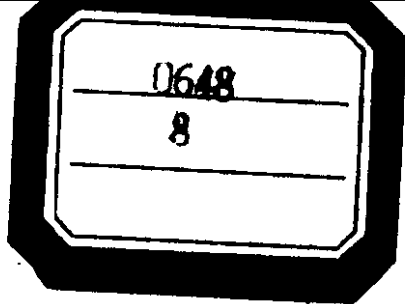


工科研究生用书

胡纪华 杨兆禧 郑 忠 编著

胶体与界面化学

华南理工大学出版社



1751619

1751619

工科研究生用书

JY11/113/30

胶体与界面化学

胡纪华 杨兆禧 郑 忠 编著



华南理工大学出版社

· 广州 ·



北师大图书 B1370023

图书在版编目(CIP)数据

胶体与界面化学/胡纪华等编著. —广州:华南理工大学出版社,
1997.3

ISBN 7-5623-1120-X

I. 胶…

II. 胡…

III. ①胶体化学 ②界面化学

IV. O648

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮码 510641)

责任编辑:罗月花

各地新华书店经销

华南理工大学印刷厂印装

开本:850×1168 1/32 印张:14.25 字数:365千

1997年3月第1版第1次印刷

印数:1~1000

定价:23.00元

前 言

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,经试用两次后曾作一次修改。之后于1984年将原稿重新改写,1986年该书稿在应用化学专业本科生以及教委委托我校主办的物理化学助教进修班、研究生班中作为教材使用。经过十年的教学工作实践,得到了进一步充实。为了适应教学要求,这次修改时,删去了一些内容,加强了实验测定及例题份量,定名为《胶体与界面化学》出版。

全书共分七章,第一章从微粒的本质——布朗运动出发,讨论与此密切相关的渗透、扩散和沉降三种不同现象。第二章讨论光与微粒相互作用的理论及应用。不采用传统讨论胶体光学性质的方式,而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。第三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、吸附和润湿等五种重要界面现象,而不采用传统的固-气、固-液、固-固和液-气界面的形式进行讨论。这样处理更能精炼内容,突出共性。第四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。第五章详细地介绍了胶体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。第六章介绍各种流型,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。第七章除系统地介绍乳状液和泡沫的各种稳定机理外,还引入微乳状液。

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资料。

(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,它已涉及到物理学、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) 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。不少人认为胶体体系应包括分散体系(粗分散及胶体分散体系)、高分子溶液及缔合胶体(即胶束)。作者认为后两者不应归入胶体范围。因为分散体系属于热力学不稳定体系,一旦发生相分离,则不能自发回复到原来状态,它是热力学不可逆体系。后两者不存在界面,

也没有界面能,是热力学稳定体系,一旦发生溶质与溶剂分离,则它们能自发形成溶液,是热力学可逆体系。由此可见,分散体系与高分子溶液及缔合胶体有着本质的区别。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 R. L. Rowell 教授的鼓励与指导。本书主审吴树森教授提出了许多宝贵意见。定稿后曾在物理化学助教进修班试用,该班学员尤其是张秀玲、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。

本书稿虽经多次修改、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。

编者

1996年1月于广州华南理工大学

目 录

| | |
|------------------------------|----|
| 第一章 渗透、扩散与沉降 | 1 |
| § 1-1 布朗运动 | 1 |
| § 1-2 渗透压与唐南(Donnan)平衡 | 5 |
| 一、渗透压的产生 | 5 |
| 二、渗透压理论 | 6 |
| 三、非理想溶液的渗透压 | 8 |
| 四、唐南平衡 | 11 |
| § 1-3 扩散 | 13 |
| 一、扩散与费克定律 | 13 |
| 二、扩散系数的测定 | 16 |
| 三、爱因斯坦扩散定律 | 21 |
| § 1-4 沉降 | 26 |
| 一、在重力场中的沉降速度 | 26 |
| 二、在超离心力场中的沉降速度 | 29 |
| 三、沉降-扩散平衡 | 31 |
| 归纳与讨论 | 35 |
| 参考资料 | 37 |
| 习题 | 37 |
| 第二章 光散射 | 40 |
| § 2-1 导言 | 40 |
| 一、光与物质的相互作用 | 40 |

