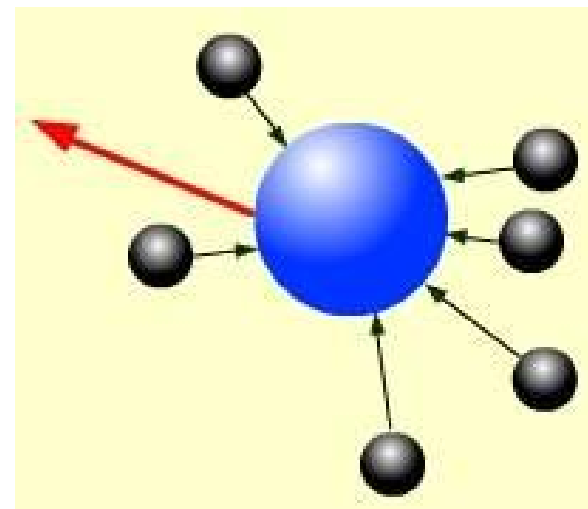
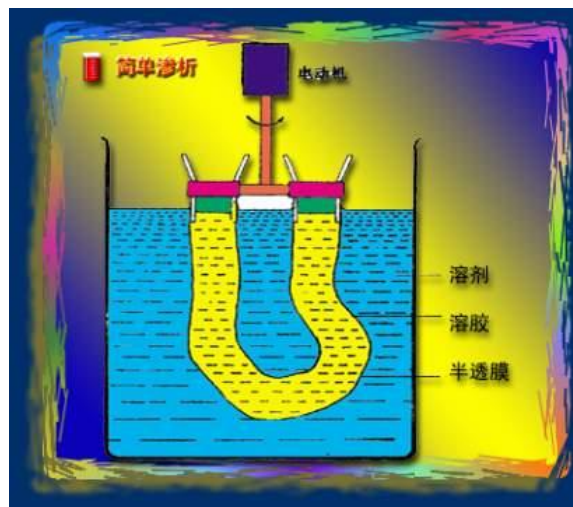
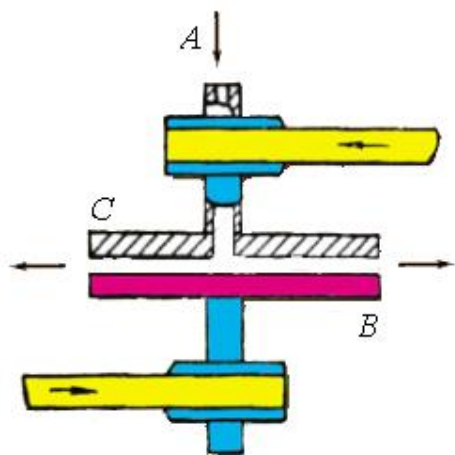


第十四章

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
- § 14.2 溶胶的制备和净化
- § 14.3 溶胶的动力性质
- § 14.4 溶胶的光学性质
- § 14.5 溶胶的电学性质
- § 14.6 双电层理论和 ζ 电势
- § 14.7 溶胶的稳定性和聚沉作用

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。

所谓**宏观**是指研究对象的尺寸很大，其下限是人的肉眼可以观察到的最小物体（半径大于1微米），而上限则是无限的。

所谓**微观**是指上限为原子、分子，而下限则是一个无下限的时空。

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

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

§ 14.1 胶体和胶体的基本特性

分散系统的分类

根据胶体系统的性质至少可分为两大类：

(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

若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

若根据分散相和分散介质的聚集状态进行分类

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

若根据分散相和分散介质的聚集状态进行分类

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

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。

胶团的结构

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**。

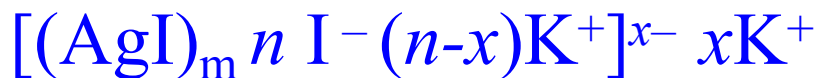
胶核吸附离子是有选择性的，首先吸附与胶核中相同的某种离子，用同离子效应使胶核不易溶解

胶团的结构



过量的 KI 作稳定剂

胶团的结构表达式：

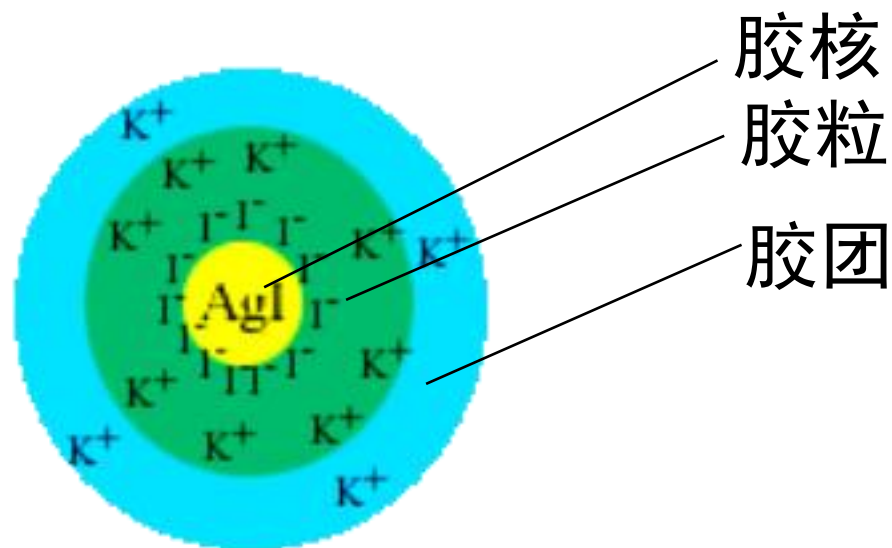


胶核

胶粒(带负电)

胶团(电中性)

胶团的图示式：

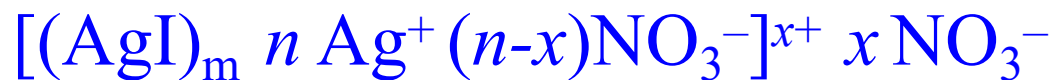


胶团的结构



过量的 AgNO_3 作稳定剂

胶团的结构表达式:

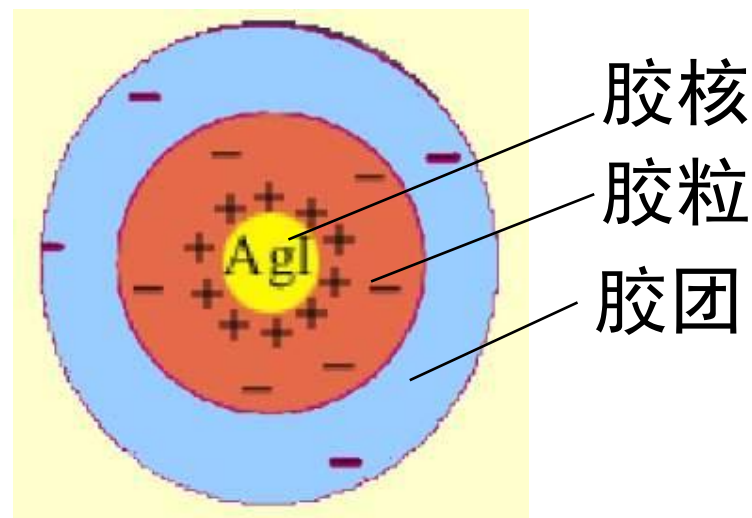


胶核

胶粒(带正电)

胶团(电中性)

胶团的图示式:



胶粒的形状

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。

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) $Fe(OH)_3$ 溶胶是针状的质点



§ 14.2 溶胶的制备与净化

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

溶胶的制备

用这两种方法直接制出的粒子称为原级粒子。

视具体制备条件不同，这些粒子又可以聚集成较大的次级粒子。

通常所制备的溶胶中粒子的大小不是均一的，是一个多级分散系统。

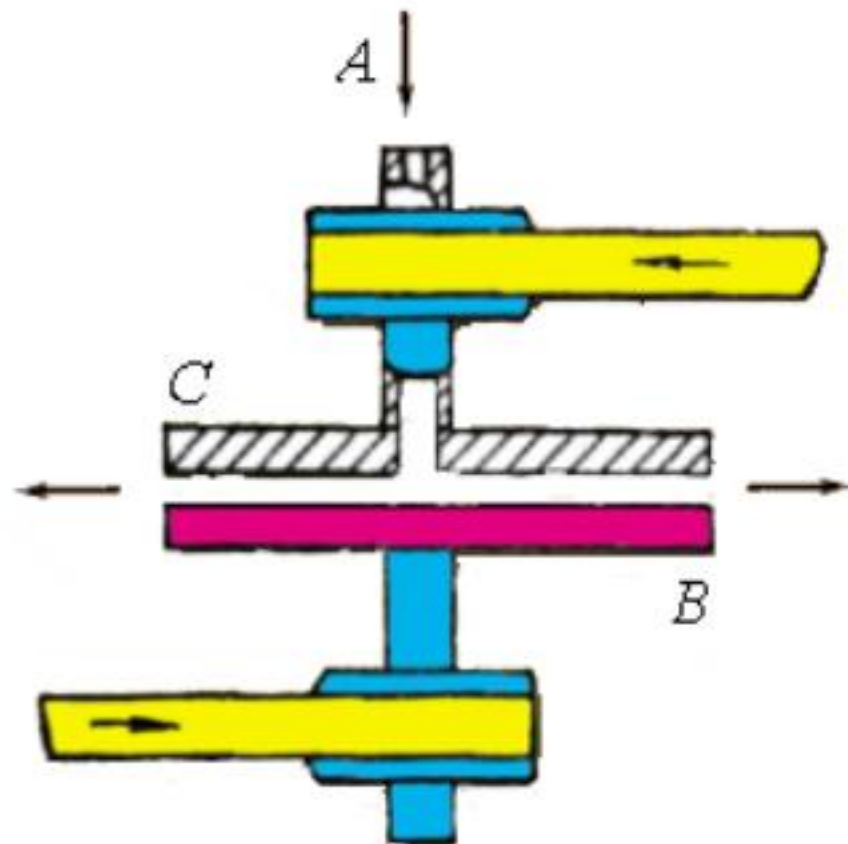
1. 分散法

(1) 研磨法

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。

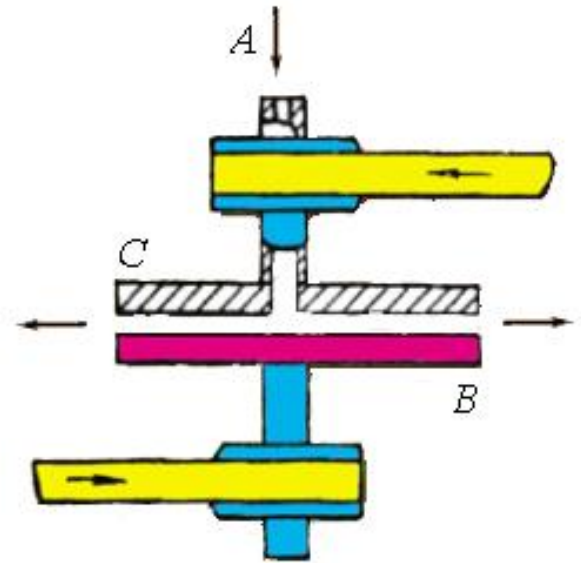
盘式胶体磨示意图



转速约 $10\,000\sim 20\,000\text{ r}\backslash\text{min}$

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。



1. 分散法

(2) 胶溶法

胶溶法又称**解胶法**，仅仅是将新鲜的凝聚胶粒重新分散在介质中形成溶胶，并加入适当的稳定剂。

这种稳定剂又称**胶溶剂**。根据胶核所能吸附的离子而选用合适的电解质作胶溶剂。

这种方法一般用在化学凝聚法制溶胶时，为了将多余的电解质离子去掉，先将胶粒过滤，洗涤，然后尽快分散在含有胶溶剂的介质中，形成溶胶。

例如：



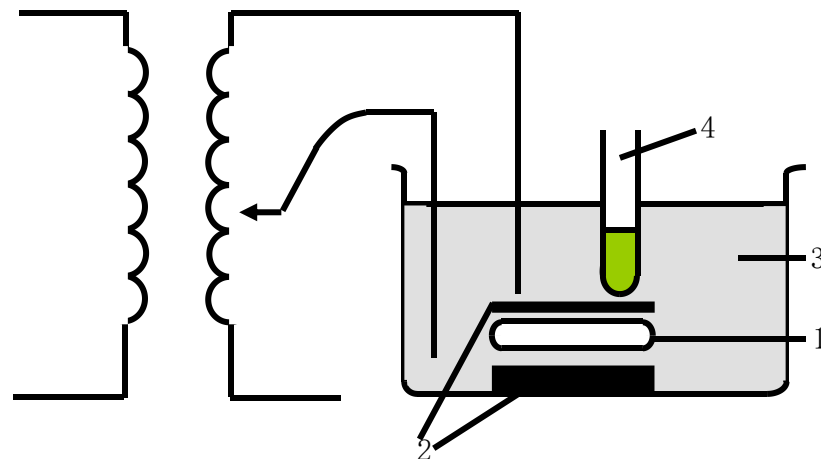
若沉淀放置时间较长，则沉淀老化就得不到溶胶

1. 分散法

(3) 超声波分散法

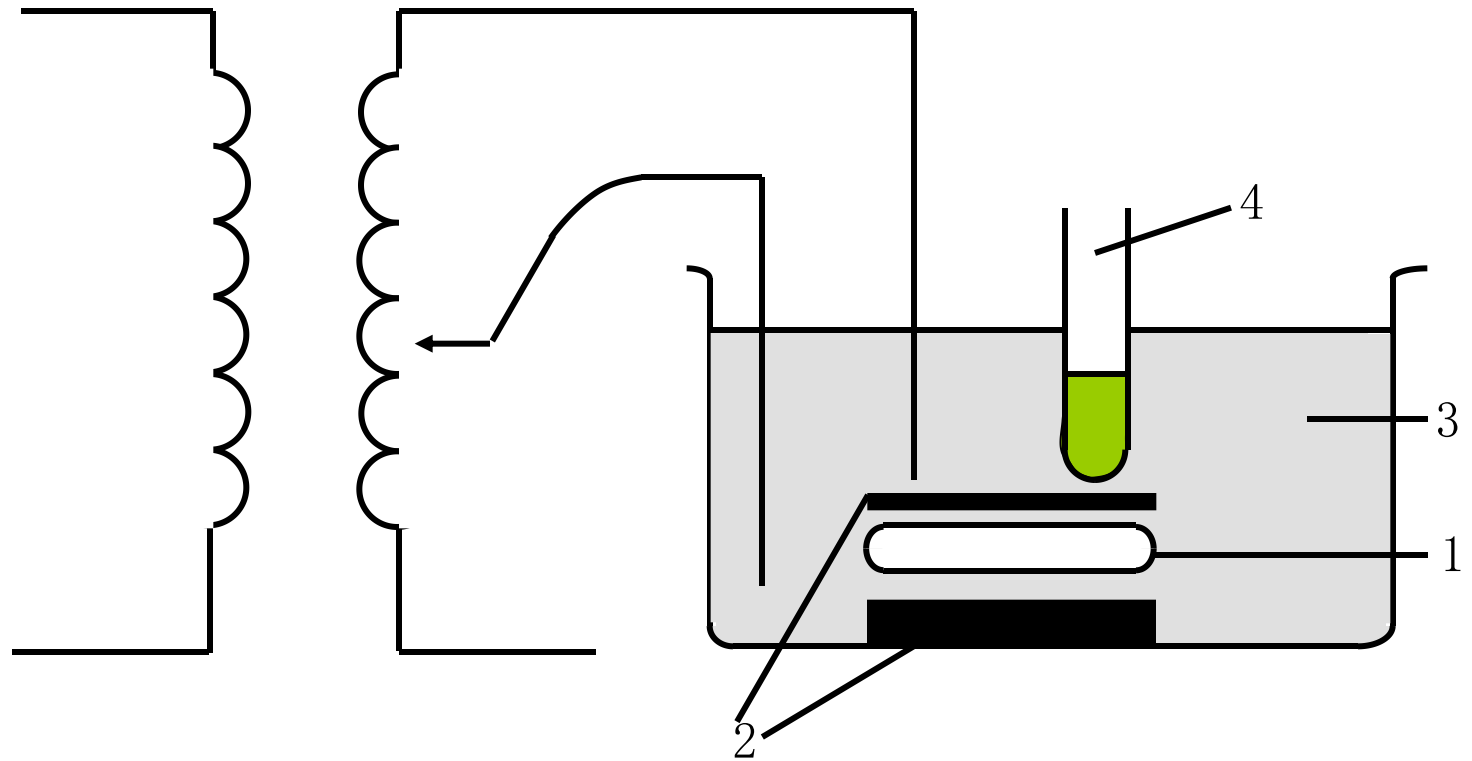
这种方法目前只用来制备乳状液。

如图所示，将分散相和分散介质两种不混溶的液体放在样品管4中。样品管固定在变压器油浴中。



在两个电极上通入高频电流，使电极中间的石英片发生机械振荡，使管中的两个液相均匀地混合成乳状液。

超声波分散法



1. 石英片

2. 电极

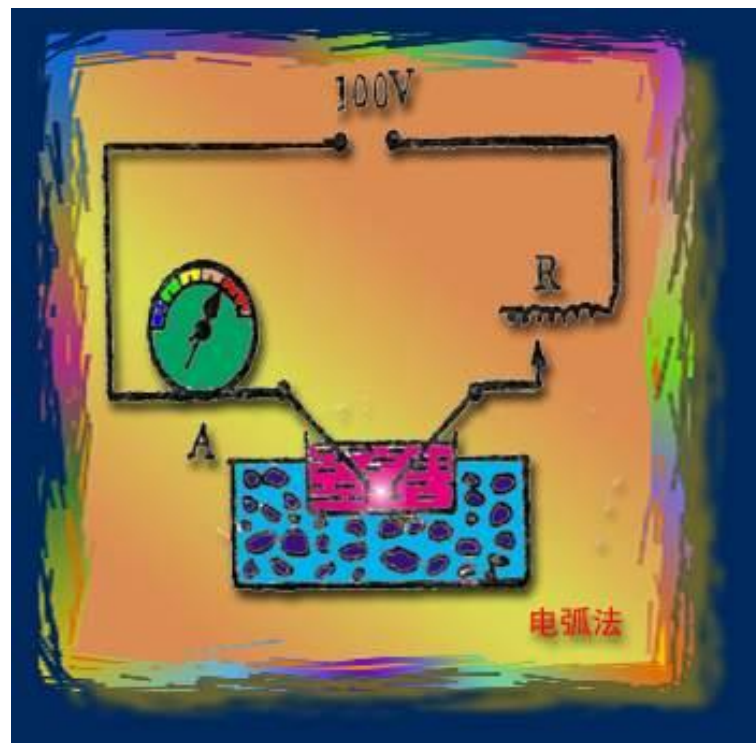
3. 变压器油

4. 盛试样的试管

(4) 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。

将金属做成两个电极浸在水中，盛水的盘子放在冷浴中。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₂₇

(5) 气相沉积法

在惰性气氛中，用电加热、高频感应、电子束或激光等热源，将要制备成纳米级粒子的材料气化

处于气态的分子或原子，按照一定规律共聚或发生化学反应，形成纳米级粒子，再将它用稳定剂保护。

2. 凝聚法

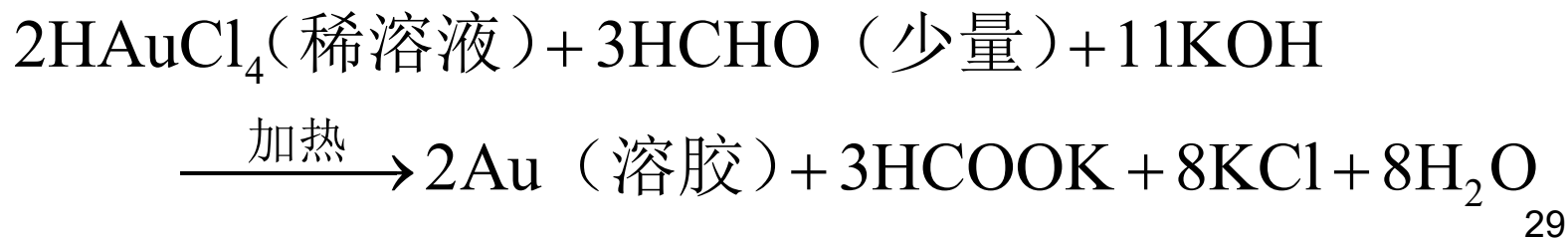
(1) 化学凝聚法

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。例如：

A. 复分解反应制硫化砷溶胶



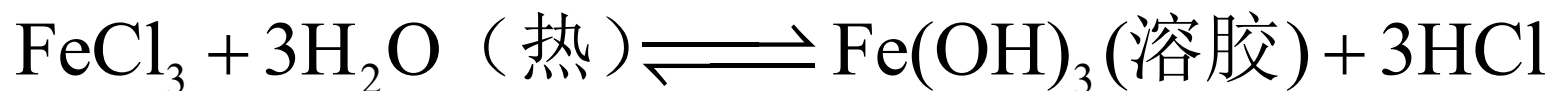
B. 还原反应制金溶胶



2. 凝聚法

(1) 化学凝聚法

C. 水解反应制氢氧化铁溶胶



D. 氧化还原反应制备硫溶胶



胶粒表面吸附了过量的具有溶剂化层的反应物离子，因而溶胶变得稳定。但是，若离子的浓度太大，反而会引起胶粒的聚沉，必须除去。

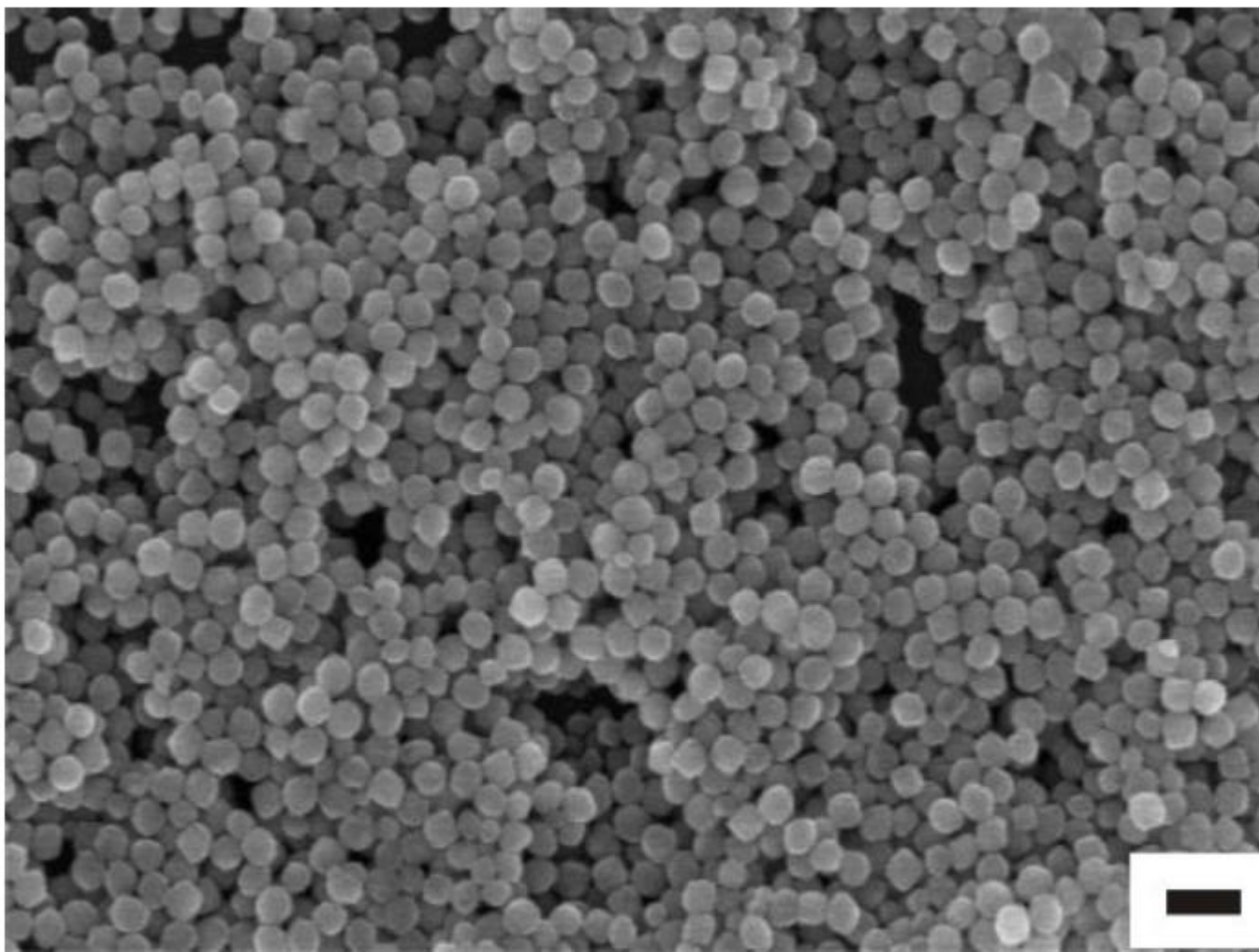


图 3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的扫描电镜图 标尺为 200 纳米

(2) 物理凝聚法

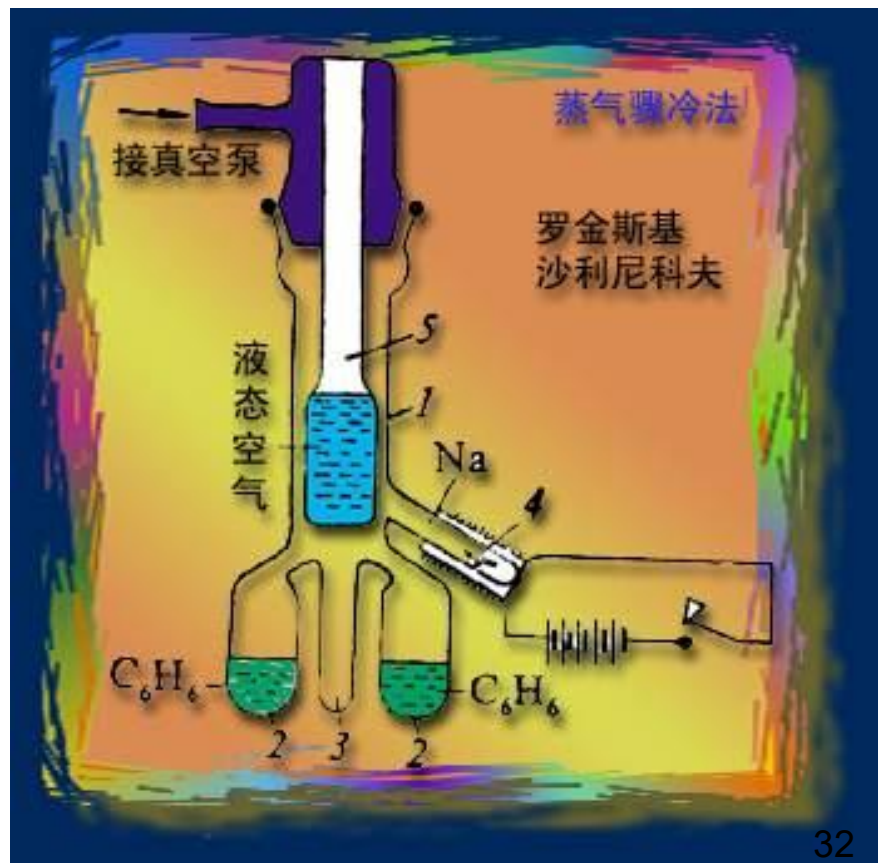
蒸气骤冷法

将汞的蒸气通入冷水中就可以得到汞的水溶胶

罗金斯基等人利用下列装置，制备碱金属的苯溶胶

先将体系抽真空，然后适当加热管2(苯)和管4(金属钠)，使钠和苯的蒸气同时在管5 外壁凝聚。

除去管5中的液氮，凝聚在外壁的混合蒸气融化，在管3中获得钠的苯溶胶。



(3) 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。

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 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。

