

# 物理化学与 胶体化学

尚仰震 编著

四川科学技术出版社

# 物理化学与胶体化学

---

尚 仰 震 编 著

四川科学技术出版社

一九八六年·成都

责任编辑：赵 健  
杨先庚  
封面设计：韩健勇  
版面设计：李明德

物理化学与胶体化学  
尚仰震 编著

出版：	四川科学技术出版社
印刷：	渡口市新华印刷厂
发行：	四川省新华书店发行
开本：	787×1092毫米 1/16
印张：	26.75
字数：	605千字
印数：	1—3,120
版次：	1986年1月第一版
印次：	1986年1月第一次印刷
书号：	13298·44
定价：	6.50元

# 前 言

JY1/12704

奉献给读者的这本书，是作者针对教学与生产实际的需要，将自己逐年积累下来的有关资料与边缘科学的某些内容熔为一体，加工整理而成的。

本书共分十九章，第一章为概论，第二章至第八章为物理化学，第九章至第十九章为胶体化学。按篇幅计，物理化学部分约20万字，胶体化学部分约30万字。显然，本书侧重于胶体化学。可以认为，物理化学是为胶体化学而写的。

物理化学部分的内容，除本书纳入者外，尚有物质聚集状态、化学动力学、物质结构等。限于篇幅，本书从略了。

我们将热力学分为三个部分，即热力学基础、热化学与化学位。其中，热力学基础最重要，也最难学。说它最重要，是因为它贯穿全书，无处不用；说它最难学，是因为它距离生活实际较远，往往给初学者以玄虚神秘之感。唯其如此，在这部分内容上，我们就不免多花一点笔墨。

诚然，电化学也是物理化学的重要组成部分。只是由于历史上遗留下来了一个习惯规则问题，造成严重混乱，妨碍了人们对于电化学的学习和掌握。在国际理论与应用化学联合会于一九五三年举行的第十七次会议上，物理化学符号与命名委员会及电化学委员会为解决这个问题，曾做过某些统一的规定，而习惯规则仍被继续采用（见1960年J.Am.Chem., Soc82, 5517）。其实，习惯规则是完全可以消除的。在本书中，作者按照自己的认识，对这一问题做了较为详尽的讨论。

应当指出，热力学上的难点和电化学上的混乱现象，既是物理化学上的问题，也是胶体化学上的问题。这不足为怪，因为胶体化学是以物理化学为基础的。

近年来，胶体化学发展很快，论文、专著也很多。这些论文、专著，有的偏重于理论，有的偏重于应用；有的偏重于无机胶体，有的偏重于有机胶体。但总的说

来，国内比较系统的、具有一定篇幅的胶体化学书籍还比较少见。作者之所以编写本书，正是由于这个缘故。

本书力图做到条理化、系统化，简明扼要，深入浅出。有的地方还做了一些形象化的比喻，或者严密的逻辑推理。其目的，无非在于引起读者深入钻研物理化学与胶体化学的兴趣。至于所取素材，都是前人、他人的成果。只不过，在某些观点的阐述上，抒发了本人的一孔之见罢了。

本书编写过程中，承蒙曲尔复、汪佩铉、龚报森、安宝珠、任景华、赖建辉等同志提出许多宝贵的意见和建议。书稿交稿前，又承蒙白锦麟同志校阅一遍。书中插图大多是徐有恕同志绘制的，照片大多是唐灞桥同志摄制的。在此，作者向他们谨表谢忱。

