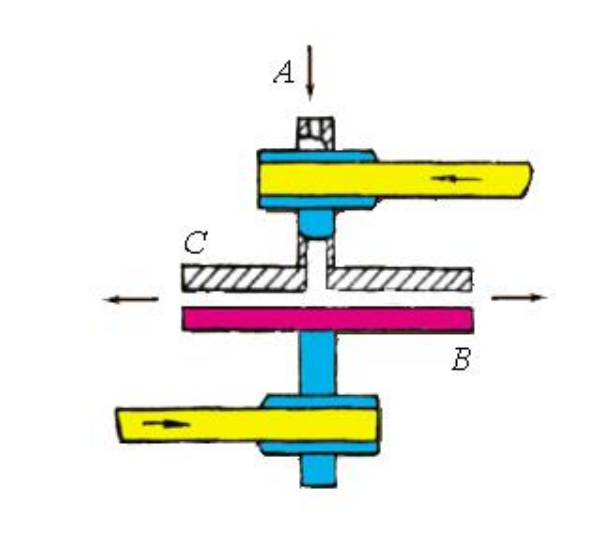
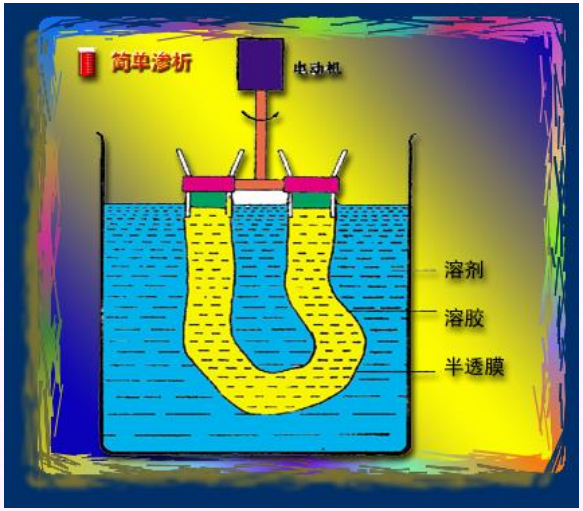
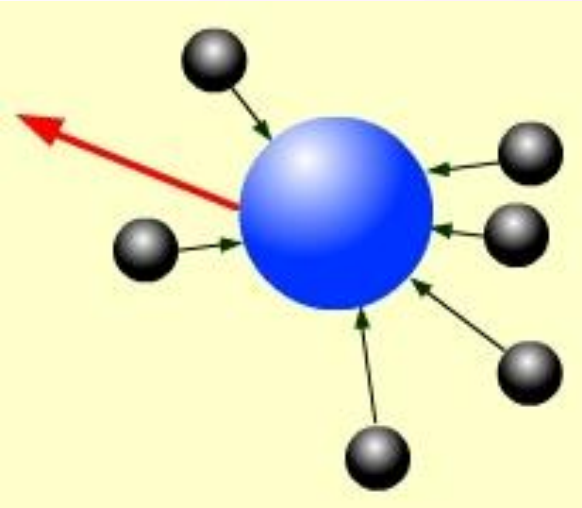
物理化学电子教案——第十四章

胶体分散系统和大分子溶液







第十四章　胶体分散系统和大分子溶液

§ 14.1　胶体和胶体的基本特性（了解）

§ 14.2　溶胶的制备和净化（自学）

§ 14.3　溶胶的动力性质（掌握）

§ 14.4　溶胶的光学性质（掌握）

§ 14.5　溶胶的电学性质　（掌握）

§ 14.6　双电层理论和ζ 电势（了解）

§ 14.7　溶胶的稳定性和聚沉作用（掌握）

§ 14.8　乳胶液（自学）

§ 14.9　凝胶（自学）

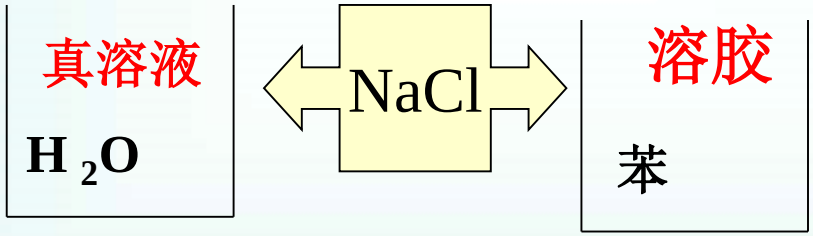
§ 14.10　大分子溶液（自学）

什么是胶体？

- “胶体”的概念最早由英国科学家**Thomas Grahaim**（**1861**）年提出。

什么是胶体？

1905年BeЙАРН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　胶体分散系统和大分子溶液

分散相和分散介质

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。

例如：云，牛奶，珍珠

其中，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)。

什么是胶体分散系统?

按分散相粒子的大小，通常有三种分散系统

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，分子半径在1 nm 以下 。

2.胶体分散系统

分散相粒子的半径在1 nm~100 nm之间，目测是均匀的，但实际是多相不均匀系统。也有的将1nm ~ 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。

胶体分散系统在生物界和非生物界都普遍存在，在实际生活和生产中也占有重要的地位。

在宏观世界与微观世界之间，有一个介观世界，在胶体和表面化学中所涉及的超细微粒，其大小、尺寸在1nm-100nm之间，基本上归属于介观领域。

§14.1　胶体和胶体的基本特性

分散系统的分类

一、根据胶体系统的性质至少可分为两大类：

（1）憎液溶胶

简称溶胶，由难溶物分散在分散介质中所形成，粒子都是由很大数目的分子构成，大小不等

系统具有很大的相界面，很高的表面Gibbs自由能，很不稳定，极易被破坏而聚沉

聚沉之后往往不能恢复原态，因而是热力学中的不稳定和不可逆系统。

本章主要讨论憎液溶胶

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。

§14.1　胶体和胶体的基本特性

分散系统的分类

（2）亲液溶胶

大（高）分子化合物的溶液通常属于亲液溶胶

它是分子溶液，但其分子的大小已经到达胶体的范围，因此具有胶体的一些特性（例如：扩散慢，不透过半透膜，有Tyndall效应等等）

若设法去除大分子溶液的溶剂使它沉淀，重新再加入溶剂后大分子化合物又可以自动再分散，因而它是热力学中稳定、可逆的系统。

§14.1　胶体和胶体的基本特性

分散系统的分类

二、根据分散相和分散介质的聚集状态进行分类

1. 液溶胶

将液体作为分散介质所形成的溶胶。当分散相为不同状态时，则形成不同的液溶胶：

A. 液-固溶胶　　如油漆，AgI溶胶

B. 液-液溶胶　如牛奶，石油原油等乳状液

C. 液-气溶胶　如泡沫

§14.1　胶体和胶体的基本特性

分散系统的分类

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，不完全互溶的合金

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

§14.1　胶体和胶体的基本特性

分散系统的分类

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

憎液溶胶的特性

（1）特有的分散程度

粒子的大小在1~100 nm之间，因而扩散较慢，不能透过半透膜，渗透压低但有较强的动力稳定性 和乳光现象。

（2）多相不均匀性

具有纳米级的粒子是由许多离子或分子聚结而成，结构复杂，有的保持了该难溶盐的原有晶体结构，而且粒子大小不一，与介质之间有明显的相界面，比表面很大。

（3）易聚结不稳定性

因为粒子小，比表面大，表面自由能高，是热力学不稳定系统，有自发降低表面自由能的趋势，即小粒子会自动聚结成大粒子。

胶团的结构（掌握）

胶粒的结构比较复杂，先有一定量的难溶物分子聚结形成胶粒的中心，称为胶核；

然后胶核选择性地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。

胶核吸附离子是有选择性的，首先吸附与胶核中相同的某种离子，用同离子效应使胶核不易溶解

胶团的结构

例1：$AgNO_3 + KI \longrightarrow KNO_3 + AgI\downarrow$

过量的 KI 作稳定剂

胶团的结构表达式：

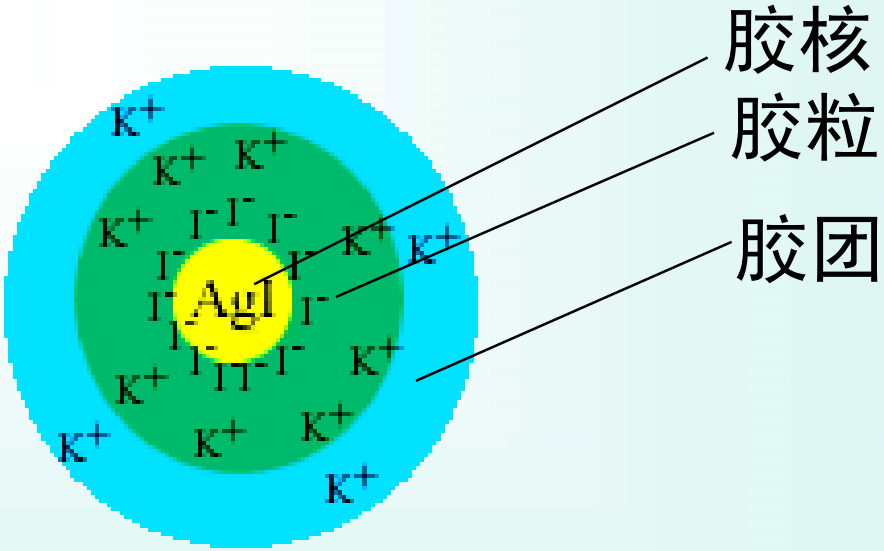
$[(AgI)_m\, n\, I^-(n\text{-}x)K^+]^{x-}\ xK^+$

胶核

胶粒(带负电)

胶团(电中性)

胶团的图示式：



胶团的结构

例2：$AgNO_3 + KI \longrightarrow KNO_3 + AgI\downarrow$

过量的 $AgNO_3$ 作稳定剂

胶团的结构表达式：

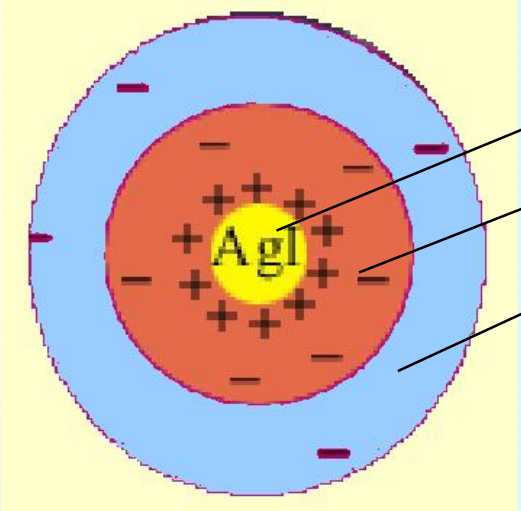
$$[(AgI)_m\ n\,Ag^+\ (n\text{-}x)NO_3^-]^{x+}\ x\,NO_3^-$$

