

64

扩散双电层理论和 Zeta 电势

胶体粒子的表面常因解离、吸附、极化、摩擦等原因而带电，分散介质则带反电荷，因此，在相界面上便形成了双电层。胶体的这种结构决定了它的电学性质，并对其稳定性起着十分重要的作用。本专题便来讨论胶体的双电层结构，并从中引出一个决定胶体电学性质和稳定性的重要指标—— ζ (Zeta)电势。

1. 双电层模型

(1) Helmholtz 模型

1879 年，Helmholtz 在研究胶体在电场作用下运动时，最早提出了一个双电层模型。这个模型如同一个平板电容器，认为固体表面带有某种电荷，介质带有另一种电荷，两者平行，且相距很近，就像图 64-1 所示。

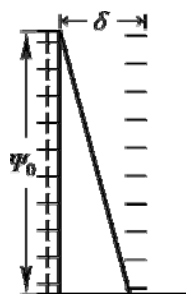


图 64-1 Helmholtz 双电层模型

按照这个模型，若固体表面的电势为 ψ_0 ，正、负电荷的间距为 δ ，则双电层中的电势随间

距直线下降，且表面电荷密度 σ 与电势 ψ_0 的关系如下式表示

$$\sigma = \frac{\epsilon \psi_0}{\delta} \quad (64-1)$$

式中 ϵ 为介质的介电常数。

显然，这是一个初级双电层模型，它只考虑到带电固体表面对介质中反离子的静电作用，而忽视了反离子的热运动。虽然，它对胶体的早期研究起过一定的作用，但无法准确地描述胶体在电场作用下的运动。

(2) Gouy(古依)—Chapman (恰普曼)模型

由于 Helmholtz 模型的不足，1910 和 1913 年，Gouy 和 Chapman 先后作出改进，提出了一个扩散双电层模型。这个模型认为，介质中的反离子不仅受固体表面离子的静电吸引力，从而使其整齐地排列在表面附近，而且还要受热运动的影响，使其离开表面，无规则地分散在介质中。这便形成如图 64-2 所示的扩散双电层结构。

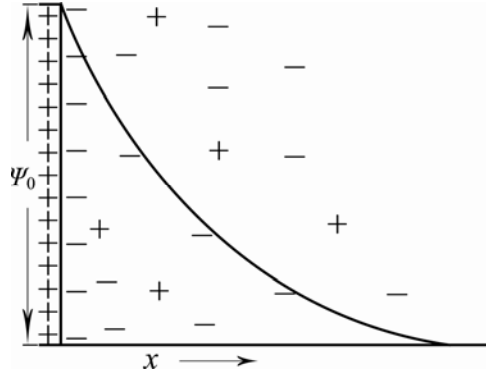


图 64-2 Gouy—Chapman 扩散双电层模型

他们还对模型作了定量的处理，提出了如下四点假设：

- ① 假设表面是一个无限大的平面，表面上电荷是均匀分布的。
- ② 扩散层中，正、负离子都可视为按 Boltzmanm 分布的点电荷。
- ③ 介质是通过介电常数影响双电层的，且它的介电常数各处相同。
- ④ 假设分散系统中只有一种对称的电解质，即正、负离子的电荷数均为 z 。

于是，若表面电势为 ψ_0 ，相距 x 处的电势为 ψ ，便可按 Boltzmanm 分布定律，写出相距 x 处的正、负离子的数密度为

$$n_+ = n_0 \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (64-2)$$

$$n_- = n_0 \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (64-3)$$

式中 n_0 为 $\psi = 0$ 即距表面无限远处正或负离子的数密度。距表面 x 处的电荷密度当为

$$\begin{aligned} \rho &= ze(n_+ - n_-) \\ &= zen_0 \left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right] \\ &= -2zen_0 \cdot \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \end{aligned} \quad (64-4)$$

式中函数 $\sinh y = \frac{1}{2}(e^y - e^{-y})$ ，称为双曲正弦函数。

根据静电学中的 Poisson 方程，电荷密度与电势间应服从如下关系

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (64-5)$$

式中 $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ 为 Laplace 算符， ε 为分散介质的介电常数。对于表面

为平面的情况， $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2$ 因此

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{2zen_0}{\varepsilon} \cdot \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (64-6)$$

