

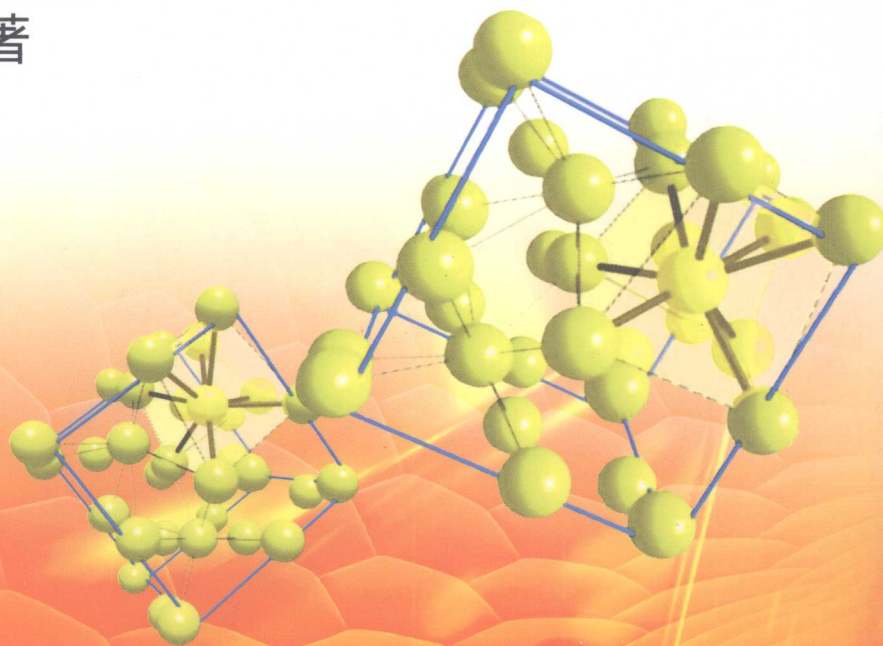
应用

YINGYONG

胶体与界面化学

JIAOTI YU JIEMIAN HUAXUE

■ 赵振国 编著



化学工业出版社

0648
4456

应用胶体与界面化学

赵振国 编著

目录

第一章 绪论
第二章 胶体与界面化学
第三章 胶体的稳定性
第四章 胶体的凝聚
第五章 胶体的应用



化学工业出版社

北京·朝阳门内大街

胶体与界面化学是研究分散体系物理化学性质及界面现象的科学,其在生产、生活和多种学科研究中的应用极为广泛。本书除简明介绍该领域的基础知识(强调基本概念,理论模型的条件和应用限制,多不涉及公式的详细推导)外,着重介绍了有代表性的实际应用、科学实验方法和对实验对象及数据的处理与分析,其中包括溶胶、单分散胶体、纳米粒子的制备,乳状液、微乳液、泡沫、凝胶等实用分散体系的形成、结构与应用,表面活性剂及其在增溶、洗涤、催化作用中的应用,不溶物单层、LB膜、BLM、自组装膜的形成及应用,吸附作用在水处理、气体分离中的应用和常用吸附剂的结构特点及应用等,内容有简有繁,多以举例方式给出。

本书可作为相关专业本科生、研究生开设胶体与界面化学课的教材和教学参考书,也可供从事化学、应用化学、环境科学、油田化学、气体工业等领域工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用胶体与界面化学/赵振国编著. —北京:化学工业出版社, 2008.6

ISBN 978-7-122-02915-7

I. 应… II. 赵… III. ①胶体化学-基本知识②表面化学-基本知识 IV. ①O648 ②O647.11

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第071252号

责任编辑:刘俊之
责任校对:王素芹

文字编辑:陈雨
装帧设计:史利平

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 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张21 字数557千字 2008年8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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

胶体与界面化学是研究胶体分散体系物理化学性质及界面现象的科学。虽然原属物理化学的一个分支，但其与生产和生活实际联系之紧密和应用之广泛是化学学科中任一分支不能比拟的。

我在 20 世纪 80~90 年代在北京大学化学系曾主持胶体与界面化学实验课和讲授界面化学及吸附理论等课程，并进行了其中一些领域的研究工作，不断学习和积累了一些资料和研究成果。感到有些内容应该可丰富到胶体与界面化学的教学活动中，以有利于有关专业和研究方向的学生、科研和工程技术人员深化和扩大知识面并提高解决实际问题的能力。

本书取名《应用胶体与界面化学》，本意只在于说明本书理论部分介绍的少一些，特别是略去多数公式的推导，只说明成立（假设）条件和应用；介绍一些较有代表性的应用性内容。我对“应用”的理解是，至少应包括：生产与生活实际中的应用；科学实验中研究方法和测试手段的应用；数据处理和实验现象等综合结果的分析等方面。

本书共分十章。第一、二、五、十章介绍胶体分散体系（包括溶胶、乳状液、泡沫、凝胶）的制备及基本性质。重点介绍溶胶、单分散溶胶、纳米粒子的制备，乳状液、微乳液，凝胶的应用原理及实例。第三、四章介绍液体表面张力基本概念、测量方法和表面活性剂溶液性质及增溶、洗涤作用。第六章介绍不溶物膜、BLM、LB 膜、脂质体等。第七、八章介绍固气、固液界面上的吸附作用及在气体分离、水处理中的应用。第九章介绍几种常见吸附剂（活性炭、硅胶、沸石分子筛、活性氧化铝等）的结构特点和吸附性质。在介绍相关体系的实际应用时，说明胶体与界面化学原理在这些应用中的作用和适度的相关知识，基本不涉及工艺流程。在各章中或多或少地以举例方式介绍了一些有代表性的实验方法、数据处理和实验结果的讨论，期望有助于对所介绍内容的深入了解。

在我进行教学和科研工作中曾得到北京大学化学学院胶体化学教研室的朱玮瑶、羌笛、马季铭、高月英、程虎民、齐利民等教授和刘迎清女士的帮助。在本书编写时得到江苏石油化工学院沈钟教授的关心和北京大学化学学院吴瑾光教授的帮助，刘雅仙女士做了许多绘图和文字工作。在此一并致谢。