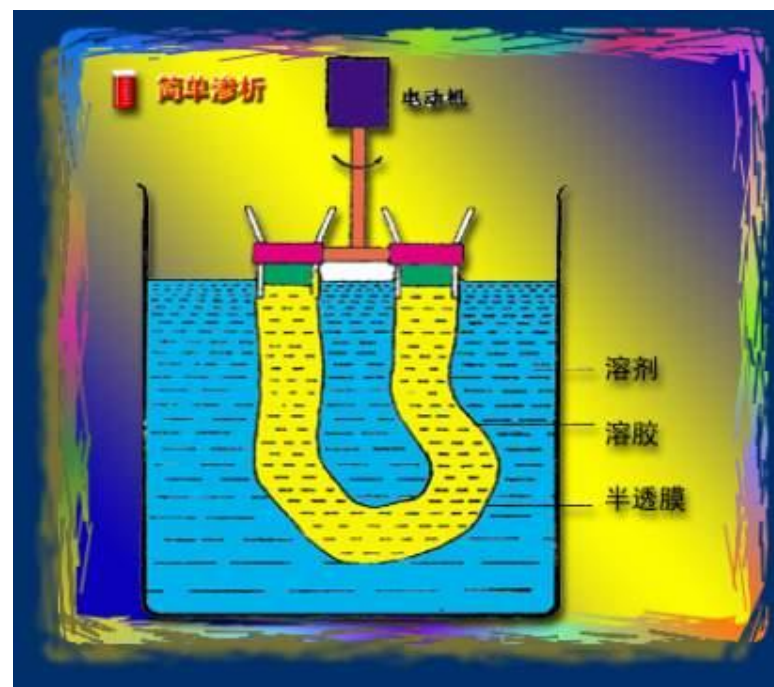
净化的方法主要有渗析法和超过滤法。

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。

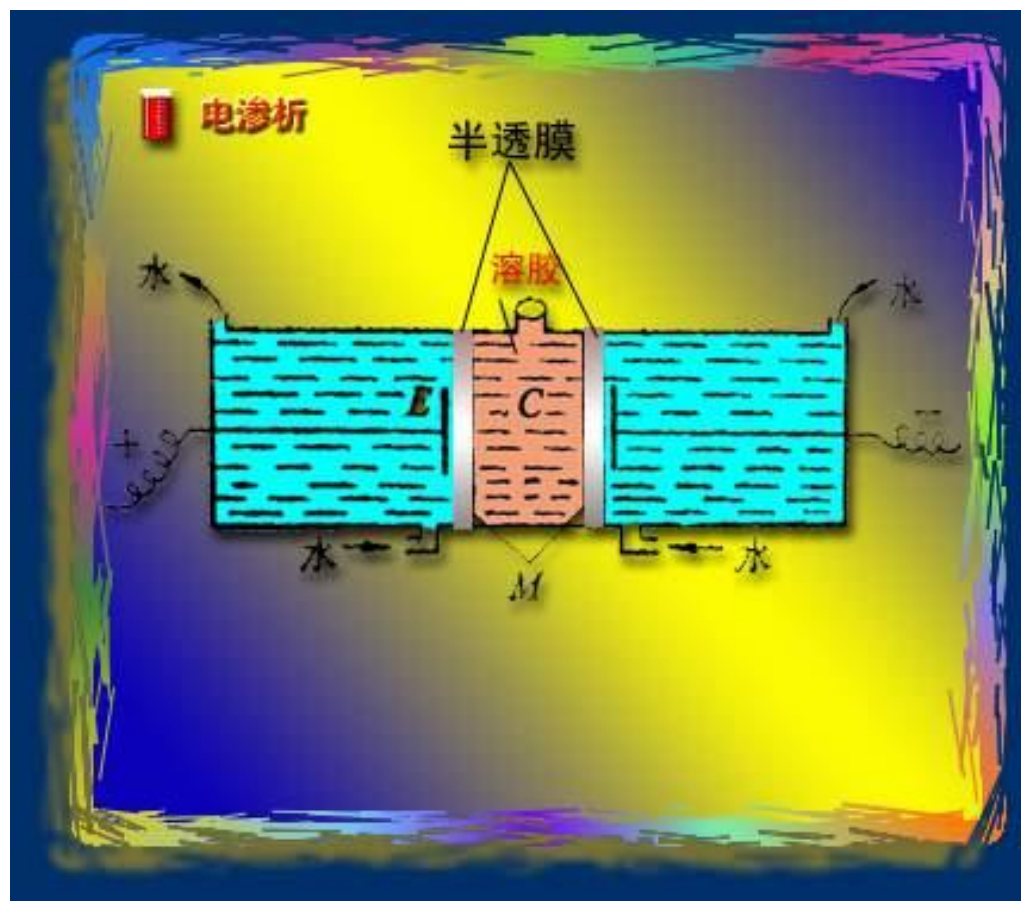
溶胶的净化

(1) 渗析法

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。

溶剂不断自动更换，
可以提高净化速度

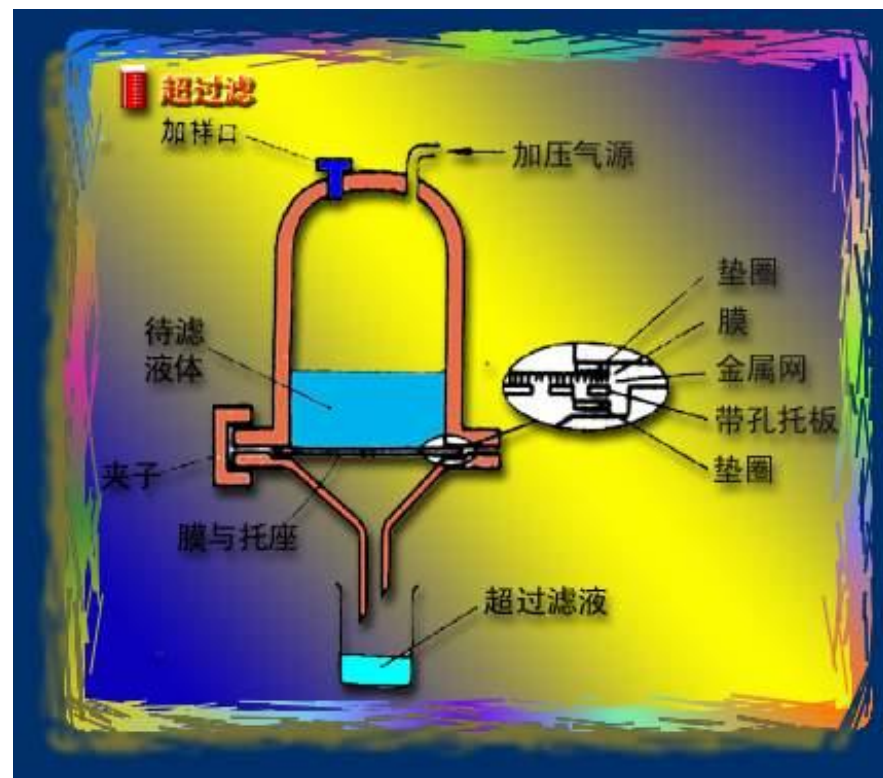


溶胶的净化

(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。



溶胶的形成条件和老化机理

溶胶形成的过程中要经历两个阶段，即：晶核的形成和晶体的生长

晶核形成过程的速率决定于形成和生长两个因素

(1) 从溶液中析出固体的速率即晶核形成的速率

$$v_1 = k \frac{(Q-s)}{s}$$

(2) 晶体长大的速率

$$v_2 = DA \frac{(Q-s)}{\delta}$$

要得到分散度很高的溶胶，则必需控制两者的值，使 v_2 很小或接近于零

$$v_1 = k \frac{(Q-s)}{s}$$

$$v_2 = DA \frac{(Q-s)}{\delta}$$

当 $\frac{(Q-s)}{s}$ 的值很大时，有利于形成溶胶

当 $\frac{(Q-s)}{s}$ 的值较小时，有利于生成大块沉淀

当 $\frac{(Q-s)}{s}$ 的值很小时，也有利于形成溶胶

即使是经过纯化后的胶粒也会随时间推移而慢慢增大，最终导致沉淀，这一过程称之为溶胶的老化，老化过程是自发过程。

固体的溶解度与颗粒的大小有关，颗粒半径与其相应的溶解度之间服从Kelvin公式

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = \frac{M}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

若有大小不同的颗粒同时在一个溶胶中，较小颗粒附近的饱和浓度大于较大颗粒的饱和浓度，结果是小者愈小，大者愈大，直到小颗粒全部溶解为止。

而大颗粒大到一定程度即发生沉淀，这就是产生老化过程的原因。

均分散胶体的制备和应用

在严格控制的条件下，有可能制备出形状相同、尺寸相差不大的沉淀颗粒，组成均分散系统。颗粒的尺寸在胶体颗粒范围之内的均分散系统则称为均分散胶体系统

Perrin用大小均匀的藤黄粒子作悬浮体，证明了Einstein理论的正确性

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

制备均分散系统的方法有：1. 沉淀法，2. 相转移法，3. 多组分阳离子法，4. 粒子“包封法”，5. 气溶胶反应法，6. 微乳法等。

均分散胶体的制备和应用

均分散胶体新材料的应用

- (1) 验证基本理论
- (2) 理想的标准材料
- (3) 新材料
- (4) 催化剂性能的改进
- (5) 制造特种陶瓷

§ 14.3 溶胶的动力性质

Brown 运动

扩散和渗透压

沉降和沉降平衡

Brown运动(Brownian motion)

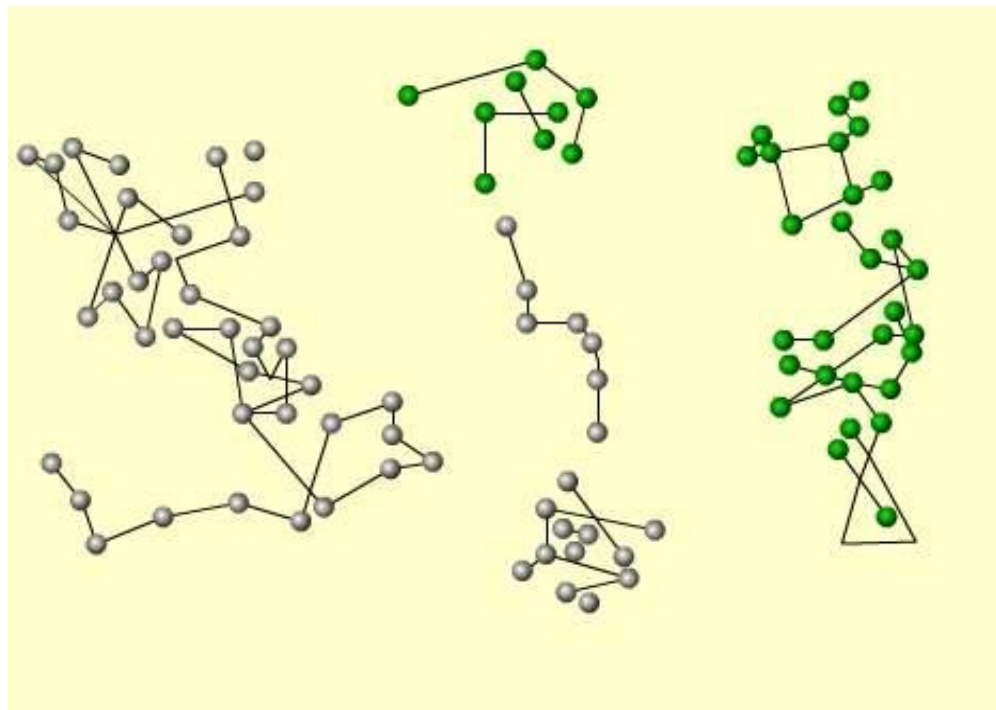
1827 年植物学家 **Brown** 用显微镜观察到悬浮在液面上的花粉粉末不断地作不规则的运动。

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。

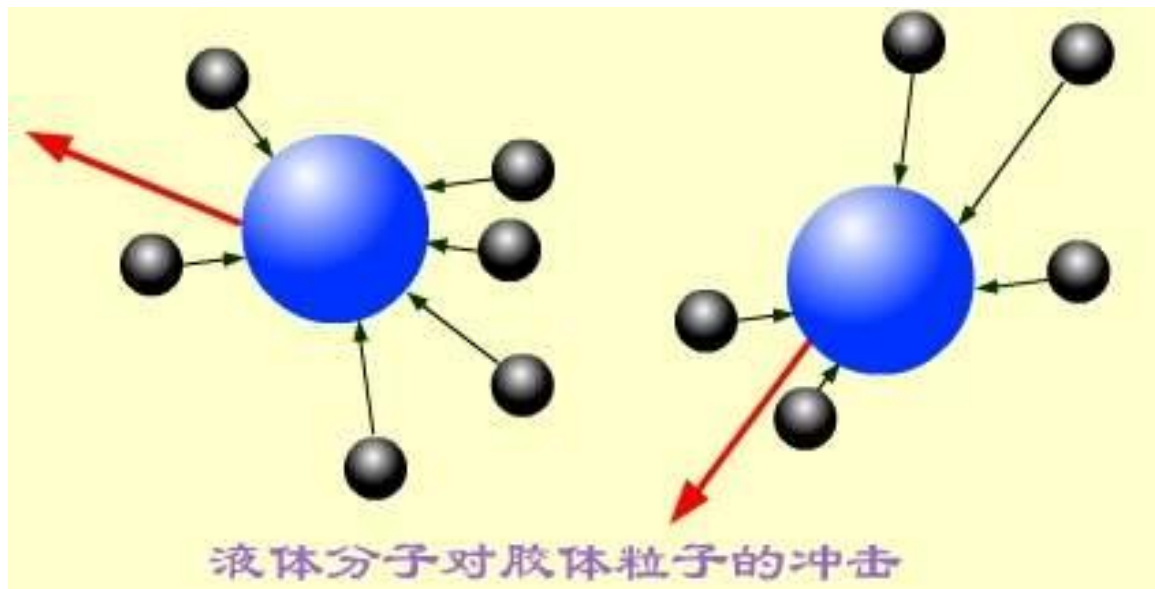
用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的运动，从而能够测出在一定时间内粒子的平均位移。