这是一个二阶微分方程，满足如下边界条件：当 $x=0$ 时， $\psi=\psi_0$ ；当 $x=\infty$ 时， $\psi=0$ ，且 $\partial\psi/\partial x=0$ 。略去推导的过程，式 (64-6) 解得结果为

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\kappa x} \quad (64-7)$$

其中
$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi/2kT)-1}{\exp(ze\psi/2kT)+1}, \quad \gamma_0 = \frac{\exp(ze\psi_0/2kT)-1}{\exp(ze\psi_0/2kT)+1}$$

$$\kappa = \left(\frac{2z^2 e^2 n_0}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2z^2 e^2 Lc}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (64-8)$$

式中 c 为电解质浓度， L 为 Avogadro 常数。 κ 的倒数具有长度的量纲，它是一个重要的物理量，相当于专题 57 的离子氛厚度。

式 (64-7) 在某些情况下可以简化。例如，在 ψ_0 很小时，由于 $\exp(ze\psi_0/2kT) \approx 1 + ze\psi_0/2kT$ ， $\gamma_0 \approx ze\psi_0/4kT$ 。同理，因 $\psi_0 > \psi$ ， $\gamma \approx ze\psi/4kT$ 。故式 (64-7) 可简化为

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (64-9)$$

由此可见， κ 的大小决定了电势 ψ 随距离 x 的衰减快慢。

此外，由电中性条件，可得固体表面的电荷密度 σ 与扩散层中电荷密度 ρ 间的关系为

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx \quad (64-10)$$

将式 (64-5) 代入式 (64-10)，可得

$$\begin{aligned} \sigma &= \epsilon \int_0^\infty \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx = \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0}^{x=\infty} \\ &= -\epsilon \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0} = \epsilon \kappa \psi_0 \end{aligned} \quad (64-11)$$

这是因为边界条件 $x=\infty$ 时， $\partial\psi/\partial x=0$ 。又，式 (64-9) 对 x 求导，可得 $(\partial\psi/\partial x)_{x=0} = -\kappa\psi_0$ 。

现若将式 (64-11) 与式 (64-1) 比较，便可知道 κ^{-1} 相当于将扩散双电层等效于平板电容器时的板间距 δ ，故称其为扩散双电层的厚度。由式 (64-8) 可见， κ 随电解质的浓度 c 和电荷数 z 的增大而增大，这就是说，扩散双电层的厚度 κ^{-1} 随 c 和 z 的增大而变薄。图 64-3(a) 和 (b) 分别为按式 (64-9) 画出的不同电解质浓度和电荷数时的 $\psi/\psi_0 \sim x$ 曲线。它们表明了电解质的浓度和电荷数对双电层本性有很敏感的影响。

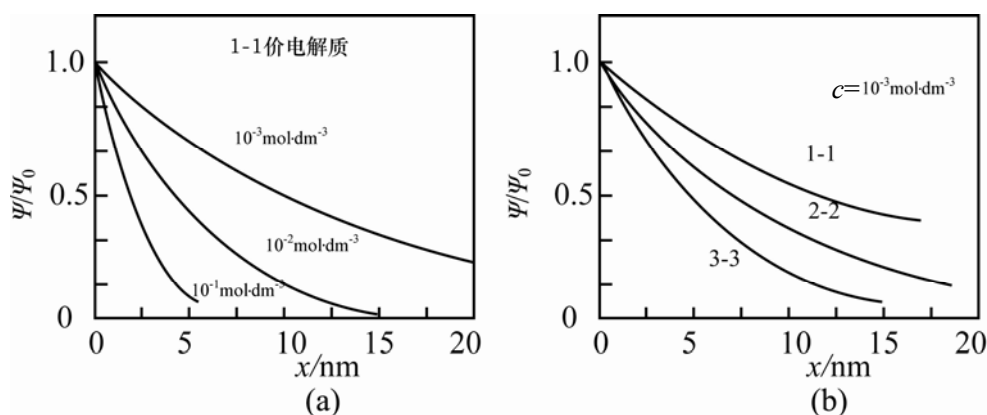


图 64-3 离子浓度(a)和电荷数(b)对 $\psi/\psi_0 \sim x$ 曲线的影响

Gouy—Chapman 模型的最主要贡献便是使双电层模型能够定量地描述，它所得到的上述规律对研究胶体的稳定性具有重要的意义。

(3) Stern(斯特恩)模型

但是，Gouy—Chapman 模型至少有两点是不符合实际情况的：一是离子并非点电荷，它们有一定的大小；二是邻近表面的离子由于受固体表面的静电作用和 van der Waals 引力，其分布不同于溶液的体相，而是被紧密地吸附在固体表面上。据此，1924 年，Stern 进一步改进了 Gouy—Chapman 扩散双电层模型，使它能够满意地用来描述胶体的电学性质和稳定性。

