

# 物理化学

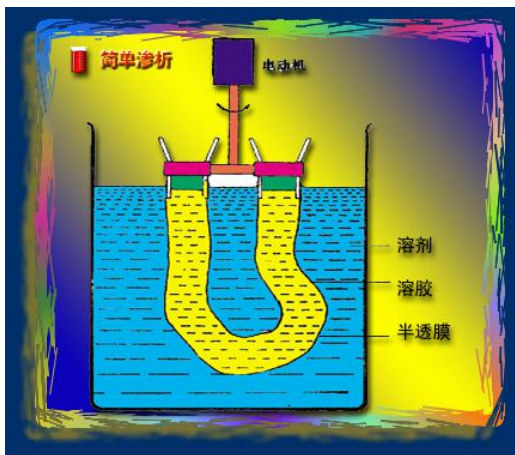
## 第十四章

### 胶体分散系统 和大分子溶液

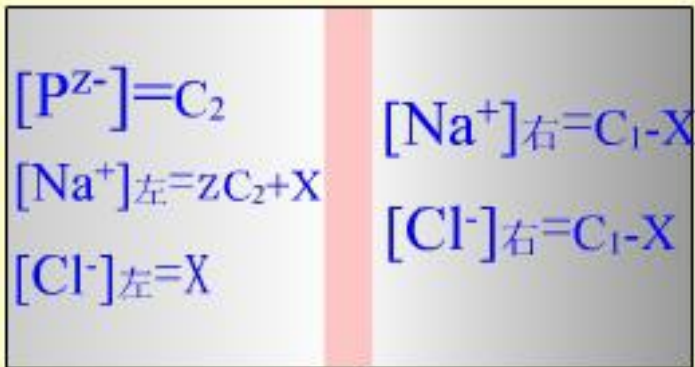
# 第十四章 溶液

# 胶体分散体系和大分子

## 胶体分散体系



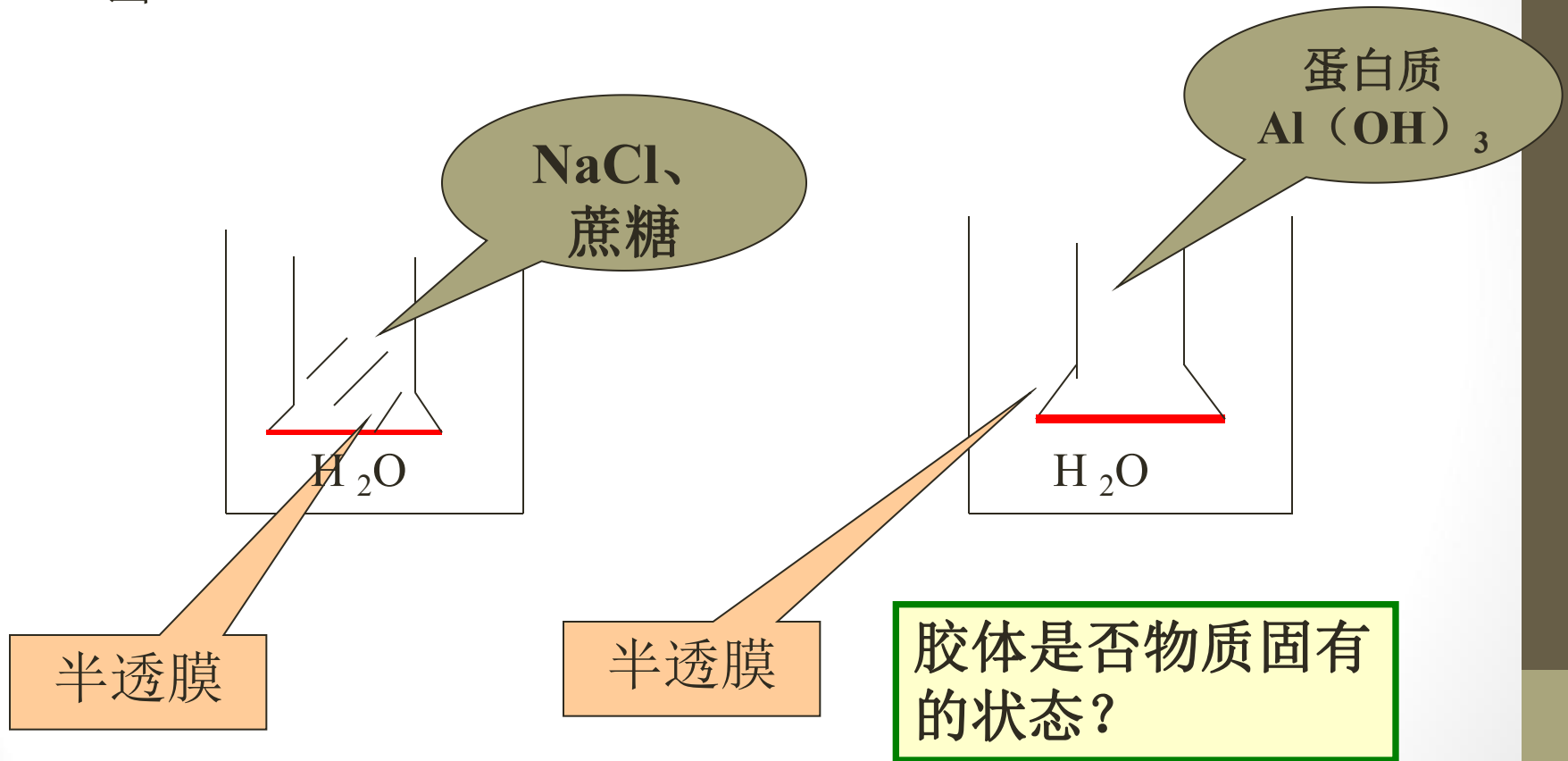
# 和



## 大分子溶液

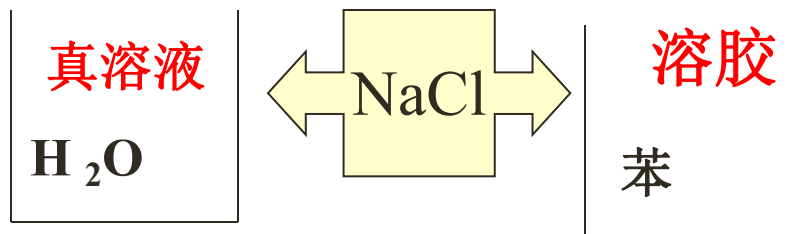
# 什么是胶体？

- “胶体”的概念最早有英国科学家Thomas Graham（1861）年提出。



# 什么是胶体？

1905年VeЙAPH用200多种物质进行实验，实验证明：**任何典型的晶体物质都可以用降低其溶解度或选用适当的分散介质而制成溶胶**



胶体不是物质固有的状态，是物质以一定分散度而存在的一种状态。

# 第十四章 胶体分散系统

14.1 胶体分散系统概述

14.2 溶胶的动力和光学性质

14.3 溶胶的电学性质

14.4 溶胶的稳定性和聚沉作用

14.5 大分子概说

14.6 Donnan平衡

# 14.1

## 胶体分散系统概述

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散系统。

被分散的物质称为分散相 (dispersed phase)

另一种物质称为分散介质 (dispersing medium)。

例如：云，牛奶，珍珠



## 14.1

# 胶体分散系统概述

分类系统通常有三种分类方法：

1. 按分散相粒子的大小分：

- 分子分散系统
- 胶体分散系统
- 粗分散系统

2. 按分散相和介质的聚集状态分：

- 液溶胶
- 固溶胶
- 气溶胶

3. 按胶体溶液的稳定性分：

- 憎液溶胶
- 亲液溶胶
- 缔合溶胶

# 1. 按分散相粒子的大小分类

## 1. 分子分散系统

分散相与分散介质以分子或离子形式彼此混溶，没有界面，是均匀的单相，分子半径大小在 $10^{-9}$  m 以下。通常把这种系统称为真溶液，如 $\text{CuSO}_4$ 水溶液。

