

第 12 章 胶体化学

12-1 分散系统的分类及特征

12-2 分散系统的制备及净化

12-3 胶体系统的光学性质

12-4 胶体系统的力学性质

12-5 溶胶系统的电学性质

12-6 溶胶的稳定与聚沉

山东科技大学
Shandong University of Science and Technology



第 12 章 胶体化学

12-1 分散系统的分类及特征



一、概念

分散系统、分散相、分散介质





二、分散系统的分类

按照分散相被分散的程度，
即分散粒子的大小分类：

- 真溶液：分散相粒子半径小于1nm
- 胶体分散体系：分散相粒子的半径在1 nm~1000nm之间
- 粗分散体系：分散相粒子的半径大于1000 nm

按胶体溶液的稳定性分类： { 憎液溶胶
亲液溶胶





按分散相和介质的聚集状态分类

液溶胶	液—固溶胶 (金溶胶、硫溶胶)
	液—液溶胶 (乳状液)
	液—气溶胶 (泡沫)
固溶胶	固—固溶胶 (合金、有色玻璃)
	固—液溶胶 (白宝石、珍珠)
	固—气溶胶 (泡沫塑料、沸石分子筛)
气溶胶	气—固溶胶 (烟、含尘的空气)
	气—液溶胶 (云、雾)
	气—气混合物不属于溶胶





三、分散系统的特征

分散系统的特征比较

	溶液	胶体	粗分散系统
物质粒子状态	分子、原子或离子	分子、原子或离子的聚集体	聚集体
相态	均相	高度分散的多相性	多相
外观	透明	透明	可观察到多相
扩散速度	快	慢	
稳定性	热力学稳定系统	热力学不稳定系统	
对光的性质	不散射	散射	反射
对半透膜	透过	不透	不透

