

# 第八章

# 表面化学

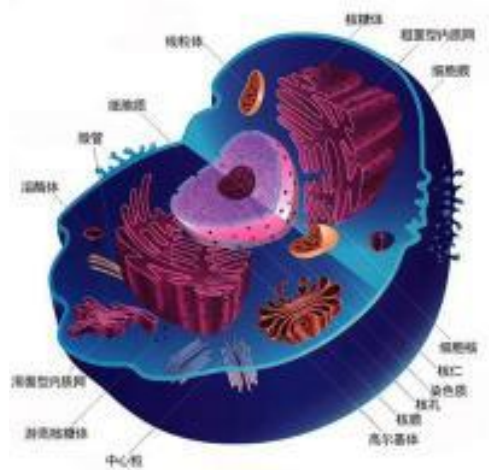
# 表面和界面

界面：紧密接触的两相之间的的过渡区域

相：物质的物理性质和化学性质相同的均匀部分

界面分类：气-液，气-固，液-液，液-固，固-固

界面包含宏观与微观界面

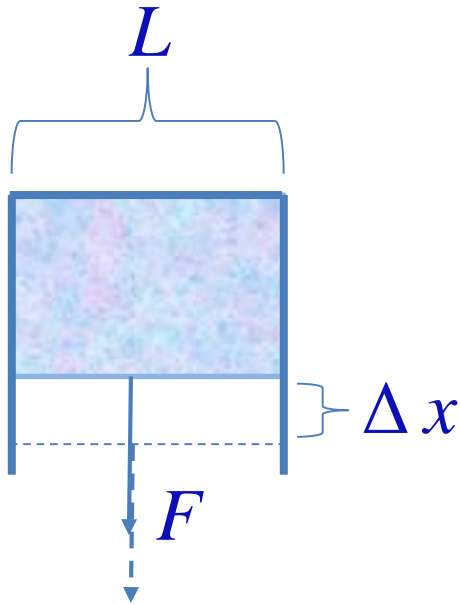


# 8.1

## 表面吉布斯函数 与表面张力

# 表面张力和表面吉布斯自由能

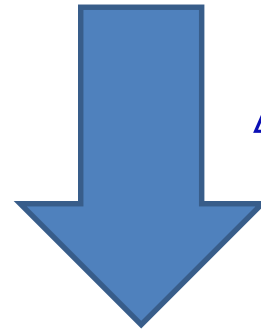
表面张力：垂直作用在液体表面单位长度边界线上的与液面相切的收缩力



$$F = 2\sigma L \quad \sigma = F/2L$$

$\sigma$ : 单位长度、与液面相切, N/m

$$W = F \times \Delta x = 2\sigma L \times \Delta x = \sigma A$$



$$\Delta G = W_{\text{有, max}}$$

$$\Delta G = \sigma A$$

$\sigma$ : 单位面积界面的吉布斯自由能,  $\text{J/m}^2$

# 表面吉布斯自由能

- 自发过程 $\Delta G < 0$ ，界面自发缩小或者 $\sigma$ 减小
- 比表面 ( $A_0 = A / V$ ) 随物质的分散度增加而增大
- 1 g 粒径为1 nm的水滴表面，吉布斯函数 220J
- 固体同样存在表面吉布斯函数

