

21 世纪研究生系列教材

胶体与界面化学

(第二版)

章莉娟 郑忠 编著

华南理工大学出版社

21 世纪研究生系列教材

胶体与界面化学

Colloid and Interface Chemistry

(第二版)

章莉娟 郑 忠 编著

华南理工大学出版社

·广州·

内 容 简 介

本书从物理化学角度、从微观和本质上系统探讨了胶体分散体系的性质和宏观现象。本书共分9章。第1章简要叙述胶体分散体系的特性、胶体化学的研究内容以及胶体的制备和纯化。第2章介绍与胶体动力性质有关的渗透、扩散和沉降现象。第3章介绍光与微粒相互作用的经典光散射理论及其应用。第4章详细介绍双电层结构及其经典理论、 ζ -电位理论及一些测试电动参数的近代方法。第5章详细介绍胶体的三大稳定理论,以及电解质、聚合物对胶体的聚沉机理和聚沉动力学。第6章介绍表面活性剂的分类、表面活性剂溶液中的胶团形成及其增溶作用、表面活性剂在液-液界面和固-液界面上的吸附等。第7章从界面物理化学的角度讨论表面张力、毛细现象、表面膜、吸附和润湿等界面现象。第8章主要介绍乳状液和泡沫的稳定机理。第9章简要介绍几种常见流型的流变行为,以及影响胶体、粗悬浮液粘度的因素。

本书可作为本科生及研究生“胶体化学”或“胶体与界面化学”课程的教材,也可供从事化学、化工、环境、食品、轻工、材料等的科研技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

胶体与界面化学/章莉娟,郑忠编著.—2版.—广州:华南理工大学出版社,2006.2

(21世纪研究生系列教材)

ISBN 7-5623-1120-X

I. 胶… II. ①章… ②郑… III. ①胶体化学—研究生—教材 ②表面化学—研究生—教材 IV. ①O648 ②O647.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 004898 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)

发行部电话:020-87113487 87111048(传真)

E-mail: scutc13@scut.edu.cn

http://www.scutpress.com.cn

责任编辑:罗月花

印刷者:广东省阳江市教育印务公司

开本:787×960 1/16 印张:21.5 字数:458千

版次:2006年2月第2版第4次印刷

印数:4 001~7 000册

定价:33.00元

版权所有 盗版必究

前 言

本书为《胶体与界面化学》修订版。近年来胶体化学已有很大发展,为适应新形势的要求,这次修订教材时,除保持原书的特色和删去某些内容外,增加了有关表面活性剂的内容,并对全书章节的顺序进行了调整。

全书共分9章。第1章简述胶体分散体系的特性、胶体化学的研究内容以及胶体的制备和纯化。第2章从微粒的本质——布朗运动出发,讨论与此密切相关的渗透、扩散和沉降3种不同现象。第3章从光散射的物理角度讨论光与微粒相互作用的理论和应用。第4章讨论双电层及电动理论。详细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5章详细介绍胶体的DLVO理论、空间稳定理论和空缺稳定理论,以及电解质和聚合物对胶体的聚沉机理和聚沉动力学。从微观及亚微观角度出发,通过模型建立和数学推导,定量或半定量地研究了胶体的稳定和聚沉。第6章介绍表面活性剂分类及其特殊的分子结构、表面活性剂溶液中的胶团形成及其增溶作用、表面活性剂在液-液界面和固-液界面上的吸附等。第7章从界面物理化学的角度出发,讨论表面张力、毛细现象、表面膜、吸附和润湿等5种重要界面现象,而不是采用传统的固-液、固-气、固-固和液-气界面的形式进行讨论。这样处理更为精炼内容,突出共性。第8章除介绍乳状液和泡沫的稳定机理外,还引入微乳状液。第9章介绍几种常见流型的流变行为以及粘度这一流变物理量,介绍了影响胶体、粗悬浮液粘度的各种因素。为了便于读者更好地阅读本书,特作以下说明:

(1)本书可作为“胶体化学”或“胶体与界面化学”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选用或全部采用。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阅读参考。

(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,每章末附有参考文献。

(3)作者在编写本书过程中着重讨论本学科的共性;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)胶体与界面现象密切相关。因为任何一相的存在都伴随着界面的出现,而胶体是一高分散度的多相体系,具有巨大比表面,因而界面相的性质对整个体系的性质起到主导

