

• 师生笔谈 •

doi: 10.3866/pku.DXHX20160154

www.dxhx.pku.edu.cn

附加压力与分散系统的稳定性

刘国杰 黑恩成*

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘要: 较详细地讨论了附加压力与分散系统稳定性间的关系, 指出分散相附加压力的降低是分散系统趋向稳定的根本原因。以乳状液为例, 附加压力降低不仅减少了液滴间相互碰撞的概率, 而且更重要的是, 它与液滴表面形成牢固的保护膜密切相关。只有当液滴的附加压力趋近0时, 分散系统才达到热力学上稳定的状态, 此时乳状液已变成了微乳状液。上述讨论也基本适用于固/液分散系统。

关键词: 附加压力; 分散系统; 比表面熵; 界面内压力; 微乳状液

中图分类号: O64; G64

The Additional Pressure and the Stability of Disperse System

LIU Guo-Jie HEI En-Cheng*

(School of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: We discussed the relationship between the additional pressure and the stability of disperse system in detail. It was found that the reduction of additional pressure of disperse phase makes the disperse system become more stable. Taking the micro-emulsion as an illustration, the reduction of additional pressure lowers the collision probability among liquid droplets, and more importantly, it is closely associated with the formation of a strong protective film on the droplets. The disperse system could reach the thermodynamic stability state only when the additional pressure of the droplet tends to become zero, and the emulsion becomes micro-emulsion. The above discussion could also be applied to the solid/liquid disperse systems.

Key Words: Additional pressure; Disperse system; Specific surface entropy; Interface internal pressure; Micro-emulsion

众所周知, 两相交界时, 在交界处存在界面张力, 这个力不同于两相分子间的作用力, 而是存在于界面处, 其作用的方向与界面相切。当界面弯曲时, 它会对其中一相产生一种附加的压力 Δp , 故称为附加压力, 其作用的方向总是指向呈凸面的那个相。

正是由于附加压力的存在, 致使弯曲界面存在许多特殊的界面现象。诸如, 改变物质的蒸气压、产生毛细管现象、引起物质的介稳现象等。本文将要指出, 它还与分散系统的稳定性密切相关, 是决定乳状液和溶胶稳定性的重要因素。

*通讯作者, Email: heiec@ecust.edu.cn

基金资助: 华东理工大学网络教育教改项目(WJY2014006); 国家精品资源共享课建设项目(YJ0125206)

1 附加压力与化学势

假定有一个半径为 r 的球状物质，分散在某介质中，则该物质所承受的附加压力应为：

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

式中 σ 为界面张力。热力学指出，当物质承受压力时，它的化学势 μ 便会增大，其间的关系可由下式表示：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \quad (2)$$

式中 V_m 为物质的摩尔体积，是一个正值。

由热力学原理得知，化学势是物质传递的推动力，故分散相(即球状物质)在承受附加压力后，其传递能力便会随之增大。它们会因此而冲破介质的包围，使分散相间的碰撞加剧。换句话说，附加压力越大，分散相间越容易碰撞，从而使聚结容易发生。这种变化的结果与相变化和化学变化一样，是使系统的化学势减小。当达平衡时，化学势变得极小，此时，分散相便与分散介质分层。 r 变得非常大($\rightarrow \infty$)，也即附加压力随之消失。由此可见，附加压力与分散系统的稳定性密切相关，分散相的附加压力越大，分散系统的稳定性越差。

2 分散相的附加压力与界面内压力

当分散系统中加入表面活性剂时，分散相的附加压力不仅正比于界面张力，而且还与分散相表面上形成的吸附膜或保护膜致密和牢固程度密切相关。

按照热力学原理：

$$G = H - TS \quad (3)$$

界面在吸附了表面活性剂后，若将式(3)在保持 T 、 p 和 n_j 不变的条件下，对界面面积 A_s 求偏导，可得界面张力：

$$\sigma = H_{A_s} - TS_{A_s} \quad (4)$$

式中 $H_{A_s} = (\partial H / \partial A_s)_{T,p,n_j}$ 和 $S_{A_s} = (\partial S / \partial A_s)_{T,p,n_j}$ 分别为比表面焓和比表面熵。式(4)可进一步写成：

