

第六章 胶体

Chapter 6 Colloid

第一节 分散系

第二节 溶胶

第三节 高分子溶液

第四节 表面活性剂和乳状液

分散系



粗分散系
($>100\text{nm}$)



胶体
($1\sim100\text{nm}$)



真溶液
($<1\text{nm}$)

人体组织和
细胞的基础物质

第一节 分散系

Section 1 Disperse system

一、分散系的概念

二、分散系的分类

一、分散系的概念 Disperse system

分散系 (disperse system)：一种或几种物质在另一种或几种物质中被分散成微小粒子的体系。

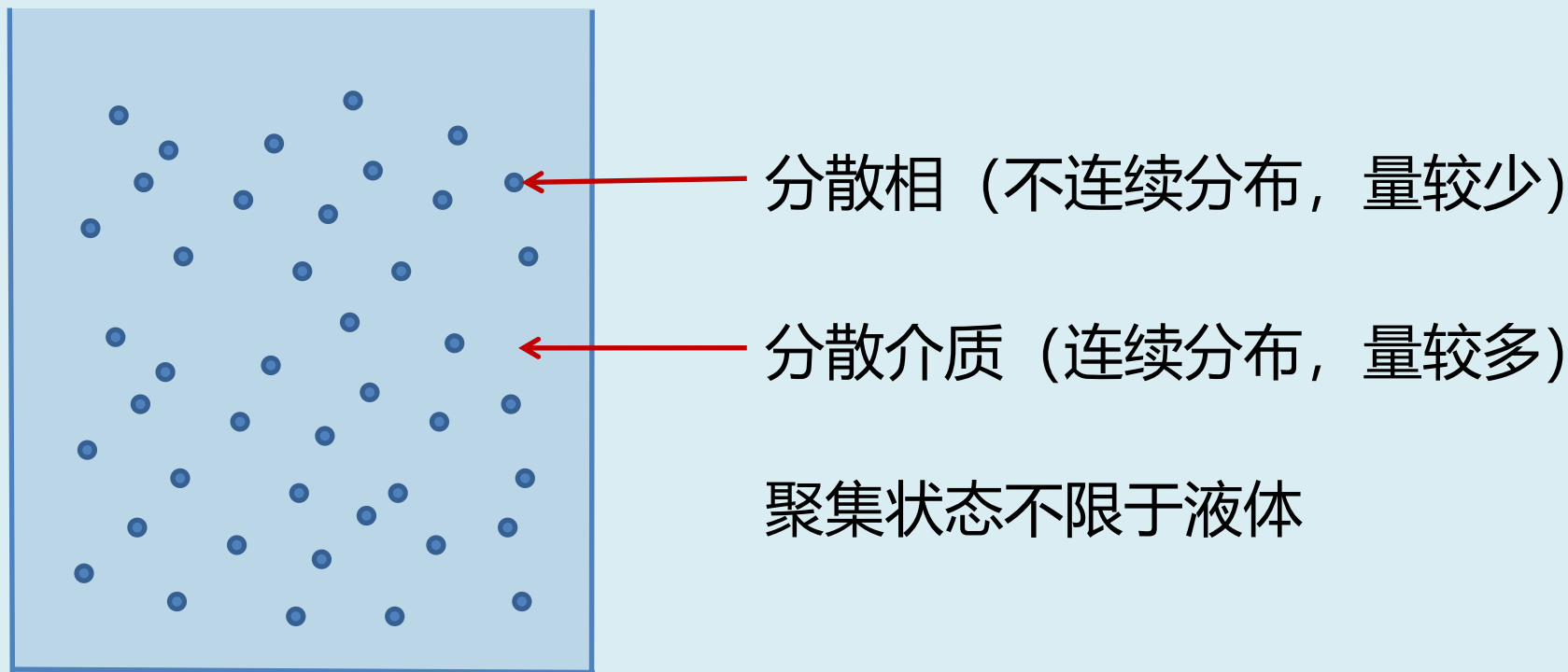
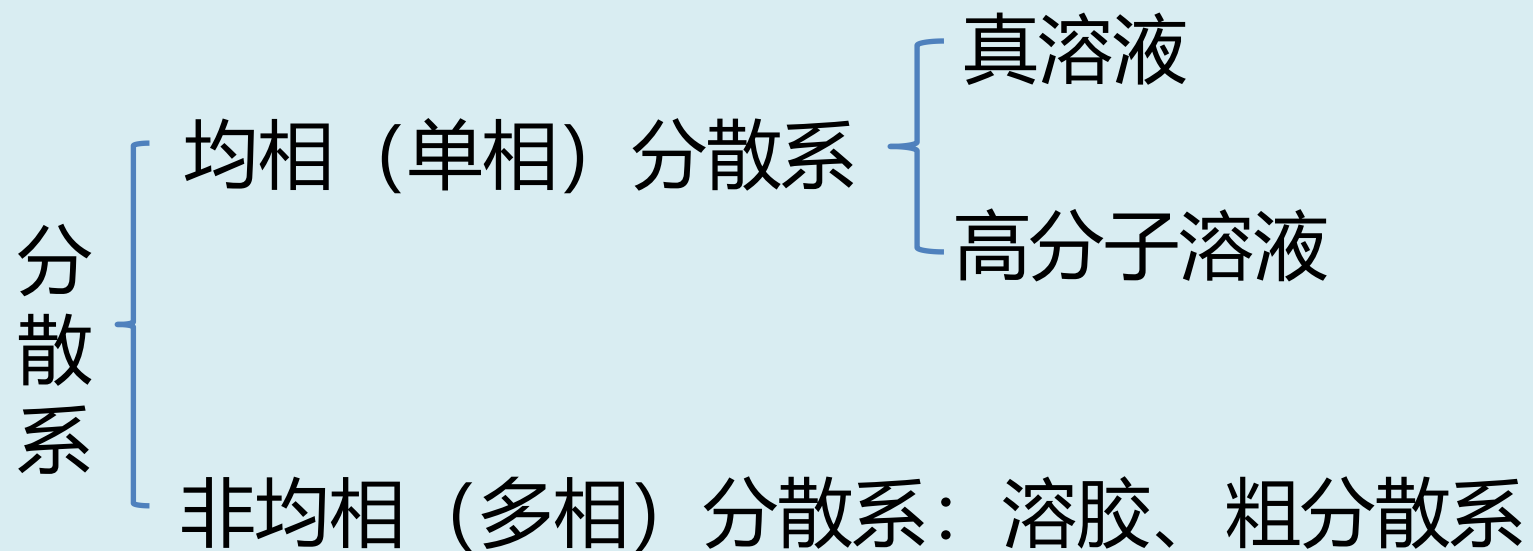
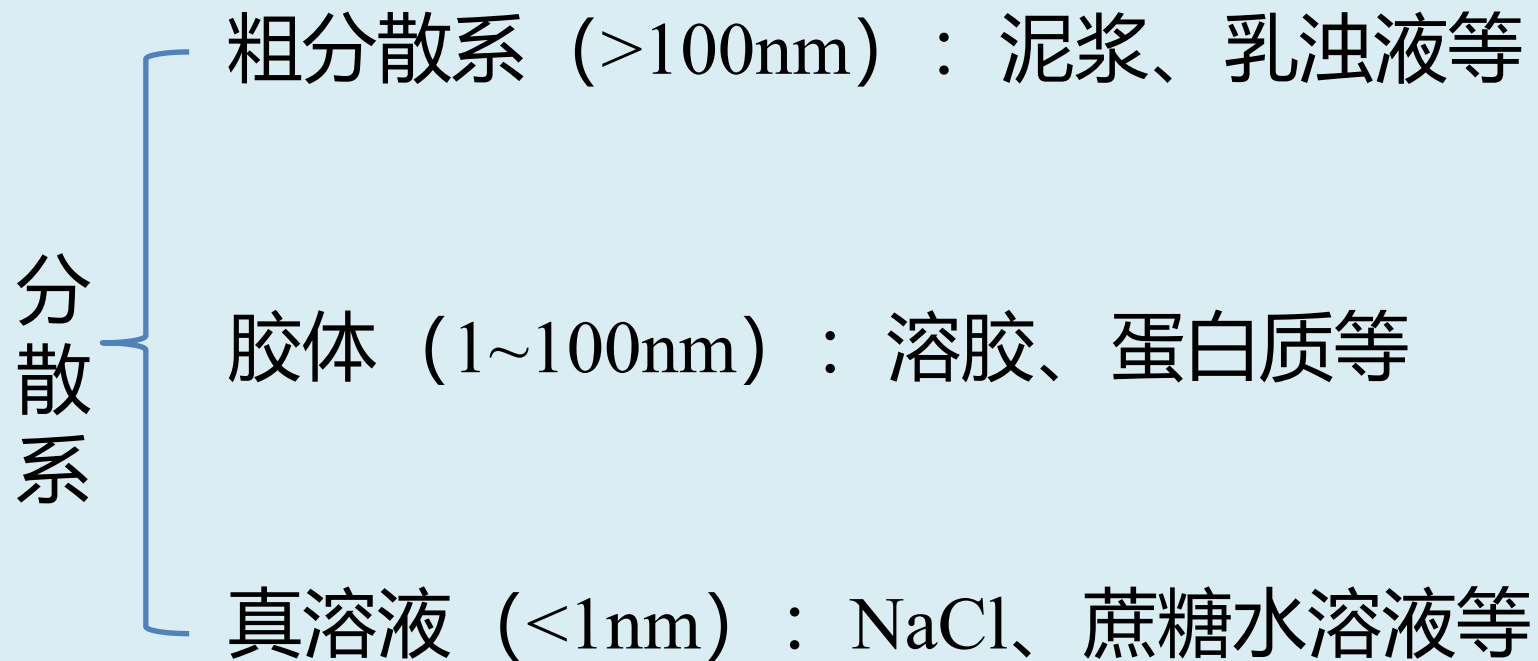


