酸、丁酸钠-丁酸体系，盐的加入使酸的活度降低（盐溶效应），结果使酸的吸附减少^[91]。

但若加入的有机盐不含共同离子，则需考虑离子平衡。例如对乙酸钠-丁酸，或丁酸钠-乙酸体系，溶液中存在下述平衡



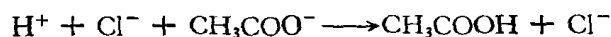
其平衡常数是

$$K = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})}{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-)} = \frac{K_{\text{乙酸}}}{K_{\text{丁酸}}} \approx 1 \quad (10.95)$$

$K_{\text{乙酸}}$ 和 $K_{\text{丁酸}}$ 分别是乙酸和丁酸的电离常数。因 25°C 时 $K_{\text{乙酸}}$ 和 $K_{\text{丁酸}}$ 分别等于 1.75×10^{-5} 和 1.51×10^{-5} ，故 K 近似为 1。于是

$$\frac{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx \frac{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-}{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (10.96)$$

由此可见，如果加入的盐浓度很高，则溶液中的酸主要是那种盐的。例如乙酸 ($<0.1 \text{ mol/dm}^3$) + 丁酸钠 (1 mol/dm^3)，溶液中的酸主要是丁酸，吸附等温线就近似于丁酸 + 丁酸钠 (1 mol/dm^3) 的。同理，将乙酸钠加进盐酸溶液，有下列反应



反应进展的程度取决于弱酸的电离常数。因乙酸是弱酸，故上述反应是相当彻底的。由此可预期吸附等温线应近似于乙酸-氯化钠体系的。实验证明以上分析是正确的^[91]。

3. 表面活性剂混合物的吸附

固体对表面活性剂的吸附涉及许多重要的过程，如洗涤、润滑、矿物浮选、三次采油等等，这方面的研究正在迅速发展^[92]。虽然实际遇到的表面活性剂吸附问题总是涉及到混

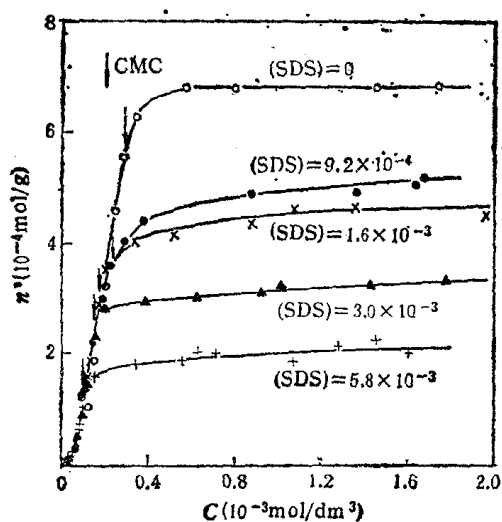


图 10.26 硅胶在十烷基硫酸钠 (SDS) 存在下对 Triton X-100 的吸附等温线 (25°C)^[47]

合溶液，但关于表面活性剂混合物的吸附研究却很少。通常离子型表面活性剂可与非离子型表面活性剂混合使用。固体自这类混合溶液中的吸附十分复杂，涉及两种表面活性剂的竞争吸附、在表面上的相互作用、以及在溶液中的相互作用等等^[93]。在某些情况下，有的表面活性剂几乎完全不被吸附。例如硅胶在水中带负电，就几乎完全不吸附阴离子表面活性剂，如烷基硫酸钠；但可吸附非离子型表面活性剂，如烷基苯酚聚氧乙烯醚^[47]。因此，有可能单独研究烷基硫酸钠和烷基苯酚聚氧乙烯醚在溶液中的相互作用对硅胶吸附后者的影响，而排除竞争吸附的干扰。图 10.26 是硅胶在不同浓度的十烷基硫酸钠存在下对

Triton X-100 ($C_8H_{17}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{9-10}H$) 的吸附等温线。由图可见,十烷基硫酸钠的浓度越大,混合溶液的 CMC 越低(这时形成的胶团可能是混合型的)。在 CMC 以前, Triton X-100 的吸附量与是否加入十烷基硫酸钠无关;但在 CMC 以后, Triton X-100 的吸附量随十烷基硫酸钠浓度的增加而降低。倘若接受胶团不被吸附的假设,则上述结果不难理解。因为吸附量是 Triton X-100 的分子浓度的函数,在 CMC 以前,十烷基硫酸钠的存在并不影响 Triton X-100 的分子浓度,故对 Triton X-100 的吸附无影响。在 CMC 之后, Triton X-100 的分子浓度基本不变,因此,吸附量渐趋极限值;但加入十烷基硫酸钠,降低了 CMC,从而降低了 Triton X-100 的极限吸附量。在同样的浓度时,烷基硫酸钠的碳氢链越长,降低 CMC 越多, Triton X-100 的极限吸附量降低也越多。这个例子说明表面活性剂的吸附与其在溶液中的状态有很大关系。这方面的研究才刚开始,许多问题还有待解决,很值得我们下一番功夫的。

4. 自混合溶剂中吸附溶质

在色谱法中经常遇到固体自混合溶剂中吸附溶质的问题,但混合溶剂的选择主要凭经验。这类研究可以为如何选择混合溶剂提供依据。

倘若混合溶剂是由两种非极性溶剂组成的,则情况比较简单。例如用硅胶或糖炭自苯十四氯化碳混合溶剂中吸附苯甲酸时,吸附量和混合溶剂成分的关系与直线只有不大的负偏差^[94]。但若混合溶剂是由非极性的和极性的溶剂所组成,则就复杂得多^[94,95]。例如硅胶或糖炭自苯-乙醇、四氯化碳-乙醇中吸附苯甲酸,吸附量和混合溶剂成分的关系出现明显的最低点^[94],图 10.27 是糖炭自苯-乙醇中吸附苯甲酸的结果。硅胶的表面性质虽与糖炭的很不一样,但所得结果却很相似。下面是初步的解释^[96]。已知活性炭的表面为各种极性基所覆盖^[62,63,97,98],局部的表面性质就取决于这些基团的性质。这说明炭表面虽可笼统地说是憎水的,但局部表面仍可以是极性的,而且极性大小随位置而变。因此,可设想部分炭表面将优先吸附非极性或低极性分子,而另一部分表面可优先吸附极性分子。这可以解释为什么自非极性溶剂和极性溶剂组成的混合溶剂中吸附溶质特别困难(图 10.27),因为表面的非极性和极性部分分别为非极性溶剂和极性溶剂所占据,溶质吸附时需先顶走这些溶剂,这就费劲了。同样,硅胶表面也有各种不同基团,如各种形式的羟基和硅氧基^[97-99],前者优先吸附极性分子,后其优先吸附非极性或低极性分子。这可以说明尽管炭和硅胶性质很不同,但自混合溶剂中吸附溶质时,所得结果却定性相似^[94]。

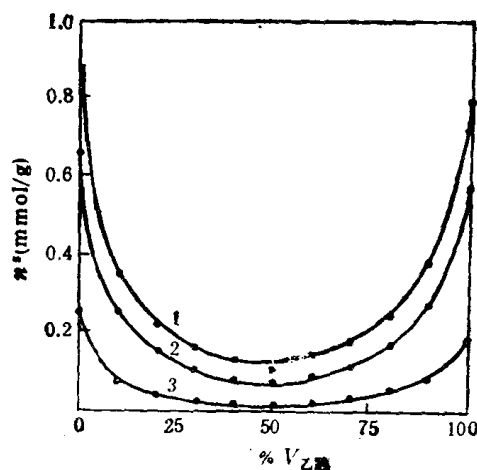


图 10.27 糖炭从苯-乙醇混合溶剂中吸附苯甲酸-苯甲酸的吸附量与溶剂成分的关系^[94]

1, 0.09mol/dm³ 2, 0.05mol/dm³;
3, 0.01mol/dm³

高分子溶液的吸附

利用亲水高分子对水中的憎水胶态分散体系的稳定作用,肯定在古代中国和埃及就已有实际应用.例如用动物胶、阿拉伯胶和树脂等天然原料稳定炭黑和其他颜料.从现代的科学来看,这种稳定作用无疑涉及到高分子在固-液界面上的吸附.但直到近年来这方面的问题才引起了广泛的兴趣^[100-102].高分子在固-液界面的吸附涉及许多科学技术领域,诸如腐蚀、粘附、涂层、纤维增强塑料、橡胶、润滑、水处理、表面处理和隔膜工艺等.在流变学和生物化学中高分子吸附的重要性也是很明显的,蛋白质、多糖和类脂在细胞壁和人造器官上的吸附、以及酶的吸附提纯也已作了一些研究.在文献[100]中有关于这些问题的文献目录.

§ 10.12 影响高分子吸附的各种因素

能够进行溶液吸附研究的高分子绝大多数是线性的,因为一定程度的交联就可能使溶度降至可以忽略的程度.即使是线性高分子,溶度一般也很小,很少超过1%;而吸附研究的浓度还要比1%小得多,主要是为了避免浓度增大溶液粘度升高引起的困难.

研究高分子溶液吸附有许多实验上的困难.首先是为使体系达到平衡可能需要几天甚至几星期,而且要注意在此过程中高分子可能发生降解.其次,一般来说,高分子是多分散的,分子量有一定的分布;即使分级后,这种多分散性也不能完全消除.因此,要注意吸附前后是否发生分子量分布的变化,而粘度常是获得这方面信息的简便手段.下面分别就分子量、溶剂、温度和吸附剂对高分子吸附的影响作一介绍.

1. 高分子分子量大小、分布和分子形态

图 10.28 是一般高分子吸附等温线的典型结果^[103],其特点是在低浓度时吸附量迅速上升,很快达到极限吸附值.炭黑自苯中吸附聚异丁烯的结果^[104]可说明极限吸附值与

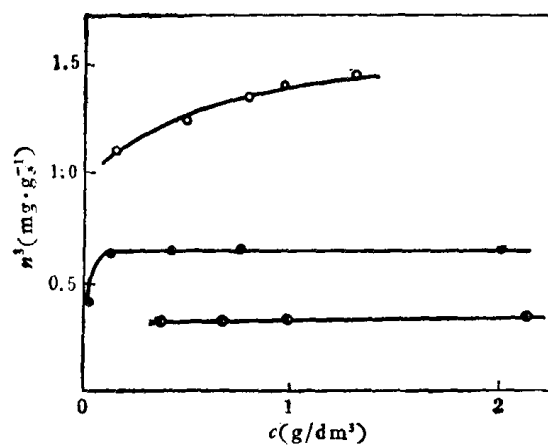


图 10.28 铁粉自四氯化碳(○)、苯(●)和氯仿(●)中吸附聚乙烯醇缩丁醛(30.4℃)^[103]

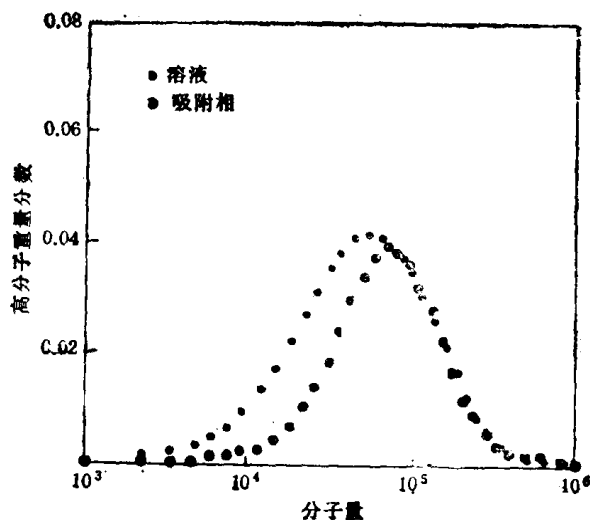


图 10.29 在极限吸附时聚氯乙烯在溶液中和吸附相中的分子量分布^[100]

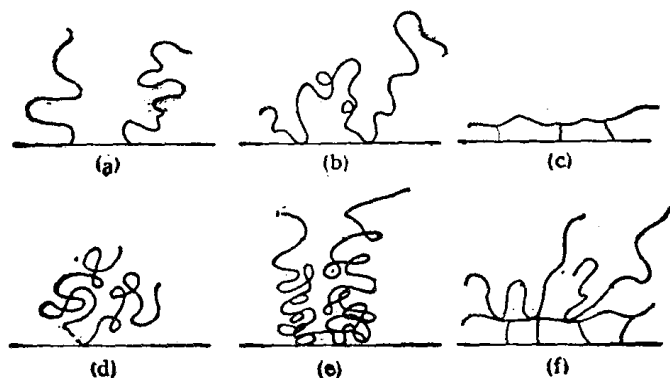


图 10.30 高分子吸附的各种形态^[100]

- (a) 单点附着 (b) 线圈吸附(在抛锚链段间形成线圈) (c) 分子平铺在表面
- (d) 无规线团的吸附(也只有少数附着点, 吸附层厚度近于线圈的迴旋直径)
- (e) 非均匀的链段分布(链段密度随离表面的距离而降低) (f) 多层吸附

分子量的一般关系。在分子量低时,极限吸附值随分子量而增加;分子量高时,这种依赖性就不明显了。Felter 和 Ray^[105] 分析了非孔性的碳酸钙自氯苯中吸附聚氯乙烯时的分子量分布的变化。图 10.29 是典型的结果,说明优先吸附分子量较大的高分子,而且吸附层中的分子量分布比在溶液中的窄一些。但若吸附剂是多孔玻璃或多孔硅胶,则吸附量随分子量的升高而下降;因为分子量越大,吸附剂上就有更多的细孔不能被渗透利用。事实上,凝胶渗透色谱法正是利用这点以达到高分子分级的目的,并由此得出平均分子量、多分散度等有用信息。图 10.30 示意了高分子吸附时可能的各种形态^[100]。

2. 溶剂的影响

高分子的吸附受溶剂的影响很大。首先是溶剂能力的影响。一般自不良溶剂中吸附时较自良溶剂中更强烈。一种经常用来量度相对溶剂能力的很方便的参数是特性粘度 $[\eta]$, 其定义是

$$[\eta] = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (10.97)$$

η 和 η_0 分别是高分子溶液（浓度为 C ）和溶剂的粘度。一种高分子在不同溶剂中有不同的 $[\eta]$, $[\eta]$ 高的溶剂就是这种高分子的良溶剂, 反之就是不良溶剂。表 10.3 的结果可以说明溶剂能力对吸附的影响^[103]。

表 10.3 溶剂对铁粉吸附聚乙酸乙烯酯的影响^[103]

分子量 ($M_w \cdot 10^{-5}$)	溶 剂	$[\eta]$ (cm^3/g)	极限吸附 (mg/g)
2.5	氯仿	138	0.35
2.5	1,2-二氯乙烷	110	0.54
2.5	苯	94	0.68
2.5	四氯化碳	33	1.54
9.1	1,2-二氯乙烷	368	0.61
9.1	苯	314	0.70
9.1	四氯化碳	111	2.74

研究这类效应的一种方便方法是采用混合溶剂。在丁酮中加入一些甲醇, 可使聚苯乙烯的极限吸附值明显升高, 因为甲醇是聚苯乙烯的不良溶剂^[106]。

这两个例子可以说明溶剂与高分子的相互作用对于高分子吸附的影响。对于聚醋酸乙烯酯, 溶剂极性减小时, 溶剂能力由良变为不良; 对聚苯乙烯而言, 情况正好相反。

溶剂的另一效应是对表面的竞争。若溶剂与表面可形成氢键或有较强的吸引, 则高分子的表观吸附就可能近于零, 甚至出现负吸附。例如炭黑自四氯化碳(有可极化的氯原子)或苯(有 π 电子)中吸附聚异丁烯就是如此, 这可能是由于炭黑表面的氧化物与苯或四氯化碳的相互作用较其与惰性的高分子碳氢链的相互作用更强的缘故。

3. 温度的影响

实验指示: 温度升高, 有时使吸附减少, 有时使吸附增加^[103,104,107,108]。后一种情形说明吸附是吸热的过程。因吸附是自由能下降的过程, 由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 可知对吸热的吸附过程, 熵必增加。这有几种可能的解释。(1) 高分子吸附时必从表面上顶下一些溶剂分子, 这些溶剂分子得到的平动熵超过了高分子因吸附而失去的构型熵。此外, 吸附时还得到了溶液的稀释熵。但应指出, 将温度升高吸附增加看作是吸热过程的根据是 Clausius-Clapeyron 公式, 应用此式得出的是吸附量相等时的吸附热; 而温度不同时高分子吸附量相同并不意味着抛锚的链段数相同。而且 Clausius-Clapeyron 公式在这里的正确使用也值得商榷 (§ 10.9.3)。(2) 实验观测到的温度系数其实是抛锚链段数或抛锚链段面积发生变化而引起的。Silberberg^[109] 的理论分析表明, 温度升高时抛锚链段数会减少; 也就是说, 处在自由线圈(参看图 10.37)中的链段数会增多。如果这时抛锚链段的面积并不相应增大, 则就意味着将吸附更多的高分子,

4. 吸附剂的影响

吸附剂的影响主要是通过它的三种性质, 即化学性质、比表面和孔性质起作用的。表面的化学性质决定了高分子和溶剂之间的竞争, 比表面决定了以吸附剂单位重量为基础的吸附量大小, 孔性质则如前所述对高分子起一定的分级作用。

虽然高分子和小分子一样,吸附量随浓度的增加也趋于极限值,但以高分子重量计的极限吸附量比相似条件下同类小分子的要大得多。例如铜粉自四氯化碳中吸附聚醋酸乙稀酯的极限值比乙酸乙酯的大 20—40 倍^[103]。对于阐明高分子的吸附模式,极限吸附值有重要的意义。

对于线性高分子,最简单的模型是设想充分伸展的线性链躺在表面上;因此,只要已知非孔性吸附剂的比表面,即可计算单分子层吸附的极限值。少数情况下,由等温线得到的极限吸附值等于或小于此单分子层的计算值;更一般的结果是相当于几分子层。例如玻璃自氯仿中吸附聚酯时形成的吸附层约两分子厚,而自甲苯中吸附时达五分子厚。自粘度的数据也可得出关于吸附层厚度的信息,例如用粘度法得出毛细管粘度计管壁上聚苯乙烯形成的吸附层可达 1000—1500 Å^[110,111],而炭黑在丁苯橡胶的二甲苯溶液中的悬浮液的粘度相当于炭黑颗粒覆盖了一层厚度为 150—200 Å 的橡胶^[112]。但应指出,对高分子吸附来说,几百至几千 Å 厚的吸附层并不意味着一定是多分子层的。Jenkel 和 Rumbach^[107] 曾建议高分子吸附时只与表面接触一个或几个点,这些点就是现在所谓的“抛锚链段”。根据溶液中高分子构型的考虑,分子量足够高的分子会形成近于球形的无规线团。在良溶剂中,这些线团占的体积大;而在不良溶剂中,线团占的体积就小。线团的大小还与高分子链的刚性和链间的相互作用有关。在浓溶液中,线团之间会相互纠缠;而在稀溶液中,各个线团有相互独立的倾向。高分子很可能就是以线团的形式被吸附的。若是如此,则只需少数单体单位成为抛锚链段就够了,而吸附层就会有相当厚度。设被吸附的线团成单层,则极限吸附量是

$$W_m^s = \frac{SM}{\pi R^2 N} \quad (10.98)$$

W_m^s 的单位是 g/g, S 是对高分子吸附有效的比表面, M 是高分子分子量, N 是 Avogadro 数, R 是高分子线团的迴旋半径。实验表明,一些金属粉末从多种溶剂中吸附聚醋酸乙稀酯的极限吸附量比式 (10.98) 预示的大几倍^[108];因此,必须假设表面上的高分子线团是处在压缩作用下,以致在高覆盖度时线团之间会互相渗透纠缠。

对于非孔性吸附剂,分子量对极限吸附量的影响有下面的经验关系

$$W_m^s = K[M]^\alpha \quad (10.99)$$

K 和 α 是两个常数。若高分子只以一个端基与表面接触,而其余部分向溶液内部伸展,则 α 为 1;若高分子以互不纠缠的无规线团构型吸附于表面,或是平躺在表面,则 α 为零。文献 [100, 113] 总结了一些体系的 α 值。不幸, α 并不总是能明确地用高分子在表面上的结构来解释的。Silberberg^[114] 曾指出 α 应随 M 的增加而减小。

§ 10.13 吸附等温式

在 高分子 吸附中,以重量分数表示浓度是方便的。这样式 (10.8) 即成

$$\frac{W_0 \Delta C}{m} = W_1^s(1 - C) - W_2^s C \quad (10.100)$$

式中 W_0 是吸附前溶液的重量, W_1^s 和 W_2^s 分别是平衡后单位重量吸附剂表面上的高分子和溶剂的重量。若 C 很小,则上式可化为

$$\frac{W_0 \Delta C}{m} = W_1^* \quad (10.101)$$

也就是说, 这时根据浓度变化算出的复合等温线实际上可以代表高分子吸附的个别等温线。但应指出, 若高分子是以线团, 特别是松散线团的形式被吸附时, 每个线团可以包容许多溶剂分子。这时即使 C 很小, W_1^* 仍可以很大; 因此与 W_1^* 相比, $W_1^* C$ 并不一定可以忽略。这一点与一般小分子溶液的吸附不同, 但没有得到充分的注意。

任何高分子吸附的理论必须考虑的主要问题之一就是高分子在界面上的构型。高分子吸附时可以有許多基团附着到表面上, 以致被吸附基团之间的链段形成伸在溶液中的线圈, 如图 10.30(b) 所示。Simha, Frisch 和 Eirich^[115-119] 提出了柔性高分子稀溶液的吸附模型。他们假设: 在固体表面形成定位单分子层; 高分子的末端距离服从 Gauss 分布; 吸附的链段数目在吸附力弱时与 $M^{1/2}$ 成正比, 在吸附力比 kT 大到一定程度后与 M 成正比; 吸附的高分子只以少数链段附着在表面上, 其余的链形成线圈或“桥”伸展在溶液中。根据这个模型, 他们用统计方法导出了分子的吸附链段平均数 ν 与表面覆盖度 θ 的关系

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{2K_1\theta} = (KC)^{\nu} \quad (10.102)$$

其中 $\theta = W_1/W_{1,m}$, C 是高分子的浓度, K_1 是与接近表面的链间额外的相互作用有关的常数, K 是等温线常数。 $K_1 = 0$ 时, 式 (10.102) 成

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (KC)^{\nu} \quad (10.103)$$

此式指示在低浓度时等温线迅速上升, 浓度继续增大, θ 的变化很小。炭黑自正庚烷中吸附多种合成橡胶的等温线不能用 Langmuir 型的公式表示, 但与式 (10.103) 很好符合, ν 值在 1.37—13.0 之间^[120]。应当指出, 在导出式 (10.102) 时没有考虑溶剂的吸附, 虽然这对公式的形式并无重大影响。

另一种处理从动力学的图象出发。设有以下两个平衡存在

1 个吸附高分子, 有 ν 个抛锚链段 $\rightleftharpoons \nu$ 个“自由”位置 + 溶液中 1 个高分子

1 个吸附溶剂分子 \rightleftharpoons 1 个“自由”位置 + 溶液中 1 个溶剂分子

应用质量作用定律, 可得

$$\frac{\theta}{\nu(1-\theta)^{\nu}} = KC \quad (10.104)$$

炭自甲苯中吸附聚苯乙烯的等温线与此式相符, $\nu = 50$, 这个 ν 值是根据高分子聚合度的开方得出的^[121]。对于低覆盖度时的柔性长链, ν 正比于链中可吸附链段数的开方, 因此吸附量应与 M 的开方成正比。当覆盖度较高时, 吸附分子间的相互作用变得重要了, 吸附量就倾向于与 M 成正比。此外, ν 值应随高分子链的柔性的增强而增大。升高温度使链的柔性增加, 故 ν 增大, 有可能抵消其他因素的温度效应。这可以解释为什么有时吸附量随温度升高而增加的事实。由此可见, 上面这些公式都假设 ν 与 θ 无关这点, 恐怕与实际情况不符。

当 $\nu = 1$ 时, 式 (10.103) 和 (10.104) 都还原为 Langmuir 公式。事实上, 许多实验数据的确可以用 Langmuir 公式表示^[103, 121-123]。问题仍然是很难只根据与实验等温线的

比较来判断哪个公式更好,因为不同公式与实验相符的程度常常差不多。

另一个比较重要的高分子吸附理论是 Silberberg^[109,114] 提出的。他假定吸附的高分子有许多链段附着在表面上,而伸进溶液的线圈很小,这种吸附高分子的形状与分子量无关。当链段吸附能与 kT 相近时,即足以使高分子几乎完全平躺在表面上。这个模型与 Simha 等的颇为不同。文献中有许多用统计方法导出的理论公式,但多数因涉及的参数很难确定而未能得到实验的充分支持。

应当再次强调,将理论公式与实验等温线进行比较,并不是理论模型是否正确的灵敏考验。更有效的检验是直接用实验测定有关参数,如高分子在表面上的附着点数目和吸附层厚度。前曾提到过自粘度数据可得到膜厚度的知识。利用红外光谱可得到界面分子的自由的和附着在表面上的基团数。例如 Fontana 和 Thomas^[121] 测定了二氧化硅上聚甲基丙烯酸烷基酯的附着点数目,附着点是酯基的羰基氧和表面羟基之间形成的氢键。利用形成氢键时羰基的特征伸缩振动向低频移动,他们发现约有三分之一的链段附着在二氧化硅表面上,而且与分子量无关。

§ 10.14 表面活性剂在固-液界面上的吸附理论

表面活性剂在固-液界面上的吸附在许多工业过程中都有着重要的作用。已报道了大量实验结果。吸附等温线有多种类型^[32]。但就单一表面活性剂在固-液界面的吸附来说,基本上可分为三种类型的等温线,即 Langmuir 型 (L)、S 型 (S) 和双平台型 (LS)。(图 10.31)。1955 年 Gaudin 和 Fuerstenau^[124] 提出表面活性剂在固-液界面上吸附涉及吸附分子疏水基间的缔合^[125]。他们把这种表面疏水缔合物叫做半胶团 (hemimicelle)。但长期以来有关半胶团的知识很少,有关吸附等温线的解释也不能令人信服,没有一个统一的,可以定量地解释实验结果的吸附等温线公式。而这是吸附现象描述的首要问题,也是发展吸附理论的重要环节。1989 年朱玮瑶和顾惕人采用二阶段吸附模型与质量作用定律相结合,首次推导出表面活性剂固-液界面吸附的通用等温线公式,可以定量地描述各种类型的吸附等温线,并由此获得了一系列有关表面活性剂吸附过程的重要信

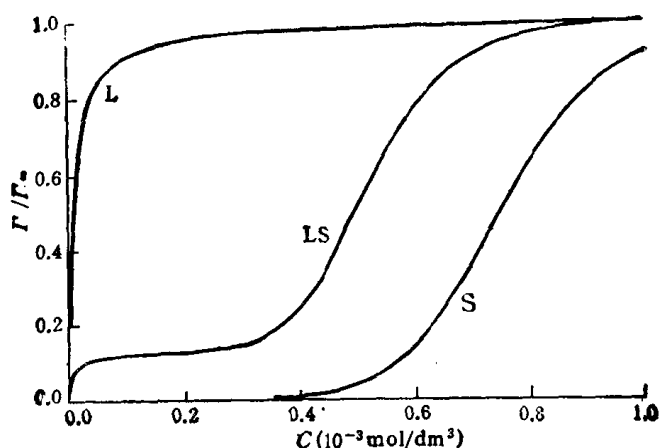


图 10.31 表面活性剂固液吸附等温线的基本类型

L, Langmuir 型 S, S 型; LS, 双平台型

1. 理论^[126]

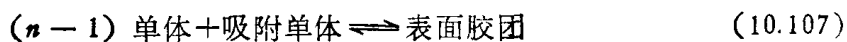
基本假设是表面活性剂在固液界面上的吸附分二个阶段。第一阶段是个别的表面活性分子或离子(取决于表面活性剂的类型)通过静电吸引(只存在于离子型表面活性剂的场合,而且此时固体表面所带电荷的符号与表面活性离子的相反)和/或 van der Waals 引力与固体表面直接相互作用而被吸附。平衡时



单体是指个别的表面活性分子或离子。上述过程的平衡常数是

$$k_1 = a_1/a_s a \quad (10.106)$$

其中 a 是溶液中单体的活度,对于稀溶液可以单体的浓度代替; a_1 和 a_s 分别是吸附单体和空吸附位的活度。在第二阶段中,表面活性分子或离子通过碳氢链间的疏水相互作用形成表面胶团(Fuerstenau 称之为半胶团)使吸附急剧上升,这时第一阶段的吸附单体是形成表面胶团的活性中心。平衡时



其平衡常数是

$$k_2 = a_{hm}/a_1 a^{n-1} \quad (10.108)$$

其中 a_{hm} 是表面胶团的活度, n 是表面胶团的聚集数。

近似地说, a_1 , a_{hm} 和 a_s 可分别以单体的吸附量 Γ_1 , 表面胶团的吸附量 Γ_{hm} 和吸附位数目 Γ_s 代替。这样式(10.106)和(10.108)可写成

$$k_1 = \Gamma_1/\Gamma_s C \quad (10.109)$$

和

$$k_2 = \Gamma_{hm}/\Gamma_1 C^{n-1} \quad (10.110)$$

根据在任意浓度 C 时的总吸附量 Γ 和饱和总吸附量 Γ_∞ (在高浓度时)的物理意义,显然可得

$$\Gamma = \Gamma_s + n\Gamma_{hm} \quad (10.111)$$

$$\Gamma_\infty = n(\Gamma_s + \Gamma_1 + \Gamma_{hm}) \quad (10.112)$$

Γ 和 Γ_∞ 都可由实验测出。将式(10.109)、(10.110)、(10.111)和(10.112)结合,即可导出吸附等温线的通用公式

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty k_1 C \left(\frac{1}{n} + k_2 C^{n-1} \right)}{1 + k_1 C (1 + k_2 C^{n-1})} \quad (10.113)$$

式(10.113)有几个重要的极限情形,当 $k_2 \rightarrow 0$, $n \rightarrow 1$ 时,式(10.113)还原为 Langmuir 公式,即

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty k_1 C}{1 + k_1 C} \quad (10.114)$$

若 $n > 1$, 式(10.113)有两种极限情形,当 $k_2 C^{n-1} \ll \frac{1}{n}$ 时,式(10.113)变成

$$\Gamma = \frac{(\Gamma_\infty/n) k_1 C}{1 + k_1 C} \quad (10.115)$$

式(10.125)仍是 Langmuir 型的, 但此时单分子极限吸附量不是 Γ_{∞} , 而是 Γ_{∞}/n . 当 $k_2 C^{n-1} \gg 1$ 或 $k_1 C \ll 1$ 及 $k_1 C^n$, 式(10.113)可化为

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} k_1 C^n}{1 + k_1 C^n} \quad (10.116)$$

其中 $k = k_1 k_2$. 我们曾将表面胶团一步形成模型与质量作用定律结合, 也导出了式(10.116)^[128], 当 $n > 1$ 时它代表 S 型吸附等温线.