胶核

胶粒(带正电)

胶团(电中性)

胶团的图示式：



胶核

胶粒

胶团

胶粒的形状（了解）

在溶胶中胶粒是独立运动单位，通常所说溶胶带电系指胶粒而言

胶团没有固定的直径和质量，同一种溶胶的值也不是一个固定的数值

作为憎液溶胶基本质点的胶粒并非都是球形，而胶粒的形状对胶体性质有重要影响。

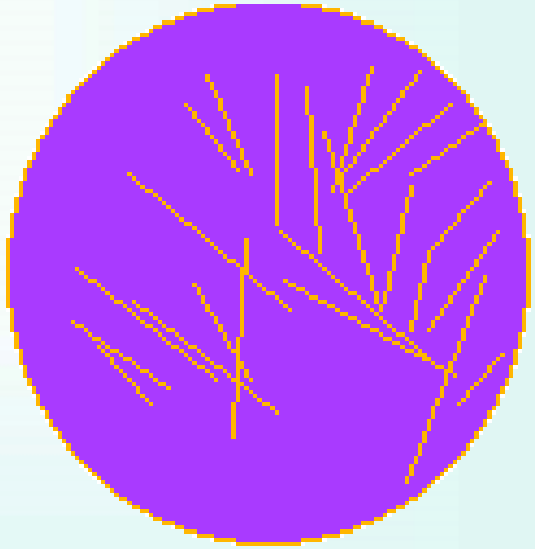
质点为球形的，流动性较好；若为带状的，则流动性较差，易产生触变现象。

胶团的形状

例如：（1）聚苯乙烯胶乳是球形质点

（2） V_2O_5 溶胶是带状的质点

（3） $Fe(OH)_3$ 溶胶是丝状的质点



§14.2 溶胶的制备与净化(自学)

溶胶的制备

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

（2）凝聚法

使分子或离子聚结成胶粒

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 $Fe(OH)_3$溶胶时生成的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。

§ 14.3 溶胶的动力性质（掌握）

Brown 运动

扩散和渗透压

沉降和沉降平衡

Brown运动(Brownian motion)

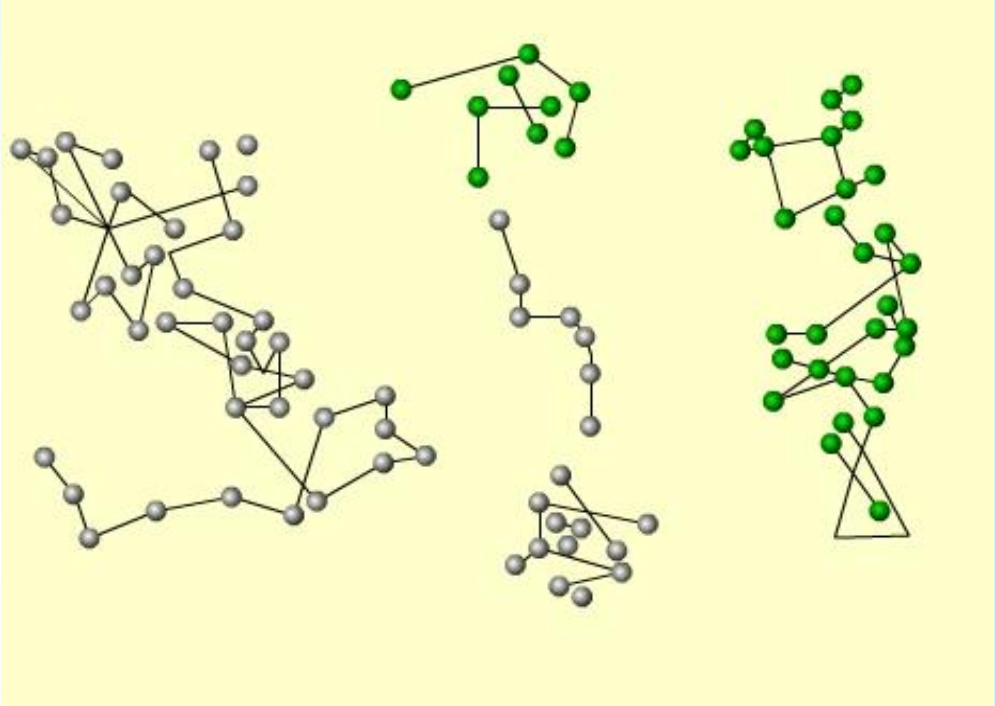
1827 年植物学家 Brown 用显微镜观察到悬浮在液面上的花粉粉末不断地作不规则的运动。

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Brown运动。

但在很长的一段时间里，这种现象的本质没有得到阐明。

1903年发明了超显微镜，为研究Brown运动提供了物质条件。

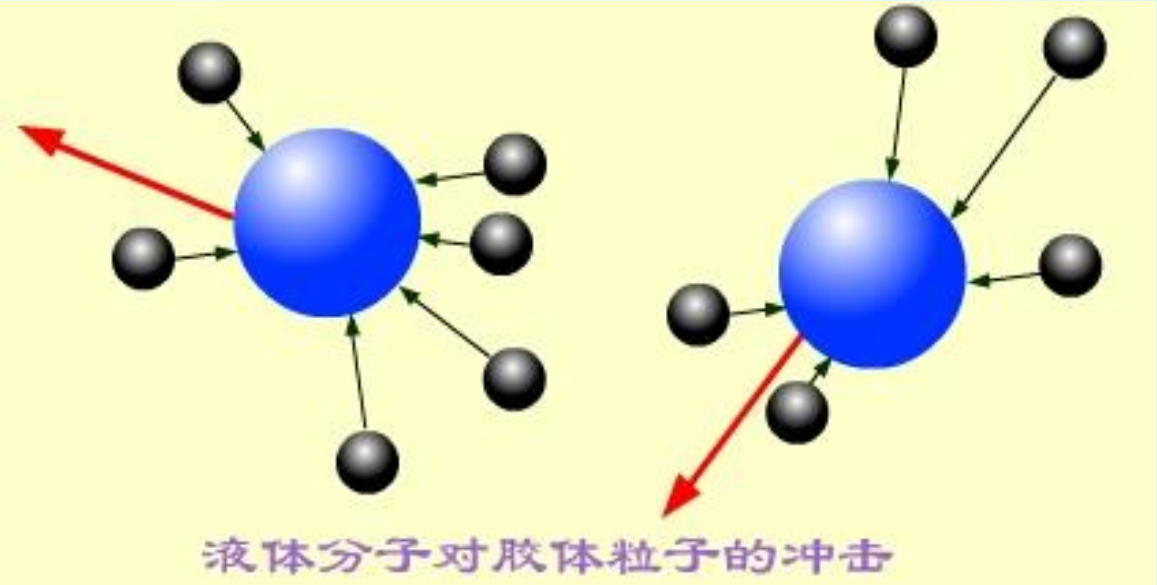
用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的运动，从而能够测出在一定时间内粒子的平均位移。



通过大量观察，得出结论：粒子越小，Brown运动越激烈。其运动激烈的程度不随时间而改变，但随温度的升高而增加。

1905年和1906年Einstein和Smoluchowski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。随着粒子增大，以及撞击的次数增多，作用力抵消的可能性亦大。

当半径大于5 μm，Brown运动消失。

Brown运动的本质

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：

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

式中$\bar{x}$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；

η 为介质的黏度；

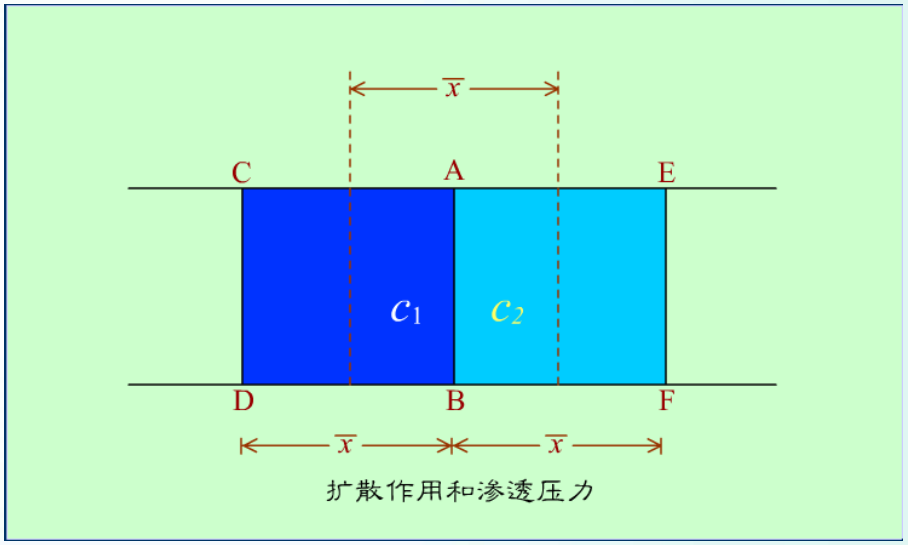
L为Avogadro常数。

这个公式把粒子的位移与粒子的大小、介质黏度、温度以及观察时间等联系起来。

扩散和渗透压（了解）

胶粒也有热运动，因此也具有扩散和渗透压。只是溶胶的浓度较稀，这种现象很不显著。

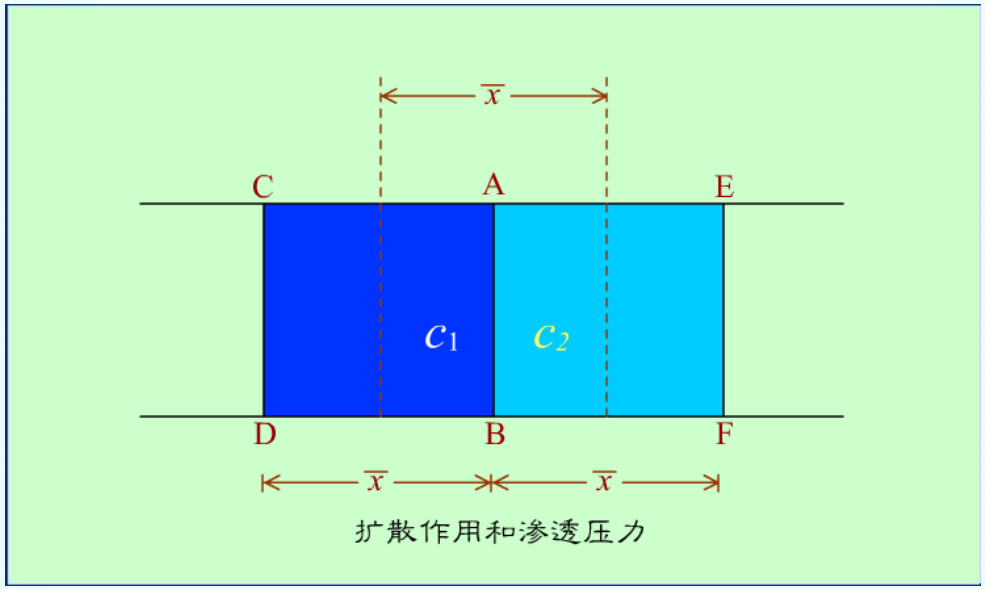
在某一截面AB的两侧溶胶的浓度不同，$c_1 > c_2$



由于分子的热运动和胶粒的Brown运动，可以观察到胶粒从c_1区向c_2区迁移的现象，这就是胶粒的扩散作用。

斐克第一定律（Fick’s first law）

如图所示，设任一平行于AB面的截面上浓度是均匀的，但水平方向自左至右浓度变稀，梯度为$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$。



