

第 14 章 胶体化学

Colloid Chemistry



主要内容

- 分散体系的分类及胶体的基本特征
- 胶体体系的形成、性质、稳定和破坏方法；
- 粗分散体系、大分子溶液的性质及唐南平衡。

重点难点

- 憎液溶胶的性质及胶团结构
- 憎液溶胶的稳定性
- 电解质的聚沉能力
- 唐南平衡



本章实际应用

1. 地球可视为一个胶体体系，利用胶体原理可识别矿物的性质及其在不同条件下发生的变化过程。
2. 工业废水是广泛存在的胶体体系，为了保护水源，净化水质，提取贵重元素，变废为宝，则必须研究胶体的形成和破坏。
3. 蔚蓝色天空中的大气层是由水滴和尘埃等物质分散在空气中构成的胶体体系，对它的研究在环境保护、耕耘、人工降雨等方面具有重要意义。
4. 电泳的应用相当广泛，如陶瓷工业中利用电泳使粘土与杂质分离，可得到高质量的粘土，这是制造高质量陶器的主要原料；在电镀工业上，利用电泳镀漆可得到均匀的油漆层(或橡胶层)；生物化学中常用电泳技术分离各种氨基酸和蛋白质等。
5. 医学中利用血清的“纸上电泳”可以协助诊断患者是否患有肝硬化。

本章实际应用

6. 电渗技术应用用于海水淡化。对于一些难过滤的浆液可用电渗技术进行脱水。
7. 人体各部分的组织都是含水的胶体，所以要了解生理机能、病理原因和药物疗效等都要用到胶体的研究成果。
8. 许多工艺过程，如沉淀、印染、洗涤、润滑、乳化、发泡、浮选、发酵等均离不开胶体的基本原理。
9. 胶体化学与石油化工的关系尤为密切，从油、气地质的勘探到钻井、采油、储运和炼制等各方面，都要用到大量胶体化学原理和方法。
10. 纳米材料的出现引导人类进入一个新技术领域，给人们生活改善带来不可估量的前景。它的发展是吸取了胶体制备和纯化方法，以致取得惊人成果。纳米技术发展也丰富和充实了胶体化学。

§ 14.1 引言

14.1.1 研究对象

热力学不稳定的高度分散的**多相体系**

(I) 分散体系

- 分散相**: 被分散的物质
- 分散介质**: 用来分散其它物质的物质

(II) 分散体系的分类

(i) 按分散相粒子的大小分类

a) 分子分散体系

$$r < 1nm$$

分散相粒子：分子、原子、离子

分子溶液，真溶液，均相

b) 胶体分散体系

$$r = 1 \sim 700nm$$

分散相粒子：分子、原子或离子的聚集体

胶粒形状：棒、球、条、线、圆盘、椭球状等

胶体体系为透明、多相体系

c) 粗分散体系

$$r > 1000nm$$

分散相：粗颗粒

混浊，不透明、多相体系

(ii) 按聚集状态分类:

分散相	分散介质	体系
气	液	泡沫
液		乳状液
固		溶胶
气	固	固体泡沫
液		固体乳状液
固		固溶胶
液	气	雾、云
固		烟、尘



(III) 胶体的分类

(i) 按分散介质的**聚集状态**分类

气溶胶、液溶胶、固溶胶

(ii) 按分散相和分散介质的**亲和力**分类

a) 憎液溶胶

例：Fe(OH)₃ 溶胶， AgI 溶胶

b) 大分子溶液（亲液溶胶）

例：聚苯乙烯苯溶液， 蛋白质水溶液，
生物大分子水溶液

c) 胶束（缔合胶体）



14.1.2 研究内容

- 胶体体系的形成、性质、稳定和破坏方法；
- 粗分散体系、大分子溶液的性质及唐南平衡。

14.1.3 研究方法

胶体体系的特征  物理化学性质

热力学不稳定性
多相性、高度分散性

14.2.2 胶体的净化

电渗析法



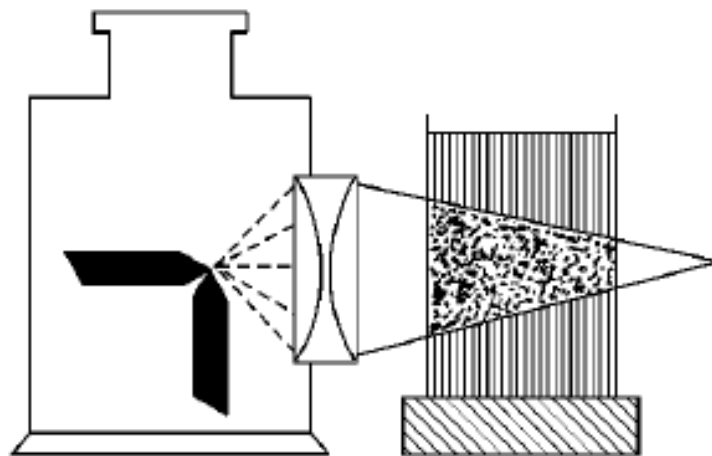
§ 14.3 憎液溶胶的性质

14.3.1 憎液溶胶的光学性质

(I) 丁达尔效应 (1869)

- 分散粒子的 $r > \lambda$, 反射 (粗分散体系)
- 分散粒子的 $r < \lambda$, 散射 (胶体体系)

散射光  乳光



(II) Rayleigh 散射定律 (1871)

$$I = \frac{9\pi^2 \nu V^2}{2\lambda^4 r^2} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 I_0 (1 + \cos^2 \theta)$$

I — 散射光强度 (乳光强度、浊度)