## 2. 胶体分散系统

分散相粒子的半径在1 nm-100 nm之间的系统。目测是均匀的，但实际是多相不均匀系统。也有的将1 nm - 1000 nm之间的粒子归入胶体范畴。

## 3. 粗分散系统

当分散相粒子大于1000 nm，目测是混浊不均匀系统，放置后会沉淀或分层，如黄河水。



## (2) 按分散相和介质聚集状态分类

### 1. 液溶胶

将液体作为分散介质所形成的溶胶。当分散相

相: A. 液-固溶胶            如油漆, AgI溶胶, 墨水

B. 液-液溶胶            如牛奶, 石油原油等乳状液

C. 液-气溶胶            如泡沫

## (2) 按分散相和介质聚集状态分类

### 2. 固溶胶

将**固体**作为**分散介质**所形成的溶胶。当分散相为不同状态时，则形成不同的固溶胶：

**A. 固-固溶胶**            如有色玻璃，不完全互溶的

<sup>合</sup>**B. 固-液溶胶**        如珍珠，某些宝石

**C. 固-气溶胶**        如泡沫塑料，沸石分子筛、

## (2) 按分散相和介质聚集状态分类

### 3. 气溶胶

将气体作为分散介质所形成的溶胶。当分散相为固体或液体时，形成气-固或气-液溶胶，但没有气-气溶胶，因为不同的气体混合后是单相均一系统，不属于胶体范围。

A. 气-固溶胶           如烟，含尘的空气

B. 气-液溶胶           如雾，云、灰霾

### (3) 按胶体溶液的稳定性分类

#### 1. 憎液溶胶

半径在1 nm-100 nm之间的难溶物固体粒子分散在液体介质中，有很大的相界面，易聚沉，是热力学上的不稳定系统

一旦将介质蒸发掉，再加入介质就无法再形成溶胶，是一个不可逆系统，如氢氧化铁溶胶、碘化银溶胶等。

憎液溶胶是胶体分散系统中主要研究的内容。

### (3) 按胶体溶液的稳定性分类

形成憎液溶胶的**必要条件**是：

- (1) 分散相的溶解度要小；
- (2) 还必须有稳定剂存在，否则胶粒易聚结而聚沉。

# 憎液溶胶的基本特性

- 特有的分散程度
- 不均匀性（多相性）
- 聚结不稳定性（热力学不稳定性）

### (3) 按胶体溶液的稳定性分类

#### 2. 亲液溶胶

半径落在胶体粒子范围内的大分子物质，溶解在合适的溶剂中形成溶胶。

一旦将溶剂蒸发，大分子化合物凝聚，再加入溶剂，又可形成溶胶。

亲液溶胶是热力学上稳定、可逆的系统。

## (3) 按胶体溶液的稳定性分类

### 3. 缔合溶胶

由表面活性物质缔合**形成胶束**，分散在介质中，半径落在胶体粒子范围内；

或由缔合表面活性物质保护的一种微小液滴，均匀地分散在另一种液体介质中，形成半径落在胶体粒子范围内的**微乳状液**。



# 憎液溶胶的制备与净化

制备溶胶必须使分散相粒子的大小落在胶体分散系统的范围之内，并加入适当的稳定剂。

制备方法大致可分为两类：

1. **分散法：** 用机械、化学等方法使固体的粒子变小。

研磨法；胶溶法、超声波分散法。

2. **凝聚法：** 使分子或离子聚结成胶粒

化学凝聚法、物理凝聚法、更换溶剂法

# 14. 2憎液溶胶的制备

## 分散法

用机械设备、电能、热能等将粗分散难溶物粒子粉碎，将固体磨细。

### (1) 胶体磨

这种方法适用于脆而易碎的物质，对于柔韧性的物质必须先硬化后再粉碎。例如，将废轮胎粉碎，先用液氮处理，硬化后再研磨。

胶体磨的形式很多，其分散能力因构造和转速的不同而不同。

## 14.2 憎液溶胶的制备

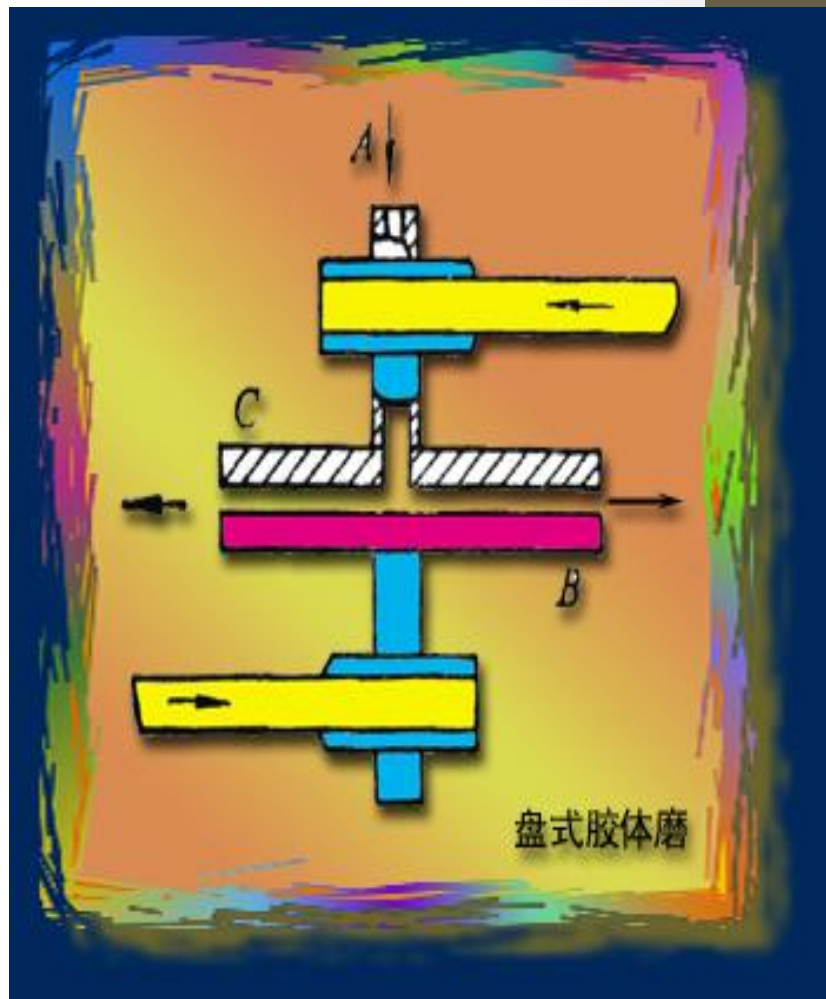