当浓度越来越大时, 无论是式(10.113)或(10.116)皆还原为

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (10.117)$$

即所有的吸附位皆为表面胶团占据.

2. 吸附等温线的理论计算

理论计算结果表明, 只要 k_1 , k_2 和 n 取适当的值, 则通用公式(10.113)可以给出 L 型、S 型或 LS 型的吸附等温线, 如图 10.32—10.35 所示. 在作这些图时, 纵坐标取相对吸附 Γ/Γ_{∞} , 这样做的好处是便于比较吸附等温线形状的变化. 此外, 考虑到大多数实用的表面活性剂的临界胶团浓度 (*cmc*) 值, 计算理论吸附等温线时浓度取 $0-10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 范围. 显然, 这些措施都并不影响等温线的类型和规律性.

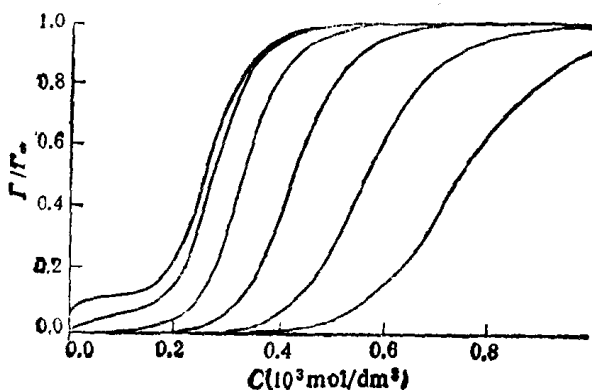


图 10.32 $k_2 = 10^{25}$, $n = 8$, 而 k_1 取不同值时根据式(10.113)计算的理论吸附等温线

(自左至右的曲线, k_1 依次取 $10^5, 10^4, 10^3, 10^2, 10$ 和 1)

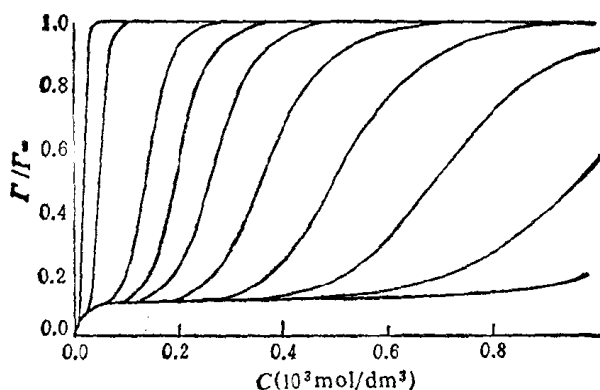


图 10.33 $k_2 = 10^{25}$, $n = 8$, 而 k_1 取不同值时根据式(10.113)计算的理论吸附等温线

(自左至右的曲线, k_1 依次取 $10^{28}, 10^{30}, 10^{27}, 10^{26}, 10^{25}, 10^{24}, 10^{23}, 10^{22}$ 和 10^{20})

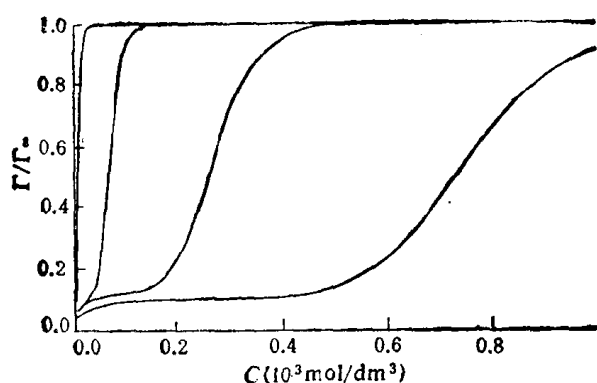


图 10.34 $k_1 = 10^3$, $k_2 = 10^{23}$, 而 n 取不同值时根据式 (10.113) 计算的理论吸附等温线
(自左至右的曲线, n 依次取 6, 7, 8, 9 和 10)

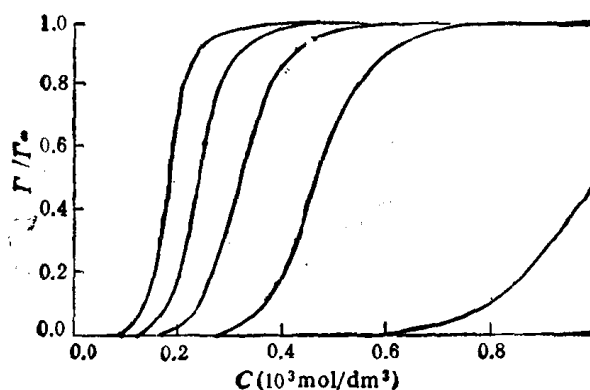


图 10.35 $k_1 = 10^3$, k_1 和 n 取不同值时根据式 (10.113) 计算的理论吸附等温线
(自左至右的曲线, 依次取 $k_2 = 10^{23}$, $n = 8$; $k_2 = 10^{22}$, $n = 8$; $k_2 = 10^{21}$, $n = 8$; $k_2 = 10^{20}$, $n = 9$ 和 $k_2 = 10^{19}$, $n = 10$)

图 10.32 说明 k_1 值的影响。显然, 若 k_1 很小, 式 (10.113) 可化为式 (10.116), 即得 S 型等温线。当 k_1 大时, 则得 LS 型等温线。图 2 指示 k_2 的影响。当 k_1 够大时, 通常可得 LS 型等温线; 但 k_2 越大, 则由第一平台到第二平台的过渡越激烈, 而临界表面胶团浓度 (即固-液界面开始形成表面胶团, 吸附随浓度急剧上升时的浓度, 以 hmc 代表之) 越低。图 10.34 表明 n 值的影响。 n 越大, LS 型等温线上的第二台阶越平稳, 而 hmc 则越大。图 10.35 说明 k_2 和 n 值对 S 型等温线的影响, 一般的规律与图 10.32—10.34 所示的相似。由此可得结论: 提出的通用公式 (10.123) 可以解释一般遇到的各种类型的表面活性剂吸附等温线。下面是定量的应用。

3. 吸附通用公式的应用^[127, 128]

一般来说, 式 (10.113) 描述的是 LS 型等温线, 式中常数可求出如下。当浓度足够大时, $k_1 C \gg 1$, 式 (10.113) 成为

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \left(\frac{1}{n} + k_2 C^{n-1} \right)}{1 + k_2 C^{n-1}} \quad (10.118)$$

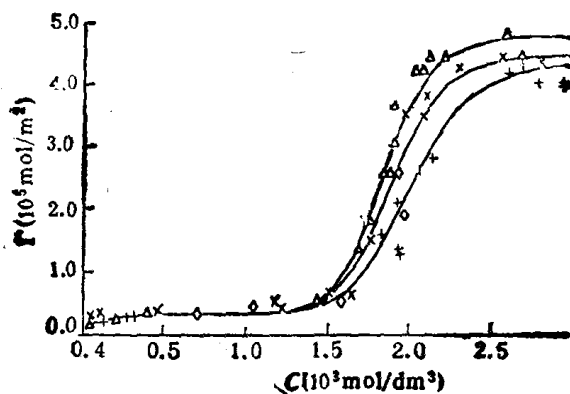


图 10.36 DEMS 在炭黑上的吸附

实验点^[22]: +, 15°C; ×, 30°C; Δ, 40°C.

曲线: 由式 (10.113) 计算

15°C— $\Gamma_{\infty} = 0.044 \text{ mmol/m}^2$, $k_1 = 1.3 \times 10^6$,
 $k_2 = 4.0 \times 10^{28}$, $n = 11.6$
 30°C— $\Gamma_{\infty} = 0.045 \text{ mmol/m}^2$, $k_1 = 1.3 \times 10^6$,
 $k_2 = 8.8 \times 10^{21}$, $n = 12.7$
 40°C— $\Gamma_{\infty} = 0.048 \text{ mmol/m}^2$, $k_1 = 1.0 \times 10^6$,
 $k_2 = 3.5 \times 10^{22}$, $n = 13.3$

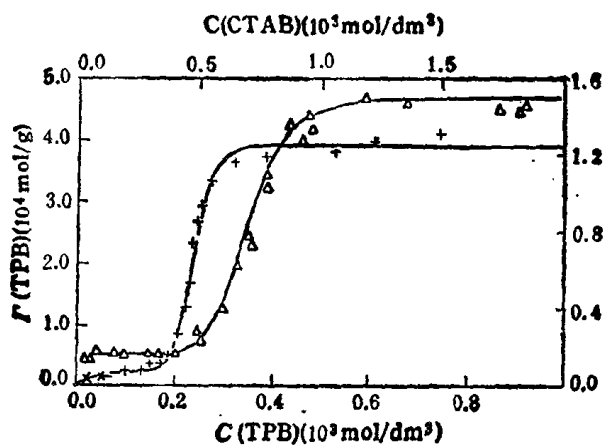


图 10.37 TPB 和 CTAB 在硅胶上的吸附 (25°C)

实验点: +, TPB^[13] Δ, CTAB^[13]

曲线: 由式 (10.113) 计算

TPB: $\Gamma_{\infty} = 0.39 \text{ mmol/g}$, $k_1 = 5 \times 10^5$,
 $k_2 = 4.7 \times 10^{20}$, $n = 12.7$;
 CTAB: $\Gamma_{\infty} = 0.15 \text{ mmol/g}$, $k_1 = 5 \times 10^5$,
 $k_2 = 2.4 \times 10^{25}$, $n = 9.0$

自高浓度的数据可得 Γ_{∞} , 故上式中的常数 k_2 和 n 不难用尝试法借助于计算机求出. k_1 值则可利用低浓度的吸附数据由 Langmuir 型公式 (10.114) 求得. 然后根据求得的 k_1 , k_2 , n 和 Γ_{∞} , 即可利用式 (10.113) 计算理论等温线. 图 10.36—10.38 是理论和实验的比较, 其中实验数据用点表示, 曲线是理论计算的结果. 图 10.36 是非离子表面活性剂癸基甲基亚砷 (DEMS) 在炭黑上的吸附等温线 (三个温度)^[10,132], 图 10.37 是 25°C 时溴化十四烷基吡啶 (TPB) 和溴化十六烷基三甲铵 (CTAB) 在硅胶上的吸附^[22,13], 图 10.38 是

30℃ 时十二烷基硫酸钠 (SDS) 在聚苯乙烯胶乳上的吸附结果^[129]。这些吸附等温线都是 LS 型的,图 10.36—10.38 显示理论公式和实验符合得相当好^[28]。

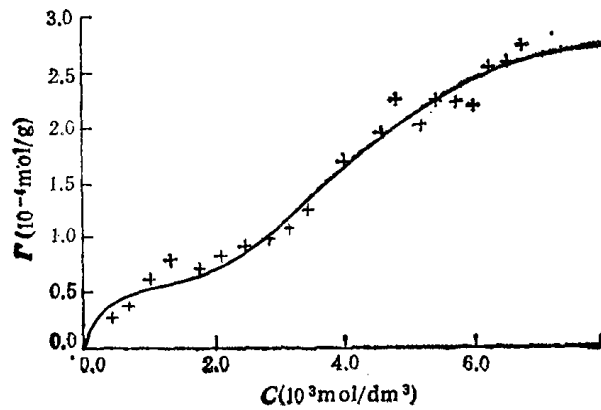


图 10.38 SDS 在聚苯乙烯胶乳上的吸附 (30℃)

实验点^[129]: +

曲线: 由式 (10.113) 计算, $\Gamma_{\infty} = 0.030 \text{ mmol/g}$

$$k_1 = 4 \times 10^3, \quad k_2 = 2.0 \times 10^1, \quad n = 4.5$$

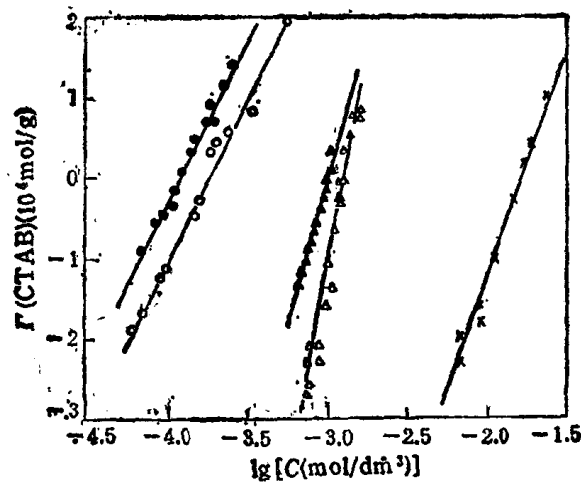


图 10.39 OMS、DEMS 和 TX100 在二种硅胶上的吸附 (25℃)

×: OMS/小孔硅胶 ▲: DEMS/小孔硅胶

△: DEMS/大孔硅胶 ●: TX100/小孔硅胶

○: TX100/大孔硅胶

有时表面活性剂的吸附等温线呈 S 型曲线, 特别当非离子型表面活性剂吸附在极性吸附剂的情况下往往就是如此^[46, 48, 130, 131]。这类等温线可以用式 (10.116) 代表。将式 (10.116) 取对数, 即得^[128]

$$\lg [\Gamma / (\Gamma_{\infty} - \Gamma)] = \lg k + n \lg C \quad (10.119)$$

这是一个线性方程。若实验结果与式 (10.116) 相符, 则以 $\lg [\Gamma / (\Gamma_{\infty} - \Gamma)]$ 对 $\lg C$ 作图应得直线, 由直线的斜率可得 n , 由直线的截距可得 $\lg k$ 。若有表面胶团形成, 则 n 应大于 1。若发生多位吸附 (即一个吸附分子占据一个以上的吸附位), 则 $0 < n < 1$ 。当 $n = 1$, 式 (10.116) 还原为 Langmuir 公式。在后二种情形下, 实际上并无表面胶团形成。应当指出, 无论如何, n 总是大于零的。

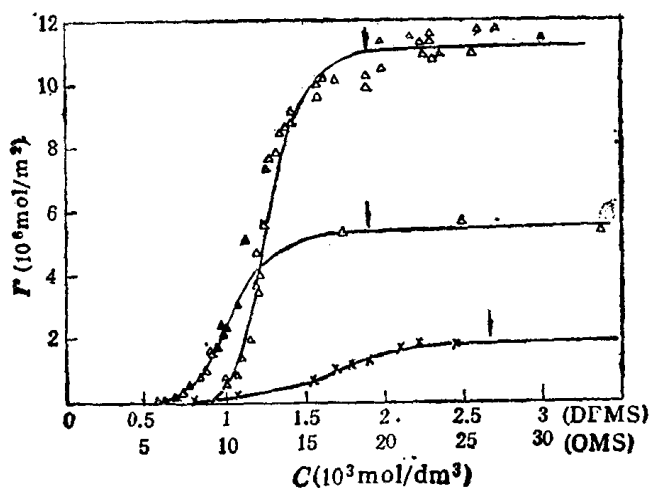


图 10.40 OMS 和 DEMS 在硅胶上的 S 型吸附等温线
 符号意义同图 10.39, 点是实验值, 曲线是按式 (10.116) 的计算结果。
 图中箭头指示该表面活性剂水溶液的临界胶团浓度 (cmc)

图 10.39 是非离子型表面活性剂辛基甲基亚砷 (OMS), 癸基甲基亚砷 (DEMS) 和 Triton X-100 (TX-100) 在两种硅胶上的吸附按式 (10.119) 处理的结果。图 10.40 和图 10.41 是根据图 10.39 求得的 k 和 n 值, 再按式 (10.116) 计算出的等温线。由图 10.39—10.41 可见理论与实验很好相符^[12a]。

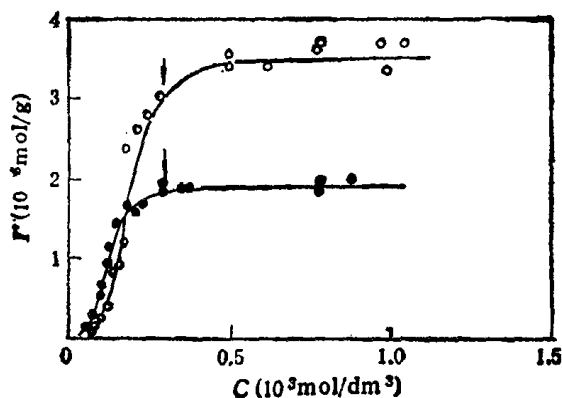


图 10.41 TX-100 在硅胶上的 S 型吸附等温线
 符号意义同图 10.39, 点是实验点, 曲线是按式 (10.116) 的计算结果。

上面说的是 LS 型和 S 型的等温线。至于 L 型的等温线, 在 §10.6 中已有实例, 不必赘述。由此可得结论: 在实际体系中经常遇到的 L, S 和 LS 型的吸附等温线都可以用通式 (10.113) 或其极限式 (10.114) 或 (10.116) 得到解释。下面讨论从这些应用引出的进一步的信息。

4. 表面胶团化的热力学^[127,128]

由以上讨论可知, 倘若吸附伴随表面胶团形成, 则等温线将呈 LS 或 S 型曲线。前者可用式 (10.113) 表示, 后者可以式 (10.116) 代表。由式 (10.113) 或 (10.116) 的 k_1 或 k 值, 可根据下式计算表面胶团化的标准自由能 ($\Delta G_{\text{mic}}^\circ$):

$$\Delta G_{hm}^{\ominus} = -\left(\frac{1}{n}\right) RT \ln k_2 \quad (10.120)$$

或

$$\Delta G_{hm}^{\ominus} = -\left(\frac{1}{n}\right) RT \ln k \quad (10.121)$$

由不同温度下的 ΔG_{hm}^{\ominus} 可按下式求表面胶团化的标准熵 (ΔS_{hm}^{\ominus}):

$$\Delta S_{hm}^{\ominus} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{hm}^{\ominus}}{\partial T}\right) \quad (10.122)$$

表面胶团化的标准焓 (ΔH_{hm}^{\ominus}) 则可由下式得出

$$\Delta H_{hm}^{\ominus} = \Delta G_{hm}^{\ominus} + T \Delta S_{hm}^{\ominus} \quad (10.123)$$

表 10.4 列出 DEMS 在炭黑上的 n , k_2 , ΔG_{hm}^{\ominus} , ΔS_{hm}^{\ominus} 和 ΔH_{hm}^{\ominus} 值。由表 10.4 和式 (10.123) 可见 ΔG_{hm}^{\ominus} 的负值主要是 ΔS_{hm}^{\ominus} 的正值所引起。换言之, 表面胶团化是熵驱动的过程。表 10.4 还列出了溶液中胶团化过程的 ΔG_m^{\ominus} , ΔS_m^{\ominus} 和 ΔH_m^{\ominus} , 以资比较。由此可见表面胶团化的过程与溶液中胶团化的很相似。表 10.4 还指示 n 随温度升高而增大, 这也与溶液中非离子型表面活性剂胶团的情形相似。

表 10.4 DEMS 在炭黑上和溶液中的胶团化作用^[127]

(a) 在炭黑上					
T/k	n	k_2	$\Delta G_{hm}^{\ominus} (kJ/mol)$	$\Delta S_{hm}^{\ominus} [J/k \cdot mol]$	$\Delta H_{hm}^{\ominus} (kJ/mol)$
288	11.6	4.0×10^{28}	-13.6	64	4.8
303	12.7	8.8×10^{34}	-14.6		4.8
313	13.3	3.5×10^{33}	-15.2		4.8
(b) 在溶液中					
T/k	cmc(mol/dm ³)		$\Delta G_m^{\ominus} (kJ/mol^*)$	$\Delta S_m^{\ominus} [J/k \cdot mol]$	$\Delta H_m^{\ominus} (kJ/mol)$
288	1.95×10^{-3}		-15.0	56	1.1
303	1.86×10^{-3}		-15.8		1.2
313	1.82×10^{-3}		-16.4		1.1

* $\Delta G_m^{\ominus} = RT \ln cmc$.

表 10.5 几种非离子型表面活性剂在硅胶上和溶液中的胶团化作用^[128]

表面活性剂	cmc	吸附剂	n	k	ΔG_{hm}^{\ominus}	ΔG_m^{\ominus}
	$10^{-3} mol/dm^3$				(kJ/mol ⁻¹)	(kJ/mol)
OMS	26.5	小孔硅胶	5.7	1.54×10^{10}	-10.2	-9.0
DEMS	1.88	小孔硅胶	7.4	1.50×10^{22}	-17.1	-15.6
DEMS	1.88	大孔硅胶	11.8	1.33×10^{34}	-16.5	-15.6
T × 100	0.29	小孔硅胶	3.9	1.74×10^{17}	-22.3	-20.2
T × 100	0.29	大孔硅胶	4.0	7.25×10^{14}	-21.2	-20.2

表 10.5 是 OMS, DEMS 和 TX-100 在二种硅胶上的 n , k , ΔG_{hm}^{\ominus} 和 ΔG_m^{\ominus} 值。同样, ΔG_{hm}^{\ominus} 都与 ΔG_m^{\ominus} 相近。由 OMS 和 DEMS 的 ΔG_{hm}^{\ominus} 值还可以求出 $-\Delta G_{hm}^{\ominus}/CH_2$, 即每增加一个 CH_2 对 ΔG_{hm}^{\ominus} 的贡献, 等于 $3.5 kJ/mol$, 也与溶液中相应的 $-\Delta G_m^{\ominus}/CH_2$, $3.3 kJ/mol$ 相近^[128]。

综上所述, 可知表面胶团化与溶液中的胶团化很相似。考虑到这两种过程都是由于分子的碳氢链的疏水作用引起的, 这个结果是完全可以预料到的。

5. 临界表面胶团浓度^[47,127]

临界表面胶团浓度 (smc) 是指由于在固液界面上开始生成表面胶团而使吸附迅速上升时的表面活性剂溶液的浓度。据此, smc 可由吸附等温线上吸附量迅速上升的直线部分(对 LS 型曲线是指第一平台和第二平台之间的线性上升区, 对 S 型曲线是指吸附随浓度缓慢上升区之后的线性上升区) 外延到与第一平台的延长线相交处(对 LS 型等温线), 或外延到与浓度轴相交之处(对 S 型等温线)的浓度得到。但这种方法有相当的任意性, 而且是经验的。因此如能找到数学分析的方法, 显然是有益的。

可以采用二种 smc 的定义: (1) 在上述吸附迅速上升区中斜率 $(\partial\Gamma/\partial C)$ 最大处作直线与 $(\Gamma - \Gamma_\infty/n) = 0$ 的线(对 LS 型曲线, 见后) 或与 $\Gamma = 0$ 的浓度轴(对 S 型曲线)相交处的浓度。(2) 在吸附迅速上升区中 $\partial^3\Gamma/\partial C^3 = 0$ 处的浓度。遗憾的是这两种定义都不能从通用公式 (10.113) 求得简单的分析解。但是, 表面胶团的形成总是与吸附等温线的 S 曲线部分相联系的, 故有理由将上述定义分别用到 S 型和 LS 型的吸附公式上。对 S 型公式, 即式 (10.116), 可得

$$\text{smc} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^{\frac{n+1}{2}} (k)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{[根据定义(1)]} \quad (10.124)$$

和

$$\text{smc} = \left[\frac{3(n-1) - \{3(n^2-1)\}^{\frac{1}{2}}}{3(n+1) + \{3(n^2-1)\}^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{k}\right]^{1/n} \quad \text{(根据定义 2)} \quad (10.125)$$

对 LS 型等温线, 若 $k_1 C \gg 1$, 则式 (10.118) 可以应用。式 (10.118) 可写成

$$\Gamma - \frac{\Gamma_\infty}{n} = \frac{(\Gamma_\infty - \Gamma_\infty/n)k_2 C^{n-1}}{1 + k_2 C^{n-1}} \quad (10.126)$$

显然上式与式 (10.116) 很相似, 只是以 $\Gamma - \Gamma_\infty/n$, $\Gamma_\infty - \Gamma_\infty/n$, k_2 和 $n-1$ 分别代替了 Γ , Γ_∞ , k 和 n 。因此, 对这种情形可得 smc 的计算公式

$$\text{smc} = \left(\frac{n-2}{n}\right)^{\frac{n}{n-1}} (k_2)^{-\frac{1}{n-1}} \quad \text{[根据定义(1)]} \quad (10.127)$$

表 10.6 各体系的 smc 值 (25 °C)^[127]

(a) S 型等温线^[48]

体系	n	k	smc (10 ⁻³ mol/dm ³)			cmc(10 ⁻³ mol/dm ³)
			实验	式 (10.124)	式 (10.125)	
OMS-小孔硅胶	5.7	1.54 × 10 ¹⁹	12	10.8	11.7	26.5
DEMS-小孔硅胶	7.4	1.50 × 10 ²²	0.80	0.74	0.79	1.88
DEMS-大孔硅胶	11.8	1.33 × 10 ²⁴	1.0	1.07	1.12	1.88
TX-100-小孔硅胶	3.9	1.74 × 10 ¹⁸	0.070	0.064	0.064	0.29
TX-100-大孔硅胶	4.0	7.25 × 10 ¹⁴	0.10	0.10	0.11	0.29

体 系*	n	k ₂	smc(10 ⁻³ mol/dm ³)			cmc(10 ⁻³ mol/dm ³)
			实验	式 (127)	式 (128)	
DEMS-炭黑 (15°C) ^[132]	11.6	4.00 × 10 ²⁸	1.6	1.6	1.7	1.95
(30°C) ^[132]	12.7	8.81 × 10 ³¹	1.6	1.5	1.6	1.85
(40°C) ^[132]	13.3	3.49 × 10 ³³	1.5	1.6	1.7	1.82
SDS(10 ⁻³ mol/dm ³ NaBr)-聚苯乙烯胶乳	4.5	2.00 × 10 ⁸	2.0	2.0	2.1	6.8
DPB (10 ⁻² mol/dm ³ NaCl)-硅胶 ^[47,49]	11.7	2.00 × 10 ²⁴	4.5	4.4	4.6	8.5
TPB 硅胶 ^[12]	12.7	4.65 × 10 ³⁰	2.0	2.0	2.1	3.5
TPB (10 ⁻² mol/dm ³ NaBr)-硅胶 ^[47,49]	13.4	2.03 × 10 ³⁹	0.50	0.57	0.59	1.2
TPB (10 ⁻² mol/dm ³ NaCl)-硅胶 ^[47,49]	12.8	2.58 × 10 ³⁴	1.0	1.02	1.06	2.8
TPB (0.5mol/dm ³ 乙醇)-硅胶 ^[47,49]	6.6	1.04 × 10 ¹³	2.0	1.4	1.5	—
TPB (0.1mol/dm ³ 丁醇)-硅胶 ^[47,49]	9.1	3.13 × 10 ²¹	2.0	1.7	1.8	—
TPC-硅胶 ^[47,49]	7.9	7.86 × 10 ¹⁶	2.7	2.5	2.7	4.2
TPC (10 ⁻² mol/dm ³ NaBr)-硅胶 ^[47,49]	12.3	2.03 × 10 ³³	0.65	0.62	0.65	1.2
TPC (10 ⁻² mol/dm ³ NaCl)-硅胶 ^[47,49]	8.1	1.02 × 10 ²⁰	1.2	1.1	1.2	1.9
TPC (10 ⁻² mol/dm ³ 尿素)-硅胶 ^[47,49]	8.5	1.21 × 10 ¹⁸	3.1	2.9	3.1	4.7
CTAB-硅胶 ^[133]	9.0	2.43 × 10 ²³	0.52	0.5	0.5	0.95

* DPB 和 TPC 分别代表溴化十二烷基吡啶和氯化十四烷基吡啶。

$$\text{和} \quad \text{smc} = \left[\frac{3(n-2) - \{3n(n-2)\}^{\frac{1}{2}}}{3n + \{3n(n-2)\}^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{k_2} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad [\text{根据定义(2)}] \quad (10.128)$$

表 10.6 是一些体系的 smc, 由表可见二种定义所得结果相当接近, 而且与实验值也很接近。此外, smc 均小于 cmc, 约在 cmc 的 0.24—0.86 倍之间。

6. 表面反胶团

以上论述说明理论对表面活性剂在固体-水溶液界面上吸附的应用取得成功。但是, 此理论的实质在于把吸附动力归于吸附分子与固体表面直接相互作用和吸附物分子间的相互作用两方面。因此, 它并不限于吸附物分子间有疏水缔合的情形。实际上, 它已成功地应用于两亲分子在固体-非极性溶剂界面上的吸附^[134], 并提出了表面反胶团概念。图 10.42 示出石墨自庚烷中吸附正癸醇的实验点^[135]和应用式 (10.113) 得到的理论曲线。两者相符很好。自理论曲线的参数值算得此体系的表面缔合过程标准熵皆为负值 [$\Delta S^\circ \sim -0.2\text{kJ}/(\text{k} \cdot \text{mol})$], 标准焓亦为颇大的负值 ($\Delta H^\circ \sim -66\text{kJ}/\text{mol}$), 指示此缔合作用不是熵驱动过程, 其本质不是疏水作用, 而是亲水基间的极性相互作用或氢键相互作用。类似于在非水溶液中两亲分子形成的反胶团, 此种表面缔合物可恰当地称作表面反胶团。

总之, 根据二阶段吸附模型和质量作用定律导出的表面活性剂在固液界面上吸附等温线通用公式, 可定量解释实验观测到的各种类型的吸附等温线 (包括 L, LS 和 S 型)。通过与实验数据的拟合, 可求得表面胶团 (在水溶液中) 或表面反胶团 (在非极性溶剂中) 的聚集数 n 和分别代表二吸附阶段的平衡常数 k_1 和 k_2 。吸附热力学计算表明, 表面胶团化和体相中的胶团化一样, 都是由疏水相互作用引起的熵驱动过程; 而在固体-非极性溶剂界面上形成的表面反胶团则与非水溶液中的反胶团相似, 是极性基间的极性相互作用或形成氢键的结果。用两种方法从理论上导出的计算 smc 的公式, 其计算值与实验值很

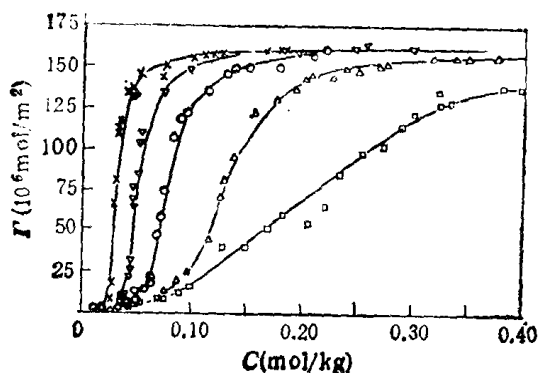


图 10.42 石墨化炭黑自庚烷中吸附正癸醇的等温线

实验点是 Findenegg 等^[135]测定的；曲线是根据式(10.113)计算的，计算参数 k_1 皆近似为 1。图中五条曲线的温度和 k_2 , n 数值自左至右依次是

温度	15	20	25	30	35℃
k_2	3.5×10^3	2.2×10^3	2.0×10^3	3.5×10^4	1.0×10^2
n	6.0	5.9	5.8	5.2	3.0

好相符。

应当指出，上述理论并不限于表面活性剂的吸附。实际上，甚至对气体在固体上的吸附也可能有用。例如，水蒸气在固体上的吸附就可能涉及二阶段机理。在第一阶段，水分子与固面上的极性位相互作用而被吸附；在第二阶段，前阶段吸附的水分子成为表面集聚的活性中心，水分子通过氢键而聚集。这样，文献中报道的各种类型的水蒸气吸附等温线就可能在这一基础上得到解释。

参 考 文 献

- [1] 顾惕人, 化学通报, (9), 1(1984).
- [2] Adamson, A. W., 表面的物理化学, 第三版, 上册, 顾惕人译, 科学出版社, 1984.
- [3] 顾惕人, 化学教育, (4)20(1984).
- [4] 李培森、顾惕人, 中国科学, 22, 1384(1979); 武汉大学学报(自然科学版), (4)85(1980).
- [5] Kipling, J. J., and Ewight, E. H. M., *Trans Faraday Soc.*, 55, 1185(1959).
- [6] Williams, A. M., *Medd K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, 2, No. 27(1913). [*C. A.*, 8, 1630(1914)].
- [7] Kipling, J. J., and Tester, D. A., *J. Chem. Soc.*, 1952, 4123.
- [8] Hansen, R. S., and Hansen, R. D., *J. Colloid Sci.*, 9, 1(1954).
- [9] Blackburn, A., and Kipling, J. J., *J. Chem. Soc.*, 1954, 3819.
- [10] Schay, G., and Nagy, L., *J. Chim. Phys.*, 58, 149(1961).
- [11] Sicar, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 79, 2085(1983).
- [12] Hansen, R. S., and Hansen, R. D., *J. Phys. Chem.*, 59, 496(1955).
- [13] Gasser, C. G., Kipling, J. J., *Proceedings of the Forth Conference on Carbon*, Pergamon Press, New York and London, 1960. p. 55.
- [14] Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1803(1964).
- [15] Šišková, M., and Erdős, E., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25, 1729; 3086(1960).
- [16] Kipling, J. J., "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes", Academic Press, London and New York, 1965.
- [17] 周祖康, 马季铭, 顾惕人, 胶体化学基础, 北京大学出版社, 1987.
- [18] Aveyard, R., and Haydon, D. A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press, 1973.
- [19] Schay, G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 10, 281(1956).
- [20] Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.*, 61, 2478(1965).
- [21] 傅腐, 化学热力学导论, 科学出版社, 1963.