λ — 入射光波长

ν — 单位体积内粒子数, 即粒子浓度

V — 单个粒子的体积

n_1 — 分散介质的折射率, n_2 — 分散相的折射率

I_0 — 入射光强度; θ — 散射角;

r — 散射距离



$$I = \frac{9\pi^2 \nu V^2}{2\lambda^4 r^2} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 I_0 (1 + \cos^2 \theta)$$

- 散射光 I 与 V^2 成正比，即与分散度有关
- I 与 λ^4 成反比，故 λ 越短，散射光越强
- n_1 与 n_2 的差值越大，散射光越强
- I 与 ν 成正比——浊度计的设计原理

(III) 胶体粒子的观察

- 电子显微镜
- 超显微镜

14.3.2 憎液溶胶的表面性质

具有很高的比表面自由能

分散度：比表面积 S_0

$$S_0 = \frac{S}{V}$$

—单个胶体粒子的总面积
—单个胶体粒子的总体积

边长为 l 的立方体胶粒：

$$S_0 = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

半径为 r 的球形胶粒：

$$S_0 = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$



14.3.3 憎液溶胶的动力学性质

(I) 布朗运动

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

r – 微粒半径

η – 介质的粘度

L – 阿氏常数

定
义

平均自由程 (\bar{x}) : 观测时间 t 内粒子沿 x 方向移动的平均路程。

(II) 扩散

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

扩散系数



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

物理
意义

单位浓度梯度下、单位时间内通过单位截面积的粒子数。

(III) 沉降和沉降平衡

(i) 沉降：分散相与分散介质分离的过程。

(ii) 沉降平衡

定
义

扩散速度与沉降速度相等时，粒子的分布达平衡，形成一定的浓度梯度——**沉降平衡**。

(iii) 高度分布定律

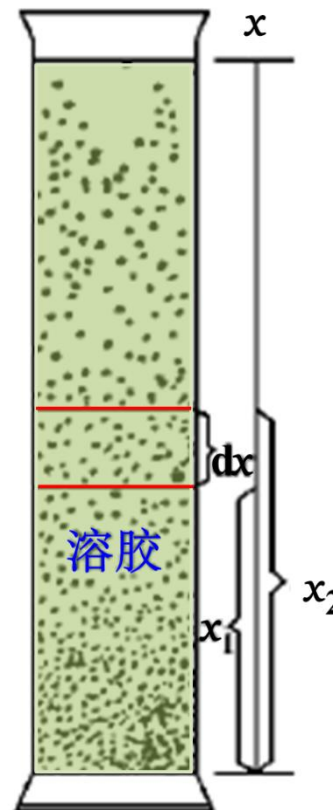
$$n_2 = n_1 \exp\left[-\frac{4L\pi r^3}{3RT}(\rho - \rho_0)(x_2 - x_1)g\right]$$

ρ -粒子密度, ρ_0 -分散介质的密度

14.3.4 憎液溶胶的电学性质

(I) 电动现象

(i) 电泳



沉降平衡

定
义

在外电场作用下, 胶体粒子在分散介质中的定向移动称为**电泳**。

电泳速率与粒子所带电量、电场梯度成正比。

与分散介质的粘度、粒子大小成反比。

(ii) 电渗

定
义

在外电场作用下，分散介质通过多孔膜或极细的毛细管而移动，这种现象称**电渗**。

(iii) 流动电势

定
义

在外加压情况下，使液体流经多孔膜时，在膜的两边会产生电势差，称之为**流动电势**，它是电渗作用的反面现象。

(iv) 沉降电势

定
义

若使分散相粒子在分散介质中迅速下降，则在液体的表面层与底层之间会产生电势差，称为**沉降电势**，它是电泳作用的反面现象。

(II) 胶体粒子带电的原因

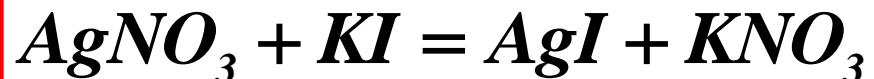
(i) 吸附

法扬斯规则

胶体粒子优先吸附与胶核固体微粒有相同化学元素的离子。



例：用 AgNO_3 与 KI 制备 AgI 溶胶



若： KI 过量， AgI 胶核吸附 I^- 而带负电；

若： AgNO_3 过量， AgI 胶核吸附 Ag^+ 而带正电。

(ii) 电离



(iii) 摩擦带电

对非极性物质，**Cohen经验规则**：

介电常数**大**的物质带**正**电，介电常数**小**的物质带**负**电。

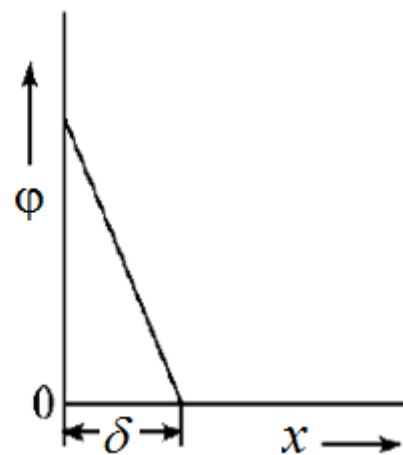
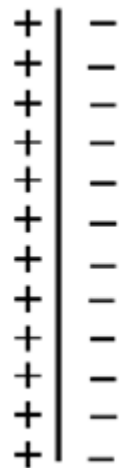


(III) 胶体粒子的双电层

(i) 双电层结构

a) Helmholtz平板型

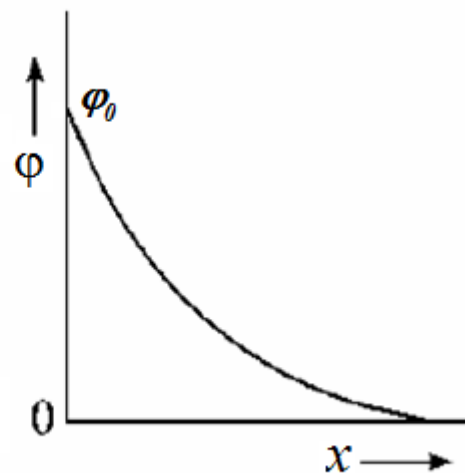
模型 (1879)



