

高等学校交流讲义

胶 体 化 学

JIAOTI HUAXUE

北京大学化学系物理化学教研组编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校交流讲义



胶 体 化 学

JIAOTI HUAXUE

北京大学化学系物理化学教研组编

人 民 教 育 出 版 社

本书内容主要包括胶体分散体系、表面化学及高分子溶液等。全书共分五章：緒論、溶胶、固体的吸附作用、表面活性物质、高分子化合物的溶液。介绍基本理論时特别注意实际的应用。本书可作为綜合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

胶 体 化 学

北京大学化学系物理化学教研組編

北京市书刊出版业营业許可證出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

上海大东集成联合印刷厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店經售

統一書号 13010·1004 开本 787×1092 1/32 印張 4 2/16

字数 97,000 印数 11,501—23,500 定价 (8) 0.34

1961年7月第1版 1961年11月上海第2次印刷

目 录

第一章 緒論	1
§1-1 胶体化学的对象和内容	1
§1-2 分散体系的分类	2
§1-3 分散度和比面积	4
§1-4 表面自由能	5
§1-5 液体的压力与表面曲率	7
§1-6 蒸气压与曲率的关系	8
第二章 溶胶	10
§2-1 溶胶的制备与纯化	10
§2-2 溶胶的一般性质	15
§2-3 溶胶的稳定性	19
§2-4 溶胶的各种聚沉现象	27
第三章 固体的吸附作用	29
§3-1 固体吸附的重要性	29
气体在固体上的吸附	30
§3-2 固体表面的特性	30
§3-3 溶解、化学反应和吸附	31
§3-4 吸附量的测定	34
§3-5 吸附等温线方程式	38
§3-6 吸附现象的本质	48
§3-7 吸附与催化	51
固体自溶液中的吸附	54
§3-8 自溶液中吸附的实验方法、结果及吸附公式	55
§3-9 影响自溶液吸附的一些因素	58
§3-10 色谱法	60
§3-11 吸附剂	62
第四章 表面活性物质	69
§4-1 序言	69
§4-2 表面活性物质的分类	72
§4-3 溶液的表面吸附 吉布斯吸附公式 吸附层的结构	73

§4-4	表面活性物质的几项重要作用及其原理	80
§4-5	表面活性物质化学结构与性质的关系	101
第五章	高分子化合物的溶液	105
§5-1	高分子溶液和憎液溶胶的比较	105
§5-2	高分子化合物的平均分子量	106
§5-3	高分子在溶液中的形态	108
§5-4	高分子化合物的溶解和溶胀	110
§5-5	高分子溶液对理想溶液的偏差	110
§5-6	高分子溶液的渗透压	112
§5-7	顿南平衡	113
§5-8	高分子溶液的扩散	115
§5-9	高分子溶液的超速离心沉降	117
§5-10	高分子溶液的粘度	119
§5-11	高分子溶液的光散射	126

第一章 緒論

§ 1-1 胶体化学的对象和内容

在自然界中以及工业生产中常常遇到一种或几种物质分散在另一种物质中的分散体系。我們将被分散的物质叫做分散相,而另一种物质叫做分散介质。譬如不同矿物分散在岩石中生成各种矿石,空气分散在泥土中使土壤松软;又如水滴分散在空气中形成云雾,开采出来的石油常常含有成細滴状态分散的水,顏料分散在油中成油漆或油墨,奶油分散在水中成牛奶等。这些分散体系的生成和破坏,以及它們的物理化学性质,就是胶体化学研究的内容。胶体二字的含义就是高度分散的分散体系。一般說,胶体分散程度在 0.1 微米—1 毫微米(指分散相质点的直径)之間。顆粒更大一些的叫粗分散体系,一般也包含在胶体化学的研究范围之内。顆粒分散得更細就成为分子;分子分散体系,例如气体混合物和一般的溶液等則不属于胶体的范围。可是有些物质的分子很大,例如蛋白质、淀粉、纖維等物质的分子的大小达到胶体的范围,它們的溶液也有胶体的性质,因此高分子化合物的溶液也是胶体化学的对象。由于高分子合成工业(人造橡胶、纖維、塑料)的发展,高分子物理化学的内容愈来愈广(包括高分子合成的动力学,高分子化合物固体的各种性质),高分子溶液的理论漸漸又发展成为一个独立部門。一定量的物体的表面积随着分散度的增加也将增加,所以胶体有广大的界面,胶体的許多性质和它界面上的性质有关,因此胶体化学就要仔細研究各种表面性质,所以对表面現象

