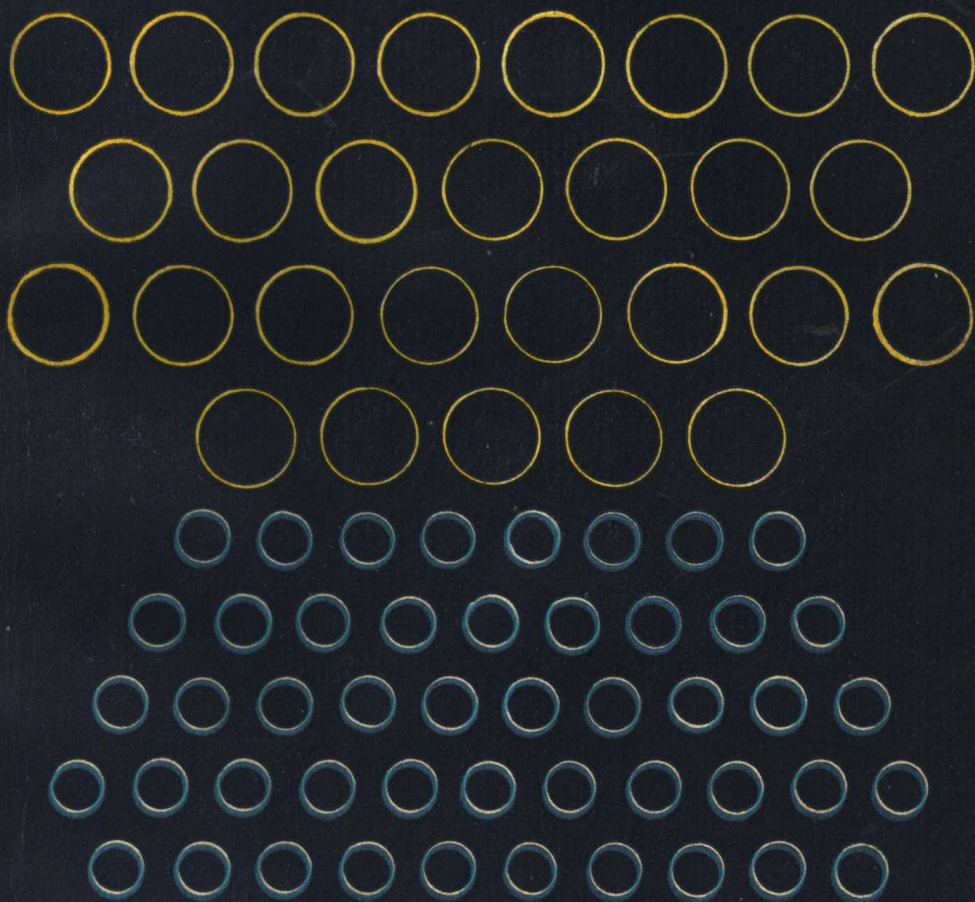


胶体科学导论

郑忠 编



高等教育出版社

高等学校教学参考书

胶体科学导论

郑 忠 编

高等教育出版社

内 容 简 介

该书内容包括胶体的形成和增长;胶体的各种动力现象,电动现象,光散射;各种界面现象;胶体的稳定与聚沉;流变学基础;乳状液和泡沫。在着重介绍这些基本理论的同时,还注意介绍一些实验方法、实例及引入新知识。书中每章开头有内容简介,后面有归纳与讨论,使读者把特殊规律上升到一般规律。最后附有主要参考书目和少量的习题,以便读者进一步阅读提高。

该书可作为高等院校化学、应用化学专业高年级学生选修课及研究生用教材,也可供从事这方面研究工作的科研和技术人员参考。

高等学校教学参考书

胶体科学导论

郑 忠 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 17.75 字数 429 000

1989年3月第1版 1989年3月第1次印刷

印数 0 001— 1 460

ISBN7-04-001048-8/O·658

定价 4.65 元

序

本书的初稿是1980年作者为华南工学院化工类专业高年级学生所写的选修课教材，书名为“胶体化学及表面化学”。经试用二次后曾作一次修改，并纳入工科物理化学教材出版规划之列。由于某些原因，拖至1984年才将原稿重新改写，改名为“胶体化学及界面化学”。1986年该书稿在应用化学专业本科生中以及教委委托我院主办的物理化学助教进修班、研究生班中作为教材使用过二次，现再经修改并定名为“胶体科学导论”。