本书可供从事化学工作的研究人员、工程技术人员参考，亦可作为大专院校有关专业教材或青年自修读物。

由于作者水平所限，书中错谬疏漏之处在所难免，敬希读者与同行诸公不吝赐教为感。

尚仰震

一九八四年八月于西北农学院

# 目 录

## 第一章 概论

§ 1—1 物理化学的初期发展	2
§ 1—2 胶体化学的初期发展	3
§ 1—3 胶体的分散性及其类型	4
§ 1—4 溶胶的稳定性及其类型	5

## 第二章 热力学基础

§ 2—1 热力学第一定律	3
§ 2—1—1 几个基本概念的说明	3
§ 2—1—2 热力学第一定律	9
§ 2—1—3 热函	11
§ 2—1—4 热容	12
§ 2—2 热力学第二定律	15
§ 2—2—1 最大功与可逆过程	15
§ 2—2—2 理想气体膨胀最大功	17
§ 2—2—3 卡诺循环	18
§ 2—2—4 热力学第二定律	20
§ 2—2—5 熵	21
§ 2—3 第一定律与第二定律相结合	23
§ 2—3—1 平衡与自动过程的准则	23
§ 2—3—2 第一定律与第二定律相结合	24
§ 2—3—3 克莱普朗方程式	27
§ 2—3—4 熵的统计概念	29

## 第三章 溶液

§ 3—1 一般溶液	33
§ 3—1—1 溶解过程	33
§ 3—1—2 固体在液体中的溶解度	35
§ 3—1—3 气体在液体中的溶解度	37
§ 3—1—4 全溶液体	37
§ 3—1—5 部分溶解的液体	40
§ 3—1—6 互不相溶的液体	41

§ 3—1—7分配定律	42
§ 3—2 非挥发性溶质的稀溶液	43
§ 3—2—1理想溶液	43
§ 3—2—2蒸气压力下降	45
§ 3—2—3沸点上升	46
§ 3—2—4冰点下降	47
§ 3—2—5渗透压力	48
§ 3—2—6等渗系数	50

#### 第四章 平衡

§ 4—1 化学平衡	52
§ 4—1—1可逆反应	52
§ 4—1—2平衡常数	53
§ 4—1—3化学反应等压位	56
§ 4—1—4平衡常数与温度的关系	59
§ 4—1—5平衡常数与压力的关系	61
§ 4—2 相平衡	62
§ 4—2—1相律	62
§ 4—2—2单组分体系的相图	63
§ 4—2—3二组分体系的相图	65
§ 4—2—4三组分体系的相图	69
§ 4—3 动力学平衡	71
§ 4—3—1动力学平衡的概述	71
§ 4—3—2酶的催化作用	72
§ 4—3—3活化能的概念	73

#### 第五章 电解质溶液的电导

§ 5—1 电解与法拉第定律	77
§ 5—1—1一般电解现象	77
§ 5—1—2法拉第电解定律	78
§ 5—2 离子的迁移	79
§ 5—2—1迁移数	79
§ 5—2—2迁移数的测定与离子择水	81
§ 5—3 电解质溶液的电导	83
§ 5—3—1电解质溶液电导的测定	83
§ 5—3—2电解质溶液当量电导	85
§ 5—3—3科拉希定律	86
§ 5—4 电导的应用	88
§ 5—4—1电离度与电离常数的测定	88
§ 5—4—2溶度积与水的离子积的测定	89
§ 5—4—3水解度与水解常数的测定	90
§ 5—4—4离子结水量的测定	92

§ 5—4—5电导滴定	93
-------------	----

## 第六章 电池电动势

§ 6—1 电池	95
§ 6—1—1伽伐尼电池的构造原理	95
§ 6—1—2电池电动势的测定	97
§ 6—2 电极电位与电池电动势	98
§ 6—2—1标准电极与参考电极	98
§ 6—2—2电极电位公式	100
§ 6—2—3习惯规则的消除	102
§ 6—2—4电化学反应的可能性及限度	104
§ 6—2—5浓差电池	105
§ 6—2—6扩散电位	109
§ 6—3 电池电动势测定法的应用	111
§ 6—3—1离子价的测定	111
§ 6—3—2迁移数的测定	112
§ 6—3—3溶度积的测定	113
§ 6—3—4水解度与水解常数的测定	114
§ 6—3—5一元酸电离常数的测定	114
§ 6—3—6二元酸电离常数的测定	115
§ 6—3—7pH的测定	117
§ 6—3—8薄膜电极	120
§ 6—3—9电位滴定	120
§ 6—4 电极极化现象	121
§ 6—4—1电解电压	121
§ 6—4—2超电位	124
§ 6—4—3极谱分析	127
§ 6—4—4电流滴定	129