的研究也就成为胶体化学的主要内容。表面现象包含范围很广,要研究各种不同界面(固-气,液-气,固-液,液-液)的性质。又如工业上应用极多的粉状或多孔性的固体,如吸附剂和催化剂,它们的作用主要发生在表面上,所以对表面现象的研究也逐渐发展成为独立的部门(有时称为表面化学,其中最重要的是吸附作用)。

总的说来,胶体化学的内容包括:胶体分散体系及粗分散体系的物理化学,高分子物理化学,表面化学三部分。

根据上面的内容,可以看出胶体化学和许多工业有着密切的关系,例如石油工业、选矿工业、油漆工业、橡胶、纤维、塑料工业等。胶体化学和其他科学部门如地质学,生物学,气象学等也有联系,工业上的需要和其他科学的发展都推动了胶体化学的发展。

近年来由于建筑工业的需要,要求找出新的性能好而价格便宜的建筑材料,这促使对固体结构形成问题进行研究,于是又出现了一门新的、介于胶体化学、结晶化学、力学的边界上的科学,叫做固体的物理化学力学。苏联学者列宾捷尔(П. А. Ребиндер)院士等在这方面进行了很多工作。

§ 1-2 分散体系的分类

根据上节所讲到的,分散体系按分散程度的不同可以分为三类,它们由于分散程度的不同,因而有不同的特性(见表 1-1)。

胶体扩散极慢和不能渗析的特性最初是由英国化学家格莱姆(Graham)发现的(1861),那个时代分子运动学说成立不久,一般都应用这个学说研究气体的性质。格莱姆发现了气体扩散速度和气体密度的平方根成反比的规律。他接着研究了溶液中分子的扩散,他用一块羊皮纸缚在一个玻璃筒上,筒内装着要试验的溶液,把筒浸入水中(见图 1-1)经一定时间以后,试验水中有没有溶质,就可以测定溶质透过羊皮纸的扩散速度。他把溶质透过羊皮纸

表 1-1 按分散相颗粒大小分散体系的分类

类 型	顆 粒 大 小	主 要 特 性
粗分散体系 (悬浮体) (乳状液)	$>0.1\mu$ ($>1 \times 10^{-5}$ cm)	顆粒不能通过滤紙, 不扩散, 不渗析, 一般显微镜下可看見
胶体分散体系 (溶胶)	$0.1\mu - 1\mu$ ($1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7}$ cm)	顆粒能通过滤紙, 扩散极慢, 不能渗析, 普通显微镜下看不見, 在超显微镜下可以看見
分子与离子 分散体系 (溶液)	$<1\mu$ (1×10^{-7} cm)	顆粒能通过滤紙, 扩散很快, 能渗析, 普通显微镜下及超显微镜下都看不見

(半透膜)的过程称为渗析, 他发现有些东西如白糖、无机盐扩散很快, 能透过羊皮紙; 另一类东西如, 明胶、蛋白质、氢氧化鋁等扩散緩慢, 不能或极难透过羊皮紙。前一类物质当溶剂蒸发时易成晶体析出, 后一类都不成結晶体而成胶状物质, 因此格萊姆把物质分成两类, 一类叫晶体 (crystalloid, кристаллоид), 一类叫胶体 (colloid, коллоид)。