# 影响表面张力的因素

- 物质种类：

金属键>离子键>极性共价键>非极性共价键

- 物质的接触相：

一般液液界面张力 < 液体表面张力

- 表面张力一般随温度升高而下降

## 8.2

# 吸附作用

# 吸附现象

吸附：界面吸引周围介质的质点使其暂时停留的现象

- 固体表面的吸附：

吸附剂（固体） + 吸附物（液体、气体）

- 自发过程、熵变？焓变？

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- 可逆的动态过程



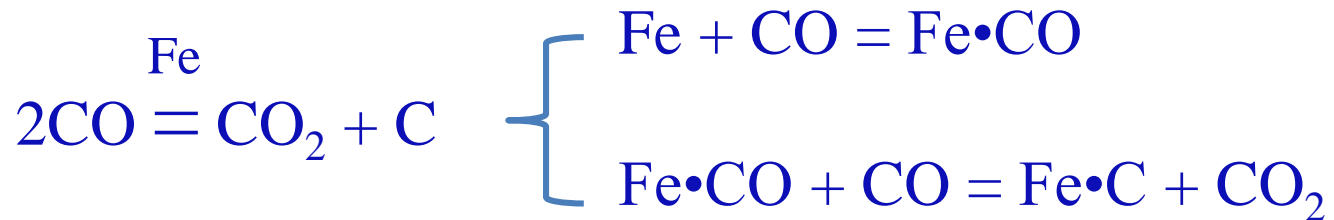
# 物理吸附与化学吸附

	物理吸附	化学吸附
吸附力	分子间力	化学键
吸附热	较小，接近液化热	较大，接近反应热
选择性	无	有
吸附层	单分子层、多分子层	单分子层
吸附速率	较快、无活化能	较慢、有活化能
吸附稳定性	不稳定	稳定

# 影响吸附的因素

- 吸附剂与吸附物的性质，如极性
- 吸附剂的表面积
- 环境**温度**、吸附气体**压力**

## 吸附作用的应用



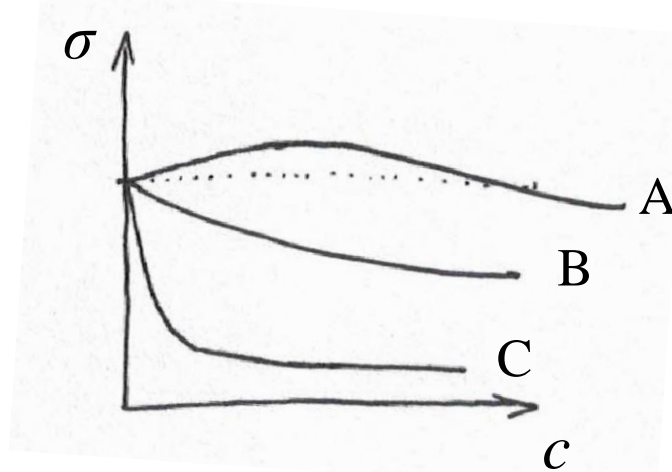
分子筛

# 8.3

## 表面活性剂

# 表面活性剂

表面活性剂：可以显著降低液体界面张力的物质



表面活性剂的分子结构：亲水基团+亲油基团：两亲分子

亲水基团：-OH, -COOH, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H

亲油基团：烃基

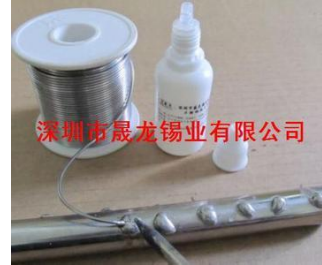
肥皂：CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-COONa

## 特劳比法则

稀溶液中，同系物的烃链增加一个CH<sub>2</sub>，表面活性增加3-5倍

# 表面活性剂的分类

用途：起泡剂、润湿剂、洗涤剂、增溶剂、乳化剂

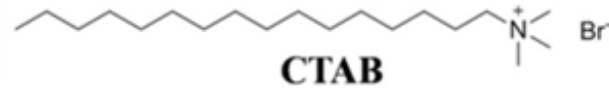


表面活性剂

阴离子型

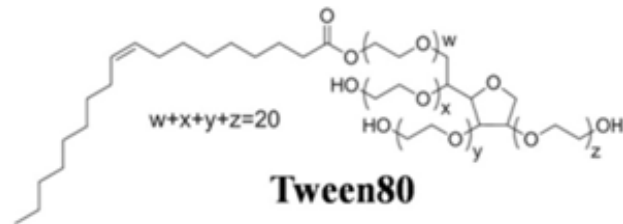
$R-COONa$  ,  $R-SO_3Na$  ,  $R-O-SO_3Na$  ,  $(RO)_3-PONa$

