

● 赵振国 编

胶体与界面化学

——概要、演算与习题



化学工业出版社

胶体与界面化学

——概要、演算与习题

赵振国 编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

胶体与界面化学——概要、演算与习题/赵振国编.
北京:化学工业出版社,2003.9
ISBN 7-5025-4831-9

I. 胶… II. 赵… III. ①胶体化学-高等学校-教学参考资料②表面化学-高等学校-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 088586 号

胶体与界面化学

——概要、演算与习题

赵振国 编

责任编辑:刘俊之

责任校对:蒋宇

封面设计:于兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 290 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4831-9/O·37

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

胶体与界面化学是研究表面现象和分散体系的物理、化学、力学性质的科学，其内容涉及各种表面现象、表面层结构与性质（如凝聚态物体的表、界面特点与性质，吸附作用，润湿作用，表面活性剂及其溶液性质，膜化学等），各种分散体系（如溶胶，凝胶，乳状液，泡沫，气溶胶，悬浮体等）的形成与性质（如动力性质，流变性质，电学性质，光学性质，稳定性等）。胶体与界面化学知识在工、农业生产和日常生活中有广泛应用。在当代科学技术前沿领域（如生命科学中的生物膜模拟，能源科学中的三次采油和水煤浆技术，材料科学中的纳米材料制备，医疗与医药领域的微胶囊技术，膜科学中的LB膜、BLM和自组装膜等）胶体与界面化学的基础知识和研究成果都起着重要作用或者就是其研究课题。

学习胶体与界面化学除应努力掌握其基本概念和理论外还应注意两个重要环节。一是在可能的条件下亲手做一些实验。化学是实验的科学，一切理论、设想和设计都要通过化学实验予以验证、完善和发展。没有实验就没有化学的现在与将来。因此，通过实验既有利于掌握和理解相关领域的基本原理，也能培养和训练独立进行科学研究的能力。二是做练习题。傅鹰先生在“化学热力学导论”一书的序言中说“欲用热力学解决实际问题，必须能以数字表示结果，故习题的演算乃不可缺少部分”。这也是学习物理化学类课程的通用方法。练习题的运算既可巩固理论知识，也可培养解决实际问题的能力。很多研究成果都是根据可靠的实验数据或研究者的科学推断进行必要的数学演算而得到的。因此，善于应用理论知识进行正确的运算是每一位科研人员必不可缺的素质。这也是许多教材常配以适量习题的缘故。

编写者在长年的课堂、实验教学及科研工作中积累了一些习

题、实验数据和研究结果，有的也曾用于教学。现将其部分内容集结出版供学习胶体与界面化学的学生和同行们参考。

本书按章节编写，每章分为三部分。前半部为所述内容的纲要性介绍，着重阐明基本概念，基本公式的成立条件（大多不推导），便于为解题做准备。练习实例多选择有代表性习题进行演算，着重于解题思路和方法的介绍。所列习题大多需进行数学运算；少量为思考题，有助于加深基本概念的理解。有的章所列习题较多，便于读者选择。

本书只可谓“编”，不敢称“著”。这是因为书中内容除部分源自编写者本人和所在教研室同仁的教学和研究成果，其余均借鉴化学文献和所列参考书目的丰富内容。在此书目中尤以前两册编者受益最大。

A. W. Adamson 和 A. P. Gast 著的“Physical Chemistry of Surfaces”至1997年已出6版，该书内容丰富、全面，每出新版都做内容的更新，每章后都有习题和参考文献。这是一本研修表面化学的首选专著。В. И. Баранова 主编的“Расчеты и задачи коколлоидной химий”是近三十多年来出版的惟一一本胶体化学计算与习题类书籍。该书内容自成体系，收集例题和习题量大。1990年编者在莫斯科大学进行校际交流期间承蒙该书四作者和前苏联“Высшая школа”出版社总编辑 А. М. Трубицын 各签名赠书，深受启发。编者对此二书和所有参考书目的作者们表示深深的谢意。

