

第八章 胶体分散系统

8.1 分散系统和胶体 (dispersed system and colloid)

分散相与分散介质

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。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)。

例如：云，牛奶，珍珠



分散体系分类

分类体系通常有三种分类方法：

按分散相粒子的大小分类：

- 分子分散体系
- 胶体分散体系
- 粗分散体系

按分散相和介质的聚集状态分类：

- 液溶胶
- 固溶胶
- 气溶胶

按胶体溶液的稳定性分类：

- 憎液溶胶
- 亲液溶胶

(1) 按分散相粒子的大小分类

1. 分子分散体系

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。通常把这种体系称为真溶液，如 CuSO_4 溶液。

2. 胶体分散体系

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

3. 粗分散体系

当分散相粒子大于1000 nm,目测是混浊不均匀体系，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

(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

(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体系，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

(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体系。

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

这是胶体分散体系中主要研究的内容。

(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溶解在合适的溶剂中，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、可逆的体系。

憎液溶胶的特性

(1) 特有的分散程度

粒子的大小在 $10^{-9}\sim 10^{-7}$ m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) 热力学不稳定性

因为粒子小，比表面大，表面自由能高，是热力学不稳定体系，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。

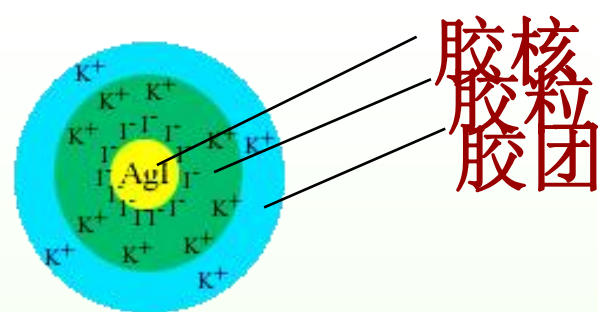
胶粒的结构

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。

胶粒的结构



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**。

胶粒的结构

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。

若无相同离子，则首先吸附水化能力较弱的负离子，所以自然界中的胶粒大多带负电，如泥浆水、豆浆等都是负溶胶。

胶粒的结构



过量的 KI 作稳定剂

胶团的结构表达式：

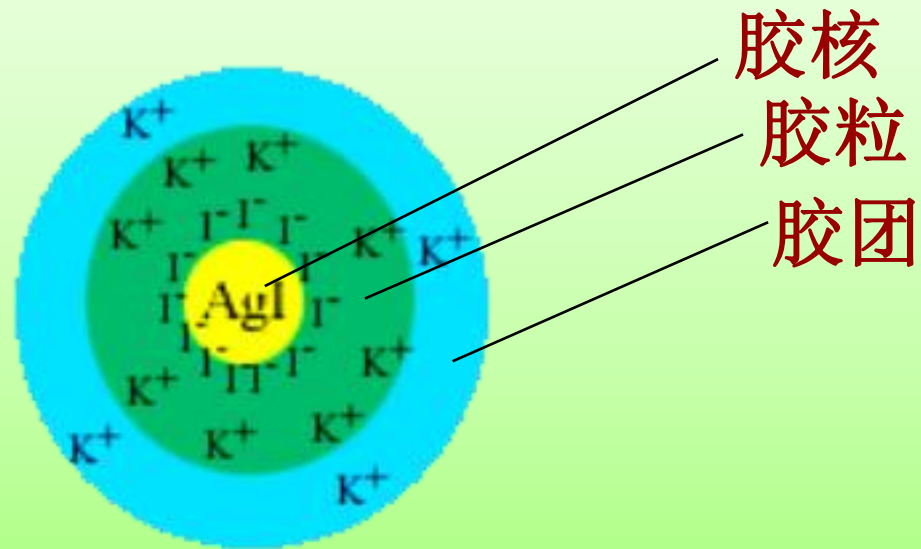


胶核

胶粒（带负电）

胶团（电中性）

胶团的图示式：

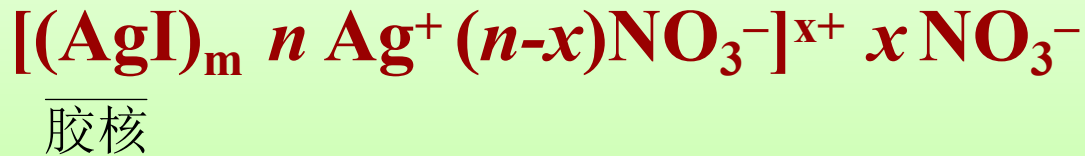


胶粒的结构



过量的 AgNO_3 作稳定剂

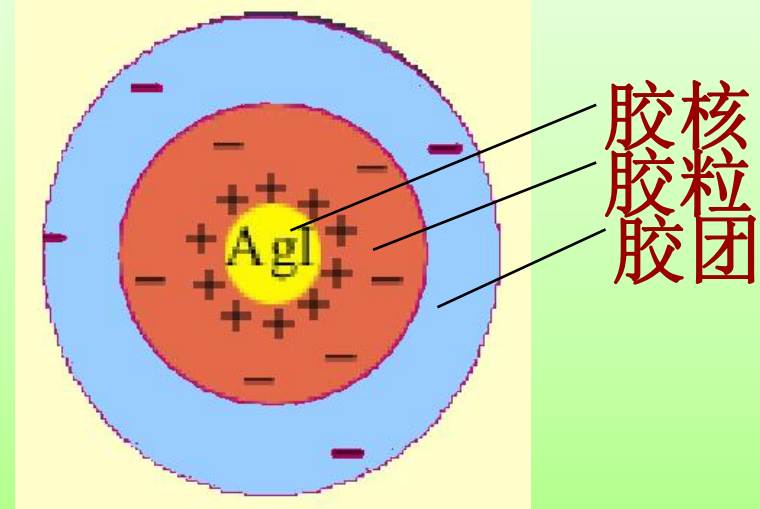
胶团的结构表达式:



胶粒 (带正电)

胶团 (电中性)

胶团的图示式:



胶粒的形状

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。

胶粒的形状

- 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



8.2 溶胶的制备与净化

溶胶的制备

(1) 分散法

1. 研磨法
2. 胶溶法
3. 超声波分散法
4. 电弧法

(2) 凝聚法

1. 化学凝聚法
2. 物理凝聚法

溶胶的净化

(1) 渗析法

(2) 超过滤法

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体系的范围之内，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

