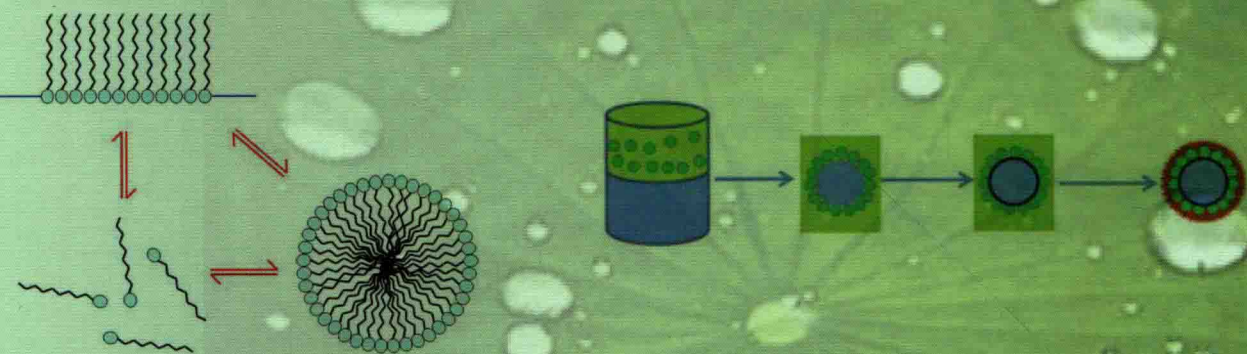


新编

胶体与界面化学

刘洪国 孙德军 郝京诚 编著

Colloid and Interface Chemistry



化学工业出版社

Colloid and Interface Chemistry

新编

胶体与界面化学

刘洪国 孙德军 郝京城 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以界面为主线,介绍了与气/液、液/液、气/固和液/固界面相关的基本原理和基础知识,并穿插介绍了与这些界面相关的部分分散体系,如泡沫、乳液、微乳液、溶胶等,还对表面活性分子在溶液中形成的胶束和囊泡分别进行了介绍。我们还特别针对近年来研究较为活跃的分散体系,如纳米乳液和Pickering乳液等的基本概念和进展做了介绍;并对胶体与界面化学的基本原理在纳米材料和超分子组装方面的应用做了阶段性综述,包括气/液界面上低维超分子结构的构建、液/液界面在微纳米结构合成和组装中的应用、超疏水表面、液/固界面在微纳米结构的合成和超薄膜的组装等。

本书可供物理化学、材料化学等相关领域科研人员和技术人员参考,也可作为相关专业的本科生、研究生胶体与界面化学课程的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新编胶体与界面化学/刘洪国,孙德军,郝京诚编著.
北京:化学工业出版社,2016.9
ISBN 978-7-122-27710-7

I. ①新… II. ①刘… ②孙… ③郝… III. ①胶体
化学-研究②表面化学-研究 IV. ①O648②O647.11

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第173676号

责任编辑:成荣霞
责任校对:王静

文字编辑:王琪
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张19¼ 字数495千字 2016年11月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究



前言

Foreword

胶体与界面化学是研究分散体系的物理化学性质和界面现象的科学，其基本原理和基础知识在工农业生产和人们的日常生活中一直有极为广泛和重要的应用。特别是近年来，胶体与界面化学在纳米材料化学和超分子化学等新兴的交叉学科的发展中也起到了重要作用。笔者自2004年起担任研究生专业课“胶体与界面”的教学工作，自2005年起担任研究生选修课“微纳米材料的胶体化学制备方法”的教学工作。本书基本上是在笔者为这两门课编写的讲义的基础上综合而成的。另外，孙德军教授编写了第六章，郝京诚教授编写了第七章。

本书是以界面为主线编写的，依次介绍气/液界面、液/液界面、气/固界面和液/固界面的基本知识及应用。由于固/固界面在胶体与界面化学中应用较少，故不介绍。与某一界面相关的胶体体系，如包括泡沫、胶束、乳液、囊泡和溶胶，分别在介绍完相应的界面之后再加以说明。本书特别注意到胶体与界面化学的新发展，如胶束理论、纳米乳液、无盐囊泡、气/液界面上的吸附动力学等，并注意到胶体与界面化学的基本原理在超分子组装和微纳米结构合成和组装中的应用，分别根据文献进行了编写。尽管胶体与界面化学在工农业生产和日常生活中有重要应用，但由于许多参考书都对此做过详尽的介绍，故本书基本上不涉及这部分内容。

在编写过程中，主要参考了很多相关参考文献，恕不一一列出。另外，还参阅了国内外同行所做的大量的相关研究论文。由于编者学识有限，假如没有能够准确理解文献作者深邃的学术思想，并有所曲解，恳请谅解并批评指正。

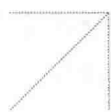
由于本书是以讲义为基础编写的，因此，有些章节难免有些冗长、啰唆，还望读者谅解。由于编者学识有限，特别是有些研究领域编者并未过多涉及，难免有理解不到之处，希望读者不吝赐教。