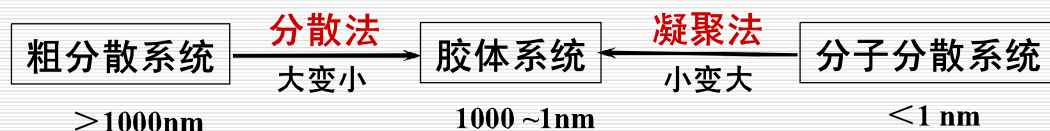
高度分散的多相性和热力学不稳定性是胶体系统的主要特征

下一节



第 12 章 胶体化学

12-2 胶体系统的制备及净化



一、分散法

利用机械设备，如胶体磨，气流粉碎机等，由粗分散系统进一步分散成为胶体。可分为**研磨法**、**胶溶法**和**电弧法**。

(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。

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。





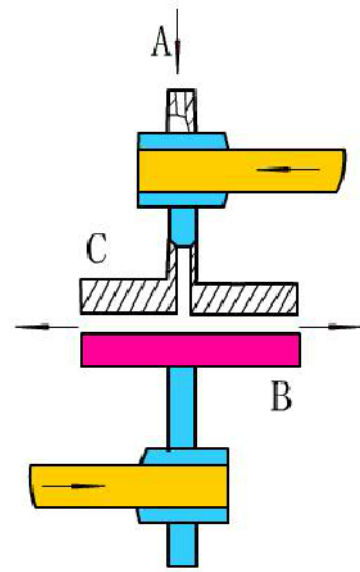
盘式胶体磨

转速约每分钟5千~1万转。

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。

分为湿法和干法。



盘式胶体磨





(2) **溶胶法**：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。

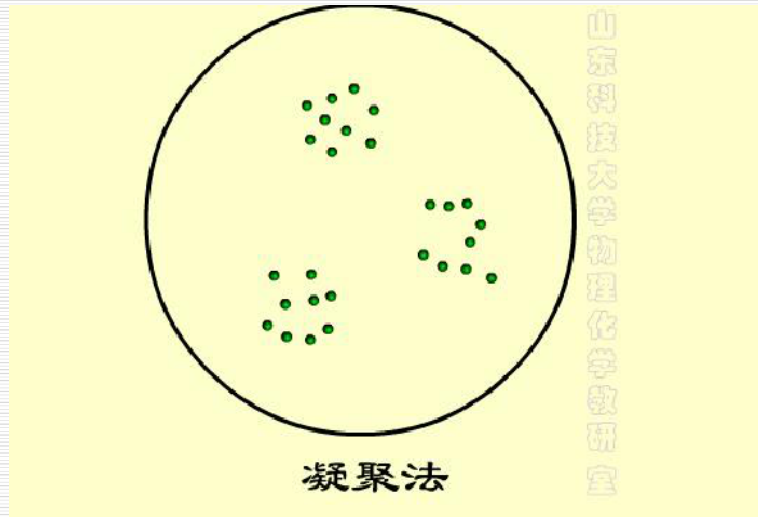
这种方法一般用在化学凝聚法制溶胶时，为了将多余的电解质离子去掉，先将胶粒过滤，洗涤，然后尽快分散在含有稳定剂的介质中，形成溶胶。





二、凝聚法

凝聚法 { 物理凝聚法 { 过饱和法
 { 化学凝聚法 { 蒸气凝聚法





化学凝聚法

利用生成不溶性物质的化学反应，控制析晶过程，使其停留在胶核尺度的阶段，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：

水解反应制氢氧化铁溶胶





三、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 。

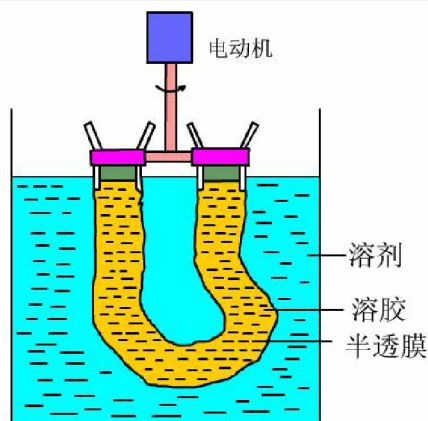
少量电解质可以作为溶胶的稳定剂，但是过多的电解质存在会使溶胶不稳定，容易聚沉，所以必须除去。

净化的方法主要有**渗析法**。

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，就可以净化半透膜内的溶胶。

为了加快渗透作用，可加大渗透面积、适当提高温度或外加电场。



简单渗析

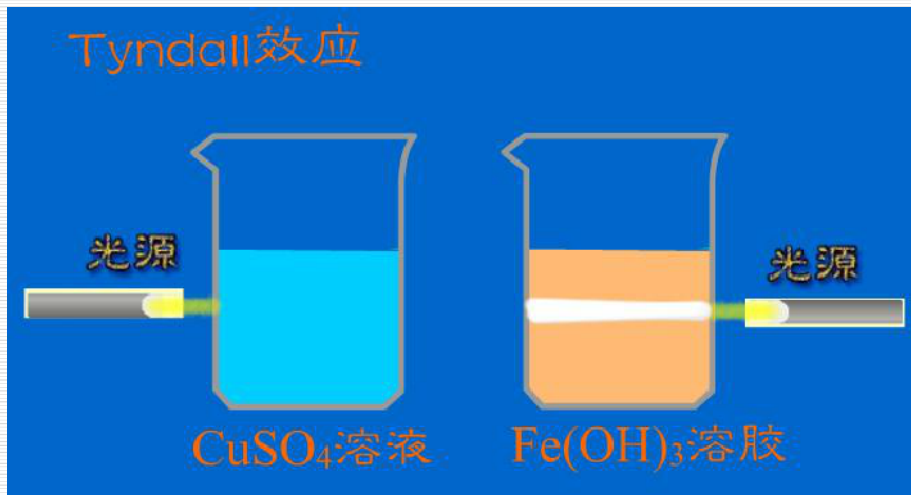
下一节





一、丁铎尔效应

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。





丁铎尔效应

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400~760 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) 当光束通过真溶液，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。