| | |
|------------------------------|-----------|
| 二、经典光散射理论分类及角散射花式 | 42 |
| 三、准弹性光散射的产生及其测试技术 | 45 |
| § 2-2 经典光散射理论 | 50 |
| 一、雷利光散射 | 50 |
| 二、溶液光散射——德拜理论 | 54 |
| 三、RGD 光散射理论及其应用 | 59 |
| § 2-3 准弹性光散射(QELS) | 73 |
| § 2-4 光散射光谱在化学、化工中的应用 | 81 |
| 一、在 高分子溶液中的应用 | 81 |
| 二、在流体力学中的应用 | 85 |
| 三、在反应动力学中的应用 | 86 |
| 四、在相变过程中的应用 | 88 |
| 归纳与讨论 | 92 |
| 参考资料 | 93 |
| 习题 | 94 |
| 第三章 界面物理化学 | 98 |
| § 3-1 表面张力及其测定 | 98 |
| 一、表面张力和界面张力 | 98 |
| 二、表面自由能及其他表面热力学量 | 100 |
| 三、影响表面张力的因素 | 102 |
| 四、表面张力与分子间力——表面张力的色散成分 | 107 |
| 五、表面张力与界面张力的定量关系 | 111 |
| 六、溶液的表面张力 | 113 |
| 七、表(界)面张力的测定 | 120 |
| § 3-2 毛细现象 | 127 |
| 一、毛细管上升速率 | 127 |
| 二、毛细力 | 129 |
| 三、毛细管凝结 | 134 |
| § 3-3 表面膜 | 138 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 一、一种液体在另一种不相溶液体上的铺展..... | 138 |
| 二、液体在固体表面上的铺展..... | 142 |
| 三、膜压与单分子膜..... | 144 |
| § 3-4 吸附..... | 151 |
| 一、化学吸附与物理吸附..... | 151 |
| 二、吸附热..... | 154 |
| 三、停留时间..... | 158 |
| 四、吸附速度..... | 160 |
| 五、二维状态方程与等温方程..... | 163 |
| 六、固体在高聚物溶液中的吸附..... | 168 |
| § 3-5 润湿..... | 175 |
| 一、接触角及其滞后..... | 175 |
| 二、润湿热..... | 179 |
| 三、接触角的测定..... | 182 |
| 四、影响接触角的因素..... | 187 |
| 归纳与讨论..... | 191 |
| 参考资料..... | 192 |
| 习题..... | 193 |

第四章 双电层及电动理论..... 199

| | |
|----------------------------------------|-----|
| § 4-1 固体表面带电的原因..... | 199 |
| § 4-2 扩散双电层的经典理论..... | 203 |
| 一、德拜-尤格尔近似式..... | 203 |
| 二、古依-查普曼理论..... | 208 |
| § 4-3 古依-查普曼扩散双电层理论的校正 ——斯特恩理论..... | 213 |
| § 4-4 电泳与 ζ -电位理论..... | 218 |
| 一、电泳的极限方程..... | 219 |
| 二、亨利(Henry)方程式..... | 224 |

| | |
|--------------------|-----|
| 三、表面电导及松弛效应····· | 228 |
| § 4-5 电渗与流动电位····· | 230 |
| 一、电渗····· | 230 |
| 二、流动电位····· | 233 |
| § 4-6 电动参数的测量····· | 238 |
| 一、电渗参数的测量····· | 238 |
| 二、电泳参数的测量····· | 242 |
| 归纳与讨论····· | 248 |
| 参考资料····· | 251 |
| 习题····· | 251 |

第五章 胶体分散体系的稳定与聚沉····· 254

| | |
|--------------------------------|-----|
| § 5-1 经典稳定理论——DLVO 理论····· | 255 |
| 一、胶粒双电层重叠时产生的静电排斥力····· | 255 |
| 二、胶粒间的长程范德华吸引力····· | 263 |
| 三、DLVO 理论及其应用····· | 274 |
| § 5-2 吸附高聚物对胶体的稳定——空间稳定理论····· | 283 |
| 一、空间斥力位能 U_R^s ····· | 284 |
| 二、吸附层对吸力位能的影响····· | 292 |
| 三、影响空间稳定性的因素····· | 295 |
| § 5-3 自由高聚物对胶体的稳定——空缺稳定理论····· | 298 |
| 一、空缺稳定的描述····· | 298 |
| 二、空缺稳定的理论研究····· | 301 |
| 三、影响空缺稳定的因素····· | 306 |
| § 5-4 胶体分散体系的聚沉····· | 309 |
| 一、电解质聚沉····· | 310 |
| 二、高聚物聚沉····· | 314 |
| 三、快速聚沉动力学····· | 321 |
| 四、慢速聚沉动力学····· | 324 |
| 归纳与讨论····· | 330 |

