

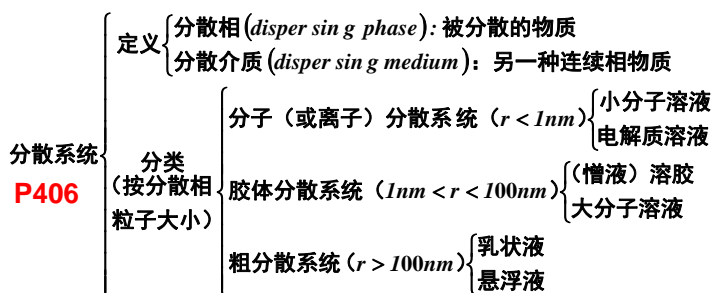
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液



SudaSunru

Edited by SunRu 2021.6.13 21:52 苏州大学

第十四章 胶体分散系统和大分子溶液



胶体分散系统分散程度高, 且为多相, 其性质与其它分散系统不同——胶体与界面化学

宏观世界 $\xrightarrow{\text{介观世界}}$ 微观世界

SudaSunru

14.1 胶体和胶体的基本特性 P405

① 1861年 格雷厄姆提出“胶体”概念。

易扩散的——能透过半透膜, 蒸去水份析出晶体——晶体
如: 蔗糖
难扩散的——不能透过半透膜, 蒸去水份得到胶状物——胶体
如: 蛋白质、 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、大分子化合物

② 1905年 维伊曼证明: 任何典型的晶体物质都可以用降低其溶解度或选用恰当分散介质而制成溶胶 (例如把NaCl分散在苯中就可以形成溶胶)。

③ 1903年 齐格蒙第和西登托夫发明了超显微镜, 第一次成功的观察到溶胶中粒子的运动, 证明了溶胶的超微不均匀性。

SudaSunru

一、胶体分散系统的分类

1. 按稳定性和胶体粒子结构分类

① (憎液) 溶胶: 难溶物分散在介质中形成的多相体系; 是 _____ 的体系。

② 大分子溶液 (亲液溶胶): 分子分散的真溶液 (均相); 是 _____ 的体系。

2. 按分散相和分散介质的聚集状态分类

气溶胶、液溶胶、固溶胶 P406

SudaSunru

表14.1 多相分散系统按聚集状态的分类

分散介质	分散相	名称	实例
液	固液气	溶胶, 悬浮体, 软膏, 乳状液, 泡沫	金溶胶, 碘化银溶胶, 牙膏, 牛奶, 人造黄油, 油水乳状液, 肥皂泡沫, 奶酪
气	固液	气溶胶	烟、尘、雾
固	固液气	固态悬浮体, 固态乳状液, 固态泡沫	有色玻璃、照相胶片、合金, 珍珠、某些宝石, 泡沫塑料、浮石

SudaSunru

二、胶体的基本特性 P407

粒径1-100nm _____

每个溶胶粒子是一个固相 _____

颗粒小, 表面积大, 表面能高 _____

稳定剂——少量的电解质

SudaSunru

二、溶胶的胶团结构

法扬斯，K.Kasimir Fajans (1887~1975)美国无机化学家和放射化学家。

实验表明：
凡是与溶胶粒子中_____则优先被吸附。
—— 法扬斯规则

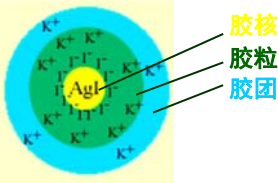
例：AgI 水溶胶、稳定剂为KI



例：AgI 水溶胶、稳定剂为KI



胶团的图示式：
胶团的结构表达式：



例：AgI 水溶胶、稳定剂为AgNO₃
AgNO₃ + KI = AgI(溶胶) + KNO₃
胶团的结构表达式：

再举个栗子



1. 水解FeCl₃制Fe(OH)₃溶胶：

2、对于AgI水溶胶，当以AgNO₃为稳定剂时，如果ζ电势为0，即等电态时的胶团结构为：
_____。

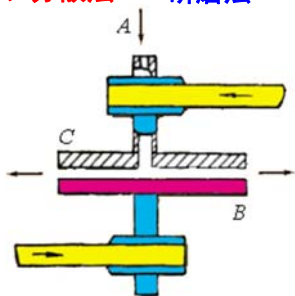
- 说明：
- 1. 胶团示意图是一个理想化的有序模型；
 - 2. 溶胶中的独立运动单位是_____；
 - 3. 胶团没有固定的直径和质量，不同胶团可有不同形状， m ≈ 10³ , n << m；
 - 4. 通常带负电荷的胶粒居多，为什么？
 - 5. 溶胶在热力学上是不稳定的，它能够相对稳定存在的三个重要原因是：

14.2 溶胶的制备和净化P408

一、制备	制备	分散法	研磨，胶溶 超声波分散法，电弧法
		凝聚法	化学凝聚法 物理凝聚法 更换溶剂法

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，是一个多级分散系统。

1、分散法 • 研磨法



1 μ m

盘式胶体磨示意图

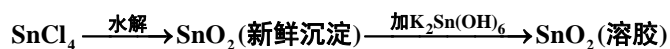
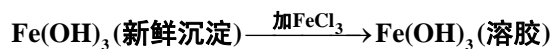