## 第七章 热化学

§ 7—1热化学定律	132
§ 7—1—1拉瓦西—拉普拉斯定律	132
§ 7—1—2盖斯定律	132
§ 7—1—3基尔霍夫定律	133
§ 7—2 各种反应热	134
§ 7—2—1燃烧热	134
§ 7—2—2生成热	135
§ 7—2—3溶解热与稀释热	137
§ 7—2—4中和热与酸碱电离热	139
§ 7—2—5溶液中离子的生成热	140
§ 7—2—6 成键热	141
§ 7—3 反应热的测定	143

§ 7—3—1 热量计法 ······	143
§ 7—3—2 电池电动势法 ······	143
§ 7—4 化学反应标准等压位 ······	145
§ 7—4—1 标准等压位的计算 ······	145
§ 7—4—2 标准等压位与温度的关系 ······	146

## 第八章 化学位

§ 8—1 化学位的概念 ······	148
§ 8—1—1 偏克分子数量 ······	148
§ 8—1—2 化学位 ······	153
§ 8—2 热力学换算公式 ······	157
§ 8—2—1 热力学换算公式 ······	157
§ 8—2—2 热力学换算公式的记忆方法 ······	162
§ 8—3 理想体系的化学位 ······	165
§ 8—3—1 理想气体的化学位 ······	165
§ 8—3—2 理想溶液的化学位 ······	167
§ 8—3—3 稀溶液的化学位 ······	168
§ 8—4 逸度与活度 ······	170
§ 8—4—1 逸度与逸度系数 ······	170
§ 8—4—2 逸度的测定 ······	171
§ 8—4—3 活度与活度系数 ······	175
§ 8—4—4 活度的测定 ······	176
§ 8—5 化学位的应用 ······	178
§ 8—5—1 渗透压力 ······	178
§ 8—5—2 土壤水分势 ······	180

## 第九章 表面现象之一

§ 9—1 表面曲率与蒸气压力的关系 ······	182
§ 9—1—1 弯曲表面下的压力 ······	182
§ 9—1—2 微细液滴的蒸气压力公式 ······	183
§ 9—2 润湿 ······	186
§ 9—2—1 表面张力的热力学概念 ······	186
§ 9—2—2 表面张力与润湿的关系 ······	187
§ 9—2—3 表面张力与浸入润湿热的关系 ······	189
§ 9—2—4 土壤润湿热 ······	190
§ 9—3 吸附 ······	191
§ 9—3—1 吸附与吸收 ······	191
§ 9—3—2 吉布斯吸附公式 ······	192
§ 9—3—3 吉布斯单分子吸附 ······	195
§ 9—3—4 弗兰德利希吸附公式 ······	197
§ 9—3—5 朗格茂吸附公式 ······	199
§ 9—4 色层吸附 ······	201

§ 9—4—1 色层吸附分析 ······	201
§ 9—4—2 色层吸附分析理论 ······	202

## 第十章 表面现象之二

§ 10—1 分子吸附 ······	209
§ 10—1—1 单分子膜 ······	209
§ 10—1—2 薄膜天平 ······	212
§ 10—1—3 $\pi-\alpha$ 曲线及其意义 ······	215
§ 10—1—4 成膜分子的真实情况 ······	218
§ 10—1—5 蛋白质的单分子膜 ······	220
§ 10—1—6 波拉尼吸附理论 ······	223
§ 10—1—7 BET 吸附公式 ······	226
§ 10—1—8 分子吸附综述 ······	233
§ 10—2 溶液中离子的吸附 ······	237
§ 10—2—1 电位离子的吸附 ······	237
§ 10—2—2 离子的交换吸附 ······	239
§ 10—2—3 水解吸附 ······	241
§ 10—3 吸附应用 ······	243
§ 10—3—1 离子交换树脂 ······	243
§ 10—3—2 细胞膜的单分子膜结构 ······	244