图6-1 分散系组成示意图

二、分散系的分类 Classification of disperse system



二、分散系的分类 Classification of disperse system



二、分散系的分类 Classification of disperse system

基本概念

界面 (interface)：多相系统中，相与相之间的接触面。其中一相为气相的称为表面。

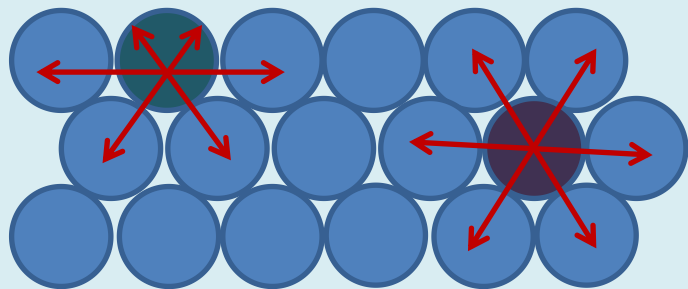


图6-2 液体表层分子与内部分子受力情况示意图

力学角度：

表面张力 (surface tension)：液体表面抵抗扩张的力，用 σ 表示。

物理意义：等温等压下，沿着液体表面作用于单位长度表面上的力，单位 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

二、分散系的分类 Classification of disperse system

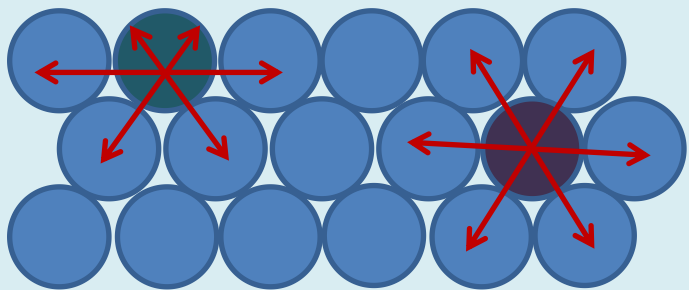


图6-2 液体表层分子与内部分子受力情况示意图

热力学角度：

表面能 (surface free energy)：液体表面层分子比内部分子多出的能量，用 E 表示。

$$E = \sigma \cdot A$$

物理意义：等温等压下，每增加单位面积的表面时，表面层增加的能量，单位 J 。

表面能 ↓ { 表面张力 σ ↓ 与溶剂、溶质的本性有关
表面积 A ↓ 自动缩小以维持稳定状态

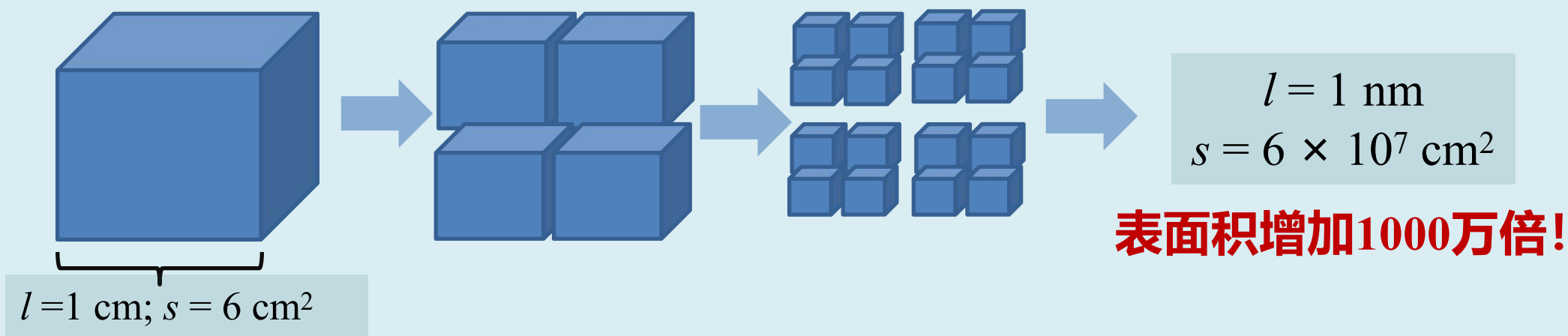
二、分散系的分类 Classification of disperse system

分散度 (degree of dispersion) : 分散相在分散介质中分散的程度。

常用比表面表示,

$$S_0 = S/V$$

物理意义: 单位体积的物质所具有的表面积。



结论: 分散度越大, 表面能越大, 表明溶胶是热力学不稳定系统。

第二节 溶胶

Section 2 Collosol

- 一、溶胶的基本性质
- 二、胶团结构及溶胶的稳定性
- 三、气溶胶

溶胶是任何物质都可以存在的一种**特殊状态**。

**溶
胶**

形成：胶粒是由大量的原子、离子或分子聚集而成，高度分散在不相溶的介质中。

制备：选择适当的溶剂，或通过化学反应制备。

特征：多相性、高分散性和聚结不稳定性。

上次课回顾

第二节 溶液的沸点升高和凝固点下降

1. 沸点、凝固点定义；
2. 沸点升高、凝固点下降定义、规律和应用。

第三节 溶液的渗透压

1. 渗透现象和渗透压
2. 稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系
3. 电解质稀溶液的依数性
4. 渗透压在医学上的意义