丁达尔现象的实质：光的散射。入射光的波长大于分散相粒子的尺寸时，发生丁达尔现象。其实质是入射光使颗粒中的电子作与入射光波同频率的强迫振动。





二、瑞利公式

1871年，Rayleigh研究了大量的光散射现象，导出了散射光总能量的计算公式，称为Rayleigh公式：

$$I = \frac{9\pi^2 V^2 C}{2\lambda^4 l^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \alpha) I_0$$

式中： I_0 入射光强度， C 单位体积中粒子数
 λ 入射光波长， V 每个粒子的体积
 n 分散相折射率， n_0 分散介质的折射率





从Rayleigh公式可得出如下结论:

- (1) 单位体积的散射光强度与每个粒子体积的平方成正比。
- (2) **散射光强度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。
- (3) 分散相与分散介质的折射率相差愈大, 则散射光愈强。
- (4) 散射光强度与粒子的数密度成正比。

解释现象:

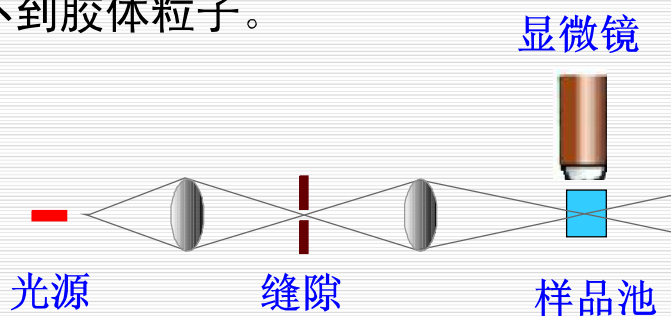
- 为什么晴朗的天空呈蓝色, 而晚霞呈红色?
- 为什么危险信号灯用红灯, 而雾灯用黄灯?





三、超显微镜与粒子大小的近似测定

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。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。特点是在强光源照射，在**与入射光垂直的方向上及黑暗的视野**的条件下观察。

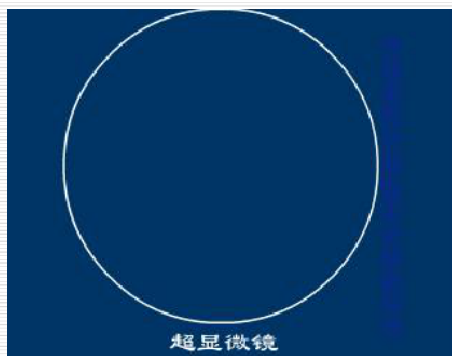


第 12 章 胶体化学

12-3 胶体系统的光学性质



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的信息：

- 可以测定球状胶粒的平均半径；
- 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；
- 观察胶粒的布朗运动、电泳、沉降和凝聚等现象。

下一节





一、布朗运动 这是溶胶相对稳定的动力学原因之一

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粒子不断地作无规则的运动。

后来又发现凡是线度小于 $4\mu\text{m}$ 的粒子，在分散介质中皆呈现这种运动。人们称微粒的这种运动为**布朗运动**。

用超显微镜观察到溶胶粒子不断地做无规则运动，能够测出在一定时间内粒子的平均位移。



第 12 章 胶体化学

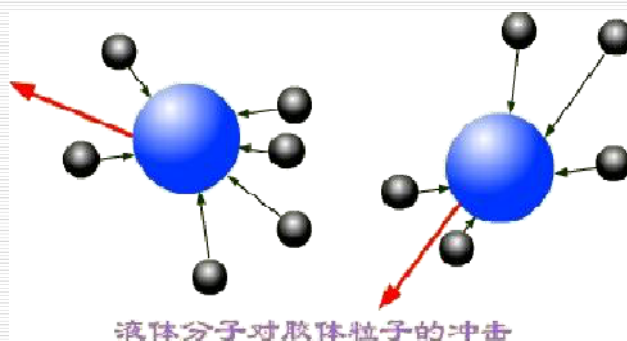
12-4 胶体系统的力学性质



1905年爱因斯坦

(Einstein) 阐述了Brown运动的本质，推导出爱因斯坦—布朗平均位移公式。

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



爱因斯坦用概率的概念和分子运动论的观点，创立了布朗运动的理论。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。





