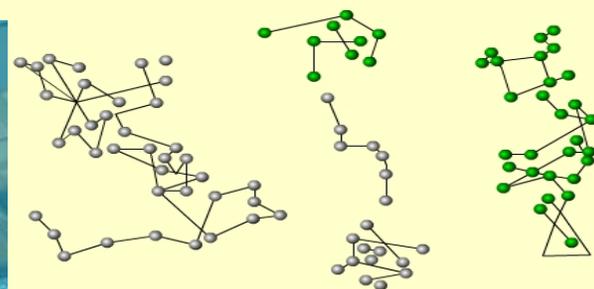
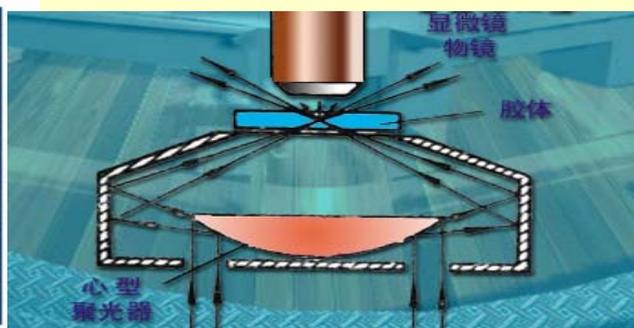
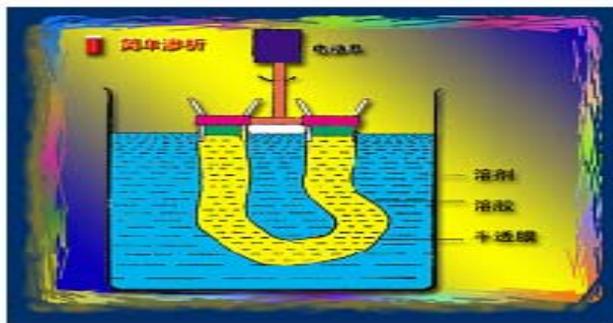


第十四章

胶体分散体系和大分子溶液



◆ 14.1 胶体和胶体的基本特性

◆ 14.2 溶胶的制备和净化

◆ 14.3 溶胶的动力性质

◆ 14.4 溶胶的光学性质

◆ 14.5 溶胶的电学性质

◆ 14.6 溶胶的稳定性和聚沉作用

◆ 14.7 乳状液

◆ 14.8 大分子概说

◆ 14.10 大分子的相对分子质量

◆ 14.11 Donnan平衡

◆ 14.14 凝胶

14.1 胶体和胶体的基本特性

☆分散相与分散介质

☆分散体系分类

I 按分散相粒子的大小分类

II 按分散相和介质的聚集状态分类

III 按胶体溶液的稳定性分类

☆憎液溶胶的特性

☆胶粒的结构

☆胶粒的形状

分散相与分散介质

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。其中，被分散的物质称为**分散相**（dispersed phase），另一种物质称为**分散介质**（dispersing medium）。

例如：云，牛奶，珍珠



分散体系分类

通常有三种分类方法：

I 按分散相粒子的大小分：

- 分子或离子分散体系
- 胶体分散体系
- 粗分散体系

II 按分散相和介质的聚集状态分

- 液溶胶
- 固溶胶
- 气溶胶

III 按胶体溶液的稳定性分：

- 憎液溶胶
- 亲液溶胶
- 缔合胶体

I 按分散相粒子的大小分类

1. 分子分散体系

分散相与分散介质以分子或离子形式彼此混溶，没有界面，是均匀的单相，分子半径大小在 10^{-9} m以下。通常把这种体系称为真溶液，如 CuSO_4 溶液。

2. 胶体分散体系

分散相粒子半径在1 nm~100 nm之间。目测是均匀的，但实际是多相不均匀体系。

3. 粗分散体系

当分散相粒子大于100 nm,目测是混浊不均匀体系，放置后会分层或沉淀，如江河水。

II 按分散相和介质聚集状态分类

1. 液溶胶

将液体作为分散介质所形成的溶胶。当分散相为不同状态时，则形成不同的液溶胶：

A. 液-固溶胶 如油漆，金溶胶

B. 液-液溶胶 如牛奶，原油等乳状液

C. 液-气溶胶 如泡沫

II 按分散相和介质聚集状态分类

2. 固溶胶

将固体作为分散介质所形成的溶胶。当分散相为不同状态时，则形成不同的固溶胶：

- A. 固-固溶胶 如有色玻璃，不完全互溶的合金
- B. 固-液溶胶 如珍珠，白宝石
- C. 固-气溶胶 如泡沫塑料，沸石分子筛

II 按分散相和介质聚集状态分类

3. 气溶胶

将气体作为分散介质所形成的溶胶。当分散相为固体或液体时，形成气-固或气-液溶胶，但没有气-气溶胶，因为不同的气体混合后是单相均一体系，不属于胶体范围。

A. 气-固溶胶 如烟，含尘的空气

B. 气-液溶胶 如雾，云

III按胶体溶液的稳定性分类

1.憎液溶胶

半径在1 nm~100 nm之间的难溶物固体粒子分散在液体介质中，有很大的相界面，易聚沉，是热力学上的**不稳定**体系。一旦将介质蒸发掉，再加入介质就无法再形成溶胶，是一个不可逆体系，如氢氧化铁溶胶、碘化银溶胶等。

2.亲液溶胶

半径落在胶体粒子范围内的大分子溶解在合适的溶剂中，一旦将溶剂蒸发，大分子化合物凝聚，再加入溶剂，又可形成溶胶，亲液溶胶是热力学上**稳定、可逆的**体系。

III 按胶体溶液的稳定性分类

3. 缔合胶体（或胶体电解质）

分散相是由表面活性剂缔合而成的胶束。通常以水作为分散介质，胶束中表面活性剂的亲油基团向里，亲水基团向外，分散相与分散介质之间有很好的亲和性，因此也是一类均相的热力学稳定体系。

憎液溶胶的特性

1.特有的分散程度

粒子的大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间，因而扩散较慢，不能透过半透膜，渗透压低，但有较强的动力稳定性和乳光现象等。

2.多相不均匀性

粒子是由许多离子或分子聚结而成，结构复杂，有的保持了该难溶盐的原有晶体结构，而且粒子大小不一，与介质之间有明显的相界面，比表面很大。

3.热力学不稳定性

粒子小，比表面大，表面自由能高，是热力学不稳定体系，有自发降低表面自由能的趋势，即小粒子自动聚成大粒子。

胶粒的结构

憎液溶胶形成的**必要条件**是： ①分散相的溶解度要小； ②还必须有稳定剂存在，否则胶粒易聚结而聚沉。

胶粒的结构比较复杂，先有一定量的难溶物分子聚结形成胶粒的中心，称为**胶核**。

然后胶核选择性的吸附稳定剂中的一种离子，形成紧密吸附层；由于正、负电荷相吸，在紧密层外形成反号离子的包围圈，从而形成了带与紧密层相同电荷的**胶**

；胶粒与扩散层中的反号离子，形成一个电中性的**胶团**。

胶粒的结构

胶核吸附离子是有选择性的，首先吸附与胶核中相同的某种离子，用同离子效应使胶核不易溶解。

若无相同离子，则首先吸附水化能力较弱的负离子，所以自然界中的胶粒大多带负电，如泥浆水、豆浆等都是负溶胶。

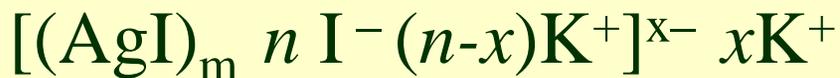
以AgI溶胶为例加以说明。

胶粒的结构



胶团的结构：

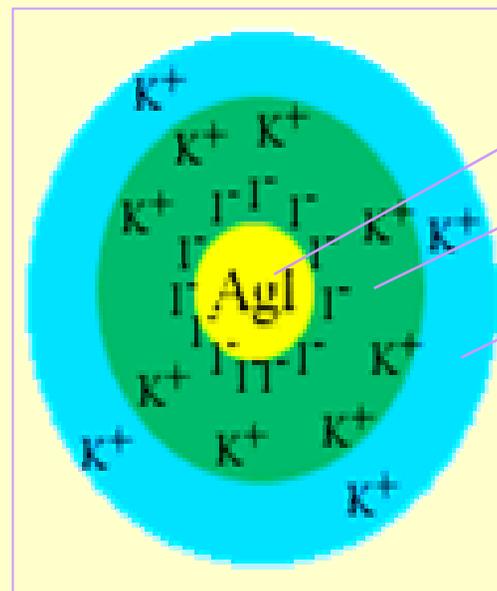
胶团的图示：



胶核

胶粒（带负电）

胶团（电中性）



胶核

胶粒

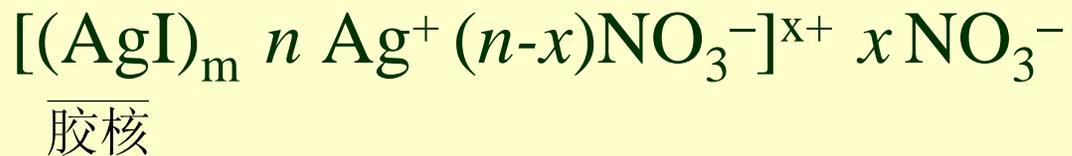
胶团

胶粒的结构



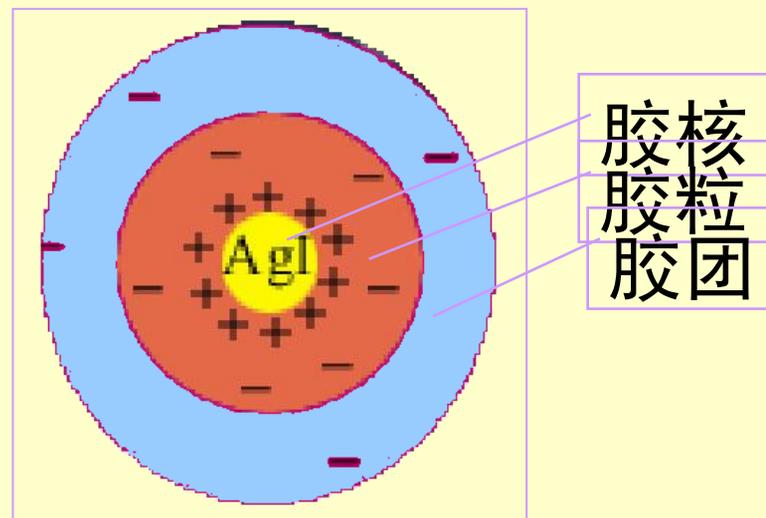
胶团的结构式:

胶团的图示式:



胶粒 (带正电)

胶团 (电中性)



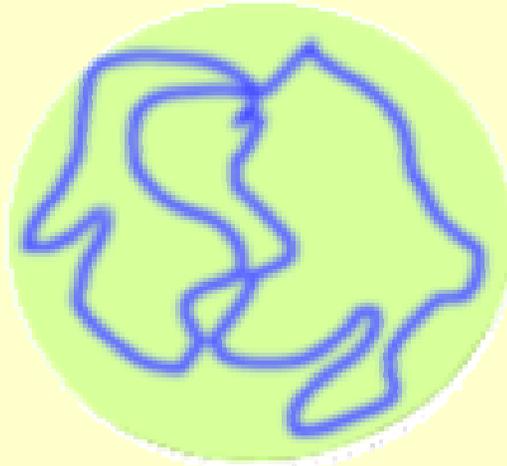
胶粒的形状

作为憎液溶胶基本质点的胶粒并非都是球形，而胶粒的形状对胶体性质有重要影响。质点为球形的（如聚苯乙烯胶乳），流动性较好；若为带状的，则流动性较差，易产生触变现象（如 V_2O_5 溶胶）。而 $Fe(OH)_3$ 溶胶是丝状的。