第六章 胶体

- ### 第一节 分散系
1. 分散系的概念
 2. 分散系的分类

- ### 第二节 溶胶
1. 溶胶的基本性质 **光学性质**

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(一) 光学性质——丁铎尔现象

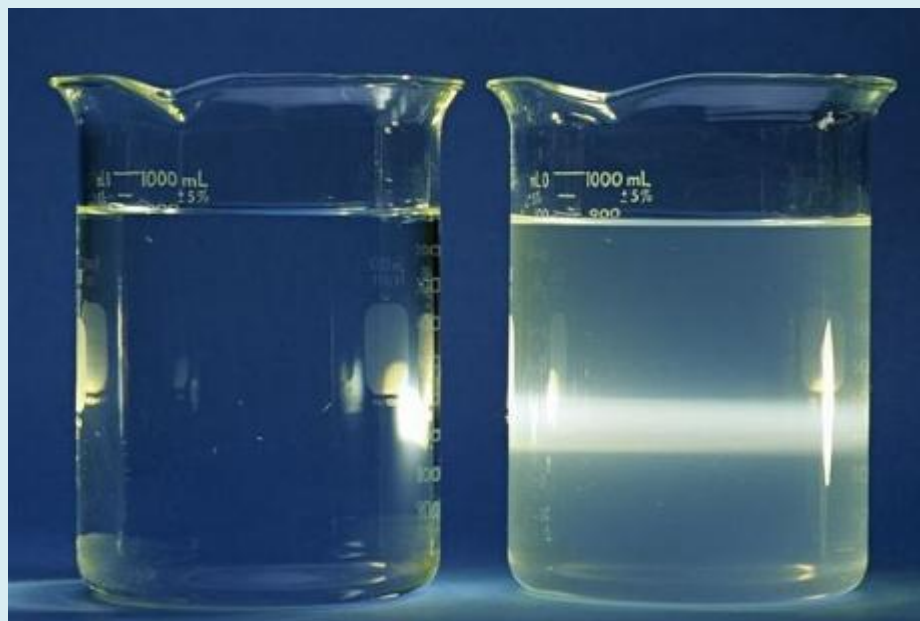


图6-3 溶胶的丁铎尔现象

英国物理学家Tyndall于1869年发现。

丁铎尔现象：用一束可见光照射溶胶，在与光束垂直的方向观察，可见一束光锥通过。

产生原因：溶胶粒子对可见光散射的结果。

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(一) 光学性质——丁铎尔现象

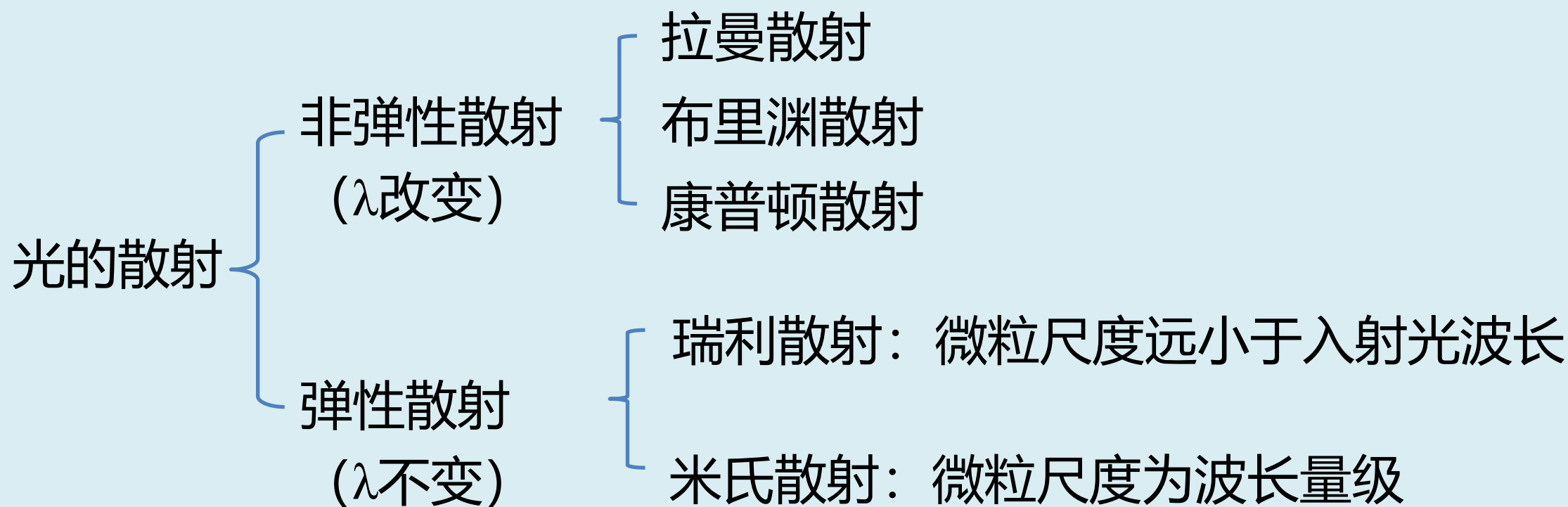
光 → 分散系
(400 ~ 760 nm)

粒子直径远大于入射光波长，发生反射，**粗分散**系统浑浊不透明；

粒子直径接近或略小于入射光波长，发生散射，**溶胶**出现散射光带；

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(一) 光学性质——丁铎尔现象



一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(一) 光学性质——丁铎尔现象

瑞利散射的特征：

1. 散射光强度与入射光波长的4次方成反比，入射光波长越短，溶胶对入射光的散射作用就越强；
2. 散射光强度随单位体积内溶胶的增多而增大；
3. 直径小于光波波长的胶粒，散射光强度与胶粒体积的平方成正比；
4. 分散相与分散介质的折射率差越大，散射光越强。

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(二) 溶胶的动力学性质

1. **布朗运动** (Brownian motion) : 胶粒在介质中的无规则运动。

产生原因: 分散介质热运动的结果。

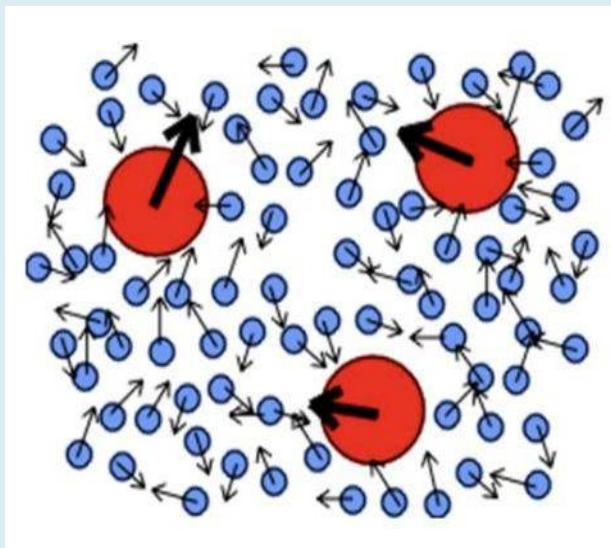


图6-4 布朗运动示意图

影响因素: 胶粒质量、温度;

意义: 使胶粒稳定, 不易发生沉降, 使溶胶具有动力学稳定性。

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(二) 溶胶的动力学性质

2. **扩散** (Diffusion) : 胶粒自动从浓度大的区域向浓度小的区域迁移, 最后体系达到浓度均匀;

产生原因: 布朗运动;

影响因素: 浓度差、温度、介质黏度;

意义: (1) 使溶胶稳定的因素之一;

(2) 生物体内, 是物质输送或物质分子通过细胞膜的推动力之一。

应用: 透析原理。

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(二) 溶胶的动力学性质

3. **沉降** (Sedimentation) : 分散系中的分散相粒子在重力作用下逐渐下沉的现象;

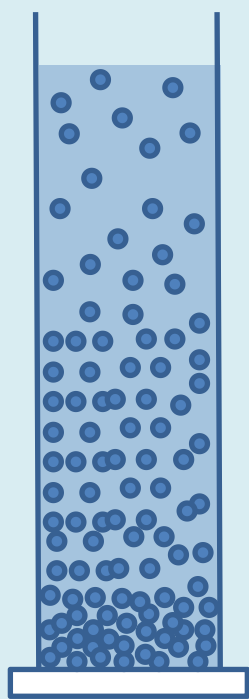
产生原因: 重力作用;

影响因素: 胶粒的大小;

意义: 沉降与扩散同时存在, 速度相等时, 系统处于平衡状态;

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

沉降平衡 (sedimentation equilibrium)：系统处于平衡状态时，胶粒的浓度从上到下逐渐增大，形成了一定的浓度梯度。



达到沉降平衡所需的时间与胶粒的大小有关。

应用：超速离心技术。可测定胶体分散系中颗粒的大小以及它们的相对分子质量，生物医学研究中可用于分离。

图6-5 沉降平衡示意图

一、溶胶的基本性质 The basic properties of sol

(三) 溶胶的电学性质——电泳和电渗

电泳 (electrophoresis) : 胶粒在分散介质中定向移动的现象;