< 100nm

球磨机

SudaSunru

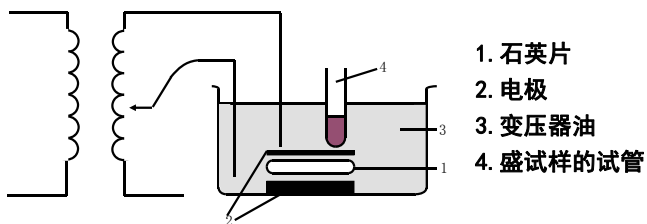
• 胶溶法



若沉淀放置时间较长，则沉淀老化就得不到溶胶

SudaSunru

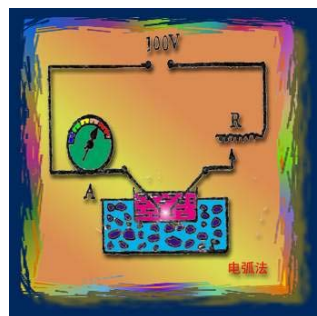
• 超声波分散法 (>16kHz)



在两个电极上通入高频(1MHz)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。

SudaSunru

• 电弧法



常制备Au、Ag、Pt等金属溶胶

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。

SudaSunru

• 气相沉积法

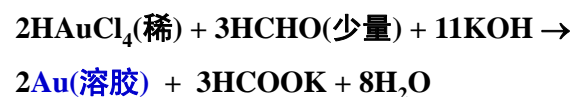
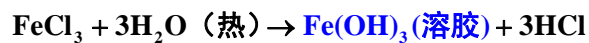
在惰性气氛中，用电加热、高频感应、电子束或激光等热源，将要制备成纳米级粒子的材料气化；

处于气态的分子或原子，按照一定规律共聚或发生化学反应，形成纳米级粒子，再将它用稳定剂保护。

SudaSunru

2、凝聚法

• 化学凝聚法（复分解、水解、氧化或还原反应）



SudaSunru

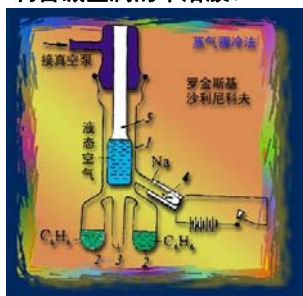
物理凝聚法

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。

先将体系抽真空，然后适当加热管2(苯)和管4(金属钠)，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。



SudaSunru

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。

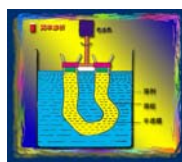
例1. 松香易溶于乙醇而难溶于水，将松香的乙醇溶液滴入水中可制备松香的水溶胶。

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。

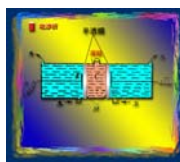
SudaSunru

二、净化

1、渗析法



简单渗析



电渗析

2、超过滤法



简单超过滤



电超过滤

SudaSunru

渗析法和超过滤法还可用于：

工业上：污水处理、海水淡化及水的纯化

生化中：测定蛋白质分子、酶分子以及病毒和细菌分子大小

医药工业：去除中草药中的淀粉、多聚糖等高分子物质；用人工合成的高分子膜（如丙稀腈薄膜）制成人工肾，帮助肾功能衰竭的患者去除血液中的毒素和水分。



3d打印技术研发可植入体内的人工肾

SudaSunru

三、溶胶的形成条件和老化机理 P413

溶胶形成的过程中要经历两个阶段，即：晶核的形成和晶体的生长；

晶核形成过程的速率决定于形成和生长两个因素：

(1) 从溶液中析出固体的速率即晶核形成的速率

$$v_1 = k \frac{(Q-s)}{s} \quad (14.1a)$$

Q ——过饱和浓度
 s ——平衡浓度

(2) 晶体长大的速率

$$v_2 = DA \frac{(Q-s)}{\delta} \quad (14.1b)$$

D ——溶质的扩散系数
 A ——晶核的表面积
 δ ——溶质粒子移动的距离

要得到分散度很高的溶胶，则必需控制两者的值，使

v_2 很小或接近于零

SudaSunru

$$v_1 = k \frac{(Q-s)}{s} \quad v_2 = DA \frac{(Q-s)}{\delta}$$

当 $\frac{(Q-s)}{s}$ 的值很大时，有利于形成溶胶

当 $\frac{(Q-s)}{s}$ 的值较小时，有利于生成大块沉淀

当 $\frac{(Q-s)}{s}$ 的值很小时，也有利于形成溶胶

即使是经过纯化后的胶粒也会随时间推移而慢慢增大，最终导致沉淀，这一过程称之为溶胶的老化，老化过程是自发过程。

SudaSunru

固体的溶解度与颗粒的大小有关，颗粒半径与其相应的溶解度之间服从Kelvin公式

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = \frac{M}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (14.2)$$

若有大小不同的颗粒同时在一个溶胶中，较小颗粒附近的饱和浓度大于较大颗粒的饱和浓度，结果是小者愈小，大者愈大，直到小颗粒全部溶解为止。

而大颗粒大到一定程度即发生沉淀，这就是产生老化过程的原因。

SudaSunru

四、均分散胶体的制备和应用P415

在严格控制的条件下，有可能制备出形状相同、尺寸相差不大的沉淀颗粒，组成均分散系统。颗粒的尺寸在胶体颗粒范围之内的均分散系统则称为均分散胶体系统。

Perrin用大小均匀的藤黄粒子作悬浮体，证明了Einstein理论的正确性

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

制备均分散系统的方法有：

1. 沉淀法，2. 相转移法，3. 多组分阳离子法，
4. 粒子“包封法”，5. 气溶胶反应法，6. 微乳法等。

SudaSunru

均分散胶体新材料的应用：

- (1) 验证基本理论
- (2) 理想的标准材料
- (3) 新材料
- (4) 催化剂性能的改进
- (5) 制造特种陶瓷（具有特殊力学、物理或化学性能的陶瓷，通常具有一种或多种功能，如：电、磁、光、热、声、化学、生物等功能；以及耦合功能，如压电、热电、电光、声光、磁光等功能。）

