

胶体与表面化学原理

[美] Paul-C. Hiemenz 著

周祖康 马季铭 译



北京大学出版社

胶体与表面化学原理

[美] Paul C. Hiemenz 著

周祖康 马季铭 译

3k545/14



北京大学出版社

本书系统、全面地介绍了胶体与表面化学的基本原理、基本概念和实际应用。取材较新，内容广泛，叙述由浅入深，理论推导严密，尤其注意薄弱环节与难点，每章后都附有大量直接引自文献的习题，是一本颇具特色的胶体与表面化学教科书。

全书共十一章，包括胶体的粘度、沉降与扩散、渗透、光散射、双电层、稳定性、自溶液中的吸附以及固-气界面上的吸附等内容。

本书可供化学、生物学、物理学、材料科学、工程学等学科师生及从事石油化工、印染、纺织、制药、造纸等工作的科技人员学习参考。

Paul C. Hiemenz

Principles of Colloid and Surface Chemistry

MARCEL DEKKER INC., 1977

胶体与表面化学原理

[美] Paul C. Hiemenz 著

周祖康 马季铭 译

责任编辑：赵学范

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 19.625印张 506千字

1986年3月第一版 1986年3月第一次印刷

印数：00001—10,000册

统一书号：13209·124 定价4.40元

3.85

译 序

胶体科学包含许多宽广的领域，与其他众多学科紧密交叉，在工农业各部门有着广泛的应用。因此，现时要写好一本胶体书恐怕不是件易事。也许和此情况有关，近年国外关于胶体与表面化学的系列专著或侧重于某个方面的著作出版了不少；但是较系统、全面地介绍胶体与表面化学基础的著作，为数却相当有限。P.C. Hiemenz 著《胶体与表面化学原理》(Principles of Colloid and Surface Chemistry)一书于1977年出版，适合于大学胶化教学需要，注重基本概念与原理的介绍，叙述由浅入深，有些章节写得颇具特色，每章末附有习题。我们希望此书译本的出版，在一定程度上能满足国内读者对胶化书籍的需要。由于种种原因，原书中有若干错误或不妥之处，译者对此已作了改正。除少数明显错误外，均加了注，以示责在译者。为便于读者查阅，在本书末附有索引，有关条目是按关键字的汉语拼音顺序排列的。

译者

1984年8月于北京大学

原 序

在物理化学的各分支中，胶体与表面化学的地位颇不合理。传统上它们被看成是物理化学的一部分，而且由于和环境与生物问题有关，现时得到了前所未有的广泛应用。但是与此同时，物理化学课程中实际上已经取消了胶体与表面化学。在现代普通化学课程中，这些题目也基本上不讲授了。因此，学生在得了化学学位之后，很可能还不知道什么是胶体与表面化学。

本书的出版主要是为了填补现今典型的物理化学课程和胶体与表面化学文献之间的空挡。设想读者已经学完了物理化学课程，但对我们要讨论的课题事先并不了解。因此，就胶体与表面化学的内容而言，本书是入门性的，但是熟悉物理化学的许多其他方面是学习本书必备的基础。

因为物理化学是讲授本书的出发点，所以本书以主修化学的大学生为主要对象。这并不是说本书包含的材料仅供这些学生学习。主修工程、生物学、物理学、材料科学等的大学生和研究生都会发现，这一学科的某些方面对他们很有用处。胶体与表面化学的跨学科性体现了今日课程表中的这些科目彼此间的联系。

本书主要是以学生为心目中的对象，并根据学生的基础和需要写成的一本教科书。在本书的编排上，有几方面体现了这一点。第一，没有打算评论文献工作或是介绍胶体与表面化学研究中的前沿工作。在这方面有很多写得很好的文献。我们的目的是向初学者提供足够的背景材料，使他们能看懂登载这些课题的期刊与专著。列出的参考资料只限于内容特别全面和（或）容易理解的那些专著、教科书和评述性文章。第二，凡有推导，皆尽量详尽，以使读者不解自明。对于主修化学的大学生，在有关的基

基础知识薄弱或通常是难点的那些地方——例如，流体力学、经典电磁理论和静电学——我们从普通物理的水平开始讲起，因为学生们先前可能只是在普通物理中接触过这些课题。第三，特别重视对量纲的讨论，以便于计算。本书从头到尾都使用 CGS-ESU 单位制，虽然这一单位制正逐渐为大多数书所摒弃。继续使用 CGS-ESU 单位制的原因在于前面讲过的本书的目的，即把学生的经验与现有的胶体与表面化学文献联系起来。要兼顾这两个方面，目前仍以 CGS-ESU 单位制为宜。在附录 C 中列出了 CGS 制与 SI 制的相当详细的转换表。最后，每章后面都附有一些习题，以提供机会来应用本章中的概念，并指出所讲内容的种种应用。