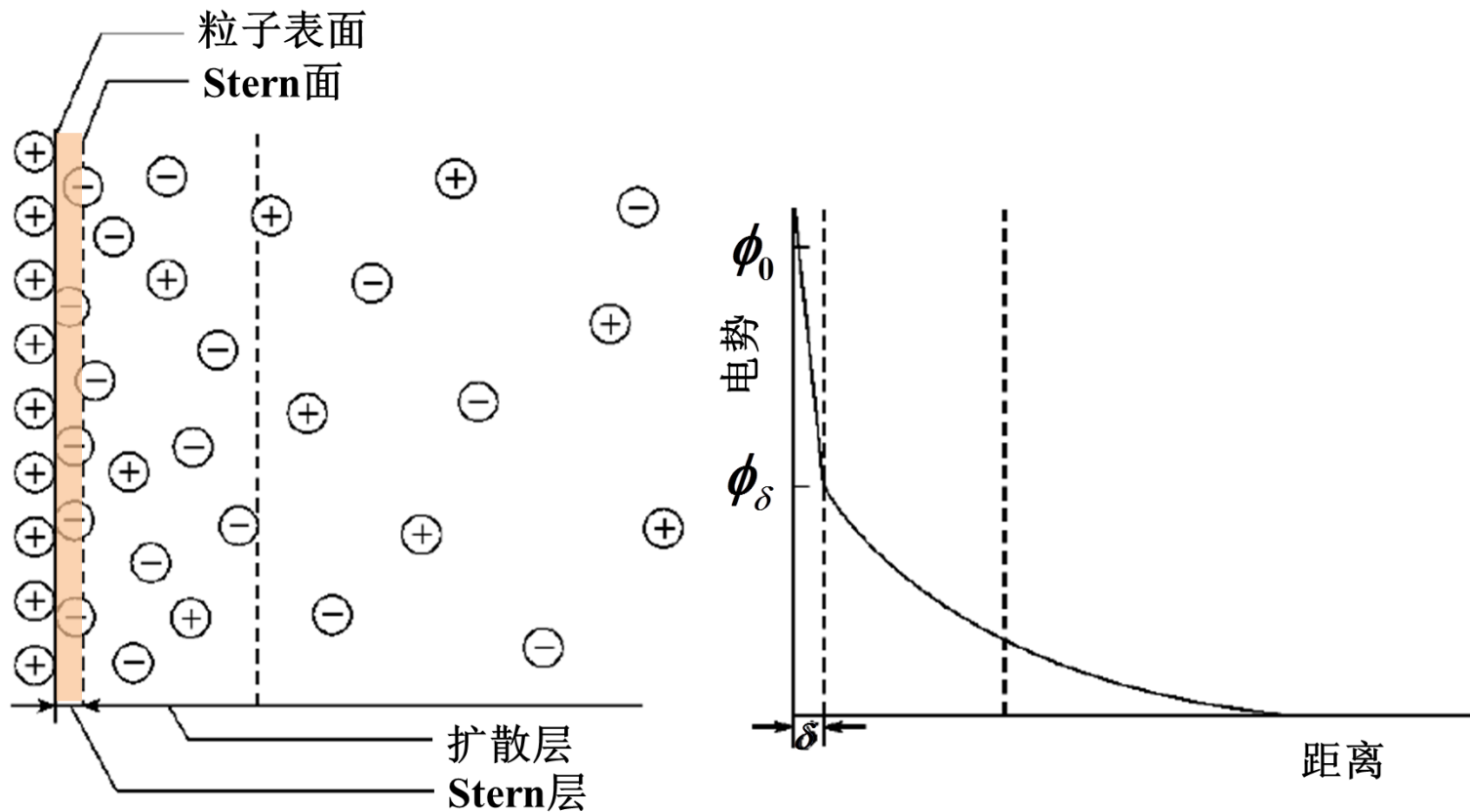
b) Gouy 和 Chapman

的扩散双电层模型

(1910-1913)

