

第十四章 胶体化学

Chapter Fourteen: Colloid Chemistry

理学院 化学系
张丽丹 教授 博士

E-mail: zhangld@mail.buct.edu.cn

Tel: 010-64434903

目 录

- 14.0 本章学习基本要求
- 14.1 引言
- 14.2 胶体及分散物系概述
- 14.3 胶体的光学性质
- 14.4 胶体的动力性质
- 14.5 胶体的电学性质
- 14.6 憎液溶胶的稳定和聚沉
- 14.7 科学家简史
- 14.8 科学小读物
- 14.9 物理化学数值计算

14.0 本章基本要求

了解分散体系的分类及胶体的定义。

理解溶胶的光学性质、动力性质和电学性质。

理解胶团的结构和胶体稳定性与聚沉作用。

14.1 引言

胶体化学研究对象：

胶体化学研究领域包括物理、化学、材料、生物等学科的交叉。所研究的对象是高度分散的多相系统(即一种或几种物质分散在另一种物质中所构成的系统)。

14.2 胶体及分散物系概述



分散系统

一种（或几种）物质分散在另一种物质中的系统。其中被分散的物质，称分散相 (dispersed phase)。起分散作用的物质，称分散介质 (dispersing medium)。

分散系统的分类



均相系统：溶液中的质点很小($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 以下)，不形成相界面。常称为真溶液。

主要特征：透明，不发生光散射，扩散速率快，溶质和溶剂均可透过半透膜，称为热力学稳定系统。

非均相系统(多相分散系统)：分散相是由许多分子和原子或离子组成的颗粒，与分散相之间有明显的相界面，每个粒子自成一相。

多相系统分类:

粗分散系统: 直径大于 $1000\text{nm}=10^{-6}\text{m}$

特征: 不透明、浑浊、分散相不能透过滤纸, 易发生沉降与分散介质分开。

高度分散系统(胶体系统): 直径 $1\sim 1000\text{nm}$
($10^{-9}\sim 10^{-6}\text{m}$ 之间)。

特征: 扩散慢、不能透过半透膜, 高度分散, 热力学不稳定性。

高分子化合物系统：（亲液溶胶）

- 1、具有真溶液性质，均相，不自动聚沉，热力学稳定。
- 2、具有胶体系统性质，扩散慢，不能透过半透膜。

按分散介质的分散度分类

类型	分散相 粒子半径	分散相	性 质	举 例
低分子 分散系统	$<1\text{nm}$	原子、离子 小分子	均相，热力学稳定系统，扩散快，能透过半透膜，真溶液。	氯化钠水 溶液
高分子 分散系统	$1\sim 1000\text{nm}$	大分子 (高分子)	均相，热力学稳定，扩散慢，不能透过半透膜，真溶液。	聚乙烯醇 水溶液
胶体分散 系统	$1\sim 1000\text{nm}$	胶体粒子	多相，热力学不稳定，扩散慢，不能透过半透膜，胶体。	氢氧化铁 溶胶
粗分散 系统	$>1000\text{nm}$	粗颗粒	多相，热力学不稳定系统，扩散慢或不扩散，不能透过半透膜或滤纸，悬浮液或乳浊液。	牛奶 豆浆

按聚集状态分类

分散相	分散介质	名 称	举 例
气	液	泡沫	肥皂泡沫
液		乳状液	牛奶
固		悬浮体 液溶胶	泥浆 金溶胶
气	固	固溶胶	沸石 泡沫玻璃
液			珍珠 某些矿石
固			某些合金
气	气	气溶胶	-----
液			雾 云
固			烟 尘

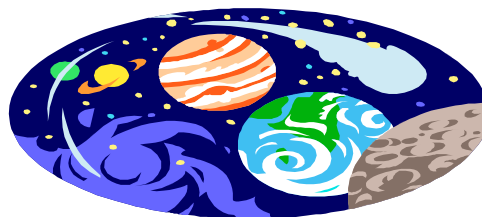
研究胶体化学的意义

地球

大气

医药

衣食住行



一、分散法（由大变小）

利用机械设备，将粗分散物料分散成胶体。

1. **胶体磨**：高速转动使粗分散粒子破碎。
2. **气流粉碎**：用气流冲撞粗分散粒子使之破碎。
3. **电弧**：用电弧高温使金属气化蒸气遇冷成胶体。
4. **超声波分散法**：用超声波使之破碎。
5. **胶溶法**：加入电解质，使沉淀重新成胶体。

