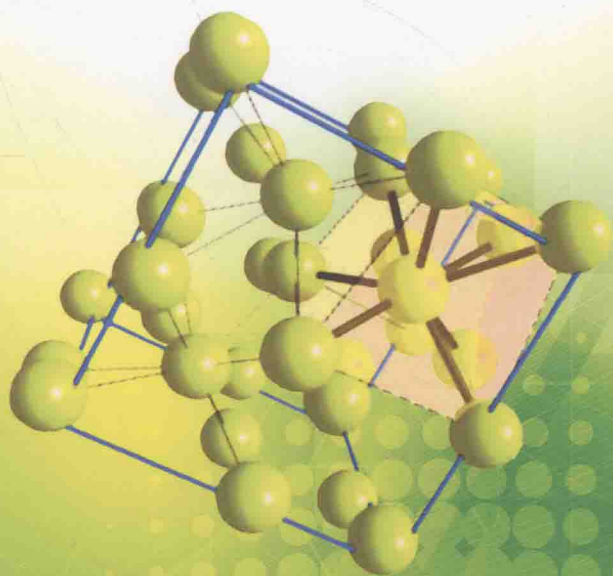
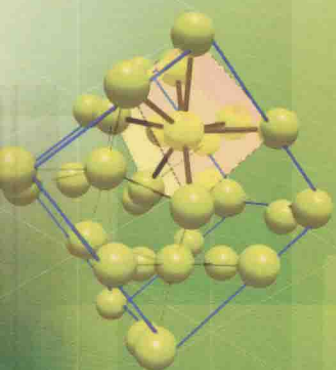


普通高等教育“十三五”规划教材

应用 YINGYONG JIAOTI YU JIEMIAN HUAXUE 胶体与界面化学

■ 赵振国 王 舜 编著

第二版



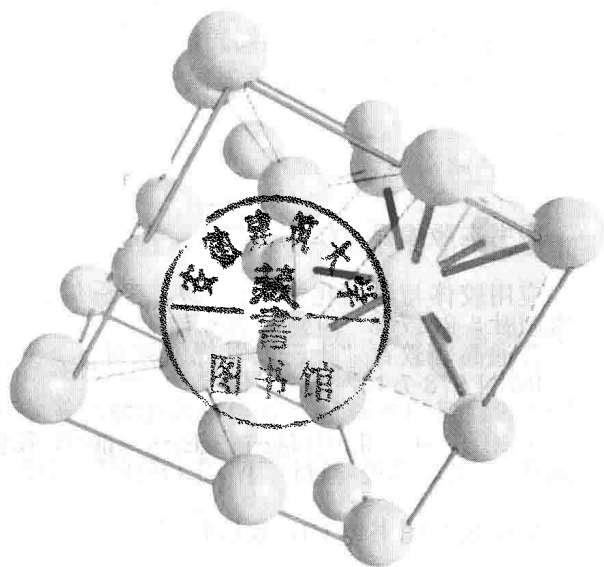
化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

应用 YINGYONG JIAOTI YU JIEMIAN HUAXUE 胶体与界面化学

■ 赵振国 王 舜 编著

第二版



化学工业出版社

· 北京 ·

《应用胶体与界面化学(第二版)》简明介绍了胶体与界面化学的基础知识(强调基本概念,理论模型的条件和应用限制,多不涉及公式的详细推导),着重介绍了有代表性的实际应用、科学实验方法和对实验对象及数据的处理与分析,其中包括溶胶、单分散胶体、纳米粒子的制备,乳状液、微乳液、泡沫、凝胶等实用分散体系的形成、结构与应用,表面活性剂及其在增溶、洗涤、催化作用中的应用,不溶物单层、LB膜、BLM、自组装膜的形成及应用,吸附作用及其在水处理、气体分离中的应用和常用吸附剂的结构特点及应用等。各章内容有简有繁,为了便于学习和理解,许多章节给出实例予以说明。每章后编写了若干习题,供读者选择应用。

《应用胶体与界面化学(第二版)》可作为化学、应用化学、环境、材料、生物、油田化学、气体工业等相关专业本科生、研究生开设胶体与界面化学课的教材和教学参考书,也可供相关领域工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用胶体与界面化学/赵振国,王舜编著. —2版. —北京:化学工业出版社,2017.8

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-29546-0

I. ①应… II. ①赵…②王… III. ①胶体化学-高等学校-教材②表面化学-高等学校-教材 IV. ①O648②O647

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第087925号

责任编辑:刘俊之

装帧设计:史利平

责任校对:宋玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:高教社(天津)印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张23 字数614千字 2018年3月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:59.00元

版权所有 违者必究

前 言

《应用胶体与界面化学》自 2008 年问世，至今已过九年。

我们所处的时代是科学技术“井喷”的时代，不时会有新的发现、发明和科技新成果问世。同时又不断提出许多新的课题期待科技工作者解决。因此，科技图书的内容需不断更新，以反映出当前的科技成果和课题，并回答一些读者感兴趣的问题。基于此，只要有需要，书的修订势在必行。