对化学工业出版社领导和编辑给予我一贯的支持及为出版此书付出的辛勤劳动在此表示衷心感谢。

本人水平有限，书中不当之处，欢迎读者不吝指教。

赵振国

北京大学燕北园

戊子年春节

目 录

绪论	1		
第一节 胶体与界面	1	一、什么是胶体与界面化学	8
一、分散体系	1	二、胶体与界面化学的基本内容	9
二、胶体	2	第三节 胶体与界面化学与其他学科的关系	10
三、界面	3	第四节 胶体与界面化学的发展与展望	10
四、胶体粒子的形状与大小	5	参考文献	14
第二节 胶体与界面化学的基本内容	8		
第一章 溶胶与纳米粒子的制备	15		
第一节 溶胶的制备	15	五、包覆粒子与空心粒子的制备	26
一、溶胶制备的一般原则和方法	15	第三节 胶体晶体	28
二、分散法制备溶胶	16	一、胶体粒子的简单自组装	28
三、凝聚法制备溶胶	17	二、模板法胶体粒子自组装	29
四、溶胶的纯化	19	三、二元胶体晶体组装	31
第二节 单分散溶胶	21	四、胶体晶体的应用	32
一、单分散胶体粒子制备原理	21	第四节 纳米粒子	34
二、金属(水合)氧化物单分散粒子的制备	22	一、纳米科技	34
三、金属的非氧化物类化合物单分散粒子的制备	25	二、纳米粒子	34
四、乳液聚合法制备有机高分子聚合物单分散粒子	25	三、纳米粒子的制备	35
		四、纳米粒子的性质与应用	46
		参考文献	51
第二章 胶体的基本性质	53		
第一节 胶体的运动性质	53	四、电泳及其应用	72
一、布朗运动与扩散作用	53	五、电动现象的其他应用	76
二、重力场中的沉降作用	55	第四节 胶体的流变性质	78
三、离心力场中的沉降作用	56	一、流变性质的基本概念与规律	78
四、渗透压与 Donnan 平衡	58	二、浓分散体系的流型	79
五、海水淡化	62	三、稀分散体系的黏度	81
第二节 胶体的光学性质	64	四、黏度的测量	84
一、丁铎尔效应与光散射	64	第五节 胶体稳定性	87
二、静态光散射的测量	65	一、疏液胶体的稳定性	87
三、动态光散射及其测量	65	二、临界聚沉浓度与 Schulze-Hardy 规则	87
四、光散射的应用	66	三、DLVO 理论	88
第三节 胶体的电学性质	68	四、聚合物对疏液胶体的稳定与絮凝作用	90
一、带电的胶体粒子	68	五、分散剂与絮凝剂	90
二、电动现象	69		
三、扩散双电层	70		

第三章 表面张力与润湿作用	94
第一节 液体的表面张力	94
一、几个小实验	94
二、液体的表面张力	94
三、决定和影响液体表面张力的主要因素	95
第二节 弯曲液面内外压力差与曲率半径的关系——Laplace 公式	96
一、Laplace 公式的简单导出	96
二、Laplace 公式的应用举例	97
第三节 润湿作用与接触角	99
一、润湿作用	99
二、接触角与 Young 方程	99
三、决定和影响接触角大小的一些因素	100
四、常用的接触角测量方法	101
第四节 浮选与接触角	102
第五节 液液界面张力	104
一、Antonoff 规则	104
二、Good-Girifalco 公式	105
三、Fowkes 的理论	105
第六节 液体表(界)面张力的测定	106
一、毛细升高法	106
二、吊片法和脱环法	107
三、最大气泡压力法	108
四、滴体积法(滴重法)	108
五、滴外形法	110
六、旋滴法测定液液界面张力	113
七、振荡射流法测定动态表面张力	113
第七节 固体表面能及其测定	114
一、固体的表面能	114
二、低能表面与高能表面	114
三、固体表面能的实验估测	115
第八节 弯曲液面的蒸气压——Kelvin 公式与毛细凝结	116
一、弯曲液面蒸气压与曲率半径的关系——Kelvin 公式	116
二、毛细凝结	118
参考文献	119
第四章 表面活性剂溶液	121
第一节 表面活性剂分子结构及其分类	121
一、表面活性剂分子结构特点及其分类	121
二、表面活性剂溶液的性质	124
第二节 胶束和临界胶束浓度	124
一、胶束的形成	124
二、Krafft 点与浊点	127
三、临界胶束浓度的实验测定	128
第三节 表面活性剂在液体表面的吸附	129
一、表面过剩	129
二、Gibbs 吸附公式	130
三、表面活性剂在溶液表面的吸附量	132
第四节 增溶作用	134
一、增溶作用	134
二、增溶作用的一些应用	135
第五节 表面活性剂在固液界面的吸附	137
一、吸附等温线与吸附等温式	138
二、表面活性剂在固液界面的吸附机制	139
三、影响表面活性剂在固液界面吸附的一些因素	142
第六节 洗涤作用与洗涤剂	143
一、洗涤作用	143
二、污垢的类型	143
三、固体污垢的去除	143
四、液态油污的去除	145
五、洗涤剂	146
六、干洗	147
第七节 胶束催化与吸附胶束催化	147
一、胶束催化	147
二、吸附胶束催化	150
三、胶束催化与吸附胶束催化比较	152
参考文献	153
第五章 乳状液及微乳状液	155
第一节 乳化作用及乳状液的类型	155
第二节 决定和影响乳状液类型的因素	155
一、能量因素说	155
二、几何因素说	155
三、液滴聚结动力学因素说	156
四、相体积说	156
第三节 乳状液的稳定性	156
一、乳状液的不稳定性	157