通常所制备的溶胶中粒子的大小不是均一的，是一个多级分散体系。

溶胶的制备—研磨法

1. 研磨法 用机械粉碎的方法将固体磨细。

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。

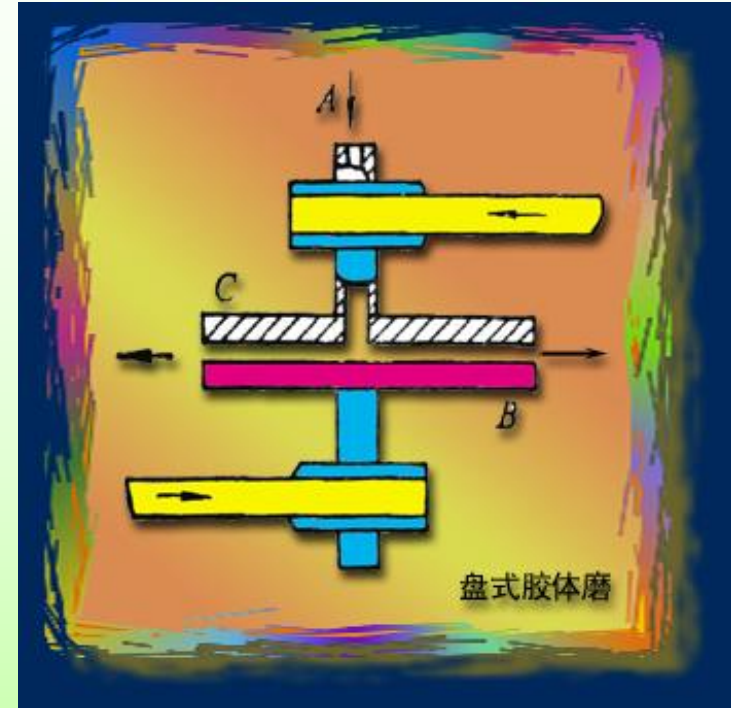
胶体磨的形式很多，其分散能力因构造和转速的不同而不同。

溶胶的制备—研磨法

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。



溶胶的制备—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。



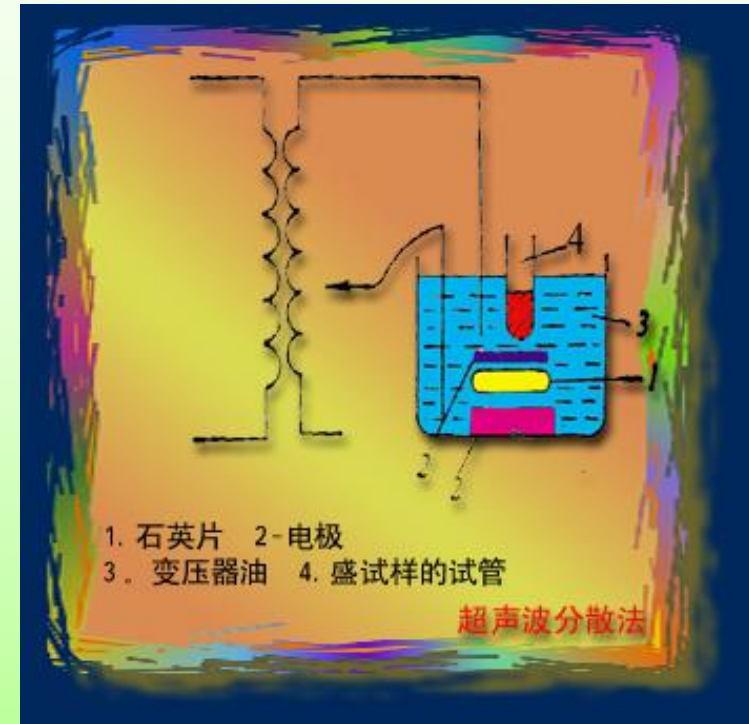
溶胶的制备--超声分散法

3.超声分散法

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。



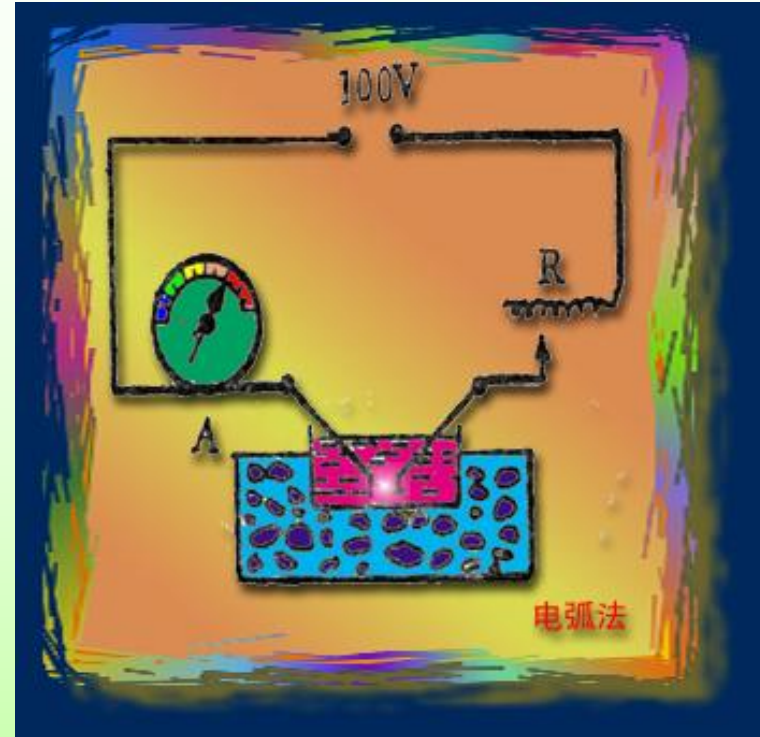
溶胶的制备--电弧法

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。

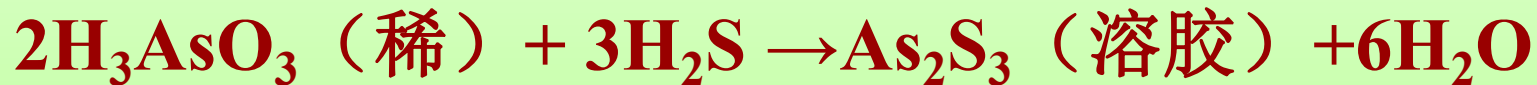


溶胶的制备—凝聚法

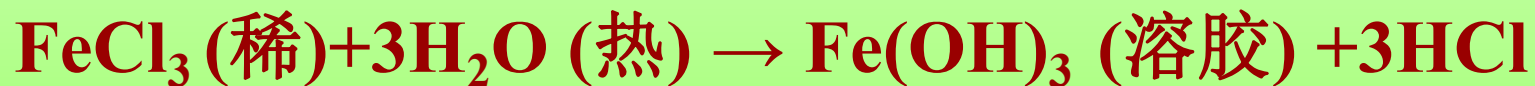
1.化学凝聚法

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

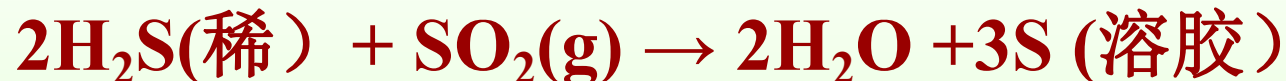


B.水解反应制氢氧化铁溶胶



溶胶的制备---凝聚法

C.氧化还原反应制备硫溶胶



D.还原反应制金溶胶



E.离子反应制氯化银溶胶



溶胶的制备—凝聚法

2.物理凝聚法

A. 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。

溶胶的制备——凝聚法

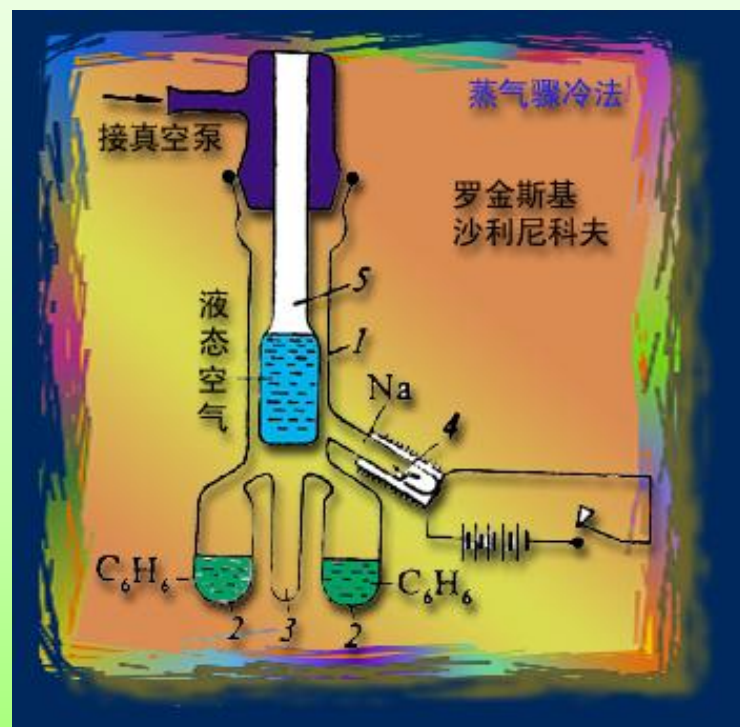
B. 蒸气骤冷法

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。

4—金属钠，2—苯，5—液氮。

先将体系抽真空，然后适当加热管2和管4，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。



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。

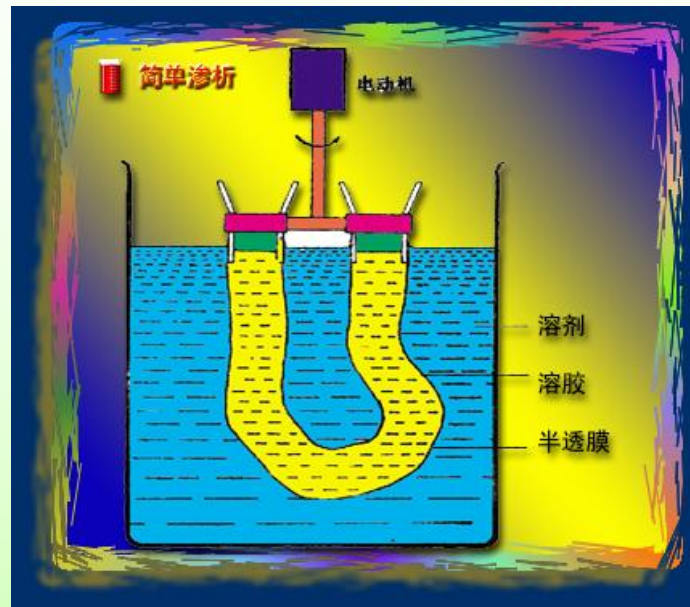
净化的方法主要有渗析法，用半透膜将小分子或离子分离。

常用的半透膜有，羊皮纸、动物膀胱膜、醋酸纤维等，为提高效率，可稍加热。也可以用电渗析法，利用电场加快分离。

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、动物膀胱、醋酸纤维等半透膜制成的容器内，膜外放纯溶剂。



