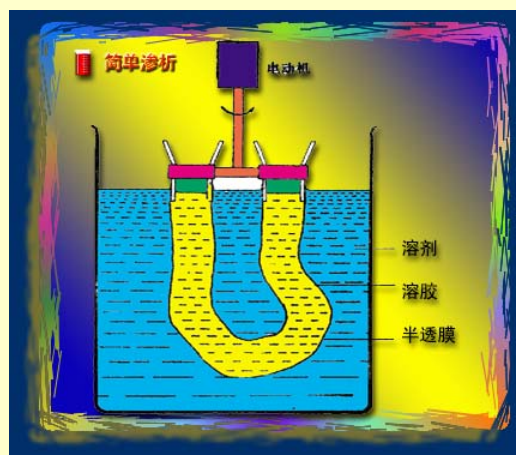


胶体分散体系



$[P^{z-}] = C_2$ $[Na^+]_{左} = zC_2 + X$ $[Cl^-]_{左} = X$	$[Na^+]_{右} = C_1 - X$ $[Cl^-]_{右} = C_1 - X$
---	--

大分子溶液

- ◆ 14.1 胶体及其基本特性
- ◆ 14.2 溶胶的制备与净化
- ◆ 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

14.1 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：

按分散相粒子的大小分类：

- 分子分散体系
- 胶体分散体系
- 粗分散体系

按分散相和介质的聚集状态分类：

- 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 nm~100 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 nm~1000 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) 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，某些宝石
- C. 固-气溶胶 如泡沫塑料，沸石分子筛

(2) 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

(3) 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。

这是胶体分散体系中主要研究的内容。

(3) 按胶体溶液的稳定性分类

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。

憎液溶胶的特性

(1) 特有的分散程度

粒子的大小在 $10^{-9}\sim 10^{-7}$ 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

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。

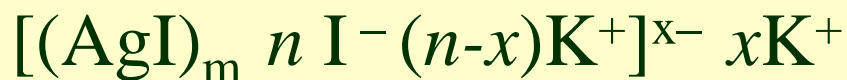
胶粒的结构



胶团的图示式:

过量的 **KI** 作稳定剂

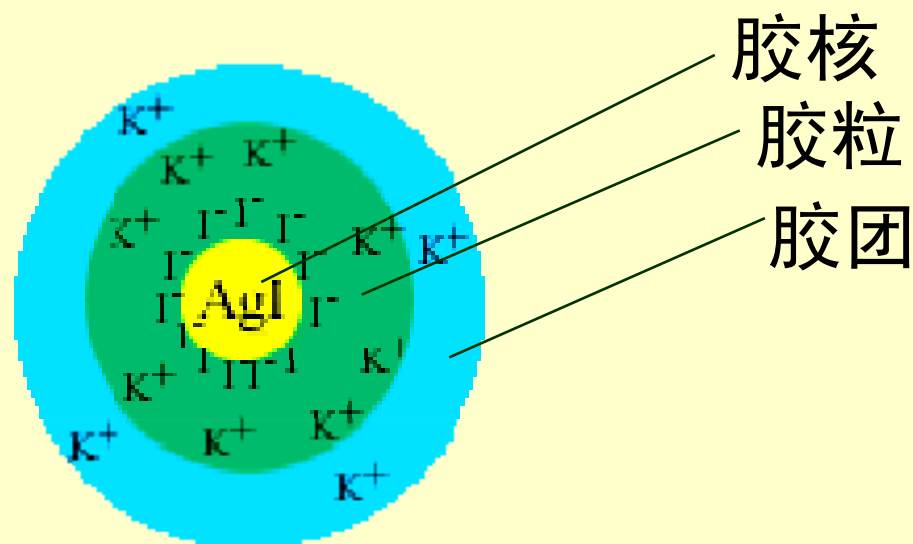
胶团的结构表达式:



胶核

胶粒 (带负电)

胶团 (电中性)



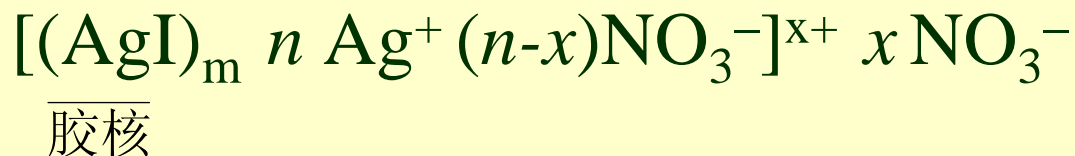
胶粒的结构



过量的 AgNO_3 作稳定剂

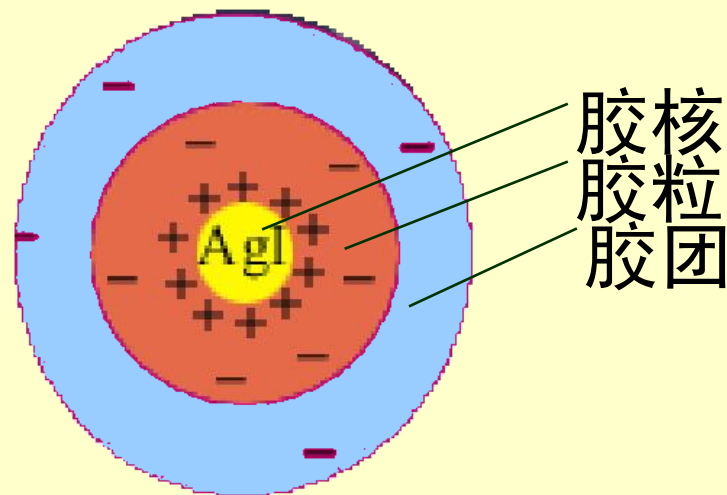
胶团的图示式:

胶团的结构表达式:



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，流动性较好；若为带状的，则流动性较差，易产生触变现象。

胶粒的形状

- 例如：
- (1) 聚苯乙烯胶乳是球形质点
 - (2) V_2O_5 溶胶是带状的质点
 - (3) $Fe(OH)_3$ 溶胶是丝状的质点



14.2 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

(2) 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

溶胶的制备

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

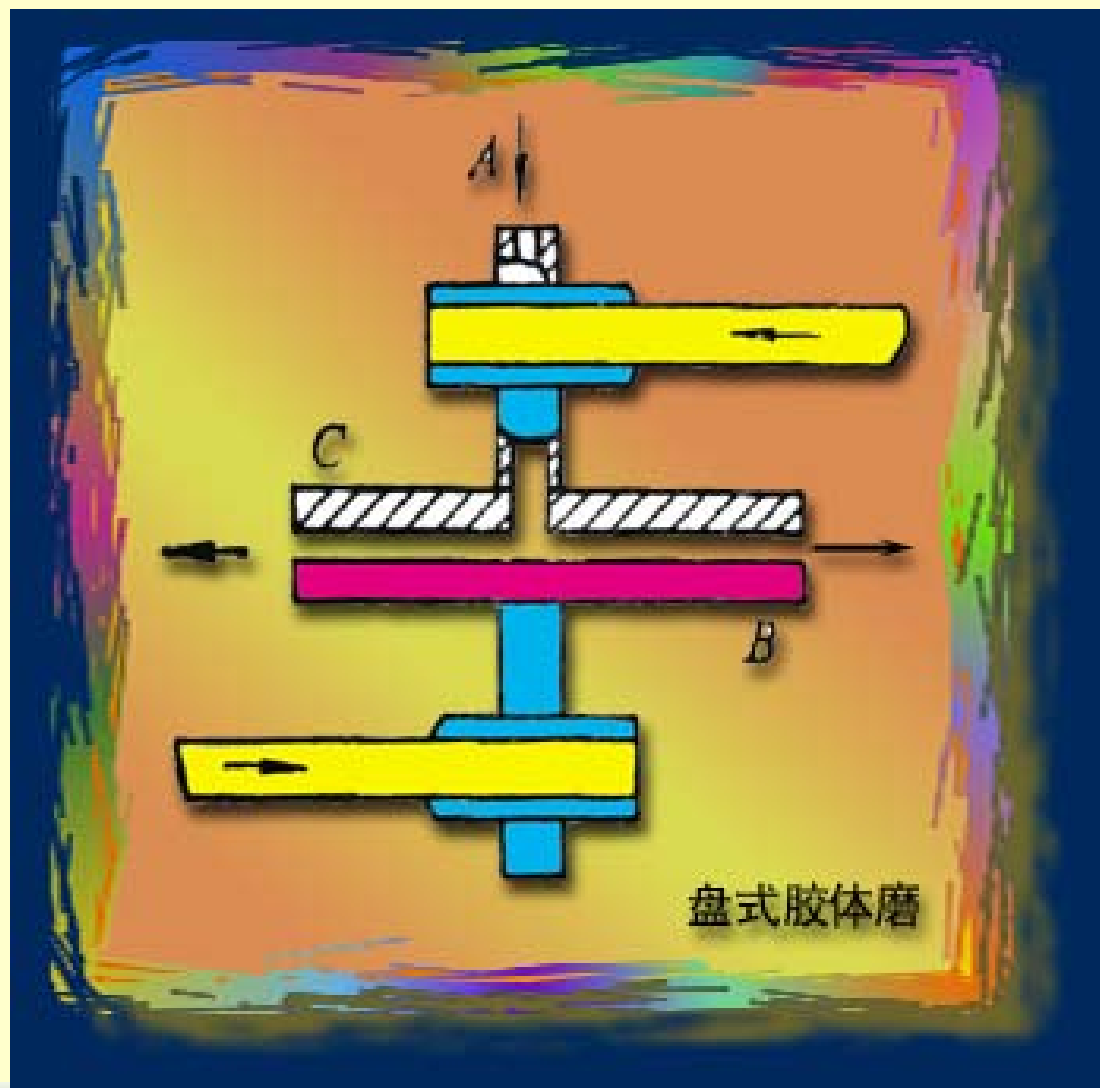
1. 研磨法 用机械粉碎的方法将固体磨细。

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

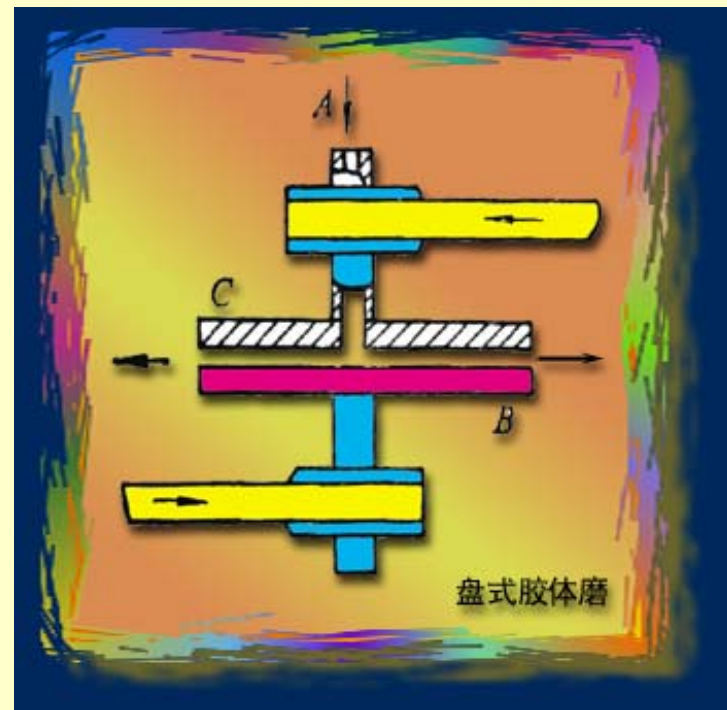


溶胶的制备—研磨法

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。



溶胶的制备—胶溶法

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。

溶胶的制备—胶溶法

例如：



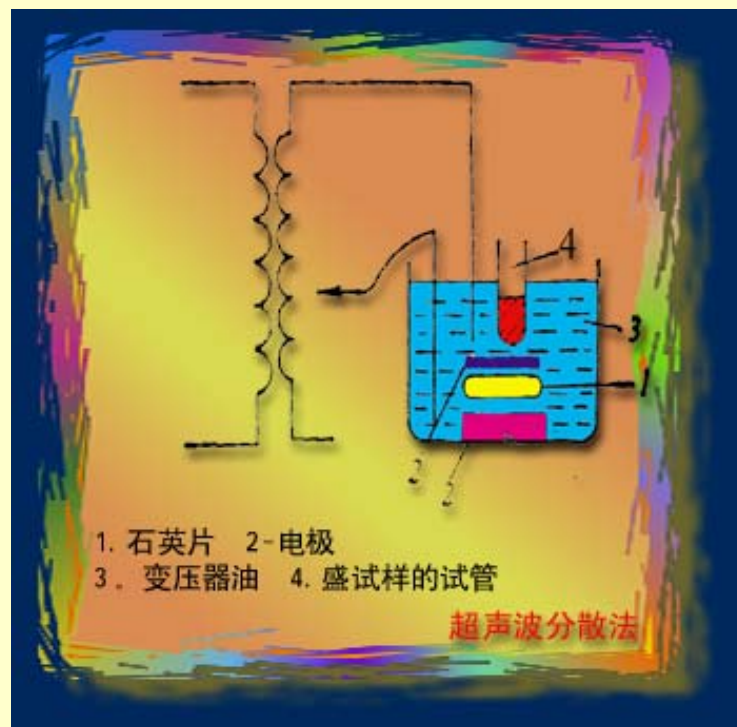
溶胶的制备—超声分散法

3. 超声分散法

这种方法目前只用来制备乳状液。

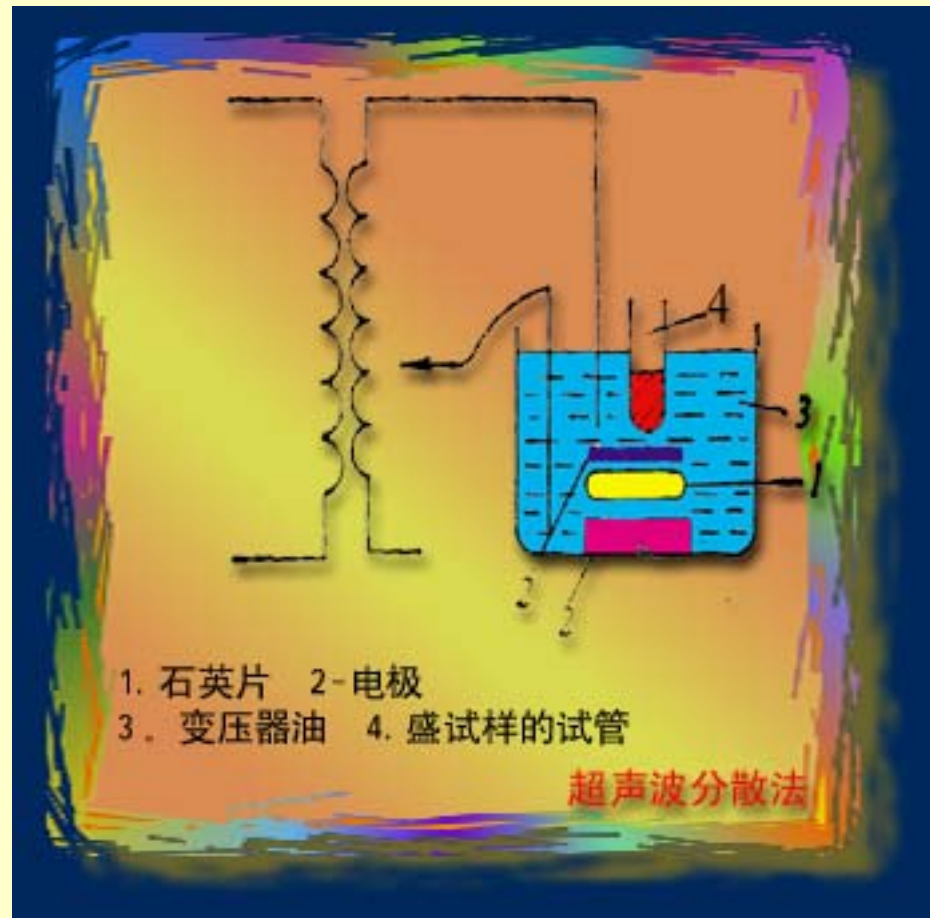
如图所示，将分散相和分散介质两种不混溶的液体放在样品管4中。样品管固定在变压器油浴中。