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，撞击的次数增多，而作用力抵消的可能性亦大。

当半径大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，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；

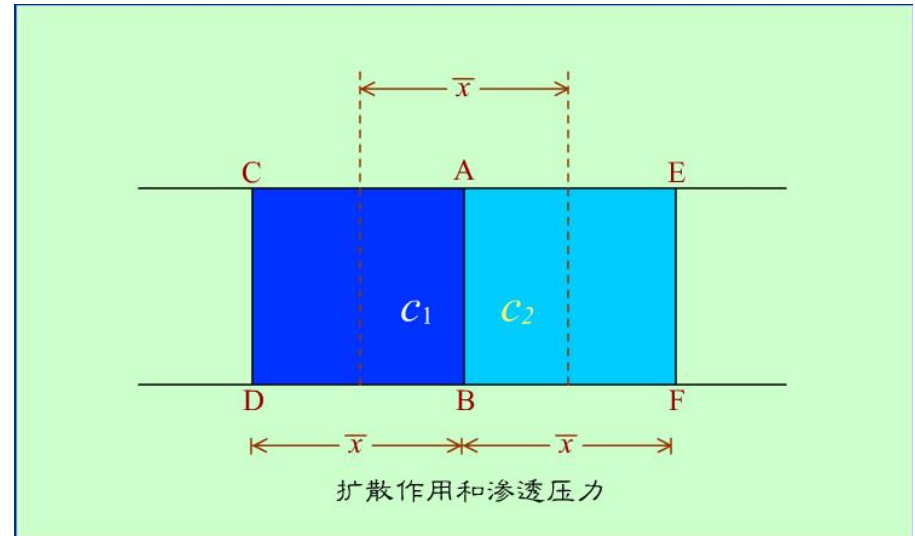
L 为Avogadro常数。

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

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。

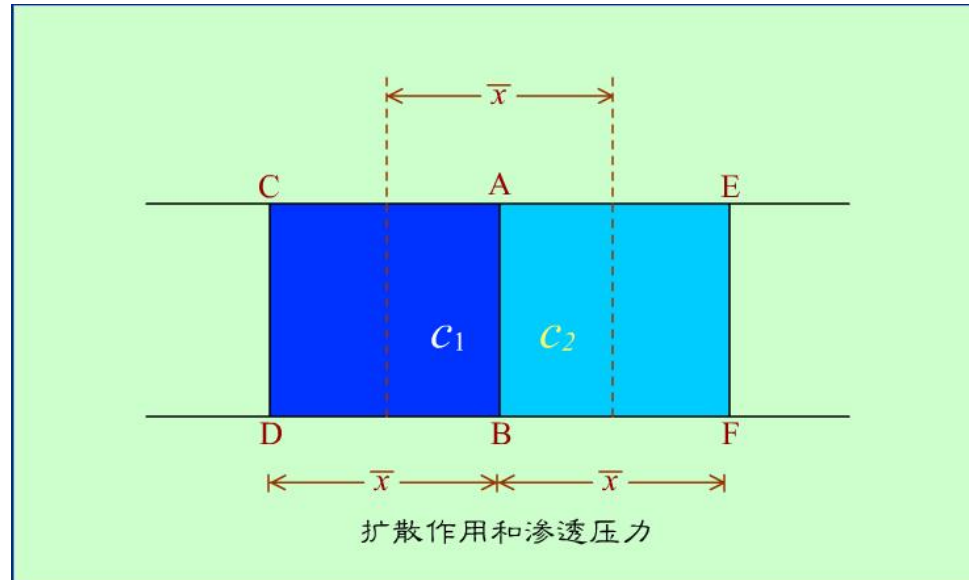
如图所示，在 $CDFE$ 的桶内盛溶胶，在某一截面 AB 的两侧溶胶的浓度不同， $c_1 > c_2$



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 $\frac{dc}{dx}$ 。



设通过 AB 面的扩散质量为 m ，则扩散速度为 $\frac{dm}{dt}$ ，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：
$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$

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。**

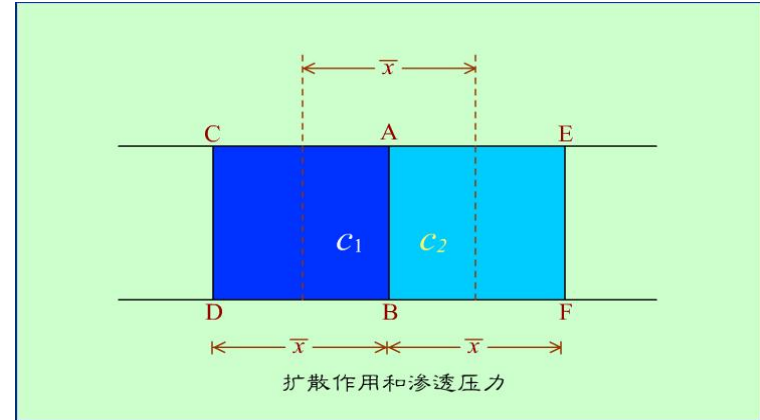
式中负号表示扩散发生在浓度降低的方向，

$$\frac{dc}{dx} < 0, \quad \text{而} \quad \frac{dm}{dt} > 0。$$

Einstein-Brown位移方程

如图，设截面为单位面积
 \bar{x} 为时间 t 内在水平方向的平均位移。截面间的距离均为 \bar{x}

找出距 AB 面 $\frac{1}{2}\bar{x}$ 处的两根虚线，其浓度恰好为 c_1 和 c_2 。



在 t 时间内，从两个方向通过 AB 面的粒子数分别为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_1$ 和 $\frac{1}{2}\bar{x}c_2$ ，因 $c_1 > c_2$ ，则自左向右通过 AB 面的净粒子数为：

$$\frac{1}{2}\bar{x}c_1 - \frac{1}{2}\bar{x}c_2 = \frac{1}{2}\bar{x}(c_1 - c_2)$$

Einstein-Brown位移方程

设 \bar{x} 很小，浓度梯度：
$$\frac{dc}{dx} \approx \frac{c_1 - c_2}{\bar{x}}$$

$$\frac{1}{2} \bar{x} (c_1 - c_2) = D \left(\frac{c_1 - c_2}{\bar{x}} \right) t$$

则扩散通过 AB 面的净粒子数
与浓度梯度和扩散时间 t 成正比，
得到：

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

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

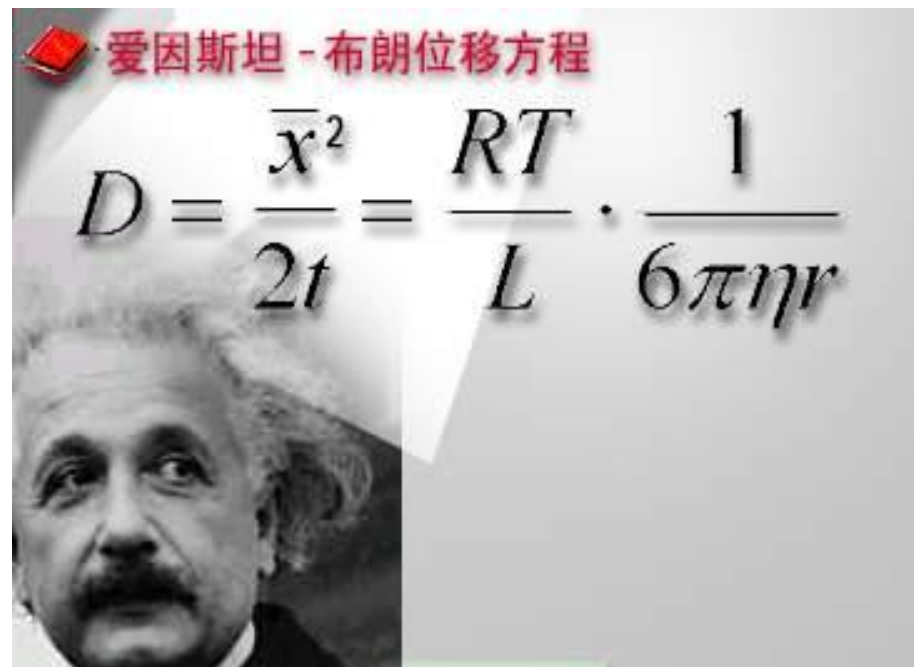
将Brown运动公式代入

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

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

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：

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

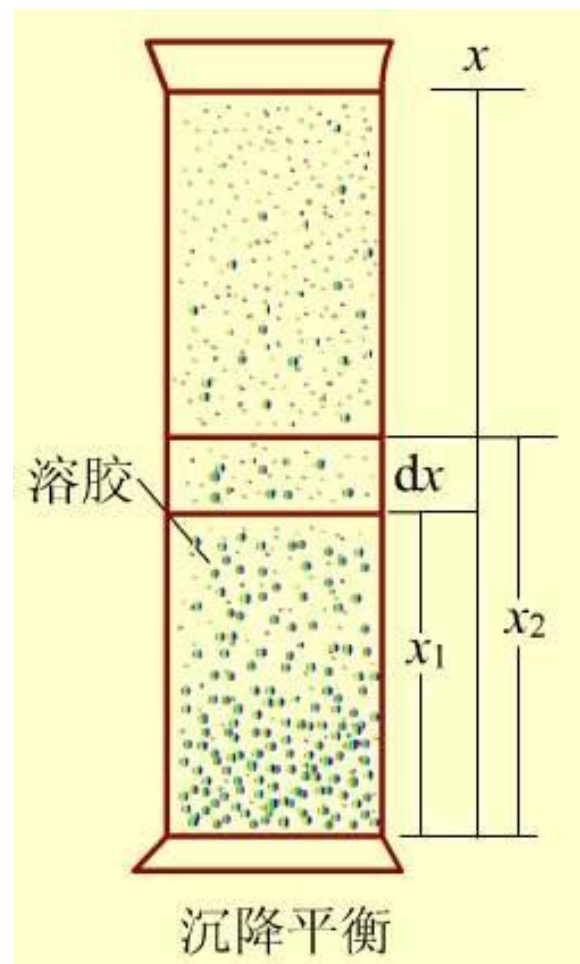
由于憎液溶胶不稳定，浓度不能太大，所以测出的渗透压及其它依数性质都很小。

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**。



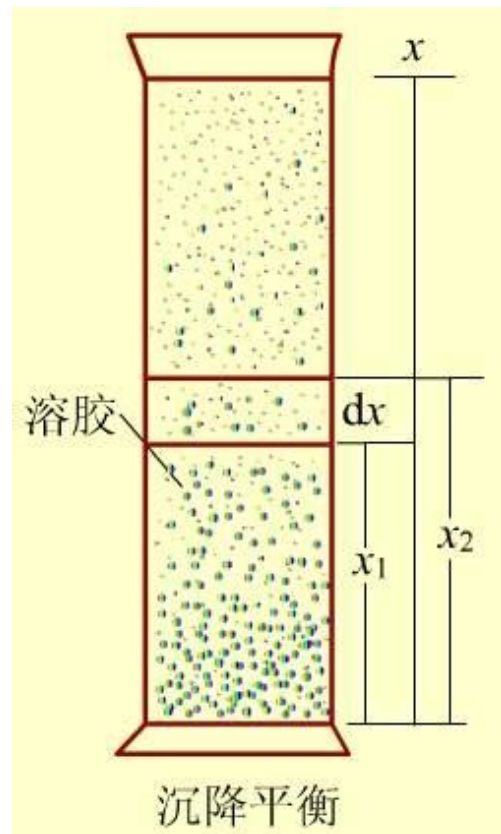
高度分布定律

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 $\rho_{\text{粒子}}$ 和 $\rho_{\text{介质}}$ ，在 x_1 和 x_2 处单位体积的粒子数分别 N_1 ， N_2 ， Π 为渗透压， g 为重力加速度。

在高度为 dx 的这层溶胶中，使 N 个粒子下降的重力为：

$$NA dx \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g$$



高度分布定律

该层中粒子所受的扩散力为 $-Ad\Pi$ ，负号表示扩散力与重力相反。 $\Pi = cRT$ ，则

$$-Ad\Pi = -ARTdc = -ART \frac{dN}{L}$$

达到沉降平衡时，这两种力相等，得

$$-RT \frac{dN}{L} = Ndx \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}})g$$

高度分布定律

积分得

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g L (x_2 - x_1)$$

或

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

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 $f \frac{dx}{dt}$ f 为摩擦系数

对于球形粒子 $f = 6\pi\eta r$

沉降时粒子所受的阻力 $= 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$

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 $\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}})g = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta \, dx/dt}{(\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}})g}}$$

对于超离心力场，当沉降达平衡时，扩散力与超离心力相等，只是方向相反

$$RT \frac{dN}{L} = N dx \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \omega^2 x$$

积分得

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \omega^2 L \cdot \frac{1}{2} (x_2^2 - x_1^2)$$

因为

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{粒子}} \cdot L = m \cdot L = M$$

$$2RT \ln \frac{c_2}{c_1} = -M \left(1 - \frac{\rho_{\text{介质}}}{\rho_{\text{粒子}}}\right) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)$$

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\left(1 - \frac{\rho_{\text{介质}}}{\rho_{\text{粒子}}}\right) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