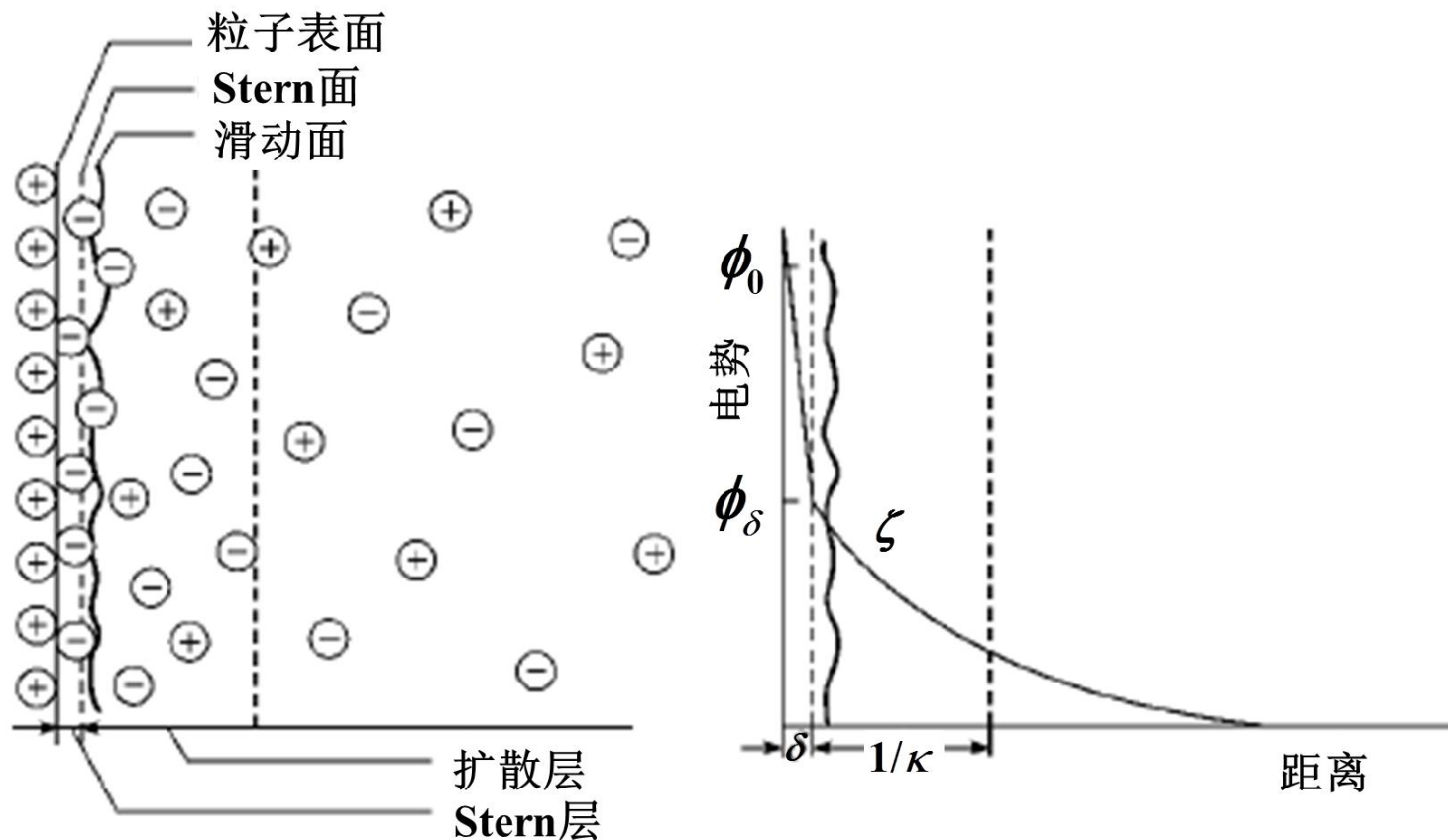


c) Stern双电层模型 (1924)



Stern层：约 10^{-10}m ；扩散层：约 10^{-9}m 。

d) Stern-Grahame双电层模型 (1947)



滑移面：分散相与分散介质作相对运动时的滑动面。

(ii) 电动电势 ζ (ζ 电势)a) 热力学电势 φ_0 , Stern电势 φ_s 和电动电势 ζ

φ_0 —固体表面与本体溶液之间的电势差

φ_s —距固体表面 δ 处, 即紧密层与扩散层分界处与本体溶液之间的电势差

ζ —滑动面与本体溶液之间的电势差

$$\zeta = \frac{K\eta\nu}{4\varepsilon E} = \frac{K\eta\nu}{4\varepsilon_0\varepsilon_r E}$$

其中: $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$



ζ : V (伏)