二、扩散

扩散：由于分子的热运动和胶粒的布朗运动，在有浓度梯度存在时，物质粒子会发生宏观上的定向迁移现象。

用公式表示为：

$$\frac{dn}{dt} = -DA_s \frac{dc}{dx} \quad \text{——菲克 (Fick) 第一定律}$$

$$D = \frac{RT}{L} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad \text{爱因斯坦—斯托克斯方程}$$

利用 r 与 D 的关系可计算球形粒子稀溶胶粒子的摩尔质量：

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L = \frac{\rho}{162(L\pi)^2} \left(\frac{RT}{D\eta} \right)^3$$





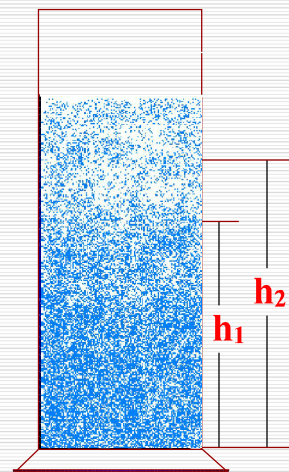
三、沉降与沉降平衡

溶胶是高度分散体系，胶粒一方面受到重力的吸引而下降，另一方面由于布朗运动促使浓度趋于均一。

当这两种相反的力相等时，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。这种平衡称为**沉降平衡**。