用来测蛋白质的摩尔质量

§ 14.4 溶胶的光学性质

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

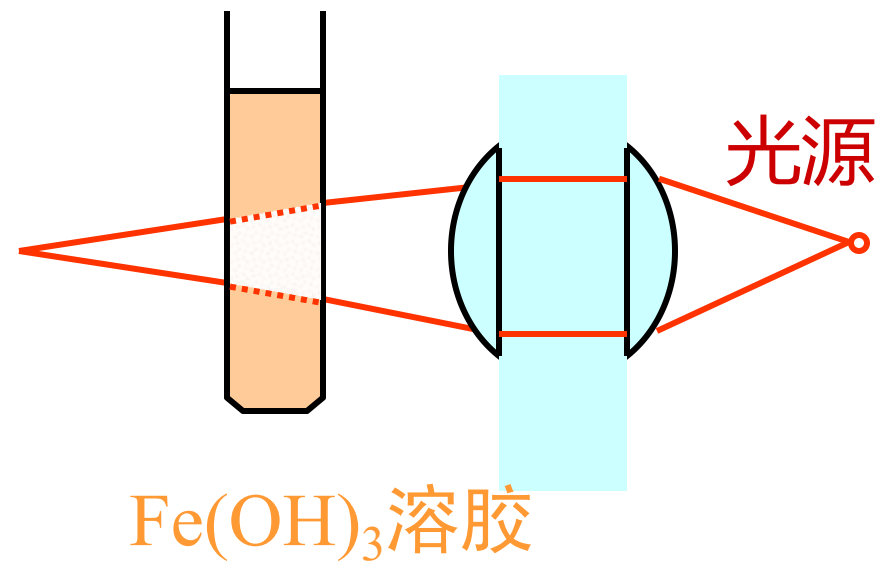
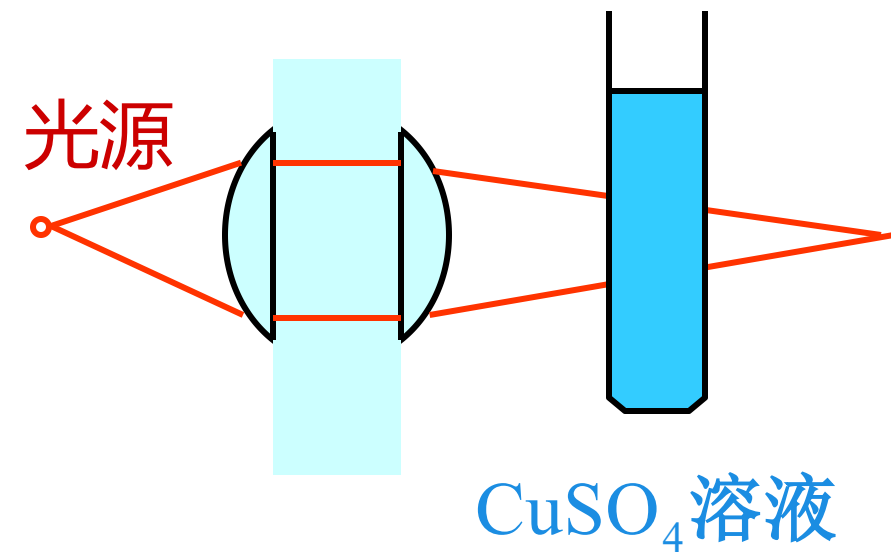
1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面可以看到一个发光的圆锥体，这就是Tyndall效应。

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，使系统呈现混浊。

(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

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。

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。是用普通显微镜来观察Tyndall效应。

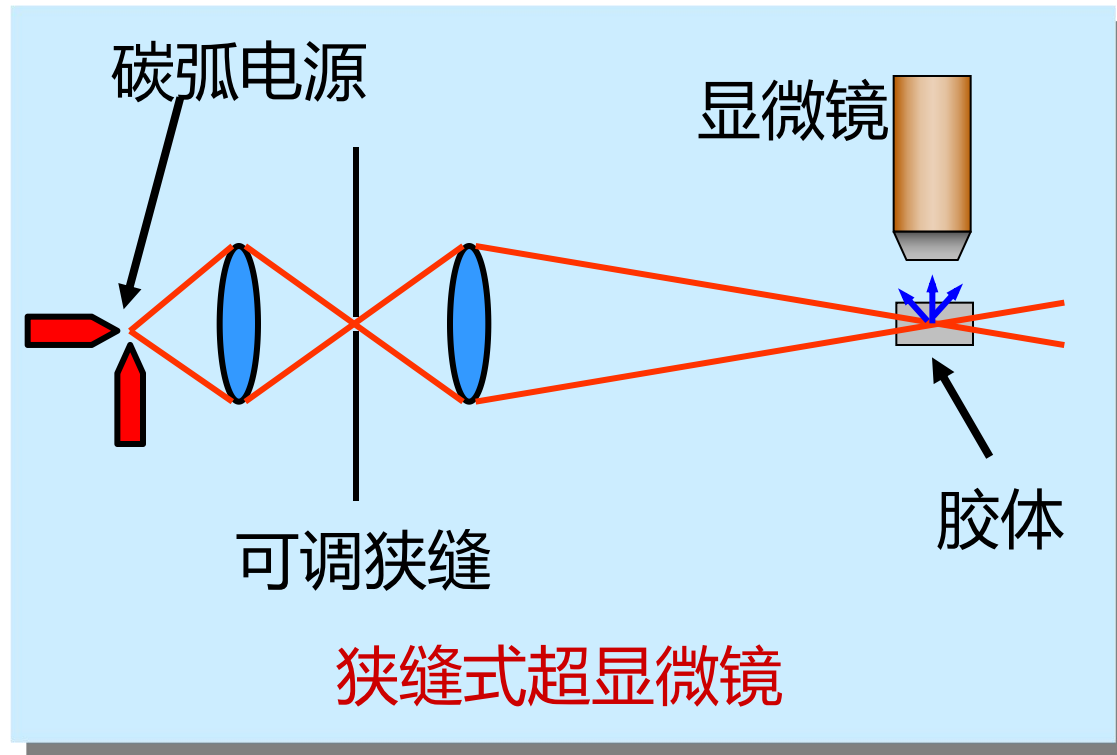
超显微镜是目前研究憎液溶胶非常有力的手段之一

超显微镜的类型

1. 狭缝式

照射光从碳弧光源射出，经可调狭缝由透镜会聚，从侧面射到盛胶体溶液的样品池中

超显微镜的目镜看到的是胶粒的**散射光**。

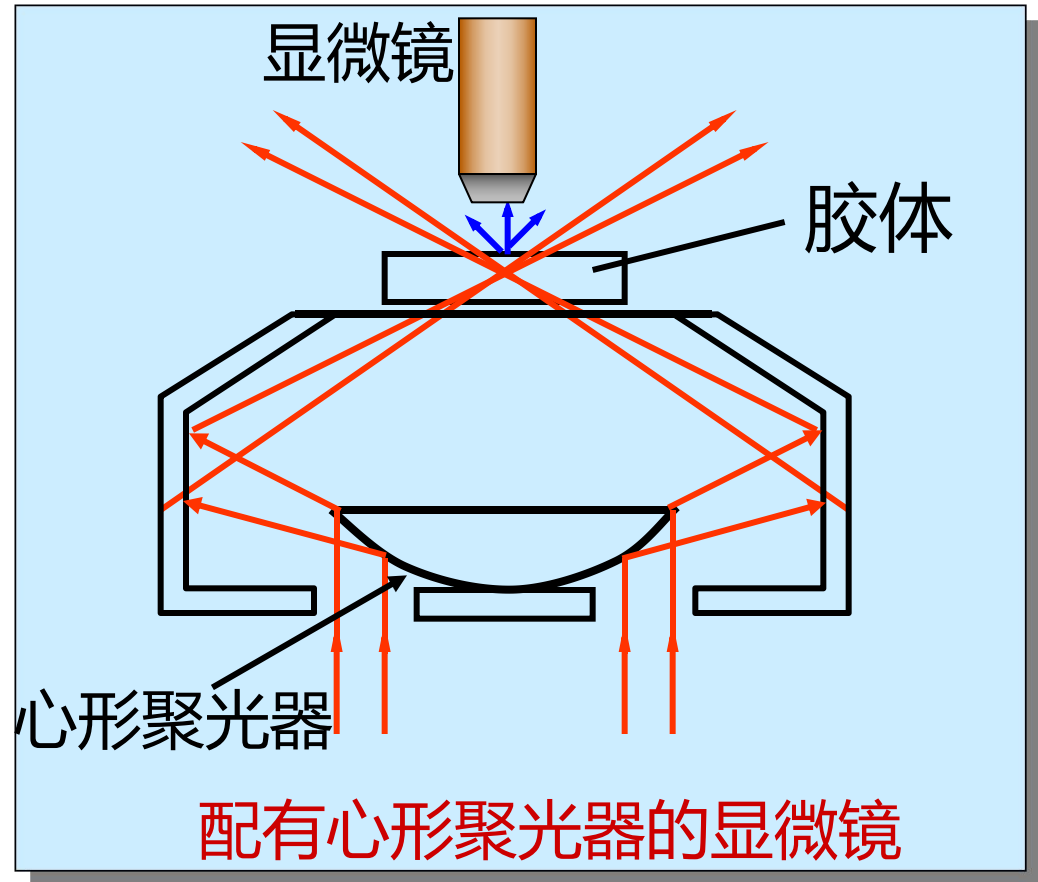


如果溶液中没有胶粒，视野将是一片黑暗。

超显微镜的类型

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**胶粒发出的的散射光**

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

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**AgNO₃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

固体表面上产生定位离子的原因如下：

(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，蛋白质分子带正电，pH较高时，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