$$\begin{aligned} \sigma &\approx U_{A_s} - TS_{A_s} = U_{A_s} \left(1 - T \frac{S_{A_s}}{U_{A_s}} \right) = \frac{\partial U}{\partial A_s} \left(1 - T \frac{S_{A_s}}{U_{A_s}} \right) \\ &= \frac{\partial U^{(\sigma)}}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial A_s} \left(\frac{U_{A_s} - TS_{A_s}}{U_{A_s}} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $U_{A_s} = (\partial U / \partial A_s)_{T,p,n_j}$ 是比表面热力学能， V 是分散相的体积。推导中省略了下标，并将 ∂U 改写成 $\partial U^{(\sigma)}$ 。这是因为分散相在吸附了表面活性剂后，它的热力学能的改变 ∂U 即为界面热力学能的改变 $\partial U^{(\sigma)}$ 。

由于球状液体的 $\partial V / \partial A_s = r/2$ ，所以式(5)也可表示为：

$$\Delta p = 2\sigma/r = p_i^{(\sigma)} / \beta \quad (6)$$

式中 $p_i^{(\sigma)} = \partial U^{(\sigma)} / \partial V$ 为分散相的界面内压力。 $\beta = U_{A_s} / (U_{A_s} - TS_{A_s}) > 1$ ，这是因为界面张力 σ 总大于0，即 $\sigma \approx U_{A_s} - TS_{A_s} > 0$ ，且它随温度升高而减小，故 $S_{A_s} = -(\partial \sigma / \partial T) > 0$ ，所以， $U_{A_s} > TS_{A_s} > 0$ ， β 是一个大于1的比例系数。由此可见，界面内压力正比于附加压力。随着分散相附加压力的降低，它的界面内压力会随之减少。

由热力学原理可知，内压力是物质分子间力大小的热力学量度。分子间吸引力越大，内压力越

大；排斥力越大，则内压力越小^[1]。当分散相的界面被表面活性剂占据时，界面内压力实际上即为表面活性剂分子间作用力大小的热力学量度。故界面内压力的减小，意味着表面活性剂分子间的排斥力增大，显然，这只有在界面对表面活性剂吸附较强，以至界面上表面活性剂分子密集时才有可能出现，且 $p_i^{(\sigma)}$ 越小，表面活性剂分子越致密。此时，界面上便形成了牢固的吸附膜或保护膜。由此可见，无论是界面张力降低还是保护膜的形，都与分散相的附加压力密切相关。附加压力的降低，不仅使分散相粒子减少了相互碰撞的概率，更重要的是会在分散相的表面形成一层致密的吸附膜或保护膜，这层吸附膜越牢固，分散系统便越稳定。这说明附加压力的降低是分散系统趋向稳定的根本原因。后面，还将说明，仅当附加压力趋近0时，分散系统才变成热力学上稳定的系统。

3 比例系数 β 的作用

式(6)也可写成：

$$\beta = \frac{p_i^{(\sigma)}}{\Delta p} > 1 \quad (7)$$

这表明， β 值越大，分散相在吸附了表面活性剂后，改变同样的 $p_i^{(\sigma)}$ 值，其附加压力 Δp 降低得就越多；因此，分散系统便越稳定。这个结论是很有实用价值的。鉴于

$$\beta = \frac{U_{A_s}}{U_{A_s} - TS_{A_s}} = \frac{1}{1 - T(S_{A_s}/U_{A_s})} \quad (8)$$

故增大 S_{A_s}/U_{A_s} 值，会使 β 值增大。因此，吸附较强，并能有效地增大比表面熵的表面活性剂便有较大的 β 值。这就要求表面活性剂分子不仅能牢固地被界面吸附，而且在界面上拥有较多的构型数，从而获得额外的比表面构型熵。

通常，下列两种办法是最为人熟知的：一是使用混合的表面活性剂^[2]。它们会在界面上出现各种排列方式，产生许多混合构型数，从而增大比表面熵。例如，油分散在水中的乳状液，若用水溶性的十六烷基磺酸钠与等量油溶性的异辛甾烯醇作为混合乳化剂，便会增大比表面熵，并形成牢固的界面吸附膜，图1只是它们在界面上的一种排列方式或构型。