二、凝聚法（由小变大）

1.物理凝聚法：

- 蒸气凝聚法:分散质、分散介质一起气化后冷凝。
- ， 过饱和法： 高温下形成溶液冷却后成胶体。

2.化学凝聚法： 利用生成不溶性产物的化学反应，
使析出物粒子在胶体范围。

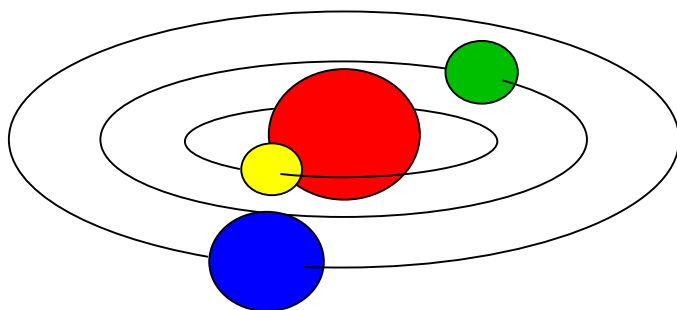


3.换溶剂法： 更换溶剂使溶度降低生成胶体。

如： 将松香的乙醇溶液加到水中， 形成松香水溶液。

三、溶胶净化

除去制备过程中的过量的电解质或其它杂质
用、渗析法，通过半透膜。



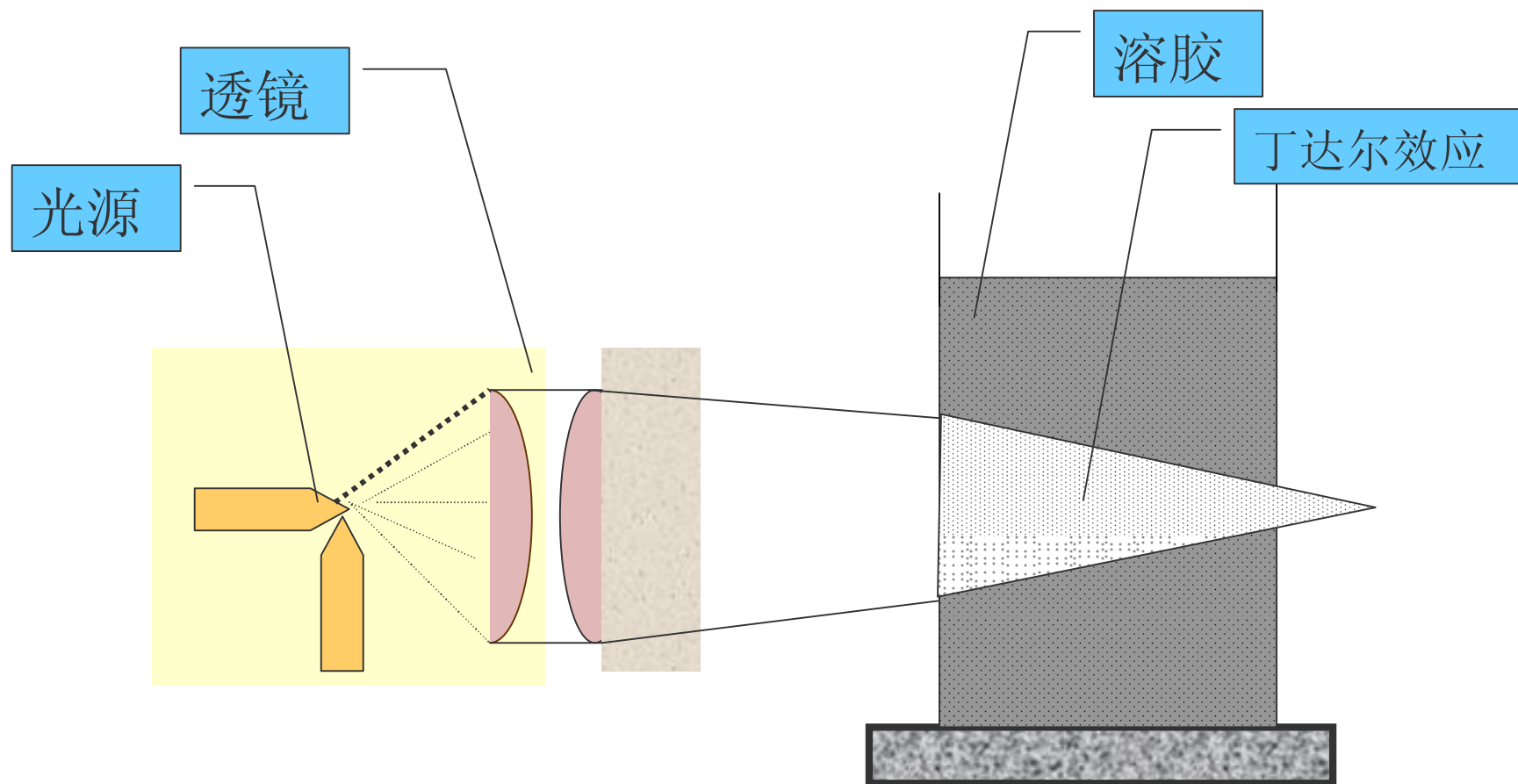
14.3 胶体的光学性质

胶体的光学性质是胶体高分散性和多相性特征的反应

一、丁达尔效应

将一束聚集光线投射到溶胶上，在与入射光垂直方向，可观察到一个发亮的光锥，称为丁达尔效应，或乳光效应。这是由于光的散射作用。

入射光波长大于分散粒子的尺寸，但基本在一个数量级上。入射光波长400~760nm，分散粒子半径1~1000 nm



Tyndall 现象

反射

当入射光波长**小于**粒子直径时
不产生丁达尔效应

散射

当入射光波长**大于**粒子直径时
产生丁达尔效应

可见光波长： $4\sim 7.6\times 10^{-7}\text{m}$

胶体粒子直径： $10^{-9}\sim 10^{-6}\text{m}$, 散射。

粗分散系统直径： $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{m}$, 只有反射。

真溶液，均相，乳光很弱。

二、雷利公式(胶体分散系统散射光强度):

$$I = k \frac{V^2 C}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0$$

式中: λ : 入射光的波长

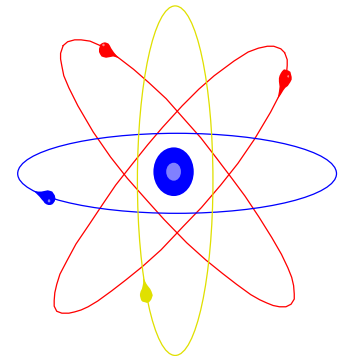
C: 单位体积内粒子数

V: 单个粒子体积

n_1 n_2 : 分散相与分散介质的折射率

I_0 : 入射光的强度

k: 常数



讨论

$$I = k \frac{V^2 C}{l^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0$$

- 1、 $I \propto V^2$, 真溶液体积小, 乳光弱;
- 2、 $I \propto 1/\lambda^4$, 波长越短, 散射光的强度越强; 白光中



红、橙、黄、绿、青、蓝、紫, 最强?

- 3、 $I \propto n_1^2 - n_2^2$, 分散相与分散介质之间折射率差大, 散射光强; (高分子溶液折射率差小, 乳光不明显)
- 4、 $I \propto C$, 在相同条件下, $I_1/I_2 = C_1/C_2$, 浊度计原理。