- [22] Schay, G., *Colloid and Surface Science* (ed. Matijevic, E.), Wiley-Interscience, New York, Vol. 2, 1969.
- [23] Sircar, S., and Myers, A. L., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2828(1969).
- [24] Everett, D. H., and Podoll, R. T., *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 14(1981).
- [25] Davis, J., and Everett, D. H., *Colloid Science (Specialist Periodical Reports)*, The Chemical Society, London, 1983, Vol. 4, Chap. 3.
- [26] Myers, A. L., *AIChE J.*, **29**, 691(1983).
- [27] 顾惕人, *AIChE J.*, **31**, 1759(1985).
- [28] Jaroniec, M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **18**, 149(1983).
- [29] House, W. A., *Colloid Science, (Specialist Periodical Reports)*, The Chemical Society, London Vol. 4, Chap. 1, 1983.
- [30] Everett, D. H., *Colloidal Dispersions* (Goodwin, J. W. ed.), The Royal Society of Chemistry, London, p. 71, 1982.
- [31] Hansen, R. S., and Craig, R. P., *J. Phys. Chem.*, **58**, 211(1954).
- [32] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., and Smith, D., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3973.
- [33] Hayward, D. O., and Trapnell, B. M. W., *Chemisorption*, 2nd ed, Butterworths, London, 1964.
- [34] Rideal, E. K., *Surface Chemistry*, Cambridge, Cambridge University Press, 1930.
- [35] Dzhigit, O. M., Kiselev, A. V., and Krasilnikov, K. G., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **58**, 413(1947).
- [36] Hansen, R. S., Fu, Y. (傅 鹰) and Bartell, F. E., *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 769(1949).
- [37] 顾惕人, *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 601(1982).
- [38] Anderson, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 686(1946).
- [39] Brunauer, S., Skalny, j., and Boder, E. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 546(1969).
- [40] Bartell, F. E., and Donahue, D. J., *J. Phys. Chem.*, **56**, 665(1952).
- [41] Tomamushi, B., and Tamaki, K., *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, Butterworths, London, Vol. 3, p. 449, 1957.
- [42] 顾惕人, *科学通报*, **23**, 266(1978).
- [43] 顾惕人, *化学通报*, (1) 1(1982).
- [44] 赵振国、吴艾因、马远鸣、顾惕人, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 1443(1988).
- [45] Brown, C., *J. Phys. Chem.*, **54**, 1278(1950).
- [46] 高月英、岳钦艳、卢三燕、顾卫民、顾惕人, *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 581(1984); *中国科学, B辑* (2), 130(1986).
- [47] 高月英、杜吉洲、顾惕人, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2671(1987); 黄智、马季铭、顾惕人, *化学学报*.
- [48] 朱玟瑶、赵小麟、顾惕人, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 3951(1988).
- [49] 顾惕人、高月英、何麟书, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 4471(1988).
- [50] Clunie, J. S., and Ingram, B. T., *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface* (Parfitt, G. D., and Rochester, C. H. ed.), Academic Press, London and New York, Chap. 4, 1983.
- [51] Hough, D. B., and Rendall, H. M., *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface* (Parfitt, G. D., and Rochester, C. H. ed.), Academic Press, London and New York, Chap. 6, 1983.
- [52] Orr, C., and Dallavalle, J. M. *Fine Particle Measurement*, MacMillan, New York, 1959.
- [53] 金积铨、顾惕人, *化学学报*, **32**, 140(1966).
- [54] Fu, Y. (傅鹰), Hansen, R. S., and Bartell, F. E., *J. Phys. Chem.*, **52**, 374(1948).
- [55] 顾惕人, *科学仪器*, 312(1964); 41(1966).
- [56] Bartell, F. E., and Fu, Y. (傅鹰), *J. Phys. Chem.*, **33**, 676(1929).
- [57] 赵振国、顾惕人, *化学学报*, **39**, 503(1981).
- [58] 张朝炎、顾惕人, *科学通报*, **18**, 223(1973).
- [59] 王翰瑾、赵存福、顾惕人, *科学通报*, **18**, 267(1973).
- [60] Brunauer, S., *Adsorption of Gases and Vapors*, Clarendon Press, Oxford and Princeton University Press, Princeton, p. 241, 1945.
- [61] Cassidy, H. G., *Adsorption and Chromatography*, Interscience, New York, 1951.
- [62] Hassler, J. W., *Activated Carbon*, 2nd ed., Chemical Publishing Co., New York, 1963.
- [63] Mattson, J. S., and Mark, H. B., *Activated Carbon*, Dekker, New York, 1971.
- [64] Daniel, S. G., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1345(1951).
- [65] Alexander, A. E., and Johnson, P., *Colloid Science*, Oxford, 1949.
- [66] 周乃扶、顾惕人, *中国科学*, **1979**, 577.
- [67] Bartell, F. E., Thomas, T. L., and Fu, Y. (傅鹰), *J. Phys. Chem.*, **55**, 1456(1951).

- [68] 赵振国、顾惕人, 化学学报, **41**, 1091(1983).
- [69] 赵振国、赵子健、顾惕人, 化学学报, **43**, 813(1985).
- [70] 叶锡麟、顾惕人, 化学学报, **42**, 655(1984).
- [71] Corkill, J. M., Goodman, J. F., and Tate, J. R., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 939(1966).
- [72] Armistead, C. G., Tyler, A. J., and Hockey, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2645 (1971).
- [73] Mills, A. K., and Hockey, J. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 2392(1975).
- [74] Crisp, D. J., *J. Colloid Sci.*, **11**, 356(1956).
- [75] Allen, T., and Patel, R. M., *Powder Technol.*, **2**, 111(1968/9); *J. Appl. Chem.*, **20**, 165(1970); *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 647(1971).
- [76] Kern, H. E., Piechocki, A., Brauer, U., and Findenegg, G. H., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **65**, 118(1978).
- [77] Liphard, M., Glanz, P., Pilarski, G., and Findenegg, G. H., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **67**, 131 (1980).
- [78] Puri, B. R., Sud, R. K., and Lakhanpal, M. L., *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 612(1951).
- [79] 张志英、顾惕人, 林产化学与工业, **4**(3), 24(1984).
- [80] Rochester, C. H., and Trebilco, D. A., *Chem. and Ind. (London)*, **1978**, 127.
- [81] Parfitt, G. D., and Rochester, C. H., Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface (Parfitt, G. D., and Rochester, C. H. ed.), Academic Press, London, Chap. 1, 1983.
- [82] Jaroniec, M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **18**, 1495(1983).
- [83] Jaroniec, M., 顾惕人, Dabrowski, A., *Przem. Chem.*, **62**, 293(1983).
- [84] 顾惕人, 环境化学, **3**(2), 1(1984).
- [85] Greenbank, M., and Manes, M., *J. Phys. Chem.*, **85**, 3050(1981); **86**, 4216(1982).
- [86] 赵振国、顾惕人, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **181**, 185(1985).
- [87] 顾惕人, Manes, M., *J. Phys. Chem.*, **86**, 4221(1982).
- [88] 顾惕人, Manes, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 591(1983).
- [89] 顾惕人, Manes, M., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 55(1984).
- [90] 顾惕人, Manes, M., *J. Phys. Chem.*, **87**, 3334(1983).
- [91] 程仲彪、顾惕人, 化学学报 **32**, 153(1966).
- [92] Parfitt, G. D., and Rochester, C. H. ed., Adsorption from Solution at Solid/Liquid Interface, Academic Press, London, 1983, Chaps 3 and 6.
- [93] 黄智、顾惕人, *Colloids and Surfaces*, **28**, 159(1987).
- [94] 张之晶、顾惕人, *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 254(1981); 化学学报, **39**, 287(1981).
- [95] 赵振国、梁文平、彭向东, 高等学校化学学报, **5**, 874(1984).
- [96] 顾惕人, Manes, M., 化学学报, **42**, 509(1984).
- [97] Boehm, H. P., *Advances in Catalysis*, **16**, 179(1966).
- [98] Snoeyink, V. L., and Weber, W. J., *Progress in Surface and Membrane Sci.*, **5**, 63(1972).
- [99] 高月英、顾惕人, 石油化工, 205(1984).
- [100] Sato, T., and Ruch, R., *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [101] Fleeer, G. J., and Lyklema, J., Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface (Parfitt G. D., and Rochester, C. H. ed.), Academic Press, London, Chap. 4, 1983.
- [102] Hesselink, F. Th., Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface (Parfitt, G. D., and Rochester, C. H. ed.), Academic Press, London, Chap. 8, 1983.
- [103] Koral, J., Ullman, R., and Eirich, F. R., *J. Phys. Chem.*, **62**, 541(1958).
- [104] Gilliland, E. R., and Guttoff, E. B., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 26(1960).
- [105] Felter, R. E., and Ray, L. N., *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 349(1970).
- [106] Hobden, J. F., and Jellinek, H. H. G., *J. Polymer Sci.*, **11**, 365(1953).
- [107] Jenckel, E., and Rumbach, B., *Z. Electrochem.*, **55**, 612(1951).
- [108] Perkel, R., and Ullman, R., *J. Polymer Sci.*, **54**, 127(1961).
- [109] Silberberg, A., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872, 1884(1962).
- [110] Öhrn, O. E., *J. Polymer Sci.*, **17**, 137, 154(1955).
- [111] Fendler, H. G., Rohleder, H., and Stuart, H. A., *Makromol. Chem.*, **18/19**, 383(1956).
- [112] Amborski, L. E., and Goldfinger, G., *Rubber Chem. Technol.*, **4**, 803(1950).
- [113] Ash, S. G., Colloid Science (Specialist Periodical Reports), Everett, D. H. ed., The Chemical Society, London, Vol. 1, Chap. 3, 1973.
- [114] Silberberg, A., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1105(1967); **48**, 2835(1968).
- [115] Simha, R., Frisch, H. L., and Eirich, F. R., *J. Phys. Chem.*, **57**, 584(1953).
- [116] Frisch, H. L. and Simha, R., *J. Phys. Chem.*, **58**, 507(1954).

- [117] Frisch, H. L., *J. Phys. Chem.*, **59**, 633(1955).
- [118] Frisch, H. L., and Simha, R., *J. Chem. Phys.*, **27**, 502(1957).
- [119] Frisch, H. L., Hellman, M. Y., and Lundberg, J. L., *J. Polymer Sci.*, **38**, 441(1959).
- [120] Kraus, G., and Dugone, J., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1809(1955).
- [121] Fontana, B. J., and Thomas, J. R., *J. Phys. Chem.*, **65**, 480(1961).
- [122] Howard, G. J., and McConnell, P., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2981, 2991(1967).
- [123] Sato, T., *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1053(1971).
- [124] Gaudin, A. M. and Fuerstenau, D. W., *Trans. AIME* **202**, 958 (1955).
- [125] Fuerstenau, D. W., *J. Phys. Chem.*, **60**, 981 (1956).
- [126] 朱玟瑶、顾惕人, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 3813 (1989).
- [127] 朱玟瑶、顾惕人、赵小麟, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 3819 (1989).
- [128] 顾惕人、朱玟瑶, *Colloids Surfaces*, **44**, 81 (1990).
- [129] 张文敏、朱玟瑶, 化学学报, 印刷中.
- [130] 李外郎、高月英、肖力、顾惕人, 化学学报, **43**, 1026 (1985).
- [131] 朱玟瑶、赵小麟, *J. Colloid Interface Science*, **125**, 727 (1988).
- [132] 朱玟瑶、赵小麟, 物理化学学报.
- [133] 高月英、顾惕人, 精细化工, (1), 1(1989).
- [134] 朱玟瑶、顾惕人, *Colloids Surfaces*, **46**, 339 (1990).
- [135] Findenegg, G. H., Koch, C. and Liphard, M., Adsorption From Solution, Ed. Ottewill, R. H., Rochester C. H. and Smith, L., Acad. Press, London, p. 87, (1983).

第十一章 润湿现象

润湿是在日常生活和生产实际中,如洗涤、矿物浮选、印染、油漆的生产和使用、粘结、防水及抗粘结涂层等,最常见的现象之一。在所有这些应用领域中,液体对固体表面的润湿性能均起着极重要的作用。实际上,润湿的规律是这些应用的理论基础。因此,研究润湿现象有极其重要的实际意义。从理论上,润湿现象为研究固体表面(特别是低能表面)自由能、固-液界面自由能和吸附在固-液界面上的分子的状态提供了方便的途径。这种种原因促进了有关润湿现象的理论研究,而且已取得了一些非常有意义的成果。

§11.1 润湿的类型

水在荷叶上呈水珠状,荷叶稍倾斜,水珠即可在重力作用下滚落,因此,我们说水不润湿荷叶。我们将手在水中浸过之后,手上即沾有一层水,我们说手湿了。这是人们最熟悉的关于润湿与不润湿的例子,但这些说法均是不严格的。在科学地讨论润湿之前,给润湿下一个定义是有必要的。从宏观来说,润湿是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。从微观的角度来看,润湿固体的流体,在置换原来在固体表面上的流体后,本身与固体表面是在分子水平上的接触,它们之间无被置换相的分子。最常见的润湿现象是一种液体从固体表面置换空气,如水在玻璃表面置换空气而展开。1930年 Osterhof 和 Bartell^[1] 把润湿现象分成沾湿、浸湿和铺展三种类型。润湿方式或过程不同,润湿的难易程度和润湿的条件亦不同,因此,应分别讨论上面三种类型的润湿条件。

1. 沾湿

如果液相(L)和固相(S)按图 11.1 所示的方式接合,则称此过程为沾湿。这一过程进行后的总结是:消失一个固-气和一个液-气界面,产生一个固-液界面。若设固-液接触面为单位面积,在恒温恒压下,此过程引起体系自由能的变化是

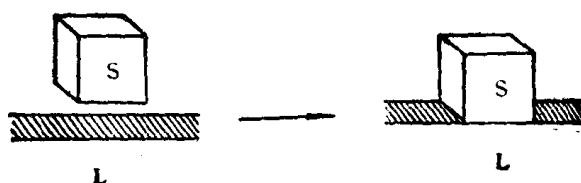


图 11.1 沾湿过程

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (11.1)$$

式中 γ_{SL} , γ_{SV} 和 γ_{LV} 分别为单位面积固-液、固-气和液-气的界面自由能。沾湿的实质是液体在固体表面上的粘附,因此在讨论沾湿时,常用粘附功这一概念,它的定义与液-液

界面粘附功的定义完全相同,可用下式表示

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = -\Delta G \quad (11.2)$$

W_a 为粘附功。从式(11.2)可以看出, γ_{sl} 越小, 则 W_a 越大, 液体越易沾湿固体。若 $W_a \geq 0$, 则 $(\Delta G)_{TP} \leq 0$, 沾湿过程可自发进行。固-液界面张力总是小于它们各自的表面张力之和, 这说明固-液接触时, 其粘附功总是大于零。因此, 不管对什么液体和固体沾湿过程总是可自发进行的。

2. 浸湿

将固体小方块(S), 按图 11.2 所示方式浸入液体(L)中, 如果固体表面气体均为液体所置换, 则称此过程为浸湿。在浸湿过程中, 体系消失了固-气界面, 产生了固-液界面。若固体小方块的总面积为单位面积, 则在恒温恒压下, 此过程所引起的体系自由能的变化为

$$\Delta G = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} \quad (11.3)$$

如果用浸润功来表示这一过程自由能的变化, 则是

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (11.4)$$

W_i 是浸润功, 若 $W_i \geq 0$, 则 $\Delta G \leq 0$, 过程可自发进行。浸湿过程与沾湿过程不同, 不是所有液体和固体均可自发发生浸湿, 而只有固体的表面自由能比固-液的界面自由能大时, 浸湿过程才能自发进行。

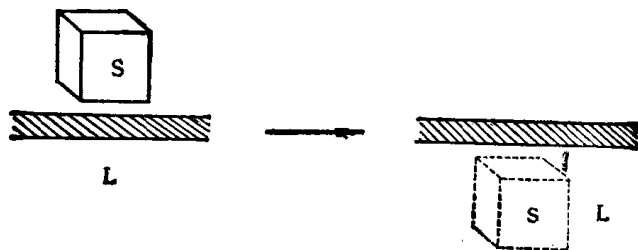


图 11.2 浸湿过程

3. 铺展

置一液滴于一固体表面(如图 11.3). 恒温恒压下, 若此液滴在固体表面上自动展开形成液膜, 则称此过程为铺展润湿。在此过程中, 失去了固-气界面, 形成了固-液界面和液-气界面。设液体在固体表面上展开了单位面积, 则体系自由能的变化为

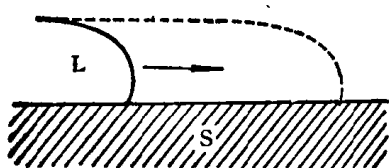


图 11.3 液体在固体表面上的铺展

为

$$\Delta G = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv} \quad (11.4)$$

对于铺展润湿, 常用铺展系数来表示体系自由能的变化, 如

$$S_{L/S} = -\Delta G = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (11.5)$$

$S_{L/S}$ 称液体在固体表面上的铺展系数, 简称为 S 。若 $S \geq 0$, 则 $\Delta G \leq 0$, 液体可在固体表面自动展开。和一液体在另一液体表面上展开的情况相同, 铺展系数也可用下式表示

$$S = \gamma_{sv} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{LV} = W_a - W_c \quad (11.6)$$

W_c 是液体的内聚功。从上式可以看出,只要液体对固体的粘附功大于液体的内聚功,液体即可在固体表面自发展开。

上面讨论了三种润湿过程的热力学条件,应该强调的是,这些条件均是指在没有外力作用下液体自动润湿固体表面的条件。有了这些热力学条件,即可从理论上判断一个润湿过程是否能够自发进行。但实际上却远非那么容易,上面所讨论的判断条件,均需固体的表面自由能和固-液界面自由能,而这些参数目前尚无合适的测定方法,因而定量地运用上面的判断条件是有困难的。尽管如此,这些判断条件仍为我们解决润湿问题提供了正确的思路。例如,水在石蜡表面不展开。如果要使水在石蜡表面上展开,根据式(11.5),只有增加 γ_{sv} , 降低 γ_{LV} 和 γ_{SL} , 使 $S \geq 0$ 。 γ_{sv} 不易增加,而 γ_{SL} 和 γ_{LV} 则容易降低,常用的办法就是在水中加入表面活性剂,因表面活性剂在水表面和水-石蜡界面上吸附即可使 γ_{LV} 和 γ_{SL} 下降。

§ 11.2 接触角和 Young 方程

上面讨论了润湿的热力学条件,同时也指出了目前尚不可能利用这些条件去定量地判断一种液体是否能润湿某一固体。但我们可以通过接触角的测定来解决问题。通过 Young 方程将接触角与润湿的热力学条件结合即可导出用接触角来判断润湿的条件。为此,我们首先介绍接触角和 Young 方程。将液滴(L)放在一理想平面(S)上(如图 11.4),如果有一相是气体,则接触角是气-液界面通过液体而与固-液界面所夹的角。1805年,Young 指出,接触角的问题可当作平面固体上液滴受三个界面张力的作用来处理。当三个作用力达到平衡时,应有下面关系

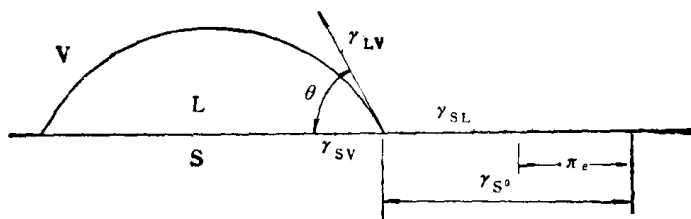


图 11.4 液滴在固体表面上的接触角

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (11.7)$$

这就是著名的 Young 方程。式中 γ_{sv} 和 γ_{LV} 是与液体的饱和蒸气成平衡时的固体和液体的表面张力(或表面自由能),如图 11.4 所示,设 π_e 是由于吸附了液体饱和蒸气而引起的固体表面自由能的下降,即

$$\pi_e = \gamma_{sv}^0 - \gamma_{sv} \quad (11.8)$$

式中 γ_{sv}^0 是固体在真空中的表面自由能。应当指出,Young 方程的应用条件是理想表面,即指固体表面是组成均匀、平滑、不变形(在液体表面张力的垂直分量的作用下)和各

向同性的. 只有在这样的表面上, 液体才有固定的平衡接触角, Young 方程才可应用. 虽然严格而论这种理想表面是不存在的, 但只要精心制备, 可以使一个固体表面接近理想表面(如高分子涂层).

Young 方程也可用热力学方法导出, 其最简单的一种是: 在平衡条件下, 使固-液界

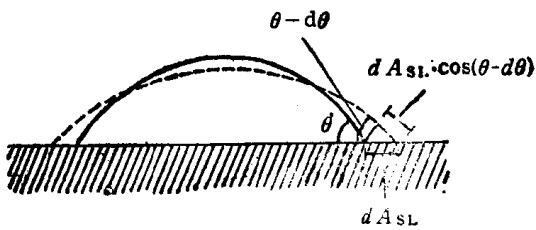


图 11.5 接触角

面面积扩大 dA_{SL} , 则固-气界面面积应

缩小 dA_{SL} , 而液-气界面面积扩大 dA_{LV} .

从图 11.5 可以看出

$$\begin{aligned} dA_{LV} &= dA_{SL} \cos(\theta - d\theta) \\ &= dA_{SL} \cos \theta \quad (\text{因 } d\theta \ll \theta) \end{aligned} \quad (11.9)$$

因是平衡过程, 故体系自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \gamma_{SV}dA_{SL} - \gamma_{SL}dA_{SL} \\ &\quad - \gamma_{LV}dA_{SL} \cos \theta = 0 \end{aligned}$$

从式中消去 dA_{SL} 即得 Young 方程.

接触角是实验上可测定的一个量. 有了接触角的数值, 把式 (11.7) 代入式 (11.2), (11.4) 和 (11.5) 中, 即可得下列润湿过程的判断条件.

$$\begin{aligned} \text{沾湿:} \quad W_s &= -\Delta G = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \geq 0 \\ &\quad \theta \leq 180^\circ \quad W_s \geq 0 \end{aligned} \quad (11.10)$$

$$\begin{aligned} \text{浸湿:} \quad W_i &= -\Delta G = \gamma_{LV} \cos \theta \geq 0 \\ &\quad \theta \leq 90^\circ \quad W_i \geq 0 \end{aligned} \quad (11.11)$$

$$\begin{aligned} \text{铺展:} \quad S &= -\Delta G = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1) \\ &\quad \theta = 0 \text{ 或不存在平衡接触角 } S \geq 0 \end{aligned} \quad (11.12)$$

根据上面三式, 通过液体在固体表面上的接触角即可判断一种液体对一种固体的润湿性能.

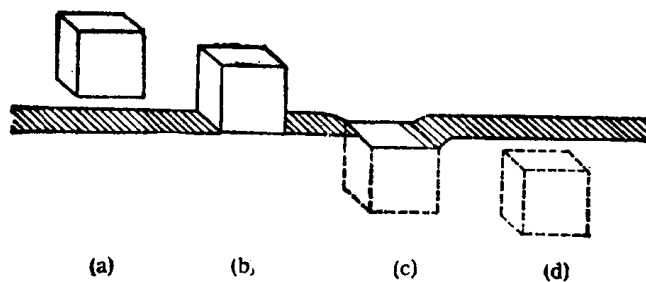


图 11.6 立方块浸湿的完整过程

从上面的讨论可以看出, 对同一对液体和固体, 在不同的润湿过程中, 其润湿条件是不同的. 对于浸湿过程, $\theta = 90^\circ$ 完全可作为润湿和不润湿的界限; $\theta < 90^\circ$, 可润湿; $\theta > 90^\circ$, 则不润湿. 但对于铺展, 则这个界限不适用. 在解决实际的润湿问题时, 应首先分清它是哪一类型, 然后才可对其进行正确的判断. 如图 11.6 所示的润湿过程, 从整个过程看, 它是一浸湿过程. 但实际上它却经历了三个过程: (a) 到 (b) 为沾湿, (b) 到 (c) 为浸湿, (c) 到 (d) 为铺展.

§ 11.3 毛细管体系的润湿

前面讨论的三种润湿过程均是一流体从一平的固体表面置换另一流体(一般是空气)的情况,但实际上经常遇到多孔物质或毛细管体系的润湿.这类体系润湿的结果也是消失固-气界面而产生固-液界面,因而其实质也是一浸湿过程,但这类体系的润湿条件较复杂.对于孔径均匀的毛细管体系,液体对孔内壁的润湿就是毛细管上升.因而只要接触角 $< 90^\circ$, 液体即可在曲面压差的驱动下渗入毛细孔.毛细管中曲面压差可用下式表示

$$\Delta p = 2\gamma_{LV} \frac{\cos \theta}{R} \quad (11.13)$$

R 为毛细管半径. 如果毛细管水平放置或重力的影响可以忽略, 只要接触角 $< 90^\circ$, 则 $\Delta p > 0$, 液体可自动润湿毛细管内壁. 根据式 (11.13), 很多人 (例如 Moilliet^[2] 和 Parfitt)^[3] 认为 $\cos \theta$ 和 γ_{LV} 越大, 则推动液体进入毛细管内的压力越大, 润湿越易进行. 因此, 要尽可能保持小的接触角和大的 γ_{LV} . 表面活性剂(此处常称润湿剂)的加入, 可因其吸附在固-液和液-气界面上而降低 γ_{SL} 和 γ_{LV} . γ_{SV} 的降低可使 $\cos \theta$ 增加, 有利于润湿; 但 γ_{LV} 的下降则不利于润湿. 因此, 最好能找到一种表面活性剂, 只在固-液界面上吸附而不在液-气界面上吸附, 遗憾的是, 这一要求不易做到. 另一方面, 根据 Young 方程

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (11.14)$$

把式 (11.14) 代入式 (11.13) 得

$$\Delta p = \frac{2}{R} (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad (11.15)$$

从上式可以看出, Δp 的大小只决定于固-气和固-液两界面张力之差而与液-气界面张力无关. 原因是 $\cos \theta$ 中亦包含 γ_{LV} , 而式 (11.13) 中的 γ_{LV} 和 $\cos \theta$ 中的 γ_{LV} 对 Δp 的影响是完全相反的, 因而互相抵消了. 因此, 对半径均匀的毛细管体系的润湿, 关键是 γ_{SV} 与 γ_{SL} 的相对大小, 只要 $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, 润湿过程即可自动进行. 但有一例外, 即不存在平衡接触角的情形. 这时, Young 方程不适用, 但式 (11.13) 中 $\cos \theta$ 仍可消去. 因而 γ_{LV} 越大, Δp 越大, 驱动液体进入毛细管的压力也越大.