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—超声分散法

超声分散法



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。

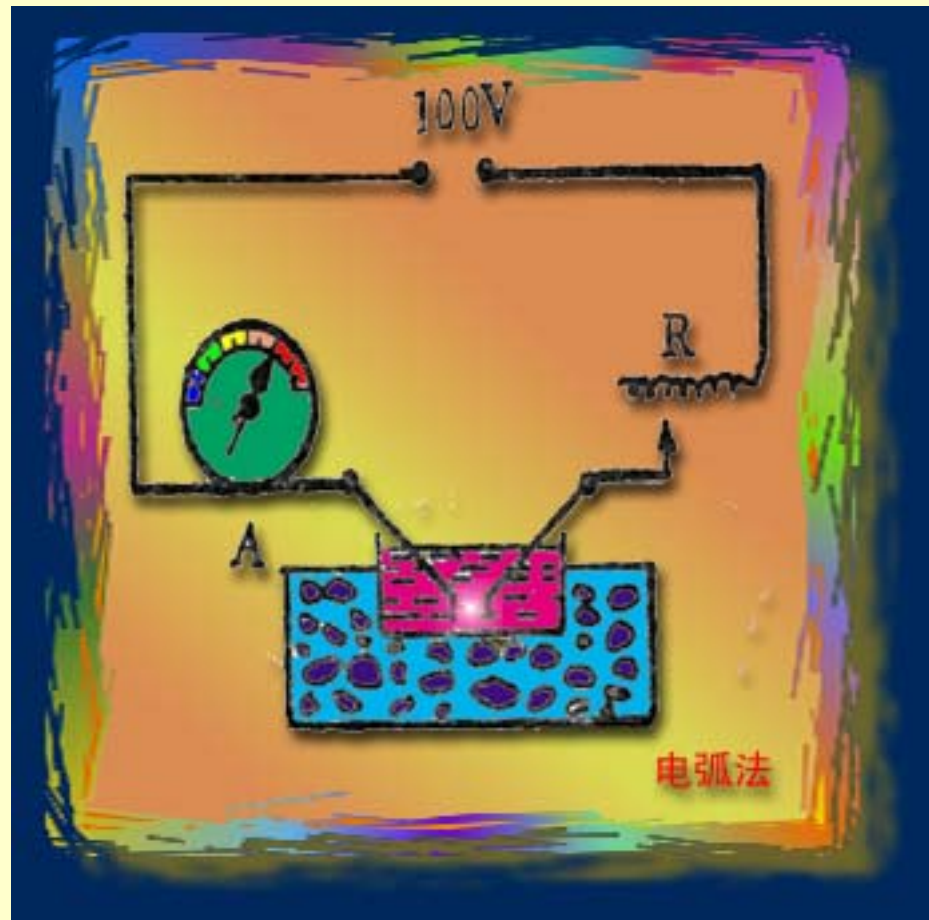
将金属做成两个电极，浸在水中，盛水的盘子放在冷浴中。在水中加入少量NaOH作为稳定剂。



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--电弧法

4. 电弧法

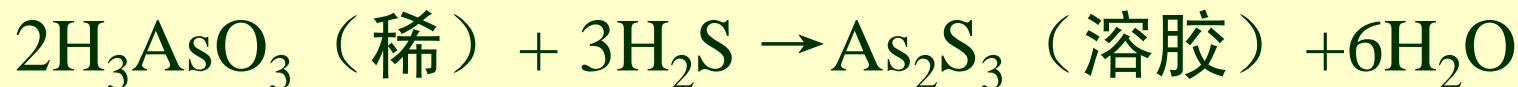


溶胶的制备—凝聚法

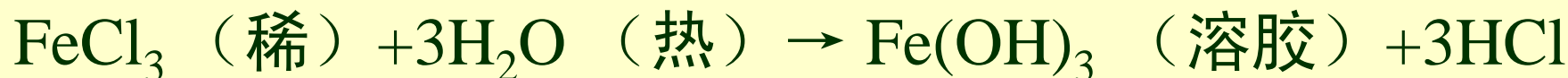
1. 化学凝聚法

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

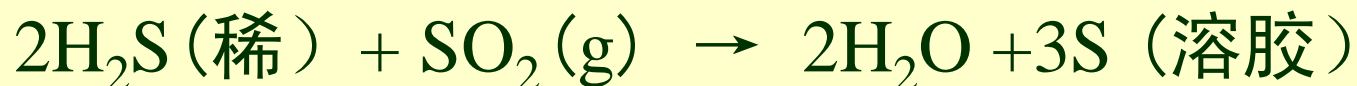


B. 水解反应制氢氧化铁溶胶

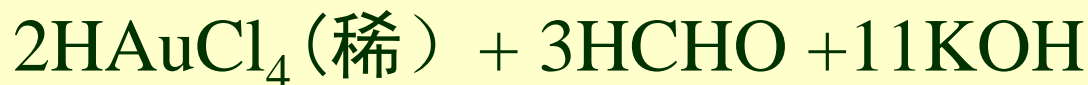


溶胶的制备——凝聚法

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



溶胶的制备—凝聚法

2. 物理凝聚法

A. 更换溶剂法

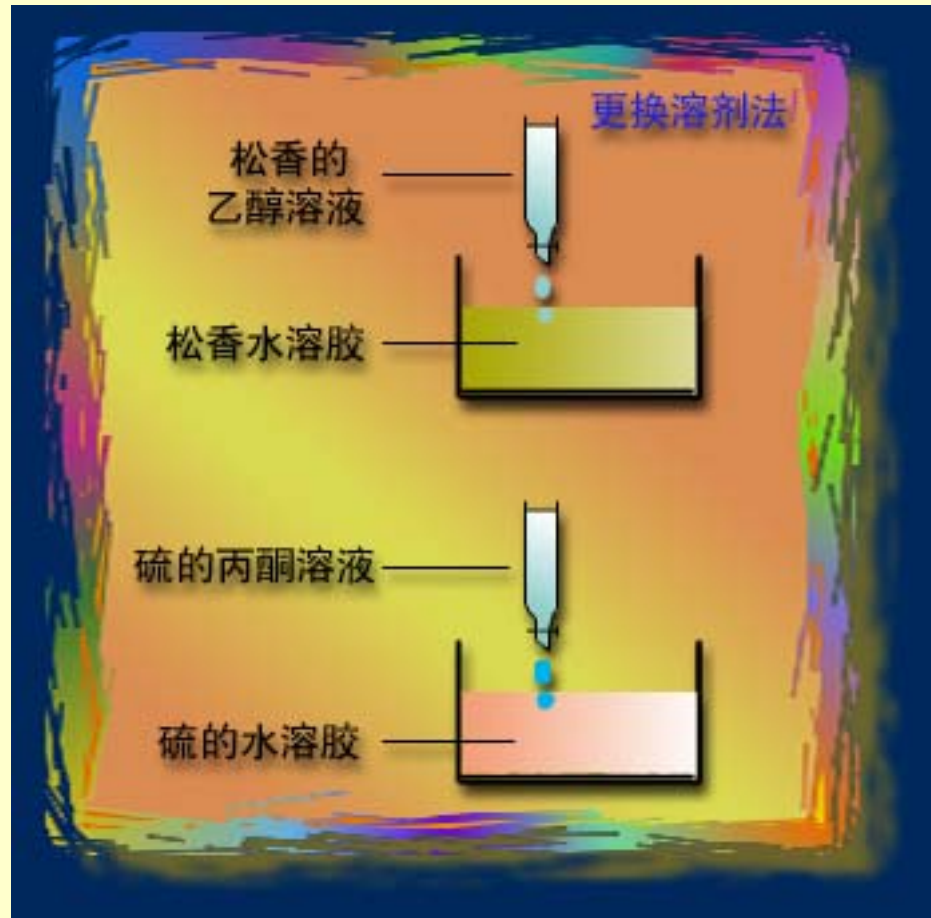
利用物质在不同溶剂中溶解度的显著差别来制备溶胶，而且两种溶剂要能完全互溶。

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。

溶胶的制备——凝聚法

例图：



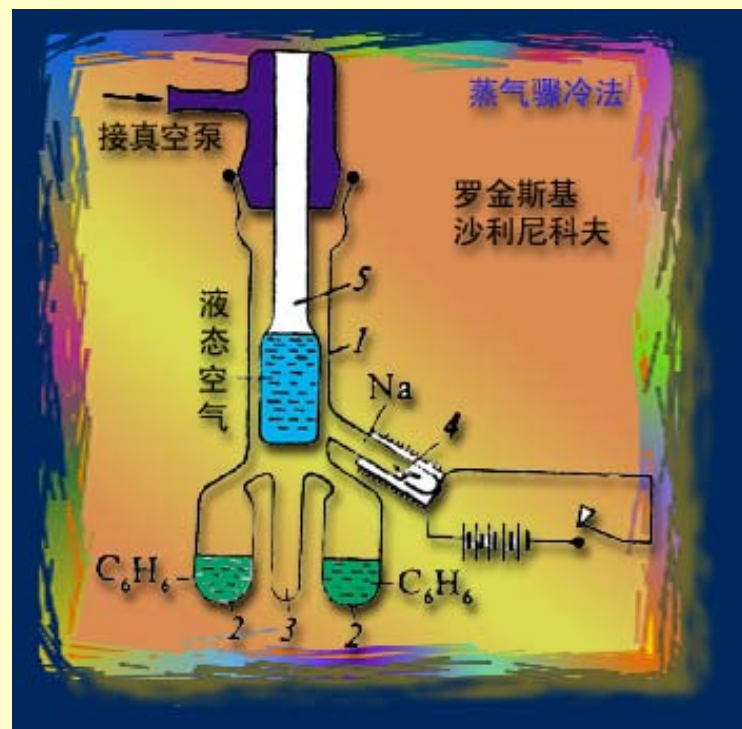
溶胶的制备——凝聚法

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。

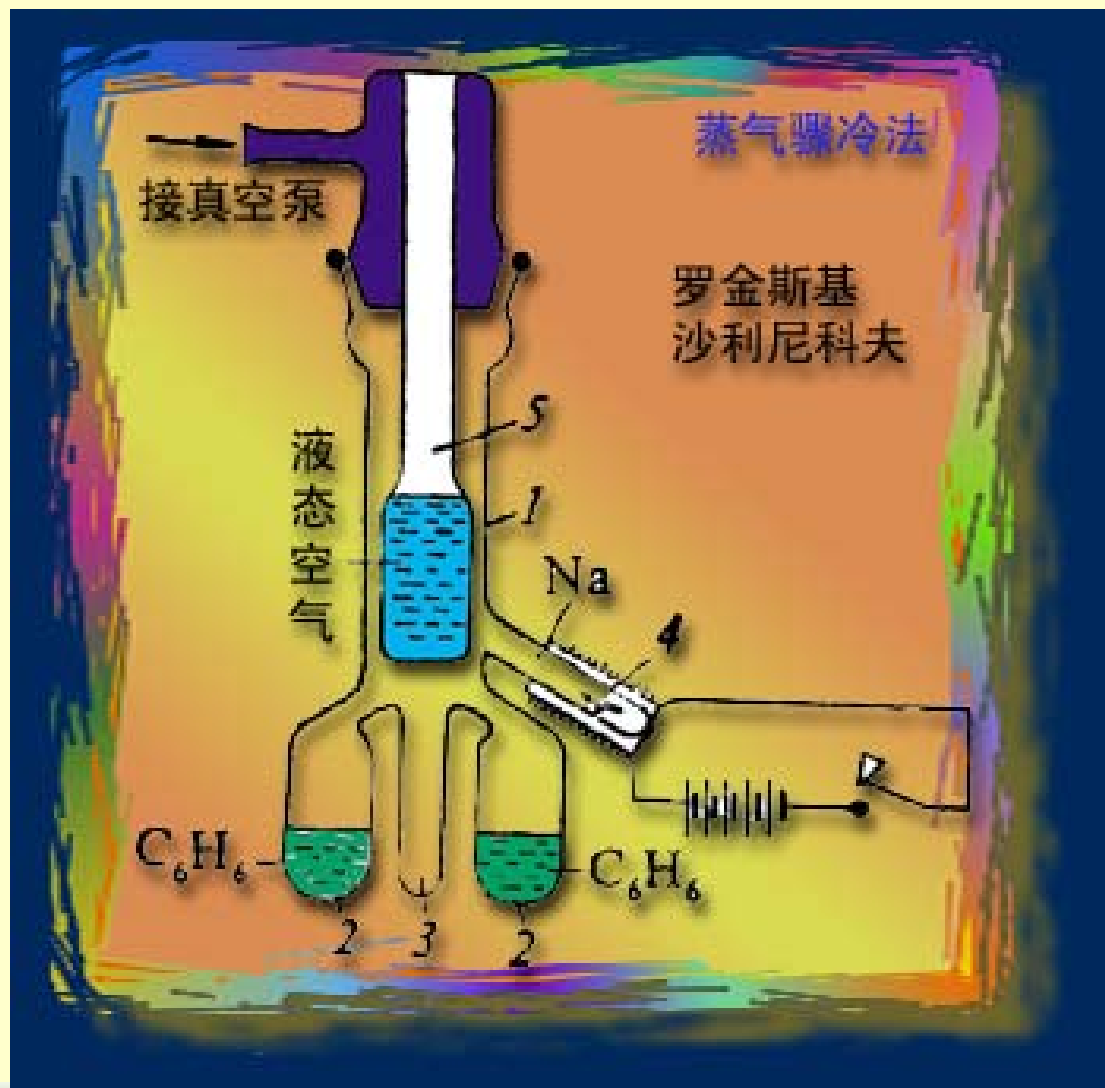
4—金属钠，2—苯，5—液氮。

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。



溶胶的制备——凝聚法

蒸气骤冷法



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 。

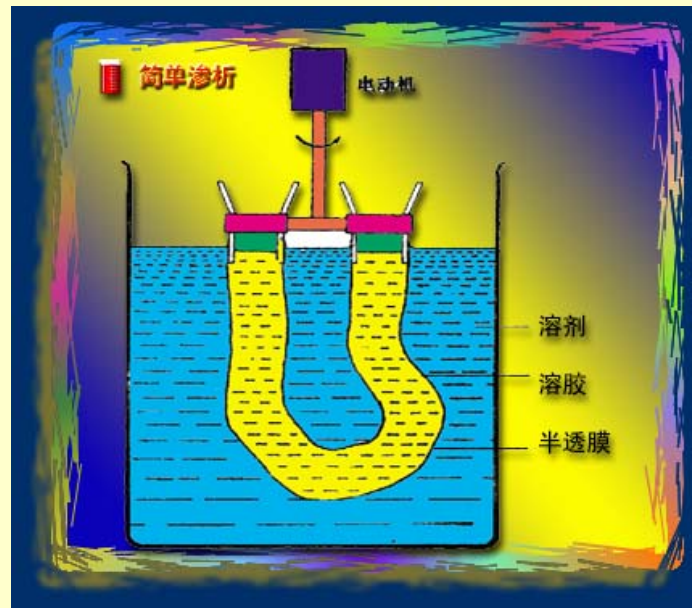
少量电解质可以作为溶胶的稳定剂，但是过多的电解质存在会使溶胶不稳定，容易聚沉，所以必须除去。