并非所有使用本书的人都有时间或兴趣读完整本书。我讲授此课程时，在一门一季度的课程里讲了本书内容的三分之二左右。按同样的进度，整本书可以在一学期内讲完。为了讲授尽量多的内容，除了回答问题以外，花费在推导上的时间很少，而是把讲课的时间用在讲述内容的重点和介绍补充的例子上的。

如果按照书中的顺序全面地学习这本书，可以很清楚地看到所讨论的各个题目之间的内在统一性。但是时间的限制和各有自己的兴趣，往往与这一理想做法冲突。若是选择重新安排各章的顺序，应当注意使某几章联成一体的主题。第一章至第五章基本上是关于质点的表征，尤其是分子量的鉴定；第六至第八章讨论表面张力（表面自由能）与吸附；第九至第十一章讨论絮凝和双电层。对于学习生物科学的学生，特别有兴趣的材料是在第二至第五章、第七章和第十一章。

实际上胶体化学与表面化学每一门都横跨整个化学领域。胶体化学可以想象成这样一门化学，它的“原子”比真实的原子大得多；表面化学则可想象成二维化学。问题在于每一门都包含了所有常见的化学分支：反应化学、分析化学、物理化学等等。也涉及到物理化学的各个分支：热力学、结构分析、速度过程等等。因此，象本书这样一类书可以用这些传统的分类作为编排的

基础。例如，根据这样的编排计划，“表面热力学”应当是某一章的合乎逻辑的标题。但是本书中没有这样一章（虽然关于这一题目在别处不止是写成几章，甚至有整卷书）。之所以如此，在于先前陈述的前题：现在多数大学生知道的热力学比表面化学要多，而且不管他们对热力学是精通还是不通，多半都是这样。因此，本书讨论各种表面：平的和弯曲的，刚性的和可动的，纯物质的和溶液的，凝聚相与气体的。热力学的论证，连同其他来源的论证一起，是在建立对表面化学的总的看法之中讲授的（即强调“表面”）。对于那些希望进一步深入了解二维化学的热力学的学生，可以更系统地正式讲授表面热力学（强调“热力学”），以作为学习本书的继续。与此相似，对其他课题也可以作出不同的安排。只有时间才能断定，本书采取的作法能否成功地使学生们认识到，他们在其他课程里所学过的化学也适用于“居中”尺寸的胶体和二维的表面化学。

表面上的分子是处于二维物态的这一见解，使人想起 E.A. Abbott 的经典科幻作品“平地”*。作者为摘引适合于第六、第七与第八章的引文而细读这本小书时，还注意到其他一些相似之处：“因颜色引起的反叛”与光散射，“留心你的外形”与聚合物分子的形状等等。结果，本书的每一章都以一段“平地”的引文来开头，代替了引文应与该章内容有实际联系的作法**。最后应该说明，这些引文只是为了开心：那些没有被胶体与表面迷住的读者，或许会从对“平地”的这种短暂浏览中得到乐趣。

最后，我愉快地向帮助本书得以问世的各位表示谢意。感谢 Maurits Dekker 和 Marcel Dekker 自始至终所表示的信任和给予的鼓励。我感谢 Phyllis Bartosh, Felecia Granderson, Jennifer Woodruff, 特别是 Mickie McConnell 和 Lynda Parzick, 他们整理了我的凌乱的手稿。我还要向 Bob Marvos, George Phillips, 尤其是 Dottie Holmquist 表示谢意，他们绘制了在任何教科书里都是重要部分的插图。我还希望对 Michael Goett 帮助校

对和编制索引表示感谢。最后，以打字稿形式讲授这本材料时，靠着全班同学的努力，本书得以减少395处错误。剩下的错误要由我负责，我希望它们不那么多和那么严重。读者对书中错误与含糊之处的指正，本人将不胜感激。

Paul C. Hiemenz

* E. A. Abbott, *Flatland* (6th ed.), Dover, New York, 1952.

