电解质内的胶态粒子特性

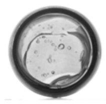
基于电磁学模型的理论推导

张德宸(化学院)
张振宇（数学院）

指导老师:徐春凯 林宣滨

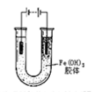
---

01 胶体溶液是1~100纳米大小的固体颗粒或高分子化合物分散在溶质中形成的溶液，是一种高度分散的多相不均匀体系



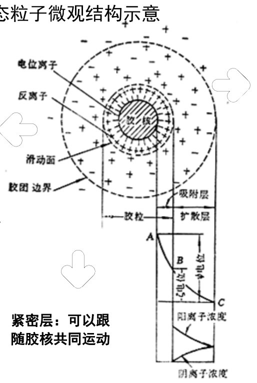
02 胶体能发生丁达尔现象,产生聚沉，电泳现象，有渗析作用，吸附性等性质

03 胶体属于介稳体系，胶体粒子可以通过吸附而带有电荷，胶体粒子同时也在不停地做布朗运动



04 生物学中，工业生产中都要用到胶体相关理论，然而其中很多公式都是经验公式

胶态粒子微观结构示意



**扩散层离子
正负离子受内部的胶核和其他离子相互作用呈一定规律分布**

**胶核为不导电固体，由分子聚集形成，胶核带电
1.电离带电
2.吸附离子
3.离子不等量溶解晶格取代**

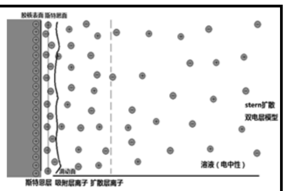
电中性溶液（整个体系也是电中性）

紧密层：可以跟随胶核共同运动

建立胶态粒子的电磁学模型

SECTION 1

1.胶粒视作平面电层的简化处理

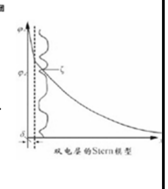


a.从原子角度看，胶粒十分巨大，因此胶粒表面可以看作平面，考虑平面电层电势分布

平面电层

b.力场中，处于热平衡粒子遵守玻尔兹曼分布:$n(x)=n_0\exp(-q\Phi/kt)$
其中$\Phi=\Phi(x)$

c.带电粒子周围电场满足poisson方程:
$\nabla^2\Phi=-\rho_{总}/\varepsilon$



求解过程

正离子:$n_+(x)=n_0\exp(-q\Phi/kt)$
负离子:$n_-(x)=n_0\exp(+q\Phi/kt)$
$\rho_{总}=qn_0(\exp(-q\Phi/kt)-\exp(+q\Phi/kt))$

x方向上: $d^2\Phi/dx^2=-\rho_{总}/\varepsilon$
即:$d^2\Phi/dx^2=-qn_0/\varepsilon(\exp(-q\Phi/kt)-\exp(+q\Phi/kt))$
$d^2\Phi/dx^2=qn_0/\varepsilon*\sinh(q\Phi/kt)$
$2d^2\Phi/dx^2*d\Phi/dx*dx=2d\Phi/dx*dx*qn_0/\varepsilon*\sinh(q\Phi/kt)$

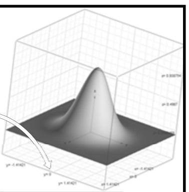
$$\frac{d\Phi}{dx}=-2\sqrt{\frac{2kTn0}{\varepsilon}}sh(\frac{q\Phi(x)}{2kT})$$

该式无法直接求解

(调试) In[1]:= Integrate$\left[1/\sqrt{x^3-4x},\ x\right]$

(调试) Out[1]= $-\dfrac{2\sqrt{x\left(-4+x^2\right)}\ \text{EllipticF}\left[\text{ArcSin}\left[\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{x}}\right],-1\right]}{\sqrt{2-\frac{8}{x^2}}\ x^{3/2}}$

简化求解：



事实上：
$q\Phi_0/kT<<1$

$\sinh(q\Phi/kt)\approx q\Phi/kt$

可以求解

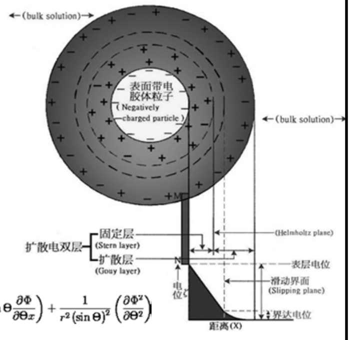
$d^2\Phi/dx^2=2n_0q^2\Phi/kT\varepsilon$

$\Phi=\Phi_0\exp(-kx)$

$k=q(2n_0/\varepsilon kT)$

2.球状胶体周围电势的分布

球状胶体周围产生球壳状双电层



$$\nabla^2\Phi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial\Phi}{\partial\Theta x}\right)+\frac{1}{r^2(\sin\Theta)^2}\left(\frac{\partial\Phi^2}{\partial\Theta^2}\right)$$