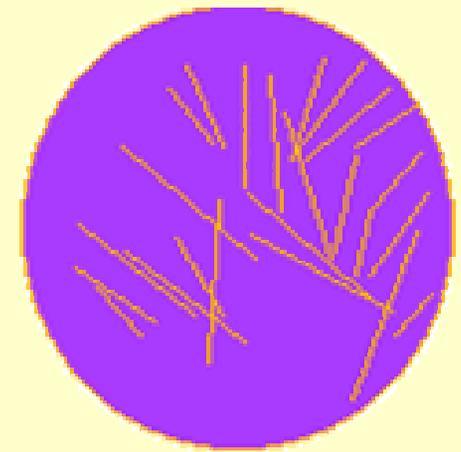
(1) 聚苯乙烯胶乳质点



(2) V_2O_5 溶胶质点



(3) $Fe(OH)_3$ 溶胶质点



14.2 溶胶的制备与净化

◎ 溶胶的制备

1. 分散法
2. 凝聚法

◎ 溶胶的净化

1. 渗析法
2. 超过滤法

制备溶胶必须使分散相粒子的大小落在胶体分散体系的范围之内，并加入适当的稳定剂。制备方法大致可分为两类：

1. 分散法

用机械、化学等方法使固体的粒子变

2. 凝聚法

使分子或离子聚结成胶粒

溶胶的净化

在制备溶胶的过程中，常生成一些多余的电解质，如制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶时生成的 HCl 。

少量电解质可以作为溶胶的稳定剂，但是过多的电解质存在会使溶胶不稳定，容易聚沉，所以必须除去。

净化的方法主要有**渗析法**和**超过滤法**。

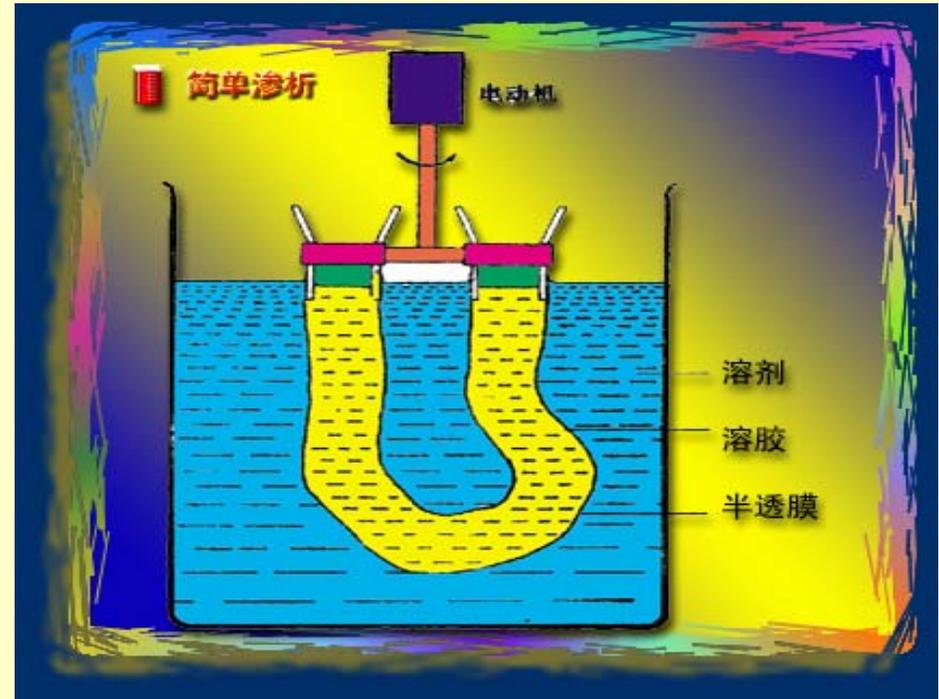
溶胶的净化—渗析法

1. 渗析法

(1) 简单渗析

将需要净化的溶胶放在羊皮纸或动物膀胱等半透膜制成的容器内，膜外放纯溶剂。

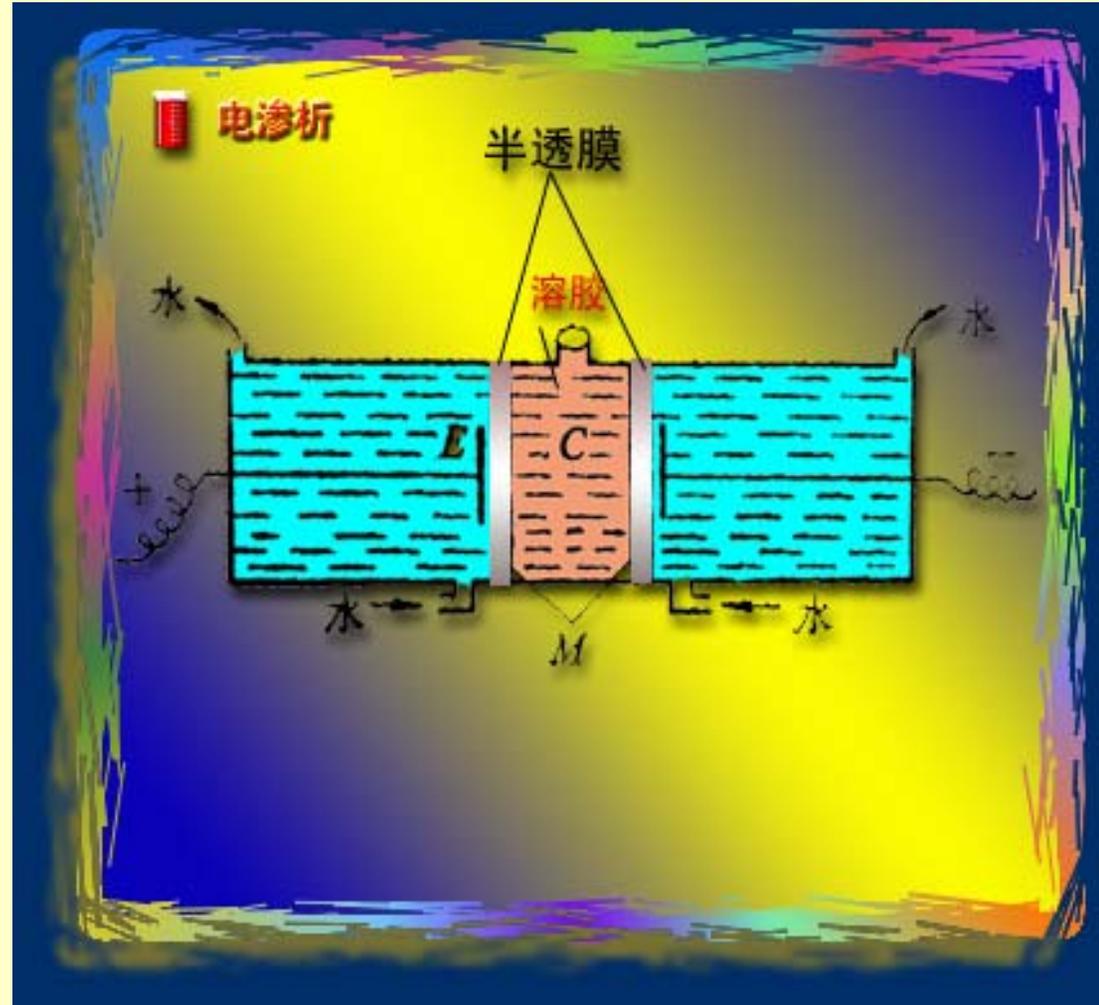
利用浓差因素，多余的电解质离子不断向膜外渗透，经常更换溶剂，就可以净化半透膜容器内的溶胶。如将装有溶胶的半透膜容器不断旋转，可以加快渗析速度。