编者十分感谢北京大学化学学院胶体化学教研室的同仁们，在四十多年的风风雨雨中，在教学和科学研究方面都给予了我无私的帮助和真诚的激励。

限于编者的水平，书中可能有不当或错误之处，诚恳地欢迎读者指正。

赵振国

北京大学燕北园

2003年8月

主要符号

英文

A —— 面积; Hamaker 常数
 a —— 活度; 吸附量; 质点大小
 b —— 吸附常数
 C —— BET 常数; 电容
 c —— 浓度
 D —— 扩散系数; 切变速度
 d —— 直径
 E —— 电 (或磁) 场强度
 \bar{e} —— 电子电荷
 F —— 力; Helmholtz 自由能
 f —— 力; 阻力系数
 G —— Gibbs 自由能; 弹性模量
 g —— 重力加速度
 H —— 焓; 高 (深) 度
 h —— 高 (深) 度; Planck 常数
 \hbar —— 量子力学用 Planck 常数
 I —— 电流强度
 i —— 流速
 K —— 热力学温度
 k —— Boltzmann 常数; 速度常数
 L —— 长度
 l —— 长度
 M —— 分子量; 转矩
 m —— 质量
 N_A —— Avogadro 数
 n —— 吸附量; 质点数目

p —— 压力
 Q —— 热效应
 q —— Stern 表面电荷密度
 R —— 半径; 电阻; 气体常数
 r —— 半径
 S —— 熵; 面积; 百分含量;
 沉降系数; 比表面
 T —— 温度
 t —— 时间
 U —— 内能; 电势差; 作用能
 u —— 运动线速度
 V —— 体积; 摩尔体积; 电压
 v —— 流速; 体积流速
 W —— 功; 重量
 \bar{X} —— 平均位移
 z —— 价数

希文

α —— 效率系数; 形状系数
 α_0 —— 原子极化度
 β —— 形状因子; 亲合系数;
 London 常数
 Γ —— 表面吸附量
 γ —— 表面张力
 δ —— 距离; 吸附层厚度;
 Stern 层厚度
 ϵ —— 吸附势; 相对介电常数

ϵ_0 —— 真空绝对介电常数
 ζ —— 电动电势
 η —— 黏度
 θ —— 接触角；覆盖度；夹角；
聚沉半衰期；切应变
 κ —— 电导率；双电层厚度的倒数
 μ —— 化学势；偶极矩；磁导率
 μ_0 —— 标准磁导率
 π —— 表面压；渗透压
 ρ —— 密度；电阻率；体积电荷
密度

σ —— 分子面积；表面电荷密度
 τ —— 切应力
 ϕ —— 体积分数
 φ —— 电势
 φ_0 —— 表面热力学电势
 χ —— 电负性
 Ψ —— Stern 电势
 ψ —— Stern 电势
 Ω —— 转速
 ω —— 角速度；频率

内 容 提 要

本书简明扼要地介绍了胶体和界面化学的基本概念，学习本课程应掌握的基础理论。每章分三部分编写。第一部分为基本概念、基本公式及成立的条件；第二部分为练习实例，选择有代表性的习题进行演算，着重于解题思路和方法的介绍，有助于对基本概念和理论的理解，并提高解题能力；第三部分为作者集多年的教学经验精心选编的习题，供读者选择练习。

本书可供从事本课程教学和学习的教师、大学生、研究生参考，对考研学生也有很大帮助。也可供从事该领域的科研人员参考。

目 录

主要符号

第一章 液体表面、液液界面和表（界）面张力	1
一、表面张力与表面自由能	1
（一）表面张力与表面自由能	1
（二）表面张力与热力学参数	2
（三）决定和影响表面张力的因素	3
二、弯曲液面内外压力差与曲率半径的关系——Laplace 公式	5
三、弯曲液面的蒸气压与曲率半径的关系——Kelvin 公式	6
四、液液界面张力	7
五、表（界）面张力的测定方法	10
（一）毛细升高法	10
（二）滴外形法	11
（三）滴体积和滴重法	13
（四）脱环法与吊片法	13
（五）气泡最大压力法	14
（六）界面张力的测定	15
六、练习实例	15
七、习题	22
第二章 溶液表（界）面吸附和不溶性膜	27
一、溶液的表面张力	27
二、表面过剩与 Gibbs 吸附公式	28
（一）表面过剩	28
（二）Gibbs 吸附公式	29
（三）根据实验数据计算气液界面的吸附量	31
三、表面活性剂溶液	33
（一）表面活性剂分子结构特点与分类	33
（二）表面活性剂溶液性质	34
（三）表面活性剂在气液界面上的吸附	35