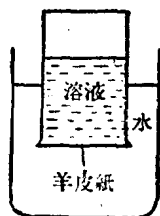


图 1-1

后来经过許多科学家的研究发现这样的分类是不合适的。俄国化学家韦曼 (Веймарн, 1905) 試驗了 200 多种物质, 研究它們的結晶規律, 发现許多晶体物质在适当的介质中分散也能制成胶体, 例如氯化鈉分散在酒精中。因此他提出胶体是在一定分散度范围内物质存在的一种状态, 而不是某一类物质的固有特性。

分散体系也可以按分散相和分散介质的聚結状态来分类 (見表 1-2)。分散相和分散介质按聚結态的不同配合共有 9 类。

除了第 1 类体系 (气体混合物) 的物理化学的性质不属于胶体化学范围以外, 其中研究最多的是 5、6 两类。

表 1-2 分散体系的类型

	分散相	分散介质	这类体系的普通名称和实例
1	气	气	混合气体如空气
2	液	气	雾
3	固	气	烟尘
4	气	液	泡沫
5	液	液	乳状液如牛奶
6	固	液	溶胶如 As_2S_3 溶胶和悬浮液 如油漆
7	气	固	如馒头、泡沫塑料
8	液	固	凝胶如宝石珍珠
9	固	固	如合金、有色玻璃

§ 1-3 分散度和比面积

上面已經提到由于分散程度的增加, 表面积增加很大。我們以单位体积物体的表面来代表該物质的分散度, 也称比面积。以 V 代表总体积, 以 S 代表总面积, S_0 代表比面积, 則:

$$S_0 = \frac{S}{V}.$$

假定我們有一个正立方体每边长 l , 則其体积为 l^3 , 表面积是 $6l^2$, 所以比面积是: $S_0 = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$ 。由此可見 l 愈小, S_0 愈

表 1-3 立方体形的粒子在分割时表面大小的改变

立方体的边长	分割后立方体数目	总表面积	比面积 (分散度)
1 cm	1	6 cm ²	6 cm ⁻¹
1×10^{-1} cm (1 mm)	10 ³	60 cm ²	6×10^1 cm ⁻¹
1×10^{-2} (0.1 mm)	16 ³	600 cm ²	6×10^2 cm ⁻¹
1×10^{-3} (0.01 mm)	10 ⁹	6000 cm ²	6×10^3 cm ⁻¹
1×10^{-4} (1 μ)	10 ¹²	6 m ²	6×10^4 cm ⁻¹
1×10^{-5} (0.1 μ)	10 ¹⁵	60 cm ²	6×10^5 cm ⁻¹
1×10^{-6} (0.01 μ)	10 ¹⁸	600 cm ²	6×10^6 cm ⁻¹
1×10^{-7} (1 m μ)	10 ²¹	6000 cm ²	6×10^7 cm ⁻¹

大。以一个一立方厘米的立方体的分割为例，分割越細則表面积越大。从表 1-3 中可以看出在胶体范围内已有很大的总表面积。

界面上分子的状况和物质内部不同，因而有特别的性质，而胶体体系有广大的界面，因此它的表面性质也就特别突出。下面就来谈一谈表面的特性。

§ 1-4 表面自由能

物体表面的分子和内部分子所处的境遇不同，因而能量也不同。例如对处在液体内部的分子 A 来说，四周分子对它的作用力是相等的，彼此互相抵消，所以分子 A 在液体内部移动时无需作功。处在表面的分子 B 则不同，液体内部分子对它的吸力大，而外部（普通情况下是空气）气体分子对它的吸力小。总的说

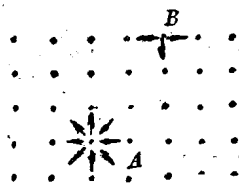


图 1-2

来表面层的分子受到向内的拉力，所以液体表面都有自动缩小的趋势。假如要把一个分子由内部迁移到表面，就需要对抗吸力做功，也就是说表面分子的能量比内部分子的大，增加一个体系的表面时需要作功，也就增加了体系的总能量。一般体系的表面积不大，可以不考虑表面的问题，但是在高分散的多相体系中，表面的性质就有决定的意义。

