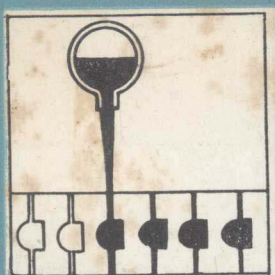
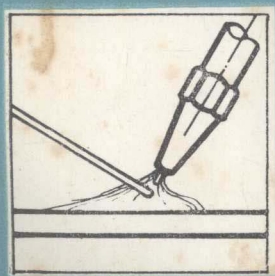
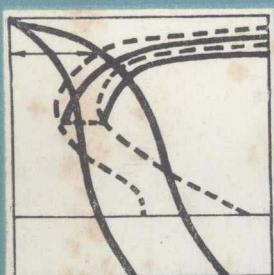


高等学校试用教材



铸造材料化学

西安交通大学何培之 主编



机械工业出版社

高等学校试用教材

铸造材料化学

西安交通大学何培之 主编

学 分 制 书 影 册

编 主 西安交通大学何培之

(各一册) 西安交通大学机械工业出版社出版

(学 分 制 书 影 册 出 版 业 务 部 门 经 理 何 培 之)

编 主 西安交通大学何培之

编 主 西安交通大学何培之



机械工业出版社

高等化学教材

化学工业出版社

主编 西安交通大学何培之

铸造材料化学

西安交通大学何培之 主编

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张 12 1/4·字数 293 千字

1981 年 7 月北京第一版·1982 年 6 月北京第二次印刷

印数 6,201—10,600·定价 1.30 元

*

统一书号: 15033·5024

前 言

本书系根据高等学校一机部对口专业座谈会所拟定的教学计划及1978年6月在长沙召开的铸造专业教材大纲讨论会所制定的教学大纲进行编写的。

《铸造材料化学》继《普通化学》和《物理化学》教学之后,密切配合《造型材料》、《特种铸造》和《合金熔炼》等专业课,阐述有关的化学基础知识,作为本专业的基础技术教材。讲授时数为40学时左右。

本书共分六章,基本上概括了目前国内外铸造生产所用材料的结构、化学性能及其变化规律等化学基础。第一章较系统地讲述铸造专业所需要的胶体化学内容;第二、三章集中介绍以硅酸盐为主的、包括某些金属单质及化合物的一大类无机材料的结构、性能及应用;第四、五两章从结构与性质的关系出发,概述有机化合物及有机高分子的性质、变化及其在铸造生产中的应用;第六章则为认识铸造生产过程的“三废”治理、环境保护,提供必要的化学基础知识,这是一个初步的尝试,很不成熟,可作为学生的阅读材料。

本书编写过程中,力求做到下述几点。

一、正确处理基础理论与专业实际的关系,既保持化学的系统性,又体现对铸造专业的针对性。即根据专业的实际需要,精选内容,讲清化学原理,指出应用,但不代替专业课。

二、立足当前实际,考虑发展需要。本书着重讨论目前较为成熟的内容,适当介绍带有发展方向、尚不成熟的内容,以扩大学生眼界,开拓其思路。

三、文字叙述注意通俗易懂、图文配合,便于自学。各章附有较多的复习题,以启发思考,培养学生分析与解决问题的能力。

本书采用国际单位制(SI制)。

本书由西安交通大学化学教研室何培之同志主编,秦效慈、孔大卫同志协编。具体分工为秦效慈同志写第一章,孔大卫同志写第二章,何培之同志写三、四、五、六章。初稿由安徽工学院蔡灵山教授主审,陈健明、龙筱嘉同志协审。一机部教编室周有德负责编辑加工。

一机部教编室的同志为本书的修订、出版,付出了大量劳动。对于他们给予本书的支持与帮助,谨致衷心的感谢。

由于编者水平有限,实践经验不多,书中的错误及不当之处,恳切希望能得到各校师生和读者的批评指正。

目 录

第一章 胶体化学	1
§ 1-1 基本概念	1
一、分散系	1
二、胶体的分类	2
三、胶体的制备	3
§ 1-2 胶体的性质	4
一、胶体的动力性质	4
二、胶体的光学性质: 丁铎尔效应	9
三、胶体的电学性质	11
§ 1-3 胶粒结构与胶体的稳定性	15
一、胶体粒子的结构	15
二、胶体的稳定性	17
三、胶体的聚沉及其影响因素	20
§ 1-4 凝胶和胶凝过程	24
一、凝胶和胶凝作用	24
二、可逆和不可逆凝胶	25
三、凝胶的结构	25
四、凝胶的老化(脱水收缩)	26
§ 1-5 乳浊液、悬浊液、泡沫、气溶胶	26
一、乳浊液	26
二、悬浊液	28
三、泡沫	29
四、气溶胶	29
复习题	30
第二章 硅酸盐	32
§ 2-1 二氧化硅	32
§ 2-2 水玻璃	34
一、水玻璃的制备与组成	34
二、水玻璃的比重、模数及模数的调整	35
三、硅酸钠的水解	38
§ 2-3 硅酸	40
一、硅酸的命名	40
二、硅酸的性质	41
三、硅酸溶胶及凝胶	42
§ 2-4 硅酸盐	43
一、天然硅酸盐的组成	43
二、天然硅酸盐的结构	43