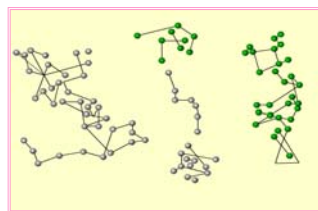


SudaSunru

14.3 溶液的动力性质 P416

一、Brown运动(Brownian motion) (1827年)

✧1903年发明了超显微镜



结论：_____。其激烈程度不随 t 而改变，但随 $T \uparrow$ 而 \uparrow 。

当半径大于_____，Brown运动消失。

SudaSunru

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：

Einstein-Brown运动的公式：

$$\text{平均位移 (球形粒子)} \quad (14.3)$$

1926年，Perrin和Svedberg制备了大小不同的粒子，从实验上证明了上式。

涨落现象——用来研究溶胶的光散射等现象以及大分子溶液的某些物理化学性质。

SudaSunru

二、扩散和渗透压 P418

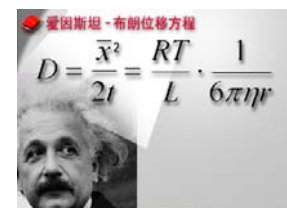
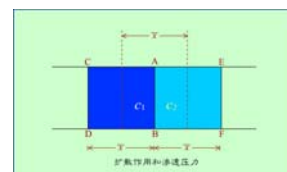
1、扩散

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2t} \quad \overline{x} = \left(\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14.7)$$

$$\text{扩散系数: } D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (14.8)$$

——爱因斯坦—布朗位移方程

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L \quad (14.9)$$



SudaSunru

2. 渗透压

SudaSunru

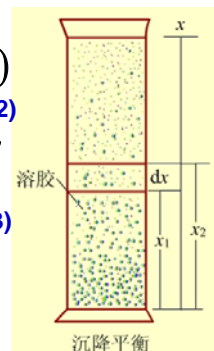
三、沉降和沉降平衡P421

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 g L (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) (x_2 - x_1) \quad (14.12)$$

—高度分布公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -Mg \left(1 - \frac{\rho_{\text{介质}}}{\rho_{\text{粒子}}} \right) (x_2 - x_1) \quad (14.13)$$

测蛋白质的摩尔质量



SudaSunru

14.4 溶胶的光学性质 P424

一、Tyndall 效应 (1869年)

判别溶胶和真溶液的最简便方法

1. 产生原因

$d_{\text{分散相}} > \lambda_{\text{入射光}}$, _____

$d_{\text{分散相}} < \lambda_{\text{入射光}}$, _____

光的吸收——溶液的颜色（互为补色）

2. 可发生丁铎尔效应的

粒子的半径范围：



SudaSunru

3. Rayleigh公式（粒子半径小于47nm）：

$$I = \frac{24 \pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (14.14)$$

讨论：

ν — 单位体积中粒子数
 V — 每个粒子的体积

1. $I \propto V^2$, 对光的散射作用是溶胶特有的性质——区别

2. $I \propto (n_1^2 - n_2^2)^2$ ——区别

3. $I \propto \nu$ 即 $I \propto c$, $I_1 / I_2 = c_1 / c_2$ ——

4. $I \propto 1/\lambda^4$, 入射光为白光时, _____ 散射作用最强

SudaSunru



考虑并解释：

为什么晴朗的天空早晚是红色的，而白天是蓝色的？

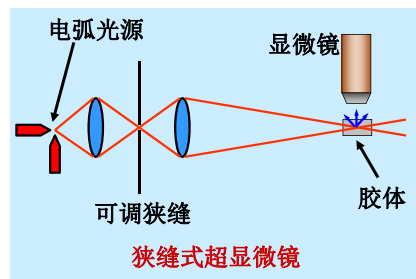


SudaSunru

二、超显微镜*

超显微镜的类型：

1. 狭缝式

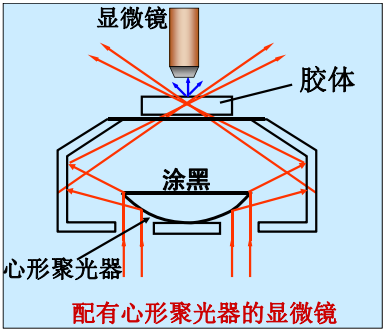


超显微镜的目镜看到的是胶粒的散射光。

如果溶液中没有胶粒，视野将是一片黑暗。

SudaSunru

2. 配有心形聚光器



目镜在黑暗的背景上看到的是胶粒发出的的散射光

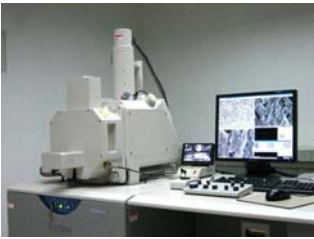
SudaSunru

从超显微镜可以获得哪些有用信息？

- (1) 可以测定球状胶粒的平均半径。
- (2) 间接推测胶粒的形状和不对称性。例如，球状粒子不闪光，不对称的粒子在向光面变化时有_____。
- (3) 判断粒子分散均匀的程度。粒子大小不同，散射光的强度也不同。
- (4) 观察胶粒的Brown运动、电泳、沉降和凝聚等现象。

