

第十二章 胶体化学

12.1 胶体及其基本特性

●分散相与分散介质

●分散体系分类

- (1) 按分散相粒子的大小分类
- (2) 按分散相和介质的聚集状态分类
- (3) 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

分类体系通常有三种分类方法：

- 分子分散体系
- 胶体分散体系
- 粗分散体系

按分散相粒子的大小分类：

- 液溶胶
- 固溶胶
- 气溶胶

按胶体溶液的稳定性分类：

- 憎液溶胶
- 亲液溶胶

(1) 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

分散相粒子的半径在 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 之间的体系。目测是均匀的，但实际是多相不均匀体系。也有的将 $1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 之间的粒子归入胶体范畴。

3. 粗分散体系

当分散相粒子大于 1000 nm ，目测是混浊不均匀体系，放置后会沉淀或分层，如黄河水。

(2) 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，AgI 溶胶
- B. 液-液溶胶 如牛奶，石油原油等乳状液
- C. 液-气溶胶 如泡沫

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，某些宝石
- C. 固-气溶胶 如泡沫塑料，沸石分子筛

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

(3) 按胶体溶液的稳定性分类

1. 憎液溶胶

半径在 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 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。

这是胶体分散体系中主要研究的内容。

2. 亲液溶胶

1. 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。

憎液溶胶的特性

(1) 特有的分散程度

粒子的大小在 $10^{-9} \sim 10^{-7}\text{ m}$ 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。

(2) 多相不均匀性

具有纳米级的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

因为粒子小，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，即小粒子会自动聚结成大粒子。

● 胶粒的结构

形成憎液溶胶的必要条件是：

- (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；

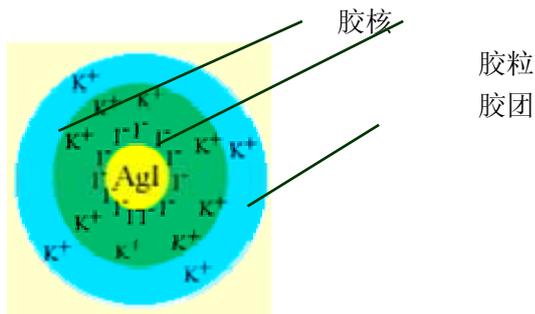
然后胶核选择性的吸附稳定剂中的一种离子，形成紧密吸附层；由于正、负电荷相吸，在紧密层外形成反号离子的包围圈，从而形成了带与紧密层相同电荷的胶粒；

胶粒与扩散层中的反号离子，形成一个电中性的胶团。

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。

例 1: $AgNO_3 + KI \rightarrow KNO_3 + AgI \downarrow$
 过量的 KI 作稳定剂
 胶团的结构表达式： $[(AgI)_m \cdot n I^- \cdot (n-x)K^+]_x^- \cdot xK^+$
 胶团的图示式：

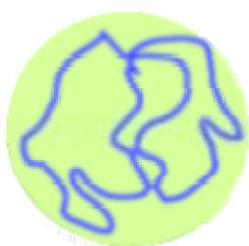


例 2: $AgNO_3 + KI \rightarrow KNO_3 + AgI \downarrow$
 过量的 $AgNO_3$ 作稳定剂
 胶团的结构表达式： $[(AgI)_m \cdot n Ag^+ \cdot (n-x)NO_3^-]_x^+ \cdot xNO_3^-$

●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，流动性较好；若为带状的，则流动性较差，易产生触变现象。

- 例如：(1) 聚苯乙烯胶乳是球形质点
 (2) V205 溶胶是带状的质点
 (3) $Fe(OH)_3$ 溶胶是丝状的质点



12.2 溶胶的制备与净化

溶胶的制备

- (1) 分散法
 - 1. 研磨法
 - 2. 胶溶法
 - 3. 超声波分散法
 - 4. 电弧法
- 凝聚法
 - 1. 化学凝聚法
 - 2. 物理凝聚法