对孔径不均匀的毛细管体系, 情况就更复杂了. Adam^[4] 曾对形状如图 11.7 的毛细管进行过分析. 毛细管壁与液体渗入方向的夹角是 45° , 如果液体的前进接触角是 45° , 则液体弯月面在图中 AB 线下时, $\Delta p = \frac{2\gamma_{LV}}{R}$, R 是液体弯月面与

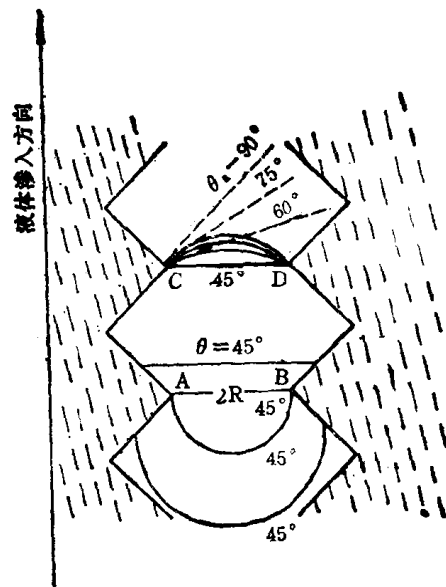


图 11.7 孔径不均匀毛细管中液体的渗入

毛细管壁接触处的半径;若液面高于 AB 线,则弯月面成平面, $\Delta p = 0$ 。这时只有在外力作用下,液体才能继续渗入毛细管。如果液体接触角大于 45° (如图中 CD 线的上部),弯月面反向, Δp 变为负值。这时必须有更大的外力,液体才能润湿毛细管内壁。

Adam 也曾对更一般的情况作过理论处理。若圆锥形毛细管的内壁是随着弯月面的升高向内倾斜,如图 11.8(a),则式 (11.13) 应变为

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{LV}}{R} \sin(\theta_s + \phi_1) \quad (11.16)$$

式中 θ_s 是前进接触角, ϕ_1 是管内壁与水平面的夹角。若 θ_s 和 ϕ_1 的和小于 180° , 则 $\Delta p > 0$; $\phi_1 + \theta_s = 90^\circ$ 时, Δp 最大,是润湿的最佳条件。如果随着弯月面的升高,圆锥形内壁是向外倾斜,如图 11.8(b),则式 (11.3) 应变为

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_{LV}}{R} \sin(\theta_s - \phi_2) \quad (11.17)$$

式中 ϕ_2 是毛细管壁向外倾斜与水平面的夹角[见图 11.8(b)]。在这种情况下,若 θ_s, ϕ_2 均在 0° 至 90° 之间,且 $\phi_2 > \theta_s$, 则 $\Delta p > 0$, 而且前进接触角越小, Δp 越大。如果 $\phi_2 < \theta_s$, 则 Δp 变为负值。

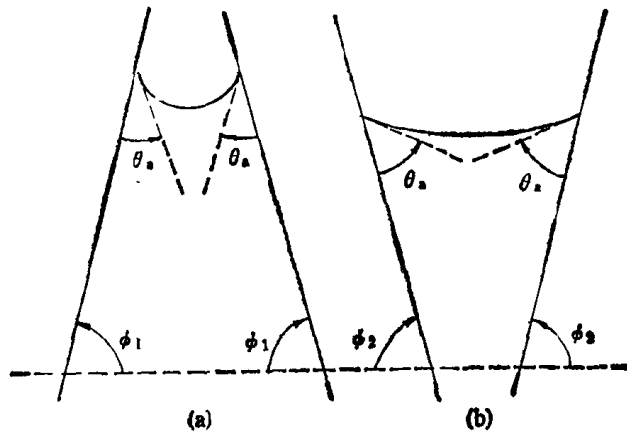


图 11.8 圆锥形毛细管中液体的上升

从上面的讨论,可见毛细管体系的润湿要比平固体表面的润湿复杂得多。它的润湿除与 γ_{SL}, γ_{SV} , 和 γ_{LV} 有关外,还与毛细管内壁的形状和内壁相对于水平面的取向有关。

§ 11.4 非理想固体表面上的接触角

从前面的讨论我们知道,对于理想固体平面,接触角是判断液体能否润湿固体表面最方便的方法。初看起来,关于润湿的判断似乎极易解决,但实际上远非如此。因为很难找到符合 Young 方程的理想表面。一般固体表面由于:(1) 固体表面本身或由于表面污染(特别是高能表面),固体表面在化学组成上往往是不均一的;(2) 因原子或离子排列的紧密程度不同,不同晶面具有不同的表面自由能;即使同一晶面,因表面的扭变或缺陷,其表面自由能亦可能不同;(3) 表面粗糙不平。由于这些原因,一般实际表面均不是理想表面,因而给接触角的测定带来极大的困难。例如在接触角测定过程中,经常遇到严重的滞

后现象。本节主要讨论表面粗糙度和表面化学组成不均匀对接触角的影响。

1. 表面粗糙度的影响

将一液滴置于一粗糙表面,液体在固体表面上的真实接触角几乎是无法测定的,实验所测的只是其表观接触角(用 θ' 表示),而表观接触角与界面张力关系是不符合 Young 方程的。但应用热力学可导出与 Young 方程类似的关系式^[2]。根据界面自由能的定义:

$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P}$, 在恒温、恒压的平衡状态下,由于界面的微小变化而引起体系自由能的变化是

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SV}}\right)\left(\frac{\partial A_{SV}}{\partial a_{SV}}\right)da_{SV} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SL}}\right)\left(\frac{\partial A_{SL}}{\partial a_{SL}}\right)da_{SL} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{LV}}\right)\left(\frac{\partial A_{LV}}{\partial a_{LV}}\right)da_{LV} = 0 \quad (11.18)$$

式中 A 为实际界面面积, a 为表观界面面积(即几何面积)。以 da_{SV} 除式(11.18)两边,得

$$\frac{dG}{da_{SV}} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SV}}\right)\left(\frac{\partial A_{SV}}{\partial a_{SV}}\right) + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SL}}\right)\left(\frac{\partial A_{SL}}{\partial a_{SL}}\right)\frac{da_{SL}}{da_{SV}} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{LV}}\right)\left(\frac{\partial A_{LV}}{\partial a_{LV}}\right)\frac{da_{LV}}{da_{SV}} = 0 \quad (11.19)$$

式中 $da_{SV} = -da_{SL}$ 。根据式(11.9), $\frac{da_{LV}}{da_{SL}} = \cos\theta'$ 。并令

$$r = \frac{A}{a} = \frac{dA}{da} \quad (11.20)$$

则式(11.19)即成

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos\theta' \quad (11.21)$$

或

$$\cos\theta' = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}}$$

此即 Wenzel 方程,是 Wenzel 于 1936 年提出来的。式中 r 叫作粗糙因子,也就是真实面积与表观面积之比。如果将上式与式(11.14)比较,可得

$$r = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta} \quad (11.22)$$

对于粗糙表面, r 总是大于 1。因而从式(11.22)可以看出:(1) $\theta < 90^\circ$ 时, $\theta' < \theta$,即表面粗糙化后较易为液体所润湿。这就是为什么用吊片

法测表面张力时,为保证 $\theta \rightarrow 0$,常将吊片打毛的原因。大多数有机液体在抛光的金属表面上的接触角小于 90° ,因而在粗糙金属表面上的表观接触角更小。(2) $\theta > 90^\circ$ 时,

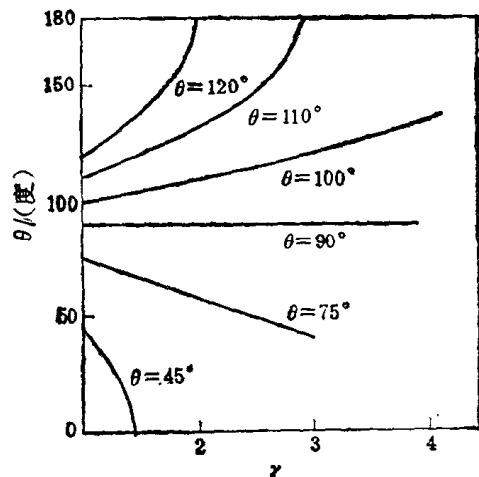


图 11.9 Wenzel 角与粗糙因子 r 的关系

$\theta' > \theta$ 。纯水在光滑石蜡表面上接触角在 $105\text{--}110^\circ$ 之间,但在粗糙的石蜡表面上,实验发现 θ' 可高达 140° 。图 11.9^[6] 说明了 θ (满足 Young 方程的接触角)、 θ' (满足 Wenzel 方程的接触角) 和粗糙因子的关系。

还应指出的是, Wenzel 方程只适用于热力学稳定平衡状态。但由于表面不均匀,液体在表面上展开时要克服一系列由于起伏不平而造成的势垒。当液滴振动能小于这种势垒时,液滴不能达到 Wenzel 方程所要求的平衡状态而可能处于某种亚稳平衡状态。图 11.10 描述了两个不同的亚稳平衡状态的情形。一般来说,满足 Wenzel 方程的平衡态是很难达到的。如果将粗糙表面倾斜,则在表面上的液滴会出现如图 11.11 所示的情况。这时液滴两边的 θ 虽相等,但表观前进角 (θ'_a) 和表观后退角 (θ'_r) 则不等,而且前进角总是大于后退角,所谓接触角的滞后指的就是这种现象。很明显,表面粗糙不平是造成滞后现象的重要原因。

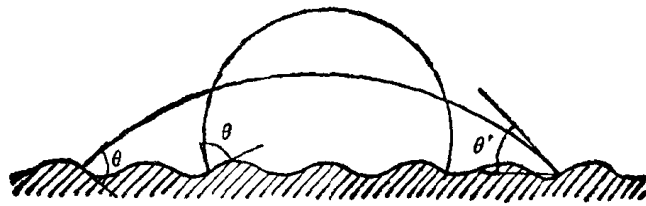


图 11.10 液滴在粗糙表面上的亚稳状态

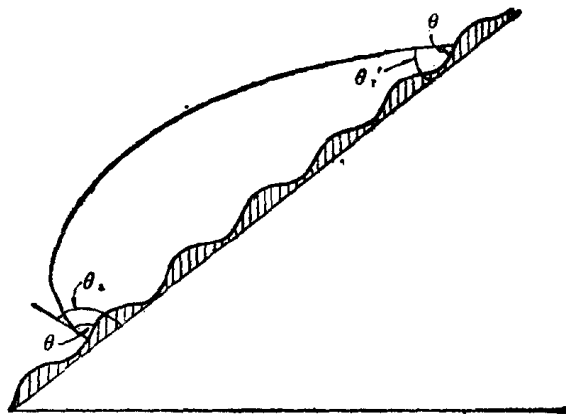


图 11.11 倾斜粗糙表面上液滴的接触角

2. 组合表面

现在讨论由两种不同化学组成的表面组合而成的理想光滑平面。设这两种不同成分的表面是以极小块的形式均匀分布在表面上的,又设当液滴在表面展开时两种表面所占的分数不变。在平衡条件下,液滴在固体表面扩展一无限小量 dA_{SL} , 固-气和固-液两界面自由能的变化为

$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dA_{SL} = [x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})]dA_{SL} \quad (11.23)$$

x_1, x_2 分别为两种表面所占面积的分数。用 dA_{SL} 除上式即得

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}) \quad (11.24)$$

根据 Young 方程,式 (11.24) 可转化为

$$\cos \theta_c = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2 \quad (11.25)$$

此即 Cassie 方程^[7]。 θ_c 为液体在组合表面上的接触角, θ_1 和 θ_2 为液体在纯 1 和纯 2 表面上的接触角。如果组合小块面积变大, 而且分布不均匀, 则出现接触角滞后现象。其前进角相当于液体在低能组分表面上的接触角, 后退角相当于液体在高能组分表面上的接触角。

对于筛孔物质, x_2 为孔眼的面积分数, $\gamma_{s,v}$ 为零, $\gamma_{s,L}$ 即是 γ_{LV} 。这时式 (11.25) 变为

$$\cos \theta_c = x_1 \cos \theta_1 - x_2 \quad (11.26)$$

Wenzel^[8], Baxter 和 Cassie^[9], Dettre 和 Johnson^[10] 发现水滴在涂了石蜡的金属筛、织物纤维或有凸花的高分子表面上的表观接触角随 x_2 的变化与式 (11.26) 所预示的颇接近。对于孔性表面, 若 x_2 增加, 则表观接触角增加。实际接触角在 90° 左右时, 表观接触角可增至 150° 。因此, 如果需要防止水滴渗入织物, 可适当地使 x_2 增加。

§ 11.5 接触角的测定

对于理想的平固体表面, 当液滴在表面达平衡后, 只有一个符合 Young 方程的接触角。但实际固体表面是非理想的, 因而会出现滞后现象, 致使接触角的测量往往很难重复。但经过精心制备和处理的表面, 有可能得到较重复的数据, 特别是高分子的表面。表面的制备和处理的目的是得到较光滑、干净的理想表面, 但具体的手续因样品而异, 这里不作更多的介绍。这一节主要介绍一些常用的接触角测定方法, 它们都是针对气-液-固体体系的接触角而设计的。但其中有些方法, 只需略加修改, 亦适用于液-液-固体体系接触角的测定。

1. 躺滴或气泡法

这是接触角测定最常用方法, 如图 11.12(a, b), 接触角可通过照相, 然后在照片上测量。也可在一低倍显微镜(几十倍)的目镜上装上一量角器直接测量。如果液体蒸气在固体表面发生吸附, 影响固体的表面自由能, 则应把样品放入带有观察窗的密封箱中, 待体系达平衡后再进行测定。此法的优点是: 样品用量少, 仪器简单, 测量方便。准确度一般在 $\pm 1^\circ$ 左右。如果液滴很小, 重力作用引起液滴的变形可以忽略, 这时的躺滴可认为是球形的一部分, 如图 11.12(c) 接触角可通过长度的测量按下式计算^[11]:

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{d} \quad (11.27)$$

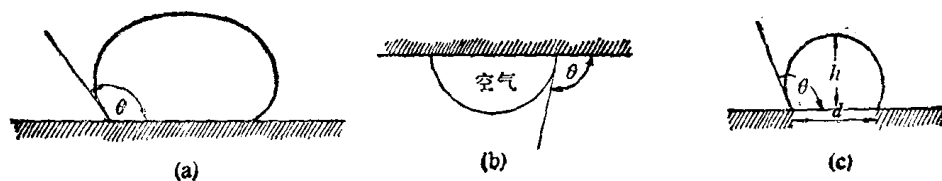


图 11.12 躺滴法和气泡法

式中 h 是液滴高度, d 是滴底的直径。若液滴体积小于 10^{-4}mL , 此方法可用。若接触角小于 90° , 则液滴稍大亦可应用^[12]。

液滴在纤维上的接触角也可用此法测量^[13], 用夹子把纤维水平拉直, 置于显微镜视野内, 然后在其上放置一液滴(其直径略大于纤维直径), 直接测定液滴与纤维表面的夹角。如果液滴很小, 接触角也可通过式(11.27)来计算。

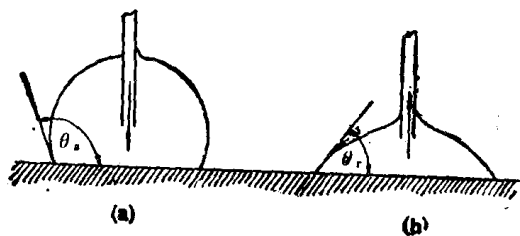


图 11.13 前进角和后退角的测定方法

实际固体表面几乎都是非理想的, 或大或小总是会出现接触角滞后现象。因此, 需同时测定前进角 (θ_f) 和后退角 (θ_r)。对于躺滴法, 可用增减液滴体积的办法来测定, 增加液滴体积时测出的是前进角, 如图 11.13(a); 减少液滴体积时为后退角, 如图 11.13(b)。

为了避免增减液滴体积时可能引起液滴振动和变形, 在测定时可将改变液滴体积的毛细管尖端插入液滴中, 尖端插入液滴不影响接触角的数值^[14]。

2. 吊片法^[15]

吊片法是测定液体表面张力的一种方法, 此方法的条件是接触角等于零。如果接触角大于零, 则可利用下式计算接触角数值

$$W = P\gamma_{LV}\cos\theta - v\rho g \quad (11.28)$$

式中 W 为吊片所受之力, P 为吊片周长, v 为吊片伸入液面下的体积, ρ 是液体的密度。式中 $v\rho g$ 为浮力校正项。改变吊片插入液面下的深度测定 W , 以 W 对吊片插入液面下的深度作图, 外推到深度为零, 得

$$W = P\gamma_{LV}\cos\theta \quad (11.29)$$

若液体表面张力已知, 即可计算 θ 。在吊片下降时测定吊片所受之力, 则测得的接触角为前进角。反之为后退角。

3. 水平液体表面法

此法又可分为斜板法和圆柱法两种, 但常用的是斜板法。斜板法^[16]是调节固体表面的倾斜角, 使在固-液-气三相相遇处得到一液体水平面, 如图 11.14。固体表面相对于液体水平面的倾斜角即为液体在固体表面上的接触角。降低或升高板的高度, 即可得到前进角和后退角。

圆柱法^[17]是将水平圆柱部分浸入液体中, 调节圆柱体浸入深度, 使固-液-气三相接触处液体表面无弯月面, 如图 11.15。在此条件下, 接触角可通过下式计算

$$\cos\theta = 2h/d - 1 \quad (11.30)$$

式中 d 是圆柱的直径, h 是圆柱浸入液体的深度。根据圆柱体旋转的方向可决定 θ 是前进角还是后退角。倘若改变圆柱体的旋转速度, 此法还可以用来测定动的前进角和后退角。

4. 粉末表面接触角的测定法

液体在固体粉末上的接触角, 虽然在实践中非常重要, 但其测定要比在平固体表面上

的困难得多，因而至今尚无理想的测定方法。现时常用的测定方法有静态法和动态法两种，下面分别讨论之。

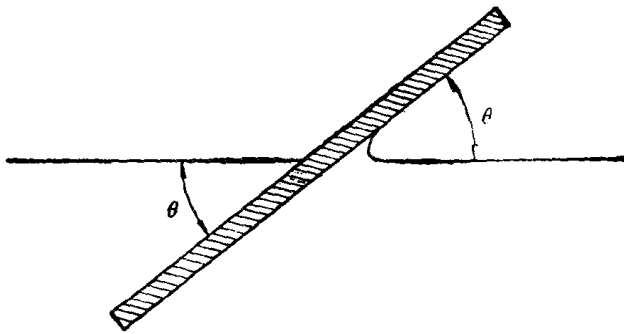


图11.14 斜板法

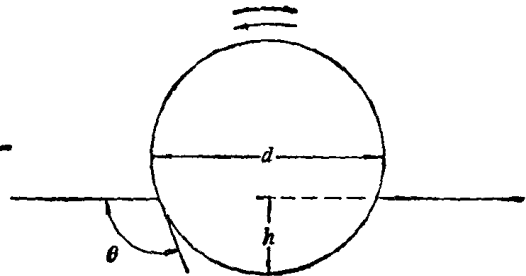


图 11.15 圆柱法

(1) 静态法^[18,19] 将粉末均匀填入管中成一多孔塞，测定刚好能阻止液体渗入孔塞的压力。根据 Laplace 公式

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \cos \theta \quad (11.31)$$

式中 R 是孔塞中粉末间孔隙的平均半径，可用一已知接触角为零的液体求出：

$$R = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad (11.32)$$

待测液体在粉末上的接触角则可通过下式计算

$$\cos \theta = \gamma_1 \Delta P_2 / (\gamma_2 \Delta P_1) \quad (11.33)$$

式中各符号的脚注 1,2 分别代表接触角为零的液体和待测液体。倘若测定的是阻止液体润湿孔塞所需的压力，则所得接触角为前进角。如果测定的是液体润湿孔塞后刚好迫使液体退出孔塞的压力，则所得接触角为后退角。

严格地说，式 (11.33) 只适用于圆柱形毛细管。如果是圆锥形毛细孔，如图 11.16，则

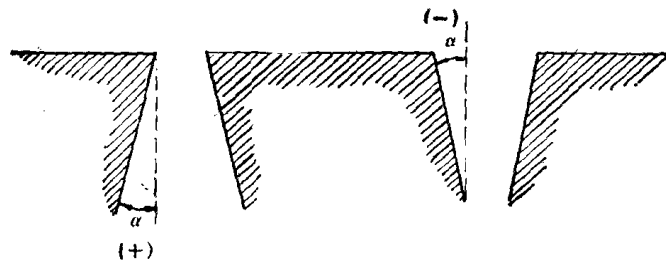


图 11.16 具有圆锥形毛细孔的多孔塞

$$\Delta P_2 = \left(\frac{2\gamma_2}{R} \right) \cos(\theta + \alpha) \quad (11.34)$$

其中 α 是毛细管内壁与垂直方向所夹的角， R 是液-气-固三相交界处的毛细孔半径。上式又可写成

$$\Delta P_2 = (2\gamma_2/R)(\cos \alpha \cos \theta - \sin \alpha \sin \theta) \quad (11.35)$$

对于接触角为零的液体,则有

$$\Delta P_1 = \left(\frac{2\gamma_1}{R}\right) \cos \alpha \quad (11.36)$$

用式(11.36)除式(11.35)得

$$\frac{\gamma_1 \Delta P_2}{\gamma_2 \Delta P_1} = \left(\frac{\cos \alpha \cos \theta - \sin \alpha \sin \theta}{\cos \alpha}\right) \quad (11.37)$$

可以看出,只有 $\alpha = 0$ 时,式(11.37)才与式(11.33)相等。一般粉末间的空隙既不是圆柱形也不是圆锥形,因此,用此法也无法求出准确的接触角数值,所得结果只具有相对意义。

(2) 动态法^[20] 此法是通过测液体渗入毛细孔的速度来计算液体在固体粉末上的接触角的。当液体渗入一半径为 R 的毛细管时,其渗入深度与时间的关系可用 Washburn 方程^[21]表示

$$l^2 = \frac{\gamma R t \cos \theta}{2\eta} \quad (11.38)$$

式中 l 是在 t 时间内液体渗入毛细管的深度, γ 是液体的表面张力, η 是液体的粘度, θ 为前进角。对于填充在玻璃容器中的粉末体系,可设想其为一组平均半径为 \bar{R} 的毛细管所组成,因此,式(11.38)可写成

$$l^2 = \frac{(c\bar{R})\gamma t \cos \theta}{2\eta} \quad (11.39)$$

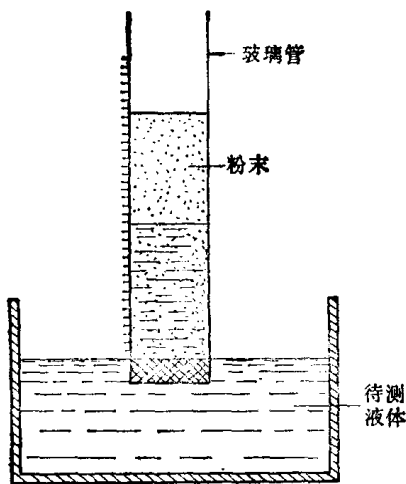


图 11.17 粉末接触角测定装置

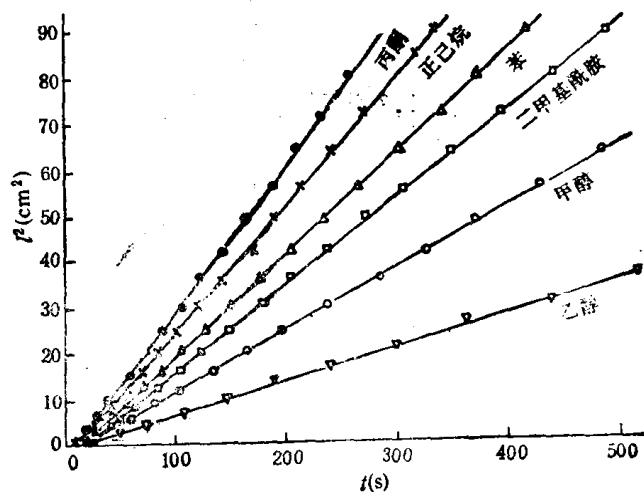


图 11.18 有机液体对铝粉的润湿

式中 c 是对毛细孔在粉末中无规定向的校正因子。对同一粉末体系,在同样的填充条件下, $c\bar{R}$ 近似为一常数,其值可选择已知 $\theta = 0$ 的液体通过实验求出。实验装置见图 11.17,测定不同时间液体渗入粉末塞中的高度。根据式(11.39),用 l^2 对 t 作图应得一直线,由直线的斜率即可求出液体在粉末上的接触角。图 11.18 和 11.19 是几种有机液体和十二烷基硫酸钠水溶液在铝粉上的实验结果,从这两个图可以看出 l^2 与 t 基本上是线性关系,这表明式(11.39)基本上是正确的。但因式(11.38)和(11.39)均未考虑重力的

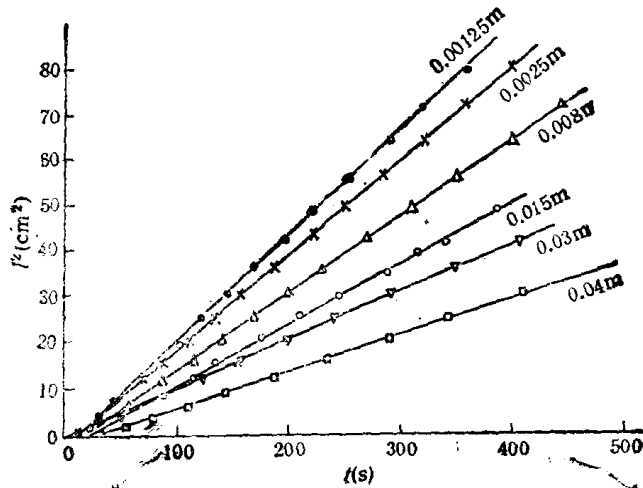


图 11.19 十二烷基硫酸钠水溶液对铝粉的润湿

影响,因此,只有在重力相对于曲面压差可以忽略时才可应用,否则要作重力校正。还应指出的是,此法假定了 $(c\bar{R})$ 是一常数,但对固体表面润湿性不同的液体的渗入,可能会改变粉末之间孔性的结构,因而 $(c\bar{R})$ 可能有变动。此外,如果无法确知 $\theta = 0$ 的液体(实际情况往往是如此),则只能选择一种渗透速度最快的液体作标准,并假定其在粉末上的接触角为零,然后仍按式(11.39)计算其他液体的接触角。和静态法相同,此法所得结果亦只具有相对意义。

§ 11.6 液体对固体表面的润湿规律

固体表面一般可分为高能表面和低能表面两类。高能表面指的是金属及其氧化物、二氧化硅、无机盐等的表面,其表面自由能一般在 $500-5000\text{mJ/m}^2$ 之间。这类物质的硬度和熔点越高,其表面自由能越大。低能表面指的是有机固体表面,如石蜡和高分子化合物。它们的表面自由能低于 100mJ/m^2 。根据铺展润湿的条件,我们可以设想一般液体在高能表面上是可以展开的,因为这样可使体系的表面自由能大大下降。大多数实验事实的确是如此。对于低能表面,液体的表面自由能与固体的表面自由能相近,其润湿情况与高能表面的完全不同。因此,下面将分别进行讨论。

1. 低能表面的润湿规律

Zisman 等^[22-24]曾做过大量系统的有关低能表面润湿的工作。在光滑、干净、无增塑剂的有机高聚物表面,他们发现前进角和后退角相等,而且接触角数据可以很好重复。这说明这些表面接近理想表面。他们测定了各种不同液体在同一高聚物表面上的接触角,如果用 $\cos\theta$ 对液体的表面张力作图,对于同系列的液体可得一直线,图 11.20 就是正构烷烃在聚四氟乙烯上的实验结果。将直线延至与 $\cos\theta = 1$ 的水平线相交,与此交点相应的表面张力称为该固体的临界表面张力(用 γ_c 表示)。对于非同系物液体可得一窄带,图 11.21(a,b) 就是各种不同液体在聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯上的实验结果。如果 $\cos\theta$ 随 γ_{LV} 变化在一窄带内,则取与窄带下限线交点相应的表面张力为该固体的临界表面张

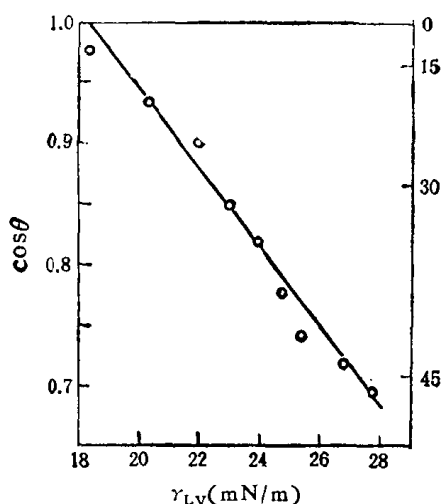


图 11.20 正构烷烃对聚四氟乙烯的润湿 (20°C)

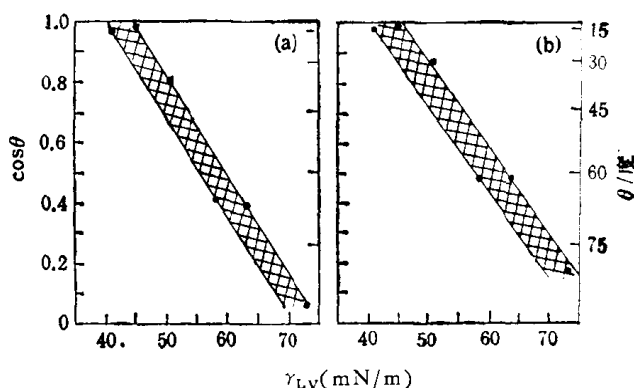


图 11.21 液体对低能表面润湿 (20°C)

(a) 聚氯乙烯 (b) 聚偏二氯乙烯

力。 γ_c 是反映低能固体表面润湿性能的一个极重要的经验常数。只有表面张力等于或小于某一固体的 γ_c 的液体才能在该固体表面上铺展。固体的 γ_c 越小,要求能润湿它的液体的表面张力就越低,也就是说该固体越难润湿。表 11.1 列出了一些有机固体的 γ_c 值。从表 1 的 γ_c 值可以看出,高分子碳氢化合物中氢原子被其它元素取代或引入其它元素均可使其润湿性发生变化。卤素中的氟取代氢原子可降低高聚物的 γ_c ,而且取代的氢原子数越多, γ_c 降得越低。其它卤素原子取代氢原子或在碳氢链中引入氧和氮的原子则均增加高聚物的 γ_c 。几种常见元素增加高分子固体 γ_c 的次序是:

$$N > O > I > Br > Cl > H > F$$

表 11.1 一些有机固体的 γ_c

固体表面	γ_c (mN/m)	固体表面	γ_c (mN/m)
聚甲基丙烯酸全氟辛酯	10.6	聚甲基丙烯酸甲酯	39
聚四氟乙烯	18	聚氯乙烯	39
聚三氟乙烯	22	聚偏二氯乙烯	40
聚偏二氟乙烯	25	聚酯	43
聚氟乙烯	28	尼龙 66	46
聚乙烯	31	甲基硅树脂	20
聚苯乙烯	33	石蜡	26
聚乙烯醇	37	正三十六烷	22

从表 11.1 还可看出,聚四氟乙烯和甲基硅树脂的 γ_c 均很小,对于这些固体表面,水和大多数有机液体的表面张力均大于它们的 γ_c ,因而在它们的表面上,这些液体均不能铺展,通常称具有这种性能的表面为双憎表面(即既憎水又憎油)。这种表面在实际生产中有重要应用,例如原油生产中的防止油管结蜡。原油从油层流出,经过油管输送到地面油罐的过程中,由于油层温度比地面温度高,原油从油管中上升时温度下降,于是溶解在原油中的石蜡将以结晶形式析出而粘在管壁上。如果对这些粘在管壁上的石蜡不及时清除,就会堵塞油管影响原油生产。如果在油管的内壁涂一层 γ_c 较低的高分子涂料,则原油和水