溶胶的净化—渗析法

(2) 电渗析

为了加快渗析速度，在装有溶胶的半透膜两侧外加一个电场，使多余的电解质离子向相应的电极作定向移动。溶剂水不断自动更换，这样可以提高净化速度。这种方法称为电渗析法。

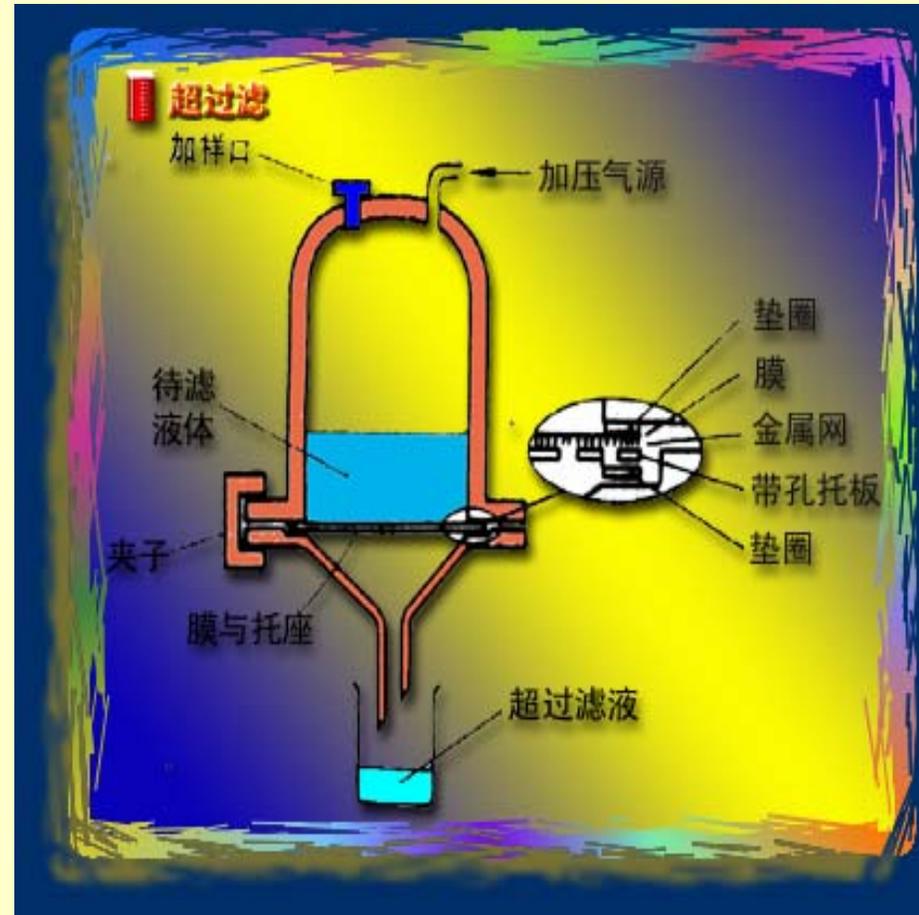


2. 超过滤法

(1) 超过滤法

用半透膜作过滤膜，利用吸滤或加压的方法使胶粒与含有杂质的介质在压差作用下迅速分离。

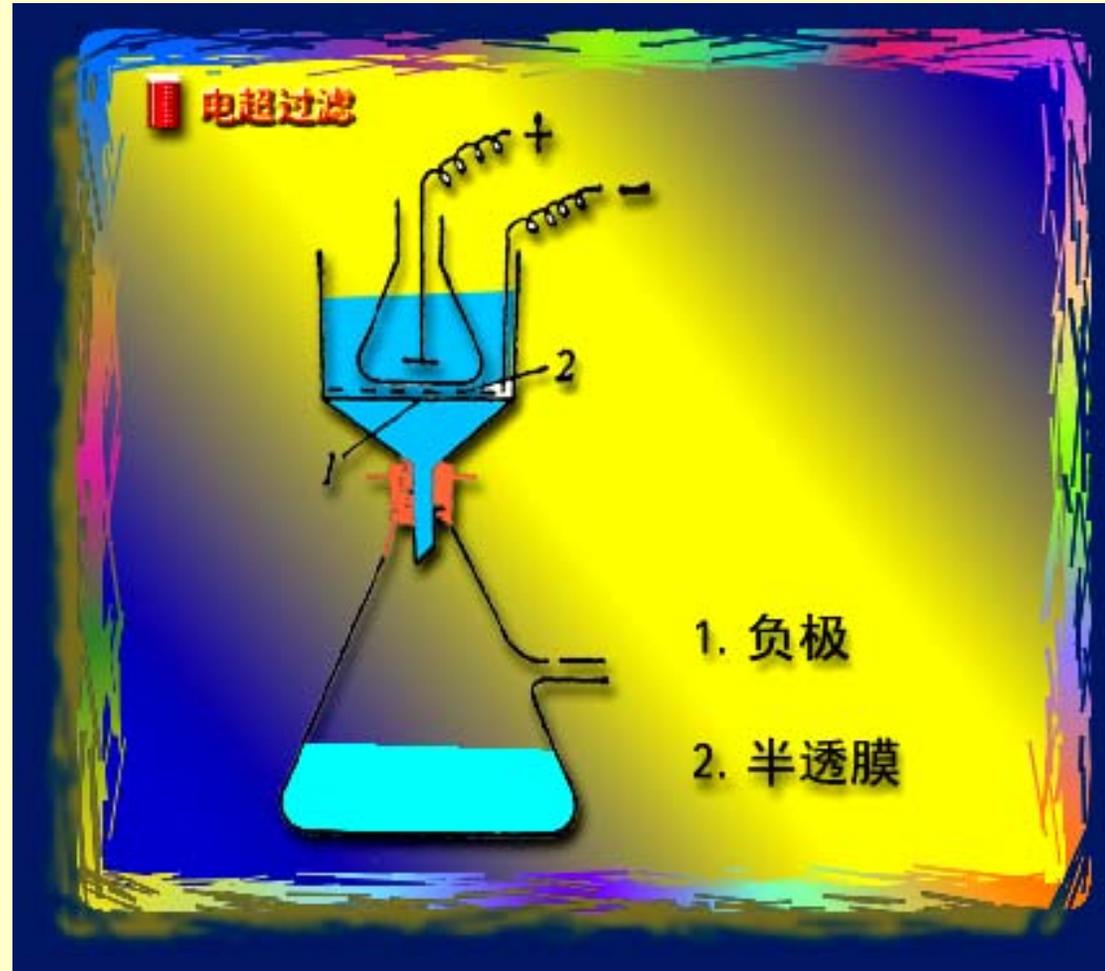
将半透膜上的胶粒迅速用含有稳定剂的介质再次分散。



溶胶的净化—超过虑法

(2) 电超过滤

有时为了加快过滤速度，在半透膜两边安放电极，施以一定电压，使电渗析和超过滤合并使用，这样可以降低超过滤压力。



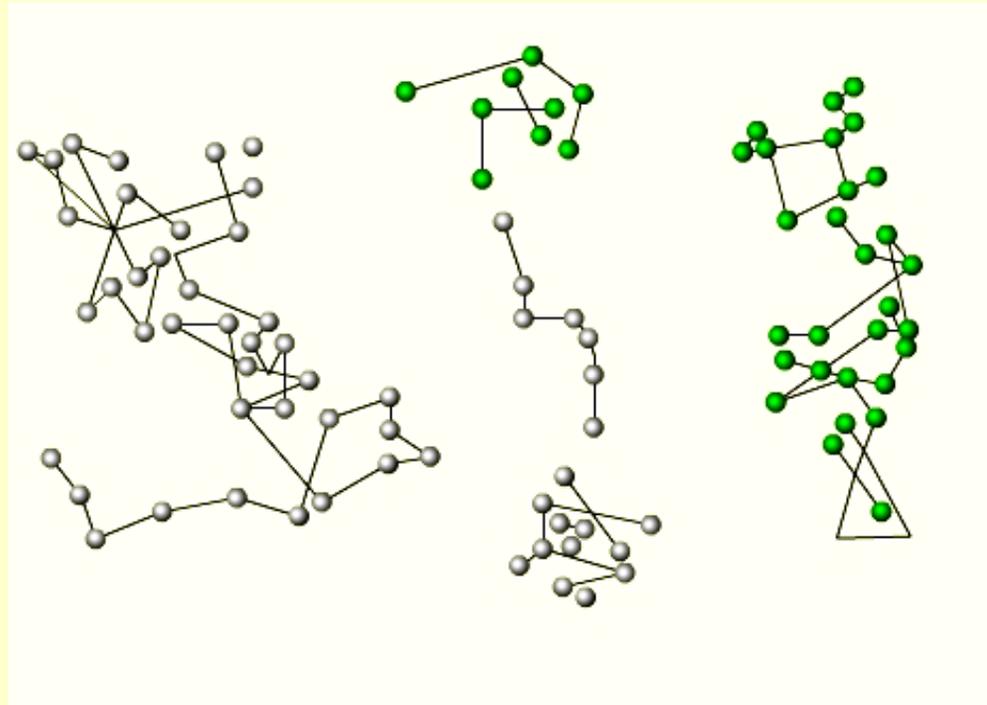
14.3 溶胶的动力性质

- Brown 运动
- 扩散
- 渗透压
- 沉降和沉降平衡

Brown运动(Brownian motion)

1903年发明了超显微镜，为研究布朗运动提供了物质条件。

用超显微镜可以观察到胶粒不断地作不规则“之”字形的运动，从而能够测出在一定时间内粒子的平均位移。



大量观察**结论**：粒子越小，布朗运动越激烈。其运动激烈的程度不随时间而改变，但随温度的升高而增加。

Brown运动的本质

Einstein认为，溶胶粒子的Brown运动与分子运动类似，平均动能为 $\frac{3}{2}kT$ 并假设粒子是球形的，运用分子运动论的一些基本概念和公式，得到Brown运动的公式为：

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

式中 \bar{x} 是在观察时间 t 内粒子沿 x 轴方向的平均位移；

R —胶粒的半

η —介质的粘度；

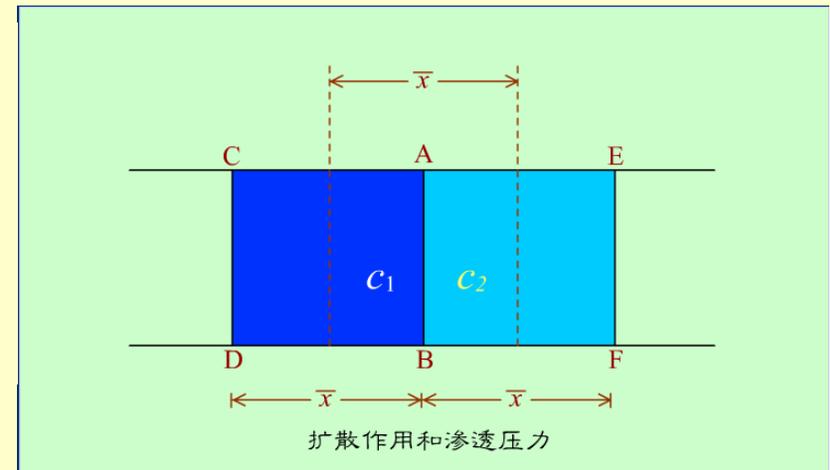
L —阿伏加德罗常

这个公式把粒子的位移与粒子的大小、介质粘度、温度以及观察时间等联系起来。

胶粒的扩散

胶粒也有热运动，因此也具有扩散和渗透压。只是溶胶的浓度较稀，这种现象很不显著。

如图，在CDFE的桶内盛溶胶，在某一截面AB的两侧溶胶的浓度不同， $C_1 > C_2$ 。



由于分子热运动和胶粒的布朗运动，可以观察到胶粒从 C_1 区向 C_2 区迁移的现象，这就是胶粒的**扩散作用**。

溶胶的渗透压

由于胶粒不能透过半透膜，而介质分子或外加的电解质离子可以透过半透膜，所以有从化学势高的一方向化学势低的一方自发渗透的趋势。

溶胶的渗透压可以借用稀溶液渗透压公式计算：
$$\pi = cRT$$

式中 c 为胶粒的浓度。由于憎液溶液不稳定，浓度不能太大，所以测出的渗透压及其它依数性质都很小。

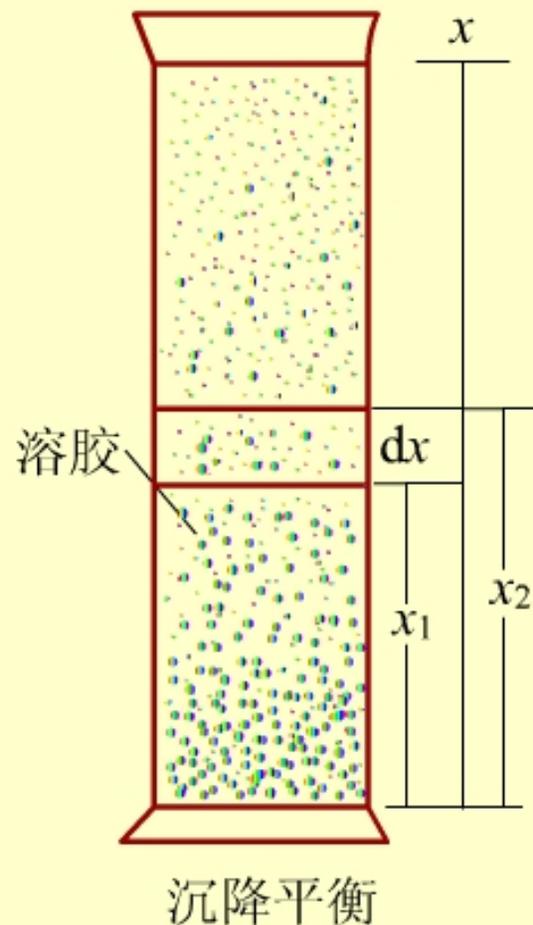
但是亲液溶胶或胶体的电解质溶液，可以配制高浓度溶液，用渗透压法可以求它们的摩尔质量。

沉降和沉降平衡 (sedimentation equilibrium)