对本书修订说明如下：

1. 本书中胶体与表面化学的基础知识内容基本未动，适当删节少量图表和文字，修改了少量错误。基本保持第一版大部分章节框架，只对第六章、第十章做了大的调整。

保持第一版注重实验、例题和对实验现象的分析、讨论等特点。

2. 近几年环境污染问题的突显和人们环保意识的提高，本版补充了气溶胶内容的介绍，重点在大气气溶胶和大气污染的防治。在第九章中补充了吸附在水处理中的应用。

3. 超轻材料的研究我国处于先进行列。故在第十章中增加气凝胶和超轻材料的介绍。

4. 第六章做了内容调整。突出生物界面膜。其他章节增加或补充了一些知识点，如胶体晶体、纳米污染、化学吸附与多相催化等。

5. 应读者要求编选了习题。所选习题部分是根据作者的教学、科研实验数据演化而成，其余选自多种参考书。部分习题给出参考答案。

本书修订特邀温州大学化学与材料科学学院院长王舜教授参加。王教授修订了第一章和第七章第六节。其余由赵振国修订。

本书修订得到刘雅仙女士和王舜教授团队张青程、刘爱丽老师的帮助。化学工业出版社领导和编辑对本书的出版给予热心的指导和帮助，在此一并致以衷心的感谢。

本书若对读者有所裨益，应归功于本书所列参考文献的众多作者。编写者向他们表示深深的谢意。书中若有谬误，皆为编写者水平不足，欢迎读者不吝指正。

编著者

2017 年 3 月

第一版前言

胶体与界面化学是研究胶体分散体系物理化学性质及界面现象的科学。虽然原属物理化学的一个分支，但其与生产和生活实际联系之紧密和应用之广泛是化学学科中任一分支不能比拟的。

我在 20 世纪 80~90 年代在北京大学化学系曾主持胶体与界面化学实验课和讲授界面化学及吸附理论等课程，并进行了其中一些领域的研究工作，不断学习和积累了一些资料和研究成果。感到有些内容应该可丰富到胶体与界面化学的教学活动中，以有利于有关专业和研究方向的学生、科研和工程技术人员深化和扩大知识面并提高解决实际问题的能力。

本书取名《应用胶体与界面化学》，本意只在于说明本书理论部分介绍的少一些，特别是略去多数公式的推导，只说明成立（假设）条件和应用；介绍一些较有代表性的应用性内容。我对“应用”的理解是，至少应包括：生产与生活实际中的应用；科学实验中研究方法和测试手段的应用；数据处理和实验现象等综合结果的分析等方面。

本书共分十章。第一、二、五、十章介绍胶体分散体系（包括溶胶、乳状液、泡沫、凝胶）的制备及基本性质。重点介绍溶胶、单分散溶胶、纳米粒子的制备，乳状液、微乳液，凝胶的应用原理及实例。第三、四章介绍液体表面张力基本概念、测量方法和表面活性剂溶液性质及增溶、洗涤作用。第六章介绍不溶物膜、BLM、LB 膜、脂质体等。第七、八章介绍固气、固液界面上的吸附作用及在气体分离、水处理中的应用。第九章介绍几种常见吸附剂（活性炭、硅胶、沸石分子筛、活性氧化铝等）的结构特点和吸附性质。在介绍相关体系的实际应用时，说明胶体与界面化学原理在这些应用中的作用和适度的相关知识，基本不涉及工艺流程。在各章中或多或少地以举例方式介绍了一些有代表性的实验方法、数据处理和实验结果的讨论，期望有助于对所介绍内容的深入了解。

在我进行教学和科研工作中曾得到北京大学化学学院胶体化学教研室的朱玮瑶、羌笛、马季铭、高月英、程虎民、齐利民等教授和刘迎清女士的帮助。在本书编写时得到江苏石油化工学院沈钟教授的关心和北京大学化学学院吴瑾光教授的帮助，刘雅仙女士做了许多绘图和文字工作。在此一并致谢。

对化学工业出版社领导和编辑给予我一贯的支持及为出版此书付出的辛勤劳动在此表示衷心感谢。

本人水平有限，书中不当之处，欢迎读者不吝指教。

赵振国

北京大学燕北园

戊子年春节

目 录

绪论	1	二、胶体与界面化学的基本内容	8
第一节 胶体与界面	1	第三节 胶体与界面化学与其他学科的关系	9
一、分散体系	1	第四节 胶体与界面化学的发展与展望	10
二、胶体	2	参考文献	14
三、界面	3	习题	14
四、胶体粒子的形状与大小	4		
第二节 胶体与界面化学的基本内容	8		
一、什么是胶体与界面化学	8		
第一章 溶胶与纳米粒子的制备	15		
第一节 溶胶的制备	15	第三节 胶体晶体	28
一、溶胶制备的一般原则和方法	15	一、胶体粒子的简单自组装	28
二、分散法制备溶胶	16	二、模板法胶体粒子自组装	29
三、凝聚法制备溶胶	17	三、二元胶体晶体组装	31
四、溶胶的纯化	19	四、胶体晶体的应用	32
第二节 单分散溶胶	21	第四节 纳米粒子	36
一、单分散胶体粒子制备原理	21	一、纳米科技	36
二、金属(水合)氧化物单分散粒子的制备	22	二、纳米粒子	36
三、金属的非氧化物类化合物单分散粒子的制备	24	三、纳米粒子的制备	37
四、乳液聚合法制备有机高分子聚合物单分散粒子	25	四、纳米粒子的性质与应用	48
五、包覆粒子与空心粒子的制备	26	五、纳米液滴与纳米气泡	52
		六、纳米污染	53
		参考文献	53
		习题	55
第二章 胶体的基本性质	56		
第一节 胶体的运动性质	56	第三节 胶体的电学性质	70
一、布朗运动与扩散作用	56	一、带电的胶体粒子	70
二、重力场中的沉降作用	58	二、电动现象	71
三、离心力场中的沉降作用	59	三、扩散双电层	72
四、渗透压与 Donnan 平衡	61	四、电泳及其应用	74
五、海水淡化	65	五、电动现象的其他应用	78
第二节 胶体的光学性质	66	第四节 胶体的流变性质	80
一、丁铎尔效应与光散射	66	一、流变性质的基本概念与规律	80
二、静态光散射的测量	68	二、浓分散体系的流型	81
三、动态光散射及其测量	68	三、稀分散体系的黏度	83
四、光散射的应用	68	四、黏度的测量	86

