

界面与胶体的 物理化学

李葵英 编著

6

哈尔滨工业大学出版社

界面与胶体的物理化学

李葵英 编著

哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

内 容 提 要

全书共分七章,翔实地阐述了胶体分散体系及其性质、表面物理学基础、表面活性物质、界面电化学、溶胶的稳定性、乳状液与泡沫以及超临界溶剂中的胶体与界面现象等。本书可供物理、化学、生物化学、轻工和化工(包括纺织、造纸、食品、制药和石油化工)等领域与界面和胶体科学有关的研究人员、工程技术人员、大学教师、大学高年级学生及研究生使用。

界面与胶体的物理化学

Jiemian yu Jiaoti de Wuli Huaxue

李葵英 编著

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨市工大节能印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 9 字数 230 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—1 500

ISBN 7-5603-1289-6/0·90 定价:15.00 元

序

界面与胶体的物理化学是近代发展较快的交叉学科。它不仅在轻化工、石油化工中应用相当广泛,而且在生物科学、材料科学以及新能源等高科技研究领域也有广泛的应用前景。因此,目前出版《界面与胶体的物理化学》一书是非常适宜的。

本书共分七章,二十余万字。作为界面与胶体的物理化学基础内容,在相关章节中做了详细介绍(例如第一、二、四、六章中的主要内容)。目前,表面活性剂物质在许多领域都是一个十分活跃的研究课题,第二章中书作者在对表面活性剂的结构、性能及应用作了介绍的同时,根据表面活性物质实际应用的需要,引入了关于表面活性物质之间协和(或负协和)作用的 β 值问题,该题目在表面活性剂的复配过程中具有一定的指导意义。第五章溶胶的稳定性,介绍了溶胶的稳定性与聚沉。DLVO理论是溶胶稳定性的经典理论,为了说明其不断完善的过程,书中介绍了文献中较新的扩充的DLVO理论和空间位阻效应,使得对溶胶稳定性的讨论又进了一步。在乳状液和泡沫一章中,增加了近几年发展较快的多级乳化和微乳化作用部分的内容。第七章超临界溶剂中的胶体与界面现象是目前同类胶体化学书中没有的。在超临界溶剂中形成的胶束和界面膜的性能大大优于在普通溶剂中形成的同类胶束和界面膜。超临界溶剂中的胶体与界面现象是较新的题目,有一定的理论意义和应用价值,虽然在书中所占的比例不大,但是比较新颖。

书作者李葵英副教授在十几年从事界面与胶体物理化学的教学与研究工作中,曾查阅了大量的资料并积累了许多宝贵的经验,

并积极精心编著《界面与胶体的物理化学》一书奉献给广大读者。希望该书的问世能为这一领域的发展起到积极的推动作用。基于上述原因,本人愿意为本书作序,并推荐给哈尔滨工业大学出版社正式出版。并希望它能尽早地与广大读者见面。

孙家钟(教授 中科院院士)

1997 年 4 月 3 日

前 言

胶体化学作为一门学科,可以追述到 1861 年。该学科的创始人 Thaham Graham 不仅系统地研究了许多物质的扩散速度,而且他当时提出的有关胶体化学的一些名词一直延用至今。在此之前也有许多化学家和物理学家曾对胶体做过各种研究。所有这些都为以后胶体科学的发展奠定了坚实的基础。

界面与胶体的物理化学是以胶体体系为研究主体,借助于流体力学、静电学、经典电磁学以及统计力学的理论和各种研究手段,透过体系所表现出的各种物理和化学现象,研究体系的性质;作为多相体系的溶胶,胶体粒子高度的分散性使得它具有巨大的相界面,并由此产生各种界面现象。这些界面现象的分析和讨论是本书的重要组成部分。界面与胶体的物理化学涉及到物理化学、分析化学、环境科学、石油科学、材料科学以及化学制造和日用消费品等学科。所以,它是一个跨学科的研究领域。