贝林(Perrin)导出平衡时粒子数密度随高度分布的**高度分布定律**：

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) (h_2 - h_1)$$



下一节





一、溶胶的电动现象

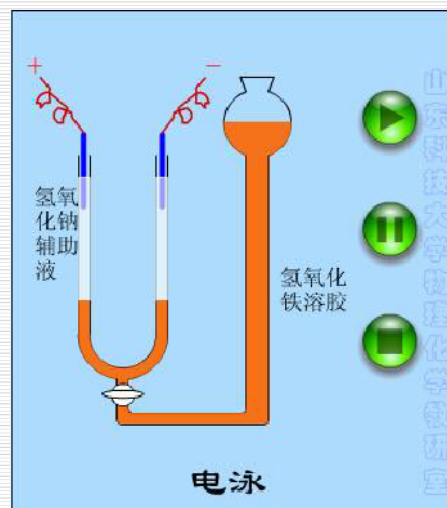
外加电场引起相对运动

{	电泳	分散相移动，分散介质不动 胶粒带电荷	沉降电势	}	相对运动 产生电势
	电渗	分散介质移动，分散相不动 分散介质带电荷	流动电势		

(1) 电泳

电泳现象表明胶体粒子带电荷。

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值和粘度；电泳的温度和外加电压等。





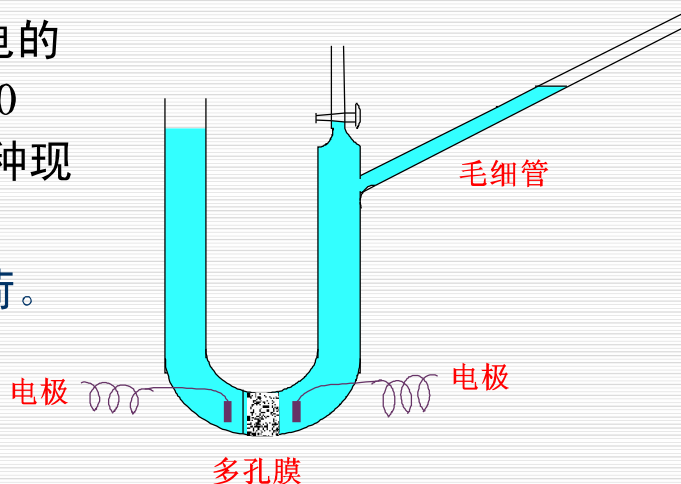
(2) 电渗

在外加电场作用下，带电的**介质**通过多孔膜或半径为1~10 nm的毛细管做**定向移动**，这种现象称为**电渗**。

电渗现象表明流体带电荷。

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。



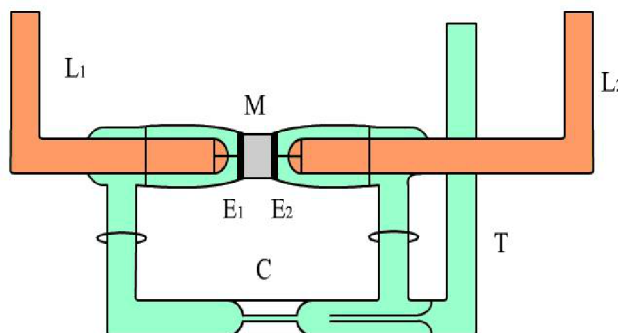


电渗实验

图中，M为多孔膜。

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M和毛细管C中盛电解质溶液，再由T管吹入气体，在毛细管中形成一个小气泡，将电极 E_1 、 E_2 接通直流电后，可通过毛细管C中小气泡移动的距离，来计算电渗流的流速。



电渗测定装置

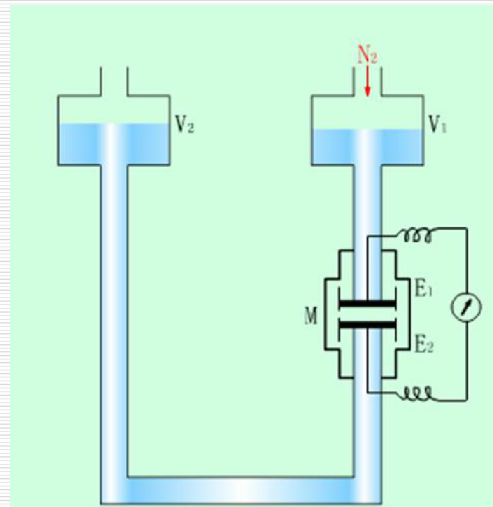




(3) 流动电势

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。

这种因流动而产生的电势称为**流动电势**。



流动电势测量装置示意图

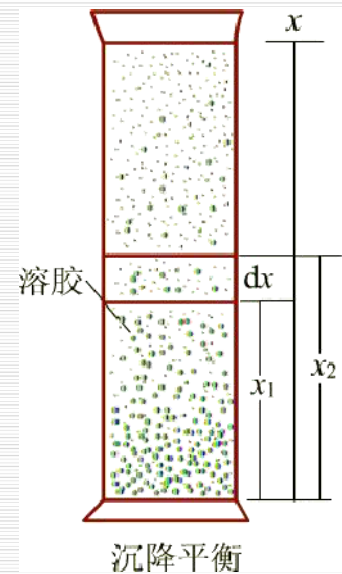


(4) 沉降电势

分散相粒子在重力场或离心力场的作用下，迅速移动时，在移动方向的两端所产生的电势差，称为**沉降电势**。

显然，它是与电泳现象相反的过程。

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。





二、双电层理论

(1) 溶胶粒子带电的原因

- 1) **吸附**: 胶粒在形成过程中, 胶核优先吸附与溶胶粒子相同的某离子或能与构晶离子生成难溶的或电离度很小的化合物的离子。——**法扬斯规则**

例如: 在AgI溶胶的制备过程中



- 2) **离子型固体电解质形成溶胶时, 由于正、负离子溶解量不同, 使胶粒带电。**

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





3) 电离:

可电离的大分子溶胶，由于大分子本身发生电离，而使胶粒带电。例如蛋白质分子，有许多羧基和胺基，在pH较高的溶液中，离解生成P-COO⁻离子而负带电；在pH较低的溶液中，生成P-NH₃⁺离子而带正电。