球状胶体周围电势的分布

poisson公式 $\nabla^2\Phi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial\Phi}{\partial\Theta x}\right)+\frac{1}{r^2(\sin\Theta)^2}\left(\frac{\partial\Phi^2}{\partial\Theta^2}\right)=-\frac{\rho}{\varepsilon}$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\Phi}{\partial x})=-\frac{\rho}{\varepsilon}=\frac{2n_0q^2}{kT\varepsilon}\Phi=k^2\Phi$$

令 $x=r\Phi$

$$\frac{d\Phi}{dr}=\frac{1}{r}\frac{dx}{dr}-\frac{x}{r^2}$$

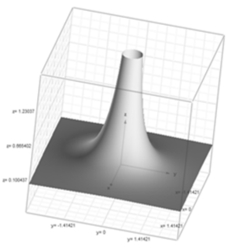
$$\frac{d}{dr}(r^2\frac{d\Phi}{dr})=\frac{d}{dr}(r\frac{dx}{dr}-x)=r^2\frac{d^2x}{dr^2}$$

$$\frac{d^2x}{dr^2}=k^2x$$

通解为 $x=Ae^{-kr}+Be^{kr}$

利用条件 $a: r\to\propto, \Phi=0$ 因此B=0

$b: \int_{r_0}^{\propto}4\pi r^2\rho dr=-Q$



球状胶体周围电势分布 $\Phi=\frac{Q}{4\pi\varepsilon}\frac{e^{kr_0}}{1+kr_0}\frac{e^{-kr}}{r}$

讨论

引入参数k不仅可以简化公式，一个重要的事实是1/k具有长度的量纲，一定程度上反映了双电层的厚度。

不妨定义D=1/k

1.D是对电解质中包围的一个巨大带电粒子的粒子厚度的度量

2.D反映了胶态离子之间的相互排斥作用，D较小时，胶质粒子更容易凝聚从而从液体中析出（例如：胶体盐析）

3.D随T增大而增大，但胶体更易析出，是由于温度升高，粒子运动动能增加，更容易发生碰撞并聚沉。

4.D随带电离子数密度n_0增大而减小。

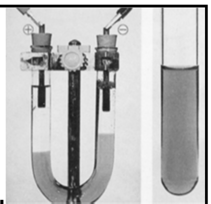
关于$\Phi=\Phi_0\exp(-kx)$

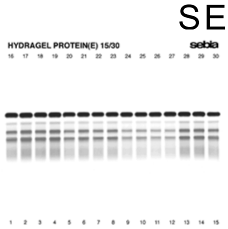
$k=q(2n_0/\varepsilon kT)$

复杂离子溶液

$$\kappa=\left(\frac{-e^2N_0\sum_i z_i^2c_i}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{2e^2N_0I}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

2 SECTION 胶体电泳的分析





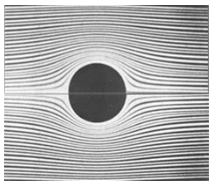
胶体电泳速率的推导

由斯托克斯定律 $F=QE=fv=6\pi\eta r_0v$

$$v=\frac{QE}{f}=\frac{Q}{6\pi\eta r_0}E$$

$$\rho=-\varepsilon k^2\Phi$$

$$\begin{aligned}Q_0&=Q+\int_{r_0}^{R}4\pi r^2\rho dr\\&=Q-\int_{r_0}^{R}4\pi r^2\varepsilon k^2\Phi dr\\&=Q-\int_{r_0}^{R}4\pi r\varepsilon k^2\frac{Q}{4\pi\varepsilon}\frac{e^{kr_0}}{1+kr_0}e^{-kr}dr\\&=Q\left[1-\int_{r_0}^{R}rk^2\frac{e^{kr_0}}{1+kr_0}e^{-kr}dr\right]\end{aligned}$$



球形粒子附近的流线模拟图

以Fe(OH)3胶粒为例求其周围电荷分布和电泳速率

假设一 **Fe(OH)3胶粒半径大小10nm**

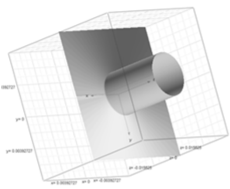
假设二 **溶液中介电常量ε_0, 温度300K**

假设三 **溶液中离子为一价，浓度0.1mol/L**

$k=e(N_A c/\varepsilon kT)^{1/2}=2.05*10^8 m^{-1}$

$r_0=10^{-8}m$

$$Q_0 = Q\left[1-\int_{r_0}^{R} rk^2 \frac{e^{kr_0}}{1+kr_0} e^{-kr} dr\right]$$



由右图可知，在一般条件下，溶液离子浓度不太高，胶粒所带电荷可近似看作胶粒表面吸附的所有电荷量。即总电荷量随距离变化不大。

结论 $v=\frac{QE}{f}=\frac{Q}{6\pi\eta r_0}E$ Q：胶核带电

3

胶体的稳定性和聚沉条件

SECTION

范德华力作用能

$$V_A=-\frac{Aa}{12H_0}$$

胶体之间排斥能

静电斥力 $F_e=\rho\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}$

外加压力 $F_x=\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}$

H_0：两胶粒之间最短距离

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}+\rho\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}=0 \qquad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}-\varepsilon\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}=0$$

