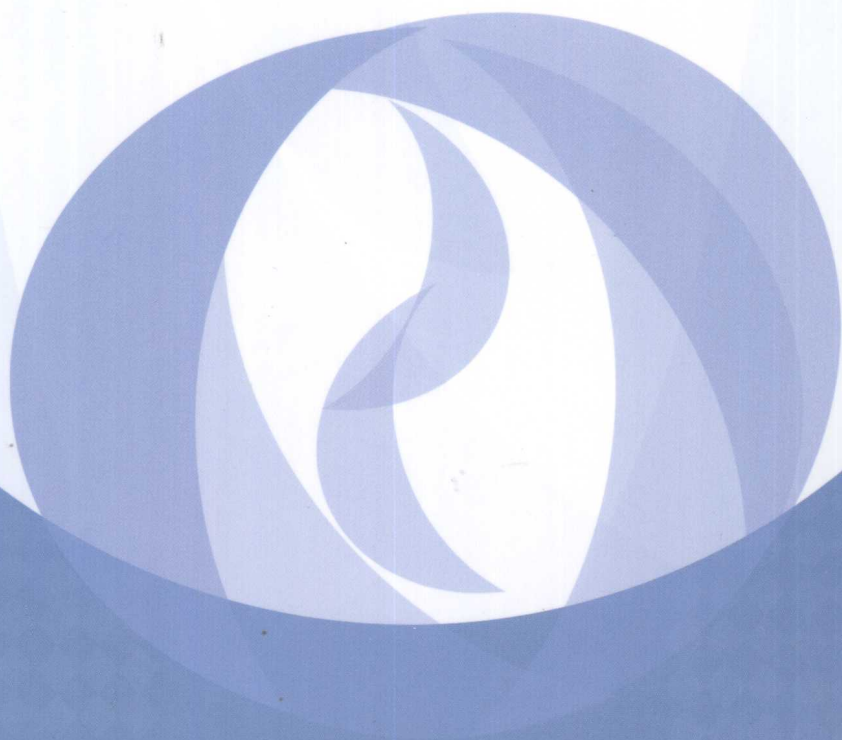


面向 21 世纪高等院校教材

胶体 界面与吸附教程

JIAOTI JIEMIAN YU XIFU JIAOCHENG

■ 张小平 编著 ■



华南理工大学出版社

面向 21 世纪高等院校教材

胶体、界面与吸附教程

张小平 编著

华南理工大学出版社

·广州·

内 容 提 要

全书分为胶体化学、界面现象、吸附过程及其应用 4 部分。胶体化学主要介绍胶体的基本概念、胶体的制备过程、胶体的结构及其表征、胶体的性质(动力学、光学、电学等)、胶体的稳定与聚沉等;界面化学主要介绍液体和固体的界面现象及其性质,包括弯曲界面特性、界面润湿现象、表面活性物质及界面张力的测定等;吸附过程主要介绍液体和固体表(界)面的吸附行为及其特性、吸附热力学和动力学以及吸附过程的测定等;应用部分主要包括胶体化学、界面现象和吸附过程在废水、废气和固废处理中的应用等。每章附有思考题和计算题,以加深对基本概念和基本公式的理解和运用。

本书适合环境、化工、轻工、食品等学科及相关专业的本科生、研究生作为教材,也可供相关学科的科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

胶体、界面与吸附教程/张小平编著. —广州: 华南理工大学出版社, 2008.1
ISBN 978-7-5623-2715-8

I. 胶… II. 张… III. ①胶体化学-高等学校-教材②表面化学-高等学校-教材③化学吸附-高等学校-教材 IV. O64.

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 161996 号

总 发 行: 华南理工大学出版社 (广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

E-mail: scutc13@scut.edu.cn

<http://www.scutpress.com.cn>

责任编辑: 张 颖

印 刷 者: 广州市穗彩彩印厂

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 13.75 字数: 343 千

版 次: 2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

印 数: 1~2000 册

定 价: 22.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

目前,国内已出版不少有关胶体与界面科学的教材或专著,主要供化学类大学本科或研究生使用,而非化学类,尤其是环境类的胶体化学教材尚不多见,不适应目前的教学要求。编写一本少学时、非化学类的胶体与界面化学教材十分必要,本教材定名为“胶体、界面与吸附教程”。

作为界面现象之一的吸附之所以与胶体、界面并列作为书名,主要是基于吸附是许多领域中最重要单元过程之一,普遍应用于工、农业及日常生活中,这对工科学生而言尤为重要,本书亦用较大篇幅对其做了讨论。