作用。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体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。由于近代研究方法的发展,使本学科的研究从现象到本质,从宏观到微观,从定性到定量,而且远远超出化学范围,它已涉及物理学、电学、电化学、光学、量子力学、统计热力学、流体力学和流变学等许多学科,成为一门更为完整的学科——胶体科学。

(5)表面活性剂是一大类化合物,具有在界面上富集、显著改变界面性质的特点。表面活性剂还能够在溶液中形成缔合胶体。因此在胶体分散体系、粗分散体系的形成和稳定方面以及在胶体化学的实践中起着重要作用。本次修订主要增加了这方面的内容。

(6)高分子溶液与胶体分散体系有许多共同的特征,高分子化合物还能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等。因此,胶体化学也常将高分子溶液作为研究的内容之一。鉴于篇幅有限,没有将高分子溶液列入本书中。如读者需要,可参考有关专著。

本书在编写和修改过程中曾得到全国工科物理化学课程指导小组誉文德教授、李吕辉教授、胡英教授以及美国麻省理工大学化学系主任、国际胶体科学丛书主编之一Rowell R L教授的支持和鼓励。本书第一稿《胶体科学导论》的主审吴树胜教授提出了许多宝贵意见。在1997年该书的编写修改过程中,胡纪华副教授、杨兆禧副教授做了大量工作。此次修订和出版得到国家自然科学基金(20476033,20225620)和华南理工大学研究生教材建设项目的资助。在此表示衷心的感谢。

本书稿虽经多次修改、使用,但限于作者水平,疏漏和错误之处,敬请读者批评、指正。

编 者

2005年5月于广州

目 录

1 绪论	(1)
1.1 胶体分散体系	(1)
1.2 胶体化学的研究内容	(3)
1.3 胶体的制备和纯化	(4)
1.4 凝聚法原理	(5)
1.5 溶胶的净化	(6)
归纳与讨论	(7)
习题	(8)
参考文献	(8)
2 渗透、扩散与沉降	(9)
2.1 布朗运动	(9)
2.2 渗透压与 Donnan 平衡	(12)
2.3 扩散	(17)
2.4 沉降	(26)
归纳与讨论	(33)
习题	(34)
参考文献	(35)
3 光散射	(36)
3.1 导言	(36)
3.2 Rayleigh 光散射理论	(43)
3.3 溶液光散射——Debye 理论	(46)
3.4 RGD 光散射理论及其应用	(49)
归纳与讨论	(59)
习题	(59)
参考文献	(62)
4 双电层及电动理论	(63)
4.1 固体表面带电的原因	(63)
4.2 扩散双电层的经典理论	(66)
4.3 Stern 双电层理论	(73)

4.4	电泳与 ζ -电位理论	(76)
4.5	电渗与流动电位	(85)
4.6	电渗参数的测量	(89)
	归纳与讨论	(97)
	习题	(98)
	参考文献	(100)
5	胶体分散体系的稳定与聚沉	(101)
5.1	经典稳定理论——DLVO 理论	(101)
5.2	吸附高聚物对胶体的稳定——空间稳定理论	(120)
5.3	自由高聚物对胶体的稳定——空位稳定理论	(130)
5.4	胶体分散体系的聚沉	(137)
	归纳与讨论	(150)
	习题	(153)
	参考文献	(156)
6	表面活性物质	(157)
6.1	表面活性物质概述	(157)
6.2	表面活性剂的分类	(158)
6.3	表面活性剂的 HLB 值	(163)
6.4	胶团与临界胶团浓度	(167)
6.5	表面活性剂的增溶作用	(180)
6.6	表面活性剂在界面上的吸附	(183)
6.7	反胶团	(190)
6.8	囊泡	(192)
	归纳与讨论	(194)
	习题	(195)
	参考文献	(195)
7	界面物理化学	(196)
7.1	表面张力及其测定	(196)
7.2	毛细现象	(216)
7.3	表面膜	(223)
7.4	吸附	(231)
7.5	润湿	(247)
	归纳与讨论	(257)
	习题	(259)
	参考文献	(263)