设通过AB面的扩散质量为m，则扩散速度为$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$，它与浓度梯度和$AB$截面积$A$成正比。

斐克第一定律（Fick’s first law）

用公式表示为：
$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=-DA\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

这就是斐克第一定律。

式中D为扩散系数，其物理意义为：单位浓度梯度、单位时间内通过单位截面积的质量。

式中负号表示扩散发生在浓度降低的方向，

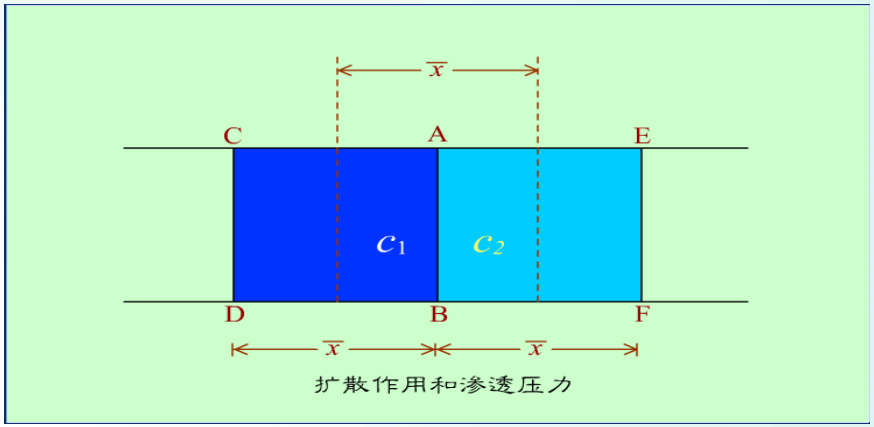
$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}<0$，　而 $\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}>0$。

斐克第二定律（Fick’s second law）(了解)

斐克第二定律适用于浓度梯度变化的情况

设进入AB面的扩散量为：

$$-DA\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \qquad (1)$$



离开EF面的扩散量为：

$$-DA[\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x})\mathrm{d}x] \qquad (2)$$

在$ABFE$体积内粒子净增速率为(1)-(2)，

$$DA[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x})\mathrm{d}x] \qquad (3)$$

斐克第二定律（Fick’s second law）

单体积内粒子浓度随时间的变化率为

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=\frac{DA[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x})\mathrm{d}x]}{A\mathrm{d}x}=D\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}x^2}$$

这就是斐克第二定律。

若考虑到扩散系数受浓度的影响，则

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x})$$

这个斐克第二定律的表示式是扩散的普遍公式。

Einstein-Brown位移方程

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

$$D=\frac{\bar{x}^2}{2t}$$

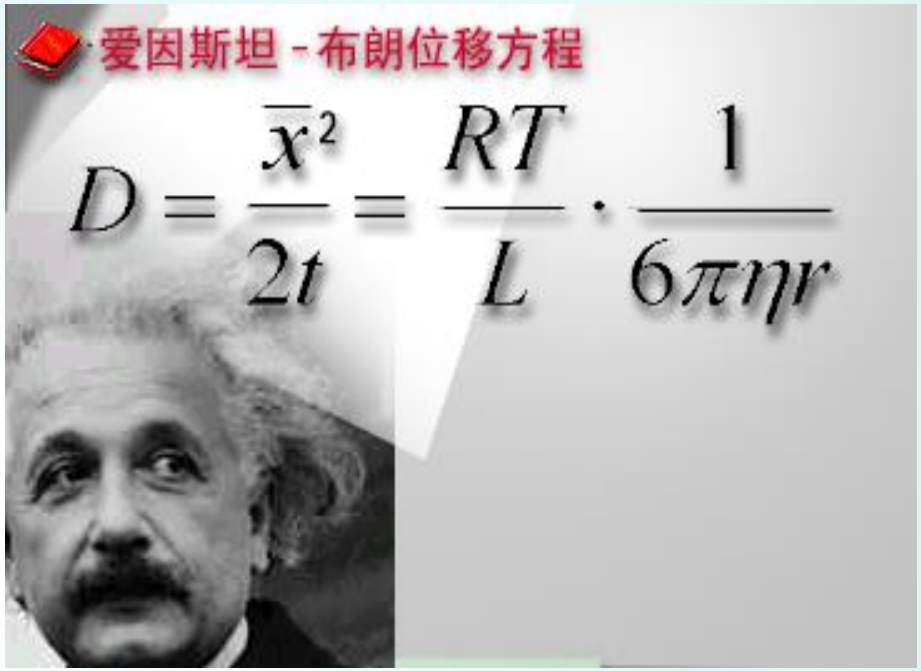
这就是Einstein-Brown 位移方程。从Brown运动实验测出 $\bar{x}$，就可求出扩散系数 D。

Einstein-Brown位移方程

将Brown运动公式代入

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

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



从上式可求粒子半径 r

已知 r 和粒子密度 ρ，可以计算粒子的摩尔质量。

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

溶胶的渗透压

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：

$$\Pi = \frac{n}{V} RT$$

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。

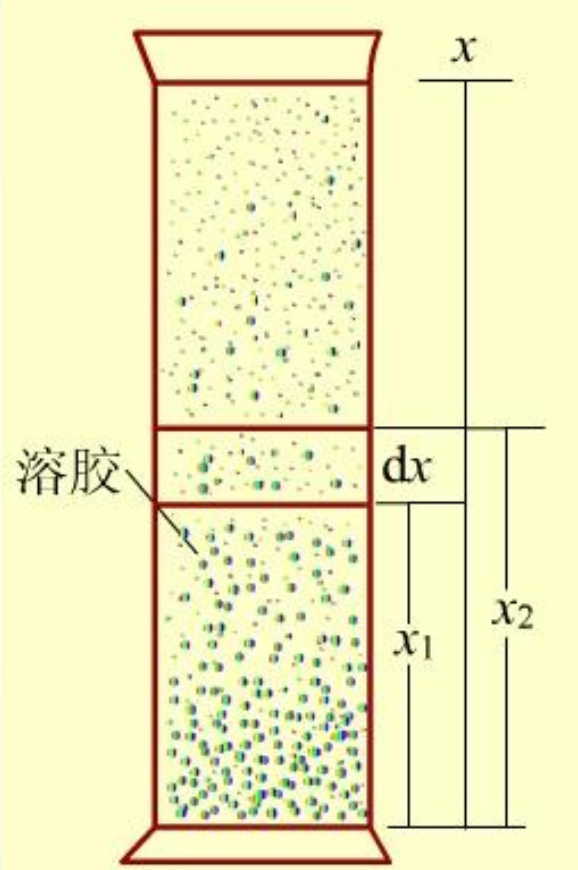
但是亲液溶胶或胶体的电解质溶液，可以配制高浓度溶液，用渗透压法可以求它们的摩尔质量。

沉降和沉降平衡

溶胶是高度分散系统，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。

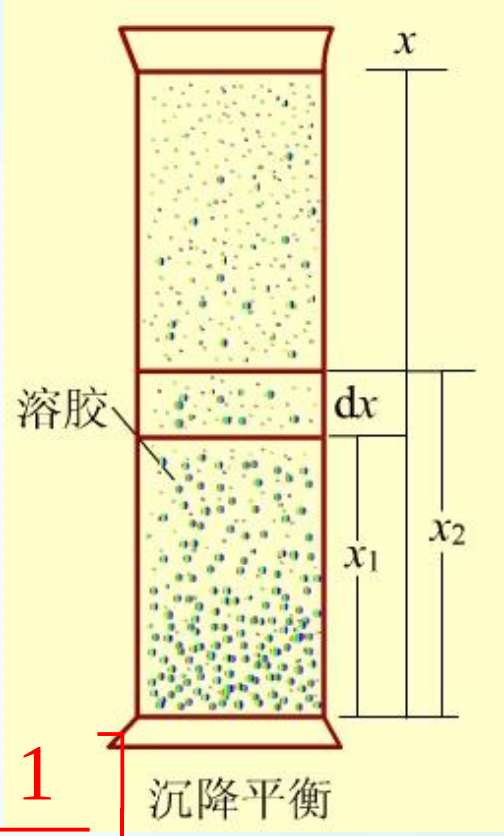


沉降平衡

高度分布定律

达沉降平衡时，粒子随高度分布的情况与气体类似，可用高度分布定律

如图所示，设容器截面积为A，粒子为球型，半径为 r，粒子与介质的密度分别为$\rho_{粒子}$和$\rho_{介质}$，在 x_1和x_2处单位体积的粒子数分别N_1，N_2，g为重力加速度。



$$\frac{N_2}{N_1}=\exp\left[-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(x_2-x_1)\frac{1}{RT}\right]$$

这就是高度分布公式。粒子质量愈大，其平衡浓度随高度的降低亦愈大。

通过沉降速度的测定，可以求得粒子的大小

沉降时粒子所受的阻力为 $f\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ f 为摩擦系数

对于球形粒子 $f=6\pi\eta r$

$$\text{沉降时粒子所受的阻力}=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

$$\text{沉降时粒子所受的重力}=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})g$$

以恒定速度沉降时

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})g=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

$$r=\sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta\,\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}{(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})g}}$$