本书是在原教学讲义的基础上编写而成,分为胶体化学、界面现象、吸附过程以及应用4部分。胶体化学主要介绍胶体化学的基本概念、胶体的制备过程、胶体的结构及其表征、胶体的性质(动力学、光学、电学等)、胶体的稳定与聚沉等;界面化学主要介绍液体和固体的界面现象及其性质,包括界面热力学、弯曲界面特性、界面润湿现象、表面活性物质以及界面张力的测定方法等;吸附过程主要介绍液体和固体界面的吸附行为及其特性、吸附热力学及动力学、吸附过程的测定等;应用部分主要包括胶体化学、界面现象及吸附过程在废水、废气和固体废物处理中的应用等。每章附有思考题和计算题,以加深对基本概念和基本公式的理解和运用。

本教材作为非化学类教程,其主要特点有:(1)由浅入深,概念清晰、内容明了,便于学生在少学时、多内容的情况下,理解所学基本概念、掌握基本方法和明确课程实质。(2)从宏观到微观,由表及里,逐步深入,揭示本质,突出共性。通过描述同一微观过程所表现出的不同宏观现象,揭示产生这种现象的原因和共同的微观本质,以符合人们的思维习惯和认识方法,利于学生掌握基本内容。(3)从定性到定量,结合实际,注重应用。作为工科学生更应注重所学知识的运用,本教程从较多工程实例出发,结合课程理论知识,通过定性分析和定量描述的方法,进一步加深学生对基本理论的理解和知识的运用。

感谢华南理工大学出版基金的资助。研究生夏睿全、舒长河、王秀、梁翩翩绘制了书中部分图表,对他们的辛勤劳动表示感谢。另外,在编写过程中参考了大量资料和许多学者的研究成果,但有可能在参考文献中未予一一列出,编

者对他们表示歉意。

由于胶体、界面科学涉及面广、内容繁杂,加之编者水平所限,书中的不足之处、疏漏甚至错误在所难免,敬请专家、同行和广大读者批评、指正。

本书适合环境、化工、轻工、食品等学科及相关专业的本科生、研究生作为教材,也可供相关学科的科技人员阅读和参考。

编 者

2007年8月于广州

目 录

0 绪论	(1)
0.1 源流及历史回顾	(1)
0.2 胶体化学的研究内容	(2)
0.3 学习胶体与界面化学的意义	(2)
1 胶体化学	(4)
1.1 基本概念	(4)
1.1.1 胶体体系	(4)
1.1.2 胶体化学	(5)
1.1.3 分散相和分散介质	(5)
1.1.4 胶体体系的特点	(5)
1.1.5 胶体化学与界面化学的关系	(5)
1.1.6 胶体的分散程度和比表面积	(6)
1.1.7 胶体体系的分类	(8)
1.1.8 小结	(8)
思考题	(9)
计算题	(9)
1.2 胶体的制备过程——胶体的形成和成长	(9)
1.2.1 形成胶体的基本条件	(9)
1.2.2 胶体的制备方法	(10)
思考题	(16)
1.3 胶体粒子的结构及其表征	(16)
1.3.1 胶粒的形状	(17)
1.3.2 胶粒的大小与多分散性的表征	(17)
1.3.3 胶体粒子的结构(胶团的结构)	(19)
思考题	(19)
计算题	(20)
1.4 胶体的性质	(20)
1.4.1 胶体的动力学性质	(20)
1.4.2 胶体的光学性质	(34)
1.4.3 胶体的电学性质	(37)
思考题	(54)
计算题	(55)
1.5 胶体的稳定与聚沉	(56)
1.5.1 胶体的稳定	(57)

1.5.2 胶体的聚沉	(66)
思考题	(76)
计算题	(77)
2 界面现象	(78)
2.1 基本概念	(78)
2.1.1 界面、表面和界面现象	(78)
2.1.2 界面化学的研究对象	(78)
2.1.3 界面的类型	(78)
2.1.4 界面热力学	(79)
2.2 液体界面现象	(82)
2.2.1 界面现象分析	(82)
2.2.2 弯曲界面现象	(86)
2.2.3 测定液体表面张力的方法	(90)
2.2.4 表面润湿现象	(94)
2.2.5 溶液界面张力	(97)
2.2.6 表面活性物质	(103)
2.2.7 不溶性膜	(106)
2.3 固体界面现象	(108)
2.3.1 固体的表面性质	(108)
2.3.2 固体表面张力的测定方法	(110)
思考题	(111)
计算题	(112)
3 吸附过程	(114)
3.1 基本概念	(114)
3.1.1 定义	(114)
3.1.2 界面吸附的原因	(114)
3.1.3 吸附与吸收的区别和联系	(115)
3.1.4 吸附剂和吸附质	(115)
3.1.5 物理吸附和化学吸附	(116)
3.2 溶液表(界)面的吸附	(116)
3.2.1 溶液表(界)面张力	(116)
3.2.2 表面过剩与 Gibbs 吸附公式	(117)
3.3 固/气界面的吸附	(123)
3.3.1 物理吸附的主要理论	(123)
3.3.2 化学吸附	(131)
3.3.3 孔性固体上的吸附和孔结构	(133)
3.3.4 固体比表面与孔性固体孔径分布	(134)
3.4 固/液界面的吸附	(139)
3.4.1 液相吸附的吸附量	(139)