8 乳状液和泡沫	(264)
8.1 乳状液的稳定	(264)
8.2 乳化剂的选择	(272)
8.3 乳状液的转换	(278)
8.4 乳状液的去乳化作用	(282)
8.5 微乳状液	(286)
8.6 泡沫的形成及其结构	(291)
8.7 泡沫的渗出作用	(293)
8.8 泡沫的稳定及其影响因素	(295)
8.9 消泡	(298)
归纳与讨论	(299)
习题	(299)
参考文献	(300)
9 流变学基础	(301)
9.1 流型	(301)
9.2 粘度及其测定	(309)
9.3 胶体、悬浮液的粘度	(319)
9.4 高聚物溶液的粘度及其摩尔质量	(328)
归纳与讨论	(331)
习题	(332)
参考文献	(335)

1 绪 论

内 容 提 要

本章包括:(1)胶体分散体系及其分类;(2)胶体化学研究内容;(3)胶体的制备、形成机理以及净化。

1.1 胶体分散体系

“胶体”这个名词是英国化学家 T. Graham 于 1861 年提出的。当时他在研究溶液中溶质分子的扩散时发现,一些物质,如无机盐可以透过半透膜,且扩散速率很快。当蒸发溶剂时,这些物质易形成晶体析出。另一类物质,如明胶、蛋白质、氢氧化铝等,扩散速率缓慢,且很难甚至不能透过半透膜。蒸发溶剂时,这类物质不形成晶体,而是成粘稠的胶态。因此,根据此现象,Graham 把物质分为两类:前一类称为类晶质(crystalloid),后一类称为胶体(colloid)。随着科学的发展,人们发现这种分类并不合适。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,把氯化钠分散在酒精中形成的分散体,就具有缓慢扩散、不能透过半透膜等性质。因此,胶体不是某一类物质固有的特性,而应看成是在一定分散范围内物质存在的一种状态,它的一相或多相以一定大小(通常在 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{m}$ 范围)分散于另一连续相中,形成具有高度分散的多相分散体系。被分散的物质称为分散相,另一种物质称为分散介质。

物质的分散程度常用单位体积(或质量)物体的表面积,即比表面积来表示。分散的粒子越小,即分散程度越高,比表面积越大,体系的表面能越大,体系也就越不稳定。当分散粒子成胶体粒子大小时,其比表面积和表面能激增,体系的表面特性如吸附、双电层效应、化学反应能力等变得甚为明显,并且直接影响整个体系的物理化学性质。表 1-1 以半径为 1.0cm 的球形水滴分割为例。从表中可以看到,当粒子半径为 10^{-9}m ,总表面积已达 $1.26 \times 10^4 \text{m}^2$,体系的表面能为 907J 。显然,这样大的表面能,必然会对体系的物理化学性质起到极其重要的作用。

若将粒子分割到分子大小(10^{-10}m)时,则粒子以分子形式存在,界面也随之消失,体系变成均相、热力学稳定体系,也就不存在分散程度对体系物性的影响。

表 1-1 水滴不断分割时比表面积和表面能的变化

半径/m	粒子个数	总表面积/m ²	总比表面积/m ²	总表面能/J
1×10^{-2}	1	1.26×10^{-3}	3.01×10^2	9.07×10^{-5}
1×10^{-3}	1×10^3	1.26×10^{-2}	3.01×10^2	9.07×10^{-4}
1×10^{-4}	1×10^6	1.26×10^{-1}	3.01×10^4	9.07×10^{-3}
1×10^{-5}	1×10^9	1.26	3.01×10^5	9.07×10^{-2}
1×10^{-6}	1×10^{12}	1.26×10	3.01×10^6	9.07×10^{-1}
1×10^{-7}	1×10^{15}	1.26×10^2	3.01×10^7	9.07
1×10^{-8}	1×10^{18}	1.26×10^3	3.01×10^8	9.07×10
1×10^{-9}	1×10^{21}	1.26×10^4	3.01×10^9	9.07×10^2

以上分析可知,分散程度的高低直接影响分散体系的特性。所以通常可以按分散程度的不同,把分散体系分成三类:分子分散体系、胶体分散体系和粗分散体系,见表 1-2。

表 1-2 按分散相粒子大小对分散体系的分类

分散体系	粒子大小	特性	举例
分子分散体系 (溶液)	$< 10^{-9}$ m	热力学稳定的均相体系;扩散快,能透过半透膜;超显微镜下观察不到	氯化钠、蔗糖等水溶液
胶体分散体系 (溶胶)	$10^{-9} \sim 10^{-7}$ m	热力学不稳定的多相体系;扩散慢,不能透过半透膜,超显微镜下可观察到	金溶胶、硫磺溶胶等
粗分散体系	$> 10^{-7}$ m	热力学和动力学都不稳定的多相体系;不扩散,不能透过半透膜,普通显微镜下可观察到	牛奶、豆浆、雾、烟、尘埃等

