

胶体与表面化学

导论

姚允斌 裘祖楠 编



南开大学出版社

胶体与表面化学导论

姚允斌 袁祖楠 编

南开大学出版社

1988年

内 容 简 介

本书共分十一章,第一、二、三、四、八和九章为胶体化学的基本内容,第五、六和七章为表面化学的基本内容,第十章介绍了流变学的基本知识,第十一章简要地介绍了乳状液、泡沫和气溶胶的一些基本知识。全书内容简明扼要,可供各类高等院校有关专业师生作为教学用书,也可供工程技术人员和科研人员参考。

胶体与表面化学导论

姚允斌 袁祖楠 编

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

新华书店天津发行所发行

天津宝坻牛家牌印刷厂印刷

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 9

字数: 225 千 印数: 1—3,000

ISBN7-310-00088-9/O·17 定价: 2.15元

序

胶体与表面化学是一门与生产实际联系十分密切的学科。在50年代，综合性大学化学系教学计划中都将这门学科列为本科生的必修课程。作者鉴于胶体与表面化学在国家经济建设中的重要性，为当前在各类有关高等院校中开设胶体与表面化学选修课提供一本可供参考的教学用书，特将多年来在教学中试用过的讲义，经重新修订和补充编写成本书。

作者编写本书时着重于介绍胶体与表面化学的基本知识和原理，适当写进一些应用方面的内容，并假定读者已具有一些物理化学的基础知识。在本书中作者基本上采用国际单位制（SI）和最近推荐使用的一些物理化学量的符号和表达式。

限于编者的水平，书中错误和不当之处在所难免，希望广大读者随时指正，以便在再版时修正。

编 者

1985年12月于天津南开大学

目 录

序

第一章 绪论.....	(1)
§1-1 胶 态 (1)	
§1-2 胶体体系的分类 (2)	
§1-3 胶体体系的结构特性 (6)	
第二章 胶体的制备与纯化.....	(10)
§2-1 胶体分散的形成 (10)	
§2-2 晶核的形成与生长 (17)	
§2-3 单分散溶胶 (20)	
§2-4 渗析与超过滤 (22)	
第三章 胶体的动力性质.....	(28)
§3-1 布朗运动 (28)	
§3-2 扩散 (32)	
§3-3 沉降 (38)	
§3-4 超离心 (49)	
§3-5 渗透 (54)	
§3-6 Donnan平衡 (61)	
第四章 胶体的光学性质.....	(68)
§4-1 丁铎尔效应 (68)	
§4-2 散射光的测量 (69)	
§4-3 小粒子的光散射 (70)	
§4-4 摩尔质量的光散射测定法 (73)	
4-5 大粒子的光散射 (79)	
§4-6 超显微镜 (87)	
第五章 气-液和液-液界面.....	(91)

§5-1	界面相 (91)	
§5-2	弯曲界面 (96)	
§5-3	Gibbs吸附等温式 (102)	
§5-4	液面上的不溶性表面膜 (118)	
§5-5	表面活性物质的分类及其作用 (128)	
§5-6	缔合胶体 (135)	
§5-7	增溶作用 (141)	
第六章	气-固界面	(144)
§6-1	引言 (144)	
§6-2	物理吸附和化学吸附 (145)	
§6-3	吸附等温线 (149)	
§6-4	吸附等温式 (155)	
§6-5	固体表面积的测定 (162)	
第七章	液-固界面	(165)
§7-1	润湿 (165)	
§7-2	接触角的测定 (168)	
§7-3	自溶液中吸附 (169)	
§7-4	毛细升高现象 (177)	
§7-5	泡沫浮选 (178)	
§7-6	洗涤作用 (181)	
第八章	带电界面——胶体的电性质	(186)
§8-1	界面电荷的由来 (186)	
§8-2	双电层理论 (188)	
§8-3	电动现象 (201)	
§8-4	电动理论 (203)	
第九章	胶体的稳定性	(211)
§9-1	憎液溶胶的稳定性 (211)	
§9-2	DLVO理论 (216)	
§9-3	聚结动力学 (222)	
§9-4	溶胶的保护作用 (226)	