Stern 认为 Gouy—Chapman 模型中的扩散层应分成两个部分：第一部分包括吸附在表面的一层离子，形成一个内部紧密的双电层，称为 Stern 层；第二部分才是 Gouy—Chapman 扩散层。就像图 64-4 所示。两层中的离子是相互平衡的。在 Stern 层中，反离子的中心构

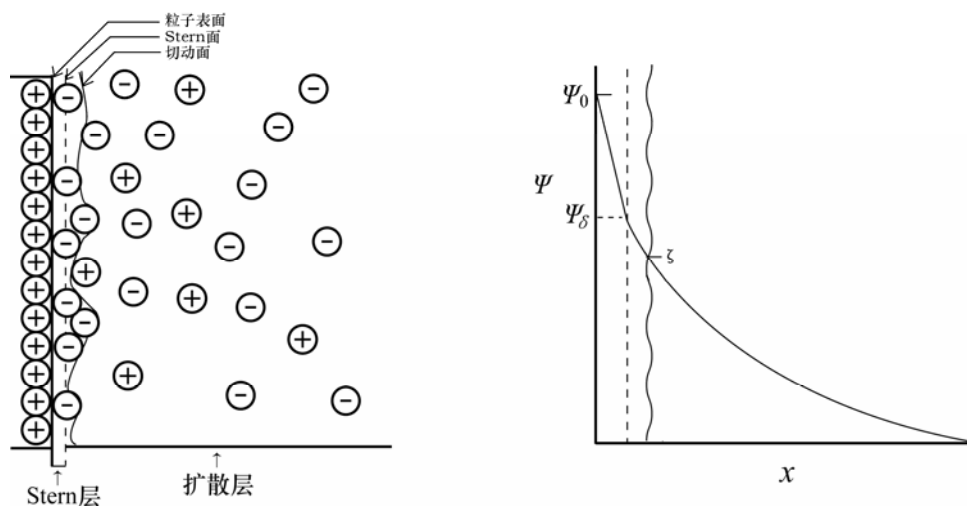


图 64-4 Stern 双电层模型

成了一个面，称为 Stern 面，就如图 64-4 中虚线所示，在这个层内，电势的变化如同 Helmholtz 模型，由表面电势 ψ_0 直线下降至 ψ_δ ， ψ_δ 称为 Stern 电势。在扩散层内，电势则是由 ψ_δ 下降至零，其变化规律服从 Gouy—Chapman 公式。因此，Stern 双电层模型可视为由 Helmholtz 模型和 Gouy—Chapman 模型组合而成。

按照 Stern 模型，胶体离子在运动时，应该与 Stern 层不可分离，似乎切动面就是 Stern 面。但由于固体表面吸附的离子仍保持着溶剂化(至少在扩散层的一侧)，故粒子运动除了与吸附离子一起外，还会带着一薄层溶剂化的液体，因此实际运动的切动面在 Stern 面更右侧一点，就如图 64-4 中的波纹线所示。这个切动面上的电势称为 ζ (Zeta) 电势或动电势。它与

Stern 电势 ψ_δ 非常接近，甚至数值上可以近似地视为等同。

ζ 电势是胶体稳定性的一个重要指标，因为胶体的稳定是与粒子间的静电排斥力密切相关的。 ζ 电势的降低会使静电排斥力减小，致使粒子间的 van der Waals 吸引力占优，从而引起胶体的聚沉和破坏。故研究 ζ 电势的变化规律是十分重要的。