** “平地”是一本科学幻想作品，作者摘引的引文只是为了显得风趣，与正文内容毫无联系，因此译文从略——译者注。

目 录

第一章 胶体化学与表面化学：其范围与

可变因素	(1)
§ 1.1 引言	(1)
§ 1.2 表面对小质点的重要性	(4)
§ 1.3 亲液胶体与憎液胶体	(8)
§ 1.4 稳定体系与不稳定体系	(11)
§ 1.5 显微镜的应用	(12)
§ 1.6 质点大小与形状	(19)
§ 1.7 聚集作用	(23)
§ 1.8 多分散性	(29)
§ 1.9 一些平均直径	(32)
§ 1.10 平均分子量	(37)
§ 1.11 理论分布函数	(40)
习题	(44)
参考文献	(48)

第二章 稀分散体的粘度 (49) |

§ 2.1 引言	(49)
§ 2.2 流体流动的数学：概论	(50)
§ 2.3 连续方程	(54)
§ 2.4 运动方程	(55)
§ 2.5 Poiseuille 公式与毛细管粘度计	(60)
§ 2.6 同心圆筒式与锥板式粘度计	(64)
§ 2.7 能量消耗与粘度	(69)
§ 2.8 Einstein 粘度定律：理论	(72)
§ 2.9 Einstein 粘度定律：实验	(75)

§ 2.10 对 Einstein 定律的偏离: 多分散性的影响.....	(81)
§ 2.11 对 Einstein 定律的偏离: 溶剂化的影响.....	(82)
§ 2.12 非球形质点: Simha 公式.....	(88)
§ 2.13 Staudinger 公式.....	(90)
习题	(93)
参考文献.....	(97)
第三章 沉降与扩散及其平衡	(98)
§ 3.1 引言.....	(98)
§ 3.2 沉降与质量-阻力因子比	(98)
§ 3.3 Stokes 公式	(101)
§ 3.4 重力下的沉降: 实验	(106)
§ 3.5 离心场中的沉降	(111)
§ 3.6 沉降系数	(114)
§ 3.7 扩散与 Fick 定律	(115)
§ 3.8 扩散系数与阻力因子	(118)
§ 3.9 无规行走	(123)
§ 3.10 无规行走的统计学与扩散系数	(127)
§ 3.11 从无规行走统计学求“平均”位移	(132)
§ 3.12 无规线团与无规行走统计学: 题外话	(134)
§ 3.13 沉降与扩散间的平衡	(138)
习题	(141)
参考文献	(145)
第四章 渗透平衡与 Donnan 平衡	(146)
§ 4.1 引言	(146)
§ 4.2 其他依数性质	(146)
§ 4.3 渗透压理论	(150)
§ 4.4 渗透压实验法	(156)
§ 4.5 非理想溶液的渗透压	(160)
§ 4.6 数均分子量	(163)
§ 4.7 不带电质点的第二维利系数	(165)

§ 4.8	Donnan 平衡与电中性	(169)
§ 4.9	带电胶体的渗透压	(174)
§ 4.10	渗析	(178)
§ 4.11	渗析法的一些应用	(180)
	习题	(182)
	参考文献	(186)
第五章 光 散 射		
	§ 5.1 引言	(187)
	§ 5.2 电磁辐射	(188)
	§ 5.3 振动电荷	(191)
	§ 5.4 Rayleigh 散射	(194)
	§ 5.5 Rayleigh 散射用于溶液: 涨落现象	(198)
	§ 5.6 光散射的实验方面	(204)
	§ 5.7 光散射实验结果: 重均分子量	(209)
	§ 5.8 对大质点的扩充应用	(212)
	§ 5.9 Debye 散射理论	(214)
	§ 5.10 Zimm 图	(218)
	§ 5.11 均方半径	(223)
	§ 5.12 吸收光的大质点: 散射与吸收截面积	(226)
	§ 5.13 Mie 理论: 金溶胶	(230)
	§ 5.14 单分散硫溶胶: 高级 Tyndall 光谱	(234)
	§ 5.15 第一至五章小结	(237)
	习题	(239)
	参考文献	(243)
第六章 纯物质的表面张力		
	§ 6.1 引言	(244)
	§ 6.2 表面张力作为力: Wilhelmy 片	(245)
	§ 6.3 表面张力作为表面额外的自由能	(248)
	§ 6.4 Laplace 公式与液体表面的形状	(252)
	§ 6.5 躺滴法测量表面张力	(257)

