

高等学校教学参考书

# 应用物理化学

(第一分册)

## 界面化学与胶体化学

吴树森 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

# 应用物理化学

第一分册

## 界面化学与胶体化学

吴树森 编

高等教育出版社

(京) 112号

## 内 容 提 要

国家教育委员会全国高等工业学校应用化学专业教材委员会根据当前应用化学专业教学的需要, 邀请部分有教学经验的教师编写了《应用物理化学》作教学用书。本书将陆续分册出版。每分册按专题写出, 其深浅程度适合于在学习《物理化学》基础上的高年级学生使用。

本书第一分册《界面化学与胶体化学》共八章, 系统地介绍了液体界面、界面热力学、固体界面、胶束溶液、胶体系统的基本性质与稳定理论、乳状液与泡沫、大分子溶液等内容。

本书也可供化学、化工等各专业的大学、研究生、教师、科技人员作参考书。

高等学校教学参考书

·应用物理化学

第一分册

界面化学与胶体化学

吴树森 编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

北京市顺新印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 6 字数 150 000

1993年8月第1版 1993年8月第1次印刷

印数 0 001—2 715册

ISBN 7-04-002245-1/O·775

定价: 3.75元

## 《应用物理化学》前言

1978年以来，大部分高等工业院校相继设立了应用化学系或应用化学专业，同时许多综合性大学也办了应用化学专业。在这样的形势下，国家教育委员会于1985年建立了全国高等工业学校应用化学专业教材委员会。该委员会明确了应用化学专业的培养目标、教材建设的原则，拟订了教材建设的五年规划和每本教材的编写大纲。本书就是其中之一。

《物理化学》是一门理论性强而又联系实际的重要课程。无论是化学、化工、冶金、材料、环保等系的各专业都很重视此课程。但是，由于其理论性强、内容广泛，因此，在规定的教学课时内把众多的问题都讨论得十分清楚、完整是有一定困难的。目前所有高等院校用的《物理化学》教材已出版的共有十多种（其中许多是公认的优秀教材），但限于此课程以学习基础理论为主，对理论在实际问题上的应用讨论较少。

编写本书正是试图增添这一层次的教学用书。它与《物理化学》教材的不同之处在于它侧重讲述物理化学的基本原理在实际问题中的应用。希望它在学好后续的涉及物理化学原理的专业课中能起到承上启下的作用。目前本书准备先出版四册。

第一分册是《界面化学与胶体化学》。这部分内容在目前的物理化学教材中写得最为简单，然而在实际生活和生产实践中处处会遇到界面和胶体问题。例如，吸附、粘结、洗涤、乳化、润湿等。本分册从讲述界面化学的热力学开始，讨论各种界面性质与应用的关系、胶体化学原理，阐明在应用中遇到的有关问题，特别是各类表面活性剂及其在各种实际问题中的应用。

第二分册是《应用化学热力学》。化学热力学是目前各种物理化学教材中篇幅最大、讨论最多的内容。但是，为了在有限学时内使学生领会和学懂化学热力学的基本原理和方法，物理化

学教材不得不以讨论理想体系为主，讨论实际体系为辅，甚至很少介绍实际体系。为此，本分册着重讨论实际体系、逸度、活度等，使之能联系实际研究解决真实气体和真实溶液的各种性质。

第三分册是《催化作用及其反应动力学》。这是在化学动力学基础上着重讨论在生产中应用的最为广泛的催化反应动力学的各种问题，同时也对这一领域中近年来的发展作了简单介绍。

第四分册是《应用电化学》。在物理化学课程中，电化学的内容重点放在可逆电池，它属于化学热力学范畴。在此分册中基本原理的重点则放在电极过程动力学，着重讨论电化学在各方面的应用。例如，化学电源、电解、电镀、阴极和阳极保护、金属的腐蚀与防护等。这样就把电化学基本原理与各种实际应用紧密地结合起来。