### 胶体磨 -- 盘式胶体磨

转速约每分钟1万~ 2万转。

$A$ 为空心转轴，与 $C$ 盘相连，向一个方向旋转， $B$ 盘向另一方向旋转。

分散相、分散介质和稳定剂从空心轴 $A$ 处加入，从 $C$ 盘与 $B$ 盘的狭缝中飞出，用两盘之间的应切力将固体粉碎。

可得1000 nm左右的粒子。



## 14.2 憎液溶胶的制备

### (2) 喷射磨

在装有两个高压喷嘴的粉碎室中，一个喷高压空气，一个喷物料，两束超音速物流以一定角度相交，形成涡流，将粒子粉碎。

### (3) 电弧法

电弧法主要用于制备金、银、铂等金属溶胶。

制备过程包括先分散后凝聚两个过程。

## 14.2 憎液溶胶的制备

### 电弧法

将金属做成两个电极，浸在水中，盛水的盘子放在冰浴中。在水中加入少量NaOH 作为稳定剂。

制备时在两电极上施加 100V 左右的直流电，调节电极之间的距离，使之发生电火花。

这时表面金属蒸发，是分散过程

接着金属蒸气立即被水冷却而凝聚为胶粒。



## 14.2 憎液溶胶的制备

### 2. 凝聚法

通过各种化学反应或物理方法，使分子或离子凝聚成一定粒度的胶粒

#### (1) 化学凝聚法

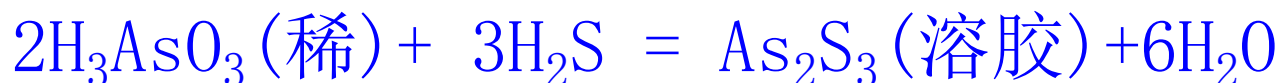
通过各种化学反应，使生成物呈过饱和状态，

使初生成的难溶物微粒结合成胶粒，在少量稳定剂存在下形成溶胶。

这种稳定剂一般是某一过量的反应物

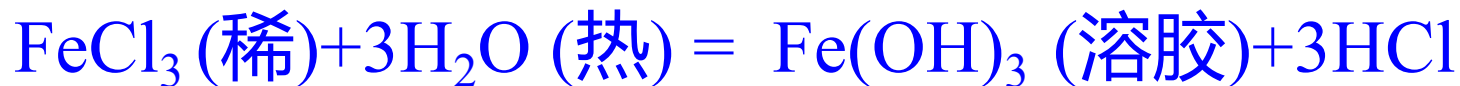
## 14.2 憎液溶胶的制备

例如，硫化砷溶胶的制备



稳定剂是略过量的硫化氢反应物

又如，用水解反应制氢氧化铁溶胶



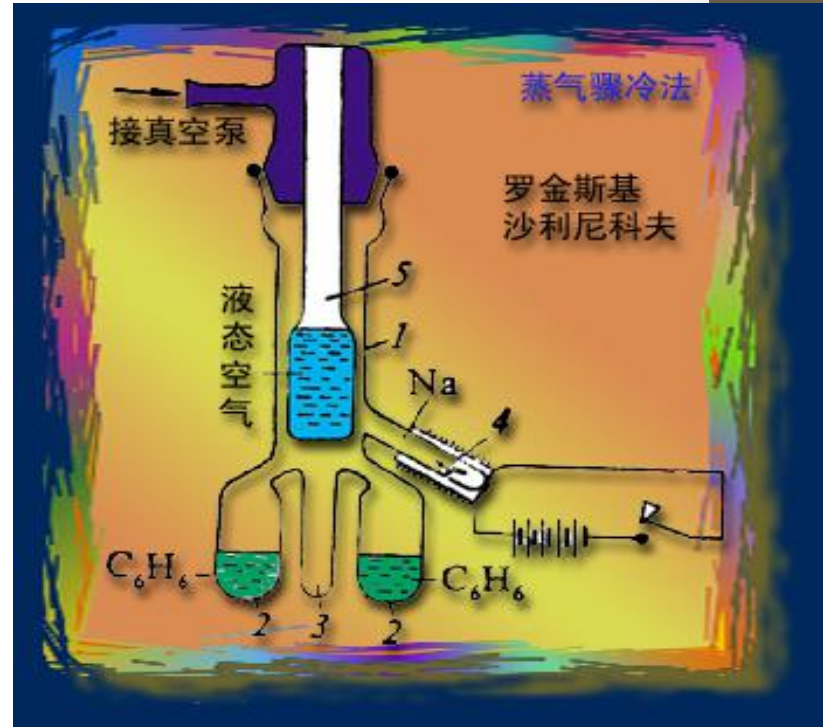
稳定剂是反应过程中产生的 $\text{FeO}^+$  离子

## 14.2 憎液溶胶的制备

### (2) 物理凝聚法

#### 蒸汽凝聚法

例1. 将汞蒸汽通入冷水中，可获得汞的水溶胶，少量汞的氧化物可作为稳定剂



例2. 碱金属苯溶胶的制备

在一个特殊设备中，将碱金属与苯同时蒸发，使蒸汽混合凝聚，然后熔化，可获得碱金属的苯溶胶。



## 14.2 憎液溶胶的制备

### 更换溶剂法

利用物质在不同溶剂中溶解度的显著差别来制备溶胶，而且两种溶剂要能完全互溶。

**例1.** 松香易溶于乙醇而难溶于水，将松香的乙醇溶液滴入水中可制备松香的水溶胶。

**例2.** 将硫的丙酮溶液滴入90℃左右的热水中，丙酮蒸发后，可得硫的水溶胶。

## 14.3 胶团的结构

胶团的结构比较复杂，先有一定量的难溶物分子聚结形成胶粒的中心，称为**胶核**；

然后胶核选择性的吸附稳定剂中的一种离子，形成紧密吸附层；

由于正、负电荷相吸，在紧密层外形成反号离子的包围圈，从而形成了带与紧密层相同电荷的**胶粒**；

胶粒与扩散层中的反号离子，形成一个电中性的**胶团**。

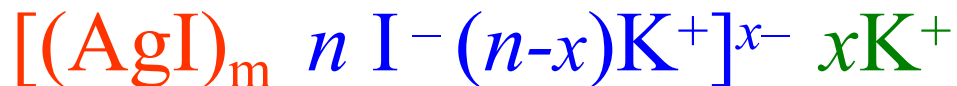
# 胶团的结构

现以制备碘化银溶胶为例



过量的 KI 作稳定剂

胶团的结构表达式：

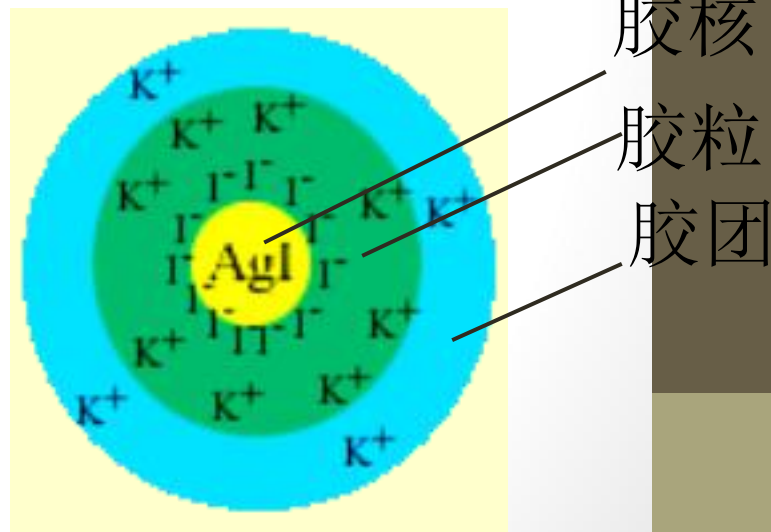


胶核

胶粒(带负电)

胶团(电中性)

胶团的图示式：



李伯托夫法则：在胶粒表面从溶液中优先吸附性质与胶核组成相近离子

# 14.3 胶团的结构



过量的  $\text{AgNO}_3$  作稳定剂

胶团的结构表达式:

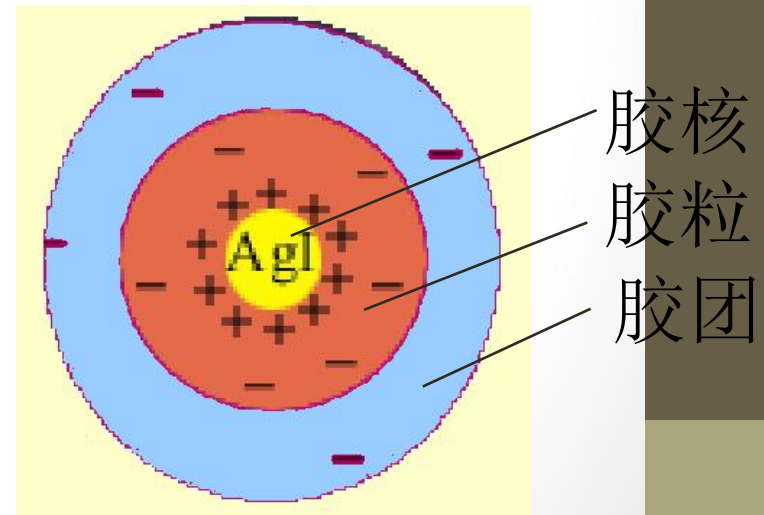


胶核

胶粒(带正电)