在某一特定的pH条件下，生成的-COO⁻和-NH₃⁺数量相等，蛋白质分子的净电荷为零，这pH称为蛋白质的等电点。

当分散相固体与液体介质接触时，固体表面分子发生电离，有一种离子溶于液相，因而使固体粒子带电。



4) 晶格取代: 比如Al³⁺或Si⁴⁺取代Mg²⁺，使溶胶带正电。





(2) 溶胶粒子的双电层——扩散双电层理论

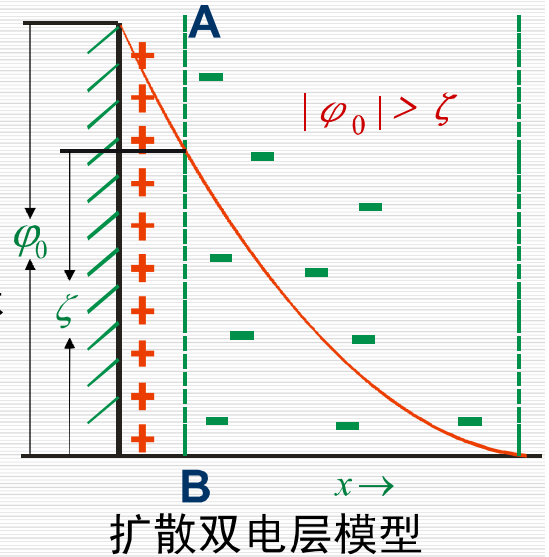
古依和查普曼扩散双电层：认为由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为**紧密层**；

另一部分反离子是呈扩散状态分布的，可用玻兹曼公式表示，称为**扩散层**。

双电层由紧密层和扩散层构成。

热力学电势 ϕ_0 ：分散相固体表面与溶液本体之间的电势差。

电动电势 ζ ：紧密层外界面与溶液本体之间的电势差。它决定溶胶粒子在电场中的运动速度。

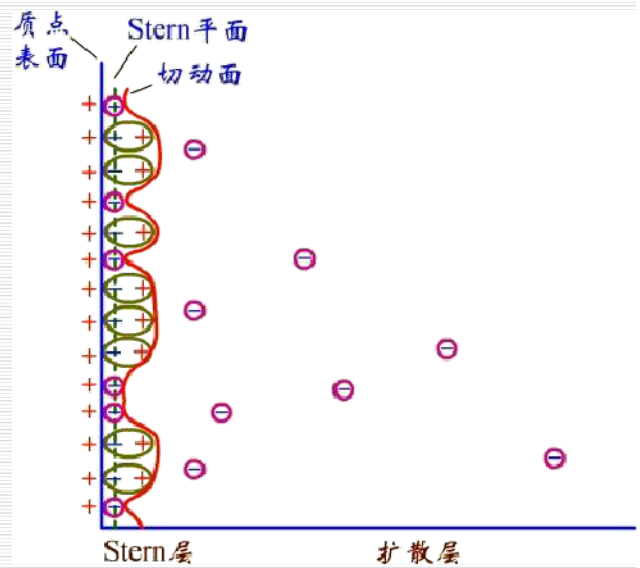




斯特恩 (Stern) 扩散双电层:

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面。



双电层的stern模型



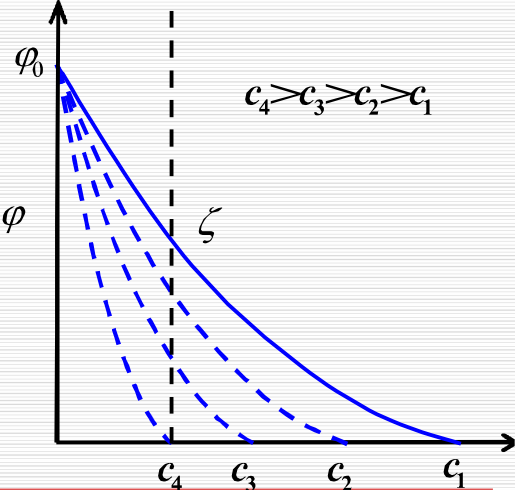
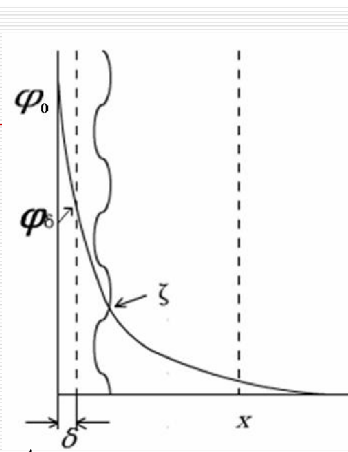
第 12 章 胶体化学