净化的方法主要有**渗析法**和**超过滤法**。

溶胶的净化

(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。

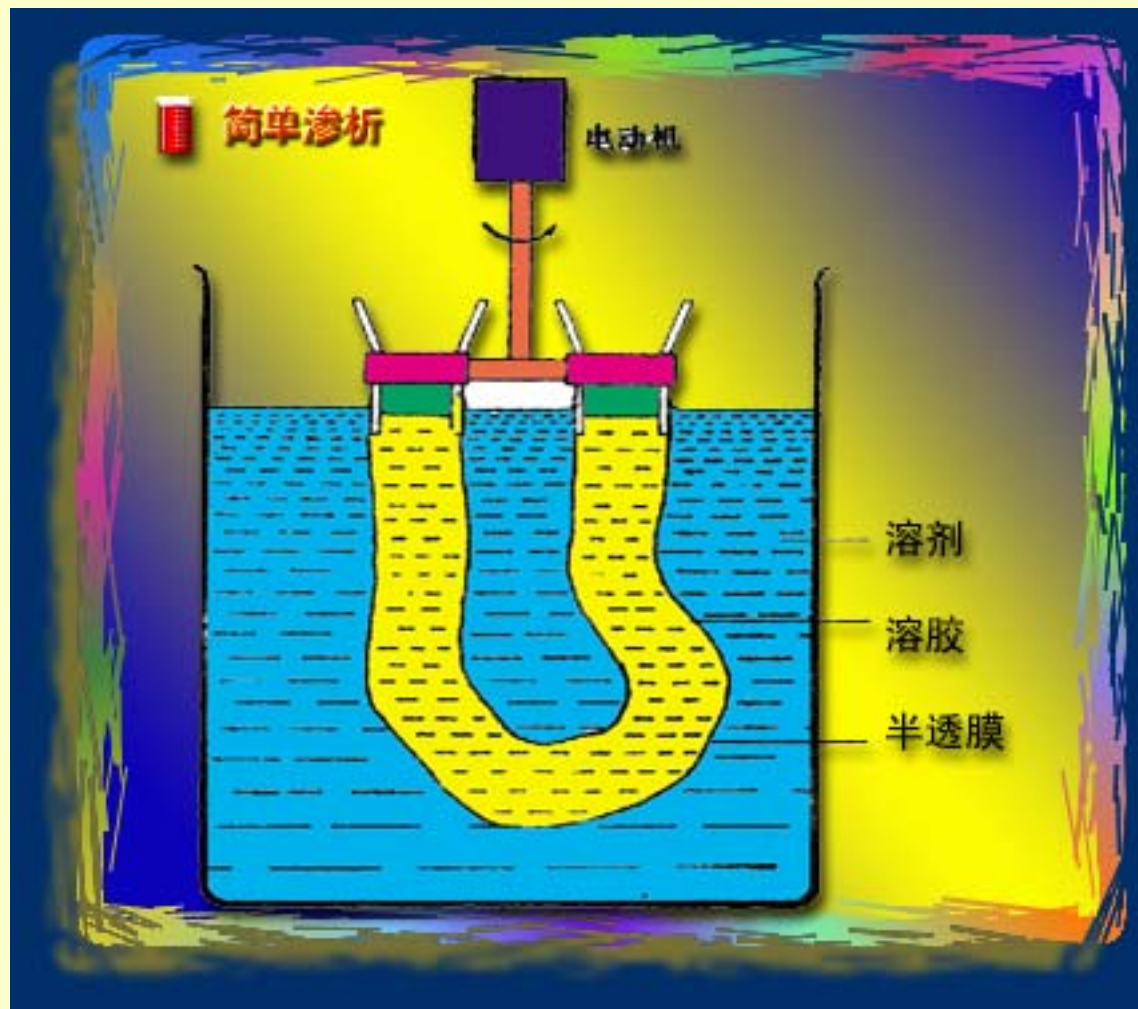


利用浓差因素，多余的电解质离子不断向膜外渗透，经常更换溶剂，就可以净化半透膜容器内的溶胶。

如将装有溶胶的半透膜容器不断旋转，可以加快渗析速度。

溶胶的净化

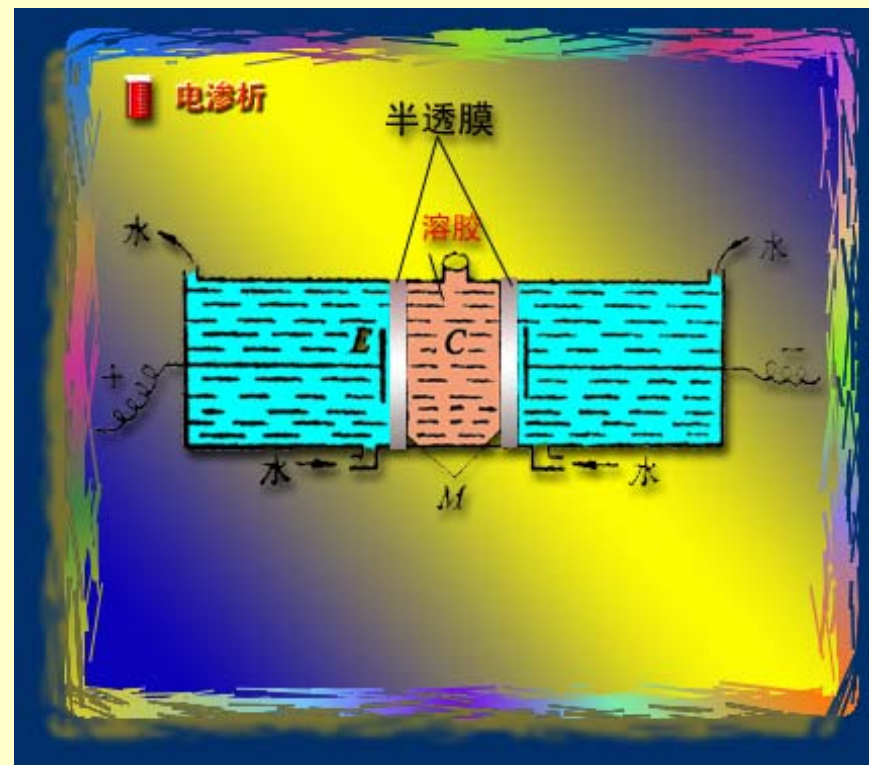
简单渗析



溶胶的净化

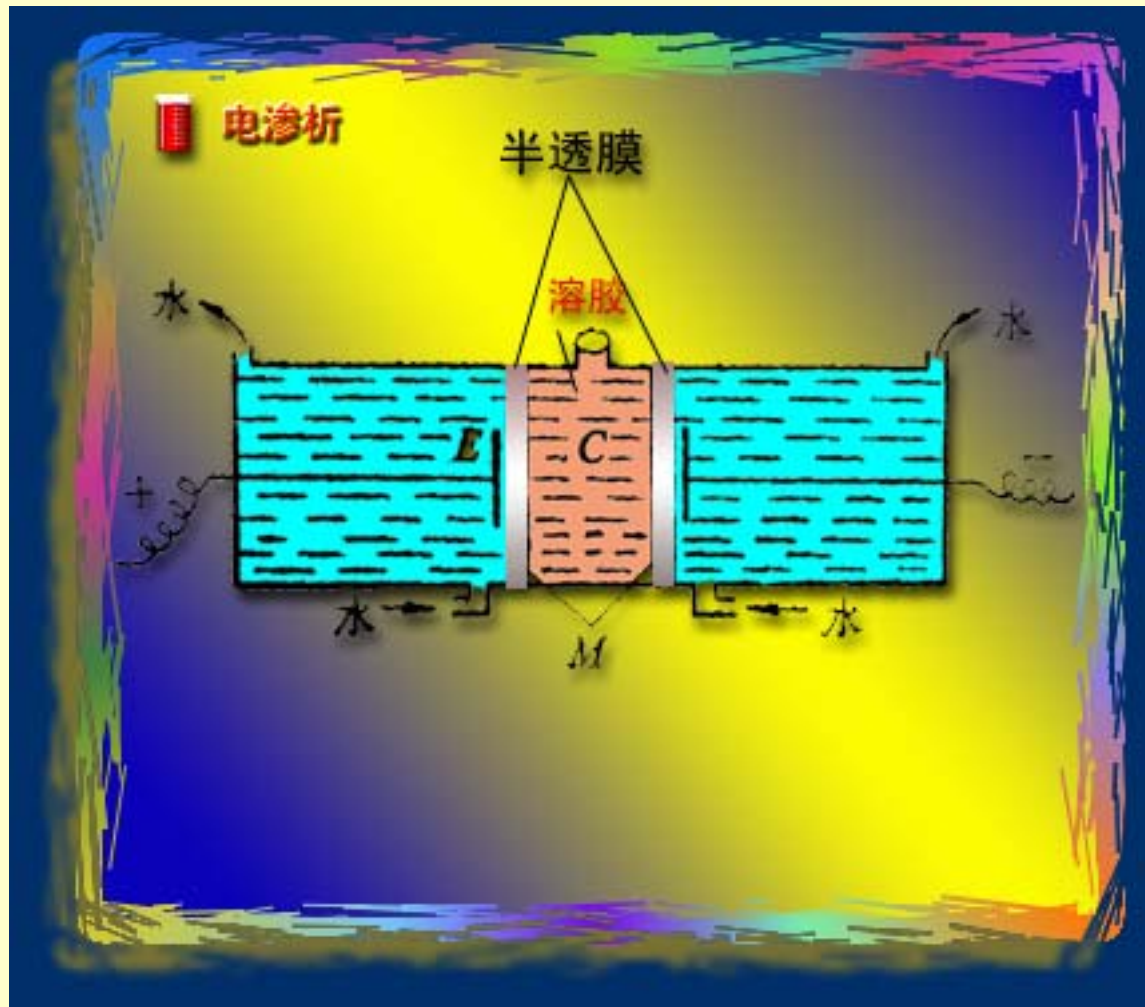
(1) 渗析法

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。



溶胶的净化

电渗析

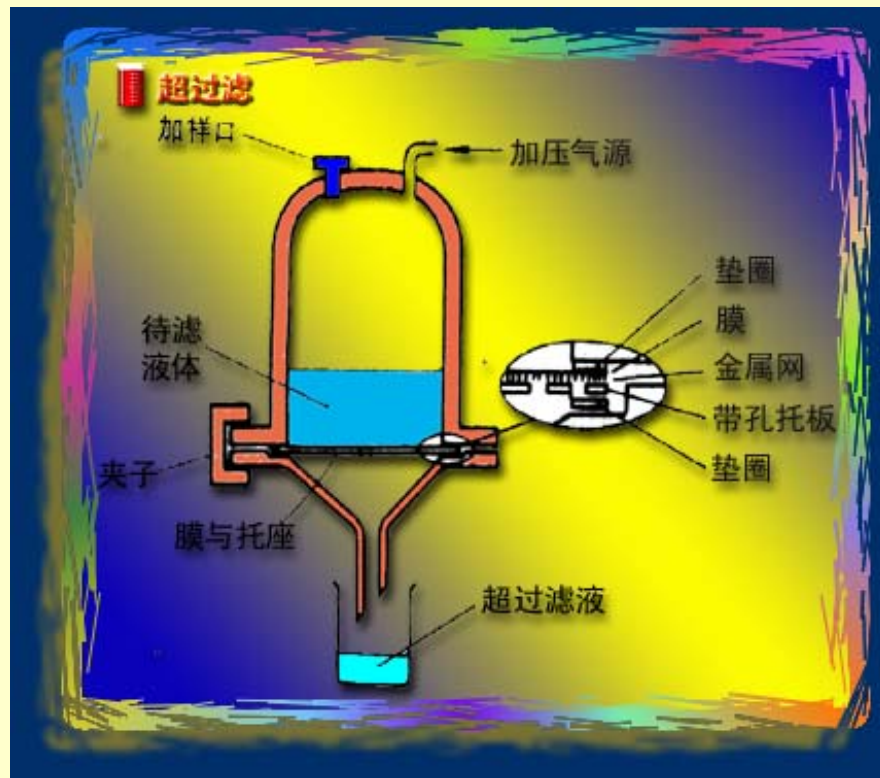


溶胶的净化

(2) 超过滤法

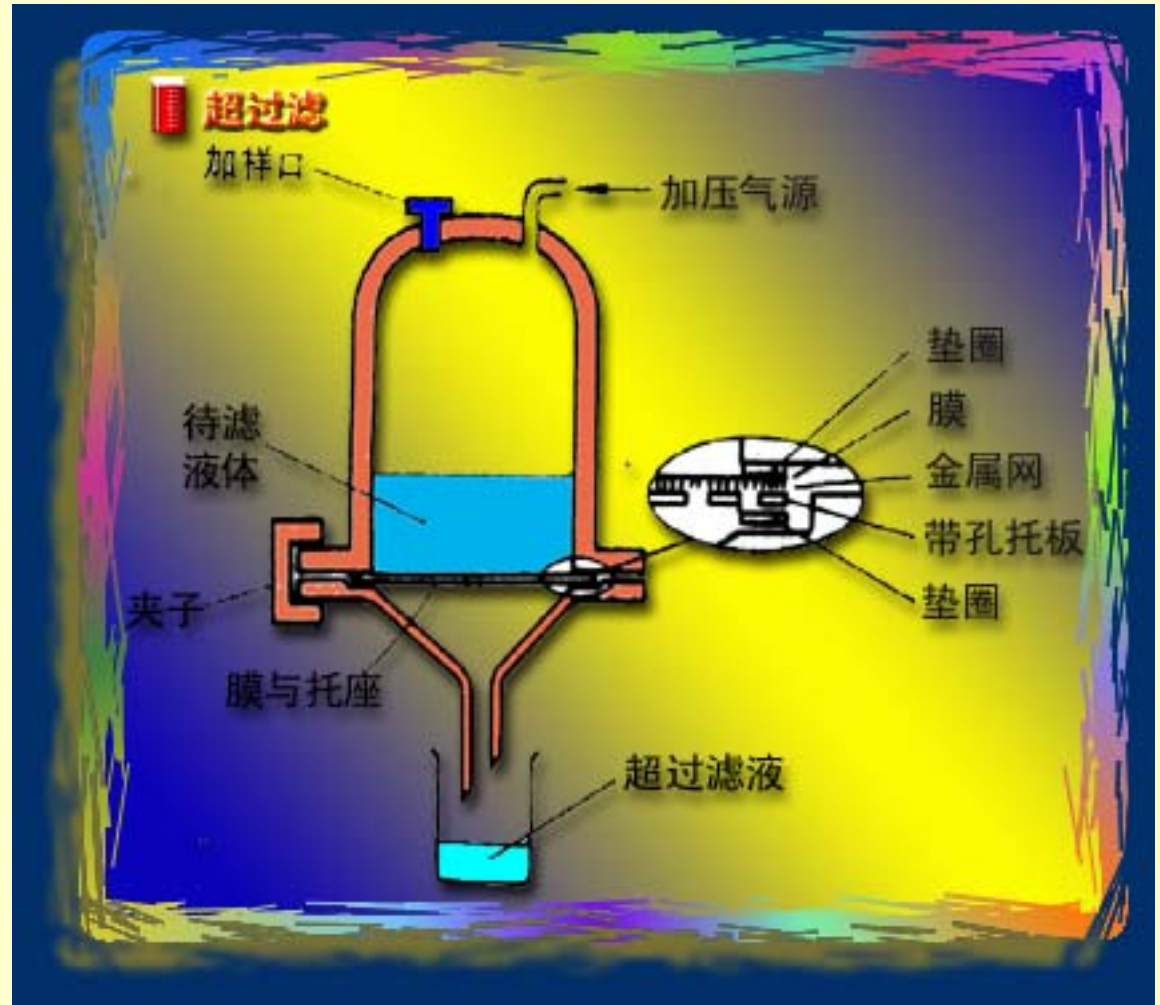
用半透膜作过滤膜，利用吸滤或加压的方法使胶粒与含有杂质的介质在压差作用下迅速分离。

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

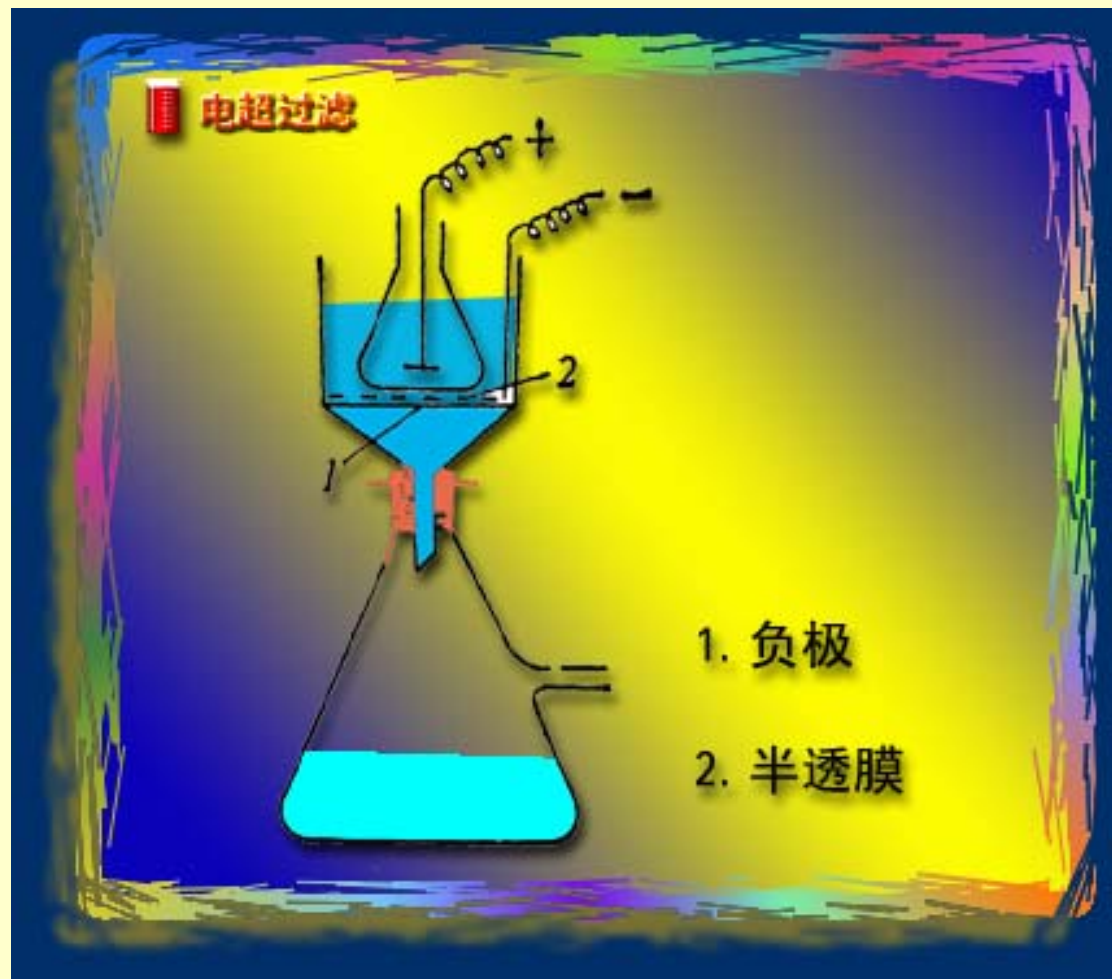
1) 超过滤装置:



溶胶的净化

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
- 胶粒的扩散
- 溶胶的渗透压
- 沉降平衡
- 高度分布定律

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**。

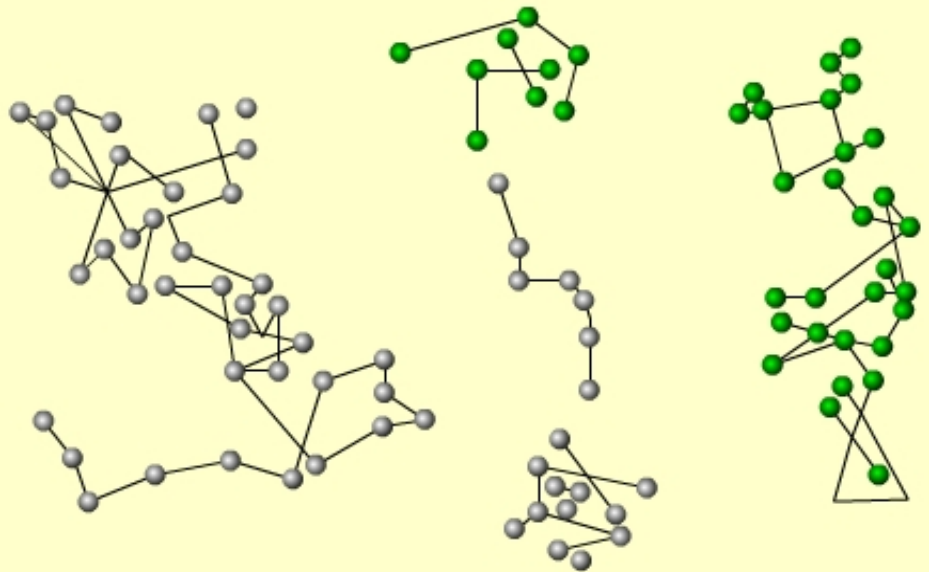
但在很长的一段时间里，这种现象的本质没有得到阐明。

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。

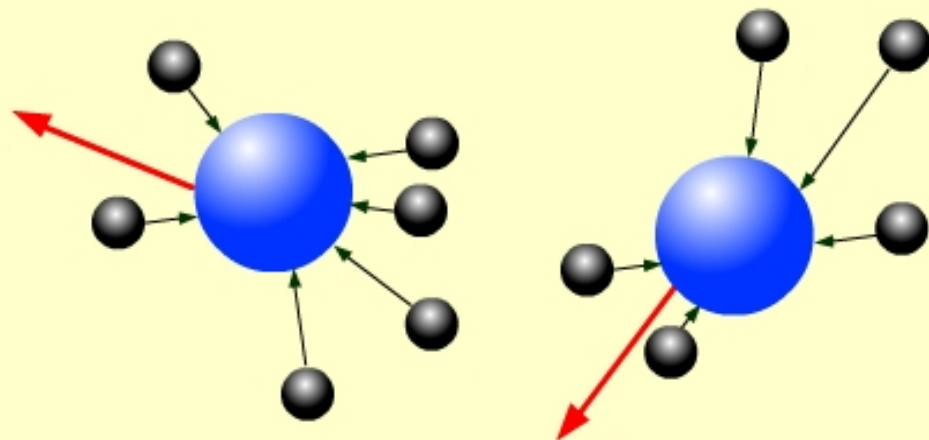
用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的运动，从而能够测出在一定时间内粒子的平均位移。

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。



Brown运动的本质

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。

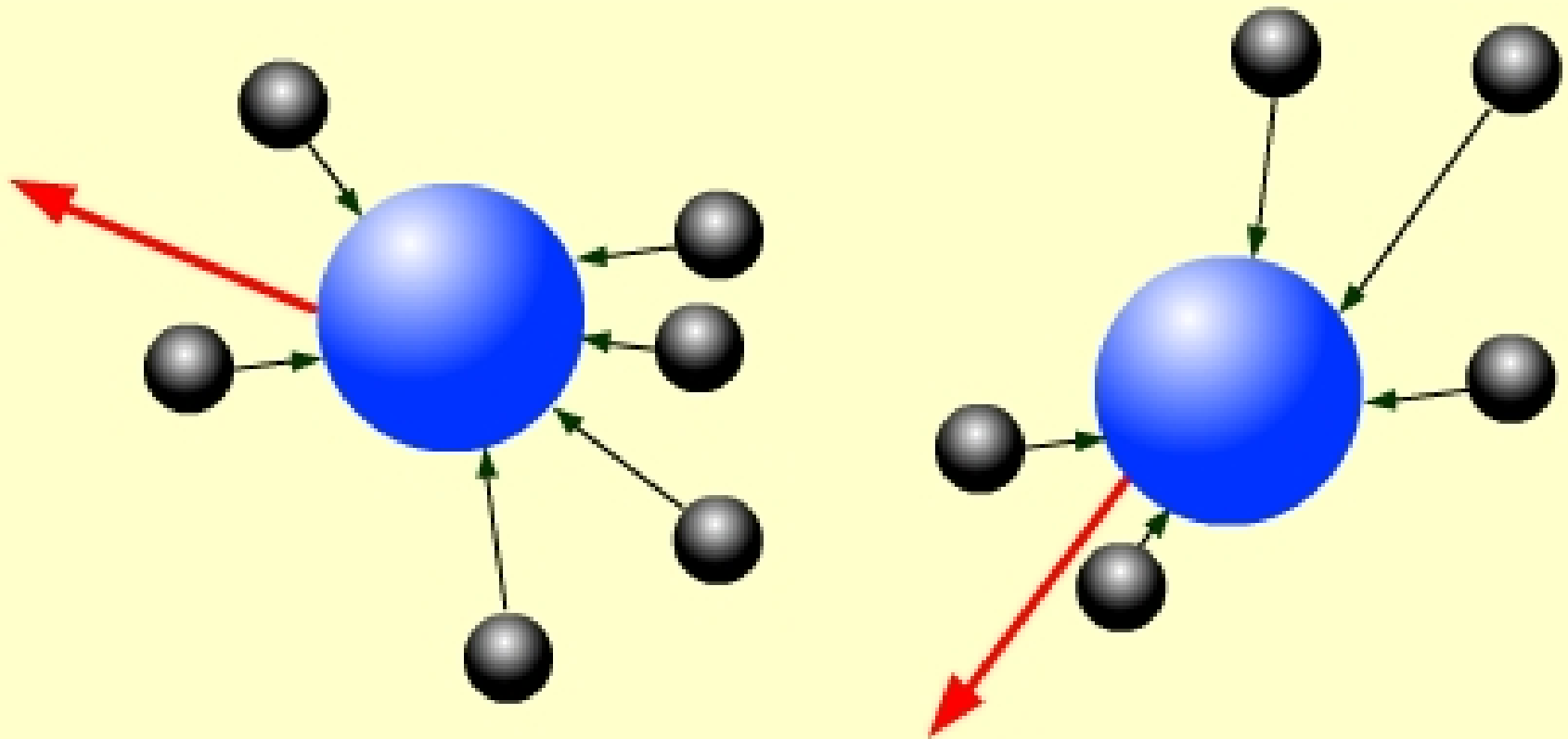


液体分子对胶体粒子的冲击

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 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，Brown运动消失。

Brown运动的本质



液体分子对胶体粒子的冲击

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：

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

η 为介质的粘度；

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 为胶粒的半径；

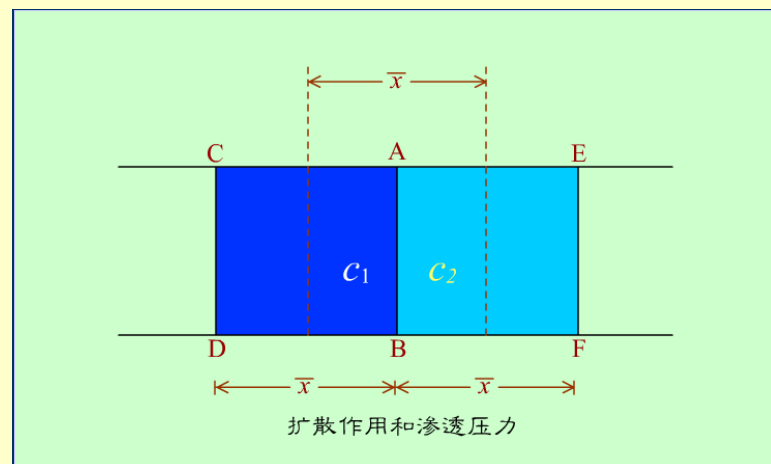
L 为阿伏加德罗常数。

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

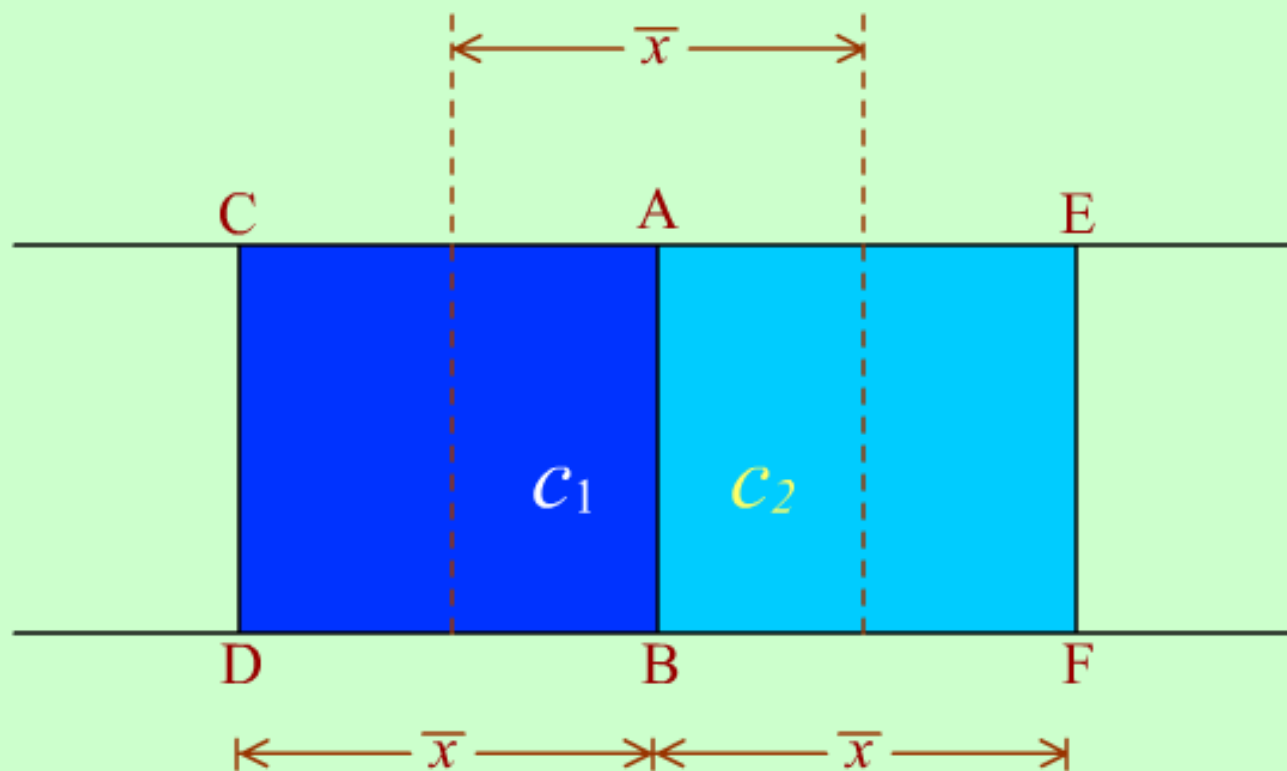
胶粒也有热运动，因此也具有扩散和渗透压。只是溶胶的浓度较稀，这种现象很不显著。

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**。

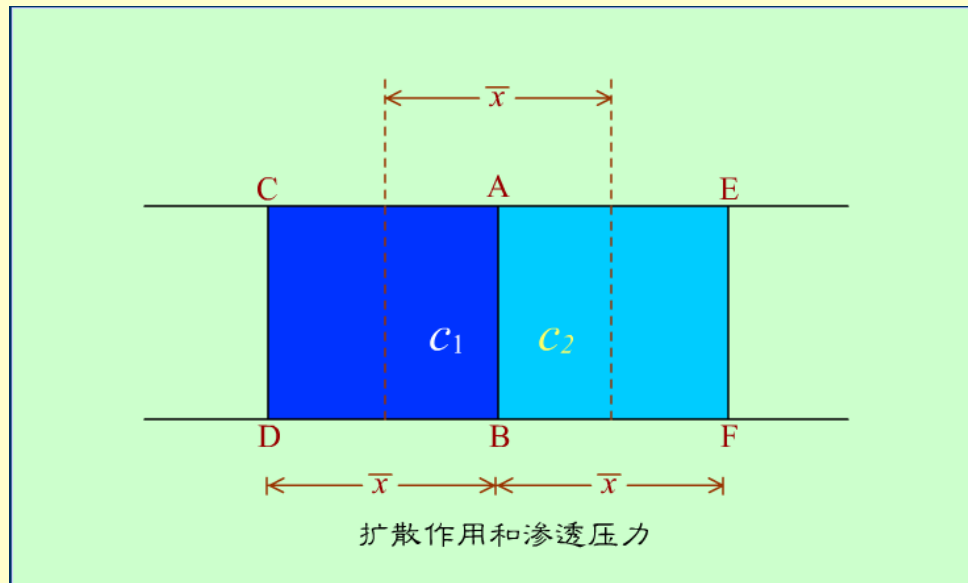
胶粒的扩散



扩散作用和渗透压力

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 $\frac{dc}{dx}$ 。

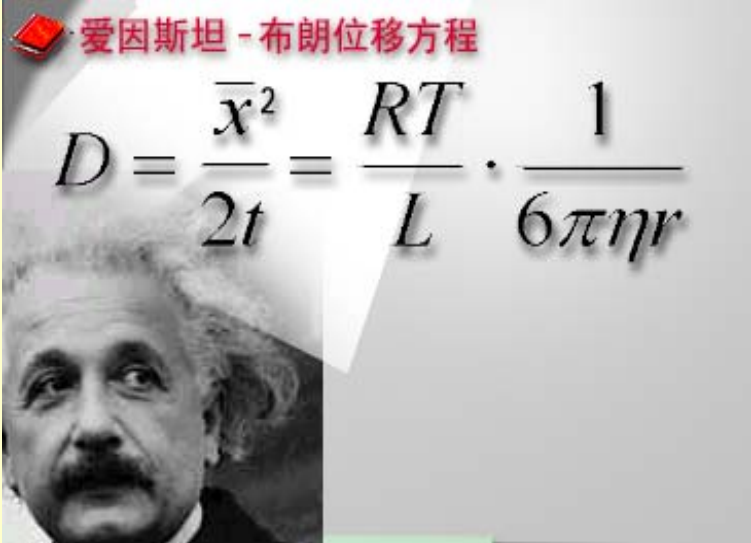


设通过AB面的扩散质量为 m ，则扩散速度为 $\frac{dm}{dt}$ ，它与浓度梯度和AB截面积 A 成正比。

Einstein-Brown位移方程

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2t}$$

爱因斯坦 - 布朗位移方程

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2t} = \frac{RT}{L} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$


