

● 北京大学物理化学丛书

胶体化学基础

周祖康 顾惕人 马季铭 编著

JIAO TI HUA XUE
JI CHU

北京大学出版社

胶体化学基础

周祖康 顾惕人 马季铭 编著

北京大学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为大学化学系胶体化学课程的教科书,系“北京大学物理化学丛书”之一。全书以胶体化学基础理论知识为主,也适当兼顾到学科的近代发展。编写简明扼要,对基本概念的阐述深入浅出,尤其注重运用图象及模型分析,以避免繁琐的数学推导,便于读者自学。每章后还附有习题及参考资料。

本书可作为物理化学、界面及胶体科学等专业师生的教科书或教学参考书,也可供从事纺织、选矿、医药、日用化学及油田化学工业的有关人员学习参考。

书 名: 胶体化学基础

著作责任者: 周祖康 顾惕人 马季铭

责任编辑: 赵学范

标准号书: ISBN7-301-00461-3/O·84

出版者: 北京大学出版社

地址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电话: 出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排印者: 中国科学院印刷厂

发行者: 北京大学出版社

经销者: 新华书店

850×1168 毫米 32 开本 10.75 印张 250 千字

1996 年 12 月第二版 1996 年 12 月第二次印刷

定 价: 14.00 元

序 言

本书是为大学化学系胶体化学课程编写的教科书。其内容主要是基础理论知识,同样也适合于其他有关专业的师生使用。编写时力求简明扼要,以使全书可在一学期(每周3—4学时)内授完。我们特别强调物理概念,因此,除非有助于弄清理论模型的物理图象,一般不作严密冗长的公式推导。胶体化学是一门进展很快的学科,因而在重点介绍基础知识的同时,也适当兼顾到近代的发展。

本书第一章绪论介绍胶体化学概貌。第二章液体表面和第三章固体表面涉及表面化学的主要内容。第四章和第五章讨论胶体的基本性质,包括扩散、沉降、渗透、流变、光散射、电性质及稳定性等。第六章介绍胶体中应用最广的几种体系,包括乳状液、泡沫和凝胶。(这样的选择可能带有一定的任意性,但目的是希望学生能将学到的基础理论知识初步和实际应用问题联系起来。)各章末附有少量习题,将有助于学生练习和巩固所学到的理论知识。

全书分别由周祖康(第一、四章)、顾惕人(第二、三章)和马季铭(第五、六章)负责编写。

限于我们的水平,书中难免会有一些缺陷甚至错误,如蒙不吝指正,将十分感谢。

1984年11月于北京大学

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 胶体化学的简史与内容	(1)
§ 1.2 分散体系的分类	(4)
§ 1.3 质点的大小与形状	(6)
A. 质点的形状	(6)
B. 质点的平均大小和分散度	(8)
§ 1.4 胶体的制备与纯化	(11)
A. 分散法	(11)
B. 凝聚法	(12)
C. 单分散溶胶	(13)
D. 胶体的纯化	(14)
习题	(16)
参考资料	(16)
第二章 液体的表面	(17)
§ 2.1 液体的表面性质	(17)
A. 表面张力和表面自由能	(17)
B. γ 的由来	(18)
C. 液体的压力与表面曲率的关系——Young-Laplace 公式	(20)
D. 液体的蒸气压力与表面曲率的关系——Kelvin 公式	(22)
E. 表面张力的测定方法	(24)
F. 内聚功、粘附功和液面结构	(29)
G. 界面张力的近代理论	(31)
H. 一种液体在另一种液体上的展开	(34)
§ 2.2 不溶物的单分子膜	(36)
A. 表面压	(37)
B. 表面电势和表面粘度	(39)
C. 其他实验方法	(41)
D. 单分子膜的各种状态	(41)
E. 应用	(46)