SudaSunru

_____显微镜：观察到粒子的实像，因此可准确
 $\lambda=0.5\text{nm}$ 辨明粒子的形状和大小。



用途：观察胶粒的布朗运动、聚沉过程、沉降速度、电泳和凝聚等现象。

SudaSunru

14.5 溶胶的电学性质 P428

定位离子（胶粒）带电的本质：

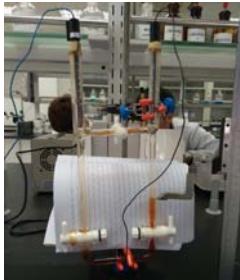
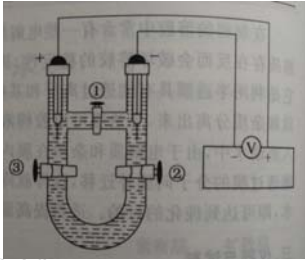
- (1) _____：法扬斯规则
- (2) _____：离子型固体电解质 如： AgI 溶胶
- (3) _____：大分子溶胶
蛋白质分子——蛋白质的_____
- pH 较高溶液中，离解成 $\text{R}-\text{COO}^-$ 离子而带负电；
 pH 较低溶液中，生成 $\text{R}-\text{NH}_3^+$ 离子而带正电。
- (4) _____：高岭土 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ or Ca^{2+} 则带负电更多。

SudaSunru

14.5 溶胶的电学性质 P429

一、电动现象

- 1、_____（electrophoresis）：外加电场下，胶粒或大分子在分散介质中作定向移动的现象。
- ◆ 研究电泳的实验方法：电泳仪、区带电泳（纸上电泳、凝胶电泳）



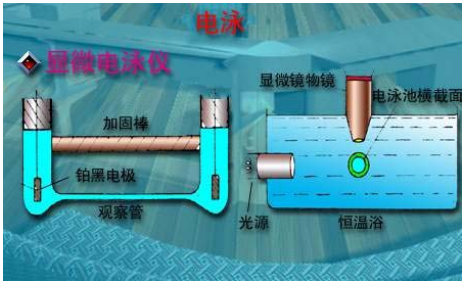
SudaSunru

界面移动电泳仪P430



SudaSunru

毛细管电泳——显微电泳仪P431



自20世纪80年代以来发展起来的毛细管电泳则是最快的分析化学研究领域之一。

SudaSunru

区带电泳P431

将惰性的固体或凝胶作为支持物，两端接正、负电极，在其上面进行电泳，从而将电泳速度不同的各组成分离。

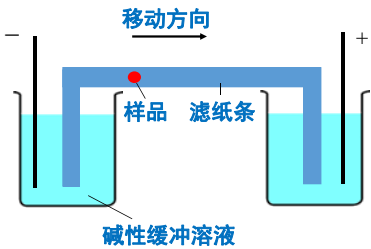
区带电泳实验简便、易行，样品用量少，分离效率高，是分析和分离蛋白质的基本方法。

常用的区带电泳有：纸上电泳，圆盘电泳和板上电泳等。

SudaSunru

区带电泳

a. 纸上电泳

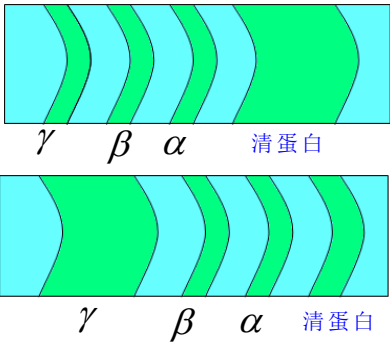


通电后，各组分因电泳速度不同以谱带形式分开；将纸条干燥后浸入染料溶液中着色，再进行分析。

SudaSunru

区带电泳

a. 纸上电泳

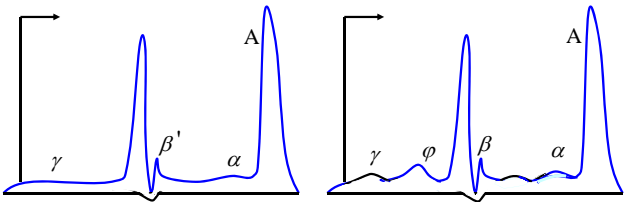


健康人和肝硬化患者的血清蛋白电泳图

SudaSunru

区带电泳

a. 纸上电泳



人体血清（左）和血浆（右）的电泳图

SudaSunru

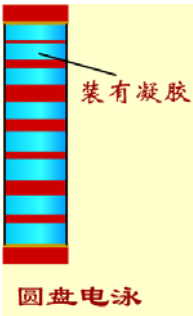
区带电泳

b. 凝胶电泳

用淀粉凝胶、琼胶或聚丙烯酰胺等凝胶作为载体，则称为凝胶电泳。

将凝胶装在玻管中，电泳后各组分在管中形成圆盘状，称为圆盘电泳。

凝胶电泳的分辨率极高。例如，纸上电泳只能将血清分成五个组分，而用聚丙烯酰胺凝胶作的圆盘电泳可将血清分成25个组分。

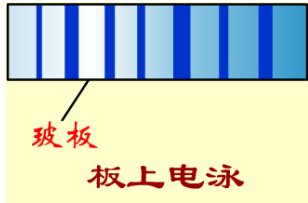


SudaSunru

区带电泳

C.板上电泳

如果将凝胶铺在玻璃板上进行的电泳称为平板电泳.