§ 6.6	毛细管上升法测量表面张力	(260)
§ 6.7	测定表面张力的其他方法	(264)
§ 6.8	测量接触角	(265)
§ 6.9	Kelvin 公式	(270)
§ 6.10	Young 方程	(274)
§ 6.11	粘附与内聚	(278)
§ 6.12	表面张力的色散成分	(280)
	习题	(288)
	参考文献	(294)
第七章	自溶液的吸附	(295)
§ 7.1	引言	(295)
§ 7.2	铺展单层	(296)
§ 7.3	Langmuir膜天平	(302)
§ 7.4	膜天平研究的结果	(305)
§ 7.5	单层的气态模型	(313)
§ 7.6	不溶性单层的应用	(317)
§ 7.7	自溶液的吸附与Gibbs公式	(321)
§ 7.8	Gibbs公式; 实验结果	(327)
§ 7.9	胶束与临界胶束浓度	(332)
§ 7.10	Langmuir 公式; 理论	(338)
§ 7.11	Langmuir 公式; 对结果之应用	(343)
§ 7.12	自溶液吸附的应用	(346)
	习题	(351)
	参考文献	(359)
第八章	气固界面上的物理吸附	(361)
§ 8.1	引言	(361)
§ 8.2	气体吸附: 实际与理论等温线	(362)
§ 8.3	二维状态方程与等温线	(363)
§ 8.4	自表面状态方程得出其他等温线	(369)
§ 8.5	配分函数与等温线	(373)

§ 8.6	多层吸附: BET 公式	(381)
§ 8.7	BET 公式的检验	(387)
§ 8.8	比表面积: BET 方法	(391)
§ 8.9	BET 表面积: 实验方法	(394)
§ 8.10	吸附热	(400)
§ 8.11	毛细凝结和吸附滞后现象	(406)
§ 8.12	第六至第八章小结	(410)
	习题	(412)
	参考文献	(416)
第九章 双电层		(418)
§ 9.1	引言	(418)
§ 9.2	可逆电极: 碘化银电极	(419)
§ 9.3	可极化电极: 汞电极	(421)
§ 9.4	双电层的电容器模型	(427)
§ 9.5	扩散双电层: Debye-Hückel 近似处理	(433)
§ 9.6	Debye-Hückel 近似处理: 结果	(437)
§ 9.7	扩散双电层: Gouy-Chapman 理论	(443)
§ 9.8	对特性吸附的校正: Stern 理论	(448)
§ 9.9	双电层的交叠与质点间的排斥作用	(453)
§ 9.10	质点间的排斥势能	(458)
§ 9.11	球形质点的双电层相互作用	(461)
	习题	(463)
	参考文献	(468)
第十章 范德华引力与絮凝作用		(470)
§ 10.1	引言	(470)
§ 10.2	分子间相互作用与幂定律	(471)
§ 10.3	范德华引力的分子起因	(476)
§ 10.4	宏观体间的引力	(484)
§ 10.5	宏观体在小距离上的相互作用	(492)
§ 10.6	范德华力与表面张力	(494)

§ 10.7	大距离上的相互作用: 延迟 范德华力	(499)
§ 10.8	介质对范德华引力的影响	(501)
§ 10.9	势能曲线与DLVO理论	(504)
§ 10.10	临界絮凝浓度与Schulze-Hardy规则	(510)
§ 10.11	絮凝的动力学	(515)
§ 10.12	絮凝的动力学: 实验结果	(522)
§ 10.13	粘性行为与絮凝作用	(527)
	习题	(530)
	参考文献	(537)
第十一章	电泳与其他电动现象	(538)
§ 11.1	引言	(538)
§ 11.2	小离子与大离子的比较	(538)
§ 11.3	小 κR 值与 ζ 电势	(542)
§ 11.4	大 κR 值与 ζ 电势	(546)
§ 11.5	ζ 电势: 球形质点的一般理论	(551)
§ 11.6	电渗	(555)
§ 11.7	流动电势	(559)
§ 11.8	剪切面	(563)
§ 11.9	电泳的实验方面	(567)
§ 11.10	蛋白质分子的电荷	(572)
§ 11.11	电动现象的应用	(575)
§ 11.12	第九至十一章小结	(578)
	习题	(579)
	参考文献	(584)
附录A	本书中遇到的展开式	(585)
附录B	本书中遇到的Γ函数	(586)
附录C	厘米·克·秒单位制 (CGS) 与国际单位制 (SI)	
	的互换	(587)
索引	(597)

第一章 胶体化学与表面化学： 其范围与可变因素

§ 1.1 引 言

“昨天我还不不懂胶体化学，今天却在干这一行。”这是近年许多化学毕业生在踏入“现实世界”开始工作时遇到的怪事。造成这种局面有两个原因：其一，胶体与表面化学传统上虽是物理化学的一部分，但一般的物理化学课程中多已不再讲授。其二，科研、技术、制造部门遇到的无数问题，却正属于胶体与表面化学的范畴。在这一节的后部分，我们将列举一些例子说明这种情况。