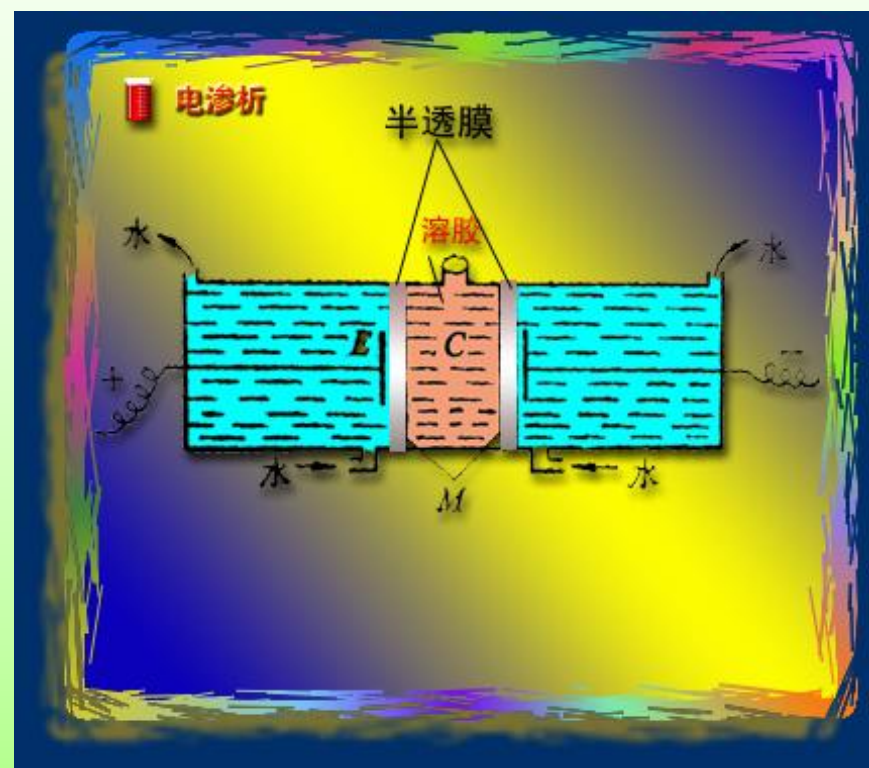
利用浓差因素，多余的电解质离子不断向膜外渗透，经常更换溶剂，就可以净化半透膜容器内的溶胶。

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

(2) 电渗析法

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。溶剂水不断自动更换，这样可以提高净化速度。这种方法称为电渗析法。



8.3 溶胶的光学性质

- 光散射现象
- Tyndall效应
- Rayleigh公式
- 乳光计原理
- 浊度
- 超显微镜

光散射现象

当光束通过分散体系时，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) 当光束通过粗分散体系，由于粒子大于入射光的波长，主要发生反射，使体系呈现混浊。

(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。

溶胶是多相不均匀体系，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。

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效应实际上已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。可用来观察溶胶粒子的运动以及测定大小和形状。



Rayleigh公式

1871年，**Rayleigh**研究了大量的光散射现象，对于粒子半径在47nm以下的溶胶，导出了散射光总能量的计算公式，称为Rayleigh公式：

$$I = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 I_0$$

式中： I_0 —入射光强 λ —入射光波长
 n_1, n_2 —为分散介质和分散相的折射率
 ν —单位体积内的粒子数
 V —单个粒子的体积。

适用条件：粒子小于入射光波长，非导电的球形粒子，粒子间的距离大，没有相互作用。

说明:

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。

日光中，短 λ ：蓝光，紫光——侧面可见蓝紫光
长 λ 的有：红光，黄光——透过光呈红橙色。

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。

对于溶胶，是非均相， n 相差大，就强；
而真溶液（大分子溶液）为均相，就弱。

3. 散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。应用此原理，可制成乳光计，用已知浓度去求未知胶体溶液的浓度。

乳光计原理

当分散相和分散介质等条件都相同时，Rayleigh公式可改写成：

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

当入射光波长不变， $v = c/(V\rho)$ ， $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ， c (kg/L)

代入上式可得： $I = K'cr^3$

保持浓度相同， $\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}$ 保持粒子大小相同 $\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2}$

如果已知一种溶液的散射光强度和粒子半径（或浓度），测定未知溶液的散射光强度，就可以知道其粒径（或浓度），这就是乳光计。

超显微镜的特点

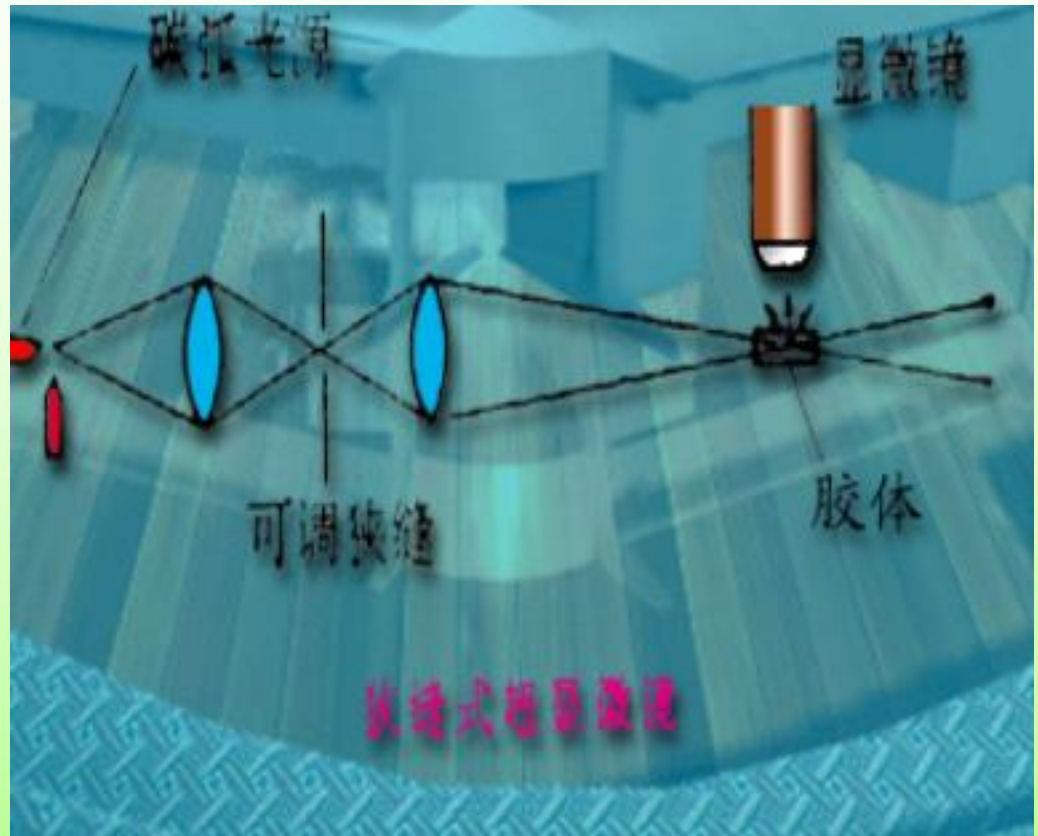
普通显微镜分辨率不高，只能分辨出半径在**200 nm**以上的粒子，所以看不到胶体粒子。

超显微镜分辨率高，可以研究半径为**5~150 nm**的粒子。但是，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。是目前研究憎液溶胶非常有用的手段之一。

超显微镜

照射光从碳弧光源
射击，经可调狭缝后，
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。



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。

8.3.4 电子显微镜

显微镜分辨率 $d=\lambda/(2n\sin\alpha)$ ，人眼分辨率 $2\times 10^{-4}\text{m}$ 。

- 1、 光学显微镜：与光的波长有关，最短到紫外，可放大到3500倍；
- 2、 电子显微镜：与电子波的波长有关，而此波长又与加速电位差有关，可调， λ 可达到 λ 光的十万分之一，这样可放大到几十万倍。

8.4 溶胶的动力性质

- **Brown 运动**
- **胶粒的扩散**
- **沉降平衡**
- **高度分布定律**

Brown运动(Brownian motion)