本书是作者在十几年的教学和科研实践中逐渐形成的。在这一过程中,曾查阅和参考了各类有关的胶体和表面化学的书籍及文献,并几经修改,试图有所新意。

书中第一章和第二章重点介绍了胶体和界面的基础物理和化学性质,其中包括胶体的动力性质、光学性质、流变学性质;以及毛细现象、吸附、润湿、不溶性单分子膜等界面现象。第三章根据表面活性剂物质自身的结构特点,介绍了它们在凝聚相界面上和在溶液体相中特殊的存在状态和性质;由于在实际应用中,更多使用的是两种以上的复合表面活性剂,因此,在该章中突出引入了表面活性物质协合作用的理论与实践。第四章界面电化学,以带电界

面上扩散双电层理论为基础,着重介绍了双电层的形成、结构及有关物理量;并以 Zeta 电势为主线讨论了界面电动现象以及带电界面上的其他性质。第五章从粒子之间的相互作用力入手,介绍了溶胶稳定性的 DLVO 理论。通过文献中最新的扩充 DLVO 理论和空间位阻效应,介绍并说明了该理论的不断完善过程;这些理论和聚沉动力学以及高聚物与体系分散性质一起,构成了研究溶胶稳定性的主体部分。第六章讨论了在第三种组分存在的条件下,乳状液的类型及相互转换,并介绍了近几年发展较快的多级乳化和微乳化作用,以及乳状液和泡沫稳定性的机理和影响因素。第七章超临界溶剂中的胶体与界面现象,是较新的一章。超临界流体作为单一的一相,在凝聚相界面上以及在给定的化学反应中表现出超凡的物理化学性能。虽然目前超临界流体在胶体和界面领域中的应用还属研究和推广阶段,但作者希望通过本章的介绍,能为胶体与界面化学的研究开辟一个新的领域,贡献一点微薄之力。应当说明的是,在一些章节中,引证了某些较新文献中的内容,由于篇幅所限,有些概念的描述是扼要的。

本书在写作过程中,曾受到北京航空航天大学顾惕人教授的热情指教;吉林大学的李铁津教授对本书的出版给予了大力的支持;华南理工大学郑忠教授对于书中内容提出了许多宝贵的意见和建议;齐齐哈尔大学工学院史景江教授对本书内容的编排曾提出过非常有价值的建议。作者在此对推荐本书出版作序的吉林大学理化所中科院院士孙家钟教授,以及上述各位教授的支持与帮助表示由衷的感谢。此外,作者对齐齐哈尔大学工学院物理化学教研室夏海涛老师精美的绘图表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,在写作过程中难免有错误和疏漏,在此,诚恳地希望广大读者给予批评指正。

李葵英

1998 年 4 月 6 日

目 录

第一章 胶体体系及其性质	(1)
第一节 胶体的分散性与类型	(1)
一、分散相粒子的大小与表面能	(1)
二、胶体的分类	(2)
三、溶体的制备与净化	(3)
第二节 动力性质	(6)
一、扩散与 Brown 运动	(6)
二、沉降与沉降平衡	(11)
三、多分散系的平均摩尔质量与沉降分析	(16)
四、膜平衡	(21)
第三节 光学性质	(26)
一、光散射特性	(26)
二、光散射的基本原理: Rayleigh 散射	(27)
三、应用	(30)
第四节 流变学性质	(36)
一、粘度	(36)
二、流型简介	(40)
三、粘度的测定	(44)
第二章 表面物理化学基础	(49)
第一节 表面张力与表面自由焓	(49)
一、表面张力及其他表面热力学性质	(49)
二、影响表面张力的因素	(52)
三、表面张力的加和性	(56)

四、表（界）面张力的测定	(61)
第二节 吸附	(67)
一、吸附种类	(67)
二、吸附热	(69)
三、吸附理论	(72)
四、研究吸附的其他方法	(84)
第三节 润湿	(85)
一、润湿的判据	(85)
二、润湿热	(89)
三、接触角的测定方法	(90)
四、润湿应用举例	(92)
第四节 不溶性单分子膜	(96)
一、不溶性单分子膜的铺展	(96)
二、不溶性薄膜的实验研究方法	(98)
三、不溶性单分子膜的存在状态	(102)
四、不溶性单分子膜的应用	(107)
第三章 表面活性物质	(113)
第一节 Gibbs 吸附定理	(113)
第二节 表面活性剂的结构、性能及分类	(116)
一、结构与分类	(116)
二、表面活性剂的选择参数	(119)
第三节 表面活性剂在溶液中的状态	(124)
一、临界胶束浓度 (CMC)	(124)
二、胶团形成的热力学	(126)
三、胶团化作用动力学	(129)
四、影响 CMC 的主要因素	(131)
五、CMC 的测定方法	(135)
第四节 表面活性物质之间的协合作用	(136)
一、两种表面活性物质分子之间的作用参数	(137)