胶体化学与界面化学是密切相关的。胶体化学难以脱离界面化学而独立存在，它的深入讨论必将涉及到许多界面现象。由于近代化学、物理学以及近代科学仪器的发展，促使胶体化学向纵深发展并已远远超出化学的范畴而逐渐成为一门完整的学科——“胶体科学”(Colloid Science)。所以近年来国外书籍多用“胶体科学”代替“胶体化学”，本书也由此命名。

全书共分十章，内容取材于每章书后所附的这一领域的近代著作、文中列出的文献及作者自己的一些观点和体会。第一章介绍本书的研究对象、内容和几个重要的基本概念。第二章从相变过程热力学和动力学的角度来讨论胶体的形成和增长，而不采用传统阐述胶体的制备与纯化的方式。第三章从微粒(包括胶粒，粗分散粒子，高聚物及胶束)的本质——布朗运动出发，讨论与此密切相关的渗透、扩散和沉降三种不同现象。第四章讨论光与微粒相互作用的理论及其应用，不采用传统讨论胶体光学性质的方式，从光散射的物理角度出发，介绍光散射光谱技术及其在化学化工中的应用。第五章从界面的物理化学的角度出发，而不是采用传统的固-气、固-液、固-固及液-气界面的形式进行讨论。这样更能

精炼内容,突出共性的东西。第六章讨论双电层及电动理论,详细地介绍了双电层的经典理论, ζ -电位理论及一些测试电动参数的近代方法。第七章详细地介绍了胶体分散物系的三大稳定理论及聚沉动力学。从微观及亚微观角度出发,通过严格的数学推导和模型的建立,定量或半定量地研究了胶体的稳定与聚沉。书中特别介绍了80年代才发展起来的“空缺稳定理论”,反映了当前学科的前沿。第八章介绍各种流型,牛顿型和非牛顿型流体的流变行为及粘度这一流变物理量。第九章除系统地、经典地介绍了乳状液及泡沫的各种稳定机理外,还引入了微乳状液。第十章结合工科院校的特点引入了一些有关实例,使理论与实践结合起来,既巩固已学过的理论知识,又启发读者如何应用这些知识去解决实际问题。

为了便于读者更好地阅读本书,特作以下几点说明:

(1) 本书可作为“胶体科学”或“胶体化学与界面化学”课程的教材,供学完“物理化学”课程的高年级大学本科生及研究生作为必修课或选修课教材使用。教学时数可取40~80学时,根据教师的要求、专业的需要及学生的水平等部分或全部选用。此外,本书也可以供从事这方面教学和研究的教师及科技人员作参考。

(2) 为了便于学生学习和科技人员的参阅,作者在每章开头引入“内容提要”,结尾引入“归纳与讨论”,并在每章附有习题。同时作者还注意到各章之间有相对的独立性,每章末附有主要参考著作,直接引用文献则在文中列出。最后全书末附有符号一览表及主题索引,以便参阅者根据需要查阅,或根据文献出处进一步加深阅读。

(3) 作者在编写本书过程中着重讨论它们的共性;从微观、本质去说明宏观现象;用定量、半定量的数学处理方法及其物理含义说明问题;注意引入新观点、新技术与新理论;注意深入浅出,由浅入深。

(4) 作者没有将高分子溶液及表面活性剂溶液列入本书中。关于高分子溶液是否属于胶体的范畴,目前仍有不同的见解。不少人认为胶体物系应包括分散物系(粗分散及胶体分散物系)、高分子溶液及缔合胶体(即胶束)。作者认为后二者不应归入胶体范围。因为分散物系属于热力学不稳定物系。一旦发生相分离,则不能自发回复到原来状态,它是热力学不可逆物系。后二者不存在界面,也没有界面能,是热力学稳定物系。一旦发生溶质与溶剂分离,则它们能自发形成溶液,是热力学可逆物系。由此可见,分散物系与高分子溶液及缔合胶体有着本质上的区别。但是它们却由于粒子大小都在同一范围内,许多性质有相同之处,许多研究方法也是共通的。如读者需要,可参考有关专著。