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。

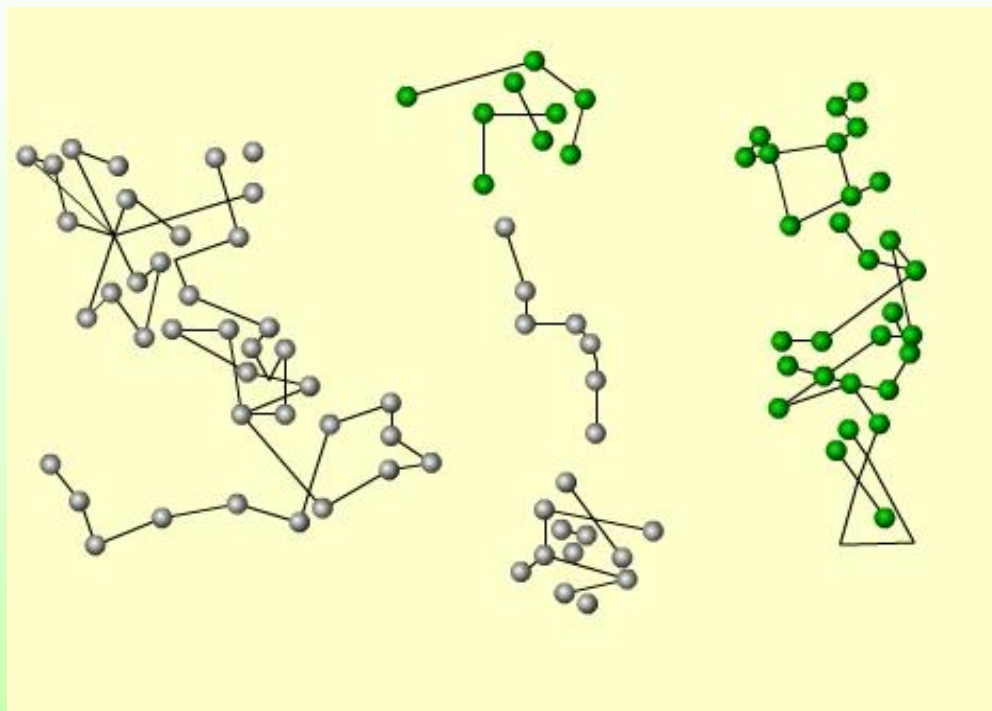
在很长的一段时间里，这种现象的本质没有得到阐明。

Brown运动(Brownian motion)

1903年发明了超显微镜，为研究布朗运动提供了物质条件。

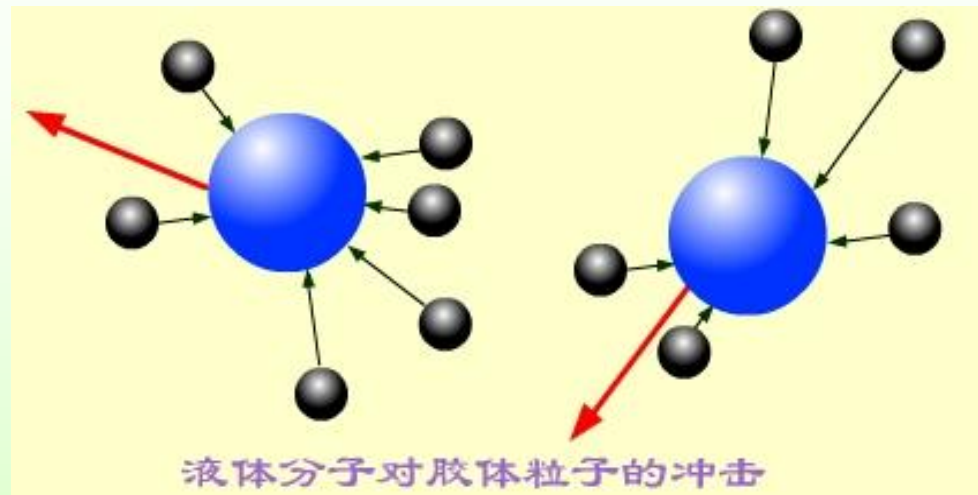
用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的运动，从而能够测出在一定时间内粒子的平均位移。

通过大量观察，得出结论：粒子越小，布朗运动越激烈。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。



Brown运动的本质

1905年和1906年爱因斯坦 (Einstein)和斯莫鲁霍夫斯基 (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。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：

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

无规则≠无规律

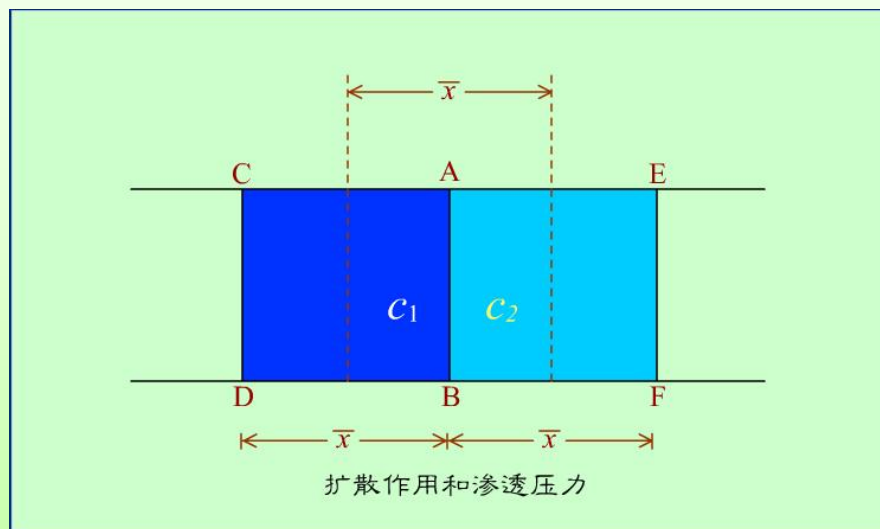
式中 \bar{x} 是在观察时间 t 内粒子沿 x 轴方向的平均位移； r 为胶粒的半径； η 为介质的粘度； N_A 为阿伏加德罗常数。

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，也称爱因斯坦公式。

胶粒的扩散

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

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布朗运动，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。

扩散系数D：

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

与Einstein公式联立，有：

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

可由 $\overline{x^2}$ 得到D，由D得到粒子半径r，还可求胶粒的平均分子量M.

已知 r 和粒子密度 ρ ，可以计算粒子的摩尔质量。

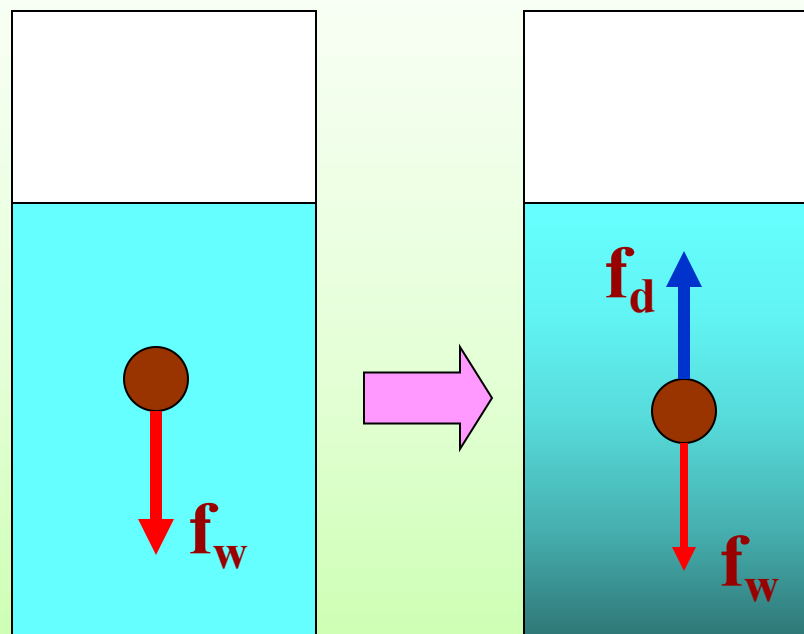
$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$$

沉降与沉降平衡

(sedimentation and sedimentation equilibrium)

溶胶是高度分散体系，胶粒一方面受到重力吸引而下降，另一方面由于扩散运动促使浓度趋于均匀。

当作用于粒子上的重力 f_w 与扩散力 f_d 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，且这种浓度梯度不随时间而变。这种平衡称为**沉降平衡**。注意沉降平衡不是热力学平衡态，是一种稳定态，一旦外力(重力)消失，系统将回到平衡态(均匀分布)。



溶胶中的粒子在高度 h 处的势能:

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

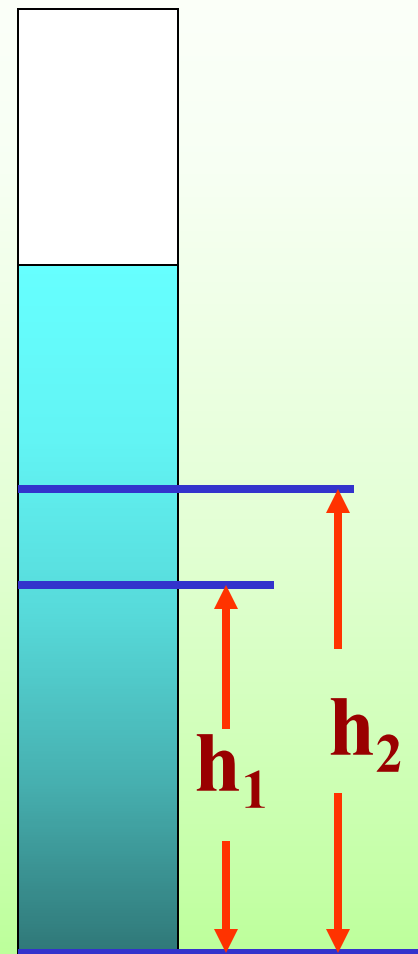
r : 粒子半径

$\rho_{\text{粒子}}$, 粒子的密度

$\rho_{\text{介质}}$: 介质的密度

Boltzmann 分布定律:

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



溶胶粒子随高度的分布公式

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

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。

通过超显微镜测定不同高度溶胶粒子的数目，结合某些参数，可以测定 N_A 。

沉降

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:

重力: $F=mg=V(\rho - \rho_0)g = (4/3) \pi r^3(\rho - \rho_0)g$

V 为粒子体积, r 为半径, ρ 、 ρ_0 分别为分散相和分散介质的密度。

阻力: 在粒子运动速度不太大时(胶体粒子的沉降属此列), 阻力与速度成正比(Stock定律), 即: $F_{\text{阻}}=fu$

($f=6\pi\eta ru$, 阻力系数 u ——沉降速度)

Stock定律前提:

- a.粒子速度很慢
- b.粒子是刚性球
- c.粒子间无作用

平衡时： $F_{\text{重}} = F_{\text{阻}}$ ，此时粒子受到的净力为0，保持恒速运动， u ——沉降速度。此时有：

$$(4/3) \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6 \pi \eta r u$$

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

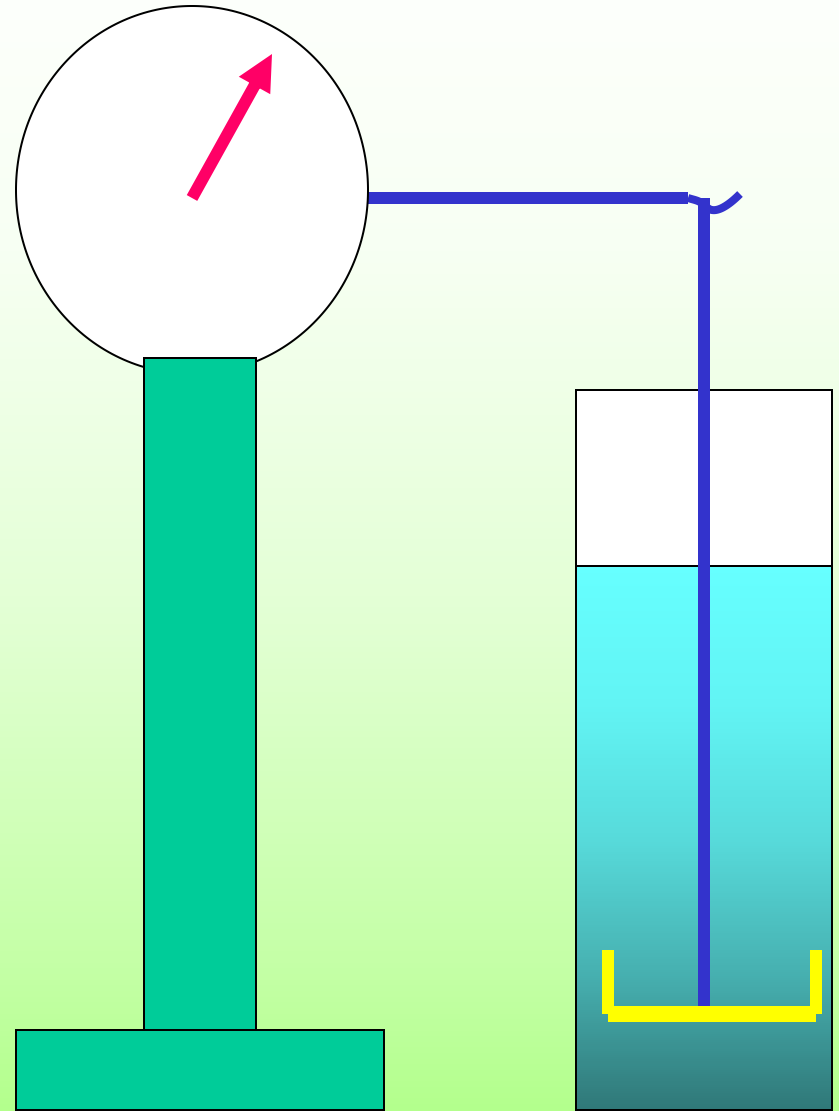
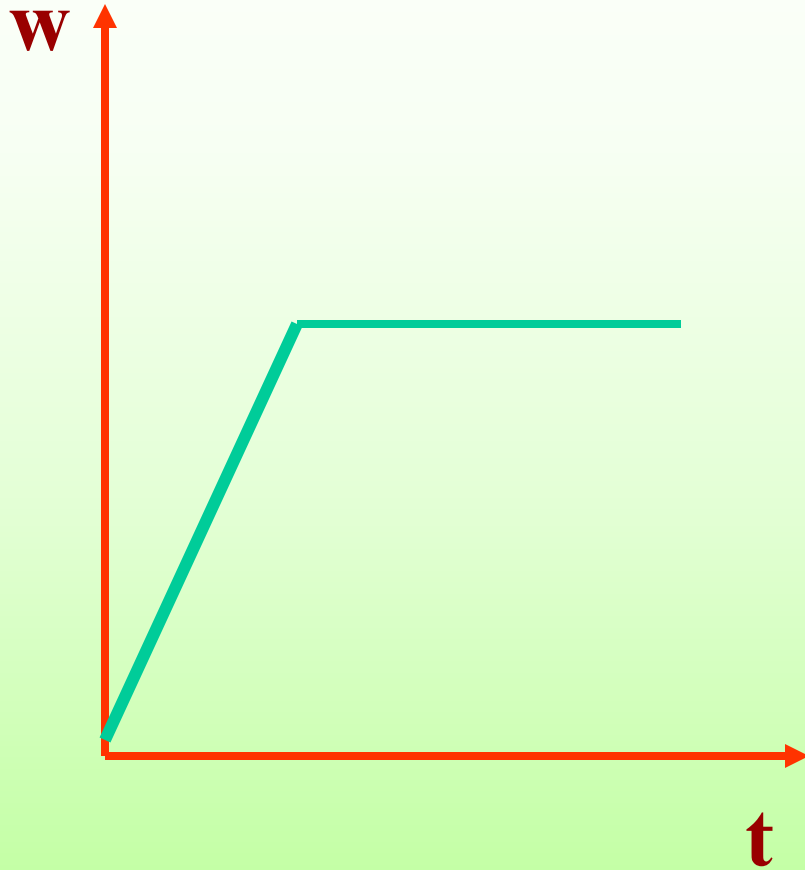
——沉降速度公式