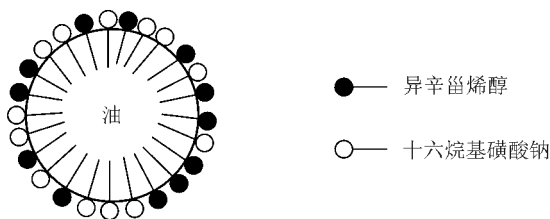


图1 混合乳化剂吸附膜示意图

二是利用聚合物来保护分散相^[3]。聚合物在固体表面的吸附同样能形成许多不同的构型，从而增大比表面熵。图2是聚合物分子吸附在固体表面所形成的若干构象。聚合物的链越长，可能产生的构型数就越多。应该指出，聚合物不仅适用于溶胶的保护，而且也用于乳状液的形成。

4 微乳状液的形成

加入表面活性剂(也称乳化剂)后，虽然能够增加乳状液的稳定性，但这只是相对的。本质上，只要附加压力尚存在，久置后它依然会逐渐聚结，乃至破乳。所以，乳状液是一个热力学不稳定系统。

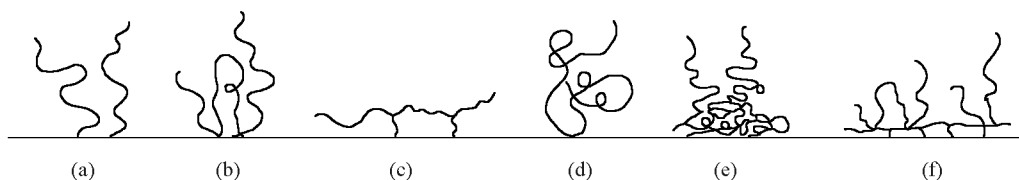


图2 被吸附聚合物分子的构象

(a) 单点接触; (b) 圈吸附; (c) 平面多点接触; (d) 无规线圈; (e) 均一链段分布; (f) 多层吸附

那么, 怎样才能使乳状液成为热力学稳定的系统呢? 实验表明^[4,5], 可在加入较大量表面活性剂的同时, 逐滴加入助表面活性剂, 通常是C₄-C₈的醇类, 当达到一定浓度后, 就会得到透明的液体, 此时, 变成了液滴大小一般在8-80 nm之间的微乳状液, 这才是热力学稳定的分散系统。该过程是可用热力学描述的。

首先, 在加入助表面活性剂后, 乳状液为什么会分裂成微乳状液呢? 这可能是因为C₄-C₈的醇类亲水性很好, 同时又具有很强的缔合能力, 它能在界面上与表面活性剂分子结合, 形成 β 值很大和表面活性很强的物质, 从而使界面张力或附加压力降得很低。液滴的界面张力如同界面上存在一层绷紧的薄膜, 它不仅使界面积尽可能收缩, 而且使液滴尽可能聚集在一起。当液滴的界面张力降到很低时, 它便减弱乃至失去了这种作用。于是, 液滴开始逐渐分裂, 以致最终自发地变成微乳状液。

按照热力学, 由界面相的热力学基本方程^[6]

$$dU^{(\sigma)} = T^{(\sigma)}dS^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}dV^{(\sigma)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\sigma)}dn_i^{(\sigma)} + \sigma dA_s \quad (9)$$

在强度性质 $T^{(\sigma)}$ 、 $p^{(\sigma)}$ 、 $\mu_i^{(\sigma)}$ 和 σ 保持不变的条件下积分, 可得:

$$U^{(\sigma)} = T^{(\sigma)}S^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}V^{(\sigma)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\sigma)}n_i^{(\sigma)} + \sigma A_s \quad (10)$$

或者

$$G^{(\sigma)} = \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\sigma)}n_i^{(\sigma)} + \sigma A_s \quad (11)$$

式(11)表明, 界面相Gibbs自由能 $G^{(\sigma)}$ 由两部分组成: 其中 $\sum_{i=1}^K \mu_i^{(\sigma)}n_i^{(\sigma)}$ 是由构成界面相物质所致, 它服从组分偏摩尔量的集合公式; 另一部分 σA_s 是界面张力与界面面积的乘积, 也即常称的界面Gibbs自由能, 并用 G^s 表示。因此有:

$$G^s = G^{(\sigma)} - \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\sigma)}n_i^{(\sigma)} = \sigma A_s \quad (12)$$