SudaSunru

♥ 从电泳现象可以获得的信息：

♣ 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。

$$u = \frac{\zeta \cdot \epsilon E}{6 \pi \eta}$$

$$u = \frac{\zeta \cdot \epsilon E}{4 \pi \eta}$$

SudaSunru

14.5 溶胶的电学性质（例题）

由电泳实验测得Sb₂S₃溶胶在电压为210V，两极间距离为38.5cm时，通电36min12s，引起溶胶界面向正极移动3.2cm，已知介质的介电常数为8.89×10⁻⁹F·m⁻¹，粘度为0.001Pa·s，计算此溶胶的电动电势。

SudaSunru

2、_____（electro-osmosis)P432

在外电场作用下，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的现象。

多孔膜的性质决定流动方向：

滤纸、棉花、玻璃

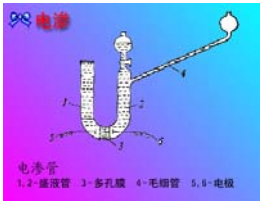
—水向_____移动⇒液相带正电

氧化铝、硫酸钡

—水向_____移动⇒液相带负电

电渗应用：

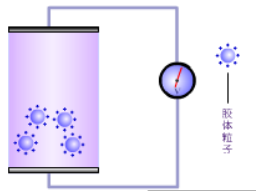
溶胶净化、海水淡化、泥炭和染料的干燥等。



SudaSunru

3、沉降电势P432

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。

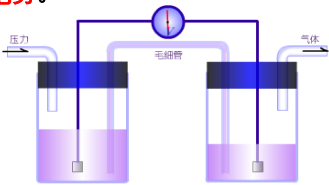


解决办法：在油中加入有机电解质，增加介质电导，降低沉降电势。

SudaSunru

4、流动电势P433

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。这种因液体流动而产生的电势称为流动电势。



解决办法：使管道接地或加入油溶性电解质，增加介质电导

SudaSunru

5、四者间关系

电泳	沉降电势
电渗	流动电势

SudaSunru

14.6 双电层理论和ζ电势 P433

- 双电层理论模型的类型
 - Helmholtz平板双电层模型
 - Gouy-Chapman 扩散双电层模型
 - Stern双电层模型
 - BDM双电层模型
- 热力学电势 φ_0 与电动电势 ζ

SudaSunru

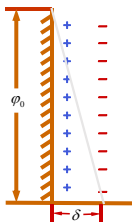
当固体与液体接触时，可以是固体从溶液中选择性吸附某种离子，也可以是固体分子本身发生电离作用而使离子进入溶液，以致使固液两相分别带有不同符号的电荷，在界面上形成了双电层的结构。

早在1879年，Helmholtz 提出了平板双电层模型；
1910年Gouy和1913年Chapman修正了平板双电层模型，提出了Gouy-Chapman扩散双电层模型；
1924年，Stern 进一步修正，又提出了Stern 双电层模型。
后来，Bockers, Devana和Muller对Stern模型中的Stern层的结构作了更为详尽的描述，称为BDM双电层模型。

SudaSunru

➤ Helmholtz平板双电层模型P434

Helmholtz 认为固体的表面电荷与溶液中的反号离子构成平行的两层，如同一个平板电容器。

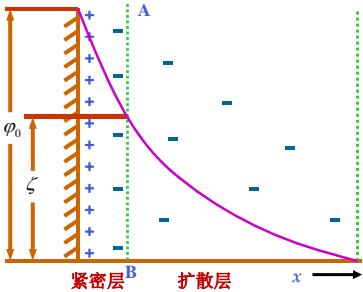


整个双电层厚度为 δ
固体与液体总的电位差即等于热力学电势 φ_0 ，在双电层内，热力学电势呈直线下降。
在电场作用下，带电质点和反离子分别向相反方向运动。
此模型过于简单，由于离子热运动，不可能形成平板电容器。

SudaSunru

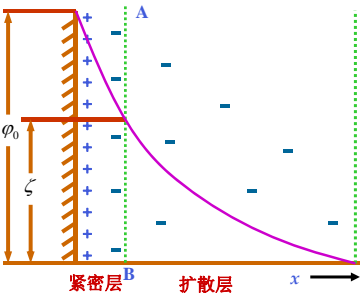
➤ Gouy-Chapman 扩散双电层模型P434

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Boltzmann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。从切动面到溶液本体处的电位降叫做电动电势 ζ 。



SudaSunru

Gouy-Chapman扩散双电层模型P434



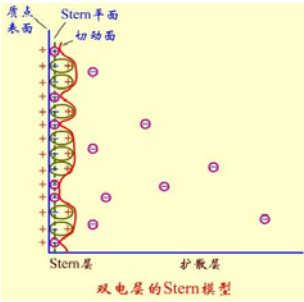
根据 Gouy-Chapman 模型， ζ 随离子浓度的增加而减少，但永远与 φ_0 同号，其极限值为零。但实验中发现有时 ζ 会随离子浓度的增加而增加，甚至有时可与 φ_0 反号等等，该模型对此都无法解释。

SudaSunru

➤ Stern 双电层模型P435

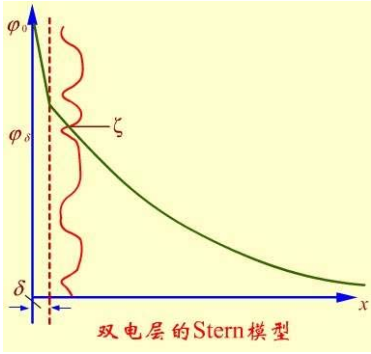
离子有一定大小，部分反离子被牢固吸附在固体表面，形成**固定吸附层**，约有一、二个分子层的厚度，后被称为**Stern层**；其余反离子形成**扩散层**。