胶团(电中性)

胶团的图示式:



## 14.4 溶胶的净化

在制备溶胶的过程中，常生成一些多余的电解质，如制备  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶时生成的  $\text{HCl}$ 。

少量电解质可以作为溶胶的稳定剂，但是过多的电解质存在会使溶胶不稳定，容易聚沉，所以必须除去。

净化的方法主要有渗析法和超过滤法。

# 溶胶的净化

## 1. 渗析法

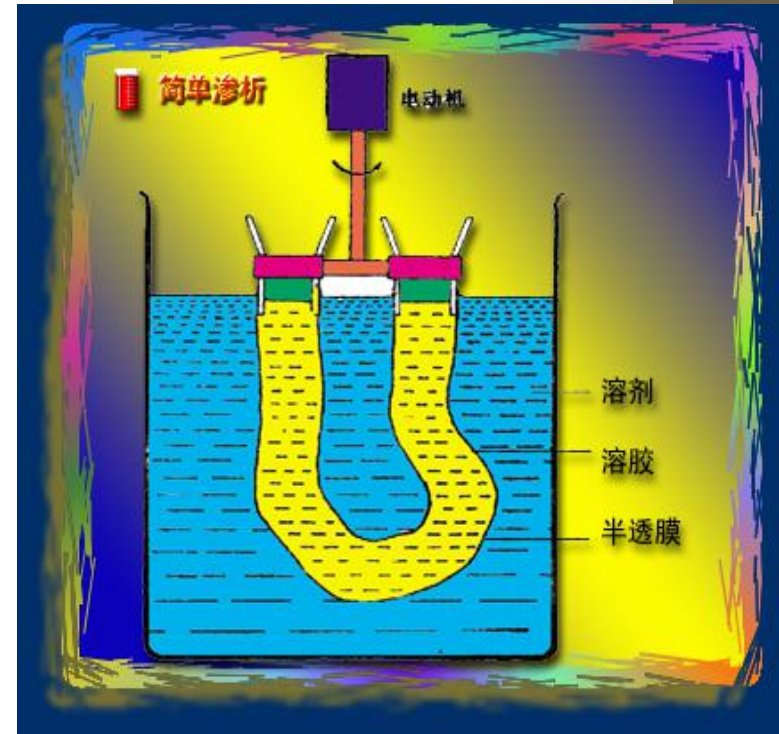
### 简单渗析

将需要净化的溶胶放在羊皮纸或动物膀胱等半透膜制成的容器内，膜外放纯溶剂。

利用浓差因素，多余的电解质离子不断向膜外渗透。

经常更换溶剂，就可以净化半透膜容器内的溶胶。

如将装有溶胶的半透膜容器不断旋转，可以加快渗析速度。



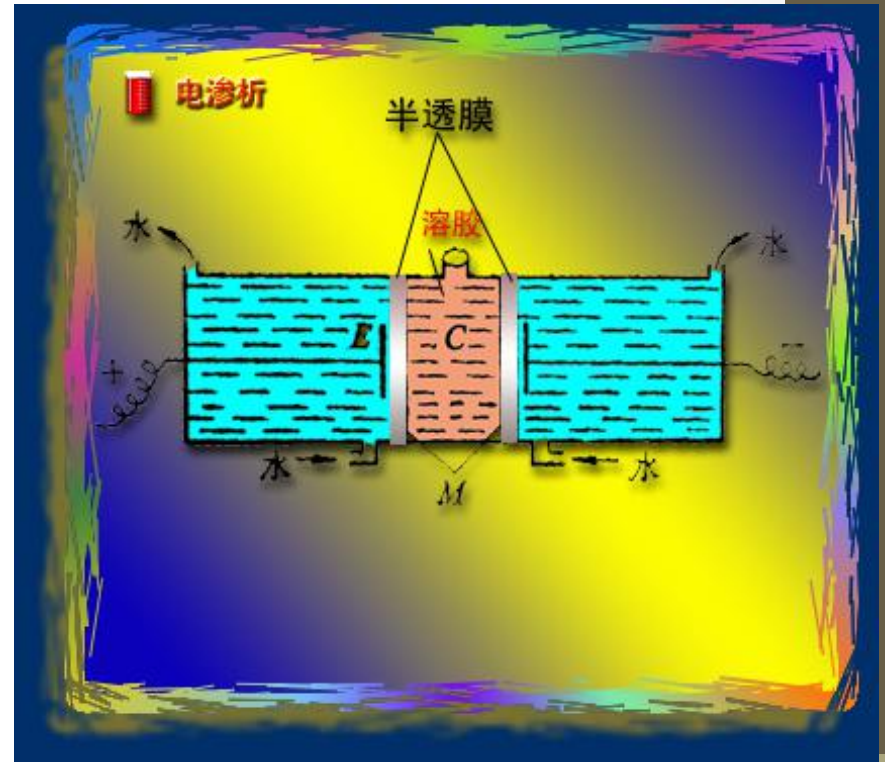
# 溶胶的净化

## 电渗析

为了加快渗析速度，在装有溶胶的半透膜两侧外加一个电场

使多余的电解质离子向相应的电极作定向移动。

溶剂水不断自动更换，这样可以提高净化速度。



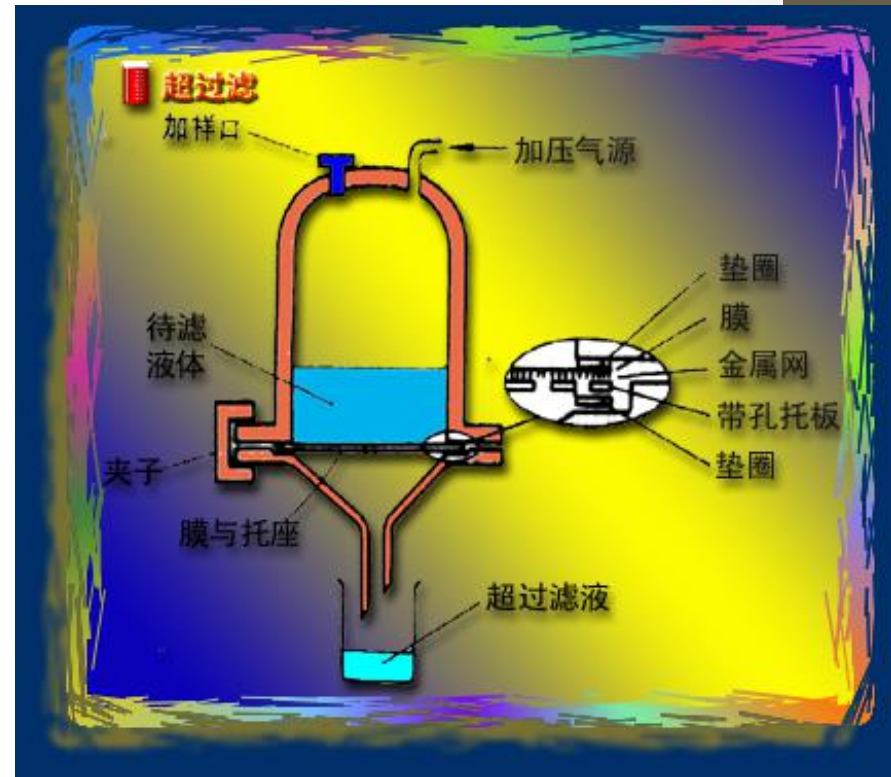


# 溶胶的净化

## 2. 超过滤法

用半透膜作过滤膜，利用吸滤或加压的方法使胶粒与含有杂质的介质在压差作用下迅速分离。

将半透膜上的胶粒迅速用含有稳定剂的介质再次分散。





# 溶胶的净化

## 电超过滤：

有时为了加快过滤速度，在半透膜两边安放电极，施以一定电压

使电渗析和超过滤合并使用，这样可以降低超过滤压力。



## 14.5 溶胶的动力和光学性质

1. 动力性质

2. 光学性质

## 14.5.1 动力性质

### 1. Brown运动

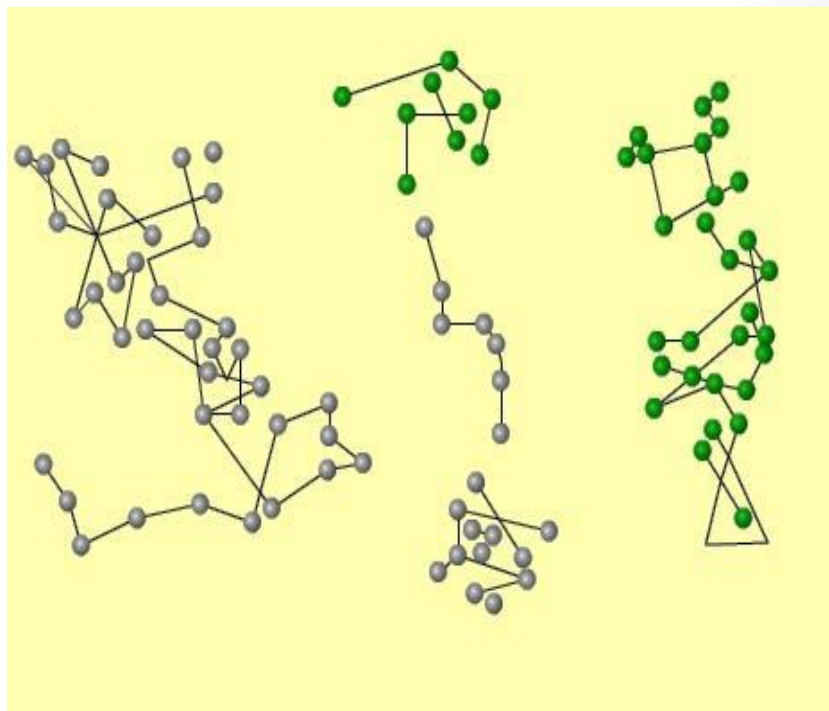
1827 年植物学家**布朗 (Brown)**用显微镜观察到悬浮在液面上的花粉粉末不断地作不规则的运动。

后来又发现许多其它物质如煤、化石、金属等的粉末也都有类似的现象。人们称微粒的这种运动为**布朗运动**。

# 动力性质

1903年发明了超显微镜，为研究布朗运动提供了物质条件。

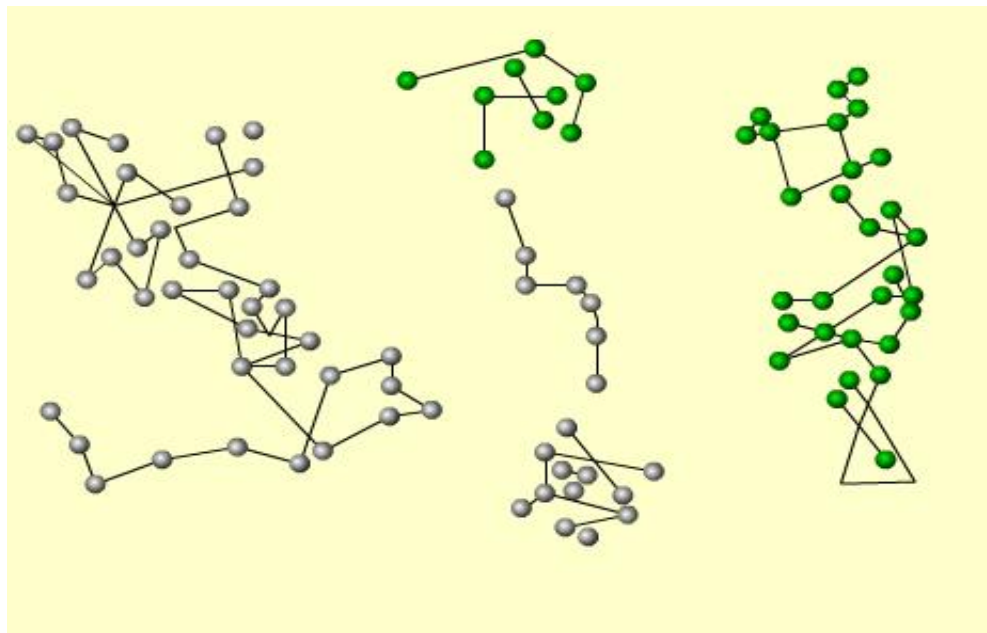
用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的运动