衷心感谢化学工业出版社对本书出版所给予的大力支持，感谢著名胶体化学家杨孔章教授对本书的编写给予了热情鼓励、支持及提出了有益的建议。冯绪胜教授在编写过程中参与了部分章节的讨论，并通读了全稿；研究生童坤和徐文龙同学也给予了很多帮助，在此一并致谢。

搁笔之时也难免有些遗憾。比如凝胶，特别是小分子形成的超分子凝胶已经成为胶体与界面化学和软物质科学的研究热点，但编者对此均尚未涉足，不敢贸然动笔，只好作罢。溶胶-凝胶法制备纳米结构材料及溶液中超分子的组装等方面，文献浩繁，编者也没有充分的时间和精力进行总结，但无疑这些也是胶体与界面化学的重要研究内容，而且近年来取得了很大的进展。胶体与界面科学与超分子科学和纳米材料科学的联系越来越紧密，祝愿胶体与界面化学有更大的发展。

刘洪国

2016年6月于山东大学



目 录

Contents

第一章 绪论

| | |
|-------------------------|-----|
| 一、胶体 | 001 |
| 二、界面 | 003 |
| 三、胶体化学与界面化学的关系 | 003 |
| 四、胶体与界面化学的研究内容 | 004 |
| 五、胶体与界面化学的应用及研究意义 | 004 |

第二章 气/液界面

| | |
|--|-----|
| 第一节 纯液体的表面现象 | 005 |
| 一、表面和界面 | 005 |
| 二、表面张力和表面自由能 | 005 |
| 三、弯曲液面下的附加压力/毛细现象 | 012 |
| 四、弯曲液面下的饱和蒸汽压 | 016 |
| 五、液体表面张力的测定 | 019 |
| 第二节 溶液表面 | 021 |
| 一、溶液的表面张力 | 021 |
| 二、溶液表面的吸附 | 025 |
| 三、溶液表面吸附层的状态方程 | 033 |
| 四、吸附过程的标准热力学函数 | 039 |
| 五、吸附过程动力学 | 040 |
| 六、表面吸附层的状态及 Gibbs 吸附膜 | 046 |
| 第三节 气/液界面上形成的不溶物单分子膜及 Langmuir-Blodgett (LB) 膜 | 047 |
| 一、Langmuir 单层膜及 LB 膜的基本知识 | 047 |
| 二、Langmuir 单层膜和 LB 膜的研究历史 | 052 |
| 三、Langmuir 单层膜的各种状态 | 052 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| 四、单分子膜中的化学反应 | 054 |
| 五、混合单分子膜或复合单分子膜 | 056 |
| 六、Langmuir 单层膜和 LB 膜技术的应用 | 056 |
| 参考文献 | 070 |

第三章 泡沫

| | |
|------------------|-----|
| 第一节 皂膜 | 073 |
| 一、皂膜的稳定性 | 073 |
| 二、皂膜的形状及颜色 | 075 |
| 三、皂膜的排液和破裂 | 075 |
| 第二节 泡沫 | 075 |
| 一、定义 | 075 |
| 二、形成 | 076 |
| 三、多面体泡沫的结构 | 077 |
| 四、泡沫的稳定性 | 079 |
| 五、起泡剂和消泡剂 | 079 |
| 参考文献 | 080 |

第四章 液/液界面

| | |
|--------------------------------|-----|
| 第一节 分子间力和长程力 | 081 |
| 一、分子间力 | 081 |
| 二、长程力 | 085 |
| 第二节 液/液界面张力 | 087 |
| 一、一种液体在另一种液体上的展开 | 087 |
| 二、液/液界面张力 | 088 |
| 第三节 液/液界面吸附 | 093 |
| 一、Gibbs 吸附公式和吸附等温线 | 093 |
| 二、液/液界面的吸附对界面张力的影响 | 095 |
| 第四节 液/液界面在微纳米结构合成和组装中的应用 | 097 |
| 一、液/液界面的特点和性质 | 097 |
| 二、通过界面反应来制备微纳米结构及薄膜 | 099 |
| 三、液/液界面上微纳米结构的组装 | 101 |
| 参考文献 | 107 |

第五章 胶束/反胶束

| | |
|---|-----|
| 第一节 胶束的基本概念 | 110 |
| 一、胶束的概念 | 110 |
| 二、胶束的形成 | 110 |
| 三、胶束的基本特征 | 110 |
| 第二节 胶束形成的热力学和动力学 | 111 |
| 一、质量作用模型 | 111 |
| 二、相分离模型 | 112 |
| 三、从化学势出发判断胶束的形成 | 113 |
| 四、 $\Delta_f G_m^\ominus < 0$ 的微观分析 | 113 |
| 第三节 胶束的结构 | 113 |
| 第四节 胶束的增溶作用和胶束催化 | 118 |
| 一、增溶作用 | 118 |
| 二、胶束催化 | 118 |
| 第五节 胶束在纳米结构材料制备中的应用 | 118 |
| 一、提供纳米粒子形成的微环境 | 119 |
| 二、作为纳米粒子或者纳米结构形成的模板 | 119 |
| 三、作为介孔材料合成的模板 | 120 |
| 参考文献 | 123 |