上面已述，Stern 层与扩散层内的离子处在平衡之中，若分散介质中电解质的浓度和电荷数增大时，不仅扩散层的厚度会变薄，而且会有更多的反离子进入 Stern 层，从而使 ψ_δ 和 ζ 电势降低。如果外加电解质中含有高价或表面活性的反离子，那末，它们进入 Stern 层后，甚至有可能使 ψ_δ 和 ζ 电势变成负号，就如图 64-5(a) 所示。同理，若进入 Stern 层的是同号表面活性离子，那末，就如图 64-5(b) 所示， ψ_δ 和 ζ 电势不仅与表面电势 ψ_0 同号，而且大于 ψ_0 。这些现象是前面两个双电层模型所无法解释的。

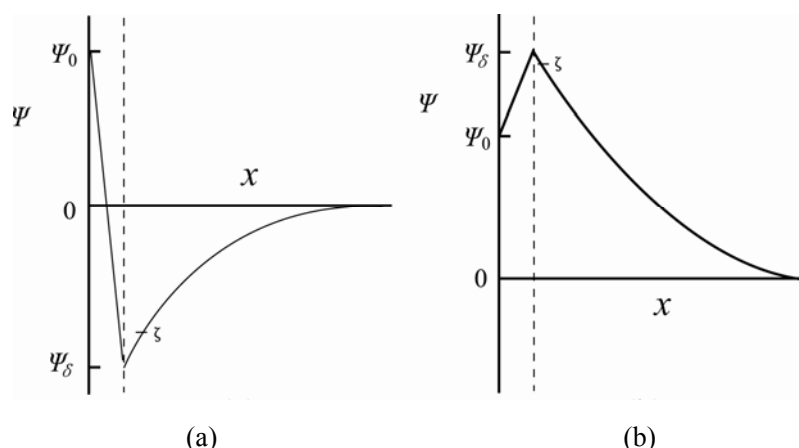


图 64-5 Stern 层有异号(a)或同号(b)表面活性离子进入后的 ψ_δ 和 ζ 电势

(4) Grahame (格拉哈姆)模型

1947 年，D C Grahame 进一步改进了 Stern 模型，他将 Stern 层细分成两层。对于带负电荷的固体表面，他认为首先化学吸附不水化的负离子 \ominus 和在固体表面定向排列的水分子 \ominus ，形成一个以内 Helmholtz 平面 (IHP) 表示的内层，紧接着吸附水化的正离子，形成以外 Helmholtz 平面 (OHP) 表示的外层。在外层的外面才是 Gouy-Chapman 扩散层，就像图

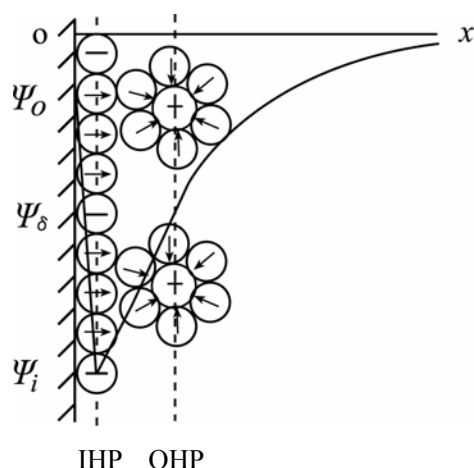


图 64-6 Grahame 模型示意

64-6 示意。在这个双电层模型中，所有活性吸附离子都在 IHP 上。在 IHP 内和 IHP 与 OHP 之间电势随 x 的变化都是线形的。图中画出了电势随表面距离的变化曲线，其中 Ψ_δ 即 Stern 电势。