第五节 胶体稳定性	89	作用	91
一、疏液胶体的稳定性	89	五、分散剂与絮凝剂	92
二、临界聚沉浓度与 Schulze-Hardy 规则	89	六、胶体稳定性的研究方法	93
三、DLVO 理论	90	参考文献	94
四、聚合物对疏液胶体的稳定与絮凝		习题	95
第三章 表面张力与润湿作用	97		
第一节 液体的表面张力	97	第六节 液体表(界)面张力的测定	108
一、几个小实验	97	一、毛细升高法	108
二、液体的表面张力	97	二、吊片法和脱环法	109
三、决定和影响液体表面张力的 主要因素	98	三、最大气泡压力法	110
第二节 弯曲液面内外压力差与曲率 半径的关系——Laplace 公式	99	四、滴体积法(滴重法)	110
一、Laplace 公式的简单导出	99	五、滴外形法	111
二、Laplace 公式的应用举例	100	六、旋滴法测定液液界面张力	113
第三节 润湿作用与接触角	102	七、振荡射流法测定液体的动态表面 张力	114
一、润湿作用	102	第七节 固体表面能及其测定	115
二、接触角与 Young 方程	102	一、固体的表面能	115
三、决定和影响接触角大小的一些 因素	103	二、低能表面与高能表面	115
四、常用的接触角测量方法	104	三、固体表面能的实验估测	116
第四节 浮选与接触角	105	第八节 弯曲液面的蒸气压——Kelvin 公式与毛细凝结	117
第五节 液液界面张力	107	一、弯曲液面蒸气压与曲率半径的 关系——Kelvin 公式	117
一、Antonoff 规则	107	二、毛细凝结	118
二、Good-Girifalco 公式	107	参考文献	120
三、Fowkes 的理论	108	习题	121
第四章 表面活性剂溶液	122		
第一节 表面活性剂分子结构及其分类	122	第五节 表面活性剂在固液界面的吸附	139
一、表面活性剂分子结构特点及其 分类	122	一、吸附等温线与吸附等温式	139
二、表面活性剂溶液的性质	125	二、表面活性剂在固液界面的吸附 机制	141
第二节 胶束和临界胶束浓度	125	三、影响表面活性剂在固液界面吸附 的一些因素	143
一、胶束的形成	125	第六节 洗涤作用与洗涤剂	144
二、Krafft 点与浊点	128	一、洗涤作用	144
三、临界胶束浓度的实验测定	129	二、污垢的类型	144
第三节 表面活性剂在液体表面的吸附	130	三、固体污垢的去除	145
一、表面超额	130	四、液态油污的去除	146
二、Gibbs 吸附公式	131	五、洗涤剂	147
三、表面活性剂在溶液表面的吸附量	133	六、干洗	148
第四节 增溶作用	135	第七节 胶束催化与吸附胶束催化	148
一、增溶作用	135	一、胶束催化	148
二、增溶作用的一些应用	136		

二、吸附胶束催化	152	参考文献	154
三、胶束催化与吸附胶束催化比较	153	习题	155
第五章 乳状液及微乳状液	157		
第一节 乳化作用及乳状液的类型	157	二、食品乳状液	168
第二节 决定和影响乳状液类型的因素	157	三、药用乳状液	169
一、能量因素说	157	四、沥青乳状液	169
二、几何因素说	157	第六节 多重乳状液与液膜分离	169
三、液滴聚结动力学因素说	158	一、多重乳状液	169
四、相体积说	158	二、液膜分离	171
第三节 乳状液的稳定性	158	第七节 微乳状液	174
一、乳状液的不稳定性	159	一、微乳状液的形成	175
二、乳状液的稳定	159	二、微乳液形成和稳定性理论	176
第四节 乳化剂的选择	161	三、微乳液的相性质	178
一、乳化剂分类	161	四、微乳液的一般应用	178
二、选择乳化剂的一般原则	161	五、微乳催化的基本依据	179
三、乳化剂选择方法	161	六、微乳液在三次采油中的应用	181
四、常用乳化剂	165	参考文献	182
第五节 乳状液的一些应用	166	习题	183
一、化妆品乳状液	167		
第六章 界面膜	185		
第一节 膜的定义	185	二、磷脂的单层膜	207
第二节 气液和固液界面膜	185	三、人工双层脂质膜 (BLM)、脂质体	
一、液体表面的不溶物单层膜	185	与囊泡	209
二、LB膜	199	四、双层脂质膜与生物膜模拟	213
三、自组装膜	203	五、肺表面活性剂的界面膜	215
第三节 生物界面膜及生物膜模拟	205	参考文献	217
一、生物膜及其基本组成	205	习题	218
第七章 固气界面上的吸附作用	220		
第一节 吸附作用	220	三、BET 多分子层吸附模型及吸附	
一、吸附、吸收与吸着	220	等温式	229
二、物理吸附与化学吸附	220	四、Polanyi 吸附势能理论和 D-R 公式	233
三、吸附剂	221	五、孔性固体的毛细凝结	235
四、吸附剂与吸附质间的作用力	221	第四节 物理吸附法测定固体比表面、孔径	
第二节 吸附量、吸附曲线与吸附热	222	分布及表面分维值	237
一、吸附量的测定	222	一、固体比表面的测定	237
二、吸附曲线	223	二、孔径和孔径分布的测定	243
三、吸附等温线	223	三、气体吸附法测定固体表面分维值	244
四、吸附热	225	第五节 气体分离的吸附方法	245
第三节 物理吸附的几种理论模型	225	一、沸石分子筛的选择性气体分离	245
一、Gibbs 吸附公式与 Henry 定律	225	二、硅胶的选择性吸附	246
二、Langmuir 单分子层吸附模型及吸附		三、变温吸附	246
等温式	226	四、变压吸附	247