我们用 U 代表高分散体系的总内能；以 U^b 代表把表面分子看作和内部分子一样时体系的内能；以 U^s 代表表面分子比内部分子多出来的那一部分内能。

$$\text{則} \quad U = U^b + U^s$$

我們已知

$$dU^b = TdS^b - PdV$$

其中 PdV 是体系对外所作的功。体积膨胀时体系对外界做功, 内能减少。考虑到 U^s 时, 表面积增加, U^s 将增加, 也就是说需外界对体系做功, 这个功的大小和表面积的改变成正比, 以 γ 代表这个比例因数

$$\text{則} \quad dU^s = TdS^s + \gamma da, \quad \gamma = \left(\frac{\partial U^s}{\partial a} \right)_{S^s}$$

$$\text{或者} \quad dU = TdS^b - PdV + TdS^s + \gamma da$$

$$\text{得} \quad \gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_S \quad (S = S^b + S^s)$$

对自由能 Z 言,

$$Z = U - TS + PV$$

同样, 我們可得

$$\gamma = \left(\frac{\partial Z^s}{\partial a} \right)_T \quad \text{及} \quad \gamma = \left(\frac{\partial Z}{\partial a} \right)_{T, P}$$

γ 即称为表面自由能, 简称表面能。它的物理意义可从上式看出来, 即在指定条件下, 增加一个单位表面积时体系能量 (U , Z 或 U^s , Z^s) 的增加, γ 的单位是尔格/厘米²。

体系的表面能随着分散度的增加而有很大的增加。例如 1 克水成一个小球时其球面积为 4.85 厘米², 其表面能为 340 尔格 (约为 8×10^{-6} 卡), 这是一个很小的数值; 若将此水分散成半径为 10^{-7} 厘米的小球, 则可得 24×10^{19} 个, 其面积是 3×10 厘米², 则表面能约为 50 卡, 这是个相当可观的数目了。

我們所知与表面平行的張力即所谓的表面張力, 通常也以 γ 代表。表面張力的大小表示表面自动縮小的趋势的大小, 所以表面能和表面張力的数值是相同的, 但是因为代表的物理概念不同, 所以两种 γ 的单位是不同的, 表面張力的单位是达因/厘米, 但其因次和表面能仍相同。

§ 1-5 液体的压力与表面曲率

利用表面能的概念可以导出液体的压力和表面曲率间的关系。图 1-3 表示一个液滴，其曲率半径为 R 。因为表面分子受向内吸引而产生压力 P_a ，若外部的大气压为 P' ，则液滴所受之压力将是 $P' + P_a$ ，因液滴处在平衡，故它有个外向压力 $P = P' + P_a$ 。现在来求 P_a 和 R 的关系。

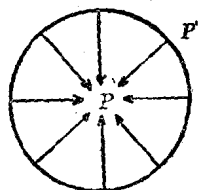


图 1-3

设有个毛细管，管内充满液体，管端有个小的球状液滴与之成平衡，其半径为 R 。稍加压力，改变毛细管中的液体体积，使液滴的体积增加 dV ，相应地其面积增加 dS 。自平衡条件可知，液滴表面能的增加等于抵抗压力 P_a 所消耗的功