§ 2.3 溶液的表面性质	(47)
A. 表面活性和 Traube 规则	(47)
B. 表面过剩和 Gibbs 公式	(49)
C. Gibbs 公式的实验证明	(53)
D. Gibbs 公式的应用	(54)
E. 溶液表面的吸附	(55)
§ 2.4 表面活性剂——缔合胶体溶液	(59)
A. 表面活性剂的特点、化学结构和类型	(59)
B. 表面活性剂溶液的表面性质	(61)
C. 表面活性剂的溶液性质——胶团的形成和临界胶团浓度	(63)
D. 胶团的大小和形状	(66)
E. 胶团形成的理论处理	(70)
F. 增溶作用	(71)
G. 表面活性剂的亲水、亲油性性质和溶度	(75)
H. 影响表面活性剂性能的结构因素	(78)
习题	(80)
参考资料	(82)

第三章 固体的表面 (83)

§ 3.1 概论	(83)
A. 固体表面与液体表面的异同	(83)
B. 固体的表面自由能及其后果	(84)
C. 化学反应、吸收和吸附	(85)
§ 3.2 固体表面对气体的吸附	(85)
A. 实验方法	(86)
B. 物理吸附和化学吸附	(88)
C. 各种吸附曲线	(90)
D. 吸附热力学	(92)
E. Langmuir 单分子层吸附理论	(93)
F. Freundlich 公式	(97)
G. BET 多分子层吸附理论	(99)
H. BET 法测定固体的比表面	(103)
I. 阶梯型多层吸附等温线	(105)
J. 毛细凝结理论和吸附滞后现象	(106)
K. 化学吸附研究的近代发展	(108)

§ 3.3 固体自溶液中的吸附	(113)
A. 溶液吸附等温线的各种形式	(114)
B. 影响吸附速度的因素	(117)
C. 影响吸附平衡的因素	(118)
§ 3.4 液体对固体的润湿作用	(127)
A. 润湿和接触角	(128)
B. 接触角的测定	(130)
C. 固体表面的粗糙度对接触角的影响	(133)
D. 液体蒸气在固面上的吸附对于与 θ 有关的公式之影响	(134)
E. 液体在固面上的展开	(134)
F. 固体表面自由能的近代理论	(136)
G. 润湿剂	(139)
H. 应用	(140)
习题	(147)
参考资料	(148)
第四章 胶体的基本性质 (一)	(150)
§ 4.1 扩散与布朗运动	(150)
A. 扩散的基本定律	(150)
B. 扩散系数的测定	(152)
C. 布朗运动	(157)
D. 扩散的应用	(160)
§ 4.2 沉降	(164)
A. 重力场中的沉降	(164)
B. 离心力场中的沉降: 速度法	(170)
C. 离心力场中的沉降: 平衡法	(174)
§ 4.3 渗透压	(177)
A. 概述	(177)
B. 大分子溶液的非理想性	(178)
C. 大分子溶液的渗透压	(180)
D. Donnan 平衡与渗透压	(184)
E. 渗透压的测量	(187)
§ 4.4 胶体的光学性质	(191)
A. 概述	(191)
B. 溶胶的散射	(196)

C. 大分子溶液的光散射	(203)
D. 动态光散射简介	(208)
§ 4.5 胶体的流变性质	(212)
A. 基本概念	(212)
B. 粘度的测量	(215)
C. 稀胶体溶液的粘度	(219)
D. 浓分散体的流变性质	(229)
习题	(236)
参考资料	(238)
第五章 胶体的基本性质 (二)	(239)
§ 5.1 胶体质点周围的双电层	(239)
A. 电动现象的发现	(239)
B. 质点表面电荷的来源	(240)
C. 双电层模型	(242)
D. 扩散双电层内的电荷与电势分布	(244)
E. 双电层的 Stern 模型	(248)
§ 5.2 电动现象	(251)
A. 电渗	(251)
B. 电泳	(255)
C. 流动电势与沉降电势	(262)
§ 5.3 聚沉现象与 DLVO 理论	(264)
A. 电解质的聚沉作用	(265)
B. 胶体稳定性的 DLVO 理论	(271)
C. 聚沉动力学	(279)
§ 5.4 高分子的稳定与絮凝作用	(284)
A. 空间稳定作用	(284)
B. 高分子的絮凝作用	(290)
习题	(292)
参考资料	(293)
第六章 乳状液、泡沫与凝胶	(295)
§ 6.1 乳状液	(295)
A. 概述	(295)
B. 乳状液的类型理论	(296)
C. 乳状液的稳定与破坏	(300)