二、乳状液的稳定	158	第六节 多重乳液与液膜分离	168
第四节 乳化剂的选择	159	一、多重乳液	168
一、乳化剂分类	159	二、液膜分离	170
二、选择乳化剂的一般原则	159	第七节 微乳液	173
三、乳化剂选择方法	159	一、微乳液的形成	173
四、常用乳化剂	163	二、微乳液形成和稳定性理论	175
第五节 乳液的一些应用	164	三、微乳液的相性质	176
一、化妆品乳液	165	四、微乳液的一般应用	178
二、食品乳液	166	五、微乳催化的基本依据	178
三、药用乳液	167	六、微乳液在三次采油中的应用	180
四、沥青乳液	167	参考文献	181
第六章 膜的化学	182	一、人工双层脂质膜	200
第一节 膜的定义	182	二、脂质体与囊泡	203
第二节 不溶物单分子层膜	182	三、双层脂质膜与生物膜模拟	206
一、表面压及其测量	182	第五节 自组装膜	207
二、单层膜的状态与结构	183	一、单层自组装膜的制备	207
三、单层膜的其他研究方法	187	二、多层自组装膜的制备	208
四、单层膜的应用	192	三、自组装膜的性质及应用	208
第三节 LB膜	196	参考文献	209
一、LB膜的制备	196	第七章 固气界面上的吸附作用	211
二、LB膜的类型	197	第一节 吸附作用	211
三、LB膜应用举例	198	一、物理吸附与化学吸附	211
第七章 固气界面上的吸附作用	211	二、固体表面	212
第一节 吸附作用	211	三、吸附剂与吸附质间的作用力	212
一、物理吸附与化学吸附	211	第二节 吸附量、吸附曲线与吸附热	213
二、固体表面	212	一、吸附量的测定	213
三、吸附剂与吸附质间的作用力	212	二、吸附曲线	214
第二节 吸附量、吸附曲线与吸附热	213	三、吸附等温线	214
一、吸附量的测定	213	四、吸附热	216
二、吸附曲线	214	第三节 物理吸附的几种理论模型	216
三、吸附等温线	214	一、Gibbs 吸附公式与 Henry 定律	216
四、吸附热	216	二、Langmuir 单分子层吸附模型及吸附	
第三节 物理吸附的几种理论模型	216	等温式	217
一、Gibbs 吸附公式与 Henry 定律	216	三、BET 多分子层吸附模型及吸附	217
二、Langmuir 单分子层吸附模型及吸附		等温式	220
等温式	217	四、Polanyi 吸附势能理论和 D-R 公式	224
三、BET 多分子层吸附模型及吸附	217	五、孔性固体的毛细凝结	226
第八章 固液界面的吸附作用	242	第四节 物理吸附法测定固体比表面、孔径	
第一节 液相吸附的特点及研究方法	242	分布及表面分维值	228
一、液相吸附的特点	242	一、固体比表面的测定	228
二、液相吸附研究方法	243	二、孔径和孔径分布的测定	234
第二节 自稀溶液中吸附的一般规律	244	三、气体吸附法测定固体表面分维值	235
一、自稀溶液中吸附的等温线	244	第五节 气体分离的吸附方法	236
二、影响稀溶液吸附的一些因素	245	一、沸石分子筛的选择性气体分离	236
第三节 二组分溶液的吸附	258	二、硅胶的选择性吸附	238
一、复合吸附等温线	258	三、变温吸附	238
二、单个吸附等温线	259	四、变压吸附	239
三、自稀溶液中吸附等温式	249	参考文献	240
四、自电解质溶液中的吸附	254	一、沸石分子筛的选择性气体分离	236
五、自高分子溶液中的吸附	255	二、硅胶的选择性吸附	238
第三节 二组分溶液的吸附	258	三、变温吸附	238
一、复合吸附等温线	258	四、变压吸附	239
二、单个吸附等温线	259	参考文献	240

第四节	自混合溶剂中的吸附	260	第七、影响絮凝的一些因素	267	
第五节	混合溶质的吸附	262	第七节	染料的吸附	269
第六节	水处理与吸附作用	263	一、染料	270	
一、水和水质	263	二、染色	270		
二、水的污染	264	三、染料在纤维上的吸附与纤维在染色中的电动性质	271		
三、水的纯化与软化	264	四、染料在活性炭上的吸附作用	273		
四、污水处理的一般方法	265	参考文献	274		
五、常用絮凝剂	265				
六、吸附在絮凝中的作用	266				
第九章	吸附剂	276			
第一节	吸附剂的一般物理参数	276	五、硅胶的用途	290	
一、比表面(积)	276	六、其他 SiO ₂ 类吸附剂	291		
二、孔结构	276	第四节	沸石分子筛	291	
三、密度	277	一、沸石分子筛的化学组成与结构	291		
第二节	活性炭	277	二、沸石分子筛的分类与命名	292	
一、活性炭的制造	278	三、沸石分子筛的吸附性质	293		
二、活性炭的组成与物理性质	278	四、新型分子筛	297		
三、活性炭的结构	279	第五节	活性氧化铝	298	
四、活性炭的表面性质	280	一、活性氧化铝的表面性质	299		
五、活性炭的吸附性质	281	二、活性氧化铝的吸附性质	300		
六、其他碳质吸附剂	282	第六节	黏土	301	
七、活性炭的应用	284	一、蒙脱土和海泡石的结构	301		
第三节	硅胶	285	二、蒙脱土的吸附性质	301	
一、硅胶的制备	285	第七节	吸附树脂	303	
二、硅胶的结构与物化性质	286	一、吸附树脂的吸附性质	303		
三、硅胶的表面结构	287	二、吸附质结构对吸附的影响	304		
四、硅胶的吸附性质	288	参考文献	304		
第十章	泡沫、凝胶及其应用	306			
第一节	泡沫	306	一、凝胶的定义	314	
一、泡沫的结构	307	二、凝胶的制备与结构	314		
二、泡沫液体的流失与泡沫液膜的破裂	308	三、凝胶的性质	315		
三、泡沫稳定性的度量	308	四、凝胶的一些应用	318		
四、影响泡沫稳定性的因素	309	第三节	气凝胶	321	
五、起泡剂和泡沫稳定剂	312	一、气凝胶的制备	321		
六、消泡和消泡剂	313	二、气凝胶的结构与性质	323		
第二节	凝胶	314	三、气凝胶的应用展望	323	
			参考文献	323	

绪 论

第一节 胶体与界面

一、分散体系

一种或几种物质以细分状态分散于另一种物质中形成的体系称为分散体系（也称分散系统，dispersion system）。根据被分散物质分散的程度可将分散体系分为粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系，各自的特点见表 0.1。

表 0.1 分散体系按被分散物质分散程度大小的分类

分散体系	被分散物粒子大小	分散体系的直观性质
粗分散体系 (coarse disperse system)	$>1\mu\text{m}$	粒子粗大,不扩散,显微镜下可见;体系不稳定,易沉降分离
胶体分散体系 (colloidal disperse system)	$1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}(10^{-6}\text{m}\sim 10^{-9}\text{m})$	粒子细小,扩散极慢,普通显微镜下不可见;体系一般透明,有较高的稳定性
分子分散体系 (molecular disperse system)	$<1\text{nm}$	分子扩散快;体系完全为均相透明且稳定

大分子化合物溶液许多直观性质与可溶无机物和小分子有机物溶液性质接近，但其大分子粒子大小常在胶体分散体系粒子大小范围内，也具有胶体分散体系的许多特点。

在粗分散体系和胶体分散体系中被分散的不连续相（分散相，disperse phase）与连续相（分散介质，dispers medium）间有相界面。根据被分散物和分散介质的聚集状态可将分散体系以被分散物/分散介质表示。表 0.2 是以被分散物（分散相）和分散介质的聚集状态对分散体系的分类。