3.4.2 自稀溶液中吸附的一般规律	(140)
3.4.3 自二元混合溶液或浓溶液中的吸附	(143)
3.4.4 表面活性剂在固/液界面上的吸附	(145)
3.4.5 自电解质溶液中的吸附	(147)
3.4.6 自大分子溶液中的吸附	(149)
3.4.7 自混合溶液中的吸附	(150)
3.5 吸附过程动力学	(151)
3.5.1 气固吸附	(152)
3.5.2 液固吸附	(157)
3.6 吸附过程的测定	(161)
3.6.1 吸附平衡的测定	(161)
3.6.2 吸附热的测定	(163)
3.6.3 吸附速率的测定	(164)
3.6.4 固定床吸附穿透曲线的测定	(166)
思考题	(168)
计算题	(168)
4 应用——废弃物处理	(171)
4.1 概述	(171)
4.1.1 废弃物处理过程的本质	(171)
4.1.2 废弃物的处理方法	(172)
4.2 在废水处理中的应用	(173)
4.2.1 废水的成分和性质	(173)
4.2.2 废水处理的典型方法	(173)
4.2.3 胶体科学方法(场分离法)	(175)
4.2.4 界面现象方法(平衡分离法)	(177)
4.3 在废气处理中的应用	(184)
4.3.1 重力沉降法(场分离法)	(184)
4.3.2 吸附法(平衡分离法)	(186)
4.4 在固体废物处理中的应用	(190)
4.4.1 利用浮选法分离固体废物	(190)
4.4.2 废旧物品清洗利用(以纤维织物洗涤为例)	(191)
习题	(193)
附录	(194)
附录 1 中华人民共和国法定计量单位(1984 年 2 月 27 日国务院发布)	(194)
附录 2 常用物理基本常数表	(197)
附录 3 法定计量单位与常用非法定计量单位的对照和换算表	(199)
附录 4 几个吸附等温方程式的推导	(204)
参考文献	(211)



绪论

0.1 源流及历史回顾

回顾历史,可以让我们更好地了解现在,把握未来。科学只给我们知识,而历史却能给我们智慧。

“胶体”一词源于希腊文 $\kappa ο λ λ α$,最早是由英国科学家 Thomas Graham 于 1861 年提出的。现今我们所用到的一些名词,如溶胶(sol)、凝胶(gel)、胶溶(peptization)、渗析(dialysis)、离浆(syneresis)等都是他提出的。Graham 为了研究溶液中溶质分子的扩散,将一块羊皮纸盖在玻璃筒筒口并缚紧,筒内装着要研究的水溶液,并把筒浸于水中,经过一段时间后,测定水中溶质的浓度,求得了溶质通过羊皮纸的扩散速率。通过实验,他发现有些物质如无机盐、白糖等,可以透过羊皮纸,并且扩散很快;另一类物质如明胶、丹宁、蛋白质、氢氧化铝等,扩散缓慢,而且极难甚至不能透过羊皮纸。当溶剂蒸发时,前一类物质易成晶体析出,后一类物质则不形成晶体,而是形成粘稠的胶状物质。根据这些现象,他把前一类叫类晶质(crystalloid),后者则称为胶体(colloid)。后来随着科学的发展,经过多次实验的证实,发现这样的分类并不合适。因为许多晶体物质在适当的介质中,也能制成具有胶体特征的体系。例如,将氯化钠分散在酒精中,就具有扩散缓慢、不透过半透膜等性质。因此,应当把胶体看成是在一定分散范围内物质存在的一种状态,而不是某一类物质固有的特性。“胶体”这个词现在是指具有高度分散的分散体系。

