

胶体与表面化学导论

第三版

【英】D.J.肖 著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自世界著名化学家D. J. 肖的专著“Introduction to Colloid and Surface chemistry”一书第三版。全书共10章, 包括胶体状态、动力学性质、光学性质、液-气和液-液界面、固-气界面、固-液界面、带电界面、胶体的稳定性、乳状液和泡沫。书末附有习题及其解答, 并附有本书涉及的部分科学家简介。

本书可作为高校非胶化专业的高年级学生和研究生教材; 胶化专业的教学参考书; 也可供化学、化工、轻工、冶金、医药等部门的工程技术人员学习参考。

Dunan J. Shaw

Introduction to colloid and surface chemistry

Third edition Reprinted

Butterworth & Co(Publishers)Ltd, 1983

胶体与表面化学导论

第 三 版

[英]D. J. 肖 著

张中路 张仁佑 译

徐克敏 校

责任编辑: 叶铁林

封面设计: 任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $10^{1/2}$ 字数236千字

1989年1月第1版 1989年1月北京第1次印刷

印 数 1—2,730

ISBN 7-5025-0265-3/O·2

定 价3.40元

译 者 的 话

近数十年以来，胶体与表面化学在理论上有一系列重大突破，并得到越来越广泛的应用。目前，它的应用几乎涉及了科学技术的各个领域，所以，有人认为，已经不能把它看成物理化学的一个分支，而应成为一个独立的专门学科——胶体与表面科学。鉴于它的重要，我们翻译了D. J. 肖著：《胶体与表面化学导论》。这是一本写得很好的胶体与表面化学的简明教程。它的篇幅不大，但内容全面，重点突出，对一些重点内容作了相当深入的探讨，配合图表、实例和定量解析，其精辟程度有的甚至超过某些专门的教科书，全书概念谨严，叙述精练，宏观描述与微观解释兼备，深入浅出，注重实用，较好地反映了胶体与表面化学的新成就。作为一本既简明而又有一定深度的入门书，为国内外所仅见。因此，自本书第一版问世以来，就引起国内大专院校教师的重视。

本书的翻译从一开始就得到北京大学赵国玺教授和马季铭副教授的指导和鼓励。北京化工研究院张中岳同志、吴蕴琛同志和化工部张谨昌同志也给予了多方面的热情支持。北京大学徐克敏副教授在百忙中详细审校了全部译稿，提出了许多有益的建议，并编写了本书涉及的重要科学家简介，为提高译文质量，丰富译本内容，作出重要贡献；防化学院段汝能同志核对了部分章节的译稿，她和鲍自然、杨景梅等同志还进行了部分译稿的清缮。我们在此一并深表谢忱。原书第一至六章由北京师范学院张中路同志译出，第七至第十章由北京化工学院张

40692

仁佑同志译出。由于译者水平所限，译文中错误和不妥之处在所难免，望读者批评指正。

译者

1987年3月

序 言

胶体化学与表面化学的基础知识，一类散见于大多数物理化学教材之中，其内容偏于简要，另一类则记述于某些胶体与表面化学的大型专著之中，其内容又嫌过于全面与详尽。在这两类著述之间，存在着一块空白，本书正是为了填补这一空白而编著的一本全面论述胶体与表面化学的标准著作。

著者在撰写本书的过程中，曾经考虑到不同读者对象的需要，特别是：综合性大学和工科院校中正在攻读 优等学位*的大学生，开始从事科学研究的研究生，工业部门的科技人员往往由于在大学教育期间对胶体与表面化学方面的专业知识重视不够，而希望扩展自己的基础专业知识；还为关心自然科学各个领域的人提供必不可少的关于胶体与表面化学现象方面的知识。

总地说来，全书在内容安排上是以读者已掌握物理化学基本原理为前提，从介绍本学科的基础知识出发进行论述的，并利用适当的时机，结合主题内容，介绍了一些实际应用。此外，书末还附若干习题（带解答）和供读者进一步深入学习本课程阅读的参考文献（主要是一些专著和综述性文章）。