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。



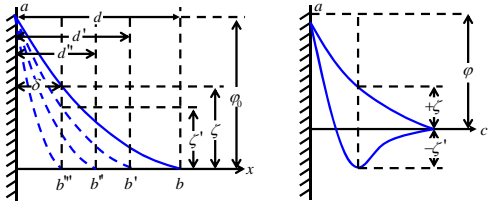
Stern双电层模型

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 ζ P436

ζ 电势总是比热力学电势 ϕ_0 低，外加电解质会使 ζ 电势变小甚至改变符号。只有在带电质点移动时才显示出 ζ 电势，所以它又被称为**电动电势**。



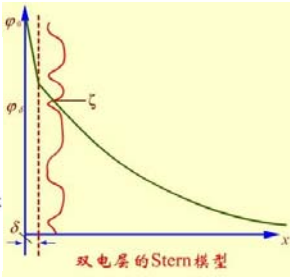
外加电解质对 ζ 电势的影响

Stern双电层模型

三个面、三个电势

- 固体表面；
- Stern面：Stern层中反离子电性中心形成的假想面；
- 滑动面：固液两相发生相对移动的界面

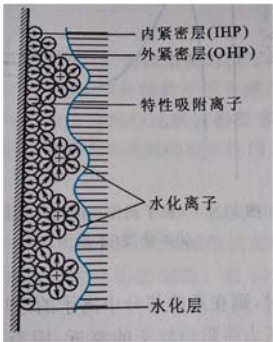
- 热力学(表面)电势 ϕ_0 ：固体表面～溶液本体
- Stern电势 ϕ_δ ：Stern面～溶液本体；
- ζ (电动)电势：滑动面～溶液本体



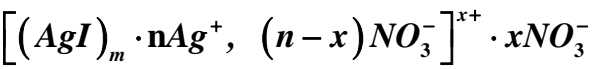
➤ BDM 双电层模型 P437

- 双电层
 - 紧密层
 - 内紧密层(IHP)：非溶剂化的反离子或特性吸附离子紧粘在固体表面
 - 外紧密层(OHP)：溶剂化的反离子吸附层
 - 扩散层

由于分布在外紧密层中的反离子是不均匀且是断续的，因而存在**电荷不连续效应**。



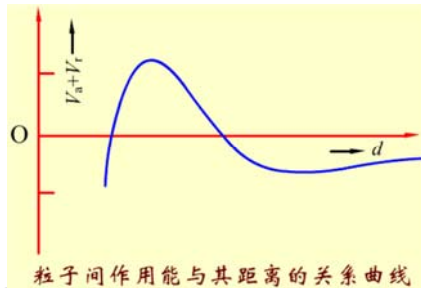
➤ 胶团表面双电层结构示意图



14.7 溶胶的稳定性和聚沉作用 P437

一、溶胶的稳定性

1. 溶胶的动力稳定性 { 聚结不稳定性 —— 稳定剂存在
动力稳定性 —— 布朗运动
2. 溶胶稳定性的DLVO理论



吸引能 V_a
排斥能 V_r : 双
电层重叠部分
离子的渗透压
所致
水化膜斥力
(1-10nm)

SudaSunru

二、影响聚沉作用的因素P439

电解质作用、胶体体系相互作用、 $c_{\text{溶胶}}$ 、 T 等

1、电解质的影响

_____：使一定量的溶胶在一定时间（18h）内完全聚沉所需电解质的最小浓度。对同一溶胶，外加电解质的离子价数越低，其聚沉值越大。

_____：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。

SudaSunru

规律：

(1) 反号离子—— P440

电解质中起聚沉作用的主要是_____，反号离子价数越高，其聚沉能力越强。_____

一、二、三价离子的聚沉值之比：

反号离子在胶粒表面被强烈吸附或发生化学反应时该规则不适用。

SudaSunru

❖ _____ (lyotropic series)P440

$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ （硝酸盐）

$F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ （钾盐）

(2) 同号离子 表14.5

_____；并且价数越高影响越大！

(3) 有机电解质 表14.4

SudaSunru

2、胶体体系的相互作用 P441表14.6

请思考并解释：

明矾净水；两种不同型号的墨水常会使笔尖堵塞？



SudaSunru

三、高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用P444

1. 高分子化合物对溶胶的絮凝作用

在溶胶内加入极少量的可溶性高分子化合物，可导致溶胶迅速沉淀，沉淀呈疏松的棉絮状，这类沉淀称为**絮凝物**，这种现象称为**絮凝(或桥联)**/_____。

高分子对胶粒的絮凝作用与电解质的聚沉作用完全不同：

由电解质所引起的聚沉过程比较缓慢，所得到的沉淀颗粒紧密、体积小，这是_____；

SudaSunru

<p>高分子的絮凝作用则是由于吸附了溶胶粒子以后，高分子化合物本身的链段旋转和运动，将固体粒子聚集在一起而产生沉淀。</p> <p>絮凝作用具有迅速、彻底、沉淀疏松、过滤快、絮凝剂用量少等优点，特别对于颗粒较大的悬浮体尤为有效。这对于污水处理、钻井泥浆、选择性选矿以及化工生产流程的沉淀、过滤、洗涤等操作都有极重要的作用。</p> <p>SudaSunru</p>	<p>2. 高分子化合物絮凝作用的特点P444:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 起絮凝作用的高分子化合物一般要具有链状结构; (2) 任何絮凝剂的加入量都有一最佳值; (3) 高分子的分子质量越大，絮凝效率也越高; (4) 高分子化合物基团的性质对絮凝效果有十分重要的影响; (5) 絮凝过程与絮凝物的大小、结构、搅拌的速率和强度等都有关系。 <p>SudaSunru</p>
<p>3. 高分子化合物对溶胶的稳定（保护）作用P445</p> <p>在溶胶中加入一定量的高分子化合物或缔合胶体，能显著提高溶胶对电解质的稳定性，这种现象称为_____，又称之为空间稳定性。</p> <p>_____——吸附在胶粒表面，使其对介质的亲和力增加，从而防止聚沉而增加其稳定性。其保护能力取决于它与溶胶粒子间的吸附作用。</p> <p>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胶的保护能力。</p> <p>SudaSunru</p>	<p>齐格蒙第提出的金值含义P441-442:</p> <p>为了保护10 cm³ 0.006%的金溶胶，在加入1 cm³ 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。</p> <p>溶胶被保护以后，其电泳、对电解质的敏感性等会产生显著的变化，显示出一些亲液溶胶的性质，具有抗电解质影响、抗老化、抗温等优良性质。</p> <p>SudaSunru</p>
<p>§ 14.10 大分子溶液P454</p> <p>大分子溶液的界定</p> <p>*大分子的平均摩尔质量</p> <p>*聚合物摩尔质量的测定方法</p> <p>聚合物的分级</p> <p>SudaSunru</p>	<p>大分子溶液的界定 P454</p> <p>Staudinger（斯陶丁格）把相对分子质量大于10 000的物质称之为大分子。</p> <p>大分子的概念既包含合成的高聚物，也包含天然的大分子。</p> <p>_____，其粒子与溶剂之间没有界面。</p> <p>但它又不同于小分子溶液，如不能通过半透膜、扩散速度较小、具有一定的黏度等等。</p> <p>SudaSunru</p>