胶体化学直到 20 世纪初才真正成为一门独立的学科。1903 年德国科学家 Zsigmondym 发明了超显微镜,从而明确了胶体的多相性和胶体化学是界面化学的这一根本问题。同时人们把胶体区分为亲液胶体(lyophilic colloid)和憎液胶体(lyophobic colloid)两大类。如蛋白质、明胶等容易与水形成胶体的溶液叫做亲液胶体;而那些不溶于介质的物质,必须经过适当处理后,才可以将它分散在某种介质中的,叫做憎液胶体,例如金溶胶、硫化砷溶胶等等,都是典型的憎液胶体。前者属于热力学稳定体系,后者是热力学不稳定体系。至于在扩散等性质上的相同,仅仅是表观上的类似,不能因此而混淆两者的本质区别。所以从 20 世纪 50 年代起,就开始把亲液胶体改称为大分子(又称高分子)溶液,将憎液胶体称为胶体分散体系或溶胶。

实际上,胶体的应用可以追溯到远古时代,几乎与人类文明一样久远。在有历史记载以前,我们的祖先就会制造陶器;在夏禹之时就会酿酒;至少在周朝初期,人们就会用胶;汉朝已出现用天然高聚物纤维造纸;后汉又发明了墨;举世瞩目的唐三彩虽经千年风雨,却依然光彩照人,震惊世界,这些都是胶体化学应用的生动事例。

0.2 胶体化学的研究内容

胶体化学不仅要了解胶体体系本身的许多基本性质,而且要研究与这些基本性质相联系的许多实际问题。例如,明矾为什么能净水?肥皂为什么能去污?向高空抛撒粉剂为什么能人工降雨?鱼汤为什么能“冻”起来?原油中所含的水分如何脱除等问题,都要靠胶体化学来解答。所有这些问题,均涉及分散体系的形成、破坏以及它们的界面物理化学性质等问题,都是胶体化学所要研究的。因此,胶体化学的研究内容主要包括分散体系和界面现象。

分散体系即是一种物质或几种物质分散在另一种物质中的体系。分散体系由于其高度的分散性,使其具有极大的表面积并表现出独特的表面物理、化学现象和性质。分散体系所涉及的领域极为广泛,几乎遍布国民经济的所有领域。

界面现象是发生在物体界面上的各种物理化学行为、过程及其性质,研究界面现象的科学就称为界面化学,界面化学以多相体系为研究对象。随着分散体系分散度的增加,体系的比表面积也相应增大,胶体的各种性质与比表面密切相关,所以对表面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。通常所指的界面包括的范围很广,不仅研究固/液界面的性质,还要讨论固/气、液/气以及液/液界面的性质。对各种界面性质的研究,不仅是胶体化学理论的基本内容,也与其他学科的基础理论有关。例如催化理论中的固体表面吸附,就需要掌握界面性质的有关知识才能对催化过程作可靠的分析。

有些物质的分子很大,其溶液虽然属于真溶液,是热力学稳定体系,但由于其分子尺度已达到胶体分散体系范围,在许多性质上亦表现出类似于胶体的性质,例如蛋白质、淀粉、纤维素等高分子溶液,传统上也曾将其纳入胶体化学的范畴。近年来,由于高分子合成工业的发展,高分子溶液理论的内容愈来愈丰富,尤其是近年来分子生物学的发展,在研究蛋白质、核糖核酸等天然生物物质方面,借用了胶体化学的方法,取得了极大的成功。随着科学的不断发展,使得高分子溶液逐渐发展成为一个独立的学科分支。目前这方面的内容不再列入胶体化学的范围。

总之,胶体与界面化学是研究发生于分散体系中和界面上的物理、化学、力学现象、行为和性质的科学。其内容涉及各种分散体系(如溶胶、凝胶、乳状液、泡沫、气溶胶、悬浮体等)的形成与性质(如动力性质、流变性质、电学性质、光学性质、稳定性等),各种界面现象、界面层结构与性质(如凝聚态物质的表、界面特征与性质,吸附作用,润滑作用,表面活性剂及其溶液性质,膜化学等)。胶体与界面化学的知识和研究成果在工、农业生产和日常生活中有广泛应用,尤其在当代科学技术的各个前沿领域(如环境科学与工程中的絮凝、吸附,生命科学中的生物膜模拟,能源科学中的三次采油和水煤浆技术,材料科学中的纳米材料制备,医疗与医药领域的微胶囊技术,膜科学中的LB膜、BLM和自组装膜等)起着重要作用。

0.3 学习胶体与界面化学的意义

上已述及,胶体化学与许多科学领域、国民经济的各个部门以及日常生活都密切相关。近年 Hiemenz 列举了如下一些涉及胶体和表(界)面化学的实例:①分析化学中的吸附指示