## 第十一章 胶体的电学性质

§ 11—1 动电现象 ······	249
§ 11—1—1 动电现象 ······	249
§ 11—1—2 电泳及电渗 ······	250
§ 11—2 电泳速度的测定方法 ······	252
§ 11—2—1 超显微镜观察法 ······	252
§ 11—2—2 化学分析法 ······	254
§ 11—2—3 界面移动法 ······	254
§ 11—3 动电现象的实验基础 ······	257
§ 11—3—1 表面双电层电位的研究方法 ······	257
§ 11—3—2 电解质对于电位的影响 ······	260
§ 11—4 双电层 ······	262
§ 11—4—1 双电层理论 ······	262
§ 11—4—2 电解质对于 S 电位影响的说明 ······	265
§ 11—4—3 双电层的形成 ······	268
§ 11—4—4 氧化锡溶胶的结构 ······	270

## 第十二章 胶体的动力学性质

§ 12—1 扩散现象 ······	273
§ 12—1—1 布朗运动 ······	273
§ 12—1—2 扩散理论的公式 ······	275

§ 12—1—3 布朗运动的规律性	278
§ 12—2 力场中的平衡	281
§ 12—2—1 高度分布定律	281
§ 12—2—2 沉降分析	284
§ 12—2—3 超离心力场中的平衡	287
§ 12—3 膜平衡	289
§ 12—3—1 胶体溶液的渗透压力	289
§ 12—3—2 杜南平衡	291
§ 12—3—3 膜平衡的热力学性质	294

### 第十三章 超离心法测定分子量

§ 13—1 沉降速度法测定分子量	293
§ 13—1—1 分比容的概念	298
§ 13—1—2 沉降常数的概念	300
§ 13—1—3 阻力系数的概念	302
§ 13—1—4 胶体粒子的扩散系数	304
§ 13—2 沉降平衡法测定分子量	307
§ 13—2—1 沉降平衡法测定分子量	307
§ 13—2—2 多级分散体	309
§ 13—2—3 分子量平均值	311

### 第十四章 胶体的光学性质

§ 14—1 散光现象	315
§ 14—1—1 丁铎尔效应	315
§ 14—1—2 丁铎尔效应的规律性	317
§ 14—1—3 比浊分析	318
§ 14—1—4 胶体溶液的颜色	320
§ 14—2 超显微镜	321
§ 14—2—1 超显微镜的构造原理	321
§ 14—2—2 超显微镜的应用	322
§ 14—3 电子显微镜	324
§ 14—3—1 电子显微镜的构造原理	324
§ 14—3—2 电子显微镜的应用	325

### 第十五章 胶体溶液的制备与提纯

§ 15—1 分散法制备胶体溶液	328
§ 15—1—1 机械法	328
§ 15—1—2 电分散法	329
§ 15—1—3 超声波法	330
§ 15—1—4 胶溶作用法	331
§ 15—2 凝聚法制备胶体溶液	331

§ 15—2—1 聚聚法原理	331
§ 15—2—2 物理凝聚法	333
§ 15—2—3 化学凝聚法	334
§ 15—3 胶体溶液的提纯	336
§ 15—3—1 几种重要的提纯法	336
§ 15—3—2 半透膜的性质	337