溶胶是高度分散体系，胶粒一方面受到重力吸引而下降，另一方面由于布朗运动促使浓度趋于均一。

当这两种效应相反的力相等时，粒子的分布达到平衡，粒子的浓度随高度不同有一定的梯度，如图所示。

这种平衡称为**沉降平衡**。



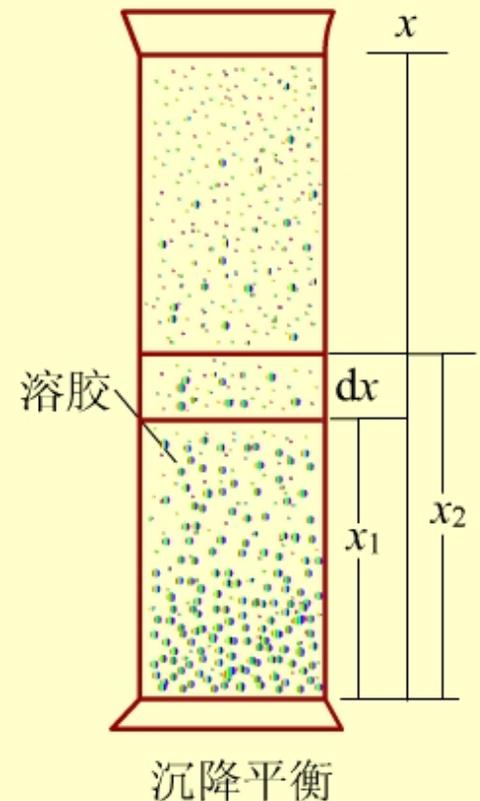
高度分布定律

达到沉降平衡时，粒子随高度分布的情况与气体类似，可以用高度分布定律。

如图所示，设容器截面积为 A ，粒子为球型，半径为 r ，粒子与介质的密度分别为 ρ 和 ρ_0 ，在 x_1 和 x_2 处单位体积的粒子数分别为 N_1 ， N_2 ， π 为渗透压， g 为重力加速度。

在高度为 dx 的这层溶胶中，使 N 个粒子下降的重力为：

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



高度分布定律

该层中粒子所受的扩散力为 $-Ad\pi$ ，负号表示扩散力与重力相反。 $\pi = cRT$ ，则

$$-Ad\pi = -ARTdc = -ART \frac{dN}{L}$$

达到沉降平衡时，这两种力相等，得

$$-RT \frac{dN}{L} = Ndx \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

高度分布定律

积分

得:

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g L (x_2 - x_1)$$

或:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left[-\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g L (x_2 - x_1) \frac{1}{RT}\right]$$

这就是**高度分布公式**。粒子质量愈大，其平衡浓度随高度的降低亦愈大。

14.4 溶胶的光学性质

- 光散射现象
- Tyndall效应
- Rayleigh公式
- 乳光计原理
- 浊度
- 超显微镜

光散射现象

当光束通过分散体系时，一部分自由地通过，一部分被吸收、反射或散射。可见光的波长约在400~700 nm之间。

(1) 当光束通过粗分散体系，由于粒子大于入射光的波长，主要发生反射，使体系呈现混浊。

(2) 当光束通过胶体溶液，由于胶粒直径小于可见光波长，主要发生散射，可以看见乳白色的光柱。

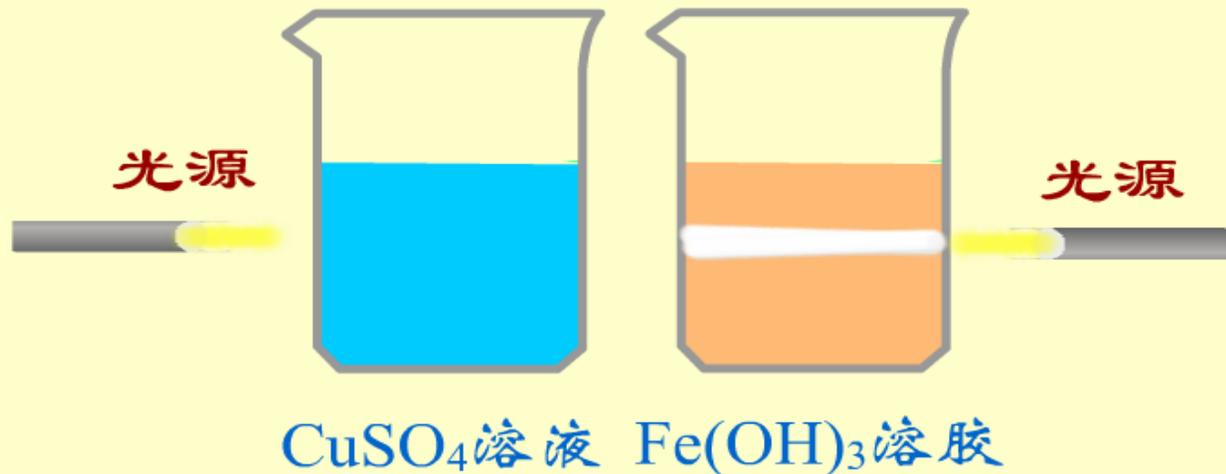
(3) 当光束通过分子溶液，由于溶液十分均匀，散射光因相互干涉而完全抵消，看不见散射光。

Tyndall效应

1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这就是**Tyndall效应**。其他分散体系也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。

Tyndall效应
实际上成为判别
溶胶与分子溶液
的最简便的方
法。

Tyndall效应



Rayleigh公式

1871年，Rayleigh研究了大量的光散射现象，对于粒子半径在47nm以下的溶胶，导出了散射光总能量的计算公式，称为**Rayleigh公式**：

$$I = \frac{24\pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

式中： A 入射光振幅， ν 单位体积中粒子数
 λ 入射光波长， V 每个粒子的体积
 n_1 分散相折射率， n_2 分散介质的折射率

Rayleigh公式

Rayleigh公式说明：

1. 散射光强度与粒子的体积平方成正比。可鉴别分散系统的种类

2. 散射光总能量与入射光波长的四次方成反比。入射光波长愈短，散射愈显著。所以可见光中，蓝、紫色光散射作用强。

3. 分散相与分散介质的折射率相差愈显著，则散射作用亦愈显著。

4. 散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。

乳光计原理

当分散相和分散介质等条件都相同时，Rayleigh公式可改写

$$I = K \frac{v V^2}{\lambda^4}$$

当入射光波长不变， $v = c/(V\rho)$ ， $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ，

代入上式可得 $I = K'cr^3$

得：
保持浓度相同， $\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}$ 保持粒子大小相同 $\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2}$

如果已知一种溶液的散射光强度和粒子半径（或浓度），测定未知溶液的散射光强度，就可以知道其粒径（或浓度），这就是**乳光计**。

浊度 (turbidity)

浊度的定义
为：

$$I_t/I_0 = e^{-\tau l}$$

| | |
|--------|-------|
| I_t | 透射光强度 |
| I_0 | 入射光强度 |
| l | 样品池长度 |
| τ | 浊度 |

物理意义：

$$\text{当 } I_t/I_0 = 1/e \quad \tau = \frac{1}{l}$$

浊度计的用处：

当光源、波长、粒子大小相同时，溶胶的浓度不同，其透射光的强度亦不同。

14.5 溶胶的电学性质

- 胶粒带电的本质
- 电动现象

(1) 电泳

(2) 电渗

(3) 流动电势

(4) 沉降电势

- 双电层
- 电动电势

胶粒带电的本质

(1) 胶粒在形成过程中，胶核优先吸附某种离子，使胶粒带电。

例如：在AgI溶胶的制备过程中，如果AgNO₃过量，则胶核优先吸附Ag⁺离子，使胶粒带正电；如果KI过量，则优先吸附I⁻离子，胶粒带负电。

(2) 离子型固体电解质形成溶胶时，由于正、负离子溶解量不同，使胶粒带电。例如：将AgI制备溶胶时，由于Ag⁺较小，活动能力强，比I⁻容易脱离晶格而进入溶液，使胶粒带负电。

胶粒带电的本质

(3) 可电离的大分子溶胶，由于大分子本身发生电离，而使胶粒带电。

例如蛋白质分子，有许多羧基和胺基，在pH较高的溶液中，离解生成 P-COO^- 离子而负带电；在pH较低的溶液中，生成 P-NH_3^+ 离子而带正电。

在某一特定的pH条件下，生成的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 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。

电动现象

由于胶粒带电，而溶胶是电中性的，则介质带与胶粒相反的电荷。在外电场作用下，胶粒和介质分别向带相反电荷的电极移动，就产生了电泳和电渗的电动现象，这是因电而动。

胶粒在重力场作用下发生沉降，而产生沉降电势；带电的介质发生流动，则产生流动电势。这是因动而产生电。

以上四种现象都称为电动现象。

(1)电泳 (electrophoresis)

带电**胶粒**或大分子在外加电场的作用下向带相反电荷的电极作**定向移动**的现象称为**电泳**。

影响电泳的因素有：带电粒子的大小、形状；粒子表面电荷的数目；介质中电解质的种类、离子强度，pH值和粘度；电泳的温度和外加电压等。

从电泳现象可以获得胶粒或大分子的结构、大小和形状等有关信息。

界面移动电泳仪

首先在漏斗中装上待测溶胶，U型管下部活塞内径与管径相同。

实验开始时，打开底部活塞，使溶胶进入U型管，当液面略高于左、右两活塞时即关上，并把多余溶胶吸走。在管中加入分散介质，使两臂液面等高。



界面移动电泳仪

小心打开活塞，接通电源，观察液面的变化。若是无色溶胶，必须用紫外吸收等光学方法读出液面的变化。

另外要选择合适的介质，使电泳过程中保持液面清晰。

根据通电时间和液面升高或下降的刻度计算电泳速度。



(2) 电渗 (electro-osmosis)