溶胶的净化

- (1) 渗析法
- (2) 超过滤法

●溶胶的制备

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小。

(2) 凝聚法

使分子或离子聚结成胶粒用这两种方法直接制出的粒子称为原级粒子。

视具体制备条件不同，这些粒子又可以聚集成较大的次级粒子。

通常所制备的溶胶中粒子的大小不是均一的，是一个多级分散体系。

●溶胶的制备—研磨法

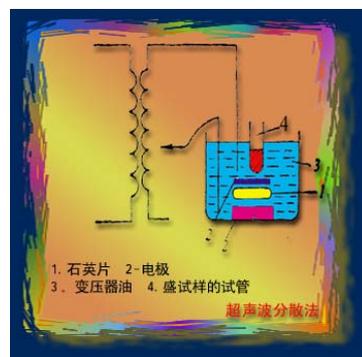
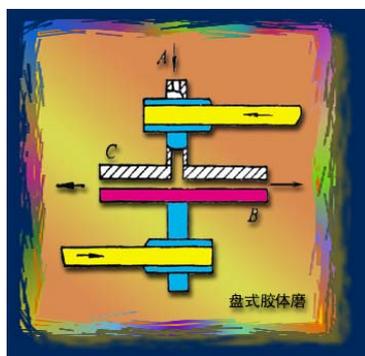
1. 研磨法 用机械粉碎的方法将固体磨细。

这种方法适用于脆而易碎的物质，对于柔韧性的物质必须先硬化后再粉碎。例如，将废轮胎粉碎，先用液氮处理，硬化后再研磨。

胶体磨的形式很多，其分散能力因构造和转速的不同而不同。

溶胶的制备—研磨法

盘式胶体磨



转速约每分钟 1 万~2 万转。

A 为空心转轴，与 C 盘相连，向一个方向旋转，B 盘向另一方向旋转。

分散相、分散介质和稳定剂从空心轴 A 处加入，从 C 盘与 B 盘的狭缝中飞出，用两盘之间的应切力将固体粉碎，可得 1000 nm 左右的粒子。

胶溶法又称解胶法，仅仅是将新鲜的凝聚胶粒重新分散在介质中形成溶胶，并加入适当的稳定剂。

这种稳定剂又称胶溶剂。根据胶核所能吸附的离子而选用合适的电解质作胶溶剂。

这种方法一般用在化学凝聚法制溶胶时，为了将多余的电解质离子去掉，先将胶粒过滤，洗涤，然后尽快分散在含有胶溶剂的介质中，形成溶胶。

例如： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ （新鲜沉淀） $\xrightarrow{\text{加FeCl}_3}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ （溶胶）

AgCl （新鲜沉淀） $\xrightarrow{\text{加AgNO}_3\text{或KCl}}$ AgCl （溶胶）

●溶胶的制备—超声分散法

3. 超声分散法

这种方法目前只用来制备乳状液。

如图所示，将分散相和分散介质两种不混溶的液体放在样品管 4 中。样品管固定在变压器油浴中。

在两个电极上通入高频电流，使电极中间的石英片发生机械振荡，使管中的两个液相均匀地混合成乳状液。

溶胶的制备—电弧法

4. 电弧法

电弧法主要用于制备金、银、铂等金属溶胶。制备过程包括先分散后凝聚两个过程。

将金属做成两个电极，浸在水中，盛水的盘子放在冷浴中。在水中加入少量 NaOH 作为稳定剂。

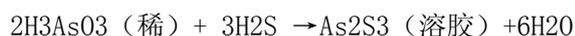
制备时在两电极上施加 100V 左右的直流电，调节电极之间的距离，使之发生电火花，这时表面金属蒸发，是分散过程，接着金属蒸气立即被水冷却而凝聚为胶粒。

溶胶的制备—凝聚法

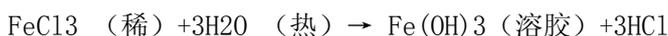
1. 化学凝聚法

通过各种化学反应使生成物呈过饱和状态，使初生成的难溶物微粒结合成胶粒，在少量稳定剂存在下形成溶胶，这种稳定剂一般是某一过量的反应物。例如：

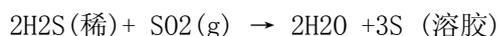
A. 复分解反应制硫化砷溶胶



B. 水解反应制氢氧化铁溶胶



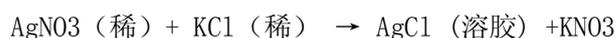
C. 氧化还原反应制备硫溶胶



D. 还原反应制金溶胶



E. 离子反应制氯化银溶胶



2. 物理凝聚法

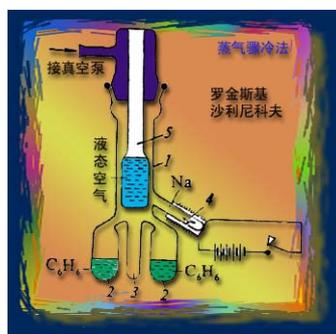
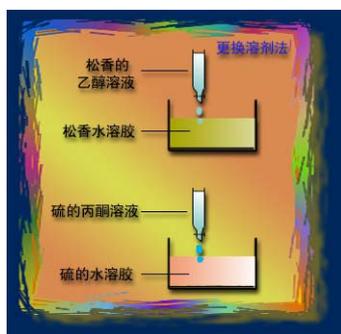
A. 更换溶剂法