只适用于粒径不超过 $100\mu\text{m}$ 的球形质点的稀悬浮液。

粒子达到这种恒速所用时间极短，只需几个 μs （微秒）到几个 ms （毫秒）。

由粒子下沉速度又可求其半径，再求(粒子)平均分子量。也可利用此关系式求粘度。

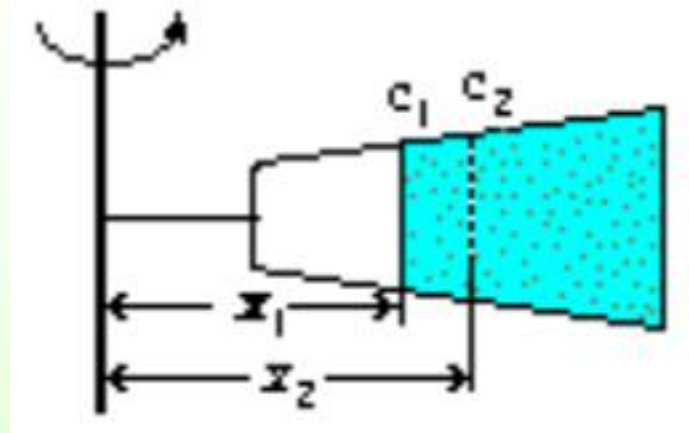
沉降分析



扭力天平

9.6 超离心场下沉降与沉降速度

- 要使溶胶或大分子物溶液中的溶质沉降，需要在超离心场下进行。
- 超离心机构造原理：超离心场比重力场大几万倍，甚至几十万倍，超离心加速度 $\omega^2 x = 10000g$ 。
- ω 为转速(弧度)
- x 为溶液中粒子(或溶液界面)与转轴的距离。
- 其中又分为：
 - 1) 沉降速度法：匀速沉降；沉降力与粒子在液体中运动阻力抗衡(平衡)。(离心力 $\geq 10^5g$)
 - 2) 沉降平衡法：扩散与沉降抗衡(平衡)。(离心力 $\approx 10^5g$)



1) 沉降速度法测分子量: $F_{\text{沉}}=F_{\text{阻}}$

即
$$\frac{4}{3}\pi r^3 N_A \rho \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x = 6\pi \eta r N_A \frac{dx}{dt}$$

Q
$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi \eta r}; \quad \therefore \frac{RT}{D} = 6\pi \eta r N_A; \quad M = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A \rho$$

$$M \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x = \frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{dt}; \quad M = \frac{RT}{D(1 - \rho_0 / \rho)} \cdot \frac{dx}{\omega^2 x dt}$$

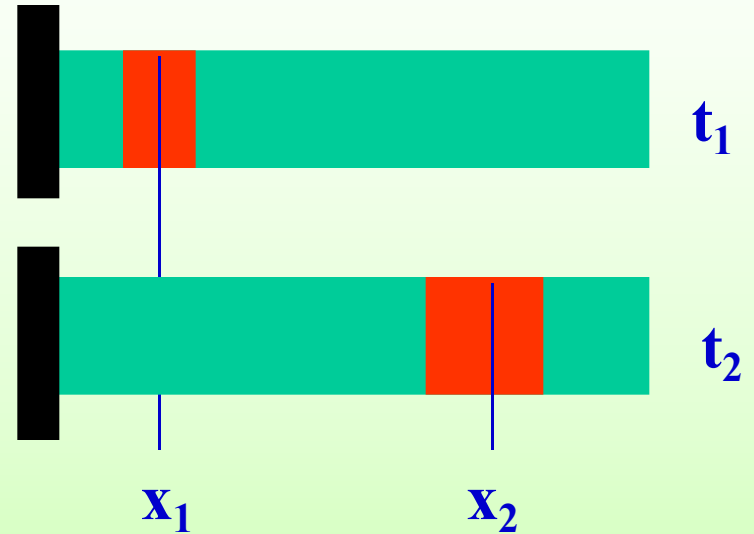
$$S = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \text{ (沉降系数);} \quad M = \frac{RTS}{D(1 - \rho_0 / \rho)}$$

推导时对质点形状未作规定，公式应用不受质点形状的限制。因计算M值须事先知道扩散系数D的数值，故亦(也称沉降扩散法)

沉降系数S

$$S = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \text{ (沉降系数)}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} = \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{d \ln x}{dt} \\ &\approx \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{\Delta(\ln x)}{\Delta t} \\ &= \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{\ln x_2 - \ln x_1}{t_2 - t_1} \\ &= \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{\ln(x_2/x_1)}{t_2 - t_1} \end{aligned}$$



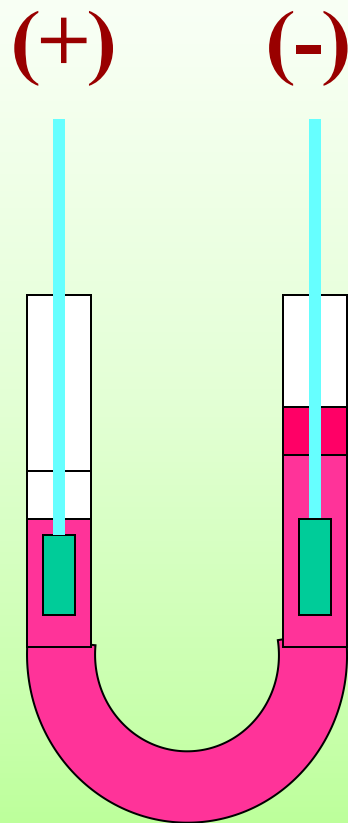
蛋白质的沉降系数S在1-200 $\times 10^{-13}$ 秒之间，取秒为单位，称之为1个斯威德堡单位。生物学书籍中经常出现30S的蛋白质，就是指此含义。

8. 5溶胶的电学性质

1. 电动现象

(1) 电泳(electrophoresis)

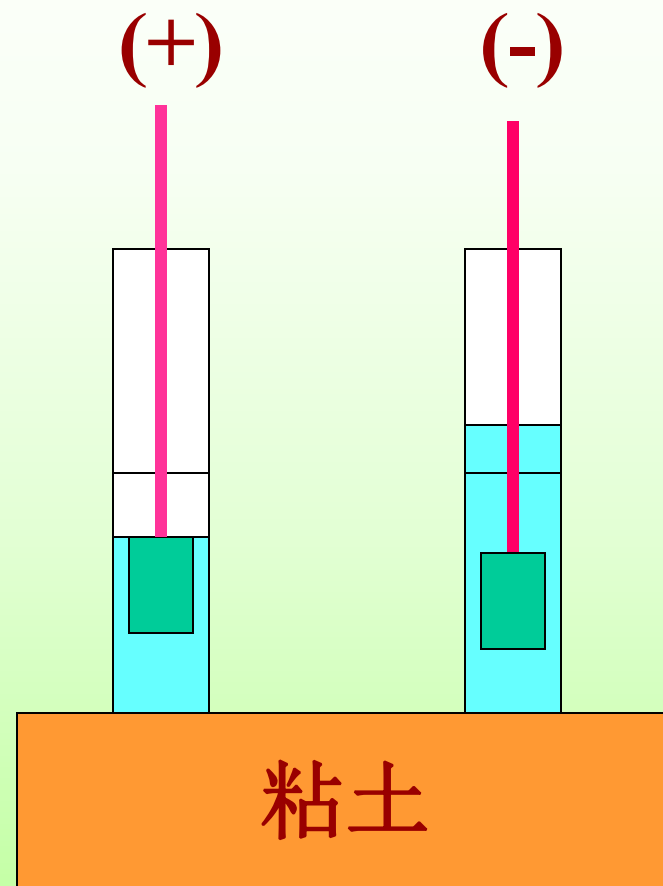
在外加电场作用下，胶体粒子在分散介质中定向移动的现象称为电泳



(2) 电渗(electro-osmosis)

在外加电场作用下，分散介质的定向移动现象称为电渗。

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，这是因电而动。



(3) 与电渗现象相反的作法是加压力使液体流过毛细管或多孔性物质，则在毛细管或多孔性物质两端产生电位差——流动电势，是电渗的反过程。液体流动产生电(Quincke发现)

- (4)固体粒子在介质中下沉时，在液体上下两端产生电势差——沉降电势。质点运动产生电（Dorn效应）
- 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。这是因动生电。
- 以上四种，均为分散相和分散介质的相对移动的有关电现象——电动现象。

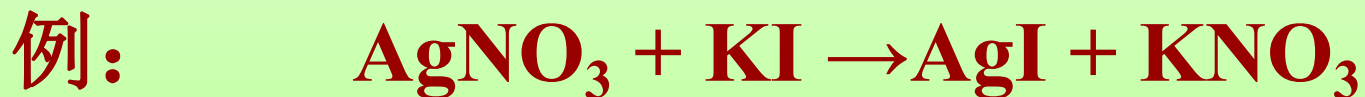
8.5.2 溶胶粒子表面电荷的来源

(1) 吸附

由于胶粒颗粒度小,具有巨大的表面能,因此有吸附分散介质中的离子,以降低其表面能的趋势。

Fajans Rule

具有与胶粒化学组成相同的离子优先被吸附。



若 AgNO_3 过量, 则 AgI 胶粒吸附 Ag^+ 而带正电

若 KI 过量, 则 AgI 胶粒吸附 I^- 而带负电。

(2) 电离

SiO₂ 溶胶表面水解



若溶液显酸性, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{HSiO}_2^+ + \text{OH}^-$
OH⁻进入溶液, 而使胶粒带正电