三、硅酸盐的性质	48
§ 2-5 水泥	48
一、硅酸盐水泥	49
二、矾土水泥	51
三、双快水泥	52
四、特种水泥	53
§ 2-6 粘土	54
一、粘土的分类及性质	54
二、粘土矿物的结晶构造	55
三、粘土—水体系	58
四、粘土矿物组成和性质的研究方法	61
复习题	63
第三章 某些金属单质及化合物	65
§ 3-1 一些金属单质	65
一、镁	65
二、铝	65
三、稀土元素	66
四、钛、锆、铪	69
五、钒、铌、钽	70
六、铬、钼、钨	71
七、锰	71
八、铁、钴、镍	72
九、铜	73
十、锌	73
§ 3-2 氧化物	74
一、氧化物的结构类型	74
二、氧化物的性质	75
三、氧化物耐火材料	77
§ 3-3 碳酸盐	79
一、碳酸盐的性质	79
二、天然碳酸盐及其用途	80
§ 3-4 其他常用铸造材料	81
一、氯化物	81
二、磷酸和磷酸盐	83
三、石膏	85
复习题	85

第四章 有机化合物.....86

§ 4-1 概述.....86

一、有机化合物的特点86

二、有机化合物的分类87

三、有机化合物命名法88

§ 4-2 烃.....90

一、烷烃90

二、烯烃92

三、炔烃94

四、烷、烯、炔烃性质的比较95

§ 4-3 芳香烃.....99

一、苯的结构99

二、芳烃的性质100

三、苯及其同系物的命名101

§ 4-4 醇和酚.....102

一、醇102

二、酚104

§ 4-5 醛和酮.....105

§ 4-6 羧酸.....107

一、羧酸的化学性质108

二、不饱和酸与羧基酸109

§ 4-7 酯.....111

一、酯的性质112

二、油脂和蜡112

§ 4-8 胺.....115

一、胺的分类115

二、胺的性质115

§ 4-9 碳水化合物.....117

一、碳水化合物的分类117

二、葡萄糖和麦芽糖117

三、淀粉118

四、纤维素119

§ 4-10 表面活性剂119

一、表面活性剂的分类119

二、表面活性剂的性质120

三、表面活性剂的作用121

§ 4-11 铸造用有机化合物的来源122

一、石油和煤123

二、农副产品124

三、工业副产品和废料125

§ 4-12 有机硅化合物125

一、硅烷126

二、氯代硅烷126

三、硅醇127

复习题127

第五章 有机高分子化合物.....131

§ 5-1 基本概念.....131

一、高分子化合物的定义131

二、单体、聚合度、平均分子量131

三、高聚物的分类及命名132

§ 5-2 高聚物的结构和性质.....133

一、高聚物的结构特点133

二、高分子的柔顺性134

三、线型非晶相高聚物的物理状态135

四、高聚物的性质136

§ 5-3 高聚物的制备.....140

一、缩聚反应140

二、加聚反应141

三、高聚物的改性143

§ 5-4 热塑性高聚物.....146

一、聚乙烯146

二、聚氯乙烯146

三、聚苯乙烯147

四、聚乙烯醇148

五、聚碳酸酯149

六、聚酰胺150

§ 5-5 热固性高聚物.....151

一、酚醛树脂151

二、脲醛树脂154

三、糠醇树脂155

四、聚氨酯树脂157

五、聚酯树脂158

六、环氧树脂159

§ 5-6 聚硅氧烷.....161

一、硅油161

二、硅橡胶162

三、硅树脂162

复习题164

第六章 铸造过程的环境化学基础.....165

§ 6-1 概述.....165

一、环境污染的基本概念165

二、环境污染的巨大危害166

§ 6-2 工业废气中的有害物及其危害.....167

一、空气污染167

二、冶金工业废气中的有害物168

§ 6-3 废气污染的防治.....	173
一、废气除尘.....	173
二、废气中有害气体的防治.....	174
§ 6-4 工业废水.....	176
一、水的污染.....	176
二、废水中的有害物.....	177
§ 6-5 废水的处理.....	180
一、物理处理.....	180

二、化学处理.....	181
三、生物处理.....	185
§ 6-6 废渣的危害及防治.....	185
一、废渣的危害.....	185
二、废渣的处理和利用.....	185
§ 6-7 结束语.....	187
复习题.....	187
主要参考书目.....	188

第一章 胶体化学

胶体化学是化学学科的一个独立分支。从上世纪六十年代开始系统研究胶体到现在的一百多年来,胶体化学获得十分迅速的发展。这主要是由于它与人类的生产和生活有着极为密切的联系。现代工业中,石油化工、钢铁冶金、塑料、橡胶的合成、陶瓷的生产、染料的应用乃至环境的保护,都要应用到胶体化学的基本原理;农业上,土壤的结构、农药的使用,也都与胶体有关。胶体化学的内容,已经渗透到人类生活的各个方面。

对于铸造生产来说,胶体化学更有重要意义。可以说,胶体化学的内容是铸造生产工艺的重要理论基础之一。目前,正广泛地应用胶体化学的研究方法和它的研究成果,扩大铸造材料,发展铸造生产。