14.4 胶体的动力性质

分子运动论

气体：热运动、扩散

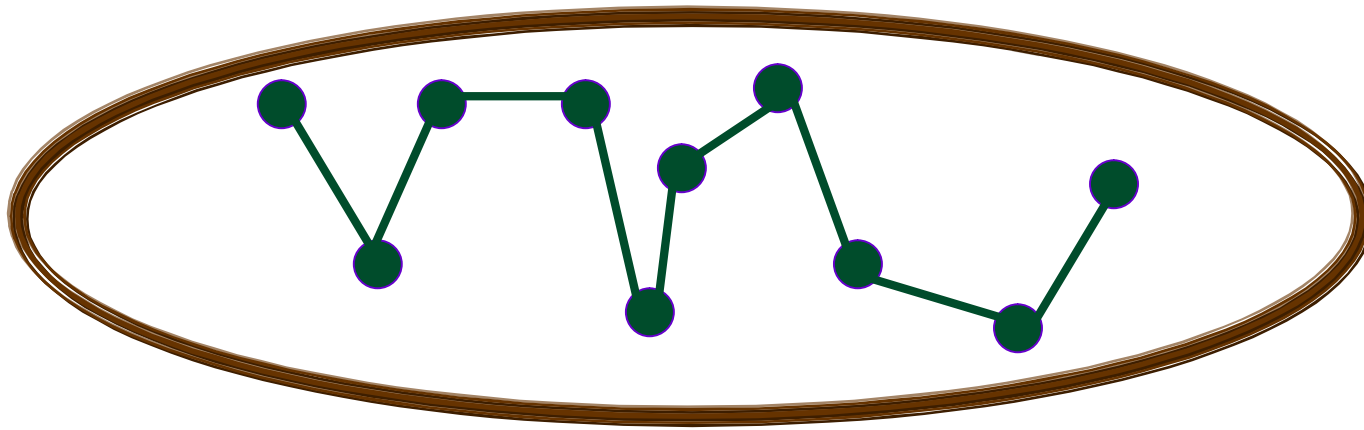
稀溶液：依数性

胶体分散系统：具有如上性质

布朗运动、扩散、沉降平衡

一、布朗运动

在显微镜下可看到悬浮于水中的花粉粒子处于不停息、无规则的运动。一般小于 4×10^{-6} m的粒子都有这种运动，它是粒子热运动的必然结果。



$$\overline{x} = [RTt / (3Lprh)]^{1/2}$$

-----爱因斯坦-布朗
平均位移公式

二、扩散

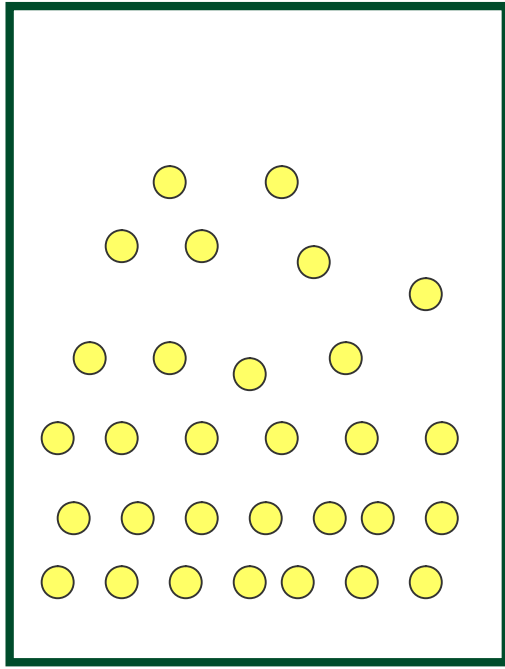
在有浓度梯度时，胶体粒子因热运动而发生宏观上定向迁移运动。

三、沉降与沉降平衡

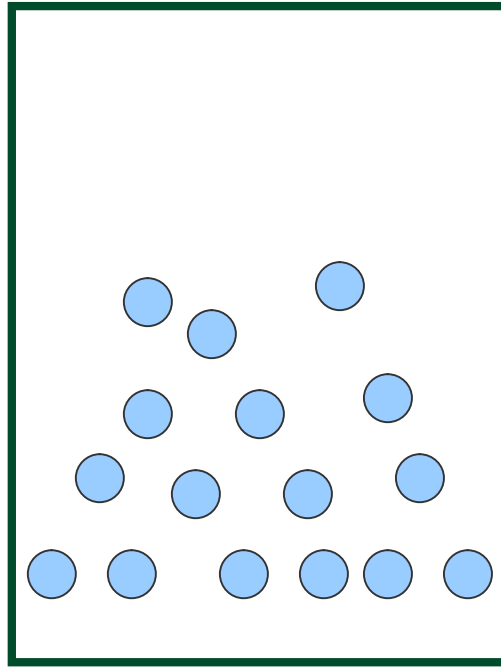
多相分散系统中物质的粒子因受重力作用而下沉的过程叫**沉降**。

沉降过程产生浓度梯度，而扩散过程是消除浓度梯度，当两者达平衡时叫做**沉降平衡**。

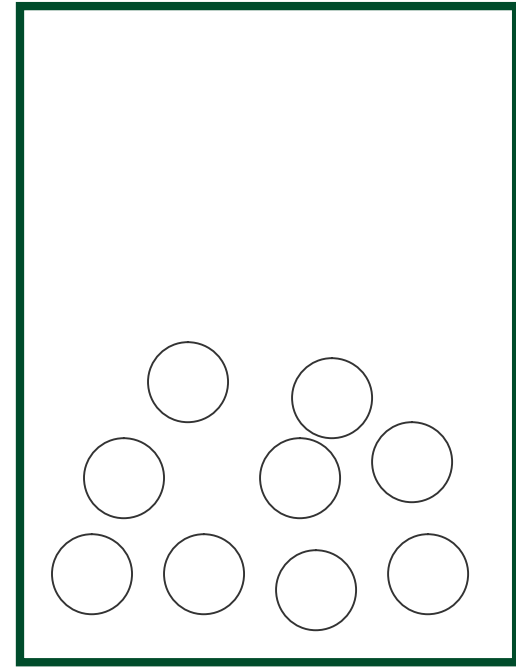
即：**沉降速度=扩散速度**



a



b



c

分散度不同，沉降平衡不同

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{r}{r_0} \right) (h_2 - h_1)$$