固体表面上产生定位离子的原因如下：

(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。如果被或同晶置换，则黏土微粒带的负电更多。

电动现象

固体表面上产生定位离子的原因如下：

(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。

电泳、电渗，流动电势和沉降电势均属于电动现象

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。

界面移动电泳仪

首先在漏斗中装上待测溶胶，U型管下部活塞内径与管径相同。

实验开始时，打开底部活塞，使溶胶进入U型管，当液面略高于左、右两活塞时即关上，并把多余溶胶吸走。在管中加入分散介质，使两臂液面等高。



界面移动电泳仪

小心打开活塞，接通电源，观察液面的变化。
若是无色溶胶，必须用紫外吸收等光学方法读出液面的变化。

另外要选择合适的介质，使电泳过程中保持液面清晰。

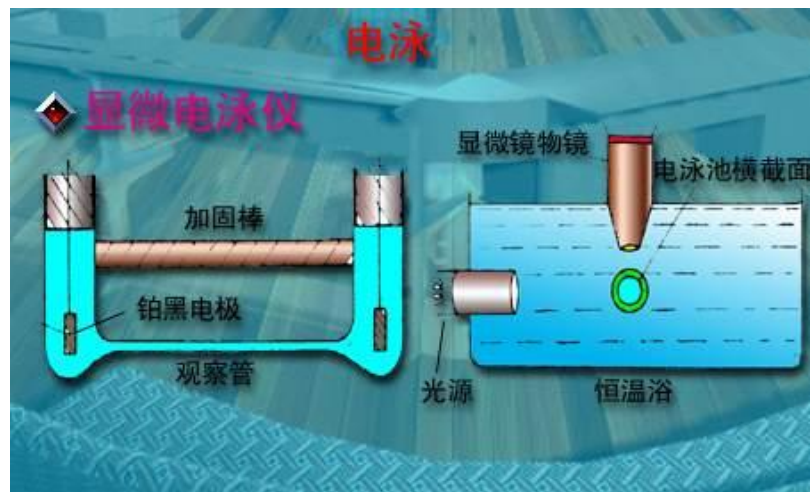
根据通电时间和液面升高或下降的刻度计算电泳速度。



显微电泳仪

该方法简单、快速，胶体用量少，可以在胶粒所处的环境中测定电泳速度和电动电位。但只能测定显微镜可分辨的胶粒，一般在200 nm以上。

装置中用铂黑电极，观察管用玻璃毛细管。电泳池是封闭的，物镜位置选在静止层处，可观察到胶粒的电泳速度



区带电泳

将惰性的固体或凝胶作为支持物，两端接正、负电极，在其上面进行电泳，从而将电泳速度不同的各组成分离。

区带电泳实验简便、易行，样品用量少，分离效率高，是分析和分离蛋白质的基本方法。

常用的区带电泳有：纸上电泳，圆盘电泳和板上电泳等。

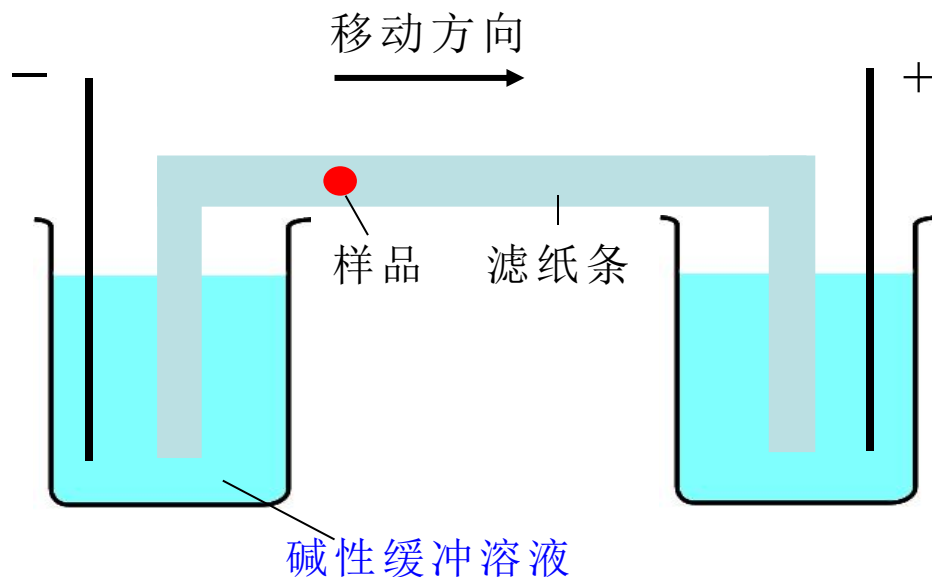
区带电泳

a. 纸上电泳 用滤纸作为支持物的电泳称为纸上电泳。

先将一厚滤纸条用一定pH的缓冲溶液浸湿，在滤纸中央滴少量待测溶液，两端浸在含缓冲溶液和电极的容器中

通电后，各组分因电泳速度不同以谱带形式分开。

将纸条干燥后浸入染料溶液中着色，再进行分析。



区带电泳

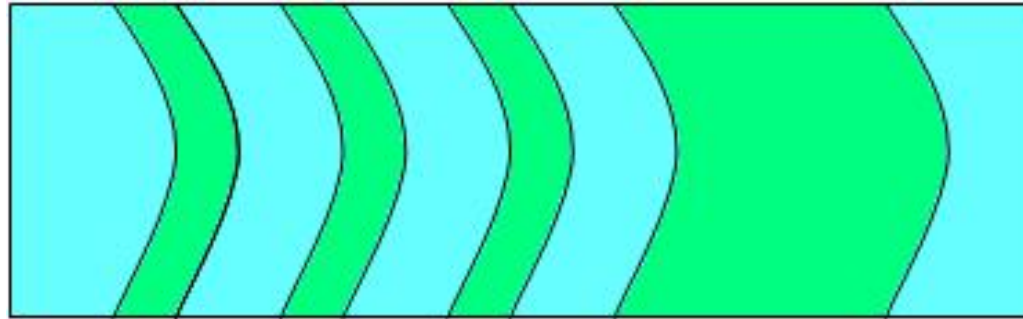
a. 纸上电泳

在生物化学中常用电泳法分离和区别各种氨基酸和蛋白质。

在医学中利用血清在纸上的电泳，在纸上可得到不同蛋白质前进的次序，反映了其运动速度，以及从谱带的宽度反映其中不同蛋白质含量的差别

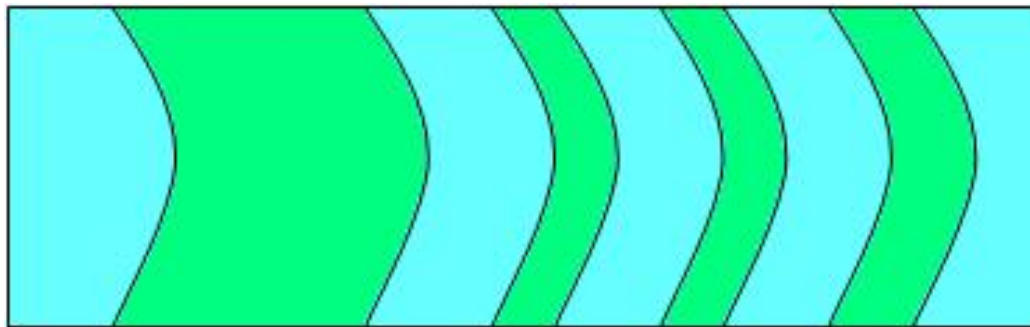
区带电泳

a. 纸上电泳



健康人

γ β α 清蛋白



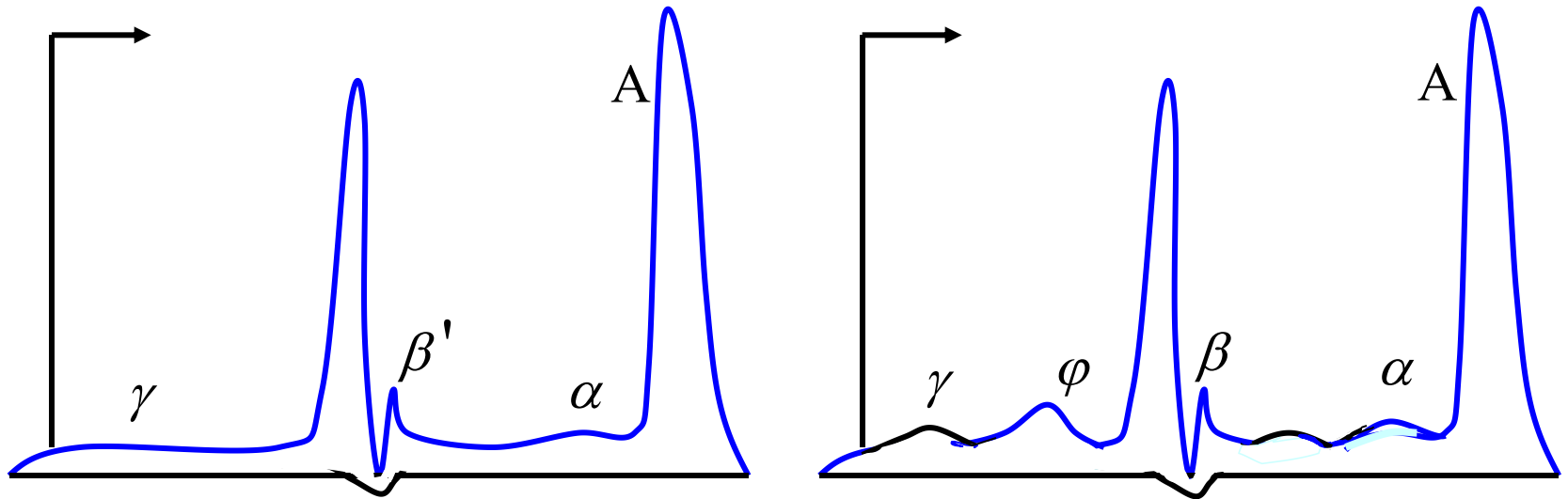
肝硬变患者

γ β α 清蛋白

健康人和肝硬变患者的血清蛋白电泳图

区带电泳

a. 纸上电泳



人体血清（左）和血浆（右）的电泳图

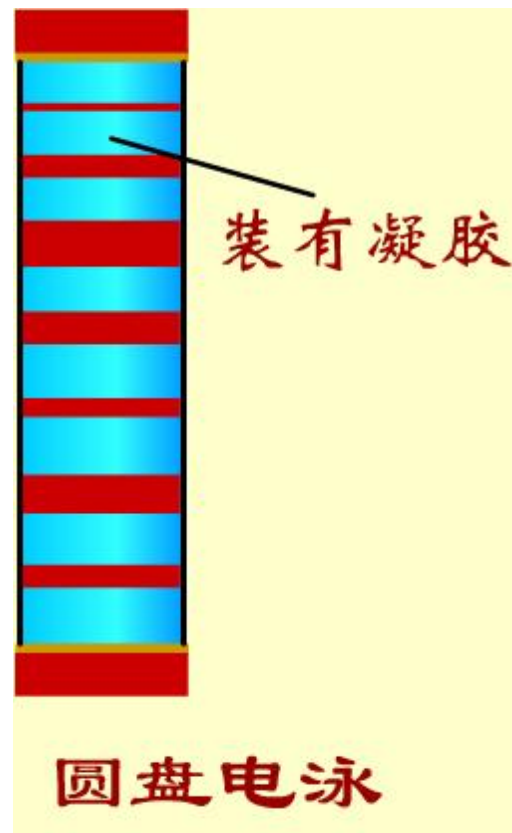
区带电泳

b. 凝胶电泳

用淀粉凝胶、琼胶或聚丙烯酰胺等凝胶作为载体，则称为凝胶电泳。

将凝胶装在玻管中，电泳后各组分在管中形成圆盘状，称为圆盘电泳

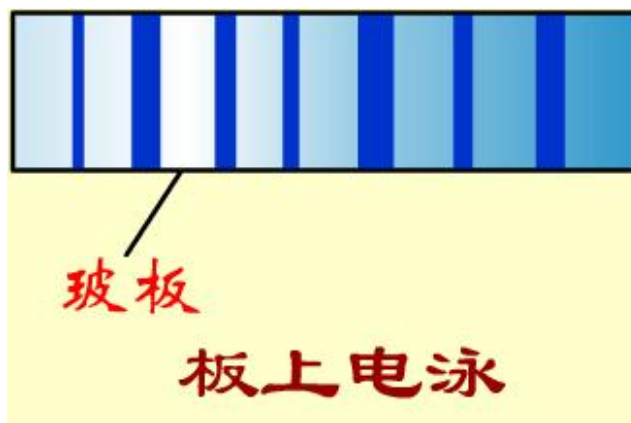
凝胶电泳的分辨率极高。例如，纸上电泳只能将血清分成五个组分，而用聚丙烯酰胺凝胶作的圆盘电泳可将血清分成25个组分。



区带电泳

C.板上电泳

如果将凝胶铺在玻板上进行的电泳称为平板电泳



自20世纪80年代以来发展起来的毛细管电泳则是最快的分析化学研究领域之一。

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。

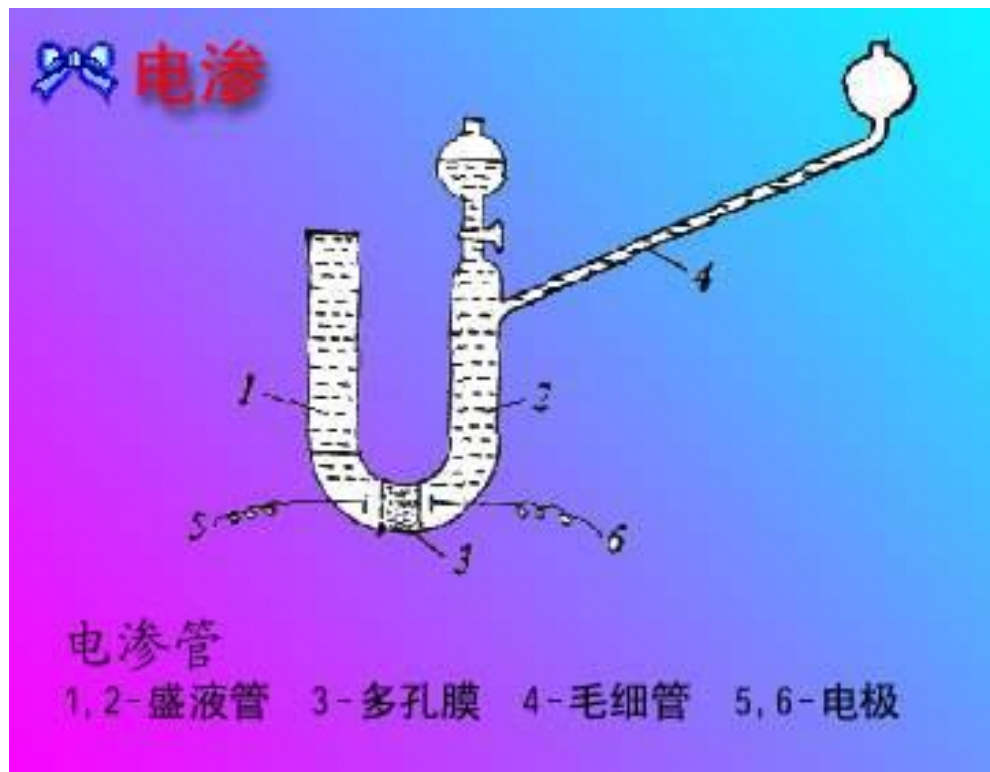
外加电解质对电渗速度影响显著，随着电解质浓度的增加，电渗速度降低，甚至会改变电渗的方向。

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。

图中，3为多孔膜，可以用滤纸、玻璃或棉花等构成；也可以用氧化铝、碳酸钡、AgI等物质构成。

如果多孔膜吸附阴离子，则介质带正电，通电时向阴极移动；反之，多孔膜吸附阳离子，带负电的介质向阳极移动。

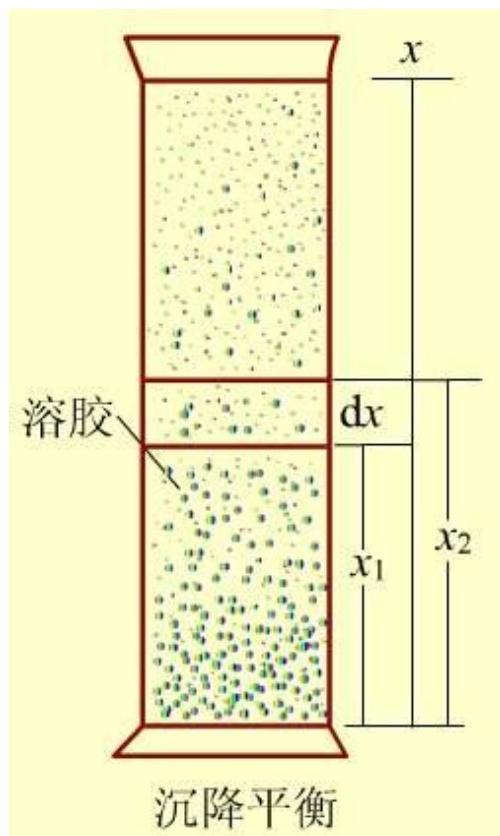
在U型管1,2中盛电解质溶液，将电极5,6接通直流电后，可从有刻度的毛细管4中，准确地读出液面的变化。



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**。

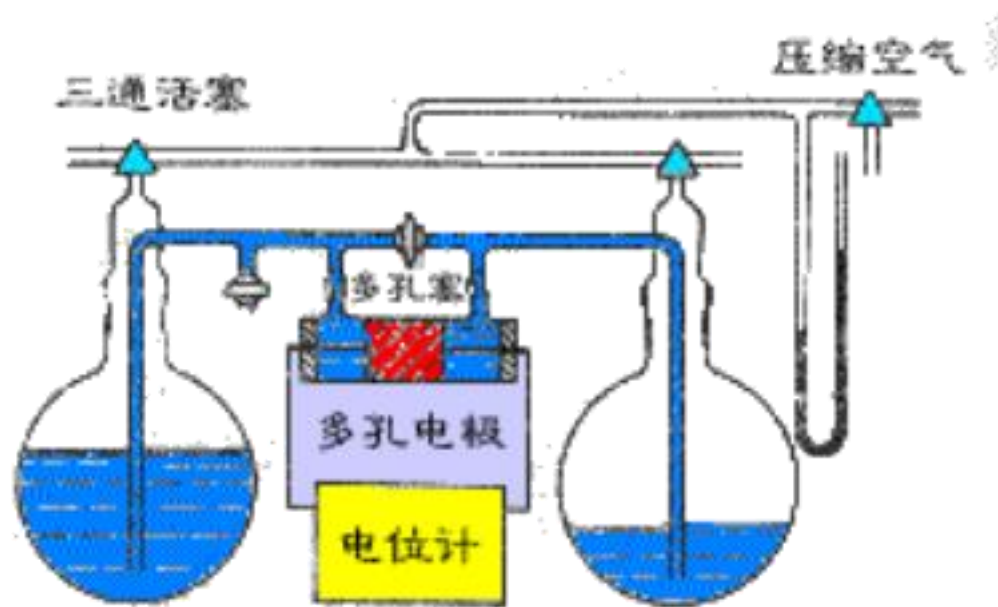
贮油罐中的油内常会有水滴，水滴的沉降会形成很高的电势差，有时会引发事故。通常在油中**加入有机电解质**，增加介质电导，降低沉降电势。



