

关于溶胶的物理化学性质

一、溶胶的运动性质

1. 扩散

- √ 由于溶胶中体积粒子数梯度的存在引起的粒子从体积粒子数高区域向低区域的定向迁移现象叫扩散。
- √ 扩散属于物质在无外力场时的传质过程，即**自发过程**。

一、溶胶的运动性质

- ❖ 溶胶中的分散相粒子的扩散遵守费克定律。

Fick第一扩散定律:

$$\frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dt} \cdot A$$

$v (dm/dt)$ 为单位时间内通过截面积 A 扩散的粒子数。

一、溶胶的运动性质

Einstein 第一扩散公式：

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

N_A 为Avogadro常数 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

η 为介质粘度； r 为球形胶粒半径。

阻力系数： $f = 6\pi\eta r$

❖ 应用：

(1)应用Einstein第一扩散公式，可以求出扩散系数 $D(\text{m}^2/\text{s})$ 。反之，若有了 D 和 η ，则可算出 r （ r 为胶粒的流体力学半径， r 为平均值）。

(2)计算非球形胶粒的轴比值(a/b)

一、溶胶的运动性质

2. 布朗运动

- ❖ 1827年，英国植物学家布朗（Brown）在显微镜下观察到花粉在水面上不停地做无规则运动。
- ❖ **布朗运动：**微粒的连续、无规则运动。
- ❖ 扩散是布朗运动的宏观表现，而布朗运动是扩散的微观基础。
- ❖ 溶胶中分散相粒子的扩散作用是由布朗运动引起的。

一、溶胶的运动性质

- ❖ 1905年，Einstein研究了布朗运动中，粒子的平均位移与粒子半径、介质粘度、温度和位移时间之间的关系，得到著名的“Einstein布朗运动”公式。

Einstein布朗运动”公式：

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

- ❖ 式中各变量均可由实验确定，故利用此式可以求出微粒半径 r ，也可求得Avogadro常数 N_A 。
- ❖ 适用条件：主要用于胶体分散体系，粗分散体系中粒子布朗运动不明显。

一、溶胶的运动性质

Einstein 第二扩散公式:

$$\overline{X} = \sqrt{2Dt}$$

意义: 悬浮在液体介质中微粒的平均自由路程与观察时间和扩散系数的关系。

适用条件: 与前式相同, 实际上 $D=(RT)/(6\pi\eta rN_A)$

表 2-4 Einstein 布朗运动公式的验证

t/s	位移 $\bar{X}/\mu\text{m}$			
	粒子半径 $r = 270 \text{ nm}$		粒子半径 $r = 52 \text{ nm}$	
	观察值	计算值	观察值	计算值
1.48	3.1	3.2	1.4	1.7
4.44	5.3	5.4	2.9	2.9
8.80	7.8	7.6	4.5	4.2

- ❖ 爱因斯坦关于布朗运动的理论说明了布朗运动的实质就是质点的热运动。反过来，布朗运动也成为分子热运动的强有力的实验证明。
- ❖ 总之，在运动性质方面，胶体体系和分子分散体系并无本质区别，其中的质点运动都服从同样的普遍规律——分子运动理论。

一、溶胶的运动性质

3. 沉降

- ❖ 溶胶中的分散相粒子由于受自身的重力作用而下沉的过程称为沉降。
- ❖ 沉降是溶胶动力学不稳定性的主要表现。
- ❖ 两种方向相反的作用力: (1)重力; (2)扩散力(由布朗运动引起)。
- ❖ 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。
- ❖ 沉降与扩散相互抗衡, 达到稳定状态, 称为**沉降平衡**或**沉积平衡**。

- ❖ 胶体粒子的布朗运动与气体分子的热运动实质上相同，因此，沉降平衡时胶粒随高度变化的分布规律可以用大气压随高度的分布形式描述。

大气压随高度的分布：

$$p_h = p_0 \cdot e^{\frac{-Mgh}{RT}}$$

胶粒的浓度随高度的分布公式：

$$n_2 = n_1 \exp\left[-\frac{N_A}{RT} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)g(h_2 - h_1)\right]$$