电渗 (electroosmosis) : 外电场作用下, 分散介质的定向移动。

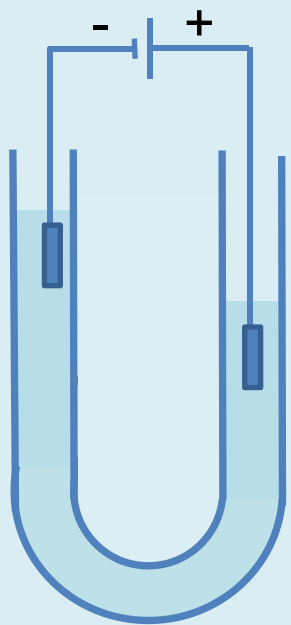


图6-6 电泳示意图

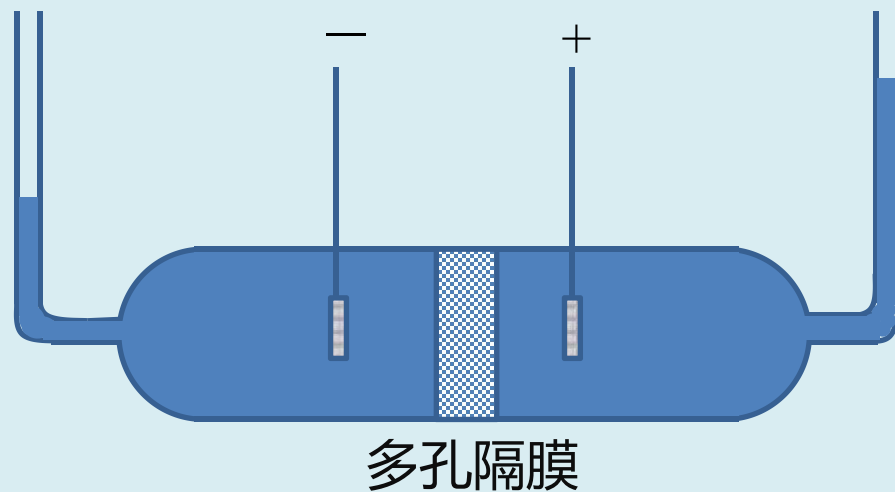
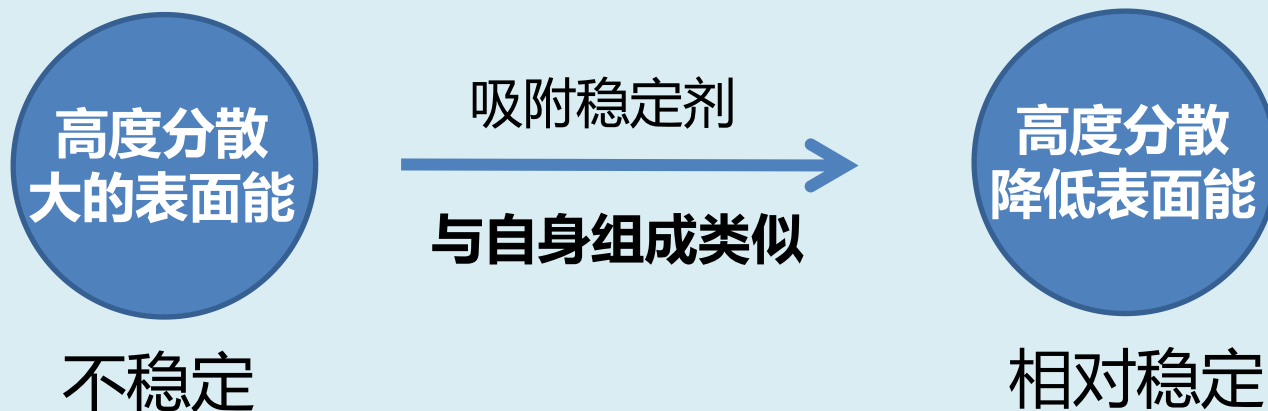


图6-7 电渗示意图

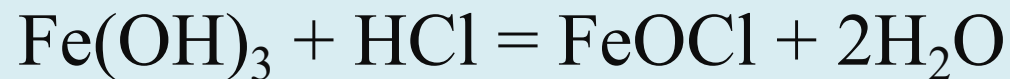
二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

(一) 溶胶离子带电的原因

1. 胶核选择性吸附离子



例：将 FeCl_3 溶液缓慢滴入沸水中制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶：

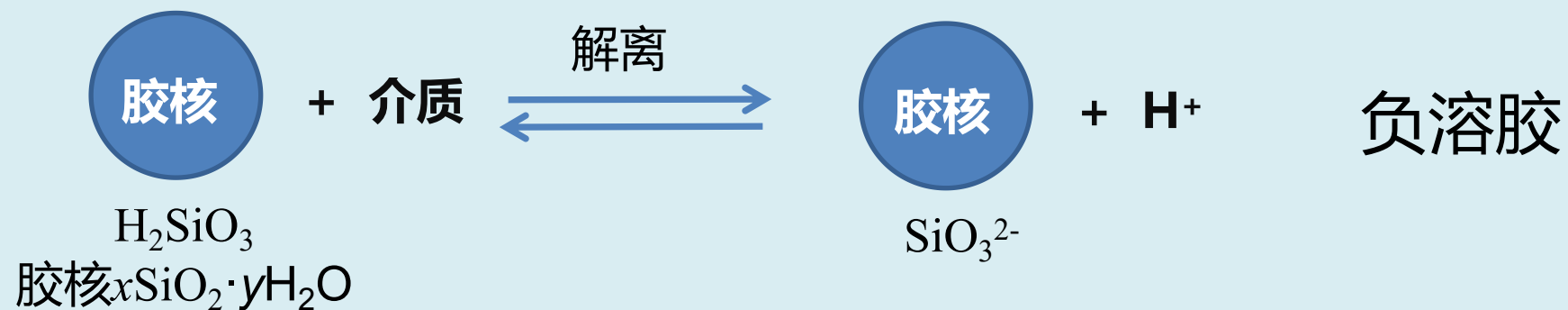


正溶胶

二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

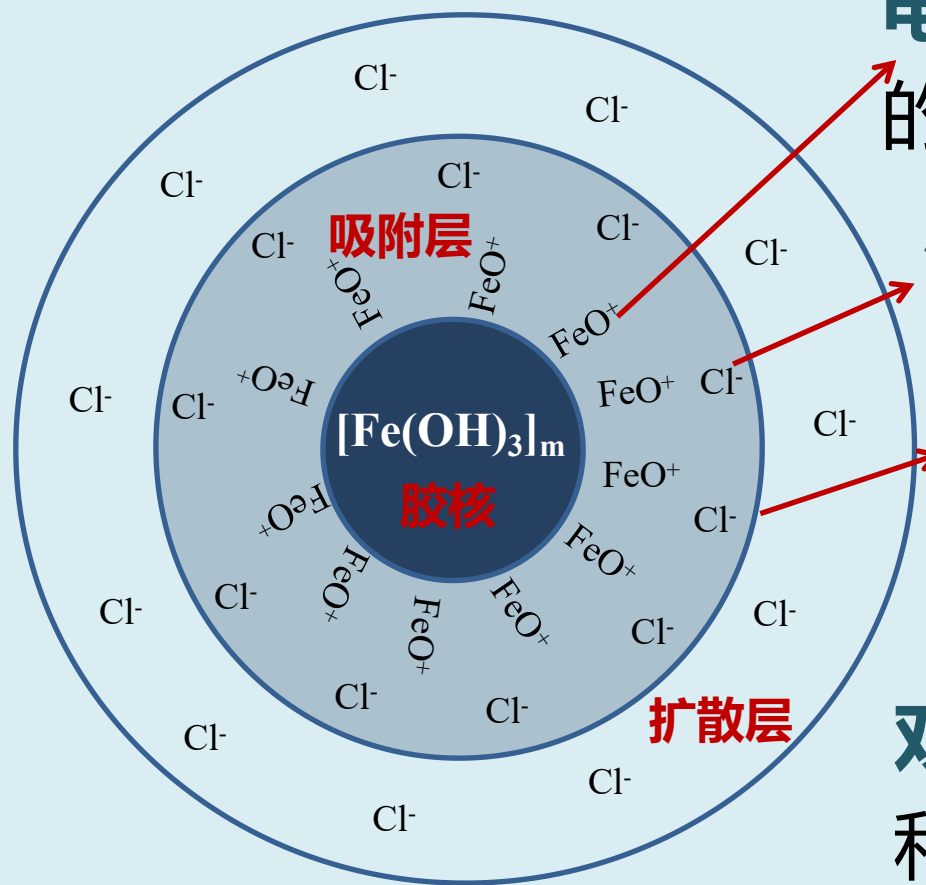
(一) 溶胶离子带电的原因

2. 胶核表面层分子的解离



二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

(二) 胶团的双电层结构



电位离子 (potential ion) : 胶核优先吸附的离子;

反离子 (counterion) : 与电位离子所带电荷相反的离子;

胶粒 (colloidal particle) = 胶核 + 吸附层

胶团 (micelle) : 胶粒和扩散层的总称;

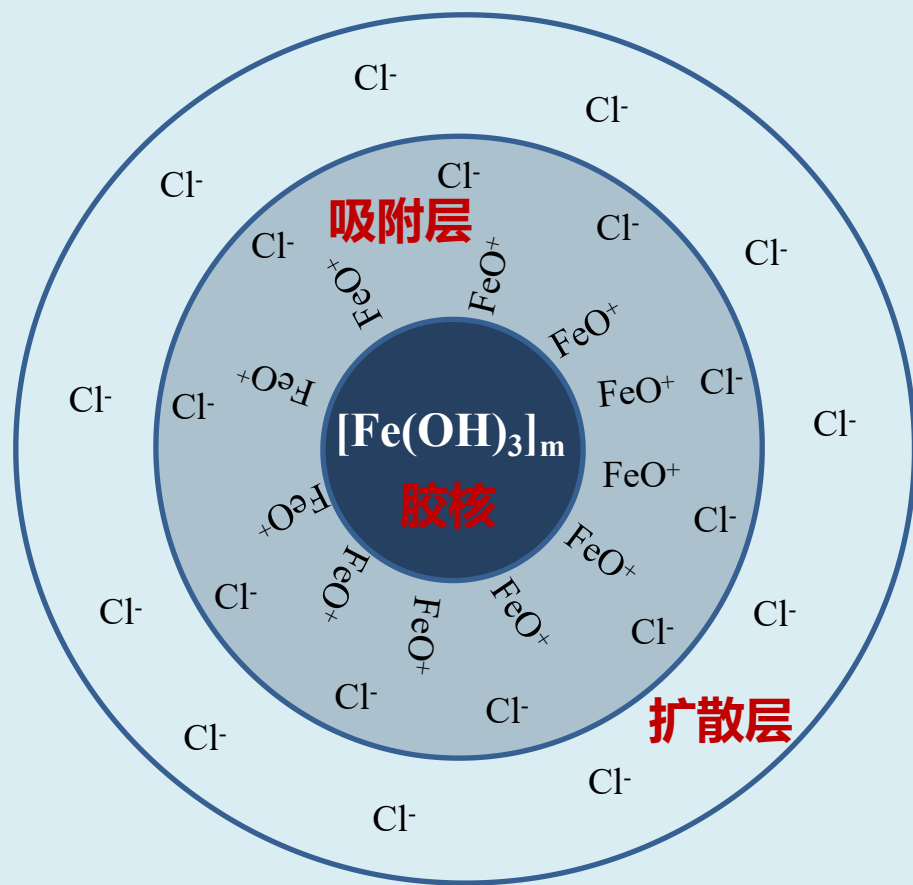
双电层 (electric double layer) : 由吸附层和扩散层构成的电性相反的两层;