14.5 胶体的电学性质

胶体是热力学不稳定系统，具有较高的表面能，粒子有自动聚集的趋势。但实际上胶体可以在相当长的时间内稳定存在。由于**胶体带电**。

一、电动现象

电泳

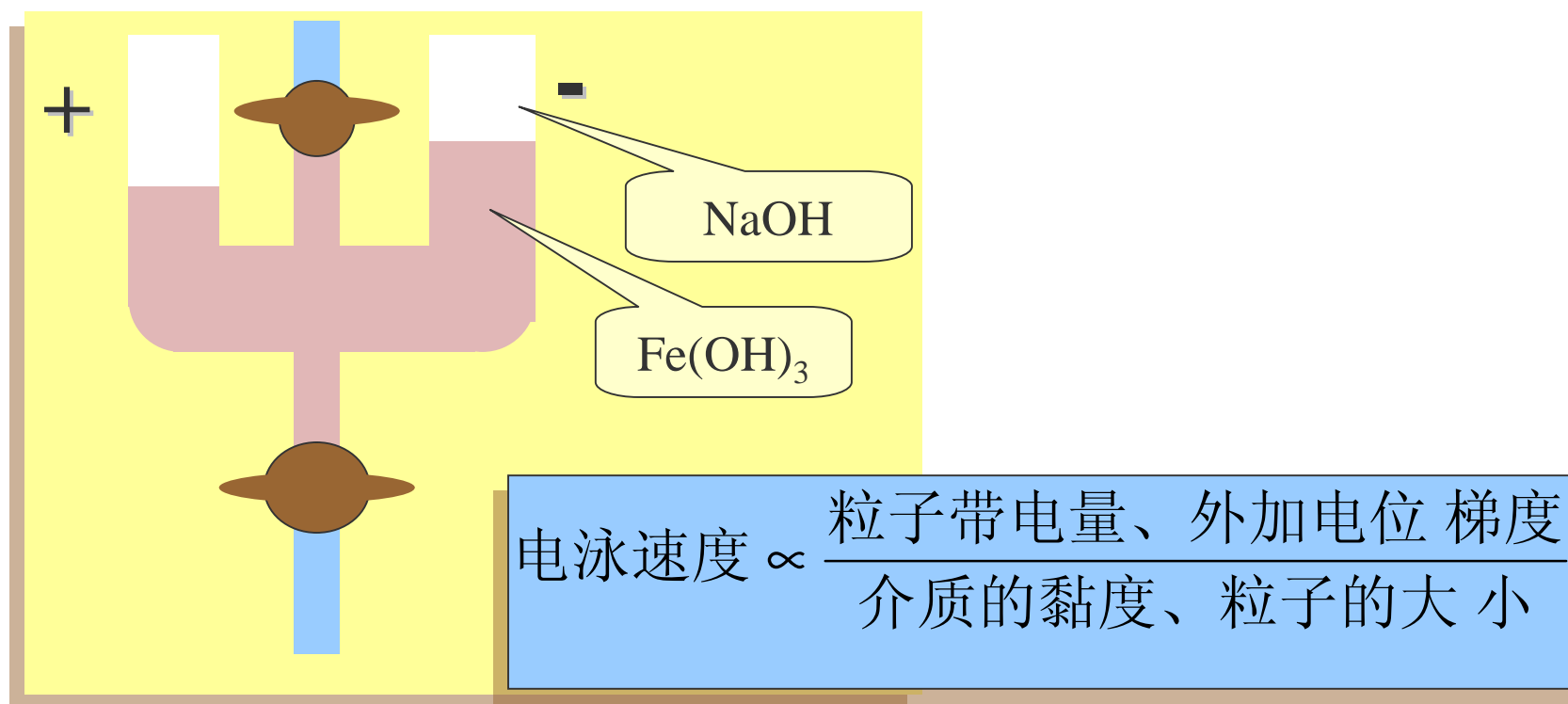
电渗

流动电位

沉降电位

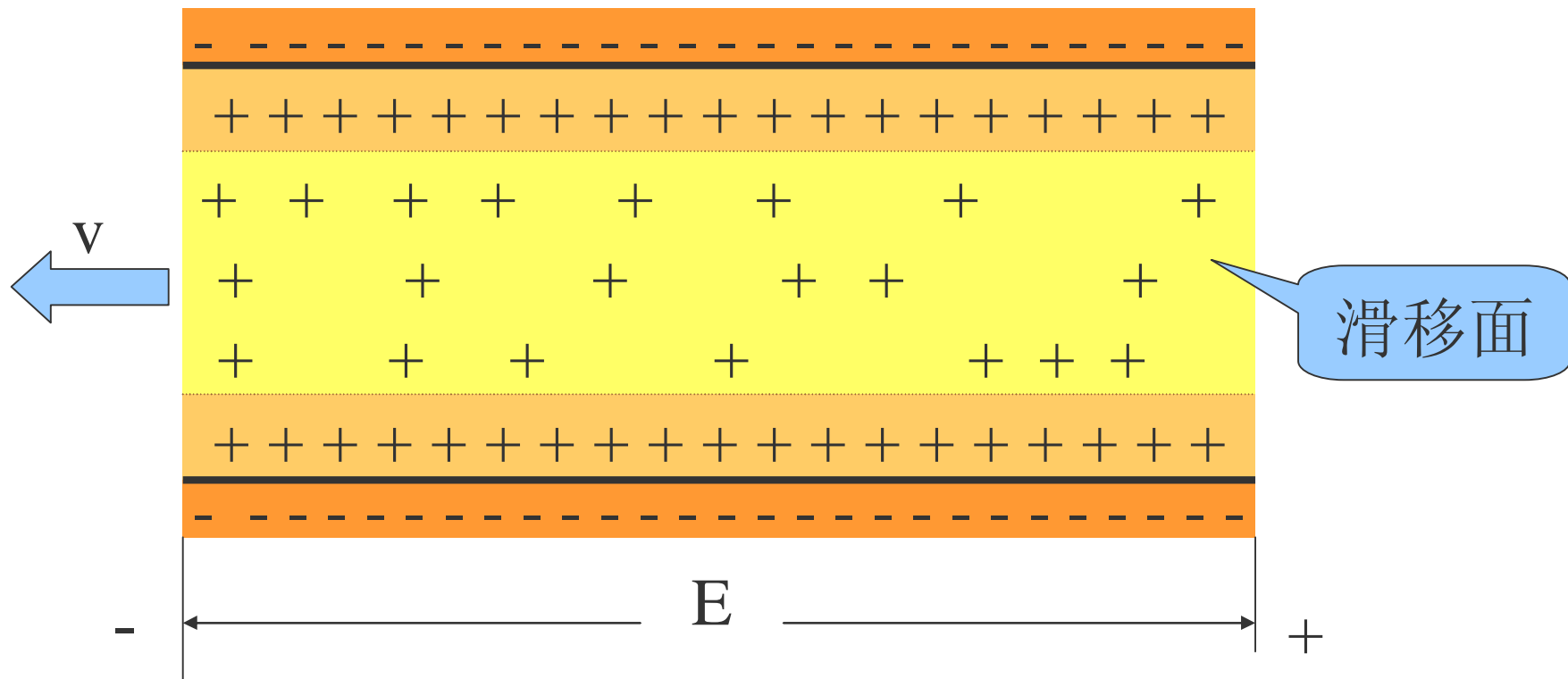
1、电泳