12-5 溶胶系统的电学性质

由于溶剂化作用，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 。

因为外加电解质浓度加大时会使进入紧密层的反号离子增加，而使扩散层变薄， ζ 电位下降。当电解质浓度增加到一定程度时，扩散层厚度可变为零。——这就是溶胶电泳速度随电解质浓度加大而变小，甚至变为零的原因。此时，溶胶非常易于聚沉。





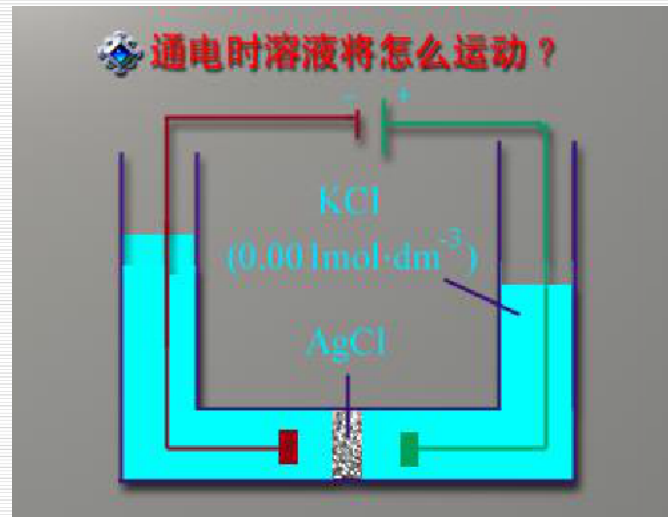
(3) ζ 电势与电泳及电渗速度的关系

$$u = \varepsilon_r E \zeta / (4 \pi \eta)$$

ε_r 分散介质的相对介电常数； E 为电场强度；

η 为分散介质的粘度

问题：如图，通电时溶液将怎么移动？





三、憎液溶胶的胶团结构

胶核 胶粒 胶团

由分子、原子或离子形成的固态微粒，称为**胶核**；

过剩的反离子一部分分布在滑动面以内，另一部分呈扩散状态分布于介质中。滑动面所包围的带电体，称为**胶体粒子**；

整个扩散层及其所包围的胶体粒子，则够成电中性的**胶团**。

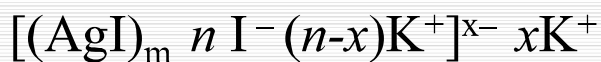


第 12 章 胶体化学

12-5 溶胶系统的电学性质



例1: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{AgI} \downarrow$
 过量的 **KI** 作稳定剂

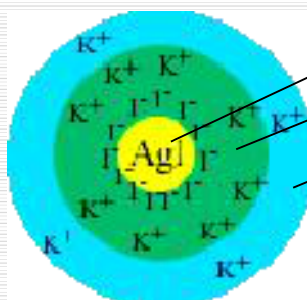


胶核

胶粒 (带负电)

胶团 (电中性)

胶团的图示式:



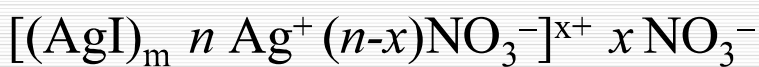
胶核

胶粒

胶团

若以过量的 **AgNO₃** 作稳定剂

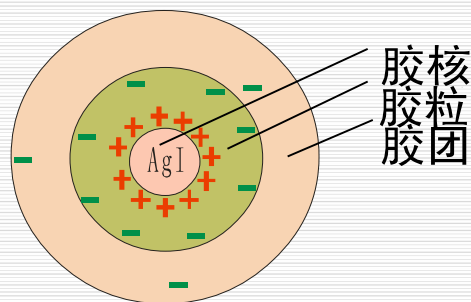
胶团的结构表达式:



胶核

胶粒 (带正电)

胶团 (电中性)



胶核
胶粒
胶团



第 12 章 胶体化学

12-5 溶胶系统的电学性质



问题：写出 SiO_2 溶胶的胶团结构式。



注意：由于电荷平衡，所以胶团应是电中性的。

下一节





一、溶胶稳定存在的原因

- **溶胶的动力稳定性**。胶粒因布朗运动而克服重力的作用，从而保持溶胶的稳定；
- **胶粒带电的稳定作用**。静电斥力的存在使得胶粒难以相互靠近，增加了溶胶的稳定性，是最重要的作用；
- **溶剂化的稳定作用**。因分散相粒子周围离子的溶剂化而形成的具有一定弹性的溶剂化外壳，增加了胶粒相互接近时的机械阻力，使溶胶难以聚沉。

即分散相粒子的带电、溶剂化作用及布朗运动是憎液溶胶三个重要的稳定原因。





二、溶胶的聚沉

(1) 电解质的聚沉作用

电解质对溶胶稳定性的两重性：

- ① 低浓度，起稳定作用。
- ② 高浓度，扩散层变薄 ζ 电势下降，引起聚沉。

解释现象：

聚沉值：使溶胶发生明显的聚沉所需电解质的最小浓度。对同一溶胶，外加电解质的离子价数越低，其聚沉值越大。

聚沉能力：是聚沉值的倒数。





电解质对溶胶聚沉影响的经验规则

- **舒尔策-哈迪 价数规则**：聚沉能力主要决定于胶粒带相反电荷的离子的数。**反离子价数愈高，聚沉能力愈大。**

如： As_2O_3 溶胶的胶体粒子带负电荷，起聚沉作用的阳离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的聚沉值分别为 49.5、0.7、 $0.093\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

一般聚沉能力为：

$$\text{Me}^+ : \text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

- **同价离子的聚沉能力**：

对负溶胶聚沉能力： $\text{H}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

对正溶胶聚沉能力： $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{OH}^-$

——**感胶离子序**

- 价数及种类相同时，浓度越大，聚沉能力越强；
同离子价数越低聚沉能力越强。

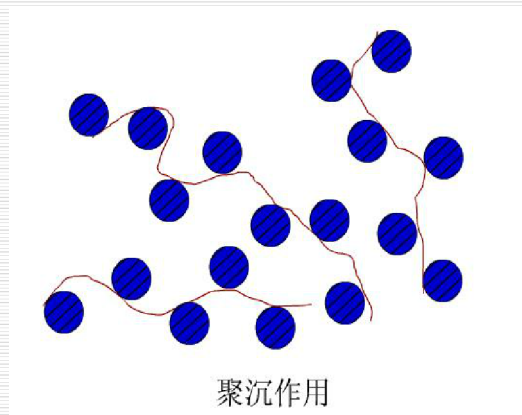




(2) 高分子化合物的聚沉作用

①搭桥效应

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。



②脱水作用：

高分子化合物对水有更强的亲和力，由于其溶解及水化作用，使胶体粒子脱水，失去水化外壳而聚沉。

③电中和效应：

离子型高分子化合物吸附在带电的胶体粒子上，可以中和分散相粒子的表面电荷，使粒子间的斥力势能降低，而使溶胶聚沉。





三、溶胶相互聚沉

将两种电性相反的溶胶混合，能发生相互聚沉作用。只有其中一种溶胶的总电荷量恰能中和另一种溶胶的总电荷量时才能发生完全聚沉，否则只能发生部分聚沉，甚至不聚沉。

问题：明矾为什么能使水澄清？