图6-8 Fe(OH)_3 胶团结构示意图

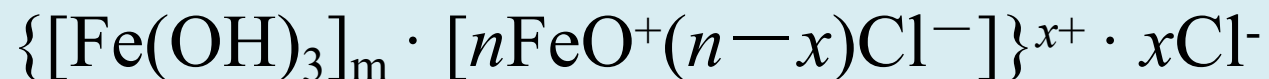
二、胶团结构及溶胶的稳定性

Micellar structure and sol stability

(二) 胶团的双电层结构



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶团结构可用简式表示:



胶核

吸附层

扩散层
(带负电)

胶粒 (带正电)

胶团 (电中性)

滑动面 (sliding surface) : 吸附层与扩散层分开的界面。

图6-8 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶团结构示意图

二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

(三) 溶胶的稳定性

溶胶保持相对稳定性的原因：

1. **胶粒带电**：是胶体稳定的主要因素。同种电荷互斥，阻止聚沉；
2. **布朗运动**：剧烈的布朗运动可阻止胶粒的下沉；
3. **溶剂化膜（水化膜）的存在**：胶团具有水合双电层结构，周围的水合膜可阻碍胶粒之间的相互碰撞和聚集。

溶胶具有大量的表面能，只是相对稳定，最终还是会沉降。

二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

(四) 溶胶的聚沉

聚沉 (coagulation)：溶胶的稳定因素受到破坏，胶粒在一定条件下聚集成较大的颗粒从溶液中沉淀下来的现象。

稳定因素

胶粒带电

水化膜

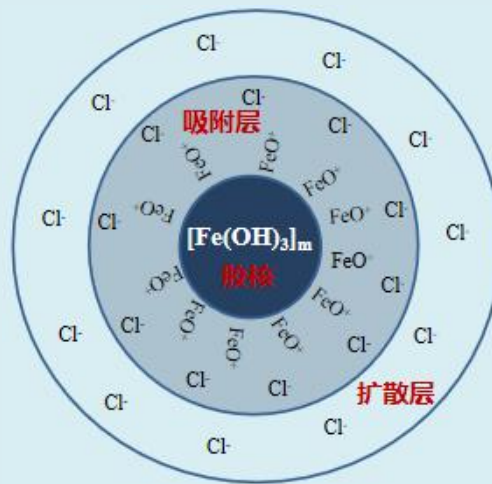
布朗运动

1. 加电解质； 2. 溶胶的相互聚沉

胶粒电荷数减少，水合膜破坏。

3. 加热

热运动增加胶粒碰撞概率，减少所带电荷



聚沉

二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

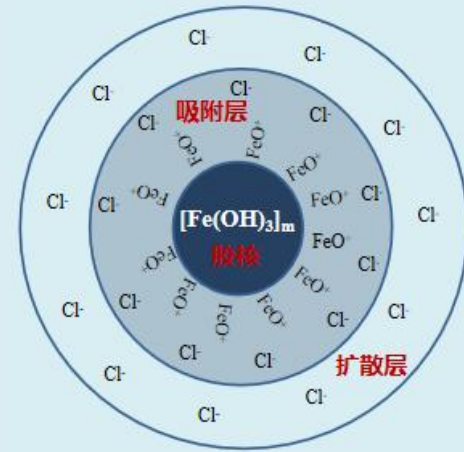
(四) 溶胶的聚沉

1. 电解质的聚沉作用；

电解质 $\xrightarrow[\text{进入吸附层}]{\text{反离子较多地}}$ 扩散层变薄或消失，破坏水合膜 $\xrightarrow{\text{胶粒碰撞聚合}}$ 聚沉

例： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶中加入少量 Na_2SO_4 。

临界聚沉浓度 (critical coagulation concentration)：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**。



二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

临界聚沉浓度越小，聚沉能力越大；

电解质反离子价数越高，聚沉能力越强，临界聚沉浓度越小。

例：对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正溶胶的聚沉能力是： $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$

电解质对溶胶聚沉的规律：

(1) 舒尔策-哈代 (Schulze-Hardy) 规则： $\left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 100 : 1.8 : 0.14$

(2) 同价离子聚沉能力接近但不完全相同：**感胶离子序** (lyotropic series)



(3) 有机化合物离子都具有很强的聚沉能力（吸附作用）。

二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

2. 溶胶的相互聚沉

具有相反电荷的溶胶按一定比例混合后，因电荷中和聚合；

3. 加热

加热增加粒子运动速率；同时降低了胶核对离子的吸附作用。

二、胶团结构及溶胶的稳定性 Micellar structure and sol stability

(四) 溶胶的聚沉

4. 高分子化合物对溶胶的**保护作用**和**敏化作用**

保护作用 (protective action) : 在一定量的溶胶中加入**足量**的高分子溶液, 可显著增加溶胶的稳定性, 以免受外界因素影响发生聚沉;

敏化 (sensitization) : 加入**少量**高分子溶液, 降低溶胶的稳定性, 甚至发生聚沉的现象。

应用举例: 墨水、灭菌剂蛋白银、血液中的微溶电解质等。

三、气溶胶 Aerosol

(一) 气溶胶的形成

气溶胶：由极小 ($0.01 \sim 10^5 \text{ nm}$) 的固体或液体粒子分散并悬浮在气体介质中形成的胶体分散系统。

气溶胶 { 烟 (固体)、雾 (液体), 粒子直径 $0.01 \sim 1 \text{ nm}$
粉尘 (固体), 粒子直径 $1 \sim 10^3 \text{ nm}$

气溶胶的特点：

1. 没有双电层, 仍带电, 稳定性小于溶胶;
2. 比表面很大, 聚集了大量的表面能。

三、气溶胶 Aerosol

(二) 气溶胶与环境的关系

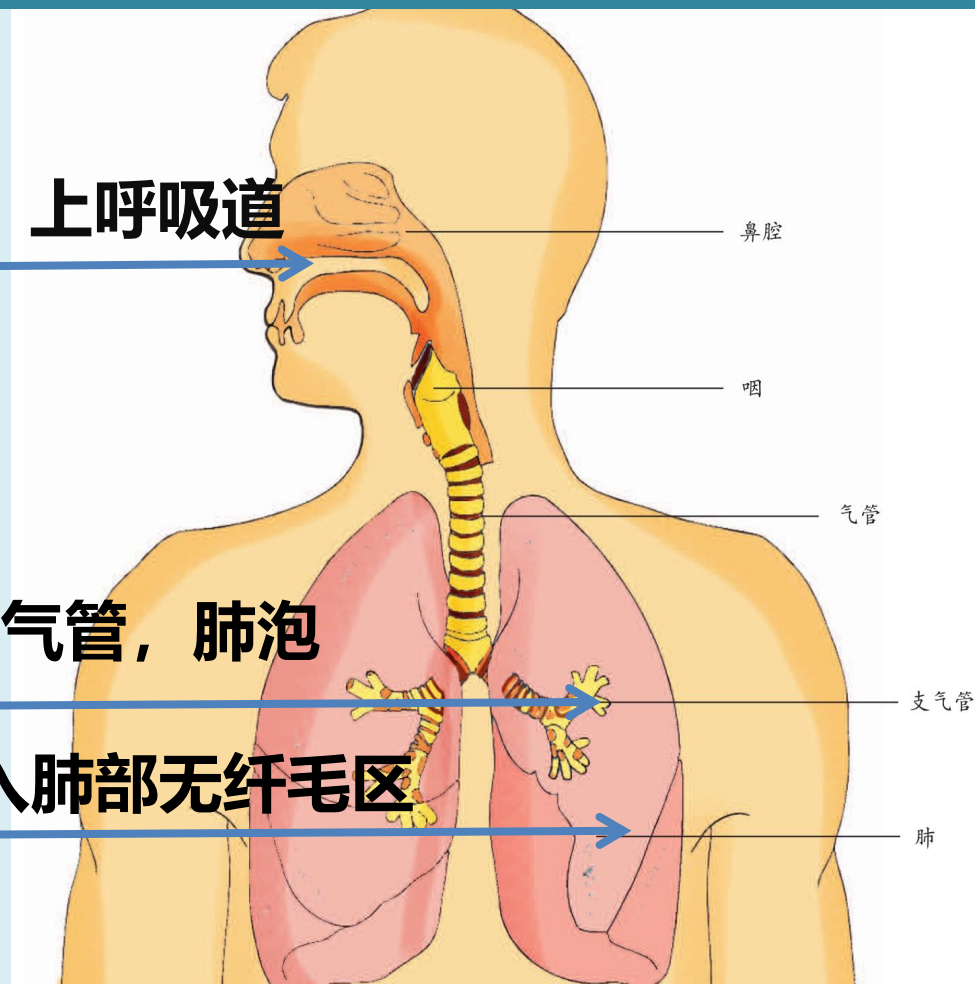
粉尘 → 气溶胶

10 μm 粒子进入鼻腔，上呼吸道

2 ~ 10 μm 粒子进入支气管，肺泡

$\leq 2.5 \mu\text{m}$ 细微颗粒进入肺部无纤毛区

particulate matter



WTO提出指导值， $\text{PM}_{2.5}$ 年均不超过 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，日均不超过 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