第六章 乳状液与微乳液

| | |
|-------------------------------|-----|
| 第一节 乳状液与微乳液 | 125 |
| 一、乳状液 | 125 |
| 二、微乳状液 | 126 |
| 第二节 纳米乳液 | 133 |
| 一、纳米乳液的制备 | 135 |
| 二、纳米乳液的稳定性 | 138 |
| 三、纳米乳液与微乳液 | 140 |
| 第三节 Pickering 乳液 | 141 |
| 一、颗粒在液/液界面上的吸附与组装 | 142 |
| 二、Pickering 乳液的稳定机理 | 143 |
| 三、Pickering 乳液性质的影响因素 | 146 |
| 四、Pickering 乳液在材料制备中的应用 | 151 |

| | |
|------------|-----|
| 参考文献 | 153 |
|------------|-----|

第七章 囊泡

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第一节 概述 | 156 |
| 一、囊泡的结构 | 156 |
| 二、反相囊泡 | 157 |
| 三、脂质体 | 158 |
| 四、双分子层 | 158 |
| 第二节 囊泡的制备方法及其体系 | 158 |
| 一、阴/阳离子表面活性剂混合体系 | 158 |
| 二、无盐阴/阳离子表面活性剂混合体系 | 159 |
| 第三节 囊泡形成的理论预测 | 161 |
| 第四节 囊泡的稳定性 | 162 |
| 第五节 囊泡形成动力学 | 167 |
| 一、囊泡在外加能量的情况下由平面层状相或海绵相转变而成 | 167 |
| 二、囊泡由胶束自发形成 | 168 |
| 第六节 囊泡的表征手段 | 169 |
| 第七节 囊泡的应用 | 173 |
| 一、微反应器和软模板 | 173 |
| 二、药物载体 | 174 |
| 三、生物膜模型 | 174 |
| 参考文献 | 175 |

第八章 气/固界面

| | |
|--------------------------|-----|
| 第一节 固体的表面 | 177 |
| 一、固体的表面状态 | 177 |
| 二、固体的表面张力和表面自由能 | 181 |
| 三、测定固体表面组成和结构的方法 | 183 |
| 第二节 气/固界面上的吸附的基本知识 | 184 |
| 第三节 气/固界面吸附的动力学处理 | 189 |
| 一、化学吸附 | 189 |
| 二、物理吸附 | 194 |
| 第四节 气/固界面吸附的热力学处理 | 198 |

| | | |
|-----|------------------|-----|
| 822 | 一、吸附膜的表面压 | 198 |
| 822 | 二、吸附等温式 | 200 |
| 822 | 第五节 位能理论或吸附势理论 | 202 |
| 822 | 一、色散模型 | 202 |
| 822 | 二、极化模型 | 203 |
| 822 | 三、位能理论的发展——厚板理论 | 204 |
| | 四、各种多分子层吸附理论的比较 | 205 |
| | 第六节 气/固界面吸附的其他问题 | 206 |
| 822 | 一、特征等温线 | 206 |
| 822 | 二、毛细凝聚 | 206 |
| 822 | 三、吸附滞后 | 207 |
| 822 | 参考文献 | 208 |

第九章 液/固界面

| | | |
|-----|-----------------------------|-----|
| 822 | 第一节 液/固界面的电性质 | 209 |
| 822 | 一、双电层 | 209 |
| 822 | 二、定位离子和 ζ 电位 | 216 |
| 822 | 三、动电现象 | 217 |
| 822 | 第二节 液/固界面的吸附 | 219 |
| 822 | 一、自非电解质稀溶液中的吸附 | 219 |
| 822 | 二、自非电解质浓溶液中的吸附 | 221 |
| 822 | 三、自电解质溶液中的吸附 | 223 |
| 822 | 第三节 液体对固体的润湿作用 | 229 |
| 822 | 一、润湿与接触角 | 229 |
| 822 | 二、液/液界面上固体的润湿现象 | 240 |
| 822 | 三、气/液界面上胶体粒子的润湿性能 | 241 |
| 822 | 第四节 超疏水、超亲水表面 | 242 |
| 822 | 一、基本概念 | 242 |
| 822 | 二、荷叶效应 | 243 |
| 822 | 三、超疏水原理 | 243 |
| 822 | 四、滑动角 | 244 |
| 822 | 五、接触线 | 249 |
| 822 | 六、对 Wenzel 公式和 Cassie 公式的讨论 | 251 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 七、超疏水表面的准备 | 253 |
| 八、超疏水研究进展 | 256 |
| 第五节 液/固界面在微纳米结构制备中的应用 | 259 |
| 一、基底表面上流电置换合成微纳米结构 | 259 |
| 二、液/固界面特性吸附组装微纳米结构 | 264 |
| 参考文献 | 268 |