若溶液显碱性, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$
H⁺进入溶液, 而使胶粒带负电

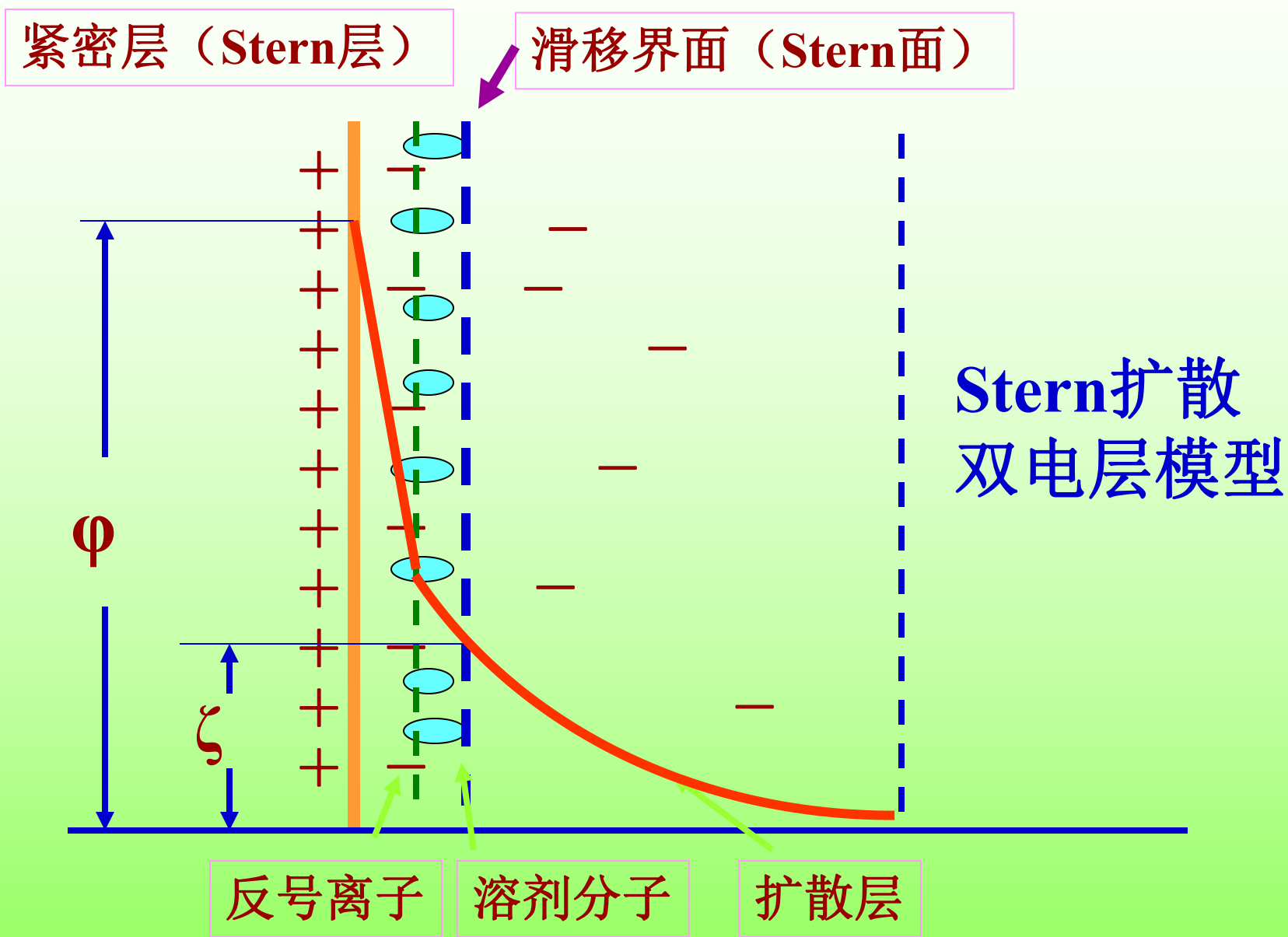
例如蛋白质分子, 有许多羧基和氨基, 在pH较高的溶液中, 离解生成P-COO⁻离子而带负电; 在pH较低的溶液中, 生成P-NH₃⁺离子而带正电。

(3) 两相对电子的亲合力不同(摩擦生电)

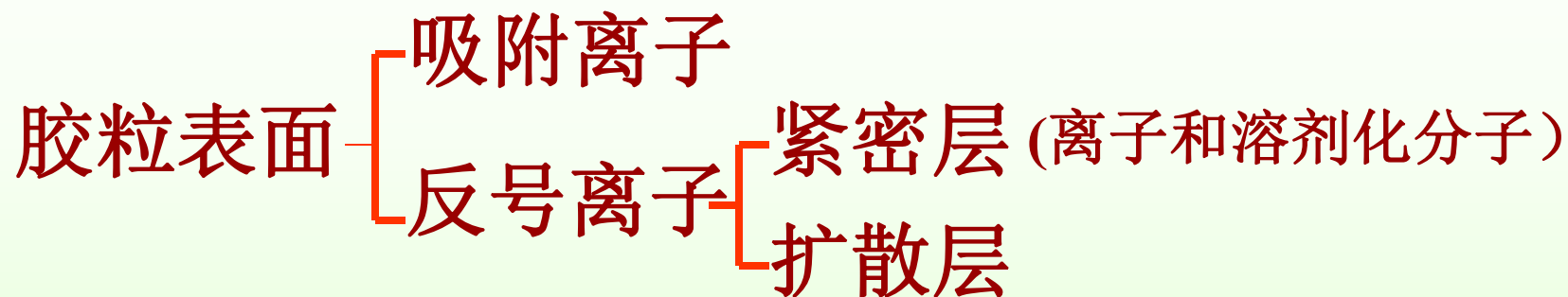
质点的热运动相当于质点与介质的摩擦，在碰撞过程中电子可以从一相流入另一相，如同用玻璃棒摩擦毛皮可以生电一样。

Coehn提出一经验规则：两个非导体组成的分散体系中，介电常数大的一相带正电，另一相带负电。因此玻璃（ $\epsilon=5\sim6$ ），在水中（ $\epsilon=81$ ）及丙酮（ $\epsilon=21$ ）中带负电，在苯中（ $\epsilon=2$ ）则带正电。

8.5.3 胶粒的扩散双电层与 ζ 电势



扩散双电层模型



ζ 电势:

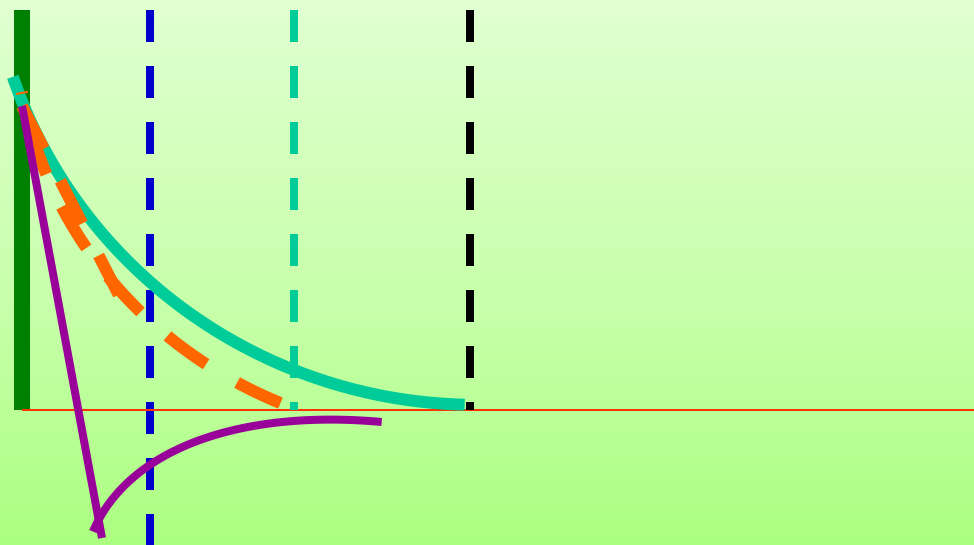
胶粒表面滑动界面处的电势。

胶粒表面热力学电势 ϕ 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 。

③ ϕ 只取决于被吸附的离子和溶胶中的反号离子的活度,而 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,可使紧密层中反粒子浓度增加,扩散层变薄, ζ 电势的绝对值减小,甚至变为零或相反的值。