本章从分散系出发,讨论胶体体系的特点、性质和若干应用,并简单介绍浊液、泡沫和气溶胶的一般知识。

§1-1 基本概念

一、分散系(dispersion system)

“胶体”(colloid),源出于希腊字,意思是“象胶一样的”。1861年,英国学者格莱姆(Graham)研究各种溶液中溶质的扩散作用时,曾经把能透过如羊皮纸一类半透膜的溶质,叫做晶体物质,而把另一类扩散很慢、极难透过半透膜的物质,称为胶体物质,并认为晶体和胶体是截然不同的两类物质。后来,发现这种分类是错误的。俄国化学家韦曼(Веймарн)等人以实验证明:只要条件适当,同一种物质既可成为胶体,也可以在另一场合下表现为晶体。例如肥皂在水中形成胶体,而在酒精中呈现出晶体性质,形成溶液。氯化钠溶于水成为溶液,而在无水酒精中却形成胶体溶液,甚至变为冻状物质。这就是说,晶体和胶体两者间并无明显的界限,胶体是任何物质都可能存在的一种状态。从近代化学观点看,胶体乃是由物质的三种状态(固态、液态、气态)所组成的高分散度的体系。

把一种或几种物质分成很小的粒子,分散到另一种物质中,就得到一个分散体系,简称分散系。前一种被分散的物质,称为分散质或分散相(disperse phase),后一种分散其他物质的介质,称为分散剂或分散介质(dispersing medium)。

通常用分散相粒子的表面积 S 与其体积 V 的比值来表示分散程度(dispersity)这种比值也称为比面积 S_0 。

$$\text{比面积} = \frac{\text{表面积}}{\text{体积}} = \frac{S}{V} = S_0$$

假定有一个正立方体,每边长 L ,则其体积为 L^3 ,表面为 $6L^2$,所以比面积是 $S_0 = \frac{S}{V} = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L}$,由此可见, L 愈小, S_0 愈大。以一个一立方厘米的立方体的分割为例,分割越细,则表面积越大。表1-1说明总表面积和比面积变化关系。

表 1-1 立方体形的粒子在分割时表面大小的改变

立方体的边长(厘米)	分割后立方体数目	总 表 面 积	比面积(厘米 ⁻¹)
1	1	6 厘米 ²	6
1×10 ⁻¹	10 ³	60 厘米 ²	6×10
1×10 ⁻²	10 ⁶	600 厘米 ²	6×10 ²
1×10 ⁻³	10 ⁹	6000 厘米 ²	6×10 ³
1×10 ⁻⁴	10 ¹²	6 米 ²	6×10 ⁴
1×10 ⁻⁵	10 ¹⁵	60 米 ²	6×10 ⁵
1×10 ⁻⁶	10 ¹⁸	600 米 ²	6×10 ⁶
1×10 ⁻⁷	10 ²¹	6000 米 ²	6×10 ⁷

如果假定粒子为球形,也可得与上表相似的关系,

$$S_0 = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

即比面积与粒子半径成反比。

通常按照粒子半径的大小,可把分散体系分为下列几类:

1. 真溶液(low molecular-ionic dispersion) 粒子半径在 1 纳米(nm)以下。
2. 胶体(colloidal dispersion) 粒子半径在 1~100 纳米(nm)之间。
3. 悬浮体系(suspensions) (泡沫、悬浊液、乳浊液) 粒子半径在 100~10000 纳米(nm)之间。
4. 粗多相体系(coarse dispersion) 粒子半径在 10000 纳米(nm)以上。

上面所列的粒子半径,不是绝对的界限。通常以 2、3 两类为胶体化学研究对象,除了胶体以外还包含了由胶体到粗多相体系的过渡状态,例如粘土分散系在 1000 纳米(nm)左右也属胶体范畴,所以 2、3 类可称为广义的胶体体系。

二、胶体的分类

在胶体分散范围内,从分散相和分散介质的聚集状态来看,如果分散质是液体或固体,分散剂是气体,这个体系叫气溶胶(aerosol)。如果分散剂是液体,这个体系叫做溶胶(sol)或液溶胶,分散质和分散剂都是液体的体系就叫做乳浊液(emulsion)。如果溶胶发生在聚结作用变成冻体,这个体系叫做凝胶(gel)。如果分散质是气体,分散剂是液体,这个体系就叫做泡沫(foam)。因此根据分散相和分散介质可以有三种不同的聚集状态,胶体可以分成表 1-2 中的八个类型(2~9 类)。

表 1-2 分散体系的类型

分 散 相	分 散 介 质	名 称	实 例
1 气	气	溶体(不是胶体)	空气
2 液	气	} 气溶胶	云、雾
3 固	气		烟、尘
4 气	液	泡沫	各种泡沫
5 液	液	乳浊液	牛奶
6 固	液	溶胶、悬浊液	硅酸溶胶、泥水
7 气	固	} 固溶胶	泡沫塑料
8 液	固		硅酸凝胶、珍珠
9 固	固		有色玻璃、红宝石

