

● 杨孔章 主编

胶体·吸附·催化· 科技词义汇编

山东大学出版社

胶体·吸附·催化
科技词义汇编

杨孔章 主编

山东大学出版社

1989

内 容 简 介

本书是现代胶体与界面科学的工具书和教学参考书。内容包括胶体、界面、吸附现象(物理、化学、溶液)、表面膜和多相催化等几个方面,对体系的动力学和热力学性质,界面层结构,均有确切明析的论述,全书共六章。书后附有物理量、单位及有关数值。本书分章编排,条目分立,由浅入深,既有名词基本概念的确表述,又有实验条件,操作要点,获得准确数据应注意事项等的扼要说明;适应面广、针对性强,书后还附有中英文名词索引,使用方便。可供各类大学化学专业学生、研究生,学习参考,也可供大中学教师、中等文化程度的工程技术人员、化学工作者、科技管理人员使用。

胶体·吸附·催化

科技词汇汇编

杨孔章 主编

山东大学出版社出版

山东省新华书店发行

安丘一中印刷厂印刷

787×1092毫米 1/32 印张: 6.5 字数: 140千字

1989年3月第1版 1989年3月第1次印刷

印数: 1—2000册

ISBN 7—5607—0182—5/N·6

定价: 1.20元

前 言

现代胶体与界面科学跨越物理和化学两个学科，涉及的领域很广泛，与许多生产部门（如石油化工、石油开采、轻工、纺织、食品、医药、冶金、电子工业、军工以及宇航等）关系密切。胶体科学、吸附现象、表面膜和多相催化的科学技术知识，对上述部门的发展起了积极的推动作用，效益明显。科学技术的迅速发展使各个领域发生了深刻变化，出现了崭新的面貌；科技与生产相互促进，相互渗透，综合性大大加强。近年来胶体与界面科学的知识迅猛发展更是引人注目。因此，人们在从事本专业工作的过程中，掌握胶体与界面的科技知识，显得十分重要。

为了适应我国经济建设、科技发展和专业教学工作的需要，我们根据国际纯粹与应用化学联合会的专业委员会推荐的科技名词和其它参考资料编译了这本书。本书内容包括胶体、界面、吸附、表面膜和多相催化等几个方面，并对体系的动力学、热力学性质，界面层结构均有确切明析的阐述。全书共分六章，并将“物理量、单位及有关数值”列为附录，书后还有中英文名词索引。

在编译过程中力求做到，分章编排，条目分立，由浅入深，概念表述力求简明准确；既有基本概念的表述，又有实验条件，操作要点以及获得准确数据应注意事项等的扼要说明。本书既是一本工具书，又可作为教学参考书。本书针对

性强、使用面广，可供各类大学化学专业学生、研究生学习参考，也可供大中学教师、工程技术人员、化学工作者和科技管理人员使用。

本书由杨孔章、董玉林、盛太成、罗文秀、张苏北等合作编译，最后杨孔章对全书进行校编审定。由于本书内容涉及的领域较广，编者水平所限，错误疏漏之处在所难免，编者诚恳地希望国内专家及广大读者不吝指正。

编者 于济南 山东大学

1987年12月

目 录

第一章 胶体与分散体系	(1)
1.1 胶体的定义和分类.....	(1)
1.2 胶体体系的制备和处理.....	(5)
1.3 胶体体系的稳定性, 聚集、凝结和絮凝	(7)
1.4 表面活性剂.....	(11)
1.5 流体薄膜.....	(14)
1.6 依数性及其有关性质.....	(17)
1.7 吸引和排斥.....	(17)
1.8 沉降、分层、离心和扩散.....	(19)
1.9 胶体和表面化学中的电化学术语.....	(21)
1.10 电动现象.....	(23)
1.11 光学性质.....	(26)
1.12 流变学.....	(27)
第二章 界面与吸附	(29)
2.1 吸附和铺展单分子层.....	(29)
2.2 表面和界面的力学和热力学性质.....	(48)
第三章 气/固界面的物理吸附、比表面及孔性的测量	(62)
3.1 一般定义及术语.....	(62)
3.2 测定吸附等温线的方法.....	(66)