| | |
|----------------------------|------------|
| 参考资料 | 334 |
| 习题 | 334 |
| 第六章 流变学基础 | 339 |
| § 6-1 流型 | 339 |
| 一、流型简介 | 340 |
| 二、牛顿流型 | 343 |
| 三、塑性流型 | 344 |
| 四、准塑流型 | 345 |
| 五、膨胀流型 | 346 |
| 六、触变 | 348 |
| § 6-2 粘度及其测定 | 352 |
| 一、粘度 | 352 |
| 二、毛细管粘度计 | 355 |
| 三、同轴转筒粘度计 | 360 |
| 四、锥-面粘度计 | 365 |
| § 6-3 胶体、悬浮液的粘度 | 366 |
| 一、爱因斯坦粘度定律 | 367 |
| 二、粒子形状对粘度的影响 | 368 |
| 三、粒子大小及其多分散性对粘度的影响 | 370 |
| 四、粒子的溶剂化和不对称性的影响 | 373 |
| 五、粒子所带电荷的影响——电粘效应 | 377 |
| 六、溶剂及温度效应 | 379 |
| § 6-4 高聚物溶液的粘度及其摩尔质量 | 381 |
| 归纳与讨论 | 384 |
| 参考资料 | 386 |
| 习题 | 386 |
| 第七章 乳状液和泡沫 | 392 |
| § 7-1 乳状液的稳定 | 392 |

| | |
|-------------------------|-----|
| 一、定向楔理论 | 393 |
| 二、界面张力理论 | 394 |
| 三、界面膜的稳定作用 | 395 |
| 四、乳状液稳定的电效应 | 396 |
| 五、固体微粒对乳状液的稳定效应 | 401 |
| 六、液晶与乳状液的稳定性 | 404 |
| § 7-2 乳化剂与 HLB 值 | 405 |
| § 7-3 乳状液的转换 | 409 |
| 一、乳状液的转换机理 | 410 |
| 二、相体积比率与乳状液转换的关系 | 410 |
| 三、对抗性乳化剂与乳状液转换的关系 | 412 |
| 四、乳状液转换的温度效应 | 413 |
| § 7-4 乳状液的去乳化作用 | 415 |
| § 7-5 微乳状液 | 422 |
| § 7-6 泡沫的形成及其结构 | 428 |
| 一、泡沫的形成 | 428 |
| 二、泡沫的结构 | 430 |
| § 7-7 泡沫的渗出作用 | 432 |
| § 7-8 泡沫的稳定及其影响因素 | 434 |
| § 7-9 消泡 | 439 |
| 归纳与讨论 | 440 |
| 参考资料 | 441 |
| 习题 | 442 |

第一章 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。

§ 1-1 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要小得多。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 年爱因斯坦(Einstein)及斯莫鲁霍夫斯基(Smoluchowski)由分子运动观点分别提出了布朗运动的理论。下面介绍爱因斯坦的推导方法。

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 1 单位面积，将两个浓度分别为 c_1 和 c_2 的两个区域分隔开来，如图 1-1 所示。

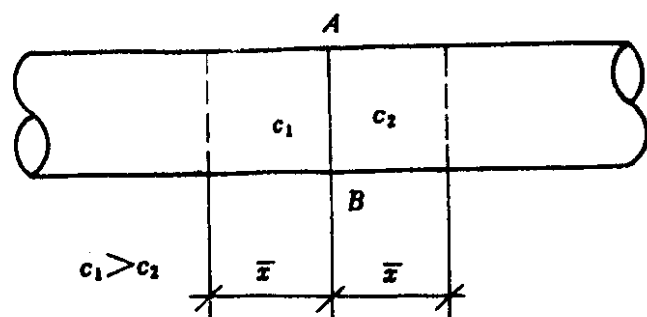


图 1-1 溶胶扩散示意图

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 时间中只有一半通过 AB 平面，另一半则向反方向移动。这是因为粒子不规则布朗运动的结果。即在 t 时间内有 $\frac{1}{2}c_1\bar{x}$ 的粒子自左方区域移入右方区域；与此同时，应有 $\frac{1}{2}c_2\bar{x}$ 的粒子自右方区域移入左方区域，所以，右方区域净得移入量 m 为

$$m = \frac{1}{2} \bar{x} (c_1 - c_2) \quad (1-1)$$

因为 $c_1 > c_2$, 粒子从高浓度区移入低浓度区, 这就是扩散。

如果 \bar{x} 很小, 则可用微分表示, (1-1) 式可写成

$$m = \frac{1}{2} \bar{x} (c_1 - c_2) = \frac{1}{2} \frac{(c_1 - c_2)}{\bar{x}} \bar{x}^2 = - \frac{1}{2} \frac{dc}{dx} \bar{x}^2 \quad (1-2)$$