利用物质在不同溶剂中溶解度的显著差别来制备溶胶，而且两种溶剂要能完全互溶。

例 1. 松香易溶于乙醇而难溶于水，将松香的乙醇溶液滴入水中可制备松香的水溶胶。

例 2. 将硫的丙酮溶液滴入 90℃ 左右的热水中，丙酮蒸发后，可得硫的水溶胶。

例图：



B. 蒸气骤冷法

将汞的蒸气通入冷水中就可以得到汞的水溶胶。

罗金斯基等人利用下列装置，制备碱金属的苯溶胶。

4—金属钠，2—苯，5—液氮。

先将体系抽真空，然后适当加热管 2 和管 4，使钠和苯的蒸气同时在管 5 外壁凝聚。除去管 5 中的液氮，凝聚在外壁的混合蒸气融化，在管 3 中获得钠的苯溶胶。

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。

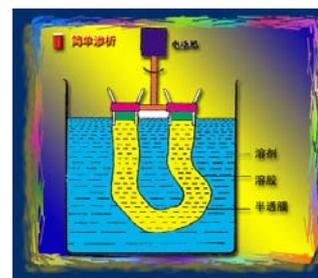
净化的方法主要有渗析法和超过滤法。

(1) 渗析法

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。



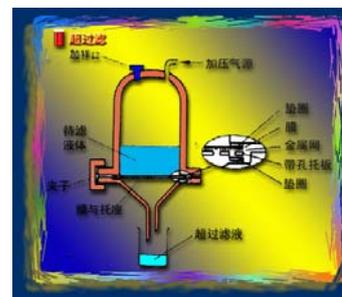
(1) 渗析法

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) 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。



1) 超过滤装置:

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。

12.3 溶胶的动力性质

Brown 运动(Brownian motion)

1827 年植物学家布朗 (Brown) 用显微镜观察到悬浮在液面上的花粉粉末不断地作不规则的运动。

后来又发现许多其它物质如煤、化石、金属等的粉末也都有类似的现象。人们称微粒的这种运动为布朗运动。

但在很长的一段时间里，这种现象的本质没有得到阐明。

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溶胶粒子不断地作不规则“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。

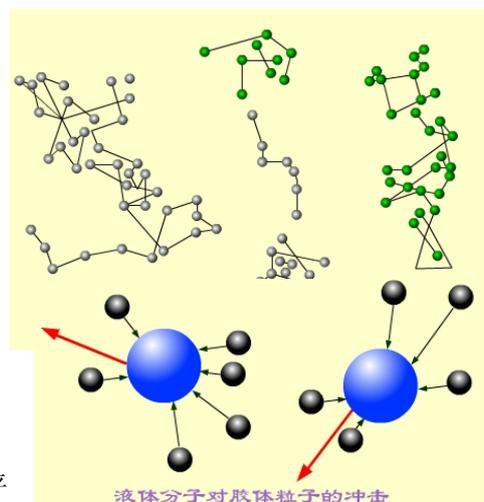
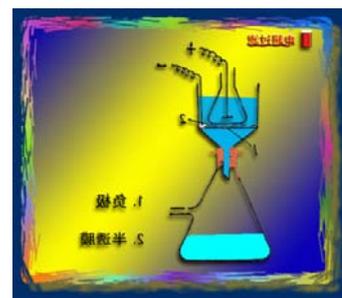
通过大量观察，得出结论：粒子越小，布朗运动越激烈。其运动激烈的程度不随时间而改变，但随温度的升高而增加。

1905 年和 1906 年爱因斯坦 (Einstein) 和斯莫鲁霍夫斯基 (Smoluchowski) 分别阐述了 Brown 运动的本质。

认为 Brown 运动是分散介质分子以不同大小和不同方向的力对胶体粒子不断撞击而产生的，由于受到的力不平衡，所以连续以不同方向、不同速度作不规则运动。随着粒子增大，撞击的次数增多，而作用力抵消的可能性亦大。

当半径大于 5 μm，Brown 运动消失。

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：



$$\bar{x} = \left(\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r} \right)^{1/2} \quad \text{式中 } \bar{x} \text{ 是在观察时间 } t \text{ 内粒子沿 } x \text{ 轴方向的平均位移; } r \text{ 为胶粒的半径;}$$