如果考虑到分散质和分散剂之间的亲和力,则可将胶体溶液分为憎液溶胶(lyophobic sol)和亲液溶胶(lyophilic sol)两类。憎液溶胶中分散质和分散剂间没有亲和力或只有很弱的亲和力,它们不能由分散质在分散剂中自动分散形成,其特征是热力学不稳定的多相体系。亲液溶胶是分散质和分散剂间有亲和力存在的溶胶,一般指高分子化合物溶液,如明胶、蛋白质溶液等。当分散质放入分散剂中时,由于相互间大的亲和力,即能自动形成溶液。它们是单相体系,在热力学上是稳定的,不需要任何稳定剂。高分子溶液虽然也是真溶液,但其分子大小已达胶体范围,它的一般物理性质,与憎液溶胶的相应性质极为相似,而与真溶液却有很大的不同。因此,高分子溶液也包括在胶体的研究范围之内。表 1-3 说明它们间的分类和区别。

表 1-3 分散系的分类比较

热 力 学 稳 定 体 系		热 力 学 不 稳 定 体 系	
I 低分子物真溶液	胶 体 体 系	III 憎液溶胶,悬浊液、乳浊液、泡沫、气溶胶等	IV 粗多相体系和巨大表面体系(吸附剂活性炭等)
	II 亲液溶胶(高分子溶液)	胶 体 化 学	

实际情况往往要比上述分类复杂得多(如粘土是属多级的分散体系,有胶体,也有粗多相体系),这里只介绍其概况。

三、胶体的制备

胶体粒子并不太大,因此制备胶体可以从两方面着手,即粉碎比较大的颗粒(分散法)或者使分子、原子或离子聚集成比较大的粒子(凝聚法)。

1. 分散法(dispersion method)

分散法可以采用机械方法或化学方法。机械分散一般使用胶体磨(colloid mill)见图 1-1。它有两块靠得很近的金属磨盘,依相反方向高速旋转。被分散物质一次或反复数次通过研磨,可以磨细到大小合适的粒子。

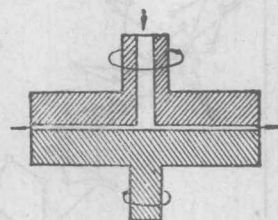


图 1-1 胶体磨

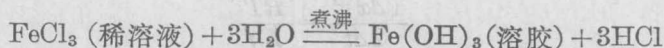
化学分散法可以采用极稀的电解质溶液作分散剂,将某些沉淀分散成胶体。例如在滤纸上的氢氧化铁沉淀,用含有极稀的三氯化铁溶液反复洗涤,最后可以使氢氧化铁透过滤纸,而得到红棕色的氢氧化铁溶胶,这种使沉淀重新分散成胶体颗粒,生成溶胶的过程叫胶溶作用(peptization)。

2. 凝聚法(condensation method)

凝聚法有很多种,这里介绍更换溶剂法及化学反应法两种。

物质在不同溶剂中的溶解度不同。更换溶剂法就是利用一种物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的特性来制备溶胶。例如,将松香的酒精溶液滴入水中,由于松香在水中溶解度很小,溶质以胶粒大小析出,形成松香的水溶胶(hydrosol)。

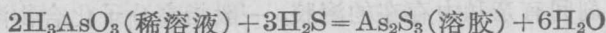
利用一些化学反应,如能生成难溶物质的复分解、水解、氧化还原等反应,在适宜的浓度和控制反应条件的情况下,可以制成很多种物质的溶胶。例如,在煮沸的蒸馏水中逐渐滴入三氯化铁溶液,使之水解:



氢氧化铁虽难溶于水,但在上述情况下并不形成沉淀,而以较小的粒子分散在水中,即形成溶

胶。每个粒子均由许多氢氧化铁分子聚集而成。

又如,在亚砷酸溶液中通入硫化氢,则起复分解反应,使得透明的、金黄色的硫化砷溶胶,它的粒子也是许多个硫化砷分子聚集而成的。



§ 1-2 胶体的性质

上面说过,真溶液、溶胶(即胶体溶液)的区别在于分散粒子的大小,当分散粒子的大小在分子、离子分散范围内(小于1纳米)则为真溶液,在1纳米与100纳米之间为溶胶,大于100纳米者为浊液,由于颗粒大小量的变化使颗粒与其周围介质的物理分界面上产生不同的相互作用而引起质的变化,使它们在性质上既有相似又有独特之处。

一、胶体的动力性质

1. 布朗运动

1827年,植物学者布朗(Brown)观察到在水中的花粉或其他微小粒子在不停地作无规则的运动,这种运动就叫做布朗运动(Brownian motion)。确切地讲,在胶体范围或甚至更大的(如小于400nm)的分散质的粒子,悬浮在水中时,都会产生布朗运动。经过科学实验和理论研究,直到上世纪末,才建立了布朗运动的理论解释。