第十章 溶胶

| | |
|------------------------|-----|
| 第一节 胶体分散体系的制备 | 272 |
| 一、分散体系的形成 | 272 |
| 二、胶体形成过程的热力学基础 | 273 |
| 三、胶体形成过程的动力学基础 | 276 |
| 四、成核过程 | 278 |
| 第二节 胶体的稳定与聚沉 | 281 |
| 一、聚沉与絮凝 | 281 |
| 二、胶体的稳定与不稳定因素 | 281 |
| 三、电解质对胶体的聚沉和稳定作用 | 282 |
| 四、高聚物对溶胶的稳定和聚沉作用 | 291 |
| 参考文献 | 295 |

| | |
|----------|-----|
| 索引 | 296 |
|----------|-----|

第一章

绪论

一、胶体

胶体是什么？要回答这个问题，首先来看一个概念——分散体系。

一种或几种物质以细分的状态分散于另一种物质中形成的体系叫作分散体系。其中被分散的物质叫作分散相，分散其他物质的物质叫作分散介质或者连续相。

大部分物质通常以气、液、固三种状态存在。因此，根据分散相和分散介质的存在状态可以把分散体系分为九类，如表 1-1 所示。

表 1-1 根据分散相和分散介质的存在状态分散体系的分类

| 分散相 | 分散介质 | 分散体系 | 实例 |
|-----|------|-----------------|----------|
| 气 | 气 | 气/气分散体系 | 混合气体 |
| 气 | 液 | 气/液分散体系（泡沫） | 泡沫 |
| 气 | 固 | 气/固分散体系（固体泡沫） | 海绵 |
| 液 | 气 | 液/气分散体系（气溶胶） | 云、雾 |
| 液 | 液 | 液/液分散体系（溶液、乳液） | 酒、牛奶 |
| 液 | 固 | 液/固分散体系（凝胶） | 豆腐 |
| 固 | 气 | 固/气分散体系（气溶胶） | 烟、尘 |
| 固 | 液 | 固/液分散体系（溶胶、悬浮液） | 涂料、泥浆、墨水 |
| 固 | 固 | 固/固分散体系 | 合金 |

胶体是一种特殊的分散体系。其特殊之处在于，分散相的颗粒大小被限定为 $1\sim 100\text{nm}$ （或 $1\mu\text{m}$ ）。换句话说，分散相的颗粒大小为 $1\sim 100\text{nm}$ （或 $1\mu\text{m}$ ）的分散体系叫作胶体分散体系，简称为胶体。根据分散相颗粒的大小，可以把分散体系分为三类，如表 1-2 所示。

表 1-2 根据分散相颗粒的大小分散体系的分类

| 分散体系 | 分散相颗粒大小 | 分散体系的性质（以固/液分散体系为例） |
|--------|----------------------|--------------------------------------|
| 粗分散体系 | $>100\text{nm}$ | 粒子粗大，不能透过滤纸，不扩散，不渗析，普通光学显微镜下可见，体系不稳定 |
| 胶体分散体系 | $1\sim 100\text{nm}$ | 粒子细小，可通过滤纸，但扩散极慢，普通光学显微镜下可见，体系有一定稳定性 |
| 分子分散体系 | $<1\text{nm}$ | 颗粒（分子）扩散快，体系均相透明且稳定 |

由此可见，除了气/气分散体系外，表 1-1 中所列的其他分散体系均可形成胶体分散体系。气/气分散体系、部分液/液分散体系（由互溶的液体构成）和部分化合物的溶液（如盐

的水溶液)为均相分散体系。

不同的分类方法具有不同的特点及不足。例如,固体以离子状态溶于溶剂形成的均相体系就难以归属为固/液分散体系;而有的分子分散体系,如水溶性聚合物的水溶液,分子的尺寸远大于1nm,体系透明且稳定,却属于胶体分散体系。

那么,分散相颗粒大小为1~100nm的分散体系为什么叫作“胶体”呢?“胶”字在这里有什么含义呢?这要从胶体化学的发展讲起。

尽管胶体体系及相关知识的应用可追溯到六七千年前的河姆渡文化和仰韶文化时期,但胶体化学作为一门学科则是从1861年开始的。时年,英国化学家Graham系统地研究了溶解于水中的物质的扩散作用及多种胶体体系的制备方法。他将可溶物质的水溶液置于一个广口瓶中,然后将羊皮纸(作为半透膜)缚于瓶口,再使瓶倒置于盛有水的大器皿中。一定时间后,通过测定大器皿中各物质的浓度来确定溶质的扩散速度。他发现,有些物质如无机盐和白糖等,可透过半透膜,扩散速率很快;而另一些物质,如明胶、蛋白质和氢氧化铝等,扩散速率慢,极难或不能透过半透膜。当水蒸发时,前一类物质易以结晶的方式析出;而后一类物质则形成黏稠的胶状物。由此,Graham把物质分为两类:前一类为类晶质(crystalloid);后一类为胶体(colloid)。colloid这一名称由希腊文κολλα(胶、糨糊)和εδος(类似物)而来。故colloid译为“类胶质”似乎更合原意。可见,这个“胶”字确实有“黏稠”、“胶态”的意味。