为介质的粘度；
L 为阿伏加德罗常数。

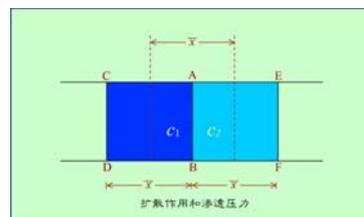
这个公式把粒子的位移与粒子的大小、介质粘度、温度以及观察时间等联系起来。

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。

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

由于分子的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。



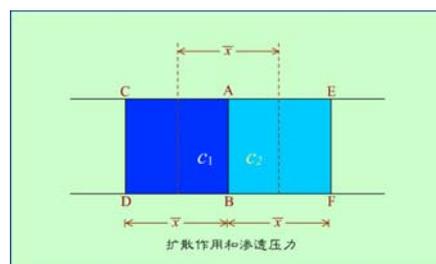
● 斐克第一定律 (Fick's first law)

如图所示，设任一平行于 AB 面的截面上浓度是均匀的，但水平方向自左至右浓度变稀，梯度为 $\frac{dc}{dx}$ 。

设通过 AB 面的扩散质量为 m ，则扩散速度为 $\frac{dm}{dt}$ ，它与浓度梯度和 AB 截面积 A 成正比。

用公式表示为：

$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$



这就是斐克第一定律。

式中 D 为扩散系数，其物理意义为：单位浓度梯度、单位时间内通过单位截面积的质量。

式中负号表示扩散发生在浓度降低的方向，

$$\frac{dc}{dx} < 0, \quad \text{而} \quad \frac{dm}{dt} > 0。$$

斐克第二定律 (Fick's second law)

斐克第二定律适用于浓度梯度变化的情况。

设进入 AB 面的扩散量为：

$$-DA \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

离开 EF 面的扩散量为

$$-DA \left[\frac{dc}{dx} + \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) dx \right] \quad (2)$$

在 ABFE 体积内粒子净增速率为 (1)-(2)，即：

$$DA \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) dx \right] \quad (3)$$

单体内粒子浓度随时间的变化率为

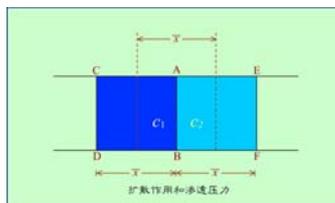
这就是斐克第二定律。

若考虑到扩散系数受浓度的影响，则

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right)$$

这个斐克第二定律的表示式是扩散的普遍公式。

● Einstein-Brown 位移方程



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 ，粒子为球形，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：

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

积分得：

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

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

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。

12.4 溶胶的光学性质

● 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。

光散射的本质

光是一种电磁波，照射溶胶时，分子中的电子分布发生位移而产生偶极子，这种偶极子像小天线一样向各个方向发射与入射光频率相同的光，这就是散射光。

分子溶液十分均匀，这种散射光因相互干涉而完全抵消，看不到散射光。

溶胶是多相不均匀体系，在胶粒和介质分子上产生的散射光不能完全抵消，因而能观察到散射现象。

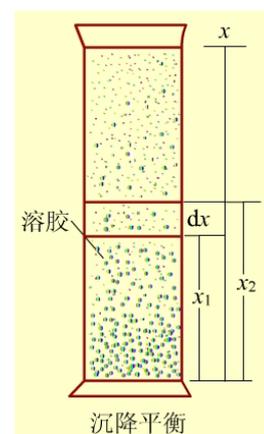
Tyndall 效应

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 效应实际上已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。

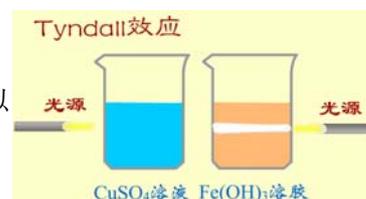
Rayleigh 公式

1871 年，Rayleigh 研究了大量的光散射现象，对于粒子半径在 47nm 以量的计算公式，称为 Rayleigh 公式：



和 ρ_0

$\pi = cRT$ ，则



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

从 Rayleigh 公式可得出如下结论:

1. 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。
2. 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。
3. 散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。

12.5 溶胶的电学性质

● 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。

(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-NH₃⁺ 离子而带正电。

在某一特定的 pH 条件下, 生成的 -COO⁻ 和 -NH₃⁺ 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。

● 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。

Tiselius 电泳仪

提赛留斯电泳仪的纵、横剖面图如图所示。

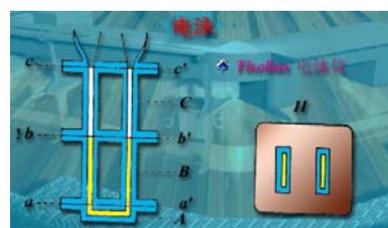
沿 aa', bb' 和 cc' 都可以水平滑动。实验开始时, 从 bb' 处将上部移开, 下面 A, B 部分装上溶胶, 然后将上部移到原处, 在 C 部装上超滤液, 在 bb' 处有清晰界面。