本书在编写过程中曾得到工科物理化学课程指导小组誉文德教授、李吕辉教授、胡英教授以及我的导师、美国麻省大学化学系主任、国际胶体科学丛书主编之一 R. L. Rowell 教授的鼓励与指导。本书主审吴树森副教授提出了许多宝贵的意见。定稿后曾在物理化学助教进修班试用,该班同志尤其是张秀玲、杨小庆、徐正刚、徐建人、周海成等提出了许多建设性意见。作者在此表示衷心的感谢。

本书稿虽然经过多次修改、使用,但限于作者水平,疏漏和错误在所难免,尚望读者批评、指正。

郑 忠

1986年12月于广州华南工学院

目 录

第一章 绪 论

§ 1-1 前言	1
§ 1-2 分散度与比表面	4
§ 1-3 多分散性和平均分(粒)子量	6
归纳与讨论	9
参考资料	10
习题	11

第二章 胶体的形成和增长

§ 2-1 胶体形成过程的热力学基础	13
1. 相图、平衡相和亚稳相	13
2. 胶体形成过程的推动力	16
§ 2-2 胶体形成过程的动力学基础	19
§ 2-3 核化过程	24
1. 核化机理	24
2. 临界核的形成	26
3. 均相核化速率	29
4. 组成有变化的均相核化	33
5. 多相核化	34
6. 多相核化速率	37
§ 2-4 增长过程	38
1. 析出晶体和液体具有相同的组分	38
2. 析出晶体和液体具有不同的组分	40
§ 2-5 影响胶粒形成的因素	42
1. 温度的影响	43
2. 过饱和度的影响	44
3. 界面性质的影响	44
归纳与讨论	45

参考资料	47
习题	48

第三章 渗透、扩散与沉降

§ 3-1 布朗运动	49
§ 3-2 渗透压与唐南(Donnan)平衡	53
1. 渗透压的产生	53
2. 渗透压理论	54
3. 非理想溶液的渗透压	56
4. 唐南平衡	59
§ 3-3 扩散	61
1. 扩散与费克定律	61
2. 扩散系数的测定	64
3. 爱因斯坦扩散定律	68
§ 3-4 沉降	74
1. 在重力场中的沉降速度	74
2. 在超离心力场中的沉降速度	77
3. 沉降-扩散平衡	79
归纳与讨论	83
参考资料	85
习题	85

第四章 光 散 射

§ 4-1 导言	88
§ 4-2 经典光散射理论	98
1. 雷利光散射	98
2. 溶液光散射——德拜理论	102
3. RGD 光散射理论及其应用	107
§ 4-3 准弹性光散射(QELS)	122
§ 4-4 光散射光谱在化学、化工中的一些应用	130
1. 在 高 分 子 溶 液 中 的 应 用	130
2. 在流体力学中的应用	134

3. 在反应动力学中的应用	136
4. 在相变过程中的应用	137
归纳与讨论	141
参考资料	142
习题	143

第五章 界面物理化学

§ 5-1 表面张力及其测定	147
1. 表面张力和界面张力	147
2. 表面自由能及其它表面热力学量	149
3. 影响表面张力的因素	152
4. 表面张力与分子间力——色散表面张力	156
5. 表面张力与界面张力的定量关系	159
6. 溶液的表面张力	162
7. 表(界)面张力的测定	169
§ 5-2 毛细现象	176
1. 毛细管上升速率	176
2. 毛细力	178
3. 毛细管凝结	184
§ 5-3 表面膜	187
1. 一种液体在另一种不相溶液体上的铺展	187
2. 液体在固体表面上的铺展	190
3. 膜压与单分子膜	192
§ 5-4 吸附	200
1. 化学吸附与物理吸附	200
2. 吸附热	203
3. 停留时间	207
4. 吸附速度	212
5. 二维状态方程与等温方程	215
6. 固体在高聚物溶液中的吸附	220
§ 5-5 润湿	227
1. 接触角及其滞后	227
2. 润湿热	231