## 第十六章 疏液溶胶

§ 16—1 电解质对于疏液溶胶的凝结作用	339
§ 16—1—1 有关凝结的几个基本概念	339
§ 16—1—2 一种电解质对于疏液溶胶的凝结作用	341
§ 16—1—3 不规则过程	343
§ 16—1—4 两种电解质对于疏液溶胶的凝结作用	344
§ 16—1—5 影响凝结的其他因素	346
§ 16—2 疏液溶胶的凝结与保护	347
§ 16—2—1 疏液溶胶的相互凝结	347
§ 16—2—2 疏液溶胶与亲液溶胶的相互凝结	349
§ 16—2—3 亲液溶胶对于疏液溶胶的保护作用	350
§ 16—3 疏液溶胶凝结动力学	352
§ 16—3—1 斯漠鲁霍夫斯基凝结理论	352
§ 16—3—2 关于凝结的几个新的概念	354

## 第十七章 亲液溶胶

§ 17—1 亲液溶胶的稳定性	357
§ 17—1—1 亲液溶胶中的溶质大分子	357
§ 17—1—2 亲液溶胶的溶剂化	360
§ 17—1—3 亲液溶胶的粘度	362
§ 17—1—4 亲液溶胶的带电性	365
§ 17—2 亲液溶胶的凝结	367
§ 17—2—1 电解质对于亲液溶胶的凝结作用	367
§ 17—2—2 非溶剂性液体对于亲液溶胶的凝结作用	369
§ 17—2—3 亲液溶胶的相互凝结	369
§ 17—2—4 丹宁对于亲液溶胶的去水作用	370
§ 17—2—5 乳粒积并	372
§ 17—2—6 蛋白质的变性作用	373
§ 17—3 亲液溶胶的阻力系数比	375
§ 17—3—1 阻力系数比的概念	375
§ 17—3—2 粒子结水对于阻力系数比的影响	377
§ 17—3—3 粒子形状对于阻力系数比的影响	379

## 第十八章 凝胶

§ 18—1 凝胶的形成、结构与类型	381
--------------------	-----

§ 18—1—1 凝胶的形成	381
§ 18—1—2 冻胶的结构	382
§ 18—1—3 冻胶的类型	383
§ 18—2 凝胶的肿胀	385
§ 18—2—1 肿胀的概念	385
§ 18—2—2 肿胀的研究方法	386
§ 18—2—3 电解质对肿胀的影响	390
§ 18—3 凝胶的其他特性	391
§ 18—3—1 二氧化硅凝胶的脱水过程	391
§ 18—3—2 离浆与触变	393
§ 18—3—3 冻胶中的扩散与反应	395

## 第十九章 乳浊液、泡沫及气溶胶

§ 19—1 乳浊液	398
§ 19—1—1 乳浊液的类型及鉴定	398
§ 19—1—2 乳浊液的形成学说	398
§ 19—1—3 乳浊液的制备	400
§ 19—1—4 乳浊液的类型转换及破坏	401
§ 19—1—5 乳浊液的颜色	402
§ 19—2 泡沫	404
§ 19—2—1 泡沫的形成	404
§ 19—2—2 泡沫的破坏	405
§ 19—3 气溶胶	406
§ 19—3—1 气溶胶的形成	406
§ 19—3—2 气液胶的性质	407
附录	409
索引	•••••
参考文献	410

## 概 论

存在于自然界的物质，都具有一定的性质，也都具有一定的变化形式。在变化中，有的物质发生了根本的质变，有的没有发生质变，有的则引起了生命活动。为了分别研究其各自范围内的变化形式，并探讨它们所遵循的规律性，化学、物理学、生物学等自然科学中的学科便应运而生了。

绝大多数的物质，由于压力或温度的改变，抑或因为光线、电流等的作用而引起化学变化。也就是说，化学变化的发生往往是由相应的物理变化而引起的。而且，在化学变化过程中，还往往有一定的物理变化表现出来。这就使得我们有可能利用物理学上的原理与方法，来解释化学上的现象或解决化学上的有关问题，并找出化学变化与物理变化相互之间的客观规律。此即所谓物理化学。