后来的研究表明,这种分类方法并不合适,因为许多晶体物质在适当的介质中,如NaCl在乙醇中也能形成具有胶体特征的分散体系。因此,胶体是处于一定的分散范围的物质的一种存在状态,而不是某一类物质固有的特性。事实上,Graham本人并未认为胶状物不能结晶。他甚至认为胶体粒子可能是由许多小晶粒聚集而成的。后来经过Borshov和Zsigmondy等人的不断探索,证实所谓的晶体和胶体都是物质的存在状态。

前面已谈到过,按照分散相和分散介质的聚集状态,胶体分散体系可以分为八类。除此之外,还有其他的分类方式。若根据分散相颗粒与分散介质之间亲和力的强弱,胶体分散体系可分为憎液胶体和亲液胶体两类。若胶体粒子与分散介质之间的亲和力较弱,则为了使被分散的物质以适当的大小分散于分散介质中,必须通过外界做功。这种体系是热力学不稳定体系,如溶胶、泡沫、悬浮液、乳状液和气溶胶等。此处的“液”泛指分散介质。这种胶体分散体系是多相体系,其中分散相和分散介质各为独立的相。若胶体粒子与分散介质之间的亲和力较强,则分散体系可以自发形成。这样的体系叫作亲液胶体,是热力学稳定的体系。以液体为分散介质的亲液胶体分为两类。一类是某些天然的或合成的大分子化合物(如聚合物)溶解于良溶剂中形成的溶液,其中大分子以单分子的状态存在。这类体系为真溶液,是均相体系,但分散相颗粒大小在胶体粒子的范围之内,且表现出胶体分散体系的某些特性。另一类是双亲表面活性物质在液体介质中构成的缔合体,如胶束、反胶束、囊泡等。这类胶体分散体系叫作缔合胶体。另外,双亲表面活性物质还可以定向地、有组织地吸附在液/液界面上,形成微乳液,也属于缔合胶体的范围。

不过,现在出现的新的胶体分散体系对这种分类法也提出了挑战。比如,由双亲表面活性物质或者聚合物修饰的无机纳米粒子分散于液体介质中形成的分散体系是属于传统的溶胶还是亲液胶体呢?

胶体的特性是:胶体分散体系中分散相的颗粒大小处于宏观和微观之间的介观领域,其性质既不同于体相物质,也不同于单个分子及原子,具有特殊性。

(1) 胶体粒子具有大的比表面积,界面现象显著。比表面积指的是单位体积或单位质量的物质所具有的表面积。胶体粒子由于粒径小,具有大的比表面积,这意味着胶体分散体系

具有高比例的界面原子。界面原子所处的状态与内部原子不同，它具有强的活泼性。故胶体分散体系具有显著的界面现象，如液滴的高蒸汽压、多孔性物质的强的吸附性能及超细粉的强的催化性能等。

(2) 对于固态的胶体粒子而言，它具有纳米粒子所具有的所有特性。除了大的比表面积外，还具有小尺寸效应、体积效应和宏观量子隧道效应等，这使胶体粒子具有许多新奇的性质。

二、界面

体系中任何一个均匀的、可用机械方法分离开的部分称为一个相。两相之间的接触面即为界面。界面通常可分为五类，即气/液界面、气/固界面、液/液界面、液/固界面和固/固界面，其中前两种与气相相关的界面又称表面。

界面并非一个几何平面，即不是一个二维平面，它是一个实际存在的有一定厚度的准三维的物理区域。界面的广度可以是无限的，厚度约为几个分子厚。由于非常薄，所以又被看作是准二维空间。

界面是由一相到另一相的过渡区域。随着从一相过渡到另一相，其组成和性质是渐变的。两个相的截然分界面是不存在的。尽管界面区内组成和性质是渐变的、不均匀的，但还是常常把界面区作为一相来处理，叫作界面相。与界面相相邻的两个均匀的相叫作本体相。

除了人们所感知的宏观界面和表面外，在自然界中还存在着常规条件下人们所感知不到的各种界面，如各种生物膜、表面活性剂形成的各种类型的有序组合体的微观界面及胶体粒子/分散介质的微观界面等。界面区内分子的存在状态与组成该界面的两体相内的分子的存在状态有很大的不同，这会导致界面区内发生一些独特的物理化学作用和过程，如吸附作用、界面反应、界面组织等，而这些作用和过程又与构成界面的物质的组成、结构等有关。故人们对界面进行了系统的研究。研究界面相的科学叫作界面科学，分为界面化学物理和界面物理化学。前者侧重于界面结构和界面键的研究，而后者侧重于整个不均匀体系的本性的研究，探讨界面性质如何随物质本性的改变而变化的规律。

