

第 18 章 胶 体

思考题解答

1. 胶体系统是一个多相分散系统，是一个热力学不稳定系统，是一个亚稳系统。请进行评价与讨论。

解：胶体系统包括溶胶、高分子溶液和缔合胶体，广义地还包括乳状液、泡沫和悬浮体等。其中溶胶、乳状液、泡沫等是多相分散系统、热力学不稳定系统或亚稳系统；高分子溶液是均相分散系统、热力学稳定系统；缔合胶体一般也是均相的分散系统、热力学稳定系统。所以不能笼统地说胶体系统是多相分散系统、热力学不稳定系统、亚稳系统。

2. 设胶体颗粒吸附了链状高聚电解质，它解离为链状高聚负离子和正离子（如 Na^+ ），试讨论这一胶体系统稳定的机制，和可能的失稳因素。

解：在此情况下，胶体颗粒表面吸附了链状高聚电解质，又因高聚电解质的离解而带有负电荷。因此，这一胶体系统同时具有静电稳定胶体和高分子稳定胶体的稳定机制。

该系统可能的失稳因素包括加入电解质、加入某些表面活性剂以及温度的影响。加入少量电解质会降低静电稳定作用，而加入大量电解质后，将会因盐析作用，使高分子的稳定作用破坏。加入表面活性剂，则它可能取代已被颗粒吸附的高分子物质，使系统失稳。温度过高或过低均能引起稳定胶体的絮凝作用。

3. 高分子物质有时能对溶胶起保护作用，有时又能引起絮凝，为什么。

解：对一定量溶胶，当加入的高分子物质数量较多时，高分子物质能对溶胶起保护作用，当加入的数量较少时却往往能引起絮凝，这与高分子在颗粒表面的形态有关。当起保护作用时，在颗粒表面的高分子形成一定厚度的保护层，阻止了颗粒的聚结，这种保护机制主要是位阻效应。但是，当高分子在胶体颗粒表面进行桥形吸附时，将大大增加胶粒相连结的机会，使胶体系统失稳。

4. 请用 DLVO 理论导出叔尔兹-哈迪规则。[利用式(18-18)]

解: 由式(18-7)和式(18-4)、式(18-6), 得

$$E_p = -\frac{aA_H}{12h} + 32\pi\varepsilon\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 a \tanh^2\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right) \exp(-\kappa h)$$

由式(18-8)

$$E_p = 0, \quad \frac{dE_p}{dh} = 0$$

以 h' 代表 h ($E_p = 0$), 得

$$\frac{aA_H}{12h'} = 32\pi\varepsilon\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 a \tanh^2\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right) \exp(-\kappa h') \quad (1)$$

$$\frac{aA_H}{12h'^2} = 32\pi\varepsilon\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 a \tanh^2\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right) \exp(-\kappa h') \cdot \kappa \quad (2)$$

式(2)与式(1)相除, 得

$$\frac{1}{h'} = \kappa \quad (3)$$

以式(3)代入式(1), 得

$$\begin{aligned} \frac{aA_H}{12} \cdot \kappa &= 32\pi\varepsilon\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 a \tanh^2\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right) \exp(-1) \\ \therefore \quad \kappa &= 384 \frac{\pi}{e} \cdot \frac{\varepsilon}{A_H} \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \tanh^2\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right) \\ \kappa^2 &= \left(384 \frac{\pi}{e} \cdot \frac{\varepsilon}{A_H}\right)^2 \left(\frac{kT}{ze}\right)^4 \tanh^4\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

按式(16-52), 并设

$$z_+ = |z_-| = z, \quad c_{0,+} = c_{0,-} = c_0$$

则有

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{c_{i0} z_i^2 e^2}{\varepsilon kT} = \frac{2Lc_0 z^2 e^2}{\varepsilon kT} \quad (5)$$

由式(4)与式(5), 得

$$c_0 = \frac{\varepsilon kT}{2L} \left(384 \frac{\pi}{e} \cdot \frac{\varepsilon}{A_H}\right)^2 (kT)^4 \left(\frac{1}{ze}\right)^6 \tanh^4\left(\frac{ze\psi^M}{4kT}\right)$$

$$\therefore \quad c_0 \propto z^{-6}$$

5. 絮凝和聚结有什么区别。

解: 絮凝和聚结是胶体系统失稳的两种不同现象, 它们有重要的区别。絮凝是胶体颗粒相互缔合形成较疏松的絮凝物, 颗粒结构不发生改变。絮凝常常是可逆的, 当清除了失稳因素后, 它可恢复溶胶状态。聚结是指胶体颗粒相互结合形成大颗粒, 此时胶体颗粒的结构发生了改变。当去除失稳因素后, 不能重新恢复溶胶状态。

6. 如何利用沉降实验得到多分散胶体系统颗粒大小的分布。

解: 利用沉降实验测定多分散胶体系统颗粒大小的分布, 可分以下几步进行:

(1) 利用沉降分析装置测定多分散胶体系统沉降下来的颗粒质量随时间的变化;

(2) 根据实验数据作出多级沉降曲线;