在外电场作用下，胶粒在分散介质中的定向移动。（胶粒带电、带正电的胶粒移向负极）



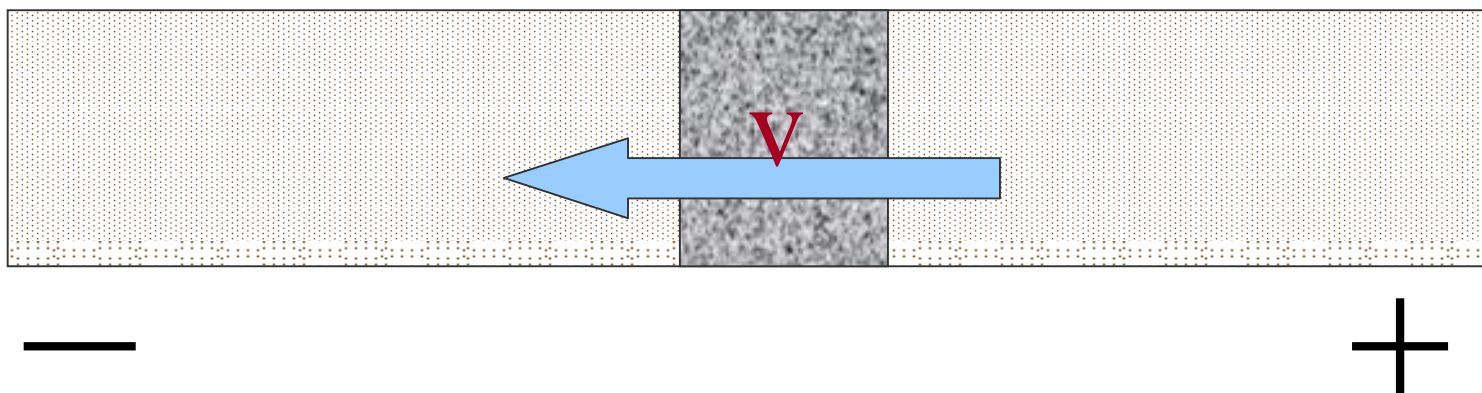
2. 电渗:

在多孔膜（或毛细管）两端加电压，液体分散介质作定向移动。



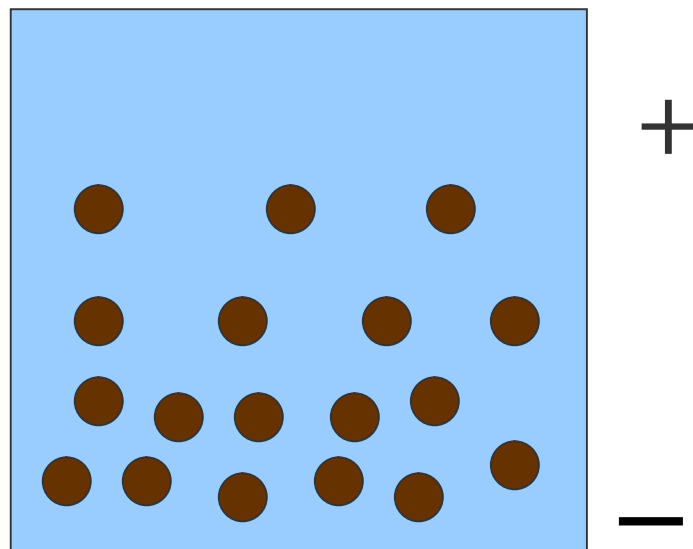
3. 流动电势:

在外力作用下，迫使分散介质通过多孔膜作定向移动，在多孔膜两端产生的电势差。



4. 沉降电势:

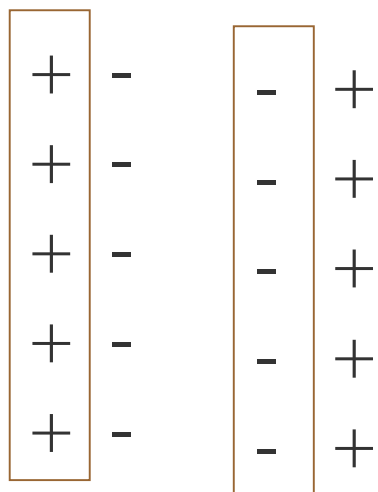
分散相粒子在重力场（或离心力场）作用下迅速移动，产生的电势差。



二、扩散双电层理论

胶粒带电

- 1、胶粒从溶液中选择性吸附某种离子而带电；
- 2、胶粒分子本身电离作用使离子进入溶液而带电。



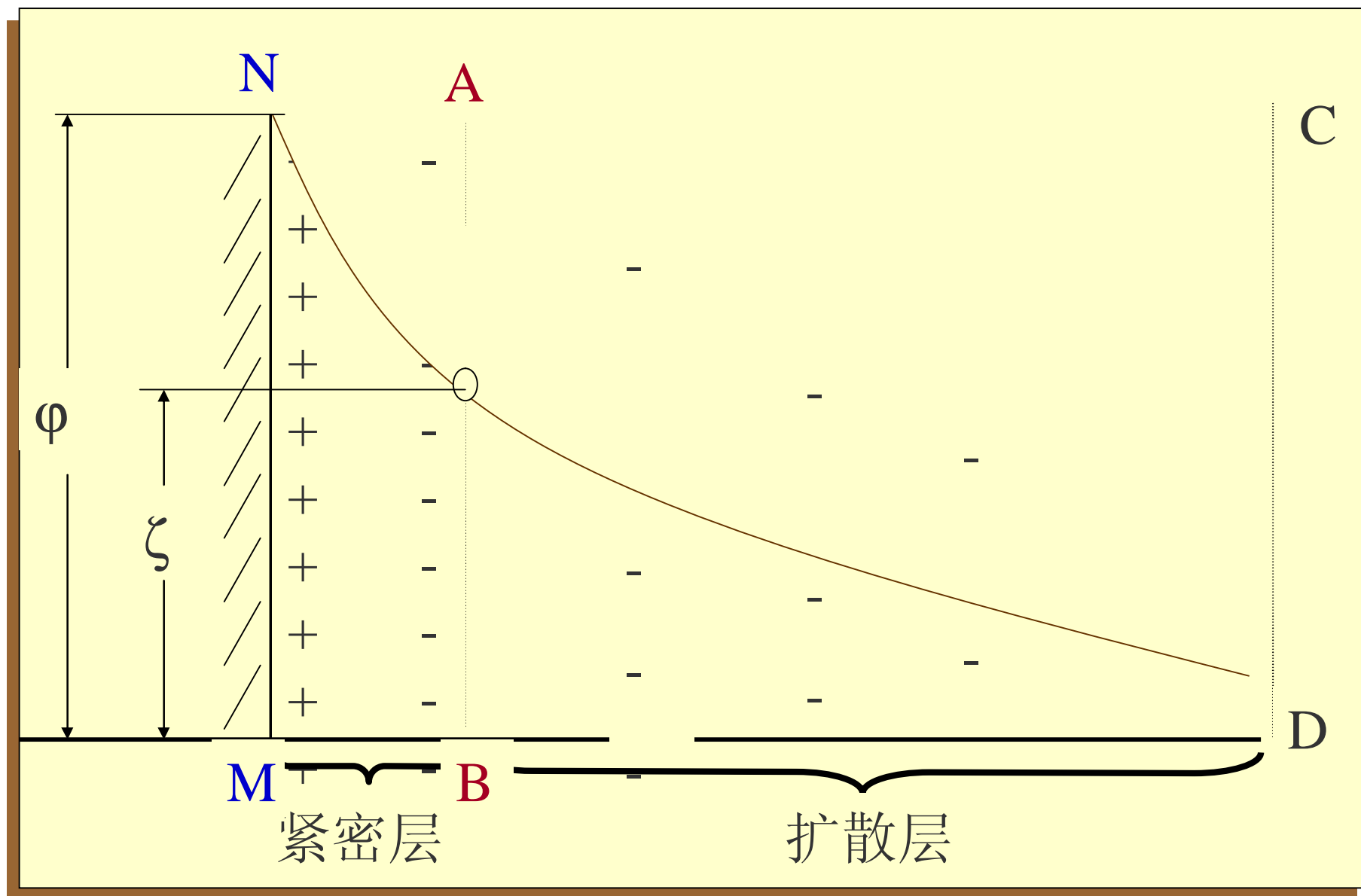
双电层电位：

$$Z = \frac{4phm}{DE}$$

扩散双电层理论

问题提出：

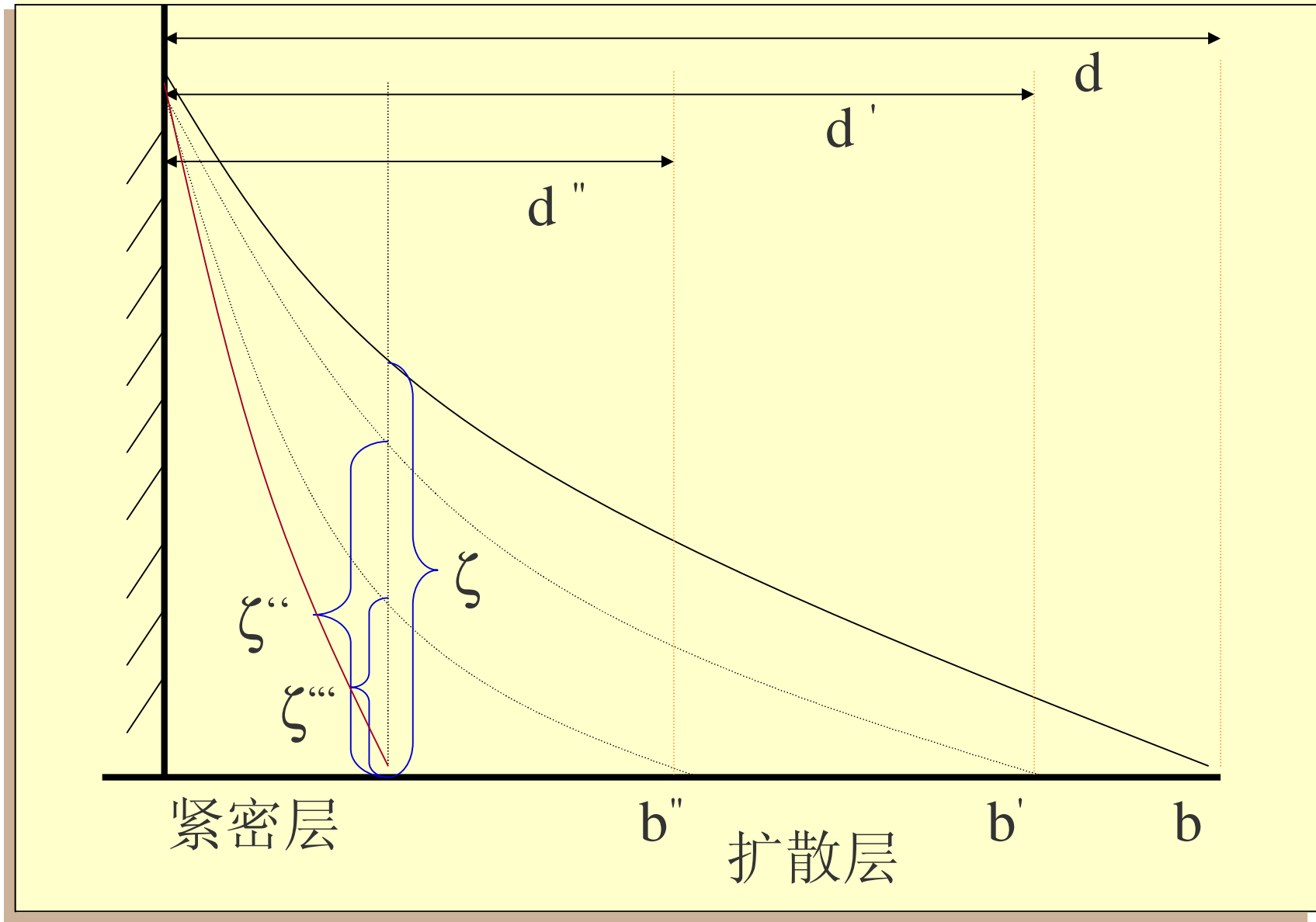
- 1、液体在远离胶粒的液层是流动的，在胶粒附近不流动？
- 2、电位与电极电位有何区别， $|\zeta| < |\phi|$ ？
- 3、电解质为何能影响 ζ 电位的大小？
- 4、 ζ 电位的符号不但与固相有关，也与溶液中某种离子过剩有关？



扩散双电层模型

讨论

- 1、紧密层是不流动层，扩散层是流动层，两部分形成双电层，称扩散双电层；
- 2、MN与CD之间的电位差为 φ ，称热力学电位；AB与CD之间的电位差为 ζ 电位；因紧密层中和掉部分电荷，所以 $|\zeta| < |\varphi|$ ；
- 3、在溶胶中加入电解质，离子的浓度增加，电解质中与异号离子符号相同的离子会把异号离子挤入紧密层， ζ 电位会降低。
- 4、当分散层的厚度被压缩至零时，紧密层中的异号离子全部中和了固体表面的电荷， ζ 电位会降低到零。称等电态。甚至 ζ 电位会变号。