$$\text{即} \quad P_a dV = \gamma dS$$

$$\text{而} \quad \frac{dS}{dV} = \frac{8\pi R dR}{4\pi R^2 dR} = \frac{2}{R},$$

$$\text{故} \quad P_a = \frac{2\gamma}{R},$$

$$\text{即} \quad P - P' = \Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

由此结果可知：(1) 半径越小，则内向压力 ΔP 越大；(2) 若液面是凹形的，则 ΔP 是负的；(3) 若液面是平的，则

$$\Delta P = 0$$

倘若液珠不是球形，则

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

R_1, R_2 是液珠的主要半径。

若不是液球，是个液膜，则 $\Delta P = \frac{4\gamma}{R}$ ，因为一个膜有两个表面。

§ 1-6 蒸气压与曲率的关系

液体分散成小球后蒸气压会增加。下面我们讨论蒸气压与曲率的关系。

假设有一克分子蒸气,同时是理想气体,则其自由能

$$Z = Z^0 + RT \ln p$$

p 是蒸气压力, Z^0 是一个与温度有关的常数。若液体的压力是 P , 则

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial P} \right)_T,$$

但 $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = V$ (液体的克分子体积)

由此得 $V dP = RT d \ln p$

未分散前液体表面近于平面, 其压力是 P , 蒸气压是 p ; 分散成半径为 r 的小珠后, 液体压力为 P_r , 蒸气压为 p_r 。

将上式积分可得:

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = V (P_r - P)$$

根据上节公式

$$P_r - P = \Delta P = \frac{2\gamma}{r},$$

又知 $V = \frac{M}{\rho}$ (M 是克分子量, ρ 是液体密度)

则 $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{r\rho}$

$\frac{p_r}{p}$ 可写成 $1 + \frac{\Delta p}{p}$, 其中 $\Delta p = p_r - p$, 当 $\frac{\Delta p}{p}$ 很小时, $\ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p}\right) \approx \frac{\Delta p}{p}$ 因此上式可写成

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2\gamma M}{RT r \rho}$$

由此可見小珠的蒸气压比大块液体的大，且液珠半径愈小其蒸气压愈大。

例：在 20°C 时水的蒸气压是 17.5 毫米，由上式可得下表的数据：

表 1-4

$r(\text{cm})$	p_r/p
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.111
10^{-7}	2.95

由此可以理解空气中沒有微尘时，水蒸汽不易凝結，可以达到相当高的过饱和程度。

人工造雨的原理是供給一些核心，使水蒸汽不致过饱和而易于凝結成液体。

根据这节所讲可以看到，随着分散度的变大，表面能量迅速增加，由此引起体系性质的改变，除液体蒸气压的增加外，如固体溶度的增大，固体熔点的降低等都是。

第二章 溶胶

定量分析中,以 AgNO_3 溶液滴定 Cl^- 时生成絮状的 AgCl 沉淀,同时溶液变成乳白色,这是由于生成 AgCl 的溶胶。又如用 NH_4OH 沉淀 Fe^{+++} 时生成棕红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。它往往能透过滤纸,影响 Fe^{+++} 的定量测定,故应加热使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒慢慢长大,结成沉淀。溶胶是固体以极微细的颗粒(大小约在几个 $\text{m}\mu$ —几百 $\text{m}\mu$ 之间)分散在液体中的分散体系。对它的研究,不但有助于解决分析化学的问题,而且对于许多生产部门也有很大帮助。例如粘土、钻井时用的泥浆、用作润滑剂的胶态石墨等都是溶胶和悬浮液的混合物。深入掌握这些体系的性质能使我们更有效地解决生产问题。

溶胶形成的必要条件是其颗粒大小要在胶体范围内,但是由于这个条件,使溶胶成为热力学上不稳定的体系。由于分散相颗粒小,体系表面积大,其自由能也高,胶粒易趋向于聚结而沉淀。要使溶胶稳定,必须加入第三种物质即稳定剂,这种物质吸附在胶粒表面,使胶粒比较稳定地分散在溶液中。溶胶的稳定性是个重要问题,苏联的培斯可夫(Песков)、杰略金(Дерягин)、列宾捷尔(Рейбиндер),荷兰的克劳脱(Kruyt)等人对之都进行了深入的研究,提出各种看法和理论,在后面将详细讨论,现在先讨论溶胶的制备与纯化,进一步帮助了解溶胶形成的条件。