阳离子型



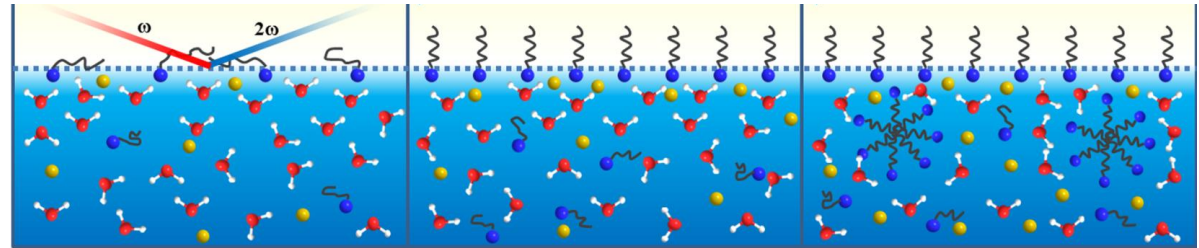
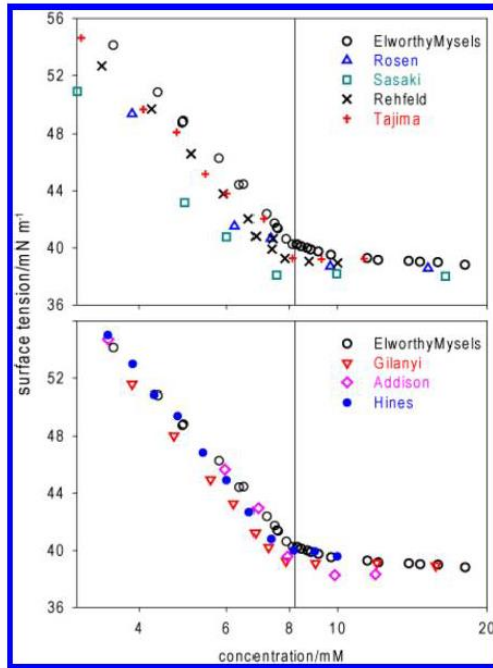
两性离子型

非离子型



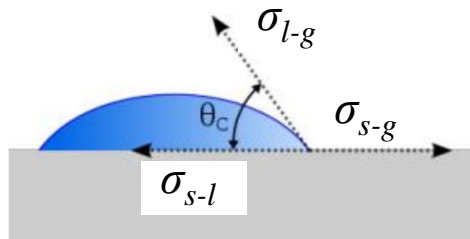
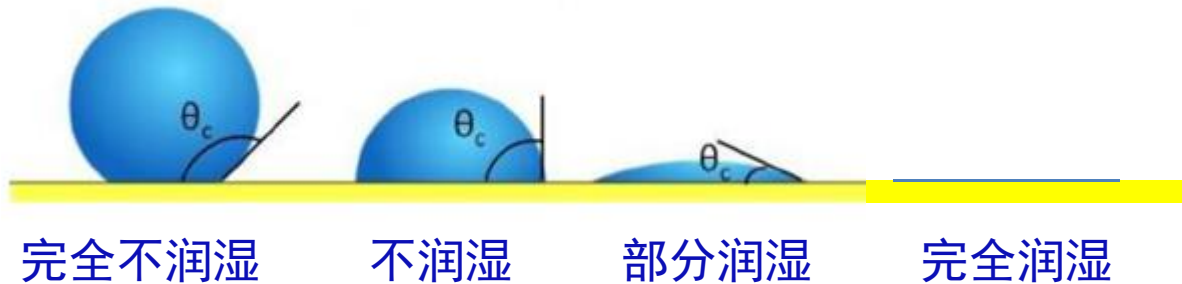
# 表面活性剂的界面行为

## 界面吸附 与 胶团/束形成



临界胶束浓度(CMC): 表面活性剂在溶液中形成胶束的最低浓度

# 润湿作用



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

$$\cos\theta = (\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}) / \sigma_{l-g}$$

亲水性表面：石英、硫酸盐

憎/疏水性表面：石蜡、植物叶片、石墨、聚四氟乙烯

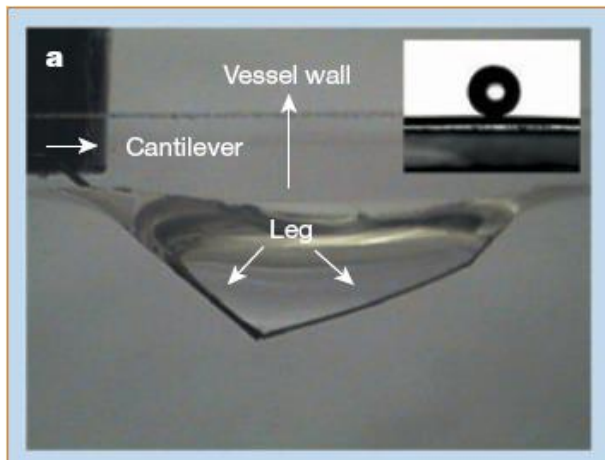
亲水-疏水调控

Enhancement of Interfacial Thermal Transport between Metal and Organic Semiconductor Using Self-Assembled Monolayers with Different Terminal Groups