3. 接触角的测定	235
4. 影响接触角的因素	239
归纳与讨论	243
参考资料	245
习题	246

第六章 双电层及电动理论

§ 6-1 固体表面带电的原因	252
§ 6-2 扩散双电层的经典理论	257
1. 德拜-尤格尔近似式	257
2. 古依-查普曼理论	261
§ 6-3 古依-查普曼扩散双电层理论的校正——斯特恩理论	265
§ 6-4 电泳与 ζ -电位理论	270
1. 电泳的极限方程	271
2. 亨利(Herny)方程式	276
3. 表面电导及松弛效应	279
§ 6-5 电渗与流动电位	282
1. 电渗	282
2. 流动电位	285
§ 6-6 电动参数的测量	289
1. 电渗参数的测量	289
2. 电泳参数的测量	293
归纳与讨论	299
参考资料	301
习题	302

第七章 胶体分散物系的稳定与聚沉

§ 7-1 经典稳定理论——DLVO 理论	306
1. 胶粒双电层重叠时产生的静电排斥力	306
2. 胶粒间的长程范德华吸引力	314
3. DLVO 理论及其应用	323
§ 7-2 吸附高聚物对胶体的稳定——空间稳定理论	333

1. 空间斥力位能 U_R	334
2. 吸附层对吸力位能的影响.....	342
3. 影响空间稳定性的因素.....	345
§ 7-3 自由高聚物对胶体的稳定——空缺稳定理论.....	349
1. 空缺稳定的描述.....	349
2. 空缺稳定的理论研究.....	352
3. 影响空缺稳定的因素.....	357
§ 7-4 胶体分散物系的聚沉.....	360
1. 电解质聚沉.....	360
2. 高聚物聚沉.....	364
3. 快速聚沉动力学.....	372
4. 慢速聚沉动力学.....	375
归纳与讨论.....	381
参考资料.....	385
习题.....	385

第八章 流变学基础

§ 8-1 流型.....	390
1. 流型简介.....	390
2. 牛顿流型.....	395
3. 塑性流型.....	395
4. 准塑流型.....	396
5. 膨胀流型.....	398
6. 触变.....	400
§ 8-2 粘度及其测定.....	403
1. 粘度.....	403
2. 毛细管粘度计.....	406
3. 同轴转筒粘度计.....	412
4. 锥-面粘度计.....	416
§ 8-3 胶体、悬浮液的粘度.....	418
1. 爱因斯坦粘度定律.....	418
2. 粒子形状对粘度的影响.....	420
3. 粒子大小及其多分散性对粘度的影响.....	422

4. 粒子的溶剂化和不对称性的影响	425
5. 粒子所带电荷的影响——电粘效应	428
6. 溶剂及温度效应	430
§ 8-4 高聚物溶液的粘度与其分子量	432
归纳与讨论	436
参考资料	438
习题	438

第九章 乳状液和泡沫

§ 9-1 乳状液的稳定	444
1. 定向楔理论	444
2. 界面张力理论	446
3. 界面的稳定作用	447
4. 乳状液稳定的电效应	448
5. 固体微粒对乳状液的稳定效应	453
6. 液晶与乳状液的稳定性	456
§ 9-2 乳化剂与HLB值	458
§ 9-3 乳状液的转换	462
1. 乳状液的转换机理	462
2. 相体积比率与乳状液转换的关系	463
3. 对抗性乳化剂与乳状液转换的关系	464
4. 乳状液转换的温度效应	465
§ 9-4 乳状液的去乳化作用	467
§ 9-5 微乳状液	474
§ 9-6 泡沫的形成及其结构	482
1. 泡沫的形成	483
2. 泡沫的结构	484
§ 9-7 泡沫的渗出作用	486
§ 9-8 泡沫的稳定及其影响因素	489
§ 9-9 消泡	494
归纳与讨论	495
参考资料	496
习题	496