第六章 胶体 总结

第一节 分散系

一、分散系的概念

二、分散系的分类

1. 按界面：均相（单相）分散系、非均相（多相）分散系；
2. 按大小：分子（离子）分散系（真溶液）、胶体分散系、粗分散系；
3. 界面、分散度、比表面、表面张力、表面能。

第六章 胶体 总结

第二节 溶胶

一、溶胶的基本性质

1. 光学性质：丁铎尔现象
2. 动力学性质：布朗运动、扩散、沉降
3. 溶胶的电学性质：电泳和电渗

二、胶团结构及溶胶的稳定性

1. 溶胶离子带电的原因
2. 胶团的双电层结构
3. 溶胶的稳定性
4. 溶胶的聚沉

三、气溶胶

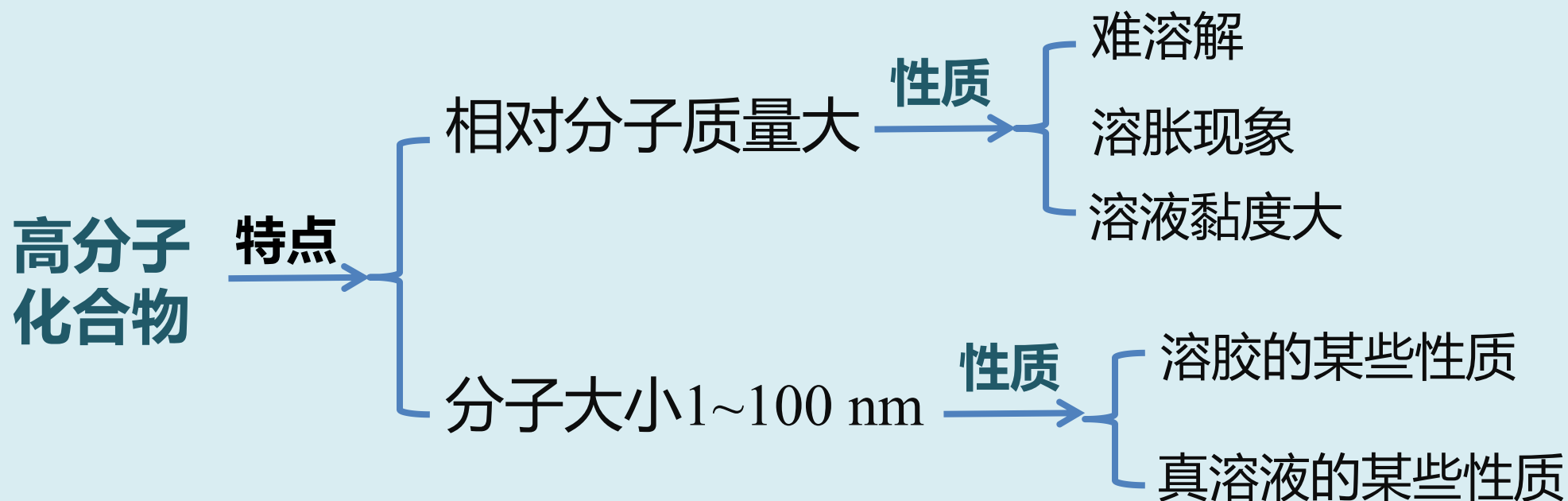
1. 气溶胶的形成
2. 气溶胶与环境的关系

第三节 高分子溶液

Section 3 Macromolecular

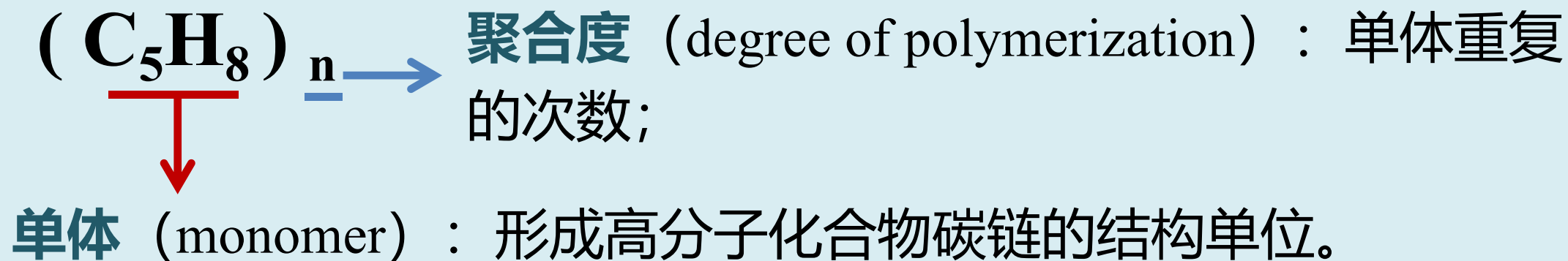
- 一、高分子化合物的结构特点及其溶液的形成
- 二、蛋白质溶液的性质及其稳定性
- 三、高分子溶液的渗透压和膜平衡
- 四、凝胶

高分子化合物 (macromolecular compound) : 由成千上万个原子所组成的具有巨大相对分子质量 ($10^4 \sim 10^6$) 的化合物。



一、高分子化合物的结构特点及其溶液的形成

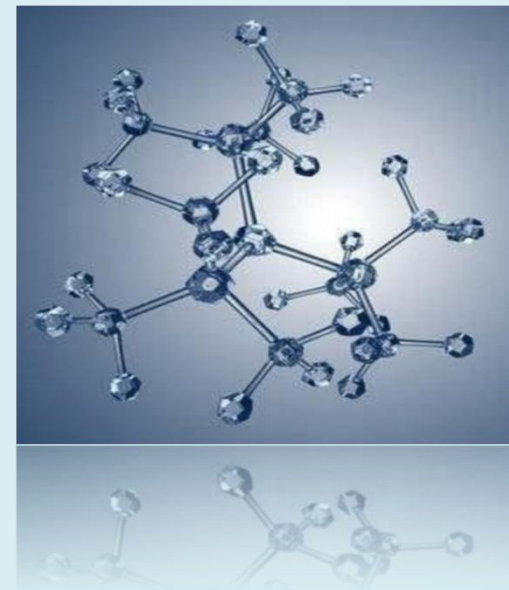
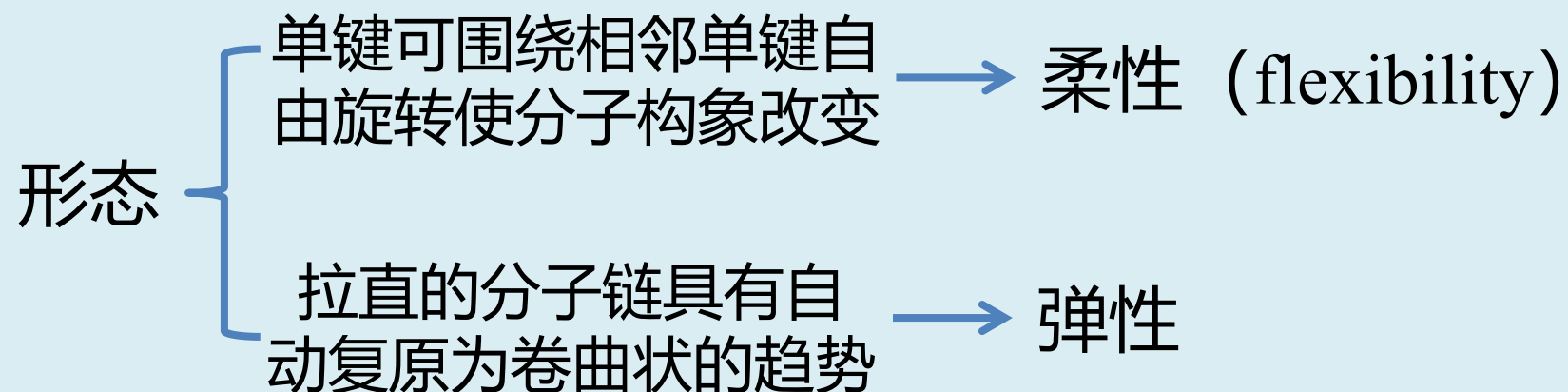
1. 高分子化合物的结构特点