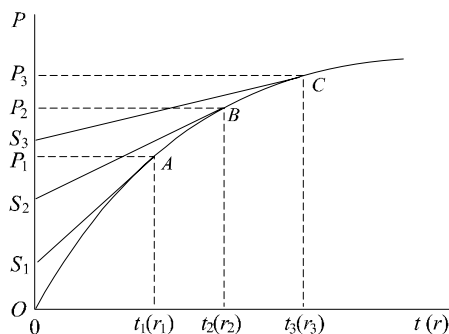
(3) 计算胶体系统颗粒大小分布。如图所示, t_1 时间内沉降下来的颗粒质量为 P_1 , 则其中包括全部沉降的半径 $\geq r_1$ 的颗粒和部分沉降的半径 $< r_1$ 的颗粒。过 A 点作切线与纵坐标交于 S_1 , 则 $P_1 S_1$ 代表半径 $< r_1$ 的颗粒在 t_1 内的沉降质量, OS_1 代表半径 $\geq r_1$ 的颗粒全部沉降的质量。在 t_2 时, 过 B 点作切线与纵坐标交于 S_2 , OS_2 代表半径 $\geq r_2$ 的颗粒全部沉降的质量, $P_2 S_2$ 代表半径 $< r_2$ 的颗粒在 t_2 内沉降的质量。同理, OS_3 代表半径 $\geq r_3$ 的颗粒全部沉降的质量, 等等。

$OS_2 - OS_1 = S_1 S_2 = \Delta S_{1-2}$ 代表半径处于 r_1 至 r_2 之间的颗粒的质量。同样, $S_2 S_3 = \Delta S_{2-3}$ 代表半径处于 r_2 至 r_3 之间的颗粒的质量。

若沉降总质量为 P_0 , 则 $\Delta S_{1-2}/P_0$ 即为颗粒半径处于 r_1 和 r_2 之间的颗粒所占的分数。依此类推, 可得到多分散胶体系统颗粒大小的分布。

7. ζ 电势和电极电势有什么关系。如何得到 ζ 电势。它与胶体系统的稳定性有什么关系。

解: 胶体颗粒带上电荷后, 介质中的离子在界面区形成扩散双电层, 与电极表面的情况类似。当胶体颗粒运动时, 它与分散介质产生相对滑移, 紧密吸附的水化离子将和颗粒一起运动。滑移面与分散介



质体相间的电势差即为 ζ 电势。可见， ζ 电势并非颗粒相与介质体相间的电势差，后者决定于颗粒表面的电荷量和表面电势，即电极电势，而 ζ 电势是由滑移面算起的。

在一定的电场强度 E 下，用实验方法测定胶体颗粒的电泳速度 v ，即可按公式 $\zeta = 3v\eta/(2\varepsilon E)$ 求得 ζ 电势。式中的 η 与 ε 分别为分散介质的粘度和电容率。

胶体颗粒的 ζ 电势，使两个运动着的颗粒互相排斥，胶体系统因而得以稳定存在。当 ζ 电势改变时，胶体颗粒的静电保护作用也随之变化。当 ζ 电势趋于零时，胶体颗粒将因失去静电保护作用而发生絮凝或聚结。

8. 非牛顿流体有哪几种类型。有什么规律，原因是什么。

解：非牛顿流体包括剪切变稠型（胀流型）、剪切变稀型、假塑性型、塑性型、触变型以及震凝型流体等。

剪切变稠型：粘度随流速梯度增大而增大，这是因为当颗粒浓度很高并接近最紧密排列时，两层间的相对运动将使颗粒偏离最紧密排列，体积有所增加，需消耗额外能量。或者因为当流速增加而使颗粒动能增高时，可能越过能垒 E_b 到达第一极小 E_{m1} 而发生絮凝，使粘度增大。

剪切变稀型：粘度随流速梯度增大而减小。这是因为在 h 较大时，位能曲线上有一个第二极小 E_{m2} ，它将导致颗粒间形成较弱的絮凝，而流速增大时将破坏这种絮凝使粘度减小。也可能因为颗粒为棒状或片状，静止时颗粒运动受阻，当受到剪切时，颗粒因形成队列而粘度减小。

假塑性型：粘度随流速梯度增大而减小，它的剪切变稀的性质更为突出。

塑性型：该类流体由于絮凝很强而形成网络结构，其特点是存在屈服应力 τ_B ， $\tau < \tau_B$ 时流体仅发生弹性形变。当 $\tau > \tau_B$ 时，网络破坏并开始流动，剪切应力随流速梯度而变化。

触变型：在剪切作用下可由粘稠状态变为流动性较大的状态，而剪切作用取消后，要滞后一段时间才恢复到原来状态。这是由于絮凝网络经剪切破坏后，重新形成网络需要一定时间。

震凝型：该流体能在剪切作用下变稠。剪切取消后，也要滞后一段时间才恢复变稀。

9. 超显微镜实验能否得到胶体颗粒的大小。

解：超显微镜观察到的是胶体颗粒的散射光，而不是颗粒本身，这些散射光光点的大小远大于颗粒的大小，所以超显微镜实验不能直接得到胶体颗粒的大小，但可以间接得到，方法如下：利用超显微镜观察一定体积的溶胶内的颗粒数，再根据单位体积溶胶内分散相的质量可求得单个胶体颗粒的质量，然后结合分散相的密度即可得到胶体颗粒的数均体积。

10. 胶束增溶与微乳状液有什么相同和不同之处。

解：相同之处：它们都是热力学稳定的系统。

不同之处：胶束增溶中增溶物一般是有机物质，与表面活性剂有很强的亲和性。微乳状液中，表面活性剂包括助剂聚集于油水界面相互缔合形成界面层，在界面层内则形成小水池，好像一个油包水的乳状液。