总之本书的特点是：为初学者提供了一座从物理化学原理通向实际应用的桥梁，领会运用基础理论解决实际问题的方法。

鉴于目前各校应用化学专业都各有特色和着重点，因此，本书分册编写。四个分册总的篇幅不大，除第三分册约15万字外，其余各分册均在10万字左右。本丛书对于综合性大学化学系、高等工业院校化工系等各专业可作为教学参考书或学生的自学用书，对于有关的科技人员亦是相当有益的。

我们虽然在反复讨论的基础上组织力量编写了本书，在主观上尽了很大努力，但是，对我们来说，应用化学仍是新事物，是介于理科与工科之间的学科，这只是初次尝试，不可能相当成熟，再加上作者和编委的水平有限、经验不足，错误和缺点在所难免。希望广大读者和各兄弟院校的师生给予支持和关怀，提出批评和建议，使之不断改进和提高。愿本书在为培养国家有用人材、为祖国的“四化”建设起到点滴的作用。

韩世钧 1988年于浙江大学

## 序 言

本书是《应用物理化学》的第一分册《界面化学与胶体化学》，是根据1986年全国高等工业学校应用化学专业教材委员会会议的要求编写的。初稿经1987年试用后，相继请福州大学戴闽光教授，上海交通大学徐祥铭与章燕豪二位教授审阅，最后经有关专家审阅，再修改定稿。内容有：概论、液体界面、界面热力学、固体界面、胶束溶液、胶体系统的基本性质与稳定理论、乳状液与泡沫、大分子溶液等八章。编写的原则是除了使学生在已学习物理化学基础上有所提高外，还着眼于讲述实际“应用”，包括介绍一些近年来正在发展的一些应用。这些应用有的穿插在各节的有关部分，有的以专节阐述。其目的是希望学生能运用所学基本原理去考察实际问题，为进一步解决实际问题奠定一定的基础。

鉴于胶体化学部分在现用的一些物理化学教材中无论在内容上或份量上均有所差异，而不少学校又在使用我院负责主编的《胶体化学》电视教学录象片，故在编写时以物理化学教学基本要求与上述录象为出发点并注意必要的衔接。

在本书编写过程中，得到我院化学系朱明华、冯仰婕等教授的支持与帮助，还有一些同志的协助，谨致谢忱。

编写这类教材尚属初次，限于编者水平与限于见闻，错误失当之处，仍恐难免，如蒙指正，竭诚欢迎。

编 者

1988年8月于华东化工学院化学系

# 目 录

<b>第一章 概论</b> .....	( 1 )
§ 1-1 引言 .....	( 1 )
§ 1-2 界面化学与胶体化学的应用 .....	( 2 )
§ 1-3 表面对高度分散物质的重要性 .....	( 3 )
§ 1-4 界面化学与胶体化学的研究对象与相互关系 .....	( 4 )
<b>第二章 液体界面</b> .....	( 7 )
§ 2-1 表面张力与表面自由焓 .....	( 7 )
§ 2-2 Laplace 公式及其若干应用 .....	( 11 )
§ 2-3 表面张力的测定 .....	( 16 )
§ 2-4 动表面张力的测定及其应用 .....	( 26 )
§ 2-5 界面张力的理论计算 .....	( 31 )
§ 2-6 表面张力的应用 .....	( 33 )
<b>第三章 界面热力学</b> .....	( 36 )
§ 3-1 界面热力学基本方程与相平衡条件 .....	( 36 )
§ 3-2 Kelvin 公式及其应用 .....	( 40 )
§ 3-3 溶液的表面张力 .....	( 42 )
§ 3-4 Gibbs 吸附等温式 .....	( 46 )
§ 3-5 Guggenheim 的热力学处理 .....	( 55 )
§ 3-6 Gibbs 公式的一些应用 .....	( 57 )
<b>第四章 固体界面</b> .....	( 61 )
§ 4-1 固体表面特征 .....	( 61 )
§ 4-2 吸附作用 .....	( 64 )
§ 4-3 Langmuir 单分子层吸附理论 .....	( 66 )
§ 4-4 B. E. T. 多层吸附理论及其应用 .....	( 69 )
§ 4-5 毛细凝聚与吸附滞后现象的应用 .....	( 77 )
§ 4-6 接触角与润湿作用 .....	( 82 )
§ 4-7 固体表面的临界表面张力 .....	( 86 )
§ 4-8 应用举例 .....	( 88 )