第十章 流变学.....	(228)
§10-1 引言 (228)	
§10-2 粘度 (229)	
§10-3 非牛顿流动 (242)	
§10-4 粘弹性 (243)	
第十一章 乳状液、泡沫和气溶胶.....	(246)
11-1 乳状液的类型 (246)	
§11-2 乳状液的稳定性 (247)	
§11-3 乳状液的破乳作用 (251)	
§11-4 泡沫 (252)	
11-5 气溶胶 (254)	
习题.....	(258)
主题索引.....	(267)

第一章 绪论

§1-1 胶态

什么是胶体？一般人认为胶体是一种粘糊的胶状物质，例如动物胶、琼脂等，这是一种片面的认识。“胶体”这个名词首先是由英国科学家Graham于1861年提出的。他在研究物质的扩散性和渗透性时发现，有些物质如蔗糖、食盐和无机盐类在水中扩散很快，能透过羊皮纸；而另一类物质如明胶、蛋白质和氢氧化铝等在水中扩散很慢，很难或甚至不能透过羊皮纸。前者在溶剂蒸发后成晶体析出，后者则不成晶体而成粘糊的胶状物质。因此，当时Graham根据这些现象，将物质分成两类，前者称晶体（crystal），后者称胶体（colloid）。后来经过大量的试验，发现Graham将物质绝对地分成晶体和胶体两类的做法是不合适的。俄国科学家Веймарн于1905年间先后用了近200多种物质进行试验，结果证明任何典型的晶体物质在适当条件下，例如降低其溶解度或选用适当介质，也能制得具有上述特性的胶体。例如，食盐是典型的晶体物质，溶在水中则成溶液，其中氯化钠分子（离解成钠离子和氯离子）具有扩散快、易透过羊皮纸的特性；但是食盐也可设法被分散在适当有机溶剂中（如酒精或苯等），则所形成的体系中的氯化钠粒子具有扩散慢，不能透过羊皮纸的特性。因此，实质上，胶体只是物质以一定分散程度存在的一种

状态，称为胶态 (colloidal state)，犹如气态、液态和固态，而不是一种特殊类型的物质。

胶体普遍存在于自然界中，它时刻与我们接触，与人类的生活有着极其密切的联系。地球可视为一个胶体，地壳中物质的胶体学说成了现代地质学的一个重要分支。利用胶体的原理来识别矿物的性质及其在不同条件下发生的变化过程。江河湖海中，工业废水是最广泛存在的胶体，为了保护水源，净化水质，提取贵重元素，变废为宝，就要研究胶体的形成和破坏。蔚蓝色天空中的大气层是由水滴和尘埃等物质分散在空气中的胶体构成的，对它的研究在环境保护、耕耘、人工降雨等方面具有重要的意义。

人体各部分的组织都是含水的胶体，所以要了解生理机能、病理原因和药物疗效等都要根据胶体的研究成果。人类赖以生存的不可缺少的衣（丝、棉、毛皮、合成纤维）、食（淀粉、脂肪、蛋白质）、住（木材、砖瓦、陶瓷、水泥）、行（合金、橡胶等制成的交通工具）无一都不与胶体有关。因此，化学、纺织、塑料、橡胶、冶金、电子、食品、建材等工业的许多工艺过程，例如沉淀、印染、洗涤、润湿、润滑、乳化、发泡、浮选，发酵等均离不开胶体的基本原理。目前研究胶体的科学——胶体科学 (colloidal science) 已成为自然科学中一门重要的科学分支，并与其他学科息息相关，互相渗透，共同发展。

§1-2 胶体体系的分类

如上所述，胶体是一种或几种物质以一定分散程度分散在另一种物质中所形成的体系，这样的体系称为分散体系 (dispersion system)。被分散的物质称为分散相 (dispersed phase)。分散相所处的介质称为分散介质 (dispersing medium)。例如，太气层中的尘埃、水滴称为分散相，空气称为分散介质；又