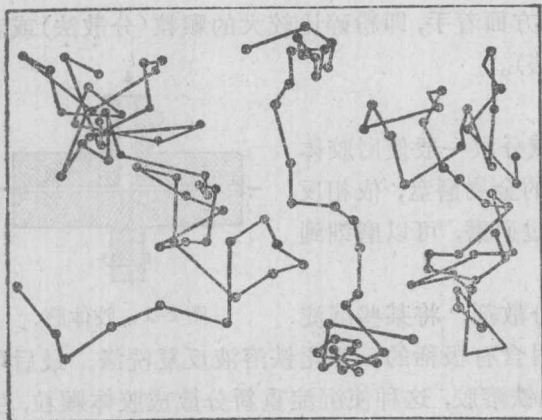


图 1-2 布朗运动

悬浮在液体中的粒子之所以会不断的运动,是由于周围介质分子处在热运动状态,而不断撞击这些粒子的缘故。如果粒子的尺寸小到胶体程度,那它所受到撞击的次数较少,因此从各个方向上来的撞击,就不大可能完全互相抵消。这种由周围的介质分子撞击不平衡而产生的力,就使各个粒子发生不断改变方向的无秩序的运动。显然,在一定的范围内,粒子越小,布朗运动就越显著。由于粒子与分子相撞而交换能量的过程类似于分子相互碰撞而交换能量的过程。可以认为布朗运动是微观分子运动的宏观表现。对于比较

大的粒子每秒钟可以从各个方向受到几百万次的撞击。这些碰撞从统计的观点都是均等的,结果都可以互相抵消。而且一个较大的粒子受到一次撞击时,由于它的质量较大,它所发生的运动要比小粒子小得多。因此,布朗运动是远较分子为大的粒子被周围介质分子撞击所具有的运动。从运动的性质来看,胶体溶液与真溶液之间并无原则上的差别,所不同的只是真溶液是单个分子的热运动,而胶体溶液中胶体粒子运动是多个分子热运动撞击的综合表现。

1905年,爱因斯坦在胶体粒子运动与分子运动相类似这一观点的基础上,创立了布朗运动的理论,推导出布朗运动和粒子的摩擦系数 f 间有一关系:

$$\frac{(\overline{\Delta x})^2}{2\Delta t} = \frac{RT}{Nf} \quad (1-1)$$

式中 $\overline{\Delta x}$ ——粒子沿 x 方向的平均位移;

Δt ——观察时间间隔;

R ——气体通用常数;

N ——阿佛加德罗常数;

T ——绝对温度。

球形粒子在连续和没有湍流的流体(介质)中运动时的摩擦系数 f 与粒子半径 r 间简单的关系由斯托克斯(Stokes)定律表示:

$$f = 6\pi\eta r \quad (1-2)$$

式中 η 为介质的粘滞系数, 简称为粘度。其物理意义是相隔单位距离的两液层相差单位速度时, 作用于单位面积上的内摩擦力。其单位在 SI 制中以帕·秒(米⁻¹·千克·秒⁻¹)表示。

根据斯托克斯定律, 球形粒子在液体中运动所受的阻力为 $F = 6\pi\eta r u$... 式中 u 为粒子运动速度, 所以摩擦系数 f 的物理意义是一个球形粒子在某介质中以每秒 1 厘米的速度运动时所受到的阻力, 或以该速运动时所需的力。

将式(1-2)代入式(1-1), 得

$$\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} = \frac{RT}{N6\pi\eta r} \quad (1-3)$$

由此式可计算球形粒子的半径。在已知球形粒子半径 r 的情况下, 曾经用这一公式实验测定过阿佛加特罗常数的值, 得到了满意的结果。

2. 渗透压 (Osmotic pressure)

和真溶液相比, 胶体溶液的蒸气压下降、沸点升高等依数性 (Colligative properties) 要小得多。这是因为溶胶粒子远较分子为大, 因而胶体溶液中粒子数目要少得多的缘故。实际上, 除渗透压外, 胶体溶液的蒸气压、沸点、凝固点等, 都几乎与纯分散剂相同。因此, 渗透压提供了测定约在一万以上分子量的实用方法。例如对分子量为二万的高分子物质, 每升含有 10 克该物质的水溶液, 其凝固点的下降值只有 0.001°C, 沸点升高 0.00025°C, 但却具有 128 mm 水柱的渗透压, 这显然是可在实验中准确测定的。

胶体溶液的渗透压与其浓度、温度的关系由下式表示:

$$\Pi/C = \frac{RT}{M} + bC \quad (1-4)$$

式中 Π ——溶胶的渗透压;

C ——溶胶的浓度, 100 毫升溶胶中分散质的克数;

M ——分散质的分子量;

b ——实验常数, 称为维利系数。

以 Π/C 对 C 作图, 即得一直线。在 $C \rightarrow 0$ 时, 直线的截距应为 RT/M , 由此就可求得物质的分子量 M 。

在憎液溶胶里, 胶体粒子的浓度很小, 所以几乎测不出渗透压来。若要增加胶体溶液的浓度, 又必然引起聚沉, 从而破坏了胶体体系。但对高分子溶液来说, 在浓度较大时也不致发生凝结。因此, 渗透压测定比较重要, 是测定高分子化合物分子量的常用方法。

3. 胶体的扩散 (diffusion of colloid)

胶体溶液的粒子可以自动地从浓度较高的地方移向浓度较低的地方, 这种现象叫做胶体粒子的扩散。胶体粒子的扩散实际上是通过布朗运动的方式而进行的。但是胶体粒子的扩散速度要比其布朗运动速度要小得多, 扩散有一定方向性, 布朗运动则无一定的方向。所以, 胶体