均不能在油管的内壁铺展。这样,在油流的冲击下,石蜡晶体很难在管壁上粘附。初步实验证明,此类涂料确有较好的防止石蜡晶体粘附管壁的效果^[25]。

2. 高能表面的润湿规律

按表面自由能的观点,一般液体似应能在干净金属、金属氧化物和高熔点的无机固体表面上铺展。但大量实验发现,如果液体是极性有机物或液体中含有极性有机物,则这些液体不能在高能表面上铺展。表 11.2 列出了 Zisman 等^[26]的一些实验结果。表中所列液体无论采取什么方法对它们提纯,仍然在所试验的高能表面上有一定大小的接触角。关于这一现象,他们的解释是:极性有机液体可在高能表面形成以极性基转向高能表面而非极性基露在外面的定向单分子层,这时表面已转变为低能表面,它的润湿性只决定于单分子层的润湿性,如果液体的表面张力比定向单分子层的临界表面张力高,则液体在其自身的单分子层表面上不铺展。具有此种性质的液体常称自憎液体。反之,一液体的表面张力小于它的单分子层的 γ_c , 则此液体可在其单分子层上展开,聚甲基硅油即是一例。甲基硅油的表面张力为 19—20mN/m^[27], 比其吸附膜的 γ_c (一般大于 22mN/m) 小,因而它可在任何高能表面上铺展。

表 11.2 一些自憎液体在高能表面上的接触角 (20℃)

液 体	$\gamma_{LV}(\text{mN/m})$	θ (度)			
		不锈钢	铂	石英	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
辛醇-1	27.8	35	42	42	43
辛醇-2	26.7	14	29	30	26
2-乙基己醇-1	26.7	<5	20	26	19
正辛酸	29.2	34	42	32	43
2-乙基己酸	27.8	<5	11	7	12
磷酸三邻甲酚酯	40.9	—	7	14	18
磷酸三邻氯苯酯	45.8	—	7	19	21

从上面的讨论可知,一般非极性液体可在高能表面上铺展。但如果是极性有机液体,铺展与否决定于液体的 γ_{LV} 与其在固体表面形成的单分子层的 γ_c 。若 $\gamma_{LV} > \gamma_c$, 则液体不铺展;若 $\gamma_{LV} < \gamma_c$, 则铺展。大量实验证明单分子层的 γ_c 只决定于表面基团的性质和这些基团在表面排列的紧密程度,而与单分子层下面固体的性质无关。表 11.3 列出了某些单分子层的 γ_c 。

表 11.3 某些单分子层的 γ_c

单分子层	$\gamma_c(\text{mN/m})$	单分子层	$\gamma_c(\text{mN/m})$
全氟十二酸	6	α -戊基十四酸	26
全氟丁酸	9.2	苯甲酸	53
十八胺	22	α -萘甲酸	58
硬脂酸	24		

3. γ_c 与表面组成的关系

从前面的讨论可知, 高分子固体的 γ_c 是与其表面的组成有关的。引入氟原子可降低其 γ_c , 而其它原子的引入则均增加其 γ_c 。对于极性有机物单分子层的 γ_c 的研究, 进一步发

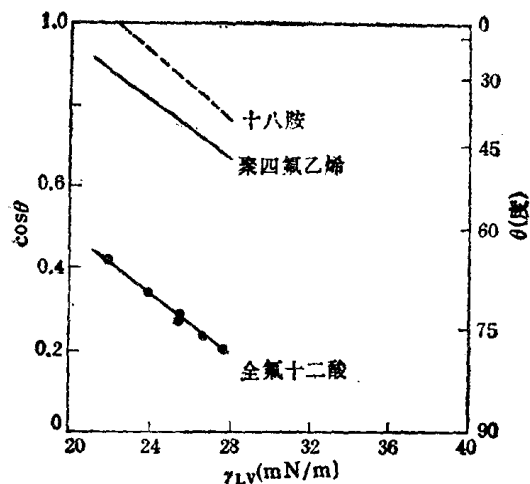


图 11.22 $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团润湿性的比较 (20°C)

发现高分子固体或单分子层的 γ_c 主要决定于它们最外层的原子或基团的性质。图 11.22 的实验结果就是一个很好的说明。实验中所用液体是正构烷烃。聚四氟乙烯和全氟十二酸的碳链上的氢原子均被氟原子取代, 二者碳链的组成应基本相同, 但二者暴露在表面上的基团则不一样, 聚四氟乙烯主要是 $-\text{CF}_2-$, 全氟十二酸是一定向单分子层的凝聚膜, 它暴露在表面上的基团是 $-\text{CF}_3$, 因而二者的润湿性能差别很大, 聚四氟乙烯的 γ_c 为 18 mN/m, 而全氟十二酸的 γ_c 却只有 6 mN/m^[28]。全氟十二酸的单分子层是迄今所发现的最难润湿的表面, 只有液化的惰性气体才能在其上铺展。图 11.22 中的虚线是十八胺在铂金

和玻璃表面上的单分子层的实验结果^[29]。由图可见此单分子层的 γ_c 为 24 mN/m, 而聚四氟乙烯的 γ_c 却是 31 mN/m。其原因也是两者表面最外层的基团不同, 前者是 $-\text{CH}_3$, 而后者主要是 $-\text{CH}_2-$ 。表 11.4^[30] 列出了某些基团在表面的 γ_c 。

表 11.4 某些基团在表面的 γ_c

表面基团	γ_c (mN/m)	参考文献	表面基团	γ_c (mN/m)	参考文献
碳氟表面			$-\text{CH}_2-$	31	[23]
$-\text{CF}_3$ (单分子层)	6	[28]	$-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$	33	[34]
$-\text{CF}_2\text{H}$ (单分子层)	15	[24]	$-\text{CH}_2-$ (苯环边)	35	[34]
$-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2-$	17	[31]	碳氯表面		
$-\text{CF}_2-$	18	[22]	$-\text{CClH}-\text{CH}_2-$	39	[33]
$-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	20	[32]	$-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$	40	[33]
$-\text{CF}_2-\text{CFH}-$	22	[33]	$-\text{CCl}_2$	43	[33]
$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$	25	[33]	含氮、氧碳氢	表面	
$-\text{CFH}-\text{CH}_2-$	28	[33]	$-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ (晶体)[110]	40	[35]
碳氢表面			$-\text{C}(\text{NO}_2)_2$ (单分子层)	42	[35]
$-\text{CH}_3$ (晶体)	22	[23]	$-\text{CH}_2\text{NHNO}_2$ (晶体)	44	[35]
$-\text{CH}_3$ (单分子层)	24	[29]	$-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ (晶体)[101]	45	[35]

4. 表面活性剂的润湿作用^[53]

前面已指出, γ_c 是衡量固体表面润湿难易程度的一个重要的经验指标。若液体的 γ_{LV} 大于固体的 γ_c , 则液体不能在固体表面自动铺展。最常见的例子是水, 因水的表面张力较高, 一般在低能表面上是不能自动铺展的。如果要使水在低能表面或覆盖了一层单分子层的高能表面上自动展开, 最方便的办法就是在水中加入表面活性剂(润湿剂)。关

于表面活性剂的这种作用, Harkins 和 Fowkes^[36] 曾提出过解释. 他们认为其原因是表面活性剂在低能表面上的定向吸附, 分子以非极性基朝向低能表面, 极性基朝向水溶液, 因而水能在其上展开. Zisman 指出这种解释的实质是通过表面活性剂在低能表面上的吸附, 将低能表面转化为高能表面, 从而使水可以铺展. 他认为表面活性剂在低能表面上的定向吸附只是润湿的结果而不是润湿的原因. 对铺展润湿起主要作用的是水溶液的表面张力, 如果表面活性剂的加入可使水的表面张力降至低于固体的临界表面张力, 则表面活性剂水溶液即可在其上铺展. Zisman 的观点是有实验根据的. 聚乙烯和聚四氟乙烯的 γ_c 分别为 31 和 18mN/m, 水的表面张力为 71.97mN/m (25°C), 故纯水在这两种表面上均不能铺展. 加入一般表面活性剂, 最多也只能使水的表面张力降至 26—27mN/m. 按 Zisman 的观点, 只有聚乙烯有可能为表面活性剂的水溶液润湿, 而聚四氟乙烯则不可能. 实验结果的确是如此. Bennett 和 Zisman^[37] 用不同类型的表面活性剂和极性有机物的水溶液对聚乙烯和聚四氟乙烯的润湿性进行了较系统的研究. 图 11.23(a) 和 11.24(a) 中的 1, 2, 3 和 4 是琥珀酸二丁酯磷酸钠、琥珀酸二辛酯磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠水溶液分别对聚乙烯和聚四氟乙烯的润湿曲线; 图 11.23(b) 和 11.24(b) 中的 1, 2, 3 和 4 是十六烷基三甲基溴化铵、壬基酚聚氧乙烯醚、丁醇和二氧杂环己烷水溶液分别对聚乙烯和聚四氟乙烯的润湿曲线. 所用的表面活性剂有阴离子、阳离子和非离子型

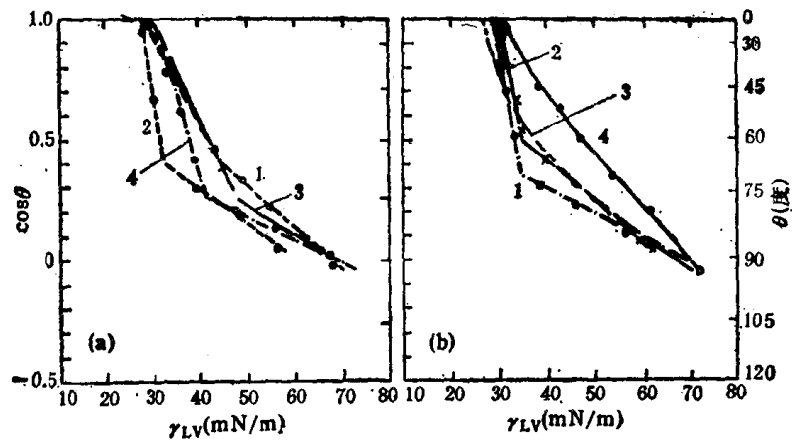


图 11.23 聚乙烯的润湿性 (25°C)

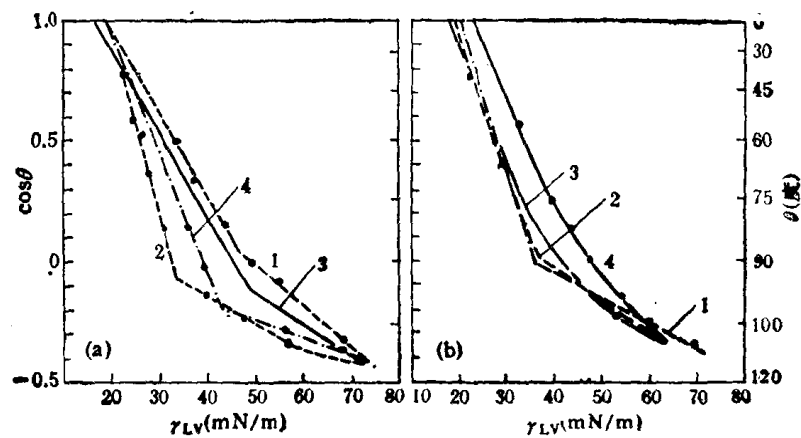


图 11.24 聚四氟乙烯的润湿性 (25°C)

的,同时还有碳链很短的极性有机物和杂环化合物。但从图上可以看到,这些不同物质的直线(在低表面张力区外延)均与 $\cos\theta = 1$ 的水平线在一非常窄的范围内相交。与这些交点相应的表面张力,对聚乙烯是在 27.5—31.5mN/m 之间;对聚四氟乙烯是在 16.5—19.5mN/m 之间,与用同系物测出的这两个表面的临界表面张力非常吻合。这说明不管什么物质,只要它能把水的表面张力降至等于或小于固体的临界表面张力,则该物质的水溶液即可在固体表面铺展。这些实验结果均是 Zisman 观点很好的证明。

图 11.23 和 11.24 的实验结果还表明,对于表面活性剂水溶液, $\cos\theta-\gamma_{LV}$ 关系均有转折点。表 11.5 列出了五种表面活性剂在两个表面上的直线开始发生转折时的浓度和各表面活性剂的 CMC。可以看出,对于同一表面活性剂在聚乙烯和聚四氟乙烯表面上的润湿曲线发生转折的浓度几乎相等,均接近但略低于该表面活性剂的 CMC。这一实验事实说明,转折点的位置主要与表面活性剂的性质有关,而与固体表面的性质无关。通过前面的讨论可知,用表面活性剂的水溶液也可测定固体的 γ_c 。但它的一个重要特点是:只有利用表面活性剂浓度较大时的 $\cos\theta-\gamma_{LV}$ 曲线的外延才能得到较正确的值。关于这一点,下面还要讨论。

表 11.5 不同润湿剂和斜率发生转折的浓度

润湿剂	斜率发生转折浓度 (mol/dm ³)		CMC (mol/dm ³)
	聚乙烯	聚四氟乙烯	
琥珀酸二丁酯磺酸钠	5.0×10^{-4}	4.2×10^{-4}	2.0×10^{-4} (25℃)
琥珀酸二辛酯磺酸钠	6.8×10^{-4}	4.5×10^{-4}	6.8×10^{-4} (25℃)
十二烷基苯磺酸钠	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3×10^{-3} (50℃)
十二烷基硫酸钠	3.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}	8×10^{-3} (25℃)
十六烷基三甲基溴化铵	4.3×10^{-4}	3.6×10^{-4}	1×10^{-3} (60℃)

根据 Young 方程,接触角(θ)或 $\cos\theta$ 应与 γ_{sv} , γ_{sl} 和 γ_{lv} 三者有关。但从前面对铺展润湿的讨论可知,液体对固体的润湿只与液体的 γ_{lv} 和固体的 γ_c (γ_c 与固体的表面自由能有关)有关,而与固-液界面自由能无关。其原因在于表面活性剂分子的两亲结构,表面活性剂的亲水部分(极性基)与水有较强的相互作用;而其亲油部分(非极性基)与低能表面有较强的相互作用;结果是固-液界面上分子的剩余力场很小,因而 γ_{sl} 很小。在润湿过程中与 γ_{sv} 和 γ_{lv} 比较, γ_{sl} 可以忽略。但这只有在表面活性剂的浓度较大时才成立。如果水中表面活性剂的浓度较小,则 γ_{sl} 不能忽略。在实际的润湿过程中,表面活性剂的浓度一般均在 CMC 附近,因而是满足这一条件的。从上面的分析可知表面活性剂作润湿剂用时,其最重要的性质就是降低液体表面张力的能力,如果它能把液体的表面张力降至固体的 γ_c 或更低,则该液体即可在固体表面铺展。最常用的润湿剂是琥珀酸二异辛酯磺酸钠(商品名为 Aerosol OT),其结构特点是一个极性基上有两个碳氢尾巴,在水的表面可形成紧密的单分子层,能使水的表面张力降至 26mN/m 左右。如果要使液体在聚四氟乙烯上铺展,则要应用氟表面活性剂。

前面对表面活性剂润湿作用的实验结果进行了分析和讨论。在此基础上,有可能对表面活性剂的润湿作用机理作一些说明。由于表面活性剂在水表面的定向吸附,极性基伸入水相,非极性基露在外面,当吸附接近或达到饱和时,水滴最外层性质与烷烃的类似,而

影响润湿性能的主要是表面最外层的原子或基团的性质。因此，表面活性剂水溶液对固体表面的润湿，其实质是在水面上定向的表面活性剂的碳氢部分对固体表面的润湿。这就是为什么图 11.23 和 11.24 中的润湿曲线发生转折的浓度只与表面活性剂的性质有关，而与固体表面性质无关，而且约略接近于表面活性剂 CMC 的原因。它也是用表面活性剂水溶液测定固体的 γ_c 时，只能利用浓度大于转折点的浓度时的 $\cos\theta-\gamma_{LV}$ 曲线的外延才能获得较正确的 γ_c 的原因。不同表面活性剂在润湿性能上的差别在于它们在水表面上的吸附层的碳氢部分排列的紧密程度。排列愈紧，水的表面张力愈小，其润湿性愈好。

§ 11.7 固体表面自由能的估算

根据 Young 方程，液体在固体表面上的接触角是 γ_{sv} , γ_{sl} 和 γ_{lv} 的函数。接触角和 γ_{lv} 皆是可以测定的，因此，只要另有一个独立的方程将 γ_{sv} 和 γ_{sl} 联系起来(无论是理论的还是经验的)，即可求得 γ_{sv} 和 γ_{sl} ^[59,60]。近年来，沿着这个方向已经取得了重要的突破，本节将扼要介绍这方面的成就。

1. Girifalco-Good 法

把 Girifalco 和 Good^[38] 处理液-液界面张力的理论(参看第三章)应用到固-液界面，可得

$$\gamma_{sl} = \gamma_s^0 + \gamma_{lv} - 2\phi\sqrt{\gamma_s^0\gamma_{lv}} \quad (11.40)$$

式中 γ_s^0 是固体在真空中的表面自由能， ϕ 是与固-液相互作用有关的参数。如果固体表面对液体蒸气有吸附作用，根据式(11.8)，上式应为

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\phi\sqrt{\gamma_s^0\gamma_{lv}} + \pi \quad (11.41)$$

将式(11.41)代入 Young 方程，则得

$$\gamma_s^0 = \frac{[\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) + \pi]^2}{4\phi^2\gamma_{lv}} \quad (11.42)$$

很多实验证明，对于低能表面，若 $\theta > 0$ ，则 π 可忽略不计，这时上式可简化为

$$\gamma_s^0 = \frac{\gamma_{lv}(1 + \cos\theta)^2}{4\phi^2} \quad (11.43)$$

式中 γ_{lv} 和 θ 可通过实验测定，如果 ϕ 已知，则由上式可求得 γ_s^0 。 ϕ 的大小近似地由下式决定

$$\phi = \phi_v\phi_a \quad (11.44)$$

而

$$\phi_v = \frac{\gamma_s\gamma_L}{\gamma_{sl}^2} = \frac{\gamma_s\gamma_L}{\left[\frac{\gamma_s}{2} + \frac{\gamma_L}{2}\right]^2} = \frac{4(V_sV_L)^{1/3}}{(V_s^{1/3} + V_L^{1/3})^2} \quad (11.45)$$

式中 γ_s , γ_L 分别为固体和液体中相邻两分子中心之间的平衡距离， γ_{sl} 为界面上固-液两相分子中心之间的平衡距离， V_s , V_L 为固体和液体的摩尔体积。若固液两相的摩尔体积相等，则 $\phi_v \approx 1$ 。因而 ϕ_v 可看作是由于相邻两相分子大小不等而引起的 ϕ 对 1 的偏离。为了估计两相分子大小不同对 ϕ_v 的影响，我们计算了不同 V_s/V_L 时的 ϕ_v 。当

V_s/V_L 为 1, 2, 4, 6 和 8 时, ϕ_v 分别为 1.00, 0.99, 0.95, 0.88 和 0.80。由此可见, 只要两相分子差别不太大, 一般可认为 ϕ_v 近似于 1。式 (11.44) 中的 ϕ_a 可用下式计算

$$\phi_a = a_{sL}/(a_s a_L)^{1/2} \quad (11.46)$$

式中 a_s, a_L 和 a_{sL} 分别为固体、液体和固液两相分子之间的引力常数。而

$$a_s = \frac{3}{4} I_s \alpha_s^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu_s^4}{kT} + 2\alpha_s \mu_s^2 \quad (11.47a)$$

$$a_L = \frac{3}{4} I_L \alpha_L^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu_L^4}{kT} + 2\alpha_L \mu_L^2 \quad (11.47b)$$

$$a_{sL} = \frac{3}{2} \frac{I_s I_L}{I_s + I_L} \alpha_s \alpha_L + \frac{2}{3} \frac{\mu_s^2 \mu_L^2}{kT} + (\alpha_s \mu_s^2 + \alpha_L \mu_L^2) \quad (11.47c)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, $I_s, I_L, \alpha_s, \alpha_L, \mu_s, \mu_L$ 分别为固体和液体分子的电离能、极化率和偶极矩。如果固体是聚合物, 则式中的这些常数是指聚合分子中重复基团的。从式 (11.46) 可以看出, ϕ_a 是由于两相分子间引力常数不等于两相各自分子的引力常数的几何平均而引起的 ϕ 对 1 的偏离。若用式 (11.43) 计算固体的表面自由能, 则必须有式 (11.47) 中分子的各种常数。实际上, 不是所有这些常数都是已知的, 因而给应用此法求 r_s^0 带来很大的困难, 表 11.6 列出了 Good 用此法计算的一些结果^[30]。

表 11.6 几种固体的表面自由能

固体表面	表面自由能(mJ/m ²)
聚四氟乙烯	24
聚六氟丙烯	19
全氟十二酸单分子膜	13
聚三氟氯乙烯	38

r_c 是一个反映固体表面润湿性能的经验常数, 但它与固体表面自由能的关系却一直未进行分析, 现在可以讨论这一问题了。如果把式 (11.43) 改写为

$$\cos \theta = 2(r_s^0/\gamma_{LV})^{1/2} \phi - 1 \quad (11.48)$$

则根据临界表面张力的定义, 当 $\theta = 0$ 时, 上式成

$$\gamma_c = \gamma_{LV} = \phi^2 r_s^0 \quad (11.49)$$

此式反映了 r_c 与固体表面自由能的定量关系。但此式也说明了 r_c 不单纯是固体表面性质的反映, 而还与 ϕ 有关, 即还与用来测定 r_c 的液体性质有关。这就是前面实验所发现的用不同的液体系列所得的 r_c 略有不同的原因。只有当 $\phi \rightarrow 1$ (如非极性液体与非极性固体) 时, r_c 才近似于 r_s^0 , 一般来说, r_c 总是小于 r_s^0 。

2. Fowkes 法

估算低能固体表面自由能的另一个方法是 Fowkes 方法。把 Fowkes 关于液-液界面张力的理论应用于固-液界面, 若设固-液两相之间只有色散力起作用, 则

$$\gamma_{sL} = \gamma_{LV} + r_s^0 - 2\sqrt{r_s^d r_{LV}^d} \quad (11.50)$$

式中 r_s^d 和 r_{LV}^d 分别是固体和液体的色散力对 γ 的贡献。将此式代入 Young 方程即得

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{r_s^d} \sqrt{r_{LV}^d/\gamma_{LV}} - \pi_e/\gamma_{LV} \quad (11.51)$$

在低能表面上, 若 $\theta > 0$, 则 π_e/γ_{LV} 可忽略。上式可变为

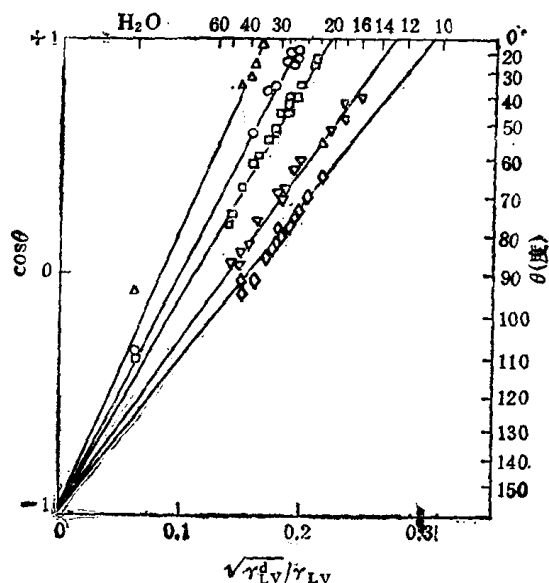


图 11.25 液体在低能表面上接触角

△, 聚乙烯 ○, 石蜡 □, 正三十六烷 ▽, 全氟癸酸
(单分子层) ◇, 全氟十二酸(单分子层)

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_{LV}^d} / \gamma_{LV} \quad (11.52)$$

倘若液体的 γ_{LV}^d 已知, 并且 Fowkes 的理论可以应用, 则以 $\cos \theta$ 对 $\sqrt{\gamma_{LV}^d} / \gamma_{LV}$ 作图应得直线。图 11.25^[39] 是在五种低能表面上的实验结果。由图可以看出, $\cos \theta$ 与 $\sqrt{\gamma_{LV}^d} / \gamma_{LV}$ 基本上是线性关系。由直线的斜率可求得 γ_S^d 。表 11.7 中的数据即是用此法所得的结果。如果液体是正构烷烃, $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d$, 则式 (11.52) 变成

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_S^d} / \sqrt{\gamma_{LV}} \quad (11.53)$$

若 $\theta = 0$, 则

$$\gamma_S^d = \gamma_{LV} = \gamma_c \quad (11.54)$$

此式说明用烷烃作探测液体所测得的 γ_c 等于固体表面自由能的色散成分。如果液体和固体均是非极性物质, $\phi \rightarrow 1$, 则 $\gamma_c = \gamma_S^d \rightarrow \gamma_S^0$ 。这与 Good 的结果完全相同。但应指出, Fowkes 的方法只能求出固体表面自由能的色散成分 γ_S^d 。

表 11.7 某些固体表面的 γ_S^d

固体表面	γ_S^d (mJ/m ²)	固体表面	γ_S^d (mJ/m ²)
聚六氟丙烯	18.0	聚乙烯	35.5
聚四氟乙烯	19.5	聚苯乙烯	44
正三十六烷(晶体)	21.0	十八胺(在铂上的单分子层)	22.1
石蜡	25.5	全氟癸酸(在铂上的单分子层)	13.1
聚丙烯	28.0	全氟十二酸(在铂上的单分子层)	10.4

3. Owens-Wendt-Kaelble 法

为了求得固体表面自由能的极性成分 (γ_S^p), 同样地可将 Kaelble^[40] 对液-液界面的处理方法用于固-液界面。根据 Kaelble 的观点, 如果固体与液体之间同时存在着分

散力和极性力的相互作用,则固-液界面张力(或固-液界面自由能)应为

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_s^0 - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{LV}^p} \quad (11.55)$$

式中 γ_s^p 和 γ_{LV}^p 为固体和液体表面张力(或表面自由能)的极性部分。把上式代入 Young 方程,而且忽略 π_e/γ_{LV} 项的影响,则得

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (11.56)$$

式中有 γ_s^d 和 γ_s^p 两个未知数,但只要找到两个已知 γ_{LV}^d 和 γ_{LV}^p 的探测液体,测此二液体在固体表面上的接触角,分别把液体的表面张力和接触角的数据代入上式,即可得两个独立方程,解此组方程即得 γ_s^d 和 γ_s^p 。表 11.8 是 Owens 和 Wendt^[44] 利用水和二碘甲烷在某些固体表面的接触角进行计算的结果。Kaelble 等的方法假设了两相间极性部分的相互作用等于它们各自的表面自由能极性部分的几何平均值。这一假设虽然并无充分的理论根据,但从表 11.7 和表 11.8 的结果看来,相同固体的 γ_s^d 值颇为接近,说明至少在某些情况下, Kaelble 的方法可以应用。也有人用不同的探测液体对(常用的探测液体的表面自由能见表 11.9)在同一固体表面进行了实验。表 11.10 和 11.11 分别是在尼龙-66 和明胶凝胶表面上的结果。表中的结果表明,用不同的探测液体所得的结果基本相同。但如果两个探测液体均是可形成氢键的液体(如水和甘油),则测出的 γ_s^p 偏高而 γ_s^d 和 γ_s 偏低,如表 11.10 中尼龙-66 的结果就是这样。近来 Jho^[44] 也曾指出,如果界面上两相的极

表 11.8 某些固体表面自由能(mJ/m²)的组成

固体表面	接触角(度)		γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_c
	水	二碘甲烷				
聚乙烯	94	52	32.0	1.1	33.1	31
聚氯乙烯	87	36	40.0	1.5	41.5	39
聚二偏氯乙烯	80	29	42.0	3.0	45.0	40
聚氟乙烯	80	49	31.3	5.4	36.7	28
聚二偏氟乙烯	82	63	23.2	7.1	30.3	25
聚三氟乙烯	92	71	19.9	4.0	23.9	22
聚四氟乙烯	108	77	18.6	0.5	19.1	18.5
聚酯	76	24	43.2	4.1	47.3	43
聚甲基丙烯酸甲酯	80	41	35.9	4.3	40.2	39
尼龙-66	72	28	40.8	6.2	47.0	46
聚苯乙烯	91	35	41.4	0.6	42.0	43
正三十六烷	111	77	18.9	0.2	19.1	21
石蜡	108	66	25.4	0.0	25.4	23
聚氟代甲基丙烯酸	120	98	9.1	0.3	9.4	10.6

表 11.9 探测液体的表面自由能(mJ/m²)(在 20℃ 下)

液 体	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
水	72.8	21.8	51.0
甘油	63.4	37.0	26.4
甲酰胺	58.2	39.5	18.7
二碘甲烷	50.8	48.5	2.3
三氯联(二)苯	45.3	44.0	1.3
十氢萘	29.9	29.9	0
十六烷	27.6	27.6	0

性相互作用力主要来自氢键,则 Kaelble 方法不适用。虽然 Kaelble 方法尚无严格的理论基础,但却是目前估算有极性组分的固体表面自由能最常用的一种方法。

表 11.10 尼龙-66 的表面自由能^[42] (mJ/m²)

探测液体对	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
水-甘油	20.7	14.92	35.66
水-甲酰胺	27.76	11.52	39.29
水-二碘甲烷	32.83	9.57	42.40
水-三氯联(二)苯	37.90	7.92	45.83
甘油-二碘甲烷	34.96	5.07	40.04
甘油-三氯联(二)苯	40.19	3.05	43.25
甲酰胺-二碘甲烷	34.19	6.52	40.72
甲酰胺-三氯联(二)苯	39.93	3.49	43.42
平均值	33.65±2.33	7.76±1.45	41.33±1.10

表 11.11 明胶凝胶的表面自由能^[43] (mJ/m²)

探测液体对	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
水-二碘甲烷	23.2	0.14	23.3
水-十六烷	26.9	0.02	26.9
水-十氢萘	28.3	0	28.3
甘油-二碘甲烷	26.3	1.16	27.5
甘油-十六烷	26.9	1.31	28.2
甘油-十氢萘	28.3	1.70	30.0
平均值	26.6±1.7	0.7±0.7	27.4±2.2

应当指出, Girifalco 和 Good, Fowkes 和 Kaelble 的三种方法均采用了 Zisman 的假定,即在低能表面上,若 $\theta > 0$, 则 π_e 可忽略。事实上已有实验发现,即使对低能表面, π_e 有时也不能忽略^[45]。例如 Zettlemoyer^[46] 从吸附实验发现己烷在聚四氟乙烯上的 π_e 可达 5.7mJ/m²。文献中常常出现互相矛盾的数据,可能 π_e 的影响是一个重要原因。