将式(12)微分, 可得:

$$dG^s = \sigma dA_s + A_s d\sigma \quad (13)$$

式(13)表明, 在乳状液转变成微乳状液的过程中, 系统的界面Gibbs自由能改变取决于两个因素: 一是乳状液的分裂, 它使界面积增大, 从而使 G^s 增大; 另一因素是由新增的界面不断地吸附表面活性剂和助表面活性剂所致, 它要使界面张力减小, 从而导致 G^s 减小。这两个因素是相互制约的。

由于乳状液转变成微乳状液的过程是在恒温、恒压和没有任何外力干预的情况下自发地进行, 根据Gibbs自由能减少原理, 其变化的方向和限度应遵守 $\Delta G^s \leq 0$, 故将式(13)积分, 可得:

$$\begin{aligned}
 \Delta G^s &= \int_{A_{s,0}, \sigma_0}^{A_{s,e}, \sigma_e} (\sigma dA_s + A_s d\sigma) \\
 &= \int_{A_{s,0}}^{A_{s,e}} \sigma_0 dA_s + \int_{\sigma_0}^{\sigma_e} A_{s,e} d\sigma \\
 &= \sigma_0 (A_{s,e} - A_{s,0}) + A_{s,e} (\sigma_e - \sigma_0) \\
 &= \sigma_e A_{s,e} - \sigma_0 A_{s,0} \leq 0
 \end{aligned} \tag{14}$$

式中 σ_0 和 $A_{s,0}$ 分别为分裂开始时乳状液的界面张力和界面积, σ_e 和 $A_{s,e}$ 分别为微乳状液的界面张力和界面积。式(14)的积分要做如下说明: 由于式(13)是一个全微分, 它的变化只取决于初、终状态, 而与变化途径无关。故可设计一条积分路线: 先在保持 σ_0 不变的条件下, 将 σdA_s 从 $A_{s,0}$ 积分至 $A_{s,e}$; 然后, 再在保持 $A_{s,e}$ 不变的条件下, 将 $A_s d\sigma$ 从 σ_0 积分至 σ_e 。这便如图3所示, 如果乳状液变成微乳状液的实际途径如图3中实线所示, 那么设计的积分路线就像破折线(---)所示, 积分的结果是不会改变的。实际上, 图3中的实线是由无数个虚线所示的阶梯组成, 每一个阶梯的水平线代表分裂, 垂直线代表吸附, 不断地分裂和吸附便导致乳状液最终变成微乳状液。分裂的最终结果如式(14)等号所示, 即:

$$\sigma_e A_{s,e} = \sigma_0 A_{s,0} \tag{15}$$

微乳状液的界面张力为:

$$\sigma_e = \frac{A_{s,0}}{A_{s,e}} \sigma_0 \tag{16}$$

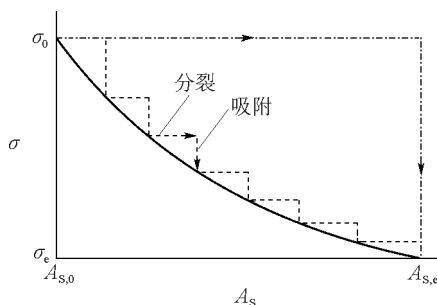


图3 积分路线示意图

已知微乳状液的颗粒半径比乳状液的颗粒半径小得多, 即 $A_{s,e} \gg A_{s,0}$, 故有:

$$\sigma_e \ll \sigma_0 \tag{17}$$

由于乳状液开始分裂时的界面张力 σ_0 已经很小, 故可认为微乳状液的界面张力 σ_e 趋近于0, 或其附加压力

$$\Delta p = \frac{2\sigma_e}{r_e} \rightarrow 0 \tag{18}$$

尽管微乳状液的颗粒半径 r_e 也很小, 但仍是有限值。所以, 微乳状液是一个热力学上的稳定系统。

参 考 文 献

- [1] 刘国杰, 黑恩成. 物理化学导读. 北京: 科学出版社, 2008.
- [2] 郑 忠, 胡纪华. 胶体稳定性. 广州: 广东科技出版社, 1993.
- [3] 佐藤, T.; 鲁赫, R. J. 聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响. 江 龙, 译. 北京: 科学出版社, 1988.
- [4] 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [5] 赵振国. 胶束催化与微乳催化. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 胡 英, 吕瑞东, 刘国杰, 黑恩成. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007.