



第二章

溶液表面



2.1 溶液的表面张力与表面活性

1) 溶液的表面张力

对纯液体而言，因为只有一种分子，所以只要温度和压力一定，其表面张力也就一定。

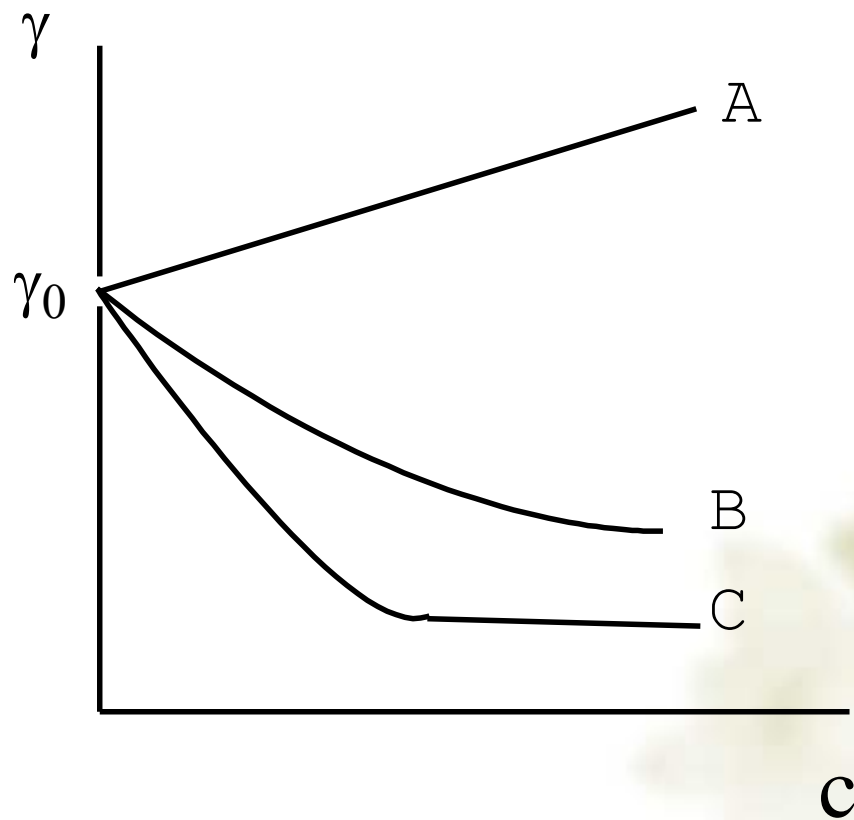
溶液则不然，溶液中有多种分子，而各种分子之间的力场强弱不同，若是力场较弱的分子富集于表面，**表面张力**必然降低。

即：

此体系的表面积并没改变，其自由能仍会因表面成分的改变而下降（或上升）。因而对溶液而言，表面张力还受所加溶质和浓度的影响

最重要的溶液是水溶液

水溶液的表面张力曲线可分为三类：



第一类（曲线A）：

表面张力随溶质浓度增加而缓慢升高，
且近于直线

属于这一类型的物质有：

多数无机盐： NaCl ， Na_2SO_4 ， NH_4Cl ，
 KNO_3 等

多羟基有机物：甘油，蔗糖，甘露醇等

第二类（曲线B）：

表面张力随溶质浓度增加而下降，通常开始降低得快一些，后来慢一些

一般低分子量的极性有机物（ $<C_8$ ），如：醇、醛、酸、脂、胺及其衍生物属于B类

此类曲线的特点是：表面张力对浓度的一级微商和二级微商皆为负值

第三类（曲线C）：

表面张力在浓度低时急剧下降，至一定浓度时（后），表面张力几乎不再变化，达到最低点的浓度一般在1%以下

属于这一类的物质即表面活性剂

对于A类曲线，无机盐对水溶液表面张力的贡献可看作是阴、阳离子贡献的加和。盐类本身表面张力越大，则使水溶液的表面张力升高越多。

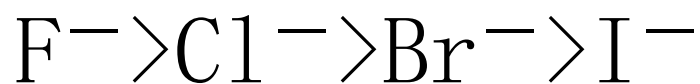
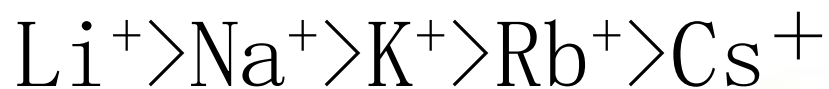
1000°C时各种熔盐的 γ

mNm ⁻¹	F	Cl	Br	I
Li	237	110	—	—
Na	200	100	89	70
K	132	81	70	58
Rb	107	74	69	56
Cs	83	65	60	53