4. 利用液-液-固体系接触角的方法

对于能量较高的表面,一般液体均能展开,不存在平衡接触角,因此,上面所说的这些方法不适用。但如果把气-液-固体系改换成液-液-固体系,而且两种液体是互不相溶的,则仍可利用接触角的测定^[47]估算固体表面自由能^[46]。但有关这方面的工作至今研究极少。

对于液(L₁)-液(L₂)-固(S)体系, Young 方程可写成

$$\gamma_{SL_2} = \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2} \cos \theta_{SL_1} \quad (11.57)$$

式中 γ_{SL_1} , γ_{SL_2} 和 $\gamma_{L_1L_2}$ 分别表示 S-L₁, S-L₂ 和 L₁-L₂ 的界面张力(或界面自由能), θ_{SL_1} 是液体(L₁)在浸入液体(L₂)中的固体表面上的接触角,即 L₂-L₁ 界面与 S-L₁ 界面所夹的经过 L₁ 相的角。根据 Fowkes 的理论可得

$$\gamma_{SL_1} = \gamma_s^0 + \gamma_{L_1} - 2(\gamma_s^d \gamma_{L_1}^d)^{1/2} - I_{SL_1}^p \quad (11.58a)$$

$$\gamma_{SL_2} = \gamma_s^0 + \gamma_{L_2} - 2(\gamma_s^d \gamma_{L_2}^d)^{1/2} - I_{SL_2}^p \quad (11.58b)$$

式中 γ_L 和 γ_L^d 是液体的表面自由能和色散力对表面自由能的贡献, I_{SL}^p 是界面两边极性

部分的相互作用能。把此式代入式 (11.57) 可得

$$\gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} + \gamma_{L_1 L_2} \cos \theta_{SL_1} = 2(\gamma_S^d)^{1/2} [(\gamma_{L_1}^d)^{1/2} - (\gamma_{L_2}^d)^{1/2}] + (I_{SL_1}^p - I_{SL_2}^p) \quad (11.59)$$

若 L_1 是水相(用 w 表示), L_2 是正构烷烃(用 o 表示), 如图 11.26。因正构烷烃的表面张力无极性成分, $I_{SL_2}^p$ 可以取消, 式 (11.59) 即成

$$\gamma_w - \gamma_o + \gamma_{wo} \cos \theta_{sw} = 2(\gamma_S^d)^{1/2} [(\gamma_w^d)^{1/2} - (\gamma_o^d)^{1/2}] + I_{sw}^p \quad (11.60)$$

用不同的正构烷烃作探测液体, 测定 θ_{sw} , 然后以 $(\gamma_w - \gamma_o + \gamma_{wo} \cos \theta_{sw})$ 对 $[(\gamma_w^d)^{1/2} - (\gamma_o^d)^{1/2}]$ 作图应得一直线。如图 11.27 所示, Schultz 等自云母上得到的实验结果的确是一条直线, 自直线的斜率和截距即可求出 γ_S^d 和 I_{sw}^p 。由图 11.27 所得云母的 γ_S^d 为 30 mJ/m^2 , I_{sw}^p 为 100 mJ/m^2 。根据这些数值计算的水对云母的粘附功与 Bailey 等^[49, 50]自剖裂云母(在不同介质中)的实验所得结果非常接近。如果 L_2 是极性有机液体, 则式 (11.59) 可写成

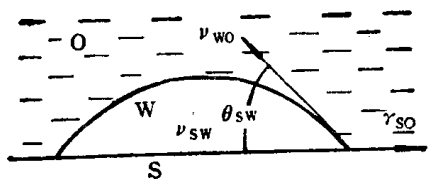


图 11.26 油相中水滴的接触角

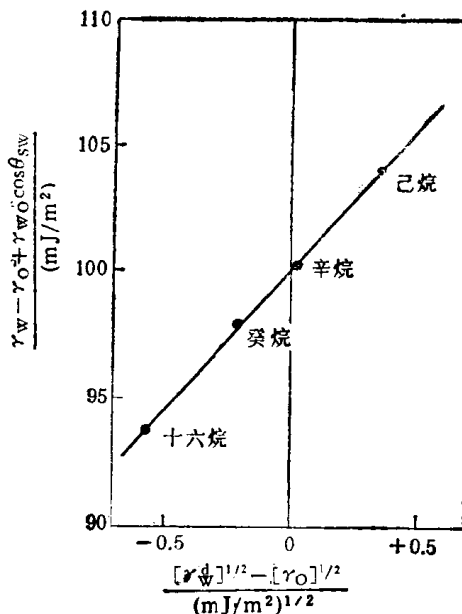


图 11.27 在云母上的 $(\gamma_w - \gamma_o + \gamma_{wo} \cos \theta)$ 对 $[(\gamma_w^d)^{1/2} - (\gamma_o^d)^{1/2}]$ 图

$$I_{SL_1}^p = \gamma_{L_1} - \gamma_{wL_1} \cos \theta_{sw} - 2(\gamma_S^d \gamma_{L_1}^d)^{1/2} + c \quad (11.61)$$

式中

$$c = I_{sw}^p + 2(\gamma_S^d \gamma_w^d)^{1/2} - \gamma_w$$

上式右边各项均可实验测定, 由此可得 $I_{SL_1}^p$ 。按照 Kaelble 的处理, 固-液界面存在极性相互作用时, I_{SL}^p 与固液两相的表面自由能的极性成分的关系应是:

$$I_{SL}^p = 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (11.62)$$

如果式 (11.62) 成立, 则以 I_{SL}^p 对 $(\gamma_L^p)^{1/2}$ 作图应得一直线, 从直线斜率即可求出 γ_S^p 。图 11.28 是某些有机液体在云母上的实验结果, 虽然所试验的有机液体性质差别很大, 但基本上均落在一直线上, 这说明式 (11.62) 所反映的关系, 对这类液-固体系, 基本上是正确的。自图 11.28 的直线斜率可得云母的 γ_S^p 为 90 mJ/m^2 。如果不考虑云母的 Coulomb 引力对表面自由能的贡献, 则云母的 $\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d = 120 \text{ mJ/m}^2$ 。这一结果与 Bailey 等的结果颇为相符。

顺便指出, 水与云母的 I_{sw}^p 不落在图 11.28 的直线上, 这说明水和云母的极性部分的相互作用势能不符合几何平均关系, 但其原因尚不甚清楚, 有可能是水的质子化而导致水与云母表面产生特殊的相互作用所造成的结果^[51]。

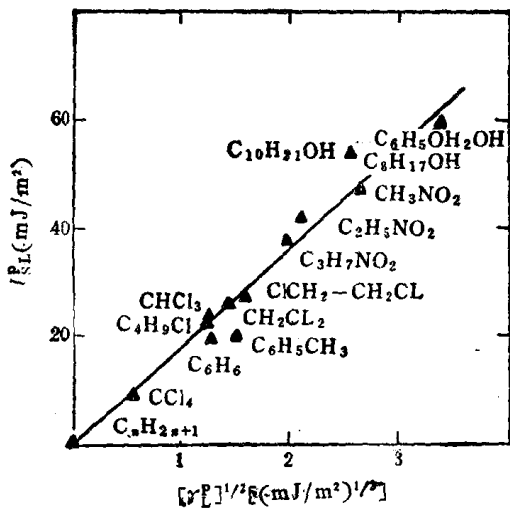


图 11.28 云母上的 γ_L 对 $(\gamma_L)^{1/2}$ 图

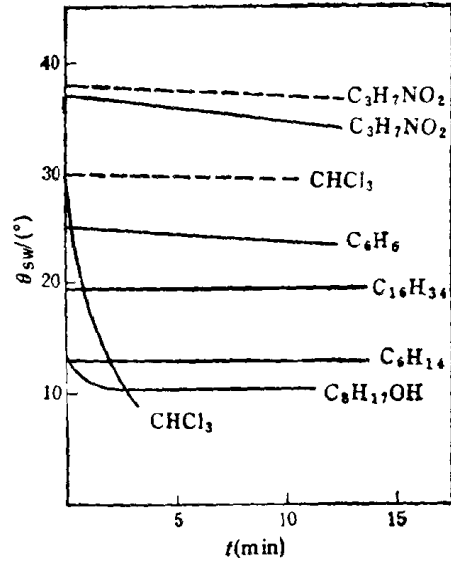


图 11.29 接触角随时间变化

用两个探测液体估算表面自由能的方法要求这两种液体是互不相溶的。但绝对互不相溶的液体是不存在的。实验证明,对有些液体,这种影响很小(如水-正构烷烃),但有些则有明显影响(如水-氯仿)。因此,在用此法估算表面自由能时,要考虑这种影响。消除这种影响的一种方法是作 $\theta_{sw}-t$ (时间)图,图 11.29 是不同液体在云母上的接触角随时间变化的实验结果,将图中曲线外延至 $t=0$ 时得到的 θ_{sw} ,可认为是无相互溶解影响的 θ_{sw} 。图中虚线是云母表面预先吸附了水后的结果。

§ 11.8 固-液界面吸附层的结构

表面活性剂在固-液界面上的吸附,有很多重要应用,如润湿和分散作用等等。在应用时,表面活性剂分子在界面上的定向具有决定性的作用,因此,研究表面活性剂在界面上吸附时的定向作用是一个很重要的课题。通常是根据吸附等温线的形状和吸附量以推测吸附层的结构。但这种方法由于包含许多现时尚不能完全确定的因素,例如有效的表面积值、溶剂的吸附等,这就使所得的结论带有很大程度的不确定性。另一种更直接的检验吸附层中分子定向的方法是测定液体对固体表面(带或不带吸附层)的接触角。对于固-水-气体系,Elton^[52],Ruch 和 Bartell 等^[53]就曾采用过此法。测定方法是将固体表面浸在水相中,然后再使气泡停在固-液界面上,测定水的接触角(θ_{sw})。表 11.12 是 Elton 关于十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)水溶液在抛光的石英和十八烷表面上的实验结果。由表中数据可见,在石英表面上, θ_w 随浓度变化有极大值,而在十八烷表面上, θ_w 则是随浓度增加单调下降,直至 $\theta_{sw}=0^\circ$,两种表面活性剂的情形都是如此。这可以解释如下:在水-石英界面上,石英表面带负电,阳离子表面活性剂由于强烈的电性作用,将以极性基朝向固体表面,而以非极性基伸入水相,因而降低了表面的亲水性,结果 θ_{sw} 上升。到单分子层饱和吸附时,表面近似于碳氢化合物表面,这时 θ_{sw} 达 92° ,已接近水在十八烷表面上的接触角。继续增加表面活性剂

表 11.12 DTAB 和 CTAB 水溶液在石英和十八烷上的接触角(度)

表面活性剂浓度 (mol/dm ³)			0	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.1×10 ⁻³	10 ⁻²
接触角(度)	DTAB	石英	0	47	71	85	92		91	57	0
		十八烷	106	105	101	96	88		72	0	0
	CTAB	石英	0	84	90	92	90	51	0		
		十八烷	106	102	96	86	64	24	0		

的浓度,第二层吸附开始,但此层分子的定向应与第一层相反,表面活性剂的碳氢尾巴朝向第一层的碳氢表面,而极性基朝向水相。因而随着浓度的继续增加,第二层吸附量增加,表面的亲水性增加, θ_{sw} 下降。第二层达饱和吸附时,由于表面活性剂极性基强烈的水化作用,石英表面又变成亲水表面, θ_{sw} 又变为 0° 。水在十八烷表面上的情况却不同。浓度稀时,阳离子表面活性剂在界面的定向是以非极性基朝向十八烷表面而以极性基朝向水相,因而增加表面的亲水性,结果 θ_{sw} 下降。随着浓度增加,界面逐渐形成单分子层饱和吸附,这时十八烷表面完全为一层强亲水的极性基团所覆盖,致使 θ_{sw} 下降至 0° 。因此,从接触角随浓度变化规律可以推测在十八烷-水界面上,阳离子表面活性剂只能是单层吸附,而在石英-水界面上则可能发生双层吸附。李外郎等^[54]用同样方法测定了非离子表面活性剂(商品名称为 Triton-X-100 和 Triton-X-305,它们分别是氧乙烯链长为 10

表 11.13 非离子表面活性剂水溶液在石英上的接触角

Triton-X-100		Triton-X-305	
C(mol/dm ³)	θ_{sw} (度)	C(mol/dm ³)	θ_{sw} (度)
0	4	0	4
2.6×10 ⁻⁶	19	1.1×10 ⁻⁶	18
2.0×10 ⁻⁵	25	8.2×10 ⁻⁶	27
4.0×10 ⁻⁵	30	1.6×10 ⁻⁵	30
8.0×10 ⁻⁵	34	3.3×10 ⁻⁵	28
1.2×10 ⁻⁴	32	4.9×10 ⁻⁵	17
1.6×10 ⁻⁴	21	6.5×10 ⁻⁵	14
2.4×10 ⁻⁴	12	1.3×10 ⁻⁴	9
3.2×10 ⁻⁴	10	6.7×10 ⁻⁴	5
1.6×10 ⁻³	5		

和 30 的异辛基酚聚氧乙烯醚。)水溶液在抛光石英表面上的接触角,结果见表 11.13。表

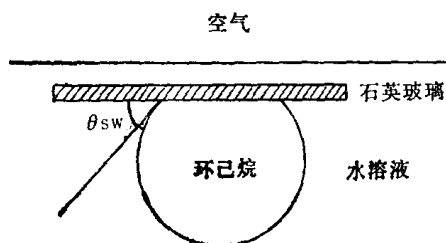


图 11.30 石英-水-环己烷体系的接触角(θ_{sw})示意图

中数据表明接触角随非离子表面活性剂浓度的变化有最大值。Warr 等^[55]对氧乙烯链长为 9 和 30 的壬基酚聚氧乙烯醚水溶液在石英表面上的接触角,亦得到了类似的结果。对于这些实验结果,也可用双层吸附模型解释^[54]。

近几年来,顾惕人等^[56,57]把表面活性剂在固-液界面上的吸附和表面活性剂对水在固体表面上接触角的影响两种结果结合起来,对 Triton 型非离子表面活性剂在固-液界面上吸附时分子的定向进行了研究。测定接触角时采用的

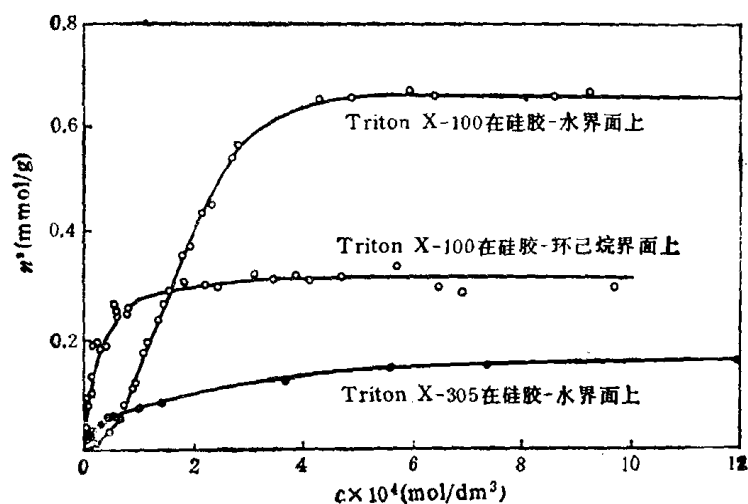


图 11.31 Triton 型表面活性剂在固-液界面上的吸附

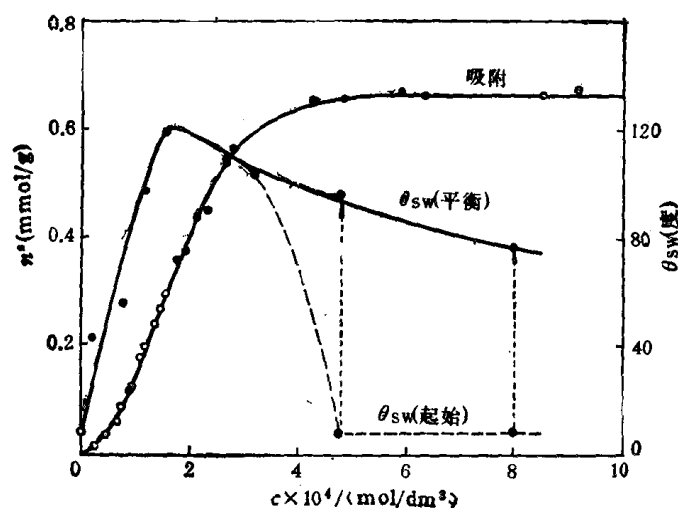


图 11.32 Triton-X-100 在 SiO_2 -水界面上的吸附和 SiO_2 -水-环己烷的接触角 (θ_{sw}) 的关系

是固-液-液体系，而不是过去常用的固-液-气体体系，如图 11.30 所示。吸附结果见图 11.31，接触角的结果见图 11.32 和 11.33。自图 11.31 可以看到：(1) 硅胶自水中吸附 Triton-X-100 的极限吸附量 ($\sim 0.66\text{mmol/g}$) 约是硅胶自水中吸附 Triton-X-305 ($\sim 0.21\text{mmol/g}$) 的 3 倍。而后者分子中的乙氧基数刚好也是前者的 3 倍。(2) 硅胶自水中吸附 Triton-X-100 的极限吸附量约是硅胶自环己烷中吸附 Triton-X-100 的极限吸附量的 2 倍。根据这些实验结果，他们提出了 Triton-X-100 在 SiO_2 表面上吸附时分子的定向模型(见图 11.34)，即氧乙烯链节平躺在 SiO_2 表面上，饱和吸附时，在 SiO_2 -水界面 Triton 型表面活性剂为双层吸附 [图 11.34(b)]；在 SiO_2 -环己烷界面上为单层吸附 [图 11.34(a)]。图 11.32 和 11.33 的接触角数据支持了这种模型。自图中可以看到 θ_{sw} 随表面活性剂浓度的变化是先升后降，这是因为开始吸附时，Triton 型的分子将乙氧基链躺在表面上而将碳氢链朝外，结果表面形成一层憎水的碳氢链膜，故 θ_{sw} 上升。 θ_{sw} 最大值的位置约相应于极限吸附量的一半处，即约在第一个单分子层饱和吸附时的浓度。浓

度继续增加,分子取向相反的的第二层开始形成,这时分子以亲水的乙氧基朝外,因此,膜的亲水性又增强了,故 θ_{sw} 下降了。

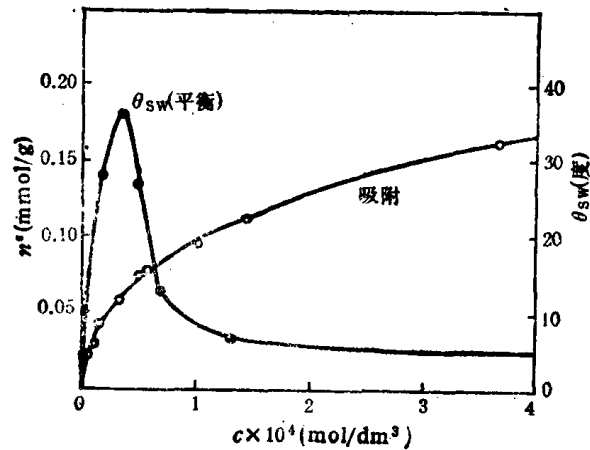


图 11.33 Triton-X-305 在 SiO₂-水界面上的吸附和 SiO₂-水-环己烷的接触角 (θ_{sw}) 的关系

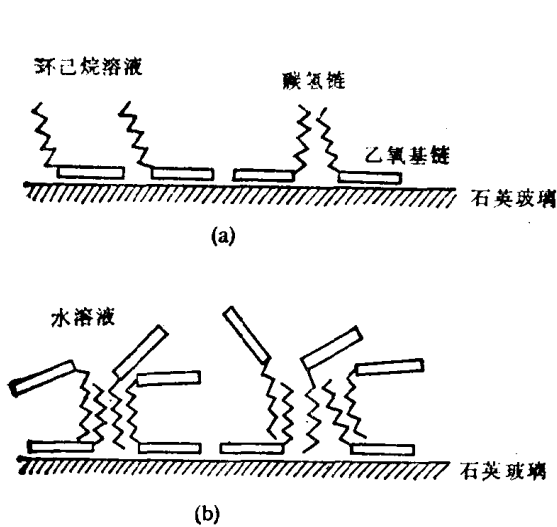


图 11.34 Triton-X-100 的吸附层模型

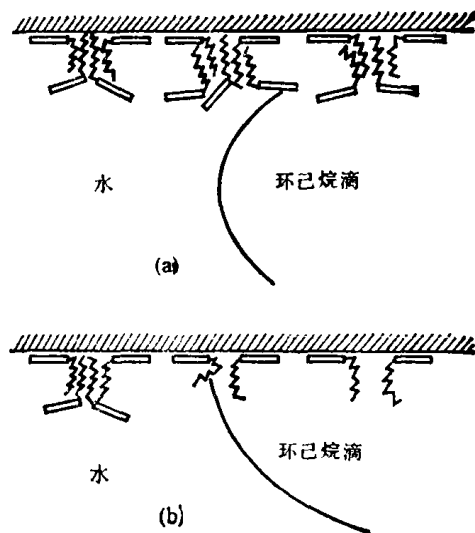


图 11.35 石英-水-环己烷的接触角变化的解释

在测定接触角的过程中,还发现一有趣现象。在第一层吸附已满第二层开始吸附之后(即过 θ_{sw} 最高点后),石英玻璃片下方的环己烷小滴开始时易于滑动(此时 θ_{sw} 很小,见图 11.32 中的起始接触角数据),但静置一段时间后,则不易滑动,就好像粘上了,这时 θ_{sw} 变大(见图 11.32 中的平衡接触数据)。Triton-X-100 的浓度越大,使环己烷小滴粘上所需的静置时间越长。这一现象可用上面的吸附层模型来解释。表面开始吸附第二层后,表面亲水性增强, θ_{sw} 下降[如图 11.35(a)所示],因而环己烷小滴易于滑动。但自前面的讨论,知 SiO₂ 自环己烷中吸附 Triton-X-100 时,表面上只能形成单分子层,因此,只要静置时间足够长,在 SiO₂-环己烷界面上原来在水溶液中形成的第二层会溶入环己烷而被“剥去”(即脱附),这时裸露的是第一层吸附分子的碳氢链表面,结果大大增进了环己烷对表面的润湿性,因而 θ_{sw} 增加[如图 11.35(b)所示],这种 θ_{sw} 由小变大的现象也可以作为 SiO₂ 自水中吸附 Triton-X-100 时可形成双分子层,而自环己烷中吸附时只形成

单分子层的一个佐证。利用接触角推测吸附层结构是一个较直观的方法，目前工作还不多，值得进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Osterhof, H. J., and Bartell, F. E., *J. Phys. Chem.*, **34** 1399(1930).
- [2] Moilliet, J. L., Collie, B., and Black, W., *Surface Activity* P. 149, E & F. N. Spon. London, 1961.
- [3] Parffitt, G. D., in "Dispersion of Powders in Liquids", Parffitt, G. D., ed. P. 9. Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1981.
- [4] Adam, N. K., *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 5(1948).
- [5] Good, R. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5041(1952).
- [6] Johnson, R. E., Jr., and Dettre, R. H., *surface and Colloid Science*, Vol. 2, Matijević, E., ed. P. 99, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [7] Cassie, A. D., *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11, (1948).
- [8] Wenzel, R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988(1936); *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1466(1946).
- [9] Baxter, S., and Cassie, A. B. D., *J. Textil Inst.*, **36**, T67(1945).
Cassie, A. B. D., and Baxter, S., *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546(1944).
- [10] Dettre, R. H., and Jr. Johnson, R. E., *Wetting*, Ottewill, R. H., ed., P. 144, S. C. I., London, 1967.
- [11] Mack, G. L., *J. Phys. Chem.*, **40**, 159(1936).
- [12] Bartell, F. E., and Zuidema, H. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1449(1936).
- [13] Schwartz, A. M., and Radg, C. A., *Proc. 4th Intern. Congr. Surface Activity*, Brussels, Vol. 2, P. 383, Gordon and Breach, New York, 1964.
- [14] Bartell, F. E. and Bjorklund, C. W., *J. Phys. Chem.*, **56**, 45(1952).
- [15] Guastalla, J., *Second International Congress of Surface Activity*, Vol. 3, P. 143, Butterworth, London, 1957.
- [16] Harkins, W. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 3377(1940).
- [17] Ablett, R., *Phil. Mag.*, **46**, 244(1923).
- [18] Bartell, F. E. and Osterhof, H. J., *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1277(1927).
- [19] Bartell, F. E. and Jennings, H. Y., *J. Phys. Chem.*, **38**, 495(1934).
- [20] Bruil, H. G. and van Aartsen, J. J., *Colloid Polymer Sci.*, **252**, 32(1974).
- [21] Washburn, E. W., *Phys. Rev.*, **1**, 273(1921).
Davies, J. T. and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, P. 423, Academic Press, New York and London, 1963.
- [22] Fox, H. W. and Zisman, W. A., *J. Colloid Sci.*, **5**, 514(1950).
- [23] Fox, H. W. and Zisman, W. A., *J. Colloid Sci.*, **7**, 109(1952), **7**, 428(1952).
- [24] Ellison, A. H. Fox, H. W. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **57**, 622(1953).
- [25] 北京大学化学系胶化科研组, *油田设计*, **4**, 43(1978).
- [26] Hare, E. F. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **59**, 335(1955).
- [27] Fox, H. W., Taylor, P. W. and Zisman, W. A., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1401(1947).
- [28] Hare, E. F., Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **58**, 236(1954).
- [29] Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., *J. Colloid Sci.*, **7**, 166(1952).
- [30] Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 519(1960).
- [31] Bernett, M. K. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1292(1960); **65**, 2262(1961).
- [32] Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1046(1957).
- [33] Ellison, A. H. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **58**, 260(1954).
- [34] Fox, H. W., Hare, E. F. and Zisman, W. A., *J. Colloid Sci.*, **8**, 194(1953).
- [35] Zisman, W. A., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, P. 21, ACS, Washington, D. C., 1964.
- [36] Fowkes, F. M. and Harkins, W. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 3377(1940).
- [37] Bernett, M. K. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1241(1959).
- [38] Good, R. J., *Contact Angle, Wettability and Adhesion* P. 74, ACS, Washington, D. C., 1964.
- [39] Fowkes, F. M., *Contact Angle, Wettability and Adhesion* P. 99, ACS, Washington, D. C., 1964.
- [40] Kaelble, D. H., *J. Adhesion*, **2**, 50(1970); **2**, 66(1970).
- [41] Owens, D. K., and Wendt, R. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741(1969).
- [42] Kaelble, D. H., *physical Chemistry of Adhesion*, P. 162, Interscience, New York, 1971.

- [43] 马季铭、羌笛、钟边笑和殷群, 高等学校化学学报, **5**(1), 94(1984).
- [44] Jho, C., *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 589(1983).
- [45] Tamai, Y., Matsunaga, T., and Horiuchi, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 112(1977).
- [46] Zettlemoyer, A. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 343(1968).
- [47] Hamilton, W. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 219(1972); **47**, 672(1974).
- [48] Schultz, J., Tsutsumi, K., and Donnet, J. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 272(1977); **59**, 277(1977).
- [49] Bailey, A. I., and Kay, S. M., *Proc. Roy. Soc., London*, A. 301, 47(1967).
- [50] Pimentel, G. C., and McClellan, A. L., *The Hydrogen Bond*, Chap. 7, P. 206, Freeman, San Francisco, 1960.
- [51] Fripiat, J. J., Jelli, A. N., Poncelet, G., and Andre, J., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2185(1965).
- [52] Elton, G. A. H., *Second International Congress of Surface Activity*, Vol. 3, P. 161, Butterworth, London, 1957.
- [53] Ruch, R. J., and Bartell, L. S., *J. Phys. Chem.*, **64**, 513(1960).
- [54] 李外郎和顾惕人, *Colloid and Polymer Sci.*, **263**, 1041(1985).
- [55] Warr, G. G., Scales, P., Grieser, F., Aston, T. R., Furlong, D. R., and Healy, T. W., *Surfactants in Solution*, Vol. 2, Mittal, K. L., and Lindman, B., ed., P. 1329, Plenum Press, New York, 1984.
- [56] 高月英、肖力和顾惕人, 化学学报, **43**, 1032(1985).
- [57] 李外郎、高月英、肖力和顾惕人, 化学学报, **43**, 1026(1985).
- [58] Gau, C. S. and Zografis, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 1(1990).
- [59] Erbil, H. V. and Meric, R. A., *Colloids and Surfaces*, **33**, 85 (1988).
- [60] Janczuk, B. and Bialopiotrowicz, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 189 (1989); **140**, 362 (1990).