在外加电场作用下，带电的介质通过多孔膜或半径为1~10 nm的毛细管作定向移动，这种现象称为电渗。

外加电解质对电渗速度影响显著，随着电解质浓度的增加，电渗速度降低，甚至会改变电渗的方向。

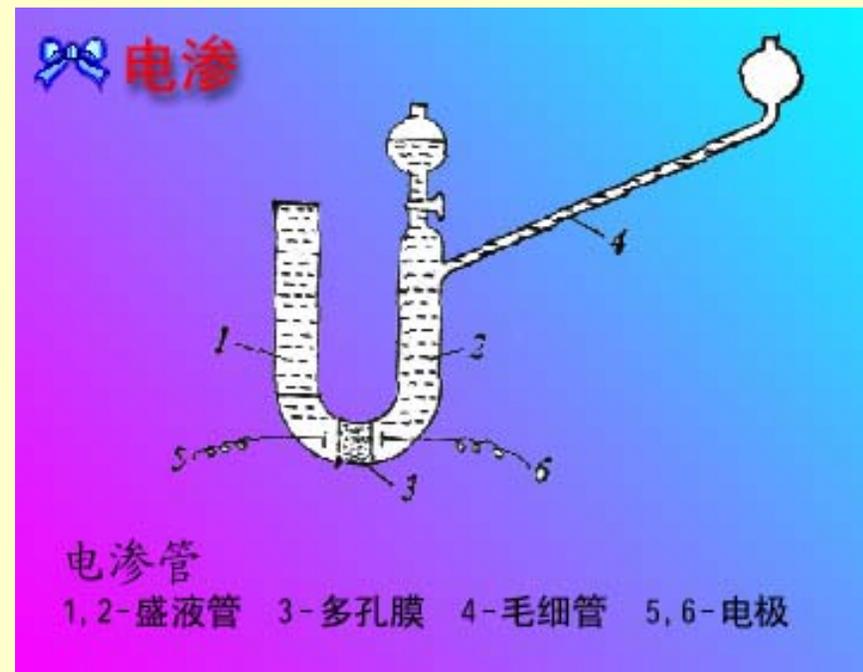
电渗方法有许多实际应用，如溶胶净化、海水淡化、泥炭和染料的干燥等。

电渗实验

图中，3为多孔膜，可以用滤纸、玻璃或棉花等构成；也可以用氧化铝、碳酸钡、AgI等物质构成。

如果多孔膜吸附阴离子，则介质带正电，通电时向阴极移动；反之，多孔膜吸附阳离子，带负电的介质向阳极移动。

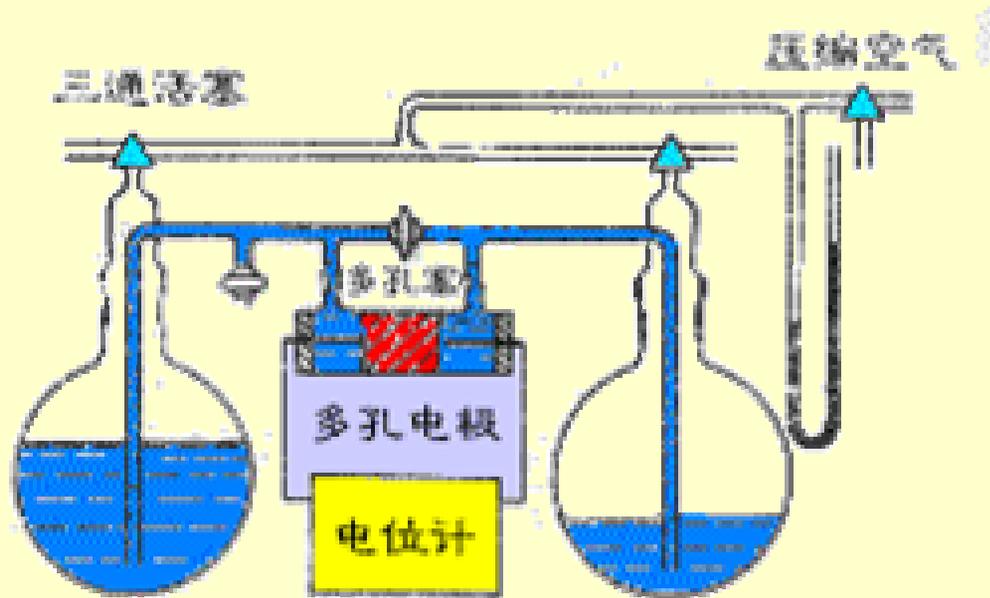
在U型管1,2中盛电解质溶液，将电极5,6接通直流电后，可从有刻度的毛细管4中，准确地读出液面的变化。



(3) 流动电势 (streaming potential)

含有离子的液体在加压或重力等外力的作用下，流经多孔膜或毛细管时会产生电势差。

这种因流动而产生的电势称为**流动电势**。

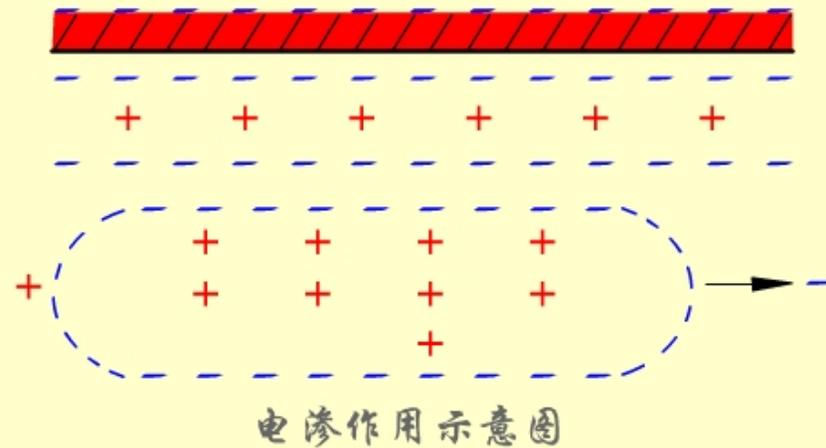


流动电势装置示意图

流动电势 (streaming potential)

因为管壁会吸附某种离子，使固体表面带电，电荷从固体到液体有个分布梯度。

当外力迫使扩散层移动时，流动层与固体表面之间会产生电势差，当流速很快时，有时会产生电火花。

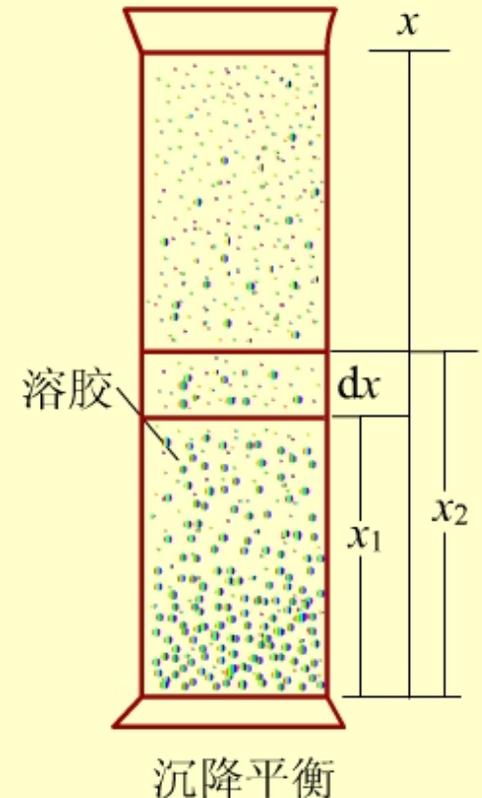


在用泵输送原油或易燃化工原料时，要使管道接地或加入油溶性电解质，增加介质电导，防止流动电势可能引发的事故。

(4) 沉降电势 (sedimentation potential)

在重力场的作用下，带电的分散相**粒子**，在分散介质中**迅速沉降**时，使底层与表面层的粒子浓度悬殊，从而产生电势差，这就是**沉降电势**。

贮油罐中的油内常会有水滴，水滴的沉降会形成很高的电势差，有时会引发事故。通常在油中加入有机电解质，增加介质电导，降低沉降电势。



双电层 (double layer)

当固体与液体接触时，可以是固体从溶液中选择性吸附某种离子，也可以是固体分子本身发生电离作用而使离子进入溶液，以致使固液两相分别带有不同符号的电荷，在界面上形成了**双电层的结构**。

对于双电层的具体结构，一百多年来不同学者提出了不同的看法。最早于1879年Helmholz提出**平板型模型**；

1910年Gouy和1913年Chapman修正了平板型模型，提出了**扩散双电层模型**；

后来Stern又提出了**Stern模型**。

平板型模型

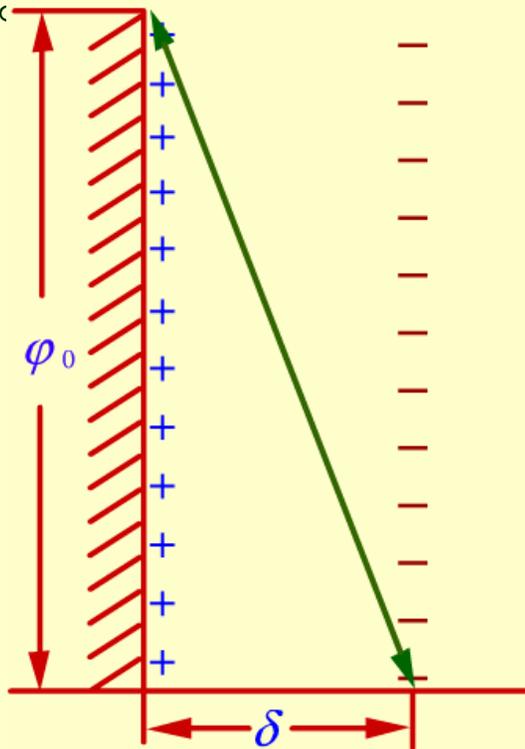
亥姆霍兹认为固体的表面电荷与溶液中带相反电荷的（即反离子）构成平行的两层，如同一个平板电容器。