吸引力大 → 表面张力大

一价离子对水溶液表面张力的影响大小与Hofmeister序列相符

Hofmeister序列:



2) 表面活性性与Traube规则

若是一种物质（甲）能显著降低另一种物质（乙）的表面张力，就称甲对乙有表面活性。

通常所说的表面活性均是指对水而言的。

如B、C类物质即是表面活性物质。

A类物质则称为表面非活性物质。

表面活性 (surface activity) :

溶质使溶剂降低表面张力的性质，可以用 $-\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$ 来描述。

此值 > 0 的溶质具有表面活性，称之为表面活性物质，数值越大表面活性越强。

反之则为表面非活性物质。

在常温下，同系物分子量越大，降低水表面张力能力越强，即表面活性越大（高）。

例：虽然同系列脂肪酸（纯） γ 接近，但溶于水后降低水表面张力的能力不同，与酸的CH链长成正比。

Traube规则:

对于同系物, 每增加一个 CH_2 ,

$-\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$ 增大大约三倍。

$$\left[-\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}\right]_n \approx 3 \left[-\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}\right]_{n-1}$$

$\frac{\gamma_0 - \gamma}{c}$ 乙酸: 250; 丙酸: 730;
丁酸: 2150; 异戊酸: 6000

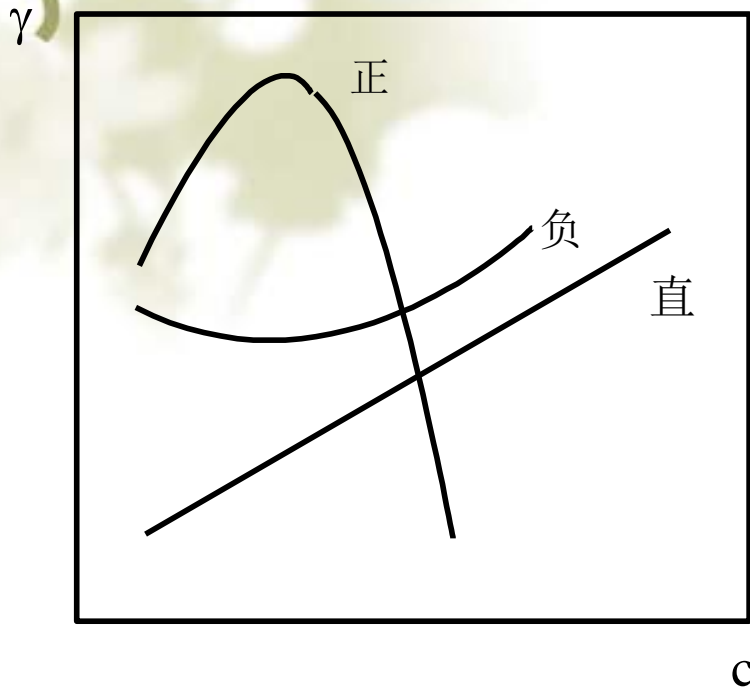
3) 表面张力等温线

描述一定温度下溶液表面张力随浓度变化关系亦称为表面张力曲线。

二元混合溶液的表面张力等温线可用下列公式表示：

$$\gamma = \gamma_1^0 x_1 + \gamma_2^0 x_2 + Kx_2 + K' x_2'$$

理想情况时： $\gamma = \gamma_1^0 + (\gamma_2^0 - \gamma_1^0)x_2$



大多数二元混合溶液的 γ 都不服从此式。体现正、负偏差（特别为负）

直线型（理想混合）



负偏差（二组分 γ 有显著偏差） $\text{EtOH-C}_6\text{H}_6$

正偏差（二组分有强烈相互作用） $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

一般溶液的表面张力等温线可用下列公式表示：

$$\gamma = \gamma^0 + KC$$

描述第一类表面张力曲线，与B、C类极稀部分

$$\gamma = \gamma^0 \left[1 - b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right) \right]$$

描述第二类和第三类（cmc以前）
（Szyszkowski公式）

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

当 $c \square a$ 时,

$$\Rightarrow \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} = b \cdot \frac{c}{a} \Rightarrow \gamma = \gamma^0 + \left(-\frac{b}{a} \gamma_0 \right) c = \gamma^0 + Kc$$