高分子化合物是不同聚合度的同系物分子组成的**混合物**，故聚合度和相对分子质量指的都是**平均值**。

一、高分子化合物的结构特点及其溶液的形成

2. 高分子化合物的性质



只含碳原子的烃链比较柔顺，含有极性取代基时，分子链的柔性降低、刚性增加。

一、高分子化合物的结构特点及其溶液的形成

3. 高分子化合物溶液的形成

溶解的特点

溶胀 (swelling)：溶剂分子进入高分子化合物使其体积成倍甚至数十倍地膨胀的现象；

自发溶解，系统稳定；溶解过程可逆；溶解性取决于亲和力。

稳定性：表面能通过氢键与水形成很厚的水合膜，使其稳定分散于溶液中不凝聚。

二、蛋白质溶液的性质及其稳定性 Properties and stability of protein solutions

蛋白质 (protein) : 由各种 α -氨基酸通过肽链连成的长链分子;

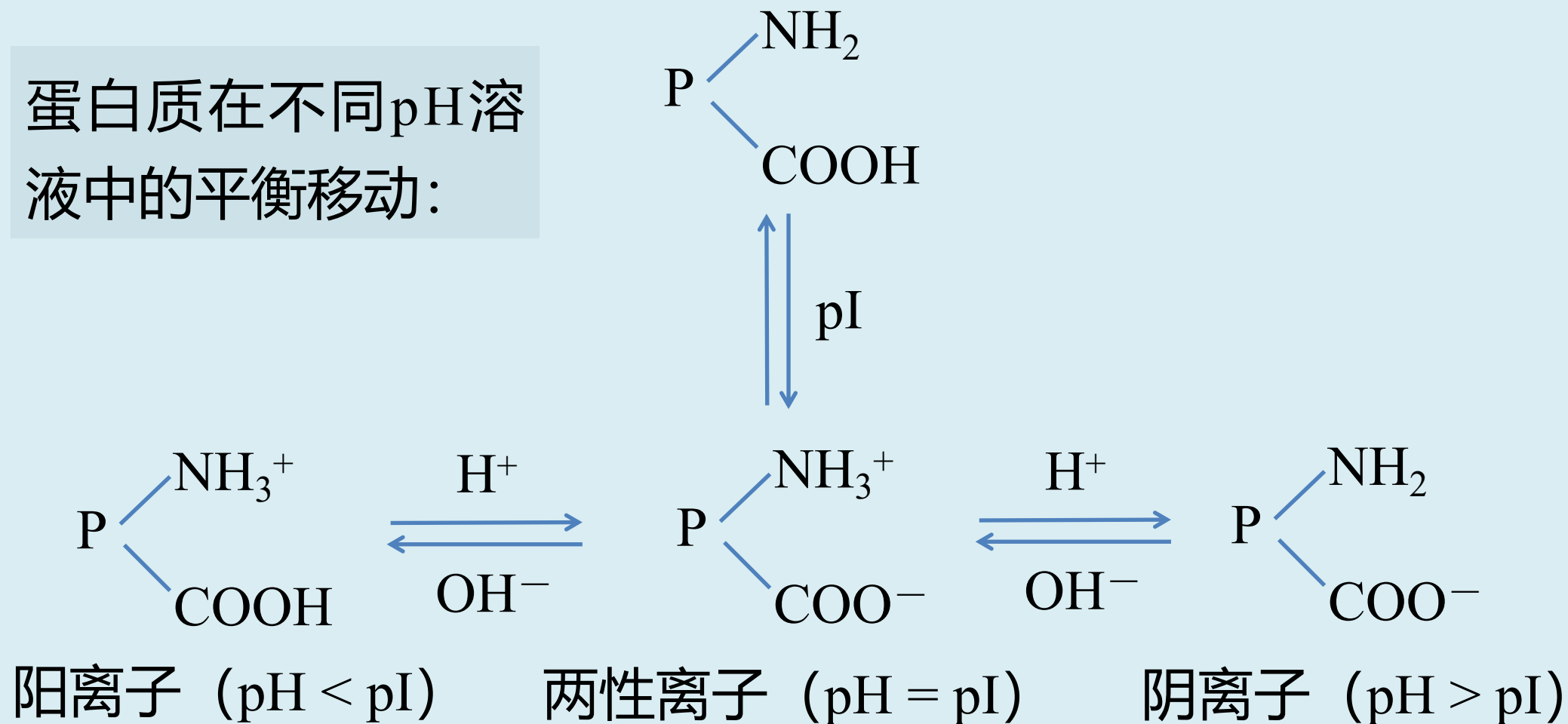
特点: 蛋白质分子所带电荷主要是由羧基 ($-\text{COOH}$) **给出质子**或由氨基 ($-\text{NH}_2$) **接受质子**决定的; 因此其特征是在每个分子链上有很多荷电基团, 电荷密度大, 对极性溶剂的亲合力强。

聚电解质 (polyelectrolyte) : 蛋白质等高分子化合物在水溶液中往往以离子形式存在。

等电点 (isoelectric point) : 使蛋白质所带正电荷与负电荷数量相等 (净电荷为零) 时溶液的pH值。

二、蛋白质溶液的性质及其稳定性 Properties and stability of protein solutions

蛋白质在不同pH溶液中的平衡移动：



二、蛋白质溶液的性质及其稳定性 Properties and stability of protein solutions

稳定性： **水合作用**是蛋白质溶液稳定的主要因素；

盐析 (salting out)：因加入**大量电解质**使蛋白质从溶液中沉淀析出的过程；实质是蛋白质的**脱水**过程。**例：**硫酸铵，分离蛋白质；

中和蛋白质所带电荷，破坏水化膜，使蛋白质聚沉析出。

阴离子盐析能力排序：

$\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} > \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

阳离子盐析能力排序： $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

此顺序称为离子盐析的**感胶离子序**。

三、高分子溶液的渗透压和膜平衡

Osmotic pressure and membrane equilibrium of polymer solutions

(一) 高分子溶液的渗透压

相对分子质量大 \rightarrow 物质的量浓度低 \rightarrow 依数效应小

不符合范托夫公式 (?) , 用位力公式求其摩尔质量:

$$\frac{\Pi}{\rho_B} = RT \left(\frac{1}{M_B} + A_2 \rho_B + A_3 \rho_B^2 + \dots \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\Pi}{\rho_B} = RT \left(\frac{1}{M_B} + A_2 \rho_B \right)$$

Π/ρ_B 对 ρ_B 作图得一直线, 外推至 $\rho_B \rightarrow 0$ 处的截距 $\left(\frac{\Pi}{\rho_B} \right)_{\rho_B \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_B}$,

由此可计算高分子化合物分子的摩尔质量。

三、高分子溶液的渗透压和膜平衡

Osmotic pressure and membrane equilibrium of polymer solutions

(二) 膜平衡

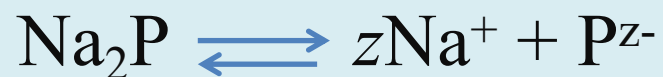
小离子既能通过半透膜，又要受到不能透过半透膜的大离子的影响，为保持溶液的电中性，平衡状态时小离子在膜内外两边分布不均匀，这种不均匀的分布平衡称为膜平衡或唐南平衡。