上述这种自相矛盾的情况意味着，一个学化学的大学生读完了物理化学课程后却依然不清楚胶体与表面化学是什么，这是完全可能的。因此，本书的地位独特，它既是“高等”又是“入门”书。就其基础是物理化学来说，我们的讨论往往带有“高等”性质；同时，所要考虑的现象很大部分是大家不熟悉的，几乎不得不从头讲起。为此，本章主要是概括说明胶体与表面化学的范围以及所研究各类变量。在以后诸章中，将详细讨论各项具体现象。

头一件事是下定义：什么是胶体化学？它和表面化学是什么关系？我们规定：任一质点，其某个线度在 10^{-7} 厘米(10埃)和 10^{-4} 厘米(1微米)* 之间即认为是胶体。我们采用线度，而不用质点重量或质点中的原子数来定义胶体大小范围。然而，在别处

* 附录C中列有颇为详细的CGS单位和SI单位的换算因子表。

也可以遇到别的定义。应该强调，这些界限多少是人为的。比这更小的质点由化学的其他分支去考虑，再大的质点则属化学以外的学科内容。上述说法还可以进一步展开。胶体化学在许多方面是在各学科之间，它所研究的领域与物理学、生物学、材料科学以及其他几个学科交叉重叠。它要求我们注重的是质点尺寸，而不是化学组成(有机的或无机的)、样品来源(生物的或矿物的)或物理状态(一相或两相)。记住这一点就会明白，胶体化学是大分子与细分散多相体系的科学。

胶体与表面化学遇到的都是一相以上的体系。因此，“表面”一词使用时指相界面的化学含义，而不是严格的几何含义。从几何学言，表面有面积，但没有厚度。但是从化学角度言，表面是一个区，在该区中从一相之性质变为邻相性质。此种转变至少在分子大小的距离上才能表现出来，故此对我们来讲表面有厚度。我们可以想象，当希望作纯几何描述时此厚度缩减为零。

不言而喻，一定重量的物质分得越细，此样品的表面积越大。我们在下一节中还要相当详细地讨论这一点，因为它是在一本书中将表面化学与胶体化学合在一起讨论的根据。

在本章的随后几节，我们将进一步讨论：大分子胶体与多相分散体的区别 (§ 1.3)， “稳定性”这一术语在胶体化学中的用法 (§ 1.4)，胶体质点的大小与形状 (§ 1.6)，质点之间的聚集态 (§ 1.7)，以及实际上一切胶体制品所特有的质点大小的分布 (§ 1.8)。胶体大小范围内的质点，其大小不全相等，故亦需对其统计学做些初步讨论，这是本章最末几节的内容。

本书对题材选择的基本前提之一，是应注重不同领域之间的相似方面。当然，这不是说差异不重要。但是，看来更为宝贵的是应该告诉初学者：一些有用的方法和见解往往就是其他学科处理有关现象用的现成方法的一部分。着眼点过于狭窄，尤其在开始时，容易使工作人员失去许多有潜在价值的知识来源；轻率地认为适用于某个体系的方法必然同样适用于质点尺寸要大出或减

小几个数量级的另个体系，固然会造成时间上的损失。但从长远来看，前面那种损失看来似要大得多，因为后一种错误通常可以很快被发觉出来。

至于想要列举表面与胶体化学概念的应用领域，可以肯定是列不全的，并且由于技术不断进步它还随着时间的推移而有很大变迁。尽管如此，我们将部分地列举这些应用以结束本节。这么做的难处，如果说有的话，在于这样的实例过于丰富多采而不是寥寥无几。

在下列这些科学技术领域中经常遇到胶体大小范围的质点：

1. 分析化学：吸附指示剂，离子交换，浊度法，沉淀过滤性能，色谱法和脱色作用。
2. 物理化学：成核作用；过热，过冷，过饱和；液晶。
3. 生物化学与分子生物学：电泳；渗透与膜平衡及其他膜现象；病毒，核酸，蛋白质；血液学。
4. 化学制造：催化，皂与洗涤剂，油漆，粘合剂，油墨，纸与纸涂料，颜料，增稠剂，润滑剂。
5. 环境科学：气胶，烟雾，泡沫；水纯化与污水处理；播云；室内卫生。
6. 材料科学：粉末冶金，合金，陶瓷，水泥，纤维，各种塑料。
7. 石油科学，地质学和土壤科学：二次采油，乳化，土壤孔性，浮选，矿物富集。
8. 日常消费用品：牛奶与日用品，啤酒，防水，化妆品，胶囊制品。

从这份不完全的清单可明显地看出，现时具有科学或日常重要性的许多材料或现象在某种程度上都与胶体及表面化学有关。当然，其中许多领域在技术上和(或)理论上涉及到数目众多的各个方面，这些完全超出我们的讨论范围。尽管如此，小质点和(或)大分子是它们的共同兴趣所在。