3.3	实验步骤	(71)
3.4	吸附数据处理	(73)
3.5	表面积测定	(77)
3.6	中孔评估	(81)
3.7	微孔评估	(84)
3.8	一般结论与建议	(86)
第四章	固体自溶液中的吸附	(90)
4.1	吉布斯分界面的应用	(90)
4.2	自溶液中吸附的测定法	(97)
4.3	吸附数据的评定	(105)
4.4	吸附数据的解释: 热力学方法	(108)
4.5	吸附数据的解释: 吸附模型的应用	(110)
4.6	表面不均匀性	(117)
4.7	一般结论和建议	(118)
第五章	不溶物界面膜	(120)
5.1	膜和膜天平概述	(120)
5.2	无沾污、稳定、铺展均匀的膜性质	(122)
5.3	材料和温度	(129)
5.4	设备和方法	(130)
5.5	结果和精度	(131)
5.6	应用	(131)
第六章	多相催化	(137)
6.1	催化和催化剂	(137)
6.2	化学吸附	(139)
6.3	催化剂的组成、结构和织构	(148)
6.4	催化反应器	(151)

6.5	多相催化反应动力学	(154)
6.6	多相催化中的传输现象	(160)
6.7	催化活性的丧失	(161)
6.8	催化反应机理	(164)
6.9	催化反应命名法	(169)
附录 I	基本物理量	(171)
附录 I	国际单位制	(171)
附录 II	五种标准溶液的 pH (s) 值	(176)
附录 IV	一些基本常数	(177)
附录 V	表面能谱	(179)
附录 VI	直接获得表面信息的主要物理方法	(180)
索 引		(181)

第一章 胶体与分散体系

1.1 胶体的定义和分类

胶体 (colloid) 是指在介质中分散的分子或大分子粒子至少在一个方向上其大小约在 1 nm 和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之间的一种分散状态, 或者在体系中粒子大小不均匀地分布在这一数量级间隔内。然而并不需要三维都处于胶体范围; 纤维仅二维在这个范围, 薄膜仅一维在这个范围都可以归入胶体类。如果说胶体体系的单元是不连续的, 也是不必要的, 连续的网状结构, 其基本单元是胶体大小的也属于这一类 (例如多孔性固体, 凝胶体和泡沫)。胶体分散 (colloidal dispersion) 是这样的体系, 其中任何性质 (例如固体、液体或气体) 的胶体大小的粒子, 被分散在不同组成 (或状态) 的连续相之中。只有当分散的粒子基本上具有相同组成的体相的性质时, 才应当称为分散相 (dispersed phase)。胶体也可以作为胶体体系 (colloidal system) 的简称。上面给出的关于粒子大小的这些限制不是严格的, 因为在某种程度上将依研究的性质而定。

由两个或两个以上组分组成的流体胶体体系可以称为溶液 (sol), 例如蛋白质溶液、金溶液、乳胶、在临界胶束浓

度以上的表面活性剂溶液、气溶胶等。

在悬浮液 (suspension) 中，固体粒子被分散在液体中；胶体悬浮液 (colloidal suspension) 是粒子大小处在胶体范围的一种液体。

在乳状液 (emulsion) 中，小液滴或液晶分散在液体中。在一些乳状液中，小液滴在大小上常常超过对胶体粒子大小的一般限制。一乳状液如果它的连续相是水溶液，就用符号O/W (水包油)来表示，如果连续相是有机液体 (油) 就用符号W/O (油包水)来表示。还有更复杂的乳状液，如O/W/O (即在一连续油相中分散着水的小液滴，而水的小液滴内又包含着油的小液滴)。

胶乳 (latex) 是乳状液或溶胶，其中每一胶体粒子都包含着一些大分子。

泡沫 (foam) 是分散体系，其中气体体积的大部分以气泡的形式分散在液体、固体或凝胶中。气泡的直径通常大于 $1\mu\text{m}$ ，但是气泡之间薄膜的厚度经常是处于一般胶体大小的范围。泡沫的英文名称froth或foam，一般两者可以通用，其区别在于前者的稳定剂为固体颗粒 (如在泡沫浮选中)，而后者的稳定剂是可溶性物质。