如工业废水中的杂质、泥沙等是分散相，水是分散介质。分散相与分散介质之间存在着相界面，所以胶体是一个多相分散体系。除了胶体以外，溶液、悬浮液和乳状液也都是分散体系，只是溶液是一个均相分散体系（按照热力学中“相”的定义，单个溶质分子或离子不成为一个相。对溶液来说，不需要用分散相和分散介质的名称来描述其中所含的各种组分，有时为了与其他分散体系作比较而借用这种名称）。按照分散相粒子的大小，常将分散相粒子大小在 10^{-9}m （1nm）以下的称为分子分散体系（即溶液），粒子大小约在 10^{-6}m （ $1\mu\text{m}$ ）以上的称为粗分散体系（即悬浮液），介于 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 之间的称为胶体分散体系（即溶胶或胶体溶液）。这种按分散相粒子大小对分散体系的分类，在胶体与非胶体之间没有明显的分界线，特别是粒子大小的上限，例如乳状液中的液滴大小有时超过 $1\mu\text{m}$ 的，为方便起见，人们也视作胶体来处理。

高分子化合物溶液中的溶质分子大小已属胶体范围，它既具有低分子溶液的均相性，又具有胶体的某些特性，所以有时也把它列入胶体的研究范围内。由于高分子化合物溶液在实用上和理论上的重要性，随着科学的不断发展，目前高分子化合物溶液已逐渐发展成为一门独立的学科分支。从热力学观点来说，低分子和高分子溶液都是热力学稳定的均相体系，而胶体溶液和悬浮液都是热力学不稳定的多相体系，因为后者有巨大相界面，很高的表面自由能，以及粒子有自动趋于聚结而下沉的倾向。总之，高度分散的多相性、动力稳定性和热力学不稳定性是胶体体系的三大特性，也是胶体的其他特性的依据。人们研究胶体的形成，稳定和破坏，都是从这些基本特性出发的。下列诸因素对决定胶体体系的整个性质作用最大：（1）粒子大小，（2）粒子形状和柔性，（3）表面性质（包括电性质），（4）粒子-粒子间相互作用和（5）粒子-溶剂间相互作用。

按分散相粒子大小对分散体系的分类，以及它们各自的特性

如表1-1所列。

表1-1 按分散相粒子大小对分散体系的分类

名称	粒子大小	特 性	举 例
低分子溶液	$<10^{-9}\text{m}$	热力学稳定的均相体系，扩散快，能透过半透膜，光散射很弱	氯化钠、蔗糖等水溶液
高分子溶液和缔合胶体	$10^{-9}\sim 10^{-6}\text{m}$	热力学稳定的均相体系，扩散慢，不能透过半透膜，有一定的光散射	聚苯乙烯溶液，高浓度肥皂水溶液
溶胶、乳状液、泡沫和气溶胶	$10^{-9}\sim 10^{-6}\text{m}$	热力学不稳定的，但动力稳定的多相体系，扩散慢，不能透过半透膜，光散射强	金溶胶、硫溶胶、牛奶、豆浆、雾、烟、各种泡沫
悬浮体(液)	$>10^{-6}\text{m}$	热力学不稳定的，动力不稳定的多相体系，扩散慢，不能透过半透膜，光散射强	泥沙悬浮液，大气层中的尘埃和水滴

胶体体系可以分为下列三大类：

(1) 溶胶——由于其巨大的表面自由能，所以它们是热力学不稳定的多相体系。又因为在相被分离后不易自动恢复成原来的分散体系，所以它们是不可逆体系。

(2) 高分子物质（天然的或合成的）溶液——因为没有界面，体系无界面能存在，所以它们是热力学稳定的均相体系。又因为在溶剂被分离后又能自动地溶解成原来的分散体系，所以它们是可逆体系。

(3) 缔合胶体（也称为胶体电解质）——它们也是热力学

稳定的可逆体系。许多表面活性物质在高浓度下可形成缔合胶体。

按照分散相和分散介质的聚集状态来分类,可有表1-2所列的八种溶胶(sol),并以分散介质的聚集状态来分别命名。例如,分散介质为气态者,则称为气溶胶(aerosol);液态者称为液溶胶(常简称为溶胶);固态者称为固溶胶(solidsol)。液溶胶中分散相为液态者又特命名为乳状液(emulsion);气态者命名为泡沫(foam)。气溶胶中分散相为液态者特命名为雾(fog);固态者命名为烟(smoke)。

表1-2 按分散相和分散介质的聚集状态对溶胶的分类

分散相	分散介质	名称	实例
气 液 固	液	泡沫 乳状液 溶胶	啤酒泡沫、灭火泡沫 牛奶 金溶胶、硫溶胶
气 液 固	固	固态泡沫 固态乳状液 固溶胶	泡沫玻璃、泡沫塑料 珍珠 有色玻璃、有色塑料
液 固	气	雾 烟	水雾、油雾 烟、尘