积分得 $p-\frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}\right)^2=C$

$$dp=-\rho d\Phi$$

$$dp=-zen_0\left(e^{-\frac{ze\Phi}{kT}}-e^{\frac{ze\Phi}{kT}}\right)d\Phi$$

$$P_R=p_d-p_0=2kTn_0\left[\cosh\left(\frac{ze\Phi_d}{kT}\right)-1\right]$$

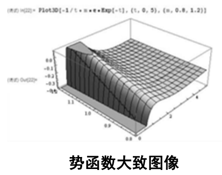
$$\Phi_d=\Phi_1+\Phi_2=2\left(\frac{4kT}{ze}\right)\gamma e^{-\kappa d}$$

$$V=V_R+V_A=\frac{64\pi a n_0 kT\gamma^2}{\kappa^2}e^{-\kappa H_0}-\frac{Aa}{12H_0}$$

求导得： $F=-\frac{64\pi a n_0 kT\gamma^2}{\kappa}e^{-\kappa H_0}+\frac{Aa}{12H_0^2}$

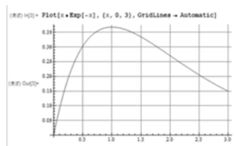
令x=kH$_0$ $V=\frac{64\pi a n_0 kT\gamma^2}{\kappa^2}e^{-x}-\frac{Aa\kappa}{12x}=Ce^{-x}-\frac{Cy}{x}$ ——总引力势能表达式

$$F=-\frac{64\pi a n_0 kT\gamma^2}{\kappa}e^{-x}+\frac{Aa\kappa^2}{12x^2}=-Ce^{-x}+\frac{Cz}{x^2}$$

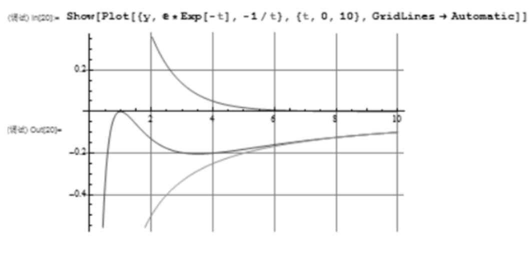


势函数大致图像

x=kH$_0$ $y=xe^{-x}$



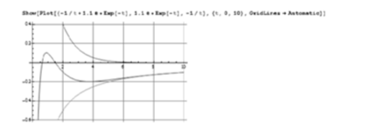
$y=y_{max}=1/e$



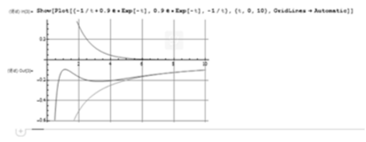
势函数临界状态

范德华作用能上的“突起”

⊙ $y<y_{max}=1/e$ (y=1/1.1e)



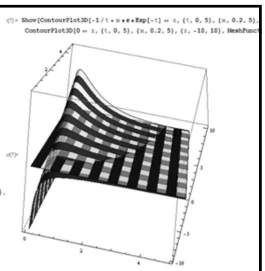
⊙ $y>y_{max}=1/e$ (y=1/0.9e)

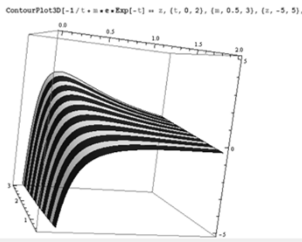


范德华作用能上的“突起”

z=f(x,y)

对于相同的x，势能峰值随y的增大而减小，即随k的增大而减小。





两个胶粒要发生聚沉，必须先克服势能的峰值，即斥力势垒，才能相互碰撞。根据热运动动能要高于势垒值。

生物学中的透析、电泳，工业生产中材料的制备都要用到胶体相关理论。
例如：制有色玻璃（固溶胶）。
在金属，陶瓷，聚合物等材料中假如固态胶体粒子，不仅可以改进材料的耐冲击强度，耐断裂强度，抗拉强度等机械性能，还可以改进材料的光学性质。
有色玻璃就是由某些胶态金属氧化物分散于玻璃中制成的。
国防工业中有些火药，炸药须制成胶体。
一些纳米材料的制备，冶金工业中的选矿，石油原油的脱水，塑料，橡胶及合成纤维等的制造过程中都会用到胶体。

THANKS

@张德宸 朱振宇