粒子的扩散速度是胶体粒子布朗运动的总效果。

由于胶体粒子的半径和质量要比真溶液的分子的半径和质量大很多倍,因此,胶粒的布朗运动速度和由布朗运动所引起的扩散速度,也要比真溶液中的溶质分子的小得多。

在容器中注入一层溶液,它的上面加入纯溶剂后,扩散就开始了,即溶质向着没有它存在的液体里分散,直到整个容器内溶质的浓度变为完全一样为止。这种过程就是一种浓度均衡的过程。因此可以认为扩散速度是成比例地表示该体系的浓度的不均衡程度。这个速度以单位时间通过截面为 1 平方厘米的扩散物质的量来表示。设容器中有两个平面 MN 及 $M'N'$, 其间距离为 dx , 当某一时刻,在 MN 及 $M'N'$ 两平面上的浓度 C_1 及 C_2 是不同的,且 $C_1 > C_2$, C_1 与 C_2 之差用 dC 表示,差值愈大扩散愈快。用 $\frac{dC}{dx}$ 表示单位距离时体系的不均衡程度,叫做浓度梯度。浓度梯度表示浓度对距离的改变率。浓度随距离增加而减少时,则 $\frac{dC}{dx}$ 为负值。扩散速度以 $\frac{dm}{dt}$ 表示,容器的截面为 S , 那么,

$$\frac{dm}{dt} \propto -S \cdot \frac{dC}{dx}$$

或

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dx} \quad (1-5)$$

式中 D 叫做扩散系数(diffusion coefficient)。它的物理意义是,当浓度梯度等于 1, 单位面积为 1 平方厘米时,它在数值上就等于其扩散速度。 D 的数值表示了某粒子在一定溶剂里所特有的扩散能力。

(1-5)式称为费克(Fick's)第一定律,表示单位时间粒子扩散的量与浓度梯度、扩散面积成正比。

1905 年,爱因斯坦根据在液体介质中,一个粒子移动需要一个动力;同时液体介质有摩擦阻力和动力相对抗的假设,而推导出扩散系数 D 和摩擦系数 f 有以下关系:

$$D = \frac{RT}{Nf} \quad (1-6)$$

式中 R ——气体通用常数;

N ——阿佛加特罗常数。

对球形的粒子或分子,可引入斯托克斯定律 $f = 6\pi\eta r$ 得

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (1-7)$$

式(1-7)表示了粒子的扩散系数与粒子大小之间的关系。测定了扩散系数,则可以计算得到球形粒子的半径。

如果体系的介质为水,在 20°C 时水的粘度 $\eta = 0.001$ 帕·秒,式中 $R = 8.31 \times 10^7$ 尔格/度·摩尔。 $N = 6.02 \times 10^{23}$ 。将此数值代入上式,可得扩散系数与粒子半径成反比的公式:

$$D = 2.13 \times 10^{-13} \frac{1}{r} \quad (\text{厘米}^2/\text{秒})$$

表 1-4 列出在水中不同分散度粒子的半径和扩散系数的关系。由此可见,通过测定某一体系的扩散系数,可以间接地推测其是否形成胶体。

习惯上往往用分子量表示分子大小,则代入 $M\bar{v}/N = \frac{4}{3}\pi r^3$ 于方程式(1-7)得:

表 1-4 粒子半径和扩散系数的关系

粒子半径(厘米)	扩散系数 D (厘米 ² /秒)	体 系 类 型
1×10^{-3}	2.13×10^{-10}	} 悬浊液
1×10^{-4}	2.13×10^{-9}	
1×10^{-5}	2.13×10^{-8}	} 胶体
1×10^{-6}	2.13×10^{-7}	
1×10^{-7}	2.13×10^{-6}	
1×10^{-8}	2.13×10^{-5}	溶液

$$D = \frac{RT}{N \cdot 6\pi\eta} \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3M\bar{v}}} \quad (1-8)$$

式中 $\bar{v}$ 代表粒子的比容。式 (1-8) 给出了球形粒子扩散系数与其粒子的分子量(或胶团量)之间的关系。

例 25°C 时, 液体介质水的粘度为 0.0008937 帕·秒, 球形粒子的分子量(或胶团量)为 10000, 比容为 0.730 厘米³/克, 试计算其扩散系数。

解 将数据代入式(1-8)

$$D = \frac{(8.31 \times 0.1 \text{ 千克} \cdot \text{米/度} \cdot \text{摩尔})(298 \text{ 度})}{(6.02 \times 10^{23})(6\pi)(0.000894 \text{ 米}^{-1} \cdot \text{千克} \cdot \text{秒}^{-1})} \sqrt[3]{\frac{4\pi(6.02 \times 10^{23})}{3 \times 10^4 \times 0.73 \times 10^{-6} \text{ 米}^2/\text{克}}}$$

$$= 1.71 \times 10^{-10} \text{ 米}^2/\text{秒} = 1.71 \times 10^{-6} \text{ 厘米}^2/\text{秒}$$

因为分子量包含在立方根内, 当分子量较上述重 1000 倍(即 $M=10^7$)时, 球形粒子的扩散系数应为 1.71×10^{-7} 厘米²/秒。

4. 沉降 (sedimentation) 和沉降平衡 (sedimentation equilibrium)