第十章 应用实例

§ 10-1 洗涤	498
1. 表面活性剂	499
2. 洗涤机理	503
3. 增效助剂	506
§ 10-2 矿石的浮选	507
1. 浮选机理	508
2. 捕集剂及其作用	512
3. 调整剂及其作用	514
§ 10-3 一些陶瓷浆料的性质	515
1. 粘土-水系统浆料	516
2. Al_2O_3 -水系统浆料	521
§ 10-4 液膜分离技术处理废水	525
1. 液膜分离技术的原理	526
2. 液膜废水处理	532
归纳与讨论	536
参考资料	538
附录 I 国际单位(SI)	539
表 1 国际单位制基本单位	539
表 2 本书常用的具有专门名称的国际单位	539
表 3 SI 单位与 cgs 单位互换	540
附录 II 常用的一些物理常数	541
附录 III 符号一览表	542
附录 IV 主题索引	547

第一章 绪 论

内 容 提 要

本章包括(1)本课程研究对象,内容及其特征;(2)介绍几个重要基本概念。

§ 1-1 前 言

“胶体科学”(Colloid Science)是物理化学的一个重要分支。它涉及到近代化学工业中许许多多的学科。如塑料、橡胶、油漆、造纸、食品、纤维等。此外还涉及到材料科学、环境科学、生物化学、医药卫生、农业等。因此它已成为这些学科的一门重要基础理论课。

“胶体化学”虽然到本世纪初才成为一门独立的学科,但是大家都公认十九世纪六十年代为胶体化学的起点。而在此以前已进行过许多重要胶体领域的研究。“胶体化学”研究多相的分散体系。即一相或多相以一定大小(通常指 $10^{-7}\sim 10^{-9}\text{m}$ 的大小范围)分散于另一连续相中的“多相体系”,其上限 10^{-7}m 大小与普通显微镜分辨力的极限相近,而下限 10^{-9}m 则比一般分子或离子的直径稍大。必须指出上面规定胶体区粒子大小的界限,完全是人为的大致划分。事实上往往在此界限以外的物系,性质也有许多共同之处。例如,有一些属于粗分散的物系如悬浮液、乳浊液、泡沫等,也具有许多与胶体共同的性质,可以作为胶体的研究对象,归入胶体体系中。

胶体与真溶液完全不同:第一,胶体是热力学上不稳定的物

系,有自发聚沉的倾向,而真溶液是热力学上稳定的物系;第二,胶体是不均匀的多相物系,是一相(分散相)分散于另一相(分散介质)之中。胶粒与周围分散介质存在着物理界面,而真溶液则不存在着物理界面,是热力学上稳定的匀相物系;第三,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。在一个胶体中,胶粒的大小或胶团量是不完全相同的,它可以用平均胶团量及其分布曲线来描述,而真溶液则只有固定大小及分子量;第四,胶体粒子没有确定的组成和结构,受外来添加物的影响很大,而且它可以分裂,在化学组成上仍保持原来的性质。而真溶液中的溶质分子都有固定组成和结构,也不能再分裂。由此可见聚结不稳定性,多相不均匀性,多分散性和结构、组成不确定性构成了胶体的四大特征。

由于胶体是多相分散物系,它本身的性质受粒子大小、形状及挠曲度、表面性、粒子与粒子之间的相互作用、粒子与溶剂之间相互作用等因素的影响,所以它通常不能象物理化学的某些分支那样精确地处理。过去只是以对胶体现象的描述及作定性解释为主。然而,今天随着整个科学水平的提高已将用纯物质作为考虑实际体系的模型,或者提出一个简化模型来进行研究。尽管通常还是包含有许多变数,但是应用物理,化学的一些基本原理,经过数学处理,还可以用公式作定量或半定量的描述。尽管这些公式还存在着一一定的局限性,但是它已将胶体化学大大向前推进了一步。本书力图通过简化模式对胶体化学进行定量的描述,以便对它作更为深刻的理解。

至于高分子化合物溶液是否属于胶体溶液的范畴,这一争论至今还未结束,按传统的观点,高分子化合物溶液被称为亲液溶胶。它与一般胶体溶液——憎液溶胶有着许多共同的特征。它们的大小具有相同的数量级。它也具有多分散性及组成不确定性,