表 0.2 依被分散物和分散介质聚集状态对分散体系的分类

被分散物聚集态	分散介质聚集态	分散体系名称	实 例
气	气	气/气分散体系	混合气体
气	液	气/液分散体系, 泡沫	灭火泡沫
气	固	气/固分散体系, 固体泡沫	泡沫塑料, 气凝胶
液	气	液/气分散体系, 气溶胶	雾, 油雾, 湿气
液	液	液/液分散体系, 溶液, 乳状液	牛奶, 原油
液	固	液/固分散体系, 凝胶	某些宝石, 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, 悬浮液凝胶	油漆, 泥浆
固	固	固/固分散体系	合金, 有色玻璃

在表 0.1 的分类方法中，分子分散体系和大分子化合物溶液的胶体分散体系均为均相体系。在表 0.2 的分类方法中，气/气分散体系和部分液/液分散体系为均相体系。

当以气体为分散介质时,分散相为液态物质的分散体系称为雾;分散相为固体的称为烟或尘,烟中的固体粒子比尘的固体粒子小。雾、尘和烟均可称为气溶胶(aerosol)。

当以液体为分散介质时,分散相为气体的分散体系称为泡沫(foam);分散相为不相混溶的液体的称为乳状液(emulsion);分散相为高度分散的固体的称为溶胶(sol)或胶体溶液(colloidal solution),分散相为普通显微镜下可见固体粒子的称为悬浮体(suspension)。作为分散介质的液体可以是纯液体,也可以是多组分完全混溶的液体混合物和溶液。以水和水溶液为分散介质形成的溶胶和悬浮体常称为水溶胶(如金的水溶胶)和水悬浮体(如 Al_2O_3 水悬浮),以有机液体为分散介质形成的称为有机溶胶(如硫的苯溶胶)和有机悬浮体。一般未特别说明时所表述的均为水溶胶或水悬浮体。

当以固体为分散介质时,分散相为气体形成的分散体系称为固体泡沫(solid foam)和气凝胶(aerogel);分散相为液体的称为凝胶(gel)和固体乳状液(solid emulsion);以固体为分散相形成的分散体系称为固体溶胶(solid sol)。

从上述介绍中可知,气/气分散体系和无机与有机化合物(包括大分子化合物)在液体介质中形成的分子分散体系是均相的,而其他分散体系均为非均相体系,在这些非均相体系中分散相粒子的大小极大地影响这些体系的性质,但分散相粒子的大小并非为决定分散体系性质的唯一因素。换句话说,非均相分散体系的性质还与分散相、分散介质的性质及二者间的相互作用有关。许多书中分散体系专指非均相(多相)体系,气/气体系和溶液(不包括大分子溶液)不属于分散体系。

二、胶体

由表 0.1 可知,分散相粒子在至少一个尺度上的大小在 $1\sim 1000\text{nm}$ 范围内高度分散的分散体系称为胶体分散体系。在此限度范围的分散相粒子称为胶体(colloid)。在有些书中对这一限度范围有不同的规定,如将其上限规定为 $10^{-7}\text{m}(0.1\mu\text{m})$ 。胶体的大小约相当于一般小分子大小(约纳米级)至高倍放大(如超显微镜)条件下可见的大小。

胶体粒子中可以只含有一个分子。例如某些天然的或合成的大分子化合物溶解于良溶剂中,可被分散为单个的分子,这些分子大多符合胶体粒子大小的标准。大分子化合物溶液构成的胶体分散体系是热力学稳定体系,即粒子与溶剂具有亲和性。只有当溶剂蒸发掉,大分子化合物才能析出,析出的物质仍可再溶解于良溶剂中;如此反复,可逆进行。大分子化合物胶体被称为亲液胶体(lyophilic colloid)。

胶体粒子也可以由多个分子构成。由亲水性基团和亲油性基团(或称疏水性基团,主要是碳氢链)组成的两亲性表面活性物质(主要指表面活性剂)在液体介质中可以形成由多个这类分子构成的缔合体(在水中这种缔合体称为胶束,在有机溶剂中称为反胶束),此类缔合体称为缔合胶体(association colloid)。与亲液胶体相似,缔合胶体也是热力学稳定体系,故缔合胶体可视为亲液胶体的一种,区别仅在于缔合胶体粒子是由多个两亲分子构成的,其粒子大小与构成粒子的分子大小、数目和结构有关。缔合胶体只有在两亲物质大于一定浓度的溶液中方可形成,且缔合过程是可逆的。

由上面的介绍可知,亲液胶体(分散体系)是胶体粒子大小在一定范围内与分散介质有亲和性的真溶液。亲液胶体一般能自发形成。

当构成胶体粒子的物质与分散介质亲和性不大时,必须通过外界做功,使被分散物质以胶体粒子的大小分散于分散介质中,这样形成的胶体分散体系称为疏液胶体或憎液胶体(lyophobic colloid)。大多数疏液胶体分散体系的分散介质为液体,如常见的固/液、气/液和液/液分散体系中分散相粒子大小在胶体大小范围内的相应体系,这些体系常有如表 0.2 中所列的常用名称,如溶胶、泡沫、凝胶、乳状液等。分散介质为气体或固体的胶体体系,

只要分散相与分散介质亲和性差,也可笼统地归入疏液胶体,只是此处之“液”泛指分散介质,如气溶胶、固体泡沫、某些凝胶等。气溶胶和凝胶的含义有时不十分清楚,要分清分散相和分散介质各是什么。

疏液胶体与亲液胶体的最大不同是前者为热力学不稳定体系,不能自发形成,分散相有自发从分散介质中分离的趋势。换言之,疏液胶体只有暂时的或在一定条件下的相对稳定性,长时间放置总会分离成分散相和分散介质。当然,这种相对稳定性的大小与分散相粒子大小、分散相与分散介质的性质、疏液胶体形成和保存的条件等因素有关。疏液胶体虽为热力学不稳定体系,但由于其粒子很小,在分散介质中有一定的扩散作用,从而具有动力学稳定性。疏液胶体的热力学不稳定性和动力学稳定性的综合结果使其具有某种相对稳定性。

疏液胶体的另一特点是分散相与分散介质各为单独的相,即为多相体系。具有高度分散的分散相的疏液胶体有比粗分散体系大得多的界面面积和界面能,这正是形成疏液胶体分散体系需外界做功和疏液胶体热力学不稳定的原因。