其实，在科学发展的前期阶段，化学与物理学本无界限可分。后来之所以分开，完全是为了研究方便。但是，化学与物理学毕竟存在着有机的联系，如果硬性“分家”，许多关键性问题都将不能解决。

随着时代的推移，物理化学已经发展成为一门复杂的科学，衍生出许多分支学科。无论在研究的客观对象方面，还是在研究的内容方法方面，这些学科都具有自己的特点。但是总起来讲，它们都研究化学变化，都研究分子运动，也都研究化学变化与分子运动之间的相互联系与相互转化。不能错误地认为物理化学仅仅是研究化学变化的。

胶体化学是在物理化学的基础上发展起来的一门新学科，物理化学是先修课，胶体化学是后修课。舍去物理化学而学胶体化学，那是很困难的事。但是，物理化学与胶体化学又是平起平坐的姊妹学科，也是分门离户的两门独立的学科。胶体化学之所以成为一门独立的学科，一方面是因为胶体现象很复杂，有它自己独特的规律性，更重要的则是因为它与其它学科、生产实际以及生活现象都有着紧密的联系，有着极其广泛的实用价值。

近二十多年来，胶体化学一方面向着表面化学的方向发展，一方面向着有关催化的方向前进；一方面向着天然有机大分子主攻，一方面向着生命活动进军。工程是浩大的，与生物化学以及分子生物学之间的关系也是非常密切的。

## § 1-1 物理化学的初期发展

物理化学的创始人，是俄国科学家罗蒙诺索夫(Ломоносов)。1751年，罗蒙诺索夫第一次讲授物理化学这门课，开出物理化学实验。1752年，罗蒙诺索夫又第一次写出《物理化学精义》一书。这本书中对物理化学所作的说明，至今仍然正确。

早在1741年，罗蒙诺索夫就提出了化学原子存在的概念，比道尔顿(Dalton)提出的原子学说要早半个世纪。1747年，罗蒙诺索夫又提出了热的质点转动学说，这种学说与近代热的质点动能学说甚为相似。罗蒙诺索夫还指出，当质点的转动完全停止时，就到了最冷的程度，而这个温度是不能达到的。这个低温极限就是后来得到明确的绝对零度。罗蒙诺索夫还确切地指出，热不能自动地由低温物体传至高温物体，这又是一个非常重要的热力学概念。

罗蒙诺索夫最重要的贡献是发现了物质与运动守恒定律。他说，物体失去了多少物质，便有多少物质转移到其他物体上。若物体本身用自己的力推动了另一物体，则物体本身失去的力就等于传给另一物体的力，而另一物体便获得了运动。

1860年，别凯托夫(Бекетов)开始在哈尔科夫大学讲授“物理现象与化学现象间的相互关系”课程。1887年，刘巴文(Любавин)写出了第一部物理化学课本，书名《物理化学一般指导》。1877年，奥斯特华(Ostwald)与范特荷甫(van't Hoff)出版了《物理化学杂志》。以上这些工作，都具有划时代的意义。

在此以前，还有不少杰出人物对于物理化学的发展起过极其重要的作用。例如道尔顿的原子学说与倍比定律，普鲁斯特(Proust)的定比定律，阿佛加德罗(Avogadro)关于气体的定律以及贝齐里乌斯(Berzelius)、康尼查罗(Cannizzaro)等人的工作成就，奠定了一般的化学基础。又如门捷列夫(Менделеев)对于元素周期律的发现，为整个科学的发展开辟了新的纪元。门捷列夫还提出了气体状态方程式，进行了矿物肥料的农业化学试验。其它学者如拉乌尔(Raoult)、阿累尼乌斯(Arrhenius)、法拉第(Faraday)、科拉希(Kohlrausch)、万格(Waage)、甘德堡(Guldberg)、诺恩斯特(Nernst)、吉布斯(Gibbs)、路易斯(Lewis)等人，也都曾有过不小的贡献。此外，布特列洛夫(Бутлеров)确定了化学结构的理论基础，库尔纳柯夫(Курнаков)发展了溶液组成与溶液性质间的关系。