三、胶体化学与界面化学的关系

胶体化学是研究微不均相体系的科学，即研究胶体分散体系的科学。早在 1861 年，Graham 就提出了胶体的概念，胶体化学作为一门学科便开始了。而胶体化学真正为人们所熟知、所重视并获得较大发展则是从 1903 年开始的。这一年 Zsigmondy 发明了超显微镜，肯定了胶体体系的多相性，明确了界面的研究在胶体研究中的重要性。到了 1907 年，Ostwald 创办了第一个胶体化学的专门期刊《胶体化学和工业杂志》，胶体化学正式成了一门独立的学科。

人们注意到界面区具有的特殊性质并开始重视对界面现象的研究是从 19 世纪中期开始的。1875~1878 年间，Gibbs 应用数学推理的方法对界面区内物质的吸附进行了研究，创立了界面化学热力学。以后陆续发展出来表面张力、气体吸附量测定等表面测定技术。后来，Langmuir 在界面化学领域（如吸附和单分子膜等）做出了杰出的贡献。但在 20 世纪 50 年代以前，对界面的研究还从属于胶体化学。20 世纪 50 年代以后，由于超真空技术和测试技术的发展，界面科学迅速发展，可在微观水平上对表面现象进行研究；更由于对界面研究的范围大大扩展，到 20 世纪 70 年代初，界面化学发展成为一门独立的学科。

尽管大分子溶液可归属于胶体化学的研究范畴，但胶体化学所研究的主要还是微不均相体系，这必然会涉及对界面现象的研究（如胶体的生成及稳定等）要从界面的角度去说明。从上面所述的胶体化学和界面化学的发展简史来看，二者关系极为密切，故合在一起被称为

胶体与界面化学。但作为独立的学科，胶体化学与界面化学又有各自独立的研究内容。比如说，胶体的其他性质，如光学性质、渗透性质等便与界面关系不大，胶体粒子的尺寸效应也与界面无关；界面化学的重要性并不仅限于胶体体系，许多非胶体体系的性质和功能（如电极过程、色谱分析、晶体制备及与生物膜相关的一些过程等）均与界面密切相关。

四、胶体与界面化学的研究内容

胶体与界面化学是研究界面现象及除小分子分散体系以外的微多相分散体系物理化学性质的科学。经过多年的发展，现代胶体与界面化学的研究内容主要包括以下几个方面。

1. 分散体系

分散体系包括气溶胶、溶胶、乳液、凝胶等，主要研究分散体系的形成与稳定和分散体系的各种性质（如光学性能、流变性能等）。在这方面的研究中，有多个领域处于现代科学研究的前沿。

(1) 纳米材料，纳米粒子的大小与溶胶胶粒的大小是一致的，纳米粒子所具有的特性自然就为溶胶胶粒所具有，只是作为分散体系而言，胶粒处于分散介质中。而当纳米粒子生成之后，它本身亦处于某种介质中，无论这种介质是固体、液体还是气体，抑或是附着于薄膜上。纳米粒子的制备、分散、稳定及组装均涉及胶体与界面化学。而对纳米粒子内部结构的研究及结构与性能关系的研究无疑扩展了胶体化学的研究内容。

(2) Pickering 乳液，即胶体粒子稳定的乳液及纳米乳液等新型乳液体系。

(3) 小分子或大分子凝胶。

(4) 介孔材料等。

2. 界面现象

界面现象包括界面吸附、界面润湿和摩擦、界面电现象和界面层的结构等。其中也不乏处于学科前沿的热点问题，如超亲水、超疏水及超双疏表面的研究等。而液/固界面的特性吸附和反应则是运用自组装法和层层组装法制备有序薄膜的基础。

3. 表面活性剂及有序分子组合体

表面活性剂及有序分子组合体包括溶液中的有序分子组合体（胶束、微乳液和囊泡等）、生物膜和仿生膜（包括 BLM 膜、Langmuir 单层膜、LB 膜、脂质体等）及表面活性剂有序组合体的物理化学应用，如增溶、胶束催化等。有序分子组合体恰恰是超分子化学中超分子有序体的部分研究内容。

五、胶体与界面化学的应用及研究意义

胶体与界面化学的应用十分广泛，从人们的日常生活到工农业生产乃至高科技领域都有十分重要的应用。例如日常生活中的洗涤剂 and 化妆品，工农业生产中的代油煤浆、钻井液、完井液、驱油剂和杀虫剂等，高科技领域中的药物缓释和靶向给药微胶囊，纳米材料催化剂和光催化剂，以及未来计算机的芯片等的设计、制造和使用都与胶体与界面化学密切相关。同时，对胶体与界面化学的基本理论进行深入研究，并研究其与其他学科，特别是新兴学科（如纳米材料化学和超分子化学等）的交叉与融合将具有十分重要的意义。