剂、离子交换、沉淀物的可滤性、色谱等；②物理化学中的成核作用、过饱和及液晶等；③生物化学和分子生物学中的电泳、膜现象、蛋白质和核酸等；④化学制造中的催化剂、洗涤剂、润滑剂、粘合剂等；⑤环境科学中的气溶胶、泡沫、污水处理等；⑥材料科学中的陶瓷制品、水泥、纤维、塑料、纳米材料等；⑦石油科学中的油品回收、乳化等；⑧日用品中的牛奶、啤酒、雨衣等都会用到大量的胶体化学的原理和方法。因此，学习胶体和界面化学的基础知识可以使我们深入地了解胶体化学在解决实际问题中的作用，能帮助我们广开思路，打开眼界。

另外，通过学习胶体化学，使我们可以根据实际需要，得到或破坏胶体体系。在有些场合，我们希望得到稳定的分散体系，例如，食品、化妆品需要制成稳定的乳状液；液膜分离技术处理废水亦是使混溶的两相制成乳状液，然后将乳状液分散于第三相中，形成液膜。而在另一些场合，则希望破坏分散体系的稳定性，例如，沉淀的分离、消除泡沫、破乳、空气净化、废水处理等。

胶体与界面化学包含了胶体化学和界面化学两大部分，它们二者之间始终是紧密联系在一起。因为任何一相的存在都伴随着新的界面相的出现，而胶体是一个多相的高分散体系，它的基本性质都与其具有极大的相界面有关，因而对于胶体的深入讨论必将涉及许多界面现象，因此界面化学和胶体化学是一个问题的两个方面。通过本课程的学习，使我们掌握胶体与界面化学的基本概念、基本原理和基本方法，并运用这些原理和方法解决实际问题，以适应进一步学习和将来工作的需要。

1 胶体化学

1.1 基本概念

1.1.1 胶体体系

将一把泥土放入水中,大粒的泥沙很快下沉,浑浊的细小土粒因受重力影响最后也沉降于容器底部,而土中的盐类则溶解成真溶液。但是,混杂在真溶液中还有一些极为微小的泥土粒子,它们既不下沉,也不溶解,将这些即使在显微镜下也观察不到的微小颗粒称为胶体颗粒,含有胶体颗粒的体系就称为胶体体系。

通常规定胶体颗粒的大小范围为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$ ($1 \sim 100 \text{ nm}$), 粒子小于 1 nm 时称为分子或离子分散体系,大于 100 nm 称为粗分散体系。

既然胶体体系的重要特征之一是以分散相粒子的大小为依据的,显然,只要不同聚集状态分散相的颗粒大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间,则在不同状态的分散介质中均可形成胶体体系。例如,除了分散相与分散介质都是气体而不能形成胶体体系外,其余的 8 种分散体系均可形成胶体体系(表 1-1)。

表 1-1 不同聚集状态分散相分散于不同介质形成的胶体体系*

分散相	分散介质		
	气体	液体	固体
气体	—	泡沫	泡沫塑料、冰淇淋、沸石
液体	云雾	乳状液(牛奶、乳化原油)	珍珠、水凝胶
固体	烟、尘	金溶胶、墨汁、牙膏	红宝石、合金

* 习惯上,把分散介质为液体的胶体体系称为液溶胶或溶胶(sol),如介质为水的称为水溶胶;介质为固体时称为固溶胶。

由此可见,胶体体系是多种多样的。胶体是物质存在的一种特殊状态,而不是一种特殊的物质,不是物质的本性。任何一种物质在一定条件下可以以晶体的形态存在,而在另一种条件下却可以以胶体的形态存在。例如,氯化钠是典型的晶体,它在水中溶解成为真溶液,若用适当方法使其分散于苯或醚中,则形成胶体。同样,硫磺分散在乙醇中为真溶液,若分散在水中则为硫磺水溶胶。

由于胶体体系首先是以分散相颗粒有一定的大小为特征的,故胶粒本身与分散介质之间必有一明显的物理分界面。这意味着胶体体系必然是两相或多相的不均匀分散体系。

1.1.2 胶体化学

胶体化学就是研究胶体体系的科学,它是以多相分散体系为对象,研究微小颗粒多相分散体系的科学,即研究一相或多相以一定大小(其尺度范围为 $1 \sim 100 \text{ nm}$)分散于另一连续相的“多相体系”的科学。

1.1.3 分散相和分散介质

从以上讨论知,胶体是一种物质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多相体系。被分散的物质称为分散相,另一种物质称为分散介质。例如,上述的泥土微小颗粒就是分散相,而水就称为分散介质;大气中的尘埃、水滴称为分散相,而空气称为分散介质;废水中的杂质、泥沙等是分散相,水是分散介质。由此可见,分散相是不连续相,分散介质是连续相。