式中， ρ 为胶粒密度， ρ_0 为介质密度。

一、溶胶的运动性质

(1) 在重力作用下的沉降

(a) 沉降速率(sedimentation velocity)

球形颗粒所受下沉力 f_s

$$f_s = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

按Stokes定律颗粒将受到反方向的摩擦力 f

$$f = 6\pi\eta r v$$

当 $f_s = f$, 加速沉降将变为匀速运动, 沉降速率

$$v = \frac{2}{9} r^2 (\rho - \rho_0) \frac{g}{\eta} \quad (\text{沉降公式})$$

例： 求293K时，下列金溶胶粒子在重力场中下降0.01m所需时间。已知分散介质水和金的密度分别为 1×10^3 和 $1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，溶胶的粘度与水近似相同为 $1 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 半径为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$;

(2) 半径为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$;

(3) 半径为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ 。

解： 在重力场中的沉降速率为：

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

可以得出：

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

(1) 半径为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$;

$$t = \frac{9 \times 1 \times 10^{-3} \times 0.01}{2 \times (1 \times 10^{-5})^2 \times (1.93 - 0.1) \times 10^4 \times 9.8} \text{ s}$$
$$= \frac{2.51 \times 10^{-10}}{(1 \times 10^{-5})^2} \text{ s} = 2.51 \text{ s}$$

(2) 半径为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$;

$$t = \frac{2.51 \times 10^{-10}}{(1 \times 10^{-7})^2} \text{ s} = 2.51 \times 10^4 \text{ s} \approx 7 \text{ hr}$$

(3) 半径为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ m}$

$$t = \frac{2.51 \times 10^{-10}}{(5 \times 10^{-9})^2} \text{ s} = 1.0 \times 10^7 \text{ s} \approx 116 \text{ days}$$

结果表明，粒子的颗粒越小，由于剧烈的布朗运动，在重力场中的沉降几乎观察不到，系统的稳定性越好。

沉降速率公式的应用：

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

v 粘度测定

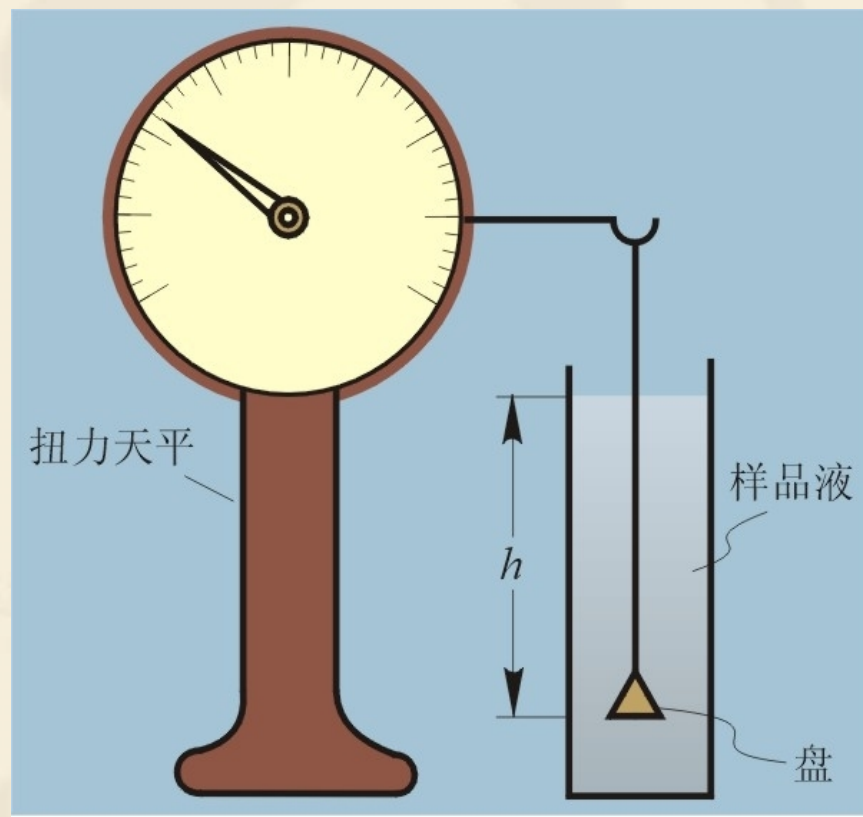
在被测液体中让一定半径一定密度的小球降落，测定通过一定距离的时间求得沉降速度，由沉降速率公式计算粘度 η