气溶胶 (aerosol) 是在气体中的分散体系。在气溶胶中，分散的粒子常常超过胶体粒子大小的一般限制。如果分散的粒子是固体，就称为固体粒子的气溶剂，如果是液体，则称为液体粒子的气溶胶。

雾 (fog) 是液体粒子的气溶胶，特别是低云。

烟 (smoke) 是来源于燃烧、热分解或热蒸发的气溶胶。

它的颗粒可以是固体 (氧化镁烟) 或液体 (烟草烟)。

凝胶 (gel) 是具有有限的、通常是非常小的、应力屈服值的胶体体系。

胶体分散体系可以是憎液的 (lyophobic 或 hydrophobic) (当分散介质是水溶液时) 或亲液的 (lyophilic 或 hydrophilic)。当将干燥粘结的物料 (例如明胶、橡胶、肥皂等) 加入到分散介质 (dispersion medium) 中时, 就自动地形成了亲液溶胶 (lyophilic sol), 因此, 它比干燥的胶体物料和分散介质的起始状态, 在热力学上是更稳定的。憎液溶胶 (lyophobic sol) (例如金溶胶) 则不能通过在介质中自动地分散形成, 它相对于分立的宏观相来说, 在热力学上是不稳定的, 但是它却可以很长时间地保持在亚稳状态。亲液溶胶既包括可逆地形成的小分子的聚集体——缔合胶体 (association colloid) 又包括分子本身就是胶体大小的分子。憎液和亲液胶体的混合物可以形成保护憎液胶体 (protected lyophobic colloid)。

术语亲液的 (亲水的、亲油的等) 和憎液的 (憎油的等) 也可以用来描述特定的原子团与介质相互作用的特性。这样使用时, 该术语分别有相对定性的“溶剂择优” (水择优、脂肪择优等) 和“溶剂排斥” (斥水、斥脂肪等) 的意义。而“溶剂择优”或“溶剂排斥”通常总是指不同的过程, 即优先选择溶剂而胜过它本身, 或者是优先选择它本身而胜过该溶剂, 但是有时是优先选择这一溶剂 (例如水) 而胜过另一

溶剂（例如油）。

胶体电解质 (colloidal electrolyte) 是能电离出至少一个是胶体大小离子的电解质。包括憎水溶胶、离子缔合胶体和聚电解质。与胶体离子的带电符号相反的较低质量的离子称为反离子 (counterion)，与胶体离子的带电符号相同的离子称为同离子 (co-ion)。

聚电解质 (polyelectrolyte) 是大分子物质，当溶于水或其他离子化溶剂中时，离解产生聚离子（聚阳离子或聚阴离子）——多电荷离子——同时生成等当量的、小的、带相反符号电荷的离子。也有的聚电解质可能只离解成聚阳离子和聚阴离子，而没有小的离子生成。聚电解质可能是缩多酸 (polyacid)、缩多碱 (polybase)、聚盐 (polysalt) 或聚两性电解质 (polyampholyte)。

如果在胶体体系中的所有粒子都(几乎)是大小相同的，那么该体系就称为单分散的 (monodisperse)；反之，则称为杂分散的 (heterodisperse)，仅存在几种粒子大小的体系是少量分散的 (paucidisperse)，存在多种粒子大小的则称为多分散的 (polydisperse)。在杂分散体系中，粒子质量或相对分子质量的测定得出平均值，该值与使用的方法有关。最普通的平均值有：

数均相对分子质量 (= 数均分子量, number average molecular weight) :

$$\overline{M}_{r,n} = \frac{\sum n_i M_r(i)}{\sum n_i}, \quad (1.1)$$

其中 n_i 和 $M_r(i)$ 分别是第 i 种粒子的数量和相对分子质量。

质均相对分子质量 (= 质均分子量 mass average molecular weight) :

$$\overline{M}_{r,n} = \frac{\sum n_i \{M_r(i)\}^2}{\sum n_i M_r(i)}, \quad (1.2)$$