1.1.4 胶体体系的特点

通过与真溶液的比较,来确定胶体的特性(胶体与真溶液的区别)。

(1)胶体是热力学不稳定体系,有自发聚结、沉淀的倾向。而真溶液是热力学稳定体系。

(2)胶体是不均匀的多相物系,是一相分散于另一相之中,分散相与分散介质间存在着物理界面。而真溶液则不存在物理界面,是热力学稳定的均相物系。

(3)胶体粒子是由大量原子或分子所组成,胶团量可以从几万到几百万,同一胶体物系中,胶粒的大小和胶团量是不完全相同的,只能用平均胶团量来描述,虽然胶体的胶团的化学组成不变。而真溶液则有固定的大小和分子量。

(4)胶体粒子没有确定的组成和结构,受外来添加物(或制备条件)的影响很大,而且胶体粒子可以分裂,并在化学组成上仍保持原来的性质。而真溶液中的溶质分子有固定的组成和结构,也不能再分裂,若分裂则导致化学性质的改变。表 1-2 表示了胶体系统与真溶液体系的区别和联系。

表 1-2 胶体系统与真溶液的比较

物性	胶体系统	真溶液系统
热力学	热力学不稳定系统	热力学稳定系统
相	多相不均匀系统	均相系统
分散性	多分散系统	单分散系统
组成、结构	结构组成不确定系统	结构组成确定系统

由此可知,聚结不稳定性、多相不均匀性、多(高)分散性和结构组成不确定性构成了胶体系统的四大特性。

1.1.5 胶体化学与界面化学的关系

物质的性质通常是由体相性质和表面性质共同决定的。对于一般物体而言,其比表面积小,物体的性质主要由其体相性质决定,表面性质可以忽略;但对于具有微小颗粒多相分

散性的胶体物系来说,其具有极大的相界面积,因而界面相的性质对整个物系的性质起主导作用,而界面化学就是研究界面层的性质及其变化以及由此所产生的各种现象的。因此,了解胶体体系是离不开界面化学的。

胶体与界面现象是紧密联系在一起,因为任何一相的存在都伴随着界面的出现,透彻地研究界面的物理化学性质及界面现象对一切高分散物系来说都是非常重要的。可以说,若不深入研究界面现象及其性质,就不能深入地了解和掌握胶体化学。

1.1.6 胶体的分散程度和比表面积

物质的分散程度是用单位体积或单位质量物质的表面积,即比表面积来表征的。

若以 V 来表示总体积(m^3),以 M 来表示总质量(kg),以 A 表示总表面积(m^2),以 A_s 表示比表面积,则物质的比表面积可表示为

$$A_s = \frac{A}{V} \quad \text{或} \quad A_s = \frac{A}{M} \quad (1-1)$$

若粒子为球型,则

$$A = n4\pi r^2 = n\pi d^2 \quad (1-2)$$

$$V = n \frac{4}{3} \pi r^3 = n \frac{\pi}{6} d^3 \quad (1-3)$$

$$M = n \frac{4}{3} \pi r^3 \rho = n \frac{\pi}{6} d^3 \rho \quad (1-4)$$

$$\text{那么} \quad A_s = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} (\text{m}^{-1}) \quad (1-5)$$

$$A_s = \frac{3}{r\rho} = \frac{6}{d\rho} (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (1-6)$$

式中, n 为颗粒数; r 为颗粒半径, m ; d 为颗粒直径, m ; ρ 为颗粒密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

对胶体系统而言,因为 $d = 10^{-7} \sim 10^{-9} \text{m}$, 所以

$$A_s = 6/10^{-7} = 6 \times 10^7 (\text{m}^{-1})$$

$$A_s = 6/10^{-9} = 6 \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

若粒子为立方体,设每边长为 L , 则

$$A = 6L^2$$

$$V = L^3$$

$$A_s = 6/L (\text{m}^{-1})$$

由此可见,粒子的半径或长度愈小,即粒子分割的愈细,其比表面积愈大,则其表面能也愈高。例如,当 $d = 10^{-7} \text{m}$ 时,表面能为 9.07J ; $d = 10^{-8} \text{m}$ 时,表面能为 90.7J ; $d = 10^{-9} \text{m}$ 时,表面能达到 907J 。表 1-3 描述了半径为 $1.0 \times 10^{-2} \text{m}$ (1.0cm) 的球形水滴每次分割为原半径一半大小时粒子性质的变化,表 1-4 则表示了边长为 1cm 的立方体粒子每次分割十分之一时,其粒子数目、比表面积和表面能的变化。