D. 乳化剂的选择	(306)
§ 6.2 泡沫	(311)
A. 泡沫的结构	(311)
B. 泡沫的稳定性	(312)
C. 泡沫的破坏	(317)
§ 6.3 凝胶	(318)
A. 凝胶的基本特征	(318)
B. 凝胶的形成——胶凝作用	(321)
C. 膨胀作用	(324)
D. 凝胶中的扩散与化学反应	(327)
习题	(329)
参考资料	(330)

第一章 绪 论

§ 1.1 胶体化学的简史与内容

胶体这个名词是英国科学家 Thomas Graham (1861年) 提出来的。那时近代的分子运动理论才成立, 其应用只限于气体。Graham 最早将此新理论应用于液体体系, 他系统地研究物质在液体中的扩散。他用的仪器极为简单, 将一块羊皮纸缚在一个玻璃筒上, 筒里装着要试验的溶液, 并把筒浸在水中 (图1.1)。Graham 用此种装置研究许多种物质的扩散速度, 发现有些物质, 如糖、无机盐、尿素等扩散快, 很容易自羊皮纸渗析出来; 另一些物质, 如明胶、氢氧化铝、硅酸等扩散很慢, 不能或很难透过羊皮纸。前一类物质当溶剂蒸发时易于成晶体析出, 后一类物质则不能结晶, 大都成无定形胶状物质。于是, Graham 把后一类称为胶体 (Colloid), 其溶液称之为溶胶。胶体源自希腊文的 $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ (胶)。

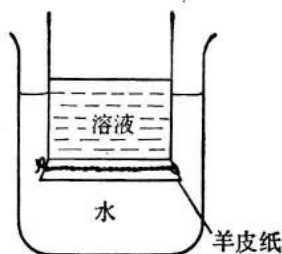


图1.1 Graham 用的渗析装置

虽然胶体化学的历史一般皆以1861年为开始, 其实, 在此以前已有一些化学家与物理学家作过胶体的研究, 只是较为零星。例如, 意大利化学家 Selmi (1845年) 曾制备了氯化银、硫和普鲁士蓝在水中的假溶液, 这些溶液外观透亮或微呈混浊。他认为溶液中分散的质点比通常的分子来得大。Faraday (1858年) 曾制得红色的金溶胶, 并发现溶胶对光有散射作用, 此即所谓的 Tyndall 效应。Faraday 制备金溶胶时, 十分强调所用器皿与药品必须非常干净。经他仔细制得的金溶胶保存到本世纪二十年代才沉淀出

来。

在人类的生产实践中，胶体的应用可以追溯到更早，几乎和人类的文明一样悠久。在有历史记载以前我们的祖先就会制造陶器；在夏禹之时就会酿酒；至少在周朝初期，人们就会用胶；在汉朝已出现用天然高聚物——纤维造出来的纸；在后汉又发明了墨。这些都是胶体应用的生动实例，也充分说明我们的民族是富于创造性的。在古埃及史中有湿木裂石的记载；中古的炼丹家已知道制备金汁，这是悬于水中的微粒金。和许多古代劳动人民的创造一样，这些发明者的姓名现在已不可考。

在 Graham 之后四十多年，俄国化学家 Веймарн 用 200 多种物质做试验，证明无论任何物质都既可制成晶体状态也可制成胶体状态。例如，典型的结晶物质氯化钠在水中形成真溶液，在酒精中则可形成胶体溶液。因此，晶体与胶体并不是不同的两类物质，而是物质的两种不同的存在状态。由扩散慢和不能透过半透膜这些特性可以推断，胶体溶液中的质点不是以小分子，而是以大粒子的形式分散在介质中。这些胶体溶液在重力场中不沉降或沉降极慢，表明分散的质点也不会很大。总起来讲，胶体质点指的是至少在一个线度上，其大小在 1nm 至 $1\mu\text{m}$ 之间的质点，当然这个大小界限多少带有点人为性。简言之，胶体是指高度分散的分散体，胶体化学则是研究胶体体系的科学。胶体化学与化学的其他分支的不同之处是，后者的研究对象均属小分子，而胶体化学除了分子之外，更注意胶体大小的质点。

