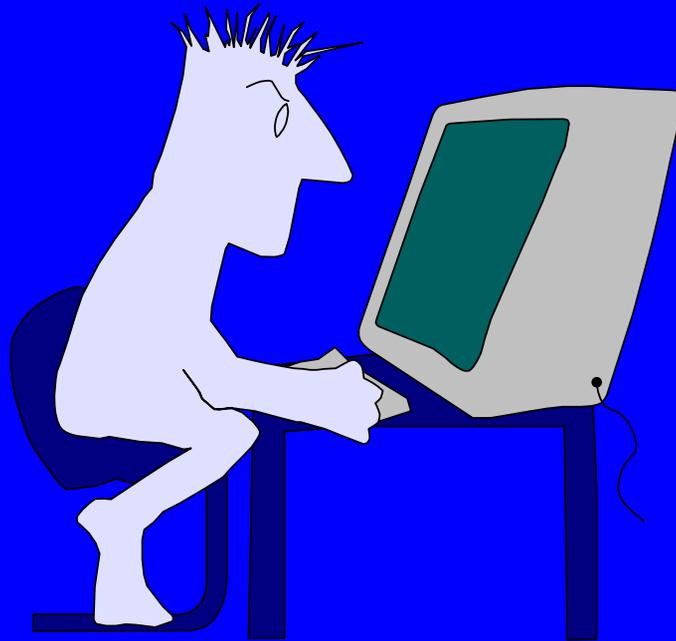


第十二章 胶体系统与粗分散系统

colliod and coarse dispersed system



第十二章 胶体系统与粗分散系统

12.1 胶体系统研究的内容和方法

12.2 溶胶的制备方法

12.3 溶胶的性质

12.4 溶胶的稳定性

12.5 溶胶的沉聚

12.6 大分子溶液

12.7 粗分散系统

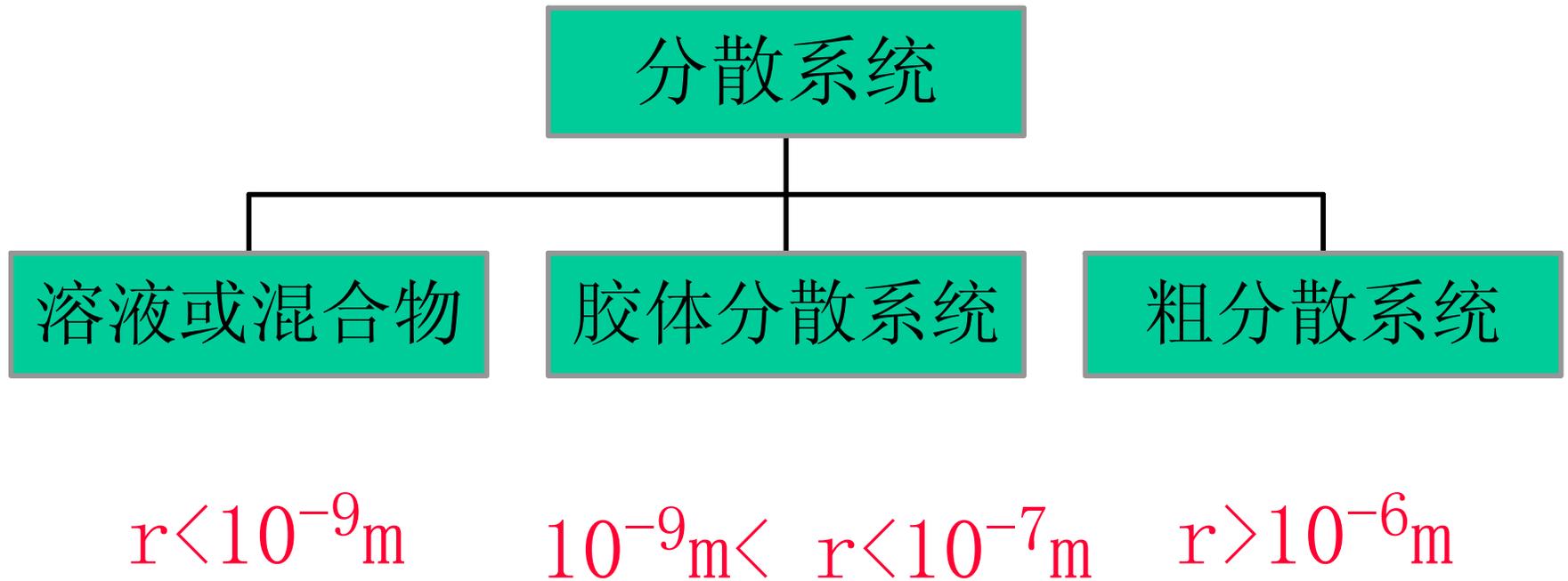
12.1 胶体系统研究的内容和方法

把一种或几种物质分散在另一种物质中所构成的系统，称为**分散系统**（*dispersed system*）。

在分散系统中被分散的物质叫做**分散相**（*dispersed phase*）

起分散作用的物质叫做**分散介质**（*dispersing medium*）

12.1.1 分散系统的分类



在温度、压力恒定的条件下，指定系统的表面吉布斯函数，可以表示为：

$$dG = \sigma dA$$

高度分散的多相系统，也必然是热力学不稳定的系统。

12.1.2 胶体分散系统及粗分散系统的分类

IUPAC关于胶体分散系统的定义：分散相可以是一种也可以是多种物质，可以由大量的原子或分子(通常是 $10^3 \sim 10^9$ 个)组成的粒子；也可以是一个大分子，只要它们至少有一维空间的尺寸在 $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{m}$ 范围内，并分散于另一相之中，即构成胶体分散系统。

胶体分散系统的分类

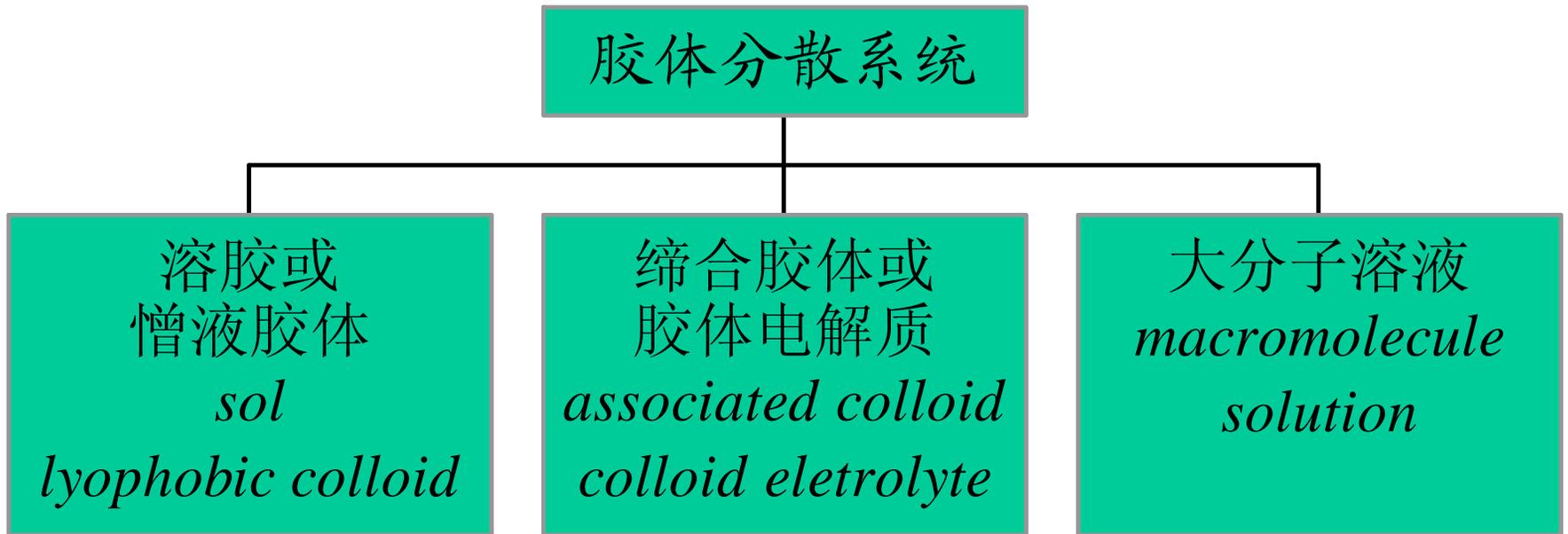
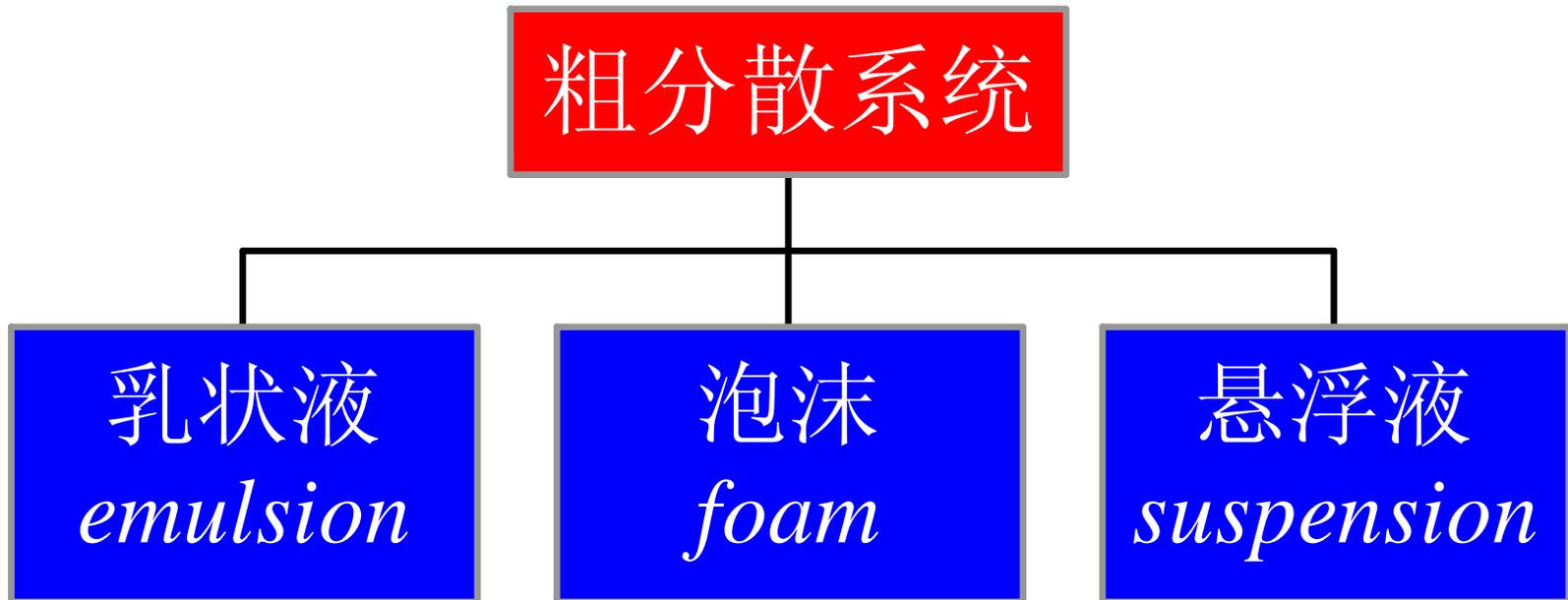