\Downarrow

$$\frac{\gamma_0 - \gamma}{c} = \frac{b}{a} \cdot \gamma_0 \quad b \text{ 不变, } a \text{ 变化}$$

此即为Traube规则

2.2 溶液表面吸附

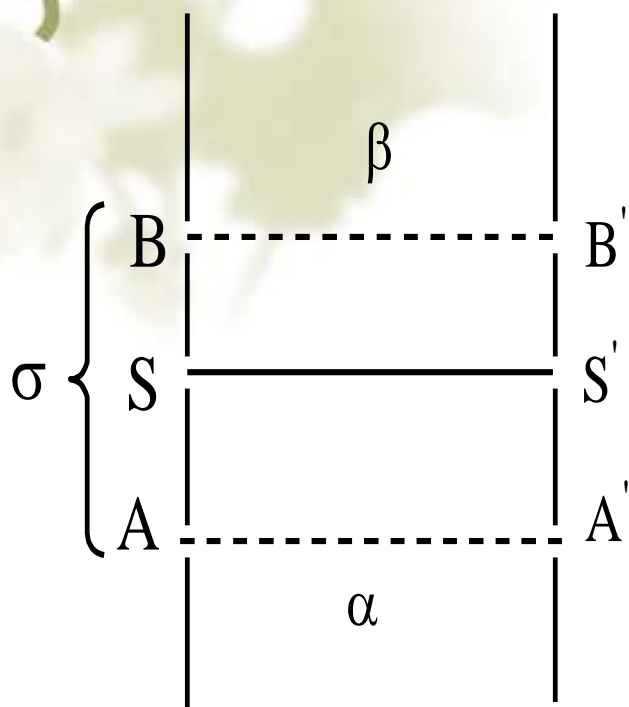
一瓶溶液中，其表面上一层溶液的浓度与内部总是不同的，通常把物质在界面上富集的现象叫做**吸附**（adsorption）

1876年Gibbs用热力学方法导出了表面张力，溶液内部浓度和表面浓度三者的关系式——Gibbs公式。

(一) 表面过剩 (surface excess)

实验证明:

当两种不完全混溶的两相在接触时, 交界处并非有一界线分明的几何面将两相分开, 而是存在一界线不很清楚的薄薄一层。此层只有几个分子厚, 其成分和性质皆不均匀, 与两体相的性质也不同——
表面相 σ



AA'与BB'之间 σ 相内的组成及性质皆连续变化在 σ 相内划一个SS', 设在此面上(下)大块相的浓度皆是一致的, 以 V^α , V^β 代表 α , β 两相, 则

$$\begin{aligned}
 \text{体系内 } i \text{ 组分的总摩尔数 } n'_i &= c_i^\alpha \cdot v_1^\alpha + c_i^\beta \cdot v_i^\beta \\
 &= n_i'^\alpha + n_i'^\beta
 \end{aligned}$$

实际体系中的摩尔数 n_i

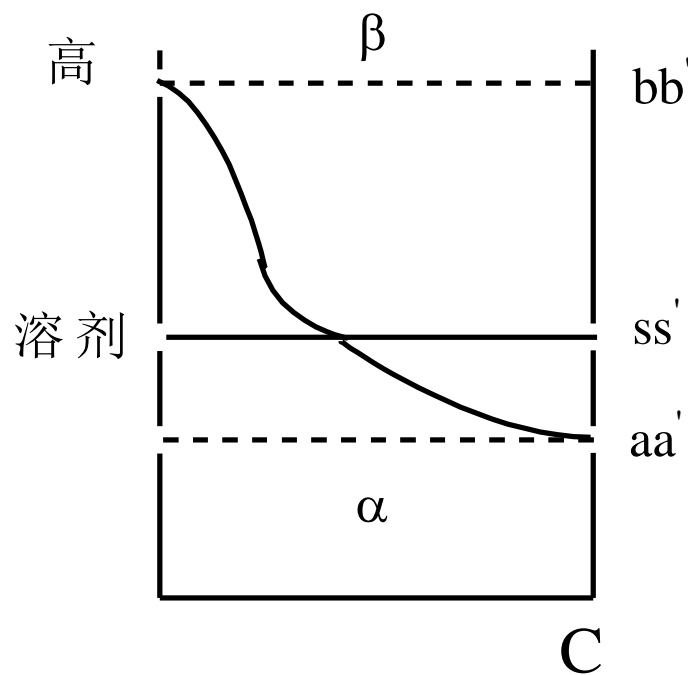
$$\text{差值 } n_i^\sigma = n_i - n_i' = n_i - (n_i'^\alpha + n_i'^\beta)$$