本书的第三版在总体上仍然保持了第二版的原有特色。但与旧版相比，新版对液—气、液—液、固—液界面（第四章和第六章）以及胶体的稳定性（第八章）等部分做了较大的扩

* 优等学位——英国大学实行优等学位制，大学生修完某些高级课程（独立研究课程），通过后得到优等学位。——译者注。

充、修改和更新。至于细小的增删和修改，在全书中随处可见。

我的几位同事，特别是A. L. 史密斯博士，曾对本书提出许多有益的建议，我对他们谨表谢意。同时，我还要感谢我的妻子安女士，是她帮我整理了手稿，并校阅了全书。

D. J. 肖 于利物浦

目 录

第一章 胶体状态	1
第一节 概述	1
第二节 胶体体系的分类	3
一、分散体系	4
二、界面的重要性	5
三、亲液体系和疏液体系	5
第三节 结构特点	6
一、质点的形状	6
二、柔顺性	8
三、溶剂化作用	8
四、多分散性和平均值	9
第四节 胶体的制备和提纯	10
一、胶体分散体系	10
二、成核作用和晶体生长	11
三、单分散系溶胶	13
四、高分子胶体	14
五、乳液聚合和聚合物胶乳	16
六、渗析和凝胶过滤	18
第二章 动力学性质	20
第一节 质点在液体介质中的运动	20
一、沉降速度	20
二、阻力系数比	23
第二节 布朗运动与平动扩散	23
一、布朗运动	23

二、平动扩散	26
三、扩散系数的测定	28
第三节 超离心机	31
一、沉降速度	33
二、沉降平衡	35
三、电荷效应	36
第四节 渗透压	37
一、渗透压的测定	39
二、唐南 (Donnan) 膜平衡	42
第五节 转动布朗运动	44
一、液流双光折射	45
二、介电分散体系	45
第三章 光学性质	46
第一节 光散射	46
一、丁铎尔 (Tyndall) 效应——混浊度	46
二、散射光的测定	48
三、光散射理论	48
四、小质点的散射	48
五、质点内的干涉现象	49
六、利用光散射法求分子量	50
七、大质点	52
第二节 光学显微镜和电子显微镜	54
一、光学显微镜和分辨率	54
二、透射电子显微镜	56
三、扫描电子显微镜	58
四、暗视野显微镜——超显微镜	61
第四章 液-气和液-液界面	63
第一节 表面张力和界面张力	63
一、界面上分子间作用力的加合性	65
二、弯曲界面现象——开尔文方程	66

三、表面张力随温度的变化	68
四、表面和界面张力的测定	68
第二节 界面吸附和界面上的取向	75
一、表面活性	75
二、表面活性剂的分类	77
三、吸附速率	79
四、吸附作用的热力学——吉布斯吸附公式	79
五、吉布斯方程的实验验证	82
第三节 缔合胶体——胶束的生成	83
一、表面活性剂溶液的物理性质	83
二、胶束结构	85
三、加溶作用	88
四、表面性能	89
五、导电性	89
六、临界胶束浓度的鲜明性	90
七、胶束作用的动力学	91
八、克拉夫特 (Krafft) 现象	92
第四节 铺展	93
一、粘附和内聚	93
二、一种液体在另一种液体上的铺展	93
第五节 单分子膜	96
一、不溶性单分子膜实验技术的研究	96
二、单分子膜的各种物态	101
三、气态膜	102
四、凝聚膜	104
五、扩张膜	104
六、影响单分子膜物态的因素	107
七、透过单分子膜的蒸发	108
八、蛋白质的表面膜	109
九、混合膜中的相互作用	112

十、生物膜	111
第五章 固—气界面	113
第一节 气体和蒸汽在固体上的吸附	113
一、物理吸附和化学吸附	110
二、气体吸附的测定	119
三、吸附等温线的分类	121
四、毛细凝聚	124
第二节 等温线方程	126
一、朗缪尔吸附等温式	126
二、弗罗因德利希(Freundlich)(或古典的)吸附等温线	128
三、多分子层吸附的BET方程	129
四、吸附能	130
五、表面积	132
第六章 固—液界面	135
第一节 润湿现象和接触角	135
一、铺展润湿	135
二、粘附润湿	138
三、浸渍润湿	138
四、接触角的测定	139
五、影响接触角和润湿性的因素	141
六、润湿剂	141
七、排水性	143
第二节 矿物浮选	144
第三节 去污作用	146
一、去污作用的机理	147
二、润湿	148
三、污物的清除	148
四、污物的再沉积	151
五、洗涤添加剂	151
第四节 溶液吸附	152