14.6 憎液溶胶的稳定和聚沉

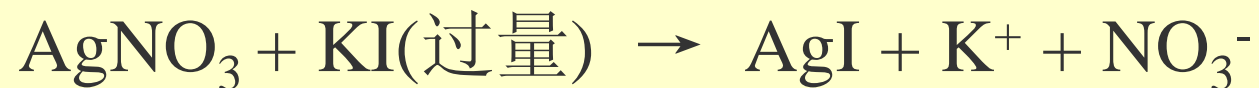
滑动面内所包围的带电体叫**胶体粒子**。

胶体粒子内还有一个**胶核**。

构成胶体电中性的整体叫**胶团**。

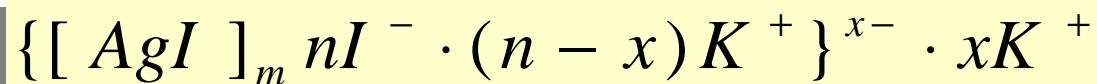
例1

稀 AgNO_3 加过量的KI制成的胶体



胶团结构示意图

胶粒

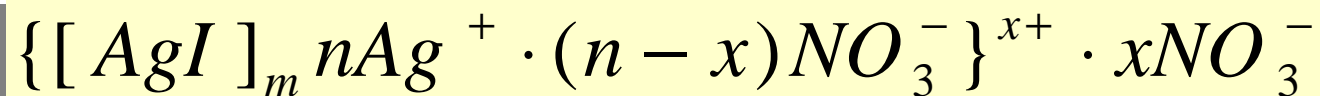
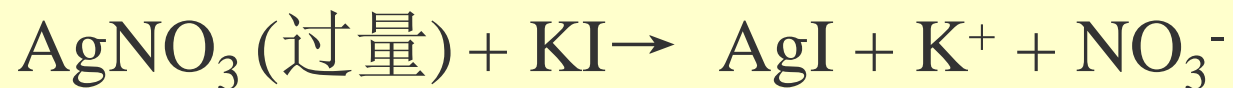


胶核

胶团

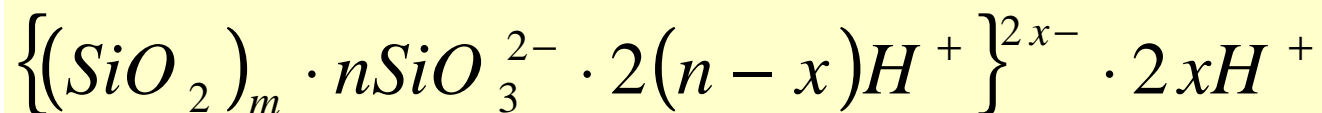
例2

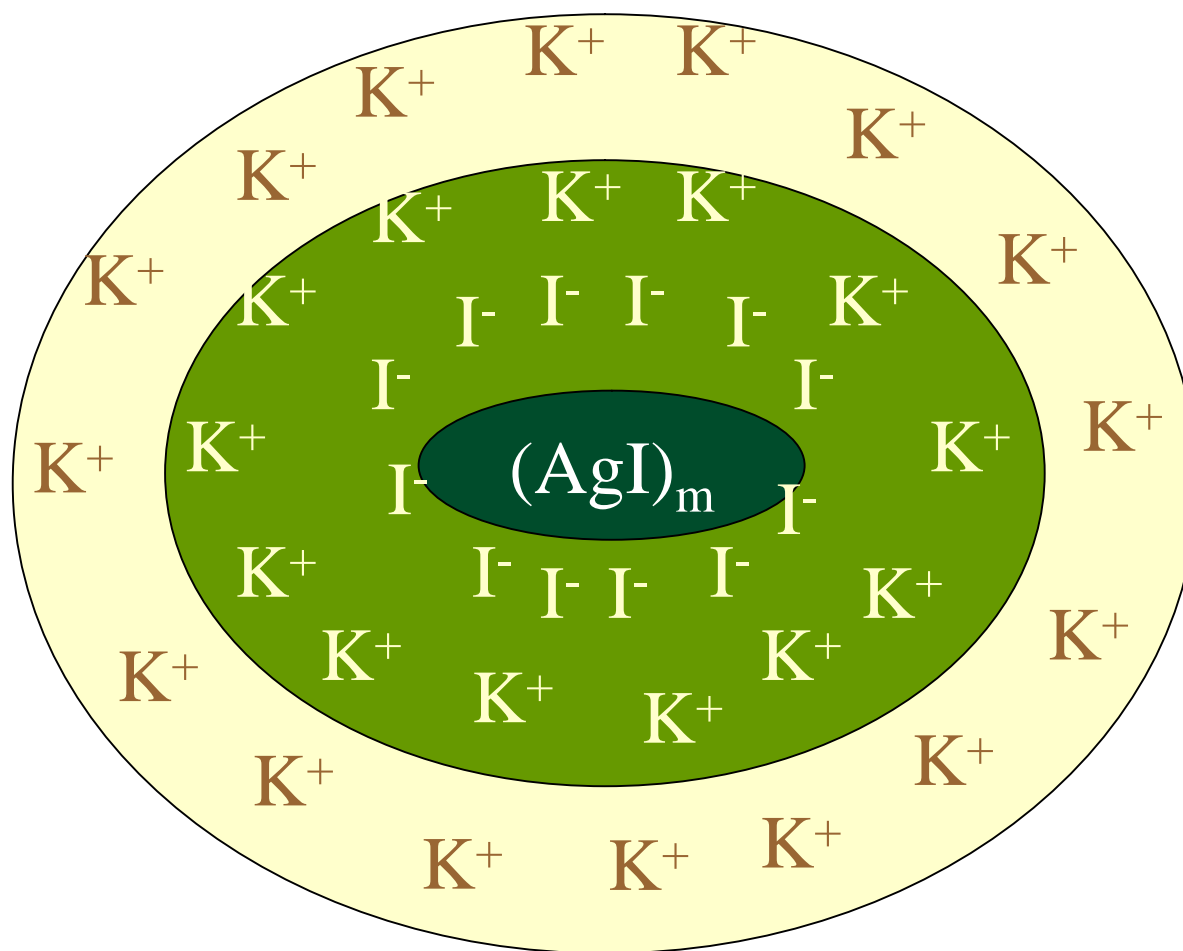
稀KI 加过量的AgNO₃制成的胶体



例3

胶体表面电离而产生电荷形成胶体





胶团结构示意图

一、憎液溶胶的经典稳定理论

胶体是热力学不稳定体系，粒子间有相互聚结而降低其表面能的趋势。

另一方面，胶体粒子具有相对稳定性，可以阻止溶胶聚集。这种稳定性为：

- 1、溶胶的动力稳定性；
- 2、胶粒带电的稳定性；
- 3、溶剂化的稳定性。

1、溶胶的动力稳定性

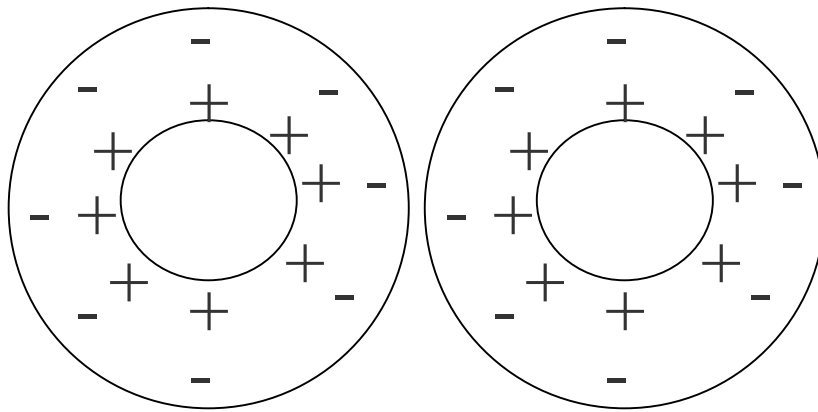
布朗运动能够克服重力的影响不下沉，而保持均匀分散，这种性质称为溶胶的动力稳定性。