这就是Einstein-Brown 位移方程。
从布朗运动实验测出 $\overline{x^2}$ ，就可
求出扩散系数 D 。

Einstein-Brown位移方程

将布朗运动公式代入：

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

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

从上式可以求粒子半径 r 。

已知 r 和粒子密度 ρ ，可以计算粒子的摩尔质量。

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L$$

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。

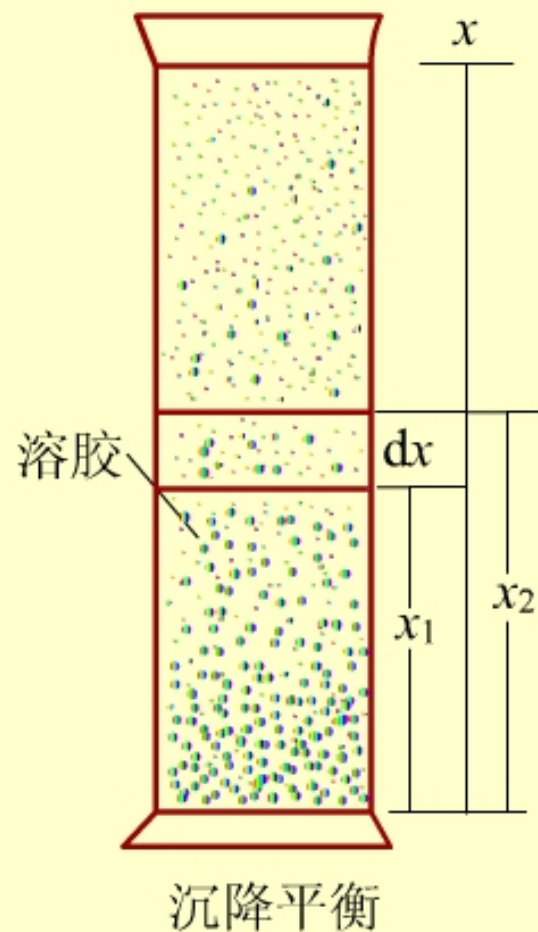
但是亲液溶胶或胶体的电解质溶液，可以配制高浓度溶液，用渗透压法可以求它们的摩尔质量。

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

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

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。

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。

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。

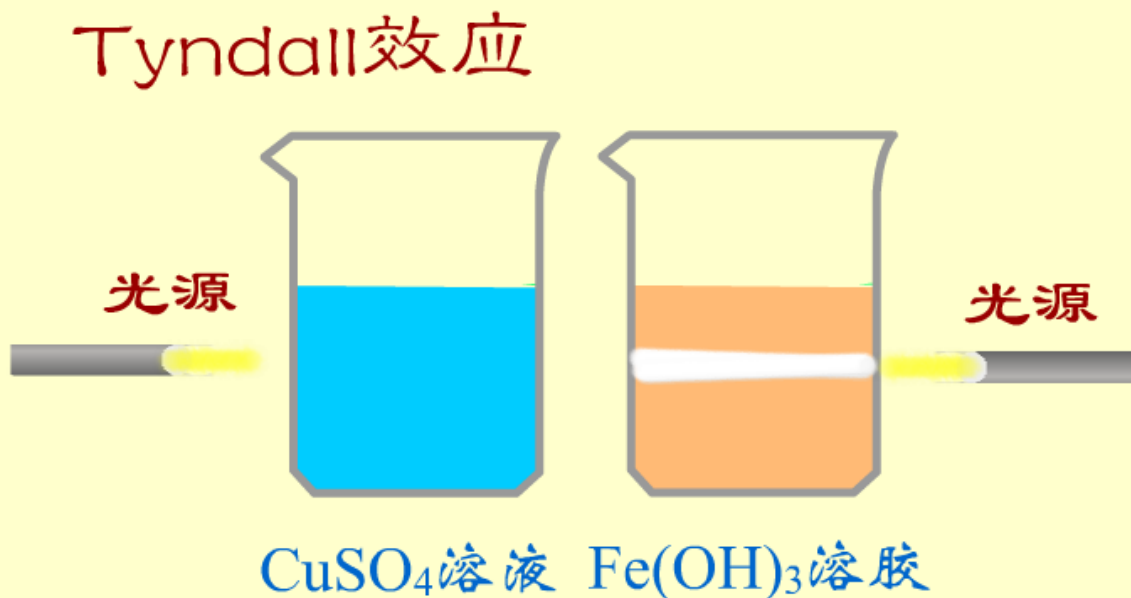
分子溶液十分均匀，这种散射光因相互干涉而完全抵消，看不到散射光。

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

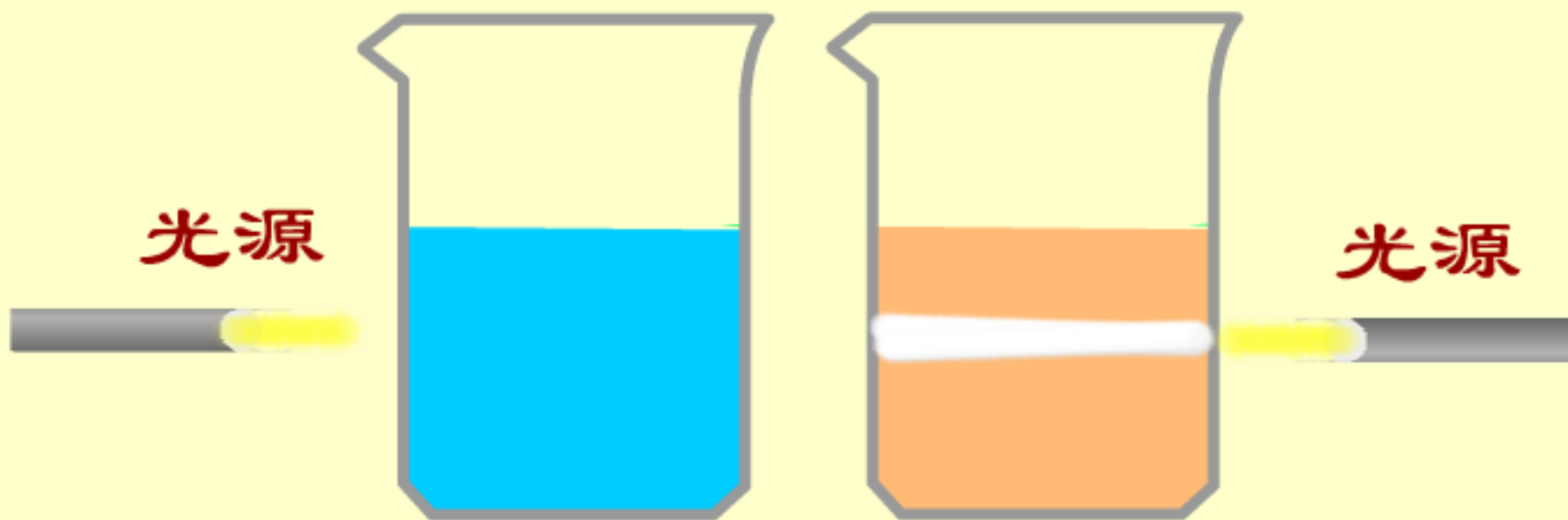
1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这就是**Tyndall效应**。其他分散体系也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。

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。



Tyndall效应

Tyndall效应



CuSO_4 溶液 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶

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

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。

乳光计原理

当分散相和分散介质等条件都相同时，Rayleigh公式可改写成：

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

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

代入上式可得： $I = K'cr^3$

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

浊度的物理意义:

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

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。

超显微镜的特点

普通显微镜分辨率不高，只能分辨出半径在200 nm以上的粒子，所以看不到胶体粒子。

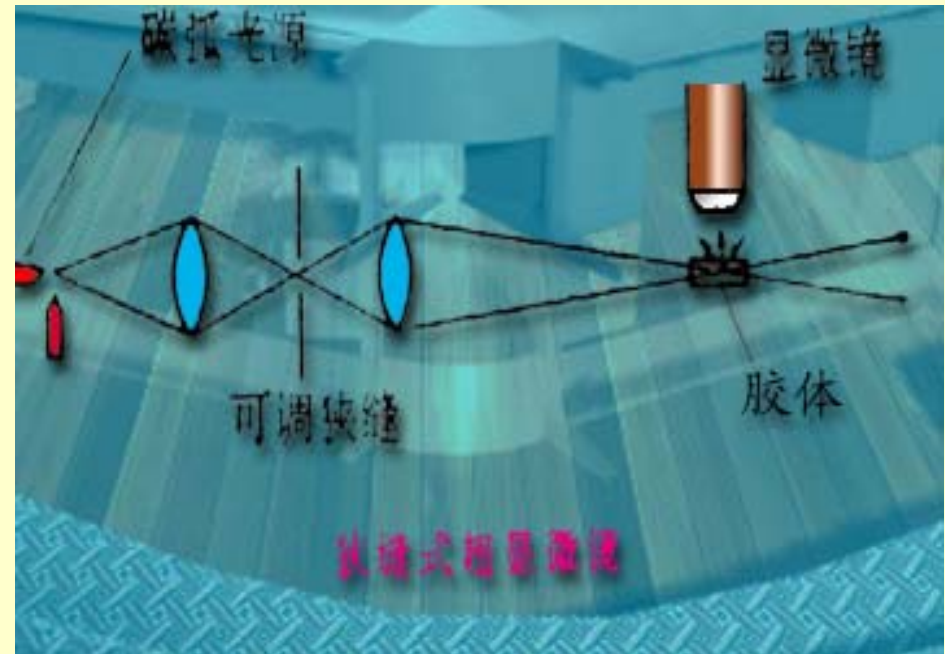
超显微镜分辨率高，可以研究半径为5~150 nm的粒子。但是，超显微镜观察的不是胶粒本身，而是观察胶粒发出的散射光。是目前研究憎液溶胶非常有用的手段之一。

超显微镜的类型

1. 狭缝式

照射光从碳弧光源
射击，经可调狭缝后，
由透镜会聚，从侧面射
到盛胶体溶液的样品池
中。

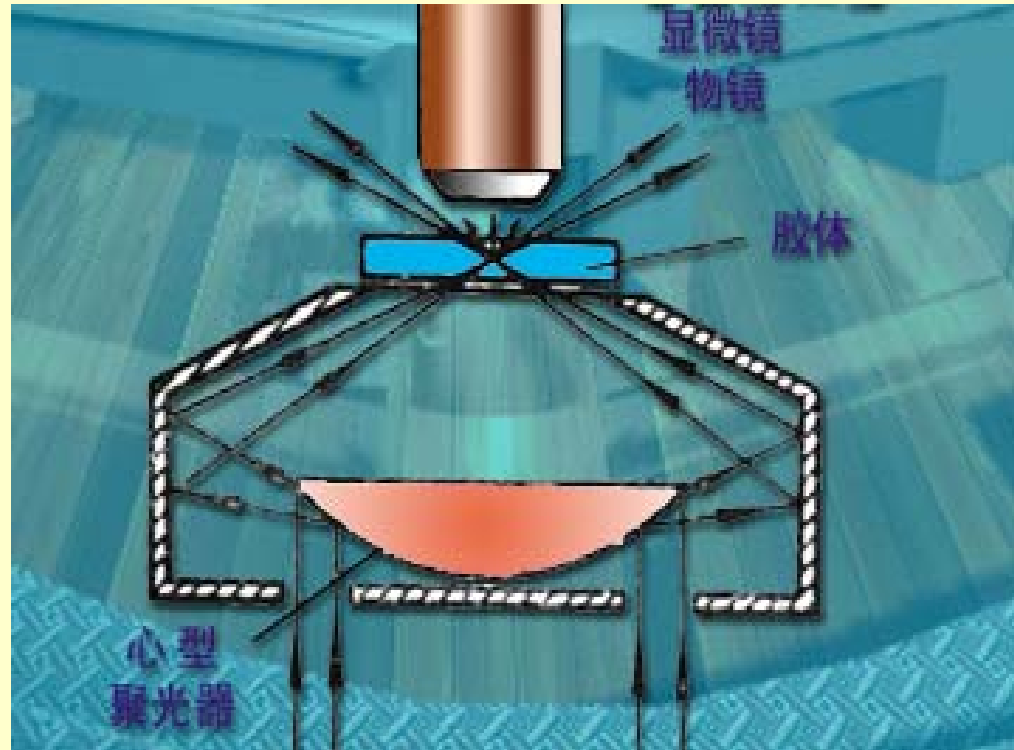
超显微镜的目镜看
到的是胶粒的**散射光**。
如果溶液中没有胶粒，
视野将是一片黑暗。



超显微镜的类型

2. 有心形聚光器

这种超显微镜有一个**心形腔**，上部视野涂黑，强烈的照射光通入心形腔后不能直接射入目镜，而是在腔壁上几经反射，改变方向，最后从侧面会聚在试样上。



目镜在黑暗的背景上看到的是**胶粒发出的的散射光**。

超显微镜的类型

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闪光现象。
- (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) 观察胶粒的布朗运动、电泳、沉降和凝聚等现象。

14.5 溶胶的电学性质

- 胶粒带电的本质
- 电动现象
 - (1) 电泳 { Tiselius电泳仪
界面移动电泳仪
显微电泳仪
区带电泳
 - (2) 电渗
 - (3) 流动电势
 - (4) 沉降电势
- 双电层
- 动电电位

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 AgNO_3 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 -COO^- 和 -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。

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。

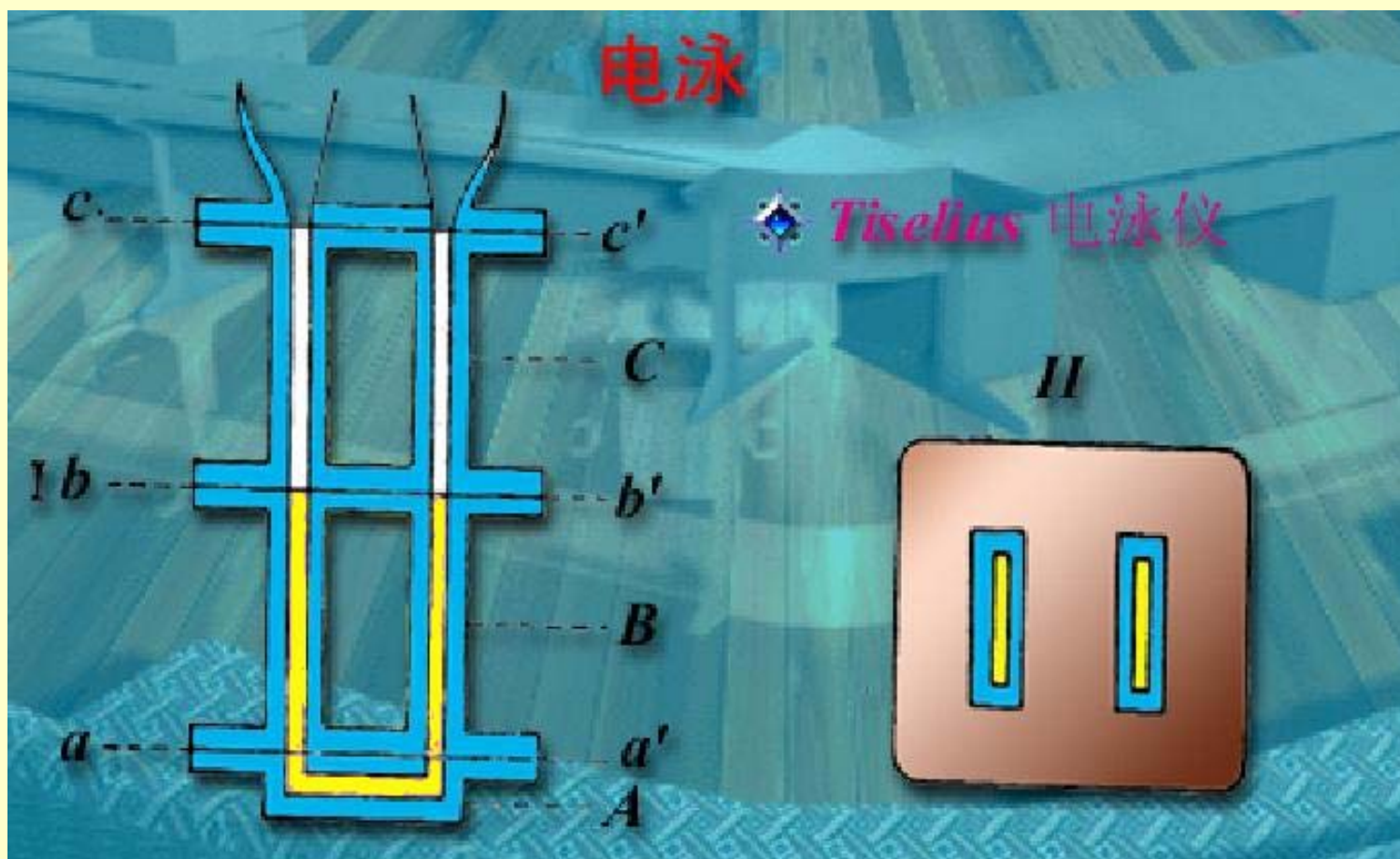
沿 aa' , bb' 和 cc' 都可以水平滑移。实验开始时, 从 bb' 处将上部移开, 下面A, B部分装上溶胶, 然后将上部移到原处, 在C部装上超滤液, 在 bb' 处有清晰界面。