二、协合作用的存在条件与类型	(143)
三、协合作用与表面活性剂的应用性能	(150)
第四章 界面电化学	(155)
第一节 界面双电层	(155)
一、界面带电机理	(155)
二、扩散双电层理论	(157)
三、双电层的内部结构	(161)
第二节 关于 Zeta 电势	(165)
一、电动现象与 Zeta 电势	(165)
二、实际应用中的 Zeta 电势	(172)
第三节 带电界面的其他性质	(175)
一、汞-液体界面	(175)
二、电粘效应	(179)
三、电化学势描述的 Donnan 平衡	(180)
第五章 溶胶的稳定性	(183)
第一节 粒子之间的相互作用力	(183)
一、静电力与 van der Waals 力——DLVO 理论	(183)
二、扩充的 DLVO 理论	(191)
三、空间位阻效应	(196)
第二节 聚沉动力学	(197)
一、快速聚沉动力学	(198)
二、缓慢聚沉动力学	(200)
第三节 高聚物与溶胶的稳定性	(202)
一、高分子化合物的絮凝作用	(202)
二、高分子化合物的稳定作用	(205)
三、高分子化合物的化学结构与分散性质的关系	(206)
第六章 乳状液与泡沫	(213)
第一节 乳状液及其稳定性	(213)

一、乳状液的定义	(213)
二、关于乳状液类型的理论	(214)
三、影响乳状液稳定的因素	(218)
第二节 乳状液类型的转换	(222)
第三节 多级乳化和微乳化作用	(225)
一、多级乳化作用	(225)
二、微乳化作用	(226)
第四节 乳化剂的选择	(231)
一、乳化剂应具备的特点	(231)
二、乳化剂的选择方法	(233)
第五节 泡沫的膜弹性理论	(234)
第六节 影响泡沫稳定性的因素	(238)
一、液膜中液体的排放	(238)
二、通过液膜的气体的扩散	(239)
三、表面粘度	(240)
四、带电双重膜的存在及其厚度	(240)
第七节 消泡和消泡剂	(241)
第七章 超临界溶剂中的胶体与界面现象	(243)
第一节 超临界流体的物性特征	(243)
一、超临界状态的一般性质	(243)
二、超临界状态的特殊性质	(247)
第二节 超临界溶解力理论简介	(248)
第三节 超临界流体中的反向胶束	(251)
一、超临界流体中反向胶束的特点	(251)
二、测定超临界流体中反向胶束的实验方法	(256)
第四节 在超临界流体中界面膜的沉积	(257)
一、金属界面膜的沉积方法	(257)
二、超临界流体中形成沉积膜的特点	(258)
第五节 化学平衡中的超临界溶剂效应	(259)

一、压力效应	(260)
二、偏摩尔体积与聚集束	(263)
第六节 超临界流体的其他应用	(265)
一、超临界流体萃取 (SFE)	(265)
二、毛细管超临界流体色谱	(265)
参考文献	(267)

第一章 胶体体系及其性质

本章作为胶体化学的基础部分,主要介绍胶体的分散性及类型,以及在胶体粒子大小范围内体系的不同物理性质与特点。这些性质包括动力性质、光学性质和流变学性质。在这些性质的基础上,可以进一步研究溶胶的稳定性(第五章)。关于胶粒表面的带电性质将在界面电化学一章中介绍。

第一节 胶体的分散性与类型

一、分散相粒子的大小与表面能

任何一种分散体系都是由分散相和分散介质组成,前者为不连续相,而后者为连续相。当分散相粒子的大小发生变化时,由此引起体系的许多物理化学性质随之改变,其中比表面积的变化尤为突出。