第二章

气/液界面

第一节 纯液体的表面现象

一、表面和界面

所谓界面，即相与相之间的交界所形成的物理区域，而相则是系统中物理和化学性质完全均匀的一部分。由物质的聚集状态，可以形成五种界面：气/液界面、液/液界面、气/固界面、液/固界面和固/固界面。表面即其中一个相为气相时两相之间的接触面。因此，气/液界面和气/固界面便被称为液体和固体的表面。严格来讲，表面应该是液体或者固体与其饱和蒸汽形成的界面。一般所说的液体和固体的表面指的是液体和固体与其蒸汽和空气的混合气体所形成的界面。

界面相具有以下几个特点（图 2-1）：界面是一个准三维的物理区域，广度无限，厚度约几个分子的线度（10nm），并非几何平面；界面是由一相过渡到另一相的过渡区域，是体系的组成和性质连续变化的一个过渡区域；与界面相相邻的两均匀相叫作本体相。

由于系统界面的特殊结构和性质而使系统呈现出特殊现象，如毛细现象、液滴呈球形等。这种现象叫作界面现象。产生这些现象的原因在于界面的特殊性，即界面所具有的界面张力和界面自由能。

二、表面张力和表面自由能

从日常生活中可以发现，无论是空气中的水滴、水中的气泡，还是油中的水滴或者水中的油滴，均呈球形。人们知道，体积一定的物体以球形存在时表面积最小，且体系稳定存在时的状态为本身能量最低的状态。因此，界面面积最小时体系能量最低。为什么物质要尽量地缩小其界面面积呢？这是因为界面上的分子与体相中的分子相比具有额外的能量——界面自由能。

1. 表面自由能

图 2-2 为表面和体相分子的受力示意图。可以看出，表面相分子受力不平衡。因此与体相分子相比具有额外的能量——表面自由能。为什么界面相内的分子具有额外的能量呢？界面相内的分子是由体相内的分子移动到界面上的。本来受力均衡的分子变成了受力不均衡的分子，那么某些“键”（即分子间作用力）将会被打破。这就需要外界（环境）提供能量。环境对体系做了功，导致体系能量增加了。这部分增加的能量便被表面分子所占有，为“额外”获得的能量，叫作表面自由能。

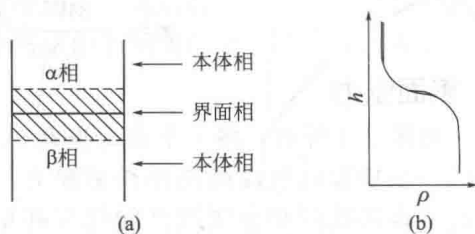


图 2-1 界面相/本体相示意图及高度-密度曲线
(a) 界面相/本体相示意图；(b) 高度-密度曲线

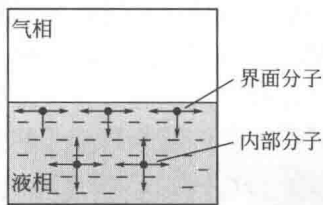


图 2-2 表面和体相分子的受力示意图

此时, 环境对体系所做的功叫作表面功。所谓表面功, 就是在恒温、恒压 (组成不变) 下可逆地使表面积增加 dA 所需对体系做的功。表面功是可逆非体积功。

令 γ 为增加单位面积表面时环境需对体系做的表面功, 也就是体系自由能的增加, 则环境对体系做功为:

$$-\delta W' = \gamma dA$$

对于恒温、恒压下的可逆过程而言, 有:

$$-\delta W' = (dG)_{T, P}$$

即体系自由能的改变量等于外界对体系做的表面功。由上面两式可得:

$$dG = \gamma dA$$

因此

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (\text{多组分体系}) \quad (2-1)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P} \quad (\text{单组分体系}) \quad (2-2)$$

表面自由能 γ 的定义为: 在恒温、恒压下, 使体系增加 (或形成) 单位面积的表面, 环境所需做的表面功。 γ 的单位为 J/m^2 或 erg/cm^2 。

$$\gamma = -\frac{\delta W'}{dA} = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (\text{多组分体系}) \quad (2-3)$$

$$\gamma = -\frac{\delta W'}{dA} = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T, P} \quad (\text{单组分体系}) \quad (2-4)$$

2. 表面张力

如图 2-3 所示, 将一个内部连有一个丝线圈的金属圈置于皂液中取出, 则在金属圈内形成一个皂膜, 丝线圈漂浮在皂膜上。若将丝线圈内的皂膜刺破, 则丝线圈被拉伸形成圆圈, 在丝线圈和金属圈之间仍存在皂膜。可见, 丝线受到了来自皂膜的拉力, 拉力在皂膜内, 且沿与丝线圈切线相垂直的方向。同时还可以看出, 皂膜自动收缩, 因为皂膜面积变小了。

如图 2-4 所示, 将一端为可移动滑杆的金属框置于皂液中取出, 则滑杆向皂膜一侧移动。可以看出, 滑杆受到了垂直于滑杆向皂膜的拉力, 且皂膜的表面具有自动收缩的趋势。