粒子越小，分散度越大，布朗运动越剧烈扩散能力越强，动力稳定性越大，粒子越不易下沉。

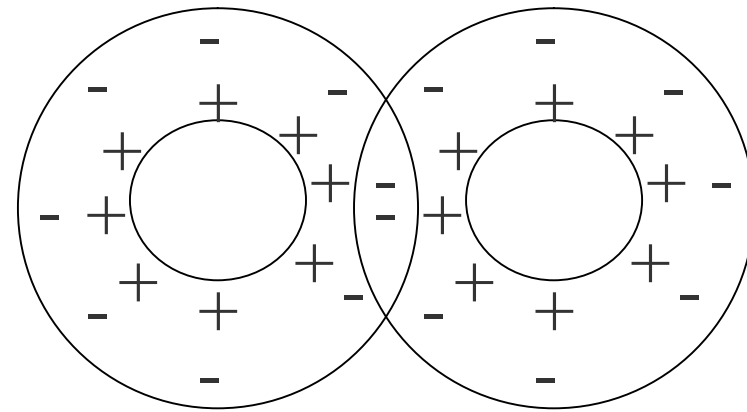
2、胶粒带电的稳定性

胶核带电，周围有异号离子，但整个胶团：

胶核带电同异号离子电荷大小相等符号相反，胶团呈电中性。



不重叠，只有引力



重叠，有引力、斥力

3、溶剂化的稳定性

胶粒是憎水的。但是，胶粒吸附的离子和异号离子都是水化的，降低了表面活化能，增加了稳定性。水化层具有弹性，由于恢复形变使溶胶稳定。

如上三种因素都是斥力。

斥力 $>$ 引力

溶胶暂时稳定

斥力 $<$ 引力

溶胶聚结而沉降

二、憎液溶胶的聚沉

一、聚沉:

分散相的微粒聚结变大，
进而发生沉淀的现象。

溶胶能在相当长的时间内保持稳定:

胶粒带电、溶剂化层的作用。

$|\zeta|$ 电位绝对值 $> 0.03V$

溶胶稳定

$|\zeta|$ 电位绝对值 $< 0.03V$

溶胶发生聚沉

造成聚沉的因素：浓度、温度、光的作用、搅拌、

外加电解质等。

二、电解质的聚沉作用

适量加入少量电解质对溶胶起稳定作用，但如果加入量多了，特别是高价离子的加入往往会使溶胶发生聚沉。

原因：扩散层变薄，斥力减小导致胶体粒子碰撞聚沉。

多数溶胶的临界电位：0.025~0.03V之间

三、聚沉值与聚沉能力

使溶胶发生明显的聚沉所需电解质的最小浓度，叫**聚沉值**；聚沉值的倒数叫**聚沉能力**。

电解质能使溶胶聚沉的离子是与胶粒电荷相反的异号离子。随着异电离子的价数增高，聚沉能力迅速增加。

四、舒尔采-哈迪 (Schulze-Hardy) 价数规则

1、对带负电的胶粒，起聚沉作用的是阳离子。含相同阴离子的不同价数的阳离子的聚沉能力有如下关系：

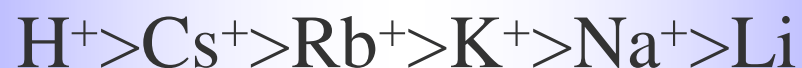
$$\text{Me}^+ : \text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

对阴离子价数的影响也有大致的关系：

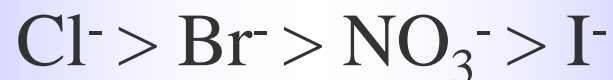
$$1\text{价} : 2\text{价} : 3\text{价} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

2、相同价数的离子聚沉能力也不同

★相同阴离子阳离子对带负电荷溶胶的聚沉能力：



★相同阳离子阴离子对带正电荷溶胶的聚沉能力：



五、其他因素对溶胶聚沉的影响

1、胶体系统的相互作用：

两种相反电荷的溶胶混合，会发生聚沉。

2、高分子化合物对溶胶的作用：

溶胶中加入少量高分子化合物，会降低溶胶的稳定性，甚至会发生聚沉。

加入较多高分子化合物时会增加溶胶的稳定性。

3、溶胶浓度的影响：

溶胶浓度增大，加速聚沉。

14.7 科学家简史

布朗（1773-1858）

布朗是英国著名植物学家，1773年12月21日生于苏格兰的蒙特罗斯，长期从事植物分类学研究。1827年，他在用显微镜观察水中悬浮的花粉粒子时，发现粒子在无外力作用下，总不停地运动。进一步发现悬浮在液体或气体中的微粒（直径约为 10^{-3}m ），称为“**布朗微粒**”）作永不停息的无规则运动，后来人们把这种现象称为“**布朗运动**”。这是一种很有名的自然现象，间接显示物质分子处于永恒的热运动中。1905年爱因斯坦提出微粒运动理论阐明了**布朗运动**，是由分子运动所引起的。**布朗**1858年6月10日在伦敦逝世，享年84岁。

14.8 科学小读物

反渗透法净化水

反渗透是渗透的逆向过程。若在半透膜的浓溶液一侧施加一个大于渗透压的压力时，溶剂的流动方向将与原来的渗透方向相反，从浓溶液向稀溶液一侧流动，这一过程即为反渗透。反渗透已广泛应用于各种液体的提纯与浓缩，其中最普遍的应用实例便是在水处理工艺中，用反渗透技术将原水中的无机离子、细菌、病毒、有机物及胶体等杂质去除，以获得高质量的纯净水。我国是一个水资源匮乏的大国，据预测，2030年，全国实际可利用水资源量接近合理利用水量上限，因此开发新的水资源如进行海水淡化势在必行，采用反渗透膜进行海水淡化是最经济而又清洁的方法。

反渗透的核心技术是膜，海水淡化需要的膜应具备：1、有高脱盐率和水通量，2、强抗物理、化学、生物侵蚀的性能，3、具有好的柔韧性和足够的强度，4 寿命长、成本合理、便于工业化生产。目前使用的膜材料主要有醋酸纤维素及其衍生物膜和芳香含氮高分子膜。前者价格便宜，但易被微生物分解、耐酸碱性能差、不耐压、不耐温；后者主要缺点是不耐氯。