这一点可以通过表 1-1 加以说明(表 1-1 是以立方体边长为 1cm 的水的分割为例)。从表中可以看出,随着分割次数的增加,比表面积和表面能呈指数增长,而只有当立方体边长为 $1\mu\text{m}$ 时表面能才开始具有一定的意义,边长为 1nm 时,表面能显得尤为重要。从热力学的角度看,体系的热力学不稳定性是随着分割次数的增加而变大的。

因此,通常规定胶体分体系中分散相粒子的大小在 $1\mu\text{m} \sim 1\text{nm}$ 之间。这时的体系具有一系列特殊的物理和化学性质,它们既不同于体系原有的晶态或非晶态,也不同于粒子大小小于 1nm 的微原子簇。

表 1-1 表面能随粒子大小的变化^[1]

立方体 边长/cm	分割后的 立方体数	比表面 积/cm	0℃时水的单位 体积表面能/J
1	1	6	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	10^3	6×10	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	10^6	6×10^2	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	10^9	6×10^3	4.6×10^{-2}
1×10^{-4}	10^{12}	6×10^4	4.6×10^{-1}
1×10^{-5}	10^{15}	6×10^5	4.6
1×10^{-6}	10^{18}	6×10^6	46
1×10^{-7}	10^{21}	6×10^7	460

二、胶体的分类

习惯上,将胶体分为亲液溶胶和疏液溶胶两种。此处的亲液与疏液是为了区分物系体相中是否有相界面存在,即分散相与分散介质形成的是单相,还是两个或两个以上相的胶体体系。亲液溶胶就是高分子物质形成的真溶液,这时的分散相和分散介质就是溶质和溶剂。这样一个单相体系,是热力学稳定体系。当溶剂和溶质分离后,很容易再恢复原来的高分子溶液状态,从这个意义上看,高分子溶液是可逆体系;疏液溶胶,由于高度分散性和巨大的相界面,使它具有热力学不稳定性。分离以后的分散相和分散介质只有通过一定的物理或化学的方法,才能使它恢复原来的状态,即为不可逆体系。根据上述讨论,将亲液溶胶称为高分子溶液,而将疏液溶胶简称为溶胶更能反映出它们的热力学性质,这也是目前命名胶体体系的趋势。

另外,由于溶胶所含相聚集状态的不同,它又有各种不同的名称(见表 1-2)。

表 1-2 溶胶的一些名称

连续相	分散相	名称举例
气体	液体	雾, 气溶胶
	固体	烟, 气溶胶
液体	气体	泡沫
	液体	乳状液
	固体	凝胶, 悬浮液
固体	气体	固体泡沫
	液体	凝胶, 固态乳状液
	固体	合金

三、溶胶的制备与净化

(一)制备

由于对分散相粒子大小的要求以及溶胶的热力学不稳定性, 制备溶胶应满足以下两点: 第一, 分散物质以胶体分散程度分散于介质中; 第二, 要加入某种稳定剂, 目的是形成稳定的分散体系。

一般可通过两种途径制备粒子大小在胶体范围内的体系, 一个是使大块(或粗粒)物质分散成胶体尺寸, 另一个是使低分子(或原子、离子)凝聚成胶体粒子。前者称为分散法, 后者称为凝聚法。

1. 分散法。使物质分散有四种手段, 即机械研磨、超声波作用、电弧粉碎法(如制备金属凝胶)以及化学法等。

其中机械法使用的是胶体磨, 它与一般的研钵和球磨比较可以磨成更细的粒子。图 1-1 是圆盘形的胶体磨示意图。上下盘由铬铜制成, 面上刻有细槽纹。上下盘按相反方向高

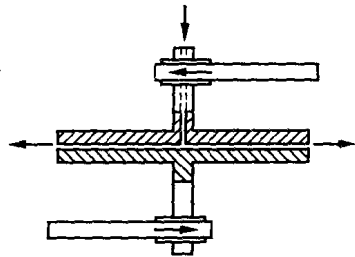


图 1-1 圆盘形胶体磨示意图

速旋转。粗的悬浊液原料加在上下盘之间。出料由盘边喷出。磨出的粒子约在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间。在一般的胶体分散体中是较粗的。为了提高研磨效率,在粉碎过程中要加入稳定剂,它除了起到稳定作用之外,还可以减少粉碎固体时的阻力。