ν : 胶粒运动速度, m/s

η : 粘度, Pa s

E : 电场强度, V/m

ε : 介质的介电常数, F/m

ε_r : 介质的相对介电常数, F/m

ε_0 : 真空介电常数, 8.854×10^{-12} F/m

胶体粒子为球状: $K=6$

$$\zeta = \frac{3\eta\nu}{2\varepsilon_0\varepsilon_r E}$$

胶体粒子为棒状: $K=4$

$$\zeta = \frac{\eta\nu}{\varepsilon_0\varepsilon_r E}$$

大学化学, 1998, 13(5), 48-50



b) 电动电势 ζ 与热力学电势 φ_0 的关系

a. $|\varphi_0| > |\zeta|$

b. φ_0 只和与固体电荷平衡的溶液的离子的浓度有关，
 ζ 随紧密层溶剂化离子的浓度而改变，对其它离子非常敏感。

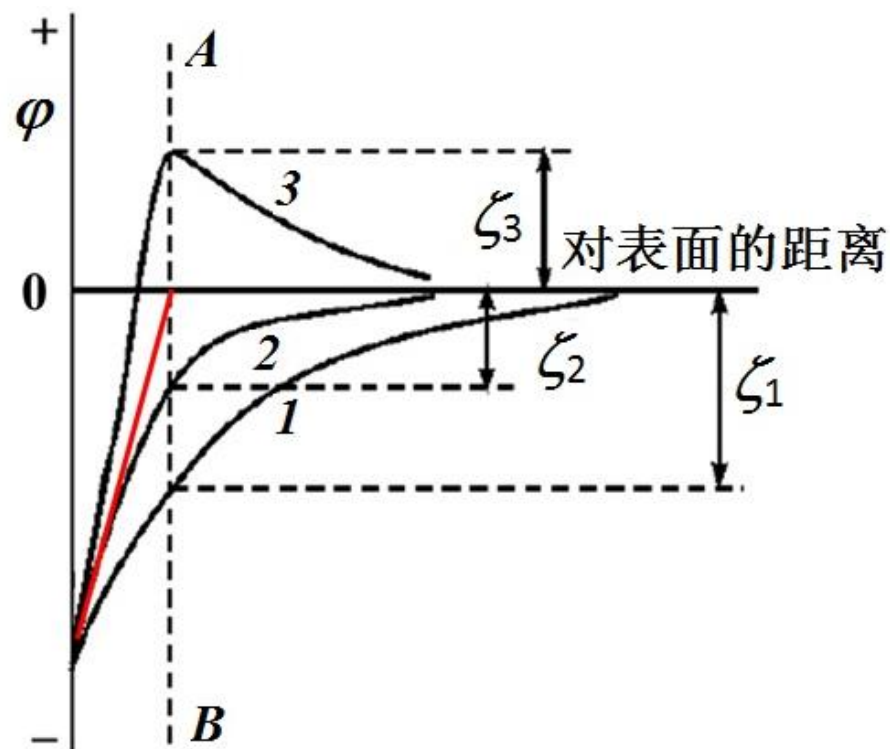
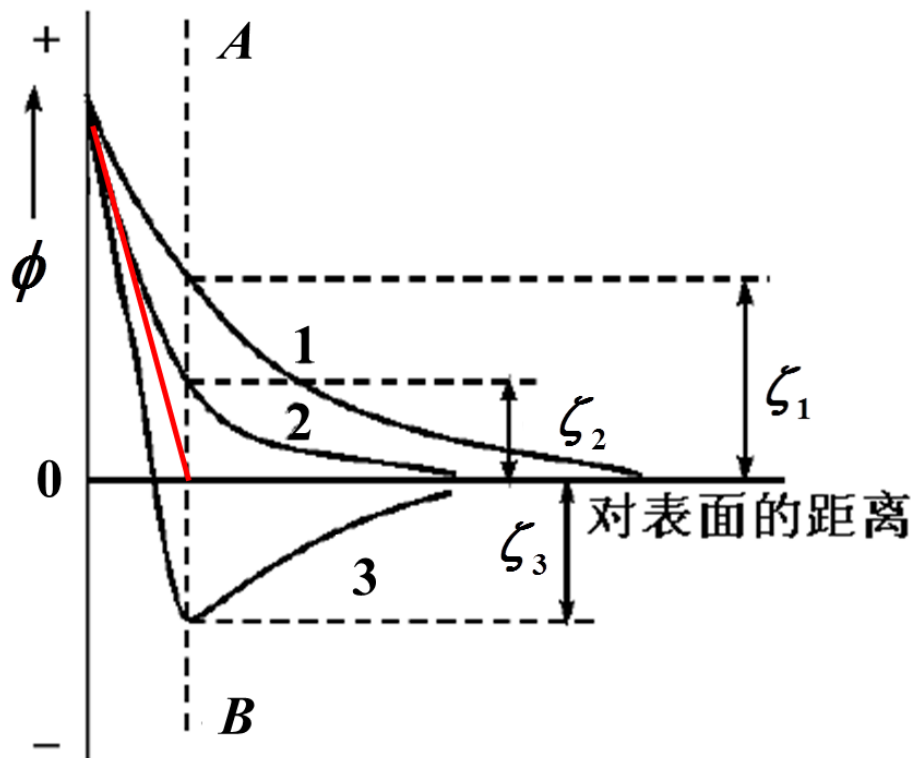
c) 电动电势 ζ 与 φ_s 的关系

稀溶液: $\varphi_s \approx \zeta$

浓溶液: $|\varphi_s| > |\zeta|$



§ 14.3 憎液溶胶的性质

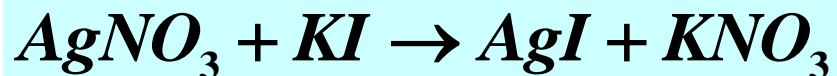


$\zeta = 0$ 时，扩散层的厚度为零，称为**等电点**，
此时，溶胶的稳定性最低。



14.3.5 憎液溶胶的胶团结构

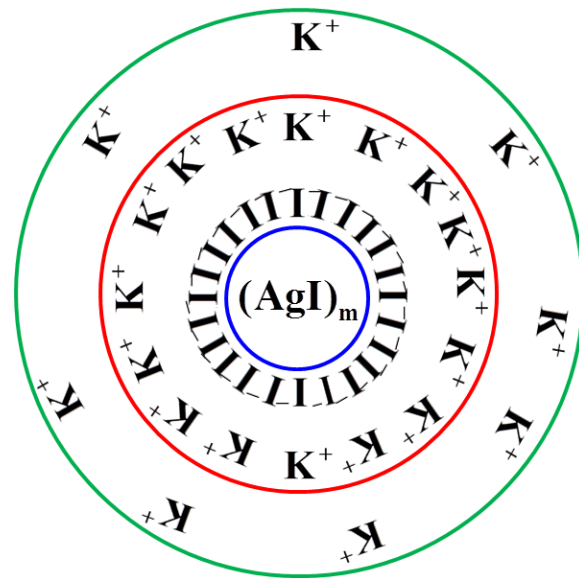
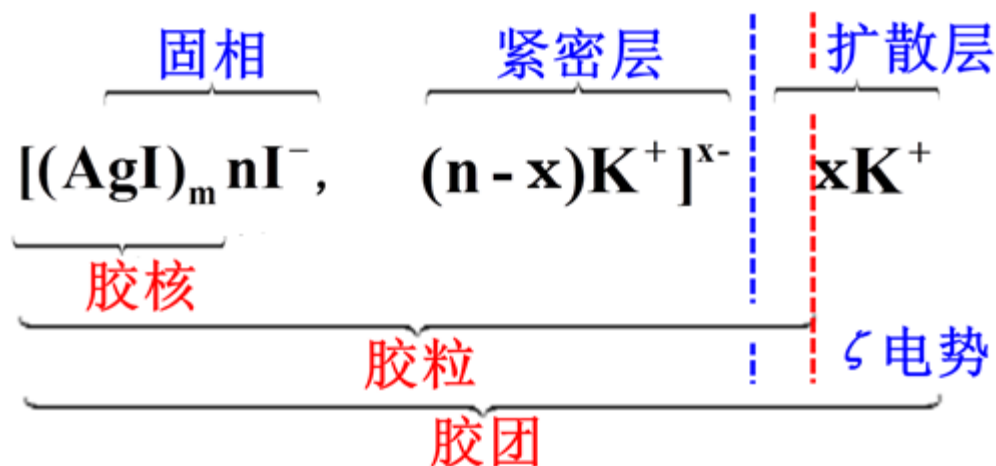
例：AgI 溶胶的胶团结构