目前，普遍认同 Stern 模型和 Grahame 模型是较正确的双电层模型。

2. 电动现象与 ζ 电势的测定

鉴于 ζ 电势是切动面上的电势，故设法使胶体离子与分散介质作相对运动，便能测定这个电势值。所谓电动现象就是指这种相对运动与电学性质间的关系。电动现象主要有四种：

(1) 电泳

在外电场的作用下，胶体粒子向着与自己的电荷相反的电极方向迁移，而与分散介质作相对运动，这种现象称为电泳。

(2) 电渗

在外电场的作用下，分散介质向着与自己的电荷相反的电极方向迁移，而分散相，诸如，沉积的固体颗粒、毛细管等固定不动，这种现象称为电渗。

(3) 流动电势

在外力的作用下，使分散介质沿着分散相颗粒表面流动所产生的电势称为流动电势。这种现象正好与电渗相反。

(4) 沉降电势

在重力或离心力的作用下，使带电的颗粒相对于分散介质沉降所产生的电势称为沉降电势。这种现象是电泳的逆过程。

上述四种电动现象都可用来测定 ζ 电势，但实用上，电泳用得最多，它已广泛地用于医学、环保、化工、生化等领域。下面，仅对电泳测定 ζ 电势作简要的介绍：

倘若胶体粒子带有的电量为 q ，在电场强度为 E 的外电场中迁移，则其所受的静电作用力为 qE 。当粒子在分散介质中运动时，它还要受摩擦力的作用。摩擦力的大小正比于粒子的运动速度 v ，摩擦力的方向与运动方向相反，即摩擦力为 $-fv$ ，其中 f 为阻力系数。对于球形粒子，按照 Stokes 定律

$$f = 6\pi\eta r$$

式中 r 为粒子半径， η 为介质粘度。故摩擦力为 $-6\pi\eta rv$ 。当粒子在介质中匀速迁移时，应

满足下式

$$qE = 6\pi\eta r v \quad (64-12)$$

又，根据静电学，对于球形粒子，可以近似认为切动面上的电量 q 与扩散层中的电量 $-q$ 构成一个同心圆球电容器， ζ 就是这个电容器的电势，因此，

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon r} - \frac{q}{4\pi\epsilon(r + \kappa^{-1})} = \frac{q}{4\pi\epsilon r(1 + \kappa r)} \quad (64-13)$$

式中 ϵ 为介质的介电常数。 κ^{-1} 为扩散层的厚度。

当粒子半径与扩散层厚度之比 $\kappa r \ll 1$ 时，式(64-13)可表示为

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon r} \quad (64-14)$$

将它代入式(64-12)，可得

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon\zeta}{1.5\eta} \quad (64-15)$$

式(64-15)称为 Hückel 公式。式中 u 是粒子电泳的电迁移率。式(64-15)可用来测定和计算 $\kappa r < 0.1$ 的球形粒子的 ζ 电势。

但是，随着 κr 的增大，式(64-15)不再适用。Henry 将外电场与粒子的双电层电场作简单的迭加，从而导出了一个复杂的公式，它相当于乘上一个校正系数 $f(\kappa r)$ ，使式(64-15)变为

$$u = \frac{\epsilon\zeta}{1.5\eta} f(\kappa r) \quad (64-16)$$

其中 $f(\kappa r)$ 是 κr 的函数，它们间的关系如表 64-1 所示。

由表 64-1 可见，当 κr 很小时， $f(\kappa r) \rightarrow 1$ ，此时，式(64-16)退变为式(64-15)。而当 κr 很大时， $f(\kappa r) \rightarrow 1.5$ ，此时，式(64-16)变为

$$u = \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (64-17)$$

这个公式是由 Smoluchowski 首先导得，故称 Smoluchowski 公式。一般情况下， $f(\kappa r)$ 则介

表 64-1 校正系数 $f(\kappa r)$ 与 κr 的关系

κr	$f(\kappa r)$	κr	$f(\kappa r)$
0	1.000	5	1.160
1	1.027	10	1.239
2	1.066	25	1.370
3	1.101	100	1.460
4	1.133	∞	1.500

于1-1.5之间。但应指出,除了上述两个极端情况外,式(64-16)和表 64-1 数据只适用于1-1价电解质溶液内不导电的球形胶体粒子,且 ζ 电势不大于25mV。对于更为一般的情况,还应考虑带电颗粒在电场中运动时,因与离子氛的对称性遭到破坏,所产生的额外的组织效应和松弛效应。

参考资料

- [1]. Shaw D J. Introduction to Colloid & Surface Chemistry. 4th ed. Oxford: Butterworth, 1992
- [2]. 周祖康,顾惕人,马季铭. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社,1987
- [3]. 陈忠淇,戴闽光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社,1984
- [4]. 郑忠,李宁. 分子力与胶体的稳定和聚沉. 北京: 高等教育出版社,1995
- [5]. 郑树亮,黑恩成. 应用胶体化学. 上海: 华东理工大学出版社, 1996