这种分类法在讨论体系粒子大小时非常方便,但描述实际体系的状态时比较含糊。这种分类法也难以对高分子溶液进行归类。另外,将真溶液作为分子分散体系也不合理,因为它不存在界面,与多相体系存在本质差别:(1)胶体是热力学不稳定体系,有自发聚沉的倾向。真溶液是热力学稳定体系。(2)胶体是不均匀的多相分散体系,是一相或多相(分散相)分散于另一连续相(分散介质)之中,分散相与分散介质存在物理界面。而真溶液是热力学稳定的均匀物系,不存在物理界面。(3)胶体粒子是由大量原子、分子或离子所组成,胶团量可以是几千、几万甚至几百万。在一个胶体体系中,胶粒的大小或胶团量是不完全相同的,可以用平均胶团量及其分布曲线来描述。而真溶液中同一种溶质有固定大小及相对分子质量。(4)胶体粒子没有确定的组成和结构,受温度或外来添加物等的影响很大,而且它可以分裂,分裂后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的组成和结构,也不能再分裂。由此可见,热力学不稳定性、多相不均匀性、多分散性、结构和组成的不确定性构成了胶体的四大特性。

分散体系也可以按分散相和分散介质的聚集状态的不同来分类,见表 1-3。有的体系在胶体化学中很少研究,甚至不予研究,研究最多的是溶胶、乳状液和悬浮液。

表 1-3 按分散相和分散介质的聚集状态对分散体系的分类

分散介质	分散相	名 称	例 子
液	气 液 固	泡沫 乳状液 溶胶、悬浮液	洗衣泡沫、灭火泡沫 牛奶、豆浆 金溶胶、油漆、牙膏
固	气 液 固	凝胶(固态泡沫) 凝胶(固态乳状液) 凝胶(固态悬浮液)	泡沫塑料、面包 珍珠 合金、有色玻璃
气	液 固	气液溶胶 气固溶胶	雾 烟、尘

20 世纪初,人们把胶体分为两类:亲液胶体(lyophilic colloid)和憎液胶体(lyophobic colloid)。明胶、蛋白质等容易与水形成胶体的溶液叫做亲液胶体;而那些本质上不溶于介质的物质,必须经过适当处理后才能将它们分散于某种介质中的叫做憎液胶体,如金溶胶、氢氧化铝溶胶等。亲液胶体与憎液胶体有着本质的区别,前者是热力学稳定体系,后者是热力学不稳定体系。现通常把亲液胶体称为大分子或(高分子)溶液,把憎液胶体称为胶体分散体系(常简称为胶体)或溶胶。

1.2 胶体化学的研究内容

胶体粒子大小处于粗分散体系和分子、原子之间的亚微观范畴,具有热力学不稳定性、多相不均匀性、多分散性、结构和组成的不确定性等特征,因而具有独特的性质。胶体化学主要结合微观和宏观的理论,研究胶体分散体系的动力、光学和电学三大性质,以及胶体稳定和聚沉的有关理论。

高分子溶液与胶体分散体系有许多共同的特征。高分子大小与胶体颗粒大小有着相同的数量级,也具有多分散性和组成不确定性,这导致它们有许多共同性质。高分子化合物还能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等。因此,胶体化学也常将高分子溶液作为研究的内容之一。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的发展,在研究蛋白质、核糖核酸等天然生物物质方面,运用胶体化学的理论和方法,取得了很大的成功。高分子溶液也逐渐发展成为一门独立的学科分支。鉴于篇幅所限,本书中未详细介绍高分子溶液的有关内容。

悬浮液、(宏)乳状液、泡沫属于粗分散体系,其分散相粒子大于 10^{-7}m ,不在胶体范畴,但它们具有许多与胶体相同或相似的性质。当然,某些物性也存在极大差别。因此,本书将它们与胶体体系分开作为单独章节进行讨论。