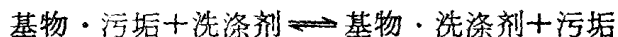
第十二章 洗涤作用

概 论

洗涤是我们每天都要遇到的一件事,大家对它都很熟悉,但关于洗涤作用的科学解释则就是另一回事了。在洗涤的过程中不仅涉及到各种类型的界面(气-液、气-固、液-固和液-液),而且还会遇到胶体体系的许多重要课题(如加溶、乳化和分散)。因此,将洗涤作用作为本书的最后一章,能在一定程度上起到综合各方面的理论知识以解决实际问题的示范作用;无论从理论或应用的角度来看,都是适宜的。

§ 12.1 污垢的分类

洗涤的目的就是自欲洗净的物体(以后统称基物)表面清除讨厌的物质(以后统称污垢)。欲洗净的基物和要清除的污垢是多种多样的,其大小、形状、化学组成和性质都各不相同,因此,洗涤是一个十分复杂的过程。尽管如此,我们仍可用下面的简单关系来表示洗涤过程:



成功的洗涤是离不开洗涤剂的。洗涤剂(也是表面活性剂)的加入可以改变基物与污垢的界面性质,减弱基物与污垢之间的作用力,使污垢脱离基物表面而分散在洗涤液中,最后被水流带走。显然,洗涤的关键就是如何使污垢脱离基物表面。但对于不同类型的污垢,其脱离的机构是不同的。因此,在讨论污垢的脱离机构之前,有必要先介绍污垢的分类。

虽然污垢的化学组成、大小和形状都很复杂,但根据它们的聚集状态,可分为液体污垢和固体污垢两大类。这种分类的主要优点就在于污垢的聚集状态不同,使得通过洗涤将它们从基物表面清除的机构也不同了。下面对这两种污垢略作说明。

1. 液体污垢

最常见的液体污垢是皮脂,它是一种复杂的混合物,其主要成分是脂肪酸甘油酯(包括单酯、双酯和三酯),游离脂肪酸和脂肪醇。脂肪酸(包括直链酸、支链酸、饱和酸和不饱和酸)的碳原子数为7—22,但最多的是棕榈酸和油酸。脂肪醇有胆固醇和固醇。另外还有磷脂。新分泌的皮脂含甘油三酸酯较多,游离酸较少。但由于皮肤上的细菌分泌的酶的催化作用,使甘油三酸酯水解,游离酸增加。纤维上的微量铁元素也可起催化作用,使皮脂氧化和聚合,因而皮脂变质发臭,颜色变深,结果使洗涤时难于清除。

皮脂在常温是一种黄褐色的半固体,但温度升高时则成液体。用9:1的苯-乙醇混合物自内衣中抽提出的油脂,经差热分析表明,37℃时90%的物质已熔化,48℃时完全熔化。因此,洗涤温度在50℃时,皮脂是流动性很好的液体;但温度在15—20℃时,皮脂为

固体或半固体,其洗涤机构与液体时的完全不同。

除了皮脂外,常见的液体污垢还有动物油、植物油、和矿物油(汽油、煤油、柴油和润滑油等)。动物油和植物油都是甘油脂肪酸酯,与皮脂的情形大致相似。矿物油则主要是烃类化合物,但润滑油除烃类外还含有各种添加剂。

液体污垢在洗涤过程中被清除的难易程度,取决于洗涤液存在时液体污垢与基物的接触角,接触角越大越易清除。

2. 固体污垢

常见的固体污垢有尘土、泥沙、铁锈和炭黑等,它们通常以小质点形式通过 van der Waals 力粘附在基物表面。固体污垢的清除,除了 van der Waals 力的大小外,还与质点的大小有关。一般来说,质点越小,质点与基物表面的 van der Waals 引力越大,质点越不易清除。

污垢的类型不同,涉及的洗涤机理也不同,故需按污垢的类型分别讨论。但有时固体污垢的小质点被液体污垢裹住后再沾粘在基物上,这种污垢的清除机构与液体污垢的基本相同,故不另讨论。

液体污垢的清除

一般洗涤液清除基物表面的液体污垢有三种机构,即置换-滚落,乳化和加溶,其中最重要的是置换-滚落机构。

§ 12.2 置换-滚落机制^[1,2]

洗涤过程的第一步就是使洗涤液润湿沾有油污的基物表面。洗涤液首先将基物和油膜表面的空气置换掉,使基物和油膜直接与洗涤液接触。在此处涉及的润湿过程有两种可能,即浸湿和展开。如果是浸湿,则只需洗涤液在油膜和基物表面上的接触角 $\leq 90^\circ$ 即可。但若洗涤液在油膜和基物表面上的接触角为零或无平衡值,则就是展开润湿。由于洗涤液是表面活性剂溶液,实践时还有外加机械力的作用,故洗涤液润湿基物和油膜是不太困难的。

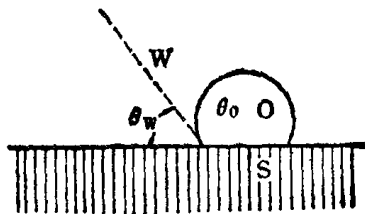


图 12.1 水(W)-油(O)-基物(S)
三相共存时的接触角

洗涤过程的第二步是洗涤液将油膜从基物表面置换掉。置换条件与第十一章中介绍的展开润湿的条件完全相同。图 12.1 中 O 代表油污, S 代表基物, W 代表洗涤液(水相)。若 $\theta_w = 0$ 或无平衡值,则洗涤液将自动把油污从基物表面置换下来。在讨论洗涤过程时,常以粘附张力的大小来判断上述过程是否能发生。设以 A_{sw} 和 A_{so} 分别代表水和油对基物表面的粘附

张力,其定义是:

$$A_{sw} = \gamma_{sv} - \gamma_{sw} = \gamma_{vw} \cos \theta_w \quad (12.1)$$

和

$$A_{so} = \gamma_{sv} - \gamma_{so} = \gamma_{ov} \cos \theta_o \quad (12.2)$$

其中符号 V 代表气相, γ 是表面张力或界面张力。于是

$$A_{sw} - A_{so} = \gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos \theta_w \quad (12.3)$$

注意式(12.3)中的 θ_w 与式(12.1)中的 θ_w 是不同的。若 $A_{sw} - A_{so} \geq \gamma_{ow}$, 即 $\theta_w = 0$ 或无平衡值, 则洗涤液将自动把油污从基物表面置换下来。

在实际的洗涤过程中, 由于有外力作用, 如水的流体动力和织物的相互摩擦等, 因此, 只要 $\theta_o > 90^\circ$, 油膜就会收缩成油滴而脱离基物表面, 如图 12.2 所示。这就像停留在荷叶上的水滴, 只要荷叶稍稍倾斜, 水滴便将在重力作用下滚落。

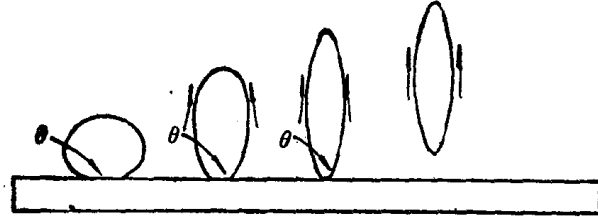


图 12.2 油滴被液流动力从基物表面完全带走的过程示意

根据式(12.3)可知, 在有外力作用的情形下, 如果以粘附张力或界面张力来描述液滴完全滚落的条件, 则得

$$A_{sw} - A_{so} \geq 0 \quad (12.4)$$

或

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} \geq 0 \quad (12.5)$$

因 γ_{so} 和 γ_{sw} 现时尚无有效的测定方法, 故实际能应用的条件是粘附张力和接触角。但自式(12.3)可知, 洗涤液能否将油污从基物表面完全清除, 关键是 γ_{sw} 和 γ_{so} 的相对大小。如果 $\gamma_{so} > \gamma_{sw}$, 则 $\theta_w < 90^\circ$, $\theta_o > 90^\circ$, 即可达到目的; 而且 $\gamma_{so} - \gamma_{sw}$ 值越大越有利。如果 $A_{sw} < A_{so}$ 或 $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$, 则 $\theta_o < 90^\circ$ 。在此情况下, 如图 12.3 所示, 单靠水流作用不能完全清除基物表面的油污。

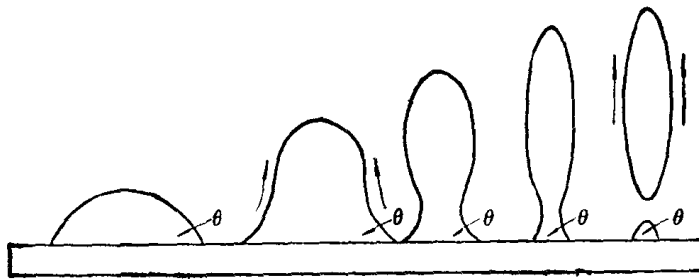


图 12.3 基物表面油污被液流部分清除的示意

油-水界面张力对洗涤作用的影响, 可分析如下:

(1) 倘若 $\theta_w < 90^\circ$, $\gamma_{so} > \gamma_{sw}$, 如图 12.4(a) 所示, 则根据 Young 方程

$$\cos \theta_w = \frac{\gamma_{so} - \gamma_{sw}}{\gamma_{ow}} \quad (12.6)$$

可知, γ_{ow} 越低, $\cos \theta_w$ 越大, θ_w 越小, θ_o 越大, 越有利于油污的清除。如果 γ_{ow} 小到

等于 $\gamma_{so} - \gamma_{sw}$, 则 $\theta_w = 0^\circ$, 这时洗涤液将自动地从基物表面置换油膜。

(2) 如果 $\theta_0 < 90^\circ$, $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$, 如图 12.4(b), Young 方程是

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{sw} - \gamma_{so}}{\gamma_{ow}} \quad (12.7)$$

这时 γ_{ow} 越低, θ_0 越小, θ_w 越大, 越不利于油污的清除。

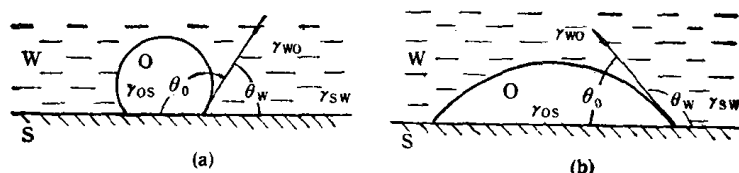


图 12.4 接触角与 γ_{sw} 和 γ_{so} 相对大小的关系

自上面的讨论可见, 起决定作用的是 γ_{so} 和 γ_{sw} 的相对大小。至于 γ_{ow} , 只有在 $\gamma_{so} - \gamma_{sw} > 0$ 时, 降低 γ_{ow} 才是有利的; 如果 $\gamma_{so} - \gamma_{sw} < 0$, 则 γ_{ow} 越大越有利。但应指出, 以上都是对平衡条件的分析结果。如果从动力学的角度考虑, 在其他条件 (如粘度、机械搅拌等) 相同时, 油-水界面张力越大, 油膜收缩成油滴的速度就越快, 从而加速了油污的清除, 有利于洗涤作用。

γ_{sw} 和 γ_{so} 的大小是由基物表面与水和油分子之间的作用力所决定的。倘若基物是极性的, 则水的 γ^d 和 γ^p (分别代表非极性力和极性力对表面张力的贡献) 都起作用, 因而基物与水的作用大于与油的作用, 即 $\gamma_{sw} < \gamma_{so}$, $A_{sw} - A_{so} > 0$ 。如果基物是非极性的, 则水的 γ^p 不起作用, 结果在基物-水界面就有较大的剩余力场, 因而 $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$, $A_{sw} - A_{so} < 0$ 。表 12.1 的数据表明上述分析是正确的。

表 12.1 一些油 (O)-水 (W)-固 (S) 体系的 θ_0 , γ_{ow} 和 $A_{sw} - A_{so}$

油	固体	θ_0 (度)	γ_{ow} (mN/m)	$A_{sw} - A_{so}$ (mN/m ²)	文献
环己烷	石英玻璃	177	50.2	50.1	[3]
己烷	云母	167	50.1	48.8	[4]
正十六烷	云母	160	51.3	48.4	[4]
苯	云母	155	33.7	30.5	[4]
甲苯	云母	148	36.0	30.5	[4]
四氯化碳	云母	155	43.5	39.4	[4]
矿物油	粘胶纤维	144	45	47	[5]
矿物油	尼龙-6	119	45	22	[5]
矿物油	尼龙-66	94	58	4	[5]
矿物油	聚乙烯	52	58	-36	[5]
环己烷	聚四氟乙烯	5	50.8	-50.6	[6]

一般高能表面在空气中很易为油污沾污, 这是因为油污在高能表面上的展开伴随表面自由能的降低。反之, 低能表面, 特别是含硅或氟的表面, 由于具有较低临界表面张力 γ_c , 不易被油污沾污。但在水中时, 情况恰好相反。对于高能表面, 因 $A_{sw} > A_{so}$, 油污易被水自基物表面清除。对于低能表面, 很可能 $A_{so} > A_{sw}$, 若是这样, 油污就很难被水清除。这与极性固体自水中很少或完全不吸附有机物, 非极性固体自水中却强烈吸附有机物的结果是类似的。

Stewart 和 Whewell^[5] 研究了纤维和油污的极性对洗涤效果的影响。他们把不同纤维浸在 Lissapol N (一种烷基酚聚氧乙烯醚的商品名称) 的水溶液中, 然后测定矿物油和橄榄油在纤维-水界面上的接触角, 并根据下式计算油污对纤维的粘附功

$$W_{so/w} = \gamma_{wo} + \gamma_{sw} - \gamma_{so} = \gamma_{wo}(1 + \cos\theta_o) \quad (12.8)$$

式中 $W_{so/w}$ 是油污对水溶液中的纤维的粘附功。结果表明, 纤维的极性越大, 油对纤维的粘附功越小, 因而越易将油从纤维表面清除。橄榄油的主要成分是不饱和脂肪酸的甘油酯, 其极性比矿物油的大。实验表明, 在 Lissapol N 溶液的浓度为 $0.1\text{g}/\text{dm}^3$ 时, 矿物油在极性纤维(如聚酯、尼龙、聚丙烯腈和粘胶纤维等)上的接触角都大于 130° , 而橄榄油的接触角都小于 70° , 但橄榄油对这些纤维的粘附功则都比矿物油的大。因此, 在同样条件下, 矿物油比橄榄油更易从这些纤维上清除。

前面已曾指出, 洗涤作用是离不开表面活性剂的。对于液体油污的清除, 表面活性剂的作用就是它能吸附在基物-水界面, 从而降低 γ_{sw} , 使 θ_o 增大, $A_{sw} - A_{so}$ 变正变大, $W_{so/w}$ 下降。结果是使油污较易从基物表面为水流带走。Stewart 和 Whewell^[5], King 和 Lange^[7] 等在这方面曾做过一些工作, 表 12.2 便是 Stewart 和 Whewell 的实验结果。

表 12.2 非离子表面活性剂 Lissapol N 对矿物油在不同纤维上的 θ_o , $W_{so/w}$ 和 $A_{sw} - A_{so}$ 的影响

纤维	Lissapol N 的浓度 (g/dm^3)								
	0			0.1			2.0		
	θ_o (度)	$W_{so/w}$ (mJ/m^2)	$A_{sw} - A_{so}$ (mJ/m^2)	θ_o (度)	$W_{so/w}$ (mJ/m^2)	$A_{sw} - A_{so}$ (mJ/m^2)	θ_o (度)	$W_{so/w}$ (mJ/m^2)	$A_{sw} - A_{so}$ (mJ/m^2)
聚乙烯	52	94	-36	68	12.2	-3.3	110	1.5	0.7
聚氯乙烯	71	77	-19	130	3.2	5.7	>150	<0.3	>1.9
聚酯	66	82	-24	142	1.9	7.0	>150	<0.3	>1.9
尼龙	94	54	4	147	1.4	7.5	>150	<0.3	>1.9
聚丙烯腈	117	32	26	143	1.8	7.1	>150	<0.3	>1.9
粘胶纤维	144	11	47	>150	<1.2	>7.7	>150	<0.3	>1.9

由表 12.2 可知, 不管高分子表面是极性的还是非极性的, 加入非离子表面活性剂 Lissapol N 皆可使矿物油的接触角 θ_o 增大, 而且浓度越大 θ_o 越大, 因而越有利于洗涤作用。实验证明, Lissapol N 的浓度自 $0.1\text{g}/\text{dm}^3$ 增加至 $2.0\text{g}/\text{dm}^3$, 矿物油在纤维上的残余量可下降 2—5 倍。

§ 12.3 乳化机制

倘若基物表面油膜较厚, 基物浸入洗涤剂水溶液后, 油污的接触角仍然很小, 这时置换-滚落机构很难起作用。但只要洗涤剂成分与油相匹配, 则由于洗涤过程中的机械搅动作用, 油膜就可以被分散成小油珠从基物表面进入水相, 形成稳定的 O/W 乳状液。通过这一机构可以清除基物表面上大部分的油污^[8]。为了形成 O/W 型乳状液, 应选择 HLB 值在 8—18 之间的表面活性剂。为了得到较稳定的乳状液, 乳化时所需表面活性剂的

HLB 值是随油相的成分和性质而改变的(见第六章)。因此,只要油污的成分已知,即可选择适宜的表面活性剂作洗涤剂成分。有时油污很难为洗涤剂水溶液乳化,这时可在体系中加入一些油溶性乳化助剂,仍可使油污乳化。脂肪酸是最常用的油溶乳化助剂^[5]。

在理论上,乳化机构只涉及一个液-液界面,而滚落机构涉及在三相交线上一个液-液界面张力和二个液-固界面张力的合作作用,是两个完全不同的过程,基本上是彼此独立的。但是已乳化的油滴再与基物表面碰撞时能否再粘附上去,则可应用滚落机构的理论来分析。若油滴与基物表面的接触角大于 90° ,则油滴虽可重新粘附在基物表面上,但在水流作用力下,可再带入水中。若油滴的接触角小于 90° ,则油滴不仅会重新粘附到基物表面上,而且不易再通过乳化机构将其清除。有时乳化油滴本身很稳定,在互相碰撞时不发生聚结,但这并不意味着油滴与基物表面碰撞时也不粘附。粘附油膜的厚度与油滴在基物表面上的接触角、油滴的大小和油滴在基物表面展开的速度等有关。但只要油滴互相不发生聚结,则基物上油膜的厚度不会超过单个油滴的直径。反之,如果通过乳化机构逐渐从基物表面将油污清除,则当残余油膜的厚度接近乳化油滴的直径时,乳化机构就很难再起作用了。因此,单靠乳化机构是不能或至少是难于完全清除油污的。

§ 12.4 加溶机制

在第二章中曾指出,表面活性剂的浓度大于CMC时,溶液中有胶团形成,这时原来在水中不溶的各种油污可以在胶团中加溶^[38,39]。通常认为非极性的矿物油和芳烃化合物可在胶团内部加溶;极性有机物如脂肪酸、醇和胺等可与表面活性剂形成混合胶团而加溶;有多个极性基团的油污,如二羧酸酯,则在胶团“表面”极性头邻近加溶。通过加溶作用清除的油污量与洗涤剂的品种及其浓度(从而胶团的大小和数目)有关。实验证明^[9-11],对非离子表面活性剂,只有当浓度高于CMC时,去油污的能力才有明显增加。当洗涤温度接近浊点时,洗涤效果最好。这些结果暗示,在某些情况下,加溶作用可能也是影响洗涤过程的一个重要因素。

当表面活性剂在水溶液中的浓度很低时,油污的加溶量很小。但如果浓度增至CMC的10—100倍,则可加溶大量油污。这时水-表面活性剂-油污体系可能形成液晶或微乳^[12-16]。如果形成液晶,水溶液中的表面活性剂将排成头对头和尾对尾的层状结构,水分子夹在两层极性头之间,而非极性油污夹在两层碳氢链尾巴之间,极性油污则很可能在两层极性头之间和两层碳氢链尾巴之间皆存在。如果形成微乳,则溶解油污的方式类似于加溶作用,但微乳溶解油污的能力要大得多。因此,浓的表面活性剂溶液往往有非常好的洗涤效果。

固体污垢的清除

一般固体污垢是以小质点形式通过 van der Waals 引力粘附在基物表面上的。对这类污垢的洗涤作用主要有两个问题,一是如何从基物表面清除这些污垢小质点,二是如何把它们稳定地分散在洗涤液中,以阻止它们在洗涤过程中由于洗涤液成分变化而重新沉淀在基物表面。前一问题的理论处理涉及到胶体稳定性理论,而后一问题实际上就是

胶体稳定性问题。

按照洗涤过程的实际次序,首先是把污垢质点从基物表面清除,然后才是阻止质点在基物表面的再沉淀。后一问题可以用胶体稳定性的 DLVO 理论来处理。此外,用洗涤液清除固体表面的污垢质点也要应用 DLVO 理论涉及的一些概念。因此,我们在下面将首先介绍 DLVO 理论,并结合讨论阻止质点再沉淀的问题,然后再回过头来讨论污垢质点的清除。

§ 12.5 DLVO 理论与防止污垢质点的再沉淀

DLVO 理论是关于胶体稳定性的比较成功的理论,是分别由 Derjaguin 和 Landau 与 Verwey 和 Overbeek 独立提出的^[16-18]。这个理论的基本观点是:当带电胶体质点通过 Brown 运动而相互接近时,它们之间存在着 van der Waals 引力和由于双电层重叠而引起的排斥力。这两种力引起的势能随质点间距离的变化和它们的相对大小是决定胶体稳定性的关键。虽然胶体质点的形状各异(洗涤过程所涉及到的基物和污垢质点当然也是这样),但涉及的原则却是一样的。为了避免复杂的数学问题,我们将以平行板模型对这两种力所产生的势能进行分析,然后讨论总势能及其后果。

1. van der Waals 吸引势能 V_A

任何物质分子之间皆存在 van der Waals 引力,它是由 Keesom 力(永久偶极子之间的作用力,也叫定向力)、Debye 力(永久偶极子与诱导偶极子之间的作用力,也叫诱导力)和 London 力(瞬时偶极子之间的作用力,也叫色散力)三者所组成。在一对相同的分子之间, van der Waals 引力势能 U_A 是这三种力所引起的相互作用势能之和是

$$U_A = - \left(\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4} h\nu\alpha^2 \right) / r^6 \quad (12.9)$$

其中 μ 是分子的偶极矩, α 是分子的极化率, ν 是分子的基态振动频率, h 是 Planck 常数, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, r 是两分子之间的距离。上式右边三项依次是 Keesom 力、Debye 力和 London 力的贡献。式(12.9)可写成

$$U_A = -B_{11}/r^6 \quad (12.10)$$

其中

$$B_{11} = \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4} h\nu\alpha^2 \quad (12.11)$$

B 是一对分子之间的相互作用常数, B 的下脚 11 是指一对相同的分子。 B 越大, 分子间的相互作用力越大。除了极性特别大的水分子外, 通常 London 力对分子间相互作用势能的贡献最大, 其次是 Keesom 力, 最小是 Debye 力。因此, 平常所说的 van der Waals 力主要是指 London 力。

质点之间或质点与固体表面之间的 van der Waals 力来自分子之间的 van der Waals 力, 故欲求质点之间或质点与固体表面之间的相互作用势能, 原则上只需对所有涉及的分子对之间的相互作用势能进行加和即可。今以平行板模型为例来说明由于 van der Waals 引力而引起的相互作用势能。设有面对面相互平行的两板, 面的面积和板的厚度

都是无限的,两板之间是真空,则对两板之间每一对分子间的相互作用势能进行加和可得两板间单位面积上的 van der Waals 吸引势能 V_A 为

$$V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (12.12)$$

式中 D 是两板间距离, A 叫作 Hamaker 常数. 导出式 (12.12) 的条件是 D 远大于板中相邻分子之间的距离, 因为只有如此才能以积分代替加和使问题简化. 如果两板的材料相同, 则

$$A = \left(\frac{\rho N \pi}{M}\right)^2 B_{11} \quad (12.13)$$

式中 ρ 是板材的密度, M 是分子量, N 是 Avogadro 常数. A 一般在 10^{-19} — 10^{-20} J 之间. 如果两板间有介质存在, 则式 (12.12) 中的 A (常叫作有效 Hamaker 常数) 应是

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (12.14)$$

式中 A_{11} , A_{22} 和 A_{12} 分别是板、介质和板与介质的 Hamaker 常数. 由式 (12.14) 可知, 在相同材料的两板间有介质时, Hamaker 常数永远是正值, 亦即两板间永远是吸引力; 板和介质的 Hamaker 常数相差越大, 这种吸引力越大. 如果两板材料不同, 例如洗涤过程中污垢质点与基物就是这种情况, 则

$$A = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \quad (12.15)$$

式中 A_{12} , A_{13} , A_{23} 和 A_{33} 分别是板 1 与板 2、板 1 与介质 (3)、板 2 与介质和介质本身的 Hamaker 常数. 由式 (12.15) 可知, A_{13} 和 A_{23} 越大, 则 A 越小, 即两板之间的吸引势能越小. 对于洗涤过程, 污垢质点与基物表面吸引势能越小, 就越有利于污垢的清除. 设 A_{12} , A_{13} 和 A_{23} 可分别近似地用 $\sqrt{A_{11}A_{22}}$, $\sqrt{A_{11}A_{33}}$ 和 $\sqrt{A_{22}A_{33}}$ 表示, 则式 (12.15) 可写成

$$A \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (12.16)$$

由此式可知, 若 A_{11} 和 A_{22} 皆大于或皆小于 A_{33} , 则 $A > 0$, 即两板在该介质中是互相吸引. 若 A_{11} 和 A_{22} 二者之中有一个与 A_{33} 相等, 则 $A = 0$, 即两板在该介质中既不吸引也不排斥. 若 $A_{11} > A_{33}$, $A_{22} < A_{33}$, 或是 $A_{11} < A_{33}$, $A_{22} > A_{33}$, 则 $A < 0$, 即两板在该介质中互相排斥. 如果在洗涤过程中遇到的是后两种情形, 则是十分理想的. 不幸通常遇到的情形却是第一种.

2. 双电层的排斥势能 V_R

自第五章表面电现象的讨论可知, 若固体表面带电, 则在固体表面与溶液内部之间会形成扩散双电层. 因此, 当两个带同号电荷的固体表面或胶体质点在介质中因互相接近而发生双电层的重叠时, 则这两个固体表面或质点之间就会有电的排斥作用. 对于平行板模型, 若两板之间距离大于 $2/\kappa$, 而且溶液中只有正离子和负离子价数相等的对称电解质, 则双电层的排斥势能 V_R 可近似地用下式表示^[18]

$$V_R = \frac{64n_0 k T \gamma_0^2}{\kappa} e^{-\kappa D} \quad (12.17)$$

式中 n_0 是电解质的浓度; D 是两平行板间的距离; κ 是具有长度⁻¹因次的常数, 通常将 κ^{-1} 称为双电层的厚度; γ_0 是双电层电势 ψ_0 的复杂函数 [式 (5.21b)]; k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 在洗涤过程中, 惰性电解质浓度和价数越小, 固体和质点表面电势越

大,则双电层重叠时的排斥势能越大,胶体越稳定,固体质点越不易在基物表面沉淀。

3. 总势能 V_T

以上分别讨论了平行板模型的情况下,两板在介质中相互接近时的 van der Waals 吸引势能和双电层的排斥势能。但是,更重要的是两板相互接近时总势能随板间距离的变化。式(12.17)指示, V_R 与 D 是指数关系, V_R 随 D 的增加迅速下降; 当 $D \rightarrow 0$ 时, $V_R \rightarrow$ 固定值。式(12.12)表明, $|V_A|$ 与 D^2 成反比关系, V_A 随 D 的越小而越来越负; D 很大时, V_A 随 D 的减小只是缓慢变化; 但 D 很小时, V_A 随 D 的减小迅速变化(见图 12.5)。因此,总的势能曲线是: 两板之间距离较大时,排斥势能小于吸引势能的绝对值,故总的势能是负的。随着距离的缩短,排斥势能的增加比吸引势能的降低快。当距离小到某一值之后,排斥势能大于吸引势能的绝对值,总势能是正的。但随着距离的进一步缩小,吸引势能曲线的下降速度又大于排斥势能的增加速度,故总势能开始下降,并且最终变为负的。当 $D \rightarrow 0$ 时,总势能趋于 $-\infty$ 。于是在总的势能曲线上将出现一个最大值(图 12.5),通常叫作势垒,其大小决定了胶体的稳定性。这是因为只有质点的 Brown 运动的动能大于此势垒时,质点间距离才能进一步缩小到 van der Waals 引力起决定作用的范围,这时质点才发生聚结(即胶体不稳定)。如果势垒很大,则胶体质点依靠 Brown 运动的能量不易越过此势垒而互相聚结,胶体即是稳定的。与此相似,在洗涤作用中,如果污垢质点与基物表面相互作用的势能曲线有较大的势垒,则污垢就不易在基物表面沉积。

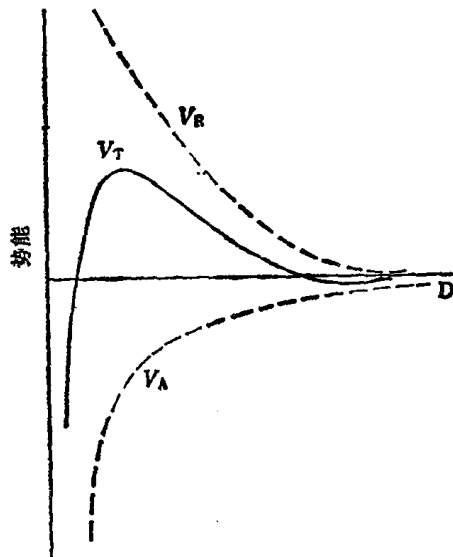


图 12.5 两平行板间相互作用能与距离的关系

V_A , 吸引势能 V_R , 排斥势能 V_T , 总势能

4. 表面电势对势能曲线的影响

上面所说的势垒的大小自然是由 V_A 和 V_R 的大小所决定的。因此,凡是对 V_A 和 V_R 有影响的因素,皆对势垒有影响。一般地说,质点和基物表面的表面电势越大,电解质的浓度和反离子的价数越小,则质点与基物之间的排斥势能越大吸引势能越小,因而势垒越大,质点与基物越不易接近,越有利于洗涤作用。此外,如前所述,质点、基物和介质三者的 Hamaker 常数对势能曲线自然也是有影响的。但最重要也是最敏感的影响因素乃是表面电势。图 12.6 说明表面电势的变化对总势能曲线和势垒大小的影响。但一般来说,表面电势是无法测定的,而实验易于测定的是 ζ 电势,因此常用后者来估量双电层重叠时的排斥势能。

在洗涤过程中,表面活性剂对污垢质点与基物表面的 ζ 电势的影响与表面活性剂的类型有关^[9]。图 12.7 是三种不同类型的表面活性剂对分散在水溶液中的炭黑的电泳速度(单位电场强度下质点的电泳速度)的影响。电泳速度是 ζ 电势大小的反映,因此,图

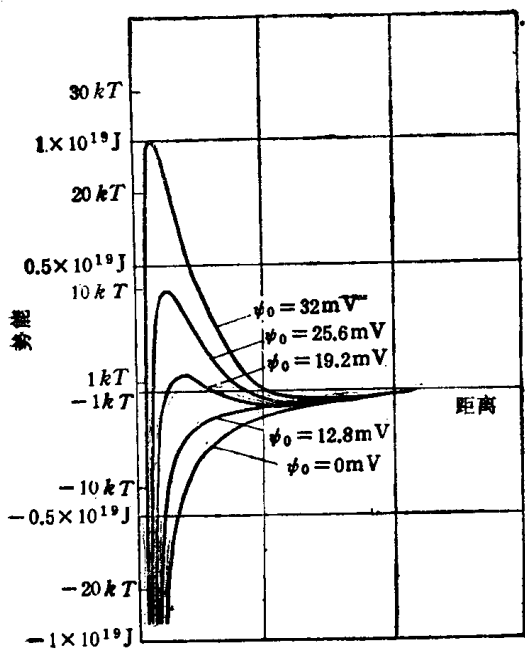


图 12.6 表面电势对总势能曲线的影响
(纵坐标以 kT 的倍数和 J 两套单位分度)

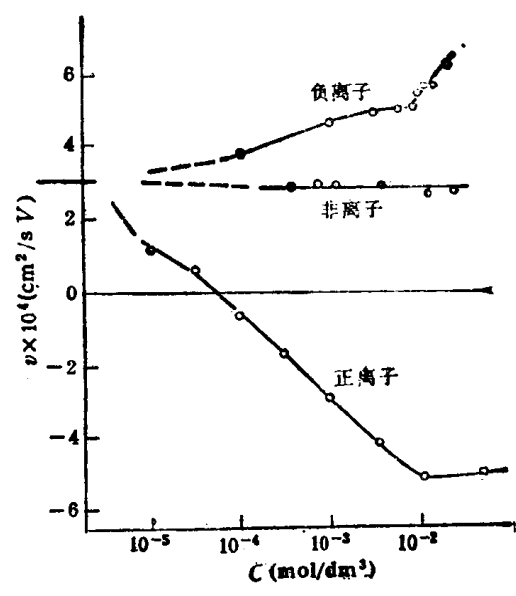


图 12.7 炭黑在水溶液中的电泳速度与表面活性剂浓度的关系
负离子,十二烷基硫酸钠 非离子,十二碳醇聚氧乙烯醚 正离子,氯化十二烷基吡啶

12.7 表明阴离子表面活性剂会增加炭黑的 ζ 电势, 非离子表面活性剂对 ζ 电势无明显影响; 阳离子表面活性剂在浓度低时降低炭黑的 ζ 电势, 但随着浓度的增加电泳速度变负, 即质点向相反的电极运动。这说明阳离子表面活性剂的加入不仅会影响质点 ζ 电势的大小, 而且还可能改变 ζ 电势的符号。实验证明, 在纯水中炭黑质点向正极移动, 说明质点在水中带负电。阴离子表面活性剂, 通过 van der Waals 引力吸附到炭黑表面, 结果使表面负电荷增加。阳离子表面活性剂当然更易于吸附在带负电的表面上, 但在低浓度时, 吸附的结果是减少表面的负电荷, 浓度增加可使表面电荷为零, 继续增加浓度可使表面带正电。这时正离子的吸附可能是双层的。由于异电相吸, 第一吸附层是以带正电的极性基朝向带负电的表面, 而以碳氢尾伸向水相; 第二层则正好相反, 分子以碳氢尾朝向第一层的碳氢层, 而以带正电的极性基朝向水相。图 12.7 表明这时正的表面电势可以达到很高的数值, 因而处在这种状态的胶体将是稳定的。但对洗涤过程来说, 即使开始时表面活性剂浓度较高, 阳离子表面活性剂有可能在固体表面形成双层吸附, 因而污垢质点可稳定地分散在洗涤液中; 但在以后用清水冲洗基物过程中, 表面活性剂的浓度将大幅度地下降, 双层吸附的外层会脱附, 这时固体表面的 ζ 电势的绝对值可能很小, 因而污垢质点可能在基物表面重新沉积。因固体和纤维在水溶液中常带负电, 故正离子表面活性剂不宜作洗涤剂^[20]。

对带电胶体质点的稳定性, DLVO 理论是相当成功的。非离子表面活性剂虽然不带电, 但它吸附在胶体质点表面上, 同样能起到稳定胶体的作用。另一方面, 众所周知非离子表面活性剂通常具有较好的洗涤效果。对于这些现象, DLVO 理论是无能为力的。一种可能的解释是: 倘若非离子表面活性剂在固-液界面上吸附时, 以非极性基朝向固体

表面,而以极性的聚氧乙烯链伸进水相的方式取向;由于聚氧乙烯链中的醚键氧原子可通过氢键与水分子结合,结果质点和基物表面实际上被一层表面活性剂的水化层所包围.这一水化吸附层,不仅降低了固-液界面张力,而且使质点之间或质点与基物相互接近时有较大的空间阻碍作用^[21-23],从而防止了质点的聚结和质点在基物表面上的再沉积.