§14.4 溶胶的光学性质（掌握）

Tyndall 效应和 Rayleigh 公式

超显微镜的基本原理和粒子大小的测定

Tyndall效应和Rayleigh公式

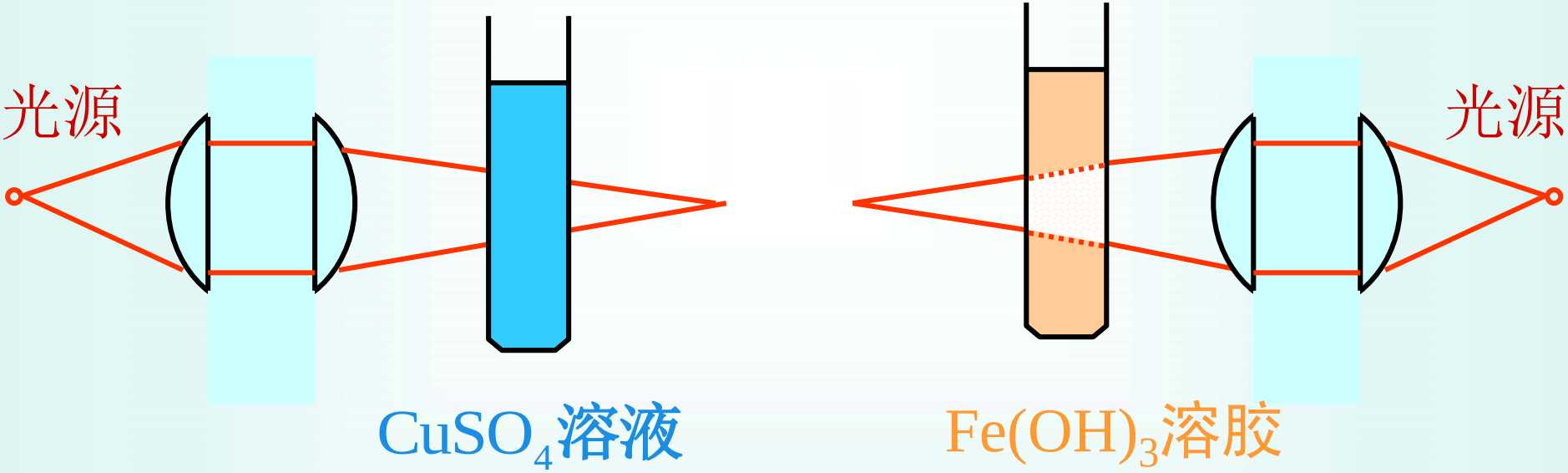
1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面可以看到一个发光的圆锥体，这就是Tyndall效应。

其他分散体系也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。

Tyndall效应已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。

Tyndall效应的另一特点是，不同方向观察到的光柱有不同的颜色

Tyndall效应



光散射现象

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。可见光的波长约在400~700 nm之间。

（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，系统呈现混浊。

（2）当光束通过胶体溶液，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。

（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。

如果溶胶对可见光中某一波长的光有较强的选择性吸收，则透过光中该波长段将变弱，这时透射光将呈该波长光的补色光。

Rayleigh公式

Rayleigh研究了大量的光散射现象，对于粒子半径在47 nm以下的溶胶，导出了散射光总能量的计算公式，称为Rayleigh公式：

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

式中：A　入射光振幅，　ν　单位体积中粒子数

λ　入射光波长，　V　每个粒子的体积

n_1　分散相折射率，　n_2　分散介质的折射率

Rayleigh公式

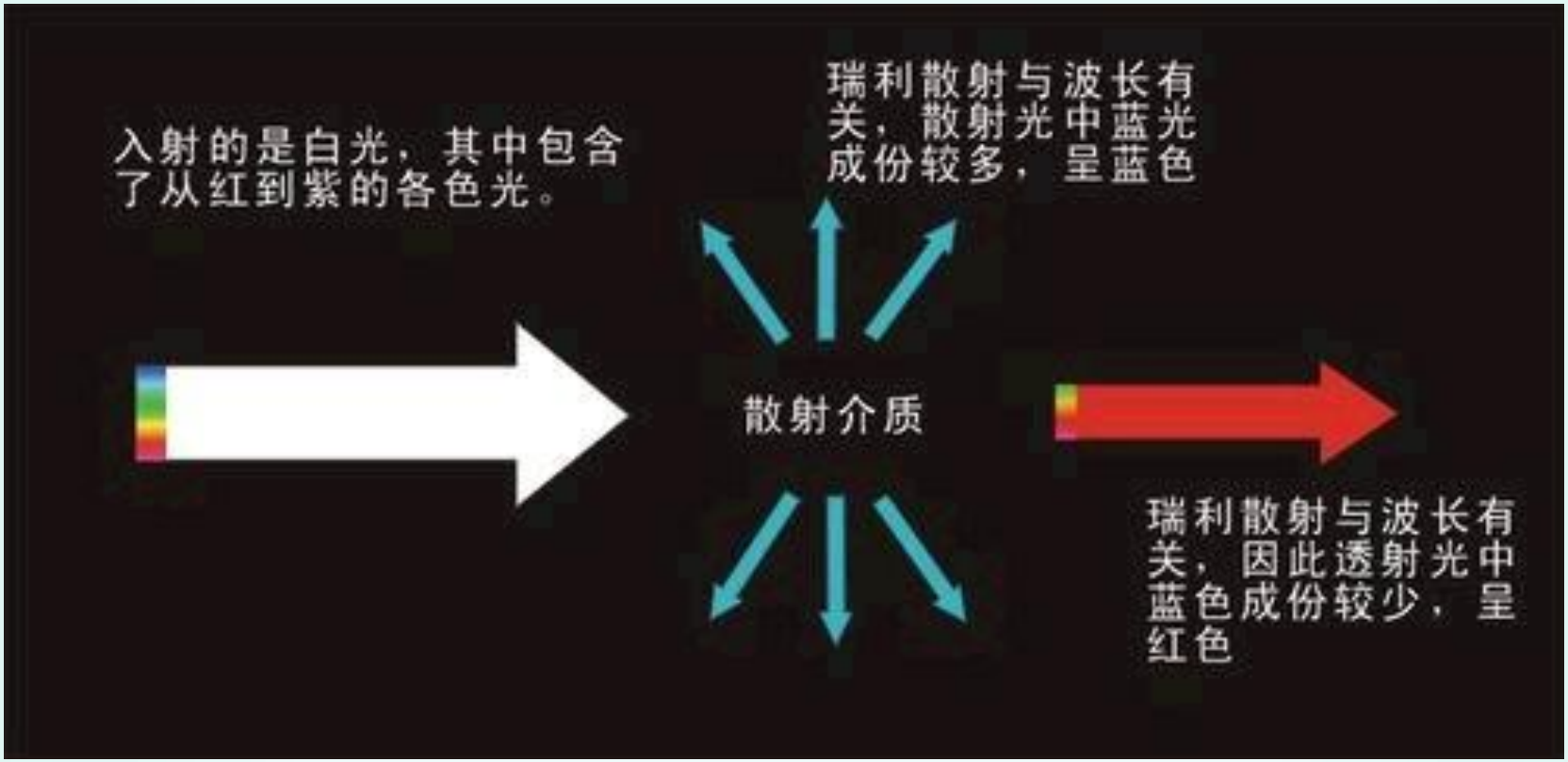
$$I = K\frac{nV^2}{\lambda^4}$$

从Rayleigh公式可得出如下结论：

1. 散射光总能量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。浊度计。


入射的是白光，其中包含了从红到紫的各色光。
瑞利散射与波长有关，散射光中蓝光成份较多，呈蓝色
散射介质
瑞利散射与波长有关，因此透射光中蓝色成份较少，呈红色

瑞利散射 (Rayleigh scattering)

$$I(\theta) \propto \frac{1}{\lambda^4} \qquad (28)$$

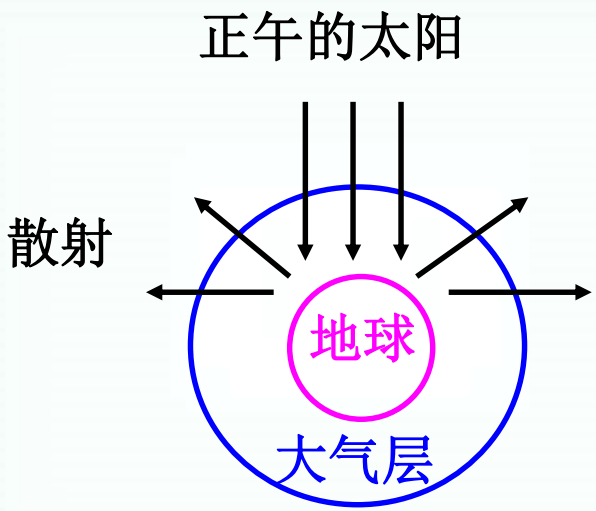
天空为什么呈现蓝色?

由瑞利散射定律可以看出在由大气散射的太阳光中，短波长光占优势。

在大气层内层, 蓝色的成分比红色多, 使天空呈蔚蓝色。

瑞利散射 (Rayleigh scattering)

为何正午的太阳基本上呈白色, 而旭日和夕阳却呈红色?



正午太阳直射, 穿过大气层厚度最小, 阳光中被散射掉的短波成分不太多, 因此基本上呈白色或略带黄橙色。

瑞利散射 (Rayleigh scattering)

早晚的阳光斜射，穿过大气层的厚度比正午时厚得多，大气散射掉短波成分，透过长波成分，所以旭日和夕阳呈红色。

瑞利散射 (Rayleigh scattering)

红光透过散射物的穿透力比蓝光强，所以在拍摄薄雾景色时，可在照相机物镜前加上红色滤光片以获得更清晰的照片。

表示危险的信号灯用红色。
而车辆在雾天行驶时，装在车尾的雾灯一般用黄色。

如何解释晴朗的天空呈兰色？旭日和夕阳呈红色？

- （1）太阳光是由七色光组成的。（2）空气中有灰尘微粒和小水滴（处于胶粒尺寸），（3）当阳光照射到地球上时，波长较短的蓝光、紫光容易被空气中的微粒散射，所以蓝紫色的散射光较强，人们看到天空呈蓝色，实际上看到的就是这种散射光。
- 而在日出、日落时，太阳接近地平线，阳光要穿过厚厚的大气层才能被人们看到，在阳光穿越空气层时，其中波长较短的青色、蓝色和紫色光，几乎都被大气层中的微粒散射掉了，人们看到的是散射后剩余的波长较长的透射光，主要以红色和橙色的光为主，所以特别绚丽多彩。

瑞利散射 (Rayleigh scattering)

红外线穿透力比可见光强，常被用于远距离照相或遥感技术。

超显微镜的基本原理和粒子大小的测定

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

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Brown运动 、电泳、沉降和凝聚等现象。

§14.5 溶胶的电学性质（掌握）

电动现象

电泳

电渗

沉降电势和流动电势

电动现象

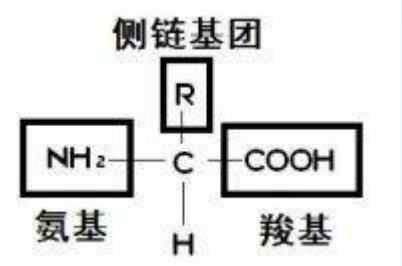
在固体表面的带电离子称为定位离子

固体表面上产生定位离子的原因如下：

（1）吸附　胶粒在形成过程中，胶核优先吸附某种离子，使胶粒带电。

例如：在AgI溶胶的制备过程中，如果$AgNO_3$过量，则胶核优先吸附Ag^+离子，使胶粒带正电；如果KI过量，则优先吸附I^-离子，胶粒带负电。

电动现象



（2）电离　对于可能发生电离的大分子的溶胶而言，则胶粒带电主要是其本身发生电离引起的

例如蛋白质分子，当它的羧基或胺基在水中解离时，整个大分子就带负电或正电荷。当介质的pH较低时，生成$P-NH_3^+$离子而使得**蛋白质分子带正电；pH较高时，**离解生成$P-COO^-$离子**则带负电荷**