自上述内容可知，胶体的一个重要特点是分散的质点和介质之间有很大的相界面。以直径为 10nm 的球形质点来说（例如金溶胶或二氧化硅溶胶），当质点总体积为 1cm^3 时，其面积为 600m^2 ，这是一个相当可观的数目。在下一章我们将讲到，界面上分子的处境与内部分子不同，其能量也不同，故界面有界面能。胶体的许多性质，如稳定性和电性质等，与界面能有密切关系。因此，对界面性质的研究很早就成为胶体化学的内容。后来表（界）面

研究的范围日益扩大，凡是与界面有关连的体系与过程皆成为其研究对象，例如从人工造雨、矿石浮选、染色、防毒、水土保持到吸附与催化等，所以有一段时期胶体化学被称为表面化学。现在我们知道，二者的关系非常密切，但各有侧重。当我们把注意力放在物质的界面特性上，此即表面化学。倘若我们把细分割的物质当成一群质点构成的分散体加以研究，即为胶体化学。本书的第二、三两章着重介绍表面化学（液体表面与固体表面），第四、五两章叙述胶体化学（包括动力性质、光学性质、流变性质、电性质与稳定性）。最后一章则介绍几个重要的实际胶体体系。界面过程与体系行为往往是同一问题的两个方面，读者在学习时宜将各章内容前后联系起来，而不可分割开来。美国化学会的一个很有成绩的学术刊物是“胶体与界面科学杂志”，由刊物的名称本身，足可见胶体化学与表面化学的密切程度。

虽然胶体质点可以是由许多分子所组成的，但这并不意味着质点中不能只有一个分子。将明胶溶于水或将橡胶溶于甲苯，皆分散成单独的分子。这些分子的大小合乎胶体质点的标准。由于大小相近，这些大分子溶液（分子胶体）与胶体溶液（相胶体）有许多相似的性质和相同的研究方法，例如动力性质、光学性质、流变性质等，因为这些性质往往只和质点的大小、形状有关，与相界面存在与否却是无关的。因此，大分子物理化学（包括蛋白质、核酸、多糖化合物等生物大分子）很自然地成了胶体研究的重要内容。但是，此种体系与经典胶体，如胶状金、 As_2S_3 溶胶也有很多不同之处。以金溶胶为例，金必须加工方能成为胶体；这种胶体只是暂时稳定，迟早要沉淀出来；将沉淀再悬浮于水中，不能再得到胶状金。甲苯中的橡胶却可长期稳定，不会沉淀；即使蒸干溶剂，得到的固体再溶于甲苯中，又可得到原来的溶液。换言之，金溶胶是不可逆的，橡胶体系则是可逆的。自热力学观点，前者是不稳定的，后者是稳定的，是真溶液。自质点与介质的亲合性来看，前者为憎液胶体，后者是亲液胶体。

由于高分子材料的迅速发展与日益重要，大分子物理化学已扩展成为独立的学科分支。但是，由于历史的传统原因和性质上的紧密联系，大分子溶液仍是胶体化学研究的一个重要部分。从德国化学会主办的历史悠久的刊物“胶体杂志”更名为“胶体与聚合物杂志”，读者当可体会到它们之间的既密切又相对独立的关系。近年来聚合物胶体有了较大的发展，一是用乳液聚合制成单分散的、即质点大小均一的胶乳（如聚苯乙烯分散在水中）可以用作为胶体基础研究的模型分散体；二是制成微晶聚合物分散体（如纤维素在水中），有很大的潜在实用重要性。这些例子还说明，憎液胶体与亲液胶体都是物质的一种状态，是可以相互转化的。