整个双电层厚度为 δ_0 。

固体表面与液体内部的总的电位差即等于热力学电势 φ_0 ，在双电层内，热力学电势呈直线下降。

在电场作用下，带电质点和溶液中的反离子分别向相反方向运动。

这模型过于简单，由于离子热运动，不可能形成平板电容器。



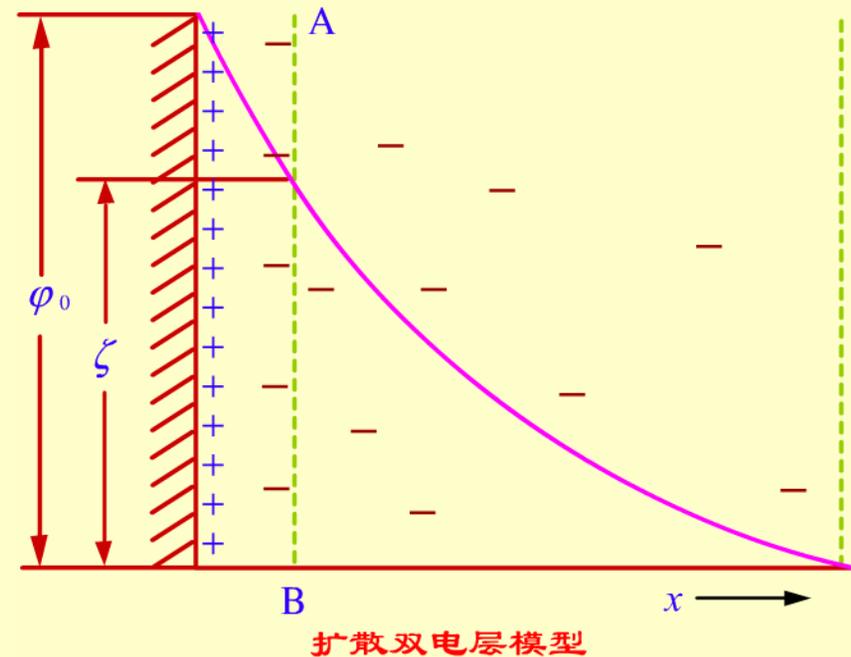
亥姆霍兹平板双电层模型

扩散双电层模型

Gouy和Chapman认为，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为**紧密层**；

另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，离子的分布可用玻兹曼公式表示，称为**扩散层**。

双电层由紧密层和扩散层构成。移动的切动面为AB面。

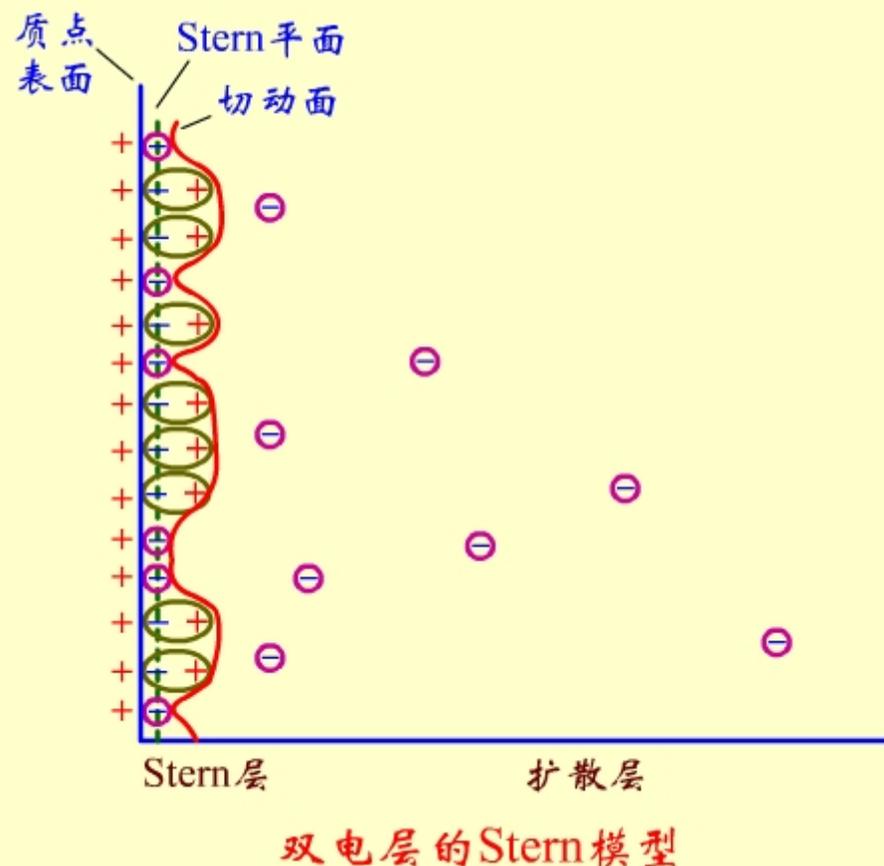


Stern模型

Stern对扩散双电层模型作进一步修正。

他认为吸附在固体表面的紧密层约有一、二个分子层的厚度，后被称为Stern层；

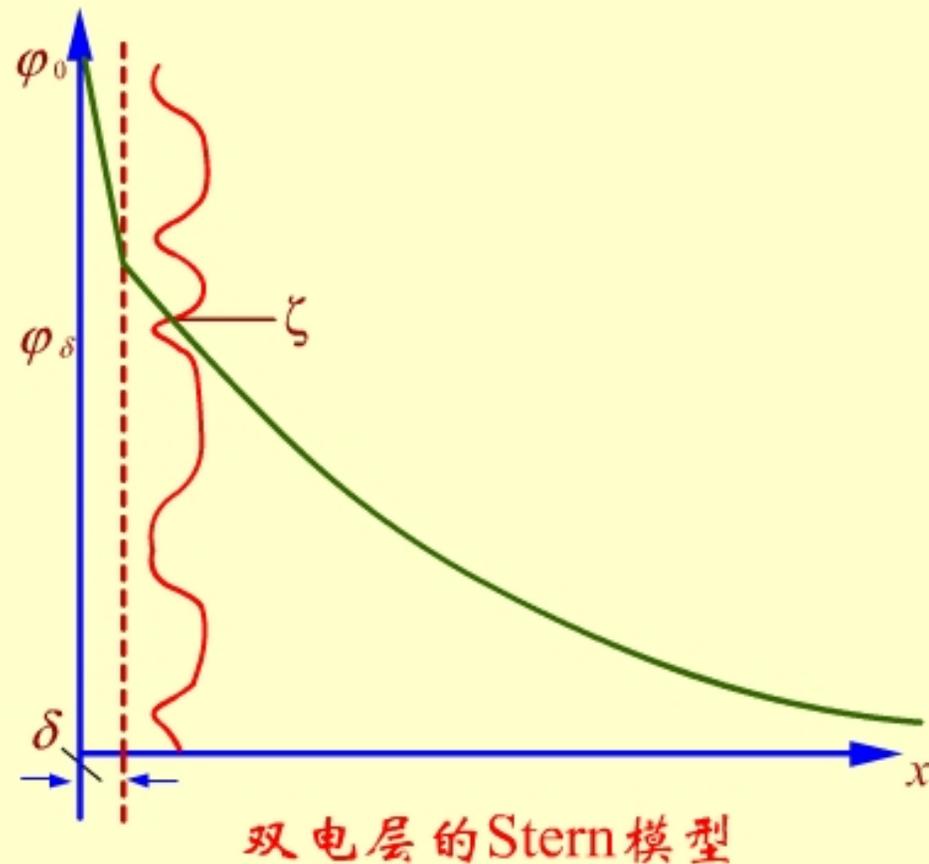
由反号离子电性中心构成的平面称为Stern平面。



Stern模型

由于离子的溶剂化作用，胶粒在移动时，紧密层会结合一定数量的溶剂分子一起移动，所以滑移的切动面由比Stern层略右的曲线表示。

从固体表面到Stern平面，电位从 φ_0 直线下降为 φ_δ 。



电动电势 (electrokinetic potential)

电动电势亦称为 ζ 电

带电的固体或胶粒在移动时，移动的切动面与液体本体之间的电位差称为**电动电势**。

在扩散双电层模型中，切动面AB与溶液本体之间的电位差为 ζ 电位；

在Stern模型中，带有溶剂化层的滑移界面与溶液之间的电位差称为 ζ **电位**。

ζ 电位总是比热力学电位低，外加电解质会使 ζ 电位变小甚至改变符号。只有在质点移动时才显示出 ζ 电位，所以又称**电动电势**。

14.6 溶胶的稳定性和聚沉作用

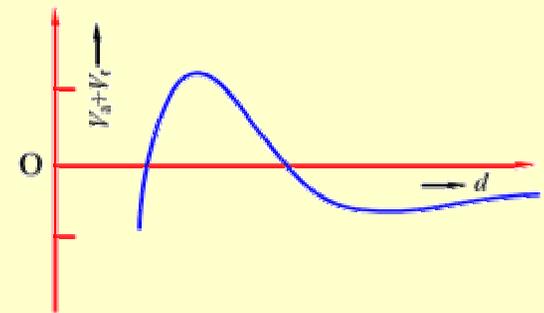
- 溶胶的稳定性
- 溶胶稳定性的DLVO理论
- 影响溶胶稳定性的因素
- 聚沉值与聚沉能力
- Schulze-Hardy规则
- 电解质对溶胶稳定性的影响
- 胶体体系的相互作用

溶胶的稳定性

(1) **动力学稳定性** 由于溶胶粒子小，布朗运动激烈，在重力场中不易沉降，使溶胶具有动力稳定性。

(2) **抗聚结稳定性** 胶粒之间有相互吸引的能量 V_a 和相互排斥的能量 V_r ，总作用能为 V_a+V_r 。如图所示：

当粒子相距较大时，主要为吸力，总势能为负值；当靠近到一定距离，双电层重叠，排斥力起主要作用，势能升高。要使粒子聚结必须克服这个势垒。



粒子间作用能与其距离的关系曲线

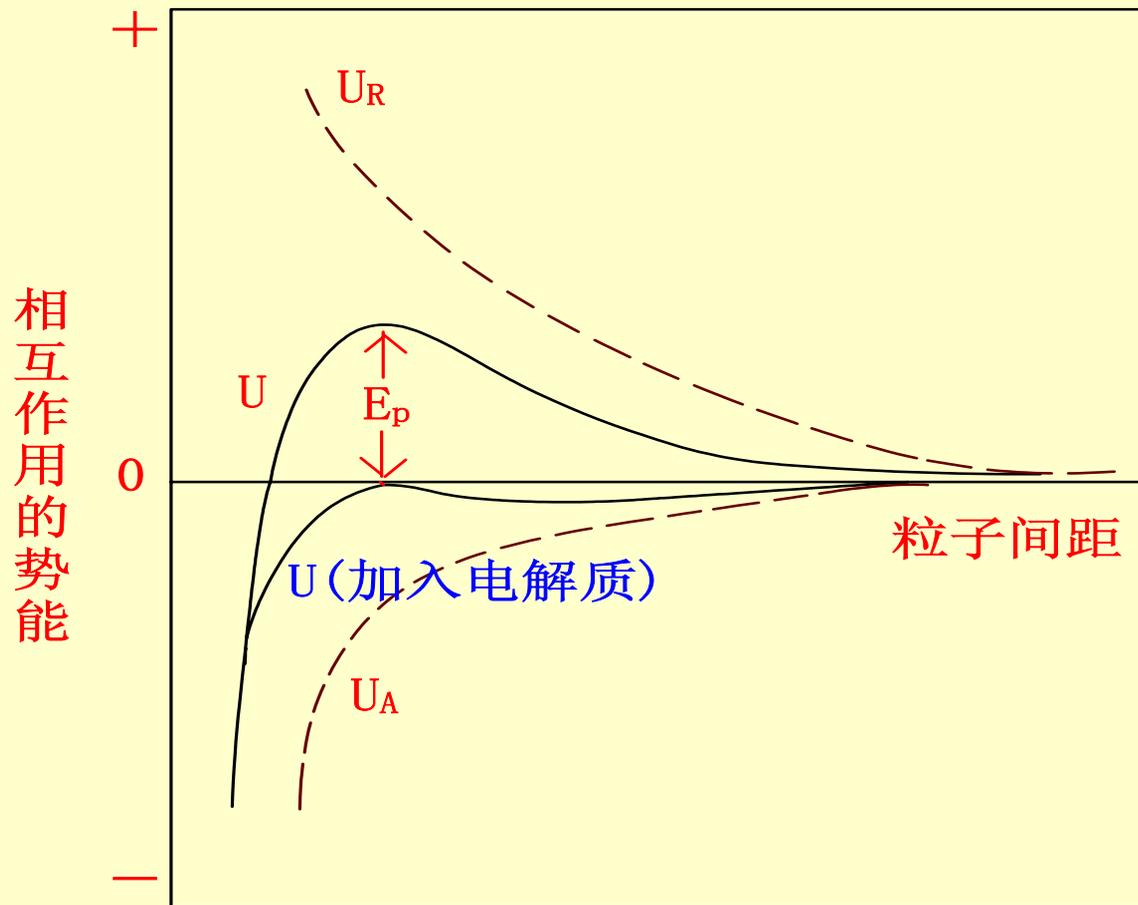
(3) **其它** 溶剂化作用，电学稳定等。

溶胶的稳定性的DLVO理论

DLVO理论要点:

- (1) 胶团之间既存在引力势能，也存在斥力势能。
- (2) 溶胶的相对稳定性或聚沉取决与斥力势能或引力势能的相对大小。
- (3) 斥力势能、引力势能以及总势能都随粒子间的距离的变化而变化，由于斥力势能及引力势能与距离关系的不同，因此必然会出现在某一距离范围内引力势能占优势；而在另一距离范围内斥力势能占优势的现象
- (4) 理论推导表明，加入电解质时，对斥力势能影响不大，但对引力势能的影响却十分明显。

DLVO理论



影响溶胶稳定性的因素

- (1) **外加电解质的影响。**
这影响最大，主要影响胶粒的带电情况，使 ζ 电位下降，促使胶粒聚结。
- (2) **浓度的影响。**
浓度增加，粒子碰撞机会增多。
- (3) **温度的影响。**
温度升高，粒子碰撞机会增多，碰撞强度增加。
- (4) **胶体体系的相互作用。**
带不同电荷的胶粒互吸而聚沉。