表12—1胶体分散系统按聚集状态分类

分散介质	分散相	名 称	实 例
液	气	泡沫	肥皂泡沫、奶酪
	液	乳状液	牛奶、人造黄油、含水原油
	固	溶胶、悬浮体、软膏	金溶胶、泥浆、牙膏、油墨
固	气	固溶胶	浮石、泡沫塑料
	液		珍珠
	固		红玉玻璃、有色玻璃
气	液	气溶胶	雾、油烟
	固		粉尘、烟

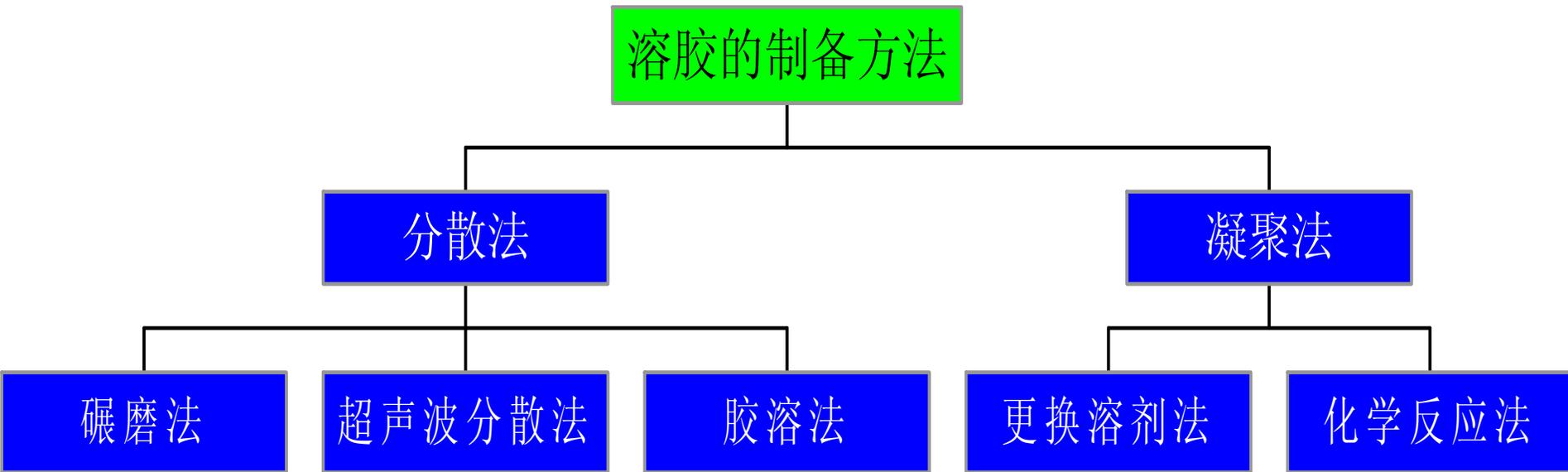
粗分散系统的类型



12.1.3 胶体分散系统及 粗分散系统的研究方法

12.2 溶胶的制备方法

12.2.1 溶胶的制备方法



碾磨法和超声波分散法实验示意图

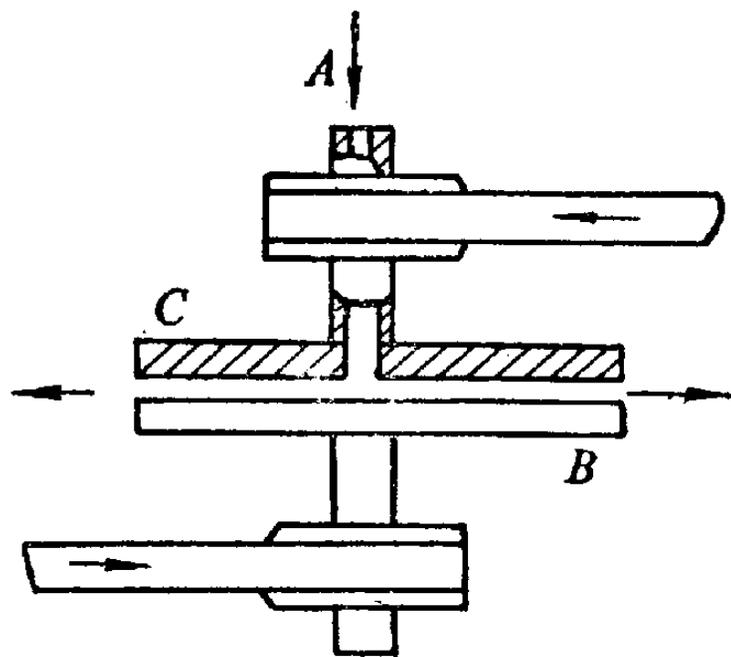


图 13.2 盘式胶体磨

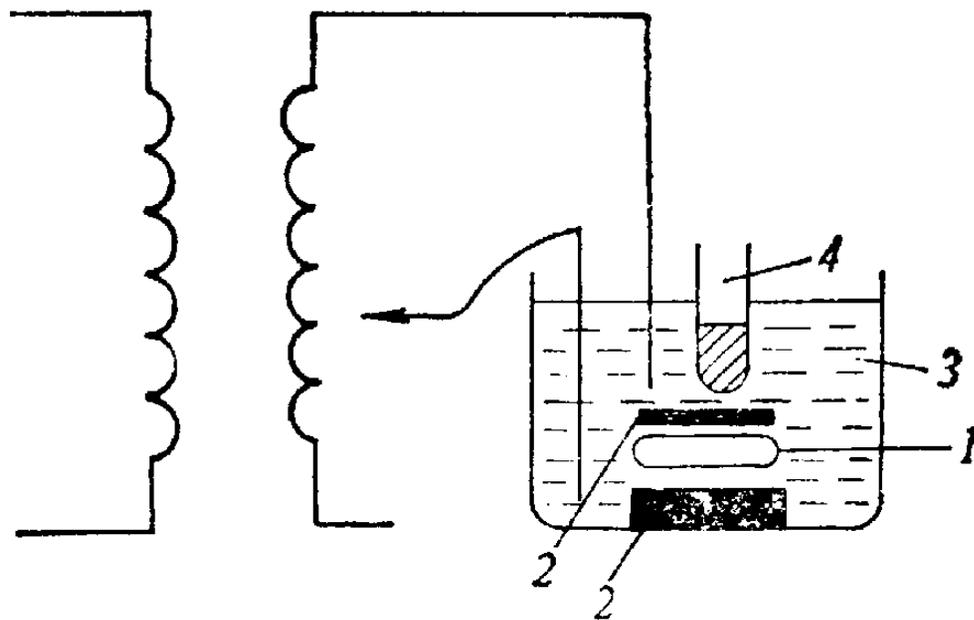


图 13.3 超声波分散法示意图

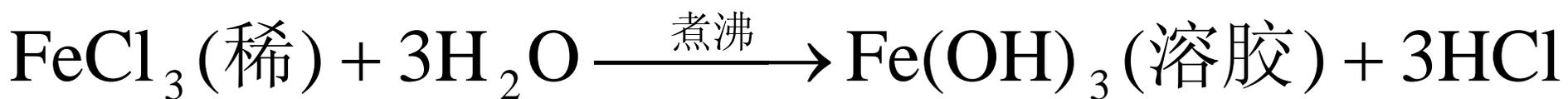
1—石英片；2—电极；3—变压器油；4—盛试样的试管

胶溶法

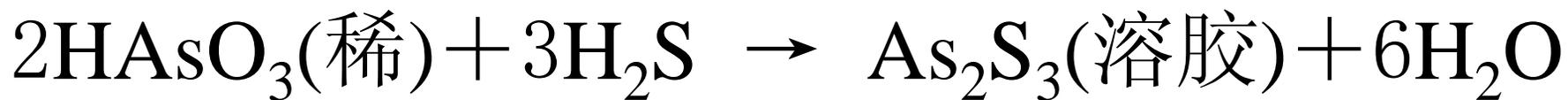


化学反应法

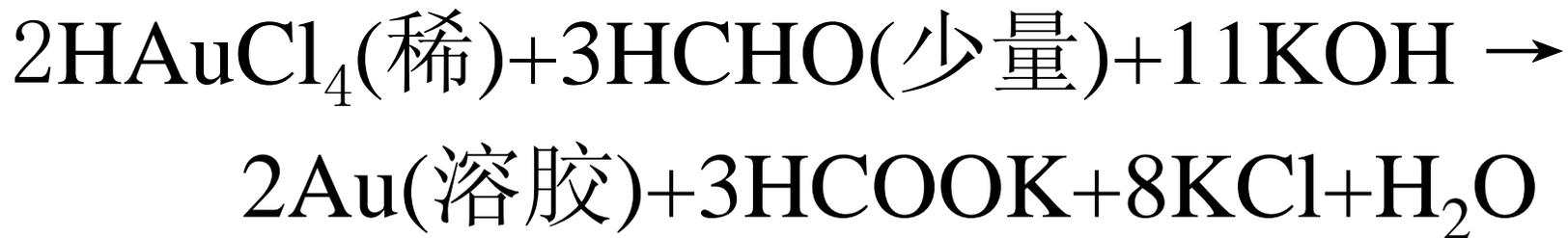
水解反应



复分解反应

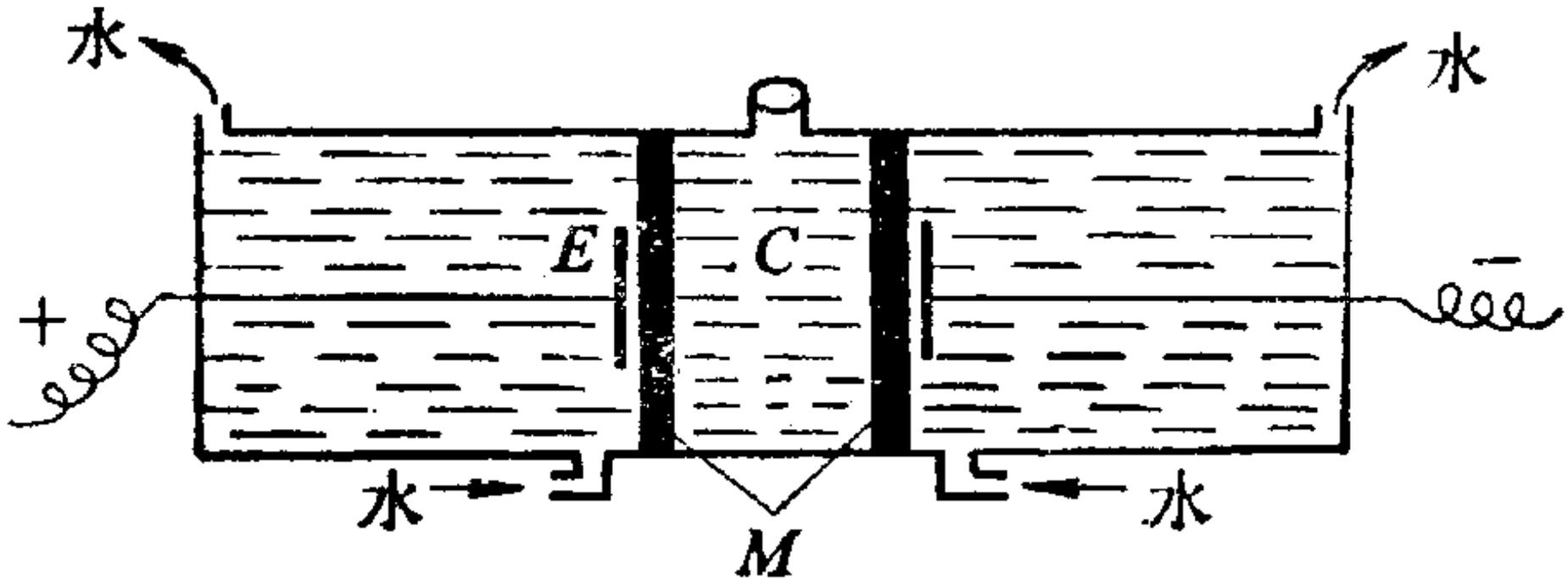