十五世纪后半叶文艺复兴产业革命前，是化学这门学科的萌芽阶段。在这个阶段以后，化学成为一门独立的学科。从十八世纪后半叶开始，到十九世纪前二十五年，在科学与生产发展过程中，奠定了化学科学的理论基础。十九世纪最后二十五年，至二十世纪初期，是资本主义生产发展的高峰，化学科学进入现代阶段。物理化学就是在这个时期发展起来的，其中所包括的内容也都形成了新的科学部门。不但如此，它还与其他学科相互渗透并发展成为新的学科，如生物物理化学就是其中的一例。

## § 1-2 胶体化学的初期发展

许多物质如食盐、明矾等，很容易溶解于水中，也很容易由水溶液中结晶出来，这是人所共知的事。但是，也有许多种物质并非如此，例如将一小块牛皮胶放在水中，最初就看不出有溶解现象，它只是慢慢地吸水，增大容积，最后变成柔软的东西。这时候，再将它加热，并搅动，才能够溶解成溶液。如果将这种溶液静置一旁，让它蒸发，虽经很长时间，也不会有晶体析出。相反，在蒸发过程中，溶液逐渐变为粘稠状态，继而失去流动性，最后变成冻状物质。经过干燥，失去水分，冻状物又变成了一块牛皮胶。显然，牛皮胶的溶液与食盐、明矾等物质所形成的溶液不同，它具有特殊的性质。

与牛皮胶相似的物质，还有明胶、蛋白质、淀粉等等。由这些物质溶解而成的特殊溶液，引起了化学家们的注意。早在1751年，罗蒙诺索夫在他的《物理化学笔记》中就指出：“容易流动的液体变为粘稠的液体、或当粘稠的液体变为柔软的固体时，如果没有显著的蒸发现象发生，我们就称这种转变为凝结。鸡蛋煮熟与牛奶变质就是这种凝结的例子。”

1861年，胶体化学创始人格莱姆(Graham)，对于这种特殊性质的溶液作了系统的研究。他将所有的物质分为两类：将那种能从溶液中结晶出来的物质，如食盐、明矾等，称为晶体；而将那种不能从溶液中结晶出来的物质，如牛皮胶与焦糖等，称为胶体。格莱姆用扩散法与透析法对晶体与胶体的溶液作过研究。研究的结果，他发现晶体都能在水中迅速扩散，而胶体却扩散得极慢；晶体都能穿过半透膜，而胶体则不能。若将晶体与胶体一同溶解于水中，就可以用透析法将它们分开。这是格莱姆区别胶体与晶体的根据。格莱姆的透析实验表明了一个概念，那就是，胶体在水中溶解出来的分子大，晶体在水中溶解出来的分子小。

1869年，鲍尔雪夫(Борщев)发表了《关于参与植物和动物组成的某些胶体物质的性质和颗粒结构》的论文。在这篇论文中，他也认为胶体在液体中溶解出来的分子很大，并且根据这一特点对于胶体在液体中扩散很慢的原因作出了解释。他的结论是：分子愈小扩散愈快，分子愈大扩散愈慢。这种扩散很慢的大分子，鲍尔雪夫称之为粒子。鲍尔雪夫在这篇论文中还指出，胶体粒子可以有晶体结构，并且胶体粒子与它所处的媒剂之间有界面存在，所以是一种多相态的不均匀体，其中媒剂是连续相，粒子是不连续相。鲍尔雪夫所说的胶体，是指连媒剂也包括在内的整体。这样，就对胶体作出了崭新的定义。

格莱姆和他的继承者，都曾将不同的物质制成胶体。不仅将无定形状态的物质制成胶体，而且还将具有明显晶体结构的物质如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等也制成胶体。但是，他们都没有作出胶体粒子具有晶体结构的结论。恰恰相反，格莱姆始终认为他所说的胶体是物质的一个特殊种类，是一种新的物质。他要让后来的人到处去寻找这类新的物质。这种错误见解一直延续了四十年之久。