接通直流电源, 在电泳过程中可以清楚的观察到界面的移动。从而可以判断胶粒所带电荷和测定电泳速度等。

● 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。



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。

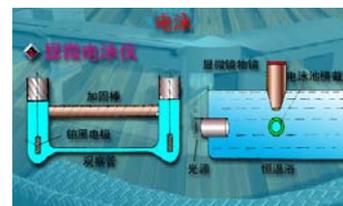
根据通电时间和液面升高或下降的刻度计算电泳速度。

● 显微电泳仪

该方法简单、快速，胶体用量少，可以在胶粒所处的环境中测定电泳速度和电动电位。但只能测定显微镜可分辨的胶粒，一般在 200nm 以上。

装置中用的是铂黑电极，观察管用玻璃制成。电泳池是封闭的，电泳和电渗同时进行。

物镜观察位置选在静止层处（即电渗流动与反流动刚好相消），这时观察到的胶粒运动速度可以代表真正的电泳速度。



12.6 溶胶的稳定性和聚沉作用

- 溶胶的稳定性
- 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
- 不同胶体的相互作用

1. 敏化作用

2. 金值

● 溶胶的稳定性

● 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。

● 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。

● 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 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

● 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。

● 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

- (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。

例如，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)。

- (3) 有机化合物的离子都有很强的聚沉能力，这可能与它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。而 $K_4[Fe(CN)_6]$ 为 260.0。

●不同胶体的相互作用

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：

加入大分子溶液太少时，会促使溶胶的聚沉，称为敏化作用；

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。

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。

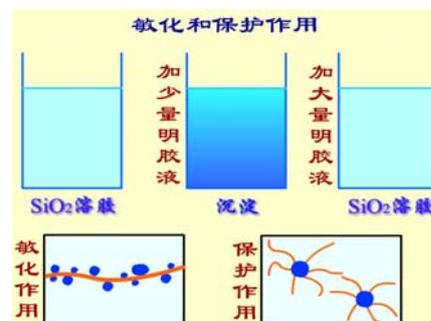
例如，对 SiO_2 进行重量分析时，在 SiO_2 的溶胶中加入少量明胶，使 SiO_2 的胶粒粘附在明胶上，便于聚沉后过滤，减少损失，使分析更准确。

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。



12.8 大分子概说

三种溶液性质的比较

大分子分类

三种溶液性质的比较

大分子分类

Staudinger 把相对分子质量大于 104 的物质称之为大分子，主要有：

天然大分子：如淀粉、蛋白质、纤维素、核酸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有：光敏高分子、导电性高分子、医用高分子和高分子膜等。

12.9 大分子相对摩尔质量

- 聚合物摩尔质量的表示法
- 数均摩尔质量
- 质均摩尔质量

- Z 均摩尔质量
- 粘均摩尔质量
- 粘度的类型
- 用粘度法测摩尔质量

● 聚合物摩尔质量的表示法

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

数均摩尔质量

质均摩尔质量

Z 均摩尔质量

粘均摩尔质量

● 数均摩尔质量 $\langle M_n \rangle$

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：

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

数均摩尔质量可以用端基分析法和渗透压法测定。

● 质均摩尔质量 $\langle M_m \rangle$

设 B 组分的分子质量为 m_B ，则质均摩尔质量的定义为：

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

质均摩尔质量可以用光散射法测定。

● Z 均摩尔质量 $\langle M_z \rangle$

在光散射法中利用 Zimm 图从而计算的高分子摩尔质量称为 Z 均摩尔质量，它的定义是：

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

$$\text{式中： } Z_B = m_B M_B$$

$$m_B = N_B M_B$$

● 粘均摩尔质量 $\langle M_v \rangle$

用粘度法测定的摩尔质量称为粘均摩尔质量。它的定义是：

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

● 用粘度法测定摩尔质量

当温度、聚合物和溶剂体系选定后，大分子溶液的粘度仅与浓度和聚合物分子的大小有关。

特性粘度是几种粘度中最能反映溶质分子本性的一种物理量，由于它是外推到无限稀释时溶液的性质，已消除了大分子之间相互作用的影响，而且代表了无限稀释溶液中，单位浓度大分子溶液粘度变化的分数。

12.11 Donnan 平衡

- 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
- (2) 能电离的大分子溶液
- (3) 外加电解质时的大分子溶液