第六节 化学吸附与多相催化	249	参考文献	255
一、气固表面催化反应	249	习题	256
二、液固界面的催化反应	254		
第八章 固液界面的吸附作用	258		
第一节 液相吸附的特点及研究方法	258	一、水和水质	278
一、液相吸附的特点	258	二、水的污染	279
二、液相吸附研究方法	259	三、水的纯化与软化	280
第二节 自稀溶液中吸附的一般规律	260	四、污水处理的一般方法	280
一、自稀溶液中吸附的等温线	260	五、絮凝法用于水处理	280
二、影响稀溶液吸附的一些因素	261	六、液相吸附法用于水处理	284
三、自稀溶液中吸附等温式	265	第七节 染料的吸附	288
四、自电解质溶液中的吸附	270	一、染料	288
五、自高分子溶液中的吸附	271	二、染色	288
第三节 二组分溶液的吸附	274	三、染料在纤维上的吸附与纤维在染色	
一、复合吸附等温线	274	中的电动性质	290
二、单个吸附等温线	276	四、染料吸附法测定固体比表面	291
第四节 自混合溶剂中的吸附	276	参考文献	291
第五节 混合溶质的吸附	277	习题	292
第六节 水处理与吸附作用	278		
第九章 吸附剂	294		
第一节 吸附剂的一般物理参数	294	六、其他 SiO ₂ 类吸附剂	308
一、比表面(积)	294	第四节 沸石分子筛	309
二、孔结构	294	一、沸石分子筛的化学组成与结构	309
三、密度	295	二、沸石分子筛的分类与命名	310
第二节 活性炭	295	三、沸石分子筛的吸附性质	311
一、活性炭的制造	296	四、新型分子筛	315
二、活性炭的组成与物理性质	296	第五节 活性氧化铝	316
三、活性炭的结构	297	一、活性氧化铝的表面性质	316
四、活性炭的表面性质	298	二、活性氧化铝的吸附性质	317
五、活性炭的吸附性质	299	第六节 黏土	318
六、其他碳质吸附剂	300	一、蒙脱土和海泡石的结构	318
七、活性炭的应用	301	二、蒙脱土的吸附性质	318
第三节 硅胶	303	第七节 吸附树脂	320
一、硅胶的制备	303	一、吸附树脂的吸附性质	320
二、硅胶的结构与物化性质	304	二、吸附质结构对吸附的影响	321
三、硅胶的表面结构	305	参考文献	321
四、硅胶的吸附性质	306	习题	322
五、硅胶的用途	308		
第十章 泡沫、凝胶、气凝胶和气溶胶	323		
第一节 泡沫	323	破裂	325
一、泡沫的结构	324	三、泡沫稳定性的度量	325
二、泡沫液体的流失与泡沫液膜的		四、影响泡沫稳定性的因素	326

五、起泡剂和泡沫稳定剂	329
六、消泡和消泡剂	329
第二节 凝胶	330
一、凝胶的定义	330
二、凝胶的制备与结构	330
三、凝胶的性质	331
四、凝胶的一些应用	335
第三节 气凝胶	338
一、气凝胶的制备	338
二、气凝胶的结构与性质	340
三、气凝胶的应用及前景	341
四、其他超轻材料	343

第四节 气溶胶	343
一、气溶胶的定义及分类	343
二、大气气溶胶的一些常用术语	344
三、气溶胶的物理性质	344
四、气溶胶的化学性质	348
五、气溶胶的应用	349
六、大气污染与防治	350
参考文献	356
习题	356
全书习题参考书目	357

绪 论

第一节 胶体与界面

一、分散体系^①

一种或几种物质以细分状态分散于另一种物质中形成的体系称为分散体系（也称分散系统，dispersion system）。根据被分散物质分散的程度可将分散体系分为粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系，各自的特点见表 0.1。

表 0.1 分散体系按被分散物质分散程度大小的分类

分散体系	被分散物粒子大小	分散体系的直观性质
粗分散体系 (coarse disperse system)	$>1\mu\text{m}$	粒子粗大,不扩散,显微镜下可见;体系不稳定,易沉降分离
胶体分散体系 (colloidal disperse system)	$1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}(10^{-6}\sim 10^{-9}\text{m})$	粒子细小,扩散极慢,普通显微镜下不可见;体系一般透明,有较高的稳定性
分子分散体系 (molecular disperse system)	$<1\text{nm}$	分子扩散快;体系完全为均相透明且稳定

大分子化合物溶液许多直观性质与可溶无机物和小分子有机物溶液性质接近，但其大分子粒子大小常在胶体分散体系粒子大小范围内，也具有胶体分散体系的许多特点。

在粗分散体系和胶体分散体系中被分散的不连续相（分散相，disperse phase）与连续相（分散介质，disperse medium）间有相界面。根据被分散物和分散介质的聚集状态可将分散体系以被分散物/分散介质表示。表 0.2 是依被分散物（分散相）和分散介质的聚集状态对分散体系的分类。

表 0.2 依被分散物和分散介质聚集状态对分散体系的分类

被分散物聚集态	分散介质聚集态	分散体系名称	实 例
气	气	气/气分散体系	混合气体
气	液	气/液分散体系, 泡沫	灭火泡沫
气	固	气/固分散体系, 固体泡沫	泡沫塑料, 气凝胶、孔性固体 ^①
液	气	液/气分散体系, 气溶胶	雾, 油雾, 湿气
液	液	液/液分散体系, 溶液, 乳状液	牛奶, 原油
液	固	液/固分散体系, 凝胶	某些宝石, 豆腐
固	气	固/气分散体系, 气溶胶	烟, 尘
固	液	固/液分散体系, 溶胶, 悬浮液凝胶	油漆, 泥浆
固	固	固/固分散体系	合金, 有色玻璃

^① 孔性固体具有双连续相结构。固体泡沫中气体是分散相。

^① 根据化学术语修订方案，“体系”和“系统”统称“系统”。但现多数教材中仍沿用“体系”。

在表 0.1 的分类方法中, 分子分散体系和大分子化合物溶液的胶体分散体系均为均相体系。在表 0.2 的分类方法中, 气/气分散体系和部分液/液分散体系为均相体系。