§ 2-1 溶胶的制备与纯化

要制得比较稳定的溶胶,不但要取得大小合适的颗粒,还需加

入稳定剂。要得到胶粒范围大小的固体颗粒,原则上有二种办法:(1)将固体研细;(2)使分子或离子聚结成胶粒。前者称为分散法;后者称为凝聚法。现将生产中和实验室里各种制备方法叙述如下:

(一)分散法

1. 研磨法 胶体磨有两片靠得很近的磨盘或磨刀,用很坚硬耐磨的钨金制成,当磨盘或磨刀以高速反向转动时(转速一般为5000—10000转/分),粗颗粒的固体就在其间磨细。工业上都用胶体磨来制备胶体石墨,磨细颜料等。根据以前所讲的道理,颗粒磨得越细,则越容易聚结,所以制品在研磨时,一般加一些丹宁或明胶等作为分散剂(即是稳定剂),磨细的颗粒表面吸附了分散剂后,就不易聚结了。通常胶体磨可将粗粒磨细到 1μ 左右,这决定于胶体磨的构造和转速。

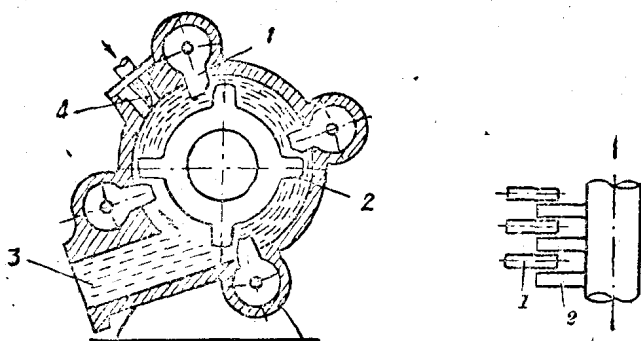


图 2-1 胶体磨。

左图(俯视图): 右图(侧面图):

- | | |
|--------|--------|
| 1—定刀片; | 1—定刀片; |
| 2—动刀片; | 2—动刀片。 |
| 3—进料口; | |
| 4—进料口。 | |

2. 超声波分散法 如声波的频率大于16000次/秒;即叫超

声波，目前它在分散及乳化方面应用较广。实验室通常使用的超声发生器的频率在 10^6 周/秒左右，构造如图 2-2 所示。它的作用如下：

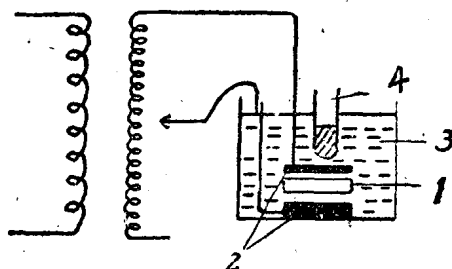


图 2-2

1—石英片；2—电极；3—变压器油；4—盛被分散的液体或固体的试管。

将频率为 10^5 周/秒的高压电加在二个电极上以后，石英片即会发生相同频率的机械振荡，高频率的机械波经油及容器传入试管后，即在管中产生相同频率的疏密交替，对被分散的物质产生了很大的撕碎力，很高的压力就可使分散相均匀地分散，形成分散体系。

3. 胶溶法 新生成的经过洗滌的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，加入少量稀的 FeCl_3 溶液后，经过搅拌，沉淀就形成红棕色溶胶。又如定量分析中，沉淀过滤后，用蒸馏水洗滌时，沉淀常常转成溶胶而透过滤纸，如 AgCl 沉淀即是。上述这种沉淀重新分散成胶体颗粒，生成溶胶的过程叫作胶溶作用。要使沉淀转成溶胶，常要加入胶溶剂，如上例中电解质 FeCl_3 就是。

(二) 凝聚法

1. 化学反应法 所有复分解、水解、氧化还原等反应，凡能生成不溶物者，都可根据韦曼^①沉淀理论，在适宜的浓度和其他条件

① 关于韦曼沉淀理论，可参看 C. M. 李帕托夫：胶体物理化学第五章，第 3 节。