一、溶液吸附等温线	152
二、等温线方程, 表面积	155
第七章 带电界面	157
第一节 双电层	157
一、表面电荷的来源	157
二、扩散双电层	160
三、双电层的内层	166
四、离子交换	174
第二节 电动现象	175
一、电泳	176
二、流动电流和流动电势	184
三、电渗	185
第三节 电动理论	186
一、休克尔方程 (适用于 κa 很小的情况)	186
二、斯莫鲁霍夫斯基方程 (适用于 κa 很大的情况)	187
三、亨利方程	189
四、表面电导	190
五、弛豫效应	191
六、介电常数和粘度	194
七、流动电流和流动电势	195
八、电渗	197
第八章 胶体的稳定性	198
第一节 疏液溶胶	198
一、临界聚沉浓度——舒尔茨-哈迪规则	199
二、杰里亚金-朗道和弗威-奥弗比克理论	199
三、双电层相互作用能	201
四、胶体质点间的范德华力	204
五、势能曲线	210
六、第二极小点	212
七、质点间相互作用的测量	213

八、临界聚沉浓度的测定和估算	215
九、聚沉动力学	219
十、胶溶作用 (peptisation)	224
十一、沉降体积和胶凝作用	225
第二节 含亲液物质的体系	228
一、聚合物溶液	228
二、加稳定剂的分散体系	229
三、敏化作用 (Sensitisation)	235
第九章 流变学	237
第一节 引言	237
第二节 粘度	238
一、牛顿粘度	238
二、粘度的测量	239
三、胶体稀溶液和稀分散体系的粘度	243
四、稳态现象	248
五、依时性现象	250
六、不可逆现象	251
第三节 粘弹性	252
一、实验方法	253
二、依时性形变和结构特性	254
三、橡胶的弹性	255
四、非线性粘弹性	257
五、韦森贝格效应	257
第十章 乳状液和泡沫	259
第一节 水包油型和油包水型的乳状液	259
一、乳化剂与乳状液的稳定性	260
二、乳化剂与乳状液的类型	264
三、乳状液的破坏	267
第二节 泡沫	268
一、泡沫的稳定性	268

二、泡沫的液体流失	269
三、液膜的破裂	272
四、消泡剂	274
习题	275
答案	282
参考文献	284
附录 本书涉及的部分科学家简介 (按中译名的汉语拼音顺序排列)	293
中文索引	304

第一章 胶 体 状 态

第一节 概 述

胶体科学研究的体系主要是由大分子或者小质点组成的体系，在这种体系中一个组份（或几个组份）的质点，至少在一个方向上的线性大小是在 1nm 到 $1\mu\text{m}$ *之间。用“微多相的”（Microheterogeneous）这个形容词描述大多数胶体体系是恰当的。不过，在胶体体系和非胶体体系之间并没有清晰的界限。

具有重要实用价值的胶体体系，其范围是很广泛的。因为，凡是在胶体或表面上发生化学反应的各种过程，都包含在胶体体系的范畴之中。下列各种体系是胶体体系（至少在某些方面应属胶体）的实例：

气溶胶	墨水
水泥	油漆
染料	纸张
乳状液	农药
纤维织物	药物和化妆品
泡沫	塑料
食品	橡胶
除草剂	土壤

而下列过程则与胶体和表面现象的实际应用密切相关：

* $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$; $1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$ ——原注

粘附	矿物浮选
色谱分析	沉淀作用
去污作用	道路铺面
电泳沉积	污水处理
乳液聚合	改良土壤
食品加工	糖的精制
研磨	水的净化
多相催化	水分蒸发的控制
离子交换	防水
润滑	润湿
石油钻探	

