

贝林 (Perrin) 导出沉降平衡时粒子浓度随高度的分布:

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

- 1) 该式只适用于粒子大小相等的体系, 但形状不限;
- 2) 粒子越重 (M 大), 随 h 增加, 浓度降低越快。

上式可用于计算大气压力 p 与高度 h 的关系:

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -Mg (h_2 - h_1) / RT$$

小粒子的溶胶, 能由浓向稀自动扩散, 从而使整个体系均匀分布, 这种性质称为**动力学稳定性**

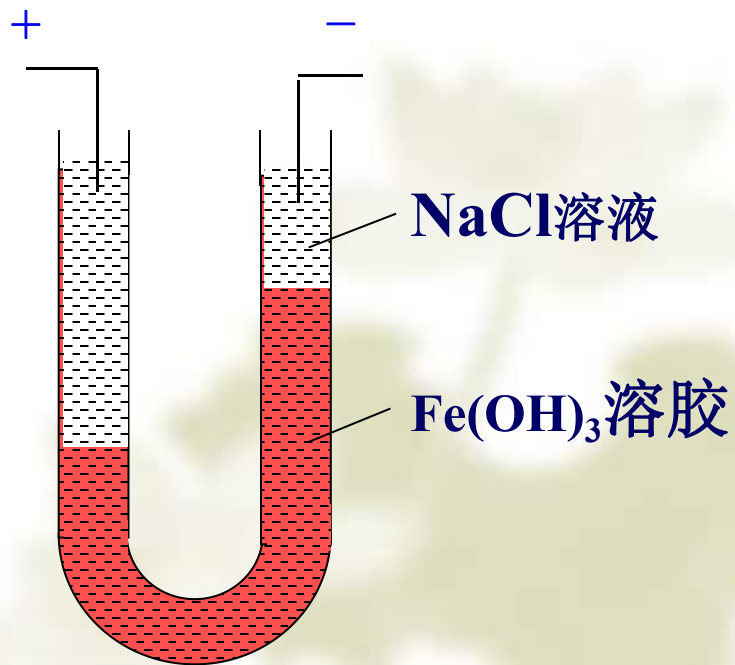
§ 12-4 胶体系统的电学性质

1. 溶胶的动电现象

(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。

界面法测电泳装置示意图

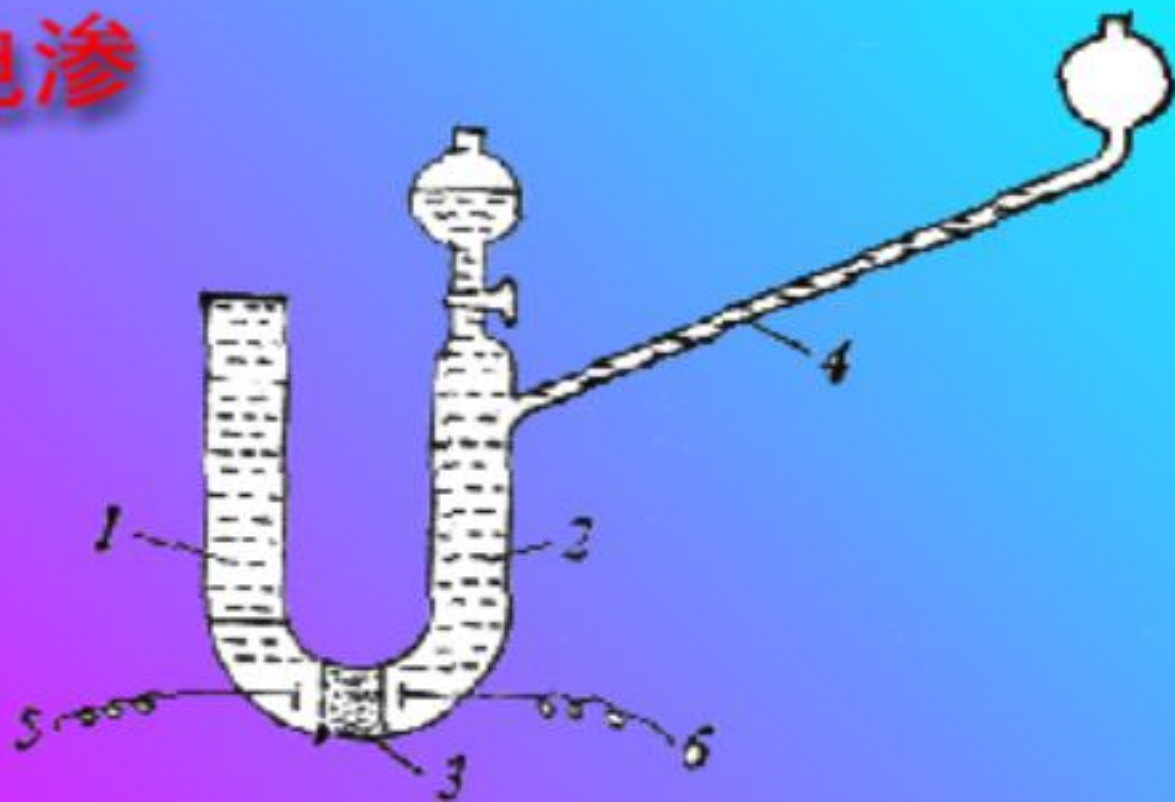


实验测出在一定时间内界面移动的距离，可求得粒子的电泳速度，由电泳速度可求出胶体粒子的 ζ 电势

(2) 电渗

在外电场作用下，分散介质通过多孔固体（膜）而定向移动的现象，称为电渗。

电渗



电渗管

1, 2-盛液管 3-多孔膜 4-毛细管 5, 6-电极

(3) 流动电势 (可视为电渗的逆过程)