氧化还原反应

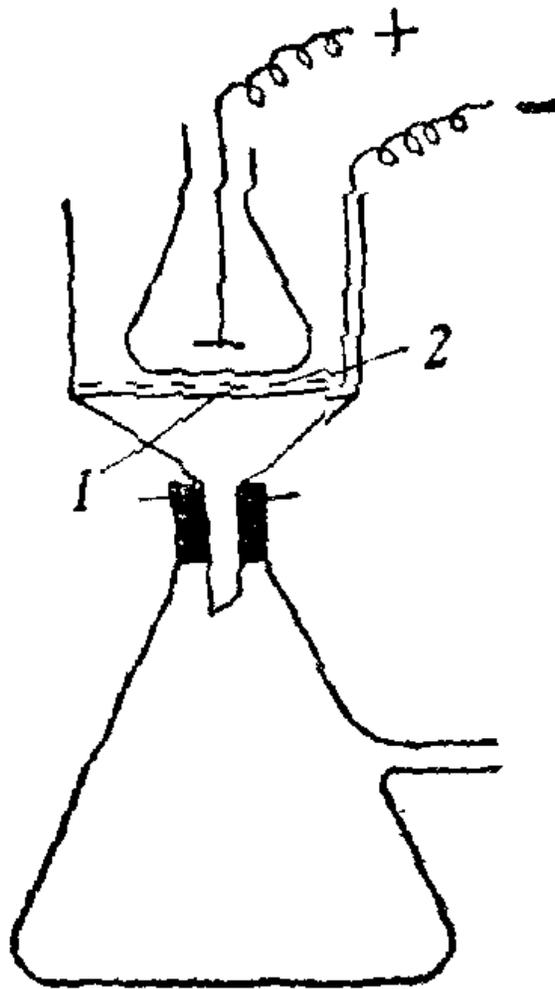


12.2.2 溶胶的净化

(1) 渗析法 (*dialysis method*)



(2) 超过滤法(*ultrafiltration method*)



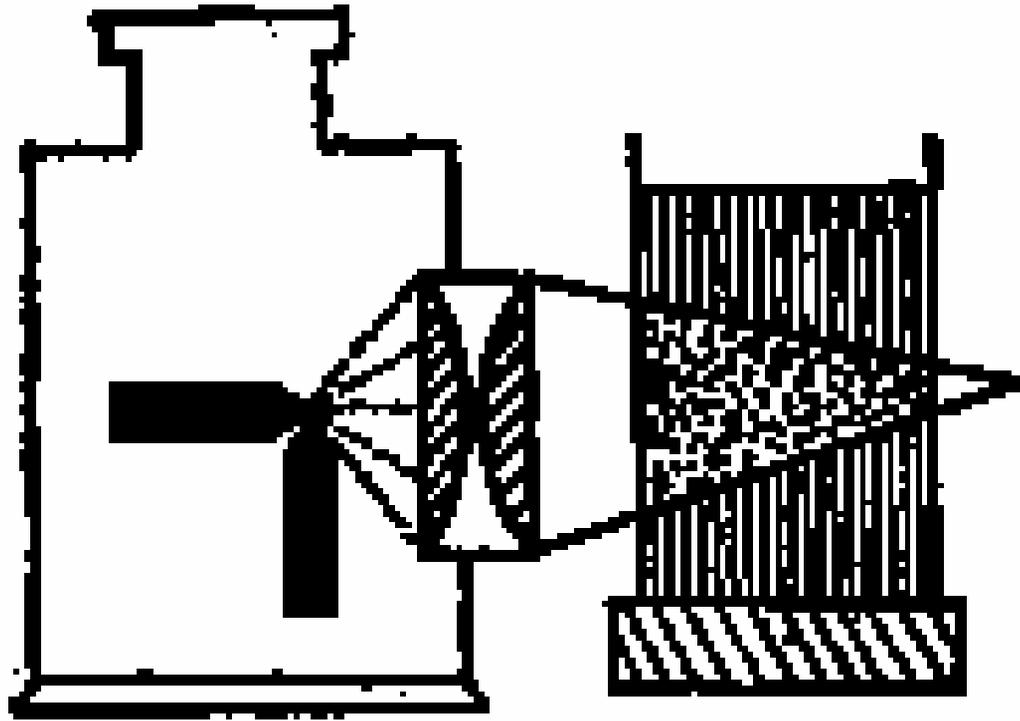
1. 负极

2. 半透膜

12.3 溶胶的性质

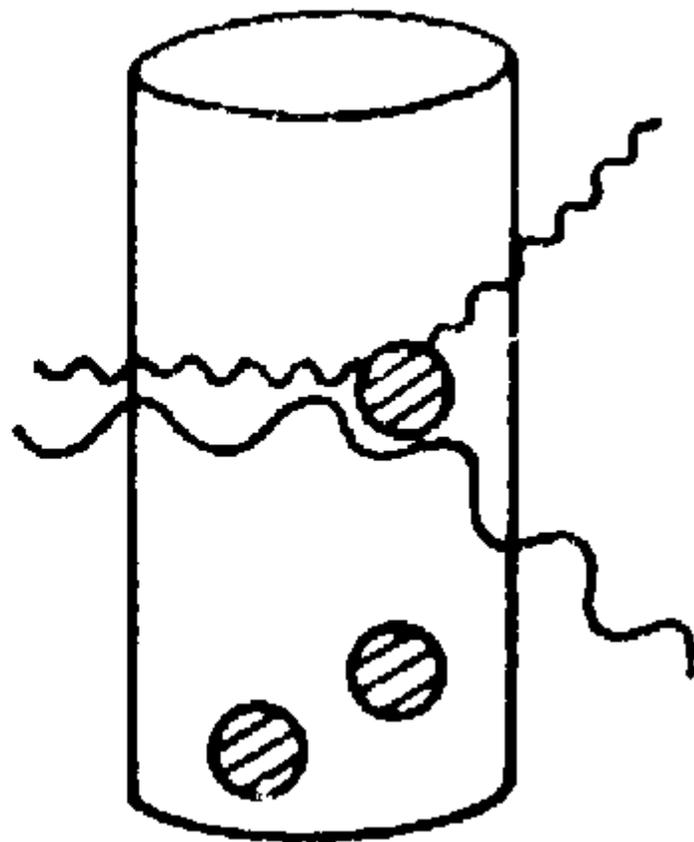
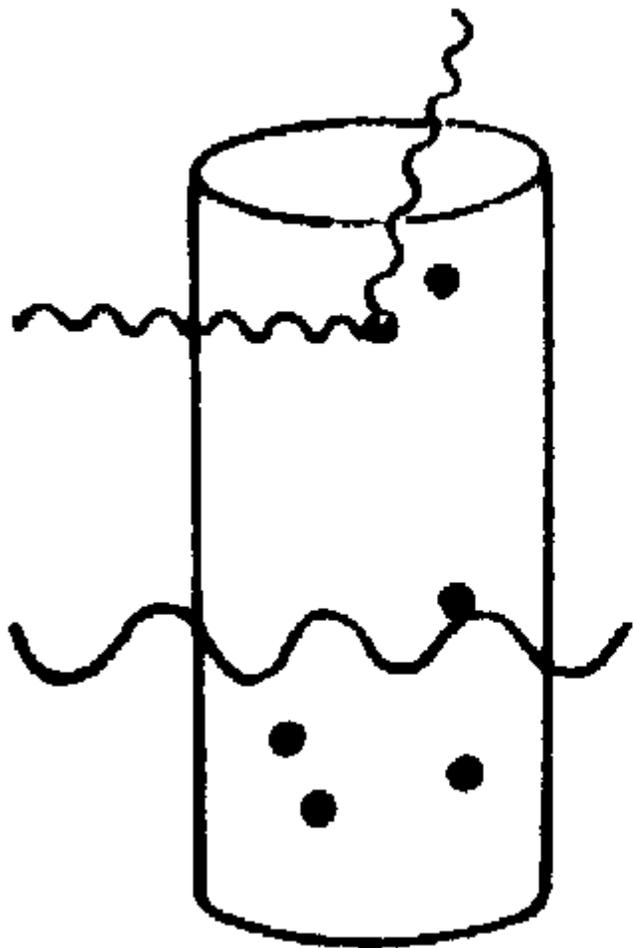
12.3.1 溶胶的光学性质

① 丁达尔效应



可见光射入分散系统的 三种不同作用

- 光的吸收
- 光的反射
- 光的散射



图

乳光与反射

② 瑞利公式

$$I = \frac{9\pi V^2 N}{2\lambda_0^4 l^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0$$

(1) 散射光强度与入射光波长 λ 的四次方成反比；

(2) 分散相与分散介质之间的折射率相差越大，散射作用就越强；

(3) 散射光强度与粒子浓度成正比。

12.3.2 溶胶的动力性质

(1) 扩散与布朗运动

① 布朗运动 (*Brownian motion*)