④ 胶粒的电泳速率与 ζ 电势的关系:

$$u = \frac{\zeta \varepsilon E}{6 \pi \eta}$$

球形

$$u = \frac{\zeta \varepsilon E}{4 \pi \eta}$$

棒形

ε : 分散介质的介电常数

η : 分散介质的粘度

E : 外加电场强度

前提: 胶粒的大小与双电层厚度相当。

- 若胶粒的半径远大于双电层厚度，此时胶粒表面可看做平面处理，此时胶粒电泳的公式同电渗公式相同，为：

$$• u = \varepsilon E \zeta / \eta$$

- η 为粘度， u 为电泳速度，
- ε 为介电常数， E 为电势梯度。

□8.5.4 . 胶团结构



紧密层

扩散层

8.6. 溶胶的稳定和聚沉 Stability and coagulation of sol

胶体由于具有巨大的表面能，因此是热力学不稳定体系，但在某些条件下，也能稳定的存在一段时间。胶体的稳定是相对的、暂时的和有条件的，而不稳定则是绝对的。

1. 溶胶的稳定性

(1) 溶胶的动力稳定因素

(2) 胶粒带电的稳定作用

(3) 溶剂化的稳定作用

影响溶胶稳定性的因素

1. 外加电解质的影响。
这影响最大，主要影响胶粒的带电情况，使 ζ 电位下降，促使胶粒聚结。
2. 浓度的影响。
浓度增加，粒子碰撞机会增多。
3. 温度的影响。
温度升高，粒子碰撞机会增多，碰撞强度增加。
4. 胶体体系的相互作用。
带不同电荷的胶粒互吸而聚沉。

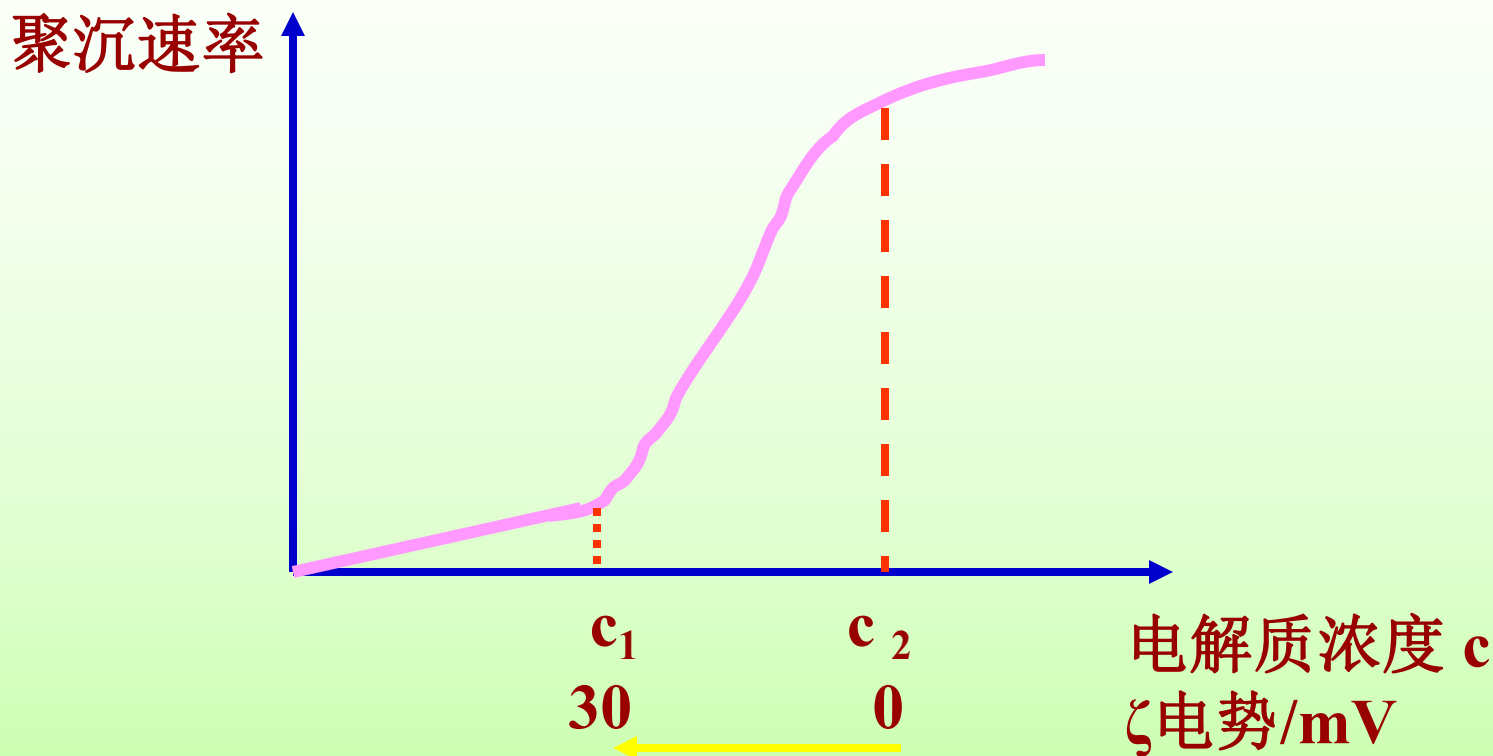
2. 溶胶的聚沉

(1) 电解质的聚沉作用

在溶胶中加入少量电解质，可以使胶粒吸附的离子增加， ζ 电势提高，增加溶胶的稳定性，称为**稳定剂**。

但当电解质的浓度足够大，部分反粒子进入紧密层，而使 ζ 电势降低，扩散层变薄，胶粒之间静电斥力减小而导致聚沉，则称为**聚沉剂**。

① 聚沉值和聚沉率



聚沉值：使溶胶以明显速率聚沉所需的电解质的最小浓度。

聚沉率：聚沉值的倒数。

电解质的聚沉值越小，聚沉率越大，则聚沉能力越强

不同电解质的聚沉值(mmol/dm^3)

负溶胶(As_2S_3)

LiCl	58.4
NaCl	51
KCl	50
1/2 K₂SO₄	65
HCl	31
CaCl₂	0.65
BaCl₂	0.69
MgSO₄	0.80
1/2 Al₂(SO₄)₃	0.096
AlCl₃	0.093

正溶胶(Al_2O_3)

NaCl	43.5
KCl	46
KNO₃	60
K₂SO₄	0.30
K₂Cr₂O₇	0.63
K₂C₂O₄	0.69
K₃[Fe(CN)₆]	0.08

② 影响电解质聚沉能力的因素：

(a) 主要取决于与胶粒所带电荷相反的离子（反离子）所带的电荷数（即价数）。反离子的价数越高，聚沉能力越强。

Schulze-Hardy rule

电解质的聚沉值与胶粒的异电性离子的价数的6次方成反比

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

$C_j^{(i)} : i$ 价电解质的聚沉值

当离子在胶粒表面上有强烈吸附或发生表面化学反应时，舒—哈规则不适用。

(b) 价数相同的反离子的水合半径越小，聚沉能力越强。

例如，对一价阳离子,按聚沉能力排列：



对一价阴离子：



(c) 与胶粒电性相同的离子，一般说来，价数越高，水合半径越小，聚沉能力越弱。

(2) 溶胶的相互聚沉作用

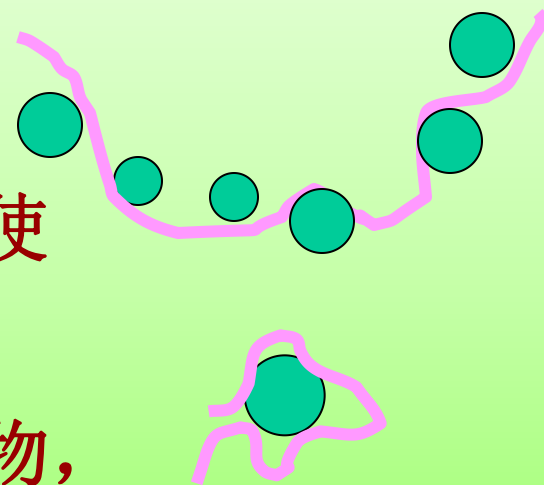
当两种带相反电荷的溶胶所带电量相等时，相互混合也会发生聚沉。

明矾净水原理:水中含有泥沙等污物的**负溶胶**，加入 $KAl(SO_4)_2$ 在水中水解生成 $Al(OH)_3$ **正溶胶**。在适当量下，发生相互聚沉。

(3) 高分子化合物的作用

在溶胶中加入少量高分子化合物可使溶胶聚沉，称为**敏化作用(絮凝作用)**。

在溶胶中加入足够多的高分子化合物，则会阻止溶胶的聚沉，称为**空间保护作用**。



作 业

- p278
- 2、5、6、8、10