三、界面

由物理化学知识可知,体系中任何一均匀、可用机械方法分离开的部分称为一个相,一个相不一定只含一种物质,一种溶液是一个相,不相混溶的两种液体为两个相,几个不同物质的固体混合物(不包括固溶体)体系就有几个相。接触的不相混溶的两相交界之处称为界面(interface)。在接触的两相中有一相为气相,另一相为凝聚态相,所交界之界面称为表面(surface)。界面与表面无本质区别,有时统称为界面。物质有气、液、固三态,故界面有气固界面(或称固体表面)、气液界面(或称液体表面)、液液界面、固液界面和固固界面五种。气体与气体完全混溶,不能形成界面。液液界面指不相混溶的两液体间的界面。

实际体系的界面都不是没有厚度的几何面,而是有若干分子厚度的两相间的“过渡”区域,这一厚度与大块体相大小相比又常是微不足道的,因而为了研究方便有时将界面视为二维或准二维空间。

在自然界中人们视觉和触觉所感知的多为有形物体的表面或界面,即为宏观表面或界面。在自然界中也有一些在常规条件下不被人们所感知的界面,如各种生物膜、表面活性剂的各种类型有序聚集体(胶束、囊泡及脂质体、微乳液等)的微观界面。

在有限的界面区域内,分子的聚集状态、排列方式、分子间的相互作用与在构成界面两侧大块体相中的有很大不同,从而导致在界面区域发生一些独特的物理化学作用、化学反应和生物化学过程。例如吸附作用,界面化学反应,细胞膜对阴离子、阳离子和中性分子的选择性运输作用,细胞膜中的各种酶促反应等。

在界面上发生的各种物理化学作用及化学反应与构成界面的物质组成、化学结构、表面结构与基团、界面面积大小等因素有关。例如,水在硅胶表面上的吸附量受硅胶表面硅羟基浓度、硅胶孔结构和比表面的影响;氢和烃易在过渡金属表面吸附,故过渡金属是氢和烃反应(如加氢、脱氢、加氢裂解反应)的良好催化剂……

在胶体分散体系中分散相粒子都很小,因而可形成大的界面面积。换言之,在此体系中界面面积与粒子大小有直接的关系:粒子越小,界面面积越大。

体系中界面面积的大小通常可用比表面(积)表示。比表面(specific surface area)是指单位质量(通常为1g)或单位体积(通常为1cm³)分散相物质的界面面积。无孔实体(如金属晶体、液珠)只有外表面;多孔固体还有内表面,即孔隙内壁的面积。胶体分散体系中分散相比表面的激增,使得在界面上发生的各种物理化学作用、化学反应活性也明显增大。

表0.3表述将半径为1.0cm的球形水珠,逐次将半径减半,所得水珠数目、总表面积、比表面数值。由表中数据可知,同样体积大小的分散相,分散程度越大(粒子数目越多,粒

子越小), 比表面越大。比表面与球形粒子半径 r 的关系为:

$$\text{比表面} = \frac{\text{分散相粒子总面积}}{\text{分散相质量}} = \frac{n4\pi r^2}{n \frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho} \quad (0.1)$$

式中, n 为将球形粒子分切的次数; ρ 为分散相密度。当然, 若球形粒子的半径为分子大小 (如 10^{-8} cm) 时, 相界面也不再存在, 式(0.1) 不能应用。

表 0.3 半径为 1.0cm 的水珠逐次将半径减半切分时所得水珠个数、每个水珠的体积、每个水珠的面积、总表面积和比表面

水珠半径 r/cm	水珠个数 $N/\text{个}$	每个水珠体积 V/cm^3	每个水珠面积 A/cm^2	水珠总面积 S/cm^2	比表面 S_p/cm^{-1}
$1(r_0)$	$1(N_0)$	$4.19(V_0)$	$12.6(A_0)$	$12.6(S_0)$	3.01
0.5	8	0.524	3.14	25.1	6.0
0.25	64	6.55×10^{-2}	0.786	50.3	12.0
0.125	5.12×10^2	8.18×10^{-3}	0.196	101	24.1
0.0625	4.10×10^3	1.02×10^{-3}	4.91×10^{-2}	201	48.0
0.0313	3.28×10^4	1.28×10^{-4}	1.23×10^{-2}	402	95.9
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
10^{-4}	10^{12}	4.2×10^{-12}	1.26×10^{-7}	1.26×10^5	3.0×10^4
10^{-5}	10^{15}	4.2×10^{-15}	1.26×10^{-9}	1.26×10^6	3.0×10^5
10^{-6}	10^{18}	4.2×10^{-18}	1.26×10^{-11}	1.26×10^7	3.0×10^7
10^{-7}	10^{21}	4.2×10^{-21}	1.26×10^{-13}	1.26×10^8	3.0×10^8
10^{-8}	10^{24}	4.2×10^{-24}	1.26×10^{-15}	1.26×10^9	3.0×10^9
$(\frac{1}{2})^n r_0$	$8^n N_0$	$(\frac{1}{8})^n V_0$	$(\frac{1}{4})^n A_0$	$2^n S_0$	S/V_0

注: n 为水珠切分的次数。

由表 0.3 数据可知, 随切分次数增加, 水珠半径减小, 比表面增大。在胶体粒子大小范围内, 比表面比粗大粒子的大 n 个数量级。比表面增大的直接结果是总表面能的增大和大多数分散相物质分子将处于表面上。仍以水珠为例。设水的密度为 $1.0\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 将表 0.3 中切分后每个小水珠的体积换算为水的分子数, 从而可得表 0.4。在计算表面上的水分子数时, 假设每个水分子占据的面积为 0.1nm^2 。

表 0.4 半径为 1.0cm 的水珠逐次将半径减半切分时所得每个水珠中的水分子数、所有小水珠表面上的水分子总数、在水分子总数中表面水分子占的分数和所有水珠的总表面能

切分次数	水珠半径/cm	每个水珠中水分子数	所有水珠表面上水分子总数	水分子总数中表面分子占的分数	总表面能/J
0	1.0	1.38×10^{23}	1.26×10^{15}	9.13×10^{-8}	9.07×10^{-5}
1	0.5	1.75×10^{22}	3.14×10^{15}	1.79×10^{-7}	1.81×10^{-4}
2	0.25	2.18×10^{21}	5.03×10^{16}	3.64×10^{-7}	3.62×10^{-4}
3	0.125	2.73×10^{20}	1.01×10^{17}	7.32×10^{-7}	7.27×10^{-4}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
19.93	10^{-6}	1.40×10^5	1.26×10^{22}	9.13×10^{-2}	9.07×10^1
23.25	10^{-7}	1.40×10^2	1.26×10^{23}	9.13×10^{-1}	9.07×10^2