(四) 胶团和临界胶团浓度	37
(五) 增溶作用	38
四、不溶性膜	39
(一) 不溶物单分子膜	40
(二) 不溶物单层膜的研究方法	42
(三) 不溶性单分子膜的应用	44
五、LB膜和双层类脂膜	45
(一) LB膜	45
(二) 人工双层脂膜 (BLM)	45
六、练习实例	46
七、习题	58
第三章 固气界面的吸附作用	61
一、物理吸附与化学吸附	61
二、吸附曲线与吸附热	62
(一) 吸附量及其测定	62
(二) 吸附曲线	62
(三) 吸附热	64
三、物理吸附的主要理论	65
(一) Gibbs 吸附公式在固气界面吸附中的应用	65
(二) Langmuir 单分子层吸附理论	66
(三) BET 多分子层吸附理论	67
(四) Polanyi 吸附势能理论和 D-R 公式	67
四、孔性固体上的吸附和孔结构	69
(一) 毛细凝结现象	69
(二) 吸附滞后现象与孔结构	70
五、固体比表面与孔性固体孔径分布的求算	70
(一) 固体比表面的求算	70
(二) 孔径和孔径分布的求算	76
六、化学吸附	78
(一) 化学吸附热	78
(二) 化学吸附等温式	79
(三) 化学吸附速度与化学吸附表观活化能	80
七、练习实例	80

八、习题	94
第四章 固体自溶液中的吸附	109
一、液相吸附的吸附量	109
二、自二元混合溶液中的吸附	110
三、自稀溶液中吸附的一般规律	113
(一) 吸附等温线	113
(二) 吸附等温式	113
(三) 影响自稀溶液中吸附的一些因素	115
四、表面活性剂在固液界面上的吸附	117
(一) 吸附等温线和吸附等温式	117
(二) 表面活性剂在固液界面的吸附机制	118
(三) 影响表面活性剂吸附的一些因素	120
五、自电解质溶液中的吸附	121
六、自大分子溶液中的吸附	124
(一) 吸附等温式	124
(二) 影响大分子吸附的一些因素	125
七、自混合溶液中的吸附	126
(一) 混合溶质的吸附	126
(二) 自混合溶剂中的吸附	128
八、稀溶液吸附的热力学	129
九、练习实例	131
十、习题	141
第五章 润湿作用	148
一、润湿过程	148
二、接触角与 Young 方程	149
(一) 接触角与 Young 方程	149
(二) 接触角的测定方法	150
(三) 决定和影响接触角大小的一些因素	151
三、固体表面的润湿性质	153
(一) 高能表面的自憎性	153
(二) 低能表面的(润湿)临界表面张力	153
(三) 固体表面润湿性质的改变	154
四、浸湿热	156

五、固体的表面能与接触角	157
六、低能固体表面的吸附量与接触角	159
七、练习实例	161
八、习题	167
第六章 分散体系的电动现象	171
一、四种电动现象	171
二、电渗	171
三、电泳	174
四、流动电势和沉降电势	178
五、练习实例	179
六、习题	185
第七章 分散体系的动力学性质	191
一、扩散作用与布朗运动	191
(一) 扩散作用与 Fick 定律	191
(二) 布朗运动和平均位移	192
二、重力场中的沉降作用和沉降分析原理	193
三、由沉降曲线构筑质点大小分布曲线	195
(一) 作图法构筑质点大小分布曲线的基本原则	195
(二) 计算法构筑质点大小分布曲线	198
(三) 线解法求算质点的等效半径	200
四、离心力场中的沉降作用	200
(一) 根据离心力场中的沉降作用计算质点大小分布曲线	200
(二) 用超离心机测定聚合物分子量	203
五、渗透压与 Donnan 平衡	205
(一) 渗透压	205
(二) Donnan 平衡	206
六、练习实例	207
七、习题	214
第八章 分散体系的稳定性	222
一、疏液胶体体系的稳定性	222
二、临界聚沉浓度与 Schulze-Hardy 规则	223
三、DLVO 理论	225
(一) 带电表面的静电排斥作用	226