表 1-3 球形水滴不断分割时比表面积及表面能的变化*

分割次数/ n	半径/ m	粒子个数/个	粒子体积/ m^3	每个粒子中的分子数	总表面积/ m^2	表面层分子数	比表面积/ m^{-1}	表面能/ J
0	1×10^{-2}	1	4.19×10^{-5}	1.40×10^{23}	1.26×10^{-3}	1.26×10^{16}	3.01×10^2	9.07×10^{-5}
1	5×10^{-3}	8	5.24×10^{-6}	1.75×10^{22}	2.51×10^{-3}	2.51×10^{16}	6.00×10^2	1.81×10^{-4}
2	2.5×10^{-3}	64	6.55×10^{-7}	2.19×10^{21}	5.03×10^{-3}	5.03×10^{16}	12.00×10^2	3.62×10^{-4}
3	1.25×10^{-3}	512	8.18×10^{-8}	2.73×10^{20}	1.01×10^{-2}	1.01×10^{16}	24.11×10^2	7.26×10^{-4}
...	...	...	...	...	...	...	...	...
13.29	1×10^{-6}	1×10^{12}	4.2×10^{12}	1.40×10^{11}	1.26×10^1	1.26×10^{20}	3.0×10^6	9.07×10^{-1}
16.61	1×10^{-7}	1×10^{15}	4.2×10^{-15}	1.40×10^8	1.26×10^2	1.26×10^{21}	3.0×10^7	9.07×10^1
19.93	1×10^{-8}	1×10^{18}	4.2×10^{-18}	1.40×10^5	1.26×10^3	1.26×10^{22}	3.0×10^8	9.07×10^2
...	...	...	...	...	...	...	...	...
n	$r_0/2$	$8^n N_0$	$(1/8)^n V_0$	$0.34(1/2)^n V_0 \times 10^{23}$	$2^n A_0$	$10^{19} 2^n A_0$	A/V_0	$2^n A_0 72 \times 10^{-7}$

* 计算时,设水的表面张力为 $72 \times 10^{-7} J \cdot m^{-2}$ 。水的密度 $= 1000 kg \cdot m^{-3}$ 。所有下标为零的参数都表示未分割时的参数。

表 1-4 立方体粒子在分割时性质的变化

边长/ cm	分割后的立方体数	总表面积	比表面积/ cm^{-1}	表面能/ J
1	1	$6cm^2$	6	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	1×10^3	$60cm^2$	6×10^1	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	1×10^6	$600cm^2$	6×10^2	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	1×10^9	$6000cm^2$	6×10^3	4.6×10^{-2}
$1 \times 10^{-4} (1\mu m)$	1×10^{12}	$6m^2$	6×10^4	4.6×10^{-1}
$1 \times 10^{-5} (100nm)$	1×10^{15}	$60m^2$	6×10^5	4.6×10^0
$1 \times 10^{-6} (10nm)$	1×10^{18}	$600m^2$	6×10^6	46
$1 \times 10^{-7} (1nm)$	1×10^{21}	$6000m^2$	6×10^7	460

从以上分析可见,随着粒子的不断分割,分散度提高,比表面逐渐增加。当分割粒子达到胶体粒子大小范围时,比表面已达到相当大的数值,表面的其他性质也发生了显著的变化。这一方面说明分割次数或分散度等量的改变导致表面特性甚至整个体系性能等质的飞跃,是从量变到质变的必然结果;另一方面说明结构决定性质,粒子的结构发生变化,导致体系的表面能等表面性质发生变化。

大块的物体的比表面一般是较小的,但当将它分散成比较小的粒子,如胶体粒子尺度时,其比表面积及表面能大大增加,表面特性如吸附、化学反应能力、双电层效应等的变化都极其显著,并且在确定整个体系的物理、化学性质方面起到非常重要的作用。表面性能之所以对整个体系的性质有如此大的影响,就是因为表面层粒子的性质和体系内部粒子性质有重大差异。从键力观点看,表面层分子处在键力不饱和、力场不平衡的不稳定状态。从能量

观点看,表面层分子处于高能量、不稳定的状态。因此,表面层的粒子有自发吸附别的粒子以使其达到较均匀力场、较稳定状态。或者自发收缩其表面,使其处于较低能量的较稳定状态。表面粒子的能量比内部粒子大,增加表面积就是增加表面的粒子数,也就增加了体系的总表面能。但是,当将粒子分割到分子大小 $<10^{-9}\text{m}$ 时,粒子以分子形式存在,界面随之消失。此时方程式(1-5)和(1-6)不能适用。

1.1.7 胶体体系的分类

1.1.7.1 按粒子尺度分

按分散相颗粒的尺度或分散程度,可将分散体系分为三类,即粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系(表 1-5)。