前面讨论的胶体体系的有关运动性质, 是没有考虑到外力作用的。但对质量较大的分散体系来说, 重力作用将产生显著的影响。悬浊液的质点较大, 如果质点的比重又大于液体, 那它就会因重力作用而沉入器底, 这种过程称为沉降。质点愈大, 沉降速度也愈快。但因布朗运动引起的扩散作用却与沉降相反, 它能使下层较浓的质点向上扩散, 而有使浓度趋于均匀的倾向, 且质点愈大, 则扩散速度愈慢, 所以扩散是对抗沉降的因素。当两种作用力相等时就达到平衡状态, 这种状态称为沉降平衡。达到沉降平衡时, 粒子的浓度梯度维持不变, 是粒子运动存在的动态平衡状态。

粒子在重力场中达到平衡时, 在单位体积内粒子的个数遵守玻兹曼 (Boltzmann) 分布定律:

$$n = n_0 \cdot e^{-\varphi/RT} \quad (1-9)$$

式中 φ ——粒子在重力场的位能;

n ——单位体积中粒子的个数;

n_0 —— φ 为零处的 n 值;

k ——玻兹曼常数。

由于粒子在液体或气体中运动, 要受到重力和浮力这两个方向相反的外力作用。若粒子的密度为 ρ , 所在的介质密度为 ρ_0 。则重力为 mg , 浮力应为 $mg \frac{\rho_0}{\rho}$ 。粒子离底面的高度为 h , 则其位能:

$$\varphi = mgh \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \quad (1-10)$$

设粒子是一个半径为 r 的球, 则其质量 m 为:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (1-11)$$

在平衡状态时, 容器底部粒子浓度最大, 随着高度增加, 浓度逐渐降低, 形成一定的浓度梯度。这种情形与大气层中气压的分布完全相似。

联合式 (1-9)、(1-10)、(1-11) 三式, 可以导出胶体粒子的浓度随高度分布的公式:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1) g} \quad (1-12)$$

式中 n_1 、 n_2 分别表示高度为 h_1 和 h_2 处的粒子浓度。式 (1-12) 两端取对数, 得:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{N}{RT} \cdot \pi r^3 (\rho - \rho_0) g h, \quad (h = h_2 - h_1) \quad (1-13)$$

从式 (1-12)、(1-13) 中可知, 粒子浓度 n 随高度而变化的状态是和粒子半径和粒子-介质密度差 $\rho - \rho_0$ 有关的。表 1-5 中列出几种分散体系粒子浓度随高度变化的数据。粒子的质量越大, 其浓度随高度而引起的变化也越明显。例如, 氧气需要到 5 公里左右的高空浓度才降低一半, 而重得多的藤黄悬浮体只要高度上升 30 微米, 其粒子浓度就可减少一半。又如, 藤黄悬浮粒子虽然比金溶胶粒子更大, 但其浓度梯度却比金溶胶小, 这是因为藤黄粒子的密度较小, 藤黄和水的密度差要比金和水的密度差要小所引起的。

表 1-5 不同的分散系中粒子浓度随高度的变化

体 系	分散度(粒子直径)(nm)	粒子浓度降低一半时的高度
氧 气	0.27	5km
高度分散的金溶胶	1.86	215 cm
金 溶 胶	8.35	2.5 cm
粗分散的金溶胶	186	2×10^{-6} cm
藤黄的悬浮体	230	3×10^{-8} cm

对于实际的胶体, 通常含有各种大小不同的粒子, 这称为多级分散体系。当这类体系达到平衡时, 体系上部粒子的平均大小要比底部所有的为小。

现在, 再看沉降速度。球形粒子在重力场中受到一个向下作用力 $F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$, 在 F_1 力的作用下粒子作加速度运动下沉。根据斯托克斯定律, 球形粒子在液体中运动所受的阻力为 $F_2 = 6 \pi \eta r u$ 。

沉降力 F_1 是恒定的, 而阻力 F_2 却随着粒子下沉加快而不断增加。最后当 $F_1 = F_2$ 时, 粒子达到匀速下降, 此时作用在粒子的外力与粒子下沉时所受的阻力正好相抵消:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6 \pi \eta r u$$

$$\therefore u = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) g \quad (1-14)$$

这就是球形粒子在液体中沉降的公式。由公式可以看出, 沉降速度与粒子半径的平方成正比, 所以粒子的大小对沉降速度有很大影响。

利用上式曾经计算过在水中金粒子沉降 1 厘米所需的时间(见表 1-6)。

由表中数据可以看出, 对于高度分散的体系由于粒子微小, 需要几年甚至几十年的时间才能达到沉降平衡, 这就是溶胶在相当长的时间内保持稳定的重要原因之一。

表 1-6 在水中金粒子沉降 1 厘米所需的时间

粒子半径(厘米)	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	1.5×10^{-7}
沉降时间	2.5 秒	4.2 分	7 小时	29 天	3.5 年

如果把式(1-14)改写一下,则得:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} \quad (1-15)$$

由此式容易看出,只要知道液体的粘度和粒子与液体之间的密度差,就可从等速沉降的粒子沉降速度求得粒子半径,从而,可计算粒子的体积 $\frac{4}{3}\pi r^3$ (设粒子为球形)。乘以密度 ρ 就得到每个粒子的质量,再乘以阿佛加特罗常数 N 即得胶团量,亦即胶粒的分子量 M :