<b>第五章</b>	<b>胶束溶液</b> .....	( 91)
§ 5-1	表面活性剂的临界胶束浓度 .....	( 91)
§ 5-2	胶束作用的热力学处理 .....	( 95)
§ 5-3	胶束的结构 .....	(100)
§ 5-4	增溶作用及其应用 .....	(102)
§ 5-5	胶束溶液的应用 .....	(105)
<b>第六章</b>	<b>胶体系统的基本性质与稳定理论</b> .....	(107)
§ 6-1	概述 .....	(107)
§ 6-2	分散系统的光学性质及其应用 .....	(108)
§ 6-3	分散系统的动力性质及其应用 .....	(112)
§ 6-4	分散系统的电性质及其应用 .....	(117)
§ 6-5	胶体系统的稳定理论 .....	(126)
§ 6-6	憎液溶胶与悬浮体的稳定与破坏在化工上的应用 .....	(133)
<b>第七章</b>	<b>乳状液与泡沫</b> .....	(138)
§ 7-1	乳状液 .....	(138)
§ 7-2	乳状液的性质 .....	(140)
§ 7-3	乳状液的稳定因素 .....	(142)
§ 7-4	影响乳状液类型的因素 .....	(144)
§ 7-5	乳状液的破坏 .....	(146)
§ 7-6	微乳状液 .....	(147)
§ 7-7	乳状液的应用 .....	(149)
§ 7-8	泡沫的性质与类型 .....	(150)
§ 7-9	泡沫稳定的因素 .....	(150)
§ 7-10	消泡与消泡剂 .....	(154)
§ 7-11	泡沫的应用 .....	(155)
<b>第八章</b>	<b>大分子溶液</b> .....	(157)
§ 8-1	大分子化合物的性质与分子量 .....	(157)
§ 8-2	大分子的渗透压与Donnan平衡 .....	(160)
§ 8-3	大分子的光散射 .....	(163)
§ 8-4	超离心沉降与沉降平衡 .....	(166)
§ 8-5	大分子化合物溶液的粘度 .....	(168)
§ 8-6	大分子化合物的溶胀作用 .....	(171)



§ 8-7 大分子溶液的盐析作用和胶凝作用·····	(172)
§ 8-8 保护作用与絮凝作用及其应用·····	(175)
习题·····	(180)
参考书目·····	(184)

# 第一章 概 论

## § 1-1 引言

界面化学与胶体化学是物理化学的一个重要组成部分，主要描述与解释界面与胶体的种种性质与规律。前者又称为二维化学，而后者是微粒显著地大于其实际原子，亦即多相分散系统与大分子的化学。事实上无论是胶体化学还是界面化学均涉及整个化学的各个组成部分，如无机化学、分析化学、有机化学、物理化学等。物理化学的各个分支学科如化学热力学、结构化学、化学动力学等均与之密切相关。因此，学习界面化学与胶体化学必须在这些化学分支，特别是在物理化学基础上进行。

尽管界面化学与胶体化学在传统的物理化学中有一定的地位与作用，但是由于工程技术与工业生产不断向界面化学与胶体化学提出大量的问题，推动了科学研究的深入开展，从而促使它们在理论上与实验技术上迅速发展。经过长期的积累，终于导致在普通物理化学教材中难以包罗容纳这些丰硕的内容。这些发展的内容涉及一个十分广泛的领域。从下节列举的应用中可以看到，它包括了化学、化工、轻工、生物、医学、环境、土壤、地质、石油、材料等学科中许多理论与实际的问题。所以作为一个化学、化工工作者很好掌握胶体化学与界面化学的基础理论知识与实验技术无疑是非常重要的。当我们面对着种种复杂的工程技术与研究课题时，它将能帮助我们去识别哪些是胶体化学或者是界面化学的问题，并启发我们提出解决问题的可能方案并付诸实现。