当蛋白质分子所带的净电荷为零时，这时介质的pH称为蛋白质的等电点。在等电点时蛋白质分子的移动已不受电场影响，它不稳定且易发生凝聚。

电动现象

（3）同晶置换　　黏土矿物中如高岭土，主要由铝氧四面体和硅氧四面体组成，而与周围4个氧的电荷不平衡，要由一价或二价等正离子来平衡电荷。

这些正离子在介质中会电离并扩散，所以使黏土微粒带负电。

电动现象

（4）溶解量的不均衡　离子型固体物质如AgI，在水中会有微量的溶解，所以水中会有少量的银离子和碘离子。

例如：将AgI制备溶胶时，由于Ag^+较小，活动能力强，扩散快，比I^-容易脱离晶格而进入溶液，使AgI胶粒带负电。

电动现象分两类

(1) 因电而动

由于胶粒带电，而溶胶是电中性的，则介质带与胶粒相反的电荷。

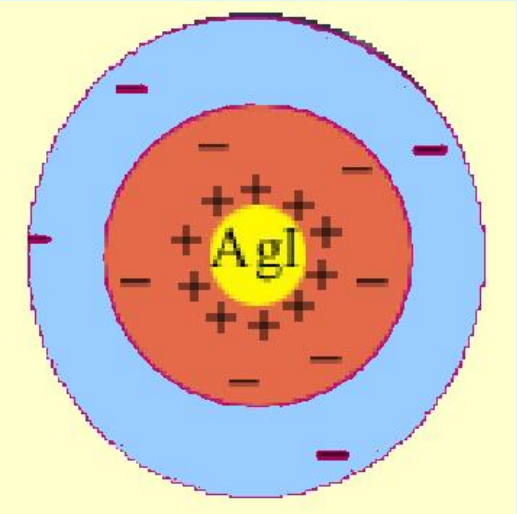
在外电场作用下，胶粒和介质分别向带相反电荷的电极移动，就产生了电泳和电渗的电动现象。

(2) 因动而电

胶粒在重力场作用下发生沉降，而产生沉降电势；带电的介质发生流动，则产生流动电势。

电泳（electrophoresis）

带电胶粒或大分子在外加电场的作用下向带相反电荷的电极作定向移动的现象称为电泳。



影响电泳的因素有：带电粒子的大小、形状；粒子表面电荷的数目；介质中电解质的种类、离子强度，pH值和黏度；电泳的温度和外加电压等。

测定电泳的仪器和方法很多，主要有三类，即显微电泳、界面移动电泳和区域电泳。

从电泳现象可以获得胶粒或大分子的结构、大小和形状等有关信息。

电渗（electro-osmosis)

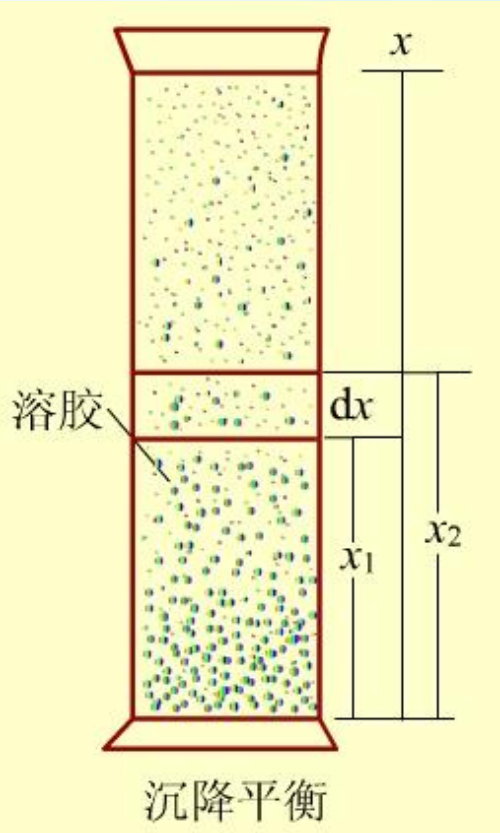
在外加电场作用下，带电的介质通过多孔性物质或半径为1~10 nm的毛细管作定向移动，这种现象称为电渗。

多孔固体在与液体接触的界面处因吸附离子或本身电离而带电荷，扩散层带相反电荷。在外电场的作用下,扩散层的带电粒子带着分散介质将通过多孔固体定向移动,这 就是电渗现象。

电渗方法有许多实际应用，如溶胶净化、海水淡化、泥炭和染料的干燥等。

沉降电势和流动电势

在重力场的作用下，带电的分散相粒子，在分散介质中迅速沉降时，使底层与表面层的粒子浓度悬殊，从而产生电势差，这就是沉降电势。

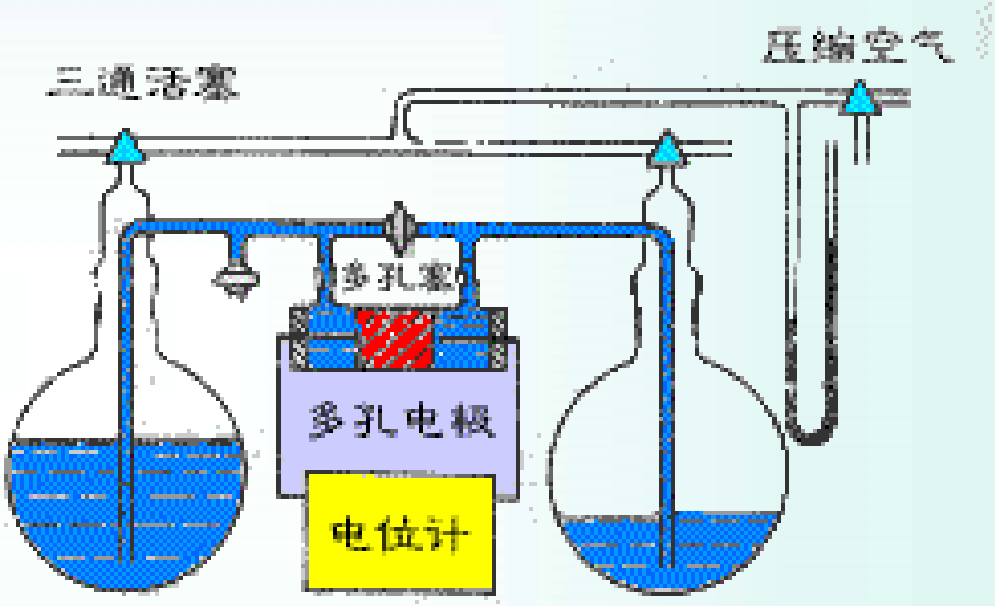


贮油罐中的油内常会有水滴，水滴的沉降会形成很高的电势差，有时会引发事故。通常在油中加入有机电解质，增加介质电导，降低沉降电势。

沉降电势和流动电势

含有离子的液体在加压或重力等外力的作用下，流经多孔膜或毛细管时会产生电势差。

这种因液体流动而产生的电势称为流动电势。



流动电势装置示意图

沉降电势和流动电势

因为管壁会吸附某种离子，使固体表面带电，电荷从固体到液体有个分布梯度。

当外力迫使扩散层移动时，流动层与固体表面之间会产生电势差，当流速很快时，有时会产生电火花。

在用泵输送原油或易燃化工原料时，要使管道接地或加入油溶性电解质，增加介质电导，防止流动电势可能引发的事故。

在四种电动现象中，以电泳和电渗最为重要。通过电动现象的研究，可以进一步了解胶体粒子的结构以及外加电解质对溶胶稳定性的影响。

电泳的应用：使橡胶的乳状液汁凝结而使其浓缩，可以使橡胶电镀在金属、布匹或木材上，这样镀出的橡胶容易硫化，可以得到拉力很强的产品。

还有电泳涂漆、高岭土的精炼、天然石油乳状液中油水的分离以及不同蛋白质的分离等。当前工业上的静电除尘，实际上就是烟尘气溶胶的电泳现象。

§14.6 双电层理论和 ζ 电势（了解）

当固体与液体接触时，可以是固体从溶液中选择性吸附某种离子，也可以是固体分子本身发生电离作用而使离子进入溶液，以致使固液两相分别带有不同符号的电荷，在界面上形成了双电层的结构。

早在1879年，Helmholz提出了平板型模型；

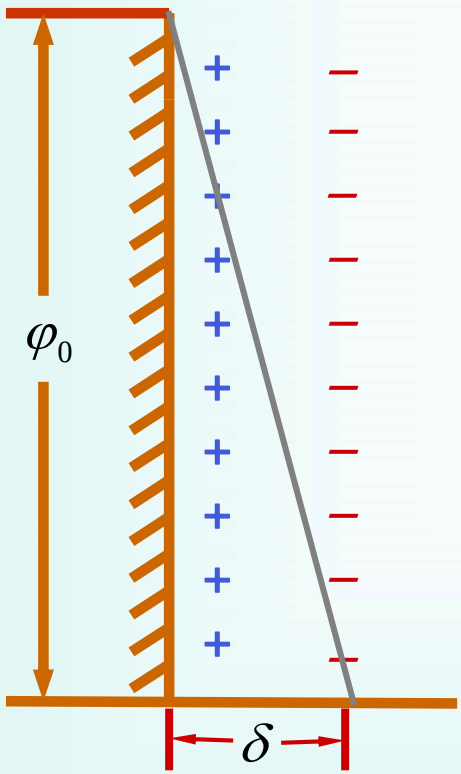
1910年Gouy和1913年Chapman修正了平板型模型，提出了扩散双电层模型；