(二) 质点间的 van der Waals 吸引作用	228
(三) 质点间总作用能曲线	231
四、聚沉动力学	234
五、聚合物对疏液分散体系的稳定和絮凝作用	237
六、粗分散体系的稳定性	239
七、练习实例	240
八、习题	251
第九章 分散体系的流变性质	258
一、流变性质的基本概念与规律	258
(一) 切应力、切应变与切变速度	258
(二) 牛顿定律	259
二、浓分散体系的流型	259
三、稀分散体系的黏度	262
(一) Einstein 黏度公式	262
(二) 质点溶剂化对黏度的影响	263
(三) 电黏效应和磁场对黏度的影响	264
(四) 聚合物溶液黏度与分子量	265
四、黏度的测量	266
(一) 转筒式黏度计	267
(二) 毛细管黏度计	268
(三) 电(或磁)黏度计	270
五、练习实例	271
六、习题	279
第十章 乳状液、泡沫与凝胶	285
一、乳状液	285
(一) 乳状液的类型及决定类型的因素	285
(二) 乳状液的稳定性	287
(三) 乳化剂的选择	290
(四) 破乳剂的选择	294
(五) 多重乳状液和液膜分离	294
二、泡沫	297
(一) 泡沫的形成与结构	297
(二) 泡沫的稳定性	298

三、凝胶	301
(一) 凝胶(冻胶)的形成	302
(二) 凝胶的结构	302
(三) 凝胶的性质	303
四、练习实例	305
五、习题	311
附录	315
附录 1 中华人民共和国法定计量单位	315
附录 2 部分法定计量单位与非法定计量单位换算表	318
附录 3 常用物理常数表	318
附录 4 滴体积法测定表面张力的校正因子 F 数值表	319
附录 5 环法测定表面张力的校正因子 F 数值表	322
附录 6 N_2 吸附的 p/p_0 - S/V 表 (-195°C)	327
附录 7 CCl_4 的相对压力 p/p_0 与发生毛细凝结的最大孔半径 r 关系表	327
附录 8 某些表面活性剂的 HLB 值	328
附录 9 计算质点大小的线解图	330
主要参考书目	331

第一章 液体表面、液液界面 和表（界）面张力

一、表面张力与表面自由能

两相间的边界称为界面，其性质和类型由体相的聚集状态所决定。由于物质的聚集状态有固、液、气态三种，故界面可有固固、固液、液液、固气和液气五种类型。习惯上将二凝聚相间的边界称为界面，凝聚相与气体间形成的边界称为表面，所以固气和液气界面多称为固体表面和液体表面，而液相与不相混溶的另一液相间的边界称为液液界面。

处于液体体相内的任一分子受到四面八方的作用力是相等的，可以相互抵消，故液体内分子的移动不需作功。处在液体表面上的分子受到液体内部分子的引力远大于另一侧气体（或蒸气）分子对它的引力，因而液体表面上的分子有自动向液体内部迁移的趋势，其宏观表现为液体表面自动缩小，这正是自然形成的液滴总是球形的或类似于球形的道理。

（一）表面张力与表面自由能

表征液体表面分子因受到液体体相和气相分子的不均衡作用力而引起的液面自动收缩趋势大小的最基本物理化学参数是表面张力和表面自由能。

Young 将液体表面视为厚度为零的均匀伸缩的弹性膜。表面张力的力学定义是作用于该膜上单位长度直线上的收缩力，其方向与该直线垂直并与液面相切。在恒定温度、压力和溶液组成时液体的表面张力有一定的数值，其常用单位为 mN/m 。表面张力通常以 γ 表示。