当以气体为分散介质时, 分散相为液态物质的分散体系称为雾; 分散相为固体的烟或尘等微粒形成的混浊大气现象称为霾 (haze)。烟中的固体粒子比尘的固体粒子小。雾、尘和烟均可称为气溶胶 (aerosol)。

当以液体为分散介质时, 分散相为气体的分散体系称为泡沫 (foam); 分散相为不相混溶的液体的称为乳状液 (emulsion); 分散相为高度分散的固体的称为溶胶 (sol) 或胶体溶液 (colloidal solution), 分散相为普通显微镜下可见固体粒子的称为悬浮体 (suspension)。作为分散介质的液体可以是纯液体, 也可以是多组分完全混溶的液体混合物和溶液。以水和水溶液为分散介质形成的溶胶和悬浮体常称为水溶胶 (如金的水溶胶) 和水悬浮体 (如 Al_2O_3 水悬浮体), 以有机液体为分散介质形成的称为有机溶胶 (如硫的苯溶胶) 和有机悬浮体。一般未特别说明时所表述的均为水溶胶或水悬浮体。

当以固体为分散介质时, 分散相为气体形成的分散体系称为固体泡沫 (solid foam) 和气凝胶 (aerogel); 分散相为液体的称为凝胶 (gel) 和固体乳状液 (solid emulsion); 以固体为分散相形成的分散体系称为固体溶胶 (solid sol)。

从上述介绍中可知, 气/气分散体系和无机与有机化合物 (包括大分子化合物) 在液体介质中形成的分子分散体系是均相的, 而其他分散体系均为非均相体系, 在这些非均相体系中分散相粒子的大小极大地影响这些体系的性质, 但分散相粒子的大小并非为决定分散体系性质的唯一因素。换句话说, 非均相分散体系的性质还与分散相、分散介质的性质及二者间的相互作用有关。许多书中将分散体系专指非均相 (多相) 体系, 气/气体系和溶液 (不包括大分子溶液) 不属于分散体系。

二、胶体

由表 0.1 可知, 分散相粒子在至少一个尺度上的大小在 $1\sim 1000\text{nm}$ 范围内高度分散的分散体系称为胶体分散体系。在此限度范围的分散相粒子称为胶体 (colloid)。在有些书中对这一限度范围有不同的规定, 如将其上限规定为 10^{-7}m ($0.1\mu\text{m}$)。胶体的大小约相当于一般小分子大小 (约纳米级) 至高倍放大 (如超显微镜) 条件下可见的大小。

胶体粒子中可以只含有一个分子。例如某些天然的或合成的大分子化合物溶解于良溶剂中, 可被分散为单个的分子, 这些分子大多符合胶体粒子大小的标准。大分子化合物溶液构成的胶体分散体系是热力学稳定体系, 即粒子与溶剂具有亲和性。只有当溶剂蒸发掉, 大分子化合物才能析出, 析出的物质仍可再溶解于良溶剂中; 如此反复, 可逆进行。大分子化合物胶体被称为亲液胶体 (lyophilic colloid)。

胶体粒子也可以由多个分子构成。由亲水性基团和亲油性基团 (或称疏水性基团, 主要是碳氢链) 组成的两亲性表面活性物质 (主要指表面活性剂) 在液体介质中可以形成由多个这类分子构成的缔合体 (在水中这种缔合体称为胶束, 在有机溶剂中称为反胶束), 此类缔合体称为缔合胶体 (association colloid)。与亲液胶体相似, 缔合胶体也是热力学稳定体系, 故缔合胶体可视为亲液胶体的一种, 区别仅在于缔合胶体粒子是由多个两亲分子构成的, 其粒子大小与构成粒子的分子大小、数目和结构有关。缔合胶体只有在两亲物质大于一定浓度的溶液中方可形成, 且缔合过程是可逆的。

由上面的介绍可知, 亲液胶体 (分散体系) 是胶体粒子大小在一定范围内与分散介质有亲和性的真溶液。亲液胶体一般能自发形成。

当构成胶体粒子的物质与分散介质亲和性不大时, 必须通过外界做功, 使被分散物质以胶体粒子的大小分散于分散介质中, 这样形成的胶体分散体系称为疏液胶体或憎液胶体

(lyophobic colloid)。大多数疏液胶体分散体系的分散介质为液体，如常见的固/液、气/液和液/液分散体系中分散相粒子大小在胶体大小范围内的相应体系，这些体系常有如表 0.2 中所列的常用名称，如溶胶、泡沫、凝胶、乳状液等。分散介质为气体或固体的胶体体系，只要分散相与分散介质亲和性差，也可笼统地归入疏液胶体，只是此处之“液”泛指分散介质，如气溶胶、固体泡沫、某些凝胶等。气溶胶和凝胶的含义有时不十分清楚，要分清分散相和分散介质各是什么。

疏液胶体与亲液胶体的最大不同是前者为热力学不稳定体系，不能自发形成，分散相有自发从分散介质中分离的趋势。换言之，疏液胶体只有暂时的或在一定条件下的相对稳定性，长时间放置总会分离成分散相和分散介质。当然，这种相对稳定性的大小与分散相粒子大小、分散相与分散介质的性质、疏液胶体形成和保存的条件等因素有关。疏液胶体虽为热力学不稳定体系，但由于其粒子很小，在分散介质中有一定的扩散作用，从而具有动力学稳定性。疏液胶体的热力学不稳定性和动力学稳定性的综合结果使其具有某种相对稳定性。

疏液胶体的另一特点是分散相与分散介质各为单独的相，即为多相体系。具有高度分散的分散相的疏液胶体有比粗分散体系大得多的界面面积和界面能，这正是形成疏液胶体分散体系需外界做功和疏液胶体热力学不稳定的原因。