后来Stern又提出了Stern模型。

BDM模型。

平板型模型

Helmholtz认为固体的表面电荷与溶液中的反号离子构成平行的两层，如同一个平板电容器。



Helmholtz双电层模型

整个双电层厚度为δ

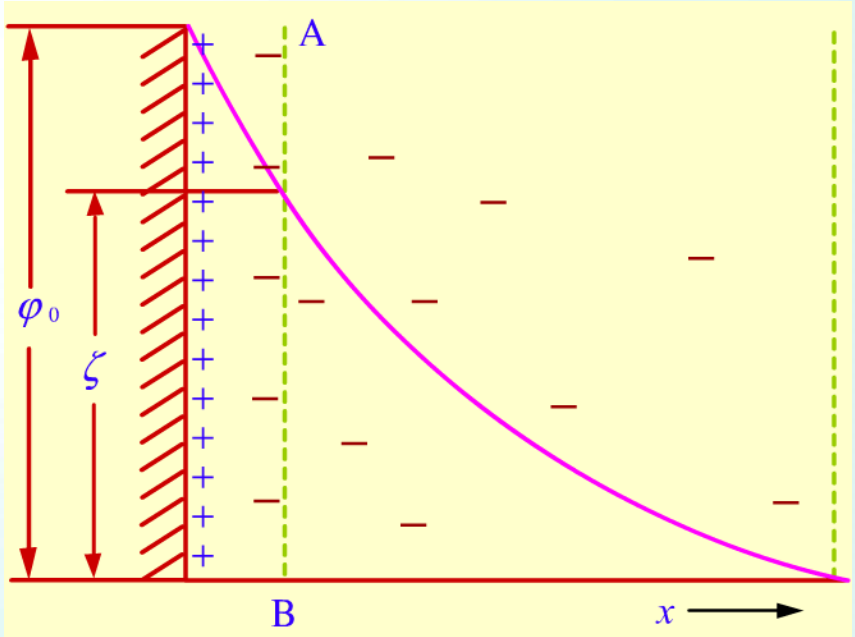
固体与液体总的电位差即等于热力学电势φ_0，在双电层内，热力学电势呈直线下降。

这模型过于简单，由于离子热运动，不可能形成平板电容器

扩散双电层模型

Gouy和Chapman认为，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为紧密层；

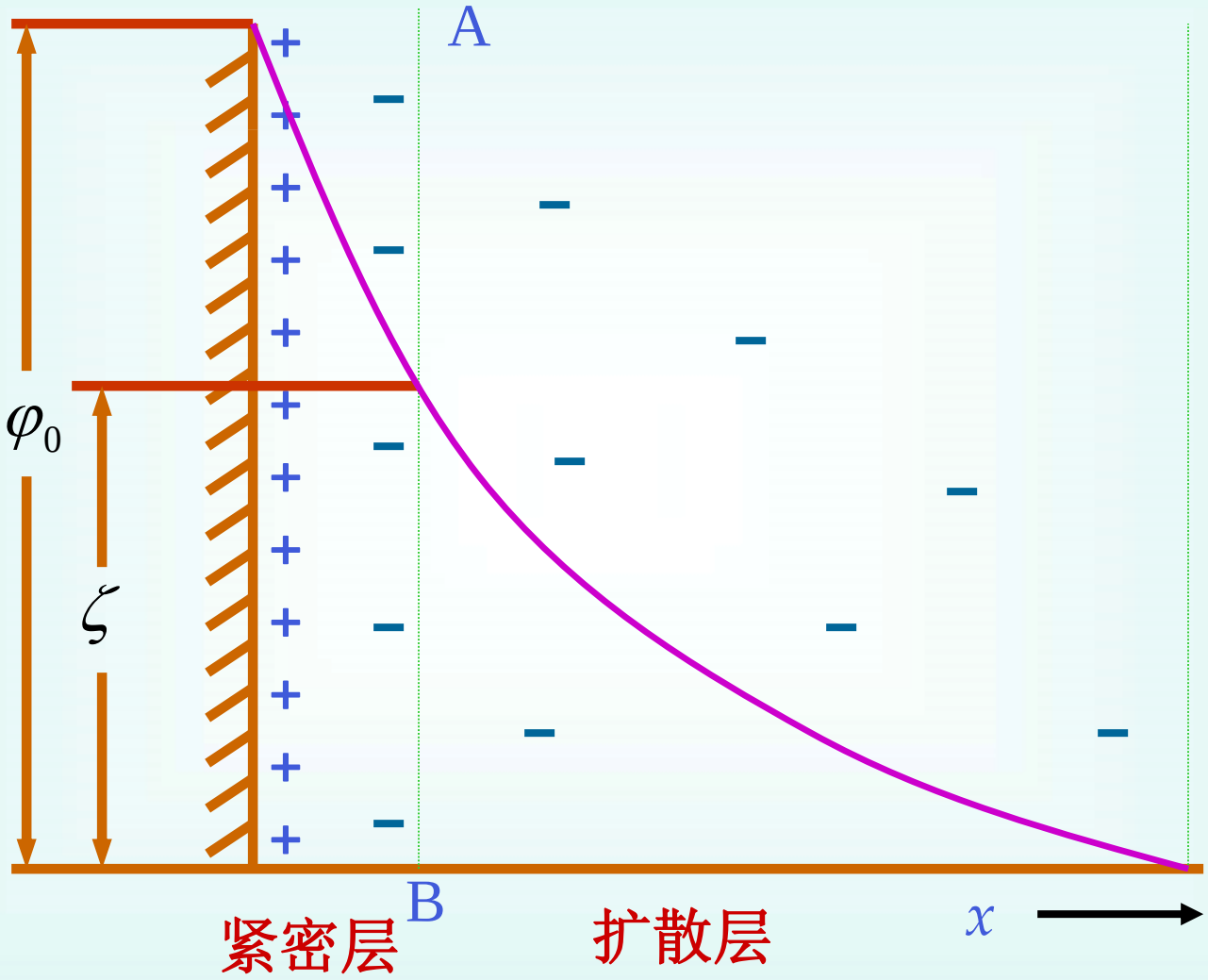
另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，离子的分布可用Boltzmann公式表示，称为扩散层。



扩散双电层模型

双电层由紧密层和扩散层构成。移动的切动面为AB面

扩散双电层模型

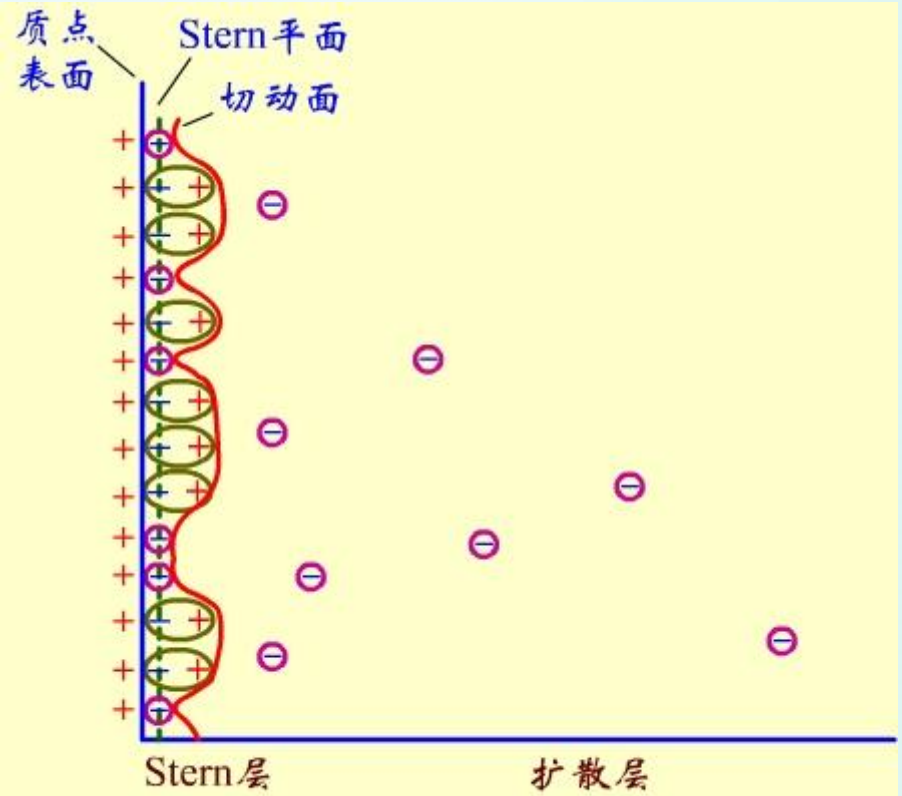


Stern模型

Stern对扩散双电层模型作进一步修正。

他认为吸附在固体表面的紧密层约有一、二个分子层的厚度，后被称为Stern层；

由反号离子电性中心构成的平面称为Stern平面。

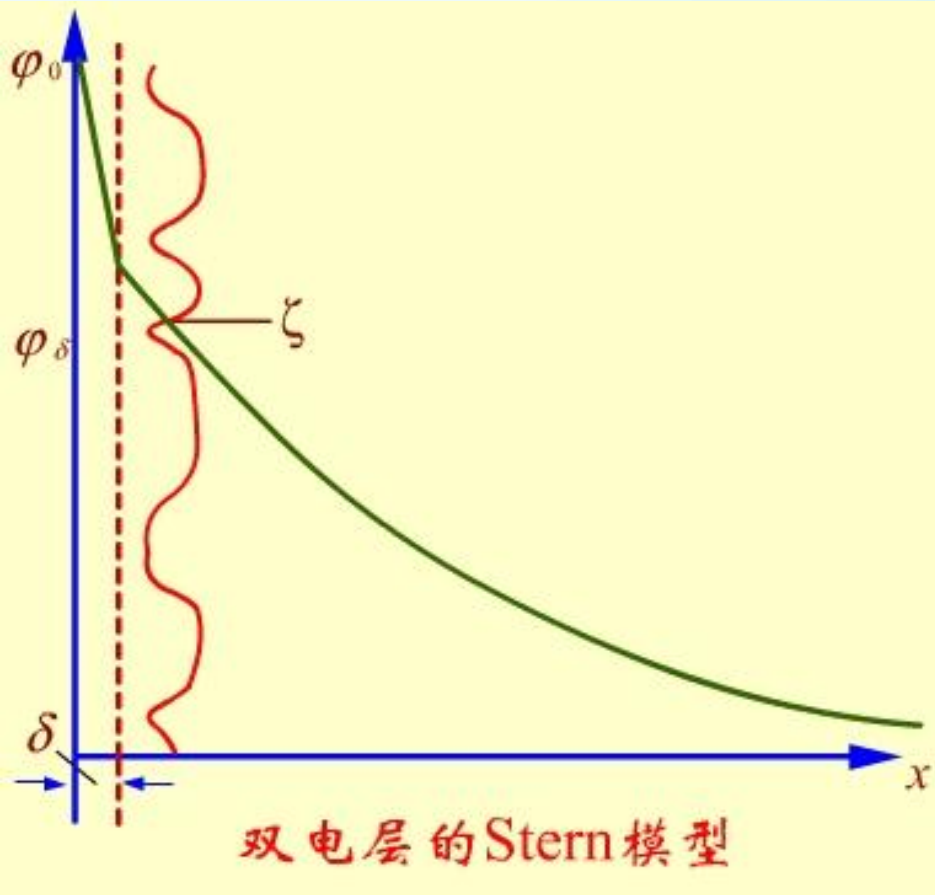


双电层的Stern模型

Stern模型

由于离子的溶剂化作用，胶粒在移动时，紧密层会结合一定数量的溶剂分子一起移动，所以滑移的切动面由比Stern层略右的曲线表示。

从固体表面到Stern平面，电位从φ_0直线下降为φ_δ。



双电层的Stern模型

ζ 电势

带电的固体或胶粒在移动时，移动的切动面与液体本体之间的电位差称为 ζ 电势。

在扩散双电层模型中，切动面*AB*与溶液本体之间的电位差为 ζ 电势；

在Stern模型中，带有溶剂化层的滑移界面与溶液之间的电位差称为 ζ 电势。

ζ 电势总是比热力学电势低，外加电解质会使 ζ 电势变小甚至改变符号。

只有在带电质点移动时才显示出 ζ 电势，所以它又被称为电动电势。

关于三个双电层模型

平板电容器模型：由于离子的热运动，双电层模型不可能形成平板电容器模型；并且Helmholz模型不能解释为什么随着电解质浓度的变化，胶粒表面所带电荷和电性发生变化

扩散双电层模型：考虑静电吸引作用和热运动，将双电层分为紧密层和扩散层两部分。因此当在电场作用下，固-液之间发生电动现象时，是紧密层与扩散层之间发生相对运动。移动的切动面与处于液体内部的电位差称为电动电势。由于扩散层的存在，随着电解质浓度的增加\或电解质价型的增加，扩散层厚度减少，电动电位下降。解释了为什么随着电解质浓度的增加胶粒表面所带电荷减少。