液体表面自动收缩的现象也可以从热力学角度认识。当液体表面大小发生变化时，分子会从体相迁移到表面，使液面扩大；或从液面进入液体体相，使液面缩小。因此，液体表面的改变伴随着要做功。液体表面扩大，外力需对体系做功。在恒温、恒压条件下扩大单位液面外界对体系做的功等于体系自由能的增量 ΔG 。若体系液面面积改变 ΔA ，显然，

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad (1.1)$$

在此处 γ 称为比表面自由能，简称表面自由能，有时不严格地称为表面能。表面自由能是一种过剩量，表示单位液面上的物质比其在液体体相内多出的自由能值，其单位常用 mJ/m^2 。

表面张力和表面自由能是对于同一表面现象从力学和热力学不同角度所做的描述，但它们表述的物理意义不同。表面张力的概念直观，易应用；表面自由能的概念更反映现象的内涵。在分析各种界面同时存在时的平衡关系应用表面张力概念较为方便；在讨论表面热力学时多应用表面自由能的概念。表面张力与表面自由能有相同的量纲，在应用适宜单位时（如表面张力用 mN/m ，表面自由能用 mJ/m^2 ）二者数值相同。

（二）表面张力与热力学参数

对于纯液体，在一只做膨胀功和表面功的可逆过程中，根据热力学基本关系式可知，

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA \quad (1.2)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA \quad (1.3)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA \quad (1.4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (1.5)$$

式中， U 、 H 、 F 、 G 、 p 、 V 、 T 、 S 、 γ 、 A 分别代表体系的内能、焓、自由能（Helmholtz 自由能）、Gibbs 自由能（自由焓、自由能）、压力、体积、热力学温度、熵、表面张力、体系表面积。其中 F 与 G 均可简称为自由能，但意义不同，在本书中 G 用自由能术语表示。

由式 (1.2) 减式 (1.5) 可得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (1.6)$$

由式 (1.6) 可知, γ 是在不同的指定条件下增加单位面积时体系的内能、焓、自由能、Gibbs 自由能的增量。这也就是说, γ 不仅表示在恒温、恒压条件增加单位面积体系 (Gibbs) 自由能的增加, 也是在特指条件下增加单位面积体系其他热力学参数的增量。

(三) 决定和影响表面张力的因素

1. 物质的本性

纯液体的表面张力由其分子间相互作用力的性质和大小所决定。表 1.1 中列出一些纯液体的表面张力。由表中数据可知: (1) 在常见纯液体中水的表面张力最高, 25℃ 时为 72.0mN/m, 这是因水分子间氢键形成的特殊结构而造成的。(2) 有机物液体的表面张力大多低于 50~60mN/m, 非极性有机液体小于极性有机液体的, 因为在非极性分子间仅有 van der Waals 力的作用。有机同系物中分子量大的表面张力较高。(3) 液态金属表面张力高, 其中汞为室温下呈液态的物质中表面张力最高的。

表 1.1 一些纯液体的表面张力

液 体	温 度	γ /(mN/m)	液 体	温 度	γ /(mN/m)
氢	20K	2.01	四氯化碳	25℃	26.43
氮	75K	9.71	甲醇	20℃	22.50
氧	77K	16.48	乙醇	20℃	22.39
氯	-30℃	25.56	丙酸	20℃	26.69
溴	20℃	31.9	丁酸	20℃	26.51
全氟戊烷	20℃	9.89	硝基苯	20℃	43.35
全氟庚烷	20℃	13.19	甘油	20℃	63.40
正己烷	20℃	18.43	水	20℃	72.75
正庚烷	20℃	20.30	汞	25℃	485.5
正辛烷	20℃	21.8	银	1100℃	878.5
苯	20℃	28.88	铜	熔点	1300
甲苯	20℃	28.52	铂	熔点	1800
三氯甲烷	25℃	26.67	铁	熔点	1880