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。



Tiselius电泳仪

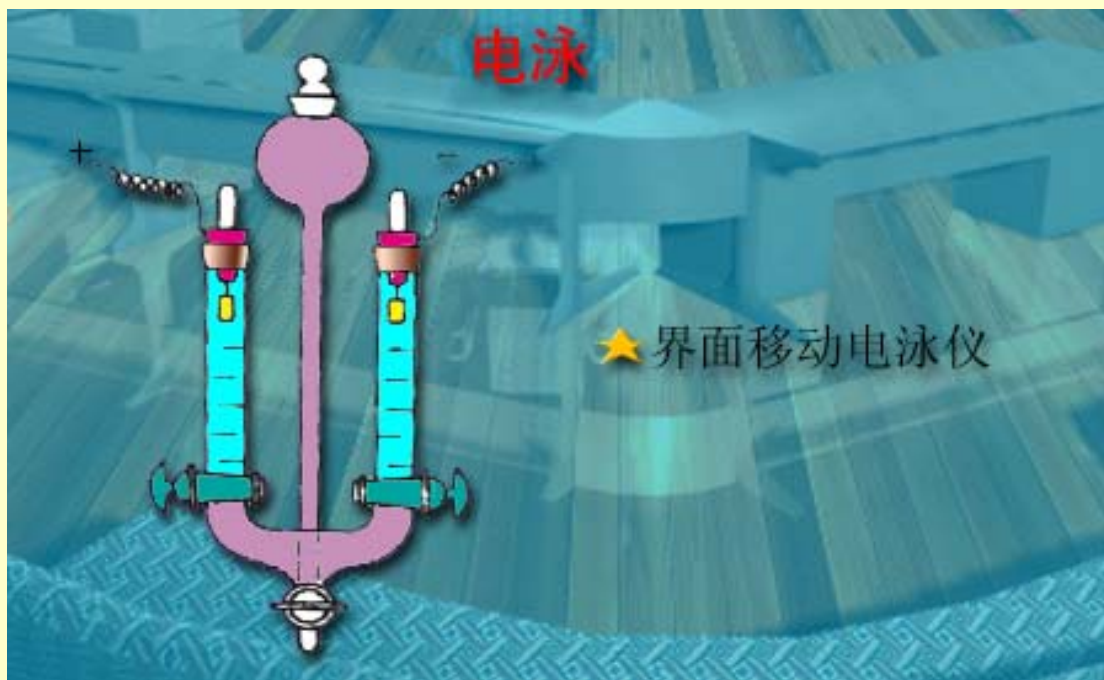
提赛留斯电泳仪的纵、横剖面图如图所示。



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。

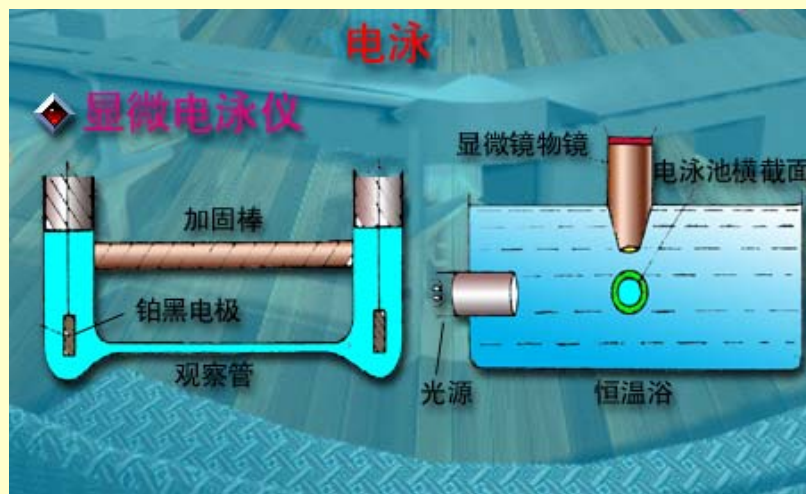
根据通电时间和液面升高或下降的刻度计算电泳速度。



显微电泳仪

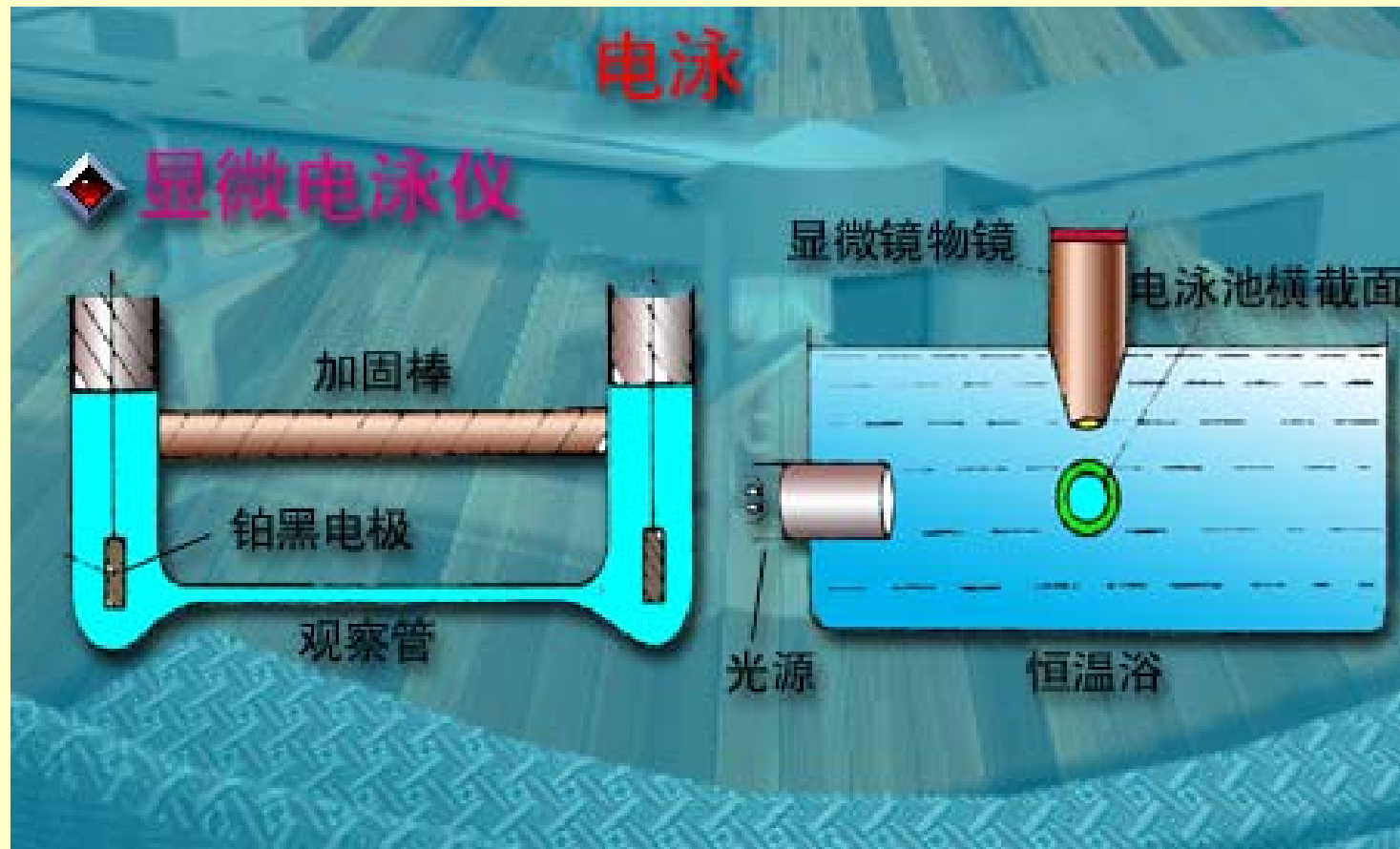
该方法简单、快速，胶体用量少，可以在胶粒所处的环境中测定电泳速度和电动电位。但只能测定显微镜可分辨的胶粒，一般在200nm以上。

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。

显微电泳仪



区带电泳

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。

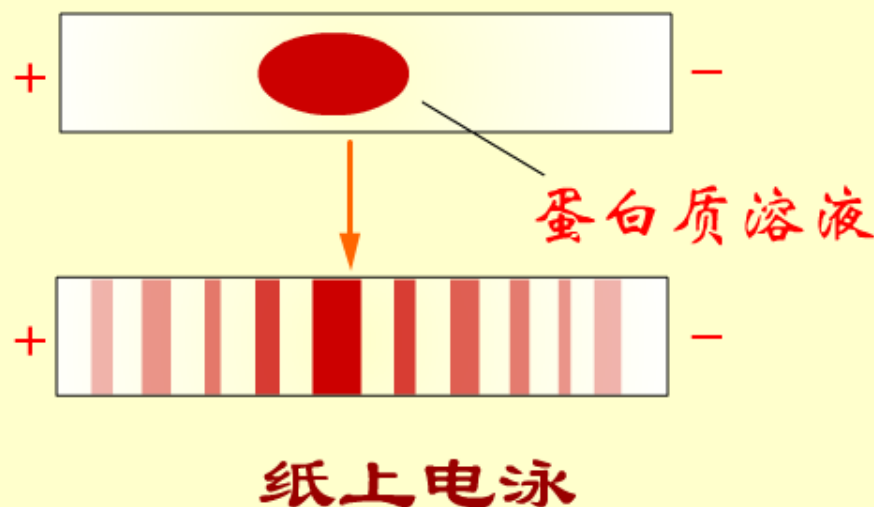
区带电泳实验简便、易行，样品用量少，分离效率高，是分析和分离蛋白质的基本方法。

常用的区带电泳有：纸上电泳，圆盘电泳和板上电泳等。

区带电泳

a. 纸上电泳 用滤纸作为支持物的电泳称为纸上电泳。

先将一厚滤纸条在一定pH的缓冲溶液中浸泡，取出后两端夹上电极，在滤纸中央滴少量待测溶液，电泳速度不同的各组分即以不同速度沿纸条运动。



经一段时间后，在纸条上形成距起点不同距离的区带，区带数等于样品中的组分数。将纸条干燥并加热，将蛋白质各组分固定在纸条上，再用适当方法进行分析。

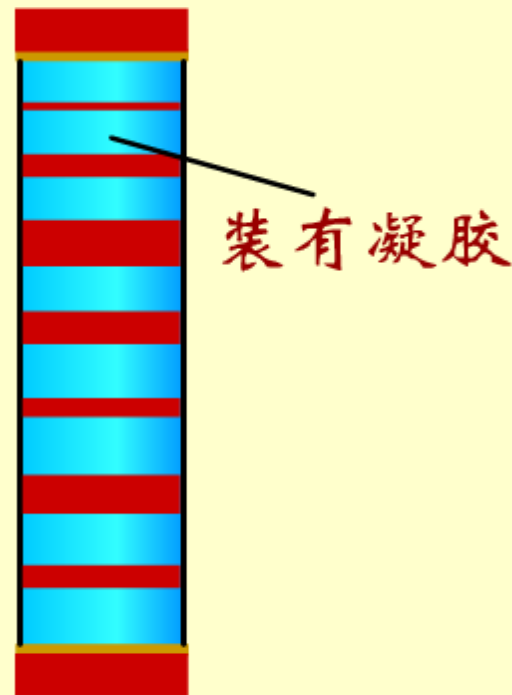
区带电泳

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。



装有凝胶

圆盘电泳

区带电泳

C. 板上电泳

如果将凝胶铺在玻板上进行的电泳称为平板电泳。



玻板

板上电泳

(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。

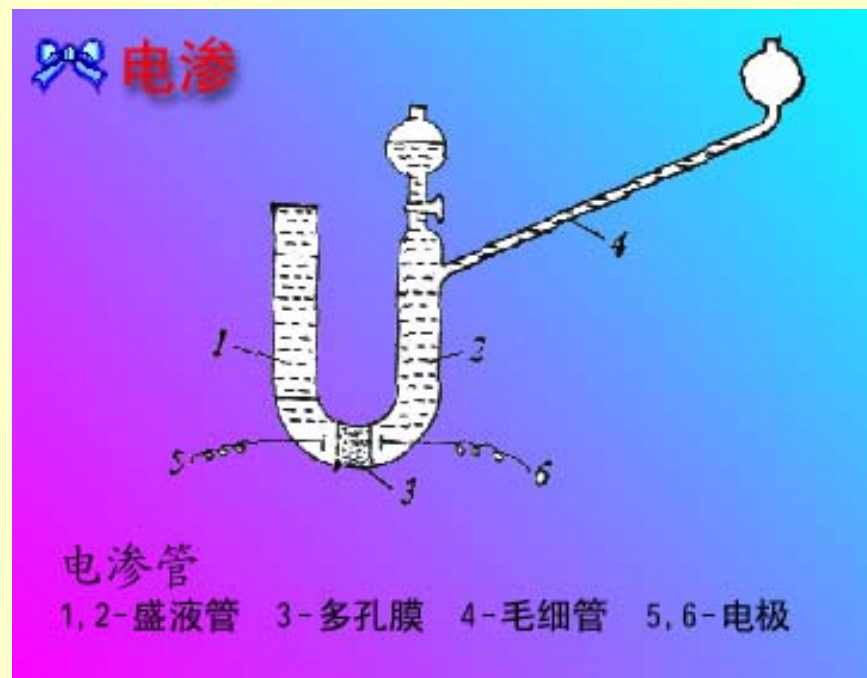
电渗方法有许多实际应用，如溶胶净化、海水淡化、泥炭和染料的干燥等。

电渗实验

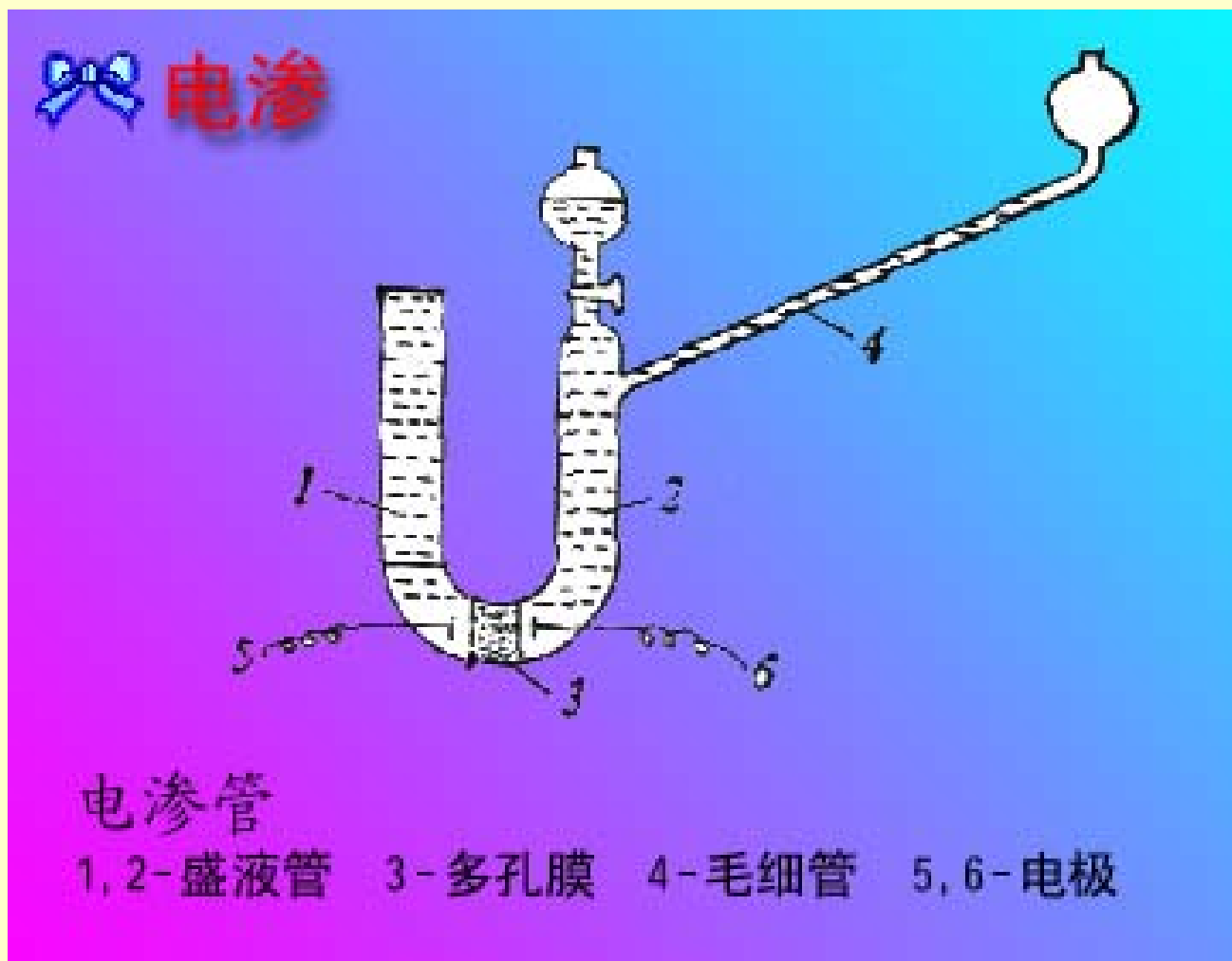
图中，3为多孔膜，可以用滤纸、玻璃或棉花等构成；也可以用氧化铝、碳酸钡、AgI等物质构成。