斯特恩双电层模型：考虑溶剂化效应，因此溶胶中的独立运动单位是胶粒，胶粒是由固相连同溶剂化层所构成，包括反号离子和溶剂化分子。在外电场作用下，胶粒与扩散层中的异电性离子彼此向相反方向移动，发生电泳作用。胶粒与扩散层中的异电性导电离子之间的电位降即为电动电位。

扩散双电层模型

胶粒表面
- 吸附离子
- 反号离子
  - 紧密层(离子和溶剂化分子）
  - 扩散层

ζ电势：胶粒表面滑移界面处的电势。

热力学表面电势φ_0和电动电势（ζ电势）的区别：

① 发生在不同的部位；

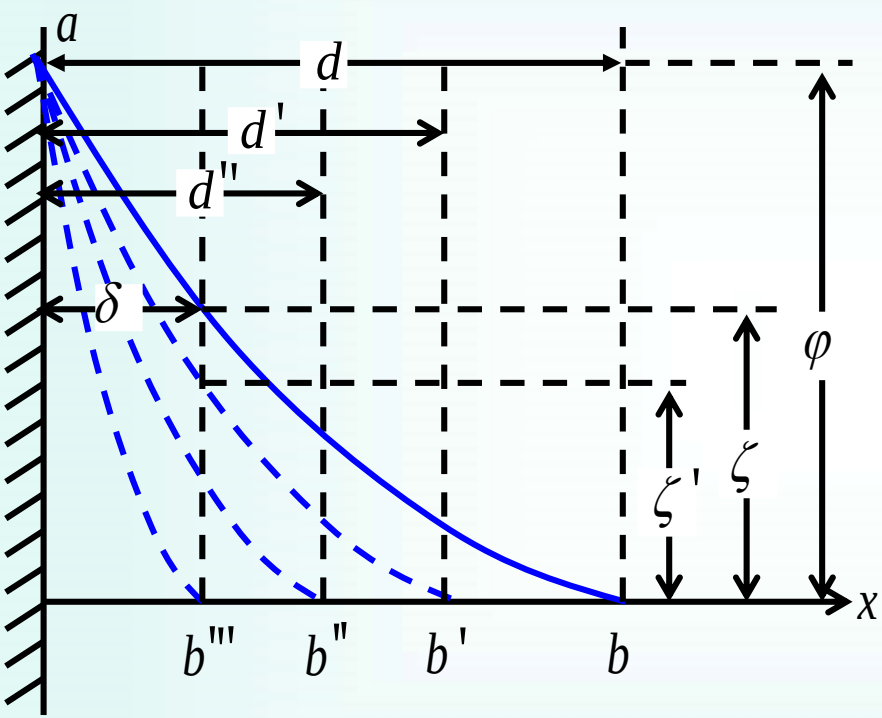
② 大小不同，一般情况下ζ电势只是热力学电势的一部分，其绝对值小于φ_0。

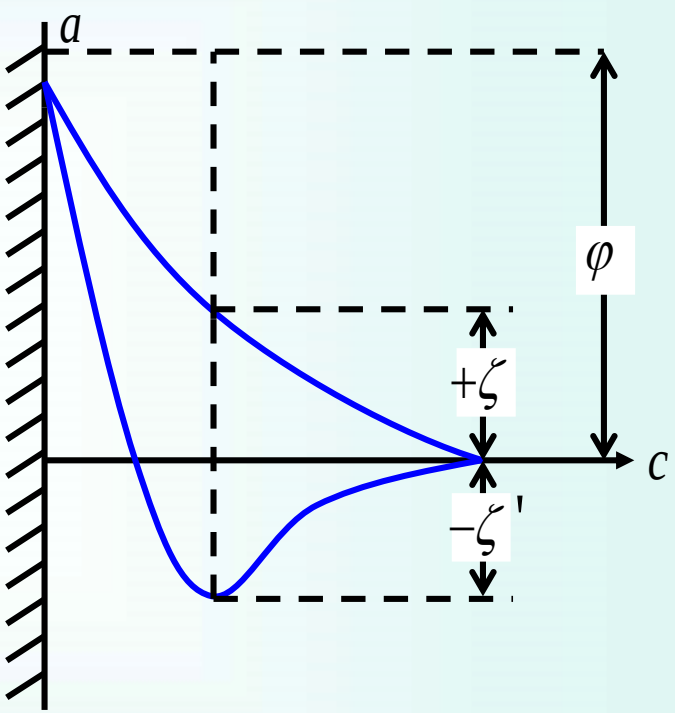
表面热力学电势φ_0和电动电势（ζ电势）的区别：

③ Φ_0只取决于被吸附的离子和溶胶中的与之平衡的反号离子的活度；

ζ电势的值还与溶胶中外加电解质有关。当溶胶中有外加电解质存在时，可使紧密层中反号离子浓度增加，扩散层变薄，ζ电势的绝对值减小，甚至变为零或相反的值。

ζ 电势





外加电解质对 ζ 电势的影响

作业

P479　复习题1-12

§ 14.7　溶胶的稳定性和聚沉作用（掌握）

溶胶的稳定性

影响聚沉作用的一些因素

胶体稳定性的DLVO理论大意

*DLVO理论的一种简化表示式

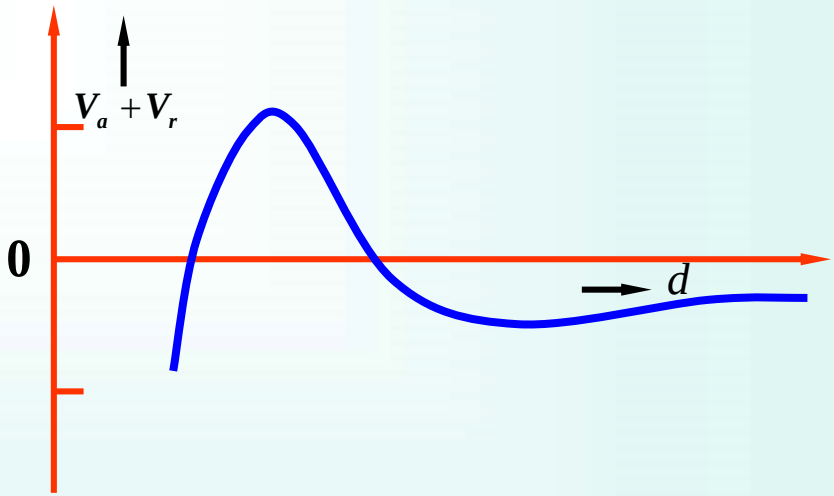
高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

溶胶的稳定性

（1）动力学稳定性 由于溶胶粒子小，Brown运动激烈，在重力场中不易沉降，使溶胶具有动力稳定性

（2）抗聚结稳定性 胶粒之间有相互吸引的能量V_a和相互排斥的能量V_r，总作用能 为V_a+V_r。如图所示：

当粒子相距较大时，主要为吸力，总势能为负值；当靠近到一定距离，双电层重叠，排斥力起主要作用，势能升高。要使粒子聚结必须克服这个势垒。



粒子间相互作用与其距离的关系曲线

溶胶的稳定性

（3）溶剂化层的影响

胶粒表面因吸附某种离子而带电，并且此种离子及反离子都是溶剂化的，这样，在胶粒周围就形成了一个溶剂化膜（水化膜）

水化膜中的水分子是定向排列的，当胶粒彼此接近时，水化膜就被挤压变形，而引起定向排列的引力又力图恢复原来的定向排列，这样就使水化膜表现出弹性，成为胶粒彼此接近时的机械阻力

水化膜中的水有较高的黏度，这也成为胶粒相互接近时的机械障碍

影响聚沉作用的一些因素

1. 电解质对于溶胶聚沉作用的影响

聚沉值　使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度。从已知的表值可见，对同一溶胶，外加电解质的反号离子的价数越低，其聚沉值越大。

聚沉能力　是聚沉值的倒数。聚沉值越大的电解质其聚沉能力越小；反之，聚沉值越小的电解质，其聚沉能力越强。

不同电解质的聚沉值(mmol/dm³)

负溶胶(As_2S_3)		正溶胶(Al_2O_3)	
LiCl	58.4	NaCl	43.5
NaCl	51	KCl	46
KCl	50	KNO_3	60
1/2 K_2SO_4	65	**K_2SO_4**	**0.30**
HCl	31	**$K_2Cr_2O_7$**	**0.63**
$CaCl_2$	**0.65**	**$K_2C_2O_4$**	**0.69**
$BaCl_2$	**0.69**	**$K_3[Fe(CN)_6]$**	**0.08**
$MgSO_4$	**0.80**		
1/2$Al_3(SO_4)_3$	**0.096**		
$AlCl_3$	**0.093**		

影响聚沉作用的一些因素

电解质的影响有如下一些规律：

（1）聚沉能力主要决定于与胶粒带相反电荷的离子的价数

异电性离子为一、二、三价的电解质，其聚沉值的比例约为：

$$100:1.6:0.14$$

相当于

$$\left(\frac{1}{1}\right)^6:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6$$