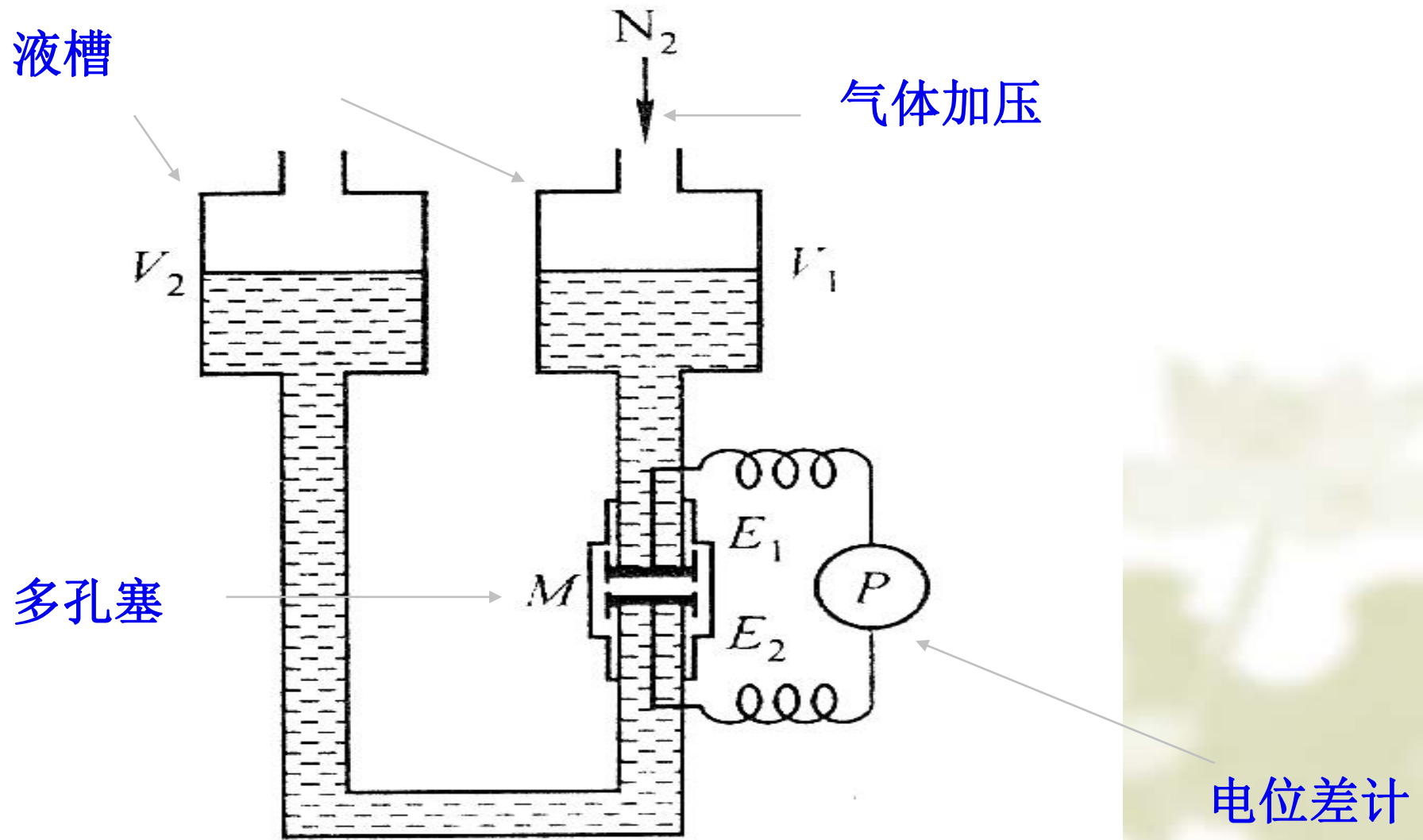


图 12.4.7 流动电势测量装置示意图

(4) 沉降电势 (可视为电泳的逆过程)

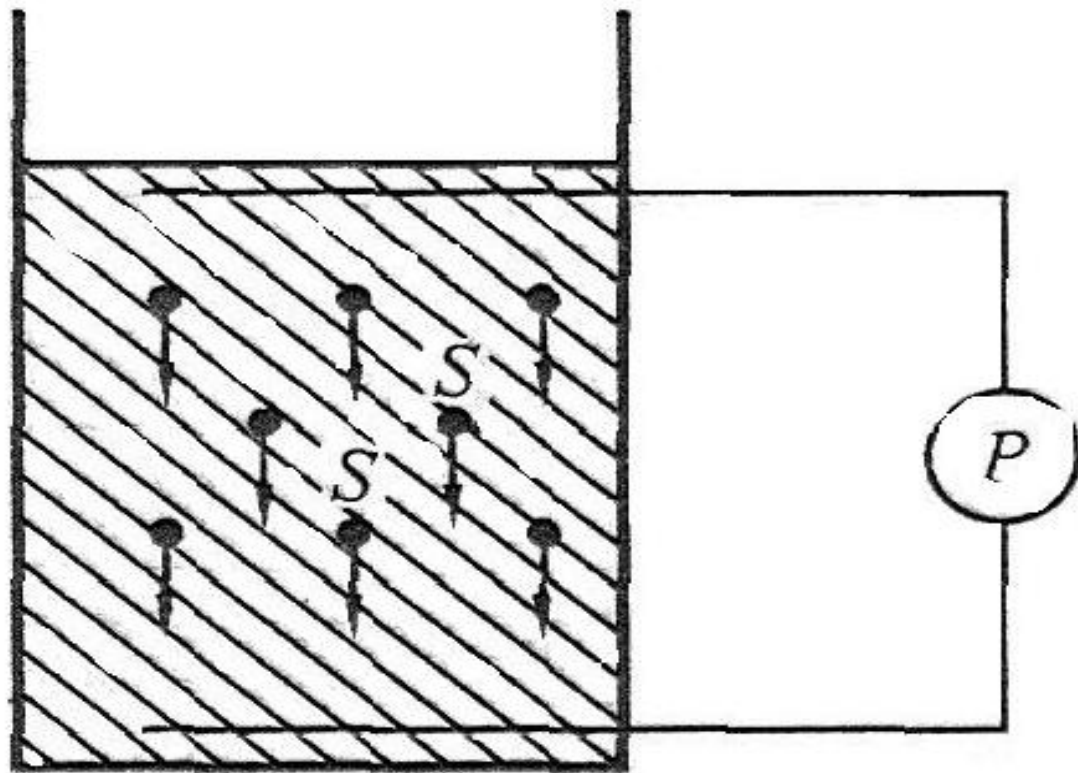
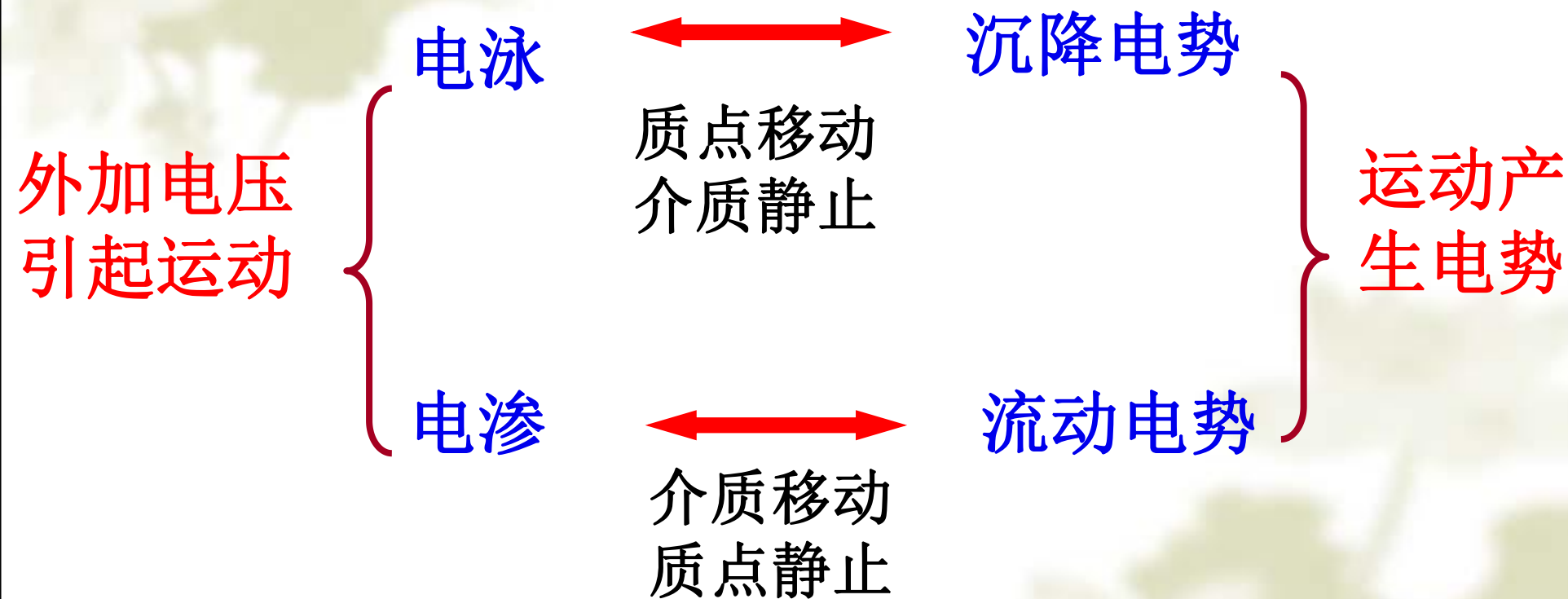