一、溶胶的运动性质

(b) 沉降分析—称重法

- √ 沉降分析主要是考察颗粒分布。
- √ 通常使用沉降天平进行沉降分析。
- √ 常用的沉降天平是一种扭力天平。

在量筒中充满已匀化的粗分散系统样品，测定小盘中沉降的物质质量随时间的变化，由沉降速率公式计算颗粒半径。



沉降分析装置图

一、溶胶的运动性质

(2) 在离心力场中的沉降

- ❖ 胶粒很小，在重力场中的沉降速度极为缓慢，有时无法测定其沉降速度。
- ❖ 1924年，瑞典人Svedberg发明了超离心机，转速10~16万 r/min，离心力约为地心引力的 10^6 倍。
(普通离心机转速一般为3000~5000 r/min)
- ❖ 利用超离心机加快沉降速率，大大扩大了测定沉降速率的范围。可把它应用于胶团的摩尔质量或高聚物的摩尔质量的测定上。

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \eta \cdot \frac{\ln(x_2 - x_1)}{(\rho - \rho_0) \omega^2 (t_2 - t_1)}}$$

式中 x_1 和 x_2 分别为离心时间 t_1 和 t_2 时从旋转轴到溶胶中某一平面的距离。

粒子的摩尔质量：

$$M = \frac{RT \ln(x_2 / x_1)}{D(1 - \bar{V} \rho_0)(t_2 - t_1) \omega^2}$$

溶胶的物理化学性质

- 一、溶胶的运动性质
- 二、溶胶的光学性质
- 三、溶胶的电学性质

二、溶胶的光学性质

1. 光散射

(1) 丁达尔效应(Tyndall effect)

- √ 当一束会聚的光线透过溶胶时，在入射光的垂直方向可看到一个光亮的圆锥体，这称为丁达尔现象或丁达尔效应。
- √ 丁达尔效应是溶胶的特征。
- √ 用丁达尔效应可鉴别小分子溶液、大分子溶液和溶胶。
(小分子溶液无丁达尔效应，大分子溶液丁达尔效应微弱)
- √ **原因：**是胶粒对光散射的结果(**散射**是指除入射光方向外，四面八方都能看到发光的现象)。