由表 0.4 数据可以看出, 随着水珠半径的减小, 相同量水的总表面能急剧增加。例如, 当半径为 1.0cm 的水珠, 切分成 64 个半径为 0.25cm 的水珠, 总表面能为 3.62×10^{-4} J; 当切分成 10^{21} 个半径为 10^{-7} cm 的水珠时, 总表面能为 9.07×10^2 J, 约增大了 10^6 倍。应当说明, 总表面能是用室温下水的表面张力与所有小水珠总面积相乘得到的, 表面张力是物质的宏观性质, 当水珠小到分子水平或几个分子聚集的水平时, 其表面张力的概念已经模糊。有

研究工作证明,当弯曲液面的曲率半径小于 50nm 时,其表面张力值远远偏离平液面的表面张力。从表 0.4 还可知,随着水珠半径的减小,原处于体相中的水分子将更多地处于表面上。处于体相中的分子受到周围分子的作用力是均衡的,而处于表面上的分子受密度大的一相中分子作用力比密度小的一相中的分子作用力大。在液体表面(即气液界面)上的液体分子受到垂直于表面,指向液体体相的作用力,此作用力导致液体表面有自动收缩的趋势。从能量角度来说,胶体分散体系界面面积大,处于界面上的分子数多(表 0.4 中数据表明,半径为 1.0cm 的水珠,表面水分子只占总水分子数的 $1/10^8$;而同样量的水,当水珠半径小到 10^{-7} cm 时有 90% 以上的水分子在表面上),体系能量高,处于不稳定状态,这就是产生特殊的表面物理化学作用(如吸附作用)及表面化学反应的根本原因。

四、胶体粒子的形状与大小

胶体粒子的形状多样,其中有些体系的粒子可视为球形,如分散相为液体的乳状液中的小液珠、特定条件下人工合成胶乳(如聚苯乙烯胶乳)、球蛋白分子、特殊条件制备的某些金属或金属氧化物的疏液胶体等。有些胶体粒子偏离球形,但可作为椭球体处理。椭球体可视为一椭圆平面绕自身一个轴旋转而形成的三维体。椭球体可用其旋转半轴 a 和最大旋转半径 b 描述。轴比 a/b 表示粒子偏离球形的程度。若 $a > b$,即 $a/b > 1$ 为长椭球体;若 $a < b$,即 $a/b < 1$ 为扁椭球体;若 $a = b$,即 $a/b = 1$ 为球体;若 $a \gg b$,粒子近似为长棒状;若 $a \ll b$,粒子近似为盘状。线型大分子多有柔性,在溶液中分子形状不断改变,可视为无规线团,但其大小多在胶体粒子大小范围。上述各种粒子形态定性图示于图 0.1 中。

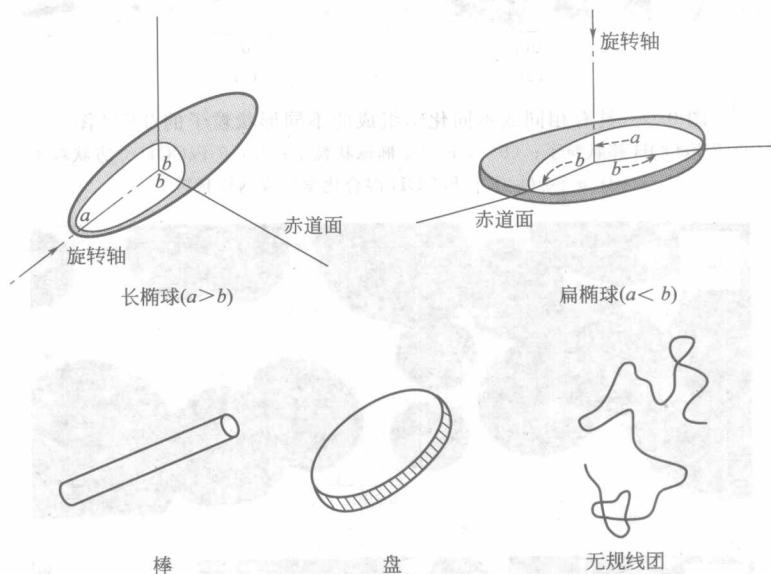


图 0.1 非球形粒子形状示意图

图 0.2 是几种结晶或无定形微结构的胶体粒子的电镜图片。图 0.2(a) 是球形硫化锌粒子的 SEM 图,图 0.2(b) 是立方碳酸镉粒子的 SEM 图。

控制成核、生长和后处理条件,可得到同一化学组成但形状不同的粒子。图 0.3 是不同条件下得到不同形状的 β -FeOOH 和 α -Fe₂O₃ 粒子的 TEM 图。图 0.4 是炭黑粒子的电镜照片。图 0.4(a) 是在热处理前的,(b) 为同样品在无氧条件下 2700℃ 处理后的。由图可见,热处理前粒子基本为球形,部分粒子间熔融;处理后粒子向多面体形状转化,无氧高温处理碳素材料即为石墨化。