此差值称为表面过剩，单位面积的表面过剩则为 $\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$ （定义），称为i组分的吸附量或表面浓度。

显然，SS'位置的改变， n_i^σ 及 Γ_i 也随之变动
因此若不将SS'位置确定， Γ_i 就无任何意义

(二) Gibbs方法划定界面的原则

Gibbs用了一个很巧妙的方法规定了SS'面位置

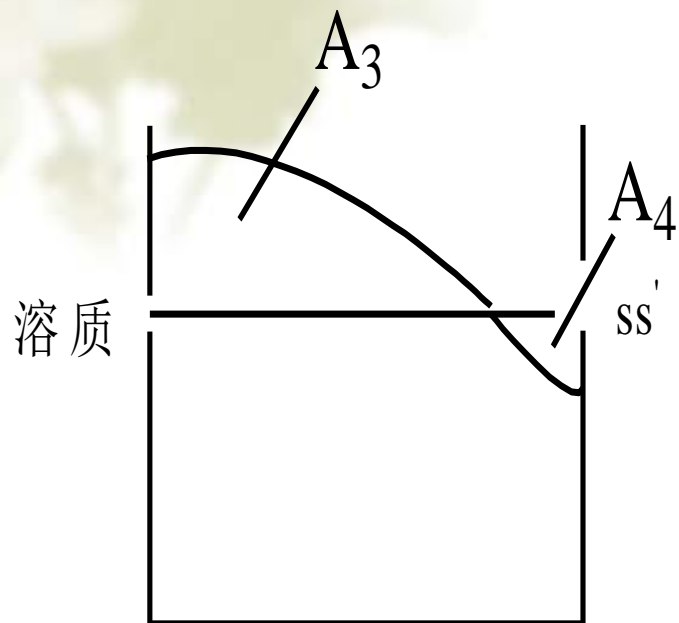


无论体系有多少组分，总可以确定一个SS'面位置，而且只有一个位置，使得体系中某一组分（通常为溶剂）的过剩为0。实际上 β 相多了阴影部分， α 相少了阴影部分，但二者抵消。

加和结果： $c_i^\alpha v_i^\alpha + c_i^\beta v_i^\beta = n_i$

故 $\Gamma_1 = 0$

此时溶剂的表面过剩为零
(Gibbs界面划分)



同时：溶质的 Γ 确定

$$\Gamma_2^{1)} = A_3 - A_4$$

	1	
	1	
	1	
溶剂	1	
A	2	A'
	4	
	6	
B	8	B'
	10	
	10	
	10	
	10	

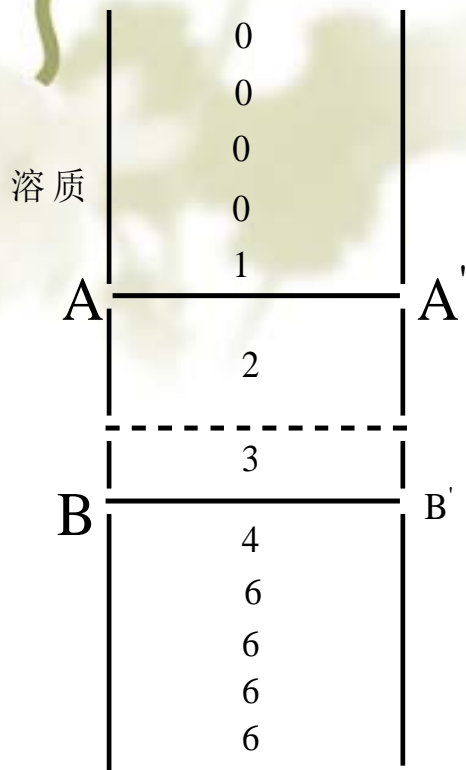
例 A—A: $n_i^\sigma = 64 - [(1 \times 5) + (10 \times 7)] = -11$