这表示聚沉值与异电性离子价数的六次方成反比

这一结论称为Schulze-Hardy规则

影响聚沉作用的一些因素

（2）价数相同的离子聚沉能力也有所不同。例如不同的碱金属的一价阳离子所生成的硝酸盐对负电性胶粒的聚沉能力可以排成如下次序：

$$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

不同的一价阴离子所形成的钾盐，对带正电的溶胶的聚沉能力则有如下次序：

$$F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$

同价离子聚沉能力的这一次序称为感胶离子序。它与水合离子半径从小到大的次序大致相同。

影响聚沉作用的一些因素

（3） 有机化合物的离子都有很强的聚沉能力，这可能与其具有强吸附能力有关。

（4）电解质的聚沉作用是正负离子作用的总和

通常相同电性离子的价数愈高，则该电解质的聚沉能力愈低，这可能与这些相同电性离子的吸附作用有关

影响聚沉作用的一些因素

（5）不规则聚沉

在溶胶中加入少量的电解质可以使溶胶聚沉，电解质浓度稍高，沉淀又重新分散而成溶胶，并使胶粒所带电荷改变符号。

如果电解质的浓度再升高，可以使新形成的溶胶再次沉淀。

不规则聚沉是胶体粒子对高价异号离子的强烈吸附的结果。

利用电解质使胶体聚沉的例子

- **豆浆中加入卤水（或石膏）为什么形成豆腐？**

  豆浆是荷负电 的大豆蛋白胶体，卤水中含有 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na+等离子，能使荷负电的胶体聚沉。

- **江河出口处为什么形成三角洲？**

  江海接界处，常有清水和混水的的分界面，这是海水中的盐类对江河中荷负电荷的土壤胶体聚沉的结果，而小岛和沙洲的形成正是土壤胶体聚沉后的产物。

2 有机化合物的影响

有机化合物都具有强吸附能力，所以有很强的聚沉能力。

用葡萄糖酸内脂可以使天然豆浆凝聚，制成内脂豆腐

（1）南豆腐：也叫嫩豆腐，指用石膏（硫酸钙）作凝固剂制成的豆腐。质地细嫩，有弹性，含水量大。

（2）北豆腐：也叫老豆腐，指用盐卤作凝固剂制成的豆腐。其特点是硬度、弹性、韧性较南豆腐强，含水量低于南豆腐，香味浓。

（3）内脂豆腐：属嫩豆腐，以葡萄糖-δ-内脂做为凝固剂制成的豆腐。市场上的盒装、袋装豆腐多为内脂豆腐。采用葡萄糖内脂作添加剂制作豆腐,取代以盐卤、石膏作豆腐凝固剂的传统加工方法,一般每公斤大豆可以制作5～6公斤豆腐,蛋白质含量比用传统加工方法的豆腐提高18%左右.

影响聚沉作用的一些因素

3. 胶粒之间的相互作用

将胶粒带相反电荷的溶胶互相混合，也会发生聚沉。

与加入电解质情况不同的是，当两种溶胶的用量恰能使其所带电荷的量相等时，才会完全聚沉，否则会不完全聚沉，甚至不聚沉。

产生相互聚沉现象的原因是：可以把溶胶粒子看成是一个巨大的离子，所以溶胶的混合类似于加入电解质的一种特殊情况。

在污水处理或自来水厂使水净化时，常要加净化剂 $Al_2(SO_4)_3$，水解形成的 $Al(OH)_3$ 溶胶带正电，而天然的泥砂粒子带负电，由于正负溶胶相互作用使水澄清

影响聚沉作用的一些因素

4. 大分子溶液的影响

在憎液溶胶中加入某些大分子溶液，加入的量不同，会出现两种情况：

当加入大分子溶液的量足够多时，会保护溶胶不聚沉，常用金值来表示大分子溶液对金溶胶的保护能力。

齐格蒙第提出的金值含义：

为了保护10 cm^3 0.006%的金溶胶，在加入1 cm^3 10% NaCl溶液后不致聚沉，所需高分子的最少质量称为金值，一般用mg表示。

金值越小，表明高分子保护剂的能力越强。

影响聚沉作用的一些因素

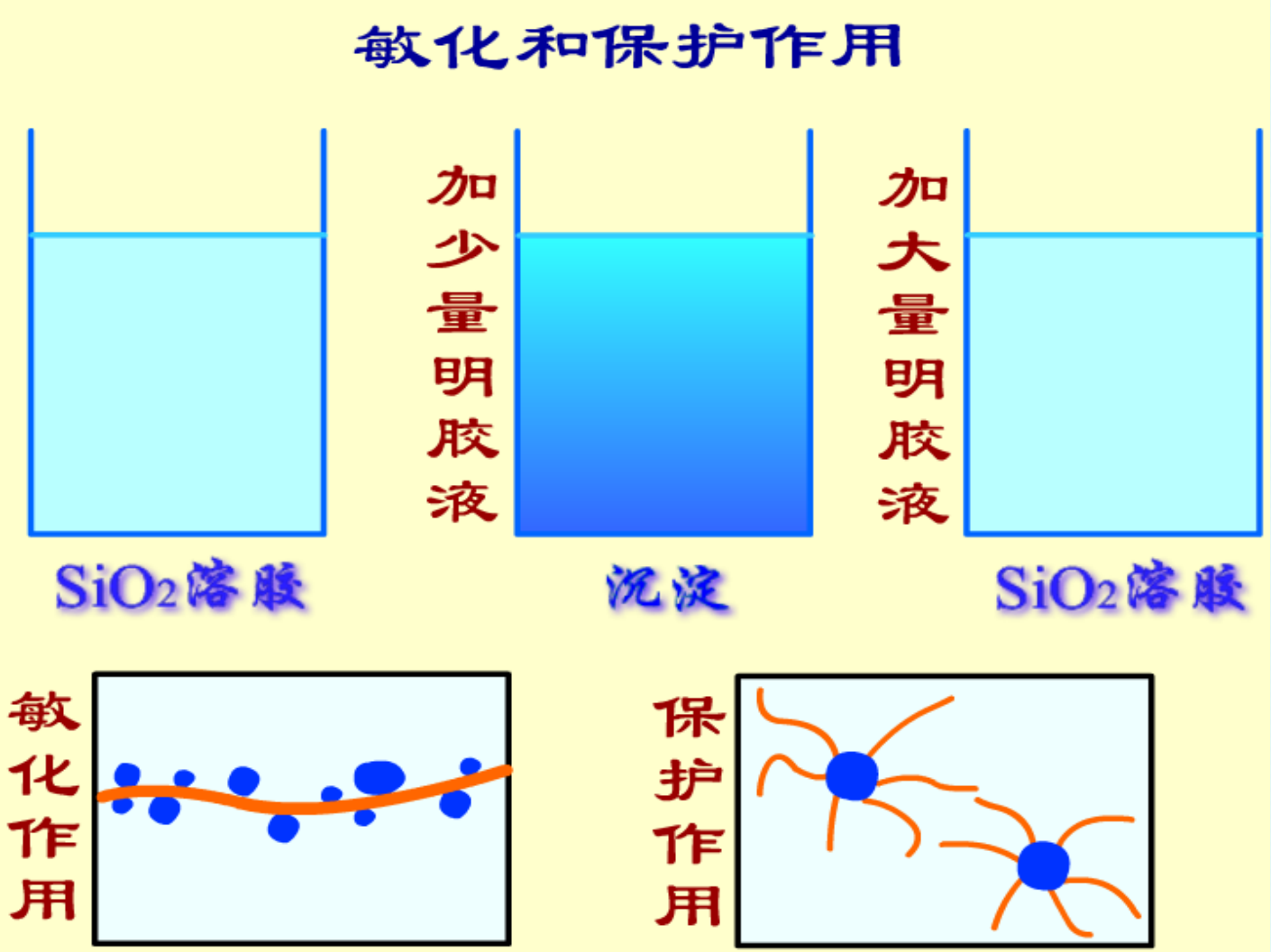
4. 大分子溶液的影响

在加入少量大分子溶液时，会促使溶胶的聚沉，这种现象称为敏化作用；

当加入的大分子物质的量不足时，憎液溶胶的胶粒粘附在大分子上，大分子起了一个桥梁作用，把胶粒联系在一起，使之更容易聚沉。

例如，对SiO_2进行重量分析时，在SiO_2的溶胶中加入少量明胶，使SiO_2的胶粒粘附在明胶上，便于聚沉后过滤，减少损失，使分析更准确。

不同胶体的相互作用



例：以等体积的0.08 mol/L KI 和 0.1 mol/L 的$AgNO_3$溶液混合制备AgI溶胶,试写出该溶胶的胶团结构示意式.并比较电解质$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4、$NaNO_3$对该溶胶聚沉能力的强弱。

例：以等体积的0.08 mol/L KI 和 0.1 mol/L 的$AgNO_3$溶液混合制备AgI溶胶,试写出该溶胶的胶团结构示意式.并比较电解质$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4、$NaNO_3$对该溶胶聚沉能力的强弱。

解：（1）胶团结构：$[(AgI)_m\ n\,Ag^+\ (n\text{-}x)NO_3^-]^{X+}\ x\,NO_3^-$

起聚沉作用的应是负离子

（2）根据叔采-哈代规则：

$MgSO_4$、Na_2SO_4 > $CaCl_2$ 、$NaNO_3$

（3）根据感胶离子序：Cl^- > NO_3^-，$CaCl_2$ > $NaNO_3$

（4）同离子价数越高，聚沉能力越弱：$MgSO_4$ < Na_2SO_4

聚沉能力：Na_2SO_4 > $MgSO_4$ > $CaCl_2$ > $NaNO_3$

胶体稳定性的DLVO理论大意

在20世纪四十年代，前苏联学者Deijaguin和Landau与荷兰学者Verwey和Overbeek分别提出了关于各种形状粒子之间在不同的情况下相互吸引能与双电层排斥能的计算方法。他们处理问题的方法与结论有大致共同之处，因此以他们的姓名第一个字母简称为DLVO理论。

DLVO理论要点（1）给出了计算胶体质点间排斥能及吸引能的方法；（2）并据此对憎液胶体的稳定性进行了定量处理，得出了聚沉值与反号离子电价之间的关系式，从理论上阐明了Schulze-Hardy 规则

高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

1．高分子化合物对溶胶的絮凝作用

在溶胶内加入极少量的可溶性高分子化合物，可导致溶胶迅速沉淀，沉淀呈疏松的棉絮状，这类沉淀称为絮凝物，这种现象称为絮凝(或桥联)作用。

高分子对胶粒的絮凝作用与电解质的聚沉作用完全不同：

由电解质所引起的聚沉过程比较缓慢，所得到的沉淀颗粒紧密、体积小，这是由于电解质压缩了溶胶粒子的扩散双电层所引起的；

高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

2．高分子化合物对溶胶的稳定作用

在溶胶中加入一定量的高分子化合物或缔合胶体，能显著提高溶胶对电解质的稳定性，这种现象称为保护作用，又称之为空间稳定性

溶胶被保护以后，其电泳、对电解质的敏感性等会产生显著的变化，显示出一些亲液溶胶的性质，具有抗电解质影响、抗老化、抗温等优良性质。