图 12.4.8 沉降电势测量装置示意图

四种电现象的相互关系:



2. 胶体粒子表面带电的原因

- (a) 溶胶粒子可选择性地吸附某种离子而带电；
- (b) 溶胶粒子表面上的某些分子、原子可发生电离。

例：1) AgI溶胶：

溶液中 I^- 过量时，可吸附 I^- 而带负电，

溶液中 Ag^+ 过量时，可吸附 Ag^+ 而带正电。

Fajan规则：与溶胶粒子组成相同的离子最容易被吸附

2) 蛋白质中的氨基酸分子：

在pH低时氨基形成 $-NH_3^+$ 而带正电；

在pH高时羧基形成 $-COO^-$ 而带负电。

在某一特定的pH条件下，生成的 $-COO^-$ 和 $-NH_3^+$ 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。

3. 双电层理论

双电层：质点表面电荷与周围介质中的反离子构成的电层

表面电势 φ_0 ：带电质点表面与液体的电位差：

ζ 电势：固、液两相发生相对运动的边界差

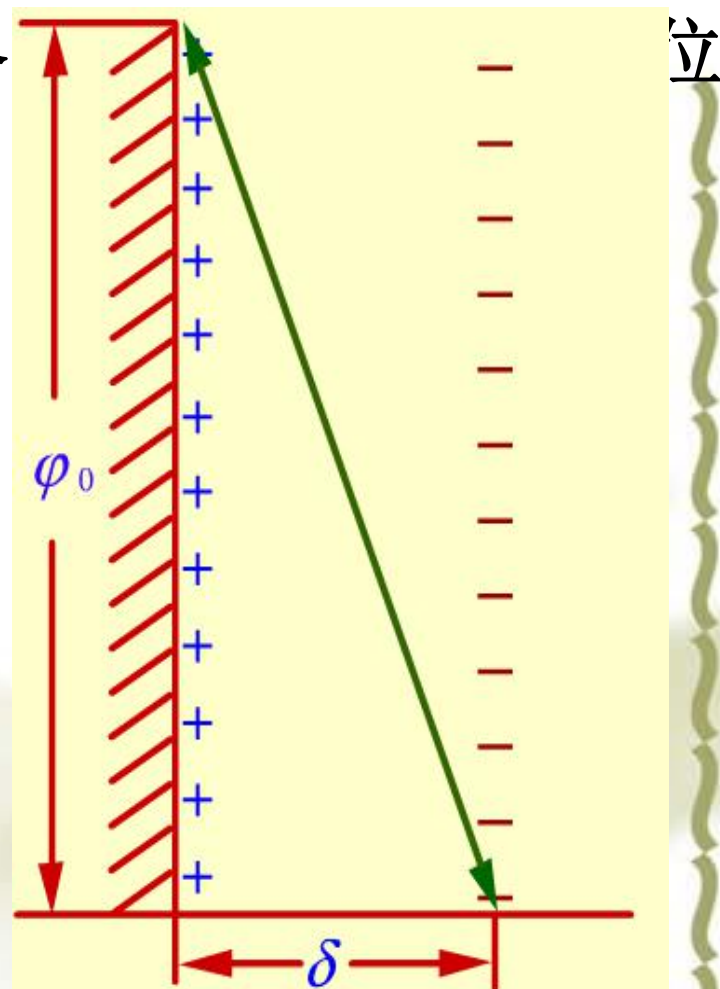
(1) 亥姆霍兹平板电容器模型

1879年，亥姆霍兹首先提出在固液两相之间的界面上形成双电层的概念

缺点：

1) 不能解释表面电势 φ_0 与 ζ 电势的区别；

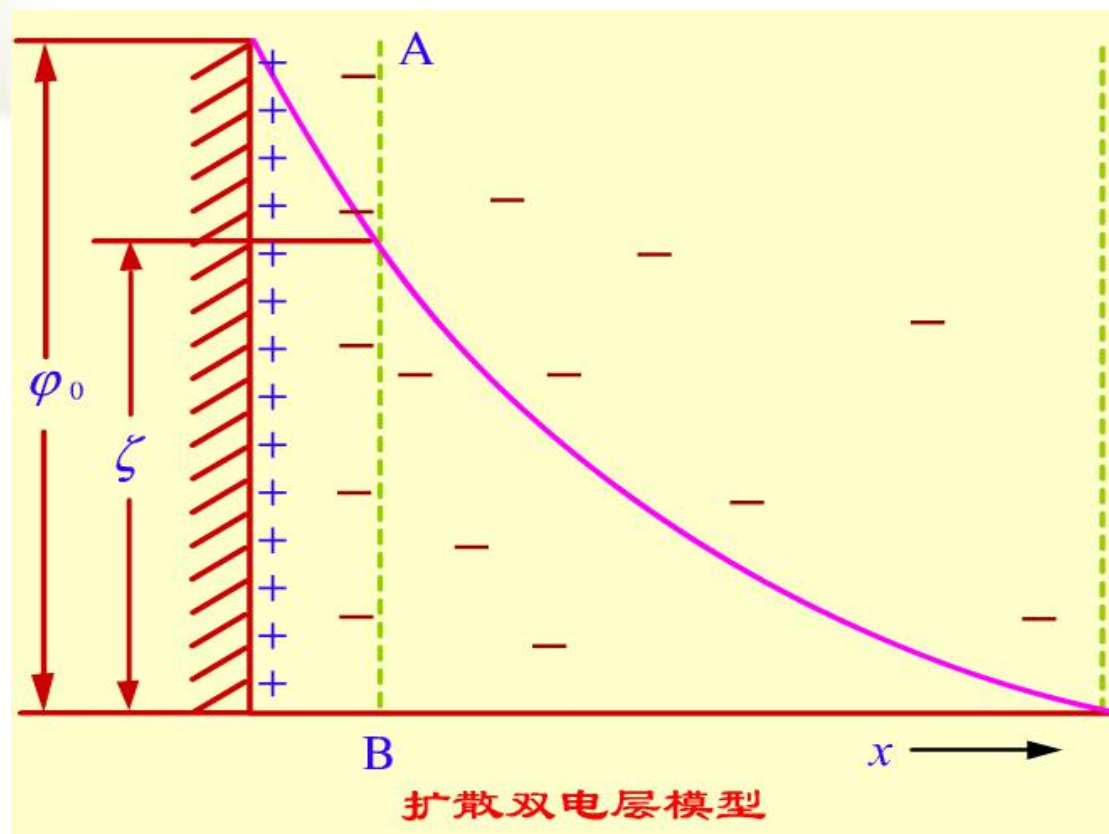
2) 不能解释电解质对 ζ 电势的影响



亥姆霍兹平板双电层模型

(2) 古依-查普曼扩散双电层模型

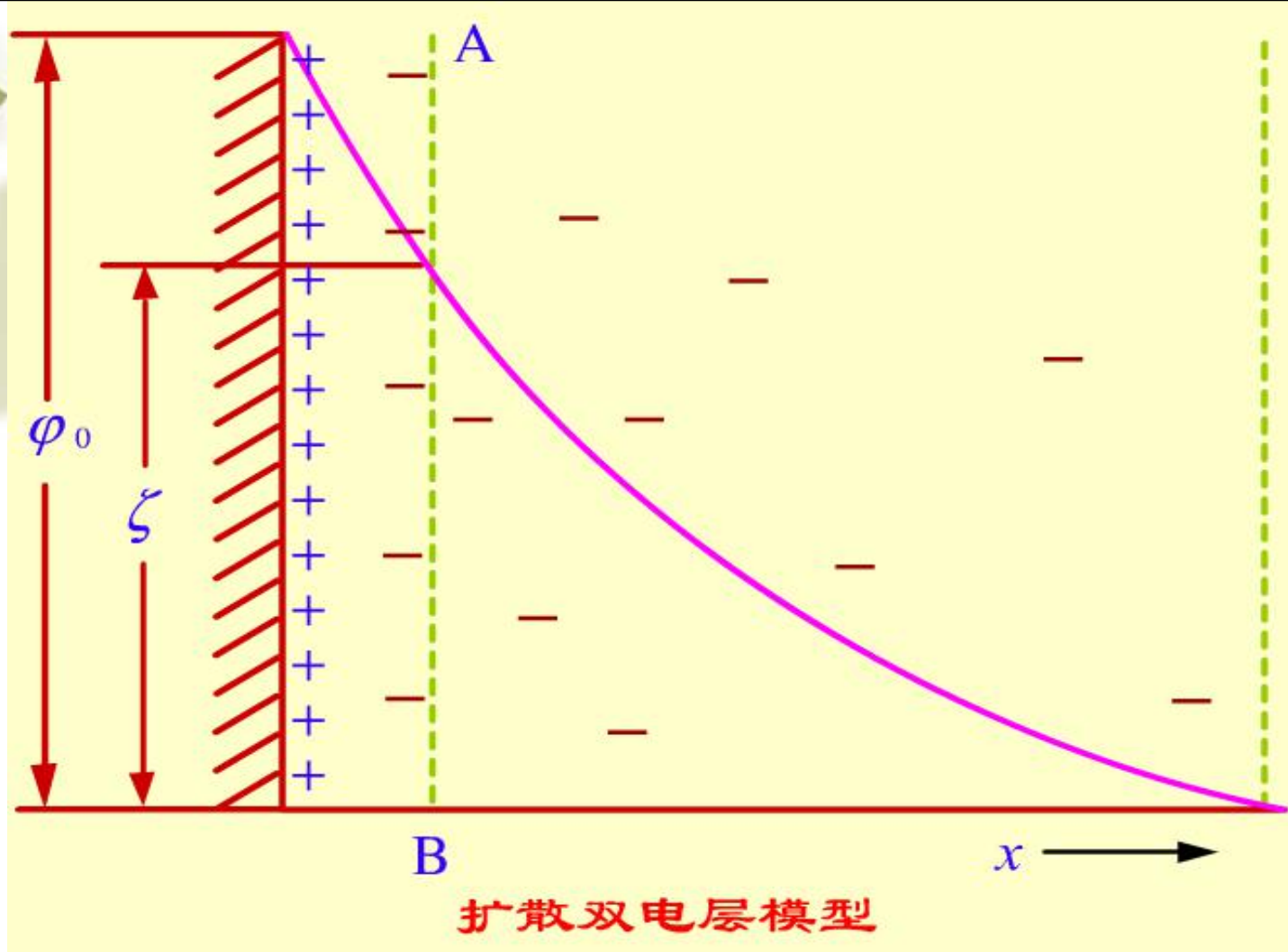