## § 1-2 界面化学与胶体化学的应用

企图详细介绍界面化学与胶体化学的应用将是十分困难的任务，因为目前不仅已有数量浩繁的实际应用与理论研究成果见载于各种杂志与书籍之中，而且随着时间的推移科学技术在深入发展，这方面的研究成果依然如雨后春笋般地不断推陈出新。所以这里主要列举一些常见的应用：

(1) 在分析化学中有吸附指示剂、离子交换、浊度测定法、沉淀的可滤性、色谱法与脱色作用等。

(2) 在物理化学中有成核作用、过热、过冷、过饱和、液晶态等现象。

(3) 在生物化学与分子生物学中有电泳、渗透与Donnan平衡及其他膜现象，还有病毒、核酸与蛋白质的研究。

(4) 在化工生产中有催化、萃取、肥皂、去污剂、涂料、胶粘剂、墨水、纸张与纸面涂布、颜料、增稠剂与润滑剂等。

(5) 在环境科学中有气溶胶、尘、雾、泡沫、水的净化与废水处理、人工播云等。

(6) 在材料科学中有粉末冶金、合金、陶瓷、水泥、纤维与各种塑料。

(7) 在石油科学中有地质学、土壤学、石油回收、乳化作用、土壤孔隙、浮选与矿石富集。

(8) 在日用、消费产品中有牛奶、蜂蜜、防水、化妆品与胶囊制品等日用产品。

上列仅是部分情况，难免挂一漏万，但已足以说明界面化学与胶体化学在当代科学、生产技术与日常生活中的重要性。

### § 1-3 表面对高度分散物质的重要性

如果一定量物质的表面积较小，则表面对其他性质的影响一般可以忽略。但是随着表面积的增加，例如，增加物质的分散程度或多孔性，表面的影响就逐渐增强。换言之，表面对高度分散物质的重要性可以从对一定量物质进行大量多次的分割而得到启示。试将半径为1cm的球形水滴逐步分割为更小的球滴，并计算所得液滴的总表面积，列成表1-1。由表可见，液滴的总表面积增加是很大的。现在假定表面张力 $\sigma$ 与密度在分割过程中保持不变，

表1-1 球形水滴分散时总表面积 $A$ 和比表面 $A_{sp}$ 的变化

液滴半径 $r/cm$	由分散而得的小球数	$A/cm^2$	$A_{sp}/cm^2 \cdot g^{-1}$
1	1	$1.26 \times 10$	3
$1 \times 10^{-1}$	$10^3$	$1.26 \times 10^2$	$3 \times 10$
$1 \times 10^{-2}$	$10^6$	$1.26 \times 10^3$	$3 \times 10^2$
$1 \times 10^{-3}$	$10^9$	$1.26 \times 10^4$	$3 \times 10^3$
$1 \times 10^{-4}$	$10^{12}$	$1.26 \times 10^5$	$3 \times 10^4$
$1 \times 10^{-5}$	$10^{15}$	$1.26 \times 10^6$	$3 \times 10^5$
$1 \times 10^{-6}$	$10^{18}$	$1.26 \times 10^7$	$3 \times 10^6$
$1 \times 10^{-7}$	$10^{21}$	$1.26 \times 10^8$	$3 \times 10^7$

借以计算表面对自由焓的贡献即 $\sigma A$ 值。例如，20℃时取1g水形成球形液滴，由计算可得表面积 $A = 4.84 cm^2$ ， $\sigma A = 3.5 \times 10^{-5} J$ 。这是一个很小的数值。当1g水分散成半径 $r = 10^{-4} cm$ 的微小液滴时，总表面积 $A$ 达 $3 \times 10^4 cm^2$ ， $\sigma A$ 增加到0.219 J 或 $3.9 J \cdot mol^{-1}$ ，但当 $r = 10^{-7} cm$ 时， $A = 3 \times 10^7 cm^2$ ，相应的 $\sigma A$ 值为 $3.9 kJ \cdot mol^{-1}$ 。尽管表面张力与密度均是宏观性质，用于计算微小液滴未必十分可靠。但大致上可以看出，分割得愈小，所生成表面的总自由焓就愈大，以致可以达到与化学能量相比拟