格莱姆的见解得到纠正，鲍尔雪夫的论点得到公认，是通过韦曼(Вейман)的工作而实现的。这位科学家研究了二百多种物质，他证明，随着条件的不同，任何物质都既

可以制成晶体，也可以制成胶体。因此，胶体与晶体不是不同种类的物质，而是同一物质的两种不同状态。1904年，韦曼根据他自己的研究，作出了这样的结论：“物质有四态，除气、液、固三态而外，还有胶态。”这又是一个崭新的概念。例如氯化钠在水中表现了晶体的性质，而在无水酒精中却成了胶体，甚至变成了冻状的东西。又如肥皂在水中形成胶体溶液，在酒精中却显示出晶体的性质。列宁说得好：“自然界一切界限都是有条件的，相对的，可以移动的。它们只反映着人类智慧对于物质认识的接近”。

一般公认奥斯特华创办《胶体化学和工业杂志》的这一年，即1907年，胶体化学正式成为一门独立的学科。此后，佛兰德利希（Freundlich）所著的《毛管化学》出版，齐格蒙第（Zsigmondy）所著的《胶体化学》出版，胶体化学得到了迅速的发展。

我国古代劳动人民，利用胶体化学原理，创作的生活资料极其丰富。如制造陶器瓷器，以及用胶泥作“活字”，便是深深地了解了粘土胶体性质各方面的变化，才取得的成绩。又象食用饧饴（淀粉与糊精在麦芽糖与葡萄糖溶液中所形成的稳定的胶体体系）、醴酪（熟淀粉与糖的胶冻）、豆腐、粉皮、盐蛋、皮蛋、药用胶丸、蜜丸，膏药，以及传播文化必须的纸与墨（以明胶作保护剂，使碳粒均匀稳定地散开），都包含着很复杂的胶体理论。此外，制革、鞣皮、染色、油漆、印泥；以至各种生物性的表面活性物质如胰汁、胆汁等等，也都或多或少地涉及到胶体化学的原理。

### § 1-3 胶体的分散性及其类型

溶液是一种分散系。在溶液中，溶质是分散在溶剂之中的。胶体也是一种分散系，只不过分散物的粒子是一种大粒子，如此而已。

在胶体溶液中，分散物粒子的大小是一个非常重要的问题，因为粒子大小的不同能使分散系表现出不同的特点。根据粒子的大小将分散系分为三类：第一类是粗粒分散系。这一类分散系粒子的直径大于 $100\text{nm}$ （即大于 $10^{-7}\text{cm}$ ），肉眼隐约可见，往往透不过滤纸；第二类是胶体分散系。这一类分散系粒子的直径为 $100\sim 1\text{nm}$ ，即使在普通显微镜下也是看不见的。胶体分散系粒子比粗粒分散系粒子小得多，能透过滤纸，但是透不过半透膜；第三类是分子分散系。分子分散系是指小分子分散系而言的。这一类分散系粒子的直径为 $1\sim 0.1\text{nm}$ ，比胶体粒子小，可以透过半透膜。

从另一个角度来讲，胶体粒子比分散媒剂的分子要大得多，大到与分散媒剂之间形成物理界面的程度，在粗粒分散系的情况下尤其是这样。与此相反，在分子分散系中，则无论如何，分散物的分子与分散媒剂之间却不能形成任何界面。也就是说，粗粒分散系与胶体分散系是多相态的不均匀体，而分子分散系则是单相态的均匀体。分散系的这些特点可以简示如下：

#### 分 散 系

粗粒分散系	胶体分散系	分子分散系
$100\text{nm}$ 以上	$100\sim 1\text{nm}$	$1\sim 0.1\text{nm}$
透不过滤纸	透过滤纸	透过滤纸