由以上两个实验均可看出, 皂膜具有拉力, 且具有自动收缩的趋势。自动收缩是由于液体表面具有表面自由能的缘故。由于能量越低体系越稳定, 所以其表面具有自动收缩以减小表面积的趋势。

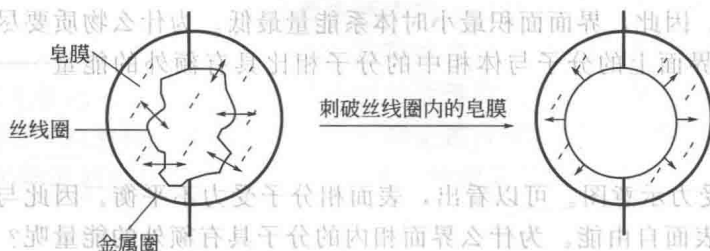


图 2-3 皂膜实验 I



图 2-4 皂膜实验 II

这种自动收缩的另一个表现便是对丝线或者滑杆施加了“表面收缩力”, 如图 2-3 和图 2-4 所示。其特点是: 与表面平行; 垂直于边界线并指向表面内部; 或垂直作用于表面上任

并曲线的两边。

这种“表面收缩力”叫作表面张力。

表面张力 γ' 的定义为：表面上单位长度边界线上指向表面内部（或表面上单位长度任意曲线两边）的表面收缩力。 γ' 的单位为 N/m 或 dyn/cm。

3. 表面张力和表面自由能的关系

如图 2-5 所示，由于皂膜有两个表面，故滑杆受到皂膜表面张力 f 向左的拉力为：

$$f = 2\gamma' l$$

若在滑杆上加一个向右的力 F ，使其可逆地向右移动 dx 距离，并忽略滑杆与金属框间的摩擦力，则外力对体系做的表面功为：

$$-dW' = F dx = f dx = 2\gamma' l dx = \gamma' dA$$

$dA = 2l dx$ ， dA 为膜表面积增量，注意膜有正、反两面。该表面功即为体系表面自由能的增加：

$$-dW' = \gamma dA$$

比较上面两式可知， $\gamma' = \gamma$ ，即表面张力 γ' 与表面自由能 γ 在数值上是相等的，同时也可以证明，二者的量纲是相同的。 γ 既可表示表面自由能，又可表示表面张力。

尽管二者在数值上是相等的，但却具有不同的物理意义。表面自由能表示形成单位新表面使体系自由能增加，而表面张力通常指纯物质的表面层分子间实际存在着的收缩张力。

4. 表面自由能的热力学定义

(1) 界面相和相界面

① 界面相 两相之间的物理边界是一个过渡区。这个性质不均匀的过渡区叫作界面相。整个体系由两个体相 α 、 β 和一个界面相 s 组成。体系的广度性质 Y 为：

$$Y = Y^\alpha + Y^\beta + Y^s \quad (2-5)$$

$$Y = n^\alpha Y^\alpha + n^\beta Y^\beta + n^s Y^s \quad (2-6)$$

式中， \bar{Y} 为偏摩尔量。

② 相界面 在两个体相的过渡区（界面相）内选定一个面 SS' 作为两个体相的分界面。假设 α 相的性质直到 SS' 面都是均匀的， β 相亦然，那么这个面叫作相界面。也叫 Gibbs 表面，是一个假想的几何分界面。 α 、 β 的性质在该划分面上发生突变：

$$Y = Y^\alpha + Y^\beta + Y^\sigma \quad (2-7)$$

对于单组分体系，有 $V = V^\alpha + V^\beta$ ， $V^\alpha = 0$ ， $n = n^\alpha + n^\beta + n^\sigma$ 。

Y^σ 并非是表面上的物质所具有的 Y 量，而是体系因具有表面而额外具有的 Y 量，叫作过剩量。对于纯组分体系，一般选择 $n^\sigma = 0$ 处的 Gibbs 表面作为相界面，此时 $n = n^\alpha + n^\beta$ 。

那么，如何选择符合该条件的相界面呢？

图 2-6 为体系的高度-密度曲线。界面相中物质的总量即为曲线 BoA' 下的总面积。当相界面选定以后， α 和 β 相的密度一直到该假想面都是一样的，而且在该假想面上发生突变。对于纯液体来讲，要使该面的选择满足 $n = n^\alpha + n^\beta$ 和 $n^\sigma = 0$ 的条件，只有该面上下两个阴影部分的面积相等才行。这样，界面相内物质的量为 $SS'A'A$ 方框内的面积。由于 SS' 面上下两个阴影部分的面积一样，故以界面相方法计算界面相内物质的量时所包含的 Gibbs 表面上面阴影部分的面积恰好可以补偿以相界面方法计算界面相内物质的量时所包含的 Gibbs 表面下面阴影部分的面积，从而使这两种方法计算得到的界面相内的物质的总量不会发生变化。

试读结束 需要全本请在线购买：www.ertongbook.com