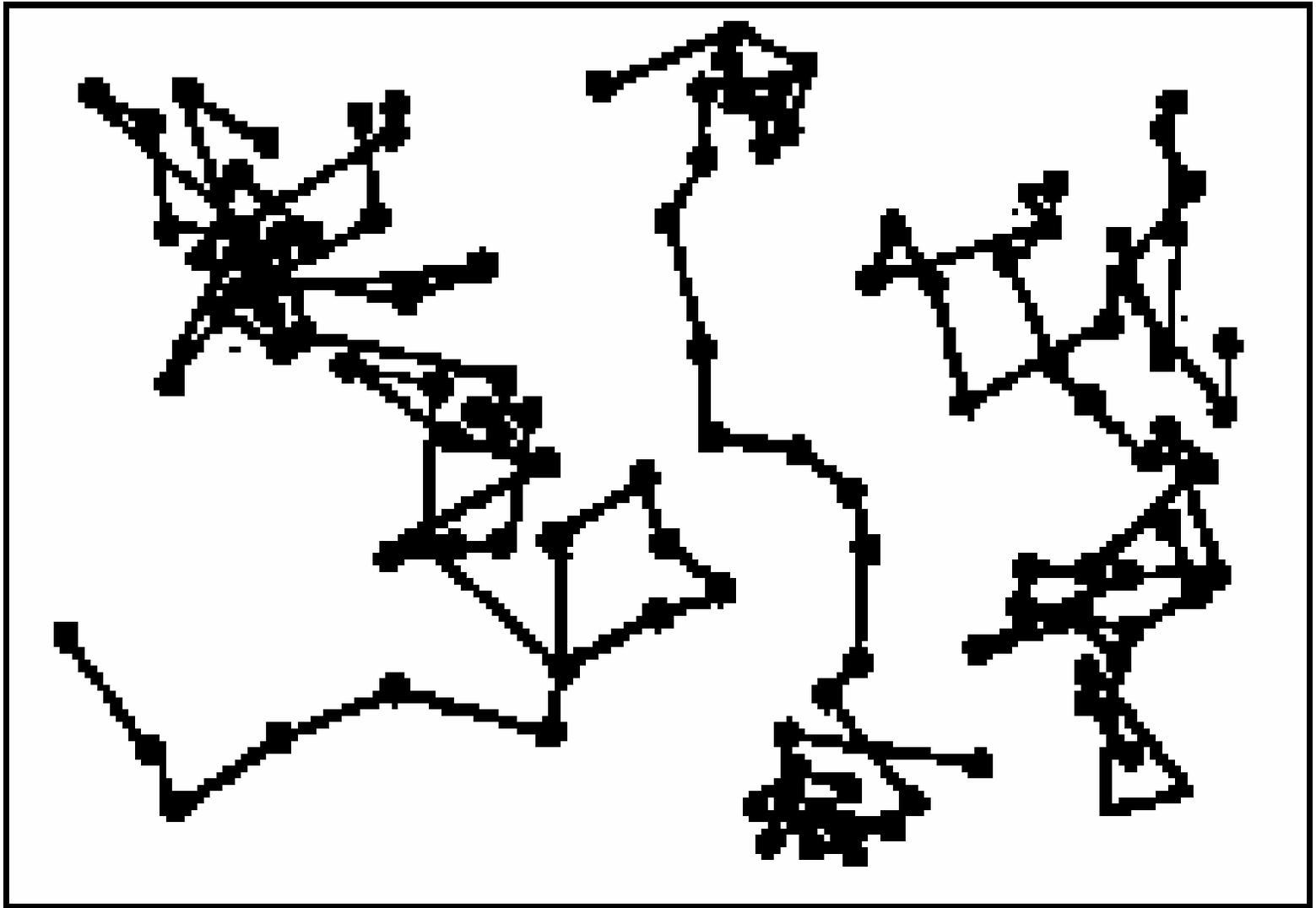
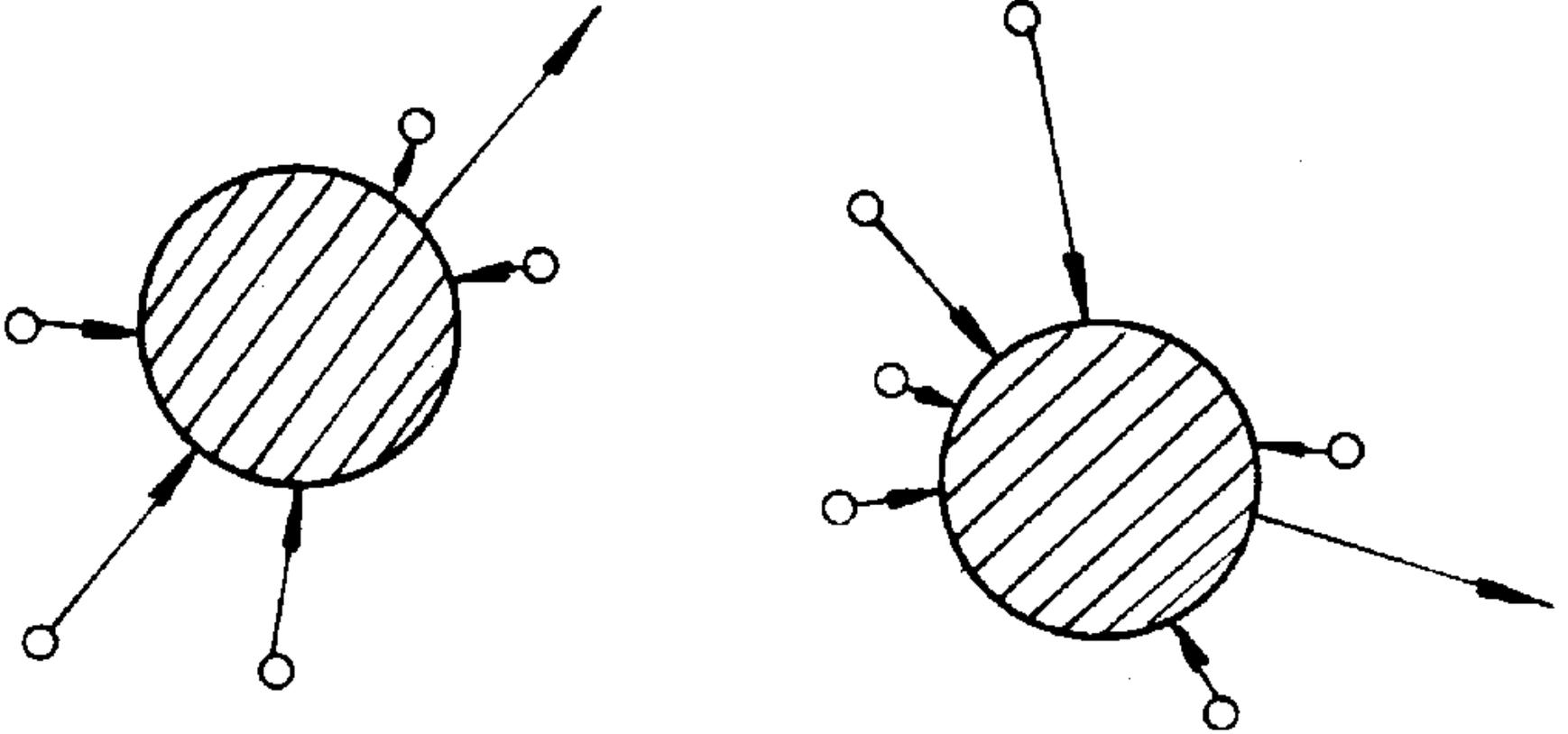


图 12-3 胶粒的布朗运动示意图

液体分子对胶体粒子的撞击



爱因斯坦公式：

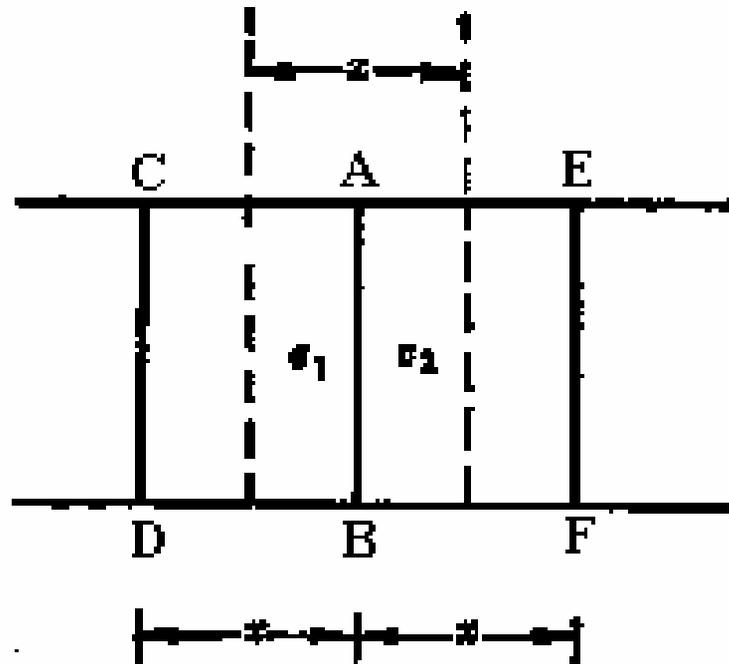
$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

② 扩散

扩散 (*diffusion*) 是由于浓度梯度存在而引起的物质由高浓区域自发地移向低浓区域的过程。

费克第一扩散定律

(Fick's first law of diffusion)



$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$

费克第二扩散定律

(Fick*s *second law of diffusion*)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

爱因斯坦的溶液扩散方程式

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

比较布朗运动的爱因斯坦公式：

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

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

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

爱因斯坦—布朗位移方程

$$D = \frac{\langle x \rangle^2}{2t}$$

$$D = \frac{\langle x \rangle^2}{2t}$$

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

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

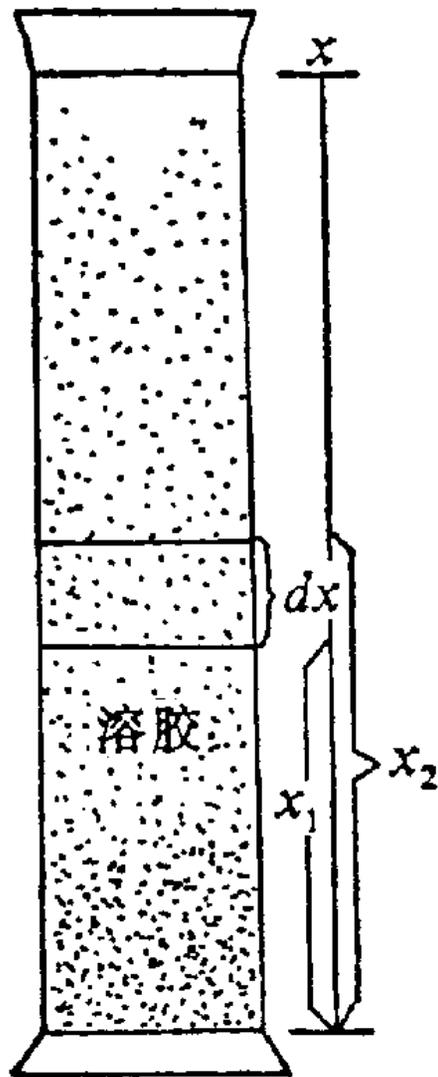
(2) 沉降作用

溶胶中的分散相由于受自身的重力作用而下沉的过程称为沉降 (*sedimentation*)。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

分散相粒子本身的重力使粒子沉降；而介质的粘度及布朗运动引起的扩散作用阻止粒子下沉；两种作用相当时达到平衡，称之为**沉降平衡** (*sedimentation equilibrium*)。

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) (h_2 - h_1)$$



沉降平衡

高度分布公式：

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

表 高度分布定律的应用

分散系统	d/nm	x/m
氧气	0.27	5000
高度分散的金溶胶	1.86	2.15
超微金溶胶	8.35	2.5×10^{-2}
粗分散金溶胶	186	2×10^{-7}
藤黄的悬浮体	230	3×10^{-9}