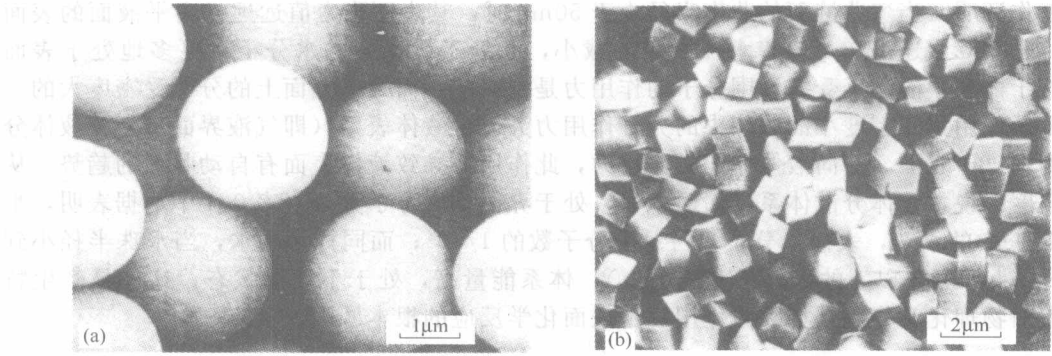


图 0.2 单分散球形硫化锌粒子 (a) 和单分散立方碳酸铈粒子 (b) 的 SEM 图

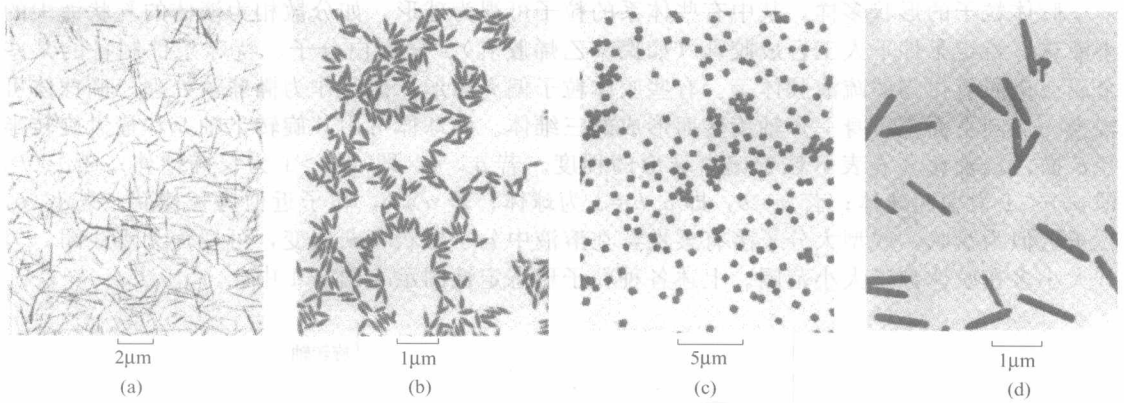


图 0.3 具有相同或不同化学组成的不同形状粒子的 TEM 图
 (a) β -FeOOH 棒状粒子；(b) α -Fe₂O₃ 椭球状粒子；(c) β -FeOOH 立方状粒子；
 (d) α -Fe₂O₃ 和 β -FeOOH 混合化学组成的棒状粒子

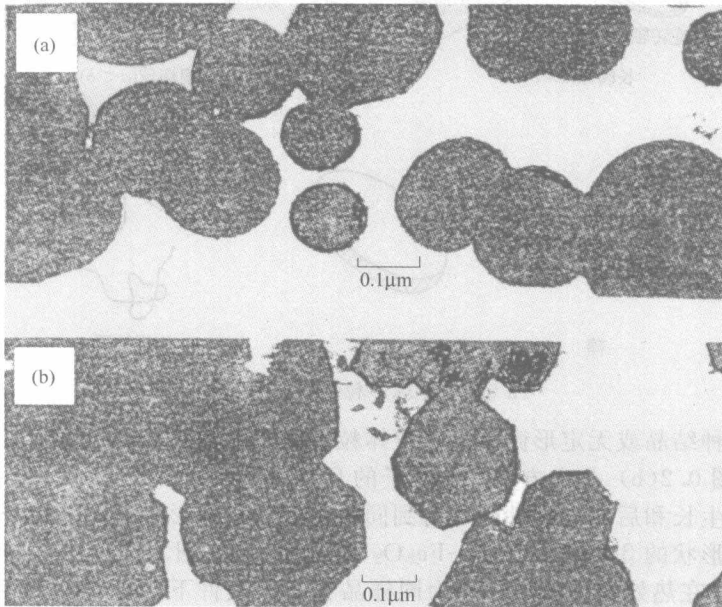


图 0.4 炭黑粒子的电镜照片 (150000 \times)
 (a) 热处理前；(b) 无氧条件下 2700 $^{\circ}$ C 处理后

在胶体分散体系中,若分散相粒子大小完全均一[如图 0.2 中的 (a) 和 (b)],此种体系称为单分散体系。但是,大多数胶体分散体系的分散相粒子大小和形状不尽相同,这类体系称为多分散体系。表述多分散体系粒子大小分布的方法如下。①列表法。直接测量显微镜或电镜照片上不规则粒子大小,列表表示各种大小粒子占总粒子数中的百分比。测量粒子大小方法之一是取粒子投影面积等分线之线长为粒子直径,以何方向之等分线线长为准可任意确定,但进行多个粒子测量方向应一致,以避免主观误差。②作图法。以粒子数对粒子直径作图,可得粒子分布曲线(微分分布曲线);以小于和等于某一粒子直径的粒子总数对粒子直径作图,得粒子累积分布曲线(积分分布曲线)。这两种方法都要准确测出粒子大小分布,实验测定(如上述测量粒子投影面积等分线线长法及沉降分析等)比较烦琐。

列表法和作图法虽能较清晰地表示分散相粒子的大小及分布,但有时不需特别细致地了解这些内容,而是期望根据有限的测定数据得出粒子的平均大小。

在胶体化学中粒子直径(及大分子化合物的分子量)都常用它们的平均值表示。但要注意的是,用不同实验方法所得出的平均值的含义有所不同。例如根据一定数量粒子直径的平均值得出的平均直径为数均平均直径(数均直径);根据多个粒子表面积的平均值得出的平均直径为表面平均直径(面均直径);根据多个粒子体积平均值得出的为体积平均直径(体均直径);用渗透压方法测出的大分子化合物的分子量为数均分子量;用光散法测出的是重均分子量等。

数均直径 \bar{d}_n : 由显微镜法等可测出多个粒子的直径,故

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i d_i \quad (0.2)$$

式中, n_i 是直径为 d_i 的粒子数目; $f_i = n_i / \sum_i n_i$ 是 d_i 粒子在粒子总数中占的分数。

面均直径 \bar{d}_S : 由吸附法等可测出粒子的平均面积 \bar{A} , 再用 \bar{A} 与 \bar{d}_S 的关系求得 \bar{d}_S 。

$$\bar{A} = \pi(\bar{d}_S)^2$$

而

$$\bar{A} = \frac{\sum_i n_i A_i}{\sum_i n_i} = \frac{\pi \sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i} = \pi \sum_i f_i d_i^2$$

故

$$\bar{d}_S = (\bar{A}/\pi)^{1/2} = \left(\sum_i f_i d_i^2\right)^{1/2} \quad (0.3)$$

体均直径 \bar{d}_V : 由密度测定求得粒子平均体积 \bar{V} , 再由 \bar{V} 与体均直径 \bar{d}_V 之关系求出 \bar{d}_V 。