B—B: $n_i^\sigma = 64 - [(1 \times 7) + (10 \times 5)] = 9$

若使 $n_i^\sigma = 0$

$$64 - [12 - x + 10x] = 0$$

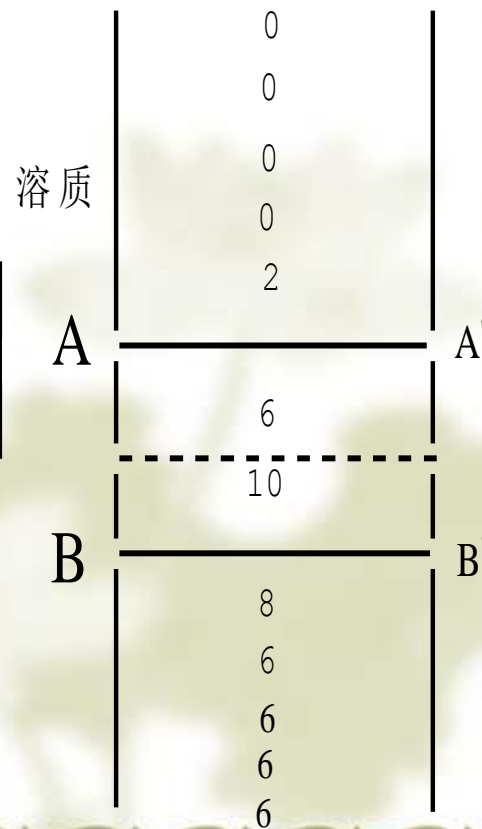
$$x = 5\frac{7}{9}$$



$$\Gamma_2^{(1)} = 34 - \left(0 \times \left(12 - 5 \frac{7}{9} \right) + 6 \times 5 \frac{7}{9} \right) = -0.6 < 0$$

实际对于有表面活性的物质：

$$\begin{aligned} \Gamma_2^{(1)} &= 50 - \left[0 \times \left(12 - 5 \frac{7}{9} \right) + 6 \times 5 \frac{7}{9} \right] \\ &= 50 - 30 - \frac{42}{9} = 15.4 > 0 \end{aligned}$$



使用 $\Gamma_2^{1)}$ 时需注意三点：

Γ 具有表面浓度与内部浓度之差的含义，即对于等量的溶剂摩尔数在表面区含有溶质摩尔数和在内部含溶质摩尔数之差。

Γ 单位与一般浓度不同，是单位面积上的摩尔数 (mol/cm^2)

Γ 值可正，可负，表明正吸附（表面相富集），或相反。也可为零。

同理可得其它热力学量：

$$U^\sigma = U - (U^\alpha + U^\beta) \quad F^\sigma = F - (F^\alpha + F^\beta)$$

$$S^\sigma = S - (S^\alpha + S^\beta) \quad G^\sigma = G - (G^\alpha + G^\beta)$$

2.3 Gibbs公式导出

一般的有： $du^\sigma = TdS^\sigma - PdV^\sigma + \gamma dA + \sum u_i dn_i^\sigma$

恒T、P积分： $u^\sigma = TS^\sigma - PV^\sigma + \gamma A + \sum u_i n_i^\sigma$

全微分： $du^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT - PdV^\sigma - V^\sigma dP + \gamma dA + Ad\gamma$
 $+ \sum u_i n_i^\sigma + \sum n_i^\sigma du_i$

比较得： $S^\sigma dT - V^\sigma dP + Ad\gamma + \sum n_i^\sigma du_i = 0$

恒T、P时： $Ad\gamma + \sum n_i^\sigma du_i = 0$

则 $-d\gamma = \sum \frac{n_i^\sigma}{a} du_i = \sum \Gamma_i du_i$

对于二组分体系： $-d\gamma = \Gamma_1 du_1 + \Gamma_2 du_2$

根据Gibbs界面划分法 $\Gamma_1 = 0$

故 $-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} du_2$ 又 $du_i = RT d \ln a_i$ (a_i 活度)

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_i} = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\gamma}{d \lg a_2} \quad \text{Gibbs公式}$$

若溶液很稀， c 代替 $a \Rightarrow \Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc_2} \right)_T$

Gibbs公式表明：

若 $\frac{d\gamma}{dc}$ 为负（具有表面活性），溶质在表面层浓度必大于其内部的浓度

⇒ 溶质在表面发生正吸附

Guggenheim方法: $\Gamma_2^* = \frac{1}{A} \left[n_2^S - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) n_1^S \right]$

恒T、P下: $x_1 du_1 = -x_2 du_2 \Rightarrow du_1 = -\frac{x_2}{x_1} du_2$

代入 $-d\gamma = \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \right] du_2 = \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \right] RT d \ln a_2$