从而能够测出在一定时间内粒子的平均位移。

# 动力性质

通过大量观察得出结论：粒子越小，布朗运动越激烈。

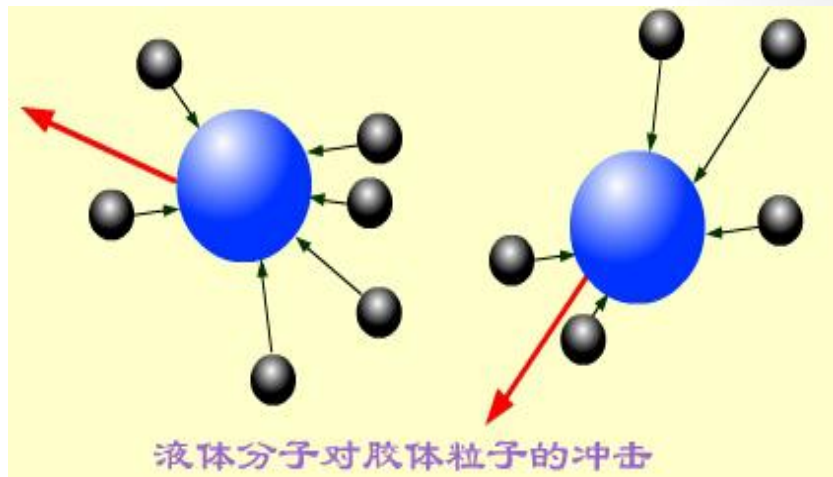


运动激烈的程度不随时间而改变，但随温度的升高而增加。

# 动力性质

1905年和1906年

Einstein (爱因斯坦) 和 Smoluchowski (斯莫鲁霍夫斯基) 分别阐述了Brown运动的本质。

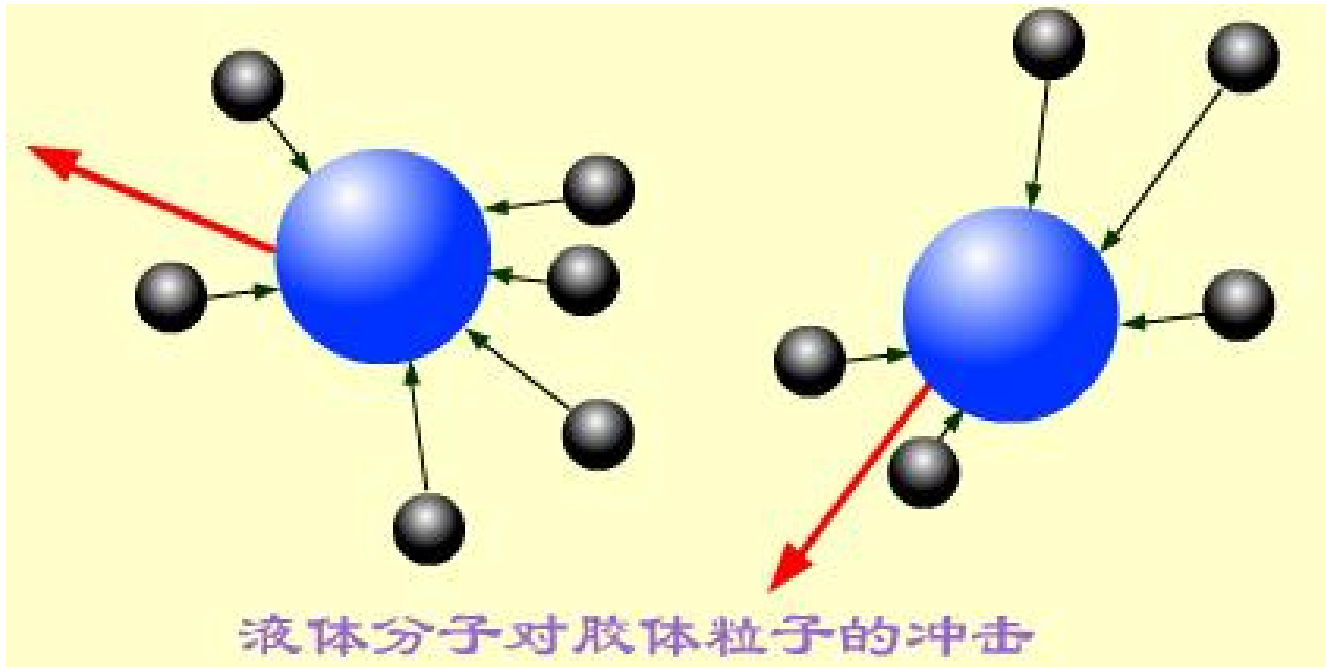


认为Brown运动是分散介质分子以不同大小和不同方向的力对胶体粒子不断撞击而产生的。

由于受到的力不平衡，所以连续以不同方向、不同速度作不规则运动。显然，**Brown运动的本质是质点的热运动。**

# 动力性质

随着粒子增大，撞击的次数增多，而作用力抵消的可能性亦大。



当粒子半径大于 $5\ \mu\text{m}$ ，Brown 运动消失。

## 14.5.1 动力性质

Einstein认为，溶胶粒子的Brown运动与分子运动类似，平均动能为  $\frac{3}{2}kT$ 。

并假设粒子是球形的

运用分子运动论的一些基本概念和公式，得到Brown运动的公式为：

$$\langle x \rangle = \left( \frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r} \right)^{1/2}$$



## 14.5.1 动力性质

$$\langle x \rangle = \left( \frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r} \right)^{1/2}$$

$\langle x \rangle$  是在观察时间  $t$  内粒子沿  $x$  轴方向的平均位移；

$r$  为胶粒的半径；

$\eta$  为介质的粘度；

$L$  为 Avogadro 常量。

这个公式把粒子的位移与粒子的大小、介质粘度、温度以及观察时间等联系起来。

# 14.5.1 动力性质

## 2. 扩散与渗透压

Einstein 对球形粒子导出了胶粒在时间  $t$  内, 平均位移与扩散系数  $D$  之间的定量关系

$$\langle x \rangle = (2 D t)^{1/2}$$

这就是Einstein-Brown 位移方程。

因为  $D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$  代入得

$$\langle x \rangle = \left( \frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r} \right)^{1/2} \quad D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