在超离心力场中：

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

例12—2粒子直径 d 为 $8.35 \times 10^{-9}\text{m}$ 的金溶胶，试计算在 273.15K 时粒子浓度降低一半时的高度差。已知金和水的密度 ρ 和 ρ_0 分别为 $19.3 \times 10^8\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.0 \times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

解：因为： $c_2 = c_1 / 2$ ，

$r = d / 2 = 4.175 \times 10^{-9}\text{m}$ ，所以，

$$x_2 - x_1 = \frac{3RT}{\pi r^3 (\rho - \rho_0)gL} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

$$= \frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times \ln 2}{3.14 \times (4.175 \times 10^{-9} \text{ m})^3 (19.3 - 1.0) \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 4.78 \times 10^{-2} \text{ m}$$

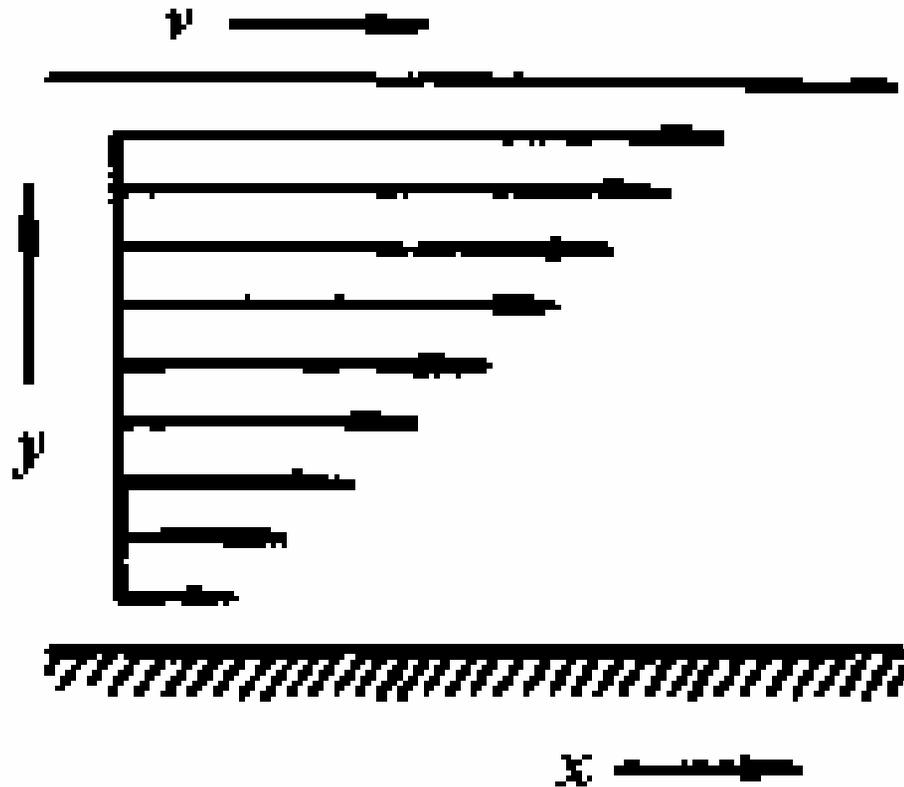
12.3.3 溶胶的流变性质

流变性质 (*fluid properties*) 是指物质 (液体或固体) 在外力作用下流动与变形的性质。

液体流动时表现出粘性 (*viscosity*)

固体变形时显示弹性 (*elastic*)

① 牛顿流体(Newtonian fluids)

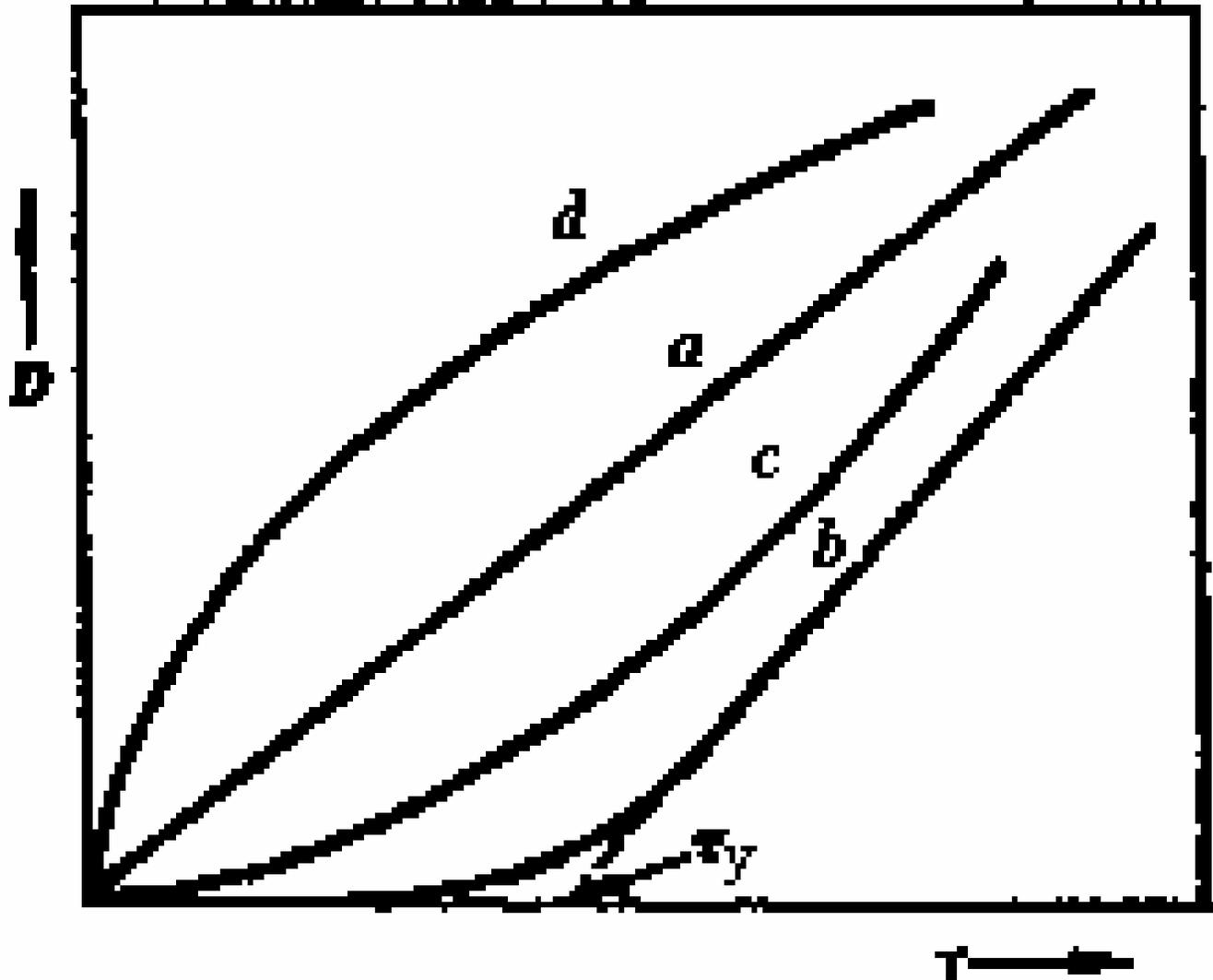


牛顿粘度公式

$$F = \eta A \frac{dv}{dy}$$

$$\tau = \eta D$$

② 非牛顿流体



(a) 塑性流体:

$$\tau - \tau_y = \eta_{pl} D$$

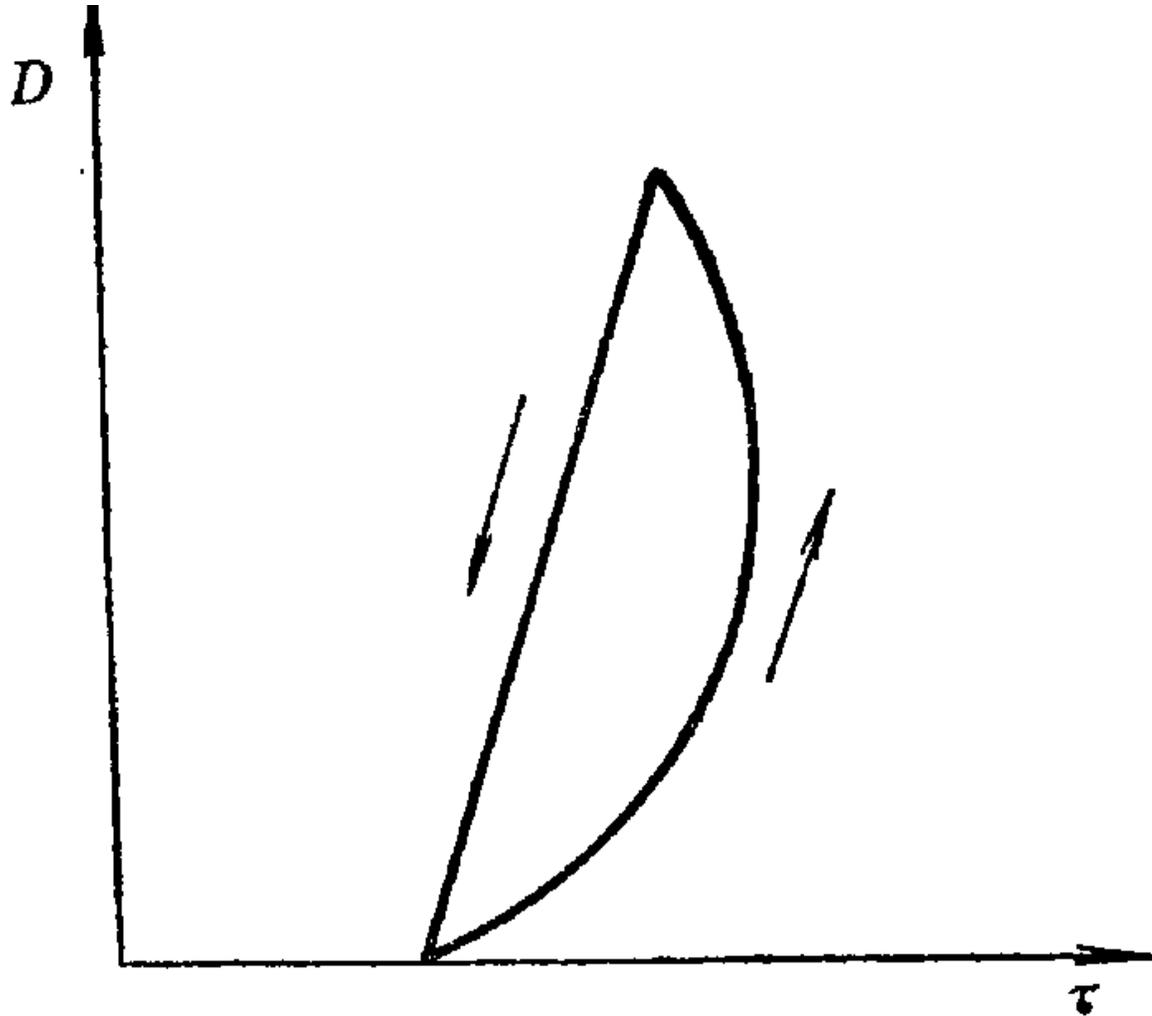
(b) 假塑性体:

$$\tau = KD^n \quad (0 < n < 1)$$

(c) 胀性流体 (*dilatancy system*):

$$\tau = KD^n \quad (n > 1)$$

③ 触变性流体



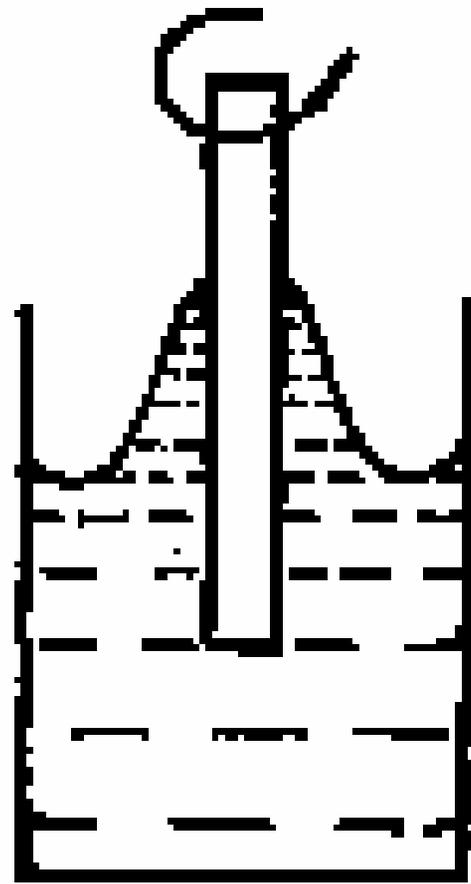
④ 粘弹性流体

某些物质例如高分子浓溶液(或熔体)在显示粘性流动行为的同时,也具有弹性特征,这就是粘弹性流体。

韦森伯格(Weissenberg)效应



(a)

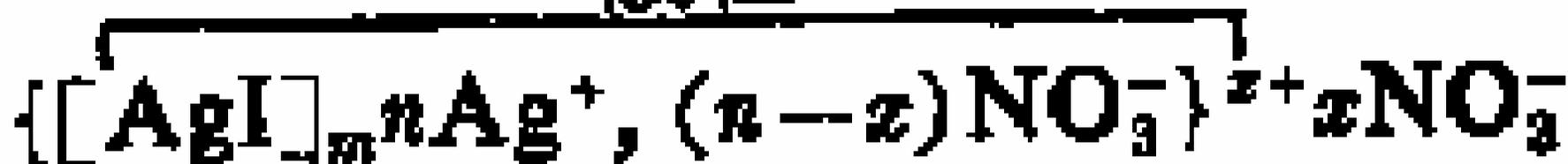


(b)