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

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。

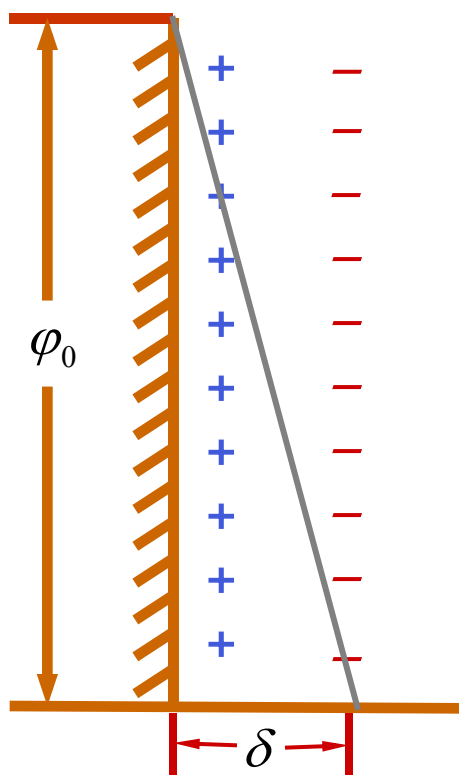
早在1879年，Helmholz提出了平板型模型；

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。

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。

在电场作用下，带电质点和反离子分别向相反方向运动。

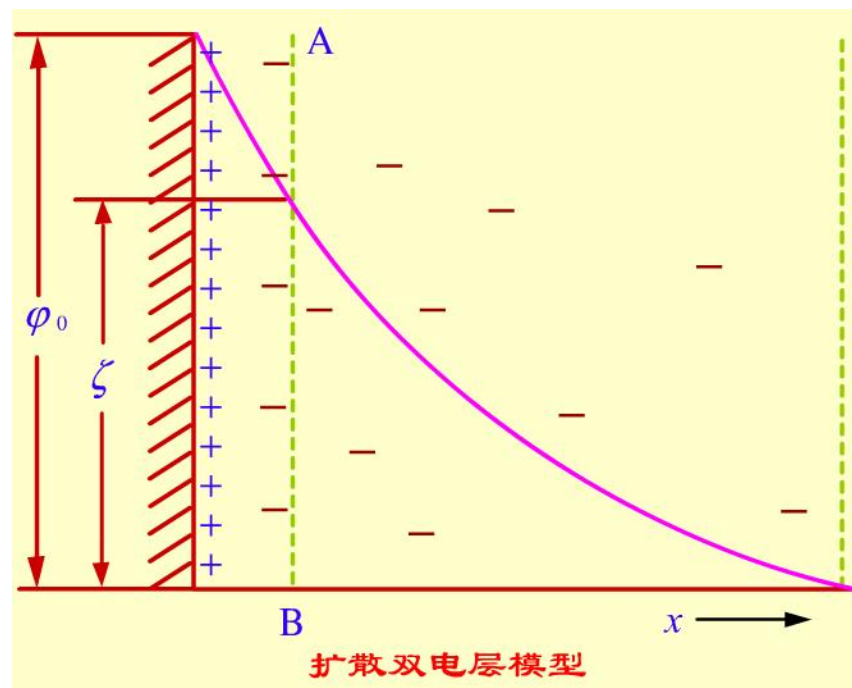
这模型过于简单，由于离子热运动，不可能形成平板电容器。

扩散双电层模型

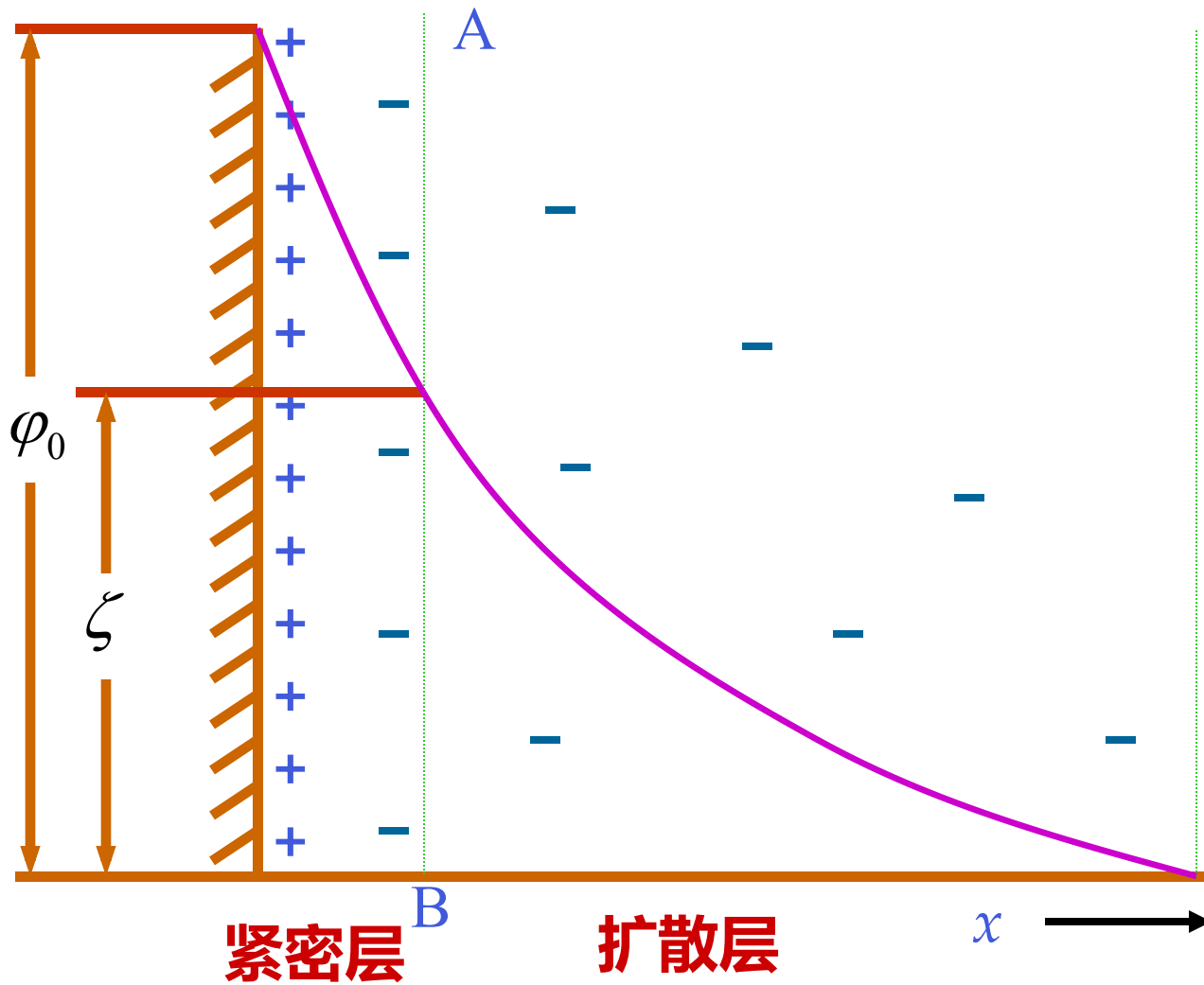
Gouy和Chapman认为，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为紧密层；

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。

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

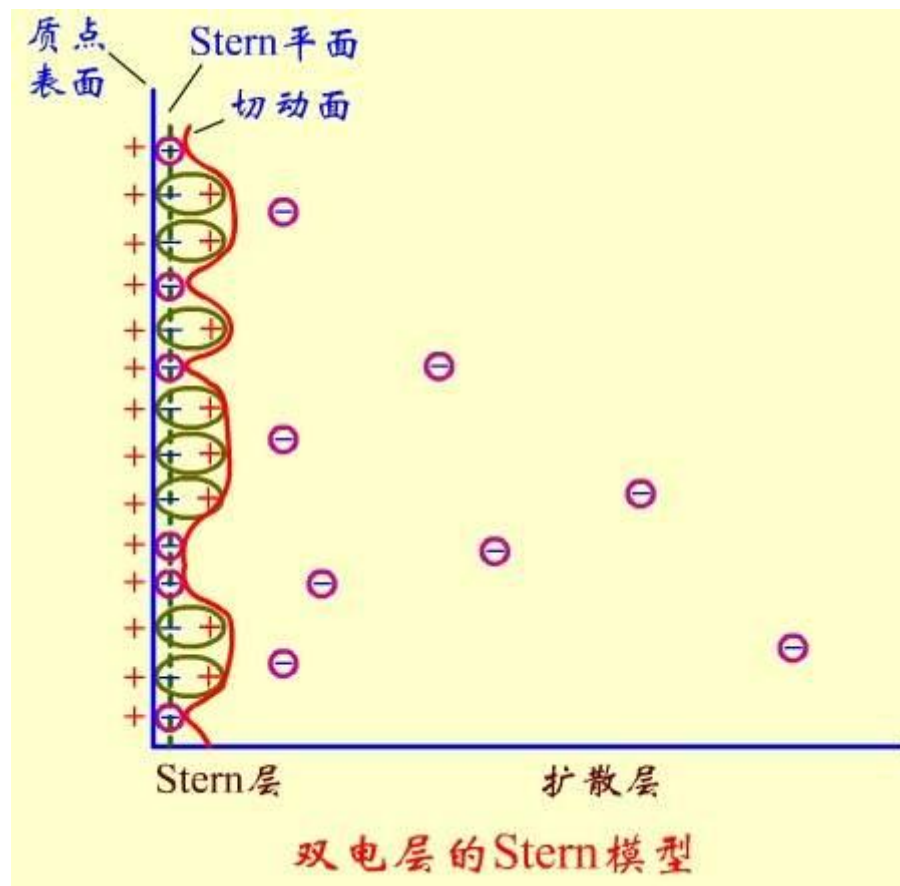


Stern模型

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；

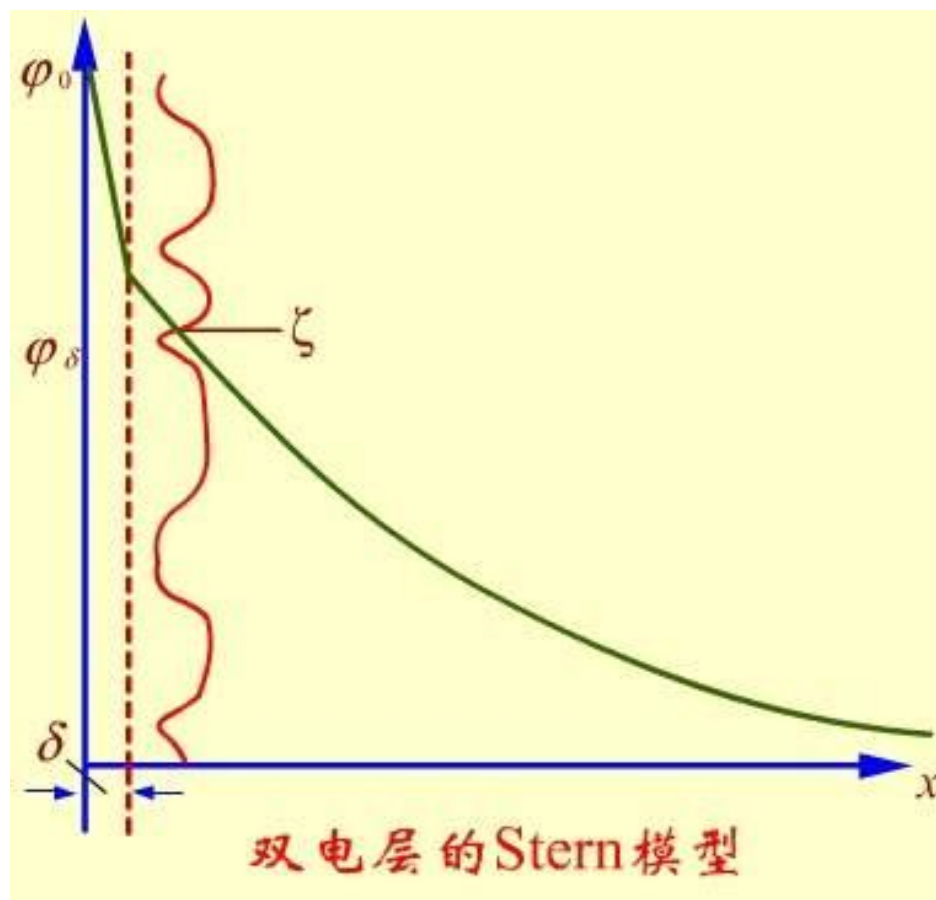
由反号离子电性中心构成的平面称为Stern平面。



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 。



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。

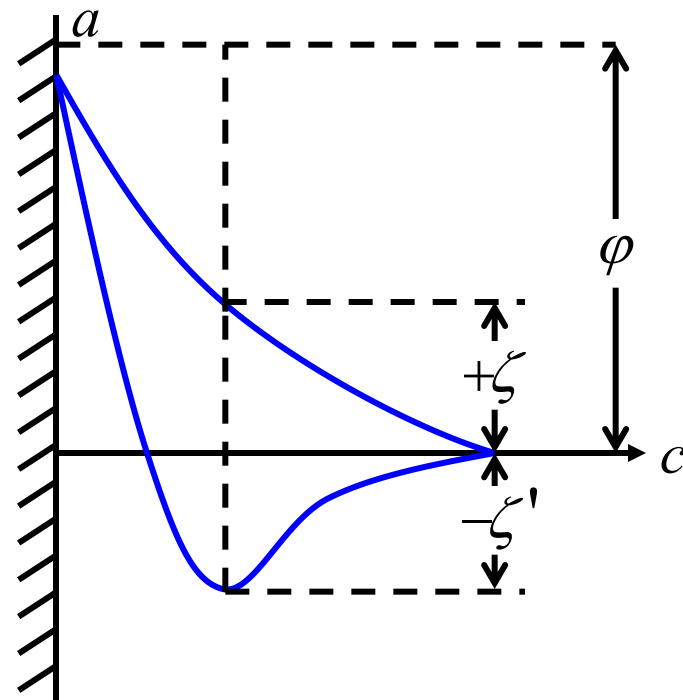
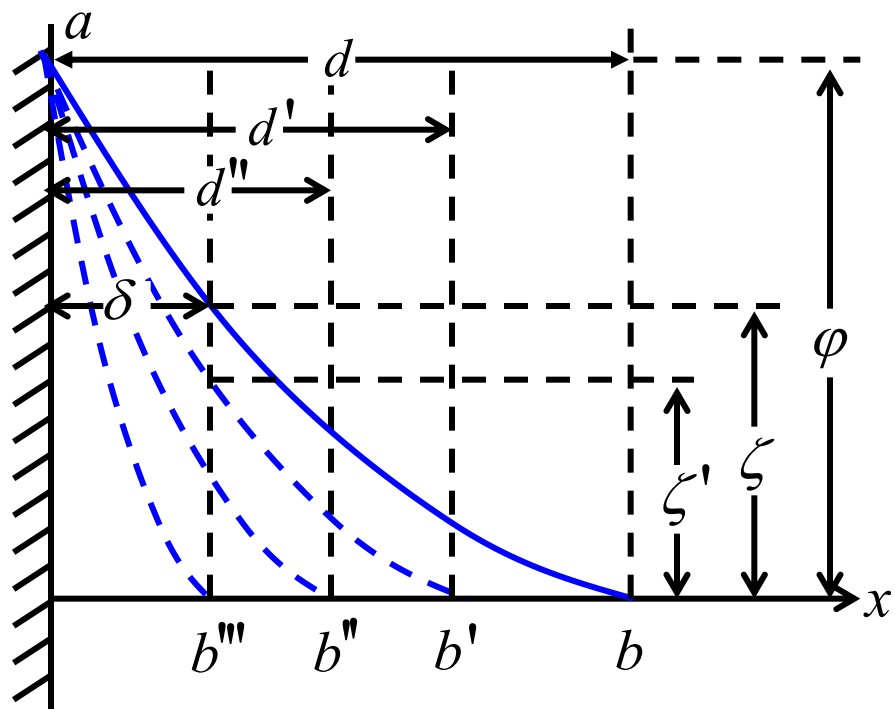
在扩散双电层模型中，切动面 AB 与溶液本体之间的电位差为 ζ 电势；