## 14.5.1 动力性质

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

从 Brown 运动实验，测出平均位移，就可求出扩散系数  $D$

有了扩散系数，就可以从上式求粒子半径  $r$ 。

已知  $r$  和粒子密度  $\rho$  可以计算粒子的摩尔质量。

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L$$

## 14.5.1 动力性质

### 扩散与渗透压

由于胶粒不能透过半透膜，而介质分子或外加的电解质离子可以透过半透膜，所以有从化学势高的一方向化学势低的一方自发渗透的趋势。

溶胶的渗透压可以借用稀溶液渗透压公式计算：

$$\pi = cRT$$

式中  $c$  为胶粒的浓度。由于憎液溶胶不稳定，浓度不能太大，所以测出的渗透压及其它依数性质都很小。

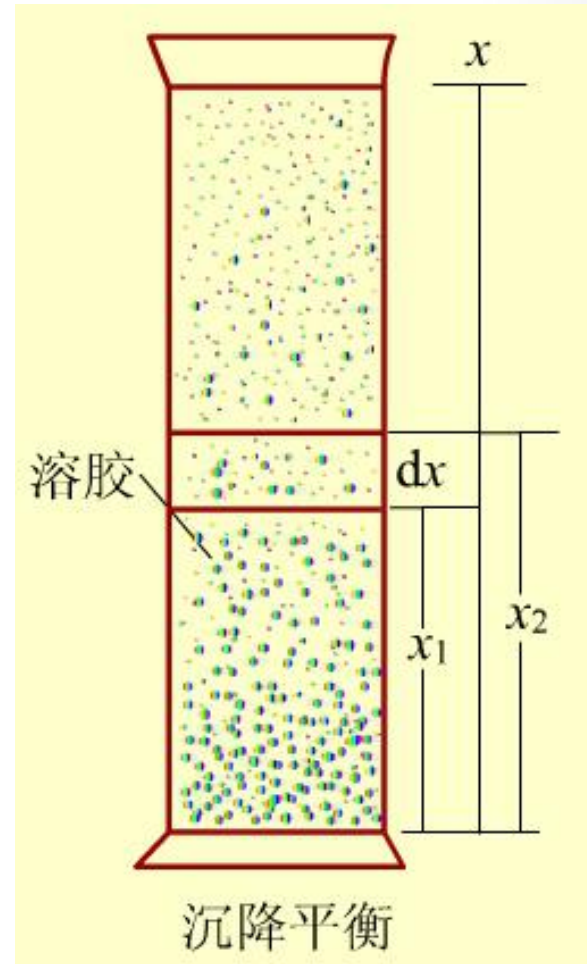
## 14.5.1 动力性质

### 3. 沉降与沉降平衡

溶胶的胶粒一方面受到重力吸引而下降，另一方面由于Brown运动促使浓度趋于均一。

当这两种效应相反的力相等时，粒子的分布达到平衡，粒子的浓度随高度不同有一定的梯度，如图所示。

这种平衡称为**沉降平衡**。



## 14.5.1 动力性质

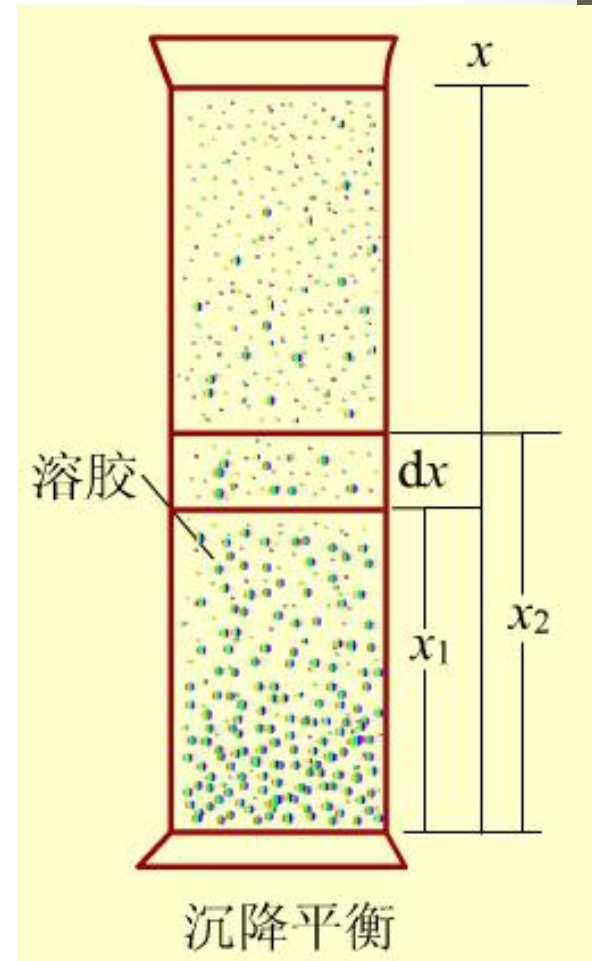
### 3. 沉降与沉降平衡

达到沉降平衡时，粒子随高度分布的情况与大气在地球表面分布类似，可以用高度分布定律。

根据高度分布定律可知

上层粒子小而稀疏，下层粒子大而密集。

粒子质量愈大，其平衡浓度随高度的降低亦愈大。



# 溶胶中的粒子在高度h 处的重力势能

$$\varepsilon = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) gh$$

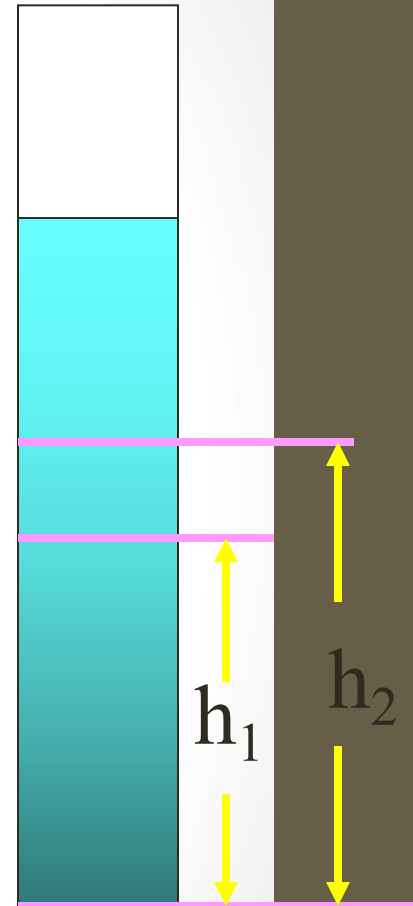
r: 粒子半径

$\rho_{\text{粒子}}$ ,  $\rho_{\text{介质}}$ : 分别为粒子和介质的密度

Boltzmann 分布定律:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\exp(-\varepsilon_1/kT)}{\exp(-\varepsilon_2/kT)}$$