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N \quad (1-16)$$

当粒子极微小时,单靠重力,沉降所需时间过长,难以观察。应用现代超过重力百万倍以上的超离心机 (ultracentrifuge), 可以大大缩短沉降时间,使实际上不可能观察到的沉降现象变为可能。这就扩大了沉降测定的范围。

在用角速度为 ω 的离心机转动时,按照同样理由,在达到恒定的速度时应用下列关系:

$$6\pi\eta ru = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)\omega^2 x$$

式中 x ——粒子离开旋转中心的距离。

上式移项得:

$$u = \frac{2}{9}r^2(\rho - \rho_0)\frac{\omega^2}{\eta}x$$

将 $u = \frac{dx}{dt}$ (单位时间粒子沉降的距离)代入上式得:

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} (\rho - \rho_0) \omega^2 dt \quad (1-17)$$

如由 x_1 到 x_2 积分,则得:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\eta} \omega^2 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)\omega^2}{\eta} \cdot t$$

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{(\rho - \rho_0)\omega^2 t}} \quad (1-18)$$

利用上式只须求得从 x_1 到 x_2 的时间 t , 就可以算出粒子半径和分子量(或胶团量)。

二、胶体的光学性质: 丁铎尔效应 (Tyndall effect)

1869 年, 丁铎尔发现在暗室中如果一束光线透过溶胶, 在光束的垂直方向观察, 可以在光的前进途径上看到一个光柱, 这就是丁铎尔效应。

光射到粒子上可以发生两种情形: (1) 粒子的直径大于入射光波长时, 发生光的反射; (2) 粒子的直径小于入射光波长时, 发生光的散射 (scattering)。散射出来的光即所谓乳光。根据光的电磁理论, 散射光之产生, 是由于入射光(电磁波)引起粒子中电子的强迫振动, 而强

迫振动与入射波的振动有相同频率, 因此散射光的波长与入射光相同; 此外, 散射光波的振幅与其频率的平方 ν^2 成正比, 而光的强度又与振幅的平方成正比, 因此散射光的强度和 ν^4 成正比, 或是与波长的四次方 λ^4 成反比。根据雷莱 (Rayleigh) 公式, 散射光的强度可用下式表示:

$$I = \frac{k v^2}{d^2 \lambda^4} \quad (1-19)$$

式中 v 是粒子体积, d 是从观察者到粒子的距离, λ 是光的波长, k 为常数, 和粒子的折射率与周围介质折射率之差有关。上述关系式指出:

- 1) 散射强度和粒子体积的平方成正比, 即与分散度有关。
- 2) 散射强度和入射光的波长的四次方成反比。从短波散射出来的光有高的强度, 蓝光的散射要比红光为强。根据上述公式如 v 是很小, 散射效应差不多全靠 λ , 即当粒子是很小时散射出来的光都是蓝的。
- 3) 散射强度和粒子折射率与周围介质的折射率相差有关; 这两个的差愈大, 散射出来的光愈强。

因而丁铎尔效应只存在于非均匀体系中。真溶液因为分子的体积太小对光只能起极微弱散射, 溶胶因为粒子弥散在液体中成一个非均匀体系而对光起散射作用, 但分散粒子较大的悬浊液没有散射光只有反射光, 因此丁铎尔效应可以用作鉴别溶胶、真溶液和悬浮体。

在自然界, 天空的蔚蓝色与空气中的尘粒和小水滴形成气溶胶散射太阳光有关。蓝眼珠是瞳孔内空间有悬浮的粒子组成溶胶对光散射的结果。

超显微镜 (ultramicroscope) 的原理就基于这种现象, 用它所观察到的并不是粒子的本身, 而是它的乳光。光进入溶胶后胶粒产生散射作用, 显微镜的轴线和射入溶胶的光线成一直角。光所经过的地方, 如有粒子, 即看到光点, 没有粒子的地方则是黑暗的。因而一个均匀的溶液表现出一个完全黑暗的显微镜场。光点证明溶胶中粒子的存在, 所以用超显微镜可以看见金属溶胶和憎液溶胶中的粒子。但对亲液溶胶中的粒子不易看见, 因为这里粒子本身有一层溶剂分子裹住, 使分散质和分散剂的折射率相差不远, 丁铎尔效应极小。

超显微镜不仅能测定金属溶胶和憎液溶胶的粒子大小, 还可推测粒子的形状。

如果取浓度为 C (克/毫升) 的溶胶 v 毫升, 在超显微镜中观察到它含有粒子数 ν , 则每个胶粒的重量 W 可用下式表示:

$$W = \frac{Cv}{\nu}$$

假设胶体粒子为球形, 则对于密度为 ρ , 半径为 r 的球形粒子, 其重量 W 亦可用下式表示:

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$$

合并上二式可得:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho = \frac{Cv}{\nu}$$

或

$$r = \left(\frac{3Cv}{4\pi\rho\nu} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1-20)$$

其中 C , v , ν , ρ 都是可测定的, 故胶粒半径 r 可由上式算得。对于球形粒子, 用此法计算可得