法扬斯经验规则：

与胶核有相同化学元素的离子能优先被吸附。

若KI 过量：



注意：

- 整个胶团是**电中性的**。
- 胶粒带电的符号取决于被吸附离子的符号。
- 外加电解质浓度增加， ζ 下降(胶粒带正电)或升高(胶粒带负电)。

- 当 $x = 0$ 时， $\zeta = 0$ ，胶团结构为 $\left\{ \begin{array}{l} [(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot n\text{NO}_3^-] \\ [(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^- \cdot n\text{K}^+] \end{array} \right.$
胶体不稳定；

当 $\zeta > 0.03 \text{ V}$ 时，**胶体稳定。**



§ 14.4 憎液溶胶的稳定和聚沉

14.4.1 憎液溶胶的稳定性

溶胶能够稳定存在的主要原因

a) 动力学稳定作用

胶粒的布朗运动和扩散作用

影响因素 { 分散度
分散介质的粘度

b) 带电的稳定作用

$$\zeta > 0.03V$$

c) 溶剂化的稳定作用

动力学稳定作用对重力作用的反作用，胶粒带电所产生的斥力作用，溶剂化所引起的机械阻力是胶体能稳定存在的主要原因。

14.4.2 憎液溶胶的聚沉

定义

憎液溶胶中分散相颗粒相互凝结、颗粒变大，以致最后出现沉降现象，称为**聚沉**。

◆ 原因：

浓度、温度、光作用、搅拌和外加电解质等。

(I) 电解质的作用

溶胶开始聚沉时的 ζ 电势称为临界电势(25-30mV)。

定
义

指定条件下，引起溶胶明显聚沉所需电解质的最小浓度，称为**聚沉值**。

聚沉值的倒数，称为**聚沉能力**。



电解质聚沉能力经验规则：

(i) 反离子的价数愈高，聚沉能力愈强，聚沉值愈小

Schulze-Hardy经验价数规则：

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

聚沉值比例： $100 : 1.6 : 0.14 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6}$

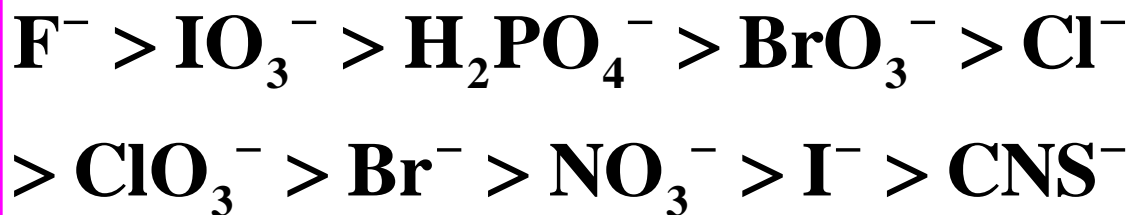
特例： H^+ 、有机物离子

$\text{Me}^+ : \text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+} = 1 : 20 : 350$

(ii) 反离子的价数相同时，聚沉能力依赖于反离子的大小
同一阴离子 (NO_3^-) 的各种一价盐，其阳离子对带负电的溶胶的聚沉能力顺序：



同一阳离子 (K^+) 的各种一价盐，其阴离子对带正电的溶胶的聚沉能力顺序：



—— 感胶离子序

(iii) 同号离子的影响

例：胶粒带正电，反离子为 SO_4^{2-}

则： $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$

(iv) 有机化合物的离子都具有很强的聚沉能力

(II) 胶体的相互作用

(III) 高分子化合物的作用

(i) 加入少量----敏化作用 (ii) 加入大量----稳定作用

(IV) 溶胶浓度的影响

§ 14.5 粗分散体系

14.5.1 乳状液

定
义

两种互不相溶的液体混合在一起，其中一种液体以细小液滴的形式分散在另一种液体中所形成的分散体系，称为**乳状液**。

(I) 乳状液的分类及鉴别

分类：(i) **水包油型** **O/W** 例：杀虫乳剂

(ii) **油包水型** **W/O** 例：青霉素油剂

鉴别：(i) 染色法

(ii) 冲淡法

(II) 乳化剂的作用

- 降低表面张力
- 形成坚固的界面薄膜
- 形成双电层

(III) 乳状液的转化与破坏

- 乳状液的转化
- 乳状液的破乳与去乳化

方法：机械法、高压电法、化学法

14.5.2 泡沫

定义

不溶性气体分散在液体或熔融固体中形成的分散体系，称为**泡沫**。

- **液体泡沫** 例：肥皂沫、啤酒沫、汽水沫。
- **固体泡沫** 例：泡沫塑料、泡沫橡胶、泡沫玻璃、泡沫金属、泡沫陶瓷等。
- **起泡剂**：表面活性剂，如：肥皂、合成洗涤剂、蛋白质、植物胶等。
- **消泡剂**：乙醇、辛醇、己醇、磷酸三丁酯、脂肪酸等