三种溶液性质的比较P454

溶液类型 性质	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	多分子组成的 胶粒	单分子	单分子
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
丁铎尔效应	强	微弱	微弱
粘度	小，与介质相似	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

SudaSunru

大分子分类 P455

大分子的分类主要有：

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：

离子交换树脂、高分子螯合剂、高分子催化剂、光敏高分子、导电性高分子、生物医用高分子、高分子离子膜和高分子载体药物等。

SudaSunru

大分子分类P455

聚合物按不同角度有多种分类方法：

- (1) 按来源分类，有天然的、半天然的和合成的
- (2) 按聚合反应的机理和反应类别分，有连锁聚合（加聚）和逐步聚合（缩聚）两大类
- (3) 按高分子主链结构分，有碳链、杂链和元素有机高分子等
- (4) 按聚合物性能和用途分，有塑料、橡胶、纤维和粘合剂等。
- (5) 按高分子形状分，有线型、支链型、交联型等

SudaSunru

*大分子的平均摩尔质量P455

在聚合过程中，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。

由于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，因而有四种平均摩尔质量：

数均摩尔质量 质均摩尔质量
Z均摩尔质量 黏均摩尔质量

SudaSunru

*聚合物摩尔质量的测定方法

1. 端基分析法

如果已知聚合物分子链末端所带的是何种基团，则用化学分析方法，测定一定质量样品中所含端基的数目，即可计算其平均摩尔质量，所得到的是数均摩尔质量。

2. 渗透压法

利用溶液的一些依数性质都可以测定溶质的摩尔质量。测定出来的是数均摩尔质量。

SudaSunru

3. 黏度法

设纯溶剂的黏度为 η_0 ，大分子溶液的黏度为 η ，两者不同的组合得到不同的黏度表示方法：

1. 相对黏度 $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$
2. 增比黏度 $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
3. 比浓黏度 $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$
4. 特性黏度 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{c}$

SudaSunru

用黏度法测定摩尔质量

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

特性黏度是几种黏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黏度变化的分数。

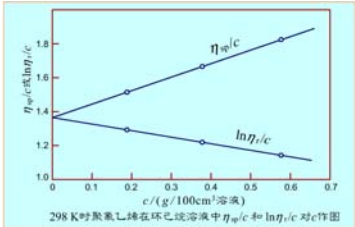
实验方法是用黏度计测出溶剂和溶液的黏度 η_0 和 η ，计算相对黏度 η_r 和增比黏度 η_{sp}

以 η_{sp}/c 对 c 作图，得一条直线，以 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图得另一条直线。将两条直线外推至浓度 $c \rightarrow 0$ ，得到特性黏度 $[\eta]$ 。

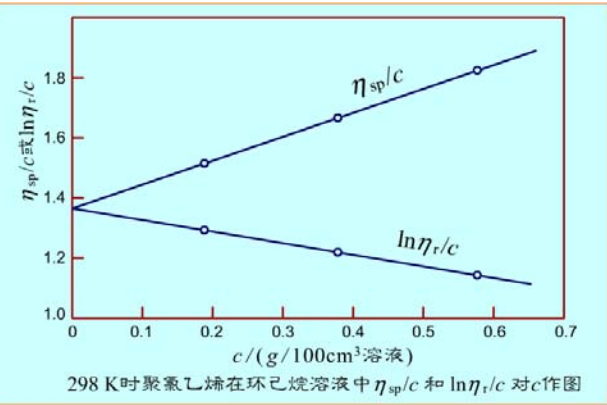
从如下经验式求黏均摩尔质量 M_v 。

$$[\eta] = KM_v^\alpha$$

式中 K 和 α 为与溶剂、大分子物质和温度有关的经验常数，有表可查



用黏度法测定摩尔质量



聚合物的分级P460

把聚合物按一定质量范围分级，就可能大体知道摩尔质量的分布情况。分级的方法有：

- (i) 利用聚合物的溶解度与分子大小之间的依赖关系分级，如沉淀分级、柱上溶解分级、梯度淋洗分级等。
- (ii) 利用聚合物分子大小不同，动力性质也不同，从而得出摩尔质量的分布情况，如超离心沉降法等。
- (iii) 根据聚合物分子大小不同的情况可用凝胶色谱法予以分离。

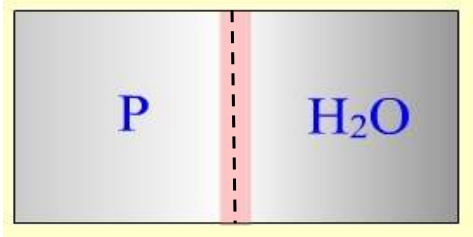
聚合物的分级P460

凝胶色谱法比方法 (i)、(ii) 节省时间。近年来出现的高速凝胶色谱法只需在十几分钟左右（或更短的时间）就可测定一个试样的摩尔质量的分布，在实验技术和数据处理上高度自动化，所以这种方法已成为目前最快速、最方便的摩尔质量分布的测定方法。