在液体介质中，胶体质点也可以由许多比较小的两亲分子（分子由亲水的极性基团和亲油的碳氢链组成）缔合而成，此即胶团。胶团有正胶团（里面为烃核，外层为极性基团，分散在水中）和逆胶团（里面为极性基团，外层为碳氢链，分散在非极性介质中）之分。与高聚物的不同之处是此种缔合是可逆的。此类胶体叫作**缔合胶体**，是热力学稳定体系。表面活性剂分子具有两亲分子结构，其主要特点是在界面上的吸附和在溶液内部形成胶团。因此，无论自胶体的观点，还是从界面的角度，表面活性剂是胶体与表面化学的重要研究对象。本书在第二章和第六章将作详细介绍。

许多重要的分散体，如乳状液、悬浮液、泡沫等，其质点大小虽不合乎经典的胶体标准，但体系具有很大的界面，和憎液胶体一样属于热力学不稳定体系。因此，它们也属于胶体化学讨论的内容，在第六章中介绍。

§ 1.2 分散体系的分类

在自然界和工农业生产中，常常遇见一种或几种物质分散在

另一种物质中的分散体系。例如，不同矿物分散在岩石中生成各种矿石，水滴分散在空气中形成云雾，颜料分散在油中成油漆或油墨等。我们将被分散的物质叫做**分散相**，另一种物质则叫作**分散介质**。因此，分散体的含义较之胶体更为广泛。胶体实际上是胶态分散体，其分散度处在胶体大小的范围内。分散体系可按照分散相与分散介质的聚集态来分类，分类后的有关名称或实例列于表1.1中。

表1.1 按分散相和分散介质的聚集态对分散体系的分类

分散相	分散介质	体系名称或实例
液	气	气溶胶，如雾。
固	气	气溶胶，如烟、尘。
气	液	泡沫，如灭火泡沫。
液	液	乳状液，如牛奶、原油。
固	液	溶胶、悬浮液与凝胶，如油漆、泥浆。
气	固	固体泡沫，如泡沫塑料、浮石。
液	固	珍珠、某些宝石。
固	固	合金、有色玻璃。

联系表中所列的体系，可以领会到学习胶体化学的重要性。在有些场合我们希望得到稳定的分散体，在另一些场合却切望有效地破坏它。例如天空有大雾，轻则引起飞行晚点，重则可能造成撞机事故；采用喷雾型药剂形成一定大小的液珠，却可以提高治愈呼吸道疾病的疗效。不少食品和化妆品要求制成稳定的乳状液，但原油在炼制前必须有效地破乳，以除去其中的水分。浮选矿物需要较稳定的泡沫，但在减压蒸馏操作中大量泡沫却是非常令人头痛的。类似的例子还不胜枚举。

胶体与表面化学是与生产实际联系很密切的一门科学，其研究对象常常是极其复杂的体系或过程。为了反映事物的主要实质，

常常把众多的因素作适当简化，即处理之时利用模型。自模型所导出的结论有时与事实很符合，但无论多好的模型终究是模型，有其局限性。因此，我们利用模型或理论时，必须知道它的成立前提和适用的范围，千万不可生搬硬套。其次，在一本胶体教科书里，主要篇幅应是叙述基本原理。在原理与具体应用之间常常有很大的距离，从弄懂原理到能够具体运用解决实际问题认识上的飞跃。因此，学懂了原理至多只是走了一半路，还要努力走完全程。

§ 1.3 质点的大小与形状

A. 质点的形状

经典化学讨论的是小分子，将其当成小球处理不会有大的偏差。在胶体化学里，质点的形状对分散体的性质有重要的、有时甚至是举足轻重的影响。例如，聚苯乙烯胶乳中质点为球形（图1.2），浓度高达10—20%时，其粘度比介质的高出有限，流动性