可以定义具有 $M_r(i)$ 的较高次幂的平均相对分子质量, 其中 Z 均分子量经常应用, 其定义如下:

Z 均相对分子质量 (= Z 均分子量, Z -average molecular weight) :

$$\overline{M}_{r,z} = \frac{\sum n_i \{M_r(i)\}^3}{\sum n_i \{M_r(i)\}^2}. \quad (1.3)$$

上面这些定义式中的下标 r 一般可以略去。

1.2 胶体体系的制备和处理

溶胶的制备可以用分散法 (dispersion method) (例如大颗粒的机械粉碎或亲液溶胶的溶解作用) 或凝聚法 (condensation method) (从过饱和溶液或过冷蒸气凝聚或作为化学反应的产物) 或这两个方法的联合 (例如电弧法)。当用凝聚法时, 分子 (或离子) 沉积在晶核 (nucleus) 上, 该晶核与胶体可以是相同的化学物种 (均相成核 homogeneous nucleation), 也可以是不相同的化学物种 (异相成核 heterogeneous nucleation)。

少量原子、分子或离子的聚集体称为晶胚 (embryo)。一个临界晶胚有这样大小, 即在一定压力和温度下其吉布斯自由能是最大的。较大的晶胚则称为均相晶核 (homogeneous nucleus)。

成核试剂 (nucleating agent) 是加进的或在体系中存在的一种物质, 它诱导均相成核或异相成核。成核速率 (rate

of nucleation) 是在单位时间单位体积中形成晶核的数目。

渗析 (dialysis) 是用膜将胶体溶液和无胶体溶液分离的过程。这个膜可渗透体系中除胶体以外的所有组分，并且允许小分子量的组分进行交换。渗析平衡时得到的无胶体溶液称为**平衡渗析液 (equilibrium dialysate)**，它的组成与分散介质相接近。在渗析平衡时，在溶胶和平衡渗析液之间存在着渗透压差。渗析（完全或不完全）之后，得到两个溶液，一个是不含有胶体物质的称为**渗析液 (dialysate)**；另一个是含有胶体粒子的称为**保留液 (retentate)**或**渗析剩余液 (dialysis residue)**或者简称为**剩余液 (residue)**，但是不应当称为**渗析液**。经超滤作用（通过渗析膜过滤）制备的**超滤液 (ultrafiltrate)**通常与平衡溶液的组成是不相同的。如果渗析是在通过膜的电场作用下进行的，则称为**电渗析 (electrodialysis)**。电渗析可以导致局部的浓度差和密度差。在重力影响下，这些密度差导致高浓度溶胶和低浓度（常常趋近于零）溶胶的大批地分离，这个过程称为**电倾析 (electrodecantation)**。

浮选 (flotation)是通过夹带移去在界面上的物质。特别是**泡沫浮选 (froth flotation)**是通过起泡移去颗粒物质。

泡沫精馏 (foam fractionation)是一种分离方法，其中体相液体的组分选择吸附在液/气界面上，并且通过起泡移去。

1.3 胶体体系的稳定性，聚集、 凝结和絮凝

在胶体科学中的术语稳定的 (stable) 和稳定性 (stability)，其应用具有更特别的含义，与正规的热力学用法之间的关系概述如下：

热力学上“稳定的”或“介稳的”是指体系处于特定限制条件下相应的热力学势 (thermodynamic potential) 为局部极小值时的平衡状态 (例如在一定温度、压力下的吉布斯自由能)。不能把稳定性看成是绝对的，但是如果在给定条件下原则上体系可能拥有几个状态，其中热力学势最低的称为稳定态，而其他状态则称为介稳态。不稳状态的热力学势不是局部极小。介稳态和稳定态之间的过渡，其速率决定于分离它们的相应的活化能垒的大小。大多数胶体体系，除大分子的亲液溶胶、凝胶和干凝胶之外，相对于分立的体相来说都是介稳的或不稳的。胶体上“稳定的”是指颗粒不以显著的速率聚集，精确的含义依赖于所考虑的聚集的类型。例如，浓的油漆，因为油和颜料没有以可测量的速率分离而认为是稳定的；然而，因为颜料颗粒聚集成连续的网状物，所以又可以认为是不稳定的。