的程度。

物质的表面积随其颗粒半径变小而增大的程度，可简明地用物质的比表面  $A_{s,p}$  来表述。其定义为：颗粒的总面积与总质量之比。若颗粒半径为  $r$  的圆球，其值可表示为：

$$A_{s,p} = \frac{n \cdot 4 \pi r^2}{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \rho} = \frac{3}{r \rho} \quad (1.3-1)$$

式中， $n$  是密度为  $\rho$  的物质所形成半径为  $r$  的圆球数。表 1-1 末项列出了  $A_{s,p}$  的计算结果。由上式可见，一定量物质如生成均匀大小的圆球，其表面积与半径成反比。同时此式也提醒我们， $r$  值亦有一个最低的限值，因为当  $r = 0$  时，(1.3-1) 式就不确定了。事实上，当颗粒分散到分子大小时，界面已不复存在，此式也不再适用了。对于大小不均匀或非圆球形颗粒，可以应用其他相当的表示方法。然而有一点是肯定的，就是颗粒的大小减少时表面增大所引起的种种作用的重要性也愈益显著。

由 (1.3-1) 式定义的比表面概念的重要性在于它是一个可以用实验测定的量。即使是高度分散的固体，也可以用气体吸附的方法测定其比表面。若颗粒为均匀的球形，以测定的量代入此式可求得颗粒的半径  $r$ 。其次，对于颗粒大小不均匀的球体所组成的系统，亦可由 (1.3-1) 式求得半径的平均值。最后，即使所研究物质的颗粒并非球形，亦可由  $A_{s,p}$  的实验值求得与球形相当的半径。事实证明，这对于描述形状不规则的颗粒往往是很有用的。

## § 1-4 界面化学与胶体化学的研究对象与相互关系

一般宏观非孔性物体的比表面很小，其性质往往由其体相的状态所确定。随着比表面的剧增，处于表（界）面上的分子与体相内部分子有着明显的差别，表面性质就成为不可忽视的重要因

素。一般说来，处于表（界）面上的分子受到的作用力与体相中分子不同，它是不均一的。对于液体来说，表面上存在指向体相内部的吸引力，增加其表（界）面时一定要反抗表面张力做功。对固体来说，在表面上存在不饱和键力或van der Waals力，所以在表面上会发生吸附作用。从热力学观之，表面层中分子的表面自由焓与体相的有差别。界面化学就是研究各类相界面上存在的与体相内部不同的作用力所产生的各种现象。根据物质存在的聚集状态，界面化学涉及的有下列五种界面：气-液；液-液；气-固；液-固；固-固。在这五种界面中至少有一相是凝聚相，即液相与固相，故亦可概括为液体界面与固体界面。

胶体化学是研究物质的分散度在1—1000nm（至少在三维中有一维在此范围内）之间的分散系统性质的学科。随着历史的发展，对胶体系统的认识也在不断深入。目前认为它应有如下三大类：（1）分散系统：包括胶体系统与粗分散系统；（2）大分子物质的溶液；（3）缔合胶体。第一类分散系统包括胶体溶液、悬浮液、乳状液、气溶胶、固溶胶、凝胶等。它们不仅可以归属于上述五种界面，而且具有巨大的相界面，因此是热力学的不稳定系统。胶体化学的任务就是研究这类分散系统的各种性质，特别是它们的聚结稳定性与动力稳定性，因为这关系到胶体系统的稳定与破坏，在实际生产中有着广泛的应用。这些都与界面的物理化学性质有密切的关系。由此可见，在胶体的领域中界面化学与胶体化学有本质上的联系。不过，界面化学着眼于研究界面的特性以及界面上的作用力，而胶体化学则着眼于研究胶体分散系统的性质，两者在着眼点上是有区别的。