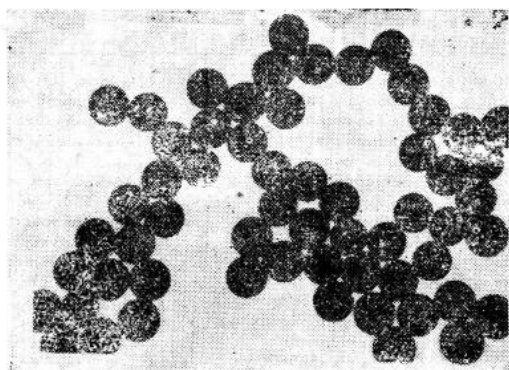


图1.2 聚苯乙烯胶乳的球形质点

很好。 V_2O_5 胶体的质点呈丝状（图1.4），浓度仅仅在0.01%时，即已失去流动性而成为凝胶。因此，在胶体化学中质点的形状是

表征分散体的一个重要的结构参数。



图1.3 氧化铁溶胶的带状质点

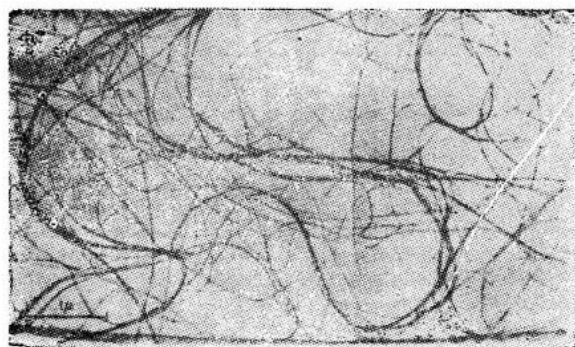


图1.4 V_2O_5 溶胶的丝状质点

胶体质点的实际形状往往很复杂，但可以用适当的几何体模型近似表示之，而不致引起较大的出入。最简单的情形是球形质点，这时用一个参量——半径 r 即可表征之。许多实际情形确是如此，如乳状液中的分散相液珠、天然与人工合成的胶乳（指塑料、橡胶等聚合物在水中的分散体）、球蛋白分子和一些病毒、碳黑粒子、以及金溶胶等。有些固体质点虽不呈球形，但形状对

称，可以近似地当成球。例如，一个多面体的面数增多时越来越接近于球。

当质点形状偏离球体时，通常可视其为椭球体，它指的是一个椭圆平面围绕自身的一个轴旋转而成的空间体。描述椭球体需要两个参量：旋转半轴 a 和最大旋转半径 b 。轴比 a/b 表示质点偏离球形的程度：轴比等于 1，即为球体；如果 $a > b$ ，属于长椭球体；若 $a < b$ ，则是扁椭球体；当 $a \gg b$ 时，质点成棒状； $a \ll b$ 的情形对应于盘状质点。质点又长又扁时，则呈带状，如图 1.3 中的氧化铁质点。

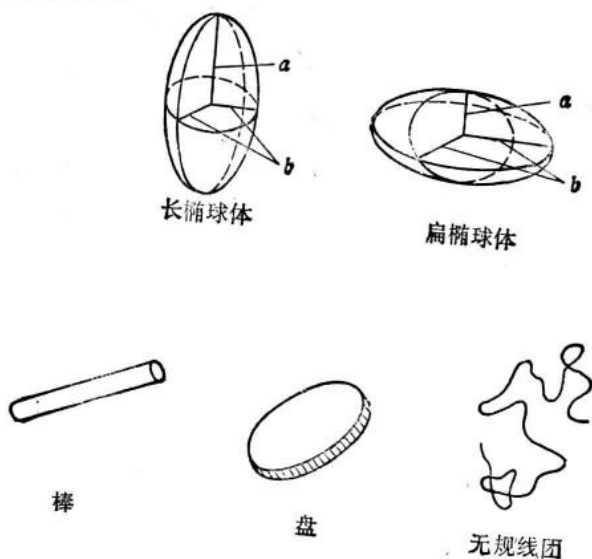


图1.5 非球形质点的几何模型

线型大分子一般具有柔性，溶液中的分子在热运动影响下不断地改变其形态。显然，刚性棒模型对之是不适用的，可视作是无规线团。

B. 质点的平均大小和多分散度

质点大小完全均一的体系称做单分散体系。除极少数情形