过去曾按分散相与分散介质之间的亲和性的强弱,将溶胶分为憎液溶胶(lyophobic sol)和亲液溶胶(lyophilic sol)。目前已将亲液溶胶改称为大(高)分子溶液,因为后者更能反映出体系实质上是热力学稳定的均相体系的实际情况。这样,憎液溶胶就简称为溶胶;如果分散介质是水,则称为水溶胶。

§1-3 胶体体系的结构特性

胶体粒子形状的不对称性是影响胶体体系的整个性质的重要因素之一。粗略地来说，胶体粒子的形状可分为球状、片状和线状，但是实际形状往往是极不规则的（图1-1）。为便于理论研

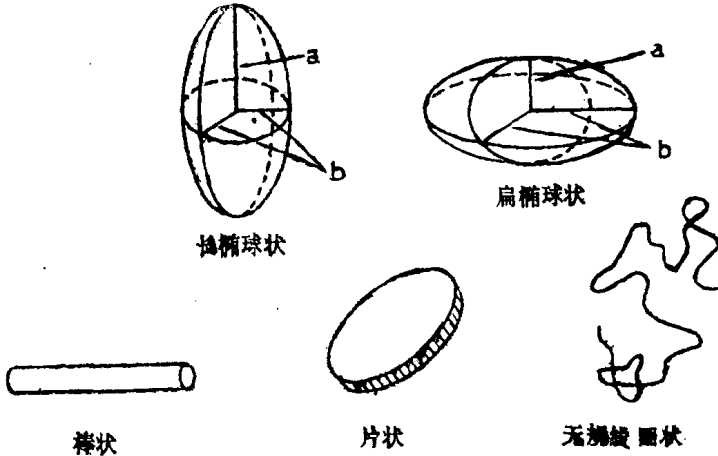


图1-1 非球状粒子的一些模型示意图

究起见，最简单的形状是球状。事实上，许多胶体体系中的粒子是球状或接近球状。乳状液、泡沫、某些蛋白质分子和金溶胶等的胶粒具有球状对称性。氧化铁胶粒是片状或板状的典型例子。长链高聚物分子可以作为线状粒子的代表。植物机体主要是由线状纤维质组织构成的。动物和人体组织也是由线状蛋白质分子构成的。当粒子聚集在一起后，可以形成与原来形状完全不同的许多特殊形状。

线型长链高聚物分子由于围绕C—C键或其他键旋转，故表现出分子具有柔性。在分散介质中由于分子热运动的影响，这些分子的形状在不断地改变着，确定某一个固定形状是不合适的。最妥当的理论处理是把高聚物分子视作无规线团状。但是这样的

模型有时也不是十分精确的，因为围绕化学键旋转使分子不完全具有柔性，空间效应也妨碍分子真正具有不规则构型。因此，溶解在介质中的线型高聚物分子呈扩张状态而不是完全无规线团状。高聚物分子间和高聚物分子-溶剂分子间的相对作用力的大小也必须考虑进去。如果高聚物分子的长链段有彼此粘附在一起的倾向，则分子形状呈紧缩线团状，有可能导致聚沉。相反地，由于分子的链段的强溶剂化作用或静电排斥作用，分子形状将呈松懈线团状。

胶体粒子通常是溶剂化的，溶剂化层一般约为一个分子厚度，这个紧密地被束缚的溶剂化层必须视作粒子的一部分来处理。有时大量不能流动的溶剂被机械地包裹在粒子聚集体内部。在高聚物长链分子的溶液中，长链可以互相交联在一起，形成三维网格构型，把所有溶剂机械地围困在这种网格结构内部，此时体系呈现半固体状，这种胶体体系称为凝胶 (gel)。例如，白明胶溶于温水中形成溶液，但冷却时则形成半固体状的凝胶。按照凝胶的机械性质的不同，可分为下列三类：(1) 弹性凝胶 (elastic gel)，它具有一定的弹性，其形状可以因外力而改变，但当外力除去后又可恢复原状，白明胶属于此类凝胶。