从上述过程可以看出，物质呈胶体状态存在有时合乎人们的需要，有时则不然。因此，重要的是既要懂得如何制备胶体体系，也要知道如何破坏胶体体系。

虽然胶体科学与物理学和物理化学的某些领域关系十分密切，但是，它在很大程度上是跨学科的。由于大多数胶体体系都很复杂，所以对它的处理往往不能作到十分精确，而胶体科学的许多重要领域的发展又不能离开精确的研究。很可能就是因为缺乏精确性和跨学科的特点，所以尽管胶体科学本身并非不重要，可是在以往的大学教育中胶体科学却受到了不应有的忽视。

几十年前胶体科学本身还完全是一门描述性学科，并没有被纳入物理学和化学总的结构体系之中。造成这种情况的部分原因是研究中使用的物质成份不确定，因而实验的重复性不好，对结果的解释也往往牵强。现在的倾向是尽可能选用意义明确的体系（例如单分散体系，纯表面活性剂，组份确定的聚合物等）作为模型进行研究，其中有的体系本身就具研究价

值，有的是实际生活中值得探讨的胶体体系。虽然影响胶体性质的变量很多，但是通过对胶体体系本质的研究，加上物理学和化学基础理论的深入发展，我们已经能够将胶体性质的许多有关理论用数学公式表述出来，尽管目前这些理论公式还不能做到尽善尽美的地步。由于胶体科学可以从纪实和理论这两个层次去认识，所以这门学科所涉及的研究课题也很广泛，从比较简单的描述性材料直到非常复杂艰深的理论。

物理学和化学的许多定律都是描述宏观物质和物质分子的性质的自然定律，因而这些定律当然也适用于胶体。胶体科学的特点在于它所研究的都是涉及体系各种物理化学性质的重要方面。能够影响胶体体系各种性质的因素有：

- 质点的大小^[16~18]；
- 质点的形状和柔顺性；
- 表面性质（包括表面的电性质）；
- 质点间的相互作用；
- 质点与溶剂间的相互作用。

第二节 胶体体系的分类

胶体体系通常可以分为三类：

（1）胶体分散体系

胶体分散体系由于具有较高的表面自由能，所以是热力学不稳定体系。胶体分散体系中的各个相分离之后很难再恢复原状，从这个意义上说，胶体分散体系是不可逆体系。

（2）天然或合成高分子物质的真溶液

高分子物质的真溶液是热力学稳定体系。溶质和溶剂分离后很容易再恢复成原来的高分子真溶液的状态，在这个意义上，高分子真溶液是可逆的体系。

(3) 缔合胶体 (有时也叫胶体电解质)

缔合胶体也是热力学稳定的体系 (见第四章)。

一、分散体系

胶体分散体系中的质点相当大, 而且在质点和分散介质之间存在着确定的分界面。所以, 简单胶体分散体系是两相体系。构成颗粒的相叫**分散相**; 而质点借以分散其中的介质叫**分散介质** (见表1.1)。显然, 分散体系的物理性质取决于组成该分散体系的各个相在体系中分别所起的作用。例如, 水包油型 (O/W) 乳状液和油包水型 (W/O) 乳状液可能在总的成分上完全相同, 但它们的物理性质却会有明显的差别 (见第十章)。

溶胶和乳状液是胶体分散体系中最重要两类。人们常用“**溶胶**”这个词把胶体悬浮液与宏观悬浮液区分开来。当然, 它们之间并没有清晰的界线。当分散介质是水时, 通常叫“**水溶胶**”。泡沫的情况有些不同, 其特殊之处在于分散介质的大小符合胶体范围。

表 1.1 胶体分散体系的类别

分散相	分散介质	名 称	实 例
液 体	气 体	液气溶胶	雾、液体喷雾
固 体	气 体	固气溶胶	烟、尘
气 体	液 体	泡 沫	肥皂溶液的泡沫、灭火器泡沫
液 体	液 体	乳状液	牛奶、蛋黄汁
固 体	液 体	溶胶、胶体悬浮液; 膏 (固体浓度高)	金溶胶、AgI溶胶; 牙膏
气 体	固 体	固体泡沫	泡沫聚苯乙烯
液 体	固 体	凝 胶	珍珠、乳白玻璃
固 体	固 体	固 溶 胶	有色塑料