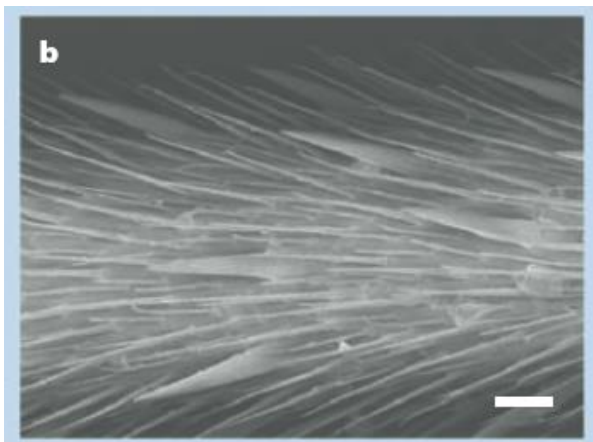
Hongzhao Fan, Man Wang, Dan Han, Jingzhi Zhang, Jingchao Zhang, and Xinyu Wang\*



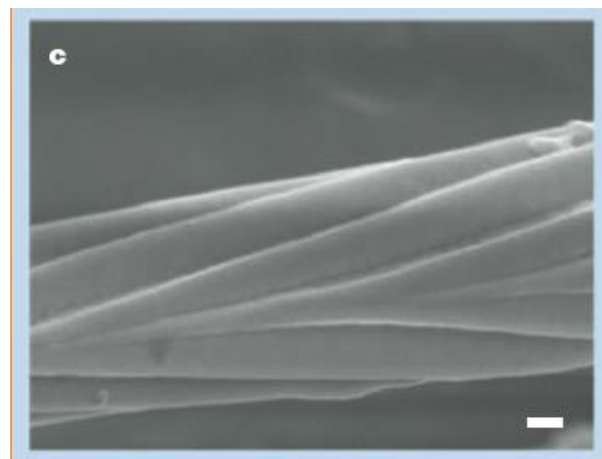
# Water-repellent legs of water striders



300倍



20微米

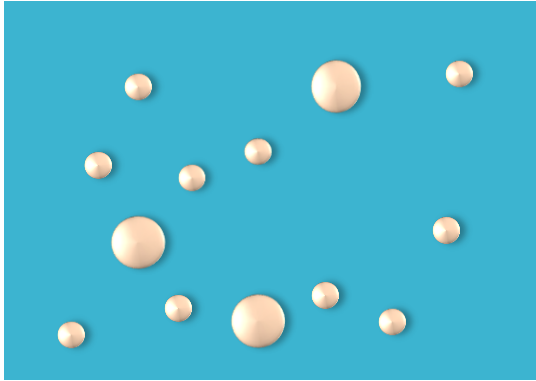


200纳米

of the legs is described by  $\cos\theta_1 = f_1\cos\theta_w - f_2$ , where  $f_1$  is the area fraction of microsetae with nanogrooves,  $f_2$  is the area fraction of air on the leg surface and  $\theta_w$  is the contact angle of the secreted wax. Using measured values of  $\theta_1$  and  $\theta_w$ , we deduce from the equation that the air fraction between the leg and the water surface corresponds to  $f_2 = 96.86\%$ .