大分子物质的溶液与缔合胶体虽然都是些热力学稳定系统，但大分子物质与胶束的大小都已进入胶体分散系统的范围，可以用胶体化学的方法进行研究，所以它们也是胶体化学的研究对象。特别是近年来分子生物学的发展，在研究蛋白质、核糖核酸等天

然大分子生物物质方面应用了胶体化学的方法，取得了很大的成功。至于胶束原是由表面活性剂分子缔合而成的，所以它既是胶体化学也是表面化学共同感兴趣的对象。

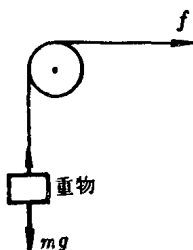
## 第二章 液体界面

### § 2-1 表面张力与表面自由焓

表观静止的界面，如从微观角度来考察，却是另一番景象。以液体与其饱和蒸气呈平衡的状态为例，由气体分子运动论不难估算每秒每平方厘米的液面上大致有 $1.2 \times 10^{22}$ 个分子进出。即使在相当一个水分子的面积上 ( $0.1 \text{ nm}^2$ ) 每秒也要进出 $1.2 \times 10^7$ 个分子。由此可见，液体表面在宏观上似很平静，但在分子的水平上，却呈现剧烈扰动的状态。可以设想，由于这种剧烈的分子扰动，表面层是一个边界模糊的区域，在此区域内其平均密度由液相至蒸气相是按一定方式连续地下降的。液体表面层的分子与体相中的分子也有不同，由于二相密度的差别，分子受力不均匀，致使表面层分子受到指向体相内部的内压，因此，从体相内部将一个分子移至表面上必须反抗内压而做功。在宏观上就是扩大液体表面时必须反抗表面张力而做功。但是表面张力是单位长度上沿着表面切线方向垂直作用于边界的收缩力，与内压的作用方向不同。这两者是怎样联系的呢？图 2-1 所示为一种较好的力学类比。它说明举起重物的力如何表现为水平方向上的收缩力的，因为在力平衡的条件下，拉力  $f$  一定能被绳上的反向力所平衡。液体在扩大表面时同样必须沿着表面的切线方向施加作用力反抗内压，把体相内部分子拉到表面上来。

从热力学观之，扩大液体表面，必须对系统做功。例如，在具有可移动边框的铂丝框内有一液膜，由于表面张力  $\sigma$  是收缩力，





因此，必须在可动边框（长为  $L$ ）上施加力  $f$  与之平衡。设在  $f$  力作用下边框移动了  $dx$  距离，液膜面积增加了  $2Ldx$ ，所需的可逆表面功为：

$$\begin{aligned} dW'_R &= (\sigma \cdot 2L) dx \\ &= \sigma dA \end{aligned} \quad (2.1-1)$$

$$\text{或} \quad \sigma = \frac{dW'_R}{dA} \quad (2.1-2)$$

图 2-1 表面张力的力学类比 上式表明，表面张力是使系统增加单位面积时所需的可逆功，单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，这与单位  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  在因次上是一致的。在以往的文献与著作中  $\sigma$  的单位习惯用  $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，可用  $1 \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 1 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$  的关系进行换算。

在一般的物理化学教材中主要只考虑系统的膨胀功，但在界面与胶体化学所研究的范围内，必须考虑界面张力。设由纯物质所组成的系统，在可逆条件下，由热力学第一定律可得：

$$dU = dQ_R + dW_R \quad (2.1-3)$$

式中<sup>①</sup>

$$dW_R = -pdV + \sigma dA \quad (2.1-4)$$

由第二定律， $dQ_R = TdS$ ，与上式一起代入 (2.1-3) 式，可得：

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (2.1-5)$$

从上述热力学基本方程出发，根据焓的定义  $H = U + pV$ ，自由能的定义  $F = U - TS$ ，自由焓的定义  $G = H - TS$ ，可以得出以下三个考虑表面张力的热力学基本方程：

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA \quad (2.1-6)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \quad (2.1-7)$$

① 在本书中，系统从环境得功， $W$  为正值，反之， $W$  为负值。