聚沉值与聚沉能力

(1) 聚沉值

使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的**最小浓度**。从已知的表值可见，对同一溶胶，外加电解质的离子价数越低，其聚沉值越大。

(2) 聚沉能力

是聚沉值的倒数。聚沉值越大的电解质，聚沉能力越小；反之，聚沉值越小的电解质，其聚沉能力越强。

Schulze-Hardy规则

聚沉能力主要决定于胶粒带相反电荷的离子的价数。聚沉值与异电性离子价数的六次方成反比，这就是Schulze-Hardy规则。

例如，对于给定的溶胶，异电性离子分别为一、二、三价，则聚沉值的比例为：

$$100 : 1.6 : 0.14$$

即为：

$$\left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$$

电解质对溶胶稳定性的影响

一般规律:

(1) 与胶粒带相反电荷的离子的价数影响最大，价数越高，聚沉能力越强。

(2) 与胶粒带相反电荷的离子就是价数相同，其聚沉能力也有差异。

如，对胶粒带负电的溶胶，一价阳离子硝酸盐的聚沉能力次序为： $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$

对带正电的胶粒，一价阴离子的钾盐的聚沉能力次序为： $F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$

——这种次序称为**感胶离子序** (lyotropic series)。

电解质对溶胶稳定性的影响

(3) 有机化合物的离子都有很强的聚沉能力，这可能与其具有强吸附能力有关。

(4) 当与胶体带相反电荷的离子相同时，则另一同性离子的价数也会影响聚沉值，价数愈高，聚沉能力愈低。这可能与这些同性离子的吸附作用有关。

例如，对亚铁氰化铜溶胶的聚沉值：

KBr 为 $27.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

而 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为 $260.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

胶体体系的相互作用

将胶粒带相反电荷的溶胶互相混合，也会发生聚沉。与加入电解质情况不同的是，当两种溶胶的用量恰能使其所带电荷的量相等时，才会**完全聚沉**，否则会不完全聚沉，甚至不聚沉。

在憎液溶胶中加入某些大分子溶液，加入的量不同，会出现两种情况：

(1) 加入大分子溶液太少时，会促使溶胶的聚沉，称为**敏化作用**；

(2) 当加入大分子溶液的量足够多时，会保护溶胶不聚沉，常用**金值**来表示大分子溶液对金溶液的保护能力。

不同胶体的相互作用

(1) 敏化作用

当加入的大分子物质的量不足时，憎液溶胶的胶粒粘附在大分子上，大分子起了一个桥梁作用，把胶粒联系在一起，使之更容易聚沉。

例如，对 SiO_2 进行重量分析时，在 SiO_2 的溶胶中加入少量明胶，使 SiO_2 的胶粒粘附在明胶上，便于聚沉后过滤，减少损失，使分析更准确。

不同胶体的相互作用

(2) 金值 (gold number)

当憎液溶胶中加入足量大分子溶液后，大分子吸附在胶粒周围起到保护溶胶的作用。用“金值”作为大分子化合物保护金溶胶能力的一种量度，金值越小，保护剂的能力越强。

齐格蒙弟提出的金值含义：

为了保护 10cm^3 0.006%的金溶胶，在加入 1cm^3 10% NaCl溶液后不致聚沉，所需高分子的最少质量称为**金值**，一般用mg表示。

14.7乳状液

- 乳状液类型及鉴别
- 乳化剂的作用
- 乳状液的转化与破坏

乳状液类型

一种或几种液体以大于 10^{-7}m 直径的液珠分散在另一不相混溶的液体之中形成的粗分散体系称为**乳状液**。

简单的乳状液通常分为两大类。习惯上将不溶于水的有机物称油，将不连续以液珠形式存在的相称为内相，将连续存在的液相称为外相。

(1) **水包油乳状液**，用O/W表示。内相为油，外相为水，这种乳状液能用水稀释，如牛奶等。

(2) **油包水乳状液**，用W/O表示。内相为水，外相为油，如石油中的原油。

乳状液的鉴别

鉴别方法:

(1) **稀释法**; 凡是性质与乳状液外相相同的液体就能稀释乳状液。如牛奶能被水稀释。所以它是“O/W”型乳状液,

(2) **染色法**; 将极微量的油溶性染料加到乳状液中, 若整个乳状液带有染料颜色的是W/O型乳状液, 如果只有液滴带色的是O/W型乳状液。若用水溶性染料其结果恰好相反。常用的油溶性染料有红色的苏丹III等, 水溶性的染料有荧光红、亚甲基蓝。

(3) **电导法**; W/O型乳状液的电导率既与含水量有关, 也与温度有关。以水为外相的O/W型乳状液有较好的导电性能, 而W/O型乳状液的导电性能却很差。但是如果水相含量很高的W/O型乳状液, 或用离子型乳化剂所生成的W/O型乳状液, 有时也会有较高的导电性能。

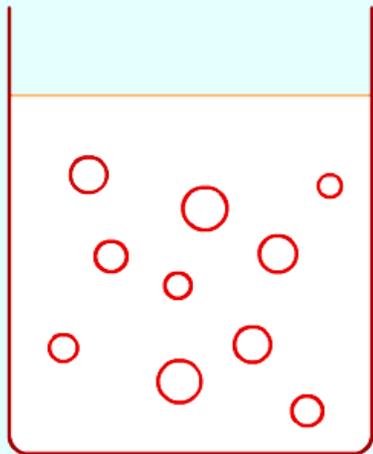
乳状液的鉴别

如：
水包油乳状液

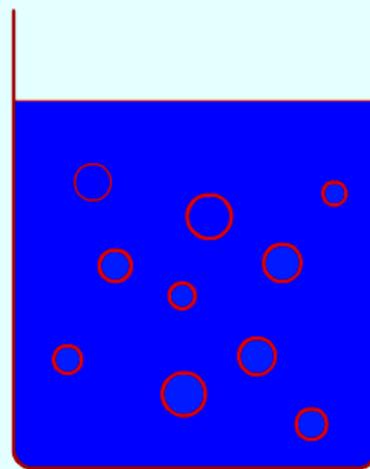
加入水溶性染料
如亚甲基蓝，说
明水是连续相。

加入油溶性的染
料红色苏丹III，
说明油是不连续
相。

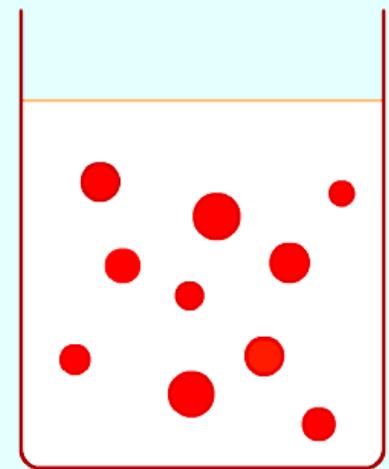
O/W乳状液



a. 加亚甲基蓝



b. 加红色苏丹III



乳化剂的作用：

- (1) 在分散相液滴周围形成坚固保护膜
- (2) 降低界面张力
- (3) 形成双电层

乳化剂使乳状液稳定，可以是上述一种或几种同时起作用。

乳状液的转化与破坏

乳状液的不稳定性表现为分层、聚并、絮凝、变型和破乳。与分层不同，破乳是使乳状液的两相完全分离。破乳的过程分絮凝和聚结聚沉分离两步实现。

破乳的方法有：加热，高压电，过滤，化学法等。

有时为了破坏乳状液需加入另一种表面活性剂，称为**破乳剂**，将乳状液中的分散相和分散介质分开。例如原油中需要加入破乳剂将油与水分开。

三种溶液性质的比较

大分子分类

三种溶液性质的比较

| | 憎液溶胶 | 大分子溶液 | 小分子溶液 |
|-----------|---------|---------|-------|
| 胶粒大小 | 1~100nm | 1~100nm | <1nm |
| 分散相存在单元 | 多分子组成 | 单分子 | 单分子 |
| 扩散速度 | 慢 | 慢 | 快 |
| 能否透过半透膜 | 不能 | 不能 | 能 |
| 是否热力学稳定体系 | 不是 | 是 | 是 |
| Tyndall效应 | 强 | 微弱 | 微弱 |
| 粘度 | 小 | 大 | 小 |
| 对外加电解质 | 敏感 | 不太敏感 | 不敏感 |
| 聚沉后再加分散介质 | 不可逆 | 可逆 | 可逆 |

大分子分类

Staudinger 把相对分子质量大于 10^4 的物质称之为大分子 (Macromolecular), 主要有:

天然大分子: 如淀粉、蛋白质、纤维素、核酸、天然橡胶和各种生物大分子等。

人工合成大分子: 如合成橡胶、聚烯烃、树脂和合成纤维等。

合成的功能高分子材料: 光敏高分子、导电性高分子、医用高分子和高分子膜等。

14.10 大分子的相对分子质量

- 聚合物的相对分子质量
- 聚合物的相对分子质量的测定
- 粘度
- 粘度法测摩尔质量

聚合物的相对分子质量

由于聚合过程中，每个分子的聚合程度可以不一样，所以聚合物的分子质量只能是一个平均值。而且，测定和平均的方法不同，得到的平均分子质量也不同。常用有四种平均方法，因而有**四种**表示法：

● 数均相对分子质量

有一高分子溶液，各组分的分子数分别为 N_1, N_2, \dots, N_B ，其对应的摩尔质量为 M_1, M_2, \dots, M_B 。则数均摩尔质量的定义为：

$$\langle M_n \rangle = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots + N_B M_B}{N_1 + N_2 + \dots + N_B} = \frac{\sum N_B M_B}{\sum N_B}$$

数均相对分子质量可以用**端基分析法和渗透压法**测定。

聚合物的相对分子质量

● 质均相对分子质量

设B组分的分子质量为 m_B ，则质均相对分子质量的定义为：

$$\langle M_m \rangle = \frac{\sum m_B M_B}{\sum m_B}$$

质均相对分子质量可以用光散射法测定。

聚合物的相对分子质量

● Z均相对分子质量

在光散射法中利用Zimm图从而计算的高分子相对分子质量称为Z均相对分子质量，它的定义是：

$$\langle M_z \rangle = \frac{\sum Z_B M_B}{\sum Z_B}$$

式中： $Z_B = m_B M_B$

$$m_B = N_B M_B$$

聚合物的相对分子量

● 粘均相对分子量

用粘度法测定的摩尔质量称为粘均相对分子量。它的定义是：

$$\langle M_v \rangle = \left[\frac{\sum N_B M_B^{(\alpha+1)}}{\sum N_B M_B} \right]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum m_B M_B^\alpha}{\sum m_B} \right]^{1/\alpha}$$