胶体化学与界面(表面)现象密切相关。所谓界面是指相互接触的两个不同相的边界

面。界面可分为液-气、液-液、固-气、固-液、固-固界面。如果其中一相是气相或蒸气相,则通常称为表面。由于胶体分散体系具有巨大的比表面,因而界面相的性质对整个体系的性质起着主导作用。所以对界面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。

由于胶体体系的性质除受到分散相和介质本身性质的影响外,还受粒子大小、形状、挠曲度、表面性质,以及粒子间相互作用、粒子与溶剂间相互作用等因素的影响,所以通常不能像物理化学的某些分支那样精确地去处理。过去只是以胶体现象的描述及定性解释为主。随着一些研究方法的发展,特别是激光技术的发展,应用物理、化学的一些基本原理,现在可以用模型、公式作定量或半定量的研究,尽管这些公式和模型还存在许多变数,有一定的局限性,但是它已将胶体化学的研究大大向前推进了,使胶体化学这门学科远远超出了化学的范畴。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。

1.3 胶体的制备和纯化

胶体是指分散相颗粒线度在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围的高度分散体系。粒子大小处于粗分散粒子和原子、分子的大小之间,因此,原则上有两种途径可以获得胶体:一是分散法,即通过机械、声、电等方法将粗颗粒分裂成细小的胶体粒子;二是凝聚法,它是将原子、离子或分子聚结成一定尺寸大小的聚集体,即胶体粒子。

1. 分散法

分散法有机械粉碎、电分散、超声分散和胶溶等多种方法。机械粉碎比较简单,各种机械粉碎设备,如球磨机、胶体磨、气流粉碎机等在工业上应用广泛。胶体磨中两片靠得很近的磨盘或磨刀是用坚硬而耐磨的钨合金制成。当磨盘或磨刀以高速反向转动时(转速一般为 $5000\sim 10000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$),粗颗粒在其间被磨细。滚筒式球磨机是在滚筒中装入许多用刚性材料制成的不同大小的圆球。将需要粉碎的物料装入筒中,当滚筒转动时,利用圆球和物料间的不断碰撞和摩擦,将物料磨细。机械粉碎法获得的粒子一般在 $1\mu\text{m}$ 左右。在研磨到一定程度后,由于颗粒比表面积增大,体系表面能升高,颗粒有聚集变大的倾向。要提高研磨效率,防止颗粒聚集长大,通常加入溶剂稀释,或加入稳定剂吸附在粒子表面,起到稳定和保护作用。工业上常加一些表面活性剂作为稳定剂,例如研磨色料时加入金属皂盐。

电分散法主要用于制备金属 Au、Ag、Hg 等水溶胶。将金属制成电极,正、负两极端部靠得很近。通以直流电,使得电极间产生电弧。在电弧作用下,电极表面的金属气化,遇水冷却后形成胶体粒子,分散在水中形成金属溶胶。

实验室常用超声波法制备胶体,使用的超声发生器的频率一般为 1MHz 左右。将此频率的高压电加在两个电极上,石英片产生相同频率的机械振荡波,高频机械波传入容器后,即在容器中产生相同频率的疏密交替波,对被分散的物质产生很大的撕碎力,从而使

分散相均匀分散。

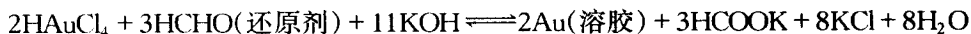
胶溶法是在某些新生成的沉淀中加入一些胶溶剂,如适当量的电解质,使沉淀重新分散成溶胶。例如,在新生成的经过洗涤的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀中,加入少量稀 FeCl_3 溶液,经过搅拌后,沉淀就转化为红棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。

2. 凝聚法

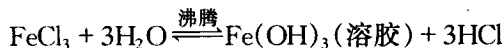
凝聚法又可分为化学凝聚和物理凝聚两大类。原则上是利用形成分子分散的过饱和溶液,然后从此溶液中沉淀出胶体大小的物质。高度分散的憎液溶胶一般采用凝聚法得到。

溶剂置换法是一种物理凝聚法,它是利用物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的特性制备溶胶的方法。例如,搅拌下将 10% 松香乙醇溶液滴入水中,由于松香在水中的溶解度很低,溶质就从溶液中析出,形成带负电荷的松香溶胶。

化学凝聚法是利用化学反应造成物质的过饱和状态而形成溶胶。例如,还原反应制备金溶胶:



水解反应制备氢氧化铁溶胶:



置换反应制备亚铁氰化铜溶胶:



1.4 凝聚法原理

物质在凝聚过程中,一个新相的形成与结晶过程相似,要经历两个阶段:晶核的形成和晶体的长大。如果晶核形成很快,而晶体的生长速度很慢或停止生长,就可得到分散度高的溶胶。反之,只能得到颗粒很粗的溶胶,甚至沉淀。

Von Weimarn 认为主要有两个因素影响晶核的形成速率 v_1 。一是固体从溶液中析出来的速率。若为过饱和溶液,其浓度为 c ,溶质的溶解度为 S ,则溶质的析出速率正比于溶液的过饱和程度 $(c - S)$ 。二是固体的溶解速率,即已析出的固体又溶解进入溶液的速率,它取决于 S 。因此,晶核形成速率 v_1 表示为

$$v_1 = k(c - S)/S \quad (1-1)$$

式中, k 为特征参数。此式表明单位时间形成的晶核数目与溶液的相对过饱和程度成正比。

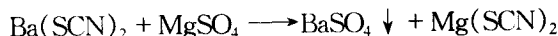
当晶核形成后,溶质可以在其表面沉积,逐渐长大。晶核的生长速率 v_2 为

$$v_2 = DA(c - S)/\delta \quad (1-2)$$

式中, D 是溶质的扩散系数, δ 为扩散路程, A 是晶核的表面积。由此可见,晶核生长速率 v_2 也与溶液过饱和程度 $(c - S)$ 成正比,但 v_2 受 $(c - S)$ 的影响较 v_1 小。在凝聚过程

中,如果 $(c - S)/S$ 值很大,形成的晶核很多,当大量晶核形成时, $(c - S)$ 迅速减小,从而晶核生长也减慢,这有利于形成高分散的溶胶。当 $(c - S)/S$ 值较小时,形成的晶核少, $(c - S)$ 下降不多,因此晶核生长快些,有利于形成大颗粒的溶胶或沉淀。如果 $(c - S)/S$ 值极小,形成的晶核数目虽然少,但晶核的生长也很慢,这种情况也有利于溶胶的形成。但是必须注意,在 c 值很大的情况下,由于形成的颗粒太多,粒子间距离又很近,容易发生胶凝现象,生成凝胶。

Weimarn 曾研究过 $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 和 MgSO_4 在乙醇-水混合液中形成 BaSO_4 沉淀,其颗粒大小和反应物浓度的关系,结果见图 1-1。生成 BaSO_4 沉淀的化学反应式为:



在浓度很低时($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),过饱和溶液的浓度已满足晶核形成,但又能防止晶粒迅速生长,可得到稳定的溶胶。如果浓度范围为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,由于形成晶核的溶质不多,有更多的溶质用于晶核的生长,得到粗颗粒沉淀。当浓度高达 $2 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时产生大量晶核,引起晶粒间相互粘连,变成半透明、半固体状的凝胶。所以,必须控制反应物的浓度在适当的范围内才能形成溶胶。

Weimarn 理论上探讨了固体析出速率和固体再溶解速率对溶胶形成的影响,有助于选择溶胶形成的适宜条件。但应看到这个理论是不够成熟的,晶核的形成和生长速率还与温度、杂质的吸附作用、溶液的 pH 值等因素有关。

1.5 溶胶的净化

从化学反应制得的溶胶都含有较多的电解质。适量的电解质对溶胶具有稳定作用,但浓度过高,又会对胶体的稳定不利。要使溶胶稳定,必须除去多余的电解质,即对溶胶进行净化,一般采用渗析和超过滤法。

渗析是利用火棉胶或羊皮纸制成的半透膜,除去溶胶中可溶性小分子和离子等。火棉胶膜的制备是将硝化纤维溶于乙醇和乙醚的混合液中,将此溶液均匀涂成薄膜,溶剂挥发后即得。半透膜的孔径可以根据需要阻挡的颗粒的大小人为地进行控制。将溶胶装入半透膜袋中,将整个袋子浸入水中,由于膜内外电解质的浓度不同,膜内小分子和离子向膜外转移。为了提高渗析效率,可适当加热和搅拌。利用外电场可增加离子迁移速率,对去除电解质杂质非常有效,这种方法称为电渗析法。图 1-2 是装置示意图。