(2) Rayleigh 散射定律

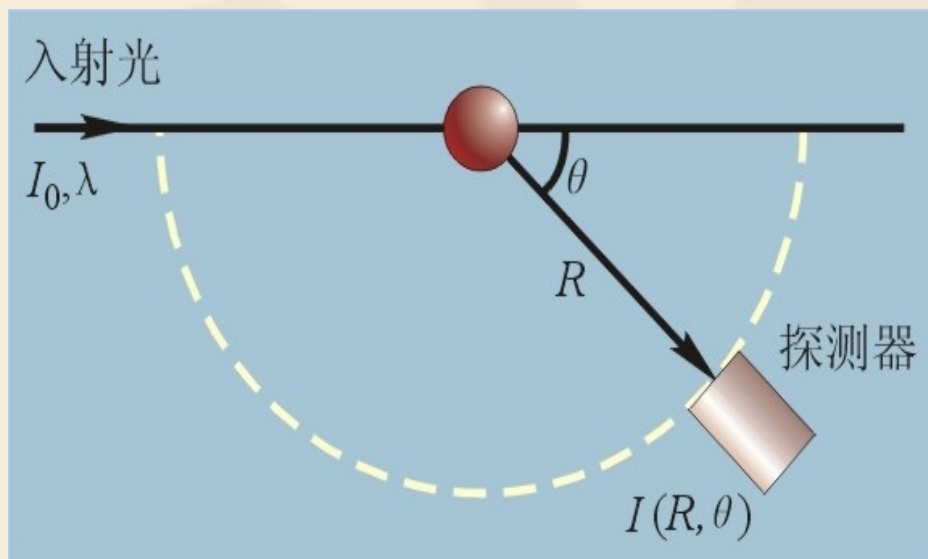
散射光的强度可用瑞利公式表示：

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

式中， I 为散射光强度； I_0 为入射光强度； c 为单位体积中的质点数； v 为单个粒子的体积； λ 为入射光波长； n_1 和 n_2 分别为分散介质和分散相的折射率。

- ❖ 散射光强度与入射光波长的4次方成反比。
- ❖ 散射光强度与单位体积中的质点数 c 成正比。（“浊度计”的设计原理）
- ❖ 散射光强度与粒子体积的平方成正比。

瑞利(Lord J. W. Rayleigh)散射



光散射测定

散射光强度 $I(R, \theta)$

$$I(R, \theta) = I_0 \frac{9\pi^2 \rho v^2}{2\lambda^4 R^2} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

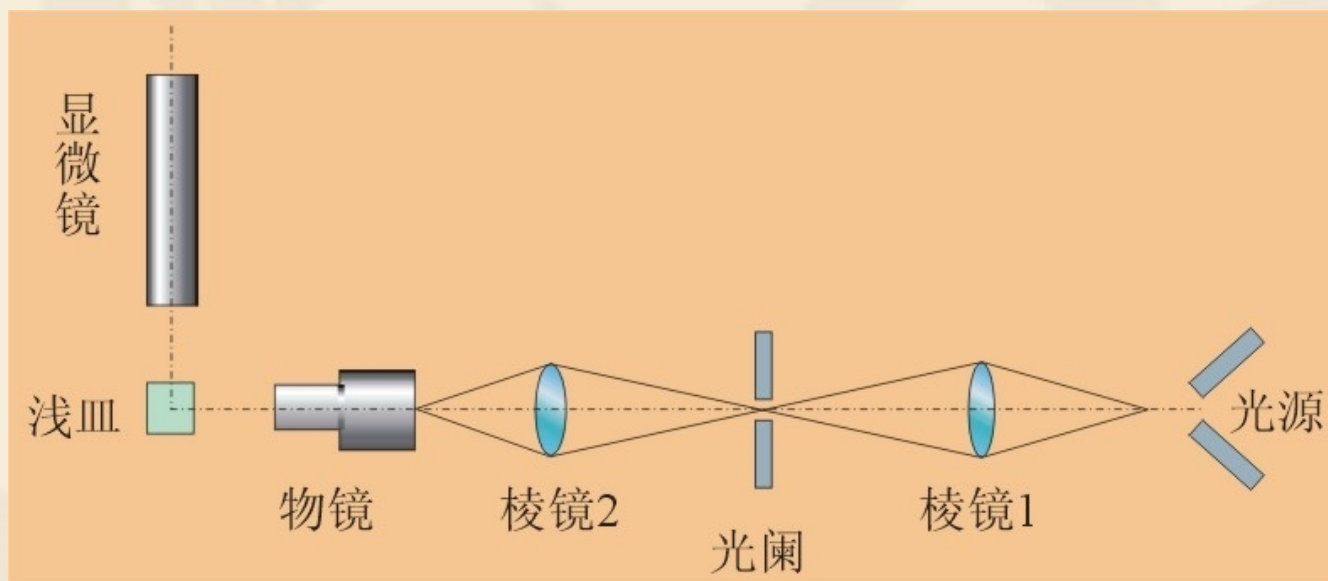
二、溶胶的光学性质

2. 显微镜及其对粒子大小和形状的测定

(1) 超显微镜 (ultramicroscope)