三、界面

由物理化学知识可知，体系中任何一均匀、可用机械方法分离开的部分称为一个相，一个相不一定只含一种物质，一种溶液是一个相，不相混溶的两种液体为两个相，几个不同物质的固体混合物（不包括固溶体）体系就有几个相。接触的不相混溶的两相交界之处称为界面(interface)。在接触的两相中若有一相为气相，另一相为凝聚态相，所交界之界面称为表面(surface)。界面与表面无本质区别，有时统称为界面。物质一般有气、液、固三态，故界面有气固界面（或称固体表面）、气液界面（或称液体表面）、液液界面、固液界面和固固界面五种。气体与气体完全混溶，不能形成界面。液液界面指不相混溶的两液体间的界面。

实际体系的界面都不是没有厚度的几何面，而是有若干分子厚度的两相间的“过渡”区域，这一厚度与大块体相大小相比又常是微不足道的，因而为了研究方便有时将界面视为二维或准二维状态。

在自然界中人们视觉和触觉所感知的多为有形物体的表面或界面，即为宏观表面或界面。在自然界中也有一些在常规条件下不被人们所感知的界面，如各种生物膜、表面活性剂的各种类型有序聚集体（胶束、囊泡及脂质体、微乳液等）的微观界面。

在有限的界面区域内，分子的聚集状态、排列方式、分子间的相互作用与在构成界面两侧大块体相中的有很大不同，从而导致在界面区域发生一些独特的物理化学作用、化学反应和生物化学过程。例如吸附作用，界面化学反应，细胞膜对阴离子、阳离子和中性分子的选择性运输作用，细胞膜中的各种酶促反应等。

在界面上发生的各种物理化学作用及化学反应与构成界面的物质组成、化学结构、表面结构与基团、界面面积大小等因素有关。例如，水在硅胶表面上的吸附量受硅胶表面硅羟基浓度、硅胶孔结构和比表面的影响；氢和烃易在过渡金属表面吸附，故过渡金属是氢和烃反应（如加氢、脱氢、加氢裂解反应）的良好催化剂……

在胶体分散体系中分散相粒子都很小，因而可形成大的界面面积。换言之，在此体系中界面面积与粒子大小有直接的关系：粒子越小，界面面积越大。

体系中界面面积的大小通常可用比表面（积）表示。比表面（specific surface area）是指单位质量（通常为 1g）或单位体积（通常为 1cm^3 ）分散相物质的界面面积。无孔实体（如金属晶体、液珠）只有外表面；多孔固体还有内表面，即孔隙内壁的面积。胶体分散体系中分散相

比表面的激增,使得在界面上发生的各种物理化学作用、化学反应活性也明显增大。

表 0.3 表述将半径为 1.0cm 的球形水珠,逐次将半径减半,所得水珠数目、总表面积、比表面数值。由表中数据可知,同样体积大小的分散相,分散程度越大(粒子数目越多,粒子越小),比表面越大。比表面与球形粒子半径 r 的关系为:

$$\text{比表面} = \frac{\text{分散相粒子总面积}}{\text{分散相质量}} = \frac{n 4\pi r^2}{n \frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho} \quad (0.1)$$

式中, n 为将球形粒子分切的次数; ρ 为分散相密度。当然,若球形粒子的半径为分子大小(如 10^{-8} cm)时,相界面也不再存在,式(0.1)不能应用。

表 0.3 半径为 1.0cm 的水珠逐次将半径减半切分时所得水珠个数、每个水珠的体积、每个水珠的面积、总表面积和比表面

水珠半径 r/cm	水珠个数 $N/\text{个}$	每个水珠体积 V/cm^3	每个水珠面积 A/cm^2	水珠总表面积 S/cm^2	比表面 S_v/cm^{-1}
$1(r_0)$	$1(N_0)$	$4.19(V_0)$	$12.6(A_0)$	$12.6(S_0)$	3.01
0.5	8	0.524	3.14	25.1	6.0
0.25	64	6.55×10^{-2}	0.786	50.3	12.0
0.125	5.12×10^2	8.18×10^{-3}	0.196	101	24.1
0.0625	4.10×10^3	1.02×10^{-3}	4.91×10^{-2}	201	48.0
0.0313	3.28×10^4	1.28×10^{-4}	1.23×10^{-2}	402	95.9
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
10^{-4}	10^{12}	4.2×10^{-12}	1.26×10^{-7}	1.26×10^5	3.0×10^4
10^{-5}	10^{15}	4.2×10^{-15}	1.26×10^{-9}	1.26×10^6	3.0×10^5
10^{-6}	10^{18}	4.2×10^{-18}	1.26×10^{-11}	1.26×10^7	3.0×10^7
10^{-7}	10^{21}	4.2×10^{-21}	1.26×10^{-13}	1.26×10^8	3.0×10^8
10^{-8}	10^{24}	4.2×10^{-24}	1.26×10^{-15}	1.26×10^9	3.0×10^9
$\left(\frac{1}{2}\right)^n r_0$	$8^n N_0$	$\left(\frac{1}{8}\right)^n V_0$	$\left(\frac{1}{4}\right)^n A_0$	$2^n S_0$	S/V_0

注: n 为水珠切分的次数。

由表 0.3 数据可知,随切分次数增加,水珠半径减小,比表面增大。胶体粒子的比表面比粗大粒子的大几个数量级。比表面增大的直接结果是总表面能的增大和大多数分散相物质分子将处于表面上。仍以水珠为例。当半径为 1.0cm 的水珠,切分成 64 个半径为 0.25cm 的水珠,总表面能为 3.62×10^{-4} J; 当切分成 10^{21} 个半径为 10^{-7} cm 的水珠时,总表面能为 9.07×10^2 J,约增大了 10^6 倍。应当说明,总表面能是用室温下水的表面张力与所有小水珠总面积相乘得到的,表面张力是物质的宏观性质,当水珠小到分子水平或几个分子聚集的水平时,其表面张力的概念已经模糊。有研究工作证明,当弯曲液面的曲率半径小于 50nm 时,其表面张力值远远偏离平液面的表面张力。随着水珠半径的减小,原处于体相中的水分子将更多地处于表面上。处于体相中的分子受到周围分子的作用力是均衡的,而处于表面上的分子受密度大的一相中分子作用力比密度小的一相中的分子作用力大。在液体表面(即气液界面)上的液体分子受到垂直于表面,指向液体体相的作用力,此作用力导致液体表面有自动收缩的趋势。从能量角度来说,胶体分散体系界面面积大,处于界面上的分子数多,体系能量高,处于不稳定状态,这就是产生特殊的表面物理化学作用(如吸附作用)及表面化学反应的根本原因。