超过滤法是利用孔径细小的多孔超过滤膜使胶粒与介质分离的方法。有时在过滤膜

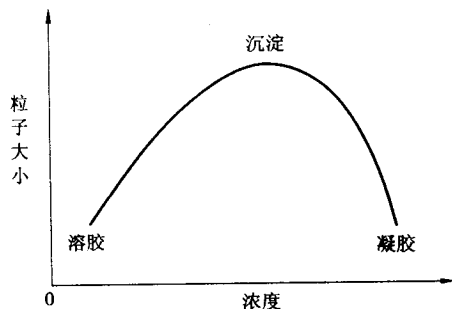


图 1-1 颗粒大小与反应物浓度的关系

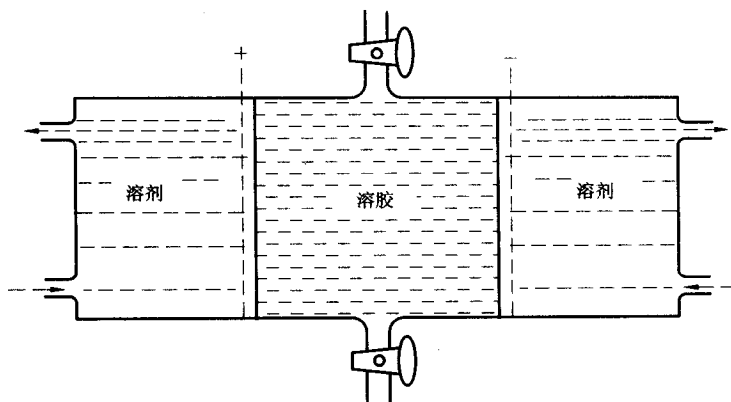


图 1-2 电渗析装置示意图

两侧配上电极,通以直流电,使超过滤与电渗析结合起来。在电压不太高($\sim 40\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)、压差不太大的情况下,就能获得较好的效果。

渗析和超过滤在生物化学和医学药物等方面得到广泛应用。在生物化学中,常用超过滤法测定蛋白质和酶分子的大小,根据开始能阻拦粒子通过的微孔直径来判断粒子的大小。中草药的提取液中往往有很多诸如植物蛋白、淀粉、树胶等高分子杂质,就是利用它们不能透过半透膜而被除去。电渗法在工业上还广泛用于污水处理、海水淡化和纯水制备等。

归纳与讨论

(1)胶体不是物质的一种聚集状态,而是一相或多相以一定大小分散于另一相中的多相分散体系,是处于宏观体系和微观体系之间的亚微观体系,这给定量研究胶体体系带来困难。但另一方面,由于它处于二者之间,往往可以把宏观的一些理论,如流体力学理论运用到胶体中;同时也可以把微观上的一些理论,如键力理论运用到胶体中。这是胶体化学研究的一个特点。

(2)物体的性质应该是由其体相性质和表面性质共同决定的。对于一般相来说,比表面积小,物体性质主要由其体相性质决定,表面性质可以不予考虑。但对于高分散相来说,比表面积很大,物体表面的性质对物体整体性质影响很大,不能不予考虑。这就是为什么胶体化学与界面化学不可分割的原因。

(3)将一个粒子分割成几个、几十个,其性质并不发生明显变化,但若将它分割成千万个,达到胶体粒子大小,其性质就会发生显著的变化。这就是从量变到质变的必然结果。

(4)胶体体系分散相处于粗分散粒子和原子、分子之间,因此胶体的制备方法通常有两种:分散法和凝聚法。传统的制备方法获得的溶胶是多分散的聚集体,颗粒尺寸相差十

分悬殊。但是在严格控制的条件下,是有可能制备出形状相同、尺寸接近的胶体颗粒的,这种体系称为均分散体系。制备均分散体系的方法多种多样,不同的化合物,甚至同一化合物的不同颗粒形状的均分散体系,其形成的条件也各不相同。溶胶-凝聚法、相转变法、共沉淀法、微乳状液和胶团法等都是常用的制备均分散胶体体系的方法。

(5)社会的需求是科技发展的重要推动力。现代工农业生产为胶体化学的发展提供了广阔的前景。石油开采和炼制、油漆、印染、日用品、选矿,甚至土壤改良、三废治理、人工降雨,都需要胶体化学知识。而实践中提出来的问题,又推动着胶体化学学科理论的发展。