# 乳化作用



乳液：emulsion

两种互不相溶的液体

粒径：100nm以上

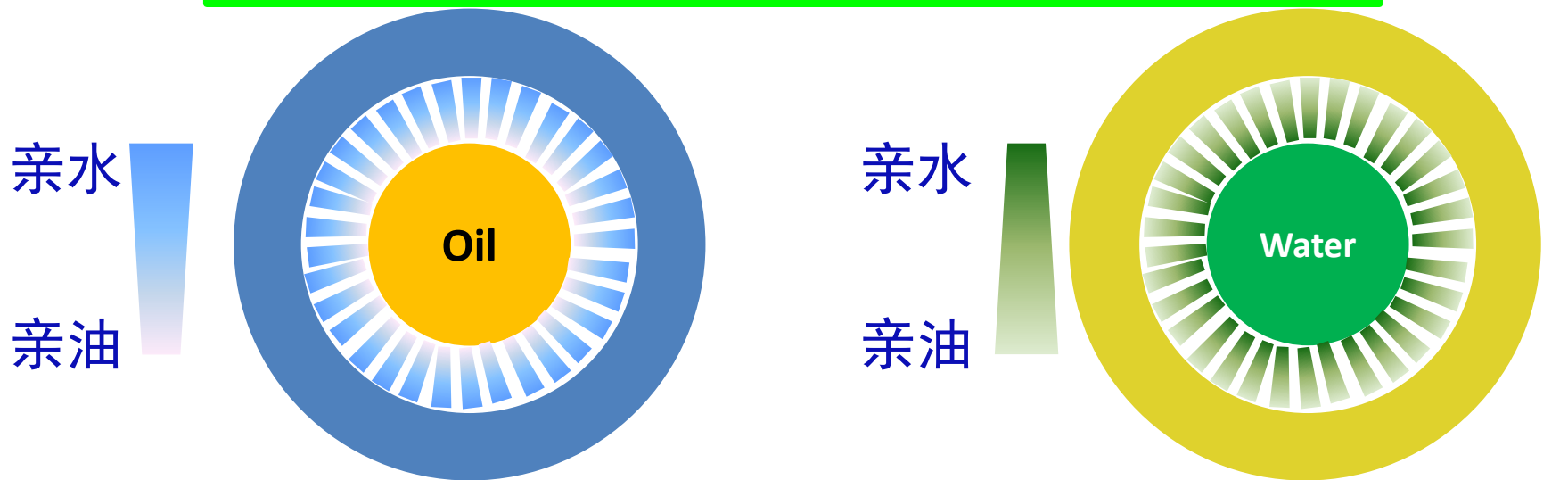
溶液、胶束、微乳液、乳液、乳浊液

乳液实例：牛奶、豆浆、化妆品、原油、农药、喷剂

乳化剂的作用：增加乳液稳定性

- 1：降低界面张力
- 2：形成物理屏障
- 3：增加表面电荷
- 4：得到适当的表面黏度

# 乳液的形成与破坏



水包油, O/W (Oil in water)

油包水, W/O (Water in oil)

乳化：原油开采、燃油掺水、洗涤剂的作用

破乳：原油除水、油田污水处理

置换、破坏物理屏障；破坏表面电荷；加热

# 增溶、起泡作用

**增溶作用：**通过形成小尺寸的液滴增加物质的溶解度

**起泡作用：**稳定泡沫的作用

- 1：流态砂
- 2：洗涤剂
- 3：泡沫灭火器
- 4：矿物浮选

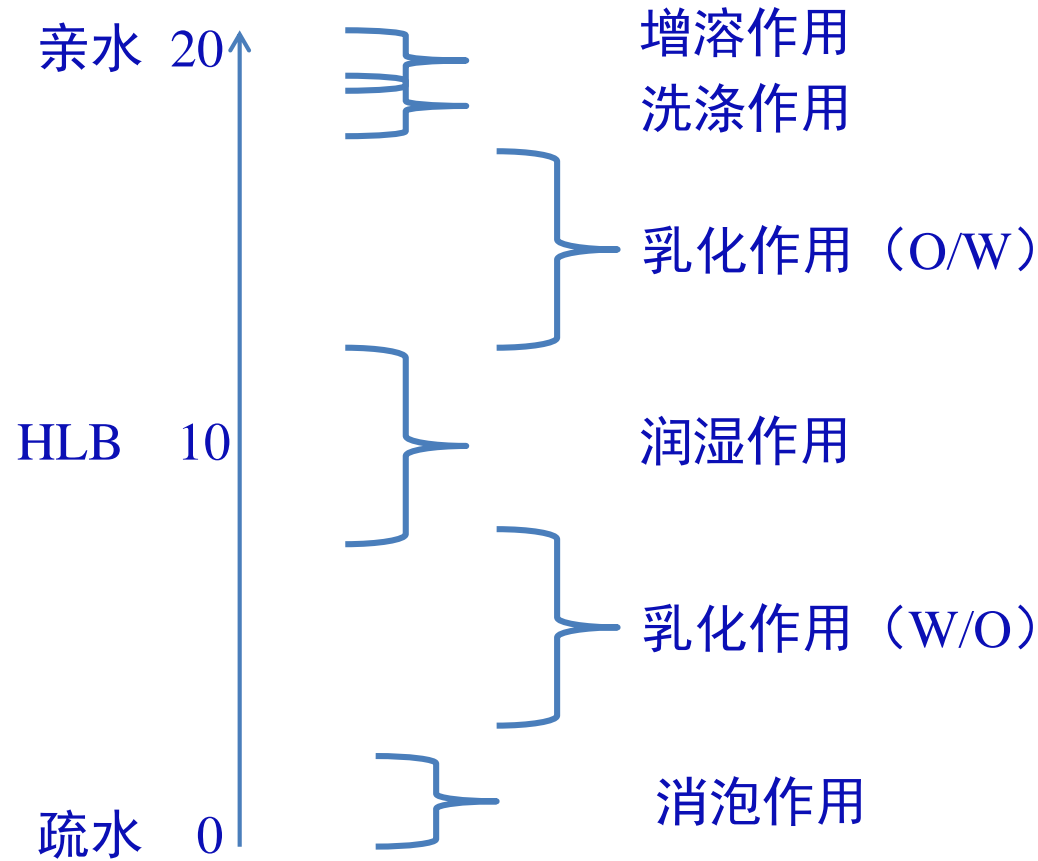
- 1：降低表面张力
- 2：形成物理屏障
- 3：增加表面电荷
- 4：得到适当的黏度