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6}(\bar{d}_V)^3$$

而

$$\bar{V} = \frac{\sum_i n_i V_i}{\sum_i n_i} = \frac{\pi \sum_i n_i d_i^3}{6 \sum_i n_i} = \frac{\pi}{6} \sum_i f_i d_i^3$$

故

$$\bar{d}_V = (6\bar{V}/\pi)^{1/3} = \left(\sum_i f_i d_i^3\right)^{1/3} \quad (0.4)$$

对于多分散体系, $\bar{d}_V > \bar{d}_S > \bar{d}_n$; 对于单分散体系三种粒子平均直径相等。当此三直径值差别越大,说明粒子大小分布越宽。

大分子化合物的平均分子量因测定方法不同也有不同形式。

数均分子量 \bar{M}_n : 由渗透压法可测出大分子化合物的多个级分, 其中第 i 级分有 n_i 个粒子 (分子), 分子量为 M_i , 从而得

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i M_i \quad (0.5)$$

重均分子量 \bar{M}_w : 若得到各级分的重量 w_i 和相应级分分子量 M_i , 可得

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (0.6)$$

由于各级分物质之重量为该级分中分子数与分子量之乘积, 即 $w_i = n_i M_i$, 可得

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i (n_i M_i) M_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \quad (0.7)$$

用光散射法测量可得 \bar{M}_w 。

Z 均分子量 \bar{M}_z : 用重力沉降或离心沉降法测定时, 粒子的沉降与粒子在重力场或离心力场方向 (Z 轴) 的运动有关, 可得

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i (w_i M_i) M_i}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} = \frac{\sum_i f_i M_i^3}{\sum_i f_i M_i^2} \quad (0.8)$$

对于单分散体系, $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ 。多分散体系, $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$ 。有时用 \bar{M}_w / \bar{M}_n 比值表示分子量分布的量度, 比值偏离 1 越大, 分散性越明显。 \bar{M}_n 对大分子化合物的低分子量部分较敏感, 而 \bar{M}_w 和 \bar{M}_z 对高分子量部分较敏感。因此, 加入少量高分子量组分, 会使 \bar{M}_w 和 \bar{M}_z 明显增大, 而 \bar{M}_n 变化不大。

以上仅介绍了几种最常见的表征粒子和大分子分子量大小的平均值。显然, 若样品是多分散的, 同一样品用不同方法得到的粒子 (分子量) 大小的平均值不会相等。也就是说, 当对未知样品用不同方法得到的粒子 (分子量) 大小平均值不相等时不仅不必大惊小怪, 而且要认识到这是样品多分散性的必然结果, 从这些数值的差别可以了解样品的分散程度。

第二节 胶体与界面化学的基本内容

一、什么是胶体与界面化学

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多相分散体系物理化学性质的科学, 其内容涉及各种界面现象、表面层结构与性质 (如凝聚态物体的表面、界面特点与性质, 吸附作用, 润湿作用, 表面活性剂溶液性质及其各种有序组合体的结构、性质与应用, 膜的化学等), 各种分散体系 (如溶胶、凝胶、乳状液、泡沫、气溶胶等) 的形成与性质 (如动力性质、电学性质、光学性质、流变性质、稳定性等)。

如前所述, 在胶体分散体系中, 分散相粒子的高分散性使体系的性质受粒子的大小、形

状、表面特点、粒子与粒子和粒子与分散介质分子间相互作用等因素的影响，而具有与真溶液、粗分散体系不同的物理性质。对胶体分散体系的形成与性质的分析与研究是胶体化学的主要内容。有一些粗分散体（如乳状液、泡沫、气溶胶、悬浮体）的分散相粒子大于胶体粒子的，但它们的性质却有相同或相近之处，因而这些体系也多属于胶体化学的研究范围。

在多相胶体分散体系中，分散相与分散介质间巨大的相界面足以决定和影响体系的许多性质。因此，主要考查界面的性质及各种影响因素就构成了界面化学的主要内容。当然，界面化学并不仅限于研究胶体分散体系中的界面现象，而是涉及宏观凝聚态各种界面的性质及应用。

胶体化学与界面化学密不可分。胶体化学中必然涉及界面化学，如胶体体系的制备必是分散相与分散介质间大而新的界面的形成，胶体体系的稳定性常与粒子界面电性质有关……胶体体系和某些粗分散体系是界面化学研究的实际体系。因此，时常将二者合二为一称为胶体与界面化学。但应注意，许多胶体化学书中包含界面化学的基本内容，而界面化学的书中多不涉及胶体分散体系的形成和基本性质。

二、胶体与界面化学的基本内容

胶体与界面化学的基本内容可大致分为胶体及某些粗分散体系的形成、结构与性质部分和界面化学（各种界面性质及与界面有关的体系和过程等）部分。随着科学技术的进步和实际需求的发展，胶体与界面化学的内容也有一定的变化，其中有些新的研究成果不断充实原有的内容，而有些内容又发展和扩展为独立的分支。

现代胶体与界面化学的基本内容可大致归纳如下：

1. 分散体系的形成与性质

① 溶胶的形成。

② 胶体的基本性质 动力性质（扩散、沉降与渗透压等），光学性质（光吸收与光散射），流变性质（黏度与流型特点），电性质（双电层、电动现象等）。

③ 胶体的稳定性 DLVO 理论，大分子的稳定与絮凝作用等。

④ 实用分散体系（气溶胶、乳状液、泡沫、悬浮体等）的形成与性质。

⑤ 纳米粒子与纳米材料 制备、性质与应用（前景）。

2. 界面现象

① 液体和固体表面的性质与特点 液体的表面张力，固体表面自由能。

② 吸附作用 Gibbs 吸附公式，多种界面的吸附等温线及吸附等温式，吸附理论，吸附剂。

③ 润湿作用 接触角，润湿方程，固体表面改性。

④ 界面吸附层结构及现代研究方法。

3. 表面活性剂及分子有序组合体

① 表面活性剂及其溶液的性质。

② 溶液中的表面活性剂分子有序组合体 胶束，反胶束，囊泡等。

③ 膜的化学 不溶物膜，LB 膜，BLM，生物膜模拟。

④ 表面活性剂有序组合体的物理化学作用 增溶作用，胶束催化。

4. 高分子溶液

高分子化合物分子量及其分布，高分子溶液的动力性质、光学性质、渗透压、黏度、扩散与沉降。

在上述内容中高分子溶液虽常纳入高分子物理化学分支学科内，但由于历史的原因和作为最经典的亲液胶体仍常是胶体与界面化学研究的重要方面。