胶体：一物质(分散相)以纳米尺度(1-100nm)稳定分散于另一物质(分散介质)

分散相：被分散的物质，非连续相(悬浮状态)

分散介质：分散其他物质的物质，连续相

纳米尺度不均匀，宏观尺度均匀

特点：1. 超大的比表面积

2. 丁达尔现象

分散体尺寸 1-100nm $\begin{cases} \text{小于可见光波长} \longrightarrow \text{瑞利散射} & I \propto \frac{1}{\lambda^4} \\ \text{大于可见光波长} \longrightarrow \text{米氏散射} & I \propto \frac{1}{\lambda^2} \end{cases}$

量子限域效应

$$E_{激子} = E_{g,体相} \underbrace{\boxed{- E_{量子限域} + E_{激子结合}}}_{\Delta E}$$

$$= E_{g,体相} + \frac{h^2}{8r^2}\left(\frac{1}{m_{电子}} + \frac{1}{m_{空穴}}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon r}$$

单个胶体纳米粒子的热力学性质

相变附近的亚稳态现象

相变过程中，新相产生时，从无到有，从小到大

刚开始形成的新相，通常以微小粒子存在，粒子尺寸越小，表面吉布斯自由能越大，形成越困难

气体中小液滴

○ 小液滴 μ

体相 $\mu(\infty)$

半径为 r，无外场，T.P 恒定

小液滴 $G = \int_{整个液滴} (\underbrace{\mu_{(\infty)} dn}_{体相} + \underbrace{\sigma da}_{表面}) = \mu_{(\infty)} n + \sigma \cdot 4\pi r^2$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu_{(\infty)} + 4\pi r^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n}\right)_{T,P} + \sigma \cdot 8\pi r \left(\frac{\partial r}{\partial n}\right)_{T,P}$$

$$n \cdot V_m = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad n = \frac{4\pi r^3}{3V_m} \qquad dn = \frac{4\pi r^2}{V_m} dr$$

$$\therefore \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{V_m}{4\pi r^2} \qquad \frac{\partial \sigma}{\partial n} = \frac{\partial \sigma}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{V_m}{4\pi r^2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial r}$$

$$\therefore \mu_{小液滴} = \mu_{(\infty)} + V_m \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} + \frac{2\sigma V_m}{r}$$

若 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} = 0 \Rightarrow \mu_{小液滴} = \mu_{(\infty)} + \frac{2\sigma V_m}{r}$

○ 小液滴 μ, 饱和蒸气压 p^*

小液滴 气-液平衡

$$\mu_{小液滴} = \mu^\theta + RT \ln \frac{p^*}{p^\theta}$$

体相 $\mu_{(\infty)}$ ······

饱和蒸气压 $p^*_{(\infty)}$

体相 气-液

$$\mu_{(\infty)} = \mu^\theta + RT \ln \frac{p^*_{(\infty)}}{p^\theta}$$

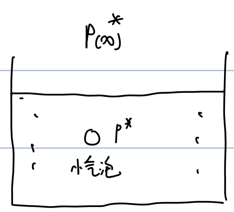
$$V_m \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} + \frac{2\sigma V_m}{r} = \mu_{小液滴} - \mu_{(\infty)} = RT \ln \frac{p^*}{p^*_{(\infty)}}$$

$$\ln \frac{p^*}{p^*_{(\infty)}} = \frac{V_m}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} + \frac{2\sigma V_m}{RTr}$$

为了不发散，需满足"表面势原理" $\lim_{r \to 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} < 0$

若近似 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} = 0$ 则 $\ln \frac{p^*}{p^*_{(\infty)}} = \frac{2\sigma V_m}{RTr}$ （吉布斯-开尔文公式）

液体中小气泡

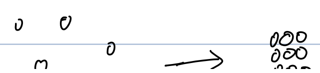


小气泡内压强与半径的关系

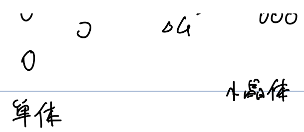
$$p^*_{小气泡} = p^*_{(\infty)} + \frac{2\sigma_{液-气}}{r} + \left(\frac{\partial \sigma_{液-气}}{\partial r}\right)_{T,p,n}$$

气泡越小，气泡内压强偏离外压越大，沸点上升，气泡越难形成

固体纳米粒子的成核



小晶体 $G = \mu_{(\infty)} n + \sigma \cdot 4\pi r^2$



从单体($\mu_{单体}$) ⟶ 半径为r的小晶体

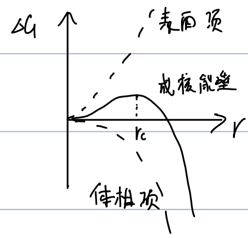
$$\Delta G = \mu_{(\infty)} n + 4\pi r^2 \sigma - \mu_{单体} n$$

$$= (\mu_{(\infty)} - \mu_{单体}) n + 4\pi r^2 \sigma$$

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V_m}$$

$$= \underbrace{(\mu_{(\infty)} - \mu_{单体}) \times \frac{4\pi r^3}{3V_m}}_{体相项\ \propto r^3} + \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_{表面项\ \propto r^2}$$

<0 ($\mu_{(\infty)} < \mu_{单体}$)　　　>0



固体纳米粒子的溶解度

$$\mu_{纳米晶} = \mu_{(\infty)} + V_m \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} + \frac{2\sigma V_m}{r}$$

固体溶解平衡　$\mu_{纳米晶} = \mu^\theta + RT \ln x_{饱和,纳米晶}$

$$\mu_{(\infty)} = \mu^\theta + RT \ln x_{饱和(\infty)}$$

$$\ln \frac{x_{饱和,纳米晶}}{x_{饱和(\infty)}} = \frac{V_m}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_{T,p} + \frac{2\sigma V_m}{RTr}$$