§ 12.6 污垢质点自基物表面的清除

现在再来讨论自基物表面清除污垢质点的问题.

设质点以一面与基物的平表面接触,如图 12.8.开始时基物和质点均为洗涤液所润湿,且均浸在洗涤液中,也就是图 12.8 中 I 所示的情形.将这个质点从基物表面完全除去可通过两步来完成.第一步是使一薄层液体渗入基物和质点表面之间,如图 12.8 中的 II 所示的情形.设液膜厚 δ , δ 的大小应能允许洗涤剂成分(特别是表面活性剂)在两个表面上均能发生吸附,并且允许溶剂化层和双电层存在.另一方面,这时质点与基物表面之间的 van der Waals 引力和双电层重叠时引起的排斥力都有相当大的作用.第二步是质点完全脱离基物表面,以致基物与质点之间无任何相互作用,如图 12.8 中的 III.图中 V_I, V_{II} 和 V_{III} 分别代表开始时是相互接触的单位面积区域的状态 I, II 和 III 的相互作用势能.为计算体系从状态 I 变为状态 II 所需的功 A_1 ,可将过程设想为两步.第一步

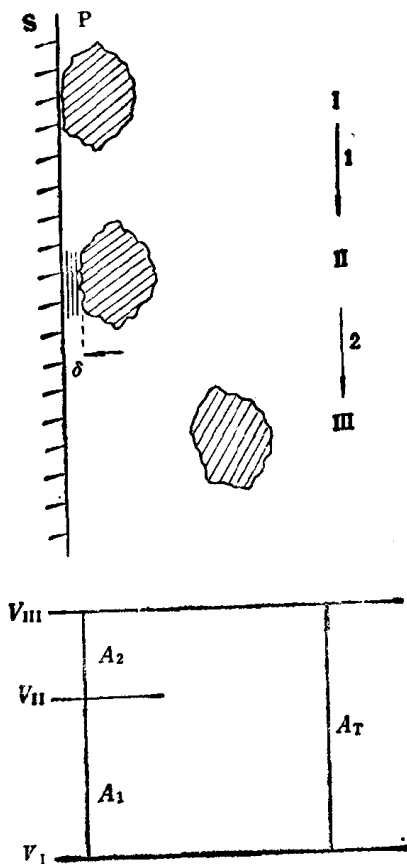


图 12.8 质点自基物表面脱离时所经历的状态及相应的势能示意图

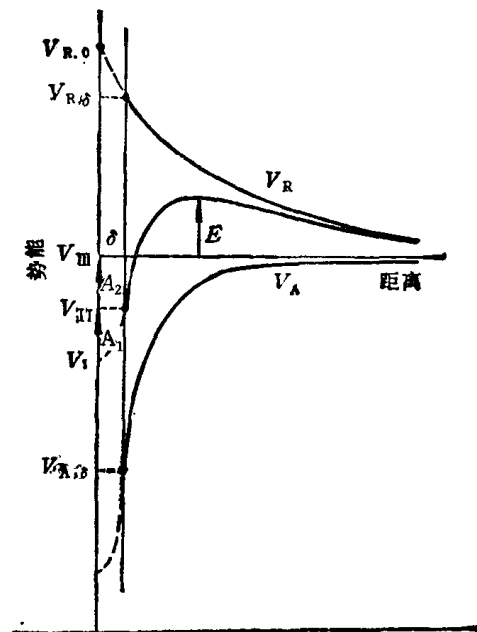


图 12.9 质点与基物相互作用势能与距离的关系

把质点从基物表面移至距离 δ , 但在质点与基物表面之间无液体。这一步要克服质点与基物之间的 van der Waals 引力, 故需作功 W_1 。第二步是使液体渗入质点与基物之间, 这是一个浸湿过程, 其功为

$$-W_i^* = -(W_{ip}^* + W_{is}^*) \quad (12.18)$$

式中 W_{ip}^* 和 W_{is}^* 分别为液体对质点和基物表面单位面积上的浸润功, 右上角的 * 号表示 W_i 是当两表面相距 δ 时的浸润功。因此, A_1 为

$$A_1 = W_1 - W_i^* \quad (12.19)$$

根据 DLVO 理论, 状态 II 至 III 所需之功应等于质点与基物平面相距 δ 时单位面积上质点与基物相互作用总势能 V_{Ts} 的负值, 即

$$A_2 = -V_{Ts} \quad (12.20)$$

A_2 是将质点自 δ 处移至使其与基物无任何相互作用 ($V_T = 0$) 时外界对体系所作的功。 $V_I, V_{II}, V_{III}, V_{Ts}$ 与质点和基物之间的距离的关系见图 12.9。如图所示, $V_{III} > V_{II} > V_I$, V_{Ts} 是负的。因此, 从 δ 处清除污垢质点时, 还要克服 van der Waals 引力而需要作功。倘若 $V_{III} < V_{II}$, V_{Ts} 是正的, 则质点可在双电层的排斥作用下自动离开基物表面。

使污垢质点完全脱离基物表面所需的功显然是式 (12.19) 和式 (12.20) 两者之和, 即

$$A_T = A_1 + A_2 = W_1 - W_i^* - V_{Ts} \quad (12.21)$$

W_i^* 是质点与基物之间存在相互作用时液体对质点和基物的浸润功。为了分析 W_i^* 与 W_i 之间的关系, 对于自基物表面清除质点的第二步, 可以设想用另一方式来完成。设维持质点与基物表面之间的距离为 δ , 抽去两表面之间的液体, 这其实就是润湿过程的逆过程, 所需之功应为 W_i^* 。然后在液体不渗入两表面之间的空间条件下, 将质点从 δ 处移至 $V_T = 0$ 处, 这个过程所需之功为 W_2 。最后再令液体渗入两表面之间并润湿两表面, 此过程的能量变化即为浸润功 W_i 。因此, 所需的总功 A_2 为

$$A_2 = W_i^* + W_2 - W_i \quad (12.22)$$

将式 (12.20) 代入上式, 得

$$W_i - W_i^* = W_2 + V_{Ts} \quad (12.23)$$

此式是 W_i 与 W_i^* 的定量关系表达式。 W_2 和 V_{Ts} 分别是在没有润湿和在润湿条件下移动质点至 $V_T = 0$ 时所需之功。因此, $W_i - W_i^*$ 是质点与基物表面相距 δ 时, 两平面间无液体润湿和有液体润湿时的相互作用势能差。将式 (12.23) 与式 (12.21) 结合可得

$$A_T = W_1 + W_2 - W_i \quad (12.24)$$

令 $W = W_1 + W_2$, 则上式成

$$A_T = W - W_i \quad (12.25)$$

图 12.10 表示了式 (12.19) 至式 (12.25) 的关系。由式 (12.25) 和图 12.10 可知, 在洗涤过程中, 自基物表面清除污垢质点所需之功取决于 W 和 W_i 。 W 取决于质点与基物之间 van der Waals 引力的大小, 而 W_i 则是洗涤液对质点和基物的浸润功。 W_i 越大, 则 A_T 越小, 污垢质点就越易被清除。

表面活性剂在洗涤过程中的主要作用就是增加 W_i 。与式 (12.18) 相似, 我们可得

$$W_i = W_{ip} + W_{is} \quad (12.26)$$

根据浸润功的定义

$$W_{ip} = \gamma_p^\circ - \gamma_{pL} \quad (12.27)$$

和

$$W_{is} = \gamma_s^\circ - \gamma_{sL} \quad (12.28)$$

其中 γ_p° 和 γ_s° 分别是质点和基物无任何吸附时的表面自由能, γ_{pL} 和 γ_{sL} 分别是质点和基物与洗涤液的界面自由能。又

$$\gamma_{pL} = \gamma_{pL}^\circ - \pi_{pL} \quad (12.29)$$

和

$$\gamma_{sL} = \gamma_{sL}^\circ - \pi_{sL} \quad (12.30)$$

其中 γ_{pL}° 和 γ_{sL}° 分别是质点和基物与纯水的界面自由能, π_{pL} 和 π_{sL} 分别是质点-水和基物-水界面因吸附洗涤剂而引起的界面自由能降低。如果吸附层中有带电的离子(例如吸附了表面活性离子),则在固-液界面会形成扩散双电层。这时界面自由能的降低可分为两部分^[24,25],于是可得

$$\pi_{pL} = \pi'_{pL} + \Delta\pi_{pL} \quad (12.31)$$

和

$$\pi_{sL} = \pi'_{sL} + \Delta\pi_{sL} \quad (12.32)$$

其中 π'_{pL} 和 π'_{sL} 分别是表面活性剂的非电性

成分对质点-水和基物-水界面自由能降低的贡献, $\Delta\pi_{pL}$ 和 $\Delta\pi_{sL}$ 分别是由于形成双电层而引起的对质点-水和基物-水界面自由能降低的贡献。将式(12.27)至式(12.32)的关系代入式(12.26),可得

$$W_i = \gamma_p^\circ + \gamma_s^\circ - (\gamma_{pL}^\circ + \gamma_{sL}^\circ) + \pi'_{pL} + \pi'_{sL} + \Delta\pi_{pL} + \Delta\pi_{sL} \quad (12.33)$$

令

$$W_i^\circ = \gamma_p^\circ + \gamma_s^\circ - (\gamma_{pL}^\circ + \gamma_{sL}^\circ) \quad (12.34)$$

$$W'_i = \pi'_{pL} + \pi'_{sL} \quad (12.35)$$

和

$$\Delta W_i = \Delta\pi_{pL} + \Delta\pi_{sL} \quad (12.36)$$

于是可得

$$W_i = W_i^\circ + W'_i + \Delta W_i \quad (12.37)$$

由此可见,决定洗净难易程度的量 W_i 是由三部分组成,即质点和基物与纯水的浸润功(W_i°),以及洗涤剂在固-水界面上吸附时由非电性的和电性的成分所引起的界面自由能降低(分别是 W'_i 和 ΔW_i)。高能表面,虽然在空气中很易为杂质所污染,但在水中却易于洗净,就是式(12.37)右边第一项 W_i° 在起作用。非离子表面活性剂的洗涤作用来自式(12.37)右边的第二项,即 W'_i 。离子型表面活性剂的洗涤作用则是式(12.37)右边第二和第三项合作的结果。

上面以简单的平行板模型说明洗涤过程涉及的功与各种因素的关系。但实际污垢质点在基物表面上的粘附是极其复杂的。例如即使是两个相互平行的平面相接触,也会因实际表面的粗糙不平而使真正接触的“点”只占表面极小的分数。因此,对这种情况需作

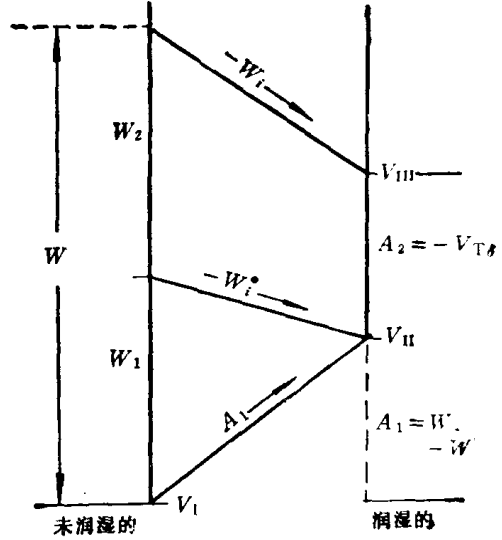


图 12.10 浸润功对洗涤过程所需功的影响

进一步的分析。为了说明基本的原则,我们选择最简单的球-板模型,即球形质点在理想平面上的粘附来进行讨论。从纯几何的观点,球与平面的接触,只能是一个几何点。但因

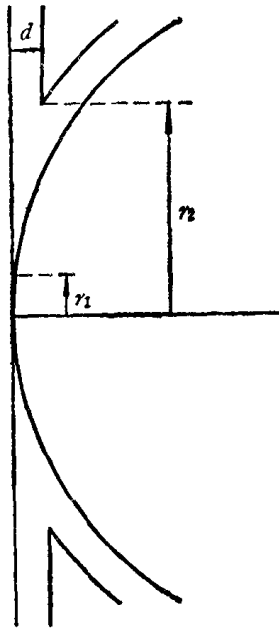


图 12.11 球-板模型不同的相互作用区示意

质点与基物之间存在 van der Waals 相互作用,接触时会发生弹性或塑性形变^[26]。因此,实际接触区不是一个点,而是一个以 r_1 为半径的圆面,如图 12.11 所示。除直接接触区有相互作用外,图 12.11 还指示出在以 r_2 为半径的范围内,质点与基物亦有相互作用。图中的 d 是质点与基物之间存在相互作用的极限距离的一半,超过此极限距离,质点与基物即无相互作用。在计算将质点自基物表面清除过程中的能量变化关系时,球-板模型与平行板模型略有不同。平行板模型的处理可以清楚地将过程分为两步。对于球-板模型的情形,直接接触区(面积为 πr_1^2)内与平行板模型的相同;但在非直接接触区[面积为 $\pi(r_2^2 - r_1^2)$]内,一开始就是第二步在起作用,不过情况比平行板模型的更复杂,因为在这里质点表面与基物之间的距离是 r 的函数。倘若 $r_1 \ll r_2$, 因而 $\pi r_1^2 \ll \pi r_2^2$, 则第一步需要的能量与第二步相比可以忽略;也就是说,将质点从基物表面清除所需能量主要由第二步决定。在 $\pi(r_2^2 - r_1^2)$ 的区域内,质点与基物表面虽然是分开的,但它们之间的距离很小,因此,只要洗涤剂在这两个固-液界面上发生吸附,洗涤剂在这一区域的浓度便很大,因而有很大的渗透压,结果溶剂就会向此区域渗透。如果固-液界面还吸附了离子,则还有双电层的排斥作用。因此,在这一区域内,质点与基物总的相互作用势能有可能是排斥势能占优势,即 $V_T > 0$; 这可能导致质点在没有任何外力的条件下自基物表面脱落^[27]。上面的分析虽然根据的是球-板模型,但其原则也适用于其他曲面的情形。

洗涤剂在这两个固-液界面上发生吸附,洗涤剂在这一区域的浓度便很大,因而有很大的渗透压,结果溶剂就会向此区域渗透。如果固-液界面还吸附了离子,则还有双电层的排斥作用。因此,在这一区域内,质点与基物总的相互作用势能有可能是排斥势能占优势,即 $V_T > 0$; 这可能导致质点在没有任何外力的条件下自基物表面脱落^[27]。上面的分析虽然根据的是球-板模型,但其原则也适用于其他曲面的情形。

助 洗 剂

在洗涤剂的配方中,除了表面活性剂外,还含有大量无机盐和少量有机添加剂,它们约占洗涤剂的 30—80%。这些物质的加入均可增进洗涤效果,故统称助洗剂。下面分别讨论这些助洗剂在洗涤过程中的作用。

§ 12.7 各种助洗剂的作用

1. 磷酸盐

常用的磷酸盐有三聚磷酸钠 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), 焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 和多聚偏磷酸钠 (NaPO_3)_n。这类盐在洗涤过程中的主要作用是与多价阳离子络合,消除它们对洗涤作用的不利影响。水中常含有如 Ca^{+2} , Mg^{+2} 等多价的阳离子,这些多价正离子会被带负电的基物和污垢的表面所吸附,从而降低了基物和污垢的表面电势,也因此降低了基物表面与污垢质点之间双电层的排斥作用,这对清除基物表面的污垢不利^[28,29]。此外,这些高价正

离子还可在带负电的基物和污垢之间起“桥键”的作用^[30]，使污垢更易在基物上沉积。同样，高价正离子也可在基物、污垢与负离子表面活性剂之间起“桥键”作用，使表面活性剂的极性基朝向基物和污垢，非极性基朝向水相；结果使基物和污垢表面变为憎水，致使污垢更易于粘附在基物表面上。另一方面，多价正离子还可与负离子表面活性剂（特别是脂肪酸皂）形成不溶物沉淀。这样不仅使表面活性剂失去洗涤作用，而且又增添了新的污垢。因此，在洗涤过程中，必须设法除去这些正离子。由于磷酸盐基与多价正离子可形成稳定的络合物，因此，最常采用的方法就是添加磷酸盐。另外，磷酸盐基本身带负电，若吸附到带负电的基物和污垢表面上，就会增加基物和污垢的表面电势，从而使基物与污垢以及污垢与污垢之间的排斥势能增加。故磷酸盐本身也有一定的去污和分散污垢的作用。

2. 硫酸钠和其它无机盐

硫酸钠(合成洗涤剂的副产物)和其它一般的无机盐对洗涤作用的影响与表面活性剂的浓度和盐的浓度皆有关。无机盐的加入，会降低表面活性剂的 CMC，使表面活性剂在较低浓度时即能显著地吸附到基物和污垢表面，因而有利于污垢的分散和自基物表面清除污垢。另一方面，无机盐的存在，使基物和污垢表面的扩散双电层变薄，从而降低了基物与污垢之间以及污垢与污垢之间双电层的排斥势能，不利于洗涤作用。两种影响何者为主要视浓度而异。图 12.12 是氯化钠对十二烷基硫酸钠洗涤效果的影响。图中的纵坐标是洗涤效果，在纵坐标上的横线表示未加氯化钠时表面活性剂溶液的洗涤效果，横线旁所注数字是指十二烷基硫酸钠的摩尔浓度。由图可见，洗涤效果随表面活性剂浓度的增加而增加。氯化钠对洗涤效果的影响与表面活性剂的浓度有关。表面活性剂浓度较低时，盐的加入使洗涤效果明显增加；但浓度较高时，影响不大。特别是当盐浓度较大时，洗涤效果反而下降，结果洗涤效果与盐浓度的关系曲线出现最高点。这些结果表明在表面活性剂和盐的浓度较低时，盐的加入主要是增加表面活性剂在界面上的吸附，从而增加了洗涤效果。但当表面活性剂在界面上的吸附达到饱和后，继续增加盐的浓度，对吸附影响不大，而主要起压缩扩散双电层的作用，结果使双电层的排斥势能下降，洗涤效果降低。图 12.13 是氯化钠对碳氢链长不同的烷基硫酸钠溶液洗涤效果的影响。因碳氢链越短的烷基硫酸钠在水中的溶度越大，故在相同浓度下比较时吸附量越小，结果加入盐时影响也

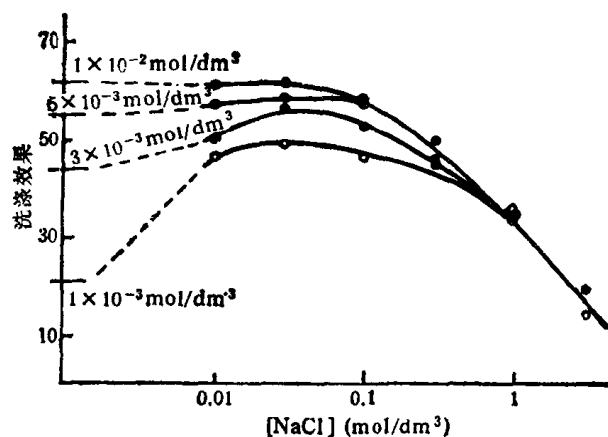


图 12.12 氯化钠对不同浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的洗涤效果的影响^[31]

越大,这可以定性解释图 12.13 的实验结果。

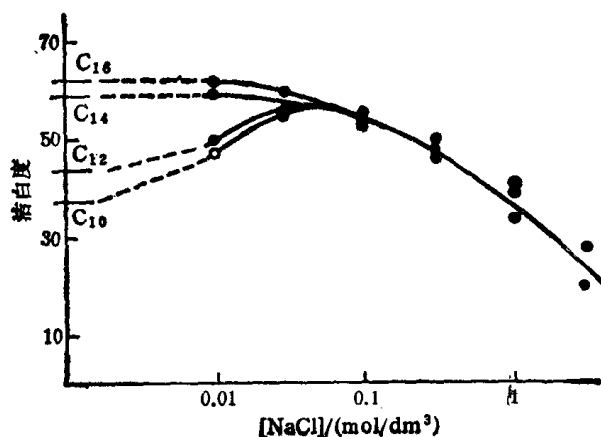


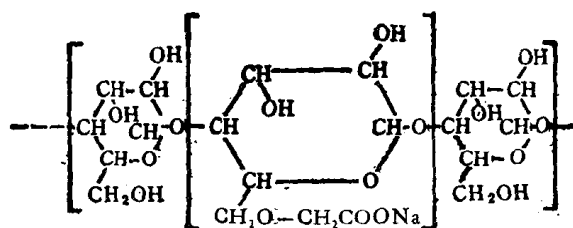
图 12.13 氯化钠对不同链长的烷基硫酸钠水溶液的洗涤效果的影响^[34]

3. 硅酸钠和碳酸钠

硅酸钠和碳酸钠的主要作用是调节 pH,使洗涤液呈碱性^[32]。碱性溶液不但可防止羧酸皂水解生成不溶的脂肪酸,而且由于 OH⁻ 离子在基物和污垢质点表面上的吸附,使表面负电荷增加,从而增加了基物与污垢以及污垢质点之间的排斥势能,有利于洗涤作用。此外,硅酸钠在污垢质点上的吸附,可以使污垢更好地分散在洗涤液中。当然,这种作用与污垢的种类和性质有关,但实验发现,对于某些粘土,这一作用十分明显。

4. 羧甲基纤维素钠盐 (CMC)

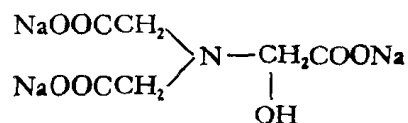
羧甲基纤维素钠盐是一种高分子电解质,其结构式是



分子中羧甲基的取代程度约为 0.6—0.7,在水溶液中带负电。许多实验证明,羧甲基纤维素钠盐可以在基物和污垢质点表面吸附,从而显著地增加基物和污垢质点表面的负电荷。由于分子中的羟基和 -COO⁻ 基与水的强烈作用,故吸附后可使基物和污垢质点表面形成一层很厚的水化膜^[33]。因此,无论是从双电层的排斥作用还是从空间阻碍作用来考虑,羧甲基纤维素钠盐的加入都应增加污垢质点在洗涤液中的分散稳定性,使质点不易在基物表面上再沉积^[34-35]。

近几年助洗剂的研究是一较活跃领域。代替磷酸盐的沸石已在某些国家得到广泛应用。洗涤剂中酶的加入也有广阔的应用前景。蛋白酶可以分裂肽键使蛋白质碎片上有足够的电荷和亲水基;脂肪酶可分解三甘油酯为双和单甘油酯、脂肪酸和甘油,因而提高了

洗涤效果。漂白剂和漂白活化剂配合使用，后者优化了前者的漂白性能。新螯合剂的出现，如异丝氨酸二乙酸三钠盐，其结构式是



它对许多金属离子有较好的螯合性能，又可稳定洗涤剂中的漂白剂和防止污垢的再沉积。家用洗涤剂中香料和柔软剂的加入，也是洗涤剂的新课题。可以预料，为了适应社会的各种需要，助洗剂的品种会愈来愈多，效果也会愈来愈好^[40,41]。

参 考 文 献

- [1] Adam, N. K., and Stevenson, D. G., *Edcavour*, **12**, 25(1953).
- [2] Kling, W., *Kolloid-Z.*, **115**, 37(1949).
- [3] a, 高月英、肖力、顾惕人, 化学学报, **43**, 1030(1985).
b, 李外郎、高月英、肖力、顾惕人, 化学学报, **43**, 1026(1985).
c, 李外郎、顾惕人, *Colloid and Polymer Sci.*, **263**, 1041(1985).
- [4] Schulz, J., Tsutsumi, K., and Donnet, J. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 272(1977).
- [5] Stewart, J. C., Whewell, C. S., *Text. Res. J.*, **30**, 903(1960).
- [6] Tamai, Y., Matsunaga, T., and Horiuch, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 112(1977).
- [7] Kling, W., and Lange, H., *Kolloid-Z.*, **142**, 1(1955).
- [8] Schwartz, A. M., in "Surface and Colloid Science", Vol. 5, p. 214, Matijević, E., ed., Wiley, New York, 1972.
- [9] Ginn, M. E., Brown, E. L., and Harris, J. C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **38**, 361(1961).
- [10] Mankowich, A. M., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **38**, 589(1961).
- [11] Ginn, M. E., and Harris, J. C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **38**, 605(1961).
- [12] Lawrence, A. S. C., in "Surface Activity and Detergency", Chap. 7, Durham, K., ed., Macmillan, London, 1961.
- [13] Winsor, P. A., *Chem. Ind.*, (London), **23**, 632(1960).
- [14] Prince, L. M., *J. Soc., Cosmetic Chemists*, **21**, 193(1970).
- [15] Schulman, J. H., Stoeckenius, W., and Prince, L. M., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677(1959).
- [16] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [17] Derjaguin, B., *Discuss. Faraday Soc.*, **18**, 85(1954).
- [18] Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Chap. 9—10, Marcel Dekker, New York, 1978.
- [19] Kling, W., and Lange, H., *Kolloid-Z.*, **127**, 19(1952).
- [20] Götte, E., *Kolloid-Z.*, **64**, 331(1933).
- [21] Napper, D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1701(1968).
- [22] Napper, D. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 106(1970).
- [23] Hesselink, F. Th., *J. Phys. Chem.*, **73**, 3488(1969); **75**, 65(1971).
- [24] Davies, J. T., and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, p. 231, Academic Press, New York, 1961.
- [25] Davies, J. T., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A208**, 224(1951).
- [26] Krupp, H. and Sperling, G., *Proc. 4th Int. Congr. Surface Activity*, Vol. 2, P. 447, Gordon and Breach, Brussels, 1964.
- [27] Schwartz, A. M., in "Surface and Colloid Science", Vol. 5, p. 224, Matijević, E., ed., Wiley, New York, 1972.
- [28] Porter, A. S., *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*, London, Vol. 4, p. 103, 1957.
- [29] Porter, A. S., *Proc. 4th Int. Congr. Surface Activity*, Brussels, Vol. 3, p. 187 1964.
- [30] de Jong, A. L., *Tex.*, **25**, 242(1966).
- [31] Lange, H., in "Detergency, Theory and Test Methods", Culter, W. G., and Davis, R. C., eds., Part 1, p. 96, Marcel Dekker, New York, 1972.
- [32] Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, p. 282, John-Wiley & Sons, New York, 1978.

- [33] Frisch, H. L., and Simha, R., *J. Phys. Chem.*, **58**, 507(1954); **59**, 633(1955).
- [34] Evans, P. G., and Evans, W. P., *J. Appl. Chem.* (London), **17**, 276(1967).
- [35] Johnson, G. A., and Lewis, K. E., *J. Appl. Chem.* (London), **17**, 283(1967).
- [36] Johnson, G. A. and Bretland, R. A. C., *J. Appl. Chem.* (London), **17**, 288(1967).
- [37] Johnson, G. A., and Foster, F. G., *J. Appl. Chem.* (London), **18**, 235(1968).
- [38] Chiu, Y. C. and Chen, L. J., *Colloids and Surfaces*, **34**, 1 (1988).
- [39] Dillan, K. W., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1144 (1985).
- [40] Culter, W. G. and Kissa, E., *Detergency, Theory and Technology*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1987.
- [41] 殷福珊, 国际洗涤剂 and 表面活性剂技术研讨会文集, 轻工业部日用化学工业科学研究所译编, p. 63, 1990.