四、胶体粒子的形状与大小

胶体粒子的形状多样,其中有些体系的粒子可视为球形,如分散相为液体的乳状液中的小液珠、特定条件下人工合成胶乳(如聚苯乙烯胶乳)、球蛋白分子、特殊条件制备的某些

金属或金属氧化物的疏液胶体等。有些胶体粒子偏离球形，但可作为椭球体处理。椭球体可视为一椭圆平面绕自身一个轴旋转而形成的三维体。椭球体可用其旋转半轴 a 和最大旋转半径 b 描述。轴比 a/b 表示粒子偏离球形的程度。若 $a > b$ ，即 $a/b > 1$ 为长椭球体；若 $a < b$ ，即 $a/b < 1$ 为扁椭球体；若 $a = b$ ，即 $a/b = 1$ 为球体；若 $a \gg b$ ，粒子近似为长棒状；若 $a \ll b$ ，粒子近似为盘状。线型大分子多有柔性，在溶液中分子形状不断改变，可视为无规线团，但其大小多在胶体粒子大小范围。上述各种粒子形态定性图示于图 0.1 中。

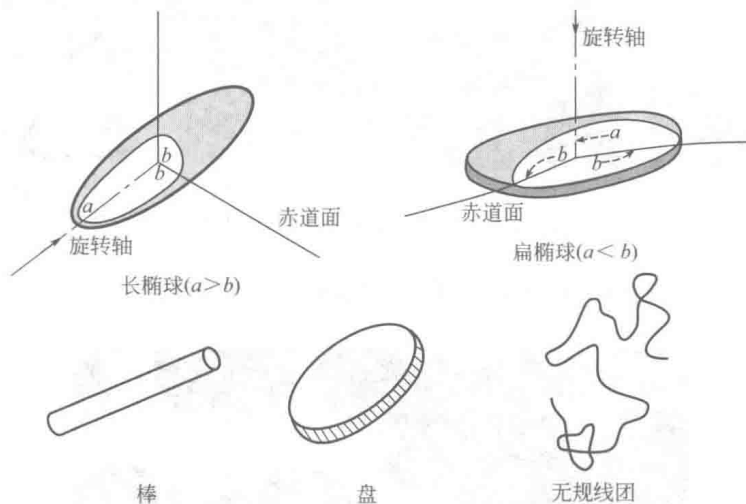


图 0.1 非球形粒子形状示意图

图 0.2 是几种结晶或无定形微结构的胶体粒子的电镜图片。图 0.2(a) 是球形硫化锌粒子的 SEM 图，图 0.2(b) 是立方碳酸镉粒子的 SEM 图。

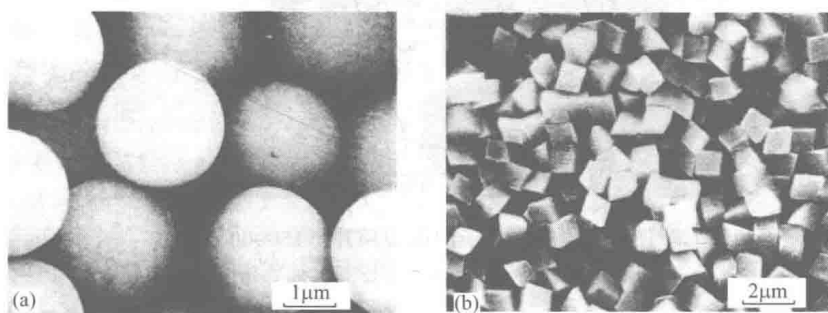


图 0.2 单分散球形硫化锌粒子 (a) 和单分散立方碳酸镉粒子 (b) 的 SEM 图

控制成核、生长和后处理条件，可得到同一化学组成但形状不同的粒子。图 0.3 是不同条件下得到不同形状的 β -FeOOH 和 α -Fe₂O₃ 粒子的 TEM 图。图 0.4 是炭黑粒子的电镜照片。图 0.4(a) 是在热处理前的，(b) 为同样品在无氧条件下 2700℃ 处理后的。由图可见，热处理前粒子基本为球形，部分粒子间熔合；处理后粒子向多面体形状转化。无氧高温处理碳素材料即为石墨化。

在胶体分散体系中，若分散相粒子大小完全均一，此种体系称为单分散体系。但是，大多数胶体分散体系的分散相粒子大小和形状不尽相同，这类体系称为多分散体系。表述多分散体系粒子大小分布的方法如下。①列表法。直接测量显微镜或电镜照片上不规则粒子大小，列表表示各种大小粒子占总粒子数中的百分比。测量粒子大小方法之一是取粒子投影面积等分线之线长为粒子直径，以何方向之等分线线长为准可任意确定，但进行多个粒子测量方向应一致，以避免主观误差。②作图法。以粒子数对粒子直径作图，可得粒子分布曲线

(微分分布曲线); 以小于和等于某一粒子直径的粒子总数对粒子直径作图, 得粒子累积分布曲线 (积分分布曲线)。这两种方法都要准确测出粒子大小分布, 实验测定 (如上述测量粒子投影面积等分线法及沉降分析等) 比较烦琐。