14.5.3 气溶胶

例：云、雾、烟、粉尘等。

气溶胶在自然界和人类生活中的作用：

- a) 自然界中水的循环；
- b) 植物的授粉作用；
- c) 医学和发酵工业；
- d) 疾病的传染；
- e) 粉尘和烟雾。

14.5.4 悬浮体

定
义

由不溶性固体粒子 ($r > 1 \mu\text{m}$) 分散在液体中所形成的分散体系。

例：泥水。



§ 14.6 大分子溶液

(I) 大分子溶液与憎液溶液的性质比较

	比较项目	大分子溶液	憎液溶胶
相同点	颗粒的大小	1-1000nm, 分子	1-1000nm, 胶团
	透过半透膜	不能	不能
	扩散速度	慢	慢
不同点	溶剂-溶质间的亲和力	强	弱
	稳定性	稳定体系	不稳定体系
	加入电解质	稳定	聚沉
	体系性质	热力学平衡体系, 可用热力学函数描述	非热力学平衡体系, 只能用动力学研究
	丁达尔效应	均相体系, 弱	多相体系, 强
	粘度	大	小
	描述	分子分散均相体系, 热力学稳定的平衡体系	非分子分散的多相体系, 热力学不稳定的非平衡体系



(II) 大分子溶液的性质

(i) 渗透压与唐南平衡

a) 渗透压

$$\pi_1 = cRT = \frac{c'}{M} RT$$

$$c - \text{mol} / \text{dm}^3$$

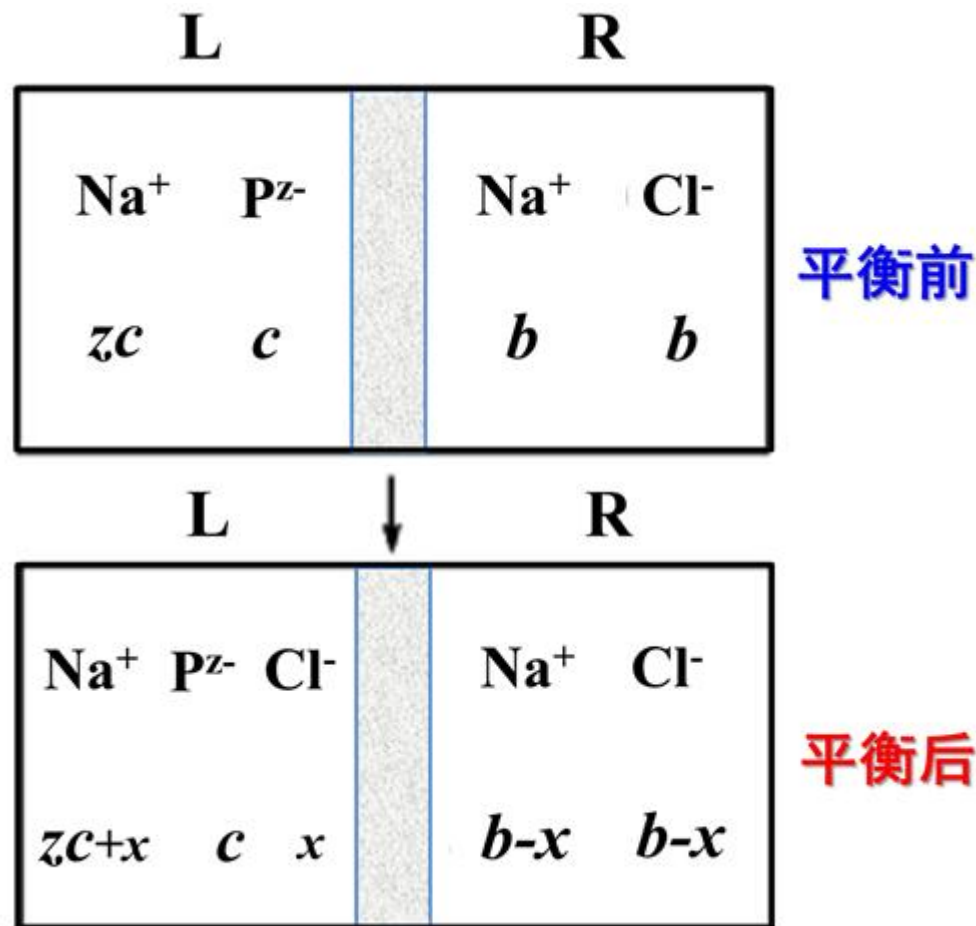
$$c' - \text{kg} / \text{dm}^3$$

b) 唐南平衡

定
义

当有蛋白质一类大分子电解质存在时，半透膜两边达平衡时，膜两边电解质浓度并不相等，该平衡称**唐南平衡**。

唐南平衡产生附加渗透压

例：电解质大分子： Na_zP^{z-} 

平衡时: $\mu_{NaCl,L} = \mu_{NaCl,R}$

即: $\mu^\theta + RT \ln a_{NaCl,L} = \mu^\theta + RT \ln a_{NaCl,R}$

$\therefore a_{NaCl,L} = a_{NaCl,R}$

$a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}(L) = a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}(R)$