电弧分解法主要是用于制备金属溶胶。在图 1-2 中,加电压于金属电极,使两电极在介质中接近并形成电弧。在电弧作用下,金属分散成分子后再凝聚成胶体粒子。水中可加入适当的稳定剂(如加少量碱),使形成的溶液稳定。

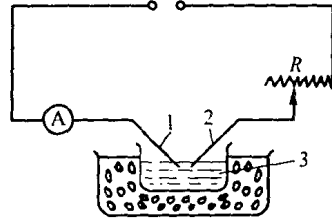


图 1-2 电分散法制备溶胶
1,2—金属电极;3—水溶液

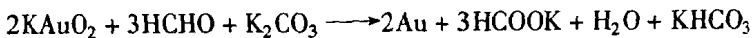
化学法或称胶溶法,这里以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶为例,将新鲜的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液稍加搅拌,经过洗涤后加入少量稀的 FeCl_3 ,稍加搅拌,沉淀分散成红棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。这种在电解作用下,沉淀重新分散成溶胶的过程称作胶溶作用。所用的电解质称为胶溶剂。

2. 凝聚法。使低分子聚集成胶体粒子的最简单的办法是更换溶剂法。如将硫磺的乙醇溶液倒入水中,形成硫磺的水溶胶。

利用各种化学反应,生成不溶性产物,在这种不溶性化合物从饱和溶液中析出的过程当中,使之停留在胶粒大小的阶段。可以改变反应物的浓度、温度等条件以利于溶胶的形成。因为晶体粒子成长决定于两个因素:晶核生长速度 W 和晶体生长速度 Q 。所得粒子的分散度与 W/Q 的值成正比,那些有利于晶核大量生成而减慢晶体生长速度的因素都有利于溶胶形成。

难溶物在溶液中,晶核生成速度与物质的过饱和度有关。所以,用较大的过饱和度,较低的温度对于凝聚法制备溶胶都是有利的。

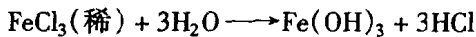
氧化还原反应的例子是用甲醛还原金盐制备金溶胶



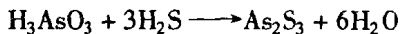
得到红色负电金溶胶,稳定剂是 AuO_2^-

利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 可得硫磺溶胶。

水解反应的例子是 FeCl_3 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶



复分解反应的例子为在三氧化二砷的饱和溶液中通入 H_2S , 形成硫化砷溶胶



黄色溶胶

这时的稳定剂是 HS_3^-

又如将 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓度的 AgNO_3 水溶液加到 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓度的 KI 溶液中(或反过来), 可得到带负电或带正电的碘化银溶胶。

这样制得的碘化银溶胶是多分散的。用控制粒子生长的办法可以制备单分散的碘化银溶胶。 AgNO_3 (或 KI)的溶液中加入 KI (或 AgNO_3)溶液能生成络合物。先制出的一种 AgI 浓度为 $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 而 KI 浓度为 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的络合物溶液。在 150ml 的络合物溶液中加入 500ml 蒸馏水稀释。约 1 分钟后形成单分散 AgI 溶胶。多余的电解质用渗析法或离子交换树脂处理后除去。电子显微镜测定这种溶胶粒子接近球形, 直径在 $0.38 \sim 0.40 \mu\text{m}$ 之间。

(二) 净化

由以上的介绍可以看出, 用各种方法制得的溶胶中含有不同电解质分子或离子的杂质。过量的电解质的存在会影响溶胶的稳定性, 因此需要净化。溶胶的净化与一般低分子物质的提纯不同, 因为溶胶的稳定还依赖于电解质(作稳定剂)。作稳定剂的这部分电解质不能除去, 实验中常发现过分地除去电解质常会导致溶胶的聚沉。

渗析法: 利用溶胶粒子不能透过半透膜的特性, 分离出溶胶中的电解质。一般用动物膀胱膜或水棉胶膜。透析时将溶胶装在膜