式中 α 为与溶剂、大分子化合物和温度有关的经验常数。 $m_B = N_B M_B$ ，为分子的质量。

一般测定方法

- ▲端基分析法
- ▲渗透压法
- ▲光散射法
- ▲粘度法

- 大分子电解质的膜平衡
- 膜平衡的三种情况

- (1) 不电离的大分子溶液
- (2) 能电离的大分子溶液
- (3) 外加电解质时的大分子溶液

大分子电解质的膜平衡

在大分子电解质中通常含有少量电解质杂质，即使杂质含量很低，但按离子数目计还是很可观的。

在半透膜两边，一边放大分子电解质，一边放纯水。大分子离子不能透过半透膜，而离解出的小离子和杂质电解质离子可以。

由于膜两边要保持电中性，使得达到渗透平衡时小离子在两边的浓度不等，这种平衡称为膜平衡或**唐南平衡**。

由于离子分布的不平衡会造成额外的渗透压，影响大分子摩尔质量的测定，所以又称之为**唐南效应**，要设法消除。

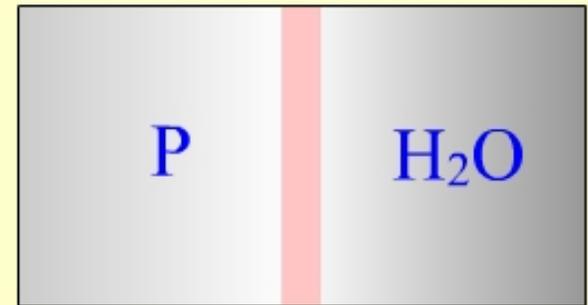
膜平衡的三种情况

(1) 不电离的大分子溶液

由于大分子P不能透过半透膜，而H₂O分子可以，所以在膜两边会产生渗透压。渗透压可以用不带电粒子的范霍夫公式计算，即：

$$\pi_1 = c_2 RT$$

其中 c_2 是大分子溶液的浓度。

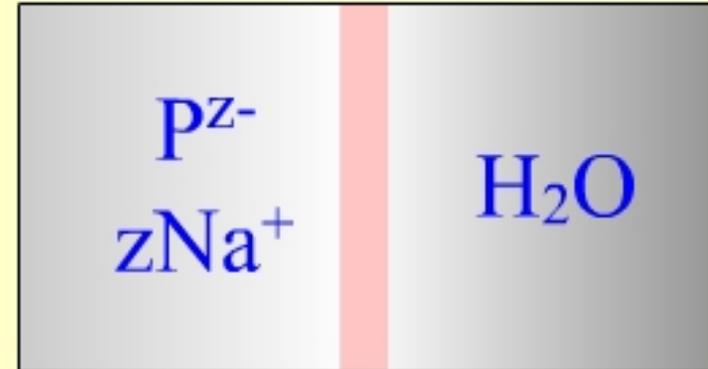


由于大分子物质的浓度不能配得很高，否则易发生凝聚，如等电点时的蛋白质，所以产生的渗透压很小，用这种方法测定大分子的摩尔质量误差太大。

膜平衡的三种情况

(2) 能电离的大分子溶液

以蛋白质的钠盐为例，它在水中发生如下离解：



蛋白质分子 P^{z+} 不能透过半透膜，而 Na^+ 可以，但为了保持溶液的电中性， Na^+ 也必须留在 P^{z-} 同一侧。

这种 Na^+ 在膜两边浓度不等的状态就是**唐南平衡**。因为渗透压只与粒子的数量有关，所以： $\pi_2 = (z+1)c_2RT$

由于大分子中 z 的数值不确定，就是测定了 π_2 也无法正确地计算大分子的摩尔质量。

膜平衡的三种情况

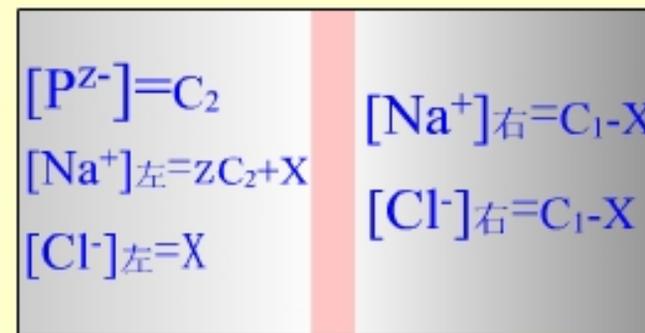
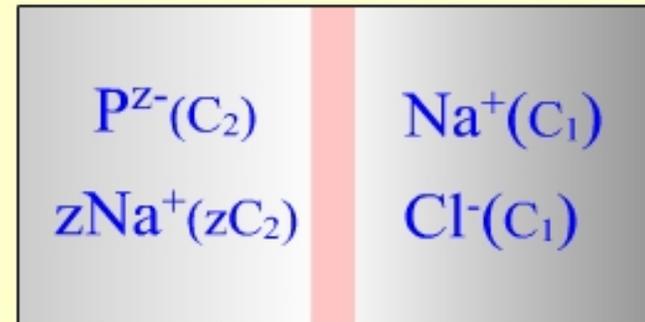
(3) 外加电解质时的大分子溶液

在蛋白质钠盐的另一侧加入浓度为 C_1 的小分子电解质，如上

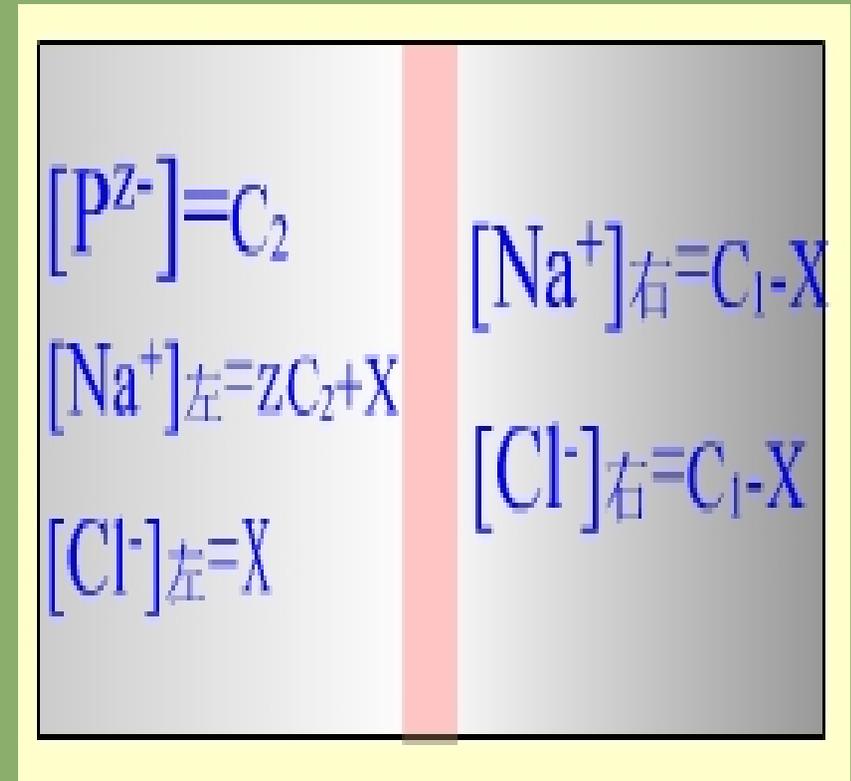
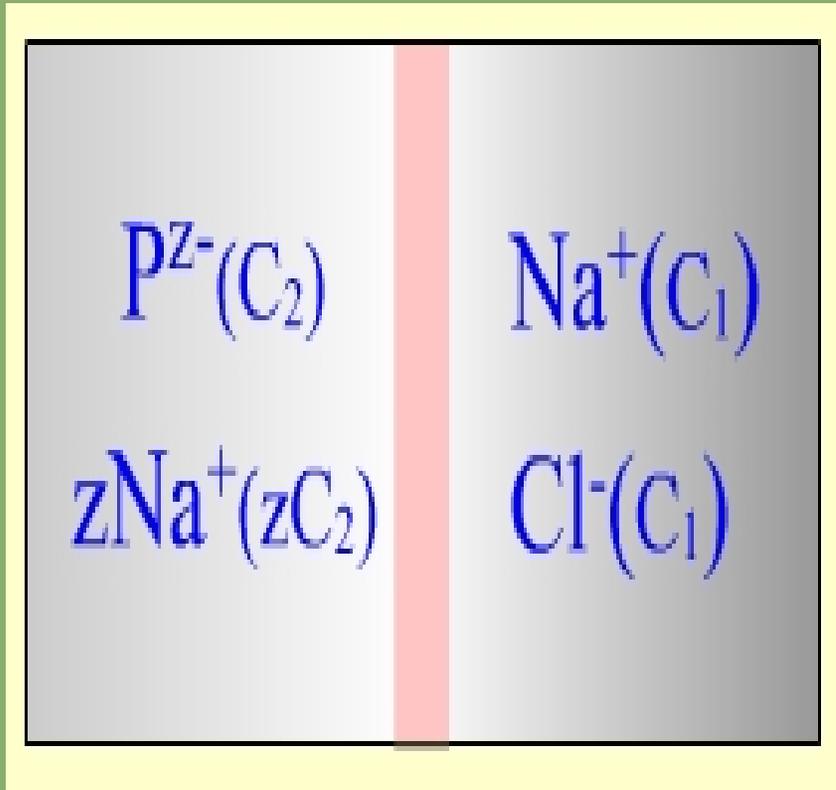
达到膜平衡时（如下图），为了保持电中性，有相同数量的 Na^+ 和 Cl^- 扩散到了左边。

虽然膜两边 NaCl 的浓度不等，但达到膜平衡时 NaCl 在两边的化学势应该相等，即 $\mu(\text{NaCl}, \text{左}) = \mu(\text{NaCl}, \text{右})$

所以：
$$a(\text{NaCl}, \text{左}) = a(\text{NaCl}, \text{右})$$



膜平衡的三种情况



膜平衡的三种情况

$$\text{即 } (a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})_{\text{左}} = (a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})_{\text{右}}$$

设活度系数均为1, 得: $[\text{Na}^+]_{\text{左}} [\text{Cl}^-]_{\text{左}} = [\text{Na}^+]_{\text{右}} [\text{Cl}^-]_{\text{右}}$

$$\text{即 } (zc_2 + x)x = (c_1 - x)^2$$

$$\text{解得 } x = \frac{c_1^2}{zc_2 + 2c_1}$$

由于渗透压是因为膜两边的粒子数不同而引起的, 所以:

$$\pi_3 = [(c_2 + zc_2 + 2x) - 2(c_1 - x)]RT$$

膜平衡的三种情况

将 x 代入 π_3 计算式
得:

$$\pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_2^2}{zc_2 + 2c_1} RT$$

(A) 当加入电解质太少, $c_1 \ll zc_2$, 与(2)的情况类似:

$$\pi_3 \approx (c_2 + zc_2)RT = (z+1)c_2RT$$

(B) 当加入的电解质足够多, $c_1 \gg zc_2$ 则与(1)的情况类似:

$$\pi_3 \approx c_2RT$$

这就是加入足量的小分子电解质, 消除了唐南效应的影响, 使得用渗透压法测定大分子的摩尔质量比较准确。

14.14 凝胶

大分子溶液在一定条件下，粘度会逐渐变大，以致失去流动性而使整个体系变成弹性“冻”状半固态，这个过程称为胶凝（gelation）。形成的“冻”状体系称为**凝胶（gel）**。

形成凝胶的条件：首先必须具有不对称的链形大分子；其次大分子在溶液中要有足够的浓度；另外胶凝剂的浓度必须适当。

凝胶介于固体和液体之间，性质表现为膨胀作用、脱水收缩作用、凝胶中的扩散和化学反应等。