以及由此所得到的许多共同性质。但是它们之间也存在着一个本质的区别，就是胶体是热力学上不稳定的多相物系。二相放在一起不能自发形成胶体，相反形成的胶体有自发分相的倾向。而高分子溶液却是热力学上稳定的均相物系，是真溶液。当溶质与溶剂混合时会自发形成溶液。不管怎样，研究它们共通性的东西以及研究高分子溶液对憎液胶体性能的影响是胶体化学的主要内容之一。

与胶体化学密切相关的是界面现象。所谓界面是指相互接触的二个不同相的边界面。如果其中一相是气相或蒸气相，则通常称为表面。由于胶体分散物系具有巨大的比表面，因而界面相的性质对整个物系的性质起到主导作用。所以在研究胶体化学时是脱离不了研究界面现象的。而界面现象就是研究界面层性质的变化及由此所产生的各种现象。传统的方法是根据二个接触相不同的聚集状态来分类。界面可分为液-气、液-液、固-气、固-液和固-固界面。因此它可以按照不同类型的界面进行研究。但本书则采用研究界面共同的物理化学性质(主要是前继课程没有学过的)的方法，从本质来讨论界面现象。这样显得更为紧凑。

由此可见，胶体与界面现象是紧密地联系在一起的。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。很难想像不研究界面的性质而能把胶体化学研究得比较深入。由于近代一些研究方法的发展，使研究问题从现象过渡到本质，从宏观到微观，从定性到定量，使胶体化学这门学科远远超出了化学的范畴。胶体化学已发展成为一门更为完整的学科——胶体科学。

§ 1-2 分散度与比表面

一个物系表面积的大小，通常用比表面(积)这一物理量来描述。比表面 $A_s = \text{物系总表面积 } A / \text{物系总体积 } V$ 。故比表面 A_s 即为单位体积(m^3)物系的表面积(m^2)。有时为方便起见，常把 1kg 物质所具有的表面积(m^2)也称为比表面。

一般物相具有的比表面是低的，但是当将它分散成胶体粒子大小时，其比表面及表面能激增。表面特性如吸附，化学反应能力，双电层效应等都变得甚为明显，并且在确定整个物系的物理性质方面起到极其重要的作用。

表 1-1 描述了半径为 1.0cm 的球形水滴，每次分割成半径只

表 1-1 水滴不断分割时比表面及总表面能的变化*

分割次数	半径 m	粒子个数	每个粒子体积 m^3	总表面积 m^2	比表面积 m^{-1}	总表面能 J
0	1×10^{-2}	1	4.19×10^{-6}	1.26×10^{-3}	3.01×10^2	9.07×10^{-5}
1	5×10^{-3}	8	5.24×10^{-7}	2.51×10^{-3}	6.00×10^2	1.81×10^{-4}
2	2.5×10^{-3}	6.4×10	6.55×10^{-8}	5.03×10^{-3}	12.00×10^2	3.62×10^{-4}
3	1.25×10^{-3}	5.12×10^2	8.18×10^{-9}	1.01×10^{-2}	24.11×10^2	7.26×10^{-4}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
13.29	1×10^{-6}	1×10^{12}	4.2×10^{-18}	1.26×10	3.0×10^6	9.07×10^{-1}
16.61	1×10^{-7}	1×10^{15}	4.2×10^{-21}	1.26×10^2	3.0×10^7	9.07
19.93	1×10^{-8}	1×10^{18}	4.2×10^{-24}	1.26×10^3	3.0×10^8	9.07×10^1
23.25	1×10^{-9}	1×10^{21}	4.2×10^{-27}	1.26×10^4	3.0×10^9	9.07×10^2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
n	$(\frac{1}{2})^n r_0$	$8^n N_0$	$(\frac{1}{8})^n V_0$	$2^n S_0$	S/V_0	$72 \times 10^{-3} \cdot 2^n S_0$

* 计算时设水的表面张力为 $72.0 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水的密度为 $1000 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。所有下标为 0 的参数均表示未分割前的参数。

• • •