1910年，古依和查普曼提出了扩散双电层理论



静电力：使反离子趋向表面

热扩散力：使反离子趋于均匀分布

总结果：反离子平衡分布



古依-查普曼模型的缺点：

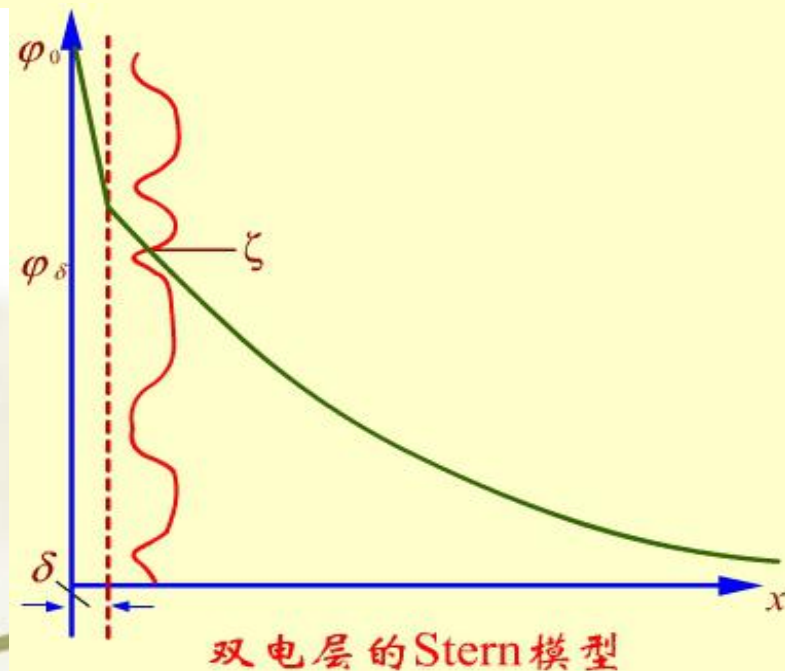
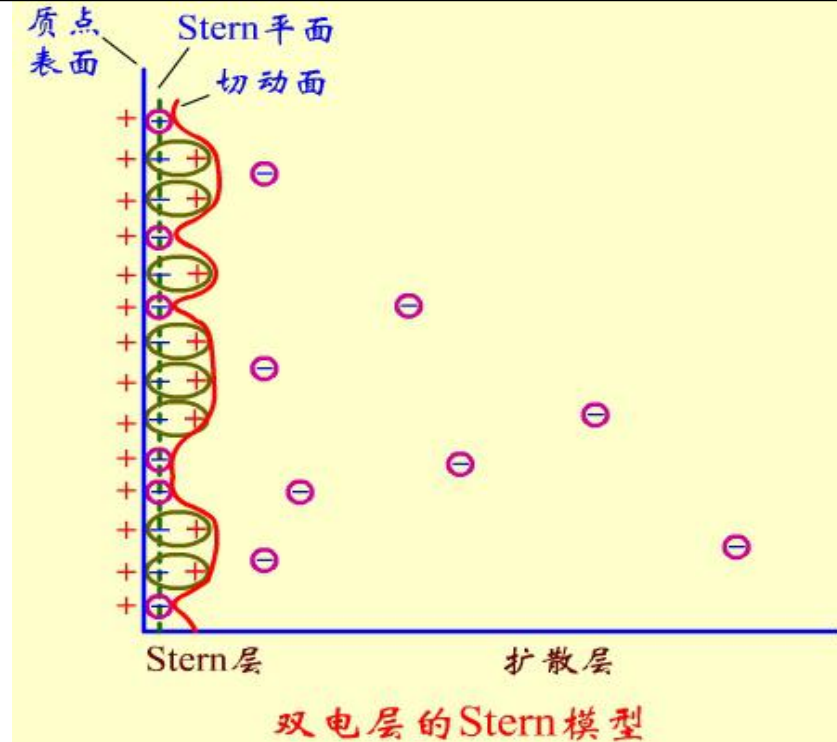
- 1) 没有给出 ζ 电位的具体位置及意义
- 2) 没有考虑胶粒表面上的固定吸附层

(3) Stern双电层模型

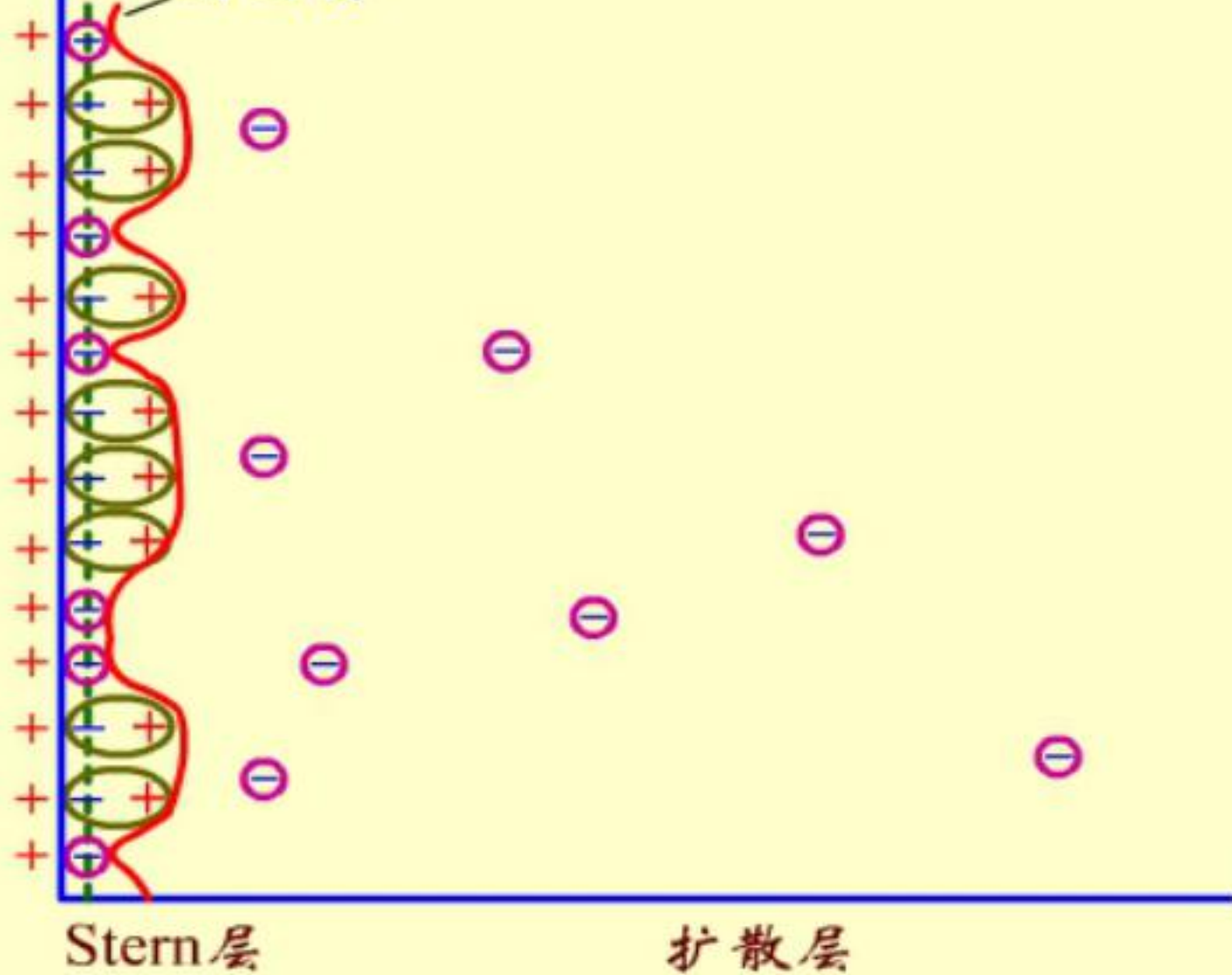
Stern将Helmholtz模型与Gouy-Chapman理论结合起来，能说明电动电位与热力学电位的区别，电解质稳定性对溶胶的影响等问题。