12.3.4 溶胶的电学性质

(1) 胶团的结构

胶粒



胶核

胶团

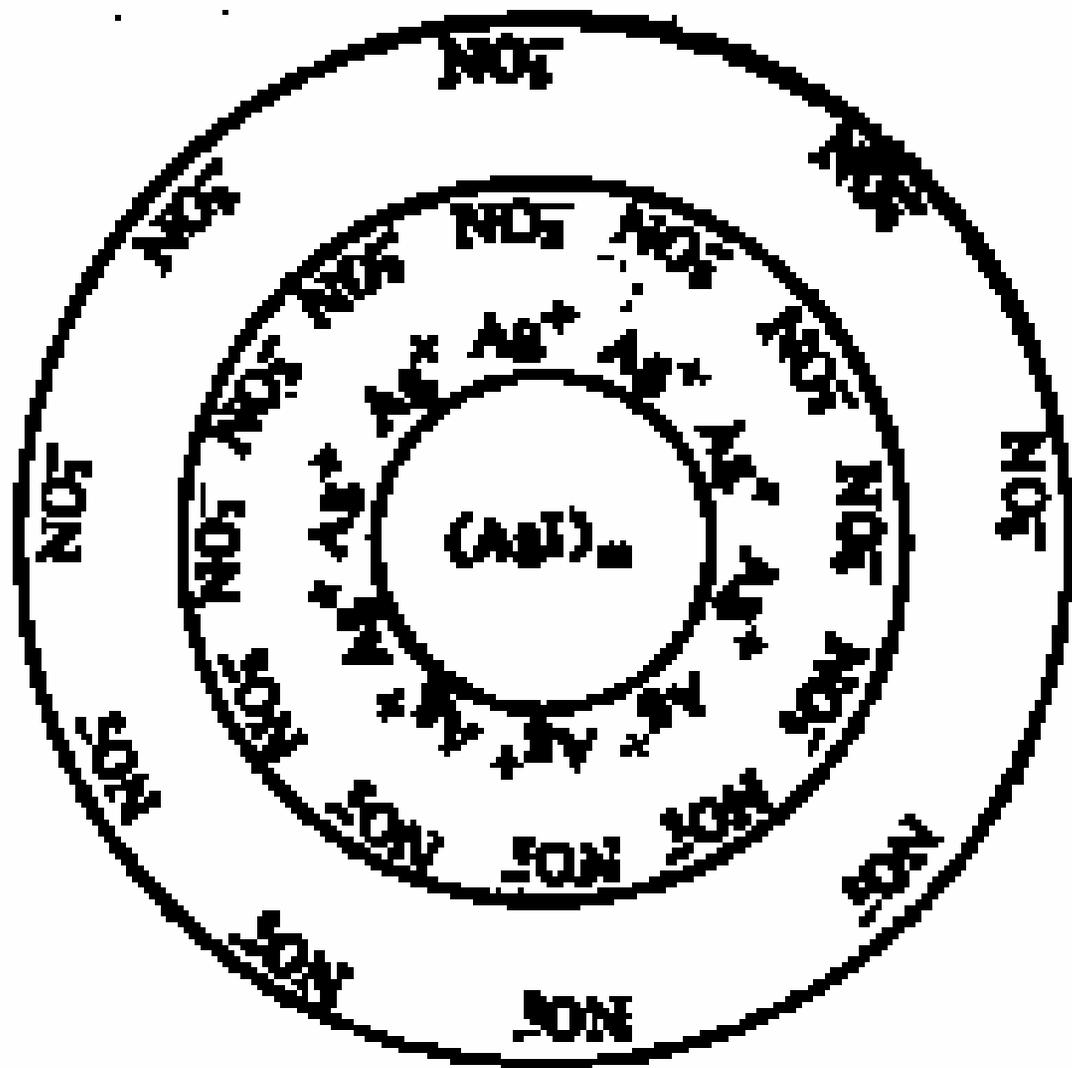


图 硝酸银胶团构造示意图

(2) 电动现象

① 电泳

在外电场的作用下，胶体粒子在分散介质中定向移动的现象，称为电泳(*electrokinetic phenomena*)。

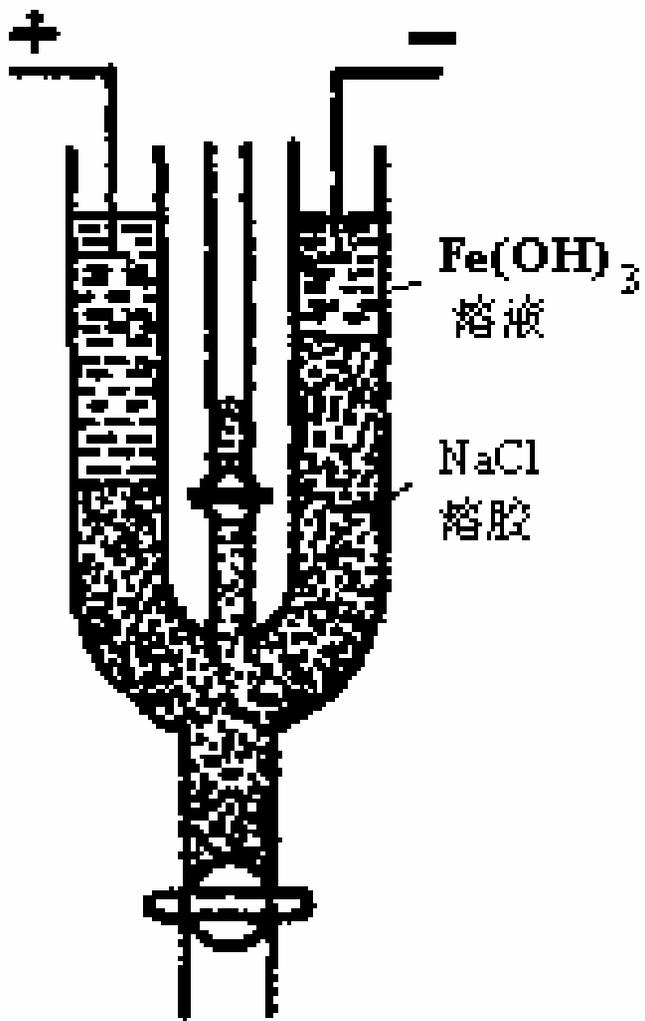


图 电泳测定装置

② 电渗

在多孔膜(或毛细管)的两端施加一定电压，液体将通过多孔膜而定向流动，这种现象称为电渗(*electro-osmosis*)。

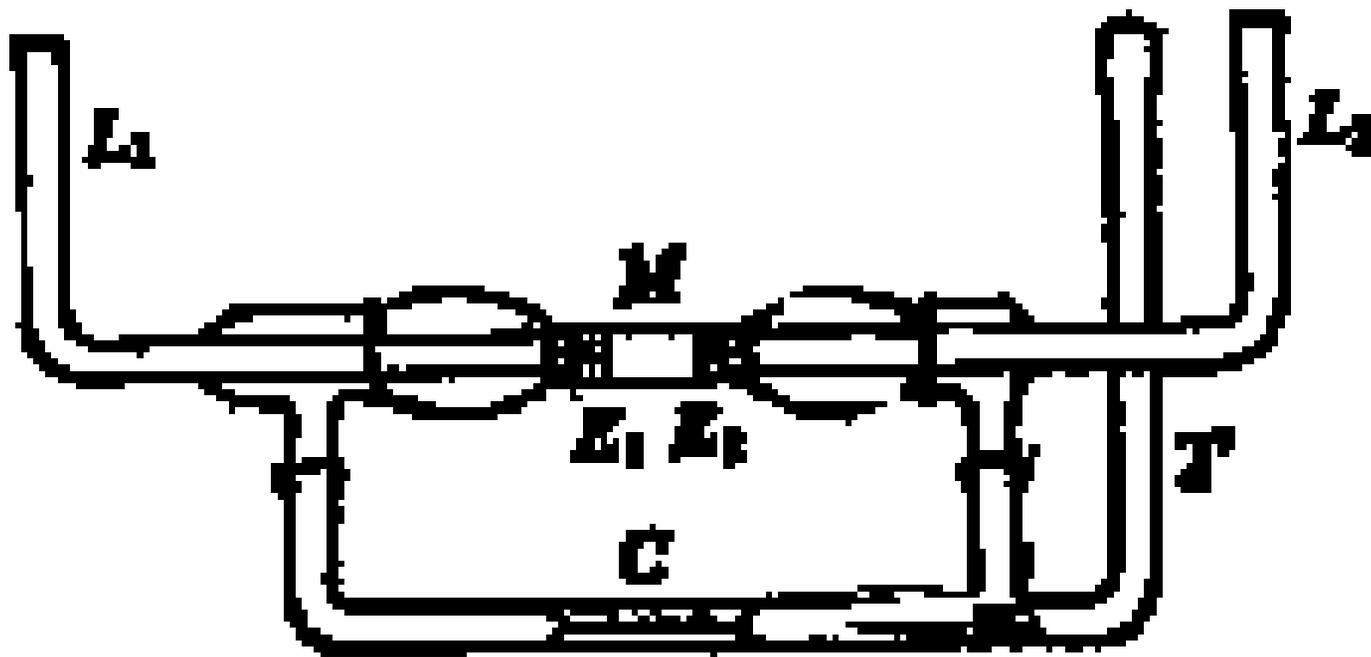


图 电渗测定装置

③ 流动电势

在外力的作用下，迫使液体通过多孔隔膜定向流动，多孔隔膜两端所产生的电势差，称为流动电势(*flow-potential*)。

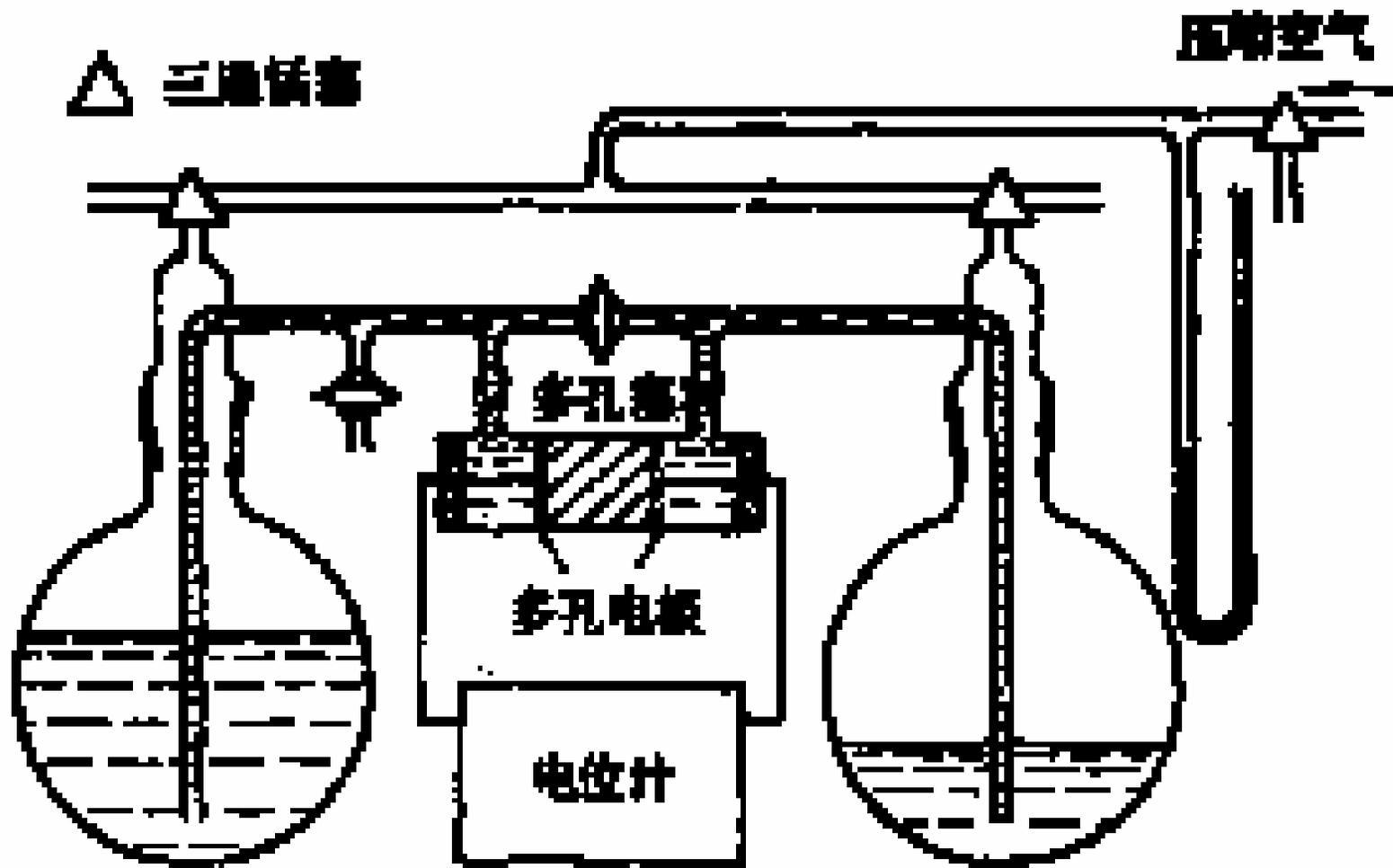
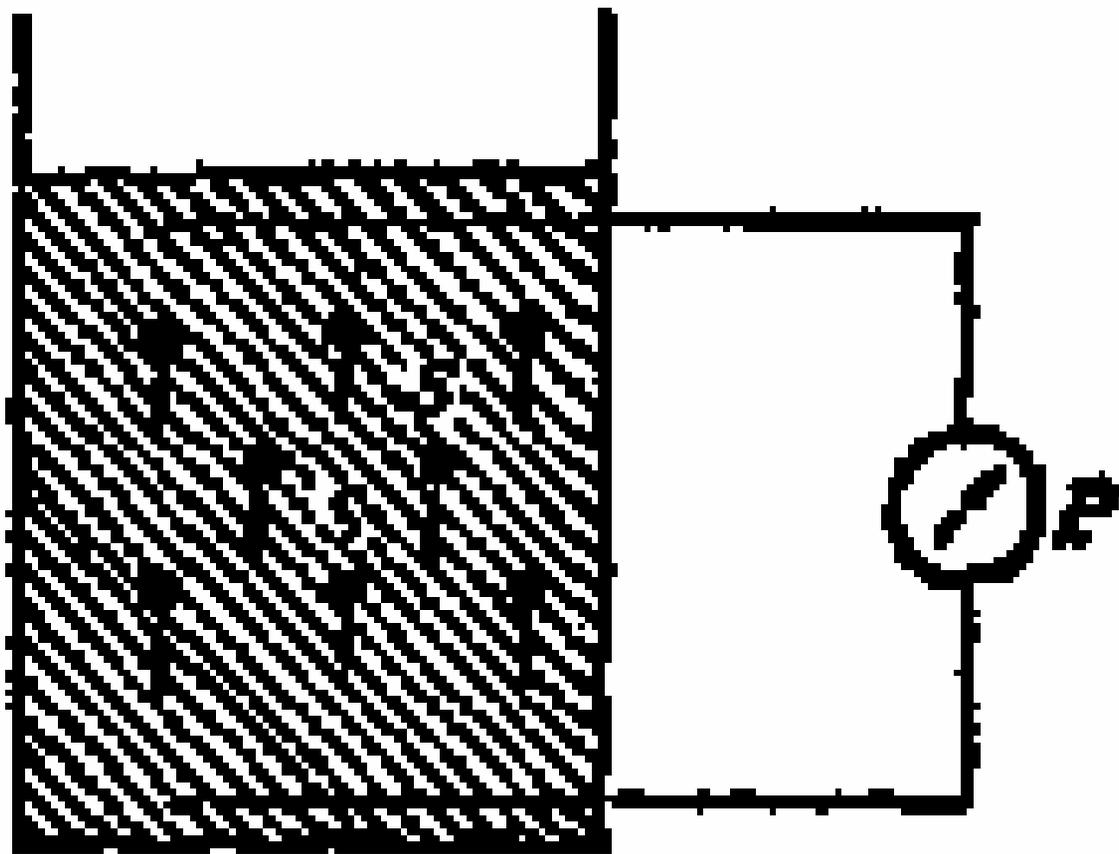


图 流动电势装置示意图

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**。



沉降电势装置示意图

电动现象

外加电能引起双电层
相对移动而产生机械能

固体移动
(电泳)

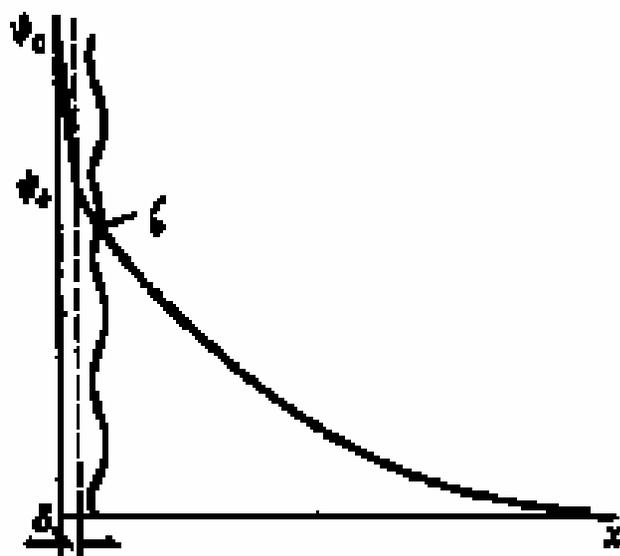
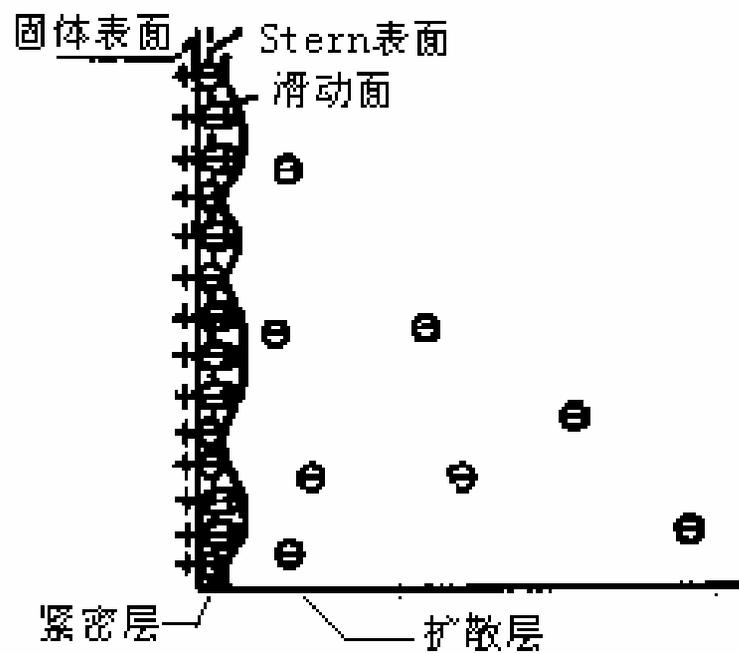
液体移动
(电渗)