(6)学科的发展是相互推动的。近代化学和近代物理上的成就,进一步促进胶体化学中某些理论的探讨。例如,以量子力学和固体物理为基础研究吸附和催化现象;用示踪原子验证某些吸附动力学过程、二维膜的性质。在这些方面取得的研究成果,开拓了胶体化学的新领域。纳米材料的出现和发展过程中,吸取了胶体制备的方法和理论,同时也丰富和充实了胶体化学。

(7)现代科学仪器的发展为胶体化学的深入研究提供了有力的手段和支持。例如,激光光散射、红外、核磁共振、电子能谱、拉曼光谱、电子显微技术等的发展,对固体表面的结构、吸附机理、分子聚集状态以及结构和性能的本质关系,有了更深入的了解。计算机的发展也积极推进了胶体化学的发展,利用计算机不仅可以解决一些复杂的数学问题,还可以利用各种软件模拟一些过程,如吸附过程、胶粒生长过程等。

习 题

1. 若将一个立方体分成 1000 个小立方体,问:(1)小立方体的面积比原来立方体面积小多少?(2)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比表面积为 $5.61\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,求尘粒的半径。设尘粒是由密度为 $2.2 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的均一球体所组成。
3. 25°C 时把半径为 10^{-3}m 的水滴分散成半径为 10^{-9}m 的小水滴,问比表面积增加多少倍?表面吉布斯函数增加多少?完成该变化时环境最少要做多少功?
4. 试从下面几种核化和增长速度的相对关系预言所得的晶粒大小和数量的关系。
 - (1)快速核化和快速增长;
 - (2)慢速核化和快速增长;
 - (3)快速核化和慢速增长;
 - (4)慢速核化和慢速增长。

参 考 文 献

- 1 陈宗淇,王光信,徐桂英.胶体与界面化学.北京:高等教育出版社,2003
- 2 郑忠.胶体科学导论.北京:高等教育出版社,1989

2 渗透、扩散与沉降

内 容 提 要

本章主要讨论微粒在液相分散介质中的热运动和在重力场或离心力场作用下的运动规律。热运动在亚微观上表现出来的是布朗运动,而在宏观性质上表现出来的是扩散和渗透。布朗运动是本质,扩散与渗透是同一本质表现出来的两种不同的现象。研究它们的理论及规律是本章一部分内容。另一部分内容是研究微粒在重力或离心力的作用下的运动——沉降。重力或离心力是沉降过程的推动力。

2.1 布朗运动

直径约小于 $4\mu\text{m}$ 的粒子在分散介质中都呈现出连续不断的、无规则的运动。这就是布朗运动。

处在分散介质中的粒子之所以能不断地运动,是由于周围介质分子的热运动不断撞击这些粒子的缘故。在任一分散介质中比较大的粒子每秒钟可以在各个方向受到几百万次的撞击。以统计学的观点来看,这些撞击在各个方向上都是均等的,都可以互相抵消。而且一个较大的粒子在同一方向上受到多次撞击后,由于它们的质量较大,也难以发生位移。但是如果粒子足够小,则它们所受到分子热运动的撞击次数就要少得多。因此各个方向的撞击彼此完全抵消的可能性很小,它们在某一瞬间从某一方向得到冲量。故各个小粒子就发生了不断改变着方向的、无规则的运动。由此可见,布朗运动是分子热运动的必然结果。可以认为,布朗运动是远较分子大的粒子所具有的热运动。从运动性质来看,真溶液与胶体溶液之间并无原则上的区别,所不同的仅是真溶液是单个分子的热运动,而胶体溶液中胶粒的热运动是许许多多分子热运动冲击的综合结果。

布朗运动是在 1826 年发现的,但是到了 1905 年 Einstein 及 Smoluchowski 由分子运动观点分别提出了布朗运动的理论。下面介绍 Einstein 的推导方法。

推导所根据的基本概念是:热运动的本质是分子的不规则运动,它使粒子从高浓度区向低浓度区移动,而最后趋于均匀。假设圆柱体中有一个平面 AB,截面为单位面积,将浓度分别为 c_1 和 c_2 的两个区域分隔开来,如图 2-1 所示。

设在 t 时间内粒子沿 x 轴横过 AB 平面的平均位移为 \bar{x} 。 c_1 区域内,粒子在 t 时间内