紧密层：符合Helmholtz理论，
表面电势直线下降

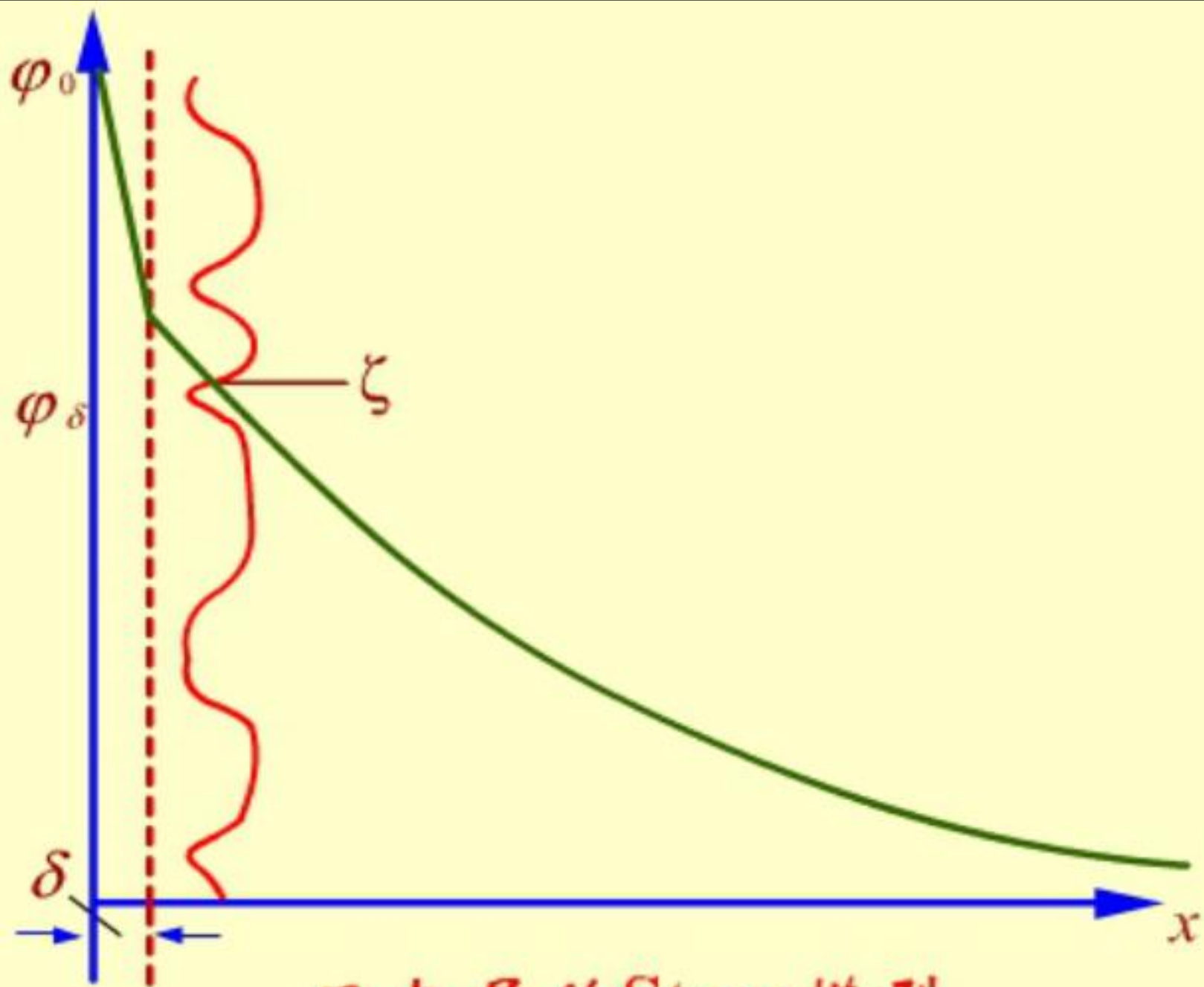
扩散层：符合Gouy-Chapman理论，
电势呈指数型下降。



质点表面
Stern平面
切动面



双电层的Stern模型



双电层的Stern模型

ζ 电势的大小，反映了胶粒带电的程度

ζ 电势 \uparrow ，表明：

胶粒带电 \uparrow ；