的



## 溶胶粒子随高度的分布公式

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left[ -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g L (h_2 - h_1) / RT \right]$$

在粗分散系统中,当扩散力不足以抗衡重力时,粒子将发生沉降。当沉降速率达一定值时,重力与阻力相等,此时沉降速率为:

$$v = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g$$

应用: ① 落球式粘度计



# 14.5.2 光学性质

## 光散射现象

可见光的波长约在400-700 nm之间。



当光束通过分散系统时，一部分自由地通过，一部分被吸收、反射或散射。

(1) 当光束通过粗分散系统，由于粒子大于入射光的波长，主要发生反射，使系统呈现混浊。

(2) 当光束通过憎液溶胶时，由于胶粒直径小于可见光波长，主要发生散射，可以看见乳白色的光柱。

胶粒： 1nm — 100nm      可见光： 400nm—700nm，可见光  
照射胶体溶液，将发生光的散射，由此将产生丁达尔效应。

## 14.5.2 光学性质

(3) 当光束通过分子溶液，由于溶液十分均匀，散射光因相互干涉而完全抵消，看不见散射光。

### 光散射现象的本质

光是一种电磁波，照射溶胶时，分子中的电子分布发生位移而产生偶极子，这种偶极子像小天线一样向各个方向发射与入射光频率相同的光，这就是散射光。

分子溶液十分均匀，这种散射光因相互干涉而完全抵消，看不到散射光。

溶胶是多相不均匀系统，在胶粒和介质分子上产生的散射光不能完全抵消，因而能观察到散射现象。

## 14.5.2 光学性质

### 1. Tyndall 效应

1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶

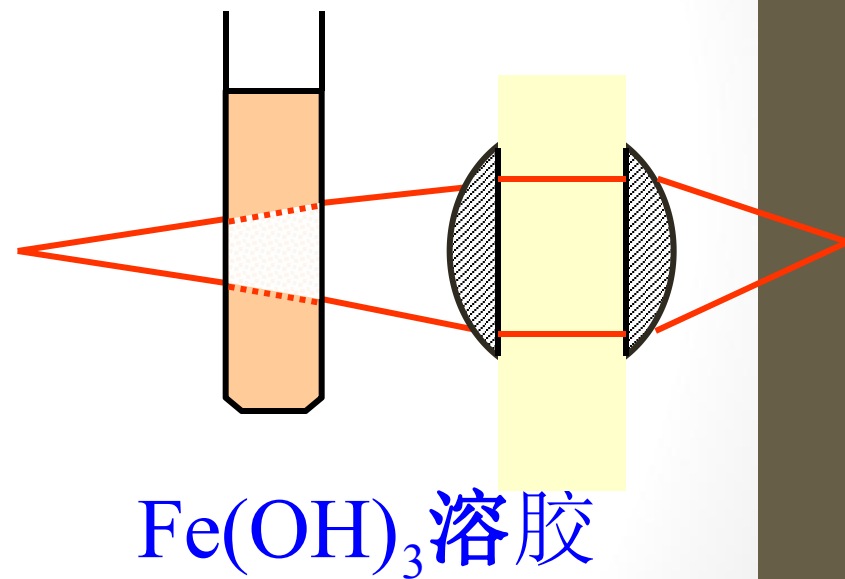
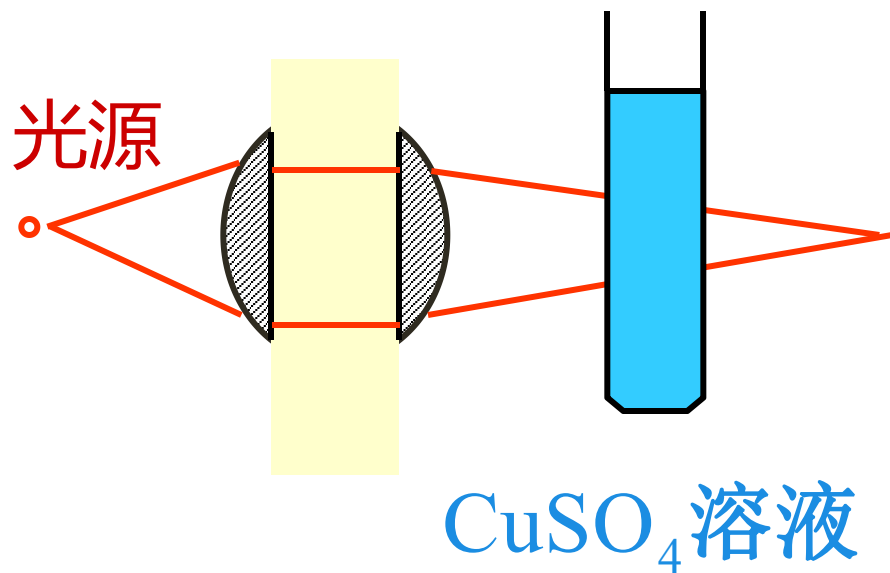
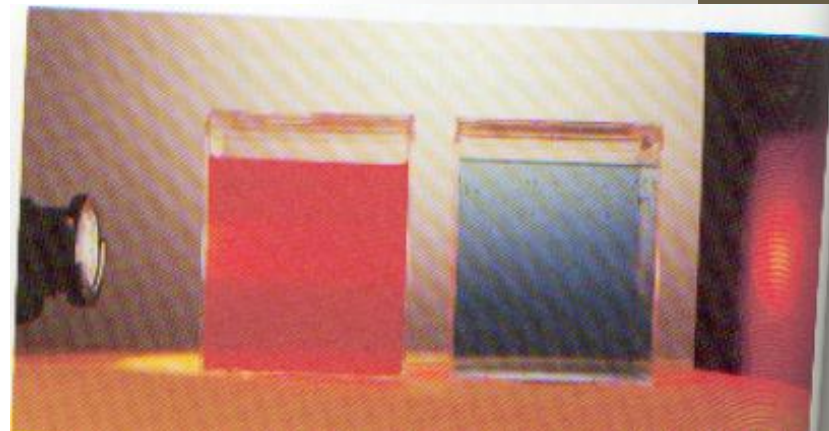
从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这就是Tyndall效应。