膜平衡有助于理解小分子在细胞内外的分布。

三、高分子溶液的渗透压和膜平衡

Osmotic pressure and membrane equilibrium of polymer solutions

以蛋白质钠盐为例，在水中的解离式为：



保持电中性的前提下，离子透过半透膜的扩散速率 v 与离子浓度成正比：

$$v = k c_{\text{Na}^+} c_{\text{Cl}^-}$$

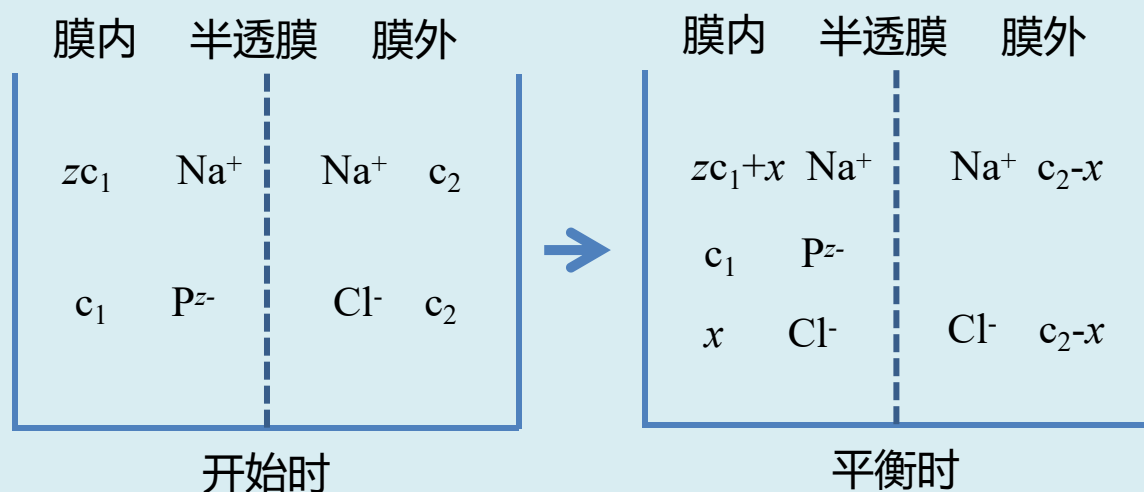


图6-9 膜平衡示意图

三、高分子溶液的渗透压和膜平衡

Osmotic pressure and membrane equilibrium of polymer solutions

平衡时: $[Na^+]_{左} \times [Cl^-]_{左} = [Na^+]_{右} \times [Cl^-]_{右}$

将平衡时各物质各物质浓度代入上式:

$$(zc_1 + x)x = (c_2 - x)(c_2 - x) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{c_2^2}{zc_1 + 2c_2}$$

平衡时膜内外的NaCl浓度之比为:

$$\frac{[NaCl]_{膜外}}{[NaCl]_{膜内}} = \frac{c_2 - x}{x} = 1 + \frac{zc_1}{c_2}$$

三、高分子溶液的渗透压和膜平衡

Osmotic pressure and membrane equilibrium of polymer solutions

$$\frac{[\text{NaCl}]_{\text{膜外}}}{[\text{NaCl}]_{\text{膜内}}} = \frac{c_2 - x}{x} = 1 + \frac{zc_1}{c_2}$$

- (1) 由于存在不透过半透膜的离子，平衡时膜内外NaCl浓度不等，产生一附加渗透压，此即为膜平衡；
- (2) $c_1 \gg c_2$ 时， $x \approx 0$ ，表明电解质的扩散几乎可以忽略，NaCl几乎都在膜外；
- (3) $c_1 \ll c_2$ 时， $x \approx c_2/2$ ，表明接近一半的NaCl扩散到膜的另一侧，NaCl在膜两侧的分布是均匀的；
- (4) $c_1 = c_2$ 时， $x \approx c_2/3$ ，表明约1/3的NaCl扩散到膜的另一侧。

膜平衡在生理上的意义：细胞膜对离子的透过性并不完全取决于膜孔的大小，膜内蛋白质的浓度对膜外离子的透入及膜两侧电解质离子的分布有一定影响

四、凝胶 gel

在适当条件下，使高分子或溶胶粒子相互交联成立体空间网状结构，分散介质充满网状结构的空隙，形成失去流动性的半固体状态的胶冻，处于这种状态的物质称为**凝胶**（gel），这种自动形成凝胶的过程称为**胶凝**（gelation）。

四、凝胶 gel

(一) 凝胶的分类

弹性凝胶： 由柔性的线型大分子形成的凝胶；
干凝胶

非弹性凝胶： 由刚性分散相质点交联成网状结构的凝胶；
不可逆凝胶

四、凝胶 gel

(二) 凝胶的性质

1. **溶胀** (swelling) : 凝胶在液体或蒸气中吸收这些液体或蒸气时, 其自身体积、质量明显增加的现象;

影响凝胶溶胀的因素:

(1) **温度**: 温度升高, 分子热运动加剧, 溶胀速度加快。溶胀的变化分有限溶胀和无限溶胀两种情况;

(2) **介质的pH**: 蛋白质、纤维素。与等电点有关;

(3) **盐类**: 与介质pH和盐浓度都有关。

四、凝胶 gel

(二) 凝胶的性质

2. **结合水**：凝胶溶胀时吸收水分，有一部分与凝胶结合得很牢固，这部分水称为结合水；

结合水的介电常数和蒸气压低于纯水，凝固点和沸点偏离正常值。

3. **触变作用** (thixotropy)：某些凝胶受到振摇或搅拌等外力作用时，网状结构解体而变成有较大流动性的溶液状态（稀化），去掉外力静置一定时间后，又恢复成半固体凝胶状态，可反复进行。

四、凝胶 gel

4. **离浆作用**（syneresis）：凝胶形成后，其性质并没有完全固定，放置过程中，一部分液体自动从凝胶中分离出来，使凝胶本身体积缩小，此过程可逆。

第四节 表面活性剂和乳状液

Section 4 Surface active agent and emulsion

- 一、表面活性剂
- 二、缔合胶体
- 三、乳状液

一、表面活性剂 Surface active agent

凡是能使溶液的表面张力降低的物质，称为表面活性剂。分子中含有极性基团和非极性基团两类基团。

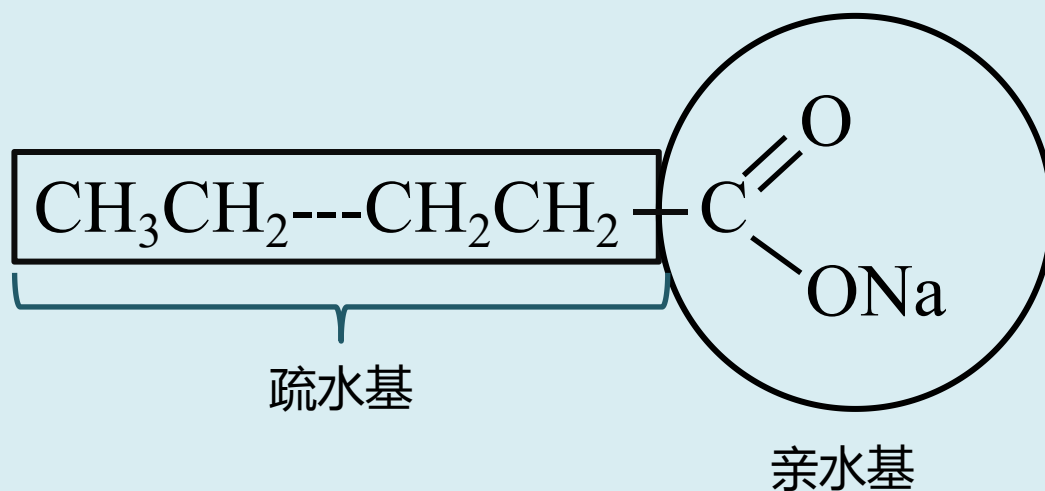


图6-10 肥皂的疏水基与亲水基示意图

二、缔合胶体 Association colloid

胶束 (micelle)：表面活性剂浓度增大，疏水基靠拢在一起，形成疏水基向内、亲水基伸向水相、直径在胶体分散相粒子大小范围的缔合体。

缔合胶体 (association colloid)：由胶束形成的溶液。

临界胶束浓度 (critical micelle concentration)：形成胶束所需的表面活性剂的最低浓度。

电导率、渗透压、蒸气压、光学性质、去污能力及增溶作用等性质在临界胶束浓度前后都会有明显的变化。

三、乳状液 emulsion

乳状液 (emulsion) : 是一种液体以直径 $>100\text{ nm}$ 的极小液滴形式分散在另一种与其不相混溶的液体中所形成的粗分散系。

乳化剂 (emulsifying agent) : 能增加乳状液稳定性的物质。

乳化作用 (emulsification) : 乳化剂使乳状液稳定的作用。

乳状液 { 水包油型：油分散在水中
(oil in water, O/W) ;
油包水型：水分散在油中
(water in oil, W/O) ;

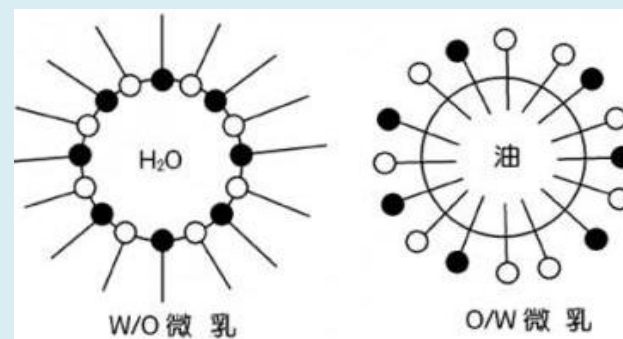


图6-11 乳状液的类型