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。



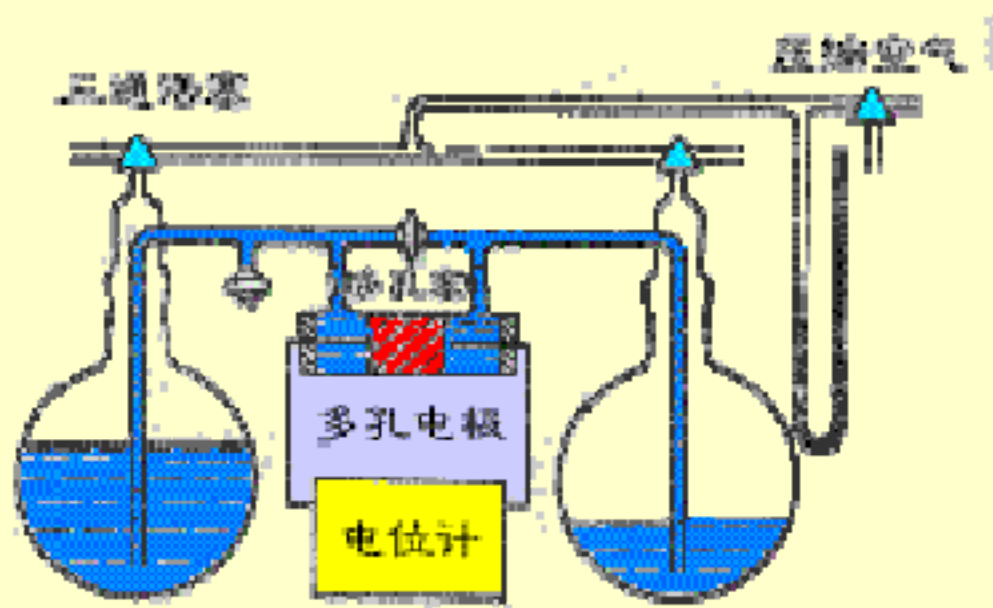
电渗实验



(3) 流动电势 (streaming potential)

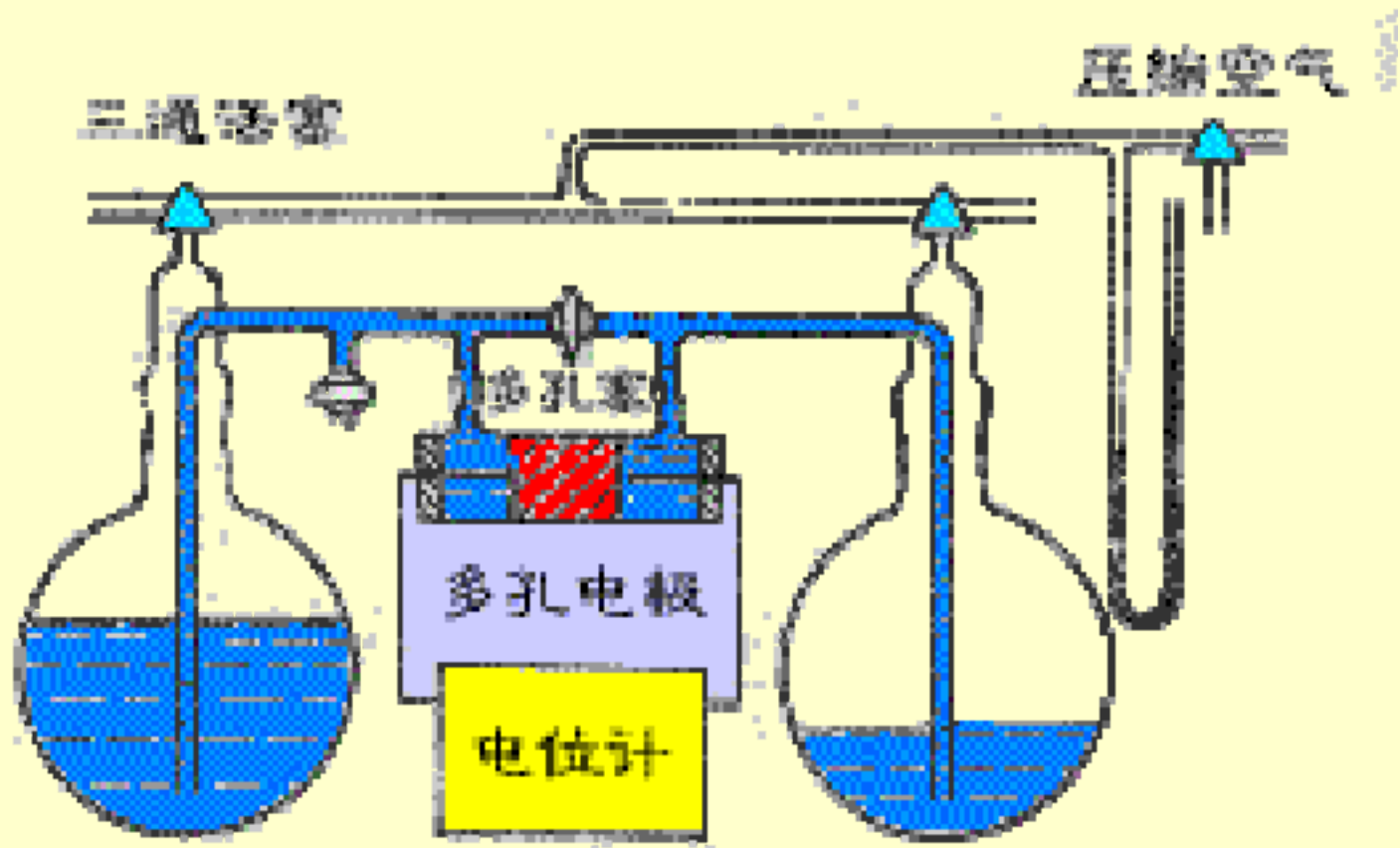
含有离子的液体在加压或重力等外力的作用下，流经多孔膜或毛细管时会产生电势差。

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

(3) 流动电势 (streaming potential)

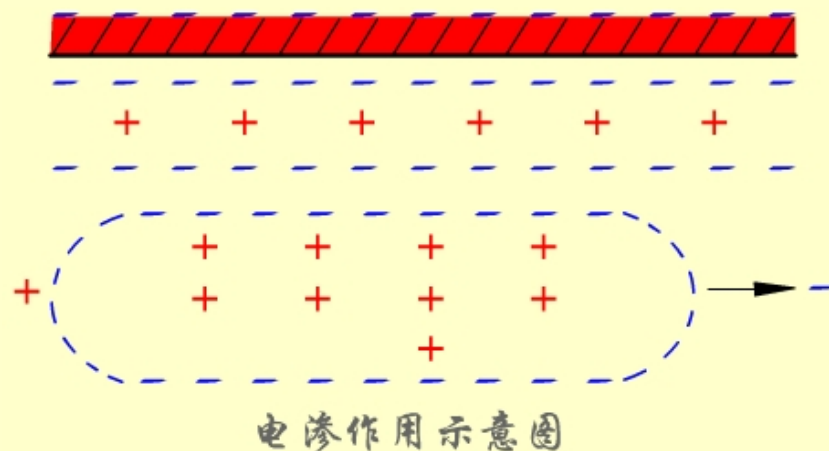


流动电势装置示意图

(3) 流动电势 (streaming potential)

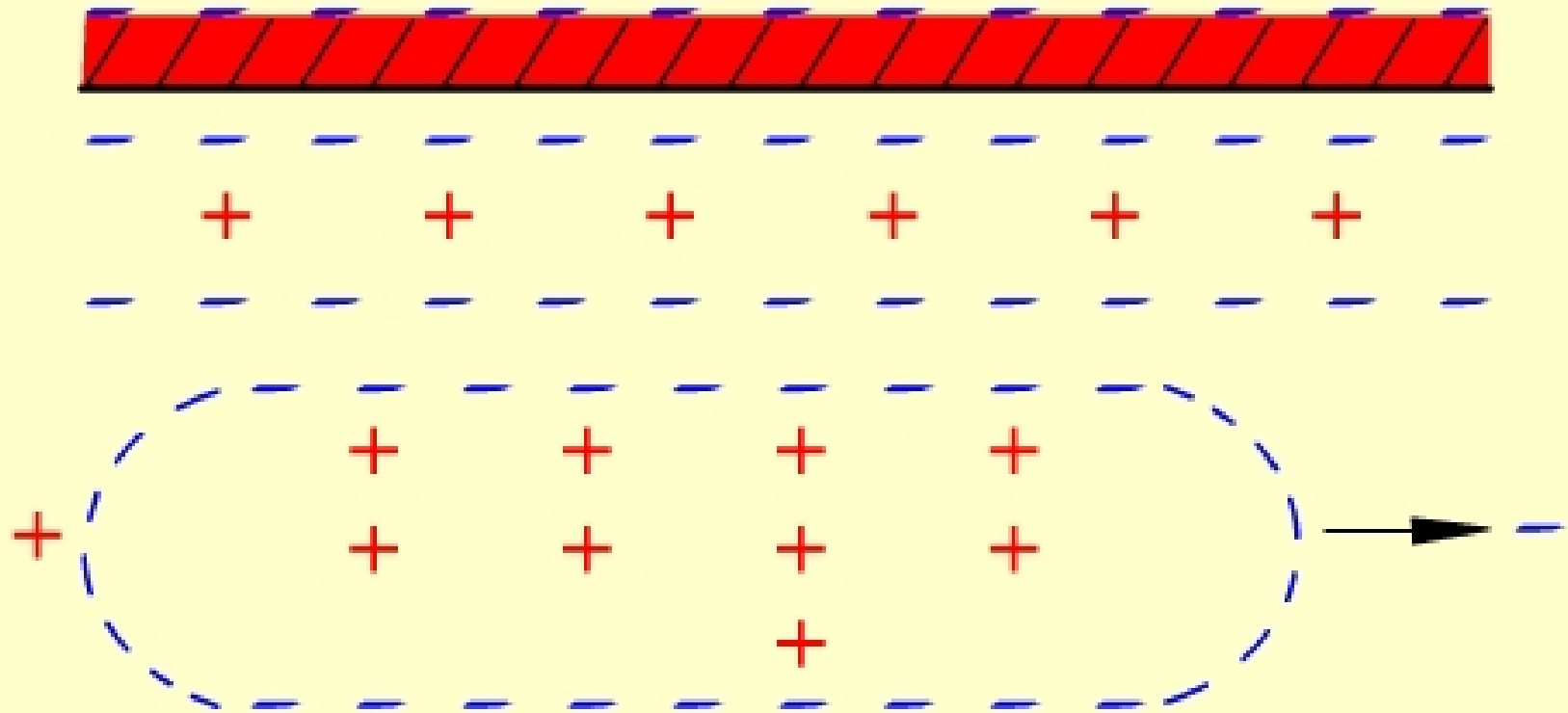
因为管壁会吸附某种离子，使固体表面带电，电荷从固体到液体有个分布梯度。

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。

(3) 流动电势 (streaming potential)

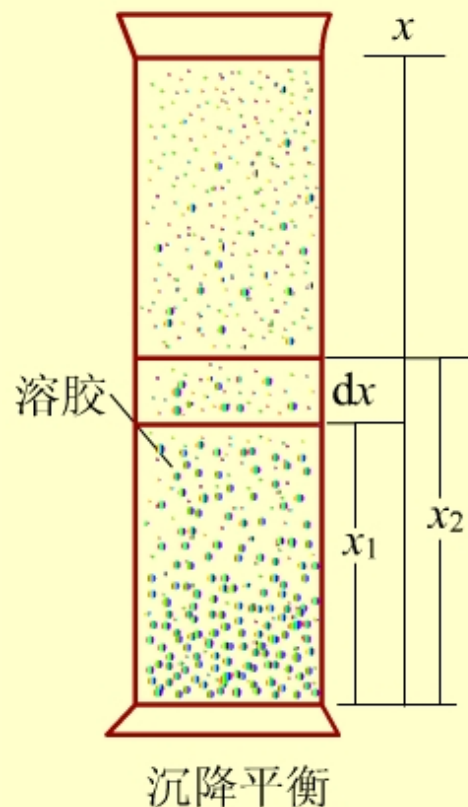


电渗作用示意图

(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

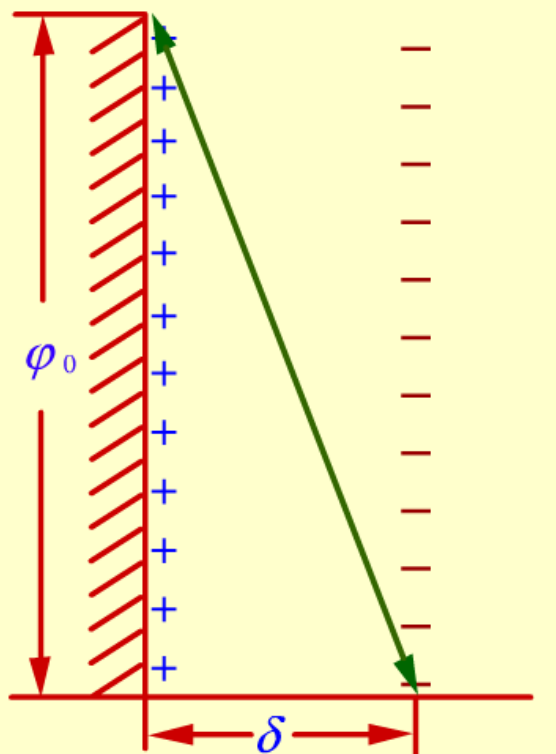
亥姆霍兹认为固体的表面电荷与溶液中带相反电荷的（即反离子）构成平行的两层，如同一个平板电容器。