式中负号表示浓度沿 x 轴方向减少, 即 $dc = c_2 - c_1$ 。

按费克第一扩散定律

$$m = - D \frac{dc}{dx} t \quad (1-3)$$

将(1-3)式代入(1-2)式得

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} \quad (1-4)$$

式中, D 为扩散系数。按爱因斯坦扩散定律可找到球形粒子的扩散系数为

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (1-5)$$

式中 N_A —— 阿伏伽德罗常数;

R —— 摩尔气体常数;

η —— 介质粘度;

T —— 绝对温度;

r —— 粒子半径。

故半径为 r 的粒子在 t 时间内沿一定方向的平均位移 \bar{x} 为

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A 3\pi\eta r}} \cdot \sqrt{t} \quad (1-6)$$

这就是爱因斯坦布朗位移公式。这一公式的正确性, 后由佩林 (Perrin) 所证实。他利用藤黄粒子的布朗运动多次测定 N_A 值, 其中一组实验数据如下:

观察的粒子数 = 50 个

$r = 0.212 \mu\text{m}$

$$T = 287\text{K}$$

$$\eta = 0.0012\text{Pa} \cdot \text{s}$$

$$t = 120\text{s}$$

观察的位移次数 = 50 次

测得平均位移 $\bar{x} = 13.96\mu\text{m}$

将这些数据代入(1-6)式,计算得 $N_A = 6.12 \times 10^{23}$, 这一计算值与公认值 6.023×10^{23} 极为接近。

从布朗位移公式可以看到:

(1) 在一定时间 t 下, 粒子越大, 介质的粘度越大, 会导致粒子位移减少; 又若温度升高, 则导致粒子位移增大。这就是分子热运动的证明。

(2) 当体系的温度 T 、介质的粘度 η 及粒子的半径 r 都固定时, 则方程式(1-6)就可以写成

$$\bar{x} = K \sqrt{t}$$

式中, K 为常数。方程式描述了粒子平均位移 \bar{x} 与相应位移时间 t 的关系, 常称为“时间定律”, 这一关系已为实验所证实。

(3) 通过位移公式, 实验测定某些数据, 可以确定粒子半径 r 值, 或阿伏伽德罗常数 N_A 。

(4) 位移公式得到了验证, 有力地证明了分子运动论完全可以应用于粗分散体系和胶体分散体系, 证明了分子的客观存在。

除了平移的布朗运动以外, 还有转动的布朗运动, 它是悬浮粒子绕着自己的轴作不规则的转动。1908 年兰格维(Langevin)根据粒子运动公式导出了转动布朗运动公式

$$\bar{\alpha}^2 = 2Dt$$

所以

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{8\pi\eta r}$$

$$\bar{\alpha}^2 = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{4\pi\eta r} \cdot t \quad (1-7)$$

式中, $\bar{\alpha}$ 是粒子平均转动的角度。

例 试计算 25°C 下分散在水中的半径为 10^{-7}m 的球形粒子在 1 分钟内沿指定轴方向布朗运动的平均位移距离。已知在该温度下水的粘度为 $8.9 \times 10^{-4}\text{Pa} \cdot \text{s}$

解 因为是球形粒子,故选用方程式(1-6)进行计算,取 $R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298\text{K}$, $N_A = 6.023 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$, $\eta = 8.9 \times 10^{-4}\text{Pa} \cdot \text{s}$, $r = 1 \times 10^{-7}\text{m}$ 以及 $t = 60\text{s}$, 将上述数据代入(1-6)式可得

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \sqrt{\frac{8.314 \times 298 \times 60}{6.023 \times 10^{23} \times 3\pi \times 8.9 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-7}}} \\ &= 1.7 \times 10^{-5}(\text{m})\end{aligned}$$

该粒子布朗运动平均距离为 $1.7 \times 10^{-5}\text{m}$ 。

§ 1-2 渗透压与唐南(Donnan)平衡

一、渗透压的产生

当不挥发的溶质加入溶剂中组成稀溶液时,由于溶质的加入会使溶液中溶剂的蒸气压较纯溶剂时低,这种现象称为蒸气压降低。由于蒸气压的降低,往往导致溶液的沸点升高,冰点下降和产生渗透压。稀溶液的这四种性质是互相关连的,只要知道其中一个热力学方程就可以推导出其他三个方程。也就是说,只要知道其中一个物理量,就可以推知其他三个物理量。同时,这四种性质都由稀溶液中所含溶质的分子数来确定,而与溶质的本性无关,故称为依数性。

在这里只讨论渗透压,因为它是与分子的热运动密切相关的,是胶体动力学性质的一种表现形式。如果用一张只允许溶剂分子通过而不允许溶质分子通过的半透膜,将溶液与纯溶剂分隔开,如