与Gibbs公式比较 $\Gamma_2^{(1)} = \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \right]$

$\Gamma_2^{(1)}$: 单位面积表面相中所含有的溶质量 Γ_2 与单位面积表面相中所含有溶剂在溶液内部所拥有的溶质量 $\Gamma_1 \left(\frac{x_2}{x_1} \right)$ 之差

实际上是体相与表面相的概念差

当体系的表面张力能直接地测定时（如液—液，气—液界面体系）则应用Gibbs方程便能确定在界面上吸附量（或表面浓度）。在另外一些体系，表面浓度可直接测定，但表面张力不能（或难以）测定（固—液，气—液体系）则Gibbs方程能用来计算表面张力之下降 $\Delta \gamma$ （即铺展压力 π ）

Gibbs公式的验证:

本世纪30年代, **Mcbain**和他的学生精心设计了“**刮皮实验**”, 刀片以11m/s刮下0.1mm厚度的薄层液体, 求算吸附量 Γ_2

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

面积: $A \cdot \text{cm}^2$

$$w_0 + w_0 C = w \Rightarrow w_0 = \frac{w}{1+C}$$

c_0 : 溶液体相浓度 (重量)

c : 刮下溶液浓度

w : 刮下溶液重量

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{A} w_0 (c - c_0)$$

w_0 : 刮下溶剂重量

实验结果与应用Gibbs吸附公式自表面张力曲线计算值相等（考虑到实验难度）。

后来又有人用起泡法，乳液法，放射线示踪法直接测定界面区溶质浓度来计算表面浓度过剩量，所得结果与Gibbs公式计算结果相符很好。

2.4 各种吸附量的定义及相互关系

Γ_2^N : 相等总分子数 (表面相—体相)

Γ_2^V : 相等体积 (表面相—体相)

Γ_2^M : 相等质量 (表面相—体相)

关键：

一个是相同条件（或可比条件）的界定

一个是表面相—体相 \Rightarrow 差值

另外：当组分*i*的浓度极稀时，它的各种
吸附量并无差别

2.5 Gibbs公式的应用

1) 溶液吸附的计算

γ 对 $\ln a_2$ (或 $\ln c_2$) 作图, 自图中求得

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \Rightarrow \Gamma_2^{(1)}$$

又: $a_0 = \frac{1}{N\Gamma_0}$ 由 $\Gamma_2^{(1)}$ 可得每个分子所占的截面积 a_0 (用一把尺子来量分子)

此处应该指出的是： $\Gamma_2^{(1)}$ 是一个过剩量，即使等于0（无吸附），表面上仍是有溶质分子的。故在此计算表面上的溶质分子数时应以吸附的（即 $\Gamma_2^{(1)}$ ）加上原有的。设1ml的溶液中有溶质分子n个，则1cm²上原有的溶质分子数为 $n^{2/3}$ 个

自可溶物吸附膜得出的分子截面积总比不溶物表面膜得到的结果要大。自热力学观点看这是自然的结果，因为即使达到饱和吸附，吸附膜中的溶剂分子也不可能完全被挤走。

2) 吸附等温线，吸附量—浓度关系 (同温度下)

Szyszkowski 公式 $\gamma = \gamma^0 \left[1 - b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right) \right]$

$$\Rightarrow \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} = \frac{\gamma^0 b}{a + c} \cdot C$$

代入Gibbs公式

$$\Rightarrow \Gamma_2^{(1)} = \frac{\gamma^0 b}{RT} \cdot \frac{c}{a + c} = \frac{\gamma^0 b}{RT} \cdot \frac{c/a}{1 + c/a}$$

当c很小时 $c \ll a$ $\Gamma_2^{(1)} = \frac{\gamma^0 b}{RT} \cdot \frac{c}{a}$

当c很大时 $c \gg a$ $\Gamma_2^{(1)} = \frac{\gamma^0 b}{RT} = \Gamma_m$

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_m \cdot \frac{Kc}{1 + Kc} \quad 1/a = K$$

Langmuir型等温线

$$\text{令 } \theta = \Gamma / \Gamma_m \quad \theta = Kc / (1 + Kc)$$

分子面积a：吸附分子平均占有表面积

$$a = \frac{1}{N_0 \Gamma}$$

$$A = \frac{1}{\Gamma}$$

(1mol溶质所占面积)

吸附分子极限面积

$$a_m = \frac{1}{N_0 \Gamma_m}$$