外加力能使双电层
相对移动而产生电能

液体移动
(流动电势)

固体移动
(沉降电势)

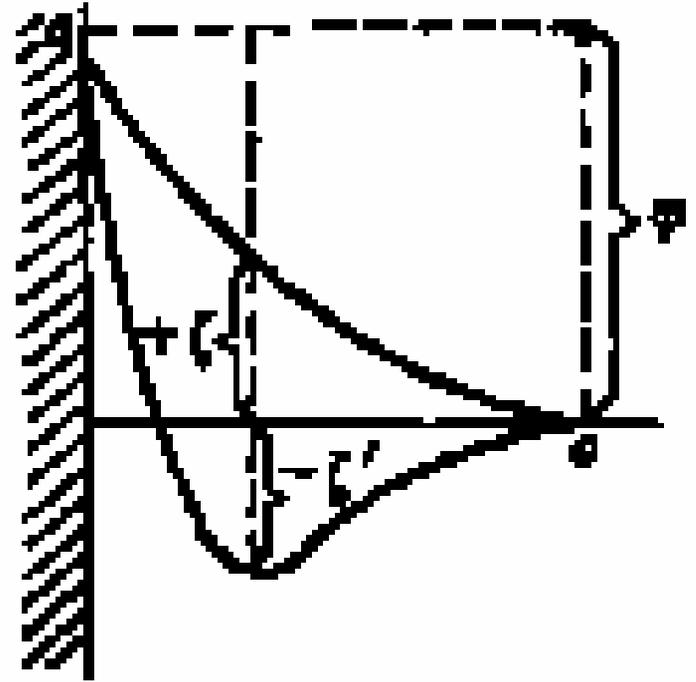
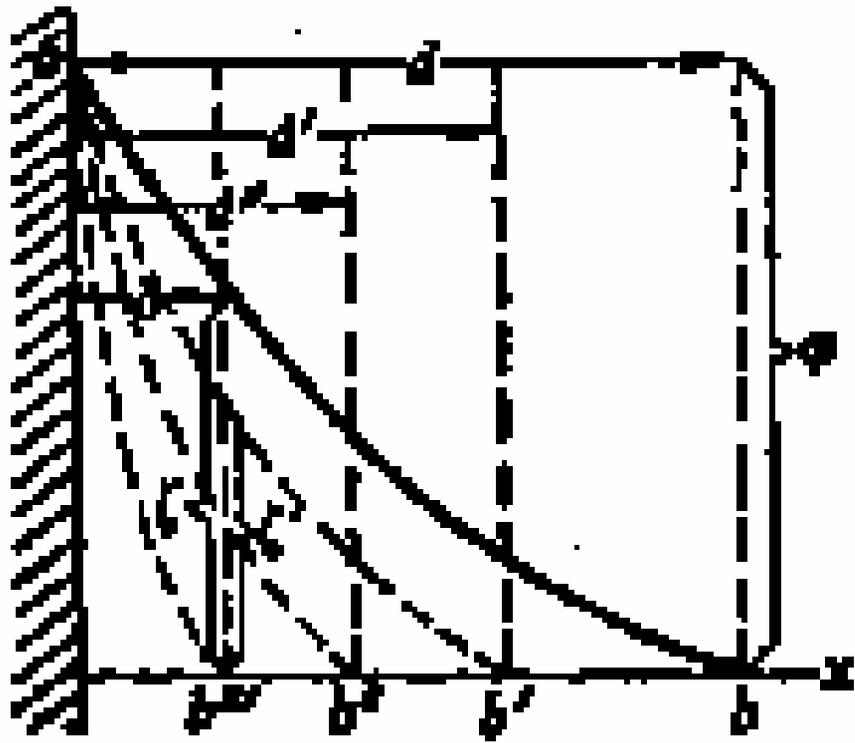
(3) 带电界面的双电层结构及 ζ 电势



由固体表面至溶液本体间的电势差 ψ_e 称为**热力学电势**(*therodynamic potential*)；

由斯特恩面至溶液本体间的电势差 ψ_δ 称为**斯特恩电势**(*Stern potential*)；

而由滑动面至溶液本体间的电势差叫称为**动电电势**(*moving potential*)，也称为 ζ 电势。



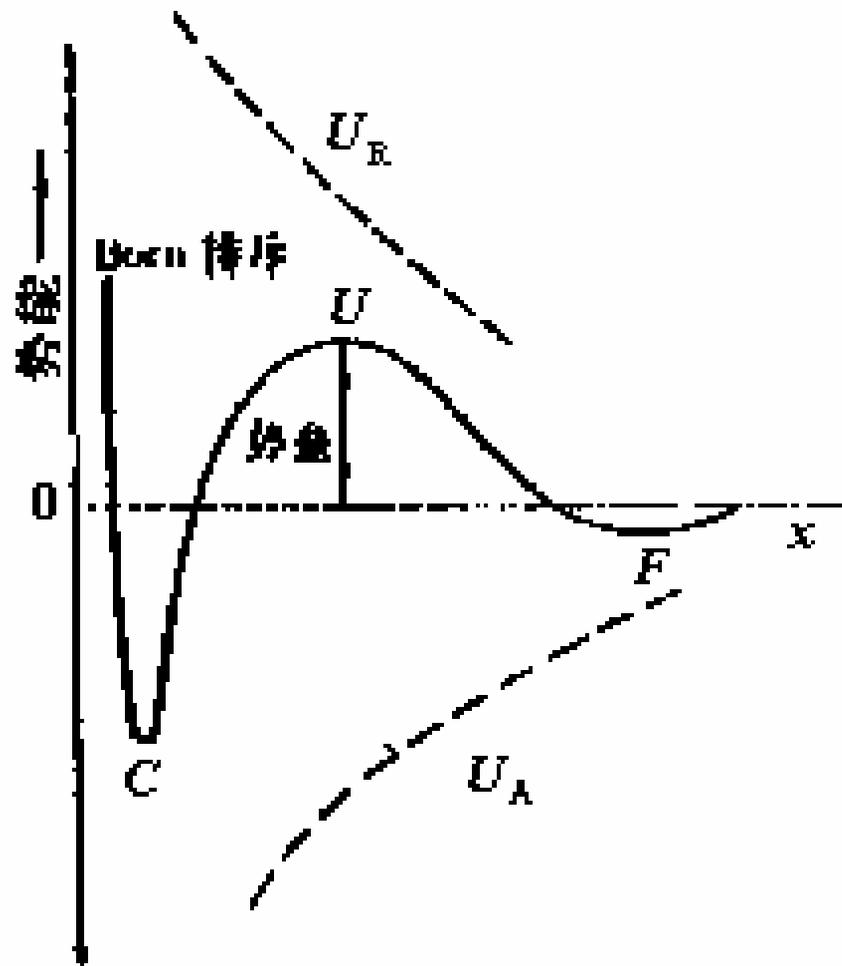
电解质浓度对 ζ 电势的影响

12.4 溶胶的稳定性

12.4.1、溶胶的动力稳定性

12.4.2 溶胶稳定理论简介

(1) DLVO理论



胶粒间相互作用势能与距离 x 的关系

(2) 空间稳定理论

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

(1) 若 ΔH 和 ΔS 皆为正，则必须使 $\Delta H > T\Delta S$

(2) 若 ΔH 和 ΔS 皆为负，则必须使 $\Delta H < T\Delta S$ ，才可使 $\Delta G > 0$

(3) 若 $\Delta H > 0$ ，而 $\Delta S < 0$ ，均可使 $\Delta G > 0$

12.5 溶胶的沉聚

12.5.1 电解质对聚沉的影响

(1) 聚沉能力主要决定于与胶粒带相反电荷的离子的价数。

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

舒尔茨—哈代规则(Schulze—Hardy rule)

(2)价数相同的离子聚沉能力也有所不同。



(3)有机化合物的离子都具有很强的聚沉能力

(4)电解质的聚沉作用是正负离子作用的总和。

12.5.2 胶体系统的相互作用

12.5.3 大分子化合物溶液对溶胶聚沉作用的影响



高分子对溶胶的聚沉作用和保护作用

(1) 搭桥效应 (*bridging effect*)

(2) 脱水效应 (*dehydration effect*)

(3) 电中和效应 (*electoric neutralization effect*)

12.6 大分子溶液

12.6.1 大分子溶液及其主要特征

(1) 大分子化合物

相对分子质量 M_r 大于 10^4 的物质称之为大分子(*Macromolecular*)

- 高聚物(*polymer*)
- 天然大分子

(2) 大分子化合物的平均摩尔质量

① 数均摩尔质量 (*number-average molar mass*)

$$\langle M_N \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_{\text{B}} N_{\text{B}} M_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} N_{\text{B}}}$$

② 质均摩尔质量 (*mass-average molar mass*)

$$\langle M_m \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_{\text{B}} m_{\text{B}} M_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} m_{\text{B}}}$$

③ z 均摩尔质量 (*z-average molar mass*)

$$\langle M_z \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_B m_B M_B^2}{\sum_B m_B M_B}$$

$$\langle M_z \rangle > \langle M_w \rangle > \langle M_n \rangle$$

(3) 大分子溶液的主要特征

溶胶、大分子溶液和小分子溶液性质的比较

	溶胶(憎液)	大分子溶液(亲液)	小分子溶液
分散质的尺寸	$10^{-9} \sim 10^{-6} \text{m}$	$10^{-9} \sim 10^{-6} \text{m}$	$< 10^{-9} \text{m}$
分散质形态	多分子聚集态	单分子	单分子
均相还是多相	多相	均相	均相
能否透过半透膜	不能	不能	能
热力学稳定性	不是	是	是
扩散速度	慢	慢	快
丁达尔效应	强	微弱	微弱
粘度	小,与分散介质相似	大	小,与溶剂相似
对外加电解质的敏感性	敏感	不太敏感	不敏感
聚沉后是否可逆复原	不可逆	可逆	可逆

12.6.2大分子溶液的渗透压

小分子溶液的渗透压 $\Pi = c_B RT$

大分子溶液的渗透压

$$\Pi = RT \left(\frac{\rho_B}{\langle M_N \rangle} + B_2 \rho_B^2 + B_3 \rho_B^3 + \dots \right)$$

对于普通的大分子稀溶液

$$\frac{\Pi}{\rho_B} = \frac{RT}{\langle M_N \rangle} + B_2 \rho_B$$

以对 ρ_B 作图，外推至 $\rho_B=0$ 处可得：

$$\langle M_N \rangle = \frac{RT}{\lim_{\rho_B \rightarrow 0} \frac{\Pi}{\rho_B}}$$

12.6.3 大分子溶液的粘度

相对粘度(*relative viscosity*)

$$\eta_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\eta}{\eta_A}$$

增比粘度(*specific viscosity*)

$$\eta_{\text{sp}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\eta - \eta_A}{\eta_A} = \eta_r - 1$$

特性粘度(*intrinsic viscosity*)

$$[\eta] \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\rho_B \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{\rho_B}$$