(2) 脆性凝胶 (rigid gel)，它的网格结构靠化学键力形成，很难受外力而变形，硅胶就是一例。(3) 触变凝胶 (thixotropic gel)，这种凝胶在静置时呈半固体状，但当激烈搅拌后变成液态溶胶，流沙泥浆和触变涂料是这类凝胶的典型例子。

胶体体系通常都是多分散的，粒子大小极不一致的分散体系。要详细地测定某种试样中粒子的相对分子质量或大小的分布，通常不易做到。因此，在实验方法上往往给出其平均值。“平均”一词的含义随所测体系性质的不同而有差异。渗透压是体系的依数性，只决定于体系中存在的粒子数目，而与其大小和性质无关，所以用渗透压法测得的平均值称为数均摩尔质量 $\langle M_n \rangle$

(number-average molar mass) :

$$\langle M_n \rangle \equiv \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1-1)$$

式中 n_i 是摩尔质量为 M_i 的第 i 种粒子的物质的量(摩尔)。

在某些情况下,体系的性质随其中粒子大小的分布而异,且较大粒子对该性质的贡献较大。如果每种粒子对体系的某一性质(如光散射)的贡献正比于其质量,则用光散射法测得的平均值称为质均摩尔质量 $\langle M_m \rangle$ (mass-average molar mass) :

$$\langle M_m \rangle \equiv \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i} \quad (1-2)$$

对于任一多分散体系来说, $\langle M_m \rangle > \langle M_n \rangle$ 。显然,对单分散体系来说, $\langle M_m \rangle = \langle M_n \rangle$ 。比值 $\langle M_m \rangle / \langle M_n \rangle$ 是体系多分散性的量度。

胶体体系的高度分散性是其特征之一,其中分散相粒子有着巨大的面积/体积比。通常以单位体积物质的表面积来表示该物质的分散性,也称为比表面 S (specific surface)。对于一个立方体来说,若每边长为 l ,则其体积为 l^3 ,表面积为 $6l^2$,所以其比表面 S 为

$$S = 6l^2/l^3 = 6/l$$

显然, l 愈短则 S 愈大,由表1-3可以知道,一个边长为 l cm的立方体,分割得愈细小,则总表面积和比表面也就愈大,相应地表面能也就愈高。巨大的表面积必然对体系带来一系列特征表面性质和表面效应,例如吸附和双电层效应,也对体系的物理化学性

表1-3 立方体在分割时表面积的变化

立方体边长(cm)	分割后立方体数	总表面积(cm^2)	比表面(cm^{-1})
1	1	6	6
1×10^{-1}	10	60	6×10^1
1×10^{-2}	10^2	6×10^2	6×10^2
1×10^{-3}	10^3	6×10^3	6×10^3
1×10^{-4}	10^{12}	6×10^4	6×10^4
1×10^{-5}	10^{15}	6×10^5	6×10^5
1×10^{-6}	10^{18}	6×10^6	6×10^6
1×10^{-7}	10^{21}	6×10^7	6×10^7

质起着重要的影响。因此，表面科学与胶体科学有着密切的联系，两者具有共同的研究内容和课题。

第二章

胶体的制备与纯化

§2-1 胶体分散的形成

为了形成分散程度大小不等的胶体多相体系，原则上可以采取两类相反的方法，即大块物质的粉碎和小分子或离子的聚结。前者称为分散法，后者称为凝聚法。下面分别介绍两类方法中的几种具体制备法。

一、分散法 (dispersion method)

1. 研磨法

此法一般适用于脆而易碎的物质，其分散能力因研磨机的构造和转速的不同而异，也受被分散的物质的塑性粘度的影响。它是利用刚性材料与待分散物质的相互摩擦作用，而将物质磨细的。球磨机的粉碎能力较差，一般用来预先制备分散度不太高的物系。接着可以再用胶体磨细磨。图2-1所示是盘式胶体磨的示意图。该磨有两块靠得很近但留有狭小细缝的磨盘，它们由坚硬而耐磨的合金钢或碳化硅制成。当两块磨盘以高速(1~2万转/分)彼此反向转动时，粗颗粒物质就可在其间磨得很细小。但是，由于这些粒子一方面受到机械力的作用，同时又有粒子间互吸力的作用，粒子有重新结合成较大粒子的倾向。因此，经过一段较长时间的研磨后，粒子大小的分布会达成一个平衡，而无法制得胶