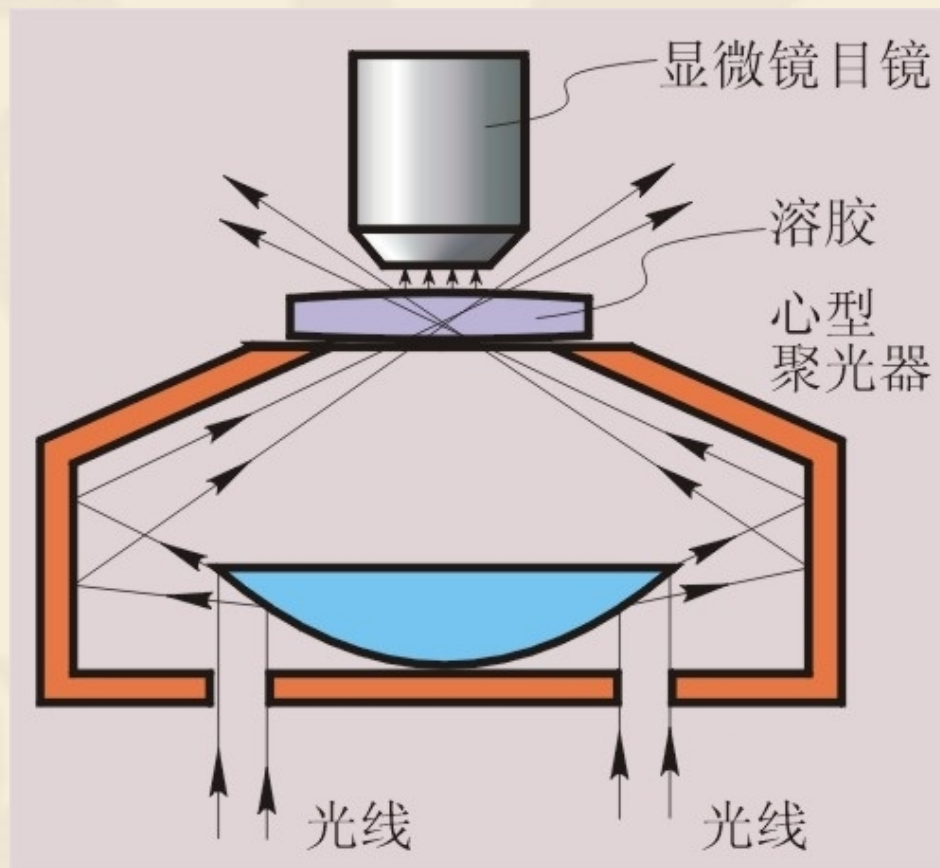
- ❖ 普通显微镜的分辩率约为200nm，不能直接观察胶体粒子。
- ❖ 超显微镜是在普通显微镜的基础上，采用了特殊的聚光器，使光线不直接进入物镜，背景是黑的。可在黑暗的背景下看到胶粒因光散射而呈现的闪烁亮点。
- ❖ 不能直接看到粒子的大小和形状，但结合其它数据可以计算出粒子的平均大小并推断出胶粒的形状。

利用瑞利散射原理设计了一种超显微镜。



超显微镜及光路图

瑞利(Lord J. W. Rayleigh)散射



心形超聚光器及光线路程

(2) 电子显微镜

用电子波代替光波，以电磁聚光镜代替普通聚光镜。

- ❖ 透射电镜(TEM)
- ❖ 扫描电镜(SEM)
- ❖ 扫描隧道显微镜(STM)
- ❖ 原子力显微镜(AFM)
- ❖ X-Ray光电子能谱(XPS)
- ❖ 电子探针

各种电镜与光学显微镜参数比较表

溶胶的物理化学性质

- 一、溶胶的运动性质
- 二、溶胶的光学性质
- 三、溶胶的电学性质

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/296052044214011005>