滑动面与溶液本体之间的电势差 \uparrow ；

扩散层厚度 \uparrow 。

当溶液中电解质浓度增加时，介质中反离子的浓度加大，将压缩扩散层使其变薄，把更多的反离子挤进滑动面以内，使 ζ 电势在数值上变小，

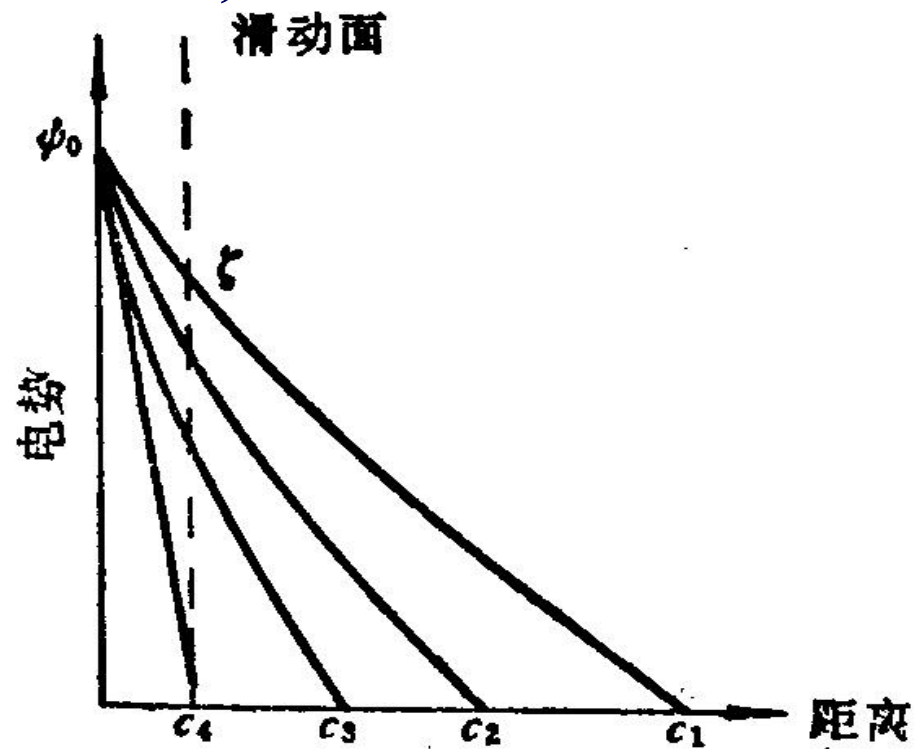
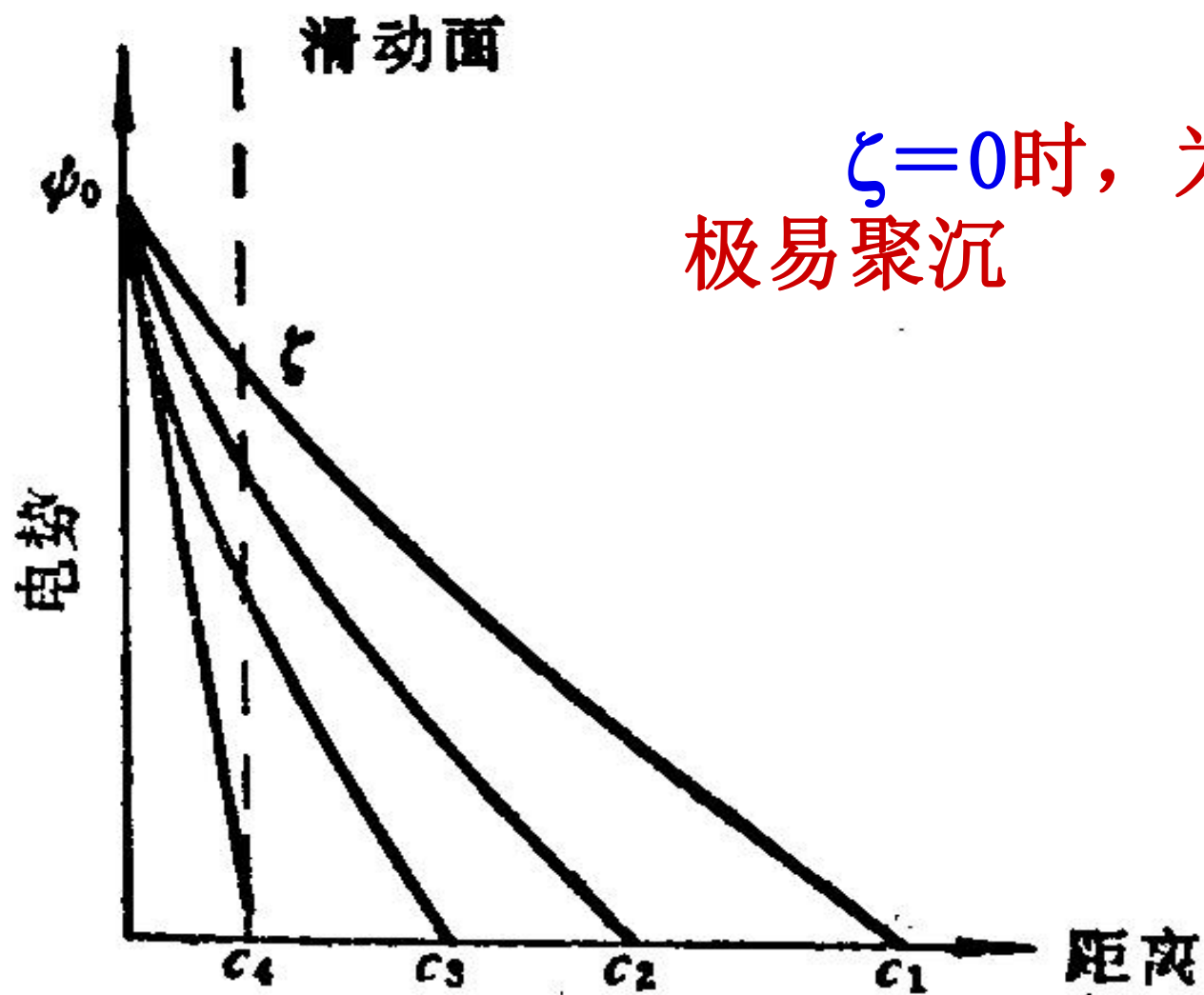