表 1-5 按分散相粒子尺度分类

名 称	粒子大小	特 性	举 例
粗分散体系	$>10^{-7}\text{m}$ ($>100\text{nm}$)	热力学和动力学均不稳定的多相体系,不扩散、不渗析,在显微镜下可以看见	泥沙、悬浮液、大气层中的尘埃、水滴等
胶体分散体系	$10^{-9}\text{m}\sim 10^{-7}\text{m}$ ($1\text{nm}\sim 100\text{nm}$)	热力学不稳定但动力学稳定的多相系统,扩散慢,粒子能透过滤纸,在超显微镜下可见	金溶液、牛奶、豆浆、雾、烟等
分子分散体系 (真溶液)	$<10^{-9}\text{m}$ ($<1\text{nm}$)	热力学稳定的均相体系,扩散快,能透过半透膜,超显微镜下也看不见	氯化钠、蔗糖等的水溶液

1.1.7.2 按聚集状态分

分散体系还可以按分散相和分散介质的不同聚集状态进行分类,可分成 8 类(表 1-6)。

表 1-6 按分散介质和分散相的聚集状态分类

分散相	分散介质	名 称	实 例
气体 液体 固体	液体	泡沫 乳状液 溶胶、悬浮体	洗衣、灭火泡沫 牛奶、乳化原油 金溶胶、油漆、牙膏
气体 液体 固体	固体	凝胶、固态泡沫 凝胶(固态乳状液) 固溶胶	面包、泡沫塑料 珍珠、水凝胶 合金、有色玻璃、红宝石等
液体 固体	气体	气液溶胶 气固溶胶	水雾、油雾 烟、尘

1.1.8 小结

从以上讨论可知:

(1)物质的性质由其体系的性质及其表面性质共同决定。对高分散相的胶体体系来说,比表面积很大,物系的性质极大地受表面性质的影响。表面性质必须予以考虑。因此胶体

化学和表面化学紧密联系、不可分割。

(2)物质的组成及其结构决定物质的性质。尽管其组成不变,若改变其结构,必然导致其性质发生变化。将粗粒子分割成胶粒大小,实际上是不断改变其结构的过程。比表面积增大,能量随之增加,使其处于热力学不稳定状态。

(3)量变到质变。将粗粒子分割成二、四个,其性质不发生变化,但若将它分割成四万个,达到胶粒大小时,其性质将发生明显的变化。

(4)胶体是物质存在的一种特殊状态,而不是一种特殊的物质,不是物质的本性。

思考题

1. 名词解释:胶体、胶体化学、分散相、分散介质。
2. 如何从分散质的尺度大小定义真溶液、溶胶和粗分散体系?
3. 胶体体系如何分类?
4. 胶体系统的主要特征是什么?
5. 如何表征胶体的分散程度?

计算题

1. 若将一个立方体分成 1000 个小立方体,问:(1)立方体的面积比原来立方体小多少倍?(2)细分的小立方体的总面积比原来大多少倍?
2. 测得从某城市上空收集的尘粒的表面 $A_s = 5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 求尘粒的半径。设它是由密度为 $2.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的均一球体组成。

1.2 胶体的制备过程——胶体的形成和成长

1.2.1 形成胶体的基本条件

要制备颗粒尺寸在胶体范围内的分散体系,必须满足形成胶体的两个基本条件,即溶解度足够小和存在稳定剂。

1. 分散相在介质中的溶解度要小

如硫磺在乙醇中的溶解度较大,能形成真溶液。但硫磺在水中的溶解度极小,故以硫磺的乙醇溶液逐滴加入水中,便可获得硫磺水溶胶。又如,三氯化铁在水中溶解为真溶液,但水解成氢氧化铁后则不溶于水,故在适当条件下使三氯化铁水解可以制得氢氧化铁水溶胶。因此,分散相在介质中有极小的溶解度,是形成溶胶的必要条件之一。当然,在这个前提下,还要具备反应物浓度很稀、生成的难溶物晶粒很小且无长大条件时才能得到胶体。如果反应物浓度很大,细小的难溶物颗粒突然生成很多,则可能生成凝胶。

2. 必须有稳定剂存在

用适当的办法将大块物体分散成胶体时,由于分散过程中颗粒的比表面积增大,体系的表面能也增大,这意味着此体系是热力学不稳定体系。如欲制得稳定的溶胶,必须加入第三种物质,即所谓的稳定剂(stabilizing agent)。例如,制造白色油漆是将白色颜料(TiO_2)等在油料(分散介质)中研磨,同时加入金属皂类作稳定剂来完成的。用凝聚法制备胶体,同样需