§ 14.11 Donnan平衡和聚电解质溶液的渗透压P461

• Donnan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。



，使得达渗透平衡时小离子在两边的浓度不等。

Donnan从热力学的角度，分析了小离子的膜平衡情况，并得到了满意的解释。故这种平衡称为Donnan平衡。

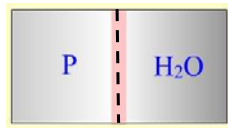
• 聚电解质溶液的渗透压

(1) 不电离的大分子溶液

渗透压可以用不带电粒子的_____计算，即：

(14.29)

c_2 是大分子溶液的浓度

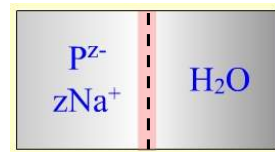


由于大分子物质的浓度不能配得很高，否则易发生凝聚，如等电点时的蛋白质，所以产生的渗透压很小，用这种方法测定大分子的摩尔质量误差太大。

SudaSunru

(2) 大分子电解质带有电荷

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。

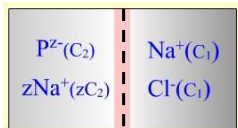
这种 Na^+ 在膜两边浓度不等的状态就是Donnan平衡。因为渗透压只与粒子的数量有关，所以：

(14.30)

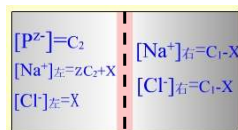
SudaSunru

(3) 有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 NaCl ，如右图。



达到膜平衡时（如右下图），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_____，即：

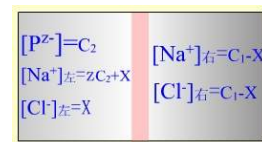
SudaSunru

即

设所有活度因子均为1，得：

解得

SudaSunru



由于渗透压是因为膜两边的粒子数不同而引起的，所以：

$$\Pi_3 = [(c_2 + zc_2 + 2x)_{\text{左}} - 2(c_1 - x)_{\text{右}}]RT$$

将 x 代入 Π_3 计算式得：

(14.31)

SudaSunru

(14.31)

讨论：

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

(14.32)

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

(14.33)

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。

SudaSunru

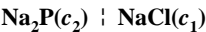
膜电势

【例1】. 有一可通过 Na^+ 和 Cl^- , 但不能通过 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的膜, 开始时, 膜的右边 $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ 浓度均为 $0.00100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 左边 Na^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的度均为 $0.0004 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 试求:

(1)膜平衡时 Na^+ , Cl^- 的浓度;

(2) 310 K 时, 由于 Na^+ 的作用, 左右两侧的电动势。

【例2】. 下图表示在浓度为 c_2 的高分子化合物电解质 Na_2P 溶液和浓度为 c_1 的 NaCl 水溶液中间有半透膜隔开, 半透膜只允许 Na^+ 和 Cl^- 通过。



- 求达到膜平衡时 Na^+ 和 Cl^- 在膜两边的浓度;
 - 求达平衡时的渗透压, 并对其进行讨论。
- 设所有活度系数均为1。

SudaSunru

SudaSunru

ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

ALBERT EINSTEIN was born in Germany and educated in Switzerland;and he died in the United States.He was refused a position as assistant in the physics department in the Zurich Polytechnical institute on his graduation, and he settled for position as an examiner in the Swiss Patent Office in 1900. In a few short years he produced three theories, each of which was fundamentally important in different branches of physics and chemistry: the theory of the photoelectric effect, the theory of Brownian motion, and the theory of relativity. Einstein was one of the few scientists to achieve worldwide stature in nonscientific circles for his scientific work. The name *Einstein* is a household word, and has been introduced as a word in the English language. The expression "He's a regular Einstein" is often applied to bright children. When I was a schoolboy, it was accepted fact among my associates that Einstein was the smartest man who ever lived, and that his theory of relativity was so complicated that only three people understood it, one of whom was Einstein himself.

Einstein was forced out of Nazi Germany in the early 1930s along with Fritz Haber and others, and came to the United States, where he spent the rest of his life at the Institute for Advanced Study at Princeton. Einstein received the Nobel Prize in physics in 1921 for his work on the photoelectric effect.

SudaSunru

JOHN WILLIAM STRUTT (1842-1919)

JOHN WILLIAM STRUTT, English physicist, is better known by the more familiar name Lord Rayleigh. Rayleigh was one of the luminaries of British science in many laboratories as a standard reference textbook. His derivation of the Rayleigh scattering law in 1871 explained the blue color of the sky. His most famous and dramatic work involved isolating argon.

In determinations of the molar mass of nitrogen at that time, scientists had found that the density of nitrogen prepared from ammonia was less than the density of nitrogen prepared from air. Rayleigh noted that in 1795 Cavendish had oxidized nitrogen from air by passing a spark through the gas; he had found a small residue of gas that could not be oxidized and had abandoned the experiments.

Rayleigh pushed Cavendish's experiment to its logical conclusion and discovered argon at about the same time Ramsey discovered the gas by much simpler chemical methods. It was largely because of this experiment that Rayleigh received the Nobel Prize in chemistry for discovering argon.

SudaSunru

第十四章 胶体分散系统和大分子溶液（作业）

章节	习题P480
14.1	1, 复习题1, 2 (P479)
14.4	12
14.5	13, 14
14.7	15, 16
14.11	18, 19, 25, 26

SudaSunru