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。

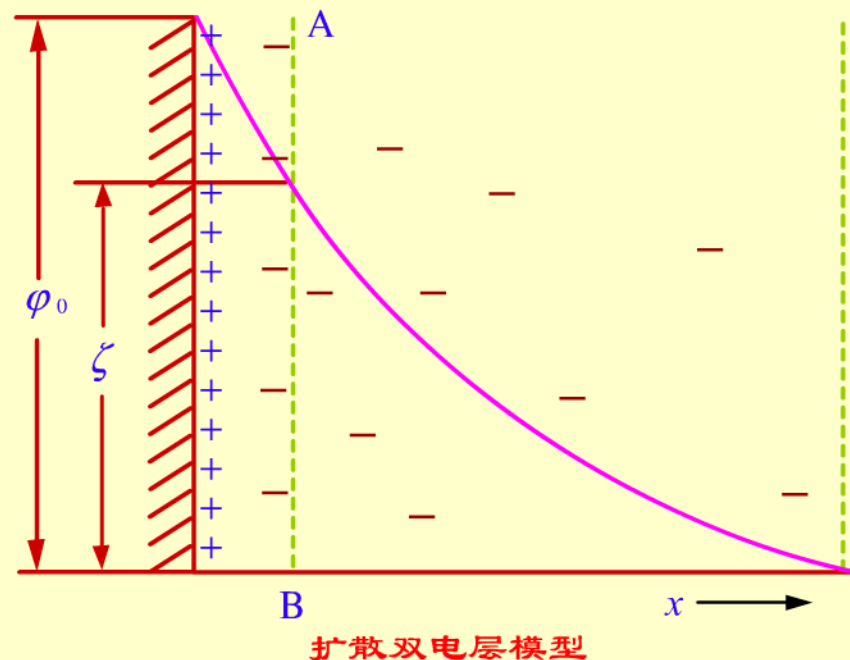


扩散双电层模型

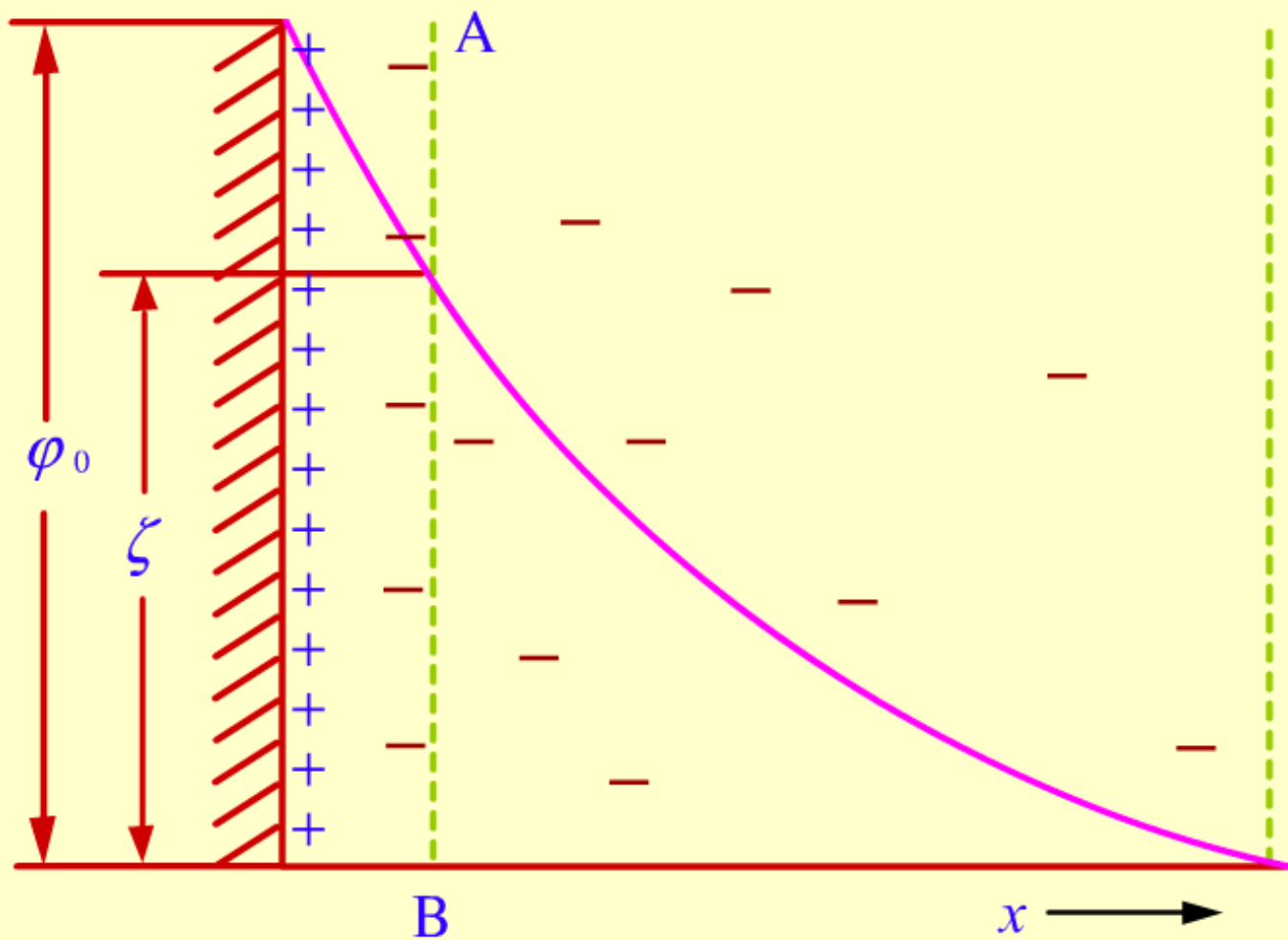
Gouy和Chapman认为，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为**紧密层**；

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。



扩散双电层模型



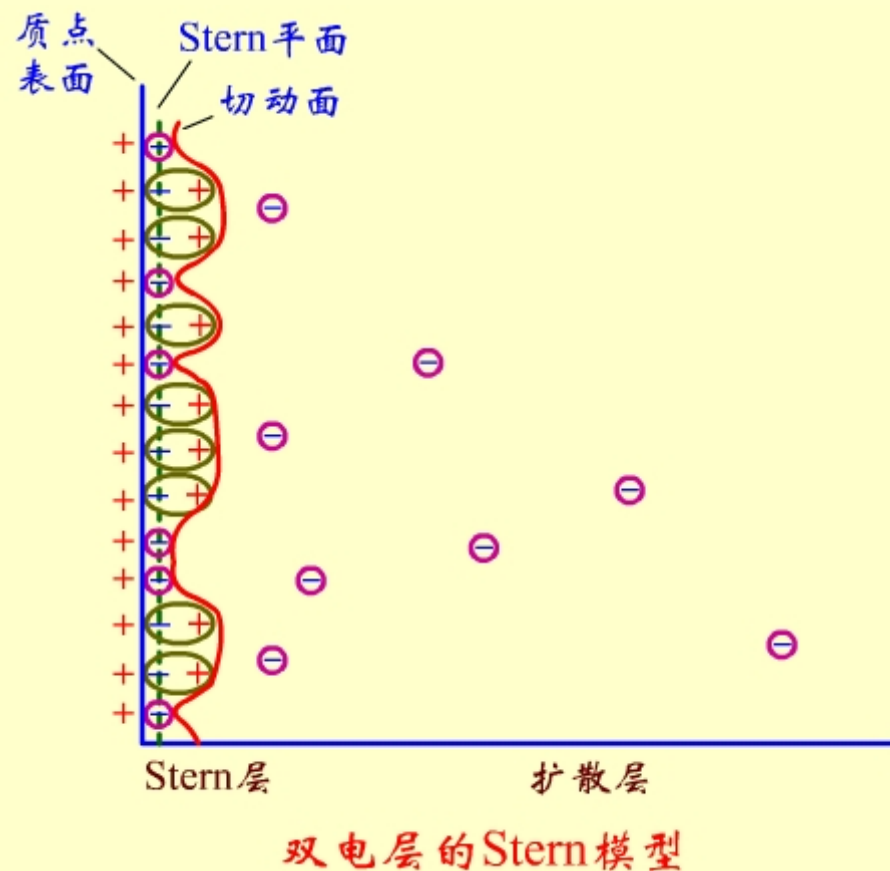
扩散双电层模型

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；

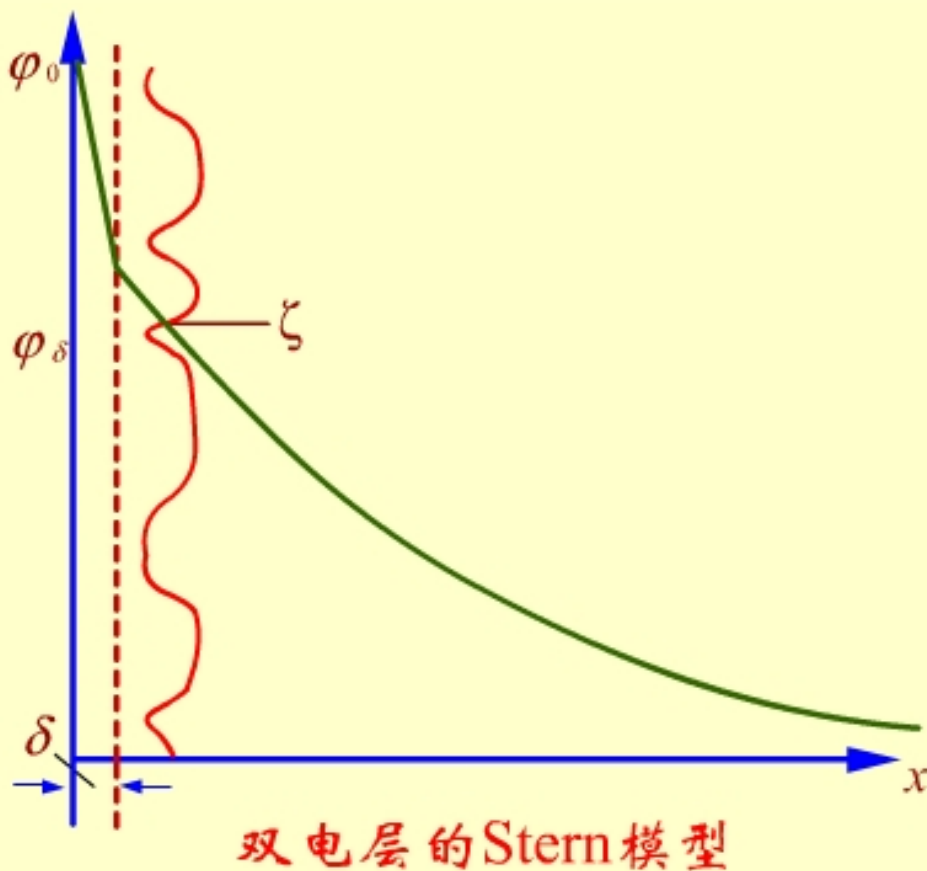
由反号离子电性中心构成的平面称为Stern平面。



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 电势。

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

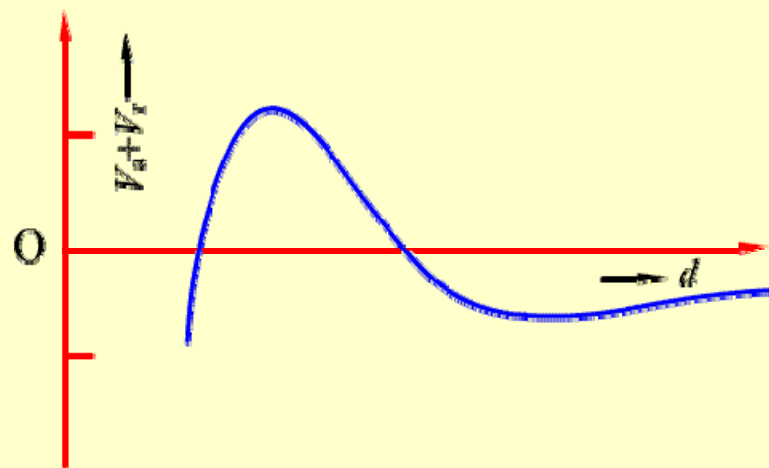
- 溶胶的稳定性
- 影响溶胶稳定性的因素
- 聚沉值与聚沉能力
- Schulze-Hardy规则
- 电解质对溶胶稳定性的影响
- 不同胶体的相互作用
 1. 敏化作用
 2. 金值

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。

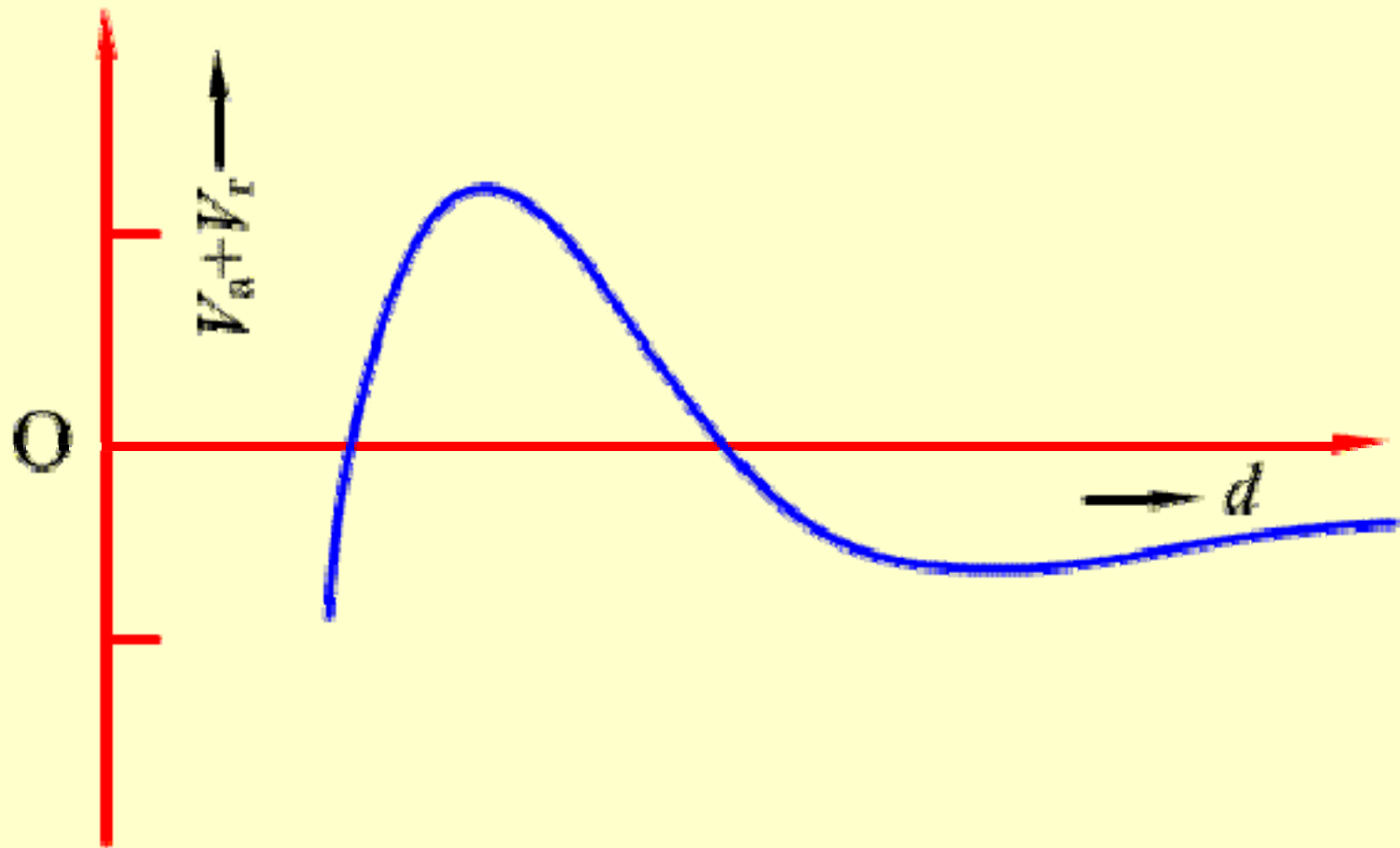
抗聚结稳定性 胶粒之间有相互吸引的能量 V_a 和相互排斥的能量 V_r ，总作用能为 $V_a + V_r$ 。如图所示：

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。



粒子间作用能与其距离的关系曲线

溶胶的稳定性



粒子间作用能与其距离的关系曲线

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

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： $\text{H}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

对带正电的胶粒，一价阴离子的钾盐的聚沉能力次序为： $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

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 $260.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

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。

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)

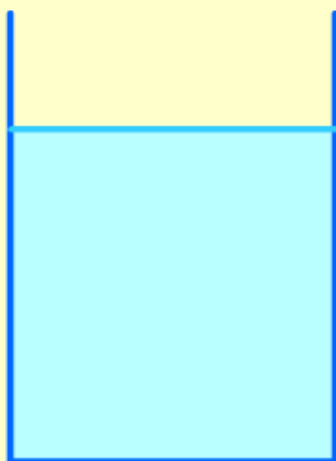
当憎液溶胶中加入足量大分子溶液后，大分子吸附在胶粒周围起到保护溶胶的作用。用“金值”作为大分子化合物保护金溶胶能力的一种量度，**金值越小，保护剂的能力越强。**

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。

不同胶体的相互作用

敏化和保护作用



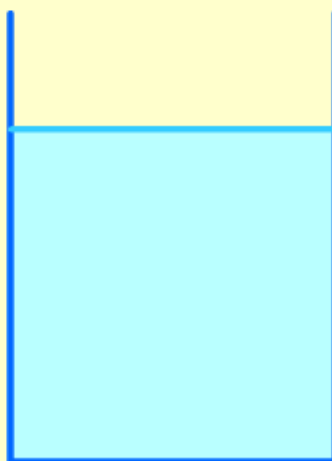
SiO₂溶胶

加少量明胶液



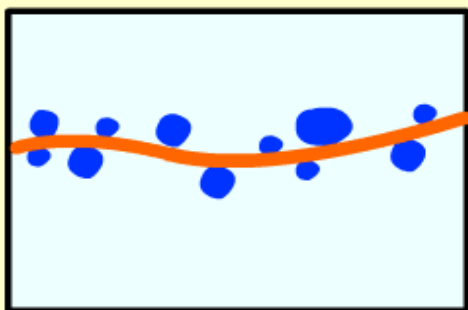
沉淀

加大量明胶液



SiO₂溶胶

敏化作用



保护作用