**消泡方法**

- 1：搅拌，改变温度、压力
- 2：使用酒精、乙醚溶解起泡剂
- 3：使用低溶解度短链表面活性剂置换起泡剂
- 4：混合使用起泡剂

# 表面活性剂的HLB值

HLB (hydrophile lipophile balance) =  $40 \times (\text{亲水基质量} / \text{活性剂质量})$

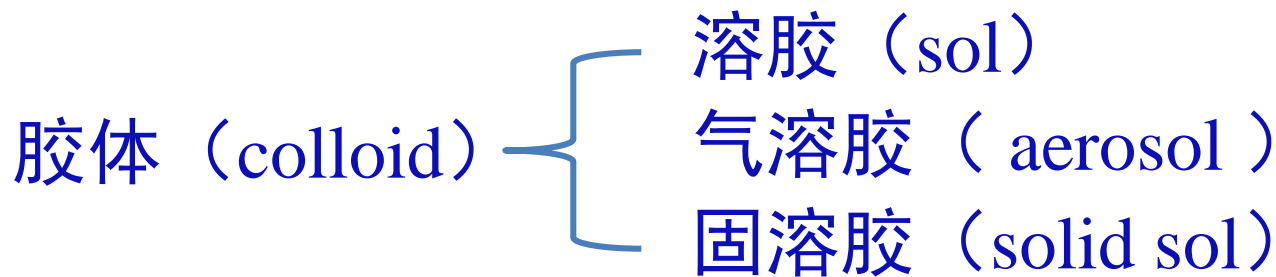


## 8.4

# 溶胶的稳定性和聚沉

# 溶胶

溶胶：直径1-100 nm的分散相在液体中组成的多相体系



溶液、胶束、微乳液、乳液、乳浊液

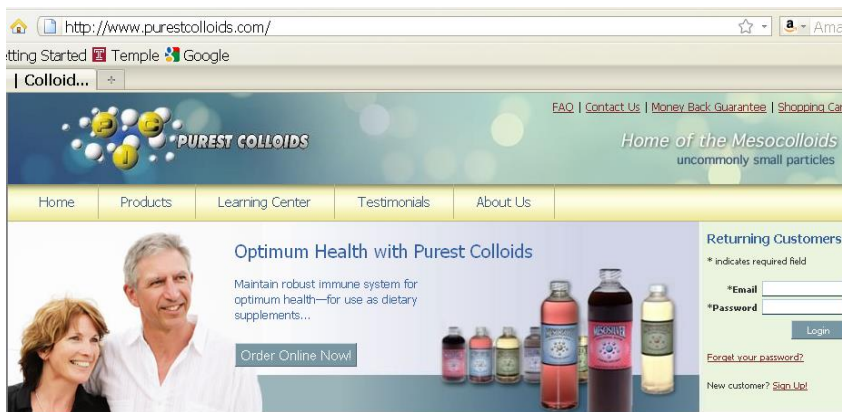
1 nm

100 nm

1000 nm

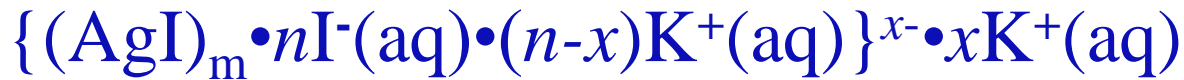
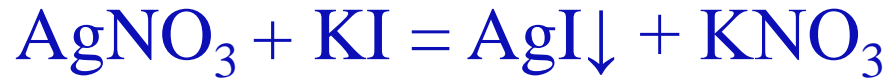
溶胶实例：