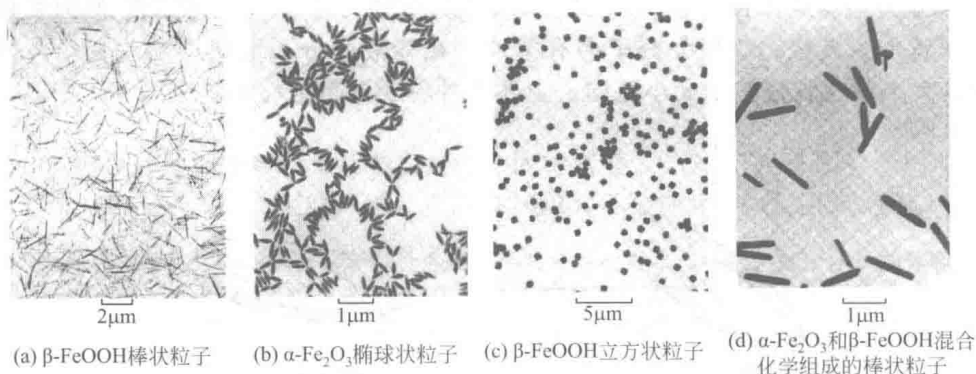


图 0.3 具有相同或不同化学组成的不同形状粒子的 TEM 图

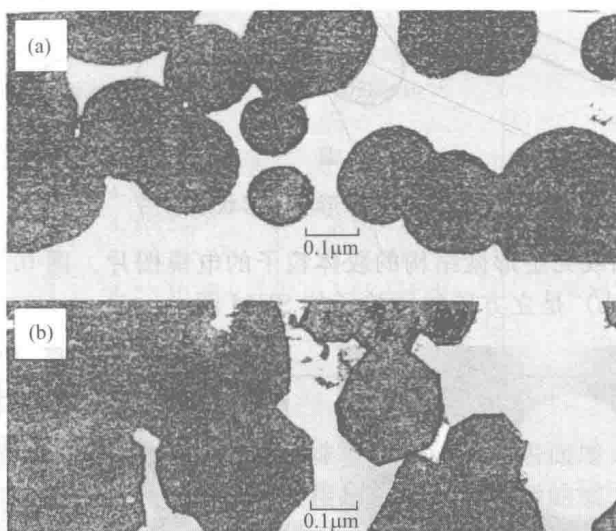


图 0.4 炭黑粒子的电镜照片 (150000 \times)
(a) 热处理前; (b) 无氧条件下 2700 $^{\circ}\text{C}$ 处理后

列表法和作图法虽能较清晰地表示分散相粒子的大小及分布, 但有时不需特别细致地了解这些内容, 而是期望根据有限的测定数据得出粒子的平均大小。

在胶体化学中粒子直径 (及大分子化合物的分子量) 都常用它们的平均值表示。但要注意的是, 用不同实验方法所得出的平均值的含义有所不同。例如根据一定数量粒子直径的平均值得出的平均直径为数均平均直径 (数均直径); 根据多个粒子表面积的平均值得出的平均直径为表面平均直径 (面均直径); 根据多个粒子体积平均值得出的为体积平均直径 (体均直径); 用渗透压方法测出的大分子化合物的分子量为数均分子量; 用光散法测出的是重均分子量等。

数均直径 \bar{d}_n : 由显微镜法等可测出多个粒子的直径, 故

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i d_i \quad (0.2)$$

式中, n_i 是直径为 d_i 的粒子数目; $f_i = n_i / \sum_i n_i$ 是 d_i 粒子在粒子总数中占的分数。

面均直径 \bar{d}_S : 由吸附法等可测出粒子的平均面积 \bar{A} , 再用 \bar{A} 与 \bar{d}_S 的关系求得 \bar{d}_S 。

$$\bar{A} = \pi(\bar{d}_S)^2$$

而

$$\bar{A} = \frac{\sum_i n_i A_i}{\sum_i n_i} = \frac{\pi \sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i} = \pi \sum_i f_i d_i^2$$

$$\bar{d}_S = (\bar{A}/\pi)^{1/2} = \left(\sum_i f_i d_i^2 \right)^{1/2} \quad (0.3)$$

体均直径 \bar{d}_V : 由密度测定求得粒子平均体积 \bar{V} , 再由 \bar{V} 与体均直径 \bar{d}_V 之关系求出 \bar{d}_V 。

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6}(\bar{d}_V)^3$$

而

$$\bar{V} = \frac{\sum_i n_i V_i}{\sum_i n_i} = \frac{\pi \sum_i n_i d_i^3}{6 \sum_i n_i} = \frac{\pi}{6} \sum_i f_i d_i^3$$

$$\bar{d}_V = (6\bar{V}/\pi)^{1/3} = \left(\sum_i f_i d_i^3 \right)^{1/3} \quad (0.4)$$

对于多分散体系, $\bar{d}_V > \bar{d}_S > \bar{d}_n$; 对于单分散体系三种粒子平均直径相等。当此三直径值差别越大, 说明粒子大小分布越宽。

大分子化合物的平均分子量因测定方法不同也有不同形式。

数均分子量 \bar{M}_n : 由渗透压法可测出大分子化合物的多个级分, 其中第 i 级分有 n_i 个粒子 (分子), 分子量为 M_i , 从而得

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i M_i \quad (0.5)$$

重均分子量 \bar{M}_w : 若得到各级分的重量 w_i 和相应级分分子量 M_i , 可得

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (0.6)$$

由于各级分物质之重量为该级分中分子数与分子量之乘积, 即 $w_i = n_i M_i$, 可得

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i (n_i M_i) M_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \quad (0.7)$$

用光散射法测量可得 \bar{M}_w 。

Z 均分子量 \bar{M}_Z : 用重力沉降或离心沉降法测定时, 粒子的沉降与粒子在重力场或离心力场方向 (Z 轴) 的运动有关, 可得