在稀溶液中: $[Na^+][Cl^-](L) = [Na^+][Cl^-](R)$

$(zc + x)x = (b - x)(b - x)$

解得: $x = \frac{b^2}{zc + 2b}$

$$\pi_2 = [(c + zc + x + x) - (b - x + b - x)]RT$$

将 $x = \frac{b^2}{zc + 2b}$ 带入上式，得：

$$\pi_2 = \left(\frac{zc^2 + z^2c^2 + 2cb}{zc + 2b} \right) RT$$

1) $b \ll zc$

$$\pi_2 = (z + 1)cRT = zcRT + cRT$$

唐南平衡产生附加渗透压 $zcRT$

$$\pi_2 = \frac{(z + 1)c' RT}{M}$$

$$\therefore M = \frac{(z + 1)c' RT}{\pi_2}$$



2) $b \gg zc$

$$\pi_2 = cRT = \frac{c'RT}{M} \quad M = \frac{c'RT}{\pi_2}$$

加入足够的中性盐可消除唐南平衡效应

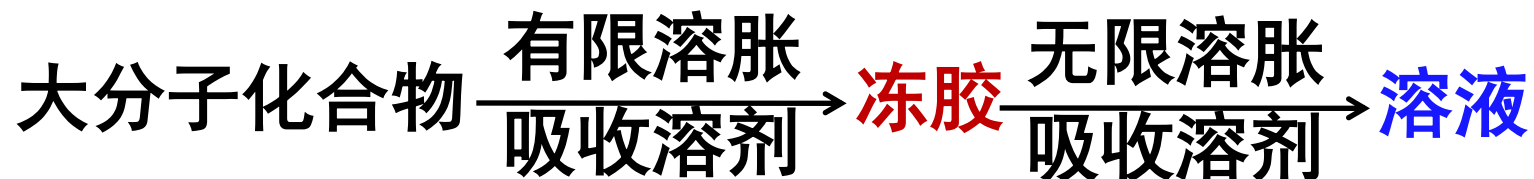
3) 膜电势

唐南平衡时膜两边的电势差

$$E_m = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Na^+]_{\text{膜外}}}{[Na^+]_{\text{膜内}}}$$



(ii) 大分子化合物的溶解和溶胀过程



(iii) 盐析作用和胶凝作用

1) 盐析作用

加入大量电解质使大分子溶液发生沉淀的现象。

2) 胶凝作用

在一定条件下，大分子溶液失去流动性，变成
的弹性半固体（冻胶）。

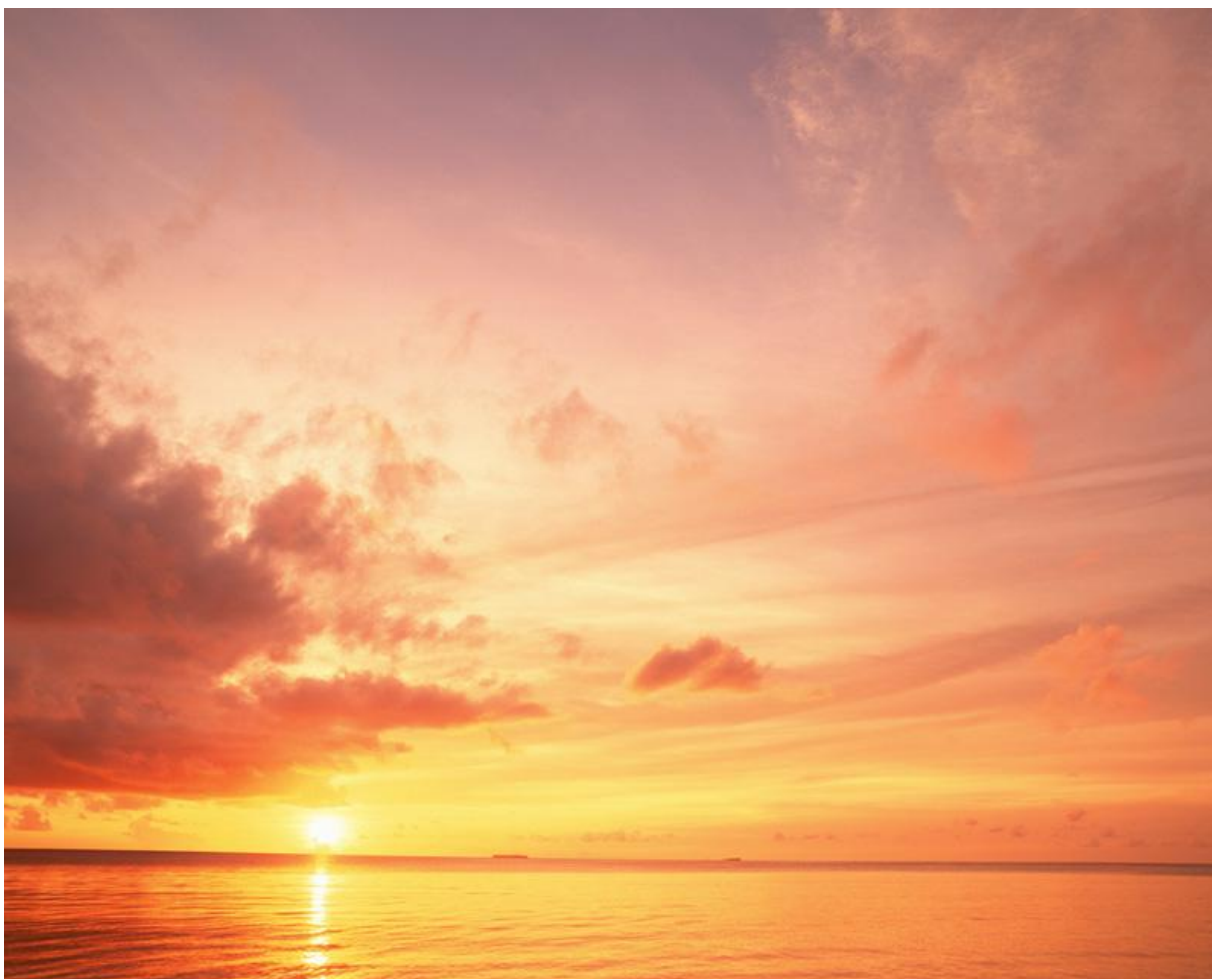
生活中随处可见的 表面和胶体化学



为什么在空气清新时能见到蓝天白云？



为什么日出、日落时的彩霞特别绚丽？



泉水的表面张力



提高农药杀虫效果



- **“落汤鸡”与鸭子浮水**
- **毛细管与永动机**
- **潮湿玻璃板压在一起分不开**
- **筑路基时要浇水，预先打房基等**
- **“锄地保墒”**