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。

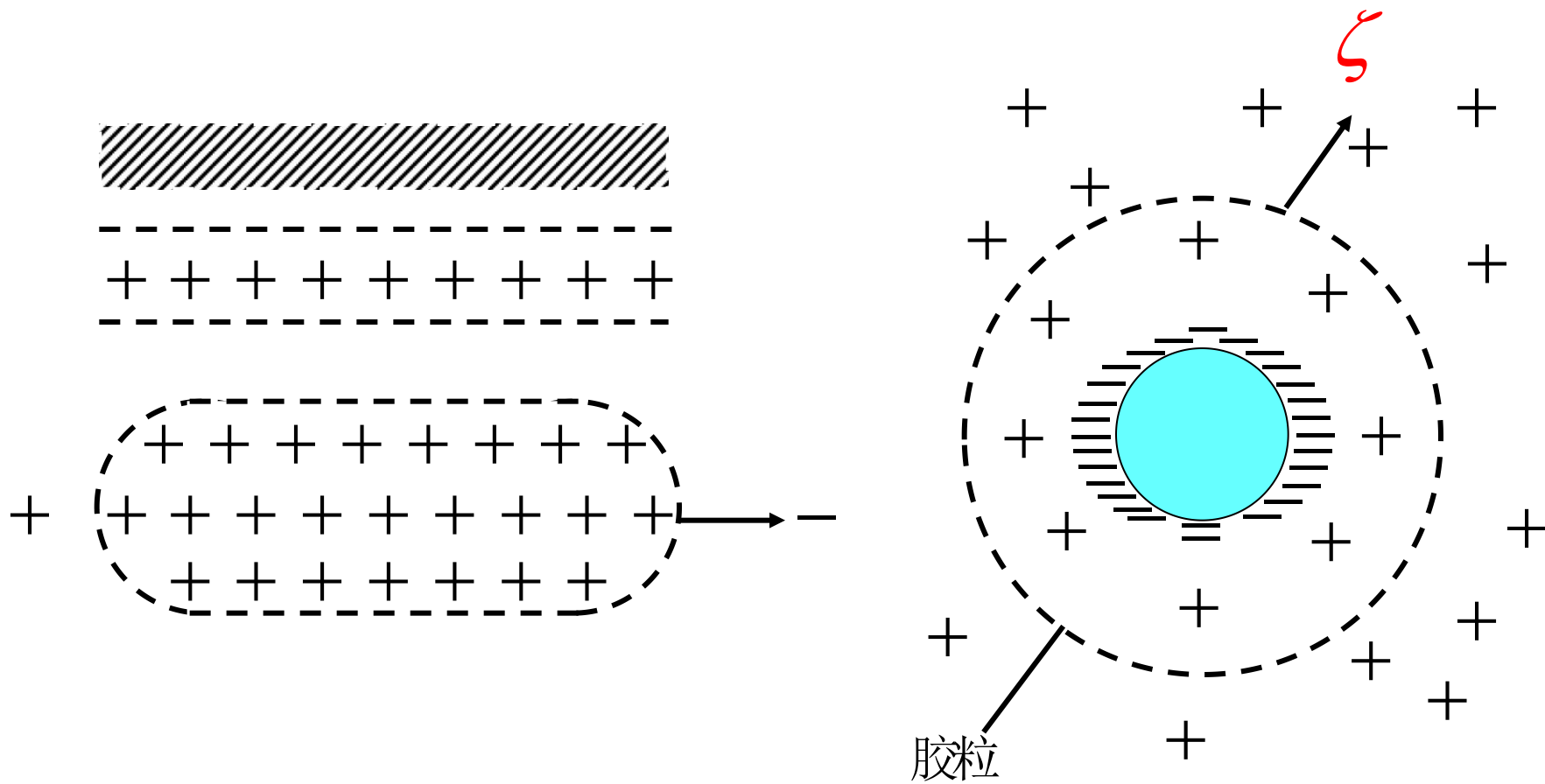
ζ 电势总是比热力学电势低，外加电解质会使 ζ 电势变小甚至改变符号。

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**。

ζ 电势



外加电解质对 ζ 电势的影响



流动电势示意图

胶粒表面双电层结构示意图

§ 14.7 溶胶的稳定性和聚沉作用

溶胶的稳定性

影响聚沉作用的一些因素

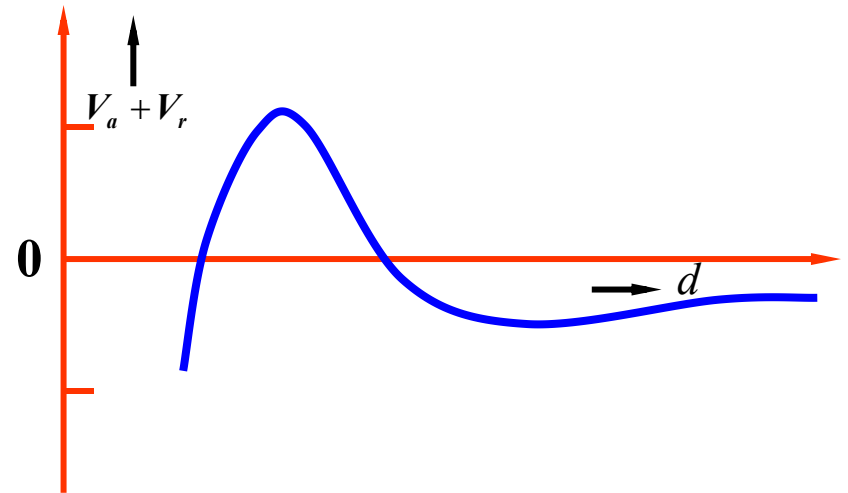
胶体稳定性的DLVO理论大意

溶胶的稳定性

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

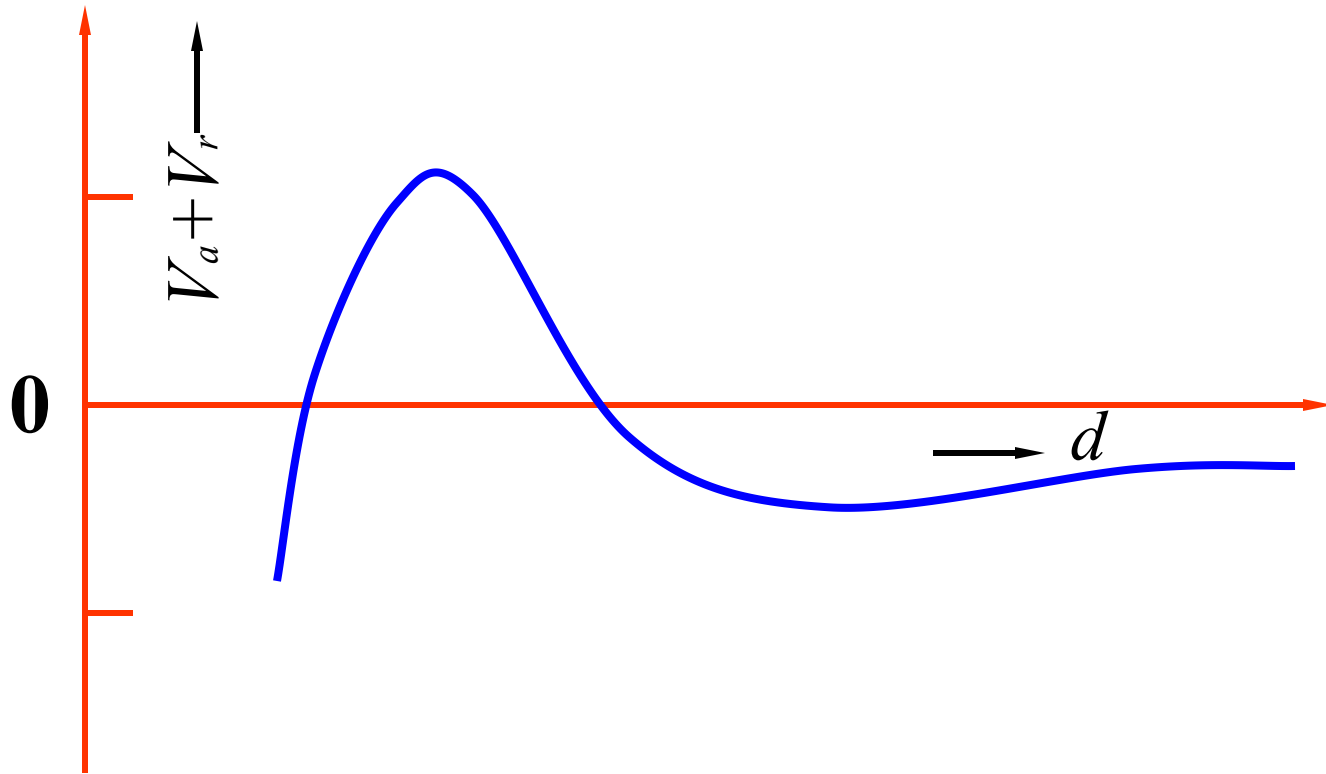
抗聚集稳定性 胶粒之间有相互吸引的能量 V_a 和相互排斥的能量 V_r ，总作用能为 V_a+V_r 。如图所示：

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。要使粒子聚集必须克服这个势垒。



粒子间相互作用与其距离的关系曲线

溶胶的稳定性



粒子间相互作用与其距离的关系曲线

溶胶的稳定性

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比较定向排列的，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。

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：



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：



同价离子聚沉能力的这一下次序称为**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。

影响聚沉作用的一些因素

2. 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。

影响聚沉作用的一些因素

2. 胶粒之间的相互作用

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

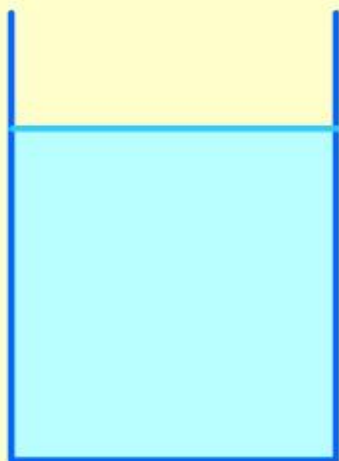
2. 胶粒之间的相互作用

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。

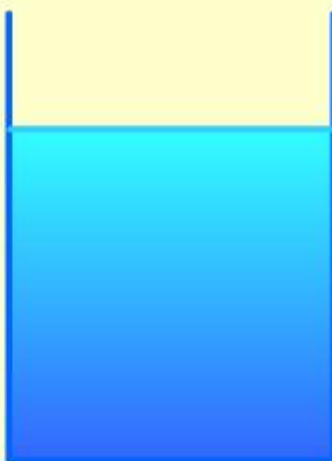
不同胶体的相互作用

敏化和保护作用



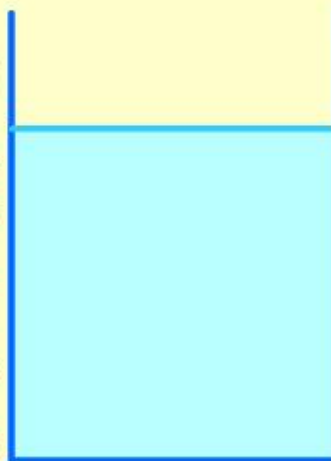
SiO₂溶胶

加少量明胶液



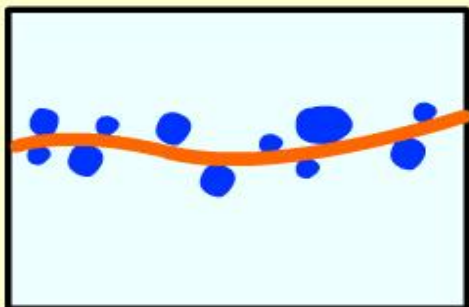
沉淀

加大量明胶液

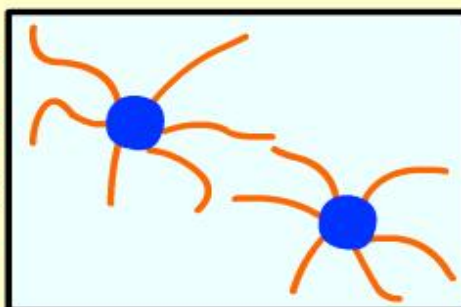


SiO₂溶胶

敏化作用



保护作用



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理论给出了计算胶体质点间排斥能及吸引能的方法，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