聚集体 (aggregate) 通常是以任意方式结合在一起的质点 (可以是原子或分子) 集团，胶体粒子本身 (例如胶束) 可以认为是聚集体。更准确地说，聚集体常常用于描述由于胶体粒子的粘结作用而形成的结构。**聚集** (aggregation) 就是聚集体的形成过程或结果。

当一溶胶是胶体不稳定的时候 (即聚集速率不能忽略

时), 聚集体的形成称为聚沉(coagulation)或称絮凝(flocculation)。这两个术语一般是通用的, 其区别在于聚沉是指形成紧密聚集体并在宏观上分离出凝块(coagulum); 絮凝则是指形成疏松的或敞开的网状物, 宏观上可以分离或者不能分离, 这样形成的疏松结构称为絮凝物(floc)。

聚沉或絮凝的逆过程, 即聚集体的分散以形成胶体稳定的悬浮液或乳状液的过程, 称为抗絮凝(deflocculation) (有时称为胶溶)。

聚集速率一般决定于碰撞频率和碰撞时的粘结几率。如果碰撞是由布朗运动所引起的, 这个过程就称为异向聚集(perikinetic aggregation); 如果是由流体运动(例如对流或沉降)所引起的, 则可以说是同向聚集(orthokinetic aggregation)的。

憎液溶胶的聚沉可以通过把电解质的浓度加到临界聚沉浓度(最好表示成 $\text{mol m}^{-3} = \text{mmol dm}^{-3}$)来完成。临界聚沉浓度值在某种程度上依赖于实验情况, 即与混合方法, 从混合到测定聚沉状态之间的时间间隔, 测量聚沉度的标准等有关。典型憎液溶胶的临界聚沉浓度对于反离子的价态(高价离子的临界聚沉浓度低)是非常敏感的, 这一规律称为舒尔茨-哈代(Schulze-Hardy)规则。

若两电解质混合物的临界聚沉浓度为 c_A 和 c_B , 而单独用A和B其临界聚沉浓度为 c_A° 和 c_B° , 如果 $(c_A/c_A^\circ) + (c_B/c_B^\circ) = 1$, 则称电解质的作用是相加的; 如果 $(c_A/c_A^\circ) + (c_B/c_B^\circ) < 1$,

则是协同的；如果 $(c_A/c_A^0) + (c_B/c_B^0) > 1$ ，则是反协同的，并且经常发现后者的单个值 (c_A/c_A^0) 或 (c_B/c_B^0) 大于1。

将少量亲液胶体添加到憎液溶胶里，可以使得后者对于电解质的絮凝作用更敏感，这个现象称为敏化作用(sensitivity)。较高浓度的亲液胶体通常保护憎液溶胶免于絮凝，这个现象称为保护作用(protective action)。憎液和亲液胶体的胶体稳定混合物称为保护憎液胶体(protected lyophobic colloid)，虽然它们是热力学上不稳定的，但是与亲液胶体却有许多共同的性质。

沉降(sedimentation)是悬浮粒子在重力场或离心力场的作用下的下沉。如果粒子的浓度足够高，并且粒子间的作用力足够强的话，那么这个沉降过程可以看作是粒子结构的堆积，同时挤压出液体，这种特殊的下沉也称为沉降(subsidence)。

沉降物(sediment)是高度浓缩的悬浮液，可以通过稀的悬浮液的沉降而制得。

聚结(coalescence)是相接触的两个粒子(通常是液滴或气泡)之间或者是一个粒子和体相之间边界的消失，继之形状改变，导致总表面积的降低。乳状液的絮凝，即聚集体的形成，可能接着就是聚结，如果聚结是扩展的，就将导致宏观相的形成，称为乳状液的破坏。泡沫(foam)的破坏就是气泡的聚结。固体粒子的聚结称为烧结(sintering)。