图 12.5.8 电解质的浓度对

ζ 电势的影响

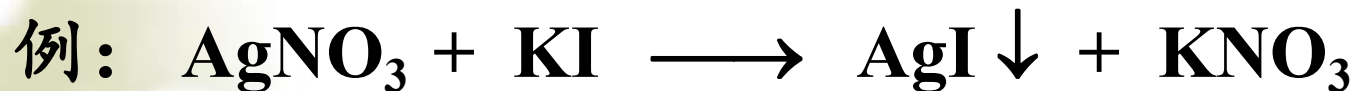


$\zeta=0$ 时，为等电点，溶胶
极易聚沉

图 12.5.8 电解质的浓度对
 ζ 电势的影响

斯特恩模型 给出了 ζ 电势明确的物理意义，解释了溶胶的电动现象，定性地解释了电解质浓度对溶胶稳定性的影响，使人们对双电层的结构有了更深入的认识。

4. 憎液溶胶的胶团结构



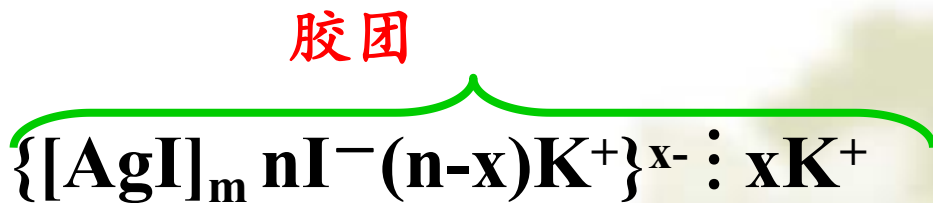
KI 过量：AgI溶胶吸附 I^- 带负电， K^+ 为反离子；

AgNO₃过量：AgI溶胶吸附 Ag^+ 带正电， NO_3^- 为反离子

胶团结构表示：

例： I^- 过量，生成带负电的胶粒， K^+ 为反离子

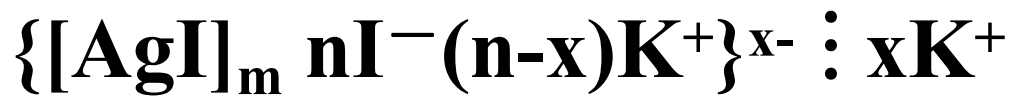
负溶胶



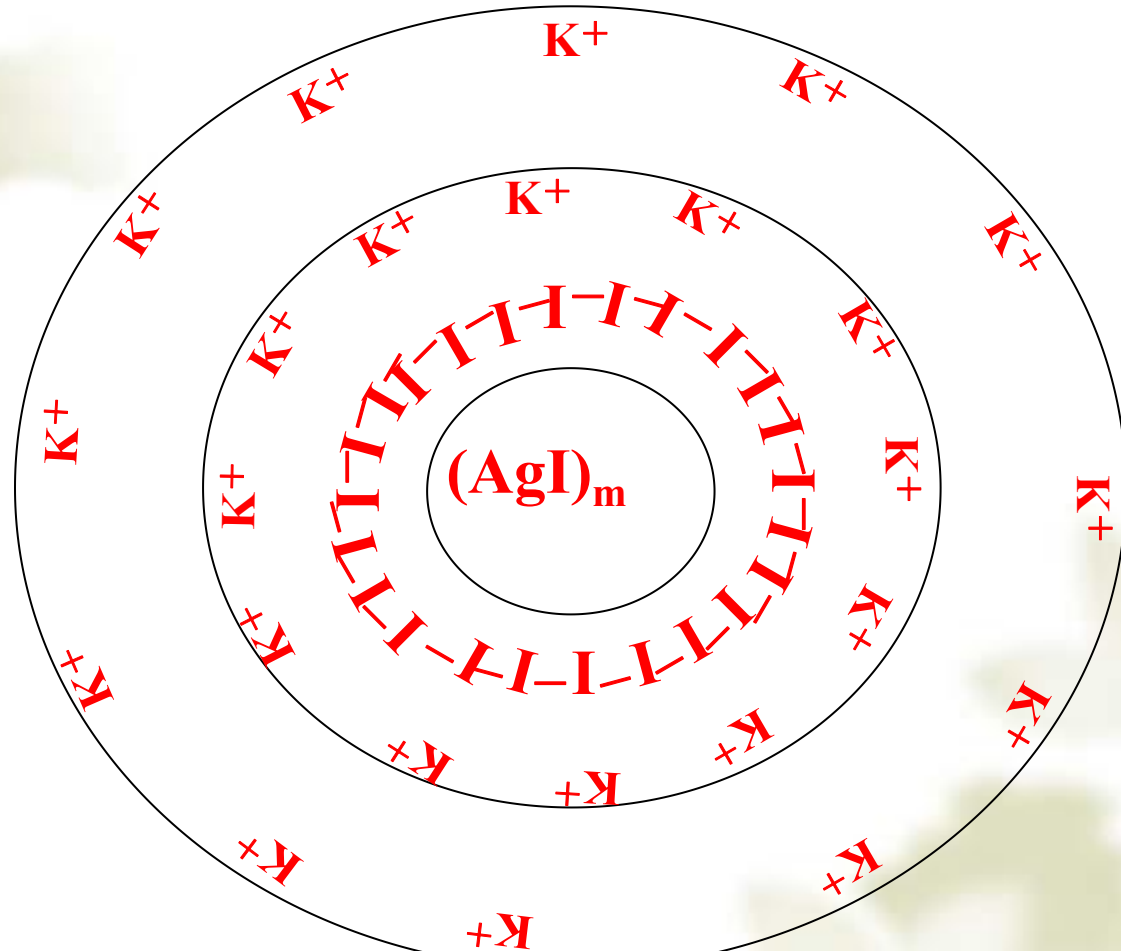
胶核

胶粒

可滑动面



胶团结构



特点:

- 1) 胶核: 首先吸附过量的成核离子, 然后吸附反离子;
- 2) 胶团整体为电中性

§ 12.5 憎液溶胶的稳定与聚沉

1. 憎液溶胶的经典稳定理论——DLVO理论

Derjaguin & Landau(1941)

Verwey & Overbeek(1948)

溶胶粒子间的作用力：

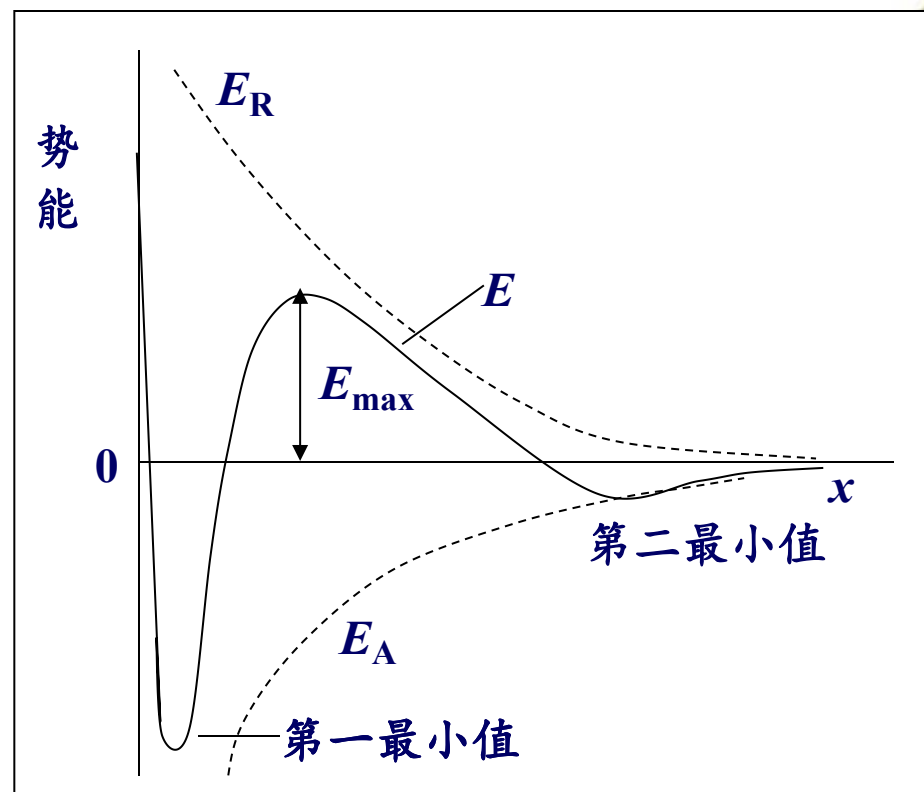
van der Waals 吸引力： $E_A \propto -1/x^2$

双电层引起的静电斥力： $E_R \propto ae^{-x\kappa}$

总作用势能： $E = E_R + E_A$

E_A 曲线的形状由粒子本性决定，不受电解质影响；

E_R 曲线的形状、位置强烈地受电解质浓度的影响。



势能

0

E_R

E

E_{max}

b

a

E_A

x (粒子间距离)

形成疏松的聚沉物

形成结构紧密而又稳定的沉积物

第二最小值

第一最小值