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AgI}$ ,



、量子点

# 溶胶的稳定性



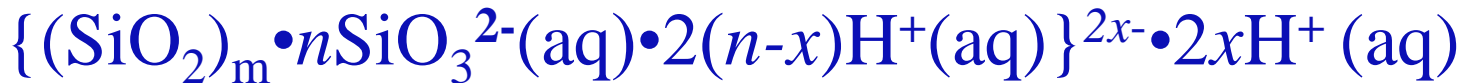
胶核

胶粒

胶团

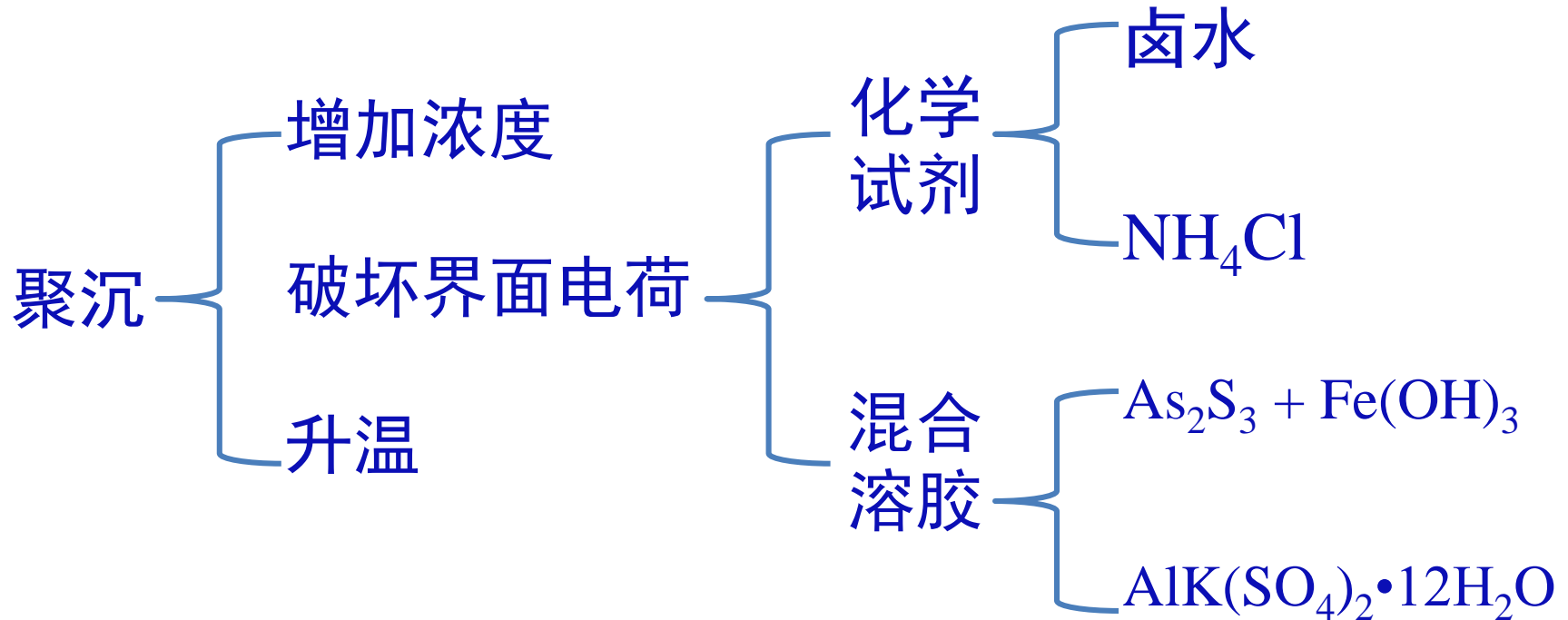
吸附层

扩散层



# 溶胶的聚沉

聚沉的目的：产物分离、水净化处理等





# 思考题

## 第八章 (P249)

1

# 回顾

- 8.1 表面吉布斯函数与表面张力
- 8.2 吸附作用
- 8.3 表面活性剂
- 8.4 溶胶的稳定性和聚沉