其它分散系统也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。

Tyndall效应实际上已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。

## 14.2.2 光学性质

### 1. Tyndall 效应



## 14.5.2 光学性质

### 2. Rayleigh 散射定律

1871年，Rayleigh研究了大量的光散射现象，发现散射光的强度与多种因素有关，主要因素为：

1. 散射光强度与入射光波长的四次方成反比。入射光波长愈短，散射愈显著。所以可见光中，蓝、紫色光散射作用强。
2. 分散相与分散介质的折射率相差愈显著，则散射作用亦愈显著。
3. 散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。

## 14.5.2 光学性质

在分散相与分散介质都相同的情况下，Rayleigh 导出了散射光强度的计算公式，称为Rayleigh公式，其简化公式为：

$$I = K \frac{nV^2}{\lambda^4}$$

$$I = \frac{24\pi^2 A^2 NV^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

式中： $I$  散射光强度

$V$  每个粒子的体积

$\lambda$  入射光波长

$K$  与折射率等有关的常数

$n$  体积粒子数

## 根据瑞利公式思考：

真溶液能否发生光的散射现象？

粗分散体系能否发生光的散射现象？

入射光波长越长，散射光强越弱？

## 丁达尔效应的应用：

- 丁达尔效应是判别真溶液和胶体溶液的简便方法。
- 超显微镜测定粒子的大小

# 有趣的自然现象

- 在月球上看天空，能否看到晴朗、兰色的天空？美丽的朝霞和落日的余辉？
- 1913年的一场“虚惊”
- 1913年地球上曾通过一个巨大的彗星尾，彗星为绵延数百里，当时预言地球即将毁灭.....???
- 如何解释晴朗的天空呈兰色？旭日和夕阳呈红色？



## 14.5.2 光学性质

### 3. 超显微镜的原理

普通显微镜分辨率不高，只能分辨出半径在200 nm以上的粒子，所以看不到胶体粒子。

超显微镜分辨率高，可以研究半径为5-150 nm的粒子。

超显微镜观察的不是胶粒本身，而是观察胶粒发出的散射光。

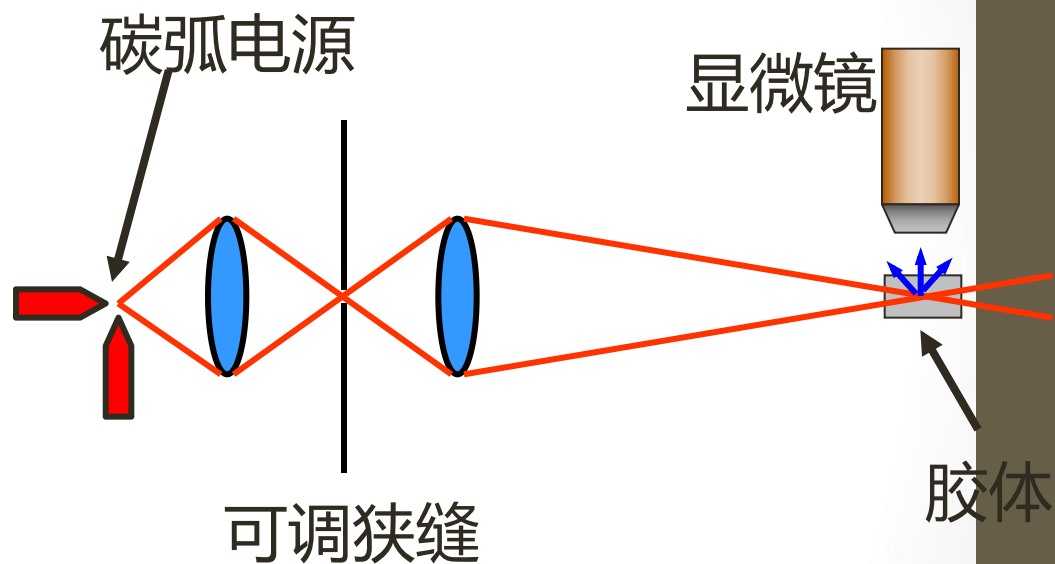
超显微镜是目前研究憎液溶胶非常有用的手段之一。

## 14.5.2 光学性质

### 1. 狭缝式超显微镜

照射光从碳弧光源射出，经可调狭缝后，由透镜会聚，从侧面射到盛胶体的样品池中。

超显微镜的目镜看到的是胶粒的**散射光**。如果溶液中没有胶粒，视野将是一片黑暗。

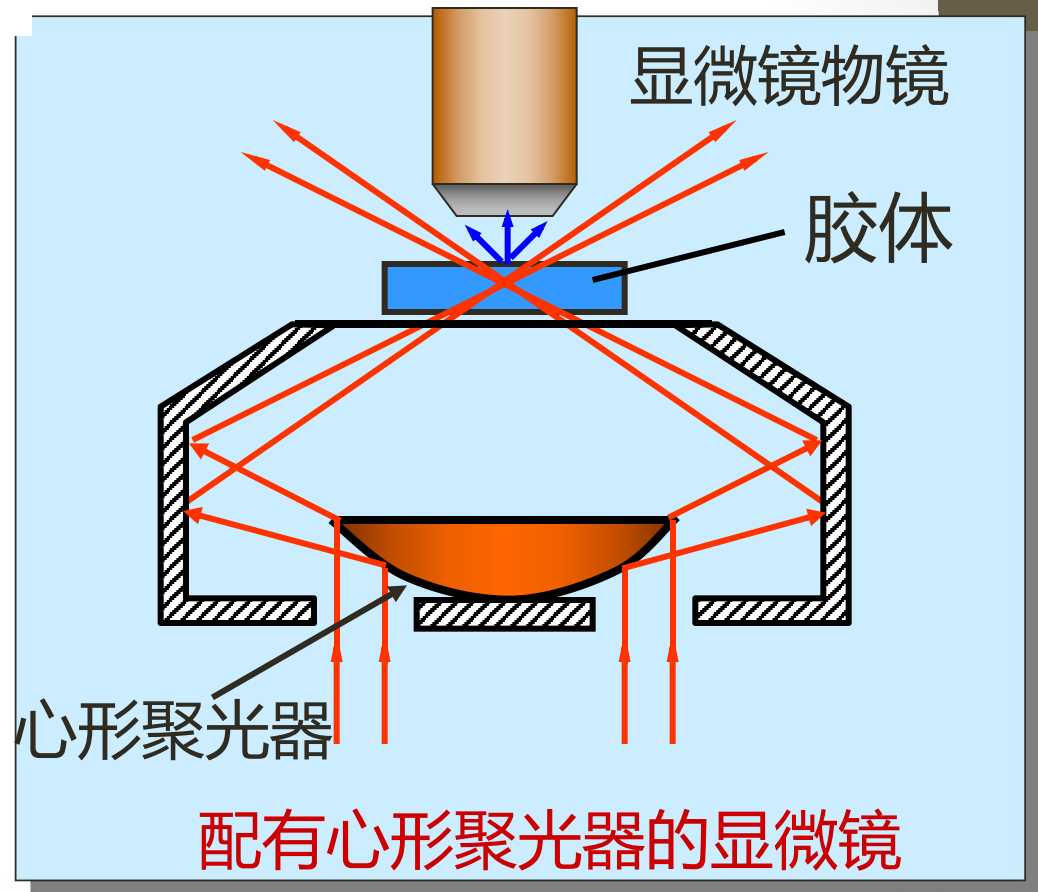


## 14.5.2 光学性质

### 2. 有心形聚光器

这种超显微镜有一个**心形腔**，上部视野涂黑，强烈的照射光通入心形腔后不能直接射入目镜，而是在腔壁上几经反射，改变方向，最后从侧面会聚在试样上。

目镜在黑暗的背景上看到的是**胶粒**发出的**散射光**。



## 14.5.2 光学性质

### 从超显微镜可以获得哪些有用信息？

- (1) 可以测定球状胶粒的平均半径。
- (2) 间接推测胶粒的形状和不对称性。例如，球状粒子不闪光，不对称的粒子在向光面变化时有闪光现象。
- (3) 判断粒子分散均匀的程度。粒子大小不同，散射光的强度也不同。
- (4) 观察胶粒的布朗运动、电泳、沉降和凝聚等现象。